

# 锂离子电池富锂锰正极材料的最新进展

Recent development of Li-rich manganese cathode material for Li-ion batteries

张盼盼<sup>1,2</sup>, 黄 惠<sup>1,2,3</sup>, 何亚鹏<sup>1,2</sup>, 李宵波<sup>1,2</sup>, 郭忠诚<sup>1,2,3</sup>

(1 昆明理工大学 冶金与能源工程学院, 昆明 650093;

2 云南省冶金电极材料工程技术研究中心, 昆明 650106;

3 昆明理工恒达科技股份有限公司, 昆明 650106)

ZHANG Pan-pan<sup>1,2</sup>, HUANG Hui<sup>1,2,3</sup>, HE Ya-peng<sup>1,2</sup>,

LI Xiao-bo<sup>1,2</sup>, GUO Zhong-cheng<sup>1,2,3</sup>

(1 Faculty of Metallurgical and Energy Engineering, Kunming University of Science and Technology, Kunming 650093, China;

2 Yunnan Engineering Technology Research Center of Metallurgical

Electrode Materials, Kunming 650106, China; 3 Kunming Hendera

Science and Technology Co., Ltd., Kunming 650106, China)

**摘要:** 富锂锰正极材料(Li-rich manganese cathode material, LMCM)因高比容量( $>250 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ )、低成本等优势,被视为最具前景的下一代锂离子电池正极材料。然而,该正极材料在循环过程中存在不可逆的结构转变等问题,造成首次不可逆容量损失高、倍率性能差、能量衰减和电压衰减等问题。通过体掺杂、表面包覆和结构优化设计等策略可一定程度上改善 LMCM 存在的以上问题。本文重点介绍 LMCM 存在的问题及改性研究工作,分析 LMCM 存在的问题及起因,详细阐述目前主要改性方法的研究现状,并讨论各种改性方法的优缺点及今后的重点研究方向。此外,本文还分析目前 LMCM 材料产业化进展和面临的主要挑战。由于自身存在的问题和配套材料发展缓慢,目前仅在部分企业实现小批量生产。

**关键词:** 富锂锰正极材料;体掺杂;包覆改性;结构优化设计

**doi:** 10.11868/j.issn.1001-4381.2019.000292

**中图分类号:** TM912 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-4381(2021)03-0048-11

**Abstract:** Li-rich manganese cathode material(LMCM)is considered to be the most promising cathode material for the next generation of Li-ion battery due to the advantages of high specific capacity ( $>250 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ ) and low cost. However, due to factors such as irreversible structural transformation of the cathode material during cycling, these materials suffer from many problems including high first irreversible capacity loss, energy decay, poor rate performance and voltage decay. The problems of LMCM can be partially improved by lattice doping, coating modification and structural optimization design, and the electrochemical performance as a cathode material for Li-ion batteries can be improved. This paper focuses on the primary problems and modification research work of LMCM. The causes of the problems existing in LMCM were firstly analysed. Then, the current research status of the main modification methods was elaborated. Meanwhile, the advantages and disadvantages of each modification method were discussed while the future research directions were pointed out. The current industrialization process and major challenges of LMCM materials were also discussed. Due to LMCM's problems and the slow development of supporting materials, it is only produced in small batches in a few enterprises at present.

**Key words:** Li-rich manganese cathode material; bulk doping; coating modification; structural optimization design

锂离子电池(Li-ion batteries, LIBs)因具有能量密度高、放电平稳和无记忆效应等优势,近年来取得了迅速发展,并广泛用于新能源汽车、电子产品及电动工具等领域。LiCoO<sub>2</sub> 作为第一种用于商业 LIBs 正极材料,其工作电压高且易于制备<sup>[1]</sup>,但高成本和毒性限制了其大规模应用;可替换的 Li<sub>1.2</sub> Ni<sub>0.2</sub> Mn<sub>0.6</sub> O<sub>2</sub>, LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, LiFePO<sub>4</sub>, LiNi<sub>1/3</sub> Co<sub>1/3</sub> Mn<sub>1/3</sub> O<sub>2</sub> 和 LiNi<sub>0.8</sub> Co<sub>0.15</sub> Mn<sub>0.05</sub> O<sub>2</sub> 等正极材料研究虽取得一定的突破<sup>[2-5]</sup>,都具有 120~160 mAh·g<sup>-1</sup> 的容量,但以上材料的能量密度通常不足 200 Wh·kg<sup>-1</sup>,难以满足当下 LIBs 的市场需求。此外,科技部“十三五”规划提出单体电池能量密度需达到 300 Wh·kg<sup>-1</sup> 的技术指标,发展高比能量和高电压的正极材料以实现高能量密度 LIBs 成为今后的研究重点。

LMCM 具有高比容量(>250 mAh·g<sup>-1</sup>, 2.0~4.8 V)、低成本和环境友好等特点;同时,北京大学夏定国教授团队制备出一种 O<sub>2</sub> 构型的 LMCM<sup>[6]</sup>,该材料具有高于 400 mAh·g<sup>-1</sup> 的放电比容量和 1380 Wh·kg<sup>-1</sup> 的能量密度,为开发高比能量 LIB 提供了可能。LMCM 被视为极具潜力的下一代 LIB 正极材料之一,通常有 3 种表达形式: $x\text{Li}(\text{Li}_{1/3}\text{Mn}_{2/3})\text{O}_2 \cdot (1-x)\text{LiMO}_2$ ,  $\text{Li}_{1+x}\text{M}_{1-x}\text{O}_2$  或  $x\text{Li}_2\text{MnO}_3 \cdot (1-x)\text{LiMO}_2$ 。对于该材料结构的认识,目前主要存在两种观点:(1)由 Li<sub>2</sub>MnO<sub>3</sub> 和 LiMO<sub>2</sub> 组成的均匀固溶体,它们的晶格参数随末端成分的组成线性变化,该理论下的 LMCM 被表示为单相  $\text{Li}_{1+x}\text{Ni}_a\text{Co}_b\text{Mn}_c\text{O}_2$  ( $x+a+b+c=1$ ),具有  $R\bar{3}m$  结构群<sup>[7]</sup>,或更为常见的 C2/*m* 结构群对称性的固溶体<sup>[8]</sup>;(2)由 Thackeray 等<sup>[9]</sup>提出的纳米复合材料,该论点认为 LMCM 是由层状单斜相 Li<sub>2</sub>MnO<sub>3</sub> 和层状六方相 LiMO<sub>2</sub> 组成,两组分都有类似 α-NaFeO<sub>2</sub> 型岩盐结构,氧呈立方紧密堆积,Li<sup>+</sup> 和过渡金属(transition metal, TM)离子占据氧八面体的间隙<sup>[10-11]</sup>。

然而,由于 LMCM 自身结构的不稳定性和氧脱出等因素,导致该正极材料存在首次不可逆容量损失大、倍率性能差、能量衰减和电压衰减等问题,使其商业化应用面临巨大的挑战。为了提高 LMCM 的性能,研究者们进行了体掺杂、表面包覆和结构优化设计等改性研究,已取得了一些成绩,但基本局限于实验室条件下。目前,仅有江西江特锂电池材料有限公司等少数公司实现了产业化应用开发。鉴于此,本文主要围绕 LMCM 存在的问题及改性研究工作展开论述。

## 1 LMCM 存在的问题

### 1.1 首次不可逆容量损失

LMCM 首次不可逆容量损失大(约 60~

100 mAh·g<sup>-1</sup>),且库仑效率通常低于 80%。首次充放电过程中会出现一个 4.5 V 的电压平台,在随后的充放电曲线中平台消失<sup>[12]</sup>,如图 1 所示。因此,LMCM 首次充电过程可划分为两个阶段:(1)当充电电压低于 4.5 V 时,如式(1)所示,Li<sup>+</sup> 从 LiMO<sub>2</sub> 的锂层中脱出,而 Li<sub>2</sub>MnO<sub>3</sub> 在此电压范围内不具备电化学活性,仅起到稳定结构的作用;(2)当充电电压高于 4.5 V 时,如式(2)所示,对应的电压平台是 Li<sub>2</sub>MnO<sub>3</sub> 脱锂形成 MnO<sub>2</sub> 的过程;该过程的机理研究仍存在争议,目前普遍认可的是氧脱出理论,即 Li<sup>+</sup> 和 O<sup>2-</sup> 相伴从晶格中脱出, O<sup>2-</sup> 被氧化为 O<sub>2</sub>。Mantia 等<sup>[13]</sup>通过微分电化学质谱法检测到 LMCM 在电压达到 4.5 V 时有 O<sub>2</sub> 产生,Yabuuchi 等<sup>[14]</sup>通过同步辐射 X 光衍射证实了富锂锰材料 Li<sub>1.2</sub> Mn<sub>0.54</sub> Ni<sub>0.13</sub> Co<sub>0.13</sub> O<sub>2</sub> 充放电过程中存在氧和 Li<sup>+</sup> 同时消除现象,并且在充电末期约有 7.5% 的氧消除,间接证明了氧脱出理论的准确性。首次放电过程中,高于 4.5 V 的电压平台阶段是不可逆的,导致脱出的 Li<sup>+</sup> 不能全部嵌入到正极材料的晶格中,最终造成大的首次不可逆容量和较低的首次库仑效率<sup>[15]</sup>。

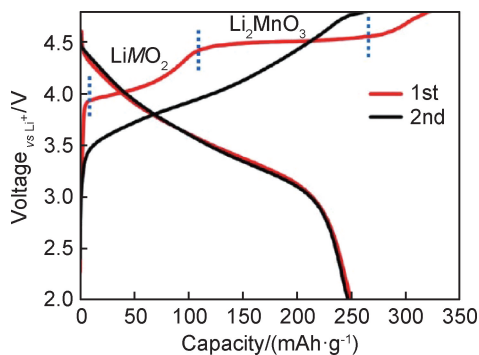
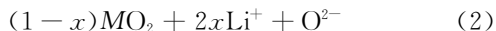
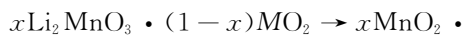
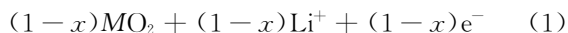


图 1  $x\text{Li}_2\text{MnO}_3 \cdot (1-x)\text{LiMO}_2$  的首次充放电曲线

Fig. 1 Initial charge/discharge profiles of  $x\text{Li}_2\text{MnO}_3 \cdot (1-x)\text{LiMO}_2$

### 1.2 能量衰减和倍率性能差

LMCM 循环过程中能量快速衰减,主要来源于晶体结构由层状向尖晶石相不可逆的相变过程<sup>[16]</sup>,引起电压衰减和滞后现象。Boulineau 等<sup>[17]</sup>采用扫描透射电子显微镜中高角度环形暗场成像和透射电子显微镜中电子衍射等研究首次充放电期间发生的化学演变,结果表明,形成的位于颗粒边缘的尖晶石相在第一次放电后依然存在;同时,反应过程中正极表面物质与电解质反应形成厚的固体/电解质界面(SEI 膜),不利于 Li<sup>+</sup> 扩散,造成容量衰减<sup>[18]</sup>。此外,副反应产生的 HF

会腐蚀正极材料,使得过渡金属(TM)离子发生溶解,导致能量衰减<sup>[19]</sup>。

不理想的倍率性能也是由多方面原因造成的。首先, $\text{Li}_2\text{MnO}_3$  中  $\text{Mn}^{4+}$  的绝缘性质,使其具有低的电子电导率和  $\text{Li}^+$  扩散系数<sup>[20]</sup>。Yu 等<sup>[21]</sup> 利用 X 射线吸收光谱(XAS)技术揭示的脱锂动力学特征表明,与 Ni 和 Co 的更快的反应动力学相比,Mn 相关过程(主要是  $\text{Li}_2\text{MnO}_3$  组分)的脱锂动力学更差。此外,循环过程中迁移至 Li 层的 TM 离子会堵塞  $\text{Li}^+$  扩散通道,致使  $\text{Li}^+$  传输受阻<sup>[22]</sup>。正极材料与电解质反应形成 SEI 膜,造成界面阻抗增大<sup>[18]</sup>,这都是导致 LMCM 倍率性能差的原因。

### 1.3 电压衰减

电压衰减是 LMCM 面临的另一个重要问题,可导致能量密度减少,充电状态难以测定,该现象在循环初期比较明显,并且测试温度和充电电压的升高都会使电压衰减更加严重。LMCM 中脱出的氧和电解液发生副反应生成 SEI 膜,引起电极极化并增大电池阻抗,导致电压衰减<sup>[23]</sup>;也有研究者认为正极材料在循环过程中结构的转变会造成电压衰减,目前的研究主要存在两种观点:

(1)正极材料结构由表面至内部的改变。在长期循环过程中,过渡金属层中 TM 离子迁移到锂层中锂位,正极材料表面由层状结构逐渐转变为类尖晶石结构<sup>[24-26]</sup>,然后逐渐向内部生长<sup>[27]</sup>。

(2)部分研究者认为表面结构变化不是导致电压衰减的主要因素,而是材料自身结构的变化<sup>[28]</sup>。Mohanty 等<sup>[29]</sup> 利用密度泛函理论(density functional theory, DFT)和中子粉末衍射技术研究电压衰减机理,认为电压衰减是由于 TM 离子从过渡金属层的八面体位通过四面体位到达空的锂层八面体位,从而形成锂哑铃状结构,两个  $\text{Li}^+$  进入四面体位,改变了材料的本体结构,如图 2 所示,导致材料的结构发生层状到尖晶石相的不可逆转变。

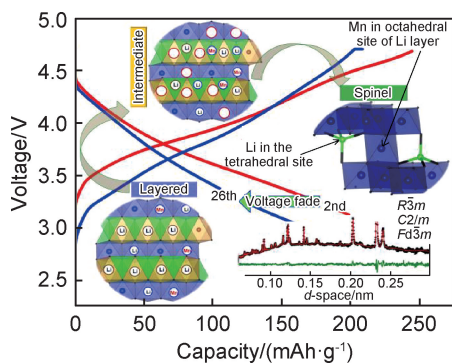


图2 LMCM 电压衰减机理<sup>[29]</sup>

Fig. 2 Voltage decay mechanism of LMCM<sup>[29]</sup>

此外,文献[30]报道了 TM 阳离子价态降低理论,他们认为循环过程中正极材料的氧释放伴随的还原过程导致 TM 阳离子平均价态持续降低,除了包括  $\text{Ni}^{2+}/\text{Ni}^{3+}$ ,  $\text{Ni}^{3+}/\text{Ni}^{4+}$  和  $\text{O}^{2-}/\text{O}^-$  的初始氧化还原对外,这种还原还激活了较低电压的  $\text{Mn}^{3+}/\text{Mn}^{4+}$  和  $\text{Co}^{2+}/\text{Co}^{3+}$  氧化还原对,最终导致电压衰减。

综上分析,导致 LMCM 高的首次不可逆容量损失、倍率性能差、能量衰减和电压衰减原因的研究已取得了一定的进展,对材料合成和性能改善具有一定的指导作用。但取得的研究成果还存在一定的争议,且 LMCM 相对于其他传统层状锂离子电池材料在储锂机理上还存在区别。传统层状锂离子电池正极材料锂脱嵌过程为:  $\text{LiMO}_2 \rightleftharpoons \text{Li}_{1-x}\text{MO}_2 + x\text{Li}^+ + xe^-$ ; LMCM 首次充放电过程中锂脱嵌分两步进行,如式(1),(2)所示,式(2)对应的  $\text{Li}_2\text{MnO}_3$  脱锂过程是不可逆的,脱锂后形成的  $\text{MnO}_2$  在随后循环过程中的作用尚不明确。因此,难以用传统的电化学机理分析 LMCM,特别是微观反应机理、结构演化过程及对电化学性能影响等。

## 2 LMCM 改性研究

### 2.1 掺杂改性

#### 2.1.1 阳离子掺杂

目前,LMCM 已报道 M 位掺杂元素有 Al, Mg, Cr, Ru, Ti 等。Li 等<sup>[31]</sup> 利用 Cr 掺杂提高了富锂锰正极材料  $\text{Li}_{1.2}[\text{Mn}_{0.54}\text{Ni}_{0.13}\text{Co}_{0.13}]_{1-x}\text{Cr}_x\text{O}_2$  ( $x = 0, 0.003, 0.005$  和  $0.007$ ) 的倍率性能,并减缓了电压衰减,当  $x = 0.005$  时正极材料显示出最大的倍率性能 ( $10\text{ C}@119.3\text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ ) 和最小电压降 ( $0.6167\text{ V}@200\text{ 次循环}@1.0\text{ C}$ );此外,4.5 V 下的电压平台明显缩短,表明 Cr 掺杂抑制了晶格氧的逸出。稀土元素具有良好的热稳定性、高温下对氧化和还原的高耐受性,以及强抵抗水分或化学反应侵蚀性,特别适合用于改善 LMCM。有文献报道<sup>[32]</sup>, Y 掺杂有效降低了氧空位和锂空位的占有率,首次放电容量明显提高,不可逆容量损失也大大降低。此外,  $\text{Y}^{3+}$  还可以增加电子传导性,促进 Li 嵌入-脱嵌期间的电荷转移<sup>[33]</sup>。

M 位掺杂可增强材料的热稳定性和结构稳定性,一定程度上改善初始库仑效率和循环稳定性,而选用  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$  替代 Li 位,能够稳定层状结构,抑制相变,扩大 Li 层层间距,加速晶格中  $\text{Li}^+$  扩散,提高材料的倍率性能。He 等<sup>[34]</sup> 报道了  $\text{Na}^+$  掺杂的  $\text{Li}_{1.17}\text{Na}_{0.03}\text{Mn}_{0.54}\text{Ni}_{0.13}\text{Co}_{0.13}\text{O}_2$  材料,首次可逆容量为  $307\text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ , 100 次循环后容量仍保持 89%, 8 C 倍率下放电比容量



高达 139 mAh · g<sup>-1</sup>。综合分析,阳离子掺杂可有效改善 LMCM 的电化学性能。然而,不同氧化态的金属共同存于 TM 层,导致阳离子掺杂位点难以控制<sup>[35]</sup>。

2.1.2 阴离子掺杂

目前报道的阴离子掺杂主要有 F<sup>-</sup> 和 S<sup>2-</sup>,它们代替氧位后能够有效抑制氧损失。一定量 F 元素掺杂的 LMCM,能够有效缓解尖晶石相的产生,稳定层状结构,改善材料的循环性能。Zheng 等<sup>[36]</sup>采用溶胶-凝胶法制备了 Li[Li<sub>0.2</sub>Mn<sub>0.54</sub>Ni<sub>0.13</sub>Co<sub>0.13</sub>]O<sub>1.95</sub>F<sub>0.05</sub> 材料, F 成功取代氧并形成更强的 Li—F 键,增加晶体的结晶度和表面阻抗稳定性,抑制氧析出和结构转变,还能避免与电解液发生副反应,提升材料的循环性能; 0.2 C 倍率下循环 50 次后,相比未掺杂的材料容量保持率提高 15.7%。然而,随着 Li—F 强键的氟含量增加,可能导致放电容量降低<sup>[37]</sup>。经 S 掺杂的 LMCM, Li<sup>+</sup> 嵌入/脱出所需的能量相差无几,表明 S 掺杂后的 LMCM 材料 Li<sup>+</sup> 可以自由可逆地往返穿梭,从而使其保持较高的库伦效率。An 等<sup>[38]</sup>采用 S<sup>2-</sup> 取代部分 O<sup>2-</sup> 制备富锂材料 Li<sub>1.2</sub>Mn<sub>0.6</sub>Ni<sub>0.2</sub>O<sub>1.97</sub>S<sub>0.03</sub>, 该材料具有高达 96.06% 的首次库伦效率,0.1 C 倍率下显示出 293.3 mAh · g<sup>-1</sup> 的比容量和 979.5 mWh · g<sup>-1</sup> 的能量密度, 67 次循环后保持 213.4 mAh · g<sup>-1</sup> 的比容量和 667.9 mWh · g<sup>-1</sup> 能量密度。他们进一步通过理论

计算得出未掺杂的富锂锰材料脱出/嵌入的 Li<sup>+</sup> 所需能量相差 259.21 eV,而 S 掺杂材料仅相差 9.36 eV, Li<sup>+</sup> 嵌入/脱出所需的能量明显降低,这进一步解释了该材料具有高库伦效率的原因。

2.1.3 聚阴离子掺杂

聚阴离子与 TM 离子的键能强于 TM—O 键,可以有效降低循环过程中 TM 离子的迁移,稳定层状结构<sup>[39]</sup>,其与 LMCM 结合后循环性能和热稳定性均高于传统正极材料。Li 等<sup>[40]</sup>将聚阴离子 BO<sub>3</sub><sup>3-</sup> 和 BO<sub>4</sub><sup>5-</sup> 同 Li[Li<sub>0.2</sub>Ni<sub>0.13</sub>Co<sub>0.13</sub>Mn<sub>0.54</sub>]O<sub>2</sub> 结合得到 Li[Li<sub>0.2</sub>Ni<sub>0.13</sub>Co<sub>0.13</sub>Mn<sub>0.54</sub>](BO<sub>4</sub>)<sub>0.015</sub>(BO<sub>3</sub>)<sub>0.005</sub>O<sub>1.925</sub>, 改性材料中 TM—O 键的共价性降低,氧稳定性增强,缓解了脱锂和锂化过程中诱导的 O2p 带电子结构的变化; 为了进一步研究聚阴离子周围局部结构,他们对改性材料的超晶胞进行 DFT 模拟,如图 3(a-1),(b-1)所示, B 原子分别占据四面体间隙位点和三角形位点; 在进行掺杂后,接近硼的 TM—O 键被拉伸(黑色数字),远离 B 原子的键长较小(红色数字),强 B—O 键导致 TM—O 键延长,具有调节 TM—O 系统电子结构稳定性的效果,结果如图 3(a-2),(b-2)所示。因此,该材料具有良好的循环稳定性,0.1 C 下循环 80 次后仍具有 300 mAh · g<sup>-1</sup> 可逆比容量,0.3 C 下循环 300 次后的容量保持率高达 89%。

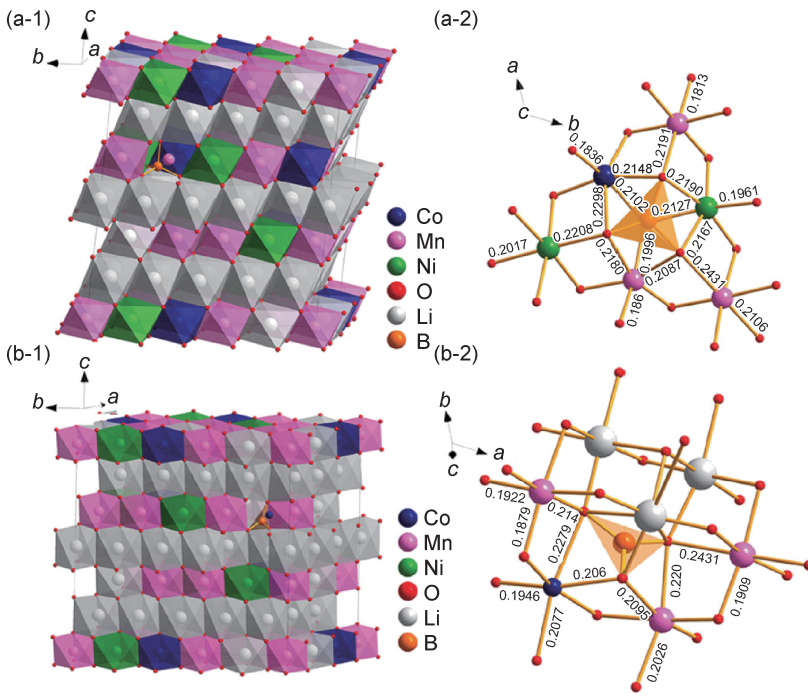


图 3 DFT 模拟 LMCM 正极的结构<sup>[41]</sup>  
(a)BO<sub>4</sub><sup>3-</sup>; (b)BO<sub>3</sub><sup>3-</sup>; (1)优化的 Li[Li<sub>0.2</sub>Ni<sub>0.13</sub>Co<sub>0.13</sub>Mn<sub>0.54</sub>]O<sub>2</sub> 晶体结构示意图; (2)BO<sub>4</sub><sup>3-</sup> 和 BO<sub>3</sub><sup>3-</sup> 周围的局部结构  
Fig. 3 DFT simulated structure of LMCM cathode<sup>[41]</sup>  
(a)BO<sub>4</sub><sup>3-</sup>; (b)BO<sub>3</sub><sup>3-</sup>; (1)schematic diagram of the optimized crystal structure of Li[Li<sub>0.2</sub>Ni<sub>0.13</sub>Co<sub>0.13</sub>Mn<sub>0.54</sub>]O<sub>2</sub>;  
(2)their local structure around BO<sub>4</sub><sup>3-</sup> and BO<sub>3</sub><sup>3-</sup>



### 2.1.4 阴阳离子共掺杂

阴阳离子共掺杂能够规避单掺杂的缺点,较未掺杂或单掺杂的材料而言,其协同效应能够显著改善材料的电化学性能。Liu等<sup>[41]</sup>用 $\text{Na}_3\text{PO}_4$ 作为掺杂剂同时实现 $\text{Na}^+$ 对Li位和 $\text{PO}_4^{3-}$ 对M位的掺杂,该材料 $\text{Li}_{1.17}\text{Na}_{0.03}\text{Ni}_{0.13}\text{Co}_{0.13}\text{Mn}_{0.53}\text{P}_{0.01}\text{O}_2$ 显示出良好的倍率性能( $10\text{ C}@106.4\text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ )和循环性能( $1\text{ C}@100$ 次循环@93.8%,电压仅衰减0.23 V),他们把性能的提升归因于TM层中 $\text{PO}_4^{3-}$ 聚阴离子与Li层中 $\text{Na}^+$ 的协同效应。 $\text{Na}^+$ 掺杂扩大了层间距,有利于 $\text{Li}^+$ 扩散,提高了材料倍率性能;同时,共掺杂使Li/Ni混排减轻,不仅有利于 $\text{Li}^+$ 扩散和倍率性能,还可抑制相变,改善层状结构的稳定性。此外,共掺杂还使TM—O键的共价性减弱,减轻了充电/放电过程中晶格体积的变化,有利于层状结构的稳定性、缓解电压衰减。Cd和S共掺杂<sup>[42]</sup>同样可以扩大晶体的层间距,减缓循环过程中材料体积的变化,提高 $\text{Li}^+$ 扩散系数,改善材料的循环性能和倍率性能。

以上研究表明,体掺杂可以改变晶格参数,进一步影响 $\text{Li}^+$ 的扩散系数,改善LMCM的倍率性能,还可以维持层状结构的完整性,减轻由于相变引起的容量衰减和电压衰减。然而,由于不同的研究组使用不同的掺杂方法,客体掺杂离子和主体离子之间的相互作用及改性机理相当复杂。另外,某些新离子的引入可能以降低容量为代价,如何在保持LMCM优势的同时,选取掺杂离子种类及掺杂量成为今后研究的重点。

## 2.2 包覆改性

### 2.2.1 碳材料包覆

导电碳材料具有较强的离子和电子电导,强的还原性能还能够将材料表面部分 $\text{Mn}^{4+}$ 还原至 $\text{Mn}^{3+}$ ,形成三维(3D)大通道尖晶石相,有助于 $\text{Li}^+$ 传输,提升材料的倍率性能,同时避免电解质与正极材料发生副反应。Song等<sup>[43]</sup>采用氧化石墨烯(GO)包裹 $\text{Li}_{1.2}\text{Mn}_{0.54}\text{Ni}_{0.13}\text{Co}_{0.13}\text{O}_2$ 材料,退火过程中材料表面原始层状结构会转变为尖晶石相,为 $\text{Li}^+$ 扩散提供了3D通道;同时,GO降低了电荷转移阻力,使该材料在 $2500\text{ mA}\cdot\text{g}^{-1}$ 高电流密度下具有 $120\text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ 的放电比容量。近期文献报道<sup>[44]</sup>,采用非金属离子掺杂的碳与被涂覆的正极材料之间会产生强的电子耦合,极大地增强了正极材料的结构稳定性和电子传导性,相比未处理和单纯碳包覆材料,具有更高的可逆容量、出色的倍率性能和优异的循环性能。

### 2.2.2 导电聚合物包覆

导电聚合物具有较高的电导率、良好的电化学可

逆性和独特的酸掺杂/脱掺杂机制,能够很好地与LMCM结合,获得具有优良性能的聚合物复合电极材料。Zhang等<sup>[45]</sup>采用聚酰亚胺(PI)纳米涂层包覆 $\text{Li}_{1.2}\text{Mn}_{0.54}\text{Ni}_{0.13}\text{Co}_{0.13}\text{O}_2$ ,其界面结构和包覆机理如图4插图所示,PI涂层包覆可有效避免正极材料与电解液发生副反应,稳定高电压( $\geq 4.5\text{ V}$ )下的固液界面。电化学性能分析表明,450℃时得到的改性材料在0.5 C倍率下循环50次后容量保留率为90.6%,性能均高于未包覆的层状材料,结果如图4所示。Wang等<sup>[46]</sup>采用聚苯胺包覆球形LMCM,0.5 C下循环200次后容量保持率仍为92.4%,0.1 C和10 C下放电容量高达 $302.9\text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ 和 $146.2\text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ ,表明聚苯胺涂层可以显著提高库仑效率和循环稳定性。因此,聚合物涂层改性LMCM将是一种有前景的技术途径。

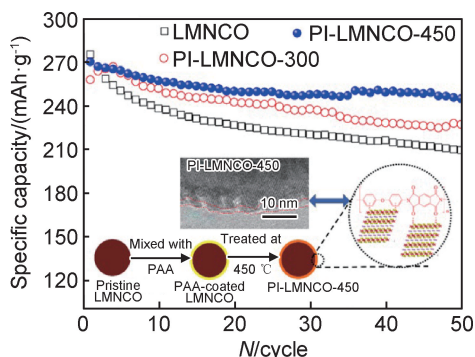


图4 LMCM材料的循环性能(插图为PI涂层工艺示意图和

PI-LMNCO-450界面结构)<sup>[45]</sup>

Fig. 4 Cyclic performances of LMCM (schematic illustrations of the PI coating process and interfacial structure for PI-LMNCO-450)<sup>[45]</sup>

### 2.2.3 氧化物包覆

氧化物结构稳定,是一种典型的包覆材料,能够阻止活性材料与电解液发生副反应,抑制氧流失,还可以与HF反应,减少电解液中HF的含量,缓解过渡金属的溶解,从而提高正极材料层状结构稳定性。目前已报道LMCM包覆改性的金属氧化物有 $\text{Al}_2\text{O}_3$ , $\text{ZnO}$ , $\text{MnO}_2$ 等。Zheng等<sup>[47]</sup>采用纳米级掺杂钐的氧化铈(GDC)改性层状氧化物 $\text{Li}_{1.2}\text{Mn}_{0.54}\text{Ni}_{0.13}\text{Co}_{0.13}\text{O}_2$ ,GDC涂层可以保护 $\text{Li}_{1.2}\text{Mn}_{0.54}\text{Ni}_{0.13}\text{Co}_{0.13}\text{O}_2$ 免受电解液的腐蚀,为电子和 $\text{Li}^+$ 传输提供足够的活性位点;同时,GDC中的氧空位可以有效抑制首次充电过程中的氧损失,改善初始库仑效率。3%(质量分数,下同)GDC涂层的正极材料具有较高的初始库仑效率,优异的倍率性能( $0.1\text{ C}@267.5\text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ , $0.5\text{ C}@252.4\text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ , $1\text{ C}@223\text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ , $5\text{ C}@158\text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ )和循环性能

(1 C@100 次循环@91.4%)。另外,均匀掺入颗粒表面的 GDC 层可有效保持结构稳定性并减轻循环过程中的电压衰减,而原始样品容量的快速衰减和差的倍率性能归因于有机电解质与电极反应形成的非活性表面层(包含  $\text{Li}_2\text{CO}_3$ );同时,如图 5 和式(3)及式(4)所示, $\text{LiPF}_6$  基电解液中含有的少量水在持续循环过程

中会分解电解质生成 HF 和 LiF,而 HF 会继续与正极材料反应,产生更多的 LiF,导致  $\text{Li}^+$  的消耗和高界面电池阻抗。

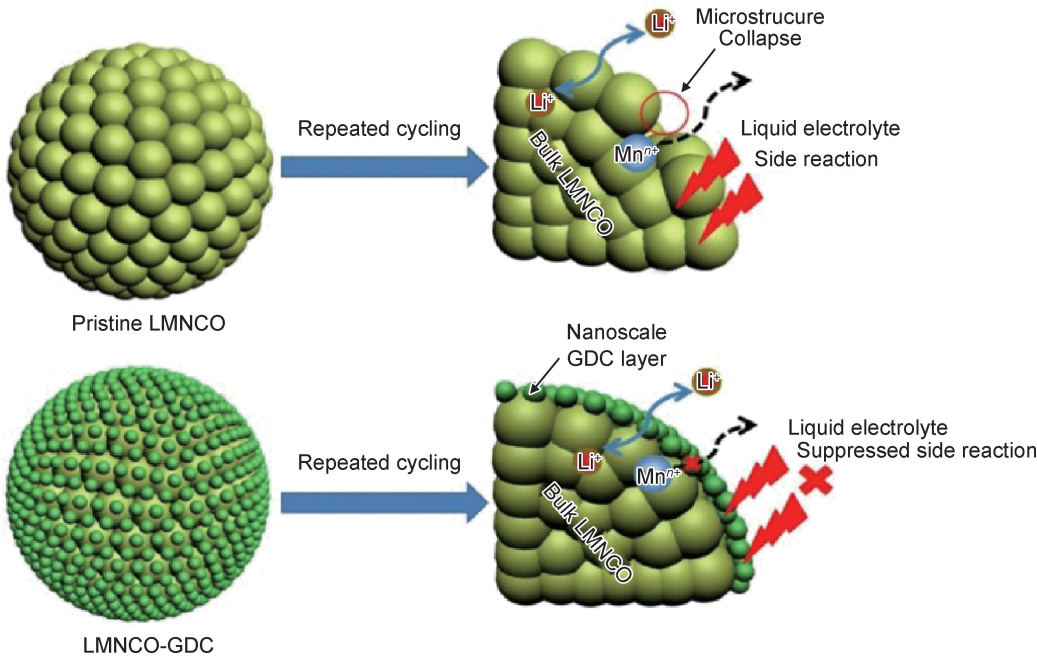
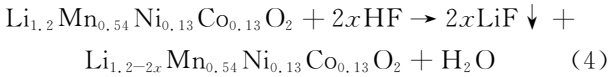


图 5 原始 LMNCO 和 LMNCO-GDC 与液体电解质的界面副反应的示意图<sup>[47]</sup>

Fig. 5 Schematic illustrations of pristine LMNCO and LMNCO-GDC interfacial side reactions with liquid electrolyte<sup>[47]</sup>

2.2.4 氟化物包覆

金属氧化物包覆层在循环过程中会被 HF 腐蚀转变为金属氟化物<sup>[48]</sup>,继续对正极材料起到保护作用。因此,可以采用氟化物( $\text{AlF}_3$ ,  $\text{MgF}_2$ ,  $\text{CeF}_3$  等)直接进行包覆改性。一方面,LIB 常用的电解液为  $\text{LiPF}_6$ ,  $\text{F}^-$  可以有效地抑制界面副反应的发生<sup>[49]</sup>;另一方面,  $\text{F}^-$  的加入可以降低电荷转移电阻,提高导电性,进而改善正极材料的倍率性能和循环性能<sup>[50]</sup>。Zhang 等<sup>[51]</sup>研究了  $\text{ZrF}_4$  包覆对  $\text{Li}[\text{Li}_{0.2}\text{Ni}_{0.17}\text{Co}_{0.07}\text{Mn}_{0.56}]\text{O}_2$  正极材料性能的影响。结果表明,1%  $\text{ZrF}_4$  修饰电极在 0.1 C 下 100 次循环后表现出  $193\text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$  的可逆容量和 89% 的容量保持率,这归因于  $\text{ZrF}_4$  涂层有效抑制 SEI 膜的快速生长,降低循环过程中电荷转移阻力,有利于  $\text{Li}^+$  扩散;另外,  $\text{ZrF}_4$  还可以抑制氧损失,保持正极材料结构的稳定。针对单一包覆改性对材料性能提升有限的问题,研究者还在 La 掺杂基础上进行  $\text{CaF}_2$  包覆改性,目标材料的性能均优于未改性和单一改性材料<sup>[52]</sup>。

2.2.5 磷酸盐包覆

磷酸盐( $\text{SmPO}_4$ ,  $\text{AlPO}_4$  等)中的聚阴离子  $\text{PO}_4^{3-}$

与金属离子之间的化学键具有较强的共价键性<sup>[53]</sup>,用于包覆正极材料,能够减少 LMCM 与电解质的接触,改善材料的结构稳定性和热稳定性;同时,  $\text{Li}^+$  与磷酸盐形成的固体电解质层有利于离子传输,有效地改善了电极/电解液界面  $\text{Li}^+$  传输速率,提升材料的倍率性能。锆磷酸盐<sup>[54]</sup>包覆层可以防止活性材料和电解质之间的直接接触、抑制 SEI 膜的快速增长,还可增强正极材料的结构稳定性和热稳定性,改善电池的安全性能。

但金属磷酸盐表面包覆热处理过程中,存在 LMCM 中  $\text{Li}^+$  向包覆层扩散现象,造成一定量的锂损失,而含锂的磷酸盐( $\text{Li-Mn-PO}_4$ ,  $\text{Li}_3\text{PO}_4$ )能够避免  $\text{Li}^+$  扩散。有文献报道<sup>[55]</sup>,  $\text{LiFePO}_4$  改性的 LMCM 结合了体掺杂和表面涂层的优点,既稳定了晶体结构也保护正极材料免受有机电解质的腐蚀,还促进了材料表面离子扩散和电荷转移。

2.2.6 锂离子导体类材料

锂离子导体类材料( $\text{Li}_2\text{SiO}_3$ ,  $\text{LiV}_3\text{O}_8$  等)不仅具有快速的离子扩散路径和高的电子电导率,还可保护电极免受  $\text{F}^-$  的侵蚀,避免电极界面发生不必要的副反

应,稳定层状结构,进而优化正极材料的倍率性能、循环性能和热稳定性。Zhang 等<sup>[56]</sup>报道了  $\text{Li}_2\text{ZrO}_3$  包覆改性  $\text{Li}_{1.2}\text{Mn}_{0.6}\text{Ni}_{0.2}\text{O}_2$  (LMNO) 的新型 syn- $\text{Li}_2\text{ZrO}_3@$ LMNO 材料,其合成过程如图 6(a)所示,图 6(b)为 syn- $\text{Li}_2\text{ZrO}_3@$ LMNO 的低放大倍率 HRTEM 图,球形材料边缘为  $\text{Li}_2\text{ZrO}_3$  均匀涂层,厚度约 5 nm。该材料集成了  $\text{Li}_2\text{ZrO}_3$  涂层和  $\text{Zr}^{4+}$  掺杂的优点,具有比

先掺杂后涂覆的  $\text{Li}_2\text{ZrO}_3@$ LMNO 材料更高的倍率性能和循环稳定性,电压衰减也得到了一定的缓解。这是由于  $\text{Li}_2\text{ZrO}_3$  涂层减轻了表面副反应,抑制 TM 离子溶解; $\text{Zr}^{4+}$  掺杂扩展了晶面间距,减少了 Li/Ni 混排,有利于  $\text{Li}^+$  扩散;同时, $\text{Li}_2\text{ZrO}_3$  涂层和  $\text{Zr}^{4+}$  掺杂的协同效应进一步增强了层状结构稳定性,并减轻了锂化/脱锂循环期间的电压衰减。

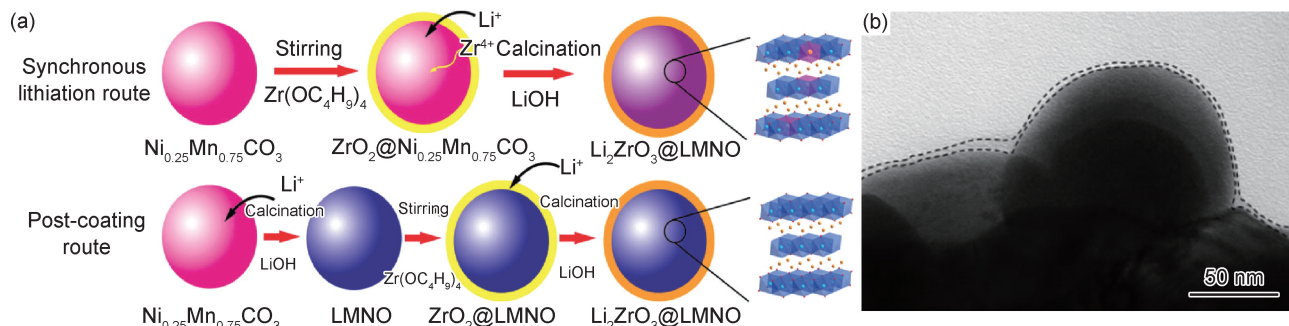


图 6  $\text{Li}_2\text{ZrO}_3$  表面改性的富锂阴极<sup>[56]</sup> (a)syn- $\text{Li}_2\text{ZrO}_3@$ LMNO 和 post- $\text{Li}_2\text{ZrO}_3@$ LMNO 的合成过程示意图

(b)syn- $\text{Li}_2\text{ZrO}_3@$ LMNO 的低倍放大 HRTEM 图像

Fig. 6  $\text{Li}_2\text{ZrO}_3$  surface modified Li-rich cathode<sup>[56]</sup> (a)schematic illustration of the preparation process for syn- $\text{Li}_2\text{ZrO}_3@$ LMNO and post- $\text{Li}_2\text{ZrO}_3@$ LMNO; (b)low-magnification HRTEM image of the syn- $\text{Li}_2\text{ZrO}_3@$ LMNO

表面包覆涂层可以抑制活性材料与电解质之间的副反应,对材料的循环性能和热稳定性也有一定的改善,已被证明是控制 LMCM 容量损失的有效方法。但表面涂层对于稳定晶体结构和缓解电压衰减是无效的,并且大多数的包覆材料是差的离子或电子导体,这将在一定程度上降低材料的倍率性能,理想的表面改性材料应是高  $\text{Li}^+$  和电子导电材料。此外,表面包覆层通常是薄膜,不能提供持续的保护以防止连续的酸性物质侵蚀,导致在持续循环期间出现缓慢的容量损失。因此,选择耐腐蚀、高  $\text{Li}^+$  和电子导电材料,并严格控制材料的包覆量和涂层均匀性对 LMCM 性能改善具有重要意义。

## 2.3 结构形貌优化设计

### 2.3.1 微纳多孔结构

纳米结构 LMCM 缩短了电子和  $\text{Li}^+$  从晶体的内部迁移到粒子表面的传输扩散路径,较大的比表面积可实现较高的倍率性能和初始放电比容量。Dai 等<sup>[57]</sup>制备出一种薄的纳米板状  $\text{Li}[\text{Li}_{0.2}\text{Mn}_{0.54}\text{Co}_{0.13}\text{Ni}_{0.13}]\text{O}_2$  富锂锰材料(厚约 13 nm),初始容量和库仑效率分别为  $308 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$  和 85%,而常规的仅为  $245 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$  和 77%,其性能的提升源于扩大的晶体单元,促进了八面体和四面体位置  $\text{Li}^+$  脱锂/锂化。但纳米材料通常具有低的热力学稳定性和堆积密度,并且电极与电解液之间存在大量的副反应<sup>[58]</sup>。微纳结构设计是改善 LMCM 电化学性能的有效方式,它利用纳米结构

单元提供良好的结构稳定性,为降低副反应提供更大的可能性。微纳多孔结构 LMCM 的中空腔中的许多额外活性位点有利于  $\text{Li}^+$  储存,增加了正极材料的比容量,还有助于改善  $\text{Li}^+$  的扩散动力学,更有利于  $\text{Li}^+$  扩散;最重要的是,多孔结构可以减轻充电/放电时的局部体积变化,使其具有突出的结构稳定性<sup>[59]</sup>。Qiu 等<sup>[60]</sup>合成的三维纳米多孔富锂锰正极材料具有如图 7(a)所示的结构,该材料是由 100~200 nm 的纳米小颗粒组成的二次颗粒,具有超过  $2.20 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$  的高振实密度,不仅提高了材料的初始放电比容量和循环性能,还具有出色的倍率性能( $1250 \text{ mA} \cdot \text{g}^{-1}@197.6 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ ),如图 7(b)所示。优异的电化学性能归因于独特的纳米多孔微纳结构促进了  $\text{Li}^+$  扩散并增强了层状材料的结构稳定性。该研究使得高体积能量密度和功率密度的 3D 纳米多孔 LMCM 的制备成为可能。

### 2.3.2 核-壳结构

目前报道的核-壳结构材料<sup>[61]</sup>由富镍的内核和富锰的外壳构成,显示出高的放电容量和循环性能,比常规共沉淀法制备的正极材料具有更高的热稳定性。Longo 等<sup>[62]</sup>在简单界面模型中使用 DFT 研究核-壳蛋黄结构  $x\text{Li}_2\text{MnO}_3 \cdot (1-x)\text{LiNiCoMnO}_2$  纳米复合材料(图 8(a))的结构稳定性和电压特性。结果表明,在适当的电压操作窗口内, $\text{Li}_2\text{MnO}_3$  可以保持壳区电化学惰性,没有  $\text{Li}^+$  脱出,从而避免相变,图 8(b)为核-壳复合材料的电压分布,阴影区域为核-壳界面  $\text{Li}^+$  脱



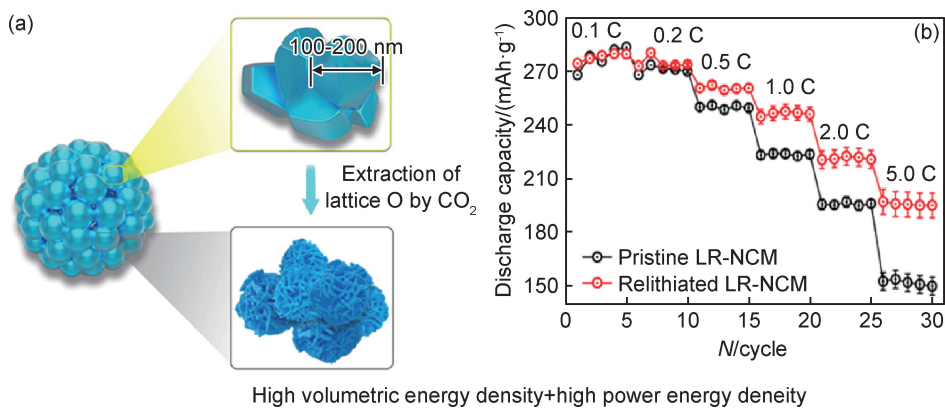


图 7 3D 纳米多孔结构示意图(a)和原始和重新定相的 LR-NCM 电极的倍率能力(b)<sup>[60]</sup>

Fig. 7 Schematic diagram on 3D nanoporous structure (a) and rate capability for the pristine and relithiated LR-NCM electrodes (b)<sup>[60]</sup>

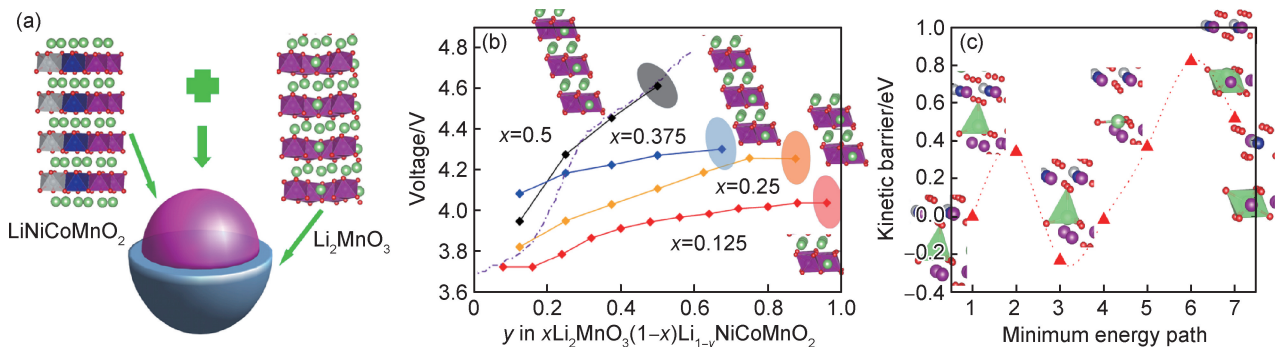


图 8 核-壳结构正极的 DFT 模拟<sup>[62]</sup> (a)NCM 核- $\text{Li}_2\text{MnO}_3$  壳模型图;(b)核-壳复合电极材料的电压分布;(c)Li 从核-壳界面处的 Td 位点迁移到  $\text{Li}_2\text{MnO}_3$  壳的 Oh(2b)位点的动能分布(Li-绿色,O-红色,Ni-灰色,Co-蓝色,Mn-紫色)

Fig. 8 DFT simulation of core-shell structure cathode<sup>[62]</sup> (a)diagram of the NCM core- $\text{Li}_2\text{MnO}_3$  shell interface model; (b)voltage profiles of the core-shell composite electrode material;(c)kinetic energy profile corresponding to the Li migration from a Td site at the core-shell interface to an Oh(2b) site at the  $\text{Li}_2\text{MnO}_3$  shell(Li-green,O-red,Ni-gray,Co-blue and Mn-purple)

出区域;他们还研究了  $\text{Li}^+$  从核-壳界面处的 Td 位置迁移回到  $\text{Li}_2\text{MnO}_3$  壳的 Li-Mn 层中的 Oh 位置的过程,如图 8(c)所示,图中显示了初始、中间和最终的结构变化过程。此外,循环过程中没有氧释放或进一步氧化的热力学驱动力,使得在脱锂期间电荷补偿到 TM 离子,尤其是  $\text{Ni}^{2+}$  离子。这突出了确定核-壳结构材料工作电压窗口的重要性,以防止  $\text{Li}_2\text{MnO}_3$  壳结构的解离,并保持纳米复合材料整体结构稳定性。

2.3.3 层状-尖晶石异质结构

近年来,层状-尖晶石异质结构 LMCM 成为研究热点,尖晶石相 3D 结构可以增强  $\text{Li}^+$  嵌入/脱嵌过程并稳定结构,有效地提高了倍率性能;同时,尖晶石相 3D 通道有利于离子和电子的传输,层状和尖晶石两相界面形成对齐的  $\text{Li}^+$  扩散通道,允许快速  $\text{Li}^+$  扩散,并且层状结构增强了高  $\text{Li}^+$  存储容量,显著改善了材料的电化学性能。研究表明<sup>[63]</sup>,尖晶石相具有抑制材料结构坍塌与电压衰减的作用。Yu 等<sup>[64]</sup>报道了一种

分层尖晶石纳米管组装的 3D 富 Li 层结构,独特的 3D 空心分层结构大大缩短了电子和离子转移途径,保持了可靠的结构稳定性;同时,层状尖晶石对齐的  $\text{Li}^+$  扩散通道,使  $\text{Li}^+$  扩散系数达  $1.55 \times 10^{-10} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ ,有利于库仑效率提高。在 0.1 C 时放电比容量约  $293 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ ,1 C 下 200 次循环后容量保持率为 89.5%,即使在 5 C 的倍率下仍具有  $202 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$  的高容量。目前,关于层状尖晶石富锂复合材料的化学成分、晶体参数和锂离子扩散动力学的信息不多。因此,可控制地合成由多功能组分组成的层状富锂材料,并研究它们的结构、组成与性质的关系具有重要意义。LMCM 存在的种种问题都是由材料晶体结构的不稳定性导致的,表面包覆和体掺杂属于后期对材料性能的改善,而结构优化设计则是在材料的合成过程中优化材料的结构以获得性能的改善。以上 3 种改性手段均可在一定程度上改善材料的性能,但各自性能改善侧重点不尽相同,如掺杂可改善材料的倍率性能

和缓解电压衰减,包覆有利于提高材料的比容量和循环性能,这就使得有效的集成改性成为今后研究发展的一个新方向。

### 3 LMCM 产业化进展

当前,加速富锂锰基产业化进程的背景,一方面,随着政策补贴逐年滑坡,加之中长期电池能量密度目标要求,电池企业降本提质压力剧增,迫使企业加快探索及改进新材料的研究进程。如江西江特锂电池材料有限公司在 2010 年 4 月以共沉淀法+高温固相法合成的技术路线实现了富锂锰产业化应用,属国际首创,并于同年将产品应用于电动自行车、电动商务车和高尔夫球场场地车电池等领域,目前该公司富锂锰基产能是 2000 吨,可根据市场需求在极短时间内提高至 4000 吨。宁波富锂电池材料科技公司于 2017 年建成年产百吨级的中试生产线,并拟融资建设全球首条年产千吨级富锂锰正极材料生产线,力争 2020 年达到万吨级生产规模。

近期,在工信部发布的第 8 批推荐目录中,两款搭载遨优动力富锂锰基电池的车型成功入围,遨优动力还获得了开瑞新能源 1 万套以上富锂锰基电池的订单意向。江苏陆地方舟新能源车辆股份、新日(无锡)发展有限公司也开始应用或意向性地应用富锂锰基电池。除了遨优动力外,当升科技、国轩高科、中航锂电、上盾新能源、江特电机等电池/材料企业都有布局及储备富锂锰基技术路线。但由于材料自身结构缺陷、工艺复杂的改性技术很难完全推广至实际生产中,并且富锂锰配套材料发展缓慢,大规模应用还有很多需要研究和解决的问题,如倍率性能、循环过程中容量和电压的急剧衰减、高电压电解液的配套开发等问题需要解决。

### 4 结束语

LMCM 存在问题的根本原因有待进一步解决,尤其是充放电过程中结构演化规律及其对电化学性能的影响。现有的改性技术可在一定程度上改善正极材料的性能,但单纯的体掺杂、表面包覆等对 LMCM 的改善具有很大的局限性;同时,对 LMCM 的改性机制还有待进一步深入研究。因此,对于今后的理论研究,应致力于:(1)使用先进的分析表征手段,并借鉴传统三元材料的研究经验,深入研究 LMCM 循环过程中结构演化规律及对电化学性能的影响,更好指导材料的合成及改性;(2)进一步剖析改性技术规律,借助前沿

的表征手段以及界面分析技术,深入研究掺杂、包覆、微观形貌以及晶体结构影响富锂材料性能的改性机理,为集成改性奠定理论基础,开发出具有高性能 LIBS 正极材料的改性工艺技术;(3)探讨材料结构与电化学性能之间影响规律,揭示  $\text{Li}_2\text{MnO}_3$  组分的作用机理;(4)开发与 LMCM 相匹配的高容量负极(如硅碳复合负极材料)和高电压电解液。而对于产业化应用,应寻求易操作、低成本的制备及改性技术,并将基础研究与产业化发展有机结合。

### 参考文献

- [1] GU Y X, CHEN D R, JIAO M L. Synthesis and electrochemical properties of nanostructured  $\text{LiCoO}_2$  fibers as cathode materials for lithium-ion batteries[J]. *Journal of Physical Chemistry B*, 2005, 109(38):17901-17906.
- [2] HONG J, SEO D H, KIM S W, et al. Structural evolution of layered  $\text{Li}_{1.2}\text{Ni}_{0.2}\text{Mn}_{0.6}\text{O}_2$  upon electrochemical cycling in a Li rechargeable battery[J]. *Journal of Materials Chemistry*, 2010, 20(45):10179-10186.
- [3] TARASCON J M, WANG E, SHOKOOHI F K, et al. The spinel phase of  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  as a cathode in secondary lithium cells[J]. *Journal of the Electrochemical Society*, 1991, 138(49): 2859-2864.
- [4] SUN M Y, HU X L, LUO W, et al. Self-assembled mesoporous  $\text{CoO}$  nanodisks as a long-life anode material for lithium-ion batteries[J]. *Journal of Materials Chemistry*, 2012, 22(27): 13826-13831.
- [5] ZHONG K, XIA X, ZHANG B, et al.  $\text{MnO}$  powder as anode active materials for lithium ion batteries[J]. *Journal of Power Sources*, 2010, 195(10): 3300-3308.
- [6] ZUO Y X, LI B, JIANG N, et al. A high-capacity  $\text{O}_2$ -type Li-rich cathode material with a single-layer  $\text{Li}_2\text{MnO}_3$  superstructure[J]. *Advance Materials*, 2018, 30(16): 1707225.
- [7] LU Z H, CHEN Z H, DAHN J R. Lack of cation clustering in  $\text{Li}[\text{Ni}_x\text{Li}_{1/3-2x/3}\text{Mn}_{2/3-x/3}]\text{O}_2$  ( $0 < x \leq 1/2$ ) 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.
- [8] KOGA H, CROGUENNEC L, MANNESSIEZ 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]. *Journal of Physical Chemistry C*, 2012, 116(25):13497-13506.
- [9] THACKERAY M M, KANG S H, JOHNSON C S, et al.  $\text{Li}_2\text{MnO}_3$ -stabilized  $\text{LiMO}_2$  ( $M=\text{Mn}, \text{Ni}, \text{Co}$ ) electrodes for lithium-ion batteries[J]. *Journal of Materials Chemistry*, 2007, 17(30): 3112-3125.
- [10] REED J, CEDER G. Charge, potential, and phase stability of layered  $\text{Li}(\text{Ni}_{0.5}\text{Mn}_{0.5})\text{O}_2$  [J]. *Electrochemical and Solid-State Letters*, 2002, 5(7): A145-A148.
- [11] YU H J, ZHOU H S. High-energy cathode materials ( $\text{Li}_2\text{MnO}_3$ - $\text{LiMO}_2$ ) for lithium-ion batteries[J]. *The Journal of Physical Chemistry Letters*, 2013, 4(8): 1268-1280.
- [12] LU Z H, DAHN J R. Understanding the anomalous capacity of

- Li<sub>(1-2x)/3</sub>Mn<sub>(2-x)/3</sub>O<sub>2</sub> cells using *in situ* X-ray diffraction and electrochemical studies[J]. Journal of Electrochemical Society, 2002, 149(7): A815-A822.
- [13] MANTIA F L, ROSCIANO F, TRAN N, et al. Quantification of oxygen loss from Li<sub>1+x</sub>(Ni<sub>1/3</sub>Co<sub>1/3</sub>Mn<sub>1/3</sub>)<sub>1-x</sub>O<sub>2</sub> at high potentials by differential electrochemical mass spectrometry[J]. Journal of the Electrochemical Society, 2009, 156(11): A823-A827.
- [14] YABUUCHI N, YOSHII K, MYUNG S T, et al. Detailed studies of a high-capacity electrode material for rechargeable batteries, Li<sub>2</sub>MnO<sub>3</sub>-LiCo<sub>1/3</sub>Ni<sub>1/3</sub>Mn<sub>1/3</sub>O<sub>2</sub>[J]. Journal of the American Chemical Society, 2011, 133(12): 4404-4419.
- [15] WU Y, MURUGAN A V, MANTHIRAM A. Surface modification of high capacity layered Li[Li<sub>0.2</sub>Mn<sub>0.54</sub>Ni<sub>0.13</sub>Co<sub>0.13</sub>]O<sub>2</sub> cathodes by AlPO<sub>4</sub>[J]. Journal of the Electrochemical Society, 2008, 155(9): A635-A641.
- [16] SONG B, LIU Z, LAI M O, et al. Structural evolution and the capacity fade mechanism upon long-term cycling in Li-rich cathode material[J]. Physical Chemistry Chemical Physics, 2012, 14(37): 12875-12883.
- [17] BOULINEAU A, SIMONIN L, COLIN J F, et al. Evolutions of Li<sub>1.2</sub>Mn<sub>0.61</sub>Ni<sub>0.18</sub>Mg<sub>0.01</sub>O<sub>2</sub> during the initial charge/discharge cycle studied by advanced electron microscopy[J]. Chemistry Materials, 2012, 24(18): 3558-3566.
- [18] YAN J, LIU X, LI B. Recent progress in Li-rich layered oxides as cathode materials for Li-ion batteries[J]. RSC Advances, 2014, 4(108): 63268-63284.
- [19] MANTHIRAM A, KNIGHT J C, MYUNG S T, et al. Nickel-rich and lithium-rich layered oxide cathodes: progress and perspectives[J]. Advanced Energy Materials, 2016, 6(1): 1501010.
- [20] ZHANG H Z, QIAO Q Q, LI G R, et al. Surface nitridation of Li-rich layered Li(Li<sub>0.17</sub>Ni<sub>0.25</sub>Mn<sub>0.58</sub>)O<sub>2</sub> oxide as cathode material for lithium-ion battery[J]. Journal of Materials Chemistry, 2012, 22(26): 13104-13109.
- [21] YU X, LYU Y, GU L, et al. Understanding the rate capability of high-energy-density Li-rich layered Li<sub>1.2</sub>Ni<sub>0.15</sub>Co<sub>0.1</sub>Mn<sub>0.55</sub>O<sub>2</sub> cathode materials[J]. Advanced Energy Materials, 2014, 4(5): 1300950.
- [22] 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(6): 2223-2233.
- [23] ZHENG J, XIAO J, GU M, et al. Interface modifications by anion receptors for high energy lithium ion batteries[J]. Journal of Power Sources, 2014, 250: 313-318.
- [24] OH P, KO M, MYEONG S, et al. A novel surface treatment method and new insight into discharge voltage deterioration for high-performance 0.4Li<sub>2</sub>MnO<sub>3</sub>-0.6LiNi<sub>1/3</sub>Co<sub>1/3</sub>Mn<sub>1/3</sub>O<sub>2</sub> cathode materials[J]. Advanced Energy Materials, 2014, 4(16): 1400631.
- [25] HY S, SU W N, CHEN J M, et al. Soft X-ray absorption spectroscopic and raman studies on Li<sub>1.2</sub>Ni<sub>0.2</sub>Mn<sub>0.6</sub>O<sub>2</sub> for lithium-ion batteries[J]. Journal of Physical Chemistry C, 2012, 116: 25242-25247.
- [26] YAN P, NIE A, ZHENG J, et al. Evolution of lattice structure and chemical composition of the surface reconstruction layer in Li<sub>1.2</sub>Ni<sub>0.2</sub>Mn<sub>0.6</sub>O<sub>2</sub> cathode material for lithium ion batteries[J]. Nano Letters, 2015, 15: 514-522.
- [27] GU M, BELHAROUAK I, ZHENG J, et al. Formation of the spinel phase in the layered composite cathode used in Li-ion batteries[J]. ACS Nano, 2013, 7(1): 760-767.
- [28] DOGANA F, CROYA J R, BALASUBRAMANIANB M, et al. Solid state NMR studies of Li<sub>2</sub>MnO<sub>3</sub> and Li-rich cathode materials; proton insertion, local structure and voltage fade[J]. Journal of the Electrochemical Society, 2015, 162(1): A235-A243.
- [29] 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: 6272-6280.
- [30] HU E Y, YU X Q, LIN R Q, et al. Evolution of redox couples in Li- and Mn-rich cathode materials and mitigation of voltage fade by reducing oxygen release[J]. Nature Energy, 2018, 3: 690-698.
- [31] LI H M, GUO H J, WANG Z X, et al. Improving rate capability and decelerating voltage decay of Li-rich layered oxide cathodes by chromium doping[J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2018, 43(24): 11109-11119.
- [32] KANG S, QIN H, FANG Y, et al. Preparation and electrochemical performance of Yttrium-doped Li[Li<sub>0.20</sub>Mn<sub>0.534</sub>Ni<sub>0.133</sub>Co<sub>0.133</sub>]O<sub>2</sub> as cathode material for lithium-ion batteries[J]. Electrochimica Acta, 2014, 144: 22-30.
- [33] XU C Q, TIAN Y W, ZHAI Y C, et al. Influence of Y<sup>3+</sup> doping on structure and electrochemical property of the LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub>[J]. Materials Chemistry and Physics, 2006, 98(2/3): 532-538.
- [34] HE W, YUAN D D, QIAN J F, et al. Enhanced high-rate capability and cycling stability of Na-stabilized layered Li<sub>1.2</sub>[Co<sub>0.13</sub>Ni<sub>0.13</sub>Mn<sub>0.54</sub>]O<sub>2</sub> cathode material[J]. Journal of Materials Chemistry A, 2013, 1(37): 11397-11403.
- [35] LI L, CHANG Y L, XIA H, et al. NH<sub>4</sub>F surface modification of Li-rich layered cathode materials[J]. Solid State Ionics, 2014, 264: 36-44.
- [36] ZHENG J, WU X, YANG Y. Improved electrochemical performance of Li[Li<sub>0.2</sub>Mn<sub>0.54</sub>Ni<sub>0.13</sub>Co<sub>0.13</sub>]O<sub>2</sub> cathode material by fluorine incorporation[J]. Electrochimica Acta, 2013, 105: 200-208.
- [37] LI H, FAN L Z. Effects of fluorine substitution on the electrochemical performance of layered Li-excess nickel manganese oxides cathode materials for lithium-ion batteries[J]. Electrochimica Acta, 2013, 113: 407-418.
- [38] AN J, SHI L, CHEN G, et al. Insights into the stable layered structure of a Li-rich cathode material for lithium-ion batteries[J]. Journal of Materials Chemistry A, 2017, 5(37): 19738-19744.
- [39] ZHANG H, LI F, PAN G L, et al. The effect of polyanion-doping on the structure and electrochemical performance of Li-rich layered oxides as cathode for lithium-ion batteries[J]. Journal of the Electrochemical Society, 2015, 162(9): A1899-A1904.
- [40] LI B, YAN H, MA J, et al. Manipulating the electronic struc-



- ture of Li-rich manganese-based oxide using polyanions: towards better electrochemical performance [J]. *Advanced Functional Materials*, 2014, 24(32): 5112-5118.
- [41] LIU Y, NING D, ZHENG L, et al. Improving the electrochemical performances of Li-rich  $\text{Li}_{1.20}\text{Ni}_{0.13}\text{Co}_{0.13}\text{Mn}_{0.54}\text{O}_2$  through a cooperative doping of  $\text{Na}^+$  and  $\text{PO}_4^{3-}$  with  $\text{Na}_3\text{PO}_4$  [J]. *Journal of Power Sources*, 2018, 375: 1-10.
- [42] CHEN G R, AN J, MENG Y M, et al. Cation and anion Co-doping synergy to improve structural stability of Li- and Mn-rich layered cathode materials for lithium-ion batteries [J]. *Nano Energy*, 2019, 57: 157-165.
- [43] SONG B H, LAI M O, LIU Z W, et al. Graphene-based surface modification on layered Li-rich cathode for high-performance Li-ion batteries [J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2013, 1(34): 9954-9965.
- [44] ZHENG F H, DENG Q, ZHONG E T, et al. Fluorine-doped carbon surface modification of Li-rich layered oxide composite cathodes for high performance lithium-ion batteries [J]. *Chemistry & Engineering*, 2018, 6(12): 16399-16411.
- [45] ZHANG J, LU Q W, FANG J H, et al. Polyimide encapsulated lithium-rich cathode material for high voltage lithium-ion battery [J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2014, 6(20): 17965-17973.
- [46] WANG D, WANG X Y, YANG X K, et al. Polyaniline modification and performance enhancement of lithium-rich cathode material based on layered-spinel hybrid structure [J]. *Journal of Power Sources*, 2015, 293: 89-94.
- [47] ZHENG F H, QU X, PAN Q C, et al. Nanoscale gadolinium doped ceria (GDC) surface modification of Li-rich layered oxide as a high performance cathode material for lithium ion batteries [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2018, 334: 497-507.
- [48] MYUNG S T, IZUMI K, KOMABA S, et al. Functionality of oxide coating for  $\text{Li}[\text{Li}_{0.05}\text{Ni}_{0.4}\text{Co}_{0.15}\text{Mn}_{0.4}\text{O}_2]$  as positive electrode materials for lithium-ion secondary batteries [J]. *Journal of Physical Chemistry C*, 2007, 111(10): 4061-4067.
- [49] PARK J S, MANE A U, ELAM J W, et al. Amorphous metal fluoride passivation coatings prepared by atomic layer deposition on  $\text{LiCoO}_2$  for Li-ion batteries [J]. *Chemistry of Materials*, 2015, 27(6): 1917-1920.
- [50] YUE P, WANG Z, LI X, et al. The enhanced electrochemical performance of  $\text{LiNi}_{0.6}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.2}\text{O}_2$  cathode materials by low temperature fluorine substitution [J]. *Electrochimica Acta*, 2013, 95: 112-118.
- [51] ZHANG X P, YANG Y, SUN S W, et al. Multifunctional  $\text{ZrF}_4$  nanocoating for improving lithium storage performances in layered  $\text{Li}[\text{Li}_{0.2}\text{Ni}_{0.17}\text{Co}_{0.07}\text{Mn}_{0.56}\text{O}_2]$  [J]. *Solid State Ionics*, 2016, 284: 7-13.
- [52] LI M, ZHOU Y, XU X Y, et al. The combined effect of  $\text{CaF}_2$  coating and La-doping on electrochemical performance of layered lithium-rich cathode material [J]. *Electrochimica Acta*, 2018, 275: 18-24.
- [53] 李高峰, 李智敏, 宁涛, 等. 锂离子电池正极材料表面包覆改性研究进展 [J]. *材料工程*, 2018, 46(9): 23-30.
- LI G F, LI Z M, NING T, et al. Research progress of cathode materials modified by surface coating for lithium ion battery [J]. *Journal of Materials Engineering*, 2018, 46(9): 23-30.
- [54] ZHANG X P, YIN Y F, HU Y W, et al. Zr-containing phosphate coating to enhance the electrochemical performances of Li-rich layer-structured  $\text{Li}[\text{Li}_{0.2}\text{Ni}_{0.17}\text{Co}_{0.07}\text{Mn}_{0.56}\text{O}_2]$  [J]. *Electrochimica Acta*, 2016, 193: 96-103.
- [55] ZHENG F H, YANG C H, XIONG X H, et al. Nanoscale surface modification of lithium-rich layered-oxide composite cathodes for suppressing voltage fade [J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2015, 54(44): 13058-13062.
- [56] ZHANG J C, ZHANG H, GAO R, et al. New insights into the modification mechanism of Li-rich  $\text{Li}_{1.2}\text{Mn}_{0.6}\text{Ni}_{0.2}\text{O}_2$  coated by  $\text{Li}_2\text{ZrO}_3$  [J]. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2016, 18(19): 13322-13331.
- [57] DAI D M, LI B, TANG H W, et al. Simultaneously improved capacity and initial coulombic efficiency of Li-rich cathode  $\text{Li}[\text{Li}_{0.2}\text{Mn}_{0.54}\text{Co}_{0.13}\text{Ni}_{0.13}\text{O}_2]$  by enlarging crystal cell from a nanoplate precursor [J]. *Journal of Power Sources*, 2016, 307: 665-672.
- [58] SONG H K, LEE K T, KIM M G, et al. Recent progress in nanostructured cathode materials for lithium secondary batteries [J]. *Advanced Functional Materials*, 2010, 20(22): 3818-3834.
- [59] JIANG Y, YANG Z, LUO W, et al. Hollow  $0.3\text{Li}_2\text{MnO}_3 \cdot 0.7\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_2$  microspheres as a high-performance cathode material for lithium-ion batteries [J]. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2013, 15(8): 2954-2960.
- [60] QIU B, YIN C, XIA Y G, et al. Synthesis of three-dimensional nanoporous Li-rich layered cathode oxides for high volumetric and power energy density lithium-ion batteries [J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2017, 9(4): 3661-3666.
- [61] LI J, CAMARDESE J, SHUNMUGASUNDARAM R, et al. Synthesis and characterization of the lithium-rich core-shell cathodes with low irreversible capacity and mitigated voltage fade [J]. *Chemistry of Materials*, 2015, 27(9): 3366-3377.
- [62] LONGO R C, LIANG C, KONG F, et al. Core-shell nanocomposites for improving the structural stability of Li-rich layered oxide cathode materials for Li-ion batteries [J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2018, 10(22): 19226-19234.
- [63] YI L H, LIU Z S, YU R Z, et al. Li-rich layered/spinel heterostructured special morphology cathode material with high rate capability for Li-ion batteries [J]. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 2017, 5(11): 11005-11015.
- [64] YU F D, QUE L F, WANG Z B, et al. Layered-spinel capped nanotube assembled 3D Li-rich hierarchitectures for high performance Li-ion battery cathodes [J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2016, 4(47): 18416-18425.

**基金项目:**国家自然科学基金资助项目(51504111);中国博士后科学基金资助项目(2018M633418);云南省应用基础研究计划项目(2019FD066)

**收稿日期:**2019-03-29;**修订日期:**2020-06-29

**通讯作者:**黄惠(1978—),女,教授,博士,从事导电高分子电极材料、冶金电极材料和锂离子电池正极材料研究工作,联系地址:云南省昆明市五华区昌源北路1299号(650106),E-mail: huihuanghan@kmust.edu.cn

(本文责编:高磊)