

铝基化合物改性富锂锰三元正极材料的高温性能

王 桢^{*,1,2,3} 李 俐³ 张俊亭³ 邓晓龙¹ 刘永锋²

(¹浙江吉利控股集团有限公司博士后科研工作站, 杭州 310000)

(²浙江大学材料科学与工程学院, 杭州 310000)

(³山东硅纳新材料科技有限公司, 淄博 255000)

摘要: 通过多相复合分别制备了 Al_2O_3 、 AlF_3 、 AlPO_4 改性的富锂锰三元正极材料($\text{Li}_{1.2}\text{Ni}_{0.133}\text{Co}_{0.133}\text{Mn}_{0.533}\text{O}_2$, LR)。采用X射线光电子能谱、透射电镜和电化学交流阻抗等对复合材料的成分结构、高温下的电化学性能及作用机理进行了研究。结果表明: Al_2O_3 改性的 $\text{Li}_{1.2}\text{Ni}_{0.133}\text{Co}_{0.133}\text{Mn}_{0.533}\text{O}_2$ (LRO) 性能最佳, 包覆层薄且均匀; 在 50 °C 高温下, LRO 的 200 圈平均放电比容量为 189.5 $\text{mAh}\cdot\text{g}^{-1}$, 容量保持率为 81.5%, 比原材料分别提高 61.5 $\text{mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ 、49.8%; 100 圈循环后的电荷转移电阻为 443.1 Ω , 仅为原材料一半, 表现出较优的电化学性能。

关键词: 富锂锰三元正极材料; 氧化铝; 高温性能; 锂离子电池

中图分类号: TM912.9

文献标识码: A

文章编号: 1001-4861(2023)06-1053-08

DOI: 10.11862/CJIC.2023.066

High temperature performances of lithium-rich manganese ternary cathode material modified by aluminum based compounds

WANG Zhen^{*,1,2,3} LI Li³ ZHANG Jun-Ting³ DENG Xiao-Long¹ LIU Yong-Feng²

(¹Postdoctoral Research Workstation of Zhejiang Geely Holding Group Co., Ltd., Hangzhou 310000, China)

(²School of Materials Science and Engineering, Zhejiang University, Hangzhou 310000, China)

(³Shandong Si-Nano Materials Technology Co. Ltd., Zibo, Shandong 255000, China)

Abstract: To solve the problem of the electrochemical performance of lithium-rich manganese ternary cathode material ($\text{Li}_{1.2}\text{Ni}_{0.133}\text{Co}_{0.133}\text{Mn}_{0.533}\text{O}_2$, LR) with poor cyclic stability at high temperatures, the materials modified with Al_2O_3 , AlF_3 , and AlPO_4 were prepared by simple multi-phase recombination. X-ray photoelectron spectroscopy (XPS), transmission electron microscopy (TEM), and electrochemical impedance spectroscopy (EIS) were used to study the composition structure, electrochemical properties, and mechanism of the composite materials at high temperatures. The results showed that the $\text{Li}_{1.2}\text{Ni}_{0.133}\text{Co}_{0.133}\text{Mn}_{0.533}\text{O}_2$ modified with Al_2O_3 (LRO) had the best properties and the coating layer was thin and uniform. At 50 °C, the average discharge capacity of LRO was 189.5 $\text{mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ for 200 cycles, and the capacity retention rate was 81.5%, which was 61.5 $\text{mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ and 49.8% higher than that of raw materials, respectively. The charge transfer resistance of LRO after 100 cycles was 443.1 Ω , only half of the raw materials, showing excellent electrochemical performance.

Keywords: lithium-rich manganese ternary cathode material; alumina; high temperature performance; lithium-ion battery

收稿日期: 2022-12-24。收修改稿日期: 2023-04-17。

山东省自然科学基金(No.ZR2022QE244)资助。

*通信联系人。E-mail: hagongdawangzhen@163.com

0 引言

针对愈演愈烈的能源危机和温室效应,世界各国均制定了一系列措施,其中锂离子电池作为一种高效清洁能源存储转换单元,是实现清洁能源利用和节能减排的重要纽带^[1-4]。自20世纪90年代索尼发布第一款锂离子电池以来,高能量密度一直是科研和社会各界孜孜不倦的追求^[5-6]。然而,相对于成熟的石墨负极(理论比容量 $372\text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$),低容量的正极材料(一般低于 $210\text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$)一直是锂离子电池发展的瓶颈^[7-8]。富锂锰三元正极材料 $\text{Li}(\text{Li}_x\text{M}_{1-x})\text{O}_2$ ($\text{M}=\text{Ni}, \text{Co}, \text{Mn}$)因其高比容量(大于 $250\text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$)和高比能量(大于 $900\text{ Wh}\cdot\text{kg}^{-1}$)而受到广泛关注,是下一代具有潜力的正极材料之一^[9-13]。针对其首次库仑效率低、循环性能差、倍率性能不佳以及电压衰减问题,研究者通过第一性原理和各种原位表征手段分别在机理探索、晶体结构和改性上做了大量工作^[14-19]。其中构建包覆层或形成复合结构是较为有效的方法,Shu等^[20]在富锂材料表面包覆超离子导体 $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$,增强了材料的锂离子扩散能力,减少了电极/电解质界面副反应,电化学性能显著提高。Gao等^[21]在富锂材料表面构建一层质量分数3%的新型钙钛矿电子-离子混合导体 $\text{Nd}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{CoO}_3$,不仅抑制了过渡金属的溶解,还显著提高了富锂材料的电导率。但这些锂基贵金属氧化物价格昂贵,制备工艺复杂,难以大规模应用。Dong等^[22]以异丙醇铝为铝源,采用溶胶-凝胶法和湿化学法对富锂正极材料进行改性,0.5C下循环300次后容量保持率为83.55%,可以看出铝基化合物对富锂正极材料改性作用显著^[23]。富锂锰正极材料的高温电化学性能不佳,其充电截止电压高达4.8 V,在高温下,电极与电解液之间的副反应加剧,电解液分解,导致其性能衰退^[24-26]。因此我们在充分了解高温下富锂正极材料的扩散动力学和结构演变机理下,采用3种铝基化合物对其进行简单复合改性,研究其高温动力学和改性机理,获得一种适合于高温下使用的富锂锰三元正极材料,为其商业化应用提供借鉴。

1 实验部分

1.1 铝基化合物复合富锂锰三元正极材料的制备

富锂锰三元正极材料由山东硅纳新材料科技有限公司提供,采用低温燃烧法制备,化学式为 $\text{Li}_{1.2}\text{Ni}_{0.133}\text{Co}_{0.133}\text{Mn}_{0.533}\text{O}_2$,记为LR。取10 g原材料分散于无水乙醇中,同时缓慢滴加能生成0.1 g Al_2O_3

的 $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ 溶液($0.05\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$)和氨水溶液(质量分数5%),保持pH为5,滴加结束后搅拌120 min,产物经抽滤后干燥,在500 °C空气中热处理120 min,得到 Al_2O_3 包覆的 $\text{Li}_{1.2}\text{Ni}_{0.133}\text{Co}_{0.133}\text{Mn}_{0.533}\text{O}_2$ 材料,记为LRO。取10 g原材料,加入0.233 g $\text{Al}(\text{NH}_3)_4\text{F}_6$ (生成0.1 g AlF_3),再加入100 mL正己烷,以 $600\text{ r}\cdot\text{min}^{-1}$ 速度混合球磨240 min,产物烘干后在500 °C氩气气氛下热处理120 min,得到 AlF_3 复合的 $\text{Li}_{1.2}\text{Ni}_{0.133}\text{Co}_{0.133}\text{Mn}_{0.533}\text{O}_2$ 材料,记为LRF。同LRF制备工艺,加入0.1 g AlPO_4 ,制备 AlPO_4 复合 $\text{Li}_{1.2}\text{Ni}_{0.133}\text{Co}_{0.133}\text{Mn}_{0.533}\text{O}_2$ 材料,记为LRP。

1.2 样品表征

采用北京北达智汇微结构分析测试有限公司MSXD-3型X射线衍射仪(X-ray diffraction, XRD)进行晶体结构表征,工作电压40 kV,电流200 mA,辐射源为Cu $K\alpha$ 靶,波长为0.154 nm,扫描范围 $10^\circ\leq 2\theta\leq 70^\circ$,扫描速率为 $4^\circ\cdot\text{min}^{-1}$ 。采用英国雷尼绍公司的Invia Raman拉曼光谱仪(Raman spectrometer)分析分子振动信息。采用美国赛默飞公司的ESCALAB 250 XI型X射线光电子能谱仪(X-ray photoelectron spectroscopy, XPS)对材料元素及价态进行表征,辐射源为Al $K\alpha$,功率为150 W。采用高分辨透射电子显微镜(high resolution transmission electron microscope, HRTEM, Tecnai G2F 20, FEI公司,工作电压为200 kV)观测材料的微观形貌。采用美国安捷伦科技公司生产的Agilent 7500ce电感耦合等离子谱仪(inductively coupled plasma spectroscopy, ICP)测试溶解的锰离子含量。

1.3 电池组装与性能测试

按照质量比80:10:10称取活性材料、炭黑、聚偏二氟乙烯(PVDF),分散于N-甲基吡咯烷酮(固体浓度为 $350\text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$),搅拌均匀浆24 h。然后将浆料匀速涂覆在Al箔上,鼓风干燥后冲切成直径14 mm的极片,控制正极材料负载量在 $8.0\sim 8.4\text{ mg}\cdot\text{cm}^{-2}$ 。经过真空干燥后放入手套箱中(水、氧含量小于 $0.1\text{ mL}\cdot\text{m}^{-3}$),以金属Li片为对电极,Celgard 2320为隔膜, $1\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}\text{ LiPF}_6$ 为电解液(溶剂为碳酸二甲酯、碳酸乙酯、碳酸二乙酯按体积比1:1:1的混合剂),组装成CR2025型扣式半电池。经过静置后进行电化学测试:分别在25和50 °C条件下,采用LAND电池测试系统(CT2001A)进行2.2~4.8 V范围内的充放电测试, $1\text{C}=200\text{ mA}\cdot\text{g}^{-1}$ 。采用电化学工作站(CHI660e)进行交流阻抗(electrochemical impedance spectroscopy,

EIS)测试,振幅 5 mV,频率 $0.01 \sim 1 \times 10^5$ Hz。

2 结果与讨论

2.1 材料结构分析

图 1a 是原材料 LR 和 3 种铝基化合物复合后材料的 XRD 对比图。由图可以看出:4 种材料的结晶度高,呈现典型的三元材料特征,且 $20^\circ \sim 25^\circ$ 的衍射峰对应的 Li_2MnO_3 相显著,表现出富锂材料特征^[15]。4 种材料均未出现其他杂峰和铝基化合物的特征峰,说明复合并未改变原材料的晶型,同时由于复合时所用的铝基化合物较少,在 XRD 图上未出现对应峰。由图 1b 可以看出,4 种材料的拉曼谱图基本一致,在 490 、 590 cm^{-1} 附近的 2 个主峰对应富锂材料

的拉曼特征峰,但是经过铝基化合物的复合,特征峰发生了左移现象,另外,在 420 cm^{-1} 处还出现些许小峰,说明复合后材料的晶体结构发生微小膨胀,即有小部分 Al^{3+} 嵌入到晶格中,产生了掺杂效应。为进一步明确复合效果,对 4 种材料进行 XPS 表征,结果如图 1c~1f 所示。由图 1c 可以看出,4 种材料的 $\text{O}1s$ 特征峰位置略有不同,其中 529.5 eV 附近对应晶格氧, 531.5 eV 附近对应氧空位或吸附氧^[27],将其分峰后计算得到 LR、LRO、LRF、LRP 的 2 个峰的面积比值 $I_{531.5}/I_{529.5}$ 分别为 0.697 、 0.255 、 0.396 、 0.497 ,说明原材料中存在较多的非晶格氧。由于 LR 是经低温燃烧法制备,因此该非晶格氧为氧空位。但经过复合后,氧空位的比例均下降,尤其是经过氧化物

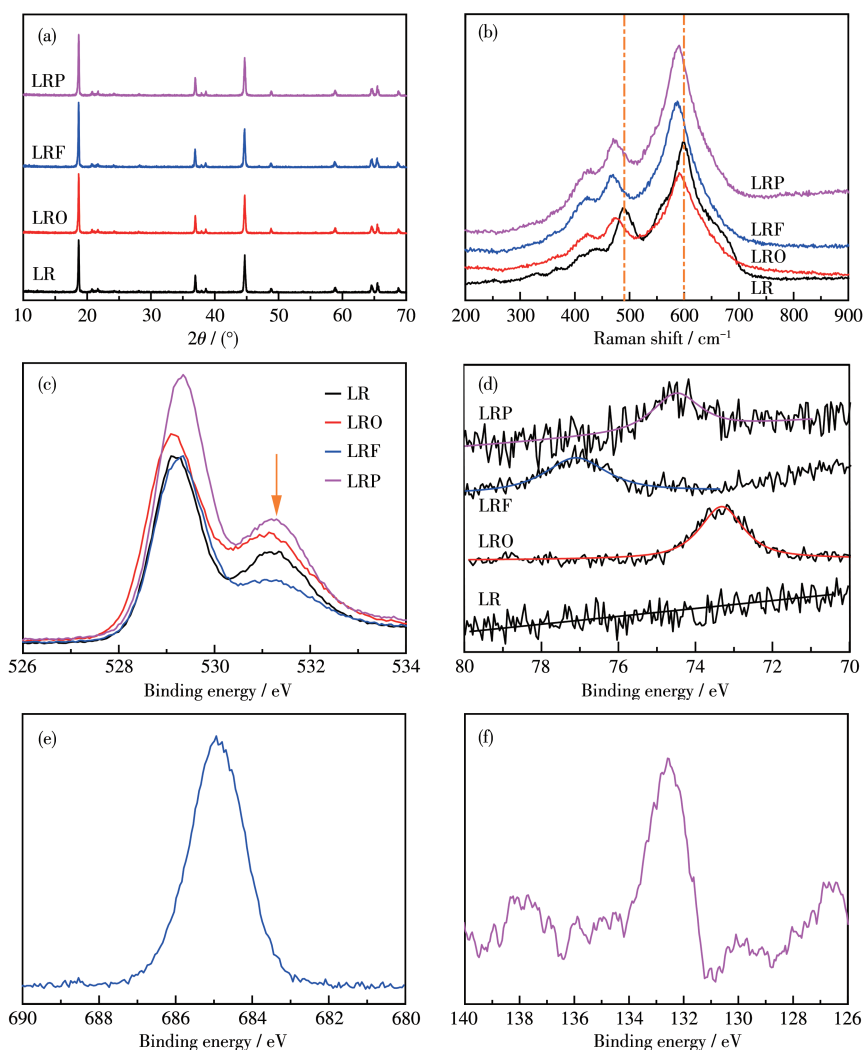


图 1 LR、LRO、LRF、LRP 的(a) XRD 图、(b) Raman 谱图、(c) $\text{O}1s$ XPS 谱图、(d) $\text{Al}2p_{3/2}$ XPS 谱图;
(e) LRF 的 $\text{F}1s$ XPS 谱图; (f) LRP 的 $\text{P}2p_{3/2}$ XPS 谱图

Fig.1 (a) XRD patterns, (b) Raman spectra, (c) $\text{O}1s$ XPS spectra, and (d) $\text{Al}2p_{3/2}$ XPS spectra of LR, LRO, LRF, and LRP; (e) $\text{F}1s$ XPS spectrum of LRF; (f) $\text{P}2p_{3/2}$ XPS spectrum of LRP

包覆后,氧空位含量最低。具有合适含量的氧空位有利于锂离子的迁移,但是晶体结构稳定性会有所下降。由图1d可以看出,除LR外,其他3种材料均检测出Al峰,分别对应 Al_2O_3 、 AlF_3 、 AlPO_4 ,说明铝基化合物均与原材料产生了有效复合。图中LRP、LRP、LRF的左移现象依次变强,说明 F^- 、 PO_4^{3-} 相对于 O^{2-} 对铝的结合能力更强。在图1e、1f也可以看出F、P的特征峰,证明该复合物质的存在。

图2是LR、LRO、LRF、LRP的TEM图。由图2a~2c可以看出,原材料表面光滑,呈现多面体结

构。由图2d~2f可以看出, $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ 与氨水在材料的表面原位生成了约10 nm的 Al_2O_3 包覆层,较为均匀。由图2g~2i可以看出, $\text{Al}(\text{NH}_3)_4\text{F}_6$ 混合裂解可以形成一定的包覆层,材料表面生成约30 nm的 AlF_3 层,但均匀性较差。由图2j~2l可以看出,材料表面生成大量的絮状 AlPO_4 层,约150 nm,且十分不均匀,堆积在材料表面。这表明直接由 AlPO_4 掺混,较难得到完整的致密的包覆材料,不利于材料电化学性能的有效发挥。

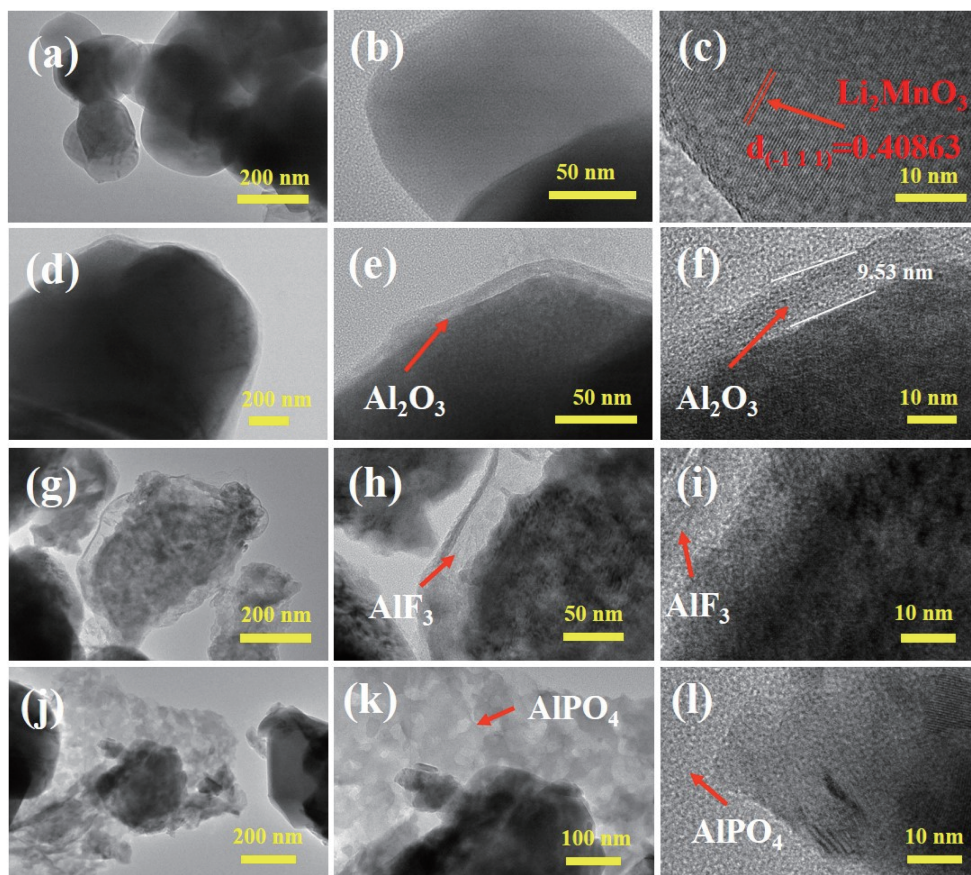


图2 (a~c) LR、(d~f) LRO、(g~i) LRF和(j~l) LRP的TEM图

Fig.2 TEM images of (a-c) LR, (d-f) LRO, (g-i) LRF, and (j-l) LRP

2.2 不同温度下的电化学性能研究

图3为不同温度下LR、LRO、LRF、LRP的电化学性能图。表1为循环200和500圈的容量保持率和平均放电比容量对比。从图3a可以看出,在25℃室温条件下,经过0.05C小电流活化后,LR的首次放电比容量最高,而在经过首次不可逆转变后,与其他材料容量接近,随后在0.2~1C倍率下放电比容量比其他材料低,在2C倍率下与其他材料性能接近。LRF和LRP在室温下电化学表现较好。当在

50℃测试时,如图3b所示,在1C倍率之前,4种材料的容量均相对于25℃下有较大提升且区别不大,但是在2C倍率下,未包覆的LR表现极差,仅 $93.4 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$,LRO和LRF表现较好,超过 $150 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ 。在室温循环测试中,如图3c所示,LR的200圈循环容量保持率为75.4%。经过 AlF_3 和 AlPO_4 复合后,LRF和LRP在前100圈放电比容量相对于LR有近 $30 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ 的提高,这是由于 AlF_3 和 AlPO_4 可以充当 Li^+ 的离子导体,提高其传递速率。随后二者容量持

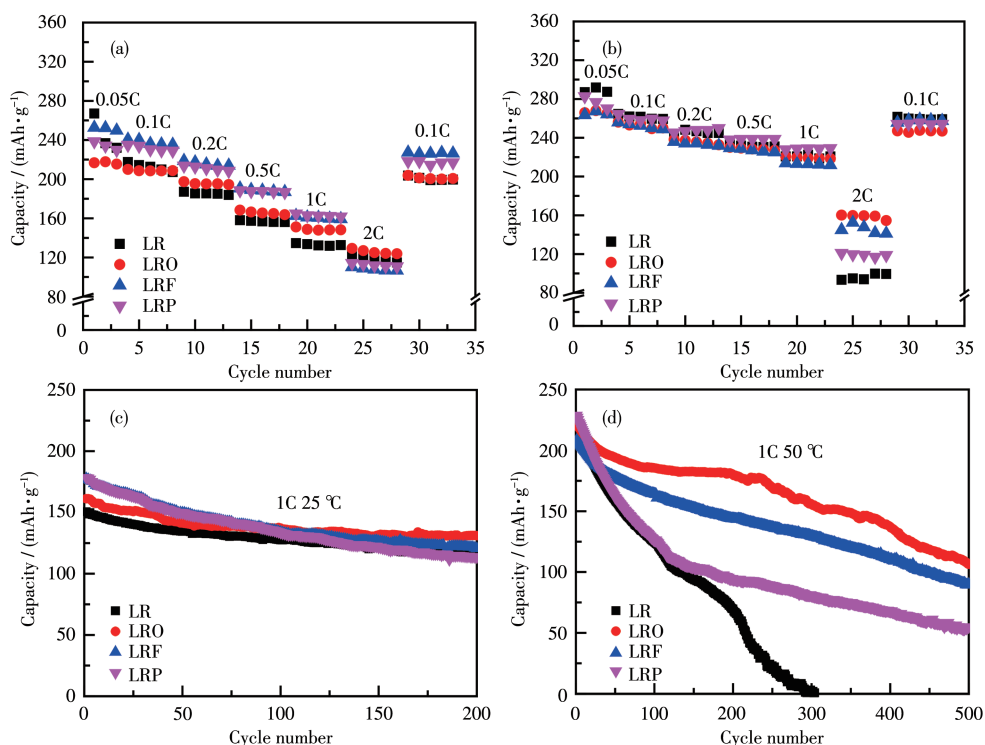


图3 LR、LRO、LRF、LRP的电化学性能: (a) 25 和(b) 50 °C倍率性能; (c) 25 和(d) 50 °C时在 1C 下的循环性能

Fig.3 Electrochemical performance of LR, LRO, LRF, and LRP: rate performance at (a) 25 and (b) 50 °C; cycle performance at 1C at (c) 25 and (d) 50 °C

表1 样品在 25 和 50 °C 下的循环性能对比

Table 1 Comparison of cycling performance of the samples at 25 and 50 °C

Sample	25 °C		50 °C			
	C_{av}^a of 200 cycles / (mAh·g ⁻¹)	R^b / %	C_{av} of 200 cycles / (mAh·g ⁻¹)	R / %	C_{av} of 500 cycles / (mAh·g ⁻¹)	R / %
LR	128.6	75.4	129.0	31.7	56.8	1.8
LRO	138.5	81.3	189.5	81.5	163.1	48.2
LRF	139.3	67.9	166.5	69.1	137.9	43.4
LRP	137.2	63.7	136.4	41.0	99.0	24.2

^a C_{av} represents average discharge specific capacity; ^b R represents capacity retention rate.

续衰减,其中 LRF 衰减速率较慢,在 200 圈后容量依旧能高于 LR,而 LRP 容量则低于 LR,容量保持率最差。LRO 在初始循环中的容量相对于 LR 有所提高,但低于 LRF 和 LRP。在随后循环中一直保持较高循环稳定性,经过 200 圈循环,其容量保持率比 LR 高 5.9%,平均放电比容量比 LR 高 9.9 mAh·g⁻¹。在 50 °C 高温条件下,由阿伦尼乌斯公式可知,随温度升高,活化能降低,反应速率将加快,一方面,锂离子传输速率将提高,使电化学性能提升,另一方面,电解液与电极的副反应也将加速,导致电化学性能衰减加快。由图 3d 可以看出,随温度升高,4 种材料的初始放电性能均相对于室温有所提高且区

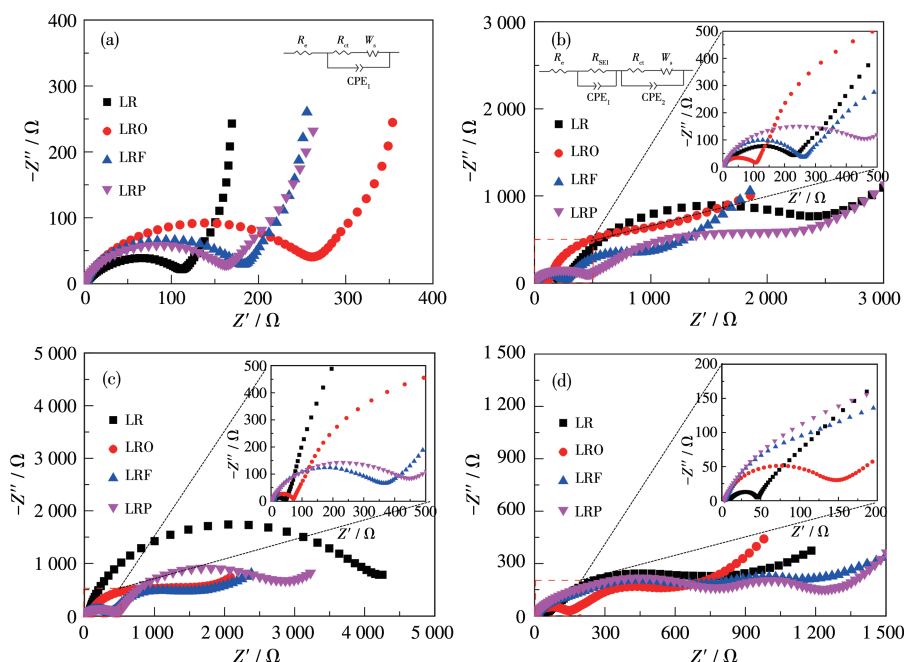
别不大,随着循环进行,LR 容量快速衰减,当循环至 200 圈时,其容量保持率仅为 25 °C 下的一半,循环至 300 圈时,其放电比容量接近于 0。但经过 3 种铝基化合物的复合,比容量的衰减被大大抑制,证明 3 种复合均有利于其高温性能的发挥。对比可以看出, LRO 高温下平均放电比容量比室温下高 51 mAh·g⁻¹,经过 500 圈循环,其平均放电比容量依旧达到 163.1 mAh·g⁻¹,表现出极优的高温性能。LRF 衰减较慢,LRP 衰减较快,说明 3 种物质抵抗高温腐蚀能力的强弱为 Al₂O₃>AlF₃>AlPO₄。

2.3 交流阻抗测试及机理分析

经过 3 种铝基化合物复合后,材料的电化学状

态直接影响其性能发挥,在此用交流阻抗法解析其复合作用机理。图4为不同状态下4种材料的交流阻抗图,表2为相应的拟合参数。如图4a所示,在未充电前,尚未形成稳定的固体电解质界面(SEI)膜,只有一个代表 R_{ct} 的半圆,由图可知,复合材料的 R_{ct} 变大,其中LRO最大,即 Al_2O_3 在初期阻碍了锂离子的传输。如图4b所示,在小电流下3次激活后,LR的 R_{ct} 急剧增大到2 706.2 Ω ,发生了较大的相变转化,而经过复合后材料的 R_{ct} 相对较小,说明副反应有所抑制。同时LRO的 R_{SEI} 最小,说明 Al_2O_3 的包覆层较薄且稳定了SEI膜。如图4c所示,在25 $^{\circ}\text{C}$ 循环100

圈后LR和LRO的 R_{SEI} 均远小于LRF和LRP,说明后两者的SEI膜过厚,但LR的 R_{ct} 在此时也是远大于未包覆组。结合电化学性能表现可以看出,在25 $^{\circ}\text{C}$ 常温测试中,未包覆材料的 R_{ct} 不断增大是其衰减的主要原因,经过复合后能得到有效改善。如图4d所示,材料在50 $^{\circ}\text{C}$ 循环100圈后呈现相同的规律。在高温下,未复合材料LR的电化学活性整体增强,锂离子在SEI膜的扩散阻力最小,但是在高温下电解液和高压双重作用下,副反应加剧,LR的 R_{ct} 依旧最大,但远小于室温下的电阻,这也是LR电池一开始容量高于室温下的原因。LRO性能最优,其 R_{SEI} 在3



Inset: local enlarged impedance spectra and equivalent circuit diagrams, where R_s represents the solution resistance, R_{ct} represents the charge transfer resistance, R_{SEI} represents the SEI film resistance, CPE represents the phase angle element, and W_s represents the Warburg impedance

图4 LR、LRO、LRF、LRP的电化学阻抗图: (a) 充电前; (b) 0.05C活化后; (c) 在25 $^{\circ}\text{C}$ 以1C循环100圈后; (d) 在50 $^{\circ}\text{C}$ 以1C循环100圈后

Fig.4 Electrochemical impedance spectra of LR, LRO, LRF, and LRP: (a) before charging, (b) after 0.05C activation; (c) after 100 cycles at 1C at 25 $^{\circ}\text{C}$; (d) after 100 cycles at 1C at 50 $^{\circ}\text{C}$

表2 四种材料的电化学阻抗拟合参数

Table 2 Fitting parameters of electrochemical impedance of the four materials

Sample	Before charging			After 0.05C activation		After 100 cycles at 1C at 25 $^{\circ}\text{C}$		After 100 cycles at 1C at 50 $^{\circ}\text{C}$	
	R_{ct} / Ω	R_{SEI} / Ω	R_{ct} / Ω	R_{SEI} / Ω	R_{ct} / Ω	R_{SEI} / Ω	R_{ct} / Ω	R_{SEI} / Ω	R_{ct} / Ω
LR	113.4	238.6	2 706.2	50.1	4 332.4	45.1	937.7		
LRO	270.5	105.5	1 543.7	72.0	1 384.7	151.1	443.1		
LRF	187.8	267.1	908.7	396.5	1 229.1	773.2	479.8		
LRP	166.1	495.9	1 859.5	477.8	2 497.2	811.1	534.6		

种复合材料中最小, R_{ct} 在所有材料中最小。另外, LRF的阻抗均小于LRP, 表明LRF性能优于LRP。

将在 50 °C 以 1C 倍率循环 500 圈后的扣式电池拆解, 用碳酸二甲酯对电池进行 2 次洗脱, 测试洗脱液中溶解的锰离子含量, 以 LR 浓度为基础, 归一化后得到 LRO、LRF、LRP 中锰离子的浓度分别为 LR 的 0.47、0.55、0.92 倍, 说明 Al_2O_3 和 AlF_3 对防止过渡金属的溶解均有较好的抑制作用。而 $AlPO_4$ 因为包覆不完全则不能阻止过渡金属离子的溶解。因此, 如图 5 的复合作用机理所示, Al_2O_3 包覆层较薄, 能够抵抗电解液的侵蚀, 抑制过渡金属离子在 HF 作用和循环中的溶解, AlF_3 复合层较厚, 阻碍了锂离子的传输, 而 $AlPO_4$ 未形成有效复合, 但整体性能相对未复合材料都有所提升。综上所述, 在高温下, 这种表面复合改性能大大抑制副反应的发生。

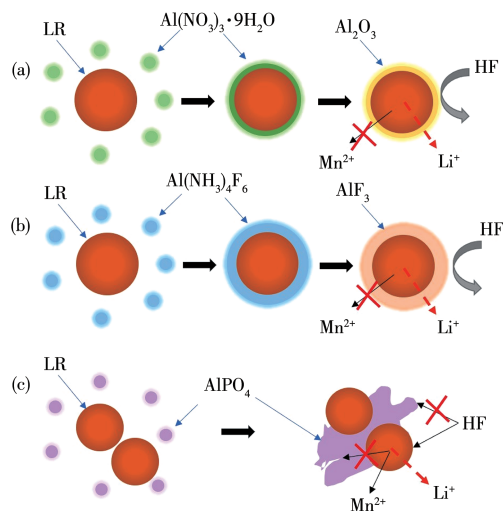


图5 (a) LRO、(b) LRF、(c) LRP的作用机理图

Fig.5 Mechanism diagrams of (a) LRO, (b) LRF, and (c) LRP action

3 结 论

采用 3 种铝基化合物分别对富锂锰三元正极材料 $Li_{1.2}Ni_{0.133}Co_{0.133}Mn_{0.533}O_2$ 进行复合改性, Al_2O_3 、 AlF_3 、 $AlPO_4$ 均能起到较好的复合作用, 尤其在高温测试中能保护材料不被腐蚀而失效。其中 LRO 能够在材料表面原位生成较薄的 Al_2O_3 包覆层, 均匀完整, 拥有最低的 SEI 膜电阻和电荷传递电阻, 阻止了高温下电解液与高电压对材料的双重腐蚀, 从而表现出最佳的高温性能。在 50 °C、1C 下循环 200 圈后, LRO 的平均放电比容量为 $189.5 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$, 容量保持率为 81.5%, 比未复合的 LR 分别提高 $61.5 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ 、49.8%。

参考文献:

- [1] Winter M, Barnett B, Xu K. Before Li ion batteries. *Chem. Rev.*, **2018**, **118**(23):11433-11456
- [2] 王兆翔, 马君, 高玉瑞, 刘帅, 冯欣, 陈立泉. 稳定富锂层状氧化物正极材料的结构与性能. *化学进展*, **2019**, **31**(11):1591-1614
WANG Z X, MA J, GAO Y R, LIU S, FENG X, CHEN L Q. Stabilizing structure and performances of lithium rich layer-structured oxide cathode materials. *Prog. Chem.*, **2019**, **31**(11):1591-1614
- [3] Wu F, Yushin G. Conversion cathodes for rechargeable lithium and lithium-ion batteries. *Energy Environ. Sci.*, **2017**, **10**(2):435-459
- [4] Schmuch R, Wagner R, Hörpel G, Placke T, Winter M. Performance and cost of materials for lithium-based rechargeable automotive batteries. *Nat. Energy*, **2018**, **3**(4):267-278
- [5] Xia Y, Zheng J M, Wang C M, Gu M. Designing principle for Ni-rich cathode materials with high energy density for practical applications. *Nano Energy*, **2018**, **49**:434-452
- [6] Zhang X, Ju Z Y, Zhu Y, Takeuchi K J, Takeuchi E S, Marschilok A C, Yu G H. Multiscale understanding and architecture design of high energy/power lithium-ion battery electrodes. *Adv. Energy Mater.*, **2021**, **11**(2):2000808
- [7] Nitta N, Wu F X, Lee J T, Yushin G. Li-ion battery materials: Present and future. *Mater. Today*, **2015**, **18**(5):252-264
- [8] 马臻, 吕迎春, 李泓. 锂离子电池基础科学问题(Ⅱ)——正极材料. *储能科学与技术*, **2014**, **3**(1):53-65
MA C, LV Y C, LI H. Fundamental scientific aspects of lithium batteries(Ⅱ)—Positive electrode materials. *Energy Storage Science and Technology*, **2014**, **3**(1):53-65
- [9] Rossouw M H, Thackeray M M. Lithium manganese oxides from Li_2MnO_3 for rechargeable lithium battery applications. *Mater. Res. Bull.*, **1991**, **26**(6):463-473
- [10] Johnson C S, Korte S D, Vaughey J T, Thackeray M M, Bofinger T E, Shao-Horn Y, Hackney S A. Structural and electrochemical analysis of layered compounds from Li_2MnO_3 . *J. Power Sources*, **1999**, **81**:491-495
- [11] Thackeray M M, Kang S H, Johnson C S, Vaughey J T, Benedek R, Hackney S A. Li_2MnO_3 -stabilized $LiMO_2$ (M=Mn, Ni, Co) electrodes for lithium-ion batteries. *J. Mater. Chem.*, **2007**, **17**(30):3112-3125
- [12] 尹祖伟, 孙世刚. 高容量富锂锰基正极材料的结构与电压衰减的起源与解决方案. *化学进展*, **2022**, **34**(6):1249-1251
YIN Z W, SUN S G. Origin of structure and voltage fade of high-capacity Li-rich Mn-rich cathode for Li-ion batteries and its solution. *Prog. Chem.*, **2022**, **34**(6):1249-1251
- [13] 杨金戈, 李宇杰, 陆地, 陈宇方, 孙巍巍, 郑春满. 微纳结构富锂锰基层状正极材料的形貌调控与储锂性能. *高等学校化学学报*, **2019**, **40**(7):1495-1500
YANG J G, LI Y J, LU D, CHEN Y F, SUN W W, ZHENG C M. Morphology control and lithium storage performance of micro/nano Li-rich cathode material. *Chem. J. Chinese University*, **2019**, **40**(7):1495-1500
- [14] 汪君洋. 锂离子电池高容量电极材料的多尺度结构研究. 北京:

- 中国科学院大学(中国科学院物理研究所), **2022**:23-40
- WANG J Y. *Multi-scale structure of high-capacity electrode materials for lithium-ion batteries*. Beijing: University of Chinese Academy of Sciences (Institute of Physics, Chinese Academy of Sciences), **2022**: 23-40
- [15] McCalla E, Abakumov A M, Saubanière M, Foix D, Berg E J, Rousset G, Doublet M L, Gonbeau D, Novák P, Tendeloo G V, Dominko R, Tarascon J M. Visualization of O-O peroxo-like dimers in high-capacity layered oxides for Li-ion batteries. *Science*, **2015**, **350**(6267): 1516-1521
- [16] 李钊, 王忠, 班丽卿, 王建涛, 卢世刚. 富锂锰基正极材料的表面改性研究进展. *化学学报*, **2019**, **77**(11):1115-1128
- LI Z, WANG Z, BAN L Q, WANG J T, LU S G. Recent advances on surface modification of Li- and Mn-rich cathode materials. *Acta Chim. Sin.*, **2019**, **77**(11):1115-1128
- [17] Li J, Camardese J, Shunmugasundaram R, Glazier S, Lu Z H, Dahn J R. Synthesis and characterization of the lithium-rich core-shell cathodes with low irreversible capacity and mitigated voltage fade. *Chem. Mater.*, **2015**, **27**(9):3366-3377
- [18] Qing R P, Shi J L, Xiao D D, Zhang X D, Yin Y X, Zhai Y B, Gu L, Guo Y G. Enhancing the kinetics of Li-rich cathode materials through the pinning effects of gradient surface Na⁺ doping. *Adv. Energy Mater.*, **2016**, **6**(6):1501914
- [19] Hu X, Guo H J, Peng W J, Wang Z X, Li X H, Hu Q Y. Effects of Nb doping on the performance of 0.5Li₂MnO₃·0.5LiNi_{1/3}Co_{1/3}Mn_{1/3}O₂ cathode material for lithium-ion batteries. *J. Electroanal. Chem.*, **2018**, **822**:57-65
- [20] Gao M X, Yan C H, Shao Q N, Chen J, Zhang C Y, Chen G R, Jiang Y Z, Zhu T J, Sun W P, Liu Y F, Gao M X, Pan H G. A novel perovskite electron-ion conductive coating to simultaneously enhance cycling stability and rate capability of Li_{1.2}Ni_{0.13}Co_{0.13}Mn_{0.54}O₂ cathode material for lithium-ion batteries. *Small*, **2021**, **17**(19):2008132
- [21] Shu W, Jian Z L, Zhou J, Zheng Y, Chen W. Boosting the electrochemical performance of Li_{1.2}Ni_{0.13}Co_{0.13}Mn_{0.54}O₂ by rough coating with the superionic conductor Li₇La₃Zr₂O₁₂. *ACS Appl. Mater.*, **2021**, **13**(46):54916-54923
- [22] Dong S D, Zhou Y, Hai C X, Zeng J B, Sun Y X, Ma Y F, Shen Y, Li X, Ren X F, Sun C, Zhang G T, Wu Z W. Enhanced cathode performance: Mixed Al₂O₃ and LiAlO₂ coating of Li_{1.2}Ni_{0.13}Co_{0.13}Mn_{0.54}O₂. *ACS Appl. Mater.*, **2020**, **12**(34):38153-38162
- [23] 陈良丹, 邹伟, 吴亮, 夏凡杰, 胡执一, 李昱, 苏宝连. 纳米Al₂O₃包覆富锂锰基正极材料Li_{1.2}Ni_{0.13}Co_{0.13}Mn_{0.54}O₂的性能研究. *高等学校化学学报*, **2020**, **41**(6):1329-1336
- CHEN L D, ZOU W, WU L, XIA F J, HU Z Y, LI Y, SU B L. Nano-Al₂O₃ coated Li-rich cathode material Li_{1.2}Ni_{0.13}Co_{0.13}Mn_{0.54}O₂ for highly improved lithium-ion batteries. *Chem. J. Chinese University*, **2020**, **41**(6):1329-1336
- [24] Su Y F, Yuan F Y, Chen L, Lu Y, Dong J Y, Fang Y Y, Chen S, Wu F. Enhanced high-temperature performance of Li-rich layered oxide via surface heterophase coating. *J. Energy Chem.*, **2020**, **51**:39-47
- [25] Li Q, Li G S, Fu C C, Luo D, Fan J M, Zheng J, Xie D J, Li L P. A study on storage characteristics of pristine Li-rich layered oxide Li_{1.20}Mn_{0.54}Co_{0.13}Ni_{0.13}O₂: Effect of storage temperature and duration. *Electrochim. Acta*, **2015**, **154**:249-258
- [26] Panda A, Patra J, Hsieh C T, Huang Y C, Gandomi Y A, Fu C C, Lin M H, Juang R S, Chang J K. Improving high-temperature performance of lithium-rich cathode by roll-to-roll atomic layer deposition of titania nanocoating for lithium-ion batteries. *J. Energy Storage*, **2021**, **44**:103348
- [27] Shimoda K, Minato T, Nakanishi K, Komatsu H, Matsunaga T, Tanida H, Arai H, Ukyo Y, Uchimoto Y, Ogumi Z. Oxidation behaviour of lattice oxygen in Li-rich manganese-based layered oxide studied by hard X-ray photoelectron spectroscopy. *J. Mater. Chem. A*, **2016**, **4**(16):5909-5916