

锂离子电池富锂锰基正极材料面临的挑战及解决方案

于文华, 赵刘洋, 王艳艳, 刘新朋, 李泓漪, 吴爱民, 黄 昊

(大连理工大学材料科学与工程学院 辽宁省能源材料及器件重点实验室, 辽宁 大连 116024)

摘 要: 随着消费类电子、电动汽车和储能等领域的迅猛发展, 亟需提升以锂离子电池为代表的二次储能设备的能量密度, 而正极材料是提升锂离子电池能量密度的关键。富锂锰基层状氧化物正极材料(LRM)因具有极高的理论比容量($>350 \text{ mA} \cdot \text{h} \cdot \text{g}^{-1}$)和可逆比容量($>250 \text{ mA} \cdot \text{h} \cdot \text{g}^{-1}$)被认为是最有前途的锂离子电池正极材料之一。然而, LRM 正极材料的首次 Coulombic 效率低、倍率/性能差以及快速的电压和容量衰减等问题, 严重阻碍了其产业化应用。本文介绍了 LRM 正极材料的晶体结构及电化学机理等方面的研究进展, 分析了 LRM 存在的问题及起因。重点从形貌设计调控、掺杂、包覆、缺陷结构设计、梯度成分设计、层状/尖晶石异质结构构建以及电解液添加剂等方面全面介绍了 LRM 正极材料的改性策略, 以期望为 LRM 正极的未来发展提供思路和指导, 最终促进 LRM 正极材料的实际应用。

关键词: 锂离子电池; 富锂锰基正极材料; 晶体结构; 反应机理; 改性策略

中图分类号: TM911 文献标志码: A 文章编号: 0454-5648(2022)11-3040-21

网络出版时间: 2022-09-30



Challenges and Solutions of Lithium-Rich Manganese-Based Cathode Materials for Lithium-Ion Batteries

YU Wenhua, ZHAO Liuyang, WANG Yanyan, LIU Xinpeng, LI Hongyi, WU Aimin, HUANG Hao

(Key Laboratory of Energy Materials and Devices (Liaoning Province), School of Materials Science and Engineering, Dalian University of Technology, Dalian 116024, Liaoning, China)

Abstract: With the rapid development of consumer electronics, electric vehicles and energy storage, it is urgent to improve the energy density of secondary energy storage devices represented by lithium-ion batteries. Cathode materials are a key issue to improve the energy density of lithium-ion batteries. Li-rich Mn-based layered oxide cathode materials (LRM) are considered as one of the most promising cathode materials for lithium-ion batteries due to their extremely high theoretical specific capacity ($>350 \text{ mA} \cdot \text{h} \cdot \text{g}^{-1}$) and reversible specific capacity ($>250 \text{ mA} \cdot \text{h} \cdot \text{g}^{-1}$). However, the low initial Coulombic efficiency, poor rate performance, and rapid voltage and capacity fading of LRM cathode materials seriously restrict their industrial application. This review introduced the research progress of the crystal structure and electrochemical mechanism of LRM cathode materials, and analyzed the problems of LRM. The modification strategies of LRM cathode materials were comprehensively introduced from the aspects of morphology design control, doping, coating, defect structure design, gradient composition design, layered/spinel heterostructure construction, and electrolyte additives. We provided some ideas and guidance for the future development of LRM cathodes to ultimately promote the practical application of LRM cathode materials.

Keywords: lithium ion battery; lithium-rich manganese-based cathode materials; crystal structure; reaction mechanism; modification strategy

锂离子电池作为一种高能量、长寿命、环保的储能设备, 自 1991 年首次成功商业化以来, 正迅速发展并广泛应用于电动汽车、便携式电子产品和航

空航天等领域^[1-2]。然而, 随着社会的不断进步和科技的发展, 现有的锂离子电池无法满足不断增长的能量密度需求^[3]。在目前的锂离子电池系统中, 正

收稿日期: 2022-04-05。 修订日期: 2022-04-21。

基金项目: 江苏省自然科学基金(BK20191167); 中央高校基础研究基金(DUT20LAB123, DUT20LAB307)。

第一作者: 于文华(1991—), 女, 博士研究生。

通信作者: 黄 昊(1974—), 男, 博士, 教授。

Received date: 2022-04-05. Revised date: 2022-04-21.

First author: YU Wenhua (1991—), male, Doctoral candidate.

E-mail: ywddl@mail.dlut.edu.cn

Correspondent author: HUANG Hao (1974—), male, Ph.D., Professor.

E-mail: huanghao@dlut.edu.cn

极和负极材料的不匹配(目前商业化的正极材料如磷酸铁锂的理论比容量为 170 mAh/g, 而传统石墨材料的理论比容量为 372 mAh/g), 严重阻碍了锂离子电池的发展^[4], 因此, 正极材料是提升锂离子电池能量密度的关键。目前已经商业化的正极材料有钴酸锂(LiCoO₂)^[5]、磷酸铁锂(LiFePO₄)^[6]和三元正极材料(LiMO₂, M=Ni、Co、Mn/Al)等^[7-8], 但其实际容量已经逼近其理论值, 难以满足日益增长的市场需求, 因此探索新一代具有高能量密度的正极材料十分迫切。富锂锰基层状氧化物正极材料(LRM)由 Thackeray 等提出^[9], 在过去的几十年中得到了广泛的关注。LRM 层状氧化物正极材料 [$x\text{LiMnO}_3 \cdot (1-x)\text{LiTMO}_2$, TM=Ni, Mn, Co 等], 具有极高的理论比容量(>350 mAh/g)和可逆比容量(>250 mAh/g), 被认为是最有前途的下一代可充电锂离子电池正极材料之一^[10-12]。

层状 LRM 正极材料通常被认为属于 $\alpha\text{-NaFeO}_2$ 结构, 其中 Na⁺位被 Li⁺占据, Fe³⁺被过渡金属离子及过量的 Li⁺占据。然而富锂锰正极材料是 Li₂MnO₃ 和 LiMO₂ 组成的两相纳米复合结构还是单相固溶体还是, 目前仍存在争议^[13-14], 但 LRM 正极在循环过程中的结构变化普遍达成了共识。当首次充电电压达到 4.5 V (vs. Li/Li⁺)时, Li₂MnO₃ 相的活化导致不可逆的 Li⁺去除和氧释放, 之后随着循环的进行, 发生阳离子重新排列和连续的层状向尖晶石结构的转变, 从而导致了低的初始 Coulombic 效率(ICE), 严重的容量和电压衰减^[15]。此外, LRM 差的电子和离子导电性导致了其较差的倍率性能^[16]。因此, 想要解决富锂锰基存在的这些问题, 需要明确其电化学性能下降的根源包括不可逆氧释放、阴离子和阳离子的氧化还原机理和不可逆相变等问题^[17], 需要从根本上解决这些问题, 全面提高电化学性能。

在此综述了 LRM 正极材料的晶体结构及电化学机理等方面的研究进展, 分析总结了 LRM 首次 ICE 低、容量和电压衰减严重以及倍率性能差的原因。从形貌设计调控、掺杂、包覆、缺陷结构设计、梯度成分设计、层状/尖晶石异质结构构建以及电解液添加剂等方面介绍了 LRM 正极材料的改性策略。为 LRM 正极的未来发展提供思路和指导, 通过有效的策略实现其电化学性能的全面提升, 最终实现 LRM 的实际应用。

1 富锂锰材料的结构特点

深入了解 LRM 正极的晶体结构对其电化学反

应机理和电化学性能有重要影响。层状 LRM 正极材料由 LiMO₂ 和 Li₂MnO₃ 共同构成, 其中 LiMO₂ 为 $\alpha\text{-NaFeO}_2$ 层状相结构 ($R\bar{3}m$), Li₂MnO₃ 为 $\alpha\text{-NaFeO}_2$ 岩盐相结构 ($C2/m$), 晶体结构示意图如图 1a 和图 1b 所示^[18-19]。LiMO₂ 为六方晶系, $R\bar{3}m$ 空间群, LiMO₂ 中紧密堆积氧阵列的八面体位置被交替的 Li 和 TM 层占据。Li₂MnO₃ 为单斜晶系, $C2/m$ 空间群, Li₂MnO₃ 的结构类似于 LiMO₂, 可以写成 Li[Li_{1/3}Mn_{2/3}]O₂, 因此可以理解 M 位置的三分之一被 Li 离子占据^[20-22]。目前就其相组成而言, LRM 正极材料是由 LiMO₂ 和 Li₂MnO₃ 组成的单相固溶体还是两相纳米复合结构仍存在争议。无论是基于单一固溶体或是两相共存结构, LRM 材料区别于传统层状 LiMO₂ 正极的特征在于 Li₂MnO₃ 组分的是否存在。

为了进一步探究 LRM 的晶体结构, 研究者们利用先进仪器来验证 LRM 正极材料的晶体结构。以 Dahn^[23]为主的学者利用 X 射线衍射(XRD)验证了 Li[Ni_xLi_(1/3-2x)Mn_(2/3-x/3)]O₂ ($x=1/6, 1/4, 1/3, 1/2$) 的晶体结构, 发现晶格常数和(1/3, 1/3, 0)超晶格峰的位置变化与组成成分的比例呈线性关系, 这说明 $R\bar{3}m$ 和 $C2/m$ 2 种空间群在原子尺度下有序融合, 材料为固溶体。Jarvis 等^[24]将衍射扫描透射电子显微镜(D-STEM), 像差校正扫描透射电子显微镜(STEM)和计算机模拟相结合, 显示出 Li[Li_{0.2}Ni_{0.2}Mn_{0.6}]O₂ 拥有一个单斜结构($C2/m$), 但 $C2/m$ 相的(001)面上有大量晶格缺陷, 造成了电子衍射图中沿[001]向的紧密条纹和 XRD 在 20°~35°间的宽衍射峰, 因此说明这种材料具有 $C2/m$ 单斜对称性并由多个平面缺陷的固溶体组成。此外, 如图 1c 所示, 由 Meng 等^[25]进行的 Rietveld 细化的中子衍射图不仅计算了 LRM 的详细晶胞参数, 而且还准确地获得了其颗粒中的氧空位量。中子衍射结果表明 LRM 是 LiMO₂ ($R\bar{3}m$) 相和 Li₂MnO₃ ($C2/m$) 相的固溶体。然而, Thackeray 等^[26]提出了纳米复合材料结构的观点, 他们通过研究发现材料结构过渡金属层中阳离子排布为短程有序, 认为材料是假性“固溶体”, 实际是一种纳米级的复合材料。Yu 等^[27]利用原子分辨率 STEM 为研究的 Li_{1.2}Mn_{0.567}Ni_{0.166}Co_{0.067}O₂ 材料中存在 LiMO₂ 结构和 Li₂MnO₃ 结构的共生提供了强有力的证据, 如图 1d 所示。实验结果直接证明了 LiMO₂ 和 Li₂MnO₃ 类结构的两相共存。Shukla 等^[28]利用先进表征手段对 LRM 材料进行了精细分析, 发现大部分 LRM 材料颗粒是由具有 3 种不同变体的单斜

晶系构成, 并且这 3 种变体相互之间随机性分布, 另外, 能在部分区域观测到缺陷和具有尖晶石结构的组分, 因此, 按照现代晶体学理论将富锂锰基材

料看作是一种“非周期性”晶体。此外, 除了两相结构的相似性和复杂性外, 锂含量、烧结条件、元素组成、合成温度等因素对富锂锰的结构都有影响。

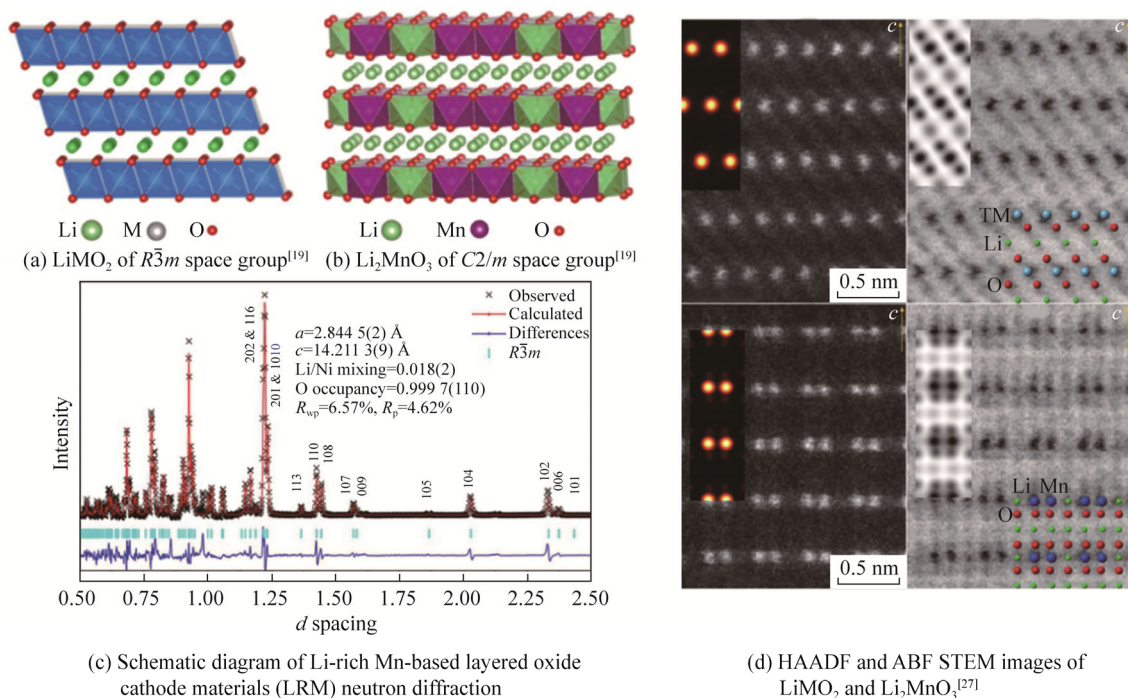
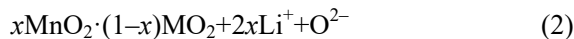
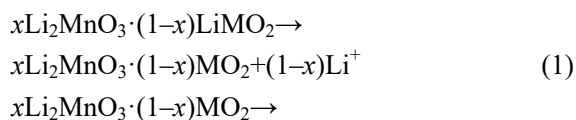


图1 LiMO_2 和 Li_2MnO_3 的晶体结构示意图
Fig. 1 Crystal structure models of LiMO_2 and Li_2MnO_3

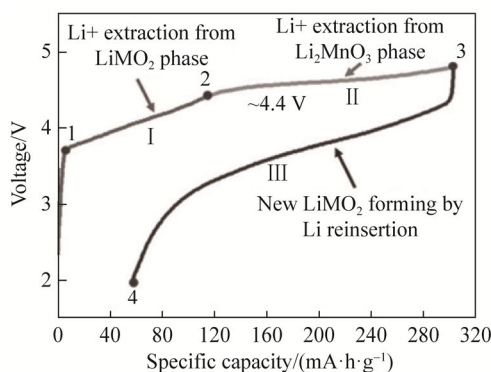
2 富锂锰材料的电化学特性

Thackeray 等^[9]经过对 LRM 正极材料反应机理的广泛研究和开发, 提出了可以解释 LRM 多步反应机理的三角形组成相图。对于典型的 LRM 正极材料 $x\text{Li}_2\text{MnO}_3 \cdot (1-x)\text{LiMO}_2$, 首圈充电过程中, 低于 4.4 V 电压下锂离子从 LiMO_2 结构中脱出, 经过电解液迁移到负极, 并伴随过渡金属离子的氧化($\text{Ni}^{2+} \rightarrow \text{Ni}^{4+}$, $\text{Co}^{3+} \rightarrow \text{Co}^{4+}$), 最终导致 LiMO_2 形成 MO_2 , 如图 2a 和图 2b (点 1 到点 2) 所示, 发生反应(1)。同时, Li_2MnO_3 中锰层的八面体位置的 Li^+ 会扩散到 LiMO_2 中锂层的四面体位置中, 补充消耗的 Li^+ , 并稳定结构。当充电电压高于 4.4 V 时, 会出现一个很长的平台, 长平台对应着 Li_2MnO_3 的活化, Li^+ 从 Li_2MnO_3 结构中脱出, 并伴随着氧气的释放。由于此阶段过渡金属离子均处于高价态, 很难继续氧化至更高价态, 为了保持电荷平衡, 氧离子会从表面脱出, 并以 O_2 的形式释放。从而促进了 Li_2MnO_3 向 MnO_2 的转化, 发生反应(2), 如图 2a 和图 2b (点 2 到点 3) 所示。

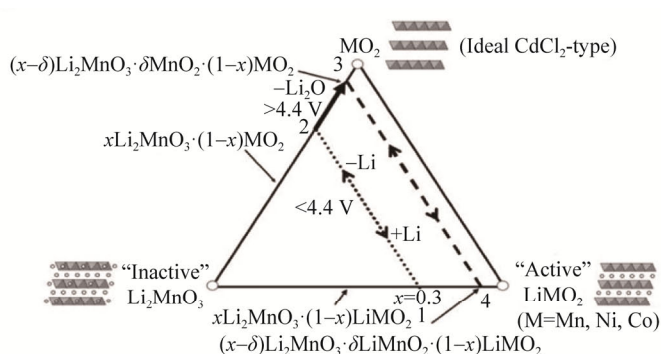


如图 2a 和图 2b 所示(点 3 到点 4), 首圈放电过程中, Li^+ 重新插入到材料 MO_2 和活性 MnO_2 组分中。但由于首次充电过程中, Li^+ 和晶格氧的共同脱出造成材料晶格重组, 因此在首次放电过程中, 部分 Li^+ 无法回嵌至材料晶格中, 最终导致材料首次不可逆容量较大。

LRM 正极材料超高的比容量的起源主要有 2 种理论: 可逆氧化还原反应机理和高价锰氧化机理。可逆氧化还原反应机理是指在充放电过程中, O^{2-}/O^- 存在可逆的氧化还原反应^[29]。Li 等^[30]通过表面增强原位拉曼技术, 直接观察到了 $\text{Li}_{1.2}\text{Ni}_{0.2}\text{Mn}_{0.6}\text{O}_2$ 的锂化-脱锂过程中可逆的 O^{2-}/O^- 氧化还原过程, 并通过原位 X 射线衍射推演了过氧键的形成方向, 最终通过第一性原理计算验证了沿 c 轴方向的 $\text{O}-\text{O}$ 键的可逆氧化还原行为, 即在充电初期, 过渡金属变价进行电荷补偿, 这一阶段没有氧的活化行为。当电位到 4.5 V 左右时, 氧开始活化, 过渡金属层板间相邻的氧相互靠近, 并最终生成过氧键。这一发现证实了在富锂锰材料中, 的确存在 O^{2-} 和 O^- 的可逆转化, 证实了氧阴离子参与电化学反应以及富锂锰材料高容量的来源^[31]。



(a) Charge-discharge curves in the first cycle



(b) Reaction pathways in the first cycle

图 2 $x\text{Li}_2\text{MnO}_3 \cdot (1-x)\text{LiMO}_2$ 的充放电曲线及相应的反应路径^[27]Fig. 2 Charge-discharge curves and corresponding reaction pathways of $x\text{Li}_2\text{MnO}_3 \cdot (1-x)\text{LiMO}_2$ ^[27]

此外,除了氧阴离子氧化还原反应机理之外,Radin 等^[32]提出高价锰氧化机理,这是探索高比容量起源的另一种解释。富锂锰基正极材料中的 Li_2MnO_3 中在首次脱锂的过程中,有 1/2 的 Mn 从 +4 价氧化到 +7 价。在结构上,首次充电形成 $\text{Li}_{1/2}\text{MnO}_3$ 中 +7 价的 Mn,容易从过渡金属层上的氧八面体进入到氧四面体中。第一次充电过程中的高电压平台是由于锰的氧化从八面体位置迁移到四面体位置造成的。同时,基于 Li-Mn-O 相图的第一性原理计算结果表明,LRM 的电化学行为与 Mn^{4+} 向 Mn^{7+} 的氧化以及在八面体和四面体位置之间的迁移相一致。但是由于 +7 价的 Mn 化合物在高能射线下载容易分解,再加上 Mn-O 的共价特性,所以一般测试结果表现出都是 O_k 边吸收谱的弛豫,目前测试手段很难为新机理提供足够证据。尽管对富锂锰材料的电化学行为和高比容量来源有了更深层次的认识,但仍然存在很多问题需进一步完善相关机理。

3 富锂锰材料存在的问题

3.1 初始 ICE 低

正极材料的初始 ICE 严重影响着其实际应用。虽然富锂锰正极材料首次充电具有很高的比容量,但其首次放电具有较大的容量损失,研究者们对 LRM 正极材料高的初始不可逆容量的基本原理进行了广泛的研究。目前公认的是,LRM 正极材料低的初始 ICE 主要是由于首次充电过程中的不可逆氧释放以及高电位时电解液和正极材料界面发生不可逆副反应导致的。

富锂锰正极材料在首次充电至 4.5 V 平台时, Li_2MnO_3 相会被激活, Li^+ 开始 Li_2MnO_3 组分中脱出,这一过程通常伴随着材料内部不可逆的氧气释放^[33]。

这一过程导致 Li^+ 不能可逆地回嵌至材料内部,从而导致了首次充放电过程中产生较大的不可逆容量。Armstrong 等^[34]通过原位微分电化学质谱研究了氧气的演化,证明氧气是在初始充电过程中从 LRM 正极材料的表面演化而来。在 4.5 V 平台阶段, Li^+ 的提取伴随着表面晶格氧的释放。当氧从表面开始演化时,锂离子会从过渡金属层的八面体位置通过四面体位置移到锂层,从而形成空位。这些空位随后通过过渡金属离子的协同位移从表面扩散到本体中被占据,这个过程一直持续到所有被锂离子空出的八面体位置被过渡金属所占据,此时氧的演化停止。 Li^+ 和晶格氧的共同脱出会造成材料晶格重组,因此在首次放电过程中,从第 1 次充电中提取的锂离子不能全部回到原始位置,这是导致初始 ICE 较低的原因。此外,高电压下阴离子氧化还原反应不仅会导致不可逆的析氧,还会加剧电极/电解液界面处副反应,从而消耗部分锂离子生成 Li_2CO_3 、 LiF 等,从而导致 LRM 正极材料低的初始 ICE^[35-36]。

3.2 电压和容量衰减问题

富锂锰正极材料在循环过程中的容量和电压衰减问题,严重阻碍了 LRM 正极材料进一步商业化应用。它不仅导致电池能量密度不断降低,而且使电池难以和电池管理系统相适配。电池容量衰减通常伴随着电压衰减,研究表明,LRM 正极材料在循环过程中发生电压和容量衰减主要归因于两个方面:1) 充放电过程中阳离子迁移而引起的结构转变(层状结构向尖晶石结构和无序岩盐相结构转变);2) 由于不可逆氧的氧化还原过程(晶格氧释放, $\text{O}^{2-} \rightarrow \text{O}_2$)而引起的低电位 $\text{Mn}^{3+/4+}$ 、 $\text{Co}^{2+/3+}$ 等氧化还原电对的激活。

LRM 正极材料在循环过程中由于过渡金属离子的迁移而发生从层状结构向新相的不可逆相变, 严重影响了其结构稳定性。如图 3a 所示, Mohanty 等^[37]研究了 LRM 正极在循环过程中的结构演变机理, 解释了电压衰减的原因。通过使用中子粉末衍射技术, 证明了 LRM 正极中的结构重排是通过锂离子从锂层和过渡金属层中的八面体位置迁移至锂层中的四面体位置, 锰离子从过渡金属层中的八面体位置迁移至四面体位置进而迁移至锂层中的八面体位置, 导致尖晶石相的生成。Gu 等^[38]应用

STEM-HAADF 技术提供了尖晶石相变的直接证据, 证实了层状结构到尖晶石结构的结构变化是影响 LRM 正极材料容量和电压衰减的主要因素。如图 3b 所示, 证明了层状 LiMO_2 ($R\bar{3}m$) 和 Li_2MnO_3 ($C/2m$) 经过多次充放电循环后都逐渐转变为尖晶石结构。尖晶石相分布在整个纳米颗粒中(不仅分布在表面, 而且分布在本体中)。如图 3c 所示, 为层状结构材料的整体相变特征。在循环过程中, TM 阳离子向 Li 层的迁移引发了 $R\bar{3}m$ 相向尖晶石的转变, 然而, Li_2MnO_3 ($C/2m$) 相由于氧的损失和结构的降解, 呈

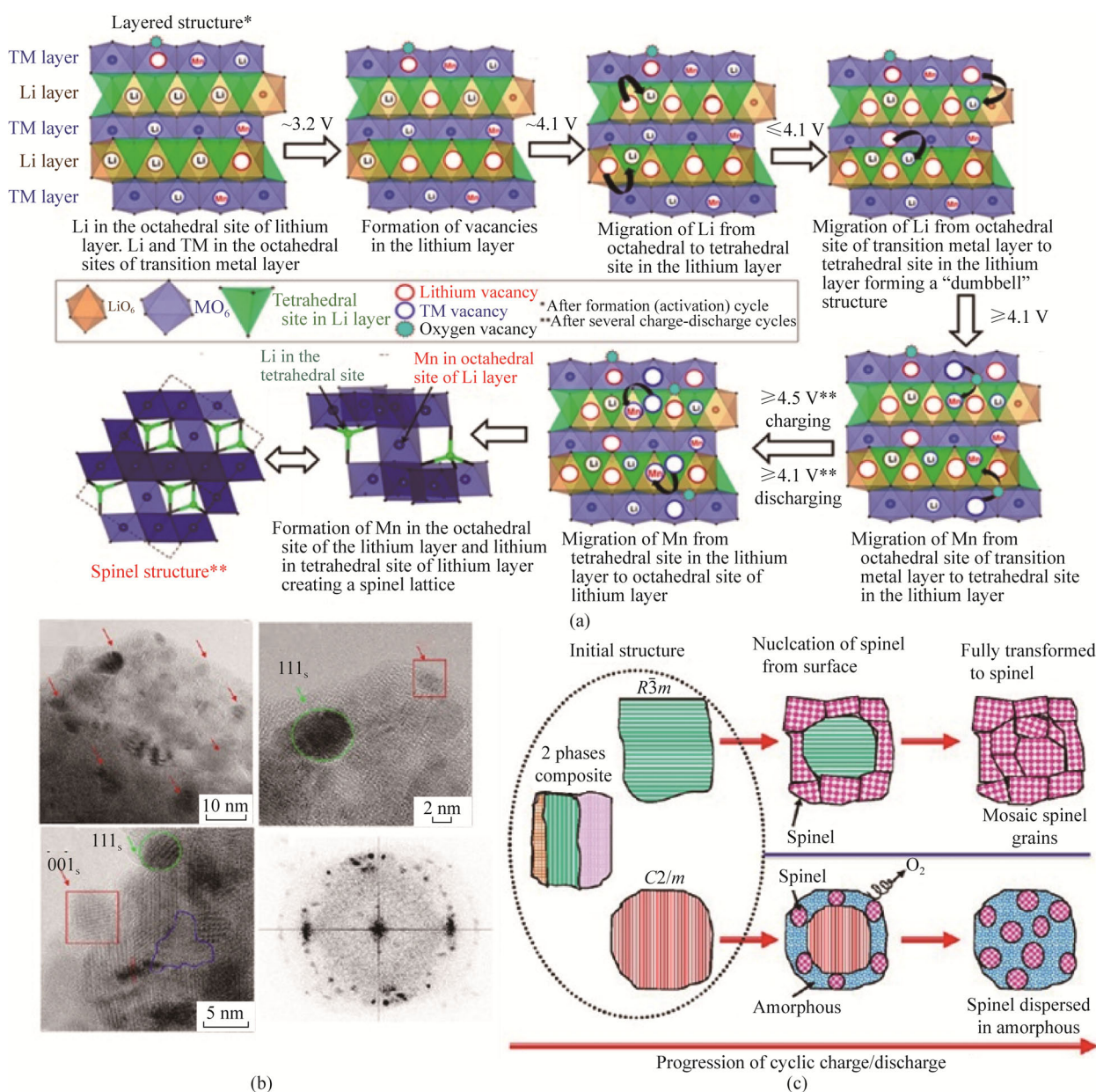


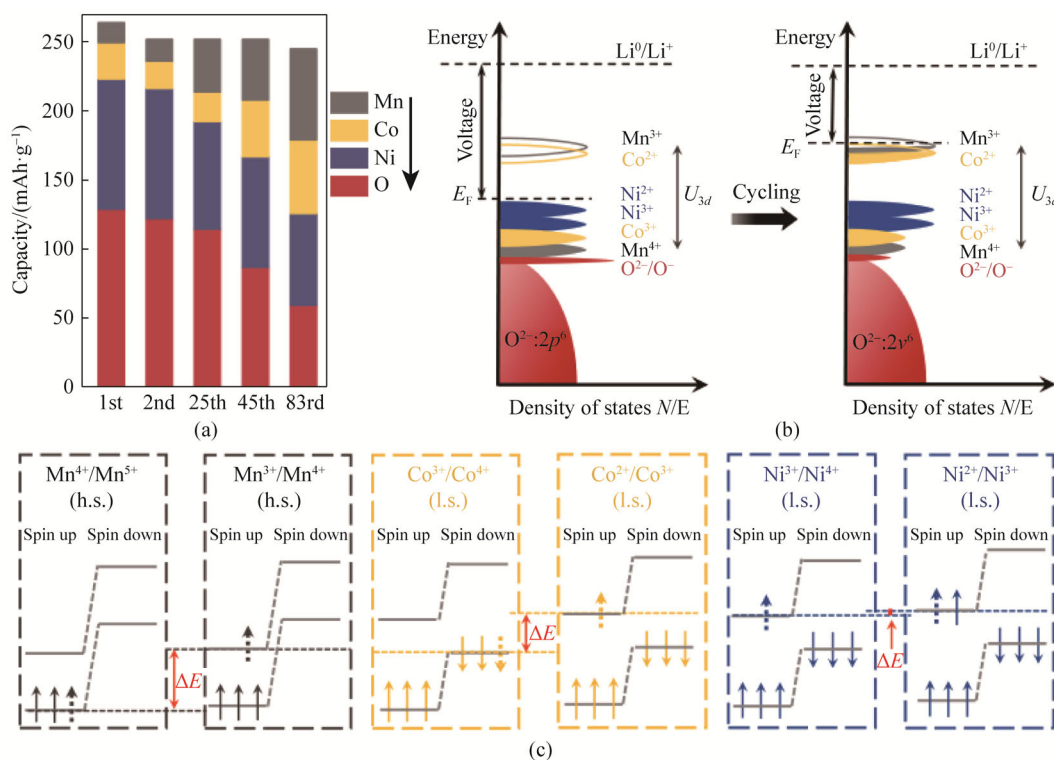
图 3 (a) 充电过程中层状结构向尖晶石结构的转变机理^[37]; (b) LRM 正极材料循环后的尖晶石相的 TEM 图像; (c) 层状结构材料的整体相变特征^[38]

Fig. 3 (a) Transformation mechanism of layered structure to spinel structure during charging^[37]. (b) TEM image of spinel phase after cycling of LRM cathode material. (c) The overall phase transition characteristics of the layered structure material^[38]

现无序的无定形相。层状尖晶石相变过程通常遵循成核生长机制,严重影响其结构稳定性,这是导致其电压和容量衰减的重要原因。

此外, Hu 等^[39]利用原位/非原位同步辐射 X 射线和三维电子显微镜成像技术,在充-放电循环期间对典型的 LMR 材料($\text{Li}_{1.2}\text{Ni}_{0.15}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.55}\text{O}_2$)进行研究。对 $\text{Li}_{1.2}\text{Ni}_{0.15}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.55}\text{O}_2$ 样品中各种元素的原位 X 射线吸收谱(XAS)结果分析可得,随着循环次数的增加,所有这 3 种过渡金属的平均价态不断降低。如图 4a 所示,在初始循环中,氧和镍是容量的 2 个主要贡献者,在循环中,它们的作用变得很小。但当氧和镍的贡献减少时,锰和钴的贡献却在稳步增加。一方面,锰和钴的这种容量增加补偿了氧和镍的容量损失,在循环过程中保持了整体容量。另一方面,将氧化还原对从氧和镍转移到锰和钴对电压分布有显著影响,图 4b 显示了正极材料在循环过程中态密度的变化。对于原始样品,费米能级正好位于 $\text{Ni}^{2+}/\text{Ni}^{3+}$ 氧化还原对之上。随着循环的进行,氧气损失会发生,并导致过渡金属还原。镍首先在

表面上还原,形成电化学不活跃的岩盐相,并减少镍的容量贡献。锰和钴的还原导致 $\text{Mn}^{3+}/\text{Mn}^{4+}$ 和 $\text{Co}^{2+}/\text{Co}^{3+}$ 氧化还原对的激活。使 Fermi 能级升高,从而导致开路电压和工作电压降低。对于 $\text{Ni}^{2+}/\text{Ni}^{3+}$ 和 $\text{Ni}^{3+}/\text{Ni}^{4+}$ 氧化还原对,能级之间的差异最小,但对于 $\text{Co}^{2+}/\text{Co}^{3+}$ 和 $\text{Co}^{3+}/\text{Co}^{4+}$ 来说,能级之间的差异非常大,对于 $\text{Mn}^{3+}/\text{Mn}^{4+}$ 和 $\text{Mn}^{4+}/\text{Mn}^{5+}$ 来说,能级之间的差异甚至更大。这些较大差异的原因可以通过图 4c 所示电子结构的示意图来解释。对于 Mn 和 Co,从一个氧化还原对到另一个氧化还原对涉及不同的轨道。例如, $\text{Co}^{2+}/\text{Co}^{3+}$ 氧化还原对涉及自旋上升 *eg* 轨道中的电子丢失(氧化)或增加(还原)。然而, $\text{Co}^{3+}/\text{Co}^{4+}$ 氧化还原对涉及在自旋下降的 *t2g* 轨道中电子丢失(氧化)或增加(还原)。对于 Ni 而言, $\text{Ni}^{2+}/\text{Ni}^{3+}$ 和 $\text{Ni}^{3+}/\text{Ni}^{4+}$ 氧化还原对都涉及相同的轨道(自旋上升 *eg*)。这一发现也得到了其他研究人员的支持。Sun 等通过^[40],增加材料中 Ni 比例,使部分 TM 离子氧化态提高,尤其是 Mn 元素,减少了低电位 $\text{Mn}^{3+/4+}$ 氧化还原电对,相对增加了高电位 $\text{Ni}^{2+/3+}$



Note: U_{3d} is the on-site Coulombic repulsion energy that splits up successive redox potentials; h.s. and l.s. are high spin and low spin, respectively; ΔE represents the energy level difference.

图 4 $\text{Li}_{1.2}\text{Ni}_{0.15}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.55}\text{O}_2$ 循环过程中氧化还原电对的演变; (a) 各个循环中每个元素对放电容量的贡献; (b) 电子结构变化对费米能级的影响; (c) 每个元素的能级与氧化还原电对的关系图^[40]

Fig. 4 Redox couple evolution of $\text{Li}_{1.2}\text{Ni}_{0.15}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.55}\text{O}_2$ during cycling, (a) The contribution towards the discharge capacity from each element at various cycles, (b) Effects of electronic structure change on the Fermi level, (c) Diagram of the correlation between redox couple and energy level of each element^[40]

氧化还原电对, 进而提高了材料的工作电压。富锂及高镍富锂材料每隔 5 次循环的放电微分容量曲线显示, 富锂材料主要的容量在约 3.0 V 释放, 然而, 高镍富锂材料容量主要在约 3.6 V 释放。因此, 高镍富锂材料显示更高的工作电压, 较传统富锂材料提高了约 300 mV, 同时其具有更好的电压稳定性。

3.3 倍率性能差

实际应用中, 将 LRM 正极作为电极材料时, 必须考虑其倍率性能, 特别是在电动汽车领域。电动汽车要想有效地替代燃油汽车, 不仅要在续航里程上达到或超过燃油汽车, 还要确保较短的充电时间和车辆停靠时间, 这对下一代储能系统至关重要。在 LRM 正极材料中, 倍率性能与离子和电子导电率有关。与传统的层状三元镍钴锰正极相比, 由于导电性能较差的 Li_2MnO_3 (Mn^{4+} 电导率低) 组分的存在, LRM 正极的电导率普遍较低。 Li_2MnO_3 初始活化前后, 由于 Mn 的反应动力学较 Ni 和 Co 的反应动力学差, LRM 的倍率性能很大程度上受到 Li_2MnO_3 组分的限制^[41]。Gao 等^[42]通过第一性原理计算发现, 在 2 500 K 的模拟时间(10 ps)内, 几乎没有 Li^+ 扩散到 Li_2MnO_3 中。Yu 等^[43]采用恒流电位滴定法和电化学阻抗谱(EIS)计算了 LRM 正极在充放电过程中的动力学参数。结果表明, Li_2MnO_3 组分的活性严重影响了 LRM 正极的倍率能力。此外, 与尖晶石结构中的三维离子扩散通道不同, LRM 正极中的 Li^+ 仅在垂直于惰性(001)晶体平面的有限二维平面中扩散, 进一步限制了其固有离子电导率^[44–45]。在合成过程中, Ni 和 Co 由于具有较强的平面选择性, 会扩散形成表面偏析层, 且表面偏析层的锂离子扩散通道几乎垂直于本体相的扩散通道。这会增加锂离子的扩散屏障, 减弱锂离子的扩散动力学。此外, 循环过程中, 复杂电极/电解质界面副反应产生的表面钝化层会增加界面电荷转移电阻。TM 迁移、锂损失和氧气损失将导致表面重建层的形成和层状向尖晶石相变, 这将破坏锂离子快速传输通道并导致 LRM 正极缓慢的扩散动力学。

4 解决方法与策略

4.1 形貌设计调控

LRM 正极材料目前有多种合成途径包括: 共沉淀法^[46–49]、溶胶凝胶法^[50–51]、水热法^[52]、熔融盐法^[53]、固相法^[54]、燃烧法^[55]等。目前, 共沉淀法由于能够使过渡金属离子实现原子级混合, 并能够在

前驱体阶段控制其形貌、微观结构, 还可以实现大规模均匀性制备, 因此它适合工业化生产。LRM 正极材料的形貌和微观结构对其电化学性能有重要影响。通过合理的形貌设计, 一方面有利于促进电化学反应的动力学过程, 保证界面和体相 Li^+ 扩散的顺利进行。另一方面, 规整的形貌和尺寸可以进一步提高 LRM 正极材料的能量密度和振实密度, 从而提高活性材料的利用率。经过多年研究, LRM 材料被设计成多种形态包括: 一维微纳米结构(纳米棒、纳米线和纳米管)、二维微纳米结构(片状纳米粒子)、三维微纳米结构(二次微米球)等。

一维微纳米结构正极材料可以大大缩短电子和锂离子的扩散路径, 保证正极材料与电解液有更充分的接触面积, 并抑制锂离子插入和脱出时的应变, 提高材料电化学反应可逆性及倍率性能。Lee 等^[56]将 $\text{Co}_{0.4}\text{Mn}_{0.6}\text{O}_2$ 纳米线与硝酸锂在 200 °C 下作为前驱体, 通过水热法直接合成了 $\text{Li}_{0.88}[\text{Li}_{0.18}\text{Co}_{0.33}\text{Mn}_{0.49}]\text{O}_2$ 纳米线的高容量锂离子正极材料。在 2.0–4.8 V 范围内, 即使在 3 600 mA/g 的高电流密度下, 一维纳米线的可逆容量可达到 230 mAh/g。Ma 等^[57]提出了一种简单、通用、温和的方法, 通过合理选择沉淀溶剂, 构建具有高能量和功率密度的一维纳米棒结构正极材料。以乙醇–水为溶剂, 以最佳配比, 室温沉淀法制备均相草酸盐金属微棒 $[(\text{MC}_2\text{O}_4 \cdot x\text{H}_2\text{O}; \text{M}=\text{Mn}, \text{Ni}, \text{Co} \text{ 和 } \text{Li})]$, 得到的样品由长度为 $(6.4 \pm 0.4) \mu\text{m}$ 、宽度为 $(1.2 \pm 0.2) \mu\text{m}$ 的均匀微棒组成。一维纳米棒在 1 C 电流密度下, 其比容量可达到 221.9 mAh/g, 循环 100 圈后其容量保持率为 95%。

二维微纳米结构正极材料最显著的特点是可以暴露更多(010)、(100)和(110)面有助于锂离子传输的晶面, 而研究暴露晶面机理的最佳形貌是纳米片^[58]。Wei 等^[59]报道了一种通过调整表面结构来调节 $\text{Li}_{1.17}\text{Ni}_{0.25}\text{Mn}_{0.58}\text{O}_2$ 晶体结构的纳米片正极材料。如图 5a 所示, 垂直于 c 轴的平面属于(001)晶面, 垂直于(001)晶面且平行于 a 轴或平行于 b 轴的平面分别属于(010)晶面和(100)晶面。如果二维纳米板垂直于[010]或[100]方向生长, 其表面将逐渐被(010)晶面占据, 这些晶面将成为锂离子插入和脱出的活性平面。水热法合成的 $\text{Li}_{1.17}\text{Ni}_{0.25}\text{Mn}_{0.58}\text{O}_2$ 材料由 5~9 nm 的二维初级纳米板组成, 优先暴露出较多的(010)晶面。该正极材料在 6 C 电流密度下, 其初始放电容量高达 197 mAh/g, 循环 50 次后仍能保持 186 mAh/g 的放电容量。Wang 等^[60]采用共沉淀法合成了氢氧化物前驱体 $\text{Ni}_{0.25}\text{Mn}_{0.75}(\text{OH})_2$ 。如图 5b 所示, 二次

颗粒(平均粒径为 1~2 μm)由六边形的纳米板组成, 纳米板的厚度约为 50 nm。在六边形 LRM 正极中, 锂离子更有可能沿垂直于 c 轴的 a/b 轴移动。如图 5c~图 5e 所示, 如果纳米颗粒表面基本平行于(010)、(100)和(110)面, 垂直于(001)面, 锂离子的插/脱插速率将显著提高。因此, 二维纳米板的一次粒子有利于 Li^+ 的快速插入/提取, 而微米级的二次颗粒可以保证结构的稳定性, 并有利于电解液在电极界面的充分渗透。

三维微纳米结构是由纳米大小的一次颗粒团聚组成的微米大小的二次类球形颗粒。二次微米球形颗粒具有较高的振实密度和压实密度, 可以达到较高的比能量密度。然而, 微球颗粒由于充放电过程中的局部应变, 容易产生微裂纹甚至断裂, 也导致其容量迅速下降。因此, 通过细化晶粒和调整初级颗粒形状可以抑制高电荷状态下的内部应变, 从而

抑制循环过程中微裂纹的形成。Yu 等^[61]以三维多级结构 $\beta\text{-MnO}_2$ 为前驱体, 经过高温烧结与组分控制, 制备一系列具有多级结构与多相组分的复合 $\text{LiMn}_{1.5}\text{Ni}_{0.5}\text{O}_4\text{-Li}_2\text{MnO}_3\text{-LiMn}_{0.4}\text{Ni}_{0.4}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$ 材料。此三维多级结构富锂锰基材料的一次颗粒平均粒径约为 400~500 nm, 堆积成 10~20 μm 的微米球。所制备的电极材料具有优异的电化学性能, 在 1 C 的电流密度下比容量为 251 mAh/g, 材料优异电化学性能归因于一维空心纳米棒自组装形成的三维微纳多级结构有利于 Li^+ 的脱嵌, 适量的尖晶石组分增大了材料的晶胞体积, 为材料提供了三维 Li^+ 扩散通道。Yu 等^[62]采用一种可控共沉淀法和煅烧法, 通过调节晶体的成核、生长和非均相收缩过程来合成双层中空球形结构 $\text{Li}_{1.2}\text{Mn}_{0.54}\text{Ni}_{0.13}\text{Co}_{0.13}\text{O}_2$ 正极材料。合成的 LRM 正极采用均匀的多元素(Mn-Ni-Co)初生纳米晶组成的分层球内空心结构, 具有较高的

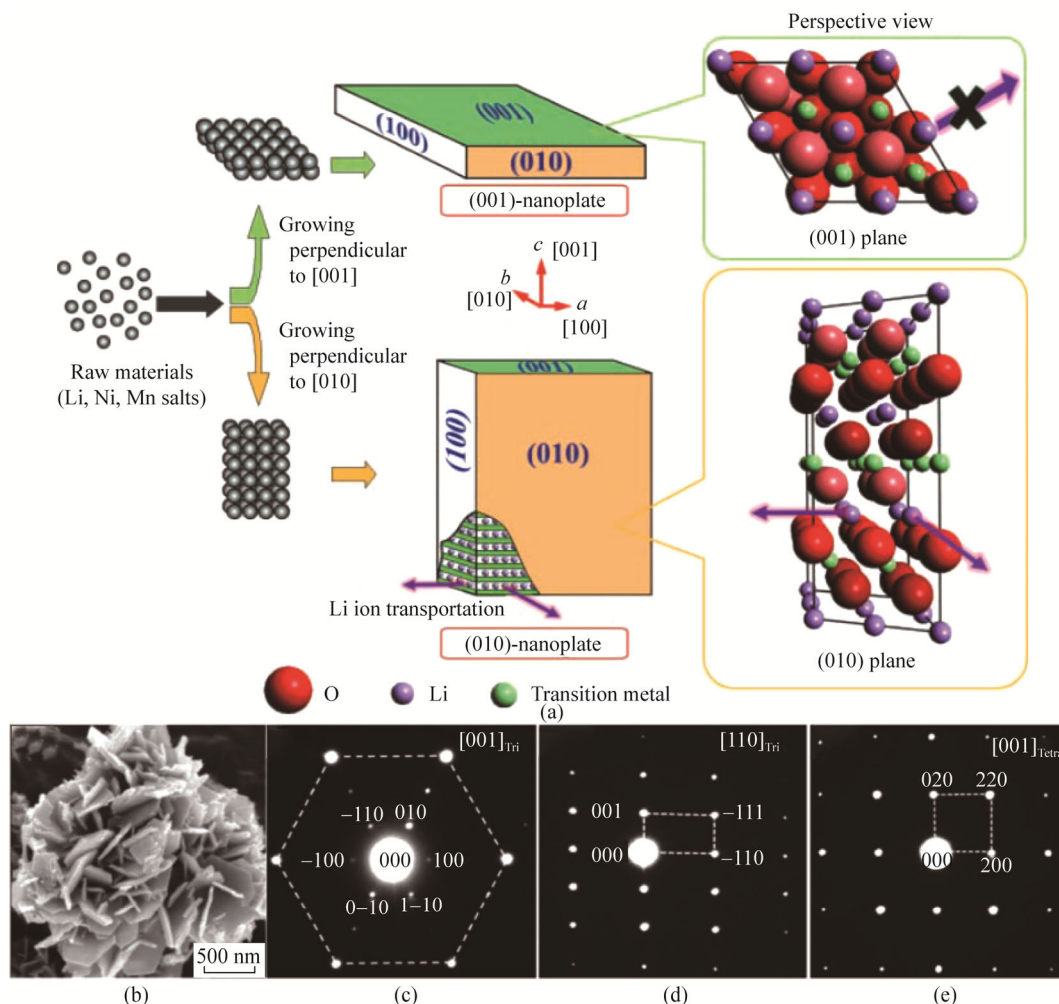


图 5 (a) 2 个纳米板及其表面结构示意图^[59]; (b) $\text{Ni}_{0.25}\text{Mn}_{0.75}(\text{OH})_2$ 前驱体的 SEM 图像; (c-e) $\text{Ni}_{0.25}\text{Mn}_{0.75}(\text{OH})_2$ 前驱体沿不同区域轴的 SAED 图^[60]

Fig. 5 (a) Schematic diagram of two nanoplates and their surface structures^[59]. (b) SEM image of the $\text{Ni}_{0.25}\text{Mn}_{0.75}(\text{OH})_2$ precursor. (c-e) SAED patterns of the $\text{Ni}_{0.25}\text{Mn}_{0.75}(\text{OH})_2$ precursor along different zone axis^[60]

可逆容量、显著的循环稳定性和优异的速率性能。结果表明,合成的 LRM 在 3 C 的电流密度下,具有高容量 193 mAh/g,400 次循环后的容量保持率为 87.6%。

4.2 掺杂

为了保持结构稳定性、降低容量和电压衰减,掺杂是最常用的策略之一。LRM 正极材料的容量和电压稳定性与层状结构的稳定性有关。通过在 LRM 晶格中引入电化学惰性离子,可以稳定 LRM 晶格的结构完整性,特别是在高荷电状态下,可以有效抑制电压衰退,提高 LRM 晶格的长周期性能。根据电荷性质的不同,元素掺杂可分为阳离子掺杂和阴离子掺杂。根据掺杂位置的不同,阳离子掺杂又可分为 TM 层上的掺杂取代(Mg^{2+} ^[63], Al^{3+} ^[64–66], Ce^{3+} ^[47], La^{3+} ^[67], Cr^{3+} ^[68], Zr^{4+} ^[69], Sn^{4+} ^[70], Nb^{5+} ^[52,71], Ta^{5+} ^[72], Te^{6+} ^[73]等)和 Li 层上的掺杂取代(Na^{+} ^[74], K^{+} ^[75], Mg^{2+} ^[76]等)。阴离子掺杂可以分为低价阴离子掺杂(F^{-} ^[77], Cl^{-} ^[78], S^{2-} ^[79]等)和聚阴离子掺杂(SO_4^{2-} ^[80], PO_4^{3-} ^[81]等)。

Li 位点的阳离子掺杂: Li 层的掺杂取代可以通过稳定层状结构产生“钉扎效应”和“柱状效应”,促进 Li^{+} 的扩散,增加 LRM 正极材料的电子和离子导电性,如图 6a 所示^[74]。最常用的取代 Li^{+} 位置的掺杂元素是碱土金属,如 Na^{+} 和 K^{+} ,因为它们具有相似的电子结构和电化学性质。如图 6b 所示,He 等^[74]通过密度泛函理论(DFT)计算得出 Li^{+} 在 Na^{+} 掺杂 LRM 材料中的迁移势垒为 500 meV,比未掺杂 LRM 材料低 70.5 meV。能量势垒的降低是由于 Na^{+} 半径增大导致锂板增大造成的。因此,在循环过程中, Li^{+} 层中的 Na^{+} 促进了 Li^{+} 的迁移扩散。Li 等^[75]制备了 K^{+} 掺杂 $\text{Li}_{1.2}\text{Mn}_{0.54}\text{Co}_{0.13}\text{Ni}_{0.13}\text{O}_2$ 正极材料,原位钾掺杂通过阻止循环过程中尖晶石结构的形成,稳定了宿主层状结构。这可能是由于锂层中的钾离子会减弱锂层中空位的形成, Mn 迁移形成尖晶石结构,钾离子半径大可能会加重尖晶石生长的空间位阻。结果表明,经过 110 次循环后,20 mA/g 的电流密度下放电容量高达 267 mAh/g,容量保持率为 85%。**TM 位点的阳离子掺杂:** TM 离子不断向 Li 层迁移,不断发生从层状到尖晶石相或岩盐相的相变,导致 LRM 正极材料性能下降。抑制相变和氧释放是提高正极材料晶体结构稳定性的关键。

TM 位点的掺杂可以有效的抑制相变和氧释放提高材料晶体结构的稳定性,抑制相转变,加快 Li^{+} 的扩散速率,从而改善电化学性能。对于 TM 位点

掺杂,可以选择原子序数较高的元素掺杂,因为它们与氧的结合强度高于 Ni—O 、 Co—O 或 Mn—O ,可以有效抑制氧释放和相变。其次,可以引入高价 TM 阳离子来降低材料中镍离子的平均价态,增强阳离子氧化还原活性,来提高电化学性能。Dahn 等^[68]通过干颗粒熔融,然后用 Li_2CO_3 进行热处理,合成了一系列电化学活性的 Cr 掺杂无钴 $\text{Li}_{1.11}\text{Ni}_{0.33}\text{Mn}_{0.56}\text{O}_2$ 和 $\text{Li}_{1.2}\text{Ni}_{0.2}\text{Mn}_{0.6}\text{O}_2$ 正极材料。Cr 的氧化可以补偿氧的氧化程度,减少氧气释放量和限制 TM 迁移到 Li 层中,减轻 $\text{Li}_{1.11}\text{Ni}_{0.33}\text{Mn}_{0.56}\text{O}_2$ 中的放电电压衰减。由于 $\text{Cr}^{3+}/\text{Cr}^{6+}$ 和 $\text{Mn}^{3+}/\text{Mn}^{4+}$ 氧化还原对,Cr 掺杂的 $\text{Li}_{1.11}\text{Ni}_{0.33}\text{Mn}_{0.56}\text{O}_2$ 样品可提供更高的比容量和更好的容量保持率。它们还显示出从层状到尖晶石状较慢的相变,这降低了电压衰减的速率。然而,在 $\text{Li}_{1.2}\text{Ni}_{0.2}\text{Mn}_{0.6}\text{O}_2$ 中,由于大量的 Li 和 O 空位而引起 TM 迁移的可能性更大,Cr 对抑制电压衰减没有显著影响。总体而言,Cr 取代对减轻放电电压衰减的影响在很大程度上取决于首次充电过程中以及充放电循环过程中从系统释放的过量 Li 和氧气的量。Dong 等^[52]通过溶剂热和高温固相法合成了 Nb 掺杂的 LMR 正极材料。如图 6c 所示,根据 DFT 计算,较强的 Nb—O 键和较小的 Li^{+} 迁移势垒能有效稳定了材料的结构,并在 Nb 掺杂后加速 Li^{+} 的扩散。此外,Nb 掺杂结构中的氧空位形成能比原始样品中的更高。另外,对于 Nb 掺杂结构,在每个 Li 浓度下氧空位形成焓都超过氧,表明氧原子可以在 $\text{Li}_x\text{NiCoMnNbO}$ 结构中稳定。电化学测试结果表明,Nb 掺杂样品的放电容量可维持 271.7 mAh/g,在 0.2 C 下经过 300 次循环后的容量保持率高达 98.50%。Nb 掺杂样品的 ICE 和放电容量分别高达 86.94%和 287.5 mAh/g。这些结果表明,适量的 Nb 掺杂有效稳定材料结构,抑制阻抗增加,加速锂离子扩散,并改善材料的电化学性能。Yu 等^[73]通过共沉淀–高温固相反应并结合湿法包覆,成功制备了具有异质结构保护层的 Te^{6+} 掺杂富锂锰基正极材料,将 Te^{6+} 引入至材料体相中取代部分过渡金属离子,利用 Te^{6+} 最外层轨道为完全填满的 d 轨道这一特点,可诱导材料体相内形成方向性较弱的 M—O 键,从而加速 Li_2MnO_3 组分中 Li—O—Li 结构中非键 O^{n-} ($n<2$)基团的形成,进而提升氧氧化还原($\text{O}^{2-}/\text{O}^{n-}$)活性。同时, Te^{6+} 的引入可以降低材料中镍离子的平均价态,进而增强阳离子氧化还原活性 [$\text{TM}^{x+}/\text{TM}^{(x+1)+}$, $x\geq 2$]和锂离子扩散速率(锂离子在低价态镍离子附近的氧四面体中迁移能更低)。这种具

有异质结构保护层的 Te^{6+} 掺杂富锂锰基正极材料具有优良的电化学性能。如图 6d 所示, 该材料在 0.1 C, 2.0~4.6 V 条件下的首次放电比容量为 282.2 mAh/g, 对

应首效高达 95.4%。1 C 下, 材料容量保持率高达 89.2%, 且循环过程中电压平台持续衰减的问题得到较好的解决。

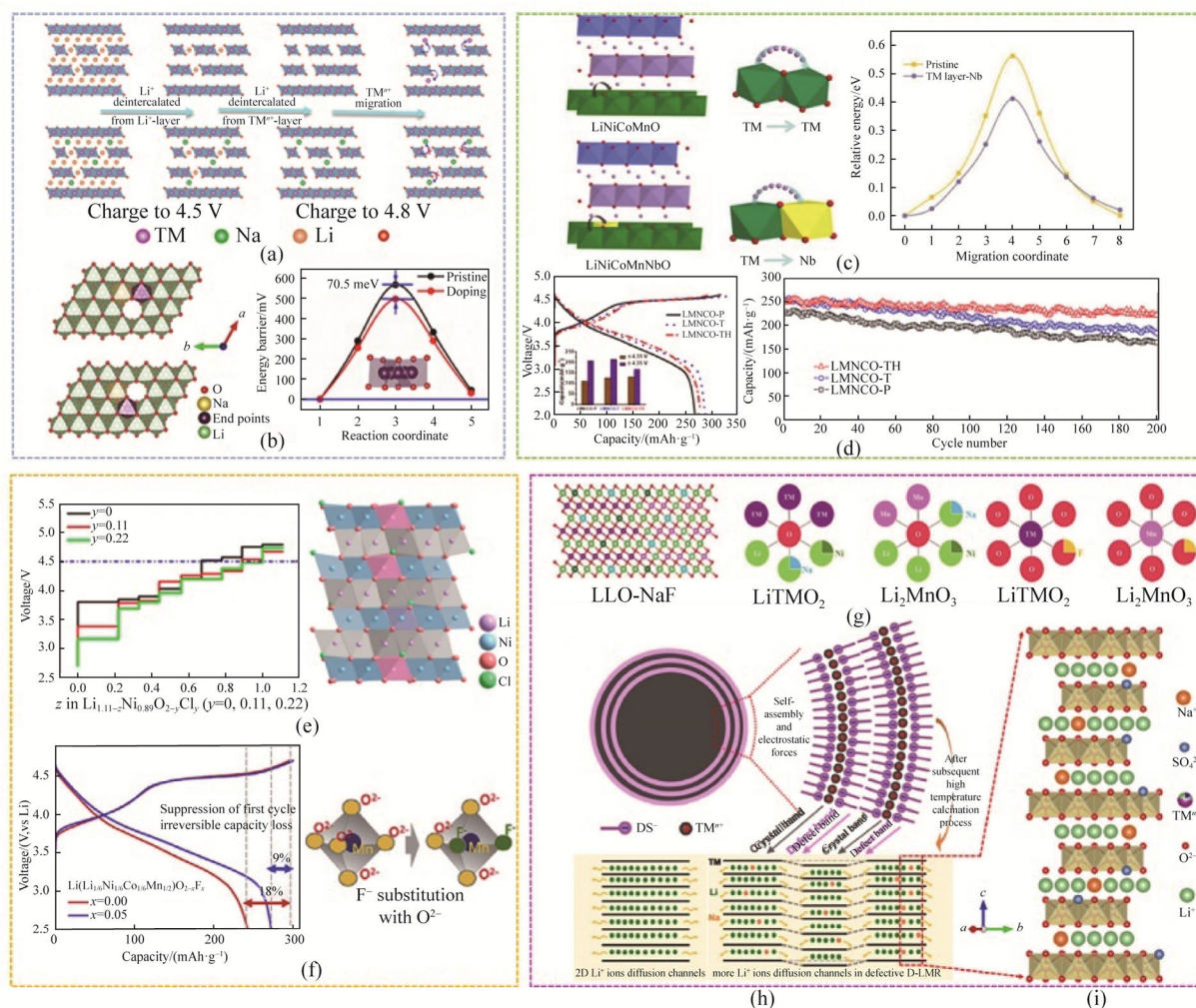


图 6 (a) LRM 结构演化示意图; (b) Na^+ 掺杂 LRM 的计算模型和结果^[74]; (c) Nb^{5+} 掺杂 LiNiCoMnNbO 结构示意图和计算结果^[52]; (d) Te^{6+} 掺杂 LRM 电化学性能图^[73]; (e) $\text{Li}_{1.11}\text{Ni}_{0.89}\text{O}_{1.89}\text{Cl}_{0.11}$ 晶体结构示意图和计算的充电曲线^[78]; (f) F 掺杂 LRM 晶体结构优化示意图和初始充放电曲线^[82]; (g) Na^+ 和 F 离子共掺杂 LRM 正极在 O 和 TM 周围的局部原子配位示意图^[83]; (h) Na^+ 和 SO_4^{2-} 的共掺杂 LRM 正极材料设计策略示意图; (i) Na^+ 和 SO_4^{2-} 的共掺杂 LRM 正极材料晶体结构示意图^[80]

Fig. 6 (a) Schematic diagram of LRM structure evolution. (b) Calculation model and results of Na^+ doped LRM^[74]. (c) Schematic diagram of Nb^{5+} doped LiNiCoMnNbO structure and calculation results^[52]. (d) Electrochemical performance diagram of Te^{6+} doped LRM^[73]. (e) Schematic diagram of crystal structure of $\text{Li}_{1.11}\text{Ni}_{0.89}\text{O}_{1.89}\text{Cl}_{0.11}$ and calculated charging curve^[78]. (f) Crystal structure optimization schematic diagram and initial charge-discharge curve of F-doped LRM^[82]. (g) Schematic diagram of local atom coordination around O and TM of Na^+ and F ion co-doped Positive LRM^[83]. (h) Outline of co-doped LRM cathode material design strategy for Na^+ and SO_4^{2-} . (i) Crystal structure diagram of co-doped LRM cathode material for Na^+ and SO_4^{2-} ^[80]

O 位阴离子掺杂: 可以通过用阴离子或聚阴离子取代氧离子来强化 TM—O 键, 来抑制氧释放和相变。Zhao 等^[81]开发了一种梯度 PO_4^{3-} 聚阴离子掺杂策略来抑制表面结构转变, 通过共沉淀法制备形成核壳结构, 壳为尖晶石相表面纳米层, 核则是聚阴离子掺杂层状结构。这种掺杂策略集中了掺杂和表面改性的优点于一体, 因为聚阴离子掺杂稳定了

LRM 的结构, 并且保护了 LRM 正极免受电解液腐蚀。如图 6e 所示, Yan 等^[78]利用 DFT 计算, 研究了氯掺杂对 LRM 中氧化还原电位和氧化还原过程的调节机理。结果表明, 氯掺杂可以降低电荷电位, 调节 2 种氧化还原正离子和负离子的比例, 降低 LRM 的带隙。这些调节有利于改善 LRM 材料的安全性、循环稳定性和电压衰减。如图 6f 所示, Song

等^[82]合成了 F⁻掺杂 $\text{Li}[\text{Li}_{1/6}\text{Ni}_{1/6}\text{Co}_{1/6}\text{Mn}_{1/2}]\text{O}_{2-x}\text{F}_x$ ($x=0.00\sim0.07$)样品, 结果表明, 掺杂 F⁻促进了 LRM 正极中 Co^{3+} 和 Mn^{4+} 离子的还原, 可逆容量在第 1 个循环中显著增加。电化学可逆性的增强主要是由于 F⁻掺杂后类 Li_2MnO_3 组分在第一圈循环中效率的提高, 这为提高 LRM 阴极的电化学性能提供了一种新的途径。

阴阳离子共掺杂: 除单原子掺杂外, 多原子共掺杂具有协同优势。如图 6g 所示, Zheng 等^[83]从调控局域电子结构的角度出发, 通过适当提高 Ni 与 Mn 含量和 Na⁺/F⁻共掺杂提高了富锂锰基正极材料中 Li_2MnO_3 相的含量并有效调控了 $\text{Li}^+/\text{Ni}^{2+}$ 混排程度。一方面, Na⁺/F⁻共掺杂和适当提高的 $\text{Li}^+/\text{Ni}^{2+}$ 混排能有效调节富锂锰基正极的局域电子结构, 提高了氧空位形成能并降低了锂离子迁移能垒, 有效稳定了晶格氧、提高了锂离子迁移动力; 另一方面, Li_2MnO_3 相的提高实质上增加了“Li—O—Li”构型的含量, 额外增加的比容量能有效抵消 Na⁺/F⁻共掺杂和 $\text{Li}^+/\text{Ni}^{2+}$ 混排所引起的容量损失, 从而保证了富锂材料的高比容量优势, 又实现了其较好的电压稳定性和优异的高倍率循环性能。Li 等^[84]提出了一种协同策略来同时调控无钴富锂锰基正极材料 $\text{Li}_{1.2}\text{Mn}_{0.6}\text{Ni}_{0.2}\text{O}_2$ 的阴离子和阳离子氧化还原反应, 该策略整合了 Na 掺杂 Li 位、Si 替代 Mn 位。Na⁺掺杂到 Li 层促进了锂离子的传输动力学, 同时由于 Si—O 键的键能更大, 掺杂到过渡金属位点中的 Si^{4+} 增强了层状结构的稳定性, 减少了过渡金属的迁移。该集成策略还适度降低了 TM—O 键的共价性, 改善了阴离子氧化还原化学的可逆性并抑制氧的释放。与未改性的原始样品相比, 正极材料的电压衰减、较差的倍率性能、结构退化和氧气释放等问题均得到了很大缓解。如图 6h 和图 6i 所示, He 等^[80]通过共沉淀法制备出 Na⁺和 SO_4^{2-} 的共掺杂 LRM 正极材料, 既稳定了 LMR 在高脱锂态下的层状结构, 又能有效抑制不可逆的晶格氧释放, 使得 LRM 正极显示出了更好的倍率性能和循环稳定性。

4.3 包覆

LRM 电极材料与液体电解质之间的界面在循环过程中容易发生大量的副反应, 消耗有限的 Li^+ , 导致表面形成不导电、钝化的 CEI 膜。从而降低 Coulombic 效率。CEI 膜阻碍离子迁移, 降低离子电导率, 导致速率性能差。晶体结构退化总是从表面开始, 逐渐扩展到整个晶体, 导致层结构坍塌和电压持续衰减。晶格氧的不可逆释放会导致 LRM 正

极在循环过程中发生表面重构、正极—电解质界面反应、TM 溶解以及微裂纹演化等, 限制了 LRM 正极的商业应用。因此, LRM 电极材料的表面或界面改性工程对于改善界面副反应、抑制氧释放和相变具有重要作用。目前为止, 许多材料, 如 Al_2O_3 ^[85], CeO_2 ^[86], AlF_3 ^[87], Li_2ZrO_3 ^[88], $\text{Li}_4\text{Mn}_5\text{O}_{12}$ ^[89], Mg_2TiO_4 ^[90], C^[91]等, 已被用作表面涂层材料, 并被证明在保持电极/电解质界面的结构稳定性方面是有效的。能够提供快速的离子传导, 从而减轻 LRM 正极材料的电压衰退。

Zhang 等^[86]在无钴 $\text{Li}_{1.2}\text{Mn}_{0.53}\text{Ni}_{0.27}\text{O}_2$ 中设计具有氧缓冲效应的异质外延 CeO_2 界面。实验表征和理论计算表明, 含氧空位的萤石 CeO_2 纳米层抑制了 LRM 正极中不可逆的晶格氧损失和阴极—电解质界面反应。此外, CeO_2 纳米层诱导形成的岩盐界面相和 Ce^{3+} 掺杂在体块中, 这种协同作用稳定了结构的完整性, 提高了氧化还原过程的可逆性, 容量/电压保持率得到了大幅提高。此外, 可以通过构建反尖晶石结构 Mg_2TiO_4 涂层来缓解富锂层状氧化物在深度脱锂状态下的氧释放。Zhang 等^[90]将商用富锂材料 $\text{Li}_{1.2}\text{Mn}_{0.54}\text{Ni}_{0.13}\text{Co}_{0.13}\text{O}_2$ 作为原材料, 通过共沉淀法获得包覆了 Mg_2TiO_4 的富锂材料。 Mg_2TiO_4 涂层在表面层中产生的反向电场可有效抑制体相氧阴离子的向外迁移。同时, 通过密度泛函理论模拟证明, Mg_2TiO_4 涂层可以极大提高富锂材料氧释放的能垒来很好地稳定富 Li 材料的表面氧。改性的富锂电极表现出优异的循环性能, 即使在 2 C 倍率下循环 700 次后, 仍具有约 81% 的高容量保持率, 远优于未经修饰的富锂电极(约 44%)。此外, Mg_2TiO_4 涂层大大降低了富锂材料的电压衰减。此外, 电解液对电极材料表面的破坏是造成电极性能衰减的重要原因。因此, Yang 等^[92]设计了 1 种简单高效的双功能表面处理策略, 利用聚丙烯酸作为 $\text{Li}_{1.2}\text{Ni}_{0.13}\text{Co}_{0.13}\text{Mn}_{0.54}\text{O}_2$ 的粘结剂, 在材料表面形成一层包覆层, 有效减少了电极材料与电解液之间的副反应, 显著抑制了过渡金属离子的溶出。同时, 聚丙烯酸与富锂锰基之间发生 H^+/Li^+ 交换反应, H^+ 嵌入到富锂锰基的晶格中, 在富锂锰基颗粒的表层晶格形成一层质子化层, 抑制了过渡金属离子的迁移。该方法有效提高了富锂锰基的循环稳定性和抑制了电压降。所制备的材料在 500 次充放电循环后仍能拥有 88% 的容量保持率, 100 次循环的电压降仅为 104 mV, 大大优于未经处理的材料。Zhang 等^[88]提出了一种同步锂化的策略在 $\text{Li}_{1.2}\text{Mn}_{0.6}\text{Ni}_{0.2}\text{O}_2$ 界

面包覆了一层快离子导体 Li_2ZrO_3 , 该材料结合了 Li_2ZrO_3 涂层和 Zr^{4+} 掺杂的优点, 具有更高的速率性能和循环稳定性。 Li^+ 导电 Li_2ZrO_3 镀层缓解了表面副反应, 抑制了过渡金属的溶解, 提高了锂离子电导率, 在 1 C 的电流密度下其容量从 139.9 提高到 168.7 mAh/g。更重要的是, $\text{Li}_2\text{ZrO}_3@\text{LMNO}$ 的平均电压提高了 0.15 V, 电压衰减也得到了缓解。Liu 等^[93]在 $\text{Li}_{1.18}\text{Mn}_{0.52}\text{Co}_{0.15}\text{Ni}_{0.15}\text{O}_2$ 包覆了 Li_3PO_4 。 Li_3PO_4 不仅作为一个稳定的保护层, 同时也是快速 Li^+ 通道的网络。改性后的样品初始 ICE 提高约 86%。此外, 与原始样品相比, 在 2.0~4.8 V 的 1 C 速率下, 经过 200 次循环后, 改性样品的容量保持率为 72%。同时, 在 5 C 下改性后的样品放电容量高达 178.4 mAh/g。改性样品的优异性能归因于在初粒子表面形成多功能 Li_3PO_4 改性层, 可显著抑制初粒子与电解质之间的副反应, 从而抑制长期循环过程中的结构转变。此外, 作为一个快速的 Li^+ 通道网络还可以提高 Li^+ 扩散速率。

4.4 缺陷结构设计

正极材料中引入适量的缺陷会改善氧离子参与氧化还原反应的可逆性, 提供良好的离子扩散环境, 促进其电化学性能的提高。Qiu 等^[94]设计了一种气

固界面反应, 在不影响 LRM 正极材料结构完整性的情况下, 通过均匀生成氧空位来精细控制氧活性。理论计算和实验表征结果表明, 氧空位可以提供良好的离子扩散环境, 并显著抑制气体从表面释放。Ma 等^[95]通过 DFT 计算模拟了氧空位周围的电荷密度分布, LRM 中引入的氧空位可导致局部电场的形成, 该电场可加速锂离子在放电和充电过程中的插入/提取, 从而增强电化学反应动力学。Jiang 等^[96]揭示了缺陷态、 Li^+ 扩散和氧氧化还原反应之间的关联。结果表明表面存在缺陷微观结构具有快速的 Li^+ 扩散系数和优越的阳离子氧化还原活性\动力学。Lin 等^[97]设计出一种简单而有效的双功能尿素热处理策略, 如图 7a 所示, 在 LRM 正极材料 $\text{Li}_{1.87}\text{Mn}_{0.94}\text{Ni}_{0.19}\text{O}_3$ 表面引入适量氧空位, 部分还原锰离子(图 7b), 从而活化富锂相, 且提高了锂离子的提取速度, 并减少了激活过程中的析氧。同时, 尿素的热分解会原位生成独特的氮化碳保护层, 有效减少了电极材料与电解液之间的副反应, 显著抑制了过渡金属离子的溶出。该方法有效提高了富锂材料的激活速率, 并显著抑制了其容量/电压衰减。如图 7c 所示, 所制备出的经尿素处理后的富锂材料, 可在 45 次充放电循环后被完全激活至 270 mAh/g

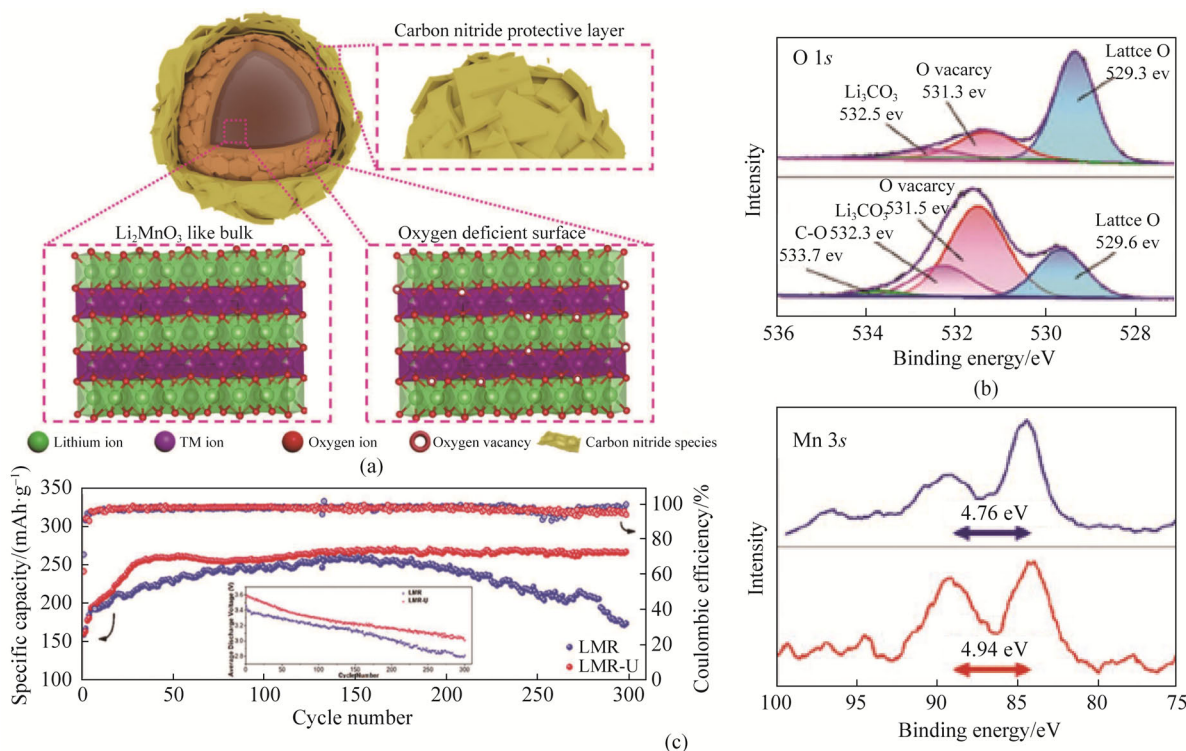


图 7 (a) 富锂正极材料双功能尿素热处理示意图^[97]; (b) XPS 对氧、锰元素的高分辨谱图; (c) 300 次循环后材料的容量/电压/Coulomb 效率曲线

Fig. 7 (a) Schematic diagram of heat treatment of dual-function urea for lithium-rich cathode material^[97]. (b) XPS high resolution spectra of oxygen and manganese. (c) Capacity/voltage/Coulomb efficiency curves of materials after 300 cycles

比容量, 远快于未经处理的材料(在 150 次循环后才被完全激活至 255 mAh/g 比容量)。此外, 经尿素处理后的富锂材料及时在 300 次充放电循环后仍能拥有 98.49% 的容量保持率和 84.34% 的电压保持率, 大大优于未经处理的电极材料。Li 等^[98]提出了引入氧空位和尖晶石相以调控富锂正极材料阴离子和阳离子氧化还原可逆性的策略, 氧空位的引入首先降低了 TM—O 的共价性和 O2p 能带态密度, 从而缓解了氧离子氧化还原过程中不可逆的氧释放。其次, 氧空位诱导形成的尖晶石相, 由于其三维 Li⁺通道和扩大的 Li 层层间距, 不仅提高了 Li 离子的导电性和迁移能力, 而且提高了结构的稳定性。第三, 第一性原理计算进一步表明改性后样品的过渡金属元素周围存在更多离域电子, 加剧了 MnO₆ 八面体畸变, 使本来无电化学活性的 Mn 离子在首圈充放电过程中被激活, 参与电荷补偿, 贡献额外容量。改性样品的初始比容量、ICE、循环稳定性和电压衰减均因不可逆氧释放被抑制而显著提高。Guo 等^[99]提出了一种简便的油酸(OA)辅助界面工程策略来构筑具有阴阳离子双缺陷和原位表面重构层的 LRM 正极材料。理论计算结果表明, 引入的阴阳离子双缺陷能够降低 Li⁺的扩散势垒来提高 Li⁺扩散系数, 原位表面重构层可以诱导内部自建电场来稳定表面晶格氧。阳离子/阴离子双缺陷和原位表面重构层通过简便的 OA 辅助界面工程引入 LRM, 可以将 ICE 从 84.1% 精确控制到 100.7%, 并且在 0.1 C 时具有非常高的比容量(330 mAh/g), 具有 1 143 Wh/kg 的能量密度, 以及出色的倍率性能。

4.5 梯度成分设计

LRM 正极材料的梯度设计可分为半浓度梯度和全浓度梯度。Yang 等^[100]采用共沉淀法成功制备了平均成分为 Li_{1.13}[Mn_{0.534}Ni_{0.233}Co_{0.233}]_{0.87}O₂ 的球形富锂层状正极材料。在该材料中, 每个颗粒由 1 个内芯和 1 个稳定的浓度梯度外层组成, 在外层中锰含量逐渐增加。浓度梯度材料表现出典型的层状结构, 并存在单斜的 Li₂MnO₃ 型集成组分(图 8a 和图 8b)。如图 8c 和图 8d 所示, 从 SEM 截面图像可以看出, 浓度梯度的颗粒非常均匀, 内芯与浓度梯度的外层之间没有明显的缝隙。此外, 通过能量色散 X 射线光谱仪分析, Mn、Ni 和 Co 的浓度在整个核内几乎保持不变, Mn 的浓度在粒子的外层逐渐增加(图 8e 和图 8f)。浓度梯度材料性能的提高是由于其外层富锰浓度梯度的稳定。浓度梯度 Li_{1.13}[Mn_{0.534}Ni_{0.233}Co_{0.233}]_{0.87}O₂ 正极在 0.5 C 的电流

密度下循环 100 圈后, 容量保持率为 97.2%。Zhu 等^[101]提出了 LRM 中从“锂丰富度”到“锂贫乏度”的锂梯度概念, 在 700 °C 下熔融钼酸盐辅助的 LiO 萃取过程中, 产生了共晶格但深度(*r*)依赖的 Li_{1+x(r)}M_{1-x(r)}O₂ 颗粒, 具有富含 Li (*x*≈0.2)的内部, 而表面为贫锂(*x*≈-0.05), 中间为连续的梯度(图 8g)。颗粒表面形成的锂离子贫乏区降低了表面区域 TM 的氧化状态, 促进了阳离子氧化还原活性, 从而限制了氧氧化还原活性。此外, 粒子中间的富锂区保证了晶格氧的可逆和丰富的阴离子氧化还原反应。

梯度富锂单晶消除了氧气释放到电解质中的现象, 同时仍然允许存在稳定的 O 氧化还原的贡献。在循环期间, 金属价态和晶体结构都得到很好的维持。梯度正极在 0.2 C 下进行 200 次循环后, 仍然具有 843 Wh kg⁻¹ 的能量密度, 而在 1 C 下进行 100 次循环后, 仍有 808 W·h·kg⁻¹ 的能量密度, 并且几乎没有氧气释放和电解质消耗。此外, 这种高温免疫处理方法可以用来萃取其他元素, 以避免电池中的不利表面反应。Ju 等^[102]采用乙醇辅助共沉淀法制备了含全梯度化合物的 LRM 正极。设计合理的过程涉及过渡金属离子的梯度分布, 其中 Ni 含量不断增加, Mn 含量逐渐减少, Co 保持在较低水平。在合成过程中使用乙醇调整了样品的表面状态, 进一步提高了样品的速率性能。全梯度正极不仅提供了优越的循环容量, 而且由于在 Li₂MnO₃ 降低的情况下, 输出层的 Ni/Mn 比例较高, 从而提高了工作电压, 减轻了电压衰减。Wu 等^[103]利用共沉淀法制备了全浓度梯度富锂锰基层状氧化物正极材料, 并实现了梯度调控与性能优化。如图 8h 所示, 他们设计了 3 种全浓度梯度的富锂材料, 它们具备不同的梯度变化斜率, 分别为低(S1)、中(S2)、高(S3) 3 种斜率, 其过渡金属(Mn, Ni, Co)梯度的斜率从 S1 到 S3 逐渐增大。在 1 C 电流密度和 2.0–4.6 V 的测试条件下, S2 材料循环 200 圈之后容量保持率达到 88.4% (图 8i), 每圈的电压衰减为 0.8 mV (图 8j), 稳定了材料的能量密度。对 200 圈循环后材料进行结构表征(XRD 与 STEM), S1 出现了明显的尖晶石结构转变, 而 S2 和 S3 依旧保持完好的层状结构, 说明梯度设计有效抑制了体相尖晶石相转变, 从而改善了富锂材料的电化学性能。另外, DSC 和高温同步辐射原位 XRD 的结果表明(图 8k), S2 和 S3 材料在 4.4 和 4.8 V 状态下热释放较 S1 有明显减少, 4.8 V 状态下发生结构转变的温度也提高到了 285 °C 和 325 °C, 充分说明梯度设计可以有效提高

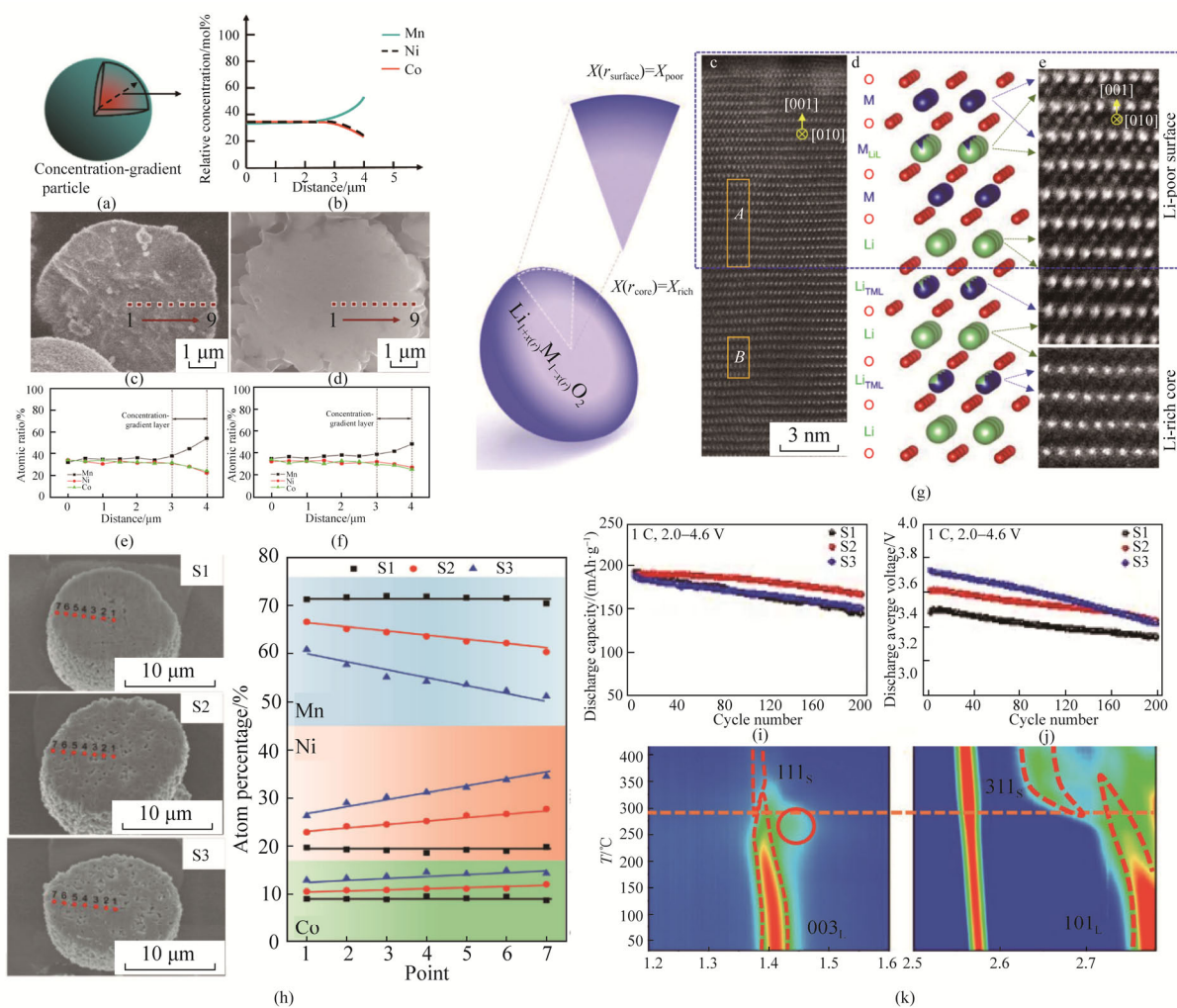


图 8 (a) 浓度梯度粒子示意图; (b) Mn、Ni 和 Co 从粒子中心到表面的相对浓度的理想浓度剖面; (c) 浓度梯度 $[\text{Mn}_{0.534}\text{Ni}_{0.233}\text{Co}_{0.233}]\text{CO}_3$ 前驱体和 (d) 其相应的锂氧化物 $\text{Li}_{1.13}[\text{Mn}_{0.534}\text{Ni}_{0.233}\text{Co}_{0.233}]_{0.87}\text{O}_2$ 的截面 SEM 图像; (e) 前驱体颗粒和 (f) 最终的锂氧化物颗粒截面上 1–9 点 EDXS 成分变化^[100]; (g) $\text{Li}_{1+x(r)}\text{M}_{1-x(r)}\text{O}_2$ 颗粒从富锂主体到贫锂表面的连续梯度结构设计^[101]; (h) 3 种不同梯度变化的富锂材料及其过渡金属(Mn, Ni, Co)分布; (i) 循环性能; (j) 电压衰减; (k) 高温同步辐射原位 XRD^[103]

Fig. 8 (a) Concentration gradient particle diagram. (b) Ideal concentration profile describing the relative concentrations of Mn, Ni, and Co from the particle center to the surface. (c) Cross-sectional SEM images of concentration-gradient $[\text{Mn}_{0.534}\text{Ni}_{0.233}\text{Co}_{0.233}]\text{CO}_3$ precursor and (d) its corresponding lithiated oxide $\text{Li}_{1.13}[\text{Mn}_{0.534}\text{Ni}_{0.233}\text{Co}_{0.233}]_{0.87}\text{O}_2$. (e) EDXS compositional change from the cross-section of precursor particle and (f) final lithiated oxide particle on the labeled points 1 through 9^[100]. (g) Continuous gradient structure design of $\text{Li}_{1+x(r)}\text{M}_{1-x(r)}\text{O}_2$ particles from Li-rich body to Li-poor surface^[101]. (h) The distribution of transition metals (Mn, Ni, Co) in three different gradients of Li-rich materials. (i) Cycle performance. (j) Voltage decay. (k) High temperature synchrotron radiation in situ XRD^[103]

富锂材料的热稳定性, 进一步印证了梯度设计的优势。然而, 较大的梯度变化会使材料内部产生较大的电化学应力, 对电化学性能产生负作用, 这也是今后设计梯度材料时值得注意的一点。

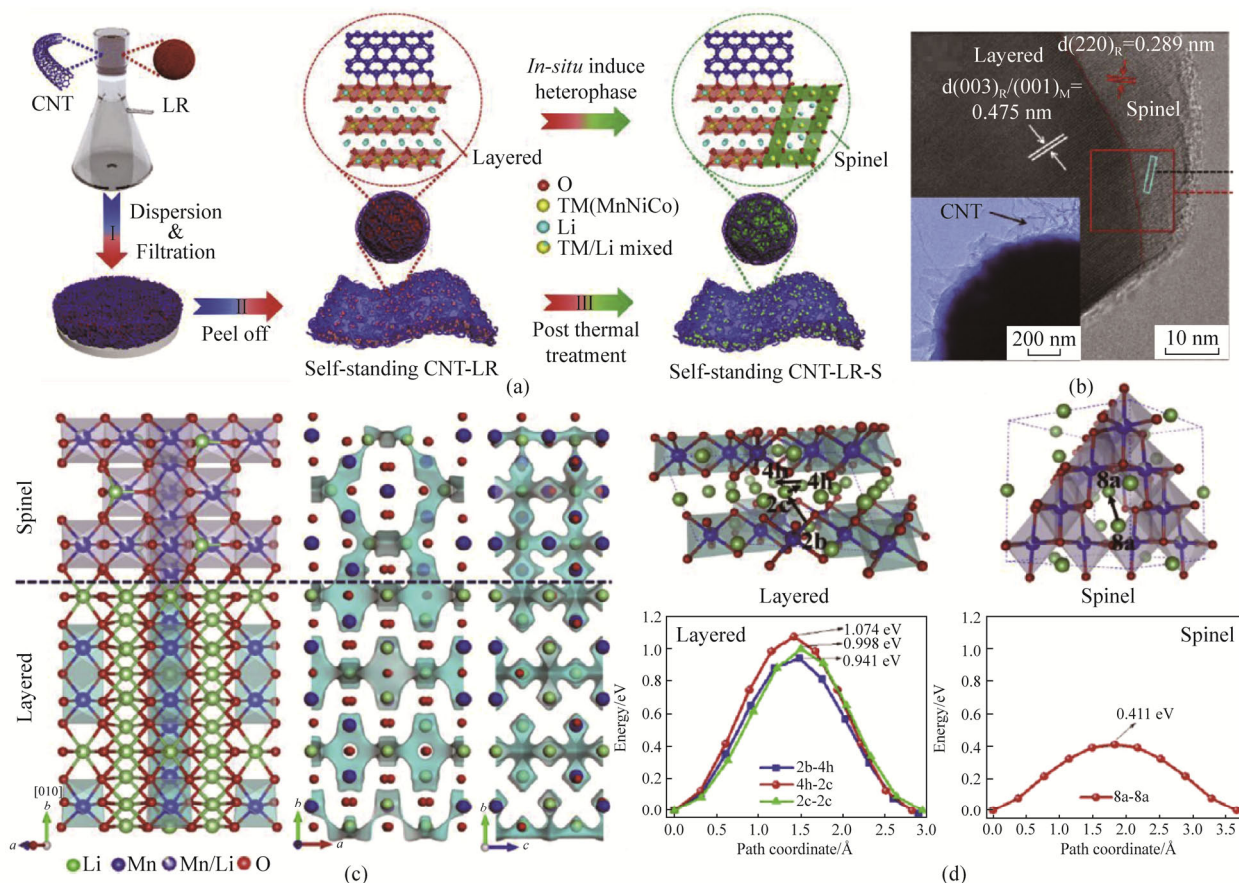
4.6 层状/尖晶石异质结构构建

富锂尖晶石 $\text{Li}_4\text{Mn}_5\text{O}_{12}$ 因其独特的结构(氧密排六方、3D 锂离子扩散通道)具有优良的锂离子传输特性与微弱的姜泰勒效应, 尖晶石状结构在长周期过程中能够保持良好的结构稳定性, 因此, 引入尖

晶石状结构是改善 LRM 电极材料的 Li^+ 扩散动力学和表面稳定的一种有效方法。Yu 等^[104] 采用非惰性气氛低温烧结, 通过碳纳米管(CNT)的化学活化作用, 诱导富锂材料颗粒表面原位形成层状尖晶石异质结构(图 9a)。通过 HR-TEM 可以看到在 LRM 表面形成了尖晶石相(图 9b)。结合 DFT 与价键理论计算模拟锂离子在层状-尖晶石异质界面结构中的扩散网络与扩散势垒(图 9c), 发现尖晶石的三维锂离子扩散网络有利于扩展材料中锂离子的扩散路径,

并有效降低锂离子的扩散势垒, 有利于缓解本征材料动力学迟缓的问题(图 9d)。碳纳米管骨架和离子导电异质外延尖晶石结构(CNT-LR-S)改性 LRM 正极材料作为锂离子电池正极时, 具有优异的电化学性能, 在 0.1 C 下其能量密度为 1077 Wh/kg。10 C 倍率下仍有 195 mAh/g 的放电比容量。在 1 C 的电流密度下循环 200 次, 放电比容量保持率为 92.3%。此外, Chen 等^[105]采用联动-功能化改性策略改性富锂锰基正极材料($\text{Li}_{1.2}\text{Mn}_{0.54}\text{Ni}_{0.13}\text{Co}_{0.13}\text{O}_2$), 通过 Ce 掺杂诱导形成富锂尖晶石 $\text{Li}_4\text{Mn}_5\text{O}_{12}$ 相, 形成富相边界的多相区域, 进而形成内建电场, 抑制氧阴离子的外迁与促进电荷转移。通过 DFT 计算分析了内建电场的形成与作用机制, 原始样品经联动改性后, 最内层为 LRM, 过渡层为 $\text{Li}_4\text{Mn}_5\text{O}_{12}$, 最外层为 Li_2CeO_3 。由于诱导尖晶石相的出现, 样品的首次 Coulomb 效率高达 91.8%, 表明 Ce 掺杂

诱导形成富锂尖晶石 $\text{Li}_4\text{Mn}_5\text{O}_{12}$ 相可以有效提出初始库伦效率。改性后的样品在 1 C 电流密度下循环 300 次后, 容量保持率高达 90.7%。态密度(DOS)结果表明, 改性后的样品电导率显著提升, 有利于改善其综合电化学性能。通常, 不同类型的半导体材料整合为异质结复合材料时, 静电势差会引起电荷重排, 通过形成内建电场达到电荷平衡。电子聚集在 LRM 一侧, 空穴聚集在 $\text{Li}_4\text{Mn}_5\text{O}_{12}$ 一侧, 电子聚集在 LRM 一侧可以减缓氧阴离子氧化, 抑制氧阴离子外迁。Liu 等^[106]通过 $\text{Ce}_x\text{Sn}_{1-x}\text{O}_{2-\delta}$ 包覆层的修饰诱导了表面尖晶石 $\text{Li}_4\text{Mn}_5\text{O}_{12}$ 相的产生。尖晶石结构的形成有利于基体材料晶格的稳定, 并通过独特的三维扩散路径促进 Li^+ 在表面区域的扩散。与原始材料相比, 改性后材料的首次 ICE 提高到了 92.77%, 而原始样品首次 ICE 为 79.71%。



Note: CNT stands for carbon nanotubes; LR stands for lithium-rich materials; S stands for spinel structure; 2b-4h, 4h-2c and 2c-2c represent different lithium ion diffusion paths; 2b, 2c and 4h represent different lithium sites.

图 9 (a) CNT/尖晶石混合导电层改性自支撑 LRM 正极的制备流程示意图; (b) CNT-LR-S 样品的 HR-TEM 图; (c) 结合 DFT 与价键理论计算所得锂离子扩散网络; (d) 层状、尖晶石结构中锂离子沿不同扩散路径的迁移活化能计算^[104]

Fig. 9 (a) Schematic diagram of preparation process of CNT/spinel hybrid conductive layer modified self-supported LRM cathode. (b) HR-TEM images of CNT-LR-S samples. (c) The lithium ion diffusion network was calculated by combining DFT and valence bond theory. (d) Calculation of migration activation energies of Lithium ions in layered and spinel structures along different diffusion paths^[104]

4.7 电解液添加剂

在 LRM 正极材料中,除了材料本身的改性之外,通过在电解液中添加添加剂也是解决电压衰减和结构不稳定等问题的一种很有前途的策略。高工作电压(>4.6 V)导致传统碳酸酯基电解液在 LRM 表面严重分解,形成不均匀、不稳定和无保护性的正极-电解液界面(CEI),阻碍 Li^+ 扩散并降低电化学效率。因此,电解液添加剂通过原位调控 CEI 的物理/化学结构/特性,为优化电池性能提供一种简便有效的方法。在 LRM 第一次充电期间,4.6~4.8 V 的高截止电压会导致 LiPF_6 /碳酸盐基电解质的严重氧化分解,这通常发生在 4.3 V 以上。这一过程消耗了电池中有限的锂离子源,并在正极材料表面形成了不均匀的 CEI 层。Zhu 等^[107]研究了 $\text{LiF}_2\text{BC}_2\text{O}_4$ (LiDFOB) 作为电解液添加剂对 LRM 正极电化学性能的影响。LiDFOB 添加剂在正极材料表面形成了钝化层,限制

了由于剧烈的电解质分解而导致的 TM 离子的溶解。这种缓冲效应显著降低了电池阻抗,200 次循环后,不可逆容量损失从 73%降低到 35%。Lim 等^[108]使用三甲基甲硅烷基磺酸酯(TMSOMs)多功能添加剂,其中含有 $-\text{SO}_3-$ 和 $\text{Si}-\text{O}$ 官能团。磺酸盐的电化学氧化作用可在 LRM 电极表面形成稳定的保护层,有效地减少电解液的氧化分解,防止电子从电解液向电极的连续转移。此外,基于 Si 和 F 之间的强亲和力, $\text{Si}-\text{O}$ 组分可以有效地去除电解液中多余的 F,这将大大减少 F 与 TMs 的反应。Xiao 等^[109]选择双(草酸)硼酸锂(LiBOB)作为稳定 LRM 正极材料的有效界面添加剂。该 LRM 正极在 0.5 C 的电流密度下循环 100 次后容量保持率达到 96.4%,明显优于没有任何添加剂的样品。根据实验和计算结果,提出 LiBOB 对提高 LRM 稳定性的贡献如图 10a 所示。在 0.1 mol/L 的 LiBOB 添加剂中,氧自由基倾向于

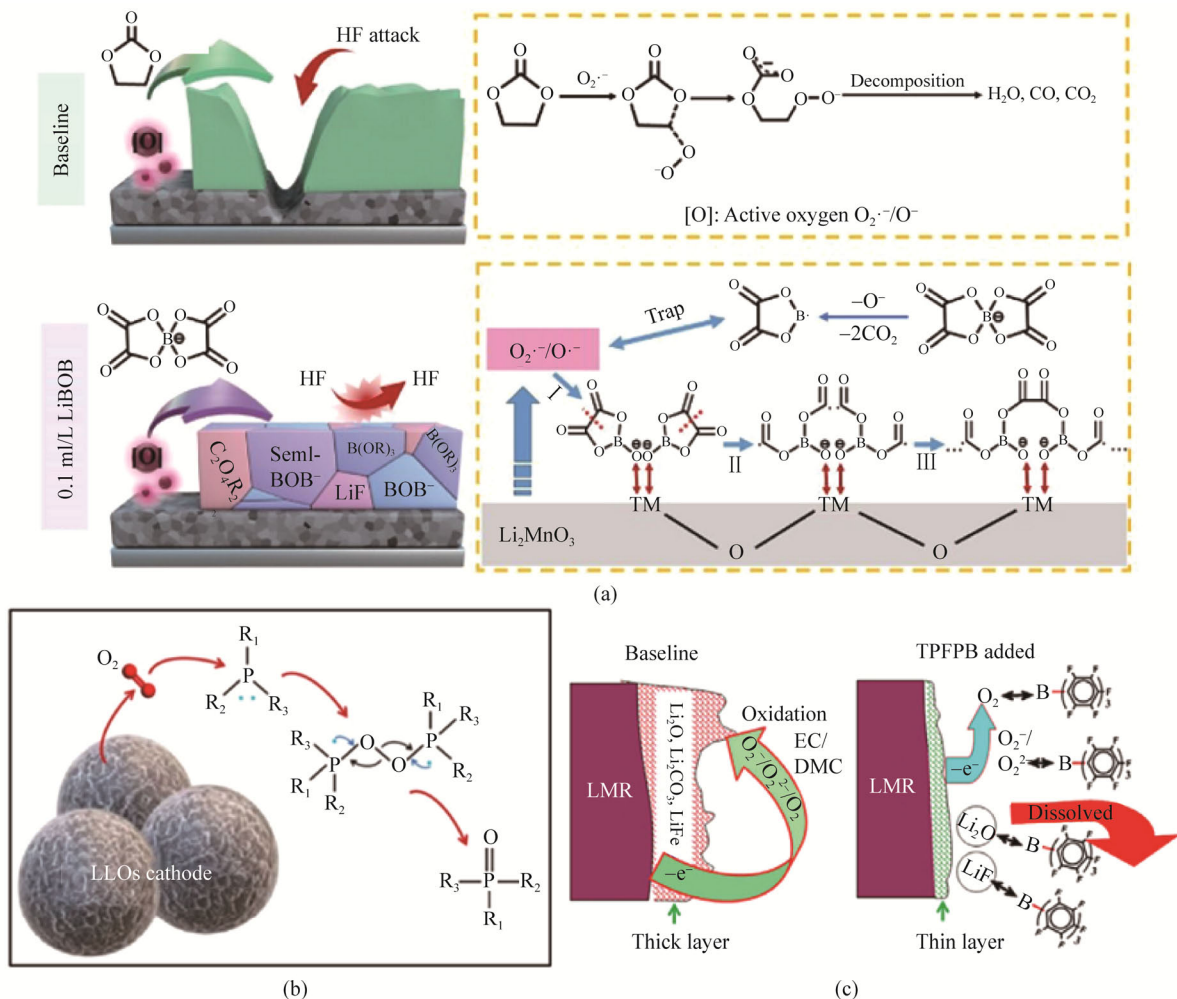


图 10 (a) 含有 LiBOB 添加剂的电解液对 LRM 的保护作用和可能的反应机制^[109]; (b) 亚磷酸酯清除 O_2 的反应机理^[110]; (c) TFPBP 的作用机制方案^[111]

Fig. 10 (a) Protective effect of electrolyte containing LiBOB additive on LRM and possible reaction mechanism^[109]. (b) Reaction mechanism of O_2 removal by phosphite esters^[110]. (c) The mechanism scheme of TFPBP^[111]

与 B 结合形成 B—O 阴离子, 减缓电解液氧化。B—O 阴离子和 TMs 阳离子被化学吸附在 LLO 表面(过程 I); 然后, B—O 阴离子可能经历 C—C 裂解形成自由基(过程 II); 最后, 2 个相邻的 F_2BOCO 自由基可以相互作用, 在过程 II 中产生的一对自由基将重组形成“蟹状”结构(过程 III)。

此外, 选择的电解质添加剂可以有效去除活性氧自由基, 这是解决晶格氧释放的必要手段。Lee 等^[110]通过理论计算、电化学评估和结构表征研究 LRM 与亚磷酸三乙酯(TEPi)之间的相互作用。在充电过程中, TEPi 与 Li^+ 的结合能高于 EC 和 DMC 溶剂, 说明 TEPi 比溶剂更容易吸附在 LRM 上。与溶剂相比, TEPi 与氧的结合能更大, 因此, TEPi 通过捕获氧优先被氧化, 在 LRM 正极上形成保护层(图 10b), 减少氧的释放。Zheng 等^[111]引入了三羟甲基氨基甲烷硼烷液($C_6F_5)_3B(TPFPB)$ 作为 $Li_{1.2}Ni_{0.2}Mn_{0.6}O_2$ 正极材料的电解质添加剂。从 Li_2MnO_3 组分中释放出的活性氧(O_2^-/O_2^{2-})不利于晶体结构的稳定性, 并诱导电解质的分解。在这种情况下, TPFPB 有望捕获这些氧气, 并避免它们与电解液进一步反应(图 10c)。此外, 其他副反应产物也溶于 TPFPB 中。因此, 界面稳定性增强。得益于这些优势, 添加 0.2 mol/L TPFPB 的碳酸盐基电解质可以显著提高 LRM 的放电能力和循环稳定性。电解质添加剂可以提高 LRM 的循环性能, 稳定电极/电解质界面。然而, 大多数电解质添加剂价格昂贵, 一般不适合大规模商业化。此外, 一些电解液添加剂对电池的其他部件(如电流收集器)具有很强的腐蚀性。在实际应用之前, 这些问题需要进一步解决。

5 总结与展望

LRM 层状氧化物正极材料具有超高的比容量和能量密度, 是下一代锂离子电池正极的候选材料。经过几十年的研究, 在晶体结构、电化学反应和降解机理等方面取得了很大的进展, LRM 的电化学性能也得到提高。然而, LRM 正极在循环过程中的不可逆相变和氧释放等缺陷导致电化学性能持续衰退, 严重阻碍了 LRM 正极的商业化。因此, LRM 正极材料要从实验室走向工厂, 从工厂走向市场, 还需解决以下技术难题及科学问题: 1) 利用先进的计算和表征技术, 包括原位 X 射线技术、原位光学技术和原位电子成像技术等, 加强对晶体结构、电化学反应和降解机理的理解。通过抑制不可逆氧损失及结构转变, 进一步调整可逆氧活度以增加可逆

容量和 ICE (实际应用中至少大于 90%); 2) 目前对于 LRM 正极高容量的解释仍值得探索, 除氧阴离子氧化还原反应机理外, 还有前面提到的高价锰氧化机理。可以设计一种利用高氧化态而不诱导过渡金属迁移的正极材料, 或者设计一种易于可逆迁移的材料以实现令人满意的电化学性能; 3) 单一的策略通常只能解决特定的问题, 实现有限的改进, 这很难满足多个需求。在实际应用中, 正极材料所面临的环境和挑战往往是多方面的。因此, 需深入研究影响富锂材料性能的改性机理(如形貌设计调控、掺杂、包覆、缺陷结构设计、梯度成分设计、层状/尖晶石异质结构构建), 制定多种改性方法的综合应用和集成策略; 4) 由于钴的高成本和毒性, 无钴 LRM 正极材料受到广泛关注。应从成分设计的角度出发, 优先选择具有氧化还原活性的过渡元素, 并基于理论计算筛选理想元素, 开发无钴 LRM 正极材料; 5) 解决实际应用和安全性问题。目前研究的 LRM 正极主要通过半电池来研究, 在实际应用中很难评价其真正的电化学性能。因此, 应在全电池研究方面作出更多努力, 如选择合适的负极材料和开发有效的高电压电解液等。此外, LRM 的安全问题、热失控、气体析出和其他可能的副反应也是实际应用中需要解决的关键问题。

参考文献:

- [1] NITTA N, WU F, LEE J T, et al. Li-ion battery materials: present and future[J]. *Mater Today*, 2015, 18(5): 252–264.
- [2] GOODENOUGH JOHN B. Energy storage materials: A perspective[J]. *Energy Storage Mater*, 2015, 1: 158–161.
- [3] GOODENOUGH J B. How we made the Li-ion rechargeable battery[J]. *Nat Electron*, 2018, 1(3): 204–204.
- [4] XIE J, LU Y C. A retrospective on lithium-ion batteries[J]. *Nat Commun*, 2020, 11(1): 1–4.
- [5] KALLURI S, YOON M, JO M, et al. Surface engineering strategies of layered $LiCoO_2$ cathode material to realize high-energy and high-voltage Li-ion cells[J]. *Adv Energy Mater*, 2017, 7(1): 1601507.
- [6] WANG B, LIU T, LIU A, et al. A hierarchical porous $C@LiFePO_4$ /carbon nanotubes microsphere composite for high-rate lithium-ion batteries: combined experimental and theoretical study[J]. *Adv Energy Mater*, 2016, 6(16): 1600426.
- [7] ZHENG J C, YANG Z, HE Z J, et al. *In situ* formed $LiNi_{0.8}Co_{0.15}Al_{0.05}O_2@Li_4SiO_4$ composite cathode material with high rate capability and long cycling stability for lithium-ion batteries[J]. *Nano Energy*, 2018, 53: 613–621.
- [8] YE Z C, QIU L, YANG W, et al. Nickel-rich layered cathode materials for lithium-ion batteries[J]. *Chem A Eur J*, 2021, 27(13): 4249–4269.
- [9] ROSSOUW M H, THACKERAY M M. Lithium manganese oxides from Li_2MnO_3 for rechargeable lithium battery applications[J]. *Mater Res Bull*, 1991, 26(6): 463–473.
- [10] THACKERAY M M, KANG S H, JOHNSON C S, et al.

- Li_2MnO_3 -stabilized LiMO_2 ($M=\text{Mn}, \text{Ni}, \text{Co}$) electrodes for lithium-ion batteries[J]. *J Mater Chem*, 2007, 17(30): 3112–3125.
- [11] FREIRE M, KOSOVA N V, JORDY C, et al. A new active Li–Mn–O compound for high energy density Li-ion batteries[J]. *Nat Mater*, 2016, 15(2): 173–177.
- [12] 刘日鑫, 张振杰, 李浩宇, 等. 高比能锂离子电池富锂正极材料研究进展[J]. *硅酸盐学报*, 2020, 50(1): 71–83.
- LIU R X, ZHANG Z J, LI H J, et al. *J Chin Ceram Soc*, 2020, 50(1): 71–83.
- [13] 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.
- [14] BARENO J, LEI C H, WEN J G, et al. Local structure of layered oxide electrode materials for lithium-ion batteries[J]. *Adv Mater*, 2010, 22(10): 1122–1127.
- [15] 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.
- [16] 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.
- [17] ZHOU C X, WANG P B, ZHANG B, et al. Formation and effect of residual lithium compounds on Li-rich cathode material $\text{Li}_{1.35}[\text{Ni}_{0.35}\text{Mn}_{0.65}]\text{O}_2$ [J]. *Acs Appl Mater Interfaces*, 2019, 11(12): 11518–11526.
- [18] CROY J R, BALASUBRAMANIAN M, GALLAGHER K G, et al. Review of the U. S. department of energy’s “deep dive” effort to understand voltage fade in Li- and Mn-rich cathodes[J]. *Accounts Chem Res*, 2015, 48(11): 2813–2821.
- [19] ZHAO S Q, YAN K, ZHANG J Q, et al. Reaction mechanisms of layered lithium-rich cathode materials for high-energy lithium-ion batteries[J]. *Angew Chem Intl Edn*, 2021, 60(5): 2208–2220.
- [20] YU H J, ZHOU H S High-energy cathode materials (Li_2MnO_3 - LiMO_2) for lithium-ion batteries[J]. *J Phys Chem Lett*, 2013, 4(8): 1268–1280.
- [21] 张祖豪, 丁晓凯, 罗冬, 等. 富锂锰基层状氧化物正极材料面临的挑战及解决方案[J]. *储能科学与技术*, 2021, 10(2): 408–424.
- ZHANG Z H, DING X K, LUO D, et al. *Energy Storage Sci Technol* (in Chinese), 2021, 10(2): 408–424.
- [22] MENG Y, CEDER G, GREY C, et al. Cation ordering in layered O_3 $\text{Li}[\text{Ni}_x\text{Li}_{1/3-2x/3}\text{Mn}_{2/3-x/3}]\text{O}_2$ ($0 \leq x \leq 1/2$) compounds[J]. *Chem Mater*, 2005, 17(9): 2386–2394.
- [23] STOREY C, KARGINA I, GRINCOURT Y, et al. Electrochemical characterization of a new high capacity cathode[J]. *J Power Sources*, 2001, 97(8): 541–544.
- [24] JARVIS K A, DENG Z Q, 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.
- [25] 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(1): 1–10.
- [26] THACKERAY M M, JOHNSON C S, VAUGHEY J T, et al. Advances in manganese-oxide ‘composite’ electrodes for lithium-ion batteries[J]. *J Mater Chem*, 2005, 15(23): 2257–2267.
- [27] YU H J, ISHIKAWA R, SO Y G, 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.
- [28] ZHAO S, YAN K, ZHANG J, et al. Reaction mechanisms of layered lithium-rich cathode materials for high-energy lithium-ion batteries[J]. *Angew Chem Int Ed*, 2021, 60(5): 2208–2220.
- [29] SATHIYA M, ROUSSE G, RAMESHA K, et al. Reversible anionic redox chemistry in high-capacity layered-oxide electrodes[J]. *Nat Mater*, 2013, 12(9): 827–835.
- [30] LI X, QIAO Y, GUO S, et al. Direct visualization of the reversible O^{2-}/O^- redox process in Li-rich cathode materials[J]. *Adv Mater*, 2018, 30(14): 1705197.
- [31] YU Y, KARAYAYLALI P, SOKARAS D, et al. Towards controlling the reversibility of anionic redox in transition metal oxides for high-energy Li-ion positive electrodes[J]. *Energy Environ Sci*, 2021, 14(4): 2322–2334.
- [32] 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(8): 639–646.
- [33] WANG J, HE X, PAILLARD E, et al. Lithium- and manganese-rich oxide cathode materials for high-energy lithium ion batteries[J]. *Adv Energy Mater*, 2016, 6(21): 1600906.
- [34] 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.
- [35] YANG Y, QU X, ZHANG X, et al. Higher than 90% initial coulombic efficiency with staghorn-coral-like 3D porous LiFeO_{2-x} as anode materials for Li-ion batteries[J]. *Adv Mater*, 2020, 32(22): 1908285.
- [36] LI J, ZHANG L, YU L, et al. Understanding interfacial properties between Li-rich layered oxide and electrolyte containing triethyl borate[J]. *J Phys Chem C*, 2016, 120(47): 26899–26907.
- [37] MOHANTY D, LI J, ABRAHAM D P, 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.
- [38] GU M, BELHAROUAK I, ZHENG J, 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.
- [39] HU E, YU X, LIN R, et al. Evolution of redox couples in Li- and Mn-rich cathode materials and mitigation of voltage fade by reducing oxygen release[J]. *Nat Energy*, 2018, 3(8): 690–698.
- [40] SUN G, YU F D, QUE L F, et al. Local electronic structure modulation enhances operating voltage in Li-rich cathodes[J]. *Nano Energy*, 2019, 66: 2211–2855.
- [41] LI X, TANG M, FENG X, et al. Lithiation and delithiation dynamics of different Li sites in Li-rich battery cathodes studied by operando nuclear magnetic resonance[J]. *Chem Mater*, 2017, 29(19): 8282–8291.
- [42] GAO Y, WANG X, MA J, et al. Selecting substituent elements for Li-rich Mn-based cathode materials by density functional theory (DFT) calculations[J]. *Chem Mater*, 2015, 27(9): 3456–3461.

- [43] YU H, SO Y G, KUWABARA A, et al. Crystalline grain interior configuration affects lithium migration kinetics in Li-rich layered oxide[J]. Nano Lett, 2016, 16(5): 2907–2915.
- [44] CHEN L, SU Y, CHEN S, et al. Hierarchical $\text{Li}_{1.2}\text{Ni}_{0.2}\text{Mn}_{0.6}\text{O}_2$ nanoplates with exposed {010} planes as high-performance cathode material for lithium-ion batteries[J]. Adv Mater, 2014, 26(39): 6756–6760.
- [45] 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.
- [46] JIN X, XU Q, YUAN X, et al. Synthesis, characterization and electrochemical performance of $\text{Li}[\text{Li}_{0.2}\text{Mn}_{0.54}\text{Ni}_{0.13}\text{Co}_{0.13}]\text{O}_2$ cathode materials for lithium-ion batteries[J]. Electrochim Acta, 2013, 114: 605–610.
- [47] CHEN J, ZOU G Q, DENG W T, et al. Pseudo-bonding and electric-field harmony for Li-rich Mn-based oxide cathode[J]. Adv Funct Mater, 2020, 30(46): 2004302.
- [48] LI J, KLOEPSCH R, STAN M C, et al. Synthesis and electrochemical performance of the high voltage cathode material $\text{Li}[\text{Li}_{0.2}\text{Mn}_{0.56}\text{Ni}_{0.16}\text{Co}_{0.08}]\text{O}_2$ with improved rate capability[J]. J Power Sources, 2011, 196(10): 4821–4825.
- [49] 李文明, 邱茂琴, 杨泽恒, 等. 共沉淀法制备锂离子电池 $0.5\text{Li}_2\text{Mn}_30.5\text{LiCo}_5\text{Mn}_{0.5}\text{O}_2$ 富锂锰基正极材料[J]. 硅酸盐学报, 2020, 48(2): 174–181.
- LI W M, QIU M Q, YANG Z H, et al. J Chin Ceram Soc, 2020, 48(2): 174–181.
- [50] ZHAO C H, KANG W P, XUE Q B, et al. Polymerization-pyrolysis-assisted nanofabrication of solid solution $\text{Li}_{1.2}\text{Ni}_{0.13}\text{Co}_{0.13}\text{Mn}_{0.54}\text{O}_2$ for lithium-ion battery cathodes[J]. J Nanoparticle Res, 2012, 14(12): 1–9.
- [51] SONG B H, LAI M O, LIU Z W, et al. Graphene-based surface modification on layered Li-rich cathode for high-performance Li-ion batteries[J]. J Mater Chem A, 2013, 1(34): 9954–9965.
- [52] DONG S D, ZHOU Y, HAI C X, et al. Understanding electrochemical performance improvement with Nb doping in lithium-rich manganese-based cathode materials[J]. J Power Sources, 2020, 462: 228185.
- [53] LUO D, FANG S H, YANG L, et al. Improving the electrochemical performance of layered Li-rich transition-metal oxides by alleviating the blockade effect of surface lithium[J]. J Mater Chem A, 2016, 4(14): 5184–5190.
- [54] DU C Q, ZHANG F, MA C X, et al. Synthesis and electrochemical properties of $\text{Li}_{1.2}\text{Mn}_{0.54}\text{Ni}_{0.13}\text{Co}_{0.13}\text{O}_2$ cathode material for lithium-ion battery[J]. Ionics, 2016, 22(2): 209–218.
- [55] KIM G Y, YI S B, PARK Y J, et al. Electrochemical behaviors of $\text{Li}[\text{Li}_{(1-x)/3}\text{Mn}_{(2-x)/3}\text{Ni}_{x/3}\text{Co}_{x/3}]\text{O}_2$ cathode series ($0 < x < 1$) synthesized by sucrose combustion process for high capacity lithium ion batteries[J]. Mater Res Bull, 2008, 43(12): 3543–3552.
- [56] LEE Y, KIM M G, CHO J. Layered $\text{Li}_{0.88}[\text{Li}_{0.18}\text{Co}_{0.33}\text{Mn}_{0.49}]\text{O}_2$ nanowires for fast and high capacity Li-ion storage material[J]. Nano Lett, 2008, 8(3): 957–961.
- [57] MA G, LI S, ZHANG W X, 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): 3667–3671.
- [58] LUO D, SHI P, FANG S H, et al. Unraveling the effect of exposed facets on voltage decay and capacity fading of Li-rich layered oxides[J]. J Power Sources, 2017, 364: 121–129.
- [59] WEI G Z, LU X, KE F S, et al. Crystal habit-tuned nanoplate material of $\text{Li}[\text{Li}_{1/3-2x/3}\text{Ni}_x\text{Mn}_{2/3-x/3}]\text{O}_2$ for high-rate performance lithium-ion batteries[J]. Adv Mater, 2010, 22(39): 4364–4367.
- [60] WANG D, BELHAROUAK I, ZHOU G, et al. Nanoarchitecture multi-structural cathode materials for high capacity lithium batteries[J]. Adv Funct Mater, 2013, 23(8): 1070–1075.
- [61] YU F D, QUE L F, WANG Z B, et al. Layered-spinel capped nanotube assembled 3D Li-rich hierarchitectures for high performance Li-ion battery cathodes[J]. J Mater Chem A, 2016, 4(47): 18416–18425.
- [62] YU F D, QUE L F, WANG Z B, et al. Controllable synthesis of hierarchical ball-in-ball hollow microspheres for a high performance layered Li-rich oxide cathode material[J]. J Mater Chem A, 2017, 5(19): 9365–9376.
- [63] CHOI A, LIM J, KIM H J, et al. Site-selective *in situ* electrochemical doping for Mn-rich layered oxide cathode materials in lithium-ion batteries[J]. Adv Energy Mater, 2018, 8(11): 1702514.
- [64] ZOU L F, LI J Y, LIU Z Y, et al. Lattice doping regulated interfacial reactions in cathode for enhanced cycling stability[J]. Nat Commun, 2019, 10(1): 1–11.
- [65] NAYAK P K, GRINBLAT J, LEVI M, et al. Al doping for mitigating the capacity fading and voltage decay of layered Li and Mn-rich cathodes for Li-ion batteries[J]. Adv Energy Mater, 2016, 6(8): 1502398.
- [66] 范广新, 刘泽萍, 闻寅, 等. 掺 Al 对 $\text{LiNi}_{0.85}\text{Co}_{0.12}\text{O}_2$ 结构、电化学性能和热稳定性的影响[J]. 硅酸盐学报, 2018, 46(2): 268–274.
- FAN G X, LIU Z P, WEN Y, et al. J Chin Ceram Soc, 2018, 46(2): 268–274.
- [67] ZHANG L, HE W, PENG D L, et al. A layered lithium-rich $\text{Li}(\text{Li}_{0.2}\text{Ni}_{0.15}\text{Mn}_{0.55}\text{Co}_{0.1})\text{O}_2$ cathode material: Surface phase modification and enhanced electrochemical properties for lithium-ion batteries[J]. Chem Electr Chem, 2019, 6(5): 1542–1551.
- [68] PHATTTHARASUPAKUN N, GENG C, JOHNSON M B, et al. Impact of Cr doping on the voltage fade of Li-rich Mn-rich $\text{Li}_{1.11}\text{Ni}_{0.33}\text{Mn}_{0.56}\text{O}_2$ and $\text{Li}_{1.2}\text{Ni}_{0.2}\text{Mn}_{0.6}\text{O}_2$ positive electrode materials[J]. J Electrochem Soc, 2020, 167(16): 160545.
- [69] HE T, LU Y, SU Y F, et al. Sufficient utilization of zirconium ions to improve the structure and surface properties of nickel-rich cathode materials for lithium-ion batteries[J]. Chem Sus Chem, 2018, 11(10): 1639–1648.
- [70] LI Q Y, ZHOU D, ZHANG L J, et al. Tuning anionic redox activity and reversibility for a high-capacity Li-rich Mn-based oxide cathode via an integrated strategy[J]. Adv Funct Mater, 2019, 29(10): 1806706.
- [71] MO Y, GUO L J, CAO B K, et al. Correlating structural changes of the improved cyclability upon Nd-substitution in $\text{LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.3}\text{O}_2$ cathode materials[J]. Energy Storage Mater, 2019, 18: 260–268.
- [72] SI M T, WANG D 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.

- [73] YU R, BANIS M N, WANG C, et al. Tailoring bulk Li^+ ion diffusion kinetics and surface lattice oxygen activity for high-performance lithium-rich manganese-based layered oxides[J]. *Energy Storage Mater*, 2021, 37: 509–520.
- [74] 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.
- [75] LI Q, LI G S, FU C C, et al. K^+ -doped $\text{Li}_{1.2}\text{Mn}_{0.54}\text{Co}_{0.13}\text{Ni}_{0.13}\text{O}_2$: A novel cathode material with an enhanced cycling stability for lithium-ion batteries[J]. *Acs Appl Mater Interfaces*, 2014, 6(13): 10330–10341.
- [76] XIE Q, LI W, MANTHIRAM A A. Mg-doped high-nickel layered oxide cathode enabling safer, high-energy-density Li-ion batteries[J]. *Chem Mater*, 2019, 31(3): 938–946.
- [77] LI L, SONG B H, CHANG Y L, et al. Retarded phase transition by fluorine doping in Li-rich layered $\text{Li}_{1.2}\text{Mn}_{0.54}\text{Ni}_{0.13}\text{Co}_{0.13}\text{O}_2$ cathode material[J]. *J Power Sources*, 2015, 283: 162–170.
- [78] YAN H, LI B, YU Z, et al. First-Principles Study: Tuning the redox behavior of lithium-rich layered oxides by chlorine doping[J]. *J Phys Chem C*, 2017, 121(13): 7155–7163.
- [79] 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 Mater Chem A*, 2017, 5(37): 19738–19744.
- [80] HE W, YE F J, LIN J, et al. Boosting the electrochemical performance of Li- and Mn-rich cathodes by a three-in-one strategy [J]. *Nano-Micro Lett*, 2021, 13(1): 1–11.
- [81] ZHAO Y, LIU J, WANG S, 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.
- [82] 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 Sources*, 2016, 313: 65–72.
- [83] 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.
- [84] LI Q Y, NING D, ZHOU D, et al. Tuning both anionic and cationic redox chemistry of Li-rich $\text{Li}_{1.2}\text{Mn}_{0.6}\text{Ni}_{0.2}\text{O}_2$ via a “three-in-one” strategy[J]. *Chem Mater*, 2020, 32(21): 9404–9414.
- [85] HALL D S, GAUTHIER R, ELDESOKY A, et al. New chemical insights into the beneficial role of Al_2O_3 cathode coatings in lithium-ion cells[J]. *Acs Appl Mater Interfaces*, 2019, 11(15): 14095–14100.
- [86] ZHANG C X, FENG Y Z, WEI B, et al. Heteroepitaxial oxygen-buffering interface enables a highly stable cobalt-free Li-rich layered oxide cathode[J]. *Nano Energy*, 2020, 75: 104995.
- [87] ZHENG J, GU M, XIAO J, et al. Functioning mechanism of AlF_3 coating on the Li- and Mn-rich cathode materials[J]. *Chem Mater*, 2014, 26(22): 6320–6327.
- [88] ZHANG J C, ZHANG H, GAO R, et al. New insights into the modification mechanism of Li-rich $\text{Li}_{1.2}\text{Mn}_{0.6}\text{Ni}_{0.2}\text{O}_2$ coated by Li_2ZrO_3 [J]. *Phys Chem Chem Phys*, 2016, 18(19): 13322–13331.
- [89] ZHANG X D, SHI J L, LIANG J Y, et al. Suppressing surface lattice oxygen release of Li-rich cathode materials via heterostructured spinel $\text{Li}_4\text{Mn}_5\text{O}_{12}$ coating[J]. *Adv Mater*, 2018, 30(29): 1801751.
- [90] ZHANG W, SUN Y G, DENG H Q, et al. Dielectric polarization in inverse spinel-structured Mg_2TiO_4 coating to suppress oxygen evolution of Li-rich cathode materials[J]. *Adv Mater*, 2020, 32(19): 2000496.
- [91] XIA Q B, ZHAO X F, XU M Q, et al. A Li-rich layered@spinel@carbon heterostructured cathode material for high capacity and high rate lithium-ion batteries fabricated via an in situ synchronous carbonization-reduction method[J]. *J Mater Chem A*, 2015, 3(7): 3995–4003.
- [92] YANG J S, LI P, ZHONG F P, et al. Suppressing voltage fading of Li-rich oxide cathode via building a well-protected and partially-protonated surface by polyacrylic acid binder for cycle-stable Li-ion batteries[J]. *Adv Energy Mater*, 2020, 10(15): 1904264.
- [93] LIU X, WANG Z, ZHUANG W, et al. Li_3PO_4 modification on a primary particle surface for high performance Li-rich layered oxide $\text{Li}_{1.18}\text{Mn}_{0.52}\text{Co}_{0.15}\text{Ni}_{0.15}\text{O}_2$ via a synchronous route[J]. *New J Chem*, 2020, 44(9): 3584–3592.
- [94] QIU B, ZHANG M, WU L, et al. Gas-solid interfacial modification of oxygen activity in layered oxide cathodes for lithium-ion batteries[J]. *Nat Commun*, 2016, 7(1): 12108.
- [95] MA Y, LIU P, XIE Q, et al. Double-shell Li-rich layered oxide hollow microspheres with sandwich-like carbon@spinel@layered@spinel@carbon shells as high-rate lithium ion battery cathode[J]. *Nano Energy*, 2019, 59: 184–196.
- [96] ZHANG W, CHEN Q, WU F, et al. Peptide-based nanomaterials for gene therapy[J]. *Nanoscale Adv*, 2021, 3(2): 302–310.
- [97] LIN T, SCHULLI T U, HU Y, et al. Faster activation and slower capacity/voltage fading: A bifunctional urea treatment on lithium - rich cathode materials[J]. *Adv Funct Mater*, 2020, 30(13): 1909192.
- [98] LI Q Y, NING D, ZHOU D, et al. The effect of oxygen vacancy and spinel phase integration on both anionic and cationic redox in Li-rich cathode materials[J]. *J Mater Chem A*, 2020, 8(16): 7733–7745.
- [99] GUO W B, ZHANG C Y, ZHANG Y G, et al. A universal strategy toward the precise regulation of initial coulombic efficiency of Li-rich Mn-based cathode materials[J]. *Adv Mater*, 2021, 33(38): 2103173.
- [100] YANG X, WANG X, ZOU G, et al. Spherical lithium-rich layered $\text{Li}_{1.13}[\text{Mn}_{0.534}\text{Ni}_{0.233}\text{Co}_{0.233}]_{0.87}\text{O}_2$ with concentration-gradient outer layer as high-performance cathodes for lithium ion batteries[J]. *J Power Sources*, 2013, 232: 338–347.
- [101] 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(12): 1049–1058.
- [102] JU X, HOU X, LIU Z, et al. The full gradient design in Li-rich cathode for high performance lithium ion batteries with reduced voltage decay[J]. *J Power Sources*, 2019, 437: 226902.
- [103] WU T, LIU X, ZHANG X, et al. Full concentration gradient-tailored Li-rich layered oxides for high-energy lithium-ion batteries[J]. *Adv Mater*, 2020, 33(2): 2001358.
- [104] YU F D, QUE L F, XU C Y, et al. Dual conductive surface engineering

- of Li-rich oxides cathode for superior high-energy-density Li-ion batteries[J]. *Nano Energy*, 2019, 59: 527–536.
- [105] CHEN J, ZOU G, DENG W, et al. Pseudo-bonding and electric-field harmony for Li-rich Mn-based oxide cathode[J]. *Adv Funct Mater*, 2020, 30(46): 2004302.
- [106] LIU Y Y, YANG Z, LI J L, et al. A novel surface-heterostructured $\text{Li}_{1.2}\text{Mn}_{0.54}\text{Ni}_{0.13}\text{Co}_{0.13}\text{O}_2 @ \text{Ce}_{0.8}\text{Sn}_{0.2}\text{O}_{2-\sigma}$ cathode material for Li-ion batteries with improved initial irreversible capacity loss[J]. *J Mater Chem A*, 2018, 6(28): 13883–13893.
- [107] CHAO D L, ZHU C R, YANG P H, et al. Array of nanosheets render ultrafast and high-capacity Na-ion storage by tunable pseudocapacitance[J]. *Nat Commun*, 2016, 7(1): 1–8.
- [108] LIM S H, CHO W, KIM Y J, et al. Insight into the electrochemical behaviors of 5V-class high-voltage batteries composed of lithium-rich layered oxide with multifunctional additive[J]. *J Power Sources*, 2016, 336: 465–474.
- [109] XIAO Z, LIU J D, FAN G L, et al. Lithium bis(oxalate)borate additive in the electrolyte to improve Li-rich layered oxide cathode materials[J]. *Mater Chem Frontiers*, 2020, 4(6): 1689–1696.
- [110] LEE D J, IM D, RYU Y G, et al. Phosphorus derivatives as electrolyte additives for lithium-ion battery: The removal of O_2 generated from lithium-rich layered oxide cathode[J]. *J Power Sources*, 2013, 243: 831–835.
- [111] ZHENG J M, XIAO J, GU M, et al. Interface modifications by anion receptors for high energy lithium ion batteries[J]. *J Power Sources*, 2014, 250: 313–318.