

F⁻掺杂 LiNi_{0.5}Mn_{1.5}O₄ 材料的制备及性能研究

李 军, 李庆彪, 李少芳, 朱建新, 刘建军

(广东工业大学, 广东 广州 510006)

摘 要: 为改善 LiNi_{0.5}Mn_{1.5}O₄ 的倍率性能和循环性能, 采用二步固相法制备了 F 掺杂的 LiNi_{0.5}Mn_{1.5}O_{4-x}F_x (x=0, 0.05, 0.1, 0.15, 0.2) 正极材料, 讨论了不同 F 掺杂量对材料性能的影响。X 射线衍射、扫描电镜结果表明, 掺杂和未掺杂的正极材料都为单一的尖晶石结构, 粒度分布均匀。充放电测试、循环伏安和交流阻抗测试结果表明: 当 F 的掺杂量为 x=0.1 时 (LiNi_{0.5}Mn_{1.5}O_{3.9}F_{0.1}) 正极材料的性能最好, 0.1, 0.5, 1, 2 及 5 C 倍率的首次放电比容量依次为 129.07, 123.59, 118.49, 114.49 和 92.57 mAh/g。1 C 倍率下循环 30 次, 容量保持率仍为 98.84%。

关键词: LiNi_{0.5}Mn_{1.5}O₄; 倍率性能; 循环性能; 正极材料; F 掺杂

中图分类号: TG146.2⁺63

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2017)02-0439-06

尖晶石型 LiNi_{0.5}Mn_{1.5}O₄ 正极材料由于具有 4.7 V 放电平台、高能量密度、生产成本低等优点, 成为电动汽车、混合动力汽车的首选动力电池, 是目前锂离子电池正极材料的研究热点之一^[1]。然而, LiNi_{0.5}Mn_{1.5}O₄ 仍然存在结构不稳定、高倍率性能及循环性能差的缺点, 限制了其在动力电池和大规模储能设备中的应用。目前研究者主要采用包覆、掺杂等改性方法来改善材料的电化学性能^[2]。其中, 掺杂改性是一种非常有效的手段。掺杂改性不仅可以稳定晶体结构, 抑制结构坍塌, 同时也可以改善 LiNi_{0.5}Mn_{1.5}O₄ 材料的电子导电性, 减少电极极化程度, 提高材料的倍率性能。目前已报道被应用于 LiNi_{0.5}Mn_{1.5}O₄ 材料掺杂改性离子包括阳离子掺杂(如 Rh^[3]、Mg^[4]、Nb^[5]、Co^[6]、W^[7]、Al^[8]、V^[9]和 Mo^[10])和阴离子掺杂(如 S^[11]和 F^[12])。其中 F 掺杂被证明是一种有效的改性手段^[12], 由于 F 元素的电负性比 O 大, 且 F 取代 O 后本身不会在材料的充放电过程中发生氧化还原变化, 但与 Mn 的成键会更强, 有利于框架结构的稳定。另外, F 的掺杂可以有效的抑制电解液中所含微量 HF 对 LiNi_{0.5}Mn_{1.5}O₄ 的侵蚀, 提高热稳定性, 改善存贮和循环性能。

本实验采用二步高温固相法, 尝试用不同量的 LiF、过渡金属 Ni/Mn 乙酸盐及 Li₂CO₃ 制备 LiNi_{0.5}Mn_{1.5}O_{4-x}F_x (x=0, 0.05, 0.1, 0.15, 0.2) 正极材料, 研究不同 F 掺杂量对 LiNi_{0.5}Mn_{1.5}O₄ 材料性能的影响。

1 实 验

按 1:3 的摩尔比称量 Ni(CH₃COO)₂·4H₂O 和 Mn(CH₃COO)₂·4H₂O, 充分研磨后, 将其放置 400 °C 下预烧 5 h 后制备出前驱体镍锰复合氧化物。将所得的镍锰复合氧化物与锂过量 5% 的 Li₂CO₃ 以及不同量的 LiF 充分研磨, 并使用无水乙醇作为分散剂。在 850 °C 的空气气氛下烧结 12 h, 退火降温至 650 °C 保温 12 h, 随炉冷却至室温即制得 F 掺杂的 LiNi_{0.5}Mn_{1.5}O_{4-x}F_x(x=0, 0.05, 0.1, 0.15, 0.2)材料。

采用日本日立高新技术公司的 S-3400N 型扫描电子显微镜 (SEM) 观察正极材料的形貌, 采用日本理学型号 Ultima III X 射线衍射仪 (Cu K α 靶) 对材料进行物相分析, 电流 40 mA, 电压 40 kV, 扫描范围 10°~80°, 扫描速率 8°/min。

按质量比 80:10:10 称取正极材料 LiNi_{0.5}Mn_{1.5}O_{4-x}F_x、乙炔黑、聚偏氟乙烯 (PVDF), 同一一定量的 N-吡咯烷酮 (NMP) 混合调均成浆, 将浆料均匀的涂在铝箔上, 置于 120 °C 的真空干燥箱中干燥 24 h, 冷却至室温对辊、冲成圆片即得到正极片。以锂片为负极片、美国 Celgard 2400 为隔膜、1.0 mol/L LPF₆/EC+EMC+DMC(体积比 1:1:1)为电解液 (广州天赐新材料股份有限公司)、在充满氩气的手套箱 (德国 mbraun PRS405/W11006-1) 中装配成 CR2032 型纽扣式电池。在深圳新威尔充放电测试仪上进行不同倍率的充放电电化学性能测试, 电压范围为 3.5~5.0 V。再采用荷兰 Metrohm 公司 Autolab gstat302N 电化学工作站对电池依次进行循环伏安和交流阻抗测试, 其中, 扫描电

收稿日期: 2016-02-01

基金项目: 国家自然科学基金 (20672023); 广州市科技计划项目 (2011Y1-00010); 广东省科技计划项目 (2015A050502046)

作者简介: 李 军, 男, 1975 年生, 博士, 副教授, 广东工业大学轻工化工学院, 广东 广州 510006, 电话: 020-39322231, E-mail: gdutlijun@163.com

压为 3.5~5.0 V, 扫描速率为 0.1 mV/s, 振幅为 5 mV, 扫描频率为 0.01~100 kHz。

2 结果与讨论

2.1 LiNi_{0.5}Mn_{1.5}O_{4-x}F_x 的结构和形貌分析

图 1a 为制备的 LiNi_{0.5}Mn_{1.5}O_{4-x}F_x 的 XRD 图谱, 从图上可以看出, 在 XRD 图谱中并未发现杂相的衍射峰, LiNi_{0.5}Mn_{1.5}O_{4-x}F_x (x=0, 0.05, 0.1, 0.15, 0.2) 的主要衍射峰同 LiNi_{0.5}Mn_{1.5}O₄ 标准峰(JCPDS 卡号 32-0581)相符, 尖锐的峰形表明制得的材料都处于良好的结晶状态。从 17.4°到 20.8°的衍射角放大部分图 1b 可以看出, 与未掺杂样相比, 掺杂的 XRD 衍射峰发生了左移, 说明 F 进入了 LiNi_{0.5}Mn_{1.5}O₄ 晶格中。利用 Jade 5.0 计算材料的晶胞参数结果如表 1。LiNi_{0.5}Mn_{1.5}O_{4-x}F_x (x=0, 0.05, 0.1, 0.15, 0.2) 的晶胞参数与标准 LiNi_{0.5}Mn_{1.5}O₄ 晶胞参数 0.8172 nm 相近, 表明掺杂的氟已成功占据了晶格中部分氧的位置。从晶胞参数看, 晶胞参数呈小幅度增大的趋势, 说明 F 掺入引起的晶胞参数增大效应占主导作用, 即伴随着 F 含量的增加使得 O²⁻被取代后负电荷量减少, 改变了过渡金属的价态, 将部分的 Mn⁴⁺还原为 Mn³⁺以致 F 掺杂量多时, 晶胞参数呈现出了小幅增大的趋势。

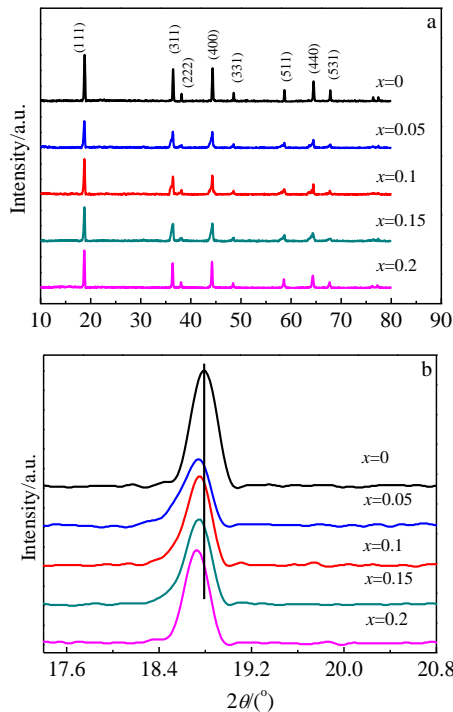


图 1 LiNi_{0.5}Mn_{1.5}O_{4-x}F_x 的 XRD 图谱和(111)放大峰

Fig.1 XRD patterns (a) and magnified (111) peaks (b) of LiNi_{0.5}Mn_{1.5}O_{4-x}F_x samples

表 1 不同 F 掺入量样品的晶胞参数

Table 1 Crystal cell parameters of LiNi_{0.5}Mn_{1.5}O_{4-x}F_x samples

with different amounts of F ⁻	
x	a/nm
0	0.817 28
0.05	0.817 75
0.1	0.817 80
0.15	0.818 57
0.2	0.818 78

图 2 为 LiNi_{0.5}Mn_{1.5}O_{4-x}F_x (x=0, 0.05, 0.1, 0.15, 0.2)的 SEM 照片。从图 2 可以看出, 未掺杂的样品的颗粒, 以小晶粒较多且发育不完善, 有一定的团聚现象。随着 F 掺杂量的逐步加入, 晶粒发育逐渐趋于完善, 晶粒晶形越来越清晰, 呈一定规则的几何外形, 颗粒分布也相对均匀, 无明显的团聚现象。当 F 掺杂量为 x=0.1 时, 晶粒发育的最好, 粒径分布均匀, 颗粒呈规则的尖晶石型, 团聚现象不明显。但随着 F 掺杂量的继续增加, 样品的晶粒形状变得越来越不规则, 异形大颗粒明显增多。说明少量 F 的掺杂有利于材料晶粒的形成发育生长, 但过量 F 掺杂易导致样品形成大的异形颗粒团聚加剧, 不利于颗粒的均匀分布。

2.2 LiNi_{0.5}Mn_{1.5}O_{4-x}F_x 的电化学性能

图 3 为 LiNi_{0.5}Mn_{1.5}O_{4-x}F_x (x=0, 0.05, 0.1, 0.15, 0.2)在 0.1 C 下的充放电曲线。从图中可以看出, 4 个样品都有良好的 4.7 V 的充放电平台, 对应的是 Ni²⁺/Ni⁴⁺的氧化还原电位。F 掺杂会降低材料的充放电比容量, 掺杂量增加, 比容量也下降得相对厉害。这可能是由于过多的 F 掺杂, 使得样品晶粒发育出了较大的异形颗粒, 增大了锂离子的扩散距离, 故而使得在小倍率电流放电时降低了材料的比容量。掺杂样品的放电曲线出现了 4.1 V 的电压平台, 对应的是 Mn⁴⁺/Mn³⁺氧化还原电位。说明随着 F 掺杂量的增多, Mn³⁺量也在增多, 这是由于 F 掺杂取代 O²⁻后负电荷量减少, 为保持电荷平衡, 改变过渡金属的价态, Mn⁴⁺被还原成 Mn³⁺。

图 4 为 LiNi_{0.5}Mn_{1.5}O_{4-x}F_x (x=0, 0.05, 0.1, 0.15, 0.2)样品在不同倍率下循环性能曲线。由图可知, 经 F 掺杂的样品在 0.1 C 到 5 C 倍率的循环数周后容量都比较稳定, 表现出了良好的循环性能。当 F 的掺杂量 x=0.1 时, 样品 LiNi_{0.5}Mn_{1.5}O_{3.9}F_{0.1} 的性能最优越, 0.1 C 时首次放电容量为 129.07 mAh/g, 循环 10 次后容量可以保持在 98%以上; 5 C 循环 10 次容量为 92.52 mAh/g。LiNi_{0.5}Mn_{1.5}O_{3.95}F_{0.05} 和 LiNi_{0.5}Mn_{1.5}O_{3.85}F_{0.15}, 它们在大电流 2 C 倍率下的放电容量与样品 LiNi_{0.5}Mn_{1.5}O_{3.9}F_{0.1} 相比差距较小, 但 5 C 表现较差,

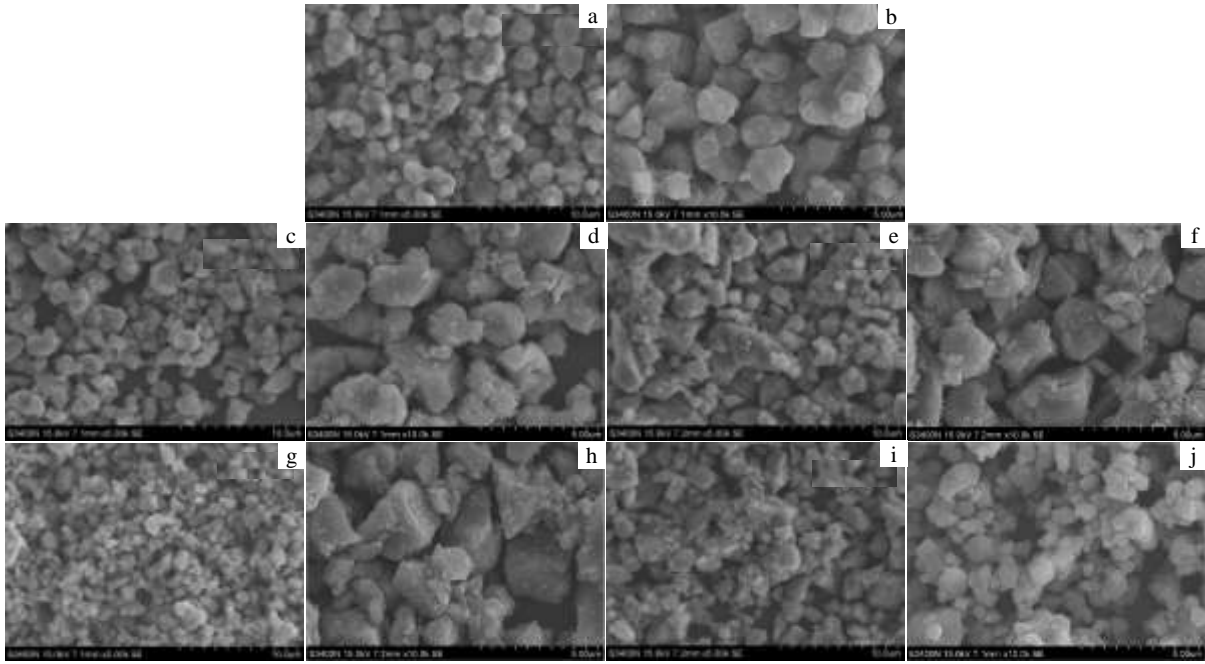


图 2 样品 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_{4-x}\text{F}_x$ 的 SEM 照片

Fig.2 SEM images of $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_{4-x}\text{F}_x$ samples: (a, b) $x=0$, (c, d) $x=0.05$, (e, f) $x=0.1$, (g, h) $x=0.15$, and (i, j) $x=0.2$

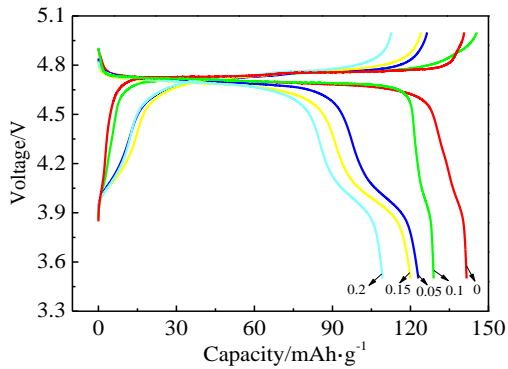


图 3 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_{4-x}\text{F}_x$ 首次充放电曲线

Fig.3 First charge/discharge curves for $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_{4-x}\text{F}_x$

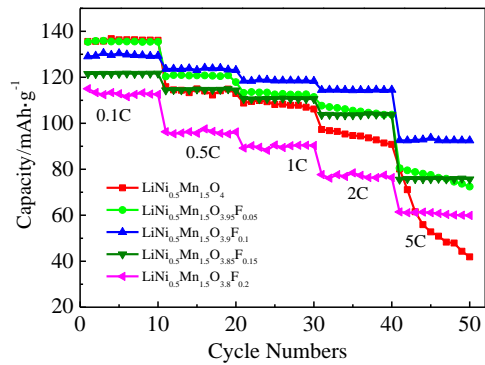


图 4 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_{4-x}\text{F}_x$ 样品的倍率性能曲线

Fig.4 Cycle performances of $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_{4-x}\text{F}_x$ sample at 0.1, 0.5, 1, 2 and 5 C

都在 70 mAh/g 左右。而未掺杂的样品在 2 C 倍率下，放电比容量就有衰减的趋势，5 C 倍率时，材料的结构可能已被破坏，放电比容量急剧下降。由此可知，F 掺杂样品倍率性能较未掺杂样品的有显著改善，尤其是大电流放电更为明显。但过多量 F 的掺杂不利于材料的高倍率放电性能。

图 5 为 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_{4-x}\text{F}_x$ ($x=0, 0.05, 0.1, 0.15, 0.2$) 的循环伏安曲线，扫描速度为 0.1 mV/s，电压范围为 3.5~5.0 V。每条 CV 曲线中，均有一对较强的 $\text{Ni}^{2+}/\text{Ni}^{4+}$ 氧化还原峰及一对较弱的 $\text{Mn}^{3+}/\text{Mn}^{4+}$ 氧化还原峰。另外，所有研究电极的 CV 曲线都很相似，说

明 F 掺杂并没有改变 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ 的电化学反应进程。其氧化峰和还原峰的电势差反映着电极的极化程度。 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_{4-x}\text{F}_x$ ($x=0, 0.05, 0.1, 0.15, 0.2$) 电极的氧化峰与还原峰的电势差值见表 2。

由表 2 可以看出，经过 F 掺杂后的样品 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_{4-x}\text{F}_x$ 比未掺杂 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ 电极具有较小的电势差，说明进行 F 掺杂后提高了材料的可逆性和减小了极化的发生，有利于 Li^+ 在材料中充放电时的嵌/脱。在所有制得样品中 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_{3.9}\text{F}_{0.1}$ 的氧-还原峰电势差最小，说明过多的 F 的掺入反而不利于电

表 2 LiNi_{0.5}Mn_{1.5}O_{4-x}F_x 电极的氧化峰与还原峰的电势差值

Table 2 Potential differences between anodic and cathodic peaks for LiNi_{0.5}Mn_{1.5}O_{4-x}F_x samples

<i>x</i>	Anodic peak/V	Cathodic peak/V	Δ <i>E</i> /V
0	4.901	4.543	0.358
0.05	4.864	4.565	0.299
0.1	4.852	4.579	0.273
0.15	4.907	4.511	0.396
0.2	4.903	4.501	0.402

极极化的降低,因此 F 掺杂量的最佳值为 *x*=0.1,此时,电极的极化最小。

图 6 为制得的 LiNi_{0.5}Mn_{1.5}O_{4-x}F_x(*x*=0, 05, 0.1, 0.15, 0.2)样品的交流阻抗图谱。所有谱线均由中到高频区的半圆及低频区的直线组成。高频区半圆对应着 Li⁺通过电解质界面膜阻抗 (*R*_s), 中频区半圆对应于电荷转移电阻 (*R*_{ct}) 及低频区直线对应 Li⁺在材料中的扩散引起的韦伯阻抗(*Z*_w)。从图上可以看出, F 掺杂后的样品较未掺杂样品的膜阻抗 *R*_s 和电荷转移阻抗 *R*_{ct} 都有明显的下降。随着 F 掺杂量的增加,电荷转移阻抗 *R*_{ct} 值逐渐减小,这与材料的倍率性能得到改善相互印证。F 的掺入导致晶体中 Mn³⁺增加,有利于锂离子的转移,减少了电荷转移的阻抗。但过多的 F 的掺入,又会导致电化学阻抗的增加,这是由于过多 F 量的掺入易造成发育不良的小晶粒过度烧结在一起,导电性能变差,进而使得锂离子扩散变得相对缓慢,可见 F 最适掺杂量为 *x*=0.1。

图 7 为用来拟合 EIS 曲线的等效电路图。在所示的等效电路图中, *R*_s 为溶液阻抗, *R*_{ct} 为电荷转移阻抗, CPE_s、CPE_{dl} 各为固相电解质膜的常相位元件和电极表面的双层电容, *Z*_w 为韦伯阻抗。由低频区的直线可计算得到 Warburg 因子,再根据 Fick 定律计算锂离子扩散系数 *D*_{Li⁺}。

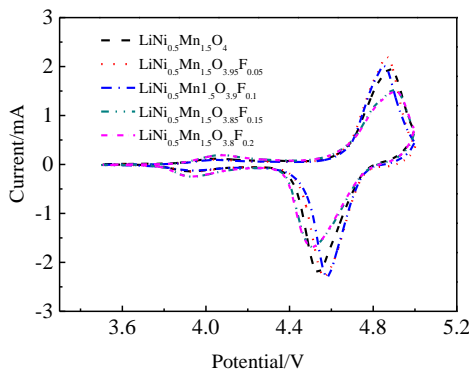


图 5 样品 LiNi_{0.5}Mn_{1.5}O_{4-x}F_x 的循环伏安曲线

Fig.5 Cyclic voltammogram of LiNi_{0.5}Mn_{1.5}O_{4-x}F_x samples

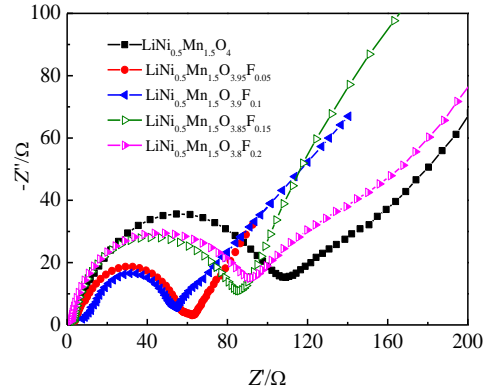


图 6 LiNi_{0.5}Mn_{1.5}O_{4-x}F_x 样品的阻抗图

Fig. 6 EIS patterns of LiNi_{0.5}Mn_{1.5}O_{4-x}F_x samples

$$D = \frac{R^2 T^2}{2A^2 n^4 F^4 C^2 \sigma^2} \quad (1)$$

式中, *D* 是锂离子扩散系数, *T* 是绝对温度, *R* 是气体常数, *A* 是电极的表面积, *n* 是电子转移数量, *F* 是法拉第常数, *C* 是锂离子的摩尔浓度, σ 是 Warburg 因子即图 8 中低频区的直线的斜率。表 3 为利用 Zsimpwin 软件拟合的一些参数和阻抗分析的结果。

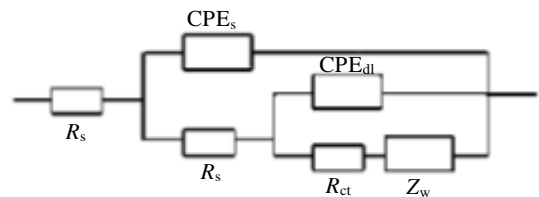


图 7 Nyquist 图的等效电路图

Fig.7 Equivalent circuit for the Nyquist plots

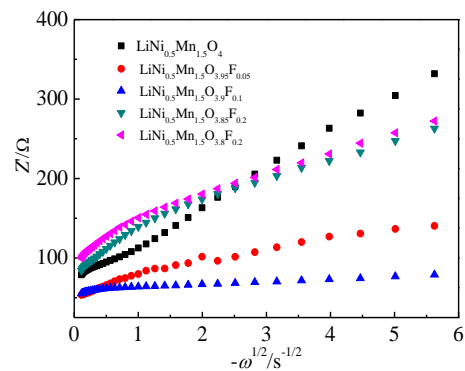


图 8 LiNi_{0.5}Mn_{1.5}O_{4-x}F_x 样品的阻抗实部与频率的关系

Fig.8 Relationship of real part of impedance and frequency of LiNi_{0.5}Mn_{1.5}O_{4-x}F_x samples

表3 LiNi_{0.5}Mn_{1.5}O_{4-x}F_x样品的各阻抗参数Table 3 Impedance parameters of LiNi_{0.5}Mn_{1.5}O_{4-x}F_x samples

x	R_s/Ω	R_{ct}/Ω	$D/\text{cm}^2 \text{ s}^{-1}$
0	3.37	109.20	1.06×10^{-11}
0.05	3.48	54.72	2.18×10^{-10}
0.1	3.03	48.26	4.49×10^{-10}
0.15	2.78	80.30	8.52×10^{-11}
0.2	1.94	99.59	9.64×10^{-11}

从表3可以看出,经过F掺杂后样品的溶液阻抗 R_s 同未掺杂样品的溶液阻抗 R_s 大小比较相近说明F掺杂对 R_s 影响不大。但对电荷转移阻抗 R_{ct} 和锂离子扩散系数 D_{Li^+} 的影响尤为突出,随着F掺杂量的增加样品的电荷转移阻抗 R_{ct} 显著降低,锂离子扩散系数 D_{Li^+} 明显增大。当F掺杂 $x=0.1$ 时,电荷转移阻抗 R_{ct} 值降为最小48.26 Ω ,锂离子扩散系数 D_{Li^+} 值达到最大的 $4.49 \times 10^{-10} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$,提高了1个数量级。说明F掺杂能够有效地阻止颗粒团聚,使尺度分布更加集中,颗粒分散更加均匀,从而大幅度增加材料的比表面积,降低离子的迁移阻力;抑制电解液中HF的生成,减少了材料内部的极化效应,降低样品材料的电荷转移阻抗和 Li^+ 扩散的韦伯阻抗,提高电荷传导率,交流电流密度和锂离子扩散系数。但随着F掺杂量的进一步增加,样品的电荷转移阻抗 R_{ct} 反而又逐步增大,锂离子扩散系数 D_{Li^+} 逐渐降低,这可能是由于过度的F掺杂量导致样品结构变形,使得电荷迁移阻力增大迁移困难、锂离子扩散又进一步受阻从而导致样品材料的电荷转移阻抗 R_{ct} 增大、锂离子扩散系数 D_{Li^+} 又变小。适当的F掺杂量可以使样品的阻抗明显降低, Li^+ 扩散系数显著增大。当F掺杂量 $x=0.1$ 时,样品具有最佳的电荷转移阻抗 R_{ct} 和最大的 Li^+ 扩散系数 D_{Li^+} 。故 $x=0.1$ 为F最适掺杂量。

3 结论

1) 采用二步高温固相法制备出了F掺杂的LiNi_{0.5}Mn_{1.5}O_{4-x}F_x($x=0, 0.5, 0.1, 0.15, 0.2$)正极材料。

2) XRD显示的F掺杂的样品衍射峰与纯相一致,无杂质峰出现。当掺杂量为 $x=0.1$ 时,样品晶粒发育的完善,颗粒大小适中且分布均匀,呈规则的尖晶石

型,团聚现象不明显,具有理想的颗粒形貌。

3) F掺杂会导致样品中含有 Mn^{3+} 的增大,电化学活性增强,有利于电荷传递的提高和电荷阻抗的减少,使材料的在高倍率下的循环性能得到很好改善。当掺杂量为 $x=0.1$ 时,材料的倍率性能最佳,0.1 C放电比容量为129.07 mAh/g,5 C循环10次后容量仍能达到92.52 mAh/g,表现出优异的高倍率性能;掺杂后的氧化还原峰电位差为0.273 V小于LiNi_{0.5}Mn_{1.5}O₄的0.358 V,提高了可逆性。同时通过掺杂电荷转移阻抗从109.2 Ω 减小为48.26 Ω 。锂离子扩散系数从 1.06×10^{-11} 提高到了 $4.49 \times 10^{-10} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ 。

参考文献 References

- [1] Zhao Qiaoli(赵巧丽), Ye Naiqing(叶乃清), Li Long(李龙) et al. *Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2010, 29(10): 1715
- [2] Liu Guoqiang, Zhang Lingxi, Sun Lu et al. *Materials Research Bulletin*[J], 2013, 48(11): 4960
- [3] Wu P, Zeng X L, Zhou C et al. *Materials Chemistry and Physics*[J], 2013, 138(2-3): 716
- [4] Liu Mao Huang, Huang Hsin Ta, Lin Cong Min et al. *Electrochimica Acta*[J], 2014, 120(7): 133
- [5] Yi Tingfeng, Xie Ying, Zhu Yanrong et al. *Journal of Power Sources*[J], 2012, 211(1): 59
- [6] Jang Min-won, Jung Hun-Gi, Scrosati Bruno et al. *Journal of Power Sources*[J], 2012, 220: 354
- [7] Prabakar S J Richard, Su Cheol Han, Singh Satendra Pal et al. *Journal of Power Sources*[J], 2012, 209(1): 57
- [8] Liu Rongjiang(刘荣江), Qu Yao(屈瑶), Wang Weikun(王维坤) et al. *Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2012, 41(2): 201
- [9] Huang S, Tu J P, Jian X M et al. *Journal of Power Sources*[J], 2014, 245: 698
- [10] Chen M S, Wu S H. *Journal of Power Sources*[J], 2013, 241: 690
- [11] Sun Yang-Kook, Oh Sung Woo, Chong Seung Yoon et al. *Journal of Power Sources*[J], 2006, 161: 19
- [12] Du Guodong, Nuli Yanna, Yang Jun et al. *Materials Research Bulletin*[J], 2008, 43: 3607

Synthesis and Performance of F-doped LiNi_{0.5}Mn_{1.5}O₄ Cathode Material

Li Jun, Li Qingbiao, Li Shaofang, Zhu Jianxin, Liu Jianjun
(Guangdong University of Technology, Guangzhou 510006, China)

Abstract: To improve the electrochemical rate capability and cyclic performance of $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$, a two step solid-state reaction was adopted to synthesize $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_{4-x}\text{F}_x$ ($x=0, 0.05, 0.1, 0.15, 0.2$) cathode materials. The effect of F-doping on the performance of $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ was investigated. X-ray diffraction, scanning electron microscopy, the charging-discharging test, cyclic voltammetry tests, and electrochemical impedance spectroscopy were employed to study their properties. The results show that both the doped and the un-doped cathode materials are cubic spinel structure with clearly defined shape and uniform particle size distribution. The cathode material $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_{3.9}\text{F}_{0.1}$ presents the best electrochemistry performance; at the charge-discharge rate of 0.1, 0.5, 1, 2 and 5 C, its initial discharge specific capacity is 129.07, 123.59, 118.49, 114.49 and 92.57 mAh/g, respectively. When cycled at 1C rate, $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_{3.9}\text{F}_{0.1}$ can retain 98.84% of its initial capacity after 30 cycles.

Key words: $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$; electrochemical rate capability; cyclic performance; cathode material; F-doping

Corresponding author: Li Jun, Ph. D., Associate Professor, Faculty of Chemical Engineering and Light Industry, Guangdong University of Technology, Guangzhou 510006, P. R. China, Tel: 0086-20-39322231, E-mail: gdtlijun@163.com