中国科学: 化学 2024 年 第 54 卷 第 12 期: 2377 ~ 2386
SCIENTIA SINICA Chimica chemcn.scichina.com
《中国科学》杂志社 SCIENCE CHINA PRESS

评 述

O2型富锂锰基正极材料研究进展

汪玉洁[1,2,3], 王振伟[1], 耿德超[3*], 陈亚楠[4*]

1. 银亿集团有限公司, 宁波 315020
2. 保山学院资源环境学院, 保山 678000
3. 天津大学理学院, 天津 300072
4. 天津大学材料科学与工程学院, 天津 300072
*通讯作者, E-mail: gengdechao_1987@tju.edu.cn; yananchen@tju.edu.cn

收稿日期: 2024-08-31; 接受日期: 2024-10-22; 网络版发表日期: 2024-11-15
国家重大基础研究项目(编号: 52171219)和国家自然科学基金(编号: 92372107)资助项目

摘要 富锂锰基正极材料阴阳离子氧化还原机制能够提供超过250 mAh g^{-1}的高比容量, 使其在高能量密度锂离子电池领域展现出巨大的应用前景. 不同于传统O3型富锂锰基正极材料, 具有独特氧排列构型的O2型富锂锰基正极材料显示出相对更高的阴离子氧化还原反应可逆性和结构稳定性. 受限于材料表面发生的不可逆氧损失、电解液氧化和循环过程中结构完整性对首次库仑效率、倍率性能和循环稳定性等的影响, O2型富锂锰基正极材料的商业化应用进程缓慢. 本文主要总结了近年来O2型富锂锰基正极材料的制备方法、晶体结构和储锂机理认识, 以及结构调控、抑制电解液氧化和缓解应变效应等改性策略对提升材料容量和循环稳定性的作用机制和功效, 并对该材料未来的研究方向进行展望, 推进O2型富锂锰基正极材料产业化开发应用.

关键词 O2型富锂锰基材料, 氧化还原可逆性, 结构稳定性, 正极改性, 锂离子电池

1 引言

全球能源需求持续增长对传统化石燃料所带来的资源危机以及二氧化碳排放所导致的环境问题, 促使新能源汽车产业在近几年得到了快速发展[1~3]. 锂离子电池(LIBs)作为一种储能设备, 具有能量密度较高、循环稳定性好、无体积效应和自放电率低等优点, 已成为新能源电动汽车动力核心组件. 由于市场对长续航里程电动汽车的需求非常迫切, 因此急需开发更高能量密度的LIBs[4~6].

尽管LIBs电极材料已经得到了大量的研究, 然而正极材料相对于负极材料较低的容量严重制约了高能量密度LIBs的发展[7,8]. 相较于传统的钴酸锂、三元、磷酸铁锂和锰酸锂等正极材料, 富锂锰基材料(LMR, $xLi_2MnO_3\cdot(1-x)LiMO_2$, M = Ni、Co和Mn, $0 < x < 1$)具有超过250 mAh g^{-1}的比容量, 在解决目前高能量LIBs正极材料的需求困境方面被寄予厚望[9~12]. 虽然阳离子和阴离子氧化还原反应赋予传统富锂锰基材料非常高的容量[13~15], 但是在其商业化应用过程中仍存在许多问题, 如首次库仑效率低、高电压下过渡金属离子迁移引起层状结构向尖晶石结构转变带来容量和平均放电电压快速衰减、Li_2MnO_3低本征导电率导致

引用格式: Wang Y, Wang Z, Geng D, Chen Y. Research progress of O2-type lithium-rich manganese-based cathode materials. *Sci Sin Chim*, 2024, 54: 2377–2386, doi: 10.1360/SSC-2024-0193

© 2024 《中国科学》杂志社

较差的倍率性能、析出氧气造成的电解液氧化副反应[16~18].

近年来, 一种具有独特氧堆叠方式的O2型富锂锰基材料对充放电过程中不可逆的尖晶石结构转变和氧气形成显示出高效抑制作用[19,20], 显示出较大的应用潜力(表1). 虽然大量研究对O2型富锂锰基材料合成工艺、结构和储锂性能等进行了报道, 但仍缺乏系统性的阐述. 本文基于O2型富锂锰基材料的研究结果, 综述了材料制备路线、结构特征、储锂机制和改性策略等方面的研究进展, 并对其未来发展方向和商业化前景进行了展望.

表 1 O2型富锂锰基材料与锂离子电池商业正极材料对比分析

Table 1 Comparison of O2-type lithium-rich manganese-based materials with commercial lithium-ion battery cathode materials

类型	电压范围(V)	理论容量 (mAh g^{-1})	材料价格 (美元 kg^{-1})
O2型富锂锰基材料	2.0–4.8	> 300	20–30
磷酸铁锂	3.2–3.7	170	10–20
三元材料	2.5–4.6	275	20–50
锰酸锂	3.0–4.5	148	15–25
钴酸锂	2.5–4.3	140	40–60

2 O2型富锂锰基正极材料制备和晶体结构

2.1 O2型富锂锰基正极材料制备

O2型富锂锰基正极材料制备分为前驱体合成、P2型钠盐中间体制备和P2相到O2相转变三个阶段. 其中, P2型钠盐中间体制备主要采用高温煅烧方法, 温度和Na_2CO_3/Li_2CO_3摩尔比等制备条件已较为明确. P2相到O2相转变主要通过熔盐离子交换法, 温度、$LiNO_3$/LiCl组成和Li/Na摩尔比等工艺参数已研究确定[21]. 在Li^+和Na^+交换过程中, 两个相间的MnO_2层通过向同一方向滑移形成含有Li-O八面体结构的锂层, 从而构造出独特氧堆叠方式的O2相[19]. 然而, 研究发现前驱体的形貌和微观结构组成对O2型富锂锰基正极材料储锂性能发挥具有非常重要的影响, 而P2型钠盐中间体和O2型富锂锰基正极材料在形貌和组成上对于前驱体具有较好的继承性, 因此第一阶段前驱体的合成成为制备O2型富锂锰基正极材料的研究重点.

当前, O2型富锂锰基正极材料常见的前驱体合成方法有共沉淀法和溶胶-凝胶法. 共沉淀法通过优化络合剂与沉淀剂, 可以很好地控制颗粒成球形貌和元素分布均匀性, 适合大批量商业生产[22]. 2018年, 夏定国课题组[23]使用共沉淀法制备$Co_{0.26}Mn_{0.54}(CO_3)_{0.8}$前驱体, 经烧结处理后得到内部为单层$Li_2MnO_3$超结构的O2型富锂锰基正极材料, 展现出高达400 mAh g^{-1}比容量和99.5%首周充放电效率.

溶胶-凝胶法是一种常见的材料合成方法, 能够通过简单操作实现反应物的均匀混合, 制备出具有较高均一性与纯度的材料[24]. Eum等[25]利用低温热处理得到了金属盐干凝胶前驱体, 经高温热处理和离子交换制备了无规则分布的颗粒状O2型富锂锰基正极材料, 揭示超晶格结构阳离子排列对氧的氧化还原稳定性具有非常重要的影响. 但是, 溶胶-凝胶法存在合成时间较长、产率较低和生产成本较高等问题, 通常不适宜大规模生产.

因此, 综合考虑材料的储锂性能、物化特性、经济成本和规模化生产等因素, 共沉淀法是当前商业化生产O2型富锂锰基正极材料前驱体相对最适宜的方法.

2.2 O2型富锂锰基正极材料晶体结构

O2型富锂锰基正极材料是根据氧原子在晶体结构中所处的配位环境命名的, 其中“O”代表氧位于Li–O八面体的配位化学环境, “2”表示一个晶胞中含有的最小过渡金属原子层数[26,27]. 不同于传统O3型富锂锰基正极材料中氧的ABCABC堆积方式(图1a)[19,28,29], O2型富锂锰基正极材料中氧以ABAC或ABCB方式堆积(图1b, c)[21,30]. 如图1所示, O2型和O3型材料结构中Li所处的局部环境有着明显差异. 锂层中Li–O八面体和TM (过渡金属)–O八面体在O2型富锂锰基正极材料中以共享面的结构形式存在, 而在O3型富锂锰基正极材料中却以共享边的结构形式存在. 相较于共享面结构, TM离子在共享边结构中更易于迁移到Li–O八面体中Li空位点形成尖晶石结构, 而在嵌锂过程时难以可逆地回到TM–O八面体中, 从而增强TM–O八面体中氧的活性而产生更多氧气, 最终导致更加严重的结构破坏和副反应的发生[25]. 因此, 这两种不同的共享机制造成了O2型和O3型两种富锂锰基正极材料在可逆容量、电压衰减等储锂性能的差异(表2).

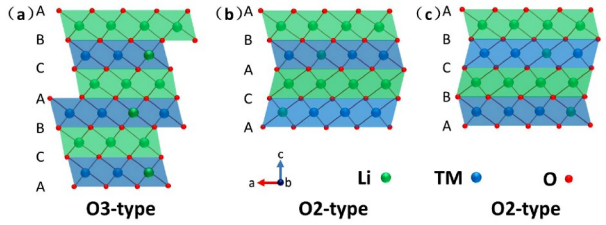


图 1　(网络版彩图)富锂锰基正极材料晶体结构模型. (a) O3型; (b, c) 不同氧排列方式的O2型

Figure 1　(Color online) Crystal structure models of lithium-rich manganese-based cathode materials. (a) O3-type; (b, c) O2-type with different oxygen arrangements.

表 2　O2型和O3型富锂锰基正极材料储锂性能对比

Table 2　Comparison of lithium storage performances of O2-type and O3-type lithium-rich manganese-based cathode materials

材料	首次放电容量 (mAh g^{-1})	电压衰减(mV)	参考文献
O2型 O3型	149 (20 mA g^{-1}) 240 (20 mA g^{-1})	140 (20 mA g^{-1}, 100圈) 98 (20 mA g^{-1}, 50圈)	[31]
O2型 O3型	223 (5 mA g^{-1}) 223 (5 mA g^{-1})	50 (5 mA g^{-1}, 40圈) 110 (5 mA g^{-1}, 50圈)	[32]
O2型 O3型	278 (2/3 C) 192 (2/3 C)	232 (0.5 C, 100圈) 146 (2/3 C, 100圈)	[33]
O2型 O3型	279 (0.1 C) 271 (0.1 C)	201 (0.5 C, 100圈) 366 (0.5 C, 100圈)	[34]

3　O2型富锂锰基正极材料储锂机制和改性策略

3.1　O2型富锂锰基正极材料储锂机制

O2和O3型富锂锰基正极材料具有相同的两相组成, 包含六方晶相$P6_3mc$空间群的层状$LiMO_2$和正交晶相$Cmc2_1$空间群的层状Li_2MnO_3[4,23,30,35]. 如图2a, b所示, 由于$LiMO_2$的(002)晶面层间距与Li_2MnO_3的(001)晶面间距相等且具有相同的氧原子排列方式, 可以实现两相物质在原子层面的复合, 形成一种类似于α-$NaFeO_2$型无序岩盐相的富锂锰基正极材料[36~40]. 目前, 广泛接受O2和O3型富锂锰基正极材料具有相同的两个阶段充放电反应储锂机制(图2c)[9,20,41,42].

在电压低于4.4 V时, 主要是发生$LiMO_2$相Li^+脱嵌, 并导致$LiMO_2$相局部晶格膨胀和收缩, 同时伴随过渡金属的氧化还原进行电荷补偿[43~45]. 该阶段反应如下:

$$x\mathrm{Li_2MnO_3}\cdot(1-x)\mathrm{LiMO_2} = x\mathrm{Li_2MnO_3}\cdot(1-x)\mathrm{MO_2} + (1-x)\mathrm{Li^+} + (1-x)e^- \quad (1)$$

在电压高于4.4 V时, 前一阶段累积的晶格应变使Li_2MnO_3相被激活, 引发Li_2MnO_3相Li^+脱嵌, 并通过氧的氧化还原维持电荷平衡, 同时发生过渡金属离子迁移至锂层空位[36,42,46]. 该阶段反应如下:

$$x\mathrm{Li_2MnO_3}\cdot(1-x)\mathrm{LiMO_2} = x\mathrm{MnO_2} + (1-x)\mathrm{MO_2} + (1+x)\mathrm{Li^+} + (1+x)e^- + 0.5x\mathrm{O_2(g)}. \quad (2)$$

因此, 相比于传统层状氧化物材料只有过渡金属阳离子发生氧化还原反应, 富锂锰基正极材料独特的晶体结构创造了阴阳离子协同氧化还原反应(图2d). 对比首次充放电曲线可以看出(图2e), 富锂锰基正极材料在大约4.45 V出现了一个明显的电压平台, 对应Li_2MnO_3相脱Li^+. 由于所有过渡金属阳离子在该电压平台时均已处于相对较高的氧化价态, 很难继续发生氧化反应, 因此通过O^{2-}的氧化进行电荷补偿, 贡献额外的比容量[47]. 在首次充放电结束后, Li_2MnO_3相的超晶格结构消失, 主要依靠Mn^{4+}/Mn^{3+}相互间转化维持电荷平恒[48].

3.2　O2型富锂锰基正极材料改性策略

在O3型富锂锰基正极材料首次充电过程中(图3a), 随着脱锂程度加深, 锂层形成了大量的Li空位[49]. 随后, 氧气的产生导致Li_2MnO_3相过渡金属层出现了氧空位, 利于Mn离子通过空位按照Li–O四面体至Li–O八面体的路线迁移, 发生层状结构到尖晶石结构的不可逆转变, 导致电压和容量快速衰退[32]. 然而, 由于O2型富锂锰基正极材料面共享结构带来阳离子之间较大的静电排斥力(图3b), 阻碍Mn离子从Li–O四面体至Li–O八面体的迁移, 从而在本质上抑制尖晶石相形成和O–O二聚, 提高循环过程中阳离子和晶格氧氧化还原可逆性, 改善电压衰减和容量衰退[32,50]. 因此, 对于O2型富锂锰基正极材料, 主要考虑材料表面发生的不可逆氧损失、电解液氧化和循环过程中结构完整性对其首次库仑效率、倍率性能和循环稳定性等的影响.

3.2.1　结构调控

O2型富锂锰基正极材料表面发生的不可逆氧释放不仅形成了氧空位, 而且加剧了尖晶石相的生成, 同时造成电解液的持续氧化消耗活性锂, 因此深入理解氧阴离子的氧化还原反应可逆性对于制备高性能的

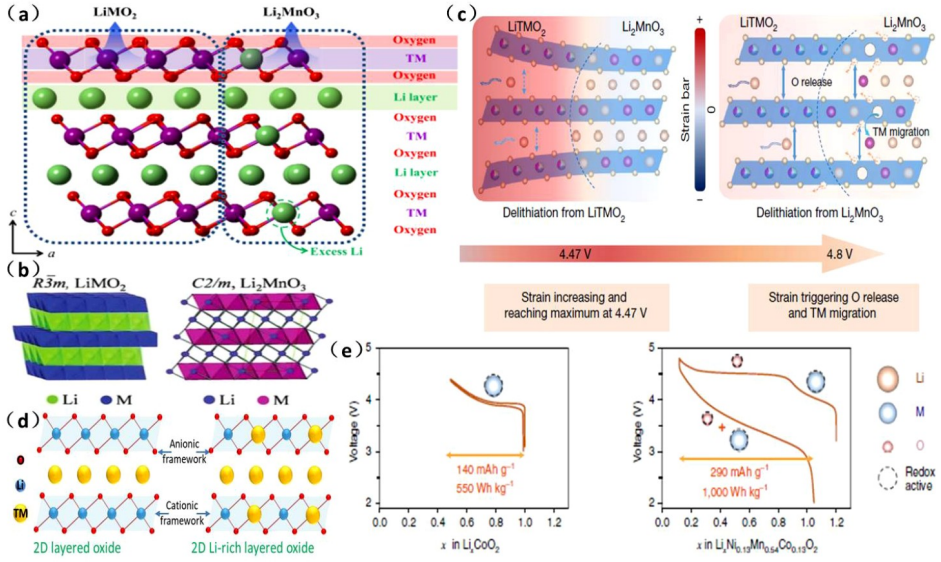


图 2 (网络版彩图) (a) 富锂锰基正极材料原子排列图[39]; (b) $LiMO_2$和Li_2MnO_3晶体结构模型[40]; (c) 不同电压区间富锂锰基正极材料充放电机理图[42]; (d) 层状氧化物和富锂层状氧化物晶体结构图[47]; (e) 钴酸锂和富锂锰基正极材料首次充放电曲线[47]

Figure 2 (Color online) (a) Atomic arrangement diagram of lithium-rich manganese-based cathode materials [39]; (b) crystal structure models of $LiMO_2$ and Li_2MnO_3 [40]; (c) schematic of charge-discharge mechanism for lithium-rich manganese-based cathode materials at different voltage range [42]; (d) crystal structures of 2D layered oxide and 2D Li-rich layered oxide [47]; (e) voltage profiles of lithium cobalt oxide and lithium-rich manganese-based cathode materials [47].

O2型富锂锰基正极材料具有重要意义[47,51]. 如图4a所示, 富锂锰基材料中存在两种构型的氧阴离子, 分别是$LiMO_2$相中Li–O–TM构型和Li_2MnO_3相中Li–O–Li构型. 对于Li–O–TM构型, Fermi能级主要位于e_g^*或t_{2g}轨道能级, 较稳定的成键氧离子不发生氧化[52~54]. 然而, Li–O–Li构型中Li 2s和O 2p轨道间存在较大的能量差异, 导致O 2p轨道中形成了未成键孤电子[52,55,56]. 由于这种O 2p轨道的能级高于Mn–O成键轨道t_{2g}能级, 同时存在的孤电子极不稳定, 导致在Li_2MnO_3相脱锂过程中氧离子优先发生氧化[52]. 因此, 材料表面八面体局部配体构型调控是提高O2型富锂锰基正极材料氧离子氧化还原可逆性的关键. 夏定国课题组[23]开发了具有单层Li_2MnO_3超结构的O2型$Li_{1.25}Co_{0.25}Mn_{0.5}O_2$材料, 发现在高电压区间单层$Li_2MnO_3$超结构发生O–Mn–O构型伸缩替代传统O–O二聚反应, 有效抑制了氧的释放, 明显缓解了电压衰减(图4b, c). Luo等[57]通过调节过渡金属离子占据Li_2MnO_3相中锂层的锂位点, 增强了Li_2MnO_3超晶格结构高电压下的循环稳定性, 抑制了过渡金属离子向Li-O八面体位点迁移和氧损失(图4d, e). 此外, 研究发现O2型富锂锰基正极材料中过渡金属原子空位的设计能阻止Li–O四面体形成, 提升阴离子氧化还原过程中局部结构转变和过渡金属离子面内迁移的可逆性, 获得更高的循环稳定性[26]. 由此可见, 设计特殊结构对于减少O2型富锂锰基正极材料表面氧的不可逆损失具有明显的作用.

3.2.2 抑制电解液氧化

在充放电过程高电压区间, 常规电解液易发生氧化, 不但导致活性锂持续消耗而降低容量, 而且在材料表面形成的钝化层显著增加了电荷转移阻抗, 进一步损害了材料倍率性能发挥. 崔春雨等[33]通过添加二氟草酸硼酸锂(LiDFOB)调控全氟电解液组成, 降低了高电压下电解液氧化副反应, 利用O2型富锂锰基材料表面形成的正极电解质界面膜有效保护电极和电解液界面稳定性, 获得了99.8%的首次库仑效率和循环100圈后83.3%的容量保持率(图5a, b). Sun等[24]通过异丙醇铝水解-低温热处理工艺实现了亚稳态O2型富锂锰基材料表面金属氧化物Al_2O_3的包覆, 能有效阻隔电解液腐蚀, 稳定了O2型富锂锰基材料相结构, 降低了电解液氧化, 提高了O2型富锂锰基材料电化学性能和实用性(图5c, d). 因此, 电解液内部组分优化和外部构造中间隔离层能够有效抑制电解液氧化.

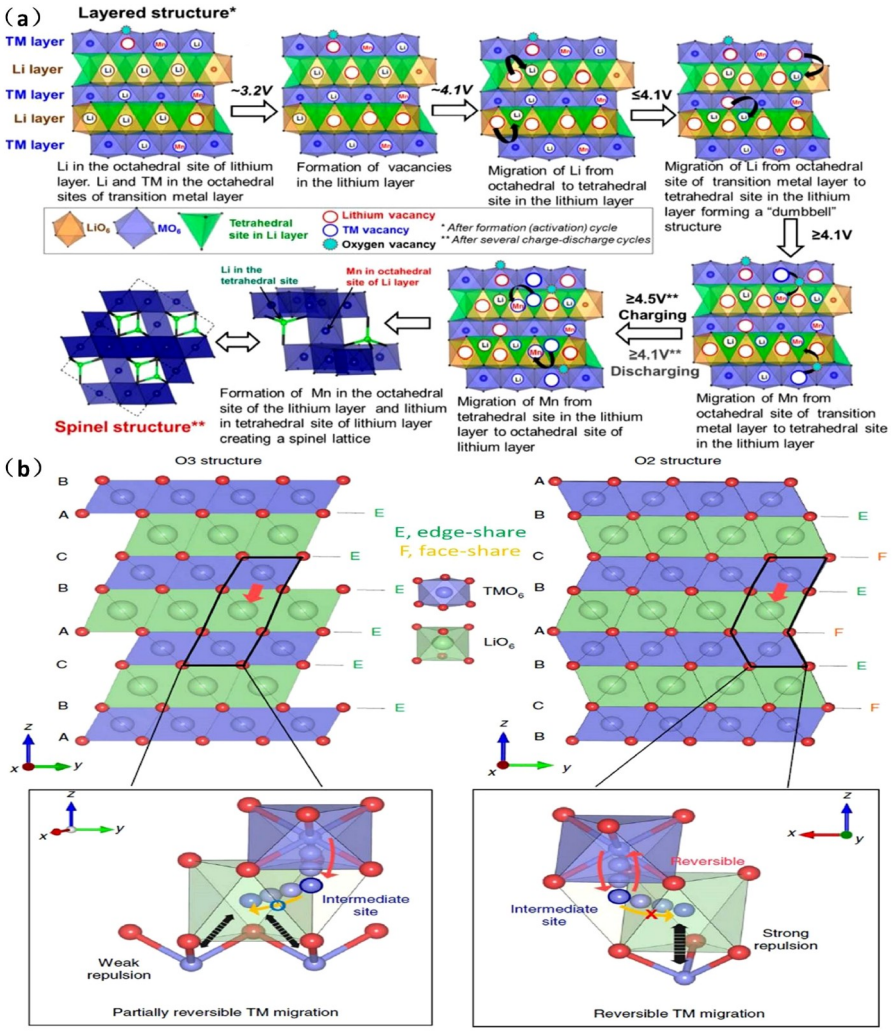


图 3　(网络版彩图) (a) 富锂锰基正极材料层状到尖晶石相结构转变的机理图[49]; (b) O3和O2型富锂锰基正极材料晶体结构和阳离子迁移路线图[32]

Figure 3　(Color online) (a) Diagram of phase structure transition mechanism from layer to spinel for lithium-rich manganese-based cathode materials [49]; (b) schematic illustration of crystal structures and cation migration paths for O3 and O2-type lithium-rich manganese-based cathode materials [32].

3.2.3　缓解应变效应

由于充放电过程中Li^+脱嵌, 富锂锰基正极材料锂层两侧氧原子的电子环境随之发生变化[42]. 在充电时, 正电荷Li^+脱去使得锂层两侧氧原子排斥力增加, 材料体积膨胀. 在放电时, 正电荷Li^+嵌入使得锂层两侧氧原子排斥力减小, 材料体积收缩. 循环时累积的应力效应能够导致材料表面形成裂纹, 并逐渐向内部扩展, 最终产生孔洞等微结构缺陷, 降低富锂锰基正极材料的循环稳定性[58]. Yang等[59]对室温离子交换制备的O2型富锂锰基正极材料进行低温热处理, 减少材料内部晶格扭曲和微应变对循环过程中结构稳定性的加速损害, 促进电荷转移, 表现出每圈0.8 mV的电压衰减和0.1 C下循环50圈后91%的容量保持率(图6a~d). Hou等[60]精心设计了颗粒内部富锰、表面富镍的O2型富锂锰基梯度结构材料, 显著降低材料表面高自旋Mn^{3+}引起的Jahn-Teller效应和歧化反应对材料结构的破坏, 增强材料循环稳定性, 能够在0.1 C下循环100圈后展现出95.1%的电压保持率和86.7%的容量保持率(图6e, f). 利用线型结构对材料体积应变较好的适应性, 夏定国课题组[27]合成了具有纳米线形貌的O2型富锂锰基

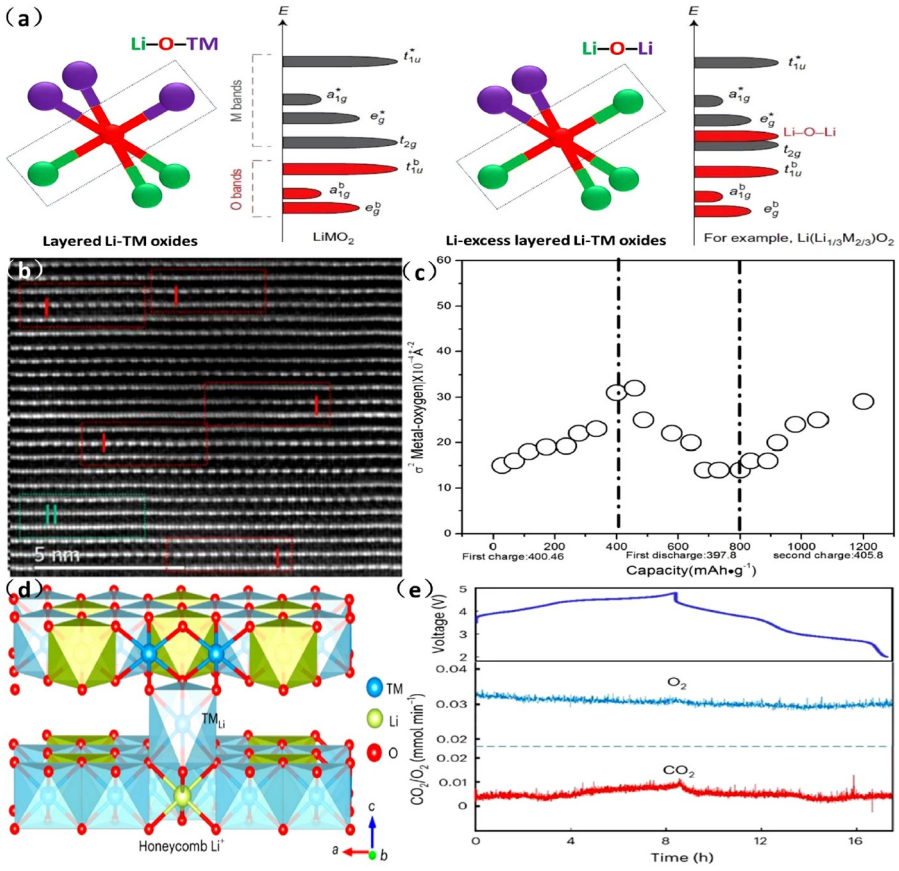


图 4 (网络版彩图) (a) 层状氧化物和富锂层状氧化物中氧氧化的结构和化学起源[52]; $Li_{1.25}Co_{0.25}Mn_{0.50}O_2$颗粒的高角环形暗场(HAADF)图片(b)和循环过程中第一壳层Debye-Waller因子(σ)变化(c)[23]; 过渡金属离子占据锂层锂位点的富锂锰基材料结构剖面图(d)和充放电过程气体的释放(e)[57]

Figure 4 (Color online) (a) Structural and chemical origin of oxygen oxidation for layered and Li-excess layered oxides [52]; the high-angle annular dark-field (HAADF) image (b) and Debye-Waller factor (σ) evolution (c) of the first coordination shells for $Li_{1.25}Co_{0.25}Mn_{0.50}O_2$ particles [23]; (d) sectional view of the structure and (e) gas release during the charge-discharge process for lithium-rich manganese-based materials with transition metal ions occupying lithium sites in the lithium layer [57].

正极材料, 研究发现, 在200 mA g^{-1}电流密度下循环100圈后材料容量保持率为81.1%. 此外, 陈雅芬等[34]设计了O2和O3型晶格交替排列的富锂锰基正极材料, 揭示了均匀混合结构产生的协同作用能有效减少充放电过程中裂纹和尖晶石相的形成, 得到了高稳定性的分级O2/O3层状晶体结构, 增强了阴离子氧化还原可逆性. 可以发现, 应变效应的缓解提高了循环过程中材料结构完整性, 能够获得高稳定性的O2型富锂锰基正极材料.

4 总结与展望

O2型锂离子电池正极材料的特殊结构对抑制循环过程中尖晶石相形成具有先天优势, 因而高电压下阴离子氧化还原反应的可逆性和整体结构稳定性是进一步提升其电化学储锂性能的关键. 相组成优化、位点替换、空位构造、结晶度调控、梯度结构、材料维度调节和包覆等表界面和结构改性策略对解决O2型富锂锰基正极材料不可逆氧损失、电解液氧化和结构稳定性等问题作用效果显著, 然而目前大多数改性方式只针对性解决材料存在的单一问题, 仍旧需要寻求多种改性方法的联合使用, 综合提升材料容量和循环寿命. 对于低导电率Li_2MnO_3相引起的倍率性能降低问题, 构造优势生长的特殊晶面是当前提高Li^+传输动力学较为可行的方法. 此外, 深入理解晶体成核和生长过程与材料宏观形貌和微观结构之间的联系, 以及优

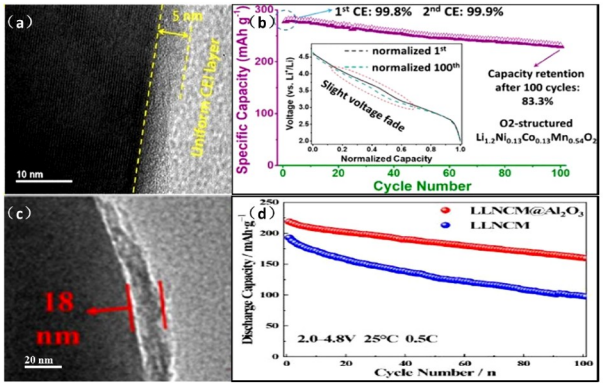


图 5　(网络版彩图) O2型富锂锰基正极材料使用改性全氟电解液循环后的高分辨透射电子显微镜(HRTEM)图片(a)和储锂性能(b) [33]; Al_2O_3包覆富锂锰基正极材料的透射电子显微镜(TEM)局部放大图(c)和循环性能(d)[24]

Figure 5　(Color online) High-resolution transmission electron microscopy (HRTEM) image after cycling (a) and lithium storage performances (b) of O2-type lithium-rich manganese-based cathode materials using modified perfluorinated electrolyte [33]; local magnified transmission electron microscopy (TEM) image (c) and cycling performance (d) of lithium-rich manganese-based cathode materials coated with Al_2O_3 [24].

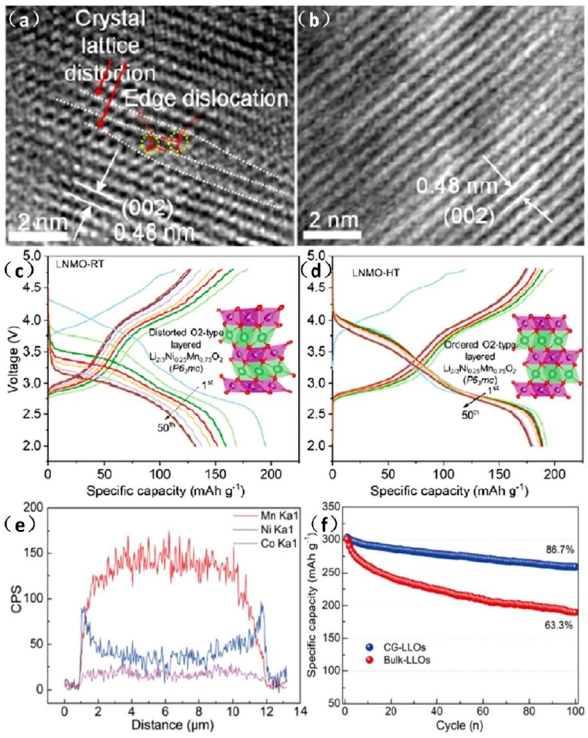


图 6　(网络版彩图) 室温制备(a)和低温热处理后(b), O2型富锂锰基正极材料的HRTEM图片; 室温制备(c)和低温热处理后(d), 相应前50圈充放电曲线[59]; O2型富锂锰基梯度结构材料的横截面线性扫描结果(e)和循环性能(f)[60]

Figure 6　(Color online) HRTEM images of synthesized at room temperature (a) and after low-temperature heat treatment (b); corresponding charge/discharge curves within the beginning 50 cycles of synthesized at room temperature (c) and after low-temperature heat treatment (d) for O2-type lithium-rich manganese-based cathode materials [59]; cross-section linear scanning result (e) and cycling performance (f) of O2-type lithium-rich manganese-based gradient materials [60].

化电极制造工艺都将促进高性能O2型富锂锰基正极材料的开发.

为进一步解决O2型锂离子电池正极材料大规模商业化应用中存在的困难和挑战, 可以从以下几个研究方向开展深入探讨: (1) 探索掺杂和合金化等方法, 改善导电性和离子迁移能力; (2) 优化材料表面性质, 减少氧损失和电解质氧化, 提高循环稳定性和初始库仑效率; (3) 理解电解质与材料界面的相互作用, 开发与O2型材料相兼容的新型电解质, 提高电池的整体性能和安全性; (4) 开展多尺度建模和计算模拟研究, 结合多种原位表征技术, 深入理解材料的电化学行为和反应机制, 揭示材料结构与电化学性能之间的多重构效关系, 指导多尺度结构改性; (5) 加强跨学科技术整合, 开展全电池级别测试, 评估材料在实际应用中的各项性能指标, 推进材料在固态电池系统中的应用.

参考文献

1　Hung NB, Lim O. *Appl Energy*, 2020, 260: 114323

2　Mahmud I, Medha MB, Hasanuzzaman M. *Res Transp Business Manage*, 2023, 49: 101011

3　Le PA, Vuong DT, Natsuki J, Natsuki T. *Energy Fuels*, 2023, 37: 17052–17074

4　Zeng J, Liu Y, Wu J, Cui Y, Baker A, Qu D, Zhang H, Lavorgna M, Zhang X. *Electrochim Acta*, 2017, 247: 617–625

5　Tang Q, Cui Y, Wu J, Qu D, Baker AP, Ma Y, Song X, Liu Y. *Nano Energy*, 2017, 41: 377–386

6　Liu Y, Huang L, Ding Z, Wang J, Wu J, Zhang H, Lavorgna M. *J Alloys Compd*, 2019, 791: 356–363

7　Xu B, Qian D, Wang Z, Meng YS. *Mater Sci Eng-R-Rep*, 2012, 73: 51–65

8　Zhang K, Qi J, Song J, Zuo Y, Yang Y, Yang T, Chen T, Liu X, Chen L, Xia D. *Adv Mater*, 2022, 34: 2109564

9 Guo WB, Weng ZZ, Zhou CY, Han M, Shi NE, Xie QS, Peng DL. *Inorganics*, 2024, 12: 8

10 Zheng H, Hu Z, Liu P, Xu W, Xie Q, He W, Luo Q, Wang L, Gu DD, Qu B, Zhu ZZ, Peng DL. *Energy Storage Mater*, 2020, 25: 76–85

11 Wang Y, Liu S, Guo X, Wang B, Zhang Q, Li Y, Wang Y, Wang G, Gu L, Yu H. *J Mater Sci Tech*, 2025, 207: 266–273

12 Li T, Xiao Y, Hao X, Li Y, Wang W. *Carbon*, 2024, 228: 119309

13 Sathiya M, Rousse G, Ramesha K, Laisa CP, Vezin H, Sougrati MT, Doublet ML, Foix D, Gonbeau D, Walker W, Prakash AS, Ben Hassine M, Dupont L, Tarascon JM. *Nat Mater*, 2013, 12: 827–835

14 Yabuuchi N, Takeuchi M, Nakayama M, Shiiba H, Ogawa M, Nakayama K, Ohta T, Endo D, Ozaki T, Inamasu T, Sato K, Komaba S. *Proc Natl Acad Sci USA*, 2015, 112: 7650–7655

15 Lee J, Seo DH, Balasubramanian M, Twu N, Li X, Ceder G. *Energy Environ Sci*, 2015, 8: 3255–3265

16 Boivin E, Guerrini N, House RA, Lozano JG, Jin L, Rees GJ, Somerville JW, Kuss C, Roberts MR, Bruce PG. *Adv Funct Mater*, 2020, 31: 2003660

17 Zeng L, Liang H, Qiu B, Shi Z, Cheng S, Shi K, Liu Q, Liu Z. *Adv Funct Mater*, 2023, 33: 2213260

18 House RA, Marie JJ, Pérez-Osorio MA, Rees GJ, Boivin E, Bruce PG. *Nat Energy*, 2021, 6: 781–789

19 Paulsen JM, Thomas CL, Dahn JR. *J Electrochem Soc*, 1999, 146: 3560–3565

20 Cui SL, Gao MY, Li GR, Gao XP. *Adv Energy Mater*, 2022, 12: 2003885

21 Feng J, Jiang YS, Yu FD, Ke W, Que LF, Duh JG, Wang ZB. *J Energy Chem*, 2022, 66: 666–675

22 Mortemard de Boisse B, Jang J, Okubo M, Yamada A. *J Electrochem Soc*, 2018, 165: A3630–A3633

23 Zuo Y, Li B, Jiang N, Chu W, Zhang H, Zou R, Xia D. *Adv Mater*, 2018, 30: 1707255

24 Sun Y, Huang J, Zhang H, Zhang L, Wang D. *Crystals*, 2023, 13: 1154

25 Eum D, Jang HY, Kim B, Chung J, Kim D, Cho SP, Song SH, Kang S, Yu S, Park SO, Song JH, Kim H, Tamwattana O, Kim DH, Lim J, Kang K. *Energy Environ Sci*, 2023, 16: 673–686

26 Liu H, Li C, Tong W, Hu B. *J Phys Chem Lett*, 2023, 14: 2323–2330

27 Shang H, Zuo Y, Shen F, Song J, Ning F, Zhang K, He L, Xia D. *Nano Lett*, 2020, 20: 5779–5785

28 Delmas C, Braconnier J, Fouassier C, Hagenmuller P. *Solid State Ion*, 1981, 3-4: 165–169

29 Yabuuchi N, Hara R, Kajiyama M, Kubota K, Ishigaki T, Hoshikawa A, Komaba S. *Adv Energy Mater*, 2014, 4: 1301453

30 Zhao XW, Cao X, Zhou HS. *Acc Mater Res*, 2024, 5: 307–315

31 Cao X, Sun J, Chang Z, Wang P, Yue X, Okagaki J, He P, Yoo E, Zhou H. *Adv Funct Mater*, 2022, 32: 2205199

32 Eum D, Kim B, Kim SJ, Park H, Wu J, Cho SP, Yoon G, Lee MH, Jung SK, Yang W, Seong WM, Ku K, Tamwattana O, Park SK, Hwang I, Kang K. *Nat Mater*, 2020, 19: 419–427

33 Cui CY, Fan XL, Zhou XQ, Chen J, Wang QC, Ma L, Yang CY, Hu EY, Yang XQ, Wang CS. *J Am Chem Soc*, 2020, 142: 8918–8927

34 Chen YF, Liu YC, Zhang JC, Zhu H, Ren Y, Wang W, Zhang Q, Zhang Y, Yuan QH, Chen GX, Gallington LC, Li KK, Liu XJ, Wu JW, Liu Q, Chen YN. *Energy Storage Mater*, 2022, 51: 756–763

35 Liu YC, Wang J, Wu JW, Ding ZY, Yao PH, Zhang SL, Chen YN. *Adv Energy Mater*, 2019, 10: 1903139

36 Thackeray MM, Kang SH, Johnson CS, Vaughey JT, Hackney SA. *Electrochem Commun*, 2006, 8: 1531–1538

37 Jarvis KA, Deng Z, Allard LF, Manthiram A, Ferreira PJ. *Chem Mater*, 2011, 23: 3614–3621

38 Yu H, Zhou H. *J Phys Chem Lett*, 2013, 4: 1268–1280

39 Lee SH, Moon JS, Lee MS, Yu TH, Kim H, Park BM. *J Power Sources*, 2015, 281: 77–84

40 Croy JR, Balasubramanian M, Gallagher KG, Burrell AK. *Acc Chem Res*, 2015, 48: 2813–2821

41 Cui SL, Wang YY, Liu S, Li GR, Gao XP. *Electrochim Acta*, 2019, 328: 135109

42 Liu TC, Liu JJ, Li LX, Yu L, Diao JC, Zhou T, Li SN, Dai A, Zhao WG, Xu SY, Ren Y, Wang LG, Wu TP, Qi R, Xiao YG, Zheng JX, Cha W, Harder R, Robinson I, Wen JG, Lu J, Pan F, Amine K. *Nature*, 2022, 606: 305–312

43 Ku K, Hong J, Kim H, Park H, Seong WM, Jung SK, Yoon G, Park KY, Kim H, Kang K. *Adv Energy Mater*, 2018, 8: 1800606

44 Koga H, Croguennec L, Ménétrier M, Mannessiez P, Weill F, Delmas C. *J Power Sources*, 2013, 236: 250–258

45 Luo K, Roberts MR, Hao R, Guerrini N, Pickup DM, Liu YS, Edström K, Guo J, Chadwick AV, Duda LC, Bruce PG. *Nat Chem*, 2016, 8: 684–691

46 Johnson CS, Kim JS, Lefief C, Li N, Vaughey JT, Thackeray MM. *Electrochem Commun*, 2004, 6: 1085–1091

47 Assat G, Tarascon JM. *Nat Energy*, 2018, 3: 373–386
48 Cui Y, Yao HF, Zhang JQ, Zhang T, Wang YM, Hong L, Xian KH, Xu BW, Zhang SQ, Peng J, Wei ZX, Gao F, Hou JH. *Nat Commun*, 2019, 10: 2515
49 Mohanty D, Li J, Abraham DP, Huq A, Payzant EA, Wood Iii DL, Daniel C. *Chem Mater*, 2014, 26: 6272–6280
50 Carlier D, Van der Ven A, Delmas C, Ceder G. *Chem Mater*, 2003, 15: 2651–2660
51 Shen C, Hu L, Duan Q, Liu X, Huang S, Jiang Y, Li W, Zhao B, Sun X, Zhang J. *Adv Energy Mater*, 2023, 13: 2302957
52 Seo DH, Lee J, Urban A, Malik R, Kang SY, Ceder G. *Nat Chem*, 2016, 8: 692–697
53 Aydinol MK, Kohan AF, Ceder G, Cho K, Joannopoulos J. *Phys Rev B*, 1997, 56: 1354–1365
54 Yoon WS, Kim KB, Kim MG, Lee MK, Shin HJ, Lee JM, Lee JS, Yo CH. *J Phys Chem B*, 2002, 106: 2526–2532
55 Okubo M, Yamada A. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2017, 9: 36463–36472
56 Perez AJ, Jacquet Q, Batuk D, Iadecola A, Saubanère M, Rousse G, Larcher D, Vezin H, Doublet ML, Tarascon JM. *Nat Energy*, 2017, 2: 954–962
57 Luo D, Zhu H, Xia Y, Yin Z, Qin Y, Li T, Zhang Q, Gu L, Peng Y, Zhang J, Wiaderek KM, Huang Y, Yang T, Tang Y, Lan S, Ren Y, Lu W, Wolverton CM, Liu Q. *Nat Energy*, 2023, 8: 1078–1087
58 Singer A, Zhang M, Hy S, Cela D, Fang C, Wynn TA, Qiu B, Xia Y, Liu Z, Ulvestad A, Hua N, Wingert J, Liu H, Sprung M, Zozulya AV, Maxey E, Harder R, Meng YS, Shpyrko OG. *Nat Energy*, 2018, 3: 641–647
59 Yang XX, Zhao T, Zhai XY, Zhang JL, Wang SN, Hua WB. *Ind Eng Chem Res*, 2024, 63: 4197–4204
60 Hou PY, Sun ZB, Dong MH, Gong MS, Li F, Xu XJ. *Inorg Chem Front*, 2023, 10: 5752–5761

Research progress of O2-type lithium-rich manganese-based cathode materials

Yujie Wang[1,2,3], Zhenwei Wang[1], Dechao Geng[3*], Yanan Chen[4*]

[1] *YinYi Group Co. Ltd., Ningbo 315020, China*
[2] *College of Resource and Environment, Baoshan University, Baoshan 678000, China*
[3] *School of Science, Tianjin University, Tianjin 300072, China*
[4] *School of Materials Science and Engineering, Tianjin University, Tianjin 300072, China*
**Corresponding authors (email: gengdechao_1987@tju.edu.cn; yananchen@tju.edu.cn)*

Abstract: The anionic-cationic redox mechanism of Li-rich manganese-based cathode materials is capable of providing a high specific capacity of more than 250 mAh g^{-1}, which thus indicates the great application prospects in the field of high-energy-density lithium-ion batteries. Discriminate from traditional O3-type Li-rich Mn-based cathode materials, the unique oxygen-arranged configurations of O2-type Li-rich Mn-based cathode materials exhibit the relatively higher redox reversibility and structural stability. Limits of the influence of irreversible oxygen loss occurring on the material surface, electrolyte oxidation and structural integrity during the cycling process on the initial coulombic efficiency, rate performance and cycling stability, the commercial applications of O2-type Li-rich Mn-based cathode materials have been slacken. This paper mainly summarizes the preparation method, understanding of crystal structure and lithium storage mechanism towards O2-type Li-rich Mn-based cathode materials in recent years, as well as the mechanism and efficacy of modification strategies including structure modulation, inhibition of electrolyte oxidation and mitigation of strain effects upon enhancing the capacity and cycle stability of the materials. In addition, the future research direction of O2-type Li-rich Mn-based cathode materials is prospected to promote the industrial development and application.

Keywords: O2-type lithium-rich manganese-based materials, redox reversibility, structural stability, cathode modification, lithium ion battery

doi: 10.1360/SSC-2024-0193