

# 不同合成方法制备 $\text{NaNi}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_2$ 及其电化学性能研究<sup>①</sup>

史世和<sup>1,2</sup>, 白世伟<sup>1,2</sup>, 杨波<sup>1,2</sup>, 吴千惠<sup>1,2</sup>, 陈庆荣<sup>1,2</sup>, 廖芝建<sup>1,2</sup>, 钟胜奎<sup>1,2</sup>, 刘洁群<sup>1,2</sup>

(1.海南热带海洋学院 海洋科学技术学院,海南 三亚 572022; 2.崖州湾创新研究院,海南 三亚 572022)

**摘要:** 分别采用固相法、共沉淀法和溶胶-凝胶法合成了钠离子电池正极材料  $\text{NaNi}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_2$ , 探究了合成方法对正极材料晶体结构、微观形貌以及电化学性能的影响。结果表明:3种方法合成的材料均表现为O3型结构;不同方法制备的材料形貌各不相同,其中固相法合成的材料颗粒呈现出特殊的层状结构,有利于钠离子的脱嵌;固相法、共沉淀法和溶胶凝胶法合成的材料在0.1C下的首次放电比容量分别为96.1 mAh/g、92.8 mAh/g和92.3 mAh/g,0.5C下循环100次后的容量保持率分别为64.3%、46.5%和36.5%。固相法是适宜的制备方法。

**关键词:** 钠离子电池; 正极材料;  $\text{NaNi}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_2$ ; 固相法; 共沉淀法; 溶胶-凝胶法

中图分类号: TM912

文献标识码: A

doi:10.3969/j.issn.0253-6099.2024.04.003

文章编号: 0253-6099(2024)04-0013-05

## Electrochemical Performance of $\text{NaNi}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_2$ Material Synthesized by Different Methods

SHI Shihe<sup>1,2</sup>, BAI Shiwei<sup>1,2</sup>, YANG Bo<sup>1,2</sup>, WU Qianhui<sup>1,2</sup>, CHEN Qingrong<sup>1,2</sup>, LIAO Zhijian<sup>1,2</sup>,

ZHONG Shengkui<sup>1,2</sup>, LIU Jiequn<sup>1,2</sup>

(1.College of Marine Science and Technology, Hainan Tropical Ocean University, Sanya 572022, Hainan, China; 2.Yazhou Bay Innovation Research Institute, Sanya 572022, Hainan, China)

**Abstract:** A cathode material ( $\text{NaNi}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_2$ ) for sodium-ion batteries was synthesized by adopting solid-state, co-precipitation and sol-gel methods, and the effects of synthesis methods on crystal structure, microscopic morphology and electrochemical performance of the cathode material were also explored. The results show that the materials synthesized respectively by those three methods all have O3-type structure, but exhibit different morphology. The cathode material synthesized by solid-state method has a special layered structure, which is conducive to sodium ion de-intercalation. The cathode materials synthesized by solid-state, co-precipitation and sol-gel methods, respectively, deliver an initial specific discharge capacity of 96.1 mAh/g, 92.8 mAh/g and 92.3 mAh/g at 0.1C, with retention rate of 64.3%, 46.5% and 36.5% respectively after 100 cycles at 0.5C. It is concluded that the solid-state synthesis is an appropriate method.

**Key words:** sodium-ion battery; cathode material;  $\text{NaNi}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_2$ ; solid-state synthesis; co-precipitation synthesis; sol-gel synthesis

化石燃料的大量开采和使用不仅造成了能源枯竭,而且严重污染环境,因此,绿色、可持续发展的能源得到大力开发<sup>[1-3]</sup>。为了有效储存和使用这些新能源,必须开发大规模储能系统<sup>[4]</sup>。在绿色储能方面,锂离子电池得到广泛应用,但锂资源短缺以及成本高,其可持续发展面临考验<sup>[5]</sup>。因此,开发资源丰富且成本较低的新型二次储能电池已迫在眉睫<sup>[6-8]</sup>。与锂离子电

池相比,钠离子电池具有钠金属资源丰富、能量密度高且钠不与铝反应形成合金<sup>[9]</sup>、成本低等特点,已成为锂离子电池的有力替代者。

近年来,钠离子电池正极材料已得到广泛研究,如层状氧化物、聚阴离子型化合物和普鲁士蓝及其类似物<sup>[10-13]</sup>。其中层状氧化物( $\text{NaTMO}_2$ )因电化学活性高、理论比容量高和易于合成等优点受到广泛关注<sup>[14]</sup>。在

① 收稿日期: 2024-02-05

基金项目: 国家自然科学基金(52164029,52074099); 海南省自然科学基金(821MS0782,221MS048,221RC585,SQ2022GXJS0018,221RC1072); 海南热带海洋学院引进人才科研启动资助项目(RHDRC202002)

作者简介: 史世和(1996—),男,山西临汾人,硕士研究生,主要方向钠离子电池正极材料的研究。E-mail:shihe0903@163.com

通信作者: 陈庆荣(1986—),男,海南万宁人,讲师,主要研究方向海洋船舶动力电池材料、新能源材料电催化等。E-mail:54606540@qq.com

层状氧化物中,  $\text{NaNi}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_2$  材料具有较高的氧化还原电位,且电位受材料嵌钠量影响较小<sup>[15]</sup>,被认为是具有前景的正极材料候选物。然而  $\text{NaNi}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_2$  材料存在相变及环境敏感性等问题,不利于电池长期稳定循环<sup>[16-17]</sup>。目前,层状氧化物的合成方法趋于多样化,但多以固相法、共沉淀法和溶胶-凝胶法为主<sup>[18-24]</sup>,3种合成方法都操作简单、成本低。在合成效果方面,材料形貌呈现多样性,优化形貌可缓和  $\text{Na}^+$  脱嵌过程带来的体积应变,改善材料的循环性能<sup>[25]</sup>。本文采用固相法、共沉淀法和溶胶-凝胶法制备钠离子电池正极材料  $\text{NaNi}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_2$ ,观察不同合成方法制备的材料晶体结构与微观形貌,测试其电化学性能。

## 1 实验

### 1.1 实验试剂

实验所用试剂见表1。

表1 实验试剂

试剂	纯度	生产厂家
无水碳酸钠	分析纯	阿拉丁试剂有限公司
二氧化锰	分析纯	上海麦克林生化科技股份有限公司
氢氧化镍	分析纯	上海麦克林生化科技股份有限公司
硝酸镍	分析纯	阿拉丁试剂有限公司
硝酸锰	分析纯	上海麦克林生化科技股份有限公司
醋酸钠	分析纯	阿拉丁试剂有限公司
醋酸镍	分析纯	上海麦克林生化科技股份有限公司
醋酸锰	分析纯	上海麦克林生化科技股份有限公司
无水柠檬酸	分析纯	阿拉丁试剂有限公司

### 1.2 材料制备

固相法制备  $\text{NaNi}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_2$ :按照  $n(\text{Na}):n(\text{Mn}):n(\text{Ni})=2:1:1$  的计量比称取  $\text{NaCO}_3$ 、 $\text{MnO}_2$ 、 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ ,将材料混合研磨直至均匀,将混合均匀的材料放入管式炉中,在空气气氛下以  $5\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$  升温速度升温至  $850\text{ }^\circ\text{C}$ ,保温  $12\text{ h}$ ,随炉冷却后,快速研磨并置于手套箱中保存。样品标记为 SS。

共沉淀法制备  $\text{NaNi}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_2$ :分别称取  $1\text{ mol}$  的硝酸镍、硝酸锰置于烧杯中,加入  $150\text{ mL}$  去离子水搅拌  $2\text{ h}$ ,制得金属离子溶液;随后将溶解的碳酸钠水溶液(碳酸钠加入量  $2\text{ mol}$ ,同时过量  $5\%$ ,确保锰离子、镍离子完全沉淀)缓慢倒入上述金属离子溶液中,持续搅拌  $3\text{ h}$  后进行离心、冷冻干燥得到碳酸盐沉淀;最后按照化学计量比将碳酸钠与碳酸盐沉淀充分混合研磨,将混合均匀的材料放入管式炉中,在空气气氛下以  $5\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$  升温速度升温至  $850\text{ }^\circ\text{C}$ ,保温  $12\text{ h}$ ,随炉冷却后,快速研磨并置于手套箱中保存。样品标记为 CP。

溶胶-凝胶法制备  $\text{NaNi}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_2$ :按照  $n(\text{Na}):n(\text{Mn}):n(\text{Ni})=2:1:1$  的计量比称取醋酸钠、醋酸镍和醋酸锰置于烧杯中,加入去离子水搅拌溶解,之后滴加一定浓度的柠檬酸水溶液并在水浴中搅拌  $6\text{ h}$  形成凝胶,干燥后进行研磨并置于管式炉中以  $5\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$  升温速度升温至  $850\text{ }^\circ\text{C}$ ,保温  $12\text{ h}$ ,随炉冷却后,快速研磨并置于手套箱中保存。样品标记为 SG。

### 1.3 分析与表征

采用 XRD-600 型 X 射线衍射仪(XRD,日本 Rigaku 公司,  $\text{Cu-K}\alpha$  射线,  $\lambda=0.154\ 06\text{ nm}$ ) 表征材料的物相;采用 JSM-7610F PULS 型扫描电子显微镜(SEM)观察材料的微观形貌;采用 ESCALAB250Xi 型 X 射线光电子能谱仪测定过渡金属元素价态;采用新威 CT-ZWJ-4S-T-1U 型测试系统在恒温  $25\text{ }^\circ\text{C}$  下测试电化学性能;采用上海辰华 CHI660C 电化学工作站测试循环伏安曲线和交流阻抗。

### 1.4 电池组装与测试

按质量比  $8:1:1$  称取活性物质、科琴黑、聚偏二氟乙烯(PVDF)黏合剂,混合均匀,加入适量 N-甲基-2-吡咯烷酮溶剂形成浆液,使用刮刀均匀涂覆到铝箔,在真空干燥箱中干燥  $12\text{ h}$ ,并制成正极片(直径  $12\text{ mm}$  的圆片)。在充满氩气的手套箱中将正极片、金属钠片、玻璃纤维隔膜、电解液( $\text{NaClO}_4/\text{PC}$ )、泡沫镍按顺序组装扣式电池,将组装好的扣式电池静置  $12\text{ h}$  后进行测试。

## 2 实验结果与讨论

### 2.1 结构与形貌分析

图1为不同合成方法制备的  $\text{NaNi}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_2$  样品 XRD 图谱。所有合成样品都表现出相似的衍射峰,衍射峰都与标准卡片(PDF#54-0887)一致,位于  $16.53^\circ$ 、 $33.43^\circ$ 、 $36.58^\circ$ 、 $37.05^\circ$  和  $41.94^\circ$  的衍射峰分别对应(003)、(006)、(101)、(012)和(104)晶面,表明所有合成样品均表现为 O3 型结构,空间群为  $R3m$ <sup>[26]</sup>。固相法合成的样品衍射峰锐利且强度较高,说明样品

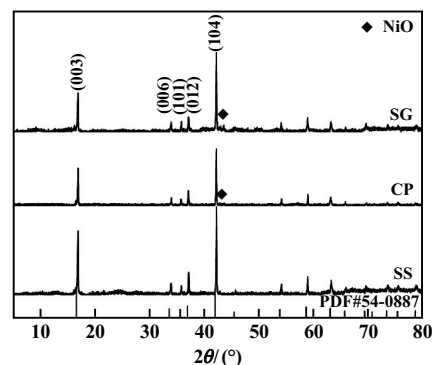


图1 不同合成方法制备的  $\text{NaNi}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_2$  样品 XRD 图谱

的结晶性良好。溶胶-凝胶法合成的样品在  $43^\circ$  左右存在  $\text{NiO}$  杂质,原因是  $\text{Ni}$  在  $\text{O3}$  相中的溶解度有限,存在少量  $\text{NiO}$  [27]。

图 2 为不同方法合成的  $\text{NaNi}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_2$  样品 SEM 图。从图 2 可见,样品 SS 由不规则片状颗粒组成,表面光滑且呈特殊的层状结构,有利于提高充放电过程中钠离子的脱嵌速率,从而提高材料的电化学性能。样品 CP 呈球状,球体结构可增大材料表面与电解液的接触面积,但材料容易被电解液侵蚀,导致材料表面结构发生变化。样品 SG 有明显的部分团聚现象,这会

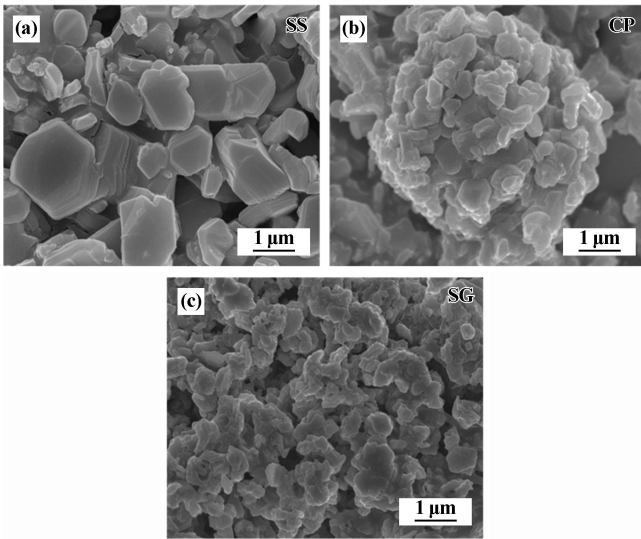


图 2 不同方法合成的  $\text{NaNi}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_2$  样品 SEM 图

导致充放电过程中离子传输阻力增大,从而恶化材料的电化学性能。

利用 XPS 测试了固相法合成的  $\text{NaNi}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_2$  样品中锰和镍元素的价态,结果如图 3 所示。位于  $642.2\text{ eV}$  和  $653.7\text{ eV}$  处的结合能峰分别对应于  $\text{Mn}2\text{p}_{3/2}$  和  $\text{Mn}2\text{p}_{1/2}$ ,表明锰以  $+4$  价形式存在 [28]。 $\text{Ni}2\text{p}$  的结合能位于  $854.3\text{ eV}$  和  $872.3\text{ eV}$ ,对应于  $\text{Ni}2\text{p}_{3/2}$  和  $\text{Ni}2\text{p}_{1/2}$ ,证明  $\text{Ni}^{2+}$  的存在 [29],而在  $860.3\text{ eV}$ 、 $864.9\text{ eV}$  和  $879.3\text{ eV}$  处的结合能峰属于卫星峰。

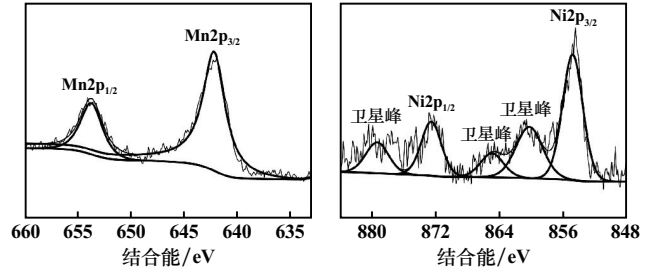


图 3 固相法合成的  $\text{NaNi}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_2$  样品 XPS 图

### 2.2 电化学性能分析

图 4 为不同合成方法制备的  $\text{NaNi}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_2$  样品在不同倍率下的首次充放电曲线图。固相法、共沉淀法和溶胶-凝胶法合成的材料在  $0.1\text{C}$  倍率下的首次充放电比容量分别为  $96.1\text{ mAh/g}$ 、 $92.8\text{ mAh/g}$  和  $92.3\text{ mAh/g}$ ,且固相法合成的材料在其他倍率下的首次放电比容量

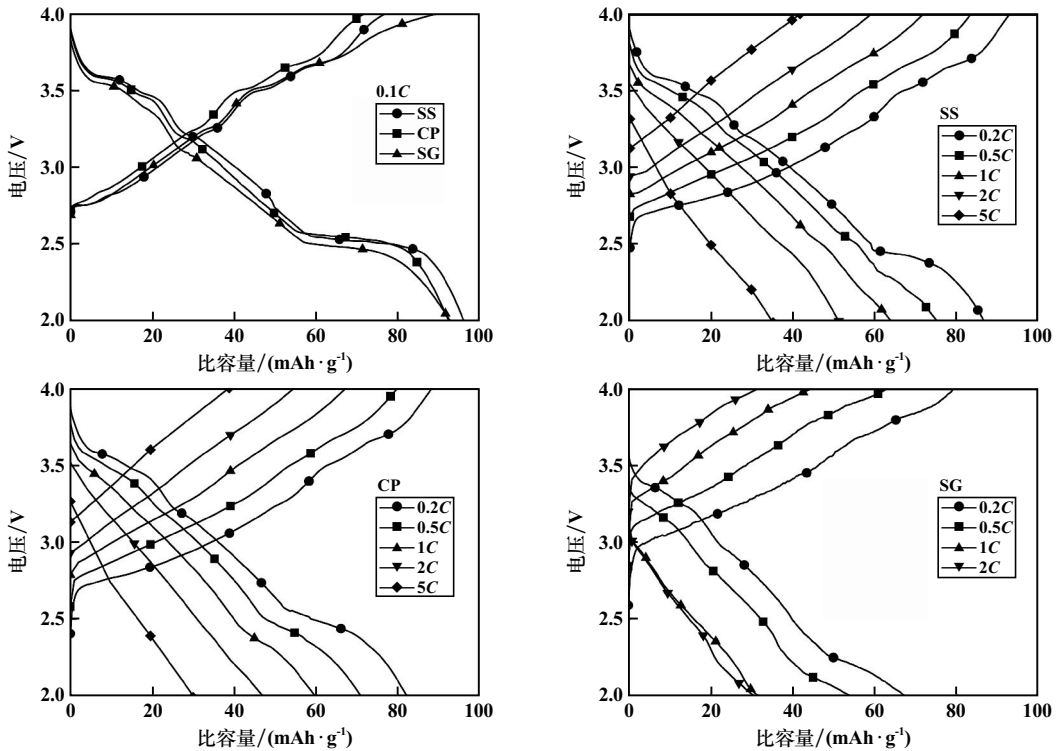


图 4 不同方法合成样品在不同倍率下的首次充放电曲线

都优于其他2种方法。另外,3种方法合成的样品充放电曲线包含多个充放电平台和斜坡,反映了 $\text{Na}^+$ /空位有序以及由过渡金属层滑动引起的多重相变<sup>[30]</sup>。

不同方法合成的 $\text{NaNi}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_2$ 样品倍率性能和循环性能见图5。由图5(a)可见,固相法合成的材料表现出较优异的倍率性能,材料在0.2C、0.5C、1C、2C和5C倍率下的放电比容量分别为86.7 mAh/g、75.2 mAh/g、63.4 mAh/g、51.1 mAh/g和35.1 mAh/g,当电流密度回到0.1C时,放电比容量仍能达到88.5 mAh/g,表明材料具有良好的电化学可逆性和结构稳定性。由图5(b)可见,经过100次循环周期后,固相法、共沉淀法、溶胶-凝胶法制备的材料放电比容量分别为48.2 mAh/g、32.9 mAh/g、17.7 mAh/g,对应的容量保持率分别为64.3%、46.5%、35.5%。固相法合成的材料拥有更高的

比容量和更好的循环性能,其原因在于材料表面光滑且呈特殊的层状结构,有利于加快充放电过程中钠离子的迁移速率,从而提高材料的电化学性能。

不同方法合成的 $\text{NaNi}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_2$ 样品的循环伏安(CV)曲线和交流阻抗图见图6。其中图6(a)~(c)的操作条件为:扫速0.1 mV/s、扫描圈数3圈。3种方法合成的材料表现出相似的氧化还原峰,在2.49 V/2.85 V、3.20 V/3.26 V、3.45 V/3.51 V、3.58 V/3.69 V左右分别出现了成对的氧化还原峰,曲线中3.0 V电压以上出现的氧化还原峰对由 $\text{Ni}^{2+}/\text{Ni}^{3+}$ 和 $\text{Ni}^{3+}/\text{Ni}^{4+}$ 以及钠层 $\text{Na}^+$ /空位有序形成;低于3.0 V电压所表现出来的氧化还原峰对归于 $\text{Mn}^{3+}/\text{Mn}^{4+}$ 可逆的氧化还原反应<sup>[31]</sup>。对比3种方法合成材料的CV曲线,固相法合成的材料CV曲线重叠性优于其他2种方法,说明其具有

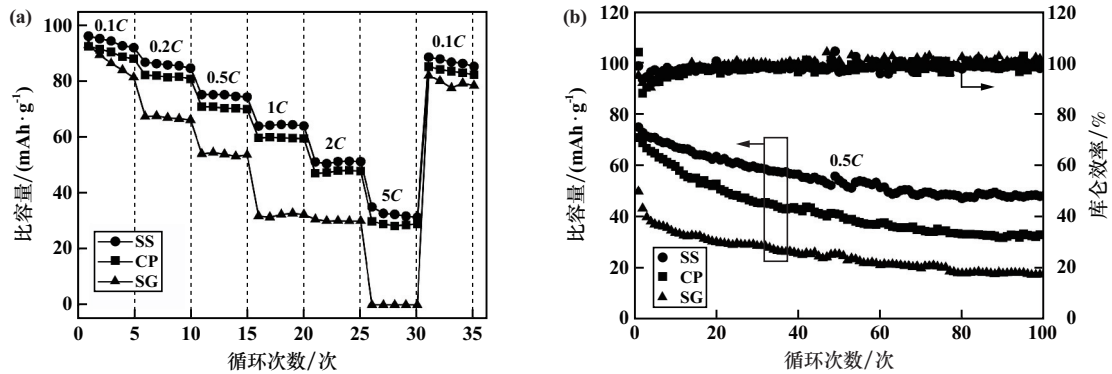


图5 不同方法合成的 $\text{NaNi}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_2$ 样品倍率性能和循环性能

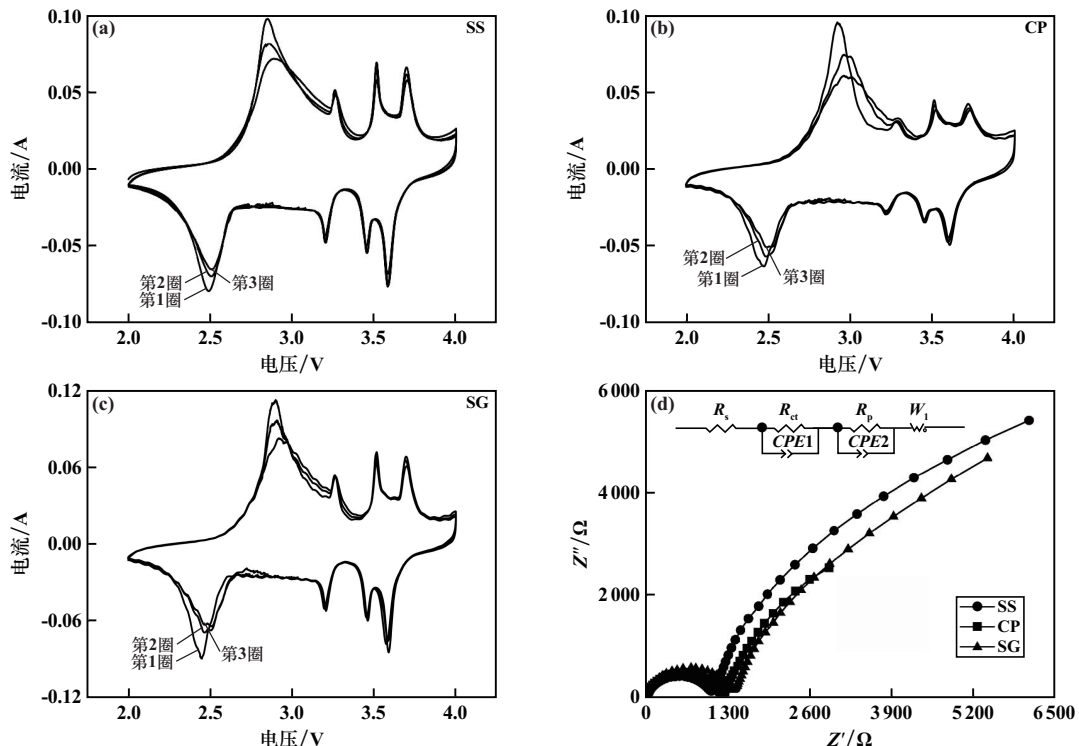


图6 不同方法合成的 $\text{NaNi}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_2$ 样品循环伏安曲线和交流阻抗图

更好的电化学可逆性且电极结构较稳定。

由图 6(d) 可见,交流阻抗图谱由高频区的半圆(对应于电荷转移电阻  $R_{ct}$ )及低频区倾斜直线( $Z_w$ ,与  $\text{Na}^+$  扩散有关)组成<sup>[32]</sup>,固相法制备的材料  $R_{ct}$  较小,共沉淀法与溶胶-凝胶法的  $R_{ct}$  较大,表明固相法合成的材料钠离子嵌入/嵌出动力学明显优于其他 2 种方法。

### 3 结 论

1) 通过固相法、共沉淀法和溶胶-凝胶法制备了  $\text{NaNi}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_2$  正极材料,3 种合成方法制备的材料均表现为 O3 型结构。固相法合成的材料呈层状结构,有利于钠离子的脱嵌;共沉淀法合成的材料呈球状,但材料容易被电解液侵蚀,导致材料表面结构发生变化;溶胶-凝胶法合成的材料有明显的部分团聚现象,这会导致充放电过程中离子传输阻力增大。

2) 固相法、共沉淀法和溶胶-凝胶法合成的材料在 0.1C 下的首次放电比容量分别为 96.1 mAh/g、92.8 mAh/g 和 92.3 mAh/g,0.5C 下循环 100 次后的容量保持率分别为 64.3%、46.5% 和 36.5%。

3) 固相法合成的材料拥有较高的循环可逆性和较低的电荷转移电阻,展现出良好的电化学性能,因此,固相法是适宜的合成方法。

#### 参考文献:

[1] TARASCON J M. Na-ion versus Li-ion batteries: complementarity rather than competitiveness[J]. *Joule*, 2020,4(8):1616-1620.

[2] JIANG Y, HU M, ZHANG D, et al. Transition metal oxides for high performance sodium ion battery anodes[J]. *Nano Energy*, 2014(5):60-66.

[3] WEI F, ZHANG Q, ZHANG P, et al. Research progress on layered transition metal oxide cathode materials for sodium ion batteries[J]. *Journal of The Electrochemical Society*, 2021,168(5):050524.

[4] XIAO J, XIAO Y, LI J, et al. Advanced nanoengineering strategies endow high-performance layered transition-metal oxide cathodes for sodium-ion batteries[J]. *Smart Mat*, 2023,4(5):e1211.

[5] 杨凯,朱成平,李捷,等. 废旧镍钴锰电池浸出液中镍钴锰元素选择性回收工艺研究[J]. *矿冶工程*, 2023,43(5):127-131.

[6] 刘建文,姜贺阳,孙驰航,等. P2 结构层状复合金属氧化物钠离子电池正极材料[J]. *化学进展*, 2020,32(6):803-816.

[7] 谢估晟,肖竹梅,左文华,等. 钠离子电池钴酸钠正极材料研究进展[J]. *化学学报*, 2021,79(10):1232-1243.

[8] ZHANG X, ZHANG Z, XU S, et al. Advanced vanadium oxides for sodium-ion batteries[J]. *Advanced Functional Materials*, 2023,33(49):2306055.

[9] GAN L, YUAN X G, HAN J J, et al. Highly symmetrical six-transition metal ring units promising high air-stability of layered oxide cathodes for sodium-ion batteries [J]. *Advanced Functional Materials*, 2023,33(7):2209026.

[10] SHIVARAMAIAH R, TALLAPRAGADA S, NAGABHUSHANA G P, et al. Synthesis and thermodynamics of transition metal oxide based sodium ion cathode materials[J]. *Journal of Solid State Chemistry*, 2019,280:121011.

[11] LIU Y, ZHANG N, WANG F, et al. Approaching the downsizing limit of maricite  $\text{NaFePO}_4$  toward high-performance cathode for sodium-ion batteries[J]. *Advanced Functional Materials*, 2018,28(30):1801917.

[12] XIE B, ZUO P, WANG L, et al. Achieving long-life Prussian blue analogue cathode for Na-ion batteries via triple-cation lattice substitution and coordinated water capture[J]. *Nano Energy*, 2019,61:201-210.

[13] 吴健博,周彤,李维,等. 钠离子电池层状正极材料专利综述[J]. *矿冶工程*, 2023,43(4):164-168.

[14] PENG B, CHEN Y, ZHAO L, et al. Regulating the local chemical environment in layered O3- $\text{NaNi}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_2$  achieves practicable cathode for sodium-ion batteries[J]. *Energy Storage Materials*, 2023,56:631-641.

[15] HWANG J Y, YU T Y, SUN Y K. Simultaneous MgO coating and Mg doping of  $\text{Na}[\text{Ni}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}]\text{O}_2$  cathode: facile and customizable approach to high-voltage sodium-ion batteries[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2018,6(35):16854-16862.

[16] DANG Y, XU Z, YANG H, et al. Designing water/air-stable Co-free high-entropy oxide cathodes with suppressed irreversible phase transition for sodium-ion batteries[J]. *Applied Surface Science*, 2023,636:157856.

[17] CHEN Y, SHI Q, ZHAO S, et al. Investigation on the air stability of P2-layered transition metal oxides by Nb doping in sodium ion batteries[J]. *Batteries*, 2023,9(3):183.

[18] LENG M, BI J, XING Z, et al. A new perspective on the composition-structure-property relationships on Nb/Mo/Cr-doped O3-type layered oxide as cathode materials for sodium-ion batteries[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2021,413:127824.

[19] MATSUI M, MIZUKOSHI F, HASEGAWA H, et al. Ca-substituted P3-type  $\text{Na}_x\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$  as a potential high voltage cathode active material for sodium-ion batteries[J]. *Journal of Power Sources*, 2021,485:229346.

[20] HOU X, LI C, LI M, et al. Synthesis of Cu-doped layered transition metal oxide cathode materials directly from metal-organic frameworks for sodium-ion batteries[J]. *Chinese Journal of Chemistry*, 2023,41(20):2597-2603.

[21] WANG Y, WANG L, ZHU H, et al. Ultralow-strain Zn-substituted layered oxide cathode with suppressed P2-O2 transition for stable sodium ion storage[J]. *Advanced Functional Materials*, 2020,30(13):1910327.

[22] LI X, ZHOU S, WU Q, et al.  $\text{Na}_{0.9}\text{Ni}_{0.45}\text{Ti}_{0.55}\text{O}_2$  as novel bipolar material for sodium ion batteries[J]. *Solid State Ionics*, 2019,334:14-20.

[23] ZHANG Z, LIU Y, LIU Z, et al. Dual-strategy of Cu-doping and O3 biphasic structure enables Fe/Mn-based layered oxide for high-performance sodium-ion batteries cathode[J]. *Journal of Power Sources*, 2023,567:232930.

- [7] HU Q, LIAO J, XIAO X, et al. Ultrahigh rate capability of manganese based olivine cathodes enabled by interfacial electron transport enhancement[J]. *Nano Energy*, 2022,104:107895.
- [8] 李晨威,徐世国,余海峰,等. 镁掺杂改性  $\text{LiMn}_{0.5}\text{Fe}_{0.5}\text{PO}_4/\text{C}$  正极材料与性能研究[J]. *储能科学与技术*, 2024(6):1-8.
- [9] FAN J, YU Y, WANG Y, et al. Nonaqueous synthesis of nano-sized  $\text{LiMnPO}_4@\text{C}$  as a cathode material for high performance lithium ion batteries[J]. *Electrochimica Acta*, 2016,194:52-58.
- [10] ZENG T, LIU D, FAN C, et al.  $\text{LiMn}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{PO}_4@\text{C}$  cathode prepared via a novel hydrated  $\text{MnHPO}_4$  intermediate for high performance lithium-ion batteries[J]. *Inorganic Chemistry Frontiers*, 2023, 10(4):1164-1175.
- [11] KOZAWA T, FUKUYAMA K, KONDO A, et al. Wet mechanical route to synthesize morphology-controlled  $\text{NH}_4\text{MnPO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  and its conversion reaction into  $\text{LiMnPO}_4$  [J]. *ACS Omega*, 2019, 4(3): 5690-5695.
- [12] ZHANG S, WU Q, DENG C, et al. Synthesis and characterization of Ti-Mn and Ti-Fe co doped  $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$  as cathode material for lithium ion batteries[J]. *Journal of Power Sources*, 2012,218:56-64.
- [13] ZHANG J, ZHANG J, LIU J, et al. Environmentally phase-controlled stratagem for open framework pyrophosphate anode materials in battery energy storage[J]. *Journal of Materials Chemistry C*, 2021(9):9147-9157.
- [14] 于松民,金洪波,杨明虎,等. 氟掺杂改性  $\text{LiMn}_{0.5}\text{Fe}_{0.5}\text{PO}_4$  正极材料及其电化学性能[J]. *化工进展*, 2024,43(1):302-309.
- [15] WEN F, LV T, GAO P, et al. Graphene-embedded  $\text{LiMn}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{PO}_4$  composites with promoted electrochemical performance for lithium ion batteries[J]. *Electrochimica Acta*, 2018,276:134-141.
- [16] ZENG T, HU Z, ZHOU Z, et al. Boron-catalyzed graphitization carbon layer enabling  $\text{LiMn}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{PO}_4$  cathode superior kinetics and Li-storage properties[J]. *Small Methods*, 2023,7(2):2201390.
- 引用本文: 丁伦涛,赵鹏,周春仙,等.  $\text{LiMn}_{0.6}\text{Fe}_{0.4}\text{PO}_4/\text{C}$  正极材料的制备与电化学性能研究[J]. *矿冶工程*, 2024,44(4):24-30.

(上接第17页)

- [24] MAO Q, GAO R, LI Q, et al. O3-type  $\text{NaNi}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_2$  hollow microbars with exposed {010} facets as high performance cathode materials for sodium-ion batteries[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2020,382:122978.
- [25] ZHANG S, LI X, SU Y, et al. Four-In-One Strategy to Boost the Performance of  $\text{Na}_x[\text{Ni},\text{Mn}]\text{O}_2$  [J]. *Advanced Functional Materials*, 2023,33(36):2301568.
- [26] YANG L, SUN S, DU K, et al. Prompting structure stability of O3- $\text{NaNi}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_2$  via effective surface regulation based on atomic layer deposition[J]. *Ceramics International*, 2021,47(20):28521-28527.
- [27] LENG M, BI J, WANG W, et al. Superior electrochemical performance of O3-type  $\text{NaNi}_{0.5-x}\text{Mn}_{0.3}\text{Ti}_{0.2}\text{Zr}_x\text{O}_2$  cathode material for sodium-ion batteries from Ti and Zr substitution of the transition metals [J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2020,816:152581.
- [28] INAMDAR A I, KALUBARME R S, KIM J, et al. Nickel titanate lithium-ion battery anodes with high reversible capacity and high-rate long-cycle life performance[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2016,4(13):4691-4699.
- [29] LI N, REN J, DANG R, et al. Suppressing phase transition and improving electrochemical performances of O3- $\text{NaNi}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Fe}_{1/3}\text{O}_2$  through ionic conductive  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$  coating[J]. *Journal of Power Sources*, 2019,429:38-45.
- [30] XU S, CHEN H, LI C, et al. Effect of Ti doping on the structural and electrochemical performance of O3-type  $\text{Na}(\text{Ni}_{0.3}\text{Fe}_{0.2}\text{Mn}_{0.5})_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_2$  cathode materials for sodium-ion batteries [J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2023,962:171199.
- [31] WEN Y, WANG B, ZENG G, et al. Electrochemical and structural study of layered P2-type  $\text{Na}_{2/3}\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{2/3}\text{O}_2$  as cathode material for sodium-ion battery [J]. *Chemistry-An Asian Journal*, 2015,10(3):661-666.
- [32] CABALLERO A, HERNAN L, MORALES J, et al. Synthesis and characterization of high-temperature hexagonal P2- $\text{Na}_{0.6}\text{MnO}_2$  and its electrochemical behaviour as cathode in sodium cells [J]. *Journal of Materials Chemistry*, 2002,12(4):1142-1147.
- 引用本文: 史世和,白世伟,杨波,等. 不同合成方法制备 $\text{NaNi}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_2$ 及其电化学性能研究[J]. *矿冶工程*, 2024,44(4):13-17.

(上接第23页)

- [17] CHO S, KIM S, KIM W, et al. Study on Electrochemical performance of various oxides-coated  $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$  cathode for lithium ion battery [J]. *Electronic Materials Letters*, 2019,15(4):481-492.
- [18] 王楚,李灵均,曾爱香,等. 铝掺杂对高镍无钴  $\text{LiNi}_{0.95}\text{Mn}_{0.05}\text{O}_2$  正极材料结构与性能的影响[J]. *矿冶工程*, 2022, 42(4):150-154.
- [19] ZHANG J Y, SHEN J X, WANG T L, et al. Improvement of capacity and cycling performance of spinel  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  cathode materials with  $\text{TiO}_2$ -B nanobelts [J]. *Electrochimica Acta*, 2013,111:691-697.
- [20] LU J, ZHOU C F, LIU Z W, et al.  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  cathode materials with large porous structure and radial interior channels for lithium-ion batteries [J]. *Electrochimica Acta*, 2016,212:553-560.
- [21] 刘云峰,谭婷,杨乐之,等. 表面包覆碳层孔隙对石墨负极材料倍率性能的影响[J]. *矿冶工程*, 2024,44(1):129-133.
- [22] 尹金佩,王洋,朱林剑,等.  $\text{Mn}_3\text{O}_4$  微观结构对固相合成类单晶锰酸锂的影响[J]. *精细化工*, 2023,40(3):608-613.
- [23] LIN C, REN Y, AMINE K, et al. In situ high-energy X-ray diffraction to study overcharge abuse of 18650-size lithium-ion battery [J]. *Journal of Power Sources*, 2013,230:32-37.
- [24] HAN C, ZHU C, SAITO G, et al. Improved electrochemical performance of  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  surface-modified by a  $\text{Mn}^{4+}$ -rich phase for rechargeable lithium-ion batteries [J]. *Electrochimica Acta*, 2016, 209:225-234.
- 引用本文: 蔡海洋,李振京,范广新,等. 钛酸酯偶联剂表面处理对  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  结构及性能的影响[J]. *矿冶工程*, 2024,44(4):18-23.