二氧化锡溶胶凝胶法表面修饰锰酸锂正极材料的研究①

谢雪珍，陈海欣，叶有明，韦友欢
（广西无机材料绿色制备与应用重点实验室，广西科技师范学院化学与材料工程学院，广西 来宾 546199）

摘　要：为优化锰酸锂（LMO）正极材料的电化学性能，采用金属氧化物（SnO_2、ZrO_2、La_2O_3、TiO_2）对锰酸锂正极材料进行包覆改性。结果表明，金属氧化物包覆不会改变 LMO 正极材料尖晶石八面体的基本形貌和结构；SnO_2 包覆的正极材料 SnO_2@LMO 样品电化学性能优于其他氧化物包覆的正极材料样品。1*C* 倍率下，SnO_2@LMO 首圈放电比容量可达 109.87 mAh/g、循环保持率高达 98.01%，在高倍率下，容量衰减缓慢，倍率性能更优；CV 与 EIS 分析结果证实，SnO_2 包覆层形成了稳定的初始界面，使 SnO_2@LMO 在循环后仍保持良好的可逆性；SnO_2@LMO 表面膜电阻（R_s）与电荷转移电阻（R_{ct}）均最低，界面稳定性和电荷转移动力学最优。

关键词：锰酸锂；金属氧化物；表面修饰；溶胶凝胶法；表面包覆；正极材料
中图分类号：TQ137　　**文献标志码**：A　　doi：10.3969/j.issn.0253-6099.2026.02.030
文章编号：0253-6099（2026）02-0184-06

Surface Modification of Lithium Manganate Cathode Materials by Sol-Gel Synthesis of Tin Oxide

XIE Xuezhen, CHEN Haixin, YE Youming, WEI Youhuan
(*Guangxi Key Laboratory of Green Preparation and Application of Inorganic Materials*, *College of Chemistry and Materials Engineering*, *Guangxi Science & Technology Normal University*, *Laibin* 546199, *Guangxi*, *China*)

Abstract: To optimize the electrochemical performance of lithium manganate (LMO) cathode materials, metal oxides (SnO_2, ZrO_2, La_2O_3, TiO_2) were employed for the coating modification of LMO cathodes. The results show that metal oxide coatings do not change the basic morphology and spinel octahedral structure of LMO cathode materials. The SnO_2-coated cathode material (SnO_2@LMO) exhibits better electrochemical performance than those coated with other oxides. SnO_2@LMO delivers an initial discharge specific capacity of 109.87 mAh/g at 1*C* rate, with a capacity cycle retention rate as high as 98.01%. At high rates, it shows slower capacity fading and superior rate capability. CV and EIS analyses confirm that the SnO_2 coating forms a stable initial interface, enabling SnO_2@LMO to maintain good reversibility after cycling. SnO_2@LMO has both the lowest surface film resistance (R_s) and charge transfer resistance (R_{ct}), delivers optimal interface stability and charge transfer kinetics.

Key words: lithium manganate; metal oxide; surface modification; sol-gel method; surface coating; cathode material

在全球能源危机与环境污染的双重压力下，锂离子电池凭借高比能量、高可逆性等特性广泛应用于储能领域。但锂资源短缺与电池性能瓶颈（如电动汽车电池续航衰减、安全隐患）限制了其发展，正极材料革新迫在眉睫[1]。尖晶石型锰酸锂 $LiMn_2O_4$（LMO）以独特结构脱颖而出，其立方尖晶石结构形成三维锂离子扩散通道，相较钴酸锂和三元材料的二维层状结构，离子传导效率更高[2-3]。这种结构优势赋予其出色的电化学性能，配合其较高工作电压与突出安全性，能更好地满足高功率充放电需求。同时，锰元素储量丰富、价格低廉，使得 LMO 兼具成本优势、资源优势、结构稳定、性能良好等优点，使其在锂电池正极材料领域具备强大综合竞争力。

尽管锰酸锂正极材料拥有巨大的应用潜力，但其比容量的快速衰减严重制约了它的广泛使用。目前，该材料的应用面临三大技术障碍：一是高温循环

① **收稿日期**：2025-11-01
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）
作者简介：谢雪珍（1983—），女，广西灵山人，硕士，教授，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：韦友欢（1969—），男，广西上林人，硕士，教授，主要从事重金属污染及其资源再利用。E-mail：495480545@qq.com

稳定性差,在 50 ℃以上的环境中,Jahn-Teller 效应引发 Mn^{3+}歧化反应,导致晶体结构坍塌,容量迅速衰减;二是电解液兼容性差,高温或高电压(>4.2 V)工作状态下电解液分解加剧,产生 HF(氢氟酸)和其他副产物,形成阻抗层阻碍锂离子传输;三是锰的溶解,电解液中的 HF 由 $LiPF_6$分解产生,与 Mn^{3+}发生歧化反应($Mn^{3+} \longrightarrow Mn^{2+} + Mn^{4+}$),导致锰溶解到电解液中[4-5]。

目前主要通过对 LMO 材料进行掺杂改性[6-7]及表面包覆改性来解决 LMO 的容量衰减问题。LMO 的掺杂改性通过引入异质元素或离子进入其晶体结构,可以提升材料的结构稳定性与电化学性能。包覆改性作为一种材料表面处理技术,通过在外表面构建功能性保护层或导电涂层,可阻断电解液侵蚀,抑制锰溶解与副反应,实现材料界面稳定性与电化学性能的双重提升。当前,应用于包覆改性的材料主要涵盖无机氧化物、碳基材料、聚合物、固溶体等类别[8-11]。本文拟采用金属氧化物包覆改性锰酸锂,旨在通过金属氧化物包覆构建物理屏障,抑制电解液侵蚀与结构劣化,减少活性物质的损失,提升材料电化学性能。

1　实验部分

1.1　溶胶凝胶法制备二氧化锡包覆锰酸锂正极材料

五水合四氯化锡溶解后与柠檬酸螯合,滴加氨水水解生成氢氧化锡胶体,再与锰酸锂混合、煅烧,即得二氧化锡包覆改性锰酸锂[12]。制备过程中主要反应式如下:

$$SnCl_4 \cdot 5H_2O \rightleftharpoons Sn^{4+} + 4Cl^- + 5H_2O \quad (1)$$

$$Sn^{4+} + H_3Cit \rightleftharpoons [Sn(Cit)]^+ + 3H^+ \quad (2)$$

$$[Sn(Cit)]^+ + 4NH_3 \cdot H_2O \rightleftharpoons Sn(OH)_4 + Cit^{3-} + 4NH_4^+ \quad (3)$$

$$Sn(OH)_4 \rightleftharpoons SnO_2 + 2H_2O \quad (4)$$

式中 Cit 为柠檬酸根。

1.2　主要试剂及仪器

主要试剂:锰酸锂(上海麦克林生化科技股份有限公司)、五水合四氯化锡($SnCl_4 \cdot 5H_2O$,广东光华科技股份有限公司)、氧化镧(成都金山化学试剂有限公司)、氧化锆[福晨(天津)化学试剂有限公司]、二氧化钛(上海麦克林生化科技股份有限公司)、柠檬酸[重庆川东化工(集团)有限公司]、草酸[重庆川东化工(集团)有限公司]、氨水(成都金山化学试剂有限公司),均为分析纯。聚偏二氟乙烯(PVDF,上海麦克林生化科技有限公司)、乙炔碳黑(天津市宝驰化工科技有限公司)、N-甲基吡咯烷酮(NMP,上海麦克林生化科技股份有限公司)均为电池级。

主要仪器:行星式球磨机(QM-3SP2,南京南大仪器有限公司)、机械搅拌器(DXY-7L,深圳市鼎鑫宜实验设备有限公司)、箱式马弗炉(SXL-1400 C,上海钜晶精密仪器制造有限公司)、电热鼓风干燥箱(101-3A,鹤壁市华泰仪器仪表有限公司)、真空干燥箱(DZ-2BE,天津市泰斯特仪器有限公司)、红外烘干平板涂覆机(MSK-AFA-ES200,深圳市科晶智达科技有限公司)、扣式电池切片机(MSK-T10,深圳市科晶智达科技有限公司)、扣式电池液压封口机(JK-YYFK-20,深圳市科晶智达科技有限公司)、真空手套箱(uSuper 系列,上海米开罗那机电技术有限公司)、新威电池测试系统(CT-ZWJ-4′S-T-1U,深圳市新威尔电子有限公司)、电化学工作站(CHI760e,上海辰华仪器有限公司)、X 射线衍射仪(日本 Rigaku Ultima IV,日本理学公司)、扫描电子显微镜[捷克 TESCAN MIRA LMS,泰思肯(中国)有限公司]。

1.3　实验方法

1.3.1　溶胶凝胶法制备二氧化锡包覆锰酸锂

称取 0.29 g 五水合四氯化锡配制成 0.13 mol/L 的溶液,备用。向溶液中按 $SnCl_4 \cdot 5H_2O$ 与柠檬酸质量比 5∶1加入柠檬酸,将混合溶液加热至 50 ℃,机械搅拌下缓慢滴加 0.5 mol/L 氨水溶液直至 pH 值为 7~9,停止滴加氨水溶液,静置,自然冷却,陈化 4 h,过滤,洗涤,得到氢氧化亚锡溶胶。

将胶状沉淀用蒸馏水进行多次洗涤,取上层清液用 0.1 mol/L 的 $AgNO_3$ 检验,至无沉淀产生。将溶胶加热到 50 ℃,向其加入饱和草酸溶液调节 pH 值至 1.5~2.0,机械搅拌 2 h,最终形成透明均匀的 $Sn(OH)_4$ 水溶胶体系。向水溶胶中加入 10 g 锰酸锂,继续机械搅拌 2 h,进行 12 h 陈化,过滤,100 ℃干燥 2 h,研磨 30 min 后,置于马弗炉中 600 ℃煅烧 3 h,待样品冷却后取出研磨过筛,得到包覆量为 1%(质量分数)的 SnO_2 包覆锰酸锂正极材料,标记为 SnO_2@ LMO。

1.3.2　其他氧化物包覆锰酸锂

在 4 个球磨罐内,均加入 10 g 锰酸锂,其中 2~4 号罐分别放入 0.1 g 氧化锆、0.1 g 氧化镧、0.1 g 二氧化钛,机械球磨 3 h 后取出,于 105 ℃干燥箱中干燥 2 h,研磨过筛,得到未包覆的锰酸锂和氧化锆、氧化镧、二氧化钛包覆量(质量分数)均为 1%的包覆锰酸锂,分别标记为 LMO、ZrO_2@ LMO、La_2O_3@ LMO、TiO_2@ LMO。

1.3.3　纽扣电池的制备及电化学性能测试

将锰酸锂正极材料、乙炔炭黑与 PVDF 按质量比 8∶1∶1充分混匀、研磨,干燥 10 h,加入适量 N-甲基吡

咯烷酮,研磨成均匀的浆料。用红外烘干平板涂覆机将浆料均匀涂覆于铝箔表面,在 90 ℃真空干燥箱中恒温干燥 4 h 除去 NMP。最后,干燥、切片后,在惰性气氛保护的真空手套箱中,按照正极壳、正极片、电解液、隔膜、锂片负极、垫片、弹片、负极壳的顺序组装成电池[13],取出,静置 10 h,对其进行电化学性能测试。

2 实验结果与讨论

2.1 包覆改性对 LMO 正极材料组织形貌的影响

2.1.1 包覆改性前后锰酸锂 XRD 分析

金属氧化物包覆及未包覆锰酸锂的 XRD 图谱如图 1 所示。从图 1 可以看出,与未包覆的 LMO 对比,经 ZrO_2、La_2O_3、TiO_2、SnO_2 包覆后,材料 XRD 衍射峰位置基本保持一致,均未出现明显杂峰,表明包覆过程中并未产生大的杂相,包覆工艺相对稳定,未产生 LMO 与包覆材料之间因化学反应而生成的新物质。

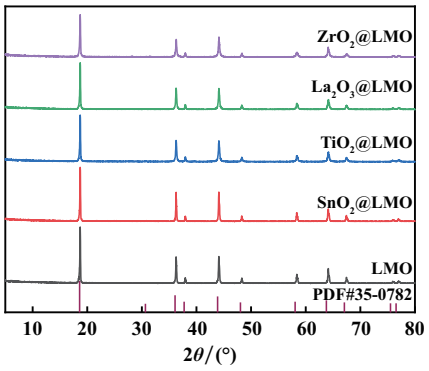


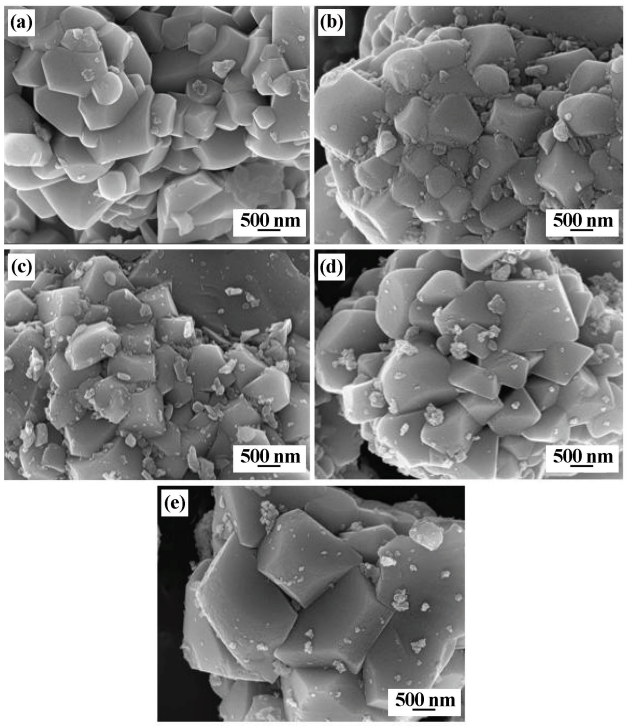
图 1 金属氧化物包覆及未包覆锰酸锂的 XRD 图谱

Fig. 1 XRD patterns of lithium manganate before and after being coated with metal oxides

2.1.2 包覆改性前后锰酸锂 SEM 及 EDS 分析

包覆前后锰酸锂的 SEM 图像见图 2。从图 2 可以看到,包覆后样品的粒径和形状与未包覆样品并无显著差异,均为八面体形貌,说明在氧化物包覆过程中,LMO 正极材料的晶体结构没有大的改变,这与 XRD 分析结果一致。受包覆材料的影响,样品颗粒表面呈现一定程度的粗糙度,边缘部位也出现了钝化现象。这一特征有力证明 ZrO_2、La_2O_3、TiO_2、SnO_2 成功包覆在 LMO 表面,形成的薄膜有利于抑制 Mn 的溶解。

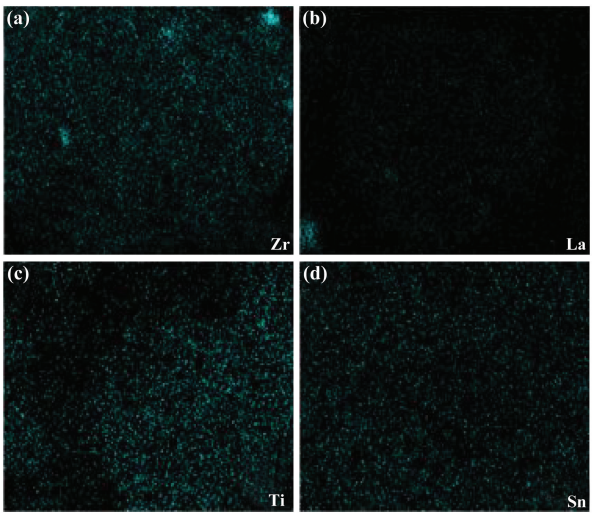
图 3 为金属氧化物包覆改性后锰酸锂 Zr、La、Ti、Sn 元素面扫分布情况。从图 3 可以看到,在 1%包覆量下,SnO_2@ LMO 中 Sn 元素的信号点分布相对均匀,分散性较好;TiO_2@ LMO、ZrO_2@ LMO 和 La_2O_3@ LMO 中,Ti、Zr 和 La 元素的分布均匀性相对较差。这表明 SnO_2包覆效果优于其他3种氧化物。SnO_2包覆层厚度适中、界面结合紧密,有效隔绝了电解液与活性物质的直接接触,从而提升了材料在高温循环中的结构稳定性。



(a) LMO; (b) ZrO_2@ LMO; (c) La_2O_3@ LMO; (d) TiO_2@ LMO; (e) SnO_2@ LMO

图 2 包覆前后锰酸锂的 SEM 图像

Fig. 2 SEM images of lithium manganate before and after coating



(a) ZrO_2@ LMO; (b) La_2O_3@ LMO; (c) TiO_2@ LMO; (d) SnO_2@ LMO

图 3 包覆改性后锰酸锂的元素面扫分布图

Fig. 3 EDS analysis of lithium manganate after coating modification

2.2 包覆改性前后锰酸锂电化学性能

2.2.1 包覆改性前后锰酸锂的首圈充放电曲线

为了筛选出较优的金属氧化物包覆材料,对 5 个

样品在 1*C* 倍率下进行充放电测试，结果如图 4 所示。

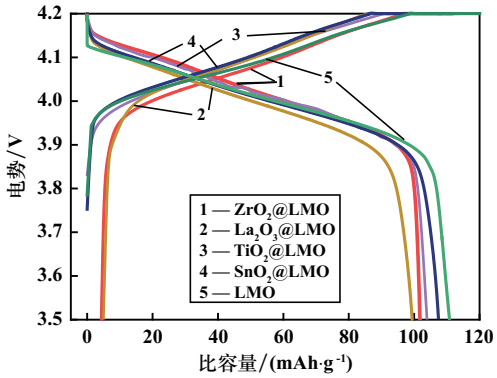


图 4　包覆前后锰酸锂的首圈充放电曲线

Fig. 4　First-cycle charge/discharge curves of lithium manganate before and after coating

ZrO_2@LMO、La_2O_3@LMO、TiO_2@LMO、SnO_2@LMO 和 LMO 样品的首圈放电比容量分别为 103.03、101.83、108.16、109.87 和 114.12 mAh/g，首圈库仑效率分别为 92.11%、89.59%、96.90%、98.60%和 99.09%。可以看出，包覆后材料在首圈放电时，所能达到的比容量值以及首圈库仑效率均低于未进行包覆处理的 LMO。原因是包覆层具备一定厚度，延长了锂离子在充放电过程中嵌入和脱出锰酸锂晶格的路径，阻碍了锂离子扩散，从而降低首圈库仑效率[8]。对比 4 种金属氧化物包覆的 LMO，发现 SnO_2@LMO 在首圈放电比容量上表现最佳，达到 109.87 mAh/g。

2.2.2　包覆改性前后锰酸锂的循环放电比容量

为进一步了解金属氧化物包覆改性对正极材料产生的影响，对 5 个样品开展 1*C* 倍率下的 50 次循环充放电测试，包覆前后锰酸锂的循环性能如图 5 所示。由图 5 可见，1*C* 倍率下，ZrO_2@LMO、La_2O_3@LMO、TiO_2@LMO、SnO_2@LMO 和未包覆的 LMO 循环50 次后容量保持率分别为 97.27%、96.74%、97.20%、98.01%、94.87%。从容量保持率看，经过金属氧化物包覆处理的材料，其容量保持率均优于未包覆的 LMO，这表明金属氧化物的包覆能增强 LMO 的循环稳定性，并有效减缓容量衰减，4 种氧化物对稳定 LMO 循环性能的效果差别不大，其中 SnO_2@LMO 更优。

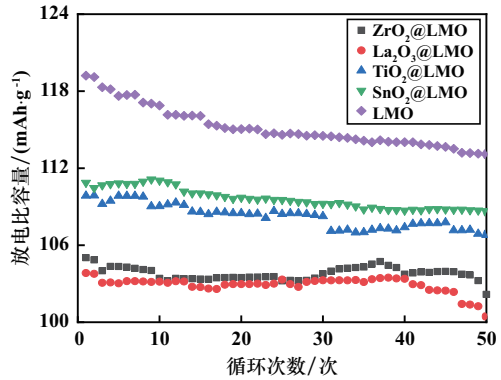


图 5　包覆前后锰酸锂的循环性能

Fig. 5　Cycling performance of lithium manganate before and after coating

2.2.3　包覆改性前后锰酸锂的倍率性能

包覆前后锰酸锂的倍率性能如图 6 所示。从图 6 可知，包覆前后的 LMO 材料在低倍率（0.5*C* 和 1*C*）下的放电比容量相对较高且变化较小；随着倍率增加，放电比容量出现不同程度的降低。未包覆 LMO 在0.5*C* 和 1*C* 倍率下放电时，放电比容量分别为 118.57 和 114.12 mAh/g，但在 10*C* 高倍率下，其放电比容量骤降至 85.73 mAh/g，容量衰减严重。这表明，未包覆 LMO 倍率性能较差，难以满足快速充放电的需求。La_2O_3@LMO、TiO_2@LMO 也出现了较为严重的容量衰减。ZrO_2@LMO 在高倍率下容量下降相对较缓，在0.5*C* 和 1*C* 倍率下，放电比容量分别为 98.78 和97.02 mAh/g，在 5*C* 和 10*C* 高倍率下，放电比容量分别为 91.60 和 86.24 mAh/g。SnO_2@LMO 在 0.5*C* 和 1*C* 倍率下，放电比容量为 110.73 和 109.87 mAh/g，在 5*C*、10*C* 高倍率下，放电比容量分别为 101.97、99.64 mAh/g。从以上数据可以看出，在不同倍率的充放电循环过程中，SnO_2 包覆在改善倍率性能方面效果更优。

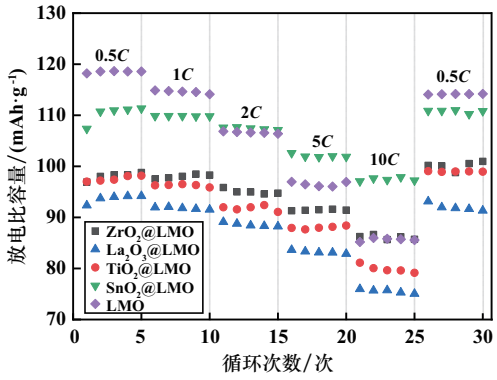


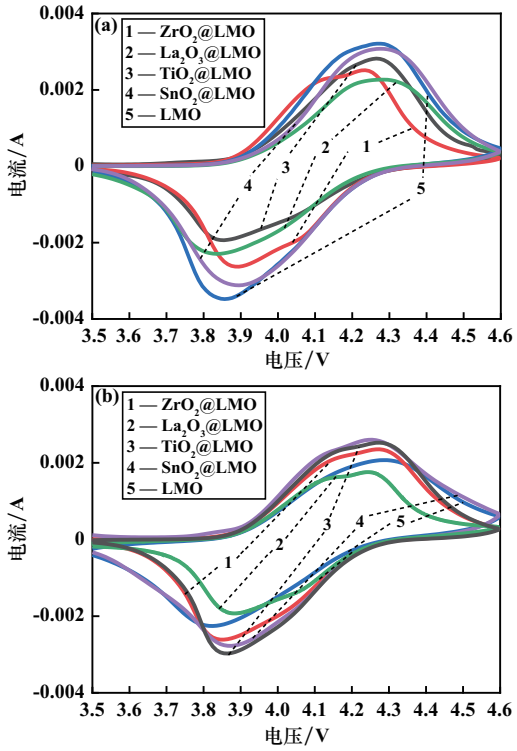
图 6　包覆前后锰酸锂的倍率性能

Fig. 6　Rate performance of lithium manganate before and after coating

2.2.4　包覆前后锰酸锂的循环伏安曲线

5 个样品在 1*C* 倍率下的首圈充放电及循环 50 次后的循环伏安（CV）曲线如图 7 所示。每一条 CV 曲线中均呈现一对氧化还原峰，对应充放电的电压平台区域。未包覆 LMO 展现出了最高的峰值电流，表明其具备最高的初始放电容量。SnO_2@LMO 的峰值电位差值小于其他 4 个样品且展现较高的峰电流。经过 50 次循环后，各样品的氧化峰与还原峰电位与循环前

相比出现了一定偏移,峰面积减小,对称性变差,说明循环过程降低了其电极反应活性,可能是活性物质减少或电极材料导电性下降等原因所致。相比之下,SnO_2@ LMO 在循环后仍保持较高的峰值电流和良好的峰对称性,可逆性优于其他样品。



(a) 循环前;(b) 循环 50 次后

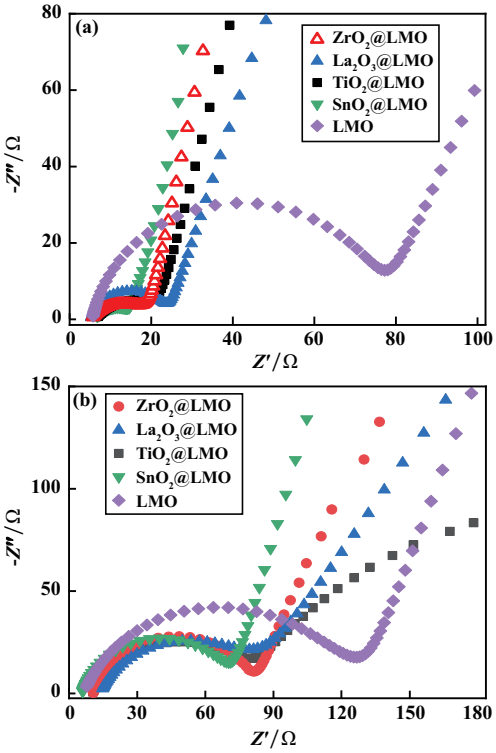
图 7 包覆前后锰酸锂的 CV 曲线

Fig. 7 CV curves of lithium manganate before and after coating

2.2.5 包覆前后锰酸锂的交流阻抗谱分析

图 8 为样品包覆前后的交流阻抗谱。各样品的阻抗谱均由高频区的一个半圆和低频区的一条斜线组成,符合典型的电化学储锂特征。其中,高频区半圆反映电荷转移电阻(R_{ct}),低频区斜线与锂离子扩散过程相关[14]。通过比较半圆弧直径可知,SnO_2@ LMO 的半圆直径最小,表明其在电荷转移过程中阻力最小、反应动力学最优。

表 1 列出了拟合所得表面膜电阻(R_s)和电荷转移电阻(R_{ct})。从 R_s 来看,循环前包覆样品的 R_s 值略高于未包覆 LMO,这是包覆层本身的物理阻隔所致;循环 50 次后,未包覆 LMO、La_2O_3@ LMO 和TiO_2@ LMO的 R_s 值显著增大,表明其表面生成了不稳定或高阻抗的 SEI 膜;而 ZrO_2@ LMO 和 SnO_2@ LMO 的 R_s 值变化较小,说明二者的包覆层形成了稳定的初始界面,有效抑制了循环过程中 SEI 膜的过度生长。从 R_{ct}来看,循环前后,所有包覆样品的 R_{ct}值均低于未包覆 LMO,证实包覆层改善了电极/电解液界面的电荷传导。其中,SnO_2@ LMO 在循环前后的 R_{ct}值均最低,展现出更优异的界面稳定性和电荷转移动力学。



(a) 循环前;(b) 循环 50 次后

图 8 样品包覆前后的交流阻抗谱

Fig. 8 EIS spectra of lithium manganate before and after coating

表 1 样品表面膜电阻(R_s)和电荷转移电阻(R_{ct})拟合结果

Table 1 Fitting data of R_s and R_{ct} of samples

样品名称	R_s/Ω		R_{ct}/Ω	
	循环前	循环后	循环前	循环后
LMO	3.42	6.98	77.22	128.10
ZrO_2@ LMO	5.20	6.80	18.83	56.06
La_2O_3@ LMO	5.21	13.77	14.50	66.40
TiO_2@ LMO	5.90	10.11	15.39	58.28
SnO_2@ LMO	5.72	6.25	12.30	55.86

综上所述,SnO_2包覆层不仅自身结构稳定,还能有效抑制副反应,使电极在长循环过程中保持较低的阻抗,这是其电化学性能优越的重要原因。

3 结论

为优化锰酸锂正极材料的电化学特性,本文采用金属氧化物对锰酸锂正极材料实施包覆改性。通过溶胶-凝胶法制备 SnO_2包覆量 1%的锰酸锂正极材料,采用球磨法制备 ZrO_2、La_2O_3、TiO_2 包覆量均为 1%的改性锰酸锂,通过对所制备材料进行 XRD、SEM、EDS 分

析和电化学性能测试,得到以下结论。

1) 由 XRD、SEM、EDS 测试结果分析可知,金属氧化物包覆不会改变 LMO 正极材料尖晶石八面体的基本形貌和结构。

2) 电化学性能测试结果显示:SnO_2@ LMO 在 1C 倍率下,首圈放电比容量可达 109.87 mAh/g,循环保持率高达 98.01%;在高倍率下,SnO_2@ LMO 容量衰减缓慢,SnO_2包覆显著改善电池倍率性能。

3) CV 分析结果表明,SnO_2@ LMO 在循环后仍保持较高的峰值电流和良好的峰对称性,可逆性优于其他样品。

4) EIS 分析结果显示,从 R_s 看,ZrO_2@ LMO 和 SnO_2@ LMO 循环后变化小,包覆层形成了稳定的初始界面;从 R_{ct}看,循环前后,包覆样品的 R_{ct}值均低于未包覆样品,其中,SnO_2@ LMO 的 R_{ct}最低,展现出优异的界面稳定性和电荷转移动力学。

5) SnO_2@ LMO 在首圈放电比容量、循环保持率、高倍率下高放电比容量、阻抗等方面表现良好,优于 ZrO_2、La_2O_3、TiO_2 氧化物包覆和未包覆的 LMO,电化学性能较佳。因此,SnO_2 包覆是提升锰酸锂正极材料综合电化学性能的有效策略,具备规模化应用潜力。

参考文献(References):

[1] ZHANG Y, SUN W, XU R, et al. Lithium extraction from water lithium resources through green electrochemical-battery approaches: A comprehensive review[J]. Journal of Cleaner Production, 2021,285: 124905.

[2] 刘其斌,岳有涛,申敏,等. Mg^{2+}掺杂对锰酸锂正极材料电化学性能的影响[J]. 贵州大学学报(自然科学版), 2023,40(2):11-16.
LIU Qibin, YUE Youtao, SHEN Min, et al. Effect of Mg^{2+} doping on electrochemical properties of $LiMn_2O_4$ cathode materials[J]. Journal of Guizhou University (Natural Science), 2023,40(2):11-16.

[3] 许若冰,蒋顺豪,秦嘉壑,等. 尖晶石型 $LiMn_2O_4$的包覆改性及其盐湖提锂性能研究[J]. 有色金属材料与工程, 2025,46(6):9-17.
XU Ruobing, JIANG Shunhao, QIN Jiahe, et al. Coating of spinel $LiMn_2O_4$ for lithium extraction form salt lake brines[J]. Nonferrous Meaterials and Engineering, 2025,46(6):9-17.

[4] YANG S Y, YAN P, BAO W D, et al. Surface magnesium substitution at spinel lithium manganate 8a tetrahedral sites for suppressed manganese dissolution and enhanced cycle stability[J]. ACS Energy Letters, 2023,8(10):4278-4286.

[5] ZHANG B, ZHANG Y N, DUAN J G, et al. Suppressing the Mn dissolution in $LiMn_2O_4$ positive materials toward long-life lithium ion battery through Gd_2O_3 surface modification[J]. Ionics, 2023,29(1): 43-50.

[6] NIU Y, WANG J, WANG P F, et al. Suppressing the Mn dissolution in $LiMn_2O_4$ positive materials toward long-life lithium ion battery through Gd_2O_3 surface modification[J]. Applied Surface Science, 2025,681(1):161552.

[7] ZHANG B, ZHANG Y J, ZHANG Q, et al. Spinel $LiMn_2O_4$ with remarkable electrochemical performances by synergistic enhancement of double-cation (Sm^{3+}, Mo^{6+}) doping for Li-ion batteries[J]. JOM, 2022,74(12):4672-4681.

[8] WANG J, NIE P, XU G Y, et al. High-voltage $LiNi_{0.45}Cr_{0.1}Mn_{1.45}O_4$ cathode with superlong cycle performance for wide temperature lithium-ion batteries[J]. Advanced Functional Materials, 2018,28(4): 1704808.

[9] 苏语婷,邢晓燕,李学田. 三氧化钼包覆改性镍锰酸锂正极材料[J]. 辽宁化工, 2024,53(9):1399-1402.
SU Yuting, XING Xiaoyan, LI Xuetian. Modification of lithium nickel manganate cathode material by molybdenum trioxide coating[J]. Liaoning Chemical Industry, 2024,53(9):1399-1402.

[10] PATEL S, KUMAR SINGH R, KUMAR R. Structural and electronic property of $AlPO_4$ modified $LiMn_2O_4$ material for Li-ion battery application[J]. Materials Today: Proceedings, 2021,42:776-780.

[11] WANG X, WANG H, WEN J F, et al. Surface modification of $LiMn_2O_4$ cathode with $LaCoO_3$ by a molten salt method for lithium ion batteries[J]. Ceramics International, 2021,47(5):6434-6441.

[12] 付煜,张柏爽,杨健茂,等. 锰酸锂材料在电化学提锂应用中的研究进展[J]. 无机盐工业, 2024,56(12):62-69.
FU Yu, ZHANG Boshuang, YANG Jianmao, et al. Research progress of lithium manganese oxide materials in electrochemical lithium extraction applications[J]. Inorganic Chemicals Industry, 2024, 56(12):62-69.

[13] 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.
XIE Xuezhen, CHEN Hui, YE Youming, et al. Effect of modified trimanganese tetroxide on electrochemical performance of spinel lithium manganate[J]. Mining and Metallurgical Engineering, 2024, 44(4):31-35.

[14] 唐啸虎. 尖晶石锰酸锂正极材料的制备及表面改性研究[D]. 沈阳:沈阳理工大学, 2023.
TANG Xiaohu. Preparation and surface modification of spinel lithium manganate cathode materials[D]. Shenyang: Shenyang Ligong University, 2023.

引用本文:谢雪珍,陈海欣,叶有明,等. 二氧化锡溶胶凝胶法表面修饰锰酸锂正极材料的研究[J]. 矿冶工程, 2026,46(2):184-189.
XIE Xuezhen, CHEN Haixin, YE Youming, et al. Surface modification of lithium manganate cathode materials by sol-gel synthesis of tin oxide[J]. Mining and Metallurgical Engineering, 2026,46(2):184-189.