

去顶角八面体 $\text{LiFe}_{0.12}\text{Mn}_{1.88}\text{O}_4$ 正极材料制备及电化学性能

杨 梅¹, 陈奕妃¹, 刘红雷¹, 向明武¹, 郭昱娇^{1,2}, 刘晓芳¹, 郭俊明¹

(1. 云南民族大学化学与环境学院, 云南民族大学云南省高校绿色化学材料重点实验室, 昆明 650500;

2. 昆明市生态环境局五华分局生态环境监测站, 昆明 650031)

摘 要: 尖晶石型 LiMn_2O_4 正极材料由于 Jahn-Teller 效应和 Mn 溶解, 在充放电过程中容量衰减严重, 循环稳定性差。联合元素掺杂和单晶形貌调控策略, 采用固相燃烧法制备了具有 {111}、{100} 和 {110} 晶面的去顶角八面体单晶 $\text{LiFe}_{0.12}\text{Mn}_{1.88}\text{O}_4$ 正极材料。研究表明, Fe 掺杂没有改变尖晶石型 LiMn_2O_4 的晶体结构, 有效抑制了 Jahn-Teller 效应, 促进了材料的结晶性及 {400} 和 {440} 衍射峰晶面的择优生长, 表现出良好的倍率性能和容量保持率。在 25 °C, 1 C 和 5 C 倍率下 $\text{LiFe}_{0.12}\text{Mn}_{1.88}\text{O}_4$ 的首次放电比容量分别为 105.2 mA·h/g 和 92.4 mA·h/g, 1 000 次循环后容量保持率分别为 71.1% 和 75.2%; 在高倍率 10 C 下, 经 1 000 次循环后, 其容量保持率可达到 88.4%。在 55 °C 和 1 C 条件下, 首次放电比容量为 108.6 mA·h/g, 经 150 次循环后, 容量保持率为 79.1%。通过循环伏安和电化学阻抗分析, Fe 掺杂材料具有较好的循环可逆性和较大的 Li^+ 扩散系数。Fe 掺杂去顶角八面体 LiMn_2O_4 材料既抑制了 Jahn-Teller 效应, 又减缓了 Mn 的溶解, 稳定晶体结构, 同时增加 Li^+ 迁移通道, 提高电化学倍率性能及长循环寿命。

关键词: 尖晶石型锰酸锂; 铁元素掺杂; 去顶角八面体; Jahn-Teller 效应; 锰溶解; 固相燃烧法; 正极材料

中图分类号: O646; TM912 文献标志码: A 文章编号: 0454-5648(2022)07-1865-10

网络出版时间: 2022-05-31



Preparation and Electrochemical Properties of Truncated Octahedral $\text{LiFe}_{0.12}\text{Mn}_{1.88}\text{O}_4$ Cathode Materials

YANG Mei¹, CHEN Yifei¹, LIU Honglei¹, XIANG Mingwu¹, GUO Yujiao^{1,2}, LIU Xiaofang¹, GUO Junming¹

(1. School of Chemistry and Environment, Key Laboratory of Green-Chemistry Materials in University of Yunnan Province, Yunnan Minzu University, Kunming 650500, China;

2. Eco-Environment Monitoring Station of Wuhua Branch, Kunming Eco-Environment Bureau, Kunming 650031, China)

Abstract: Spinel LiMn_2O_4 cathode materials suffer a serious capacity decay and a poor cycle stability during the charge-discharge process due to the Jahn-Teller effect and Mn dissolution. A cathode material of truncated octahedral single crystal $\text{LiFe}_{0.12}\text{Mn}_{1.88}\text{O}_4$ with {111}, {100} and {110} surfaces was prepared by a solid-state combustion method and element doping and single crystal morphology controlling strategies. The results show that the crystal structure of spinel LiMn_2O_4 is not changed by Fe doping, the Jahn-Teller effect is effectively inhibited, the crystallinity and the selective growth of {400} and {440} diffraction peak crystal planes are promoted, and the material has superior rate performance and capacity retention. The initial discharge specific capacities at 1 C and 5 C at 25 °C are 105.2 mA·h/g and 92.4 mA·h/g, and the capacity retentions after 1 000 cycles are 71.1% and 75.2%, respectively. Moreover, the capacity retention reaches 88.4% after 1 000 cycles at 10 C. The initial discharge capacity of the material is 108.6 mA·h/g at 55 °C and 1 C, and the capacity retention rate is 79.1% after 150 cycles, and the capacity retention rate is 79.1% after 150 cycles. By using cyclic voltammetry and electrochemical impedance spectroscopy, we found that the Fe-doped sample has superior circulation reversibility and large Li^+ diffusion coefficient. The Fe-doped material of truncated octahedral LiMn_2O_4 inhibits the

收稿日期: 2021-12-11。 修订日期: 2022-01-15。

基金项目: 国家自然科学基金(51972282, U1602273)。

第一作者: 杨 梅(1998—), 女, 硕士研究生。

通信作者: 郭昱娇(1988—), 女, 硕士, 高级工程师;

郭俊明(1962—), 男, 硕士, 教授。

Received date: 2021-12-11. Revised date: 2022-01-15.

First author: YANG Mei (1998—), female, Master candidate.

E-mail: 1837678628@qq.com

Correspondent author: GUO Yujiao (1988—), female, Master, Senior Engineer;

GUO Junming (1962—), male, Master, Professor.

E-mail: guoyujiao1988@163.com; guojunming@tsinghua.org.cn

Jahn–Teller effect, and slows down the Mn dissolution, thus stabilizing the crystal structure, increasing the Li^+ migration channel, and improving the electrochemical rate performance and long cycle life.

Keywords: spinel lithium manganate; iron element doping; truncated octahedron; Jahn–Teller effect; manganese dissolution; solid-state combustion method; cathode material

锂离子电池已成功应用于便携式小型移动设备、新能源汽车、军事装备、航空航天等多个领域^[1],其中尖晶石型 LiMn_2O_4 具有原材料资源丰富、成本廉价、能量密度高、工作电压高、安全性高等优点,被认为是最有发展潜力的正极材料之一^[2–3]。但是 LiMn_2O_4 正极材料在充放电过程中存在容量损失严重,循环寿命较短,尤其在高温(55 °C)时的容量衰减很快^[4–5],这是因为 Jahn–Teller 效应^[6]、Mn 的溶解^[7]、氧缺陷^[8]等问题导致的。为克服这些问题,可通过元素掺杂^[9]、表面包覆^[10]、形貌调控^[11]以及合成工艺优化^[12]等方法来提高尖晶石型 LiMn_2O_4 晶体结构的稳定性,从而改善电化学性能。

元素掺杂是为抑制 Jahn–Teller 效应,稳定晶体结构,提升电极材料循环稳定性的一种常用策略,其主要原理为通过离子掺杂,如 Co^{3+} 、 Cr^{3+} 、 Ni^{2+} 、 Mg^{2+} 、 Fe^{3+} 、 Al^{3+} 等^[13–15]取代尖晶石型 LiMn_2O_4 结构中部分的 Mn^{3+} ,有效抑制 Jahn–Teller 效应,其中, Fe^{3+} 的半径(0.065 nm)与 Mn^{3+} (0.064 nm)半径相近^[16–17],且 Fe—O (409 kJ/mol)键能要高于 Mn—O (362 kJ/mol)键能,会增大尖晶石型 LiMn_2O_4 晶格中平均 Mn—O 键能,稳定 MnO_6 结构骨架^[18],因此,掺杂 Fe^{3+} 可以提高 LiMn_2O_4 正极材料的结构稳定性。杨茗佳等^[19]采用溶胶–凝胶法制备尖晶石型 $\text{LiFe}_{0.1}\text{Mn}_{1.9}\text{O}_4$ 正极材料,在 0.1 mA/cm² 电流密度下,首次放电比容量为 100.2 mA·h/g,经 50 次循环后,容量保持率为 90.4%,比未掺杂 LiMn_2O_4 提高了 10.1%。为降低 LiMn_2O_4 材料在充放电过程中 Mn 的溶解,除表面包覆改性外,近年来研究者们提出一种去顶角八面体形貌调控的方式^[11,20–21]。这种去顶角八面体结构中具有高暴露的{111}面以及少部分的{110}和{100}晶面,其中,{111}面具有最密实的 Mn 原子排列与最低的表面能,能有效降低 Mn 的溶解,提升材料的结构稳定性,而{110}和{100}晶面具有与 Li^+ 扩散通道相一致的晶面取向,能增加 Li^+ 的扩散通道数量和传输速率,增大材料的倍率性能和循环稳定性,其中{110}晶面有最高的表面能^[22–23]。目前,研究去顶角八面体 Fe 掺杂 LiMn_2O_4 正极材料的文献较少。Singh 等^[24]采用溶胶–凝胶法制备了具有{111}和{100} 2 个晶面的

$\text{Li}_{1.03}\text{Fe}_{0.2}\text{Mn}_{1.77}\text{O}_4$ 正极材料,在 0.1 mA 其首次放电比容量为 110.0 mA·h/g,经 10 次循环后,容量保持率为 99.1%,高于未掺杂的 93.6%,但未进行其他高倍率及长循环研究。刘红雷等^[25]曾采用固相燃烧法制备了具有{111}、{100}和{110}晶面的低 Fe 量掺杂去顶角八面体 $\text{LiFe}_{0.05}\text{Mn}_{1.95}\text{O}_4$ 正极材料,在 1 C 和 10 C,其首次放电比容量分别为 114.7 mA·h/g 和 66.8 mA·h/g,1 000 次循环后,容量保持率分别为 66.9%和 83.9%,显著提高了其倍率性能和循环稳定性。

本工作采用简单、快速、节约能源的固相燃烧法^[26],制备出具有{111}、{100}和{110}晶面的掺 Fe 量较高的去顶角八面体 $\text{LiFe}_{0.12}\text{Mn}_{1.88}\text{O}_4$ 正极材料,研究 Fe 掺杂对于材料的结构与形貌、不同倍率及长循环电化学性能的影响,并进一步研究了其动力学性能。通过材料表征和性能测试可知,较高 Fe 掺杂去顶角八面体 $\text{LiFe}_{0.12}\text{Mn}_{1.88}\text{O}_4$ 电极材料有效抑制了 Jahn–Teller 效应,降低了 Mn 的溶解及增加了 Li^+ 的扩散通道,显著提升了其倍率性能和容量保持率,优于低 Fe 量掺杂 $\text{LiFe}_{0.05}\text{Mn}_{1.95}\text{O}_4$ 正极材料的电化学性能^[25]。

1 实验

1.1 正极材料制备

按 Li:Mn:Fe 物质的量比 1:2- x : x ($x=0.08$ 、0.12 和 0.20),以原料总质量 5 g 计,分别称取反应原料 Li_2CO_3 、 MnCO_3 和 $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ (均为分析纯,上海 Aladdin 试剂有限公司)置于球磨罐中,外加 0.25 g 的一水合柠檬酸(分析纯,华夏试剂股份有限公司)为燃料,无水乙醇(分析纯,天津市风船化学试剂科技有限公司)作为分散剂,在行星式球磨机上球磨混匀,然后 60 °C 烘干,得到原料混合物。将混合物放入坩埚移至预设温度 500 °C 的马弗炉中加热固相燃烧反应 1 h,取出自然冷却至室温,研磨后再在 650 °C 马弗炉中二次焙烧 6 h。得到产物 $\text{LiFe}_x\text{Mn}_{2-x}\text{O}_4$ 正极材料。用同样的方法制备 LiMn_2O_4 正极材料。

1.2 材料表征

采用德国布鲁克公司 D8 ADVANCE 型 X 射线

衍射仪(XRD, $\text{Cu K}\alpha$ 为辐射源, 扫描速率为 $12 (^{\circ})/\text{min}$, 扫描范围为 $10^{\circ}\sim 80^{\circ}$)检测材料的物相组成。采用美国 FEI 公司 NANOSEM 450 型场发射扫描电子显微镜(SEM)检测样品的形貌。采用美国赛默飞世尔科技公司 K-Alpha⁺型 X 射线光电子能谱仪(XPS)分析样品的表面元素组成及价态分布。用美国热电公司的 ICAP-6300 Radial 型等离子体发射光谱仪检测样品中 Li、Fe 和 Mn 的含量。

1.3 电池的组装及电化学性能测试

将正极材料、导电炭黑(电池级, 上海汇普工业化学品有限公司)与聚偏氟乙烯(PVDF, 电池级, 美国西格玛奥德里奇公司)按照质量比为 8:1:1, 准确称料置于玛瑙球磨罐中, 再加入适量的 N-甲基吡咯烷酮(分析纯, 上海 Aladdin 试剂有限公司)充分混匀, 形成黑色浆料, 然后均匀的涂覆在单面抛光的铝箔上, 先在 80°C 烘箱中干燥 4 h 后, 取出, 将薄膜切成直径为 16 mm 圆形极片, 再放置 120°C 真空干燥箱中干燥过夜。以圆形极片为正极材料, Celgard 2320 型聚苯乙烯微孔薄膜为隔膜, 金属锂片为负极材料, 1 mol/L 的 LiPF_6 [碳酸乙烯酯(EC)、碳酸二甲酯(DMC)和碳酸甲乙酯(EMC)的体积比为 1:1:1](电池级, 广州天赐高新材料股份有限公司)为电解液, 在高纯氩气的手套箱中组装为 CR2032 型扣式电池。采用武汉市金诺电子有限公司出产的 Land 电池测试系统(CT2001A 型)分别在常温(25°C)和高温(55°C)的条件下, 对 $\text{LiFe}_{0.12}\text{Mn}_{1.88}\text{O}_4$ 为正极材料的锂离子电池进行充放电循环和倍率性能测试, 长循环测试倍率为 1、5 C 和 10 C, 充放电区间为 3.0~4.5 V。采用上海辰华仪器有限公司生产的电化学工作站(型号为 CH1604D), 对电池进行循环伏安(CV)测试(电压范围 3.6~4.5 V, 扫描速率 0.1 mV/s)以及电化学阻抗谱(EIS)测试(振幅 10 mV, 频率范围为 $0.1 \text{ Hz}\sim 100.0 \text{ kHz}$)。

2 结果与讨论

2.1 样品的物相与形貌

LiMn_2O_4 和 $\text{LiFe}_x\text{Mn}_{2-x}\text{O}_4$ 样品的归一化 XRD 谱如图 1 所示。从图 1 可见, 所有样品均具有(111)、(311)、(222)、(400)、(331)、(511)、(440)、(531)、(533)和(622)特征衍射峰, 无杂质相存在, 都归属于尖晶石 LiMn_2O_4 (JCPDF 35-0782)的 $Fd3m$ 空间群结构, 说明 Fe 掺杂未改变尖晶石型 LiMn_2O_4 的晶体结构。采用 Jade 5.0 软件计算, 未掺杂 LiMn_2O_4 的结晶度为 63.4%, 而 Fe 掺杂量 0.08、0.12 和 0.20

样品结晶度分别为 77.1%、73.8%和 74.2%, 表明 Fe 掺杂 LiMn_2O_4 样品有较高的结晶度, 但掺 Fe 样品的结晶度差别相对较小, 该结果与 $\text{LiFe}_x\text{Mn}_{2-x}\text{O}_4$ 样品的 XRD 峰形和半高峰宽均尖锐和较窄, 均具有较高的结晶度一致。表 1 为 Jade 5.0 软件计算 $\text{LiFe}_{0.12}\text{Mn}_{1.88}\text{O}_4$ 样品的晶胞参数及部分衍射峰强度比。由表 1 可见, Fe 掺杂后样品的晶格常数与晶胞体积均减小, 这是由于掺杂 Fe 后取代了部分活性 Mn^{3+} 的位置, Mn 的平均化合价升高, 使得 Mn^{4+} 的相对含量大于 Mn^{3+} ; 同时, Fe—O 键键能大于 Mn—O 键键能, 使 Mn—O 键键长缩短, 增强了晶体结构稳定性。从 XRD 的相对衍射峰强度看, $\text{LiFe}_{0.12}\text{Mn}_{1.88}\text{O}_4$ 样品中的 $I_{(400)}/I_{(111)}$ 和 $I_{(440)}/I_{(111)}$ 的衍射峰强度比值分别为 0.500 和 0.237, 均大于 LiMn_2O_4 样品的 0.282 和 0.125, 表明 Fe 掺杂促进了 {400} 和 {440} 晶面的择优生长^[25], 其它 Fe 掺杂样品的 {400} 和 {440} 晶面也同样表现择优生长。由于 {400} 和 {440} 衍射峰的晶面取向与所合成 $\text{LiFe}_{0.12}\text{Mn}_{1.88}\text{O}_4$ 样品单晶颗粒的 {100} 和 {110} 晶面的取向一致, 因此可增加材料的 Li^+ 扩散通道和提高扩散速率, 从而增加倍率性能。

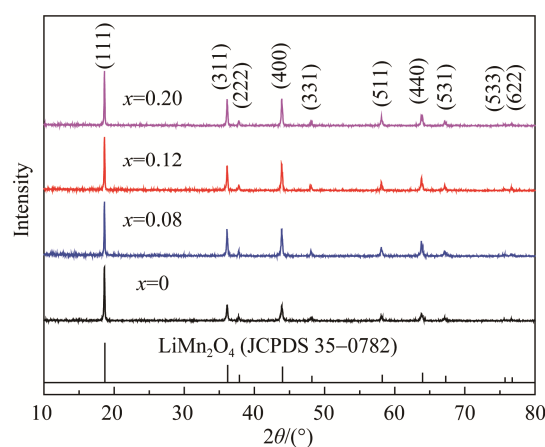


图 1 LiMn_2O_4 和 $\text{LiFe}_x\text{Mn}_{2-x}\text{O}_4$ 样品的 XRD 谱
Fig. 1 XRD patterns of LiMn_2O_4 and $\text{LiFe}_x\text{Mn}_{2-x}\text{O}_4$ samples

采用电感耦合等离子体发射光谱仪测定制备材料 $\text{LiFe}_{0.12}\text{Mn}_{1.88}\text{O}_4$ 样品中金属元素含量, 利用 HCl— HNO_3 体系溶解样品, 测得样品中 Li、Fe、Mn 元素的含量分别为 0.416 3、2.698 5 mg/L 和 42.723 7 mg/L, 结果表明 Li、Fe、Mn 元素的实际摩尔比为 1.008:0.117:1.883, 与制备材料的理论化学计量比一致。

图 2 为 LiMn_2O_4 和 $\text{LiFe}_x\text{Mn}_{2-x}\text{O}_4$ 样品的 SEM 照片及不同晶面的去顶角八面体的示意图。从图 2a 可见, LiMn_2O_4 样品颗粒分布不均匀、棱角相对模

糊,发育不完整,结晶性较差,团聚现象较为严重,晶粒形貌较模糊,颗粒尺寸在 110~190 nm 之间,另外还有较多形貌不规则小颗粒。从图 2b 可见,当掺 Fe 量为 0.08 时颗粒的结晶性明显变好,去顶角八面体形貌晶粒基本清晰可见,但大多数颗粒均是由发育不完整的颗粒融合在一起,未形成单个晶粒,同时还有少部分与图 2a 一样的少数形貌不规则小颗粒; $\text{LiFe}_{0.12}\text{Mn}_{1.88}\text{O}_4$ 样品颗粒分布均匀,绝大部分已经形成单个晶粒,尺寸在 150~220 nm 之间,颗粒的棱角和晶面清晰,发育完整,都展现出去顶角八面体形貌,见图 2c 及其图 2c 黄色框放大图 2e; 样

品 $\text{LiFe}_{0.20}\text{Mn}_{1.80}\text{O}_4$ 的颗粒,大多数为较完整的单个去顶角八面体形貌颗粒,但颗粒团聚较严重,且少数颗粒发育不够完整,见图 2d。以上去顶角八面体晶粒的晶面取向,可根据八面体面心立方框架建立

表 1 LiMn_2O_4 和 $\text{LiFe}_{0.12}\text{Mn}_{1.88}\text{O}_4$ 样品的晶胞参数及峰强度比

Table 1 Cell parameters and peak strength ratio of LiMn_2O_4 and $\text{LiFe}_{0.12}\text{Mn}_{1.88}\text{O}_4$ samples

Sample	Lattice constant/nm	Cell volume/ nm^3	$I_{(400)}/I_{(111)}$	$I_{(440)}/I_{(111)}$
LiMn_2O_4	0.824 55	0.560 59	0.282	0.125
$\text{LiFe}_{0.12}\text{Mn}_{1.88}\text{O}_4$	0.824 37	0.560 23	0.500	0.237

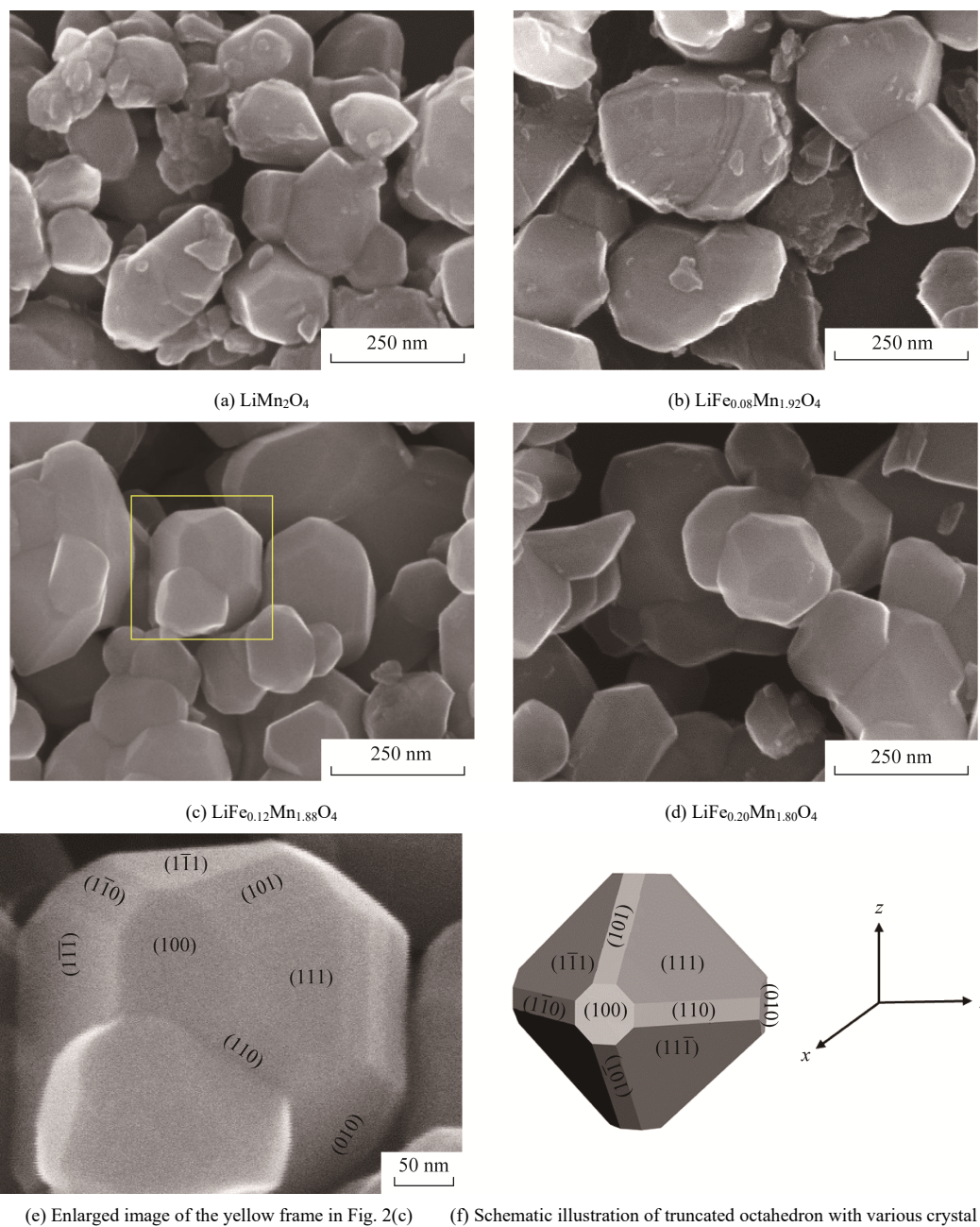


图 2 LiMn_2O_4 和 $\text{LiFe}_x\text{Mn}_{2-x}\text{O}_4$ 样品的 SEM 照片及不同晶面的去顶角八面体的示意图

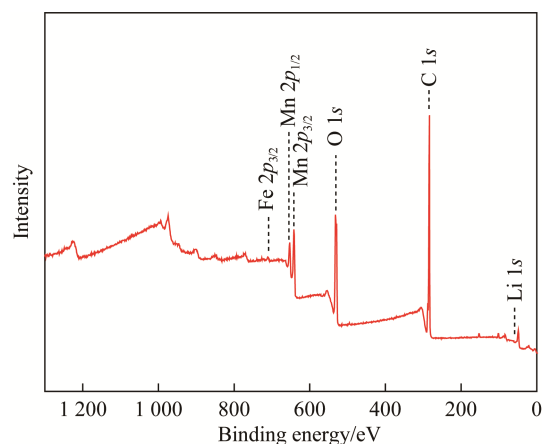
Fig. 2 SEM images of LiMn_2O_4 and $\text{LiFe}_x\text{Mn}_{2-x}\text{O}_4$ samples and schematic diagram of truncated octahedron with different crystal faces

的面取向, 确定晶粒的晶面取向^[11], 见图 2f, 去顶角八面体晶粒的晶面取向见图 2e。由图 2c 和图 2e 可见, $\text{LiFe}_{0.12}\text{Mn}_{1.88}\text{O}_4$ 样品有更为完整和清晰的 $\{111\}$ 、 $\{100\}$ 和 $\{110\}$ 晶面, 其中以 $\{111\}$ 晶面为主, 而 $\{100\}$ 和 $\{110\}$ 晶面的面积较小。因此电极材料更能有效降低 Mn 的溶解和增加 Li^+ 扩散通道, 从而改善材料的电化学性能^[21]。从以上结果可看出, Fe 掺杂促进了晶体的发育和晶面生长, 这是由于掺杂元素 Fe 既是替换 Mn 元素的离子, 也是形成非均匀形核的离子, 也就是说, 掺杂元素 Fe 的加入使得体系更易形成非均匀晶核; 另一方面, $\{100\}$ 和 $\{110\}$ 晶面需在较高温度下才能形成, 而固相燃烧反应在燃烧过程中提供了较高的温度和能量, 促进了晶面生长^[11,27]。

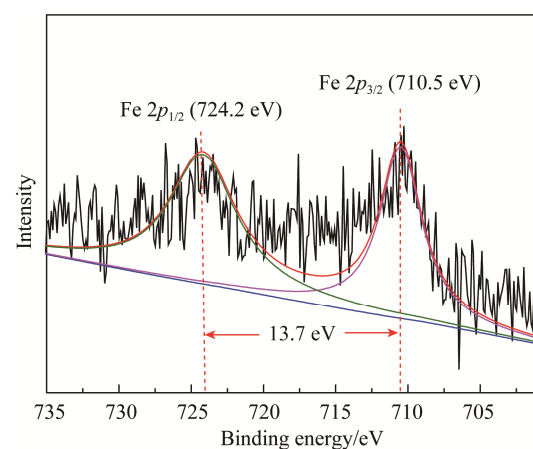
为了进一步研究 Fe 掺杂 LiMn_2O_4 正极材料的表面元素组成及价态, 对 $\text{LiFe}_{0.12}\text{Mn}_{1.88}\text{O}_4$ 样品进行了 XPS 分析, 结果如图 3 所示。由 XPS 全谱(图 3a)可见, 样品中有 Li 1s、O 1s、Mn 2p、Fe 2p 的特征谱线, 证明存在 Li、O、Mn、Fe 元素。对 Fe 谱拟合, 结果 Fe 2p 分离为 Fe $2p_{1/2}$ 和 Fe $2p_{3/2}$ 两个峰, 结合能分别为 724.2 eV 和 710.5 eV, 见图 3b。Fe $2p_{3/2}$ 的结合能为 710.05 eV, 说明掺入 LiMn_2O_4 晶格中的 Fe 元素是以 Fe^{3+} 的形式存在^[18,28-29], 并且 Fe $2p_{3/2}$ 和 Fe $2p_{1/2}$ 两个峰之间的结合能差 $\Delta E=13.7$ eV^[29], 与 Armelao 等^[30]研究 Fe 的氧化物固体中铁为 Fe^{3+} 的结果一致。对样品的 Mn $2p_{3/2}$ 峰作了进一步拟合见图 3c, $\text{LiFe}_{0.12}\text{Mn}_{1.88}\text{O}_4$ 样品 Mn^{4+} 和 Mn^{3+} 相对物质的量分数分别为 53.3% 和 46.7%; 计算 $\text{LiFe}_{0.12}\text{Mn}_{1.88}\text{O}_4$ 样品中 Mn 平均化合价为 +3.53, 大于理论上 LiMn_2O_4 的 +3.50, 说明 Fe^{3+} 掺杂取代了部分 Mn^{3+} 的位置, 使得 Mn^{3+} 的相对含量降低, 抑制了材料的 Jahn-Teller 效应, 从而提高电极材料的结构稳定性。

2.2 电化学性能

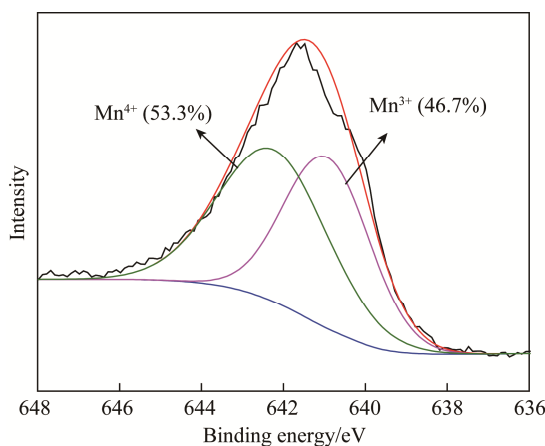
未掺杂 LiMn_2O_4 和 $\text{LiFe}_x\text{Mn}_{2-x}\text{O}_4$ 样品的电化学性能如图 4 所示。由图 4a 可见, 所有样品的首次充放电曲线均在 3.9 V 和 4.1 V 左右出现 2 个充放电平台, 表明 Li^+ 的脱出和嵌入是分 2 步进行^[31], 并随非活性 Fe 掺杂量增加, 首次放电比容量下降。由图 4b 和图 4c 可见, LiMn_2O_4 样品在 1 C 和 5 C 倍率下的首次放电比容量分别为 122.9 mA·h/g 和 99.0 mA·h/g, 均高于掺 Fe 样品的, 如, $\text{LiFe}_{0.12}\text{Mn}_{1.88}\text{O}_4$ 样品的 105.2 mA·h/g 和 92.4 mA·h/g。在 1 C 充放电下, 第 230 次循环后, $\text{LiFe}_{0.12}\text{Mn}_{1.88}\text{O}_4$ 样品的放电比容量高于 LiMn_2O_4 样品, 1 000 次循环后, LiMn_2O_4 和



(a) XPS full spectrum



(b) Fitted profiles of Fe 2p



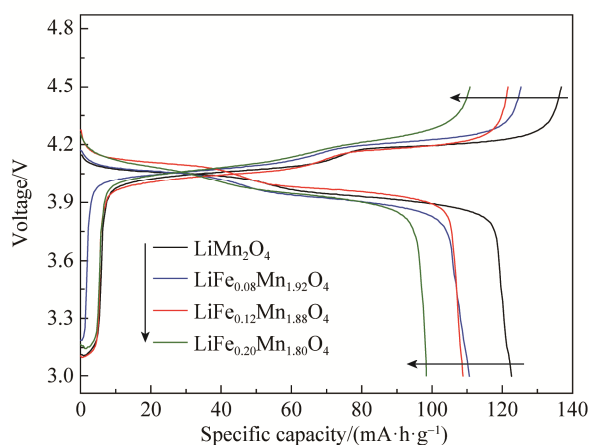
(c) Fitted profiles of Mn $2p_{3/2}$

图 3 $\text{LiFe}_{0.12}\text{Mn}_{1.88}\text{O}_4$ 的 XPS 谱
Fig. 3 XPS spectra of $\text{LiFe}_{0.12}\text{Mn}_{1.88}\text{O}_4$

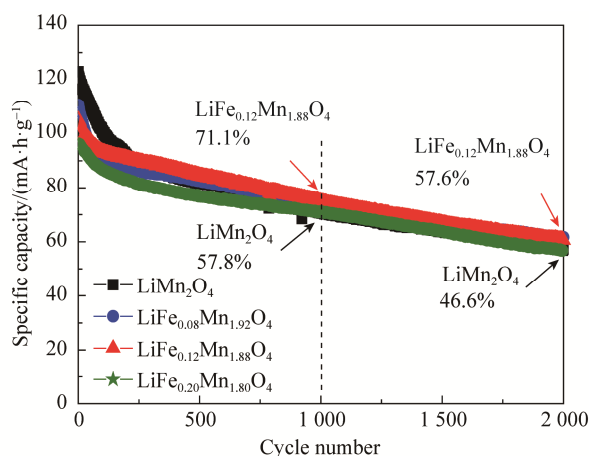
$\text{LiFe}_{0.12}\text{Mn}_{1.88}\text{O}_4$ 样品的容量保持率分别为 57.8% 和 71.1%, 即使 2 000 次循环后, $\text{LiFe}_{0.12}\text{Mn}_{1.88}\text{O}_4$ 样品的容量保持率仍然有 57.6%, 高于 LiMn_2O_4 样品的 46.6%。但掺 Fe 样品在 1 C 倍率下的电化学性能差别不显著; 在 5 C 倍率下, 第 90 次循环后,

$\text{LiFe}_{0.12}\text{Mn}_{1.88}\text{O}_4$ 样品的放电比容量超过 LiMn_2O_4 样品, 1 000 次循环后, $\text{LiFe}_{0.12}\text{Mn}_{1.88}\text{O}_4$ 样品的容量保持率为 75.2%, 而 LiMn_2O_4 样品仅有 54.2%, 不同掺 Fe 样品在 5 C 倍率下的电化学性能差别显著。以上结果表明, 虽然 $\text{LiFe}_{0.12}\text{Mn}_{1.88}\text{O}_4$ 样品首次放电比容量略低于纯 LiMn_2O_4 样品, 但 $\text{LiFe}_{0.12}\text{Mn}_{1.88}\text{O}_4$ 样品的循环性能和倍率性能得到显著提升。这是因为: 1) Fe 为非活性元素, Fe 掺杂取代了尖晶石型 LiMn_2O_4 结构中部分活性 Mn^{3+} , 结果降低了材料的初始放电比容量; 2) Fe 掺杂有效抑制了电极材料

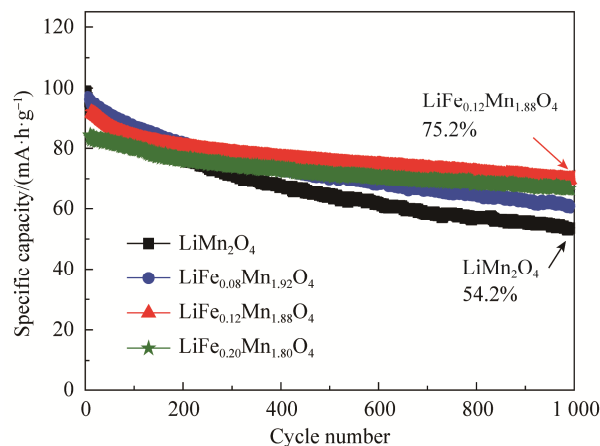
的 Jahn-Teller 效应, 提高了材料的晶体结构, 随着电流密度增加, 极化作用增大, 电极材料活性降低, 掺 Fe 后的材料极化较小^[18], 致使未掺杂 LiMn_2O_4 的放电比容量比 $\text{LiFe}_{0.12}\text{Mn}_{1.88}\text{O}_4$ 样品下降的幅度大, 结果 $\text{LiFe}_{0.12}\text{Mn}_{1.88}\text{O}_4$ 样品的容量保持率显著优于未掺杂 LiMn_2O_4 ; 3) Fe 掺杂促进了 LiMn_2O_4 晶体的发育和{110}和{100}晶面生长, 形成了去顶角八面体 $\text{LiFe}_{0.12}\text{Mn}_{1.88}\text{O}_4$ 晶体, 其中高暴露{111}晶面降低 Mn 的溶解及{110}和{100}晶面增加了 Li^+ 的扩散通道, 提高了材料的倍率性能及长循环寿命。



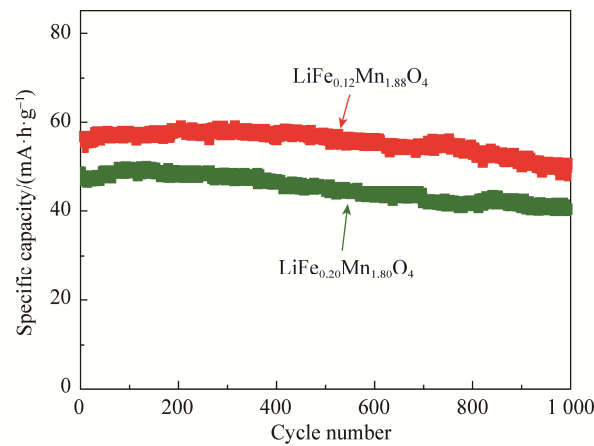
(a) Initial charge-discharge curve at 25 °C and 1 C



(b) Cyclic performance diagram at 25 °C and 1 C



(c) Cyclic performance diagram at 25 °C and 5 C



(d) Cyclic performance diagram at 25 °C and 10 C

图 4 LiMn_2O_4 与 $\text{LiFe}_x\text{Mn}_{2-x}\text{O}_4$ 样品的电化学性能Fig. 4 Electrochemical properties of LiMn_2O_4 and $\text{LiFe}_x\text{Mn}_{2-x}\text{O}_4$ samples

为进一步探究材料 $\text{LiFe}_{0.12}\text{Mn}_{1.88}\text{O}_4$ 和 $\text{LiFe}_{0.20}\text{Mn}_{1.80}\text{O}_4$ 在更高倍率下的电化学性能, 测试了 10 C 下的充放电性能, 见图 4d。从图 4d 可见, $\text{LiFe}_{0.12}\text{Mn}_{1.88}\text{O}_4$ 样品的放电比容量始终优于 $\text{LiFe}_{0.20}\text{Mn}_{1.80}\text{O}_4$ 的, $\text{LiFe}_{0.12}\text{Mn}_{1.88}\text{O}_4$ 样品首次放电比容量为 56.8 $\text{mA}\cdot\text{h}/\text{g}$, 1 000 次循环后, 容量保持

率高达 88.4%。 $\text{LiFe}_{0.12}\text{Mn}_{1.88}\text{O}_4$ 样品与文献[25]较低 Fe 掺杂 $\text{LiFe}_{0.05}\text{Mn}_{1.95}\text{O}_4$ 材料相比, 在 1 C 和 10 C 倍率下虽然首次放电比容量略低, 但经 1 000 次循环后其容量保持率明显高于低 Fe 量掺杂的 $\text{LiFe}_{0.05}\text{Mn}_{1.95}\text{O}_4$ 材料的 66.9% 和 83.9%。表明较高的 Fe 掺杂量 $\text{LiFe}_{0.12}\text{Mn}_{1.88}\text{O}_4$ 材料有利于增加材料的容量保持率^[25]。

为探究 Fe 掺杂对 LiMn_2O_4 高温电化学性能的影响, 进行了 55 °C 和 1 C 条件下的高温电化学性能测试, 见图 5。由图 5 可见, LiMn_2O_4 和 $\text{LiFe}_{0.12}\text{Mn}_{1.88}\text{O}_4$ 样品在 55 °C 条件下的首次放电比容量分别为 124.0 mA·h/g 和 108.6 mA·h/g, 均高于 25 °C 条件下的首次放电比容量, 这是高温引起更快的 Li^+ 扩散所致^[32]。未掺杂 LiMn_2O_4 样品的首次放电比容量仍高于 $\text{LiFe}_{0.12}\text{Mn}_{1.88}\text{O}_4$ 样品, 第 63 次循环后, $\text{LiFe}_{0.12}\text{Mn}_{1.88}\text{O}_4$ 样品的放电比容量高于 LiMn_2O_4 样品, 150 次循环后, $\text{LiFe}_{0.12}\text{Mn}_{1.88}\text{O}_4$ 样品的放电比容量为 85.9 mA·h/g, 其保持率为 79.1%, 显著高于 LiMn_2O_4 的 60.7%。可见 Fe 离子的引入可使得去顶角八面体 $\text{LiFe}_{0.12}\text{Mn}_{1.88}\text{O}_4$ 材料的高温电化学性能得到提升, 这也同样归因于 Fe 掺杂通过抑制 Jahn–Teller 效应和形成去顶角八面体, 提高了材料的晶体结构稳定性, 降低了 Mn 在高温的溶解。

图 6 为 LiMn_2O_4 和 $\text{LiFe}_{0.12}\text{Mn}_{1.88}\text{O}_4$ 电极极片在 25 °C、1 C 下循环前、后的 XRD 谱。由图 6 可见, 2 个样品在循环前、后除含有集流体铝片的衍射峰外, 都具有尖晶石型 LiMn_2O_4 的特征衍射峰, 经 2 000 次循环后, 2 个样品的衍射峰强度均减弱,

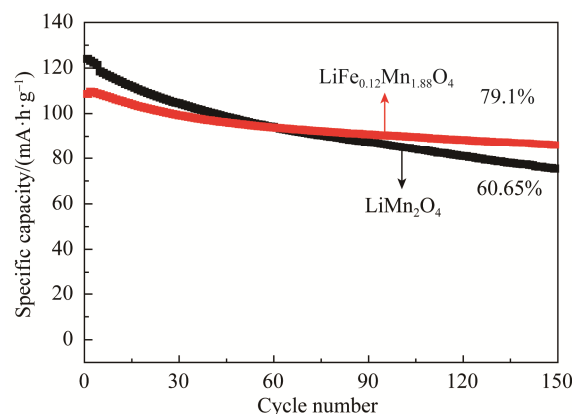


图 5 LiMn_2O_4 与 $\text{LiFe}_{0.12}\text{Mn}_{1.88}\text{O}_4$ 样品在 55 °C 和 1 C 的循环性能

Fig. 5 Cyclic properties of LiMn_2O_4 and $\text{LiFe}_{0.12}\text{Mn}_{1.88}\text{O}_4$ samples at 55 °C and 1 C

LiMn_2O_4 样品 {111} 峰强度降低较明显, 降低了 48.8%, 表明其晶体结构稳定性较差, 在循环过程中晶体结构部分坍塌, 破坏了尖晶石型晶格中 Li^+ 扩散的三维通道, 从而导致容量衰减^[33]。而 $\text{LiFe}_{0.12}\text{Mn}_{1.88}\text{O}_4$ 样品变化较小, {111} 衍射峰强度仅降低了 19.5%, 说明 Fe 掺杂稳定了尖晶石型 LiMn_2O_4 的晶体结构。

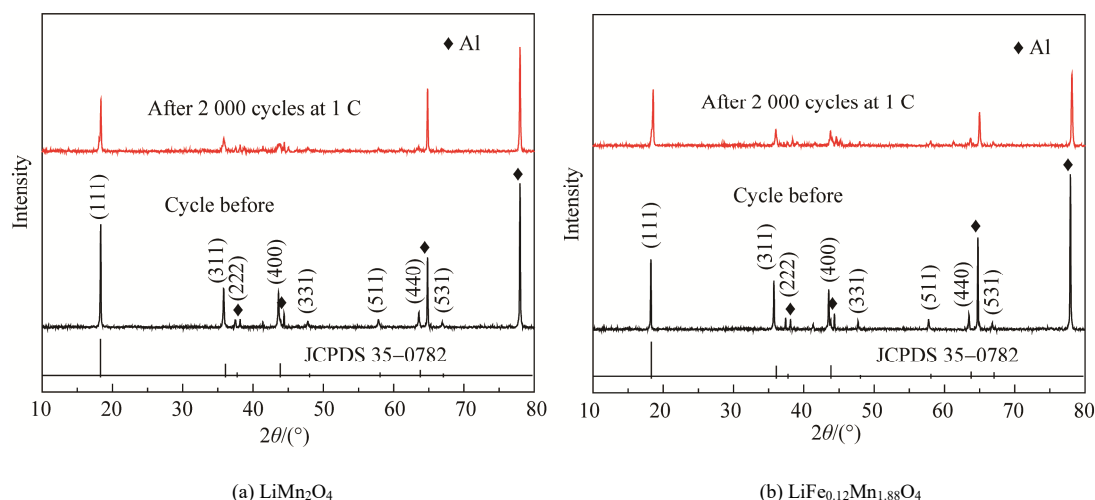


图 6 LiMn_2O_4 和 $\text{LiFe}_{0.12}\text{Mn}_{1.88}\text{O}_4$ 样品在 25 °C 和 1 C 下循环前及 2 000 次循环后的 XRD 谱
Fig. 6 XRD patterns of LiMn_2O_4 and $\text{LiFe}_{0.12}\text{Mn}_{1.88}\text{O}_4$ samples before and after cycle 2 000 at 25 °C and 1 C

2.3 动力学性能

LiMn_2O_4 与 $\text{LiFe}_{0.12}\text{Mn}_{1.88}\text{O}_4$ 样品在 1 C 下循环前、后的循环伏安曲线如图 7 所示。由图 7 可见, 2 个样品的循环伏安曲线在 3.9 V 和 4.2 V 附近都出现了尖晶石型 LiMn_2O_4 的 2 对特征的氧化还原峰, 对应于样品在充放电时 Li^+ 的 2 步脱出和嵌入过程, 说明 Fe 掺杂未改变其氧化还原过程。在循环前,

LiMn_2O_4 样品的循环伏安曲线的峰面积大于 $\text{LiFe}_{0.12}\text{Mn}_{1.88}\text{O}_4$, 表明 LiMn_2O_4 样品首次放电比容量高于 $\text{LiFe}_{0.12}\text{Mn}_{1.88}\text{O}_4$ 。与其充放电的结果一致, 循环 2 000 次后, 2 个样品的峰面积均减小, 但 $\text{LiFe}_{0.12}\text{Mn}_{1.88}\text{O}_4$ 样品的峰面积大于 LiMn_2O_4 , 且峰的对称性较好, 峰电流较大, 表明 Fe 掺杂降低了材料的电化学极化率, 提高了材料的循环可逆性和容量保持率。

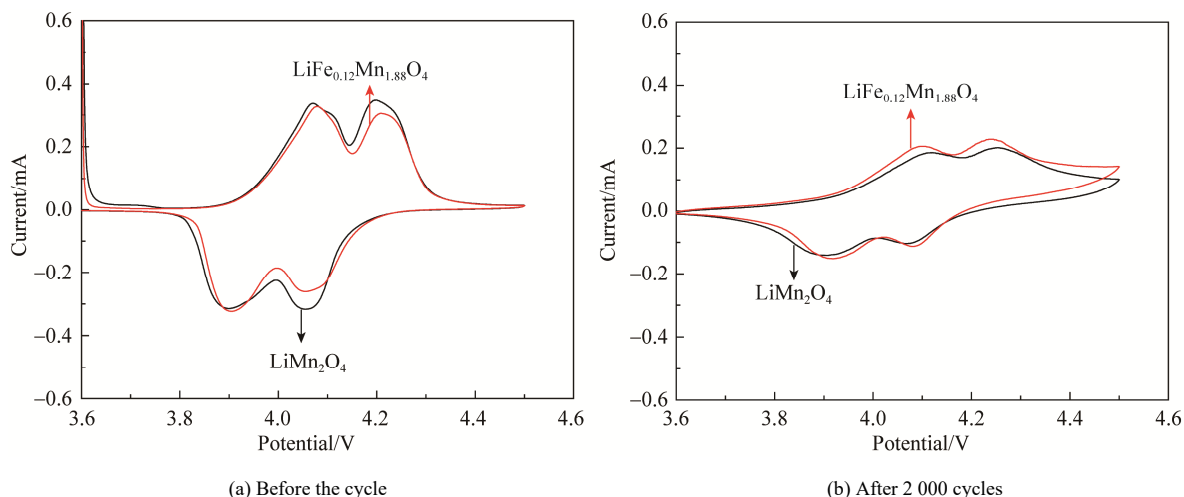


图7 LiMn_2O_4 与 $\text{LiFe}_{0.12}\text{Mn}_{1.88}\text{O}_4$ 样品在 1 C 下循环前、后的循环伏安曲线

Fig. 7 Cyclic voltammetry curves of LiMn_2O_4 and $\text{LiFe}_{0.12}\text{Mn}_{1.88}\text{O}_4$ samples before and after cycling at 1 C

图8为 LiMn_2O_4 与 $\text{LiFe}_{0.12}\text{Mn}_{1.88}\text{O}_4$ 样品在1 C下循环前后的阻抗图以及循环前后的实部阻抗 Z' 与其角频率 $\omega^{-0.5}$ 在低频区的拟合关系图。采用Zview

软件对 LiMn_2O_4 与 $\text{LiFe}_{0.12}\text{Mn}_{1.88}\text{O}_4$ 样品电化学阻抗进行拟合,见图8a和图8b,2条曲线均由高频区的半圆和低频区的倾斜直线组成,高频区半圆的直径

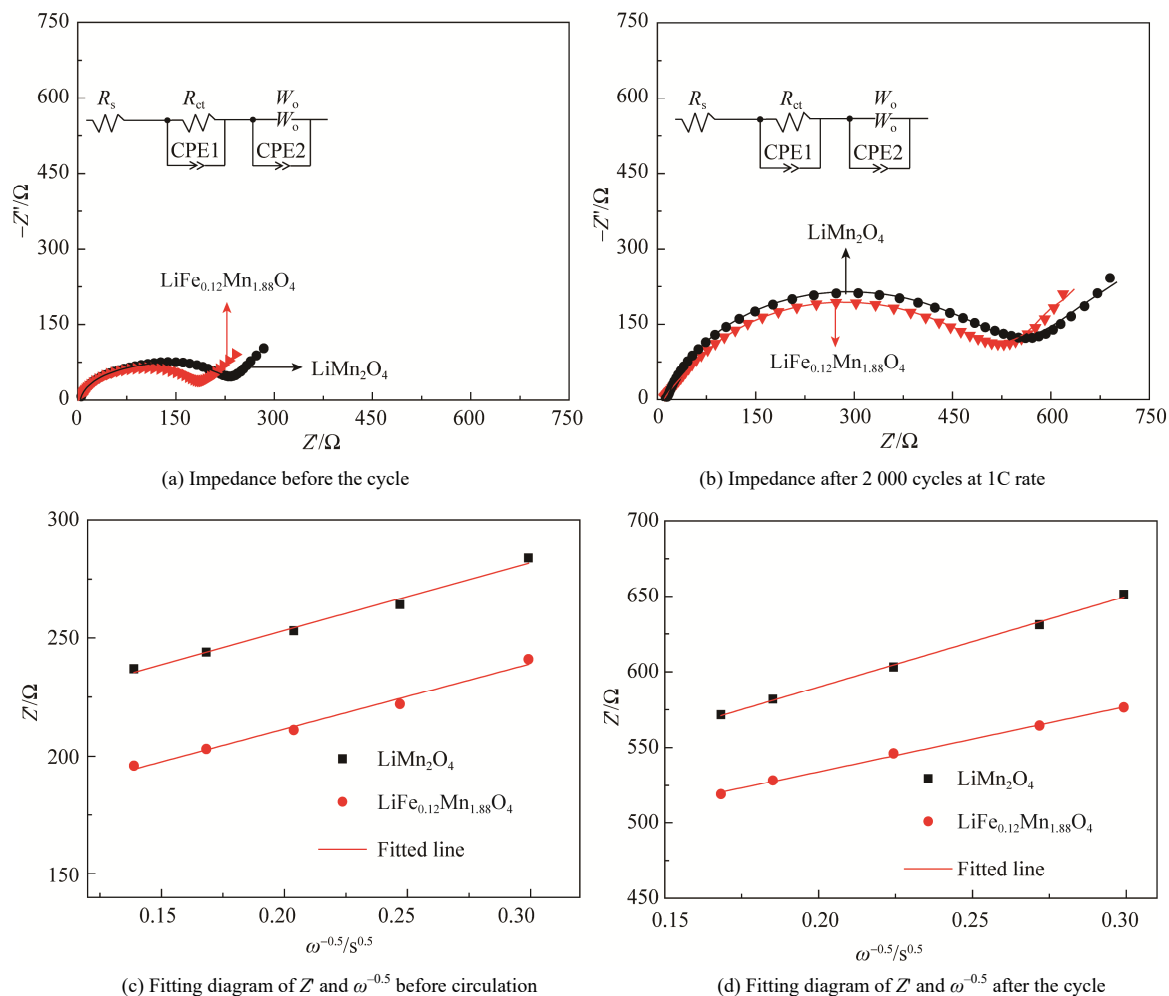


图8 LiMn_2O_4 与 $\text{LiFe}_{0.12}\text{Mn}_{1.88}\text{O}_4$ 样品在 1 C 下循环前、后的阻抗图及循环前、后的实部阻抗 Z' 与其角频率 $\omega^{-0.5}$ 在低频区的拟合关系图

Fig. 8 Impedance diagram of LiMn_2O_4 and $\text{LiFe}_{0.12}\text{Mn}_{1.88}\text{O}_4$ samples before and after cycling at 1 C and fitting relation diagram of real impedance Z' and angular frequency $\omega^{-0.5}$ in low frequency region before and after cycling

代表电极和电解液界面处的电荷转移电阻(R_{ct}), 高频区的截距代表溶液电阻(R_s), 低频区的倾斜直线则是 Li^+ 在正极材料内部扩散所引起的 Warburg 阻抗(W_o)^[34]。由表 2 可见, LiMn_2O_4 与 $\text{LiFe}_{0.12}\text{Mn}_{1.88}\text{O}_4$ 样品循环前 R_{ct} 分别为 229.64 Ω 和 184.42 Ω , 循环 2 000 次后, R_{ct} 分别增大到 548.59 Ω 和 517.17 Ω , 可见, $\text{LiFe}_{0.12}\text{Mn}_{1.88}\text{O}_4$ 样品在循环前和循环后, 其 R_{ct} 都低于 LiMn_2O_4 样品, 说明 Fe 掺杂后的样品提高了材料的电子、离子传递速率, 减少了 Li^+ 嵌入和脱出过程中的阻力, 使 $\text{LiFe}_{0.12}\text{Mn}_{1.88}\text{O}_4$ 样品表现出更快的电荷转移速率以及更好的倍率性能。由图 8c 和图 8d 可见, 实部阻抗 Z' 与其角频率 $\omega^{-0.5}$ 呈好的线性关系。根据式(1)和式(2)求出 Li^+ 的扩散系数^[35]:

$$Z' = R_s + R_{\text{ct}} + \sigma_\omega \omega^{-0.5} \quad (1)$$

$$D = R^2 T^2 / 2n^4 A^2 F^2 C^2 \sigma_\omega^2 \quad (2)$$

式中: R 和 T 分别为气体常数[8.314 J/(mol·K)]和绝对温度(298.15 K); n 为电极反应中的电子转移数目; A 为电极活性表面积(2 cm^2); F 为 Faraday 常数(96 485 C/mol); C 为 Li^+ 在电极中的体积浓度(0.023 78 mol/ cm^3); σ_ω 为斜率, 其取值是图 8 中 Z' 与 $\omega^{-0.5}$ 关系的斜率; D 为 Li^+ 的扩散系数。

由式(2)计算出 LiMn_2O_4 与 $\text{LiFe}_{0.12}\text{Mn}_{1.88}\text{O}_4$ 样品循环前 Li^+ 的扩散系数, 分别为 $1.88 \times 10^{-16} \text{ cm}^2/\text{s}$ 和 $2.06 \times 10^{-16} \text{ cm}^2/\text{s}$, 经 2 000 次循环后, LiMn_2O_4 与 $\text{LiFe}_{0.12}\text{Mn}_{1.88}\text{O}_4$ 样品的 Li^+ 扩散系数分别为 $4.38 \times 10^{-17} \text{ cm}^2/\text{s}$ 和 $8.45 \times 10^{-17} \text{ cm}^2/\text{s}$, 可见, Fe 掺杂后的样品 Li^+ 扩散系数较大, 说明 $\text{LiFe}_{0.12}\text{Mn}_{1.88}\text{O}_4$ 样品提高了 Li^+ 在尖晶石型 LiMn_2O_4 晶格中的扩散速率, 从而提高其倍率性能和循环稳定性。

表 2 LiMn_2O_4 与 $\text{LiFe}_{0.12}\text{Mn}_{1.88}\text{O}_4$ 样品以等效电路拟合得到的阻抗拟合参数

Table 2 Impedance fitting parameters obtained by equivalent circuit diagram fitting of LiMn_2O_4 and $\text{LiFe}_{0.12}\text{Mn}_{1.88}\text{O}_4$

Sample	Before cycling			After 2 000 cycles		
	R_{ct}/Ω	R_s/Ω	σ_ω	R_{ct}/Ω	R_s/Ω	σ_ω
LiMn_2O_4	229.64	4.36	288.59	548.59	12.81	597.67
$\text{LiFe}_{0.12}\text{Mn}_{1.88}\text{O}_4$	184.42	2.88	275.99	517.17	11.13	430.30

R_{ct} is the charge transfer resistance; R_s is the ohmic resistance of electrolyte; σ_ω is slope of the lines of $Z'-\omega^{-0.5}$ (Fig. 8(c) and Fig. 8(d)).

3 结论

通过固相燃烧法成功制备了具有{111}、{100}和{110}晶面的去顶角八面体单晶 $\text{LiFe}_{0.12}\text{Mn}_{1.88}\text{O}_4$ 正极材料, 材料颗粒分布均匀, 棱角清晰, 发育完

整, 颗粒尺寸在 150~220 nm 之间, Fe 掺杂促进了晶体的结晶性及{400}和{440}衍射峰晶面的择优生长。在 1 C 和 5 C 下, $\text{LiFe}_{0.12}\text{Mn}_{1.88}\text{O}_4$ 材料首次放电比容量分别为 105.2 $\text{mA}\cdot\text{h/g}$ 和 92.4 $\text{mA}\cdot\text{h/g}$, 经 1 000 次循环后容量保持率分别为 71.1%和 75.2%, 均高于未掺杂 LiMn_2O_4 的 57.8%和 54.2%。而在 10 C 下, $\text{LiFe}_{0.12}\text{Mn}_{1.88}\text{O}_4$ 材料经 1 000 次循环后容量保持率高达 88.4%; 在 1 C、55 $^\circ\text{C}$ 的条件下, $\text{LiFe}_{0.12}\text{Mn}_{1.88}\text{O}_4$ 电极材料首次放电比容量为 108.6 $\text{mA}\cdot\text{h/g}$, 经 150 次循环后容量保持率为 79.1%, 而未掺杂 LiMn_2O_4 的容量保持率仅为 60.7%。CV 和 EIS 的测试结果得出, Fe 掺杂材料具有较好的循环可逆性和较大 Li^+ 扩散系数($2.06 \times 10^{-16} \text{ cm}^2/\text{s}$)。Fe 掺杂制备的去顶角八面体 $\text{LiFe}_{0.12}\text{Mn}_{1.88}\text{O}_4$ 正极材料, 减缓了 Jahn-Teller 效应和降低 Mn 的溶解及增加 Li^+ 迁移通道, 显著提升了材料的晶体结构稳定性及倍率性能和长循环寿命。

参考文献:

- [1] MAO F, GUO W, MA J. Research progress on design strategies, synthesis and performance of LiMn_2O_4 -based cathodes[J]. RSC Adv, 2015, 5(127): 105248–105258.
- [2] 梁其梅, 刘清, 郭俊明, 等. 尖晶石型 $\text{Li}_{1.02}\text{Ni}_{0.05}\text{Mn}_{1.93}\text{O}_4$ 正极材料的合成及电化学性能[J]. 硅酸盐学报, 2021, 49(6): 1048–1055. LIANG Qimei, LIU Qing, GUO Junming, et al. J Chin Ceram Soc, 2021, 49(6): 1048–1055
- [3] DAI S, ZENG F, ZHANG J, et al. Homogeneous precipitation synthesis of porous LiMn_2O_4 with enhanced electrochemical performance[J]. Ionics, 2021, 27(10): 4233–4240.
- [4] CHEN H, MA T, ZENG Y, et al. Mechanism of capacity fading caused by Mn (II) deposition on anodes for spinel lithium manganese oxide cell[J]. J Wuhan Univ Technol, 2017, 32(1): 1–10.
- [5] FERGUS J W. Recent developments in cathode materials for lithium ion batteries[J]. J Power Sources, 2010, 195(4): 939–954.
- [6] ZHAO H Y, LI F, LIU X, et al. A simple, low-cost and eco-friendly approach to synthesize single-crystalline LiMn_2O_4 nanorods with high electrochemical performance for lithium-ion batteries[J]. Electrochim Acta, 2015, 166: 124–133.
- [7] 李文博, 李世友, 耿彤彤, 等. 锰系锂离子电池正极材料的锰溶解及沉积机理研究进展[J]. 硅酸盐学报, 2020, 48(1): 73–78. LI Wenbo, LI Shiyu, GENG Tongtong, et al. J Chin Ceram Soc, 2020, 48(1): 73–78.
- [8] DENG B, NAKAMURA H, YOSHIO M. Capacity fading with oxygen loss for manganese spinels upon cycling at elevated temperatures[J]. J Power Sources, 2008, 180(2): 864–868.
- [9] CHEN D, KRAMER D, MONIG R. Chemomechanical fatigue of $\text{LiMn}_{1.95}\text{Al}_{0.05}\text{O}_4$ electrodes for lithium-ion batteries[J]. Electrochim Acta, 2017, 259: 939–948.
- [10] WALLER G H, BROOKE P D, RAINWATER B H, et al. Structure and surface chemistry of Al_2O_3 coated LiMn_2O_4 nanostructured electrodes with improved lifetime[J]. J Power Sources, 2016, 306: 162–170.
- [11] KIM J S, KIM K S, CHO W, et al. A truncated manganese spinel

- cathode for excellent power and lifetime in lithium-ion batteries[J]. *Nano Lett*, 2012, 12(12): 6358–6365.
- [12] 唐爱东, 黄可龙, 刘素琴. 尖晶石锂锰氧结构中的氧缺陷及其修复方法[J]. *化学学报*, 2006, 64(7): 605–610.
- TANG Aidong, HUANG Kelong, LIU Suqing. *Acta Chim Sin* (in Chinese), 2006, 64(7): 605–610.
- [13] 梁其梅, 郭昱娇, 郭俊明, 等. 亚微米去顶角八面体 $\text{LiNi}_{0.08}\text{Mn}_{1.92}\text{O}_4$ 正极材料制备及高温电化学性能[J]. *化学学报*, 2021, 79(12): 1526–1533.
- LIANG Qimei, GUO Yujiao, GUO Junming, et al. *Acta Chim Sin* (in Chinese), 2021, 79(12): 1526–1533.
- [14] BAI H L, XU W Q, LI Q L, et al. Synthesis and electrochemical study of spinel $\text{LiCu}_{0.05}\text{Mn}_{1.95}\text{O}_4$ via a solution combustion method as a cathode material for lithium ion batteries[J]. *Int J Electrochem Sci*, 2016, 11: 2177–2184.
- [15] TANIGUCHI I. Powder properties of partially substituted $\text{LiM}_x\text{Mn}_{2-x}\text{O}_4$ ($M=\text{Al, Cr, Fe and Co}$) synthesized by ultrasonic spray pyrolysis[J]. *Mater Chem Phys*, 2005, 92(1): 172–179.
- [16] GU H, WANG G, ZHU C, et al. Correlating cycle performance improvement and structural alleviation in $\text{LiMn}_{2-x}\text{M}_x\text{O}_4$ spinel cathode materials: A systematic study on the effects of metal-ion doping[J]. *Electrochim Acta*, 2018, 298: 806–817.
- [17] DENG Y, ZHOU Y, SHI Z, et al. Porous LiMn_2O_4 microspheres as durable high power cathode materials for lithium ion batteries[J]. *J Mater Chem A*, 2013, 1(28): 8170–8177.
- [18] LIU H, TIAN R, JIANG Y, et al. On the drastically improved performance of Fe-doped LiMn_2O_4 nanoparticles prepared by a facile solution-gelation route[J]. *Electrochim Acta*, 2015, 180: 138–146.
- [19] 杨茗佳, 陈猛, 张维维. $\text{LiFe}_x\text{Mn}_{2-x}\text{O}_4$ 材料的制备与性能研究[J]. *电池工业*, 2008, 13(6): 393–396.
- YANG Mingjia, CHEN Meng, ZHANG Weiwei. *Chin Battery Ind* (in Chinese), 2008, 13(6): 393–396.
- [20] JIANG C H, TANG Z L, WANG S T, et al. A truncated octahedral spinel LiMn_2O_4 as high-performance cathode material for ultrafast and long-life lithium-ion batteries[J]. *J Power Sources*, 2017, 357: 144–148.
- [21] CAI Y, HUANG Y, WANG X, et al. Long cycle life, high rate capability of truncated octahedral LiMn_2O_4 cathode materials synthesized by a solid-state combustion reaction for lithium ion batteries[J]. *Ceram Int*, 2014, 40(9): 14039–14043.
- [22] BENEDEK R, THACKERAY M M. Simulation of the surface structure of lithium manganese oxide spinel[J]. *Phys Rev B*, 2011, 83: 195439.
- [23] WU Y, CAO C, ZHANG J, et al. Hierarchical LiMn_2O_4 hollow cubes with exposed {111} planes as high-power cathodes for lithium-ion batteries[J]. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2016, 8(30): 19567–19572.
- [24] SINGH P, SIL A, NATH M, et al. Preparation and characterization of lithium manganese oxide cubic spinel $\text{Li}_{1.03}\text{Mn}_{1.97}\text{O}_4$ doped with Mg and Fe[J]. *Phys B*, 2010, 405(2): 649–654.
- [25] 刘红雷, 郭俊明, 向明武, 等. 亚微米 $\text{LiFe}_{0.05}\text{Mn}_{1.95}\text{O}_4$ 正极材料的制备及电化学性能[J]. *化工进展*, 2021, 40(7): 3915–3922.
- LIU Honglei, GUO Junming, XIANG Mingwu, et al. *Chem Ind Eng Prog* (in Chinese), 2021, 40(7): 3915–3922.
- [26] 段玉珍, 朱金玉, 郭俊明, 等. 尖晶石型锰酸锂正极材料 $\text{LiNi}_{0.01}\text{Co}_{0.03}\text{Mn}_{1.96}\text{O}_4$ 的合成及电化学性能[J]. *高等学校化学学报*, 2019, 40(12): 2574–2582.
- DUAN Yuzhen, ZHU Jinyu, GUO Junming, et al. *Chem J Chin Univ* (in Chinese), 2019, 40(12): 2574–2582.
- [27] LIANG Q M, WANG Z L, BAI W, et al. Stimulative formation of truncated octahedral LiMn_2O_4 by Cr and Al co-doping for use in durable cycling Li-ion batteries[J]. *Dalton T*, 2021, 50: 17052–17061.
- [28] GROSVENOR A P, KOBE B A, BIESINGER M C, et al. Investigation of multiplet splitting of Fe 2p XPS spectra and bonding in iron compounds[J]. *Surf Interface Anal*, 2004, 36: 1564–1574.
- [29] WU Q H, XU J M, ZHUANG Q C, et al. X-ray photoelectron spectroscopy of $\text{LiM}_{0.05}\text{Mn}_{1.95}\text{O}_4$ ($M=\text{Ni, Fe and Ti}$)[J]. *Solid State Ionics*, 2006, 177: 1483–1488.
- [30] ARMELAO L, BERTONCELLO R, CROCIANI L, et al. XPS and UV–VIS study of high-purity Fe_2O_3 thin films obtained using the sol–gel technique[J]. *J Mater Chem*, 1995, 5(1): 79–83.
- [31] LI X, SHAO Z, LIU K, et al. Synthesis and electrochemical characterizations of LiMn_2O_4 prepared by high temperature ball milling combustion method with citric acid as fuel[J]. *Electroanal Chem*, 2018, 818: 204–209.
- [32] YANG C X, DENG Y F, GAO M, et al. High-rate and long-life performance of a truncated spinel cathode material with off-stoichiometric composition at elevated temperature[J]. *Electrochim Acta*, 2017, 225: 198–206.
- [33] WANG C, LU S, KAN S, et al. Enhanced capacity retention of Co and Li doubly doped LiMn_2O_4 [J]. *J Power Sources*, 2009, 189(1): 607–610.
- [34] XIONG L, XU Y, TAO T, et al. Synthesis and electrochemical characterization of multi-cations doped spinel LiMn_2O_4 used for lithium ion batteries[J]. *J Power Sources*, 2012, 199: 214–219.
- [35] WANG J L, LI Z H, YANG J, et al. Effect of Al-doping on the electrochemical properties of a three-dimensionally porous lithium manganese oxide for lithium-ion batteries[J]. *Electrochim Acta*, 2012, 75: 115–122.