

活化速率调控提升富锂锰基正极结构稳定性和电化学性能

贺智林¹, 肖芳¹, 张涵督¹, 宋雨卿¹, 王艳霞^{1,2*}

(1. 长沙理工大学材料科学与工程学院, 湖南长沙 410114;

2. 武汉大学化学与分子科学学院, 湖北武汉 430072)

摘要:针对富锂锰基正极材料($\text{Li}[\text{Li}_{0.2}\text{Ni}_{0.2}\text{Mn}_{0.6}]\text{O}_2$)因初始活化过程引发的结构失稳问题,提出活化速率物理调控新策略。系统研究 0.1~1 C 活化速率的影响规律,发现 1 C 高倍率活化可显著提升材料性能:层状有序度(I_{003}/I_{104})从 1.54 增至 1.91,阳离子混排降低;100 次循环后容量保持率达 88.43%;电荷转移阻抗下降且锂离子扩散系数提升。机理研究表明,高倍率活化可缩短高压反应时间,协同抑制晶格氧释放、减少 $\text{Li}^+/\text{Ni}^{2+}$ 混排并形成超薄正极电解质界面(CEI)膜,突破了传统包覆/掺杂局限,为富锂材料规模化应用提供高效的物理调控新策略。

关键词:锂离子电池;富锂锰基正极材料;活化速率;层状结构有序度;界面电荷转移

中图分类号:TQ131.11;TM912

文献标志码:A

文章编号:0253-4320(2026)06-0130-06

DOI:10.16606/j.cnki.issn0253-4320.2026.06.022

Activation rate regulation boosts structural and electrochemical performance of Li-rich manganese-based cathodes

HE Zhi-lin¹, XIAO Fang¹, ZHANG Han-du¹, SONG Yu-qing¹, WANG Yan-xia^{1,2*}

(1.School of Materials Science and Engineering, Changsha University of Science and Technology, Changsha 410114, China; 2.College of Chemistry and Molecular Sciences, Wuhan University, Wuhan 430072, China)

Abstract:To resolve structural instability issues induced by the initial activation process in lithium-rich manganese-based cathode materials ($\text{Li}[\text{Li}_{0.2}\text{Ni}_{0.2}\text{Mn}_{0.6}]\text{O}_2$), a novel physical activation rate regulation strategy is proposed. Systematic investigation of activation rates (0.1–1 C) demonstrates that 1 C high-rate activation significantly enhances material performance: the layered ordering degree (I_{003}/I_{104}) increases from 1.54 to 1.91 with reduced cation mixing, while achieving 88.43% capacity retention after 100 cycles alongside decreased charge transfer resistance and improved lithium-ion diffusion coefficient. Mechanistic studies reveal that high-rate activation shortens the high-voltage reaction duration, synergistically suppressing lattice oxygen release, mitigating $\text{Li}^+/\text{Ni}^{2+}$ cation mixing, and forming an ultrathin cathode-electrolyte interphase (CEI) film. This approach overcomes limitations of conventional coating/doping modifications, providing an efficient physical regulation strategy for scalable implementation of lithium-rich materials.

Key words: lithium-ion batteries; lithium-rich manganese-based cathode materials; activation rate; layered structural ordering; interfacial charge transfer

富锂锰基正极材料 [$x\text{Li}_2\text{MnO}_3 \cdot (1-x)\text{LiMO}_2$, M 为 Mn, Ni, Co 等] 因其超高的比容量 (>250 mAh/g)、更高的工作电压以及锰基低成本优势^[1-3], 被视为下一代高能量密度锂离子电池有力的候选材料之一, 符合现代化工对高性能、低成本、可持续材料的发展需求。然而, 富锂锰基材料的实际应用仍面临诸多挑战。其初始活化过程中, 除了常规的过渡金属离子氧化脱锂外, 还伴随着 Li_2MnO_3 组分中 Li^+ 和 O^{2-} 的不可逆脱出, 导致首次库伦效率偏低 (通常 <85%)^[4]。这不仅造成了活性锂源的永久损失, 降低了实际可用的能量密度, 还可能引发材料表面结

构重构、过渡金属离子溶解、电解液副反应加剧等一系列问题^[5-7], 进而损害材料的循环稳定性和倍率性能。

当前改善策略主要聚焦于表面包覆 (如 Al_2O_3 ^[8]、 Li_3PO_4 ^[9]) 与体相掺杂 (如 Na^+ ^[10]、 F^- ^[11]) 等化学改性方法, 但这些技术面临包覆层均匀性控制困难、掺杂剂体相扩散不充分等固有局限^[12-13], 且难以从反应动力学本质调控活化过程。值得注意的是, 活化速率 (首次充电倍率) 作为关键物理调控参数, 直接主导 $\text{Li}^+/\text{O}^{2-}$ 脱出动力学、相变路径及界面反应平衡, 其作用机制尚存显著认知空白, 特别是活化速率

收稿日期: 2025-08-11; 修回日期: 2026-03-30

基金项目: 湖南省自然科学基金面上项目 (2023JJ40013)

作者简介: 贺智林 (2001-), 男, 硕士生, 研究方向为锂离子电池富锂锰基正极材料的制备与改性, 23216022443@csust.edu.cn; 王艳霞 (1993-), 女, 博士, 硕士生导师, 研究方向为钠/锂离子电池、室温钠硫电池、固态电池等, 通讯联系人, wangyanxia@whu.edu.cn。

对层状结构有序性、阳离子混排程度及正极电解质界面膜(CEI)演化规律的影响亟待系统阐释。本研究创新性地提出活化速率物理调控新机制,以 $\text{Li}[\text{Li}_{0.2}\text{Ni}_{0.2}\text{Mn}_{0.6}]\text{O}_2$ 为实验材料,系统研究了0.1~1 C活化速率对材料结构演变、表面化学态、界面动力学及锂离子扩散的调控规律。相较于传统化学改性,该策略以工艺简捷性与成本可控性优势,为富锂锰基正极材料的规模化应用开辟了新路径。

1 实验材料

碳酸锂、氧化镍、氧化锰,国药集团试剂有限公司;聚偏氟乙烯(PVDF),上海得源;乙炔黑,上海和氏璧化工有限公司;N-甲基吡咯烷酮(NMP),天津大茂有限公司。

2 实验方法

2.1 样品的制备

按 $\text{Li}:\text{Ni}:\text{Mn}=1.2:0.2:0.6$ 的摩尔比称取锂源(Li_2CO_3)、镍源(NiO)、锰源(MnO_2),置于球磨罐中。加入适量无水乙醇和氧化锆球磨珠,以300 r/min的转速在行星球磨机中球磨12 h。将混合浆料在80℃鼓风干燥箱中烘干8 h,得到黑色混合前驱体。将前驱体转移至坩埚中,置于马弗炉内,以2℃/min的速率升温至450℃并保温5 h,再以5℃/min的速率升温至850℃并保温12 h,最后随炉自然冷却至室温,得到目标正极材料 $\text{Li}[\text{Li}_{0.2}\text{Ni}_{0.2}\text{Mn}_{0.6}]\text{O}_2$ 。

2.2 样品的表征

采用Bruker D8 Advance型X射线衍射仪(XRD,德国布鲁克)测定所制备样品的结构与物相组成;采用JSM-7900F型扫描电子显微镜(SEM,日本电子)来观察所制备样品的颗粒粒径与微观形貌;采用K-Alpha型X射线光电子能谱(XPS,美国赛默飞)来分析样品表面的元素组成和价态。

2.3 半电池的组装

将制备的正极活性物质 $\text{Li}[\text{Li}_{0.2}\text{Ni}_{0.2}\text{Mn}_{0.6}]\text{O}_2$ 、导电剂乙炔黑和粘结剂PVDF按质量比8:1:1混合并充分研磨。向混合物中逐滴加入适量NMP溶剂,置于匀浆机中振荡混合均匀(设置参数:每次振荡180 s,共振荡3次),得到均匀细腻、具有良好粘弹性的浆料。将浆料均匀涂覆在铝箔(尺寸:8 cm×20 cm)上,置于100℃真空烘箱中干燥10 h。取出干燥后的极片,使用裁片机裁取直径为12 mm的圆片作为正极。在高纯氩气气氛手套箱($\text{H}_2\text{O}, \text{O}_2 < 0.1 \text{ mg/m}^3$)中,以金属锂片为负极,Celgard 2500型聚丙烯膜为

隔膜,电解液为1 mol/L LiPF_6 溶解于体积比为3:7的碳酸乙烯酯(EC)和碳酸甲乙酯(EMC)混合溶剂中,组装成CR2025型扣式电池。组装好的电池在25℃下静置8 h,确保电解液充分浸润。

2.4 电化学测试

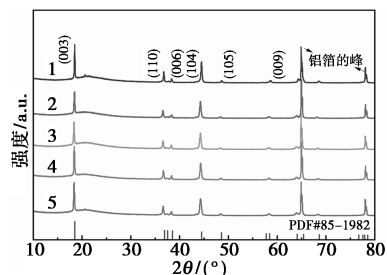
使用新威电池测试系统在25℃下进行恒电流充放电测试。分别采用0.1、0.2、0.5 C和1 C倍率的电流密度(1 C=200 mA/g)进行初始活化充电/放电,电压范围为2.0~4.8 V。随后在选定倍率下进行长循环性能测试。使用荷兰Ivium Technologies BV公司IVIUM电化学工作站进行循环伏安(CV)测试,扫描速率为0.1 mV/s,电压范围为2.0~4.8 V。使用上海辰华仪器有限公司CHI660E电化学工作站进行电化学阻抗谱(EIS)测试,频率范围为0.01 Hz~100 kHz,测试在电池开路电压(OCV)状态下进行,施加交流扰动振幅为5 mV。恒电流间歇滴定技术(GITT)测试,对活化后的电池施加20 mA/g(0.1 C)的恒定电流脉冲进行充电或放电15 min,随后静置60 min,如此循环直至达到电压上限(4.8 V)或下限(2.0 V)。

3 结果与分析

3.1 物相分析

图1展示了不同倍率活化后样品的XRD图谱。所有样品的主要衍射峰均与富锂层状氧化物标准卡片(PDF#85—1982)吻合,表明成功合成了目标材料。不同活化倍率下的样品XRD峰型未见显著变化,说明活化倍率未改变材料的整体物相结构。衍射峰的尖锐程度和半高宽(FWHM)反映了材料的结晶性。图1显示,经0.5 C和1 C倍率活化的样品,其主衍射峰[如(003)峰]更为尖锐且FWHM更窄,表明其结晶性优于经0.1 C和0.2 C倍率活化的样品。在富锂锰基层状氧化物XRD图谱中,(003)与(104)衍射峰的强度比 $[I(003)/I(104)]$ 是衡量层状结构有序度和阳离子混排(主要为 $\text{Li}^+/\text{Ni}^{2+}$)程度的重要指标^[14]。如表1所示,经0.1 C和0.2 C倍率活化的样品,其 $I(003)/I(104)$ 比值低于未活化的原始样品这归因于较低倍率活化下,材料的氧化还原反应更为彻底,同时与电解液发生的界面副反应增多,加剧了 $\text{Li}^+/\text{Ni}^{2+}$ 混排,不利于材料性能。相反,经0.5 C和1 C倍率活化的样品,其 $I(003)/I(104)$ 比值高于原始样品,表明高倍率活化后材料具有更高的六方晶胞有序度、更完整的层状结构和更低的 $\text{Li}^+/\text{Ni}^{2+}$ 混排程度,这将更有利于锂

离子的扩散传输。



1—原始极片;2—0.1 C 活化;3—0.2 C 活化;
4—0.5 C 活化;5—1 C 活化

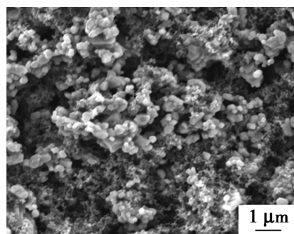
图 1 不同样品的 XRD 图

表 1 不同样品的(003)和(104)峰强比值

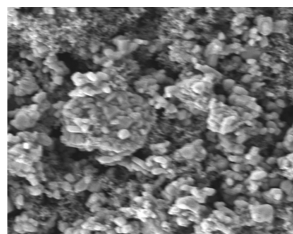
样品	$I(003)$	$I(104)$	$I(003)/I(104)$
原始极片	6884	3892	1.7687
0.1 C 活化	4826	3140	1.5369
0.2 C 活化	5000	3081	1.6228
0.5 C 活化	5969	3177	1.8788
1 C 活化	6041	3160	1.9117

3.2 形貌分析

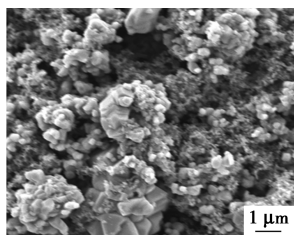
图 2 展示了不同倍率活化后极片的 SEM 图像 (放大倍数:10 000 倍)。5 组图像中均可见活性物质颗粒、导电炭黑(乙炔黑)和粘结剂(PVDF)均匀交织分布,表明所制备的电极片具有良好的均匀性。与原始极片[图 2(a)]相比,活化后的 4 组样品均未出现明显的裂纹,说明初始活化过程未破坏材料的整体微观形貌。值得注意的是,经 0.1 C 倍率活化的样品[图 2(b)]表面颗粒的结晶度显著降低,这归因于低倍率活化过程中材料表面与电解液之间发



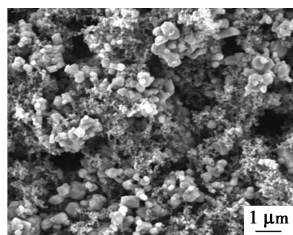
(a) 原始极片



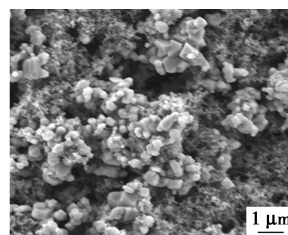
(b) 0.1 C 活化后的极片



(c) 0.2 C 活化后的极片



(d) 0.5 C 活化后的极片



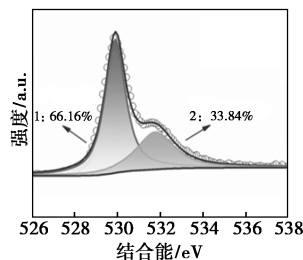
(e) 1 C 活化后的极片

图 2 不同样品的 SEM 图

生了更多的副反应(如腐蚀),该结果与表 1 中 XRD 中观察到的 $I(003)/I(104)$ 比值降低现象相一致。

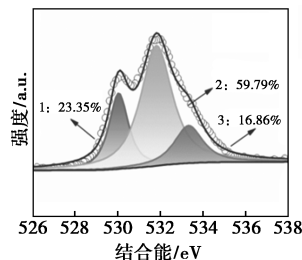
3.3 表面元素价态分析

图 3 展示了不同倍率活化后样品 O 1s 的 XPS 谱图。原始样品[图 3(a)]的 O 1s 谱可拟合为 2 个峰,位于 529.9 eV 的主峰归属于晶格氧(O^{2-} , TM—O 键);位于 531.8 eV 的峰归属于表面羟基或吸附氧物种(TM—O—H)。经活化后的 4 组样品[图 3(b)~(e)]在 533.3 eV 附近均出现一个新的肩峰,归属于碳酸盐物种(CO_3^{2-}),这与充放电过程中电解液在高压下的氧化分解有关^[15]。对比活化后样品的主峰(晶格氧 O^{2-} 峰)可见,随着活化倍率的增大(0.1 C→1 C),碳酸盐物种(~ 533.3 eV)的峰强度逐渐减弱。这表明在较高活化倍率下,材料在 4.5 V 以上高压区的反应时间缩短,电解液分解生成碳酸盐的程度降低,副反应减少,电化学极化减小。同



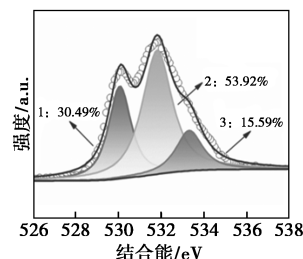
1—晶格氧(O^{2-});
2—表面氧缺陷(TM—O—H)

(a) 原始极片



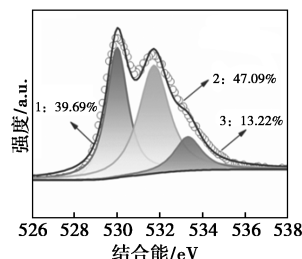
1—晶格氧(O^{2-});
2—表面氧缺陷(TM—O—H);
3—电解液氧化(CO_3^{2-})

(b) 0.1 C 活化后的极片



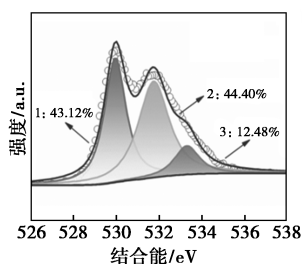
1—晶格氧(O^{2-});
2—表面氧缺陷(TM—O—H);
3—电解液氧化(CO_3^{2-})

(c) 0.2 C 活化后的极片



1—晶格氧(O^{2-});
2—表面氧缺陷(TM—O—H);
3—电解液氧化(CO_3^{2-})

(d) 0.5 C 活化后的极片

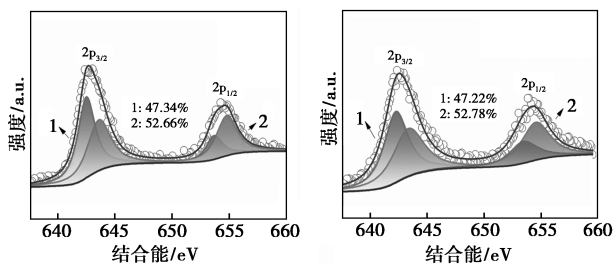


1—晶格氧(O^{2-}); 2—表面氧缺陷(TM-O-H);
3—电解液氧化(CO_3^{2-})
(e) 1 C 活化后的极片

图3 不同样品的 O 1s 的 XPS 图

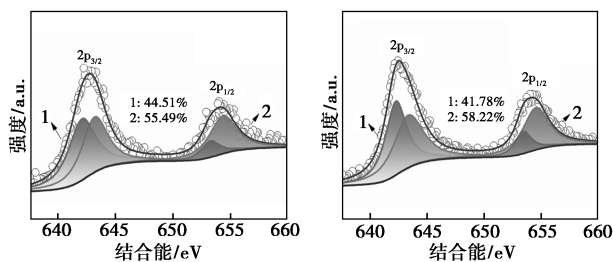
时,相对于总氧信号,晶格氧 O^{2-} 峰的相对强度随活化倍率增大而相对增强。这归因于较高倍率活化下形成的阴极电解质界面(CEI)膜更薄,使得来自正极材料体相的晶格氧信号更易被探测到,更薄的CEI膜有利于 Li^+ 的扩散。

图4展示了不同样品的 Mn 2p 的 XPS 谱图。所有样品的 Mn 2p 谱仅显示 Mn $2p_{1/2}$ 和 Mn $2p_{3/2}$ 的两个特征峰,未观察到明显的卫星峰,表明材料中不存在 Mn^{2+} 。位于 642.5 eV 和 653.7 eV 处的 Mn 2p



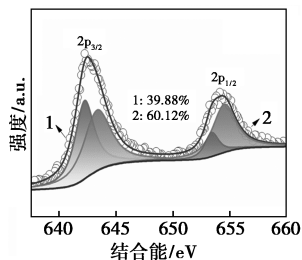
(a) 原始极片

(b) 0.1 C 活化后的极片



(c) 0.2 C 活化后的极片

(d) 0.5 C 活化后的极片



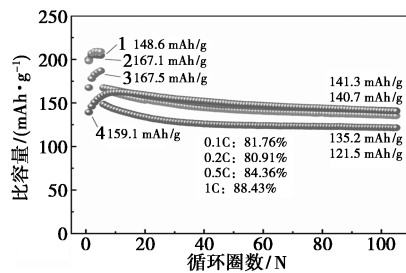
(e) 1 C 活化后的极片
1— Mn^{3+} ; 2— Mn^{4+}

图4 不同样品的 Mn 2p 的 XPS 图

谱可以拟合到 Mn^{3+} , 相应的位于 643.6 eV 和 654.8 eV 处的两个峰则属于 Mn^{4+} [16]。Mn 的平均价态是影响富锂锰基材料循环稳定性的关键因素。高价锰 ($Mn^{x+}, x > +3$) 有助于抑制 Mn 的溶解,减轻 Jahn-Teller 畸变,从而维持循环过程中的结构稳定性[17-18]。由图4及拟合结果可见,随着活化倍率的增大,材料表面 Mn^{4+} 的相对含量逐渐增加。较高的 Mn^{4+} 含量有利于材料抵抗高电压下的电化学极化,增强结构稳定性。

3.4 电化学数据分析

图5展示了不同倍率活化后样品的循环性能曲线(在 1 C 倍率下进行长循环测试)。循环曲线显示,随着活化倍率的增大,材料的循环稳定性显著提升。经过 100 次循环后,0.1 C 活化样品的容量保持率为 81.76%,而 1 C 活化样品的容量保持率则提高至 88.43%。这与 XRD 结果中更高的 $I(003)/I(104)$ 比值与更低的 Li^+/Ni^{2+} 混排,以及 XPS 结果中更少的高压界面副反应和更高的 Mn^{4+} 含量相一致,说明高倍率活化通过优化结构有序性与界面特性,提升了材料的循环稳定性。此外,高倍率活化后的样品在表现出更高循环稳定性的同时,还具有更高的放电比容量。图5显示,在整个循环过程中,高倍率活化样品(0.5、1 C)的比容量曲线始终显著高于低倍率活化样品(0.1、0.2 C),这与材料改善的 Li^+ 扩散动力学有关(见后续 GITT 分析)。

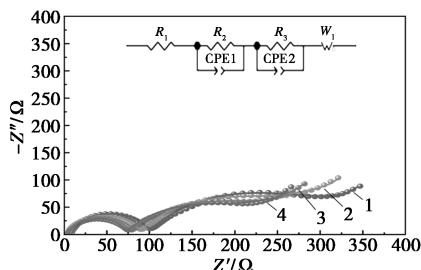


1—0.1 C 活化; 2—0.2 C 活化; 3—0.5 C 活化; 4—1 C 活化

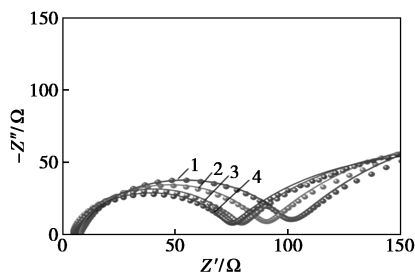
图5 不同样品的电化学循环性能曲线图

图6展示了不同倍率活化后样品的电化学阻抗(EIS)图谱。所有图谱均由高频区的一个压缩半圆、中频区的一个半圆和低频区的一条斜线组成。高频区压缩半圆通常与锂离子通过固体电解质界面的阻抗 R_{SEI} 有关;中频区半圆对应电荷转移过程阻抗 R_c ;低频区斜线的斜率与锂离子在电极材料体相中的固态扩散阻抗(Warburg 阻抗, Z_w) 相关[19]。图6插图(高频区放大图)和表2数据表明,随着活化倍率的增大,代表 R_{SEI} 的高频半圆直径显著减小。

这表明高倍率活化有助于形成更薄、阻抗更低的 CEI 表面膜,有利于提高界面离子传输效率和容量保持率。同时,代表 R_{ct} 的中频半圆直径也随活化倍率增大而减小(表 2),表明电荷转移过程加快,电池的能量转换效率提高,能量损失降低。



(a) 电化学阻抗 EIS 谱图



(b) 放大后的 EIS 谱图

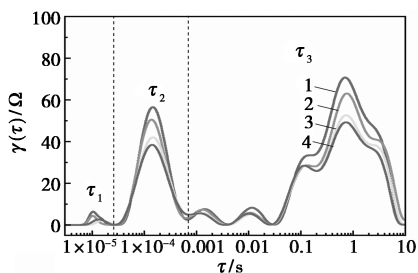
1—0.1 C 活化;2—0.2 C 活化;3—0.5 C 活化;4—1 C 活化

图 6 不同样品的电化学阻抗谱图

表 2 不同样品的 R_{SEI} 阻值与 R_{ct} 阻值

样品/阻抗	R_{SEI}/Ω	R_{ct}/Ω
0.1 C 活化	89.1	208.2
0.2 C 活化	76.7	173.2
0.5 C 活化	61.8	144.0
1 C 活化	61.5	113.5

为进一步解析活化倍率对电极过程动力学的影响,对 EIS 的中高频区数据进行了弛豫时间分布(DRT)分析,如图 7 所示。DRT 谱揭示了 3 个主要的弛豫时间(τ_1, τ_2, τ_3),分别对应不同的极化过程:



1—0.1 C 活化;2—0.2 C 活化;3—0.5 C 活化;4—1 C 活化

图 7 不同样品的电化学弛豫时间分布曲线图

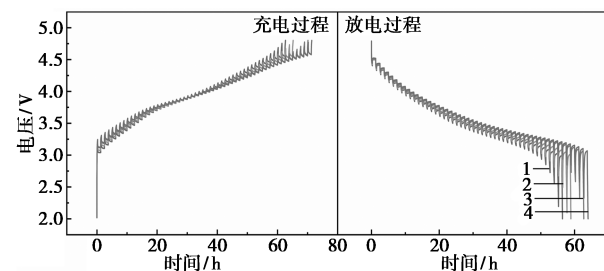
τ_1 (高频)主要反映欧姆电阻,包括体相电解液电阻和电极内部接触电阻; τ_2 (中频)反映 Li^+ 通过正极-电解质界面膜(CEI)的传输阻抗; τ_3 (中低频)反映与 R_{ct} 相关的电极界面电荷转移阻抗^[20]。分析结果表明,随着活化倍率的增大,样品在界面传输(τ_2)和电荷转移(τ_3)过程对应的极化均显著降低。这种极化程度的降低与图 5 中观察到的优异循环稳定性和表 2 中较低的 R_{SEI}/R_{ct} 相一致,进一步证实了高倍率活化有助于形成更稳定、阻抗更低的 CEI 膜并改善界面反应动力学。

采用恒电流间歇滴定技术(GITT)对不同倍率活化后的电池长循环过程中的锂离子扩散动力学进行定量分析,如图 8 所示。测试方案为 15 min 的 0.1 C 电流脉冲与 60 min 的弛豫周期交替,在 2.0~4.8 V 之间循环。锂离子扩散系数(D_{Li^+})采用公式(1)计算。

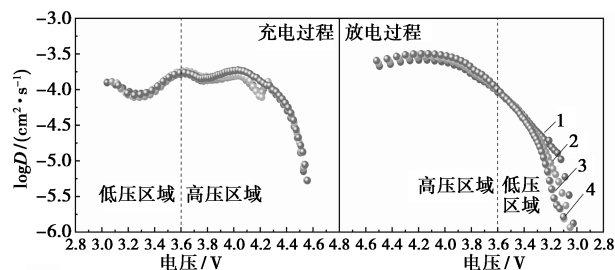
$$D_{Li^+} = (4/\pi\tau)(m_B V_M/M_B S)^2(\Delta E_s/\Delta E_t)^2 \quad (1)$$

式中, D 为锂离子扩散系数, cm^2/s ; τ 为恒电流脉冲时间, s ; m_B 为活性物质质量, g ; V_M 为活性物质的摩尔体积, cm^3/mol ; M_B 为活性物质的摩尔质量, g/mol ; S 为电极的几何表面积, cm^2 ; ΔE_s 为弛豫前后的稳态电位差, V ; ΔE_t 为脉冲期间扣除衰减后的电位变化, V 。

图 8(a)展示了不同样品的 GITT 充放电曲线。可以看出,经 0.5 C 和 1 C 倍率活化的样品表现出



(a) 不同样品的 GITT 充电/放电谱图



(b) 不同样品充电/放电过程的 Li^+ 扩散系数

1—0.1 C 活化;2—0.2 C 活化;3—0.5 C 活化;4—1 C 活化

图 8 不同样品的 GITT 曲线图与对应的 Li^+ 扩散系数曲线图

更缓慢的电压衰减,表明其层状结构在循环过程中向尖晶石相转变的程度较低,结构稳定性更好^[21]。根据公式(1)计算得到的Li⁺扩散系数随电压的变化如图8(b)所示。在3.6 V以上的高压区,随着活化倍率的增大,材料的Li⁺扩散系数显著提高,这与XRD测试和XPS测试结果一致。更高的Li⁺扩散系数使得材料在长循环过程中表现出更高的可逆容量。

4 结论

系统考察了活化速率(0.1~1 C)对富锂锰基正极材料(Li[Li_{0.2}Ni_{0.2}Mn_{0.6}]O₂)电化学性能的调控作用,发现1 C的高倍率活化速率为最优的活化工艺。在该条件下,材料I(003)/I(104)层状有序度比值提升至1.91(0.1 C活化为1.53),循环100次后容量保持率达88.43%(0.1 C活化为81.81%),同时界面阻抗与转移阻抗显著降低。机制研究表明,适度提高活化速率可通过缩短高压区反应时间,有效抑制晶格氧不可逆释放、减少Li⁺/Ni²⁺混排、形成超薄CEI膜,进而协同优化首效、循环稳定性及Li⁺扩散系数。相较于包覆/掺杂等化学改性策略,此物理活化参数调控法兼具工艺简捷性与成本优势,为富锂材料提供了可量产化的性能优化路径,满足高能量密度电池对正极材料稳定性与倍率性能的双重需求。

参考文献

- [1] Li M, Lu J, Chen Z, *et al.* 30 Years of lithium-ion batteries[J]. *Advanced Materials*, 2018, 30(33): 1800561.
- [2] Zhao S, Gou Z, Yan K, *et al.* Towards high-energy-density lithium-ion batteries; Strategies for developing high-capacity lithium-rich cathode materials[J]. *Energy Storage Materials*, 2021, 34: 716–734.
- [3] Zhao S, Yan K, Zhang J, *et al.* Reaction mechanisms of layered lithium-rich cathode materials for high-energy lithium-ion batteries[J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2020, 60(5): 2208–2220.
- [4] Zheng J, Myeong S, Cho W, *et al.* Li- and Mn-rich cathode materials: Challenges to commercialization[J]. *Advanced Energy Materials*, 2017, 7(6): 1601284.
- [5] House R, Rees G, Ma A, *et al.* First-cycle voltage hysteresis in Li-rich 3d cathodes associated with molecular O₂ trapped in the bulk[J]. *Nature Energy*, 2020, 5(10): 777–785.
- [6] Mohanty D, Li J, Abraham D, *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(21): 6272–6280.
- [7] Zhang M, Kitchaev D, Lebenz Z, *et al.* Pushing the limit of 3d transition metal-based layered oxides that use both cation and anion redox for energy storage[J]. *Nature Reviews Materials*, 2022, 7(7): 522–540.
- [8] Dong S, Zhou Y, Hai C, *et al.* Enhanced cathode performance: Mixed Al₂O₃ and LiAlO₂ coating of Li_{1.2}Ni_{0.13}Co_{0.13}Mn_{0.54}O₂[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2020, 12(34): 38153–38162.
- [9] Zhou M, Zhao J, Wang X, *et al.* Surface engineering for high stable lithium-rich Manganese-based cathode materials[J]. *Chinese Chemical Letters*, 2023, 34(6): 107793.
- [10] Chen S, Chen Z, Xia M, *et al.* Toward alleviating voltage decay by sodium substitution in lithium-rich Manganese-based oxide cathodes[J]. *ACS Applied Energy Materials*, 2018, 1(8): 4065–4074.
- [11] Zheng H, Zhang C, Zhang Y, *et al.* Manipulating the local electronic structure in Li-rich layered cathode towards superior electrochemical performance[J]. *Advanced Functional Materials*, 2021, 31(30): 2100783.
- [12] 陈天东, 赵光钊, 海春喜, 等. 包覆与掺杂对富锂锰基材料的改性研究及产业化进展[J]. *无机盐工业*, 2023, 55(9): 1–8.
- [13] Zhang K, Sheng H, Wu X, *et al.* Improving electrochemical properties by sodium doping for lithium-rich layered oxides[J]. *ACS Applied Energy Materials*, 2020, 3(9): 8953–8959.
- [14] Shu W, Jian Z, Zhou J, *et al.* Boosting the electrochemical performance of Li_{1.2}Ni_{0.13}Co_{0.13}Mn_{0.54}O₂ by rough coating with the superionic conductor Li₇La₃Zr₂O₁₂[J]. *ACS Applied Materials Interfaces*, 2021, 13(46): 54916–54923.
- [15] Li B, Xia D. Anionic redox in rechargeable lithium batteries[J]. *Advanced Materials*, 2017, 29(48): 1701054.
- [16] Hu E, Yu X, Lin R, *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.
- [17] Li F, Li J, Gong M, *et al.* Engineering the diphasic Li-rich Mn-based composite with alleviated Jahn-Teller effect for high-energy Li-ion batteries[J]. *Rare Metals*, 2025, 44: 2945–2957.
- [18] 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.
- [19] Zhang G, Chen M, Li C, *et al.* Surface spinel and interface oxygen vacancies enhanced lithium-rich layered oxides with excellent electrochemical performances[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2022, 443: 136434.
- [20] Zhou X, Huang J, Pan Z, *et al.* Impedance characterization of lithium-ion batteries aging under high-temperature cycling; Importance of electrolyte-phase diffusion[J]. *Journal of Power Sources*, 2019, 426: 216–222.
- [21] Bo W, Farheen N, Wesley M, *et al.* Surface reduction in lithium- and manganese-rich layered cathodes for lithium ion batteries drives voltage decay[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2022, 10(41): 21941–21954. ■