

含铝化合物表面包覆对富锂材料 ($\text{Li}_{1.2}[\text{Mn}_{0.54}\text{Co}_{0.13}\text{Ni}_{0.13}]\text{O}_2$) 性能的影响

徐祎晟¹, 张友祥^{1,2*}

(1. 武汉大学化学与分子科学学院, 湖北 武汉 430072; 2. 武汉大学深圳研究院, 广东 深圳 518000)

摘要:采用3种含铝化合物(AlPO_4 、 Al_2O_3 和 AlF_3)对富锂锰基材料 $\text{Li}_{1.2}[\text{Mn}_{0.54}\text{Co}_{0.13}\text{Ni}_{0.13}]\text{O}_2$ 进行表面包覆改性,研究了表面包覆对富锂锰基材料的首圈库伦效率和循环性能的影响。结果表明,与原始的 $\text{Li}_{1.2}[\text{Mn}_{0.54}\text{Co}_{0.13}\text{Ni}_{0.13}]\text{O}_2$ 的库伦效率(71.0%)相比,经过 AlPO_4 表面包覆改性的 $\text{Li}_{1.2}[\text{Mn}_{0.54}\text{Co}_{0.13}\text{Ni}_{0.13}]\text{O}_2$ 库伦效率最高,达到了86.3%。经过50圈循环后,相比于原始的 $\text{Li}_{1.2}[\text{Mn}_{0.54}\text{Co}_{0.13}\text{Ni}_{0.13}]\text{O}_2$ 的容量保持率(58.9%),由 Al_2O_3 表面包覆改性的容量保持率提高最大,为96.1%。经过 AlF_3 表面包覆改性的 $\text{Li}_{1.2}[\text{Mn}_{0.54}\text{Co}_{0.13}\text{Ni}_{0.13}]\text{O}_2$ 综合性能最佳,其首圈库伦效率达到了81.1%,容量保持率达到了92.4%。

关键词:锂离子电池;富锂锰基材料; AlPO_4 ; Al_2O_3 ; AlF_3 ;表面包覆

中图分类号:TM912

文献标志码:A

文章编号:0253-4320(2020)01-0096-06

DOI:10.16606/j.cnki.issn 0253-4320.2020.01.021

Effect of surface coated with aluminum-containing compound on performance of

$\text{Li}_{1.2}[\text{Mn}_{0.54}\text{Co}_{0.13}\text{Ni}_{0.13}]\text{O}_2$

XU Yi-sheng¹, ZHANG You-xiang^{1,2*}

(1. College of Chemistry and Molecular Sciences, Wuhan University, Wuhan 430072, China;

2. Shenzhen Research Institute, Wuhan University, Shenzhen 518000, China)

Abstract: Lithium-rich manganese-based material $\text{Li}_{1.2}[\text{Mn}_{0.54}\text{Co}_{0.13}\text{Ni}_{0.13}]\text{O}_2$ is modified through being coated respectively by three kinds of aluminum-containing compound (AlPO_4 , Al_2O_3 and AlF_3). The influences of the surface coating on the initial-circle coulombic efficiencies and cyclic properties of the lithium-rich manganese-based material are studied. It is shown that the uncoated $\text{Li}_{1.2}[\text{Mn}_{0.54}\text{Co}_{0.13}\text{Ni}_{0.13}]\text{O}_2$ has an initial coulombic efficiency of 71.1%, $\text{Li}_{1.2}[\text{Mn}_{0.54}\text{Co}_{0.13}\text{Ni}_{0.13}]\text{O}_2$ coated by AlPO_4 exhibits the highest initial coulombic efficiency, 86.3%. After 50 cycles, the capacity retention of uncoated $\text{Li}_{1.2}[\text{Mn}_{0.54}\text{Co}_{0.13}\text{Ni}_{0.13}]\text{O}_2$ is just 58.9%, that of $\text{Li}_{1.2}[\text{Mn}_{0.54}\text{Co}_{0.13}\text{Ni}_{0.13}]\text{O}_2$ coated with Al_2O_3 is the best, reaching 96.1%. $\text{Li}_{1.2}[\text{Mn}_{0.54}\text{Co}_{0.13}\text{Ni}_{0.13}]\text{O}_2$ coated with AlF_3 possesses the best comprehensive property, with an initial coulombic efficiency of 81.1% and a capacity retention of 92.4%.

Key words: lithium ion battery; Li-rich manganese-based material; AlPO_4 ; Al_2O_3 ; AlF_3 ; surface coating

2018年,我国全社会的用电总量已经接近7万亿kW·h,而锂离子电池作为能源的载体,也渐渐地在电动汽车、消费类电子产品、储能等领域扩大其影响力^[1]。锂离子电池主要由正极、负极、电解液以及隔膜4部分组成。其中正极占据电池总体成本的40%左右,属于电池研究中的重中之重。富锂材料 $[\text{xLi}_2\text{MnO}_3 \cdot (1-x)\text{LiMO}_2]$ (或 $(\text{Li}_{(2+2x)}\text{Mn}_{2x})_{(2+x)}\text{M}_{(1-x)}\text{O}_2$ 且M=Mn、Fe、Co、Cr、Ni等元素的综合)具有高比容量和高比能量密度,价格相对便宜,

吸引越来越多的科研工作者的关注。但富锂材料也有很多不足之处,如较低的初始库伦效率、较差的倍率性能和循环稳定性以及比较严重的电压降问题。因此,需要通过改性而获得实际应用。目前使用最多的改性方法是表面包覆、掺杂和表面酸处理等^[2-5]。

表面包覆改性因具有缓和锂离子电池容量的衰减、提高循环稳定性、增加首圈库伦效率等优势而备受关注。表面包覆改性常用的物质有:磷酸盐类

收稿日期:2019-04-04;修回日期:2019-11-07

基金项目:国家自然科学基金(21271145);湖北省自然科学基金(2015CFB537,2016CFB382);深圳市科技创新委员会项目(JCYJ20170306171321438)

作者简介:徐祎晟(1993-),男,硕士研究生,研究方向为锂离子电池正极材料,yishengxu93@163.com;张友祥(1974-),男,博士,教授,研究方向为纳米材料的合成和二次电池(锂、钠离子电池等)电极材料,通讯联系人,yxzhang04@whu.edu.cn。

(AlPO_4 ^[6-7]、 FePO_4 ^[8]、 Li_3PO_4 ^[9]等);金属氧化物(Al_2O_3 ^[10-12]、 TiO_2 ^[11]、 ZrO_2 ^[13]、 MgO ^[14]、 SnO_2 ^[15]等);氟化物(AlF_3 ^[16-17]);单质(碳^[18]);含锂化合物(LiAlO_2 ^[19]、 LiTaO_3 ^[20]、 LiNbO_3 ^[20]等);其他(LATP等^[21])。其中含Al化合物价格便宜、材料易得、容易制备、性能优越。

Shi等^[7]通过合成1% AlPO_4 表面包覆改性的 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ 正极材料,首圈库伦效率从77.32%提高到87.32%,经过30次循环后,容量保持率也由86.47%提高到99.23%。Mohanty等^[11]通过制备 Al_2O_3 表面包覆改性的 $\text{LiNi}_{0.77}\text{Mn}_{0.11}\text{Co}_{0.12}\text{O}_2$ (NMC)和 $\text{LiNi}_{0.79}\text{Co}_{0.16}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$ (NCA)正极材料, Al_2O_3 表面包覆改性的NMC在高低倍率下都提高了其循环性能, Al_2O_3 表面包覆改性的NCA在高倍率下也提高了循环性能。Sun等^[16]研究了 AlF_3 表面包覆改性的 $\text{Li}[\text{Li}_{0.19}\text{Ni}_{0.16}\text{Co}_{0.08}\text{Mn}_{0.57}]\text{O}_2$ 正极材料,其中1% AlF_3 表面包覆改性的富锂锰基正极材料提高了首圈库伦效率以及放电比容量,5% AlF_3 表面包覆改性的富锂锰基材料在经过100次循环后,其容量保持率由73.4%提高到91.6%。

笔者采用 AlPO_4 、 Al_2O_3 和 AlF_3 这3种含铝化合物对合成的富锂锰基材料($\text{Li}_{1.2}[\text{Mn}_{0.54}\text{Co}_{0.13}\text{Ni}_{0.13}]\text{O}_2$)进行表面包覆改性。并通过XRD、SEM对改性前后的材料的晶体结构、形貌及充放电性能进行了研究,探讨了几种铝化合物对富锂锰基材料性能的影响。

1 实验部分

1.1 富锂锰基材料($\text{Li}_{1.2}[\text{Mn}_{0.54}\text{Co}_{0.13}\text{Ni}_{0.13}]\text{O}_2$)的合成

$\text{Li}_{1.2}[\text{Mn}_{0.54}\text{Co}_{0.13}\text{Ni}_{0.13}]\text{O}_2$ 通过溶胶-凝胶法合成^[22]。将四水醋酸镍、四水醋酸锰、四水醋酸钴以及二水醋酸锂溶于去离子水中,作为溶液A;将一水柠檬酸溶解在去离子水中,并加入乙二醇进行搅拌,作为溶液B。溶液A逐滴滴入溶液B中,将混合好的溶液转移到油浴锅中形成凝胶,得到的凝胶放入烘箱得到干凝胶。将得到的干凝胶磨成粉末,转移到马弗炉中进行烧结,得到的产物即为富锂锰基材料 $\text{Li}_{1.2}[\text{Mn}_{0.54}\text{Co}_{0.13}\text{Ni}_{0.13}]\text{O}_2$,简称为LMNCO。

1.2 AlPO_4 包覆富锂锰基材料的制备

为了在富锂锰基材料表面包覆 AlPO_4 ,采用湿

法包覆^[7],将九水硝酸铝和磷酸氢二胺溶入去离子水中,直到有白色悬浊液产生。将富锂锰基材料加入到上述悬浊液中,搅拌得到浆料。浆料干燥后转移到马弗炉中烧结。烧结后得到的产物即为 AlPO_4 表面包覆的富锂锰基材料,简称为 $\text{AlPO}_4@$ LMNCO。

1.3 AlF_3 包覆富锂锰基材料的制备

为了在富锂锰基材料表面包覆 AlF_3 ,采用湿法包覆^[17],将九水硝酸铝和氟化铵分别溶入去离子水中。将富锂锰基材料浸入到九水硝酸铝溶液中,然后将氟化铵溶液加入到上述混合物中去。将混合物缓慢蒸发,得到的样品转移到通有氩气流管式炉中烧结。烧结后得到的产物即为 AlF_3 表面包覆的富锂锰基材料,简称为 $\text{AlF}_3@$ LMNCO。

1.4 Al_2O_3 包覆富锂锰基材料的制备

为了在富锂锰基材料表面包覆 Al_2O_3 ,采用尿素辅助水热法^[12],将九水硝酸铝和尿素溶入去离子水中。将富锂锰基材料加入到上述溶液中,搅拌形成均匀的浆料。混合物转移到高压反应釜中反应。取出产物洗净,并在烘箱中烘干。最后将烘好的样品转移到马弗炉中烧结,烧结后得到的产物即为 Al_2O_3 表面包覆的富锂锰基材料,简称为 $\text{Al}_2\text{O}_3@$ LMNCO。

1.5 产品性能表征

利用X射线粉末衍射仪(D8 Advance型)研究富锂锰基材料的晶体结构,Cu靶 $\text{K}\alpha$ 射线(波长 $\lambda = 1.5406 \text{ \AA}$)。利用扫描电子显微镜(ZEISS Merlin型)观察富锂锰基材料的形貌。利用CR2016扣式电池表征材料的电化学性能。正极由活性材料、乙炔黑以及PTFE组成;以金属锂片为负极,Celgard 2300微孔膜为隔膜,电解液为1.0 mol/L的 LiPF_6 溶液。将电池放在充满高纯氩的手套箱(DELLIX)中进行组装,组装成半电池。电池在电池循环测试仪(CT-3008W-S4型,深圳新威尔生产)上进行不同电流密度下的恒流充放电,电压窗口为2.0~4.8 V。

2 结果与讨论

2.1 表面包覆前后的晶体结构

LMNCO、 $\text{AlPO}_4@$ LMNCO、 $\text{AlF}_3@$ LMNCO以及 $\text{Al}_2\text{O}_3@$ LMNCO的XRD谱图如图1所示。从图1(a)中可以发现,4个样品的XRD峰形基本上一样,

可知包覆并未改变材料的主结构。且这些样品的峰形也和 Jarvis 等^[23]所确定的 C2/m 的峰形一样,故 4 个样品的主要成分均隶属于单斜晶系。Li_{1.2}[Mn_{0.54}Co_{0.13}Ni_{0.13}]O₂ 可表示为 0.5Li₂MnO₃、0.5LiMn_{1/3}Co_{1/3}Ni_{1/3}O₂, 其中的 Li₂MnO₃ 也可表示为 Li(Li_{1/3}Mn_{2/3})O₂, 则 Li_{1.2}[Mn_{0.54}Co_{0.13}Ni_{0.13}]O₂ 也可认为是类 α-NaFeO₂(R3m) 的结构。将图 1(a) 中的 (002)、(131̄)、(133̄)、(331̄) 所在的区域进行放大,其所对应的 R3m 结构的峰为 (006)、(012)、(108)、(110)。从图 1(b) 中可以看到,(002)、(131̄) 也即对应的 (006)、(012) 峰处于明显分裂状态。从图 1(c) 中可以看到,(133̄)、(331̄) 也即对应的 (108)、(110) 峰也是处于分裂状态,而这几个峰分裂得越开,表明材料的层状特性越好,越容易在充放电过程中释放出锂离子^[24]。

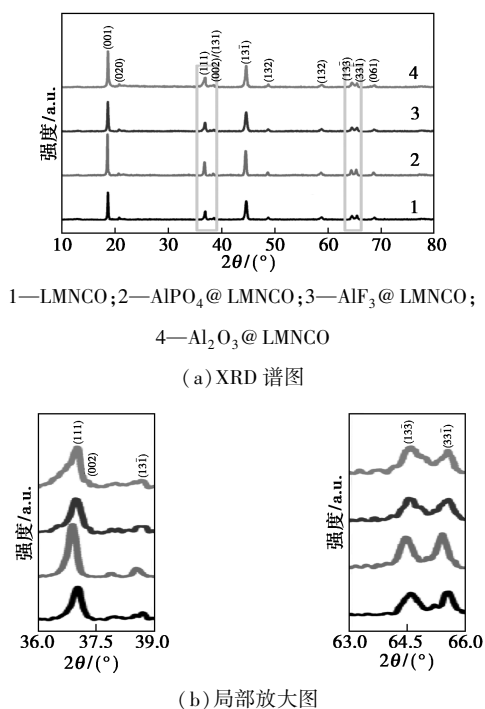


图 1 LMNCO、AlPO₄@LMNCO、AlF₃@LMNCO 以及 Al₂O₃@LMNCO 的 XRD 图谱

LMNCO、AlPO₄@LMNCO、AlF₃@LMNCO 以及 Al₂O₃@LMNCO 的 $I_{(001)}/I_{(131)}$ 值如表 1 所示。由表 1 可知, $I_{(001)}/I_{(131)}$ 对应于 R3m 结构的 $I_{(003)}/I_{(104)}$, 锂离子电池层状结构中,这个值对应的是锂离子和镍离子的混排程度,值越高,代表混排程度越低^[25]。通过 3 种铝化合物表面包覆改性的富锂锰基材料,其 $I_{(001)}/I_{(131)}$ 值都得到了提升,表明经过表面包覆

处理后,阳离子混排降低,其中 AlPO₄@LMNCO 降低最多,AlF₃@LMNCO 降低最少。

表 1 原始的 LMNCO、AlPO₄@LMNCO、AlF₃@LMNCO 以及 Al₂O₃@LMNCO 的 $I_{(001)}/I_{(131)}$ 值

材料	LMNCO	AlPO ₄ @LMNCO	AlF ₃ @LMNCO	Al ₂ O ₃ @LMNCO
$I_{(001)}/I_{(131)}$	1.47	1.67	1.54	1.67

2.2 表面包覆前后材料的形貌

LMNCO、AlPO₄@LMNCO、AlF₃@LMNCO 以及 Al₂O₃@LMNCO 的 SEM 图如图 2 所示。由图 2 可以看出,4 个样品的颗粒都是由多面体型的柱体组成,晶体尺寸大约为 1~4 μm,晶粒的尺寸比较均匀。经过表面包覆改性后,富锂锰基材料基体的微

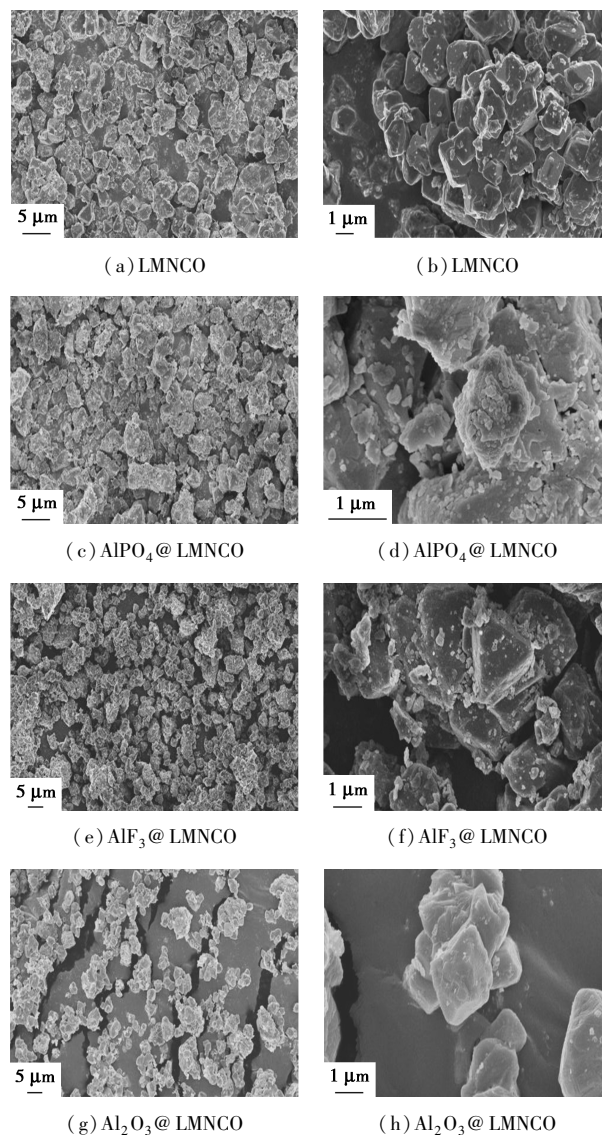
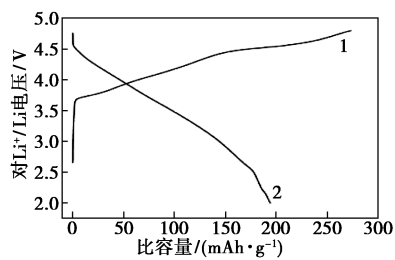


图 2 原始的 LMNCO、AlPO₄@LMNCO、AlF₃@LMNCO 和 Al₂O₃@LMNCO 的 SEM 图谱

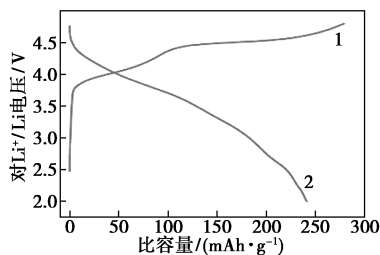
观尺寸和颗粒大小总体上并未发生明显的变化。经过3种含铝化合物表面包覆改性,得到的材料在形貌上没有发生明显的变化。相比于图2(b),图2(d)、图2(f)以及图2(h)中可以发现存在更大量的相比于基体材料更小的物质。从这些小的颗粒中,可以认为这3种铝化合物对基体材料增加了表面物质。

2.3 材料充放电性能

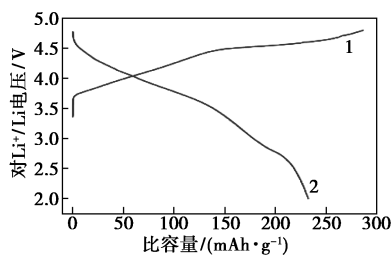
LMNCO、 $\text{AlPO}_4@$ LMNCO、 $\text{AlF}_3@$ LMNCO 以及 $\text{Al}_2\text{O}_3@$ LMNCO 在 0.1 C 下的首次充放电性能曲线如图3所示。其中 1 C = 200 mAh/g, 电压窗口为 2.0~4.8 V。由图3可以看出,4个样品的首圈充放



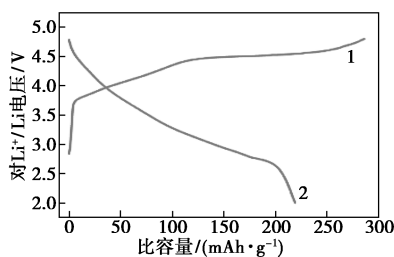
(a) LMNCO



(b) $\text{AlPO}_4@$ LMNCO



(c) $\text{AlF}_3@$ LMNCO



(d) $\text{Al}_2\text{O}_3@$ LMNCO

1—充电曲线;2—放电曲线

图3 原始的 LMNCO、 $\text{AlPO}_4@$ LMNCO、 $\text{AlF}_3@$ LMNCO 和 $\text{Al}_2\text{O}_3@$ LMNCO 首圈充放电曲线

电曲线都比较相似,曲线的形状是典型的富锂层状氧化物所具有的。在充电过程中,由2个缓慢上升的斜坡和1个较为平缓的平台(在大约4.5V左右)构成。第1个上升的斜坡是由过渡金属离子被氧化所引起;第2个上升的斜坡是因为锂离子和氧原子从富锂层状氧化物中脱出形成 Li_2O 。从图3中还可以看出,在首圈中,充电比容量并未得到明显的提高,但放电比容量都得到较大幅度的提高。

首圈充放电的具体数据如表2所示。由表2可以看出,相比于原始的 LMNCO,3个经过表面包覆改性的样品的放电比容量都得到了较大提升,不可逆容量损失下降,其中 $\text{AlPO}_4@$ LMNCO 的损失最小。此外,LMNCO、 $\text{AlPO}_4@$ LMNCO、 $\text{AlF}_3@$ LMNCO 以及 $\text{Al}_2\text{O}_3@$ LMNCO 的库伦效率分别为 71.0%、86.3%、81.1%以及 76.6%,相比于 LMNCO,其余3个样品的库伦效率得到了明显的提升,同时, $\text{AlPO}_4@$ LMNCO 的库伦效率最高, $\text{AlF}_3@$ LMNCO 的库伦效率其次。

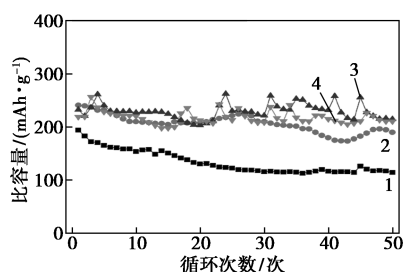
表2 LMNCO、 $\text{AlPO}_4@$ LMNCO、 $\text{AlF}_3@$ LMNCO 以及 $\text{Al}_2\text{O}_3@$ LMNCO 首圈充放电数据

材料	充电比容量/ ($\text{mAh}\cdot\text{g}^{-1}$)	放电比容量/ ($\text{mAh}\cdot\text{g}^{-1}$)	不可逆容量损失/ ($\text{mAh}\cdot\text{g}^{-1}$)	库伦效率/ %
LMNCO	273.1	194.0	79.1	71.0
$\text{AlPO}_4@$ LMNCO	279.2	240.9	38.3	86.3
$\text{AlF}_3@$ LMNCO	286.3	232.3	54.0	81.1
$\text{Al}_2\text{O}_3@$ LMNCO	285.9	219.0	66.9	76.6

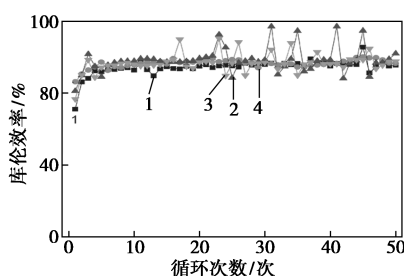
LMNCO、 $\text{AlPO}_4@$ LMNCO、 $\text{AlF}_3@$ LMNCO 以及 $\text{Al}_2\text{O}_3@$ LMNCO 在 0.1 C (20 mA/g) 1~50 圈下的放电比容量和库伦效率如图4所示。从图4(a)中可以看出,经过表面包覆改性后的3个样品的循环性能相比于原始的 LMNCO 都得到了显著的提升。具体数据如表3所示。从表3中可知,原始的 LMNCO 经过 50 次循环,容量损失非常大。其首圈放电比容量为 194.0 mAh/g,经过 50 圈循环后,放电比容量仅为 114.3 mAh/g,容量保持率只达到了 58.9%。而经过表面包覆改性的3个样品的容量保持率都得到了明显的提高。其中, $\text{Al}_2\text{O}_3@$ LMNCO 提升幅度最大,容量保持率达到了 96.1%。同时, $\text{AlF}_3@$ LMNCO 的容量保持率也很高,达到了 92.4%。同时 $\text{AlPO}_4@$ LMNCO 的容量保持率也得到提升,但容

量保持率仅为 78.8%。

从图 4(b) 中可以看出, 虽然 $\text{AlF}_3@ \text{LMNCO}$ 以及 $\text{Al}_2\text{O}_3@ \text{LMNCO}$ 的容量保持率很高, 但是库伦效率的波动较大。而 LMNCO 以及 $\text{AlPO}_4@ \text{LMNCO}$ 的波动较小。



(a) 放电比容量



(b) 库伦效率

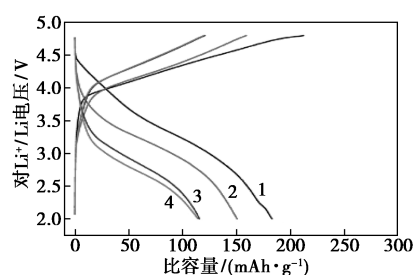
1— LMNCO ; 2— $\text{AlPO}_4@ \text{LMNCO}$; 3— $\text{AlF}_3@ \text{LMNCO}$;
4— $\text{Al}_2\text{O}_3@ \text{LMNCO}$

图 4 4 种材料 1~50 圈的放电比容量和库伦效率

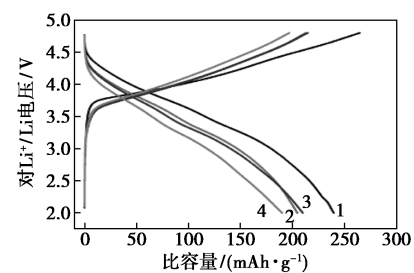
表 3 LMNCO 、 $\text{AlPO}_4@ \text{LMNCO}$ 、 $\text{AlF}_3@ \text{LMNCO}$ 以及 $\text{Al}_2\text{O}_3@ \text{LMNCO}$ 的循环性能数据

材料	首圈放电 比容量/ ($\text{mAh}\cdot\text{g}^{-1}$)	第 50 圈放电 比容量/ ($\text{mAh}\cdot\text{g}^{-1}$)	容量 保持率/ %
LMNCO	194.0	114.3	58.9
$\text{AlPO}_4@ \text{LMNCO}$	240.9	189.9	78.8
$\text{AlF}_3@ \text{LMNCO}$	232.3	214.6	92.4
$\text{Al}_2\text{O}_3@ \text{LMNCO}$	219.0	210.5	96.1

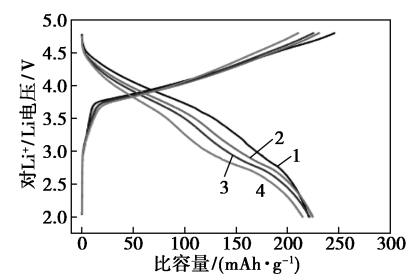
LMNCO 、 $\text{AlPO}_4@ \text{LMNCO}$ 、 $\text{AlF}_3@ \text{LMNCO}$ 以及 $\text{Al}_2\text{O}_3@ \text{LMNCO}$ 的充放电曲线如图 5 所示。从图 5 (a) 中可以看出, 原始的 LMNCO 放电比容量损失极大。相比于原始的 LMNCO , $\text{AlPO}_4@ \text{LMNCO}$ 放电比容量损失相对较小。从图 5 (c) 中可以看出, $\text{AlF}_3@ \text{LMNCO}$ 在整个循环过程中容量保持很高, 整个过程变化很小。从图 5 (d) 中可以看出, $\text{Al}_2\text{O}_3@ \text{LMNCO}$ 在前期经历了一定量的容量衰减, 但最后也趋于稳定。



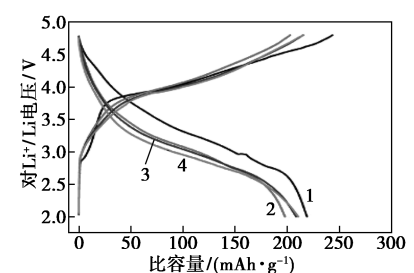
(a) LMNCO



(b) $\text{AlPO}_4@ \text{LMNCO}$



(c) $\text{AlF}_3@ \text{LMNCO}$



(d) $\text{Al}_2\text{O}_3@ \text{LMNCO}$

1—第 2 圈; 2—第 15 圈; 3—第 30 圈; 4—第 50 圈

图 5 LMNCO 、 $\text{AlPO}_4@ \text{LMNCO}$ 、 $\text{AlF}_3@ \text{LMNCO}$ 和 $\text{Al}_2\text{O}_3@ \text{LMNCO}$ 的循环性能曲线

3 结论

由 3 种含铝化合物表面包覆改性的富锂锰基正极材料都成功地制备出来, 并测试了其的电化学性能, 同时对其性能进行了比较。经过 AlPO_4 表面包覆改性的 LMNCO , 首圈不可逆容量损失最小, 首圈库伦效率最高。经过 Al_2O_3 表面包覆改性的 LMNCO 的容量保持率最高, 具有很好的循环稳定性。而经过 AlF_3 表面包覆改性的 LMNCO 同时具有

高的首圈库伦效率和容量保持率。就综合性能而言, AlF_3 表面包覆改性的材料性能最佳。

参考文献

- [1] 中国煤炭新闻网.我国去年用电量增速创近六年新高[N/OL]. (2019-01-30) <http://www.cwestc.com/newshtml/2019-1-30/545919.shtml>.
- [2] Tarascon J M, Armand M. Issues and challenges facing rechargeable lithium batteries[J]. *Nature*, 2001, 414: 359-367.
- [3] Blomgren G E. The development and future of Lithium ion batteries [J]. *Journal of The Electrochemical Society*, 2017, 164 (1): A5019-A5025.
- [4] Zheng J, Myeong S, Cho W, *et al.* Li- and Mn-Rich cathode materials: Challenges to commercialization[J]. *Adv Energy Mater*, 2017, 7: 1601284.
- [5] Yu H, Zhou H. High-energy cathode materials (Li_2MnO_3 - LiMO_2) for lithium-ion batteries [J]. *J Phys Chem Lett*, 2013, 4: 1268-1280.
- [6] Quinlan R A, Lu Y C, Kwabi D, *et al.* XPS investigation of the electrolyte induced stabilization of LiCoO_2 and " AlPO_4 "-coated LiCoO_2 composite electrodes [J]. *Journal of The Electrochemical Society*, 2016, 163(2): A300-A308.
- [7] Shi J Y, Yi C W, Kim K. Improved electrochemical performance of AlPO_4 -coated $\text{LiMn}_{1.5}\text{Ni}_{0.5}\text{O}_4$ electrode for lithium-ion batteries [J]. *Journal of Power Sources*, 2010, 195: 6860-6866.
- [8] Kohs W, Kahr J, Ahnizay A, *et al.* Electrolyte-cathode interactions in 5-V lithium-ion cells [J]. *J Solid State Electrochem*, 2017, 21: 3389-3401.
- [9] Zhou L, Yin Z, Tian H, *et al.* Spinel-embedded and Li_3PO_4 modified $\text{Li}[\text{Li}_{0.2}\text{Mn}_{0.54}\text{Ni}_{0.13}\text{Co}_{0.13}]\text{O}_2$ cathode materials for high-performance Li-ion batteries [J]. *Applied Surface Science*, 2018, 456: 763-770.
- [10] Arumugam R S, Ma L, Li J, *et al.* Special synergy between electrolyte additives and positive electrode surface coating to enhance the performance of $\text{Li}[\text{Ni}_{0.6}\text{Mn}_{0.2}\text{Co}_{0.2}]\text{O}_2$ /graphite cells [J]. *Journal of The Electrochemical Society*, 2016, 163 (13): A2531-A2538.
- [11] Mohanty D, Dahlberg K, King D M, *et al.* Modification of Ni-rich FCG NMC and NCA cathodes by atomic layer deposition: Preventing surface phase transitions for high-voltage lithium-ion batteries [J]. *Scientific Reports*, 2016, 6: 26532.
- [12] Huang B, Li X, Wang Z, *et al.* A novel carbamide-assisted hydrothermal process for coating Al_2O_3 onto $\text{LiMn}_{1.5}\text{Ni}_{0.5}\text{O}_4$ particles used for cathode material of lithium-ion batteries [J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2014, 583: 313-319.
- [13] Yano A, Ueda A, Shikano M, *et al.* Surface structure and high-voltage charging/discharging performance of low-content Zr-oxide-coated $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ [J]. *Journal of The Electrochemical Society*, 2016, 163(2): A75-A82.
- [14] Taguchi N, Akita T, Tatsumi K, *et al.* Characterization of MgO-coated- LiCoO_2 particles by analytical transmission electron microscopy [J]. *Journal of Power Sources*, 2016, 328: 161-166.
- [15] Li B, Wang J, Cao Z, *et al.* The role of SnO_2 surface coating in the electrochemical performance of $\text{Li}_{1.2}\text{Mn}_{0.54}\text{Co}_{0.13}\text{Ni}_{0.13}\text{O}_2$ cathode materials [J]. *Journal of Power Sources*, 2016, 325: 84-90.
- [16] Sun Y K, Lee M J, Yoon C S, *et al.* The role of AlF_3 coatings in improving electrochemical cycling of Li-enriched nickel-manganese oxide electrodes for Li-ion batteries [J]. *Adv Mater*, 2012, 24: 1192-1196.
- [17] Yang K, Fan L Z, Guo J, *et al.* Significant improvement of electrochemical properties of AlF_3 -coated $\text{LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.3}\text{O}_2$ cathode materials [J]. *Electrochimica Acta*, 2012, 63: 363-368.
- [18] Park J S, Park Y J. Electrochemical performance of carbon coated LiMn_2O_4 nanoparticles using a new carbon source [J]. *J Electrochem Sci Technol*, 2016, 7(2): 139-145.
- [19] Duan J, Dong P, Wang D, *et al.* A facile structure design of $\text{LiNi}_{0.90}\text{Co}_{0.07}\text{Al}_{0.03}\text{O}_2$ as advanced cathode materials for lithium ion batteries via carbonation decomposition of $\text{NaAl}(\text{OH})_4$ solution [J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2018, 739: 335-344.
- [20] Kato M, Hayashia T, Hasegawa G, *et al.* Electrochemical properties of LiCoO_2 thin film surface modified by lithium tantalate and lithium niobate coatings [J]. *Solid State Ionics*, 2017, 308: 54-60.
- [21] Liang J Y, Zeng X X, Zhang X D, *et al.* Mitigating interfacial potential drop of cathode-solid electrolyte via ionic conductor layer to enhance interface dynamics for solid batteries [J]. *J Am Chem Soc*, 2018, 140(22): 6767-6770.
- [22] Ma X, He H, Sun Y, *et al.* Synthesis of $\text{Li}_{1.2}\text{Mn}_{0.54}\text{Co}_{0.13}\text{Ni}_{0.13}\text{O}_2$ by sol-gel method and its electrochemical properties as cathode materials for lithium-ion batteries [J]. *J Mater Sci: Mater Electron*, 2017, 28: 16665-16671.
- [23] Jarvis K A, Deng Z, Allard L F, *et al.* Atomic structure of a lithium-rich layered oxide material for lithium-ion batteries: Evidence of a solid solution [J]. *Chem Mater*, 2011, 23: 3614-3621.
- [24] Choi Y M, Pyun S I, Bae J S, *et al.* Effects of lithium content on the electrochemical lithium intercalation reaction into LiNiO_2 and LiCoO_2 electrodes [J]. *Journal of Power Sources*, 1995, 56: 25-30.
- [25] Wang F, Zhang Y, Zou J, *et al.* The structural mechanism of the improved electrochemical performances resulted from sintering atmosphere for $\text{LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.3}\text{O}_2$ cathode material [J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2013, 558: 172-178. ■