

富锂正极材料 $\text{Li}[\text{Li}_{0.2}\text{Mn}_{0.4}\text{Fe}_{0.4}]\text{O}_2$ 的表面包覆改性

王 洪^{a*} 张伟德^b(^a绵阳师范学院化学与化工学院 绵阳 621000; ^b华南理工大学化学学院 广州 510006)

摘 要 用共沉淀法合成了富锂正极材料 $\text{Li}[\text{Li}_{0.2}\text{Mn}_{0.4}\text{Fe}_{0.4}]\text{O}_2$, 并对其表面进行 Al_2O_3 包覆。采用 XRD、SEM 和电化学测试等方法对样品进行表征。结果表明, 与 $\text{Li}[\text{Li}_{0.2}\text{Mn}_{0.4}\text{Fe}_{0.4}]\text{O}_2$ 相比, 包覆改性后的 $\text{Li}[\text{Li}_{0.2}\text{Mn}_{0.4}\text{Fe}_{0.4}]\text{O}_2$ 具有较好的电化学性能, 其初始放电容量未明显降低, 而循环寿命大大提高, 4.0% Al_2O_3 包覆处理的富锂正极材料经 50 次充放电循环后, 容量衰减量在 9% 左右。

关键词 锂离子电池, 表面包覆 $\text{Li}[\text{Li}_{0.2}\text{Mn}_{0.4}\text{Fe}_{0.4}]\text{O}_2$, 富锂正极材料

中图分类号: O646

文献标识码: A

文章编号: 1000-0518(2013)06-0705-05

DOI: 10.3724/SP.J.1095.2013.20364

随着人们对能源需求的日益增长和对社会与经济可持续发展重要性认识的不断深化, 以绿色环保和高效高能为特点的锂离子电池越来越受到人们的重视。大中型电动工具、储能电站、电动车和智能电网等应用对锂离子电池的安全性、能量密度、功率密度、循环寿命、价格和环境友好等方面均提出了更高要求。正极材料与负极材料是锂离子电池重要组成部分。目前锂离子电池负极材料比容量通常在 $300\text{ mA}\cdot\text{h/g}$ 以上, 而正极材料比容量始终徘徊在 $150\text{ mA}\cdot\text{h/g}$ 左右。正极材料正在成为锂离子电池性能进一步提升的瓶颈。富锂层状正极材料是一类新型正极材料, 其高容量特性引起人们的广泛关注。这类材料可以用 $x\text{Li}_2\text{MO}_3\cdot(1-x)\text{LiM}'\text{O}_2$ (M 为 Mn 、 Ti 和 Zr 之一或任意组合; M' 为 Mn 、 Ni 和 Co 之一或任意组合; $0\leq x\leq 1$) 形式表示。

富锂正极材料中过渡金属元素以锰为最常见, 这类富锂材料在首次充电到 4.5 V 左右有一个脱锂伴随脱氧的不可逆电位平台, 在这个脱锂脱氧过程(净脱出 Li_2O)中 Li_2MnO_3 组分得到了活化, 得到的层状 MnO_2 组分能够可逆嵌脱锂^[1], 从而可以在放电过程中表现出较大的比容量, 同时 Li_2MnO_3 组分在充放电的过程中还能起到稳定电极材料结构的作用^[2-4]。其中, 系列化合物中的 $x\text{Li}_2\text{MnO}_3\cdot(1-x)\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ ($x=0.5$), 得到了广泛的研究^[5-7]。但作为车用动力电池, 在保证安全性的前提下提升性能、降低成本是非常关键的任务, 降低成本的一个最直接方法是用更便宜的材料替换锂离子电池中的价格较高的过渡金属元素。

近来, Tabuchi 等^[8]发现, 用铁取代其它过渡元素的富锂 $\text{Li}_{1.2}\text{Mn}_{0.4}\text{Fe}_{0.4}\text{O}_2$, Li_2MnO_3 - LiFeO_2 固溶体具有大的比容量及高的电压, 由于合成过程中易产生尖晶石类杂质, 产物的电化学性能不理想^[9-11]。用金属氧化物对正极材料特别是层状过渡金属锂化物进行包覆的表面修饰被认为是最可靠的改性技术之一^[10-12]。这一技术的优点是: 使 LiMO_2 表面与电解液间的副反应被抑制, 使 LiMO_2 在充放电循环过程中发生的结构破坏被缓和。通过各种方法, 如溶胶-凝胶法, 气相悬浮喷雾法, 用 SnO_2 ^[13]、 MgO ^[14] 和 Al_2O_3 ^[15] 等金属氧化物对 LiMO_2 的表面修饰已有报道。本文采用共沉淀法合成了富锂正极材料 $\text{Li}[\text{Li}_{0.2}\text{Mn}_{0.4}\text{Fe}_{0.4}]\text{O}_2$, 并对其表面进行包覆处理, 取得了一定的效果。

1 实验部分

1.1 试剂和仪器

硝酸铁 ($\text{Fe}(\text{NO}_3)_3\cdot 9\text{H}_2\text{O}$, > 98.5%, 成都西亚试剂有限公司); 硝酸铝 ($\text{Al}(\text{NO}_3)_3\cdot 9\text{H}_2\text{O}$,

2012-08-23 收稿, 2012-09-14 修回

四川省教育厅(11ZA165)、绵阳师范学院(2011D01)资助项目

通讯联系人: 王洪, 教授; Tel/Fax: 0816-2200064; E-mail: wang1959hong@yahoo.com.cn; 研究方向: 聚合物锂离子电池, 锂离子电池正负极材料

>98.0%,成都西亚试剂有限公司);醋酸锰($\text{Mn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, >99.0%,成都西亚试剂有限公司);氢氧化锂($\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$, >99.5%,成都西亚试剂有限公司);中间相碳微球(MCMB,日本大阪煤气公司),粒度 20 μm ;聚偏氟乙烯(PVDF,法国埃尔夫阿托化学有限公司);*N*-甲基吡咯烷酮(NMP,日本三菱化学株式会社);导电碳黑(比利时特密高石墨及碳公司)。电解液:1 mol/L LiPF_6 溶于EC-碳酸乙烯酯与DMC-碳酸二甲酯体积比为1:1的混合溶剂(日本三菱化学株式会社);上述试剂均为电池级。2400PP/PE膜(美国Celguard公司)。CS350型电化学工作站(武汉科思特仪器有限公司);KYKY-2800型扫描电子显微镜(北京中科科仪股份有限公司);BT-3043型电池测试仪(美国阿丙仪器有限公司);高温管式炉(上海实验电炉厂);C-2000涂布机(美国AES);RIX2000型X射线衍射仪(日本理学仪器株式会社);充放电测试仪(武汉市蓝电电子有限公司)。

1.2 实验部分

1.2.1 铁取代富锂正极材料的制备 采用氢氧化物共沉淀合成前驱体,然后进行高温烧结法合成 $\text{Li}[\text{Li}_{0.2}\text{Mn}_{0.4}\text{Fe}_{0.4}]\text{O}_2$ 正极材料,将计量比分析纯的 $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Mn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 共同溶解于去离子水中形成总过渡金属离子浓度为1 mol/L混合溶液;然后将含有一定浓度氨水的 LiOH 溶液缓慢滴加入过渡金属混合溶液中,形成过渡金属的氢氧化物共沉淀,磁力搅拌至反应完全后陈化过夜。沉淀过程控制在50 $^\circ\text{C}$ 。沉淀经清洗、烘干后得 $\text{Mn}_{0.5}\text{Fe}_{0.5}(\text{OH})_{2.5}$ 前驱体。接着将所得的前驱体与化学计量比过量9%的 LiOH 球磨混合均匀,于马福炉中经过480 $^\circ\text{C}$ 预烧结10 h,粉碎研磨再压片,在高温750 $^\circ\text{C}$ 烧结若干小时后得到目标产物 $\text{Li}[\text{Li}_{0.2}\text{Mn}_{0.4}\text{Fe}_{0.4}]\text{O}_2$ 粉末。

1.2.2 $\text{Li}[\text{Li}_{0.2}\text{Mn}_{0.4}\text{Fe}_{0.4}]\text{O}_2$ 的处理 将 $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 溶于乙醇中形成包覆液,再将上面制备的 $\text{Li}[\text{Li}_{0.2}\text{Mn}_{0.4}\text{Fe}_{0.4}]\text{O}_2$ 粉末加入上述溶液,室温搅拌混合3 h。最后得到的浆料在75 $^\circ\text{C}$ 的干燥炉中干燥6 h,再在600 $^\circ\text{C}$,在空气中煅烧12 h。 Al_2O_3 在 $\text{Li}[\text{Li}_{0.2}\text{Mn}_{0.4}\text{Fe}_{0.4}]\text{O}_2$ 粉末表面上的包覆量控制质量分数在0.1%~8.0%范围内。

1.2.3 样品的电化学性能测试 测试用电池正极的制作:采用涂膜法制备电极,以NMP为溶剂,将原料按 $m(\text{正极材料}):m(\text{PVDF}):m(\text{乙炔黑})=80:10:10$ 的比例混合,制成正极浆液,将浆液涂在0.012 mm的铝箔上,经充分干燥,压片后得到正极片。

测试电池负极的制作:负极制作方法是将MCMB、PVDF和乙炔黑按90:8:2的质量比在NMP中制成浆,后将浆料涂布于0.012 mm的铜箔上。

样品电池的测试:MCMB和正极材料的质量比控制在1.0:1.15。在惰性气体保护的手套箱中,以1 mol/L $\text{LiPF}_6/\text{EC}/\text{DMC}(1:1)$ 为电解液,Celgerd 2400为隔膜,组装成2025型扣式电池。在充放电仪上进行充放电性能测试,充放电条件:电压范围2.0~4.6 V,电流密度50.0 mA/g。

2 结果与讨论

2.1 扫描电子显微镜分析

图1为0~2.0%和4.0% Al_2O_3 包覆处理后 $\text{Li}[\text{Li}_{0.2}\text{Mn}_{0.4}\text{Fe}_{0.4}]\text{O}_2$ 的SEM图。从图1可以看出,未

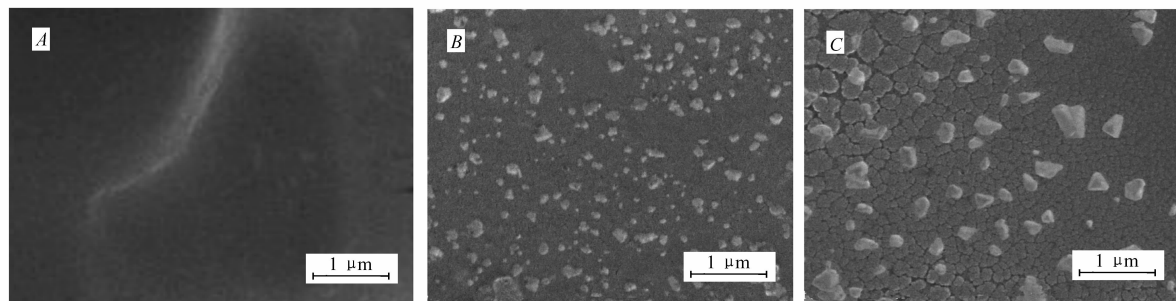


图1 样品 $\text{Li}[\text{Li}_{0.2}\text{Mn}_{0.4}\text{Fe}_{0.4}]\text{O}_2$ 的SEM图

Fig. 1 SEM images of $\text{Li}[\text{Li}_{0.2}\text{Mn}_{0.4}\text{Fe}_{0.4}]\text{O}_2$

A. uncoated; B. 2.0% Al_2O_3 coated; C. 4.0% Al_2O_3 coated $\text{Li}[\text{Li}_{0.2}\text{Mn}_{0.4}\text{Fe}_{0.4}]\text{O}_2$

包覆处理的富锂正极材料 $\text{Li}[\text{Li}_{0.2}\text{Mn}_{0.4}\text{Fe}_{0.4}]\text{O}_2$ (图 1A) 表面规整, 处理后的富锂正极材料表面, 被一层纳米级 Al_2O_3 所覆盖。从图 1B 可见, 用 2.0% Al_2O_3 包覆的 $\text{Li}[\text{Li}_{0.2}\text{Mn}_{0.4}\text{Fe}_{0.4}]\text{O}_2$ 具有很平整表面, 表面几乎被岛状的 Al_2O_3 覆盖。对于 4.0% Al_2O_3 处理的 $\text{Li}[\text{Li}_{0.2}\text{Mn}_{0.4}\text{Fe}_{0.4}]\text{O}_2$ (图 1C), 岛间的间隙已被涂布的 Al_2O_3 纳米粒子全部覆盖, 而且表面变得更加平整, 有很少量的团聚物(灰色)粒子存在。

2.2 包覆处理富锂正极材料 $\text{Li}[\text{Li}_{0.2}\text{Mn}_{0.4}\text{Fe}_{0.4}]\text{O}_2$ 的物相组成

图 2 为包覆处理前后正极材料的 XRD 谱。从图 2A 可以看出, 除了 $20^\circ \sim 25^\circ$ 的超晶格峰外, 其它衍射峰均与 $\alpha\text{-NaFeO}_2$ 衍射峰对应, 表明所制备的材料均具有空间群为 $R\text{-}3\text{m}$ 的 $\alpha\text{-NaFeO}_2$ 结构, 属六方晶系; $20^\circ \sim 25^\circ$ 的峰对应于过渡金属层中存在的 Li_2MnO_3 纳米区域(nano-domains)的 LiMn_6 阳离子超晶格有序排列, 可以归属为空间群为 $\text{C}2/\text{m}$ 单斜晶胞结构^[11]。XRD 谱中的 (006)/(102) 和 (108)/(110) 衍射峰分裂程度较好, 说明所合成的材料均具有较完整的层状结构。而从图 2B 可知, 用 4.0% Al_2O_3 包覆处理后产物的结构与图 2A 基本相似, 没有出现明显的杂质衍射峰。

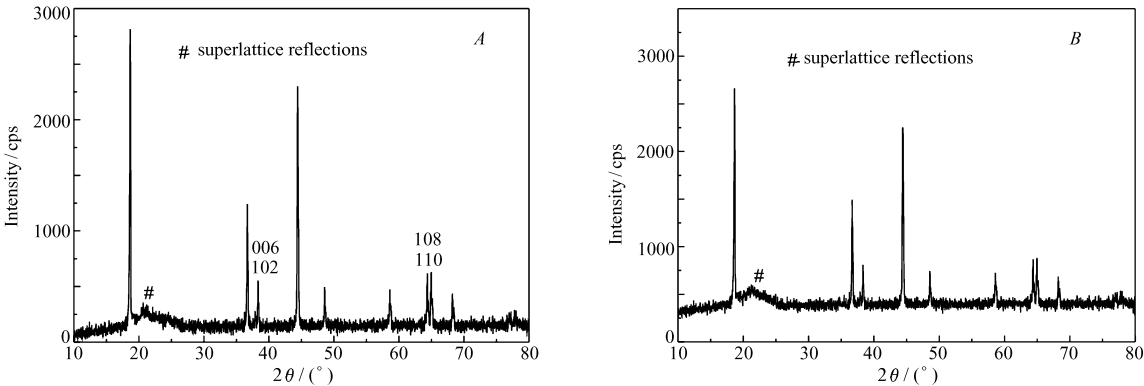


图 2 样品 $\text{Li}[\text{Li}_{0.2}\text{Mn}_{0.4}\text{Fe}_{0.4}]\text{O}_2$ 的 XRD 谱图
Fig. 2 XRD patterns of samples $\text{Li}[\text{Li}_{0.2}\text{Mn}_{0.4}\text{Fe}_{0.4}]\text{O}_2$
A. uncoated; B. 4% Al_2O_3 coated

2.3 表面包覆对材料电化学性能的影响

图 3 为不同 Al_2O_3 包覆量下所得正材料的循环寿命曲线。从图 3 可以看到, 当 Al_2O_3 包覆量从 0 ~ 2.0%、4.0% 和 6.0% 时, 正极材料的初始容量从 275 $\text{mA} \cdot \text{h/g}$ 变化为 271 $\text{mA} \cdot \text{h/g}$ 、265 $\text{mA} \cdot \text{h/g}$ 和 252 $\text{mA} \cdot \text{h/g}$; 而这些材料在循环 30 和 50 次后的容量保持率分别为 84%、86%、93%、95% 和 63%、81%、91%、93%。即初始容量随 Al_2O_3 包覆量的增加而下降, 而循环寿命随 Al_2O_3 包覆量的增加而增加, 包覆量到 4.0% 后, 循环寿命增加的幅度逐渐变缓。作为全电池, 4.0% Al_2O_3 包覆的正极材料经 50 次循环后, 容量衰减量在 9% 左右。未包覆的材料容量 50 次循环的衰减量已经达到 37%。相对于包覆之前的正极材料的情况, 说明 Al_2O_3 包覆后材料的循环性能得到明显改善。包覆后材料性能改善的原因可能是: 1) Al_2O_3 对电解液中酸性物质的抗腐蚀作用, 一方面是减小电解质与活性材料之间的接触面积, 减轻电解液对电极材料表面的腐蚀, 抑制充放电过程中活性材料表面的副反应。另一方面, Al_2O_3 具有两性, 可先与生成的酸性物 HF 发生作用; 2) 在循环过程中, Al^{3+} 扩散到氧化物晶格中起到稳定结构的作用; 3) Al 在电极材料晶格内部与氧形成很强的 $\text{Al}-\text{O}$ 键, 抑制了电极材料结构中 O^{2-} 离

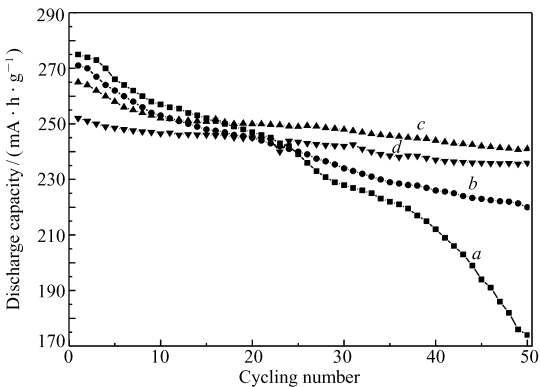


图 3 包覆后富锂正极材料 $\text{Li}[\text{Li}_{0.2}\text{Mn}_{0.4}\text{Fe}_{0.4}]\text{O}_2$ 在 0.1C 率下的充放电循环寿命曲线
Fig. 3 Curves of cycling life of $\text{Li}[\text{Li}_{0.2}\text{Mn}_{0.4}\text{Fe}_{0.4}]\text{O}_2$ at 0.1C rate
a. 0; b. 2.0% Al_2O_3 coated; c. 4.0% Al_2O_3 coated; d. 6.0% Al_2O_3 coated

子空位的扩散,更好地保留氧离子空位,减少不可逆容量损失。哪一方面起主要作用,还需要进一步研究;4) 铝离子与活性材料中扩散出来的 Li 离子结合生成 LiAlO_2 , 而 LiAlO_2 是一种锂离子导体,表面生成的 LiAlO_2 提高了锂离子的扩散速率。

2.4 包覆处理后富锂正极材料 $\text{Li}[\text{Li}_{0.2}\text{Mn}_{0.4}\text{Fe}_{0.4}]\text{O}_2$ 的电化学性能

图4为正极材料 $\text{Li}[\text{Li}_{0.2}\text{Mn}_{0.4}\text{Fe}_{0.4}]\text{O}_2$ 的第2、10、30和第50个循环的充放电性能曲线。由图4可以看出, $\text{Li}[\text{Li}_{0.2}\text{Mn}_{0.4}\text{Fe}_{0.4}]\text{O}_2$ 材料可以进行正常的充放电, 随充放电的进行, 材料的充放电容量有规律下降, 放电平台在 3.5 V 左右。

图5A和5B分别为未包覆的 $\text{Li}[\text{Li}_{0.2}\text{Mn}_{0.4}\text{Fe}_{0.4}]\text{O}_2$ 和 4.0% Al_2O_3 包覆后的 $\text{Li}[\text{Li}_{0.2}\text{Mn}_{0.4}\text{Fe}_{0.4}]\text{O}_2$ 第1次和第50次充放电后

交流阻抗谱图。测试前控制电压为 3.75 V。从图5可以看出, 每一条曲线均是由两部分构成: 在高频部分曲线呈现出一个圆弧的形状, 对应于电荷迁移阻抗; 而在低频区是一条直线, 对应于 Warburg 阻抗。图5A中未包覆 $\text{Li}[\text{Li}_{0.2}\text{Mn}_{0.4}\text{Fe}_{0.4}]\text{O}_2$ 随着循环次数的增加, 表示电荷转移阻抗的半圆增大, 表明电极材料与电解液界面处的电荷转移阻抗逐渐增大, 同时经过 50 次充放电循环后测试的交流阻抗图谱差异较大, 说明电池在充放电过程中, 发生了一些结构变化, 循环性能下降。而图5B为 4.0% Al_2O_3 包覆 $\text{Li}[\text{Li}_{0.2}\text{Mn}_{0.4}\text{Fe}_{0.4}]\text{O}_2$ 的交流阻抗谱图, 包覆前后的样品电解液及电极接触电阻经过 50 次循环后变化很小, 但是未包覆的正极材料第2次与循环 50 次后, 电荷转移电阻显著增加。而包覆的样品第2次和第50次的电荷转移电阻较未掺杂的样品电荷转移电阻小, 循环 50 次后电荷转移电阻也比未掺杂的小。说明通过包覆处理不但减小了电荷转移电阻, 同时电荷转移电阻未随着循环大幅度增加。

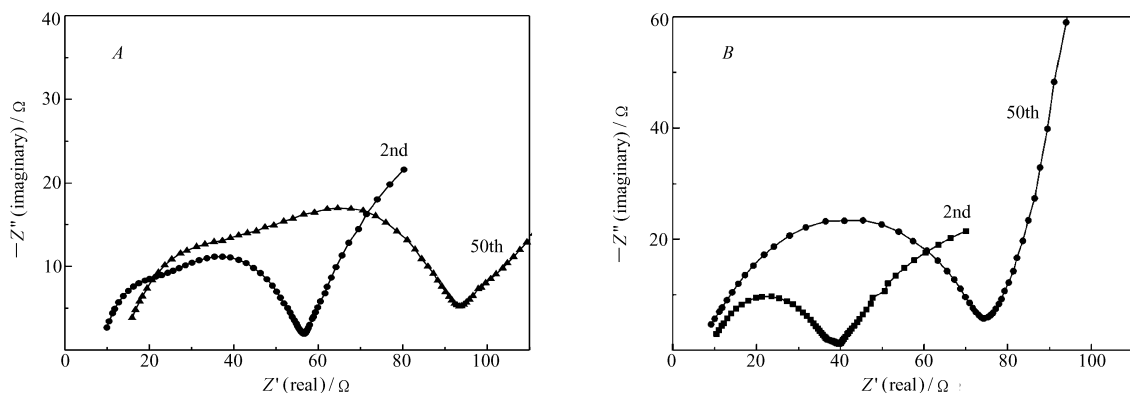


图5 包覆前后正极材料的交流阻抗谱

Fig.5 Electrochemical impedance spectra of $\text{Li}[\text{Li}_{0.2}\text{Mn}_{0.4}\text{Fe}_{0.4}]\text{O}_2$ (A) and 4.0% Al_2O_3 coated $\text{Li}[\text{Li}_{0.2}\text{Mn}_{0.4}\text{Fe}_{0.4}]\text{O}_2$ (B) as a function of cycle number

3 结论

制备了具有较好电化学性能的 Al_2O_3 包覆处理富锂正极材料 $\text{Li}[\text{Li}_{0.2}\text{Mn}_{0.4}\text{Fe}_{0.4}]\text{O}_2$, 与未包覆前相比, 材料的电化学性能得到明显改善。对于 $\text{Li}[\text{Li}_{0.2}\text{Mn}_{0.4}\text{Fe}_{0.4}]\text{O}_2$, Al_2O_3 包覆量增加, 循环性能变好, 材料重量比容量有轻微下降, 当包覆量为 4.0% 时, 正极材料具有较好的综合性能。4.0% Al_2O_3 包覆 $\text{Li}[\text{Li}_{0.2}\text{Mn}_{0.4}\text{Fe}_{0.4}]\text{O}_2$ 的初始放电容量达到 265 $\text{mA}\cdot\text{h/g}$ 左右, 经 50 次充放电循环后, 容量衰减量在 9% 左右, 与未包覆处理样品相比, 结构变化较小。

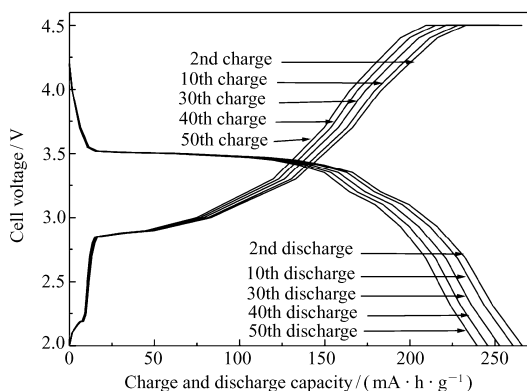


图4 4.0% Al_2O_3 包覆后富锂正极材料 $\text{Li}[\text{Li}_{0.2}\text{Mn}_{0.4}\text{Fe}_{0.4}]\text{O}_2$ 在 0.2C 率下的充放电曲线

Fig.4 Curves of charge/discharge of 4.0% Al_2O_3 coated $\text{Li}[\text{Li}_{0.2}\text{Mn}_{0.4}\text{Fe}_{0.4}]\text{O}_2$ at 0.2C rate

参 考 文 献

- [1] Song H K, Lee K T, Kim M G, *et al.* Recent Progress in Nanostructured Cathode Materials for Lithium Secondary Batteries [J]. *Adv Funct Mater*, 2010, **20**:3818-3834.
- [2] Johnson C S, Kim J S, Lefief C, *et al.* The Significance of the Li_2MnO_3 Component in Composite $x\text{Li}_2\text{MnO}_3 \cdot (1-x)\text{LiMn}_{0.5}\text{Ni}_{0.5}\text{O}_2$ Electrodes [J]. *Electrochem Commun*, 2004, **6**:1085-1091.
- [3] Thacheray M M, Kang S H, Johnson C S, *et al.* Li_2MnO_3 -stabilized LiMO_2 ($\text{M} = \text{Mn}, \text{Ni}, \text{Co}$) Electrodes for Lithium-ion Batteries [J]. *J Mater Chem*, 2007, **17**:3112-3125.
- [4] Johnson C S, Lin N, Lefief C, *et al.* Anomalous Capacity and Cycling Stability of $x\text{Li}_2\text{MnO}_3 (1-x)\text{LiMO}_2$ Electrodes ($\text{M} = \text{Mn}, \text{Ni}, \text{Co}$) in Lithium Batteries at 50 °C [J]. *Electrochem Commun*, 2007, **9**:787-795.
- [5] Wu Y, Manthiram A. High Capacity, Surface-modified Layered $\text{Li}[\text{Li}_{(1-x)/3}\text{Mn}_{(2-x)/3}\text{Ni}_{x/3}\text{Co}_{x/3}]\text{O}_2$ Cathodes with Low Irreversible Capacity Loss [J]. *Electrochem Solid-State Lett*, 2006, **9**:A221-224.
- [6] Tabuchi M, Nakashima A, Ado K, *et al.* Heat-treatment Effect on Phase Stability, Cation Distribution, Chemical Composition, and Electrochemical Behavior for Fe-Substituted Li_2MnO_3 [J]. *Chem Mater*, 2005, **17**:4668-4672.
- [7] ZHENG Jianming, WU Xiaobiao, YANG Yong. Synthesis Optimization, Characterization and Electrochemical Performance of $\text{Li}[\text{Li}_{0.2}\text{Mn}_{0.54}\text{Ni}_{0.13}\text{Co}_{0.13}]\text{O}_2$ as Cathode Material of Lithium Ion Battery [J]. *Chinese J Power Sources*, 2011, **35**(10): 1188-1192 (in Chinese).
郑建明, 吴晓彪, 杨勇. 富锂正极材料 $\text{Li}[\text{Li}_{0.2}\text{Mn}_{0.54}\text{Ni}_{0.13}\text{Co}_{0.13}]\text{O}_2$ 的合成优化及表征 [J]. *电源技术*, 2011, **35**(10): 1188-1192.
- [8] Tabuchi M, Abeshima Y, Shikano M, *et al.* Optimizing Chemical Composition and Preparation Conditions for Fe-Substituted Li_2MnO_3 Positive Electrode Material [J]. *J Electrochem Soc*, 2007, **154**:A638-642.
- [9] Kikkawa J, Akita T, Tabuchi M, *et al.* Fe-rich and Mn-rich Nanodomains in $\text{Li}_{1.2}\text{Mn}_{0.4}\text{Fe}_{0.4}\text{O}_2$ Positive Electrode Materials for Lithium-Ion Batteries [J]. *Appl Phys Lett*, 2007, **91**(1/3):054103.
- [10] Kim J S, Johnson C S, Vaughey J T, *et al.* Electrochemical and Structural Properties of $x\text{Li}_2\text{MnO}_3 \cdot (1-x)\text{LiMn}_{0.5}\text{Ni}_{0.5}\text{O}_2$ Electrodes for Lithium Batteries ($\text{M} = \text{Ti}, \text{Mn}, \text{Zr}$; $0 \leq x \leq 0.3$) [J]. *Chem Mater*, 2004, **16**:1996-2006.
- [11] Kikkawa J, Akita T, Tabuchi M, *et al.* Coexistence of Layered and Cubic Rocksalt Structures with a Common Oxygen Sublattice in $\text{Li}_{1.2}\text{Mn}_{0.4}\text{Fe}_{0.4}\text{O}_2$ Particles: A Transmission Electron Microscopy Study [J]. *J Appl Phys*, 2008, **103**:104911.
- [12] Wang H, Chen M C. Modification of LiCoO_2 by Surface Coating with $\text{MgO}/\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ for High-performance Lithium-ion Battery [J]. *Electrochem Solid-State Lett*, 2006, **9**(2): A82-85.
- [13] Kweon H J, Kim S J, Park D G. Modification of $\text{Li}_x\text{Ni}_{1-y}\text{Co}_y\text{O}_2$ by Applying a Surface Coating of MgO [J]. *J Power Sources*, 2000, **88**:255-261.
- [14] Endo E, Yasuda T, Kita A, *et al.* A LiCoO_2 Cathode Modified by Plasma Chemical Vapor Deposition for Higher Voltage Performance [J]. *J Electrochem Soc*, 2000, **147**:1291-1296.
- [15] Lee S W, Kim K S, Lee K L, *et al.* Electrochemical Characteristics of Metal Oxide-coated Lithium Manganese Oxide (Spinel Type) Part II. In the Range of 3.0 ~ 4.4 V [J]. *J Power Source*, 2004, **130**:233-240.

Surface-coating Modification of Li-rich Cathode Materials $\text{Li}[\text{Li}_{0.2}\text{Mn}_{0.4}\text{Fe}_{0.4}]\text{O}_2$

WANG Hong^{a*}, ZHANG Weide^b

(^a*School of Chemistry and Chemical Engineering, Mianyang Normal University, Mianyang 621000, China;*

^b*College of Chemistry, South China University of Technology, Guangzhou 510006, China)*

Abstract Li-rich cathode material of $\text{Li}[\text{Li}_{0.2}\text{Mn}_{0.4}\text{Fe}_{0.4}]\text{O}_2$ was prepared by co-precipitation, and was modified by surface coating with Al_2O_3 . The modified samples were characterized by X-ray diffraction, scanning electron microscopy, and electrochemical tests. It was found that the 4.0% Al_2O_3 coated $\text{Li}[\text{Li}_{0.2}\text{Mn}_{0.4}\text{Fe}_{0.4}]\text{O}_2$ exhibited a good cycling performance compared with the bare $\text{Li}[\text{Li}_{0.2}\text{Mn}_{0.4}\text{Fe}_{0.4}]\text{O}_2$. The discharge capacity loss of the surface coated $\text{Li}[\text{Li}_{0.2}\text{Mn}_{0.4}\text{Fe}_{0.4}]\text{O}_2$ after 50 cycling was about 9%.

Keywords lithium ion batteries, surface coated $\text{Li}[\text{Li}_{0.2}\text{Mn}_{0.4}\text{Fe}_{0.4}]\text{O}_2$, Li-rich cathode materials