

高比能锂离子电池富锂正极材料研究进展

刘日鑫^{1,2}, 张振杰², 李浩宇^{1,2}, 柯冰钰^{1,2}, 郭少华^{1,2}, 周豪慎²

(1. 南京大学深圳研究院, 广东 深圳 518000; 2. 南京大学现代工程与应用科学学院, 南京 210023)

摘 要: 富锂正极材料被认为是高比能锂离子电池的潜在正极材料之一, 其能够提供约 300 mA·h/g 的可逆容量, 相比于目前商业化正极材料具有明显优势。然而初始 Coulombic 效率低、电压衰减、容量衰减等阻碍了其实际应用。本综述针对 2 类富锂材料包括富锂锰基材料和富锂阳离子无序材料, 详细介绍其晶体结构、阳离子氧化还原机制、阴离子氧化还原机制, 重点讨论其存在的问题及来源, 系统总结其材料改性策略, 为富锂正极材料的研究提供理论指导和技术支持。

关键词: 锂离子电池; 正极材料; 富锂; 阳离子无序

中图分类号: TQ152 文献标志码: A 文章编号: 0454-5648(2022)01-0070-14

网络出版时间: 2022-01-05

Recent Development on Lithium-Rich Cathode Materials for High Specific Energy
Lithium-Ion BatteriesLIU Rixin^{1,2}, ZHANG Zhenjie², LI Haoyu^{1,2}, KE Bingyu^{1,2}, GUO Shaohua^{1,2}, ZHOU Haoshen²

(1. Shenzhen Research Institute of Nanjing University, Shenzhen 518000, Guangdong, China;

2. College of Engineering and Applied Sciences, Nanjing University, Nanjing 210023, China)

Abstract: Lithium-rich cathode materials are regarded as one of the most promising candidates for high energy lithium-ion batteries delivering reversible capacity of 300 mA·h/g, which are better than the commercial cathode materials. However, some drawbacks of lithium-rich cathode materials (*i.e.*, low initial Coulombic efficiency, voltage decay and capacity decay) affect the practical application. In this review, we represented recent studies on two types lithium-rich cathode materials, *i.e.* lithium-rich Mn-based cathode materials and lithium-rich cation disordered cathode materials, introduced the crystal structure, cation redox and anion redox mechanisms of these lithium-rich cathode materials in detail, discussed the drawbacks of the materials and some sources of these drawbacks, and summarized the performance improvement, thus providing the theoretical guidance and technical support for future research of lithium-rich cathode materials.

Keywords: lithium-ion batteries; cathode materials; lithium-rich; cation disorderd

锂离子电池(LIBs)具有能量密度高、循环寿命长以及无记忆效应的特点, 广泛被应用于电子产品中, 随着电动新能源汽车需求的增长, 要求作为动力电池的锂离子电池进一步提高其能量密度和工作电压^[1]。LIBs 的性能主要由正极材料、负极材料、电解质等关键组分决定, 因此改进正极材料对提升 LIBs 性能具有重要意义, 其中富锂正极材料具有更

高的比容量, 最有可能成为下一代锂离子电池的正极材料^[2]。目前商业化的锂离子电池正极材料多数是基于 LiCoO₂ 的层状氧化物(LLO)^[3], 但钴具有成本高、毒性强、污染环境严重等问题, 需要研发比容量更高、钴含量更低的新颖正极材料, 如富镍 LLO 材料 LiNi_{1-x-y}Co_xMn_yO₂(NCM), 该正极材料理论容量约为 275 mA·h/g, 实际容量约为 200 mA·h/g^[4],

收稿日期: 2021-07-19。 修订日期: 2021-08-05。

基金项目: 深圳市优秀科技创新人才培养项目(RCYX20200714114524165);

国家自然科学基金面上项目(22075132)。

第一作者: 刘日鑫(1999—), 男, 本科生。

通信作者: 郭少华(1986—), 男, 博士, 教授。

Received date: 2021-07-19. Revised date: 2021-08-05.

First author: LIU Rixin (1999—), male, Undergraduate.

E-mail: njuceas2018lrx@qq.com

Correspondent author: GUO Shaohua (1986—), male, Ph.D., Professor.

E-mail: shguo@nju.edu.cn

然而富镍 LLO 材料具有对空气敏感、热稳定性差、循环性能差、需要与钴同时使用等问题, 这些问题限制了富镍 LLO 材料的大规模应用^[5]。改进 NCM 性能的过程中, 富锂锰基材料 $x\text{Li}_2\text{MnO}_3 \cdot (1-x)\text{LiTMO}_2$ (TM=Ni, Co, Mn...)(LRM)受到了研究者的关注, LRM 的理论比容量接近 $300 \text{ mA} \cdot \text{h/g}$, 减少了昂贵的钴的使用, 使成本降低, 相较于 NCM 热稳定性更好, 但不容忽视的是 LRM 存在严重的容量衰减、电压衰减和较低的初始 Coulombic 效率^[6], 这些问题需要在研究的过程中被解决, 使得 LRM 满足商业化需求, 表 1 中对 LRM 和 NCM 进行了比较。

表 1 正极材料 LRM 与正极材料 NCM 的比较
Table 1 Comparison between LRM and NCM

Parameter	Comparison
Working voltage	LRM > NCM
Specific capacity	LRM > NCM
Energy density	LRM > NCM
Power density	LRM > NCM
First coulombic efficiency	LRM < NCM
Cyclability	LRM < NCM
Structure stability	LRM < NCM
Cost of transition metals	LRM < NCM

LRM— $x\text{Li}_2\text{MnO}_3 \cdot (1-x)\text{LiTMO}_2$ (TM=Ni, Co, Mn...); NCM— $\text{LiNi}_{1-x-y}\text{Co}_x\text{Mn}_y\text{O}_2$.

近年来, 一种不同于 LRM 有序结构的阳离子无序岩盐结构富锂氧化物(LDO)受到了越来越多的关注^[7-9]。LDO 同样具有较高的比容量($250 \sim 300 \text{ mA} \cdot \text{h/g}$)^[10], Li^+ 的嵌入与脱出行为与 LLO 类似, 无序岩盐结构由多种过渡金属组成, 包括 Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni 等, 该结构中存在三维 Li^+ 通道, 阳离子无序使得在 Li^+ 在嵌入与脱嵌过程中材料的变

形趋于各向同性, 这意味着相比 LLO 具有更好的结构稳定性^[11-12]。LDO 中允许存在过量的锂, 使得能量密度进一步提高成为可能。与 LRM 类似, LDO 同样存在容量衰减和电压衰减的问题, 表 2 列举了几种 LRM 和 LDO 正极材料, LDO 的循环性能普遍较差, 但工作电压范围相较 LRM 更为宽泛。尽管这 2 种富锂正极材料都具有良好的应用前景, 但 LRM 初始 Coulombic 效率低、LDO 循环性能差以及共有的电压衰减等问题仍需要进一步研究和解决。

一般情况下, 正极材料的容量主要由过渡金属的氧化还原提供, 而过渡金属阳离子对提供的容量是有限的, 使得能量密度难以进一步提高, 研究发现阴离子氧化还原能够提供额外的容量, 这成为了设计正极材料的新关注点, 其机理与可行性一直是研究的重点^[20]。

目前关于富锂正极材料的研究主要有 3 个方向: 1) 设计和合成新型的 LRM 和 LDO 材料, 进一步提高锂含量以获得更高的工作电压和比容量, 降低钴含量以降低成本和满足环境友好的要求; 2) 对已报道的富锂正极材料进行改进, 提升结构稳定性, 得到更可观的循环性能, 减缓电压衰减和容量衰减; 3) 研究氧化还原机制, 尤其是阴离子氧化还原机制, 为设计新型富锂正极材料提供理论基础, 以及深入探究结构不稳定、电压衰减和容量衰减的原因, 以指导解决这些问题方法的制定。本文将从 LRM 和 LDO 的结构特征开始, 讨论阳离子、阴离子的氧化还原行为, 介绍近期针对富锂正极材料性能改进的相关研究, 最后对未来富锂正极材料可能的研究方向和发展趋势进行展望。

表 2 不同富锂正极材料的电化学性能

Table 2 Summary of the electrochemical performances of different types of Li-rich cathode materials

Cathode material chemical formula	Structure	Working voltage range/V	Rate/($\text{mA} \cdot \text{g}^{-1}$)	First discharge capacity/($\text{mA} \cdot \text{h} \cdot \text{g}^{-1}$)	Cycle (Capacity retention/%)	Reference
$\text{Li}_{1.2}\text{Ni}_{0.2}\text{Mn}_{0.6}\text{O}_2$	Layered	4.8–2.0	200.0	196.0	100 (99.0)	[13]
$\text{Li}_{1.2}\text{Ni}_{0.13}\text{Co}_{0.13}\text{Mn}_{0.54}\text{O}_2$	Layered	4.8–2.0	125.0	306.0	290 (94.8)	[14]
$\text{Li}_{1.2}\text{Ni}_{0.17}\text{Mn}_{0.56}\text{Co}_{0.07}\text{O}_2$	Layered	4.8–2.0	37.6	260.0	200 (80.3)	[15]
$\text{Li}_{1.2}\text{Mn}_{0.54}\text{Ni}_{0.13}\text{Co}_{0.13}\text{O}_2$	Layered	4.8–2.0	50.0	280.7	200 (89.2)	[16]
$\text{Li}_{1/2}\text{Ni}_{1/3}\text{Ti}_{1/3}\text{Mo}_{2/3}\text{O}_2$	Disordered	4.5–1.5	20.0	225.0	20 (75.0)	[17]
$\text{Li}_2\text{Mn}_{2/3}\text{Nb}_{1/3}\text{O}_2\text{F}$	Disordered	4.8–1.5	20.0	277.0	25 (75.0)	[18]
$\text{Li}_{1.2}\text{Mn}_{0.4+x}\text{Ti}_{0.4-x}\text{O}_2$	Disordered	4.8–1.5	300.0	322.0	50 (80.0)	[19]

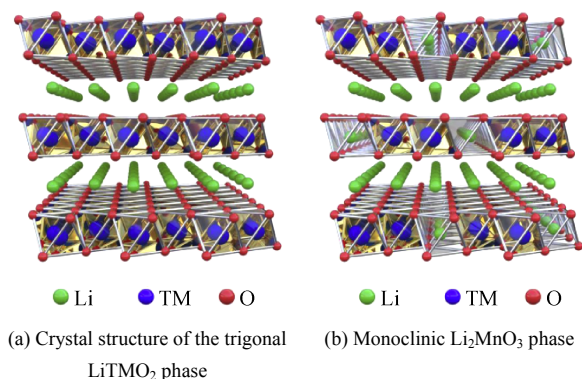
1 富锂正极材料结构

1.1 富锂锰基正极材料结构

充分认知 LRM 正极材料的结构对改进材料性

能具有重要意义, 然而在对 LRM 正极材料结构的认识上还存在许多分歧, 大多数研究者认同的 2 种模型分别是两相纳米复合体模型和均匀的单相固溶体模型。

近期受到更多研究者认同的是两相模型,如图 1 所示,在这一模型中 LRM 由属于菱方晶系的 LiTMO_2 ($R\bar{3}m$ 空间群)相和属于单斜晶系的 Li_2MnO_3 ($C2/m$ 空间群)相的这两相组成,其化学式可以表示为 $x\text{Li}_2\text{MnO}_3 \cdot (1-x)\text{LiTMO}_2$ ($\text{TM}=\text{Ni}, \text{Co}, \text{Mn} \dots$)^[21]。Yu 等^[22]通过扫描透射电子显微镜技术在原子尺度上直接展示了在 LRM 正极材料 $\text{Li}_{1.2}\text{Mn}_{0.567}\text{Ni}_{0.166}\text{Co}_{0.067}\text{O}_2$ 中上述两相的共存,并可以观察到两相之间的异质界面,通过选区电子衍射直观展示了沿 $[001]_{\text{th}}/[103]_{\text{mon}}$ 轴向的两相界面。Yu 等^[23]同样通过选区电子衍射展示了另一种 LRM 正极材料 $\text{Li}_{1.2}\text{Ni}_{0.15}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.55}\text{O}_2$ 中两相界面的存在,其中 LiTMO_2 相具有和 $\alpha\text{-NaFeO}_2$ 类似的有序岩盐结构,区别在于在 LiTMO_2 相中 Li 占据 Na 位点,过渡金属占据 Fe 位点, Li^+ 和过渡金属离子处于立方最密堆积氧晶格的八面体位点,总体呈现 Li 层–O 层–TM 层–O 层交替排布。 Li_2MnO_3 相具有和 LiTMO_2 相类似结构,区别在于在过渡金属层中,有 1/3 的位置被锂离子均匀有序地替代,形成了 $\text{Li}_{1/3}\text{Mn}_{2/3}$ 原子层。对 LRM 进行 X 射线衍射(XRD)分析,可以看出主衍射峰与空间群 $R\bar{3}m$ 符合,而出现在 $2\theta=20^\circ \sim 25^\circ$ 位置的短程有序衍射峰归于 $C2/m$ 空间群或 Li 和 Mn 的超晶格有序排列^[24]。

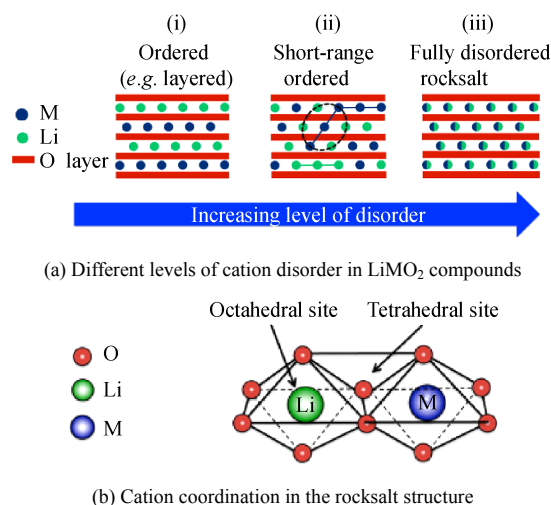
图 1 LiTMO_2 和 Li_2MnO_3 的晶体结构示意图^[21]Fig. 1 Crystal structure of LiTMO_2 and Li_2MnO_3 ^[21]

另一种观点认为 LRM 是由 Li_2MnO_3 和 LiTMO_2 形成的固溶体,因为其晶格参数的变化规律符合 Vegard 定律(固溶体的晶格常数是组成成分晶格常数的中间值),在固溶体模型中 LRM 表示为 $\text{Li}_{1+x}\text{TM}_{1-x}\text{O}_2$,这一模型多见于早期的研究中。Jarvis 等^[25]使用衍射扫描透射电子显微镜、球差校正扫描透射电子显微镜和计算机模拟等方法表明 $\text{Li}[\text{Li}_{0.2}\text{Ni}_{0.2}\text{Mn}_{0.6}]\text{O}_2$ 在原子尺度上形成了单相固溶体,归为 $C2/m$ 空间群。然而固溶体模型不能解释

LRM 的过渡金属层中 $\text{Li}/\text{TM}=1/2$ 的客观事实,关于富锂锰基正极材料结构上的争论依然持续,因为 $R\bar{3}m$ 空间群和 $C2/m$ 空间群之间的各种表征参数十分相近,未来需要更加先进的表征手段和充分的证据来说明 LRM 的真实结构。此外,在一些关于富锂锰基正极材料性能改进的研究中,发现材料体相和表面相的组成可能并不相同,并基于此进行了表面优化设计^[26],另一种角度也表明了 LRM 结构的复杂性。

1.2 富锂阳离子无序正极材料结构

阳离子无序岩盐结构和 LRM 十分类似,锂离子和过渡金属离子同样占据了密堆积氧晶格的八面体位点,具有 $\alpha\text{-LiFeO}_2$ 类型的岩盐结构,归于 $Fm\bar{3}m$ 空间群,最明显的区别是在理想的 LDO 结构中 Li 和 TM 所处位置是随机的,如图 2 所示^[27]。LDO 中 Li^+ 的扩散是通过四面体位置从一个八面体位置到另一个八面体位置进行的($o-t-o$ 扩散)^[7],四面体位置是 Li^+ 的活化位点,每 1 个四面体位置与 4 个八面体位置共面, Li^+ 迁移的能量势垒取决于共面物质的化合价和活化的 Li^+ 与共面物质的相对空间位置。

图 2 LiMO_2 化合物中的无序岩盐结构^[27]Fig. 2 Disordered rocksalt structure in LiMO_2 compounds^[27]

实际上 LDO 内部可能存在短程有序,局部环境对 Li^+ 嵌入与脱出行为有一定影响,宏观表现为电压偏移^[27–28]。理想情况下过渡金属离子应该随机分布,在特定位置出现的概率只与 LDO 中该过渡金属离子的摩尔分数有关,实际上阳离子之间存在静电相互作用以及其他潜在的相互作用,这些相互作用驱动过渡金属离子分布具有偏向性,特定物质相互聚集或排斥,这种现象在金属合金中普遍存在^[29],当过渡金属离子高度聚集时将会影响 Li^+ 迁移的速

率, 对材料的电化学性能有明显的不利影响, 但这种聚集又有利于材料结构的稳定性, 所以在设计与制备 LDO 的过程中需要寻找一种平衡。基于短程有序现象对 LDO 进行调控, 可以进一步提高锂含量以提高能量密度, 加快 Li^+ 迁移速率, 改进材料结构的稳定性, 如对 LDO 进行氟对氧的部分取代可以一定程度上消除短程有序的不利影响^[30]。

2 氧化还原机制

2.1 阳离子氧化还原机制

早期对于锂离子电池正极材料氧化还原机制的研究集中于稳定的阳离子氧化还原, 主要的氧化还原中心包括 Co, Ni, Mn 等, 这些过渡金属能够在 Li^+ 脱嵌后保持原有的晶体结构: LRM 中是层状结构, LDO 中是三维结构, 同时过渡金属离子自身发生氧化还原反应为材料贡献容量。

对于 Co 而言, 在 LRM 体系中, 充放电过程中 Co 在 +3 价与 +4 价之间发生氧化还原, 随着循环圈数的增加, 电压出现衰减, 归因于被还原的钴激活的 $\text{Co}^{2+}/\text{Co}^{3+}$ 氧化还原对成为了反应中 Co 价态变化的主要形式, 在循环圈数较少、稳定的充放电的条件下 LiCoO_2 正极材料能维持一定的电压平台, 电化学反应动力学较为迅速^[31-34]; 在 LDO 体系中, Co 通常在 +2 价与 +3 价之间发生氧化还原, 实际情况下仅能氧化到 +8/3 价附近, 已通过硬 X 射线吸收光谱捕获 Co 电子状态得到验证^[9]。对于 Ni 而言, 在 LRM 体系中, Ni 的原始价态一般是 +2 价, 第 1 循环充电至 4.5 V 左右完全氧化到 +4 价, 而后受到激活, 充放电过程中在 2.5~4.8 V 电压窗口内发生 +2, +3, +4 连续变价, 已通过 X 射线近边结构光谱得到验证^[35], 电压滞后效应明显, 随着循环圈数增加 Ni 对容量的贡献逐渐减小, 可能由 Ni^{4+} 易与有机电解质反应和倾向于形成不可逆岩盐相导致^[36-38]; 在 LDO 体系中, Ni 同样是在 +2, +3, +4 价之间进行氧化还原, 与 Co 类似的是 Ni 不能完全氧化到 +4 价以贡献全部容量^[11,35,39-40]。LDO 相较于 LRM 有更加复杂的组分, 典型的氧化还原中心还包括 Cr, V, Fe, Mo 等, 利用 $\text{Cr}^{3+}/\text{Cr}^{6+}$, $\text{V}^{3+}/\text{V}^{4+}/\text{V}^{5+}$, $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$, $\text{Mo}^{3+}/\text{Mo}^{4+}/\text{Mo}^{6+}$ 等氧化还原对提供容量, 循环过程中容量保持率优于 Mn 和 Ni, 归因于更好的可逆性和结构稳定性, 其中 Cr 也会发生不完全氧化^[9,41-44]。

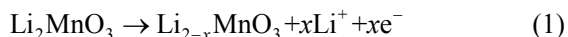
在众多过渡金属中, Mn 的氧化还原反应行为最为复杂, 存在诸多争议。在对正极材料氧化还原机制的研究中, 通过硬 X 射线吸收光谱分析物质的

K 边缘可以得到不同物质的价态, 然而对 Mn 的表征在 LRM 和 LDO 中出现了不同的结果。Koga 等^[35]对典型 LRM 正极材料 $\text{Li}_{1.20}\text{Mn}_{0.54}\text{Co}_{0.13}\text{Ni}_{0.13}\text{O}_2$ 中 Mn 的价态进行分析, Mn 初始价态为 +4 价, 达到充电顶端 (4.8 V) 后依然维持在 +4 价, 吸收边缘的最大值仅有 1.2 eV 的微弱移动, 说明 Mn 没有发生氧化还原反应, 仅在低电压 (4.2 V) 区出现极其微弱的 $\text{Mn}^{3+}/\text{Mn}^{4+}$ 氧化还原反应。Zhu 等^[26]在对另一种 LRM 正极材料 $\text{Li}_{1.2}\text{Mn}_{0.6}\text{Ni}_{0.2}\text{O}_2$ 的研究中得到了相同的结论。Lee 等^[18]对一种典型的 LDO 正极材料 $\text{Li}_2\text{Mn}_{2/3}\text{Nb}_{1/3}\text{O}_2\text{F}$ 中 Mn 的价态进行分析, 发现了在氧化还原过程中 Mn 价态 +2/+3/+4 的连续变化行为, 同时出现了与 LDO 中 Co 类似的不完全氧化的情况, Lun 等^[9]得到了类似的结论。总体而言, 在 LDO 中 Mn 的行为与 Co 类似, 不完全氧化而只提供部分容量, 而在 LRM 中似乎只起到结构支撑的作用, 但这无法解释 LRM 为何提供了额外的容量, 近期研究表明这与晶格氧的氧化还原有关^[45]。

为了更好地理解 LRM 中 Mn 的氧化还原行为以及探究额外容量的来源, 基于 LRM 的两相模型, 研究作为结构基体的 Li_2MnO_3 是十分重要的。早期关于 Li_2MnO_3 的研究中, Kalyani 等^[46]提出是 $\text{Mn}^{4+}/\text{Mn}^{5+}$ 氧化还原对贡献了主要的容量。Robertson 等^[47-48]认为是 Li^+/H^+ 交换贡献了主要的容量而与 $\text{Mn}^{4+}/\text{Mn}^{5+}$ 氧化还原对无关。Armstrong 等^[49]在研究 $\text{Li}[\text{Ni}_{0.2}\text{Li}_{0.2}\text{Mn}_{0.6}]\text{O}_2$ 时得到了不同的结论, 认为充电过程在处于 4.5 V 以及以上的电位时, Fermi 能级位于 O 的价带内, 电子失去的同时 O^{2-} 从表面逸出, Li^+ 从过渡金属层八面体位点迁移到 Li 层, 而后进一步脱嵌, 而 Li^+ 原有位点被 Mn 为主的过渡金属占据, 达到充电顶端 (4.8 V) 后, 以上过程停止, 总体表现为从 4.5 V 充电平台结束开始, 正极材料等价于脱出 Li_2O , 解释了额外容量的来源。

早期的研究所提供的证据并不能充分说明其结论的可靠性, 随着表征与计算模拟技术的发展, 近期 Radin 等^[45]提出的全新模型被广泛讨论和研究。他们给出了一种基于 Mn^{7+} 电荷补偿的新机制, 通过对 $\text{Li}_2\text{O}-\text{MnO}_2-\text{O}_2$ 体系的理论计算以及三元相图的绘制发现, 假如 O—O 键的形成有动力学阻力, 则 Mn 可能从 +4 价以 LiMnO_4 和 Mn_2O_7 的形式氧化到 +7 价, 同样可以实现 Li^+ 脱出。此前的研究表明, Li_2MnO_3 在高电压 (>4.5 V) 条件下会析出 O_2 , 通过对初次充电过程析出气体的定量分析, Rana 等^[50]认为额外容量很大程度上来源于 O^{2-} 的不可逆氧化, 而

后的研究又指出, O_2 析出只能补偿部分电荷, 与实际增加的容量不符^[51]。Radin 等^[45]提出充电过程中 Mn 从+4 价氧化到+7 价的反应机制为:



其中 $Li_{2-x}MnO_3$ 中的 Mn 是+4 价与+7 价混合的, 根据这一机制计算首次电压平台与实际情况基本符合。在 Li_2MnO_3 首次 Li^+ 脱出过程中, 1/2 的 Mn 从+4 价氧化到+7 价, Mn^{7+} 在高能射线易分解以及 Mn—O 共价键构成的阻力解释了 O 的 K 边缘吸收光谱弛豫的现象, Mn^{7+} 容易从过渡金属层的晶格氧八面体位点迁移到晶格氧四面体位点, 迁移过程动力学缓慢解释了电压滞后的现象, 如图 3 所示。

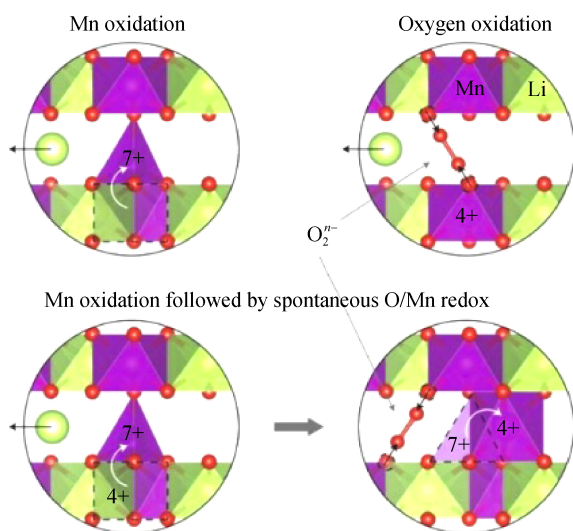


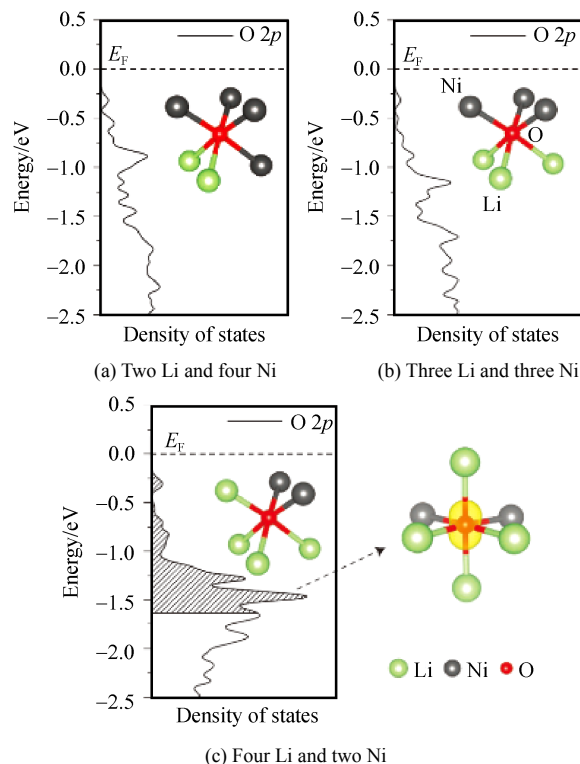
图 3 LRM 中 Mn 的氧化还原行为^[45]
Fig. 3 Redox behavior of Mn in LRM^[45]

在近期的研究中还存在着其他观点。Zhuo 等^[52]对 LRM 的基体材料 Li_2MnO_3 中 Mn 的价态进行分析, 证明 Mn^{3+}/Mn^{4+} 氧化还原对同样对额外容量具有贡献。Radin 等提出的反应机制解释了此前未能充分解释的现象, 但关于 Mn 的氧化还原行为显然还存在争议, 未来需要更多的表征结果来确定富锂锰基正极材料中 Mn 的主要氧化还原反应行为。

2.2 阴离子氧化还原机制

在对锂离子电池正极材料的研究过程中, 一直以来人们默认阳离子是氧化还原中心, 而当进一步提高充电电压时(>4.2 V), 额外容量的出现让人们开始怀疑阴离子参与了电荷补偿, 阴离子的氧化还原行为开始成为研究的关注点^[53–55]。Sathiyar 等^[55]在研究一种层状富锂正极材料 $Li_2Ru_{0.5}Sn_{0.5}O_2$ 时, 借助 X 射线光电子能谱证明了可逆的氧的氧化还原贡献了部分容量, 提出了 O^{2-}/O_2^{2-} 氧化还原对的电荷补偿机制。这一机制提出后, Seo 等^[56]基于当时广泛的

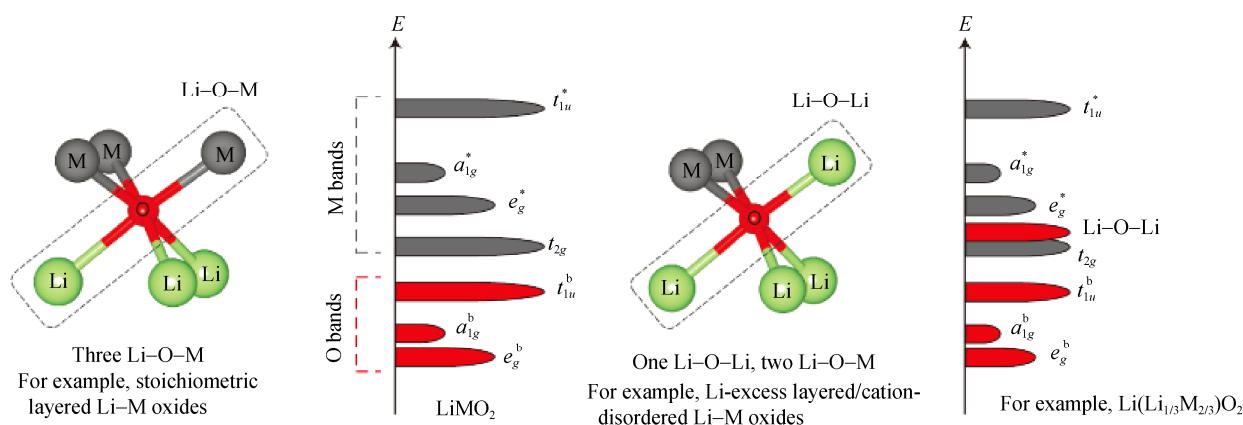
相关研究系统地阐述了氧在富锂正极材料中的氧化还原机制^[56], 他们通过密度泛函理论计算和分析了局部环境中 O^{2-} 周围的状态密度和自旋密度来确定晶格氧是否具有氧化还原活性, 选取简单的层状正极材料 $LiNiO_2$ 作为研究对象, 理想情况下 O^{2-} 与 3 个 Li 和 3 个 Ni 配位, 实际的结构可能还包括与 2 个 Li 和 4 个 Ni 以及 4 个 Li 和 2 个 Ni 配位, 如图 4 所示, 在 O^{2-} 与 4 个 Li 和 2 个 Ni 配位时透射状态密度异常增大, 特殊的 Li—O—Li 结构使得这种状态下的氧离子不稳定, 表现出如同孤立氧离子一样的氧化还原活性, 而在 LRM 中过量的 Li 占据了过渡金属的位点, 使得 Li—O—Li 结构大量存在, 这意味着具有氧化还原活性的 O^{2-} 也同样大量存在, 这样的结构也存在于 LDO 当中, 说明晶格氧具有氧化还原的条件; 以 M 代指具有 d 轨道电子的过渡金属, 相比于常规的 Li—O—M 结构, Li—O—Li 结构存在着孤立的未杂化的 O 2p 状态, 状态密度与该结构数量成正比, 这种状态的 O^{2-} 比杂化的 O 2p 状态的 O^{2-} 更容易被氧化, 如图 5 所示。这样就可以完整解释 O 发生氧化还原的合理性, 也解释了在富锂正极材料中即使在 4.3 V 左右的低电压下也会出现 O 氧化还原的现象。



E_F is Fermi energy.

图 4 阳离子混合引入氧周围的各种局部环境^[56]

Fig. 4 Cation mixing introduces various local environments around oxygen^[56]

图 5 氧在富锂正极材料中的氧化还原机制^[56]Fig. 5 Oxygen redox mechanism in lithium-rich cathode materials^[56]

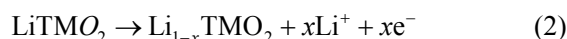
以上的模型与解释得到了广泛的认同^[20,57-62],并在随后的研究中不断发展。Pearce 等^[57]在研究一种层状富锂正极材料 β - Li_2IrO_3 时发现同样的阴离子氧化还原行为,同时发现触发 O 发生氧化还原的电压大小与 O—TM 键能密切相关,以及 Li^+ 全部脱出后其结构依然保持完整。 β - Li_2IrO_3 的这一新发现给予了 Hong 等启发,用氧化还原惰性 Sn 部分取代 Ir 制备出层状富锂正极材料 $\text{Li}_2\text{Ir}_{1-y}\text{Sn}_y\text{O}_3$,基于此材料讨论了 O 氧化还原能否发生与 $\text{V}_\text{M}-\text{M}_\text{Li}$ 缺陷的关系^[59]。Dai 等^[60]展示了对 $\text{Li}_{1.17}\text{Ni}_{0.21}\text{Co}_{0.08}\text{Mn}_{0.54}\text{O}_2$ 进行 100 圈充放电循环后 O 的氧化还原保持了 76% 的可逆性,并说明了阴离子氧化还原机制在钠离子电池中同样可以提供容量。Hafiz 等^[61]为阴离子氧化还原模型提供了更多的实验证据。Li 等^[63]对一种典型的 LRM 正极材料 $\text{Li}_{1.2}\text{Ni}_{0.2}\text{Mn}_{0.6}\text{O}_2$ 进行了相关研究,通过密度泛函理论计算推测过氧化 O—O 键是沿 c 轴形成的,借助原位 Raman 光谱直观地证明了这一推测的可靠性,得到了 4.5 V 电压平台附近的额外容量主要由 O^-/O^{2-} 氧化还原对贡献的结论。

基于可逆的阴离子氧化还原行为, Li 等^[64]设计并成功合成了一种新型富锂正极材料 $\text{Li}_2\text{Ni}_{1/3}\text{Ru}_{2/3}\text{O}_3$ (LNRO), 归于 $Fm\bar{3}m$ 空间群,不同于一般的 LDO 正极材料, LNRO 具有更高的比容量,更好的循环性能、结构稳定性和动力学过程,电压衰减的问题也得到了解决。通过 O^-/O^{2-} 氧化还原对的参与, LRNO 在 10 mA/g 的电流密度下充放电表现出超过 300 mA·h/g 的高比容量,而在 200 mA/g 的电流密度下充放电 150 个循环仍能保持 94.2% 的容量。阴离子氧化还原机制不断得到发展和应用,相关的研究还将持续,未来富锂正极材料比容量的进一步提高将主要基于阴离子氧化还原机制。

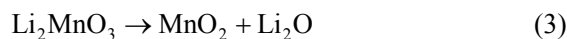
3 富锂正极材料应用中存在的问题以及改性方法

3.1 问题及来源

3.1.1 初始循环不可逆容量损失 LRM 正极材料的放电容量高于 LiCO_2 等材料,其独特的容量来源导致较低的初始 Coulombic 效率(ICE)。第 1 次充电过程可分为 2 段:第 1 段,随着充电进行电压逐渐上升;第 2 段,当电压达到 4.5 V 时出现长的充电平台。第 1 段容量来源于菱形层状 LiTMO_2 相,第 2 段容量来源于单斜 Li_2MnO_3 相。为了揭示不可逆容量的来源,需要了解第 1 次循环过程中的电化学机制。当 LRM 充电到高电压过程中,主要发生 LiTMO_2 中的 Li^+ 脱出过程,用化学方程式表示为:



这一部分脱出的 Li^+ 在随后的放电过程中可以重新嵌入到原来的八面体位置。4.5 V 的放电平台主要进行 Li_2MnO_3 脱去 Li_2O 的过程,即 Li^+ 脱出过程伴随着氧的损失,用化学式可表示为:



这一过程贡献了充电过程中的主要容量,但是这一过程发生氧损失,导致结构发生变化,首圈充电过程中以 Li_2O 脱出的 Li^+ 很难再嵌入,意味着这一过程几乎是不可逆的。目前认为,这种不可逆反应是不可逆容量产生的主要原因,导致了较低的 ICE。

3.1.2 电压衰减 目前普遍认为电压衰减源自于充放电循环过程中层状结构向尖晶石结构的转变。这种转变归因于过渡金属离子的不可逆迁移,在充电过程中过渡金属离子迁移到 Li 层的四面体位点,这个过程是部分可逆的,导致了尖晶石结构的形成。

Mohanty 等^[65]详细研究了尖晶石结构形成过程中的离子迁移行为,认为只有在相邻的 Li 层具有足够多的八面体空位时, Mn 才能从八面体位点迁移到 Li 层的四面体位点。他们提出可以通过掺杂更大离子半径的碱金属离子来抑制 Mn 的迁移。Li 等^[66]将不具有阴离子氧化还原活性的正极材料 $\text{Li}_{1.2}\text{Ni}_{0.2}\text{Ru}_{0.6}\text{O}_2$ 作为研究对象,讨论了无阴离子氧化还原情况下电压衰减的问题,结果表明:过渡金属离子的迁移是电压衰减的直接原因,如果晶格氧发生氧化还原可以加速电压衰减。Sathiya 等^[67]发现电压衰减不应简单的归因于过渡金属离子的迁移,过渡金属离子在 Li 层的四面体位点被捕获是电压衰减的原因,他们通过掺杂大离子半径的 Sn^{4+} 抑制了这种捕获行为,减缓了电压衰减。

3.1.3 倍率性能差 倍率性能差是限制 LRM 材料发展的另一缺点。材料表面形成的固体电解质层通常被认为是倍率性能差的原因之一, Xu 等^[68]则提出差的倍率性能可能是由在第 1 次循环过程中形成的尖晶石结构导致。Gu 等^[69]详细研究了富锂正极材料循环过程中尖晶石结构的形成,他们认为尖晶石结构的形成破坏了材料的层状结构,造成 Li^+ 扩散通道被堵塞,从而导致材料的倍率性能差。晶格氧氧化还原所形成的高 O^{2-} 迁移能阻碍了 Li^+ 的扩散,过氧化 O—O 键的形成也会激发过渡金属离子从过渡金属层向空锂层缓慢迁移,对 Li^+ 的扩散起到了抑制作用。Yu 等^[23]研究了 Co、Ni 和 Mn 位点的动力学特征,结果发现 Mn 位点反应动力学最缓慢,这表明 Li_2MnO_3 组分是引起 LRM 反应动力学迟缓的关键因素。因此,通过优化 LRM 材料中的 Li_2MnO_3 组分,如减少 Li_2MnO_3 含量、掺杂、稳定 Mn 晶格等方法可以提高 LRM 的倍率性能。

3.2 富锂正极材料性能改进方法

目前为止,研究人员致力于从不同角度来提高富锂正极材料的电化学性能。对于 LRM 正极材料,目前的性能改进方法主要有掺杂、表面修饰等。而 LDO 正极材料正处于研究的初步阶段,设计与合成新的 LDO 正极材料是目前的研究重点。

3.2.1 掺杂 根据在 LRM 中掺杂位点的不同,阳离子掺杂可分为 Li^+ 离子位点掺杂和 TM 位点掺杂。最常见的 Li^+ 位点掺杂元素是碱金属元素,如 Na^+ 、 K^+ ,因为它们具有相似的电子层结构。He 等^[70]发现 Na^+ 掺杂会降低 Li^+ 扩散的势垒,从而提高 Li^+ 扩散系数。Li 等^[71]研究发现 K^+ 掺杂提高了材料的循环稳定性,他们认为 K^+ 掺杂抑制了层状结构向

尖晶石结构的转变。 K^+ 掺杂抑制了 Li 层中三空位的形成以及 Mn 的迁移,同时 K^+ 半径较大,增加了尖晶石结构形成的空间位阻。

除了碱金属元素外,其他元素也被尝试用于 Li^+ 位点的掺杂。Choi 等^[72]用选择性原位电化学掺杂工艺将 Mg^{2+} 和 Zn^{2+} 掺杂到 LRM 正极材料的 Li^+ 位点。结果发现, Zn^{2+} 掺杂不会降低 LRM 材料的可逆容量,在 100 次循环后实现了更高的容量保持率和 Coulombic 效率。Song 等^[73]发现 Ca^{2+} 掺杂提高了过渡金属离子迁移的势垒,从而抑制了尖晶石结构的形成,在循环过程中显著减缓了的电压衰减。

掺杂元素离子占据过渡金属离子位点可以提高材料的电化学性能。Kang 等^[74]采用共沉淀法用 Y 部分取代 Co, Y^{3+} 具有较大的离子半径,增大了层状结构的晶格参数,有利于 Li^+ 的迁移。Wang 等^[75]通过 Sn 掺杂提高了 $\text{Li}_2\text{MnO}_3 \cdot \text{LiMn}_{0.5}\text{Ni}_{0.5}\text{O}_2$ 的倍率性能。 Sn^{4+} 具有较大的离子半径,扩大了(003)晶面的晶面间距,较大的(003)晶面间距显著降低了扩散的能量势垒,恒电流间歇滴定结果表明 Sn 掺杂的材料具有更高的 Li^+ 扩散速率,如图 6 所示。

另一种提高材料电化学性能的方法是用阴离子部分取代晶格氧位点。Li 等^[76]采用共沉淀法合成了 F 掺杂的 $\text{Li}_{1.2-x}\text{Mn}_{0.54}\text{Ni}_{0.13}\text{Co}_{0.13}\text{O}_{2-x}\text{F}_x$ ($x=0, 0.02, 0.05, 0.08$)。所得的 $\text{Li}_{1.15}\text{Mn}_{0.54}\text{Ni}_{0.13}\text{Co}_{0.13}\text{O}_{1.95}\text{F}_{0.05}$ 材料在 100 次循环后容量保持率达到 86%,在 5 C 的高倍率放电下可逆容量仍有 87 mA·h/g,而原始材料 $\text{Li}_{1.2}\text{Mn}_{0.54}\text{Ni}_{0.13}\text{Co}_{0.13}\text{O}_2$ 在 100 次循环后容量保持率为 55%,5 C 放电倍率下可逆容量仅为 34 mA·h/g。他们研究发现 F 掺杂会减少第 1 次循环中氧的不可逆损失,并可以延迟层状结构向尖晶石结构的转变,使晶格结构保持稳定。从而在电化学循环中展现出更高的容量保持率。Song 等^[77]通过低温热处理合成了 F 掺杂的 $\text{Li}[\text{Li}_{1/6}\text{Ni}_{1/6}\text{Co}_{1/6}\text{Mn}_{1/2}]\text{O}_{2-x}\text{F}_x$, 所得材料也展示出较好的初始 Coulombic 效率和容量保持率,他们认为 F 掺杂提高了 Li_2MnO_3 脱锂后 Li^+ 的重新嵌入率,并且降低了 Mn 的价态,使得 Mn 离子在充电过程中可以提供更多的电子。Lee 等^[78]通过第一性原理计算研究了 F 掺杂相比其他元素掺杂所具有的优势并计算出了合适的 F 掺杂比例。Kapyrou 等^[79]研究发现 F 掺杂可以提高 LRM 材料的热稳定性,XRD 分析表明 F 掺杂抑制了高温下的氧释放,从而提高了材料的热稳定性。Wang 等^[80]研究了 Cl 掺杂所起的作用,结果发现 Cl 同样可以提高材料的循环稳定性。

此外还有采用聚阴离子(XO_4) $^{n-}$ 进行掺杂的策略。Zhang 等^[81]将 PO_4^{3-} 聚阴离子掺杂到 LRM 中, 所得材料在循环过程中具有更高的容量保持率和更稳定的中点电压, 之后又将 SiO_4^{4-} 和 SO_4^{2-} 聚阴离子^[82]作为掺杂剂, 研究发现大离子半径聚阴离子掺杂会在晶格中产生缺陷, 这些缺陷将尖晶石相和体相分隔开, 阻碍了晶体的结构转变。此外, Li 等^[83]通过掺入聚阴离子 $(BO_3)^{3-}$ 和 $(BO_4)^{5-}$ 实现了对电子结构的操控, 提出了提高 LRM 电化学性能的新方法。

相较于单原子掺杂, 多重原子共掺杂由于协同作用会起到更好的改进作用。Liu 等^[84]采用 Na_3PO_4 作为掺杂剂, Na^+ 和 PO_4^{3-} 的协同作用抑制了 Li^+ 对 Ni^{2+} 位点的占据和 Ni^{2+} 对 Li^+ 位点的占据, 即抑制了 Li/Ni 混合, 使得掺杂后的 Li/Ni 混合由原始状态的 2.58%降低到 0.72%, Li/Ni 混合的降低提高了锂离子的扩散速率和材料的倍率性能。掺杂后的样品

$Li_{1.17}Na_{0.03}Ni_{0.13}Co_{0.13}Mn_{0.53}P_{0.01}O_2$ (N3P-LNCM) 在 10 C 放电倍率下展现出 106.4 mA·h/g 的放电容量, 而原始样品放电容量仅为 78.6 mA·h/g。而 Zheng 等^[85]通过调节电子结构的策略, 在 Li/Ni 混合度增大的情况下, 通过键的转换降低了锂离子扩散的能量势垒, 从而实现了良好的倍率性能。Hu 等^[86]利用 Na 和 Sn 共掺杂抑制杂质 Li_2SnO_3 的形成, 得到不含杂质的 $Li_{0.994}Na_{0.228}Mn_{0.449}Ni_{0.132}Co_{0.148}Sn_{0.069}O_2$ (SN-LLO), 相较于单一 Sn 掺杂提高了材料的电化学活性。

3.2.2 表面修饰 LRM 电极材料与电解质界面在循环过程中会发生大量的副反应, 造成锂离子和 TM 离子的溶解, 在界面上会生成固体电解质层 (SEI), 降低离子电导率。除此之外, 层状结构向尖晶石结构的转变也首先发生于表面, 并逐渐向体相扩展。因此, 表面设计对于提高 LRM 材料的电化学性能起着重要作用。

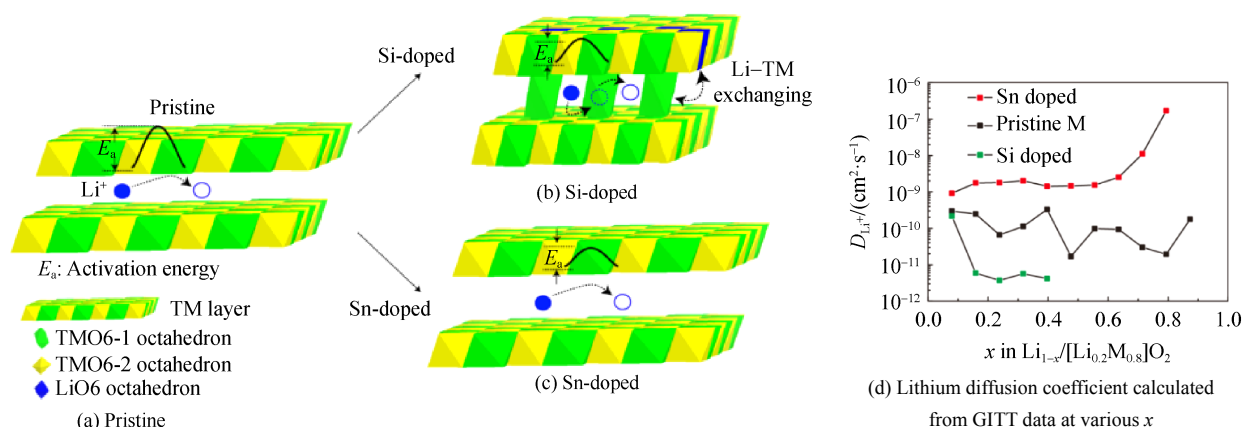


图 6 Li^+ 在层状结构中可能的扩散示意图^[75]

Fig. 6 Possible schematic lithium diffusion pathway in the layered structure^[75]

表面涂层被广泛应用于对正极材料表面进行保护。 Al_2O_3 , Li_2ZrO_3 , AlF_3 , $LiFePO_4$ 等已经被用作表面涂层材料。这些材料往往具有化学惰性, 可以保持电极材料在循环过程中的稳定性, 提高锂离子电导率。磷酸盐类被认为是一种良好的涂层材料, 磷酸盐具有稳定的结构和高的锂离子扩散速率。Yang 等^[87]将 $Li_4V_2Mn(PO_4)_4$ (LVMP)用作涂层材料, LVMP 不仅降低了锂离子扩散的能量势垒, 促进了锂离子的传输, 同时 LVMP 还降低了电极表面 Li_2CO_3 和 $LiOH$ 的含量, 减少了副反应的发生。尖晶石结构具有三维锂离子扩散通道, 可以快速传输锂离子而具有高倍率性能, 也被广泛应用于涂层材料。Wu 等^[88]展示了一种在表面获得尖晶石相的简单方法, 用适当浓度的 $NH_3 \cdot H_2O$ 对三元碳酸盐前驱

体进行处理, Ni^{2+} 会与 $NH_3 \cdot H_2O$ 之间发生强配位反应, 降低颗粒表面的镍浓度。再经过煅烧和锂化得到的富锂正极材料中会形成独特的层状相-共存相-尖晶石相结构, 该结构避免了传统包覆方法形成的相边界层对锂离子传输的影响。制备的 LMNC10 ($Li_xMn_{0.068}Ni_{0.188}Co_{0.204}O_y$)正极在 2 C 放电倍率经过 100 次循环后容量保持率为 94%, 在 10 C 放电容量 156 mA·h/g, 相较于 0.1 C 的放电容量, 容量保持率为 52.8%。Zhang 等^[89]报道了利用电介质极化来抑制富锂正极材料的析氧行为。他们使用反尖晶石结构的 Mg_2TiO_4 (MTO)作为涂层材料, 涂层中的电偶极子倾向于排成一行形成反向电场, 如图 7 所示。在充电过程中, 反向电场给氧离子施加一个反向作用力, 限制氧离子从体相向外迁移, 抑制了正极材

料的氧损失。改性的富锂正极材料 $\text{Li}_{1.2}\text{Mn}_{0.54}\text{Ni}_{0.13}\text{Co}_{0.13}\text{O}_2(\text{LR})@\text{MTO}$ 在 2 C 经过 700 次循环仍具有 81% 的高容量保持率, 远超原始材料 LR 的 44% 的容量保持率, 并且电压仅衰减 151 mV, 展现出优良的循环稳定性并且极大地抑制了电压衰减。

电化学活性材料也被用于对正极材料表面进行修饰。Gao 等^[90]将 V_2O_5 和正极材料 $\text{Li}[\text{Li}_{0.2}\text{Mn}_{0.54}\text{Ni}_{0.13}\text{Co}_{0.13}]\text{O}_2$ 混合研磨制得复合材料, 结果发现所得复合材料第 1 次循环中不可逆容量下降, 并且在 11% (质量分数) V_2O_5 附近不可逆容量达到零。这主要归因于 V_2O_5 可以容纳第 1 次循环过程中无法嵌入层状材料的锂离子。 MoO_3 也被用作活性材料, Wu 等^[91]将其与 $\text{Li}[\text{Li}_{0.2}\text{Mn}_{0.54}\text{Ni}_{0.13}\text{Co}_{0.13}]\text{O}_2$ 高能球磨制得的复合材料既展现出低的第 1 次循环不可逆容量, 同时 5% (质量分数) MoO_3 的复合材料还展现出良好的循环性能。Qiao 等^[92]采用锰基 MOF 对正极材料进行表面改性。锰基 MOF 具有高表面积和能与氧结合的金属位点, 可以实现对氧的吸收。这种过渡金属和氧之间的键合作用可以减轻循环过程中氧的析出并提高正极材料的结构稳定性。

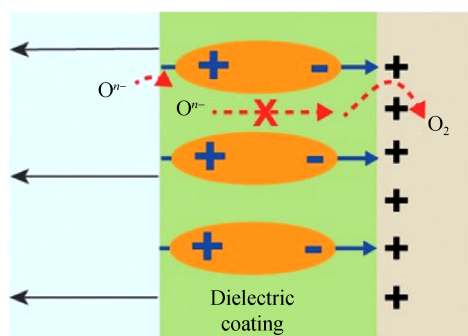


图 7 Mg_2TiO_4 介电涂层抑制氧离子向外迁移^[89]

Fig. 7 Proposed Mg_2TiO_4 dielectric coating to inhibit the outward migration of oxygen anions^[89]

表面涂层和掺杂相结合的策略也被应用于表面改性中, 该方法结合了体相掺杂和表面改性的优点。Ding 等^[93]使用 NaF 作为表面改性剂, 将 NaF 均匀涂覆在材料表面然后再高温加热促使 Li^+/Na^+ 进行离子交换, 从而在表面形成了厚度小于 15 nm 的 Na^+ 掺杂区。经过 1% (质量分数) NaF 改性后的 LRM 材料显示出更好的倍率性能, 在 10 C 经过 1 000 次循环后容量保持率为 85%。Zhao 等^[94]利用 PO_4^{3-} 聚阴离子的浓度梯度驱动扩散使表面发生结构转变, 从而制备出具有纳米级尖晶石表面层的新型 LRM 材料。尖晶石表面层可以保护 LRM 材料, 避免电极表面与有机电解质发生反应, 同时促进锂离子和电

子传输, 而聚阴离子掺杂则增强了 LRM 的循环稳定性。5% (质量分数) 磷酸盐改性的 LRM 材料在 0.1 C 展现出约 300 mA·h/g 的高可逆容量, 在 100 次循环后容量保持率为 95%。

3.2.3 其他方法 调节材料相匹配的电解质和黏结剂也被认为是提高富锂正极材料电化学性能的重要方式。Zhang 等^[95]使用羧甲基纤维素钠(CMC)作为黏结剂。使用 10% (质量分数) CMC 作为黏结剂的 $\text{Li}_{1.2}\text{Ni}_{0.13}\text{Co}_{0.13}\text{Mn}_{0.54}\text{O}_2$ 正极材料 CMC10 在 200 mA/g 循环 500 次后容量保持率为 83%, 但聚丙烯腈(PAN10)和聚氯乙烯(PVDF10)在同样条件下循环后容量保持率分别仅为 37% 和 40%。CMC10 电极经过 100 次循环中点放电电压(MPV)保留率为 88%, 而 PAN10 和 PVDF10 的 MPV 保留率为 74% 和 76%。CMC10 电极电化学性能改善主要归因于 CMC 可以抑制过渡金属溶解, 而且 CMC 中的 Na^+ 会部分掺杂到正极材料中抑制电压衰减。此外, CMC 还可以防止正极材料和集流体分离, 稳定电极结构。基于海藻酸钠(SA), 瓜尔胶(GG)等的黏结剂也被用于改善 LRM 的电化学性能。电解液的优化也是提高富锂正极材料电化学性能的有效方法。电解质添加剂可以在正极与电解液表面形成保护层, 抑制电解液和正极材料的副反应。Zhang 等^[96]使用三甲基乙酸酯磷酸盐(TMSP)作为添加剂, 对 SEI 层进行改性。正极在添加 1.0% (质量分数) TMSP 的电解液中循环 50 次后容量保持率为 91.1%, 高于参比电解液的 84.7%, 这主要归因于添加 TMSP 之后在电极表面形成保护层, 抑制电极电解液界面副反应的发生。Birrozzi 等^[97]使用三甲基硅基硼酸(SB)和 1,3-丙烷磺酸内酯(PS)作为电解质添加剂, 结果发现 PS 和 SB 在一定程度上会抑制尖晶石相的形成。

LRM 的活化涉及晶格氧的释放, 锂离子的提取以及层状向尖晶石相转变等过程。氧损失和结构转变已被证明会导致 LRM 材料电化学性能变差。因此, 优化正极材料的活化过程也是一种提高富锂正极材料电化学性能的有效方法。Luo 等^[98]使用低温熔融钒酸盐表面处理来活化富锂正极材料。经过处理后的 LRM 材料 ICE 从 78.9% 提高到 95.1%, 而且经过 100 次循环中点电压仅衰减 0.04V, 而未经处理的材料中点电压衰减了 0.30 V。这主要归因于预活化抑制了 O_2 释放, 提高了氧离子的可逆性。此外, 钒酸盐处理会在 LRM 材料表面形成贫锂结构, 这种结构有效抑制了层状相向尖晶石相的转变, 抑制

了电压衰减。Wang 等^[99]采用简单的水处理对富锂正极进行活化, Erickson 等^[100]采用低温电化学活化的方法提高了富锂正极材料的容量, 抑制了电压衰减。

先前研究认为正极材料中的缺陷对电化学性能不利, 随后进一步研究发现, 正极材料中部分缺陷可以提高电化学性能。Qiu 等^[14]研究发现某些表面缺陷可以提高氧的氧化还原能力, 进而提高材料的容量。Guo 等^[101]将大量的纳米级缺陷加入到富锂正极材料中, 结果发现所得材料具有 287 mA·h/g 的容量, 而且还显著抑制了电压衰减, 500 次循环中平均电压衰减为 0.281 mV/循环。Li 等^[102]使用柠檬酸对 LRM 材料进行预活化和纳米级缺陷修饰, 修饰过的材料和原始材料在 1 C 下 200 次循环后容量保持率分别为 99.5% 和 53.4%, 电压衰减分别为 1.27 mV/循环和 3.7 mV/循环。

3.3 LDO 材料研究进展

Urban 等^[12]首先研究揭示了无序岩盐相富锂氧化物 LDO 作为正极材料的可行性, 随后的研究陆续发现了多个种类的 LDO 材料。在这里主要对近年来发现的 LDO 材料进行梳理。

Chen 等^[103]首先发现了具有无序岩盐结构的氟化钒基氧化物 $\text{Li}_2\text{VO}_2\text{F}$, 研究发现 $\text{Li}_2\text{VO}_2\text{F}$ 在 2.5 V 放电电压下具有 420 mA·h/g 的高比容量, 在 1 C 倍率下具有 300 mA·h/g 的放电容量。之后 Wang 等^[104]进一步研究了 $\text{Li}_2\text{VO}_2\text{F}$ 的热稳定性与反应机理。他们研究发现 $\text{Li}_2\text{VO}_2\text{F}$ 在氩气气氛中在 250 °C 也可以保持稳定, 展现出良好的热稳定性。但是 $\text{Li}_2\text{VO}_2\text{F}$ 展现出差的动力学性能, 在高倍率下放电容量会迅速衰减。他们把容量衰减归因于循环过程中活性锂离子的损失, 而脱锂和嵌锂的不完全被认为是限制容量的因素。Cambaz 等^[105]采用浓缩电解质的方法, 在碳酸二甲酯中加入 5.5 mol/L LiFSI 有效抑制了 $\text{Li}_2\text{VO}_2\text{F}$ 在循环过程中 V 的溶解。Källquist 等^[106]在电解液中加入添加剂使得在电极表面形成中间相, 减轻了正极材料的氧化和降解过程。Baur 等^[107]通过在 $\text{Li}_2\text{VO}_2\text{F}$ 中掺杂 Ti 和 Fe 元素提高了正极材料的电化学性能。

Yabuuchi 等^[108]研究了基于 Li_3NbO_4 体系的无序岩盐结构。他们选择 Li_3NbO_4 惰性氧化物作为电极材料的主体结构, Nb^{5+} 可以稳定正极材料离子的氧化还原反应, 在 50 °C $\text{Li}_{1.3}\text{Nb}_{0.3}\text{Mn}_{0.4}\text{O}_2$ 具有 250~300 mA·h/g 的高可逆容量。Nakajima 等^[41]将 Nb 基体系应用到钒氧化物中, 制备的 $\text{Li}_{1.25}\text{Nb}_{0.25}\text{V}_{0.5}\text{O}_2$

具有 240 mA·h/g 的可逆容量, 并具有良好的循环稳定性。Wang 等^[109]合成了 $\text{Li}_{1.25}\text{Nb}_{0.25}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_2$, 该材料在 55 °C 第 1 个循环展现出 287 mA·h/g 的高容量和 909 W·h/kg 的高能量密度。

Mo 具有高的价态, 在氧化还原中可以提供更多的电子, 具有良好的应用前景。 $\text{Li}_{9/7}\text{Nb}_{2/7}\text{Mo}_{3/7}\text{O}_2$ ^[110], $\text{Li}_2\text{MoO}_2\text{F}$ ^[111], $\text{Li}_{1.2}\text{Ni}_{1/3}\text{Ti}_{1/3}\text{Mo}_{2/15}\text{O}_2$ ^[17]等 Mo 基无序岩盐结构陆续被开发出来, 均展现出高的可逆容量。除了以上几种体系外, Mn 基、Ni 基、Ti 基无序岩盐相体系也备受关注。

4 总结与展望

富锂正极材料具有高容量, 低成本等优势, 具有很高的应用前景, 有望取代目前广泛使用的 LiCoO_2 , LiFePO_4 , LiMn_2O_4 等正极材料。充分了解材料的晶体结构和性质才能更好地提升性能, 所以未来对于 LRM 和 LDO 的晶体结构和氧化还原机制的相关研究还是必要的。

富锂正极材料中目前研究最多的是 LRM 材料, 但是 LRM 材料仍存在电压衰减、倍率性能差和初始循环容量衰减严重等问题, 在实际应用中能量衰减严重难以商业化。目前研究认为, 首圈充电过程中氧的不可逆损失、充放电循环中尖晶石相的形成、 Li_2MnO_3 组分和过氧化 O—O 键的形成等原因是造成 LRM 材料电化学性能差的原因。研究人员提出了掺杂、表面修饰、预活化、改进电解质和黏结剂等方法提高 LRM 材料的电化学性能。阴阳离子掺杂和表面修饰可以抑制 LRM 材料得电压衰减, 提高 ICE 和倍率性能。电解质与黏结剂的改进和预活化可以抑制循环过程中容量和电压的衰减。在保证高比容量、低成本解决这些问题的同时, 改良工艺用于大规模生产的可行性同样需要考虑。而 LDO 材料开发时间较晚, 目前还没有商业化的应用。新型阳离子无序岩盐相化合物的开发以及相关的理论研究推动了 LDO 正极材料的发展, 除解决与 LRM 相同的问题外, 简化合成工艺, 减少昂贵过渡金属的使用对 LDO 的商业化十分重要。

随着新能源时代的到来, 无论是用于电动汽车, 还是用于可再生能源发电的配套储能装置, 都需要一种高比容量、低成本、长寿命、环境友好且安全的锂离子电池。富锂正极材料已经满足高比容量的要求, 引入阴离子氧化还原可以使其有更好的表现; 低成本和环境友好方面, 开发低 Co 甚至无 Co 的新型材料是以后研究的重点, 如开发 Ti 基材料; 长寿

命方面，主要指的是克服电压衰减和容量衰减的问题，抑制尖晶石结构的形成十分重要；安全方面，不局限于正极材料，需要从整个电池体系进行安全设计。

参考文献:

- [1] FAN Y, ZHANG W, ZHAO Y, et al. Fundamental understanding and practical challenges of lithium-rich oxide cathode materials: Layered and disordered-rocksalt structure[J]. *Energy Storage Mater*, 2021, 40: 51–71.
- [2] HE W, GUO W, WU H, et al. Challenges and recent advances in high capacity Li-rich cathode materials for high energy density lithium-ion batteries[J]. *Adv Mater*, 2021, <https://doi.org/10.1002/adma.202005937>.
- [3] MIZUSHIMA K, JONES P C, WISEMAN P J, et al. Li_xCoO_2 ($0 < x \leq 1$): A new cathode material for batteries of high energy density[J]. *Mater Res Bull*, 1980, 15(6): 783–789.
- [4] XIA Y, ZHENG J, WANG C, et al. Designing principle for Ni-rich cathode materials with high energy density for practical applications[J]. *Nano Energy*, 2018, 49: 434–452.
- [5] SUSAI F A, SCLAR H, SHILINA Y, et al. Horizons for Li-ion batteries relevant to electro-mobility: High-specific-energy cathodes and chemically active separators[J]. *Adv Mater*, 2018, 30(41): 1801348.
- [6] 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]. *Adv Energy Mater*, 2018, 8(8): 1802057.
- [7] LEE J, URBAN A, LI X, et al. Unlocking the potential of cation-disordered oxides for rechargeable lithium batteries[J]. *Science*, 2014, 343(6170): 519–522.
- [8] HUANG J, ZHONG P, HA Y, et al. Non-topotactic reactions enable high rate capability in Li-rich cathode materials[J]. *Nat Energy*, 2021, 6: 706–614.
- [9] LUN Z, OUYANG B, KWON D, et al. Cation-disordered rocksalt-type high-entropy cathodes for Li-ion batteries[J]. *Nature Mater*, 2021, 20: 214–221.
- [10] YUE Y, LI N, HA Y, et al. Tailoring the redox reactions for high-capacity cycling of cation-disordered rocksalt cathodes[J]. *Adv Funct Mater*, 2021, 31(14): 2008696.
- [11] ZHAO E, HE L, WANG B, et al. Structural and mechanistic revelations on high capacity cation-disordered Li-rich oxides for rechargeable Li-ion batteries[J]. *Energy Storage Mater*, 2019, 16: 354–363.
- [12] URBAN A, MATTS I, ABDELLAHI A, et al. Computational design and preparation of cation-disordered oxides for high-energy-density Li-ion batteries[J]. *Adv Energy Mater*, 2016, 6(15): 1600488.
- [13] CHEN Q, PEI Y, CHEN H, et al. Highly reversible oxygen redox in layered compounds made possible by surface polyanions[J]. *Nat Commun*, 2020, 11: 3411.
- [14] QIU B, ZHANG M H, WU L J, et al. Gas–solid interfacial modification of oxygen activity in layered oxide cathodes for lithium-ion batteries[J]. *Nat Commun*, 2016, 7: 12108.
- [15] SI M, WANG D, ZHAO R, et al. Local electric-field-driven fast Li diffusion kinetics at the piezoelectric LiTaO_3 modified Li-rich cathode–electrolyte interphase[J]. *Adv Sci*, 2020, 7(3): 1902538.
- [16] ZHU Z, YU D, YANG Y, et al. Gradient Li-rich oxide cathode particles immunized against oxygen release by a molten salt treatment[J]. *Nat Energy*, 2019, 4: 1049–1058.
- [17] LEE J, SEO D H, BALASUBRAMANIAN M, et al. A new class of high capacity cation-disordered oxides for rechargeable lithium batteries: Li–Ni–Ti–Mo oxides[J]. *Energy Environ Sci*, 2015, 8(11): 3255–3265.
- [18] LEE J, KITCHAEV D A, KWON D, et al. Reversible $\text{Mn}^{2+}/\text{Mn}^{4+}$ double redox in lithium-excess cathode materials[J]. *Nature*, 2018, 556: 185–190.
- [19] ZHENG S, ZHOU K, ZHENG F, et al. Mn^{4+} -substituted Li-rich $\text{Li}_{1.2}\text{Mn}_{0.4}^{3+}\text{Mn}_x^{4+}\text{Ti}_{0.4-x}\text{O}_2$ materials with high energy density[J]. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2020, 12(36): 40347–40354.
- [20] ASSAT G, TARASCON J. Fundamental understanding and practical challenges of anionic redox activity in Li-ion batteries[J]. *Nat Energy*, 2018, 3: 373–386.
- [21] ZHENG H, HAN X, GUO W, et al. Recent developments and challenges of Li-rich Mn-based cathode materials for high-energy lithium-ion batteries[J]. *Mater Today Energy*, 2020, 18: 100518.
- [22] YU H, ISHIKAWA R, SO Y, et al. Direct atomic-resolution observation of two phases in the $\text{Li}_{1.2}\text{Mn}_{0.567}\text{Ni}_{0.166}\text{Co}_{0.067}\text{O}_2$ cathode material for lithium-ion batteries[J]. *Angew Chem Int Ed*, 2013, 52(23): 5969–5973.
- [23] YU X, LYU Y, GU L, et al. Understanding the rate capability of high-energy-density Li-rich layered $\text{Li}_{1.2}\text{Ni}_{0.15}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.55}\text{O}_2$ cathode materials[J]. *Adv Energy Mater*, 2014, 4(5): 1300950.
- [24] LUO D, LI G, FU C, et al. A new spinel-layered Li-rich microsphere as a high-rate cathode material for Li-ion batteries[J]. *Adv Energy Mater*, 2014, 4(11): 1400062.
- [25] JARVIS K A, DENG Z, ALLARD L F, et al. Atomic structure of a lithium-rich layered oxide material for lithium-ion batteries: Evidence of a solid solution[J]. *Chem Mater*, 2011, 23(16): 3614–3621.
- [26] ZHU Z, GAO R, WALUYO I, et al. Stabilized Co-free Li-rich oxide cathode particles with an artificial surface prereconstruction[J]. *Adv Energy Mater*, 2020, 10(35): 2001120.
- [27] ABDELLAHI A, URBAN A, DACEK S, et al. Understanding the effect of cation disorder on the voltage profile of lithium transition-metal oxides[J]. *Chem Mater*, 2016, 28(15): 5373–5383.
- [28] KITCHAEV D, LEE J, CEDER G, et al. Short-range order and unusual modes of nickel redox in a fluorine-substituted disordered rocksalt oxide lithium-ion cathode[J]. *Chem Mater*, 2018, 30(19): 6945–6956.
- [29] WANG R. Short-range structure for amorphous intertransition metal alloys[J]. *Nature*, 1979, 278: 700–704.
- [30] OUYANG B, ARTRITH N, LUN Z, et al. Effect of fluorination on lithium transport and short-range order in disordered-rocksalt-type lithium-ion battery cathodes[J]. *Adv Energy Mater*, 2020, 10(10): 1903240.
- [31] 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: 2219.
- [32] ZHANG J, LI Q, OUYANG C, et al. Trace doping of multiple elements enables stable battery cycling of LiCoO_2 at 4.6 V[J]. *Nat Energy*, 2019, 4: 594–603.
- [33] WANG Y, ZHANG Q, XUE Z, et al. An *in situ* formed surface coating layer enabling LiCoO_2 with stable 4.6 V high-voltage cycle performances[J]. *Adv Energy Mater*, 2020, 10(28): 2001413.
- [34] LYU Y, WU X, WANG K, et al. An overview on the advances of LiCoO_2 cathodes for lithium-ion batteries[J]. *Adv Energy Mater*, 2021, 11(2): 2000982.
- [35] KOGA H, CROGUENNEC L, MÉNÉTRIÉRIER M, et al. Operando X-ray absorption study of the redox processes involved upon cycling of the Li-rich layered oxide $\text{Li}_{1.20}\text{Mn}_{0.54}\text{Co}_{0.13}\text{Ni}_{0.13}\text{O}_2$ in Li ion batteries[J]. *J Phys Chem C*, 2014, 118(11): 5700–5709.
- [36] LIM B, MYUNG S, YOON C S, et al. Comparative study of Ni-rich layered cathodes for rechargeable lithium batteries: $\text{Li}[\text{Ni}_{0.85}\text{Co}_{0.11}\text{Al}_{0.04}]\text{O}_2$ and $\text{Li}[\text{Ni}_{0.84}\text{Co}_{0.06}\text{Mn}_{0.09}\text{Al}_{0.01}]\text{O}_2$ with two-step full concentration gradients[J]. *ACS Energy Lett*, 2016, 1(1): 283–289.
- [37] SARI H M K, LI X. Controllable cathode–electrolyte interface of $\text{Li}[\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.1}]\text{O}_2$ for lithium ion batteries: A review[J]. *Adv Energy Mater*, 2019, 9(39): 1901597.
- [38] HOU P, YIN J, DING M, et al. Surface/interfacial structure and chemistry of high-energy nickel-rich layered oxide cathodes: Advances and perspectives[J]. *Small*, 2017, 13(45): 1701802.
- [39] JI H, KITCHAEV D A, LUN Z, et al. Computational investigation and experimental realization of disordered high-capacity Li-ion cathodes based on Ni redox[J]. *Chem Mater*, 2019, 31(7): 2431–2442.
- [40] CAMBAZ M A, URBAN A, PERVEZ S A, et al. Understanding the origin of higher capacity for Ni-based disordered rock-salt cathodes[J]. *Chem Mater*, 2020, 32(8): 3447–3461.
- [41] NAKAJIMA M, YABUUCHI N, ABUCHI N, et al. Lithium-excess cation-disordered rocksalt-type oxide with nanoscale phase segregation: $\text{Li}_{1.25}\text{Nb}_{0.25}\text{V}_{0.5}\text{O}_2$ [J]. *Chem Mater*, 2017, 29(16): 6927–6935.
- [42] BOSUBABU D, ETTE P M, KUMAR A K N, et al. Proliferation of atomic shuffling through mechanical stress on cationic disorder $\text{Li}_4\text{FeMoO}_6$ as a cathode material for a lithium-ion battery[J]. *ACS Appl Energy Mater*, 2020, 3(9): 8716–8724.
- [43] HOSHINO S, GLUSHENKOV A M, ICHIKAWA S, et al. Reversible three-electron redox reaction of $\text{Mo}^{3+}/\text{Mo}^{6+}$ for rechargeable lithium batteries[J]. *ACS Energy Lett*, 2017, 2(4): 733–738.
- [44] LEE H, CHOI W, LEE W, ICHIKAWA S, et al. Impact of local separation on the structural and electro-chemical behaviors in Li_2MoO_3 - LiCrO_2 disordered rock-salt cathode material[J]. *Adv Energy Mater*, 2021, 11(3): 2002958.
- [45] RADIN M D, VINCKEVICIUTE J, SESHADRI R, et al. Manganese oxidation as the origin of the anomalous capacity of Mn-containing Li-excess cathode materials[J]. *Nat Energy*, 2019, 4: 639–646.
- [46] KALYANI P, CHITRA S, MOHAN T, et al. Lithium metal rechargeable cells using Li_2MnO_3 as the positive electrode[J]. *J Power Sources*, 1999, 80(1/2): 103–106.
- [47] ROBERTSON A D, BRUCE P G. The origin of electrochemical activity in Li_2MnO_3 [J]. *Chem Commun*, 2002, 23: 2790–2791.
- [48] ROBERTSON A D, BRUCE P G. Mechanism of electrochemical activity in Li_2MnO_3 [J]. *Chem Mater*, 2003, 15(10): 1984–1992.
- [49] ARMSTRONG A R, HOLZAPFEL M, NOVAK P, et al. Demonstrating oxygen loss and associated structural reorganization in the lithium battery cathode $\text{Li}[\text{Ni}_{0.2}\text{Li}_{0.2}\text{Mn}_{0.6}]\text{O}_2$ [J]. *J Am Chem Soc*, 2006, 128(26): 8694–8698.
- [50] RANA J, PAPP J K, LEBENS-HIGGINS Z, et al. Quantifying the capacity contributions during activation of Li_2MnO_3 [J]. *ACS Energy Lett*, 2020, 5(2): 634–641.
- [51] GUERRINI N, JIN L, LOZANO J G, et al. Charging mechanism of Li_2MnO_3 [J]. *Chem Mater*, 2020, 32(9): 3733–3740.
- [52] ZHUO Z, DAI K, QIAO R, et al. Cycling mechanism of Li_2MnO_3 : Li– CO_2 batteries and commonality on oxygen redox in cathode materials[J]. *Joule*, 2021, 5(4): 975–997.
- [53] KOGA H, CROGUENNECA L, MÉNÉTRIÉRIER M, et al. Different oxygen redox participation for bulk and surface: A possible global explanation for the cycling mechanism of $\text{Li}_{1.20}\text{Mn}_{0.54}\text{Co}_{0.13}\text{Ni}_{0.13}\text{O}_2$ [J]. *J Power Sources*, 2013, 236: 250–258.
- [54] SATHIYA M, RAMESHA K, ROUSSE G, et al. High performance $\text{Li}_2\text{Ru}_{1-y}\text{Mn}_y\text{O}_3$ ($0.2 \leq y \leq 0.8$) cathode materials for rechargeable lithium-ion batteries: Their understanding[J]. *Chem Mater*, 2013, 25(7): 1121–1131.
- [55] SATHIYA M, ROUSSE G, RAMESHA K, et al. Reversible anionic redox chemistry in high-capacity layered-oxide electrodes[J]. *Nat Mater*, 2013, 12: 827–835.
- [56] SEO D, LEE J, URBAN A, et al. The structural and chemical origin of the oxygen redox activity in layered and cation-disordered Li-excess cathode materials[J]. *Nat Chem*, 2016, 8: 692–697.
- [57] PEARCE P E, PEREZ A J, ROUSSE G, et al. Evidence for anionic redox activity in a tridimensional-ordered Li-rich positive electrode $\beta\text{-Li}_2\text{IrO}_3$ [J]. *Nat Mater*, 2017, 16: 580–586.
- [58] LI B, XIA D. Anionic redox in rechargeable lithium batteries[J]. *Adv Mater*, 2017, 29(48): 1701054.
- [59] HONG J, GENT W E, XIAO P, et al. Metal–oxygen decoordination stabilizes anion redox in Li-rich oxides[J]. *Nat Mater*, 2019, 18: 256–265.
- [60] DAI K, WU J, ZHUO Z, et al. High reversibility of lattice oxygen redox quantified by direct bulk probes of both anionic and cationic redox reactions[J]. *Joule*, 2019, 3(2): 518–541.
- [61] HAFIZ H, SUZUKI K, BARBIELLINI B, et al. Tomographic reconstruction of oxygen orbitals in lithium-rich battery materials[J]. *Nature*, 2021, 594: 213–216.
- [62] CAO X, LI H, QIAO Y, et al. Stabilizing anionic redox chemistry in a Mn-based layered oxide cathode constructed by Li-deficient pristine state[J]. *Adv Mater*, 2021, 33(2): 2004280.
- [63] LI X, QIAO Y, GUO S, et al. A new type of Li-rich rock-salt oxide $\text{Li}_2\text{Ni}_{1/3}\text{Ru}_{2/3}\text{O}_3$ with reversible anionic redox chemistry[J]. *Adv Mater*, 2019, 31(11): 1807825.
- [64] LI H, GUO S, ZHOU H. *In-situ/operando* characterization techniques in lithium-ion batteries and beyond[J]. *J Energy Chem*, 2021, 59: 191–211.

- [65] MOHANTY D, LI J L, ABRAHAM P D, et al. Unraveling the voltage-fade mechanism in high-energy-density lithium-ion batteries: Origin of the tetrahedral cations for spinel conversion[J]. *Chem Mater*, 2014, 26(21): 6272–6280.
- [66] LI N, HWANG S, SUN M L, et al. Unraveling the voltage decay phenomenon in Li-rich layered oxide cathode of no oxygen activity[J]. *Adv Energy Mater*, 2019, 9(47): 1902258.
- [67] SATHIYA M, ABAKUMOV A M, FOIX D, et al. Origin of voltage decay in high-capacity layered oxide electrodes[J]. *Nat Mater*, 2015, 14: 230–238.
- [68] XU B, FELL C, CHI M F, 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]. *Energy Environ Sci*, 2011, 4: 2223–2233.
- [69] GU M, BELHAROUAK I, ZHENG J M, et al. Formation of the spinel phase in the layered composite cathode used in Li-ion batteries[J]. *ACS Nano*, 2013, 7(1): 760–767.
- [70] HE W, LIU P F, ZHOU Y, et al. A novel morphology-controlled synthesis of Na⁺-doped Li- and Mn-rich cathodes by the self-assembly of amphiphilic spherical micelles[J]. *Sustain Mater Technol*, 2020, 25: e00171.
- [71] LI Q, LI G S, FU C C, et al. K⁺-doped Li_{1.2}Mn_{0.54}Co_{0.13}Ni_{0.13}O₂: A novel cathode material with an enhanced cycling stability for lithium-ion batteries[J]. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2014, 6(13): 10330–10341.
- [72] CHOI A, LIM J, KIM H, et al. *In situ* electrochemical Zn²⁺-doping for Mn-rich layered oxides in Li-ion batteries[J]. *ACS Appl Energy Mater*, 2019, 2(5): 3427–3434.
- [73] SONG J H, SHIM J H, KAPYLOU A, et al. Suppression of voltage depression in Li-rich layered oxide by introducing GaO₄ structural units in the Li₂MnO₃-like nano-domain[J]. *Nano Energy*, 2016, 30: 717–727.
- [74] KANG S F, QIN H F, FANG Y, et al. Preparation and electrochemical performance of yttrium-doped Li[Li_{0.20}Mn_{0.534}Ni_{0.133}Co_{0.133}]O₂ as cathode material for lithium-ion batteries[J]. *Electrochim Acta*, 2014, 144: 22–30.
- [75] WANG Y Q, YANG Z Z, QIAN Y M, et al. New insights into improving rate performance of lithium-rich cathode material[J]. *Adv Mater*, 2015, 27(26): 3915–3920.
- [76] LI L, SONG B H, CHANG Y L, et al. Retarded phase transition by fluorine doping in Li-rich layered Li_{1.2}Mn_{0.54}Ni_{0.13}Co_{0.13}O₂ cathode material[J]. *J Power Source*, 2015, 283: 162–170.
- [77] SONG J H, KAPYLOU A, CHOI H S, et al. Suppression of irreversible capacity loss in Li-rich layered oxide by fluorine doping[J]. *J Power Source*, 2016, 313: 65–72.
- [78] LEE S H, MOON J S, LEE M S, et al. Enhancing phase stability and kinetics of lithium-rich layered oxide for an ultra-high performing cathode in Li-ion batteries[J]. *J Power Source*, 2015, 281: 77–84.
- [79] KAPYLOU A, SONG J H, MISSIUL A, et al. Improved thermal stability of lithium-rich layered oxide by fluorine doping[J]. *Chemphyschem*, 2018, 19(1): 116–122.
- [80] WANG T S, ZHANG C X, LI S W, et al. Regulating anion redox and cation migration to enhance the structural stability of Li-rich layered oxides[J]. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2021, 13(10): 12159–12168.
- [81] ZAHNG H Z, QIAO Q Q, LI G R, et al. PO₄³⁻ polyanion-doping for stabilizing Li-rich layered oxides as cathode materials for advanced lithium-ion batteries[J]. *J Mater Chem A*, 2014, 2: 7454–7460.
- [82] ZHANG H Z, LI F, PAN G L, et al. The effect of polyanion-doping on the structure and electrochemical performance of Li-rich layered oxides as cathode for lithium-ion batteries[J]. *J Electrochem Soc*, 2015, 162: A1899.
- [83] LI B, YAN H J, MA J, et al. Manipulating the electronic Structure of Li-rich manganese-based oxide using polyanions: Towards better electrochemical performance[J]. *Adv Funct Mater*, 2014, 24(32): 5112–5118.
- [84] LIU Y, NING D, ZHENG L R, et al. Improving the electrochemical performances of Li-rich Li_{1.20}Ni_{0.13}Co_{0.13}Mn_{0.54}O₂ through a cooperative doping of Na⁺ and PO₄³⁻ with Na₃PO₄[J]. *J Power Source*, 2018, 375: 1–10.
- [85] ZHENG H F, ZHANG C Y, ZHANG Y G, et al. Manipulating the local electronic structure in Li-rich layered cathode towards superior electrochemical performance[J]. *Adv Funct Mater*, 2021, 31(30): 2100783.
- [86] HU Y Y, QIN Z Z, CONG B W, et al. Sn and Na Co-doping to suppress voltage decay of Li-rich layered oxide[J]. *ChenElectroChem*, 2021, 8(12): 2315–2320.
- [87] YANG S Q, WANG P B, WEI H X, et al. Li₄V₂Mn(PO₄)₄-stabilized Li[Li_{0.2}Mn_{0.54}Ni_{0.13}Co_{0.13}]O₂ cathode materials for lithium ion batteries[J]. *Nano Energy*, 2019, 63: 103889.
- [88] WU B, YANG X K, XIA J, et al. Synchronous tailoring surface structure and chemical composition of Li-rich-layered oxide for high-energy lithium-ion batteries[J]. *Adv Funct Mater*, 2018, 28(37): 1803392.
- [89] ZAHNG W, SUN Y G, DENG H Q, et al. Dielectric polarization in inverse spinel-structured Mg₂TiO₄ coating to suppress oxygen evolution of Li-rich cathode materials[J]. *Adv Mater*, 2020, 32(19): 200496.
- [90] GAO J, KIM J, MANTHIRAM A, et al. High capacity Li[Li_{0.2}Mn_{0.54}Ni_{0.13}Co_{0.13}]O₂-V₂O₅ composite cathodes with low irreversible capacity loss for lithium ion batteries[J]. *Electrochem Commun*, 2009, 11(1): 84–86.
- [91] WU F, WANG Z, SU Y F, et al. Li[Li_{0.2}Mn_{0.54}Ni_{0.13}Co_{0.13}]O₂-MoO₃ composite cathodes with low irreversible capacity loss for lithium ion batteries[J]. *J Power Sources*, 247: 20–25.
- [92] QIAO Q Q, LI G R, WANG Y L, et al. To enhance the capacity of Li-rich layered oxides by surface modification with metal-organic frameworks (MOFs) as cathodes for advanced lithium-ion batteries[J]. *J Mater Chem A*, 2016, 4: 4440–4447.
- [93] DING X, LI Y X, WANG S, et al. Towards improved structural stability and electrochemical properties of a Li-rich material by a strategy of double gradient surface modification[J]. *Nano Energy*, 2019, 61: 411–419.
- [94] ZHAO Y, LIU J T, WAANG S B, et al. Surface structural transition induced by gradient polyanion-doping in Li-rich layered oxides: implications for enhanced electrochemical performance[J]. *Adv Funct Mater*, 2016, 26(26): 4760–4767.

- [95] ZHANG S M, GU H T, PAN H G, et al. A novel strategy to suppress capacity and voltage fading of Li- and Mn-rich layered oxide cathode material for lithium-ion batteries[J]. *Adv Energy Mater*, 2016, 7(6): 1601066.
- [96] ZHANG J, WANG J L, YANG J, et al. Artificial interface deriving from sacrificial tris(trimethylsilyl)phosphate additive for lithium rich cathode materials[J]. *Electrochim Acta*, 2014, 117: 99–104.
- [97] BIRROZZI A, LASZCZYNSKI N, HEKMATFAR M, et al. Beneficial effect of propane sultone and tris(trimethylsilyl) borate as electrolyte additives on the cycling stability of the lithium rich nickel manganese cobalt (NMC) oxide[J]. *J Power Sources*, 2016, 325: 525–533.
- [98] LUO Q, XIE Y X, WU Z J, et al. Facile molten vanadate-assisted surface treatment strategy for Li_2MnO_3 activation of Li-rich cathode materials[J]. *ACS Appl Energy Mater*, 2021, 4(5): 4867–4878.
- [99] WANG M J, SHAO A F, YU F D, et al. Simple water treatment strategy to optimize the Li_2MnO_3 activation of lithium-rich cathode materials[J]. *ACS Sustain Chem Eng*, 2019, 7, 15: 12825–12837.
- [100] ERICKSON E M, SCHIPPER F, TIAN R Y, et al. Enhanced capacity and lower mean charge voltage of Li-rich cathodes for lithium ion batteries resulting from low-temperature electrochemical activation[J]. *RSC Adv*, 2017, 7: 7116–7121.
- [101] GUO H C, WEI Z, JIA K, et al. Abundant nanoscale defects to eliminate voltage decay in Li-rich cathode materials[J]. *Energy Storage Mater*, 2019, 16: 220–227.
- [102] LI S Y, JI J P, LI Z H, et al. Pre-activation and defects introduced *via* citric acid to mitigate capacity and voltage fading in Li-rich cathode[J]. *Z Anorg Allg Chem*, 2020, 646(15): 1285–1291.
- [103] CHEN R Y, REN S H, KNAPP M, et al. Disordered lithium-rich oxyfluoride as a stable host for enhanced Li^+ intercalation storage[J]. *Adv Energy Mater*, 2015, 5(9): 1401814.
- [104] WANG X Y, HUANG Y Q, JI D S, et al. Structure evolution and thermal stability of high-energy-density Li-ion battery cathode $\text{Li}_2\text{VO}_2\text{F}$ [J]. *J Electrochem Soc*, 2017, 164(7): 1552–1558.
- [105] CAMBAZ M A, P. VINAYAN B, PERVEZ S A, et al. Suppressing dissolution of vanadium from cation-disordered $\text{Li}_{2-x}\text{VO}_2\text{F}$ *via* a concentrated electrolyte approach[J]. *Chem Mater*, 2019, 31(19): 7941–7950.
- [106] KÄLLQUIST I, MARTIN J F, NAYLOR A J, et al. Influence of electrolyte additives on the degradation of $\text{Li}_2\text{VO}_2\text{F}$ Li-rich cathodes[J]. *J Phys Chem C*, 2020, 124(24): 12956–12967.
- [107] BAUR C, KALLQUIST I, CHABLE J, et al. Improved cycling stability in high-capacity Li-rich vanadium containing disordered rock salt oxyfluoride cathodes[J]. *J Mater Chem A*, 2019, 7: 21244–21253.
- [108] YABUUCHI A, TAKEUCHI M, NAKAYAMA M, et al. High-capacity electrode materials for rechargeable lithium batteries: Li_3NbO_4 -based system with cation-disordered rocksalt structure[J]. *Proc Natl Acad Sci*, 2015, 112(25): 7650–7655.
- [109] WANG R, LI X, LIU L, et al. A disordered rock-salt Li-excess cathode material with high capacity and substantial oxygen redox activity: $\text{Li}_{1.25}\text{Nb}_{0.25}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_2$ [J]. *Electrochem Commun*, 2015, 60: 70–73.
- [110] HOSHINO S, M. GLUSHENKOV A, ICHIKAWA S, et al. Reversible three-electron redox reaction of $\text{Mo}^{3+}/\text{Mo}^{6+}$ for rechargeable lithium batteries[J]. *ACS Energy Lett*, 2017, 2(4): 733–738.
- [111] TAKEDA N, HOSHIMO S, XIE L X, et al. Reversible Li storage for nanosize cation/anion-disordered rocksalt-type oxyfluorides: $\text{LiMoO}_2\text{--}x\text{LiF}$ ($0 \leq x \leq 2$) binary system[J]. *J Power Sources*, 2017, 367: 122–129.