

文章编号 1672-6634(2023)03-0056-08

DOI 10.19728/j.issn1672-6634.2023010007

Al₂O₃/LiAlO₂ 表面包覆改性 LiNi_{1/3}Co_{1/3}Mn_{1/3}O₂ 三元正极材料研究

王 泽¹,唐淑璟¹,李素华¹,张可翔^{1,2},彭洪亮^{1,2},闫二虎^{1,2},孙立贤^{1,2}

(1. 桂林电子科技大学 材料科学与工程学院,广西 桂林 541004; 2. 广西信息材料构效关系重点实验室,广西 桂林 541004)

摘 要 三元正极材料因比容量高、成本低和较为环保而备受研究者的关注和青睐,但其循环稳定性与倍率性能较差。通过固相包覆法制备了纳米 Al₂O₃ 以及 LiAlO₂ 包覆的 LiNi_{1/3}Co_{1/3}Mn_{1/3}O₂ 材料,对所制备材料的结构及形貌进行系统表征,结果表明,两种包覆均在保持正极材料结构的基础上成功形成了表面包覆层。电化学性能测试表明,用质量分数为 1% 的 Al₂O₃ 包覆时,其初始放电容量从原始材料的 159 mA·h·g⁻¹ 提升至 162.57 mA·h·g⁻¹,循环 35 次的容量保持率由 74.38% 提升至 94.89%;用质量分数为 3% 的 LiAlO₂ 包覆时,初始放电比容量提升至 164.85 mA·h·g⁻¹,前 35 次的容量保持率较未包覆材料均有所提高。此外,经包覆后正极材料循环性能和倍率性能均有所提高,电压衰减和电化学阻抗降低,说明 Al₂O₃ 或 LiAlO₂ 包覆均能提高正极材料的离子电导率和结构稳定性。

关键词 LiNi_{1/3}Co_{1/3}Mn_{1/3}O₂; 表面改性; 纳米 Al₂O₃ 包覆; LiAlO₂ 包覆; 锂离子电池

中图分类号 TM912

文献标识码 A

开放科学(资源服务)标识码(OSID)



Study on the Surface Modification of LiNi_{1/3}Co_{1/3}Mn_{1/3}O₂ Ternary Cathode Material by Al₂O₃/LiAlO₂

WANG Ze¹,TANG Shujing¹,LI Suhua¹,ZHANG Kexiang^{1,2},
PENG Hongliang^{1,2},YAN Erhu^{1,2},SUN Lixian^{1,2}

(1. School of Materials Science and Engineering,Guilin University of Electronic Technology,Guilin 541004,China;
2. Guangxi Key Laboratory of Information Materials,Guilin 541004,China)

Abstract Ternary cathode materials have attracted the attention and favor of researchers because of their high specific capacity,low cost and environmentally friendly,but their cycle stability and rate performance are poor. Herein,nano-Al₂O₃ and LiAlO₂-coated LiNi_{1/3}Co_{1/3}Mn_{1/3}O₂ materials were prepared by solid-phase method. The structure and morphology of the prepared materials were systematically characterized. The results show that the coating layers are successfully formed on the surface of the materials for both of the two modifications under the condition of maintaining the structure of the cathode material. Electrochemical performance tests show that when Al₂O₃ with a mass fraction of 1% was coated,the initial discharge

收稿日期:2023-01-10

基金项目:国家自然科学基金项目(52061010);桂林电子科技大学大学生创新创业训练计划项目(202010595076)资助

通讯作者:张可翔,男,汉族,博士,讲师,研究方向:新能源材料,E-mail:kxzhang@guet.edu.cn;孙立贤,男,汉族,教授,博士生导师,研究方向:新能源材料,E-mail:sunlx@guet.edu.cn.

capacity of the original material increases from $159 \text{ mA} \cdot \text{h} \cdot \text{g}^{-1}$ to $162.57 \text{ mA} \cdot \text{h} \cdot \text{g}^{-1}$, and the capacity retention rate after 35 cycles increases from 74.38% to 94.89%. When coated by LiAlO_2 with a mass fraction of 3%, the initial discharge specific capacity was increased to $164.85 \text{ mA} \cdot \text{h} \cdot \text{g}^{-1}$, and the capacity retention rate was improved during the first 35 cycles of uncoated materials. In addition, after coating, the cycle performance and rate performance of the cathode materials are improved, and the voltage attenuation and electrochemical impedance are reduced, indicating that the coating of Al_2O_3 or LiAlO_2 can improve the ionic conductivity and structural stability of the cathode materials.

Key words $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$; surface modification; nano- Al_2O_3 coating; LiAlO_2 coating; lithium-ion batteries

1 引言

近年来,随着电动汽车的发展,人们对高能量密度锂离子电池的需求越来越大^[1,2]。在对高能量密度锂电池需求不断增加和钴短缺的情况下,镍基层状氧化物(即 $\text{LiNi}_{1-x}\text{Co}_x\text{Mn}_y\text{O}_2$)因具有较高的能量和功率密度^[3,4]以及制造成本较低的优点,越来越多地被用作新能源汽车中锂离子电池正极材料。然而,这些材料仍然存在一些缺点,如循环稳定性较差、大电流充放电性能不佳及容量衰减较严重等,阻碍了其在商业电池中的实际应用^[5]。

表面包覆是改善正极材料电化学性能的有效手段。其中, Al_2O_3 作为一种典型的稳定氧化物,被广泛用作正极材料表面改性的涂层材料,例如, Park 团队^[6]通过溶胶-凝胶法在 LiCoO_2 颗粒表面包覆了 Al_2O_3 涂层,提高了 LiCoO_2 的结构稳定性且不影响其初始容量; Sun 课题组^[7]用 Al_2O_3 包覆的 $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$ 材料在室温和高温下均具有良好的可逆性能和循环稳定性; Zhang 课题组^[8]采用超声涂层法将纳米 Al_2O_3 涂覆到了 $\text{LiNi}_{0.6}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.2}\text{O}_2$, 显著提高了初始库仑效率、循环性能和倍率性能。而 LiAlO_2 作为一种快离子导体,作为包覆层时则能明显提高 Li^+ 的扩散系数^[9]。例如, Sun 团队^[10]在 $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_2$ 表面包覆了 LiAlO_2 涂层, Chen 团队^[11]在 $\text{Li}_{1.2}\text{Ni}_{0.182}\text{Co}_{0.08}\text{Mn}_{0.538}\text{O}_2$ 表面包覆了 $\gamma\text{-LiAlO}_2$ 涂层,均能有效改善了正极材料的循环稳定性和倍率性能。 Al_2O_3 和 LiAlO_2 的复合包覆层也能够起到很好的效果, Yan 团队^[12]通过采用不同的处理温度制备了相对含量比例不同的 $\text{LiAlO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ 复合涂层包覆的 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ 材料,探究了 LiAlO_2 与 Al_2O_3 两者占比对性能的影响; 另外, Zhou 团队^[13]通过溶胶-凝胶技术与湿化学方法,用异丙醇铝作为铝源改性剂对 $\text{Li}_{1.2}\text{Ni}_{0.13}\text{Co}_{0.13}\text{Mn}_{0.54}\text{O}_2$ 正极材料进行改性,使其表面形成 Al_2O_3 和 LiAlO_2 复合包覆层,提高了正极材料的电化学性能。

在上述研究基础上,本文针对商业化生产的 $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ (NCM) 正极材料,研究了纳米 Al_2O_3 包覆、 LiAlO_2 包覆对 NCM 电化学性能的影响,旨在通过较为简便、经济的表面改性手段实现对 NCM 正极材料的性能优化,并分析探讨了两种表面包覆的作用机理。

2 实验部分

2.1 样品制备

(1) 纳米 Al_2O_3 包覆 NCM 的制备: 将 1 g NCM 正极材料、0.01 g 纳米 Al_2O_3 和 10 mL 无水乙醇加入烧杯中,采用超声分散法混合 1 h。搅拌 20 h 后,在 60°C 干燥 20 h。然后,在氩气氛下 450°C 煅烧 10 h,得到质量分数为 1% 的 Al_2O_3 包覆的 NCM 材料,记为 $\text{NCM@Al}_2\text{O}_3$ 。

(2) LiAlO_2 包覆 NCM 的制备: 将所需量的 LiOH 和 $\text{C}_9\text{H}_{21}\text{O}_3\text{Al}$ 分散在去离子水中,搅拌 2 h,将 1 g NCM 粉末缓慢加入,超声分散 20 min 后,用去离子水抽滤洗涤, 60°C 真空干燥 40 h。然后,在空气环境下 600°C 煅烧 3 h,得到质量分数为 3% 的 LiAlO_2 包覆的 NCM 材料,记为 NCM@LiAlO_2 。

2.2 材料表征

采用德国 Bruker 公司出产的 D8-ADVANCE 型 X 射线衍射仪(XRD)对样品进行物相表征,测试条件为:Cu-K α 辐射, $\lambda = 0.154\ 183\ \text{nm}$,管电压 40 kV,管电流 40 mA,步长 0.01° ,角度 $5^\circ \sim 90^\circ$ 。采用美国 Thermo Scientific Escalab 250Xi 型 X-射线光电子能谱(XPS)表征样品中的元素及价态。采用美国 Thermo Scientific Quanta 450FEG 型扫描电镜(SEM)观察材料的形貌。采用配有四探头超级能谱(EDS)的美国 Thermo Scientific Talos F200X 透射电镜(TEM)表征材料的微观结构和成分。

2.3 电化学测试

将 NCM 正极活性材料、导电炭黑 super-p 以及聚偏氟乙烯(PVDF)按照质量比 8 : 1 : 1 研磨均匀,并加入一定量的 N-甲基吡咯烷酮(NMP)制成浆料,随后涂覆在铝箔上;将制好的极片放于恒温鼓风干燥箱中,在 $60\ ^\circ\text{C}$ 下干燥 18 h。然后将极片冲压成直径约为 11 mm 的电极片。在充满氩气的手套箱中进行扣式电池组装,电池壳使用 R2032 型不锈钢扣式壳,电解液为 LiPF_6 溶解在体积比为 1 : 1 的 EC 和 DEC 的混合溶液(深圳科晶智达科技有限公司),隔膜使用 celgard 2400(美国 Celgard),以金属纯锂片作为对电极。扣式电池组装完成后,静置 12 h,然后进行充放电测试。采用深圳 Neware BTS 3000 电池测试系统进行恒电流充放电测试,测试温度恒定在 $25\ ^\circ\text{C}$,充放电电压范围 2.75~4.3 V,充放电电流密度由不同倍率决定。采用荷兰 Ivium 型电化学工作站进行交流阻抗谱测试,频率范围设置为 10 mHz~100 kHz,振幅为 5 mV。

3 结果与讨论

3.1 物相表征及形貌分析

图 1 是 NCM 包覆前后的 XRD 谱图,可以看出,所制备样品的特征衍射峰均与六方晶系、层状 $\alpha\text{-NaFeO}_2$ 结构($R3m$ 空间群, $a = 0.286\ 0\ \text{nm}$, $c = 1.421\ 6\ \text{nm}$)一致^[14],表明纳米 Al_2O_3 或 LiAlO_2 的包覆并未影响 NCM 的结构。衍射峰强且尖锐,表明目标产物的结晶性良好。从衍射图中并没有发现 Al_2O_3 衍射峰或 LiAlO_2 衍射峰,可能是因为二者的包覆量相对于原始材料的量很少且结晶性较差。另外,图中的 (006)/(102) 峰以及 (108)/(110) 峰的分裂均较明显,说明制备的 $\text{NCM@Al}_2\text{O}_3$ 与 NCM@LiAlO_2 均具有规整有序的层状结构^[15],有利于材料的结构稳定性。

图 2 是 $\text{NCM@Al}_2\text{O}_3$ 与 NCM@LiAlO_2 两样品的 XPS 谱图。可以看到,两样品中过渡金属 Ni^{2+} 、 Co^{3+} 、 Mn^{4+} 的峰分别位于 854 eV、779 eV、641 eV 附近,与文献报道中 $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ 材料的峰位一致^[16]。图 2(d) 中 74.3 eV 处的峰属于 Al^{3+} ^[12],表明加入 Al_2O_3 后并未改变 $\text{NCM@Al}_2\text{O}_3$ 材料中其它元素的价态;同时,如图 2(h) 所示, NCM@LiAlO_2 样品中 Al 2p 结合能稍微向低能量方向移动, Al^{3+} 特征峰的出现表明 LiAlO_2 的存在,且未改变 NCM@LiAlO_2 材料中其它元素的价态。

对包覆前后的 NCM 材料形貌进行观察,如图 3 所示。可以看出,未包覆和包覆后的颗粒整体都接近于球形,尺寸约为 $10\ \mu\text{m}$ 。图 3(c,d) 显示了 $\text{NCM@Al}_2\text{O}_3$ 样品的形貌,

与包覆前相比[图 3(a,b)],包覆改性后的材料保持了原样品的近似球形形态,在 NCM 颗粒表面有白色小颗粒出现。进一步通过 TEM 观察发现,包覆后材料表面边缘有 Al_2O_3 颗粒附着,如图 4(b) 所示。图 4(c) 为典型的 $\text{NCM@Al}_2\text{O}_3$ 颗粒的 EDS 能谱分析图,可以看到材料的边缘有 Al 元素的富集,进一步证明了 Al_2O_3 成功包覆在 NCM 表面。如图 3(e,f) 所示, NCM@LiAlO_2 样品表面稍显模糊。对 NCM@LiAlO_2 进行进一步 TEM 分析,见图 4(d,e),可以看出在正极材料颗粒边缘有 LiAlO_2 包覆层,厚度大约为 70 nm。

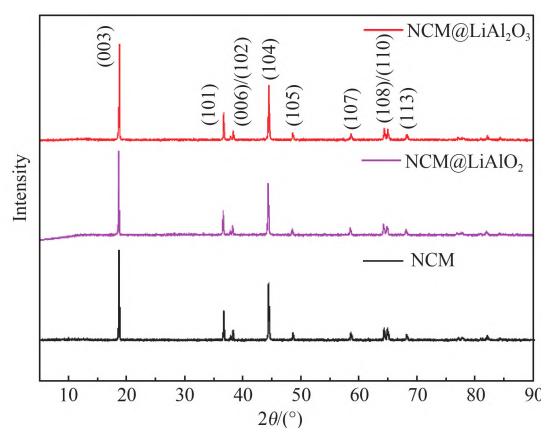
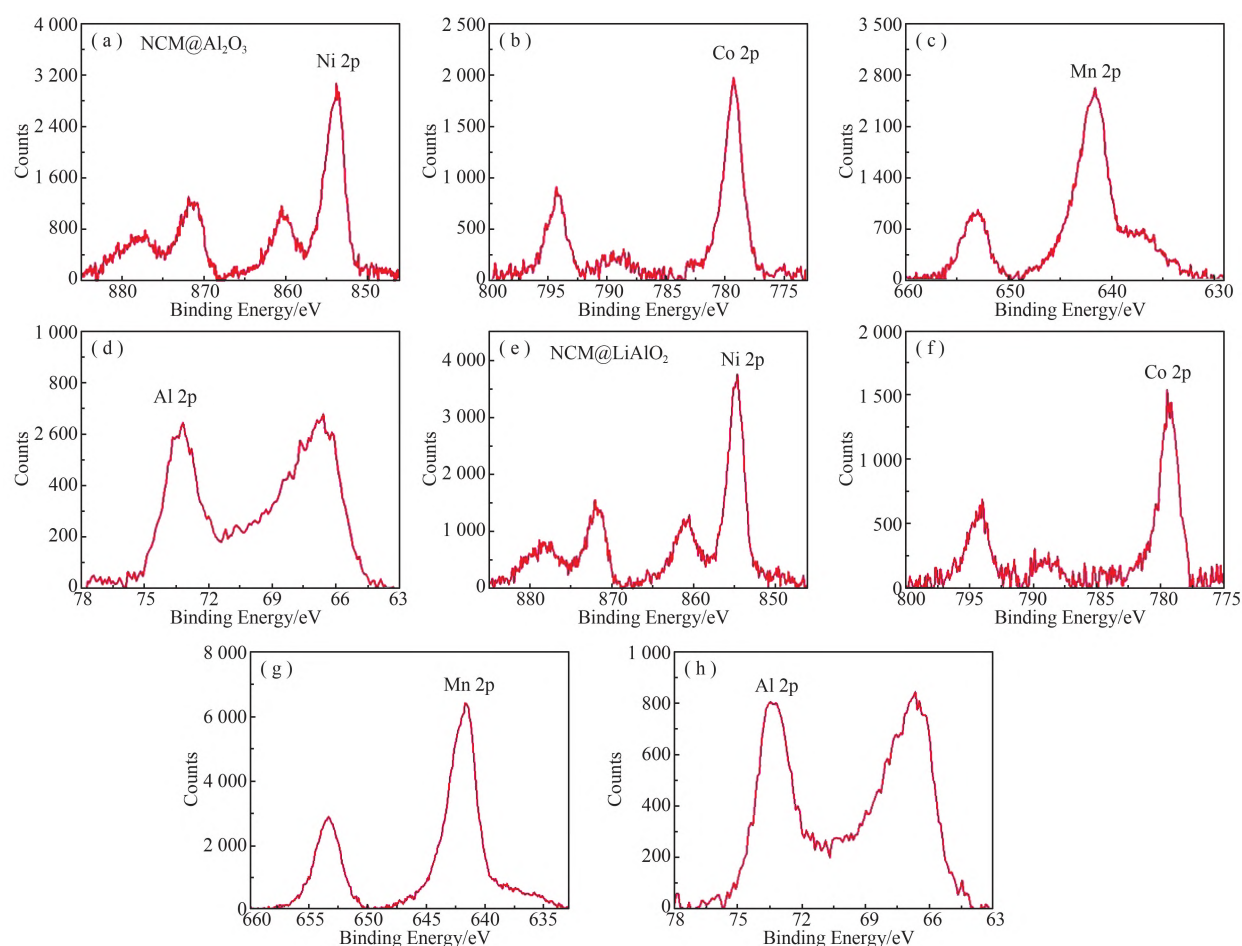
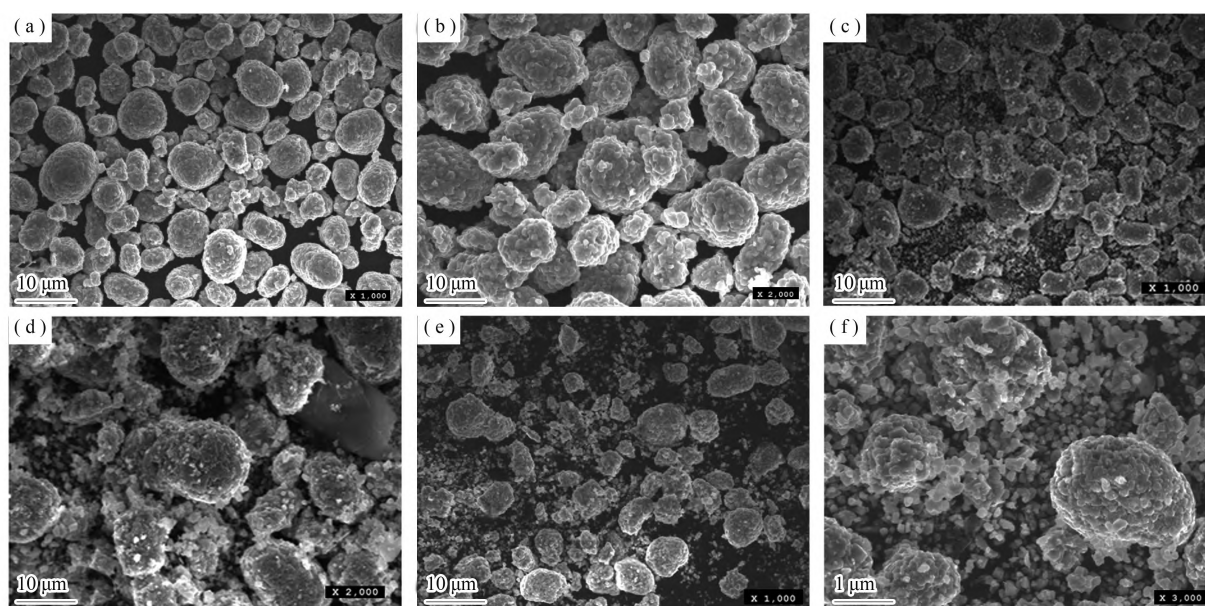


图 1 NCM, $\text{NCM@Al}_2\text{O}_3$ 和 NCM@LiAlO_2 的 XRD 谱图

图2 (a~d) $\text{NCM@Al}_2\text{O}_3$ 和(e~h) NCM@LiAlO_2 的XPS谱图图3 (a,b) NCM, (c,d) $\text{NCM@Al}_2\text{O}_3$ 和(e,f) NCM@LiAlO_2 的SEM图

3.2 电化学性能测试

进一步测试了包覆前后正极材料的电化学性能。图5(a,c,e)分别是 NCM、 $\text{NCM@Al}_2\text{O}_3$ 和 NCM@LiAlO_2 电极材料在 0.1 C、2.75~4.3 V、不同循环次数下的充放电曲线。其中, $\text{NCM@Al}_2\text{O}_3$ 材料首次充、放电比容量分别为 162.57 和 160.49 $\text{mA} \cdot \text{h} \cdot \text{g}^{-1}$, 充放电效率为 98.72%; 在第二圈时, 充放电比容量为 163.67 与 161.01 $\text{mA} \cdot \text{h} \cdot \text{g}^{-1}$, 充放电效率为 98.37%; 随着循环的继续进行, 放电效率维持在 99% 左右, 放电

效率显著提升,不可逆容量的损失甚微。其原因可能是纳米 Al_2O_3 包覆改性的 NCM 材料在充放电初始阶段,包覆量达到一定程度时,正极材料导电性变差,从而降低了循环性和容量利用率,附着在正极材料上的疏松颗粒甚至可以阻止颗粒之间的电子接触,电极极化过大, Li^+ 的嵌脱比较困难;当进行多次充放电之后,活性材料被充分激活,电极材料内部变得稳定,这时包覆层的保护作用开始充分体现,有效阻止了活性材料和电解液直接接触,从而抑制副反应发生,很好地稳固了材料的表面结构^[17]。观察图 5(c)中第 15 圈和第 35 圈的充放电曲线, $\text{NCM@Al}_2\text{O}_3$ 的放电平台并没有明显地随充放电次数的增加而降低或缩短,与未包覆 NCM 材料相比有明显改善,表明经包覆后材料的循环稳定性显著提升。

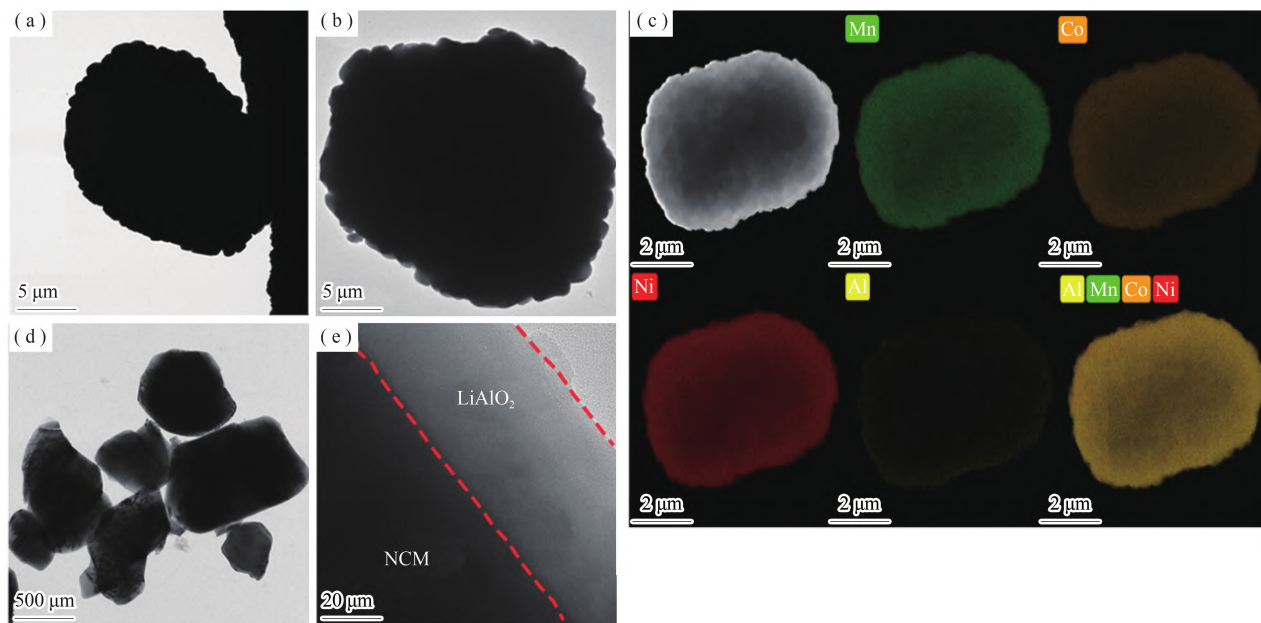


图 4 (a)NCM, (b)NCM@ Al_2O_3 的 TEM 图; (c)NCM@ Al_2O_3 的形貌图及对应的 EDS 面扫描图;
(d)NCM@ LiAlO_2 的 TEM 图及 (e)颗粒边缘区域放大图

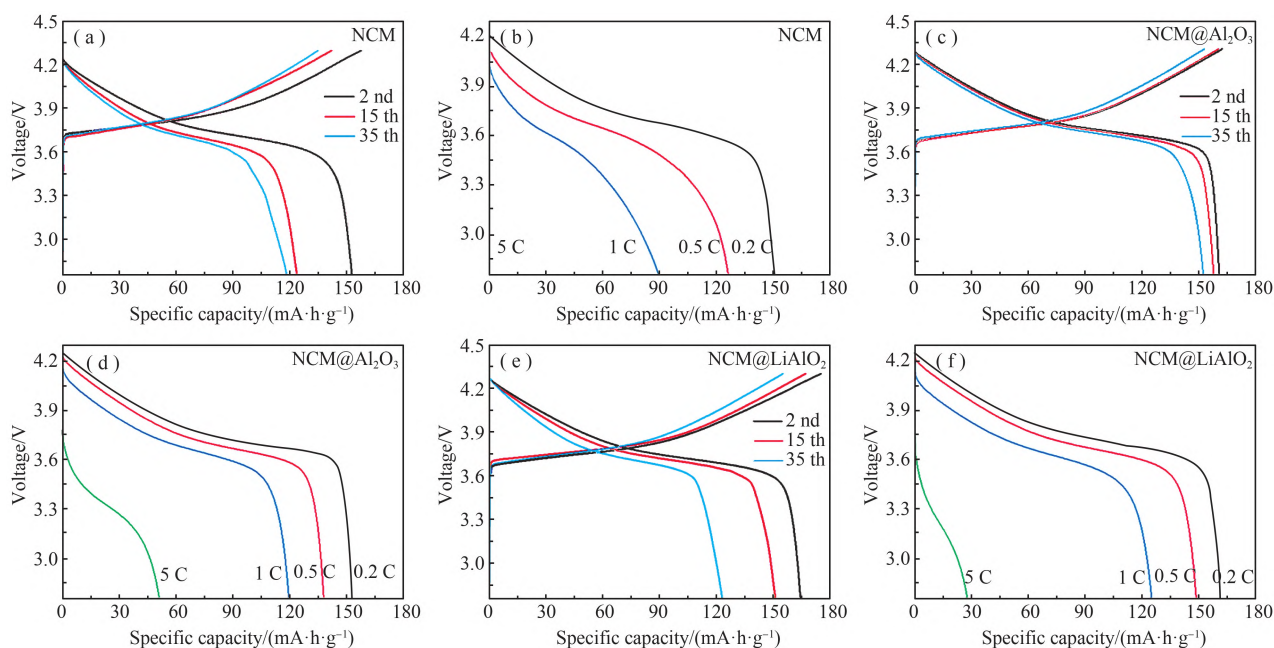


图 5 (a)NCM, (c)NCM@ Al_2O_3 和 (e)NCM@ LiAlO_2 不同循环次数充放电曲线图; (b)NCM,
(d)NCM@ Al_2O_3 和 (f)NCM@ LiAlO_2 不同倍率下的放电曲线图

从图 5(e)中也可以看出,经 LiAlO_2 包覆后,样品容量更高,循环稳定性有所改善。这是由于 LiAlO_2 包覆同样可以抑制电极与电解液的副反应,进而有助于抑制过渡金属的溶解和电解液的氧化。同时,快离子导

体 LiAlO_2 提供的通道有助于增强 Li^+ 的传输。在经过多次循环后,材料的放电平台缩短且电位更低,与 $\text{NCM@Al}_2\text{O}_3$ 材料相比, NCM@LiAlO_2 材料的放电比容量的下降更快,推测原因可能与包覆量过多导致 Li^+ 的传输受到抑制有关。图 5(b,d,f) 分别是 NCM 、 $\text{NCM@Al}_2\text{O}_3$ 和 NCM@LiAlO_2 正极材料在不同倍率下的放电曲线。由图 5(b) 可知,随着倍率的增大, NCM 的放电平台呈现缩短和下降的趋势,当放电电流为 1 C 时,材料的放电平台已经不明显。相比较而言,如图 5(d,f) 所示,在倍率逐渐提升时, $\text{NCM@Al}_2\text{O}_3$ 和 NCM@LiAlO_2 正极材料的放电平台同样会缩短,且向低电位移动;但与未包覆 NCM 相比,包覆后正极材料的倍率性能均得到较大改善。

图 6(a,b) 分别为 Al_2O_3 、 LiAlO_2 包覆前后的 NCM 正极材料在 0.1 C 下恒电流充放电循环性能图,电压区间为 2.75~4.3 V。可以看出,纳米 Al_2O_3 包覆后,材料的放电比容量优于未包覆材料,经过 35 次循环后仍有 $152.30 \text{ mA} \cdot \text{h} \cdot \text{g}^{-1}$,容量保持率为 94.89%,表现出优秀的循环稳定性。同时, $\text{NCM@Al}_2\text{O}_3$ 材料的初始放电比容量并不稳定,略低于循环几次后的稳定状态,推测其原因是由于 Al_2O_3 包覆层的存在,增大了锂离子扩散的难度,可能会发生少量的 Al^{3+} 取代 Mn^{4+} ,为保障电荷平衡, Ni^{3+} 变成 Ni^{2+} ,致使电子转移数量减少,造成材料前几次的循环放电比容量较稳定后略微降低。经 LiAlO_2 包覆后,第一次循环后的放电比容量为 $164.85 \text{ mA} \cdot \text{h} \cdot \text{g}^{-1}$,在 35 圈循环后,放电比容量下降到 $122.41 \text{ mA} \cdot \text{h} \cdot \text{g}^{-1}$,容量保持率为 74.26%,与未包覆材料持平,但包覆后材料前 35 圈的放电容量均高于未包覆 NCM ,提高了电化学性能。对包覆前后正极材料的倍率性能进行对比,见图 6(c,d),伴随充放电电流密度的增大,材料的放电比容量呈现标准的阶梯状。对比可知, NCM 经包覆后不同倍率下放电比容量均得到了明显的提升。 NCM 、 $\text{NCM@Al}_2\text{O}_3$ 和 NCM@LiAlO_2 在 5 C 倍率下的放电容量均显著降低,其中 $\text{NCM@Al}_2\text{O}_3$ 的容量衰减的原因在于其差的 Li^+ 传导性,当回到 0.2 C 时, $\text{NCM@Al}_2\text{O}_3$ 材料的容量与未包覆材料持平,而 NCM@LiAlO_2 样品仍然有 $150 \text{ mA} \cdot \text{h} \cdot \text{g}^{-1}$ 以上的放电比容量,表现出更优异的可逆性。可见,纳米 Al_2O_3 包覆和 LiAlO_2 包覆均使得 NCM 材料的倍率性能得到改善,使其具有更显著的电化学稳定性。对 NCM 材料包覆前后的电化学阻抗进行测试,结果如图 6(e,f) 所示,可以发现样品在高频区有一个半圆,低频区一条直线,而半圆的直径与电荷转移阻抗 (R_{ct}) 相近。SUN 等^[18] 研究认为 R_{ct} 的变化对材料容量衰减非常关键。比较曲线发现, $\text{NCM@Al}_2\text{O}_3$ 和 NCM@LiAlO_2 的半圆直径均小于未包覆 NCM 材料的相应值,说明 NCM 材料的电荷转移阻抗经包覆后降低,而 NCM@LiAlO_2 表现出更小的阻抗。

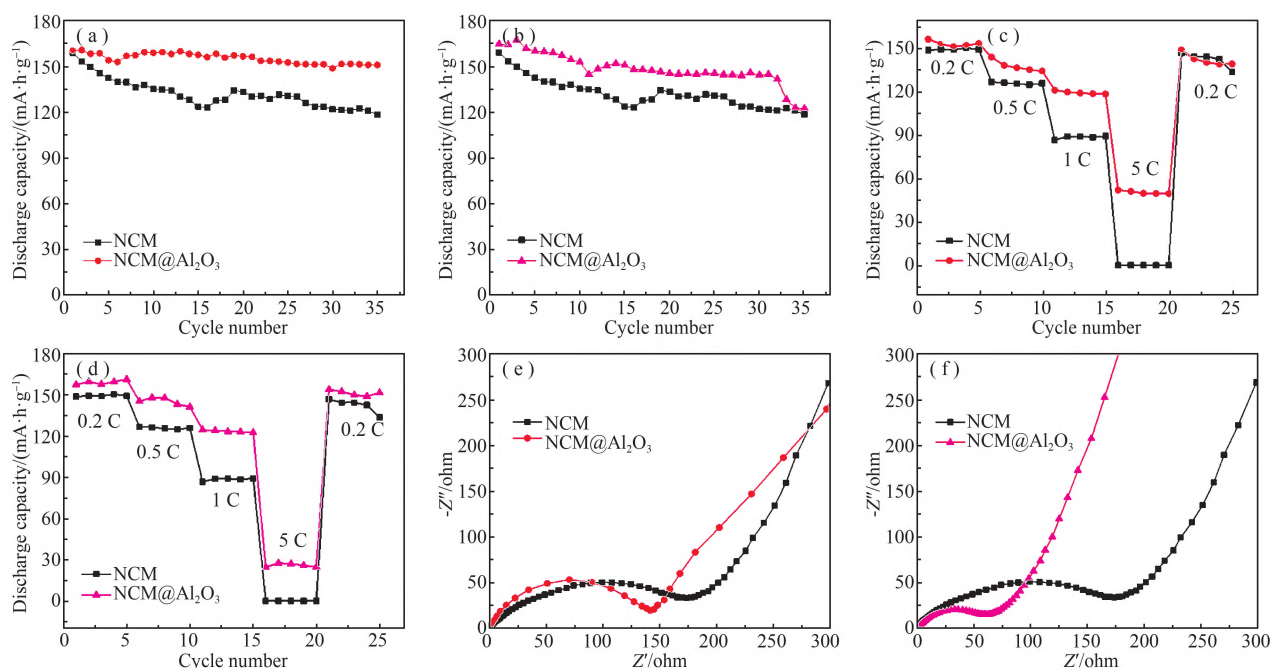


图6 (a) $\text{NCM@Al}_2\text{O}_3$ 和(b) NCM@LiAlO_2 前 35 次放电循环图;(c) $\text{NCM@Al}_2\text{O}_3$ 和(d) NCM@LiAlO_2 的倍率放电性能图;(e) $\text{NCM@Al}_2\text{O}_3$ 和(f) NCM@LiAlO_2 的电化学阻抗图

纳米 Al_2O_3 包覆层或 LiAlO_2 包覆层均可以提高材料的电化学性能,但两种包覆改性的机理有所不同,如图 7 中示意图所示。 Al_2O_3 在抑制正极材料与电解液发生副反应,防止过渡金属溶解方面更具优势,缺点是其自身导电性差, Li^+ 在其中的扩散系数低; LiAlO_2 包覆层的主要作用机理在于其是良好的导体,提供的通道加速了 Li^+ 和电子的扩散,能够显著降低界面膜阻抗,不足之处是易受电解液腐蚀影响,导致过渡金属溶解。从电化学性能测试结果可以看出, $\text{NCM@Al}_2\text{O}_3$ 的容量衰减比 NCM@LiAlO_2 缓慢,可见, Al_2O_3 层的保护更有持久性,且能够有效阻止 HF 与正极材料的相互作用,阻止过渡金属溶解; NCM@LiAlO_2 在 30 圈后容量的突然衰减可能与 LiAlO_2 保护层的破坏有关。 Al_2O_3 层能够保持容量稳定的机理在于 Al_2O_3 会与 HF 相互作用生成金属氟化物,从而提高了正极材料表面的稳定性,防止容量衰减。而 NCM@LiAlO_2 并没有表现出更优越的循环稳定性和倍率性能的原因可能是 LiAlO_2 包覆层过厚,加大了 Li^+ 的扩散距离。

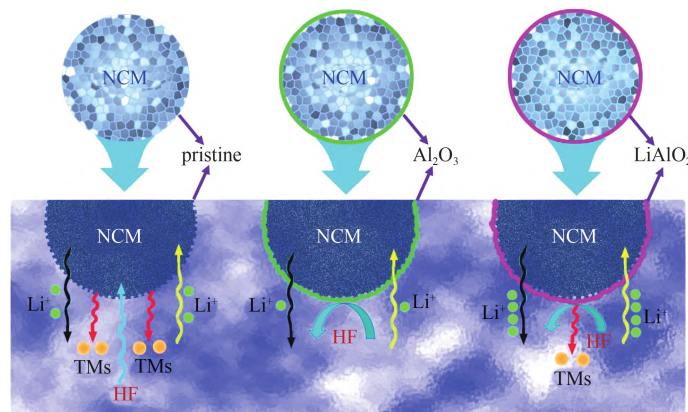


图 7 $\text{NCM@Al}_2\text{O}_3$ 和 NCM@LiAlO_2 包覆作用机理示意图

4 结论

本文通过固相包覆法分别制备了纳米 Al_2O_3 和 LiAlO_2 包覆的 NCM 正极材料。形貌分析表明, Al_2O_3 和 LiAlO_2 均能包覆在 NCM 颗粒表面。电化学测试结果表明两种包覆均可以提高其放电比容量、循环稳定性及倍率性能。与未包覆 NCM 材料 $159 \text{ mA} \cdot \text{h} \cdot \text{g}^{-1}$ 的初次放电比容量相比,经纳米 Al_2O_3 与 LiAlO_2 包覆后,NCM 初始放电容量分别为 $162.57 \text{ mA} \cdot \text{h} \cdot \text{g}^{-1}$ 、 $164.85 \text{ mA} \cdot \text{h} \cdot \text{g}^{-1}$,均得到提高。经 35 次循环后,未包覆 NCM 材料的容量保持率为 74.38%,而经纳米 Al_2O_3 和 LiAlO_2 包覆后的相应值分别为 94.89% 和 74.26%。 Al_2O_3 包覆比 LiAlO_2 包覆正极材料表现出更优异的电化学性能。研究结果还表明,经过简单的固相包覆, Al_2O_3 和 LiAlO_2 包覆层通过不同作用机制均可提高正极材料的电化学性能。

参 考 文 献

- [1] JEONG G, KIM Y U, KIM H, et al. Prospective materials and applications for Li secondary batteries[J]. Energy & Environmental Science, 2011, 4(6): 1986-2002.
- [2] MYUNG S T, MAGLIA F, PARK K J, et al. Nickel-rich layered cathode materials for automotive lithium-ion batteries: achievements and perspectives[J]. ACS Energy Letters, 2017, 2(1): 196-223.
- [3] BLOMGREN G E. The development and future of lithium ion batteries[J]. Journal of the Electrochemical Society, 2017, 164(1): A5019-A5025.
- [4] MANTHIRAM A. A reflection on lithium-ion battery cathode chemistry[J]. Nature Communications, 2020, 11(1): 1550.
- [5] MENG K, WANG Z X, GUO H J, et al. Enhanced cycling stability of $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_2$ by reducing surface oxygen defects[J]. Electrochimica Acta, 2017, 234: 99-107.
- [6] CHO J, KIM Y J, PARK B. Novel LiCoO_2 cathode material with Al_2O_3 coating for a Li ion cell[J]. Chemistry of Materials, 2000, 12(12): 3788-3791.

- [7] XIANG J F, CHANG C X, YUAN L J, et al. A simple and effective strategy to synthesize Al_2O_3 -coated $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$ cathode materials for lithium ion battery[J]. *Electrochemistry Communications*, 2008, 10(9): 1360-1363.
- [8] CHEN Y P, ZHANG Y, WANG F, et al. Improve the structure and electrochemical performance of $\text{LiNi}_{0.6}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.2}\text{O}_2$ cathode material by nano- Al_2O_3 ultrasonic coating[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2014, 611: 135-141.
- [9] HUANG B, ZHAO Z Y, SUN Y Z, et al. Lithium-ion conductor LiAlO_2 coated $\text{LiNi}_{0.8}\text{Mn}_{0.1}\text{Co}_{0.1}\text{O}_2$ as cathode material for lithium-ion batteries[J]. *Solid State Ionics*, 2019, 338: 31-38.
- [10] DING G Y, YAN F Q, ZHU Z, et al. Mussel-inspired polydopamine-assisted uniform coating of Li^+ conductive LiAlO_2 on nickel-rich $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_2$ for high-performance Li-ion batteries[J]. *Ceramics International*, 2022, 48(4): 5714-5723.
- [11] TANG W J, CHEN Z X, HUANG H J, et al. PVP-bridged $\gamma\text{-LiAlO}_2$ nanolayer on $\text{Li}_{1.2}\text{Ni}_{0.182}\text{Co}_{0.08}\text{Mn}_{0.538}\text{O}_2$ cathode materials for improving the rate capability and cycling stability[J]. *Chemical Engineering Science*, 2021, 229: 116126.
- [12] SHU Y, XIE Y, YAN W C, et al. Tuning the ratio of Al_2O_3 to LiAlO_2 in the composite coating layer for high performance $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ materials[J]. *Ceramics International*, 2020, 46(10): 14840-14846.
- [13] DONG S D, ZHOU Y, HAI C X, et al. Enhanced cathode performance: mixed Al_2O_3 and LiAlO_2 coating of $\text{Li}_{1.2}\text{Ni}_{0.13}\text{Co}_{0.13}\text{Mn}_{0.54}\text{O}_2$ [J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2020, 12(34): 38153-38162.
- [14] ZENG X F, JIAN T Z, LU Y, et al. Enhancing high-temperature and high-voltage performances of single-crystal $\text{LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.3}\text{O}_2$ cathodes through a $\text{LiBO}_2/\text{LiAlO}_2$ dual-modification strategy[J]. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 2020, 8(16): 6293-6304.
- [15] CUI S H, WEI Y, LIU T C, et al. Optimized temperature effect of Li-ion diffusion with layer distance in $\text{Li}(\text{Ni}_x\text{Mn}_y\text{Co}_z)\text{O}_2$ cathode materials for high performance Li-ion battery[J]. *Advanced Energy Materials*, 2016, 6(4): 1501309.
- [16] 房迎春. 锂离子电池正极材料 $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ 的制备及其包覆改性研究[D]. 乌鲁木齐: 新疆大学, 2017.
- [17] 王连亮, 张琨, 张丽娟, 等. LiFePO_4 的电化学性能和锂离子扩散研究[J]. *盐湖研究*, 2009, 17(1): 52-57.
- [18] SUN Y K, HAN J M, MYUNG S T, et al. Significant improvement of high voltage cycling behavior AlF_3 -coated LiCoO_2 cathode[J]. *Electrochemistry Communications*, 2006, 8(5): 821-826.

(责任编辑:蒲锡鹏)

(上接第 55 页)

- [15] ZHAN Y, CHENG Y, YAN N, et al. Lightweight and self-healing carbon nanotube/acrylic copolymer foams: Toward the simultaneous enhancement of electromagnetic interference shielding and thermal insulation[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2021, 417: 129339.
- [16] IQBAL A, SAMBYAL P, KOO C. 2D MXenes for electromagnetic shielding: A review[J]. *Advanced Functional Materials*, 2020, 30(47): 2000883.
- [17] ZHAO B, HAMIDINEJAD M, WANG S, et al. Advances in electromagnetic shielding properties of composite foams[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2021, 9: 8896-8949.
- [18] YUN T, KIM H, IQBAL A, et al. Electromagnetic shielding of monolayer Mxene assemblies[J]. *Advanced Materials*, 2020, 32(9): 1906769.
- [19] 刘希艳, 党艺旋, 刘昱君. 碳系填充型电磁屏蔽复合材料研究进展[J]. *纺织科技进展*, 2021, 12: 8-12.
- [20] 王柳思. 石墨烯泡沫的制备及其复合材料在电磁屏蔽中的应用进展[J]. *广州化学*, 2021, 46(6): 1-10.
- [21] SINGH M, CHAUHAN D, DAS A K, et al. PVA/PMMA polymer blended composite electrospun nanofibers mat and their potential use as an anti-biofilm product[J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2021, 138: 50340.
- [22] REGUIEG F, RICCI L, BOUYACOU N, et al. Thermal characterization by DSC and TGA analyses of PVA hydrogels with organic and sodium MMT[J]. *Polymer Bulletin*, 2020, 77: 929-948.

(责任编辑:蒲锡鹏)