

全浓度梯度富锂材料双功能基元序构与性能优化

黄少娟^{1,2,3}, 李诚瀚^{1,2,3}, 刘世奇^{1,2,3}, 李小强¹, 李玉强^{1,2,3}, 王博亚⁵, 王 群¹, 谷 林⁵,
王国庆^{1,4}, 白珍辉⁴, 张 旭^{1,2,3}, 郭现伟^{1,4}, 尉海军^{1,2,3}

(1. 北京工业大学材料科学与工程学院, 北京 100124; 2. 工大国创先进电池材料与器件研究院, 北京 100176;
3. 北京工业大学材料循环低碳再生全国重点实验室, 北京 100124; 4. 北京创能惠通科技有限公司, 北京, 100176;
5. 清华大学材料学院, 北京 100084)

摘 要: 富锂锰基层状氧化物凭借阴阳离子氧化还原反应赋予的超高放电比容量, 成为下一代高比能电池的核心正极材料。然而, 其高电压下存在的晶格氧不可逆析出及界面副反应严重等问题制约其实际应用。通过室温氨气等离子体技术对体相全浓度梯度设计的双晶畴富锂锰基层状氧化物进行表面功能基元序构设计, 该策略仅需数分钟即可实现高效表面重构与温和氮化, 克服传统气相热处理动力学迟缓、易引发表面晶体结构过度转变的局限。氨气室温等离子体改性在正极晶粒表面构建出稳定的尖晶石-无定形包覆的纳米复合双功能基元序构界面。内层尖晶石相作为快速离子通道显著提升 Li^+ 传输动力学, 外层含 N 无定形层通过化学键合抑制晶格氧流失与电解液腐蚀, 短时处理有效避免了材料表面 Mn 的过度还原和向岩盐相结构的过度转变。得益于体相全浓度梯度双晶畴设计与表面纳米复合双功能基元序构的协同作用, 材料的电化学性能显著提升, 1 C 倍率下循环 900 圈容量保持率为 81.5%, 平均电压衰减仅为 0.21 mV/cycle。建立体相和表面功能基元序构协同设计理念, 可以为开发高能量密度电池提供普适性的改性路径新思路。

关键词: 功能基元序构; 氨气; 等离子体; 富锂锰基层状氧化物正极材料; 全浓度梯度; 锂离子电池

中图分类号: TQ152 文献标志码: A 文章编号: 0454-5648(2026)07-2173-11

网络出版时间: 2026-06-04



锂离子电池因其能量密度高、循环寿命长的优势, 被广泛应用于便携式电子设备、动力汽车和大规模储能领域^[1]。面对日益增长的高能量密度需求, 传统商用正极材料已难以满足下一代电池的性能要求。富锂锰基层状氧化物(LLOs)正极材料凭借阴阳离子协同氧化还原反应提供的超高比容量($> 270 \text{ mA} \cdot \text{h} \cdot \text{g}^{-1}$)成为实现下一代高比能电池的关键材料^[2]。然而, LLOs 在实际应用中存在首圈库仑效率低, 长循环过程中电压快速衰减、倍率性能不佳和不可逆相变的问题^[3]。这些问题根源在于 LLOs 正极材料由 Li_2MnO_3 和 LiTMO_2 (TM=Co、Mn、Ni) 双晶畴^[4]组成, 其中 Li_2MnO_3 晶畴在首圈充电 $> 4.4 \text{ V}$ 时被激活, 氧阴离子参与反应的同时会发生不可逆氧的损失, 造成材料首圈库仑效率低; 长循环过程中, 持续的氧流失和过渡金属迁移会引发层状结构

向尖晶石或岩盐相的不可逆转, 最终导致容量和电压的快速衰减^[5]。

材料的宏观性能高度依赖其微结构及功能单元间的相互作用, 功能基元作为介于原子/分子和宏观尺度之间的特定功能结构单元, 不同功能基元之间通过特定的序构状态和物理/化学相互作用, 可以实现功能耦合和性能增强的效应。因此, “功能基元+人工序构”的设计策略可以为制备电池关键材料提供思路^[6]。通过体相设计、表面包覆、元素掺杂等方法构筑特定功能基元^[7]可以改善 LLOs 电化学性能, 有效抑制循环中副反应的发生, 提升材料的结构稳定性。在合成前驱体的过程中, 调节活性 TMs 的浓度变化, 可以实现从颗粒中心到表面 Ni、Co、Mn 含量的梯度调控, 制备出的全浓度梯度设计的 LLOs, 从本体结构出发, 同时解决高容量与高稳定

收稿日期: 2026-02-28。 修订日期: 2026-03-26。

基金项目: 国家自然科学基金项目(92263206, 92572203, U23A20577, 52372168); 国家重点研发计划(2022YFB2404401)。

第一作者: 黄少娟(2000—), 女, 硕士研究生。

通信作者: 尉海军(1980—), 男, 博士, 教授。

Received date: 2026-02-28. Revised date: 2026-03-26.

First author: HUANG Shaojuan (2000—), female, Master candidate.

E-mail: huangsj@emails.bjut.edu.cn

Correspondent author: YU Haijun (1980—), male, Ph.D., Professor.

E-mail: hj-yu@bjut.edu.cn

性的不兼得问题^[8]。这种结构设计显著抑制了循环过程中尖晶石相的形成,避免过度的应力积累,缓解电压衰减,最终提升材料的循环稳定性和热稳定性。所有 LLOs 正极材料中均存在 LiMn_6 六元环的结构,该六元环作为一个整体参与稳定的氧化还原反应,但钴(Co)会破坏其对称性^[9]。无钴全浓度梯度设计的双晶畴 LLOs(GLLOs)将无钴化与全浓度梯度结构结合,既解决了 Co 资源稀缺与稳定性问题,又通过梯度成分调控缓解了 Li/Ni 混排与界面副反应,实现性能协同优化。表面包覆则通过在材料表面形成薄而均匀、稳定且有利于 Li^+ 传输的功能基元界面,抑制循环过程中副反应的发生^[10]。常用的处理手段有干法、湿法和气相处理,相较于其他两种处理方法,气相直接烧结改性具有处理均匀、工艺简单的优点。常用到的气体有 CO 、 H_2S ^[11]、 CO_2 ^[12]、 H_2 ^[13]、 O_2 、 CH_4 、 NH_3 ^[14]等,其中 NH_3 作为可运输和可再生能源的载体,在合成和利用的过程中不会产生温室气体 CO_2 ,具有易液化、储运成本低和较高自燃温度的优势,可降低意外着火的风险^[15]。但其存在着低温分解过程中动力学迟缓的问题,用氨气对 LLOs 进行界面功能基元序设计,需要在中高温下持续加热才会发生氨气的逐步脱氢过程^[16],这易导致材料表面发生 TMs 的过度还原和相结构的过度转变。然而,等离子体技术能够实现材料的快速制备与改性,使得原本需要苛刻条件的反应能在更温和的环境中进行。气体在高压激发下产生富含电子、离子和自由基等的高能活性粒子,通过物理轰击、刻蚀、溅射和沉积等多种物理化学过程与材料发生相互作用^[17],从而实现材料表面的快速序构构筑。

本工作采用氨气等离子体技术,对 GLLOs 进行界面功能基元序构设计,在室温下数分钟内完成高效表界面功能化重构和温和氮化。相较于氨气直接烧结,氨气等离子体处理会在 GLLOs 表面构筑更稳定、利于 Li^+ 传输的尖晶石-无定形包覆的纳米复合双功能基元序构界面,避免材料表面发生 Mn 的过度还原和向岩盐相的过度转变,改善 Mn、O 参与反应的可逆性,显著提高 GLLOs 的循环和结构稳定性。

1 实验

1.1 梯度 $\text{Li}_{1.167}\text{Mn}_{0.583}\text{Ni}_{0.25}\text{O}_2$ 的制备和改性

按文献[8]的制备方法,用共沉淀法制备无钴的全浓度梯度富锂锰基层状氧化物正极材料的前驱

体,将 2 个不同浓度的盐溶液 $\text{MnSO}_4\cdot\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{NiSO}_4\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 溶于去离子水中,得到浓度为 2 mol/L 的核部、壳层金属盐溶液,按照同样的方法配制一定浓度的 Na_2CO_3 溶液和 0.2 mol/L 的氨水溶液。在 N_2 下,将上述 4 种溶液以一定的速率泵入连续搅拌的 20 L 共沉淀反应釜中,温度控制在 55 °C。反应结束并沉化后,对前驱体进行洗涤、干燥,与过量 3%(摩尔分数)的 Li_2CO_3 进行配锂烧结,烧结条件为 500 °C 保温 5 h 后再升至 850 °C 保温 12 h,冷却至室温,得到的无钴全浓度梯度富锂锰基层状氧化物正极材料,命名为 GLLOs。

氨气直接烧结实验步骤:取适量 GLLOs 放在坩埚内置于管式炉中,在 8% NH_3/Ar 混合气的氛围下,400 °C 烧结 4、7、10 h,冷却至室温后取出样品,分别命名为 N-GLLOs-4 h、N-GLLOs-7 h、N-GLLOs-10 h。其中,最佳工艺处理的样品 N-GLLOs-7 h 在表征中命名为 N-GLLOs。

氨气等离子体改性实验步骤:称取适量 GLLOs 放在特制的玻璃板上置于等离子体的反应仓中,抽真空至 100 Pa 左右。调节氨气的流速为 0.4 L/min,在 1.3 kW 功率下分别处理 1、2、4 min 后,停止通入氨气。待仓内压力恢复至大气压,取出材料。标记样品名为 NP-GLLOs-1 min、NP-GLLOs-2 min、NP-GLLOs-4 min,最佳工艺处理的样品 NP-GLLOs-2 min 在表征中命名为 NP-GLLOs。

1.2 极片制备与电池组装

将所制备的正极材料、导电炭黑和聚偏氟乙烯(PVDF)按照 8:1:1 的质量比称量,加入适量的 N-甲基吡咯烷酮(NMP)后,在脱泡机中混合均匀并涂敷在铝箔上。随后在真空烘箱中 120 °C 干燥 8 h。辊压后用冲孔机将极片冲成直径为 10 mm 的圆片,活性物质的负载量约为 3.0 mg/cm²。负极为锂片,电解液为 1 mol/L LiPF_6 溶于体积比为 1:1 的碳酸乙烯酯(EC)、碳酸二乙酯(DEC)的混合溶液,隔膜为 Celgard2400 聚丙烯膜,在手套箱中完成 CR2032 扣式电池组装。

1.3 样品表征及电化学性能测试

材料的晶体结构和物相组成采用德国 Bruker D8 ADVANCE 型 X 射线衍射仪(XRD)进行测试,测量角度范围为 10°~80°,工作电压和电流分别为 40 kV 和 40 mA。同步辐射 X 射线衍射(SXRD)实验在上海同步辐射装置 BL02U02 光束线站完成。采用日本日立 SU8020 型扫描电子显微镜(SEM)观察材料的微观形貌。材料表面的微观结构和元素分布

采用高分辨率透射电子显微镜(HR-TEM)和球差校正透射电子显微镜(AC-TEM)进行表征, 设备型号分别为美国 FEI Talos F200X-G2 和日本 JEOL ARM200CF。材料的表面成分、含量和元素价态采用美国赛默飞 ESCALAB 250Xi 型 X 射线光电子能谱仪(XPS)进行分析。同步辐射软 X 射线吸收谱(SXAS)表征在合肥同步辐射装置 BL12B(XMCD)光束线站完成。拉曼光谱由德国威泰克 Alpha300 型拉曼设备测试所得。使用深圳新威 Neware-CT-4008Q 型电池测试仪进行电池测试, 长循环测试条件为 0.1C 2.0~4.8 V 活化 1 圈, 2.0~4.6 V 1 C 循环, 电流密度 1 C = 200 mA/g。采用 Solartron 仪器测试并获得交流阻抗(EIS)数据, 测试的频率为 10 kHz~10 mHz, 振幅为 10 mV。

2 结果与讨论

氨气分解是一个吸热过程, 反应过程中会发生氨的逐步脱氢, 随后 2 个氮原子和 2 个氢原子重新结合形成 N_2 和 H_2 ^[18]。氨气直接烧结和氨气等离子体处理这两种氨气处理方式对 GLLOs 表面结构的

调控机制存在显著差异。图 1a 为氨气直接烧结 GLLOs 的反应过程, 在 400 °C 的持续加热下, 氨气分子会吸附在 GLLOs 颗粒表面的 TM 位点上。由于该温度条件下, 氨气的分解程度较低, 少部分的氨气发生逐步脱氢反应, 且需要长时间的持续加热才能完成材料表面重构。这会发生氨气分子和中间态化合物在材料表面的过度吸附。由于氨气的还原性, 烧结过程中会引起材料表面 Mn 的过度还原, 表面 Li 和晶格氧的溶出加剧以平衡电荷, 进而形成较多的空位, 促进 TMs 迁移至 Li 位。最终在 GLLOs 表面形成岩盐相和富 N 无定形包覆的双功能基元包覆界面。与之相对, 氨气等离子体处理过程中(图 1b), 在射频电源的作用下大部分氨气分子电离为相应的离子、电子和高活性基团。在电场力的驱动下, 这些高化学活性颗粒被加速并与材料表面快速反应^[19], 实现 GLLOs 材料表面温和氮化和结构重排。不会发生材料表面 Mn 的过度还原和 TMs 的过度迁移, 最终在 GLLOs 表面形成更利于 Li^+ 传输且稳定的尖晶石和含 N 无定形包覆的纳米复合双功能基元序构界面。

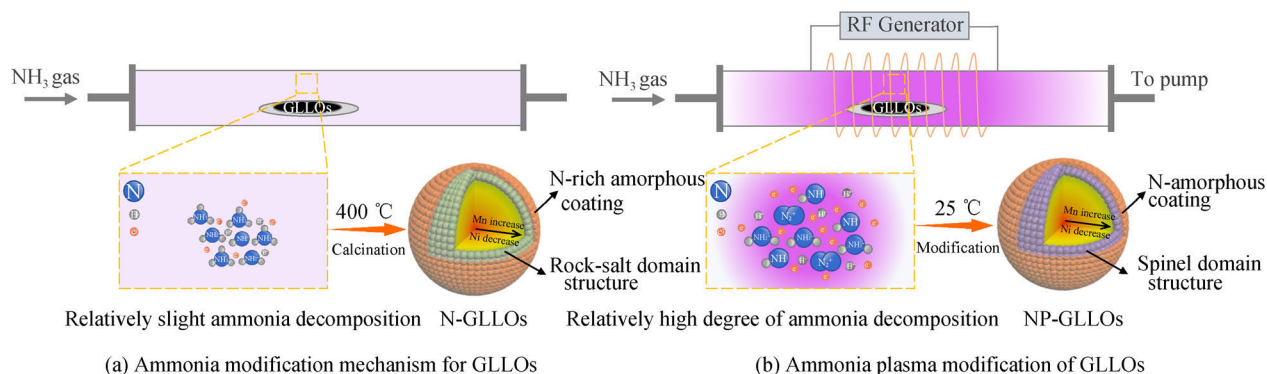


图 1 氨气直接烧结和氨气等离子体处理改性 GLLOs 流程示意图

Fig. 1 Schematic diagram of the dual-process for GLLOs modification: ammonia treatment and ammonia plasma treatment

2.1 样品的物相和微结构

图 2a 为 GLLOs 材料颗粒横截面对应的 SEM 照片及线扫的元素分布图。材料为纳米一次颗粒团聚构成的直径 12 μm 左右的二次球形团聚体。从正极颗粒表面到中心, Mn 元素的信号呈现线性增加趋势, Ni 呈现线性降低趋势。证实所测材料为全浓度梯度设计的无 Co 富锂锰基层状氧化物正极材料。

为了表征改性前后材料整体结构的变化, 对制备出的 3 种正极材料进行了 SXRD 的测试。如图 2b 所示, 数据结果进行了基于 $LiTMO_2$ 晶畴模型的 Rietveld 结构精修。其中在 $6^\circ \sim 11^\circ$ 的衍射峰属于 $C2/m$ 空间群的 Li_2MnO_3 晶畴结构, 其余衍射峰均与

$R\bar{3}m$ 空间群的 $LiTMO_2$ 晶畴结构相匹配。3 种材料的具体精修结果如表 1~表 3 所示, GLLOs、N-GLLOs 和 NP-GLLOs 样品的 Ni 混排程度分别为 0.040(6)、0.046(4)和 0.037(4)。在 5.76° 和 13.47° 处的 (003) 峰与 (104) 峰的强度比值 ($I_{(003)}/I_{(104)}$) 分别为 1.31、1.30 和 1.29, 说明改性前后材料的 Li/TM 混排程度相近。图 2c 为 2 种氨气改性方法处理前后样品的 SEM 照片。改性前后样品的二次球团聚体形貌基本保持一致, 未出现明显破碎、团聚或粒径异常变化。各样品对应的二次颗粒粒径分布如图 2d 所示, 3 种正极材料的 D_{50} 差异较小。进一步说明两种氨气改性方法不会破坏 GLLOs 二次球颗粒的形貌。

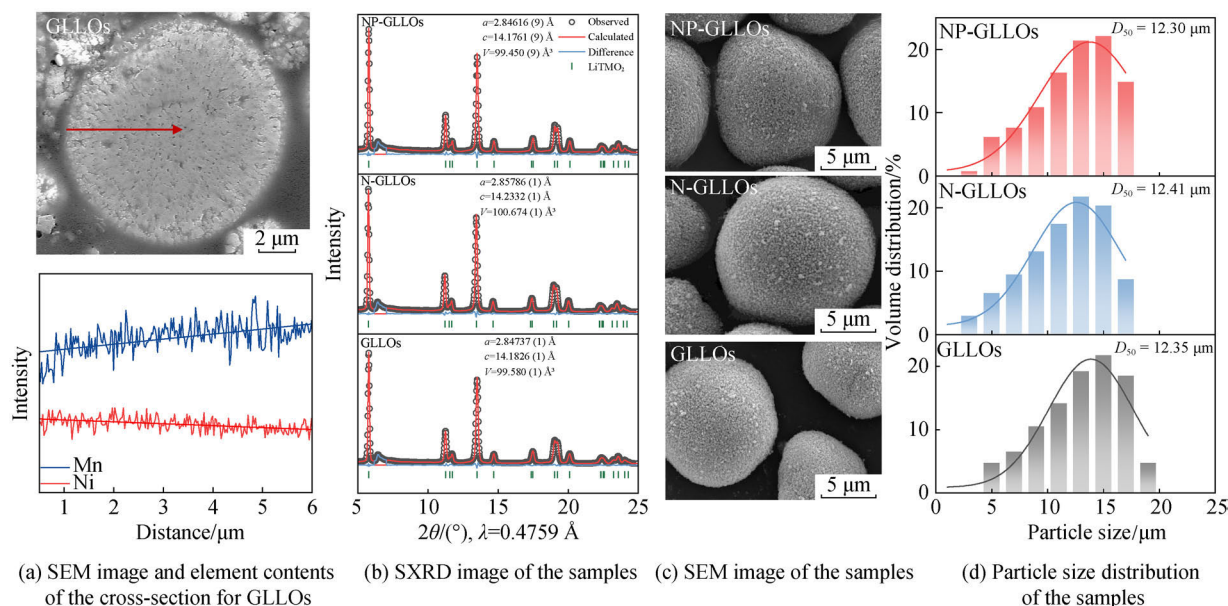


图2 样品的SXR D谱、SEM照片及粒径分布图

Fig. 2 SXR D patterns, SEM images and particle size distribution histograms of the samples

表1 GLLOs SXR D 精修结果

Table 1 SXR D refinement results of GLLOs

Site	Wyckoff position	x	y	z	Occupation
Li_1	3a	0	0	0	0.960 (6)
Ni_1	3a	0	0	0	0.040 (6)
Li_2	3b	0	0	0.500 0	0.207 (6)
Ni_2	3b	0	0	0.500 0	0.210 (6)
Mn	3b	0	0	0.500 0	0.583
O	6c	0	0	0.2428 (6)	1.000

表2 N-GLLOs SXR D 精修结果

Table 2 SXR D refinement results of N-GLLOs

Site	Wyckoff position	x	y	z	Occupation
Li_1	3a	0	0	0	0.954 (4)
Ni_1	3a	0	0	0	0.046 (4)
Li_2	3b	0	0	0.500 0	0.213 (4)
Ni_2	3b	0	0	0.500 0	0.204 (4)
Mn	3b	0	0	0.500 0	0.583
O	6c	0	0	0.243 7(5)	1.000

表3 NP-GLLOs SXR D 精修结果

Table 3 SXR D refinement results of NP-GLLOs

Site	Wyckoff position	x	y	z	Occupation
Li_1	3a	0	0	0	0.963(4)
Ni_1	3a	0	0	0	0.037(4)
Li_2	3b	0	0	0.5000	0.204(4)
Ni_2	3b	0	0	0.5000	0.213(4)
Mn	3b	0	0	0.5000	0.583
O	6c	0	0	0.2421(5)	1.000

图 3a 和图 3d 为氮气直接烧结和氮气等离子体处理过后 GLLOs 材料表面的 HR-TEM 照片。改性前后样品内部的晶格间距均为 0.47 nm, 对应层状梯度材料 $\text{Li}_{1.167}\text{Mn}_{0.583}\text{Ni}_{0.25}\text{O}_2$ 的(003)晶面。结合图 3b 和图 3e 的 AC-TEM 环形暗场像(ADF)结果, 得出氮气直接烧结处理会在材料表面形成~2 nm 的岩盐相和~2 nm 的无定形包覆的纳米复合双功能基元序构界面。氮气等离子体改性后, 在 GLLOs 表面形成~2 nm 的尖晶石和~3 nm 的无定形包覆的纳米复合双功能基元序构界面。岩盐相和尖晶石相的形成, 是由于氮气的还原性造成 GLLOs 表面 TMs 的价态降低, 从而引起表面 Li 和晶格氧的溢出, 进而形成空位, 空位的存在会促使 TMs 向 Li 层迁移^[20], 最终使材料表面层状结构向尖晶石和岩盐相结构转变。由于氮气直接烧结过程中气体分子的分解程度低, 需要长时间的加热才能完成材料表面改性, 造成表面 TMs 的价态发生过度还原, 从而导致表面层状结构发生向岩盐相的过度转变。而氮气等离子体处理过程中, 氮气在高频电源的作用下快速分解产生大量的活性含 N 中间化合物, 能在几分钟内迅速实现 GLLOs 的表面改性。TMs 迁移到 Li 位形成尖晶石结构, 不会发生相结构的过度转变。表面无定形包覆层主要由 N 掺杂与局部晶格重构共同诱导形成。图 3c 和图 3f 为样品 N-GLLOs、NP-GLLOs 对应的 TEM-EDS 能谱图。其中氮气直接烧结后 GLLOs 二次球表面会呈现 N 的表面富集

状态, 氨气等离子体处理完成后材料表面 N 和 O 分布均匀。N 的富集是由于氨气直接烧结逐步脱氢产生活性含 N 中间体的速度较慢, 氨气和中间体持续聚集吸附在正极材料表面。而氨气等离子体处理过程中, 氨气在短时间内大量分解并迅速完成表面改性, 含 N 中间体不会在 TMs 上发生长时间的过度吸附, 因此, 表面 N 呈均匀分布状态。以上结果证实, 不同状态的氨气处理方法会在同种材料表面形成不同的功能基元序构界面。电子能量损失谱(EELS)的数据可以反映富锂正极材料表面 TM 的价态分布, 采集 2 种氨气处理后材料表面

10 nm 范围内的 O K 边峰、Mn L 边峰和 Ni L 边峰损失谱, 结果如图 3g 所示。O 前边峰的强度从颗粒表面到体相逐渐增加, 表明 TM—O 的共价键合程度有所增强^[21], 说明表面的 N 元素与 TM 和 O 形成了化学键合, 从而在 GLLOs 表面构建含 N 的无定形功能基元包覆界面。Mn L₃ 和 Ni L₃ 峰向高能方向偏移, 进一步说明氨气的还原性能降低 GLLOs 表面 TMs 的价态。并且信号变化范围集中材料表面 5~6 nm 的区域, 证明该范围内材料表面状态发生了变化, 与 TEM 的深度变化结果保持一致。

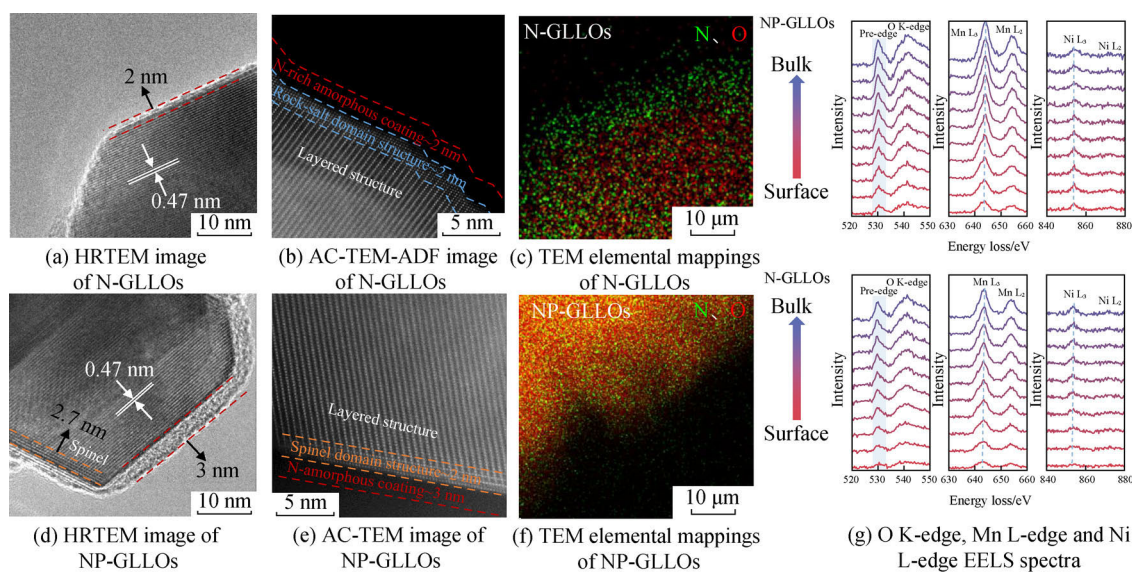


图 3 样品的 TEM 照片及 EELS 谱

Fig. 3 TEM and EELS images of the samples

图 4 为改性前后材料表面的 XPS 能谱。其中 Mn 3s 分裂峰的差值可以反映富锂材料表面 Mn 的平均价态, 分裂峰的差值越大, 代表材料表面 Mn 的平均价态越低^[22]。GLLOs、N-GLLOs、NP-GLLOs Mn 3s 分裂峰的差值各为 4.35、4.73、4.43 eV, 表明两种形式的氨气改性方法均会使 Mn 的平均价态降低。但氨气直接烧结使 Mn 的价态降低程度更明显, 这与氨气直接烧结逐步脱氢产生活性含 N 中间体的速度较慢有关。氨气和中间体会持续聚集吸附在材料表面, 造成 Mn 的过度还原。进而引发层状向岩盐相结构的转变。Ni³⁺的含量也均较 GLLOs 有所下降, 由 38.3%变为 36.3%和 25.6%, 与 EELS 测试呈现的效果一致。

2.2 电化学性能及机理分析

对改性前后的材料进行了扣式电池的组装和测

试。其中, 氨气直接烧结在不同工艺条件下的电化学性能如图 5a~图 5c 所示。在 400 °C 烧结 4、7、10 h 后, 材料的首圈库仑效率由 82.4%提升至 84.8%、85.4%、85.7%。首圈不可逆容量损失的减少以及充电过程中更长的氧参与氧化还原平台, 表明改性后材料首圈氧阴离子参与反应的可逆性提高, 这与材料表面形成的岩盐相有关^[23]。1 C 循环下首圈放电比容量由 213.4 mA·h·g⁻¹ 分别变为 214.2、220.9、213.8 mA·h·g⁻¹。循环 100 圈后样品 N-GLLOs-7 h 的容量保持率为 88.8%, 综合性能优于其他比例。但平均电压衰减较 GLLOs 衰减快, 表明循环过程中无序岩盐相的持续演化会阻碍 Li⁺传输。在室温条件下, 氨气等离子体处理 GLLOs 1、2、4 min 后(图 5d~图 5f), 材料的首效分别为 83.5%、83.2%、83.9%, 1 C 首圈放电比容

量分别为 216.8、219.8、212.5 $\text{mA}\cdot\text{h}\cdot\text{g}^{-1}$ 。其中 1.3 kW 处理 2 min 的样品 NP-GLLOs-2 min 综合电化学性能表现最佳, 1 C 倍率下 100 圈循环后的容量保持率

为 92.1%, 高于 GLLOs 的 90.0%。这表明在 GLLOs 表面形成尖晶石-无定形包覆的纳米复合双功能基元序构界面更利于提升材料的循环稳定性。

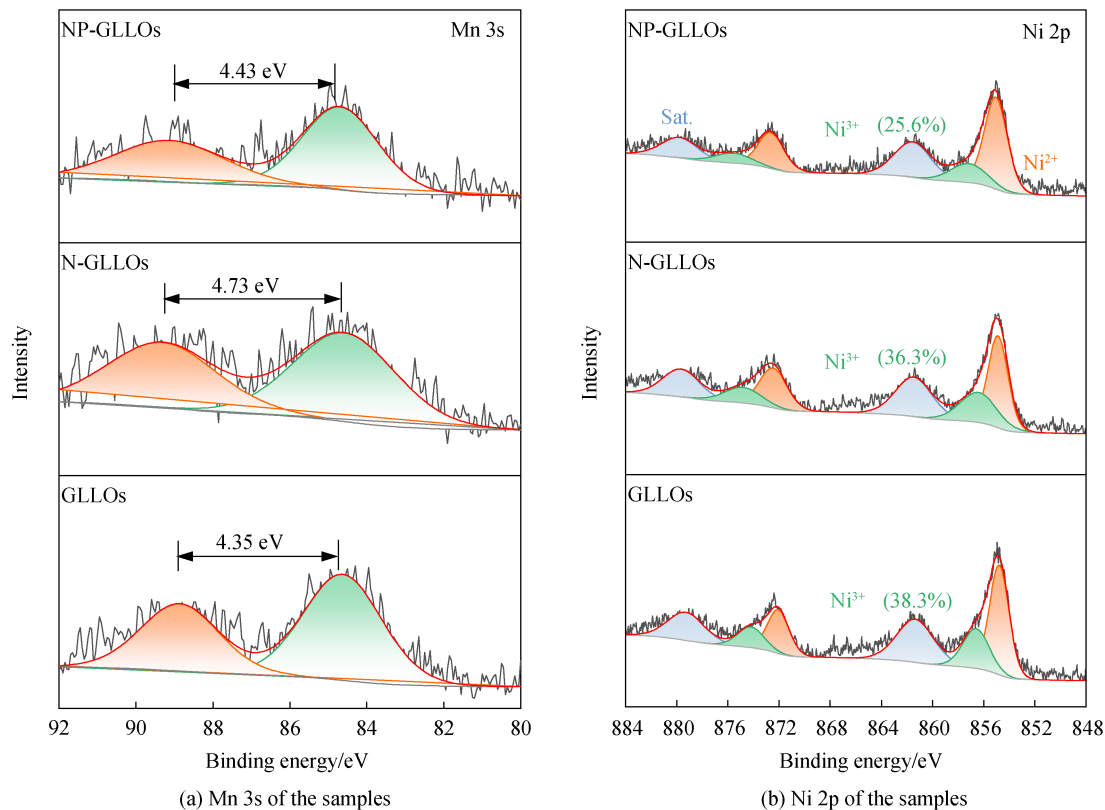


图 4 样品的 XPS 谱图

Fig. 4 XPS spectra of the samples

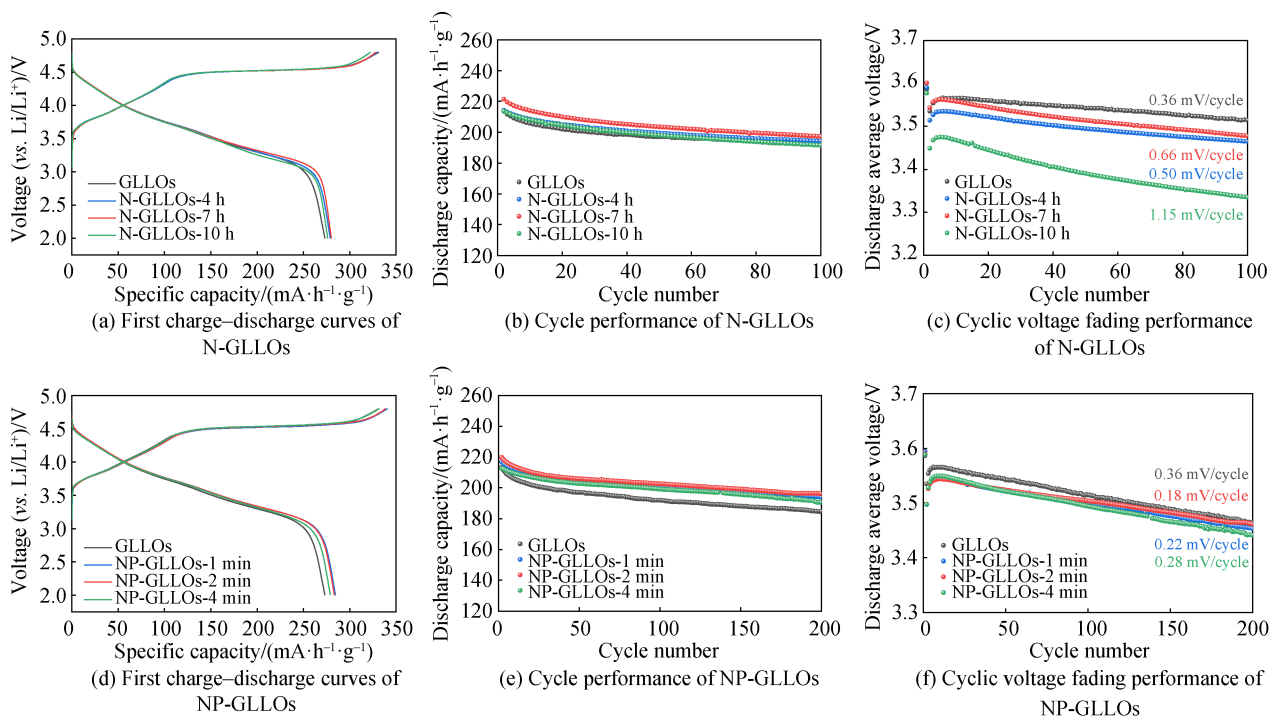


图 5 氨气改性 GLLOs 在不同工艺条件下的电化学性能

Fig. 5 Electrochemical performances of ammonia-modified GLLOs under different process conditions

图 6a~图 6d 为 2 种氨气处理方法最佳工艺条件改性前后 GLLOs 对应的首圈充放电曲线、长循环和倍率性能。相较于 GLLOs 和 N-GLLOs, 样品 NP-GLLOs 首圈充电有更长的高压平台, 表示氧参与反应的程度更高。2 种改性方法均可以提高富锂材料的倍率性能, 这可能与材料表面形成的含 N 无定

形功能基元界面有关。但氨气等离子体处理更利于改善材料的循环稳定性, 1 C 循环 900 圈的容量保持率为 81.5%, 平均电压衰减为 0.21 mV/cycle。证实材料表面形成的尖晶石-无定形包覆的纳米复合双功能基元序构界面稳定且更利于 Li^+ 传输, 能够显著抑制循环过程中的界面副反应和不可逆结构转变。

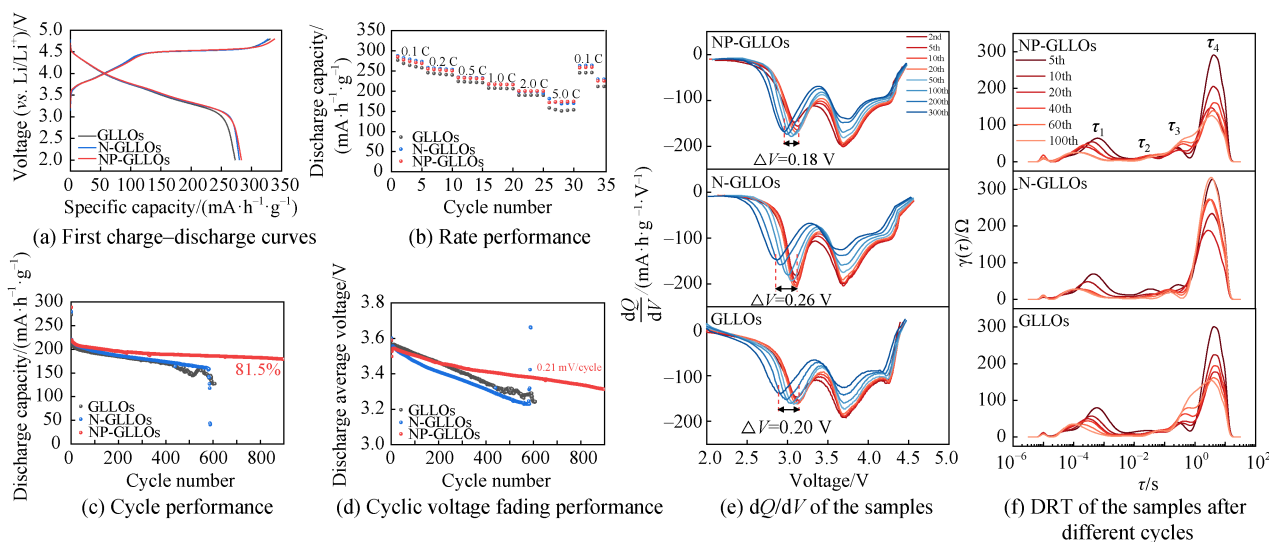


图 6 样品的电化学性能对比、循环不同圈数的 dQ/dV 和 DRT

Fig. 6 Comparison of samples' electrochemical performances, dQ/dV curves and DRT profiles at different cycles

为进一步阐述不同形式的氨气改性方法对 GLLOs 电化学性能呈现差异的原因。进行了动力学、表面价态变化及结构稳定性相关的表征。

图 6e 为改性前后样品循环不同圈数的 dQ/dV 曲线。其中 $\text{Mn}^{4+}/\text{Mn}^{3+}$ 还原电位大约在 3.1 V 左右, 循环 300 圈后, GLLOs、N-GLLOs、NP-GLLOs 样品中 Mn 的反应电位变化分别为 0.20、0.26、0.18 V。电位变化程度越小可以反映出循环过程中 Mn 参与反应的可逆性越好^[24]。由此可知, 氨气等离子体处理后 Mn 参与反应的可逆性越好, 并且在循环 300 圈后, Ni 仍保持较强的还原能力。证明氨气等离子体处理后, 材料表面形成的尖晶石-无定形包覆的纳米复合双功能基元序构界面可以缓解循环过程中 TMs 参与氧化还原能力的衰减, 实现材料优异的长循环稳定性。

分布弛豫时间(DRT)分析是基于 EIS 原始数据的一种解析与可视化方法, 可以解决传统 EIS 等效电路拟合的局限性, 更精准地识别电极体系中的弛豫过程。如图 6f 所示, 高频区 $10^{-4} < \tau_1 < 10^{-2}$ 与 SEI 膜的生长或分解有关, 中频区 $10^{-2} < \tau_2 < 10^{-1}$ 为正极界面阻抗, 与稳定正极电解质界面(CEI)的形成有关, 低频区 $10^{-1} < \tau_3 < 1$ 为电荷转移阻抗, $\tau_4 > 1$ 为 Li^+ 在正

极颗粒内部的扩散阻抗^[25]。样品 N-GLLOs 循环不同圈数, Li^+ 在正极颗粒内部和界面的扩散阻抗较高, 这是由于循环过程中正极界面不稳定, 表面无序岩盐相不断向体相渗透, 造成有效活性位点的持续减少, 从而阻碍了体相 Li^+ 的扩散。样品 NP-GLLOs 循环不同圈数 Li^+ 在正极颗粒内部和界面的扩散阻抗均低于 GLLOs, 表示氨气等离子体处理过的材料在多圈循环后仍可以利于 Li^+ 的扩散。这是由于材料表面形成了利于 Li^+ 传输的尖晶石功能基元结构, 并且循环过程中材料表面的混合相序构界面更稳定。2 种方法改性过后样品的电荷转移阻抗均较低, 表明材料表面形成的含 N 无定形包覆的功能基元界面能够改善材料整体的电荷传输效率。

为表征充放电过程中材料表面 Mn 的价态变化, 采用 SXAS 技术的 TEY 模式采集 3 种材料初始态、首圈充电到 4.8 V 和放电到 2.0 V 的 Mn L 边谱图。光子能量在 639.5~640.5 eV 范围内的峰源自 Mn^{2+} , 641.5~642.0 eV 的峰源自 Mn^{3+} , 640.5~641.5 eV 和 642~646 eV 的峰源自 Mn^{4+} 。如图 7b 所示, 充电到 4.8 V, N-GLLOs 材料表面较 GLLOs 出现更多的低价 Mn^{2+} , 放电末态, 材料表面依旧有较高的 Mn^{2+} , 说明 N-GLLOs 在首圈充放电过程中,

会发生 Mn 的深度还原。而 NP-GLLOs 的谱线较 GLLOs 在首圈充放电过程中低价 Mn 的含量较少, 且 Mn 未发生过度还原, 表明氨气等离子体改性过后形成的功能基元序构界面更稳定。而氨气直接烧结后的材料在首圈循环过程中易发生表界面的结构衰变, 这是由于所形成的包覆层在高压下不稳定, 导致正极与电解液发生副反应或者存在不可逆相变。不同充放电状态下 TEY 模式采集的 O K 边信号变化可以反映氧的化学态、配位环境及结构演变。其中光子能量在 529~535 eV 范围识别出

~530.5 eV 和 532.8 eV 处的 2 个前边峰, 分别与 O 2p-TM 3d t_{2g} 和 O 2p-TM 3d e_g 轨道杂化相关。在充电过程中, 前边峰略微向低能方向移动, 这归因于 TM 的氧化^[26], 充放电过程中较低能量 O 前边峰峰强的变化代表氧空位的形成和聚集, 峰强越弱代表氧空位的形成的积累越多, N-GLLOs 和 NP-GLLOs 放电末态该峰的峰强均高于 GLLOs, 说明氨气处理会降低材料表面氧空位的含量, 佐证了表面含氮化合物能够提高充放电过程中氧阴离子参与反应的可逆性。

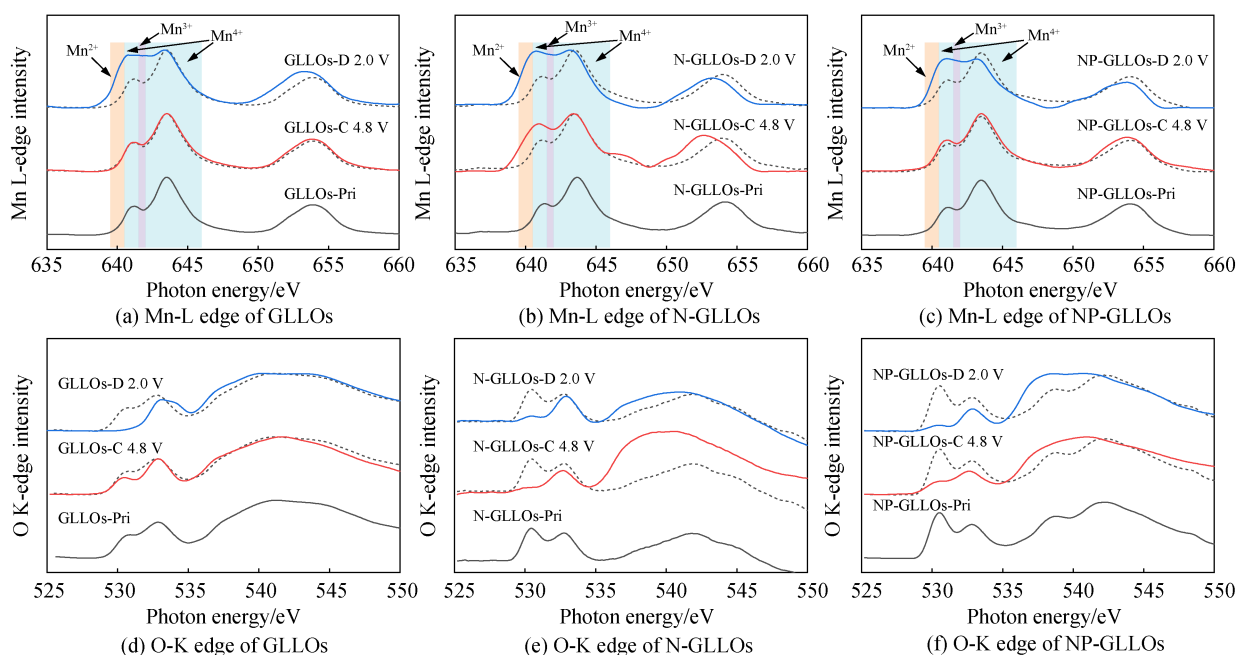


图 7 样品不同状态在 TEY 模式下采集的 SXAS 图谱
Fig. 7 TEY-mode SXAS spectra of the samples in different states

为进一步研究循环后材料表面的成分, 对 1 C 循环 100 圈后的样品进行了 XPS 的分析。如图 8a 所示, C 1s 谱图中, C=O、C—O 是电解液氧化分解产物的信号峰, C—F 来自 PVDF。相较于 GLLOs, 样品 N-GLLOs 表面含有更多的 C=O、C—O 信号峰, 表明氨气直接烧结的样品在循环过程中会与电解液发生更多的界面副反应, 这可能与循环过程中无序岩盐相的持续演化有关。样品 NP-GLLOs 中 C=O、C—O、C—F 的峰强均低于 GLLOs, 表明循环过程中 NP-GLLOs 的双功能基元序构界面更稳定, 抑制了副反应的发生。图 8b 的 O 1s 谱图在 529.6、532.5 eV 和 534.2 eV 处出现的 3 个峰分别对应 TM—O、C=O、C—O, TM 的溶解会使 TM—O 峰面积显著减小^[27]。改性后样品的 TM—O 峰强均高于 GLLOs, 3 种材料 C—O 和 C=O 变化与 C 1s

的规律一致, 证明两种氨气处理的方法均可以抑制不可逆氧的流失, 表面 CEI 较薄, 说明表面的无定形功能基元结构能够抑制界面副反应的发生。

3 种材料循环 100 圈后的 XRD 谱如图 8c 所示, 两种处理方式改性后材料的主衍射峰保持良好且均高于 GLLOs, 表明氨气处理可以提高富锂材料的结构稳定性。图 8d 为改性前后材料循环 100 圈的 Raman 图谱, 在 490 cm^{-1} 和 605 cm^{-1} 观察到富锂材料典型的强峰, 分别对应富锂正极材料层状结构的 E_g (O—M—O 弯曲模式) 和 A_{1g} (M—O 伸缩) 峰, 表明样品整体仍保持良好的层状结构。650 cm^{-1} 的位置是尖晶石的信号峰^[28], 富锂材料在循环过程中会发生不可逆的尖晶石相转变和结构重排, 图中 N-GLLOs 和 NP-GLLOs 的尖晶石峰强度均低于 GLLOs, 证明不同状态氨气的改性方法均可以提高整体材料的结

构稳定性, 抑制循环过程中层状结构向尖晶石结构转变。但相比之下, 氨气等离子体处理后所形成的不可逆尖晶石相更少。进一步证实在材料表面形成

尖晶石-无定形的纳米复合双功能基元序构界面, 更利于缓解循环过程中的不可逆相变, 提高材料的结构稳定性。

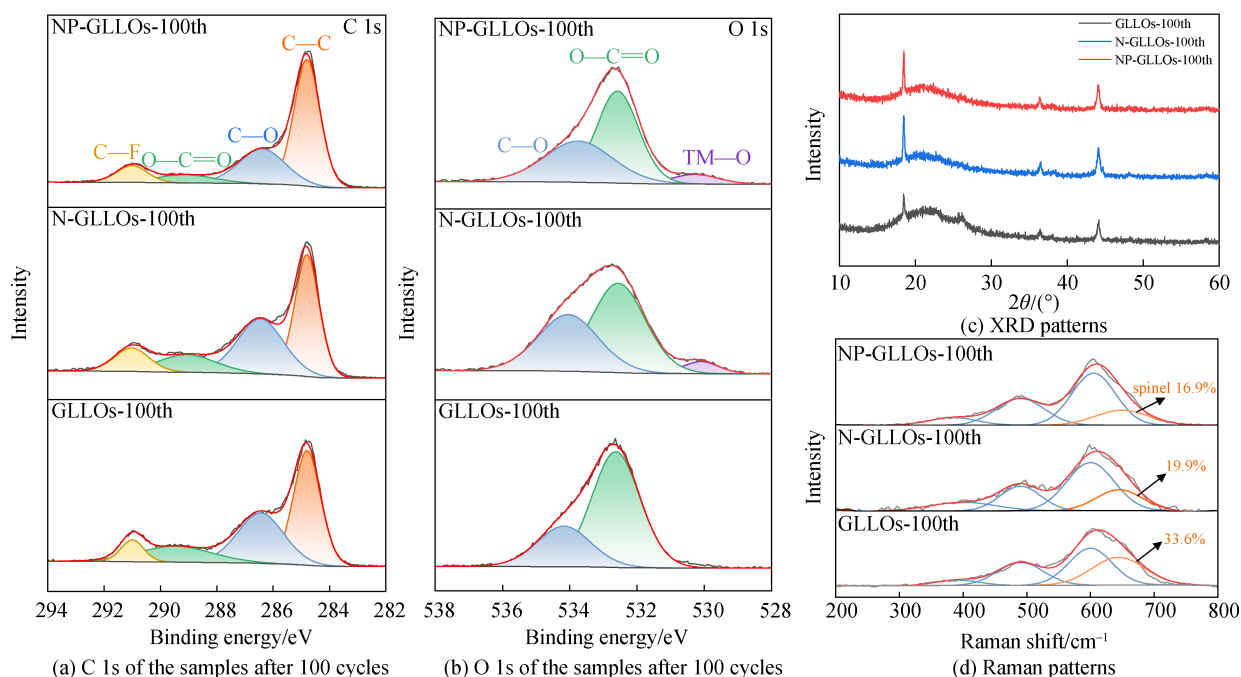


图 8 样品循环后的 XPS、XRD 和 Raman 谱
Fig. 8 XPS, XRD and Raman characterizations of samples after cycling

3 结论

通过对比氨气直接烧结和氨气等离子体处理对体相活性元素全浓度梯度设计的无钴双晶畴富锂锰基层状氧化物正极材料的界面人工序构修饰效果, 系统分析了 2 种改性方法处理后材料表面结构、电化学性能、价态、动力学和稳定性的差异。由于处理过程中氨的氮化作用, 2 种处理方法均会在材料表面形成 2~3 nm 的含 N 无定形包覆的功能基元序构界面, 缓解循环过程中氧空位的形成和聚集, 提升氧参与反应的可逆性。与传统氨气直接烧结相比, 室温氨气等离子体处理可以在数分钟内实现材料表面界面的高效功能化序构设计, 在强电场的作用下氨气快速分解产生大量的氮活性物种、电子和 H^+ , 与 GLLOs 材料表面反应, 形成更稳定且利于 Li^+ 传输的尖晶石-无定形包覆的纳米复合双功能基元序构界面。氨气的还原性会降低材料表面 TMs 的价态, 但短时氨气等离子体处理避免了 Mn 的过度还原和尖晶石向岩盐相结构的过度转变, 且循环过程中 TMs 仍保持良好的反应可逆性。融合体相活性元素全浓度梯度双晶畴设计与表面纳米复合双功能基元序构构筑, 实现了材料体相与表面的协同稳定, 显

著提升了其综合电化学性能, 1 C 循环 900 圈的容量保持率为 81.5%, 平均电压衰减为 0.21 mV/cycle。综上所述, 在氨气改性富锂材料的过程中, 可控地提高氨气分解的程度更利于在正极材料表面形成循环稳定的功能基元序构界面层, 该策略为全面提升高比能电池中正极材料的综合性能提供了一条普适性的改性路径。

致谢

感谢上海光源衍射线站 (<https://cstr.cn/31124.02.SSRF.BL02U2>) 在 SXRD 实验和合肥光源 BL12B(XMCD, 31131.02.HLS.XMCD.a 和 31131.02.HLS.XMCD.b) 在 SXAS 实验中提供的技术支持。

参考文献:

- [1] TARASCON J M, ARMAND M. Issues and challenges facing rechargeable lithium batteries[J]. Nature, 2001, 414(6861): 359–367.
- [2] YU H J, WANG Y R, ASAKURA D, et al. Electrochemical kinetics of the $0.5Li_2MnO_3 \cdot 0.5LiMn_{0.42}Ni_{0.42}Co_{0.16}O_2$ ‘composite’ layered cathode material for lithium-ion batteries[J]. RSC Adv, 2012, 2(23): 8797.
- [3] YU H J, SO Y G, REN Y, et al. Temperature-sensitive structure evolution of lithium-manganese-rich layered oxides for lithium-ion batteries[J]. J Am Chem Soc, 2018, 140(45): 15279–15289.
- [4] YANG Y B, ZHANG Z H, LIU S Q, et al. Cation configuration in

- transition-metal layered oxides[J]. *Matter*, 2022, 5(11): 3869–3882.
- [5] WANG E R, ZHAO Y, XIAO D D, et al. Composite nanostructure construction on the grain surface of Li-rich layered oxides[J]. *Adv Mater*, 2020, 32(49): 1906070.
- [6] 尉海军. 高能锂离子电池富锂正极材料[M]. 北京: 科学出版社, 2025.
- YU Haijun. Lithium-rich cathode materials for high-energy lithium-ion batteries[M]. Beijing: Science Press, 2025.
- [7] SHEN C, LIU Y Q, HU L B, et al. Regulating anionic redox activity of lithium-rich layered oxides *via* LiNbO₃ integrated modification[J]. *Nano Energy*, 2022, 101: 107555.
- [8] WU T H, LIU X, ZHANG X, et al. Full concentration gradient-tailored Li-rich layered oxides for high-energy lithium-ion batteries[J]. *Adv Mater*, 2021, 33(2): 2001358.
- [9] YANG H T, WANG L H, LI Y Q, et al. Co-free gradient lithium-rich cathode for high-energy batteries with optimized cyclability[J]. *Proc Natl Acad Sci U S A*, 2024, 121(50): e2412460121.
- [10] NISAR U, MURALIDHARAN N, ESSEHLI R, et al. Valuation of surface coatings in high-energy density lithium-ion battery cathode materials[J]. *Energy Storage Mater*, 2021, 38: 309–328.
- [11] ZHANG B K, HE Z W, LIU T F, et al. Reducing gases triggered cathode surface reconstruction for stable cathode–electrolyte interface in practical all-solid-state lithium batteries[J]. *Adv Mater*, 2024, 36(6): 2305748.
- [12] 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.
- [13] YE Y, YUAN S, YANG X, et al. Oxygen vacancies design of anionic site to optimize electrode–electrolyte interface properties on a Li-rich cathode[J]. *Nano Lett*, 2025, 25(32): 12379–12385.
- [14] ZHANG H Z, QIAO Q Q, LI G R, et al. Surface nitridation of Li-rich layered Li(Li_{0.17}Ni_{0.25}Mn_{0.58})O₂ oxide as cathode material for lithium-ion battery[J]. *J Mater Chem*, 2012, 22(26): 13104.
- [15] WEN Z X, HUANG B, WANG Y L, et al. Ammonia as a renewable energy carrier from synthesis to utilization[J]. *Nat Rev Clean Technol*, 2025, 1(11): 755–770.
- [16] ERICKSON E M, SCLAR H, SCHIPPER F, et al. High-temperature treatment of Li-rich cathode materials with ammonia: Improved capacity and mean voltage stability during cycling[J]. *Adv Energy Mater*, 2017, 7(18): 1700708.
- [17] LIU F, ZHANG L H, ZHANG Z, et al. The application of plasma technology for the preparation of supercapacitor electrode materials[J]. *Dalton Trans*, 2024, 53(13): 5749–5769.
- [18] LE T A, DO Q C, KIM Y, et al. A review on the recent developments of ruthenium and nickel catalysts for CO_x-free H₂ generation by ammonia decomposition[J]. *Korean J Chem Eng*, 2021, 38(6): 1087–1103.
- [19] LIANG X Q, CAI J Y, QIU S S, et al. Bidirectional catalyst design for lithium–sulfur batteries: Phase regulation cooperates with N-doping[J]. *J Mater Chem A*, 2022, 10(44): 23780–23789.
- [20] MAITI S, SCLAR H, ROSY, et al. Double gas treatment: A successful approach for stabilizing the Li and Mn-rich NCM cathode materials' electrochemical behavior[J]. *Energy Storage Mater*, 2022, 45: 74–91.
- [21] WANG K, CHU Y Q, HUANG Z C, et al. Unleashing the kinetic limitation of co-free Li-rich Mn-based cathodes *via* ionic/electronic dual-regulation[J]. *Adv Mater*, 2025, 37(33): 2504642.
- [22] SCLAR H, SICKLINGER J, ERICKSON E M, et al. Enhancement of electrochemical performance of lithium and manganese-rich cathode materials *via* thermal treatment with SO₂[J]. *J Electrochem Soc*, 2020, 167(11): 110563.
- [23] CAI Z J, OUYANG B, HAU H M, et al. *In situ* formed partially disordered phases as earth-abundant Mn-rich cathode materials[J]. *Nat Energy*, 2024, 9(1): 27–36.
- [24] CHENG Y, YANG C, WANG Y Z, et al. Constructing neural-like network channels from the surface to interface for enhanced high-rate cycling stability in Co-free Li-rich cathode[J]. *Energy Mater*, 2025, 5(7): 500081.
- [25] CHEN Y, HUANG L, GHANI A, et al. Gradient-modified Li-rich manganese-based oxides cathodes with breakthrough of kinetic limitation for high-performance all-solid-state lithium metal batteries[J]. *Adv Mater*, 2026, 38(13): e21690.
- [26] LOU Y H, LIN Z D, SHEN J L, et al. Simultaneous regulating the surface, interface, and bulk *via* phosphating modification for high-performance Li-rich layered oxides cathodes[J]. *Adv Mater*, 2025, 37(6): 2416136.
- [27] LIU Y Y, ZHANG C Y, LIN L, et al. Intrinsic highly conductive and mechanically robust Li-rich cathode materials enabled by microstructure engineering for enhanced electrochemical properties[J]. *Adv Funct Mater*, 2024, 34(6): 2308494.
- [28] HE W, LIU P F, QU B H, et al. Uniform Na⁺ doping-induced defects in Li- and Mn-rich cathodes for high-performance lithium-ion batteries[J]. *Adv Sci*, 2019, 6(14): 1802114.

作者贡献声明:

黄少娟: 论文构思、设计研究方法和实验方案、撰写初稿、调查研究、数据管理、分析/综合数据并推导结论、软件使用、验证、绘制图表
 李诚瀚、刘世奇: 论文构思、监督指导、分析/综合数据并推导结论
 李玉强: 软件使用、验证、绘制图表
 李小明、王博亚、王 群、谷 林、王国庆、白珍辉、张 旭、郭现伟: 提供资源、获取资助、项目管理
 尉海军: 监督指导、审阅与修订、提供资源、获取资助、项目管理

Bifunctional Unit Sequential Structure and Performance Optimization of Full-Concentration Gradient Lithium-Rich Manganese-Based Layered Oxide

HUANG Shaojuan^{1,2,3}, LI Chenghan^{1,2,3}, LIU Shiqi^{1,2,3}, LI Xiaoqiang¹, LI Yuqiang^{1,2,3}, WANG Boya⁵, WANG Qun¹, GU Lin⁵,
 WANG Guoqing^{1,4}, BAI Zhenhui⁴, ZHANG Xu^{1,2,3}, GUO Xianwei^{1,4}, YU Haijun^{1,2,3}

(1. College of Materials Science and Engineering, Beijing University of Technology, Beijing 100124, China;

2. Institute of Gongda-Guochuang, Advanced Battery Materials and Devices, Beijing 100176, China; 3. State Key Laboratory of Materials Low-Carbon Recycling, Beijing University of Technology, Beijing 100124, China; 4. Create Energy & Benefit Future Co. Ltd., Beijing 100176, China; 5. School of Materials Science and Engineering,

Tsinghua University, Beijing 100084, China)

Extended Abstract

Introduction With the ever-increasing industrial demand for high energy density lithium-ion batteries, lithium-rich manganese-based layered oxide cathodes have attracted much attention due to their high specific capacity and low cost. However, their practical application is hindered by critical drawbacks including low initial Coulombic efficiency, irreversible oxygen release, and severe voltage fade. In this paper, bulk-engineered lithium-rich manganese-based layered oxides with a full concentration gradient were prepared by a room-temperature ammonia plasma interfacial modification strategy. In contrast to direct ammonia sintering, ammonia plasma modification could construct a stable spinel-amorphous composite nano-bifunctional motif ordered interface on the cathode surface that endowed fast Li^+ transport kinetics. This bulk-surface functional motif ordering design concept could provide a novel and effective strategy for improving the overall electrochemical performance of lithium-rich oxide cathodes.

Methods A precursor of cobalt-free full-concentration gradient twin-domain lithium-rich manganese-based layered oxide cathode material was synthesized by a co-precipitation method. After washing for impurity removal and vacuum drying, the precursor was uniformly mixed with 3% (in mole fraction) excess Li_2CO_3 for lithium supplementation and sintered to prepare the cobalt-free gradient lithium-rich manganese-based layered oxide cathode material (GLLOs). To investigate the modification effects of different treatment methods under ammonia atmosphere, the equal mass of GLLOs was subjected to direct ammonia sintering and ammonia plasma modification, respectively. The crystal structure, micro-morphology, electrochemical performance, ion transport kinetics, and transition metal valence state evolution of the materials before and after modification were determined by systematic characterizations including X-ray diffraction, scanning electron microscopy, X-ray photoelectron spectroscopy, electrochemical measurements, and kinetic analysis, respectively. Furthermore, the regulatory differences of ammonia treatment in different states on the performance of GLLOs and their intrinsic action mechanisms were revealed.

Results and discussion Two distinct ammonia-based treatments (*i.e.*, direct ammonia sintering and ammonia plasma technology) have different impacts on the GLLOs' surface structure, valence variation, electrochemical performance, and stability. Direct ammonia sintering forms a rock salt-amorphous interface with more significant Mn valence reduction, improving initial efficiency and rate capability, while degrading cycling stability. Ammonia plasma constructs a stable spinel-amorphous interface facilitating Li^+ transport, with a milder Mn valence change, effectively stabilizing interfacial reactions and structure to remarkably enhance long-cycle performance and mitigate voltage decay.

The formation of rock salt and spinel phase functional units on GLLOs surface stems from ammonia-induced TM valence reduction, triggering Li leaching, oxygen vacancy formation, and TM migration to Li layers that drive layered-to-spinel/rock salt transformation. Direct ammonia sintering requires prolonged heating with limited ammonia decomposition, most nitrogen intermediates adsorb on the material surface, causing excessive TM migration and a rock salt-N-rich amorphous interface. Ammonia plasma enables a rapid ammonia decomposition into nitrogen intermediates for quick modification, forming a spinel-amorphous interface that enhances Li^+ transport, inhibits oxygen loss, electrolyte corrosion, and stabilizes cycling *via* short-time treatment.

Conclusion In this work, twin-domain lithium-rich manganese-based layered oxide cathodes with bulk full-concentration gradient were interface-modified *via* direct ammonia sintering and ammonia plasma treatment. The effect of interface modification method on the surface structure, electrochemical performance, TMs valence, kinetics, and stability was investigated. Ammonia nitridation could form a 2–3 nm N-containing amorphous interface, alleviating oxygen vacancies and enhancing oxygen redox reversibility. Ammonia plasma, operating at room temperature for minutes, could decompose into nitrogen active species under high electric field, constructing a spinel-amorphous composite interface favorable for Li^+ transport. It could avoid Mn over-reduction and spinel-to-rock salt transformation, maintaining TMs reversibility. A robust bulk-surface synergistic stabilization system was established *via* integrating the bulk full concentration gradient twin-domain design with the surface composite nano-bifunctional motif ordering construction, remarkably boosting the electrochemical performance of the cathodes (*i.e.*, the capacity retention of 81.5% after 900 cycles at 1 C, accompanied by a low voltage decay of only 0.21 mV/cycle). Controllable ammonia decomposition could facilitate a stable interface formation, offering a novel pathway to boost the comprehensive performance of LLOs.

Keywords functional unit sequential structure; ammonia; plasma; lithium-rich manganese-based layered oxide cathodes; full-concentration gradient; lithium-ion battery