第 48 卷第 1 期
2020 年 1 月

硅 酸 盐 学 报
JOURNAL OF THE CHINESE CERAMIC SOCIETY

Vol. 48，No. 1
January，2020

http://www.gxyb.cbpt.cnki.net

**DOI**：10.14062/j.issn.0454-5648.20190100

综 合 评 述

# 锰系锂离子电池正极材料的锰溶解及沉积机理研究进展

李文博[1,2]，李世友[1,2]，耿彤彤[1,2]，彭峰峰[1,2]，梁有维[1,2]

(1. 兰州理工大学石油化工学院，兰州 730050；2. 甘肃省锂离子电池电解液材料工程实验室，兰州 730050)

**摘　要**：锰溶解是造成锰基正极材料性能恶化的重要因素之一，它不仅直接引起电极活性材料的损失，还会随着锰的迁移而在负极表面进行沉积，进而引发一系列的副反应，造成电池容量的不可逆损失。总结了锰系锂离子电池正极材料的锰溶解及沉积机理，分析了其对电池性能的影响，提出了抑制锰溶解及沉积的方法，并对锰基正极材料的发展进行了展望。

**关键词**：锂离子电池；锰基正极材料；锰溶解；锰沉积；机理
**中图分类号**：TM912.6　　**文献标志码**：A　　**文章编号**：0454–5648(2020)01–0073–06
**网络出版时间**：2019–08–29

# Research Progress on Manganese Dissolution and Deposition Mechanism of Cathode Materials for Manganese-based Lithium Ion Batteries

*LI Wenbo*[1,2], *LI Shiyou*[1,2], *GENG Tongtong*[1,2], *PENG Fengfeng*[1,2], *LIANG Youwei*[1,2]
(1. College of Petrochemical Technology, Lanzhou University of Technology, Lanzhou 730050, China;
2. Gansu Engineering Laboratory of Electrolyte Material for Lithium-ion Battery, Lanzhou 730050, China)

**Abstract:** Manganese dissolution is one of the important factors that result in the deterioration of the performance of manganese based cathode materials. It directly causes the loss of electrode active materials and induces manganese depositing on the negative electrode surface along with the migration of manganese, leading to a series of side reactions and irreversible loss of capacity. The mechanisms of manganese dissolution and deposition were summarized and the effect of manganese dissolution and deposition on lithium batteries was analyzed. The methods to inhibit manganese dissolution and deposition were proposed, and the development of manganese-based cathode materials was prospected as well.

**Keywords:** lithium ion battery; manganese-based cathode materials; manganese dissolution; manganese deposition; mechanism

随着人们对绿色能源的广泛关注，以锂离子电池为动力的计算机、通讯和消费电子产品以及电动汽车已成为人们日常生活必不可少的工具。锰基正极材料如 $LiMn_2O_4$、$LiNi_{0.5}Mn_{1.5}O_4$ 等，以其原料丰富、环境友好等优点而被广泛应用于锂离子电池正极材料领域。然而，锰基正极材料在循环过程中不可免的发生锰溶解现象，这会直接破坏材料的结构完整性，进而降低电池的容量及使用寿命。不仅如此，溶解的锰离子还会通过电解液迁移并沉积到负极材料表面，对电解液/负极间所形成的固体电解质界面(SEI)膜造成明显的破坏[1−3]，最终导致锂离子电池综合性能下降，如图 1 所示。许多研究人员对此进行了深入的研究，但对于锰溶解及沉积机理仍未达成共识。

综上所述，探究解释锰溶解现象的机理，并找到合适的抑制方法对锰基正极材料的发展和锂离子电池的应用具有重要意义。

收稿日期：2019–02–21。　修订日期：2019–04–01。
基金项目：国家自然科学基金(51502124，21766017)；白银市科技计划项目(2017-2-11G)。
第一作者：李文博(1990—)，男，硕士研究生。
通信作者：李世友(1980—)，男，教授。

**Received date:** 2019–02–21.　**Revised date:** 2019–04–01.
**First author:** LI Wenbo (1990–), male, Master candidate.
**E-mail:** 1406412612@qq.com
**Correspondent author:** LI Shiyou (1980–), male, Ph.D., Professor.
**E-mail:** sylilw@163.com

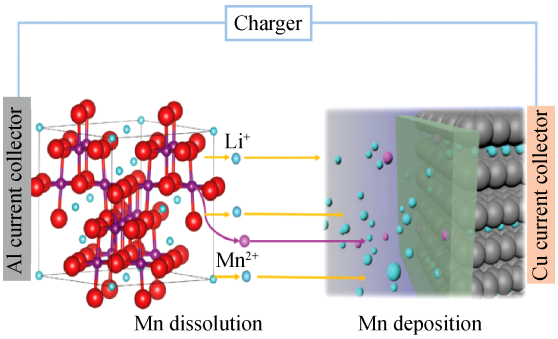



图 1 锰溶解、迁移和沉积过程的示意图[3]

Fig. 1 A schematic of Mn dissolution, migration, and deposition processes in a lithium ion battery[3]

# 1 锰溶解机理

## 1.1 锰溶解的起因

对于锰溶解发生的根源，主要存在 2 种解释机理：1) $Mn^{3+}$的歧化反应($2Mn^{3+}\rightarrow Mn^{4+}+Mn^{2+}$)；2) 电解液中存在的酸性物质对正极材料进行腐蚀造成锰溶解，如图 2 所示。$Mn^{3+}$的歧化反应早在 1981 年就被 Hunter[4]提出，他认为 $Mn^{2+}$溶于电解液中造成了锰溶解。

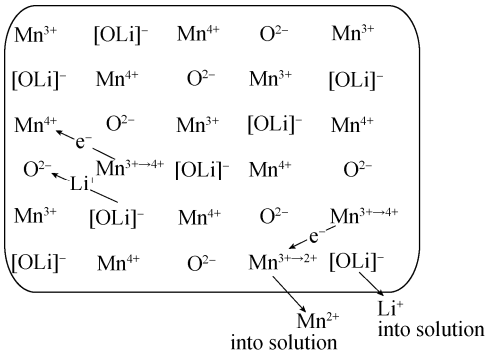



图 2 在酸性水溶液中 $LiMn_2O_4$ 转换为 $\lambda$-$MnO_2$ 的示意图[7]

Fig. 2 Schematic representation of the conversion of $LiMn_2O_4$ to $\lambda$-$MnO_2$ in an acidic aqueous solution[7]

随后，该机理经过人们不断验证与修改，Saulnier 等[5]曾提出在低电势下锰发生溶解是由于 $Mn^{3+}$发生歧化反应，生成的 $Mn^{2+}$更易溶解在电解液中，随着锂离子的脱出，电极电势逐渐升高，$Mn^{3+}$更倾向于转化为 $Mn^{4+}$，则 Hunter 提出的机理就不再适用。

然而，Qiao 等[6]发现 $Mn^{2+}$在高电压下溶解的含量特别高，并不像人们所认为的在低电势才发生，而且 $Mn^{2+}$的生成主要取决于电极–电解液界面反应，而不是歧化反应。高电压下电解液中 $LiPF_6$ 盐与痕量水发生反应会生成 Lewis 酸(HF 等酸性物质)，进而会对正极材料表面造成溶解侵蚀[4]，即在充电状态下，$Mn^{4+}$的催化作用促进电解液的分解，并且，电解液与正极材料的接触使得大量 $Mn^{2+}$在电极表面生成。尽管这一机理并不成熟，但其可以很好的解释高电压下锰溶解现象。

此外，锰在电解液中溶解的氧化态也是人们一直研究的热点。与大家普遍认可的 $Mn^{2+}$溶于电解液造成锰溶解的观点不同，Shilina 等[8]研究表明，对于 $LiMn_2O_4$ 而言，溶解在电解液中锰的氧化态主要是 $Mn^{3+}$，而对于 $LiNi_{0.5}Mn_{1.5}O_4$ 而言，则是 $Mn^{2+}$占主导。随后，Banerjee 等[9]又再次证明溶解在 $LiPF_6$ 基电解液中的锰的状态是 $Mn^{3+}$而不是 $Mn^{2+}$。他们假设是由于 $Mn^{3+}$比 $Mn^{2+}$具有更高的溶剂化稳定性，克服了 $Mn^{3+}$缓慢的歧化反应变化趋势，导致 $Mn^{3+}$在电解液中占主导，从而质疑 $Mn^{3+}$的歧化反应作为锰溶解的主要机理的观点。

近期有人提出锰系正极材料中锰溶解的来源主要体现在以下 3 个方面[10]：1) 正极材料合成过程中缺陷(例如氧空位)的产生；2) 锂离子脱嵌过程由于材料结构收缩引发裂纹的生成；3) 电极表面结构的转变等。具体机理如图 3 所示。

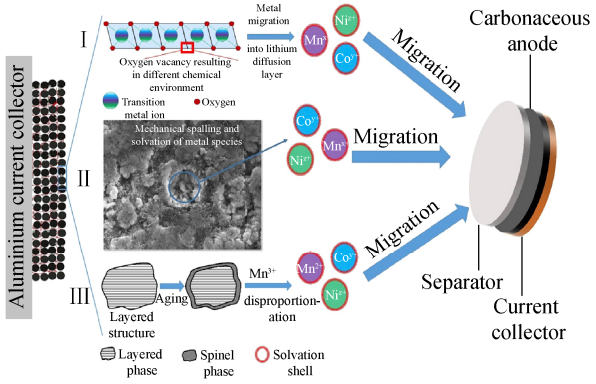



图 3 过渡金属溶解的 3 个主要来源[8]

Fig. 3 Schematic diagram of the three major sources of transition metal dissolution[8]

## 1.2 加速锰溶解的因素

值得注意的是，电池在实际工作过程中，锰的溶解速率不仅受内部因素影响，而且会不可避免的受到一些外界因素的影响，如环境温度、充放电倍率、充放电深度等[11–12]。尤其是高温下，$LiPF_6$ 发生以下反应的程度会被加剧[13]：

$$LiPF_6\rightarrow PF_5+e^- \quad (1)$$

$$Mn^{4+}+e^-\rightarrow Mn^{3+} \quad (2)$$

$$H_2O+LiPF_6\rightarrow POF_3+2HF+LiF \quad (3)$$

产生的 HF 酸对锰溶解的促进程度加剧，使得锰系

正极活性材料减少，导致容量衰减更严重。这就解释了为什么高温条件下锰溶解被加速。

在过充条件下，电极处于高度脱锂状态，颗粒由于受到各向异性应力的影响发生开裂，暴露更多活性材料与电解液接触[14]。在过放条件下，电极过度嵌锂，锰的平均价态降低，歧化反应不断进行。另一方面，锰溶解属于动力学控制，外界温度越高，溶解速度越快，并且随着温度升高，$LiPF_6$ 与痕量水的反应速率加快，生成更多 HF 使电解液酸性更强，也会加速锰溶解[15]。

此外，$Mn^{3+}$的 *d* 轨道有 4 个电子，为高自旋 $t_{2g}^3e_g^1$ 状态，处于 *dz*2 中的电子与氧离子排斥作用更大，导致八面体发生 Jahn-Teller 效应[16]，发生四方畸变，并且 *d* 轨道再次分裂。Boulineau 等[17]仍然发表了不同观点。他们利用扫描透射电子显微镜(STEM)技术研究了富锂锰基材料在充放电循环过程中，相结构变化和电化学变化。他们发现，尖晶石结构缺陷在 50 次循环之前不会对电压衰减产生过多影响。然而，Mn 离子会从表面迁移到内部，占据空 Li 离子位置。同时，Boulineau 等得出结论，电压衰减主要是因为 $Li^+$空位逐步被 Mn 离子所占据，而不是尖晶石相的增多。电压衰减不仅降低了能量输出，而且使电池管理变的更困难，因此电压衰减，是电池商业化应用必需解决的问题。随着循环次数增多，容量会随着材料结构的变化逐步下降。

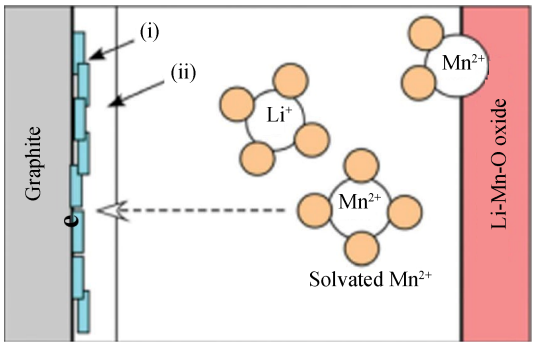
综上所述，尽管人们已对锰溶解的原因做了大量的分析，但鉴于导致锰溶解因素的多样性，对于锰溶解机理仍需要进一步的探索。

## 2　锰迁移过程及沉积机理

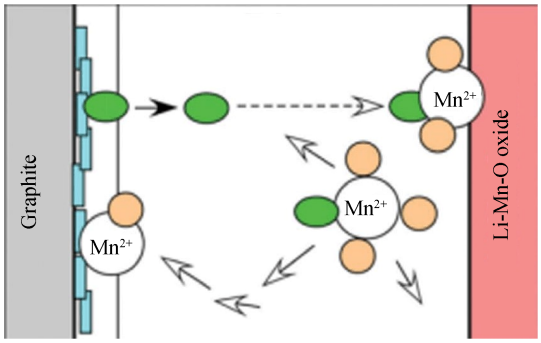
### 2.1　锰迁移的过程

目前对溶解的锰迁移去向有如下猜测：1) 沉积在正极表面；2) 沉积在靠近正极一侧的隔膜上；3) 在浓度梯度或电场力作用下，通过电解液迁移到负极，在 SEI 膜有机物层、无机物层，或负极 SEI 膜界面进行沉积[18]，如图 4a 所示。

一般来说，从正极溶解出的锰会向负极迁移并沉积。然而，Kim 等[19]发现溶解到电解液中的锰也会有部分再沉积到正极表面。起初因检测到表面有 Mn—O 化合物的生成而归结为 $Mn_3O_4$，但是随着电池循环次数的增加，检测到电极亚表面有 Mn—F 化合物的生成，例如 $MnF_2$，其中 Mn—F 类化合物对电子和锂离子均绝缘，导致正极嵌锂能力下降，极化增加，容量衰减。




(a) Migration path of solvated $Mn^{2+}$




(b) Mechanism of $Mn^{2+}$ deposition

图 4　锰迁移过程及沉积机理示意图[18]

Fig. 4　Schematic diagram of manganese migration process and deposition mechanism[18]

研究表明，溶解的锰大部分会沉积到负极表面。而最早人们只是通过各种测试方法证明负极上锰的存在，并简单的将锰沉积归因于 $Mn^{2+}$在负极表面的电化学还原。后来针对锰沉积一系列问题(如锰存在形式、沉积方式等)的研究逐步开展。尽管观点不尽相同，但对后续研究有重要的参考价值。

### 2.2　锰的沉积机理

沉积的锰不能归结于其形成简单的化合物(如氟化物、氧化物等)，而是以多种较复杂的形式存在[19]。Zhan 等[20]研究表明，沉积在负极的锰是 $Mn^{2+}$，这与之前报道的沉积在负极的锰是过渡金属锰的结论不同。他们认为迁移到负极表面的 $Mn^{2+}$会与 SEI 膜有机层中的活性锂离子进行复分解反应，锂离子与溶剂分子结合后进入电解液，$Mn^{2+}$则停留在 SEI 膜表面。对于 $Mn^{2+}$在负极表面的沉积方式，Shkrob 等[18]给出了不同的沉积机理，如图 4b 所示：电解液分解产生的阴离子可以与 $Mn^{2+}$形成稳定的螯合物，随后迁移到 SEI 内部，$Mn^{2+}$与 SEI 膜上面的物质发生离子交换被电化学吸附。当 $Mn^{2+}$与石墨表面足够接近时，其会被还原。因此，$Mn^{2+}$大部分被电化学吸附在 SEI 内层 $Li_2CO_3$ 微晶表面。

Chen 等[21]再次证明 $Mn^{2+}$沉积到负极期间，负极 $Mn^{2+}$会与 SEI 膜中的物质发生复分解反应停留在 SEI 膜中，而不是人们普遍认为的生成金属锰的还原反应。

然而，Delacourt 等[22]在认同沉积在负极的是 $Mn^{2+}$的同时，也肯定了金属锰的存在。他们认为金属锰可能是作为中间体的形式，且形成过程是可逆的，如式(4)~式(6)所示：

$$Mn^{2+}+2e^{-}\rightarrow Mn^{0} \quad (4)$$

$$Mn^{0}+\text{Ethylent carbonote}\rightarrow MnCO_3+C_2H_4 \quad (5)$$

$$MnCO_3+2Li^{+}+2e^{-}\leftrightarrow 2Li_2CO_3+Mn^{0} \quad (6)$$

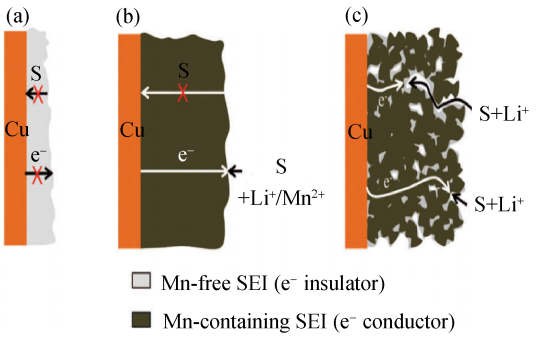
其中 $MnCO_3$ 具有电化学活性，与锂发生可逆反应生成 $Mn^0$ 与 $Li_2CO_3$。因此，SEI 膜中仍然有少量 $Mn^0$ 存在。一般地，随着负极电势的降低，金属离子更容易在负极还原，导致更多金属在负极沉积。Gowda 等[23]发现即使在电解液中有 HF 生成时，低电势下负极上仍能检测到 $Mn^0$ 的存在，证实了石墨负极表面有被完全还原的锰($Mn^0$)的存在。同时还提出了 $Mn^{2+}$发生还原的 2 种可能的机理：1) SEI 膜中存在的缺陷位点允许 $Mn^{2+}$扩散到可发生还原的石墨颗粒表面；2) 电子通过预先形成的 SEI 膜进行传输导致 $Mn^{2+}$在 SEI 膜表面被还原。

总之，锰不管以何种方式，何种形式沉积，最终都会对电极造成不利的影响。人们只有不断探索锰沉积的真正机理，才能找到相应的抑制方法，实现电池整体性能的改善和提高。

## 3 锰溶解、迁移、沉积与容量衰减的关系

锰溶解和界面膜的变化是造成电池容量衰减的 2 个主要因素[24]。而两者又相互影响，即溶解的锰在负极的沉积造成界面膜不断生长，阻碍锂离子的传输；被锰污染的界面膜允许电解液的渗入，与电极接触后又会造成锰溶解。如图 5 所示。因此，不管从正极还是负极的角度去分析，两者都对电池性能造成破坏。

对于锰系正极材料而言，锰在很大程度上的溶解会导致活性材料的损失，降低电极传输性能和动力学性能，导致嵌入容量减少。一般来说，锰从正极溶解下来，会向负极迁移并沉积。而 Kim 等[19]发现溶解到电解液中的锰也会有部分再沉积到正极表面。起初检测到表面有 Mn–O 化合物的生成，推测为 $Mn_3O_4$；而随着电池循环次数的增加，检测到电极亚表面有 Mn–F 化合物的生成，例如 $MnF_2$。其中 Mn–F 化合物对电子和锂离子绝缘，导致正级嵌锂能力下降，极化增加，容量降低。




S: A solvent molecule.

图 5 SEI 膜在铜电极上的生长机制示意图(a)无 Mn 电解质，(b)含 Mn 电解质，(c)含 Mn SEI 膜在无 Mn 电解液中的生长过程[27]

Fig. 5 Schematics of the mechanism proposed for SEI growth on the copper electrode during (a) Mn-free electrolyte, (b) Mn-contaminated electrolyte, and (c) the growth of a Mn-contaminated SEI in a Mn-free electrolyte[27]

大部分溶解的锰离子扩散并沉积到负极不仅影响 SEI 膜的化学降解，也会导致嵌锂负极的自放电。而与锰沉积有关的副反应以及伴随电荷损失是容量降低的又一主要原因[25]。此外，锰离子还可能会改变界面反应路径或种类，影响到 SEI 膜组成。Wu 等[26]发现负极 SEI 膜由于受锰离子影响变得不均匀，且致密无机组分明显少于疏松有机组分，而 SEI 膜的电子绝缘性主要由致密无机层提供，故 SEI 膜钝化性能被削弱，不能阻止电解液的渗透以及与电极的接触，从而引起更多界面反应的发生。而含锰化合物的沉积催化电解液使 SEI 膜不断变厚的同时，也可能会阻碍锂离子在石墨负极的脱嵌，降低锂离子脱嵌的可能性，从而最终导致电池容量衰减。

## 4 抑制锰溶解的方法

由于锰溶解主要发生在电极和电解质之间的界面处，因此稳定正极材料结构、改变材料比表面积、减少酸侵蚀对于抑制锰溶解过程至关重要。正极材料的改性是提高锰基材料循环性能最常用的方法之一。

一般地，正极材料的改性主要有以下 3 种方法：1) 表面包覆[28]。主要是在正极材料表面包覆一层物质，减少电解液生成的 HF 对材料表面的侵蚀，稳定材料表面结构和减少锰溶解，目前常见的表面包覆物质主要有锂金属氧化物[29]、氟化物[30]、聚合物[31]、磷酸盐[32]；2) 体相掺杂[33]，通过 F 掺杂使

材料中 Mn 的平均价态增加，$Mn^{3+}/Mn^{4+}$比率升高，从而稳定晶体结构[34]，因此，改善材料的容量和循环性能；3) 表面掺杂[35]，主要是通过掺杂电化学惰性的阳离子(如 $Ti^{4+}$)到尖晶石 $LiMn_2O_4$ 材料表面(仅几纳米厚)，形成稳定的阳离子掺杂表面层，减少 Lewis 酸对材料表面的腐蚀以稳定尖晶石型材料晶体结构，然而，与表面包覆不同的是，表面掺杂形成的掺杂层具有电化学活性，有利于电荷传输和容量的保持。

## 5　总结与展望

综上所述，锰溶解及沉积过程大致经历以下 3 个步骤：1) 由于歧化反应或酸腐蚀，锰从正极溶解并进入电解液中；2) 少量溶解的锰在正极侧沉积，而溶解大量的锰在电场力或浓度梯度的作用下，通过电解液迁移并到达负极表面；3) 溶解出的锰以不同方式、不同形式在负极沉积，并不断积累。由此不难发现，锰溶解和沉积都发生在电极/电解液界面，被界面间复杂的物理化学过程所驱动。界面受到锰溶解和沉积带来的负面影响，又会对锂离子电池的循环寿命甚至整体性能造成破坏。目前有效抑制锰溶解的主要方法有以下 4 种：1) 包覆，例如对锰基正极材料包覆单层石墨烯提高锰的氧化态，减少歧化反应的发生[36]；2) 表面掺杂，钛元素参与成膜以抑制锰的进一步溶解[37]；3) 开发新型电解液体系[38]；4) 电解液添加剂的使用，加入添加剂参与 SEI 膜的形成，以保留足够有效的锂离子传输路径[39]等。无论如何，深入探究锰溶解、锰沉积机理，明确影响锰溶解的关键参数，从而找到行之有效的抑制方法，从源头上杜绝锰沉积的发生才是关键。同时，这也为未来锰基正极材料的广泛应用提供了更大的可能性。

**参考文献**:


[1] NOWAK S, WINTER M. The role of cations on the performance of lithium ion batteries: A quantitative analytical approach[J]. Acc Chem Res, 2018, 51(2): 265–272.

[2] GILBERT J A, SHKROB I A, ABRAHAM D P. Transition metal dissolution, ion migration, electrocatalytic reduction and capacity loss in lithium-ion full cells[J]. J Electrochem Soc, 2017, 164(2): A389–A399.

[3] ZHAN C, QIU X, LU J, et al. Tuning the Mn deposition on the anode to improve the cycle performance of the Mn-based lithium ion battery[J]. Adv Mater Interfaces, 2016, 3(11): 1500856.

[4] HUNTER J C. Preparation of a new crystal form of manganese dioxide: $\lambda$-$MnO_2$[J]. J Solid State Chem, 1981, 39(2): 142–147.

[5] SAULNIER M, AUCLAIR A, LIANG G, et al. Manganese dissolution in lithium-ion positive electrode materials[J]. Solid State Ionics, 2016, 294: 1–5.

[6] QIAO R, WANG Y, OLALDE-VELASCO P, et al. Direct evidence of gradient Mn(II) evolution at charged states in $LiNi_{0.5}Mn_{1.5}O_4$ electrodes with capacity fading[J]. J Power Sources, 2015, 273: 1120–1126.

[7] WALZ K A, JOHNSON C S, GENTHE J, et al. Elevated temperature cycling stability and electrochemical impedance of $LiMn_2O_4$ cathodes with nanoporous $ZrO_2$ and $TiO_2$ coatings[J]. J Power Sources 2010, 195(15): 4943–4951.

[8] SHILINA Y, ZIV B, MEIR A, et al. Combined electron paramagnetic resonance and atomic absorption spectroscopy/inductively coupled plasma analysis as diagnostics for soluble manganese species from Mn-based positive electrode materials in Li-ion cells[J]. Anal Chem, 2016, 88(8): 4440–4447.

[9] BANERJEE A, SHILINA Y, ZIV B, et al. On the oxidation state of manganese ions in Li-ion battery electrolyte solutions[J]. J Am Chem Soc, 2017, 139(5): 1738–1741.

[10] EVERTZ M, HORSTHEMKE F, KASNATSCHEEW J, et al. Unraveling transition metal dissolution of $Li_{1.04}Ni_{1/3}Co_{1/3}Mn_{1/3}O_2$ (NCM 111) in lithium ion full cells by using the total reflection X-ray fluorescence technique[J]. J Power Sources, 2016, 329: 364–371.

[11] BÖRNER M, KLAMOR S, HOFFMANN B, et al. Investigations on the C-rate and temperature dependence of manganese dissolution/deposition in $LiMn_2O_4/Li_4Ti_5O_{12}$ lithium ion batteries[J]. J Electrochem Soc, 2016, 163(6): A831–A837.

[12] LI S, XUE Y, CUI X, et al. Effect of sulfolane and lithium bis(oxalato)borate-based electrolytes on the performance of spinel $LiMn_2O_4$ cathodes at 55℃[J]. Ionics, 2016, 22(6): 797–801.

[13] WANG R，LI X，WANG Z，et al．Manganese dissolution from $LiMn_2O_4$ cathodes at elevated temperature: Methylene methanedisulfonate as electrolyte additive[J]. J Solid State Electrochem, 2015, 20(1): 19–28．

[14] KASNATSCHEEW J, EVERTZ M, STREIPERT B, et al. Changing established belief on capacity fade mechanisms: Thorough investigation of $LiNi_{1/3}Co_{1/3}Mn_{1/3}O_2$ (NCM111) under high voltage conditions[J]. J Phys Chem C, 2017, 121(3): 1521–1529.

[15] BANERJEE A, ZIV B, SHILINA Y, et al. Multifunctional manganese ions trapping and hydrofluoric acid scavenging separator for lithium ion batteries based on poly(ethylene-alternate-maleic acid) dilithium salt[J]. Adv Energy Mater, 2017, 7(3): 1601556.

[16] LEGGESSE E G, TSAU K H, LIU Y T, et al. Adsorption and decomposition of ethylene carbonate on $LiMn_2O_4$ cathode surface[J]. Electrochem Acta, 2016, 210: 61–70.

[17] BOULINEAU A, SIMONIN L, COLIN J F, et al. First evidence of manganese-nickel segregation and densification upon cycling in Li-rich layered oxides for lithium batteries[J]. Nano Lett, 2013, 13(8): 3857–3863.

[18] SHKROB I A, KROPF A J, MARIN T W, et al. Manganese in graphite anode and capacity fade in Li ion batteries[J]. J Phys Chem C, 2014, 118(42): 24335–24348.

[19] KIM D, PARK S, CHAE O B, et al. Re-deposition of manganese species on spinel $LiMn_2O_4$ electrode after Mn dissolution[J]. J Electrochem Soc, 2012, 159(3): A193–A197.

[20] ZHAN C, LU J, JEREMY K A, et al. Mn(II) deposition on anodes and its effects on capacity fade in spinel lithium manganate-carbon systems[J]. Nat Commun, 2013, 4(9): 2437.

[21] 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-Mater Sci Ed. 2017, 32(1): 1–10.

[22] DELACOURT C, KWONG A, LIU X, et al. Effect of manganese contamination on the solid-electrolyte-interphase properties in Li-ion batteries[J]. J Electrochem Soc, 2013, 160(8): A1099–A1107.

[23] GOWDA S R, GALLAGHER K G, CROY J R, et al. Oxidation state of cross-over manganese species on the graphite electrode of lithium-ion cells[J]. Phys Chem Chem Phys, 2014, 16(15): 6898–6902.

[24] NORDH T, YOUNESI R, HAHLIN M, et al. Manganese in the SEI layer of $Li_4Ti_5O_{12}$ studied by combined NEXAFS and HAXPES techniques[J]. J Phys Chem C, 2016, 120(6): 3206–3213.

[25] LEE Y K, PARK J, WEI L, et al. A comprehensive study of manganese deposition and side reactions in Li-ion battery electrodes[J]. J Electrochem Soc, 2017, 164(12): A2812–A2822.

[26] WU K, QIAN L, SUN X, et al. Influence of manganese ions dissolved from $LiMn_2O_4$ cathode on the degradation of $Li_4Ti_5O_{12}$-based lithium-ion batteries[J]. J Solid State Electrochem, 2018, 22(2): 479–485.

[27] LIN Y X, LIU Z, LEUNG K, et al. Connecting the irreversible capacity loss in Li-ion batteries with the electronic insulating properties of solid electrolyte interphase (SEI) components[J]. J Power Sources, 2016, 309: 221–230.

[28] DELACOURT C, KWONG A, LIU X, et al. Effect of manganese contamination on the solid-electrolyte-interphase properties in Li-ion batteries[J]. J Electrochem Soc, 2013, 160(8): A1099–A1107.

[29] LIM J M, OH R G, KIM D, et al. Design of surface doping for mitigating transition metal dissolution in $LiNi_{0.5}Mn_{1.5}O_4$ nano particles[J]. Chem Sus Chem, 2016, 9(20): 2967–2973.

[30] LI Q, LI G, FU C, et al. $K^+$-doped $Li_{1.2}Mn_{0.54}Co_{0.13}Ni_{0.13}O_2$: A novel cathode material with an enhanced cycling stability for lithium-ion batteries[J]. ACS Appl Mater Inter, 2014, 6(13): 10330–10341.

[31] ZHAO S, YING B, CHANG Q, et al. Surface modification of spinel $LiMn_2O_4$ with $FeF_3$ for lithium ion batteries[J]. Electrochim Acta, 2013, 108: 727–735.

[32] YANG T, SUN K, LEI Z, et al. The influence of Li sources on physical and electrochemical properties of $LiNi_{0.5}Mn_{1.5}O_4$ cathode materials for lithium-ion batteries[J]. J Solid State Electrochem, 2011, 15(2): 391–397.

[33] QING C, BAI Y, YANG J, et al. Enhanced cycling stability of LiMnO cathode by amorphous FePO coating[J]. Electrochim Acta, 2011, 56(19): 6612–6618.

[34] CUI X, TANG F, LI C, et al. Improving Mn tolerance of lithium-ion batteries by using lithium bis(oxalato)borate-based electrolyte[J]. Electrochim Acta, 2017, 253(1): 291–301.

[35] KIM J H , PIECZONKA N P W , LI Z , et al. Understanding the capacity fading mechanism in $LiNi_{0.5}Mn_{1.5}O_4$/graphite Li-ion batteries[J]. Electrochim Acta, 2013, 90: 556–562.

[36] JABER-ANSARI L, PUNTAMBEKAR K P, KIM S, et al. Suppressing manganese dissolution from lithium manganese oxide spinel cathodes with single-layer graphene[J]. Adv Energy Mater, 2015, 5(17): 1500646.

[37] LIM J M, OH R G, KIM D, et al. Design of surface doping for mitigating transition metal dissolution in $LiNi_{0.5}Mn_{1.5}O_4$ nano particles[J]. Chem Sus Chem, 2016, 9(20): 2967–2973.

[38] CUI X, TANG F, LI C, et al. Improving Mn tolerance of lithium-ion batteries by using lithium bis(oxalato)borate-based electrolyte[J]. Electrochim Acta, 2017, 253(1): 291–301.

[39] KOO B，LEE J，LEE Y，et al．Vinylene carbonate and tris(trimethylsilyl) phosphite hybrid additives to improve the electrochemical performance of spinel lithium manganese oxide/graphite cells at 60 ℃[J]．Electrochim Acta，2015，173: 750–756．