第 48 卷第 2 期
2020 年 2 月

硅 酸 盐 学 报
JOURNAL OF THE CHINESE CERAMIC SOCIETY

Vol. 48，No. 2
February，2020

http://www.gxyb.cbpt.cnki.net

DOI：10.14062/j.issn.0454-5648.20190353

综 合 评 述

高镍三元正极材料容量衰减机理及改性方法

王 博[1]，张飞龙[1]，艾 灵[1]，王 超[1]，李世友[1,2]

(1. 兰州理工大学石油化工学院，锂离子电池电解液材料工程实验室，兰州 730050；
2. 中国科学院青海盐湖研究所，盐湖资源化学重点实验室，西宁 810001)

摘 要：高镍三元正极材料因高容量、高功率等优势已成为大型动力锂离子电池的首选正极材料。然而，高镍三元正极材料存在循环稳定性差、容量衰减快等缺点。最新研究指出阳离子混排、过渡金属元素析出、氧空位等是造成材料相变的直接原因，而界面膜、过充、微裂纹等能进一步加速材料的容量衰减；元素掺杂、表面包覆和材料复合等作为当下最主流的改性技术，能显著抑制材料的容量衰减。本文综述了高镍三元材料容量衰减机理以及改性研究的现状，同时对其今后的发展方向做出了展望。

关键词：高镍三元正极材料；相变；容量衰减；改性；锂离子电池
中图分类号：TB321　　**文献标志码**：A　　**文章编号**：0454–5648(2020)02–0195–09
网络出版时间：2019–12–12



Capacity Fading Mechanism and Modification Methods of Nickel-rich Ternary Cathode Materials

WANG Bo[1], *ZHANG Feilong*[1], *AI Ling*[1], *WANG Chao*[1], *LI Shiyou*[1,2]

(1. Laboratory of Materials and Electroiyte for Lithium Batteries, School of Petrochemical Engineering, Lanzhou University of Technology, Lanzhou 730050, China; 2. Key Laboratory of Salt Lake Resources Chemistry, Qinghai Salt Lake Institute, Chinese Academy of Sciences, Xining 810001, China)

Abstract: Nickel-rich ternary cathode materials are the preferred cathode materials for large power lithium ion batteries due to their high capacity and high power. However, high nickel ternary cathode materials have some disadvantages, such as poor cyclic stability and fast capacity fading. It is indicated that cationic mixing, precipitation of transition metal element, oxygen vacancy, *etc*. are direct factors causing the material phase transformation, while interfacial film, overcharge, microcrack, *etc*. can further accelerate the material capacity fading. The existing modification technologies, such as element doping, surface coating and material composite, can inhibit the capacity fading of materials. In this review, the capacity fading mechanism and modification methods of high nickel ternary materials in recent years were represented, and a outlook for its future development was prospected.

Keywords: nickel-rich ternary cathode material; phase transformation; capacity fading; modification method; lithium ion battery

锂离子电池因具有高能量密度、高工作电压等优势而被广泛应用于各类电动储能装置。正极材料作为电池中锂的唯一来源，其成本约占整个电池成本的 40%，因此，研发具有高容量、高循环稳定性、高安全性以及低成本的正极材料对锂离子电池的发展至关重要。目前，含锂的过渡金属氧化物作为最常见的锂离子电池正极材料之一，是因为过渡金属元素具有多种价态，能在正极材料脱嵌锂的过程中发生变价而维持材料主体的电荷平衡；另外，过渡金属氧化物相对于锂具有较高的电极电势，可以为

收稿日期：2019–05–28。　修订日期：2019–07–10。
基金项目：国家自然科学基金(21566021，21766017)；甘肃省科技重大专项(17ZD2GC011)；甘肃省高等学校科技成果转化项目(2017D-04)。
第一作者：王 博(1995—)，男，硕士研究生。
通信作者：李世友(1980—)，男，博士，教授。

Received date: 2019–05–28.　**Revised date:** 2019–07–10.
First author: WANG Bo (1995–), male, Master candidate.
E-mail: 1747707241@qq.com
Correspondent author: LI Shiyou (1980–), male, Ph.D., Professor.
E-mail: lishiyoulw@163.com

电池提供高的放电电压和容量。近年来高镍系三元正极材料 $LiMO_2$ (其中 M 通常是 Ni、Co、Mn 或 Al，且 Ni 的摩尔分数在 0.6 以上)因具有较高的能量密度而成为动力型锂离子电池首选的正极材料；高镍三元材料 $LiMO_2$ 可看作是 $LiNiO_2$、$LiCoO_2$ 和 $LiMnO_2$ 形成的固溶体或在 $LiNiO_2$ 基础上掺杂 Co 和 Mn/Al 得到，其属于六方晶系，空间群为 $R3m$，具有 α-$NaFeO_2$ 型层状结构[1]。M 原子均匀地分布在过渡金属层并与周围的 6 个 O 成键，Li 在锂层与周围的 6 个 O 成键，整个层状结构可看作是 M—O 八面体层和 Li—O 八面体层堆叠而成，正是这种层状结构使得材料具有优良的锂离子脱嵌能力。

然而，高镍三元材料在实际应用过程中存在的容量衰减问题使其大规模的商用受到限制，其面临的问题主要有以下方面。首先是充放电过程中的相变，随着各种有害因素在材料充放电过程中逐渐积累，最终导致材料发生由六方相 H1 到单斜相 M、到六方相 H2、再到六方相 H3 的一系列相变，其中 H1 到 M 到 H2 的相变主要对应层状结构到尖晶石结构的转变，是可逆相变，而 H2 到 H3 的相变对应尖晶石结构向岩盐相结构的转变，是不可逆相变，不可逆的相变是造成材料在充放电过程中失活的主要因素，也是引发材料后续产生一系列宏观变化的源头所在。其次是在材料合成时发生容量衰减：1) 高温煅烧过程中，由于锂盐的挥发而造成材料锂缺陷的形成[2]；2) 从 Ni^{2+}到 Ni^{3+}的转变有很大的势垒，所以在合成时其氧化难以完全进行，过多的 Ni^{2+}容易占据锂位而导致阳离子混排[3]；3) 过渡金属元素在过渡金属层分布不均，如 NCM 材料在合成时会出现 Ni、Mn 和 Co 的团簇，在团簇区域的阳离子由于电荷补偿会出现价态降低的现象，进而导致材料局部的晶格畸变[4]。总之，材料在合成过程中面临的问题很难避免，主要影响材料的首次放电容量，但不是材料循环过程中容量衰减的决定性因素，因此当下大量的研究工作主要是针对材料在循环过程中的容量衰减机理以及改性技术。

针对高镍三元正极材料在充放电过程中存在的容量衰减问题，总结了近年来此类材料的研究现状，着重介绍了造成其在充放电过程中容量衰减的原因以及目前主流的改性技术，并展望了高镍三元正极材料今后的发展方向。

1 高镍三元材料容量衰减机理

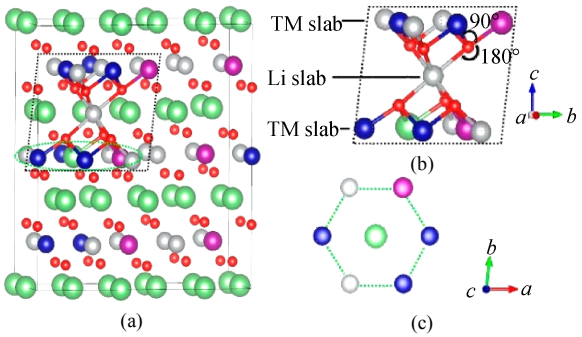
高镍三元正极材料容量衰减的原因实质是材料晶格中原子排布发生重组进而导致的相变，最终造成材料表层以及内部产生非活性物质等一系列变化，这里主要从材料结构和非活性物质的产生两方面简述高镍三元材料在充放电过程中容量衰减的原因。

1.1 材料结构破坏机理

1.1.1 Li^+/Ni^{2+}的反占位缺陷　高镍三元材料充放电时会出现严重的过渡金属离子和 Li^+的反占位缺陷(混排)，其中最主要的是 Ni^{2+}和 Li^+的反占位。如在 $LiNi_{0.8}Co_{0.1}Mn_{0.1}O_2$(NCM811)材料中，$Co^{2+}$、$Mn^{4+}$与 Li^+混排的程度较 Ni^{2+}很小，主要是因为 NCM811 中 Co 和 Mn 的含量相比于 Ni 很少；Ni^{2+}/Li^+混排主要归因于 Ni^{2+}(0.069nm)和 Li^+(0.074nm)相近的离子半径[5]，层状结构的材料脱锂后会产生锂空位层，同时氧层间 O^{2-}—O^{2-}的静电斥力给过渡金属离子迁移至锂空位层提供了驱动力。另外，高镍三元材料中的 Ni 主要以 Ni^{3+}存在，而 Ni^{3+}在热力学上不稳定容易还原为 Ni^{2+}，而 Ni^{2+}在材料中的含量越多越易发生阳离子混排。部分 Ni^{2+}占据锂位使得 Li^+在材料放电时无法嵌入锂层，从而造成材料容量的损失，同时，材料发生由层状结构($R3m$)变为尖晶石结构($Fd3m$)、进而转变为立方岩盐相结构($Fm3m$)的相变，当材料局部的 Li^+空位被 Ni^{2+}全部占据时，材料发生由层状结构到立方岩盐相的不可逆相变，生成类 NiO 惰性相，最终完全失去脱嵌锂的能力[6]。

高镍三元材料无论 NCM 还是 NCA，脱嵌锂过程中材料表层的阳离子混排最严重，这与材料和电解液的界面反应以及材料表层的重度脱锂有关。Wu 等[7]发现 NCM 表面的 NiO 惰性相阻止了电解液与内部材料的接触，能延缓材料进一步由表及里的相变，他们还发现 NCM 材料遇到空气表面就能生成 NiO 相。另外，少量的 Ni^{2+}/Li^+混排不会造成锂离子传输能力的下降，Zhang 等[8]发现在大量过渡金属离子占据锂空位时，锂离子仍然可以在层间的二维扩散通道进行传输。此外，Hideyuki 等[9]认为部分占据锂空位的 Ni^{2+}会起到支撑和稳定锂层的作用，因为当材料深度脱锂时，氧层间的斥力会使锂层间距沿着与层面垂直的方向扩张，此时部分占据锂空位的 Ni^{2+}能抵消氧层间斥力而稳定层状结构；而当大量 Ni^{2+}占据锂空位后，锂层间就会产生大量非活性位点，使锂离子的传输路径变长，造成材料可逆容量的损失。需要说明的是，高镍三元材料中的阳离子混排缺陷不只是在材料充放电过程中形成，有一部分在材料的合成过程中就已经产生，而目前普遍认为影响材料可逆容量的主要是充放电过程中的

出现的阳离子混排。



Green: Li; red: O; silver: Ni; purple: Mn; blue: Co.

图 1　NCM 中 Ni^{2+}/Li^{+}混排时的晶格结构(a)及 Ni^{2+}/Li^{+}混排的原子配位结构(b)

Fig. 1　Structure model for the multilattice of NCM with one pair of Ni/Li exchange (a) and coordination structure unit for the antisite Ni in Li slab (b)[8]

1.1.2　过渡金属元素的迁移和析出　　通常 $LiMO_2$ 型正极材料在充放电过程中都会出现过渡金属元素迁移和析出的现象。过渡金属元素的析出不仅导致材料本身结构的破坏，而且会以氧化物等形式在材料表面沉积[10−11]，参与材料表面的成膜。过渡金属元素的迁移和析出发生在材料的脱锂过程中，对于高镍 NCM 材料 Ni 迁移最为严重，Co 的含量相对于 Ni 很少所以表现不太明显，而以 Mn^{4+}存在 Mn 表现较为稳定；在 NCA 材料中 Co 和 Al 的表现较为稳定，过渡金属的迁移同样以 Ni 为主[12]。高镍三元材料中过渡金属的迁移首先发生在材料表层，在材料脱锂时由于 Ni 较低的扩散势垒会使 Ni 沿着 Li^{+}的扩散通道和 Li^{+}一起脱出，随之在材料表面沉积或进入电解液，造成了材料表层结构中过渡金属元素的流失[13]；另外，Lin 等[14]研究了 NCM811 脱锂时过渡金属层的稳定性，发现随着脱锂程度由表及里的加深，材料二次颗粒从内部到表面出现 Ni 含量递减的浓度梯度，这样材料内部的 Ni 会沿着 Li^{+}的扩散通道向材料表层的方向进行迁移，最终在表面析出，如图 2 所示。Yan 等[15]认为过渡金属的迁移是不可逆过程，一旦过渡金属离子从原来晶格中脱出，将使得材料的可逆容量迅速下降，并产生结构上的缺陷并诱发更严重的阳离子混排以及氧的析出。目前高镍三元材料中关于 Ni 析出的原因主要归结为外加电压下 Ni 沿着 Li^{+}通道的脱出，本质是 Ni—O 的断裂，这可能与材料循环后其结晶度的降低有关，有研究表明高结晶度的 $LiMO_2$ 型正极材料在充放电过程中晶格结构稳定，过渡金属的析出程度很低[16]。

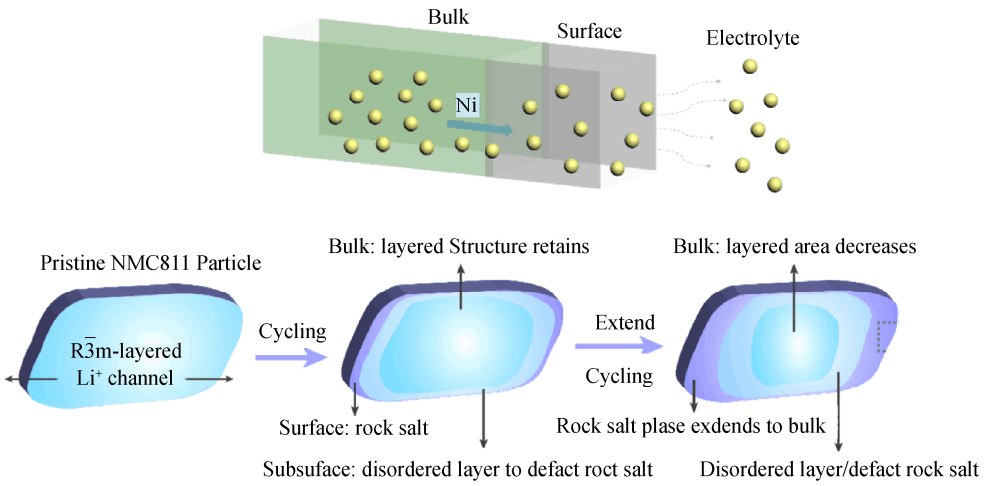
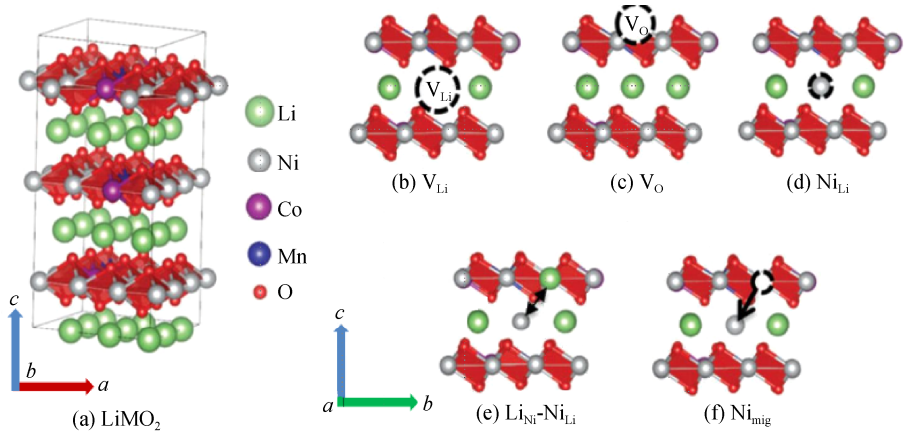


图 2　过渡金属元素从材料颗粒内部析出导致材料相变机理示意图[14]

Fig. 2　Schematic diagram of the mechanism by which transition metal elements precipitate from the interior of the particles leading to the phase transition of the material[14]

1.1.3　氧空位的产生　　高镍三元材料的容量衰减还与氧空位的产生有关。相比低镍三元材料，前者在同样电位下的脱锂深度要大于后者，所以高电位下前者 Ni^{4+}的含量较高，而 Ni^{4+}本身热力学不稳定，容易还原为 Ni^{3+}，深度脱锂状态下 Ni^{4+}向 Ni^{3+}的还原更严重[17]；在高镍三元正极材料中，氧原子的固定束缚主要通过与过渡金属原子的成键实现，当 Ni^{4+}还原为 Ni^{3+}时，为了补偿过渡金属层的电荷平衡，过渡金属层中部分 M-O 就会断裂使得氧从晶格中脱出，从而产生氧空位[18−19]。氧空位的产生也是

材料结构破坏的一种形式，Wandt 等[20]认为充放电过程中材料表层和内部的动力学差异，即脱锂时材料表层的锂率先脱出，形成了由表及里锂离子传输速率减小的梯度，材料在同一脱锂状态下表层的脱锂深度远大于内部，使得表层材料过渡金属层的阳离子还原更加严重，为了保持材料的电中性通常会有氧的析出，此时在材料表层会产生新相(NiO 相)及含氧副产物(Li_2O)等。Eibar 等[21]认为氧的析出不仅与过渡金属的氧化还原有关，还与材料脱锂的深度有关，在充放电过程中材料表层氧的析出最严重。另外，氧的析出可能/与过渡金属的迁移以及阳离子混排有着本质联系，因为从材料的化学构成以及价键理论来看，只有过渡金属层中的阴阳离子保持良好的完整性，才能使材料保持高度有序的层状结构，过渡金属离子一旦发生错位，必然伴随着氧的析出以及局部的相变。



(a) $LiMO_2$, where M = transition metals (Ni, Co, Mn or Al), and the schematic structures for each of the defects, (b) Li vacancies (V_{Li}), (c) oxygen vacancy (V_O), (d) excess Ni (Ni_{Li}), (e) Li/Ni exchange (Li_{Ni} – Ni_{Li}), and (f) Ni migration (Ni_{mig}).

图 3 高镍三元材料层状缺陷结构示意图[18]

Fig. 3 Atomic configurations for the structure[18]

1.2 非活性物质的产生机理

1.2.1 表面膜的生成 充放电过程 Li^+的脱嵌是从正极材料表面开始的，在充放电时材料表面结构很不稳定，这是材料/电解液界面副反应的主要动力因素，这些副反应使材料表面生成了一层类似于负极材料上固体电解质相界面(SEI)的膜(CEI)组分[22]，最终造成界面阻抗增加、材料可逆容量损失。高镍三元正极材料表面膜的具体成分暂时还没有定论，目前一般认为其成分主要是残留碱(Li_2CO_3、LiOH 等)，此外含有 NiO，少量的 LiF、有机锂盐等。残留碱的存在不仅会阻碍 Li^+的传输，而且电子电导率很差，循环过程中呈现惰性不提供容量，并且能与电解液中存在的 HF 反应生成 CO_2 和 LiF 等，造成界面产气现象[23]。另外，材料表面的 NiO 呈现化学惰性，并且对锂离子的传输有阻碍作用；材料表面 NiO 的产生可能与材料表层的相变以及材料内部 Ni 的迁移、氧的析出有关，目前对于其产生的确切机制还没有共识，有待进一步深入研究。表面残留碱产生的路径，目前主流的报道有以下 3 种路径：1) 材料表面的 Li_2O 和空气中的 CO_2、H_2O 反应生成 LiOH 和 Li_2CO_3，如图 4 所示。Cho 等[24]认为在材料前驱体混锂的过程中过量的锂滞留在材料的表面，因锂离子半径较小，极化能力较强，在后续高温煅烧过程中遇氧形成 Li_2O；另外，正极脱锂后与石墨负极之间的电位差很小，与电解液在石墨负极上的还原类似，充放电过程中电解液有可能在正极材料表面也发生还原，与材料表面的残锂反应生成 Li_2O[25]。Tian 等[26]研究表明电解液中的痕量水能与 Li_2O 反应生成 LiOH，进而和体系中的 CO_2 反应生成 Li_2CO_3。2) 充放电过程中电解液分解的碳酸根离子和锂盐分解的 Li^+反应生成 Li_2CO_3，并最终沉积在材料表面。3) 材料中的锂离子直接与电解液的分解物反应生成 Li_2CO_3。需要说明的是，材料在脱锂时 Ni^{3+}会被氧化成 Ni^{4+}，由于材料表层脱锂程度大，所以表层 Ni^{4+}的含量较内部多，由于 Ni^{4+}的强氧化性，使得电解液在材料表面被氧化，由此可见材料表面的 Ni^{4+}是电解液界面反应的催化活性中心；另外，Ni^{4+}的还原通常伴随着氧的析出，活性 Ni^{4+}的来源不仅是材料表层，可能还与材料内部 Ni 的迁移有关。

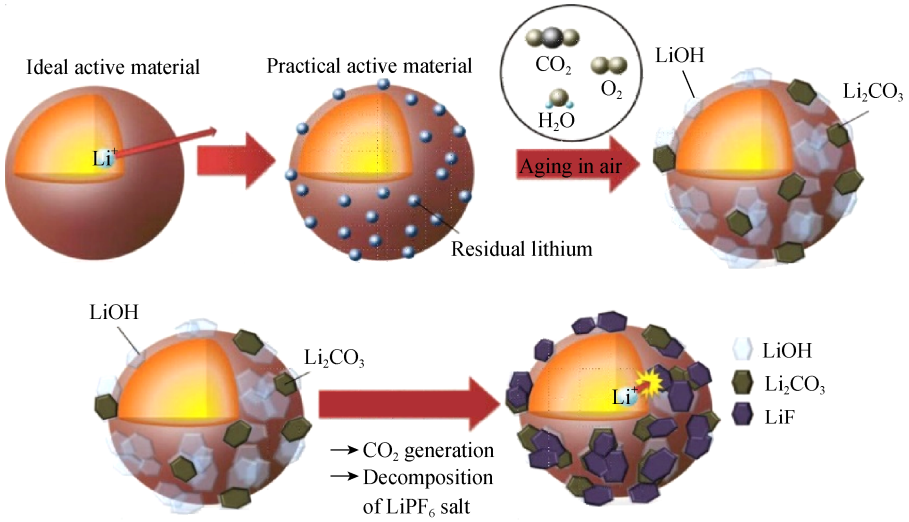
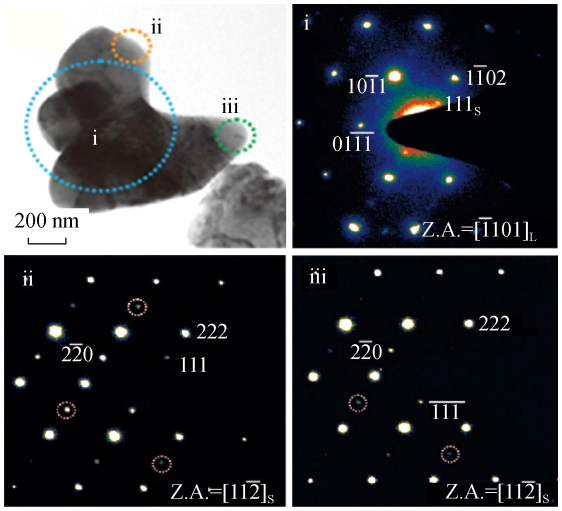


图 4　表面残碱形成示意图[24]

Fig. 4　Schematic diagram of the formation of residual alkaline substances on the surface of the material[24]

目前高镍三元材料在合成过程中无法做到精确控制计量比，导致材料合成后过渡金属元素分布不均，其表面有大量镍的存在而呈碱性，致使其在空气中容易吸收 H_2O 和 CO_2，这就是高镍三元材料储存性能差的主要原因[27]。表层结构的不稳定还表现为充放电时材料表层率先开始的脱嵌锂过程，进而引发材料由表及里的相变，脱嵌锂时材料表层与内部的动力学差异是造成表层结构不稳定的主要因素。材料与电解液的界面反应不可避免，如何提高界面稳定性至关重要，目前有报道[28]提出通过稳定材料表面的膜(CEI)成分来提高界面稳定性，相信高镍三元材料也可以以此为借鉴。

1.2.2　过充导致的失活　　高镍三元材料在经历过充后容量衰减严重。过充时材料锂层处于高度贫锂状态，锂层间距受氧层间的斥力而增大，材料的层状结构变的不稳定，容易引起由层状向岩盐相的不可逆相变[29]。Hwang 等[30]发现 NCA 脱锂达 90%时，做电子衍射发现材料表层区域的晶体结构发生了从六方相 H2 到 H3 的相转变(如图 5 所示)，并在循环后期引发了二次颗粒内部裂纹的产生。Qian 等[31]的研究也证明了深度脱锂后 NCM 表面能产生岩盐相。Wang 等[32]用恒电位间歇滴定技术和原位 XRD 研究层状 $LiNi_{0.6}Co_{0.2}Mn_{0.2}O_2$(NCM622)的结构随充电电压的变化，指出超过 4.3 V 时会出现尖晶石相并向岩盐相开始转变，通过 Fourier(FFT)曲线和 Fourier 逆变换(IFFT)曲线观察到 NCM622 过充时严重的阳离子混排，原位 XRD 分析表明(003)、(018)和(110)的典型单斜晶系衍射峰位置和强度在充放电时均发生了变化；他们根据晶体缺陷的程度将充



(i) layered phase (ii) spinel phase (iii) rock salt phase

图 5　深度充电后的 NCA 明场透射电镜和电子衍射图像[30]

Fig. 5　Bright field TEM and electron diffraction images of overcharged NCA[30]

放电过程分为起始的层状相、充电结束时带缺陷尖晶石相的层状相、放电时带缺陷的层状相和完整尖晶石相、放电结束时的尖晶石相 4 个阶段，在充电电压小于 4.0 V 时晶胞参数 c 呈延伸状态，在高于 4.0 V 时延伸迅速放缓，而晶胞参数 a 在整个充电过程中几乎保持上升趋势，与充电过程相比，放电过程中晶格参数 a 和 c 都是缩小的，在低于 3.6 V 的放电电压下，Ni^{2+}/Li^+混排又开始增加。另外，在高充电电压下锂层中的阳离子混排变的严重，并且诱导形成缺陷尖晶石相，最终使得 Li^+扩散系数急剧下降[33]。需要说明的是，过充本质上是材料的过度脱锂，通常高镍三元材料在

充电 4.3 V 以上时材料的脱锂程度达 70%，如果脱锂程度进一步加深会导致严重的不可逆相变，所以高镍三元材料的充电电压限制在 4.3 V 以内；另外，在正常电压窗口内过充主要表现为材料的“局部过充”，因为在充放电过程中材料不同部位存在动力学差异，如材料颗粒表面成膜的不均匀造成不同部位锂离子传输速率的差异、材料颗粒间导电物质分布不均造成局部电流密度的差异等[30–34]，这些差异能够导致材料颗粒本身以及颗粒间出现局部的过充，即局部的过度脱锂，这在较高倍率充电时表现更为明显；为减缓材料本身的这种动力学差异，今后在材料合成工艺及极片涂布工艺方面的技术改进显得尤为重要。

1.2.3 微裂纹导致的失活 高镍三元材料二次颗粒内部产生的微裂纹是造成材料容量衰减的一个重要原因。目前工业上合成高镍三元材料的方法主要是共沉淀法，其特点是利用纳米级的单晶一次颗粒团聚成多晶二次微米球，组成微米球的一次纳米颗粒在空间取向上呈现无序性，因而在充放电过程中二次颗粒内部晶界处存在各向异性的应力应变，这容易引发颗粒晶界处微裂纹的产生；另外，材料在脱嵌锂的过程中伴随着晶格的伸缩，宏观表现为材料颗粒体积的收缩与膨胀，这也是促使裂纹增生的因素之一，微裂纹不仅会沿着晶界增生，也会向一次颗粒内部扩展，最后导致一次颗粒的破碎与粉化。Ryu 等[35]研究发现 NCM811 在深度脱嵌锂的时会出现明显的体积收缩，循环 100 次后材料二次颗粒内部晶界处和一次颗粒内部均出现裂纹，如图 6 所示。Min 等[36]合成了 $LiNi_{0.91}Co_{0.06}Mn_{0.03}O_2$ 材料，发现随着循环数的增加以及充电深度的加深，裂纹会呈现向内部扩展的趋势。随着裂纹的不断加深以及持续扩展：一方面，材料二次颗粒内部会产生严重的晶间缝隙甚至中间空腔，这使得部分一次颗粒被孤立，晶间缝隙缺少导电基体以及电解质的有效接触，所以被孤立的颗粒在电化学性能上呈现惰性，无法进行有效的脱嵌锂，这造成了材料可逆容量的下降；另一方面，当出现大量的裂纹时，电解液会沿着裂纹渗入材料内部并发生大面积的副反应，使得颗粒内裂纹边界处形成新的界面膜，造成材料阻抗急剧增大，进而严重阻碍锂离子的脱嵌[37]。高镍三元材料内部的微裂纹主要是在长循环以及深度充放电条件下产生的[38]，从动力学角度考虑远不止这两种因素，可能与温度以及材料/电解液的界面反应等有关，还未见此类的报道。

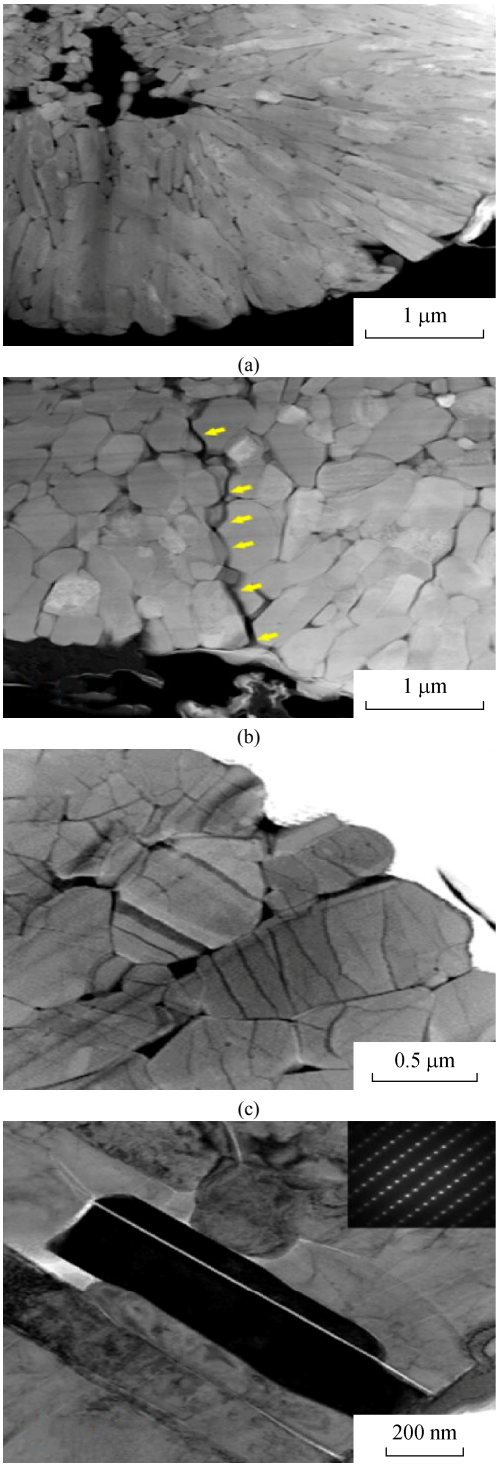


图 6 100 次循环后的断面 NCM811(a, b)暗场和(c, d)明场扫描透射电镜图像[35]

Fig. 6 Dark-field scanning TEM images of the cross-section of discharged (a, b) and bright-field TEM image (c, d) of a fractured primary particle at the surface from the NCM811 cathode after 100 cycles[35]

2 主要改性技术

2.1 元素掺杂

掺杂是为了增强材料中过渡金属层中 M—O 键

的键能，降低材料中阳离子混排程度，提高材料的结构稳定性和电子电导率，抑制材料在循环过程中的相变。目前比较常见的掺杂元素有 Mg、Ti、Zr、F 等，不同价态的离子掺杂主体材料会使材料中过渡金属元素的价态发生变化，随之产生空穴或多余电子而改变能带结构，从而使得材料的电子电导率增大。比如 Mg^{2+}在 NCM 中的掺杂能显著提高材料的电子电导率。此外还有两种元素的共掺杂，如 Mg/F 掺杂，由于 M—F 比 M—O 有较强的键能从而抑制了材料晶格中氧空位的产生以及过渡金属元素的析出，使材料抗电解液腐蚀的能力增强。另外，Xue 等[39]在 NCM622 中掺 Mo 也稳定了晶格结构并抑制了材料的极化，使锂层间距变大进而提高了 Li^+扩散速率，SEM 和 EIS 分析表明长循环后材料颗粒的破碎程度明显减小，在高倍率充放电时的性能有明显改善；Su 等[40]在 NCM811 中掺杂 Mo，发现能促进材料表面生成更稳定的岩盐相层，抑制相变进一步向材料内部转移；Gao 等[41]发现在 NCM811 中掺 Zr 后材料锂层晶格沿着 *c* 轴膨胀，使得锂离子扩散速率显著增大，并且多余的 Zr 在材料颗粒表面形成稳定的锆酸锂层使材料免受电解液的腐蚀。Tao 等[42]合成了掺 B 的具有浓度梯度结构的 NCA 材料，发现掺 B 产生的聚阴离子使材料表面的部分 Ni^{3+}向 Ni^{2+}转变，促使材料表面生成稳定的类 NiO 相惰性层，有效抑制了 CEI 膜的生成；KamalikaL 等[43]发现 NCA 材料掺 Na 后，其金属氧化物层间距的均匀性变得更好，有效抑制了材料脱锂期间层状结构的坍塌和阳离子混排。

2.2　表面包覆

包覆是解决高镍三元材料结构不稳定以及材料/电解质界面副反应等问题的一种有效手段，包覆物一般较材料本身具有更好的稳定性或导电性，也具有一定的离子传输性。由于包覆层物质具有较好的稳定性，包覆层能隔离材料与电解质的直接接触，减小材料/电解质界面副反应以及过渡金属元素的析出；另外，稳定的包覆层能减缓材料在循环中二次颗粒的体积收缩效应，进而抑制微裂纹的产生；导电性好的包覆层能显著降低材料的电荷转移阻抗，提高其电化学性能。近年来比较流行的包覆物有碳单质[3]、金属氧化物、磷酸盐等。Li 等[4]合成了表面包覆 Al_2O_3 的 NCM622 材料，发现能有效阻止电解液对原材料的腐蚀，提高了材料颗粒在长循环中的机械稳定性。Zhu 等[44]合成了 Li_3PO_4 包覆的 NCM811 材料，发现 Li_3PO_4 包覆层能使材料表面的残锂(如 LiOH、Li_2CO_3)显著减少，抑制电解液在材料表面发生的副反应，提高了锂离子在材料表面的传输速率，使材料的倍率性能有明显提升。Ding 等[45]在 NCM622 表面均匀包覆了一层普鲁士蓝，发现包覆后的材料表面生成了稳定的 CEI 膜，进而改善了材料的存储性能。Yan 等[46]用原子沉积法在 $LiNi_{0.76}Co_{0.1}Mn_{0.14}O_2$ 材料表面包覆一层 Li_3PO_4，然后经过退火工艺使 Li_3PO_4 渗入到材料内部晶界处，发现能基本消除材料颗粒在长循环后裂纹的产生。Liu 等[47]发现外层包覆 $BiPO_4$ 的 NCA 能抑制过渡金属元素的溶出，使材料在高电压下的稳定性有很大提升。Chen 等[48]合成了内部掺 Mg 外层包覆 Li_3PO_4 的 NCA，发现 Li/Ni 混排程度明显降低，在高温条件下的循环稳定性以及倍率性能有明显改善。

2.3　材料特殊结构的设计

制备核壳结构以及浓度梯度复合结构材料是高镍三元材料目前主流改性技术的一种。核壳结构的内核是高容量的高镍材料，而外壳是相对稳定的富锰材料。因为在脱嵌锂过程中的相变都是从材料表层开始的，表层结构的稳定性尤为重要，所以核壳结构的高镍三元材料兼得了较高的容量和较好的循环稳定性。高镍三元全浓度梯度结构材料的组成与核壳结构类似，但从内核到外壳的过渡金属离子浓度是渐变的，不存在过渡金属含量突变的分界层，全浓度梯度是梯度材料的最优状态，同样兼得高容量和高稳定性。Tan 等[49]合成了核壳结构的 $Li[(Ni_{0.9}Co_{0.05}Al_{0.05})_{0.6}(Ni_{0.4}Co_{0.2}Mn_{0.4})_{0.4}]O_2$，发现材料的充电平台较常规三元材料有明显上升，并有效抑制了材料脱锂过程中 O 的析出，循环稳定性得到显著改善。Li 等[50]合成了核壳结构的 NCM811，发现在 55 ℃条件下 105 次循环后容量保持率较常规 NCM811 提升近 50%，10 C 倍率下首次放电容量与常规 NCM811 相比几乎没有衰减。Chen 等[33]合成了内核为 NCM811 外壳为 $LiNi_{1/3}Co_{1/3}Mn_{1/3}O_2$ (NCM111)的全浓度梯度材料，发现在高电压下倍率性能优异，长循后材料颗粒内部的裂纹显著减少。Liang 等[51]合成核壳结构的 NCA，发现在 1 C 倍率下循环 500 次后容量保持率较普通 NCA 高出 24%，其分解温度较普通 NCA 提高 10 ℃。Ouyang 等[52]用共沉淀和喷雾热解法合成内核为 NCA 外壳为 NCM111 的核壳复合材料，发现壳层的 NCM111 稳定了表层材料的结构，有效保持了材料在循环起始时 Li^+较好的扩散能力。

3 总结与展望

高镍三元正极材料在充放电过程中存在的阳离子混排、过渡金属元素迁移以及氧的析出，这些影响在循环中逐渐积累能使材料结构发生由层状相到尖晶石相再到岩盐相的转变，进而诱发材料颗粒由表及里的结构破坏，最终导致材料表面的重构以及微裂纹的生成；值得注意的是，材料在循环过程中的过充会进一步加剧材料的失活。目前对高镍三元材料容量衰减的机理解释是基于单一的表征所得出的，缺乏本质上的动力学和热力学依据，还没有形成系统性的理论解释，因此，探究其容量衰减背后的机理仍是高镍三元材料今后的研究重点。另外，虽然元素掺杂、表面包覆以及制备特殊结构的材料等是当下改性高镍三元材料的主流方法，但此类方法缺乏针对性。目前工业上用共沉淀法生产的高镍三元材料，其不稳定性主要集中在材料二次颗粒的表层结构以及内部晶界处，所以有针对性提高材料表层和内部晶界处的界面稳定性很有必要，相信这是未来高镍三元材料改性研究的重点所在。

参考文献:

[1] YOON C S, RYU H H, PARK G T, et al. Extracting maximum capacity from Ni-rich $Li[Ni_{0.95}Co_{0.025}Mn_{0.025}]O_2$ cathode for high-energy-density lithium-ion batteries[J]. J Mater Chem A, 2018, 6(9): 4126–4132.

[2] JIANG Q, GAO Y, PENG J, et al. Effects of polyvinyl alcohol on the electrochemical performance of $LiNi_{0.8}Co_{0.15}Al_{0.05}O_2$ cathode material[J]. J Solid State Electr, 2018, 22(12): 3807–3813.

[3] HOU Q, CAO G, WANG P, et al. Carbon coating nanostructured - $LiNi_{1/3}Co_{1/3}Mn_{1/3}O_2$, cathode material synthesized by chemical vapor deposition method for high performance lithium-ion batteries[J]. J Alloys Compounds, 2018, 30(747): 796–802.

[4] CUI X, AI L, MAO L, et al. Enhanced electrochemical properties of $LiNi_{0.6}Co_{0.2}Mn_{0.2}O_2$ cathode material by the diffusional Al_2O_3 coating layer[J]. Ionics, 2019, 25(2): 411–419.

[5] ZHANG Q Y, SU Y F, CHEN L, et al. Pre-oxidizing the precursors of Nickel-rich cathode materials to regulate their Li^+/Ni^{2+}, cation ordering towards cyclability improvements[J]. J Power Sources, 2018, 396: 734–741.

[6] XIAO Y, LIU T, LIU J, et al. Insight into the origin of Lithium/Nickel ions exchange in layered $Li(Ni_xMn_yCo_z)O_2$, cathode materials[J]. Nano Energy, 2018, 49: 77–85.

[7] WU F, TIAN J, SU Y, et al. Effect of Ni^{2+}content on lithium/nickel disorder for Ni-rich cathode materials[J]. ACS Appl Mater Inter, 2015, 7(14): 7702–7708.

[8] ZHENG J X, TENG G T, XIN C, et al. Role of superexchange interaction on tuning of Ni/Li disordering in layered $Li(Ni_xMn_yCo_z)O_2$[J]. J Phys Chem Lett, 2017, 8(22): 5537–5542.

[9] HIDEYUKI K, TAKETOSHI M, TOSHIYUKI M, et al. Site-selective analysis of nickel substituted Li-Rich layered material: migration and role of transition metal at charging and discharging[J]. J Physi Chem C, 2018, 122(35): 20099–20107.

[10] ZHANG F, GENG T, PENG F, et al. New insights for the abuse tolerance behavior of $LiMn_2O_4$ under high cut-off potential conditions[J]. Chemelectrochem, 2019, 6(3): 731–740.

[11] TAEHOON K, ONO L K, NICOLE F, et al. Transition metal speciation as a degradation mechanism with the formation of solid-electrolyte interphase (SEI) in Ni-rich transition metal oxide cathode[J]. J Mater Chem A, 2018, 6(29): 14449–14463.

[12] NAYAK P K, PENKI T R, MARKOVSKY B, et al. Electrochemical performance of Li and Mn-Rich cathodes in full cells with prelithiated graphite negative electrodes[J]. ACS Energy Lett, 2017, 2(3): 544–548.

[13] DIXXIT M, MARKOVSKY B, SCHIPPER F, et al. Origin of structural degradation during cycling and low thermal stability of Ni-Rich layered transition metal-based electrode materials[J]. J Phys Chem C, 2017, 121(41): 22628–22636.

[14] LIN Q, GUAN W, MENG J, et al. A new insight into continuous performance decay mechanism of Ni-rich layered oxide cathode for high energy lithium ion batteries[J]. Nano Energy, 2018, 54: 313–321.

[15] Yan P, Zheng J, Zhang J G, et al. Atomic resolution structural and chemical imagingrevealing the sequential migration of Ni, Co and Mn upon battery cycling of layered cathode[J]. Nano Lett., 2017, 17(6): 3946–3951.

[16] CUI X, FENG H, XUE Y, et al. Convenient synthesis and electrochemical performance investigation of nano-sized $LiMn_2O_4$[J]. J Mater Sci: Mater Electr, 2017, 28(12): 8529–8536.

[17] ROLAND J, MICHAEL M, FILIPPO M et al. Oxygen elease and its effect on the cycling stability of $LiNi_xMn_yCo_zO_2$ (NMC) cathode materials for Li-Ion batteries[J]. J Electrochem Soc, 2017, 164(7): A1361–A1377.

[18] MIN K, SEO S, SONG Y, et al. A first-principles study of the preventive effects of Al and Mg doping on the degradation in $LiNi_{0.8}Co_{0.1}Mn_{0.1}O_2$ cathode materials[J]. Phys Chem Chem Phys, 2017, 19(3): 1762–1769.

[19] LUO K, ROBERST M, HAO R, et al. Charge-compensation in 3d-transition-metal-oxide intercalation cathodes through the generation of localized electron holes on oxygen[J]. Nat Chem, 2016, 8(7): 684–691.

[20] WANDT J, FREIBERG A T, OGRDNIK A, et al. Singlet oxygen evolution from layered transition metal oxide cathode materials and its implications for lithium-ion batteries[J]. Mater Today, 2018, 21(8): 825–833.

[21] FLORES E, VONRUTI N, NOVAK P, et al. Elucidation of $LixNi_{0.8}Co_{0.15}Al_{0.05}O_2$ redox chemistry by operando raman spectroscopy[J]. Chem Master, 2018, 30(14): 4694–4703.

[22] LI S Y, LIANG Y W, XIE J, et al. Compatibility between lithium difluoro (oxalate) borate-based electrolytes and $Li_{1.2}Mn_{0.54}Ni_{0.13}Co_{0.13}O_2$, cathode for lithium-ion batteries[J]. J Electroanal Chem, 2018, 823: 688–696.

[23] MIN K, SEO S W, CHOI B, et al. Computational screening for design of optimal coating materials to suppress gas evolution in Li-ion battery cathodes[J]. ACS Appl Mater Inter, 2017, 9(21): 17822–17834.

[24] CHO D H, CHANG H, CHO W, et al. Effect of residual lithium compounds on layer Ni-Rich $Li[Ni_{0.7}Mn_{0.3}]O_2$[J]. J Electrochem Soc, 2014, 161(6): A920–A926.

[25] LI C L, WANG P, LI S Y, et al. Active mechanism of the interphase

film-forming process for an electrolyte based on a sulfolane solvent and a chelato-borate complexe[J]. ACS Appl Mater Inter, 2018, 10(30): 25744–25753.

[26] TIAN L Y, LIANG K, WEN X F, et al. Enhanced cycling stability and rate capability of $LiNi_{0.8}Co_{0.15}Al_{0.05}O_2$ cathode material by a facile coating method[J]. J Electroanal Chem, 2018, 812: 22–27.

[27] KWANG J P, BYUNG J C. Requirement of high lithium content in Ni-rich layered oxide material for Li ion batteries[J]. J Alloys Compounds, 2018, 766: 470–476.

[28] ZHAO D N, WANG P, ZHAO Q P, et al. Improvement of interfacial stability for $LiNi_{0.5}Mn_{1.5}O_4$ cathode: insight into the effect and mechanism of additive with special structure[J]. Energy Technol, 2018, 6(12): 2450–2460.

[29] JUNG R, METZGER M, MAGLIA F, et al. Oxygen evolution and its effect on the cycling stability of $LiNi_xMn_yCo_zO_2$ (NMC) cathode materials for Li-Ion batteries [J]. Electrochem Soc, 2017, 164(7): A1361–A1377.

[30] HWANG S, CHANG W, KIM S M, et al. Investigation of changes in the surface structure of $Li_xNi_{0.8}Co_{0.15}Al_{0.05}O_2$ cathode materials induced by the initial charge [J]. J Chem Mater, 2014, 26(2): 1084–1092.

[31] QIAN K, LI Y, HE Y B, et al. Study on the reversible capacity loss of layered oxide cathode during low-temperature operation[J]. J Power Sources, 2017, 342: 24–30.

[32] WANG Q, SHEN C H, SHEN S Y, et al. Origin of structural evolution in capacity degradation for overcharged NMC622 via operando coupled investigation[J]. ACS Appl Mater Inter, 2017, 9(29): 24731–24742.

[33] CHEN X, JIA X, QU Y, et al. High-voltage performance of concentration-gradient $Li[Ni_{0.6}Co_{0.2}Mn_{0.2}]O_2$ layered oxide cathode materials for lithium batteries[J]. New J Chem, 2018, 42(8): 5868–5874.

[34] KOSTECKI R, MCLARNON F. Local-probe studies of degradation of composite $LiNi_{0.8}Co_{0.15}Al_{0.05}O_2$ cathodes in high-power Lithium-ion cells[J].Electrochem Solid St, 2004, 7(10): A380–A383.

[35] RYU H H, PARK K J, CHONG S Y, et al. Capacity fading of Ni-Rich $Li[Ni_xCo_yMn_{1-x-y}]O_2(0.6\leq x\leq 0.95)$ cathodes for high-energy-density lithium-ion batteries: bulk or surface degradation[J]. Chem Mater, 2018, 30(3): 1155–1163.

[36] MIN JUNG C, KO D S, et al. High-performance and industrially feasible Ni-Rich layered cathode materials by integrating coherent Interphase[J]. ACS Appl Mater Inter, 2018, 10(24): 20599–20610.

[37] KIM U H, KUO L, KAGHAZCHI P, et al. Quaternary layered Ni-Rich NCMA cathode for lithium-ion batteries[J]. ACS Energy Lett, 2019, 4(2): 576–582.

[38] SUN H, MANTHIRAM A. Impact of microcrack generation and surface degradation on a Nickel-Rich layered $Li[Ni_{0.9}Co_{0.05}Mn_{0.05}]O_2$ cathode for lithium-ion batteries[J]. Chem Mater, 2017, 29(19): 8486–8493.

[39] XUE L, LI Y, XU B, et al. Effect of Mo doping on the structure and electrochemical performances of $LiNi_{0.6}Co_{0.2}Mn_{0.2}O_2$ cathode material at high cut-off voltage[J]. J Alloys Compounds, 2018, 748: 561–568.

[40] SU Y F, YANG Y Q, CHEN L, et al. Improving the cycling stability of Ni-rich cathode materials by fabricating surface rock salt phase[J]. Electrochim Acta, 2018, 292: 217–226.

[41] GAO S, ZHAN X, CHENG Y T. Structural, electrochemical and Li-ion transport properties of Zr-modified $LiNi_{0.8}Co_{0.1}Mn_{0.2}O_2$ positive electrode materials for Li-ion batteries[J]. J Power Sources, 2019, 410: 45–52.

[42] TAO C, XIANG L, HAO W, et al. The effect of gradient boracic polyanion-doping on structure, morphology, and cycling performance of Ni-rich $LiNi_{0.8}Co_{0.15}Al_{0.05}O_2$ cathode material[J]. J Power Sources, 2018, 374: 1–11.

[43] KAMALIKA G, SWASTIK B, TRIDIP D, et al. Effect of cobalt content on the electrochemical properties and structural stability of NCA type cathode materials[J]. Phys Chem Chem Phys, 2018, 20(35): 22805–22817.

[44] ZHU J, LI Y J, XUE L, et al. Enhanced electrochemical performance of Li_3PO_4 modified Li $[Ni_{0.8}Co_{0.1}Mn_{0.1}]O_2$ cathode material via lithium-reactive coating[J]. J Alloys Compounds, 2019, 773: 112–120.

[45] DING Y, DENG B W, WANG HAO, et al. Improved electrochemical performances of $LiNi_{0.6}Co_{0.2}Mn_{0.2}O_2$ cathode material by reducing lithium residues with the coating of Prussian blue[J]. J Alloys Compounds, 2019, 774: 451–460.

[46] YAN P F, ZHENG J M, LIU J, et al. Tailoring grain boundary structures and chemistry of Ni-rich layered cathodes for enhanced cycle stability of lithium-ion batteries[J]. Nat Energy, 2018, 3(7): 600–605.

[47] LIU W M, GUO H, QIN M L, et al. Effect of voltage range and $BiPO_4$ coating on the electrochemical properties of $LiNi_{0.8}Co_{0.15}Al_{0.05}O_2$[J]. Chemistryselect, 2018, 3(26): 7660–7666.

[48] CHEN T, WANG F, LI X, et al. Dual functional $MgHPO_4$ surface modifier used to repair deteriorated Ni-Rich $LiNi_{0.8}Co_{0.15}Al_{0.05}O_2$ cathode material[J]. Appl Surf Sci, 2019, 465: 863–870.

[49] TAN C, LUO H, DU K, et al. Core-shell structured $Li[(Ni_{0.9}Co_{0.05}Al_{0.05})_{0.6}\ (Ni_{0.4}Co_{0.2}Mn_{0.4})_{0.4}]O_2$ cathode material for high-energy lithium ion batteries[J]. Ionics, 2018, 24(5): 1293–1304.

[50] LI Q, DANG R, CHEN M, et al. A synthesis method for long cycle life lithium-ion cathode material: ni-rich core-shell $LiNi_{0.8}Co_{0.1}Mn_{0.1}O_2$[J]. ACS Appl Mater Inter, 2018, 10(21): 17850–17860.

[51] LIANG M, SUN Y M, SONG D W, et al. Superior electrochemical performance of quasi-concentration-gradient $LiNi_{0.8}Co_{0.15}Al_{0.05}O_2$ cathode material synthesized with multi-shell precursor and new aluminum source[J]. Electrochim Acta, 2019, 300: 426–436.

[52] OUYANG H Y, LI X H, WANG Z X, et al. Improved electrochemical performance of $LiNi_{0.8}Co_{0.15}Al_{0.5}O_2/LiMn_{1/3}Ni_{1/3}Co_{1/3}O_2$ with core-shell structure synthesized by a coprecipitation and spray pyrolysis process[J]. Funct Mater Lett, 2018, 11(4): 1850083.