

LiMn_{0.5}Fe_{0.5}PO₄/C 正极材料的 制备与性能研究

黄植, 陈晟, 陈召勇*

(长沙理工大学材料科学与工程学院, 湖南长沙 410114)

摘要:采用两步固相法制备了 LiMn_{0.5}Fe_{0.5}PO₄/C 正极材料(LMFP/C),通过 XRD、SEM 表征以及电化学性能测试,研究了预烧温度、碳含量对材料物相、形貌以及电化学性能的影响。结果表明,预烧温度和碳含量会通过影响材料的晶体结构和形貌,进而影响材料的电化学性能。制备的 LMFP/C 中,在 450℃ 预烧、碳含量为 3.81% 的 S-450 成品具有最优的循环性能和倍率性能,在 1 C 下循环 200 圈其容量保持率为 99%,在 0.1 C 和 5 C 下的放电比容量分别为 145.6 mAh/g 和 104.7 mAh/g。

关键词:锂离子电池; LiMn_{0.5}Fe_{0.5}PO₄/C; 两步固相法; 预烧温度; 碳含量

中图分类号: TM911

文献标志码: A

文章编号: 0253-4320(2025)12-0123-06

DOI: 10.16606/j.cnki.issn0253-4320.2025.12.021

Preparation and performance study of LiMn_{0.5}Fe_{0.5}PO₄/C cathode materials

HUANG Zhi, CHEN Sheng, CHEN Zhao-yong*

(School of Materials Science and Engineering, Changsha University of Science & Technology, Changsha 410114, China)

Abstract: LiMn_{0.5}Fe_{0.5}PO₄/C (LMFP/C) cathode material is prepared via two-step solid-phase method, and its morphology and electrochemical properties are characterized and tested by means of XRD, SEM, etc. The impacts of pre-calcination temperature and carbon content on the phase, morphology and electrochemical performance of LMFP/C are studied. Results show that the pre-calcination temperature and carbon content can affect the crystal structure and morphology of the material, and then affect the electrochemical properties of the material. S-450 sample that is pre-calcined at 450℃ and has a carbon content of 3.81% presents the best cycling performance and rate performance, delivering a capacity retention rate of 99% for 200 cycles at 1 C. Its discharge specific capacity is 145.6 and 104.7 mAh/g at 0.1 C and 5 C, respectively.

Key words: lithium-ion battery; LiMn_{0.5}Fe_{0.5}PO₄/C; two-step solid-phase method; pre-calcination temperature; carbon content

自 1996 年 Padhi 和 Goodenough 发现正极材料 LiFePO₄(LFP)^[1]以来,由于其具有很好的稳定性,耐高温,耐过充放电性能,目前已被广泛用于锂离子电池。但 LFP 的工作电压(3.4 V)低,导致以其作为正极材料的锂离子电池能量密度偏低。因此,提高 LFP 的工作电压成为了全球科研工作者的研究热点。LiMnPO₄(LMP)的工作电压(4.1 V)高,但由于 Mn³⁺的 Jahn-Teller 效应及其易溶解在电解液中,稳定性较差。LiMn_xFe_{1-x}PO₄(0 < x < 1)综合了 LFP 和 LMP 的优点,结构稳定,同时工作电压也有所提升,成为目前研发的热点^[2]。但同样由于 Mn³⁺的特点^[3],且依然是一维锂离子扩散通道,导致其离子电导率低,电子电导率差,极化大。其改性方法主要集中在纳米化^[4]、掺杂^[5-6]、包覆^[7]以及形貌调控^[8]

等方面。其中纳米化是直接缩短锂离子传输路径,掺杂则是从体相上来稳定材料的结构或者降低锂离子扩散的能垒,而包覆导电涂层是通过控制粒径、减少材料与电解液直接接触以及提高表面的导电性能来改善其电化学性能^[9]。

锰铁比是影响 LMFP 材料性能的一个关键性因素。LiMn_{0.5}Fe_{0.5}PO₄ 中铁锰元素分布相对均匀,比高锰含量的 LMFP 更稳定,比低锰含量的 LMFP 具有更高的工作电压和能量密度^[10]。而固相法^[11-12]工艺简单,制备的 LMFP 材料总体上形貌可控,且易于大规模工业化生产。但是普通球磨不能特别有效率地减小材料的粒径^[13-14]。鉴于对材料粒径的要求,本研究采用一步球磨、二步砂磨的两步固相法制备粒径小而均匀的碳包覆 LiMn_{0.5}Fe_{0.5}PO₄(LMFP/

收稿日期: 2025-03-07; 修回日期: 2025-09-20

基金项目: 国家自然科学基金面上项目(51874048)

作者简介: 黄植(2001-),女,硕士生,研究方向为磷酸锰铁锂的制备与改性,2296827202@qq.com; 陈召勇(1974-),男,博士,教授,研究方向为锂离子电池、钠离子电池以及固态电解质,通讯联系人,chenzhaoyongcioc@126.com。

C)材料。探究采用这种工艺时,预烧温度和碳含量对 LMFP/C 的形貌、晶体结构以及电化学性能的影响,为进一步改进固相法制备 LMFP/C 提供一种思路。

1 实验材料

四水乙酸锰、二水合草酸亚铁、磷酸二氢铵、葡萄糖,国药集团试剂有限公司生产;碳酸锂,天齐锂业生产;聚偏氟乙烯(PVDF),上海得源生产;乙炔黑,购自上海和氏璧化工;*N*-甲基吡咯烷酮,天津大茂生产。

2 实验方法

2.1 材料的合成

按 1:0.5:0.5:1 的摩尔比称好锂源、锰源、铁源、磷源,按相当于目标产物 2% 的碳含量称取葡萄糖,与适量乙醇一起在行星球磨机中以 400 r/min 转速球磨 4 h,在鼓风干燥箱烘干后获得黄色前驱体粉末;随后在氩气下预烧 4 h,获得预烧产物,再将预烧产物、按 1.9% 碳含量称取的葡萄糖、适量乙醇在砂磨机中以 1 200 r/min 转速砂磨 1 h,烘干后获得中间体;随后在管式炉中氩气保护下 700℃ 煅烧 6 h,最终得到 LMFP/C 成品材料。预烧温度 400、450、500、600℃ 制得的 LMFP/C 成品分别命名为 S-400、S-450、S-500、S-600。

沿用 S-450 的工艺,区别在于将预烧后获得的粉末不另外与碳源混合,所得成品命名为 SC-450,用以研究减少碳含量对材料的影响。

2.2 材料的表征

采用 Bruker D8 Advance 型 X 射线衍射仪(XRD,德国布鲁克)测定粉体的物相和纯度;采用 JSM-7900F 型扫描电子显微镜(SEM,日本电子)观察所制备中间体和成品材料的微观形貌及颗粒粒径的大小及其分布;采用 TRDL-800B 碳硫分析仪(鹤壁市天润电子科技有限公司)分析成品的实际碳含量。

2.3 材料的电化学性能测试

将 LMFP/C、乙炔黑和 PVDF 按质量比 8:1:1 称取后,随后滴入适量的 *N*-甲基吡咯烷酮,在混料机中快速搅拌 12 min。再将其均匀涂布在铝箔上,然后放入真空干燥箱中 110℃ 干燥 6 h,制得极片。采用裁片机将烘干的极片冲成孔径为 12 mm 的极片,并在手套箱中以其为正极、金属锂片为负极、Celgard-2500 为隔膜、1 mol/L LiPF₆ 溶解于 EC+EMC+DMC

(体积比为 1:1:1)+1.0% VC 混合溶剂为电解液,组装成 CR2025 型扣式电池。然后在新威电池测试系统中(深圳新威尔电子有限公司生产)以 170 mAh/g 的标称比容量在 2.0~4.5 V 的电压区间进行恒流恒压充放电测试。在 0.1 C 下充放电 1 圈后,再充电到 4.5 V 后,继续恒压一段时间后在 CHI660E 电化学工作站(上海辰华仪器有限公司)上测试阻抗(EIS,频率范围 100 000~0.01 Hz)。将直接搁置后的电池在 IVIUM 电化学工作站(荷兰 Ivium Technologies BV 公司)进行循环伏安测试(CV,电压区间 2~4.5 V,扫描速率 0.1 mV/s)。

3 结果与分析

3.1 形貌分析

标记为 S-400、S-450、S-500、S-600 的成品及其中间体的 SEM 图像如图 1 所示。4 种中间体的粒

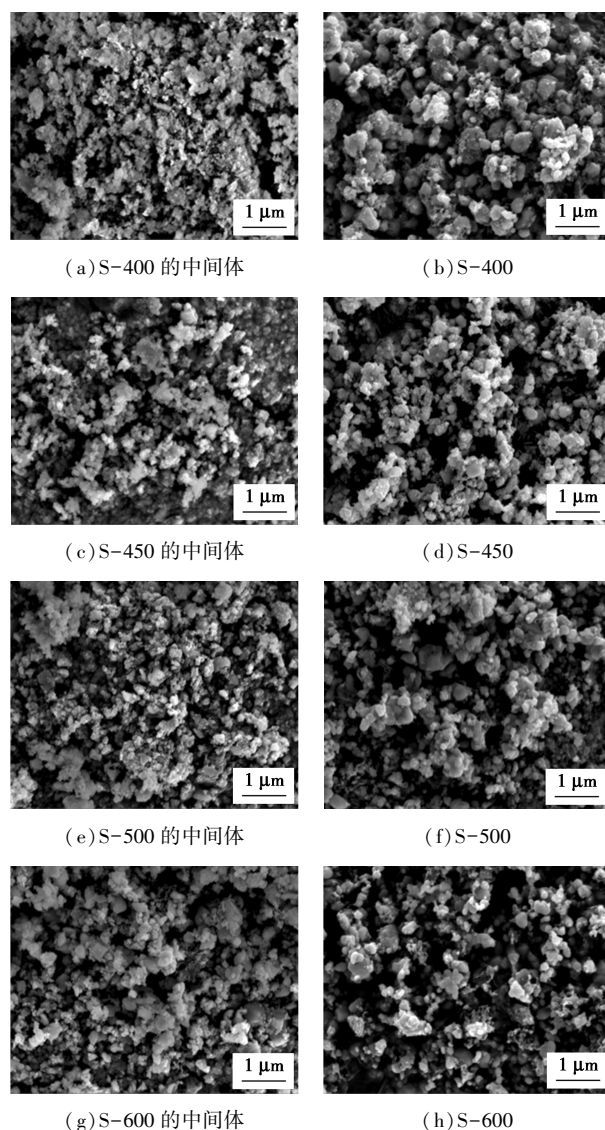


图 1 中间体及成品的 SEM 图

径都较小,大部分颗粒尺寸在 50~200 nm 之间,其中 S-400 的中间体颗粒团聚较为严重。成品中,S-400 的颗粒最大,这是由于其中间体团聚的小颗粒,使其更容易被烧成大颗粒,导致其颗粒尺寸大部分为 200~500 nm;而 S-450、S-500、S-600 成品的颗粒尺寸大部分为 100~300 nm,形状皆为类球形。所有成品的颗粒周围有少部分絮状碳,说明有部分碳源并没有形成有效包覆。

SC-450 成品的 SEM 图如图 2 所示。可以看到相比图 1 中 S-450 成品的形貌,SC-450 成品的颗粒明显更加团聚,一次颗粒紧密贴合在一起,并且颗粒周围没有絮状碳。

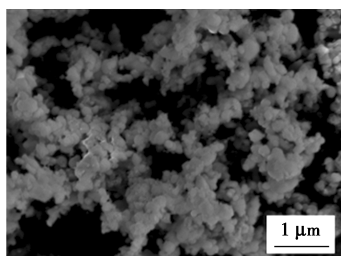


图 2 SC-450 的 SEM 图

S-450 成品的 EDS 图如图 3 所示,可以观察到, Mn、Fe、P 元素在其中分布均匀。

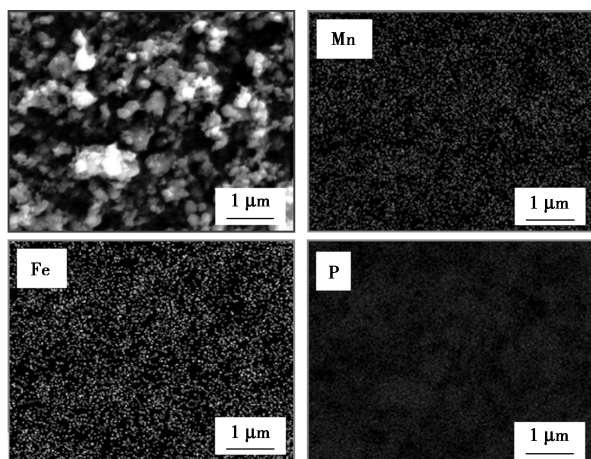
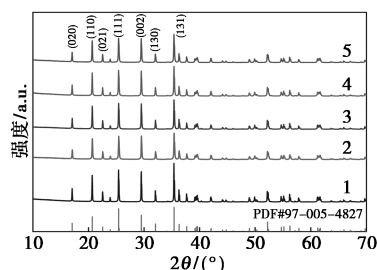


图 3 S-450 的 EDS 图

3.2 物相分析

制备的 LMFP/C 成品的 XRD 如图 4 所示。每一个成品都能很好地匹配 $\text{Li}(\text{Fe}_{0.5}\text{Mn}_{0.5})(\text{PO}_4)$ 的 #97-005-4827 号 PDF 卡片,证明成功合成了目标材料。而由于碳是以无定形碳的形式存在且量较少,XRD 并不能观测到碳峰^[15]。通过碳硫分析仪测试其实际碳含量,S-400、S-450、S-500、S-600、SC-450 的实际碳含量分别为 3.60%、3.81%、3.82%、3.67%、1.86%。材料的晶体结构与材料中

锂离子扩散的动力学相关^[16-17],从 XRD 中衍射峰的角度上来看,S-400 结晶性最强,而 S-450 结晶性最弱,而碳含量减少的 SC-450 比 S-450 结晶性增强,说明煅烧温度^[18]以及碳含量都会影响成品材料的晶体结构,进一步影响其性能。



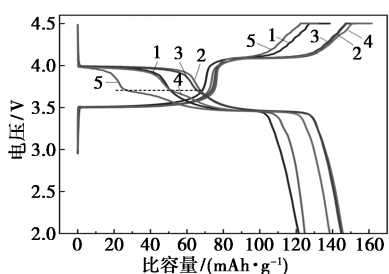
1—S-400;2—S-450;3—S-500;4—S-600;5—SC-450

图 4 不同成品的 XRD 图

3.3 电化学性能分析

LMFP/C 成品在 0.1 C 首次充放电曲线如图 5 所示。由图 5 可以看出,S-400 的比容量最低,为 121.4 mAh/g,这是由于该成品颗粒较大,离子扩散和电子扩散都比较慢;而 S-450、S-500 和 S-600 的首次放电比容量分别为 145.6、144.7、138.4 mAh/g。从放电曲线还可以看出,除了 Mn 和 Fe 本来的放电电压平台分别在 4.0 V 和 3.4 V 左右,随着温度的升高,会在 3.7 V 附近出现一个异常锂化平台,其中 S-600 最明显。一些研究人员^[19]认为这不是副反应导致的,而是由于 LMFP 成品固溶相的一个性质,是一个动力学控制过程而不是一个热力学控制过程;且此平台随倍率增大而扩大,归因于 Mn^{3+} 在放电过程中缓慢的动力学^[20-21],即本该在 4.0 V 的工作电压附近全都还原的 Mn^{3+} ,在此电压下并没有全部被还原,有一部分在 3.7 V 才被还原。所以,随着预烧温度升高,这个异常平台更为明显。根据 XRD 推测,这是因为烧结温度会影响材料的晶体结构,进而影响其内部动力学过程。而从图 5 还可以看出,碳含量减少的 SC-450 成品的比容量明显低于 S-450 成品,只有 124.7 mAh/g。从该成品的充电曲线可以看出,属于 Mn 的电压平台较少,说明材料极化很大,电子导电性差,导致充电时部分锂离子无法脱出,在放电曲线上 3.7 V 附近的平台变得非常明显。这是由于过少的碳含量导致 LMFP 颗粒的表面没有得到有效的碳层包覆,粒子表面与晶格边界处体相之间的动力学较差,锂离子容易聚集在界面处,而没有随充电进行及时脱出^[22];甚至有部分 Mn^{3+} 会溶解在电解液中,导致材料的结构畸变;

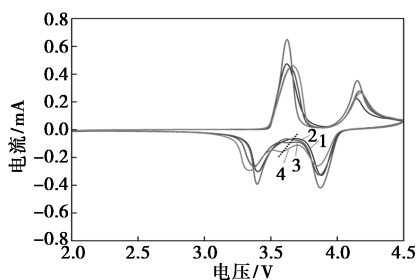
且如图 2 所示,颗粒紧紧团聚在一起,离子扩散速率也减慢^[23]。



1—S-400;2—S-450;3—S-500;4—S-600;5—SC-450

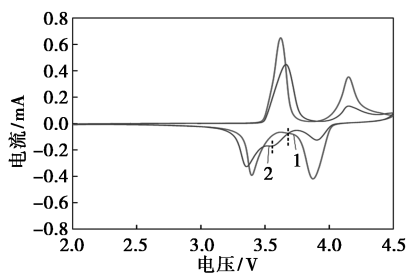
图 5 不同成品的首圈充放电曲线图

LMFP/C 成品在 0.1 mV/s 扫描速率下的首圈循环伏安(CV)曲线如图 6 所示。所有成品中 Fe 的氧化还原峰分别在 3.65 V 和 3.4 V 左右, Mn 的氧化还原峰分别在 4.15 V 和 3.85 V 附近。由图 6 (a)可以看出,随着预烧温度的升高,Fe 位和 Mn 位的电位差增大,且在还原曲线中 3.6 V 附近逐渐出现 1 个小峰,其随着温度的升高而愈发明显,并向低电压转移,电池的极化程度增大,这与放电曲线相对应。但由于与首圈充放电电流不同,小峰出现的电压相对放电曲线上平台出现的电压有轻微偏移。由图 6(b)可知,碳含量减少的 SC-450 在 3.6 V 左右的小峰最明显,且在 Mn 位上的氧化还原峰明显降低,都与充放电曲线对应。



1—S-400;2—S-450;3—S-500;4—S-600

(a)不同预烧温度 LMFP/C 成品的首圈 CV 曲线

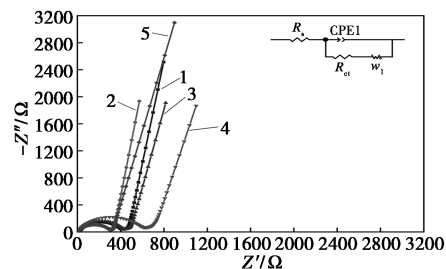


1—S-450;2—SC-450

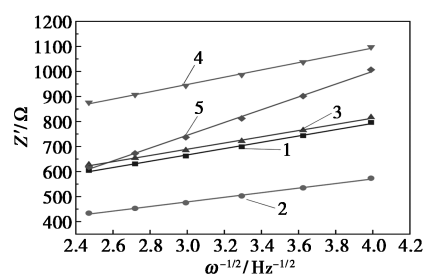
(b)不同碳含量成品的首圈 CV 曲线

图 6 不同成品的 CV 曲线

LMFP/C 成品的阻抗曲线和低频区域 Z' 与频率倒数的平方根 ($\omega^{-1/2}$) 拟合直线如图 7 所示。图 7 (a) EIS 曲线是根据图中的等效电路图对原始数据用 Zview 软件拟合后得出的,其中 R_s 表现为高频区域的截距,代表电池的欧姆电阻; R_{ct} 表现为中高频区域内半圆的大小,反映了电极与电解质界面上的电荷转移电阻; W_1 表现为低频区域的倾斜线,反映了电极材料内的与 Li^+ 扩散相关的 Warburg 阻抗。根据 EIS 曲线,不同成品的 R_{ct} 值、Warburg 因子 (σ) 以及根据 σ 由式 (1) 计算出来的锂离子扩散系数 (D_{Li^+}) 如表 1 所示。对比不同预烧温度的成品可以看出,S-450 的 R_{ct} 值最小,为 289.1 Ω ;相同温度下预烧、碳含量减少的 SC-450 成品的 R_{ct} 值与碳含量较多的 S-450 成品十分相近,为 289.5 Ω 。根据上文分析,SC-450 成品的极化很大,电子电导率低,所以其 R_{ct} 值较小与其碳含量不足从而存在裸露的



(a) EIS 曲线



(b) $Z'-\omega^{-1/2}$ 拟合直线

1—S-400;2—S-450;3—S-500;4—S-600;5—SC-450

图 7 不同成品的 EIS 曲线和低频区域 $Z'-\omega^{-1/2}$ 拟合直线

表 1 不同成品的 R_{ct} 值、Warburg 因子 (σ) 以及锂离子扩散系数 (D_{Li^+})

成品	R_{ct}/Ω	$\sigma/(\Omega \cdot s^{-1/2})$	$D_{Li^+}/(cm^2 \cdot s^{-1})$
S-400	379.7	126.04	3.36×10^{-15}
S-450	289.1	91.82	6.33×10^{-15}
S-500	410.9	124.32	3.45×10^{-15}
S-600	582.4	145.81	2.51×10^{-15}
SC-450	289.5	255.45	8.18×10^{-16}

LMFP 相关,导致部分 LMFP 直接与电解液接触,活性位点更多,从而降低 R_{ct} 值。从 D_{Li^+} 可以看出,S-450 的锂离子扩散速率 ($6.33 \times 10^{-15} \text{ cm}^2/\text{s}$) 最高,尤其相对于 SC-450 (8.18×10^{-16}) 差不多高了一个数量级。SC-450 的离子扩散慢也与其形貌特征相符合,紧贴在一起的一次颗粒形成的大颗粒使其具有更长的锂离子扩散路径。结合 R_{ct} 和 D_{Li^+} 得出,S-450 具有最好的倍率性能。

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

式中: R 是气体常数 ($8.314 \text{ J}/(\text{mol} \cdot \text{K})$); T 是温度 (298 K); A 是电极面积 (1.13 cm^2); n 是氧化还原反应中每摩尔材料的电荷转移量 ($n=1$); F 是法拉第常数 ($96484 \text{ C}/\text{mol}$); C 是锂离子浓度 ($0.022 \text{ mol}/\text{cm}^3$); σ ($\Omega/\text{s}^{1/2}$) 是从式 (2) 获得的 Warburg 因子,即 Z' 与频率倒数的平方根 ($\omega^{-1/2}$) 拟合直线的斜率。

$$Z' = R_s + R_{\text{ct}} + \sigma \omega^{-1/2} \quad (2)$$

LMFP/C 成品在 1 C 下的循环与倍率性能如图 8 所示。从循环曲线可以看出,S-450 成品具有最好的循环稳定性,在 1 C 下循环 200 圈后其容量保持率高达 99%,而 S-600 只有 88%,容量保持率差。但根据 XRD 分析,该成品结晶性较强,说明高结晶度不是影响材料稳定性的唯一因素,还与材料内部的晶体结构相关,过度烧结会影响材料内部的晶体结构从而影响材料的性能。而碳含量较少的 SC-450 的容量保持率只有 81%,这与其较少的碳含量

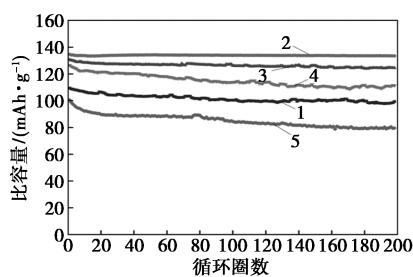
容易导致 Mn^{3+} 溶解相关。从倍率曲线可以看出,S-450 成品的倍率性能最好,这与 EIS 分析相对应,在 0.1 C、0.2 C、0.5 C、1 C、3 C、5 C 下的放电比容量分别为 145.6、143.3、138.6、133.7、119.1、104.7 mAh/g。

4 结论

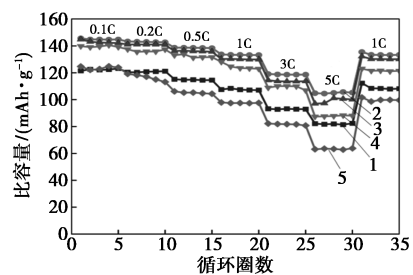
通过两步固相法,结合砂磨工艺,制备了 LMFP/C 成品,并探究预烧温度及碳含量对其结构和性能的影响。发现预烧温度过低,中间体易团聚,得到的成品尺寸大,结晶性强;预烧温度过高,结晶性也强,但稳定性差;说明只有在适宜的预烧温度下才能获得小尺寸、晶体结构合适的材料。而碳含量过少会导致成品的一次颗粒团聚严重,不仅增加了锂离子扩散的距离,还会影响导电性能以及不能有效地减轻 Mn^{3+} 的溶解。在此工艺下,预烧温度为 450°C 、碳含量为 3.81% 的 S-450 成品具有最优的循环性能和倍率性能,在 1 C 下循环 200 圈后的循环保持率高达 99%,在 0.1 C 和 5 C 下的放电比容量分别为 145.6 mAh/g 和 104.7 mAh/g;该成品的形貌表现为大多是 100~300 nm 的类球形颗粒。结果表明,合适的预烧温度以及碳含量是改善 LMFP/C 电化学性能的有效策略。

参考文献

- [1] Padhi A, Nanjundaswamy K S, Goodenough J B. Phospho-olivines as positive-electrode materials for rechargeable lithium batteries [J]. *Journal of the Electrochemical Society*, 1997, 144(4): 1188-1194.
- [2] Li S, Zhang H, Liu Y, et al. Comprehensive understanding of structure transition in $\text{LiMn}_y\text{Fe}_{1-y}\text{PO}_4$ during delithiation/lithiation [J]. *Advanced Functional Materials*, 2023, 34(4): 2310057.
- [3] Lv Z, Li M, Lin J, et al. First-principles study on $\text{LiMn}_{0.5}\text{Fe}_{0.5}\text{PO}_4$ doping to decrease the Jahn-Teller effect [J]. *Journal of Solid State Electrochemistry*, 2023, 28(2): 577-587.
- [4] Zhang H, Wei Z, Jiang J, et al. Three dimensional nano- $\text{LiMn}_{0.6}\text{Fe}_{0.4}\text{PO}_4$ @C/CNT as cathode materials for high-rate lithium-ion batteries [J]. *Journal of Energy Chemistry*, 2018, 27(2): 544-551.
- [5] Guo H, Liu R, Li W, et al. Site selection of niobium-doped $\text{LiMn}_{0.6}\text{Fe}_{0.4}\text{PO}_4$ and effect on electrochemical properties [J]. *Journal of the Electrochemical Society*, 2023, 170(3): 030542.
- [6] Zheng J, Yang J, Wu J, et al. Y^{3+} doping and electrochemical properties of $\text{LiFe}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{PO}_4$ @C cathode material for lithium-ion batteries [J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2023, 960: 170610.
- [7] Nazarov E E, Tyablikov O A, Nikitina V A, et al. Polyacrylonitrile-derived carbon nanocoating for long-life high-power phosphate electrodes [J]. *Applied Nano*, 2023, 4(1): 25-37.



(a) 1 C 下循环曲线



(b) 倍率曲线

1—S-400; 2—S-450; 3—S-500; 4—S-600; 5—SC-450

图 8 不同成品的 1 C 下循环曲线和倍率曲线图

- [8] Zhang B, Meng W, Gong Y, *et al.* [001]-oriented $\text{LiMn}_{0.6}\text{Fe}_{0.4}\text{PO}_4/\text{C}$ nanorod microspheres contributing high-rate performance to olivine-structured cathode for lithium-ion battery[J]. *Materials Today Energy*, 2022, 30: 101162.
- [9] Yang L, Deng W, Xu W, *et al.* Olivine $\text{LiMn}_x\text{Fe}_{1-x}\text{PO}_4$ cathode materials for lithium ion batteries: Restricted factors of rate performances[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2021, 9(25): 14214–14232.
- [10] Yang H, Fu C, Sun Y, *et al.* Fe-doped $\text{LiMnPO}_4@C$ nanofibers with high Li-ion diffusion coefficient[J]. *Carbon*, 2020, 158: 102–109.
- [11] Liu W, Liu X, Hao R, *et al.* Contribution of calcium ion doping to the rate property for $\text{LiFe}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{PO}_4/\text{C}$ [J]. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 2023, 929: 117117.
- [12] Burgos A, Du J, Yan D, *et al.* Off-stoichiometric design of a manganese-rich mixed olivine Li-ion cathode for improved specific energy[J]. *Materials Today Energy*, 2024, 45: 101658.
- [13] Huang S, Lin W, Li L, *et al.* Pathway for high-energy density LiMnFePO_4 cathodes[J]. *Progress in Natural Science: Materials International*, 2023, 33(1): 126–131.
- [14] Liu Y, Sun Y, Wen X, *et al.* Li_2ZrO_3 coated $\text{LiFe}_{0.4}\text{Mn}_{0.6}\text{PO}_4/\text{C}$ with enhanced cycling performance at elevated temperature for lithium-ion batteries[J]. *Journal of Power Sources*, 2024, 613: 234938.
- [15] 马镰仁, 谢红艳. 采用两步固相法配合表面活性剂制备 $\text{LiMn}_{0.7}\text{Fe}_{0.3}\text{PO}_4/\text{C}$ 正极材料的研究[J]. *无机盐工业*, 2024, 56(11): 39–44.
- [16] Dokko K, Koizumi S, Nakano H, *et al.* Particle morphology, crystal orientation, and electrochemical reactivity of LiFePO_4 synthesized by the hydrothermal method at 443 K[J]. *Journal of Materials Chemistry*, 2007, 17(45): 4803–4810.
- [17] Kong D, Chen H, Wu F, *et al.* One-step in situ doping of Sb achieves enhanced performance of [001]-oriented nano- $\text{LiFe}_{0.6}\text{Mn}_{0.4}\text{PO}_4/\text{C}$ cathode high-rate materials[J]. *Ceramics International*, 2024, 50(22): 47308–47316.
- [18] Vanaphuti P, Scanlan K, Manthiram A. Ammonia-free synthesis of lithium manganese iron phosphate cathodes via a co-precipitation reaction[J]. *RSC Sustainability*, 2024, 2(7): 1969–1978.
- [19] Wang K P, Shen T T, Chen D M, *et al.* Density functional theory and electrochemistry studies on $\text{LiFe}_x\text{Mn}_{1-x}\text{PO}_4$ solid solutions[J]. *Chinese Journal of Chemical Physics*, 2019, 32(6): 687–692.
- [20] Wang K, Hou M, Yuan S, *et al.* An additional discharge plateau of Mn^{3+} in $\text{LiFe}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{PO}_4$ at high current rates[J]. *Electrochemistry Communications*, 2015, 55: 6–9.
- [21] Kim D, Lee S, Choi W. Boosting both electronic and ionic conductivities via incorporation of molybdenum for $\text{LiFe}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{PO}_4$ cathode in lithium-ion batteries[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2024, 989: 174396.
- [22] Xu E, Wang T, Chen J, *et al.* Stress-induced anomalous lithiation plateau of $\text{LiFe}_y\text{Mn}_{1-y}\text{PO}_4$ over high-rate discharging[J]. *Advanced Energy Materials*, 2025: 2404929.
- [23] Chi Z X, Zhang W, Wang X S, *et al.* Accurate surface control of core-shell structured $\text{LiMn}_{0.5}\text{Fe}_{0.5}\text{PO}_4@C$ for improved battery performance[J]. *J Mater Chem A*, 2014, 2(41): 17359–17365. ■

(上接第 122 页)

- [6] 刘欢, 王琪. 过氧化氢在有机化工反应中的应用[J]. *天津化工*, 2023, 37(4): 8–11.
- [7] 周林利, 张跃, 娄喜营, 等. 微反应器中双氧水氧化丙烯酸制备乙醛酸的研究[J]. *现代化工*, 2021, 41(12): 165–169.
- [8] Ito S, Mitarai A, Hikino K, *et al.* Deactivation reaction in the hydroxylation of benzene with Fenton's reagent[J]. *The Journal of Organic Chemistry*, 1992, 57(25): 6937–6941.
- [9] 王远强, 陈思浩, 肖稳发, 等. $\text{Cu-Ni}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 的制备及其催化苯羟基化反应性能[J]. *精细化工*, 2009, 26(3): 309–312.
- [10] 闫肃, 万荫松, 李国轲, 等. 苯羟基化合成苯酚的研究进展[J]. *化学世界*, 2014, 55(5): 301–306.
- [11] 李青光, 李培贺, 刘智菲, 等. 光催化苯羟基化制备苯酚反应的研究进展[J]. *合成化学*, 2024, 32(1): 81–100.
- [12] Wróblewska A, Grzeszczak J, Miądlicki P, *et al.* The Studies on α -Pinene Oxidation over the TS-1. The Influence of the temperature, reaction time, titanium and catalyst content: Materials[Z]. 2021: 14.
- [13] Wang J, Duan N, Li P, *et al.* Recent advances in the synthesis and application of TS-1 zeolite for green catalytic oxidation[J]. *Advanced Sustainable Systems*, 2025, 9(2): 2400719.
- [14] Thangaraj A, Kumar R, Ratnasamy P. ChemInform abstract: Direct catalytic Hydroxylation of Benzene with Hydrogen Peroxide over titanium-silicate zeolites[J]. *ChemInform*, 1990, 21(23): L1–L3.
- [15] Tanabe K. Catalytic application of niobium compounds[J]. *Catalysis Today*, 2003, 78(1): 65–77.
- [16] Wu W, Tran D T, Wu X, *et al.* Multilamellar and pillared titanium Silicalite-1 with long-range order of zeolite nanosheet layers: Synthesis and catalysis[J]. *Microporous and Mesoporous Materials*, 2019, 278: 414–422.
- [17] Liu C, Hu H, Zhu C, *et al.* Oxidation of 1,2-diarylkynes to 1,2-diketones on acidic mesoporous ZSM-5 supported palladium catalyst[J]. *Journal of Catalysis*, 2023, 428: 115204.
- [18] Bordiga S, Damin A, Bonino F, *et al.* Effect of interaction with H_2O and NH_3 on the vibrational, electronic, and energetic peculiarities of Ti(IV) centers TS-1 catalysts: A spectroscopic and computational study[J]. *The Journal of Physical Chemistry B*, 2002, 106(38): 9892–9905.
- [19] 薛薇, 唐钰栋, 王飞, 等. Nb_2O_5 催化剂的高温选择性催化还原氮氧化物性能[J]. *材料科学与工程学报*, 2022, 40(3): 367–373.
- [20] Hu H, Liu C, Zhu C, *et al.* High stereoselectivity synthesis of Z-3-methyleneisindolin-1-ones on a $\text{Cu}/\text{ETS-10}$ catalyst via domino coupling-cyclization without the use of protective groups and ligands[J]. *New Journal of Chemistry*, 2024, 48(1): 359–366. ■