

SiO₂@Li₂SiO₃双包覆层策略改善正极材料 LiNi_{0.8}Co_{0.1}Mn_{0.1}O₂循环稳定性^①

陈奎元¹, 李凯强², 李岩璞³

(1. 郑州铁路职业技术学院, 河南 郑州 450018; 2. 洛阳铁路信息工程学校, 河南 洛阳 471000; 3. 贵州民族大学, 贵州 贵阳 550025)

摘要: 针对高镍层状金属氧化物(LiNi_xMn_yCo_{1-x-y}O₂, 0.8 ≤ x < 1, NCM) 随着 Ni 摩尔分数增大而容量严重衰退问题, 提出了利用 SiO₂@Li₂SiO₃ 双包覆层改性单晶 NCM 正极材料、提高其电化学性能的策略。合成过程中, 通过 SiO₂+2LiOH = Li₂SiO₃+H₂O 反应消耗材料表面残锂, 改善界面锂离子扩散动力学, 抑制界面副反应。SiO₂@Li₂SiO₃ 双包覆层改性正极材料在 120 次循环后放电比容量为 156.88 mAh/g, 容量保持率为 70.52%。

关键词: 锂离子电池; 三元正极材料; 改性; 高镍层状金属氧化物; 表面包覆; 高能量密度; 循环稳定性

中图分类号: TG115.3; TM912

文献标识码: A

doi: 10.3969/j.issn.0253-6099.2024.04.007

文章编号: 0253-6099(2024)04-0036-06

Improvement of Cyclic Stability of Cathode Material LiNi_{0.8}Co_{0.1}Mn_{0.1}O₂ by Dual SiO₂@Li₂SiO₃ Coating

CHEN Kuiyuan¹, LI Kaiqiang², LI Yanpu³

(1. Zhengzhou Railway Vocational & Technical College, Zhengzhou 450018, Henan, China; 2. Luoyang Railway Information Engineering School, Luoyang 471000, Henan, China; 3. Guizhou Minzu University, Guiyang 550025, Guizhou, China)

Abstract: With an increase in Ni content, the capacity of high-nickel layered metal oxides (LiNi_xMn_yCo_{1-x-y}O₂ (0.8 ≤ x < 1, NCM)) greatly decreases. In view of such problem, it is proposed that singly-crystal NCM cathode material be modified by dual SiO₂@Li₂SiO₃ coating to improve its electrochemical performance. During the synthesis process, the reaction of SiO₂+2LiOH = Li₂SiO₃+H₂O can consume the residue lithium on the material surface, thus improving diffusion kinetics of interface lithium ions and inhibiting side reaction at the interface. It is shown that the modified cathode material delivers a specific discharge capacity of 156.88 mAh/g after 120 cycles, with capacity retention rate of 70.52%.

Key words: lithium-ion battery; ternary cathode material; modification; high nickel layered metal oxide; surface coating; high energy density; cyclic stability

锂离子电池广泛应用于智能手机、移动笔记本、可穿戴便捷设备等电子产品中。电动汽车的快速发展更进一步推动了锂离子电池行业的发展^[1-2]。高镍三元正极材料(NCM)可以提供更多的 Ni²⁺/Ni³⁺和 Ni³⁺/Ni⁴⁺氧化还原对, 具有更高的理论比容量(270~280 mAh/g)和实际放电比容量(200 mAh/g), 因此, 近年来研究者非常关注高镍层状氧化物正极材料(LiNi_xMn_yCo_{1-x-y}O₂, 0.8 ≤ x < 1)。然而, 当正极材料中镍摩尔分数超过 80%时, 层状氧化物的结构稳定性随

之下降, 电池在长循环过程中会出现严重容量衰退^[3]。此外, 合成 NCM 正极材料的过程中需要添加过量的锂源来弥补高温煅烧下锂的挥发, 导致 NCM 正极材料表面的残锂积累, 残锂与空气中的 CO₂ 和 H₂O 反应生成 LiHCO₃、LiOH 和 Li₂CO₃ 等碱性杂质, 使颗粒表面的固有性质发生改变。正极材料中 Li⁺ 离子半径(0.076 nm)和 Ni²⁺ 离子半径(0.069 nm)较为接近, 可导致不可逆的 Li⁺/Ni²⁺ 阳离子混排现象发生^[4]。同时, 在高温高压长循环中 NCM 正极材料会发生严重

① 收稿日期: 2024-05-08

基金项目: 河南省科技攻关资助项目(242102210171)

作者简介: 陈奎元(1995—), 男, 河南郑州人, 硕士, 讲师, 研究方向为轨道交通新能源电池。E-mail: ckuiyuan@163.com

的伴随着晶格参数变化的 H2-H3 相变,长期的体积变化带来的应力积累导致二次颗粒微裂纹的形成。颗粒开裂不仅使颗粒界面处接触不良,而且大大增加了颗粒表面积,使正极材料发生严重容量衰退^[5-7]。

因此,如何延缓高镍正极材料的容量衰减仍然是一个挑战。针对上述高镍 NCM 正极材料存在的问题,研究人员提出了表面涂层、元素掺杂和优化材料结构等方法来增强 NCM 正极材料的结构稳定性以提高它的电化学性能。为了缓解 NCM 正极材料在长循环中降解的问题,目前科研工作者做了大量研究,比如在正极材料颗粒表面附着一层致密的包覆层,其中包覆材料包括磷酸盐、过渡金属氧化物、金属氟化物和硅碳材料等,例如, $\text{Li}_{1.3}\text{In}_{0.3}\text{Ti}_{1.7}(\text{PO}_4)_3$ ^[8], $\text{LiTi}_2(\text{PO}_4)_3$ ^[9], $\text{Li}_4\text{Mn}_5\text{O}_{12}$ ^[10], SiO_2 ^[11], Li_3PO_4 ^[12] 和 TiO_2 ^[13] 都是提高正极材料界面稳定性的候选材料。这些表面改性方法可以提高正极材料与电解质界面的稳定性、减少副反应的发生、提高界面处 Li^+ 的扩散效率。然而,涂层与基体材料之间的弱结合可能导致涂层脱落,严重影响材料电化学性能。因此,具有良好的晶格适配的双功能涂层是实现长循环性能的首选^[14]。

三元正极材料的颗粒是由一次颗粒团聚而形成的二次颗粒微球,与这种常规的二次球正极相比,准单晶 NCM 正极材料无随机取向的纳米颗粒(2~5 μm 的一次颗粒)具有更强的结构稳定性,防止长循环过程中结构崩塌,并有效抑制副反应。钠超离子导体(NASICON)型结构的 Li_2SiO_3 材料具有优异的锂离子扩散系数,可以有效提高单晶 NCM 正极材料的导电性。鉴于此,本文提出了一种新的协同策略,以 SiO_2 为原材料,通过 $\text{SiO}_2 + 2\text{LiOH} = \text{Li}_2\text{SiO}_3 + \text{H}_2\text{O}$ 反应,在消耗 NCM 正极材料表面残锂的同时在材料表面形成 Li_2SiO_3 修饰层,从而在材料表面获得 $\text{SiO}_2@ \text{Li}_2\text{SiO}_3$ 双包覆层。使用 XRD、SEM 和 TEM 对材料进行表征,研究 $\text{SiO}_2@ \text{Li}_2\text{SiO}_3$ 双包覆层在正极材料界面的保护作用 and 促进锂离子传输方面的独特影响。

1 实验部分

1.1 实验样品制备

通过共沉淀法合成前驱体材料 $\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.1}(\text{OH})_2$ 。

正极材料 $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_2$ 的制备:前驱体与 LiOH (阿拉丁,99.9%)按 1:1.05(物质的量比)称量,充分研磨后在纯氧气气氛下 500 $^\circ\text{C}$ 烧结 10 h,随后升温至 820 $^\circ\text{C}$ 烧结 24 h,自然冷却,得到高镍三元正极材料 $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_2$ 。

$\text{SiO}_2@ \text{Li}_2\text{SiO}_3$ 双包覆层正极材料的制备:一定量的 SiO_2 与 $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_2$ 正极材料充分混匀、研磨,得到的黑色粉末在纯氧气气氛下 700 $^\circ\text{C}$ 烧结 12 h,得到 $\text{SiO}_2@ \text{Li}_2\text{SiO}_3$ 包覆的正极材料。将 $\text{SiO}_2@ \text{Li}_2\text{SiO}_3$ 包覆层质量分数 0.5%、1.0% 和 1.5% 的样品分别标记为 0.5%SO@ NCM、1.0%SO@ NCM 和 1.5%SO@ NCM。

1.2 样品表征

采用 X 射线衍射仪(美国布鲁克仪器公司,AXS D8 Advance)分析材料的晶体结构、纯度和相关物质组成。采用扫描电子显微镜(SEM,日本日立公司 JSM 6400 JEOL)、透射电子显微镜(TEM,日本日立公司 JEOL 2100F JEOL)观察材料表面形貌。

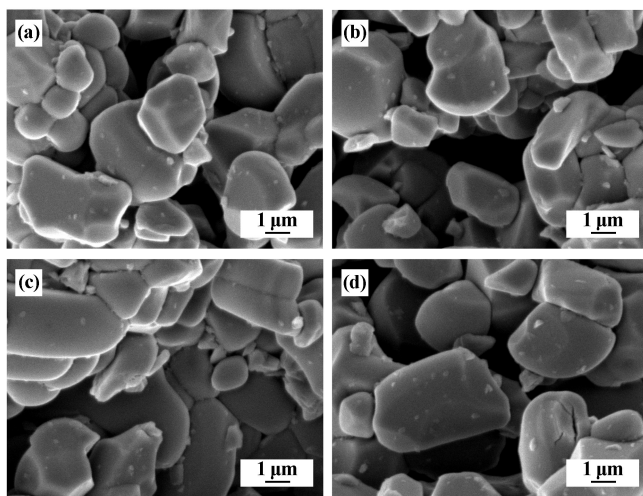
1.3 电化学性能测试

将制备的正极材料、5% Super-P 炭黑与聚偏氟乙烯(PVDF)按质量比 8:1:1 混合均匀,磨成黑色粉末,滴加液态 N-甲基吡咯烷酮(NMP,99.9%),研磨充分形成黑色的糊状浆料,用涂布机一次性涂抹在铝箔上,最终制备成活性正极片。在惰性气体保护的多功能手套箱中制备 CR2032 电池,采用深圳市贝特瑞新能源材料股份有限公司的纯锂作为负极的对电极,微孔聚丙烯(Aladdin)为隔膜,将 1 mol/L LiPF_6 溶解于碳酸乙酯(EC)和碳酸二乙酯(DEC)混合溶液(EC/DEC 体积比 3:7)中作为电解质溶液。采用新威测试系统对电池进行充放电性能检验,测试温度为室温(25 $^\circ\text{C}$),电压范围 2.75~4.6 V(0.5C)。

2 实验结果与分析

2.1 材料物理结构表征

NCM 正极材料和 $\text{SiO}_2@ \text{Li}_2\text{SiO}_3$ 包覆的正极材料形貌见图 1。 $\text{SiO}_2@ \text{Li}_2\text{SiO}_3$ 修饰后,单晶颗粒的微观



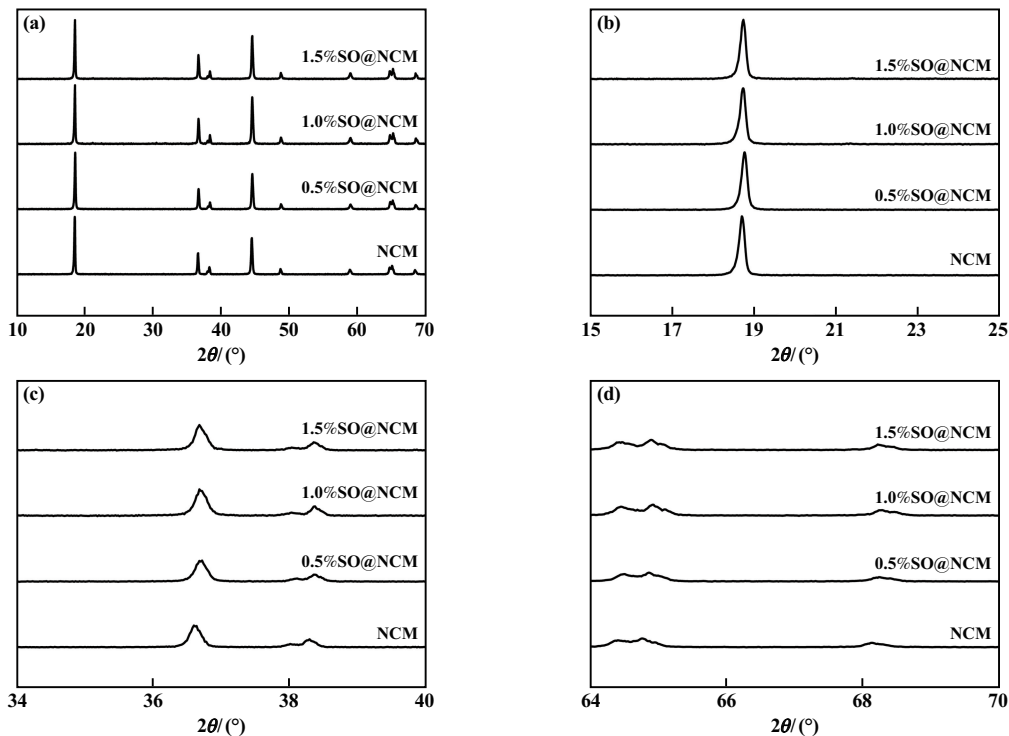
(a) NCM; (b) 0.5%SO@ NCM; (c) 1.0%SO@ NCM; (d) 1.5%SO@ NCM

图 1 材料的 SEM 图

形貌基本保持不变,平均粒径 2~5 μm ,表面光滑,说明 $\text{SiO}_2@ \text{Li}_2\text{SiO}_3$ 异质结的引入不会破坏单晶正极形态。

$\text{SiO}_2@ \text{Li}_2\text{SiO}_3$ 异质结的引入对 NCM 正极材料相纯度和晶体结构的影响见图 2。由图 2 可知,所有样品的衍射峰均与 LiNiO_2 的标准卡片 PDF#89-3601 相匹配,材料属于具有 R-3m 空间群的 $\alpha\text{-NaFeO}_2$ 型层状结构^[15]。XRD 谱图中未观察到其他杂质峰, $\text{SiO}_2@ \text{Li}_2\text{SiO}_3$ 包覆没有引入新的相,这是由于包覆量太少,与 $\text{SiO}_2@ \text{Li}_2\text{SiO}_3$ 相关的峰不明显,同时,随着 $\text{SiO}_2@ \text{Li}_2\text{SiO}_3$ 包覆量增加,样品(003)峰没有发生明显偏移,说明 $\text{SiO}_2@ \text{Li}_2\text{SiO}_3$ 没有进入三元材料晶体结构中,只

是包覆在正极材料的表面。此外,从(006)/(102)和(008)/(110)的分裂峰进一步证明 $\text{SiO}_2@ \text{Li}_2\text{SiO}_3$ 包覆不会破坏材料应有的层状结构^[16]。结合 Rietveld 方法的精修参数(见表 1)对各正极材料进行分析,可以看出 4 个样品的晶格常数 a 和 c 变化不明显,但随着 $\text{SiO}_2@ \text{Li}_2\text{SiO}_3$ 包覆量增加, $\text{Li}^+/\text{Ni}^{2+}$ 混排程度发生了一定变化,NCM、0.5%SO@ NCM、1.0%SO@ NCM 和 1.5%SO@ NCM 阳离子混排程度分别为 4.71%、4.63%、4.42% 和 4.56%,表明 $\text{SiO}_2@ \text{Li}_2\text{SiO}_3$ 包覆会消耗材料表面的残锂,使 $\text{Li}^+/\text{Ni}^{2+}$ 混排值相应减小,可以进一步优化材料表面组成。



(a) XRD 图谱; (b) (003)峰放大图; (c) (006)/(012)峰放大图; (d) (018)/(110)峰放大图

图 2 各材料 XRD 图谱

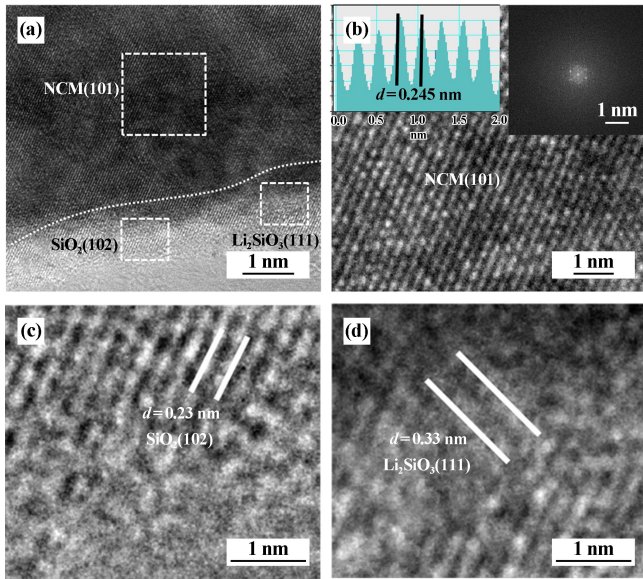
表 1 材料精修参数

材料名称	a/nm	c/nm	c/a 值	V/nm^3	混排程度/%
NCM	0.287 5	1.426 7	4.962	0.102 542	4.71
0.5%SO@ NCM	0.286 8	1.426 3	4.973	0.102 422	4.63
1.0%SO@ NCM	0.287 2	1.427 1	4.969	0.102 431	4.42
1.5%SO@ NCM	0.287 1	1.426 8	4.970	0.102 473	4.56

为了进一步了解 $\text{SiO}_2@ \text{Li}_2\text{SiO}_3$ 包覆对 NCM 正极材料表面微观结构的影响,采用 HRTEM 对 NCM 和 1.0%SO@ NCM 材料进行表征,结果见图 3。在高温烧结过程中添加的过量锂源没有充分反应,在 NCM 正极材料颗粒表面积累,同时过量的锂源与空气中的 CO_2

和 H_2O 反应导致残锂化合物($\text{Li}_2\text{CO}_3/\text{LiOH}$)的形成,该残锂化合物会严重阻碍长循环过程中 Li^+ 的嵌入和脱嵌,影响电池的电化学性能^[17]。经过 $\text{SiO}_2@ \text{Li}_2\text{SiO}_3$ 包覆后,1.0%SO@ NCM 材料表面有一层明显异质结层,厚度 5~10 nm(图 3(a))。颗粒内部经过 HRTEM 放大后,相应的晶格间距为 0.245 nm,对应于 NCM 正极材料的(101)面(图 3(b))。同时,表面晶格间距 0.23 nm 对应于 SiO_2 的(102)面(图 3(c)),另一区域的晶格间距为 0.33 nm,对应于 Li_2SiO_3 的(111)面(图 3(d)),证明了 $\text{SiO}_2@ \text{Li}_2\text{SiO}_3$ 很好地包覆在 NCM 正极材料颗粒的表面,具有快离子导体性质的 Li_2SiO_3 涂层可以显著提高锂离子的传递速率,同时在长循环

过程中 $\text{SiO}_2 @ \text{Li}_2\text{SiO}_3$ 涂层可以防止电解液中 HF 对颗粒表面的腐蚀^[18]。

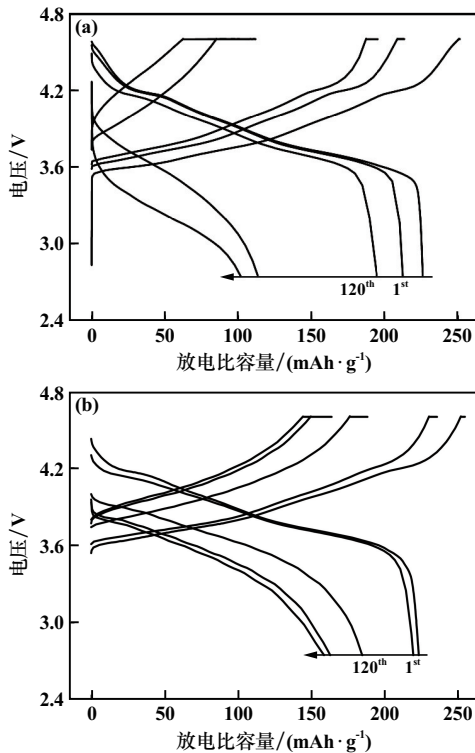


(a) 1.0%SO@NCM; (b) NCM(101)区域放大图;
(c) $\text{SiO}_2(102)$ 区域放大图; (d) $\text{Li}_2\text{SiO}_3(111)$ 区域放大图

图 3 材料的 HRTEM 图

2.2 电化学性能测试

25 °C、2.75~4.6 V 条件下, NCM 和 1.0%SO@NCM 的充放电曲线见图 4。由图 4 可知, 1.0%SO@NCM 充放电曲线重合度较好、化学可逆性强, 而 NCM 充放电

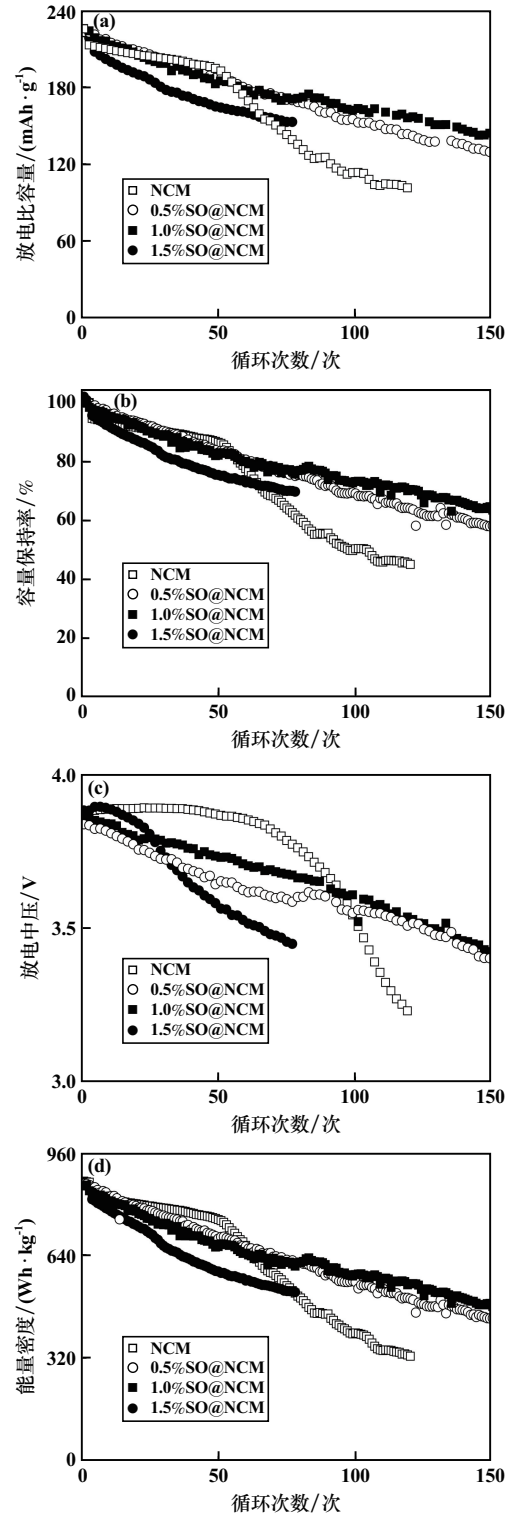


(a) NCM; (b) 1.0%SO@NCM

图 4 NCM 及 1.0%SO@NCM 充放电曲线

曲线重合度差、电化学可逆性差。

各样品循环性能测试结果见图 5。NCM、0.5%SO@NCM、1.0%SO@NCM、1.5%SO@NCM 正极材料的初始放电比容量分别为 225.20、222.60、225.40、222.90 mAh/g, 初始放电容量的差距不明显, 说明包覆层的存在并不会影响 Li^+ 的嵌入/脱嵌过程^[19]。此外, 随着充电深度

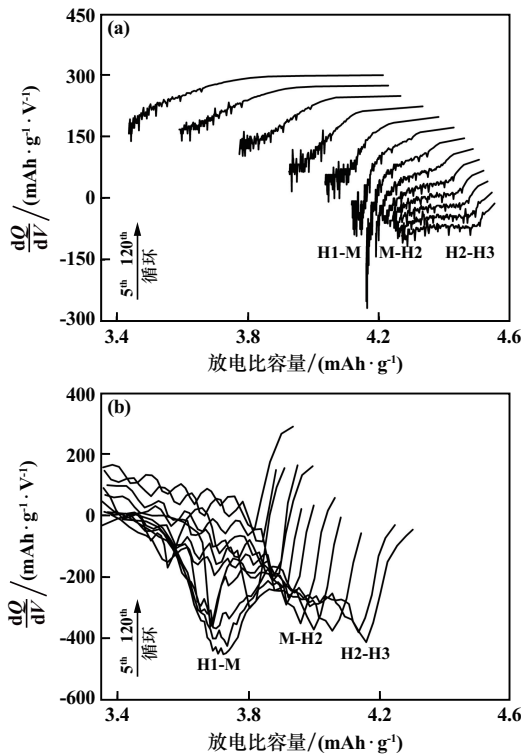


(a) 放电比容量; (b) 容量保持率; (c) 放电中压; (d) 能量密度

图 5 各样品循环性能测试结果

增加, $\text{SiO}_2@ \text{Li}_2\text{SiO}_3$ 修饰的正极材料有更多的活性 Li^+ 被释放出来, 材料的容量保持率较好, 在 120 次循环后, NCM、1.0%SO@ NCM、1.5%SO@ NCM 正极材料的放电比容量分别为 100.10、156.88、142.80 mAh/g, 相应的容量保持率分别为 45.10%、70.52%、64.06%。此外, 1.0%SO@ NCM 在长循环过程中电压平台明显, 放电中压较大, 这种现象为材料保持较好的能量密度提供了保证, 相应的能量密度数据表明, NCM 在 120 次循环后能量密度仅 325.66 Wh/kg, 而 1.0%SO@ NCM 的能量密度为 549.64 Wh/kg, 远高于本体 NCM, 说明 $\text{SiO}_2@ \text{Li}_2\text{SiO}_3$ 修饰后在一定程度上提高了电化学反应动力学, 电化学可逆性强。

为了研究 $\text{SiO}_2@ \text{Li}_2\text{SiO}_3$ 修饰层对电化学反应可逆性的影响, 在 2.75~4.6 V、0.5C 条件下比较了样品不同循环次数的微分容量曲线 dQ/dV , 结果见图 6。从 dQ/dV 曲线可以看出, 电化学氧化还原过程中峰值位置的差异很明显, 表明 $\text{SiO}_2@ \text{Li}_2\text{SiO}_3$ 修饰层对电池的极化有明显抑制作用。正极材料在电化学反应过程中会经历不同程度的相变, 从最初的六方相 H1 到单斜相 M、再从 M 相到第 2 个六方相 H2、最后 H2 到第 3 个六方相 H3 的相变, 其中代表 H1-M 相变的峰最明显, 可以通过对比 H1-M 相变氧化还原峰之间的电压差来判断极化程度^[20]。4.2 V 时, NCM 还原峰强度逐渐减弱甚至消失, 表明长循环过程中材料的结构稳定



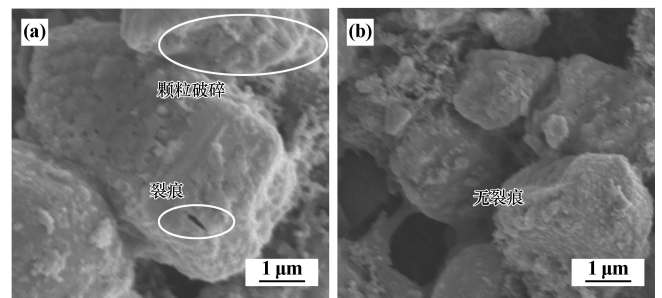
(a) NCM; (b) 1.0%SO@ NCM

图 6 样品微分容量曲线

性逐渐变差; 而 1.0%SO@ NCM 的 H2→H3 相变对应的还原峰强度基本不变, 极化现象不明显, 表明相变的可逆性, 材料没有发生明显退化, 在长循环过程中有利于 Li^+ 的迁移。

2.3 循环后材料表征

为了研究 $\text{SiO}_2@ \text{Li}_2\text{SiO}_3$ 修饰层在长循环过程中对正极材料表面结构和形貌的影响, 对 NCM 与 1.0%SO@ NCM 的循环 120 次后电极片进行了 SEM 观察, 结果见图 7。NCM 正极材料表面出现明显破碎的小颗粒, 说明材料遭受了强烈的电解液腐蚀和渗透, 这种长期腐蚀使材料界面发生改变, 造成长循环后颗粒表面微裂痕的形成; 纳米级微裂痕会进一步渗透到颗粒内部, 使材料结构发生不可逆的改变。1.0%SO@ NCM 正极材料表面有裂纹, $\text{SiO}_2@ \text{Li}_2\text{SiO}_3$ 修饰层对正极表面具有一定的保护作用, 可以保护正极材料免受 HF 的侵蚀, 并进一步提供快速的 Li^+ 导电网络, 加快锂离子的传输过程, 降低副反应的发生, 提高界面稳定性^[21]。



(a) NCM; (b) 1.0%SO@ NCM

图 7 循环 120 次后样品 SEM 图

3 结 论

1) 采用高温固相烧结法将 SiO_2 包覆在 NCM 正极材料表面, 同时在烧结过程中, 发生 $\text{SiO}_2 + 2\text{LiOH} = \text{Li}_2\text{SiO}_3 + \text{H}_2\text{O}$ 反应, 在 NCM 正极材料表面形成 $\text{SiO}_2@ \text{Li}_2\text{SiO}_3$ 双包覆层。 $\text{SiO}_2@ \text{Li}_2\text{SiO}_3$ 改性后增加了材料界面处的传输网络, 加速了 Li^+ 的传输, 提高正极界面的电化学可逆性。

2) $\text{SiO}_2@ \text{Li}_2\text{SiO}_3$ 双包覆层能抑制界面处副反应的发生, 保护正极材料免受 HF 的侵蚀。

3) $\text{SiO}_2@ \text{Li}_2\text{SiO}_3$ 改性后样品具有更好的循环性能, 1.0%SO@ NCM 初始放电比容量为 225.40 mAh/g, 循环 120 次后比容量为 156.88 mAh/g, 远高于 $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_2$ 的 100.1 mAh/g。

4) 该方法可为改善高镍正极材料电化学性能提供一种新颖而有价值的途径。

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 LiNi_{0.8}Co_{0.1}Mn_{0.1}O₂ [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 LiNi_{0.95}Mn_{0.05}O₂ 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 LiNi_{1-x-y}Co_xMn_yO₂ 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 LiTi₂(PO₄)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 Li₄Mn₅O₁₂ 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 Li(Ni_{0.4}Co_{0.3}Mn_{0.3})O₂ cathode by surface modification using Li₃PO₄-based materials[J]. Power Sources, 2011,196:6847-6855.
- [13] LI P L, XUE L L, LI Y J, et al. Modification of LiNi_{0.5}Co_{0.2}Mn_{0.3}O₂ cathode material using nano TiO₂ 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 Ni_{0.8}Co_{0.1}Mn_{0.1} and LiNi_{0.8}Co_{0.1}Mn_{0.1}O₂ [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 LiNi_{0.825}Co_{0.115}Mn_{0.06}O₂ 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 LiNi_{0.8}Co_{0.1}Mn_{0.1}O₂ 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 LiNi_{0.8}Co_{0.1}Mn_{0.1}O₂/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. Li₂ZrO₃ 原位包覆提升 LiNi_{0.6}Co_{0.2}Mn_{0.2}O₂ 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 Li[Ni_{0.7}Mn_{0.3}]O₂ [J]. Journal of The Electrochemical Society, 2014,161:A920-A926.
- 引用本文: 陈奎元,李凯强,李岩璞. SiO₂@Li₂SiO₃ 双包覆层策略改善正极材料 LiNi_{0.8}Co_{0.1}Mn_{0.1}O₂ 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 LiMn₂O₄ 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 LiMn₂O₄ 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 LiMn₂O₄ with high electrochemical performance [J]. International Journal of Electrochemical Science, 2020,15(7):6188-6197.
- [12] 席帅,唐娟敏,旷焕,等. LiNi_{0.6}Co_{0.1}Mn_{0.3}O₂ 材料的制备及其 Nb₂O₅ 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)