

修饰四氧化三锰对尖晶石锰酸锂电化学性能的影响^①

谢雪珍^{1,2}, 陈慧^{1,2}, 叶有明^{1,2}, 温玉茹^{1,2}, 马皓皓^{1,2}, 曾军^{1,2}

(1.广西科技师范学院,广西 来宾 546199; 2.广西无机材料绿色制备与应用重点实验室,广西 来宾 546199)

摘要:以硫酸锰为原料,以十六烷基三甲基溴化铵为修饰剂,通过络合沉淀法制备四氧化三锰,再通过高温固相法合成锰酸锂正极材料,探讨了修饰剂用量对四氧化三锰形貌、粒度和锰酸锂正极材料放电比容量的影响。结果表明:未加修饰剂时,制备的四氧化三锰颗粒团聚现象严重;当修饰剂十六烷基三甲基溴化铵质量浓度为 3.0 g/L 时,制备的修饰四氧化三锰颗粒大小均匀、分散无团聚。用自制的修饰四氧化三锰制备尖晶石锰酸锂,并与市场销售的 3 种四氧化三锰制备的尖晶石锰酸锂进行了性能对比,结果表明,修饰四氧化三锰制备的锰酸锂电化学性能更优,首次放电比容量达到 120.43 mAh/g,1C 下循环 50 次容量保持率为 96.79%。

关键词:正极材料; 锰酸锂; 修饰剂; 四氧化三锰; 络合沉淀法; 高温固相法

中图分类号: TQ137

文献标识码: A

doi: 10.3969/j.issn.0253-6099.2024.04.006

文章编号: 0253-6099(2024)04-0031-05

Effect of Modified Trimanganese Tetroxide on Electrochemical Performance of Spinel Lithium Manganate

XIE Xuezhen^{1,2}, CHEN Hui^{1,2}, YE Youming^{1,2}, WEN Yuru^{1,2}, MA Haohao^{1,2}, ZENG Jun^{1,2}

(1. Guangxi Science & Technology Normal University, Laibing 546199, Guangxi, China; 2. Guangxi Key Laboratory of Green Preparation and Application of Inorganic Materials, Laibin 546199, Guangxi, China)

Abstract: With manganese sulfate as raw material and hexadecyl trimethyl ammonium bromide as modifier, trimanganese tetroxide was synthesized by complex-precipitation method, with which lithium manganate cathode material was then synthesized by high-temperature solid-state reaction. The effects of modifier amount on the morphology and particle size of trimanganese tetroxide and the specific discharge capacity of lithium manganate cathode material were all discussed. Results show that serious particle agglomeration can occur in the trimanganese tetroxide synthesized without modifier. With 3.0 g/L hexadecyl trimethyl ammonium bromide as the modifier, the synthesized trimanganese tetroxide has uniform particle size, and is dispersed without any agglomeration. Spinel lithium manganate was synthesized with the self-made modified trimanganese tetroxide, and then compared with the spinel lithium manganate synthesized with three kinds of trimanganese tetroxide available on the market. The results show that the lithium manganate synthesized with the self-made modified trimanganese tetroxide can present better electrochemical performance, delivering an initial discharge capacity of 120.43 mAh/g, with a retention rate of 96.79% after 50 cycles at 1C.

Key words: cathode material; lithium manganate; modifier; trimanganese tetroxide; complex-precipitation method; high-temperature solid-state reaction

尖晶石锰酸锂作为锂电池正极材料,具有价格低廉、锂离子迁移速度快、倍率性能好、服役寿命长等优点,是一种非常有前景的正极材料^[1]。制备尖晶石锰酸锂常用的锰源有二氧化锰、碳酸锰、四氧化三锰和硫酸锰^[2-3]等。电解二氧化锰制备锰酸锂成本高,且锰酸

锂颗粒粒径不均,由于杂质含量较高、形态不稳定,对后期尖晶石锰酸锂电池电化学性能有较大影响;利用碳酸锰制备锰酸锂,因高温分解的氧化物成分复杂、纯度低,制备的锰酸锂正极材料品质较差;四氧化三锰为尖晶石结构,在合成尖晶石锰酸锂的过程中不会发生

① 收稿日期: 2024-02-06

基金项目: 广西科技计划项目(桂科 AB22035053,桂科 AD20297139); 柳东新区科技计划项目(柳东科攻 20210111); 广西科技师范学院青年科研创新团队项目(GXKS2020QNTD04); 广西科技师范学院科研基金项目(GXKS2020ZD008)

作者简介: 谢雪珍(1983—),女,广西灵山人,教授,硕士,主要从事有色金属加工和资源综合利用。E-mail: 120817585@qq.com

通信作者: 叶有明(1970—),男,广西宾阳人,教授,硕士,主要从事有色金属加工和资源综合利用。E-mail: 455859412@qq.com

剧烈结构变化,可以有效缓解电池充放电比容量衰减,且四氧化三锰具有毒性低、生产过程污染小、杂质含量低、生产成本低等优势,特别适合作为尖晶石锰酸锂的锰源。

四氧化三锰一般由硫酸锰制得,常用制备方法^[4-5]包括氧化法、焙烧法、络合沉淀法等。氧化法是常用的四氧化三锰生产方法,但该方法生产成本低,产品杂质含量高、颗粒不均匀;焙烧法制备的四氧化三锰杂质含量高,颗粒不均匀;络合沉淀法具有操作简单、能耗低、产品晶型易于控制等优点,所生产的四氧化三锰更适合作为尖晶石锰酸锂的原料。

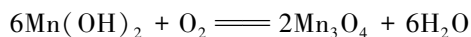
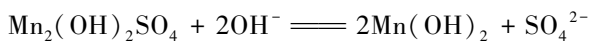
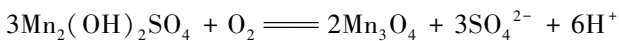
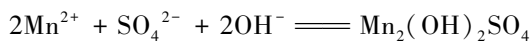
四氧化三锰制备尖晶石锰酸锂的方法有高温固相法^[6]、溶胶凝胶法^[7]、熔盐法^[8]、微波合成法^[9]、水热法^[10]、共沉淀法^[11]等。溶胶凝胶法溶剂用量大,损失大,生产成本低;熔盐法反应快,但制备条件苛刻,难以实现产业化;微波合成法节能,反应快,但对设备要求高,难以实现产业化;水热法易得到颗粒小、物相均一的产品,但合成后仍需煅烧,处理流程长,对设备的要求高,难以实现产业化;共沉淀法易于产业化,但水处理量大,组分难控制;高温固相法因操作工艺简单,条件易控制,成本低,成为制备尖晶石锰酸锂的适宜方法。

本文以硫酸锰为原料,以十六烷基三甲基溴化铵为修饰剂,采用络合沉淀法制备尖晶石型四氧化三锰,再用自制的四氧化三锰通过高温固相法制备尖晶石锰酸锂,并与市场销售的3种四氧化三锰制备的尖晶石锰酸锂进行了电化学性能对比。

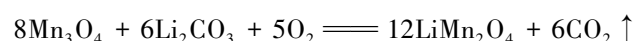
1 实验

1.1 实验原理^[12]

络合沉淀法制备 Mn_3O_4 过程中,硫酸锰中的锰被碱化得到 $Mn_2(OH)_2SO_4$, $Mn_2(OH)_2SO_4$ 一部分被氧化得到 Mn_3O_4 ,另一部分继续被碱化得到 $Mn(OH)_2$,最后 $Mn(OH)_2$ 全部被氧化得到 Mn_3O_4 。



利用四氧化三锰和碳酸锂制备锰酸锂的过程中,发生如下化学反应:



1.2 主要试剂及仪器

主要试剂:硫酸锰、氢氧化钠、氨水、氯化铵、十六烷基三甲基溴化铵(CTAB)、无水乙醇、高纯氧气,均为分析纯;碳酸锂、聚偏二氟乙烯树脂(PVDF)、乙炔

碳黑、N-甲基-2-吡咯烷酮(NMP)、四氧化三锰(1~3号,分别来自上海、湖北、安徽),均为电池级。

主要仪器:行星式球磨机(QM-3SP2)、气氛炉(MXQ1700-30)、搅拌器(78-2)、红外烘干平板涂覆机(MSK-AFA-ES200)、磁力恒温水浴锅(DF-101S)、雷磁台式酸度计(PHS-3E)、电热鼓风干燥箱(101-1型)、压片机(MSK-T10)、扣式电池液压封口机(JK-YYFK-20)、手套箱(uSuper系列)、纳米粒度及Zeta电位分析仪(Malvern)、扫描电子显微镜(捷克TESCAN MIRA LMS)、电池检测系统(CT-4008Tn-5V10mA-164)、X射线衍射仪(日本Rigaku Ultima IV)、电化学工作站(CHI760e)等。

1.3 实验方法

1.3.1 络合沉淀法制备四氧化三锰

称取20.0 g硫酸锰,配制成浓度1.0 mol/L的硫酸锰溶液,备用。于400 mL烧杯中加入pH=8的氨水-氯化铵缓冲溶液100 mL,分别加入质量浓度为0、2、2.5、3、3.5、4 g/L的十六烷基三甲基溴化铵修饰剂,搅拌溶解后,升温至45℃,按1 L/min的流速向溶液中通入氧气,在搅拌下缓慢滴加上述硫酸锰溶液,用5%的氢氧化钠溶液控制pH=10,在30 min内加完硫酸锰溶液后,继续保温搅拌4 h,陈化2 h,抽滤并用去离子水洗涤数次后放入烘箱,105℃干燥直至恒重,研磨过200目(0.075 mm)筛,得到自制表面修饰四氧化三锰(4号),并用电镜扫描检测其微观形貌。

1.3.2 四氧化三锰制备尖晶石型锰酸锂

按锂/锰物质的量比1.05:2,分别称取7.864 g上述制备的四氧化三锰(4号),以及市场购买的3种不同四氧化三锰(1~3号),分别置于4个球磨罐中,加入2 g Li_2CO_3 和50 mL无水乙醇,于球磨机中混合研磨3 h,取出,于烘箱中90℃干燥8 h。冷却至室温后用玛瑙研钵研磨,过200目(0.075 mm)筛后置于坩锅中,放入气氛炉中,以3℃/min速率升温,升温至700℃时,恒温煅烧10 h,全程氧气通气流量为0.4 L/min,自然冷却降温后取出,即得到锰酸锂正极材料。比较4种不同四氧化三锰制备的锰酸锂正极材料的微观状态(电镜分析、粒度分析)及电化学性能。

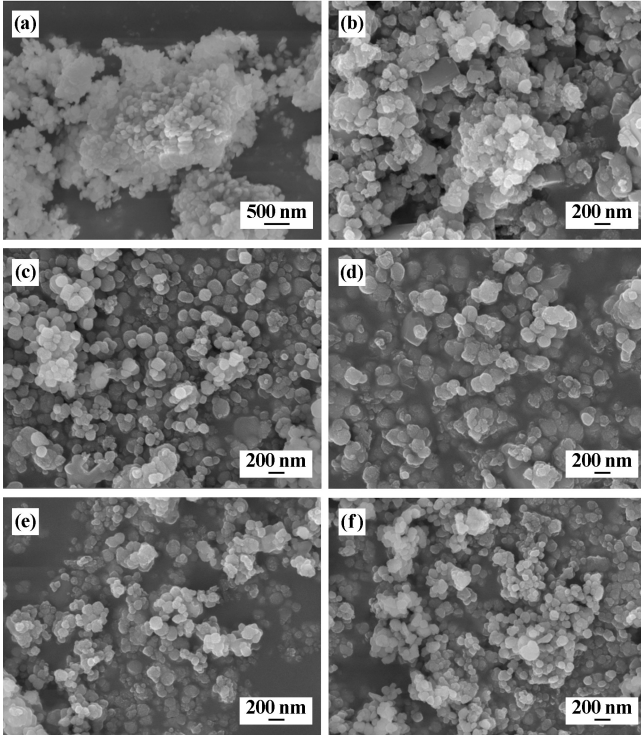
1.3.3 纽扣电池的组装及电化学性能测试

将PVDF溶于NMP中,配制0.025 g/mL的NMP/PVDF溶液,按正极材料:乙炔碳黑:黏结剂(NMP/PVDF)质量比8:1:1配成浆料,经涂布(铝箔)、干燥、切片后,在惰性气氛保护的手套箱中组装成纽扣电池,静置12 h,待电池内部较稳定后进行电化学测试。

2 实验结果与讨论

2.1 修饰剂质量浓度对四氧化三锰外观形貌与电化学性能的影响

图1为不同修饰剂十六烷基三甲基溴化铵质量浓度下,以络合沉淀法制备的四氧化三锰SEM图。由图1可看出,未加修饰剂时,样品颗粒不均匀,团聚现象严重;加入修饰剂修饰后,样品颗粒较均匀、饱满,呈现较为完整的类球形形貌。



(a) 0; (b) 2.0 g/L; (c) 2.5 g/L; (d) 3.0 g/L; (e) 3.5 g/L; (f) 4.0 g/L

图1 不同修饰剂质量浓度所得样品的SEM图

修饰剂质量浓度对四氧化三锰粒度和锰酸锂比容量的影响见表1。从表1和图1可知,未加修饰剂时,团聚现象严重、粒径较大,部分锂离子扩散通道被堵,首次放电比容量较低;随着修饰剂用量增加,颗粒变得大小均匀、分散无团聚,锂离子扩散通道通畅,首次放电比容量逐渐增大;但当修饰剂质量浓度大于3.0 g/L后,

表1 修饰剂质量浓度对四氧化三锰粒度和锰酸锂比容量的影响

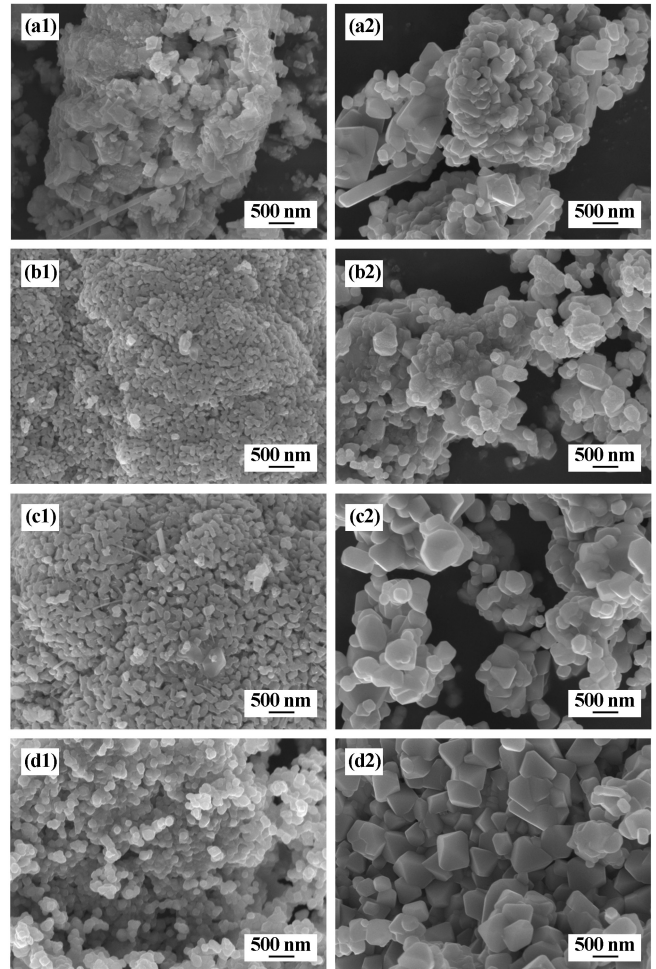
修饰剂质量浓度/ ($\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$)	四氧化三锰中位粒径 D_{50}/nm	首次放电比容量/ ($\text{mAh} \cdot \text{g}^{-1}$)
0	540	110.15
2.0	325	116.49
2.5	185	118.42
3.0	120	120.43
3.5	118	119.36
4.0	118	118.65

虽然样品颗粒外观和粒径变化不大,但放电比容量开始下降。这是因为适量的修饰剂可以稳定材料结构,但用量过多,锰酸锂纯度下降,电池内阻增加^[11],放电比容量下降。适宜的修饰剂质量浓度为3.0 g/L。

2.2 不同四氧化三锰制备的尖晶石锰酸锂对比

2.2.1 四氧化三锰原料与锰酸锂产品SEM分析

以市场上采购的3种四氧化三锰(1~3号)与最佳修饰条件下自制的四氧化三锰(4号)分别制备了锰酸锂,使用SEM观察各四氧化三锰原料及锰酸锂产品形貌,结果见图2。由图2可以看出,市场购买的3种四氧化三锰颗粒不均匀,由其合成的锰酸锂产品颗粒大小不均,虽然大多为尖晶石结构,但晶型难保证一致。4号四氧化三锰颗粒均匀,由其合成的锰酸锂产品保持了很好的尖晶石结构。这是因为颗粒均匀的尖晶石型四氧化三锰在转化为锰酸锂的过程中,引起的内应力小,不会发生结构的剧烈变化,所得锰酸锂结构稳定^[11]。



(a1) 1号四氧化三锰; (a2) 1号锰酸锂;
(b1) 2号四氧化三锰; (b2) 2号锰酸锂;
(c1) 3号四氧化三锰; (c2) 3号锰酸锂;
(d1) 4号四氧化三锰(自制); (d2) 4号锰酸锂

图2 四氧化三锰原料及其制备的锰酸锂产品SEM图

2.2.2 锰酸锂粒度分析

由4种不同四氧化三锰合成的锰酸锂产品粒度分布见图3。结合图2和图3可看出,1号产品团聚现象严重,锰酸锂颗粒粒径分布较广,未呈现正态分布;2号、3号和4号锰酸锂产品颗粒团聚较少,粒径基本呈正态分布,平均粒径350~650 nm;其中4号锰酸锂产品颗粒粒径范围最窄,颗粒最均匀,中位粒径为396 nm,锰酸锂颗粒均匀、团聚少,锰酸锂更易保持尖晶石结构,正极材料结构稳定。

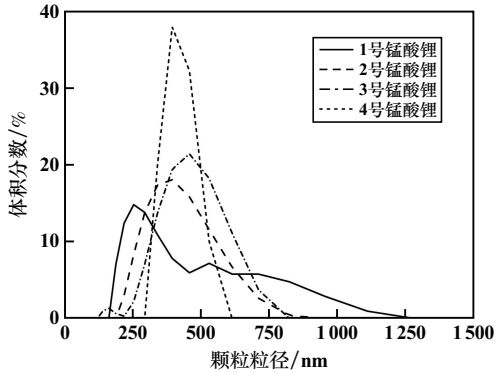


图3 4种不同锰酸锂产品粒度分布

2.2.3 锰酸锂 XRD 对比分析

对4种锰酸锂正极材料进行了XRD分析,并参照锰酸锂标准卡片(PDF#89-0117),结果见图4。由图4可以看出,1~4号锰酸锂正极材料的XRD图谱差别不大,衍射峰均较尖锐;4号锰酸锂没有出现修饰剂的杂峰,说明修饰剂未对锰酸锂材料的主体结构产生影响。

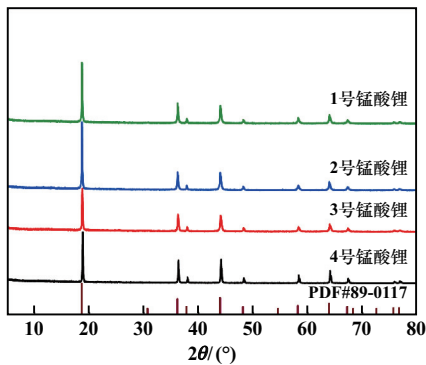


图4 4种锰酸锂正极材料XRD图

2.2.4 锰酸锂正极材料电化学性能测试

对4种锰酸锂正极材料进行了充放电测试,电化学性能检测结果见表2。图5是4种不同四氧化三锰制备的尖晶石锰酸锂正极材料的充放电循环性能曲线。由图5可看出,锰酸锂电池在充放电后,电池容量逐渐减小。由表2和图5可看出,4号锰酸锂的首次

放电比容量最高,可达120.43 mAh/g,1C循环50次容量保持率为96.79%,这是因为尖晶石锰酸锂的电化学性能与前驱体四氧化三锰的纯度、颗粒大小、形貌等有关,自制的四氧化三锰为尖晶石型,合成尖晶石锰酸锂时,引起的内应力小,材料结构稳定,锰酸锂产品电化学性能较优异^[11]。1号锰酸锂颗粒分布不均匀,有团聚现象,故放电比容量最低,在充放电时,锂离子脱嵌和迁移的阻力都较大,容量衰减最快。

表2 4种锰酸锂正极材料电化学性能检测结果

样品名称	1C循环50次容量保持率/%	首次放电比容量/(mAh·g ⁻¹)
1号锰酸锂	92.54	115.49
2号锰酸锂	93.35	117.96
3号锰酸锂	94.50	118.58
4号锰酸锂	96.79	120.43

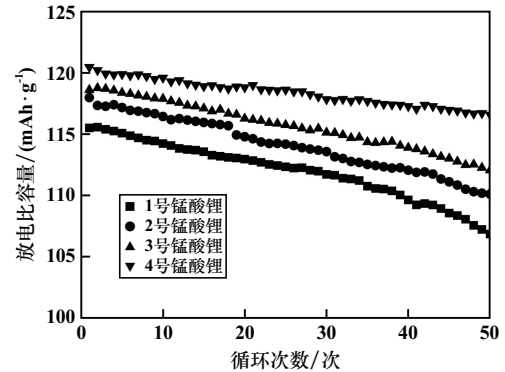


图5 4种锰酸锂正极材料的循环性能曲线

图6为25℃时,1C倍率下4种锰酸锂正极材料的首次充放电曲线。从图6可以看出,首次充放电曲线在4.2 V和3.95 V附近出现两个电压平台,4个样品的比容量差别不大,其中4号锰酸锂样品的放电比容量为120.43 mAh/g,稍高于其他锰酸锂样品。1~4号样品首次充放电效率分别为91.66%、92.71%、92.75%和93.75%。

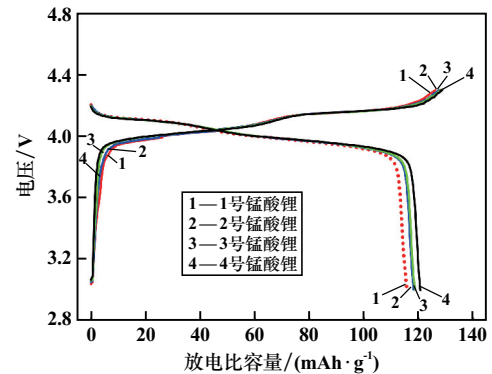


图6 4种锰酸锂正极材料首次充放电曲线

对 4 种锰酸锂正极材料进行了倍率性能测试, 充放电倍率分别为 1C, 2C, 5C, 8C, 10C, 1C, 测试结果如图 7 所示。其中倍率测试后恢复到 1C 充放电时, 1 号锰酸锂放电比容量为 105.10 mAh/g, 恢复率为 91.0%, 2 号锰酸锂放电比容量为 110.17 mAh/g, 恢复率为 93.4%, 3 号锰酸锂放电比容量为 112.58 mAh/g, 恢复率为 94.94%, 4 号锰酸锂放电比容量为 116.55 mAh/g, 恢复率为 96.78%。4 号锰酸锂正极材料倍率性能最佳。

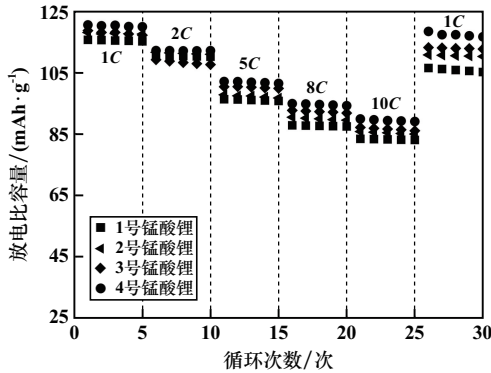


图 7 4 种锰酸锂正极材料倍率性能曲线

图 8 为 4 种锰酸锂样品的 CV 曲线。所有样品均有两对典型的氧化还原峰, 分别对应锂离子的两步脱嵌过程。1、2、3 号锰酸锂样品的氧化还原峰对称性不好, 峰值电流低, 峰面积小, 对应了较低放电比容量; 4 号样品峰值电流及峰面积均大于其他 3 种锰酸锂样品, 且对称性较好, 与首次放电比容量结果一致。

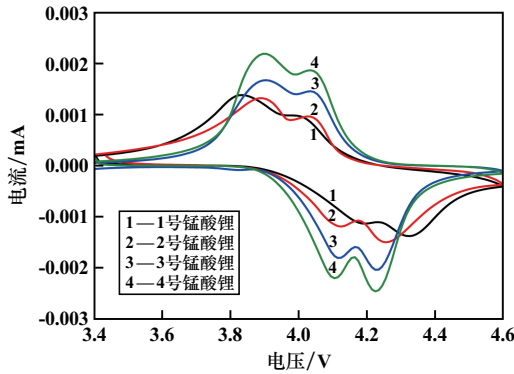


图 8 4 种锰酸锂样品的 CV 曲线

图 9 为 4 种锰酸锂样品的 EIS 阻抗图谱, 对应的等效电路参数值见表 3。所有样品 EIS 阻抗谱均由一个半圆和一条斜线组成, 半圆为高频区, 斜线为低频区, 这是经典的电化学储锂曲线^[12]。高频区的半圆表示电荷传递阻抗 (R_{ct}), 半圆和坐标轴交点的距离表示溶液阻抗 (R_s), 低频区的斜线表示 Li^+ 在 $LiMn_2O_4$ 晶格结构中的扩散过程, 对应等效电路的 Warburg 阻抗。由表 3 可知, 样品的溶液阻抗都很小, 可以忽略; 4 号

锰酸锂的 R_{ct} 最小, 表明 Li^+ 在电极-电极界面转移的阻碍最小, 锂离子的扩散能垒最小, 有利于锂离子的嵌入与脱嵌过程, 因而表现出优异的高倍率性能。

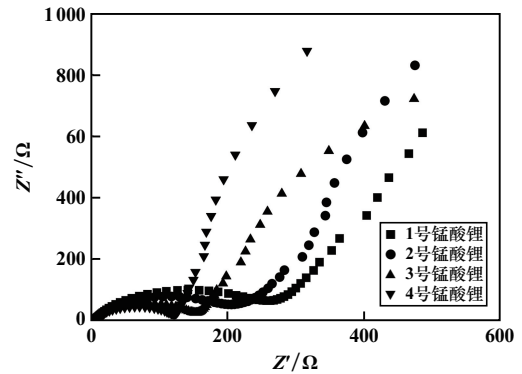


图 9 4 种锰酸锂样品的 EIS 阻抗谱图

表 3 4 种锰酸锂样品 EIS 拟合的等效电路参数值

样品名称	R_s/Ω	R_{ct}/Ω
1 号锰酸锂	6.258	211.6
2 号锰酸锂	4.011	189.5
3 号锰酸锂	3.736	128.1
4 号锰酸锂	3.429	102.5

3 结 论

1) 以硫酸锰为原料、十六烷基三甲基溴化铵为修饰剂, 通过络合沉淀法制备四氧化三锰。未加修饰剂时, 制备的四氧化三锰颗粒团聚现象严重; 当修饰剂十六烷基三甲基溴化铵质量浓度为 3.0 g/L 时, 制备的修饰四氧化三锰颗粒大小均匀、分散无团聚。

2) 用自制的修饰四氧化三锰制备尖晶石锰酸锂, 并与市场销售的 3 种四氧化三锰制备的尖晶石锰酸锂进行了性能对比, 修饰四氧化三锰制备的锰酸锂颗粒均匀, 尖晶石晶型好, 中位粒径为 396 nm; 修饰四氧化三锰制备的锰酸锂相对其他 3 种锰酸锂电化学性能更优, 首次放电比容量达到 120.43 mAh/g, 1C 下循环 50 次容量保持率为 96.79%。

参考文献:

[1] 孙刚勇. 纳米尖晶石型锰酸锂正极材料的制备及电化学性能研究[D]. 厦门: 厦门大学, 2020.

[2] 李春流, 杨俊峰, 朱金良, 等. 复合锰源前驱体制备的尖晶石锰酸锂的结构与性能[J]. 材料热处理学报, 2022, 43(4): 27-33.

[3] 王正伟, 李娜, 朱华君, 等. 掺杂对混合锰源合成锰酸锂正极材料的影响[J]. 电源技术, 2023, 47(8): 1010-1013.

[4] ZAWRAH M F, EL FADALY E A, KHATTAB R M, et al. Synthesis and characterization of nano Mn_3O_4 and $LiMn_2O_4$ spinel from manganese ore and pure materials[J]. Ceramics International, 2020, 46(11): 17514-17522.

参考文献:

- [1] 杨桂芬,杨广场,方明,等. 一步法实现 Rb^+/Cl^- 双位点共掺杂高性能锂离子电池正极材料 $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_2$ [J]. 矿冶工程, 2024,44(2):141-144.
- [2] 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.
- [3] 齐四清,苏林华,范新宇,等. 锂离子电池正极材料低温性能衰退机理研究[J]. 电气工程学报, 2022,17(3):19-29.
- [4] LI W D, EVAN M E, ERICKSON E M. High-nickel layered oxide cathodes for lithium-based automotive batteries[J]. Nature Energy, 2020(5):26-34.
- [5] LI W D, ASI H Y, XIE Q, et al. Collapse of $\text{LiNi}_{1-x-y}\text{Co}_x\text{Mn}_y\text{O}_2$ lattice at deep charge irrespective of nickel content in lithium-ion batteries[J]. Am Chem Soc, 2019(13):5097-5101.
- [6] LIU H S, XIE Z, QU W, et al. High-voltage induced surface and intragranular structural evolution of ni-rich cathode[J]. Small, 2022,18(19):e2200627.
- [7] ZHAO J Q, ZHANG W, HUQ A, et al. In situ probing and synthetic control of cationic ordering in ni-rich layered oxide cathodes[J]. Advanced Energy Materials, 2017(7):1601266.
- [8] LIU Y, WANG Q, CHEN L, et al. Diffusion-induced stress optimization by boosted surface Li-concentration for single-crystal Ni-rich layered cathodes[J]. Materials Today, 2022,61:40-53.
- [9] WANG B, NI J X, LI J W, et al. Enhancing the interface stability and electrochemical properties of Ni-rich cathode material with self-assembled NASICON fast ionic conductor $\text{LiTi}_2(\text{PO}_4)_3$ as functional coating[J]. Ionics, 2021,27(9):3749-3760.
- [10] ZHANG X D, SHI J L, LIANG J Y, et al. Suppressing surface lattice oxygen release of Li-rich cathode materials via hetero structured spinel $\text{Li}_4\text{Mn}_5\text{O}_{12}$ coating[J]. Advanced Materials, 2018,30(29):1801751.
- [11] ZHU H W, WANG Z H, CHEN L, et al. Strain engineering of ni-rich cathode enables exceptional cyclability in pouch-type full cells[J]. Advanced Materials, 2023,35(9):2209357.
- [12] SONG H G, KIM J Y, KIM K T, et al. Enhanced electrochemical properties of $\text{Li}(\text{Ni}_{0.4}\text{Co}_{0.3}\text{Mn}_{0.3})\text{O}_2$ cathode by surface modification using Li_3PO_4 -based materials[J]. Power Sources, 2011,196:6847-6855.
- [13] LI P L, XUE L L, LI Y J, et al. Modification of $\text{LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.3}\text{O}_2$ cathode material using nano TiO_2 to enhance the cycle stability in high-voltage ranges[J]. Mater Lett, 2017,207:217-220.
- [14] LI T, LI X H, WANG Z X, et al. A short process for the efficient utilization of transition-metal chlorides in lithium-ion batteries: a case of $\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.1}$ and $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_2$ [J]. Power Sources, 2017,342:495-503.
- [15] YU X R, WANG L L, MA J, et al. Selectively wetted rigid-flexible coupling polymer electrolyte enabling superior stability and compatibility of high voltage lithium metal batteries[J]. Advanced Energy Materials, 2020(10):1903939.
- [16] 陈嘉鑫,李灵均,谭磊. 硼掺杂对 $\text{LiNi}_{0.825}\text{Co}_{0.115}\text{Mn}_{0.06}\text{O}_2$ 高镍正极材料微观形貌及电化学性能的影响[J]. 矿冶工程, 2021,41(4):141-145.
- [17] HAN Y K, HENG S, WANG Y, et al. Anchoring interfacial nickel cations on single-crystal $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_2$ cathode surface via controllable electron transfer[J]. ACS Energy Letters, 2020,5(7):2421-2433.
- [18] SAMSON H C, LIU C, ZHU F Y, et al. (Oxalato)borate: the key ingredient for polyethylene oxide based composite electrolyte to achieve ultra-stable performance of high voltage solid-state $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_2$ /lithium metal battery[J]. Nano Energy, 2021,80:105562.
- [19] 魏诗诗,侯顺丽,周庚,等. 高镍三元材料的掺杂改性研究及展望[J]. 化工新型材料, 2023,51(3):58-62.
- [20] 张家祥,田小龙,李西安. Li_2ZrO_3 原位包覆提升 $\text{LiNi}_{0.6}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.2}\text{O}_2$ 三元材料电化学性能研究[J]. 电源技术, 2023,47(7):861-865.
- [21] CHO D H, JO C H, CHO W, et al. Effect of residual lithium compounds on layer Ni-rich $\text{Li}[\text{Ni}_{0.7}\text{Mn}_{0.3}]\text{O}_2$ [J]. Journal of The Electrochemical Society, 2014,161:A920-A926.
- 引用本文: 陈奎元,李凯强,李岩璞. SiO_2 @ Li_2SiO_3 双包覆层策略改善正极材料 $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_2$ 循环稳定性[J]. 矿冶工程, 2024,44(4):36-41.
- [5] 赵荣波,罗文宗,康凯,等. 高纯硫酸锰制备球形四氧化三锰的研究[J]. 矿冶工程, 2019,39(2):79-81.
- [6] ZHAO H, 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]. Electrochimica Acta, 2015,166:124-133.
- [7] MICHALSKA M, LIPIN SKA L, SIKORA A, et al. Structural and morphological studies of manganese-based cathode materials for lithium ion batteries[J]. J Alloy Compd, 2015,632:256-262.
- [8] 余琦,田建华,冯明燕,等. 熔融浸渍法合成单晶锰酸锂作为锂离子电池阴极材料(英文)[J]. 无机化学学报, 2014,30(8):1977-1984.
- [9] SILVA D P B, FALQUETO J B, BOCCHI N, et al. A new strategy to quickly synthesize true nanoparticles of the spinel LiMn_2O_4 by using a microwave-assisted hydrothermal route[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2022,911:164856.
- [10] 陈欢,单沈桃,沈超奇,等. 动态水热法一步合成尖晶石锰酸锂及性能研究[J]. 浙江工业大学学报, 2019,47(5):513-519.
- [11] ZHANG W, ZHAO Z, LEI Y, et al. A facile and eco-friendly approach to synthesis of spinel LiMn_2O_4 with high electrochemical performance [J]. International Journal of Electrochemical Science, 2020,15(7):6188-6197.
- [12] 席帅,唐娟敏,旷焕,等. $\text{LiNi}_{0.6}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.3}\text{O}_2$ 材料的制备及其 Nb_2O_5 包覆改性[J]. 湖南工业大学学报, 2022(4):31-38.
- 引用本文: 谢雪珍,陈慧,叶有明,等. 修饰四氧化三锰对尖晶石锰酸锂电化学性能的影响[J]. 矿冶工程, 2024,44(4):31-35.

(上接第35页)