◆磷氟产业耦合与高端材料创制◆

基于缺陷工程的锂离子电池正极材料改性策略及性能优化机制

罗子怡[1]，王君婷[1,2]，查坐统[1,2]，马　航[1]，万邦隆[1,2]

（1. 云南云天化股份有限公司研究院，云南 昆明　650228；2. 西安交通大学 能源与动力工程学院，陕西 西安　710049）

［摘　要］随着电动汽车和可再生能源存储在全球范围内的部署和快速发展，对高能量密度、长循环寿命和低成本的锂离子电池的需求日益强烈。目前已有许多离子电池正极材料改性策略，其中缺陷工程引起极大关注。与传统的合成方法相比，高温冲击法（HTS）可以提高合成效率，实现材料的独特缺陷结构设计，实现性能提升。综述HTS技术对正极材料进行改性合成及其性能优化机制，并对其应用前景进行探讨和展望，为未来锂离子电池正极材料的合成工艺、改性及优化提供新路线。

［关键词］锂离子电池；正极材料；高温冲击法；缺陷工程；改性

［中图分类号］TQ126.3+5　　［文献标志码］A　　［文章编号］2097-4566（2026）05-0063-07

Modification strategies and performance enhancement mechanisms for lithium-ion battery cathodes materials based on defect engineering

LUO Ziyi[1], WANG Junting[1,2], ZHA Zuotong[1,2], MA Hang[1], WAN Banglong[1,2]

(1. *Research Institute, Yunnan Yuntianhua Co., Ltd., Kunming* 650228, *China*;
2. *School of Energy and Power Engineering, Xi'an Jiaotong University, Xi'an* 710049, *China*)

Abstract: With the deployment and rapid development of electric vehicles and renewable energy storage worldwide, the demand for lithium-ion batteries with high energy density, long cycle life, and low cost is becoming increasingly strong. There are currently many strategies for modifying LIB cathode materials, among which defect engineering has attracted great attention. Compared with traditional synthesis methods, the high-temperature shock (HTS) method can improve synthesis efficiency, achieve unique defect structure design of materials, and improve battery performance. The modified synthesis and performance optimization mechanism of HTS technology for cathode materials is summarized, then its application prospects are explored and prospected, providing a new route for the synthesis process, modification, and optimization of LIB cathode materials in the future.

Key words: lithium-ion battery (LIB); cathode materials; high-temperature shock method (HTS); defect engineering; modification

锂离子电池（LIB）已广泛应用于各种移动设备，如手机、个人电脑和数码相机等。随着电动汽车和大规模储能应用的发展，对大功率长寿命锂离子电池的需求不断增长。为满足电动汽车长续航、快充电以及大规模电网存储高容量、高稳定性的严苛要求，众多科研团队投身于锂离子电池正极材料的研究与开发工作。目前，研究方向主要集中在多种新型材料体系，包括含锂层状氧化物（如$LiCoO_2$、$LiNi_{0.5}Co_{0.2}Mn_{0.3}O_2$）[1-3]、尖晶石氧化物（如$LiMn_2O_4$）[4]、橄榄石型化合物（如$LiFePO_4$）[5]、硅酸盐化合物（如$Li_2FeSiO_4$）[6]等。层状化合物$LiMO_2$（M为Ni、Co、Mn等中的一种或几种）具有极高的

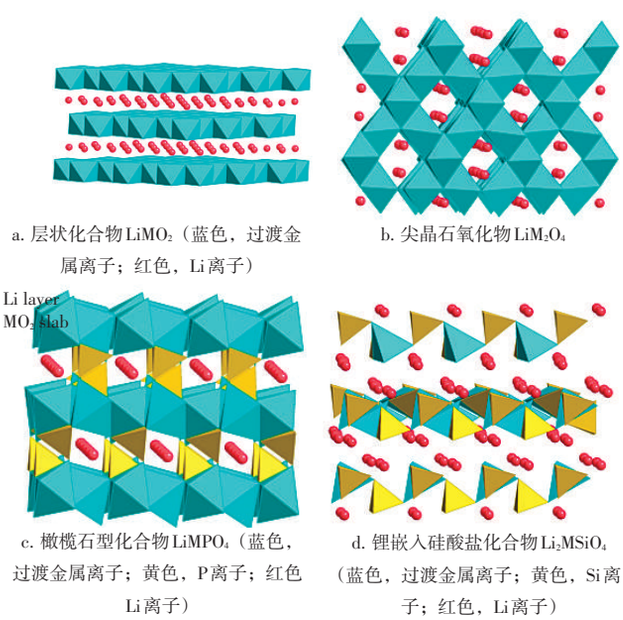
收稿日期：2025-10-10

作者简介：罗子怡（1999—　），女，云南楚雄人，硕士，助理工程师，主要从事新能源电池材料技术开发及分析检测。

通信作者：查坐统（1986—　），男，在读博士研究生，高级工程师，主要从事新能源电池材料及精细化工技术开发。

基金项目：云南省重大科技专项（202302AB080019）

理论容量，但结构稳定性较差，Co 价格昂贵且具有毒性；尖晶石氧化物 LiM_2O_4（M 为 Mn、Ni、Al、Zn 等中的一种或几种）具有出色的倍率性能，但因锰溶解、姜–泰勒畸变等挑战，容量衰减快，高温循环稳定性差；橄榄石型化合物 $LiMPO_4$（M 为 Fe、Mn 等）具有优异的电化学性能、低成本、无毒、极高的热稳定性和环境友好性，但能量密度较低，且本征离子、电子电导率差；硅酸盐化合物 Li_2MSiO_4（M 为 Fe、Mn 等）正极材料相对较新，理论容量高、成本低廉，但容量衰减显著。上述 4 种正极材料的晶体结构如图 1 所示 [7]。



a. 层状化合物 $LiMO_2$（蓝色，过渡金属离子；红色，Li 离子）　b. 尖晶石氧化物 LiM_2O_4

c. 橄榄石型化合物 $LiMPO_4$（蓝色，过渡金属离子；黄色，P 离子；红色 Li 离子）　d. 锂嵌入硅酸盐化合物 Li_2MSiO_4（蓝色，过渡金属离子；黄色，Si 离子；红色，Li 离子）

图 1　4 种正极材料的晶体结构 [7]

Fig. 1　Crystal structure of 4 cathode materials

据报道，有许多正极材料改性策略可以提高电池性能，包括表面碳包覆改性 [8]、体相掺杂改性 [9] 和控制粒径/形貌 [10] 等。除了这些策略，缺陷工程也引起了极大的关注。缺陷工程，如空位、反位和位错，能够在晶体中产生应变原子，优化电子结构和化学活性，极大地影响了晶体材料的物理和化学性质，甚至在各种性能方面起着决定性作用，是动力学增强电化学反应的有效策略 [11–13]。一般来说，缺陷可以分为表面缺陷和体缺陷。表面缺陷通常以空位、置换或间隙原子的形式出现 [14–15]，体缺陷以位错和晶界的形式出现 [16–17]。关于锂电池的电极材料，晶体缺陷无疑是严重影响电化学性能的重要因素，不同类型的缺陷会对电极材料的电化学性能产生不同的影响。空位（如正极和负极材料中的氧空位 [14] 和过渡金属空位 [18]）、反位缺陷（如 $LiFePO_4$ 中的 Li-Fe 反位 [19] 和 $LiNiO_2$ 中的 Li-Ni 反位 [20]）、置换原子（如 $LiCoO_2$ 中的 Al^{3+} 和 Mg^{2+} 掺杂 [21]）等点缺陷可以通过在晶体内部产生应变和改变成分来优化电极材料的电化学性能，在合成工艺上相对容易控制和实现。与表面缺陷相比，体缺陷的分布不太均匀，在很大程度上取决于晶体材料热力学状态的变化，探索电极材料中体缺陷现象、机制以及控制方法的研究十分有限。部分研究表明，正极材料位错缺陷导致的应变有助于抑制电池充电和放电循环过程中由内部损伤引起的裂纹成核和扩展，有利于提高循环寿命。

1　缺陷工程合成策略

在极端条件下生产的一些亚稳态材料因应变效应，具有传统材料所不具备的独特物理和化学性质。已有研究证实，亚稳态正极材料因具备丰富的缺陷结构，能有效调控离子和电子传输路径，显著提升电极反应动力学，从而成为实现高性能锂离子电池极具潜力的候选材料。合成应变效应结构的传统方法包括多元醇合成、晶种介导生长、电偶置换、电化学脱合金和热退火诱导偏析等 [22–26]，这些方法过程复杂，耗时长，能耗高，合成效率低。为了突破常规合成方法的局限性，有必要开发一系列能满足苛刻动力学条件、能耗低且耗时短的合成策略 [27]。相关策略如微波法（MW）[28]、喷雾热解法（SP）[29]、高温冲击法（HTS）[12] 已经受到研究人员的广泛关注。其中，高温冲击法由 CHEN 等于 2016 年提出 [30]，该方法作为一种新型的高通量制造方法，有望瞬间将各种大块材料或盐前驱体转化为富缺陷纳米材料，包括富缺陷纳米颗粒、核壳结构、掺杂、高取向材料等。这是由于 HTS 具有以下特性：（1）极快的加热速率能使系统在短时间内达到超高温状态，例如加热速率高达 10^5 K/s；（2）保温时间短，能够防止材料在高温下进一步粗化长大；（3）冷却速率达 10^{14} K/s 的强淬火条件为制备应变效应结构材料提供了充足的动力学支持。此外，在高温下的停留时间可以短至 50 ms，有效地防止颗粒粗化和高温下的晶相转变。由于超快的加热/冷却速率，HTS 合成策略可以克服传统方法的局限性，能够合理设计并合成具有可调组成、结构、晶相和相关物理化学性质的亚稳态材料 [31]。HTS 技术已在其他领域展现出应用优势。LU 等 [32] 使用 HTS 将 Co 纳米颗粒包封在 N 掺杂的中空多孔碳纳米纤维（PCNF）中，制备了稳定的 Co@N-C 核–壳结构，所制备的 Co@N-C/PCNF 具有极细的晶体尺寸和优化的电子结构，对析氧反

应（OER）和氧还原反应（ORR）表现出优异的电催化性能，基于Co@N-C/PCNF制造的柔性锌空气电池（ZAB）功率密度为292 mW/cm^2，具有良好的循环寿命和高柔性，推动了可穿戴设备的发展。HTS技术在双金属合金纳米颗粒、高熵合金纳米颗粒等合成领域也有优异表现，包括二元不互溶合金（例如Au-Ni、Cu-Ag和Rh-Au），具有丰富表面活性位点、位错和晶界的混合异质结构（例如Ag/Co/C、PtPdRhRuCe高熵合金等[33-35]）。

HTS技术作为一种超快非平衡合成方法，在锂离子电池正极材料的精准构筑中展现出独特优势。超快合成策略的前体和多种产品方案见图2。HTS技术不仅能够实现颗粒尺寸的纳米化，增大电极与电解液的接触面积，其极端的热动力学条件还有助于在晶体结构中引入高浓度的空位、反位缺陷及孪晶界等微观缺陷。此外，缺陷工程还增强了材料的本征电导率，加速了电荷转移动力学。因此，HTS技术制备的正极材料在倍率性能、循环稳定性及容量保持率方面均表现出显著提升，为设计新一代高性能电极材料提供了新的技术路径。

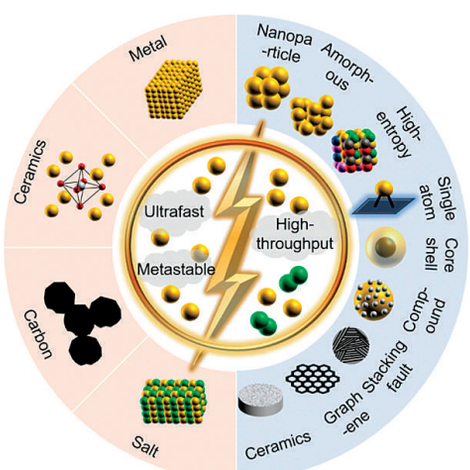


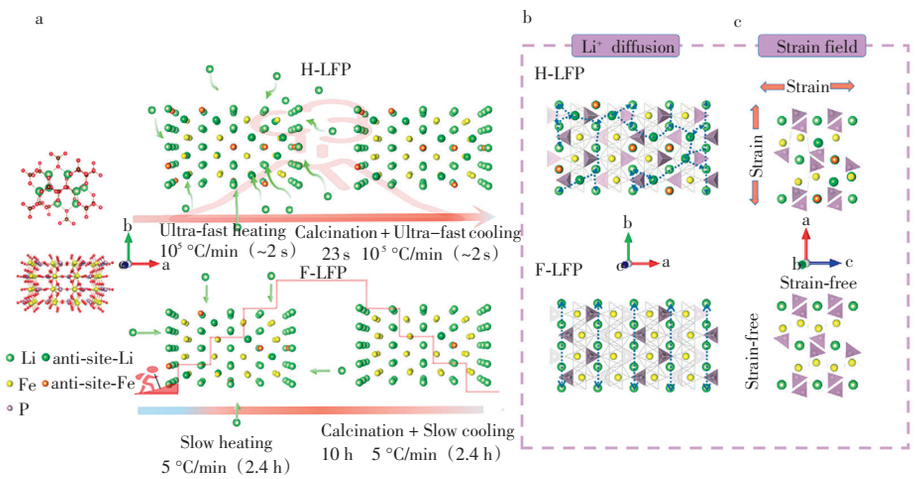
图2　超快合成策略的前体和多种产品方案[27]

Fig. 2　Scheme of the precursors and multifarious products of ultrafast synthesis strategy

2　高温冲击法合成锂离子电池正极材料

在锂离子电池正极材料中，橄榄石结构的磷酸盐材料$LiMPO_4$[36]因其优异的热稳定性、高理论比容量和高电压而受到广泛关注，研究最多的$LiFePO_4$（LFP）已实现大规模商业化应用。橄榄石结构的LFP由一个扭曲的六方密堆积（HCP）骨架组成，其中Li和Fe位于八面体位置，P位于四面体位置，空间群为*Pnma*，晶格参数*a*=10.329 0 Å，*b*=6.006 5 Å，*c*=4.690 8 Å[37]。其晶体结构中存在的强共价P—O键，构成了稳定的$[PO_4]^{3-}$三维网络框架。这一结构特征使得材料在锂离子反复脱嵌过程中，能够有效抑制不可逆相变的发生，并显著减轻晶格畸变与体积应变。因此，LFP正极展现出极为优异的长期循环寿命，通常可实现数千次的可逆循环。同时，该稳定的框架结构也提高了材料的热力学稳定性，显著降低了热失控风险，从而赋予了电池极高的安全性。此外，得益于铁、磷元素的地壳丰度高且环境友好，LFP材料具备显著的成本优势，已成为电动汽车动力电池与大规模固定式储能系统等领域的理想选择之一。然而，橄榄石型晶体结构固有的拓扑特征，为其离子与电子传输动力学带来了根本性挑战。锂离子占据由FeO_6八面体和PO_4四面体共角顶连接形成的八面体位点，这些LiO_6八面体沿*b*轴［010］方向相互连接，形成高度定向的一维隧道，作为锂离子脱嵌/嵌入的唯一可行路径。这种受限的扩散几何严重阻碍了锂离子的三维迁移，导致其本征离子电导率偏低。与此同时，结构中FeO_6八面体被PO_4^{3-}基团分隔，使得Fe^{2+}/Fe^{3+}氧化还原电对之间难以形成有效的电子跃迁通道，导致材料表现出较低的电子电导率。除表面碳包覆、纳米化等策略可同步提升其电子传导与离子迁移能力外，缺陷工程也引起极大关注。基于原子模拟技术的计算表明，Li-Fe离子反位缺陷是$LiFePO_4$中最有利的本征缺陷类型[19]。HU和TAO等[38]通过分子动力学模拟表明，当Li-Fe反位缺陷的浓度达到一定水平时，Li^+在LFP中的各向异性1D扩散会转变为2D或3D各向同性扩散。此外，许多3d过渡金属氧化物的电子和结构特性对机械应变十分敏感，当晶格中存在二维应变时，Li^+的迁移能垒将受到强烈影响[39]。LEE等[40]通过第一性原理计算发现，双轴应变可以降低电子–声子结合能和激活势垒，提高LFP中的电子电导率和Li^+迁移率。此外，ZHANG等[41]通过原子模拟研究了晶格应变对橄榄石磷酸盐中Li^+迁移能垒的影响，结果表明，垂直于Li^+迁移方向的双轴拉伸应变最有利于Li^+的输运。由于将本征应变引入LFP较为困难，应变场对LFP性能的影响主要通过计算来研究。LUO等[5]提出利用HTS技术将具有适当数量0D Li-Fe反位缺陷的二维拉伸应变场引入LFP晶格的合成策略。非平衡HTS技术凭借其极高的升温速率能够使前驱体在极短时间内跨越成核能垒，诱发瞬时、爆发式的均匀形核。在此超快过程中，原子迅速占据晶格位点，但其迁移与弛豫过程受限于后

续极其短暂的保温与快速冷却，因而被“冻结”在亚稳态。这种强烈的非平衡动力学条件，有效抑制了热力学平衡状态下 Li 与 Fe 原子在各自晶格位点上的有序排列，从而在最终形成的 LFP 中引入并保留了可观浓度的 Li-Fe 反位缺陷。同时，该过程还会在晶格内部产生并锁定微观的晶格应变。这种经 HTS 改性后的 LFP 材料标识为 H-LFP。相比之下，在管式炉中煅烧的 LFP（F-LFP）几乎没有缺陷和晶格应变，处于平衡状态，这是由于缓慢的加热、煅烧和冷却过程造成的（图 3）。研究表明，这些刻意构筑的缺陷与晶格畸变能够有效调控材料局域的电子结构，并可能为锂离子扩散创造新的、能量更优的迁移路径。Li-Fe 反位缺陷的存在使得 Li^+ 可以从共边八面体的 4*a* 位点沿 *ab* 平面移动到共顶点八面体的 4*c* 位点，形成不同于［010］方向的新的扩散通道，且拉伸应变场降低了二维扩散通道的能垒。二者的耦合作用实现了 Li^+ 的快速各向同性二维扩散，从而带来了出色的快速充电性能。



a.非平衡态（H-LFP）和平衡态（F-LFP）煅烧中 Li^+ 的扩散；b.H-LFP 中 Li^+ 的二维扩散通道和 F-LFP 中的一维扩散通道对比；c.应变场分布

图 3　合成和结构表征的示意图

Fig. 3　Schematic illustration of synthesis and structural characterization

为验证 Li-Fe 反位缺陷和拉伸应变的多尺度耦合结构的作用，在 2.3 ~ 4.2 V 的电压范围内在半电池中评估了 H-LFP、F-LFP 和商用 LFP（C-LFP）的电化学性能。H-LFP 的放电比容量与 C-LFP 相当（分别为 153 mA·h/g 和 158 mA·h/g），略高于 F–LFP（151 mA·h/g）。H-LFP、F-LFP 和 C-LFP 的 d*Q*/d*V* 都表现出类似的一对氧化和还原峰，对应于 Fe^{2+}/Fe^{3+} 电活性对的可逆氧化还原反应。显然，与 F-LFP（105 mV）和 C-LFP（78 mV）相比，H-LFP 电极实现了氧化/还原峰的最低电位间隔（75 mV）。这一结果表明，在低电流密度下，H-LFP 具有最佳的电活性动力学、更快的电荷扩散速率和更低的电极极化。H-LFP 的放电比容量在 1、2、5、10 C 下分别为 146、137、122、110 mA·h/g，远优于 F-LFP 和 C-LFP，说明在 HTS 过程中同时形成 Li-Fe 反位缺陷和拉伸应变的多尺度耦合结构能显著提高 LFP 的倍率性能。在 1 C 下，H-LFP 的可逆容量在 550 次循环后保持在 126 mA·h/g，容量保持率远高于 C-LFP（103 mA·h/g，82.6%）和 F-LFP（72 mA·h/g，60.6%），表明其具有优异的结构稳定性和高度可逆的 Li^+ 嵌入和脱出动力学。此外，在 10 C 下 H-LFP 的容量保持率在 2 000 次循环后仍为 84.4%（F-LFP 在 700 次循环后为 56.1%，C-LFP 在 1 500 次循环后为 37.1%），表明 H-LFP 在高倍率下也具有出色的容量保持性能。与 C-LFP 相比，在–30 ℃下 H-LFP 具有更佳的循环稳定性和较高的可逆容量，说明 Li-Fe 反位缺陷和拉伸应变耦合结构同样能提升 LFP 在低温下的速率性能。将 H-LFP 正极和石墨负极组装成全电池进行测试，H-LFP/石墨在 200 次循环后可逆容量为 147 mA·h/g，验证了 H-LFP 在快速充电 LIB 中的应用具有可行性。

除橄榄石型磷酸盐外，尖晶石型 $LiNi_{0.5-x}Mn_{1.5+x}O_4$（LNMO）因其高工作电压（4.7 V vs. Li/Li^+）和高能量密度（约 650 W·h/kg）同样引起了人们浓厚的兴趣[42]。

然而，该材料受姜-泰勒畸变(Jahn-Teller distortion)影响[43]，在电化学循环过程中普遍面临着容量快速衰减的难题。姜-泰勒畸变是影响尖晶石型

LNMO正极材料结构稳定性与电化学循环性能的关键因素，在电化学循环过程中，若Mn^{3+}（其电子构型为高自旋$t_{2g}^3eg^1$）的浓度因成分偏移或过度放电而升高，其轨道不等价将诱发MnO_6八面体发生显著的局域结构畸变，破坏晶体场的对称性，进而引发晶格失配与内部应力的积累，最终导致电极材料容量与电压平台的快速衰减。除了体相的姜-泰勒畸变，不理想的表面结构同样是加剧LNMO正极材料结构损伤并导致其循环性能持续恶化的重要因素[44]。例如，LNMO材料表面出现的氧空位（OV_s）会引发不可逆的表面结构重建，形成电化学惰性的岩盐相层，不仅增加界面阻抗、加剧容量衰减，还会促进过渡金属溶解和颗粒裂纹扩展。因此，为同步实现LNMO材料的高能量密度与优异循环稳定性，亟须通过改性手段抑制氧空位形成并稳定表面结构，从而设计出下一代高性能LNMO正极。JIANG等[14]提出用HTS煅烧策略来合成LNMO正极材料，将前驱体粉末在500 ℃下煅烧60 s，以彻底去除其中的有机成分，随后将粉末在850 ℃下煅烧30 s，之后在60 s内冷却至室温，最终得到LNMO材料。与传统的长时间煅烧方法相比，HTS方法合成的材料表面OVs浓度更低（图4）。Mn氧化态的改善与较低的OVs浓度有关，低OVs浓度能够抑制高自旋Mn^{3+}的姜–泰勒畸变，表面重建层的减少也提高了结构的稳定性。HTS制备的LNMO在0.1 C下的初始容量为127 mA·h/g，在1 C下循环300次后容量保持率为81.6%。采用HTS-LNMO作为正极、石墨作为负极组装成全电池，在0.1 C倍率下的放电比容量为115 mA·h/g，经过50次循环后，其初始容量保持率约为97.3%，表明HTS-LNMO正极材料具有良好的应用前景。这项研究为降低LNMO材料的表面OVs并提高其循环稳定性提供了一种简单可行的策略。

通常，三元层状氧化物正极材料（NCM，$LiNi_xCo_yMn_zO_2$，$x+y+z=1$）的合成需要长时间的静态热处理以产生精细的晶体结构，然而缓慢的加热过程导致锂盐与前驱体间的离子互扩散速率迟滞，严重限制了整体的反应动力学[45]。缓慢的动力学条件极易诱发多种中间相（如无序岩盐相或不同锂/过渡金属有序度的中间态）的生成与残留。这些中间相会影响最终产物的结晶完整性，诱导晶内裂纹形成、加剧阳离子混排，最终制约材料宏观电化学性能。HTS技术通过其超快的升温速率有效突破了常规合成路径中的热力学与动力学限制。该过程利用瞬时的高温场驱动前驱体发生爆发式成核，并显著降低了锂离子与过渡金属阳离子的扩散能垒，使其在极短的热处理时间内完成跨晶格的重排与有序化。此超快动力学过程有效抑制了中间相的生成，直接导向热力学稳定的α-$NaFeO_2$型层状结构，从而在实现合成效率数量级提升的同时，获得了结晶度高、阳离子有序性良好的正极材料。LIU等[3]首次采用HTS技术成功合成了一系列层状氧化物正极材料（$LiNi_xCo_yMn_zO_2$，$x\geqslant0.5$）。在使用HTS技术进行合成过程中，$Ni_{0.6}Co_{0.2}Mn_{0.2}(OH)_2$前驱体向含锂氧化物相变的超快平均反应速率为66.7%/s。合成出的NCM样品具有良好的容量和循环性能，NCM523、NCM622和NCM811在0.1 C和4.5 V下放电容量分别为172、181、195 mA·h/g，在4.3 V下循环200次后容量保持率分别为94%、94%和80%。

此外，ZHU等[46]报道了通过HTS方法合成由电化学惰性层状Li_2MnO_3和活性尖晶石$LiMn_2O_4$（LMO）相组成的异质结构正极材料（LS-LMO），合成示意图见图5。将前驱体在670 ℃下预煅烧约9 s，740 ℃正式煅烧约9 s，最终得到异质结构

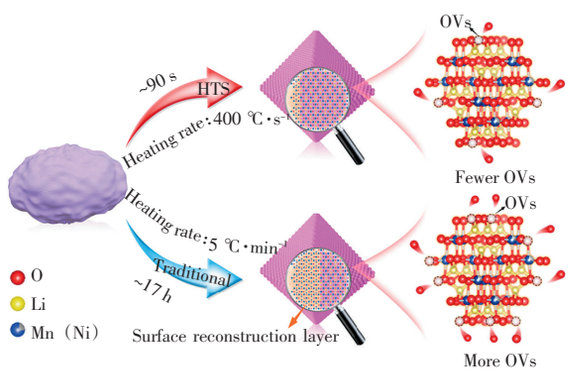


图4　HTS法和传统方法合成LNMO的机理示意图

Fig. 4　Schematic illustration of formation mechanism of LNMO by HTS and traditional methods

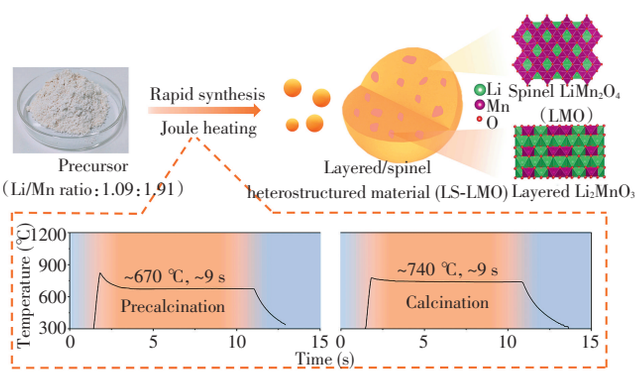


图5　通过HTS合成LS-LMO的示意图

Fig. 5　Schematic of the synthesis of LS-LMO by High Temperature Shock method

LS-LMO材料。在HTS过程中，超快的升温与降温速率大幅度缩短了合成时间，是目前基于$LiMn_2O_4$的正极材料中最快的合成方式。而采用长时间加热的常规炉热处理方法煅烧制备的产物中未检测到层状Li_2Mn_3相，表明HTS过程对于生成层状/尖晶石异质结构十分关键。由于超快加热速率产生的非平衡过程引入层状Li_2Mn_3相，LS-LMO中较高的Mn价态可减少由于Mn^{3+}歧化反应而产生的可溶性低价Mn离子，证明惰性层状相Li_2Mn_3可以作为结构稳定剂抑制结构破坏和锰的溶解。合成的样品具有优异的循环稳定性，在5 C下循环800次后，容量保持率高达83%，为开发高性能、低成本的正极材料提供了有效的设计和合成策略。

3 总结与展望

随着人们对高能量密度、长循环寿命、高安全性、低成本锂离子电池需求的增长，使用传统合成方法合成的具有化学优势的正极材料已无法满足锂离子电池性能持续提升的迫切需求。在此背景下，基于缺陷工程的新一代正极材料研发，引起广泛关注。本文综述了使用HTS法对LFP、LNMO、NCM、LMO等锂电正极材料的改性策略及性能优化机制。HTS法可以通过极端加热/淬火条件为亚稳态材料合成提供充足的动力学条件，实现对最终产物组成、晶体结构和缺陷的精确控制，工业应用前景较好。同时，HTS法在亚稳态纳米材料的高通量、大规模工业化生产中也具有巨大潜力，除应用于锂离子电池正极材料合成与改性外，在钠离子电池[47-49]、钾离子电池[50-52]的正极/负极材料改性方面也有相关研究进展。在未来，结合人工智能筛选反应体系、理论计算解释动力学和热力学机制、高通量电化学测试筛选高性能产物、构建材料大数据库、训练机器学习，HTS这一创新方法将有望成为解锁各种智能应用的关键，推动材料科学领域实现突破性变革。

[参考文献]

[1] LIU W J, SUN X Z, ZHANG X, et al. Structural evolution of mesoporous graphene/$LiNi_{1/3}Co_{1/3}Mn_{1/3}O_2$ composite cathode for Li-ion battery[J]. Rare Metals, 2021, 40(3):521-528.

[2] LIU Y C, ZHU H, ZHU H K, et al. Modulating the surface ligand orientation for stabilized anionic redox in Li-rich oxide cathodes [J]. Advanced Energy Materials, 2021, 11(13):2003479.

[3] LIU Z D, ZHANG J C, LUO J W, et al. Approaching Ultimate Synthesis Reaction Rate of Ni-Rich Layered Cathodes for Lithium-Ion Batteries. Nanomicro Lett, 2024, 16:210.

[4] ZHANG W, SUN X L, TANG Y X, et al. Lowering charge transfer barrier of $LiMn_2O_4$ via nickel surface doping to enhance Li^+ intercalation kinetics at subzero temperatures[J]. Journal of the American Chemical Society, 2019, 141(36):14038-14042.

[5] LUO J W, ZHANG J C, GUO Z X, et al. Coupling Antisite Defect and Lattice Tensile Stimulates Facile Isotropic Li-Ion Diffusion [J]. Advanced Materials, 2024, 36(32):e2405956.

[6] NYTÉN A, ABOUIMRANE A, ARMAND M, et al. Electrochemical performance of Li_2FeSiO_4 as a new Li-battery cathode material[J]. Electrochemistry communications, 2005, 7(2):156-160.

[7] XU B, QIAN D N, WANG Z Y, et al. Recent progress in cathode materials research for advanced lithium ion batteries[J]. Materials Science and Engineering: R: Reports. 2012, 73(5-6):51-65.

[8] LI H Q, ZHOU H S. Enhancing the performances of Li-ion batteries by carbon-coating: present and future [J]. Chemical Communications, 2012, 48(9):1201-1217.

[9] CHUNG S Y, BLOKING J T, CHIANG Y M. Electronically conductive phospho-olivines as lithium storage electrodes [J]. Nature materials, 2002, 1(2):123-128.

[10] CASTLE M, RICHARDSON G, FOSTER J M. Understanding rapid charge and discharge in nano-structured lithium iron phosphate cathodes [J]. European Journal of Applied Mathematics, 2022, 33(2):328-368.

[11] JIANG S H, WANG H, WU Y, et al. Ultrastrong steel via minimal lattice misfit and high-density nanoprecipitation [J]. Nature, 2017, 544(7651):460-464.

[12] LUO J W, ZHANG J C, GUO Z X, et al. Recycle spent graphite to defect-engineered, high-power graphite anode [J]. Nano Research, 2023, 16(4):4240-4245.

[13] CUI B H, LIU C, ZHANG J F, et al. Waste to wealth: Defect-rich Ni-incorporated spent LiFePO4 for efficient oxygen evolution reaction[J]. Science China Materials, 2021, 64(11): 2710-2718.

[14] JIANG H R, ZENG C H, ZHU W, et al. Boosting cycling stability by regulating surface oxygen vacancies of LNMO by rapid calcination[J]. Nano Research, 2023, 17(4):2671-2677.

[15] JIANG H, GU J X, ZHENG X S, et al. Defect-rich and ultrathin N doped carbon nanosheets as advanced trifunctional metal-free electrocatalysts for the ORR, OER and HER [J]. Energy & Environmental Science, 2019, 12(1):322-333.

[16] LIU S L, SHEN Y, ZHANG Y, et al. Extreme environmental thermal shock induced dislocation-rich Pt nanoparticles boosting hydrogen evolution reaction[J]. Advanced Materials, 2022, 34 (2):2106973.

[17] LIU S L, HU Z, WU Y Z, et al. Dislocation-strained IrNi alloy nanoparticles driven by thermal shock for the hydrogen evolution reaction[J]. Advanced Materials, 2020, 32(48):2006034.

[18] WU S N, DONG Z L, WU P, et al. Effect of transition metal (M= Co, Ni, Cu) substitution on electronic structure and vacancy formation of Li_3N[J]. Journal of Materials Chemistry, 2011, 21 (1):165-170.

[19] TEALDI C, SPREAFICO C, MUSTARELLI P. Lithium diffusion in $Li_{1-x}FePO_4$: the effect of cationic disorder [J]. Journal of Materials Chemistry, 2012, 22(47):24870-24876.

[20] WANG R, QIAN G Y, LIU T C, et al. Tuning Li-enrichment in high-Ni layered oxide cathodes to optimize electrochemical performance for Li-ion battery [J]. Nano Energy, 2019, 62: 709-717.

[21] ZHANG J N, LI Q H, OUYANG C Y, et al. Trace doping of

multiple elements enables stable battery cycling of $LiCoO_2$ at 4.6 V[J]. Nature Energy, 2019, 4(7):594–603.

[22] CHATTOT R, LE-BACQ O, BEERMANN V, et al. Surface distortion as a unifying concept and descriptor in oxygen reduction reaction electrocatalysis[J]. Nature materials, 2018, 17(9):827–833.

[23] STRASSER P, KOH S, ANNIYEV T, et al. Lattice-strain control of the activity in dealloyed core-shell fuel cell catalysts[J]. Nature chemistry, 2010, 2(6):454–460.

[24] GUO S J, ZHANG S, SU D, et al. Seed-mediated synthesis of core/shell FePtM/FePt (M=Pd, Au) nanowires and their electrocatalysis for oxygen reduction reaction[J]. Journal of the American Chemical Society, 2013, 135(37):13879–13884.

[25] OEZASLAN M, HASCHE F, STRASSER P. Pt-based core-shell catalyst architectures for oxygen fuel cell electrodes[J]. The Journal of Physical Chemistry Letters, 2013, 4(19):3273–3291.

[26] DUBAU L, NELAYAH J, ASSET T, et al. Implementing structural disorder as a promising direction for improving the stability of PtNi/C nanoparticles[J]. ACS Catalysis, 2017, 7(4): 3072–3081.

[27] JAING R, DA Y M, HAN X P, et al. Ultrafast Synthesis for Functional Nanomaterials[J]. Cell Reports Physical Science, 2021,2(1):100302.

[28] WANG Y, LEE J Y. Microwave-assisted synthesis of SnO^{2-} graphite nanocomposites for Li-ion battery applications[J]. Journal of Power Sources, 2005, 144(1): 220–225.

[29] ZHU Y J, CHOI S H, FAN X L, et al. Recent progress on spray pyrolysis for high performance electrode materials in lithium and sodium rechargeable batteries[J]. Advanced Energy Materials, 2017, 7(7):1601578.

[30] CHEN Y N, EGAN G C, WAN J Y, et al. Ultra-fast self- assembly and stabilization of reactive nanoparticles in reduced graphene oxide films[J]. Nature Communications:2016, 7:12332.

[31] CUI X Y, LIU Y C, CHEN Y N. Ultrafast micro/nano-manufacturing of metastable materials for energy[J]. National Science Review, 2024, 11(4):277–292.

[32] LU Q, WU H, ZHENG X R, et al. Encapsulating Cobalt Nanoparticles in Interconnected N-Doped Hollow Carbon Nanofibers with Enriched Co@N-C Moiety for Enhanced Oxygen Electrocatalysis in Zn-Air Batteries[J]. Advanced Science, 2021, 8(20):e2101438.

[33] YAO Y G, HUANG Z N, XIE P F, et al. Carbothermal shock synthesis of high-entropy-alloy nanoparticles[J]. Science, 2018, 359(6383):1489–1494.

[34] QIU Y S, HU Z, LI H, et al. Hybrid electrocatalyst Ag/Co/C via flash Joule heating for oxygen reduction reaction in alkaline media[J]. Chemical Engineering Journal, 2022, 430(2):132769.

[35] YAO Y G, DONG Q, HU L B. Overcoming immiscibility via a milliseconds-long "shock" synthesis toward alloyed nanoparticles[J]. Matter, 2019, 1(6):1451–1453.

[36] PADHI A K, NANJUNDASWAMY K S, GOODENOUGH J B. Phospho-olivines as Positive-Electrode Materials for Rechargeable Lithium Batteries[J]. Journal of the Electrochemical Society, 1997, 144(4):1188–1194.

[37] MORGAN D, VAN-DER-VEN A, CEDER G. Li Conductivity in Li_xMPO_4 (m=Mn, Fe, c=Co, Ni) olivine materials[J]. Electrochemical and Solid-State Letters, 2003, 7(2):A30.

[38] HU B Y, TAO G H. Molecular dynamics simulations on lithium diffusion in LiFePO4: the effect of anti-site defects[J]. Journal of Materials Chemistry A, 2015, 3(40):20399–20407.

[39] TEALDI C, HEATH J, ISLAM M S. Feeling the strain: enhancing ionic transport in olivine phosphate cathodes for Li-and Na-ion batteries through strain effects[J]. Journal of Materials Chemistry, A Materials for energy and sustainabiblity, 2016, 4(18):6998–7004.

[40] LEE J, PENNYCOOK S J, PANTELIDES S T. Simultaneous enhancement of electronic and Li^+ ion conductivity in $LiFePO_4$[J]. Applied Physics Letters, 2012, 101(3):033901.

[41] ZHANG W, DU F Y, DAI Y, et al. Strain engineering of Li^+ ion migration in olivine phosphate cathode materials $LiMPO_4$ (M= Mn, Fe, Co) and ($LiFePO_4$) n ($LiMnPO_4$) m superlattices[J]. Physical Chemistry Chemical Physics, 2023, 25(8):6142–6152.

[42] LIANG G M, PETERSON V K, WU Z B, et al. Crystallographic-Site-Specific Structural Engineering Enables Extraordinary Electrochemical Performance of High-Voltage $LiNi_{0.5}Mn_{1.5}O_4$ Spinel Cathodes for Lithium-Ion Batteries[J]. Advanced Materials, 2021, 33(44):2101413.

[43] YI T F, MEI J, ZHU Y R. Key strategies for enhancing the cycling stability and rate capacity of $LiNi_{0.5}Mn_{1.5}O_4$ as high-voltage cathode materials for high power lithium-ion batteries[J]. Journal of Power Sources, 2016, 316:85–105.

[44] YIN C J, ZHOU H M, YANG Z H, et al. Synthesis and electrochemical properties of LiNi0.5Mn1.5O4 for Li-ion batteries by the metal-organic framework method[J]. ACS applied materials & interfaces, 2018, 10(16):13625–13634.

[45] WANG D W, KOU R H, REN Y, et al. Synthetic control of kinetic reaction pathway and cationic ordering in high-Ni layered oxide cathodes[J]. Advanced Materials, 2017, 29(39):1606715.

[46] ZHU W, SU H, BAI P, et al. A layered/spinel heterostructured cathode for Li-ion batteries prepared by ultrafast Joule heating[J]. Chemical Engineering Journal 2024, 480:148045.

[47] SONG Z J, LIU Y H, GUO Z X, et al. Ultrafast Synthesis of Large-Sized and Conductive $Na_3V_2(PO_4)_2F_3$ Simultaneously Approaches High Tap Density, Rate and Cycling Capability[J]. Advanced Functional Materials, 2024, 34(18): 2313998.

[48] SONG Z J, LIU R, LIU W D, et al. Low-Cost Polyanion-Type Cathode Materials for Sodium-Ion Battery[J]. Advanced Energy and Sustainability Research, 2023, 4(11): 2300102.

[49] LI H B, SHEN F, LUO W, et al. Carbonized-leaf membrane with anisotropic surfaces for sodium-ion battery[J]. ACS applied materials & interfaces, 2016, 8(3): 2204–2210.

[50] DOU S M, SHAO Y Y, FAN L L, et al. Nonequilibrium Thermal Shock Enabled Trapping of Metastable Multi-Element Alloy Anode for Potassium-Ion Batteries[J]. Advanced Functional Materials, 2025, 35(2):2412551.

[51] YANG C, LV F, ZHANG Y L, et al. Confined Fe_2VO_4 ⊂ nitrogen-doped carbon nanowires with internal void space for high-rate and ultrastable potassium-ion storage[J]. Advanced Energy Materials, 2019, 9(46):1902674.

[52] YANG C, FENG J R, ZHANG Y L, et al. Multidimensional integrated chalcogenides nanoarchitecture achieves highly stable and ultrafast potassium-ion storage[J]. Small, 2019, 15(44): 1903720.