

锂离子电池富镍正极基础科学问题：关键元素掺杂及其作用机制

邓中莉¹, 吕卓赞¹, 范未峰², 张燕辉², 左美华², 向伟¹

(1. 成都理工大学 材料与化学化工学院, 四川 成都 610059)

(2. 宜宾光原锂电材料有限公司, 四川 宜宾 644000)

摘 要: 富镍层状氧化物因其相对较高的比容量成为高能量密度锂离子电池的首选正极, 进一步提高 Ni 含量, 材料特性趋向于 LiNiO₂, 电化学和结构稳定性恶化。晶格元素掺杂是提升 LiNiO₂ 稳定性的有效策略。厘清 LiNiO₂ 正极材料结构并明晰掺杂元素对其影响及规律, 对开发 Ni 含量大于 90% 的富镍正极材料具有重要意义。本文首先介绍了 LiNiO₂ 材料结构及面临的稳定性问题。然后综述了 Co、Mn、Al、Mg、Ti、Zr、W 等典型掺杂元素对 LiNiO₂ 的影响及规律, 并讨论了阴离子和多元素掺杂以及有潜力的掺杂元素。本文旨在对 LiNiO₂ 掺杂提供一个新的视角, 以期使用更有效的掺杂方案开发可用于动力电池的高容量稳定的富镍正极材料。

关键词: 富镍正极材料; 元素掺杂; 阳离子混排; 掺杂机制; 晶格改性

中图分类号: TM912

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2023)03-1143-12

因具有低成本、高容量和较高的元素丰度, 层状 LiNiO₂ 为具有较大潜力的高能量密度正极材料。然而 LiNiO₂ 面临极易形成非化学计量化合物(Li_{1-z}Ni_{1+z}O₂, $z > 0$)^[1-2]、高截止电压下稳定性差等问题, 其商业应用有诸多问题仍待解决。其不稳定性问题包括: (1) 与加工及脱嵌锂时晶体结构和表面有关的电化学及化学不稳定性问题; (2) 与循环过程中较大晶胞体积变化和复杂相变化有关的机械不稳定性问题; (3) 与充电态加热时 LiNiO₂ 分解有关的热不稳定性问题。

元素掺杂是提升 LiNiO₂ 稳定性的有效策略。以其他金属阳离子掺杂替换部分 Ni 可使材料兼顾能量密度、稳定性(长循环寿命和安全性)和原料成本。采用钴、锰或铝为掺杂元素, 已合成了商业应用的镍钴锰体系(NCM 或 NMC)和镍钴铝体系(NCA)正极材料。钴离子的引入可改善层状结构的二维特征^[3]; 铝或锰离子不参与氧化还原反应, 但可增加材料结构稳定性和热稳定性。通过元素掺杂已开发了相对具有优势的富镍正极材料, 包括 LiNi_{0.6}Co_{0.2}Mn_{0.2}O₂ (NCM622)、LiNi_{0.8}Co_{0.15}Al_{0.05}O₂ 等。上述富镍正极材料显示足够高的性能(NCA 容量约为 200 mAh·g⁻¹, NCM622 在 2.5~4.3 V 约为 180 mAh·g⁻¹)^[4], 成为电动汽车用锂离子电池切实可行的正极材料。当前, 绝大

部分富镍正极材料的开发都朝着 Ni 含量超过 80% 的材料体系, Ni 含量大于 80% 的 NCA 和 NCM 亦在诸多电动车中使用。然而, 需要进一步增加富镍正极材料的 Ni 含量, 以增加电池容量并降低电池组的价格^[4-5]。预见在未来数年将进一步提高富镍正极材料中 Ni 含量至 90% 以上, 甚至向 LiNiO₂ 组成靠近。

进一步提高富镍正极的 Ni 含量, 会导致材料特性靠近 LiNiO₂, 使稳定性变差, 在设计 LiNiO₂ 材料时, 需从组成角度考虑引入掺杂元素的种类和含量, 以兼顾高容量和高稳定性。因此, 厘清 LiNiO₂ 材料结构、物理化学和电化学性能, 并明晰掺杂元素对其影响及规律, 对开发更高 Ni 含量的富镍正极材料或较少掺杂元素含量的 LiNiO₂ 具有重要意义。本文首先介绍了 LiNiO₂ 材料结构、面临的稳定性问题。然后综述了典型掺杂元素对 LiNiO₂ 的影响, 并讨论了有潜力的掺杂元素。本文旨在对该材料提供一个新的视角, 以期使用尽可能低的掺杂量和有效的掺杂元素开发可用于动力电池的高容量富镍正极材料。

1 LiNiO₂ 的结构

LiNiO₂ 为氧原子立方紧密堆积排列(ccp)的层状氧化物。若考虑锂化和氧化 Li-Ni-O 前驱体时获得的

收稿日期: 2022-03-17

基金项目: 国家自然科学基金青年基金(21805018)

作者简介: 邓中莉, 女, 1997 年生, 硕士生, 成都理工大学材料与化学化工学院, 四川 成都 610059, 电话: 028-84078940, E-mail: 1109666476@qq.com

部分固溶体极易形成 Li 和 Ni 混排及非化学计量结构, LiNiO_2 的化学式可以用通式 $\text{Li}_{1-z}\text{Ni}_{1+z}\text{O}_2$ 表示^[6]。在 $\text{Li}_{1-z}\text{Ni}_{1+z}\text{O}_2$ 中, 锂 ($z > 0.38$) 含量较低时, 固溶体为 NiO 岩盐结构, Li 和 Ni 占据 4a 位。当 Li/Ni 比例更高并有足够量的 Ni^{2+} 被氧化为 Ni^{3+} 时, 结构变为层状结构。该结构变化主要因为 Ni 从二价氧化到三价过程中 Li^+ 和 Ni 的尺寸差 ($r(\text{Li}^+) = 0.076 \text{ nm}$, $r(\text{Ni}^{2+}) = 0.069 \text{ nm}$, $r(\text{Ni}^{3+}) = 0.056 \text{ nm}$) 增大, 导致空间效应增大, 进而驱动立方岩盐转变为六方层状相^[7]。在层状结构中, 较小的层间更好地容纳 Ni^{3+} , 较大的相邻层间更好地容纳 Li^+ 。因此, 无缺陷的六方层状结构中沿 $[111]_{\text{立方}}$ 方向 $[\text{001}]_{\text{六方}}$ Li 和 Ni 面交替分布 (图 1a), 具有分离清晰的过渡金属位 (3a) 和锂位 (3b)。 LiNiO_2 结构为斜方六面体, 空间群为 $R\bar{3}m$, 与 $\alpha\text{-NaFeO}_2$ 等结构。

在无离子混排的 LiNiO_2 中, 氧原子占据了 6c 位点, 锂原子和镍原子占据了八面体位, 可以表示为 $[\text{Li}]_{3b}[\text{Ni}]_{3a}[\text{O}]_{6c}$ ^[1,8]。

然而, 根据晶体场理论, 由于 Ni 离子具有未成对的 e 轨道自旋电子, Ni^{3+} 是不稳定的, 故在面心立方八面体位置镍离子易以 Ni^{2+} 的形式存在, 而不是以 Ni^{3+} 的形成存在。由于 Ni^{2+} 和 Li^+ 的离子半径大小相近 ($r(\text{Li}^+) = 0.076 \text{ nm}$, $r(\text{Ni}^{2+}) = 0.069 \text{ nm}$), Ni^{2+} 易占据锂层的 3b 锂位, 产生“阳离子混排”或“阳离子无序” (图 1b)^[9]。无论采用何种方法合成 LiNiO_2 , 晶体结构中锂含量趋向于低于其化学计量学含量, 并在锂层中含有过量的 Ni^{2+} , 形成“非化学计量”的 LiNiO_2 , 影响其性质。在分子式 $\text{Li}_{1-z}\text{Ni}_{1+z}\text{O}_2$ 中, 根据 Ni^{2+} 容易进入锂层的 3b

锂位, z 表示位于 Li 层中的 Ni 的比例, 分子式可表示为 $[\text{Li}_{1-z}\text{Ni}_z]_{3b}[\text{Ni}]_{3a}[\text{O}_2]_{6c}$ ^[2, 10-11]。从该表达式可以看出, 为平衡电荷, Ni 的平均氧化态为 $3-2z$, Ni 层中存在对等的 z 个数量的 Ni^{2+} , 故而分子式可进一步表示为 $[\text{Li}_{1-z}\text{Ni}^{2+}_z]_{3b}[\text{Ni}^{2+}_z\text{Ni}^{3+}_{1-z}]_{3a}[\text{O}_2]_{6c}$ 。晶体结构中 Ni^{2+} 的存在使 Li 层 ($r(\text{Ni}^{2+}) < r(\text{Li}^+)$) 收缩, 而 Ni 层膨胀 ($r(\text{Ni}^{2+}) > r(\text{Ni}^{3+})$)^[10, 12]。因此, Li-O 距离减小, Ni-O 距离增大, 同样晶格参数 a 和 c 都发生变化^[1, 6-7, 12-16]。阳离子混排程度可用 c/a 比率衡量, 在立方结构中, $c/a \approx 4.9$, 且此值随着材料层状程度增加而增加。较好层状化合物如 LiCoO_2 具有较高值的 $c/a = 4.99$; 而对于 LiNiO_2 , $c/a = 4.93$ ^[17], 层状有序性较弱 (造成 LiCoO_2 和 LiNiO_2 差异的原因为 $r(\text{Co}^{3+}_{\text{LS}}) = 0.054 \text{ nm}$, 小于 Ni^{3+})。当阳离子混排存在时, 过渡金属离子占据了锂位。这种混排除了导致在 $\theta_{d(003)}$ 的布拉格角处产生 (003) 平面相长干涉的部分破坏性相消干涉, 还导致 (003) 强度的降低。相比之下, 因为锂层中的过渡金属离子也在 (104) 平面 (图 1b), 导致 (104) 平面峰的相长干涉增加, 进而使 (104) 峰强度增加。因此, 随着混排程度的增加, (003)/(104) 峰的强度比降低, 可用 $I_{(003)}/I_{(104)}$ 比值衡量阳离子混排程度。具有较少混排的富镍正极材料的 (003)/(104) 强度比高于 1.2。

2 LiNiO_2 正极面临的挑战

通常, LiNiO_2 及富镍正极材料面临机械不稳定性、热不稳定性、电化学和化学不稳定性等问题, 是其商业化应用面临的关键挑战。

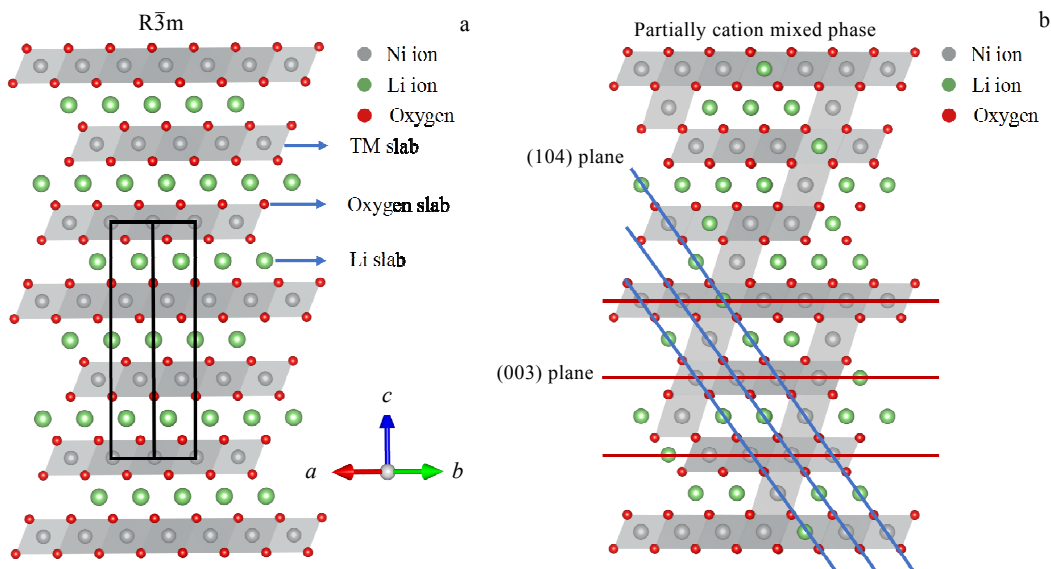


图 1 无混排高度有序层状 $R\bar{3}m$ 结构示意图及 TM 占据锂层的部分阳离子混排相结构示意图

Fig.1 Schematic diagrams of the crystal for well ordered $R\bar{3}m$ structure (a) and partially cation mixed phase (b)^[9]

机械不稳定性主要是晶胞体积收缩膨胀导致的二次颗粒粉化等问题, 上述问题会显著恶化电化学性能。脱锂过程 LiNiO_2 经历一系列相转变。人们普遍认为稳定相的可逆顺序如下: $\text{H1 (原始 LNO)} \rightarrow \text{M} \rightarrow \text{H2} \rightarrow \text{H3}$, 其中 H 表示六方相和 M 是单斜晶相(图 2a)^[18]。由于锂是从 $\text{Li}_x\text{Ni}_{1+z}\text{O}_2 (0 < x < 1-z)$ 中提取的, 对于低程度的脱嵌($x > 0.85$), 保持原始的菱面体结构, 标记为 H1。在 $x \approx 0.8$ 时, 单斜晶相 M 开始结晶, 直到 $x \approx 0.75$, 在那里它变成单相。通过分裂(101)和(104)布拉格反射分别得到(201)-(110)和(202)-(111), 观察到单斜相。该 M 相稳定到 $x \approx 0.5$, 此时第 2 个六方相 H2 开始形成。H2($a \approx 0.28221(1) \text{ nm}$, $c \approx 1.4404(1) \text{ nm}$)在高脱锂状态($x \approx 0.25$)下是稳定的, 其中两相域导致第 3 个六方相 H3 (高度脱锂)。在这种情况下, a 和 (尤其是) c 晶格参数要小得多 ($a \approx 0.28154(7) \text{ nm}$ 和 $c \approx 1.3363(6) \text{ nm}$), 类似于 LiCoO_2 的情况。H2-H3 转变涉及收缩晶胞和大量体积减小(图 2b), 这会导致材料产生显著应变。

在上述相变对机械不稳定性影响最大。首先, $\text{H2} \rightarrow \text{H3}$ 相转变 ($4.15 \text{ V vs. Li}^+/\text{Li}$) 在一个较窄的组成范围引起约 4% 的体积变化^[19-20]。两相之间较大的体积变化意味着在一次晶粒间产生显著的应力。在循环过程中, 二次颗粒内部形成裂纹, 以释放应力。微裂

纹的形成导致二次颗粒内的一次晶粒导电接触变差, 进而对材料电化学性能有显著的影响(图 3a)^[21-22]。其次, 电解液会通过微裂纹进入二次颗粒内, 与新暴露的内部一次颗粒表面发生反应。微裂纹程度随 Ni 含量的增加而增加。同时微裂纹随循环次数的增加而增加, 从而导致二次颗粒粉化^[19,23]。

热不稳定性主要是受热的脱锂态 $\text{Li}_x\text{Ni}_{1+z}\text{O}_2$ 较难以所需层状相存在, 并引发系列不利于电池安全性的分解反应。理想的热稳定性正极材料应当在加热到 200°C 以上时很少经历或不经历放热反应。同时, 理想的热稳定性正极材料不仅需在未充电态具有稳定性, 在脱锂态也应具有良好的热稳定性。对 LiNiO_2 而言, 其在未充电态热稳定性良好, 但在脱锂态时变得非常不稳定(图 3b)^[24]。 $\text{Li}_x\text{Ni}_{1+z}\text{O}_2$ 的热动力学稳定性较差, 这并不意外, 特别是对于脱锂至 $x < 0.5$ 时的材料。计算结果表明在 0 K 下相图的 $\text{LiNiO}_2\text{-NiO}_2$ 链接线上没有组分能以层状结构形式稳定的存在^[25]; 即使对于 $\text{Li}_{0.5}\text{NiO}_2$ 的组成, 其稳定相为尖晶石结构, 而非层状结构。因此, 所有脱锂态的 $\text{Li}_x\text{Ni}_{1+z}\text{O}_2$ 层状相充其量为亚稳态; 而且随着温度的升高, 亚稳态的稳定性变差。 LiNiO_2 较差的热稳定性对锂离子电池的安全性产生不利影响, 是其主要的缺点。

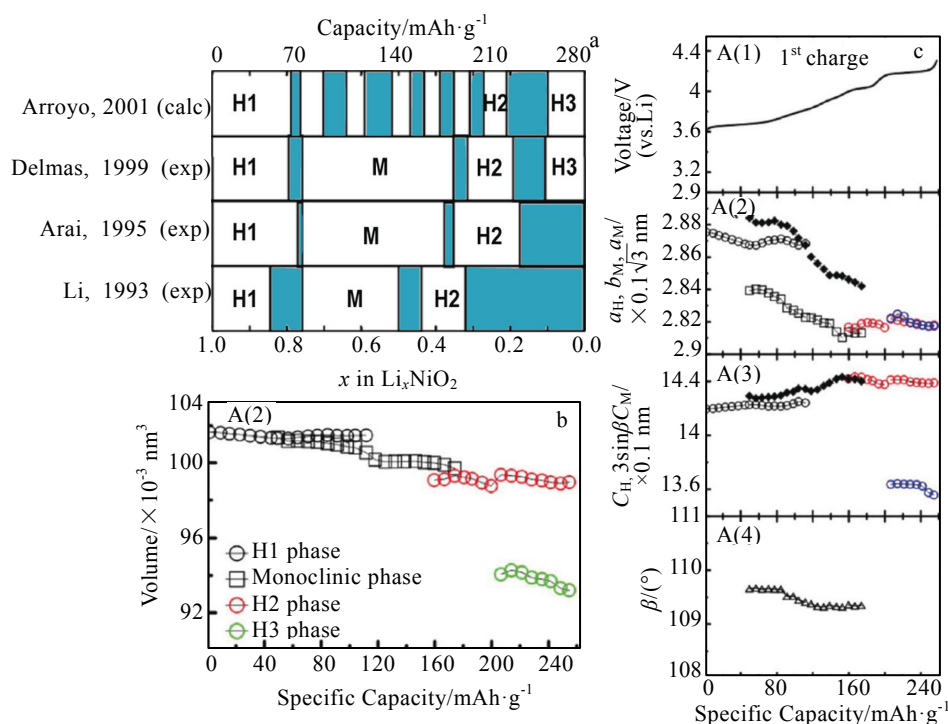


图 2 由实验和计算研究提出的相图(白色和蓝色区域分别表示单相和两相区域)及原位 XRD 获得的晶胞体积和晶胞参数以及 β 值随电压容量的变化关系

Fig.2 Phase diagrams proposed from experimental and computational studies (the white and blue areas denote single- and two-phase regions, respectively) (a); evolution of the unit cell volume and unit cell parameters from in situ XRD and the corresponding voltage profile (b, c)^[18]

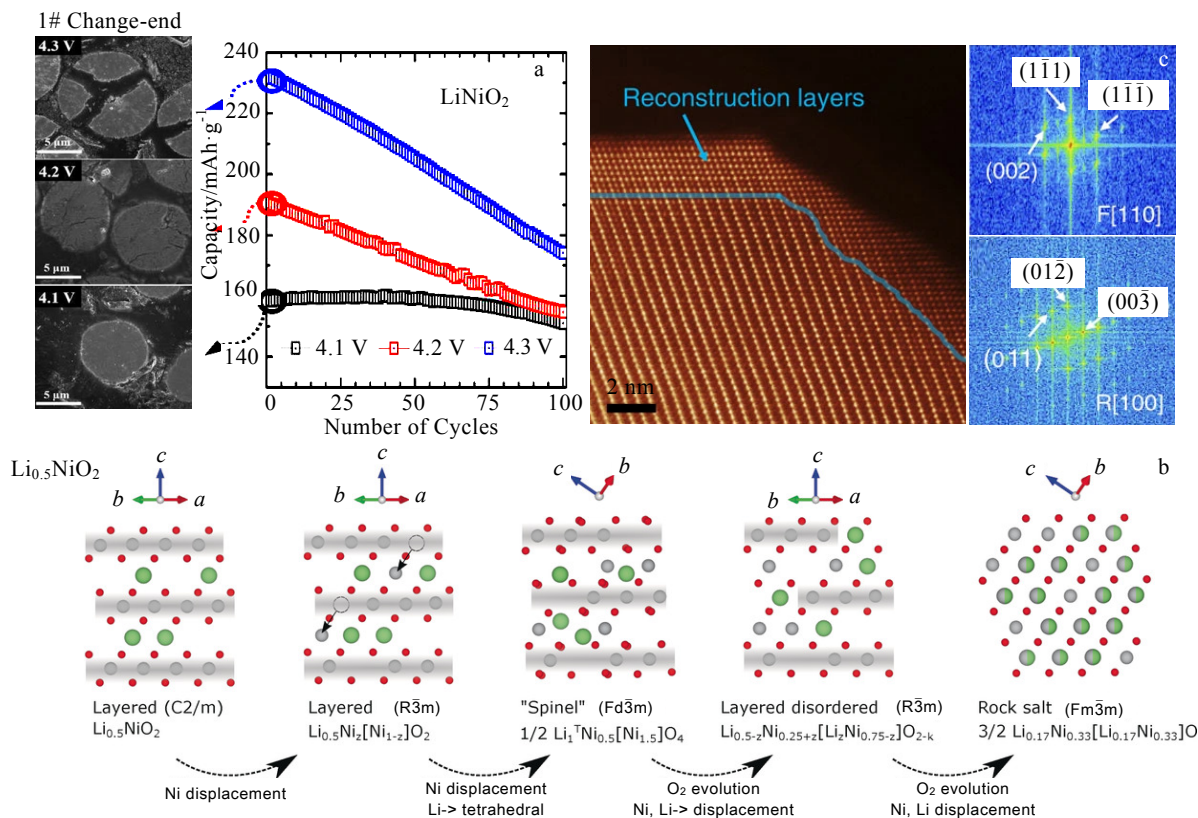


图 3 不同截止电压下容量保持率及对应二次颗粒的微裂纹情况、脱锂态 LiNiO₂ 热分解过程结构转变示意图及富镍正极颗粒表面重构相关 ADF-STEM 及 FFT 图

Fig.3 SEM images of the cracking of secondary particles and dependence of the capacity retention on the upper cut-off voltage (a); sequence of steps in the thermal decomposition of delithiated LiNiO₂ (b); ADF-STEM and FFT images of Ni-rich particles after cycling (c)^[21-22, 24, 26]

电化学和化学不稳定性主要是脱锂态材料自身分解、脱锂态材料导致的电解液分解与加工储存过程材料自身分解等引起的化学稳定性和电化学脱嵌锂性能差。在 LiNiO₂ 深度脱锂过程中, 形成的 Ni⁴⁺ 与电解液接触可能会发生系列副反应。脱锂相可能分解为 Li₆Ni_{1-δ}O 岩盐相 (通常称为类 NiO)、O₂ 及 Li₂O (图 3c)^[26]。根据脱锂程度, 也可能形成尖晶石 LiNi₂O₄。表面岩盐 Li₆Ni_{1-δ}O 的形成增加了正极阻抗, 导致容量降低。再者, Ni⁴⁺ 离子可诱导电解液的氧化, 形成诸多副反应物质覆盖在正极材料表面^[4]。在富镍正极材料中, 镍的含量越高, 反应性越高。已报道如 LiF、Li_xPF_y 和 Li_xPF_yO_z 副反应物质在表面形成, 并释放相当量的气体 (CO 和 CO₂)^[27-29]。此外, 由于活性含氧物质、二氧化碳和 Li⁺ 相互反应, 还会形成 Li₂CO₃ 和聚碳酸盐 (图 4)。上述固相物质包覆在颗粒表面形成正极固体电解质界面层 (cSEI)^[22]。与在石墨负极充当保护性涂层不同, 形成的 cSEI 随着循环次数增加而生长, 导致逐渐增加的阻抗以及 LiNiO₂ 的容量衰减^[30]。再者, LiNiO₂ 主体及表面有限的热力学稳定性对材料加工处理和储存过程产生

不利影响。将新的 LiNiO₂ 暴露在空气中会导致晶格参数改变、容量下降, 并在表面上形成 Li₂CO₃ (图 4)^[31-32]。Liu 等人报道 LiNiO₂ 在空气中存储一个月后初始容量从 215 mAh·g⁻¹ 减小到 165 mAh·g⁻¹, 在储存一年后几乎为电化学非活性^[31]。

3 掺杂元素种类及作用机制

针对 LiNiO₂ 面临的问题, 最常用改性方法是采用其他阳离子替代 LiNiO₂ 中的元素 (Ni 或 Li)。早期的元素替代策略为采用较大量的 Mn、Co、Al 等稳定元素取代 Ni, 使 Ni 含量降低至 80% 以下, 以提高材料的稳定性, 从而形成了诸多商业应用的 NCM 和 NCA 正极材料。随着对能量密度需求的提升, 材料开发朝着使用少量掺杂剂且 Ni 含量大于 90% 的富镍正极发展。在 Mn、Co、Fe、Al、Mg、Ti、W、Zr、Mo 等掺杂元素中, Mn 及 Co 能在较宽的组成范围和 Ni 固溶, 是最常用的稳定元素; Al 能在一定的组成范围和 Ni 固溶, 并一定程度稳定晶体结构; 而 Mg、Ti、W、Zr、Mo 等固溶范围相对较小, 但稳定 LiNiO₂ 晶体结构效果显著, 是最近研究最多的元素^[10, 33-34]。

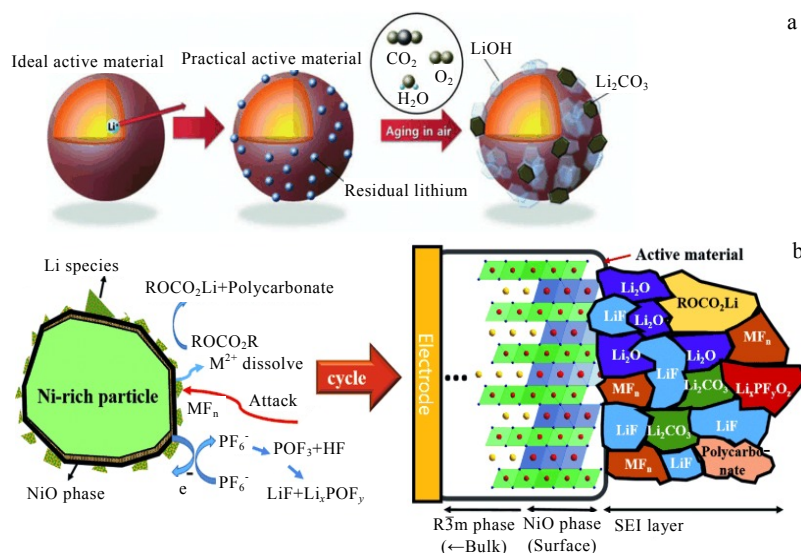


图4 富镍材料暴露在空气中后的表面变化及富镍正极材料表面固体电解质界面的微观结构和组成

Fig.4 Surface change of Ni-rich materials after exposure in air (a); microstructure and composition of the solid-electrolyte interface at the surface of Ni-rich cathode materials (b)^[9]

3.1 钴

由于 LiCoO_2 和 LiNiO_2 类似的结构以及 Co^{3+} (0.0545 nm) 和 Ni^{3+} (0.056 nm) 类似的离子半径, 可以在整个组成范围 ($0 \leq y \leq 1$) 合成完全呈固溶的 $\text{LiNi}_{1-y}\text{Co}_y\text{O}_2$ [17, 35-36]。尽管通过核磁共振试验观察到 Co 有呈团簇分布的趋势, XRD 显示这些材料仍然为均匀的固溶体 [37]。 Co^{3+} 为 $3d^6\text{Ls}$ 阳离子, 在八面体环境中特别稳定; 再者 Co^{3+} 略小于 Ni^{3+} , Co^{3+} 与 Li^+ 的尺寸差异增加。因此, 与纯 LiNiO_2 相比, 钴取代的 $\text{LiNi}_{1-y}\text{Co}_y\text{O}_2$ 具有更低的阳离子混排, 并不易出现岩盐相的非化学计量学结构。Co 掺杂有利于形成完美层状结构的 $\text{LiNi}_{1-y}\text{Co}_y\text{O}_2$, 且随 Co 含量的增加, 材料中 Li 的非化学计量减少 [36]。然而, 为完全抑制 Li 位中 Ni 的存在, 需要相对较高的 Co 的比例。

再者, $\text{Co}^{3+}/\text{Co}^{4+}$ 为电化学活性氧化还原电对, Co 掺杂理论上不会造成容量损失。层状结构中 $\text{Co}^{3+}/\text{Co}^{4+}$ 的氧化还原电位与 $\text{Ni}^{3+}/\text{Co}^{4+}$ 相当, $\text{LiNi}_{1-y}\text{Co}_y\text{O}_2$ 充放电曲线为斜线, 没有任何单独的电压平台。在 LiNiO_2 中掺杂 Co 可以降低晶胞参数 a 和 c , 以及晶胞体积, 但 c/a 比率增加^[35, 38-39]。Co 亦可轻微提高脱锂态 LiNiO_2 的热和机械稳定性^[40-41]。相较于 LiNiO_2 和 LiCoO_2 两端点成分, $\text{LiNi}_{1-y}\text{Co}_y\text{O}_2$ 正极具有更好的电化学性能。单独掺杂 Co 的富镍正极最好的组成认为接近 $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$ ^[36, 39]。已报到的单独掺杂 Co 的富镍正极首圈放电容量达到 $210 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ ($y=0.26$, 4.3 V 截止电压)^[42], 而全电在 $C/2$ 时为 $157 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ ($y=0.18$, 4.1 V 截止电压)。尽管与 LiNiO_2 相比, Co 掺杂提高了循环

稳定性,商业化应用研究清楚地证明这些材料对于商业应用仍然不够稳定,并仍然面临和 LiNiO_2 相同的电化学稳定性问题^[28, 43]。Aishova 等人^[44]发现无 Co 体系 $\text{LiNi}_{0.9}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_2$ 较含 Co 体系 $\text{LiNi}_{0.9}\text{Co}_{0.1}\text{O}_2/\text{LiNi}_{0.9}\text{Co}_{0.05}\text{Mn}_{0.05}\text{O}_2$ 有更优的循环稳定性。Li 和 Cormier 等人^[45-46]研究 $\text{LiNi}_x\text{M}_{1-x}\text{O}_2$ ($\text{M} = \text{Co}, \text{Mn}, x=0.05, 0.1$)发现: 无 Mn 富镍正极不需 Co 来消除 Ni/Li 混排; Co 含量需至少高于 5% (或更高) 才可有效抑制有害的 H2-H3 相变; 在 Co 含量不足 5% 的情况下, Co 为非必要稳定元素。当前, 钴在富镍正极中存在的必要性仍存在争议。

3.2 锰

由于层状的 LiMnO_2 为亚稳态^[47]，其与 LiNiO_2 固溶范围有限，锰仅在 $0 < y < 0.5$ 范围内以 Mn^{4+} 掺杂进入 $\text{LiNi}_{1-y}\text{Mn}_y\text{O}_2$ 固溶体^[48]。Koyama 等人^[49]通过第一性原理计算证实镍和锰间的电荷分离形成了 $\text{Ni}^{2+}/\text{Mn}^{4+}$ ，而不是 $\text{Ni}^{3+}/\text{Mn}^{3+}$ ，这是形成一个完全固溶体 $\text{LiNi}_{1-y}\text{Mn}_y\text{O}_2$ 的关键。事实上，Mn 和 Ni 共享 Ni 位点，但 Rossen 等人^[48]结果表明，增加 y 导致阳离子混排增加，混排形式为 Li 在 Mn/Ni 和 Mn/Ni 在 Li 位。此外，随着 y 的增加，锂/金属比值越高，其直接证据为 Mn^{4+} 的量增加。一般来说，Mn 取代会减少可以被可逆循环的 Li 的数量。因此，Mn 取代 Ni 对 LiNiO_2 的电化学性能有负面影响；从容量考虑，用锰取代镍的吸引力不如钴^[48]。然而，考虑到用锰替代的 2 个显著的好处(成本降低和高脱锂态增强的热稳定性)^[50-52]，研究人员仍在努力确定

具有较优电化学性能的较优组成。通过将锰含量限制在 10% 以内, Arai 等人^[53]在首圈放电时获得了 $190 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ 的比容量。

3.3 铝

由于较强的 Al-O 键, Al 掺杂有利于提高 $\text{LiNi}_{1-y}\text{M}_y\text{O}_2$ 的结构稳定性。由于 LiAlO_2 和 LiNiO_2 不同的结构特征, Al 含量大于 50% 时易出现其他锂铝相的杂质, 仅可获得 $y < 0.5$ 的 $\text{LiNi}_{1-y}\text{Al}_y\text{O}_2$ 材料^[54]。由于铝为氧化还原惰性, Al 替代会导致较低的理论比容量。相对于未掺杂的 LiNiO_2 , Al 掺杂的 LiNiO_2 首次比容量和效率有所降低, 但容量保持率提高^[54-56]。另一方面, 因为增加的 M-O 键共价性^[57], Al 掺杂的富镍正极材料放电平均电压明显增加^[58]。除了电化学非活性 Al^{3+} 的引入, 在高温煅烧过程产生的 $\gamma\text{-LiAlO}_2$ 和 $\beta\text{-Li}_5\text{AlO}_4$ 杂质常存在表面, 也导致容量的下降。然而, Al 的掺杂的优势仍然占主导地位。在某种程度上可使用较低摩尔分数的铝, 以缓解引入 Al 引起的容量下降。

相较于 Ni^{3+} , Al^{3+} 的尺寸较小 (0.0535 nm), 引入 Al 后晶胞体积收缩。事实上, 正如变宽的 (111) 衍射峰所观察到的, Al 和 Ni 尺寸差异使制备元素呈均匀分布的固溶体正极材料难度较大。通过同步辐射 XRD、ED、EDX 和 EELS 的结合证实不仅单个颗粒纳米尺度层内存在 Al 偏析, 在不同的颗粒也存 Al 偏析(图 5)^[59]。从这点讲, 宣称均匀的 Al 掺杂和 Al 存在促进了 LiNiO_2 层状结构的形成可能并不严谨^[55, 60]。结构研究表明, Al 并没有显著改善 LiNiO_2 的层状特征, 并在层间发现显著比例的 Ni^{2+} (例如 5%), 但总是没有 Al^[61]。事实上, 随着 Al 含量的增加, 晶胞参数 a 减小, 而层间距离而增大。

与 $\text{Li}_{1-\delta}\text{NiO}_2$ ($0 \leq \delta \leq 0.75$) 脱锂过程至少有 3 个相变相比, Ohzuku 等人^[62]发现 $\text{Li}_{1-\delta}\text{Al}_{0.25}\text{Ni}_{0.75}\text{O}_2$ 在整个过程中经历单相反应。显然, $\text{Li}_{1-\delta}\text{NiO}_2$ 在 $\delta \approx 0.8$ 经历两相反应及 0.03 nm 的层间距突变, 这在 $\text{Li}_{1-\delta}\text{Al}_{0.25}\text{Ni}_{0.75}\text{O}_2$ 中未观察到, 这使得掺杂材料更能免于高脱锂态下氧的析出。10% Al 的掺入可以抑制 LiNiO_2 在 Li 脱嵌过程中所遭受的相变^[54]。此外, 当镍被氧化时, 由 $\text{Al}^{3+}/\text{Ni}^{3+}$ 尺寸差异诱导的应变得到了缓解。总的来说, Al 掺杂的材料具有减少的颗粒裂纹和提高的循环性能。正如几个作者通过 DSC 发现的, 铝掺杂的主要优点是提升热稳定性、更小的放热量、更高的起始度温度^[61-62]。铝在晶体结构中的高稳定性延缓了解析, 从而稳定了层状结构^[61]。值得注意的是, 正是由于 Al 增加的稳定性和 Co 增强的层状有序性, 使用于高能量密度锂离子电池的 $\text{Li}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$ 正极成功开发。

3.4 镁

在 LiNiO_2 或富镍正极材料中掺杂 Mg^{2+} 具有特殊性。由于 Ni^{3+} 和 Mg^{2+} 的离子半径差异较大, Mg 优先掺杂进入更大的 Li 层空间^[63-64]。对于 $y < 0.1$ 的低掺杂量, 仅在 Li 位置发现 Mg, 所以没有非化学计量 Ni 存在。但 Mg^{2+} 的存在仍然导致层间存在因补偿电荷而产生的 Ni^{2+} , 此时分子式可表示为 $[\text{Li}_{1-y}\text{Mg}_y][\text{Ni}^{\text{III}}_{1-y}\text{Ni}^{\text{II}}_y]\text{O}_2$ 。另一方面, 对于 $y > 0.1$ 的掺杂量, 镁也占据了 Ni 层, 产生为补偿电荷的 Ni^{4+} 。由于 Mg^{2+} 为非电化学活性且其离子半径与 Li^+ 相似, Mg^{2+} 掺杂显著提高 LiNiO_2 的循环稳定性。 Mg^{2+} 离子在锂层中充当支柱, 减轻了脱锂过程相邻镍离子 (Ni^{2+} 氧化为 Ni^{3+}) 氧化导致的 LiO_2 层收缩和坍塌。5% 的掺杂足以得到一个完整的固溶体^[65]。也有观察到在充电后, 所有的

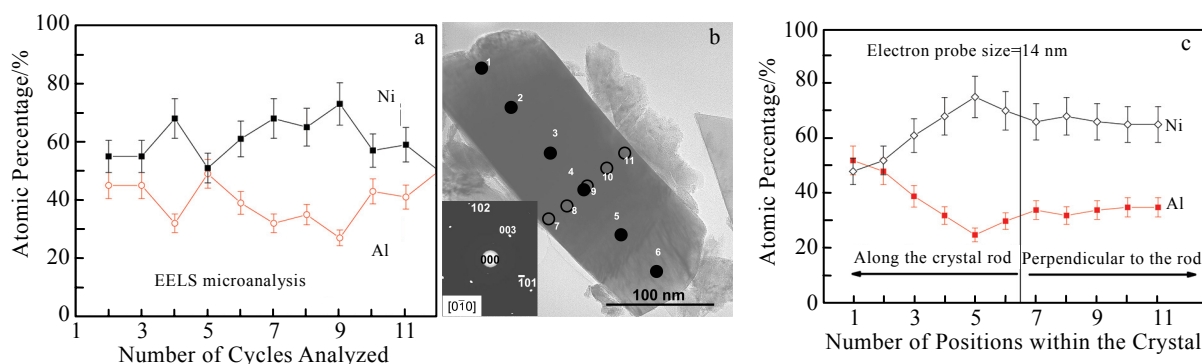


图 5 由 EELS 获得的不同 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Al}_{0.5}\text{O}_2$ 晶体颗粒中 Ni 和 Al 的相对含量, 随机选择的 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Al}_{0.5}\text{O}_2$ 颗粒 TEM 照片及选区电子衍射花样以及获取 EELS 的 11 个不同位置和由 EELS 获得的 11 个位置的 Al 和 Ni 相对含量

Fig.5 Ni and Al content of several different crystals in $\text{LiNi}_{0.5}\text{Al}_{0.5}\text{O}_2$ (a); TEM image of a randomly selected $\text{LiNi}_{0.5}\text{Al}_{0.5}\text{O}_2$ crystal and corresponding SAED pattern and 11 locations for EELS (b); relative atomic percentages of Ni and Al in the crystal in Fig.5b (c)^[59]

Mg²⁺离子迁移到层间, 这导致较小的容量损失, 但不降低对结构稳定性的影响。随着 Mg 掺杂量的增加, 放电容量降低, 因此最佳的 Mg 含量为 5% 或更低^[63, 65-66]。由于对放电容量具有较大影响, 富镍正极中 Mg 掺杂量需要非常细致优化, 才能在不影响容量前驱体下提升循环稳定性, Mg 掺杂才可能在高能量密度 LIB 电池的实际应用^[67]。

3.5 钛

由于 Ti 具有相比 Ni-O 键更强的 Ti-O 键, 被认为可稳定层状结构。虽然文献在 $0 < y < 0.5$ 的范围研究了 Ti 替换 Ni, 但只有 $y \leq 0.2$ 形成斜方对称的材料^[52]。对于较高的 Ti 含量, 会出现形成岩盐结构的阳离子混排。在六方相中, 钛掺杂为 Ti⁴⁺^[68], 因此镍的平均氧化态降低。另一方面, 更高含量的 Ni²⁺ 存在于材料中, 并且似乎占据 Li 位以平衡电荷。事实上, 尽管有相反的说法^[68], Croguenec 等人^[69]的结果表明随 Ti 含量的增加, Li 的非化学计量含量增加, 且 Ni 占据了 Li 的位置, 而 Ti 占据过渡金属层。这个结果也可以被掺杂大于 Ni³⁺ 的 Ti⁴⁺ 进入晶格使晶胞参数 a 和 c 且 c/a 比率下降所证实。因此, 应尽量减少钛的用量。Kim 和 Amine 等人^[68]的结果表明 $y=0.025$ 的材料可释放有潜力的电化学性能: 初始放电容量为 235 mAh·g⁻¹, 100 周循环后容量衰减较低。随着 y 的增加, Ti 掺杂的材料比容量降低, 容量保持率增加^[68, 70-71]。这是因为: (a) 四价的钛为电化学非活性; (b) Ni²⁺ 的含量随着 Ti⁴⁺ 的存在而增加, 导致更多的阳离子混合和更差的倍率性能。类似于非化学计量学的 LiNiO₂ 样品, 由于层间空间 Ni²⁺ 的含量增加 (使 Li 空位无序不稳定), Ti 的含量增加使电压曲线更平滑。由于同样的原因, 电池极化随 y 的增加而增加^[69]。Ti 掺杂亦提升 LiNiO₂ 的热稳定性^[72]。相比未掺杂的样品, Myung 等人^[73]通过原位 XRD 发现 Ti 掺杂的富镍正极在 Li 脱嵌过程 c 轴方向具有较小的晶格变化, 印证 Ti 掺杂可提高的结构稳定性。

3.6 锆

Zr 掺杂改性 LiNiO₂ 的作用方式较特殊, 0.4 mol% Zr 掺杂时, 可观察到部分 Ni/Li 原子占位互换, 且通过 TEM 观察到的占位互换的锂镍分布相对有序, 约有 2% 的反位混排。而该 Ni/Li 占位有序互换通常在 LiNiO₂ 中没有观察到。相较于 LiNiO₂, Zr 掺杂的 LiNiO₂ 具有相同的放电容量和倍率性能, 甚至循环过程具有抑制的容量损失。部分镍/锂占位互换并未对 LiNiO₂ 电化学性能造成负面影响。掺杂 Zr 的材料 100 次循环后保留初始容量 246.5 mAh·g⁻¹ 的 81%。因此, Li/Ni 混排则不是必然不利于 LiNiO₂ 的性能, 关键在

于混排是否有序。需要指出的是, 存在部分 Li/Ni 占位交换的 LiNiO₂ 接近岩盐结构, 且没有非化学计量学特征。此外, 较高的 Zr 含量 (例如 1.4 mol%) 可同时形成 Zr 掺杂和在颗粒表面 Zr 偏析, 从而形成了一种具有保护性的类 Li₂ZrO₃ 涂层, 该涂层可增强 LiNiO₂ 稳定性, 材料初始值为 233 mAh·g⁻¹, 100 次后容量保持率为 86%^[74]。特别地, 与 LiNiO₂ 的长循环过程中 dQ/dV 曲线中与 H2-H3 相变相关的峰消失不同; 掺杂 Zr 样品未发生该情况, 表明掺杂 Zr 可抑制有害的相变, 抑制循环过程电荷转移阻抗的增大和二次转颗粒粉化。

3.7 钨

有较多的文献报道, 无论是通过在前驱体沉淀过程还是在锂化煅烧过程引入 W, 所获得的富镍正极材料的循环稳定性提升显著。Kim 等人^[75]清楚地证明了在引入较小量 W (0.5%~1%, 摩尔分数) 时的有益作用。W 促进了合成过程中形成岩盐相, 但更重要的是它促进了岩盐相在颗粒表面偏析, 从而有效地稳定材料。理论计算表明, 尽管 W 的引入几乎不影响 LiNiO₂ 的主体能量 (图 6a), 但它降低了 (110) 岩盐表面的能量。相较于 LiNiO₂ 的 245 mAh·g⁻¹ 的放电容量, W-LNO 的初始放电比容量略低, 其 dQ/dV 曲线并没有显著改变形状; 但是值得注意的是它在 100 次循环后显示了 210 mAh·g⁻¹ 的容量 (相较于 LiNiO₂ 的 74%, W-LNO 容量保留率为 90%), 经过 1000 次循环后容量为 145 mAh·g⁻¹^[75]。稳定的表面同样赋予更高的热稳定性, 并且在循环后没有观察到颗粒的降解。重要的是, 同样的策略也改进了 NCM 材料的性能。

早期的研究认为 W⁶⁺ 是 W 最稳定的氧化态, W⁶⁺ 离子半径和 Ni³⁺ 接近, 认为 LiNiO₂ 中 W⁶⁺ 掺杂进入 TM 位点取代 Ni。然而 W 对富镍正极材料结构稳定性和电化学性能提升的机制仍存在争议。部分观点认为: 为达到电荷平衡, W⁶⁺ 替代 Ni 将造成许多缺陷和结构扭曲, 从能量最小化而言不太可能。Geng 等人^[76]通过前驱体沉淀过程和锂化煅烧过程引入 W, 合成了 W 掺杂的 LiNiO₂, 结构和电子显微镜图谱分析发现 W 以无定型 Li_xW_yO_z 相分布在一次颗粒和二次颗粒表面。无论在前驱体沉淀阶段还是锂化煅烧阶段加入 W, W 都不能进入 LiNiO₂ 晶格并取代 Ni 或 Li。合成过程中引入 W 可显著抑制一次晶粒生长 (图 6b, 6c)。其认为提升电性能的原因在二次颗粒和一次晶粒表面上的非晶态 Li_xW_yO_z 作为涂层, 抑制了合成过程中一次颗粒生长, 缓解了二次颗粒的微裂纹。

已报道作为阳离子掺杂剂的其他元素包括 Cu^[77]、Ce^[77]、Ga^[78-82]、Y、Sb^[83-84]、Zn^[85]、In、Tl^[81]、Ta^[86]、

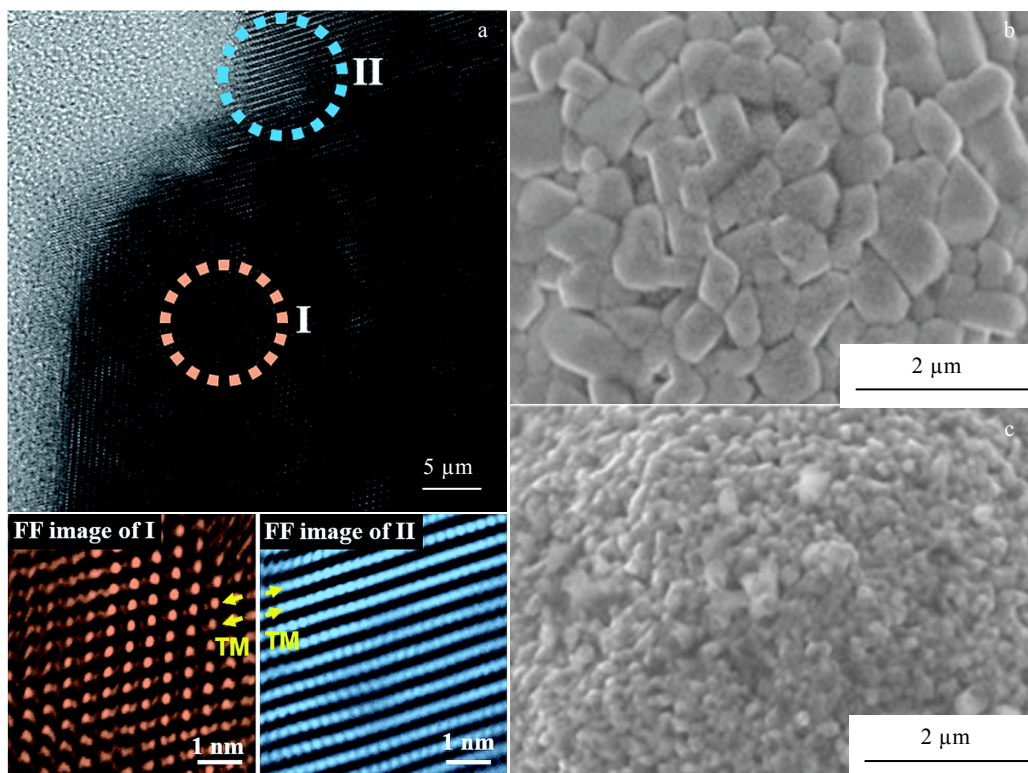


图 6 2%W 掺杂 LiNiO₂ 的 HRTEM 照片及对应区域的傅里叶滤波图像, 未掺杂 LiNiO₂ 及 1%W 掺杂 LiNiO₂ 的 SEM 形貌

Fig.6 HRTEM image of 2%W doped LiNiO₂ and corresponding Fourier-filtered images for region I and region II (a); SEM morphologies of undoped LiNiO₂ (b) and 1%W doped LiNiO₂ (c)^[77]

Nb^[86-88]、Sb^[86]等。值得注意的是, 与引入 Zr、W 后抑制一次晶粒类似, 前驱体锂化过程引入 Sb、Nb、Mo、Ta 等可以细化一次晶粒尺寸, 改变一次晶粒间边界网络扩展, 从而阻止微裂纹形成, 进而在不同程度提升电化学性能。同时与 Zr、W 引入会形成阳离子有序交换相同, 主流的观点认为 Sb、Nb、Mo、Ta 等高价元素引入富镍正极同样会形成阳离子占位有序交换^[86]。相较于引入 Ti 和 Mg 等低价态元素不会导致形成阳离子占位有序互换, 引入氧化态高于 3+ 的离子取代 Ni³⁺, 会形成 Ni²⁺以保持电荷中性, 进而形成的较高量的 Ni²⁺促进了 Ni 离子向 Li 的迁移。同时理论计算表明, 相较于无阳离子占位有序交换的常规结构, Li 层中 TM 离子有序排布对 Li 扩散的能垒增加量较小。此与 TM 离子随机占据锂层时的阳离子占位无序交换不同, TM 离子在锂层迁移将受阻。同时, Li 层中 TM 离子有序分布也可降低从结构中去脱出锂离子所需的能量。

3.8 多元素及阴离子掺杂

阴离子掺杂是另一种通过用其他阴离子掺杂剂取代 O²⁻与过渡金属离子形成更强化学键来稳定富镍正极结构的掺杂。在各种选择中, F 掺杂在许多研究中经常被采用, 由于 F 的电负性值高于 O²⁻, TM-F 键的结合

能高于 TM-O。通过 DFT 计算, 研究了 F 掺杂对 LNO 正极电化学性能的影响, 结果表明, F 掺杂对氧化还原电位、离子导电性、晶格畸变和脱锂时的镍迁移具有正影响, 但对 Li/Ni 交换只有负影响^[89]。Li 等^[90]使用 1% 的 F 掺杂剂促进 LiNi_{0.85}Co_{0.075}Mn_{0.075}O₂ 中相邻的 Li 和 Ni 交换它们的位置, 形成更稳定的卤化物局部八面体。Kim 等^[91]从原子的角度研究了 F 掺杂 NCM 正极材料超长循环寿命的起源。由于 F 掺杂引起的阳离子有序化, 成分梯度 Li[Ni_{0.80}Co_{0.05}Mn_{0.15}]O₂ (GC80) 的 F 掺杂能够实现超长电池寿命 (8000 次循环后保持 78% 的容量)。这项研究揭示了 F 掺杂的 NCM 材料将诱导形成 2ahex×2ahex×chex 超晶格的有序结构。其他阴离子如 Br⁻^[92]、Cl⁻^[93]、PO₄³⁻^[94]、和 BO₃³⁻^[95]也被证明能有效提高富镍层状氧化物的循环性能。

除了单一阳离子或阴离子的单掺杂, 掺杂 2 种 (或更多) 类型的阳离子或阳离子和阴离子可以在稳定富镍层状氧化物的结构和界面方面提供协同效应, 从而进一步提高其稳定性和电化学性能。Ghorbanzadeh 等^[96]通过掺杂形成 Li_{1-x}Na_x(Ni_{0.6}Co_{0.2}Mn_{0.2-y}Nb_y)O₂, 研究发现在层状复合物中, Li⁺和 Mn⁴⁺离子分别被较大的 Na⁺和 Nb⁵⁺离子取代。Na 的取代导致层间距的增加以

及锂离子的更好迁移，导致活化能降低，提高其速率性能。此外，通过 Nb 的取代，电子浓度增加，极化降低。这防止了循环过程中电荷转移引起的阻抗增加，并导致循环稳定性。Park 等^[97]研究了 $\text{Na}^+/\text{Al}^{3+}$ 双掺杂对 $\text{LiNi}_{0.88}\text{Co}_{0.08}\text{Mn}_{0.04}\text{O}_2$ 的协同效应，同样，由于大半径的 Na^+ 插入 Li 平板， Na^+ 在 Li 层中起到柱离子的作用，此外， Al^{3+} 插层在 TM 位点。Al 的电负性低于 TMs（镍、钴和锰）。因此，Al-O 键的能量高于 TM-O 键的能量，导致 TM 位点的减少。这种掺杂方法导致正极材料中的阳离子混合程度较低，并抑制了相变， $\text{Na}^+/\text{Al}^{3+}$ 双掺杂的协同效应稳定了有序结构。其他，如： $\text{K}^+-\text{Ti}^{4+}$ ^[98]、 $\text{Zr}^{4+}-\text{F}^{-}$ ^[99]、 $\text{Mn}^{4+}-\text{PO}_4^{3-}$ ^[100] 以及三元素掺杂 $\text{Mg}-\text{Al}-\text{B}$ ^[101] 等也表现出协同的作用。表 1 总结了最近富镍正极中一些有代表性的掺杂剂性能。

3.9 掺杂元素占位及影响规律

显然，较难通过单个掺杂元素获得诸多元素的所有特性。通过优选的多元素组合引入是最大化提升 LiNiO_2 性能的可行方案。同时，根据上述典型元素的作用规律，可以推断下列趋势。(1) 对于尺寸较小的阳离子，如 Al、Co，一定程度仅可掺杂进入镍位，并且在很小的掺杂量下即容易出现不均匀掺杂（团簇）。(2) 对于具有更小的离子尺寸和更高的价态的阳离子（如 Mn），其倾向于形成不均匀掺杂（团簇），并导致 Li 迁移到 Ni 位。(3) 对于与 Li^+ 半径相接近的稍微较大的阳离子（Zr 和 Mg），其可一定程度同时进入 Li 和 Ni 位，促使其很容易掺杂进入晶体中。(4) 对于较大尺寸且元素价态 ≤ 3 的阳离子（Mg、Cu），其倾向于掺杂进入 Li 位。(5) 对于离子半径大于 Ni^{3+} 并具有较高的价态的阳离子（如 W、Zr、Ti），会因为补偿电荷形成 Ni^{2+} ，并有趋势使 Li 位于 Ni 位上，将掺杂剂/ Ni^{2+} 位于 Li 位。这最终将导致岩盐结构的形成。

4 结果与展望

正如上述讨论，许多元素已被用作掺杂改性 LiNiO_2

或富镍正极材料，以提高材料稳定性，尽管它们大多都能提高材料的稳定性或循环寿命，但从商业化观点来讲，因改性富镍正极材料的性能提升需要考虑成本及元素丰度等因素，廉价而丰富的元素（例如 Al、Mg、Ti、Mn、Zr）可能是首选，而价格昂贵元素（例如 Ga、Bi、Rh、Ru、Y 等）可能只用于基础研究，不适用于市场推广。

此外，基于能量密度考虑，原子质量远远大于 Ni 的元素不适合大量掺杂，因为掺杂这些元素会降低掺杂富镍正极材料的能量密度。另外，为减小废旧电池材料处理的难度，有毒元素（例如 Ba、Bi、Cr 等）不宜作为掺杂剂引入富镍正极材料。同时，许多掺杂剂真正的作用尚不清楚。许多作者都将其性能的提高归因于在表面形成的固溶体包覆效果作用，但未给出直接的实验证据（HRTEM、SAED 等）。

阻抗、Ni 溶解和电解液分解的变化与掺杂后材料性能密切相关，但造成这些现象的原因尚不清楚。对相变的抑制也有报道称与掺杂剂的影响有关，但两转变相间的相未被确定。此外，掺杂富镍正极的 CEI 组成变化、带隙、阳离子有序性、缺陷浓度和电荷再分布也需进行分析。现有的一些观点，通常是溶入晶格的元素通过增强 M-O 键，从而提高晶格强度及降低锂离子扩散能垒（例如 Al），有的元素因可占据镍位，且具有较高的离子半径，能于极高的脱锂态提供柱效应以稳定晶格结构（例如 Mg），或是通过电荷补偿引入有序的锂镍混排增强晶格深脱锂态时的晶格结构稳定性（例如 Zr），或是改变颗粒形态（例如 W、B）减弱电解质对二次颗粒的侵蚀，但单一的改性很难解决富镍材料存在的所有问题，因此使用混合元素掺杂具有更好的电化学性能。

然而，为了不降低电压平台和/或比容量，建议使用尽可能较低掺杂量，认为需要进一步的研究确认最佳单元素/多元素组合及其最佳掺杂量。这可能是进一步提升富镍材料性能的解决方案。

表 1 常见掺杂元素性能比较

Table 1 Performance comparison of common doped elements

Doping element	Composition	Testing condition	Capacity of pristine Ni-rich cathode materials/ $\text{mAh}\cdot\text{g}^{-1}$	Capacity of doped Ni-rich cathode materials/ $\text{mAh}\cdot\text{g}^{-1}$	References
Al	$\text{LiNi}_{0.9}\text{Co}_{0.08}\text{Mn}_{0.02}\text{O}_2$	0.1 C, 2.8-4.3 V	210 (initial) 67.9% (200 cycles)	~207 (initial) 82.1% (200 cycles)	[102]
Mg	$\text{LiNi}_{0.85}\text{Co}_{0.11}\text{Mn}_{0.05}\text{O}_2$	0.1 C, 3.0-4.3 V	201 (initial) 72.1% (80 cycles)	196 (initial) 85.95% (80 cycles)	[103]
Ti	$\text{LiNi}_{0.9}\text{Co}_{0.1}\text{O}_2$	0.2 C, 2.8-4.3 V	65.41% (100 cycles)	89.84% (100 cycles)	[104]
Zr	$\text{LiNi}_{0.6}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.2}\text{O}_2$	0.1 C, 3-4.3 V	189 (initial) 69.7% (100 cycles)	184 (initial) 97.9% (100 cycles)	[105]
W	$\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_2$	1 C, 2.8-4.5 V	206 (initial) 85% (100 cycles)	204 (initial) 92.1% (100 cycles)	[106]

参考文献 References

- [1] Dahn J R, Vonsacken U, Michal C A. *Solid State Ionics*[J], 1990, 44(1-2): 87
- [2] Delmas C, Peres J P, Rougier A *et al.* *Journal of Power Sources*[J], 1997, 68(1): 120
- [3] Delmas C, Braconnier J J, Fouassier C *et al.* *Solid State Ionics*[J], 1981, 3-4: 165
- [4] Myung S T, Maglia F, Park K J *et al.* *ACS Energy Letters*[J], 2017, 2(1): 196
- [5] Andre D, Kim S J, Lamp P *et al.* *Journal of Materials Chemistry A*[J], 2015, 3(13): 6709
- [6] Goodenough J B, Wickham D G, Croft W J. *Journal of Applied Physics*[J], 1958, 29(3): 382
- [7] Kanno R, Kubo H, Kawamoto Y *et al.* *Journal of Solid State Chemistry*[J], 1994, 110(2): 216
- [8] Shannon R D. *Acta Crystallographica Section A*[J], 1976, 32: 751
- [9] Liu W, Oh P, Liu X *et al.* *Angewandte Chemie-International Edition*[J], 2015, 54(15): 4440
- [10] Delmas C, Menetrier M, Croguennec L *et al.* *Electrochimica Acta*[J], 1999, 45(1-2): 243
- [11] Kalyani P, Kalaiselvi N. *Science and Technology of Advanced Materials*[J], 2005, 6(6): 689
- [12] Pouillier C, Suard E, Delmas C. *Journal of Solid State Chemistry*[J], 2001, 158(2): 187
- [13] Hirano A, Kanno R, Kawamoto Y *et al.* *Solid State Ionics*[J], 1995, 78(1-2): 123
- [14] Pickering I J, Lewandowski J T, Jacobson A J *et al.* *Solid State Ionics*[J], 1992, 53: 405
- [15] Bronger W, Bade H, Klemm W. *Zeitschrift Fur Anorganische Und Allgemeine Chemie*[J], 1964, 333(4-6): 188
- [16] Rougier A, Gravereau P, Delmas C. *J Electrochem Soc*[J], 1996, 143(4): 1168
- [17] Ohzuku T, Ueda A, Nagayama M *et al.* *Electrochimica Acta*[J], 1993, 38(9): 1159
- [18] Bianchini M, Roca-Ayats M, Hartmann P *et al.* *Angewandte Chemie International Edition*[J], 2019, 58(31): 10 434
- [19] Yoon C S, Jun D W, Myung S T *et al.* *Acs Energy Letters*[J], 2017, 2(5): 1150
- [20] Li W, Reimers J N, Dahn J R. *Solid State Ionics*[J], 1993, 67(1-2): 123
- [21] Sun H H, Manthiram A. *Chemistry of Materials*[J], 2017, 29(19): 8486
- [22] Kondrakov A O, Schmidt A, Xu J *et al.* *The Journal of Physical Chemistry C*[J], 2017, 121(6): 3286
- [23] Dokko K, Nishizawa M, Horikoshi S *et al.* *Electrochemical and Solid State Letters*[J], 2000, 3(3): 125
- [24] Morales J, Perezvicente C, Tirado J L. *Journal of Thermal Analysis*[J], 1992, 38(3): 295
- [25] Das H, Urban A, Huang W *et al.* *Chemistry of Materials*[J], 2017, 29(18): 7840
- [26] Lin F, Markus I M, Nordlund D *et al.* *Nat Commun*[J], 2014, 5: 3529
- [27] Andersson A M, Abraham D P, Haasch R *et al.* *Journal of the Electrochemical Society*[J], 2002, 149(10): A1358
- [28] Abraham D P, Liu J, Chen C H *et al.* *Journal of Power Sources* [J], 2003, 119: 511
- [29] Jung R, Metzger M, Maglia F *et al.* *Journal of the Electrochemical Society*[J], 2017, 164(7): A1361
- [30] Sasaki T, Nonaka T, Oka H *et al.* *Journal of the Electrochemical Society*[J], 2009, 156(4): A289
- [31] Liu H S, Zhang Z R, Gong Z L *et al.* *Electrochemical and Solid State Letters*[J], 2004, 7(7): A190
- [32] Moshtev R, Zlatilova P, Vasilev S *et al.* *Journal of Power Sources*[J], 1999, 81: 434
- [33] Wu Y P, Rahm E, Holze R. *Electrochimica Acta*[J], 2002, 47(21): 3491
- [34] Delmas C, Croguennec L. *Mrs Bulletin*[J], 2002, 27(8): 608
- [35] Rougier A, Saadoun I, Gravereau P *et al.* *Solid State Ionics*[J], 1996, 90(1-4): 83
- [36] Caurant D, Baffier N, Garcia B *et al.* *Solid State Ionics*[J], 1996, 91(1-2): 45
- [37] Marichal C, Hirschinger J, Granger P *et al.* *Inorganic Chemistry*[J], 1995, 34(7): 1773
- [38] Li W, Currie C. *Journal of the Electrochemical Society*[J], 1997, 144(8): 2773
- [39] Saadoun I, Delmas C. *Journal of Materials Chemistry*[J], 1996, 6(2): 193
- [40] Tarascon J M, Vaughan G, Chabre Y *et al.* *Journal of Solid State Chemistry*[J], 1999, 147(1): 410
- [41] Macneil D D, Lu Z H, Chen Z H *et al.* *Journal of Power Sources*[J], 2002, 108(1-2): 8
- [42] Cho J P, Park B. *Journal of Power Sources*[J], 2001, 92(1-2): 35
- [43] Abraham D P, Twisten R D, Balasubramanian M *et al.* *Journal of the Electrochemical Society*[J], 2003, 150(11): A1450
- [44] Aishova A, Park G T, Yoon C S *et al.* *Advanced Energy Materials*[J], 2019, 10(4): 1 903 179
- [45] Li H, Cormier M, Zhang N *et al.* *Journal of the*

- Electrochemical Society*[J], 2019, 166(4): A429
- [46] Cormier M M E, Zhang N, Liu A *et al. Journal of The Electrochemical Society*[J], 2019, 166(13): A2826
- [47] Armstrong A R, Bruce P G. *Nature*[J], 1996, 381(6582): 499
- [48] Rossen E, Jones C D W, Dahn J R. *Solid State Ionics*[J], 1992, 57(3-4): 311
- [49] Koyama Y, Makimura Y, Tanaka I *et al. Journal of the Electrochemical Society*[J], 2004, 151(9): A1499
- [50] Paulsen J M, Dahn J R. *Solid State Ionics*[J], 1999, 126(1-2): 3
- [51] Caurant D, Baffier N, Bianchi V *et al. Journal of Materials Chemistry*[J], 1996, 6(7): 1149
- [52] Arai H. *Journal of the Electrochemical Society*[J], 1997, 144(9): 3117
- [53] Arai H, Okada S, Sakurai Y *et al. Solid State Ionics*[J], 1997, 95(3): 275
- [54] Guilnard M, Rougier A, Grune A *et al. Journal of Power Sources*[J], 2003, 115(2): 305
- [55] Liu Z C, Zhen H H, Kim Y *et al. Journal of Power Sources* [J], 2011, 196(23): 10 201
- [56] Park H R. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*[J], 2010, 16(5): 698
- [57] Ceder G, Chiang Y M, Sadoway D R *et al. Nature*[J], 1998, 392(6677): 694
- [58] Jang Y I, Huang B Y, Wang H F *et al. Journal of Power Sources*[J], 1999, 81-82: 589
- [59] Croguennec L, Shao-Horn Y, Gloter A *et al. Chemistry of Materials*[J], 2009, 21(6): 1051
- [60] Lin S P, Fung K Z, Hon Y M *et al. Journal of Solid State Chemistry*[J], 2002, 167(1): 97
- [61] Guilnard M, Croguennec L, Denux D *et al. Chemistry of Materials*[J], 2003, 15(23): 4476
- [62] Ohzuku T, Ueda A, Kouguchi M. *Journal of the Electrochemical Society*[J], 1995, 142(12): 4033
- [63] Pouillier C, Croguennec L, Biensan P *et al. Journal of the Electrochemical Society*[J], 2000, 147(6): 2061
- [64] Bonda M, Holzapfel M, De Brion S *et al. Physical Review B*[J], 2008, 78(10): 104 409
- [65] Pouillier C, Croguennec L, Delmas C. *Solid State Ionics*[J], 2000, 132(1-2): 15
- [66] Sathiyamoorthi R, Shakkthivel P, Ramalakshmi S *et al. Journal of Power Sources*[J], 2007, 171(2): 922
- [67] Gomez-Martin A, Reissig F, Frankenstein L *et al. Advanced Energy Materials*[J], 2022, 12(8): 2 103 045
- [68] Kim J, Amine K. *Electrochemistry Communications*[J], 2001, 3(2): 52
- [69] Croguennec L, Suard E, Willmann P *et al. Chemistry of Materials*[J], 2002, 14(5): 2149
- [70] Kwon S N, Park R R, Song M Y. *Ceramics International*[J], 2014, 40(7): 11 131
- [71] Ha H W, Jeong K H, Kim K. *Journal of Power Sources*[J], 2006, 161(1): 606
- [72] Arai H, Tsuda M, Sakurai Y. *Journal of Power Sources*[J], 2000, 90(1): 76
- [73] Myung S T, Komaba S, Hosoya K *et al. Chemistry of Materials*[J], 2005, 17(9): 2427
- [74] Yoon C S, Kim U H, Park G T *et al. ACS Energy Letters*[J], 2018, 3(7): 1634
- [75] Kim U H, Jun D W, Park K J *et al. Energy & Environmental Science*[J], 2018, 11(5): 1271
- [76] Geng C, Rathore D, Heino D *et al. Advanced Energy Materials* [J], 2022,12(6): 2 103 067
- [77] Mohan P, Kalaignan G P, Muralidharan V S. *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*[J], 2012, 12(9): 7052
- [78] Nishida Y, Nakane Y, Satoh T. *Journal of Power Sources*[J], 1997, 68(2): 561
- [79] Song M, Kwon S, Park H. *Ceramics International*[J], 2009, 35(8): 3135
- [80] Song M, Park C, Yoon S *et al. Ceramics International*[J], 2009, 35(3): 1145
- [81] Song M Y, Kwon S, Kwon I *et al. Journal of Applied Electrochemistry*[J], 2007, 37(4): 421
- [82] Kwon S N, Mumm D R, Park H R *et al. Journal of Ceramic Processing Research*[J], 2016, 17(6): 653
- [83] Yang Z H, Zhang Z J, Pan Y J *et al. Journal of Solid State Chemistry*[J], 2016, 244: 52
- [84] Cui P, Jia Z J, Li L Y *et al. Journal of Physics and Chemistry of Solids*[J], 2011, 72(7): 899
- [85] Kwon I H, Park H R, Song Y Y. *Russian Journal of Electrochemistry*[J], 2013, 49(3): 221
- [86] Kim U H, Park G T, Son B K *et al. Nature Energy*[J], 2021, 6: 115
- [87] Xin F, Zhou H, Zong Y *et al. ACS Energy Letters*[J], 2021, 1377
- [88] Kim U H, Park J H, Aishova A *et al. Advanced Energy Materials*[J], 2021, 11(25): 2 100 884
- [89] Kong F, Liang C, Longo R C *et al. Chemistry of Materials*[J], 2016, 28(19): 6942
- [90] Li C L, Kan W H, Xie H L *et al. Advanced Science*[J], 2019, 6(4): 1 801 406
- [91] Kim U H, Park G T, Conlin P *et al. Energy & Environmental*

- Science*[J], 2021, 14(3): 1573
- [92] He S H, Wei A J, Li W *et al. Electrochimica Acta*[J], 2019, 318: 362
- [93] Kim W K, Han D W, Ryu W H *et al. Journal of Alloys and Compounds*[J], 2014, 592: 48
- [94] Yang G C, Pan K, Lai F Y *et al. Chemical Engineering Journal*[J], 2021, 421: 129 964
- [95] Chen T, Li X, Wang H *et al. Journal of Power Sources*[J], 2018, 374: 1
- [96] Ghorbanzadeh M, Farhadi S, Riahifar R *et al. New Journal of Chemistry*[J], 2018, 42(5): 3444
- [97] Park H G, Min K, Park K. *ACS Appl Mater Interfaces*[J], 2022, 14(4): 5168
- [98] Yao W, Liu Y, Li D *et al. The Journal of Physical Chemistry C*[J], 2020, 124(4): 2346
- [99] Qiu Z P, Liu Z, Fu X J *et al. Journal of Alloys and Compounds*[J], 2019, 806: 136
- [100] Qiu L, Xiang W, Tian W *et al. Nano Energy*[J], 2019, 63: 103 818
- [101] Hu G R, Zhang M F, Liang L W *et al. Electrochimica Acta* [J], 2016, 190: 264
- [102] Ren Z M, Shen C, Liu M *et al. Energy Storage Materials*[J], 2020, 28: 1
- [103] Sattar T, Lee S H, Sim S J *et al. International Journal of Hydrogen Energy*[J], 2020, 45(38): 19 567
- [104] Wu F, Liu N, Chen L *et al. Nano Energy*[J], 2019, 59: 50
- [105] Choi J, Lee S Y, Yoon S *et al. Chem Sus Chem*[J], 2019, 12(11): 2439
- [106] Shang G Z, Tang Y W, Lai Y Q *et al. Journal of Power Sources*[J], 2019, 423: 246

Basic Scientific Problems of Nickel Rich Cathode Materials for Li-ion Battery: Key Element Substitution and Its Mechanism

Deng Zhongli¹, Lv Zhuoyun¹, Fan Weifeng², Zhang Yanhui², Zuo Meihua², Xiang Wei¹

(1. School of Materials, Chemistry and Chemical Engineering, Chengdu University of Technology, Chengdu 610059, China)

(2. Yibin Guangyuan Lithium-Electric Materials Co., Ltd, Yibin 644000, China)

Abstract: Nickel-rich layered oxides have become the preferred cathodes for high-energy-density Li-ion batteries due to their relatively high specific capacity. Further increasing the Ni content, the material properties tend to be LiNiO₂, and the electrochemical and structural stability deteriorate. Lattice element doping is an effective strategy to improve the stability of LiNiO₂. Clarifying the structure of LiNiO₂ cathode material and clarifying the influence and regularity of doping elements on it is of great significance for the development of nickel-rich cathode materials with Ni content greater than 90%. In this paper, the structure of LiNiO₂ material and the stability problems it faces were firstly introduced. Then, the influences and laws of typical doping elements such as Co, Mn, Al, Mg, Ti, Zr, and W on LiNiO₂ were reviewed, and anionic and multi-element doping and potential doping elements were discussed. This paper aims to provide a new perspective on LiNiO₂ doping with a view to developing high-capacity stable Ni-rich cathode materials for power batteries by more efficient doping schemes.

Key words: nickel-rich cathode materials; element substitution; cationic mixing; substituting mechanism; lattice modification

Corresponding author: Xiang Wei, Ph. D., Associate Professor, School of Materials, Chemistry and Chemical Engineering, Chengdu University of Technology, Chengdu 610059, P. R. China, Tel: 0086-28-84078940, E-mail: xiangwei@cdut.edu.cn