

# 一步合成 $ZrO_2$ 表面包覆 F、Al 共掺尖晶石锰酸锂及其性能研究

周灿凯<sup>1</sup>, 朱华丽<sup>2</sup>, 刘俊<sup>1</sup>, 唐焯林<sup>1</sup>, 袁梦明<sup>1</sup>, 陈召勇<sup>1\*</sup>

(1. 长沙理工大学材料科学与工程学院, 湖南长沙 410114;

2. 长沙理工大学物理与电子科学学院, 湖南长沙 410114)

**摘要:**采用喷雾干燥法制备了形貌规整、粒径分布均匀的球型前驱体, 再通过煅烧制备了包覆改性复合掺杂尖晶石锰酸锂材料, 利用 X 射线衍射(XRD)、激光粒度、扫描电子显微镜(SEM)、透射电子显微镜(TEM)、CV 测试、EIS 分析、充放电测试对其结构和电化学性能进行表征, 并探究了不同二氧化锆包覆质量分数对氟铝共掺杂材料性能的影响。结果表明, 当二氧化锆包覆质量分数为 3% 时, 0.1 C 倍率首次放电比容量为 118.5 mA·h/g, 1 C 倍率循环 260 次后放电比容量为 98.2 mA·h/g, 容量保持率为 83.2%, 相比未包覆样品的循环性能有较大提升。

**关键词:**锂离子电池; 尖晶石锰酸锂; 正极材料; 喷雾干燥法; 表面包覆

**中图分类号:**TH3

**文献标志码:**A

**文章编号:**0253-4320(2021)07-0138-06

**DOI:**10.16606/j.cnki.issn 0253-4320.2021.07.029

## One-step synthesis of $ZrO_2$ surface coated with F and Al co-doped spinel lithium manganate and study on its property

ZHOU Can-kai<sup>1</sup>, ZHU Hua-li<sup>2</sup>, LIU Jun<sup>1</sup>, TANG Zhuo-lin<sup>1</sup>, YUAN Meng-ming<sup>1</sup>, CHEN Zhao-yong<sup>1\*</sup>

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

Changsha 410114, China; 2. School of Physics & Electronic Science, Changsha University of Science & Technology, Changsha 410114, China)

**Abstract:** Spherical precursor with regular morphology and uniform particle size distribution is prepared by spray drying method, and then the coated and modified composite doped spinel lithium manganate material is prepared by calcination. X-ray diffraction (XRD), laser particle size, scanning electron microscope (SEM), transmission electron microscope (TEM), CV test, EIS analysis, and charge and discharge test are employed to characterize the structure and electrochemical performance of the material. The influences of the mass fraction of zirconium dioxide coatings on the properties of F/Al co-doped material are explored. It is indicated that as the mass fraction of zirconium dioxide coating is 3wt%, the first discharge specific capacity of the material is 118.5 mAh·g<sup>-1</sup> at 0.1 C rate, the discharge specific capacity is 98.2 mAh·g<sup>-1</sup> after 260 cycles at 1C rate, and the capacity retention rate is 83.2%, representing a great improvement compared with the uncoated sample.

**Key words:** lithium ion battery; spinel lithium manganate; cathode material; spray drying method; surface coating

锂离子因其高能量密度、长循环寿命、低自放电能力以及无记忆效应等优点备受科学工作者的关注。近年来广泛应用于便携式电子设备并向电动汽车和大规模储能领域转变, 而电池的安全性和制造成本是这些领域关注的重点<sup>[1-2]</sup>。锰酸锂由于储量丰富、材料成本低和高安全性等特点成为应用最广泛的正极材料之一<sup>[3-5]</sup>。但是实际应用过程中锰酸锂很大程度上受限于其较差的循环性能, 尤其是其高温循环性能<sup>[6-7]</sup>。原因主要是: 电极-电解质界面

$Mn^{3+}$  发生歧化分解, 造成  $Mn^{2+}$  溶解于电解质, 界面结构不断被破坏 ( $2Mn^{3+} \text{ solid} \longrightarrow Mn^{4+} \text{ solid} + Mn^{2+} \text{ electrolyte}$ )<sup>[8]</sup>;  $Mn^{3+}$  的 Jahn-Teller 效应引起四方相向立方相的结构转变<sup>[9]</sup>; 高压下电解液在电极表面分解<sup>[10]</sup>。针对尖晶石系材料出现的问题<sup>[11]</sup>, 研究人员主要采用材料形貌和晶面取向控制、体相掺杂和表面包覆改性等多种策略来提高锰酸锂材料的常温和高温循环性能<sup>[12-14]</sup>。目前研究人员深入研究了金属离子部分取代锰离子对锰酸锂进行掺杂改

收稿日期: 2021-03-05; 修回日期: 2021-05-19

基金项目: 长沙市科技重大专项(kh2003021); 国家自然科学基金面上项目(51874048); 湖南省教育厅重点科学研究项目(19A003)

作者简介: 周灿凯(1994-), 男, 硕士研究生, 研究方向为新能源材料与器件, 1299466119@qq.com; 陈召勇(1974-), 男, 博士, 教授, 博士生导师, 研究方向为先进电池与材料, 通讯联系人, chenzhaocongcioc@126.com。

性,如 Al<sup>3+</sup>[15]、Mg<sup>2+</sup>[16]、Zn<sup>2+</sup>[17]、Ce<sup>3+</sup>[18] 等元素的掺杂改性,一方面在抑制 Jahn-Teller 效应和稳定晶格结构方面取得了不错的效果;另一方面其更强的金属-氧键能可提高材料的结构稳定性。此外,采用阴离子 F<sup>-</sup>[19]、PO<sub>4</sub><sup>-</sup> 来取代氧位,提高与金属键的结合强度。其中 Ni-Mg<sup>[20]</sup>、Cu-Si<sup>[21]</sup> 等多种元素掺杂也取得了很好的改性效果。

表面包覆改性技术已成为改善锰酸锂材料综合性能的重要方法之一<sup>[21]</sup>。关于锰酸锂正极材料的包覆改性,用 ZrO<sub>2</sub>、TiO<sub>2</sub>、AlPO<sub>4</sub>、AlF<sub>3</sub> 等<sup>[22]</sup> 作为包覆层来抑制活性物质与电解液之间的副反应,进一步提高材料结构稳定性。传统二次包覆改性不仅引入复杂的工艺过程,而且带来成本过高的问题。因此,开发一种工艺简单、低成本、环境友好并有望实现大规模应用的改性技术是很好的思路<sup>[23]</sup>。

笔者通过一步合成 ZrO<sub>2</sub> 表面包覆 F、Al 共掺尖晶石锰酸锂 LiAl<sub>0.05</sub>Mn<sub>1.95</sub>O<sub>3.8</sub>F<sub>0.2</sub>@xZrO<sub>2</sub> 材料,并对其结构和性能进行了研究。

## 1 实验方法

一步煅烧法一步合成 ZrO<sub>2</sub> 表面包覆 F、Al 共掺尖晶石锰酸锂材料的实验步骤如下:按化学计量比称取电解 MnO<sub>2</sub>、LiF、Al(OH)<sub>3</sub>、ZrO<sub>2</sub> 和过量 3% 的 Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>,以 H<sub>2</sub>O 为分散剂、PEG 为粘结剂,在行星式球磨机中混合球磨 6 h,制成均匀浆料。通过喷雾干燥机造粒,控制固液比为 1:1~1.5,出风温度为 90~150℃,进料速度为 15~30 mL/min,收尘后 120℃@12 h 烘干后,在空气气氛中在 500℃预烧 3 h、750℃高温焙烧 24 h,冷却至室温后获得形貌规则、粒度分布均匀的 LiMn<sub>1.95</sub>Al<sub>0.05</sub>O<sub>3.8</sub>F<sub>0.2</sub>@xZrO<sub>2</sub> 材料。

利用日本理学生产的 Rigaku D/MAX 2000/PC 性 X 射线衍射仪对样品进行 XRD 分析,Cu 靶 K<sub>α</sub> 射线,工作电压为 30 kV,工作电流为 30 mA,扫描角度范围为 10~80°,扫描速度为 5°/min。利用 JEM-2100F 型场发射扫描电镜观察合成样品的表面形貌、颗粒大小和分布。利用透射电镜观察分析 ZrO<sub>2</sub> 包覆后的 LMAOF 颗粒的形貌。

按质量比 8:1:1 将正极材料、乙炔黑和 PVDF 混合,加入适量溶剂 N-甲基吡咯烷酮溶液调浆。将其均匀涂布在 20 μm 厚的铝箔上,然后于 120℃真空干燥 6 h。用压片机冲成直径为 12.0 mm 的复合电极圆片。将得到的圆片作为正极,金属锂片作为负极,Celgard-2400 作为隔膜,1 mol/L LiPF<sub>6</sub>(EC+

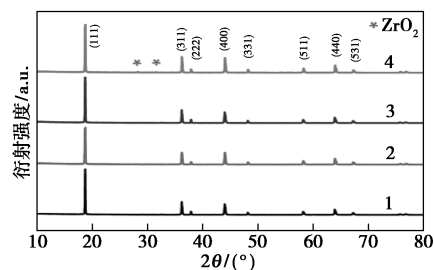
DMC)(体积比为 1:1)混合液为电解液,在充满氩气的手套箱内组装 CR2025 型扣式电池。利用 LAND CT2001A 型电池测试系统进行充放电测试。

## 2 结果和讨论

### 2.1 材料的晶体结构和微观形貌

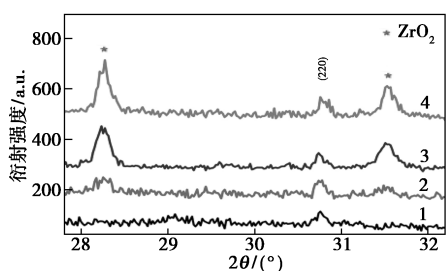
纯相 LMO、掺杂 LMO-Al-F 和包覆样品 LMO-Al-F-1%、LMO-Al-F-3%、LMO-Al-F-5% 的 XRD 图如图 1(a)、图 1(b)所示。由图 1(a)、图 1(b)中可以看出,样品中均表现出 LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 正极材料的典型结构特征,归属于立方晶系 Fd3m 空间群。LMO-Al-F-1% 样品均未发现与 ZrO<sub>2</sub> 相关的衍射峰,这是因为二氧化锆质量分数过低,而当二氧化锆包覆质量分数增加至 5% 时,LMO-Al-F-5% 样品能在 28.5°和 32°处看到比较明显的 ZrO<sub>2</sub> 的衍射特征峰。说明煅烧过程中绝大部分的 ZrO<sub>2</sub> 并未与 Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 反应生成 Li<sub>2</sub>ZrO<sub>3</sub>。通过 Jade 6.5 计算 LMO、LMO-Al-F 和 LMO-Al-F-1%、LMO-Al-F-3%、LMO-Al-F-5% 样品晶胞参数分别为 8.218、8.207、8.196、8.206 Å。不同包覆质量分数的锰酸锂材料晶胞参数如图 1(c)所示。由图 1(c)中可以看出,锰酸锂材料晶胞参数出现了起伏,这是微量的 Zr<sup>4+</sup> 元素进入晶格代替 Mn<sup>4+</sup>。而 Zr<sup>4+</sup> 离子半径大于 Mn<sup>4+</sup>,晶胞参数会增大,实际上结果表明晶胞参数反而缩小,这是因为晶胞参数不仅与离子半径有关,还与 M-O 键能有关,Δ<sub>f</sub>G<sup>0</sup>(ZrO<sub>2</sub>)和 Δ<sub>f</sub>G<sup>0</sup>(MnO<sub>2</sub>)分别为-1 042.8、465.1 kJ/mol。因此,Δ<sub>f</sub>G<sup>0</sup>(ZrO<sub>2</sub>)远大于 Δ<sub>f</sub>G<sup>0</sup>(MnO<sub>2</sub>),表明 Zr<sup>4+</sup> 掺杂能更大程度地收缩晶格。但是不同 ZrO<sub>2</sub> 包覆质量分数的锰酸锂材料内部晶胞参数基本没有变化,而 Zr<sup>4+</sup> 掺杂代替 Mn<sup>4+</sup> 位的质量分数微少而有限。

激光粒度测试结果如图 1(d)所示。由图 1(d)中可以看出,喷雾干燥样品具有较好的正态分布,LMO-Al-F 和 LMO-Al-F-1%、LMO-Al-F-2%、



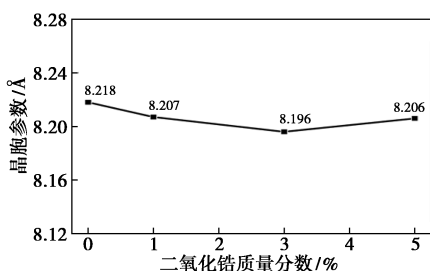
1—LMO-Al-F;2—LMO-Al-F-1%;3—LMO-Al-F-3%;  
4—LMO-Al-F-5%

(a) 为不同包覆量 XRD 图谱对比

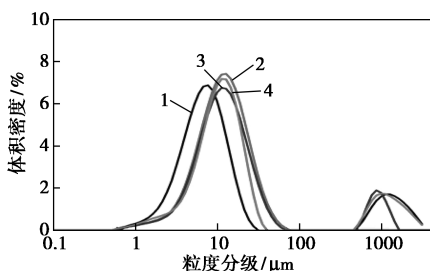


1—LMO-Al-F; 2—LMO-Al-F-1%; 3—LMO-Al-F-3%;  
4—LMO-Al-F-5%

(b) 不同包覆量 28~32°局部放大图对比



(c) 不同包覆量的晶胞参数对比



1—LMO-Al-F; 2—LMO-Al-F-1%; 3—LMO-Al-F-3%;  
4—LMO-Al-F-5%

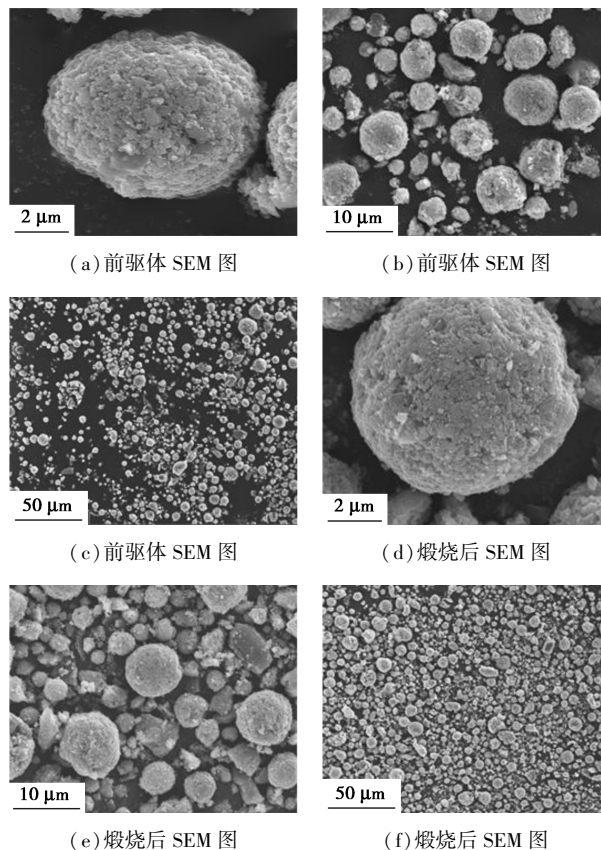
(d) 不同包覆量激光粒度测试

图 1 包覆量对晶体结构和颗粒尺寸的影响

LMO-Al-F-3% 激光粒度  $D_{50}$  分别为 11.1、12.2、13.1、13.7  $\mu\text{m}$ 。表明喷雾干燥法制备的二次颗粒具有规整的粒径分布,从而提高压实密度,提升电学性能。

喷雾干燥法制备的 LMO-F-Al-3%  $\text{ZrO}_2$  样品煅烧前后粉末样品的扫描电镜图如图 2 所示。由图 2 中可以看出, LMO-F-Al-3%  $\text{ZrO}_2$  样品煅烧前后呈现规则球形形貌。煅烧前后材料二次离子粒径分布在 10  $\mu\text{m}$  左右,与激光粒度测试结果相一致。利用喷雾干燥法优化工艺步骤制备出球形前驱体, 750 $^{\circ}\text{C}$ @18 h 煅烧后结晶度高,同一级配一次晶粒各向异性生长,维持前驱体球形形貌,更大限度地提高了材料的压实密度,同时球形形貌相比无定形态降低了材料的比表面积,球形形貌提高材料电子传输

路径,提高材料的倍率性能,同时降低了锰酸锂与电解液的接触面积,减少副反应的发生,提高材料的循环稳定性。



(a) 前驱体 SEM 图

(b) 前驱体 SEM 图

(c) 前驱体 SEM 图

(d) 煅烧后 SEM 图

(e) 煅烧后 SEM 图

(f) 煅烧后 SEM 图

图 2 LMO-F-Al-3%  $\text{ZrO}_2$  样品煅烧前后粉末样品的扫描电镜图

## 2.2 微观结构和性能分析

LMO-F-Al- $\text{ZrO}_2$  的 TEM 图和局部 IFFT 分析结果如图 3 所示。由图 3 并结合高温煅烧后 XRD 图谱可知, I 区域对应的是二氧化锆 (120) 晶面, II 区域对应的是锰酸锂 (220) 和 (511) 晶面, 二氧化锆颗粒附着在锰酸锂颗粒表面, 局部二氧化锆和锰酸锂局部接触分析可知, 2 种不同的晶体分别为二氧化锆和锰酸锂材料。

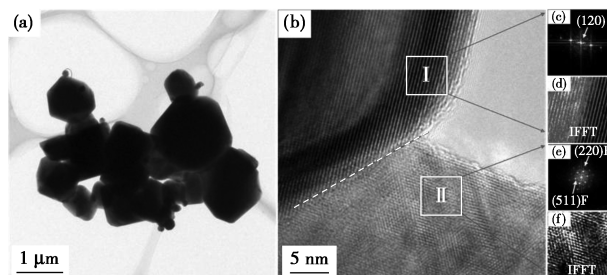
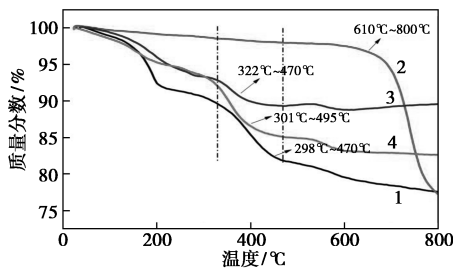


图 3 LMO-F-Al- $\text{ZrO}_2$  的 TEM 图和局部 IFFT 分析

不同原料配方在空气气氛从室温到  $800^\circ\text{C}$  的热重 TG 曲线如图 4 所示。由图 4 中可以看出,在  $200^\circ\text{C}$  附近的第 1 个失重台阶对应于自由水和晶格失水过程;LMO、LMO-F-Al、LMO-Al-F-3% 原料在  $300\sim 500^\circ\text{C}$  附近的第 2 个失重台阶对应于二氧化锰与碳酸锂的反应过程,二氧化锆+碳酸锂的失重台阶在  $610\sim 800^\circ\text{C}$  附近,反应温度区间高于二氧化锰与碳酸锂的反应温度区间,说明一步合成过程中理论上不会生成锆酸锂,这与 XRD 测试结果一致,同时结合透射电镜分析可知,二氧化锆以氧化物形式吸附在锰酸锂颗粒表面。

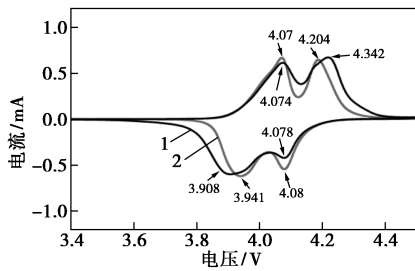


1— $MnO_2+Li_2CO_3$ ; 2— $ZrO_2+Li_2CO_3$ ;  
3— $MnO_2+Li_2CO_3+Al(OH)_3+LiF$ ;  
4— $MnO_2+Li_2CO_3+Al(OH)_3+LiF+3\% ZrO_2$

图 4 不同混合原料在空气条件下的热重曲线

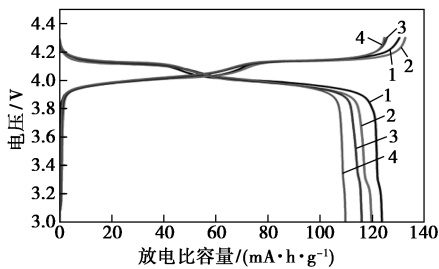
### 2.3 电化学性能

PLMO-Al-F 材料不同包覆量在  $3.0\sim 4.3\text{ V}$  下测试的电化学性能如图 5 所示。



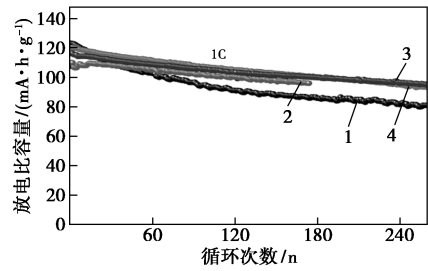
1—LMO-Al-F; 2—LMO-Al-F-3%

(a) CV 曲线的影响



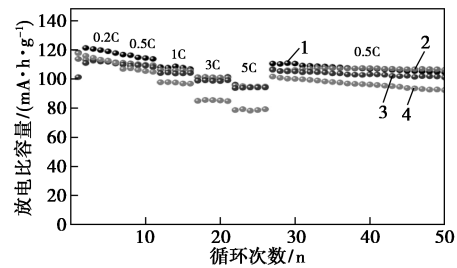
1—LMO-Al-F; 2—LMO-Al-F-1%; 3—LMO-Al-F-3%;  
4—LMO-Al-F-5%

(b) 首次充放电曲线



1—LMO-Al-F; 2—LMO-Al-F-1%; 3—LMO-Al-F-3%;  
4—LMO-Al-F-5%

(c) 循环性能曲线



1—LMO-Al-F; 2—LMO-Al-F-1%; 3—LMO-Al-F-3%;  
4—LMO-Al-F-5%

(d) 倍率性能曲线对比

图 5 包覆量对锰酸锂电化学性能影响

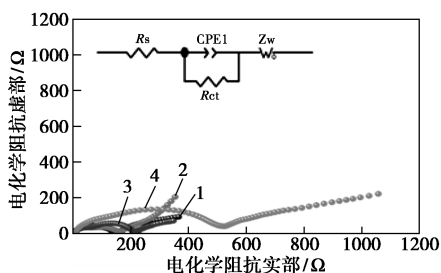
由图 5(a) 中可以看出, LMO-Al-F-3% 样品峰形更规整、对称性更好, LMO-Al-F 和 LMO-Al-F-3% 样品第 1 个氧化还原峰电位差分别为  $0.129\text{ V}$  和  $0.166\text{ V}$ , 第 2 个氧化还原峰电位差分别为  $0.124\text{ V}$  和  $0.264\text{ V}$ , 说明 LMO-Al-F-3% 具有更小的氧化还原峰对位差, 相应地具备更好的可逆循环性能。

由图 5(b) 中可以看出, LMO-Al-F、LMO-Al-F-1%、LMO-Al-F-3% 和 LMO-Al-F-5% 样品在  $4.0\text{ V}$  和  $4.1\text{ V}$  附近可以观察到 2 个明显的电压平台, 对应于  $Mn^{3+/4+}$  的氧化还原, 说明这些样品具备典型的尖晶石结构。 $4.0\text{ V}$  附近的电压平台与不可逆的单相反应有关, 而  $4.1\text{ V}$  附近的平台与立方相和四方相间的转变相关。上述 4 个样品在  $0.1\text{ C}$  倍率下放电比容量分别为  $124.1$ 、 $120.3$ 、 $118.5$ 、 $112.4\text{ mA}\cdot\text{h}/\text{g}$ 。对比发现, 随着包覆量的增加首次放电容量有所降低, 且过量的二氧化锆包覆会造成首次放电容量的过度下降, 这是因为二氧化锆为电化学惰性, 同时也说明锆元素是以氧化物形式包覆在材料表面。

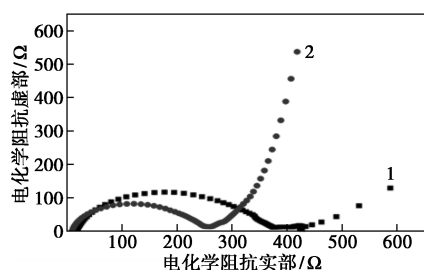
由图 5(c) 中可以看出, LMO-Al-F-3% 样品具备最佳的循环性能, 在  $1\text{ C}$  条件下, 其首次放电比容量为  $118.5\text{ mA}\cdot\text{h}/\text{g}$ , 循环 260 次后放电比容量为

98.2 mA·h/g, 容量保持率为 83.2%。相比 LMO-Al-F, 首次放电比容量为 124.1 mA·h/g, 循环 260 次后放电比容量为 78.5 mA·h/g, 容量保持率为 63.3%。LMO-Al-F-3% 样品循环保持率有较大提升, 说明 3% ZrO<sub>2</sub> 包覆共掺杂锰酸锂材料能有效缓解电解液对材料表面的侵蚀, 同时保证首次放电容量不会大幅降低, 总体上改善了氟铝共掺杂锰酸锂材料循环性能较差的缺陷。由图 6(d) 中可以看出, 过量的二氧化锆包覆会降低 LMO-Al-F 材料的倍率性能, 这是由于二氧化锆为电化学惰性材料, 不利于电子导电和离子扩散的进行, 而适量的二氧化锆包覆在保护锰酸锂材料不受电解液侵蚀的同时, 不会显著地降低其倍率性能。

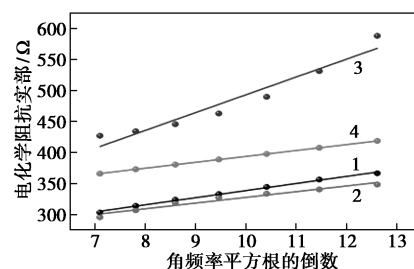
LMO-Al-F、LMO-Al-F-1%、LMO-Al-F-3% 和 LMO-Al-F-5% 样品在循环前的交流阻抗图如图 6 所示。由图 6 中可以看出, 过量二氧化锆包覆会显著增大其电荷转移阻抗, 不利于电子传输和锂离子扩散, 相应的倍率性能下降明显; 而适量的二氧化锆包覆量会一定程度上增加电荷转移阻抗。LMO-F-Al 和 LMO-F-Al-3% ZrO<sub>2</sub> 循环前后的交流阻抗值如表 1 所示。由表 1 中可以看出, 锂离子扩散不会受到很明显的影 响。这是因为适量的二氧化锆包覆能保护材料表面结构, 同时锂离子能轻易地穿过二氧化锆包覆层, 相应的倍率性能不会出现明显的下降。



1—LMO-Al-F; 2—LMO-Al-F-1%; 3—LMO-Al-F-3%; 4—LMO-Al-F-5%  
(a) 第 1 圈 EIS



1—LMO-Al-F; 2—LMO-Al-F-3%  
(b) 第 260 圈 EIS



1—LMO-Al-F-1st; 2—LMO-Al-F-50st;  
3—LMO-Al-F-3%-1st; 4—LMO-Al-F-3%-50st  
(c) Warburg 阻抗虚部与角频率平方根的倒数的线性拟合图

图 6 包覆前后样品的交流阻抗图

表 1 LMO-F-Al 和 LMO-F-Al-3% ZrO<sub>2</sub> 循环前后的交流阻抗值

样品名称	$R_s$	$R_{ct}$	$\sigma$	$D(\text{Li})$
LMO-F-Al-1st	7.82	148.97	11.05	3.84097E-13
LMO-F-Al-3% ZrO <sub>2</sub> -1st	3.88	209.20	27.80	6.06923E-14
LMO-F-Al-50st	17.02	359.38	28.69	5.94877E-14
LMO-F-Al-3% ZrO <sub>2</sub> -50st	9.12	250.28	9.51	5.41975E-13

### 3 结论

采用喷雾干燥法成功制备了形貌规整、粒径分布均匀的球形前驱体, 通过一步合成 ZrO<sub>2</sub> 表面包覆 F、Al 共掺杂尖晶石锰酸锂。当二氧化锆包覆质量分数为 3% 时, 合成的 LMO-Al-F-3% 材料具备最优的结构稳定性和电化学性能。结果表明, 其 0.1 C 首次放电比容量为 118.5 mA·h/g, 循环 260 次后放电比容量为 98.2 mA·h/g, 容量保持率为 83.2%; 相比未包覆 LMO-Al-F 样品, 0.1 C 倍率首次放电比容量为 124.1 mA·h/g, 1 C 循环 260 次后放电比容量为 78.5 mA·h/g, 容量保持率为 63.3%, 循环性能有较大提升。LMO-Al-F-3% 材料优异的循环稳定性归因于其适当的二氧化锆包覆量, 过量的二氧化锆包覆会增加其电荷转移阻抗和离子扩散阻抗, 降低其电化学性能, 因此, 适当的二氧化锆包覆量是提升氟铝共掺杂循环稳定性的关键。通过一步合成的 ZrO<sub>2</sub> 表面包覆 F、Al 共掺杂尖晶石锰酸锂材料具备工艺过程简单、环境友好等特点, 在未来有很大的发展空间。

### 参考文献

[1] Liu Z, Zhang Z, Liu Y, et al. Facile and scalable fabrication of K<sup>+</sup>-doped Li<sub>1.2</sub>Ni<sub>0.2</sub>Co<sub>0.08</sub>Mn<sub>0.52</sub>O<sub>2</sub> cathode with ultra high capacity and enhanced cycling stability for lithium ion batteries [J]. Solid

- State Ionics, 2019, 332: 47–54.
- [2] Zhao H, Li F, Bai X, *et al.* Enhanced cycling stability of  $LiCu_xMn_{1.95-x}Si_{0.05}O_4$  cathode material obtained by solid-state method[J]. *Materials*, 2018, 11: 1302–1310.
- [3] Li L, Chen Z, Zhang Q, *et al.* A hydrolysis-hydrothermal route for the synthesis of ultrathin  $LiAlO_2$ -inlaid  $LiNi_{0.5}Co_{0.2}Mn_{0.3}O_2$  as a high-performance cathode material for lithium ion batteries [J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2015, 3: 894–904.
- [4] Chen Z, Zhao Q, Xu M, *et al.* Electrochemical properties of self-assembled porous micro-spherical  $LiFePO_4$ /PAS composite prepared by spray-drying method [J]. *Electrochimica Acta*, 2015, 186: 117–124.
- [5] Chen Z, Yan X, Xu M, *et al.* Building honeycomb-like hollow micro-sphere architecture in a bubble template reaction for high-performance lithium-rich layered oxide cathode materials [J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2017, 9: 30617–30625.
- [6] Hirayama M, Ido H, Kim K, *et al.* Dynamic structural changes at  $LiMn_2O_4$ /electrolyte interface during lithium battery reaction [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2010, 132: 15268–15276.
- [7] Liu T, Dai A, Lu J, *et al.* Correlation between manganese dissolution and dynamic phase stability in spinel-based lithium-ion battery [J]. *Nat Commun*, 2019, 10(1): 1–11.
- [8] Zhan C, Wu T, Lu J, *et al.* Dissolution, migration, and deposition of transition metal ions in Li-ion batteries exemplified by Mn-based cathodes—a critical review [J]. *Energy & Environmental Science*, 2018, 11: 243–257.
- [9] Lu J, Zhan C, Wu T, *et al.* Effectively suppressing dissolution of manganese from spinel lithium manganate via a nanoscale surface-doping approach [J]. *Nat Commun*, 2014, 5(1): 1–8.
- [10] Benedek R. Role of disproportionation in the dissolution of Mn from lithium manganate spinel [J]. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2017, 121: 22049–22053.
- [11] Huang Y, Dong Y, Li S, *et al.* Lithium manganese spinel cathodes for lithium-ion batteries [J]. *Advanced Energy Materials*, 2021, 11(2): 1–21.
- [12] Kim J S, Kim K, Cho W, *et al.* A truncated manganese spinel cathode for excellent power and lifetime in lithium-ion batteries [J]. *Nano Lett*, 2012, 12: 6358–6365.
- [13] Cai Y, Huang Y, Wang X, *et al.* Facile synthesis of  $LiMn_2O_4$  octahedral nanoparticles as cathode materials for high capacity lithium ion batteries with long cycle life [J]. *Journal of Power Sources*, 2015, 278: 574–581.
- [14] Liu Y, Lin X J, Sun Y G, *et al.* Precise surface engineering of cathode materials for improved stability of lithium-ion batteries [J]. *Small*, 2019, 15(32): 1019–1036.
- [15] Chen B, Ben L, Yu H, *et al.* Understanding surface structural stabilization of the high-temperature and high-voltage cycling performance of Al<sup>3+</sup>-modified  $LiMn_2O_4$  cathode material [J]. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2018, 10: 550–559.
- [16] Xiang M, Ye L, Peng C, *et al.* Study on the electrochemical performance of high-cycle  $LiMg_{0.08}Mn_{1.92}O_4$  cathode material prepared by a solid-state combustion synthesis [J]. *Ceramics International*, 2014, 40: 10839–10845.
- [17] Piao J Y, Duan S Y, Lin X J, *et al.* Surface Zn doped  $LiMn_2O_4$  for an improved high temperature performance [J]. *Chem Commun (Camb)*, 2018, 54: 5326–5329.
- [18] Michalska M, Ziółkowska D A, Jasiński J B, *et al.* Improved electrochemical performance of  $LiMn_2O_4$  cathode material by Ce doping [J]. *Electrochimica Acta*, 2018, 276: 37–46.
- [19] Chen Z, Xu M, Zhu H, *et al.* Enhanced electrochemical performance of polyacene coated  $LiMn_2O_{3.95}F_{0.05}$  for lithium ion batteries [J]. *Applied Surface Science*, 2013, 286: 177–183.
- [20] Yu Y, Guo J, Xiang M, *et al.* Enhancing the durable performance of  $LiMn_2O_4$  at high-rate and elevated temperature by nickel-magnesium dual doping [J]. *Sci Rep*, 2019, 9(1): 1–9.
- [21] Li Y, Zhang Q, Xu T, *et al.*  $LaF_3$  nanolayer surface modified spinel  $LiNi_{0.5}Mn_{1.5}O_4$  cathode material for advanced lithium-ion batteries [J]. *Ceramics International*, 2018, 44: 4058–4066.
- [22] Walz K A, Johnson C S, Genthe J, *et al.* Elevated temperature cycling stability and electrochemical impedance of  $LiMn_2O_4$  cathodes with nanoporous  $ZrO_2$  and  $TiO_2$  coatings [J]. *Journal of Power Sources*, 2010, 195: 4943–4951.
- [23] Li G, Chen X, Liu Y, *et al.* One-time sintering process to synthesize  $ZrO_2$ -coated  $LiMn_2O_4$  materials for lithium-ion batteries [J]. *RSC Advances*, 2018, 8: 16753–16761. ■
- [24] Nie Zhaogang, Lee Heungeol, Shin Hyunkwon, *et al.* Optical properties and spectroscopy parameters of  $Sm(DBM)_3$ Phen-doped poly(methyl methacrylate) [J]. *Spectrochimica Acta Part A Molecular & Biomolecular Spectroscopy*, 2009, 72(3): 554–560.
- [25] 樊国栋, 郭萌. 钇掺杂的铋三元配合物的制备及其性能研究 [J]. *应用化工*, 2018, 47(11): 2394–2397.
- [26] 胡晓双, 王艳梅, 王岩, 等. 系列  $Ln(III)$  配聚物的合成、结构及近红外发光性能 [J]. *应用化学*, 2017, 34(4): 486–488.
- [27] 杜滕, 李运涛, 刘存海. 稀土钆配合物/醇酸树脂复合材料的发光性能研究 [J]. *陕西师范大学学报(自然科学版)*, 2017, 45(6): 61–64. ■
- [28] Katagiri S, Manseki K, Tsukahara Y. Luminescent polymer film containing tetranuclear  $Eu(III)$  complex as temperature-sensing device [J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2008, 53: 1–3.
- [29] 李运涛, 邱硕, 杜滕, 等. 发光的异核稀土配合物装饰氧化石墨烯片(英文) [J]. *无机化学学报*, 2019, 35(1): 174–182.
- [30] 满意, 许辉. 苯甲酸基稀土有机配合物在光致发光领域的研究进展 [J]. *黑龙江大学工程学报*, 2019, 10(3): 40–47, 2.
- [31] 李运涛, 马骏, 海啸, 等. 双核稀土配合物  $Gd_xSm_{(1-x)}(TTA)_3Phen$  的制备及发光性能 [J]. *陕西科技大学学报(自然科学版)*, 2014, 32(2): 78–82.