

低成本无钴高镍正极的挑战与策略

宋晨曦, 沈 洋

(清华大学材料学院, 北京 100084)

摘 要: 高镍正极材料是一类综合性能优越的锂离子电池正极材料, 它不仅可以达到比传统钴酸锂更高的能量密度, 而且成本更低、更加环保, 在动力电池市场具有巨大优势。为了进一步降低储能器件成本来适应与日俱增的能源需求, 开发无钴高镍正极材料成为新的研究焦点。本文从镍酸锂正极的本征性质出发, 论述去钴化的可行性与无钴高镍正极的重点挑战, 总结目前学界已有的实现策略, 最后对无钴高镍正极的发展方向作出展望。

关键词: 无钴; 高镍正极; 锂离子电池; 过渡金属氧化物

中图分类号: O6 文献标志码: A 文章编号: 0454-5648(2023)09-2214-14

网络出版时间: 2023-05-29



Challenges and Strategies for Low Cost Cobalt-Free High-Nickel Cathode Materials

SONG Chenxi, SHEN Yang

(School of Materials Science and Engineering, Tsinghua University, Beijing 100084, China)

Abstract: High-nickel cathode materials are one of the most promising candidates for lithium-ion batteries with superior comprehensive performance. These materials can achieve higher energy density than conventional lithium cobalt oxide, and have lower cost and high environmental benignity. To reduce the cost further to meet the growing energy demand, the development of cobalt-free high-nickel cathode materials becomes one of research challenges. This review discussed the feasibility of cobalt removal and the key challenges for cobalt-free high-nickel cathodes. The modification strategies were summarized based on recent related studies. In addition, the future research direction of cobalt-free high-nickel cathodes was also proposed.

Keywords: cobalt-free; high-nickel cathodes; lithium-ion batteries; transitional metal oxide

随着现代社会对能量需求的增加, 锂离子电池作为一种储能器件, 由于突出的能量密度, 在便携式电子设备与电动汽车市场占据了重要地位。自 Goodenough 第 1 次发表 LiCoO_2 这种层状过渡金属氧化物^[1], 到 1991 年 Sony 公司商业化了第 1 块以 LiCoO_2 为正极材料的锂离子电池, 层状过渡金属氧化物, 尤其是 LiCoO_2 , 成为重要的锂离子电池正极材料。相比于尖晶石结构的 LiMn_2O_4 正极与橄榄石结构的 LiFePO_4 正极, LiMO_2 (M 为过渡金属) 这种

过渡金属氧化物正极材料具有更高的比容量和电压, 高镍 NCM 或 NCA 可以在 3.8 V 以上提供 200 (mA·h)/g 以上的比容量^[2]。因此, 对于动力电池, 高镍层状正极材料的开发至关重要。

正极材料不但很大程度上决定了电池的能量密度, 还占到了电池近一半的成本^[3], 它的成本和原材料息息相关, 相比于镍、锰、铝等元素, 钴的产量低、价格昂贵。全球的钴产量大约只有 17 万吨, 而镍有 270 万吨^[3]。钴一般是镍矿或铜矿开采时的

收稿日期: 2023-04-19。 修订日期: 2023-05-01。

基金项目: 国家自然科学基金(52027817)。

第一作者: 宋晨曦(1998—), 女, 博士研究生。

通信作者: 沈 洋(1980—), 男, 博士, 教授。

Received date: 2023-04-19. Revised date: 2023-05-01.

First author: SONG Chenxi (1998—), female, Ph.D., candidate.

E-mail: scx20@mails.tsinghua.edu.cn

Correspondent author: SHEN Yang (1980—), male, Ph.D., Professor.

E-mail: shyang_msc@tsinghua.edu.cn

副产物, 相对含量低, 开采成本高, 而且钴本身毒性大, 在循环回收上也需要消耗一定的成本。随着锂离子电池市场的成倍扩张, 对钴的需求量日益增加, 钴的价格飞速提高, 2022 年达到了 50 \$/kg^[3]。因此, 降低正极材料中钴含量, 开发低成本的无钴高镍正极材料是锂离子电池发展的重要方向。对比 LiCoO₂ 正极, NCM111, NCM622, NCM811 以及无钴高镍正极的能量密度与价格(图 1), 无钴高镍正极在成本和电池性能上都具有显著的优势。包括宁德时代、特斯拉在内的国内外主流的动力电池生产研究的相关企业都把电池低钴化以及无钴化作为下一代动力电池的研发方向之一。

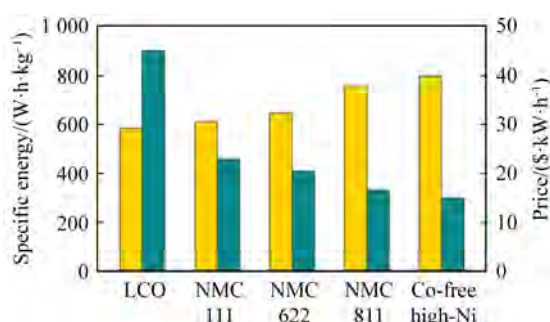


图 1 LiCoO₂, NCM111, NCM622, NCM811 与无钴高镍正极能量密度与价格对比^[3]

Fig. 1 A comparison of specific energy and cost per energy of LCO, NMC111, NMC622, NMC811, and Co-free high-Ni layered oxides^[3]

无钴高镍正极的开发也意味着人们重新把关注点聚焦在 LiNiO₂ 这种材料中。本文从 LiNiO₂ 本征性质出发, 探究无钴高镍正极面临的挑战, 通过分析钴在 NCM 正极中的作用, 总结学界对钴必要性的质疑, 简述无钴高镍正极已有的实现策略, 并展望无钴高镍正极的发展趋势。

1 LiNiO₂ 正极的性质

工作电压和容量是衡量电池能量密度的 2 个要素。对于正极材料, 电压和中心变价的过渡金属离子的氧化还原电位密不可分, 更本质来说是外层电子的能带结构。高比容量正极则需要足够多的储锂位点与顺畅的锂离子脱嵌路径来完成电极反应^[4]。LiCoO₂ 正极具有 $R\bar{3}m$ 空间群构型, 氧采取立方密堆积排列, Li⁺ 和 Co³⁺ 分别位于 3a 和 3b 氧八面体空位中(图 2)。在电化学反应过程中, Li⁺ 从 <CoO₂> 层中可逆地脱出嵌入, 同时 Co 作为氧化还原中心发生电子的得失。

Ni 和 Co 元素周期表中位置紧邻, 同属于 3d 族

过渡金属元素。LiNiO₂ 具有和 LiCoO₂ 一样的 α -NaFeO₂ 型的层状结构(图 2a)。相比之下, Ni^{3+/4+} 的 3d 能带位置高于 Co^{3+/4+}, 氧化还原电位更低, 与 O²⁻ 的 2p 能带的重叠更小(图 2b), 在充电时, 更易失去电子发生氧化反应, 同时避免不可逆的阴离子参与过程, 实现更高的锂离子利用率^[5]。同样是在 4.3 V 的截止电压下, LiNiO₂ 可以放出大约 250 (mA·h)/g 的比容量, 而 LiCoO₂ 只能放出 150 (mA·h)/g 的比容量^[6]。同时, 相对更丰富的镍自然资源, 也使得 LiNiO₂ 正极在制造高能量密度储能器件方面具有更大的优势和潜力。

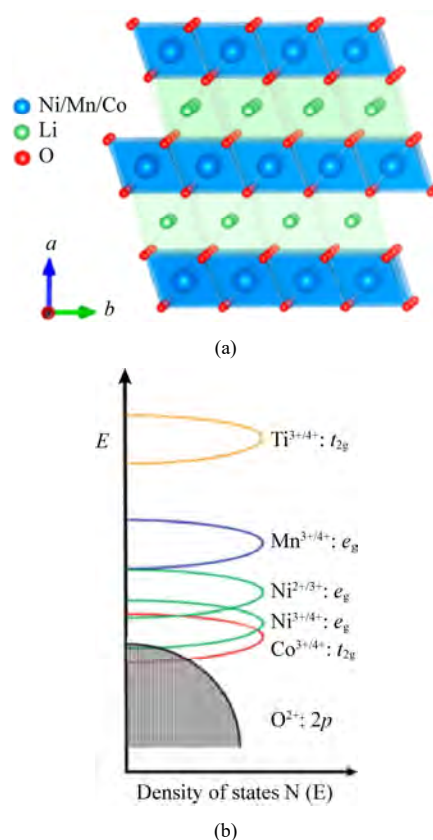


图 2 (a) 层状过渡金属氧化物结构图; (b) 相对 O²⁻ 2p 的 Co, Ni, Mn 和 Ti 的氧化还原对能带示意图^[3, 6]

Fig. 2 (a) Crystal structures of layered oxide LiNi_xMn_yCo_zO₂; (b) Schematic energy diagram showing the positions of the various redox couples relative to the top of the O²⁻ 2p band^[3, 6]

然而, 由于本身稳定性差, LiNiO₂ 用作正极材料时表现出了很多问题, 对实际应用造成阻碍。

Material Project 数据库记录了计算模拟得到的各相生成能, 表明 $R\bar{3}m$ 相的 LiNiO₂ 并非是热力学最稳定的结构(图 3a)。在计算得到的 Li—Ni—O 相图中存在一系列亚稳态结构^[7-8], 也表明 LiNiO₂ 倾向于形成非化学计量比的 Li_{1-x}Ni_{1+x}O₂, 其中: x 为占据

Li 层的 Ni^{2+} 比例(图 3b)。

这样的晶格缺陷对电化学循环性能造成不良的影响。Li 层中的 Ni^{2+} 在氧化过程中变成半径更小的 Ni^{3+} ，使 Li 层收缩，限制 Li^+ 的迁移。正极材料合成过程中， Ni^{3+} 在高温下容易分解为 Ni^{4+} 和 Ni^{2+} ；锂源的挥发也会造成锂缺失，促使 Ni^{2+} 的生成，造

成晶格缺陷。研究人员采取了一些手段来得到理想的层状结构，譬如在固相烧结过程中构建氧气氛围以充分氧化前驱体中的 Ni^{2+} [9]，加入 1%~4% 的过量 Li 源来抵消锂源挥发的影响 [10]。然而，即便将合成条件控制极为精细，也会有至少 1%~2% 的 Ni^{2+} 留在 Li 层中 [10]。

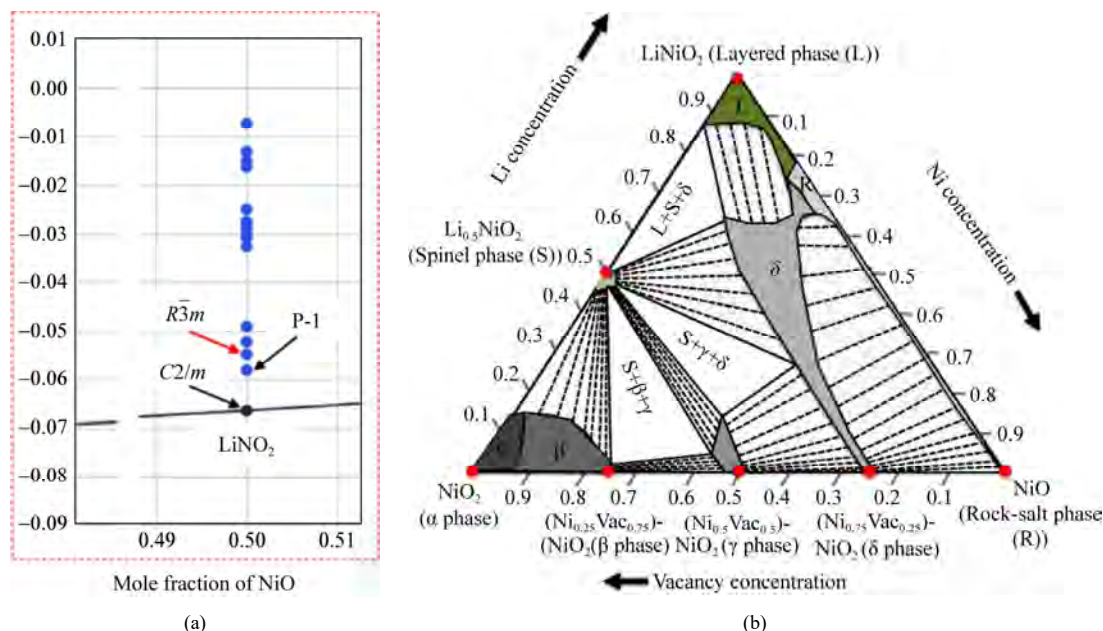


图 3 (a)计算得到不同 LiNiO_2 相的生成能; (b)计算得到 600K 下(Li-Ni-空位)O 相图 [6, 8]

Fig. 3 Formation energy of various phases of LiNiO_2 ; (b) (Li-Ni-vacancy)O phase diagram calculated at 600 K, stoichiometric compositions associated with the stable phases are indicated with red spheres [6, 8]

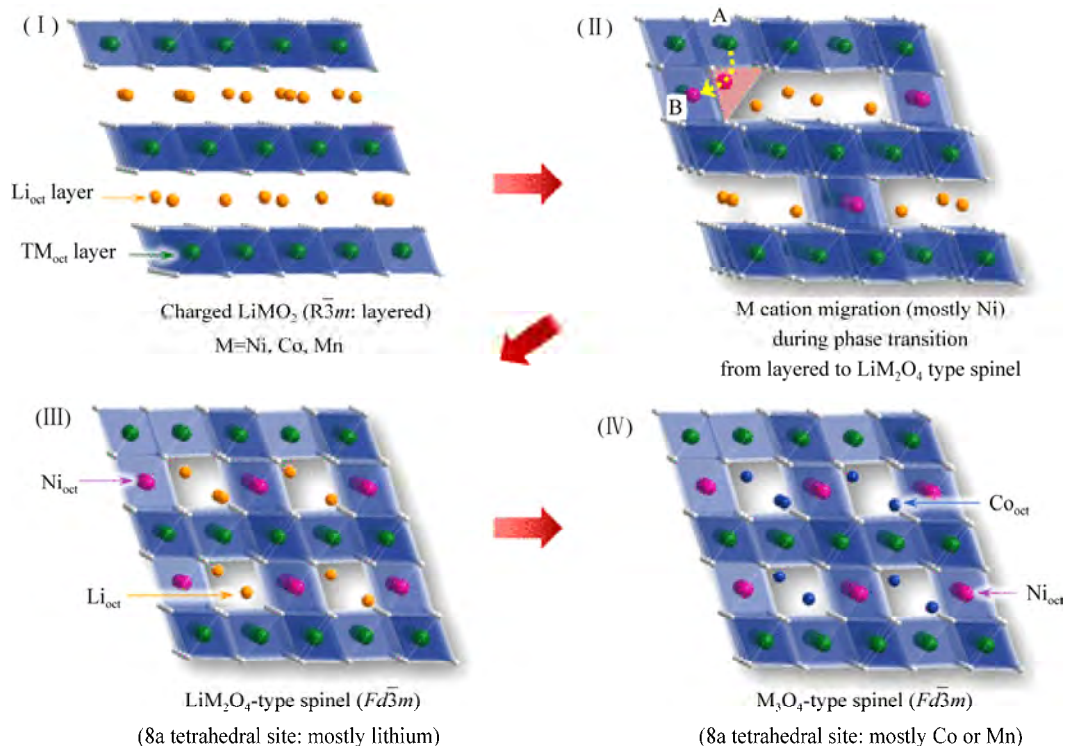
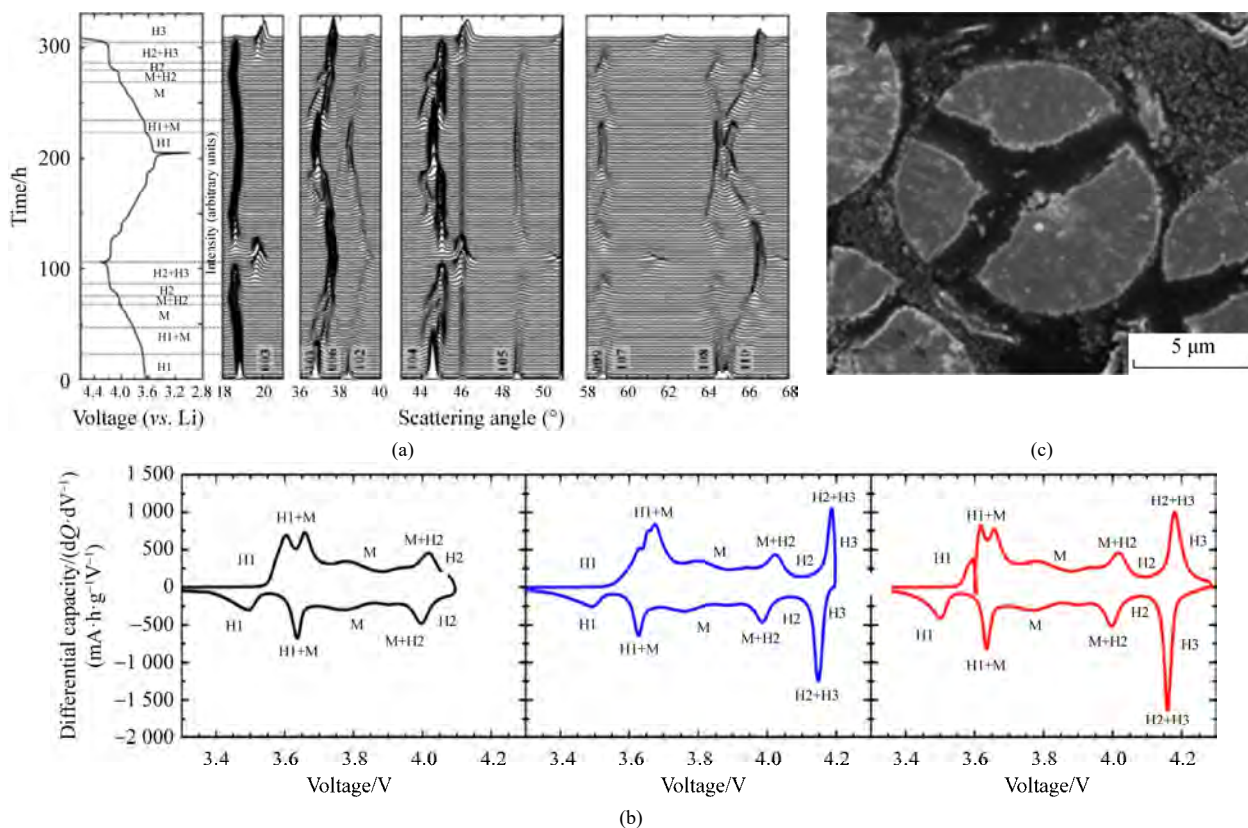
发生脱锂后，不同充电程度的 $\text{Li}_{1-x}\text{NiO}_2$ 也表现出较低的热稳定性。当锂空位增加或温度升高，过渡金属离子从原有的八面体位点迁移到 Li 层中的八面体位点的趋势增加，引发层状的 LiNiO_2 向类尖晶石相($Fd\bar{3}m$)或岩盐相($Fm\bar{3}m$)转变，伴随着 O 的释放(图 4) [11]。为了平衡电荷，Ni 发生还原。氧化后的晶格氧很容易与电解液反应，引发一系列的电池内部的副反应以及热失控。Ceder 等 [8] 针对层状、尖晶石和岩盐相的过渡金属氧化物模型进行计算，指出 LiNiO_2 容易转变为类尖晶石相的结构。通过时间分辨 X 射线衍射技术(TR-XRD)与质谱分析，相对于 Ni 形成的 LiM_2O_4 型结构，Co 形成的 Co_3O_4 尖晶石相氧成分比例更高，结构也更加稳定 [11]。 LiM_2O_4 型尖晶石结构在 350 °C 时会转化为岩盐相 NiO，而 Co_3O_4 到 500 °C 也不会转化为 CoO。这也可以解释为什么 NCM 系列正极中镍含量越高材料的稳定性越差。

除了发生层状结构退化这种不可逆相变外， LiNiO_2 正极的脱锂过程并非完全的固溶反应，会发生一系列的相转变。 $\text{Li}_{1-x}\text{NiO}_2$ 会逐步从六方相

$\text{H1}(x=0\sim0.25)$ 转变为单斜相 $\text{M}(x=0.25\sim0.55)$ ，到六方相 $\text{H2}(x=0.55\sim0.75)$ ，再到六方相 $\text{H3}(x=0.75\sim1.00)$ 。从原位的 XRD 测试和电池循环的微分电容电压曲线都可以看到非常明显的相变过程，在 4.1 V(vs. Li/Li^+) 以上发生的 H2 到 H3 相转变过程伴随着剧烈的 c 轴晶格收缩 [12]，相对体积变化大约在 4~5% [13-14] (图 5a 和图 5b)。这样晶体常数变化引发正极颗粒内部的应力变化，在电池循环中发生积累，最终导致活性物质颗粒产生晶内或晶间的裂纹 [15] (图 5c)。电解液与这些新产生的表面发生副反应，进一步降低电池的循环性能。

2 无钴高镍正极的可行性与挑战

为了弥补 LiNiO_2 电化学性能的缺陷，在对其他元素进行筛选后，Mn、Co、Al 被用来添加进 LiNiO_2 提高结构稳定性和热稳定性，衍生出目前市场常见的 NCM 和 NCA 正极。它们的化学式分别为 $\text{LiNi}_x\text{Mn}_y\text{Co}_z\text{O}_2$ 和 $\text{LiNi}_x\text{Co}_y\text{Al}_z\text{O}_2(x+y+z=1)$ ，Ni 被部分取代后氧化物依然保持原有的层状结构。

图 4 在充电态的 NCM 正极热分解过程中相变和可能的过渡金属迁移路径示意图^[11]Fig. 4 Schematic illustration of phase transition and the possible TM cation migration path in the charged NCM cathode materials during thermal decomposition^[11]图 5 (a) LiNiO_2 正极循环的原位 XRD 结果; (b) 4.1 V, 4.2 V, 4.3 V 截止电压下的 dQ/dV 曲线; (c) LiNiO_2 正极在首圈充电后的横断面 SEM 照片^[12, 15]Fig. 5 (a) Diffraction patterns from the in-situ XRD experiment; (b) dQ/dV curves at upper cutoff voltages of 4.1, 4.2, and 4.3 V; (c) Cross-sectional SEM images of the initial charge-ended LiNiO_2 cathode^[12, 15]

3 种金属离子在结构中协同作用, 达成能量密度和稳定性的平衡, 使 NCM 系列正极材料表现出了优异的综合性质。由于能带位置关系, NCM 正极合成时, Mn 表现为 Mn^{4+} , Ni^{3+} 部分转化为更稳定的 Ni^{2+} 。 Mn^{4+} 由于不参与充放电的氧化还原过程, 起到了稳定层状结构的作用。在化学稳定性和结构稳定性上, Mn 和 Co 的表现恰好相反。 $\text{Mn}^{3+/4+}$ 的能带位于 O^{2-} 的 2p 能带上方, 不易在充电阶段引起 O 的释放与后续的结构相变, 化学稳定性好。从晶体场理论出发, Mn 的八面体位点稳定能(OSSE)更小, 更倾向于借助一个相邻的四面体位点, 从过渡金属层的八面体位点迁移到锂离子层的八面体位点, 造成层状结构向尖晶石相转变。而 Co 的 OSSE 更大, 使得层状结构不易改变, 结构稳定性好^[5]。 $\text{Ni}^{3+/4+}$ 的能带位于两者之间, 在性质上更加中立, 是容量的主要贡献者。NCM 和 NCA 材料促进了镍基正极材料的产业化, 传统观念认为 Co 在高镍正极中的作用不可或缺。

为了实现更高的能量密度来满足市场需要, 研究人员将 NCM 正极材料中的 Ni 比例逐步提高。当 Ni 含量达到 90% 以上时, 放电比容量可以达到 210 mAh/g 以上, 能量密度也可以达到 740 (W·h)/kg 以上^[16]。但这同时表明 Co 和 Mn 含量的降低, LiNiO_2 本征的不稳定问题也更加明显。

即使 NCM 的研究结果和经验已经积累了很多, NCM811 的商业化应用也较为成熟, 但在 Ni 含量高达 90% 的层状氧化物正极体系中, 研究者对 Co 的

必要性提出了疑问。2019 年, Dahn 等^[17]合成了 95% Ni 含量的高镍正极材料, 添加了 5% 的 Al、Co、Mn、Mg 作为掺杂元素进行性能对比。对比 dQ/dV 曲线的 4 个峰发现, 添加了 5% 的 Co 的正极材料无法抑制材料从 H2 到 H3 的相变, 而添加的 5% 的 Al、Mn、Mg 元素对相变的抑制效果显著。因此提出, 高达 95% 的 Ni 含量的正极材料中, Co 的添加并不能抑制不可逆相变。进一步, 原位的 XRD 测试对 4 种材料的充放电过程的特征峰进行了表征与对比, 确认了 Co 的添加不能抑制正极材料循环中的相变(图 6)。表明与传统观念不同, 高镍材料中的 Co 元素或许不是必需的。

Sun 等^[18]直接对比了 $\text{LiNi}_{0.9}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_2$ (NM90)、 $\text{LiNi}_{0.9}\text{Co}_{0.1}\text{O}_2$ (NC90) 和 $\text{LiNi}_{0.9}\text{Co}_{0.05}\text{Mn}_{0.05}\text{O}_2$ (NCM90) 等 3 种材料。他们发现 NM90 的循环稳定性比 NCM90 更好。NM90 正极的 Li/Ni 混排比例为 3.35%, 高于 NC90 和 NCM90, 与其 Ni^{2+} 含量相对高有关。改变不同截止电压(4.3 V 和 4.4 V)和不同温度(30 °C 和 60 °C)进行了电池循环。在 4.3 V 电压下, NM90 正极的初始容量存在微小的劣势, 但 0.5 C 下 100 圈的循环稳定性高达 93%, 高于 NC90 正极的 80% 和 NCM90 正极的 86%。当截止电压提高到 4.4 V, 3 种材料不但在初始比容量上区别不大, 100 圈循环后, NM90 仍有更为突出的 88% 的保持率。CV 测试的 H2–H3 相变的电流峰变化和原位 XRD 谱都印证 NM90 在循环中表现出更好的结构稳定性和变化可逆性, 解释了长循环中的优异性能。随着

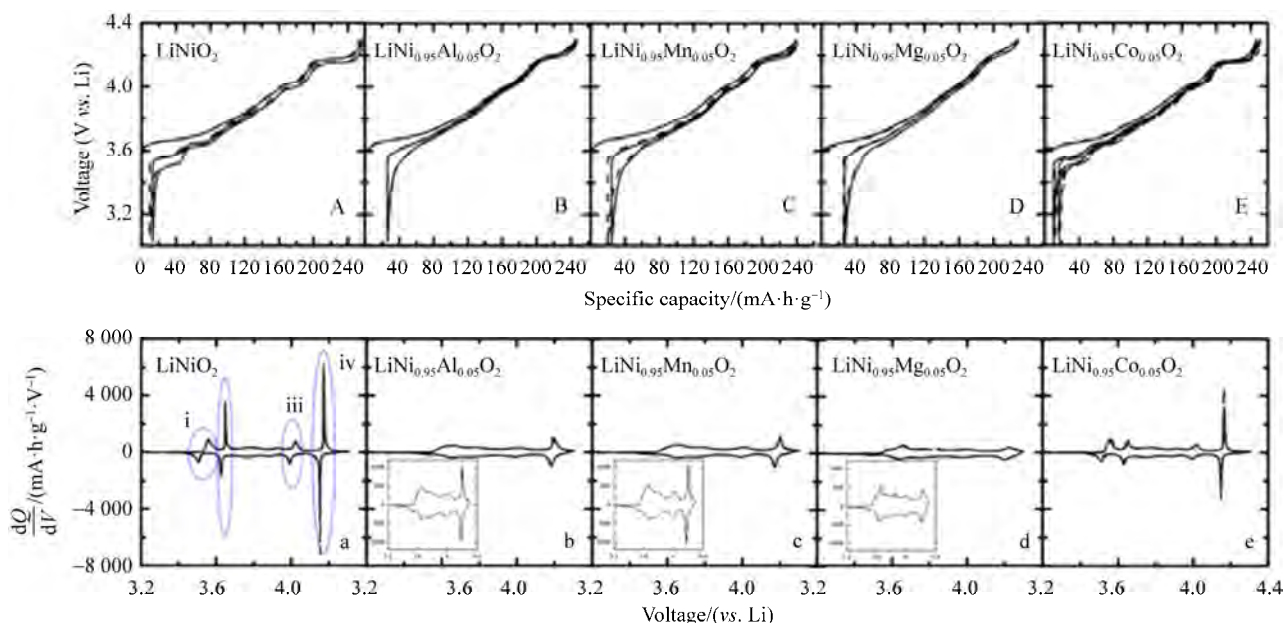


图 6 LiNiO_2 , $\text{LiNi}_{0.95}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$, $\text{LiNi}_{0.95}\text{Mn}_{0.05}\text{O}_2$, $\text{LiNi}_{0.95}\text{Mg}_{0.05}\text{O}_2$ 和 $\text{LiNi}_{0.95}\text{Co}_{0.05}\text{O}_2$ 的电压曲线和 dQ/dV 曲线^[17]

Fig. 6 Cell voltage curves and dQ/dV of LiNiO_2 , $\text{LiNi}_{0.95}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$, $\text{LiNi}_{0.95}\text{Mn}_{0.05}\text{O}_2$, $\text{LiNi}_{0.95}\text{Mg}_{0.05}\text{O}_2$, and $\text{LiNi}_{0.95}\text{Co}_{0.05}\text{O}_2$ ^[17]

循环次数的增加, NM90 中 H2-H3 峰的变化更小, 各向异性的晶格变化引起的应力更小, 微裂纹的形成被抑制, 使循环稳定性得到了提高。在 30 °C 时, 没有钴来稳定层状结构, NM90 的倍率性能略低, 但在 60 °C 与对照组区别不大。这项工作对 $\text{LiNi}_{0.9}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_2$ 体系的性质进行了深入的研究, 提出了无钴高镍正极开发的新观点和新发现。

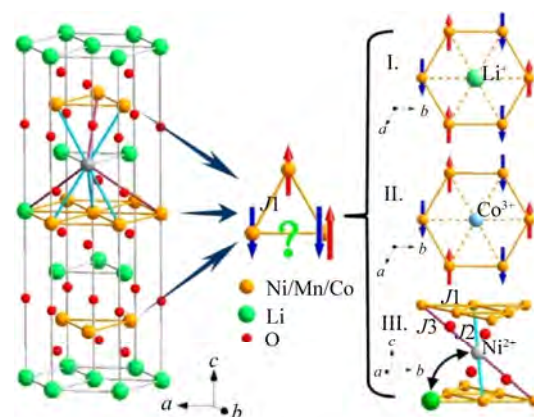
基于上述工作, 研究人员重新注意高镍正极体系中元素的相互作用, 也为无钴高镍正极的开发提供了可行性依据, 打开了新的思路。

Li/Ni 混排和 H2-H3 相变是高镍正极循环可逆性的 2 个关键挑战。由于理想层状 LiNiO_2 的结构不稳定, Li/Ni 混排是高镍层状氧化物正极材料最常见的一种结构缺陷, 阻碍锂离子的迁移, 降低倍率性能。由于 Li^+ 和 Ni^{2+} 半径相近, 空间位阻效应促成了这种阳离子混排缺陷。 Ni^{2+} 从过渡金属层的八面体位点迁移到锂层的八面体位点能量最低的迁移路径需要经过相邻的四面体位点。计算结果显示, Ni 在镍基正极的迁移路径的能垒比 Co 在 $\text{Li}_{0.5}\text{CoO}_2$ 中更低, 锂空位和氧空位都会降低此能垒, 提高迁移趋势^[19], Ni^{2+} 的迁移动力学性质也促进了 Li/Ni 混排。

实验证明 Co 的添加可以用于减轻 Li/Ni 混排的比例, 维持理想的层状结构^[20]。从磁学角度解释, 层状氧化物 LiMO_2 中金属离子由于带有未成对电子, 层之间 M-O-M 存在 180° 的磁超交换作用, Ni^{2+} 进入 Li 层的混排可以生成 $\text{Ni}^{3+}\text{-O-Ni}^{2+}$, 使得体系能量下降。而无未成对电子的 Co^{3+} 进入过渡金属层取代 Ni^{3+} 后, 这种超交换作用被减轻, 进而减轻混排。此外, LiNiO_2 中过渡金属层内形成的三角格子结构会由于 Ni^{2+} 和 Ni^{3+} 的自旋状态产生磁阻挫, 用无自旋的离子取代 Ni 后可以缓解这种阻挫, 进而稳定结构(图 7)。用同样没有未成对电子的 Mg^{2+} 、 Al^{3+} 代替掺杂入高镍正极, 也观察到了混排程度的降低^[21]。这也为钴的可替代性提供了论据。

也有研究工作表明, 正极材料中 Li/Ni 混排的现象对于电池循环并不是百害而无一利的。Pan 等^[22]发现 NCM622 正极的循环性能表现不如 $\text{LiNi}_{0.6}\text{Mn}_{0.4}\text{O}_2$ 。通过结构表征, 富钴的正极材料中 Li/Ni 混排被抑制, 但在循环时结构会剧烈变化, 并且激发阴离子的氧化还原, 造成层状结构向尖晶石和岩盐相转变。即使在循环前 50 圈左右, 电池的比容量超过了贫钴样品组, 但发生的剧烈容量衰减使得它的循环稳定性并没有优势。无钴的 $\text{LiNi}_{0.6}\text{Mn}_{0.4}\text{O}_2$ 样品中的 Li/Ni 混排起到了支撑作用,

进而抑制了裂纹和相变的发生。因此提出, 一定比例(3%~7%)的 Li/Ni 混排或许是有利于镍基正极的循环稳定性的。



J1 denotes the intraplane superexchange interaction, and J2 and J3 denote the interplane superexchange interactions.

图 7 Li/Ni 混排影响材料内部磁矩的示意图^[21]

Fig. 7 Illustration of a pair of Ni/Li exchange and arrangement of magnetic moments in TM layer of triangular lattice^[21]

除了 Li/Ni 混排外, 高脱锂状态下的高镍正极 $\text{Li}_{1-x}\text{TMO}_2$ 稳定性差, 无法保持原有的结构。正如前文所述, 它会依次经历 H1-M-H2-H3 的相变。其中 H2-H3 相变被认为是导致正极材料循环稳定性差的重要原因之一。在体相掺杂元素可以直接削减相变。Yang 等^[23]在 NCM 中掺入 Al, 观察到 4.3V 截止电压下, 循环 50 圈后 CV 图中标志 H2-H3 相变的电流峰变化很小, 配合原位 XRD 测试结果说明循环过程中结构相变的可逆性很高, 增加循环稳定性。Guo 等^[24]发现, 同样是 4.8 V 的截止电压下, $\text{Ni}_{0.85}\text{CM}$ 正极在 4.6~4.8 V 区间出现了 H3a/H3b 相, LiCoO_2 正极材料中观察到了 O3/O1 相, 而 $\text{Ni}_{0.85}\text{CMA}$ 依然可以保持 O3 结构, 发生的是固溶脱锂, H2-H3 相转变被抑制。除了这种直接干预相变过程的手段外, 也有研究对颗粒形貌进行调控, 从而消化这种相变对材料性能的影响。Sun 等^[25]在高镍正极中掺杂 W 细化了一次颗粒, 虽然 XRD 表明 H2-H3 相的转变依然发生, 但是在 CV 测试中, H2-H3 电流峰下降, 表明相变对电池循环反应的影响被削减了。

针对影响高镍正极稳定性的重点现象进行调控, 基于 Co 的作用机理研究来寻找可以代替 Co 的方法策略, 是开发无钴高镍正极的大致思路。得益于先前积累的对高镍正极化学性质与循环失效的研究, 正极材料去钴化的可行性得以大大提高。

3 实现策略

3.1 掺杂或元素取代

实现无钴高镍正极的一个思路是利用其他元素取代 Co。虽然从 LiNiO_2 正极提出开始, 元素掺杂取代的研究工作层出不穷, 但随着制备与表征技术手段的成熟, 以及对 LiNiO_2 本征性质研究的深入, 高镍含量的正极体系也有很多新发现。

Manthiram 等^[26]在 LiNiO_2 正极中添加 5% 的 Mn 和 6% 的 Al 后得到无钴高镍正极 $\text{LiNi}_{0.883}\text{Mn}_{0.056}\text{Al}_{0.06}\text{O}_2$ (NMA89), 表现出了出色的循环稳定性。4.2 V 截止电压下, NMA89 正极构成的全电池 1 C 循环 1 000 圈后仍有 80% 左右的容量保持率, 且与其他含 Co 的正极(如 $\text{LiNi}_{0.883}\text{Co}_{0.053}\text{Al}_{0.064}\text{O}_2$, 记为 NCA89)相比更有优势。对充电后的正极样品进行 DSC 测试, NMA89 也表现出更好的热稳定性。针对 NMA89 体系, Manthiram 等^[27]进行了更深入的研究。 $\text{LiNi}_{0.89}\text{Mn}_{0.055}\text{Co}_{0.055}\text{O}_2$ (NCM89)和 NCA89 正极在循环后颗粒破碎, 活性物质流失, 表面积变大, 加剧了阻抗和极化的增加, 降低了循环稳定性。 $\text{LiNi}_{0.89}\text{Mn}_{0.044}\text{Co}_{0.042}\text{Al}_{0.013}\text{Mg}_{0.011}\text{O}_2$ (NMCAM89) 和 NMA89 都保持了正极颗粒的球状。这说明, 在极高镍含量的体系下, 经过合理的元素取代后无钴正极仍能维持良好的电化学性能, 这对无钴高镍正极开发的可行性奠定了基础。

Lin 等^[28]制备的添加 2% Mn 和 2% Mg 的无钴正极在 2.5~4.4 V 电压 0.1 C 的倍率下放电比容量达到 216 (mA·h)/g, 在 C/3 下循环 350 圈保持了 80% 的比容量, 2 C 下循环 500 圈保持了 67% 的比容量。 Mg^{2+} 倾向于进入 Li 层中, Mn^{4+} 倾向于进入 Ni 层中, 这种共掺杂实现了不同位点的修饰。然而, X 射线吸收谱结果发现在初始循环中就会发生正极颗粒表面晶格氧缺失、镍的不可逆还原和过渡金属离子的溶解, 正极表面发生 Ni 还原的区域会在后续循环中积累到 50 nm 的厚度, 最终造成电化学性能的退化。

Fe 也是一种资源丰富、成本低的过渡金属元素。Belharouak 等^[29]构建了 Fe 和 Al 共掺 LiNiO_2 的体系, Ni 含量为 80%, Fe 和 Al 的比例分别为 1:3、1:1 和 3:1。0.05 C 倍率下循环, NFA 体系都达到 200 (mA·h)/g 以上的比容量。4.5 V 的截止电压下, NFA 体系和 NCA 在 C/3 倍率下循环对比, $\text{LiNi}_{0.8}\text{Al}_{0.15}\text{Fe}_{0.05}\text{O}_2$ 表现出最高的循环稳定性, 100 圈后容量保持率约为 80%, 在 CV 循环测试中电流峰的变化也最小, 循环可逆性最好。原位的

Mössbauer 谱测试表明有一半的 Fe^{3+} 会参与氧化还原反应, 可逆地转换为 Fe^{4+} 。通过共沉淀法成功制备了 10 微米的球形 $\text{LiNi}_{0.85}\text{Fe}_{0.052}\text{Al}_{0.091}\text{O}_2$ 正极 2 次颗粒^[30], 验证了 NFA 体系的产业可行性。

Al^{3+} 、 Mg^{2+} 、 Mn^{4+} 等元素的添加可以提高 LiNiO_2 的稳定性^[17], 它们进入体相, 直接调控 LiNiO_2 的层状结构。另外, 一些固溶度有限的离子, 如 Ti^{4+} 、 Zr^{4+} 、 W^{5+} , 会倾向于富集在表面^[31–33], 起到与表面包覆类似的作用。2 种类型的离子共掺杂可以同时颗粒内部和表面进行调控。

添加了 2% Ti 和 2% Mg 的 LiNiO_2 正极颗粒 (Mg/Ti- LiNiO_2) 在 TEM 条件下观察到 Ti 从表面到体相的梯度分布, 表面会出现 Ti 的富集, 而 Mg 会均匀分布在颗粒中^[34](图 8a)。电池在 2.5~4.4 V 以 0.1 C 倍率循环实现了 208 mAh/g 的比容量, 1C 循环 300 圈后仍保持了 85% 的容量(图 8b)。同时, 它

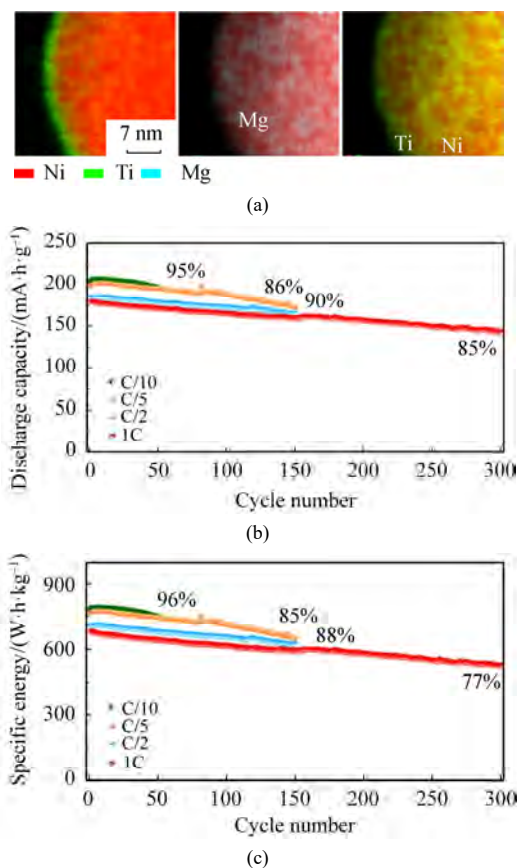


图 8 (a) Mg/Ti- LiNiO_2 颗粒的 Ni、Ti、Mg 的 STEM-EDS 能谱; (b) Mg/Ti- LiNiO_2 正极在 2.5~4.4 V 不同倍率下的循环表现; (c) LiNiO_2 正极在 2.5~4.4 V 不同倍率下的循环表现^[34]

Fig. 8 (a) STEM-EDS mapping of the Ni, Ti and Mg on the Mg/Ti- LiNiO_2 particle; (b) Long-term cycling performance of Mg/Ti- LiNiO_2 at different C-rates; (c) Long-term cycling performance of pristine LiNiO_2 at different C-rates^[34]

的倍率性能和循环性能相比未修饰的 LiNiO_2 有明显的提高, 且过渡金属离子的溶解现象明显被抑制。对 Ti/Mg 共掺杂的 LiNiO_2 正极进行更精细的表征, Wang 等^[35]发现样品中的裂纹没有明显的取向, Mg 在体相中的稳定作用也抑制了裂纹的生成, Ti 在表面的富集阻碍了表面裂纹向体相的扩散。

掺杂 0.4% 的 Zr 进入 LiNiO_2 正极后^[36], 电子衍射结果中的超晶格峰表明 Zr 改变了 LiNiO_2 中阳离子排布。产生的 Li/Ni 反位缺陷对材料的电化学性能没有负面影响。掺杂后的正极颗粒可以观察到针状辐射分布的一次颗粒, 其生长沿 a 轴方向, LiNiO_2 的层平面沿径向方向排列(图 9a 和图 9b)。电池在 4.3 V 截止电压下 0.5 C 循环 100 圈后达到了 81% 的容量保持率, 而未处理的 LiNiO_2 正极保持率为 74% (图 9c)。

Sun 等^[37]将 W 掺杂进 LiNiO_2 后, 发现 H2-H3 相转变过程明显被抑制, 两相反应过程变为类固溶

反应的连续转变过程, 晶格常数的变化减小。掺杂了 2% (摩尔分数)W 的 LiNiO_2 正极 0.5 C 下循环 100 圈依然有 195.6 (mA·h)/g 的比容量, 保持率达到了 95.5%。通过 XRD 测试和 TEM-EELS 结果, W 以无定形 $\text{Li}_x\text{W}_y\text{O}_z$ 相的形式集中分布在 LiNiO_2 一次颗粒之间的晶界与二次颗粒的表面, 抑制了一次颗粒的生长^[38] (图 10)。

Sun 等^[39]对 $\text{LiNi}_{0.9}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_2$ (NM90) 正极进行了一系列元素掺杂的对照实验 (Co、Al、Ti、Nb、Ta、W、Mo), 发现五价或六价高价元素的掺杂促进 Li/Ni 混排, 初始放电比容量下降 10%, 但表现出更好的循环稳定性, 且在高截止电压下更为显著。同时, H2-H3 相转变的电流峰被削减, 峰位向高压移动, 延迟出现。其中, 添加了 1% Mo 的 NM90 正极的一次颗粒形貌更小更长, 机械强度提高, Li^+ 在晶界扩散快, 抑制 Li 不均匀分布, 缓解了循环后的晶内裂纹, 表现出最出色的循环稳定性。

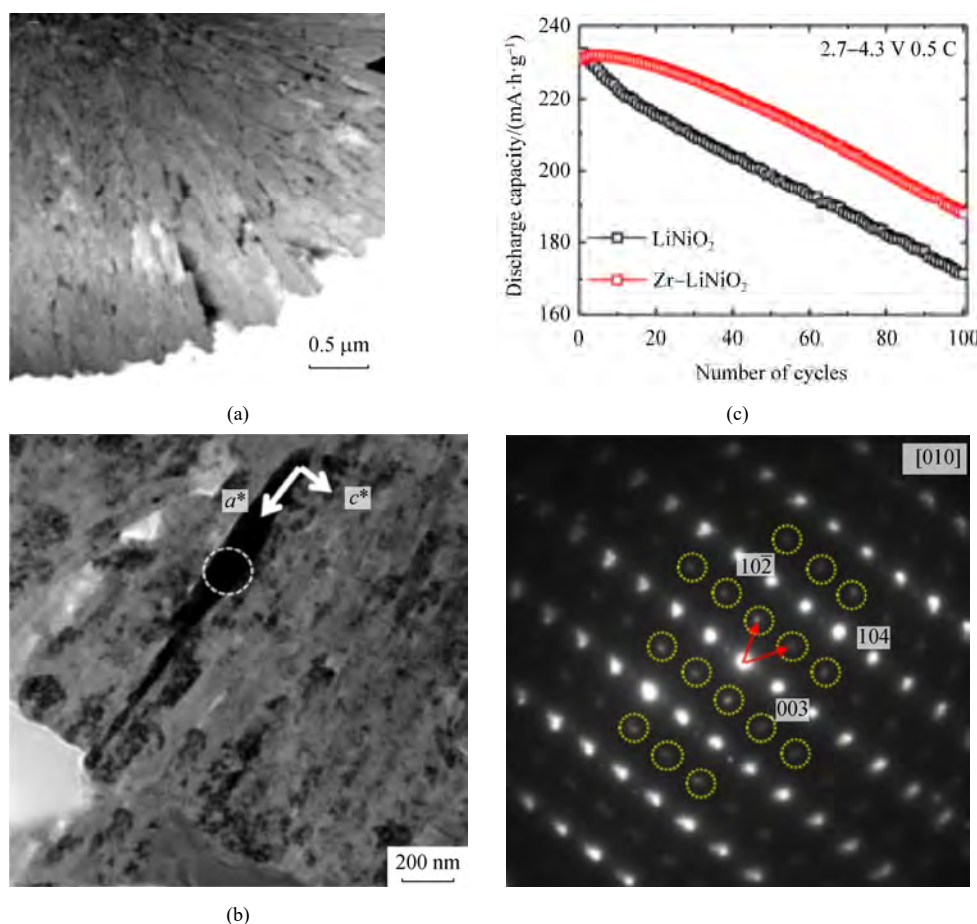


图 9 (a) Zr-LiNiO_2 颗粒的 STEM 照片; (b) Zr-LiNiO_2 正极明场像 TEM 与对应区域 [010] 晶带轴的 SAED 结果; (c) Zr-LiNiO_2 正极与 LiNiO_2 正极在 2.7~4.3 V 的电压 0.5 C 下 100 圈循环对比^[36]

Fig. 9 (a) STEM images of a single particle from Zr-LiNiO_2 cathode in the as-prepared state; (b) Bright field TEM image of a primary particle from Zr-LiNiO_2 and corresponding SAED pattern in the [010] zone; (c) Cycling performance of Zr-LiNiO_2 and LiNiO_2 between 2.7 and 4.3 V versus Li^+/Li at 0.5 C rate for 100 cycles^[36]

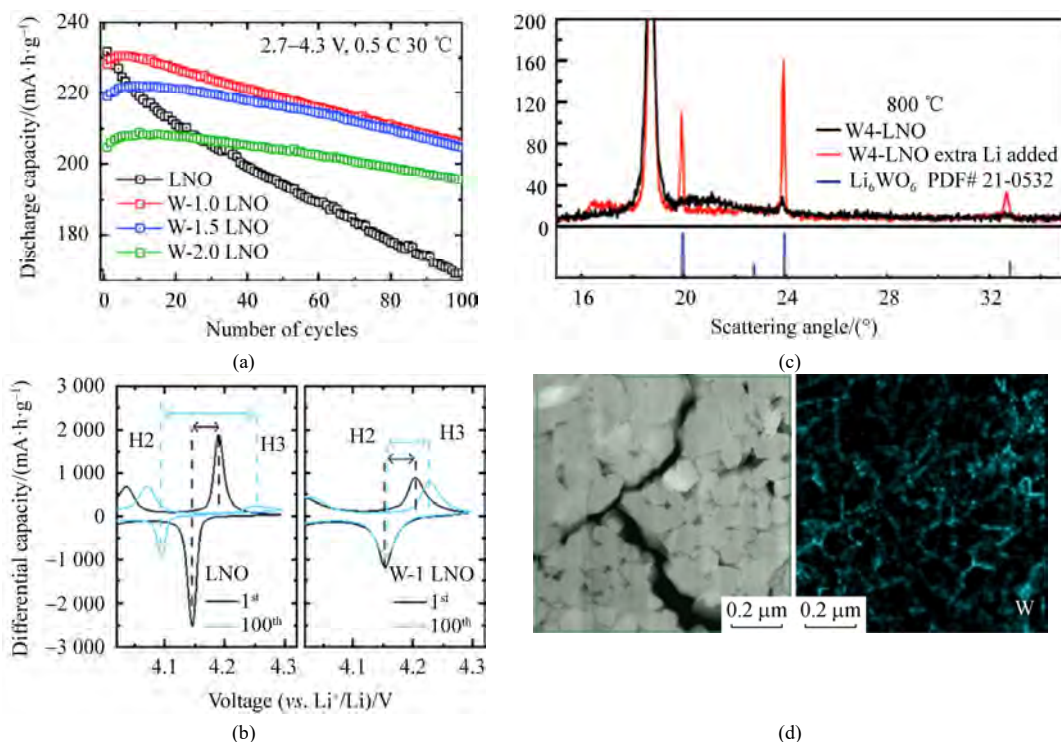


图 10 (a)未处理的 LiNiO_2 与掺杂 1% (摩尔分数)、1.5%、2% 的 LiNiO_2 在 0.5 C 循环的电化学性能结果; (b)未处理的 LiNiO_2 与掺杂 1% W 的 LiNiO_2 的第 1 圈与第 100 圈循环微分电容电压曲线中 H2–H3 相峰对比; (c)掺杂 W 的 LiNiO_2 样品的 XRD 谱; (d)掺杂 W 的 LiNiO_2 样品的 TEM 照片与 W 元素的 EELS 图^[37–38]

Fig. 10 (a) Cycling performances at 0.5 C and capacity retentions with respect to the number of cycles; (b) Differential-capacity peaks in the dQ/dV curves, where the phase transition from H2 to H3 occurs, allowing a comparison of the degrees of polarization at the 1st and 100th cycles for LiNiO_2 and 1% W-doped LiNiO_2 ; (c) XRD patterns of W- LiNiO_2 and W- LiNiO_2 with extra Li added during synthesis; (d) TEM image and EELS mapping of tungsten signal of W-1 LiNiO_2 sample^[37–38]

非金属元素和金属元素的共同掺杂也有一些进展。Manthiram 等^[40]在 LiNiO_2 中掺杂了 1% 的 Mg 和 2% 的 B(NBM), 其中 Mg 进入体相起到支撑 Li 层的作用, B 集中在表面, 有利于构建紧密坚固的 CEI 层。利用 TOF-SIMS 观察循环 500 圈后的正极表面, 发现相对于 LiNiO_2 样品, 掺杂样品的 CEI 层更薄, 成分更加密集。

利用不同元素不同的掺杂位点取向, 添加 Al、Mg、Ti 的 LiNiO_2 正极可以同时实现体相 Li 层和 Ni 层以及表面的修饰, 实现更全面的保护。

Manthiram 等^[41]制备的 $\text{LiNi}_{0.93}\text{Al}_{0.05}\text{Ti}_{0.01}\text{Mg}_{0.01}\text{O}_2$ (NATM)正极在 4.4 V 截止电压 0.1 C 下达到了 221 (mA·h)/g 的放电比容量。Ti 在表面 10~20 nm 的区域存在富集, Mg 和 Al 均匀分布在颗粒内部, 材料的 Li/Ni 混排不到 3%, 仍然保持了很好的层状结构。软包电池测试中, 电池以 C/2 在 2.50~4.25 V 的电压下循环 800 圈后保持了 82% 的比容量。对照组的 $\text{LiNi}_{0.90}\text{Mn}_{0.05}\text{Co}_{0.05}\text{O}_2$ (NMC)和 $\text{LiNi}_{0.94}\text{Co}_{0.06}\text{O}_2$ (NC)样品分别只有 60% 和 52% 的容量保持率。

进一步地, Xin 等^[42]采取了“高熵”的思路,

增加掺杂元素种类, 制备出了循环过程几乎无应变的无钴高镍正极。他们利用共沉淀法, 合成了 $\text{LiNi}_{0.8}\text{Mn}_{0.13}\text{Ti}_{0.02}\text{Mg}_{0.02}\text{Nb}_{0.01}\text{Mo}_{0.02}\text{O}_2$ (HE-LNMO), Ti、Nb、Mo 由于固溶度的限制倾向于富集在表面, 使得表面形成阳离子混排, 成为保护层。HE-LNMO 正极的 H2–H3 相转变峰的峰强降低且滞后出现。对 100 圈循环后的正极进行 X 射线吸收光谱测试, Ti、Nb、Mo 的配位环境发生改变, 而 Ni 和 Mn 吸收谱的变化不大, 推断氧空位和缺陷被限制在了掺杂原子周围, 进而阻碍空位聚集成为裂纹。原位 XRD 测试中, 正极材料充放电的体积变化只有 0.3%, 表现出极为优异的结构稳定性。在软包电池测试中, 2.8~4.2 V 的电压下进行 1 C 循环, 电池在 500 圈后依然保持了 95% 的初始比容量。

3.2 包覆或复合结构

和普通高镍正极材料的改进思路相似, 对于无钴高镍正极材料, 也可以采用包覆的方式来保护活性物质, 调控 CEI 层。Sun 等^[43]在前驱体混合过程加入添加过量(1.4%)的 Zr^{4+} , 一部分 Zr 进入体相内替换 Ni; 另一部分在表面直接形成 5~10 nm 厚

度的 Li_2ZrO_3 的包覆层, 同时实现了掺杂和包覆(图 11)。CV 图中 H2 到 H3 相转变峰延迟出现, 虽然牺牲了一部分初始比容量, 但长循环的容量保持率得到了提高。

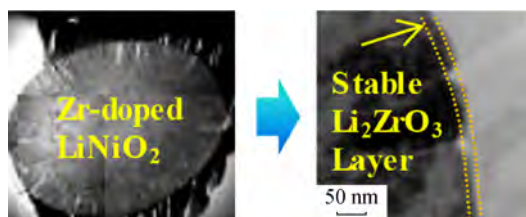


图 11 Zr 掺杂 LiNiO_2 的 STEM 照片^[43]

Fig. 11 STEM images of a single particle from the Zr-doped LiNiO_2 cathode^[43]

超高的镍含量意味着表面反应活性大, 更容易被空气污染, 加剧表面残锂。电解液中 HF 造成的过渡金属的溶解也会更加明显。基于前述的 $\text{LiNi}_{0.96}\text{Mg}_{0.02}\text{Ti}_{0.02}\text{O}_2$ 正极, Xu 等^[44]采用了双种有机物 PI/PVP 进行包覆。PI 结构稳定, 不易发生化学

反应, PVP 可以吸收 HF 减轻电极和电解液的副反应, 2 种分子组合可以在正极表面形成均匀的超薄层。这种包覆手段对无钴高镍正极的实用价值做出贡献。

无钴高镍正极也可以构建核壳复合结构。采用一个有助于提高容量的高镍核, 结合一个稳定性好、相对低镍的壳结构, 通过锂化烧结前驱体, 元素在内部互相扩散, 得到完整性好的浓度梯度分布材料。Dahn 等^[45]采用 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 的核与 $\text{Ni}_{0.83}\text{M}_{0.17}(\text{OH})_2$ (M=Mg, Al, Mn) 的壳, 整体比例为 $\text{Ni}_{0.95}\text{M}_{0.05}(\text{OH})_2$ 。其中, 外壳含 Al 的正极表现出最好的循环稳定性。但由于元素的扩散无法精准控制, 烧结后的正极无法保持前驱体设计的核壳结构, 需要更精准的条件控制, 仍需更多的研究投入。在此基础上, 设计了 16 μm 的 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 的核与厚度为 1 μm 的 $\text{Ni}_{0.8}\text{Mn}_{0.2}(\text{OH})_2$ 壳结构^[46], 在 750 $^{\circ}\text{C}$ 烧结锂化的正极材料 (CS-750) 具有完好的核壳结构, 与产业化 NCM811 的容量保持率媲美, 且比容量更高(图 12)。

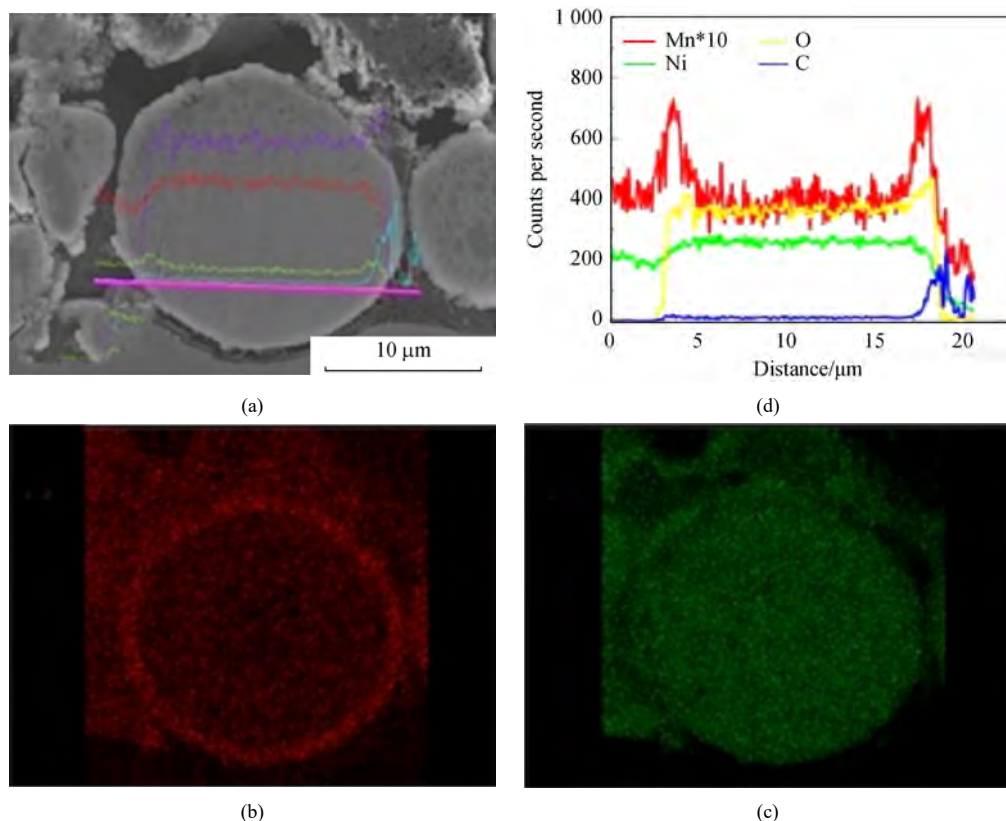


图 12 (a) CS-750 的横截面 SEM 照片; (b) Mn 的 EDS 能谱; (c) Ni 的 EDS 能谱; (d) CS-750 的 EDS 线扫描结果^[46]

Fig. 12 (a) Cross-sectional SEM image of CS-750; (b) EDS mapping of Mn; (c) EDS mapping of Ni; (d) EDS line scans of CS-750^[46]

Deng 等^[47]在电解液中添加少量 LiDFOB , 在 LiNiO_2 正极表面形成了富含 F 和 B 的 CEI 层。这样的 CEI 层稳定紧密包覆在正极表面, 减少了 Ni 的

溶解, 抑制不利的相转变反应, 特别是 NiO 岩盐相。100 圈循环后, 初始比容量为 216 mAh/g 正极仍然有 94% 的容量保持率。这种原位生成包覆层的策略

得到的包覆更加均匀致密。相似地, Manthiram 等^[48]用草酸铌铵处理 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 来掺入 Nb 元素, 表面形成的 Li_xNbO_y 包覆层限制了晶粒生长, 有利于 Li^+ 迁移, 并且保护了活性界面, 500 圈的全电池循环保持了 82% 的初始比容量。他们还在前驱体混料时, 直接加入 0.3% 的 $\text{Cu}(\text{OH})_2$ 与 0.5% 的 $\text{Mg}(\text{OH})_2$, 与 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 一起锂化烧结^[49]。由于 Mg 掺杂进入了体相内, 阻碍了 Cu 的进入。XRD 结果显示, Cu 在正极表面形成 Li_2CuO_2 , 它在初始的循环过程中不可逆为 CuO, 成为了导电性强的正极包覆层。

3.3 晶粒形态与形貌设计

正极材料在长循环后在颗粒内部形成的微裂纹会恶化他们的电化学性能。除了上述的添加其他元素或化合物进行修饰外, 对晶粒本身的形貌和尺寸进行调控也是一种改性策略。将多晶的正极材料颗粒变为单晶颗粒是一种有效的提高电池循环寿命的手段。

多晶颗粒中一次颗粒团聚成二次颗粒, 大量的晶界更易引发晶间裂纹的形成, 渗入间隙的电解质与正极颗粒发生更多副反应, 加剧电池性能衰减。一次颗粒不同取向, 晶格常数在循环时发生各向异性变化, 应力在晶界处的集中使微裂纹更容易产生。相比之下, 单晶颗粒只会产生穿晶裂纹, 相对更加稳定^[50–51]。单晶正极的粒径分布范围小, 压实后颗粒间的空隙相对更小, 且颗粒不容易破裂, 因此压实密度更高。Xiao 等^[52]对单晶材料的裂纹机制进行了分析和表征。单晶高镍正极在脱锂时会发生层状结构的滑移现象, 侧面出现宽的滑移台阶。这种滑移沿着(003)晶面, 垂直于 c 轴方向, 在放电后消失。随着充电电流的加大和充电截至电压的升高, 这种滑移现象会更为严重, 随着材料循环次数的增加而发生积累, 从而在单晶材料颗粒内部产生裂纹。相对于多晶材料直接发生的颗粒破碎, 这样的滑移可逆程度高, 实现更好的形貌稳定性。

Arai 等^[53]对单晶和多晶 LiNiO_2 正极进行了详细的对比实验。在电化学性能上, 4.2 V 的截止电压下进行 2 C 倍率的循环, 单晶 LiNiO_2 正极的循环稳定性明显高于多晶 LiNiO_2 。单晶 LiNiO_2 正极的 H2–H3 峰峰强更弱, 且延迟出现, 原位 XRD 测试显示单斜相消失。单晶正极在循环前后的电荷转移电阻都小于多晶正极, 它更大的活性面积和循环后表面生成的尖晶石相对反应动力学有益; 循环后的多晶正极表面观察到了惰性的岩盐相以及明显的颗粒破碎与裂纹。实验还发现, 单晶正极生成了更厚

的 CEI 层, 根据 CEI 的元素信号推断晶内有很细小的裂纹导致电解液渗入, 但相对多晶正极依然有更强的稳定性。

Zhao 等^[54]对 $\text{LiNi}_{0.9}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_2$ (NM90)正极也进行了同样的对比实验。在这项工作中, 单晶 NM90 同样展示了更高的循环稳定性, 阻抗谱测试中得到了更小的电荷转移电阻, CV 和 GITT 测试中 Li^+ 迁移率更高, 循环后的微裂纹现象不明显。必须提到的是, 研究结果与前述的实验存在一些差别, 比如此项工作中单晶正极的混排相对更低, 生成的 CEI 层更薄。这些差别与实验条件相关, 也说明了单晶的无钴高镍正极仍需要更多深入研究。

除了单晶设计外, 还可以通过一次颗粒的取向分布设计来提高无钴高镍正极的性能。Sun 等^[55]对 NCM811 进行晶粒形貌控制, 得到径向分布的一次颗粒(RASC-NCM)。 $\{010\}$ 活性表面裸露在外部, 易于形成三维的 Li^+ 迁移路径, 而且一次颗粒之间可以相互适配晶粒尺寸变化, 减轻应力集中和各向异性的变化, 减少裂纹(图 13)。实验发现, 添加 B、W、Ta 等元素到高镍正极里, 对表界面进行调控, 可以得到辐射状分布的一次颗粒结构^[56–58]。依此对无钴高镍正极进行形貌设计也是具有潜力的开发策略之一。

4 总结与展望

锂离子电池有着 30 多年的发展历程, 在研究人员们的不断努力下, 相关新材料新器件不断涌现, 能量密度不断提高, 在很多领域得到了广泛的应用。层状结构的镍基正极是一类重要的锂离子电池正极材料, 减少其中的钴含量, 研发无钴的高镍正极可以大大降低正极材料的成本, 进一步提高动力电池的竞争力。在三元体系中, 钴可以稳定材料的结构, 减少阳离子混排, 提高倍率性能。开发低成本的无钴高镍正极不但需要面对高镍含量带来的不稳定性等问题, 更需要寻找代替钴的方案。理论计算和实验都表明 LiNiO_2 层状结构本身稳定性差, 层状结构合成困难, 无法避免内部缺陷; 充电后, LiNiO_2 内部出现空位, 金属离子发生迁移, 引发不可逆的相转变, 电化学活性的结构失效; 在充放电过程中发生的一系列相变在循环累积后可逆性下降, 颗粒发生应力集中, 出现裂纹。由于不同的元素化学性质, 将钴添加到 LiNiO_2 结构中可以稳定层状结构, 提高电化学循环可逆性。有研究发现并提出在高镍体系下钴的使用并不必需, 无钴高镍正极也可以有出色

的循环表现。针对高镍正极 Li/Ni 混排和 H2-H3 相变的 2 个重点挑战进行调控, 通过掺杂、包覆、晶粒形态与形貌设计等手段策略, 研究人员得到了很多无钴高镍正极成果。在低成本无钴高镍正极的后续发展中, 可以采取如下思路:

1) 利用多元素的协同作用

Al、Mg、Mn、Ti、Zr 等元素有望替代 Co, 对

高镍正极的循环稳定性做出贡献。单一元素的掺杂为电化学性能做出改进, 但仍都存在局限性, 而元素之间表现出的协同作用值得研究人员更加深入探索, 通过多种元素共同作用来实现更佳的综合性能。将实验室的科学研究成果引入到产业化应用的过程中, 也必须注意制备、改进手段与添加物质等所带来的额外成本。

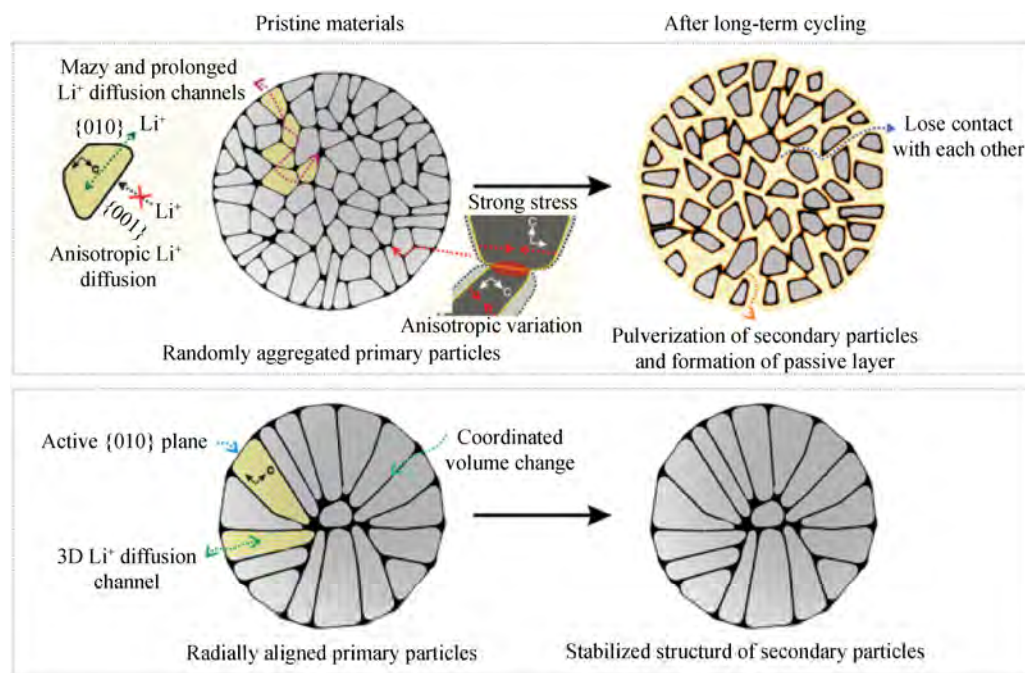


图 13 商用 NCM 正极和一次颗粒径向分布 NCM 正极结构和演变特点的解释示意图^[55]

Fig. 13 Schematic illustration of the structure and characteristics of commercial NCM and RASC-NCM materials^[55]

2) 兼顾其他电池部件

电池的电化学性能是各个部件耦合作用的结果, 正负极与电解质, 包括集流体等其他内部组件共同发挥作用。除了优化正极材料之外, 还可以研究正极和电解质之间的界面反应, 对 CEI 的成分进行分析, 力求得到更稳定、锂离子电导率更高的 CEI 层。不仅可以对电解质进行优化, 还可以人工构造理想的 CEI 层。固态电解质的电化学窗口更高, 与电极的化学相容性更好, 可以适应更大范围的循环电压, 将无钴高镍正极放入固态电池中进行开发也是一个研究思路, 可以为突破正极容量与稳定性的瓶颈提供新的解决策略。

3) 丰富研究工具和研究手段

在进行掺杂或包覆的筛选过程中, 由于实验材料种类繁多, 传统的试错法成本高, 时间周期长, 效率较低。结合高通量计算和材料基因组工程, 提前通过理论计算筛选出一批有潜力的材料体系, 再进入到实验研究环节, 并可以建立数据库共享理论

计算结果, 能大大缩短新材料的开发周期, 促进无钴高镍正极材料的发展。理论计算过程也可以辅助研究人员对电化学性能表象下的内在机理建立更深刻的认识。通过机器学习模型对已有的大量实验结果进行归纳分析, 可以获得可靠的最优实验条件组合参数, 更好地了解电极材料。

还可以结合先进的表征技术, 对电极反应过程中金属原子的排布、能带结构变化、金属与氧的相互作用等进行更深入的观察。即便是传统材料, 在新的表征技术下也会带来新的现象或机理发现, 对无钴高镍正极的研究添砖加瓦。

参考文献:

- [1] MIZUSHIMA K, JONES P C, WISEMAN P J, et al. Li_xCoO_2 ($0 < x \leq 1$) — A New Cathode Material for Batteries of High Density[J]. *Mater Res Bull*, 1980, 15(6): 783–789.
- [2] MYUNG S T, MAGLIA F, PARK K J, et al. Nickel-rich layered cathode materials for automotive lithium-ion batteries: achievements and perspectives[J]. *ACS Energy Lett*, 2017, 2: 196v223.

- [3] LEE S, MANTHIRAM A. Can cobalt be eliminated from lithium-ion batteries?[J]. ACS Energy Lett, 2022, 7(9): 3058–3063.
- [4] GOODENOUGH J B, PARK K S. The Li-ion rechargeable battery: a perspective[J]. J Am Chem Soc, 2013, 135(4): 1167–1176.
- [5] MANTHIRAM A. A reflection on lithium-ion battery cathode chemistry[J]. Nat Commun, 2020, 11(1): 1550.
- [6] KIM Y, SEONG W M, MANTHIRAM A. Cobalt-free, high-nickel layered oxide cathodes for lithium-ion batteries: progress, challenges, and perspectives[J]. Energy Storage Mater, 2021, 34: 250–259.
- [7] HOANG K, JOHANNES M D. Defect chemistry in layered transition-metal oxides from screened hybrid density functional calculations[J]. J Mater Chem A, 2014, 2(15): 5224–5235.
- [8] DAS H, URBAN A, HUANG W X, et al. First-principles simulation of the (Li–Ni–vacancy)O phase diagram and its relevance for the surface phases in Ni-rich Li-ion cathode materials[J]. Chem Mater, 2017, 29(18): 7840–7851.
- [9] PARK K S, PARK S H, SUN Y K, et al. Effect of oxygen flow rate on the structural and electrochemical properties of lithium nickel oxides synthesized by the Sol–gel method[J]. J Appl Electrochem, 2002, 32(11): 1229–1233.
- [10] BIANCHINI M, ROCA-AYATS M, HARTMANN P, et al. There and back again—the journey of LiNiO₂ as a cathode active material[J]. Angew Chem Int Ed Engl, 2019, 58(31): 10434–10458.
- [11] BAK S M, HU E Y, ZHOU Y N, et al. Structural changes and thermal stability of charged LiNi_xMn_yCo_zO₂ cathode materials studied by combined *in situ* time-resolved XRD and mass spectroscopy[J]. ACS Appl Mater Interfaces, 2014, 6(24): 22594–22601.
- [12] LI H, ZHANG N, LI J, et al. Updating the structure and electrochemistry of Li_xNiO₂ for 0 ≤ x ≤ 1[J]. J Electrochem Soc, 2018, 165(13): A2985.
- [13] MOCK M, BIANCHINI M, FAUTH F, et al. Atomistic understanding of the LiNiO₂–NiO₂ phase diagram from experimentally guided lattice models[J]. J Mater Chem A, 2021, 9(26): 14928–14940.
- [14] DE BIASI L, SCHIELE A, ROCA-AYATS M, et al. Phase transformation behavior and stability of LiNiO₂ cathode material for Li-ion batteries obtained from In Situ gas analysis and operando X-Ray diffraction[J]. ChemSusChem, 2019, 12(10): 2240–2250.
- [15] YOON C S, JUN D W, MYUNG S T, et al. Structural stability of LiNiO₂ cycled above 4.2 V[J]. ACS Energy Lett, 2017, 2(5): 1150–1155.
- [16] LUO Y H, WEI H X, TANG L B, et al. Nickel-rich and cobalt-free layered oxide cathode materials for lithium ion batteries[J]. Energy Storage Mater, 2022, 50: 274–307.
- [17] LI H Y, CORMIER M, ZHANG N, et al. Is cobalt needed in Ni-rich positive electrode materials for lithium ion batteries?[J]. J Electrochem Soc, 2019, 166(4): A429–A439.
- [18] AISHOVA A, PARK G T, YOON C S, et al. Cobalt-free high-capacity Ni-rich layered Li[Ni_{0.9}Mn_{0.1}]O₂ cathode[J]. Adv Energy Mater, 2020, 10(4): 1903179.
- [19] KIM Y, KIM D, KANG S. Experimental and first-principles thermodynamic study of the formation and effects of vacancies in layered lithium nickel cobalt oxides[J]. Chem Mater, 2011, 23(24): 5388–5397.
- [20] ZHAO J Q, ZHANG W, HUQ A, et al. *In situ* probing and synthetic control of cationic ordering in Ni-rich layered oxide cathodes[J]. Adv Energy Mater, 2017, 7(3): 1601266.
- [21] XIAO Y G, LIU T C, LIU J J, et al. Insight into the origin of lithium/nickel ions exchange in layered Li(Ni_xMn_yCo_z)O₂ cathode materials[J]. Nano Energy, 2018, 49: 77–85.
- [22] LIU T, YU L, LIU J, et al. Understanding Co roles towards developing Co-free Ni-rich cathodes for rechargeable batteries[J]. Nat Energy, 2021, 6(3): 277–286.
- [23] ZHANG C F, WAN J J, LI Y X, et al. Restraining the polarization increase of Ni-rich and low-Co cathodes upon cycling by Al-doping[J]. J Mater Chem A, 2020, 8(14): 6893–6901.
- [24] LAI J, ZHANG J, LI Z W, et al. Structural elucidation of the degradation mechanism of nickel-rich layered cathodes during high-voltage cycling[J]. Chem Commun, 2020, 56(36): 4886–4889.
- [25] RYU H H, PARK K J, YOON D R, et al. Li[Ni_{0.9}Co_{0.09}W_{0.01}]O₂: a new type of layered oxide cathode with high cycling stability[J]. Adv Energy Mater, 2019, 9(44): 1902698.
- [26] LI W D, LEE S, MANTHIRAM A. High-nickel NMA: a cobalt-free alternative to NMC and NCA cathodes for lithium-ion batteries[J]. Adv Mater, 2020, 32(33): 2002718.
- [27] LEE S, LI W D, DOLOCAN A, et al. In-depth analysis of the degradation mechanisms of high-nickel, low/No-cobalt layered oxide cathodes for lithium-ion batteries[J]. Adv Energy Mater, 2021, 11(31): 2100858.
- [28] MU L Q, KAN W H, KUAI C G, et al. Structural and electrochemical impacts of Mg/Mn dual dopants on the LiNiO₂ cathode in Li-metal batteries[J]. ACS Appl Mater Interfaces, 2020, 12(11): 12874–12882.
- [29] MURALIDHARAN N, ESSEHLI R, HERMANN R P, et al. Lithium iron aluminum Nickelate, LiNi_xFe_yAl_zO₂—New sustainable cathodes for next-generation cobalt-free li-ion batteries[J]. Adv Mater, 2020, 32(34): 2002960.
- [30] MURALIDHARAN N, ESSEHLI R, HERMANN R P, et al. LiNi_xFe_yAl_zO₂, a new cobalt-free layered cathode material for advanced Li-ion batteries[J]. J Power Sources, 2020, 471: 228389.
- [31] KIM U H, JUN D W, PARK K J, et al. Pushing the limit of layered transition metal oxide cathodes for high-energy density rechargeable Li ion batteries[J]. Energy Environ Sci, 2018, 11(5): 1271–1279.
- [32] HE T, LU Y, SU Y F, et al. Sufficient utilization of zirconium ions to improve the structure and surface properties of nickel-rich cathode materials for lithium-ion batteries[J]. ChemSusChem, 2018, 11(10): 1639–1648.
- [33] KONG D F, HU J T, CHEN Z F, et al. Ti-gradient doping to stabilize layered surface structure for high performance high-Ni oxide cathode of Li-ion battery[J]. Adv Energy Mater, 2019, 9(41): 1901756.
- [34] MU L Q, ZHANG R, KAN W H, et al. Dopant distribution in Co-free high-energy layered cathode materials[J]. Chem Mater, 2019, 31(23): 9769–9776.
- [35] WANG C Y, HAN L L, ZHANG R, et al. Resolving atomic-scale phase transformation and oxygen loss mechanism in ultrahigh-nickel layered cathodes for cobalt-free lithium-ion batteries[J]. Matter, 2021, 4(6): 2013–2026.
- [36] YOON C, CHOI M J, JUN D W, et al. Cation ordering of Zr-doped LiNiO₂ cathode for lithium-ion batteries[J]. Chem Mater, 2018, 30(5): 1808–1814.
- [37] RYU H H, PARK G T, YOON C S, et al. Suppressing detrimental phase transitions via tungsten doping of LiNiO₂ cathode for next-generation lithium-ion batteries[J]. J Mater Chem A, 2019, 7(31): 18580–18588.
- [38] GENG C X, RATHORE D, HEINO D, et al. Mechanism of action of the tungsten dopant in LiNiO₂ positive electrode materials[J]. Adv

- Energy Mater, 2022, 12(6): 2103067.
- [39] PARK G T, NAMKOONG B, KIM S B, et al. Introducing high-valence elements into cobalt-free layered cathodes for practical lithium-ion batteries[J]. Nat Energy, 2022, 7(10): 946–954.
- [40] YI M, DOLOCAN A, MANTHIRAM A. Stabilizing the interphase in cobalt-free, ultrahigh-nickel cathodes for lithium-ion batteries[J]. Adv Funct Mater, 2023, 33(14): 2213164.
- [41] CUI Z H, XIE Q, MANTHIRAM A. A cobalt- and Manganese-free high-nickel layered oxide cathode for long-life, safer lithium-ion batteries[J]. Adv Energy Mater, 2021, 11(41): 2102421.
- [42] ZHANG R, WANG C Y, ZOU P C, et al. Compositionally complex doping for zero-strain zero-cobalt layered cathodes[J]. Nature, 2022, 610(7930): 67–73.
- [43] YOON C S, KIM U H, PARK G T, et al. Self-passivation of a LiNiO_2 cathode for a lithium-ion battery through Zr doping[J]. ACS Energy Lett, 2018, 3(7): 1634–1639.
- [44] KIM J M, XU Y B, ENGELHARD M H, et al. Facile dual-protection layer and advanced electrolyte enhancing performances of cobalt-free/nickel-rich cathodes in lithium-ion batteries[J]. ACS Appl Mater Interfaces, 2022, 14(15): 17405–17414.
- [45] ZHANG N, ZAKER N, LI H Y, et al. Cobalt-free nickel-rich positive electrode materials with a core-shell structure[J]. Chem Mater, 2019, 31(24): 10150–10160.
- [46] LIU Y L, WU H H, LI K, et al. Cobalt-free core-shell structure with high specific capacity and long cycle life as an alternative to $\text{Li}[\text{Ni}_{0.8}\text{Mn}_{0.1}\text{Co}_{0.1}]\text{O}_2$ [J]. J Electrochem Soc, 2020, 167(12): 120533.
- [47] DENG T, FAN X L, CAO L S, et al. Designing In-situ-formed interphases enables highly reversible cobalt-free LiNiO_2 cathode for Li-ion and Li-metal batteries[J]. Joule, 2019, 3(10): 2550–2564.
- [48] OBER S, MESNIER A, MANTHIRAM A. Surface stabilization of cobalt-free LiNiO_2 with niobium for lithium-ion batteries[J]. ACS Appl Mater Interfaces, 2023, 15(1): 1442–1451.
- [49] SEONG W M, MANTHIRAM A. Complementary effects of Mg and Cu incorporation in stabilizing the cobalt-free LiNiO_2 cathode for lithium-ion batteries[J]. ACS Appl Mater Interfaces, 2020, 12(39): 43653–43664.
- [50] FAN X M, HU G R, ZHANG B, et al. Crack-free single-crystalline Ni-rich layered NCM cathode enable superior cycling performance of lithium-ion batteries[J]. Nano Energy, 2020, 70: 104450.
- [51] QIAN G N, ZHANG Y T, LI L S, et al. Single-crystal nickel-rich layered-oxide battery cathode materials: synthesis, electrochemistry, and intra-granular fracture[J]. Energy Storage Mater, 2020, 27: 140–149.
- [52] BI Y, TAO J, WU Y, et al. Reversible planar gliding and microcracking in a single-crystalline ni-rich cathode[J]. Science, 2020, 370(6522): 1313–1317.
- [53] KANEDA H, FURUICHI Y, IKEZAWA A, et al. Single-crystal-like durable LiNiO_2 positive electrode materials for lithium-ion batteries[J]. ACS Appl Mater Interfaces, 2022, 14(47): 52766–52778.
- [54] DAI P P, KONG X B, YANG H Y, et al. Single-crystal Ni-rich layered $\text{LiNi}_{0.9}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_2$ enables superior performance of Co-free cathodes for lithium-ion batteries[J]. ACS Sustainable Chem Eng, 2022, 10(14): 4381–4390.
- [55] XU X, HUO H, JIAN J Y, et al. Radially oriented single-crystal primary nanosheets enable ultrahigh rate and cycling properties of $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_2$ cathode material for lithium-ion batteries[J]. Adv Energy Mater, 2019, 9(15): 1803963.
- [56] ZHU C Q, CAO M Y, ZHANG H Y, et al. Synergistic effect of microstructure engineering and local crystal structure tuning to improve the cycling stability of Ni-rich cathodes[J]. ACS Appl Mater Interfaces, 2021, 13(41): 48720–48729.
- [57] LI W J, ZHANG J, ZHOU Y N, et al. Regulating the grain orientation and surface structure of primary particles through tungsten modification to comprehensively enhance the performance of nickel-rich cathode materials[J]. ACS Appl Mater Interfaces, 2020, 12(42): 47513–47525.
- [58] YANG W, LI H D, WANG D, et al. Ta induced fine tuning of microstructure and interface enabling Ni-rich cathode with unexpected cyclability in pouch-type full cell[J]. Nano Energy, 2022, 104: 107880.

※ ※ ※ ※ ※ ※ ※ ※ ※ ※ ※ ※



沈洋，教授，博士生导师。国家杰出青年基金获得者，清华大学材料学院副院长。兼任中国硅酸盐学会青年工作委员会副主任、中国复合材料学会智能复合材料专业委员会副主任委员、中国材料研究学会青年工作委员会副秘书长等职务。关注聚合物复合材料结构-性能关联，通过显微结构设计实现聚合物复合材料中电、磁、光等性能的集成与耦合，重点对其电子限域极化及离子输运等特性进行按需调控。累计以通讯作者在包括 Science, Nature Communications, Adv. Mater 等期刊发表 SCI 论文 160 余篇，他引 16000 余次，H-index 69。



宋晨曦，清华大学材料学院博士生。