《工程科学学报》录用稿，https://doi.org/10.13374/j.issn2095-9389.2020.11.04.003 ©北京科技大学 2020

工程科学学报 DOI:

锂离子电池富锂正极材料的包覆改性研究进展

杨溢[1,2)]，何亚鹏[1,2)]，张盼盼[1,2)]，郭忠诚[1,2,3)]，黄惠[1,2,3)]✉

1）昆明理工大学 冶金与能源工程学院 昆明 650093 2）云南省冶金电极材料工程技术研究中心 昆明 650106 3）昆明理工恒达科技股份有限公司 昆明 650106

✉ 通信作者，E-mail: huihuanghan@kmust.edu.cn

摘 要 随着新能源汽车及储能行业的快速发展，传统正极材料难以满足人们对电池高能量、高密度锂电池的要求。富含 Li 和 Mn 的层状氧化物 xLi2MnO3·（1-x）LiMO2（M=Ni，Mn，Co），其高比容量可超过 250 mAh·g-1，有希望成为下一代锂离子电池最理想的正极材料。但是，富锂材料仍存在首次循环不可逆容量高、循环性能差、倍率容量低等问题，为解决这些问题，本文阐述了富锂正极材料的结构和电化学反应之间的构效关系，讨论了金属氧化物、金属氟化物、碳、导电聚合物和锂离子导体等涂层材料对富锂正极材料电化学性能的影响规律及作用机理，同时还对以上涂层在富锂正极材料中应用的优缺点进行了总结。最后，我们对锂离子电池富锂正极材料的包覆改性的未来发展发现作出展望。

关键词 锂离子电池，富锂材料，包覆改性，倍率性能，循环稳定性

分类号 TM912.9

Research progress on coating modification of lithium-rich cathode materials for lithium ion batteries

YANG Yi[1,2)], *HE Yapeng*[1,2)], *ZHANG Panpan*[1,2)], *GUO Zhongcheng*[1,2,3)], *HANG Hui*[1,2,3)] ✉

1) Faculty of Metallurgical and Energy Engineering, Kunming University of Science and Technology, Kunming 650093, China

2) Metallurgical Electrode Material Engineering Technology Research Center of Yunnan Province, Kunming 650106, China

3) Kunming Hendera Science and Technology Co. Ltd, Kunming 650106, China

✉ Corresponding author, E-mail: huihuanghan@kmust.edu.cn

ABSTRACT With the rapid development of new energy vehicles and energy storage industry, traditional cathode materials are difficult to meet people's requirements of high energy and high density for lithium ion batteries. The layered oxide xLi2MnO3· (1-x) LiMO2 (M=Ni, Mn, Co) rich in Li and Mn is expected to be the most ideal anode material for the next generation of lithium ion batteries due to its high specific capacity exceeding 250 mAh·g^{-1}. However, the Li-rich materials still suffer from high irreversible capacity loss at the first cycle, poor cycle performance, and inferior rate capacity. The voltage decay mechanism of lithium-rich manganese-based cathode materials involves factors such as surface phase transition, anion redox, transition metal migration and oxygen release. As a commonly used modification method, coating can effectively solve these problems. At present, the coating modification mechanism of cathode materials mainly includes the following three types: (1) Surface coatings can reduce the direct contact between lithium-rich materials and electrolyte. Stabilize the interface, avoid excessive metal dissolution, and effectively prevent the surface structure of the active material from collapsing; (2) Reduce oxygen activity, improve irreversible oxygen loss, inhibit SEI film growth, and improve

收稿日期:2020-11-03
基金项目: 国家自然科学基金资助项目（52064028, 22002054, 51504111), 中国博士后科学基金资助项目(2018M633418)

录用稿件，非最终出版稿

material thermal stability; (3) Improve the conductivity of the positive electrode active material It builds a conductive network on the surface to provide a fast transmission channel for electrons and lithium ions. Surface modification can optimize the surface and structure of the lithium-rich layered material, and the modified material shows a higher discharge capacity, good cycle stability, rate performance and thermal stability. This paper expounds the lithium-rich cathode material structure and electrochemical reaction between the structure-activity relationship, discusses the role of the metal oxides, metal fluoride, carbon, conductive polymer and lithium ion conductors as coating material on the influence electrochemical performance of lithium-ion battery cathode materials and the mechanism of action. Besides, we also summarize the advantages and disadvantages of the above coating in the application of lithium-ion battery cathode materials. Finally, the future development of coating modification of lithium-rich cathode materials for lithium ion batteries is prospected.

KEY WORDS lithium ion batteries, Li-rich materials, coating modification, rate performance, cycle stability

锂离子电池具有高能量密度、高功率、循环寿命长、体积小、重量轻等特点，广泛应用于便携式电子设备、新能源汽车、固定式能源储存等领域[1]。值得注意的是，正极材料的性能在很大程度上影响着锂离子电池的性能和应用，目前，已经商用的正极材料如层状 $LiCoO_2$ 和层状三元材料、尖晶石型 $LiMn_2O_4$、橄榄石型 $LiFePO_4$ 等，实际比容量在 100～200 mAh·g^{-1}[2-5]。随着对纯电动汽车的长续航里程要求越来越高，上述传统正极材料明显难以达到要求,研发一种高比容量、低成本的新型锂离子电池正极材料，是当前重点研究方向。

富锂正极材料因其比容量可超过250 mAh·g^{-1}、低成本和高安全性，受到世界各国科技工作者的关注。它可以看做为特殊的镍钴锰酸锂三元材料，其通式为:$Li_{1+x}M_{1-x}O_2$(M＝Ni,Co,Mn)。Numata等[6,7]在1997年最早报道了富锂正极材料$LiCoO_2$-Li_2MnO_3固体材料，开启了富锂正极材料的历程，但是该类材料充电电压上限低，使得Li_2MnO_3组分的容量并未发挥，仅起到稳定材料结构的作用。直到2001年，Lu等[8]通过混合氢氧化物合成制备了富锂锰基正极材料（$Li[Li_{1/3-2x/3}Ni_xMn_{2/3-x/3}]O_2$（x=1/3）），在2-4.8V的电压区间内可提供220 mAh·g-1高比容量。随后，Thackeray等[9-11]揭示了Li_2MnO_3在4.5V时活化有一段不可逆的电压平台，能够释放出较大的比容量。近年来，通过研究人员的不断努力，富锂正极材料的容量不断提高[12-14]，目前已普遍高于250 mAh·g^{-1}，如Zuo等[15]制备的富锂正极材料首次放电比容量高达400 mAh·g^{-1}。

尽管富锂正极材料的容量远高于现有商用正极材料，同时材料中的锰元素占比较大，进一步降低了材料成本，从而成为高容量锂离子正极材料的研究热点。但是，富锂材料仍具有首次库伦效率低、电子/锂离子传输能力差、循环性能力差、电压衰减等问题，阻碍了富锂正极材料的商业应用[16]。为了解决这些问题，研究人员首先对富锂正极材料的内部结构和电化学反应的关系机理进行了大量研究，研究者认为，锂的提取是伴随着M（M=Mn，Co，Ni）离子的氧化(Mn^{3+}/Mn^{4+},$Ni^{2+}/Ni^{3+}/Ni^{4+}$,Co^{3+}/Co^{4+})而发生，当达到4.8V时，高价态Ni^{4+}、Co^{4+}具有强氧化性，会造成严重表面副反应，破坏正极材料表面结构[17]；同时，阴离子氧参与电荷补偿反应($O^{2-}\rightarrow O^{2n-}$,$O^{2-}\rightarrow O^{-}$)[18]，容易造成材料中不可逆氧流失($O^{2-}\rightarrow O_2$)，导致材料结构不稳定和严重的电极/电解液界面副反应[19]。上述现象均会导致循环过程中正极结构衰退。富锂正极材料的表面结构破坏造成材料从层状结构向类尖晶石结构的转变，从而导致材料发生严重的电压衰减问题。但也有一些研究也表明，材料的结构转变是从表面开始发生[20-22]，目前尚未形成统一的结论。

因此，富锂锰正极材料表面结构稳定性、与电解液界面的副反应，是影响其电化学性能的重要因素。通过表面改性可以保持材料原性能的前提下，改善界面结构及相结构的稳定性，对改善富锂层状氧化物正极材料性能的优化有着重要作用[23-36]。本文重点阐述了氧化物、氟化物、碳、聚合物和锂离子导体对富锂锰基层状正极材料的表面包覆改性和作用机理研究，同时也进一步分析目前包覆改性中存在的问题及未来研究展望。

录用稿件，非最终出版稿

1 氧化物包覆改性

在层状富锂正极材料表面改性研究中，结构稳定的氧化物常被用作表面包覆改性剂，减少富锂材料与电解液的直接接触[37]，稳定界面，阻断金属离子溶解，有效防止活性材料表面结构坍塌，进而改善了正极材料的电化学性能。常用的氧化物有：MgO[38]、Al_2O_3[39-42]、ZrO_2[43]、ZnO[44]、Cr_2O_3[45]、SnO_2[46]、CeO_2[47]、TiO_2[48]等。

MgO 涂覆正极材料可以有效地提高循环性能和倍率性能，具有改善富锂正极材料性能方面的潜力。Shi 等[38]通过熔融浸渍法合成了 MgO 包覆的 $Li[Li_{0.2}Mn_{0.54}Ni_{0.13}Co_{0.13}]O_2$，结果发现包覆后的正极材料虽然初始放电容量比原始材料略有降低，但表现出了良好的循环稳定性。室温条件下，在电流密度 200 $mA\cdot g^{-1}$ 下循环 100 圈后容量保持率为 96.4%，60℃高温下充放循环 50 圈后容量保持率仍可达到 94.3%，这源于 MgO 包覆层降低了电荷转移电阻并稳定循环期间活性物质的表面结构。为了得到方便可控的包覆层，Kou 等[49]利用原子层沉积法（ALD）在 $LiNi_{0.6}Co_{0.2}Mn_{0.2}O_2$ 正极材料上设计了可控的 MgO 涂层,得到了超薄 MgO 涂层。通过控制 MgO 的厚度，发现 ALD 循环优化 2 次的 $LiNi_{0.6}Co_{0.2}Mn_{0.2}O_2$ 正极在 1C 时 100 次循环后，可逆容量为 158 $mAh\cdot g^{-1}$，高于原材料（144 $mAh\cdot g^{-1}$），在 10C 下也可保持 130 $mAh\cdot g^{-1}$ 的可逆容量。

苏岳锋等[50]通过湿化学法制备了ZrO_2包覆$LiNi_{0.8}Co_{0.1}Mn_{0.1}O_2$材料。$ZrO_2$包覆层在高温处理过程中部分$Zr^{4+}$会掺杂进富锂正极材料表面晶格中，导致晶格参数c增大，重新构筑材料表面结构，形成“支柱效应”使材料层状结构在循环过程中得以保持。并且Zr^{4+}有效抑制高电位下Ni氧化态升高，使得4.3V和4.5V的截止电压下，材料在1C循环100周后容量保持率分别从84.89%和75.60%提高到97.61%和81.37%。

Al_2O_3 与基体材料反应生成的中间层能提高材料结构稳定性，物理隔绝材料与电解液接触，保护锂离子扩散通道；同时加入少量表面活性剂，可使 Al_2O_3 的改性效果更加显著。甘永平等[51]采用共沉淀法制备了 Al_2O_3 修饰富锂锰基正极材料，并将表面活性剂引入改性层中。结果表明通过引入表面活性剂十二烷基三甲基溴化铵(DTAB)可以使富锂锰基正极材料表面形成均匀的 Al_2O_3 改性层，减少正极材料与电解液直接接触。该复合材料在 600 $mA\cdot g^{-1}$ 电流密度下初始放电比容量为 186 $mAh\cdot g^{-1}$，100 次循环后中值电压衰减值仅为 0.131V，500 次循环后放电比容量仍高于 132 $mAh\cdot g^{-1}$，容量保持率高达 71%，表现出了出色的循环性能。Kobayashi 等[42]通过湿涂工艺用 Al_2O_3 对 $Li[Li_{0.2}Ni_{0.18}Co_{0.03}Mn_{0.58}]O_2$ 正极进行表面改性，经过逐步预循环，最终使 Al_2O_3 改性层和基体颗粒之间形成了 $LiM_{1-x}Al_xO_2$ 中间层，提高富锂正极材料的循环性能。电化学分析表明，在 50℃时，包覆改性的正极材料结合了 Al_2O_3 表面改性和预循环的协同作用，不仅显示出高放电容量（310 $mAh\cdot g^{-1}$），而且还具有优异的循环性能（30 个循环后容量没有衰减）。目前已经有许多关于 Al_2O_3 包覆纳米颗粒包覆的研究，而对一维（1D）富锂氧化物表面包覆的研究还未开展。为了探明 Al_2O_3 对一维富锂氧化物表面包覆机理，Chen 等[52]采用静电纺丝法制备了富锂锰基层状 $Li_{1.2}Mn_{0.54}Ni_{0.13}Co_{0.13}O_2$（LMNCO）纳米管，并用 Al_2O_3 其进行了包覆。研究发现在 LMNCO 和 Al_2O_3 包覆层之间可形成尖晶石结构（如图 1 所示），尖晶石结构可促进锂离子扩散，使改性后材料的初始库仑效率由 74.9%提高到 85.2%，且在 1C 下循环 90 次后仍具有 97.6%的容量保持率。

录用稿件，非最终出版稿

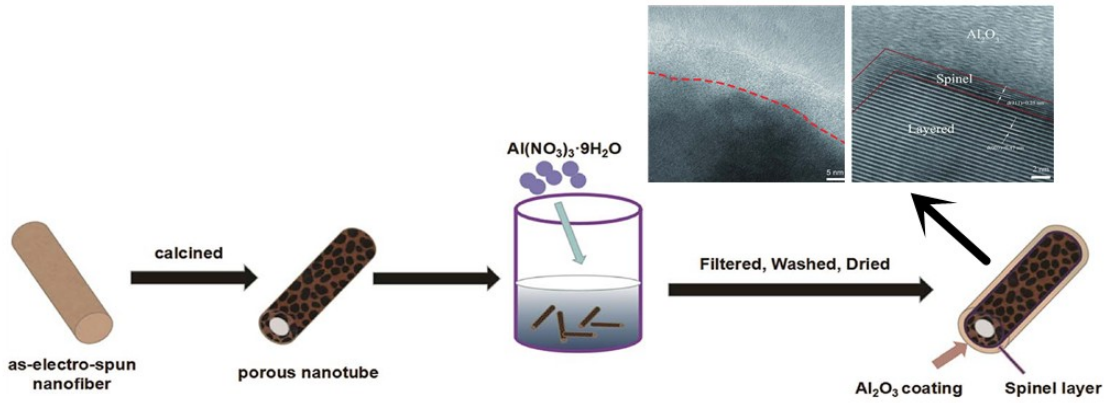


图 1 氧化铝包覆富锂纳米管的合成路线示意图[52]

Fig.1 Schematic diagram of the route to synthesize Al_2O_3-coating Li-rich nanotubes.[52]

锂离子电池在脱锂状态下的热稳定性对锂离子电池的安全性也至关重要。对于富锂层状氧化物，初始充电产生的氧气对电池系统是有害的。因此，具有储氧能力的金属氧化物被应用为富锂层状氧化物的改性材料。Yuan 等[47]利用 CeO_2 具有可逆氧化还原反应的特性，对 $Li(Li_{0.17}Ni_{0.2}Co_{0.05}Mn_{0.58})O_2$ 进行了改性。通过测定充电前后 Ce^{4+} 的含量，判断出初始电荷产生的氧气可以被吸附并储存在 $Li(Li_{0.17}Ni_{0.2}Co_{0.05}Mn_{0.58})O_2$ 氧化物表面的 CeO_2 纳米粒子中，在一定程度上改善了材料的热稳定性。Mohadese Rastgoo-Deylami 等[53]采用湿化学方法在 $Li_{1.2}Mn_{0.54}Ni_{0.13}Co_{0.13}O_2$ 粒子表面成功地包覆了厚度为 4～6nm 的氟掺杂锐钛矿型 TiO_2（FATO）。如图 2 所示，在首次充电到 4.8V 的过程中，富锂结构晶格中的氧(O^{2-})被逐渐提取并转化为更高的价态，如 O 和 O_2^-。这些氧转移到富锂颗粒的表面，与过渡金属离子和电解质发生化学反应，生成 SEI 膜。由于锐钛矿型二氧化钛 Ti 配位数为 6，O 配位数为 3，大量氧空位可以捕获释放的氧气，抑制 SEI 膜生成，提高富锂正极的热稳定性。

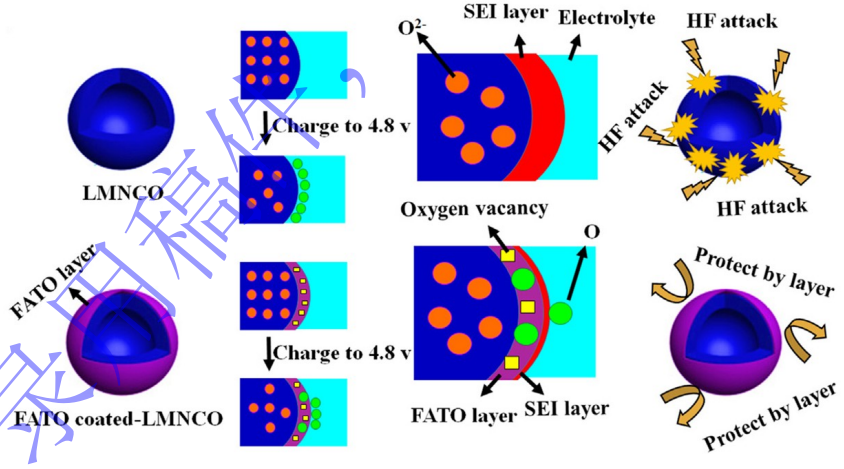


图 2 FATO 包覆 $Li_{1.2}Mn_{0.54}Ni_{0.13}Co_{0.13}O_2$ 颗粒中的氧空位机制示意图[53]

Fig.2 Schematic of oxygen vacancies mechanism in FATO coated-$Li_{1.2}Mn_{0.54}Ni_{0.13}Co_{0.13}O_2$ particle.[53]

2 氟化物包覆改性

高活性有机电解质的腐蚀是富锂材料结构不稳定的另一个重要因素。由于电解液在高电位下氧化后会产生 HF，会使正极材料中的过渡金属溶解，造成材料不可逆的容量损失，提高正极颗粒的界面稳定性以防止 HF 的侵蚀和形成较厚的固体电解质界面层（SEI），是高

录用稿件，非最终出版稿

压正极材料特别是富 Li 正极必须考虑的关键因素。金属氧化物包覆层在循环过程中因 HF 侵蚀会出现部分氟化物，产生应力使氧化物包覆层开裂脱落，因此直接采用氟化物包覆得到应用。目前研究中常用的氟化物主要包括：AlF_3[54]，MgF_2[55]，ZrF_4[56]，CoF_2[57]，CaF_2[58]等。

通过 AlF_3 包覆，可以降低高电位时氧活性，阻止正极材料表面电解液的氧化分解和 HF 侵蚀，抑制电荷转移电阻的增加[59]。因此，文献[54]报道了一种简便、经济高效且可扩展的固态反应（图 3）将获得的前驱体与 Li_2CO_3（5%过量）和 AlF_3（3%过渡金属）混合，并在 970℃下烧结 15 小时以获得改性富锂正极材料（LMNCAF）。经过测试，LMNCAF 明显具有更加优异的电化学性能，LMNCAF 的初始放电容量高达 291 $mAh\cdot g^{-1}$，并且在 99 次 0.2C 充放电循环后仍有 211 $mAh\cdot g^{-1}$ 放电容量，同时也显示出更好的倍率性能。

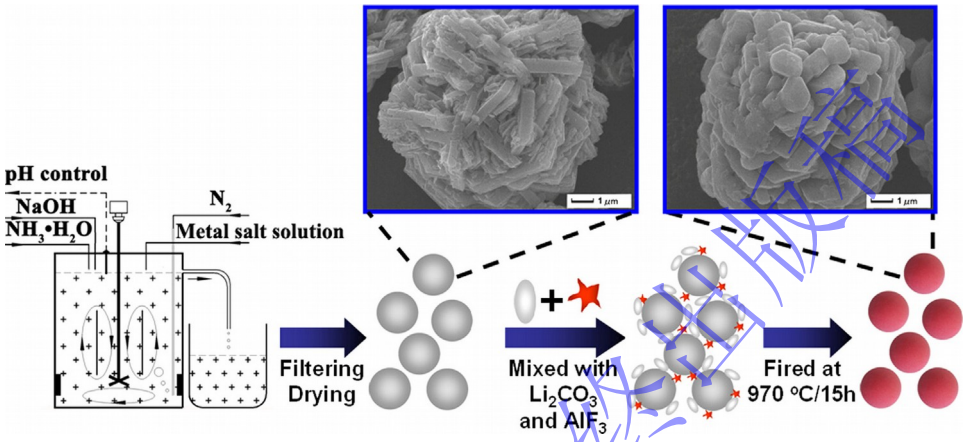


图 3 LMNCAF 合成的示意图[54]

Fig.3 Schematic illustration of the synthesis of LMNCAF.[54]

Abdelghany 等[60]认为不同制备方法和改性层的厚度对锂离子电池的电化学性能有着不可忽视的影响，他们采用化学沉积法在 $Li_{1.2}Ni_{0.2}Mn_{0.6}O_2$ 上沉积了 2-5nm 厚的 AlF_3 层，并认为涂层诱导富锂层状氧化物的预活化是其电化学性能提高的主要原因。结果显示，5wt%AlF_3 富锂材料在 0.1C 经过 55 次循环后容量保持稳定（250 $mAh\cdot g^{-1}$），并且倍率容量也得到了提高。富锂锰基正极材料在高工作电压下会导致电解液的氧化，从而导致严重的容量衰减[61]。为了解决这一问题，Zheng 等[62]发现用 AlF_3 包覆改性后，从层状正极材料中提取的氧的活性大大降低。以上研究结果再次证明，AlF_3 涂层可有效的稳定正极材料电极/电解质界面。

为了提高电池的循环稳定性和热稳定性，Chong 等[57]通过常规湿化学技术在富锂材料（LNMO）上原位合成 CoF_2 纳米保护层，使材料获得优异的循环稳定性（图 4a），1%CoF_2 涂层正极在 0.1C 下 100 次循环后容量保持率为 93.0%，即使在 5C 时仍具有 167.5 $mAh\cdot g^{-1}$ 的放电容量。这得益于 CoF_2/LiF 的电化学转化反应：$CoF_2+2Li^++2e^-\rightarrow Co+2LiF$，减少了不可逆的 O_2 释放量，使界面反应减弱，抑制了反复循环过程中从正极表面引发并逐渐扩散到正极层状结构内部的尖晶石相变。Sun 等[55]通过溶胶-凝胶法合成了 $Li[Li_{0.2}Ni_{0.17}Co_{0.07}Mn_{0.56}]O_2$ 粉末，并用 MgF_2 对其进行表面修饰。研究表明，MgF_2 层可抑制固体电解质中间相（SEI）膜的不良生长，显示出优异的热稳定性。通过图 4b 可以看出 1%的 MgF_2 表面改性的富锂电极与原始材料相比，其放热反应温度降低了 12℃。

录用稿件，非最终出版稿

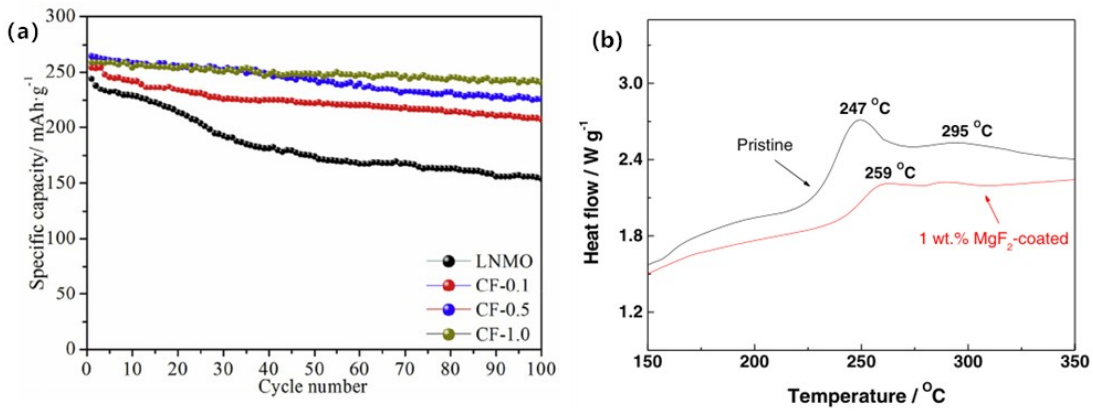


图 4 (a)原始 LNMO 及不同比例 CoF_2 改性材料的循环性能；(b)充电状态（4.8V）下原始和 1wt%MgF_2 修饰富锂电极的热重曲线[55, 57]

Fig.4 (a) Cycling properties of bare LNMO and modified materials with different proportions of CoF_2; (b) DSC tracking of the original and 1wt%MgF_2 coated Lithium-rich electrode under charged state (4.8V).[55, 57]

通过重新认识表面涂层的作用机理，Niu 等[63]认为结合表面涂层和体掺杂的优点可以进一步提高富锂锰基材料的性能，并用化学沉积法在富锂锰基材料表面制备了 YF_3，利用浓度梯度驱动 Y^{3+}和 F^-的扩散，触发表面结构转变，形成尖晶石表层，有助于提高速率性能。此外，部分 F^-也可与过渡金属结合，减少了过渡金属的溶解，抑制了循环过程中的相变。

3 碳包覆改性

金属氧化物、金属氟化物这些表面改性材料是通过减少活性富锂正极颗粒与电解质之间的直接接触来提高材料性能的，但以上大多数材料是电绝缘的，因此会导致表面上的电子电阻增加，最终导致高倍率性能差。因此，石墨烯[64, 65]，多孔碳[66-68]，纳米碳纤维[69]，碳纳米管[70]等炭材料借助导电网络构建混合结构，可以有效减少材料电阻，同时碳的涂覆也可使正极材料表面形成尖晶石结构，最终提高正极材料的电化学性能。

为了改善纳米级富锂正极材料颗粒与集流体之间的导电接触，Jiang[64]等报道了具有优异电化学性能的石墨烯包裹的富锂正极材料（LMNCO-G）。通过石墨烯片包裹直径 200-300nm 左右的富锂纳米颗粒，构建了具有混合结构的正极复合材料。对于这种混杂的结构，石墨烯优异的电导率赋予 LMNCO-G 复合材料以优异的电化学性能，100 个循环后的容量保持率保持在 90%以上，远高于原始富锂材料的 54%。Song 等[65]采用化学氧化法在富锂正极表面构建氧化石墨烯包覆层并进行后续退火处理，退火过程会导致正极颗粒表面层状结构转变为尖晶石结构，为锂离子提供了快速的转移通道，进而改善富锂正极材料的倍率性能。改性后的样品在 12.5 $mA\cdot g^{-1}$的电流密度下显示出了非常高的放电容量(313 $mAh\cdot g^{-1}$)，在 2500 $mA\cdot g^{-1}$的极高电流密度下可显示出 201 $mAh\cdot g^{-1}$的放电容量。

涂覆碳层使富锂材料表面形成尖晶石结构是导致改性富锂正极材料电化学性能增强的原因。Song 等[68]的工作支持了富锂层状正极的表面特征对电化学性能的影响不仅在于循环性能，还在于速率性能的观点。他们通过水热法和退火工艺制备了涂覆有碳层的 $Li(Li_{0.2}Mn_{0.54}Ni_{0.13}Co_{0.13})O_2$ 正极材料。如图 5 所示，与没有涂层的原始正极材料相比，碳的涂覆过程导致颗粒表面区域从 C/2m 对称的 Li_2MnO_3 类结构域转变为立方-尖晶石结构域，并伴随 Mn 的价态的改变，在 0.2C 下循环 100 次后，放电容量为 182 $mAh\cdot g^{-1}$，容量保持率

录用稿件，非最终出版稿

为 92%。另外，退火处理可以增加碳层的电导率，使改性材料在 10C 速率下具有 100 mAh·g^{-1}的放电容量和 70%容量保持率，而原始材料对应的值只有 50 mAh·g^{-1}和 44%。

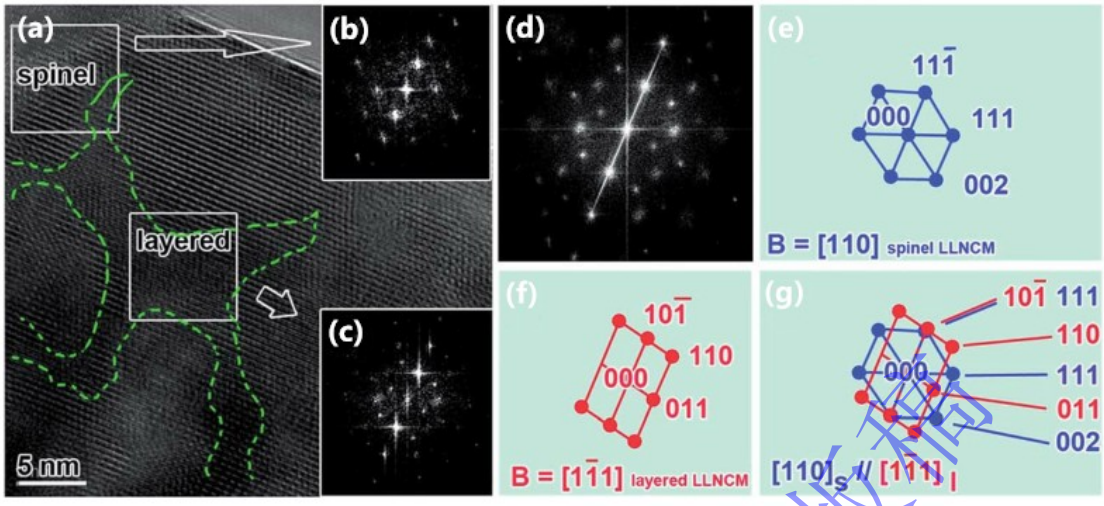


图 5 (a)HRTEM 图像显示了由混合尖晶石和层状结构组成的颗粒表面区域，(b, c)为图 a 中对应区域的电子衍射图谱，(e, f)为两相的晶型排布，及(g)合并后的排布方式;两相的晶带轴分别为[111]和[110]。（a）中的绿色虚线突出显示了由尖晶石域包围的层状域[68]

Fig.5 (a) HRTEM image showing surface regions of the particle composed of mixed spinel and layered structures inside, (b) and (c) fast Fourier transforms (FFT) to sub areas in (a) with indexes shown in (e) and (g), (d) FFT to (a) with two-phase index shown in (g). The zone axis with respect to the two phases are $[111]_{layered}$ and $[110]_{spinel}$. Green dash lines in (a) highlight the layered domain, which is enclosed by the spinel domain.[68]

构建导电网络结构可以为材料提供较大的比表面积，为电子和锂离子提供快速的传输通道，并且外部的碳结构还起到保护层的作用，防止内部氧化物在充放电循环过程中与电解质中的 HF 反应，从而明显改善富锂正极材料的电化学性能。Ma 等[69]用简便的静电纺丝法合成了碳纳米纤维网络包覆的 $Li_{1.2}Mn_{0.54}Ni_{0.13}Co_{0.13}O_2$ 正极材料，纳米纤维修饰的 $Li_{1.2}Mn_{0.54}Ni_{0.13}Co_{0.13}O_2$ 颗粒样品的首次放电容量较低，但库仑效率从 76.2%提高到 82.5%，经过 100 个循环后，仍有 80.5%的容量保持率。Yang[70]等通过喷雾干燥技术将均匀的碳纳米管（CNT）网紧密地连接在层状 $Li_{1.2}Mn_{0.54}Ni_{0.13}Co_{0.13}O_2$ 正极材料的表面上使锂离子扩散、电荷转移反应的动力学得到增强。包覆后的材料在 0.2C 下显示出更高的初始放电容量 250.5 mAh·g^{-1}，初始库仑效率从 74.3%提高到 81.7%，这为富锂正极材料的碳材料包覆改性提供了一个新思路。

在上述报道中，碳是在合成富锂正极材料的基础上引入的，这在一定程度上可以称为非原位生长方法。与非原位获得的碳相比，原位生成的碳更有利于与基体形成紧密的结合。Lu 等[71]通过采用溶剂热法和碳热还原法利用生物质葡萄糖作为碳源成功地制备了一种异质结构富锂正极材料（图 6），该材料在 0.2C 下具有 313.9 mAh·g^{-1}的高放电容量和在 5C 下 186.1 mAh·g^{-1}的优异倍率性能。尖晶石相和碳的双重保护层也有助于提高样品的容量保持率，1C 下循环 100 次后，仍有 227.3 mAh·g^{-1}的容量。Fu 等[72]用溶胶-凝胶法以活性炭（AC）为模板和碳源，成功制备了一种新型碳改性的 $Li_{1.2}Mn_{0.54}Ni_{0.13}Co_{0.13}O_2$ 富锂正极（LLMO）。结果表明，LLMO@AC 与纯 LLMO 和以葡萄糖为碳源合成的 LLMO 相比，电极具有更低的电荷转移电阻和更高的锂离子扩散系数。表现出更高的速率容量和更好的循环性能。

录用稿件，非最终出版稿

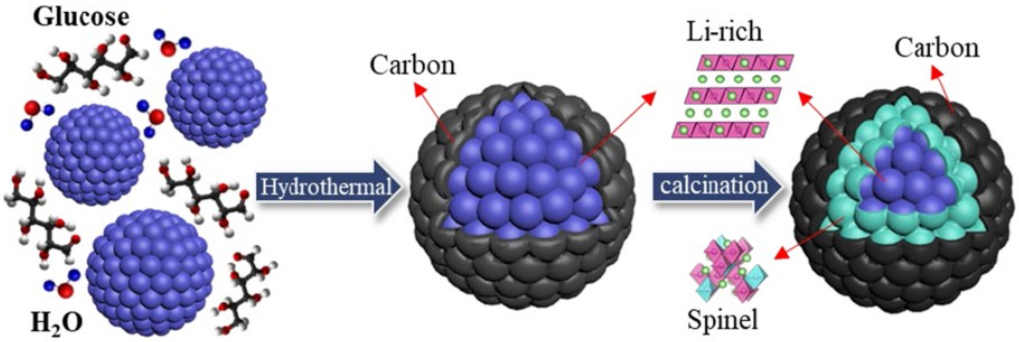


图 6 生物质葡萄糖作为碳源包覆富锂材料示意图[71]

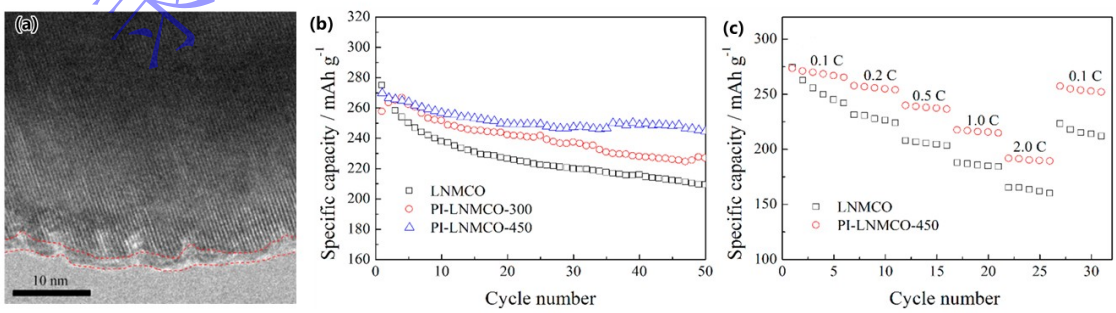
Fig.6 Schematic diagram of biomass glucose as carbon source coated lithium-rich material.[71]

4 导电聚合物包覆改性

氧化物、氟化物和碳材料可以在一定程度上改善富锂正极材料的电化学性能。然而，选用这些无机材料进行表面修饰存在以下问题：（1）常规的方法很难将这些无机材料均匀地涂覆在颗粒表面；（2）制备过程通常需要退火处理以形成结晶涂层，这不仅需要消耗更多的额外能量，而且容易破坏大块材料的晶体结构；（3）无机材料涂层的电子/离子导电性通常很弱，不利于基体材料速率性能的提升。另外一方面，选择导电聚合物作为涂层材料可以避免上述缺点。

聚苯胺具有电荷储存能力高、电化学性能良好和可逆的氧化/还原特性等特点，在复合物电极中既可作为导电基质又可作为活性物质，已经被应用于储能电极材料中。Wang 等[73]通过原位聚合成功地将聚苯胺（PANI）均匀涂覆在层状尖晶石杂化结构的球形富锂正极材料表面。PANI 涂层和层状-尖晶石复合结构的结合使这项工作与其他报道的 PANI 包覆富锂正极材料相比显示出更好的倍率性能，在 10C 高倍率下放电容量为 146.2 mAh·g^{-1}，在 0.5C 下经过 200 次循环后，容量保持率高达 92.4%。

聚酰胺酸（PAA）具有优异的成膜能力，加上其对过渡金属氧化物表面的强亲和力，有助于在活性材料表面形成高连续性的聚酰亚胺（PI）包覆层。Zhang 等[74]首次利用 PAA 的热酰亚胺化过程成功地在富锂正极材料（LNMCO）的表面上成功地涂覆了 PI 涂层（约 3nm）。PAA 的热处理温度对 PAA 酰亚胺化起关键作用。研究表明，在 450℃处理的 PI-LNMCO 的表面上（图 7a），PAA 膜完全转变为稳定的 PI 膜，使电极/电解液界面在高电压（≥4.5V）下稳定，从而带来更好的循环性能，在 50 个循环后提供了 244.6 mAh·g^{-1} 的更高放电容量，容量保持率为 90.6%。且部分 Mn（IV）还原为 Mn（III），说明电荷转移发生在 PI 层和 LNMCO 之间，聚酰亚胺纳米层可以有效地将富锂正极材料与电解液分离，并在高电压下稳定其界面，为材料带来了更好的倍率性能。



录用稿件，非最终出版稿

图 7 (a)PI-LNMCO-450 的 TEM 图像；LNMCO 和 PI-LNMCO-450 在 2.0-4.8V 电压范围内的(b)循环行为和(c)倍率性能[74]

Fig.7 (a) TEM images of PI-LNMCO-450 samples. (b) cyclic behaviors of LNMCO and PI-LNMCO-450, (c) rate performances in the voltage range of 2.0－4.8V.[74]

聚丙烯酸锂（LiPPA）作为一种离子导电聚合物，具有良好的成膜能力，也与过渡金属氧化物表面有很强的亲和力，在高工作电压（~4.5v）下仍能保持稳定，从而在基体材料表面形成均匀稳定的 Li 导电涂层。Mu 等[75]设计了酸性聚丙烯酸锂和聚吡咯（PPy）混合涂层对 $Li_{1.2}Ni_{0.2}Mn_{0.6}O_2$ 正极材料进行改性。LiPPA-PPy 涂层具有离子和电子导电性，能保护活性材料免受酸性物质的腐蚀，减轻表面副反应。此外，一部分锂可以在涂层形成过程中进行化学预萃取，提供了优越的循环性能和倍率能力（图 8b、c）。

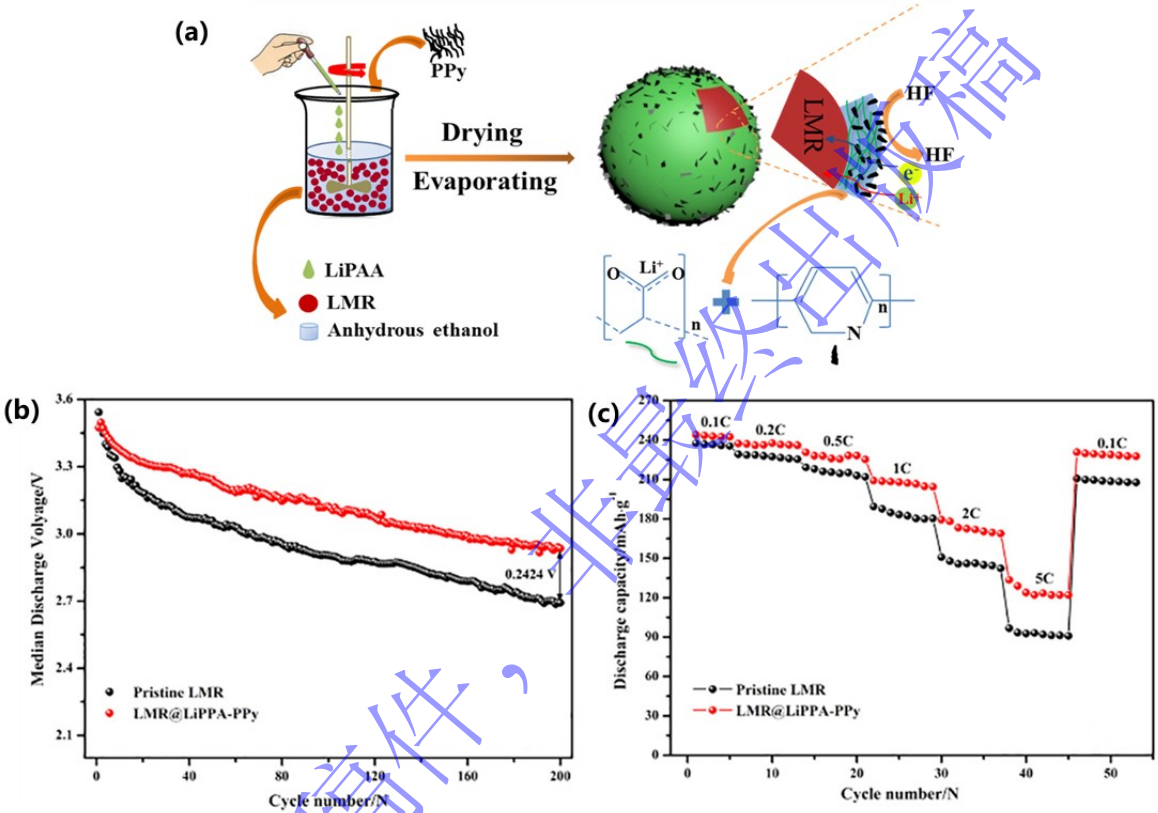


图 8 (a) LiPPA-PPy 的湿法涂装过程；原始富锂材料和 LiPPA-PPy 改性材料的(b)循环性能(c)倍率性能[75]

Fig.8 (a)The wet-coating process of LiPPA-PPy. (b) The cyclic (c) rate performance of pristine Li-rich materials and LiPPA-PPy modified materials. [75]

利用多种聚合物合成的复合材料对正极材料进行包覆也可以明显提高电化学性能。Wu 等[76]通过共沉淀和湿涂法合成富锂的 $Li_{1.2}Ni_{0.2}Mn_{0.6}O_2$ 和聚（3,4-乙撑二氧噻吩）：聚（苯乙烯磺酸盐）（PEDOT：PSS）的改性的复合材料。包覆 PEDOT：PSS 涂层后，$Li_{1.2}Ni_{0.2}Mn_{0.6}O_2$ 的结构稳定性大大增强，并且电子电导率增加，涂覆量为 3wt%的复合样品比原始材料具有更好的倍率能力和循环性能，在 0.1C 下进行 100 个循环后，具有 286.5

录用稿件，非最终出版稿

mAh·g^{-1}的初始放电容量，1C 时，容量仍保持 146.9 mAh·g^{-1}，远高于原始材料的放电比容量（96 mAh·g^{-1}）。

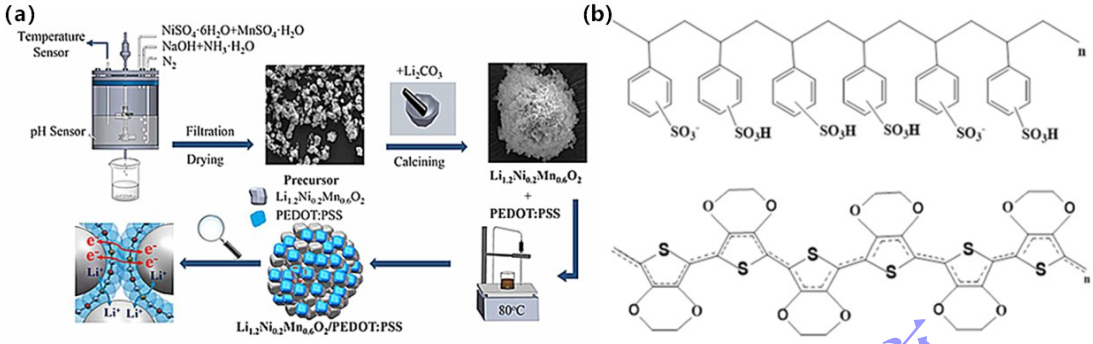


图 9 (a) $Li_{1.2}Ni_{0.2}Mn_{0.6}O_2$/PEDOT:PSS 样品合成示意图；(b)PEDOT:PSS 结构[76]

Fig.9 (a) Synthesis of $Li_{1.2}Ni_{0.2}Mn_{0.6}O_2$/PEDOT:PSS samples; (b) Structure of PEDOT:PSS [76]

5 锂离子导体包覆改性

大多数涂层材料是绝缘的或电子导电材料，这是阻碍锂离子扩散的障碍，很少有研究使用锂离子导体作为改性剂。锂离子导体为锂离子快速扩散提供了动力学条件，从而显著提高电池的功率密度和高压下的循环性能。

Li_3PO_4作为一种快速锂离子导体被广泛应用于$LiFePO_4$、三元等正极材料改性研究中，但对富锂正极材料包覆改性的系统研究尚未广泛开展。刘九鼎等[77]通过“碳酸盐共沉淀-沉淀转化-固相反应”方法,实现Li_3PO_4原位包覆和改性富锂锰基锂离子电池正极材料。结果表明当电压处于4.5V时，富锂锰基正极材料表面会重构为岩盐相，会阻碍锂离子扩散，使表观离子扩散系数（Dapp）减小。而Li_3PO_4作为锂离子导体材料，一方面物理阻隔了材料表面与电解液的副反应，另一方面为锂离子扩散提供通道，使得正极材料在0.5C电流密度下循环175圈后，放电比容量依然有191.1 mAh·g^{-1},容量保持率为81.8%，显示出良好的循环稳定性；在5C时容量可达143.8 mAh·g^{-1},远远大于未包覆材料(117.7 mAh·g^{-1})。这种微小提升在全电池中得到了放大，Li_3PO_4包覆层改性后全电池50圈容量保持率从61.2%提升至89.0%。

$LiCoPO_4$和$LiMnPO_4$是一种具有橄榄石结构的电化学活性材料，具有良好的结构稳定性，因此被认为是活性材料表面处理的一个很好的候选材料，如图 10 所示。Liu 等[78]通过共沉淀法用$LiCoPO_4$对$Li_{1.2}Ni_{0.18}Mn_{0.59}Co_{0.03}O_2$的表面进行改性，所得的纳米级$LiCoPO_4$颗粒倾向于以岛状形式堆积在$Li_{1.2}Ni_{0.18}Mn_{0.59}Co_{0.03}O_2$颗粒的表面上，而不是形成连续的薄层。对于 5mol%$LiCoPO_4$改性的样品，在 40 个循环后的放电容量为 231 mAh·g^{-1}，相当于其初始放电容量的 98%。Qiao 等[79]首次引入$LiMnPO_4$到富含 Li 的层状 Li（$Li_{0.17}Ni_{0.25}Mn_{0.58}$）$O_2$氧化物中进行表面改性，随着煅烧温度的升高非晶$LiMnPO_4$层与 Li（$Li_{0.17}Ni_{0.25}Mn_{0.58}$）$O_2$晶粒顶面之间的界面上会产生强烈的相互作用。在 400°C 下煅烧后的$LiMnPO_4$涂层样品的放电容量和高倍率性能得到了明显改善；在 500°C 下煅烧时，$LiMnPO_4$涂层样品显示出了出色的循环稳定性。

录用稿件，非最终出版稿

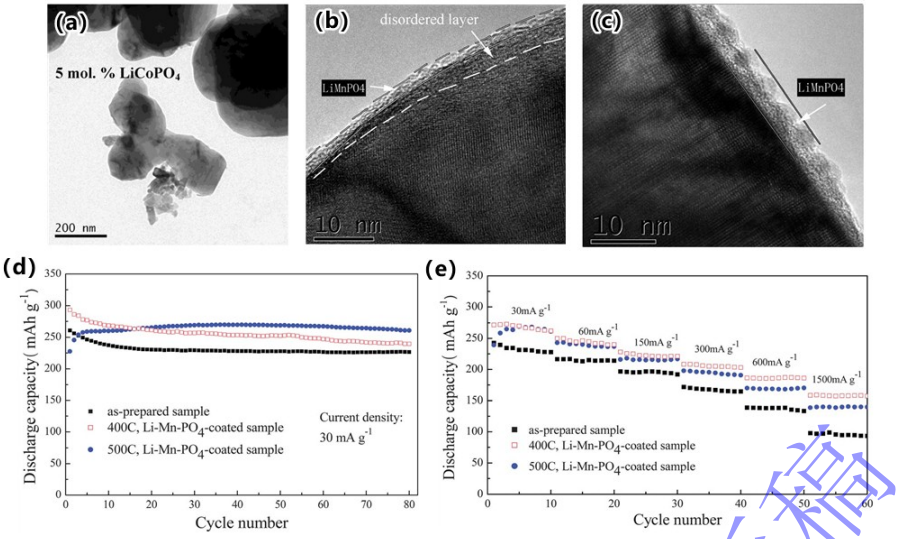


图 10（a）$LiCoPO_4$ 修饰 $Li_{1.2}Ni_{0.18}Mn_{0.59}Co_{0.03}O_2$ 的 TEM 图像；在(b)400℃和(c)500℃下煅烧制备的 Li-Mn-PO_4 涂层样品的 TEM 图像；在 400℃和 500℃下煅烧制备的 Li-Mn-PO_4 涂层样品的(d)循环性能和(e)倍率性能.[78, 79]

Fig.10 (a) TEM images of the $LiCoPO_4$ modified $Li_{1.2}Ni_{0.18}Mn_{0.59}Co_{0.03}O_2$;TEM images of the Li-Mn-PO4 coated samples after calcination at (b) 400℃and (c) 500℃; (d) Cycle performances and (e) rate capabilities of the as-prepared $Li(Li_{0.17}Ni_{0.25}Mn_{0.58})O_2$ and Li-Mn-PO_4 coated samples after calcination at 400℃ and 500℃.[78, 79]

钒基化合物，如 LiV_3O_8 可以在不改变其结构的情况下，每一配方单元可容纳三个额外的锂离子。因此，科研人员考虑将其应用在富锂正极材料中，期望有助于改善材料表面的稳定性，提高锂离子的扩散动力学。Xu 等[80]在 $Li_{1.2}Mn_{0.54}Ni_{0.13}Co_{0.13}O_2$（LMNC）微球表面成功地包覆了一层离子导体层，该涂层有利于提高 LMNC 的表面稳定性和锂的扩散性，在 1C 下循环 50 次后，容量保留率为 87.6%，倍率性能也远大于原始材料。以上研究证明这种策略对 LMNC 的修饰改性是有效的，并且可以应用于其它正极材料，以提高其性能。

6 结语与展望

上述几种材料作为包覆材料各具优缺点：（1）氧化物作为包覆改性材料具有种类多、结构稳定、减少界面副反应、防止氧流失等特点，但在高电压范围内因HF侵蚀会产生部分氟化物，使氧化物包覆层脱落；（2）氟化物可避免被电解液侵蚀，抑制SEI膜生长，提高材料热稳定性，但因氟化物材料的反应活性和结构不同具有一定毒性；（3）碳材料成本低、来源广泛，可在正极材料表面形成导电网络，同时碳的涂覆退火也可使正极材料表面形成尖晶石结构，降低正极材料表面电阻，提高电池倍率性能，但碳的制备及涂覆退火需要消耗更多的额外能量，提高成本；（4）导电聚合物通过原位聚合可以均匀地涂覆在正极材料表面，且导电聚合物材料本身具有良好的电化学性能，但其包覆工艺繁琐、影响因素复杂是制约其发展的重要因素；（5）锂离子导体可在材料表面结构发生改变，阻碍锂离子扩散时提供锂离子通道，降低表观离子扩散系数时，使电池电化学性能得到显著提升，但锂离子导体材料相对于其他包覆材料工业化成本较高。

对于今后富锂锰基正极材料包覆改性研究方向应致力于进一步丰富包覆手段（如双包覆掺杂包覆等），借助先进表征手段剖析改性机理。追求低成本、化简操作流程，将改性材料进行产业化。

目前，虽然对富锂材料的结构和充放电过程反应机理的研究取得了一定进展，但是对

录用稿件，非最终出版稿

富锂锰基正极材料是固溶体结构还是两相复合结构仍然存在争议；材料首次充放电后结构的变化以及后续循环过程中的脱嵌锂机制也尚不清楚，可借助传统三元材料的研究经验继续深入。此外，对于富锂锰基正极材料在全电池中的应用还有不足，开发与之对应的负极材料和高压电解液也是重要的研究方向。

录用稿件，非最终出版稿

参考文献

[1] John B G. Energy storage materials: A perspective[J]. Energy Storage Materials, 2015,1:158.

[2] Kumar S, Kumar S, Nayak P K, et al. Temperature and potential dependence electrochemical impedance studies of LiMn2O4[J]. Journal of Applied Electrochemistry, 2014,44(1):61.

[3] Thomas M G S R, David W I F, Goodenough J B, et al. Synthesis and structural characterization of the normal spinel Li[Ni2]O4[J]. Materials Research Bulletin, 1985,20(10):1137.

[4] Mizushima K, Jones P C, Wiseman P J, et al. LixCoO2 (0<x<-1): A new cathode material for batteries of high energy density[J]. Materials Research Bulletin, 1980,15(6):783.

[5] A. K P, K. S N, J. B G. Phospho‐olivines as Positive‐Electrode Materials for Rechargeable Lithium Batteries[J]. Journal of The Electrochemical Society, 2019,144(4):1188.

[6] Numata K, Sakaki C, Yamanaka S. Synthesis of Solid Solutions in a System of LiCoO2-Li2MnO3 for Cathode Materials of Secondary Lithium Batteries[J]. Chemistry Letters, 1997,1997(8):725.

[7] Numata K, Sakaki C, Yamanaka S. Synthesis and characterization of layer structured solid solutions in the system of LiCoO2‐Li2MnO3[J]. Solid State Ionics, 1999,117(3):257.

[8] Lu Z, Macneil D D, Dahn J R. Layered Cathode Materials Li [Ni x Li (1 / 3 − 2x / 3) Mn (2 / 3 − x / 3)] O 2 for Lithium-Ion Batteries[J]. Electrochemical and Solid State Letters, 2001,4(11):191.

[9] Thackeray M M, Johnson C S, Vaughey J T, et al. Advances in manganese-oxide ‘composite’ electrodes for lithium-ion batteries[J]. Journal of Materials Chemistry, 2005,15(23):2257.

[10] Johnson C S, Li N, Lefief C, et al. Anomalous capacity and cycling stability of xLi2MnO3 · (1 − x)LiMO2 electrodes (M = Mn, Ni, Co) in lithium batteries at 50 °C[J]. Electrochemistry Communications, 2007,9(4):787.

[11] Thackeray M M, Kang S, Johnson C S, et al. Li2MnO3-stabilized LiMO2 (M = Mn, Ni, Co) electrodes for lithium-ion batteries[J]. Journal of Materials Chemistry, 2007,17(30):3112.

[12] Wang Z, Yin Y, Ren Y, et al. High performance lithium-manganese-rich cathode material with reduced impurities[J]. Nano Energy, 2017,31:247.

[13] Chong S, Wu Y, Chen Y, et al. A strategy of constructing spherical core-shell structure of Li1.2Ni0.2Mn0.O2@Li1.2Ni0.4Mn0.4O2 cathode material for high-performance lithium-ion batteries[J]. Journal of Power Sources, 2017,356(Jul.15):153.

[14] Nayak P K, Erickson E M, Schipper F, et al. Review on Challenges and Recent Advances in the Electrochemical Performance of High Capacity Li‐ and Mn‐Rich Cathode Materials for Li‐Ion Batteries[J]. Advanced Energy Materials, 2018,8(8):1702397.

[15] Zuo Y, Li B, Jiang N, et al. A High‐Capacity O2‐Type Li‐Rich Cathode Material with a Single‐Layer Li2MnO3 Superstructure[J]. Advanced Materials, 2018,30(16):1707255.

[16] Zheng J, Yan P, Estevez L, et al. Effect of calcination temperature on the electrochemical properties of nickel-rich LiNi0.76Mn0.14Co0.10O2 cathodes for lithium-ion batteries[J]. Nano Energy, 2018,49:538.

[17] Assat G, Tarascon J M. Fundamental understanding and practical challenges of anionic redox activity in Li-ion batteries[J]. Nature Energy, 2018,3(5):373.

[18] Yang C, Gong Z, Zhao W, et al. Synthesis and Electrochemical Performance of Lithium Rich Cathode Materials xLi3NbO4·(1-x)LiMO2 (M=Mn, Co; 0 x 1) for Li-ion Batteries[J]. Acta Chimica Sinica, 2017,75(2):212.

[19] Gauthier M, Carney T J, Grimaud A, et al. Electrode‐Electrolyte Interface in Li-Ion Batteries: Current Understanding and New Insights[J]. Journal of Physical Chemistry Letters, 2015,6(22):4653.

[20] Yan P, Nie A, Zheng J, et al. Evolution of lattice structure and chemical composition of the surface reconstruction layer in Li1.2Ni0.2Mn0.6O2 cathode material for lithium ion batteries[J]. Nano Letters, 2015,15(1):514.

[21] Bo X, Fell C R, Chi M, et al. Identifying surface structural changes in layered Li-excess nickel manganese oxides in high voltage lithium ion batteries: A joint experimental and theoretical studyt[J]. Energy & Environmental Science, 2011,4(6):2223.

录用稿件，非最终出版稿

[22] Oh P, Ko M, Myeong S, et al. A Novel Surface Treatment Method and New Insight into Discharge Voltage Deterioration for High‐Performance 0.4Li2MnO3‐0.6LiNi1/3Co1/3Mn1/3O2 Cathode Materials[J]. Advanced Energy Materials, 2014,4(16):1400631.

[23] Pang S, Xu K, Wang Y, et al. Enhanced electrochemical performance of Li-rich layered cathode materials via chemical activation of Li2MnO3 component and formation of spinel/carbon coating layer[J]. Journal of Power Sources, 2017,365:68.

[24] Chen D, Zheng F, Li L, et al. Effect of Li3PO4 coating of layered lithium-rich oxide on electrochemical performance[J]. Journal of power sources, 2017,341:147.

[25] Zheng F, Ou X, Pan Q, et al. Nanoscale gadolinium doped ceria (GDC) surface modification of Li-rich layered oxide as a high performance cathode material for lithium ion batteries[J]. Chemical engineering journal (Lausanne, Switzerland : 1996), 2018,334:497.

[26] Wen X, Liang K, Tian L, et al. Al2O3 coating on Li1.256Ni0.198Co0.082Mn0.689O2.25 with spinel-structure interface layer for superior performance lithium ion batteries[J]. Electrochimica Acta, 2018,260:549.

[27] Seteni B, Rapulenyane N, Ngila J C, et al. Coating effect of LiFePO4 and Al2O3 on Li1.2Mn0.54Ni0.13Co0.13O2 cathode surface for lithium ion batteries[J]. Journal of Power Sources, 2017,353:210.

[28] Wang D, Zhang X, Xiao R, et al. Electrochemical performance of Li-rich Li[Li 0.2 Mn 0.56 Ni 0.17 Co 0.07]O 2 cathode stabilized by metastable Li 2 SiO 3 surface modification for advanced Li-ion batteries[J]. Electrochimica Acta, 2018,265:244.

[29] Yang C, Liao P, Wu Y, et al. Electrochemical performance of Li-rich oxide composite material coated with Li0.75La0.42TiO3 ionic conductor[J]. Applied Surface Science, 2017,399:670-.

[30] Ting-Feng, Yi, Yan-Mei, et al. Enhanced electrochemical property of FePO4-coated LiNi0.5Mn1.5O4 as cathode materials for Li-ion battery[J]. Science Bulletin, 2017,62(14):1004.

[31] Xiao B, Wang B, Liu J, et al. Highly stable Li1.2Mn0.54Co0.13Ni0.13O2 enabled by novel atomic layer deposited AlPO4 coating[J]. Nano Energy, 2017,34:120-.

[32] Kong J, Zhai H, Qian X, et al. Improved electrochemical performance of Li1.2Mn0.54Ni0.13Co0.13O2 cathode material coated with ultrathin ZnO[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2017,848.

[33] Zhao Y, Lv Z, Xu T, et al. SiO2 coated Li1.2Ni0.2Mn0.6O2 as cathode materials with rate performance, HF scavenging and thermal properties for Li-ion batteries[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2017,715:105.

[34] He L, Xu J, Han T, et al. SmPO4-coated Li1.2Mn0.54Ni0.13Co0.13O2 as a cathode material with enhanced cycling stability for lithium ion batteries[J]. Ceramics International, 2017,43(6):5267.

[35] Pan W, Peng W, Yan G, et al. Suppressing the Voltage Decay and Enhancing the Electrochemical Performance of Li1.2Mn0.54Co0.13Ni0.13O2 by Multifunctional Nb2O5 Coating[J]. Energy technology, 2018,6(11):2139.

[36] Meng H, Li L, Liu J, et al. Surface modification of Li-rich layered Li[Li0.17Ni0.17Co0.10Mn0.56]O2 oxide with LiV3O8 as a cathode material for Li-ion batteries[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2017,690:256.

[37] Zuo C, Du Y H, Zhang P, et al. Electrochemical Performance of Li1.2Mn0.54Ni0.13Co0.13O2 Lithium-enriched Cathode Materials Coated with Al2O3[J]. Chinese Journal of Materials Research, 2020,34(08):621
（左成, 杜云慧, 张鹏, 等. Al_2O_3包覆Li_(1.2)Mn_(0.54)Ni_(0.13)Co_(0.13)O_2富锂正极材料的电化学性能[J]. 材料研究学报, 2020,34(08):621.）

[38] Shi S J, Tu J P, Tang Y, et al. Enhanced cycling stability of Li[Li0.2Mn0.54Ni0.13Co0.13]O2 by surface modification of MgO with melting impregnation method[J]. Electrochimica Acta, 2013,88:671.

[39] Chen Y, Wang X, Zhang J, et al. Al2O3-coated Li1.2Mn0.54Ni0.13Co0.13O2 nanotubes as cathode materials for high-performance lithium-ion batteries[J]. RSC Advances, 2019,9(4):2172.

[40] Su N, Lyu Y, Gu R, et al. Al2O3 coated Li1.2Ni0.2Mn0.2Ru0.4O2 as cathode material for Li-ion batteries[J].

录用稿件，非最终出版稿

Journal of Alloys and Compounds, 2018,741:398.

[41] Dannehl N, Steinmuller S O, Szabo D V, et al. High-Resolution Surface Analysis on Aluminum Oxide-Coated Li1.2Mn0.55Ni0.15Co0.1O2 with Improved Capacity Retention[J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2018,10(49):43131.

[42] Kobayashi G, Irii Y, Matsumoto F, et al. Improving cycling performance of Li-rich layered cathode materials through combination of Al2O3-based surface modification and stepwise precycling[J]. Journal of power sources, 2016,303:250.

[43] Wang Z, Liu E, Guo L, et al. Cycle performance improvement of Li-rich layered cathode material Li[Li0.2Mn0.54Ni0.13Co0.13]O2 by ZrO2 coating[J]. Surface & Coatings Technology, 2013,235:570.

[44] Kong J, Zhai H, Qian X, et al. Improved electrochemical performance of Li1.2Mn0.54Ni0.13Co0.13O2 cathode material coated with ultrathin ZnO[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2017,694:848.

[45] Şahan H, Goktepe H, Patat ^, et al. Effect of the Cr2O3 coating on electrochemical properties of spinel LiMn2O4 as a cathode material for lithium battery applications[J]. Solid State Ionics, 2010,181(31):1437.

[46] Chen C, Geng T, Du C, et al. Oxygen vacancies in SnO2 surface coating to enhance the activation of layered Li-Rich Li1.2Mn0.54Ni0.13Co0.13O2 cathode material for Li-ion batteries[J]. Journal of Power Sources, 2016,331:91.

[47] Yuan W, Zhang H, Liu Q, et al. Surface modification of Li(Li0.17Ni0.2Co0.05Mn0.58)O2 with CeO2 as cathode material for Li-ion batteries[J]. Electrochimica Acta, 2014,135:199.

[48] Zheng J, Li J, Zhang Z, et al. The effects of TiO2 coating on the electrochemical performance of Li[Li0.2Mn0.54Ni0.13Co0.13]O2 cathode material for lithium-ion battery[J]. Solid State Ionics, 2008,179(27):1794.

[49] Kou H R, Li X F, Liu W, et al. Atomic Layer Deposition of Ultrathin MgO Coating onto LiNi0.6Co0.2Mn0.2O2[J]. Journal of University of Electronic Science and Technology of China, 2020,49(01):3 (寇华日, 李喜飞, 刘文, 等. 原子层沉积MgO薄膜改性LiNi_(0.6)Co_(0.2)Mn_(0.2)O_2（英文）[J]. 电子科技大学学报, 2020,49(01):3.)

[50] Su Y F, Zhang Q Y, Chen L, et al. Effects of ZrO2 Coating on Ni-rich LiNi0.8Co0.1Mn0.1O2 Cathodes with Enhanced Cycle Stabilities[J]. Acta Physico-Chimica Sinica, 2021,37(3):2005062.
（苏岳锋, 张其雨, 陈来, 等. ZrO2包覆高镍LiNi0.8Co0.1Mn0.1O2正极材料提高其循环稳定性的作用机理[J]. 物理化学学报,2021,37(3):2005062.）

[51] Gan Y, Lin P P, Huang H, et al. Effects of Surfactants on Al2O3-Modified Li-Rich Layered Metal Oxide Cathode Materials for Advanced Li-Ion Batteries[J]. Acta Physico-Chimica Sinica, 2017,33(06):1189.
（甘永平, 林沛沛, 黄辉, 等. 表面活性剂对氧化铝修饰富锂锰基正极材料的影响[J]. 物理化学学报, 2017,33(06):1189.）

[52] Chen Y, Wang X, Zhang J, et al. Al2O3-coated Li1.2Mn0.54Ni0.13Co0.13O2 nanotubes as cathode materials for high-performance lithium-ion batteries[J]. RSC Advances, 2019,9(4):2172.

[53] Rastgoodeylami M, Javanbakht M, Omidvar H. Enhanced performance of layered Li1.2Mn0.54Ni0.13Co0.13O2 cathode material in Li-ion batteries using nanoscale surface coating with fluorine-doped anatase TiO2[J]. Solid State Ionics, 2019,331:74.

[54] Pang S, Wang Y, Chen T, et al. The effect of AlF3 modification on the physicochemical and electrochemical properties of Li-rich layered oxide[J]. Ceramics International, 2016,42(4):5397.

[55] Sun S, Wan N, Wu Q, et al. Surface-modified Li[Li0.2Ni0.17Co0.07Mn0.56]O2 nanoparticles with MgF2 as cathode for Li-ion battery[J]. Solid State Ionics, 2015,278:85.

[56] Zhang X, Yang Y, Sun S, et al. Multifunctional ZrF4 nanocoating for improving lithium storage performances in layered Li[Li0.2Ni0.17Co0.07Mn0.56]O2[J]. Solid State Ionics, 2016,284:7.

录用稿件，非最终出版稿

[57] Chong S, Chen Y, Yan W, et al. Suppressing capacity fading and voltage decay of Li-rich layered cathode material by a surface nano-protective layer of CoF2 for lithium-ion batteries[J]. Journal of Power Sources, 2016,332(nov.15):230.

[58] Liu X, Liu J, Huang T, et al. CaF2-coated Li1.2Mn0.54Ni0.13Co0.13O2 as cathode materials for Li-ion batteries[J]. Electrochimica Acta, 2013,109:52.

[59] Zheng J M, Zhang Z R, Wu X B, et al. The Effects of AlF3 Coating on the Performance of Li[Li0.2Mn0.54Ni0.13Co0.13]O2 Positive Electrode Material for Lithium-Ion Battery[J]. Journal of the Electrochemical Society, 2008,155(10):A775.

[60] Abdelghany A E, Eltawil R S, Hashem A M, et al. Improved electrochemical performance of LiNi0.5Mn0.5O2 by Li-enrichment and AlF3 coating[J]. Materialia, 2019,5:100207.

[61] Buchberger I, Seidlmayer S, Pokharel A, et al. Aging Analysis of Graphite/LiNi1/3Mn1/3Co1/3O2 Cells Using XRD, PGAA, and AC Impedance[J]. Journal of The Electrochemical Society, 2015,162(14):A2737.

[62] Zheng J, Zhang Z, Wu X B, et al. The Effects of AlF3 Coating on the Performance of Li [Li0.2Mn0.54Ni0.13Co0.13] O2 Positive Electrode Material for Lithium-Ion Battery[J]. Journal of The Electrochemical Society, 2008,155(10):A755.

[63] Niu B, Li J, Liu Y, et al. Re-understanding the function mechanism of surface coating: Modified Li-rich layered Li1.2Mn0.54Ni0.13Co0.13O2 cathodes with YF3 for high performance lithium-ions batteries[J]. Ceramics International, 2019,45(9):12484.

[64] Jiang K, Wu X, Yin Y, et al. Superior Hybrid Cathode Material Containing Lithium-Excess Layered Material and Graphene for Lithium-Ion Batteries[J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2012,4(9):4858.

[65] Song B, Lai M O, Liu Z, et al. Graphene-based surface modification on layered Li-rich cathode for high-performance Li-ion batteries[J]. Journal of Materials Chemistry, 2013,1(34):9954.

[66] Shi S J, Tu J P, Mai Y J, et al. Effect of carbon coating on electrochemical performance of Li1.048Mn0.381Ni0.286Co0.286O2 cathode material for lithium-ion batteries[J]. Electrochimica Acta, 2012,63(63):112.

[67] Liu J, Wang Q, Reejajayan B, et al. Carbon-coated high capacity layered Li[Li0.2Mn0.54Ni0.13Co0.13]O2 cathodes[J]. Electrochemistry Communications, 2010,12(6):750.

[68] Song B, Zhou C, Chen Y, et al. Role of carbon coating in improving electrochemical performance of Li-rich Li(Li0.2Mn0.54Ni0.13Co0.13)O2 cathode[J]. RSC Advances, 2014,4(83):44244.

[69] Ma D, Zhang P, Li Y, et al. Li1.2Mn0.54Ni0.13Co0.13O2-Encapsulated Carbon Nanofiber Network Cathodes with Improved Stability and Rate Capability for Li-ion Batteries[J]. Scientific Reports, 2015,5(1):11257.

[70] Yang S, Huang G, Hu S, et al. Improved electrochemical performance of the Li1.2Ni0.13Co0.13Mn0.54O2 wired by CNT networks for lithium-ion batteries[J]. Materials Letters, 2014,118:8.

[71] Lu D, Chen Y, Zheng C, et al. In-situ generate spinel phase on a glucose-derived carbon-coated lithium-rich layered oxide cathode materials and its improved electrochemical performance[J]. Ionics, 2020,26:2177.

[72] Fu X, Wang J, Zhang L, et al. Enhanced electrochemical performance of Li1.2Mn0.54Ni0.13Co0.13O2 prepared by using activated carbon as template and carbon source[J]. Ionics, 2020,26(9):4423.

[73] Wang D, Wang X, Yang X, et al. Polyaniline modification and performance enhancement of lithium-rich cathode material based on layered-spinel hybrid structure[J]. Journal of Power Sources, 2015,293:89.

[74] Zhang J, Lu Q, Fang J, et al. Polyimide encapsulated lithium-rich cathode material for high voltage lithium-ion battery.[J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2014,6(20):17965.

[75] Mu K, Tao Y, Peng Z, et al. Surface architecture modification of high capacity Li1.2Ni0.2Mn0.6O2 with synergistic conductive polymers LiPPA and PPy for lithium ion batteries[J]. Applied Surface Science, 2019,495:143503.

录用稿件，非最终出版稿

[76] Wu F, Liu J, Li L, et al. Surface Modification of Li-rich Cathode Materials for Lithium-ion Batteries with PEDOT:PSS Conducting Polymer[J]. Acs Appl Mater Interfaces, 2016,8(35):23095.

[77] Liu J D, Zhang Y D, Liu J X, et al. In-situ Li3PO4 Coating of Li-Rich Mn-Based Cathode Materials for Lithium-ion Batteries[J]. Acta Chimica Sinica, 2020,78(12):1426.
（刘九鼎，张宇栋，刘俊祥，等. 磷酸锂原位包覆富锂锰基锂离子电池正极材料[J]. 化学学报，2020,78(12):1426.）

[78] Liu B, Zhang Q, He S, et al. Improved electrochemical properties of Li1.2Ni0.18Mn0.59Co0.03O2 by surface modification with LiCoPO4[J]. Electrochimica Acta, 2011,56(19):6748.

[79] Qiao Q, Zhang H, Li G R, et al. Surface modification of Li-rich layered Li(Li0.17Ni0.25Mn0.58)O2 oxide with Li－Mn－PO4 as the cathode for lithium-ion batteries[J]. Journal of Materials Chemistry, 2013,1(17):5262.

[80] Xu C, Yu H, Guo C, et al. Surface modification of Li1.2Mn0.54Ni0.13Co0.13O2 via an ionic conductive LiV3O8 as a cathode material for Li-ion batteries[J]. Ionics, 2019,25(10):4567.

录用稿件，非最终出版稿