

纳米针状 $\text{Li}_2\text{MnSiO}_4$ 正极材料的合成及电化学性能研究

李俊鹏, 黄妍青, 戴华平, 丁正平*, 任玉荣
(常州大学材料科学与工程学院, 江苏常州 213164)

摘要: 基于 $\text{Li}_2\text{MnSiO}_4$ 结构锂离子迁移的各向异性特征, 提出了一种调控材料晶面生长取向的水热合成方法, 以提高材料的电化学性能。利用 X 射线衍射 (XRD)、扫描电镜 (SEM)、透射电镜 (TEM) 以及 X 射线光电子能谱 (XPS) 等对产物进行表征。结果表明, 产物呈纳米针状 (长为 200 nm, 宽度为 30 nm), 具有特定晶面暴露的特征。其特殊的纳米结构展现出良好的电化学性能, 在 0.1 C 倍率下, 放电比容量达到 217.3 mAh/g。

关键词: 锂离子电池; 正极材料; 硅酸锰锂; 晶面暴露; 水热法

中图分类号: TM911

文献标志码: A

文章编号: 0253-4320(2024)01-0114-06

DOI: 10.16606/j.cnki.issn0253-4320.2024.01.022

Synthesis of nanoneedle-like $\text{Li}_2\text{MnSiO}_4$ cathode material for lithium-ion batteries and study on its electrochemical properties

LI Jun-peng, HUANG Yan-qing, DAI Hua-ping, DING Zheng-ping*, REN Yu-rong
(School of Materials Science & Engineering, Changzhou University, Changzhou 213164, China)

Abstract: Based on the anisotropic characteristics of Li^+ ions migration in $\text{Li}_2\text{MnSiO}_4$ structure, a hydrothermal method is proposed to synthesize the nano-grade needle-like $\text{Li}_2\text{MnSiO}_4$ crystals, which can regulate the preferential growth of the crystal plane and improve the electrochemical performance of $\text{Li}_2\text{MnSiO}_4$ cathode material. The crystal structure and morphology of the products are characterized by using X-ray diffraction (XRD), scanning electron microscopy (SEM), transmission electron microscopy (TEM), and X-ray photoelectron spectroscopy (XPS). It is shown that the product displays a nanoneedle-like morphology (200 nm in length and 30 nm in width) with a specific face-exposed structure. Benefiting from the particular nanoneedle morphology, $\text{Li}_2\text{MnSiO}_4$ cathode materials exhibit good electrochemical performance, delivering a discharge capacity of 217.3 mAh·g⁻¹ at 0.1 C.

Key words: lithium ion battery; cathode material; lithium manganese silicate; exposed crystallographic facets; hydrothermal method

二次电池 (也称为可充电电池) 以其清洁、安全和便携等优点成为当今社会最常见的储能系统之一^[1]。众多二次电池中, 锂离子电池拥有工作电压高和能量密度高的优点, 常应用于各类储能设备^[2]。近年来, 锂离子电池广泛应用于新能源电动汽车, 其续航里程和安全是大家广泛关注的 2 个关键问题, 这 2 个关键问题均与锂离子电池的能量密度相关。目前商用石墨负极的比容量可达到 350 mAh/g^[3], 而大多数商用正极材料 (如 LiFePO_4 、 LiCoO_2 、 LiMn_2O_4 、 $\text{LiNi}_{0.6}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.2}\text{O}_2$) 实际使用的比容量均低于 200 mAh/g。因此, 亟需开发高容量正极材料, 从而提高整个电池体系的能量密度。

硅酸盐系正极材料的分子式为 Li_2MSiO_4 (M 为

Mn、Fe), 2 个锂离子可实现锂离子的脱嵌, 比容量高达 330 mAh/g^[4], 是目前常用正极材料 LiFePO_4 的 2 倍^[5]。而且, Mn、Fe 和 Si 元素在地球上丰度较高、价格低廉; 此外, 由于其较强的 Si—O 键, 硅酸盐系正极材料具有较高的热分解温度、良好的安全性。然而, 由于 $\text{Li}_2\text{MnSiO}_4$ 正极材料的本征电导率低 (10^{-16} S/cm)、锂离子扩散速率较低, 同时充放电过程中由于 Jahn-Teller 效应使得第 2 个锂离子脱出时结构坍塌, 导致 $\text{Li}_2\text{MnSiO}_4$ 正极的可逆容量较低、循环性能较差, 严重阻碍该材料的进一步发展和实际应用。为了解决这些问题, 研究者们通过减小其晶粒粒径、晶体形状调控、表面碳层包覆、导电网络构筑以及元素掺杂等方法进行了不断地研究尝

收稿日期: 2023-03-07; 修回日期: 2023-11-02

基金项目: 国家自然科学基金项目 (52203291); 常州市社会发展项目应用基础研究计划 (CJ20210079); 常州市领军型创新人才引进培育项目 (CQ20210099)

作者简介: 李俊鹏 (1997-), 男, 硕士生, 研究方向为锂离子电池正极材料, 1728680806@qq.com; 丁正平 (1990-), 男, 博士, 讲师, 研究方向为新能源材料与电子显微学, 通讯联系人, zhengpingding@cczu.edu.cn。

试^[6-10]。如 Wang 等^[11]以盐酸水解正硅酸乙酯得到硅醇,以环氧丙烷缩合硅醇,以蔗糖为碳源,通过焙烧前驱体制备了粒径为 10~20 nm 的 $\text{Li}_2\text{MnSiO}_4/\text{C}$ 复合材料,首次充电和放电的容量分别是 275.2 mAh/g 和 164.2 mAh/g。Kim 等^[12]将石墨烯与 $\text{Li}_2\text{MnSiO}_4$ 形成复合材料,利用石墨烯的导电性良好、比表面积大的特征,提高材料的电子电导率,0.5 C 倍率下放电比容量为 102 mAh/g。然而,仍存在一定问题,需进一步探索提高锂离子扩散速率和电子电导率的有效方法。

理论计算结果表明,锂离子在 $\text{Li}_2\text{MnSiO}_4$ 正极中的迁移存在各向异性的特征,沿着 a 轴和 c 轴的迁移能垒最低,其主要沿着 a 轴和 c 轴进行迁移。因此,若合成获得具有特定形貌的 $\text{Li}_2\text{MnSiO}_4$ 纳米材料,缩短(010)晶面的占比,将其具有相对优异的电化学性能。因此,笔者开发了一种调控材料晶面生长取向的水热合成方法,用十六烷基甲基溴化铵(CTAB)作晶体生长调控剂,最终合成得到纳米针状 $\text{Li}_2\text{MnSiO}_4$ 正极材料。

1 试剂与仪器

试剂:十六烷基甲基溴化铵(CTAB)、一水氢氧化锂($\text{LiOH}\cdot\text{H}_2\text{O}$)、一水硫酸锰($\text{MnSO}_4\cdot\text{H}_2\text{O}$)、纳米二氧化硅(SiO_2)和一水葡萄糖($\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6\cdot\text{H}_2\text{O}$),均为分析纯,阿拉丁试剂有限公司生产。

仪器:电池测试仪,CT-4008-5 V 10 mA 型,深圳新威尔电子有限公司生产;超声波清洗仪,SK520LHC 型,上海科导超声仪器有限公司生产;鼓风干燥箱,DHG-9030A 型,上海精宏实验设备有限公司生产;高速离心机,H1850 型,湖南湘仪实验室仪器开发有限公司生产;电化学工作站,CHI760E 型,上海辰华仪器有限公司生产;X-射线粉末衍射仪,D/MAX2500 型,日本 Rigaku 公司生产;场发射扫描电子显微镜,Phenom LE,荷兰飞纳公司生产;激光共聚焦显微拉曼光谱仪,DXR2 型,美国 Thermo Fisher 公司生产;X-射线光电子能谱,K-Alpha 型,美国 Thermo Fisher 公司生产;场发射透射电子显微镜,JEM-2100F 型,日本电子公司生产;热重分析仪,TA 型,耐驰公司生产;磁力搅拌器,85-1 型,江苏正基仪器有限公司生产;辊压机,MSK-HRP-1A 型,合肥科晶材料技术有限公司生产;管式炉,OTF-1200X-S-R-11 型,合肥科晶材料技术有限公司生产。

2 实验方法

2.1 材料制备与实验过程

将 12.5 mmol $\text{MnSO}_4\cdot\text{H}_2\text{O}$ 和 20 mmol CTAB 加入 40 mL 去离子水,加热至 50℃,搅拌 30 min,使其完全溶解,记为组分 A;将 12.5 mmol $\text{LiOH}\cdot\text{H}_2\text{O}$ 和 60 mmol 纳米 SiO_2 加入 20 mL 去离子水,搅拌 10 min,使其完全溶解,记为组分 B。将 A 逐步滴加至 B 后,搅拌一定时间,随后转移至 100 mL 水热反应釜中,后放入鼓风干燥箱升温至 180℃,恒温保持 120 h。自然冷却后,将产物用去离子水和无水乙醇交替洗涤各 3 次,然后放入真空干燥箱中,完全干燥后取出产物,记为 LMS。

为进一步提高 LMS 的导电性,将 LMS 样品进行碳包覆处理。具体操作步骤如下:称取 1.0 g LMS 和 0.3 g 葡萄糖置于烧杯,加入 20 mL 无水乙醇,搅拌 1 h 使其充分混合,随后加热至乙醇完全蒸干。产物研磨成粉末,后放入通有 Ar 的保护气氛的管式炉中,以 2℃/min 加热至 650℃并保温 180 min,取出样品记为 LMS@C。

2.2 电化学测试

电极极片由 LMS@C、导电炭黑(super-P)、聚偏氟乙烯(PVDF)以 8:1:1 的质量比组成。加入 N-甲基吡咯烷酮溶解 PVDF,后加入导电炭黑和正极材料,充分混合后得到浆料。随后将浆料均匀涂敷于铝箔上,加热至 80℃烘干,涂布厚度为 100 μm 。烘干后,将极片裁成直径为 12 mm 的圆片,放于真空干燥箱以 110℃干燥 12 h,即可得到电极极片。将电极极片作为正极,锂金属片为负极,加入 1 mol/L LiPF_6 的 EC/EMC(质量比为 3:7)的电解液,用 Celgard 2400 作隔膜,在充满氩气的手套箱中装成 2032 型扣式电池。用新威 CT-4008-5 V 测试仪进行电池的充放电测试,电压范围为 1.5~4.8 V,电流密度为 1 C=160 mA/g。在上海辰华仪器有限公司生产的 CHI760E 电化学工作站上进行循环伏安测试和电化学交流阻抗谱测试,其中循环伏安测试扫描速度为 0.1 mV/s,电化学交流阻抗谱测试频率为 0.1~100 kHz,电压振幅为 5 mV。

3 结果与讨论

3.1 结构表征

水热反应后的原始样品 LMS 与碳包覆后 LMS@C 样品的 X 射线衍射谱如图 1 所示。

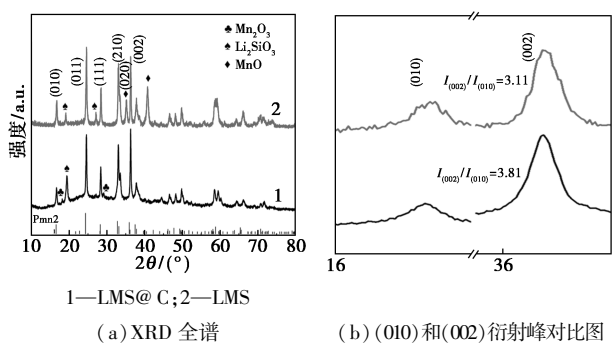


图 1 LMS 和 LMS@C 样品的 X 射线衍射谱图

从图 1 中可以看出, LMS 样品的主要衍射峰均能较好地对应于 $Pmn2_1$ 正交结构的 Li_2MnSiO_4 相 (PDF 卡片 COD ID: 2236685)^[13], 主衍射峰强度较高, 表明水热合成得到的 LMS 具有良好的结晶度。此外, 18.99° 和 18.55° 观测到 2 个强度较低的杂峰, 分别对应 Li_2SiO_3 和 Mn_2O_3 物相, 说明水热反应后会存在少量杂质, 该杂质主要是反应过程中 Mn^{2+} 氧化成 Mn^{3+} , 反应不完全导致的。通过对比可以看出, LMS@C 的主要衍射峰与 LMS 的衍射峰一致, 说明经过碳包覆后其 $Pmn2_1$ 正交结构并未发生改变。而且, Li_2SiO_3 的衍射峰强度减弱, Mn_2O_3 衍射峰消失, 出现对应于 MnO 的杂质衍射峰, 表明碳包覆过程中, 在还原性气氛和碳的作用下, Li_2SiO_3 和 Mn_2O_3 部分反应形成 Li_2MnSiO_4 相, 少量多余的 Mn_2O_3 则被还原为 MnO 。值得注意的是, 从图 1(b) 部分放大图中可以看出, (002) 和 (010) 晶面衍射峰的强度偏离了标准 PDF 卡片。如标准 PDF 卡片中 $I_{(002)}/I_{(010)}$ 的强度比为 1.29, LMS 材料中 $I_{(002)}/I_{(010)}$ 的强度比为 3.11, LMS@C 材料中 $I_{(002)}/I_{(010)}$ 的强度比则为 3.81。对于 $Pmn2_1$ 正交结构的 Li_2MnSiO_4 相来说, 样品中衍射峰强度与标准卡片之间的偏差通常代表着某个特定晶面的优先生长, 说明合成得到的 LMS 和 LMS@C 样品均具有晶面暴露的特征。

LMS 和 LMS@C 样品扫描电镜 (SEM) 和透射电镜 (TEM) 如图 2 所示。从图 2(a) 中可以看出, LMS 样品呈现出纳米针状结构, 其晶粒尺寸宽度在 30~40 nm, 长度在 150~300 nm, 分布均匀, 均为独立的纳米针状颗粒。从图 2(b) 中可以看出, 与 LMS 相比, 其形貌和尺寸并未发生明显变化, 说明碳包覆不会改变纳米针状材料的形貌。从图 2(c) 中可以看到 LMS@C 呈现纳米针状形貌特征, 其宽度约 30 nm。从图 2(d) 中可以看出, 晶格条纹的间距分别为 0.5436 nm 和 0.3946 nm, 分别对应于 $Pmn2_1$ 正交 Li_2MnSiO_4 相中的 (010) 和 (101) 晶面,

表明该区域沿 $[10\bar{1}]$ 带轴, 其中 (010) 晶面主要为纳米针状颗粒的侧面, 因此, 锂离子可以沿着垂直于 (010) 晶面的方向进行快速扩散, 由于该颗粒的直径约为 30 nm, 因此可以预测该材料具有良好的锂离子扩散速率。此外, 从 HRTEM 图中可以看出, 在晶体表面包覆有一层纳米碳涂层, 经测量厚度约为 2 nm, 说明该包覆方法可以在纳米针状 Li_2MnSiO_4 样品表面包覆一层纳米碳层, 提高材料的电子传输。

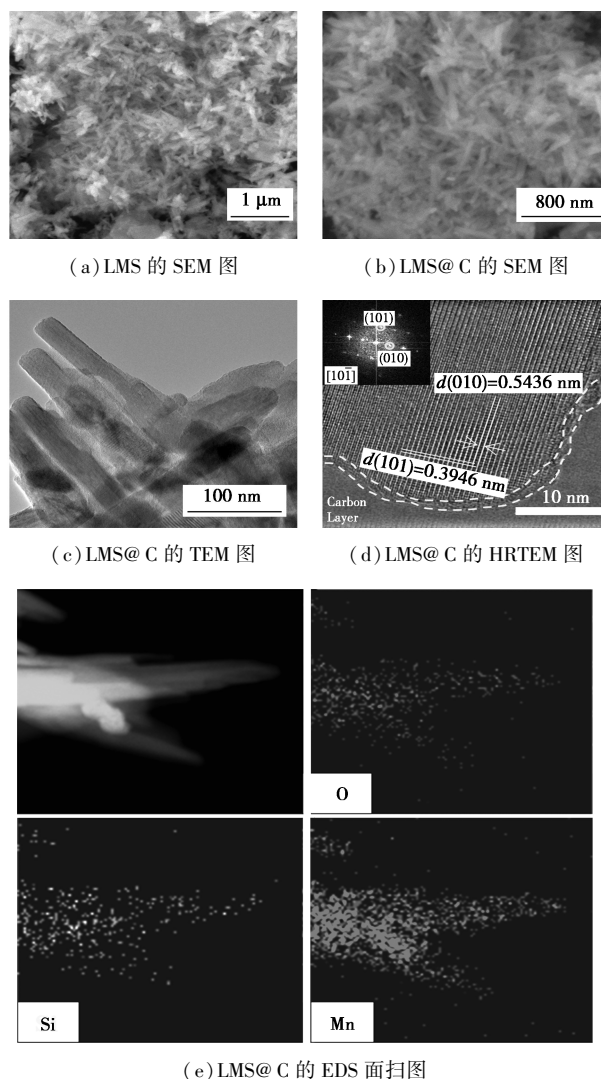


图 2 LMS 和 LMS@C 样品的扫描电镜 (SEM) 和透射电镜 (TEM) 图

LMS 和 LMS@C 样品的拉曼光谱图如图 3 所示。从图 3 中可以看出, LMS 和 LMS@C 在 $500 \sim 700 \text{ cm}^{-1}$ 波段均存在 1 个特征峰, 该特征峰来自于 Li_2MnSiO_4 结构中 Si—O 键的振动峰^[14]。通过对比发现, 在 LMS@C 的拉曼光谱中出现 2 个强宽峰, 分别位于 1350 cm^{-1} 和 1580 cm^{-1} , 对应于碳材料中的

D峰和G峰,说明LMS@C样品中存在碳材料。其中D峰是由于缺陷和无需诱导产生,代表无定形碳;G峰则由碳环或长链中所有 sp^2 碳原子对的拉伸运动产生,代表石墨化碳,一般可以用D峰与G峰的强度比来衡量碳材料的无序度,无序度越低则材料的石墨化程度越高^[15]。经计算,LMS@C样品中D峰和G峰的强度比($I_D:I_G$)为0.95,表明材料中的碳具有较低的无序度,石墨化程度较高,说明包覆的纳米碳层具有良好的导电性。

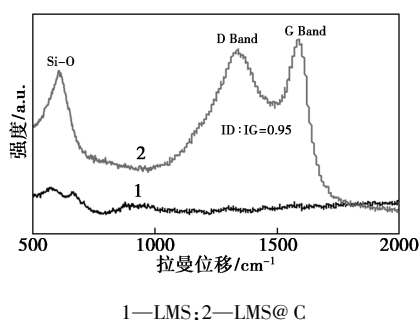


图3 LMS和LMS@C的拉曼(Raman)光谱图

LMS@C材料在氧气气氛下的热重(TG)曲线和微商热重(DTG)曲线如图4所示。从图4中可以看出,在30~300℃,其质量不断地缓慢下降,这是因为样品中的水分的蒸发;在300~450℃,质量在快速下降,这是由于C的分解燃烧;随着温度的进一步上升,质量在不断增加,主要是由于 $\text{Li}_2\text{MnSiO}_4$ 热分解为 MnO_2 和 Li_2SiO_3 ,导致质量增加;随后质量又下降,是由于 MnO_2 逐步热分解为 Mn_2O_3 和 Mn_3O_4 。通过计算,确定LMS@C材料中的碳质量分数为4.9%。

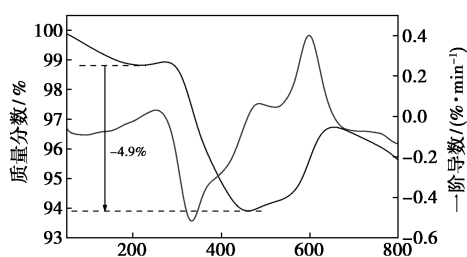
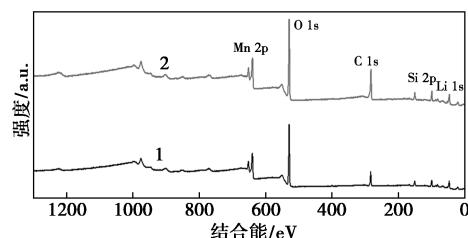


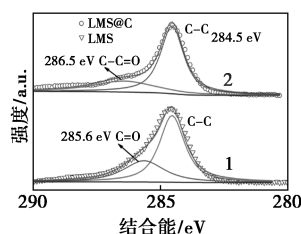
图4 LMS@C样品的热重(TG)曲线和微商热重(DTG)曲线

进一步通过X光电子能谱(XPS)研究了LMS和LMS@C中各元素的化学价态,结果如图5所示。从图5(a)中可以看出,LMS和LMS@C的XPS谱中均检测出Li、Fe、Si、O和C元素。从图5(b)中可以看出,经拟合LMS高分辨C 1s谱中观测到在284.5 eV和286.5 eV存在2个特征峰,属于C—C和C=

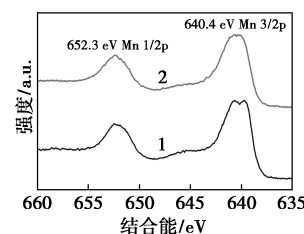
$\text{O}^{[17]}$,分别来自于空气环境中的吸附碳和残留的CTAB副产物;LMS@C样品高分辨C 1s谱中存在284.5 eV和286.2 eV 2个特征峰,分别对应于C—C和C—C=O,主要来自于表面碳包覆层。从图5(c)中可以看出,在约645 eV处观测到携上峰(shape-up),只有 Mn^{2+} 离子才会存在携上峰,表明该材料中存在+2价锰元素。从图5(d)中可以看出,经拟合Si 2p的结合能为100.1 eV,该结合能与文献[18]中所述的 Si^{4+} 的结合能一致,表明存在正硅酸盐 $[\text{SiO}_4]$ 结构。从图5(e)中可以看出,拟合后Li 1s的结合能为53.4 eV,这也与文献[18]中 $\text{Li}_2\text{MnSiO}_4$ 的Li 1s特征峰一致。XPS谱图表征结果表明,LMS和LMS@C样品中均存在 $\text{Li}_2\text{MnSiO}_4$ 相,而LMS@C样品则存在一定量的石墨化碳。



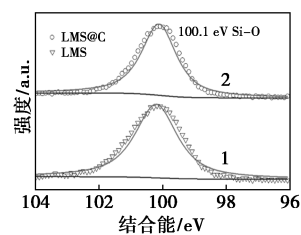
(a) XPS 光谱图



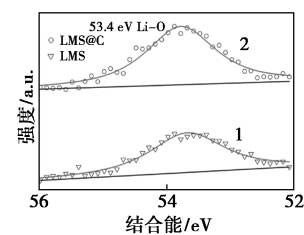
(b) C 1s



(c) Mn 2p



(d) Si 2p



(e) Li 1s

1—LMS;2—LMS@C

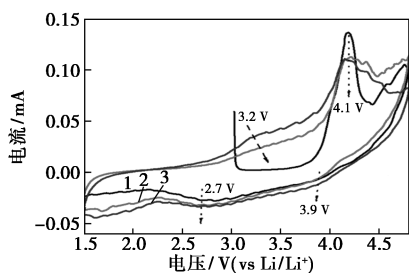
图5 LMS和LMS@C的XPS全谱图以及主要元素特征峰XPS图

3.2 电化学性能测试

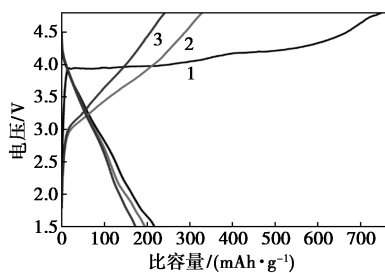
将LMS@C样品制作成电极极片测试其电化学性能,结果如图6所示。从图6(a)中可以看出,扫速为0.1 mV/s,电压范围为1.5~4.8 V。首圈正向扫描时,在约4.1 V处存在1个强度很高的氧化峰,对应于 $\text{Mn}^{2+}/\text{Mn}^{3+}/\text{Mn}^{4+}$ 的连续氧化反应^[19];首圈

负向扫描时,在 3.9 V 和 2.7 V 有 2 个还原峰,对应于锂离子的逐步嵌入反应过程中伴随的 Mn^{4+}/Mn^{3+} 和 Mn^{3+}/Mn^{2+} 还原反应。在第 2 圈正向扫描时,4.1 V 的氧化峰强度降低,在 3.3 V 出现新的氧化峰。根据文献[20]报道,氧化峰主要是首次脱锂和嵌锂过程中晶体结构重排和相转变造成的。对比第 2 圈和第 3 圈的循环伏安曲线,氧化还原峰位置不再发生变化,表明经过第 1 圈循环后,LMS@C 样品具有良好的可逆循环性能。

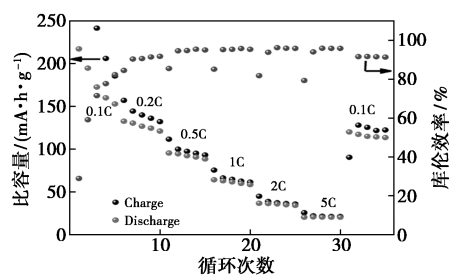
从图 6(b)中可以看出,首次放电比容量达到 217.3 mAh/g,相当于其理论上 1.32 个 Li^+ 的脱嵌存储容量,达到理论比容量(330 mAh/g)的 65.8%。第 2 圈和第 3 圈其放电比容量分别为 195.2 mAh/g 和 174.6 mAh/g。其放电比容量发生了明显的衰减,这是因为在充放电过程中锂和锰原子发生了混排^[21],结构不稳定。从图 6(c)~图 6(d)中可以看出,在 0.1、0.2、0.5、1、2、5 C 的倍率下,放电比容量分别为 217.3、138.3、103.2、68.2、41.2、25.3 mAh/g,说明 LMS@C 具有良好的倍率性能。而且经过不同倍率下 30 圈循环后回到 0.1 C 倍率时,LMS@C 样品的放电比容量仍然达到 135.2 mAh/g,容量保持率为 62.2%,说明 LMS@C 材料具有良好的循环稳定性。由于 LMS@C 纳米针状材料具有独特的微观纳米形貌特征结构和特殊的晶面暴露结构,锂离子可以在垂直于(010)晶面轴向的针状表面进行快速扩散,30 nm 的直径进一步缩短了锂离子脱嵌的扩



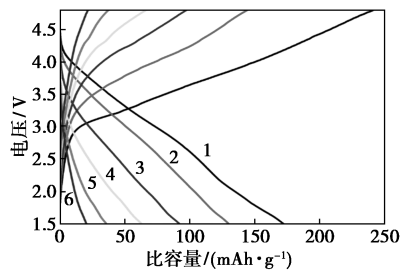
1—1st;2—2nd;3—3th
(a) LMS@C 样品的循环伏安曲线



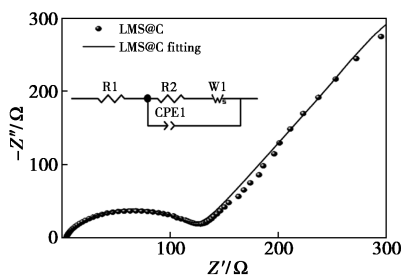
1—1st;2—2nd;3—3th
(b) 0.1 C 下 LMS@C 的充放电曲线



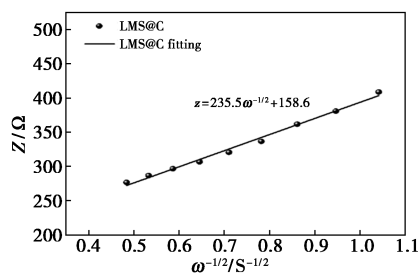
(c) LMS@C 样品倍率循环图



1—0.1 C;2—0.2 C;3—0.5 C;4—1 C;5—2 C;6—5 C
(d) LMS@C 不同倍率下放电曲线



(e) 交流阻抗图



(f) 低频区的 $Z'-\omega^{-1/2}$ 线性拟合曲线

图 6 LMS@C 的电化学性能

散路径;同时,在材料表面均匀包覆了一层高石墨化度的纳米碳,可以提高材料的电子电导,从而提高材料的倍率性能;最后,这种纳米结构可以有效缓解材料中锂离子脱嵌时的体积变化,缓解材料的结构坍塌,提高材料的电化学稳定性。

随后,通过电化学阻抗谱详细研究了材料的离子电导和电子电导性能。从图 6(e)中可以看出,Nyquist 图中高频区于横轴的截距是电池的内阻(R_1),中频区的半圆为电极/电解液界面的电荷转移电阻(R_2),低频区的直线则代表锂离子扩散(Warburg 阻抗),其等效电路如图 6(e)中的插图所

示。通过拟合可知, R_2 为 128.1Ω 。此外, 还可以通过低频区 Warburg 阻抗计算材料中的锂离子扩散系数 (D_{Li^+}), 计算式如下:

$$D_{\text{Li}^+} = (R^2 T^2) / (2A^2 n^4 F^4 C^2 \sigma^2) \quad (1)$$

$$Z_{\text{re}} = R_1 + R_2 + \sigma \omega^{-1/2} \quad (2)$$

其中: R 为摩尔气体常数; T 为绝对温度; F 为法拉第常数; C 为锂离子浓度; A 为电极的面积; n 为参与反应的电子数; σ 为 Warburg 因子, 按照式(2)与 Z_{re} 相关; ω 为低频区域中的角频率。从图 6(f) 中可以看出, Z_{re} 与 $\omega^{-1/2}$ 具有线性关系, σ 则为拟合直线的斜率。经计算, 锂离子扩散系数 (D_{Li^+}) 为 $6.8 \times 10^{-15} \text{ cm}^2/\text{s}$, 远高于之前报道的锂离子扩散系数 ($\sim 10^{-16} \text{ cm}^2/\text{s}$)。因此, 本合成方法获得的具有特殊晶面暴露的纳米针状 $\text{Li}_2\text{MnSiO}_4$ 材料, 可以增强 $\text{Li}_2\text{MnSiO}_4$ 材料, 从而改善材料的电化学性能。

4 结论

报道了一种调控晶面暴露的水热合成方法。以 SiO_2 为硅源, 加入 CTAB 调控剂制备出具有特殊晶面暴露的长为 200 nm、宽度为 30 nm 的纳米针状 $\text{Li}_2\text{MnSiO}_4$ 材料。由于该材料具有独特的微观纳米形貌特征结构, 具有晶面暴露结构, 锂离子可以在垂直于 [001] 轴向的针状表面进行快速扩散, 30 nm 的直径进一步缩短了锂离子脱嵌的扩散路径。经过简单碳包覆改性后, 纳米针状 LMS@C 材料在 0.1 C 下的放电容量高达 217.3 mAh/g, 使得该材料具有 1.32 个锂离子的可逆容量, 且具有良好的循环稳定性。因此, 该方法可推广到其他硅酸盐系正极材料中, 并对其他聚阴离子锂离子电池正极材料的设计和开发提供参考。

参考文献

- [1] 石斌, 杨程响, 郭灏. 高比能量锂二次电池现状与展望[J]. 电池, 2022, 52(6): 601-605.
- [2] 梁叔全, 程一兵, 方国赵, 等. 能源光电转换与大规模储能二次电池关键材料的研究进展[J]. 中国有色金属学报, 2019, 29(9): 2064-2114.
- [3] Huang K D, Cao Z T, Jhang J M, et al. Parameter improvement of composite sinusoidal waveform charging strategy for reviving lithium-ion batteries capacity[J]. Journal of the Chinese Society of Mechanical Engineers, 2022, 43(3): 209-216.
- [4] Belharouak I, Abouimrane A, Amine K. Structural and electrochemical characterization of $\text{Li}_2\text{MnSiO}_4$ cathode material[J]. Journal of Physical Chemistry C, 2009, 113(48): 20733-20737.
- [5] Goodenough J B, Park K S. The Li-ion rechargeable battery: A perspective[J]. Journal of the American Chemical Society, 2013, 135(4): 1167-1176.
- [6] Feng Z, Yang J, Nuli Y, et al. Sol-gel synthesis of $\text{Mg}_{1.03}\text{Mn}_{0.97}\text{SiO}_4$ and its electrochemical intercalation behavior[J]. Journal of Power Sources, 2008, 184(2): 604-609.
- [7] Liu S, Xu J, Li D, et al. High capacity $\text{Li}_2\text{MnSiO}_4/\text{C}$ nanocomposite prepared by sol-gel method for lithium-ion batteries[J]. Journal of Power Sources, 2013, 232: 258-263.
- [8] Moskon J, Dominko R, Cerc-korosec R, et al. Morphology and electrical properties of conductive carbon coatings for cathode materials[J]. Journal of Power Sources, 2007, 174(2): 683-688.
- [9] Duncan H, Kondamreddy A, Mercier P H J, et al. Novel Pn polymorph for $\text{Li}_2\text{MnSiO}_4$ and its electrochemical activity As a cathode material in Li-ion batteries[J]. Chemistry of Materials, 2011, 23(24): 5446-5456.
- [10] 吴婷婷, 刘婧雅, 李永虎等. B 掺杂对 $\text{Li}_2\text{MnSiO}_4$ 电化学性能的影响[J]. 电源技术, 2018, 42(3): 321-323.
- [11] Wang F Q, Chen J, Wang C, et al. Fast sol-gel synthesis of mesoporous $\text{Li}_2\text{MnSiO}_4/\text{C}$ nanocomposite with improved electrochemical performance for lithium-ion batteries [J]. Journal of Electroanalytical Chemistry, 2013, 688: 123-129.
- [12] Kim J, Song T, Park H, et al. Synthesis of $\text{Li}_2\text{MnSiO}_4$ -graphene composite and its electrochemical performances as a cathode material for lithium ion batteries[J]. Journal of Nanoscience and Nanotechnology, 2014, 14(10): 7898-7902.
- [13] Wang X M, Qing C X, Zhang Q T, et al. Facile synthesis and enhanced electrochemical performance of $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4/\text{C}$ /reduced graphene oxide nanocomposites[J]. Electrochimica Acta, 2014, 134: 371-376.
- [14] Aravindan V, Karthikeyan K, Ravi S, et al. Adipic acid assisted sol-gel synthesis of $\text{Li}_2\text{MnSiO}_4$ nanoparticles with improved lithium storage properties[J]. Journal of Materials Chemistry, 2010, 20(35): 7340.
- [15] 姜健准, 商宜美, 柳颖. 超声剥离石墨烯的显微结构和 Raman 光谱表征[J]. 石油化工, 2022, 51(11): 1323-1329.
- [16] Etacheri V, Kuo Y T, Vandervan A, et al. Mesoporous TiO_2 -B microflowers composed of (110) facet-exposed nanosheets for fast reversible lithium-ion storage[J]. Journal of Materials Chemistry A, 2013, 1(39): 12028-12032.
- [17] Gao C, Zhou J, Liu G, et al. Synthesis of F-doped LiFePO_4/C cathode materials for high performance lithium-ion batteries using coprecipitation method with hydrofluoric acid source[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2017, 727: 501-513.
- [18] Kumar S K, Ghosh S, Bhar M, et al. Synergistic effect of LiF coating and carbon fiber electrode on enhanced electrochemical performance of $\text{Li}_2\text{MnSiO}_4$ [J]. Electrochimica Acta, 2021, 37: 3.
- [19] Duncan H, Kondamreddy A, Mercier P H J, et al. Novel Pn polymorph for $\text{Li}_2\text{MnSiO}_4$ and its electrochemical activity As a cathode material in Li-ion batteries[J]. Chemistry of Materials, 2011, 23(24): 5446-5456.
- [20] Deng C, sun Y H, Zhang S, et al. Synthesis and improved properties of nanostructured $\text{Li}_2\text{MnSiO}_4/\text{C}$ via a modified sol-gel method[J]. International Journal of Electrochemical Science, 2012, 7(5): 4559-4566.
- [21] Babbar P, Tiwari B, Purohit B, et al. Charge/discharge characteristics of Jahn-Teller distorted nanostructured orthorhombic and monoclinic $\text{Li}_2\text{MnSiO}_4$ cathode materials[J]. RSC Advances, 2017, 7(37): 22990-22997. ■