



高比能富锂锰基层状氧化物正极: 关键挑战, 改性策略与未来展望

韩宇宁^{1,2}, 王功瑞^{2,*}, 任莹莹², 杨铭哲², 李忠涛^{1,*}, 吴忠帅^{2,*}

(1. 中国石油大学(华东), 山东省 青岛市 266580;

2. 中国科学院大连化学物理研究所, 辽宁省 大连市 116023)

摘要: 富锂锰基层状氧化物 (LRMO) 具有高比容量、高能量密度和低成本的优势, 是下一代高比能锂离子电池的重要候选正极材料。然而, LRMO 仍面临首次库仑效率低、倍率性能差、电压衰减等关键科学问题, 难以满足航空航天、医疗设备、先进电动汽车等高端应用中锂离子电池的使用需求。为了深入完整地认识 LRMO, 本综述系统地讨论了 LRMO 的发展历史、晶体结构、关键挑战和主要改性策略, 并对未来前瞻性的发展方向进行了展望。首先详细阐述了 LRMO 的晶体结构和储能机制, 并讨论了其面临的关键挑战, 包括晶体结构致密化 (体相不可逆反应和表面不可逆反应) 和电化学性能衰退 (电压衰减、首次库仑效率降低和倍率性能差)。随后, 对 LRMO 的改性策略进行了归纳探讨, 阐明了体相、表面、浓度梯度等元素掺杂能够提升锂离子扩散速率和晶体结构稳定性; 采用磷酸盐、炭材料、氧化物、导电聚合物等表面包覆, 能够有效抑制 LRMO 与电解质间的有害副反应, 增强材料循环过程中的结构稳定性; 通过固态/液态电解质改性, 增强电极-电解质界面稳定性, 提升 LRMO 的循环性能; 此外, 通过黏结剂优化策略, 能够进一步提高 LRMO 电化学性能。最后, 深入阐述了前瞻性的观点和具有前景的研究方向, 为下一代 LRMO 的规模化制备与应用提供了全面细致的建议和理论指导。

关键词: 锂离子电池; 富锂锰基层状氧化物; 高能量密度; 掺杂; 包覆; 炭材料

中图分类号: TQ152

文献标识码: A



1 前言

在新能源汽车、便携电子设备、分布式储能、航空航天、医疗设备等市场快速繁荣的背景下, 应用端对高能量密度锂离子电池的需求日益增强。提升锂离子电池的能量密度可增加设备的工作时间、减少充电频率, 同时缩小电池的重量和尺寸。正极材料是锂离子电池的核心组成部分, 锂离子电池的能量密度、循环寿命、安全性和成本与其电化学性能密切相关^[1]。当前商业化的钴酸锂 (LCO)、镍锰钴三元 (NMC)、磷酸铁锂 (LFP) 等正极材料具有晶体结构稳定、技术成熟、性能稳定等优势, 但仍然难以满足新兴设备对锂离子电池高比能的需求。富锂锰基层氧化物 (LRMO) 具有高质量能量密度、高工作电压、高安全性和低成本的优势, 是最具潜力的下一代高比能正极材料^[2]。由于过渡金属 (TM) 阳离子和晶格氧阴离子 (O^{2-}) 的耦合氧化还原反应参与了锂离子脱嵌过程中的电荷补偿, LRMO

表现出极高的理论比容量 ($>350 \text{ mAh g}^{-1}$)^[3]。此外, LRMO 具有高工作电压 (4.8 V, vs. Li^+/Li), 进一步提高了其理论能量密度。然而, LRMO 面临着首次库仑效率 (ICE) 较低、倍率性能差、电压和容量衰减、晶体结构复杂等挑战。

针对 LRMO 正极面临的主要问题, 本综述系统地归纳并研究了 LRMO 的关键挑战和改性策略, 并对未来的发展方向进行了建设性的展望。首先, 系统总结了 LRMO 的发展历史、晶体结构、储能机制, 并深入地分析了 LRMO 正极材料的关键挑战, 包括晶体结构不清晰、电压持续衰减、倍率性能差、ICE 低等。随后, 系统地归纳并研究了典

收稿日期: 2025-03-25

修回日期: 2025-05-15

接收日期: 2025-05-15



型的改性策略。具体地,通过体相掺杂、表面掺杂、浓度梯度等元素掺杂提升锂离子扩散速率和体相结构稳定性;通过表面包覆提升表面结构稳定性和离子/电子导电性,如磷酸盐、碳基材料、金属氧化物以及导电聚合物;通过电解质改性增强电极-电解质界面稳定性,从而提升 LRMO 的循环稳定性;通过黏结剂优化策略进一步增强 LRMO 的电化学性能。基于以上研究,我们对 LRMO 正极未来地发展方向进行了前瞻性的讨论,包括(1)发展超高比容量($>350 \text{ mAh g}^{-1}$)LRMO 正极材料;(2)调控晶体结构稳定性,降低电压衰减($<0.5 \text{ mV/圈}$);(3)发展适配的高电压电解液或固态电解质;(4)通过安时级软包器件验证 LRMO 正极的性能。因此,本综述不仅为高比能锂离子电池的研发提供借鉴,推动创新研究的进一步发展,同时有助于促进高比能层状正极材料的技术转化和实际应用。

2 LRMO 的发展历史、晶体结构、储能机制与关键挑战

2.1 发展历史

如图 1 为 LRMO 的发展历史。1991 年, Thackeray 等^[4]发现富锂锰正极材料可作为锂离子电池正极材料,标志着富锂锰正极材料研究的开始。2001 年, Dahn 等^[5]在第一次循环中将一系列 $\text{Li}[\text{Ni}_x\text{Li}_{(1/3-2x/3)}\text{Mn}_{(2/3-x/3)}]\text{O}_2$ 电极充电至 4.8 V 时,发现其在 55 °C 下 2.0 ~ 4.6 V 电压范围内可达到 220 mAh g^{-1} 的可逆容量。2002 年,布鲁斯等基于热重-质谱(TGA-MS)结果,提出了“ $\text{Li}^+\text{-H}^+$ 交换”机理来解释 Li_2MnO_3 的电化学活性。2006 年,布鲁斯等^[6]利用差分电化学质谱法(DEMS)证实了富锂锰正极材料中的 O_2 释放现象。2007 年,“ $\text{Li}^+\text{-H}^+$ 交换”机制被证明是因为富锂锰正极材料在高电压范围内工作,这为富锂锰正极材料的改性提供了思路^[7-8]。在同一年, Thackeray 等^[9]提出了富锂锰正极材料的反应机理,这为富锂锰正极材料的研究奠定了基础。2012 年,改性富锂锰正极材料的方法开始扩展,如 AlF_3 包覆富锂锰正极材料改善其电化学性能^[10]。2013 年, Sathiyar 等明确富锂锰正极材料中的氧化还原贡献量,揭示电荷补偿机制,为调控材料组成(Ni/Co/Mn 比例/氧配位环境)提供可能^[11]。2016 年, Zhang 等发现循环过程中层状向尖晶石相的不可逆转导致电压衰减,这一发现不仅揭示了富锂锰正极材料衰退的微观机制,更通过逆向设计

衍生出更多改性方法,进而改善材料的电化学性能^[12]。2017 年, Jung 等提出晶格氧逸出是容量衰减的主因,这一发现将研究焦点从过渡金属氧化还原转向晶格氧稳定调控,推动了富锂锰正极材料从“高容量但不可逆”到“高容量可逆氧反应”的范式转变^[13]。2021 年,富锂锰正极材料与硫化物固态电解质结合,可实现富锂锰正极材料和锂金属负极间宽电压运行窗口,抑制液态锂离子电池中常见的副反应,实现能量密度和安全性的同步提升^[14]。2022 年至今,随着计算机技术的发展,富锂锰正极材料逐渐与机器学习相结合来解析富锂锰正极材料的衰减机制或用高通量筛选新型富锂锰材料组分^[15-16]。

2.2 晶体结构

LRMO 可以表示为 $x\text{Li}_2\text{MnO}_3 \cdot (1-x)\text{LiTMO}_2$ ($0 < x < 1$; TM 表示 Ni, Co, Mn 等),由于过渡金属元素的分布方式不同,其仍然面临“固溶体”和“两相复合”晶体结构的争论。固溶体理论认为 Li_2MnO_3 和 LiTMO_2 通过固溶方式共存, Li_2MnO_3 的单斜结构和 LiTMO_2 的菱形结构间存在显著的相似性^[17]: 氧原子都呈立方密排堆积,锂离子和 TM 离子交替填充在氧八面体空位中。Numata 等^[18]在 $\text{Li}[\text{Li}_{x/3}\text{Mn}_{2x/3}\text{Co}_{1-x}]\text{O}_2$ 中报道了最早的固溶体结构之一。Lu 等^[19]基于 X 射线衍射(XRD)分析,认为 $\text{Li}[\text{Ni}_x\text{Li}_{(1/3-2x/3)}\text{Mn}_{(2/3-x/3)}]\text{O}_2$ ($0 < x < 0.5$)形成了良好的固溶结构。Dane 等^[20]认为 LRMO 电化学参数与组分间的关系与 Vegard 定律吻合,推测 Li_2MnO_3 和 LiMO_2 在材料内部以固溶体状态存在。固溶体结构可以通过两种理论解释,一种是基于 $R-3m$ 空间群的框架,其中额外的锂离子占据了 TM 离子的位置^[21]。另一种理论认为,该框架由 $C2/m$ 空间群主导,单斜 Li_2MnO_3 结构中 Li 和 Mn 的位置被 TM 离子部分取代^[22]。以上理论对于揭示氧和过渡金属离子的化学环境至关重要。根据图 2a 所示,固溶体具有 $C2/m$ 对称性,并且存在少量晶格缺陷^[23-24]。此外,通过原子相衍射信息分析,进一步确认了材料中存在具有 $R-3m$ 对称性的固溶体^[25]。

不同的是,有研究揭示了 LRMO 材料中存在两种不同结构的纳米区域(图 2b)^[26],交替生长的“双畴”与两相复合结构吻合,即 LRMO 正极材料由 LiTMO_2 相($R-3m$ 空间群)和 Li_2MnO_3 相($C2/m$ 空间群)组成(图 2c-d)。 LiTMO_2 的(001)晶面与 Li_2MnO_3 的(003)晶面方向一致,且晶面间距相近,

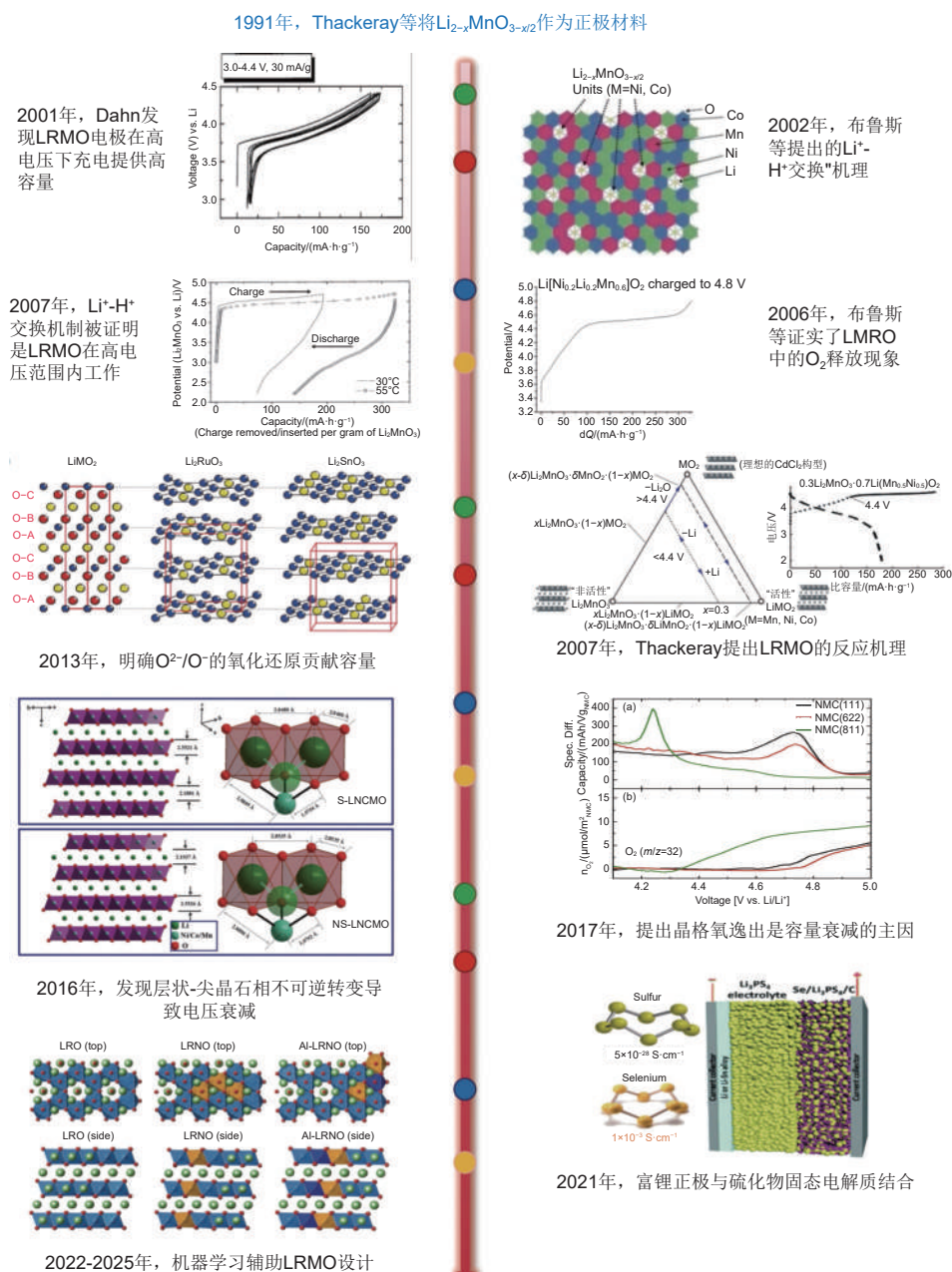


图1 富锂锰基正极发展路线图^[4-15]

Fig. 1 Development roadmap of lithium-rich manganese-based cathode^[4-15]. Reprinted with permission

驱使 LiTMO_2 晶面与 Li_2MnO_3 晶面重合。氧原子以立方密排方式堆积,表现出清晰的层状结构特征。Leifer 等^[27] 基于 XRD 分析了不同方法制备的 LRMO 正极材料(图 2e),结果显示衍射峰与菱面体 $\alpha\text{-NaFeO}_2$ 层状结构吻合, 65° 衍射峰分裂进一步表明了有序的层状结构, $20^\circ \sim 25^\circ$ 的超晶格衍射峰表明存在 Li_2MnO_3 相。此外, Mohanty 等^[28] 通过粉末中子衍射 (ND) 证明了 $\text{Li}_{1.2}\text{Mn}_{0.55}\text{Ni}_{0.15}\text{Co}_{0.1}\text{O}_2$ 的晶体结构由 LiTMO_2 和 Li_2MnO_3 两相组成(图 2f)。由于 LRMO 的晶体结构同时取决于材料的合成方

法和元素组成^[29],因此,对标准化 LRMO 进行晶体结构解析极为必要。

值得注意的是, LiTMO_2 和 Li_2MnO_3 相在锂离子和过渡金属离子的排列上存在显著的差异。 LiTMO_2 相属于六边形 $R\bar{3}m$ 空间群, TM 层完全由过渡金属离子组成,不存在锂元素^[30]。TM 原子呈六边形层状排列,有利于 Li^+ 的脱嵌和迁移。 Li_2MnO_3 相属于 $C2/m$ 空间群,锂离子存在于锂层和 TM 层中,占据了 1/3 锰离子位置^[31]。在 TM 层中,每个锂离子被 6 个锰离子包围,形成独特的“蜂

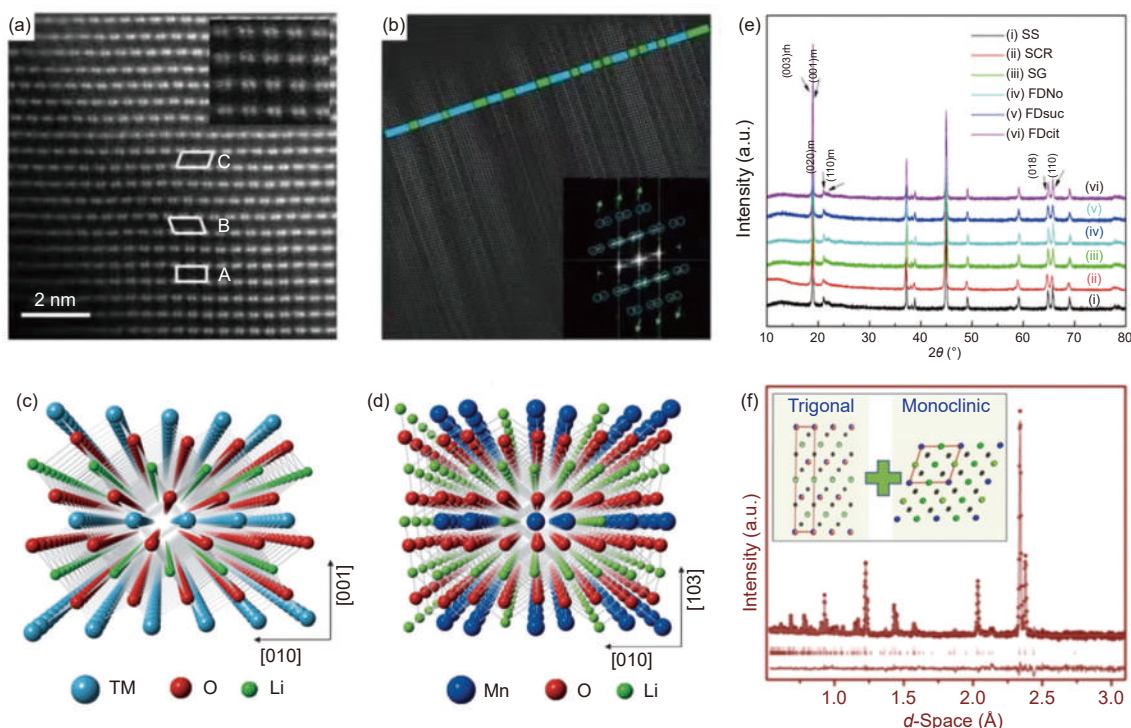


图 2 (a)LRMO 的高角环形暗场-扫描透射电子显微镜(HAADF-STEM)图和(b)LiTMO₂(绿色区域)和 Li₂MnO₃(蓝色区域)的透射电镜图(TEM)和选区电子衍射图(插图)^[23-24]; (c)*R-3m* 空间群 LiTMO₂ 和(d)*C2/m* 空间群 Li₂MnO₃ 的晶体结构示意图^[26]; (e)六种不同合成路线制备的正极材料 XRD 图谱: SS(固态反应法)、SCR(自燃烧反应法)、SG(溶胶-凝胶法)、FDno(无螯合剂冷冻干燥法)、FDsuc(用蔗糖为干燥机的冷冻干燥法)和 FDcit(用柠檬酸为干燥机的冷冻干燥法)^[27]; (f)精修的 ND 曲线和 LRMO 结构示意图(插图)^[28]

Fig. 2 (a) HAADF-STEM image of LRMO and (b) TEM image of LiTMO₂ (green region) and Li₂MnO₃ (blue region) and selected area electron diffraction pattern (inset)^[23-24]. (c) Crystal structure diagram of *R-3m* space group LiTMO₂ and (d) *C2/m* space group Li₂MnO₃^[26]. (e) XRD patterns for cathode materials fabricated through 6 distinct synthesis methodologies—solid-state (SS), sol-gel (SG), solvothermal (SCR), freeze-drying without additives (FDno), freeze-drying with citrate (FDcit), and freeze-drying with citrate and sucrose (FDsucs)—are presented^[27]. (f) Refinement of ND patterns and schematic diagram of LRMO structure (inset)^[28]. Reprinted with permission

窝”状结构。由于不同的原子排列和空间分布, Li₂MnO₃ 相表现出与 LiTMO₂ 相不同的离子扩散路径和电子传导特性。

2.3 LRMO 的储能机制

早在 2007 年, Thackeray 等^[32] 系统研究了 LRMO 正极材料的反应机理, 并提出了多阶段反应机制。如图 3a-b 所示, 首次充电曲线可分为 3 个阶段: 在电压 < 4.45 V 时, 充电曲线的斜率会逐步增大, 容量源于 Li⁺ 的脱出以及 TM 离子的氧化, 包括 Ni²⁺ → Ni³⁺/Ni⁴⁺ 和 Co³⁺ → Co⁴⁺。在 Li₂MnO₃ 中的锰离子呈 +4 价, 在首次充电过程中保持电化学惰性, 不会贡献容量。但由于 Li⁺ 浓度梯度存在, Li₂MnO₃ 中的 Li⁺ 会扩散至 LiTMO₂ 相的贫锂层 (Li_{1-x}TMO₂, 0 < x < 1), 这有利于提升晶格结构的稳定性。当电压 ≥ 4.45 V 时, 充电曲线表现出典型的长平台特征, 对应着 TM 层中锂离子的脱出和晶格氧的氧化^[33]。这一过程伴随着不可逆的氧释放、过渡金属的迁移和空位的生成, 造成了首次库仑效率的降低。如

图 3c-f 所示, 在 LRMO 正极材料中, 局部有序结构导致材料中出现更多的 Li-O-Li 构型, 降低了氧在电化学反应过程中的稳定性, 进而影响了材料的结构稳定性。例如, 在充电电压高于 4.45 V 时, 深度脱锂态的 LiTMO₂ 结构中发生局部晶格膨胀。然而, 这种晶格膨胀部分受到非活性 Li₂MnO₃ 的限制, 导致材料在纳米尺度上产生应力应变。因此, LiTMO₂ 和 Li₂MnO₃ 结构间的动态不平衡导致的晶格位移和微小应力变化, 成为内部驱动因素, 促使晶格氧损失、过渡金属离子迁移和电压衰减^[34]。

2.4 LRMO 面临的关键挑战

2.4.1 晶体结构的致密化

在高电压电化学循环过程中, 过渡金属离子伴随电化学势变化而趋于不稳定, 从而迁移到材料的表面或晶格的其他位置。同时, 重复的脱嵌锂过程导致 LRMO 的晶格不断地膨胀和收缩, 造成晶格结构的破坏, 促进了过渡金属离子的迁移。这通常导致不可逆的阳离子无序化和致密化, 破坏了材料

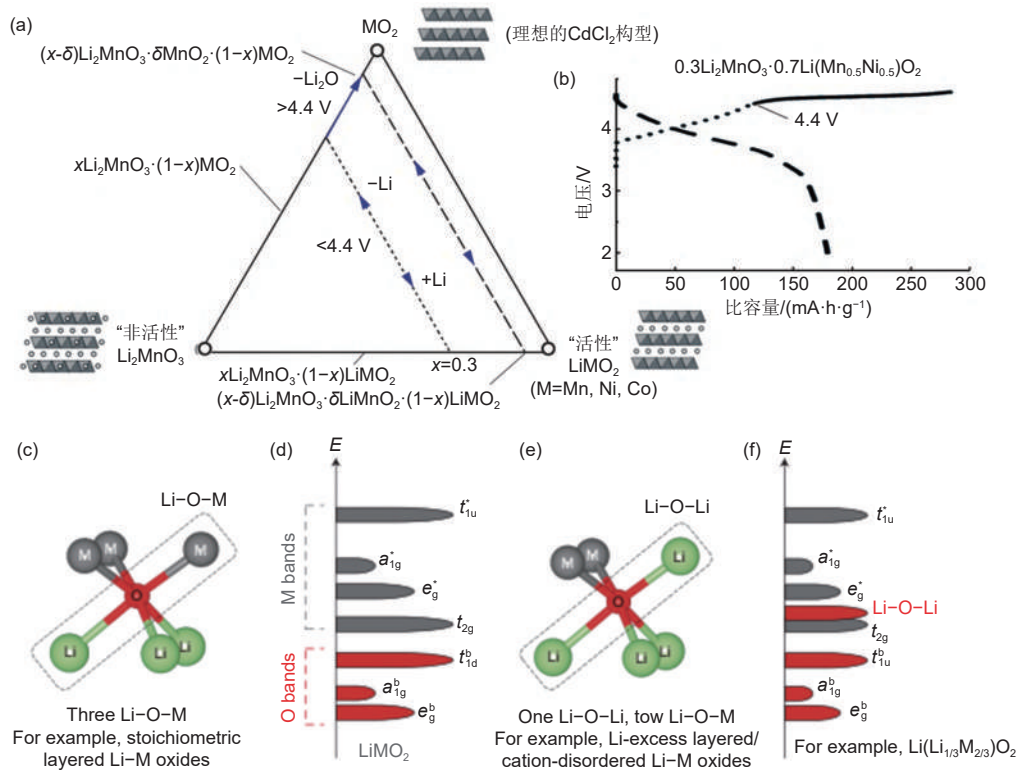


图3 (a) $x\text{Li}_2\text{MnO}_3 \cdot (1-x)\text{LiMO}_2$; (b) $x\text{Li}_2\text{MnO}_3 \cdot (1-x)\text{LiMO}_2$ 的充放电曲线^[32]; (c) 三种 Li-O-M 结构, 其中锂原子与氧原子形成键, 这些键进一步与金属 (M) 原子形成键; (d) 不同 Li-O-M 结构的能带结构和电子态分布; (e) 具有两个 Li-O-M 结构的 Li-O-Li 结构。这种结构通常存在于锂过量的层状/阳离子无序 Li-M 氧化物中; (f) 不同 Li-O-Li 结构的能带结构和电子态分布^[35]

Fig. 3 (a) The corresponding reaction path of $x\text{Li}_2\text{MnO}_3 \cdot (1-x)\text{LiMO}_2$. (b) The charge-discharge curve of $x\text{Li}_2\text{MnO}_3 \cdot (1-x)\text{LiMO}_2$ ^[32]. (c) Three Li-O-M structures in which lithium atoms form bonds with oxygen atoms, and these bonds further form bonds with metal (M) atoms. (d) The band structure and electronic state distribution of different Li-O-M structures. (e) A Li-O-Li structure with two Li-O-M structures. This structure is typically found in layered/cationic disordered Li-M oxides with excess lithium. (f) The band structure and electronic state distribution of different Li-O-Li structures^[35]. Reprinted with permission

的结构稳定性, 阻碍了锂离子的传输路径。此外, 过渡金属离子迁移引发电子结构的重组, 导致 LRMO 的电压和容量衰减、储锂动力学下降等问题。晶体结构致密化的不可逆性表现为以下 3 个方面: (1) 迁移后的过渡金属离子因晶格结构的不可逆改变而不能复位^[36]; (2) 电解液不可逆分解, 并释放气体 (例如 HF 、 CO_2 等)^[37]; (3) 造成材料的机械损伤, 不可逆地破坏其完整性^[38]。

(1) 体相不可逆反应

(i) 类尖晶石相变: 高电压下, Li_2MnO_3 相中过渡金属层的锂离子脱出, 附近的晶格氧电荷补充增加, 导致局部区域内的氧空位形成。理论计算和实验结果表明, 氧空位会促进 TM 离子的迁移 (图 4a-b)^[39], 驱使材料从层状结构转变为更致密的类尖晶石结构。Gu 等^[40] 研究表明, Li_2MnO_3 和 LiTMO_2 的相变行为是不同的 (图 4c)。在 LiTMO_2 相中, 尖晶石相变通过 TM 离子向 Li 位点迁移, 形成层状相中弥散镶嵌分布尖晶石晶粒的结构, 不会

破坏本体晶格。而在 Li_2MnO_3 相中, 尖晶石相变涉及 Li/O 空位形成引起的晶格应变, 导致本体晶格破裂, 形成随机取向分布的尖晶石颗粒。Mohanty 等^[41] 认为 LRMO 中的尖晶石相变主要分为 3 个步骤: 在低电压区, LiO_6 八面体层随着电压升高逐渐电离生成 Li 空位和 Li^+ 。随着 Li 空位的增加, 晶体结构的稳定性降低。当电压继续升高时, LiO_6 八面体层的四面体位点能级低于八面体位点, 导致 Li^+ 从八面体位点迁移到四面体位点。同时, 高价态 TM 离子向 Li 层四面体位点移动, 最后进入 Li 层八面体位点, 占据 Li 层中的 Li 空位, 形成类尖晶石结构 (26 次循环后质量占比约 15%)。

(ii) 类岩盐相变: 随着锂离子的进一步脱出, 类尖晶石相可继续演化为更紧密排列的类岩盐相, 尤其在高电压或高温等极端条件下。这往往会阻碍 Li^+ 的脱嵌过程, 导致 LRMO 产生不可逆的容量损失。传统观点认为 LRMO 的结构降解从表层向体相发展, 形成表面类尖晶石或岩盐结构的“壳”层和

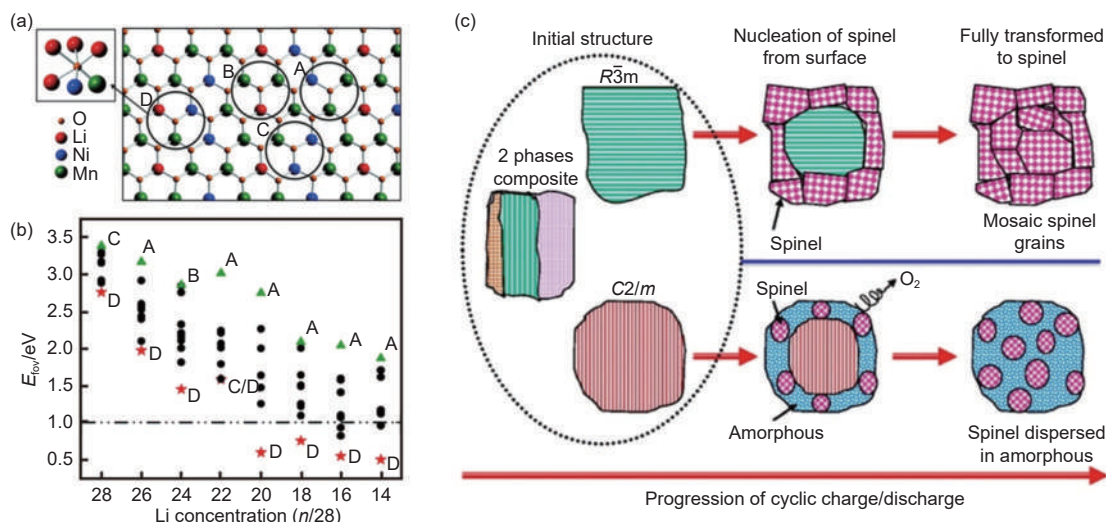


图 4 (a) $\text{Li}[\text{Li}_{1/6}\text{Ni}_{1/4}\text{Mn}_{7/12}]\text{O}_2$ 的原子构型; (b) 氧空位形成能与锂浓度的关系^[39]; (c) 初始材料由 $R\bar{3}m$ 、 $C2/m$ 和 $R\bar{3}m$ 与 $C2/m$ 共生相组成, 其中从 $R\bar{3}m$ 和 $C2/m$ 层状结构向尖晶石过渡的路径不同, 导致尖晶石晶粒的结构特征不同^[40]

Fig. 4 (a) The atomic structure of $\text{Li}[\text{Li}_{1/6}\text{Ni}_{1/4}\text{Mn}_{7/12}]\text{O}_2$. (b) The energy needed to form oxygen vacancies at various lithium levels is presented^[39]. (c) The initial material is made up of three phases: $R\bar{3}m$, $C2/m$, and a combined phase of $R\bar{3}m$ and $C2/m$. The change from the layered $R\bar{3}m$ and $C2/m$ structures to the spinel structure happens through different paths, creating spinel grains with varied structural traits^[40]. Reprinted with permission

良好层状结构的“核心”。Fredrick Omenya 等^[42] 观察到循环后的颗粒出现了内部岩盐相结构, 而表面和次表面区域仍然保持层状结构的反“核-壳”结构(图 5a)。这是由于表面氧损失驱动了晶格氧从体相向表面的迁移, 导致体相中局域氧含量降低, 形成类岩盐相晶畴(图 5b-e)。类岩盐相晶畴的不断形成是导致比容量、放电电压和离子电导率持续降

低的原因。Liu 等^[43] 发现循环过程中表面和体相中都存在结构降解, 内部晶格畸变导致了纳米“缺陷域”的形成, 限制了 Li^+ 颗粒内部的扩散。基于以上研究, Zheng 等^[44] 进一步提出了 LRMO 从层状结构($C2/m$ 和 $R\bar{3}m$ 空间群)到低温钴酸锂型类尖晶石样结构($Fd\bar{3}m$ 空间群)再到无序岩盐结构($Fm\bar{3}m$ 空间群)的结构转变过程(图 5f)。

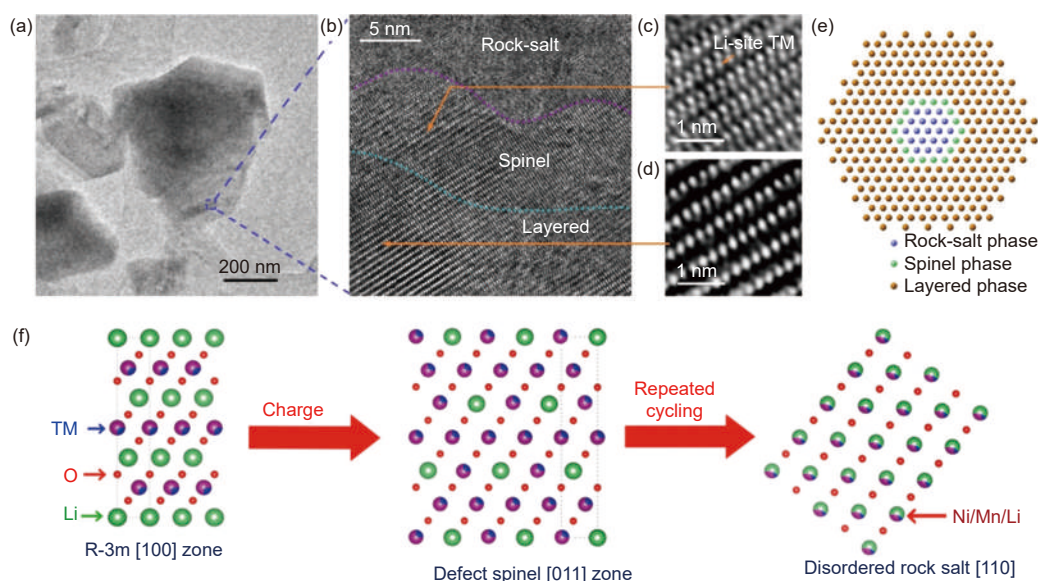


图 5 (a) 颗粒的 TEM 图; (b) 高分辨率 TEM(HRTEM)图; (c) 选定区域的 HRTEM 图显示 $Fd\bar{3}m$ 尖晶石状结构; (d) 选定区域的 HRTEM 图显示典型的 $R\bar{3}m$ 层状结构; (e) “反核壳”结构示意图^[42]; (f) 循环过程中材料晶格演化的原子结构模型^[44]

Fig. 5 (a) TEM image of the particle. (b) HRTEM image at subsurface region (~ 50 nm), and HRTEM images of selected area (c) domain boundary with $Fd\bar{3}m$ spinel-like structure and (d) the domain boundary with typical $R\bar{3}m$ layered structure. (e) Schematic illustration of “anti-core-shell” structure for primary particle^[42]; (f) The atomic structure model of material lattice evolution during cyclic processes^[44]. Reprinted with permission

(2) 表面不可逆反应

在 LRMO 材料中, 晶格氧阴离子参与电荷补偿, 这带来了一系列挑战。首次充电过程中晶格氧的迁移和氧空位的形成驱动了过渡金属离子迁移。同时, 界面处的晶格氧释放和过渡金属离子溶解同步造成了电解液的催化分解和材料表界面结构转变。表界面处的结构降解向体相发展, 造成 ICE 降低和循环过程中容量、电压的持续衰减^[45-46]。

(i) LRMO 的氧释放来源于充电点过程中表面晶格氧的不可逆氧化反应, 产生氧气。氧释放在材料表面留下了氧空位, 造成了表界面结构的不可逆演变。为了阐述氧空位触发结构变化的机理, Armstrong 等^[47] 提出了钝化模型和氧空位扩散模型, 钝化模型认为不可逆的氧释放导致部分 Li⁺ 脱嵌, 诱导过渡金属离子向锂层迁移, 形成致密的尖晶石或类岩盐结构钝化层。氧空位扩散模型认为氧析出

产生的氧空位会从表面向材料内部扩散, 这些空位在扩散过程中聚集并形成了纳米孔洞等缺陷。Chueh 等^[48] 通过 X 射线成像技术发现循环后 Mn³⁺ 从表面到体相逐渐增加(图 6a-c), 表明循环过程中晶格氧不断氧化并从体相扩散至表面释放, 造成体相氧空位逐渐增加。

(ii) 表面晶格的氧释放通常伴随过渡金属的迁移溶解, 溶解的过渡金属离子通过电解液扩散, 并最终沉积在负极上。负极上沉积的过渡金属离子会对固态电解质界面相(SEI)造成破坏, 导致电解液持续在负极侧分解, SEI 变厚, 最终造成容量衰减。如图 6d 所示, 当充电电压高于 4.2 V 时, 负极表面会沉积更多过渡金属离子, 表明高电压循环加速了正极材料中过渡金属的溶解与迁移^[49]。此外, 电极材料表面缺陷、裂纹和电解液腐蚀也会引起过渡金属离子的溶解。

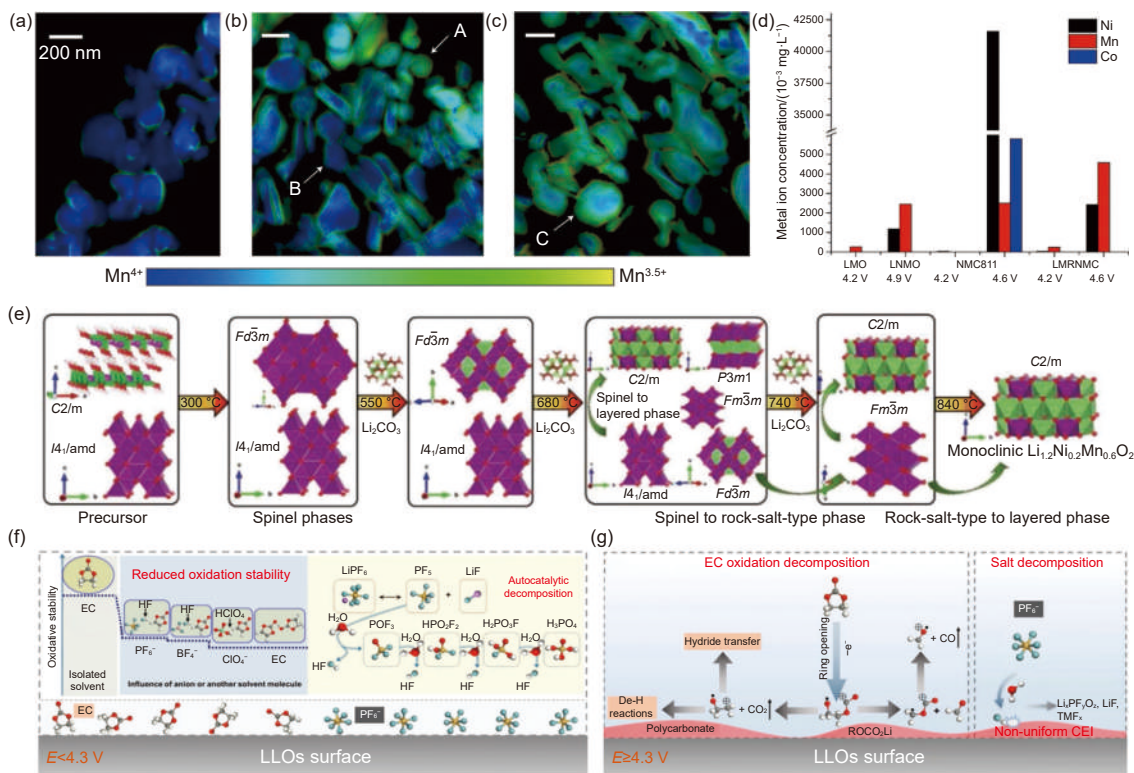


图 6 (a)原始、(b)初始循环后、(c)125 次循环后 LRMO 的 X 射线相干叠层成像^[48]; (d)45 °C 下锰酸锂(LMO)、镍锰酸锂(LNMO)、NMC811 和富锂镍钴锰三元(LMRNMC)正极循环 100 次后, 基于电感耦合等离子体质谱(ICP-MS)分析石墨负极获得的 Ni(黑色)、Mn(红色)和 Co(蓝色)浓度^[49]; (e)从尖晶石/岩盐相到层状相的原子重排机制示意图^[50]; (f)当电压 < 4.3 V 时, 电解质发生溶剂化和自分解产生 HF, EC 溶剂和 PF₆⁻ 阴离子倾向于吸附在 LRMO 表面; (g)当电压 ≥ 4.3 V 时, LRMO 表面的 EC 会发生剧烈的氧化分解和脱氢反应(包括 PF₆⁻ 水解产生 HF), 腐蚀正极并形成副产物^[51]

Fig. 6 X-ray ptychography images depict of (a) the original material, (b) the material after one cycle, and (c) the material after 125 cycles^[48]. (d) Concentrations of Ni (black), Mn (red), and Co (blue) measured by ICP-MS on graphite anodes after 100 cycles at 45 °C with LMO, LNMO, NMC811, and LMRNMC cathodes^[49]. (e) A schematic representation of the atomic rearrangement process transitioning from spinel/rock-salt-type to a layered phase^[50]. (f) At voltages below 4.3 V, the bulk electrolyte undergoes solvation and decomposition, generating HF, while EC solvent and PF₆⁻ anions are prone to adsorb onto the LRMO surface. (g) At voltages of 4.3 V or higher, EC on the LRMO surface undergoes intense oxidative decomposition and dehydrogenation, alongside HF production from PF₆⁻ hydrolysis, leading to cathode corrosion and the formation of harmful byproducts^[51]. Reprinted with permission

(iii)表面相变引起材料体积变化和内应力,导致裂纹形成和扩展,加速了晶格氧释放、过渡金属离子溶解及电解液分解,削弱了材料的机械与电化学性能。同时,表面相变改变了表面的物理性质(如表面能和形貌),引起表面元素分离和缺陷形成等副反应。图 6e 展示了 LRMO 材料层状结构($C2/m$)转变为尖晶石相($Fd-3m$)的过程^[50]。

(iv)LRMO 的高工作电压导致传统碳酸盐基电解质严重分解,产生不均匀、不稳定和无保护性的正极电解质界面相(CEI),阻碍 Li^+ 的扩散,降低电化效率。如图 6f-g 所示^[51],当电压低于 4.3 V 时,参与溶剂化结构的碳酸乙烯酯(EC)在失去电子时会发生 H 转移,引发 PF_6^- 的分解反应,生成 HF 和氟含量较低的物质($Li_xPF_yO_z$ 和 LiF)。积累的 HF 容易腐蚀电极形成过渡金属氟化物,形成不均匀的厚 CEI,并同时导致 TM 离子溶解到电解液中。溶解的 TM 离子和释放的活性物种进一步催化 EC 溶剂的分解,生成 H_2O 、 CO_2 和 CO 等气体。

2.4.2 电化性能衰退

(1)电压衰退

循环过程中的电压衰退和容量损失是导致能量密度不断降低的主要原因^[52],这增加了电池管理

的难度。目前,研究者普遍认为不可逆相变、机械应变和位错层错缺陷是引起电压衰退的根源。

过渡金属迁移导致的不可逆相变是电压衰退的重要原因。Xu 和 Yan 等^[53-54]发现循环后的材料表面 Li 损失严重,同时大量 TM 离子迁移到表面的 Li 层,形成尖晶石结构,这一过程伴随着放电电压的持续降低(图 7a-c),通过中子衍射(ND)发现,在 26 次充放电循环后,尖晶石结构占 LRMO 质量的约 15%(图 7d),这也证明了尖晶石相的形成。类尖晶石结构的形成不仅导致原始过渡金属和晶格氧化还原活性失效,还导致了 Li^+ 迁移路径变长,增加了 Li^+ 的扩散能垒,降低了 Li^+ 的存储动力学。此外,由于具有较大的半径,位于 Li 层的 TM 离子导致晶体结构发生改变,增加了 Li^+ 的脱嵌能级,以上原因共同造成了电压的衰退。

此外,晶格畸变导致的位错层错和空穴缺陷也是导致电压衰退的原因。位错层错破坏了晶体结构的完整性,降低电子传输效率,从而导致电压衰退。Singer 等^[55]观察到晶格氧活化过程中,LRMO 产生了大量的位错缺陷(图 7e)。这些位错缺陷在放电过程中未能完全消失,进而引起了晶格的位移和电压的下降。为了深入探究缺陷-电化失效机

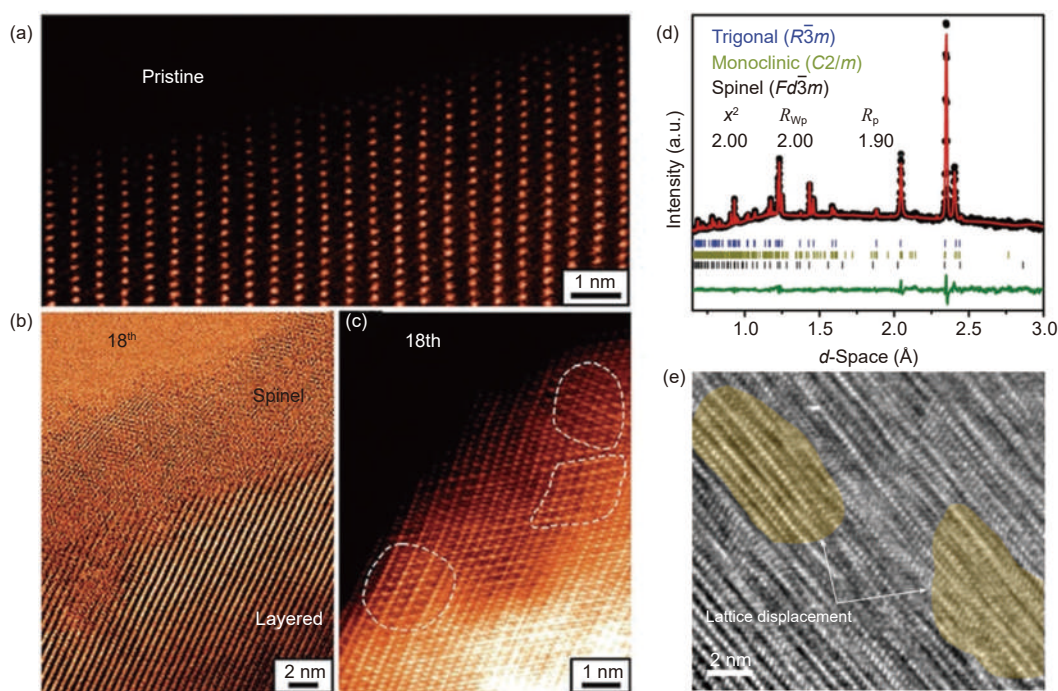


图 7 (a)原始和(b-c)循环 18 次后 LRMO 的 HAADF-STEM 图;(d)循环 26 圈(3.2 V vs. Li^+/Li)后的精修 ND 谱^[54];
(e)一次颗粒中位错网络的成核过程^[55]

Fig. 7 (a) HAADF-STEM images show the initial particles, while (b-c) display the particles after 18 cycles. (d) The refined ND spectrum following 26 cycles (at 3.2 V vs. Li^+/Li) is presented^[54]. (e) The formation process of dislocation networks within primary nanoparticles is illustrated^[55]. Reprinted with permission

制, Li 等^[56]通过原位观测技术证实了电化学失效过程往往伴随着层错等缺陷的产生。值得注意的是, 电压衰减的诱因, 包括过渡金属离子迁移、相转变和缺陷的形成, 都与晶格氧化还原和氧释放密切相关。持续的氧气释放不仅导致了尖晶石或岩盐结构的增加, 还造成了 Mn^{4+} 减少。因此, 低电位的 $\text{Mn}^{3+}/\text{Mn}^{4+}$ 氧化还原中心逐渐取代晶格氧化还原中心来提供电荷补偿, 造成电压衰减。

(2) 首次库仑效率低

LRMO 通常具有较低的首次库仑效率。一方面, CEI 层的生成消耗部分活性锂。另一方面, 缓慢的 Li^+ 扩散动力学导致脱出的 Li^+ 难以在放电过程中完全可逆地嵌入材料晶格中。此外, 表面氧阴离子的氧化还原反应导致了氧释放, 形成了不可逆的容量损失^[57-59]。Guo 等^[60]经 3 h 油酸(OA)辅助界面工程获得了近表面尖晶石相 $\text{Li}_4\text{Mn}_5\text{O}_{12}$ 与 Li_2MnO_3 有序排列的 LRMO 材料(OAT-3, 图 8a-c), 形成了近表面 Mn 空位和局部 Li 位点 TM 掺杂结构(图 8d)。此法可以将 LRMO 的 ICE 从 84% 提升至 100%, 且在 0.1 C 时达到 330 mAh g^{-1} 的高比容量, 5 C 时获得 250 mAh g^{-1} 的高倍率能力。

(3) 倍率性能差

由于表面和体相的物理化学特性, LRMO 的倍率性能受到限制。 Li^+ 从正极脱出并形成溶剂化结构, 随后在电解液中扩散, 最后 Li^+ 在负极表面发生去溶剂化并形成 SEI。其中, 材料表面的脱溶剂化和电荷转移是限制锂离子扩散速率的瓶颈, Zhang 等^[61]通过第一性原理计算发现, 在 2500 K (10 ps) 的模拟时间内, LiTMO_2 不会向 Li_2MnO_3 扩散。此外, 循环过程中的不可逆相变进一步降低了材料的倍率性能, 增加了界面处的极化内阻, 降低了能量转换效率^[62-63]。从层状相结构向尖晶石相结构的转变会破坏原有的有序层状排列, 这不仅阻碍了 Li^+ 的路径, 还显著降低了 Li^+ 扩散系数(D_{Li^+})。这种结构变化导致 LRMO 正极材料中的 Li^+ 迁移变得更为困难, 从而减缓了电化学反应的动力学过程^[64]。

在 LRMO 层状结构中, Li^+ 主要通过两种机制扩散^[67](图 9a-c)。在充电初期, Li^+ 倾向于通过氧哑铃结构(ODH)在八面体位点跃迁扩散至相邻八面体位点。随着锂离子脱出总量超过 1/3, 四面体位点跃迁(TSH)扩散成为主导方式, 即锂离子在四面体位点间跃迁^[65]。氧哑铃结构扩散这种扩散方式的优势是在充电初期, Li^+ 通过氧哑铃结构在八面体

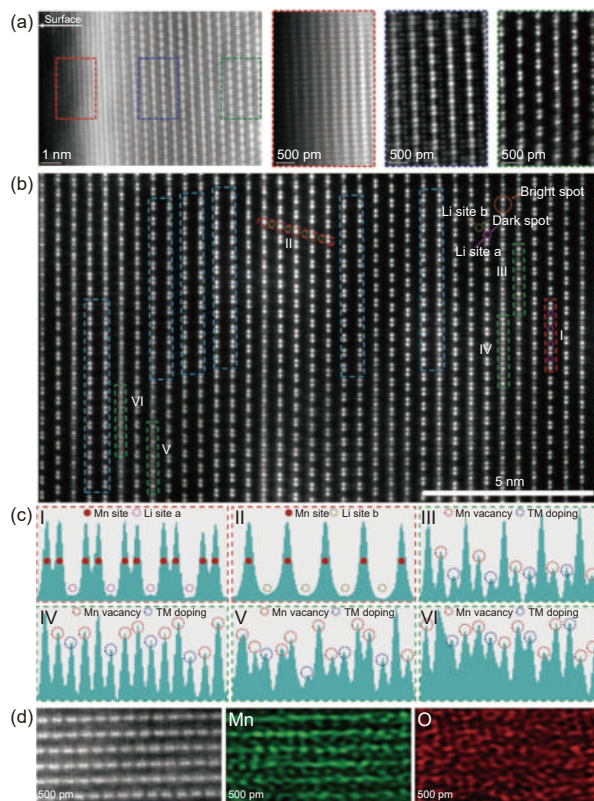


图 8 (a)OAT-3 表面 HAADF-STEM 图, 红、蓝、绿方框分别对应尖晶石相 $\text{Li}_4\text{Mn}_5\text{O}_{12}$ 、过渡区和单斜晶 Li_2MnO_3 ; (b)OAT-3 内部 HAADF-STEM 图; (c)图中 I-VI 区域信号强度图; (d)OAT-3 向内的 HAADF-STEM 图和原子分辨率 EDX 映射^[60]

Fig. 8 (a) HAADF-STEM images of the surface region of OAT-3. The red, blue, and green histogram profiles correspond to the spinel phase $\text{Li}_4\text{Mn}_5\text{O}_{12}$, transition region, and monoclinic Li_2MnO_3 , respectively. (b) HAADF-STEM image of the inward of OAT-3. (c) The contrast profiles along with I-VI histograms. (d) HAADF-STEM image and high-resolution EDX elemental mappings of the interior region of OAT-3 are presented^[60]. Reprinted with permission

位点间跃迁扩散, 这种扩散方式通常具有较低的能垒, 扩散路径较短, 因此在 Li^+ 脱出量较少时效率较高。但随着 Li^+ 脱出量的增加, 八面体位点的空位增多, 氧哑铃结构的稳定性可能下降, 导致扩散效率降低。另一种扩散方式为四面体位点跃迁扩散, 其优势是当 Li^+ 脱出总量超过 1/3 时, 四面体位点跃迁扩散成为主导方式。这种扩散方式在 Li^+ 浓度较低时更为有效, 因为四面体位点间的跃迁路径更适合 Li^+ 在低浓度下的迁移。然而四面体位点跃迁扩散的能垒通常较高, 扩散路径较长, 所以在 Li^+ 浓度较高时效率较低。因此, 控制材料的结构是提高 Li^+ 传输效率的关键。例如, 一些研究通过在粒子表面构建三维(3D)结构层, 以创建更多的 Li^+ 扩散通道。此外, Jiang 等^[66]通过表面活性剂控制颗粒的

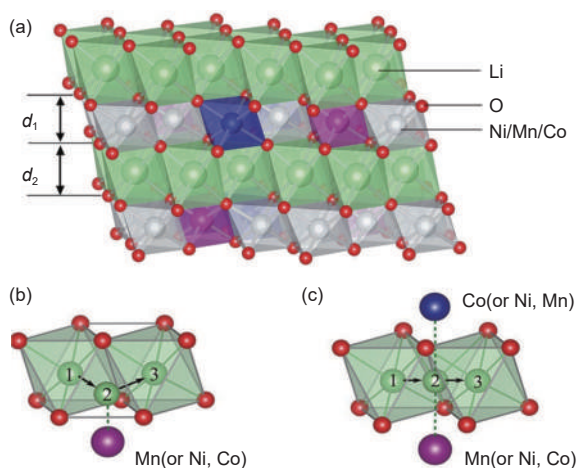


图9 (a)NMC层状结构晶格。绿、红、灰、紫、蓝分别代表Li、O、Ni、Mn、Co原子; (b)NMC层状结构中锂离子扩散的TSH途径; (c)ODH途径^[67]

Fig. 9 (a) Lattice of NMC layered structure. Green, red, silver, purple, blue represent Li, O, Ni, Mn, Co atoms, respectively. (b) TSH pathway.

(c) ODH pathway for Li^+ diffusion in NMC layered structure^[67].

Reprinted with permission

生长, 缩短了 Li^+ 的扩散距离, 从而表现出更高的ICE。

3 LRMO 的改性策略

LRMO 面临晶格氧迁移释放、过渡金属离子迁移溶解导致的结构致密化以及体-表不可逆相变等挑战, 并进一步引起了首次库仑效率低、循环过程

中的电压衰减、倍率性能差等问题^[68-70]。目前, 主要的改性策略包括元素掺杂、表面包覆、减小颗粒尺寸、改善电极-电解液界面的构成和理化性质等^[71]。

3.1 元素掺杂

元素掺杂可在原子水平上改变材料的晶体结构, 从而优化 LRMO 的带隙、晶格常数、缺陷浓度、电荷分布等物理化学性质^[69]。引入电化学惰性的掺杂离子有助于 LRMO 中氧阴离子和过渡金属氧离子保持氧化还原稳定性, 从而抑制持续的电压衰减, 提高长循环过程中的能量保持。引入电化学生活性掺杂离子有助于提升材料的可逆比容量和库仑效率, 同时可稳定材料的晶体结构, 减少充放电过程中的体积变化, 延长材料寿命。依据掺杂元素在材料颗粒中的分布情况, 可以分为表面掺杂、体相掺杂和浓度梯度掺杂等不同类型的掺杂剂改性的高电压 LRMO 的性能比较。

表面掺杂可在材料的表面形成一层稳定的保护层, 防止电解液与活性材料直接接触以减少副反应的发生, 同时有助于促进界面处锂离子的传输, 从而提高材料的长循环稳定性和倍率性能^[72-73]。例如, Cheng 等^[74]采用 Zn/Ti 双元素表面掺杂改性无钴 $\text{Li}_{1.2}\text{Mn}_{0.6}\text{Ni}_{0.2}\text{O}_2$ 材料 (ZT-LRMO), 有效保持了活性材料体相的典型层状结构 (003) 晶面 (0.472 nm, 图 10a-d)。同时, ZT-LRMO 表面区域的结晶度良好。研究表明, Ti/Zn 掺杂原子容易进

表 1 不同掺杂剂改性的高电压 LRMO 的性能比较

Table 1 Performance comparison of high-voltage LRMOs modified with various dopants

Type	Dopants	Electrolyte	Cutoff voltage (V, vs. Li^+/Li)	Cyclability (capacity retention@cycle@rate)	Rate capability (mAh g^{-1} @rate)	Refs.
Concentration gradient doping	Ta^{5+}	LB372	4.8 V	93%@200@1 C	155@5 C	[76]
	Zn/Ti	1 mol L^{-1} LiPF_6 in EC/DMC	4.8 V	81.3%@200@1 C	234.2@1 C	[74]
Surface doping	F	1 mol L^{-1} LiPF_6 in EC/DMC, 2%VC	4.3 V	91%@1000@1 C	217.7@0.1 C	[82]
	Zr B	1 mol L^{-1} LiPF_6 in EC/DMC, 5%FEC	4.3 V	88.1%@100@1 C	168.1@3 C	[92]
	$\text{Al}^{3+}(\text{BO}_3)^3/(\text{BO}_4)^{5-}$	1 mol L^{-1} LiPF_6 -EC/DEC	4.8 V	92%@100@0.01 C	239@0.01 C	[75]
	Al, Y	1 mol L^{-1} LiPF_6 in EC/PC/DEC/PP, 体积比 1 : 1 : 1 : 1	4.6 V	88.2%@800@0.5 C	224@0.1 C	[79]
	Ca	1 mol L^{-1} LiPF_6 in EC/DMC	4.3 V	81.0%@50@0.2 C	122@0.2 C	[81]
	Sn	1 mol L^{-1} LiPF_6 in EC/DMC	4.8 V	75.2%@50@0.1 C	199.8@0.1 C	[83]
	Y	1 mol L^{-1} LiPF_6 in DMC:EC:PC = 1 : 1 : 1	4.5 V	98.4%@100@1 C	189.4@0.5 C	[84]
	$\text{Al}^{3+}, \text{Nb}^{5+}$	1 mol L^{-1} LiPF_6 in EC/DMC	4.3 V	98.9%@100@0.5 C	230.8@0.1 C	[85]
Bulk doping	Mg	1 mol L^{-1} LiPF_6 in EC/DMC	4.3 V	85.32%@200@0.5 C	174@0.1 C	[86]
	B, RP	1 mol L^{-1} LiPF_6 in EC/DMC	4.5 V	87.9%@1000@0.3 C	-	[87]
	Te	1 mol L^{-1} LiPF_6 in EC/DMC	4.6 V	89.2%@200@1 C	178.8@10 C	[88]
	W	1.2 mol L^{-1} LiPF_6 in EC/DMC	4.3 V	77.4%@1000@0.5 C	242@0.1 C	[89]
	S	1 mol L^{-1} LiPF_6 in EC/DMC	4.3 V	94.5%@100@0.2 C	175.8@2 C	[90]
	$\text{Na}^+, \text{SO}_4^{2-}$	1 mol L^{-1} LiPF_6 in EC/DMC, 5%FEC	4.8 V	94.1%@100C@0.2 C	152@2 C	[91]
	Na		4.8 V	85%@500@1 C	227@5 C	[80]

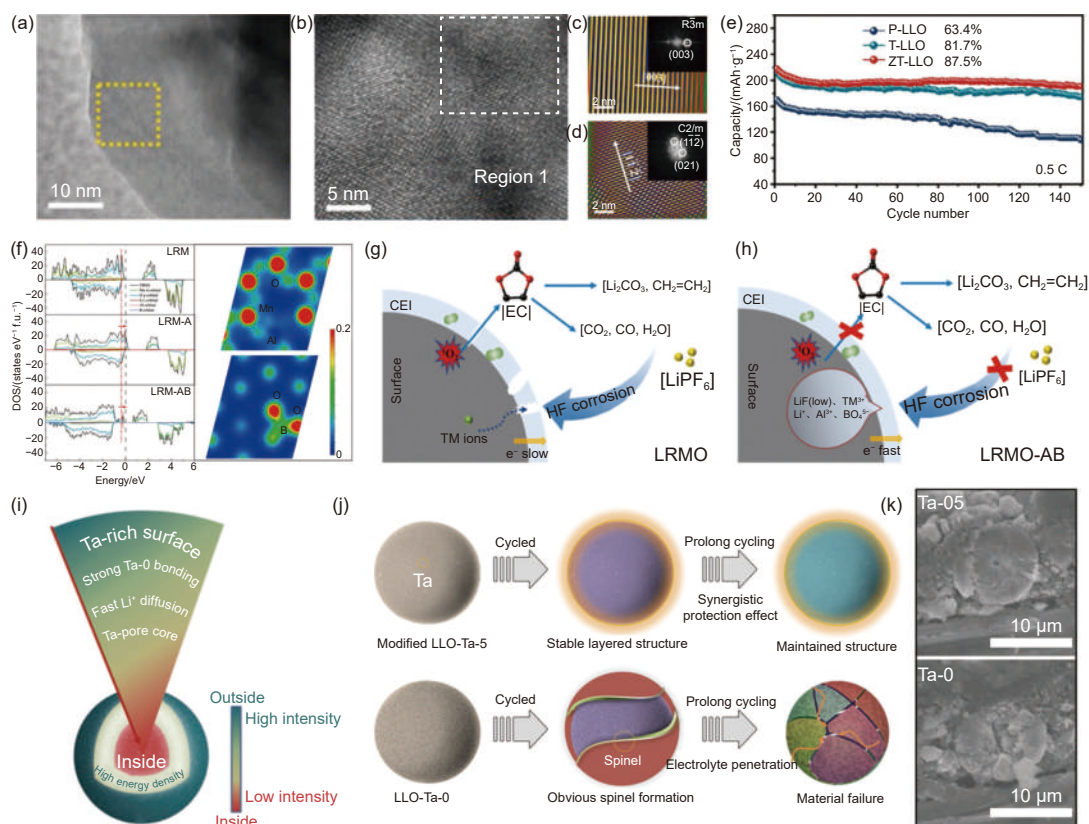


图 10 (a)原始 LRMO 和(b)ZT-LRMO 的 HRTEM 图; (c)原始 LRMO 和(b)ZT-LRMO 的 HRTEM 图和 FFT 图(插图); (e)0.5 C 下循环性能对比图^[74]; (f)原始 LRMO、LRMO-A(铝离子掺杂 LRMO)和 LRMO-AB 的总态密度(TDOS)和 PDOS, 以及 LRMO-A(上)和 LRMO-AB(下)的二维差分电荷密度; (g)LRMO 和(h)LRMO-AB 的电极与电解液界面副反应机理示意图^[75]; (i)梯度 Ta⁵⁺掺杂 LRMO 示意图; (j)LRMO 和 Ta-LRMO 的结构演变机制示意图; (k)1 C 下 200 次循环后的扫描电子显微镜(SEM)图^[76]

Fig. 10 HRTEM images of (a) unmodified LRMO and (b) ZT-LRMO. Fast Fourier transform (FFT) patterns of (c) unmodified LRMO and (d) ZT-LRMO. (e) A comparison of the cycling performance at a rate of 0.5 C^[74]. (f) The total and partial density of states (TDOS/PDOS) for LRMO, LRMO-A, and LRMO-AB, along with two-dimensional charge density differences for LRMO-A (top) and LRMO-AB (bottom). (g-h) Diagram of side reaction mechanism at the electrode and electrolyte interface^[75]. (i) Modification strategy of gradient Ta⁵⁺ doping for LRMO. (j) The corresponding scheme of structure evolution mechanism for LRMO and Ta-LRMO. (k) Cross-section SEM images of LRMO and Ta-LRMO after 200 cycles at 1 C^[76]. Reprinted with permission

入 Li 层, 形成“柱撑效应”, 有效提升了表面结构的稳定性。这种表面无序性阻断了 TM 离子的迁移路径, 有助于抑制其迁移溶解。因此, ZT-LRMO 抑制了界面副反应的发生, 增强了氧化还原活性和反应动力学, 实现了循环稳定性的显著提升。ZT-LRMO 在 0.5 C 下 150 次循环后容量保持 87%, 1 C 循环 200 次后保持 81%, P-LRMO(原始材料)、ZT-LRMO 的初始放电容量分别为 225 mAh g⁻¹、245 mAh g⁻¹, 对应的首次库仑效率分别为 72%、76%。这表明双浓度梯度掺杂样品具有更好的可逆性(图 10e)。

体相掺杂可以调节内部晶格的电子结构, 提升材料的电子导电性和 Li⁺的扩散速率, 从而增强材料的倍率性能和能量密度。同时, 体相掺杂元素可以通过“柱撑效应”和“屏蔽效应”提高材料的体相结

构稳定性, 减少过渡金属的迁移和层状相到尖晶石相的转变。例如, Li 和 Cai 等^[75]在 LRMO 正极材料中引入 Al³⁺阳离子和 (BO₃)³⁻/(BO₄)⁵⁻聚阴离子(LRMO-AB), 实现结构的双点位掺杂和电荷调节。如图 10f 所示, Al³⁺掺杂降低了 LRMO 的费米能级, B³⁺减小了材料的禁带宽度, 从而提升了 LRMO-AB 的电子导电性。O 和 Mn 的分波态密度(PDOS)显示其氧化还原偶联靠近费米能级, 有助于降低充放电过程的过电位, 同时, LRMO-AB 的 O²⁻氧化峰降低, 表明铝硼共掺杂有效抑制了不可逆的氧流失, 从而显著提升了材料首次库仑效率(LRMO-AB 为 76%, 原始样品为 68%), 100 圈后放电容量保持 239 mAh g⁻¹, 保持率 92%(原始样品为 78%)。值得注意的是, H₂O 与 LiPF₆ 反应生成的 HF 会腐蚀电极表面, 导致电极表面反复成膜, 最终

导致极化和电压不稳定,反应示意图见图 10g-h。

浓度梯度掺杂通过在材料表面形成高异质元素含量的掺杂区域,同时向体相内部逐渐减少掺杂元素的浓度,不仅提高了表面的稳定性,还不影响体相的结构和电化学性能,可以有效抑制材料在循环过程中的结构演化,减少微裂纹的形成和扩展。例如, Yang 等^[76]提出了 $\text{Li}_{1.2}\text{Mn}_{0.54}\text{Co}_{0.13}\text{Ni}_{0.13}\text{O}_2$ 的梯度 Ta 掺杂构型(Ta-LRMO, 图 10i)。通过引入 Ta^{5+} 至 LRMO 表-界面来调整局域晶体和电子结构,以提升 Ta-LRMO 的电化学性能。如图 10j, Ta 掺杂通过化学键稳定(抑制氧空位)、机械应力缓冲(缓解晶格畸变)和界面协同保护(抑制副反应)三重机制,维持了锂层状氧化物的结构完整性。而未改性材料因缺乏上述保护,循环中氧空位累积与局部应力集中触发了尖晶石相变,最终通过电解液渗透与副反应的恶性循环导致快速失效。这一机制揭示了掺杂策略在提升锂电正极材料循环寿命中的关键作用。如图 10k,对于 Ta-0(未 Ta 掺杂的 LRMO),明显的裂纹在整个颗粒中扩展并且球形形态几乎破碎,这些裂纹为电解质的渗透提供了通道,导致电解质与活性物质在内部发生寄生反应,从而进一步影响电化学性能。相比之下, Ta-LRMO 的循环颗粒保持致密,没有发现明显的径向裂纹。因此, Ta-LRMO 在 1 C 条件下循环 200 次后的容量保持率从 73% 提高到 93% 以上,能量密度从 65% 提高到 87%。

不同掺杂元素对 Li^+ 扩散系数具有显著影响。例如, Liu 等^[77]选择 Y(钇)元素作为掺杂剂,不仅显著增加了氧化还原可逆性,提升了首次库仑效率(改性 LRMO, 82%; 原始 LRMO, 77%)和循环性能(140 圈, 改性 LRMO 保持 84%, 原始 LRMO 保持 67%),还有效提升了 Li^+ 的扩散动力学(改性 LRMO, $3.8 \times 10^{-15} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ 原始 LRMO, $3.5 \times 10^{-15} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$)。Lu 等^[78]利用 Fe 和 Cl 元素作为掺杂剂,有效增加了改性样品的晶胞参数,扩大了层间距,从而显著

提升了 Li^+ 在层间扩散的扩散系数。未掺杂 LRMO 样品的扩散系数在不同状态下为 $5.2 \times 10^{-17} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ (循环前)和 $1.8 \times 10^{-17} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ (100 次循环后),而改性 LRMO 样品在循环前为 $6.4 \times 10^{-15} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$, 100 次循环后为 $1.5 \times 10^{-15} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ 。

3.2 包覆

表面包覆通过物理方式隔绝正极材料与电解液的接触,可有效缓解电解液催化分解反应的发生。此外,包覆层还抑制了电解液中氢氟酸的腐蚀作用,将充电时产生的活性氧物种限制在材料内部,避免了材料表面高价金属离子和活性氧损失,从而提升材料的循环稳定性、首次库仑效率和倍率性能。理想的包覆材料应具有以下特征:良好的电化学稳定性、耐腐蚀性、良好的晶格匹配性、良好的离子/电子导电性。按材料种类不同,可分为磷酸盐类(如 LiFePO_4 、 AlPO_4 、 YPO_4 等)、碳基材料(如石墨烯、碳纳米管等)、金属氧化物(如 Al_2O_3 、 ZrO_3 、 V_2O_5 等)及聚合物(如聚吡咯、聚苯胺等)等(表 2-3)。

磷酸基团具有良好的稳定性和电化学惰性,有助于提升表面结构的稳定性。同时,合成过程中伴随生成的本征氧空位(O_v)还具有抑制结构退化、优化 Mn 局部配位环境、降低 O 2p 能带在氧化还原过程中的态密度、抑制电压衰减等积极作用^[93]。例如, Zheng 等^[94]发现 $\text{Zr}(\text{HPO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 可以在 LRMO 表面诱导生成磷酸锆惰性层和含氧空位的尖晶石相-层状相异质界面(图 11a)。电子在界面的晶格氧处局域富集,提升了 M-O 键共价性并形成了富电子层,降低了 O 2p 非成键能级,使得体相晶格氧更难氧化成 $\text{O}^{\cdot-}$ (图 11b-c)。同时,受到界面处库伦排斥力的影响,层状相中高活性 $\text{O}^{\cdot-}$ 的表面扩散和释放过程得到了显著的抑制,从而提升了晶格氧的稳定性并避免了电解液表面分解。因此, 300 次循环后,每圈循环的容量衰减仅为 0.177 mAh g^{-1} 。

碳基材料凭借自身优良的导电子能力可以有

表 2 不同包覆材料的优缺点

Table 2 Advantages and disadvantages of different coating materials

Type	Coating materials	Advantages	Disadvantages
Electrochemical active materials	LiFePO_4 ; Li_2TiO_3 ; $\text{LiMn}_{2-x}\text{Ni}_x\text{O}_4$	Provide Li^+ channels, promote Li^+ transport, reduce electrode polarization, and alleviate interface reactions between electrolytes and materials	Price higher than other materials
Non electrochemically active materials	Metallic oxide; Metal fluoride; phosphate	Weaken interface reactions, enhancing electrode stability, and reduce transition metal leaching	Fluoride is toxic
Polymer	Polyaniline; Polypyrrole; Poly(3,4-ethylenedioxythiophene)	Maintain lattice structures and have high improved	Difficulty in aggregation, uneven coating

表 3 不同包覆材料改性的高电压 LRMO 性能比较

Table 3 A performance comparison of high-voltage LRMO modified with various coating materials

Coating type	Cladding materials	Electrolyte	Cutoff voltage (V, vs. Li ⁺ /Li)	Cyclability (capacity retention@cycles@rate)	Rate capability (mAh g ⁻¹ @rate)	Refs.
Carbon-based materials	Fluorinated graphene coating	2.0 M LiPF ₆ , THF : MTHF=1 : 1	4.5 V	86.4%@200@1C	200@0.2C	[105]
	Carbon coating	1 M LiPF ₆ in EC/DMC	4.3 V	95%@30@1C	178@1C	[106]
	FePO ₄ nanotubes	1 M LiPF ₆ in EC/DEC, 2% FEC	4.9 V	93.8%@200@0.5C	128@0.1C	[107]
Phosphate coating	Dual carbon shell coated silicon nanoparticles	1 M LiPF ₆ in EC/DEC, 2% FEC	4.9 V	93.8%@200@0.5C	128@0.1C	[107]
	Li ₃ PO ₄	1 M LiPF ₆ in EC/EMC/DMC	4.3 V	84.6%@200@2C	160.1@2C	[102]
	NaH ₂ PO ₄	1 M LiPF ₆ in EC/DMC	4.8 V	73.6%@500@5C	262.4@0.1C	[108]
Polymer coating	AlPO ₄ -Li ₃ PO ₄	1M LiPF ₆ in EC/DEC	4.8 V	75.5%@300@1C	254.6@0.1C	[109]
	PPy	1 M LiPF ₆ in EC/DMC	4.3 V	85.1%@100@0.1C	-	[101]
	TiO ₂	1 M LiPF ₆ in EC/EMC/DMC	4.7 V	96%@150@0.2C	-	[103]
Metal oxide coating	MgO	1 M LiPF ₆ in EC/EMC	4.3 V	85%@60@0.2C	132.5@0.2C	[104]
	B ₂ O ₃	1 mol/L NaPF ₆ in PC 2%FEC, EMC	4.0 V	87%@200@1C	99@10C	[110]
	Gd ₂ O ₃	1 M LiPF ₆ in EC : EMC=3 : 7	4.5 V	88.1%@400@1C	88@5C	[111]
	WO ₃	1 M LiPF ₆ in EC/EMC	4.4 V	76.2%@300@1C	148@10C	[112]
	ZrO ₂	1 M LiPF ₆ in EC/EMC	4.7 V	86%@1000@40C	133@6C	[113]

Note: M: mol L⁻¹

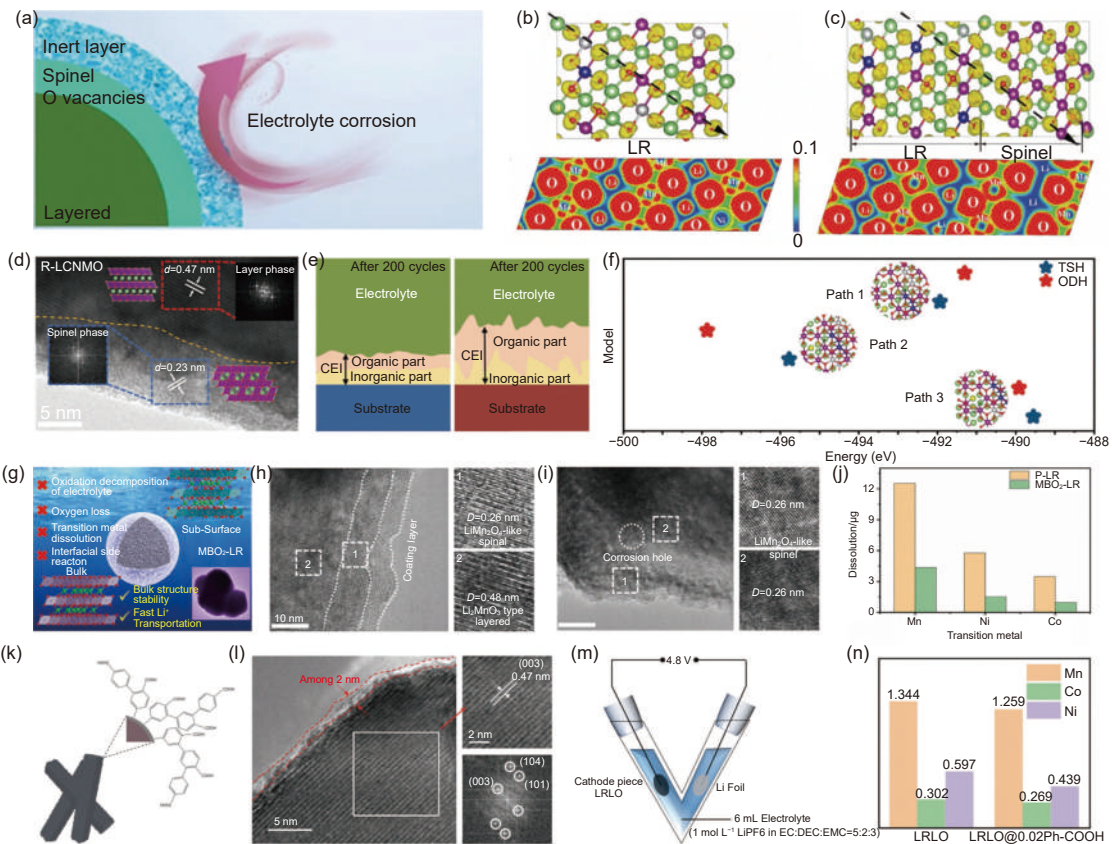


图 11 (a)S-LRMO 作用示意图; (b)LRMO 和(c)S-LRMO 的电子局域函数(ELF)图^[94]; (d)R-LRMO 的 HRTEM 图和 FFT 图; (e)R-LRMO(左)和 P-LRMO(右)的 CEI 层演化示意图; (f)C₂/m 和 R-3m 界面附近三条 Li 扩散路径的鞍点能量^[96]; (g)MBO₂-LRMO 颗粒结构设计策略示意图; 在 1C 下 100 次循环后(h)MBO₂-LRMO 和(i)原始 LRMO 的 HRTEM 图; (j)100 次循环后电解液中金属离子的浓度^[99]; (k)LRMO@Ph-COOH 的示意图;

(l)LRMO@Ph-COOH 的 HRTEM 图; (m)V 型池示意图; (n)电解质中的过渡金属离子浓度^[100]

Fig. 11 (a) Schematic diagram of advantages of S-LRMO; The ELF of (b) LRMO and (c) S-LRMO^[94]. (d) HRTEM image and FFT of the selected areas of R-LRMO. (e) Schematic illustration of CEI layers evolution for R-LRMO (left) and P-LRMO (right). (f) The saddle point energy of three Li-diffusion paths near the interface of C₂/m and R-3m^[96]. (g) Schematic diagram of the structure design strategy of the MBO₂-LRMO particles. HRTEM images of (h) MBO₂-LRMO and (i) bare LRMO after 100 cycles at 1 C. (j) The concentration of dissolved Mn, Ni and Co ions for the bare LRMO and MBO₂-LRMO after 100 cycles^[99]. (k) Schematic illustration and (l) TEM images of the LRMO@Ph-COOH. (m) Schematic illustration of the V-type cells. (n) The transition metal ion concentration of the electrolyte of LRMO and LRMO@0.02Ph-COOH V-type cells^[100]. Reprinted with permission

效提高碳包覆 LRMO 的整体导电性, 促进 Li^+ 的快速传输。例如, Chen 等^[95] 提出了一种创新的离子交换辅助间接碳涂层策略, 有效避免了氧化还原副反应的发生, 同时增加了碳涂层的石墨化水平。获得了提升的结构稳定性和锂离子扩散速率, 并优化了电子传输的动力学特性。Ou Yang 等^[96] 提出了一种通用的近表面原位重建策略, 在 LRMO 表面同时构建了 Li/O 双空位和尖晶石-碳双涂层 (R-LRMO)。在内部存在 Li/O 双空位和外部尖晶石相的协同作用下, 强氧化物 O^{n-} ($1 < n < 2$) 的生成受到抑制, 从而形成了均匀一致的 CEI 层。HRTEM 照片观察到 R-LRMO 的形态和体相结构与 P-LRMO 保持一致, 表现出 0.47 nm 的晶面间距, 对应于 $C2/m$ 和 $R-3m$ 相的 (003) 平面 (图 11d)。如图 11e 可知, 循环 200 圈后 R-LRMO 表现出更薄、更均匀的 CEI, 表明副反应得到抑制, 这有利于结构完整性。如图 11f 可知, 通过比较 Li^+ 在 $C2/m$ 和 $R3/m$ 相界面附近 3 种不同扩散路径下的迁移能, Li^+ 会优先选择四面体位点跳跃模式 (TSH)。当 Li^+ 通过氧哑铃跳 (ODH) 模式扩散时, R-LRMO 的活化能比 P-LRMO (原始 LRMO) 低 0.11 eV, 表明引入 Li/O 双空位可显著提高 Li^+ 的扩散效率。与原始 LRMO (212 mAh g^{-1} , ICE 为 65%, 200 次循环后保持率为 76%) 相比, 制备的 LRMO 比容量达到 283 mAh g^{-1} , ICE 为 94%, 保持率为 91%。Jiang 等^[97] 使用液相混合法制备了石墨烯包覆 LRMO (LRMO-G) 复合材料, 该材料在 3 C 和 12 C 倍率下放电比容量分别为 120 和 50 mAh g^{-1} 。石墨烯包覆层较好的电子导电性降低了电极材料的反应过电势, 进而提高了 LRMO-G 的倍率性能。Fang 等^[98] 引入了一种离子-电子双导电 (IEDC) 表面控制策略, 将电子导电性高的石墨烯框架与离子导电性高的异质外延尖晶石 $\text{Li}_4\text{Mn}_5\text{O}_{12}$ 层集成在 LRMO 表面。电化学测试和结构分析表明, 这种 IEDC 异质结构有效地减少了极化, 减轻了结构畸变, 并增强了电子/离子扩散。改性后的材料在 0.1 C 倍率下展现出 297 mAh g^{-1} 的高放电比容量, 以及 83% 的高初始库仑效率。5 C 高倍率下仍保持 176 mAh g^{-1} 的可逆容量, 显著高于原始材料 (152 mAh g^{-1})。

金属氧化物包覆通过形成稳定的表面层减少材料在循环过程中的结构退化, 同时调节材料的表面性质, 减少表面不可逆反应。例如, Yang 等^[99] 在 LRMO 中引入 $\text{Mg}_x\text{B}_y\text{O}_z$ 表面包覆层和丰富的氧

空位缺陷 ($\text{MBO}_2\text{-LRMO}$), 有效改善了材料的稳定性。图 11g 为 $\text{MBO}_2\text{-LRMO}$ 粒子结构设计策略示意图。图 11h-i 是 100 次循环后电极的 TEM 图像, 在没有涂层的 P-LRMO 颗粒内部可以检测到明显的腐蚀孔, 这是由于严重的电解质侵蚀造成的。此外, $\text{MBO}_2\text{-LRMO}$ 表面有明显的非晶涂层。表面区域富集的 Mg/B/O 元素具有良好的力学强度和韧性, 有效防止了材料从层状向岩盐相转变, 证明 $\text{Mg}_x\text{B}_y\text{O}_z$ 层优异的结构稳定性。此外, 同步构建的本征氧空位减少了不可逆氧释放, 减缓了容量衰减和电压下降。 $\text{MBO}_2\text{-LRMO}$ 在 10 C 高电流密度下的比容量为 141.6 mAh g^{-1} , 并且在 1 C 下 200 次高压循环后的容量保持率为 84%, 比容量为 204 mAh g^{-1} , 显著优于原始样品 (70.8%, 178 mAh g^{-1})。

聚合物包覆层不仅能物理阻隔正极材料和电解液, 防止材料表面高价金属阳离子和活性物种与电解液反应, 抑制电解液中 HF 的侵蚀正极材料, 也可以有效提升基体材料的电子导电性。例如, Liu 等^[100] 利用苯重氮盐在富锂锰基颗粒表面涂覆了一层薄而均匀的含有羧基的有机聚合物涂层, 提升了循环后颗粒的完整性, 有效抑制了正极表面电解质的分解和过渡金属离子的溶出, 获得了优异的循环性能。由图 11j 的 TEM 图像可知, 非晶聚合物均匀地涂覆在材料表面。为探索电池内部环境在高压条件下的稳定性, 组装了如图 11m 所示的 V 型电池。通过电感耦合等离子体发射光谱仪 (ICP) 测试了锰离子、钴离子和镍离子的浓度, 结果如图 11n 所示, $\text{LRMO}@0.02\text{Ph-COOH}$ 正极电解质中锰、钴和镍离子的浓度比 LRMO 正极的电解质的少, 证明 $\text{LRMO}@0.02\text{Ph-COOH}$ 正极在高压下更稳定。原始 LRMO 在 0.2 C 下的首次放电比容量为 248 mAh g^{-1} , 首次库仑效率为 72%, 120 圈后容量保持率降至 71%。改性后的 $\text{LRMO}@0.02\text{Ph-COOH}$ 首次放电比容量为 253 mAh g^{-1} , 首次库仑效率为 77%, 100 圈后容量保持率提升至 83%。

综上所述, 表面包覆层能有效减缓活性材料与电解质之间的不良反应, 同时有助于提升材料的电化学性能和热稳定性, 是减少 LRMO 容量和电压损失的有效手段。为了进一步提升 LRMO 材料的性能, 还需通过优化合成工艺、调控晶面结构以及进行元素掺杂等策略来稳定本体晶格, 防止材料内部不可逆反应的发生, 从而增强材料体相的结构稳定性。因此, 多策略集成改性, 包括表面结构重建、

表面包覆、元素掺杂、氧空位调控等,可以更有效得稳定 LRMO 表面结构、减少表面释氧、提升锂离子传输动力学性能以及降低电极极化现象。

3.3 电解质

(1) 固态电解质

受限于传统液态锂离子电池中液-固界面严重的不稳定性,过渡金属溶解、氧释放、电解液分解等副反应难以避免,加剧了富锂锰基正极电化学性能的衰减。同时,可燃性有机电解液增加了电池的热失控风险。固态电解质(如氧化物、硫化物等)具备高电压(>4.5 V)和宽温稳定性(-40 ~ 150 °C),可同时满足富锂锰基正极和锂金属负极间宽电压运行窗口,抑制液态锂离子电池中常见的副反应,实现能量密度和安全性的同步提升。然而,固态锂离子电池面临固-固界面锂离子传输动力学缓慢,材料体积变化和界面反应导致力学失效等问题,亟需改进固态电解质和正极的接触方式^[114-115]。Wang 等^[116]开发了通过体相和表面的双重改性的 LRMO-Ru@S 正极。一方面,体相 Ru 掺杂形成的 Ru-O 共价键不仅可以稳定晶格氧,阻止其进一步参与界面分解,还可以提高 Li⁺在 Li₂MnO₃ 组分中的扩散能力,激发更多 Li₂MnO₃ 相的活化。另一方面,表面硫化界面高度稳定,有助于 LRMO/硫化物固态电解质(LPSCI)界面的快速离子传输。改性后的 LRMO-Ru@S 在硫化物固态锂离子电池中的初始放电容量提高了 2 倍多(LRMO-Ru@S 在 0.5 C 下放电容量为 140 mAh g⁻¹,原始 LRMO 为 45 mAh g⁻¹),并且在高达 4.2 V(vs. Li-In)电压下具有 2000 次超长循环寿命(1 C 下容量保持率为 72%)。如图 12a 所示,首次在 Li_{1.2}Ni_{0.13}Co_{0.13}Mn_{0.54}Ru_{0.01}O₂(LRMO-Ru)的合成中引入了微量的 Ru,以促进 Li 在 Li₂MnO₃ 组分中的扩散,刺激 Li₂MnO₃ 相的有限活化。循环后 LRMO-Ru@S/LPSCI 正极界面处硫银锗矿的主峰强度更强,降解产物的信号强度更弱,说明硫化策略有利于 LPSCI 保持可逆的氧化还原过程,有效抑制了循环过程中与氧化物阴极的界面反应(图 12b-c)。Yu 等^[117]发展了纳米级 Li₃PO₄“表面-晶界”一体化修饰的富锂锰基正极材料,显著提高了界面电荷转移动力学和正极/电解质界面稳定性。获得了 231 mAh g⁻¹(0.1 C)的高可逆比容量和长循环稳定性(100 圈容量保持率为 88%,0.2 C),显著优于未改性材料(173 mAh g⁻¹,0.1 C;100 圈容量保持率为 69%,0.2 C)。图 12d-f 展示了

传统无碳固态 LRMO 电极、含碳固态 LRMO 电极以及含碳且表面改性的固态 LRMO 电极在电子和离子迁移方面的差异。结果表明,该固态电极设计为提高具有低电导率和高活性表面的 ASSB 的电化学性能提供了重要的参考。

此外,尽管材料具备成本优势,固态电池的整体制造成本仍较高,需通过工艺优化降低成本(如干法电极技术)。同时涉及梯度复合正极或引入柔性电解质,改善固-固界面接触。未来的规模化生产中,还需解决材料一致性差、压实密度低等问题。

(2) 液态电解质

锂离子电池电解质是电池内部正负极之间传输 Li⁺的关键介质,对电池性能至关重要。Zhang 等^[118]提出了一种亲电性电解液(BS-PE, 1 mol L⁻¹ LiPF₆, EMC/DFEC+TFP, EMC/DFEC 体积比 7:3, TFP 质量分数为 3%),DFEC(二氟亚乙基碳酸酯);TFP((2, 2, 2-三氟乙基)磷酸盐),能够有效稳定 LRMO 正极表面晶格氧,促进致密且快速离子传输 CEI 界面形成,并抑制了负极锂枝晶生长。如图 13a-b,循环后的 HRTEM 和 SEM 图表明,在 BS-PE 电解液中 LRMO 表面形成了超薄且致密的 CEI 层(仅 1.5 nm),锂负极表面光滑、无锂枝晶,证明了该电解液能够防止负极锂枝晶生长。如图 13c-d,电子能量损失谱(EELS)结果显示,在 BS-PE 电解液中,LRMO 正极的 O K-edge 预峰在距颗粒表面 2 nm 处仍然突出,表明表面氧损失得到明显抑制,直接体现了对表面晶格氧的稳定作用。由该电解液驱动的亲核反应机制使 LRMO 展现出 310 mAh g⁻¹的可逆容量、创纪录的 100% 初始库仑效率和优于基础电解液的快充稳定性(3 C)。

在传统的 EC/LiPF₆ 碳酸酯电解液中,PF₆⁻会发生不可逆反应,生成不稳定的 CEI 界面,从而影响 Li⁺的传输速率。针对这一问题,Lu 等^[119]提出了一种适用于高压 LRMO 的双添加剂协同策略,利用二氟草酸硼酸锂(LiDFOB)和三(三甲基硅烷)亚磷酸酯(TMSPi)作为添加剂,显著提升了高压富锂锰基正极电池在宽温范围内的性能。使用基础电解液和 EEDB-TMSPi 电解质的溶剂化结构、界面副反应、CEI 的形态和 LRMO 正极的结构之间的关系总结在图 13e 中,这两种添加剂通过调节锂离子的溶剂化结构,降低内层溶剂的配位数,同时增强 PF₆⁻阴离子的配位能力,从而优化 Li⁺的去溶剂化过程,减少有害的阴离子副反应。此外,双添加剂还

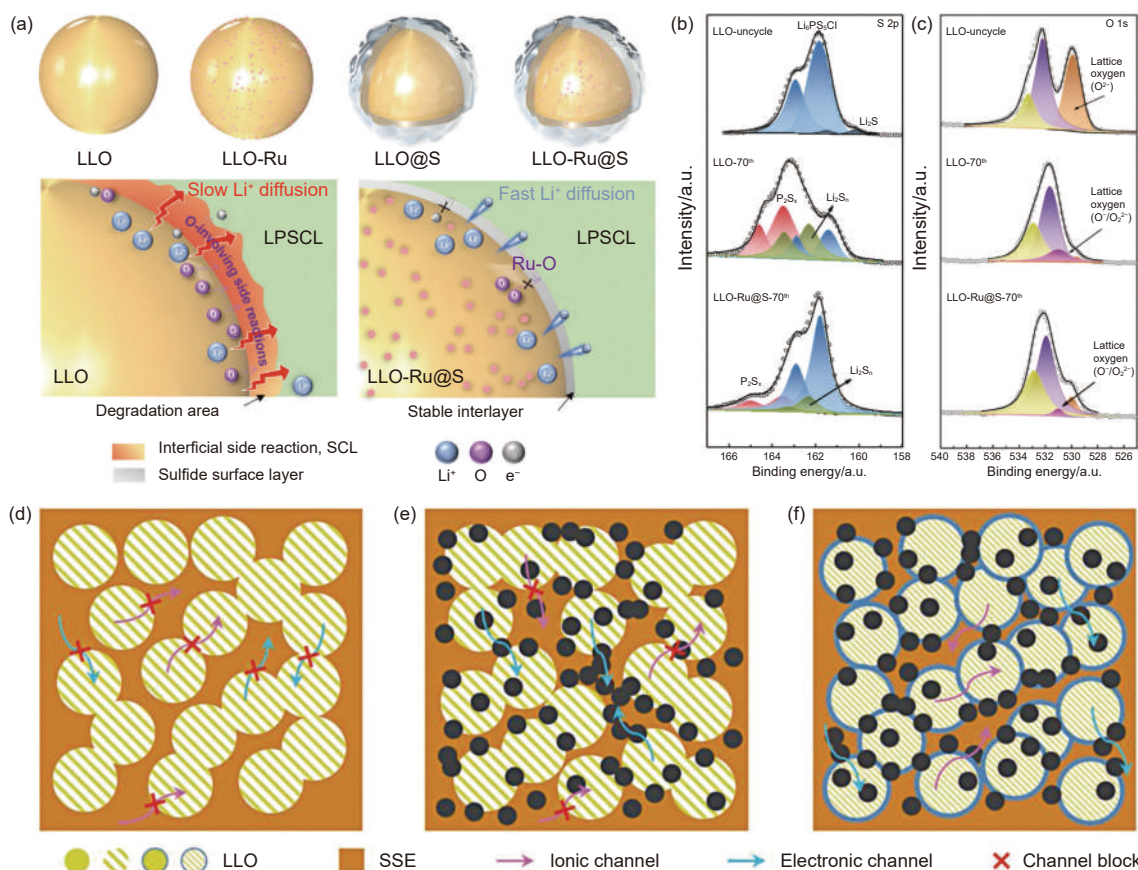


图 12 (a) 双重修饰策略示意图. LRMO/LPSCl/Li-In 电池复合 LRMO 电极和 LRMO-Ru@S/LPSCl/Li-In 电池复合 LRMO-Ru@S 电极在不同状态下 (未循环, 循环 70 次后) 的 (b) S 2p XPS 谱图和 (c) O 1s XPS 谱图^[116]. (d) 传统的无碳固态 LRMO 电极, (e) 含碳固态 LRMO 电极和 (f) 具有改性 LRMO 的含碳固态电极^[117] 界面处电子和离子迁移的示意图

Fig. 12 (a) Schematic illustration of dual modification strategy. (b) S 2p and (c) O 1s XPS spectra of the composite LRMO electrode of LRMO/LPSCl/Li-In cell and the composite LRMO-Ru@S electrode of LRMO-Ru@S/LPSCl/Li-In cell at different states (uncycled, after 70 cycles)^[116]. Schematic illustrations of the electronic and ionic migration at the interface: (d) Conventional carbon-free solid-state LRMO electrode. (e) Carbon-containing solid-state LRMO electrode. (f) Carbon-containing solid-state electrode with modified LRMO^[117]. Reprinted with permission

能优先在正极表面分解, 形成稳定的 CEI 界面, 进一步增强高压条件下正极界面的稳定性。改性电解质的 LRMO 半电池在 300 次循环后为 88%, 并且在 -20 °C 和 55 °C 下在 100 次循环后分别为 95% 和 92%。

利用富锂层状氧化物中的阴离子氧化还原反应 (ARR) 是实现下一代高能量密度可充电电池的关键方案。然而, 由于 ARR 的固有复杂性 (如亲核攻击), 富锂正极上正极-电解液界面的稳定性比典型的高压正极面临更多挑战。Qiao 等^[120] 引入了氟化电解质 (FEC/FEMC) 作为亲核物质调节剂, 并采用梯度相工程技术在富锂正极上构筑了包含双氟屏蔽层的梯度 CEI。该优异 CEI 进一步抑制电解液分解, 减少结构扭曲, 提高超高压富锂电池的循环稳定性。因此, 富锂正极不仅在 800 次循环中提供了 71% 的容量保持率, 相比之下, 基础电解液

(EC/EMC) 电解质只提供了低容量的保留 500 次循环后 43%。4.7 V LRMO||石墨多层软包电池经过 220 次循环后容量保持率达到 98.8%。

3.4 黏结剂

传统的黏接剂如聚偏氟乙烯 (PVDF)、丁苯橡胶 (SBR) 乳液、羧甲基纤维素 (CMC)、聚丙烯酸 (PAA) 和聚丙烯腈 (PAN) 等, 虽然具有优异的耐候性, 但通常是电子绝缘体。这些材料在活性物质和导电剂表面容易形成绝缘层, 限制了电子的传输。因此, 开发具有电子导电性的新型黏接剂成为迫切需求, 以增强电极结构的稳定性, 进而提升电极的电化学性能。瓜尔胶 (GG) 作为一种天然非离子多糖, 具备良好的离子导电性以及丰富的极性羟基官能团。研究表明, 水溶性 GG 能够有效缓解硅负极和锂硫电池的容量衰减问题。Yin 等^[121] 将 GG 应用于富锂氧化物正极材料, 发现与 PVDF 相比,

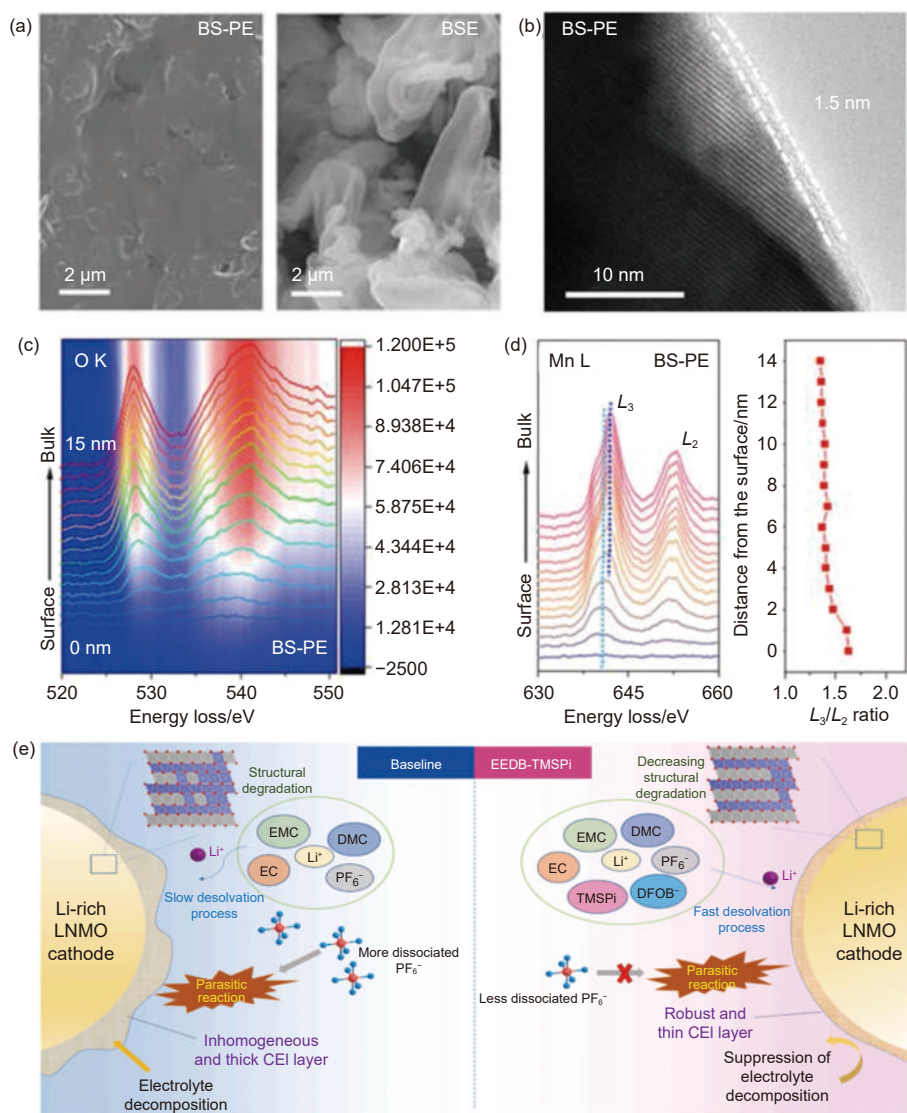


图 13 (a) Li||Cu 电池循环 200 次后锂金属 SEM 图像: BS-PE(左) 和 BSE(右); (b) CEI 层的 HRTEM 图像; (c) Mn L-边缘从 BS-PE 中循环的 LRMO 正极的表面到内部本体; (d) O K 边的 EELS 谱^[118]; (e) 基础电解液和 EEDB-TMSPI 电解液中溶剂化结构、寄生反应、CEI 组成和阴极结构形态之间关系的示意图^[119]

Fig. 13 (a) SEM images of Li metals disassembled from Li||Cu cell after 200 cycles in BS-PE(left) and BSE(right). (b) HRTEM image of CEI layer. (c) Mn L-edge from the surface to the inner bulk of the cycled LRMO cathode in BS-PE; EELS spectra of (d) O K-edge^[118]. (e) Schematic of the relationship between solvation structure, parasitic reaction, CEI composition and morphology of cathode structure in the baseline and EEDB-TMSPI electrolytes^[119]. Reprinted with permission

GG 凭借其强螯合作用显著抑制了电极开裂, 减少了活性物质的损失, 并降低了电极/电解质界面的副反应和表面结构变化, 从而显著减缓了容量和电压的衰减。

Chen 等^[122] 通过海藻酸钠(SA)和 PAA 制备出适用于富锂锰基正极水性工艺的复合黏结剂。结果表明, 调节 SA 和 PAA 质量比可以控制 SA 的羟基与 PAA 的羧基的交联程度, 从而调控电极结构, 改善电极动力学。当 SA/PAA 质量比为 3:1 时, 使用水性工艺制备的 LRMO 正极电极具有优异的电

化学性能。基于该电极的 LRMO||锂半电池具有 294 mAh g^{-1} (4.8 V) 的比容量, 在 3 C 下具有 179 mAh g^{-1} 的比容量。该研究结果将有助于设计和优化用于 4.8 V 高压 LRMO 的黏结剂, 这种新型复合黏结剂为开发适用于高性能 LRMO 电极的水性工艺提供了有效策略。

4 总结与展望

本综述系统探讨了 LRMO 正极材料在锂离子电池中的发展历史、关键挑战、改性策略及未来展

望。首先,介绍了其结构与反应机理,并分析了电压衰减、倍率性能差和首次库仑效率低等主要问题。随后,总结了改性策略,如元素掺杂(体相掺杂、表面掺杂、浓度梯度掺杂)以提升锂离子扩散和结构稳定性,以及表界面调控(磷酸盐包覆、碳基材料包覆、金属氧化物包覆和导电聚合物包覆)以增强表面稳定性和导电性;以及通过电解质改性增强电极-电解质界面稳定性,从而提升 LRMO 的循环稳定性;此外,还概括了通过黏结剂策略提高 LRMO 电化学性能。尽管取得了令人鼓舞的研究进展,然而,面向更高能量密度($> 500 \text{ Wh kg}^{-1}$)的使用场景,仍然具有关键的挑战有待解决。按照可能的发展顺序,这些挑战包括:(1)超高比容量富锂正极材料设计($>350 \text{ mAh g}^{-1}$);(2)超长循环寿命富锂正极的构建;(3)高电压适配电解液/(固态)电解质适配;(4)高比能软包电芯的体系设计与构筑。图 14 为富锂锰基层状氧化物未来发展展望。

首先,设计制备高比能正极材料是实现高能量密度锂离子电池的前提。为提升富锂正极的能量密度,提升其可逆比容量($>350 \text{ mAh g}^{-1}$)和工作电压($\geq 4.8 \text{ V}$)是有效的途径。然而这往往带来不可逆结构转变和循环寿命缩减的挑战。为此,通过元素掺杂、表面包覆、调控 Li/O 比等策略提升比容量的同时抑制锂离子脱出/嵌入过程中的体积变化,缓解层间滑移和裂纹的产生,是发展高比能锂离子电池切实可行的首要条件。

其次,高结构和循环稳定性(500 圈容量保持



图 14 富锂锰基层状氧化物未来发展展望

Fig. 14 Future development prospect of lithium-rich manganese base oxides

$>80\%$, 电压衰减率 $\leq 0.1 \text{ mV/圈}$, $\geq 270 \text{ mAh g}^{-1}@ 1 \text{ C}$)是实现高比能富锂正极材料的实际应用必要条件。高电压循环过程中,富锂正极的表面比体相结构更易出现晶格氧损失、不可逆结构转变、过渡金属溶出和副反应增多等问题。通过设计大尺寸单晶一次颗粒和表面包覆,减少晶界和缺陷,提升材料的机械稳定性,抑制应力集中导致的颗粒破碎和结构坍塌是有效的解决方案。

第三,发展适配富锂正极的耐高电压($\geq 5.0 \text{ V}$)电解液或固态电解质对电池的长期稳定运行至关重要。通过引入功能性添加剂(如成膜添加剂、导电盐稳定剂等)优化锂离子的溶剂化结构,抑制电解液的分解反应,从而改善电极-电解液界面的构成和理化性质,可实现界面的长效循环稳定性。此外,固态电解质因其独特的物理化学特性,能够有效缓解传统液态电解质在高温、过充等极端条件下的产气问题,成为富锂正极实际应用的潜在方案。

第四,设计高比能锂离子电池体系,通过安时级软包验证高比能富锂正极的实际应用能力,具有非常重要的现实意义。在软包器件中测试富锂正极材料,能够更真实地模拟实际电池的工作环境,从而暴露纽扣电池中无法揭示的瓶颈难题。此外,通过软包器件的测试,可以更准确地评估富锂正极材料在充放电过程中的体积变化、界面稳定性、热失控风险等问题,为材料的优化和改进提供更可靠的实验依据。这种测试方法有助于推动富锂正极材料从实验室走向实际应用,提升其在动力电池和储能系统中的商业化潜力。

致谢

感谢国家重点研发计划(2022YFA1504100),国家自然科学基金(22125903、22439003、22409191)。

参考文献

[1] Jacquet Q, Iadecola A, Saubanère M, et al. Charge transfer band

- gap as an indicator of hysteresis in Li-disordered rock salt cathodes for Li-ion batteries[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2019, 141(29): 11452-11464.
- [2] Assat G, Tarascon J M. Fundamental understanding and practical challenges of anionic redox activity in Li-ion batteries[J]. *Nature Energy*, 2018, 3(5): 373-386.
- [3] Lu Z, Beaulieu L Y, Donaberge R A, et al. Synthesis, structure, and electrochemical behavior of $\text{Li}[\text{Ni}_x\text{Li}_{1/3-2x/3}\text{Mn}_{2/3-x/3}\text{O}_2]$. *Journal of the Electrochemical Society*, 2002, 149(6): A778.
- [4] Thackeray M, Kock A D, Rossouw M H, et al. Spinel electrodes from the Li-MnO system for rechargeable lithium battery applications[J]. *Journal of the Electrochemical Society*, 1992, 139: 363-366
- [5] Lu Z, MacNeil D D, Dahn J R. Layered cathode materials $\text{Li}[\text{Ni}_x\text{Li}_{(1/3-2x/3)}\text{Mn}_{(2/3-x/3)}]\text{O}_2$ for lithium-ion batteries[J]. *Electrochemical and Solid-State Letters*, 2001, 4(11): A191.
- [6] Armstrong A R, Holzapfel M, Novák 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]. *Journal of the American Chemical Society*, 2006, 128(26): 8694-8698.
- [7] Robertson A D, Bruce P G. Mechanism of electrochemical activity in Li_2MnO_3 [J]. *Chemistry of Materials*, 2003, 15(10): 1984-1992.
- [8] Armstrong A R, Bruce P G. Electrochemistry Beyond Mn^{4+} in $\text{Li}_x\text{Mn}_{1-y}\text{Li}_y\text{O}_2$ [J]. *Electrochemical and Solid-State Letters*, 2003, 7(1): A1.
- [9] Thackeray M M, Kang S H, Johnson C S, et al. Li_2MnO_3 -stabilized LiMO_2 (M= Mn, Ni, Co) electrodes for lithium-ion batteries[J]. *Journal of Materials Chemistry*, 2007, 17: 3112-3125.
- [10] Li G R, Feng X, Ding Y, et al. AlF_3 -coated $\text{Li}(\text{Li}_{0.17}\text{Ni}_{0.25}\text{Mn}_{0.58})\text{O}_2$ as cathode material for Li-ion batteries[J]. *Electrochimica Acta*, 2012, 78: 308-315.
- [11] Sathiya M, Rouse G, Ramesha K, et al. Reversible anionic redox chemistry in high-capacity layered-oxide electrodes[J]. *Nature Materials*, 2013, 12(9): 827-835.
- [12] Zhang J, Gao R, Sun L, et al. Understanding the effect of an in situ generated and integrated spinel phase on a layered Li-rich cathode material using a non-stoichiometric strategy[J]. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2016, 18(36): 25711-25720.
- [13] Jung R, Metzger M, Maglia F, et al. Oxygen release and its effect on the cycling stability of $\text{LiNiMn}_x\text{Co}_y\text{O}_2$ (NMC) cathode materials for Li-ion batteries[J]. *Journal of The Electrochemical Society*, 2017, 164(7): A1361.
- [14] Wang C, Adair K, Sun X. All-solid-state lithium metal batteries with sulfide electrolytes: Understanding interfacial ion and electron transport[J]. *Accounts of Materials Research*, 2021, 3(1): 21-32.
- [15] Ha M, Hajibabaei A, Kim D Y, et al. Al-doping driven suppression of capacity and voltage fading in 4D-element containing Li-ion-battery cathode materials: machine learning and density functional theory[J]. *Advanced Energy Materials*, 2022, 12(30): 2201497.
- [16] Kim J, Choi I, Kim J S, et al. Data-driven insights into the reaction mechanism of Li-rich cathodes[J]. *Energy & Environmental Science*, 2025.
- [17] Yu H, Ishikawa R, Shibata N, 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]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2013, 52: 5969-5973.
- [18] Numata K, Sakaki C, Yamanaka S. Synthesis of solid solutions in a system of LiCoO_2 - Li_2MnO_3 for cathode materials of secondary lithium batteries[J]. *Chemistry Letters*, 1997, 26(8): 725-726.
- [19] Lu Z, Chen Z, Dahn J R. Lack of cation clustering in $\text{Li}[\text{Ni}_x\text{Li}_{1/3-2x/3}\text{Mn}_{2/3-x/3}]\text{O}_2$ ($0 < x < 1/2$) and $\text{Li}[\text{Cr}_x\text{Li}_{(1-x)/3}\text{Mn}_{(2-2x)/3}]\text{O}_2$ ($0 < x < 1$)[J]. *Chemistry of Materials*, 2003, 15: 1515-3255.
- [20] Shunmugasundaram R, Arumugam R S, Dahn J R, High capacity Li-rich positive electrode materials with reduced first-cycle irreversible capacity loss[J]. *Chemistry of Materials*, 2015, 27: 757-767.
- [21] Koga H, Croguennec L, Manessiez P, et al. $\text{Li}_{1.20}\text{Mn}_{0.54}\text{Co}_{0.13}\text{Ni}_{0.13}\text{O}_2$ with different particle sizes as attractive positive electrode materials for lithium-ion batteries: Insights into their structure[J]. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2012, 116: 13497-13506.
- [22] Genevois C, Koga H, Croguennec L, et al. Insight into the atomic structure of cycled lithium-rich layered oxide $\text{Li}_{1.20}\text{Mn}_{0.54}\text{Co}_{0.13}\text{Ni}_{0.13}\text{O}_2$ using HAADF-STEM and electron nano-diffraction[J]. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2015, 119: 75-83.
- [23] Jarvis K A, Deng Z, Allard L F, et al. Atomic structure of a Lithium-rich layered oxide material for lithium-ion batteries: Evidence of a solid solution[J]. *Chemistry of Materials*, 2011, 23(16): 3614-3621.
- [24] Boulineau A, Simonin L, Colin J-F, et al. Evolutions of $\text{Li}_{1.2}\text{Mn}_{0.61}\text{Ni}_{0.18}\text{Mg}_{0.01}\text{O}_2$ during the initial charge/discharge cycle studied by advanced electron microscopy[J]. *Chem Mater*, 2012, 24(18): 3558-3566.
- [25] Ohzuku T, Nagayama M, Tsuji K, et al. High-capacity lithium insertion materials of lithium nickel manganese oxides for advanced lithium-ion batteries: Toward rechargeable capacity more than 300 mAh g^{-1} [J]. *Journal of Materials Chemistry*, 2011, 3421(27): 10179-10188.
- [26] Yu H, 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]. *Angewandte Chemie*

- International Edition, 2013, 52(23): 5969-5973.
- [27] Leifer N, Penki T, Nanda R, et al. Linking structure to performance of $\text{Li}_{1.2}\text{Mn}_{0.54}\text{Ni}_{0.13}\text{Co}_{0.13}\text{O}_2$ (Li- and Mn-rich NMC) cathode materials synthesized by different methods[J]. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2020, 22: 9098-9109.
- [28] Mohanty D, Huq A, Payzant A, et al. Neutron diffraction and magnetic susceptibility studies on a high-voltage $\text{Li}_{1.2}\text{Mn}_{0.55}\text{Ni}_{0.15}\text{Co}_{0.10}\text{O}_2$ lithium-ion battery cathode: Insight into the crystal structure[J]. *Chemistry of Materials*, 2013, 25: 4064-4070.
- [29] Zheng H F, Han X, Guo W B, et al. Recent developments and challenges of Li-rich Mn-based cathode materials for high-energy lithium-ion batteries[J]. *Materials Today Energy*, 2020, 18: 100518.
- [30] Lu Z, Chen Z, Dahn J R. Lack of cation clustering in $\text{Li}[\text{Ni}_x\text{Li}_{1/3-2x/3}\text{Mn}_{2/3-x/3}]\text{O}_2$ ($0 < x < 1/2$) and $\text{Li}[\text{Cr}_x\text{Li}_{1-x/3}\text{Mn}_{2-2x/3}]\text{O}_2$ ($0 < x < 1$)[J]. *Chemistry of Materials*, 2003, 15(16): 3214-3220.
- [31] Thackeray M M, Kang S H, Johnson C S, et al. Comments on the structural complexity of lithium-rich $\text{Li}_{1+x}\text{M}_{1-x}\text{O}_2$ electrodes (M = Mn, Ni, Co) for lithium batteries[J]. *Electrochemistry Communications*, 2006, 8(9): 1531-1538.
- [32] Lin Y, Li Y, Tang M, et al. A review of high-capacity lithium-rich manganese-based cathode materials for a new generation of lithium batteries[J]. *Chemistry of Materials*, 2024, 26: 122239.
- [33] Hy S, Felix F, Rick J, et al. Direct in situ observation of Li_2O evolution on Li-rich high-capacity cathode material, $\text{Li}[\text{Ni}_x\text{Li}_{1-2x/3}\text{Mn}_{2-x/3}]\text{O}_2$ ($0 \leq x \leq 0.5$)[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2004, 136: 999-1007.
- [34] Zhao S, Yan K, Zhang J, et al. Reaction mechanisms of layered lithium-rich cathode materials for high-energy lithium-ion batteries[J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2021, 60(5): 2208-2220.
- [35] 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.
- [36] Wan H, Liu Z, Liu G, et al. Unraveling TM migration mechanisms in $\text{LiNi}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$ by modeling and experimental studies[J]. *Nano Letters*, 2021, 21(16): 6875-6881.
- [37] 赵永智, 陈晨阳, 刘文燧, 等. 固态锂电池界面优化策略的研究进展[J]. *物理化学学报*, 2023, 39(8): 39-55.
(Zhao Y, Chen C, Liu W, et al. Research progress on interface optimization strategies for solid-state lithium batteries[J]. *Journal of Physical Chemistry*, 2023, 39(8): 39-55.)
- [38] Mukhopadhyay A, Sheldon B W. Deformation and stress in electrode materials for Li-ion batteries[J]. *Progress in Materials Science*, 2014, 63: 58-116.
- [39] Qian D, Xu B, Chi M, et al. Uncovering the roles of oxygen vacancies in cation migration in lithium excess layered oxides[J]. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2014, 16(28): 14665.
- [40] Gu M, Belharouak I, Zheng J M, et al. Formation of the spinel phase in the layered composite cathode used in Li-ion batteries[J]. *ACS Nano*, 2013, 7(1): 760.
- [41] 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]. *Chemistry of Materials*, 2014, 26: 6272.
- [42] Zhang H, Omenya F, Whittingham M S, et al. Formation of an anti-core-shell structure in layered oxide cathodes for Li-ion batteries[J]. *ACS Energy Letters*, 2017, 2(11): 2598-2606.
- [43] Liu H, Harris K J, Jiang M, et al. Unraveling the rapid performance decay of layered high-energy cathodes: From nanoscale degradation to drastic bulk evolution[J]. *ACS Nano*, 2018, 12(3): 2708.
- [44] Zheng J, Xu P, Gu M, et al. Structural and chemical evolution of Li- and Mn-rich layered cathode material[J]. *Chemistry of Materials*, 2015, 27(4): 1381.
- [45] He W, Xie Q S, Lin J, et al. Mechanisms and applications of layer/spinel phase transition in Li- and Mn-rich cathodes for lithium-ion batteries[J]. *Rare Metals*, 2022, 41(5): 1456-1476.
- [46] Ji X, Xia Q, Xu Y, et al. A review on progress of lithium-rich manganese-based cathodes for lithium-ion batteries[J]. *Journal of Power Sources*, 2021, 487: 9362.
- [47] He W, Guo W, Wu H, et al. Challenges and recent advances in high capacity Li-rich cathode materials for high energy density lithium-ion batteries[J]. *Advanced Materials*, 2021, 33(50): 2005937.
- [48] Csernica P M, Kalirai S S, Gent W E, et al. Persistent and partially mobile oxygen vacancies in Li-rich layered oxides[J]. *Nature Energy*, 2021, 6(6): 642-652.
- [49] Rynearson L, Antolini C, Jayawardana C, et al. Speciation of transition metal dissolution in electrolyte from common cathode materials[J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2024, 136(5): e202317109.
- [50] Hua W, Chen M, Schwarz B, et al. Lithium/oxygen incorporation and microstructural evolution during synthesis of Li-rich layered $\text{Li}[\text{Li}_{0.2}\text{Ni}_{0.2}\text{Mn}_{0.6}]\text{O}_2$ oxides[J]. *Advanced Energy Materials*, 2019, 9(8): 1803094.
- [51] Zhao J, Zhang X, Liang Y, et al. Interphase engineering by electrolyte additives for lithium-rich layered oxides: advances and perspectives[J]. *ACS Energy Letters*, 2021, 6(7): 2552-2564.
- [52] Bettge M, Yi L, Gallagher K, et al. Voltage fade of layered oxides: Its measurement and impact on energy density[J]. *Journal of the Electrochemical Society*, 2013, 160: A2046.
- [53] Xu B, Fell C R, Chi M, et al. Identifying surface structural changes in layered Li-excess nickel manganese oxides in high

- voltage lithium ion batteries: A joint experimental and theoretical study[J]. *Energy & Environmental Science*, 2011, 4: 2223.
- [54] Yan P, Nie A, Zheng J, et al. Evolution of lattice structure and chemical composition of the surface reconstruction layer in $\text{Li}_{1.2}\text{Ni}_{0.2}\text{Mn}_{0.6}\text{O}_2$ cathode material for lithium ion batteries[J]. *Nano Letters*, 2015, 15: 514.
- [55] Liu T, Liu J, Li L, et al. Origin of structural degradation in Li-rich layered oxide cathode[J]. *Nature*, 2022, 606: 305.
- [56] Li Q, Yao Z, Lee E, et al. Dynamic imaging of crystalline defects in lithium-manganese oxide electrodes during electrochemical activation to high voltage[J]. *Nature Communications*, 2019, 10: 1692.
- [57] Zhu Z, Yu D, Yang Y, et al. Gradient Li-rich oxide cathode particles immunized against oxygen release by a molten salt treatment[J]. *Nature Energy*, 2019, 4: 1049-1058.
- [58] Hong J, Gent W E, Xiao P, et al. Metal-oxygen de-coordination stabilizes anion redox in Li-rich oxides[J]. *Nature Materials*, 2019, 18: 256-265.
- [59] Kim S Y, Park C S, Hosseini S, et al. Inhibiting oxygen release from Li-rich Mn based layered oxides at the surface with a solution processable oxygen scavenger polymer[J]. *Advanced Energy Materials*, 2021, 11: 1-12.
- [60] Guo W, Zhang C, Zhang Y, et al. A universal strategy toward the precise regulation of initial coulombic efficiency of Li-rich Mn-based cathode materials[J]. *Advanced Materials*, 2021, 33(38): 2103173.
- [61] Zhang H, Gong Y, Li J, et al. Selecting substituent elements for LiMnPO_4 cathode materials combined with density functional theory (DFT) calculations and experiments[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2019, 93: 360-368.
- [62] Li J H, Zhang Y B, Jia Y R, et al. Progress and challenges in the use of carbon anodes for high-energy and fast-charging sodium-ion batterie[J]. *New Carbon Materials*, 2024, 39(5): 729-742.
- [63] 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]. *Advanced Energy Materials*, 2014, 4: 1400062.
- [64] 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]. *Advanced Materials*, 2014(26): 6756-6760.
- [65] Cui S, Wei Y, Liu T, et al. Optimized temperature effect of Li-ion diffusion with layer distance in $\text{Li}(\text{Ni}_x\text{Mn}_y\text{Co}_z)\text{O}_2$ cathode materials for high performance Li-ion battery[J]. *Advanced Energy Materials*, 2016, 6: 1-9.
- [66] Jiang M, Zhang Q, Wu X, et al. Synthesis of Ni-rich layered-oxide nanomaterials with enhanced Li-ion diffusion pathways as high-rate cathodes for Li-ion batteries[J]. *ACS Applied Energy Materials*, 2020, 3: 6583-6590.
- [67] Cui S, Wei Y, Liu T, et al. Optimized temperature effect of Li-ion diffusion with layer distance in $\text{Li}(\text{Ni}_x\text{Mn}_y\text{Co}_z)\text{O}_2$ cathode materials for high performance Li-ion battery[J]. *Advanced Energy Materials*, 2016, 6(4): 1501309
- [68] Peng Y, Ming Z, Wu C, et al. Coupling of electrochemically triggered thermal and mechanical effects to aggravate failure in a layered cathode[J]. *Nature Communications*, 2018, 9: 2437.
- [69] Wu Y, Manthiram A. Effect of surface modifications on the layered solid solution cathodes $(1-z)\text{Li}[\text{Li}_{1/3}\text{Mn}_{2/3}]\text{O}_2(z)\text{Li}[\text{Mn}_{0.5y}\text{Ni}_{0.5y}\text{Co}_{2y}]\text{O}_2$ [J]. *Solid State Ionics*, 2009, 180: 50-56.
- [70] Yan P, Nie A, Zheng J, et al. Evolution of lattice structure and chemical composition of the surface reconstruction layer in $\text{Li}_{1.2}\text{Ni}_{0.2}\text{Mn}_{0.6}\text{O}_2$ cathode material for lithium-ion batteries[J]. *Nano Letters*, 2015, 15: 514-522.
- [71] Wu Y, Zhou K, Ren F, et al. Highly reversible Li_2RuO_3 cathodes in sulfide-based all solid-state lithium batteries[J]. *Energy & Environmental Science*, 2022, 15: 3470.
- [72] Luo D, Cui J, Zhang B, et al. Ti-based surface integrated layer and bulk doping for stable voltage and long life of Li-Rich layered cathodes[J]. *Advanced Functional Materials*, 2021, 31(14): 2009310.
- [73] Liu J D, Wu Z H, Yu M, et al. Building homogenous Li_2TiO_3 coating layer on primary particles to stabilize Li-rich Mn-based cathode materials[J]. *Small*, 2022, 18(10): 2106337-2106346.
- [74] Cheng W, Ding J, Liu Z, et al. Zn/Ti dual concentration-gradients surface doping to improve the stability and kinetics for Li-rich layered oxides cathode[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2023, 451: 138678.
- [75] Li C, Cai X, Fu X, et al. Cation and polyanion co-doping synergy to improve electrochemical performances of Li-rich manganese-based cathode materials[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2022, 924: 166527.
- [76] Yang P, Zhang S, Wei Z, et al. A gradient doping strategy toward superior electrochemical performance for Li-rich Mn-based cathode materials[J]. *Small*, 2023, 19(20): 2207797.
- [77] Liu S Y, Zhou Y H, Zhang Y B, et al. Surface yttrium-doping induced by element segregation to suppress oxygen release in Li-rich layered oxide cathodes[J]. *Tungsten*, 2022, 4(4): 336-345.
- [78] Nie L, Wang Z, Zhao X, 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.
- [79] Wang M, Liu X, Zhang W, et al. Enhanced cycling stability in 4.6 V LiCoO_2 for high energy density lithium-ion batteries through Al and Y co-doping[J]. *Energy Storage Materials*, 2024, 70: 103459.
- [80] Zheng C, Feng J, Zhang D, et al. Electrochemical in situ Na doping to construct high-performance lithium-rich cathode[J]. *ACS Energy Letters*, 2024, 9(4): 1339-1345.
- [81] Chen M, Zhao E, Chen D, et al. Decreasing Li/Ni disorder and

- improving the electrochemical performances of Ni-rich $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_2$ by Ca doping[J]. *Inorganic Chemistry*, 2017, 56(14): 8355-8362.
- [82] Kim U H, Park G T, Conlin P, et al. Cation ordered Li-rich layered cathode for ultra-long battery life[J]. *Energy & Environmental Science*, 2021, 14(3): 1573-1583.
- [83] Zhou L, Liu J, Huang L, et al. Sn-doped $\text{Li}_{1.2}\text{Mn}_{0.54}\text{Ni}_{0.13}\text{Co}_{0.13}\text{O}_2$ cathode materials for lithium-ion batteries with enhanced electrochemical performance[J]. *Journal of Solid State Electrochemistry*, 2017, 21: 3467-3477.
- [84] Zhang M, Zhao H, Tan M, et al. Yttrium modified Ni-rich $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_2$ with enhanced electrochemical performance as high energy density cathode material at 4.5V high voltage[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2019, 774: 82-92.
- [85] Arumugam D, Kalaignan G P, VEDIAPPAN K, et al. Synthesis and electrochemical characterizations of nano-scaled Zn doped LiMn_2O_4 cathode materials for rechargeable lithium batteries[J]. *Electrochimica Acta*, 2010, 55(28): 8439-8444.
- [86] Jiang Y, Bi Y, Liu M, et al. Improved stability of Ni-rich cathode by the substitutive cations with stronger bonds[J]. *Electrochimica Acta*, 2018, 268: 41-48.
- [87] Ji C, Zhou Q, Yuan Y, et al. Electron-deficient sites on boron-doped graphite enable air-stable and durable red phosphorus anode for lithium-ion batteries[J]. *Energy & Environmental Science*, 2024, 17(12): 4273-4282.
- [88] Yu R, Banis M N, Wang C, et al. Tailoring bulk Li^+ diffusion kinetics and surface lattice oxygen activity for high-performance lithium-rich manganese-based layered oxides[J]. *Energy Storage Materials*, 2021, 37: 509-520.
- [89] Kim U H, Park N Y, Park G T, et al. High-energy W-doped $\text{Li}[\text{Ni}_{0.95}\text{Co}_{0.04}\text{Al}_{0.01}]\text{O}_2$ cathodes for next-generation electric vehicles[J]. *Energy Storage Materials*, 2020, 33: 399-407.
- [90] Jiang Q, Chen N, Liu D, et al. Efficient plasma-enhanced method for layered $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ cathodes with sulfur atom-scale modification for superior-performance Li-ion batteries[J]. *Nanoscale*, 2016, 8(21): 11234-11240.
- [91] He W, Ye F, Lin J, et al. Boosting the electrochemical performance of Li-and Mn-rich cathodes by a three-in-one strategy[J]. *Nano-Micro Letters*, 2021, 13: 1-11.
- [92] Feng Z, Rajagopalan R, Zhang S, et al. A three in one strategy to achieve zirconium doping, boron doping, and interfacial coating for stable $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_2$ cathode[J]. *Advanced Science*, 2021, 8(2): 2001809.
- [93] Li Q, Ning D, Wong D, et al. Improving the oxygen redox reversibility of Li-rich battery cathode materials via coulombic repulsive interactions strategy[J]. *Nature Communications*, 2022, 13(1): 1123.
- [94] Wei H, Liu Y, Luo Y, et al. Regulation of anion redox activity via solid-acid modification for highly stable Li-rich Mn-based layered cathodes[J]. *Advanced Functional Materials*, 2024, 34(7): 2307583.
- [95] Chen S, Tao R, Tu J, et al. High performance flexible lithium-ion battery electrodes: Ion exchange assisted fabrication of carbon coated nickel oxide nanosheet arrays on carbon cloth[J]. *Advanced Functional Materials*, 2021, 31(24): 2101199.
- [96] Ouyang Y, Zhang Y, Wang G, et al. An in situ near-surface reconstruction strategy endowing lithium-rich oxides with Li/O dual vacancies and spinel-carbon dual coating layers toward high energy density cathode[J]. *Advanced Functional Materials*, 2024, 34(36): 2401249.
- [97] Jiang K C, Wu X L, Yin Y X, et al. Superior hybrid cathode material containing lithium-excess layered material and graphene for lithium-ion batteries[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2012, 4(9): 4858-4863.
- [98] Fang Y, Su Y, Dong J, et al. Ionic-electronic dual-conductor interface engineering and architecture design in layered lithium-rich manganese-based oxides[J]. *Carbon Energy*, 2025, 7(2): e642.
- [99] Yang G, Chu Y, Yu J, et al. Uniform amorphous $\text{Mg}_2\text{B}_2\text{O}_7$ coating combined with Vo for highly stable Li-rich Mn-based cathode material[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2024, 486: 150315.
- [100] Liu J, Li F, Xi L, et al. Grafting a polymer coating layer onto $\text{Li}_{1.2}\text{Ni}_{0.13}\text{Co}_{0.13}\text{Mn}_{0.54}\text{O}_2$ cathode by benzene diazonium salts to facilitate the cycling performance and high-voltage stability[J]. *Small*, 2024, 20(2): 2305606.
- [101] Zhang Z, Wu D, Jiang L, et al. One-step synthesis based on non-aqueous sol-gel conductive polymer-coated SnO_2 nanoparticles as advanced anode materials for lithium-ion batteries[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2022, 899: 163274.
- [102] Chen T, Wang F, Li X, et al. Dual functional MgHPO_4 surface modifier used to repair deteriorated Ni-Rich $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$ cathode material[J]. *Applied Surface Science*, 2019, 465: 863-870.
- [103] Wang H, Ben L, Yu H, et al. Understanding the effects of surface reconstruction on the electrochemical cycling performance of the spinel $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ cathode material at elevated temperatures[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2017, 5(2): 822-834.
- [104] Shim J H, Lee S, Park S S. Effects of MgO coating on the structural and electrochemical characteristics of LiCoO_2 as cathode materials for lithium-ion battery[J]. *Chemistry of Materials*, 2014, 26(8): 2537-2543.
- [105] Zhu Z, Xu S, Wang Z, et al. Avoiding electrochemical indentations: a CNT-cocooned LiCoO_2 electrode with ultra-stable high-voltage cycling[J]. *Energy & Environmental Science*, 2024, 17(16): 6102-6112.

- [106] Ryu J, Kim S W, Kang K, et al. Mineralization of self-assembled peptide nanofibers for rechargeable lithium-ion batteries[J]. *Advanced Materials*, 2010, 48(22): 5537-5541.
- [107] Chen S, Shen L, Aken P A, et al. Dual-functionalized double carbon shells coated silicon nanoparticles for high performance lithium-ion batteries[J]. *Advanced Materials*, 2017, 29(21): 1605650.
- [108] Wu P, Zhang Z, Wang F, et al. Surface-modification of doping and coating $\text{Li}_{1.2}\text{Ni}_{0.2}\text{Co}_{0.08}\text{Mn}_{0.52}\text{O}_2$ as a long life cathode material of lithium-ion battery by sodium salt treatment[J]. *Journal of The Electrochemical Society*, 2023, 170(8): 080511.
- [109] Wang Y, Hua Y U, Huang H. Phosphate double cladding for improving electrochemical properties of $\text{Li}_{1.2}\text{Ni}_{0.185}\text{Mn}_{0.585}\text{Fe}_{0.03}\text{O}_2$ cathode materials[J]. *Chinese Journal of Power Sources*, 2023, 47(12): 1533-1537.
- [110] Guo K, Che H, Zhang H, et al. Preparation and electrochemical properties of B_2O_3 coated $\text{NaNi}_{1/3}\text{Fe}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ cathode material[J]. *Energy Storage Science and Technology*, 2022, 11(09): 2980-2988.
- [111] Shen Y, Zhang X, Wang L, et al. A universal multifunctional rare earth oxide coating to stabilize high-voltage lithium layered oxide cathodes[J]. *Energy Storage Materials*, 2023, 56: 155-164.
- [112] Ou L, Nong S, Yang R, et al. Multi-role surface modification of single-crystalline nickel-rich lithium nickel cobalt manganese oxides cathodes with WO_3 to improve performance for lithium-ion batteries[J]. *Nano Materials*, 2022, 12(8): 1324.
- [113] Nisar U, Amin R, Essehli R, et al. Extreme fast charging characteristics of zirconia modified $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ cathode for lithium-ion batteries[J]. *Journal of Power Sources*, 2018, 396: 774-781.
- [114] Li Z, Li H, Song J, et al. Metal-N/P coordination assisted construction of robust heterointerface for stable and superior-rate electrodes in battery-type supercapacitors[J]. *Energy Storage Materials*, 2022, 50: 252-264.
- [115] Sun B, Zong Y, Bao K, et al. Activating gel polymer electrolyte based zinc-ion conduction with filler-integration for advanced zinc batteries[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2023, 15(31): 37916-37924.
- [116] Wang Y, Wu D, Chen P, et al. Dual-function modifications for high-stability Li-rich cathode toward sulfide all-solid-state batteries[J]. *Advanced Functional Materials*, 2024, 34(4): 2309822.
- [117] Yu R, Wang C, Duan H, et al. Manipulating charge-transfer kinetics of lithium-rich layered oxide cathodes in halide all-solid-state batteries[J]. *Advanced Materials*, 2023, 35(5): 2207234.
- [118] Zhang A, Bi Z, Yang E, et al. Formulating electrophilic electrolyte for in-situ stabilization of 4.8 V Li-Rich batteries with 100% Initial coulombic efficiency[J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2025, e202502603.
- [119] Lu Z, Liu D, Dai K, et al. Tailoring solvation chemistry in carbonate electrolytes for all-climate, high-voltage lithium-rich batteries[J]. *Energy Storage Materials*, 2023, 57: 316-32
- [120] Zhang B, Wu X, Luo H, et al. Gradient interphase engineering enabled by anionic redox for high-voltage and long-life Li-ion batteries[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2024, 146(7): 4557-4569.
- [121] Yin Z W, Zhang T, Zhang S J, et al. Understanding the role of water-soluble guar gum binder in reducing capacity fading and voltage decay of Li-rich cathode for Li-ion batteries[J]. *Electrochimica Acta*, 2020, 351: 136401.
- [122] Chen W X, Chen L, Zhou X F, et al. Research on sodium alginate/polyacrylic acid binder in Li-rich layered oxide cathodes[J]. *Chinese Journal of Power Sources*, 2024, 48(11): 2079-2084.