

# 富锂锰基 $\text{Li}_{1.2}[\text{Co}_{0.13}\text{Ni}_{0.13}\text{Mn}_{0.54}]\text{O}_2$ 锂离子正极材料的磷改性研究

Phosphorus modification of Li-rich and Mn-based  
 $\text{Li}_{1.2}[\text{Co}_{0.13}\text{Ni}_{0.13}\text{Mn}_{0.54}]\text{O}_2$  cathode material  
for lithium-ion battery

班丽卿<sup>1,2</sup>, 高 敏<sup>1,2</sup>, 庞国耀<sup>1,2</sup>, 柏祥涛<sup>1,2</sup>,  
李 钊<sup>1,2</sup>, 庄卫东<sup>1,2</sup>

(1 北京有色金属研究总院, 北京 100088; 2 国联汽车动力  
电池研究院有限责任公司, 北京 101400)

BAN Li-qing<sup>1,2</sup>, GAO Min<sup>1,2</sup>, PANG Guo-yao<sup>1,2</sup>, BAI Xiang-tao<sup>1,2</sup>,  
LI Zhao<sup>1,2</sup>, ZHUANG Wei-dong<sup>1,2</sup>

(1 General Research Institute for Nonferrous Metals,  
Beijing 100088, China; 2 China Automotive Battery  
Research Institute Co., Ltd., Beijing 101400, China)

**摘要:** 为提高高比容量的层状富锂锰基  $\text{Li}_{1.2}[\text{Co}_{0.13}\text{Ni}_{0.13}\text{Mn}_{0.54}]\text{O}_2$  材料的电化学性能, 对材料添加了不同含量的  $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ , 并对其进行相关研究。主要是对原样和改性后的材料进行 X 射线衍射(XRD)、高分辨透射电镜(HRTEM)等物理化学性能测试, 以及电化学阻抗谱(EIS)、首次充放电性能和倍率性能等电化学性能测试。结果表明: 添加 0.3% (质量分数, 下同) 磷元素材料(LMNCOP-03)的综合性能最优, 首次放电比容量为  $280\text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ , 1 C 容量为  $212.2\text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ , 3 C 容量为  $170.6\text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ 。同时 EIS 测试表明引入 0.3% 磷的材料具有较低的表面阻抗  $R_s$  和电荷传递电阻  $R_{ct}$ 。

**关键词:** 锂离子电池; 富锂锰基材料; 改性; 磷; 倍率性能

**doi:** 10.11868/j.issn.1001-4381.2019.000595

**中图分类号:** O646.21; TM912.9 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-4381(2020)07-0103-08

**Abstract:** The enhanced electrochemical performance of the lithium-rich solid solution  $\text{Li}_{1.2}[\text{Co}_{0.13}\text{Ni}_{0.13}\text{Mn}_{0.54}]\text{O}_2$  (LMNCO) cathode was enhanced by phosphorus incorporation. The various phosphorus contents were introduced by adding  $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$  into the raw materials. The pristine sample and the sulfur incorporated samples were characterized by X-ray diffraction (XRD), high resolution transmission electron microscopy (HRTEM), electrochemical impedance spectroscopy (EIS). Electrochemical performance was assessed by measuring parameters such as charge and discharge capacity, rate capability in lithium ion cells. The results show that the LMNCOP-03 material has the best initial discharge capacity of  $280\text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ . Moreover, it has about  $212.2\text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$  and  $170.6\text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$  at 1.0 C and 3.0 C rate, respectively. The LMNCOP-03 material shows an improved rate performance attributed to the enhanced electrical conductivity and lithium ion diffusion, which is proved by EIS tests.

**Key words:** lithium-ion battery; Li-rich and Mn-based material; modification; phosphorus; rate performance

近年来, 由  $\text{Li}_2\text{MnO}_3$  和  $\text{LiMO}_2$  ( $M = \text{Ni}, \text{Co}, \text{Mn}$ ) 组成的富锂锰基正极材料, 由于具有较高的放电比容量( $\geq 250\text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ )、良好的热稳定性、较宽的充放电电压范围以及价格低廉、对环境友好等优点而

受到人们的关注<sup>[1-2]</sup>。但是, 锰基材料目前仍有很多重要的问题亟待解决, 例如较低的倍率性能、较高的首次不可逆容量以及在循环过程中放电平台逐渐降低等<sup>[3]</sup>。

针对上述问题,科研工作者已经采取了一些改性措施,一种方法是对材料进行表面包覆以稳定材料结构<sup>[5-6]</sup>,由于原材料是纳米颗粒,有很高的表面活化能,包覆材料能很容易沉积在材料表面并与其发生反应,通过表面包覆改性可阻止电极材料与电解液的直接接触,抑制循环过程中 HF 对电极材料的侵蚀,减少电极材料与电解液的副反应,降低电池在充放电过程中的电荷转移电阻,以提高材料的大倍率性能<sup>[7-8]</sup>,最早期的磷酸盐包覆是 2003 年 Cho 等<sup>[9]</sup>对钴酸锂进行湿法包覆,形成一层均匀的、由 3 nm 小颗粒组成厚度为 13 nm  $\text{AlPO}_4$  的包覆层,避免了基体材料与电解液的直接接触,减少了副反应的发生,稳定了材料的结构,从而改善了材料的电化学性能;而 Liu 等<sup>[10]</sup>将未改性样品与  $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$  粉末混合,空气气氛下焙烧 450 °C/5 h,形成的  $\text{Li}_3\text{PO}_4$  会降低材料的电荷转移阻抗,同时会提高材料的倍率性能,但是效果不是很明显且混合方式属于干法,包覆效果较差。另一种方法是体相掺杂,即用其他元素替代氧原子或过渡金属原子以稳定材料结构,提高材料的循环性能和热稳定性<sup>[11-14]</sup>,其中掺杂变价离子可以产生阴阳离子空位或间隙离子,可大幅提高材料电导率,以提高材料的电化学性能<sup>[12]</sup>。还有一些是复合材料的改性,目前主要是与其他正极材料、氧化物或快离子导体等物质混合,以提高材料电导率或降低材料的首次不可逆容量<sup>[15-16]</sup>。现有研究中包覆磷酸盐的研究较多,湿法包覆可以包覆均匀,但是对材料基体表面会造成破坏,干法包覆不能保证包覆的均匀性,而且只是单纯的物理黏附,不能有效隔绝长循环条件下电解液对基体材料的腐蚀,且这种改性方式对材料的倍率性能提升有限。磷酸盐掺杂的研究报道较少,没有很明确的表征方式证明磷酸根这个大的官能团取代基体材料中阴阳离子的位置,且大多掺杂方式是在前驱体(共沉淀方式合成)和锂源混合的过程中加入,这样形成的磷酸盐快离子导体不够充分均匀。

本工作采用高温固相合成法制备富锂锰基正极材料  $\text{Li}_{1.2}[\text{Co}_{0.13}\text{Ni}_{0.13}\text{Mn}_{0.54}]\text{O}_2$  (LMNCO),区别其他改性方法,在原位引入不同比例的  $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ ,即在金属氧化物混合的过程中已经加入改性物质,与其进行充分混匀,这样与锂源可以更好地结合,形成均匀的快离子导体,有效改善材料的锂离子扩散系数,大幅提高材料的可逆容量和倍率性能。对得到的不同比例磷改性的富锂锰基正极材料(LMNCOP)进行 SEM, XRD, HRTEM 表征,研究不同比例的磷对样品结构和形貌的影响,进而分析磷在材料中的存在形式。利用 EIS 和充放电性能测试对改性前后材料的电化学性能进行

评估。

## 1 实验

### 1.1 富锂锰基 LMNCO/LMNCOP 材料的制备

富锂锰基正极材料制备的主要工艺如下:采用高温固相合成法,以金属氧化物或碳酸盐为原料,按金属原子的化学计量式  $(1-x)\text{Li}_2\text{MnO}_3 \cdot x\text{Li}(\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3})\text{O}_2$  ( $x=0.5$ ) 称取适量  $\text{Co}_3\text{O}_4$  (99.9%,分析纯)、 $\text{NiO}$  (99.9%,分析纯) 和  $\text{MnCO}_3$  (99.9%,分析纯) 原材料和不同含量的  $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$  溶液,溶于去离子水(约 350 mL),放入棒式球磨罐中粗磨 24 h,其中添加  $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$  的含量依次为原材料的 0, 0.1%, 0.3%, 0.5%, 0.7% 和 0.9%,相应地标记为 P-00, P-01, P-03, P-05, P-07 和 P-09。在超细磨环节中按照化学计量比添加  $\text{LiOH}$  (56.7%,分析纯) 细磨 4 h,得到混合均匀浆料,移至烧杯中进行喷雾干燥,将收得的物料置于马弗炉中分段焙烧,由 200 °C 开始升温,升温速率为 3 °C/min,第一段升温至 450 °C 保温 10 h;第二段升温至 920 °C 保温 36 h,随炉冷却至室温,得到正极材料粉末。

### 1.2 富锂锰基 LMNCO/LMNCOP 的材料表征

用 Advance D8 型 XRD 衍射分析仪检测材料物相结构,固定阴极  $\text{CuK}\alpha$  辐射( $\lambda=0.1546$  nm),阴极管电压 40 kV,扫描速率为 2 (°)/min,扫描范围  $2\theta=10^\circ\sim90^\circ$ ,步长 0.0017°。用 S-4800 型扫描电子显微镜观察材料表面的微观结构。用 JEM-2100F 型 TEM 设备进一步检测材料的微观结构,主要是材料的一次颗粒。

### 1.3 电化学性能测试

将活性材料、导电剂 Super P(导电炭黑,电池级)及 PVDF(聚偏氟乙烯,电池级)按质量比 8:1:1 混合,加入适量 N-甲基吡咯烷酮,制成浆料,涂覆于铝箔(电池级,20  $\mu\text{m}$ )上,经干燥辊压和冲切等工序,制成直径为 14 mm 的圆形极片。以真空干燥 12 h 的极片作为正极,金属锂片(电池级)为负极,Celgard 2300 膜为隔膜,组装扣式(CR2032)电池。

用 Solartron 1260A 电化学工作站进行交流阻抗测试,测试范围为 0.01~ $10^5$  Hz,交流信号振幅为 5 mV。循环伏安测试电位为 2.0~4.8 V(vs  $\text{Li}/\text{Li}^+$ ),扫描速率为 0.1 mV/s。

将组装好的 LMNCO 和 LMNCOP 扣式电池在 CT2001A Land 电池测试仪上进行充放电性能测试,电流为 0.10 C (1 C = 200  $\text{mA} \cdot \text{g}^{-1}$ ),充放电电压为 2.0~4.8 V。倍率性能测试依次以 0.10 C, 0.20 C, 0.50 C, 1.00 C, 3.00 C 和 0.10 C 各循环 3 次。

2 结果与讨论

2.1 LMNCO/LMNCOP 材料的形貌分析

图 1 是 LMNCO 材料和含有不同磷元素的 LMNCOP 材料的 SEM 图,可以看出,每个材料的一次颗粒大小均一,呈多边形。随着磷含量的增加,材料的一次颗粒粒径先增大后减小,表 1 是对材料的一次粒径进行统计,其中 LMNCOP-03 样品的粒径最

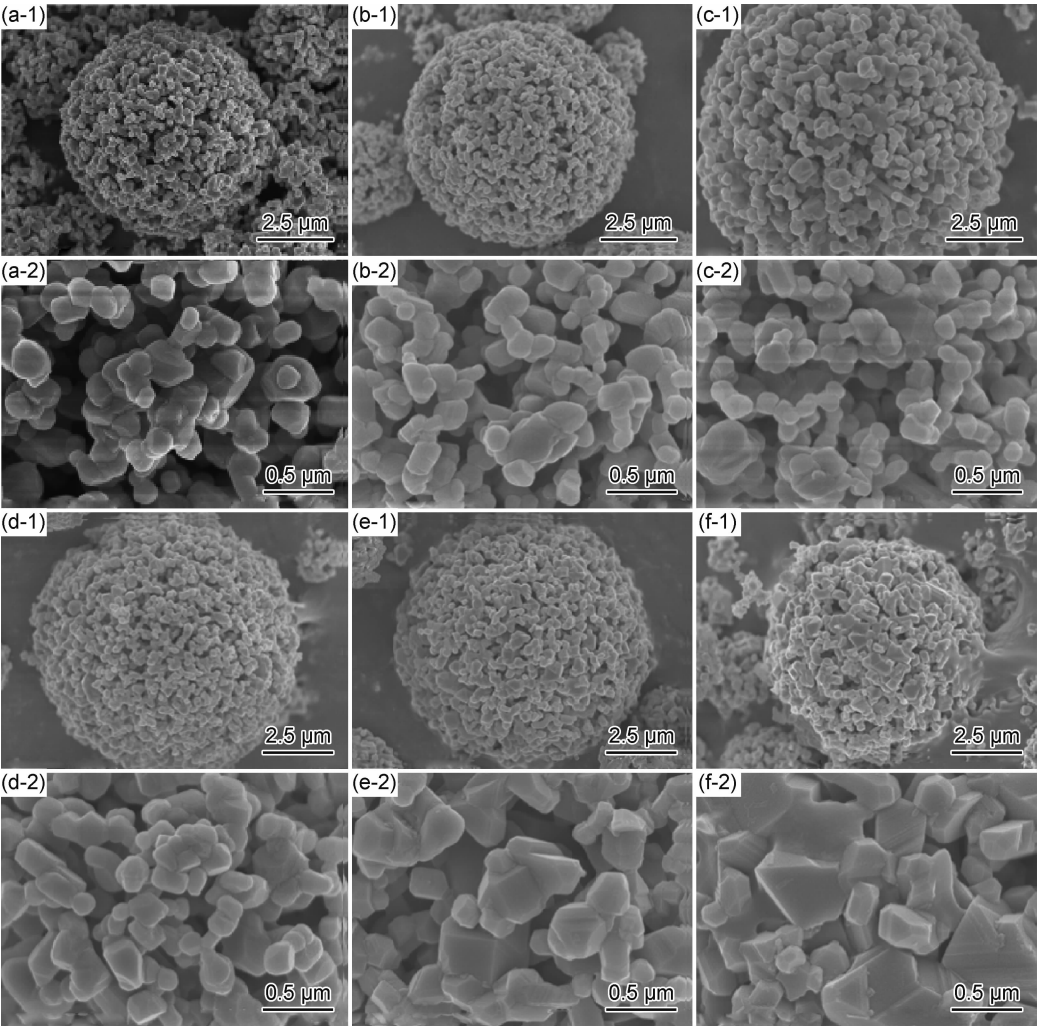


图 1 LMNCO 材料和引入不同比例磷的 LMNCOP 材料的 SEM 图  
(a) LMNCOP-00; (b) LMNCOP-01; (c) LMNCOP-03; (d) LMNCOP-05; (e) LMNCOP-07; (f) LMNCOP-09; (1) 20 K; (2) 50 K  
Fig. 1 SEM images of LMNCO material and LMNCO material with different proportions of phosphorus  
(a) LMNCOP-00; (b) LMNCOP-01; (c) LMNCOP-03; (d) LMNCOP-05; (e) LMNCOP-07; (f) LMNCOP-09; (1) 20 K; (2) 50 K

小,只有 0.15  $\mu\text{m}$ 。

表 1 LMNCOP 材料的粒径大小统计			
Table 1 Particle size statistics of LMNCOP material			
Sample	Particle average value of 50 K field of view/ $\mu\text{m}$	Particle average value of 20 K field of view/ $\mu\text{m}$	Average value/ $\mu\text{m}$
LMNCOP-00	0.20	0.21	0.20
LMNCOP-01	0.16	0.15	0.16
LMNCOP-03	0.15	0.15	0.15
LMNCOP-05	0.17	0.18	0.17
LMNCOP-07	0.19	0.20	0.20
LMNCOP-09	0.21	0.24	0.23

2.2 LMNCO/LMNCOP 材料的结构分析

图 2 是 LMNCO 材料和含有不同磷元素的 LMNCOP 材料的 XRD 图,引入不同磷元素的材料和原材料的 XRD 图谱基本一致,为  $\alpha\text{-NaFeO}_2$  结构,含有空间组群为  $R\bar{3}m$  的六方层状结构,说明随着磷元素的引入,峰位没有明显的移动。但是在  $2\theta \approx 20^\circ \sim 30^\circ$  处出现了微弱的杂质峰,随着引入量的增加,杂峰的强度越来越大。由于在 XPS 测试中确定磷以  $\text{PO}_4^{3-}$  的形式存于基体中,所以在标准 PDF 卡片 (JCPDS83-2092) 中找出所有阳离子 Li, Ni, Co, Mn 的磷酸盐进行了一一对应。发现  $\text{Li}_3\text{PO}_4$  的三强峰与出现的杂峰

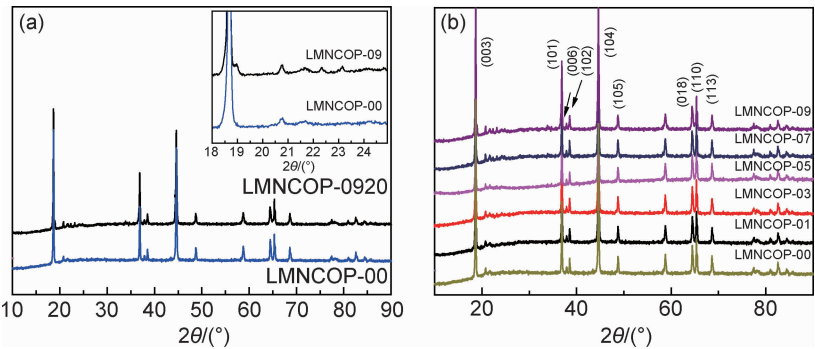


图 2 LMNCO 材料和引入不同比例磷的 LMNCOP 材料的 XRD 图  
(a)LMNCOP-00 和 LMNCOP-09;(b)所有 LMNCOP 材料

Fig. 2 XRD patterns of LMNCO material and LMNCOP material with different proportions of phosphorus  
(a)LMNCOP-00 and LMNCOP-09;(b)all the LMNCOP samples

有很好的吻合,所以得出该物质为  $\text{Li}_3\text{PO}_4$ ,并且以晶态形式存于基体。同时发现三强峰稍向右偏移,初步得出形成的  $\text{Li}_3\text{PO}_4$  相会消耗基体材料中的部分锂,使得过渡金属层迁移到锂层。

图 3 是 LMNCOP-03 的透射电镜图,从图 3 中可以看出各元素都均匀分布在材料的各个部位,由于引入磷含量很少,磷的面分布图不是很明显。图 4 是 LMNCOP-03 材料的电子衍射图和 HRTEM 图,从图 4

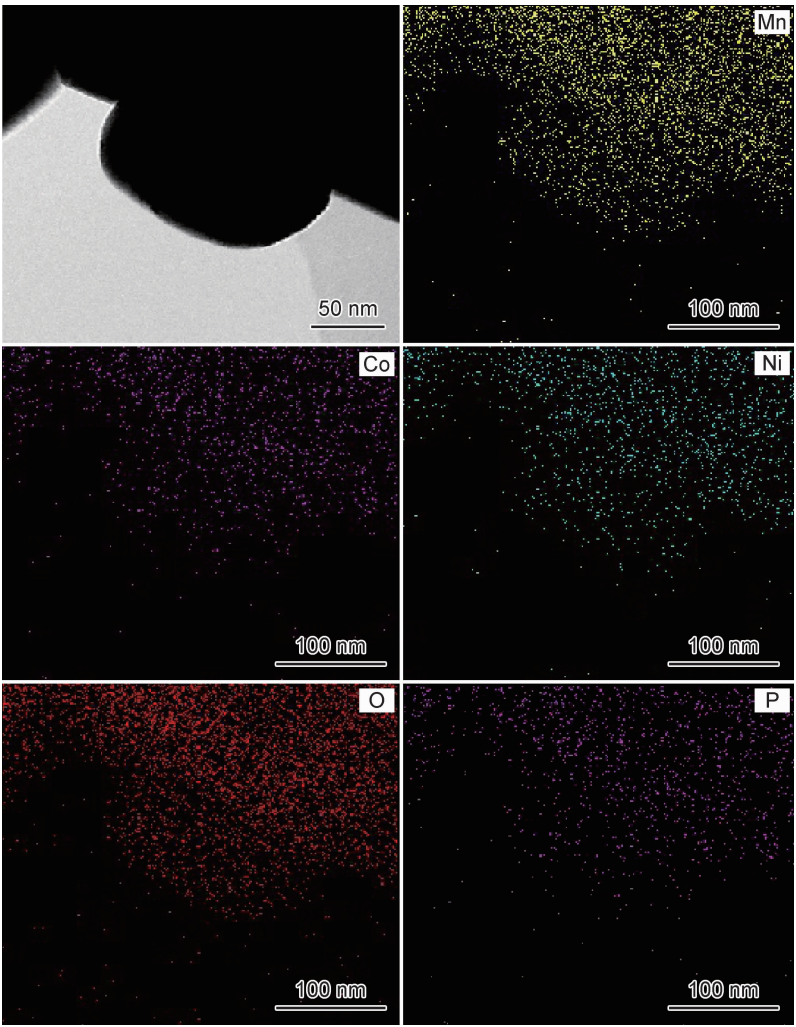


图 3 LMNCOP-03 材料的 TEM 图

Fig. 3 TEM images of LMNCOP-03 material

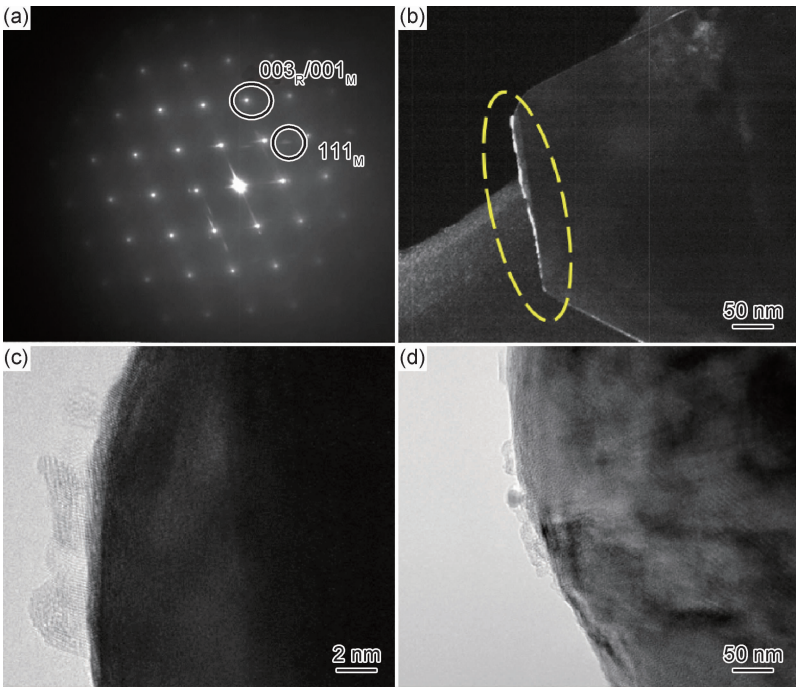


图 4 LMNCOP-03 材料的电子衍射图和 HRTEM 图 (a)电子衍射图;(b)明场视图;(c)HRTEM(500 K);(d)HRTEM(250 K)

Fig. 4 Electron diffraction (SAED) patterns and HRTEM images of LMNCOP-03 sample

(a)SAED pattern;(b)bright field view;(c)HRTEM(500 K);(d)HRTEM(250 K)

可以看出材料结晶状态很好,晶格排布整体上呈一致方向,其电子衍射图谱周围出现不规则斑点。然后针对斑点所处位置拍摄了材料的明场视图发现一次颗粒周围有白色的亮相,对白色亮相位置进行 HETEM 分析,发现材料基体表面附着其他晶体物质。对基体材料和其表面的其他晶体物质进行 EDS 分析,结果如图 5 和表 2 所示,其表面析出的第二相晶体物质中只有 P

与 O,且质量比接近磷酸盐中的磷氧质量比。结合之前的测试结果,P 以  $\text{Li}_3\text{PO}_4$  形式存在于材料的表面。图 6 为 LMNCOP-03 材料的示意图。可以看出  $\text{Li}_3\text{PO}_4$  约为 5 nm 的颗粒,如“枣糕”一样均匀分布在一次颗粒表面。初步认为  $\text{Li}_3\text{PO}_4$  的形成过程如下:

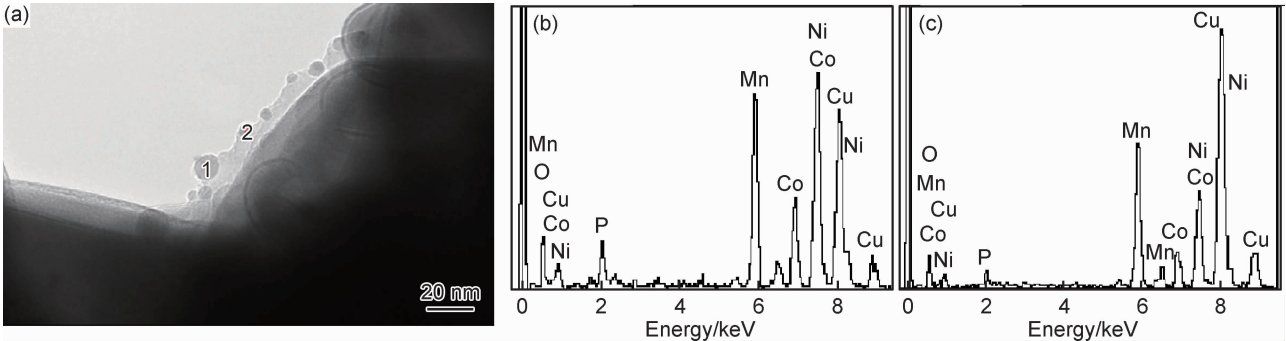
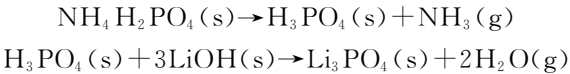


图 5 LMNCOP-03 材料的 HRTEM 图和 EDS 图谱

(a)HRTEM(250 K);(b)析出的第一区域 EDS 表征(对应于图 5(a)中的 1);(c)析出的第二区域 EDS 表征(对应于图 5(a)中的 2)

Fig. 5 HRTEM image and EDS spectra of the LMNCOP-03 material

(a)HRTEM(250 K);(b)EDS spectra of the first region of precipitation (corresponding to 1 in fig. 5(a));

(c)EDS spectra of the second region of precipitation (corresponding to 2 in fig. 5(a))

2.3 LMNCO/LMNCOP 材料的电化学性能

电化学性能是电极材料性能的重要表征手段。图 7 和图 8 及表 3 给出了引入不同比例磷材料的充放电

容量(测试电压 2.0~4.8 V,0.1 C=20 mA·g<sup>-1</sup>),可以看出,随着磷含量的增加,材料的首次放电比容量呈先增大后减小的趋势。其中 LMNCOP-03 材料的



表 2 LMNCOP-03 材料 P,O 的 EDS 元素分析

Table 2 EDS of P and O in the LMNCOP-03 material

Element	Atom fraction of the first region/%	Atom fraction of the second region/%
O	69.45	68.34
P	30.55	31.66

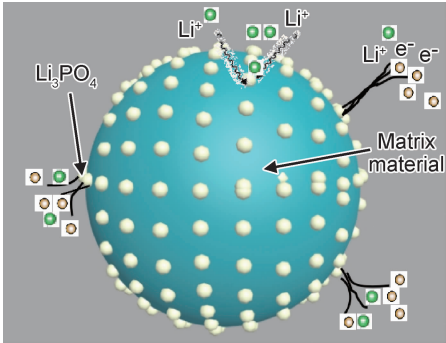


图 6 LMNCOP-03 材料的示意图

Fig. 6 Schematic diagram of LMNCOP-03 material

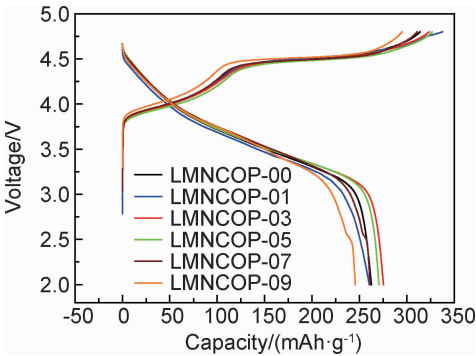


图 7 LMNCO 材料和引入不同比例磷的 LMNCOP 材料的首次充放电曲线

Fig. 7 The first charge/discharge profiles of the LMNCO material and LMNCOP material with different proportions of phosphorus

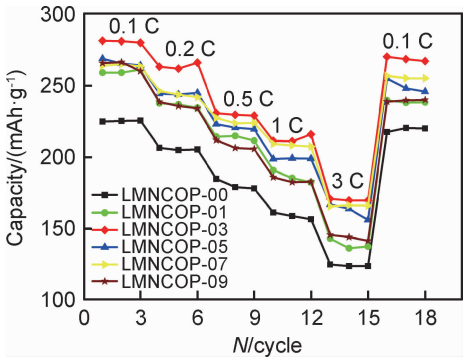


图 8 LMNCO 材料和引入不同比例磷的 LMNCOP 材料的倍率性能曲线

Fig. 8 Rate performance for the LMNCO material and LMNCOP material with different proportions of phosphorus

表 3 LMNCO 材料和引入不同比例磷的 LMNCOP 材料的首次充放电数据

Table 3 Initial charge-discharge capacity and initial coulombic efficiency of LMNCO material and LCNMOP material with different proportions of phosphorus

Sample	Capacity/(mAh · g <sup>-1</sup> )		Initial coulombic efficiency/%
	Initial charge	Initial discharge	
LMNCOP-00	337.5	260.5	77.2
LMNCOP-01	313.8	262.7	83.7
LMNCOP-03	329.2	280.0	85.0
LMNCOP-05	326.7	270.7	82.8
LMNCOP-07	311.0	261.2	84.0
LMNCOP-09	295.0	245.6	83.3

首次库伦效率 85.0%, 0.20 C, 0.50 C, 1.00 C 和 3.00 C 的放电比容量分别依次为 261.4, 223.7, 212.2  $\text{mAh} \cdot \text{g}^{-1}$  和 170.6  $\text{mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ , 该材料表现出较好的倍率性能。但是随着改性物质添加量的增加, 会有类似尖晶石相的物质形成, 在 2.5 V 左右产生一个小平台, 如图 7 中的 LMNCOP-07, LMNCOP-09 样品的放电曲线所示, 这个结论与 XRD 测试中得出的结论一致。而且随着尖晶石相的生成, 材料的电性能也受到了影响。

采用交流阻抗图谱(EIS)可以有效地反映  $\text{Li}^+$  在脱嵌过程中的动力学行为, 为了进一步明确引入物质对材料电化学性能的影响, 采用 EIS 检测材料交流阻抗的变化。交流阻抗图谱是由中频区的半圆和低频区的直线组成, 高频区是图谱起始点在横坐标上的截距, 代表  $\text{Li}^+$  通过电极表面膜(SEI 膜)的迁移电阻和表面膜层的电容  $R_s$  和  $\text{CPE}_{\text{sf}}$ ; 中频区的半圆是电荷传递电阻以及电极和电解液之间的界面电容, 即  $R_{\text{ct}}$  和  $\text{CPE}_{\text{dl}}$ ; 低频区直线表示的 Warburg 阻抗是  $\text{Li}^+$  在电极材料中的扩散能力。图 9(a)是引入不同比例磷元素的 LMNCOP 材料的电化学阻抗, 图 9(b)是对应的等效电路图, 表 4 将对应的阻抗值列出来, 从图谱中可知 LMNCOP-03 样品的半圆半径最小, 与横坐标的截距最小。其中中频区半圆的半径越大, 电荷转移引起的电阻  $R_{\text{ct}}$  越大, 电解液与活性物质之间的副反应越剧烈。再次证明了 LMNCOP-03 样品改善了原材料的首次充放电性能和倍率性能。

3 结论

(1)随着磷含量的增加, 材料的一次颗粒大小有所降低。在  $2\theta=20^\circ\sim30^\circ$  范围内有杂峰出现, 随着磷含量的增加, 杂峰的强度增大。对其进行单峰检索, 得出该物质为  $\text{Li}_3\text{PO}_4$ 。材料基体表面析出第二相, 新相中含有的 P/O 摩尔比接近 1:4。

综合性能较高, 首次放电比容量 280.0  $\text{mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ ,

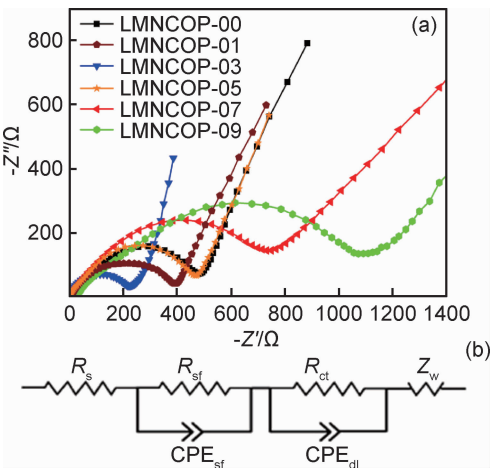


图 9 LMNCO 材料和引入不同比例磷的 LMNCOP 的 EIS 图(a)和对应的等效电路图(b)

Fig. 9 Electrochemical impedance spectra (EIS) (a) of LMNCO and LMNCOP material with different proportions of phosphorus and the corresponding equivalent circuit(b)

表 4 LCNMO 材料和引入不同比例磷的 LCNMOP 材料的等效电路图测定的参数

Table 4 Parameters obtained from the equivalent circuit diagram of LCNMO material and LCNMOP material with different proportions of phosphorus

Sample	$R_s/\Omega$	$R_{sf}/\Omega$	$R_{ct}/\Omega$	$Z_w$
LMNCOP-00	3.87	33.84	151.8	0.0043
LMNCOP-01	4.29	57.55	123.9	0.0042
LMNCOP-03	2.67	41.17	25.20	0.0032
LMNCOP-05	2.88	102.5	149.95	0.0053
LMNCOP-07	9.22	127.8	246.76	0.0026
LMNCOP-09	9.98	46.88	375.8	0.0028

(2)引入磷后材料较原材料电化学性能有明显改善,尤其是 LMNCOP-03 材料首次放电比容量  $280.0\text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ ,首次库仑效率  $85.0\%$ ,  $0.20\text{ C}$ ,  $0.50\text{ C}$ ,  $1.00\text{ C}$  和  $3.00\text{ C}$  的放电比容量依次为  $261.4$ ,  $223.7$ ,  $212.2\text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$  和  $170.6\text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ ,该材料表现出优异的倍率性能。

(3)LMNCOP-03 材料具有较低的表面阻抗  $R_{sf}$  和电荷传递电阻  $R_{ct}$ 。原因可能是材料表面析出的第二相  $\text{Li}_3\text{PO}_4$  会提供多余的电荷传递通道或  $\text{Li}^+$  通道,但是过量的第二相可能会影响基体材料的组成以及晶型或者  $\text{Li}^+$  的排布,造成材料电化学性能下降。

参考文献

[1] LIM J H, CHUNG C G, SUNG Y W, et al. Electrochemical characterization of  $\text{Li}_2\text{MnO}_3\text{-Li}[\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}]\text{O}_2\text{-LiNiO}_2$  cathode synthesized via co-precipitation for lithium secondary batteries [J]. Journal of Power Sources, 2009, 189(1): 571-575.

[2] 班丽卿,庄卫东,卢华权,等. 层状锂镍钴锰氧化物正极材料的改

性研究进展[J]. 稀有金属,2013, 37(5): 820-833.

BAN L Q, ZHUANG W D, LU H Q, et al. Progress in modification of layered cathode material Li-Ni-Co-Mn-O [J]. Chinese Journal of Rare Metals, 2013, 37(5): 820-833.

[3] GUO R, SHI P, CHNEG X, et al. Effect of ZnO modification on the performance of  $\text{LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.25}\text{Mn}_{0.25}\text{O}_2$  cathode material[J]. Electrochimica Acta, 2009, 54(24): 5796-5803.

[4] GAO J, KIM J, MANTHIRAM A. High capacity  $\text{Li}[\text{Li}_{0.2}\text{Mn}_{0.54}\text{Ni}_{0.13}\text{Co}_{0.13}]\text{O}_2\text{-V}_2\text{O}_5$  composite cathodes with low irreversible capacity loss for lithium ion batteries[J]. Electrochemistry Communications, 2009, 11(1): 84-86.

[5] BETTGE M, LI Y, SANKARAN B, et al. Improving high-capacity  $\text{Li}_{1.2}\text{Ni}_{0.15}\text{Mn}_{0.55}\text{Co}_{0.1}\text{O}_2$  based lithium-ion cells by modifying the positive electrode with alumina[J]. Journal of Power Sources, 2013, 233(4): 346-357.

[6] LIU Y, NING D, ZHENG L, et al. Improving the electrochemical performances of Li-rich  $\text{Li}_{1.20}\text{Ni}_{0.13}\text{Co}_{0.13}\text{Mn}_{0.54}\text{O}_2$  through a cooperative doping of  $\text{Na}^+$  and  $\text{PO}_4^{3-}$  with  $\text{Na}_3\text{PO}_4$ [J]. Journal of Power Sources, 2018,375(1): 1-10.

[7] MA L, MAO L, ZHAO X, et al. Improving the structural stability of Li-rich layered cathode materials by constructing an antisite defect nanolayer through polyanion doping [J]. Chem Electro Chem, 2017, 4(12): 3068-3074.

[8] BAN L Q, YIN Y P, ZHUANG W D, et al. Electrochemical performance improvement of  $\text{Li}_{1.2}[\text{Mn}_{0.54}\text{Ni}_{0.13}\text{Co}_{0.13}]\text{O}_2$  cathode material by sulfur incorporation[J]. Electrochimica Acta, 2015 (187): 212-218.

[9] CHO J, KIM Y W, KIM B, et al. A breakthrough in the safety of lithium secondary batteries by coating the cathode material with  $\text{AlPO}_4$  nanoparticles[J]. Angewandte Chemie International Edition, 2003, 42: 1618-1621.

[10] LIU H, CHEN C, DU C, et al. Lithium-rich  $\text{Li}_{1.2}\text{Ni}_{0.13}\text{Co}_{0.13}\text{Mn}_{0.54}\text{O}_2$  oxide coated by  $\text{Li}_3\text{PO}_4$  and carbon nanocomposite layer as a high performance cathode material for lithium ion batteries[J]. Journal of Materials Chemistry A, 2015, 3(6): 2634-2641.

[11] NGOC H V, JONG C I, SANJITH U, et al. Synergic coating and doping effects of Ti-modified integrated layered-spinel  $\text{Li}_{1.2}\text{Mn}_{0.75}\text{Ni}_{0.25}\text{O}_{2+d}$  as a high capacity and long lifetime cathode material for Li-ion batteries[J]. Journal of Materials Chemistry A, 2018, 6(5): 2200-2211.

[12] LIU S, LIU Z, SHEN X, et al. Surface doping to enhance structural integrity and performance of Li-rich layered oxide[J]. Advanced Energy Materials, 2018, 8(31): 1802105.

[13] HUANG J, LIU H, HU T, et al. Enhancing the electrochemical performance of Li-rich layered oxide  $\text{Li}_{1.13}\text{Ni}_{0.3}\text{Mn}_{0.57}\text{O}_2$  via  $\text{WO}_3$  doping and accompanying spontaneous surface phase formation[J]. Journal of Power Sources, 2018, 375(1): 21-28.

[14] MU K, CAO Y, HU G, et al. Enhanced electrochemical performance of Li-rich cathode  $\text{Li}_{1.2}\text{Ni}_{0.2}\text{Mn}_{0.6}\text{O}_2$  by surface modification with  $\text{WO}_3$  for lithium ion batteries[J]. Electrochimica Acta, 2018, 273: 88-97.

[15] LI X, ZHANG K, MITLIN D, et al. Fundamental insight into

Zr modification of Li<sup>+</sup> and Mn-rich cathodes: combined transmission electron microscopy and electrochemical impedance spectroscopy study[J]. Chemistry of Materials, 2018, 30(8): 2566-2573.

[16] 刘祥欢,庄卫东,彭敏,等. 锂离子电池富锂锰基正极材料的研究进展[J]. 稀有金属, 2017, 41(5): 534-552.  
LIU X H, ZHUANG W D, PENG M, et al. Research progress in Li-rich manganese-based cathode material for Li-ion battery [J]. Chinese Journal of Rare Metals, 2017, 41(5): 534-552.

**基金项目:**国家自然科学基金-联合基金(U1764255);北京市自然科学基金(L182023)  
**收稿日期:**2019-06-24;**修订日期:**2020-03-20  
**通讯作者:**庄卫东(1969—),男,教授,博士,研究方向为锂离子电池正极材料,联系地址:北京市怀柔区雁栖开发区雁栖南西街12号有研粉末新材料有限公司(101407),E-mail:wdzhuang@126.com

(本文责编:高磊)