

锂离子电池富锂锰基层状正极材料的稳定性*

鲁志远 刘燕妮 廖世军**

(华南理工大学化学与化工学院 广东省燃料电池重点实验室 广州 510641)

摘要 富锂锰基层状正极材料($x\text{Li}_2\text{MnO}_3 \cdot (1-x)\text{LiMO}_2$, $M = \text{Ni}, \text{Co}, \text{Mn}$ 等)因其比容量高、成本低廉以及环境友好等优点,被认为是未来锂离子电池正极材料的最佳候选者之一。然而,该正极材料存在长循环中电压衰减过快、循环性能不佳和倍率性能较差等问题,严重阻碍了该材料的商业化应用。在这篇综述中,我们结合最新的研究进展从富锂锰基层状正极材料的稳定性出发,阐述了该材料的结构特性及电化学行为,并从体相掺杂和表面修饰两个方面,综述了提升富锂正极材料循环过程中稳定性的手段。最后,我们对该领域的发展趋势进行展望并认为体相掺杂和表面调控相结合的联合改性机制是未来该领域发展的方向。

关键词 富锂锰基层状正极材料 循环稳定性 体相掺杂 表面修饰

中图分类号: O646. 21; TM912. 9 文献标识码: A 文章编号: 1005-281X(2020)10-1504-11

Enhancing the Stability of Lithium-Rich Manganese-Based Layered Cathode Materials for Li-Ion Batteries Application*

Zhiyuan Lu, Yanni Liu, Shijun Liao**

(The Key Laboratory of Fuel Cells Technology of Guangdong Province, School of Chemistry and Chemical Engineering, South China University of Technology, Guangzhou 510641, China)

Abstract Lithium-rich manganese-based layered cathode materials ($x\text{Li}_2\text{MnO}_3 \cdot (1-x)\text{LiMO}_2$, $M = \text{Ni}, \text{Co}, \text{Mn}$, etc.), owing to their high specific capacity ($\geq 250 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$), low cost and environmental friendliness, are considered as one of the best candidate cathode materials for the new generation of lithium-ion batteries. However, these materials suffer from severe capacity/voltage fading during the cycle process and low rate capability which seriously hinder commercial development. In this paper, we analyze the structural characteristics and the reasons which lead to the deterioration of the electrochemical performance of the lithium-rich manganese-based layered cathode materials, systematically review the latest progress and achievements on improving the stability of the cathode materials, and the efforts to improve the electrochemical properties of the cathode materials through bulk doping and surface modification. In this process, the effects of bulk doping at different sites and different coating materials on the structure and electrochemical behavior of lithium-rich manganese-based layered cathode materials are further analyzed. Finally, considering the advantages and disadvantages of the two modification methods of bulk doping and surface coating, a joint modification mechanism combining bulk doping

收稿: 2020 年 2 月 24 日, 收修改稿: 2020 年 6 月 5 日, 网络出版: 2020 年 9 月 2 日

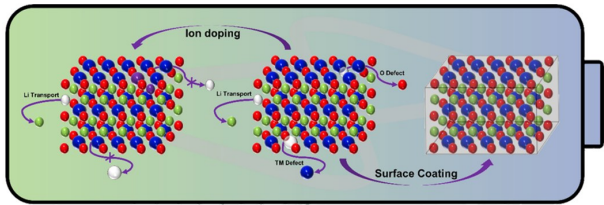
* 国家重点研发计划项目(No. 2017YFB0102900, 2016YFB0101201)、国家自然科学基金项目(No. 21476088, 21776104)、广东省科学技术厅(No. 2015B010106012)和广州市科技创新委员会(No. 201504281614372, 2016GJ006)资助

The work was supported by the National Key Research and Development Program of China (No. 2017YFB0102900, 2016YFB0101201), the National Natural Science Foundation of China (No. 21476088, 21776104), the Guangdong Provincial Department of Science and Technology (No. 2015B010106012), and the Guangzhou Science Technology and Innovation Committee (No. 201504281614372, 2016GJ006).

** Corresponding author e-mail: chsjliao@scut.edu.cn

and surface coating has been suggested to improve the stability of lithium-rich cathode materials in the long cycle process, and the introduction and prospect of this mechanism are also given.

Key words lithium-rich manganese-based layered cathode materials; cycle stability; bulk doping; surface modification



Contents

- 1 Introduction
- 2 Structural characteristic and electrochemical behaviors of lithium-rich manganese-based materials
 - 2.1 Lithium-rich manganese-based materials and its structural characteristic
 - 2.2 Charge-discharge reaction mechanism
 - 2.3 Structural evolution and decay mechanism
- 3 Bulk doping improves the cycle stability of lithium-rich manganese-based materials
 - 3.1 Li site doping
 - 3.2 TM site doping
 - 3.3 O site doping
- 4 Surface modification improves the cycle stability of lithium-rich manganese-based materials.
 - 4.1 Surface coating
 - 4.2 Surface treatment
- 5 A joint mechanism
- 6 Conclusion and outlook

1 引言

正极材料是锂离子电池最为关键的材料之一，对于电池能量密度、功率密度、耐久性和成本的高低起着决定性的作用^[1]。传统的正极材料难以满足目前快速发展的纯电动汽车(EVs)或者混合动力汽车(HEVs/PHEVs)对动力电池高续航性能的需求，以及不断出现的新型消费电子产品对于高容量、长寿命电池的要求^[2~5]，因此探索和研究新型的高比能、高循环稳定性、低成本的正极材料具有十分重要的现实意义。

在三元正极材料 $\text{LiNi}_x\text{Co}_y\text{Mn}_z\text{O}_2 (x+y+z=1)$ 中

化学进展, 2020, 32(10): 1504~1514

引入过量的锂,并以锰为主导元素,即引入 Li_2MnO_3 相,制备得到的材料称之为富锂锰基层状正极材料 ($x\text{Li}_2\text{MnO}_3 \cdot (1-x)\text{LiMO}_2$, $M = \text{Ni}, \text{Co}, \text{Mn}$ 等),因其具备超高的放电比容量 ($> 250 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$)、优异的能量密度 ($> 900 \text{ Wh} \cdot \text{Kg}^{-1}$)、环境友好和成本低廉等优点,被誉为是下一代最具应用前景的锂离子电池正极材料^[6~9]。然而,该材料在长循环过程中存在的电压平台和容量衰减严重、倍率性能不佳等问题阻碍了其商业化应用进程^[10~13],因此,如何通过调控富锂锰基层状正极材料的结构来提升材料的循环稳定性和离子电导率成为锂离子电池领域的热点研究课题^[14],国内外已在该领域开展了大量的研究工作。

本文简介了富锂锰基正极材料的结构特性及电化学行为,系统总结和分析了近这些年来国内外在富锂锰基正极材料的衰减机理及其提升稳定性方面所做的研究工作,并在此基础上有针对性地提出了提升富锂正极材料循环稳定性的思路和方法。

2 富锂锰基层状正极材料的结构特性及电化学行为

2.1 富锂锰基层状正极材料及其结构特征

了解富锂锰基层状正极材料的发展历程,有助于理解该材料独特的结构及电化学行为。Thackeray 等^[15, 16] 在 20 世纪 90 年代,首次在 Li_2MnO_3 材料的基础上制备出了可用于锂离子电池的 $\text{Li}_{2-x}\text{MnO}_{3-x/2}$ 层状正极材料,并发现该材料的放电比容量约为 $200 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ 。之后,Numata 等^[17, 18] 把 Li_2MnO_3 正极材料和 LiCoO_2 正极材料复合制得了首例富锂层状正极材料 $\text{Li}(\text{Li}_{x/3}\text{Mn}_{2x/3}\text{Co}_{1-x})\text{O}_2 (0 \leq x \leq 1)$,经测试发现该材料在 2.5~4.3 V 的充放电范围内表现出比 LiCoO_2 更加优异的循环稳定性,他们认为这是 Li_2MnO_3 相提升了正极材料在循环过程中结构稳定性的缘故。在随后的研究中,Kalyani 等^[19] 发现 Li_2MnO_3 材料在充电电压达到 4.5 V 以上时可被激活从而具备电化学活性,这一发现对于富锂层状正极材料的发展具有重要的里程碑意义,意味着电化学惰性材料 Li_2MnO_3 可被用作具有更高

工作电压的正极材料。此后,美国 Argonne 实验室在这些研究基础上继续开拓创新,首次合成了 $x\text{Li}_2\text{MnO}_3 \cdot (1-x)\text{Li}[\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}]\text{O}_2$ 富锂锰基正极材料,研究表明该材料在充电电压高于 4.5 V 时,其首圈放电比容量高达 $250\text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$,至此这种高比能的锂离子电池正极材料被认为是一种极具商业化前景的材料而受到广泛关注和研究^[20~25]。

关于富锂锰基材料的结构,依据制备条件的不同,结构常常也不同,但是大多数情况下制得的材料都具有层状结构。富锂锰基正极材料包含 Li_2MnO_3 和 LiTMO_2 两种组分,这两者有着相似的结构特征:都具有 $\alpha\text{-NaFeO}_2$ 的层状结构,并且所有八面体位点都被氧占据,具备相同氧密堆积结构——六方密堆积方式。其中 LiTMO_2 属于典型的六方层状结构,归属于 $R\text{-}3m$ 空间群,晶体学模型如图 1(a),它由过渡金属层(TM)-氧原子层(O)-锂层(Li)重复堆积组成; Li_2MnO_3 的晶体学模型如图 1(b)所示,由锂/锰层(Li/Mn)-氧原子层(O)-锂层(Li)交替排布而成,锂层中的锂原子占据岩盐结构的 3a 位,锰-锂层中包含 1/3 的锂原子和 2/3 锰原子,占据岩盐结构的 3b 位形成 LiMn_2 ,由于 Li^+ 与 Mn^{4+} 有不同的离子半径,其在层间形成 LiMn_6 超晶格结构,该结构可反映在 XRD 图谱中 $20 \sim 25^\circ$ 较弱的衍射峰上,同时 Li_2MnO_3 材料的点群对称性降低,由 $R\text{-}3m$ 转变为 $C2/m$ 单斜晶系。

由于富锂锰基正极材料中 Li_2MnO_3 在 (001) 晶面与 LiTMO_2 的 (003) 晶面位置刚好重合,两者的晶面间距接近 $4.7\text{ \AA}$ ^[32],两种结构在原子级别可能形成固溶体,因此,一些研究者认为富锂锰基材料是 Li_2MnO_3 和 LiTMO_2 形成一种的假性“固溶体”,即纳米级混合物,如:Thackeray 等^[33~35]认为该材料是由 LiTMO_2 (TM = Ni, Co, Mn 等) 和 Li_2MnO_3 在纳米尺度上共生而形成的纳米复合体,两组分的不同比例会对两个微区的无序度和尺寸造成影响,通式以 $x\text{Li}_2\text{MnO}_3 \cdot (1-x)\text{LiMO}_2$ ($0 < x < 1$, M = Mn, Ni, Co) 表示。另外一种观点则认为该材料为均相固溶体,而不是由 $C2/m$ 相及 $R\text{-}3m$ 相组成的纳米复合体(图 1(c)所示),如:Lu 等^[36~38]认为富锂锰基正极材料是由于过渡金属层中锂离子和过渡金属离子氧化态不同而形成单相固溶体,以 $\text{Li}_{1+x}\text{Ni}_a\text{Co}_b\text{Mn}_c\text{O}_2$ ($x+a+b+c=1$) 表示,其结构参数随着元素组成线性变化。重要的是:Jarvis 等^[30]和 Genevois 等^[39]利用

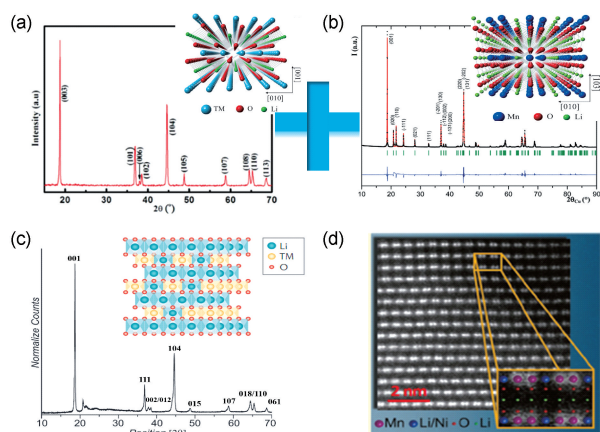


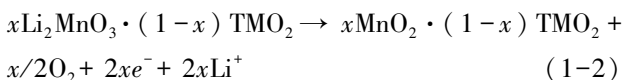
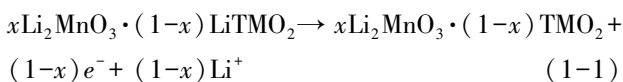
图 1 (a) LiTMO_2 , (b) Li_2MnO_3 , (c) $\text{Li}_{1+x}\text{Ni}_a\text{Co}_b\text{Mn}_c\text{O}_2$ 的 XRD 图谱和晶体结构示意图^[26~30]; (d) $\text{Li}[\text{Li}_{0.2}\text{Ni}_{0.2}\text{Mn}_{0.6}]\text{O}_2$ 的 STEM 图^[31]

Fig.1 Crystal structures and XRD of the (a) LiTMO_2 , (b) Li_2MnO_3 -like, (c) $\text{Li}_{1+x}\text{Ni}_a\text{Co}_b\text{Mn}_c\text{O}_2$ ^[26~30]; (d) Aberration-corrected scanning transmission electron microscopy (STEM) image of the $\text{Li}[\text{Li}_{0.2}\text{Ni}_{0.2}\text{Mn}_{0.6}]\text{O}_2$ crystal^[31]

衍射扫描透射电镜(D-STEM)和高角环形暗场像扫描透射电子显微镜(HAADF-STEM)观测该材料在原子水平上的结构,如图 1(d) $\text{Li}[\text{Li}_{0.2}\text{Ni}_{0.2}\text{Mn}_{0.6}]\text{O}_2$ 的 STEM 所示,证明了该材料为单相的 $C2/m$ 固溶体,而非两相复合体。因此,单相固溶体的表述可能更能够反映材料的结构特征。

2.2 富锂锰基层状正极材料的充放电反应

由于富锂锰基层状正极材料独特的晶体结构,导致了其在首圈充电过程中有着不同于传统锂离子电池脱嵌材料的电化学行为,现在已有大量的研究表明富锂锰基正极材料超高的放电容量来源于材料中 Li_2MnO_3 配体的激活^[40, 41]。通常认为富锂锰基层状正极材料活化过程的充电机理以 4.45 V 为界可分为两个阶段,其化学表达式如下^[42~44]:



结合图 2 的首圈充电曲线和前两次循环的容量-电压微分曲线,我们可以更直观地理解这种独特的电化学行为。从图 2(a) 中的首圈充电曲线容易看出,第一阶段出现在充电电压低于 4.45 V 处,该段可用传统的锂离子插层材料的脱嵌机制来解释,锂离子的脱出由 LiTMO_2 相中的过渡金属离子氧化

实现电荷补偿,具体为 Co^{3+} 和 Ni^{2+} 氧化为 Co^{4+} 和 Ni^{4+} , Li_2MnO_3 相不参与反应,只起到稳定材料结构的作用;当电压高于 4.45 V 时,会出现一个较长的充电平台,对应着锂离子从 Li_2MnO_3 相脱出,从图 2 (b) 我们可以看出该过程主要由氧负离子提供氧化补偿,并伴随着部分晶格氧的析出,具体脱出形式为 Li_2O ,与此同时 Li_2MnO_3 经过结构重排变成 MnO_2 活性组分^[45~47],之后材料表面的过渡金属离子扩散到材料的主体中,部分占据 Li^+ 和 O^{2-} 脱出而留下的空位,导致 Li^+ 的不可逆脱嵌,这就是所谓的“氧流失”机制。

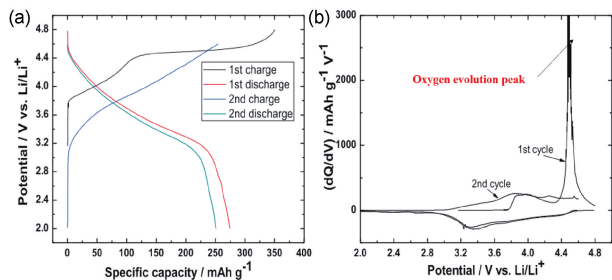


图 2 (a) 富锂锰基正极材料典型的第 1、2 圈充放电曲线; (b) 前两次循环的容量-电压微分曲线^[48]

Fig. 2 Lithium-rich manganese-based layered cathode materials (a) galvanostatic charge-discharge voltage profiles measured at 0.1 C, (b) differential capacity (dQ/dV vs E) plots obtained from voltage profiles^[48]

理解晶格氧在富锂锰基正极材料中扮演的角色,有助于我们理解该材料高能量密度的来源^[49]。图 3(a) 展示了晶格氧在不同层状氧化物中的电化学反应参与程度^[40],像在 LiCoO_2 这样的经典层状氧化物中,晶格氧主要起着支柱(宿主)作用,以稳定材料结构,而不会产生过多的额外容量。当在过渡金属层中加入额外的锂时,即为富锂状态时,阳离子和阴离子氧化还原均参与到电化学反应中,显著提高了材料的整体能量密度。Seo 等^[50]通过使用密度泛函理论(DFT)计算,发现 $\text{Li}-\text{O}-\text{Li}$ 键只形成于富锂正极材料,接近费米能级的氧离子的态密度(DOS)增加会导致不稳定电子的演化,如图 3(b) 所示。根据金属离子的电子带结构,他们认为阴离子氧化还原可以与阳离子氧化还原同时发生,也可以发生在阳离子氧化还原反应之后。近些年来,人们把 X 射线吸收光谱(XAS)和 X 射线光电子能谱(XPS)等表征技术应用于研究富锂锰基层状中晶格氧在充电平台处的氧化过程已取得很大进展。Tarascon 等^[51]采用三维有序的 $\beta\text{-Li}_2\text{IrO}_3$ 作为富锂

正极材料进行研究,他们通过分析 XPS 图谱认为 $\beta\text{-Li}_2\text{IrO}_3$ 的高活性是阳离子(Ir^{4+})和阴离子($(\text{O}_2)^{\cdot-}$)氧化还原协同作用的结果。Assat 等^[52]以 $\text{Li}_2\text{Ru}_{0.23}\text{Sn}_{0.23}\text{O}_3$ 为研究材料,通过 XAS 揭示了富锂正极材料在充电过程中的电荷补偿机制建立了材料在循环过程中结构演变的模型,证明了材料中的氧离子在电化学反应过程中被氧化为过氧化物/超氧化物。但在以上工作中,由于氧元素光谱的直接定量难以进行,都是依赖于过渡金属元素的光谱,存在一定的局限性。进而 Tarascon 等^[53]利用硬 X 射线光电子能谱(HAXPES)直接跟踪晶格氧电子状态的变化,量化了氧在整个电化学反应过程中的可逆性,直观地展现了其在富锂正极材料的长期循环过程中的持久性。他们发现在 $\text{Li}_{1.2}\text{Ni}_{0.13}\text{Mn}_{0.54}\text{Co}_{0.13}\text{O}_2$ 材料中,氧的氧化还原贡献在初始循环后即趋于稳定,在材料循环 70 圈后,仍有超过三分之一的容量来自氧的可逆氧化还原反应。

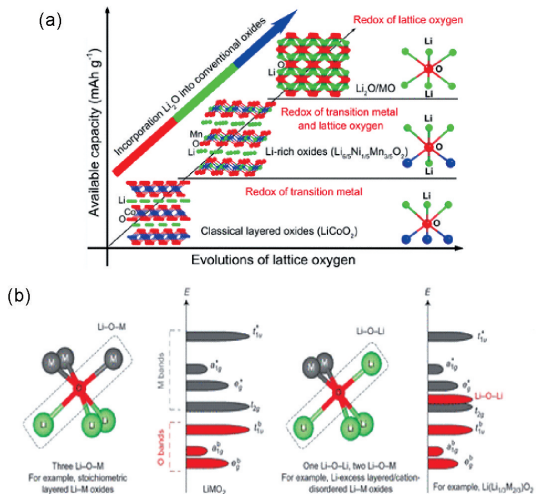


图 3 (a) 在电化学反应过程中不同层状氧化物的晶格氧参与程度^[42]; (b) 锂过量正极的局域原子配位和电子带结构示意图^[50]

Fig.3 (a) The participation degree of different layered oxides in lattice oxygen during the electrochemical reaction process^[42]. (b) Schematic of local atomic coordination and electron band structure of Li-excess cathodes, that enables the anionic redox reaction^[50]

2.3 富锂锰基层状正极材料的结构演变及衰减机理

现有的研究已经明确富锂锰基正极材料在电化学循环中会发生材料结构的尖晶石化、过渡金属离子的还原以及缺陷结构的形成,而这些微观结构的变化会不断加大材料极化阻抗,从而导致正极材料

电压/放电比容量的不断衰减^[45, 54–56]。其中,表面阻抗的增大会导致正极材料放电比容量的下降,内部极化阻抗的增大会加速放电电压的下降^[57]。接下来,本文会对这几种微观结构的发生及其关系进行介绍。

正如上文所述,富锂层状正极材料中 Li_2MnO_3 相的激活伴随着晶格氧的氧化,然而这个过程会导致部分氧脱出,从而形成氧空穴。Meng 等^[58] 通过扫描透射电镜电子能量损失谱 (STEM/EELS) 确认了氧空穴的产生,并发现氧空穴主要形成于材料表面和次表面附近 5~6 nm 的原子层中。在这个区域中有很大一部分 TM 离子在八面体的非配位点处于不稳定状态从而自发地迁移到 Li 层附近的八面体配位点,另一方面在过渡金属层中的锂离子迁移到相反的共享四面体位点,两个锂离子被困在四面体位置的上方和下方的金属层锂空位中,形成一个 Li-Li 哑铃^[59],他们认为这两种迁移会导致在富锂锰基层状正极材料表面产生尖晶石相。Mohanty 等^[60] 利用中子粉末衍射技术直观地研究了正极材料由层状结构向尖晶石结构转变过程,他们发现随着电化学循环的推进,四面体中心的锰离子和锂离子随之增多,他们认为这是由于在充电过程中锂离子从锂层的八面体位置向锂层的四面体位置扩散,同时八面体 TM 层的锰离子会迁移至锂层以维持晶系平衡,随着部分锂嵌入四面体中心材料的结构进行重排从而形成了尖晶石结构(图 4)。需要指出的是,在富锂锰基层正极材料中,相比于 LiTMO_2 组分, Li_2MnO_3 相由于其高的界面阻抗和低的 Li^+ 扩散速率控制着正极材料倍率性能,而尖晶石相的形成会增大其界面阻抗,从而进一步恶化正极材料的倍率性能^[61]。之后,Yang 等^[62] 通过原位同步辐射 X 射线吸收光谱 (In-Situ XAS) 研究了氧脱出与材料组成元素之间的关系,他们发现随着富锂层状材料在循环过程中氧的持续损失,每一种过渡金属阳离子的平均价态都在持续降低(如 $\text{Mn}^{4+} \rightarrow \text{Mn}^{3+}$),使价态过渡金属参与氧化还原过程的程度越来越低。

在确认了富锂锰基层正极材料在循环过程中材料结构和组成的演变之后,一些研究者对氧释放、结构缺陷和尖晶石相形成之间的关系进行了研究^[8, 63–65]。Meng 等^[58] 通过对比材料在不同充电状态下正极材料的晶体和电子结构,认为氧的释放是形成材料结构缺陷、导致材料的结构由层状向尖晶石状转变、加剧阳离子混排的主要原因,并且认为材料晶体中这种相互作用在充放电电压平台处更为剧烈。Yang 等^[66] 在

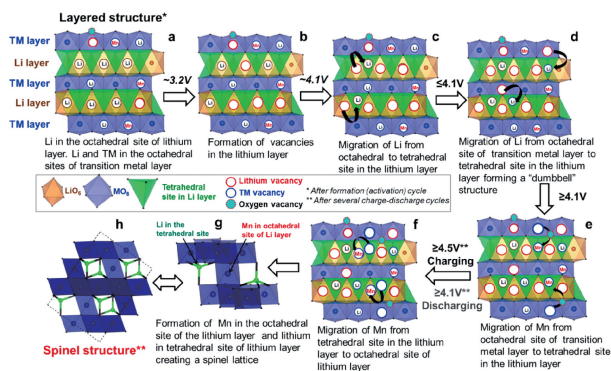


图 4 富锂层状正极材料在循环过程中结构的变化机理^[60]

Fig. 4 The mechanism of the lithium-rich layered cathode materials change during the cycle^[60]

$\text{Li}_2\text{Ru}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_3$ 预锂化过程中建模,发现预锂化过程中会形成大量的晶界(纳米级的微观结构缺陷),会大大加速氧的损失和电压的衰减,缺陷(如纳米级晶界)和氧释放形成正反馈回路,彼此在循环过程中相互促进,共同加速过渡金属离子的还原和材料结构的尖晶石化。他们又通过扫描透射电镜电子能量损失谱 (STEM-EELS),发现氧的释放会使材料暴露更多的表面,在材料内部形成较大的空隙,导致微观结构的缺陷,这种缺陷又进一步促进了氧气损失,从而加速材料表面结构的重构^[62]。

以上研究结果清楚地说明了富锂锰基层正极材料在电化学循环过程中氧释放、结构缺陷、材料结构的尖晶石化和过渡金属离子还原之间相互促进、相互影响的关系,以及正极材料在循环过程中电化学性能不断衰减的机制,为寻找出提升正极材料的循环稳定性、抑制电压衰减的路径提供了有价值的指导。

3 掺杂提升富锂锰基层状正极材料的循环稳定性

离子掺杂是材料改性的常用方法之一,很多研究已表明在富锂层状正极材料中进行离子掺杂能够很好地稳定晶体结构,并在抑制晶格中氧的释放、扩大过渡金属层中(003)晶面间距等方面也有较好的作用。在富锂层状正极材料的不同位置掺杂,对于材料的电化学性能有不同影响,本文从锂(Li)层掺杂、过渡金属(TM)层掺杂和氧(O)位掺杂三个方面综述了离子掺杂在近期富锂层状材料方面的研究进展。

3.1 锂(Li)位掺杂

Liu 等^[67] 把铈离子掺杂到富锂锰基层正极材料表

面的锂层,利用更加强力的 Nb—O 键将材料表面及表面附近的 O-TM(Li)-O 层绑定成一个整体,在提升材料倍率性能的同时又提升了材料在循环过程中的稳定性,改性后的材料展现出了优异的电化学性能。Guo 等^[68]研究了梯度掺杂钠离子对富锂正极材料的影响。他们利用熔融盐法把 Na⁺掺入了材料表面,利用 XPS 确认了 Na⁺存在于材料的表层中,并随着探测深度的增加 Na 1s 处的强度随之减小,证明了 Na⁺在材料表面到内部的梯度分布。通过 XRD 图谱他们发现,掺杂后材料的 (003) 峰和 (104) 峰都转移到了更小的角度,这意味着 Li 层间距的扩大,更易于 Li⁺的脱嵌。通过图 5 可以看出,Na⁺梯度掺杂的正极材料(SLR)相比于未改性的正极材料(PLR)在放电比容量、倍率性能和循环稳定性方面的表现更为优异。Chen 等^[69]研究了 Ti⁴⁺部分取代 Li⁺对 0.5Li₂MnO₃·0.5LiNi_{1/3}Co_{1/3}Mn_{1/3}O₂ 正极材料的影响。他们通过 XRD 精修发现,随着掺杂 Ti⁴⁺的增多, Li₂O 层间距增加。在 0.2 C 倍率下,改

性后的材料首次放电比容高达 320 mAh·g⁻¹,循环 300 圈后,其放电比容量保留率为 71%;在 5 C 高倍率下,其放电比容量仍有 136 mAh·g⁻¹,而未掺杂的仅有 89 mAh·g⁻¹。他们根据结构特征和第一性原理解释了改性后材料电化学性能得到大幅提升的原因;Ti⁴⁺掺杂可扩大 Li₂O 的层间距以及提高氧化物的电导率,而这些变化有助于提高材料表面离子和电荷的传输速率进而提高材料的倍率性能。

3.2 过渡金属(TM)位掺杂

结合上述对富锂锰基层状正极材料的结构演变及衰减机理的研究,我们容易知道这种材料在循环过程中容量急剧下降、电压平台衰减过快的原因之一是过渡金属(TM)离子不断向锂层迁移,破坏了材料的层状结构,使之向尖晶石结构转变。因此,选择合适的掺杂离子取代过渡金属离子,增加迁移的势垒,对于提高富锂材料在循环过程中的稳定性具有十分重要的意义。Jin 等^[70]采用铝离子掺杂富锂锰基层状正极材料,掺杂后材料的电化学性能得到了极大的提升,其在 0.1 C 的电流密度下,放电比容量达到 323.7 mAh·g⁻¹,在 20 C 的超高倍率下,材料的放电比容量仍有 120 mAh·g⁻¹,同时材料的循环稳定性也得到了明显提升,他们把电化学性能得到提升归功于铝离子掺杂后在材料表面形成的尖晶石-层状的异质结构,这种异质结构在稳定体系结构的同时也提高了材料的电子电导率。Wu 等^[71]研究了镱元素在过渡金属层中的掺杂量对 Li_{1.2}Mn_{0.54}Ni_{0.13}Co_{0.13-x}Yb_xO₂ 的影响。研究表明,由于 Yb—O 的结合能大于 M—O(M=Mn, Ni, Co)的结合能,适宜 Yb 离子(x ≤ 0.005)的掺杂可以稳定材料中氧的堆积,提升材料在 Li⁺脱嵌过程中的稳定性,此外,镱作为一种多价元素,是电化学反应的活性物质,这些性质有助于提升富锂锰基正极材料的稳定性和电化学活性。但因为稀土元素和过渡金属元素的离子半径相差较大,过量的掺杂(x > 0.005)会导致 Yb 离子从过渡金属层迁入到 Li 层中,并在材料表面形成电化学惰性的 Yb₂O₃,阻碍 Li⁺的迁移,从而使得材料的电化学性能急剧恶化。

3.3 氧(O)位掺杂

我们已经知道,当富锂锰基正极材料的充电电压高于 4.45 V 时,阴离子参加到电池的电化学反应中实现电荷补偿,会出现部分氧在晶格中不可逆脱出,对材料的表层结构造成破坏。因此,在氧位掺杂来抑制氧的析出,对于提高材料的可逆循环能力具有十分重要的作用。F 元素和 O 元素同周期,原子

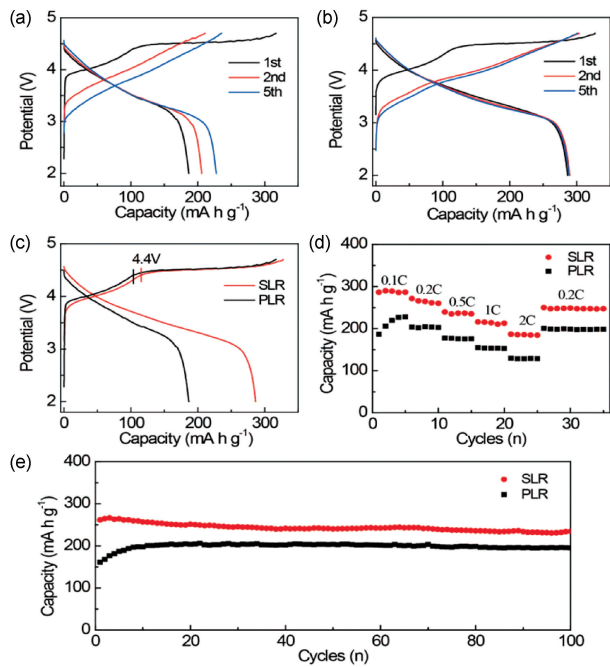


图 5 (a,b)在 0.1 C 下,未改性的正极材料(PLR)和改性后的正极材料(SLR)的充放电曲线;(c,e)在 0.2 C 下,PLR 和 SLR 的充放电曲线和循环性能图;(d) PLR 和 SLR 的倍率性能图^[68]

Fig. 5 (a, b) The charge-discharge curves of the unmodified anode material (PLR) and modified anode material (SLR) at 0.1 C, respectively. (c, e) the charge-discharge curves and cycling stability tested at 0.2 C and (d) rate performance of PLR and SLR^[68]

半径接近,并且由于 F—M (M 表示过渡金属) 的键能比 O—M 拥有的键能更高,因此常被用作掺杂元素来取代材料中的 O。Xie 等^[72]通过 M—F 键部分取代 M—O 键得到富锂正极材料 $\text{Li}[\text{Li}_{0.133}\text{Mn}_{0.467}\text{Ni}_{0.2}\text{Co}_{0.2}]\text{O}_{1.95}\text{F}_{0.05}$ 。恒流充放电测试结果显示,掺杂后的材料在 0.1 C 电流密度下循环 100 圈后容量保有率仍有 92%,材料优异的稳定性可归功于 F 的掺杂可抑制 Mn 离子在充放电过程中的还原,减少在首圈充电过程中氧在高压区对正极材料容量的贡献,从而减少由于氧释放导致材料结构的转变。Chen 等^[73]以 S 元素部分取代 O 元素,制得富锂正极材料 $\text{Li}_{1.2}\text{Mn}_{0.6}\text{Ni}_{0.2}\text{O}_{1.97}\text{S}_{0.03}$,恒流充放电结果显示,改性后的材料首圈库仑效率高达 96.06%,在 5 C 高倍率下,可逆放电容量仍有 $117 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ 。他们通过 VASP 理论计算发现,未经 S 元素掺杂的正极材料脱出和嵌入 Li^+ 所需能量相差 259.21 eV,而掺杂后的正极材料脱出和嵌入 Li^+ 所需能量接近,分别为 -1132.14 eV 和 -1122.78 eV,说明 S 元素的掺杂可平衡锂离子的嵌入和脱嵌的能量,从而提升正极材料在电化学反应过程中的结构稳定性。

综上所述可以看出,不同位置的掺杂对富锂锰基层状的改性机制有所不同,在 TM 位置掺杂取代过渡金属离子,通过增加过渡金属离子向锂层迁移的势垒,抑制材料在循环过程中的晶型转变;在 Li 层掺杂可以改变锂层 (003) 晶面的间距,扩展锂离子传输通道,对于提高富锂层状材料的倍率性能具有十分显著的作用;而且在 O 位掺杂可以抑制高电压下氧的脱出,减少氧空穴的生成,从而抑制材料在循环过程中晶体结构的相变提升材料的循环稳定性。此外,利用阳离子和阴离子在不同点位的掺杂被称为共掺杂,是提高富锂层状材料结构稳定性的另一种策略,在最近的一些工作中已经使用^[74, 75],应进一步探索。

4 表面修饰提升富锂锰基层状正极材料循环稳定性

由于富锂锰基层正极材料需要高的操作电压 (over 4.6 V vs Li^+/Li^0) 以激活 Li_2MnO_3 组分,而这一电压已超过了大多数有机电解质的电化学稳定窗口而造成电解液分解,加速正极材料与电解液接触面上的副反应,使得正极材料表面的 SEI 膜逐渐变厚导致电池的阻抗快速增加,其可见的结果就是在电化学循环过程中容量的不断衰减和工作电压平台的下降。通过上述电极材料在循环过程中材料组

成、微观结构的演变,我们也知道了氧释放、材料的结构缺陷、晶体结构转变与电压衰减之间的关系,这些阐述都指出了维护材料良好结晶度和保护富锂层状材料表面结构的重要性,接下来我们主要以表面包覆去加强正极材料与电解液接触面的强度以对抗锂电池在电化学和物理上的疲劳以及利用材料的表面处理去减少材料在循环过程中氧的释放两方面的研究进展展开阐述。

4.1 表面包覆

表面包覆通过提供保护层来避免电解液与活性材料的直接接触,缓解高电压下电解液对活性材料的侵蚀,抑制 SEI 膜增厚而阻碍 Li^+ 的传输,从而提高材料的循环稳定性和倍率性能。不同的修饰介质对富锂层状正极材料性能的影响不同,如修饰层、修饰层与活性材料的界面传输 Li^+ 的速率的快慢、电导率的高低可决定材料倍率性能的好坏。如果修饰层材料和活性材料之间晶格不匹配,在长时间的循环中还可能会导致主、客体分离,恶化循环性能。目前已有大量表面包覆的研究报道,主要涉及的包覆材料包括:碳材料、金属氧化物、氟化物、磷酸盐等,这些材料的包覆都已被证明对于改善富锂层状正极材料的电化学性能有明显作用。

4.1.1 碳材料包覆

富锂锰基层正极材料中因 Li_2MnO_3 相中 Mn^{4+} 的绝缘性,导致了正极材料和电解液界面之间有较大的传输阻力,而且伴随着材料中浓差极化等不良因素,导致了其倍率性能较差^[76, 77]。碳材料是目前研究最多的一类包覆物质,用碳材料对富锂正极材料表面进行改性,既可提升材料的导电性,又可以作为保护层稳定材料的表层结构。现有的碳包覆工艺一般是先让有机物附着在正极材料表面,然后在合适温度下对有机物进行碳化处理。Yoon 等^[78]通过柠檬酸碳化成功地在 $\text{Li}[\text{Li}_{0.2}\text{Ni}_{0.16}\text{Mn}_{0.56}\text{Co}_{0.08}]\text{O}_2$ 材料表面进行了碳包覆,示意图如图 6,利用碳化过程形成的氧空位层和碳包覆层的协同作用,可抑制氧析出反应,从而提高材料在循环过程中的稳定性;Wei 等^[79]通过一种基于仿生涂层原位同步碳化还原工艺制备了具备层状材料@尖晶石相@碳纳米涂层的异质结构富锂正极材料,材料的尖晶石相可以提供三维锂离子快速扩散通道,碳纳米涂层又可以让材料具有高的导电性,该材料也表现出了优异的电化学性能,放电容量为 $334.5 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ 。Zheng 等^[80]用还原石墨烯 (RGO) 纳米片包覆富锂层状正极材料,3D 石墨烯具有高的导电性,且包覆后的材

料具有高的比表面积,缩短了锂离子扩散路径、加快了锂离子扩散速率从而提高了材料的倍率性能和循环稳定性。

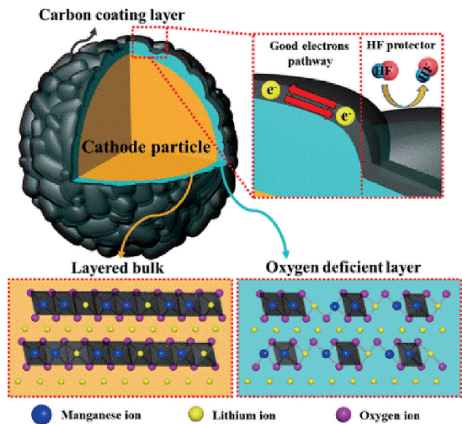


图 6 碳包覆示意图^[78]
Fig.6 Illustration of the C-coating^[78]

4. 1. 2 氧/氟化物包覆

氧化物通常具有良好的稳定性,适量的氧化物包覆层可加强正极材料与电解液接触面的强度,抑制氧流失和材料结构的转变;而氟化物又因不会和电解液中的 HF 反应,使用氟化物包覆可阻止高电压下电解液对活性材料的腐蚀,这两种包覆材料对提升富锂正极材料的稳定性都有一定的积极意义。Zheng 等^[81]用 Al_2O_3 包覆富锂层状正极材料,他们通过透射电镜 (TEM) 发现在 $\text{Li}_{1.256}\text{Ni}_{0.198}\text{Co}_{0.082}\text{Mn}_{0.698}\text{O}_{2.5}$ 材料表面形成了尖晶石- Al_2O_3 界面层,尖晶石相的 3D 孔道可加快 Li^+ 的迁移速率,提高了材料的倍率性能,在 5 C 的电流密度下材料的放电容量由 $123\text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ 提高到了 $189\text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$,且 Al_2O_3 可有效清除高电压下电解液产生的 HF,缓解电解液对活性材料的腐蚀,包覆后的材料在 1 C 的电流密度下循环 60 圈的容量保有率高达 95.2%。Zhu 等^[82]在富锂材料表面包覆了一层 AlF_3 薄膜,恒流充放电测试表明材料的循环性能得到了明显的提升,在 0.5 C 下循环 50 圈后容量的保有率提升了约 10%,为 90.7%,通过电化学阻抗谱 (EIS) 测试表明,在充放电过程中 AlF_3 涂层可阻止活性物质与电解液的直接接触而抑制阻抗的增加。

4. 1. 3 AlPO_4 材料包覆

AlPO_4 材料中 PO_4^{3-} 对 Al^{3+} 强的电负性可以很好地阻止电解液与活性材料之间的界面反应,而且氧化物与 PO_4^{3-} 相结合具有良好的热稳定性^[83, 84],这决定了磷酸盐是一种很好的包覆介质。Xie 等^[85]

利用原位分散过程成功地在 $\text{Li}_{1.15}\text{Ni}_{0.7}\text{Co}_{0.11}\text{Mn}_{0.57}\text{O}_2$ 材料表面上包覆上了一层 AlPO_4 纳米层,并通过 SEM、XPS 等手段对比了 $\text{Li}_{1.15}\text{Ni}_{0.7}\text{Co}_{0.11}\text{Mn}_{0.57}\text{O}_2$ 和 $\text{Li}_{1.15}\text{Ni}_{0.7}\text{Co}_{0.11}\text{Mn}_{0.57}\text{O}_2@ \text{AlPO}_4$ 循环前和循环 50 圈后正极材料表面状况,证实了包覆 AlPO_4 确实能有效阻止电解液与活性材料的副反应,从而提高材料的循环性能。Sun 等^[86]通过原子层沉积法 (ALD) 成功地在富锂层状正极材料表面镀上了一层 AlPO_4 ,他们发现在原子层沉积过程中 C2/m 的 Li_2MnO_3 相由层状结构转变为尖晶石结构,这种结构的转变有效抑制了 O 的释放,提高了材料的首圈库仑效率,也使得材料具有更加优良的循环稳定性。

4. 2 表面处理

由于富锂锰基正极材料在循环过程中会有晶格氧的释放,这会加速过渡金属离子的还原和材料结构的尖晶石化,恶化材料的循环性能。为了提高阴离子在电化学反应过程中的可逆性,抑制富锂锰基正极材料在充电过程中氧气的生成,可通过新颖的气-固界面反应在富锂层状正极氧化物的表面引入氧空位以降低氧气分压,从而抑制氧气的生成,提高材料的可逆放电容量,缓解工作电压平台的衰减^[87~89]。Erickson 等^[90]利用氨气热处理对 $0.35\text{Li}_2\text{MnO}_3\cdot0.65\text{LiNi}_{0.35}\text{Mn}_{0.45}\text{Co}_{0.20}\text{O}_2$ 表面进行修饰。通过恒流充放电测试发现,在 400 °C 氨气中处理 2 h 的材料与未经氨气热处理的材料相比,在 60 个循环周期内,平均每圈容量衰减降低了 $0.17\text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ 。他们利用热重-质谱联用技术对比了在相同温度下纯氮气对材料的热处理,得出了利用氨气热处理可去除富锂正极材料中 1% 的氧的结论,而且由于氨气和氧化物的反应,还会在材料表面形成一层具有氧空位的尖晶石相,该相可为 Li^+ 的传输提供 3D 通道,从而提升材料的电化学性能。Qiu 等^[91]通过把富锂正极材料与碳酸氢铵置于氩气氛围的手套箱中在 200 °C 下处理 10 h,然后除去材料表面的碳酸根 (GSIR 处理),成功地在正极材料表面制得了一层均匀的氧空位。经过 GSIR 处理后的正极材料在 0.5 C 和 1 C 的电流密度下,首圈放电比容量分别为 $306\text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ 和 $280.9\text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$,相比于未经 GSIR 处理的正极材料的首圈放电比容量分别提高了 19 和 11.9 $\text{mAh}\cdot\text{g}^{-1}$;在 0.5 C 和 1 C 倍率下循环 100 次后,经过 GSIR 处理的正极材料容量保有率分别为 94.7% 和 93.3%,相比于未经 GSIR 处理的正极材料容量保有率提高了 17% 和 27.8%,这表明对富锂锰基正极材料进行氧空位修饰能显著改善材料的循环性能。

5 联合改性机制

通过上述关于提升富锂正极材料循环过程中稳定性的研究进展,可以看出单一手段改性后的材料电化学性能均有所提升,但无论是掺杂还是表面修饰本身都不能彻底扫除富锂正极材料商业化的全部障碍。通过掺杂手段,把离子掺杂到富锂锰基正极材料的晶格中,虽然可以提升正极材料在高氧化状态下晶体结构的稳定性和 Li^+ 的传输速率,但增大了正极材料的晶格缺陷,在 4.8 V 高的充电截止电压下,活性材料与电解液的副反应加剧。表面修饰通过抑制材料表层的破坏和隔绝电解液在高电压下对材料的侵蚀而提高材料的化学稳定性和热稳定性,但常规的表面修饰不能从根本上解决富锂锰基正极材料在长循环过程中结构相变的问题。为使这类材料真正满足商业化需求,我们基于离子掺杂、表面修饰各自存在的优缺点,认为离子掺杂和表面修饰相结合的联合改性机制比单一的改性机制更具优势,而该机制最近也得到了报道。Liu 等^[92]利用溶胶凝胶法成功地对富锂锰基正极材料 $\text{Li}_{1.2}\text{Mn}_{0.54}\text{Ni}_{0.13}\text{Co}_{0.13}\text{O}_2$ 进行了氟掺杂碳包覆,改性后的正极材料兼具良好的倍率性能(在 0.5、1、5、10 C 的放电比容量分别为 236.6、218.9、182.9 和 108.6 $\text{mAh}\cdot\text{g}^{-1}$)和超高的循环稳定性(在 5 C 循环 500 圈后容量保有率高达 88.5%),他们认为这种优异的电化学性能归功于材料表面碳包覆层和 $\text{Mn}-\text{F}$ 键的联合作用,该改性策略可有效增加正极材料的电子导电性和结构稳定性。Wang 等^[93]利用 Mo^{6+} 掺杂和 ZrF_4 包覆共修饰工艺对富锂锰基正极材料进行改性,他们认

为 ZrF_4 包覆层可有效降低活性材料在高电压下活性材料与电解液之间的副反应,而更强的 $\text{Mo}-\text{O}$ 键可显著提高正极材料在高氧化状态下晶体结构稳定性和热稳定性。以上研究都是从内(体相)到外(表面)对正极材料进行修饰,改性后的正极材料在循环性能和倍率性能上也展现出了比单一改性手段更加显著的提升效果(见表 1)。但值得注意的是,对于该联合改性机制研究尚在起步阶段,现有的研究主要集中在探讨体相掺杂的元素和包覆物质在电化学循环中分别扮演什么角色,对于这两者之间的协同作用缺乏系统研究。

6 结论与展望

综上所述,富锂锰基正极材料的高容量来源于 Li_2MnO_3 组分的活化,但该活化过程伴随着晶格氧释放、结构缺陷的生成及材料结构的不可逆转变,从而导致了正极材料的电化学性能在长循环过程中不断衰减。结合近些年来国内外进行的大量研究工作,我们发现利用体相掺杂和表面修饰能延缓材料微观结构的转变,在一定程度上抑制正极材料电化学性能的衰减,但无论是掺杂还是表面修饰本身都不能彻底扫除富锂正极材料产业化的全部障碍。为使得这类正极材料满足商业化要求,我们基于离子掺杂、表面修饰各自存在的优缺点,认为离子掺杂和表面修饰相结合的联合改性机制比单一的改性机制更具优势,相信通过对此联合机制的系统研究,富锂锰基正极材料在长循环过程中电压衰减、循环性能不佳等问题均能得到明显改善,同时我们也认为此联合改性机制极可能是未来电池材料改性发展方向之一。

表 1 近年来关于富锂锰基正极材料改性策略的代表性研究工作及其相关材料的主要电化学性能
Table 1 Electrochemical performance of typical modification research works about lithium-rich manganese-based layered cathode materials in recent years

Molecular formula	Classification	Electrochemical property		ref
		Capacity retention	Rate capacity ($\text{mAh}\cdot\text{g}^{-1}$)	
$\text{Li}_{1.2}\text{Mn}_{0.54}\text{Ni}_{0.13}\text{Co}_{0.13}\text{O}_2$	Li site doping	76%→95% (100 cycles)	180→210 at 500 $\text{mA}\cdot\text{g}^{-1}$	67
$\text{Li}_{1.2}\text{Mn}_{0.54}\text{Ni}_{0.13}\text{Co}_{0.13}\text{O}_2$	Li site doping	65%→71% (300 cycles)	81→136 at 1500 $\text{mA}\cdot\text{g}^{-1}$	69
$\text{Li}_{1.5}\text{Mn}_{0.675}\text{Ni}_{0.1675}\text{Co}_{0.1675}\text{O}_2$	TM site doping	78%→82% (150 cycles)	65→120 at 5000 $\text{mA}\cdot\text{g}^{-1}$	70
$\text{Li}_{1.133}\text{Mn}_{0.467}\text{Ni}_{0.2}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$	O site doping	83%→97% (50 cycles)	212→236 at 25 $\text{mA}\cdot\text{g}^{-1}$	72
$0.33\text{Li}_2\text{MnO}_3\cdot0.67\text{Li}$	C-coating	50%→69% (50 cycles)	75→234 at 2500 $\text{mA}\cdot\text{g}^{-1}$	79
$[\text{Mn}_{1/3}\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}]\text{O}_2$				
$\text{Li}_{1.256}\text{Ni}_{0.198}\text{Co}_{0.082}\text{Mn}_{0.689}\text{O}_{2.25}$	Al_2O_3 -coating	82%→95% (60 cycles)	123→189 at 250 $\text{mA}\cdot\text{g}^{-1}$	81
$\text{Li}_{1.3}\text{Mn}_{4/6}\text{Ni}_{1/6}\text{Co}_{1/6}\text{O}_{2.4}$	AlF_3 -coating	81%→91% (50 cycles)	53→80 at 1250 $\text{mA}\cdot\text{g}^{-1}$	82
$\text{Li}_{1.15}\text{Ni}_{0.7}\text{Co}_{0.11}\text{Mn}_{0.57}\text{O}_2$	AlPO_4 -coating	85%→90% (100 cycles)	198→202 at 250 $\text{mA}\cdot\text{g}^{-1}$	85
$0.35\text{Li}_2\text{MnO}_3\cdot0.65\text{Li}$	NH_3 heat treatment	89%→94% (60 cycles)	163→183 at 1000 $\text{mA}\cdot\text{g}^{-1}$	90
$\text{Ni}_{0.35}\text{Mn}_{0.45}\text{Co}_{0.20}\text{O}_2$				
$\text{Li}_{1.2}\text{Mn}_{0.54}\text{Ni}_{0.13}\text{Co}_{0.13}\text{O}_2$	C-coating & F-doping	57%→89% (500 cycles)	33.3→108.6 at 2500 $\text{mA}\cdot\text{g}^{-1}$	92
$\text{Li}_{1.20}\text{Mn}_{0.54}\text{Ni}_{0.13}\text{Co}_{0.13}\text{O}_2$	ZrF_4 -coating & Mo-Doping	87%→92% (100 cycles)	95.2→117.1 at 1250 $\text{mA}\cdot\text{g}^{-1}$	93

参 考 文 献

[1] Ji M, Xu Y, Zhao Z, Zhang H, Liu D, Zhao C, Qian X, Zhao C. J. Power Sources, 2014, 263: 296.

[2] Cao Y, Li M, Lu J, Liu J, Amine K. Nat. Nanotech., 2019, 14: 200.

[3] Yuan L X, Wang Z H, Zhang W X, Hu X L, Chen J T, Huang Y H, Goodenough J B. Energ. Environ. Sci., 2011, 4: 269.

[4] Yu S H, Feng X, Zhang N, Seok J, Abruna H D. Acc. Chem. Res., 2018, 51: 273.

[5] Kim T, Song W, Son D Y, Ono L K, Qi Y. J. Mater. Chem. A, 2019, 7: 2942.

[6] Thackeray M M, Kang S H, Johnson C S, Vaughey J T, Benedek R, Hackney S A. J. Mater. Chem., 2007, 17: 3112.

[7] Rozier P, Tarascon J M. J. Electrochem. Soc., 2015, 162: A2490.

[8] Manthiram A, Knight J C, Myung S T, Oh S M, Sun Y K. Adv. Energy Mater., 2016, 6.

[9] Shi J L, Xiao D D, Ge M, Yu X, Chu Y, Huang X, Zhang X D, Yin Y X, Yang X Q, Guo Y G, Gu L, Wan L. J. Adv. Mater., 2018, 30.

[10] Ito A, Li D, Sato Y, Arao M, Watanabe M, Hatano M, Horie H, Ohsawa Y. J. Power Sources, 2010, 195: 567.

[11] Gu M, Belharouak I, Zheng J, Wu H, Xiao J, Genc A, Amine K, Thevuthasan S, Baer D R, Zhang J G, Browning N D, Liu J, Wang C. ACS Nano, 2013, 7: 760.

[12] Gauthier M, Carney T J, Grimaud A, Giordano L, Pour N, Chang H H, Fenning D P, Lux S F, Paschos O, Bauer C, Magia F, Lupart S, Lamp P, Shao-Horn Y. J. Phys. Chem. Lett., 2015, 6: 4653.

[13] Sathiya M, Abakumov A M, Foix D, Rousse G, Ramesha K, Saubanere M, Doublet M L, Vezin H, Laisa C P, Prakash A S, Gonbeau D, VanTendeloo G, Tarascon J M. Nature Mater., 2015, 14: 230.

[14] Yu H, Zhou H. J. Phys. Chem. Lett., 2013, 4: 1268.

[15] Thackeray M M, de Kock A, Rossouw M H, Liles D, Bittihn R, Hoge D. J. Electrochem. Soc., 1992, 139: 363.

[16] Rossouw M H, Liles D C, Thackeray M M. J. Solid State Chem., 1993, 104: 464.

[17] Numata K, Sakaki C, Yamanaka S. Chem. Lett., 1997, 725.

[18] Numata K, Sakaki C, Yamanaka S. Solid State Ionics, 1999, 117: 257.

[19] Kalyani P, Chitra S, Mohan T, Gopukumar S. J. Power Sources, 1999, 80: 103.

[20] Johnson C S, Kim J S, Lefief C, Li N, Vaughey J T, Thackeray M M. Electrochem. Commun., 2004, 6: 1085.

[21] Jeom-Soo K, Johnson C S, Vaughey J T, Thackeray M M, Hackney S A, Wonsub Y, Grey C P. Chem. Mater., 2004, 16: 1996.

[22] Thackeray M M, Johnson C S, Vaughey J T, Li N, Hackney S A. J. Mater. Chem., 2005, 15: 2257.

[23] Park C W, Kim S H, Mangani I R, Lee J H, Boo S, Kim J. Mater. Res. Bull., 2007, 42: 1374.

[24] Guo X J, Li Y X, Zheng M, Zheng J M, Li J, Gong Z L, Yang Y. J. Power Sources, 2008, 184: 414.

[25] Jacob C, Jian J, Zhu Y, Su Q, Wang H. J. Mater. Chem. A, 2014, 2: 2283.

[26] Yu H, Ishikawa R, So Y G, Shibata N, Kudo T, Zhou H, Ikumura Y. Angew. Chem. Int. Ed. Engl., 2013, 52: 5969.

[27] Huang Z D, Liu X M, Zhang B, Oh S W, Ma P C, Kim J K. Scripta Mater., 2011, 64: 122.

[28] Boulineau A, Croguennec L, Delmas C, Weill F. Chem. Mater., 2009, 21: 4216.

[29] Choi J W, Aurbach D. Nature Rev. Materials, 2016, 1.

[30] Jarvis K A, Deng Z, Allard L F, Manthiram A, Ferreira P J. J. Mater. Chem., 2012, 22: 11550.

[31] Jarvis K A, Deng Z, Allard L F, Manthiram A, Ferreira P J. Chem. Mater., 2011, 23: 3614.

[32] Thackeray M M, Kang S H, Johnson C S, Vaughey J T, Hackney S A. Electrochem. Commun., 2006, 8: 1531.

[33] Thackeray M M, Kang S H, Johnson C S, Vaughey J T, Benedek R, Hackney S A. J. Mater. Chem., 2007, 17.

[34] Yu H, Kim H, Wang Y, He P, Asakura D, Nakamura Y, Zhou H. PCCP, 2012, 14: 6584.

[35] Mohanty D, Huq A, Payzant E A, Sefat A S, Li J, Abraham D P, Wood D L, III, Daniel C. Chem. Mater., 2013, 25: 4064.

[36] Lu Z H, Chen Z H, Dahn J R. Chem. Materials, 2003, 15: 3214.

[37] Johnson C S, Kim J S, Kropf A J, Kahaian A J, Vaughey J T, Fransson L M L, Edstrom K, Thackeray M M. Chem. Mater., 2003, 15: 2313.

[38] Yabuuchi N, Yoshii K, Myung S T, Nakai I, Komaba S. J. Am. Chem. Soc., 2011, 133: 4404.

[39] Genevois C, Koga H, Croguennec L, Menetrier M, Delmas C, Weill F. J. Phys. Chem. C, 2015, 119: 75.

[40] Assat G, Tarascon J M. Nature Energy, 2018, 3: 373.

[41] Sharifi-Asl S, Lu J, Amine K, Shahbazian-Yassar R. Adv. Energy Mater., 2019, 9.

[42] Qiu B, Zhang M, Xia Y, Liu Z, Meng Y S. Chem. Mater., 2017, 29: 908.

[43] Pearce P E, Perez A J, Rousse G, Saubanere M, Batuk D, Foix D, McCalla E, Abakumov A M, Van Tendeloo G, Doublet M L, Tarascon J M. Nature Mater., 2017, 16: 580.

[44] Saubanere M, McCalla E, Tarascon J M, Doublet M L. Energ. Environ. Sci., 2016, 9: 984.

[45] Wu Y, Ma C, Yang J, Li Z, Allard L F, Liang C, Chi M. J. Mater. Chem. A, 2015, 3: 5385.

[46] Kim J H, Sun Y K. J. Power Sources, 2003, 119: 166.

[47] Hong Y S, Park Y J, Ryu K S, Chang S H, Kim M G. J. Mater. Chem., 2004, 14: 1424.

[48] Nayak P K, Grinblat J, Levi M, Markovsky B, Aurbach D. J. Electrochem. Soc., 2014, 161: A1534.

[49] Zhu Z, Kushima A, Yin Z, Qi L, Amine K, Lu J, Li J. Nature Energy, 2016, 1.

[50] Seo D H, Lee J, Urban A, Malik R, Kang S, Ceder G. Nature

- Chem., 2016, 8: 692.
- [51] McCalla E, Abakumov A M, Saubanere M, Foix D, Berg E J, Rousse G, Doublet M L, Gonbeau D, Novak P, Van Tendeloo G, Dominko R, Tarascon J M. *Science*, 2015, 350: 1516.
 - [52] Assat G, Iadecola A, Delacourt C, Dedryvere R, Tarascon J M. *Chem. Mater.*, 2017, 29: 9714.
 - [53] Assat G, Iadecola A, Foix D, Dedryvere R, Tarascon J M. *ACS Energy Lett.*, 2018, 3: 2721.
 - [54] Hu S, Li Y, Chen Y, Peng J, Zhou T, Pang W K, Didier C, Peterson V K, Wang H, Li Q, Guo Z. *Adv. Energy Mater.*, 2019, 9.
 - [55] Sun Z, Xu L, Dong C, Zhang H, Zhang M, Ma Y, Liu Y, Li Z, Zhou Y, Han Y, Chen Y. *Nano Energy*, 2019, 63.
 - [56] Yan P, Zheng J, Tang Z K, Devaraj A, Chen G, Amine K, Zhang J G, Liu L M, Wang C. *Nature Nanotechnol.*, 2019, 14: 602.
 - [57] Zhang X, Meng X, Elam J W, Belharouak I. *Solid State Ionics*, 2014, 268: 231.
 - [58] Qian D, Xu B, Chi M, Meng Y S. *PCCP*, 2014, 16: 14665.
 - [59] Xu B, Fell C R, Chi M, Meng Y S. *Energ. Environ. Sci.*, 2011, 4: 2223.
 - [60] Mohanty D, Li J, Abraham D P, Huq A, Payzant E A, Wood D L, III, Daniel C. *Chem. Mater.*, 2014, 26: 6272.
 - [61] Zheng J, Shi W, Gu M, Xiao J, Zuo P, Wang C, Zhang J G. *J. Electrochem. Soc.*, 2013, 160: A2212.
 - [62] Hu E, Yu X, Lin R, Bi X, Lu J, Bak S, Nam K W, Xin H L, Jaye C, Fischer D A, Amine K, Yang X Q. *Nature Energy*, 2018, 3: 690.
 - [63] Li W, Song B, Manthiram A. *Chem. Soc. Rev.*, 2017, 46: 3006.
 - [64] Zheng J, Myeong S, Cho W, Yan P, Xiao J, Wang C, Cho J, Zhang J G. *Adv. Energy Mater.*, 2017, 7.
 - [65] Nayak P K, Erickson E M, Schipper F, Penki T R, Munichandraiah N, Adelhelm P, Sclar H, Amalraj F, Markovsky B, Aurbach D. *Adv. Energy Mater.*, 2018, 8.
 - [66] Hu E, Lyu Y, Xin H L, Liu J, Han L, Bak S M, Bai J, Yu X, Li H, Yang X Q. *Nano Lett.*, 2016, 16: 5999.
 - [67] Liu S, Liu Z, Shen X, Li W, Gao Y, Banis M N, Li M, Chen K, Zhu L, Yu R, Wang Z, Sun X, Lu G, Kong Q, Bai X, Chen L. *Adv. Energy Mater.*, 2018, 8: 1802105.
 - [68] Qing R P, Shi J L, Xiao D D, Zhang X D, Yin Y X, Zhai Y B, Gu L, Guo Y G. *Adv. Energy Mater.*, 2016, 6.
 - [69] Feng X, Gao Y, Ben L, Yang Z, Wang Z, Chen L. *J. Power Sources*, 2016, 317: 74.
 - [70] Yan W, Xie Y, Jiang J, Sun D, Ma X, Lan Z, Jin Y. *ACS Sustain Chem. Eng.*, 2018, 6: 4625.
 - [71] Bao L, Yang Z, Chen L, Su Y, Lu Y, Li W, Yuan F, Dong J, Fang Y, Ji Z, Chen S, Wu F. *ChemSusChem*, 2019, 12: 2294.
 - [72] Wang Y, Gu H T, Song J H, Feng Z H, Zhou X B, Zhou Y N, Wang K, Xie J Y. *J. Phys. Chem. C*, 2018, 122: 27836.
 - [73] An J, Shi L, Chen G, Li M, Liu H, Yuan S, Chen S, Zhang D. *J. Mater. Chem. A*, 2017, 5: 19738.
 - [74] Ming L, Zhang B, Cao Y, Zhang J F, Wang C H, Wang X W, Li H. *Front. Chem.*, 2018, 6.
 - [75] Guo B, Zhao J, Fan X, Zhang W, Li S, Yang Z, Chen Z, Zhang W. *Electrochim. Acta*, 2017, 236: 171.
 - [76] Li Z, Du F, Bie X, Zhang D, Cai Y, Cui X, Wang C, Chen G, Wei Y. *J. Phys. Chem. C*, 2010, 114: 22751.
 - [77] Kong S, Gong Y, Liu P, Xiao Y, Qi F, Zhao X Z. *Ceram. Int.*, 2019, 45: 13011.
 - [78] Lee H, Lim S B, Kim J Y, Jeong M, Park Y J, Yoon W S. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 2018, 10: 10804.
 - [79] Xia Q, Zhao X, Xu M, Ding Z, Liu J, Chen L, Ivey D G, Wei W. *J. Mater. Chem. A*, 2015, 3: 3995.
 - [80] Ma D, Li Y, Wu M, Deng L, Ren X, Zhang P. *Acta Mater.*, 2016, 112: 11.
 - [81] Li X, Zhang K, Mitlin D, Paek E, Wang M, Jiang F, Huang Y, Yang Z, Gong Y, Gu L, Zhao W, Du Y, Zheng J. *Small*, 2018, 14.
 - [82] Zhu Z, Cai F, Yu J. *Ionics*, 2016, 22: 1353.
 - [83] Cho J, Kim T J, Kim J, Noh M, Park B. *J. Electrochem. Soc.*, 2004, 151: A1899.
 - [84] Padhi A K, Nanjundaswamy K S, Goodenough J B. *J. Electrochem. Soc.*, 1997, 144: 1188.
 - [85] Song J, Wang Y, Feng Z, Zhang X, Wang K, Gu H, Xie J. *ACS Sustain Chem. Eng.*, 2018, 10: 27326.
 - [86] Xiao B, Wang B, Liu J, Kaliyappan K, Sun Q, Liu Y, Dadheech G, Balogh M P, Yang L, Sham T K, Li R, Cai M, Sun X. *Nano Energy*, 2017, 34: 120.
 - [87] Okamoto Y. *J. Electrochem. Soc.*, 2012, 159: A152.
 - [88] Gu M, Genc A, Belharouak I, Wang D, Amine K, Thevuthasan S, Baer D R, Zhang J G, Browning N D, Liu J, Wang C. *Chem. Mater.*, 2013, 25: 2319.
 - [89] Koga H, Croguennec L, Mannesiez P, Menetrier M, Weill F, Bourgeois L, Duttine M, Suard E, Delmas C. *J. Phys. Chem. C*, 2012, 116: 13497.
 - [90] Erickson E M, Sclar H, Schipper F, Liu J, Tian R, Ghanty C, Burstein L, Leifer N, Grinblat J, Talianker M, Shin J Y, Lampert J K, Markovsky B, Frenkel A I, Aurbach D. *Adv. Energy Mater.*, 2017, 7 (18): 1700708. 1.
 - [91] Qiu B, Zhang M, Wu L, Wang J, Xia Y, Qian D, Liu H, Hy S, Chen Y, An K, Zhu Y, Liu Z, Meng Y S. *Nature Communications*, 2016, 7.
 - [92] Zheng F, Deng Q, Zhong W, Ou X, Pan Q, Liu Y, Xiong X, Yang C, Chen Y, Liu M. *ACS Sustain Chem. Eng.*, 2018, 6: 16399.
 - [93] Lu Y, Shi S L, Yang F, Zhang T Y, Niu H Y, Wang T. *J. Alloys Compd.*, 2018, 767: 23.