

综述

## 富锂锰基材料低首次库仑效率原因及改性策略

张佳文<sup>1</sup>, 蔡星鹏<sup>1</sup>, 周俊飞<sup>1</sup>, 丁浩<sup>1</sup>, 张宁霜<sup>1,2</sup>, 崔孝玲<sup>1,2\*</sup>

(1. 兰州理工大学 石油化工学院, 甘肃 兰州 730050; 2. 甘肃省低碳能源化工重点实验室, 甘肃 兰州 730050)

**摘要:** 富锂锰基正极材料 [ $x\text{Li}_2\text{MnO}_3 \cdot (1-x)\text{LiTMO}_2$ ,  $0 < x < 1$ , TM=Mn、Co、Ni 等] (LROs) 具有高容量、高工作电压、高安全、低成本等诸多优点, 是下一代新型锂离子电池材料中最具有应用前景的正极材料之一。然而, LROs 的低首次库仑效率严重地阻碍了其商业化, 亟需深入研究其低首次库仑效率原因。从 LROs 的晶体结构及充放电行为出发, 全面剖析了氧的不可逆流失、 $\text{Li}^+$  不可逆脱/嵌、 $\text{Li}^+$  与  $\text{H}^+$  离子交换等造成 LROs 低首次库仑效率原因的具体机理; 针对性地总结了离子掺杂、表面工程、单晶化等提升首次库仑效率的相关改性策略; 展望了提升 LROs 未来商业化的研究方向。

**关键词:** 锂离子电池; 富锂锰基正极材料; 首次库仑效率; 改性策略

中图分类号: TB34; TM912 文献标识码: A 文章编号: 1003-5214 (2024) 06-1211-10

## Reasons and modification strategies of low initial coulombic efficiency of lithium-rich manganese-based cathode materials

ZHANG Jiawen<sup>1</sup>, CAI Xingpeng<sup>1</sup>, ZHOU Junfei<sup>1</sup>, DING Hao<sup>1</sup>,  
ZHANG Ningshuang<sup>1,2</sup>, CUI Xiaoling<sup>1,2\*</sup>

(1. School of Petrochemical Engineering, Lanzhou University of Technology, Lanzhou 730050, Gansu, China; 2. Gansu Provincial Key Laboratory of Low Carbon Energy and Chemical Engineering, Lanzhou 730050, Gansu, China)

**Abstract:** The many advantages of lithium-rich manganese-based cathode materials [ $x\text{Li}_2\text{MnO}_3 \cdot (1-x)\text{LiTMO}_2$ ,  $0 < x < 1$ , TM=Mn, Co, Ni, etc.] (LROs), such as high capacity, high working voltage, high safety and low cost, makes them one of the most promising cathode materials in next generation of new lithium ion battery materials. However, the low initial coulombic efficiency of LROs is a serious impediment to their commercialisation and the reasons for this low initial coulombic efficiency need to be investigated in depth. Based on the analysis results from the crystal structure and charging/discharging behavior of LROs, the specific mechanisms for the low first coulombic efficiency of LROs caused by the irreversible loss of oxygen, irreversible delithiation/lithiation, exchange of  $\text{Li}^+$  and  $\text{H}^+$  ions and so on were discussed comprehensively. The relevant modification strategies for improving low initial coulombic efficiency such as ion doping, surface engineering and single crystallization were then summarized. Finally, the research direction for improving the future commercialization of LROs was pointed out.

**Key words:** lithium ion batteries; lithium-rich manganese-based cathode materials; initial coulombic efficiency; modification strategy

目前, 在蓬勃发展的能量存储和转换领域, 迫切需要开发先进的正极材料来构建具有更高能量密度的锂离子电池 (LIBs) [1]。锂离子电池的能量密度是决定其能否在便携式电子设备、电动汽车和大

规模能源存储中使用的关键因素[2]。然而, 传统的锂离子电池正极材料, 如层状  $\text{LiCoO}_2$  (140 mA·h/g) 和橄榄石相  $\text{LiFePO}_4$  (170 mA·h/g) 的放电容量低, 不能满足上述应用的性能要求[3], 如图 1a 所示。

收稿日期: 2023-05-10; 定用日期: 2023-07-31; DOI: 10.13550/j.jxhg.20230380

基金项目: 甘肃省重点研发计划项目 (21YF5GA079); 甘肃省教育厅优秀研究生“创新之星”项目 (2022CXZX-426)

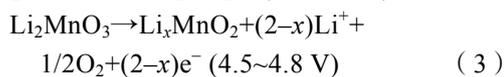
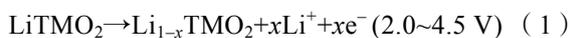
作者简介: 张佳文 (1999—), 女, 硕士生, E-mail: m15041849465\_1@163.com。联系人: 崔孝玲 (1980—), 女, 高级工程师, E-mail: xlcuilw@163.com。

富锂锰基正极材料  $[x\text{Li}_2\text{MnO}_3 \cdot (1-x)\text{LiTMO}_2]$ ,  $0 < x < 1$ ,  $\text{TM}=\text{Mn}, \text{Co}, \text{Ni}$  等] (LROs) 表现出更高的比容量, 同时仍具有高工作电压、高安全性、低成本等诸多优点, 有望成为下一代新型锂离子电池的正极材料。然而, LROs 的首次不可逆容量损失高、倍率性能差、长循环下容量和电压衰减严重等缺陷阻碍了其商业化应用<sup>[4]</sup>。锂离子电池正极材料中高首次库仑效率(ICE)是维持其后续循环的重要特性, 在这类材料中低 ICE 是在任何大规模应用之前都必须克服的一个主要缺点, LROs 较低的 ICE (<85%) 严重地阻碍了其商业化进程。

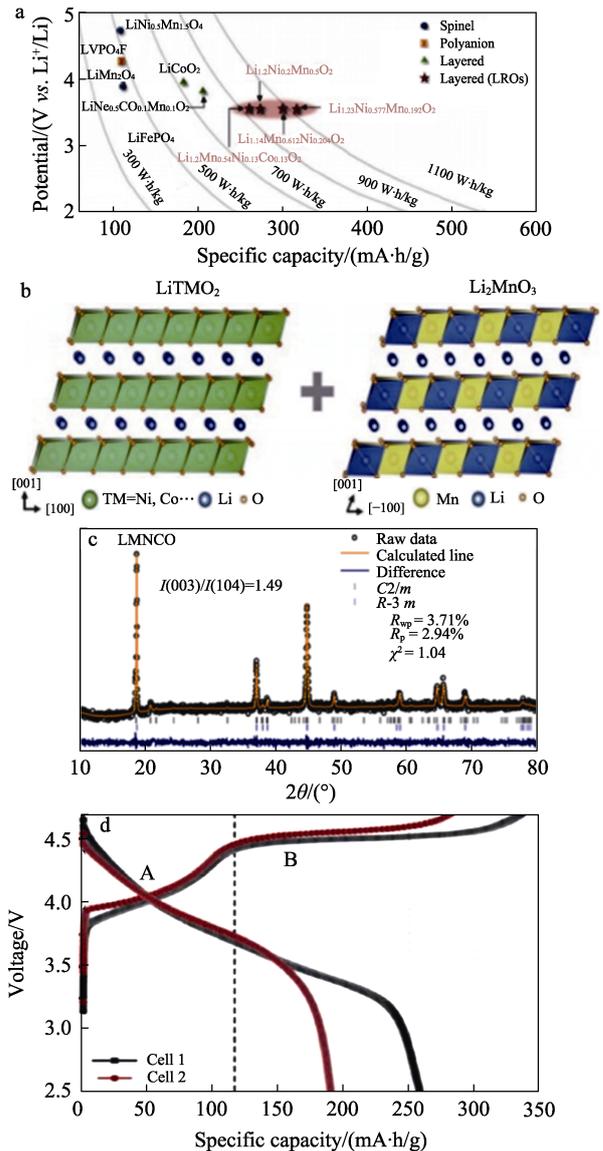
本文全面总结了 LROs 的晶体组成及充放电行为, 针对其结构特性阐述了低 ICE 的原因, 并分类综述了相关的调控改性策略, 展望了改性 LROs 的大致方向以推进其商业化进程。

### 1 LROs 的晶体结构与充放电行为

为深入了解造成 LROs 低 ICE 的原因, 充分认识其晶体结构是非常重要的。LROs 主要由两个相组成, 分别为  $\text{Li}_2\text{MnO}_3$  相和  $\text{LiTMO}_2$  相 ( $\text{TM}=\text{Ni}, \text{Co}, \text{Mn}$ ), 通常表示为  $x\text{Li}_2\text{MnO}_3 \cdot (1-x)\text{LiTMO}_2$  ( $0 < x < 1$ )。如图 1b、c 所示,  $\text{LiTMO}_2$  和  $\text{Li}_2\text{MnO}_3$  均表现为层状结构, 其中  $\text{LiTMO}_2$  为  $R\bar{3}m$  空间群的六方晶系结构,  $\text{Li}_2\text{MnO}_3$  为  $C2/m$  空间群的单斜晶系结构<sup>[5]</sup>。但是, 到目前为止, LROs 的内部结构尚未达成共识。一种观点认为, LROs 是上述两种组分的单相固溶体, 因此可以写成  $(\text{LiLi}_{x/3}\text{Mn}_{2x/3}\text{TM}_{1-x}\text{O}_2)$ , 氧呈六角形紧密排列, Li 层和 TM/Li 混合层交替排列。LU 等<sup>[6]</sup>研究了 LROs 中晶胞参数和不同组分富锂材料之间的相关性, 证明其符合 Vegard 定律, 由此表明 LROs 为固溶体结构。另一种观点认为, LROs 不是连续而均匀的固溶体, 而是由纳米  $\text{Li}_2\text{MnO}_3$  相和  $\text{LiTMO}_2$  相组成的复合结构。主要原因是  $\text{Li}_2\text{MnO}_3$  与  $\text{LiTMO}_2$  的结构十分相似, 氧在这两种结构中呈立方紧密堆积, 由氧构筑的八面体空位分别由  $\text{Li}^+$  和过渡金属离子占据。  $\text{Li}_2\text{MnO}_3$  结构中的(001)晶面与  $\text{LiTMO}_2$  结构中的(003)晶面位置重合, 且晶面间距非常相近 ( $\sim 0.47 \text{ nm}$ ), 使其在层状方向上能够很好地复合。MOHANTY 等<sup>[7]</sup>通过中子衍射和磁化率技术研究了  $\text{Li}_{1.2}\text{Mn}_{0.55}\text{Ni}_{0.15}\text{Co}_{0.1}\text{O}_2$  的结构组成, 证明了材料是由  $\text{Li}_2\text{MnO}_3$  相和  $\text{LiTMO}_2$  相复合而成的两相结构。在 TM/Li 混合层中, Li 和 TM 原子有序排列, 形成超晶格结构。在首次电荷转移过程中, LROs 的具体反应如下:



LROs 特殊的晶体结构使其具有代表性的充放电曲线, 如图 1d 所示。电池 1 和 2 首次充电过程中出现第一个 S 型平台 [图 1d (A)], 伴随着  $\text{Li}^+$  从  $\text{LiTMO}_2$  层的脱出, 致使 TM 发生氧化还原反应而变价; 当充电至 4.6 V 左右出现第二个 L 型平台 [图 1d (B)], 还伴随着阴离子氧化还原反应, 即氧离子提供电子发生氧化还原反应为 LROs 提供高容量, 这与  $\text{Li}_2\text{MnO}_3$  相的电化学活化密切相关。



LMNCO 为富锂锰基正极材料;  $I(003)/I(104)=1.49$  代表 Li/Ni 混排的程度大小;  $R_{wp}$  代表可靠性指数;  $R_p$  代表物理上符合程度;  $\chi^2$  代表误差

图 1 富锂锰基正极氧化物与其他正极氧化物的平均电压、比容量和能量密度的对比 (a)<sup>[3]</sup>;  $\text{LiTMO}_2$  与  $\text{Li}_2\text{MnO}_3$  的晶体学模型 (b) 及 XRD 精修图 (c)<sup>[5]</sup>; 首次充放电电压曲线 (d)<sup>[8]</sup>

Fig. 1 Comparison of average voltage, specific capacity and energy density between Li-rich manganese based cathode oxides and other cathode oxides (a)<sup>[3]</sup>; Crystallographic model of  $\text{LiTMO}_2$  and  $\text{Li}_2\text{MnO}_3$  (b) and XRD refinement spectrum (c)<sup>[5]</sup>; Initial charge discharge voltage curve (d)<sup>[8]</sup>

LROs 结构中存在的可逆  $O^{2-}/O^-$  阴离子氧化还原反应为其提供了高的首次充放电比容量<sup>[9-10]</sup>, 但同时 LROs 晶体结构中的一系列不可逆行为 (如阴离子氧化还原) 造成的不可逆氧流失严重影响了其 ICE, LROs 的低 ICE 严重地阻碍了其商业化进程。

## 2 低 ICE 的形成机制

LROs 具有高比容量、高工作电压等优异的性能, 但低 ICE 始终是影响该材料在长循环下稳定性的关键因素<sup>[11]</sup>, 研究人员从不同角度对造成 LROs 低 ICE 的原因进行了深入研究, 下面将详细讨论影响 ICE 的多种因素。

### 2.1 氧不可逆流失机理

在发生氧离子氧化还原的过程中, 氧离子失去 1 个电子后 ( $O^{2-} \rightarrow O^-$ ), 会自行匹配成键形成 O—O 二聚体, 氧的不可逆释放与这种 O—O 二聚体的形成紧密相关<sup>[12]</sup>。O—O 二聚体的成因是相邻两个 O 的 2p 未杂化轨道形成了共面, 这种特殊的 O 2p 未杂化轨道的形成与氧的配位环境紧密相关, LROs 是由 1 个特殊的 Li—O—Li 和 2 个 Li—O—TM 配位组成, 而传统的层状氧化物正极材料则只存在 3 个 Li—O—TM 的配位环境<sup>[13]</sup>。Li—O 键的强相互作用导致与 O 配位电子无限接近, 最终形成额外未杂化的 O 2p 轨道孤电子对。这种特殊的构型引发了额外的高能量能带结构和费米能级下移过程中的阴离子电荷补偿行为。而氧的电荷补偿与配位的过渡金属也密切相关, LROs 的  $Li_2MnO_3$  相中, Mn—O 键合的表现特征为高活性 O 的非键能带与 Mn 的  $t_{2g}$  能带分离 (图 2), 致使电子从高活性氧的非键轨道直接

逸出, 造成了严重的氧不可逆流失, 从而导致了 ICE 的降低<sup>[15]</sup>。

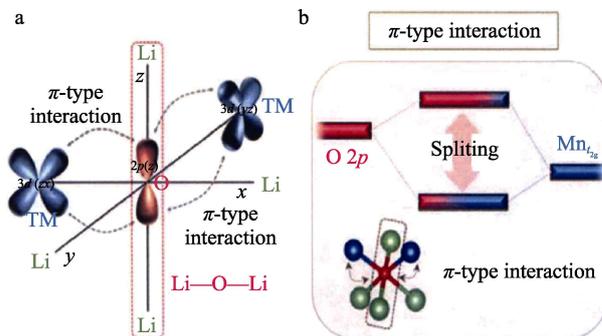


图 2 Li—O—Li 结构与过渡金属的杂化示意图 (a) 及 Mn 的  $t_{2g}$  能带示意图 (b)<sup>[14]</sup>

Fig. 2 Li—O—Li structure hybrid diagram of transition metal (a) and energy band schematic diagram of Mn  $t_{2g}$  (b)<sup>[14]</sup>

### 2.2 $Li^+$ 不可逆脱出/嵌入机理

LROs 在循环过程中, 部分  $Li^+$  无法进行可逆脱出嵌入, 因此, 有效  $Li^+$  的损失是导致其库仑效率降低的重要原因。在首次充电过程中, 3.7~4.4 V 区域代表  $LiTMO_2$  组分中  $Li^+$  的脱出, 对应着过渡金属  $Ni^{2+}$  和  $Co^{3+}$  被氧化的过程<sup>[16]</sup>; 第二个区域为 4.5~4.8 V, 4.6 V 附近出现明显的氧化峰与不活跃组分  $Li_2MnO_3$  的活化有关, 伴随着氧的不可逆流失和活性物质  $MnO_2$  的出现及非活性组分  $Li_2O$  的产生。由于脱出的  $Li^+$  与晶格中的  $O^{2-}$  结合生成了非活性组分  $Li_2O$ , 产生了 Li 空位, 过渡金属离子迁移占据 Li 空位, 导致  $Li^+$  不能可逆地返回 Li 空位, 其反应机理如图 3 所示。

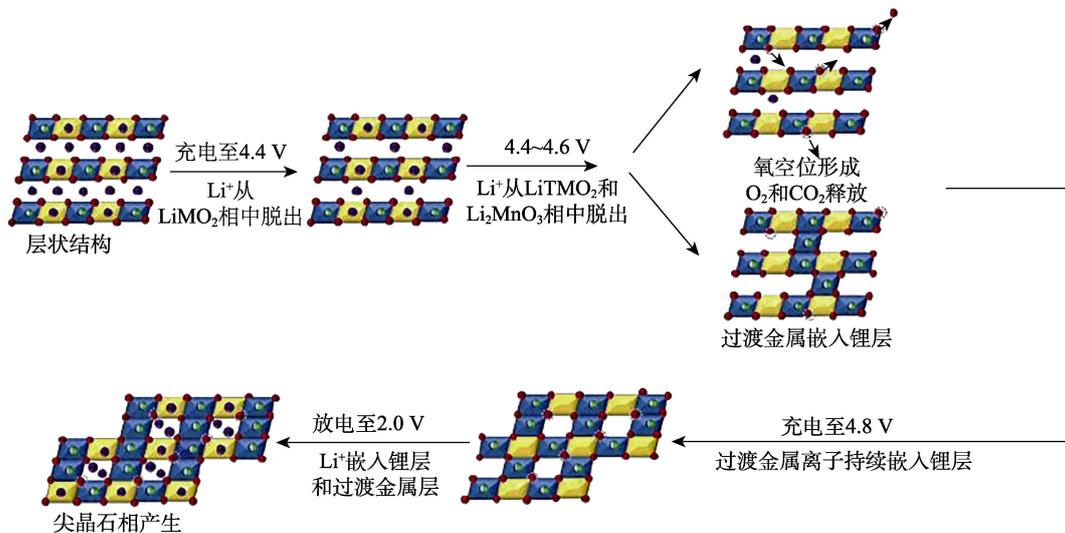


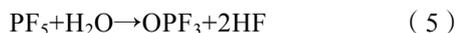
图 3 LROs 首次循环过程的相变示意图<sup>[17]</sup>

Fig. 3 Schematic diagram of phase transformation of LROs during initial cycle<sup>[17]</sup>

在随后的放电过程中,虽然 Li<sup>+</sup>可以重新插入到 MnO<sub>2</sub> 组分中形成 LiMnO<sub>2</sub>,但在电荷补偿过程中,每个 Li<sub>2</sub>MnO<sub>3</sub> 提取出 2 个 Li<sup>+</sup>,而在随后的放电过程中只能插入 1 个 Li<sup>+</sup>,这也意味着首次的不可逆容量损失是不可避免的。CAO 等<sup>[18]</sup>基于第一性原理计算研究了 LROs 的充放电电压和反应机理,发现与纯 LiTMO<sub>2</sub> 相比, Li<sub>2</sub>MnO<sub>3</sub>/LiTMO<sub>2</sub> 界面存在不对称氧化行为,证实了 Li<sup>+</sup>的不可逆脱嵌。

### 2.3 Li<sup>+</sup>与 H<sup>+</sup>离子交换机理

电解液易于分解,并伴随着表面副反应和 Li<sup>+</sup>的消耗, Li<sup>+</sup>与 H<sup>+</sup>间的离子交换进一步导致了 ICE 的降低。在首次循环过程中,电解液的氧化分解反应生成的 H<sup>+</sup>与脱出的 Li<sup>+</sup>产生了离子交换的现象,使得活性物质损失和电化学阻抗增加,这是导致 ICE 降低的重要原因。相关离子交换机理如下<sup>[19]</sup>:



ROSSOUW 等<sup>[20]</sup>在 LROs 的首次充电测试过程中发现,材料结构中存在 H<sup>+</sup>,电解液产生的 H<sup>+</sup>会与 Li<sup>+</sup>发生交换,即 Li<sup>+</sup>与 H<sup>+</sup>的离子交换机理。这两种离子的交换会降低高电压下晶体结构的稳定性,形成不可逆容量,导致低 ICE。

### 2.4 其他影响机理

在首次充电过程中, Li<sub>2</sub>MnO<sub>3</sub> 结构域激活引起的 O—O 二聚化反应促进了 TM 迁移<sup>[21-22]</sup>,如图 4 所示,氧的流失会导致循环过程 (Mn<sup>4+</sup>/Mn<sup>3+</sup>, Co<sup>3+</sup>/Co<sup>2+</sup>) 中 TM 的平均价态逐渐降低,由于 Jahn-Teller 畸变和 Mn<sup>3+</sup>歧化反应 (Mn<sup>3+</sup>→Mn<sup>2+</sup>+Mn<sup>4+</sup>) 得到的 Mn<sup>2+</sup>易迁移到四面体空位,使层状良好的结构转变为缺陷型尖晶石相结构,这种 TM 迁移引起的不可逆相变延长了 Li<sup>+</sup>迁移通道,阻碍了 Li<sup>+</sup>的运输,进而导致充放电比容量的降低是低 ICE 的原因之一。

HY 等<sup>[24]</sup>通过 X 射线吸收光谱测试证实了由于 Jahn-Teller 效应, Mn<sup>3+</sup>周围的局域电子态发生了扭曲, z 方向的扩展与 x 轴和 y 轴的压缩有关,导致 d<sub>x<sup>2</sup>-y<sup>2</sup></sub> 轨道的能量增加,在首次放电过程中, Mn<sup>3+</sup>离子迁移到 Li 层中空位,导致部分层状结构转变为尖晶石状结构,造成了材料的低 ICE。

此外, LROs 的电化学性能还对温度十分敏感, O<sub>2</sub> 流失会随着温度的升高而增加,这也是导致进一步 ICE 下降的根本原因。CAI 等<sup>[25]</sup>通过选取 3 种不

同的测试温度 (25、45、55 °C) 研究了 LROs 在活化阶段的电化学性能, 55 °C 下材料 (LROs-55) 的放电比容量为 241.1 mA·h/g, 比 25 °C 的样品高出 23 mA·h/g, 而 LROs-55 的 ICE 只有 56.2%, 实验证明,材料的初始放电比容量随着温度的升高而增大,而 ICE 则相反。

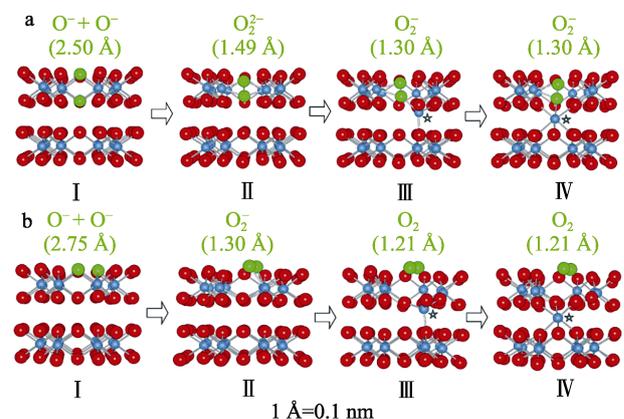


图 4 MnO<sub>3</sub> 中氧二聚化和 Mn 相转化的两种反应途径<sup>[23]</sup>  
Fig. 4 Two reaction pathways of oxygen dimerization and Mn phase conversion in MnO<sub>3</sub><sup>[23]</sup>

LROs 中低 ICE 的主要原因是材料体相和表面发生了一系列氧化还原反应造成了不可逆的氧化、金属离子的变价、Li<sup>+</sup>的不可逆脱嵌等现象,从而导致 LROs 在首次循环时产生了不可逆的容量损失。因此,通过合适的改性策略抑制 LROs 的低首效缺陷,是实现 LROs 全面工业化的关键。

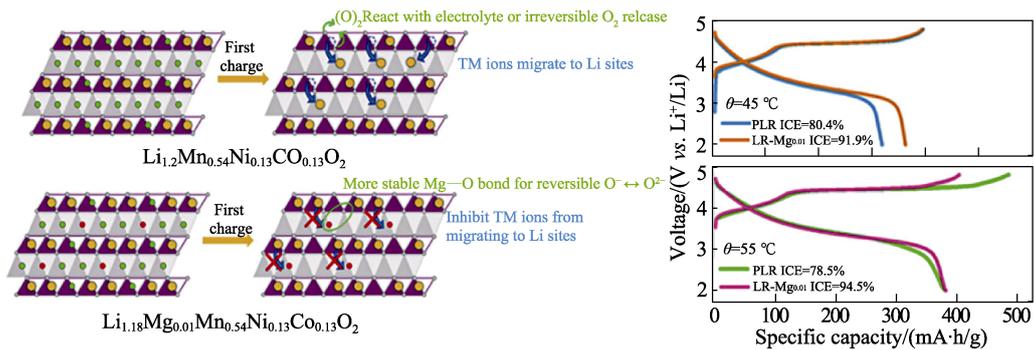
## 3 改性策略

### 3.1 离子掺杂

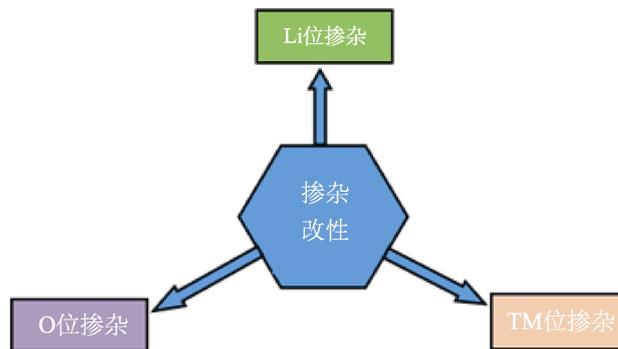
离子掺杂是提升 LROs 首次库仑效率最有效的改性方法之一。离子掺杂根据离子类型分为阴离子掺杂、阳离子掺杂以及阴阳离子共掺杂;根据不同位点可将阳离子掺杂分为 TM 位掺杂和 Li 位掺杂,将阴离子掺杂分为阴离子或聚阴离子的 O 位掺杂。TM 位掺杂主要是通过增强 TM—O 的结合能来抑制氧的不可逆流失,稳定晶体结构,抑制结构的转变。CHEN 等<sup>[26]</sup>通过共沉淀-溶剂热法制备了掺杂 Sb 的富锂层状氧化物,在 TM 位上引入更大半径的 Sb<sup>3+</sup>,抑制了 TM 从八面体到四面体的迁移,由于 Sb—O 的键能高于 Mn—O,提高了层状氧化物的结构稳定性,有效缓解了层状到尖晶石的相变,提升了 Li<sup>+</sup>的迁移速率和晶格氧的稳定性。Li 位掺杂是通过增强 TM—O 的结合能来起到稳定层状结构,起到柱撑的作用,进而促进 Li<sup>+</sup>的扩散。而 O 位掺杂主要是通过降低晶格氧的损失、降低材料内阻、降低过渡金属的溶解来提升 LROs 的 ICE。LI 等<sup>[27]</sup>在

$\text{Li}_{1.2}\text{Mn}_{0.53}\text{Co}_{0.13}\text{Ni}_{0.13}\text{Ti}_{0.01}\text{O}_2$  中进行了表面铝掺杂。铝离子进入表面的深度为 3~4 nm。同步辐射 X 射线吸收谱表明, 共价 Al—O 键增强了氧氧化还原在体相和表面的可逆性。在 1 C 倍率下掺杂质量分数为 1% 铝的 LROs (A-LROs-1%) 100 圈循环后容量保持率为 87.4%, 且电压衰减也远低于 LROs, 样品的 ICE 也从 85.1% (LROs) 提高至 91.2% (A-LROs-1%)。SONG 等<sup>[28]</sup>成功实现了富锂材料的 F 掺杂, F 取代 O 位, 抑制了晶格氧的释放, 使  $\text{Co}^{3+}$  和  $\text{Mn}^{4+}$  的还原

性显著提高, 在第 1 次循环时  $\text{Li}_2\text{MnO}_3$  组分的效率有所增强, 大大提升了 LROs 首圈的可逆比容量。不同元素的改性掺杂作用机理见图 5。Li 位掺杂主要起柱撑作用, 促进 Li 的脱嵌, 增强 TM—O 键, 抑制结构相变, O 位掺杂稳定晶格氧骨架, 减少晶格氧的损失, 降低 TM 的溶解和材料内阻, TM 位掺杂增强了 TM—O 键, 稳定晶体结构, 抑制了相变的发生。

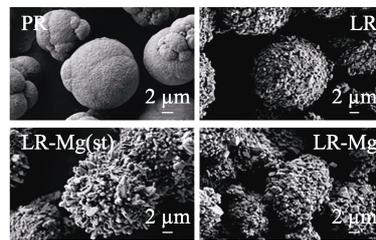
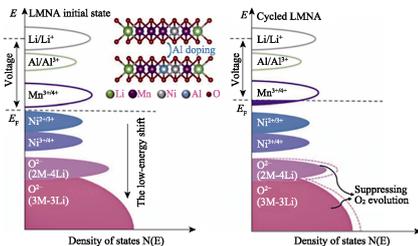


1. 柱撑作用, 促进  $\text{Li}^+$  的脱嵌
2. 增强 TM—O 键, 抑制结构相变



1. 减少晶格氧的损失, 降低材料内阻
2. 稳定晶格氧骨架, 降低 TM 的溶解

1. 增强 TM—O 键, 减少氧流失
2. 稳定晶体结构, 抑制相变



PLR 和 LR-Mg<sub>0.01</sub> 分别代表原始样品和 Mg 掺杂后样品; LMNA 为富锂锰基正极材料;  $E$  为价带能;  $E_F$  为费米能级; PR 为前驱体; LR ( $\text{Li}_{1.2}\text{Mn}_{0.54}\text{Ni}_{0.13}\text{Co}_{0.13}\text{O}_2$ ) 为采用固相共沉淀法合成; LR-Mg(st) 为采用固相反应 (st) 将 Mg 掺杂到 Li 层; LR-Mg 采用共沉淀法将 Mg 引入 TM 层; 2M-4Li 代表 O 与 2 个过渡金属和 4 个 Li 的配位环境; 3M-3Li 代表 O 与 3 个过渡金属和 3 个 Li 的配位环境

图 5 不同元素种类的掺杂改性作用效果及机理<sup>[29-31]</sup>

Fig. 5 Effect and mechanism of doping modification of different elements<sup>[29-31]</sup>

不同离子的掺杂在 LROs 的性能改性中发挥不同的作用, 而离子共掺杂能同时发挥两种离子的作用, 所以近年来也引起了广泛的关注。NIE 等<sup>[32]</sup>通过分别以  $\text{Fe}^{3+}$  和 Cl 取代 TM 和 O 实现了共掺杂,

增强了过渡金属与非金属的结合能, 抑制了过渡金属的迁移, 证明了 Fe 和 Cl 共掺杂促进了快速的  $\text{Li}^+$  扩散动力学, 降低了晶格氧的不可逆释放, 提高了 ICE 和长期稳定性。

离子掺杂可以实现较强金属氧键元素与氧相结合,有效抑制 TM 的迁移,抑制氧的释放,加快离子的传导,从而提升 LROs 的 ICE,但其不可控性和均匀性仍面临着巨大挑战。

### 3.2 表面改性

表面改性被认为是最有效的方法之一<sup>[33-34]</sup>。合理有效的表面改性可以显著改善表面传导性、表面不可逆氧流失和结构变化等缺陷导致的 LROs 低 ICE,通过构建稳定的表面包覆层、异质结构、引入氧空位等改性策略可以有效提高 LROs 的 ICE。

#### 3.2.1 表面包覆

ZHU 等<sup>[35]</sup>基于溶液钝化的方法成功地将  $\text{Li}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}$  (LMO) 原位包覆在  $\text{Li}_{1.2}\text{Mn}_{0.6}\text{Ni}_{0.2}\text{O}_2$  的基底上。基于表面钝化方法,乙酸 (HAc) 作为氧化剂,在富锂锰基正极材料 (LMNO) 结构中诱导空位的生成,溶解  $\text{Li}^+$  并在表面引入肖脱基缺陷,随后经过两步煅烧反应过程,最终形成一个 LMO 涂层 (图 6),生成的 LMO 涂层可以稳定结构,LROs@LMO 的 ICE 从 LROs 的 77.7% 提高到 80.3%。VIVEKANANTHA 等<sup>[36]</sup>研究发现,  $\beta\text{-MnO}_2$  在

2.0~4.0 V 的电压窗口间具有电化学活性。 $\beta\text{-MnO}_2$  在首次循环中活化后可以与原始材料结合形成复合正极材料,提高了  $\text{Li}_{1.2}\text{Mn}_{0.54}\text{Ni}_{0.13}\text{Co}_{0.13}\text{O}_2$  阴极的 ICE,随着包覆层  $\beta\text{-MnO}_2$  的质量分数从 5% 增加到 20%,ICE 也随之增加。对于原始电极,ICE 仅为 79.9%,而改性后  $\beta\text{-MnO}_2$  复合阴极的 ICE 最高达到 97.0%,ICE 的增加归因于过量的  $\text{Li}^+$  插入  $\beta\text{-MnO}_2$  相。

虽然表面包覆可避免电解液与材料的直接接触,可以减少材料的氧化、腐蚀等不良反应,降低电极材料在高温或过充电/过放电状况下的热失控风险,提高电池的安全性能,但该改性手段不但增加了材料的制备成本和工艺复杂性,还会阻碍  $\text{Li}^+$  在界面处的传输动力学性质,进而影响材料的循环及倍率性能。因此,在选择包覆材料和调整包覆层厚度时需综合权衡其优缺点,以获得更好、更有效的包覆层。

#### 3.2.2 异质结构

在层状 LROs 引入尖晶石相异质结构可以抑制氧的不可逆释放,为离子扩散提供三维通道,实现高初始放电电荷容量,有效提升了 LROs 的相关综合性能,为表面改性提供了一种新的策略。

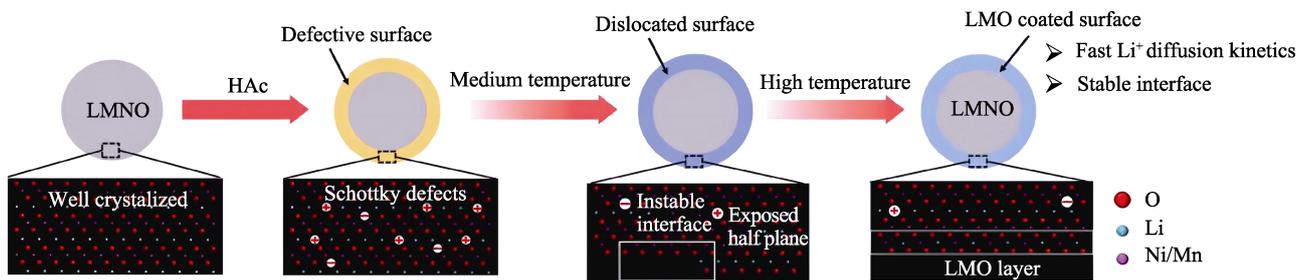


图 6 合成过程和结构演化的示意图<sup>[35]</sup>

Fig. 6 Schematical illustration of synthesis process and structural evolution<sup>[35]</sup>

目前,许多表面包覆方法中使用的改性物质的晶体结构与富锂锰相的主晶体相结构不同,这不可避免地会导致界面上严重的晶格失配。因此,经过长循环后,很容易导致涂层从基体材料中脱离出来。ZHAO 等<sup>[37]</sup>首先将材料通过盐酸质子化处理,实现  $\text{Li}^+/\text{H}^+$  交换,在四丁基氢氧化铵的作用下进一步实现  $\text{H}^+$  与  $\text{TBA}^+$  (四丁基铵离子) 的交换,最后经过高温煅烧分解嵌入的  $\text{TBA}^+$  留下大量 Li 空位, Li 空位与 Ni 和 Co 元素共存形成的尖晶石相异质结构为  $\text{Li}^+$  扩散提供了三维通道,并在脱锂/嵌锂的过程中有效缓解应变,使得改性后材料的 ICE 高达 120.65%。ZHANG 等<sup>[38]</sup>通过控制充放电截止电压的预活化策略,原位构建了  $\text{Li}_x\text{TM}_{3-x}\text{O}_4$  型尖晶石相异质结构。这种结构中,八面体位点完全被 TM 占据,而四面体位点被 Li/Mn 共同占据,活化后的材料同时具有良好的结构稳定性和  $\text{Li}^+$  电导率。在 0.2 C 下循环 100

次后,放电比容量为 234  $\text{mA}\cdot\text{h}/\text{g}$ ,并且可以获得 92.7% 的容量保持率。通过原位生成尖晶石相异质结构,可以改变 LROs 表面及内部化学环境,优化  $\text{Li}^+$  扩散速率的同时保证了材料的稳定性,大大提升了 LROs 的综合性能。但其合成工艺较为复杂,未来在开发一种简单而有效的合成策略方面值得深入研究。

#### 3.2.3 引入氧空位

NAKAMURA 等<sup>[39]</sup>研究表明,控制缺陷结构能显著提高材料的综合性能。空位是一种典型的点缺陷,氧空位的存在不仅可以降低 TM—O 的共价性和 O 2p 的态密度,还可有扩大晶格参数,通过引入氧空位选择性还原 Ni 和 Co,促进了 Ni 和 Co 在充放电过程中高度可逆氧化还原的有效利用,抑制了 TM 迁移和氧氧化还原形成的不可逆氧释放,并有效减缓了电压的衰减,从而使 ICE 也得到了大幅提升。

QIU 等<sup>[40]</sup>研究了一种基于富锂层状氧化物

(LR-NCM) 和二氧化碳气体之间的气固界面反应 (GSIR) 的表面修饰方法, 应用于 LROs 均匀地产生氧空位而不造成结构的破坏。氧空位的存在可以促进  $\text{Li}^+$  扩散激活 Li 四面体和抑制气体的释放, 最终导致富锂层状氧化物具有更高的放电能力和更好的倍率性能, 如图 7a、b 所示。GSIR LR-NCM 的初始放电容量可达  $301 \text{ mA}\cdot\text{h/g}$ , 而原始 LR-NCM 的初始放电容量为  $276 \text{ mA}\cdot\text{h/g}$ , ICE 提高到 93.2%。当不引入氧空位时, 与 TM 层 Li 共面的 Li 四面体位置最为稳定,  $\text{Li}^+$  很有可能被捕获在四面体位置

( $\text{Li}^+$  哑铃)<sup>[41]</sup>, 而不会扩散到过渡金属层中相邻的八面体位置, 这些哑铃最终阻断了 Li 的扩散途径, 从而降低了离子电导率<sup>[42]</sup>, 如图 7c 所示。相反, 当氧空位被引入时, Li 四面体配位点不再稳定, 迁移势垒为零或仅在  $170\sim 210 \text{ meV}$ , 被捕获的  $\text{Li}^+$  容易从四面体位置逃逸并继续其扩散过程。LI 等<sup>[43]</sup>通过  $\text{C}_{10}\text{H}_5\text{NbO}_{20}\cdot x\text{H}_2\text{O}$  同时建立氧空位和  $\text{Nb}_2\text{O}_5/\text{C}$  涂层制备了多策略协同 LRNCM 样品, 表面的氧空位抑制了不可逆的  $\text{O}_2$  释放, 并促进了  $\text{Li}^+$  的扩散, ICE 从原始样品的 60.41% 提高到 76.96%。

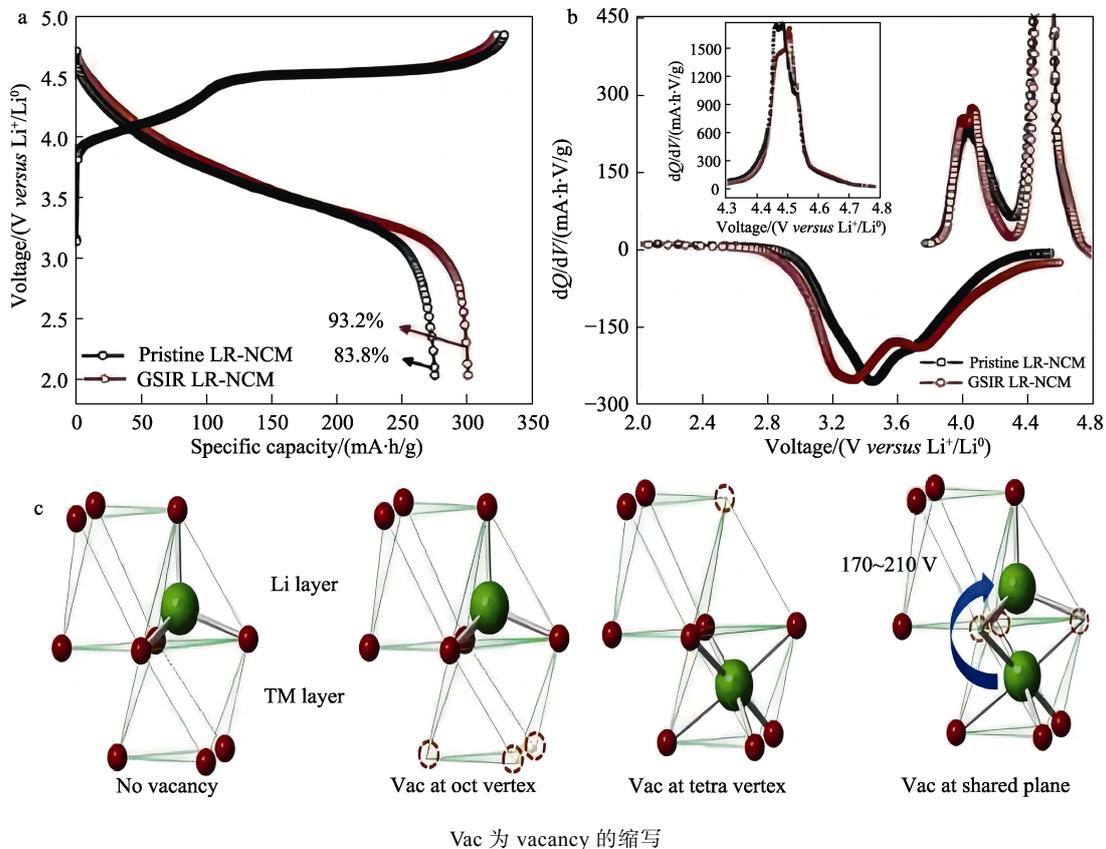


图 7 以 0.05 C 倍率获得的原始 LR-NCM 和 GSIR LR-NCM 的首次充放电曲线 (a)、差分容量与电压 ( $dQ/dV$ ) 曲线 (b)<sup>[40]</sup>、不同条件下  $\text{Li}^+$  的位置稳定性和活化势垒 (c)<sup>[42]</sup>

Fig. 7 Pristine LR-NCM and GSIR LR-NCM initial charge-discharge curves obtained at 0.05 C (a),  $dQ/dV$  curves (b)<sup>[40]</sup> and position stability and activation potential barrier of lithium ion under different conditions (c)<sup>[42]</sup>

### 3.3 单晶化

SUN 等<sup>[44]</sup>通过简单的固相合成方法成功制备了单晶 (SC) 形貌的 LROs, 利用原位同步加速器 X 射线衍射 (*In-situ* XRD)、原位气相色谱-质谱 (GC-MS)、SEM 等表征技术系统地对比了单晶与多晶在电化学循环过程中的微观结构演化行为、电化学性能以及阴离子氧化还原行为。原位 GC-MS 测试发现, 首次循环中的不可逆氧行为可以在单晶富锂锰基正极材料 (SC-LROs) 中被有效抑制, 如图 8a、b 所示。原位 XRD 表征发现, 循环 5 次后超晶

格峰仍在 SC-LROs 中很好地保持, 多晶富锂锰基正极材料 (PC-LROs) 在  $\text{Li}^+$  脱嵌过程中会产生明显的体积变化 (2.34%), 这使其颗粒在长期循环过程中会出现严重的裂纹, 如图 8c、d 所示, 而 SC-LROs 体积变化只有 1.47%, 在循环过程中几乎不会出现裂纹, 从而表现出了更稳定的循环性能。SC-LROs 实现了优异的循环性能, 200 次循环后容量保持率为 92%。LI 等<sup>[45]</sup>采用自燃法合成了均匀尺寸 ( $0.5\sim 0.7 \text{ nm}$ ) 的  $\text{Li}_{1.2}\text{Mn}_{0.54}\text{Co}_{0.13}\text{Ni}_{0.13}\text{O}_2$ 。改性后的单晶材料与多晶富锂锰基相比, 单晶样品在 0.1 C 下的放电比容量从

252.0 mA·h/g 增加到 304.6 mA·h/g, 1.0 C 下循环 200 次后, 单晶样品的容量保持率为 86.3%, 电压衰减为 210 mV, 而多晶样品的容量保持率和电压衰减分别为 68.6%和 380 mV, ICE 也从单晶样品的 72.1%提高到 89.2%。

常见的 LROs 都是多晶形态, 多晶型的 LROs 是数百个纳米级一次颗粒团聚而成的微米级二次颗粒, 在循环后总是表现出严重的微裂纹和结构退化,

导致 ICE 低、倍率性能差、容量和电压严重衰减等问题。然而, 由于掺杂的元素和表面包覆均不具有电化学活性, 这些方法以牺牲容量损失为代价, 所以通过单晶形貌改性在不牺牲容量的前提下又能提高材料的电化学性能是近几年来研究的热点<sup>[46-47]</sup>, 单晶形貌本身具有长循环下稳定材料结构的特点, 未来在单晶形貌的基础上进行材料改性的研究十分具有现实意义。

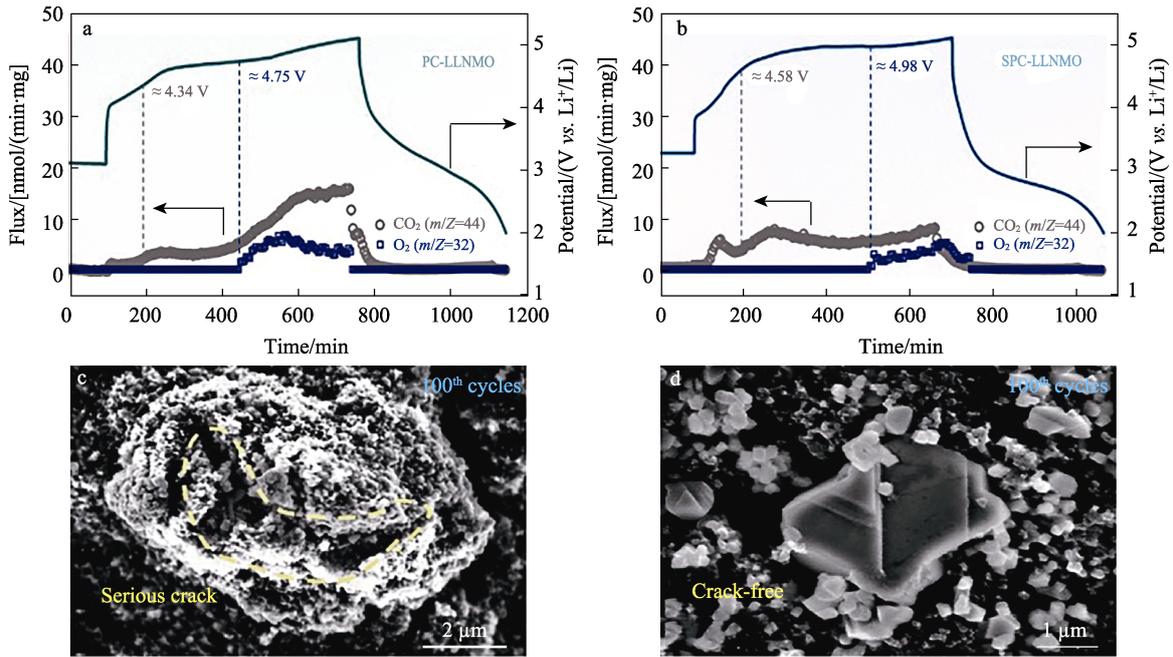


图 8 PC-LROs (a) 和 SC-LROs (b) 在首次恒流充放电过程中 CO<sub>2</sub> 和 O<sub>2</sub> 的气体演化曲线及 PC-LROs (c) 和 SC-LROs (d) 100 次循环后的 SEM 图<sup>[44]</sup>

Fig. 8 Gas evolution profiles of CO<sub>2</sub> and O<sub>2</sub> during initial galvanostatic charge and discharge process of PC-LROs (a) and SC-LROs (b) electrodes and SEM images of PC-LROs (c) and SC-LROs (d) after 100 cycles<sup>[44]</sup>

### 3.4 其他改性方法

WANG 等<sup>[48]</sup>采用共沉淀法合成了层状富锂 0.5Li<sub>2</sub>MnO<sub>3</sub>·0.5LiNi<sub>1/3</sub>Mn<sub>1/3</sub>Co<sub>1/3</sub>O<sub>2</sub> 正极材料, 探索了碳酸盐前驱体在母液中预处理不同时间对其电化学性能的影响。发现延长前驱体的预处理时间可生成优异的六边形有序结构降低阳离子混排程度, 前驱体在母液中老化 12 h 合成的材料具有优异的电化学性能, 初始放电比容量为 262.7 mA·h/g, 0.1 C 下的库仑效率为 82.1%。XIAO 等<sup>[49]</sup>通过使用含硼电解质添加剂改善 LROs 的循环性能。通过循环伏安法、阻抗法、显微镜法、光谱分析法和密度泛函理论 (DFT) 计算, 证实了 LiBOB 在稳定 LROs/电解质界面方面的有益作用。LiBOB 与活化氧自由基之间的反应形成了包含草酸根、氟化锂和烷基硼酸根物质的致密阴极电解质界面 (CEI) 膜 (约 15 nm), 这有助于抑制 LROs 的容量/电压衰减。这些结果为电解质添加剂在提升高容量 LROs 方面的作用研究

提供了宝贵的思路。

传统的 LROs 是典型的 O3 相有序蜂窝状结构, O 以 ABCABC 的排列模式堆叠, O3 相具有阴离子氧化还原平台更长、首次充电容量更高的优势, 但其热力学不稳定性高、长循环性能差。相比于 O3 相结构, O2 相 LROs 中的 O 以 ABCBAB 模式堆叠, 可以有效地抑制 O—O 二聚体的形成, 且 Li 层中的 Li—O 八面体与 TM 层中的 Mn—O 八面体面接触, 阻碍了 Mn 的迁移, 减缓了 TM 迁移导致的相转变, 具有氧的氧化还原可逆性高、结构稳定性好的优势。CHEN 等<sup>[50]</sup>通过离子交换法合成了 O2/O3 两相复合的 LROs, 利用原位 XRD 分析了其微观结构的变化, 结果表明, 在充放电过程中, 随着 Li<sup>+</sup> 的脱嵌, 没有新出现或者消失的衍射峰, 峰移说明固溶体结构发生了一定演变, 而 O2/O3-LROs 的峰移程度较 O2-LROs 和 O3-LROs 的小 (图 9)。凭借可逆性高、体积变化小、氧流失少达到 88.7%的高 ICE。

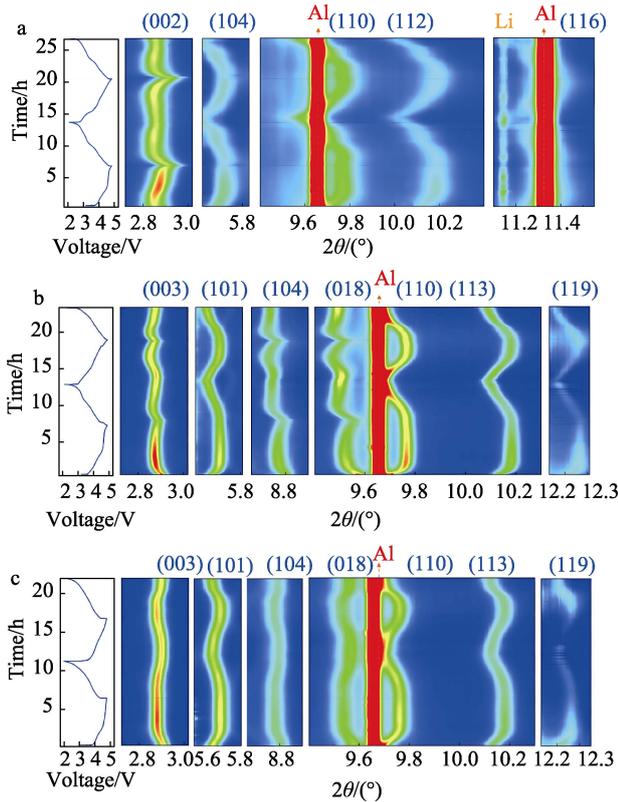


图 9 O<sub>2</sub>-LROs (a)、O<sub>3</sub>-LROs (b) 及 O<sub>2</sub>/O<sub>3</sub>-LROs (c) 原位 XRD 谱图及相应的充放电曲线<sup>[50]</sup>

Fig. 9 *In-situ* XRD patterns and corresponding charging-discharging profiles for O<sub>2</sub>-LROs (a), O<sub>3</sub>-LROs (b) and O<sub>2</sub>/O<sub>3</sub>-LROs (c)<sup>[50]</sup>

综上, 几种改性方法效果对比如表 1 所示。

表 1 不同改性方法对比  
Table 1 Comparison of different modification methods

改性方法	改性机理	ICE/ 容量保 持率/%	参考 文献
离子掺杂	增强 TM—O 的结合能, 抑制 TM 迁移; 抑制不可逆 O 流失; 加快 Li <sup>+</sup> 传输速率	91.2	87.4 <sup>①</sup> [26]
表面包覆	降低电极电解液界面副反应; 缓解电解液对材料的腐蚀; 降低高温或过充/放电下的热失控风险	97.0	90.5 <sup>①</sup> [36]
异质结构	改变 LROs 表面及内部化学环境; 抑制不可逆 O 流失; 降低 Li <sup>+</sup> 的迁移势垒	82.9	92.7 <sup>②</sup> [38]
引入氧空位	增强材料电子电导率; 抑制 TM 迁移; 抑制不可逆 O 流失	93.2	87.0 <sup>①</sup> [40]
单晶化	抑制 O 的释放; 缓解晶界裂纹的生成; 抑制不可逆 O 流失	89.2	86.3 <sup>③</sup> [45]
预处理	降低阳离子混排; 加快 Li <sup>+</sup> 传输速率	82.1	76.9 <sup>③</sup> [48]
电解质添加剂	降低电极电解液界面副反应; 缓解电解液对材料的腐蚀	88.5	96.4 <sup>④</sup> [49]
离子交换	生成 O <sub>2</sub> /O <sub>3</sub> 复合相结构; 抑制不可逆 O 流失; 加快 Li <sup>+</sup> 传输速率	88.7	93.39 <sup>④</sup> [50]

①1 C 100 圈; ②1.0 C 200 圈; ③1 C 50 圈; ④0.5 C 100 圈。

## 4 结束语与展望

综上所述, LROs 具有高容量、高工作电压、成本低等诸多优势, 是下一代新型锂离子材料中最有前景的正极材料。然而, LROs 在首次充放电过程中发生的不可逆的氧流失、Li<sup>+</sup>的不可逆脱嵌、TM 迁移以及 Li<sup>+</sup>与 H<sup>+</sup>的离子交换等导致了 LROs 的低 ICE。目前, 已经有许多改性策略用于改善 LROs 的低 ICE, 如离子掺杂、表面改性、单晶化等, 但 LROs 的工业化仍面临着诸多问题和挑战。因此, 为了解决 LROs 的低 ICE 以提升 LROs 的综合性能加速其商业化进程, 未来可以致力于以下三方面研究:

- (1) 进一步研究 LROs 单晶形貌的合成条件, 在单晶的基础上探索更有效的改性策略极具借鉴意义;
  - (2) 与计算相结合, 探索一种或几种掺杂元素在表面进行掺杂改性实现氧化还原在体相和表面的可逆性, 保持高容量的同时减少晶格氧的释放;
  - (3) 开发一种新的电解液添加剂, 解决 LROs 在高电压下的长循环问题, 对 LROs 的发展具有重大意义。
- 总之, LROs 作为新一代正极材料还处于开发完善阶段, 其结构反应机理还需要进一步深入研究, 相信未来一定会实现研究向商业化的有效转化。

## 参考文献:

- [1] YIN W, GRIMAUD A, ROUSSE G, *et al.* Structural evolution at the oxidative and reductive limits in the first electrochemical cycle of Li<sub>1.2</sub>Ni<sub>0.13</sub>Mn<sub>0.54</sub>Co<sub>0.13</sub>O<sub>2</sub>[J]. *Nature Communications*, 2020, 11(1): 1252.
- [2] ZENG X Q, LI M, EI-HADY D A, *et al.* Commercialization of lithium battery technologies for electric vehicles[J]. *Advanced Energy Materials*, 2019, 9(27): 1900161.
- [3] WANG T T, ZENG W H, ZHU J W, *et al.* SeO<sub>2</sub>-infused grain boundaries effectively improve rate and stability performance of Li-rich manganese-based layered cathode materials[J]. *Nano Energy*, 2023, 113: 108577.
- [4] CAI X P, ZHANG N S, DING H, *et al.* Understanding the mechanism of performance difference when substituting Al for different transition metal ions in Li-rich Mn-based cathode materials[J]. *Acta Materialia*, 2023, 258: 119220.
- [5] WANG B, CUI J, LI Z J, *et al.* Review on comprehending and enhancing the initial coulombic efficiency of Li-rich Mn-based cathode materials in lithium-ion batteries[J]. *Materials Chemistry Frontiers*, 2023, 59: 2888-2902.
- [6] LU Z H, MACNEIL D D, DAHN J R. Layered cathode materials Li[Ni<sub>x</sub>Li<sub>(1/3-2x/3)</sub>Mn<sub>(2/3-x/3)</sub>]O<sub>2</sub> for lithium-ion batteries[J]. *Electrochemical and Solid-State Letters*, 2001, 4(11): A191.
- [7] MOHANTY D, HUQ A, PAYZANT E A, *et al.* Neutron diffraction and magnetic susceptibility studies on a high-voltage Li<sub>1.2</sub>Mn<sub>0.55</sub>Ni<sub>0.15</sub>Co<sub>0.10</sub>O<sub>2</sub> lithium ion battery cathode: Insight into the crystal structure[J]. *Chemistry of Materials*, 2013, 25(20): 4064-4070.
- [8] LIANG G M, WU Z B, DIDIER C, *et al.* A long cycle-life high-voltage spinel lithium-ion battery electrode achieved by site-selective doping[J]. *Angewandte Chemie*, 2020, 132(26): 10681-10689.
- [9] YU W H, ZHAO L Y, WANG Y Y, *et al.* Boosting the electrochemical performance of Li-rich Mn-based cathode materials via oxygen vacancy and spinel phase integration[J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2023, 648: 820-833.
- [10] ZHOU J F (周俊飞). Effect of anionic redox reaction on lithium-rich

- manganese-based cathode materials and its modification strategy[J]. Energy Storage Science and Technology (储能科学与技术), 2022, 11(12): 3733-3740.
- [11] YUAN S H (袁盛华). Study on the modification of Li-rich manganese based cathode material  $\text{Li}_{1.2}\text{Ni}_{0.13}\text{Co}_{0.13}\text{Mn}_{0.54}\text{O}_2$ [D]. Tianjin: Tianjin University of Technology (天津理工大学), 2022.
- [12] HOUSE R A, REES G J, PEREZ-OSORIO M A, *et al.* First-cycle voltage hysteresis in Li-rich 3D cathodes associated with molecular  $\text{O}_2$  trapped in the bulk[J]. Nature Energy, 2020, 5(10): 777-785.
- [13] SEO D H, 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]. Nature chemistry, 2016, 8(7): 692-697.
- [14] SONG J H, YOON G, KIM B, *et al.* Anionic redox activity regulated by transition metal in lithium-rich layered oxides[J]. Advanced Energy Materials, 2020, 10(31): 2001207.
- [15] MERZ M, YING B, NAGEL P, *et al.* Reversible and irreversible redox processes in Li-rich layered oxides[J]. Chemistry of Materials, 2021, 33(24): 9534-9545.
- [16] WANG Z G, LUO H, LIU H, *et al.* Electrochemical performance and structural stability of layered Li-Ni-Co-Mn oxide cathode materials in different voltage ranges[J]. Ceramics International, 2021, 47(6): 8490-8497.
- [17] FU X L (傅小兰). Study on modification and electrochemical properties of lithium-rich manganese-based cathode materials[D]. Lanzhou: Lanzhou University of Technology (兰州理工大学), 2021.
- [18] CAO T T, SHI C S, ZHAO N Q, *et al.* Understanding the electrochemical properties of Li-rich cathode materials from first-principles calculations[J]. The Journal of Physical Chemistry C, 2015, 119(52): 28749-28756.
- [19] YANG Y X, QU X L, ZHANG X, *et al.* Higher than 90% initial coulombic efficiency with staghorn-coral-like 3D porous  $\text{LiFeO}_{2-x}$  as anode materials for Li-ion batteries[J]. Advanced Materials, 2020, 32(22): 1908285.
- [20] ROSSOUW M H, THACKERAY M M. Lithium manganese oxides from  $\text{Li}_2\text{MnO}_3$  for rechargeable lithium battery applications[J]. Materials Research Bulletin, 1991, 26(6): 463-473.
- [21] LIU X R, CHENG J Y, GUAN Y L, *et al.* Oxygen vacancy in Li-rich Mn-based cathode materials: origination, influence, regulation and characterization[J]. Materials Chemistry Frontiers, 2023, 15: 5909-5918.
- [22] WAN X W, HANG D J, ZHU X J, *et al.* Improved electrochemical performance of  $\text{W}^{6+}$ -doped Li-rich cathode  $\text{Li}_{1.17}\text{Mn}_{0.51}\text{Ni}_{0.15}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.025}\text{O}_2$ : Combined results from the reduced residual  $\text{Li}_2\text{MnO}_3$  phase and promoted Li intercalation[J]. ACS Sustainable Chemistry & Engineering, 2021, 9(51): 17221-17231.
- [23] CHEN H R, ISLAM M S. Lithium extraction mechanism in Li-rich  $\text{Li}_2\text{MnO}_3$  involving oxygen hole formation and dimerization[J]. Chemistry of Materials, 2016, 28(18): 6656-6663.
- [24] HY S, SU W N, CHEN J M, *et al.* Soft X ray absorption spectroscopic and raman studies on  $\text{Li}_{1.2}\text{Ni}_{0.2}\text{Mn}_{0.6}\text{O}_2$  for lithium-ion batteries[J]. The Journal of Physical Chemistry C, 2012, 116(48): 25242-25247.
- [25] CAI X P, ZHANG N S, WANG J, *et al.* Understanding mechanism of voltage decay and temperature sensitivity of Li-rich manganese-based cathode materials[J]. Materials & Design, 2023, 225: 111548.
- [26] CHEN Z Y, LIU Q M, YAN X Y, *et al.* Suppression and mechanism of voltage decay in Sb-doped lithium-rich layered oxide cathode materials[J]. The Journal of Physical Chemistry Letters, 2022, 13(35): 8214-8220.
- [27] LI S W, YANG L, LIU Z P, *et al.* Surface Al-doping for compromise between facilitating oxygen redox and enhancing structural stability of Li-rich layered oxide[J]. Energy Storage Materials, 2023, 55: 356-363.
- [28] SONG J H, KAPYLOU A, CHOI H S, *et al.* Suppression of irreversible capacity loss in Li-rich layered oxide by fluorine doping[J]. Journal of Power Sources, 2016, 313: 65-72.
- [29] HUANG C, WANG Z J, WANG H, *et al.*  $\text{Mg}^{2+}$  doping into Li sites to improve anionic redox reversibility and thermal stability of lithium-rich manganese-based oxides cathode[J]. Materials Today Energy, 2022, 29: 101116.
- [30] YU W H, ZHAO L Y, WANG Y Y, *et al.* Modulating the local electronic structure via Al substitution to enhance the electrochemical performance of Li-rich Mn-based cathode materials[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2023, 947: 169481.
- [31] MAKHONINA E, PECHEN L, MEDVEDEVA A, *et al.* Effects of Mg doping at different positions in Li-rich Mn-based cathode material on electrochemical performance[J]. Nanomaterials, 2022; 12(1): 156.
- [32] NIE L, WANG Z Y, ZHAO X W, *et al.* Cation/anion codoped and cobalt-free Li-rich layered cathode for high-performance Li-ion batteries[J]. Nano Letters, 2021, 21(19): 8370-8377.
- [33] GUO W B, ZHANG Y G, LIN L, *et al.* Regulation of interfacial lattice oxygen activity by full-surface modification engineering towards long cycling stability for Co-free Li-rich Mn-based cathode[J]. Small, 2023, 19(21): 2300175.
- [34] ZHANG S, LI S H, ZHANG H Y, *et al.* Integrating surface structure via triphenyl phosphate treatment to stabilize Li-rich Mn-based cathode materials[J]. Journal of Colloid and Interface Science, 2023, 640: 373-382.
- [35] ZHU A P, WANG Q, ZHANG Y, *et al.* In-situ formation of  $\text{Li}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}$  coating layer through defect controlling for high performance Li-rich manganese-based cathode material[J]. Journal of Energy Chemistry, 2022, 71: 384-391.
- [36] VIVEKANANTHA M, PARTHEEBAN T, KESAVAN T, *et al.* Alleviating the initial coulombic efficiency loss and enhancing the electrochemical performance of  $\text{Li}_{1.2}\text{Mn}_{0.54}\text{Ni}_{0.13}\text{Co}_{0.13}\text{O}_2$  using  $\beta\text{-MnO}_2$ [J]. Applied Surface Science, 2019, 489: 336-345.
- [37] ZHAO J Q, HUANG R M, GAO W P, *et al.* An ion-exchange promoted phase transition in a Li-excess layered cathode material for high-performance lithium ion batteries[J]. Adv Energy Mater, 2015, 5(9): 1401937.
- [38] ZHANG M J, LI Z B, YU L, *et al.* Enhanced long-term cyclability in Li-rich layered oxides by electrochemically constructing a  $\text{Li}_x\text{TM}_{3-x}\text{O}_4$ -type spinel shell[J]. Nano Energy, 2020, 77: 105188.
- [39] NAKAMURA T, OHTA K, HOU X, *et al.* Oxygen defect engineering for the Li-rich cathode material  $\text{Li}_{1.2}\text{Ni}_{0.13}\text{Co}_{0.13}\text{Mn}_{0.54}\text{O}_{2-\delta}$ [J]. Journal of Materials Chemistry A, 2021, 9(6): 3657-3667.
- [40] 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]. Nature communications, 2016, 7(1): 1-10.
- [41] WANG W C, CHENG W H, HUANG Y D, *et al.* One-step construction of oxygen vacancies and coating to improve lithium storage performance of Li-rich layered oxides[J]. Applied Surface Science, 2022, 605: 154819.
- [42] YU H J, WANG Y R, ASAKURA D, *et al.* Electrochemical kinetics of the  $0.5\text{Li}_2\text{MnO}_3 \cdot 0.5\text{LiMn}_{0.42}\text{Ni}_{0.42}\text{Co}_{0.16}\text{O}_2$  composite layered cathode material for lithium-ion batteries[J]. RSC Advances, 2012, 2(23): 8797-8807.
- [43] LI S H, LI H X, ZHANG H Y, *et al.* Constructing stable surface structures enabling fast charging for Li-rich layered oxide cathodes[J]. Chemical Engineering Journal, 2022, 427: 132036.1
- [44] SUN J M, SHENG C C, CAO X, *et al.* Restraining oxygen release and suppressing structure distortion in single-crystal Li-rich layered cathode materials[J]. Advanced Functional Materials, 2022, 32(10): 2110295.
- [45] LI L T, CHEN Y F, LIU Y C, *et al.* Synthesis of high-performance single-crystal Li-rich cathode by self-combustion method[J]. Rare Metals, 2023, 42: 830-837.
- [46] LIU Y L, HARLOW J, DAHN J. Microstructural observations of "single crystal" positive electrode materials before and after long term cycling by cross-section scanning electron microscopy[J]. Journal of The Electrochemical Society, 2020, 167(2): 020512.
- [47] LEI Y K, NI J, HU Z J, *et al.* Surface modification of Li-rich Mn-based layered oxide cathodes: Challenges, materials, methods, and characterization[J]. Advanced Energy Materials, 2020, 10(41): 2002506.
- [48] WANG M, LUO M, CHEN Y B, *et al.* A new approach to improve the electrochemical performance of Li-rich cathode material by precursor pretreatment[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2017, 696: 891-899.
- [49] 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]. Materials Chemistry Frontiers, 2020, 4(6): 1689-1696.
- [50] CHEN Y F, LIU Y C, ZHANG J C, *et al.* Constructing  $\text{O}_2/\text{O}_3$  homogeneous hybrid stabilizes Li-rich layered cathodes[J]. Energy Storage Materials, 2022, 51: 756-763.