

# 双重改性三元正极材料及其性能研究

郭金梅<sup>1</sup>, 朱华丽<sup>1,2\*</sup>, 沈瑞<sup>1</sup>, 朱敏丹<sup>1</sup>, 卢朝操<sup>1</sup>, 陈召勇<sup>3</sup>

(1.长沙理工大学物理与电子科学学院, 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;

3.长沙理工大学新能源动力电池研究所, 湖南长沙 410114)

**摘要:**为提高三元正极材料  $\text{LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.3}\text{O}_2$  (NCM523) 的可逆比容量和循环稳定性, 通过表面包覆聚苯 (PAS) 复合钾氯共掺杂对 NCM523 材料进行双重改性, 利用 XRD、SEM、TEM 等分析方法和恒电流充放电性能测试, 研究了不同 PAS 包覆量复合 K、Cl 共掺杂 NCM523 材料的结构、形貌和电化学性能。结果表明, 2% PAS 包覆复合 1% K 和 Cl 共掺杂的 NCM523 材料在 0.1 C 首次放电容量为 209.5 mAh/g; 1 C 倍率下充放电循环 100 次后放电容量保持率比未改性的 NCM523 提高了 19%; 5 C 倍率下的放电比容量为 158.1 mAh/g, 比未改性的 NCM523 提高了 13%。

**关键词:** 锂离子电池; 正极材料; 镍钴锰酸锂; 表面包覆; 掺杂

**中图分类号:** TH3

**文献标志码:** A

**文章编号:** 0253-4320(2024)01-0120-06

**DOI:** 10.16606/j.cnki.issn0253-4320.2024.01.023

## Study on properties of dually modified ternary cathode materials

GUO Jin-mei<sup>1</sup>, ZHU Hua-li<sup>1,2\*</sup>, SHEN Rui<sup>1</sup>, ZHU Min-dan<sup>1</sup>, LU Chao-cao<sup>1</sup>, CHEN Zhao-yong<sup>3</sup>

(1.School of Physics & Electronic Science, Changsha University of Science & Technology,

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

Changsha 410114, China; 3.New Energy Power Battery Institute, Changsha University of Science and Technology, Changsha 410114, China)

**Abstract:** In order to improve the reversible specific capacity and the cycling stability of  $\text{LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.3}\text{O}_2$  (NCM523), it is dually modified through coated with polyacene (PAS) and co-doped with potassium and chloride. The structure, morphology, and electrochemical properties of NCM523, which are coated with different amounts of PAS and doped with potassium and chloride, are studied by means of XRD, SEM, TEM, and the constant current charge-discharge test. The results show that the NCM523 sample co-doped with 1 mol% K and Cl and coated with 2 wt.% PAS demonstrates the initial discharge capacity of 209.5 mAh·g<sup>-1</sup> at 0.1 C. After both have experienced for 100 cycles of charge-discharge at 1C, the discharge capacity retention rate of the dually modified sample is 19% higher than that of the unmodified NCM523. The specific discharge capacity of the dually modified NCM523 sample is 158.1 mAh·g<sup>-1</sup> under the 5 C ratio, which is 13% higher than that of the unmodified NCM523.

**Key words:** lithium-ion battery; cathode material; lithium nickel-cobalt-manganese oxide; surface coating; doping

锂离子电池具有环保、能量密度高和循环寿命长等特点, 是电动汽车和储能领域主要的新能源行业竞争技术<sup>[1-2]</sup>。层状结构的镍钴锰三元正极材料  $\text{LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.3}\text{O}_2$  (NCM523) 充分发挥了 3 种过渡金属元素的协同作用, 凭借环境影响低、放电比容量高和倍率性能好等优势成为当前拥有较大实用价值的锂离子电池正极材料之一<sup>[3-5]</sup>。通过提高电池的充电上限电压, NCM523 可以提供更高的能量密度, 但充电上限电压的提高同时会带来以下问题: 首先, 较高的工作电压会加剧电极与电解液之间的副反应, 材料在高电压充放电过程中更易发生不可逆的相变, 导致容量急剧下降; 其次, 当电压高于 4.6 V 时, 氧的释放会使其热稳定性和安全性能下降<sup>[6-7]</sup>。

对正极材料进行掺杂改性是解决上述问题的常

用方法之一, 掺杂适当的碱金属离子有利于锂离子扩散, 如 K<sup>+</sup> 掺杂改性后的正极材料具有较好的循环稳定性和倍率性能。但过量掺杂离子半径相对较大的 K<sup>+</sup> 会破坏正极材料的结构, 导致循环稳定性和倍率性能下降<sup>[8-9]</sup>。同时, 有研究表明阴离子掺杂能提高材料循环稳定性, 因此, 阴阳离子共掺杂受到了广泛关注。Zhang 等<sup>[10]</sup> 以  $\text{KH}_2\text{PO}_4$  为原料对富镍层状氧化物进行痕量的 K<sup>+</sup> 和  $\text{PO}_4^{3-}$  共掺杂改性, 扩大了锂离子输运通道, 增强了结构稳定性。开展 K<sup>+</sup> 和 Cl<sup>-</sup> 共掺杂改性 NCM523 的研究表明, 1% K 和 Cl 共掺杂能减小阳离子混排程度, 所得材料的电化学性能好, 但循环稳定性仍有待提高<sup>[11]</sup>。

表面包覆能减少正极和电解质之间的接触, 降低过渡金属的溶解, 有效提高材料的循环稳定

收稿日期: 2023-03-04; 修回日期: 2023-11-08

基金项目: 国家自然科学基金 (51604042, 51874048); 长沙市科技重大专项 (kh2003021)

作者简介: 郭金梅 (1999-), 女, 硕士生, 研究方向为锂离子电池及其关键材料, guo-jinmei@163.com; 朱华丽 (1980-), 女, 博士, 副教授, 研究方向为电化学储能技术, 通讯联系人, juliezhu2005@126.com。

性<sup>[12-13]</sup>。金属氧化物或金属氟化物用作包覆层能明显改善材料在较高截止电压下的循环性能<sup>[14-16]</sup>。然而大多数金属氧化物和金属氟化物是电绝缘的,导致电池的高电阻和低活性物质利用率<sup>[17-18]</sup>。聚吡咯(PPy)、聚并苯(PAS)等导电聚合物具有较高的电子导电率和电化学活性,将其用作正极材料的表面包覆物,不仅有隔离固液和稳定界面的作用,还能在材料表面构建网络提高导电性,受到科研人员关注。Li等<sup>[19]</sup>将涂层厚度约3 nm的PPy包覆于NCM523表面,合成材料表现出良好的电化学性能,具有最小的阻抗和较稳定的结构,确保了其优异的离子、电子导电性和循环稳定性。Chen等<sup>[20]</sup>采用喷雾干燥法成功制备了PAS包覆的多孔微球形LiFePO<sub>4</sub>正极材料,PAS提高了LiFePO<sub>4</sub>正极材料的电子导电率。除此之外,Mg掺杂和表面包覆PPy的双重修饰策略能同时提高富镍氧化物正极的结构和界面稳定性<sup>[21]</sup>。

笔者采用酚醛树脂高温裂解得到PAS对1% K和Cl共掺杂的NCM523进行原位包覆改性,研究了不同PAS包覆量复合钾氯共掺NCM523材料的结构、形貌和电化学性能。

## 1 实验

### 1.1 材料制备

高温固相法制备1 mol% K和Cl共掺杂的NCM523:按照1%掺杂量和5%过锂量分别称取KCl、Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>、Ni<sub>0.5</sub>Co<sub>0.2</sub>Mn<sub>0.3</sub>(OH)<sub>2</sub>三种原料,混合研磨1 h。将混合均匀的原料放入马弗炉进行高温煅烧,以5℃/min升温速度升温,480℃下预烧2 h,880℃煅烧12 h,获得1% K和Cl共掺杂的NCM523样品(1% K和Cl共掺杂的NCM523、未改性的NCM523分别记为1% KCl-NCM523、NCM523)。

高温裂解法制备不同PAS包覆量复合钾氯共掺的NCM523:称量3组各5 g的1% KCl-NCM523分别放入3个装有无水乙醇的烧杯中,超声分散1 h。再分别加入0.05、0.1、0.15 g酚醛树脂,用磁力搅拌器搅拌1 h,使原料混合均匀。将上述混合物置于80℃鼓风烘箱内干燥6 h,再放入700℃的马弗炉中煅烧10 min后拿出,迅速倒入装有液氮的容器中淬火,液氮量要覆盖材料。淬火完成后自然放置一段时间,待液氮完全挥发,放在80℃鼓风烘箱内干燥6 h,得到1%、2%、3% PAS包覆量复合钾氯共掺的NCM523样品,分别记为1% PAS-1% KCl、2% PAS-1% KCl、3% PAS-1% KCl。

### 1.2 材料表征与测试

利用X射线衍射仪(XRD)表征分析样品的物相和晶体结构,X辐射源为铜靶,K $\alpha$ 射线,扫描速度为5°/min,步长为0.02°,扫描范围为10~90°。通过扫描电子显微镜(SEM)观察样品的微观形貌。利用透射电子显微镜(TEM)观察样品表面情况。利用傅里叶变换红外光谱仪(FT-IR)测量材料的元素共价键位置和峰强,从而判断材料类型。

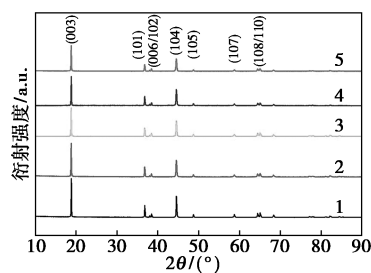
将制备的正极材料活性物质与导电剂乙炔黑和粘结剂聚偏氟乙烯(PVDF)按照质量比8:1:1在研钵中混合均匀,滴入适量N-甲基吡咯烷酮(NMP)有机溶剂,研磨成无明显颗粒和气泡的浆料。用刮刀将浆料涂布在铝箔上,放入120℃真空干燥箱内干燥4~6 h,烘干后切割成直径为12 mm的圆形正极片。以金属锂片为负极,1 mol/L的LiPF<sub>6</sub>/碳酸乙烯酯(EC)/碳酸二乙酯(DMC)[其中,V(EC):V(DMC)=1:1]为电解液,聚丙烯微孔薄膜为隔膜,组装成2025型扣式半电池。

电池经过12 h静置后,置于新威尔全自动电池充放电测试仪上进行恒流充放电测试,测试温度为25℃,充放电测试电压为2.7~4.6 V。利用上海辰华仪器有限公司生产的CHI650B型电化学工作站对电池进行交流阻抗测试(EIS)和循环伏安测试(CV)。EIS测试具体参数:测试频率范围为10<sup>-2</sup>~10<sup>5</sup> Hz,振幅为5 mV。CV测试参数:扫描电压范围为2.7~4.6 V,扫描速率为10<sup>-4</sup> V/s。

## 2 结果与讨论

### 2.1 材料的晶体结构

为探究PAS包覆复合钾氯共掺双重改性对NCM523材料晶体结构的影响,对不同PAS包覆量复合钾氯共掺NCM523进行XRD分析,结果如图1所示。



1—NCM523;2—1% KCl-NCM523;3—1% PAS-1% KCl;  
4—2% PAS-1% KCl;5—3% PAS-1% KCl

图1 PAS包覆复合钾氯共掺NCM523的XRD图谱

从图 1 中可以看出,双重改性后样品与未改性样品的 XRD 衍射峰基本一致,无杂质峰,说明原材料的晶体结构不受包覆材料的影响,仍属于六方晶系  $\alpha\text{-NaFeO}_2$  结构,其空间群为  $R-3m$ 。此外,(108)/(110)和(006)/(102)衍射峰明显分裂,所有样品都具有结晶度良好的层状结构<sup>[22]</sup>。(003)和(104)衍射峰的强度比反映出层状材料中阳离子无序的程度<sup>[23]</sup>。所有样品的(003)/(104)值均高于 1.2,表明 PAS 包覆复合钾氯共掺的 NCM523 材料都具有有序的层状结构。此外,在所有 PAS 包覆样品的 XRD 图谱中均未观察到 PAS 的峰,这是由于包覆层 PAS 的质量分数较低或其是非晶态相所致。通过 XRD 图谱证明了 PAS 包覆复合钾氯共掺改性不会影响 NCM523 的晶体结构。

## 2.2 材料的微观形貌

为观察 PAS 包覆复合钾氯共掺改性对 NCM523 材料形貌的影响,用扫描电子显微镜对 NCM523、1% KCl-NCM523 和 2% PAS-1% KCl 样品进行了微观形貌观测,结果如图 2 所示。从图 2(a)和图 2(b)中可以看出,NCM523 的一次颗粒边界较为模

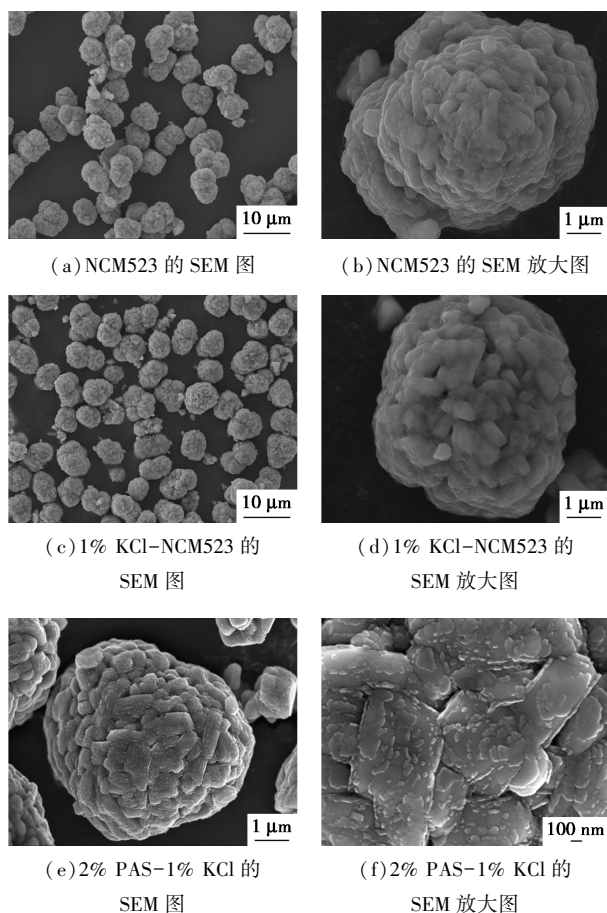


图 2 PAS 包覆复合钾氯共掺 NCM523 的扫描电镜图

糊。而从图 2(c)和图 2(d)中可以看出,1% K 和 Cl 共掺杂后一次颗粒边界清晰可见,表面更光滑。从图 2(e)中可以看出,2% PAS-1% KCl 样品的二次颗粒成球形形貌,尺寸约为  $4\sim 6\ \mu\text{m}$ ,其二次颗粒边界清晰可见。从图 2(f)中可以看出,有一些形状不规则的薄片状物质贴附在二次颗粒表面,这是 PAS 包覆在 NCM523 材料表面。

为了更清楚观察包覆层在材料表面的情况,用 TEM 对 2% PAS-1% KCl 改性的 NCM523 材料表面进行表征,如图 3 所示。从图 3(a)中可以看出,在材料内部存在明显的晶格条纹,其间距为 0.25 nm,对应着 NCM523 六方层状结构相中的(101)晶面。从图 3(b)中可以看出,对样品进行选区快速傅里叶变换表明了(101)晶面的存在,说明在材料内部呈现出完整的层状结构,PAS 包覆并未破坏 NCM523 的晶体结构。从图 3(a)还可以看出,颗粒表面分层明显,最外层无晶格条纹,是一种无定型结构的物质,厚度大约为  $2\sim 4\ \text{nm}$ ,由于 PAS 呈非晶态,可以推测这是 PAS 包覆层。PAS 作为包覆层,其电导率较高,有利于锂离子的迁移,有助于提高 NCM523 的电化学性能。

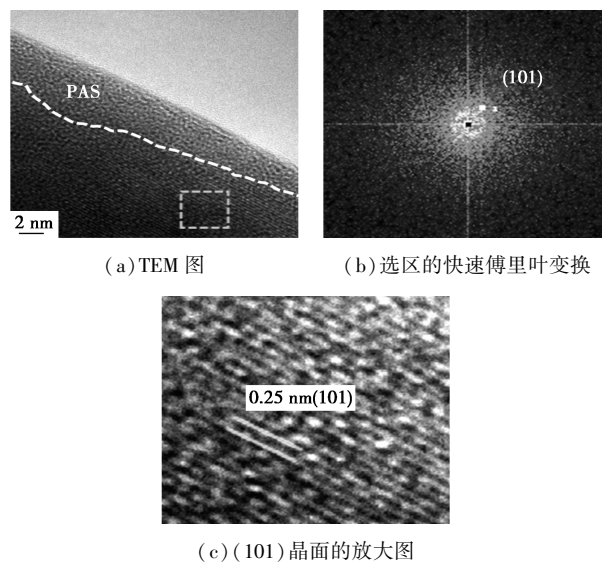
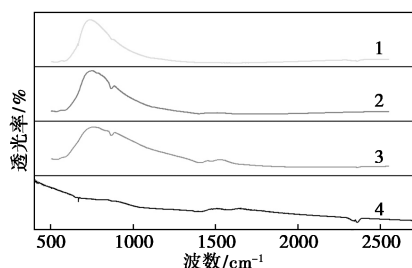


图 3 2% PAS-1% KCl 材料的 TEM 图

为了进一步确认 2% PAS-1% KCl 材料表面的包覆物质为 PAS,利用红外光谱仪对 PAS、NCM523、1% PAS-1% KCl 和 2% PAS-1% KCl 样品表面进行检测,其元素共价键位置和峰强如图 4 所示。从图 4 中可以看出,PAS 在  $1\ 465\ \text{cm}^{-1}$ 和  $1\ 638\ \text{cm}^{-1}$ 处出现 2 个峰,经对比标准卡片,这 2 个峰分别为  $=\text{CH}$  和  $\text{C}=\text{O}$  峰。2% PAS-1% KCl 样品在  $1\ 442\ \text{cm}^{-1}$ 和  $1\ 652\ \text{cm}^{-1}$ 处同样出现了  $=\text{CH}$  和  $\text{C}=\text{O}$  峰,而 1%

PAS-1% KCl 在这 2 个位置有较微弱峰强, NCM523 在这 2 个位置并没有峰出现。说明随着 PAS 质量分数的增加, =CH 和 C=O 峰也增强, 这时酚醛树脂在 700°C 下脱水脱氢, 然后在 1% KCl-NCM523 材料颗粒表面紧密包裹住样品颗粒。

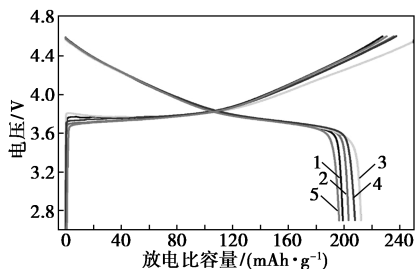


1—NCM523; 2—1% PAS-1% KCl; 3—2% PAS-1% KCl; 4—PAS

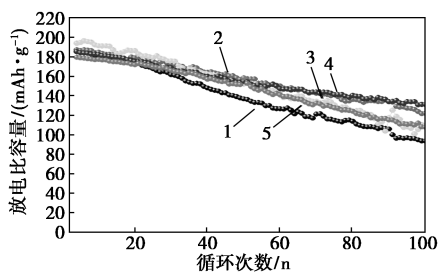
图 4 PAS、NCM523 及 PAS 包覆复合钾氯共掺材料的红外光谱图

### 2.3 电化学性能

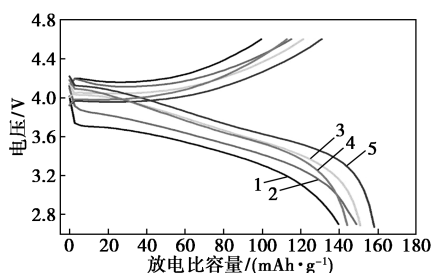
为探究 PAS 包覆复合钾氯共掺改性对 NCM523 电化学性能的影响, 对 NCM523、1% KCl-NCM523 和不同 PAS 包覆质量分数的复合钾氯共掺改性的 NCM523 进行了电化学性能测试, 结果如图 5 所示。



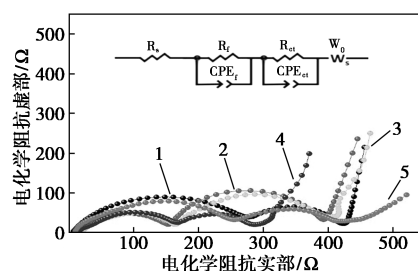
(a) 0.1 C 倍率下的充放电曲线



(b) 1 C 倍率下的循环性能曲线



(c) 5 C 倍率下的充放电曲线



(d) 交流阻抗曲线

1—NCM523; 2—1% PAS-1% KCl; 3—2% PAS-1% KCl; 4—3% PAS-1% KCl; 5—4% PAS-1% KCl

图 5 PAS 包覆复合钾氯共掺 NCM523 的电化学性能曲线

从图 5 (a) 中可以看出, 相比于未改性的 NCM523, PAS 包覆后的 1% KCl-NCM523 样品前 3 次循环充放电平台差值 ( $\Delta V$ ) 变小, 说明 PAS 包覆复合钾氯共掺改性降低了材料的极化程度, 增强了材料的可逆性能。在 2.7 ~ 4.6 V 电压区间, NCM523、1% KCl-NCM523、1% PAS-1% KCl、2% PAS-1% KCl 和 3% PAS-1% KCl 样品 0.1 C 首次放电比容量分别为 199.2、203.3、212.2、209.5 mAh/g 和 196.5 mAh/g, 表明双重改性有利于提高 NCM523 的可逆容量。

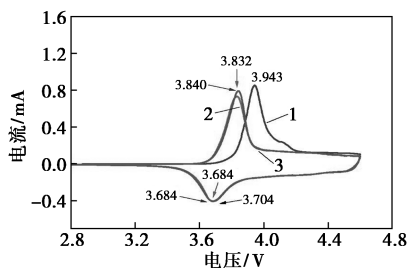
从图 5 (b) 中可以看出, 表面包覆 PAS 后, 材料在 1 C 倍率下的循环稳定性有所提高, NCM523、1% PAS-1% KCl、2% PAS-1% KCl、3% PAS-1% KCl 4 个样品经过 100 次充放电循环后的容量保持率分别为 52%、56%、71%、60%。随着 PAS 包覆质量分数的增大, 材料的循环稳定性表现出逐渐提升再降低的趋势, 其中 2% PAS-1% KCl 材料的循环曲线更为平滑稳定, 呈现出最好的电化学性能, 容量保持率提高 19%。这是由于适量的 PAS 包覆可作为保护层使电解液与活性物质间的界面反应减弱。1% PAS-1% KCl 材料的包覆层厚度小于 2% PAS-1% KCl 材料, 界面反应减弱程度低于 2% PAS-1% KCl 材料, 因此, 2% PAS-1% KCl 材料循环性能更好。但当 PAS 包覆质量分数为 3% 时, 由于包覆层过厚, 锂离子扩散路径增长, 放电容量和循环性能反而变差。

从图 5 (c) 中可以看出, 1% KCl-NCM523、1% PAS-1% KCl、2% PAS-1% KCl 和 3% PAS-1% KCl 材料在 5 C 倍率下的放电比容量分别为 150.8、158.1 mAh/g 和 144.2 mAh/g, 较 NCM523 纯样的 139.5 mAh/g 分别提高了 11.3、18.6 mAh/g (13%) 和 4.7 mAh/g。PAS 包覆复合钾氯共掺材料的倍率

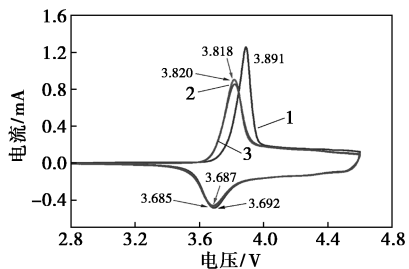
性能有了明显提升,这是由于 PAS 包覆层有良好的导电性,有利于锂离子扩散,从而提高了材料的倍率性能。

从图 5(d)中可以看出,2% PAS-1% KCl 材料高频区和中频区的半圆弧均比未改性材料明显变小<sup>[24]</sup>。与 1% KCl-NCM523 相比,2% PAS-1% KCl 材料的  $R_{ct}$  值减小了 136  $\Omega$ ,说明 PAS 包覆层减小了电荷转移阻抗,有利于电荷转移,从而提高了材料的导电性,因此 PAS 包覆复合钾氯共掺材料的电化学性能得以提升。

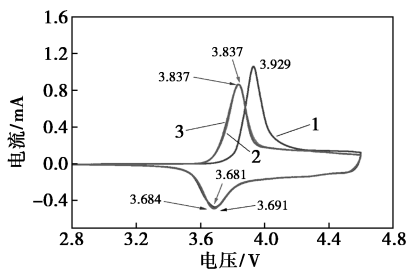
不同 PAS 包覆质量分数复合钾氯共掺 NCM523 的循环伏安曲线如图 6 所示。CV 曲线中氧化峰与还原峰之间的电位差  $\Delta E$  与材料的晶体结构稳定性和电池的极化密切相关,极化程度会随着  $\Delta E$  增加而增加。从图 6 中可以得出,2% PAS-1% KCl 材料循环 3 次的  $\Delta E$  分别为 0.199、0.131 V 和 0.135 V,相比于 1% PAS-1% KCl(0.239、0.148 V 和 0.156 V)和 3% PAS-1% KCl(0.238 V、0.156 V 和 0.153 V)



(a) 1% PAS-1% KCl 的 CV 曲线



(b) 2% PAS-1% KCl 的 CV 曲线



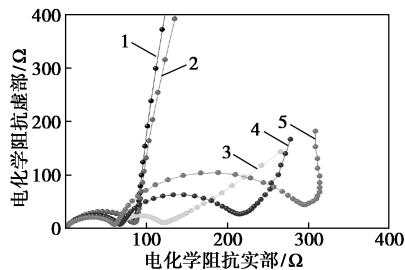
(c) 3% PAS-1% KCl 的 CV 曲线

1—第 1 次循环;2—第 2 次循环;3—第 3 次循环

图 6 PAS 包覆量复合钾氯共掺 NCM523 材料前 3 次循环伏安曲线

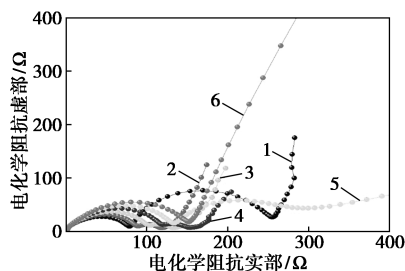
均要小。表明在不同 PAS 包覆质量分数的样品中,2% PAS-1% KCl 的极化程度最小,电极反应可逆性最佳。

2% PAS-1% KCl 和 NCM523 样品在充放电过程中不同电压点原位测量得到的交流阻抗曲线如图 7 所示。从图 7 中可以看出,当充电电压低于 4 V 时,交流阻抗曲线只有 1 个半圆,与之相关的是电荷



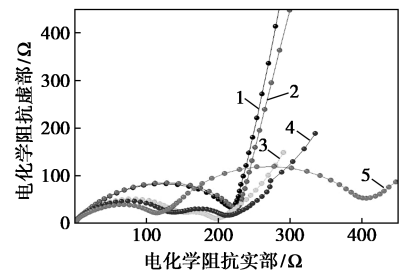
1—3.6 V;2—3.8 V;3—4.0 V;4—4.2 V;5—4.6 V

(a) 2% PAS-1% KCl 充电时的 EIS 曲线



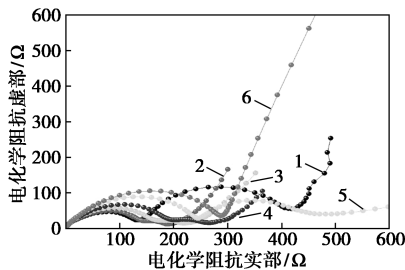
1—4.6 V;2—4.2 V;3—4.0 V;4—3.8 V;5—3.6 V;6—2.7 V

(b) 2% PAS-1% KCl 放电时的 EIS 曲线



1—3.6 V;2—3.8 V;3—4.0 V;4—4.2 V;5—4.6 V

(c) NCM523 充电时的 EIS 曲线



1—4.6 V;2—4.2 V;3—4.0 V;4—3.8 V;5—3.6 V;6—2.7 V

(d) NCM523 放电时的 EIS 曲线

图 7 2% PAS-1% KCl 和 NCM523 样品充放电过程中在不同电压点处的交流阻抗曲线

转移阻抗  $R_{ct}$ , 此时表面膜尚未完全建立。当电压达到 3.8 V 时, 2% PAS-1% KCl 和 NCM523 样品的  $R_{ct}$  值分别是 89  $\Omega$  和 226  $\Omega$ , 说明 2% PAS-1% KCl 电荷转移阻抗较小。当充电电压高于 4 V 时, 交流阻抗曲线由 2 个半圆和 1 条斜线组成, 与第 1 个半圆相关的是表面膜电阻  $R_f$ , 与第 2 个半圆相关的是电荷转移阻抗  $R_{ct}$ , 此时已建立其表面膜阻抗。当电压达到 4.6 V 时, 2% PAS-1% KCl 和 NCM523 样品的  $R_f$  值分别为 68  $\Omega$  和 119  $\Omega$ ,  $R_{ct}$  值分别为 297  $\Omega$  和 408  $\Omega$ 。显然, 在充电过程中 2% PAS-1% KCl 样品具有更小的  $R_f$  和  $R_{ct}$ 。在 4.6~3.6 V 放电过程中, NCM523 和 2% PAS-1% KCl 样品的交流阻抗曲线由 2 个半圆和 1 条斜线组成, 均存在表面膜电阻  $R_f$  和电荷转移阻抗  $R_{ct}$ , 其中 2% PAS-1% KCl 样品具有更小的  $R_f$  和  $R_{ct}$ 。说明 PAS 包覆更有利于充放电过程中  $\text{Li}^+$  的扩散, 使电池具有更高的容量。

### 3 结论

以酚醛树脂为原料, 采用高温裂解法制备了 PAS 包覆复合钾氯共掺双重改性的  $\text{LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.3}\text{O}_2$  正极材料, 研究了高电压下 PAS 包覆复合钾氯共掺改性对材料的影响。通过 SEM 和 TEM 观察到正极材料的表面包覆了一层无定型物质, 并通过红外光谱证实了表面包覆的物质为聚并苯。电化学测试表明, 阴阳离子共掺杂提高了 NCM523 材料低倍率下的可逆容量和循环性能; 导电聚合物 PAS 包覆层能够在一定程度上减少正极材料和电解液的界面反应, 并促进电子传导和锂离子扩散, 提高正极材料的倍率性能。其中, 2% PAS 包覆复合 1% K、Cl 共掺的 NCM523 材料在 0.1 C 首次放电容量为 209.5 mAh/g; 1 C 倍率下充放电循环 100 次后放电容量保持率比未改性的 NCM523 提高了 19%; 5 C 倍率下的放电比容量为 158.1 mAh/g, 比未改性的 NCM523 提高了 13%, 材料具有良好的应用前景。同时, 镍钴锰三元正极材料在高电压下的容量衰减机理、性能改进方法还有待进一步探索。

### 参考文献

- [1] Tornheim A, Maroni V A, He M, *et al.* Enhanced raman scattering from NCM523 cathodes coated with electrochemically deposited gold[J]. *Journal of The Electrochemical Society*, 2017, 164 (13): A3000-A3005.
- [2] Li Y Y, Wan C C, Tian Y N, *et al.* Synergistic effects of conformal surface precise nanofilm coating and doping on single-crystal  $\text{LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.3}\text{O}_2$  at high voltage[J]. *Applied Surface Science*, 2023, 609: 155162.
- [3] Shin M R, Lee S J, Kim S J, *et al.* Preparation and effect of (3-aminopropyl) triethoxysilane-coated  $\text{LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.3}\text{O}_2$  cathode material for lithium ion batteries[J]. *J Nanosci Nanotechnol*, 2020, 20(6): 3460-3465.
- [4] Yu H F, Wang S L, Hu Y J, *et al.* Lithium-conductive  $\text{LiNbO}_3$  coated high-voltage  $\text{LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.3}\text{O}_2$  cathode with enhanced rate and cyclability[J]. *Green Energy & Environment*, 2022, 7(2): 266-274.
- [5] Klein S, van Wickeren S, Röser S, *et al.* Understanding the outstanding high-voltage performance of NCM523||graphite lithium ion cells after elimination of ethylene carbonate solvent from conventional electrolyte[J]. *Advanced Energy Materials*, 2021, 11(14): 2003738.
- [6] Li J Y, Huang J X, Kong X B, *et al.* The apparent capacity decay by kinetic degradation of  $\text{LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.3}\text{O}_2$  during cycling under the high upper-limit charging potential[J]. *Journal of Power Sources*, 2021, 496: 229856.
- [7] Tao T, Chen C, Qi W, *et al.* Antimony doped tin oxide-coated  $\text{LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.3}\text{O}_2$  cathode materials with enhanced electrochemical performance for lithium-ion batteries[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2018, 765: 601-607.
- [8] Sun Y X, Zhang L J, Zhou Y, *et al.* Study on potassium doped modification of  $\text{Li}_{1.2}\text{Ni}_{0.13}\text{Co}_{0.13}\text{Mn}_{0.54}\text{O}_2$  materials synthesized by novel method for lithium ion battery[J]. *Journal of The Electrochemical Society*, 2018, 165(2): A333-A338.
- [9] He T, Chen L, Su Y F, *et al.* The effects of alkali metal ions with different ionic radii substituting in Li sites on the electrochemical properties of Ni-Rich cathode materials[J]. *Journal of Power Sources*, 2019, 441: 229856.
- [10] Zhang D W, Li Y J, Xi X M, *et al.* Potassium phosphate monobasic induced decoration from the surface into the bulk lattice for Ni-rich cathode materials with enhanced cell performance[J]. *Sustainable Energy & Fuels*, 2020, 4(7): 3352-3362.
- [11] Shen R, Zhu H L, Liu J, *et al.* Improved electrochemical performance of  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -coated @ K and Cl dual-doped  $\text{LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.3}\text{O}_2$  cathode materials at high cut-off voltage[J]. *Journal of Electronic Materials*, 2021, 50(10): 5721-5731.
- [12] Zhang Y M, Wang Z L, Zhong Y H, *et al.* Coating for improving electrochemical performance of NCM523 cathode for lithium-ion batteries[J]. *Ionics*, 2020, 27(1): 13-20.
- [13] Lei T X, Li Y J, Su Q Y, *et al.* High-voltage electrochemical performance of  $\text{LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.3}\text{O}_2$  cathode materials via Al concentration gradient modification[J]. *Ceramics International*, 2018, 44(8): 8809-8817.
- [14] Chen C, Tao T, Qi W, *et al.* High-performance lithium ion batteries using  $\text{SiO}_2$ -coated  $\text{LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.3}\text{O}_2$  microspheres as cathodes[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2017, 709: 708-716.
- [15] Huang Y C, Liu Q, Chen L, *et al.* Pathways toward improved performance of NCM523 pouch cell via incorporating low-cost  $\text{Al}_2\text{O}_3$  and graphene[J]. *ACS Applied Energy Materials*, 2020, 3(11): 10920-10930.

- neered graphitic carbon nitride nanotubes for efficient conversion of solar energy [J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2018, 225: 154–161.
- [19] Cao L, Luo Q, Liu W, *et al.* Identification of single-atom active sites in carbon-based cobalt catalysts during electrocatalytic hydrogen evolution [J]. *Nature Catalysis*, 2019, 2(2): 134–141.
- [20] Sun G, Ma L, Ran J, *et al.* Templated synthesis and activation of highly nitrogen-doped worm-like carbon composites based on melamine-urea-formaldehyde resins for high performance supercapacitors [J]. *Electrochimica Acta*, 2016, 194: 168–178.
- [21] Zhang N, Zhou T, Chen M, *et al.* High-purity pyrrole-type FeN<sub>4</sub> sites as a superior oxygen reduction electrocatalyst [J]. *Energy & Environmental Science*, 2020, 13(1): 111–118.
- [22] Li X, Huang X, Xi S, *et al.* Single cobalt atoms anchored on porous N-doped graphene with dual reaction sites for efficient Fenton-like catalysis [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2018, 140(39): 12469–12475.
- [23] Manju M, Ajay K, D'souza N M, *et al.* Enhancement of ferromagnetic properties in composites of BaSnO<sub>3</sub> and CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> [J]. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 2018, 452: 23–29.
- [24] Zhang L, Zhao X, Niu C, *et al.* Enhanced activation of peroxymonosulfate by magnetic Co<sub>3</sub>MnFeO<sub>6</sub> nanoparticles for removal of carbamazepine: Efficiency, synergetic mechanism and stability [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2019, 362: 851–864.
- [25] Hou C C, Zou L, Xu Q. A hydrangea-like superstructure of open carbon cages with hierarchical porosity and highly active metal sites [J]. *Advanced Materials*, 2019, 31(46): 1904689.
- [26] Wang J, Liu W, Luo G, *et al.* Synergistic effect of well-defined dual sites boosting the oxygen reduction reaction [J]. *Energy & Environmental Science*, 2018, 11(12): 3375–3379.
- [27] Wang X, Peng X, Chen W, *et al.* Insight into dynamic and steady-state active sites for nitrogen activation to ammonia by cobalt-based catalyst [J]. *Nature Communications*, 2020, 11(1): 653.
- [28] Wang Q, Shao Y, Gao N, *et al.* Activation of peroxymonosulfate by Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-based CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> for the degradation of sulfachloropyridazine sodium; Kinetics and mechanism [J]. *Separation and Purification Technology*, 2017, 189: 176–185.
- [29] Dodd M C, Buffle M O, Von Gunten U. Oxidation of antibacterial molecules by aqueous ozone: Moiety-specific reaction kinetics and application to ozone-based wastewater treatment [J]. *Environmental Science & Technology*, 2006, 40(6): 1969–1977.
- [30] Anipsitakis G P, Dionysiou D D, Gonzalez M A. Cobalt-mediated activation of peroxymonosulfate and sulfate radical attack on phenolic compounds. Implications of Chloride Ions [J]. *Environmental Science & Technology*, 2006, 40(3): 1000–1007.
- [31] Yang J, Zeng D, Li J, *et al.* A highly efficient Fenton-like catalyst based on isolated diatomic Fe-Co anchored on N-doped porous carbon [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2021, 404: 126376.
- [32] Luo R, Li M, Wang C, *et al.* Singlet oxygen-dominated non-radical oxidation process for efficient degradation of bisphenol A under high salinity condition [J]. *Water Research*, 2019, 148: 416–424.
- [33] Du X, Zhang Y, Si F, *et al.* Persulfate non-radical activation by nano-CuO for efficient removal of chlorinated organic compounds: Reduced graphene oxide-assisted and CuO (001) facet-dependent [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2019, 356: 178–189.
- [34] Duan X, Ao Z, Sun H, *et al.* Insights into N-doping in single-walled carbon nanotubes for enhanced activation of superoxides; A mechanistic study [J]. *Chemical Communications*, 2015, 51(83): 15249–15252.
- [35] Wang Z, Zhang X, Zhang H, *et al.* Synthesis of magnetic nickel ferrite/carbon sphere composite for levofloxacin elimination by activation of persulfate [J]. *Separation And Purification Technology*, 2019, 215: 528–539.
- [36] Nie M, Yang Y, Zhang Z, *et al.* Degradation of chloramphenicol by thermally activated persulfate in aqueous solution [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2014, 246: 373–382.
- [37] Wang Y, Liu M, Zhao X, *et al.* Insights into heterogeneous catalysis of peroxymonosulfate activation by boron-doped ordered mesoporous carbon [J]. *Carbon*, 2018, 135: 238–247.
- [38] Yang L, Chen Y, Ouyang D, *et al.* Mechanistic insights into adsorptive and oxidative removal of monochlorobenzene in biochar-supported nanoscale zero-valent iron/persulfate system [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2020: 400: 125811.
- [39] Yang L, Yang H, Yin S, *et al.* Fe single-atom catalyst for efficient and rapid Fenton-like degradation of organics and disinfection against bacteria [J]. *Small*, 2022, 18(9): 2104941. ■
- .....
- (上接第 125 页)
- [16] Huang J, Yu Z Y, Yang J, *et al.* LaNiO<sub>3</sub> surface modified LiNi<sub>0.5</sub>Co<sub>0.2</sub>Mn<sub>0.3</sub>O<sub>2</sub> as cathode materials for Li-ion batteries [J]. *Chemistry Letters*, 2020, 49(2): 114–117.
- [17] Wang L, Hu Y H. Surface modification of LiNi<sub>0.5</sub>Co<sub>0.2</sub>Mn<sub>0.3</sub>O<sub>2</sub> cathode materials with Li<sub>2</sub>O-B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-LiBr for lithium-ion batteries [J]. *International Journal of Energy Research*, 2019, 43(9): 4644–4651.
- [18] Chen H, Xiao L, Liu P C, *et al.* Rock salt-type LiTiO<sub>2</sub>@LiNi<sub>0.5</sub>Co<sub>0.2</sub>Mn<sub>0.3</sub>O<sub>2</sub> as cathode materials with high capacity retention rate and stable structure [J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2019, 58(40): 18498–18507.
- [19] Li B Y, Li G S, Zhang D, *et al.* Unveiling the impact of the polypyrrole coating layer thickness on the electrochemical performances of LiNi<sub>0.5</sub>Co<sub>0.2</sub>Mn<sub>0.3</sub>O<sub>2</sub> in Li-ion battery [J]. *ChemistrySelect*, 2019, 4(20): 6354–6360.
- [20] Chen Z Y, Zhao Q F, Xu M, *et al.* Electrochemical properties of self-assembled porous micro-spherical LiFePO<sub>4</sub>/PAS composite prepared by spray-drying method [J]. *Electrochimica Acta*, 2015, 186: 117–124.
- [21] Yu H, Zhu H, Yang Z, *et al.* Bulk Mg-doping and surface polypyrrole-coating enable high-rate and long-life for Ni-rich layered cathodes [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2021, 412: 128625.
- [22] Feng L, Liu Y, Zhang D, *et al.* Al substituted Mn position on Li [Ni<sub>0.5</sub>Co<sub>0.2</sub>Mn<sub>0.3</sub>]O<sub>2</sub> for high rates performance of cathode material [J]. *Vacuum*, 2021, 188: 110168.
- [23] Do S J, Santhoshkumar P, Kang S H, *et al.* Al-Doped Li [Ni<sub>0.78</sub>Co<sub>0.1</sub>Mn<sub>0.1</sub>Al<sub>0.02</sub>]O<sub>2</sub> for high performance of lithium ion batteries [J]. *Ceramics International*, 2019, 45(6): 6972–6977.
- [24] Lu Y, Jin H F, Mo Y, *et al.* Synthesis and characterization of Cu-doped LiNi<sub>0.6</sub>Co<sub>0.2</sub>Mn<sub>0.2</sub>O<sub>2</sub> materials for Li-ion batteries [J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2020, 844: 156180. ■