

铌掺杂锰酸锂正极材料制备工艺优化研究

曾文明¹, 邓益发¹, 余婷², 黎桂雪¹, 胡雪玲³, 卿培林^{4*}, 杨尚坤⁵, 吴兴田⁶

¹广西胜意实业股份有限公司, 广西 百色

²桂林电子科技大学材料科学与工程学院, 广西 桂林

³广西机电职业技术学院绿色建筑与低碳技术学院, 广西 南宁

⁴百色学院材料科学与工程学院, 广西 百色

⁵广西锰华新能源科技发展有限公司, 广西 钦州

⁶赣州诺威科技有限公司, 江西 赣州

收稿日期: 2026年3月30日; 录用日期: 2026年5月22日; 发布日期: 2026年6月1日

摘要

以电解二氧化锰为锰源、碳酸锂为锂源、五氧化二铌为掺杂剂, 采用高温固相法制备铌掺杂锰酸锂正极材料, 系统研究了Li/Mn摩尔比、铌掺杂量及烧结温度等工艺参数对锰酸锂理化性能及电性能的影响。结果表明, 适量铌掺杂可有效调控锰酸锂一次颗粒的晶面生长, 使其趋于圆润, 进而提升压实密度。随着Li/Mn摩尔比、铌掺杂量及烧结温度的升高, 锰酸锂的压实密度增大, 比表面积降低, 但过高的铌掺杂量及烧结温度会导致1C放电容量和循环稳定性下降。通过单因素实验优化得到最佳工艺参数为: Li/Mn摩尔比0.53、Nb/MnO₂质量比0.2%、烧结温度790℃。在此条件下制备的铌掺杂锰酸锂综合性能最优, 压实密度达3.12 g/cm³, 1C放电比容量为117.6 mAh/g, 50次循环容量保持率为95.96%。

关键词

铌掺杂, 锰酸锂, 正极材料, 理化性能, 电性能

Optimization of Preparation Process for Nb-Doped LiMn₂O₄ Cathode Material

Wenming Zeng¹, Yifa Deng¹, Ting Yu², Guixue Li¹, Xueling Hu³, Peilin Qing^{4*}, Shangkun Yang⁵, Xingtian Wu⁶

¹Guangxi Shengyi Industrial Co., Ltd., Baise Guangxi

²School of Materials Science and Engineering, Guilin University of Electronic Technology, Guilin Guangxi

³School of Green Building and Low-Carbon Technology, Guangxi Technological College of Machinery and Electricity, Nanning Guangxi

⁴School of Materials Science and Engineering, Baise University, Baise Guangxi

⁵Guangxi Menghua New Energy Technology Development Co., Ltd., Qinzhou Guangxi

*通讯作者。

文章引用: 曾文明, 邓益发, 余婷, 黎桂雪, 胡雪玲, 卿培林, 杨尚坤, 吴兴田. 铌掺杂锰酸锂正极材料制备工艺优化研究[J]. 冶金工程, 2026, 13(2): 36-43. DOI: 10.12677/meng.2026.132005

⁶Ganzhou Nuowei Technology Co., Ltd., Ganzhou Jiangxi

Received: March 30, 2026; accepted: May 22, 2026; published: June 1, 2026

Abstract

Using electrolytic manganese dioxide as the manganese source, lithium carbonate as the lithium source, and niobium pentoxide as the dopant, Nb-doped LiMn_2O_4 cathode materials were synthesized via a high-temperature solid-state method. The effects of process parameters such as Li/Mn molar ratio, Nb doping amount, and sintering temperature on the physicochemical and electrical properties of LiMn_2O_4 were systematically investigated. The results indicate that an appropriate amount of Nb doping can effectively regulate the crystal facet growth of primary particles, making them more rounded and thereby enhancing the compaction density. With the increase of Li/Mn molar ratio, Nb doping amount, and sintering temperature, the compaction density of LiMn_2O_4 increased, while the specific surface area decreased. However, excessive Nb doping and sintering temperature led to a decline in the 1C discharge capacity and cycling stability. Through single-factor experimental optimization, the optimal process parameters were determined as follows: Li/Mn molar ratio of 0.53, Nb/ MnO_2 mass ratio of 0.2%, sintering temperature of 790°C. Under these conditions, the prepared Nb-doped LiMn_2O_4 exhibited the best comprehensive performance, with a compaction density of 3.12 g/cm³, a specific discharge capacity of 117.6 mAh/g at 1C, and a capacity retention rate of 95.96% after 50 cycles.

Keywords

Nb-Doped, LiMn_2O_4 , Cathode Material, Physicochemical Property, Electrical Property

Copyright © 2026 by author(s) and Hans Publishers Inc.

This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY 4.0).

<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>



Open Access

1. 前言

尖晶石型锰酸锂(LiMn_2O_4)是一种重要的锂离子电池正极材料,其具有三维锂离子扩散通道,倍率性能较好,另外还具有锰原料资源储备丰富以及环境友好等优势,在电动工具、低速电动车和储能领域展现出广阔的应用前景。然而,该材料在实际应用中仍面临严峻挑战,其在充放电过程中 Mn^{3+} 引发的 Jahn-Teller 畸变会导致晶体结构由立方相向四方相转变,同时 Mn^{3+} 的歧化反应会造成活性物质的溶解损失,二者协同作用致使材料循环稳定性不断恶化,尤其是在高温工况下容量衰减更为显著[1][2]。这些问题严重制约了锰酸锂正极材料的大规模商业化进程。

元素掺杂改性是提升锰酸锂结构稳定性和电化学性能的有效策略之一,其核心机制在于通过将异质离子引入尖晶石晶格,在电子结构和晶体化学层面调控 Mn 的价态分布与局域配位环境,进而抑制 Jahn-Teller 畸变并减缓锰的溶解。根据掺杂离子在晶格中占据的位置,可分为取代 Mn 位的阳离子掺杂和取代 O 位的阴离子掺杂。 Al^{3+} 、 Mg^{2+} 等低价阳离子掺杂通常取代 Mn^{3+} 位点,通过电荷补偿作用提升 Mn^{4+} 比例,从而抑制 Jahn-Teller 畸变。 Nb^{5+} 、 Mo^{6+} 等高价阳离子则倾向于占据 Mn^{4+} 位点,其较大的离子半径可拓宽锂离子扩散通道,且更强的 M-O 键能有助于稳定八面体骨架。在上述掺杂元素中, Nb^{5+} 因其与 Mn^{4+} 相近的离子半径以及显著增强的 Nb-O 键能,引起了广泛关注。研究表明, Nb^{5+} 掺杂不仅能够稳定尖晶石结

构,还能调控一次颗粒的晶面生长。 Nb^{5+} 掺杂可有效抑制(110)晶面生长,促进(100)晶面暴露,从而减缓锰溶解并加快锂离子扩散速率[3]-[5]。

本文以电解二氧化锰为锰源,采用高温固相法系统研究铌掺杂量、锂锰摩尔比及烧结温度等关键工艺参数对锰酸锂微观形貌、粒度分布、压实密度等理化性能及电性能的影响,通过单因素实验设计优化制备工艺,旨在获得兼具高压实密度和良好电性能的铌掺杂锰酸锂正极材料,为其工业化应用提供理论依据和技术支撑。

2. 实验部分

2.1. 实验原料

电解二氧化锰为 P 型,由广西某锰业公司提供。碳酸锂为电池级,由江西某锂业公司提供,五氧化二铌为 2.5 N,由国药集团化学试剂有限公司提供。电解液(1.0 M LiPF_6 , EC:DMC:EMC = 1:1:1)和 CR2032 电池壳体套装均由深圳市科晶智达科技有限公司提供。

2.2. 实验设备

电子天平(日本岛津 AUY220),斜式混料机(湖南清河 QHXH-10),马弗炉(长沙华信 SX2-12-13),平板涂覆机(深圳科晶 MSK-AFA-ES200),手动切片机(深圳科晶 MSK-T10),真空干燥箱(天津泰斯特 DZ-2BCII),钮扣电池封口机(深圳科晶 MSK-110),手套箱(上海米开罗那 SUPER)。

2.3. 材料制备

以电解二氧化锰为锰源、电池级碳酸锂为锂源,并添加适量五氧化二铌为掺杂剂,按设定化学计量比称取原料后置于斜式混料机中充分混合。将所得混合物料移至匣钵,然后置于马弗炉中,在空气气氛下进行分段高温固相烧结,首先在 680°C 下预烧 5 h,随后 $3^\circ\text{C}/\text{min}$ 升温至较高温度恒温焙烧,使反应充分进行。烧结结束后随炉自然冷却至室温,将产物研磨并过 200 目筛,即得铌掺杂锰酸锂正极材料。各组实验具体工艺参数如表 1 所示。

Table 1. Experimental process parameters of each group

表 1. 各组实验工艺参数

组号	Li/Mn 摩尔比	Nb/MnO ₂ 质量比(%)	烧结温度($^\circ\text{C}$)	球磨介质
1	0.52, 0.53, 0.54	0.2	790	氧化锆球
2	0.53	0.1, 0.2, 0.4	790	氧化锆球
3	0.53	0.2	780, 790, 800	氧化锆球

2.4. 材料表征

采用比表面积及孔径分布分析仪(美国麦克 MASAP2460)测试锰酸锂样品的 BET 比表面积,采用振实密度仪(丹东百特 BT-312)测试锰酸锂样品的振实密度,采用扫描电子显微镜(日本电子 JSM-5600LV)观察锰酸锂样品的微观形貌,采用新威电池检测系统对组装的 CR2032 钮扣电池进行电性能测试,充放电截止电压为 3.0~4.3 V。

3. 结果与讨论

3.1. Li/Mn 摩尔比的影响

图 1 为表 1(组号 1)工艺参数下制备的不同锂锰比样品的扫描电镜微观形貌。由图 1 可以看出,掺铌

锰酸锂样品都具有完整的八面体或多面体结构, 说明改变锂锰比对晶体结构没有产生明显的影响。但需要注意的是, 随着锂锰比的提高, 一次颗粒尺寸变得均匀。图 1(a)为 Li/Mn 摩尔比为 0.52 的铌掺杂锰酸锂图片, 从图中可以看出, 锰酸锂样品的一次颗粒较小, 只有少数大尺寸一次颗粒, 当 Li/Mn 摩尔比为 0.53 时(图 1(b)), 一次颗粒显著增大, 且颗粒较为圆润, 当 Li/Mn 摩尔比提高至 0.54 时(图 1(c)), 小颗粒出现熔合现象, 大尺寸一次颗粒数量明显更多, 这是因为过量锂在高温下形成低熔点锂化合物, 促进了颗粒之间的烧结和团聚。

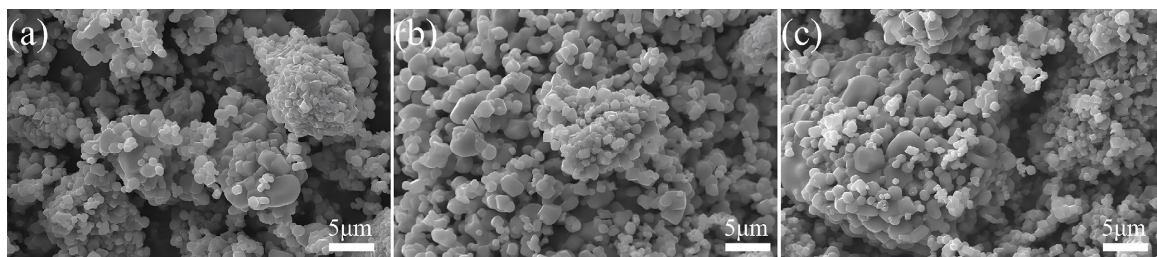


Figure 1. SEM images of Nb-doped LiMn_2O_4 with different Li/Mn molar ratios. (a) 0.52; (b) 0.53; (c) 0.54

图 1. 不同锂锰比的铌掺杂锰酸锂 SEM 图。(a) 0.52; (b) 0.53, (c) 0.54

表 2 为不同锂锰比锰酸锂的理化性能及电性能测试结果, 从表中可知, 随着 Li/Mn 摩尔比的提高, 掺铌锰酸锂样品的比表面积逐渐降低, 压实密度逐渐提升, 这与晶体充分生长、颗粒趋于密实的变化规律相符。

Table 2. Physicochemical and electrochemical performance test results of Nb-doped LiMn_2O_4 with different Li/Mn molar ratios

表 2. 不同锂锰比的铌掺杂锰酸锂理化性能及电性能测试结果

序号	Li/Mn 摩尔比	烧结温度/°C	Nb/MnO ₂ 质量比(%)	振实密度 (g/cm ³)	比表面积 (m ² /g)	压实密度 (g/cm ³)	1C 容量 (mAh/g)	50 次循环容量保持率(%)
1-1	0.52	790	0.2	2.25	0.862	2.97	119.0	94.63
1-2	0.53	790	0.2	2.26	0.780	3.12	117.6	95.96
1-3	0.54	790	0.2	2.23	0.608	3.13	115.6	96.76

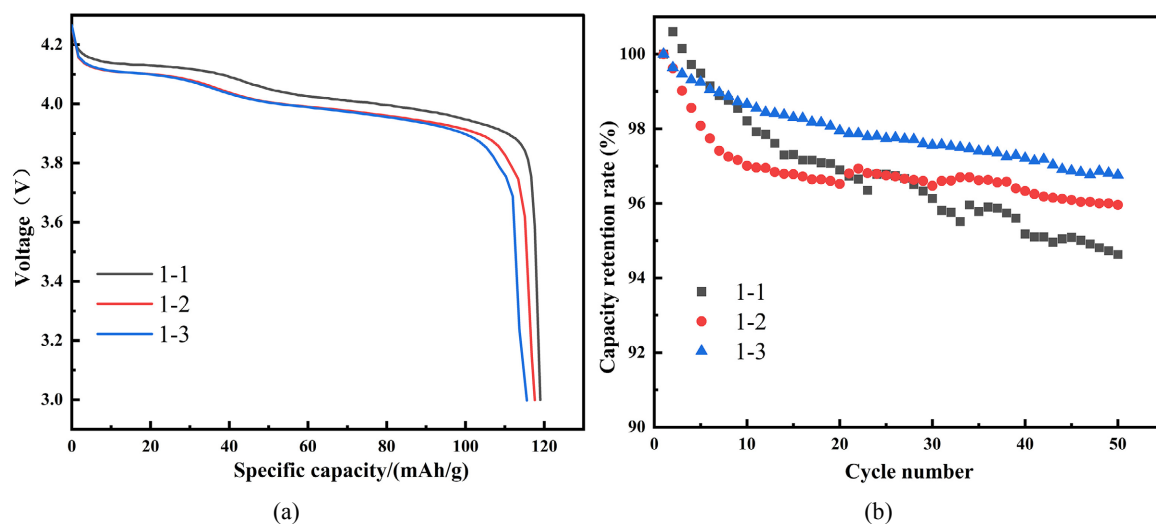


Figure 2. Cycling performance of Nb-doped LiMn_2O_4 with different Li/Mn molar ratios. (a) 1C discharge curves; (b) cycle performance curves

图 2. 不同锂锰比掺铌锰酸锂的循环性能。(a) 1C 放电曲线; (b) 循环性能曲线

图 2 为不同锂锰比样品的循环性能图。从图 2(a)中可以看出,不同锂锰比的样品在 3.9~4.3 V 内,放电曲线都分别具有两个明显的放电平台,分别对应着材料两个不同的嵌锂和脱锂阶段。对比不同锂锰比样品 1C 放电容量可知,随 Li/Mn 摩尔比的提高,样品的容量在不断减小,锂成本有所增加,但循环性能却在提高,其原因可能是过量锂占据 Mn^{3+} 的 16d 位点,导致电化学活性的 Mn^{3+} 比例相对降低,同时晶格收缩使 Li^+ 扩散通道变窄、嵌入/脱出阻力增加[6] [7],而三价锰离子数量减少,降低了晶体结构在充放电过程中结构坍塌的风险。Li/Mn 摩尔比为 0.53 的样品为本次锂锰比实验最优样品,在 1C 充放电下,容量达到 117.6 mAh/g,50 次循环保持率为 95.96%,在较高容量的情况下仍表现出较好的循环性能,且压实密度较高达到 3.12 g/cm^3 。

3.2. 铌掺杂量的影响

图 3 为表 1 (组号 2)工艺参数下制备的不同铌掺杂量样品的扫描电镜微观形貌图。由图 3 可以看出,铌掺杂量对锰酸锂的微观形貌影响显著,当 Nb/MnO₂ 质量比为 0.1%时,锰酸锂样品的一次颗粒为八面体,且尺寸较小,当 Nb/MnO₂ 质量比增加至 0.2%时,样品一次颗粒变得较为圆润,且尺寸明显增大,这是因为铌掺杂可有效抑制(110)晶面的生长,同时促进(100)晶面的发育,使一次颗粒尺寸明显增大且趋于圆润。当 Nb/MnO₂ 质量比继续增加至 0.4%时,大颗粒表面的松散小颗粒熔合在一起形成致密结构,说明更多 Nb^{5+} 进入锰酸锂晶格后增强了烧结过程的物质迁移。

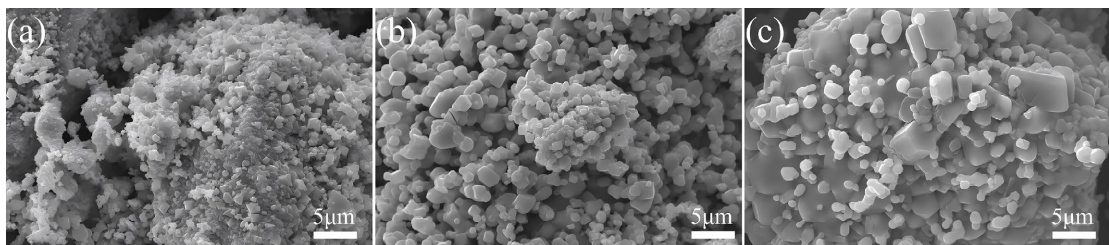


Figure 3. SEM images of Nb-doped $LiMn_2O_4$ with different Nb doping amounts. (a) 0.1%; (b) 0.2%; (c) 0.4%

图 3. 不同铌掺杂量下锰酸锂的 SEM 图。(a) 0.1%; (b) 0.2%; (c) 0.4%

表 3 为不同铌掺杂量的锰酸锂理化性能和电性能测试结果。由表 3 可以看出,铌掺杂量对锰酸锂的理化性能影响巨大,当 Nb/MnO₂ 质量比由 0.1%增至 0.4%时,比表面积由 $1.088\text{ m}^2/\text{g}$ 降至 $0.301\text{ m}^2/\text{g}$,压实密度由 2.85 g/cm^3 提高至 3.16 g/cm^3 ,这是因为铌的掺入造成锰酸锂八面体结构被削顶转化成多面体结构,并且随着掺入量增加,多面体逐渐偏向球形,一方面减少了暴露面积,另一方面增加结构抗压性,这从图 3 可以反映出来。

Table 3. Physicochemical and electrochemical performance test results of Nb-doped $LiMn_2O_4$ with different Nb doping amounts

表 3. 不同铌掺杂量的锰酸锂理化性能及电性能测试结果

序号	Nb/MnO ₂ 质量比(%)	烧结温度/°C	Li/Mn 摩尔比	振实密度 (g/cm ³)	比表面积 (m ² /g)	压实密度 (g/cm ³)	1C 容量 (mAh/g)	50 次循环容量保持率(%)
2-1	0.1	790	0.53	2.22	1.088	2.85	118.1	96.13
2-2	0.2	790	0.53	2.26	0.780	3.12	117.6	95.96
2-3	0.4	790	0.53	2.47	0.301	3.16	115.1	93.67

图 4 为不同铌掺杂量样品的循环性能图。从图 4(a)中可以看出,不同铌掺杂量的样品在 3.9~4.3 V 内,放电曲线都分别具有两个明显的放电平台,分别对应着材料两个不同的嵌锂和脱锂阶段。可以发现,样

品容量和循环性能与铌掺杂量负相关。随着铌掺杂量增加, 1C 放电容量由 118.1 mAh/g 降至 115.1 mAh/g, 50 次循环容量保持率也由 96.13% 降至 93.67%, 这是因为铌掺杂量较高时可形成 LiNbO_3 杂相, 阻碍锂离子的正常脱嵌, 同时过量掺杂导致 Mn^{3+} 比例过高, 加剧了循环过程中的结构衰减[8]-[11]。结合理化性能与电性能测试数据, 当 Nb/MnO₂ 质量比为 0.2% 时, 样品性能最佳, 1C 容量为 117.6 mAh/g, 50 周衰减为 95.96%, 比表面积为 0.780 m²/g, 压实密度为 3.12 g/cm³, 在拥有较好电性能的基础上, 表现出良好的加工性能。

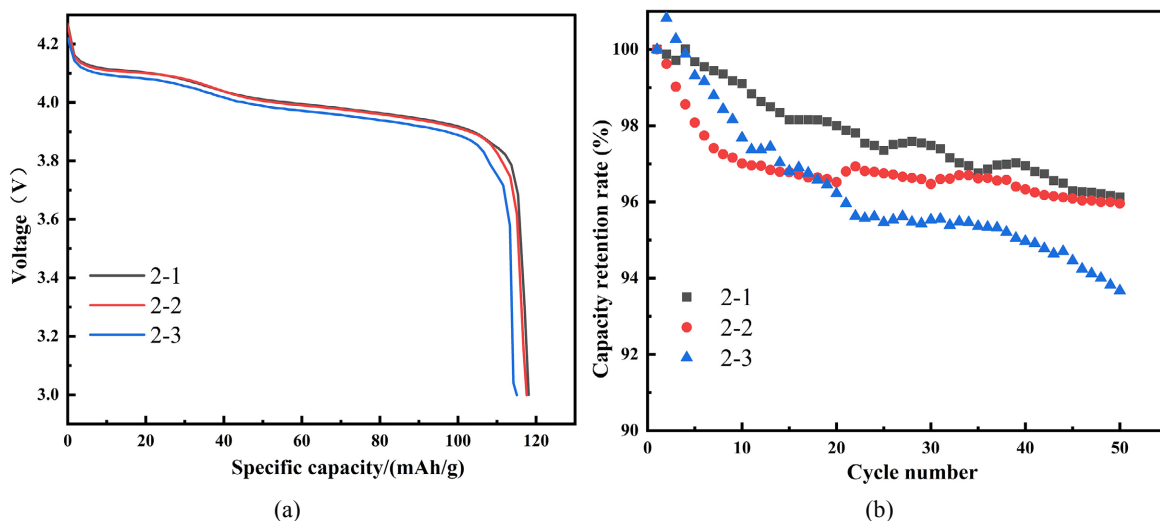


Figure 4. Cycling performance of Nb-doped LiMn_2O_4 with different Nb doping amounts. (a) 1C discharge curves; (b) cycle performance curves

图 4. 不同铌掺杂量的锰酸锂循环性能。(a) 1C 放电曲线; (b) 循环性能曲线

3.3. 烧结温度的影响

图 5 为表 1 (组号 3) 工艺参数下制备的不同烧结温度掺铌锰酸锂的扫描电镜微观形貌图。实验配比采用前文 2-2 工艺配比, 在 780°C、790°C 和 800°C 烧结温度下制备铌掺杂锰酸锂。从图中可以看出, 所有样品都具有明显的尖晶石结构, 但不同烧结温度的样品在颗粒尺寸上有所区别。通过图 5(a) 可知, 当烧结温度为 780°C 时, 掺铌锰酸锂样品的一次颗粒较小; 当烧结温度达到 790°C 时(图 5(b)), 样品的一次颗粒明显变大, 且一次颗粒之间间隙较大; 将烧结温度提高至 800°C 时(图 5(c)), 一次颗粒之间的空隙明显变小, 大尺寸颗粒增多, 这是因为在较低烧结温度时, 固相反应过程中原子扩散速率有限, 晶体生长不完全, 随着温度的提高, 原子迁移能力增强, 晶体生长加快, 促进了颗粒间的烧结致密化。

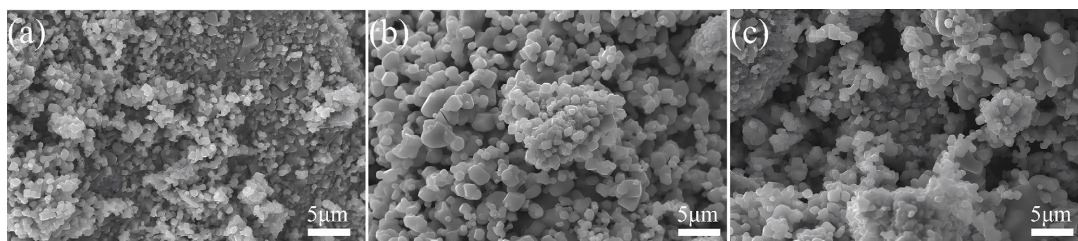


Figure 5. SEM images of Nb-doped LiMn_2O_4 at different sintering temperatures. (a) 780°C; (b) 790°C; (c) 800°C

图 5. 不同烧结温度下铌掺杂锰酸锂的 SEM 图。(a) 780°C; (b) 790°C; (c) 800°C

表 4 为不同烧结温度锰酸锂理化性能和电性能测试结果。通过表 4 可知, 烧结温度对铌掺杂锰酸锂的理化性能有显著影响, 比表面积与烧结温度负相关, 温度越高比表面积越小, 这与晶体尺寸有关。烧

结温度的提高,带来大尺寸颗粒,同时也提高了样品的抗压性能,使样品的压实密度得到较大改善。

Table 4. Physicochemical and electrochemical performance test results of Nb-doped LiMn_2O_4 at different sintering temperatures

表 4. 不同烧结温度铌掺杂锰酸锂理化性能及电性能测试结果

序号	烧结温度($^{\circ}\text{C}$)	Li/Mn 摩尔比	Nb/MnO ₂ 质量比(%)	振实密度(g/cm^3)	比表面积 (m^2/g)	压实密度 (g/cm^3)	1C 容量 (mAh/g)	50 次循环容量保持率(%)
3-1	780	0.53	0.2	2.25	1.067	3.01	117.9	95.98
3-2	790	0.53	0.2	2.26	0.780	3.12	117.6	95.96
3-3	800	0.53	0.2	2.27	0.580	3.15	116.3	92.83

图 6 为不同烧结温度铌掺杂锰酸锂的循环性能图。从图 6(a)可以看出,烧结温度对铌掺杂锰酸锂的容量影响不大,虽然整体呈随温度提高而容量下降的趋势,但三个烧结温度制备的样品 1C 容量均在 117 mAh/g 左右。但是,通过图 6(b)可知,当烧结温度为 800 $^{\circ}\text{C}$ 时,样品循环性能急剧下降,50 周循环仅为 92.83%,而 780 $^{\circ}\text{C}$ 、790 $^{\circ}\text{C}$ 时分别为 95.98%、95.96%,这可能是烧结温度过高导致锰酸锂产生局部结构畸变所致[12]-[14]。因此,为保持良好的循环性能和容量,铌掺杂锰酸锂的烧结温度不应超过 790 $^{\circ}\text{C}$,过高的烧结温度对铌掺杂锰酸锂的循环性能会产生负面影响。综合理化性能,当烧结温度为 790 $^{\circ}\text{C}$ 时,样品的性能最优,1C 容量为 117.6 mAh/g,50 周衰减为 95.96%,比表面积为 0.780 m^2/g ,压实密度为 3.12 g/cm^3 。

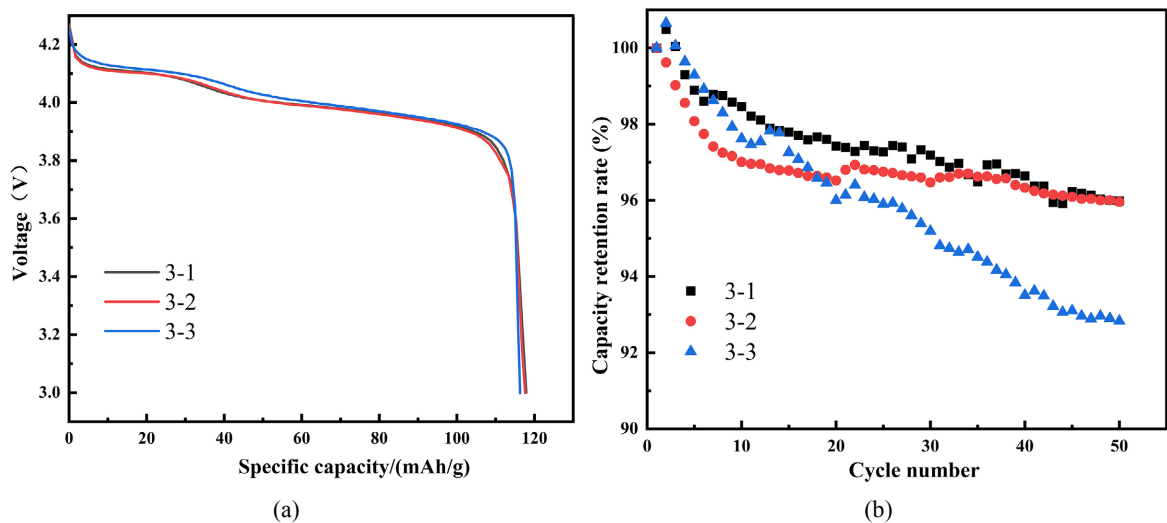


Figure 6. Cycling performance of Nb-doped LiMn_2O_4 at different sintering temperatures. (a) 1C discharge curves; (b) cycle performance curves

图 6. 不同烧结温度的铌掺杂锰酸锂循环性能。(a) 1C 放电曲线; (b) 循环性能曲线

4. 结论

本文采用高温固相法制备了锂离子电池正极材料锰酸锂,研究了不同锂锰比、不同铌掺杂量和烧结温度对锰酸锂性能的影响,该研究结果对于锰酸锂正极材料的改性具有一定的参考意义。具体结论如下:

1) 不同 Li/Mn 摩尔比对铌掺杂锰酸锂电性能、理化性能的改善不同,随着锂锰比的提高,由于锂过量的原因,产生助熔效应,促进了晶体的生长、熔合,提升了样品的压实性能,降低了比表面积,并提高了样品的循环性能,但过量的锂也造成了容量的下降及成本增加。

2) 高的铌掺杂量及高烧结温度对提高锰酸锂的压实密度,降低比表面积有正向作用,但会造成放电

容量的下降。

3) 铌掺杂锰酸锂的最佳制备工艺参数为:Li/Mn 摩尔比 0.53、Nb/MnO₂ 质量比 0.2%、烧结温度 790℃。在此条件下制备的材料综合性能最优, 压实密度达 3.12 g/cm³, 1C 放电比容量为 117.6 mAh/g, 50 次循环容量保持率为 95.96%。

基金项目

广西“协同”行动计划, 项目号: 桂科 XT2503980007; 广西科技重大专项, 项目号: 桂科 AA24263058。

参考文献

- [1] 马皓皓, 陈进中, 叶有明. 八面体形貌及 La、Ti 共掺杂对锰酸锂的改性研究[J]. 电源技术, 2024, 48(7): 1212-1218.
- [2] 李济澜, 马佳柔. 无钴双元素掺杂尖晶石型锰酸锂研究进展[J]. 稀有金属, 2025, 49(2): 259-270.
- [3] 陈伟, 李春流, 杨茂峰, 等. 尖晶石锰酸锂正极材料改性策略的研究进展: 结构稳定性提升与电化学性能优化[J]. 中国锰业, 2025, 43(2):1-15.
- [4] 谢雪珍, 叶有明, 马皓皓, 等. 不同金属氧化物掺杂对锰酸锂正极材料性能的影响[J]. 电源技术, 2025, 49(7): 1434-1438.
- [5] 王正伟, 李娜, 朱华君, 等. 掺杂对混合锰源合成锰酸锂正极材料的影响[J]. 电源技术, 2023, 47(8): 1010-1013.
- [6] 马尚德. 锂离子电池正极材料尖晶石锰酸锂的制备与改性研究[D]: [硕士学位论文]. 长沙: 中南大学, 2007.
- [7] 吕斌. 锰酸锂的制备、电化学性能及表面改性的研究[D]: [硕士学位论文]. 西安: 长安大学, 2012.
- [8] 胡柳泉, 张瑾瑾, 周友元. 掺铌尖晶石型锰酸锂烧结工艺的优化[J]. 矿冶工程, 2015, 35(1): 120-122+125.
- [9] Li, J.Z., Tian, Y.W., Xu, C.Q., *et al.* (2012) Influence of Nb⁵⁺ Doping on Structure and Electrochemical Properties of Spinel Li_{1.02}Mn₂O₄. *Journal of Materials Science & Technology*, **28**, 817-822. [https://doi.org/10.1016/s1005-0302\(12\)60136-4](https://doi.org/10.1016/s1005-0302(12)60136-4)
- [10] Yi, T.F., Yin, L.C., Ma, Y.Q., *et al.* (2013) Lithium-Ion Insertion Kinetics of Nb-Doped LiMn₂O₄ Positive-Electrode Material. *Ceramics International*, **39**, 4673-4678. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2012.10.256>
- [11] Yang, N.F., You, Y., Ou, S.W., *et al.* (2025) Nb⁵⁺ Doping Modulates Crystal Morphology and Electronic Structure of Spinel LiMn₂O₄ for High-Rate Long-Cycle Cathode Materials. *Particology*, **106**, 236-247. <https://doi.org/10.1016/j.partic.2025.08.023>
- [12] Cao, B.Z., Chen, W. and Fang, H.S. (2025) Facile Synthesis of Spinel LiMn₂O₄ Cathode Material from Nanoscale Mn₃O₄ for Lithium-Ion Batteries. *International Journal of Electrochemical Science*, **20**, Article ID: 101071. <https://doi.org/10.1016/j.ijoes.2025.101071>
- [13] 潘凯孟. 锂离子电池锰酸锂正极材料的制备与改性研究[D]: [硕士学位论文]. 武汉: 华中科技大学, 2019.
- [14] 马皓皓. 以四氧化三锰制备尖晶石锰酸锂正极材料及其改性的研究[D]: [硕士学位论文]. 桂林: 桂林理工大学, 2024.