工程科学学报
Chinese Journal of Engineering

层状富锂锰基正极材料包覆改性的最新进展

张建 李海瑶 梁晨 黄惠 高超

Recent progress in coating modification of layered lithium manganese-rich cathode materials

ZHANG Jian, LI Haiyao, LIANG Chen, HUANG Hui, GAO Chao

引用本文:
张建, 李海瑶, 梁晨, 黄惠, 高超. 层状富锂锰基正极材料包覆改性的最新进展[J]. 工程科学学报, 2024, 46(3): 420–437. doi: 10.13374/j.issn2095–9389.2023.04.18.004
ZHANG Jian, LI Haiyao, LIANG Chen, HUANG Hui, GAO Chao. Recent progress in coating modification of layered lithium manganese–rich cathode materials[J]. *Chinese Journal of Engineering*, 2024, 46(3): 420–437. doi: 10.13374/j.issn2095–9389.2023.04.18.004

在线阅读 View online: https://doi.org/10.13374/j.issn2095–9389.2023.04.18.004

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

前驱体烘干温度对富锂锰基正极材料形貌和电化学性能的影响

Effect of precursor drying temperature on the morphology and electrochemical performance of lithium–rich manganese–based cathode materials

工程科学学报. 2021, 43(8): 1019 https://doi.org/10.13374/j.issn2095–9389.2020.12.31.007

自支撑二维$Ti_3C_2T_x$(MXene)薄膜电化学性能

Electrochemical performance of self–assembled two–dimensional $Ti_3C_2T_x$(MXene) thin films

工程科学学报. 2021, 43(6): 808 https://doi.org/10.13374/j.issn2095–9389.2020.12.05.001

高能量密度锂离子电池层状锰基正极材料研究进展

Comparison on the solid–state desilication kinetics of silicon manganese powder by microwave heating and conventional heating

工程科学学报. 2017, 39(2): 167 https://doi.org/10.13374/j.issn2095–9389.2017.02.001

钢包工作衬用耐火材料的研究现状及最新进展

Current research and latest developments on refractories used as ladle linings

工程科学学报. 2019, 41(6): 695 https://doi.org/10.13374/j.issn2095–9389.2019.06.001

氟化改性硅树脂制备的超疏水涂层防覆冰性能

Anti–icing performance of superhydrophobic coating prepared by modified fluorinated silicone

工程科学学报. 2018, 40(7): 864 https://doi.org/10.13374/j.issn2095–9389.2018.07.013

纯电动车用18650电池的一致性研究

Consistency study on 18650 cells used in electric vehicles

工程科学学报. 2017, 39(1): 107 https://doi.org/10.13374/j.issn2095–9389.2017.01.014

工程科学学报，第 46 卷，第 3 期：420−437，2024 年 3 月
Chinese Journal of Engineering, Vol. 46, No. 3: 420−437, March 2024
https://doi.org/10.13374/j.issn2095-9389.2023.04.18.004; http://cje.ustb.edu.cn

层状富锂锰基正极材料包覆改性的最新进展

张　建[1,2)]，李海瑶[2,3)]，梁　晨[1,2)]，黄　惠[1,2)]，高　超[1,2)]✉

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) 昆明理工大学材料科学与工程学院，昆明 650093

✉通信作者，E-mail: chaogaohit@163.com

摘　要　首先综述了富锂锰基材料的结构和循环过程中存在的问题，然后介绍了富锂锰基正极材料包覆改性研究的最新进展，系统描述了电化学活性材料、非电化学活性材料和导电聚合物等不同种类包覆物质及单层包覆、双层复合包覆和原位包覆等包覆方法在该材料改性领域中的应用，进一步从材料结构、失效机制等角度深入分析了各种包覆改性方法及包覆物质改善富锂锰基材料循环性能的作用机制. 最后，对 $Li_{1.2}Mn_{0.54}Ni_{0.13}Co_{0.13}O_2$ (LMNC) 材料及改性方法等未来发展方向进行了展望.

关键词　富锂锰基正极材料；包覆改性；原位包覆；电化学性能；改性机理

分类号　TG142.71

Recent progress in coating modification of layered lithium manganese-rich cathode materials

ZHANG Jian[1,2)], *LI Haiyao*[2,3)], *LIANG Chen*[1,2)], *HUANG Hui*[1,2)], *GAO Chao*[1,2)]✉

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

2) Metallurgical Electrode Material Engineering Technology Research Center of Yunnan Province, Kunming 650106, China

3) Faculty of Materials Science and Engineering, Kunming University of Science and Technology, Kunming 650093, China

✉Corresponding author, E-mail: chaogaohit@163.com

ABSTRACT　Developing lithium-ion batteries (LIBs) with higher energy densities has been necessary in recent years to satisfy the increasing requirements of the energy storage and conversion fields. The limited performance of LIBs stems from their low available capacities and cycling stability. As one of the most important components of LIBs, the cathode material plays an essential role in determining the energy density and cycling stability of LIBs. Among the cathode materials, lithium-rich manganese-based materials are considered to be promising cathode materials for the next generation. This is due to their high specific capacity (theoretical capacity > 250 $mA\cdot h\cdot g^{-1}$ for 1 Li^+ extraction and approximately 378 $mA\cdot h\cdot g^{-1}$ for 1.2 Li^+ extractions), high energy density (approximately 900 $W\cdot h\cdot kg^{-1}$ *vs* Li metal), and low cost. Despite these advantages, one major weakness of $xLi_2MnO_3\cdot(1-x)\ LiMO_2$ is its intrinsically poor rate capability. This has been recently verified to be associated with the retardation of mass transport of the rearranged surface after activating Li_2MnO_3 at >4.5 V charge. This rearrangement causes a large capacity loss. In addition, these materials exhibit fragile surface properties at high potentials, erosion from the electrolytes, and dissolution of transition metal ions. In addition, the high working voltage not only ensures high energy density but also triggers a side reaction between the electrode material and the electrolyte. This leads to problems such as transition metal dissolution, surface cracks, and laminated structure collapse during the cycling process, limiting the material's commercial application. Surface coating can effectively alleviate the side reactions between the electrode and electrolyte, suppress the dissolution of transition metals, and thus improve the material's coulombic efficiency and cycling stability during cycling.

收稿日期：2023−04−18

基金项目：云南省基础研究计划资助项目（202301AU070038）

Until now, there have been many reports on the surface coating modification of Li-rich manganese-based materials; however, there are few review reports in this field. This paper summarizes the structure and characteristics of Li-rich manganese-based materials and their problems during the cycle process. Furthermore, it introduces the latest progress in the coating modification of Li-rich manganese-based cathode materials and systematically describes the application of different coating materials, such as electrochemically active materials, non-electrochemically active materials, and conductive polymers. Moreover, this study addresses the coating methods of single-layer coating, double-layer composite coating, and in situ coating and further analyzes the failure and enhancement mechanisms of cycling stability of the modification methods and coatings. Finally, a future development direction for $Li_{1.2}Mn_{0.54}Ni_{0.13}Co_{0.13}O_2$ (LMNC) materials and modification methods is envisioned. This result provides a reference for the practical application of Li-rich cathode materials.

KEY WORDS lithium-rich manganese cathode material; coating modification; *in situ* coating; electrochemical properties; modification mechanism

锂离子电池 (Li-ion batteries, LIBs) 具有高能量密度、高功率、循环寿命长、体积小和重量轻等特点[1], 近年来, 电子科技及电动汽车等领域快速发展对锂离子电池的比容量、能量密度、循环稳定性等方面提出了更高要求. 正极材料作为锂离子电池的重要组成部分, 和锂离子电池的能量密度密切相关(占锂离子电池总成本的 42%, 负极约占 12%). 传统正极材料主要包括[2]: 钴酸锂($LiCoO_2$)、镍酸锂($LiNiO_2$)、锰酸锂($LiMn_2O_4$)、磷酸铁锂 ($LiFePO_4$)、锂镍钴锰氧化物($LiNi_{1-x-y}Mn_xCo_yO_2$, NCM) 和锂镍钴铝氧化物($LiNi_{1-x-y}Al_xCo_yO_2$, NCA). 然而, 这些正极材料由于较低的放电电压和比容量难以满足电动汽车(EV)和混合动力汽车(HEV)等领域对锂离子电池高能量密度的需求.

层状富锂正极材料(LMCM)具有成本低、比容量高(>300 $mA\cdot h\cdot g^{-1}$)、能量密度高等优点, 得到了国内外研究学者的广泛关注, 并被视为极具发展前景的正极材料. 然而, 该材料工作过程中电极材料与电解液之间的界面反应及金属离子溶出等问题, 导致的材料较差的循环稳定性, 进而制约了其商业化应用.

层状富锂材料 ($xLi_2MnO_3\cdot(1-x)LiMO_2$) 是锰基电极材料重要的衍生物之一, 该材料具有高比容量和低成本特点, 是一种较具有研究前景的正极材料. 富锂锰基材料具有独特的阴离子氧化还原机制, 该机制不仅贡献了高比容量, 也造成富锂材料晶体结构不稳定、氧损失和过渡金属迁移等, 进而引起循环过程电压和容量衰减、较低的首圈库仑效率和较差的循环性能等问题[3−4]. 目前, 国内外研究者通常采用表面修饰、体相掺杂、形貌结构等改性方法缓解富锂锰基材料循环过程中不可逆氧流失和相变等问题.

在众多改性方法中, 表面包覆能够有效缓解富锂锰基材料表面晶格氧缺失和电解液与电极材料之间的界面反应, 包覆层可以物理阻隔正极材料和电解液, 防止材料表面高价金属阳离子和活性氧物质与电解液反应, 及电解液分解产物腐蚀电极材料. 此外, 包覆层还能将充电生成的活性氧物种限制在材料内部, 防止氧逃逸[5], 进而缓解富锂锰基材料首圈库仑效率低、倍率性能及循环稳定性差等问题. 近年来, 国内外研究者在富锂锰基材料改性领域做了大量的研究工作, 也发表了相关的科技论文和综述性论文. 例如, Cui 等[6] 和 Yang 等[7] 发表的综述均从机理上阐述了 LMCM 存在的问题, 然而关于 LMCM 表面包覆改性领域的系统性、多角度的报道及最新文献总结较少, 影响了研究者对该领域的认知及包覆改性的应用和发展. 因此, 本文从包覆改性作用机理的角度出发, 总结概述了前期研究者在常规包覆、双层包覆和原位包覆等方面的研究工作, 并在此基础上展望了富锂锰基材料未来发展趋势, 为包覆改性的商业化应用提供一定的理论基础和支撑.

1　层状富锂锰基材料的结构与问题

1.1　LMCM 的结构

富锂锰基材料的表达形式主要有以下三种, $Li_{(1+x)}M_{(1-x)}O_2$、$xLi_2MnO_3\cdot(1-x)LiMO_2$ 和 $xLi(Li_{1/3}Mn_{2/3})O_2\cdot(1-x)LiMO_2$, 其中, $xLi_2MnO_3\cdot(1-x)LiMO_2$ (M = Co, Ni, Mn) 是常用的一种表达形式[8]. Li_2MnO_3 和 $LiCoO_2$ 具有同样的层状结构, 是从 $LiTMO_2$ 的 α-$NaFeO_2$ 结构衍生而来, 是最典型的富锂层状氧化物, 但是 Li_2MnO_3 具有 Li、Mn 原子的超结构有序性, 使其晶格对称性有所降低, 故 Li_2MnO_3 属于单斜 C2/m 空间群[9]. Li_2MnO_3 也可以写为 $Li(Li_{1/3}Mn_{2/3})O_2$ 形式, 表明 TM(过渡金属)层中三分之一的位点被锂离子取代, 形成了蜂窝状结构(如图 1(a)

所示)，在该结构中，Li 和 TM 离子占据由氧原子形成的交替立方晶格上的八面体位置，从 [100] 晶向观察的 $LiTMO_2$ 相和 Li_2MnO_3 相晶体结构如图 1(b)所示.

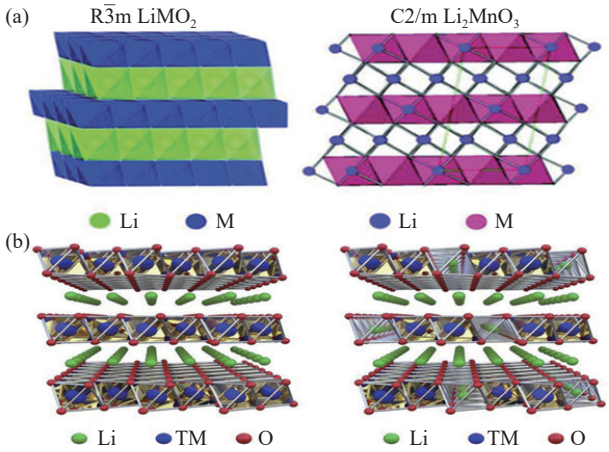

图 1　(a) $xLi_2MnO_3\cdot(1-x)LiMO_2$(M = Mn, Ni, Co, etc., $0 < x < 1$) 固溶体材料的晶体学模型，具有 R$\bar{3}$m 对称性和 C2/m 对称性[6]; (b) 从 [100] 晶向观察的 $LiTMO_2$ 相(空间群: R$\bar{3}$m, TM =Ni、Co 和 Mn)和单斜 Li_2MnO_3 相(空间群: C2/m)的晶体结构[10]

Fig.1　(a) $xLi_2MnO_3\cdot(1-x)$ $LiMO_2$ (M = Mn, Ni, Co, etc., $0 < x < 1$) crystallographic model of the solid solution material with R$\bar{3}$m and C2/m symmetry; (b) crystal structure of the trigonal $LiTMO_2$ phase (space group: R$\bar{3}$m, TM = Ni, Co, and Mn) and the monoclinic Li_2MnO_3 phase (space group: C2/m) viewed from [100] the crystallographic direction[10]

目前，关于富锂锰基材料的晶体结构仍然存在一些争议. 富锂锰基材料是基于单斜晶系 Li_2MnO_3 相和菱方晶系 $LiMO_2$ 相的结构，一些研究者认为 Li_2MnO_3 相和 $LiMO_2$ 相在材料中以固溶体形式存在，而一些研究者认为富锂锰基材料是由两相组成的复合物[11−16]. 其中，支撑富锂锰基材料为固溶体结构的观点：一是主体结构为 R$\bar{3}$m 空间群，多余的锂离子占据过渡金属离子点位[17]，二是固溶体结构为 C2/m 空间群，TM 离子部分加入单斜 Li_2MnO_3 相的 Li 和 Mn 点位[18]，该观点可以帮助理解氧和过渡金属离子的化学环境. Thackeray 等[19] 认为富锂锰基材料的结构是纳米级单斜晶系(C2/m)和菱面体晶系(R$\bar{3}$m)的复合物.

关于富锂锰基材料是固溶体或两相结构的争论，有两点值得思考的地方. 一是材料的组分，常见富锂材料 $0.5Li_2MnO_3\cdot0.5Li\ Mn_{0.5}Ni_{0.5}O_2$ 中 Li : TM = 1.5, Li 的数量只够支撑形成一半的 Li_2MnO_3，而完全有序的 C2/m 结构 (即蜂窝状 $LiMn_6$) 需要 Li : TM=2 的比例才能形成. 从这个角度讲，富锂材料必然不是 $LiMn_6$ 完全有序的固溶体结构，而是纳米尺度上 Li_2MnO_3 与 $LiMO_2$ 不均匀分布的嵌合体. 二是富锂材料的合成条件是否有利于元素均匀分布. 例如文献 [11−13] 采用一步混合锂源和过渡金属盐，使用熔盐或溶胶凝胶法合成材料，结果表明利用该方法制备的富锂材料是固溶体结构. 而文献 [14−16] 采用前驱体与锂源的固相反应，结果表明所制备的材料是 Li_2MnO_3 相和菱方晶系 $LiMO_2$ 相两相结构. 然而，富锂锰基材料的结构易受组分和合成条件的影响，基于这些差异，每种结构仅代表一种特定状态，并不适用于所有富锂锰基材料的结构.

1.2　LMCM 存在的问题

晶格氧的释放，导致较低的库仑效率的同时使得 TM-O 键能降低，为过渡金属的迁移和相转变(层状→尖晶石→岩盐相)提供动力. 充电过程中，锂离子从锂层脱出，部分过渡金属离子从过渡金属层迁移到锂层，Li^+离子回嵌难度增大导致较低的库仑效率/倍率性能，过渡金属迁移引起的不可逆相变导致电压衰减. 相变最初发生在 LMCM 颗粒表面，随着界面反应的发生在接下来的循环过程中造成过渡金属溶出，最终导致颗粒产生裂纹、电解液渗入颗粒内部，颗粒整体层状结构被破坏，材料的循环性能因此而急剧下降. 另外，溶出的 TM 离子在颗粒表面的还原/沉积增加了电池阻抗、阻碍锂离子的传输，倍率性能也因此恶化. 上述这些问题，互相之间有密切联系，材料自身结构变化与材料电化学性能之间的关系，如图 2 所示.

1.2.1　首次库仑效率较差

基于充放电机理分析，富锂锰基材料的高容量特性得益于氧参与电极反应. 然而，氧的氧化还原分为两部分：颗粒内部的可逆部分和表面的不可逆部分 (主要是 Li_2MnO_3 组分). 脱出理论为晶格中 Li^+的和 O^{2-}同时脱出，反应生成 Li_2O，不仅减少了可逆 Li^+，并且该 Li_2O 堆积在电极表面进一步抑制了 Li^+离子传输，导致放电过程中 Li^+回嵌难度增大. 表面氧部分被过度氧化在初始充放电循环以 O_2、CO_2、CO 等形式损失(如图 3(a))，从而导致材料较低的初始库仑效率[20−21]. Yabuuchi 等[22] 通过同步辐射 X 光衍射，证实富锂锰材料 $Li_{1.2}Mn_{0.54}Ni_{0.13}Co_{0.13}O_2$ 充放电过程中存在氧和 Li^+同时消除现象，并且在充电末期约有 7.5% 的氧消除，间接证明氧脱出理论的准确性.

1.2.2　循环过程中电压/比容量衰减

Yu 等[23] 利用 X 射线吸收光谱技术揭示了脱锂动力学特征，与 Ni 和 Co 元素的更快的反应动力学相比，Mn 元素相关过程 (主要是 Li_2MnO_3 组

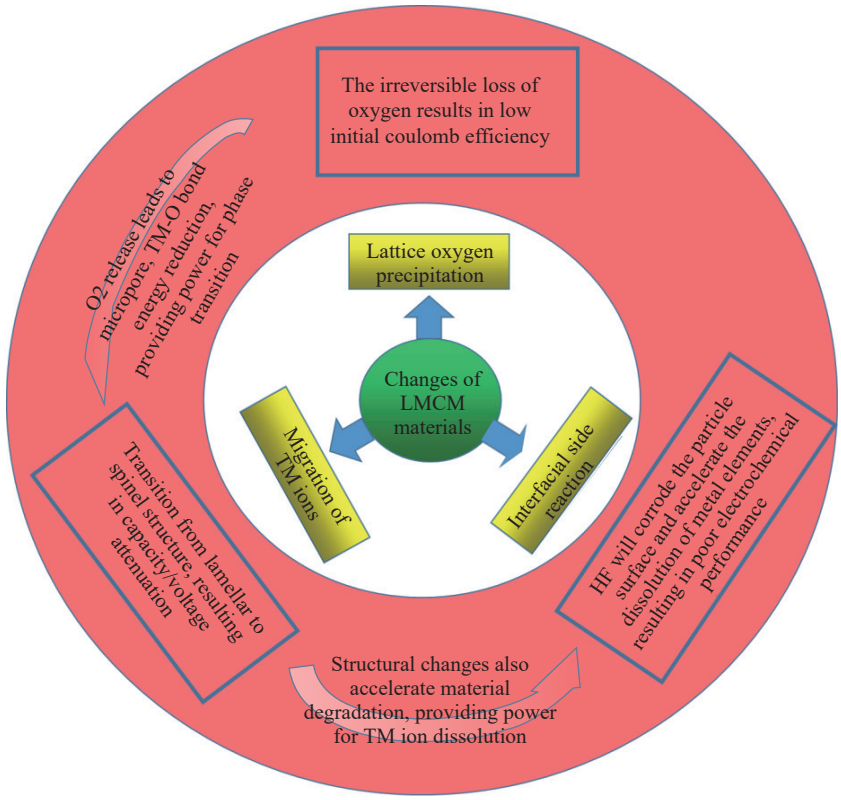

图 2　富锂锰基材料结构变化与电化学性能的关系

Fig.2　Structural changes and electrochemical properties of Li-rich manganese-based materials

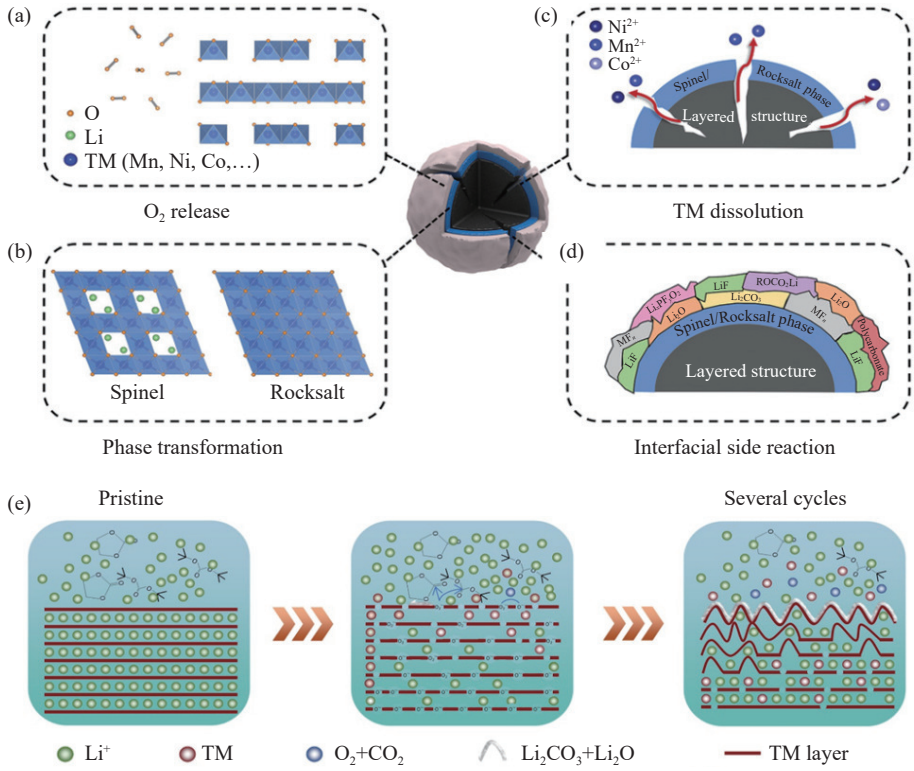

图 3　(a ~ d) LMCM 结构衰退示意图[20]; (e) 充放电循环过程中材料变化的示意图[29]

Fig.3　(a–d) Schematic diagram of structural degradation on the surface of the LMCM material[20]; (e) changes during charging-discharge cycles[29]

分) 的脱锂动力学更差. LMCM 能带结构中氧的 2p 轨道和过渡金属 3d 轨道的重叠导致 TM—O 键表现出金属配体的特性. 晶格氧的脱出, 使得 TM—O 键能降低, 也为过渡金属离子迁移提供动力[24−25].

过渡金属离子迁移导致 Li^+/Ni^{2+}(TM) 混排，TM 离子迁移至 Li 层会堵塞 Li^+扩散通道，导致锂离子扩散动力学变差，同时也降低 Ni 扩散动力，造成一定量容量损失和循环过程中相变（如图 3(b)）. Hu 等[26] 采用 X 射线光谱和三维电子显微成像技术，通过从表面到整体，从单个粒子到整个粒子集合体，探测了富锂锰基正极材料中氧化还原电对的演变过程，研究结果表明，过渡金属阳离子的平均价态不断降低. 金属原子核外层电子是费米电子，费米能级越高金属越容易失去电子，价态越低. 其在报道中也阐述了富锂锰基材料循环过程中电压衰减是由于材料表面氧的析出所引起的，材料表面氧的析出导致过渡金属元素价态降低，如 Mn^{3+} 到 Mn^{2+}/Co^{3+}到 Co^{2+}，正极的费米能级升高，导致循环过程中材料的电压衰减.

1.2.3　较差的倍率性能和循环稳定性

富锂锰基材料初始充电过程中有两个电压平台，其中，低于 4.5 V 的电压平台归因于 $LiMO_2$ 相中过渡金属离子的氧化还原反应，此时，Li^+从 $LiMO_2$ 组分中脱出伴随 Ni^{2+}、Co^{3+}的氧化反应（Mn^{4+}价态不变）. Li_2MnO_3 表面氧的氧化还原发生在 4.5 V 以上的平台，当充电电压高于 4.6 V 时，超晶格 Li_2MnO_3 相开始消失，同时伴随着电解液的分解，过渡金属离子溶出及界面副反应的发生，如图 3(c)和图 3(d)所示. 电解液分解产物 HF，进一步腐蚀正极材料表面，所生成的物质附着在材料表面形成固态电解质膜（SEI），消耗锂离子，导致材料比容量损失. 如图 3(e)所示，TM 离子溶出将导致正极材料晶体结构坍塌，进而导致材料较差的倍率性能和循环稳定性. 同时溶解的 Mn 以副产物形式在正极表面沉积，引起电极极化及电池内阻的增大，导致电压衰减和材料循环稳定性降低[27]. 此外，高电压下副反应产生气体的累积效应，也会导致电池的安全隐患[28].

综上所述，富锂锰基材料具有独特的阴离子氧化还原机制，该机制不仅贡献了高比容量，也造成富锂材料晶体结构不稳定，氧损失和过渡金属迁移现象明显，循环过程结构变化最终导致的电压和容量衰减等问题.

2　层状富锂锰基材料包覆改性现状

国内外研究者通常采用表面修饰、体相掺杂、形貌结构等方法缓解富锂锰基材料循环过程中晶格氧的损失和金属离子迁移，进而改善材料的循环性能和首次库仑效率等性能. 在众多改性方法中，表面包覆是抑制氧流失和表面副反应的有效手段，包覆层可以物理阻隔正极材料和电解液，防止材料表面高价金属阳离子和活性氧物种与电解液反应，也能抑制电解液中 HF 的侵蚀. 此外，包覆层还能将充电生成的活性氧物种限制在材料内部，防止氧逃逸[30]，进而缓解富锂锰基材料首圈库仑效率低、倍率性能及循环稳定性差等问题.

表面包覆主要分为物理包覆和化学包覆，包覆层主要包括电化学活性材料、非电化学活性材料和导电聚合物等，如图 4 所示. 电化学活性材料指既能参与循环也能够单独作为正极材料的物质，如橄榄石结构 $LiFePO_4$、$LiMn_{2-x}Ni_xO_4$ 等，该物质在材料表面可以为正极材料 提供锂离子传输通道，进而改善材料的倍率性能. 锂离子导体材料具有较高的离子导电率，有助于 Li^+扩散并降低循环时的电极极化. 非电化学活性材料主要包括金属氧化物和金属氟化物，该包覆层能够降低表面层与 HF 的反应活性，从而提高材料在循环过程中晶体结构稳定性[31]. 导电聚合物，如聚苯胺、聚吡咯和聚 3,4-乙烯二氧噻吩/聚苯乙烯磺酸盐复合材料 (PEDOT:PSS) 等具有较高的电子电导率，与 LMCM 结合获得具有优良性能的聚合物复合电极材料，各种包覆物质的优缺点如表 1 所示. 包覆物质种类较多，理想的包覆材料应具有以下特征：良好的电化学稳定性、耐电解液腐蚀和在原子水平上与主体材料的晶格匹配良好，良好的离子导电性和电子导电性[32].

2.1　电化学活性材料

电化学活性材料指能够参与循环并单独作为正极材料的物质，如橄榄石结构的 $LiFePO_4$ 等，这种包覆物质不仅能够缓解电极材料与电解液之间的界面反应，也能为材料表面提供快速锂离子扩散通道，进而改善材料的倍率性能和循环稳定性.

Zheng 等[33] 采用溶胶凝胶法制备了 $LiFePO_4$ (LFP)–$Li_{1.2}Mn_{0.54}Ni_{0.13}Co_{0.13}O_2$ 复合材料. 图 5(a)为该材料 SEM 微观形貌图，图 5(b)为(a)区域对应的元素分布图，从图中可以看出所有元素均匀分布在材料表面未出现明显的聚集现象，这也与图 5(c) ~ 图 5(f)对应的点扫元素分析结果相一致. 纳米级厚度 LFP 包覆层呈薄层状均匀地包覆在正极材料 LMCM 表面，如图 5(g)所示. 根据图 5(h)和图 5(i)，相较于原始样品，复合材料表现出较好的电化学性能，当包覆量为 5%（质量分数）时，复合材料表现出最佳的电化学性能和较小的电压衰减. 在 0.1C 放电倍率下复合材料的容量为 282.8 $mA·h·g^{-1}$，比

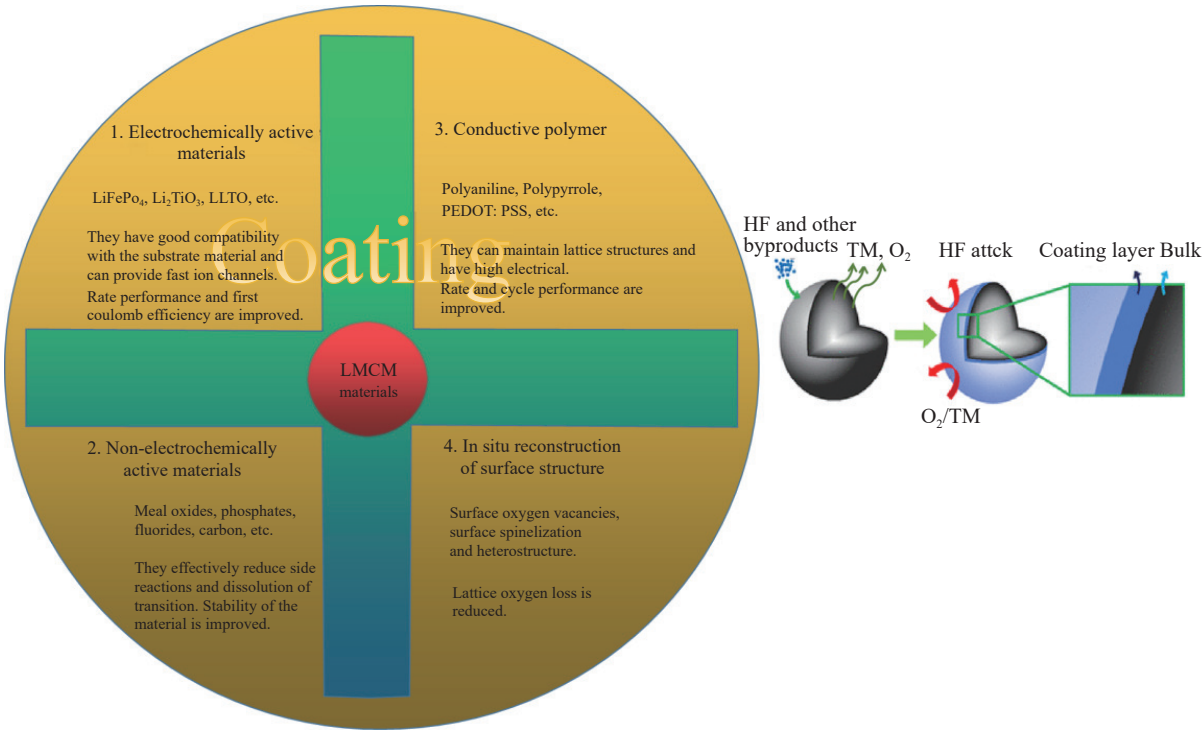

图 4　常用的表面包覆物质和方法和包覆结构示意图

Fig.4　Commonly used surface coating materials and methods and a schematic of the coating structure.

表 1　不同包覆材料的优缺点

Table 1　Advantages and disadvantages of different coating materials

Type of coating materials		Advantages	Disadvantages	Coating mode
Electrochemically active materials	Active materials:$LiFePO_4$ and $Li_4Mn_5O_{12}$.Ionic conductors:Li_2TiO_3 and LiV_3O_8, etc.	Provide ion channels, reduce electrode polarization, and ease interfacial reactions between the electrolyte and the material	The price is higher than that of other materials	Single-layer coating and in situ coating
Non-electrochemically active materials	Fluorides, oxides and phosphates: Al_2O_3, CeO_2, $CePO_4$, CoF_2, carbon materials, etc.	Weak interface reaction, enhanced electrode stability, and reduced transition metal leaching	Fluoride is toxic	Single- and double-layer composite coatings
Conductive polymers	Polyaniline, polypyrrole, etc.	Alleviate the erosion of cathode materials in the electrolyte and improve the electronic conductivity of the base material	Polymerization is difficult to control, and the coating is uneven	Single- and double-layer composite coatings

原始样品提高约 80 mA·h·g^{-1}, 0.5C 下 110 次(110 th)循环后为比容量 249.8 mA·h·g^{-1}, 高出原始样品约 100 mA·h·g^{-1}. 复合材料较好的电化学性能主要归因于, LMCM 材料表面包覆层缓解了正极材料与电解液之间的界面反应, 提高了 LMCM 晶体结构稳定性. 此外, 纳米级 LFP 包覆层也为 LMCM 表面提供快速的锂离子传输通道, 促进锂离子的传输, 进而改善材料的电化学性能.

Yu 等[34] 通过 $Li_4Mn_5O_{12}$/碳纳米管材料包覆处理提高了 $Li_{1.2}Mn_{0.54}Ni_{0.13}Co_{0.13}O_2$ 正极材料在循环过程中的放电比容量和循环稳定性, 如 0.1C 放电倍率下复合材料的比容量为 290.1 mA·h·g^{-1}, 10C 放电倍率下比容量为 183.9 mA·h·g^{-1}, 0.5C 充放电倍率下 200 次循环后复合材料的容量保持率高达 94.4%. Deng 等[35] 通过溶剂热法制备了分级微/纳米结构和层状/尖晶石结构富锂材料, 这种独特的结构结合了多孔结构和内置尖晶石隧道的优势, 既可以提供三维(3D)Li^+扩散通道, 又可以提供空的 16c 八面体位点. 因此, 该材料表现出较高的可逆容量(0.2C 放电倍率下比容量为 302 mA·h·g^{-1})、较高的首次库仑效率(0.2C 放电倍率下库仑效率高达 94%)和卓越的倍率性能(10C 放电倍率下比容量为 193 mA·h·g^{-1}).

快离子导体具有较高的离子导电率, 可为正

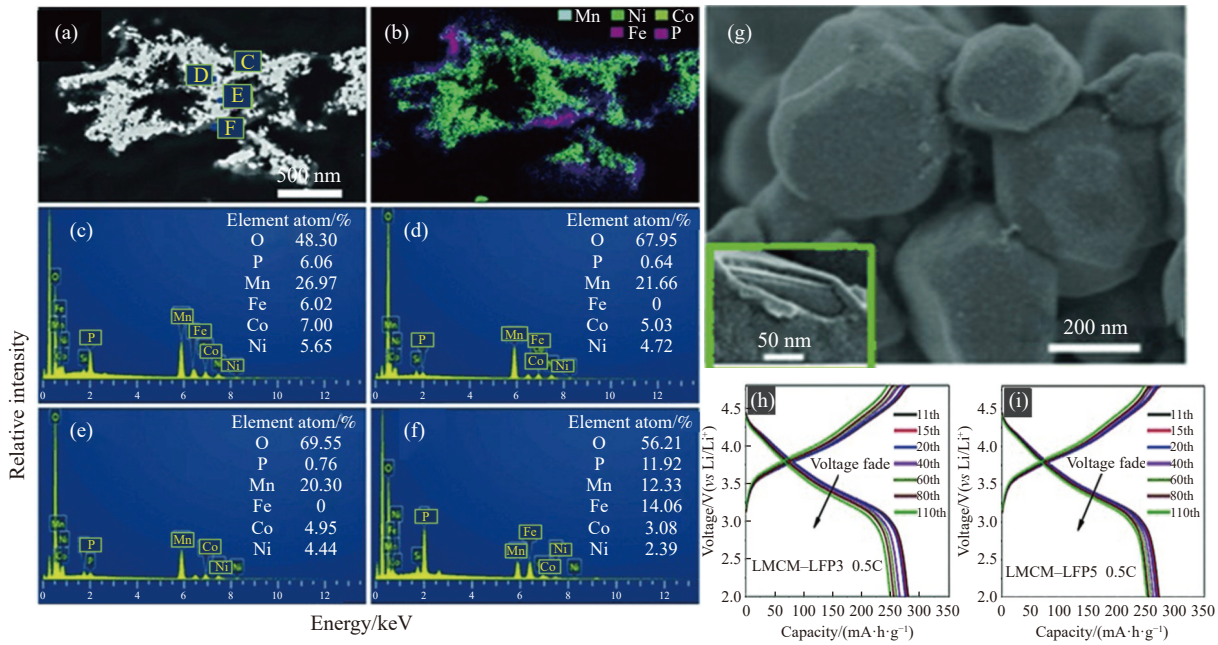

图 5　(a) LMCM–LFP5 的横截面 SEM 图像；(b) 对应 P、Mn、Fe、Co 和 Ni 的 EDS 元素映射；(c ~ f) (a) 中选定区域的 EDS 显微分析；(g) LMCM–LFP5 TEM 微观形貌图；(h ~ i)LMCM–LFP3 和 LMCM–LFP5 材料在 2.0 和 4.8 V (*vs* Li/Li^+) 之间 0.5C 倍率室温下不同循环圈数充放电曲线[33]

Fig.5　(a) Cross-sectional SEM image of LMCM–LFP5; (b) elemental maps corresponding to P, Mn, Fe, Co, and Ni; (c−f) EDS microscopic analysis of selected regions in (a); (g) TEM image of LMCM–LFP5; (h−i) the charge–discharge curves at room temperature at 0.5C rate between 2.0 and 4.8 V (*vs* Li/Li^+) of LMCM–LFP3 and LMCM–LFP5 cathode materials[33]

极材料提供锂离子快速通道，降低循环过程中材料的极化，进而改善正极材料的倍率和循环性能，是比较理想的包覆材料. Zhao 等[36] 利用 Li_2TiO_3 通过同锂化方法对富锂锰基材料进行包覆改性处理，研究表明，在 100 mA·g^{-1} 的大电流密度下 Li_2TiO_3 包覆改性处理后富锂层状正极材料第 100 次循环放电容量高达 105 mA·h·g^{-1}，远高于原始样品的比容量（78 mA·h·g^{-1}）. Li_2TiO_3 包覆层还降低了电极的极化和循环过程中的电压衰减. 包覆改性处理后的富锂层状氧化物材料表现出优异的倍率性能和较小的电压衰减主要归因于，快离子导体 Li_2TiO_3 包覆层在延缓界面反应的同时为材料表面提供了快速的锂离子通道. 这些独特的优势提高了锂离子在电极表面的迁移速度，进一步提高了富锂材料的可逆容量和倍率性能.

Meng 等[37] 研究 LiV_3O_8 包覆对 $[Li_{0.17}Ni_{0.17}Co_{0.10}Mn_{0.56}]O_2$ 正极材料的影响. 研究表明，复合材料表现出更高的峰强度比值（$I(003)/I(104)$），说明 LiV_3O_8 包覆处理能够有效缓解阳离子混排. 包覆处理后复合材料的库仑效率从 85.8% 提高到 93.7%，这主要归因于钒离子的电子轨道能量高于氧离子的 2p 轨道，包覆层缓解了氧的脱出，进而提高了材料的初始库仑效率（如图 6(a)）. Yang 等[38] 利用球磨和喷雾干燥法制备 $Li_{0.75}La_{0.42}TiO_3$（LLTO）–$Li_{1.2}Ni_{0.2}Mn_{0.6}O_2$ 复合材料，复合结构如图 6(b) 所示. 1%LLTO 复合材料在 0.1C 放电倍率下的比容量高达 256 mA·h·g^{-1}，高于原始样品及其他含量复合材料的比容量（如图 6(c) 所示）. 根据图 6(d)，1%LLTO 复合材料也表现出最佳的循环稳定性，如 30 次循环后放电容量为 244 mA·h·g^{-1}，容量保持率为 95.4%，复合材料较好的电化学性能主要归因于 LLTO 层不仅改善了富锂氧化物材料的离子传输，同时也缓解了电解液与富锂材料之间的界面反应.

2.2　非电化学活性材料

2.2.1　金属氧化物

金属氧化物能够有效低降低表面层与 HF 的反应活性，提高正极材料在循环过程中的晶体结构稳定性，因此被广泛地用于正极材料的包覆物. 如 Kobayashi 等[39] 利用湿法反应以 $Al(NO_3)_3·9H_2O$ 为包覆层原材料，反应、干燥后在空气气氛中 450 ℃ 下烧结 3 h，得到 Al_2O_3–$Li[Li_{0.2}Ni_{0.18}Co_{0.03}Mn_{0.58}]O_2$ 复合材料，如图 7(a) 所示. Al_2O_3 均匀地包覆在 $Li[Li_{0.2}Ni_{0.18}Co_{0.03}Mn_{0.58}]O_2$ 材料表面，其厚度约为 5 nm. 如图 7(b) 所示，高温烧结处理过程中在 Al_2O_3 包覆层和正极材料之间形成了一层 Li–Al 氧化物的

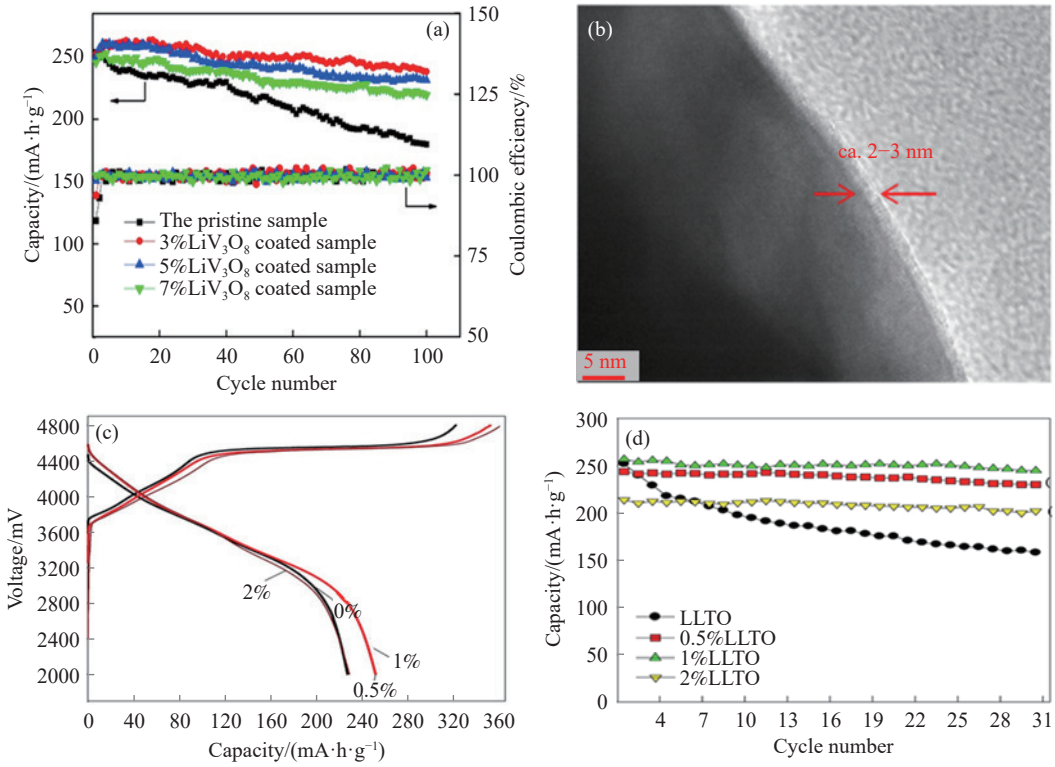

图 6　(a) 样品在 2.0 ~ 4.6 V, 0.05C 倍率下的循环性能和库仑效率[37]; (b) 样品上的 LLTO 表面包覆层; (c) 0 ~ 2%LLTO(质量分数)包覆材料的充放电曲线; (d) 0 ~ 2% LLTO(质量分数)包覆在材料 0.1C 下进行 30 个循环[38]

Fig.6　(a) The cyclic performance and coulombic efficiency of samples at 0.05C rate between 2.0 V and 4.6 V [37]; (b) LLTO surface coating on the sample; (c) charge–discharge curves of 0–2% LLTO (mass fraction) coating; (d) 0–2% LLTO (mass fraction) coating at 0.1C of the material for 30 cycles[38]

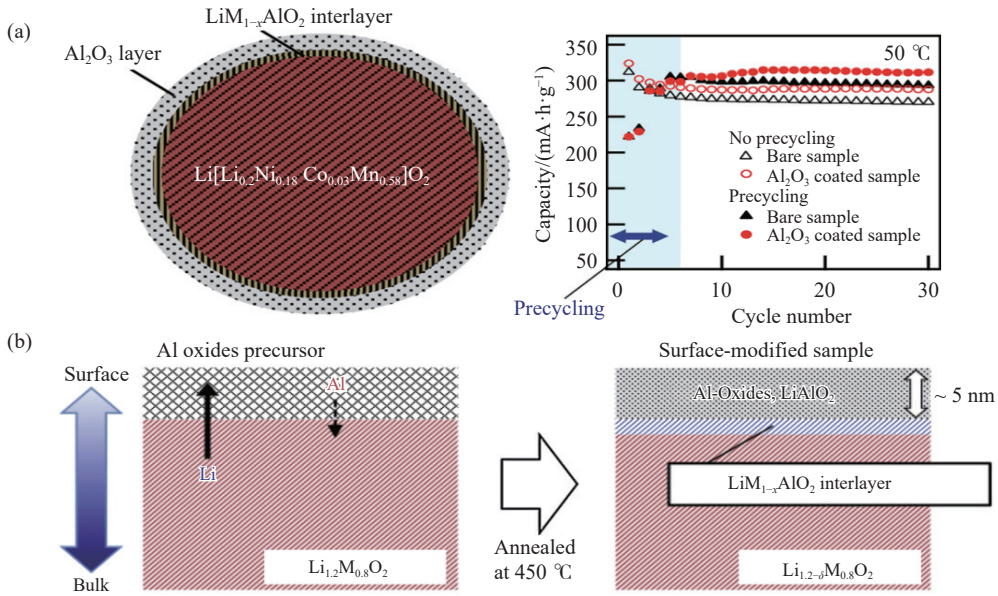

图 7　(a) 合成材料的结构示意图和 50 ℃ 下的循环性能示意图[39]; (b) 2%-Al_2O_3 包覆层演变示意图[39]

Fig.7　(a) Schematic of the structure of the synthesized material and the cycling performance at 50 ℃ [39]; (b) interpretation diagram of 2%-Al_2O_3 coating layer evolution [39]

中间层, 该中间层有利于提高正极材料与包覆层之间的结合力, 进一步提高材料在循环过程中的晶体结构稳定性. 电化学测试结果表明, 2%-Al_2O_3 (氧化铝包覆量为 2%)复合材料表现出较好的电化学性能, 如首次放电比容量高达 310 mA·h·g^{-1}, 50 ℃ 下 30 次循环后容量保持率约 92%.

Gao 等[40] 等将液氮中淬火处理的 $Li[Li_{0.2}Mn_{0.54}Ni_{0.13}Co_{0.13}]O_2$ 与适量 NH_4VO_3 研磨混合后在空气

气氛中 300 ℃ 烧结 4 h 制备 $Li[Li_{0.2}Mn_{0.54}Ni_{0.13}Co_{0.13}]O_2$–$V_2O_5$ 复合材料，并研究了 V_2O_5 包覆量对复合材料电化学性能的影响. 研究结果表明，当包覆量为 10% ~ 12% 时，复合材料表现出最大的放电比容量（0.1C 放电倍率下比容量为 300 mA·h·g^{-1}）和较高的库仑效率（约 96%）. 复合材料电化学性能的提升机理为：包覆物 V_2O_5 可以容纳锂离子，以容纳在第一次充电后无法重新嵌入层状晶格的锂离子，进而提高材料的比容量和库仑效率. Rastgoo-Deylami 等[41] 通过化学方法利用氟掺杂的 TiO_2（FATO）包覆改性处理 $Li_{1.2}Mn_{0.54}Ni_{0.13}Co_{0.13}O_2$ 材料，研究表明，包覆量为 2% 时复合材料表现出优异的电化学性能和较高的热稳定性，如复合材料在 1C 放电倍率下的比容量高达 300.1 mA·h·g^{-1}，在 10C 放电倍率下比容量为 257 mA·h·g^{-1}，在 1C 和 5C 放电倍率下 500 次循环后，容量保持率分别为 91.5% 和 73.2%. 复合材料较好的电化学性能主要归因于 FATO 纳米级包覆层可以有效保护富锂颗粒表面，缓解电解液分解产物 HF 对正极材料的腐蚀. 此外，具有氧空位的 FATO 纳米级包覆层中氟掺杂离子进入锐钛矿结构所产生的离子导致富锂粒子在初始充电过程中释放的氧被捕获，进而提高了复合材料的库仑效率.

Yuan 等[42] 通过表面化学方法对 $Li(Li_{0.17}Ni_{0.2}Co_{0.05}Mn_{0.58})O_2$ 正极材料进行 CeO_2 包覆改性处理. 包覆层降低了表面电荷转移电阻，因此 CeO_2–$Li(Li_{0.17}Ni_{0.2}Co_{0.05}Mn_{0.58})O_2$ 复合材料表现出较大的放电比容量和较高的初始库仑效率. 包覆量对复合材料的电化学性能也有较大的影响，当 CeO_2 包覆量为 1% 时，改性处理后的样品表现出较高的放电比容量和较好的循环稳定性，如 2 C 放电倍率下比容量为 192 mA·h·g^{-1}，远高于原始样品的比容量（172 mA·h·g^{-1}）. 在 0.1 C 放电倍率下循环 80 次后复合材料的比容量为 258.1 mA·h·g^{-1}，远高于原始样品的比容量（229.8 mA·h·g^{-1}），在 1 C 倍率下循环 80 次后容量保持率高达 90.8%. 复合材料较好的循环稳定性主要归因于，复合材料在脱锂状态下较好的热稳定性及 CeO_2 纳米粒子在正极表面较好的储氧能力.

2.2.2　磷酸盐

磷酸盐包覆层能够有效地缓解正极材料与电解液之间的界面反应，并在正极表面形成稳固 SEI 膜，缓解电解液分解产物对材料内部的腐蚀，进而提高正极材料的循环稳定性. 如，$CePO_4$ 层除了保护材料基体，还能显著提高充放电过程中正极与电解质体系的热稳定性. Chen 等[43] 将层状 $Li_{1.2}Ni_{0.13}Co_{0.13}Mn_{0.54}O_2$ 正极与 $CePO_4$ 包覆层混合干燥、400 ℃ 下烧结 5 h 在 $Li_{1.2}Ni_{0.13}Co_{0.13}Mn_{0.54}O_2$ 材料表面均匀包覆一层 $CePO_4$ 材料，并研究了包覆层对正极材料不同温度下的电化学性能的影响，研究结果表明 $CePO_4$–$Li_{1.2}Ni_{0.13}Co_{0.13}Mn_{0.54}O_2$（CP–LNCMO）复合材料 CP–LNCMO 复合材料不仅在常温下表现出较好的电化学性能在高温和低温环境下也表现出较好的电化学性能，如常温下复合材料的首次库仑效率为 92.19%，远高于原始样品的首次库仑效率（88.26%），在 10C 放电倍率下比容量高达 110 mA·h·g^{-1} 远高于原始样品比容量 (6 mA·h·g^{-1}). 55 ℃ 高温环境下 CP–LNCMO 复合材料在 0.1C 放电倍率下循环 20 次后，放电容为 280.8 mA·h·g^{-1}，远高于原始样品的比容量 (241.1 mA·h·g^{-1})，−20 ℃ 下 CP–LNCMO 复合材料在 0.1C 放电倍率下的比容量为 246.7 mA·h·g^{-1}，远高于原始样品的比容量 (128.3 mA·h·g^{-1}).

2.2.3　氟化物

电解液是由锂盐和多种有机溶剂混合而成，常用的配方如 1 mol·L^{-1} $LiPF_6$ 的碳酸乙烯酯（EC）和碳酸二甲酯（DMC）溶液（体积比 1∶1），$LiPF_6$ 对水较敏感生成 HF，生成的 HF 将腐蚀正极材料，导致材料较差的倍率性能和循环性能. 金属氟化物能够有效缓解电极材料与电解液之间界面副反应的发生，F^- 也可以降低电荷转移电阻，提高正极材料的导电性和晶体结构稳定性，进而改善正极材料的倍率性能和循环稳定性. Sun 等[44] 研究 AlF_3 包覆对 $Li(Li_{0.17}Ni_{0.2}Co_{0.05}Mn_{0.58})O_2$ 材料热稳定性的影响，差示扫描量热仪（DSC）研究结果表明，原始样品在 241.9 ℃ 时显示出较大的放热峰，产热量为 998.6 J·g^{-1}，1% 和 2%AlF_3 包覆处理的复合材料在 255.8 ℃ 时产生的热量为 410.7 J·g^{-1}，在 262.5 ℃ 时产生的热量为 273.8 J·g^{-1}，说明 AlF_3 包覆层能有效改善 $Li(Li_{0.17}Ni_{0.2}Co_{0.05}Mn_{0.58})O_2$ 材料的热稳定性.

Chong 等[45] 通过表面化学方法在 $Li_{1.2}Ni_{0.2}Mn_{0.6}O_2$ 表面包覆一层纳米 CoF_2，研究表明，纳米 CoF_2 包覆层能有效缓解首次充放电过程中 O_2 的不可逆释放，进而改善了材料的首次库仑效率和倍率性能. 如，0.1C 充放电倍率下，0.5%CoF_2–$Li_{1.2}Ni_{0.2}Mn_{0.6}O_2$ 材料的首次放电比容量为 264.4 mA·h·g^{-1}，远高于原始样品的比容量（244.0 mA·h·g^{-1}），5C 放电倍率下 1%CoF_2–$Li_{1.2}Ni_{0.2}Mn_{0.6}O_2$ 复合材料的比容量为 167.5 mA·h·g^{-1}，远高于原始样品的比容量（120.1 mA·h·g^{-1}）. 包覆层有效改善了材料的循

环稳定性, 如 0.1C 放电倍率下 100 次循环后 0.1% CoF_2–$Li_{1.2}Ni_{0.2}Mn_{0.6}O_2$、0.5% CoF_2–$Li_{1.2}Ni_{0.2}Mn_{0.6}O_2$ 和 1% CoF_2–$Li_{1.2}Ni_{0.2}Mn_{0.6}O_2$ 材料的放电容量分别为 207.2、225.3 和 241.0 mA·h·g^{-1}, 容量保持率分别为 81.5%、85.2% 和 93.0%, 远高于原始样品比容量 (153 mA·h·g^{-1}) 和容量保持率 (63%). 复合材料优异的倍率性能及循环稳定性主要归因于电解质–电极反应界面的纳米包覆层缓解界面反应和 TM 离子溶出, 缓解 O_2 释放和循环过程中材料晶体结构从层状结构到尖晶石结构的相变.

2.2.4　碳材料

类石墨烯碳被证实具有典型的类石墨烯层状碳结构, 石墨烯具有较高的电导率可以降低电池电阻, 尤其是电荷转移电阻. 石墨烯导电框架能有效地缓解 LMCM 材料在循环过程中的极化, 从而提高电池倍率性能和循环稳定性.

Jiang 等[46] 使用液相混合法制备了 LMNCO–G 复合材料, 该材料在 3C 和 12C 放电倍率下比容量分别为 120 mA·h·g^{-1} 和 50 mA·h·g^{-1}, 复合材料较好的电化学性能主要归因于石墨烯较好的电子导电性, 石墨烯包覆层降低了电极材料的反应超电势, 进而提高材料的倍率性能. Zhuo 等[47] 等使用 LPAN (液态聚丙烯腈) 为碳源在 $Li[Li_{0.1}Ni_{0.45}Mn_{0.45}]O_2$ 正极材料表面均匀包覆一层碳材料, 如图 8 所示. 研究结果表明, 当 LPAN 包覆量为 12% 时, 复合材料在 0.1C 放电倍率下比容量为 210 mA·h·g^{-1}, 0.1C 放电倍率 50 次循环后, 容量保持率接近 100%. 复合材料较高的放电比容量和较好的循环稳定性主要归因于 LPAN 包覆层在循环过程中能有效缓解锰离子的溶出及改善正极材料的电子导电性. Zheng 等[48] 通过溶胶凝胶法在层状氧化物 $Li_{1.2}Mn_{0.54}Ni_{0.13}Co_{0.13}O_2$ 材料表面包覆一层氟 (F) 掺杂的碳 (LMCNO@CF), 研究结果表明, 碳材料与正极材料之间较强的电子耦合作用, 有效地提高了正极材料的结构稳定性和电子传导性, 进而改善了材料的倍率和循环稳定性能.

2.3　导电聚合物

导电聚合物包覆层不仅能物理阻隔正极材料和电解液, 防止材料表面高价金属阳离子和活性氧物种与电解液反应, 抑制电解液中 HF 的侵蚀正极材料, 也能提高基体材料的电子导电性, 因此也常被用作包覆物质. 如, Wang 等[49] 采用聚苯胺包覆球形 LMCM ($Li_{1.5}Ni_{0.2}Co_{0.2}Mn_{0.6}$), 研究结果表明, 聚苯胺包覆层可以有效地改善球形 LMCM 材料的库仑效率和循环稳定性, 如 0.5C 放电倍率下 200 次循环后容量保持率为 92.4%, 0.1C 和 10C 放电倍率下比容量分别为 302.9 mA·h·g^{-1} 和 146.2 mA·h·g^{-1}. Wu 等[50] 研究了导电聚吡咯包覆层 (PPy) 对层状结构 $Li_{1.2}Mn_{0.54}Co_{0.13}Ni_{0.13}O_2$ 材料电化学性能的影响, 研究表明, PPy 包覆层能够有效抑制高电位下的电解质分解和氧空位消除, 进而提高材料的初始库仑效率和循环稳定性.

Wu 等[51] 利用 PEDOT:PSS 复合材料在 $Li_{1.2}Ni_{0.2}Mn_{0.6}O_2$ 颗粒表面形成了厚度为 5 ~ 20 nm 无定形

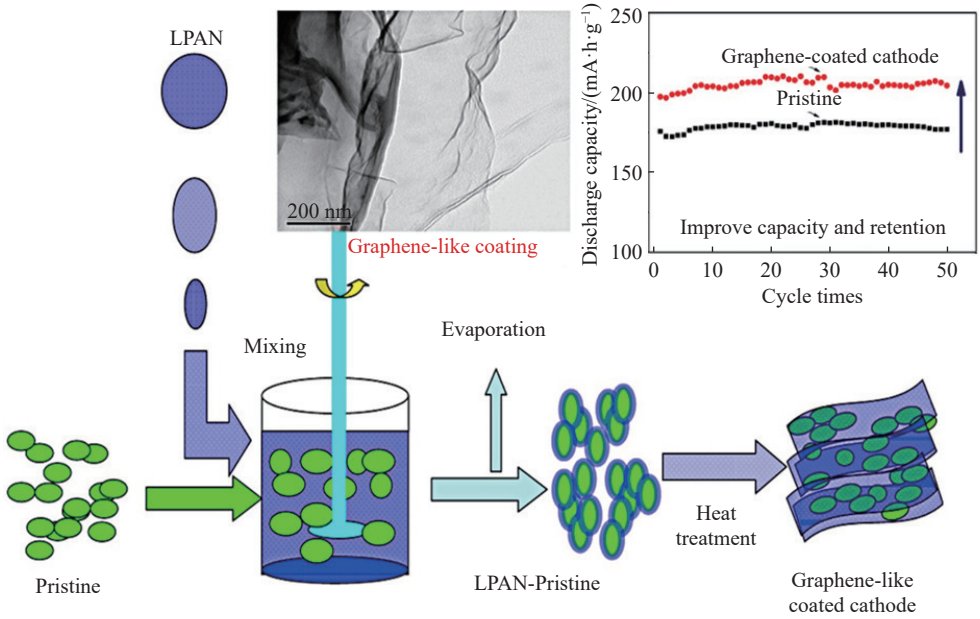

图 8　以 LPAN 为碳源制备层状包覆类石墨烯的 $Li[Li_{0.1}Ni_{0.45}Mn_{0.45}]O_2$ 的示意图[47]

Fig.8　Illustration of the preparation of layered $Li[Li_{0.1}Ni_{0.45}Mn_{0.45}]O_2$ in situ coated with graphene-like carbon from LPAN[47]

导电聚合物薄膜. 研究结果表明，当包覆量为 3% 时，复合材料表现出更好的倍率性能和循环性能，在 0.1C 放电倍率下，比容量为 286.5 mA·h·g^{-1}，在 1C 放电倍率下 100 次循环后比容量为 146.9 mA·h·g^{-1}. 复合材料较好的电化学性能主要归因于导电聚合物包覆层较好的电子导电性，包覆层缓解了电极材料与电解液之间的界面反应，进而改善了材料在循环过程中的晶体结构稳定性.

2.4　双层包覆改性现状

单层包覆改性虽能缓解电解液与电极材料之间的界面反应，但往往会影响电子或锂离子传输，如金属氧化物包覆能改善基体材料的电子导电性，但在一定程度上影响基体材料锂离子导电性，快离子导体虽能提高锂离子传输速率但在一定程度上阻碍电子的传输. 相较于单层包覆，双包覆层一般是由离子导体层和电子导体层组成，因此，双层包覆有效解决了单层包覆不能兼顾离子和电子导电性问题.

Lu 等[52] 采用溶剂热法和原位同步碳化还原法合成了尖晶石层和碳层双层包覆 $0.5Li_2MnO_3\cdot 0.5Li[Mn_{1/3}Ni_{1/3}Co_{1/3}]O_2$ 的复合材料正极材料 LR@S@C（LR 属于一种富锂材料，LR@S@C 为复合材料），如图 9(a)所示. 尖晶石结构（Fd-3m）包覆层为基体材料提供了快速 Li^+扩散通道，碳包覆层为基体材料提供了电子快速传输通道，因此，该复合材料表现出较好的倍率性能和循环稳定性，如 0.2C 放电倍率下比容量高达 313.9 mA·h·g^{-1}，5C 放电倍率下比容量为 186.1 mA·h·g^{-1}，1C 放电倍率下 100 次循环后容量保持率为 102.7%，如图 9(b)所示.

Zhu 等[53] 通过液相浸渍沉积法在 $Li_{1.2}Mn_{0.6}Ni_{0.2}O_2$(LMR，属于富锂材料的一种) 表面依次包覆尖晶石结构 $Li_4Mn_5O_{12}$ 和非晶态 MgF_2，制备了双层包覆复合材料（LMR@Spinel@MgF_2）. 富含锂尖晶石层 $Li_4Mn_5O_{12}$ 为正极材料提供 3D 锂离子通道，并且可以缓解电极与电解质之间的副反应以及 O_2 的释放，外层非晶 MgF_2 包覆层有利于锂离子迁移并进一步缓解 HF 对 $Li_4Mn_5O_{12}$ 的侵蚀，缓解了正极材料从层状结构到尖晶石型 $Li_4Mn_5O_{12}$ 结构转变（如图 9(c)所示），因此，复合材料表现出较高的首次库仑效率（96.4%）、较好的循环稳定性（0.5C 倍率下 300 次循环后容量保持率为 80%）和较小的压降（0.45 V）. Chen 等[54] 利用 AlF_3 和石墨烯双包覆层改性处理尺寸为 100 nm 纳米富锂氧化物（Li-Rich@AlF_3@Graphene），纳米富锂氧化物颗粒表面 AlF_3 包覆层厚度为 2 nm，外层用包覆层为石墨烯片. 电化学研究结果表明，AlF_3 和石墨烯双包覆层能有效地改善富锂氧化物材料的循环稳定性和倍率性能，如 2C 放电倍率下 250 次循环后容

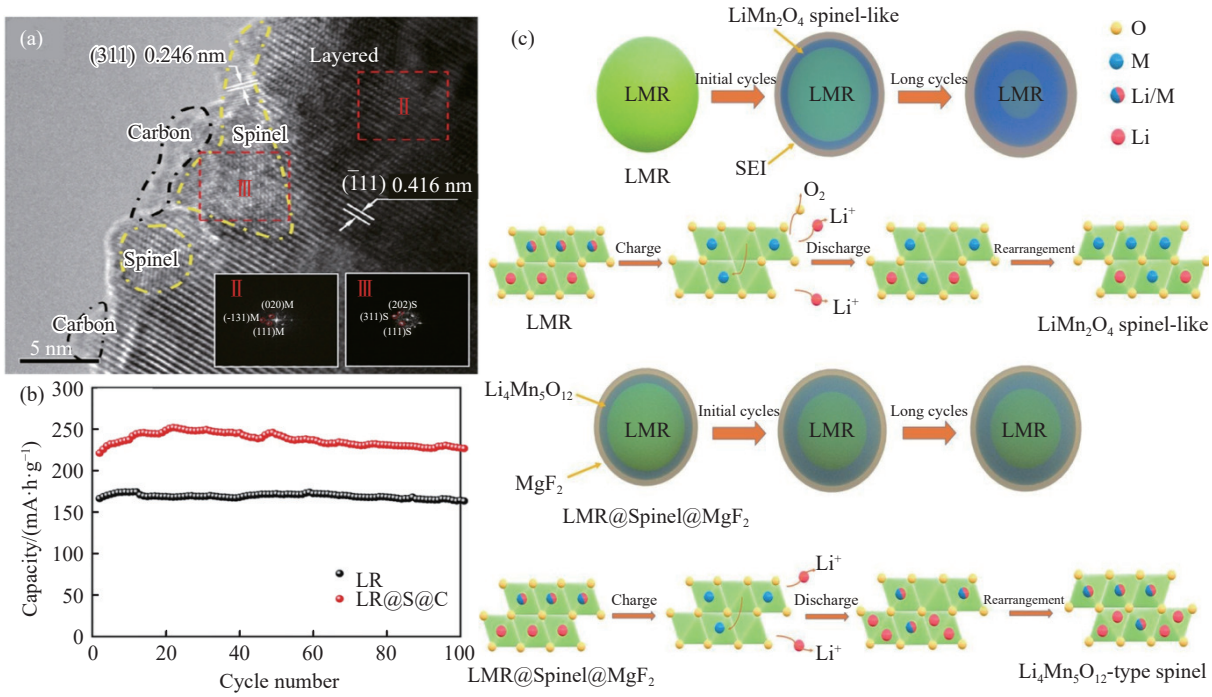

图 9　(a) LR@S@C 的界面结构[52]; (b) LR 和 LR@S@C 材料在 1C 下的循环性能[52]; (c) LMR 和 LMR@Spinel@MgF_2 材料在循环过程中的结构转变示意图[53]

Fig.9　(a) Interface structure of LR@S@C[52]; (b) cycling performance of LR and LR@S@C at 1C rate[52]; (c) illustration of the structural transformation of the LMR and LMR@Spinel@MgF_2 materials during cycling[53]

量保持率接近 70%, 5C 倍率下放电比容量仍高于 100 mA·h·g^{-1}. 复合材料较好的电化学性能主要归因于, 石墨烯包覆层较好的电子导电性促进了电极和电解质之间界面上的电荷转移, 提高材料的倍率性能. 此外, AlF_3 包覆层也能有效地缓解电解液分解产物对富锂氧化物的的侵蚀, 减少溶解过渡金属离子溶出, 进而提高材料在循环过程中的晶体结构稳定性和循环稳定性.

2.5　表面原位包覆现状

根据文献报道, 在富锂材料表面通过气固界面反应原位诱导形成氧空位层[55−57]、生成阳离子无序结构相和强 P—O 键稳定表面晶格氧[58], 进一步缓解 TM 离子的溶解. 表面进行尖晶石化处理, 形成 3D 结构的尖晶石相层, 可以有效提高 Li^+扩散速率. 表面引入岩盐相层, 有助于缓解氧气的释放, 可逆氧化得到改善, 提高材料的稳定性. 这些表面原位化学“包覆”处理手段类似于化学镀, 保证包覆层和本体结构的结构完整性和连续性, 所形成的包覆层具有良好的化学附着性能和机械性能.

2.5.1　表面气体处理

LMCM 的高容量来源于晶格中的氧参与氧化还原, 当 Li^+和 O 2p 不稳定电子从 Li—O—Li 构型中脱出, 相邻的氧原子将聚合并形成 O—O 二聚体以补偿电荷. 在这种情况下, 一些 O—O 二聚体会过度氧化并以 O_2 的形式通过表面释放, 出现不可逆阴离子氧化还原, 导致材料较低的首次库仑效率. 为此, 研究者将氧空位 (Oxygen vacancies, OVs) 引入 LMCM 表面, 即在合成过程中提取材料表面上部分晶格氧而不引起结构破坏, 进而抑制氧气的释放和提高电化学性能. 通过 PH_3 气体处理 LMCM 表面生成阳离子无序结构相和强 P—O 键稳定表面晶格氧, 进一步缓解 TM 离子的溶解.

Qiu 等[56] 利用 CO_2 与 $Li[Li_{0.144}Ni_{0.136}Co_{0.136}Mn_{0.544}]O_2$ 的气固界面反应 (GSIR), 在材料表面形成一层均匀的氧空位 (OVs), 如图 10 所示, CO_2 在材料表面获取 O 原子, 与材料中游离锂形成$-xLi_2CO_3$ 产物. 氧空位能够减少氧释放, 进而提高首次库仑效率. 通过在不影响富锂层状氧化物结构完整性的情况下, 利用二氧化碳和富锂层状氧化物的摩尔比约为 1∶5, 在 200 ℃ 下加热 10 h, 合成具有表面氧空位的富锂正极材料(GSIR–LR–NCM). 作者使用差分电化学质谱以评估初始充放电过程中的气体释放, 对原始样品和 GSIR–LR–NCM, 在 4.5 ~ 4.6 V 附近进行 O_2 检测. 结果显示 GSIR–LR–NCM 材料释放的 O_2 气体比原始材料少得多. 较少的 O_2 释放也有助于减少对电解质的副反应和形成较薄的 SEI 层, 进一步降低电极/电解质界面处的电化学电阻. OVs 对激活锁定在四面体位点的 Li^+有很好的作用, 为 Li^+的扩散提供了良好的环境. 该改性实现了均匀地产生氧空位来实现对氧活性的精细控制, 进一步发现在 20 nm 厚的表面区域中的氧空位通过激活四面体位点中 Li^+, 并抑制气体从表

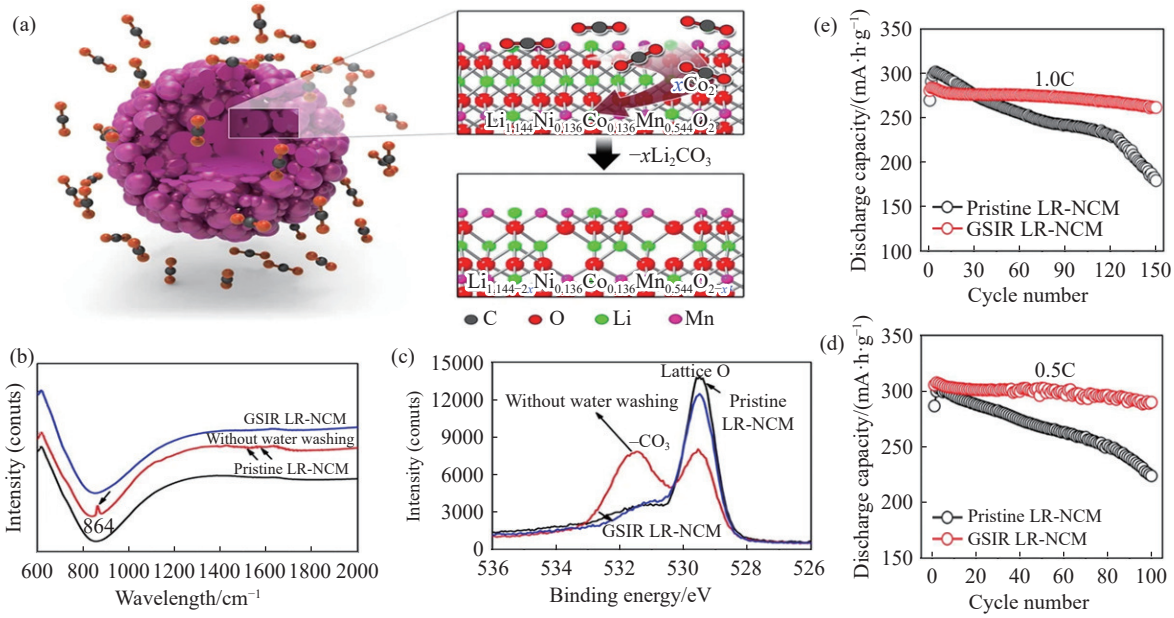

图 10　(a) 富锂层状氧化物和二氧化碳之间的 GSIR 示意图; (b) FTIR 光谱; (c) O 原子 1s 的 XPS 光谱;(d ~ e) 原始和 GSIR LR-NCM 在 0.5 C 和 1.0 C, 55 ℃ 下的循环性能[56]

Fig.10　(a) Schematic of GSIR between Li-rich layered oxides and carbon dioxide; (b) FTIR spectrum; (c) XPS spectra of the O1s; (d−e) cycling performance of the pristine and GSIR LR-NCM at 55 °C, 0.5C and 1.0C [56]

面释放来，促进 Li^+扩散，最终实现改性后的富锂层状氧化物具有在 1C 下 150 次循环后保持超过 260 mA·h·g^{-1} 的放电容量，而电压也没有明显衰减. Cui 等[57] 通过调控微/纳米结构，成功合成不规则的微球、微棒颗粒，研究表明，材料表面产生氧空位的含量随着形态的变化而变化.

Sun 等[58] 在低温 (300 ℃) 下对 ($Li_{1.17}Mn_{0.44}Ni_{0.34}Co_{0.04}O_2$) 进行 PH_3 气固处理，制备表面具有含磷复合保护层的样品 (P-LNCM). 如图 11(a)所示，通过次磷酸钠 (NaH_2PO_2) 的热解反应得到 PH_3 气体，如：$2NaH_2PO_2(s)\rightarrow Na_2HPO_4(s) + PH_3(g)\uparrow$(s 为固体，g 为气体). 将一定量的 LNCM 样品和次磷酸钠分别装入不同坩埚中，在 Ar 气氛下 300 ℃ 加热 2 h，形成了独特的 $LiTMPO_4$ 相和阳离子无序相. 研究表明，P-LNCM 在 1C 倍率条件下经过 250 次循环后，比容量达到 176.7 mA·h·g^{-1}，远高于原始样品的 138.1 mA·h·g^{-1}. 相当于 P-LNCM 在 250 次循环后的容量保留率为 84.1%，LNCM 为 69.9%，这也与容量微分(dQ/dV)曲线研究结果相一致，如图 11(b)所示，图中等高线的强度和位置分别代表材料的放电比容量和还原峰的位置. 随着循环次数的增加，LNCM 材料的峰值强度呈持续下降趋势，250 次循环后，LNCM 的峰值位置从 3.6 V 降至约 3.3 V，说明该材料的放电电压和比容量出现了严重的衰减现象. P-LNCM 材料的峰值位置从 3.7 V 左右开始，250 次循环后位置和强度基本没有偏移，说明该材料较好的稳定性，这归结于复合保护层的阳离子无序结构相和 P—O 键稳定表面晶格氧，$LiTMPO_4$ 相具有抗高电位的能力，缓解电极和电解质之间的副反应，使其在高电压循环下保持稳定.

2.5.2　表面尖晶石化

与层状结构的 2D 骨架相比，3D 结构的尖晶石相在循环过程中能够为材料表面提供更多的 Li^+扩散通道，提高 Li^+传输速率，进而改善材料的循环稳定性和倍率性能. 控制合成条件和材料表面处理实现材料表面尖晶石化的主要方法. 控制合成条件主要是通过制备过程中调节煅烧温度、时间及材料的组成成分等实现富锂锰基材料表面尖晶石化，其中，通过调整锂含量实现材料表面尖晶石化是目前常用的方法. 对于层状结构富锂锰基材料，Li^+的迁移仅发生在层状结构的过渡金属和锂层之间，材料表面尖晶石结构能够提供更多传输位点，允许 Li^+通过具有连续 3D 构型的四面体 8a 位点扩散，促进循环过程中锂离子的传输. Jin 等[59] 采用聚合阴离子诱导法，在 $0.5Li_2MnO_3\cdot 0.5LiNi_{i0.5}Mn_{0.5}O_2$ 层状材料制备过程中加入聚偏氟乙烯(PVDF)，煅烧后在复合材料基体表面上发现了部分的尖晶石相的 $LiNi_{0.5}Mn_{1.5}O_4$. 通过结构、形态和电化学表征系统地证实尖晶石相的形成主要归因于 PVDF 的氟化作用. 在 750 ℃ 的温度下制

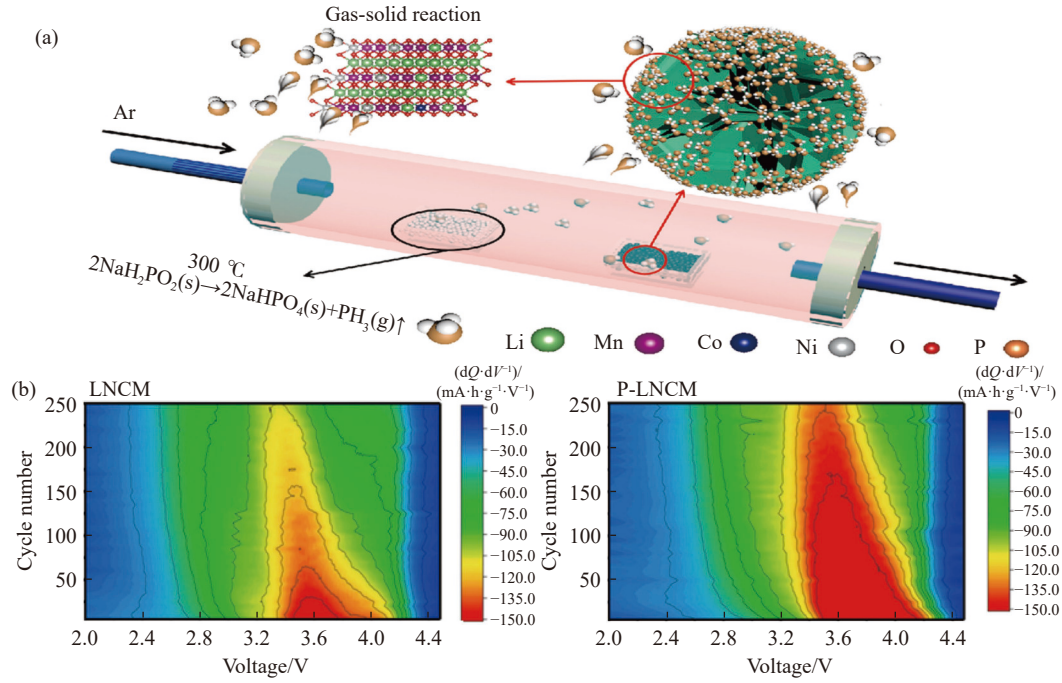

图 11　(a) PH_3 表面改性过程示意图; (b) LNCM 和 P-LNCM 电极的微分放电容量曲线等高线图[58]

Fig.11　(a) Schematic of the PH3 surface modification process; (b) the contour plots of differential discharge capacity curves for LNCM and P-LNCM electrodes [58]

备的复合材料表现出优异的倍率性能, 材料优异的倍率性能主要归因于尖晶石结构的形成.

Yu 等[60] 提出一种双导电表面控制策略, 通过将碳纳米管(CNT)网络经过热处理和化学浸出效应结合, 将 LMCM 表面诱导为 CNT 骨架和尖晶石外延层的双重导电表面. 由于 CNT 具有较高的电子电导率和尖晶石结构材料快速的锂离子传输通道, 改性处理后复合材料表现出优异的倍率性能(10C 时为 195 $mA·h·g^{-1}$) 和较高的能量密度(0.1C 时为 1077 $W·h·kg^{-1}$).

2.5.3　层状岩盐异质结构

与尖晶石相重建相比, 层状岩盐异质结构报道较少, 表面原位岩盐异质结构也能够有效低缓解循环过程中 O_2 的释放, 进而稳定 LMCM 的结构. 与原位尖晶石表面重建相似, 原始 LMCM 中岩盐表面的重建也伴随着 TM 离子的富集. 然而, 对于 TM 富集的类型, 目前主要存在两种不同的看法, 如 Jarvis 等[61] 认为岩盐相的生成层与表面 Ni 富集有关, Yan 等[62] 认为岩盐相表面重构与表面 Co 偏析有关.

Boivin 等[63] 通过溶胶–凝胶法利用 Ni、Co 和 Ni/Co 对 $Li[Li_{0.2}Ni_{0.13}Co_{0.13}Mn_{0.54}]O_2$ 中 Li_2MO_3 组分进行 Ni 或 Co 单掺杂或者 Ni/Co 共掺杂, 制备了包括 (LNMO)、(LMCO) 和 (LNMCO) 三种样品. 发现 Ni 掺杂和 Ni/Co 共掺杂使 $Li[Li_{0.2}Ni_{0.13}Co_{0.13}Mn_{0.54}]O_2$ 材料表面出现岩盐相, 其中单掺杂 Ni 时, 形成的相层更致密, 抑制氧损失方面效果明显. 这种富镍贫锂岩盐表面相作为保护层来抑制氧气的释放, 有利于可逆氧化, 减少首次充电时由于 O^{2-}的氧化导致 Li_2MO_3 组分中晶格中氧的损失, 从而提高库仑效率.

Cao 等[64] 提出一种在富锂正极材料表面涂覆锂化过渡金属磷酸盐的方法, 在 LRMO ($Li_{1.2}Mn_{0.54}Co_{0.13}Ni_{0.13}O_2$) 和 $LiMPO_4$ 的界面生成一种异质外延纳米结构. 第一步, 采用 NaH_2PO_4 蚀刻 MCO_3 (M = Ni, Co, Mn) 前驱体. 蚀刻步骤导致界面相转换, 记为 $MCO_3@M_3(PO_4)_2$. 第二步, 将 $MCO_3@M_3(PO_4)_2$ 复合材料与 Li_2CO_3 混合, 在 800 ℃ 空气气氛下煅烧. 在过程中 $MCO_3@M_3(PO_4)_2$ 发生了共锂作用, 最终形成了包覆 $LiMPO_4$ 的 LRMO(记为 LRMO@$LiMPO_4$), 如图 12 所示. 异质外延纳米结构促进 Li^+固态扩散动力学, 缓解了正极材料受到的电解质腐蚀. $LiMPO_4$ 的包覆导致更多的氧空位和 $LiMn_2O_4$ 尖晶石相的形成, 这两者都可以通过抑制循环过程中的氧释放有效地减少不可逆容量损失. 基于上述特性, LRMO@$LiMPO_4$ 正极材料表现出高倍率性能和循环稳定性: 在 5C 倍率下放电容量为 156 $mA·h·g^{-1}$ 和在 0.5C 下经过 140 个循环后的容量保持率为 93.4%.

3　包覆改性机理探讨

表面包覆层可以缓解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, 已被证明是缓解 LMCM 容量损失的有

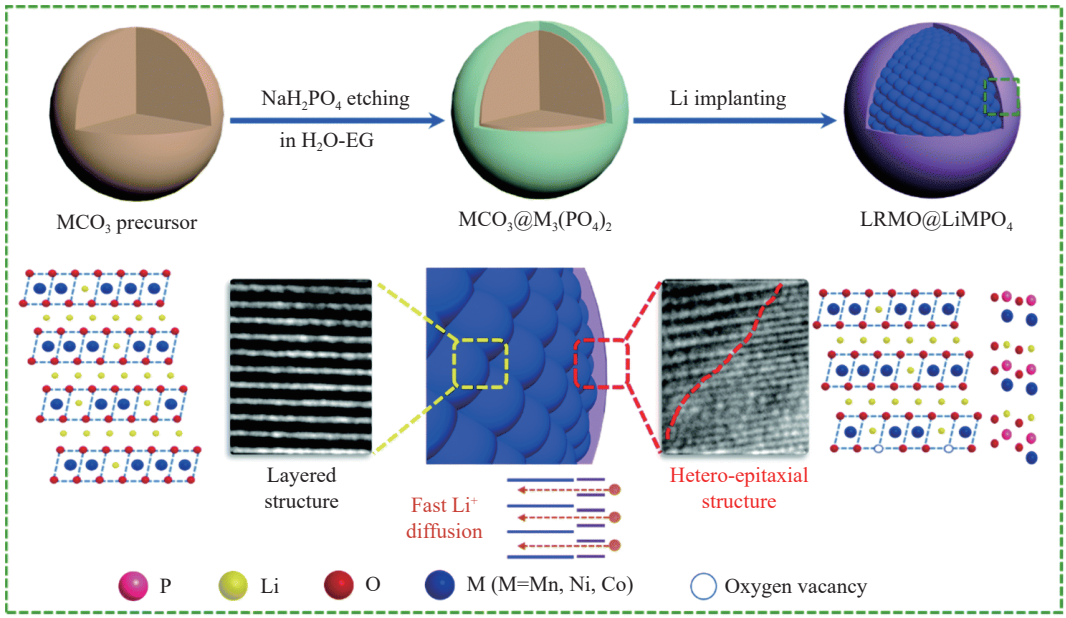

图 12　具有异质外延结构的 LRMO@ $LiMPO_4$ 的制备示意图[64]

Fig.12　Schematic of the fabrication of LRMO@ $LiMPO_4$ with a heteroepitaxial structure at the interface[64]

效方法. 包覆改性的机理如下：

富锂锰基材料在高电压状态下，电解质和正极界面发生副反应. 电极表面的活性氧氧化有机溶剂，释放出 CO_2，反应方程式 (1). 氧化物续腐蚀电极材料，反应方程式如式 (2). 另外，电解液在制备过程中含有少量水，会与 $LiPF_6$ 反应如方程式 (3)，产生 HF[65−66]. HF 进一步腐蚀电极材料，产生 LiF 附着在材料表面，造成材料界面阻抗的增加和比容量的损失. 同时，随着循环的进行，Mn 发生歧化反应，可溶解在电解液中，进一步加剧了层状结构的构型变化和结构的坍塌[67].

$$C_2H_4OCO_2 \rightarrow CO_2 + C_2H_4 + 1/2O_2 \quad (1)$$

$$Li_{1.2}Mn_{0.54}Ni_{0.13}Co_{0.13}O_2 + 12xCO_2 + 6xO_2 \rightarrow Li_{1.2-x}Mn_{0.54}Ni_{0.13}Co_{0.13}O_2 + 12xLi_2CO_3 \quad (2)$$

$$LiPF_6 + H_2O \rightarrow 2HF + LiF + POF_3 \quad (3)$$

表面包覆改性处理缓解电解液与电极材料的接触，弱化电解质和正极界面发生副反应，减少气体释放和过渡金属迁移/溶出，进而缓解层状结构转变、提高了材料的结构稳定性、提高锂离子电池容量和电化学循环稳定性[68]，示意图如图 13.

4　结语与展望

富锂锰基材料固有问题有：(1) 阳离子氧化还原反应，阴离子氧化还原反应提供额外的容量，以及氧气释放导致颗粒表面形成微孔和阳离子价态降低，颗粒内产生微应变以及从层状到尖晶石的相变，循环中材料的膨胀率上升，最终导致较低 ICE（首次库仑效率）、快速电压衰减和容量衰减. (2) LMCM 在合成过程中的材料缺陷，如 Ni^{2+}/Li^+ 阳离子混排，表面残留锂化合物（LiOH、Li_2O 和 Li_2CO_3）以及元素偏析也会导致动力学不良和电化学性能衰减. (3) 材料固有的扩散动力学差使其难以获得高倍率性能，界面反应属于活性物质与电解质之间的问题.

因此，活性物质材料表面使用电化学活性材料、非电化学活性材料和导电聚合物等物质包覆可以缓解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. 尽管表面包覆能有效改善容量损失和循环稳定性，除了进行包覆改性外，富锂材料还需通过调整合成工艺，对材料进行晶面结构调控和掺杂等手段. 来稳定晶格结构、抑制材料内部层状结构向尖晶石结构的转变，辅助解决材料内部的稳定性. 通过表面结构原位重建：诱导氧空位，表面尖晶石化以及层状岩盐异质结构等，来稳定表面结构、抑制表面释氧、提高锂离子的传输的动力学和抑制电极极化.

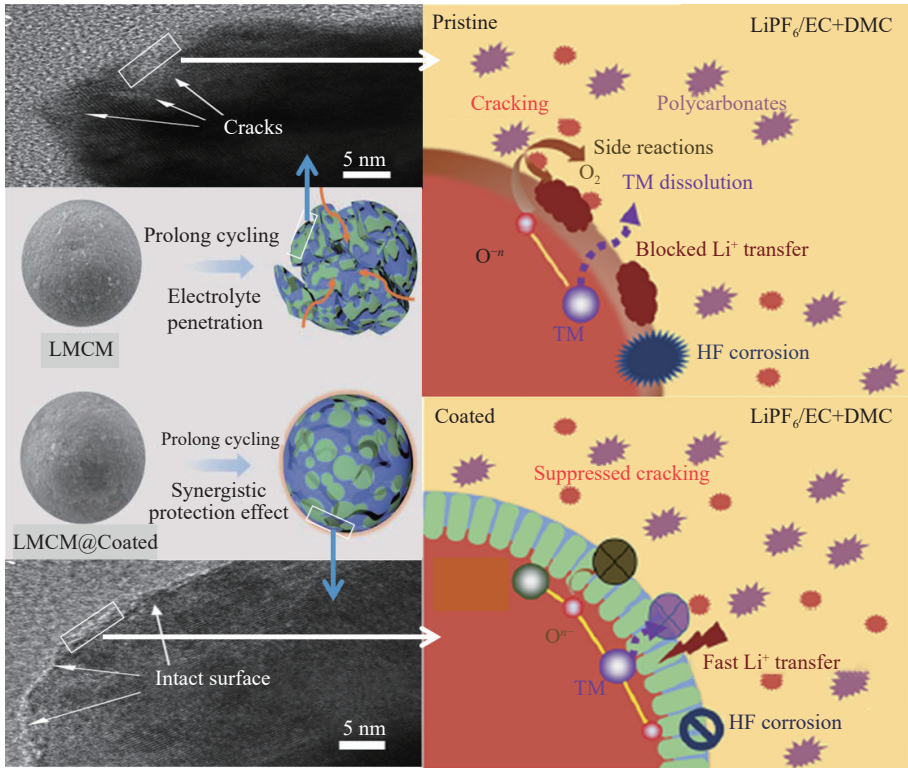

图 13　包覆层对材料形成保护的原理示意图[69]

Fig.13　Schematic of the principle that the coating layer protects the material [69]

诸如此类的集成化改性是未来的趋势.

另外, LMCM 的发展还应考虑一些实际应用问题. 如, 当前主要通过半电池研究 LMCM, 难以评估在实际应用中的相关性能参数. 后续全电池组装测试研究也需要重点关注, 例如, 选择合适的负极材料、开发耐高压(>5 V)电解质、添加耐高压添加剂和制造固态电解质等. 其中, 固态电解质取代液态电解质是一项革新性措施, 但界面问题比较棘手, 需要进一步开展研究. 安全问题方面, LMCM 热失控、气体逸出和其他可能的副反应是关键因素, 也需要进一步探索研究. 此外, 锂、镍、钴的资源短缺, 以及钴的高价格, 开发无钴富锂正极材料迫在眉睫. 基于 LMCM 的潜力, 期待 LMCM 的商业化可以早日实现, 也希望这篇综述在为表面包覆提供参考的同时能激发科技工作者对 LMCM 正极材料表面结构研究的浓厚兴趣, 以推动下一代锂离子电池能量密度开启新篇章.

参　考　文　献

[1] Goodenough J B. How we made the Li-ion rechargeable battery. *Nat Electron*, 2018, 1(3): 204

[2] Chen Z X, Zhang W X, Yang Z H. A review on cathode materials for advanced lithium ion batteries: Microstructure designs and performance regulations. *Nanotechnology*, 2020, 31(1): 012001

[3] Liu P F, He W, Cheng Y, et al. Manipulating external electric field and tensile strain toward high energy density stability in fast-charging Li-rich cathode materials. *J Phys Chem Lett*, 2020, 11(6): 2322

[4] Yu H J, So Y G, Ren Y, et al. Temperature-sensitive structure evolution of lithium–manganese-rich layered oxides for lithium-ion batteries. *J Am Chem Soc*, 2018, 140(45): 15279

[5] Pan W, Peng W J, Yan G C, et al. Suppressing the voltage decay and enhancing the electrochemical performance of $Li_{1.2}Mn_{0.54}Co_{0.13}Ni_{0.13}O_2$ by multifunctional Nb_2O_5 coating. *Energy Tech*, 2018, 6(11): 2139

[6] Cui S L, Gao M Y, Li G R, et al. Insights into Li-rich Mn-based cathode materials with high capacity: From dimension to lattice to atom. *Adv Energy Mater*, 2022, 12(4): 2003885

[7] Yang Y, He Y P, Zhang P P, et al. Research progress on coating modification of lithium-rich cathode materials for lithium-ion batteries. *Chin J Eng*, 2022, 44(3): 367
(杨溢, 何亚鹏, 张盼盼, 等. 锂离子电池富锂正极材料的包覆改性研究进展. 工程科学学报, 2022, 44(3): 367)

[8] Hy S, Liu H D, Zhang M H, et al. Performance and design considerations for lithium excess layered oxide positive electrode materials for lithium ion batteries. *Energy Environ Sci*, 2016, 9(6): 1931

[9] Zhang P P, Huang H, He Y P, et al. Recent development of Li-rich manganese cathode material for Li-ion batteries. *J Mater Eng*, 2021, 49(3): 48
(张盼盼, 黄惠, 何亚鹏, 等. 锂离子电池富锂锰正极材料的最新进展. 材料工程, 2021, 49(3): 48)

[10] Zheng H F, Han X, Guo W B, et al. Recent developments and challenges of Li-rich Mn-based cathode materials for high-energy lithium-ion batteries. *Mater Today Energy*, 2020, 18: 100518

[11] Shukla A K, Ramasse Q M, Ophus C, et al. Unravelling structural ambiguities in lithium- and manganese-rich transition metal oxides. *Nat Commun*, 2015, 6: 8711

[12] Jarvis K A, Deng Z Q, Allard L F, et al. Atomic structure of a lithium-rich layered oxide material for lithium-ion batteries: Evidence of a solid solution. *Chem Mater*, 2011, 23(16): 3614

[13] Genevois C, Koga H, Croguennec L, et al. Insight into the atomic structure of cycled lithium-rich layered oxide $Li_{1.20}Mn_{0.54}Co_{0.13}Ni_{0.13}O_2$ using HAADF STEM and electron nanodiffraction. *J Phys Chem C*, 2015, 119(1): 75

[14] Long B R, Croy J R, Dogan F, et al. Effect of cooling rates on phase separation in $0.5Li_2MnO_3 \cdot 0.5LiCoO_2$ electrode materials for Li-ion batteries. *Chem Mater*, 2014, 26(11): 3565

[15] Devaraj A, Gu M, Colby R, et al. Visualizing nanoscale 3D compositional fluctuation of lithium in advanced lithium-ion battery cathodes. *Nat Commun*, 2015, 6: 8014

[16] Yu H J, Ishikawa R, So Y G, et al. Direct atomic-resolution observation of two phases in the $Li_{1.2}Mn_{0.567}Ni_{0.166}Co_{0.067}O_2$ cathode material for lithium-ion batteries. *Angew Chem Int Ed*, 2013, 52(23): 5969

[17] Sathiya M, Rousse G, Ramesha K, et al. Reversible anionic redox chemistry in high-capacity layered-oxide electrodes. *Nat Mater*, 2013, 12(9): 827

[18] Shukla A K, Ramasse Q M, Ophus C, et al. Effect of composition on the structure of lithium- and manganese-rich transition metal oxides. *Energy Environ Sci*, 2018, 11(4): 830

[19] Thackeray M M, Kang S H, Johnson C S, et al. Li_2MnO_3-stabilized $LiMO_2$ (M = Mn, Ni, co) electrodes for lithium-ion batteries. *J Mater Chem*, 2007, 17(30): 3112

[20] Gou X X, Hao Z K, Hao Z M, et al. In situ surface self-reconstruction strategies in Li-rich Mn-based layered cathodes for energy-dense Li-ion batteries. *Adv Funct Materials*, 2022, 32(18): 2112088

[21] House R A, Rees G J, Pérez-Osorio M A, et al. First-cycle voltage hysteresis in Li-rich 3d cathodes associated with molecular O_2 trapped in the bulk. *Nat Energy*, 2020, 5(10): 777

[22] Yabuuchi N, Yoshii K, Myung S T, et al. Detailed studies of a high-capacity electrode material for rechargeable batteries, Li_2MnO_3-$LiCo(1/3)Ni(1/3)Mn(1/3)O_2$. *J Am Chem Soc*, 2011, 133(12): 4404

[23] Yu X Q, Lyu Y C, Gu L, et al. Understanding the rate capability of high-energy-density Li-rich layered $Li_{1.2}Ni_{0.15}Co_{0.1}Mn_{0.55}O_2$ cathode materials. *Adv Energy Mater*, 2014, 4(5): 1300950

[24] Xu B, Fell C R, Chi M F, et al. Identifying surface structural

changes in layered Li-excess nickel manganeseoxides in high voltage lithium ion batteries: A joint experimental and theoretical study. *Energy Environ Sci*, 2011, 4(6): 2223

[25] Assat G, Tarascon J M. Fundamental understanding and practical challenges of anionic redox activity in Li-ion batteries. *Nat Energy*, 2018, 3(5): 373

[26] 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. *Nat Energy*, 2018, 3(8): 690

[27] Zheng J M, Xiao J, Gu M, et al. Interface modifications by anion receptors for high energy lithium ion batteries. *J Power Sources*, 2014, 250: 313

[28] Castel E, Berg E J, El Kazzi M, et al. Differential electrochemical mass spectrometry study of the interface of $xLi_2MnO_3\cdot(1-x)LiMO_2$ (M = Ni, co, and Mn) material as a positive electrode in Li-ion batteries. *Chem Mater*, 2014, 26(17): 5051

[29] Ji X Q, Xia Q, Xu Y X, et al. A review on progress of lithium-rich manganese-based cathodes for lithium ion batteries. *J Power Sources*, 2021, 487: 229362

[30] Lei Y K, Ni J E, Hu Z J, et al. Surface modification of Li-rich Mn-based layered oxide cathodes: Challenges, materials, methods, and characterization. *Adv Energy Mater*, 2020, 10(41): 2002506

[31] Chu C T, Mondal A, Kosova N V, et al. Improved high-temperature cyclability of AlF_3 modified spinel $LiNi_{0.5}Mn_{1.5}O_4$ cathode for lithium-ion batteries. *Appl Surf Sci*, 2020, 530: 147169

[32] Zhang X D, Hao J J, Wu L C, et al. Enhanced electrochemical performance of perovskite $LaNiO_3$ coating on $Li_{1.2}Mn_{0.54}Ni_{0.13}Co_{0.13}O_2$ as cathode materials for Li-ion batteries. *Electrochim Acta*, 2018, 283: 1203

[33] 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. *Angew Chem*, 2015, 127(44): 13250

[34] Yu R Z, Zhang X H, Liu T, et al. Spinel/layered heterostructured lithium-rich oxide nanowires as cathode material for high-energy lithium-ion batteries. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2017, 9(47): 41210

[35] Deng Y P, Yin Z W, Wu Z G, et al. Layered/spinel heterostructured and hierarchical micro/nanostructured Li-rich cathode materials with enhanced electrochemical properties for Li-ion batteries. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2017, 9(25): 21065

[36] Zhao E Y, Liu X F, Hu Z B, et al. Facile synthesis and enhanced electrochemical performances of Li_2TiO_3-coated lithium-rich layered $Li_{1.13}Ni_{0.30}Mn_{0.57}O_2$ cathode materials for lithium-ion batteries. *J Power Sources*, 2015, 294: 141

[37] Meng H X, Li L Q, Liu J Q, et al. Surface modification of Li-rich layered $Li[Li_{0.17}Ni_{0.17}Co_{0.10}Mn_{0.56}]O_2$ oxide with LiV_3O_8 as a cathode material for Li-ion batteries. *J Alloys Compd*, 2017, 690: 256

[38] Yang C C, Liao P C, Wu Y S, et al. Electrochemical performance of Li-rich oxide composite material coated with $Li_{0.75}La_{0.42}TiO_3$ ionic conductor. *Appl Surf Sci*, 2017, 399: 670

[39] Kobayashi G, Irii Y, Matsumoto F, et al. Improving cycling performance of Li-rich layered cathode materials through combination of Al_2O_3-based surface modification and stepwise precycling. *J Power Sources*, 2016, 303: 250

[40] Gao J, Kim J, Manthiram A. High capacity $Li[Li_{0.2}Mn_{0.54}Ni_{0.13}Co_{0.13}]O_2$-$V_2O_5$ composite cathodes with low irreversible capacity loss for lithium ion batteries. *Electrochem Commun*, 2009, 11(1): 84

[41] Rastgoo-Deylami M, Javanbakht M, Omidvar H. Enhanced performance of layered $Li_{1.2}Mn_{0.54}Ni_{0.13}Co_{0.13}O_2$ cathode material in Li-ion batteries using nanoscale surface coating with fluorine-doped anatase TiO_2. *Solid State Ion*, 2019, 331: 74

[42] Yuan W, Zhang H Z, Liu Q, et al. Surface modification of $Li(Li_{0.17}Ni_{0.2}Co_{0.05}Mn_{0.58})O_2$ with CeO_2 as cathode material for Li-ion batteries. *Electrochim Acta*, 2014, 135: 199

[43] Chen J J, Li Z D, Xiang H F, et al. Enhanced electrochemical performance and thermal stability of a $CePO_4$-coated $Li_{1.2}Ni_{0.13}Co_{0.13}Mn_{0.54}O_2$ cathode material for lithium-ion batteries. *RSC Adv*, 2015, 5(4): 3031

[44] Sun Y K, Lee M J, Yoon C S, et al. The role of AlF_3 coatings in improving electrochemical cycling of Li-enriched nickel-manganese oxide electrodes for Li-ion batteries. *Adv Mater*, 2012, 24(9): 1192

[45] Chong S K, Chen Y Z, Yan W W, et al. Suppressing capacity fading and voltage decay of Li-rich layered cathode material by a surface nano-protective layer of CoF_2 for lithium-ion batteries. *J Power Sources*, 2016, 332: 230

[46] Jiang K C, Wu X L, Yin Y X, et al. Superior hybrid cathode material containing lithium-excess layered material and graphene for lithium-ion batteries. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2012, 4(9): 4858

[47] Zhuo H T, Zhang Y, Wang D Z, et al. Insight into lithium-rich layered cathode materials $Li[Li_{0.1}Ni_{0.45}Mn_{0.45}]O_2$ *in situ* coated with graphene-like carbon. *Electrochim Acta*, 2014, 149: 42

[48] Zheng F H, Deng Q A, Zhong W T, et al. Fluorine-doped carbon surface modification of Li-rich layered oxide composite cathodes for high performance lithium-ion batteries. *ACS Sustainable Chem Eng*, 2018, 6(12): 16399

[49] 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 Power Sources*, 2015, 293: 89

[50] Wu C R, Fang X P, Guo X W, et al. Surface modification of $Li_{1.2}Mn_{0.54}Co_{0.13}Ni_{0.13}O_2$ with conducting polypyrrole. *J Power Sources*, 2013, 231: 44

[51] Wu F, Liu J R, Li L, et al. Surface modification of Li-rich cathode materials for lithium-ion batteries with a PEDOT: PSS conducting polymer. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2016, 8(35): 23095

[52] Lu D, Chen Y F, Zheng C M, et al. *In-situ* generate spinel phase on a glucose-derived carbon-coated lithium-rich layered oxide cathode materials and its improved electrochemical performance.

Ionics, 2020, 26(5): 2177

[53] Zhu W, Tai Z G, Shu C Y, et al. The superior electrochemical performance of a Li-rich layered cathode material with Li-rich spinel $Li_4Mn_5O_{12}$ and MgF_2 double surface modifications. *J Mater Chem A*, 2020, 8(16): 7991

[54] Chen D R, Tu W Q, Chen M, et al. Synthesis and performances of Li-Rich@AlF_3@Graphene as cathode of lithium ion battery. *Electrochim Acta*, 2016, 193: 45

[55] Liu X R, Cheng J Y, Guan Y L, et al. Oxygen vacancy in Li-rich Mn-based cathode materials: Origination, influence, regulation and characterization. *Mater Chem Front*, 2023, 7(17): 3434

[56] Qiu B, Zhang M H, Wu L J, et al. Gas-solid interfacial modification of oxygen activity in layered oxide cathodes for lithium-ion batteries. *Nat Commun*, 2016, 7: 12108

[57] Cui S L, Zhang X, Wu X W, et al. Understanding the structure–performance relationship of lithium-rich cathode materials from an oxygen-vacancy perspective. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2020, 12(42): 47655

[58] Sun G, Zhao C T, Yu F D, et al. *In-situ* surface chemical and structural self-reconstruction strategy enables high performance of Li-rich cathode. *Nano Energy*, 2021, 79: 105459

[59] Jin Y C, Duh J G. Fluorination induced the surface segregation of high voltage spinel on lithium-rich layered cathodes for enhanced rate capability in lithium ion batteries. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2016, 8(6): 3883

[60] Yu F D, Que L F, Xu C Y, et al. Dual conductive surface engineering of Li-Rich oxides cathode for superior high-energy-density Li-Ion batteries. *Nano Energy*, 2019, 59: 527

[61] Jarvis K, Wang C C, Varela M, et al. Surface reconstruction in Li-rich layered oxides of Li-ion batteries. *Chem Mater*, 2017, 29(18): 7668

[62] Yan P F, Zheng J M, Zheng J X, et al. Cathode materials: Ni and co segregations on selective surface facets and rational design of layered lithium transition-metal oxide cathodes (adv. energy mater. 9/2016). *Adv Energy Mater*, 2016, 6(9): 70054

[63] Boivin E, Guerrini N, House R A, et al. The role of Ni and co in suppressing O-loss in Li-rich layered cathodes. *Adv Funct Materials*, 2021, 31(2): 2003660

[64] Cao J, Huang H J, Qu Y F, et al. Construction of a hetero-epitaxial nanostructure at the interface of Li-rich cathode materials to boost their rate capability and cycling performances. *Nanoscale*, 2021, 13(48): 20488

[65] Zhan C, Wu T P, Lu J, et al. Dissolution, migration, and deposition of transition metal ions in Li-ion batteries exemplified by Mn-based cathodes - a critical review. *Energy Environ Sci*, 2018, 11(2): 243

[66] Zheng F H, Ou 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. *Chem Eng J*, 2018, 334: 497

[67] Mohanty D, Sefat A S, Kalnaus S, et al. Investigating phase transformation in the $Li_{1.2}Co_{0.1}Mn_{0.55}Ni_{0.15}O_2$ lithium-ion battery cathode during high-voltage hold (4.5 V) *via* magnetic, X-ray diffraction and electron microscopy studies. *J Mater Chem A*, 2013, 1(20): 6249

[68] Yamamoto S, Noguchi H, Zhao W W. Improvement of cycling performance in Ti substituted $0.5Li_2MnO_3$–$0.5LiNi_{0.5}Mn_{0.5}O_2$ through suppressing metal dissolution. *J Power Sources*, 2015, 278: 76

[69] Ji X Q, Xu Y X, Feng H L, et al. Surface $LiMn_{1.4}Ni_{0.5}Mo_{0.1}O_4$ coating and bulk Mo doping of Li-rich Mn-based $Li_{1.2}Mn_{0.54}Ni_{0.13}Co_{0.13}O_2$ cathode with enhanced electrochemical performance for lithium-ion batteries. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2021, 13(40): 47659