

DOI:10.11951/j.issn.1005-0299.20170167

锰酸锂表面掺杂 TiO_2 的工艺及性能测试

曾莹莹¹, 郭秀艳¹, 陈海辉², 马国金³

(1. 井冈山大学 机电工程学院, 江西 吉安 343009; 2. 井冈山大学 化学化工学院, 江西 吉安 343009;
3. 井冈山大学 建筑工程学院, 江西 吉安 343009)

摘要: 尖晶石锰酸锂电池容量衰减是限制其大规模应用的瓶颈问题, 抑制锰溶解是减少其容量衰减的重要措施之一。本文以 MnCO_3 和 Li_2CO_3 为原料, 采用球磨结合高温固化的方法制备了尖晶石 LiMn_2O_4 原材料, 采用溶胶-凝胶法实现对尖晶石锰酸锂进行表面包覆二氧化钛。将包覆后材料经过高温长时间煅烧, 使得金属钛离子能扩散到锰酸锂颗粒材料表层中, 形成 $\text{LiTi}_x\text{Mn}_{2-x}\text{O}_4$ 尖晶石结构薄层。通过对锰酸锂在高温电解液中的溶解对比性试验, 给出掺杂薄层作用的直接证据, 并对全电池高温环境下电化学循环性能进行了对比测试。结果表明, 锰酸锂颗粒表面涂覆 TiO_2 后, 经过 $750\text{ }^\circ\text{C}$ 煅烧 6 h, 实现了在尖晶石 LiMn_2O_4 表面形成了 $\text{LiMn}_{2-x}\text{Ti}_x\text{O}_4$ 掺杂薄层, 其形态、结构均与 LiMn_2O_4 类似。表面掺杂 TiO_2 工艺能够显著抑制 LiMn_2O_4 高温环境下的锰离子溶解, 提高锰酸锂电池的使用寿命和高温性能。

关键词: 尖晶石锰酸锂; 容量衰减; 锰离子溶解; 二氧化钛掺杂表层; 高温性能

中图分类号: TM911.4 文献标志码: A 文章编号: 1005-0299(2019)02-0084-06

Preparation and performance test of surface- TiO_2 -doped lithium manganate

ZENG Yingying¹, GUO Xiuyan¹, CHEN Haihui², MA Guojin³

(1. School of Mechanical & Electrical Engineering, Jinggangshan University, Ji'an 343009, China;
2. School of Chemistry & Chemical Engineering, Jinggangshan University, Ji'an 343009, China;
3. School of Building Engineering, Jinggangshan University, Ji'an 343009, China)

Abstract: Capacity fading of spinel lithium manganate-based batteries is a bottleneck that constrains their large-scale application, so restraining the dissolution of Mn has become a key measurement to reduce capacity fading. In this study, the spinel LiMn_2O_4 material was prepared by the procedures of wet grinding and high temperature solidification using MnCO_3 and Li_2CO_3 as raw materials. The surface of the spinel LiMn_2O_4 was coated with TiO_2 using sol-gel method, and the modified material was calcinated at high temperature for a long time, so that the metal titanium ions could diffuse into the surface layer of the spinel LiMn_2O_4 , forming a layer of $\text{LiTi}_x\text{Mn}_{2-x}\text{O}_4$. The experiment at elevated temperature provided direct evidence for the effects of modification and calcination, and the electrochemical cycle performances of the whole cell with doped LiMn_2O_4 or pristine LiMn_2O_4 cathodes at high temperature were tested and compared. Results show that after the LiMn_2O_4 was coated by TiO_2 on the surface and calcined at $750\text{ }^\circ\text{C}$ for 6 h, the $\text{LiMn}_{2-x}\text{Ti}_x\text{O}_4$ thin layer on the surface of spinel LiMn_2O_4 was successfully realized, whose morphology and structure were similar to those of LiMn_2O_4 , which greatly reduced phase segregation or separation. The surface doped TiO_2 process can significantly suppress the dissolution of manganese ions from LiMn_2O_4 cathode in high temperature environment, as well as improve the service life and elevated temperature performance of lithium manganese oxide batteries.

Keywords: spinel lithium manganate; capacity fade; manganese ion dissolution; TiO_2 -Doped surface layer; elevated temperature performance

收稿日期: 2017-05-19. 网络出版日期: 2017-12-12.

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(21561016, 21661015);
江西省科技厅科技计划项目(20161BBE50052); 江西省教育厅科技计划项目(GJJ150775).

作者简介: 曾莹莹(1975—), 女, 副教授.

通信作者: 陈海辉, E-mail: chenhaihui@tom.com

期刊网址: http://hit.alljournals.cn/mst_cn/ch/index.aspx

尖晶石型锰酸锂具有资源丰富、能量密度高、成本低、无污染、安全性好等优点, 被认为是锂离子动力电池理想的正极材料^[1-3]. 由于 Jahn-Teller 效应和歧化反应造成锰离子的溶解, 之后锰离子迁移并沉积到负极上^[4-5], 造成了 LiMn_2O_4 系

锂离子电池容量衰减^[6-8],特别是在高温下衰减更加剧烈^[9-10],严重制约其在动力电池领域的大规模应用.抑制锰溶解是克服锰酸锂系锂电池容量衰减的关键技术之一^[1-2].

锰酸锂电池的锰溶解有3个基本过程^[4-5,11]:1)在锂离子电池中,电解质 LiPF₆ 发生分解,生成 PF₅, LiPF₆ ↔ LiF(s) + PF₅; 2) PF₅ 与痕量水生成腐蚀性 HF 酸, PF₅ + H₂O → POF₃ + 2HF, POF₃ + 3H₂O → H₃PO₄ + 3HF; 3) HF 酸与锰酸锂发生歧化反应, 2LiMn₂O₄ + 4HF = 3 MnO₂ + MnF₂ + 2H₂O, MnO₂ 不溶解而留在电极上, MnF₂ 溶解在电解液中.

因此,有2类基本方法抑制锰溶解:1)抑制 HF 的生成.发现某些添加剂^[12-17],如用聚合物电解质替代 LiPF₆,添加 LiBOB、LiBSF 等,能在一定程度上抑制 HF、H₂O 的生成.2)对正极材料进行改性^[18-21],提高 LiMn₂O₄ 材料本身的抗 HF 的能力.

随着温度升高,反应活化能增加,电解质就难免分解生成 HF 酸,因此材料科学家们更加关注对正极材料进行改性.改性方法有:1)“整体掺杂法”,部分锰离子被阳离子替代后,形成更强的 M—O 键,但仍保持尖晶石结构 (LiM_xMn_{2-x}O₄, M = Li, Co, Mg, N, Al, Zn),使得平均价态维持在 3.5 以上,抑制 J - Teller 效应,改善结构稳定性^[18-21].2)“表面包覆法”,在尖晶石表面涂覆一层薄的金属氧化物涂层 (SnO₂、Co₃O₄、Al₂O₃、ZnO、MgO、SiO₂)^[20-23],防止电解液与 LiMn₂O₄ 之间的直接接触,抑制电解液在电极界面上发生反应,提高锰酸锂抵抗电解液中 HF 酸的电化学腐蚀.研究表明,用 Al³⁺、Ti⁴⁺ 等部分替代 Mn 离子可稳定晶体结构^[20,22,24],用 Ni²⁺、Co²⁺ 等作为掺杂剂可改善锂电池的循环性能^[18].但由于 Al³⁺ 或 Ti⁴⁺ 等掺杂离子不具有电化学活性,随着掺量的增加,电池能量密度必定下降;而 Ni²⁺、Co²⁺ 等阳离子则具有高化学活性,则可能导致 LiMn₂O₄ 的安全问题.“表面包覆法”也可能存在一些问题:金属氧化物包覆层与活性尖晶石型 LiMn₂O₄ 材料之间的异质结构,很容易造成电池循环过程中的相偏析或分离,从而影响 LiMn₂O₄ 系锂离子电池的电化学性能.

在所有掺杂、包覆材料中,TiO₂ 由于热稳定、结构稳定性良好,离子能快速进出等特性,受到了广泛关注^[24-25].相比 TiO₂ 多晶整体掺杂,表面纳米 TiO₂ 修饰则有更多的通道,锂离子更容易进出到宿主材料晶体结构中,因此最近成为一种颇受关注的方法^[25].使用原子层沉积技术,可制备纳米级二氧化钛和氧化铝的原子层沉积层,该超

薄致密包覆层可以减少锰溶解,减缓容量衰减,但该技术成本高、生产率低,主要用于基础研究^[26].采用低成本、大规模生成的简便方法来制备超薄覆盖层,具有十分重要的现实意义.虽然近年来对各种类型的金属氧化物涂层及其工艺过程进行了探讨,但阐明包覆层作用的直接证据却很少,缺乏锰酸锂正极材料包覆前后在高温电解液中溶解对比的验证性试验数据.在以往的研究报道中,大多数研究只演示了表面覆盖前后的正极材料,与锂金属组成半电池的电化学循环性能变化,而开展全电池的高温电化学循环性能变化的研究却少见.

基于此,本文提出对尖晶石锰酸锂进行表面掺杂二氧化钛的思路:将包覆后材料经过高温长时间煅烧,使得金属钛离子能扩散到锰酸锂颗粒材料表层中,形成 LiTi_xMn_{2-x}O₄ 尖晶石结构层,既维持了表面晶体结构稳定,又利用表面层钛离子抵抗氢氟酸腐蚀,以抑制锰酸锂材料高温下的锰溶解,提高电化学循环性能的思路.本文将通过锰酸锂正极化成后,在高温电解液进行溶解对比性试验,给出包覆层作用的直接证据,并进行全电池高温环境下电化学循环性能的对比测试.

1 实验

1.1 原料与制备

1.1.1 尖晶石 LiMn₂O₄ 的合成

以 MnCO₃ 和 Li₂CO₃ 为原料,按照 n(Mn): n(Li) = 2.00:1.05 分别称取相应质量的反应物,充分混合后倒入球磨罐中,加入 1/3 容量的乙醇作为分散剂,并以 500 r/min 的转速湿法球磨 18 h.将球磨后的产物烘干装入坩锅中,并将坩锅放入马弗炉内,均匀升温 3 h 后达到预设试验温度 750 °C,并保温 10 h.停炉后,样品随炉自然冷却至室温,研磨分散后得到产物尖晶石 LiMn₂O₄.

1.1.2 TiO₂ 表面掺杂

采用溶胶-凝胶法制备 TiO₂ 水溶胶: C₁₆H₃₆O₄Ti 首先溶解在乙醇中,形成质量分数 20% C₁₆H₃₆O₄Ti 溶液;然后将溶液缓慢滴入醋酸溶液中,醋酸组成为质量分数 10% 乙酸、质量分数 50% 乙醇和质量分数 40% 水,搅拌 15 min 后得到溶胶;进一步加入乙醇稀释得到至质量分数 5% C₁₆H₃₆O₄Ti 溶液.采用溶胶-凝胶法,对尖晶石锰酸锂进行二氧化钛表面包覆.将制备的尖晶石 LiMn₂O₄ 粉末加入到 TiO₂ 水溶胶中,磁力搅拌 20 min 后,置于 80 °C 电热鼓风干燥箱中干燥 3 h.将干燥后的样品置于马弗炉内,并于 750 °C 煅烧 6 h,得到表面具有 LiMn_{2-x}Ti_xO₄ 掺杂薄层的尖晶石锰酸锂正极材料.

1.1.3 电池的组装

将掺杂前后获得的样品作为正极材料,全电池以石墨作为负极,半电池则以金属锂片作为负极,并参照文献[18]制备纽扣电池,整个电池的组装在充满氩气的手套箱中进行。

1.2 样品测试与表征

1.2.1 SEM/EDS 分析

采用场发射环境扫描电镜(SEM)观察掺杂前后尖晶石 LiMn_2O_4 正极材料形貌,并采用能谱分析(EDS)同步测试各样品相应的表面元素,分别选取 SEM 形貌中 3 个特征位置进行能谱分析,取其平均值作为最终表面元素的含量。

将组装后的半电池在 $55\text{ }^\circ\text{C}$ 环境下 10 C 充放电 200 次后,拆解电池,用碳酸二甲酯(DMC)浸泡电极除去残余的电解液,真空烘干后放入 SEM/EDS 中,测量正极片表面元素及其含量。

1.2.2 XRD 分析

采用 X 射线衍射仪(D/MAX 2550VB3/PC*)对样品进行物相分析。Cu 靶 $\text{K}\alpha$ 辐射,石墨单色滤波器, $\lambda = 0.154\ 18$,电压为 40 kV ,扫描范围为 $10^\circ \sim 90^\circ$,扫描步长为 $0.02\ (^\circ)/\text{s}$ 。

1.2.3 ICP - AES 分析

待掺杂包覆前后的正极组装成纽扣电池,化成形成稳定的 SEI 膜后,将各自正极片浸泡在 $55\text{ }^\circ\text{C}$ 的锂电池通用电解液中浸泡,采用 OPTIMA 3300DV 型电感耦合等离子体原子发射仪(ICP - AES)分别测试浸泡不同时间后电解液中的锰离子浓度。

2 结果与讨论

2.1 尖晶石 LiMn_2O_4 形貌

图 1 为掺杂包覆前后尖晶石 LiMn_2O_4 的 SEM 形貌。由图 1(a)可知,经过球磨并高温固化后已生成了典型的尖晶石六面体相结构。这主要是由于在球磨过程中,2 种粉末 MnCO_3 和 Li_2CO_3 不断地相互摩擦并与球磨罐壁碰撞,使之产生塑性变形而形成若干大小不一的薄片状。随着球磨时间的延长,塑性变形后的粉末由于冷作硬化又导致其碎化,并在球磨罐内被搅拌得更加均匀,粉末颗粒的粒度进一步减小,2 种粉体之间接触的面积更大,高温固化反应更加充分。将该产物进行 TiO_2 表面掺杂包覆,其形貌如图 1(b)所示。由图 1(b)可发现,包覆 TiO_2 后的样品颗粒形貌完整地保存了原有的尖晶石相,没有出现偏析和分离的现象,可见, TiO_2 掺杂包覆工艺过程并没有改变样品的结构,此种方法是可行的。

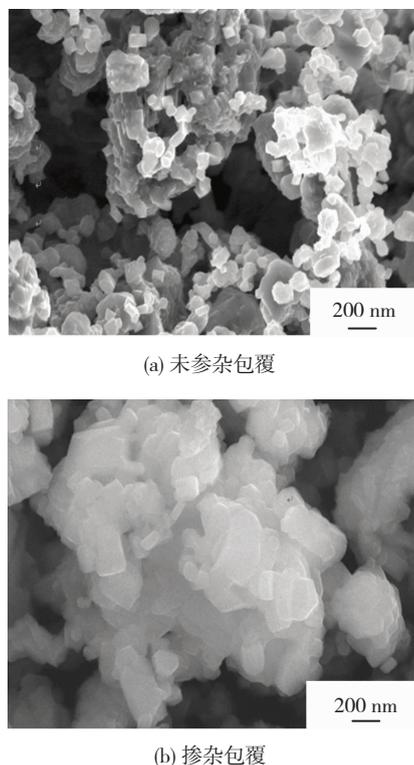


图 1 尖晶石 LiMn_2O_4 的 SEM 形貌

Fig. 1 SEM and coated with TiO_2 morphology of spinel LiMn_2O_4 before (a) and (b) doped

2.2 EDS 分析

将 TiO_2 掺杂包覆前后获得的尖晶石 LiMn_2O_4 材料进行能谱分析,得出各样品的表面元素,如图 2 所示。

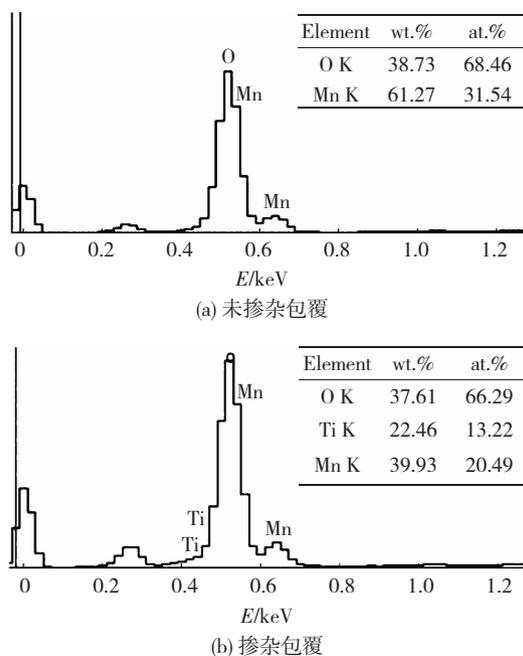


图 2 TiO_2 掺杂包覆前后尖晶石 LiMn_2O_4 表面元素分析
Fig. 2 EDS surface elements analysis of spinel LiMn_2O_4 : before (a) and (b) doped and coated with TiO_2

因 Li 元素在 EDS 设备中不能产生特征 X 射线,图 2 无法探测出 Li 元素及其含量,但分析得到了材料表面的、Mn、Ti 元素. 图 2(a) 中,未掺杂包覆的样品表面的 O 和 Mn 的原子个数比为 2:1,完全符合 LiMn₂O₄ 结构,说明 MnCO₃ 和 Li₂CO₃ 粉末经球磨和高温固化后得到了比较完整的尖晶石 LiMn₂O₄ 相,这与图 1(a) 形貌观察相吻合. 经过 TiO₂ 包覆后(图 2(b)),除原有的 O、Mn 元素,还有 Ti 元素的存在;而且, Ti 元素的加入改变了 O 和 Mn 元素的原子比, O 元素含量变化不大,但 Mn 元素原子含量明显下降. 由此可见, TiO₂ 成功地掺杂包覆到尖晶石 LiMn₂O₄ 的表面,并形成了与 LiMn₂O₄ 结构类似的 LiMn_{2-x}Ti_xO₄ 表面掺杂层.

2.3 XRD 衍射分析

为进一步表征 TiO₂ 表面掺杂包覆尖晶石 LiMn₂O₄ 结构的变化,将掺杂前后的样品进行 XRD 衍射分析,如图 3 所示.

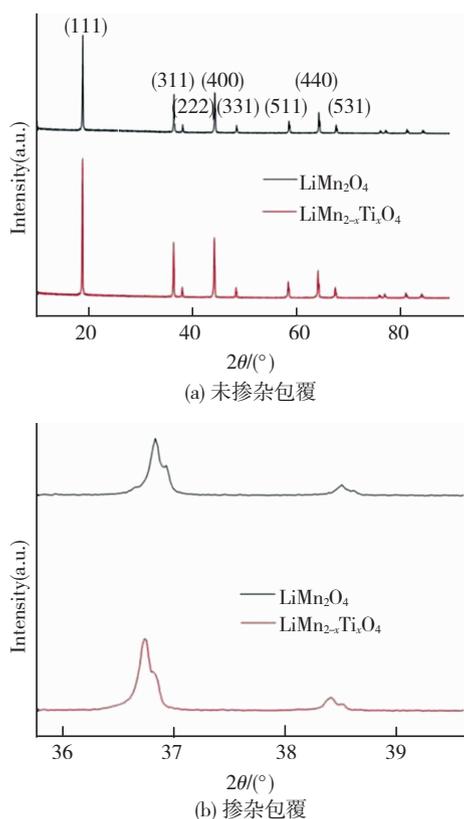


图 3 TiO₂ 掺杂包覆前后尖晶石 LiMn₂O₄ 的 XRD 衍射谱图
Fig. 3 XRD analysis of spinel LiMn₂O₄ before (a) and after (b) doped-coated with TiO₂

2 种样品都出现了尖晶石锰酸锂典型的晶面 (111)、(311) 及 (400) 等,与锰酸锂的标准谱图相吻合^[19],说明合成的锰酸锂材料具有很规整的结构;而且,掺杂包覆后形成的 LiMn_{2-x}Ti_xO₄ 与原材料 LiMn₂O₄ 的特征衍射线一致,进一步说明 TiO₂ 掺

杂包覆工艺并没有改变原材料的结构,保持了掺杂层具有较多的离子和电荷的传输通道,这与前面的分析结果是一致的. 但是, TiO₂ 掺杂包覆并非对原材料没有丝毫影响,从放大谱图(图 3(b))可以观察到:表面掺杂样品的衍射峰位置比之未掺杂的左移,表明了晶格伸长,说明了晶胞中部分 Mn⁴⁺ 被原子半径稍大的 Ti⁴⁺ 替代;未进行包覆的 LiMn₂O₄ 各衍射峰峰明显尖锐,而包覆 TiO₂ 后,衍射峰稍有宽化,这是由于原子半径稍大的 Ti⁴⁺ 扩散到了锰酸锂表面微区的晶格中,导致了晶格有些畸变.

2.4 循环后正极片 EDS 分析

将包覆前后的 2 种材料组装成电池,为探测循环后正极片的稳定性,将 55 °C、10 C 充放电循环 200 次后半电池的正极片进行 EDS 表面元素分析,除含有少量的微量元素 P、Al 外,主要的元素及其含量如图 4 所示.

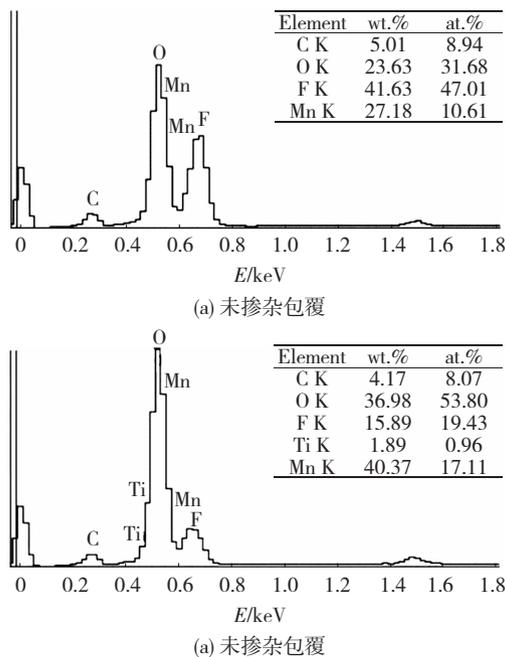


图 4 充放电循环后 EDS 分析

Fig. 4 EDS surface elements analysis of spinel LiMn₂O₄ after charging and discharging circulation before (a) and after (b) doped and coated with TiO₂

由图 4(b) 可知,经 TiO₂ 表面掺杂包覆后的正极材料组成的原电池,虽然经过长时间的大电流放电循环,在其表面仍可发现 Ti 元素的存在,说明包覆的 Ti 元素在此种环境下具有高度的稳定性. F 元素(电解液中含六氟磷酸锂)是表征 SEI 膜含量的重要标志, F 含量越少, SEI 膜越稳定. 对比图 4(a) 和 (b) 可发现,掺杂包覆样品的 F 元素含量远低于未掺杂包覆样品,而且 Mn 元素含量高于未掺杂包覆样品,这说明 TiO₂ 表面掺杂包覆抑制了 Mn 的溶解,提高了电池 SEI 膜的稳定性.

2.5 高温电解液中锰溶解

为表征 TiO_2 表面掺杂后电池的抗电解液腐蚀能力,将2种化成后的锰酸锂正极浸泡在 $55\text{ }^\circ\text{C}$ 下的电解液中一段时间,分别测浸泡不同时间后电解液中锰离子的质量浓度,其值如图5所示.由图5可知:浸泡初期,2种锰酸锂正极溶于电解液中的锰含量均较少;随着浸泡时间的延长,未表面掺杂 TiO_2 的样品 LiMn_2O_4 正极在电解液中的 Mn 质量浓度远远高于表面掺杂后的样品 $\text{LiMn}_{2-x}\text{Ti}_x\text{O}_4$;在电解液中浸泡 12 d 后,未包覆的样品 LiMn_2O_4 正极溶于电解液中的锰含量约为 $\text{LiMn}_{2-x}\text{Ti}_x\text{O}_4$ 的 3 倍.可见, TiO_2 掺杂包覆形成的 $\text{LiMn}_{2-x}\text{Ti}_x\text{O}_4$ 表面层能够保护锰酸锂抵抗电解液腐蚀,有效抑制了高温环境下锰离子的溶解,提高正极结构稳定性.这与循环后正极材料 EDS 分析结果是吻合的.这将为开发锰酸锂电池的高容量、高安全性、高稳定性和高电荷传输性能提供参考.

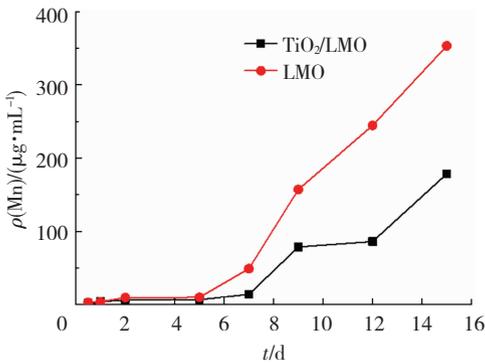


图5 $55\text{ }^\circ\text{C}$ 下电解液锰离子质量浓度与浸泡时间的关系

Fig. 5 The relation of Mn ion in the electrolyte and soaking time at $55\text{ }^\circ\text{C}$

2.6 电化学性能

2种材料与石墨组成全电池,在 $55\text{ }^\circ\text{C}$ 环境下 0.1 C 充放电循环,其放电容量对比如图6所示.

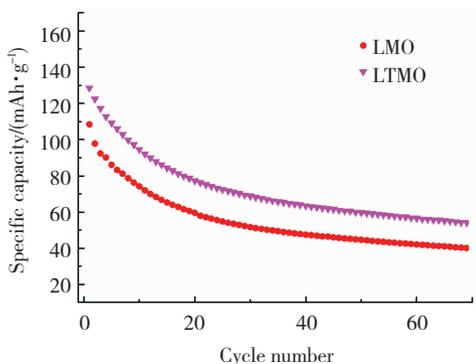


图6 2种材料全电池 $55\text{ }^\circ\text{C}$ 环境下的放电容量对比

Fig. 6 Comparison of discharge capacity of the two materials full cell at $55\text{ }^\circ\text{C}$

70次循环后,LMO的放电容量为 40 mAh/g ,而LTMO的放电容量为 53 mAh/g ,比LMO的高出35%.2种材料的全电池容量衰减都比较快,与半电池明显有些不同,但其衰减规律与半电池测试相吻合:包覆后的材料高温电化学循环性能明显优于未包覆材料.

3 结论

1)将2种反应物 MnCO_3 和 Li_2CO_3 混合后,以 500 r/min 的转速湿法球磨 18 h ,然后在高温固化可得到具有典型结果的尖晶石 LiMn_2O_4 原材料.

2)采用凝胶-溶胶法,将 TiO_2 涂在锰酸锂颗粒表面上后,经过 $750\text{ }^\circ\text{C}$ 煅烧 6 h 后,成功实现了 TiO_2 表面掺杂包覆尖晶石 LiMn_2O_4 材料,Ti元素的加入改变了O和Mn元素的原子个数比,并在表面获得了与其结构类似的纳米级 $\text{LiMn}_{2-x}\text{Ti}_x\text{O}_4$ 结构薄层.

3) TiO_2 表面掺杂工艺能够显著提高 LiMn_2O_4 的电化学性能,保护锰酸锂抵抗电解液的腐蚀,抑制高温环境下锰离子的溶解,提高SEI膜的稳定性,提高锰酸锂系锂电池的使用寿命和高温性能.

参考文献:

- [1] ZHAN Chun, LU Jun, JEREMY K A, et al. Mn(II) deposition on anodes and its effects on capacity fade in spinel lithium manganese-carbon systems [J]. Nat Commun, 2013, 4: 2437 - 2445.
 - [2] LU Jun, ZHAN Chun, WU Tianpin, et al. Effectively suppressing dissolution of manganese from spinel lithium manganese via a nanoscale surface-doping approach[J]. Nat Commun, 2014, 5: 5693 - 5701.
 - [3] LEE H R, SEO H R, LEE B, et al. Spinel-structured surface layers for facile Li ion transport and improved chemical stability of lithium-manganese-oxide spinel [J]. Applied Surface Science, 2017, 392(15): 448 - 455.
 - [4] XIAO Xingcheng, LIU Zhongyi, BAGGETTO L, et al. Unraveling manganese dissolution deposition mechanisms on the negative electrode in lithium ion batteries [J]. Phys Chem Chem Phys, 2014, 16(22): 10398 - 10402.
 - [5] SHIN H, PARK J, SASTRY A M, et al. Degradation of the solid electrolyte interphase induced by the deposition of manganese ions [J]. Journal of Power Sources, 2015, 284: 416 - 427.
 - [6] 陈海辉,邱新平. 尖晶石锰酸锂电池容量衰减的机理探析[J]. 井冈山大学学报(自然科学版), 2015, 36(4): 34 - 42.
- CHEN Haihui, QIU Xinpings. Mechanism analysis on capacity fading of spinel lithium manganese oxide cell [J]. Journal of Jianggangshan University (Natural

- Science), 2015, 36(4): 34–42.
DOI:10.3969/j.issn.1674-8085.2015.04.007
- [7] CHEN Haihui, MA Tianyi, ZENG Yingying, et al. Mechanism of capacity fading caused by Mn (II) deposition on anodes for spinel lithium manganese oxide cell [J]. Journal of Wuhan University of Technology-Mater Sci Ed, 2017, 32(1): 1–10.
- [8] QIAO Ruimin, WANG Yuesheng, OLALDE-VELASCO P, et al. Direct evidence of gradient Mn(II) evolution at charged states in LiNi_{0.5}Mn_{1.5}O₄ electrodes with capacity fading [J]. Journal of Power Sources, 2015, 273:1120–1126.
- [9] WALDMANN T, WILKA M, KASPER M, et al. Temperature dependent ageing mechanisms in Lithium-ion batteries [J]. Journal of Power Sources, 2014, 262(4):129–135.
- [10] CHOU Weiyu, JIN Yichun, DU Jenqong, et al. A facile approach to derive binder protective film on high voltagespinel cathode materials against high temperature degradation [J]. Applied Surface Science, 2015, 355:1272–1278.
- [11] SAULNIER M, AUCLAIR A, LIANG G, et al. Manganese dissolution in lithium-ion positive electrode materials [J]. Solid State Ionics, 2016, 294:1–5.
- [12] MANCINI M, BEKAERT E, DIEMANT T, et al. Study on the stability of Li₂MnSiO₄ cathode material in different electrolyte systems for Li-ion batteries [J]. Electrochimica Acta, 2015, 176: 679–688.
- [13] XU Jingjing, XIA Qingbo, CHEN Fangyuan, et al. Facilely solving cathode/electrolyte interfacial issue for high-voltage lithium ion batteries by constructing an effective solid electrolyte interface film [J]. Electrochimica Acta, 2016, 191: 687–694.
- [14] KIM S, KIM M, CHOI I, et al. Quercetin as electrolyte additive for LiNi_{0.5}Mn_{1.5}O₄ cathode for lithium-ion secondary battery at elevated temperature [J]. Journal of Power Sources, 2016, 336:316–324.
- [15] WANG Renheng, LI Xinhai, WANG Zhixing, et al. Comparative study of lithium bis(oxalato) borate and lithium bis(fluorosulfonyl) imide on lithium manganese oxide spinel lithium-ion batteries [J]. Journal of Alloys and Compounds, 2015, 624:74–84.
- [16] HU Pu, DUAN Yulong, HU Deping, et al. Rigid-flexible coupling high ionic conductivity polymer electrolyte for an enhanced performance of LiMn₂O₄/graphite battery at elevated temperature [J]. ACS Appl Mater Interfaces, 2015, 7:4720–4727.
- [17] WANG Renheng, LI Xinhai, WANG Zhixing, et al. Manganese dissolution from LiMn₂O₄ cathodes at elevated temperature: methylene methanedisulfonate as electrolyte additive [J]. J Solid State Electrochem, 2016, 20:19–28.
- [18] YI Tingfeng, MEI Jie, ZHU Yanrong. Key strategies for enhancing the cycling stability and capacity of LiNi_{0.5}Mn_{1.5}O₄ as high-voltage cathode materials for high power lithium-ion batteries [J]. Journal of Power Sources, 2016, 316(1): 85–105.
- [19] TRON A, PARK Y D, MUN J. AlF₃-coated LiMn₂O₄ as cathode material for aqueous rechargeable lithium battery with improved cycling stability [J]. Journal of Power Sources, 2016, 325(1): 360–364.
- [20] WALLER G H, BROOKE P D, RAINWATER B H, et al. Structure and surface chemistry of Al₂O₃ coated LiMn₂O₄ nanostructured electrodes with improved lifetime [J]. Journal of Power Sources, 2016, 306(29): 162–170.
- [21] FENG Xiaoyu, ZHANG Jianxin, YIN Longwei. Enhanced cycling stability of Co₃(PO₄)₂-coated LiMn₂O₄ cathode materials for lithium ion batteries [J]. Powder Technology, 2016, 287: 77–81.
- [22] LAI Feiyan, ZHANG Xiaohui, WANG Hongqiang, et al. Three-dimension hierarchical Al₂O₃ nanosheets wrapped LiMn₂O₄ with enhanced cycling stability as cathode material for lithium ion batteries [J]. ACS Appl Mater Interfaces, 2016, 8: 21656–21665.
- [23] LUO Zhimei, SUN Yanguang, LIU Huiyong. Electrochemical performance of a nano SnO₂-modified LiNi_{1/3}Co_{1/3}Mn_{1/3}O₂ cathode material [J]. Chinese Chemical Letters, 2015, 26(11):1403–1408.
- [24] ZHANG Zhongru, GONG Zhengliang, YANG Yong. Electrochemical performance and surface properties of bare and TiO₂-coated cathode materials in lithium-ion batteries [J]. J Phys Chem B, 2004, 108:17546–17552.
- [25] SHANG Yesheng, LIN Xiujing, LU Xu, et al. Nano-TiO₂ (B) coated LiMn₂O₄ as cathode materials for lithium-ion batteries at elevated temperatures [J]. Electrochimica Acta, 2015, 156:121–126.
- [26] LEE S, YOON G, JEONG M, et al. Hierarchical surface atomic structure of a manganese-based spinel cathode for lithium-ion batteries [J]. Angew Chem Int Ed, 2015, 54(4):1153–1158.

(编辑 程利冬)

本文引用格式:

曾莹莹,郭秀艳,陈海辉,等. 锰酸锂表面掺杂 TiO₂的工艺及性能测试 [J]. 材料科学与工艺, 2019, 27(02): 84–89. DOI: 10.11951/j.issn.1005-0299.20170167.

ZENG Yingying, GUO Xiuyan, CHEN Haihui, et al. Preparation and performance test of surface-TiO₂-doped lithium manganate [J]. Materials Science and Technology, 2019, 27(02): 84–89. DOI:10.11951/j.issn.1005-0299.20170167.