

钛酸酯偶联剂表面处理对 LiMn_2O_4 结构及性能的影响^①

蔡海洋¹, 李振京², 范广新¹, 孟德轩¹, 刘超帅¹

(1.河南理工大学 材料科学与工程学院,河南 焦作 454000; 2.龙佰集团股份有限公司,河南 焦作 454000)

摘要: 通过加热分解钛酸酯偶联剂在 LiMn_2O_4 表面包覆 TiO_2 , 研究包覆处理对 LiMn_2O_4 材料结构、电化学性能及在循环过程中材料结构的影响。结果表明: 550 °C 下加热分解钛酸酯偶联剂, 可使 TiO_2 均匀包覆在材料表面; 表面包覆不改变 LiMn_2O_4 的晶体结构, 但能明显提升其电化学性能, 特别是高温倍率性能和循环性能; 包覆 TiO_2 后的 LiMn_2O_4 材料在 55 °C、5C 下比容量为 75.34 mAh/g, 高于原始材料的比容量 (43.05 mAh/g); 经 150 次循环后, 未包覆 TiO_2 的材料容量保持率为 62.85%, 包覆 TiO_2 后的材料容量保持率提高至 77.27%。表面处理后的 LiMn_2O_4 电化学性能提升的原因是 TiO_2 包覆层减少了正极材料中 Mn 的溶解, 抑制了循环过程中的晶体结构变化, 降低了电极极化和电荷转移阻抗, 提高了材料的充放电可逆性及 Li^+ 的扩散能力。

关键词: 正极材料; LiMn_2O_4 ; TiO_2 ; 钛酸酯偶联剂; 表面包覆; 改性; 电化学性能

中图分类号: TQ152

文献标识码: A

doi:10.3969/j.issn.0253-6099.2024.04.004

文章编号: 0253-6099(2024)04-0018-06

Effect of Surface Treatment with Titanate Coupling Agent on Structure and Performance of LiMn_2O_4

CAI Haiyang¹, LI Zhenjing², FAN Guangxin¹, MENG Dexuan¹, LIU Chaoshuai¹

(1.School of Materials Science and Engineering, Henan Polytechnic University, Jiaozuo 454000, Henan, China; 2.LongBai Group Co., Ltd., Jiaozuo 454000, Henan, China)

Abstract: TiO_2 was coated on the surface of LiMn_2O_4 by thermal decomposition of titanate coupling agent, and the effects of coating treatment on the structure and electrochemical performance of LiMn_2O_4 , as well as material structure in the cycling were all explored. The results show that TiO_2 can be uniformly coated on the surface of the LiMn_2O_4 by thermal decomposition of titanate coupling agent at 550 °C. Surface coating does not change the crystal structure of LiMn_2O_4 , but obviously improves its electrochemical performance, especially high temperature rate performance and cycle performance. At 55 °C, LiMn_2O_4 with TiO_2 coating delivers a specific capacity of 75.34 mAh/g at 5C, which is higher than that without coating (43.05 mAh/g). After 150 cycles, the capacity retention rate of the material with TiO_2 coating and without coating is 77.27% and 62.85%, respectively. The improvement of electrochemical performance is attributed to reduction of Mn dissolution in the cathode material by TiO_2 coating, which thus inhibits the change of crystal structure during cycling process, reduces the electrode polarization and charge transfer impedance, as well as improves the charge-discharge reversibility of the material and the Li^+ diffusion.

Key words: cathode material; LiMn_2O_4 ; TiO_2 ; titanate coupling agent; surface coating; modification; electrochemical performance

随着便携式移动设备、电动汽车不断普及, 锂离子电池的应用越来越广泛^[1]。尖晶石型 LiMn_2O_4 (LMO) 因原料来源丰富、安全性高、工作电压高、环境友好等优点, 被视为具有较好前景的正极材料之一, 但在实际

应用过程中仍存在高温下倍率及循环性能差等问题^[2-4]。

在锂离子电池循环过程中, 电解液中残留的少量 H_2O 会引起 LiPF_6 的水解, 其水解产物 HF 会造成正

① 收稿日期: 2024-06-07

基金项目: 国家自然科学基金重点项目 (U1804135, 51671080); 河南省科技创新人才计划 (194200510019)

作者简介: 蔡海洋 (1998—), 男, 河南郑州人, 硕士, 主要研究方向为锂离子电池正极材料。E-mail: 13298312192@163.com

通信作者: 范广新 (1970—), 男, 河南洛阳人, 副教授, 主要研究方向为功能材料、晶体结构等。E-mail: fangx@hpu.edu.cn

极材料LiMn₂O₄溶解^[5-7]。表面包覆是改善LiMn₂O₄电化学性能的一种常用手段,通过化学或物理方法在材料表面包覆一层具有保护作用的包覆层,可以抑制正极材料与电解液的接触及副反应的发生^[8-10]。有研究^[11-12]发现,TiO₂可以有效中和电解液中的HF,从而抑制电化学反应中副反应的发生,常被用作表面包覆材料。文献[13]利用原位喷雾热解工艺制备出具有TiO₂涂层的LiMn₂O₄,在1C电流密度下经过170次循环,容量保持率为86%,远高于原始材料的69%。文献[14]采用原子层沉积法对LiMn₂O₄包覆TiO₂,在室温和高温条件下材料均表现出较好的循环性能和倍率性能,特别在高温下150次循环,容量保持率从56.1%提升至62.1%;在大倍率(5C)放电条件下比容量由74 mAh/g提高到96.5 mAh/g。可见,包覆TiO₂是改善LiMn₂O₄循环性能和倍率性能的一种有效方法。然而上述改性方法价格较高,实际操作过程较复杂,并不适用于大规模工业化生产。

钛酸酯偶联剂是一种含钛有机物,成本较低,在高温条件下易发生分解,经过热处理后可得到稳定的TiO₂。本课题组已通过通过对铝锆偶联剂简单热处理后实现了在LiMn₂O₄材料表面包覆Al₂O₃/ZrO₂^[15-16],该方法简单有效,改性后的材料表现出较好的循环性能和倍率性能。本文利用钛酸酯偶联剂在LiMn₂O₄表面包覆TiO₂,系统研究包覆处理对材料结构、电化学性能及在循环过程中材料结构变化的影响。

1 实验

1.1 LiMn₂O₄ 表面处理

用钛酸酯偶联剂处理LiMn₂O₄表面的过程如下:将钛酸酯偶联剂CS-101(C₅₅H₁₁₁O₉Ti,分解温度260℃)0.3 g、0.4 g、0.5 g分别溶解于25 mL无水乙醇中,30℃下磁力搅拌30 min,使其充分混合;再分别加入5 g LiMn₂O₄(焦作伴侣纳米材料公司),继续搅拌2 h;将混合物干燥12 h,然后置于高温管式炉中,550℃下保温5 h,得到表面处理后的LiMn₂O₄。根据钛酸酯偶联剂用量不同,将所得产品分别标记为LMO-*n*(*n*=0、1、2、3,代表CS-101相对LiMn₂O₄的加入量分别为0%、6%、8%、10%)。

1.2 材料表征

使用X射线衍射仪(XRD, Smart-Lab型,日本理学)分析材料晶体结构;采用扫描电子显微镜(SEM,德国蔡司Merlin Compact)观察材料形貌及颗粒尺寸,

并使用能谱仪(EDS)分析材料表面元素;利用程序控温热焓分析仪对材料进行热分析。

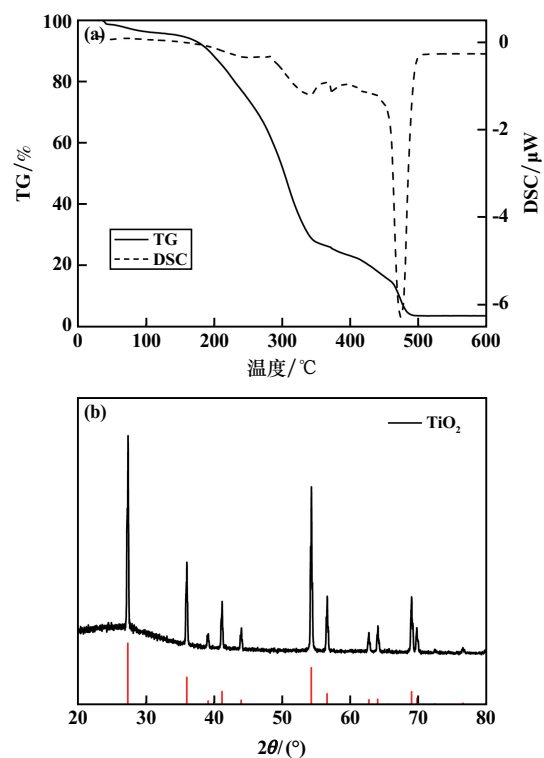
1.3 电化学性能测试

将LMO、聚偏氟乙烯(PVDF)和乙炔黑按照质量比8:1:1充分混合,加入N-甲基吡咯烷酮2.5 mL搅拌均匀,制成浆料。把浆料均匀涂敷在铝箔表面,置于90℃真空干燥箱中干燥12 h制成正极片。将正极片、负极片(金属锂)、隔膜(美国Celgard2300)和电解液(1 mol/L的LiPF₆溶于体积比1:1的碳酸乙烯酯与碳酸二乙酯混合溶液中)在氩气手套箱中组装成CR-2016型电池。利用电池测试仪(深圳NEWRE CT3008型)测试电池充放电性能,恒流充放电截止电压3.0~4.3 V。使用电化学工作站(武汉Corr Test CS350H)进行循环伏安(CV)和交流阻抗(EIS)测试。

2 实验结果与讨论

2.1 钛酸酯偶联剂热处理

图1为钛酸酯偶联剂在空气气氛下的TG-DSC曲线及分解产物XRD图谱。DSC曲线显示,加热至473.68℃时,出现了一个较强的放热峰,对应钛酸酯偶联剂的氧化;TG曲线显示,随着温度不断升高,样品质量持续减少,加热至475℃后,产物质量不再发生变化,表明在475℃以上可以保证偶联剂的完全分解。XRD测试结果显示分解产物为TiO₂。



(a) TG-DSC曲线; (b) 分解产物XRD

图1 钛酸酯偶联剂TG-DSC曲线及分解产物XRD图谱

2.2 表面包覆对 LMO 晶体结构的影响

图 2 为 LMO-*n* 产品的 XRD 图及局部放大图, LMO-*n* 产品晶胞参数见表 1。可以看到,所有样品都具有近似的衍射峰,与尖晶石锰酸锂标准 PDF 卡片 (PDF#4-006-9473, $Fd\bar{3}m$ 空间群) 相对应。图中没有 TiO_2 特征峰,这是由于分解后生成的 TiO_2 含量较低,超出了仪器的精度范围。从图 2 和表 1 可以看出,各材料晶胞参数相近,晶胞体积没有发生变化。上述结果表明 TiO_2 未进入 LMO 晶格,没有对晶体结构产生影响。

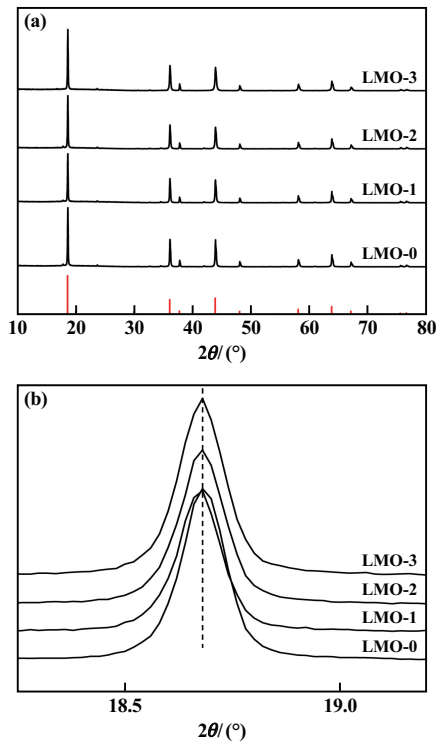


图 2 LMO-*n* 产品的 XRD 及局部放大图

表 1 LMO-*n* 产品晶胞参数

样品名称	<i>a</i> /nm	<i>V</i> /nm ³
LMO-0	0.823 89	0.559 25
LMO-1	0.823 89	0.559 25
LMO-2	0.823 91	0.559 29
LMO-3	0.823 86	0.559 19

图 3 为 LMO-0 和 LMO-2 在不同放大倍数下的表面形貌以及 LMO-2 的 EDS 能谱图。可以看出,2 种材料的二次颗粒均由一次颗粒团聚而成,呈现类球形,尺寸在 $8 \mu\text{m}$ 左右。然而,处理后的材料表面变得粗糙,可能是 TiO_2 在 LMO 表面形成了一层包覆层,这与文献[17]报道一致。由 LMO-2 的 EDS 能谱扫描结果可知, Mn、O、Ti 元素分布均匀,由此推测 TiO_2 已在 LMO

表面形成了均匀的包覆层。

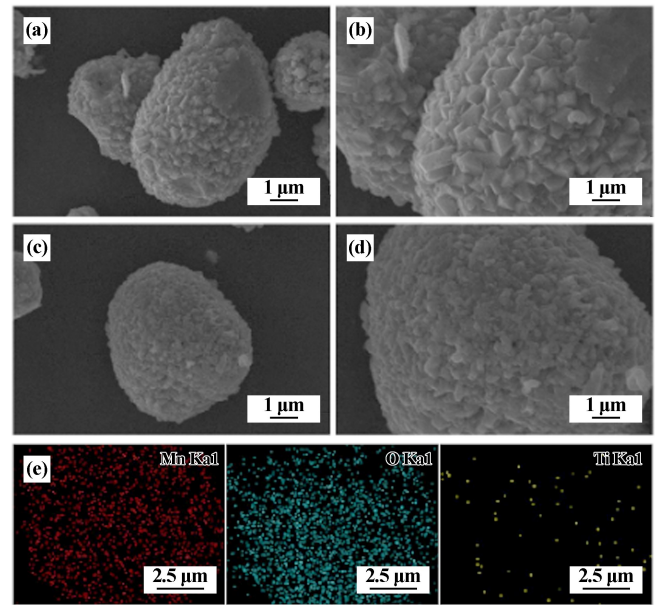
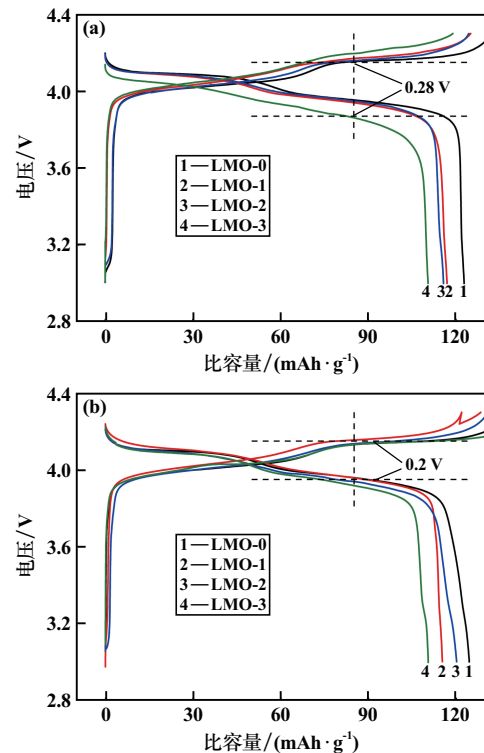


图 3 LMO-0 和 LMO-2 的 SEM 图以及 LMO-2 的 EDS 图

2.3 表面包覆对 LMO 电化学性能的影响

图 4 为 $0.2C$ 电流密度下 LMO-*n* 产品在室温 (25°C) 和高温 (55°C) 条件下的首次充放电曲线。几种材料的充放电曲线基本相似,均出现了两个明显的充/放电电压平台。不同温度下,包覆后材料的首次放电比容



(a) 室温 (25°C); (b) 高温 (55°C)

图 4 $0.2C$ 电流密度下 LMO-*n* 产品首次充放电曲线

量都有所降低,主要是钛酸酯偶联剂分解后的 TiO_2 降低了正极材料中活性物质的比例。从充电曲线看,材料在不同温度下的电压平台无明显差别;但从放电曲线看,包覆后材料在高温下的电压平台(相较于室温)更高,平台电压差更小(充/放电平台间电压差越小,极化越弱^[18])。小的电位差印证了 TiO_2 包覆有助于减小材料在电化学反应中的极化效应。

图5为 LMO-*n* 产品在不同温度下的倍率测试曲线。所有材料的放电比容量均随着电流密度增大而降低,但在相同倍率下,包覆后材料在室温和高温条件下放电比容量均有所提升。与 LMO-0 相比,5C 下, LMO-2 在室温和高温下比容量分别为 49.37 mAh/g 和 75.34 mAh/g,10C 下,包覆后材料室温放电比容量从 19.79 mAh/g 提升至 49.65 mAh/g;10C 下, LMO-0 在高温下几乎不能放电,而 LMO-2 的放电比容量为 10.00 mAh/g。以上结果证实 TiO_2 包覆可以提升 LMO 在高倍率下的放电性能,尤其是高温倍率性能。

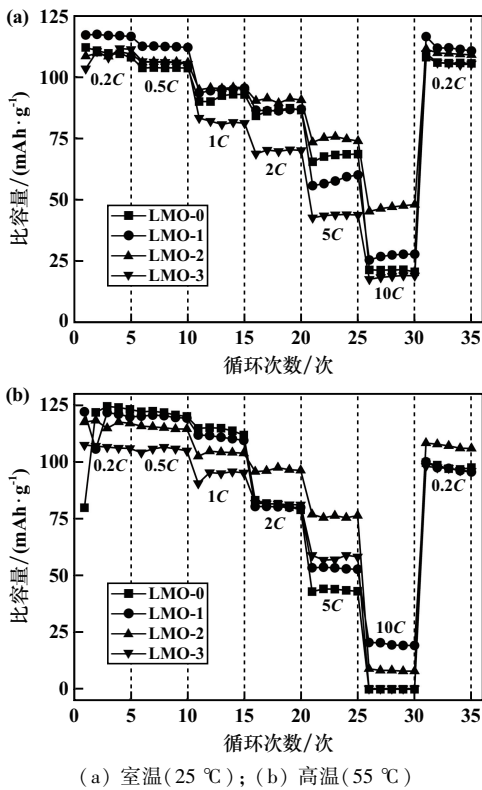


图5 LMO-*n* 产品倍率曲线

图6为 1C 电流密度下 LMO-*n* 在室温和高温条件下的循环曲线。包覆后材料在不同温度下的循环性能均有所提高,且高温条件下提升更明显。1C 电流密度下,室温/循环 200 次后 LMO-2 容量保持率为 88.45%; 高温/循环 150 次后 LMO-2 容量保持率为 77.27%,比 LMO-0 容量保持率(62.85%)提升了 14.42 个百分点。

结果表明, TiO_2 包覆可以有效提升 LMO 的循环性能。

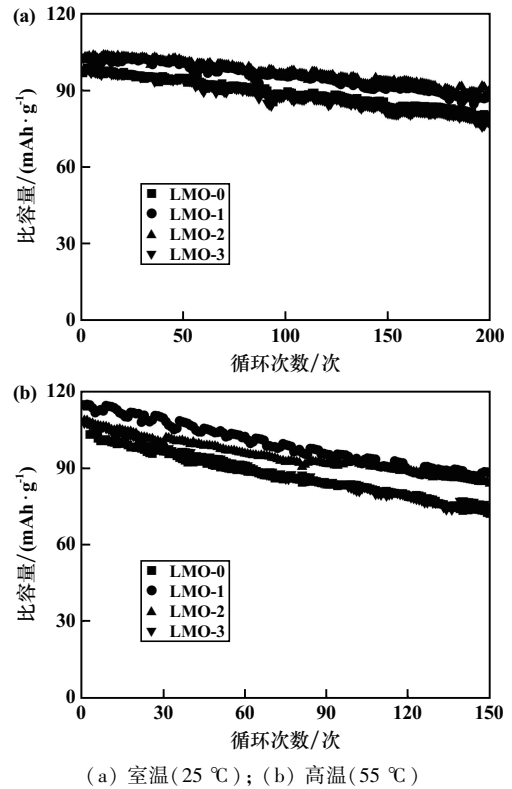


图6 1C 电流密度下 LMO-*n* 的循环曲线

图7为材料的循环伏安(CV)曲线。可以看到,所有样品 CV 曲线均出现了一对明显的氧化还原峰,形状大致对称。有研究^[19]发现,氧化还原峰的电势差 (ΔE_p) 越小,说明正极材料的极化效应越弱。其中, LMO-2 的氧化还原峰电势差 ($\Delta E_p = 0.51 \text{ V}$) 比 LMO-0 的氧化还原峰电势差 ($\Delta E_p = 0.71 \text{ V}$) 小。以上结论印证了 TiO_2 包覆能减弱电化学反应过程中的极化效应、提高 LMO 的充放电可逆性。

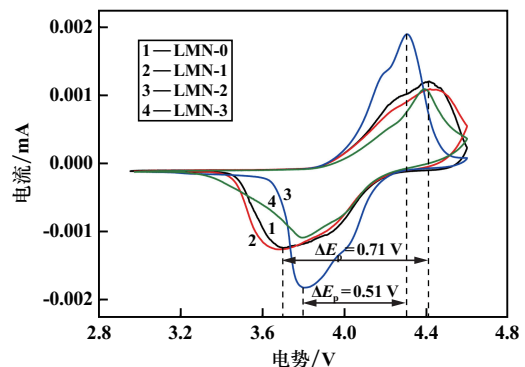


图7 LMO-*n* 循环伏安曲线

图8为 LMO 的交流阻抗曲线(EIS)及等效电路。材料的 EIS 曲线由高频区的半圆和低频区的斜线两部分组成,其中高频区半圆代表电荷转移阻抗(R_{ct}),低频

区斜线(Warburg 阻抗)对应 Li^+ 在正极材料中的扩散能力, R_s 为电池体电阻^[20-21]。EIS 曲线拟合结果见表 2。由表 2 可知,表面包覆后正极材料 R_{ct} 值均有所减小。

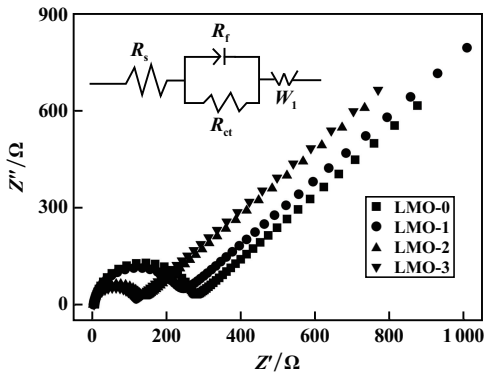


图 8 LMO- n 的 EIS 曲线

表 2 LMO- n 的 EIS 曲线拟合结果

样品名称	R_s/Ω	R_{ct}/Ω	$W_0/(10^{-3} \Omega)$	$D(\text{Li}^+)/ (10^{-15} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1})$
LMO-0	7.639	250.9	2.0	0.007
LMO-1	3.519	209.9	1.4	1.098
LMO-2	6.635	115.6	2.1	0.179
LMO-3	5.585	98.9	1.9	0.073

为了进一步研究 TiO_2 包覆对锂离子扩散能力的影响,通过式(1)~(2)计算锂离子扩散系数 $D(\text{Li}^+)$ ^[22]:

$$Z' = R_s + R_{ct} + \sigma \omega^{-0.5} \quad (1)$$

$$D(\text{Li}^+) = \frac{R^2 T^2}{2A^2 n^2 F^4 C^2 \sigma^2} \quad (2)$$

式中: Z' 为 Warburg 阻抗, Ω ; ω 为角频率, $\omega = 2\pi f$; R 为气体常数, $R = 8.314 \text{ J}/(\text{mol} \cdot \text{K})$; T 为实验中的绝对温度, $T = 298.15 \text{ K}$; A 为电极表面积, $A = 1.54 \text{ cm}^2$; n 为电化学反应电子的数量, LiMn_2O_4 的 n 值为 1; F 为法拉第常数, $F = 96\,500 \text{ C}/\text{mol}$; C 为 Li^+ 在电极中的浓度, LiMn_2O_4 浓度为 $0.023\,78 \text{ mol}/\text{cm}^3$; σ 为 Warburg 阻抗因子, σ 可由阻抗 Z' 和角频率 $\omega^{-0.5}$ 拟合获得,如图 9 所示。

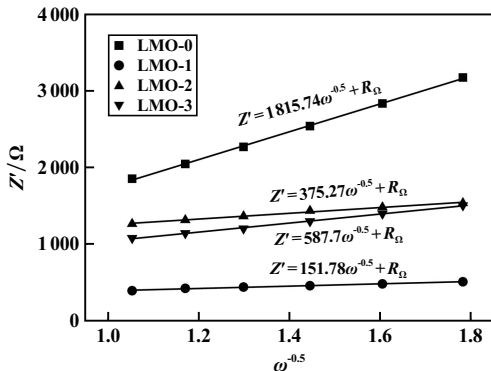
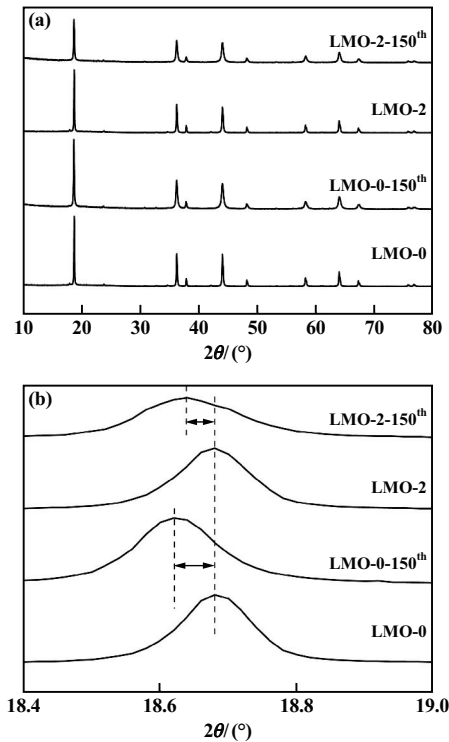


图 9 LMO- n 的 Z' 和 $\omega^{-0.5}$ 拟合曲线

锂离子扩散系数 $D(\text{Li}^+)$ 计算结果见表 2。经 TiO_2 包覆后 Li^+ 扩散系数明显增加。结果表明, TiO_2 包覆可以有效降低电荷转移阻抗、提高 Li^+ 的扩散能力。

2.4 TiO_2 包覆处理对高温循环中 LMO 晶体结构和表面形貌的影响

图 10 为材料循环前后的 XRD 图及局部放大图。可以看到, 2 种样品的衍射峰仍对应尖晶石构型, 均未出现新的衍射峰, 表明电化学反应没有改变材料的晶型, 也没有生成新的物相。从局部放大图中衍射峰均向低角度偏移可知, LMO 晶面间距增加, 这是循环过程中 Li^+ 从 LMO 中脱出后不能全部重新嵌入晶格内部, 致使材料结构发生不可逆改变^[23]。LMO-0 和 LMO-2 高温下循环 150 次的晶胞参数见表 3。由表 3 可知, 材料晶胞参数 a 、 V 值均有所增大, 但包覆后材料晶胞参数变化较小。说明 TiO_2 包覆可以有效抑制材料在循环过程中的晶体结构变化, 起到增强其结构稳定性的作用, 进而提高 LMO 循环稳定性。



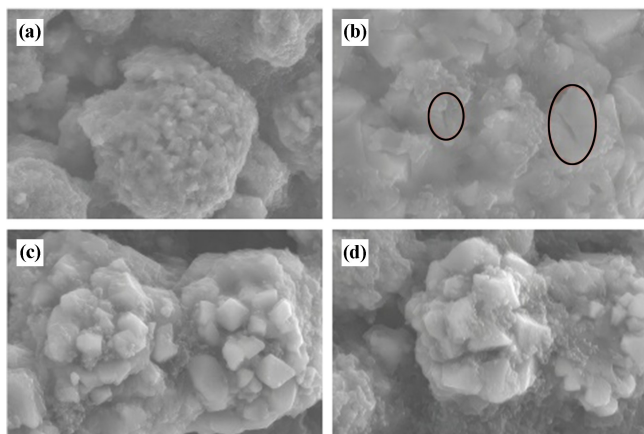
(a) XRD; (b) 局部放大图

图 10 LMO-0 和 LMO-2 高温循环前后 XRD 及局部放大图

表 3 LMO-0 和 LMO-2 高温下循环 150 次的晶胞参数

样品名称	状态	a/nm	$d(111)/\text{nm}$	V/nm^3
LMO-0	初始	0.821 97	4.742 7	0.555 35
	循环后	0.823 35	4.759 7	0.558 15
LMO-2	初始	0.821 93	4.744 8	0.555 27
	循环后	0.822 61	4.754 5	0.556 65

图 11 为 LMO-0 和 LMO-2 高温循环后的表面形貌。可以观察到,2 种材料的二次颗粒均保持明显的类球形特征,经过表面包覆的材料形貌保持完整,表面较为光滑;未经表面包覆的材料一次颗粒发生了明显变化,其表面变得粗糙,颗粒表面出现少量裂纹,这是材料在循环过程中表层 Mn 受到了 HF 的侵蚀,造成 Mn 的溶解,样品表面产生裂纹^[24]。由此可见, TiO_2 包覆可以抑制电解液对 LMO 的腐蚀、减少 Mn 的溶解、提高材料循环稳定性。



(a), (b) LMO-0; (c), (d) LMO-2

图 11 LMO-0 和 LMO-2 高温循环后表面形貌

3 结 论

针对商品化尖晶石 LiMn_2O_4 存在的容量衰减问题,本文采用一种简单有效的改性方法对 LiMn_2O_4 进行了包覆处理,可以得到以下结论。

1) 利用钛酸酯偶联剂在 $550\text{ }^\circ\text{C}$ 下分解得到的 TiO_2 对 LiMn_2O_4 进行表面处理,可以实现 TiO_2 的均匀包覆。包覆不改变材料的晶体结构,但能明显改善其电化学性能。

2) 经 TiO_2 包覆后, LiMn_2O_4 在高温下的倍率性能和循环性能明显提升。向 $5\text{ g LiMn}_2\text{O}_4$ 中加入 0.4 g 钛酸酯偶联剂, LiMn_2O_4 材料表现出较好的电化学性能。 $55\text{ }^\circ\text{C}$ 下,材料在 5C 下的放电比容量为 75.34 mAh/g ; 1C 下经过 150 次循环后容量保持率达到 77.27% 。

3) 表面包覆使 LiMn_2O_4 材料电化学性能明显提升归因于 TiO_2 包覆层减少了 LMO 中 Mn 的溶解,抑制了材料在循环过程中晶体结构变化,降低了电极极化和电荷转移阻抗,提高了材料充放电可逆性及 Li^+ 的扩散能力。

参考文献:

[1] LU J, LEE K S. Spinel cathodes for advanced lithium-ion batteries; a

review of challenges and recent progress [J]. *Materials technology*, 2016, 31(11): 628-641.

[2] NITTA N, WU F X, LEE J T, et al. Li-ion battery materials: present and future [J]. *Materials Today*, 2015, 18(5): 252-264.

[3] JI Y, WANG N, GUO Y J, et al. Preparation of long cycle lifespan spinel LiMn_2O_4 cathode material by a dual-modified strategy [J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2023, 15(7): 169833.

[4] ZHU Z X, WANG M M, MENG Y H, et al. A high-rate lithium manganese oxide-hydrogen battery [J]. *Nano Letters*, 2020, 20(5): 3278-3283.

[5] LIU G F, DAI S H, HAN Q, et al. Enhanced electrochemical properties of LiMn_2O_4 cathode materials by coating with ZnO [J]. *International Journal of Electrochemical Science*, 2022, 17(6): 220657.

[6] PAPARONI F, MIJIT E, DARJAZI H, et al. Oxide coating role on the bulk structural stability of active LiMn_2O_4 cathodes [J]. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2023, 127(18): 8649-8656.

[7] WU N N, FENG B, YANG D J, et al. Study on surface corrosion behavior of non-charge-discharge LiMn_2O_4 in LiPF_6 -based electrolyte [J]. *International Journal of Electrochemical Science*, 2012, 7(9): 8299-8308.

[8] CAO Z X, LI Y L, SHI M J, et al. Improvement of the cycling performance and thermal stability of lithium-ion batteries by coating cathode materials with Al_2O_3 nano layer [J]. *Journal of the Electrochemical Society*, 2017, 164(2): A475-A481.

[9] LIU D Q, HE Z Z, LIU X Q. Increased cycling stability of AlPO_4 -coated LiMn_2O_4 for lithium-ion batteries [J]. *Materials Letters*, 2007, 61(25): 4703-4706.

[10] ZHAO J, WANG Y. Surface modifications of Li-ion battery electrodes with various ultrathin amphoteric oxide coatings for enhanced cycle ability [J]. *Journal of Solid-State Electrochemistry*, 2013, 17(4): 1049-1058.

[11] DAI S H, LI Y X, LI X T, et al. Enhanced high-rate cycling performance of LiMn_2O_4 cathode materials by coating nano- TiO_2 [J]. *International Journal of Materials Research*, 2023, 114(1): 7-15.

[12] SHANG Y S, LIN X J, LU X, et al. Nano- TiO_2 (B) coated LiMn_2O_4 as cathode materials for lithium-ion batteries at elevated temperatures [J]. *Electrochimica Acta*, 2015, 15(6): 121-126.

[13] HONG Y J, SON M Y, LEE J K, et al. Characteristics of stabilized spinel cathode powders obtained by in-situ coating method [J]. *Journal of Power Sources*, 2013, 244: 625-630.

[14] ZHANG C C, LIU X Y, SU Q L, et al. Enhancing electrochemical performance of LiMn_2O_4 cathode material at elevated temperature by uniform nanosized TiO_2 coating [J]. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 2017, 5(1): 640-647.

[15] 范广新,刘泽萍,闻寅,等. 硅烷偶联剂表面处理对 $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$ 结构和性能的影响 [J]. *无机材料学报*, 2018, 33(7): 749-755.

[16] WANG S F, LUO C G, FENG Y Y, et al. Electrochemical properties and microstructures of LiMn_2O_4 cathodes coated with aluminum zirconium coupling agents [J]. *Ceramics International*, 2020, 46(9): 13003-13013.

- [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 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 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 Na_2SiO_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 LiMn_2O_4 cathode materials with TiO_2 -B nanobelts [J]. *Electrochimica Acta*, 2013,111:691-697.
- [20] LU J, ZHOU C F, LIU Z W, et al. LiMn_2O_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. Mn_3O_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 LiMn_2O_4 surface-modified by a 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 LiMn_2O_4 结构及性能的影响[J]. *矿冶工程*, 2024,44(4):18-23.