

二氧化铈包覆 $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_2$ 材料制备及 电化学性能研究

王同振 曹 骏 谢倩男 刘国强*

(合肥工业大学化学与化工学院,合肥 230009)

摘 要 采用共沉淀法制备了 $\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.1}(\text{OH})_2$ 前驱体,以 $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 和 $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{N}_4$ 为反应试剂,通过化学浴法制得 CeO_2 包覆的 $\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.1}(\text{OH})_2$ 材料,进一步地,在氧气氛围下将 CeO_2 包覆的前驱体混合 Li_2CO_3 煅烧得到 CeO_2 - $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_2$ 复合正极材料。利用 X 射线衍射、扫描电镜等手段对材料的物相、形貌和元素分布等进行表征,并测试其电化学性能。结果表明:2% CeO_2 包覆的正极材料在 0.2C 下首次放电比容量由未包覆的 186.1mAh/g 增加到 195.8mAh/g;0.5C 下循环 150 次后容量保持率为 85.0%,其优异的电化学性能主要归因于 CeO_2 阻止了解液与电极材料的直接接触、降低了电化学电阻,并可抑制副反应的发生。

关键词 共沉淀,包覆,正极材料,电化学性能

中图分类号 TQ131.11

文献标识码 A

文章编号:1006-3536(2021)05-0166-05

DOI:10.19817/j.cnki.issn 1006-3536.2021.05.038

Synthesis and electrochemical performance of CeO_2 - $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_2$ cathode material

Wang Tongzhen Cao Jun Xie Qiannan Liu Guoqiang

(School of Chemistry and Chemical Engineering, Hefei University of Technology, Hefei 230009)

Abstract The $\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.1}(\text{OH})_2$ precursor was firstly prepared by the coprecipitation method, and then the CeO_2 coated $\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.1}(\text{OH})_2$ material was obtained via a chemical bath method by using $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ and $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{N}_4$ as reagents. Further, the CeO_2 -coated precursor and Li_2CO_3 were evenly mixed and calcined under oxygen atmosphere to get CeO_2 coated $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_2$ (CeO_2 - $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_2$) cathode material. The phase, morphology and element distribution of the cathode material were characterized by XRD, SEM and other technologies, and also investigated their electrochemical performances via galvanostatic charge/discharge instrument and electrochemical workstation. The results shown that the 2wt% CeO_2 coated composite presented superior initial discharge capability (195.8mAh/g at 0.2C), compared with uncoated cathode material (186.1mAh/g at 0.2C). Further, the 2wt% CeO_2 coated composite also exhibited better cycle property (with capacity retention of 85.0% after 150 cycles at 0.5C) to that of the uncoated cathode material. The presence of moderate CeO_2 layer between the electrolyte and electrode material can decrease the electrochemical resistance of the cathode, thus enhancing its discharge capability and stability. A reliable strategy was provided to enhance the electrochemical properties of high nickel ternary cathode materials.

Key words coprecipitation, coating, cathode material, electrochemical property

高镍三元正极材料 $\text{LiNi}_{1-y-z}\text{Mn}_y\text{Co}_z\text{O}_2$ ($1-y-z>0.5$) 与目前较为成熟的商业化正极材料相比,由于具有能量密度高、价格低廉等优势而受到广泛关注^[1-2]。但仍有一些缺点亟需解决,如:(1) Ni^{2+}

半径(0.069nm)与 Li^+ 半径(0.076nm)较为接近,造成严重的锂镍阳离子混排,导致首次库仑效率低^[3];(2) 高压状态时,材料表面的 Ni^{2+} 被氧化至 Ni^{4+} , 容易形成固态电解质界面(SEI)膜,导致电池

收稿日期:2020-02-18;修回日期:2021-03-02

作者简介:王同振(1994-),男,硕士研究生,主要研究方向为锂离子电池电极材料,E-mail:820917265@qq.com。

通讯作者:刘国强(1989-),男,博士,主要研究方向为无机纳米材料的性能,E-mail:1500475663@qq.com。

倍率性能差^[4]; (3) 电解液不稳定, 易于氧化, 产生的氢氟酸腐蚀电极表面, 导致电池容量衰减; 另外, 相转变以及过渡金属溶解也是导致电池容量衰减严重的原因之一^[5]。因此, 基于高镍三元正极材料存在的缺点, 开发有效策略, 以提高其电化学性能, 成为锂离子电池正极材料领域内新的研究热点。

针对上述不足之处, 在材料表面包覆一层稳定的金属氧化物、磷酸盐以及氟化物等, 机械阻断电解液与电极材料的直接接触, 抑制副反应的发生, 是提高镍三元正极材料电池性能的有效手段。近年来, 金属氧化物如 V_2O_5 ^[6]、 Al_2O_3 ^[7] 等, 金属氟化物 AlF_3 ^[8] 等, 磷酸盐如 AlPO_4 ^[9]、 $\text{Al}(\text{PO}_3)_3$ ^[10] 等, 快离子导体如 LiAlO_2 ^[11]、 Li_2TiO_3 ^[12] 等, 已经包覆在高镍三元正极材料表面, 并改善了电池的电化学性能和热稳定性。

Yuan 课题组^[13] 利用 CeO_2 对 $\text{Li}[\text{Li}_{0.17}\text{Ni}_{0.2}\text{Co}_{0.05}\text{Mn}_{0.58}]\text{O}_2$ 进行表面修饰, 经 CeO_2 包覆后, 富锂层状材料的电化学性能和热稳定性均得到了显著的改善, 研究者认为其电化学性能的改善应归因于 CeO_2 包覆层。一方面, CeO_2 有很好的储氧能力, 可有效地提升电极材料在放电时的结构稳定性; 另一方面, CeO_2 包覆层有效地阻止了电极与电解液的直接接触, 降低了电池的电化学电阻, 并可抑制副反应的发生。然而, 由于不同材料界面的差异导致包覆层对活性材料作用方式不同。受前人研究工作的启发, 笔者首先利用共沉淀法合成了三元正极材料前驱体 $\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.1}(\text{OH})_2$, 利用化学浴法实现了 CeO_2 对 $\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.1}(\text{OH})_2$ 的包覆, 进一步采用研磨法混入一定比例的 Li_2CO_3 , 置于氧气氛围下煅烧制得 $\text{CeO}_2\text{-LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_2$ 复合材料。研究表明, 经 CeO_2 包覆后, 其电化学性能与未包覆正极材料相比, 有明显的改善。在 0.2C 下, 经 2% CeO_2 包覆的电极材料首次放电比容量达到 195.8mAh/g (未包覆时为 186.1mAh/g), 同时, 电池容量保持率也得到很大的提高。

1 实验部分

1.1 药品与仪器

硫酸镍、硫酸钴、硫酸锰、氢氧化钠、氨水、碳酸锂、六亚甲基四胺、硝酸铈、N-甲基-2-吡咯烷酮, 均为 AR, 国药集团化学试剂有限公司; 导电炭黑 (工业级), 天津市化学试剂三厂; 无水乙醇, 安徽安特食品股份有限公司; 聚偏氟乙烯 (工业级), 法国阿科玛

公司; 锂片 (99.9%), 天津中能锂业有限公司。

真空手套箱 (MB-10-C 型), 武汉格瑞斯新能源有限公司; 电子分析天平 (XSE 205DU 型), 梅特勒托利多仪器 (上海) 有限公司; 封口机 (MSK-110 型), 上海绘吉电子科技有限公司; 切片机 (MSK-T10 型), 沈阳科晶自动化设备有限公司; 电热恒温干燥箱 (DHG-9023A 型), 上海精宏实验设备有限公司; 充放电测试仪 (BTS-5V/10mA 型), 深圳新威电子有限公司; 电化学工作站 (CHI 660D 型), 上海辰华仪器有限公司; 场发射扫描电子显微镜 (SEM, JSM-6700F 型), 日本日立有限公司; X 射线衍射仪 (XRD, Rigaku D/max- γ B 型), 荷兰帕纳科公司。

1.2 实验方法

1.2.1 $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_2$ 电极材料的制备^[14]

按照化学计量比 $\text{Ni}:\text{Co}:\text{Mn}=8:1:1$ 称取 $\text{NiSO}_4\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{CoSO}_4\cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 和 $\text{MnSO}_4\cdot \text{H}_2\text{O}$, 配制总浓度为 2mol/L 的混合盐溶液, 在氮气氛围保护下, 将 10mol/L NaOH 、5mol/L $\text{NH}_3\cdot \text{H}_2\text{O}$ 并流加入连续搅拌的 5L 反应器中进行共沉淀反应, 温度设置为 60℃、pH 控制为 10.50 ± 0.01 , 反应时间 12h, 静置陈化 10h。然后过滤洗涤干燥, 得到三元 $\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.1}(\text{OH})_2$ 前驱体。将上述制备的前驱体和 Li_2CO_3 混合煅烧, 450℃ 预烧 6h, 750℃ 煅烧 15h, 升温速率为 2℃/min, 最终得到 $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_2$ 正极材料, 命名为 LNCM。

1.2.2 $\text{CeO}_2\text{-LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_2$ 复合材料的制备

称取上述所制备的 $\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.1}(\text{OH})_2$ 前驱体, 与一定比例的 $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、六亚甲基四胺 (HMT) (基于不同质量比配入) 混合于三口烧瓶, 水醇比为 1:1, 温度为 90℃, 回流 3h, 冷却至室温, 离心洗涤, 烘箱中干燥后, 和 Li_2CO_3 (按化学计量数配比过量 5%) 混合充分研磨均匀, 热处理程序与制备 LNCM 相同, 冷却至室温得到高镍三元 $\text{CeO}_2\text{-LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_2$ 正极材料。基于不同质量配比, 将 1%、2% 和 3% CeO_2 包覆的样品分别命名为 LNCM-1、LNCM-2 和 LNCM-3。

1.3 样品表征与电化学性能测试

通过 XRD 分析物相, $\lambda=0.15406\text{nm}$, 电压 40kV, 电流 20mA, 扫描范围为 $10\sim 80^\circ$; 通过 SEM 观察样品的形貌; 采用电子能量分散能谱 (EDS) 来确定元素的组成和分布; 采用充放电测试仪测试电池的循环和倍率性能, 高镍三元正极材料的测试电压范围为 2.8~4.3V, 定义 1C=200mAh/g; 采用电

化学工作站测试电池的循环伏安(CV)曲线和交流阻抗谱图。

2 结果与讨论

2.1 结构与形貌表征分析

图 1 为 LNCM、LNCM-1、LNCM-2 和 LNCM-3 的 XRD 谱图。由图可见,原始材料与 3 种不同包覆量材料的结晶度良好,具有良好的 α -NaFeO₂ 型层状结构,无明显杂相。同时,(006)/(012)和(018)/(110)双峰的分裂表明包覆后并没有影响材料的原始层状结构,所有样品的 I_{003}/I_{104} 强度比均大于 1.2,表明它们的层状结构良好。随着包覆量的不断增加,会有 CeO₂ (PDF # 43-1002) 特征衍射峰出现,证实了 CeO₂ 包覆层的存在^[15-16]。另外,LNCM-2 具有最大的 I_{003}/I_{104} 和 c/a 比值,说明 LNCM-2 样品具有最小的阳离子混排和最完整的层状结构,这表明其具有潜在的优异电化学性能。

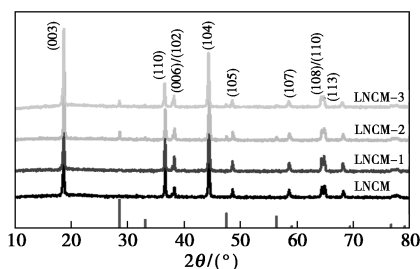


图 1 LNCM、LNCM-1、LNCM-2 和 LNCM-3 的 XRD 谱图

图 2 为前驱体 $\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.1}(\text{OH})_2$ 和 LNCM-2 的 SEM 图。由图可见,前驱体 $\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.1}(\text{OH})_2$ 的球形颗粒比较完整,粒径在 $8\sim 10\mu\text{m}$ 之间,说明共沉淀法制备得到的材料具有较为均匀的形貌。而煅烧后的 LNCM-2 维持了前驱体的球形微纳结构形貌,表明煅烧并没有破坏材料的结构。与未包覆的材料相比,其表面变得较为粗糙,可能是 CeO₂ 的包覆所致。CeO₂ 的包覆可有效地增强 LNCM 与电解液之间的机械隔离,抑制 Ni^{4+} 与电解液直接接触,进而改善其电化学性能。

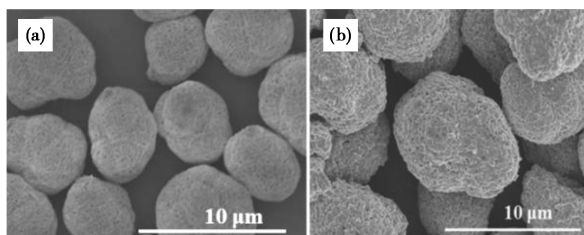


图 2 前驱体 $\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.1}(\text{OH})_2$ (a) 和 LNCM-2(b) 的 SEM 图

图 3 为 LNCM-2 的元素分布图和 LNCM-2 单个颗粒的线扫描 EDS 能谱图。如图 3(a) 所示,Ni、Co、Mn、Ce 元素均匀地分布在 LNCM-2 样品中,其中 Ni、Co、Mn 元素的原子比归一化为 7.3:1:0.8,与高镍三元目标产物相近。由图 3(b) 可见,从中心到表面,Ce 浓度逐渐升高,从而证明了 CeO₂ 主要存在于表面,表明 CeO₂ 包覆在材料表面。

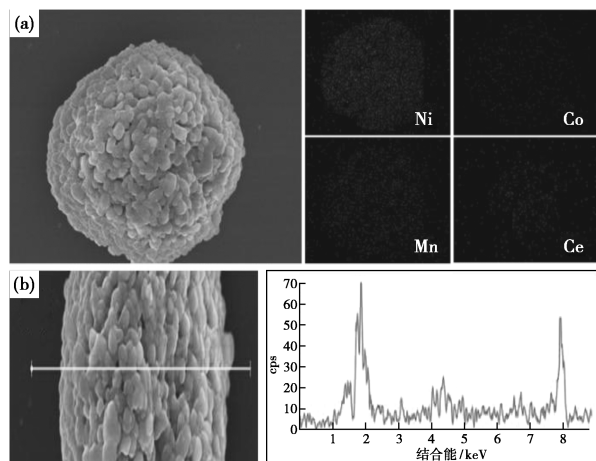


图 3 LNCM-2 的元素分布图(a)和 LNCM-2 单个颗粒的线扫描 EDS 能谱图(b)

2.2 电化学性能分析

包覆量对正极材料循环性能的影响见图 4(a),测试条件是在室温 25°C ,电压窗口为 $2.8\sim 4.3\text{V}$, 0.2C 电流密度下活化 3 次, 0.5C 电流密度下循环。由图可见,LNCM-2 正极材料首次放电容量是 184.5mAh/g ,经过 100 次循环,放电容量为 175.8mAh/g ,容量保持率为 95.4%,经过 150 次循环,容量保持率为 85.0%。而 LNCM 的首次放电容量为 176.7mAh/g (0.5C),经 150 次循环后,容量保持率仅为 68.3%。LNCM-3 正极材料首次放电容量仅为 148.5mAh/g ,远低于初始正极材料,说明适量包覆对材料首次放电比容量和循环性能有明显的改善,但是当包覆量过大时,会引入额外的锂离子迁移电阻,影响材料的电化学性能。电化学性能提高的原因可以归因于 CeO₂ 包覆层能够有效地阻止电解液与正极材料的直接接触,抑制电解液与正极材料间副反应的发生,减少过渡金属溶解,稳定材料的晶体结构,抑制相变^[17-19]。

图 4(b) 为 LNCM 以及 LNCM-2 正极材料的倍率性能图。由图可见,在 0.2C 、 0.5C 、 1C 、 2C 、 5C 和 10C 电流密度下放电时,LNCM-2 材料放电容量分别为 195.8mAh/g 、 180.7mAh/g 、 169.4mAh/g 、

160.2 mAh/g、140.2 mAh/g 和 120.6 mAh/g, 而 LNCM 材料的放电容量则分别为 186.1 mAh/g、172.7 mAh/g、162.6 mAh/g、151.3 mAh/g、137.1 mAh/g 和 119.3 mAh/g, 相较于未包覆的正极材料, 包覆 CeO_2 的正极材料具有更为优异的大电流下的放电能力。

LNCM 与 LNCM-2 在不同倍率下的充放电曲线见图 4(c—d)。由图可知, LNCM 和 LNCM-2 在充放电过程中均有明显的充放电平台, 说明包覆前后并没有影响材料的主体结构, 同时包覆后样品的首次库仑效率优于未包覆材料, 表明 CeO_2 包覆能够有效地提高材料的首次库仑效率。

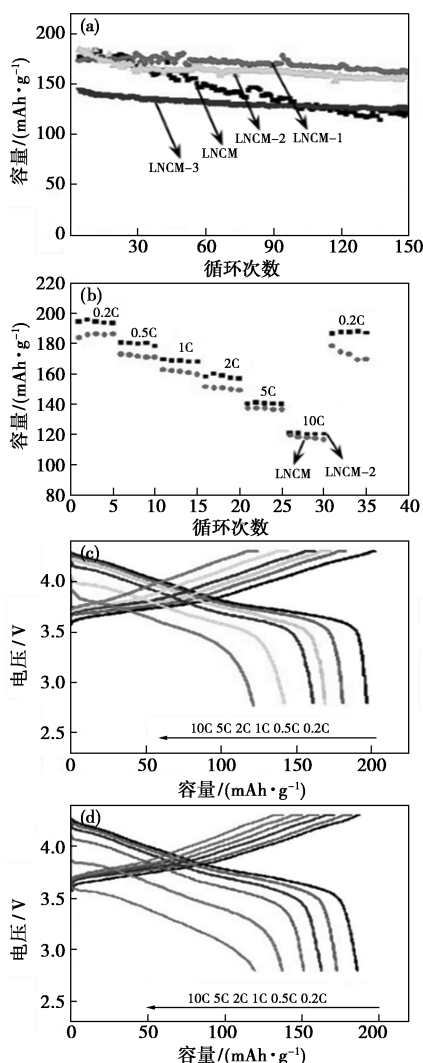


图4 包覆量对正极材料循环性能的影响(a)、LNCM 以及 LNCM-2 正极材料的倍率性能图(b)、LNCM(c)与 LNCM-2(d)正极材料的充放电曲线图

LNCM、LNCM-1、LNCM-2 和 LNCM-3 正极材料的交流阻抗曲线见图 5。由图可见, LNCM、LNCM-1、LNCM-2 和 LNCM-3 的电荷转移电阻

(R_{ct}) 分别为 65.78 Ω 、17.97 Ω 、17.66 Ω 和 24.19 Ω 。随着包覆量的增加, 电导率出现先提升后降低的趋势, 说明 CeO_2 包覆可以有效地降低材料的电化学阻抗, 提升锂离子迁移系数, 加快反应动力学, 提升材料的电化学性能^[20-21]。

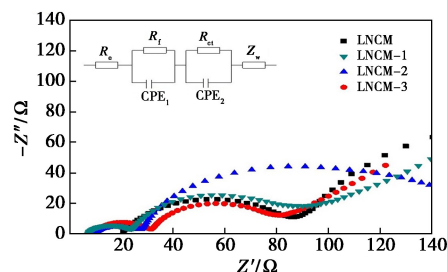


图5 LNCM、LNCM-1、LNCM-2 和 LNCM-3 正极材料的交流阻抗曲线图

LNCM-2 和 LNCM 的 CV 曲线见图 6。由图可见, 两种正极材料在第一圈氧化峰的位置分别为 4.16 V 与 4.15 V, 还原峰的位置分别为 3.70 V 与 3.68 V, 对应于 $\text{Ni}^{2+}/\text{Ni}^{4+}$ 氧化还原电对, 引起的极化电压差分别为 0.46 V (LNCM-2) 与 0.47 V (LNCM), 无明显差异。对应于第二圈和第三圈时, 还原峰的位置没有发生改变, 氧化峰分别偏移至 3.91 V 与 3.97 V, 引起的极化电压差分别为 0.21 V (LNCM-2) 与 0.29 V (LNCM), 较之于原材料而言, CeO_2 包覆改性后正极材料的极化更小, 说明 CeO_2 能够有效地包覆稳定材料的结构, 从而提升材料的循环稳定性。

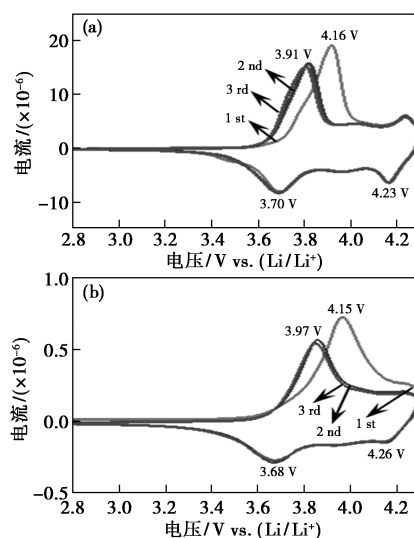


图6 LNCM-2(a)和 LNCM(b)的 CV 曲线图

3 结论

通过共沉淀制备了 $\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.1}(\text{OH})_2$ 前

驱体,进一步地,采用化学浴法将 CeO_2 包覆在 $\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.1}(\text{OH})_2$ 前驱体表面,与 Li_2CO_3 混合均匀后,在氧气氛围下煅烧制得 CeO_2 包覆的 $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_2$ 离子电池正极材料。 CeO_2 的存在阻止了电极材料与电解液直接的接触,降低了电池电阻,这有助于提高电极材料的电化学活性。当电压窗口为 $2.8\sim 4.3\text{V}$ 时, 0.2C 下 LNCN-2 的首次放电比容量由 LNCM 的 186.1mAh/g 增加到 195.8mAh/g ;LNCM-2 在 0.5C 下循环 150 次容量仍达到 156.8mAh/g ,容量保持率为 85.0% (未包覆时循环 150 次,容量保持率仅为 68.3%),因此,在 CeO_2 包覆后,其放电比容量及循环稳定性均得到有效的提高。

参考文献

- [1] Manthiram A, Knight J C, Myung S T, et al. Nickel-rich and lithium-rich layered oxide cathodes: progress and perspectives [J]. *Advanced Energy Materials*, 2016, 6(1): 1501010.
- [2] Kim J, Lee J, Ma H, et al. Controllable solid electrolyte interphase in nickel-rich cathodes by an electrochemical rearrangement for stable lithium-ion batteries [J]. *Advanced Materials*, 2018, 30(5): 1704309.
- [3] Song B H, Li W D, Yan P F, et al. A facile cathode design combining Ni-rich layered oxides with Li-rich layered oxides for lithium-ion batteries [J]. *Journal of Power Sources*, 2016, 325: 620-629.
- [4] Sun Y K, Kim D H, Yoon C S, et al. A novel cathode material with a concentration-gradient for high-energy and safe lithium-ion batteries [J]. *Advanced Functional Materials*, 2010, 20(3): 485-491.
- [5] Wang K X, Li X H, Chen J S. Surface and interface engineering of electrode materials for lithium-ion batteries [J]. *Advanced Materials*, 2015, 27(3): 527-545.
- [6] Xiong X, Wang Z, Guo H, et al. Enhanced electrochemical properties of lithium-reactive V_2O_5 coated on the $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_2$ cathode material for lithium-ion batteries at 60°C [J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2013, 1: 1284-1288.
- [7] Liu W, Li X, Xiong D, et al. Significantly improving cycling performance of cathodes in lithium ion batteries: the effect of Al_2O_3 and LiAlO_2 coatings on $\text{LiNi}_{0.6}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.2}\text{O}_2$ [J]. *Nano Energy*, 2017, 44: 111-120.
- [8] Wang H Y, Tang A E, Huang K L, et al. Uniform AlF_3 thin layer to improve rate capability of $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ material for Li-ion batteries [J]. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, 2010, 20(5): 803-808.
- [9] Wu F, Zhang X, Zhao T, et al. Multifunctional AlPO_4 coating for improving electrochemical properties of low-cost $\text{Li}[\text{Li}_{0.2}\text{Fe}_{0.1}\text{Ni}_{0.15}\text{Mn}_{0.55}]\text{O}_2$ cathode materials for lithium-ion batteries [J]. *ACS Applied materials & interfaces*, 2015, 7(6): 3773-3781.
- [10] Feng Z, Sun D, Tang Y, et al. In-situ formation of hybrid $\text{Li}_3\text{PO}_4\text{-AlPO}_4\text{-Al}(\text{PO}_3)_3$ coating layer on $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_2$ cathode with enhanced electrochemical properties for lithium-ion battery [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2020, 382: 122959-122968.
- [11] Tang W J, Chen Z X, Xiong F, et al. An effective etching-induced coating strategy to shield $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_2$ electrode materials by LiAlO_2 [J]. *Journal of Power Sources*, 2019, 412: 246-254.
- [12] Meng K, Wang Z, Guo H, et al. Improving the cycling performance of $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_2$ by surface coating with Li_2TiO_3 [J]. *Electrochimica Acta*, 2016, 211: 822-831.
- [13] Yuan W, Zhang H Z, Liu Q, et al. Surface modification of $\text{Li}(\text{Li}_{0.17}\text{Ni}_{0.2}\text{Co}_{0.05}\text{Mn}_{0.58})\text{O}_2$ with CeO_2 as cathode material for Li-ion batteries [J]. *Electrochimica Acta*, 2014, 135: 199-207.
- [14] Liu K, Yang G L, Dong Y, et al. Enhanced cycling stability and rate performance of $\text{Li}[\text{Ni}_{0.5}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.3}]\text{O}_2$ by CeO_2 coating at high cut-off voltage [J]. *Journal of Power Sources*, 2015, 281: 370-377.
- [15] Song B H, Li W D, Yan P F, et al. A facile cathode design combining Ni-rich layered oxides with Li-rich layered oxides for lithium-ion batteries [J]. *Journal of Power Sources*, 2016, 325: 620-629.
- [16] 夏青, 赵俊豪, 王凯, 等. 基于分级共沉淀法制备锂离子电池 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.3}\text{O}_2$ 正极材料 [J]. *化工学报*, 2017, 68(3): 1239-1246.
- [17] Xiao B, Wang B, Liu J, et al. Highly stable $\text{Li}_{1.2}\text{Mn}_{0.54}\text{Co}_{0.13}\text{Ni}_{0.13}\text{O}_2$ enabled by novel atomic layer deposited AlPO_4 coating [J]. *Nano Energy*, 2017, 34: 120-130.
- [18] Zhang Y, Liu W, Zhang S, et al. AlPO_4 -coated P2-type hexagonal $\text{Na}_{0.7}\text{MnO}_{2.05}$ as high stability cathode for sodium ion battery [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2020, 382: 122697-122707.
- [19] Kurilenko K A, Shlyakhtin O A, Petukhov D I, et al. Effect of CeO_2 coprecipitation on the electrochemical performance of $\text{Li}(\text{Li}, \text{Ni}, \text{Mn}, \text{Co})\text{O}_2\text{-CeO}_2\text{-C}$ composite cathode materials [J]. *Journal of Power Sources*, 2017, 354: 189-199.
- [20] Song J, Wang Y, Feng Z, et al. Investigation on the electrochemical properties and stabilized surface/interface of nano- AlPO_4 -coated $\text{Li}_{1.15}\text{Ni}_{0.17}\text{Co}_{0.11}\text{Mn}_{0.57}\text{O}_2$ as the cathode for lithium-ion batteries [J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2018, 10: 27326-27332.
- [21] Zhang X P, Yang Y, Sun S W, et al. Multifunctional ZrF_4 nanocoating for improving lithium storage performances in layered $\text{Li}[\text{Li}_{0.2}\text{Ni}_{0.17}\text{Co}_{0.07}\text{Mn}_{0.56}]\text{O}_2$ [J]. *Solid State Ionics*, 2016, 284: 7-13.