

高比能富锂锰基锂金属电池的研究综述

彭明吉, 杨浩, 钱涛, 周希*

南通大学化学化工学院, 江苏 南通

收稿日期: 2023年8月17日; 录用日期: 2023年11月22日; 发布日期: 2023年11月30日

摘要

传统商业化的锂金属电池正极材料, 如磷酸铁锂, 钴酸锂, 锰酸锂, 高镍三元材料对于目前动力电池提出的更高的能量密度要求已经渐渐不能满足。富锂锰基正极材料因其高的理论比容量($>250 \text{ mA}\cdot\text{h}\cdot\text{g}^{-1}$), 低廉的价格而受到研究者的广泛关注, 被认为是最有前途的下一代高容量电池正极材料之一。但是由于其自身结构的不稳定, 面临着倍率性能不好, 循环稳定性差, 以及在循环过程中严重的电压降等问题。同时, 为了获得更高的比容量, 富锂锰基锂金属电池的充电截止电压通常需要达到4.8 V, 这对现有电解液体系也是一大挑战。另外锂金属电池中严重的界面副反应, 不规则的枝晶生长都严重阻碍了富锂锰基锂金属电池的进一步发展。

关键词

富锂锰基正极, 锂金属负极, 界面问题

The Study Review of High Specific Capacity Lithium-Rich Manganese-Based Lithium Metal Batteries

Mingji Peng, Hao Yang, Tao Qian, Xi Zhou*

School of Chemistry and Chemical Engineering, Nantong University, Nantong Jiangsu

Received: Aug. 17th, 2023; accepted: Nov. 22nd, 2023; published: Nov. 30th, 2023

Abstract

Traditional lithium metal battery cathode materials, such as LiPF_6 , LiCoO_2 , LiMn_2O_4 , and high nickel ternary materials, have gradually failed to meet the higher energy density demand by current power

*通讯作者。

batteries. Lithium-rich manganese-based (LRM) cathode materials have received much attention because of the high specific capacity ($>250 \text{ mA}\cdot\text{h}\cdot\text{g}^{-1}$) and low price, and are considered to be one of the most promising materials for next-generation high-energy battery cathodes. However, due to the instable structure, it tends to lead to poor rate performance, poor cycling stability, and severe voltage drop during cycling. Meanwhile, in order to obtain higher capacity, the charge cut-off voltage of LRM lithium metal batteries usually needs to reach 4.8 V, which is also a challenge for the electrolyte. In addition, the severe interfacial side reaction and irregular dendrite growth in LRM lithium metal batteries have seriously hindered the further development of LRM lithium metal batteries.

Keywords

Lithium-Rich Manganese-Based Cathode, Lithium Metal Anode, Interface Problems

Copyright © 2023 by author(s) and Hans Publishers Inc.

This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY 4.0).

<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>



Open Access

1. 锂金属电池概述

1.1. 锂金属电池的研究意义

在当今世界的能源结构中,传统煤,石油,天然气等化石燃料依然占据着较大的一部分比重,但是我国的石油产量严重不足,长期以来我国早已成为全球原油进口量最大的国家[1]。工业革命以来,随着煤炭,石油等化石燃料的大量使用,碳排放量日益增长,对地球的环境造成了巨大的影响。因此,寻求可替代的新型能源成为了近些年的焦点[2]。相比较于传统的抽水蓄能等机械式存储相比,电化学存储不受地形等方面的影响,可以方便地在发电侧、输配电侧、用电侧使用。其中锂离子电池由于其放电电压高,比容量大,循环寿命长等优点逐渐成为电化学存储中的代表[3]。

第一款商业化锂离子电池于1991年诞生于索尼公司以来,锂离子电池逐渐成为我们日常生活中不可或缺的一部分,从早先的移动电子设备,如手机,电脑等,到如今火热发展的可穿戴设备,无人机,电动汽车等都离不开锂离子电池的使用。但是随着人们对电池的能量密度提出进一步更高的要求时,传统的石墨负极锂离子电池受限于石墨负极约 $372 \text{ mA}\cdot\text{h}\cdot\text{g}^{-1}$ 的理论比容量已经慢慢地快要达到其理论能量密度的极限[4][5][6]。因此,研究者一直在对于提高电池的性能方面,寻找能够超越锂离子电池的下一代高比能电池。在众多替代品中,金属锂由于其超高的理论比容量($3860 \text{ mA}\cdot\text{h}\cdot\text{g}^{-1}$)和最负的电化学电位(与标准氢电极相比为 -3.04 V)而被许多专家认为是一种很有发展前途的负极材料[7]。特别是当使用基于高压正极的锂金属电池,例如 NCA ($\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$)、NCM811 ($\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_2$)和 LNP (LiNiPO_4)等高比容量的正极材料时可以提供相当高的能量密度($>550 \text{ W}\cdot\text{h}\cdot\text{kg}^{-1}$ 和 $>1400 \text{ W}\cdot\text{h}\cdot\text{L}^{-1}$),其中 Li/LNP 电池更是能得到高达 $618 \text{ W}\cdot\text{h}\cdot\text{kg}^{-1}$ 和 $1541 \text{ W}\cdot\text{h}\cdot\text{L}^{-1}$ 的超高能量密度[8]。然而,锂沉积时锂枝晶的随机生长以及不稳定固体电解质界面(SEI)的形成导致的低库仑效率(CE)和内部短路等安全性问题严重影响了其实际应用[7][8]。因此,如果能够克服这些问题的挑战的话,锂金属基电池以其超高的能量密度必将使其广泛商业化。

1.2. 锂金属电池的工作机理

与层状石墨负极的插层式工作机理不同,锂金属负极在锂金属电池中的发生的反应都只是锂金属与锂离子之间的简单转换。通常情况下,锂金属在放电过程中失去电子并被氧化成锂离子,充电时锂离子

获得电子还原成金属锂沉积在锂金属负极上。同时，锂离子被正极反应消耗。根据不同正极材料的类型，锂金属电池的工作机理主要可以分为三大类：锂/金属氧化物插层复合电池、锂/O₂ 电池和锂/硫电池。锂金属电池在充放电过程中的不同的工作原理介绍如下：

锂 - 金属氧化物插层复合电池[9] [10]：(将金属氧化记作：Li_{1-x}MO₂)

负极反应：



正极反应：



锂-O₂ 电池[11]：

负极反应：



正极反应：



锂 - 硫电池[11] [12] [13]：

负极反应：



正极反应：



虽然从反应的方程式来看，锂金属电池的反应机理很简单，但是相比较于锂离子电池，由于锂具有极负的氧化还原电位，所以活泼的锂很容易和电解液中的组分发生严重的界面副反应，生成的还原产物覆盖在锂负极表面，成为 SEI 的一部分[14]。一般来说这层钝化的 SEI 膜可以阻挡电解液与锂负极之间的接触，防止电极材料的进一步腐蚀。但是由于在充放电过程中，锂的不均匀沉积/剥离，使得锂负极表面的 SEI 的稳定性远不如锂离子电池[15]。在电池的工作过程中，负极的锂长期性的不均匀沉积，使得表面的 SEI 产生较大的应力而发生破裂，从而会导致新鲜的锂与电解液再次发生接触，继续生成新的、不均的 SEI，导致电池的内阻不断增加，库仑效率降低。此外由于锂的不均匀沉积还会生成苔藓状的枝晶，进一步恶化电池的性能[16] [17] [18]。所以锂金属电池在实际运行过程中内部发生的反应远比方程式表现出来的要复杂的多。

1.3. 锂金属电池界面目前存在的问题及解决方案

虽然锂金属相比较于传统的石墨负极有着更高的比容量，但是在锂金属电池的商业化过程中，最大的挑战就是由于高活性的负极锂带来一系列的界面问题。这些存在的问题主要包括以下几个方面：

1) 锂金属的高活性

锂金属是一种很活泼的金属，锂原子的最外层只有一个电子，由于原子核和内层电子之间的屏蔽作用，它很容易失去外层电子形成 Li⁺，使其具有高度的化学反应性和热力学不稳定性。并且通常锂金属负极是无孔的，平面的，在工作过程中容易产生极高的局部电流密度，导致电极和电解液的界面处的电导率和电流密度不均匀这也使得锂金属负极具有高活性，并导致一些严重的问题，如枝晶生长，SEI 不稳

定, 与电解液反应, 以及安全问题[19] [20]。由于上述的原因, 锂金属一旦与电解液接触就会发生糟糕的界面副反应, 在锂金属表面生成还原产物, 固体电解质也同样不例外[21] [22] [23]。

通过研究发现, 常见的电解质盐(如图 1(a)所示) [24]和添加剂(如图 1(b)所示) [23]都会在锂金属表面发生还原反应。醚基和碳酸酯基电解液会与锂金属在负极界面处生成 LiF, Li₂CO₃, LiOH, Li₂O, RCOOLi 等有机和无机的混合组分[25] [26] [27]。Aurbach [21]等人首次通过傅里叶变换红外光谱(FTIR)、X 射线光电子能谱(XPS)和色散谱(EDS)等光谱分析, X 射线衍射(XRD), 扫描电子显微镜(SEM), 原子力显微镜(AFM)等形貌分析手段以及阻抗谱(EIS), 石英晶体微天平(EQCM)和标准电化学测试等手段对 SEI 的成分进行分析。一些电解液中常用的非质子盐, 如 LiPF₆, LiBF₄, LiSO₃CF₃ 和 LiN(SO₂CF₃)₂ 对电解液中存在的微量水十分的敏感, 遇水会立马发生水解生成 HF, 在腐蚀电池外壳的同时还会与锂金属负极发生生成具有强腐蚀性的 LiF [28] [29] [30] [31]。另外 Tasaki 等人[32], Leung 等人[33]和 Yu 等人[34]都通过理论计算的方式证明了锂金属与各种液体/固体电解质之间的不稳定性。

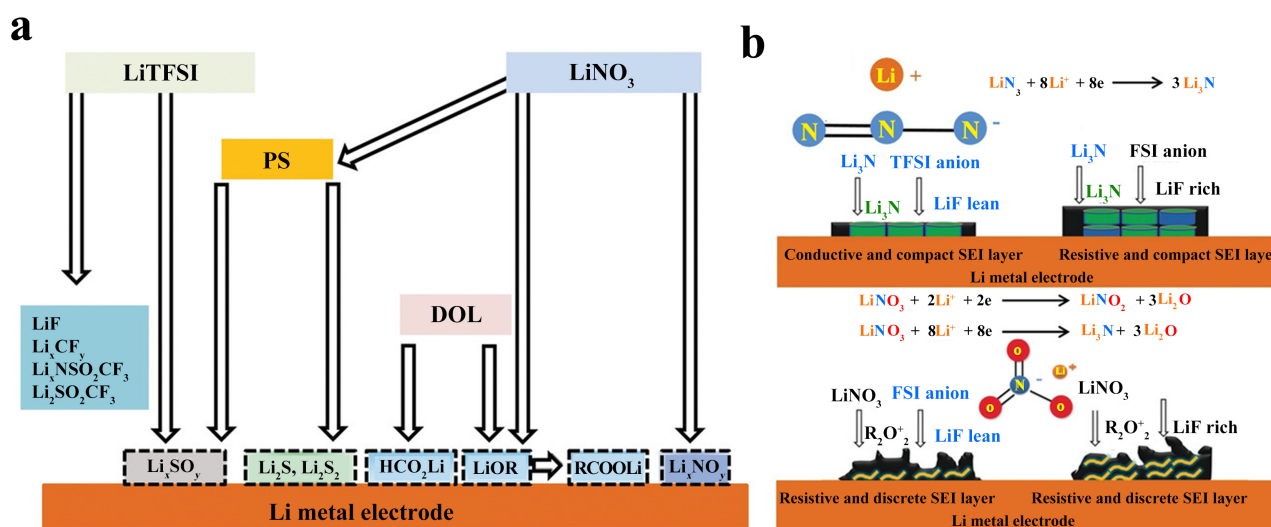


Figure 1. (a) Reactions of common electrolyte components on the surface of lithium electrodes; (b) Schematic diagram of the interaction of lithium surfaces with lithium salts (e.g. LiTFSI, LiFSI) and additives (e.g. LiN₃/LiNO₃) in DME solvents [23] [24]

图 1. (a) 常见电解液成分在锂电极表面发生的反应; (b) 在 DME 溶剂中锂表面与锂盐(如 LiTFSI、LiFSI)和添加剂(LiN₃/LiNO₃)相互作用的示意图[23] [24]

目前解决高活性的金属锂的努力主要集中在三个方面: 第一, 采用锂合金来代替高活性的金属锂(如 LiMg, LiIn, LiSn, LiSi, LiAl, LiB 等)降低负极的反应性[35] [36] [37] [38]。然而, 合金化过后的电极容量会大幅下降损害锂金属的高容量优势。第二, 利用锂金属表面的钝化, 如包覆氟化物, 锂化合物或有机聚合物, 抑制电解液与锂金属之间的副反应[39] [40]。第三, 在电解液中加入成膜添加剂, 加入的添加剂可以优先于电解液中的其它组分还原成膜, 减少电解液与锂金属的接触, 从而抑制界面副反应的发生[41]。

2) 锂枝晶的生长

在充电过程中, 锂离子从正极材料中脱出, 锂离子在负极表面得到电子, 发生不均匀的锂沉积, 沉积的锂倾向于生成树突状枝晶。当枝晶生长到足以刺穿隔膜时, 会连接电池的正负极, 瞬间产生巨大的热量, 存在火灾、爆炸等风险, 这也是抑制锂金属二次电池商业化的关键因素[30]。如图 2 [37]所示, 随着循环的进行, 生成的钝化膜 SEI 下面由于持续的不均匀的锂沉积发生巨大的体积变化, 使得 SEI 受到较大的应力从而发生破裂, 锂从裂纹处生长成初始锂枝晶, 这时新鲜的锂在界面处再次与电解液接触,

进一步加剧了与电解液之间的副反应。持续生长的锂枝晶一方面可能会刺穿隔膜使电池发生短路，另一方面，枝晶还有可能发生断裂与锂负极脱离，脱离后被不导电的 SEI 所包裹行成没有电活性的“死锂”。

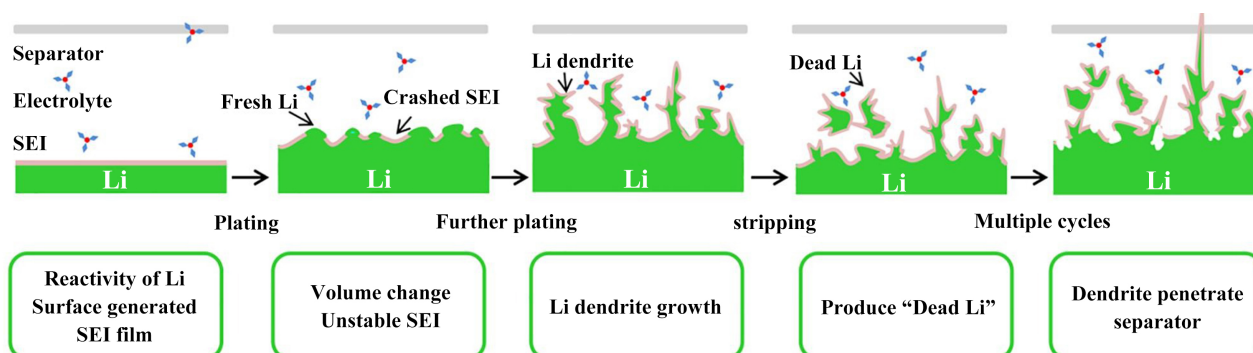


Figure 2. Diagram of the growth of lithium dendrites and the formation of “dead lithium” [37]

图 2. 锂枝晶的生长及“死锂”的生成的示意图[37]

界面处的锂枝晶的生长，可以归结于热力学和动力学两种因素共同的结果。从热力学角度看，在所有碱金属负极中，锂金属的表面能量密度最低[42]。由于这种热力学的倾向使得锂枝晶的生长变得不可避免。从动力学角度看，导致锂枝晶的生长原因有很多，例如：初始锂的表面状态、负极表面电场等。一般来说，在初始的锂的生产过程中，锂表面就是伴有缺陷的，而且锂表面还有一层不均匀的由 Li_2O 、 LiOH 、 Li_2CO_3 等物质的初始层。在这种情况下锂表面生成的初始 SEI 几乎就是不均匀的[43] [44]。离子浓度梯度引起的电场不均匀和不稳定电解液浓度也都是枝晶生长的原因。Chazalviel 等人[45]发现在 Li^+ 的溶剂壳中存在着大量的溶剂分子阻碍了 Li^+ 的运动，这就使得 Li^+ 的传输比阴离子要慢，在放电过程中，负极表面的阴离子浓度迅速下降，这引发一个正空间电荷区，促进枝晶的生长。另外电池的充放电的方式[46] [47]，以及电池内部的压力[48] [49]，都会对枝晶的生长产生影响。

为了抑制电极与电解液界面处的锂枝晶生长，目前主要有以下几点策略。第一，通过构建三维复合电极来降低负极表面的电流密度来使得锂均匀沉积，包括低质量的三维碳基框架、高导电性的金属主体以及对锂亲和力的强的聚合物宿主等[50] [51] [52]。第二，改变传统的恒流充电的方式，如脉冲电流、正弦波纹电流等方式温和地调整初始极化，避免正反馈回路，使锂沉积更加均匀[53] [54]。第三，改变隔膜的组成与结构来调控锂枝晶的成核和生长方向[55]。

3) 不稳定的 SEI

在初始的充放电过程中，活泼的锂金属会与电解液之间发生反应生成不溶的锂化合物覆盖在锂负极表面这边形成一层约 20 nm 厚的界面层。1979 年，Peled 首次将这种界面层命名为 SEI [56]。通过实验和理论模拟发现，SEI 的主要成分为降解的无机盐，如： AsF_6^- ， PF_6^- ， CF_3SO_3^- ， Li_3N ， Li_2CO_3 ， $\text{NS}(\text{O}_2\text{CF}_3)_2^-$ 等，以及有机溶剂的还原产物，如： $(\text{CH}_2\text{OCO}_2\text{Li})_2$ ， ROLi (R 为烷基官能团)， $\text{CH}_3\text{CH}(\text{OCO}_2\text{Li})$ ， $\text{CH}_2\text{OCO}_2\text{Li}$ ， CH_3OLi ， $\text{CH}_3\text{OCO}_2\text{Li}$ ， HCOOLi 等[22] [57]。SEI 的性能对电池的性能来说是一把“双刃剑”。一方面钝化的 SEI 可以阻止锂金属负极与电解液之间的进一步反应，另一方面由于锂枝晶的生成使得 SEI 的不断重构，使得 SEI 变得不稳定，导致电池的内阻增加，容量降低，枝晶的进一步生长，以及库仑效率的低下等问题[58] [59] [60] [61] [62]。SEI 膜的组成和性能在很大程度上取决于溶剂、盐和添加剂的性质，因此需要注意电解质的合理设计，以在锂表面建立均匀致密的 SEI 膜[62] [63] [64]。然而，SEI 是一个非常复杂的层，其组成和性能可能取决于许多因素，包括电解质组成/浓度、温度、电流密度等。

4) 低锂利用率

虽然锂金属电池有着较高的理论容量，但是目前大多数的锂金属电池的研究都是基于大过量的锂

负极的，这也就导致了锂金属电池的实际比容量并不会很高[4]，例如当使用了 200%的过量锂的时候，锂金属电池的体积能量密度就会从理论的 $2060 \text{ mA}\cdot\text{h}\cdot\text{L}^{-1}$ 降至 $687 \text{ mA}\cdot\text{h}\cdot\text{L}^{-1}$ ，这甚至要比石墨负极的体积能量密度还要低($719 \text{ mA}\cdot\text{h}\cdot\text{L}^{-1}$) [65]。另外，如果电池中电解液的用量是非过量的，过量的金属锂很可能在初始阶段就会与电解液发生反应，从而把有限的电解液消耗光，导致电池性能的迅速衰退。但如果使用过量的电解液，就会造成人为提高电池的循环稳定性的假象[66]。例如 Liu 等人[67]测试了含有贫电解液($3 \text{ g A}\cdot\text{h}^{-1}$)的软包电池，在锂箔的厚度为 $250 \mu\text{m}$ 时，电池的容量在 6 圈后就发生了迅速的衰减。更严重的情况，如果电池工作过程中如果出现极端环境，例如剧烈的碰撞等，过量的锂金属还会加剧燃烧和爆炸。目前，对于解决这个问题，一种方法就是使用较薄的锂箔。例如 Zhang 等人[68]使用了 $45 \mu\text{m}$ 厚的锂金属负极配合一个高负载的正极制备而得的电池寿命延长了 12 倍。另一种有效的方法，既可以提高锂金属电池的安全性能又可以增加电池的能量密度，即采取负极零过剩锂的结构，称作无负极锂金属电池(AFLMBs) [69]。在这种结构中，所有的活性锂都存储在正极材料中，负极也没有传统意义上的负极活性材料，充放电时锂直接在负极集流体表面沉积/剥离。这种结构，既可以降低制造的难易程度，也可以降低生产成本。但是这种结构也会带来严重的枝晶生长，差的循环稳定性等严重的问题。

2. 富锂锰基锂正极研究进展

2.1. 富锂锰基锂正极材料的研究现状以及意义

层状富锂锰基(LRM)正极材料因其高的理论容量和高的工作电位被认为是一种很有前景的高比能锂金属电池正极材料[70] [71]。相比较于传统的层状 LiCoO_3 ，橄榄石型 LiFePO_4 和高镍材料，LRM 可以提供高于 $250 \text{ mA}\cdot\text{h}\cdot\text{g}^{-1}$ 的放电容量，且价格更便宜，毒性更低。LRM 正极材料被 Thackeray 等人[72]首次于 1991 年发现，在过去的几十年中得到了广泛的关注。LRM 的正极的通式可以写成 $x\text{Li}_2\text{MnO}_3\cdot(1-x)\text{LiTMO}_2$ 其中 TM 为 Ni, Co, Mn 等过渡金属。 $x = 0.5$ 时，LRM 可以表示为 $\text{Li}_{1.2}\text{Mn}_{0.54}\text{Co}_{0.13}\text{Ni}_{0.13}\text{O}_2$ ，当其中有 1 个 Li^+ 脱出时可以得到超过 $250 \text{ mA}\cdot\text{h}\cdot\text{g}^{-1}$ 的比容量，当结构中的 1.2 个 Li^+ 全部脱出时可以得到高达 $300 \text{ mA}\cdot\text{h}\cdot\text{g}^{-1}$ 的理论容量[70]。LRM 正极材料中也有也有一些固有的问题，如低的首圈库仑效率，差的倍率性能，工作过程中严重的电压降等抑制了 LRM 正极材料的发展[73]。虽然在之前的报道当中有一系列的掺杂，涂层，结构改性等方法来提高 LRM 正极的电化学性能，但是由于 LRM 正极的反应机制，目前很多潜在的根部的反应机制还尚未阐述清楚[74]。

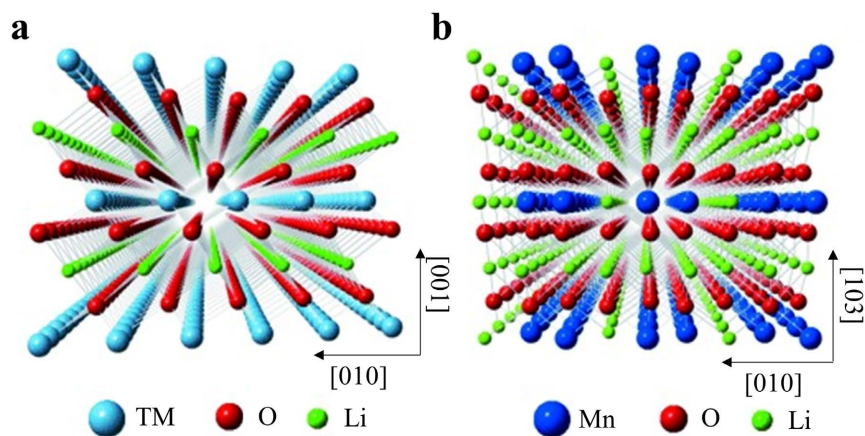


Figure 3. (a) LiTMO_2 in a diamond shape; (b) Crystal structure of Li_2MnO_3 in monoclinic system [75]

图 3. (a) 菱形的 LiTMO_2 ; (b) 单斜晶系的 Li_2MnO_3 的晶结构[75]

对于 LRM 的结构,目前学术界并没有没有一个统一的定论,主流的有两种结构,一种是单相的固溶体结构,另一种是双向的混合结构。单相固溶体结构 $\text{Li}[\text{Ni}_x\text{Li}_{(1-2x)/3}\text{Mn}_{(2-x)/3}]\text{O}_2$ ($0 < x < 1/2$), 首先由 Dahn 等人[76]提出。他们通过对不同组分的 LRM 的 X 射线衍射数据分析发现,布拉格峰的随着组分的变化而平移,而这种现象是与描述固溶体的 Vegard 定律是一致的。与 Dahn 等人提出的单相结构相反, Thakeray 等人[77]提出 LRM 是由如图 3 所示的三方晶系 LiTMO_2 相(R 3 m 空间群)和单斜晶系 Li_2MnO_3 相(C2/m 空间群)构成[78]。 LiTMO_2 有着类似 $\alpha\text{-NaFeO}_2$ 的层状结构,紧密排列的氧阵列的八面体位置被锂层和过渡金属层所占据。 Li_2MnO_3 相与 LiTMO_2 相结构相似但是三分之一的过渡金属位点被锂离子占据。

除了复杂的晶体结构外,LRM 的充放电行为同样值得研究。如图 4 所示,在 LRM 首圈的充电曲线中在大于 4.5 V 的范围内有一个不可逆的充电容量。对这个现象, Lu 等人[79]提出了一个氧释放的解释。通过 XRD 可以发现初始的低于 4.5 V 的电压平台可以归因于 LiMO_2 相中过渡金属如 $\text{Ni}^{2+}/\text{Ni}^{4+}$ 和 $\text{Co}^{3+}/\text{Co}^{4+}$ 的氧化还原。Armstrong 等人[80]使用原位质谱对初始的充电过程进行了研究,他们发现在电压超过 4.5 V 时,材料表面的 O^{2-} 会和 Li^+ 以 Li_2O 的形式一起从晶格中脱出。同时随着晶格氧的释放 Li^+ 会从过渡金属层迁移到锂层而留下空位,为了填补这些空位,过渡金属会从表面迁移进入本体。但是晶格氧的释放过程是不可逆的所以在 LRM 的充放电曲线上就呈现了一个不可逆的充电平台。在第一圈以后 4.5 V 以上的容量主要是由 Li_2MnO_3 中的 $\text{Mn}^{3+}/\text{Mn}^{4+}$ 的氧化还原所贡献[81]。

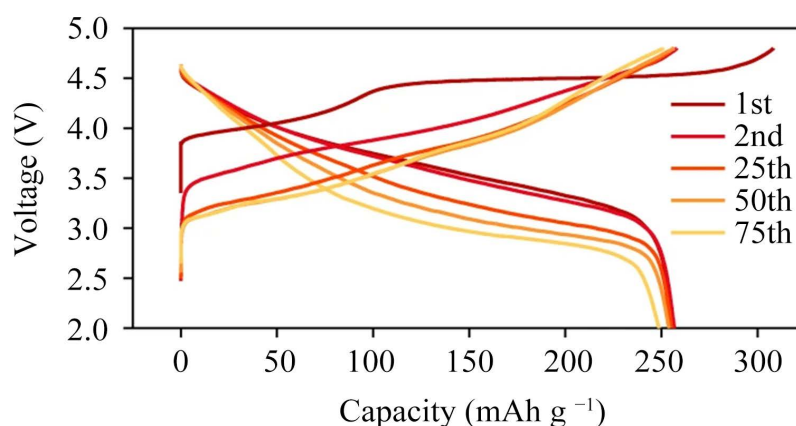


Figure 4. Typical charge and discharge curve of LRM under a 2~4.8 V voltage window [79]

图 4. LRM 在 2~4.8 V 电压窗口下的典型的充放电曲线[79]

相比较于其它的一些正极材料,LRM 正极拥有更高的比容量和更高的截止电压。被认为是最有前景的下一代高能量密度正极材料之一,虽然由于其复杂的晶体结构以及复杂的氧化还原机理导致很多问题到现在还没有办法彻底的解决,但是相信随着更新的表征技术以及复杂的计算和建模的出现,LRM 正极在未来的商业化进程上会更进一步的发展,为更高能量密度的电池体系提供新的选择。

2.2. 富锂锰基锂金属电池中存在的问题

LRM 材料自从问世以来因其更高的能量密度而得到广泛的关注,但是也遇到了很多的问题,如图 5 所示[82],这些问题既包括电池系统也包括材料本身。LRM 材料同样也是属于层状三元正极材料中的一种,所以 LRM 中同样也包含了三元正极中存在的问题,如固液界面的副反应导致电解液的消耗[83],过渡金属离子的溶解导致结构坍塌[84],阴离子的不可逆氧化还原等[85]。虽然目前大多数的解决策略还依然是基于涂层跟掺杂。但是随着人们对 LRM 反应机制的研究越来越深入,已经有使用单一策略来实现具

有不同的效果的研究出现。但是对于 LRM 而言,目前最主要的问题还是集中在,首圈充电容量的不可逆,差的倍率性能以及循环过程中严重的电压降。



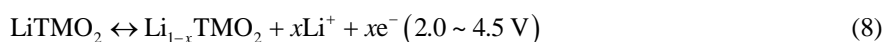
Figure 5. Schematic diagram of challenges and strategies of LRM cathode from crystal structure to practical application at different stages [82]

图 5. LRM 正极从晶体结构到实际应用不同阶段的挑战和策略示意图[82]

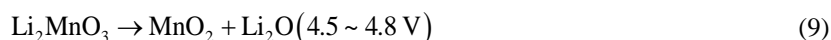
1) 首圈充放电存在不可逆的容量

通过上面的分析,我们知道在 LRM 材料的首圈充电过程中,尤其是在 4.5 V 以上的时候,由于其特殊的反应机理,会存在一个不可逆的充电平台。在 LRM 充放电过程中,空间群为 R-3 m 的 LiTMO_2 层负责贡献 4.5 V 之前的容量,而富锂层 Li_2MnO_3 则负责贡献 4.5 V 之后的容量。 Li_2MnO_3 和 LiTMO_2 都属于层状 $\alpha\text{-NaFeO}_2$ 型岩盐结构,它们紧密排列的氧阵列的八面体位置全部被占据[82]。

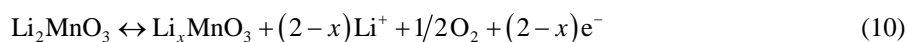
如图 6 的循环伏安(CV)曲线,在 4.5 V 之前的氧化还原峰对应着 LiTMO_2 中过渡金属的氧化还原,用方程式可以表示如下:



这一部分脱出的锂在接下来的放电过程中还可以可逆的回到过渡金属层中。在 4.5 V 的一个很明显的氧化还原峰则对应着 Li_2MnO_3 层中 Li_2O 的脱出,用方程可以表示如下:



或



这种 Li_2O 的脱出过程在首次充电过程中贡献了相当大的一部分容量,但是该反应几乎是不可逆的,所以也就导致了 LRM 首圈容量的损失以及低下的库伦效率[86]。

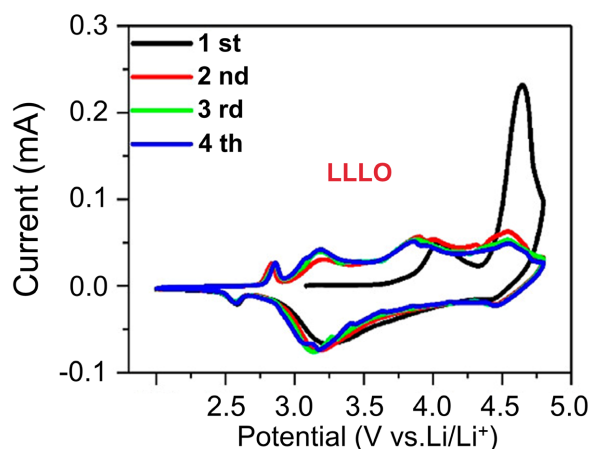


Figure 6. Cyclic voltammetry curve of LRM [86]

图 6. LRM 的循环伏安曲线[86]

2) 差的倍率性能

随电动汽车行业的大力发展，为了媲美传统燃油汽车对电池快充的能力也相对应的提出了更高的要求[87]。Zhu 等人[88]对快速充电电极的离子/电子电导率提出了一个临界值： $\approx 10^{-5} \text{ S cm}^{-1}$ 。如果电极的离子/电子电导率小于这个值就很有可能不适合应用于快速充放电电池体系中。LRM 的倍率性能主要受到 Li_2MnO_3 较低的电导率的影响，且相比较于 Ni 和 Co, Mn 的反应动力学更加的缓慢。Gao 等人[89]通过分子第一性原理动力学计算发现在 2500 K 的条件下，在 10 ps 的模拟时间内几乎没有 Li^+ 扩散到 Li_2MnO_3 中。另外由于在充电过程中的晶格氧的释放，使得 Li_2MnO_3 中的 Li^+ 可以进一步的脱出，但是同时氧过高的氧化能和氧化离子迁移势垒也破坏了 Li^+ 的离子扩散运动[90] [91]。并且晶格氧的脱出还会伴随着过渡金属离子向锂层的迁移，阻碍锂离子的扩散。虽然 LRM 中的 Ni 跟 Co 的加入可以提升电极的容量，但是也会促进活性物质与电解液之间的副反应[92]。产生的 CEI 层是界面转移电阻增加的主要原因之一，同时由于相比较于 Mn-O 键，Co-O 和 Ni-O 键的键能更弱，也会导致更多的晶格氧析出，引起电池较差的倍率性能[93]。

除此之外，与尖晶石 3D 的离子扩散结构不同，LRM 正极中 Li^+ 只能在垂直于惰性 001 晶面的 2D 平面中运动，进一步限制了固有的离子电导率。针对 LRM 较差的倍率性能，改善材料内部和表面动态性能是解决问题的关键。目前主要有两种针对 LRM 倍率性能差的方法，一种是减小 LRM 颗粒的尺寸，获得更短的 Li^+ 扩散距离，更大的比表面积和更多的反应活性位点。另一种则是表面包覆改性，抑制过渡金属离子的溶解以及固液相之间的反应，保持材料结构的完整性。

3) 循环过程中严重的电压降

LRM 正极材料最大的优点就是其较高的能量密度，但是其在循环过程中会发生严重的电压降，这也成为 LRM 正极在商业化的道路上严重的阻碍。对于 LRM 的电压降的问题，主要原因是由于在高的截止电压下，材料无法保持完整的层状结构所造成的[94]。当充电至 4.5 V 以上的时候单斜 Li_2MnO_3 会发生不可逆的活化，由于 Li^+ 脱出而导致价态的下降，晶格中的 O^{2-} 需要通过氧化成 O^- 甚至是 O_2 来平衡。 O^{2-} 的氧化以及氧气的释放促进了过渡金属离子在更低的电位发生氧化还原反应。另外由于氧气的释放而产生氧空位，弱化了过渡金属原子与氧原子之间的结合能，使得过渡金属离子向 Li 位点迁移造成相变[94]。Xu 等人[95]对比了循环前后的 LRM 样品，发现十圈之后，尖晶石的结构清晰的出现在了电极颗粒表面。这些结构在循环之前都不存在。由于氧的损失 LRM 由初始的无定型的形态向尖晶石结构转变(如图 7 所示)，导致结构的退化和电压的衰减。另外 LRM 纳米级的微缺陷或者裂纹会扩大比表面积，使得更多的

氧逸出,造成更严重的相变和电压衰减[96][97]。在放电过程中,部分的 Mn^{4+} 会发生还原反应变成 Mn^{3+} 来弥补由于不可逆的氧气释放而带来的容量损失。但是 Mn^{3+} 较高的溶解性进一步导致材料结构的崩塌。这一过程在电池的循环过程中会一直发生,从而引起费米能级的升高,导致更低的开路电压,工作电压以及严重的电压衰减。

总的来说,LRM 正极材料严重的电压衰减问题是由多方面的原因所造成的,如氧气的释放,材料的相变,缺陷,裂纹等。它们之间不是彼此孤立的,而是有内在的联系和因果关系的。

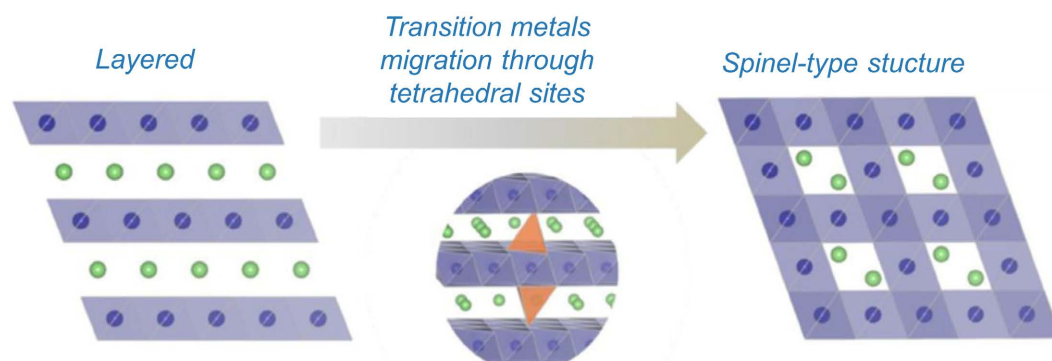


Figure 7. Transition from lamellar phase to spinel phase [97]
图 7. 从层状相到尖晶石相的转变[97]

2.3. 富锂锰基锂金属电池的优化策略

自从 LRM 正极面世以来,研究者从不同的角度对提高 LRM 正极的电化学性能做出了巨大的努力。在提高初始库仑效率,增强离子/电子电导率,提高循环稳定性等方面已经取得了一定的进步。下面主要从元素掺杂,表面包覆,形貌和尺寸设计等方面对富锂锰基金属电池的优化策略进行展开叙述。

1) 元素掺杂

元素掺杂是一种简单且高效的策略来保持材料结构稳定,降低容量和电压衰减。一般来说,容量和电压的衰退都是因为 LRM 本身结构的改变所引起的。通过在 LRM 的晶格中引进电化学惰性原子来稳定结构的完整,尤其是在高的电压状态下。通常,根据元素掺杂的种类可以分为,阳离子掺杂,阴离子掺杂和阴阳离子共掺杂。

Liu 等人[98]使用 Fe 和 Cl 来部分取代 LRM 中的过渡金属元素和氧(如图 8 所示),有效的抑制了材料结构由层状向尖晶石相的转变。共掺杂后的 $\text{Li}_{1.2}\text{Mn}_{0.585}\text{Ni}_{0.185}\text{Fe}_{0.03}\text{O}_{1.98}\text{Cl}_{0.02}$ 获得了 5 C 下 $145.6 \text{ mA}\cdot\text{h}\cdot\text{g}^{-1}$ 的极好倍率性能以及 500 圈 86.4% 的极高容量保持率。在锂层进行阳离子掺杂可以起到支柱的作用来稳定层状结构,促进 Li^+ 的扩散,提高 LRM 正极的电子和离子电导率。He 等人[99]通过 DFT 计算发现用 Na^+ 部分取代锂层中的 Li^+ 可以有效的降低 Li^+ 的迁移的能垒,从而促进循环过程中 Li^+ 的迁移。Sun 等人[100]通过使用 S 来取代结构中的 O,在 LRM 表面行成了均匀的 O 空位。由于 S 的取代抑制了界面副反应的发生,保持了 LRM 的表面结构完整性。在 0.5 C 的恒流充放电过程中,S 掺杂的 LRM 取得了 600 圈容量保持率为 81.1% 的优秀循环性能。Zhao 等人[101]通过一种梯度 PO_4^{3-} 聚阴离子的掺杂策略,使用共沉淀的方法同时实现了在层状 LRM 中聚阴离子掺杂和富 PO_4^{3-} 的尖晶石相表面纳米层,该方法结合了体掺杂和表面改性的优点,既稳定了 LRM 的结构,又阻止了 LRM 与液态电解液之间的接触。但是值得关注的是,虽然通过这些掺杂的离子,可以提高结构的稳定性,循环,倍率,但是这些离子通常都是电化学非活性的,因此在取得这些增益效果的同时,也损害了材料本身的能量密度,所以在稳定性与高容量之间

找到一个平衡也是很重要的。

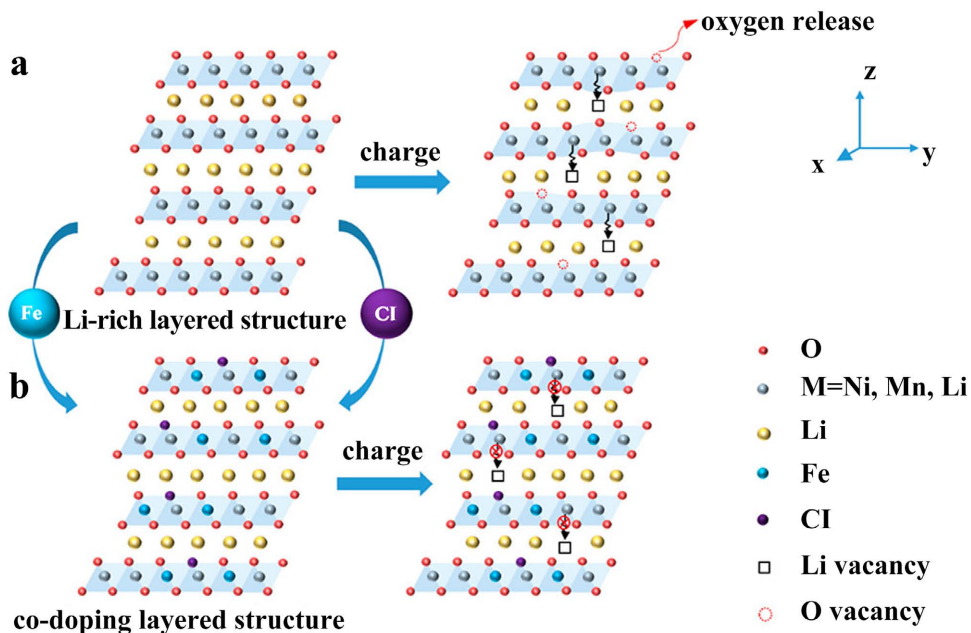


Figure 8. Diagram of Fe/Cl co-doping [98]

图 8. Fe/Cl 共掺杂的图示[98]

2) 表面包覆

为了获得更好的电化学性能,通常会在制备过程中制备得 LRM 纳米颗粒,但是由于纳米材料的特点,LRM 正极材料与电解液之间会发生一系列的界面副反应,这不但会消耗有限的 Li^+ 还会形成不导电的惰性的 CEI 膜,降低电池的库仑效率。CEI 膜不但会抑制离子传输还会降低离子电导率,从而导致差的倍率性能。另外电极材料结构的崩塌一般都是从外部开始的。因此表面包覆是一种有效的方法来增强 LRM 的电化学性能,通过提供界面保护层,减少电解液与电极材料的直接接触来抑制不可逆的界面副反应和相转变。目前已经有一系列的材料被报道用来进行 LRM 的表面修饰,如 MgO [102], ZnO [103], Al_2O_3 [104], CaF_2 [105], AlF_3 [106], FePO_4 [107], 金属有机物框架材料[108], 导电聚合物[109] [110]等。

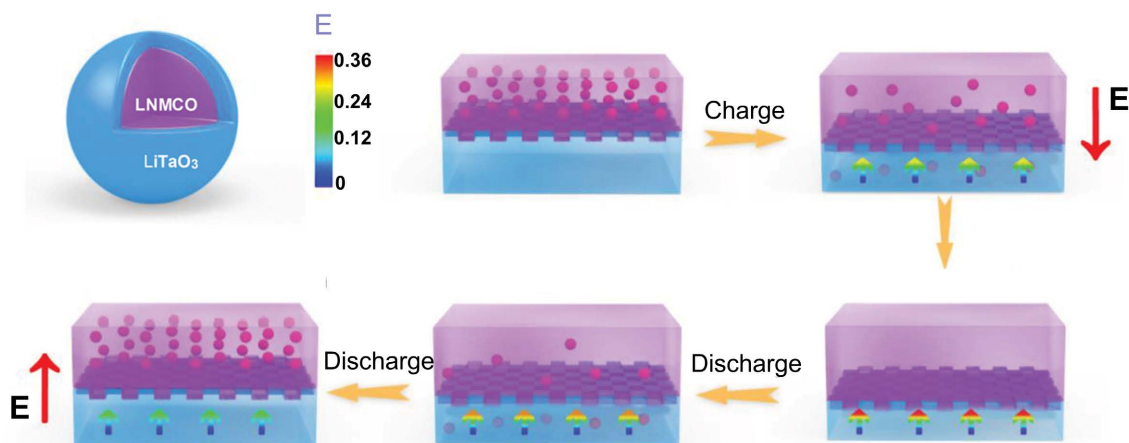


Figure 9. Dynamic process and piezoelectric scheme of LiTaO_3 modified layer in charge and discharge cycle [111]

图 9. LiTaO_3 修饰层在充放电循环中的动态过程和压电方案[111]

如图 9 所示, Si 等人[111]使用一种压电材料 LiTaO_3 来包覆 LRM。在充电过程中, 随着 Li^+ 的脱出, 不断增强的应力激发与 Li^+ 运动方向相反的局部电场, 从而缓解充电过程中有害的过度充电。在放电过程中, 随着晶格的恢复, 应力减弱, 同时由于压电效应产生的局部电场与放电方向是一致的, 本质上加速了 Li^+ 的传输。包覆了 LiTaO_3 的 LRM 在两百圈之后取得了在 0.1 C 电流密度下 $209.2\text{ mA}\cdot\text{h}\cdot\text{g}^{-1}$, 3 C 电流密度下 $172.4\text{ mA}\cdot\text{h}\cdot\text{g}^{-1}$ 的稳定容量。Li 等人[112]将体掺杂和表面包覆进行结合, 在 LRM 表面包覆尖晶石相 Li_2SnO_3 的同时还进行了 Sn 掺杂。 Li_2SnO_3 纳米涂层, 一方面可以作为 Li^+ 的导体, 另一方面还可以诱导 Sn 掺杂并形成尖晶石层状非均相。通过这一协同策略增强了可逆阴离子氧化还原活性, 抑制了表面晶格氧的损失。包覆后的 LRM 取得了超过 $300\text{ mA}\cdot\text{h}\cdot\text{g}^{-1}$ 的高比容量和 92% 的初始库仑效率。Liu 等人[113]通过在 LRM 表面包覆盖含有丰富氧空位以及高 Li^+ 传递速率的 LiCeO_2 减少了界面副反应的发生提高了阴离子氧化还原的可逆性。因此, 包覆了 3% LiCeO_2 的 LRM 展现出了优秀的循环稳定性以及倍率性能。

3) 形貌设计

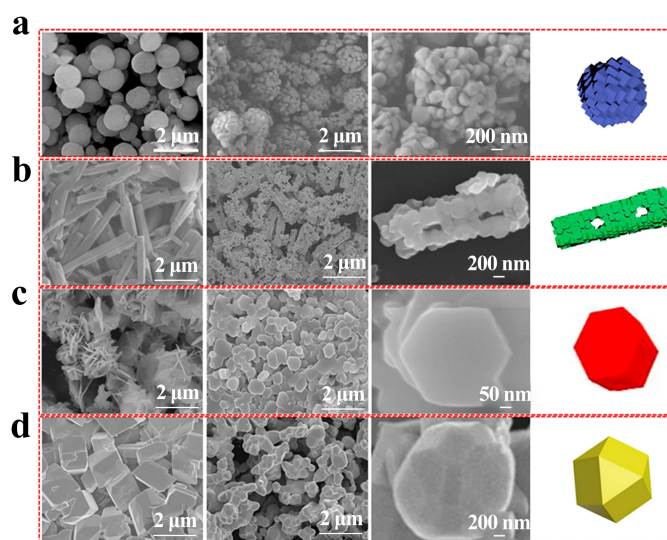


Figure 10. LRM cathode with different morphologies (a) Microballoon; (b) Microrhabdulus; (c) Nanoplate; (d) Irregular particle [114]

图 10. 不同形貌的 LRM 正极(a) 微球; (b) 微棒; (c) 纳米板; (d) 不规则颗粒[114]

通常, LRM 正极材料的形貌和微观结构会对他们的电化学性能产生重大的影响。特殊的形貌可以增强 Li^+ 的传输, 保持结构的稳定, 减少材料的坍塌。Fu 等人[114]使用共沉淀法和溶剂热法合成了一系列不同结构的 LRM 包括: 微球, 微棒, 纳米板和不规则的纳米颗粒(如图 10 所示), 并且对他们的电化学性能进行了对比。在它们中间, 1D 的微棒结构取得了最高的放电容量, 倍率性能和循环稳定性。因为特殊 1D 结构可以得到最短的 Li^+ 传输距离, 并且多孔的结构提供了更多的电化学活性位点以及更多的 Li^+ 传输通道。Yu 等人[115]则报道了一种特殊的分层球中球的 LRM 微球通过可控共沉淀和煅烧策略来调节晶体成核、生长和异质收缩。这种拥有特殊结构的 LRM 正极获得了 400 圈高达 87.6% 的容量保持率。虽然目前研究者们已经对 LRM 正极结构的设计提出了多种设计策略[116] [117], 但是人们普遍认为由纳米级的一次粒子组装成的微米级二次粒子的分层结构更有利于获得高性能 LRM 正极。

4) 尺寸控制

电极材料的电化学性能很大程度上会取决于它们的颗粒尺寸, 更小的尺寸意味着更短的离子和电子传导距离可以提高充放电过程中的动力学[118] [119]。Nie 等人[120]提出了一种两步热处理过程来获得增

大的晶粒尺寸。制备而得的 LRM 表现出更小的电压降, 高的比容量和更好的循环稳定性。另外在 55°C 的高温下电池 70 圈后的容量保持率由 51.7% 提升到了 80.3%, 表现出了优秀的热稳定性。Qiu 等人[121] 提出了一种创新的方法来合成 3D 多孔 LRM 颗粒。这种 LRM 颗粒有微米级的圆形结构, 这种圆形结构又由相互连接的含有均匀分布的孔洞的纳米尺寸的颗粒组成。这种特殊的 3D 微米/纳米结构展现出了优异的倍率性能, 即使在 5 C 也能保持 197.6 mA·h·g⁻¹ 的高放电容量。虽然对于尺寸的控制, 可以给电池带来很多的增益效果, 但是纳米级别的 LRM 颗粒也意味着会有更大的表面积, 这会加速电极与电解液之间的不良的副反应, 引起电池更快的性能衰退。因此一个对于 LRM 颗粒的尺寸与电池的性能综合的考虑是有必要的。

3. 总结与展望

第一次工业革命以来, 人们对传统化石燃料的大量使用, 对环境造成了巨大的污染, 因此也催生了新能源产业的迅速发展。锂离子电池自面世以来, 就因为其工作电压高, 比容量大, 循环寿命长等优点而广泛地用于便携性电子设备中。近些年国家双碳政策的提出, 以及政府政策的大力支持, 加速了我国在汽车领域的发展, 改变了由欧美企业在汽车行业垄断的局面, 实现了我国在汽车赛道上的弯道超车, 为中国的动力电池发展提供了巨大的市场。但是相比较于传统燃油汽车, 人们对于电动汽车的充电速度, 续航里程, 安全问题还是抱有质疑的态度。就目前动力电池普遍使用的磷酸铁锂以及三元正极材料搭配石墨负极而言, 电池的能量密度很难超过 300 W·h·kg⁻¹。因此寻求更高比容量的正负极材料成为了下一代动力电池的重中之重。

富锂锰基正极材料由于超高的比容量(>250 mA·h·g⁻¹)且工作电压高, 价格低廉等优点而获得大量研究者的关注。然而富锂锰基材料首圈不可逆的充电容量, 循环过程中的电压降等问题抑制了其进一步的商业化的发展。但是, 相信随着科技的进步, 新的测试与表征手段的发展, 会对富锂锰基材料失效的机理进行进一步的探索, 为富锂锰基材料性能的提升提出更优的解决策略。另外, 锂金属由于其 3860 mA·h·g⁻¹ 的比容量以及 -3.04 V 的负化学电位被认为是下一代高比能电池负极材料的不二之选, 但是由于其活泼的化学性能, 导致的严重枝晶生长以及安全问题还需要被解决, 因此, 富锂锰基锂金属电池虽然有着极高的放电容量, 但是其存在的问题也同样是不容小视的。

基金项目

全国石油和化工行业下一代高比能电池核心技术与关键材料重点实验室资助项目(项目编号 SDHY2241), 国家自然科学基金(编号 52071226), 江苏省自然科学基金(编号 BK20220061)。

参考文献

- [1] She, Z.W., Sun, Y., Zhang, Q., *et al.* (2016) Designing High-Energy Lithium-Sulfur Batteries. *Chemical Society Reviews*, **45**, 5605-5634. <https://doi.org/10.1039/C5CS00410A>
- [2] Turner, J.A. (2004) Sustainable Hydrogen Production. *Science*, **305**, 972-974. <https://doi.org/10.1126/science.1103197>
- [3] Armand, M. and Tarascon, J.M. (2008) Building Better Batteries. *Nature*, **451**, 652-657. <https://doi.org/10.1038/451652a>
- [4] Dunn, B., Kamath, H. and Tarascon, J.-M. (2011) Electrical Energy Storage for the Grid: A Battery of Choices. *Science*, **334**, 928-935. <https://doi.org/10.1126/science.1212741>
- [5] Goodenough, J.B. and Kim, Y. (2010) Challenges for Rechargeable Li Batteries. *Chemistry of Materials*, **22**, 587-603. <https://doi.org/10.1021/cm901452z>
- [6] Cheng, X.-B., Zhang, R., Zhao, C.-Z., *et al.* (2016) A Review of Solid Electrolyte Interphases on Lithium Metal Anode. *Advanced Science*, **3**, Article 1500213. <https://doi.org/10.1002/adv.201500213>
- [7] Grande, L., Paillard, E., Hassoun, J., *et al.* (2015) The Lithium/Air Battery: Still an Emerging System or a Practical

- Reality? *Advanced Materials*, **27**, 784-800. <https://doi.org/10.1002/adma.201403064>
- [8] Hendrickson, K.E., Ma, L., Cohn, G., *et al.* (2015) Model Membrane-Free Li-S Batteries for Enhanced Performance and Cycle Life. *Advanced Science*, **2**, Article 1500068. <https://doi.org/10.1002/advs.201500068>
- [9] Tarascon, J.M. and Armand, M. (2001) Issues and Challenges Facing Rechargeable Lithium Batteries. *Nature*, **414**, 359-367. <https://doi.org/10.1038/35104644>
- [10] Evarts, E.C. (2015) Lithium Batteries: To the Limits of Lithium. *Nature*, **526**, S93-S95. <https://doi.org/10.1038/526S93a>
- [11] Choi, J.W. and Aurbach, D. (2016) Promise and Reality of Post-Lithium-Ion Batteries with High Energy Densities. *Nature Reviews Materials*, **1**, Article 16013. <https://doi.org/10.1038/natrevmats.2016.13>
- [12] Xu, W., Wang, J., Ding, F., *et al.* (2014) Lithium Metal Anodes for Rechargeable Batteries. *Energy & Environmental Science*, **7**, 513-537. <https://doi.org/10.1039/C3EE40795K>
- [13] Lin, D., Liu, Y. and Cui, Y. (2017) Reviving the Lithium Metal Anode for High-Energy Batteries. *Nature Nanotechnology*, **12**, 194-206. <https://doi.org/10.1038/nnano.2017.16>
- [14] Wu, F., Maier, J. and Yu, Y. (2020) Guidelines and Trends for Next-Generation Rechargeable Lithium and Lithium-Ion Batteries. *Chemical Society Reviews*, **49**, 1569-1614. <https://doi.org/10.1039/C7CS00863E>
- [15] Cao, R., Xu, W., Lv, D., *et al.* (2015) Anodes for Rechargeable Lithium-Sulfur Batteries. *Advanced Energy Materials*, **5**, Article 1402273. <https://doi.org/10.1002/aenm.201402273>
- [16] Wang, S.-H., Yin, Y.-X., Zuo, T.-T., *et al.* (2017) Stable Li Metal Anodes via Regulating Lithium Plating/Stripping in Vertically Aligned Microchannels. *Advanced Materials*, **29**, Article 1703729. <https://doi.org/10.1002/adma.201703729>
- [17] Garche, J., Dyer, C., Moseley, P. T., *et al.* (2013) Encyclopedia of Electrochemical Power Sources. Newnes, London.
- [18] Liu, B., Zhang, J.-G. and Xu, W. (2018) Advancing Lithium Metal Batteries. *Joule*, **2**, 833-845. <https://doi.org/10.1016/j.joule.2018.03.008>
- [19] Bruce, P.G., Freunberger, S.A., Hardwick, L.J., *et al.* (2012) Li-O₂ and Li-S Batteries with High Energy Storage. *Nature Materials*, **11**, 19-29. <https://doi.org/10.1038/nmat3191>
- [20] Manthiram, A., Fu, Y., Chung, S.-H., *et al.* (2014) Rechargeable Lithium-Sulfur Batteries. *Chemical Reviews*, **114**, 11751-11787. <https://doi.org/10.1021/cr500062v>
- [21] Aurbach, D. (2000) Review of Selected Electrode-Solution Interactions Which Determine the Performance of Li and Li ion Batteries. *Journal of Power Sources*, **89**, 206-218. [https://doi.org/10.1016/S0378-7753\(00\)00431-6](https://doi.org/10.1016/S0378-7753(00)00431-6)
- [22] Liu, S., Ji, X., Yue, J., *et al.* (2020) High Interfacial-Energy Interphase Promoting Safe Lithium Metal Batteries. *Journal of the American Chemical Society*, **142**, 2438-2447. <https://doi.org/10.1021/jacs.9b11750>
- [23] Xiao, J., Li, Q., Bi, Y., *et al.* (2020) Understanding and Applying Coulombic Efficiency in Lithium Metal Batteries. *Nature Energy*, **5**, 561-568. <https://doi.org/10.1038/s41560-020-0648-z>
- [24] Lin, D., Liu, Y., Pei, A., *et al.* (2017) Nanoscale Perspective: Materials Designs and Understandings in Lithium Metal Anodes. *Nano Research*, **10**, 4003-4026. <https://doi.org/10.1007/s12274-017-1596-1>
- [25] Yang, C., Fu, K., Zhang, Y., *et al.* (2017) Protected Lithium-Metal Anodes in Batteries: From Liquid to Solid. *Advanced Materials*, **29**, Article 1701169. <https://doi.org/10.1002/adma.201701169>
- [26] Wang, Q., Liu, B., Shen, Y., *et al.* (2021) Confronting the Challenges in Lithium Anodes for Lithium Metal Batteries. *Advanced Science*, **8**, e2101111. <https://doi.org/10.1002/advs.202101111>
- [27] Wang, J., Ge, B., Li, H., *et al.* (2021) Challenges and Progresses of Lithium-Metal Batteries. *Chemical Engineering Journal*, **420**, Article 129739. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2021.129739>
- [28] Zou, P.C., Wang, Y., Chiang, S.W., Wang, X.Y., *et al.* (2018) Directing Lateral Growth of Lithium Dendrites in Micro-Compartmented Anode Arrays for Safe Lithium Metal Batteries. *Nature Communications*, **9**, Article No. 464. <https://doi.org/10.1038/s41467-018-02888-8>
- [29] Yan, K., Lu, Z., Lee, H.-W., *et al.* (2016) Selective Deposition and Stable Encapsulation of Lithium through Heterogeneous Seeded Growth. *Nature Energy*, **1**, Article No. 16010. <https://doi.org/10.1038/nenergy.2016.10>
- [30] Yin, Y.-X., Xin, S., Guo, Y.-G., *et al.* (2013) Lithium-Sulfur Batteries: Electrochemistry, Materials, and Prospects. *Angewandte Chemie International Edition*, **52**, 13186-13200. <https://doi.org/10.1002/anie.201304762>
- [31] Zhu, Y., He, X. and Mo, Y. (2015) Origin of Outstanding Stability in the Lithium Solid Electrolyte Materials: Insights from Thermodynamic Analyses Based on First-Principles Calculations. *ACS Applied Materials & Interfaces*, **7**, 23685-23693. <https://doi.org/10.1021/acsami.5b07517>
- [32] Tasaki, K., Kanda, K., Kobayashi, T., *et al.* (2006) Theoretical Studies on the Reductive Decompositions of Solvents and Additives for Lithium-Ion Batteries near Lithium Anodes. *Journal of the Electrochemical Society*, **153**, A2192. <https://doi.org/10.1149/1.2354460>

- [33] Leung, K., Qi, Y., Zavadil, K.R., *et al.* (2011) Using Atomic Layer Deposition to Hinder Solvent Decomposition in Lithium Ion Batteries: First-Principles Modeling and Experimental Studies. *Journal of the American Chemical Society*, **133**, 14741-14754. <https://doi.org/10.1021/ja205119g>
- [34] Yu, J., Balbuena, P.B., Budzien, J., *et al.* (2011) Hybrid DFT Functional-Based Static and Molecular Dynamics Studies of Excess Electron in Liquid Ethylene Carbonate. *Journal of the Electrochemical Society*, **158**, A400. <https://doi.org/10.1149/1.3545977>
- [35] Zhu, Y., He, X. and Mo, Y. (2016) First Principles Study on Electrochemical and Chemical Stability of Solid Electrolyte-Electrode Interfaces in All-Solid-State Li-Ion Batteries. *Journal of Materials Chemistry A*, **4**, 3253-3266. <https://doi.org/10.1039/C5TA08574H>
- [36] Richards, W.D., Miara, L.J., Wang, Y., *et al.* (2016) Interface Stability in Solid-State Batteries. *Chemistry of Materials*, **28**, 266-273. <https://doi.org/10.1021/acs.chemmater.5b04082>
- [37] Aurbach, D., Weissman, I., Zaban, A., *et al.* (1994) Correlation between Surface Chemistry, Morphology, Cycling Efficiency and Interfacial Properties of Li Electrodes In Solutions Containing Different Li Salts. *Electrochimica Acta*, **39**, 51-71. [https://doi.org/10.1016/0013-4686\(94\)85010-0](https://doi.org/10.1016/0013-4686(94)85010-0)
- [38] Nanjundiah, C., Goldman, J.L., Dominey, L.A., *et al.* (1988) Electrochemical Stability of LiMF₆ (M = P, As, Sb) in Tetrahydrofuran and Sulfolane. *Journal of the Electrochemical Society*, **135**, 2914. <https://doi.org/10.1149/1.2095462>
- [39] Aurbach, D., Ein-Eli, Y., Markovsky, B., *et al.* (1995) The Study of Electrolyte Solutions Based on Ethylene and Diethyl Carbonates for Rechargeable Li Batteries: II. Graphite Electrodes. *Journal of the Electrochemical Society*, **142**, 2882. <https://doi.org/10.1149/1.2048659>
- [40] Xu, K. (2004) Nonaqueous Liquid Electrolytes for Lithium-Based Rechargeable Batteries. *Chemical Reviews*, **104**, 4303-4418. <https://doi.org/10.1021/cr030203g>
- [41] Eshetu, G.G., Judez, X., Li, C., *et al.* (2017) Lithium Azide as an Electrolyte Additive for All-Solid-State Lithium-Sulfur Batteries. *Angewandte Chemie International Edition*, **56**, 15368-15372. <https://doi.org/10.1002/anie.201709305>
- [42] Aurbach, D., Pollak, E., Elazari, R., *et al.* (2009) On the Surface Chemical Aspects of Very High Energy Density, Rechargeable Li-Sulfur Batteries. *Journal of the Electrochemical Society*, **156**, A694. <https://doi.org/10.1149/1.3148721>
- [43] Keller, M., Varzi, A. and Passerini, S. (2018) Hybrid Electrolytes for Lithium Metal Batteries. *Journal of Power Sources*, **392**, 206-225. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2018.04.099>
- [44] Choi, S.H., Lee, S.J., Yoo, D.-J., *et al.* (2019) Marginal Magnesium Doping for High-Performance Lithium Metal Batteries. *Advanced Energy Materials*, **9**, Article 1902278. <https://doi.org/10.1002/aenm.201902278>
- [45] Chazalviel, J.N. (1990) Electrochemical Aspects of the Generation of Ramified Metallic Electrodeposits. *Physical Review A*, **42**, 7355-7367. <https://doi.org/10.1103/PhysRevA.42.7355>
- [46] Liu, S., Deng, L., Guo, W., *et al.* (2019) Bulk Nanostructured Materials Design for Fracture-Resistant Lithium Metal Anodes. *Advanced Materials*, **31**, Article 1807585. <https://doi.org/10.1002/adma.201807585>
- [47] Ye, H., Zheng, Z.-J., Yao, H.-R., *et al.* (2019) Guiding Uniform Li Plating/Stripping through Lithium-Aluminum Alloying Medium for Long-Life Li Metal Batteries. *Angewandte Chemie International Edition*, **58**, 1094-1099. <https://doi.org/10.1002/anie.201811955>
- [48] Chen, H., Pei, A., Lin, D., *et al.* (2019) Uniform High Ionic Conducting Lithium Sulfide Protection Layer for Stable Lithium Metal Anode. *Advanced Energy Materials*, **9**, Article 1900858. <https://doi.org/10.1002/aenm.201900858>
- [49] Sun, S., Myung, S., Kim, G., *et al.* (2020) Facile *ex Situ* Formation of a LiF-Polymer Composite Layer as an Artificial SEI Layer on Li Metal by Simple Roll-Press Processing for Carbonate Electrolyte-Based Li Metal Batteries. *Journal of Materials Chemistry A*, **8**, 17229-17237. <https://doi.org/10.1039/D0TA05372D>
- [50] Yang, Y., Xiong, J., Lai, S., *et al.* (2019) Vinyl Ethylene Carbonate as an Effective SEI-Forming Additive in Carbonate-Based Electrolyte for Lithium-Metal Anodes. *ACS Applied Materials & Interfaces*, **11**, 6118-6125. <https://doi.org/10.1021/acsami.8b20706>
- [51] Howlett, P.C., Macfarlane, D.R. and Hollenkamp, A.F. (2003) A Sealed Optical Cell for the Study of Lithium-Electrode/electrolyte Interfaces. *Journal of Power Sources*, **114**, 277-284. [https://doi.org/10.1016/S0378-7753\(02\)00603-1](https://doi.org/10.1016/S0378-7753(02)00603-1)
- [52] Aryanfar, A., Brooks, D.J., Colussi, A.J., *et al.* (2014) Quantifying the Dependence of Dead Lithium Losses on the Cycling Period in Lithium Metal Batteries. *PCCP*, **16**, 24965-24970. <https://doi.org/10.1039/C4CP03590A>
- [53] Hong, S.-T., Kim, J.-S., Lim, S.-J., *et al.* (2004) Surface Characterization of Emulsified Lithium Powder Electrode. *Electrochimica Acta*, **50**, 535-539. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2004.03.065>
- [54] Gireaud, L., Grugeon, S., Laruelle, S., *et al.* (2006) Lithium Metal Stripping/Plating Mechanisms Studies: A Metallurgical Approach. *Electrochemistry Communications*, **8**, 1639-1649. <https://doi.org/10.1016/j.elecom.2006.07.037>

- [55] Liang, X., Pang, Q., Kochetkov, I.R., *et al.* (2017) A Facile Surface Chemistry Route to a Stabilized Lithium Metal Anode. *Nature Energy*, **2**, Article No. 17119. <https://doi.org/10.1038/nenergy.2017.119>
- [56] Dollé, M., Sannier, L., Beaudoin, B., *et al.* (2002) Live Scanning Electron Microscope Observations of Dendritic Growth in Lithium/Polymer Cells. *Electrochemical and Solid-State Letters*, **5**, A286. <https://doi.org/10.1149/1.1519970>
- [57] Park, H.E., Hong, C.H. and Yoon, W.Y. (2008) The Effect of Internal Resistance on Dendritic Growth on Lithium Metal Electrodes in the Lithium Secondary Batteries. *Journal of Power Sources*, **178**, 765-768. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2007.12.081>
- [58] Lee, H., Chen, S., Ren, X., *et al.* (2018) Electrode Edge Effects and the Failure Mechanism of Lithium-Metal Batteries. *ChemSusChem*, **11**, 3821-3828. <https://doi.org/10.1002/cssc.201801445>
- [59] Louli, A.J., Eldesoky, A., Weber, R., *et al.* (2020) Diagnosing and Correcting Anode-Free Cell Failure via Electrolyte and Morphological Analysis. *Nature Energy*, **5**, 693-702. <https://doi.org/10.1038/s41560-020-0668-8>
- [60] Wang, A., Tang, S., Kong, D., *et al.* (2018) Bending-Tolerant Anodes for Lithium-Metal Batteries. *Advanced Materials*, **30**, Article 1703891. <https://doi.org/10.1002/adma.201703891>
- [61] Pu, J., Li, J., Zhang, K., *et al.* (2019) Conductivity and Lithiophilicity Gradients Guide Lithium Deposition to Mitigate Short Circuits. *Nature Communications*, **10**, Article No. 1896. <https://doi.org/10.1038/s41467-019-09932-1>
- [62] Fan, L., Zhuang, H.L., Zhang, W., *et al.* (2018) Stable Lithium Electrodeposition at Ultra-High Current Densities Enabled by 3D PMF/Li Composite Anode. *Advanced Energy Materials*, **8**, Article 1703360. <https://doi.org/10.1002/aenm.201703360>
- [63] Li, Q., Tan, S., Li, L., *et al.* (2017) Understanding the Molecular Mechanism of Pulse Current Charging for Stable Lithium-Metal Batteries. *Science Advances*, **3**, e1701246. <https://doi.org/10.1126/sciadv.1701246>
- [64] Zhang, Z., Wang, Z.L. and Lu, X. (2019) Suppressing Lithium Dendrite Growth via Sinusoidal Ripple Current Produced by Triboelectric Nanogenerators. *Advanced Energy Materials*, **9**, Article 1900487. <https://doi.org/10.1002/aenm.201900487>
- [65] Liu, Y., Liu, Q., Xin, L., *et al.* (2017) Making Li-Metal Electrodes Rechargeable by Controlling the Dendrite Growth Direction. *Nature Energy*, **2**, Article No. 17083. <https://doi.org/10.1038/nenergy.2017.83>
- [66] Peled, E. (1979) The Electrochemical Behavior of Alkali and Alkaline Earth Metals in Nonaqueous Battery Systems—The Solid Electrolyte Interphase Model. *Journal of the Electrochemical Society*, **126**, 2047. <https://doi.org/10.1149/1.2128859>
- [67] Liu, J., Bao, Z., Cui, Y., *et al.* (2019) Pathways for Practical High-Energy Long-Cycling Lithium Metal Batteries. *Nature Energy*, **4**, 180-186. <https://doi.org/10.1038/s41560-019-0338-x>
- [68] Zhang, W., Wu, Q., Huang, J., *et al.* (2020) Colossal Granular Lithium Deposits Enabled by the Grain-Coarsening Effect for High-Efficiency Lithium Metal Full Batteries. *Advanced Materials*, **32**, Article 2001740. <https://doi.org/10.1002/adma.202001740>
- [69] Verma, P., Maire, P. and Novák, P. (2010) A Review of the Features and Analyses of the Solid Electrolyte Interphase in Li-Ion Batteries. *Electrochimica Acta*, **55**, 6332-6341. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2010.05.072>
- [70] Umeda, G.A., Menke, E., Richard, M., *et al.* (2011) Protection of Lithium Metal Surfaces Using Tetraethoxysilane. *Journal of Materials Chemistry*, **21**, 1593-1599. <https://doi.org/10.1039/C0JM02305A>
- [71] Shim, J., Lee, J.W., Bae, K.Y., *et al.* (2017) Dendrite Suppression by Synergistic Combination of Solid Polymer Electrolyte Crosslinked with Natural Terpenes and Lithium-Powder Anode for Lithium-Metal Batteries. *ChemSusChem*, **10**, 2274-2283. <https://doi.org/10.1002/cssc.201700408>
- [72] Rossouw, M.H. and Thackeray, M.M. (1991) Lithium Manganese Oxides from Li_2MnO_3 for Rechargeable Lithium Battery Applications. *Materials Research Bulletin*, **26**, 463-473. [https://doi.org/10.1016/0025-5408\(91\)90186-P](https://doi.org/10.1016/0025-5408(91)90186-P)
- [73] Peng, Z., Cao, X., Gao, P., *et al.* (2020) High-Power Lithium Metal Batteries Enabled by High-Concentration Acetonitrile-Based Electrolytes with Vinylene Carbonate Additive. *Advanced Functional Materials*, **30**, Article 2001285. <https://doi.org/10.1002/adfm.202001285>
- [74] Pathak, R., Chen, K., Gurung, A., *et al.* (2020) Fluorinated Hybrid Solid-Electrolyte-Interphase for Dendrite-Free Lithium Deposition. *Nature Communications*, **11**, Article No. 93. <https://doi.org/10.1038/s41467-019-13774-2>
- [75] Aurbach, D., Daroux, M.L., Faguy, P.W., *et al.* (1987) Identification of Surface Films Formed on Lithium in Propylene Carbonate Solutions. *Journal of the Electrochemical Society*, **134**, 1611. <https://doi.org/10.1149/1.2100722>
- [76] Lu, Z., Chen, Z. and Dahn, J.R. (2003) Lack of Cation Clustering in $\text{Li}[\text{Ni}_x\text{Li}_{1/3-2x/3}\text{Mn}_{2/3-x/3}]\text{O}_2$ ($0 < x \leq 1/2$) and $\text{Li}[\text{Cr}_x\text{Li}_{(1-x)/3}\text{Mn}_{(2-2x)/3}]\text{O}_2$ ($0 < x < 1$). *Chemistry of Materials*, **15**, 3214-3220. <https://doi.org/10.1021/cm030194s>
- [77] Thackeray, M.M., Johnson, C.S., Vaughey, J.T., *et al.* (2005) Advances in Manganese-Oxide 'Composite' Electrodes for Lithium-Ion Batteries. *Journal of Materials Chemistry*, **15**, 2257-2267. <https://doi.org/10.1039/b417616m>

- [78] Xu, K. (2014) Electrolytes and Interphases in Li-Ion Batteries and Beyond. *Chemical Reviews*, **114**, 11503-11618. <https://doi.org/10.1021/cr500003w>
- [79] Lu, Z., Beaulieu, L.Y., Donaberger, R.A., Thomas, C.L., *et al.* (2002) Synthesis, Structure, and Electrochemical Behavior of $\text{Li}[\text{Ni}_x\text{Li}_{1/3-2x/3}\text{Mn}_{2/3-x/3}]\text{O}_2$. *Journal of the Electrochemical Society*, **149**, A778. <https://doi.org/10.1149/1.1471541>
- [80] Armstrong, A.R., Holzapfel, M., Novák, P., *et al.* (2006) Demonstrating Oxygen Loss and Associated Structural Reorganization in the Lithium Battery Cathode $\text{Li}[\text{Ni}_{0.2}\text{Li}_{0.2}\text{Mn}_{0.6}]\text{O}_2$. *Journal of the American Chemical Society*, **128**, 8694-8698. <https://doi.org/10.1021/ja062027+>
- [81] Qian, J., Henderson, W.A., Xu, W., *et al.* (2015) High Rate and Stable Cycling of Lithium Metal Anode. *Nature Communications*, **6**, Article No. 6362. <https://doi.org/10.1038/ncomms7362>
- [82] Assat, G. and Tarascon, J.-M. (2018) Fundamental Understanding and Practical Challenges of Anionic Redox Activity in Li-Ion Batteries. *Nature Energy*, **3**, 373-386. <https://doi.org/10.1038/s41560-018-0097-0>
- [83] Wang, J., He, X., Paillard, E., *et al.* (2016) Lithium- and Manganese-Rich Oxide Cathode Materials for High-Energy Lithium Ion Batteries. *Advanced Energy Materials*, **6**, Article 1600906. <https://doi.org/10.1002/aenm.201600906>
- [84] Lee, W., Muhammad, S., Sergey, C., *et al.* (2020) Advances in the Cathode Materials for Lithium Rechargeable Batteries. *Angewandte Chemie International Edition*, **59**, 2578-2605. <https://doi.org/10.1002/anie.201902359>
- [85] Nie, L., Chen, S. and Liu, W. (2023) Challenges and Strategies of Lithium-Rich Layered Oxides for Li-Ion Batteries. *Nano Research*, **16**, 391-402. <https://doi.org/10.1007/s12274-022-4707-6>
- [86] Yu, H., Ishikawa, R., So, Y.-G., Shibata, N., *et al.* (2013) Direct Atomic-Resolution Observation of Two Phases in the $\text{Li}_{1.2}\text{Mn}_{0.567}\text{Ni}_{0.166}\text{Co}_{0.067}\text{O}_2$ Cathode Material for Lithium-Ion Batteries. *Angewandte Chemie International Edition*, **52**, 5969-5973. <https://doi.org/10.1002/anie.201301236>
- [87] Louli, A.J., Genovese, M., Weber, R., *et al.* (2019) Exploring the Impact of Mechanical Pressure on the Performance of Anode-Free Lithium Metal Cells. *Journal of the Electrochemical Society*, **166**, A1291. <https://doi.org/10.1149/2.0091908jes>
- [88] Zhu, G.-L., Zhao, C.-Z., Huang, J.-Q., *et al.* (2019) Fast Charging Lithium Batteries: Recent Progress and Future Prospects. *Small*, **15**, Article 1805389. <https://doi.org/10.1002/smll.201805389>
- [89] Gao, Y., Wang, X., Ma, J., *et al.* (2015) Selecting Substituent Elements for Li-Rich Mn-Based Cathode Materials by Density Functional Theory (DFT) Calculations. *Chemistry of Materials*, **27**, 3456-3461. <https://doi.org/10.1021/acs.chemmater.5b00875>
- [90] Neudecker, B.J., Dudney, N.J. and Bates, J.B. (2000) "Lithium-Free" Thin-Film Battery with *in Situ* Plated Li Anode. *Journal of the Electrochemical Society*, **147**, 517. <https://doi.org/10.1149/1.1393226>
- [91] Zhuo, Z., Dai, K., Qiao, R., *et al.* (2021) Cycling Mechanism of Li_2MnO_3 : Li-CO_2 Batteries and Commonality on Oxygen Redox in Cathode Materials. *Joule*, **5**, 975-997. <https://doi.org/10.1016/j.joule.2021.02.004>
- [92] He, W., Guo, W., Wu, H., *et al.* (2021) Challenges and Recent Advances in High Capacity Li-Rich Cathode Materials for High Energy Density Lithium-Ion Batteries. *Advanced Materials*, **33**, e2005937. <https://doi.org/10.1002/adma.202005937>
- [93] Zou, L., He, Y., Liu, Z., *et al.* (2020) Unlocking the Passivation Nature of the Cathode-Air Interfacial Reactions in Lithium ion Batteries. *Nature Communications*, **11**, Article No. 3204. <https://doi.org/10.1038/s41467-020-17050-6>
- [94] Asl, H.Y. and Manthiram, A. (2020) Reining in Dissolved Transition-Metal Ions. *Science*, **369**, 140-141. <https://doi.org/10.1126/science.abc5454>
- [95] Xu, B., Fell, C.R., Chi, M., *et al.* (2011) Identifying Surface Structural Changes in Layered Li-Excess Nickel Manganese Oxides in High Voltage Lithium Ion Batteries: A Joint Experimental and Theoretical Study. *Energy & Environmental Science*, **4**, 2223-2233. <https://doi.org/10.1039/c1ee01131f>
- [96] Yu, L., Chen, S., Lee, H., *et al.* (2018) A Localized High-Concentration Electrolyte with Optimized Solvents and Lithium Difluoro(oxalate)borate Additive for Stable Lithium Metal Batteries. *ACS Energy Letters*, **3**, 2059-2067. <https://doi.org/10.1021/acsenergylett.8b00935>
- [97] Hu, E., Yu, X., Lin, R., *et al.* (2018) Evolution of Redox Couples in Li- and Mn-Rich Cathode Materials and Mitigation of Voltage Fade by Reducing Oxygen Release. *Nature Energy*, **3**, 690-698. <https://doi.org/10.1038/s41560-018-0207-z>
- [98] Liu, D., Fan, X., Li, Z., *et al.* (2019) A Cation/Anion Co-Doped $\text{Li}_{1.12}\text{Na}_{0.08}\text{Ni}_{0.2}\text{Mn}_{0.6}\text{O}_{1.95}\text{F}_{0.05}$ Cathode for Lithium Ion Batteries. *Nano Energy*, **58**, 786-796. <https://doi.org/10.1016/j.nanoen.2019.01.080>
- [99] He, W., Liu, P., Zhou, Y., *et al.* (2020) A Novel Morphology-Controlled Synthesis of Na^+ -Doped Li- and Mn-Rich Cathodes by the Self-Assembly of Amphiphilic Spherical Micelles. *Sustainable Materials and Technologies*, **25**, e00171. <https://doi.org/10.1016/j.susmat.2020.e00171>

- [100] Sun, Z., Xu, L., Dong, C., *et al.* (2019) A Facile Gaseous Sulfur Treatment Strategy for Li-Rich and Ni-Rich Cathode Materials with High Cycling and Rate Performance. *Nano Energy*, **63**, Article 103887. <https://doi.org/10.1016/j.nanoen.2019.103887>
- [101] Zhao, Y., Liu, J., Wang, S., *et al.* (2016) Surface Structural Transition Induced by Gradient Polyanion-Doping in Li-Rich Layered Oxides: Implications for Enhanced Electrochemical Performance. *Advanced Functional Materials*, **26**, 4760-4767. <https://doi.org/10.1002/adfm.201600576>
- [102] Oh, P., Oh, S.-M., Li, W., *et al.* (2016) High-Performance Heterostructured Cathodes for Lithium-Ion Batteries with a Ni-Rich Layered Oxide Core and a Li-Rich Layered Oxide Shell. *Advanced Science*, **3**, Article ID: 1600184. <https://doi.org/10.1002/advs.201600184>
- [103] Deng, Z.Q. and Manthiram, A. (2011) Influence of Cationic Substitutions on the Oxygen Loss and Reversible Capacity of Lithium-Rich Layered Oxide Cathodes. *The Journal of Physical Chemistry C*, **115**, 7097-7103. <https://doi.org/10.1021/jp200375d>
- [104] Gent, W.E., Lim, K., Liang, Y., *et al.* (2017) Coupling between Oxygen Redox and Cation Migration Explains Unusual Electrochemistry in Lithium-Rich Layered Oxides. *Nature Communications*, **8**, Article No. 2091. <https://doi.org/10.1038/s41467-017-02041-x>
- [105] Dai, K., Mao, J., Zhuo, Z., *et al.* (2020) Negligible Voltage Hysteresis with Strong Anionic Redox in Conventional Battery Electrode. *Nano Energy*, **74**, Article 104831. <https://doi.org/10.1016/j.nanoen.2020.104831>
- [106] Zhang, Y., Tao, L., Xie, C., *et al.* (2020) Defect Engineering on Electrode Materials for Rechargeable Batteries. *Advanced Materials*, **32**, Article ID: 1905923. <https://doi.org/10.1002/adma.201905923>
- [107] Guo, H., Wei, Z., Jia, K., *et al.* (2019) Abundant Nanoscale Defects to Eliminate Voltage Decay in Li-Rich Cathode Materials. *Energy Storage Materials*, **16**, 220-227. <https://doi.org/10.1016/j.ensm.2018.05.022>
- [108] Lee, E., Koritala, R., Miller, D.J. and Johnson, C.S. (2015) Aluminum and Gallium Substitution into $0.5\text{Li}_2\text{MnO}_3\cdot 0.5\text{Li}(\text{Ni}_{0.375}\text{Mn}_{0.375}\text{Co}_{0.25})\text{O}_2$ Layered Composite and the Voltage Fade Effect. *Journal of the Electrochemical Society*, **162**, A322. <https://doi.org/10.1149/2.0321503jes>
- [109] Liu, P., Zhang, H., He, W., Xiong, T., *et al.* (2019) Lithium Deficiencies Engineering in Li-Rich Layered Oxide $\text{Li}_{1.098}\text{Mn}_{0.533}\text{Ni}_{0.113}\text{Co}_{0.138}\text{O}_2$ for High-Stability Cathode. *Journal of the American Chemical Society*, **141**, 10876-10882. <https://doi.org/10.1021/jacs.9b04974>
- [110] Lu, Y., Rong, X., Hu, Y.-S., *et al.* (2019) Research and Development of Advanced Battery Materials in China. *Energy Storage Materials*, **23**, 144-153. <https://doi.org/10.1016/j.ensm.2019.05.019>
- [111] Si, M., Wang, D., Zhao, R., *et al.* (2020) Local Electric-Field-Driven Fast Li Diffusion Kinetics at the Piezoelectric LiTaO_3 Modified Li-Rich Cathode-Electrolyte Interphase. *Advanced Science*, **7**, Article ID: 1902538. <https://doi.org/10.1002/advs.201902538>
- [112] Li, Q., Zhou, D., Zhang, L., *et al.* (2019) Tuning Anionic Redox Activity and Reversibility for a High-Capacity Li-Rich Mn-Based Oxide Cathode via an Integrated Strategy. *Advanced Functional Materials*, **29**, Article ID: 1806706. <https://doi.org/10.1002/adfm.201806706>
- [113] Liu, Y., Yang, Z., Zhong, J., *et al.* (2019) Surface-Functionalized Coating for Lithium-Rich Cathode Material to Achieve Ultra-High Rate and Excellent Cycle Performance. *ACS Nano*, **13**, 11891-11900. <https://doi.org/10.1021/Acsnano.9b05960>
- [114] Fu, F., Yao, Y., Wang, H., *et al.* (2017) Structure Dependent Electrochemical Performance of Li-Rich layered Oxides in Lithium-Ion Batteries. *Nano Energy*, **35**, 370-378. <https://doi.org/10.1016/j.nanoen.2017.04.005>
- [115] Yu, F.-D., Que, L.-F., Wang, Z.-B., *et al.* (2017) Controllable Synthesis of Hierarchical Ball-in-Ball Hollow Micro-Spheres for a High Performance Layered Li-Rich Oxide Cathode Material. *Journal of Materials Chemistry A*, **5**, 9365-9376. <https://doi.org/10.1039/C7TA02553J>
- [116] Kobayashi, G., Irii, Y., Matsumoto, F., *et al.* (2016) Improving Cycling Performance of Li-Rich Layered Cathode Materials through Combination of Al_2O_3 -Based Surface Modification and Stepwise Precycling. *Journal of Power Sources*, **303**, 250-256. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2015.11.014>
- [117] Dai, S., Yan, G., Wang, L., *et al.* (2019) Enhanced Electrochemical Performance and Thermal Properties of Ni-Rich $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_2$ Cathode material via CaF_2 Coating. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, **847**, Article 113197. <https://doi.org/10.1016/j.jelechem.2019.113197>
- [118] Pang, S., Wang, Y., Chen, T., *et al.* (2016) The Effect of AlF_3 Modification on the Physicochemical and Electrochemical Properties of Li-Rich Layered Oxide. *Ceramics International*, **42**, 5397-5402. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2015.12.076>
- [119] Wang, F., Xiao, S., Li, M., *et al.* (2015) A Nanocomposite of Li_2MnO_3 Coated by FePO_4 as Cathode Material for Lithium Ion Batteries. *Journal of Power Sources*, **287**, 416-421. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2015.04.034>

-
- [120] Nie, L., Li, Y., Chen, S., *et al.* (2019) Biofilm Nanofiber-Coated Separators for Dendrite-Free Lithium Metal Anode and Ultrahigh-Rate Lithium Batteries. *ACS Applied Materials & Interfaces*, **11**, 32373-32380. <https://doi.org/10.1021/acsami.9b08656>
- [121] Qiu, B., Yin, C., Xia, Y., *et al.* (2017) Synthesis of Three-Dimensional Nanoporous Li-Rich Layered Cathode Oxides for High Volumetric and Power Energy Density Lithium-Ion Batteries. *ACS Applied Materials & Interfaces*, **9**, 3661-3666. <https://doi.org/10.1021/acsami.6b14169>