第 48 卷第 2 期　　硅　酸　盐　学　报　　Vol. 48，No. 2
2020 年 2 月　　JOURNAL OF THE CHINESE CERAMIC SOCIETY　　February，2020
http://www.gxyb.cbpt.cnki.net　　**DOI**：10.14062/j.issn.0454-5648.20190299

共沉淀法制备锂离子电池 $0.5Li_2MnO_3·0.5LiCo_{0.5}Mn_{0.5}O_2$ 富锂锰基正极材料

李文明，邱茂琴，杨则恒，张卫新

(合肥工业大学化学与化工学院，合肥 230009)

摘　要：采用简易的草酸盐共沉淀方法，结合后续混锂焙烧制备了锂离子电池 $0.5Li_2MnO_3·0.5LiCo_{0.5}Mn_{0.5}O_2$ 富锂锰基正极材料。利用 X 射线衍射、场发射扫描电镜、透射电镜、X 射线光电子能谱仪、激光粒度分析仪和振实密度仪等测试表征了所制备材料的物相、形貌、元素价态和粒度分布。利用充放电测试仪对材料的电化学性能进行了测试。结果表明：在低搅拌转速条件下共沉淀法制备的样品呈规则球状形貌，球体是由许多棒状一次粒子聚集而成；在高搅拌转速条件下，所制备出的样品呈现较为分散的棒状形貌。低搅拌转速下所制备的球状颗粒样品展现出了更高的振实密度(1.7 g/cm^3)和更优异的电化学性能：0.2 C 倍率条件下首次放电比容量为 233.8 mA·h/g，2 C/0.2 C 放电比容量比值为 62.2%，0.5 C 循环 100 次容量保持率为 90.8%，倍率性能和循环稳定性能优异。

关键词：共沉淀法；钴锰酸锂；富锂锰基；正极材料；锂电子电池
中图分类号：TM912　　**文献标志码**：A　　**文章编号**：0454–5648(2020)02–0174–08
网络出版时间：2019–12–13



Preparation of Li-rich manganese-based $0.5Li_2MnO_3·0.5LiCo_{0.5}Mn_{0.5}O_2$ Cathode Materials by Co-precipitation Method for Lithium Ion Batteries

LI Wenming, *QIU Maoqin*, *YANG Zeheng*, *ZHANG Weixin*
(School of Chemistry and Chemical Engineering, Hefei University of Technology, Hefei 230009, China)

Abstract: Li-rich manganese-based $0.5Li_2MnO_3·0.5LiCo_{0.5}Mn_{0.5}O_2$ cathode materials for lithium ion battery were prepared by a co-precipitation method and subsequnet lithium mixing and calcination. The phase composition, morphology and structure, valance state, particle size distribution and tap density of the prepared samples were characterized by X-ray diffraction, field emission scanning electron microscopy, transmission electron microscopy, X-ray photoelectron spectroscopy, laser particle size analysis and tap density measurement. The electrochemical performance of the samples was analyzed by means of charge and discharge tester. The results show that the sample prepared by co-precipitation at a low stirring speeds has a solid spherical morphology, which is assembly of massiverod-like primary particles. The sample prepared at high stirring speeds has a morphology of dispersed microrods. The as-prepared solid sphere sample exhibits a greater tap density of 1.7 g/cm^3 and better electrochemical performances (*i.e.*, discharge capacity of 233.8 mA·h/g at 0.2 C rate, 2 C/0.2 C specific discharge capacity ratio of 62.2% and capacity retention up to 90.8% at 0.5 C rate after 100 cycles), compared to the dispersed microrod sample.

Keywords: co-precipitation; lithium cobalt manganese oxide; lithium-rich manganese-based; cathode material; lithium ion battery

现阶段便携式电子设备和电动汽车对锂离子电池能量密度的要求越来越高，而提高正极材料的比容量可以有效的提高电池能量密度[1−3]。层状 $LiCoO_2$ 材料是目前主要商业化的锂离子电池正极

收稿日期：2019–05–07。　修订日期：2019–06–21。
基金项目：国家自然科学基金项目(91834301，91534102，21271058)，安徽省科技攻关项目(1501021013)。
第一作者：李文明(1986—)，男，博士研究生。
通信作者：杨则恒(1961—)，男，博士，教授。

Received date: 2019–05–07.　**Revised date:** 2019–06–21.
First author: LI Wenming (1986–), male, Doctoral candidate.
E-mail: milijaden@yeah.net
Correspondent author: YANG Zeheng (1961–), male, Ph.D., Professor.
E-mail: yangzh0219@sina.com

材料之一，其倍率性能和循环性能均较优良，但 Co 元素的毒性高，资源有限且价格较高，占据整个电池成本比例较大[4]。此外，材料在完全充放电过程中，$LiCoO_2$ 材料的晶格畸变使 Li^+脱嵌不可逆，所以实际比容量只能达到 140 mA·h/g，导致其进一步应用受到较大的限制[5–6]。

层状 $xLi_2MnO_3{\cdot}(1\text{-}x)LiMO_2$ (M= Ni，Mn，Co 和 Al 等)材料属于由六方相 $LiMO_2$ 与单斜相 Li_2MnO_3 形成的固溶体结构，与商业化应用较广的磷酸铁锂和钴酸锂等正极材料相比，具有多个放电电压平台，高于 250 mA·h/g 的放电比容量[7]、较宽的工作电压 (1.5～4.9 V)[8]、较低的成本等特点，作为锂离子电池正极材料其应用前景良好[9–12]。$0.5Li_2MnO_3{\cdot}0.5LiCo_{0.5}Mn_{0.5}O_2$ 正极材料理论比容量为 376.1 mA·h/g，具有富锂材料的高比容量和钴酸锂材料优良的倍率和循环性能[13]，同时不含镍，可避免循环过程中 Ni^{2+}与 Li^+的离子混排。富锂材料报道的制备方法，如研磨法、模板法、水热法和静电纺丝法等，在控制产物组成与结构方面工艺较复杂、操作费用较高，不利于其进一步应用[13–15]。

采用简易的草酸盐共沉淀方法，结合后续混锂焙烧，调节反应时的搅拌转速条件，分别制备了球状和棒状两种形貌的 $0.5Li_2MnO_3{\cdot}0.5LiCo_{0.5}Mn_{0.5}O_2$ 材料。结果表明，在较低的搅拌转速条件下所制备的球状材料具有更高的振实密度和更加优异的电化学性能。

1　实验

1.1　样品制备

根据 $0.5Li_2MnO_3{\cdot}0.5LiCo_{0.5}Mn_{0.5}O_2$ 分子组成，按照摩尔比 n(Co):n(Mn)=1:3 分别称取四水乙酸钴 $C_4H_6CoO_4{\cdot}4H_2O$ 和四水乙酸锰 $C_4H_6MnO_4{\cdot}4H_2O$，加入去离子水配制总浓度 1 mol/L 的混合盐溶液 50 mL。在磁力搅拌下将此溶液按 5 mL/min 逐滴滴入 2 mol/L 的 200 mL 草酸溶液中，静置 30 min，将沉淀物过滤分离，并利用水和乙醇依次洗 3 遍，所得固体于 110 ℃烘干 10 h，得到前驱体 $Co_{0.25}Mn_{0.75}C_2O_4$。将制得的前驱体与 Li_2CO_3 充分混合研磨后，放置于管式炉中，按 2 ℃/min 于空气气氛下从室温升到 450 ℃后恒温 8 h，再按 2 ℃/min 升到 880 ℃恒温 20 h，即得到 $0.5Li_2MnO_3{\cdot}0.5LiCo_{0.5}Mn_{0.5}O_2$ 样品。

为了探究磁力搅拌转速对共沉淀反应产物的形貌影响，分别采用 50 r/min 和 600 r/min 两种搅拌速率开展实验，最终制备的 $0.5Li_2MnO_3{\cdot}0.5LiCo_{0.5}Mn_{0.5}O_2$ 样品分别标记为 LR-L 和 LR-H。

1.2　样品的表征

采用日本 Riguku D/max-γB 型 X 射线衍射(XRD)仪测试样品的组成及物相。采用日本 JEOL JSM-6700F 型场发射扫描电子显微镜(FESEM)测试样品的形貌、微观结构和元素分布。采用 JEOL-2010 型场发射透射电子显微镜(FETEM)表征样品的内部结构和元素含量。采用美国 Thermo -ESCALAB250Xi 型 X 射线光电子能谱仪(XPS)分析样品的金属元素价态。采用英国 Malvern-2000 型激光粒度分析仪测试样品的粒径分布。采用中国丹东 BT301 型振实密度测试仪测定材料的振实密度(参考 GB/T 5162-2006 金属粉末振实密度测定方法，将材料填装于标定量筒中，震荡后利用所得体积和质量计算振实密度)。

1.3　CR2032 型扣式电池组装与性能测试

按照质量比 8:1:1 称取制备的 LR-L 和 LR-H 正极材料样品，与导电剂乙炔黑、黏结剂聚偏氟乙烯(PVDF)充分混合研磨，然后加入适量的 NMP (1-甲基-2-吡咯烷酮)调搅拌 4 h 后，将所得混合悬浮液均匀地涂覆在双面涂炭铝箔集流体上，于 110 ℃干燥 5 h，再在真空烘箱 105 ℃干燥 12 h 完全除去溶剂后，压片，利用切片机将集流体切成直径为 12 mm 的圆形电极片，作为正极片。

在惰性气氛手套箱内，以金属锂片为负极，组装成 CR2032 型扣式半电池。采用上海辰华 CHI 660D 型电化学工作站测试半电池的循环伏安曲线(CV)。采用深圳新威尔 CT-4008-5V10 mA 型充放电测试仪测试电池的容量、恒流充放电曲线、倍率性能和循环性能等。

2　结果与讨论

2.1　结构与形貌表征

图 1 为两种不同搅拌转速条件下所制备 LR-L 和 LR-H 样品的 XRD 谱，可以看出，它们基本保持一致，其中 $2\theta = 20°$～$23°$处的晶面是材料过渡金属层中的 Li、Co 和 Mn 原子的超晶格有序排列形成的[16]，归属于 $C2/m$ 空间点群的单斜晶系 Li_2MnO_3。图 1 表明所制备的富锂锰基样品具有很好的结晶度，(006)/(102)、(108)/(110)衍射峰峰形窄且尖锐，分裂明显，表明材料具有良好的层状结构。表 1 列出了 LR-L 和 LR-H 样品的晶胞参数结果。两个样品的 c/a 值都接近于 $LiCoO_2$ 的值(4.990)，而 $I_{(003)}/I_{(104)}$ 值分别为 1.26 和 1.20，表明 LR-L 样品具有较低的

阳离子混排程度和更好的层状结构[17–18]，更有利于锂离子的传输[19]。

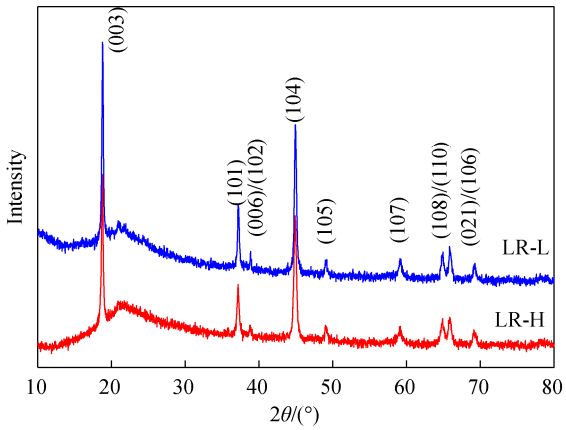


图 1　LR-L 和 LR-H 样品的 XRD 谱

Fig. 1　XRD patterns of LR-L and LR-H samples

表 1　样品 LR-L 和 LR-H 的晶胞参数

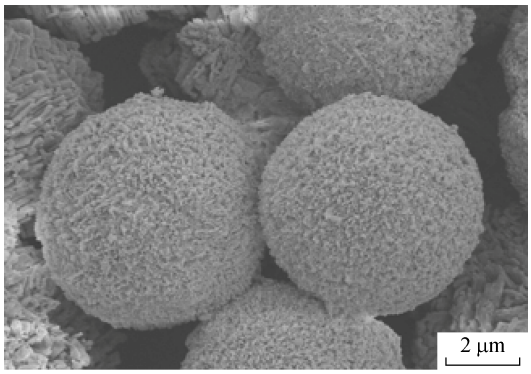
Table 1　Cell parameters of LR-L and LR-H samples

Sample	*a*/nm	*c*/nm	*c*/*a*	$I_{(003)}/I_{(104)}$
LR-L	0.285	1.412	4.94	1.26
LR-H	0.286	1.411	4.92	1.20

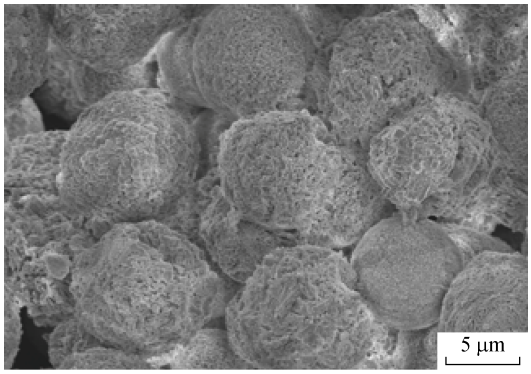
图 2 为两种不同搅拌速率条件下所制备的 LR-L 和 LR-H 样品的 FESEM 照片。由图 2 可以看出，两种样品的形貌具有较大的差别，LR-L 样品是由形状均匀的一次棒状粒子紧密组装而成二次规则球形颗粒形貌，粒径在 7 μm 左右，粒径分布均匀。LR-H 样品则为长方体棒状形貌，棒的粗细和长度分布不均匀。在低转速 50 r/min 条件下共沉淀反应中，能量不稳定的一次粒子彼此相互聚集组装成球状的二次颗粒，粒子粒径变大，趋于热力学更稳定状态；而当转速提高至 600 r/min 时，一次粒子难以聚集组装成球状二次颗粒，就被搅拌剪切力分散，由于受力分散的程度不同，导致颗粒的尺寸大小分布不均匀。

图 3 为 LR-L 样品的高倍 FESEM 照片，可以看出颗粒由形状均匀的一次棒状粒子紧密组装而成，一次棒状粒子由内向外发散排列，彼此之间存在缝隙，为电解液扩散提供便捷通道，有助于锂离子在材料内部的迅速传输和扩散，从而发挥出优异的电化学性能。

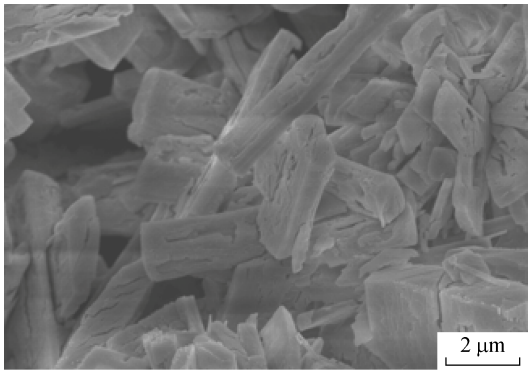
为了进一步研究反应过程中样品的形貌变化，设定搅拌转速为 200 r/min，制备了对比样品并观察了其形貌，如图 4 所示，发现在较高的搅拌速率时，在机械能作用下，部分颗粒不能完全聚集生长为球



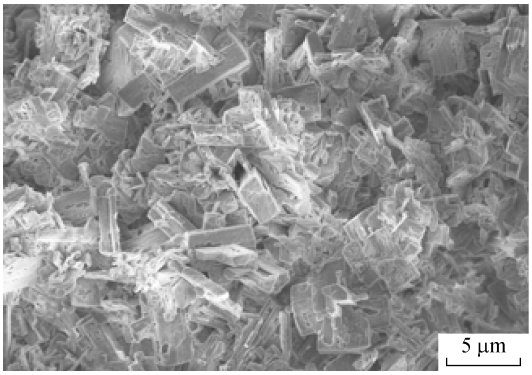
(a) Precursor of LR-L



(b) Product of LR-L



(c) Precursor of LR-H



(d) Product of LR-H

图 2　LR-L 和 LR-H 样品的 FESEM 照片

Fig. 2　FESEM images of LR-L and LR-H samples

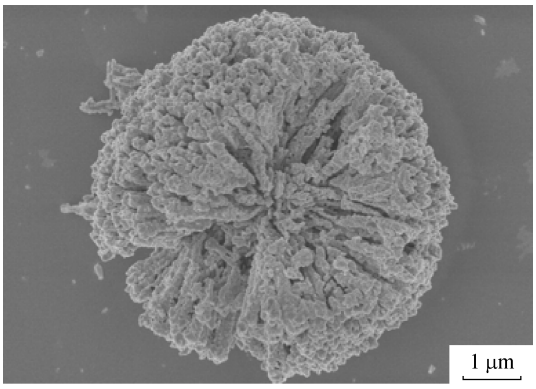
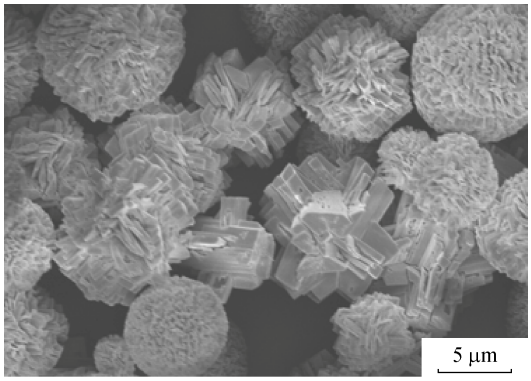
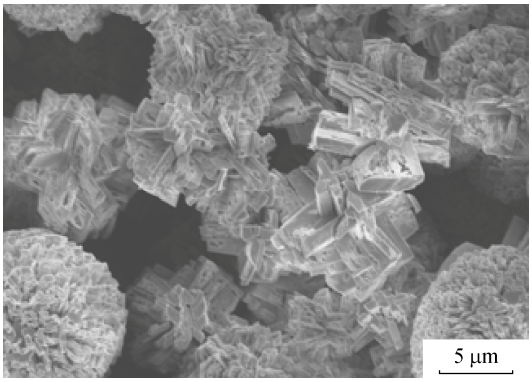


图 3　LR-L 产物样品的高倍 FESEM 照片
Fig. 3　FESEM images of product LR-L



(a)

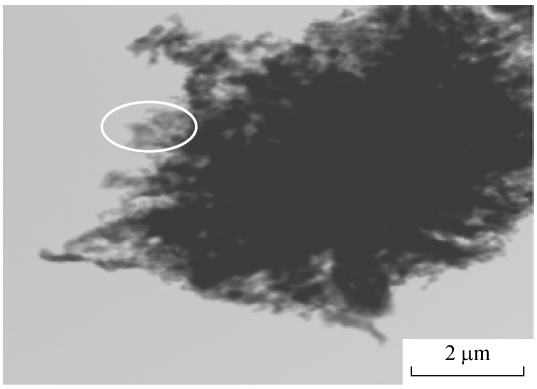


(b)

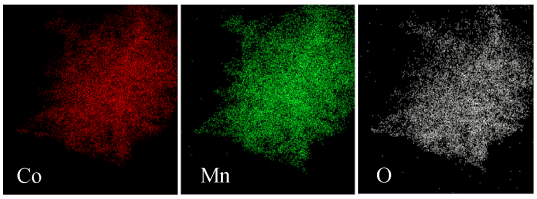
图 4　搅拌速率为 200 r/min 下制备的前驱体(a)和产物(b)的 FESEM 照片
Fig. 4　FESEM images of (a) precursor and (b) product prepared under stirring speed of 200 r/min

状，样品中同时存在一次棒状粒子、有残缺的二次球状颗粒和完整的二次球状颗粒。

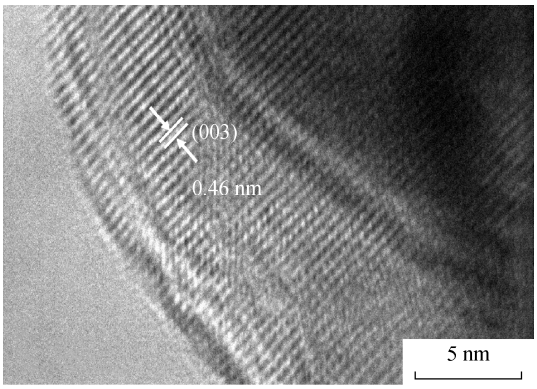
图 5 和图 6 分别为 LR-L 和 LR-H 样品的形貌、元素分布、HRTEM 和 EDS 能谱。可以清晰地看出 Co、Mn、O 元素均匀分布于材料，其中 Co、Mn 元素的原子比例分别为 1:2.75 和 1:2.55 (EDS 谱)，非常接近材料的理论比值。高分辨晶格条纹显示出 LR-L 和 LR-H 样品的晶面间距均为 0.46 nm，与典型层状 $R\bar{3}m$ 相的(003)晶面相对应[3,20]。



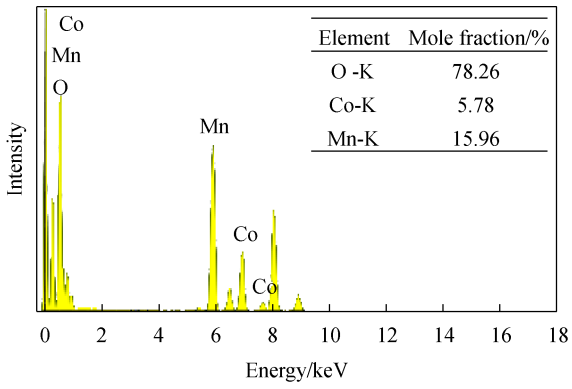
(a) TEM



(b) Elemental map

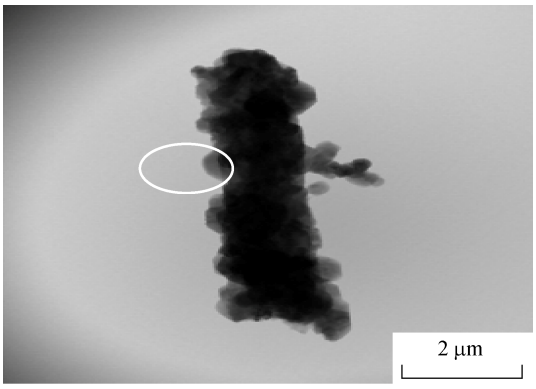


(c) HRTEM

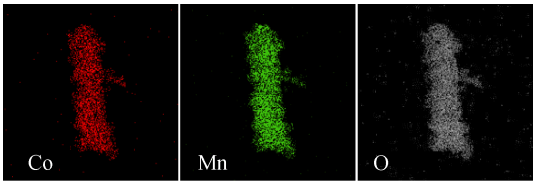


(d) EDS

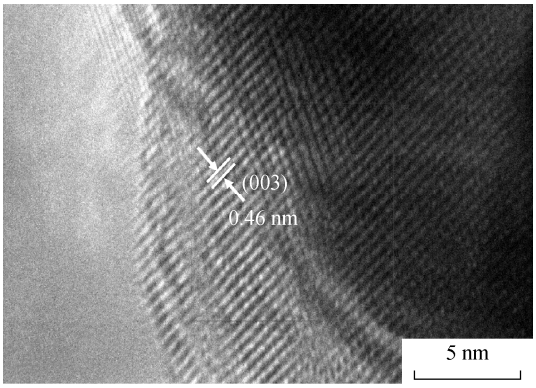
图 5　LR-L 样品的表征
Fig. 5　Characterization of the synthesized LR-L sample



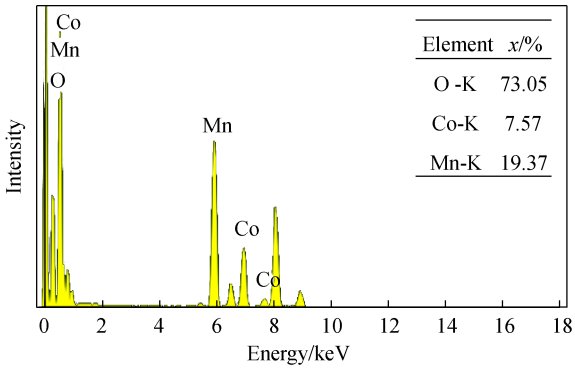
(a) TEM



(b) Elemental map



(c) HRTEM

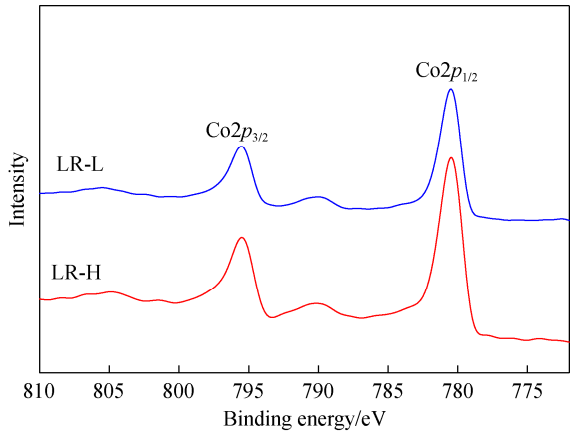


(d) EDS

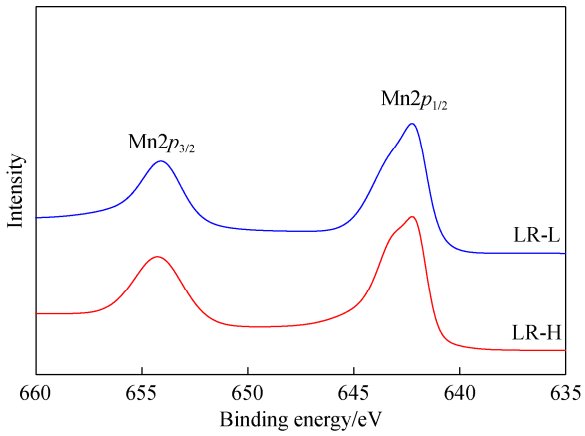
图 6 LR-H 样品的表征

Fig. 6 Characterization of the synthesized LR-H sample

图 7 为 LR-L 和 LR-H 样品的 Co 2p 与 Mn 2p 的 XPS 谱。从图 7a 可以看出，两种样品在 780.48 eV 和 795.48 eV 处出现了分别对应于 Co $2p_{3/2}$ 和 Co $2p_{1/2}$ 的自旋轨道振动峰，表明 Co 是+3 价。图 7b 为 Mn 2*p* 谱，在 643.2 eV 和 654.8 eV 处出现了分别对应于 Mn $2p_{3/2}$ 和 Mn $2p_{1/2}$ 自旋轨道振动峰，表明 Mn 是+4 价[21]。这两种样品中 Co、Mn 的 XPS 谱峰强度和位置差别不大，说明不同的搅拌速率对材料中 Co 和 Mn 的原子价态没有太大影响[16,22–23]。



(a) Co2*p*



(b) Mn2*p*

图 7 LR-L 和 LR-H 的 XPS 谱

Fig. 7 XPS spectra of LR-L and LR-H samples

如图 8 和表 2 所示，采用低转速条件下制备的 LR-L 球状颗粒样品和 LR-H 棒状样品振实密度差别较大，分别为 1.7 g/cm^3 和 1.1 g/cm^3，这与其球状形貌和较致密的组装结构有较大关系。在粒径分布上，LR-L 的图形为正态分布，其颗粒分布比较集中(D_{50}=7.6 μm)，一致性较好。而 LR-H 样品的粒径分布较宽(D_{50}=12.8 μm)，存在一些较小和较大尺寸颗粒，并影响其振实密度的大小。

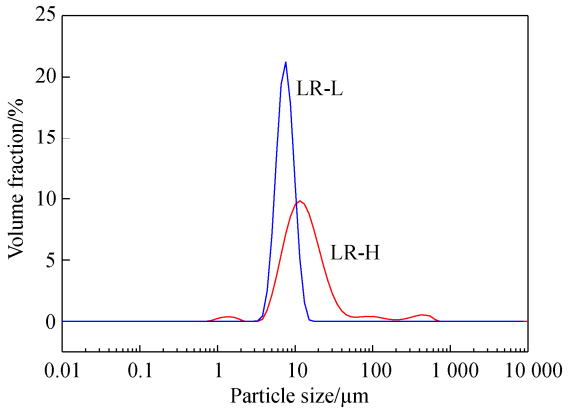


图 8　LR-L 和 LR-H 样品的粒径分布

Fig. 8　Distribution of particle size of LR-L and LR-H samples

表 2　LR-L 和 LR-H 的平均粒径和振实密度

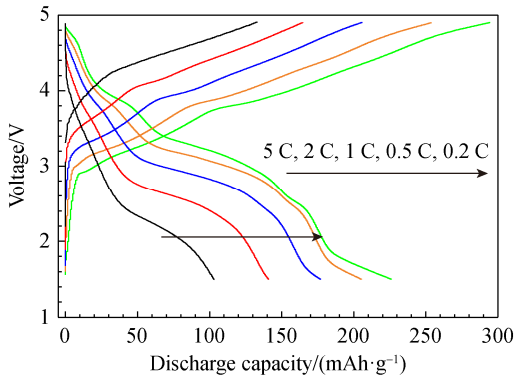
Table 2　D50 and tap-densities of LR-L and LR-H samples

Sample	D_{50}/μm	Tap-density/(g·cm^{-3})
LR-L	7.6	1.7
LR-H	12.8	1.1

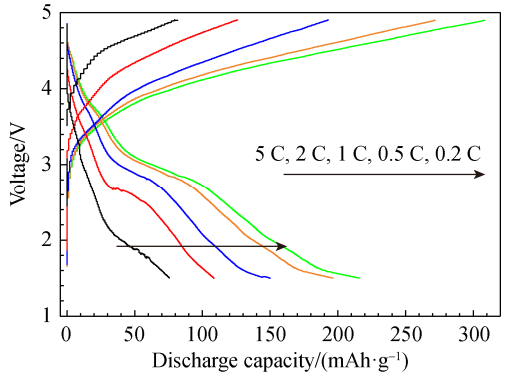
2.2　电化学性能

图 9 为不同搅拌速率下制得样品的电化学性能对比。在不同倍率下两种正极材料的充放电曲线如图 9a、图 9b 所示。当充电至 4.5 V 以上时，富锂材料中的 Li_2MnO_3 组分被活化，Li^+ 从 Li_2MnO_3 中脱出。LR-L 和 LR-H 样品的首次充放电效率分别为 83.1%和 80.6%，在充放电过程中，富锂材料中不可逆结构转变、电解液自身分解及其与正极材料发生副反应，导致不可逆容量损失，首次充放电效率较低。LR-L 在 0.2 C 放电比容量为 233.8 mA·h/g，高于 LR-H 样品的 215.6 mA·h/g。而在 1 C、2 C、5 C 等高倍率下，LR-L 的放电比容量分别为 183.7、144.1 和 107.8 mA·h/g，2C/0.2C 放电比容量比为 62.2%，均显著高于在相同倍率下 LR-H 的放电比容量(1 C、2 C、5 C 分别为 159.5、107.8 和 79.2 mA·h/g，2C/0.2C 放电比容量比为 50.1%)。

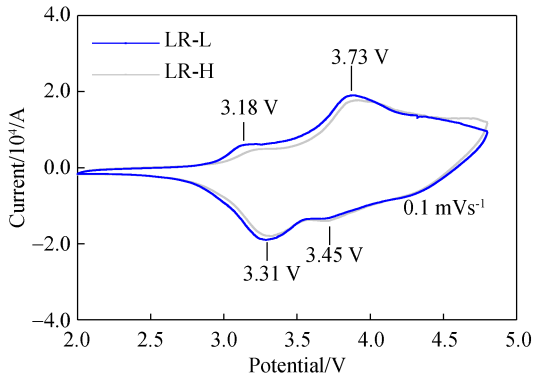
图 9c 为 LR-L 和 LR-H 在 2.0～4.7 V 电压区间的循环伏安特性曲线(CV 曲线)。两种样品的 CV 曲线没有明显差异，3.18 V 左右的氧化峰对应于 Mn^{3+}/Mn^{4+}的氧化反应，即锂离子从 Li_2MnO_3 层的脱出时的电位，3.73 V 对应于 Co^{3+}/Co^{4+}的氧化反应；在放电过程中位于 3.31 V 左右的还原反应峰对应于 Li 嵌入层状 MnO_2 组分的反应，另一个位于 3.45 V 左右的还原峰则对应于 Co^{4+}/Co^{3+}的还原反应。



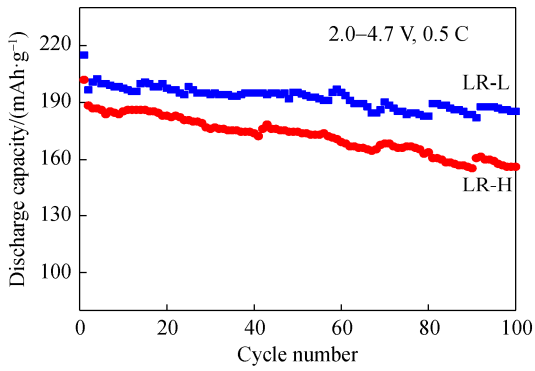
(a) Charge-discharge curves of LR-L sample



(b) Charge-discharge curves of LR-H sample



(c) CV curves



(d) Cycling performance

图 9　LR-L 和 LR-H 样品的电化学性能

Fig. 9　Electrochemical performances of LR-L and LR-H samples

图 9d 是两种样品在 0.5 C 电流密度下的循环性能。LR-L 在 0.5 C 倍率下充放电循环 100 次容量仍保持在 181.6 mA·h/g，容量保持率高达 90.8%，相比于 LR-H (0.5 C 循环 100 次容量保持率仅为 82.1%)具有更加优异的循环稳定性和快速充电性能[24–26]。充电过程中的氧流失使过渡金属离子从表面向体相迁移占据锂、氧空位，引发材料表面结构重组，晶体结构发生由层状结构向尖晶石结构的不可逆转化[27]，引起材料循环过程中的容量衰减[28]。LR-L 材料为球状二次粒子，振实密度较大，这种微纳结构形貌具有合适表界面，一定程度上减少了充放电循环过程中 SEI 膜的生成和副反应的发生。其次，球状二次颗粒是由一次棒状粒子由内向外紧密而规则地组装而成，这样的结构可以最大限度缩短锂离子在材料颗粒内部的迁移距离。此外，球状几何结构，可提高材料对锂离子脱出嵌入过程中晶格膨胀效应的承载能力，能有效缓冲材料的体积膨胀[29]，提升了电极材料在充放电循环过程中的结构稳定性，继而提高了材料的倍率和循环性能[18,23,30]。

3 结论

1) 采用简易的草酸盐共沉淀方法，结合混锂煅烧制备了锂离子电池 $0.5Li_2MnO_3{\cdot}0.5LiCo_{0.5}Mn_{0.5}O_2$ 富锂锰基正极材料，具有较低的阳离子混排程度和更好的层状结构。

2) 通过改变前驱体制备过程中搅拌速率，发现在 50 r/min 低搅拌速率下，所制备样品是规则球状形貌。

3) 采用 600 r/min 高搅拌速率所制备的样品则呈现不规则棒状形貌，可见搅拌剪切力对样品形貌有较大的影响。球状颗粒样品相比于棒状样品，结构稳定性更好，振实密度提升到 1.7 g/cm^3，粒径分布更窄。

4) 0.2 C 下首次比容量高达 233.8 mA·h/g，倍率和循环性能更加优异。这种采用草酸盐共沉淀法结合后续的混锂焙烧制备球状形貌 $0.5Li_2MnO_3{\cdot}0.5LiCo_{0.5}Mn_{0.5}O_2$ 富锂锰基电极材料工艺方法简单，操作方便，为制备高性能锂离子电池正极材料的提供一条简便的途径。

参考文献:

[1] SHI J L, XIAO D D, GE M, et al. High-capacity cathode material with high voltage for Li-ion batteries[J]. Adv Mater, 2018, 30(9): 1705575–1705583.

[2] 刘燕燕, 刘道坦, 陈立泉. 锰基富锂正极材料$Li_{1.2}Ni_{0.2}Mn_{0.59}Co_{0.01}O_2$的首次充放电曲线分析[J]. 硅酸盐学报, 2015, 43(1): 8–13.
LIU Yanyan, LIU Daotan, CHEN Liquan. J Chin Ceram Soc, 2015, 43(1): 8–13.

[3] HU E, LYU Y, XIN H L, et al. Explore the effects of microstructural defects on voltage fade of Li- and Mn-rich cathodes[J]. Nano Lett, 2016, 16(10): 5999–6007.

[4] KIM J G, SON B, MUKHERJEE S, et al. A review of lithium and non-lithium based solid state batteries[J]. J Power Sources, 2015, 282: 299–322.

[5] LI J, MURPHY E, WINNICK J, et al. Studies on the cycle life of commercial lithium ion batteries during rapid charge–discharge cycling[J]. J Power Sources, 2001, 102: 294–301.

[6] KOYAMA Y, CHIN T E, RHYNER U, et al. Harnessing the actuation potential of solid-state intercalation compounds[J]. Adv Funct Mater, 2006, 16(4): 492-498.

[7] LU Z H, MACNEIL D D, DAHN J R. Layered cathode materials $Li[Ni_xLi_{(1/3-2x/3)}Mn_{(2/3-x/3)}]O_2$ for lithium-ion batteries[J]. Electrochem Solid St, 2001, 11(4): A191–A194.

[8] ZHENG J, MYEONG S, CHO W, et al. Li- and Mn-Rich cathode materials: challenges to commercialization[J]. Adv Energy Mater, 2017, 7(6): 1601284.

[9] PHAM H Q, KIM G, JUNG H M, et al. Fluorinated polyimide as a novel high-voltage binder for high-capacity cathode of lithium-ion batteries[J]. Adv Funct Mater, 2018, 28(2): 1704690.

[10] LUO D, FANG S, TIAN Q, et al. Discovery of a surface protective layer: A new insight into countering capacity and voltage degradation for high-energy lithium-ion batteries[J]. Nano Energy, 2016, 21: 198–208.

[11] LI W, SONG B, MANTHIRAM A. High-voltage positive electrode materials for lithium-ion batteries[J]. Chem Soc Rev, 2017, 46(10): 3006–3059.

[12] GUO B, ZHAO J, FAN X, et al. Aluminum and fluorine co-doping for promotion of stability and safety of lithium-rich layered cathode material[J]. Electrochim Acta, 2017, 236: 171–179.

[13] ZUO Y, LI B, JIANG N, et al. A high-capacity O2-type Li-rich cathode material with a single-layer Li_2MnO_3 Superstructure[J]. Adv Mater, 2018: 1707255.

[14] 李栋, 赖华, 罗诗健, 等. 富锂锰基层状正极材料的表面包覆改性[J]. 硅酸盐学报, 2017, 45(7): 904–915.
LI Dong, LAI Hua, LUO Shijian, et al. J Chin Ceram Soc, 2017, 45(7): 904–915.

[15] MA G, LI S, ZHANG W, et al. A General and mild approach to controllable preparation of manganese-based micro- and nanostructured bars for high performance lithium-ion batteries[J].Angew Chem Int Ed , 2016, 55(11): 3667–71.

[16] WANG J, NIE P, XU G, et al. High-voltage $LiNi_{0.45}Cr_{0.1}Mn_{1.45}O_4$ cathode with superlong cycle performance for wide temperature lithium-ion batteries[J]. Adv Funct Mater, 2018, 28(4): 1704808.

[17] ABDELLAHI A, URBAN A, DACEK S, et al. The effect of cation disorder on the average Li intercalation voltage of transition-metal oxides[J]. Chem Mater, 2016, 28(11): 3659–3665.

[18] SATHIYA M, ABAKUMOV A M, FOIX D, et al. Origin of voltage decay in high-capacity layered oxide electrodes[J]. Nat Mater, 2015, 14(2): 230–238.

[19] WU X, LI H, FEI H, et al. Facile synthesis of Li_2MnO_3 nanowires for lithium-ion battery cathodes[J]. New J Chem, 2014, 38(2): 584–587.

[20] AN J, SHI L, CHEN G, et al. Insights into the stable layered structure of a Li-rich cathode material for lithium-ion batteries[J]. J Mate Chem A, 2017, 5(37): 19738–19744.

[21] YANG J, XIA Y. Suppressing the phase transition of the layered Ni-rich oxide cathode during high-voltage cycling by introducing low-content Li_2MnO_3[J]. ACS Appl Mater Inte, 2016, 8(2): 1297–1308.

[22] FANG X, LIN F, NORDLUND D, et al. Atomic insights into the enhanced surface stability in high voltage cathode materials by ultrathin coating[J]. Adv Funct Mater, 2017, 27(7): 1602873.

[23] ERICKSON E M, SCLAR H, SCHIPPER F, et al. High-temperature treatment of Li-rich cathode materials with ammonia: Improved capacity and mean voltage stability during cycling[J]. Adv Energy Mater, 2017, 7(18): 1700708.

[24] 赵世玺, 郭双桃, 邓玉峰, 等. Li_2MnO_3活化机理及其影响因素的研究进展[J]. 硅酸盐学报, 2017, 45(4): 495–503.
ZHAO Shixi, GUO Shuangtao, DENG Yufeng et al. J Chin Ceram Soc, 2017, 45(4): 495–503.

[25] ASSAT G, FOIX D, DELACOURT C, et al. Fundamental interplay between anionic/cationic redox governing the kinetics and thermodynamics of lithium-rich cathodes[J]. Nat Commun, 2017, 8(1): 2219–2231.

[26] LI B, YAN H, ZUO Y, et al. Tuning the reversibility of oxygen redox in lithium-rich layered oxides[J]. Chem Mater, 2017, 29(7): 2811–2818.

[27] XU B, 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 study[J]. Energ Environ Sci, 2011, 4(6): 2223–2233.

[28] YU X, LYU Y, GU L, et al. Understanding the rate capability of high-energy-density Li-rich layered $Li_{1.2}Ni_{0.15}Co_{0.1}Mn_{0.55}O_2$ cathode materials[J]. Adv Energy Mater, 2014, 4(5): 1300950.

[29] ZHANG L, JIN K, WANG L, et al. High capacity $Li_{1.2}Mn_{0.54}Ni_{0.13}Co_{0.13}O_2$ cathode materials synthesized using mesocrystal precursors for lithium-ion batteries[J]. J Alloy Compd, 2015, 638: 298–304.

[30] KUPPAN S, SHUKLA A K, MEMBRENO D, et al. Revealing anisotropic spinel formation on pristine Li- and Mn-rich layered oxide surface and its impact on cathode performance[J]. Adv Energy Mater, 2017, 7(11): 1602010.