

共沉淀法调控高镍无钴 $\text{LiNi}_{0.9}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_2$ 正极材料的结构与性能研究

陈祁恒¹, 付立芝¹, 宁天翔¹, 邹康宇¹, 谭磊², 李灵均^{1*}

(1.长沙理工大学材料科学与工程学院, 湖南长沙 410114;

2.长沙理工大学能源与动力工程学院, 湖南长沙 410114)

摘要:采用共沉淀法制备 $\text{Ni}_{0.90}\text{Mn}_{0.10}(\text{OH})_2$ 前驱体, 并经过配锂煅烧合成相应的正极材料, 探究了 pH 对前驱体、正极材料形貌以及电化学性能的影响。结果表明, 在 pH 为 10.8~11.3 的范围内, 随着 pH 的增大, 溶液状态过饱和, 成核速率超过生长速率, 前驱体的二次颗粒粒径依次减小。当 pH 为 10.8 时, 制备得到的正极材料 LNM91 呈现相对较大的二次颗粒粒径, 材料与电解液接触面积较小, 表现出最佳的循环性能, 1 C 电流密度下 200 次循环后容量保持率为 84.20%; 当 pH 为 11.0 时, 合成的 LNM91 材料粒径较小, 锂离子的扩散路径变短, 有利于锂离子的脱嵌, 展现出最佳的首次放电比容量 (201.80 mAh/g) 和首次库仑效率 (85.87%)。

关键词:共沉淀法; 前驱体; 高镍无钴正极材料; 电化学性能; 锂离子电池

中图分类号: TM911

文献标志码: A

文章编号: 0253-4320(2025)02-0116-06

DOI: 10.16606/j.cnki.issn0253-4320.2025.02.022

Regulating structure and properties of Ni-rich Co-free $\text{LiNi}_{0.9}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_2$ cathode material by co-precipitation process

CHEN Qi-heng¹, FU Li-zhi¹, NING Tian-xiang¹, ZOU Kang-yu¹, TAN Lei², LI Ling-jun^{1*}

(1.School of Materials Science and Engineering, Changsha University of Science & Technology,

Changsha 410114, China; 2.School of Energy and Power Engineering, Changsha University of

Science & Technology, Changsha 410114, China)

Abstract: $\text{Ni}_{0.90}\text{Mn}_{0.10}(\text{OH})_2$ precursor is prepared by using the co-precipitation method, and is calcined with lithium together to obtain the corresponding cathode material. The influences of process parameters and pH on the morphology of the precursor and the cathode material, as well as their electrochemical properties are explored. Study results indicate that within the pH range of 10.8–11.3, the solution becomes oversaturated as pH increases, which causes the nucleation rate to exceed the growth rate, leading to a decrease in the secondary particle size of the precursor. At a pH of 10.8, the prepared LNM91 cathode material exhibits a relatively large secondary particle size, resulting in a small contact area between the material and the electrolyte, leading to a superior cycling performance with a capacity retention rate of 84.20% after 200 cycles at 1 C of current density. At a pH of 11.0, the synthesized LNM91 material has a smaller particle size, leading to a shorter diffusion path for lithium ions, which is beneficial for de-lithiation, exhibiting excellent first discharge specific capacity (201.80 mAh·g⁻¹) and first coulombic efficiency (85.87%).

Key words: co-precipitation process; precursor; Ni-rich Co-free cathode material; electrochemical performance; lithium-ion battery

锂离子电池高镍三元正极材料具有能量密度高和成本低等优势, 是目前最具应用潜力的正极候选材料之一, 但材料中含有钴元素, 人们对 Co 的价格问题更加关注^[1-3]。高镍无钴正极材料不仅可以降低成本, 高镍含量还能更进一步地提升电池的能量密度。因此, 高镍无钴材料将会成为未来正极的主流选择^[4-6]。目前对层状正极材料的探索主要集中在正极材料的改性上, 对于前驱体的合成研究相对

较少^[7]。前驱体是层状正极材料的最初产物, 其化学成分与最终产品一致, 前驱体的多个物理特性 (如密度、形态、尺寸分布以及一次颗粒的微观结构) 将直接影响最终制备的正极材料的电化学性能和电池性能^[8]。共沉淀法是获取前驱体的最常见方法, 在共沉淀过程中各种元素可以得到均匀混合, 生成致密且粒径分布可控的产物, 适用于规模化的工业生产^[9-11]。在共沉淀过程中, 前驱体的形貌很

收稿日期: 2024-04-01; 修回日期: 2024-11-26

基金项目: 国家自然科学基金 (52204306, 52374299, 52304320); 湖南省自然科学基金 (2023JJ10044, 2023JJ40014); 湖南省教育厅科学研究项目 (22A0211); 湖南省研究生科研创新项目 (CX20230940)

作者简介: 陈祁恒 (2000-), 男, 硕士生, 研究方向为锂离子电池高镍层状正极材料, qiheng.chen@stu.csust.edu.cn; 李灵均 (1984-), 男, 博士, 教授, 研究方向为新能源材料与器件, 通讯联系人, lingjun.li@csust.edu.cn。

大程度取决于各种反应条件的设定^[12],其中,pH 条件在共沉淀过程对反应体系中的过饱和度影响较大,在前驱体生长成核阶段均存在重要影响,因此调控 pH 对于获得具有一致颗粒堆积、球形度以及振实密度的前驱体十分重要。基于此,笔者在用共沉淀法合成氢氧化物前驱体 $\text{Ni}_{0.9}\text{Mn}_{0.1}(\text{OH})_2$ 时,对工艺参数中的 pH 进行详尽研究,以探索工艺条件对前驱体形貌的影响,实现高性能前驱体的可控制备。同时考察了 pH 对正极材料形貌结构以及电化学性能的影响。

1 实验方法

1.1 实验原料及合成方法

$\text{Ni}_{0.90}\text{Mn}_{0.10}(\text{OH})_2$ 前驱体的制备:反应釜中加入一定量稀释氨水溶液作为底液。将摩尔比为 9:1 的 $\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{MnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 完全溶于去离子水中配成 2 mol/L 的硫酸盐溶液,倒入盐罐中。将氢氧化钠溶于去离子水中配制成 2 mol/L 的碱溶液,倒入碱罐;将稀释后的氨水溶液倒入氨水罐中。通过蠕动泵将上述溶液泵入反应釜中,反应过程中 N_2 作为保护气。共沉淀实验过程中反应时间、氨水浓度以及温度恒定,转速设定为 700 r/min, pH 分别设定为 10.8、10.9、11.0、11.1、11.2 以及 11.3。反应结束后将溶液陈化一段时间,随后取出产物洗涤抽滤 3~4 次,再在 110℃ 烘箱中烘干得到前驱体粉末。制得的前驱体样品分别命名为 NM91-10.8、NM91-10.9、NM91-11.0、NM91-11.1、NM91-11.2 以及 NM91-11.3。

$\text{LiNi}_{0.9}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_2$ 正极材料的制备:将不同 pH 条件下制备的前驱体样品与 $\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ 按 1:1.05 的摩尔比均匀混合后,在管式炉中进行高温煅烧。升温速率设定为 5℃/min,先升温到 480℃ 保温 5 h,随后升温到 770℃ 煅烧 10 h,待冷却后取出。制得的正极材料分别命名为 LNM91-10.8、LNM91-10.9、LNM91-11.0、LNM91-11.1、LNM91-11.2 和 LNM91-11.3。

1.2 材料结构表征

通过 X 射线衍射仪(XRD, D8 Advance, Bruker)分析前驱体和正极材料样品的晶体结构,扫描角度范围为 10~90°,扫描速率为 5°/min。利用场发射扫描电子显微镜(SEM, JSM 7900F, JEOL)分析前驱体和正极材料样品的微观形貌结构。利用激光粒度仪(Mastersizer S3000)对前驱体的粒径进行测试。利用电感耦合等离子体质谱仪(ICP-MS, Agilent

7900)验证正极材料的化学成分。

1.3 电化学性能测试

极片制备:控制环境湿度与温度,将制备好的正极活性材料乙炔黑和聚偏氟乙烯(PVDF)以 8:1:1 的质量比加入到玛瑙研钵中进行研磨,使其充分混匀,然后加入一定量的 *N*-甲基-2-吡咯烷酮(NMP),不断研磨分散形成均匀的正极浆料。将浆料用刮刀均匀地涂覆在铝箔上,随后在 120℃ 的真空烘箱中干燥 4 h 后取出。正极极片通过裁片机冲压得到,直径为 12 mm,负载量为 2~2.5 mg/cm²。

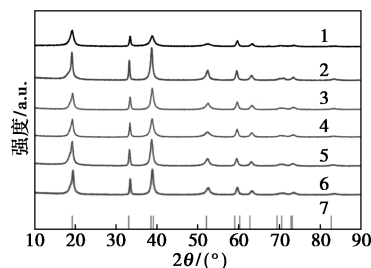
电池组装:在充满氩气的惰性气氛手套箱中组装 CR2025 扣式电池,其中,手套箱内水氧体积分数均小于 0.1 μL/L。电解液由 1 mol/L 的 LiPF_6 为溶质,溶剂是碳酸乙烯酯(EC)、碳酸二甲酯(DMC)、碳酸甲乙酯(EMC)(体积比为 1:1:1)与 1% 碳酸亚乙烯酯(VC)的混合物,隔膜为聚乙烯(Celgard 2500)。测试的电压区间为 2.7~4.3 V。

电化学测试:在循环性能测试中,电池在 0.1 C 活化 2 圈后,以 1 C (1 C = 180 mA/g) 恒电流循环 200 圈;在倍率性能测试中,电池在 0.1 C 活化 2 圈后,再分别按 0.5 C、1 C、3 C、5 C、10 C 的顺序恒电流充放电各循环 5 圈,最后回到 1 C 恒电流充放电 5 圈。

2 实验结果与讨论

2.1 pH 对 $\text{Ni}_{0.9}\text{Mn}_{0.1}(\text{OH})_2$ 前驱体形貌结构的影响

由于共沉淀反应过程的 pH 直接影响前驱体的形貌和粒度分布,因此,适当的 pH 对于合成元素均匀和球形度合适的高镍前驱体是十分重要的。不同 pH 下合成的 $\text{Ni}_{0.9}\text{Mn}_{0.1}(\text{OH})_2$ 前驱体 XRD 如图 1 所示。



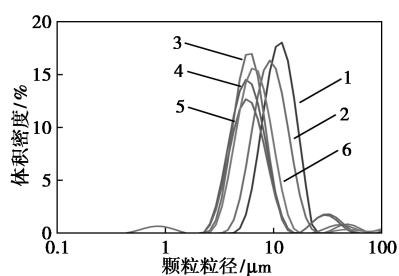
1—pH=10.8;2—pH=10.9;3—pH=11.0;4—pH=11.1;
5—pH=11.2;6—pH=11.3;7—PDF#14-0117

图 1 不同 pH 下合成的 $\text{Ni}_{0.9}\text{Mn}_{0.1}(\text{OH})_2$ 前驱体 XRD 图

从图 1 中可以看出,通过 Jade 检索分析,6 种样

品的 XRD 衍射峰与 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 的标准 PDF 卡片 (14-0117) 一致^[13], 没有杂峰出现, 结晶性能良好。说明在不同 pH 下 $\text{Ni}_{0.9}\text{Mn}_{0.1}(\text{OH})_2$ 均成功合成。

不同 pH 条件下合成的 $\text{Ni}_{0.9}\text{Mn}_{0.1}(\text{OH})_2$ 前驱体二次颗粒粒径分布图及分布参数分别如图 2 和表 1 所示。从图 2、表 1 中可以看出, 随着 pH 的增加, 前驱体的二次颗粒粒径减小。这是因为溶液中的过饱和度与 pH 有关^[14]。随着 pH 的增加, 反应釜的溶液中有更多的 OH^- , 提高了溶液中的过饱和度, 使晶体的成核速率大于生长速率, 故二次颗粒粒径随着 pH 的增加而减小。其中, pH 为 11.0 时是临界点, pH 低于 11.0 时, 前驱体二次颗粒粒径为 10 μm 左右; pH 在 11.0~11.3 范围内, 二次颗粒粒径约为 6 μm , 粒径仍然随 pH 的增大而减小, 但前驱体二次颗粒粒径趋于稳定, 变化量不大, 说明在 11.0~11.3 范围内 pH 不是影响前驱体二次颗粒粒径的决定性因素^[15]。



1—pH=10.8; 2—pH=10.9; 3—pH=11.0; 4—pH=11.1;
5—pH=11.2; 6—pH=11.3

图 2 不同 pH 条件下 $\text{Ni}_{0.9}\text{Mn}_{0.1}(\text{OH})_2$ 前驱体的二次颗粒粒径分布

表 1 不同 pH 条件下前驱体的二次颗粒粒径分布参数

样品	$D_{10}/\mu\text{m}$	$D_{50}/\mu\text{m}$	$D_{90}/\mu\text{m}$
NM91-10.8	7.42	11.30	16.90
NM91-10.9	6.01	9.45	15.50
NM91-11.0	4.28	6.82	12.10
NM91-11.1	4.23	6.64	10.60
NM91-11.2	3.92	6.14	10.33
NM91-11.3	3.76	6.06	9.97

不同 pH 条件下 $\text{Ni}_{0.9}\text{Mn}_{0.1}(\text{OH})_2$ 前驱体的 SEM 图如图 3 所示。从图 3 中可以看出, 不同 pH 条件下合成的 $\text{Ni}_{0.9}\text{Mn}_{0.1}(\text{OH})_2$ 前驱体均呈现为类球状, 二次颗粒由细条状的一次颗粒聚集而成。随着 pH 的增加, 前驱体二次颗粒粒径逐渐减小; 在同样的低放大倍数下, 可以明显看到区域内二次颗粒

数目逐渐增多。当 pH 为 11.0 时, 前驱体球形形貌最为规则且致密, 粒径大小均一。pH 在 11.1~11.3 范围内, 材料球形度下降, 二次颗粒结构逐渐疏松, SEM 结果与激光粒度测试结果基本吻合。

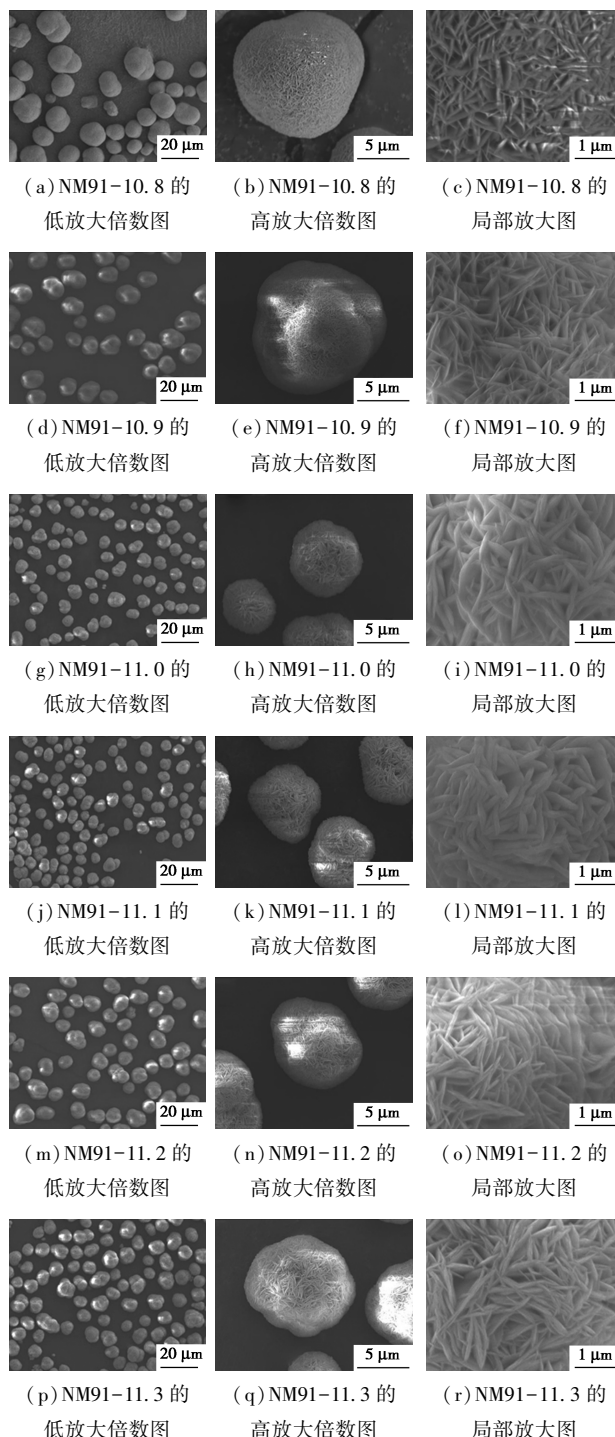
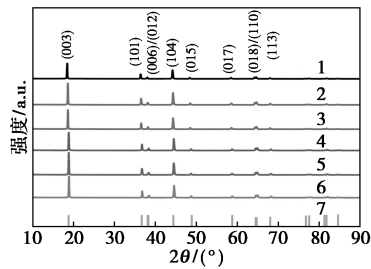


图 3 不同 pH 条件下 $\text{Ni}_{0.9}\text{Mn}_{0.1}(\text{OH})_2$ 前驱体的 SEM 图

2.2 pH 对 $\text{LiNi}_{0.9}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_2$ 正极材料形貌结构的影响

不同 pH 条件下制备得到的前驱体配锂后采用

固相烧结法合成正极材料,其 XRD 谱图如图 4 所示,6 种样品对应的晶胞参数如表 2 所示。



1—pH=10.8;2—pH=10.9;3—pH=11.0;4—pH=11.1;
5—pH=11.2;6—pH=11.3;7—PDF#09-0063

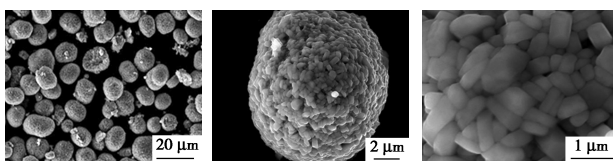
图 4 不同 pH 条件下合成的 $\text{LiNi}_{0.9}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_2$ 正极材料的 XRD 图

表 2 不同 pH 条件下合成的 $\text{LiNi}_{0.9}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_2$ 正极材料的晶胞参数

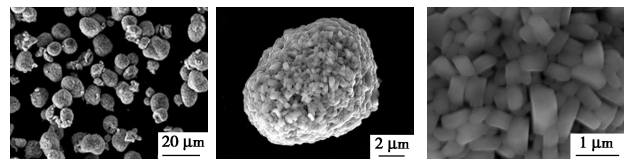
样品	$a/\text{\AA}$	$c/\text{\AA}$	$V/\text{\AA}^3$	c/a
LNM91-10.8	2.89933	14.30602	104.15	4.9343
LNM91-10.9	2.88192	14.23408	102.38	4.9391
LNM91-11.0	2.87296	14.20937	101.92	4.9459
LNM91-11.1	2.87283	14.20503	101.66	4.9446
LNM91-11.2	2.87265	14.20379	101.73	4.9445
LNM91-11.3	2.87261	14.19419	101.45	4.9412

从图 4、表 2 中可以看出,所有样品的 XRD 衍射峰都与标准 PDF 卡片 (09-0063) 相对应且峰型尖锐,各材料晶体结构均为 $\alpha\text{-NaFeO}_2$ 层状结构, $R\bar{3}m$ 空间群^[16]。合成的材料结晶度高且层状结构良好^[17]。未观察到明显的杂质相,证明合成了晶相较纯的正极材料。

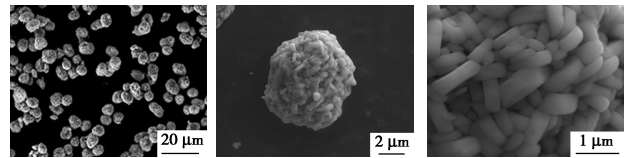
正极材料的 SEM 表征结果如图 5 所示。从图 5 中可以看出,所有样品均为长条状一次颗粒堆积而成的类球状二次颗粒,二次颗粒粒径大小继承了对应前驱体的特性^[18]。随着 pH 的增加,正极材料的粒径逐渐变小,其中 LNM91-10.8 粒径最大,LNM91-10.9 次之;而 11.0~11.3 的 pH 范围所得正极粒径大小相近且表面形貌无明显差异。



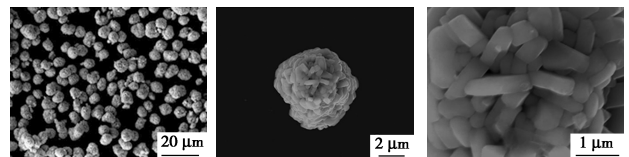
(a) LNM91-10.8 的低放大倍数图 (b) LNM91-10.8 的高放大倍数图 (c) LNM91-10.8 的局部放大图



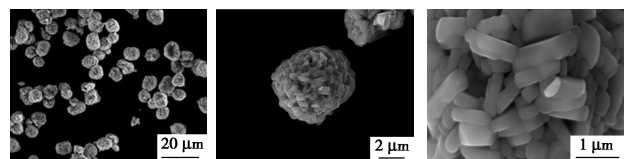
(d) LNM91-10.9 的低放大倍数图 (e) LNM91-10.9 的高放大倍数图 (f) LNM91-10.9 的局部放大图



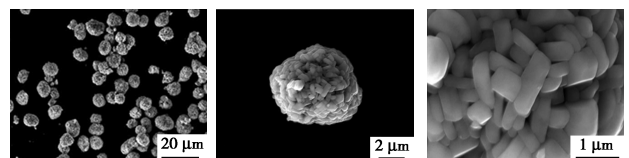
(g) LNM91-11.0 的低放大倍数图 (h) LNM91-11.0 的高放大倍数图 (i) LNM91-11.0 的局部放大图



(j) LNM91-11.1 的低放大倍数图 (k) LNM91-11.1 的高放大倍数图 (l) LNM91-11.1 的局部放大图



(m) LNM91-11.2 的低放大倍数图 (n) LNM91-11.2 的高放大倍数图 (o) LNM91-11.2 的局部放大图

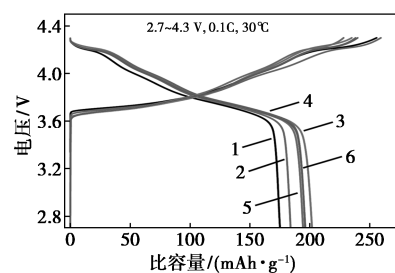


(p) LNM91-11.3 的低放大倍数图 (q) LNM91-11.3 的高放大倍数图 (r) LNM91-11.3 的局部放大图

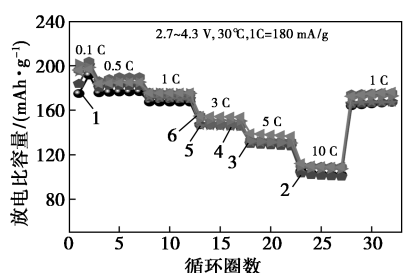
图 5 不同 pH 条件下合成的 $\text{LiNi}_{0.9}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_2$ 正极材料 SEM 图

2.3 正极材料的电化学性能分析

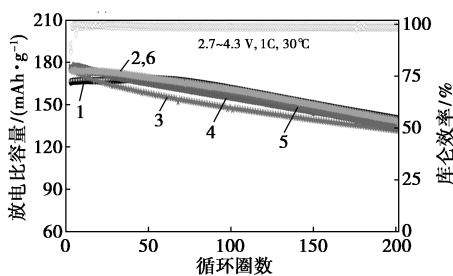
不同 pH 条件下合成的 $\text{LiNi}_{0.9}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_2$ 正极材料在 2.7~4.3 V 电压区间的电化学性能如图 6 所示。



(a) 首次充放电曲线



(b) 倍率性能图



(c) 循环性能图

1—pH=10.8; 2—pH=10.9; 3—pH=11.0; 4—pH=11.1;
5—pH=11.2; 6—pH=11.3

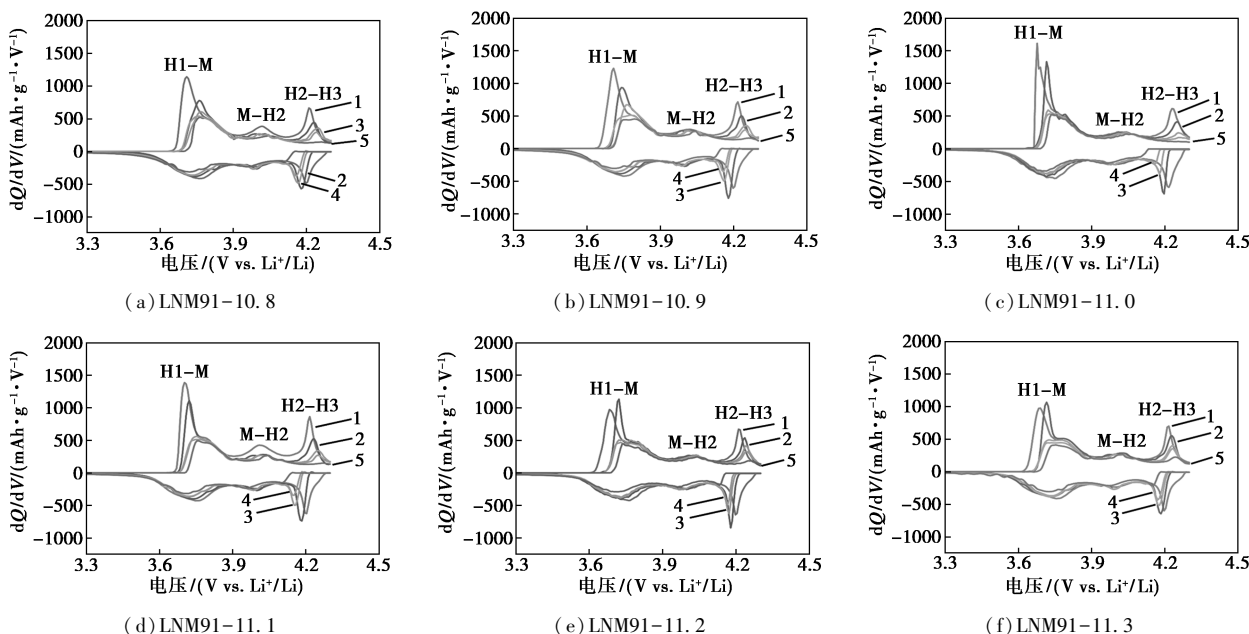
图 6 不同 pH 条件下合成的 $\text{LiNi}_{0.9}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_2$ 正极材料的电化学性能图

从图 6 中可以看出,所有样品在 0.1 C (1 C = 180 mA/g) 电流密度下的首次放电比容量分别为 175.05、183.91、201.80、196.03、194.21 mAh/g 和

196.26 mAh/g, 首次库仑效率分别为 68.46%、70.93%、85.87%、82.31%、85.16% 和 81.80%。当 $\text{pH} \geq 11.0$ 时,合成的正极材料的首次放电比容量和首次库仑效率差异不明显,但明显优于 LNM91-10.8 和 LNM91-10.9,这是由于粒径减小缩短了锂离子扩散路径^[19],更有利于锂离子的脱嵌过程。

此外,从图 6(b)中可以看出,在低电流密度下, pH 为 11.0 时制得的样品 LNM90-11.0 的放电比容量最佳,而在高电流密度 10 C 下,在 11.0~11.3 的 pH 范围内制得的样品放电比容量几乎一致且明显优于 LNM91-10.8、LNM91-10.9。这是由于 $\text{pH} \geq 11.0$ 时,制得的前驱体粉末粒径明显减小,对应的正极材料同样呈现出这一趋势。小粒径的正极材料锂离子扩散路径减短,因此倍率性能得到提升^[20]。从图 6(c)中可以看出, $\text{pH} = 10.8$ 的正极材料 200 圈循环后容量保持率最佳,为 84.20%; $\text{pH} \geq 11.0$ 时,样品容量保持率在 76% 左右。这是由于随着 pH 的增加,材料粒径减小,与电解液接触面积更大,正极表面与电解液的副反应加强,因此加剧了材料的退化程度^[21]。

对材料不同循环圈数的数据进行了 dQ/dV 曲线分析,结果如图 7 所示。



1—1st; 2—50th; 3—100th; 4—150th; 5—200th

图 7 不同 pH 条件下合成的 $\text{LiNi}_{0.9}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_2$ 正极材料不同循环圈数的 dQ/dV 曲线

从图 7 中可以看出,所有材料均存在 3 对氧化还原峰,分别与六方晶系到单斜晶系(H1-M)、单斜晶系到六方晶系(M-H2)和六方晶系到六方晶系

(H2-H3)的相变相关^[22]。随着循环的进行,各材料的峰位置发生了不同程度的偏移,与相变有关的 H2-H3 峰的峰强逐渐减弱,说明材料发生了不可逆

的结构退化。基于以上结果,当 $\text{pH} \geq 11.0$ 时,改变 pH 对材料的形貌粒径没有明显影响,且电化学性能差异不大。证明适宜的 pH 能得到形貌均匀、致密性好的氢氧化物前驱体,从而得到电化学性能优异的正极材料。

由于 LNM91-11.0 具备最佳的首次放电比容量、首次库仑效率及合适的倍率性能,且二次颗粒形貌均匀、球形度高,通过 ICP 测试进一步验证了 LNM91-11.0 的元素成分^[23],如表 3 所示。从表 3 中可以看出,元素化学成分与设计值十分接近,证明在 pH 为 11.0、锂化煅烧温度为 770°C 下煅烧 10 h 后合成了需要的高镍无钴正极材料 $\text{LiNi}_{0.9}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_2$ 。

表 3 pH 为 11.0 时 $\text{LiNi}_{0.9}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_2$ 正极材料的 ICP 数据

正极样品	摩尔分数/%	
	Ni	Mn
LNM91-11.0	0.9031	0.0981

3 结论

通过共沉淀法制备球形 $\text{Ni}_{0.9}\text{Mn}_{0.1}(\text{OH})_2$ 前驱体,经高温固相法合成了对应的 $\text{LiNi}_{0.9}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_2$ 正极材料,并进行 XRD、SEM、粒径以及电化学性能的测试,探究共沉淀工艺参数 pH 对前驱体和正极材料形貌和结构的影响,主要结论如下:

(1) 共沉淀反应过程中 pH 的变化会影响溶液 OH^- 浓度,进而影响过饱和度。当 pH 增大后,过饱和度增加,成核速率大于生长速率,前驱体二次颗粒的粒径依次减小。 pH 在 11.0~11.3 范围内,前驱体二次颗粒粒径趋于稳定,变化量不大,说明在 11.0~11.3 范围内 pH 不是影响前驱体二次颗粒粒径的决定性因素。

(2) 正极材料继承了前驱体的粒径特点,在 10.8~11.3 的 pH 范围内,随着 pH 的增大,二次颗粒粒径依次减小。当 $\text{pH} \geq 11.0$ 时,正极材料粒径趋于稳定。LNM91-10.8 的粒径较大,与电解液的接触面积减少,因此具有最佳的容量保持率,1 C 电流密度下 200 次循环后容量保持率为 84.20%; 11.0~11.3 的 pH 范围内样品的容量保持率与倍率性能接近,由于粒径较小,利于锂离子的脱嵌,增大了与电解液接触面积,因此倍率性能比 pH 为 10.8 和 10.9 的样品更好。且 LNM91-11.0 展现出最佳的首次放电比容量(201.80 mAh/g)和首次库仑效率(85.87%)。

参考文献

- [1] 谢尚辰,邹康宇,谭磊,等.煅烧温度对高镍无钴 $\text{LiNi}_{0.90}\text{Mn}_{0.10}\text{O}_2$ 正极材料结构与电化学性能的影响[J].现代化工,2023,43(9):109-113.
- [2] 路韵静,罗诗健,任治丞,等.富镍 NCM811 正极材料的制备及电化学性能研究[J].现代化工,2023,43(11):156-164.
- [3] Sun Y, Wang C, Huang W, et al. One-step calcination synthesis of bulk-doped surface-modified Ni-rich cathodes with superlattice for long-cycling Li-ion batteries[J]. Angewandte Chemie International Edition, 2023, 62(20): e202300962.
- [4] Zou K, Jiang M, Zhao Z, et al. Mechanistic insights into suppressing microcracks by regulating grain size of precursor for high-performance Ni-rich cathodes[J]. Chemical Engineering Journal, 2023, 476: 146793.
- [5] Li W, Erickson E M, Manthiram A. High-Nickel layered oxide cathodes for Lithium-based automotive batteries[J]. Nature Energy, 2020, 5(1): 26-34.
- [6] Li M, Lu J. Cobalt in Lithium-ion batteries[J]. Science, 2020, 367(6481): 979-980.
- [7] 王盼晴,黄彦杰,何一芄,等.高镍正极材料表面锂残渣的研究进展[J].储能科学与技术,2024,13(1):92-112.
- [8] Sun H H, Kim U H, Park J H, et al. Transition metal-doped Ni-rich layered cathode materials for durable Li-ion batteries[J]. Nature Communications, 2021, 12(1): 6552.
- [9] Yang H, Wu H H, Ge M, et al. Simultaneously dual modification of Ni-rich layered oxide cathode for high-energy lithium-ion batteries[J]. Advanced Functional Materials, 2019, 29(13): 1808825.
- [10] Li L, Fu L, Li M, et al. B-doped and $\text{La}_3\text{NiLiO}_8$ -coated Ni-rich cathode with enhanced structural and interfacial stability for lithium-ion batteries[J]. Journal of Energy Chemistry, 2022, 71: 588-594.
- [11] Yoon M, Dong Y, Hwang J, et al. Reactive boride infusion stabilizes Ni-rich cathodes for lithium-ion batteries[J]. Nature Energy, 2021, 6(4): 362-371.
- [12] Park N Y, Kim S B, Kim M C, et al. Mechanism of doping with high-valence elements for developing Ni-rich cathode materials[J]. Advanced Energy Materials, 2023, 13(34): 2301530.
- [13] Guo Y J, Zhang C H, Xin S, et al. Competitive doping chemistry for Nickel-rich layered oxide cathode materials[J]. Angewandte Chemie International Edition, 2022, 61(21): e202116865.
- [14] Zhao H, Law W Y A, Sheng L, et al. Cobalt-free cathode materials: Families and their prospects[J]. Advanced Energy Materials, 2022, 12(16): 2103894.
- [15] Yang J, Liang X, Ryu H H, et al. Ni-rich layered cathodes for lithium-ion batteries: From challenges to the future[J]. Energy Storage Materials, 2023, 63: 102969.
- [16] Geng C, Rathore D, Heino D, et al. Mechanism of action of the tungsten dopant in LiNiO_2 positive electrode materials[J]. Advanced Energy Materials, 2022, 12(6): 2103067.

(下转第 128 页)

- [3] Bao Y, Lee W J, Wang P, *et al.* A novel molybdenum-based nano-crystal decorated ceramic membrane for organics degradation via catalytic wet air oxidation (CWAO) at ambient conditions[J]. *Catalysis Today*, 2021, 364:276–284.
- [4] Sun M, Fang L M, Hong X H, *et al.* Catalytic behaviors of manganese oxides in electro-assisted catalytic air oxidation reaction: Influence of structural properties[J]. *Applied Surface Science*, 2020, 511:145536.
- [5] Yang R, Fan Y, Ye R, *et al.* MnO₂-based materials for environmental applications[J]. *Advanced Materials*, 2021, 33(9):2004862.
- [6] Liu J, Wang H, Wang L, *et al.* Phase-dependent catalytic performance of MnO₂ for solvent-free oxidation of ethylbenzene with molecular oxygen[J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2022, 305:121050.
- [7] 娄瑞, 牛涛媛, 曹启航, 等. δ -MnO₂ 原位负载纳米木质素基分级多孔炭的制备及其电化学性能[J]. *化工进展*, 2023, 43(2):1–9.
- [8] Shen S, Zhou X, Zhao Q, *et al.* Understanding the nonradical activation of peroxymonosulfate by different crystallographic MnO₂: The pivotal role of Mn III content on the surface [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2022, 439:129613.
- [9] Shi J, Qi T, Sun B C, *et al.* Catalytic oxidation of benzyl alcohol over MnO₂: Structure-activity description and reaction mechanism [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2022, 440:135802.
- [10] Chen B, Wu B, Yu L, *et al.* Investigation into the catalytic roles of various oxygen species over different crystal phases of MnO₂ for C₆H₆ and HCHO oxidation [J]. *ACS Catalysis*, 2020, 10(11):6176–6187.
- [11] 贾永真, 李明东, 王松, 等. δ -MnO₂ 吸附锰矿浸出液中重金属 Co²⁺、Ni²⁺ 的研究[J]. *工业水处理*, 2022, 42(12):85–90.
- [12] Chu C, Yang J, Huang D, *et al.* Cooperative pollutant adsorption and persulfate-driven oxidation on hierarchically ordered porous carbon [J]. *Environmental Science & Technology*, 2019, 53:10352–10360.
- [13] Prasad P A, Giri M, Jena K K, *et al.* Understanding the As(III) oxidative performance of MnO₂ polymorphs (α , β , and γ) and synthesis of an efficient nanocomposite of iron ore slime derived 2-line ferrihydrite and γ -MnO₂ for sequestration of total arsenic from aqueous solution[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2022, 442:136075.
- [14] Huang J, Zhong S, Dai Y, *et al.* Effect of MnO₂ phase structure on the oxidative reactivity toward bisphenol A degradation [J]. *Environmental Science & Technology*, 2018, 52(19):11309–11318.
- [15] Zhou Y, Zhou Z, Hu L, *et al.* A facile approach to tailor electrocatalytic properties of MnO₂ through tuning phase transition, surface morphology and band structure[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2022, 438:135561.
- [16] Chen L, Duan J, Du P, *et al.* Accurate identification of radicals by in-situ electron paramagnetic resonance in ultraviolet-based homogeneous advanced oxidation processes [J]. *Water Research*, 2022, 221:118747.
- [17] Wang Z, Wang Z, Li W, *et al.* Performance comparison and mechanism investigation of Co₃O₄-modified different crystallographic MnO₂ (α , β , γ , and δ) as an activator of peroxymonosulfate (PMS) for sulfoxazole degradation [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2022, 427:130888.
- [18] Li L, Han Q, Wang L, *et al.* Dual roles of MoS₂ nanosheets in advanced oxidation processes: Activating permonosulfate and quenching radicals [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2022, 440:135866.
- [19] Zhai L F, Chen Y Y, Hu Y, *et al.* MOF-derived MnO@C with high activity for electric field-assisted catalytic oxidation of aqueous pollutants [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2022, 439:129670.
- [20] Zhai L F, Chen Z X, Qi J X, *et al.* Manganese-doped molybdenum oxide boosts catalytic performance of electrocatalytic wet air oxidation at ambient temperature [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2022, 428:128245.
- [21] Wang X, Xiong Z, Shi H, *et al.* Switching the reaction mechanisms and pollutant degradation routes through active center size-dependent Fenton-like catalysis [J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2023, 329:122569.
- [22] Ding P, Ji H, Li P, *et al.* Visible-light degradation of antibiotics catalyzed by titania/zirconia/graphitic carbon nitride ternary nanocomposites: A combined experimental and theoretical study [J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2022, 300:120633. ■
- [17] Park K Y, Zhu Y, Torres-Castaneda C G, *et al.* Elucidating and mitigating high-voltage degradation cascades in Cobalt-free LiNiO₂ lithium-ion battery cathodes [J]. *Advanced Materials*, 2022, 34(3):2106402.
- [18] Wang L, Liu T, Wu T, *et al.* Strain-retardant coherent perovskite phase stabilized Ni-rich cathode [J]. *Nature*, 2022, 611(7934):61–67.
- [19] Park G T, Kim S B, Namkoong B, *et al.* Intergranular shielding for ultrafine-grained Mo-doped Ni-rich Li[Ni_{0.96}Co_{0.04}]O₂ cathode for Li-ion batteries with high energy density and long life [J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2023, 135(52):e202314480.
- [20] Ou X, Liu T, Zhong W, *et al.* Enabling high energy lithium metal batteries via single-crystal Ni-rich cathode material co-doping strategy [J]. *Nature Communications*, 2022, 13(1):2319.
- [21] 冯耀华, 李春雷, 艾灵. 锂离子电池正极材料 LiNi_{0.8}Co_{0.1}Mn_{0.1}O₂ 的产业化工艺研究 [J]. *现代化工*, 2018, 38(9):174–179.
- [22] Wu F, Liu N, Chen L, *et al.* Improving the reversibility of the H2-H3 phase transitions for layered Ni-rich oxide cathode towards retarded structural transition and enhanced cycle stability [J]. *Nano Energy*, 2019, 59:50–57.
- [23] Zou K, Xie S, Jiang M, *et al.* Insights into the precursor specific surface area for engineering Co-free Ni-rich cathodes with tailorable properties [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2024, 483:149189. ■

(上接第 121 页)