

镍钴锰三元正极材料性能增强策略的研究进展

郑德兵¹, 杜先锋², 宋方亨²

(1.四川时代新能源科技有限公司, 四川 宜宾 644600; 2.宜宾光原锂电材料有限公司, 四川 宜宾 644600)

摘要:作为新型绿色能源, 锂离子电池已在众多领域表现出可取代传统石化能源的巨大潜力, 为践行绿色可持续发展、减少碳排放做出了显著贡献, 电池材料作为锂离子电池的重要组成部分, 其性能决定了锂离子电池未来的发展空间, 现阶段锂离子电池负极材料已相对成熟和稳定, 而锂离子电池正极材料种类多样, 可调控因素较多, 发展空间巨大, 是锂离子电池快速发展最为关键的单元。镍钴锰三元正极材料具有能量密度高、环境友好、容量可逆等优点, 被认为是现在和未来最有潜力的正极材料之一。近年来, 镍钴锰三元正极材料已展示出强大的商业潜力, 与此同时, 人们对镍钴锰三元正极材料也提出了更高的要求, 受制于正极材料循环稳定性差的本质问题, 导致其实际性能与理论性能之间差值较大, 鉴于其丰富的可调控性, 镍钴锰三元正极材料性能提升空间巨大。主要探讨了镍钴锰三元正极材料存在的各项问题, 包括 Ni/Li 混排、表面残碱、活性氧释放、过渡金属离子溶解以及晶界间裂纹, 并阐述了元素掺杂、表面包覆以及元素掺杂和表面包覆协同效应等性能增强策略对镍钴锰三元正极材料性能的影响及作用机制, 以期为该领域的科研工作者提供新的研究思路, 以激发更多的创新见解, 促进镍钴锰三元正极材料的快速发展。

关键词:镍钴锰三元正极材料; 循环稳定性差; 元素掺杂; 表面包覆; 性能增强

中图分类号: TQ131.1 **文献标志码:** A **文章编号:** 1006-6772(2025)01-0131-14

Progress in performance strengthening strategies of Ni-Co-Mn ternary cathode materials

ZHENG Debing¹, DU Xianfeng², SONG Fangheng²

(1. Sichuan Contemporary Amperex Technology Co., Ltd., Yibin, 644600, China; 2. Yibin Guang Yuan Lithium Battery Material Co., Ltd., Yibin, 644600, China)

Abstract: As a new type of green energy, lithium-ion battery has shown great potential to replace traditional petrochemical energy in many fields, and has made remarkable contributions to the practice of green sustainable development and the reduction of carbon emissions. As an important part of lithium-ion batteries, and their performance determines the future development space of lithium-ion batteries. At this stage, the cathode materials of lithium-ion batteries are relatively mature and stable, while the cathode materials of lithium-ion batteries are diverse, with many controllable factors and huge development space, which is the most critical unit for the rapid development of lithium-ion batteries. Nickel-cobalt-manganese ternary cathode material has the advantages of high energy density, environmental friendliness and reversible capacity, and is considered as one of the most potential cathode materials at present and in the future. In recent years, Ni-Co-Mn ternary cathode materials have shown strong commercial potential. At the same time, people have put forward higher requirements for Ni-Co-Mn ternary cathode materials. Due to the essential problem of poor cycle stability of cathode materials, there is a big difference between their actual performance and theoretical performance. Due to their rich controllability, there is a huge room for improving the performance of Ni-Co-Mn ternary cathode materials. In this work, the problems existing in Ni-Co-Mn ternary cathode materials were mainly discussed, including mixed discharge of Ni/Li, residual alkali on the surface, release of active oxygen, dissolution of transition metal ions and intergranular crack, and the effects and mechanisms of performance enhancement strategies such as element doping, surface coating and synergistic effect of element doping and surface coating on the properties of Ni-Co-Mn ternary cathode materials were expounded, so as to provide new research ideas for researchers in this field, stimulate more

收稿日期: 2024-10-23; 策划编辑: 常明然; 责任编辑: 刘雅清 DOI: 10.13226/j.issn.1006-6772.XX24102301

作者简介: 郑德兵 (1988—), 男, 四川宜宾人, 中级工程师, 硕士。E-mail: 1056023270@qq.com

引用格式: 郑德兵, 杜先锋, 宋方亨. 镍钴锰三元正极材料性能增强策略的研究进展 [J]. 洁净煤技术, 2025, 31(1): 131-144.

ZHENG Debing, DU Xianfeng, SONG Fangheng. Progress in performance strengthening strategies of Ni-Co-Mn ternary cathode materials [J]. Clean Coal Technology, 2025, 31(1): 131-144.



innovative ideas and promote the rapid development of Ni-Co-Mn ternary cathode materials.

Key words: Ni-Co-Mn ternary cathode material; poor cycling stability; element doping; surface coating; performance enhancement

0 引言

在“可持续发展”及“双碳目标”背景的加持下，各类绿色储能技术日新月异，其中，锂离子电池作为目前能量密度最高、综合性能最好的商用二次电池备受各国关注，发展迅猛。尽管如此，与化石能源相比（13 000 Wh/kg），锂离子电池的能量密度（<300 Wh/kg）尚难以满足许多重大领域对能量需求。高能量密度、低成本及长寿命锂离子电池的研发依然是一大挑战。作为锂离子电池的核心，电极材料的性能决定了锂离子电池未来的发展空间，现阶段锂离子电池负极材料已相对成熟和稳定，而正极材料种类多样，可调控因素较多，发展空间大，是锂离子电池发展最为关键的单元。

镍钴锰三元正极材料（ $\text{Li}(\text{Ni}_x\text{Co}_y\text{Mn}_z)\text{O}_2$ ，其中 $x+y+z=1$ ，简称 NCM）因其较高的能量密度、良好的安全性、较低的成本等特点颇受科研人员的重视及市场的追捧。NCM 与 LiCoO_2 具有极为相似的结构， LiCoO_2 中的部分 Co 被 Ni、Mn 所取代，NCM 汇集了 LiNiO_2 的高容量， LiCoO_2 的稳定性及 LiMnO_2 的安全性和低成本。在 NCM 中，Ni 的氧化还原对充/放电容量的贡献最大；Co 的引入能够增强电极材料的导电性，提高倍率性能；Mn 的引入主要提升了 NCM 的热稳定性和循环性能，降低了 NCM 使用成本。因此，NCM 的性能因各元素间的配比不同而各有差异，给 NCM 的性能调控带来了诸多机会。

为进一步提高电池的能量密度，提高 NCM 中 Ni 的浓度是最行之有效的办法，即目前重点研究的富镍三元正极材料（ $\text{Li}(\text{Ni}_x\text{Co}_y\text{Mn}_z)\text{O}_2$ ， $x \geq 0.5$ ），然而，随着 Ni 浓度的增加，NCM 结构的稳定性受到严重威胁，导致电池性能快速衰减。为解决这一难题，科研工作者从控制合成条件、元素掺杂、表面包覆等方面开展研究，并取得了不错的效果。

本文通过汇总近年来 NCM 性能强化方面的研究工作，归纳了 NCM 性能衰减的机理，通过总结元素掺杂、表面包覆等性能增强策略，对材料的构效关系进行了阐述，以期对高性能 NCM 的研究提供新思路。

1 NCM 所面临的问题

1.1 Ni/Li 混排

1.1.1 Ni/Li 混排现象

Ni/Li 混排，即 Ni^{2+} 占据 Li 层中的 $3b$ 位置，

Li^+ 占据过渡金属（TM）层中的 $3a$ 位置，如图 1 所示。Ni/Li 混排主要发生在 2 个阶段：第 1 个阶段指 NCM 合成过程中 Ni/Li 交换位置，第 2 个阶段指 NCM 循环过程中 TM 离子迁移到 Li 层^[1-2]。Ni/Li 混排对 NCM 性能影响巨大：一方面，Li 层中 Ni 浓度的增加会降低 NCM 首次放电容量，并加剧充/放电过程中的电极极化^[3]；另一方面，脱锂过程的 NCM 结构中会形成大量 Li 空位，有利于 TM 离子通过相邻四面体间隙迁移到 Li 层。

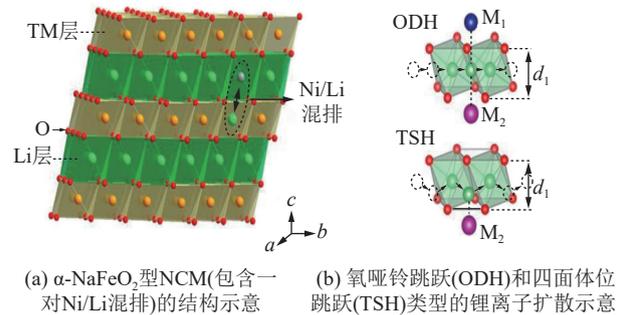


图 1 NCM 结构示意图和锂离子扩散路径示意

Fig. 1 NCM structure diagram and lithium ion diffusion pathways diagram

1.1.2 Ni/Li 混排的影响

Ni/Li 混排直接影响 NCM 的循环性能、倍率性能及放电容量等^[4]。对于富镍 NCM 而言，Ni/Li 混排是导致首次放电容量损失大、循环性能差的重要因素之一。在充/放电循环过程中， Ni^{2+} 被氧化形成 Ni^{3+} ，引起部分晶体结构坍塌，增大了 Li^+ 扩散阻力^[5]。此外，由于 Ni/Li 混排，使得 NCM 晶格尺寸在充/放电循环过程中发生各向异性变化，导致一次颗粒之间边界处的晶间裂纹，降低了 NCM 体相一次颗粒之间的离子和电子导电性^[6]。

虽然 Ni/Li 混排被认为对 NCM 的性能有害，但是适度的 Ni/Li 混排（3% ~ 7%）对 NCM 性能有积极的影响^[7]。例如，SUN 等^[8]的研究结果表明，虽然 2.14% Ni/Li 混排的 $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ 比 5.61% Ni/Li 混排的 $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ 表现出更好的倍率性能，但是在 2.4 ~ 4.5 V 的电压下，5.61% Ni/Li 混排的 $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ 在长期循环过程中较慢的电压和容量衰减。此外，有研究表明，有序的 Ni/Li 混排对 NCM 的结构稳定性影响几乎可以忽略不计^[9]，然而，该观点存在争议，如 KIM 等^[10]发现有序的 Ni/Li 混排也降低了脱锂能（脱锂能是从晶体结构中去除 Li^+ 所需的能量），并且 Li 层中 Ni 的

存在可能阻碍堆积序列向 O1 结构转变。

1.2 表面的副反应

1.2.1 表面残留碱和相关副反应

NCM 表面容易残留少量的 Li 化合物,其来源一般有 2 种。第 1 种,为了提高 NCM 前驱体在烧结过程中的转化率,加入过量的 Li 盐,而未完全反应的 Li 盐残留在 NCM 表面形成 Li_2O ,随后随着温度的降低和与空气的接触, Li_2O 转化为 LiOH 、 LiHCO_3 和 Li_2CO_3 ^[11]。

第 2 种,烧结后的冷却过程以及随后的储存过程,NCM 发生表面重构,即 NCM 表面晶格中的 Li^+ 与空气中的 H_2O 和 CO_2 反应生成 Li 化合物,导致 NCM 表面形成缺 Li 和 Ni^{2+} 的表面层^[12]。冷却过程中 NCM 的表面重构主要发生在 350 °C 以上高温,由于热驱动的相互作用。室温下的储存过程中 NCM 发生的表面重构十分缓慢,通常需要很长时间才能够发现,并且比冷却过程的表面重构轻微。

相关副反应主要发生在锂离子电池生成的制浆过程,NCM 表面残留的 LiOH 、 LiHCO_3 和 Li_2CO_3 ,会与黏结剂 PVDF 发生凝胶反应,引起 NCM 的二次颗粒团聚,最终导致电极的导电性变差,极化增加,电化学性能下降^[13]。例如,CHEN 等^[14]揭示了 $\text{LiNi}_{0.6}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.2}\text{O}_2$ 在高湿条件下的储存过程中, $\text{LiNi}_{0.6}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.2}\text{O}_2$ 的结构衰退是导致循环过程中容量损失的根本原因。

1.2.2 气体释放和表面相变

在深度脱锂状态下形成的高活性 Ni^{4+} ,会引起 NCM 与电解质界面的副反应,同时导致晶格氧的损失^[15]。此外,随着 NCM 表面 Li 空位的增加,有利于 Ni^{2+} 的迁移形成尖晶石相或岩盐相,导致 NCM 的阻抗增大,容量衰减,并且在高截止电压下放大这一过程^[16]。在低于 4.5 V 电压下,结构衰退主要发生在 NCM523 表面,从层状相到尖晶石相的相变占主导地位。在 4.8 V 的高电压下,随着 NCM 表面晶格氧的逸出,转变为岩盐相更为普遍^[17]。LIN 等^[18]发现随着 Li^+ 的扩散,NCM 的表面重构层变厚,并且在动力学传输区域重构更为严重。此外,富镍 NCM 释放的活性氧会氧化电解液,产生 CO_2 、 CO 和 H_2O ,其中 H_2O 在负极还原形成 OH^- ,进一步导致一系列链式反应^[19]。

1.3 过渡金属离子溶解

由于电解质的侵蚀,NCM 中过渡金属离子的溶解已成为影响其性能的关键问题。CHERKASHININ 等^[20]研究表明界面上高度氧化的 Co^{4+} 和 $\text{Ni}^{3+}/\text{Ni}^{4+}$ 减少,可能导致相应的过渡金属离子溶解形成 SEI 膜。HOU 等^[21]进一步证明在电解液中检测到大量

Ni^{2+} ,源于富镍 NCM622 的溶解,并且电解液中的 Ni 与 Mn/Co 的摩尔分数比率高于 NCM 中的相对摩尔分数比率。此外,溶解的过渡金属离子在负极材料表面被进一步还原,破坏了负极材料与电解质的界面,降低了 Li^+ 的扩散速率^[22]。

1.4 晶界间的裂纹

在充/放电循环过程中,尤其是在高电压、长循环和高温条件下,由于一次颗粒明显的边界变化,引起的各向异性晶格沿着晶界收缩,促使 NCM 的二次颗粒破碎,引起 NCM 的结构坍塌,最终导致 NCM 的性能损失^[23]。此外,富镍 NCM 具有较宽的充/放电深度和较高的 Ni 含量都会加速微裂纹的产生^[24-25]。

2 解决方法

2.1 元素掺杂处理

2.1.1 支柱效应

掺杂元素进入 Li 层并在脱锂过程中起到支撑作用叫作支柱效应。它不仅可以缓解循环过程中晶胞参数 c 的变化,还可以提高 TM 离子的迁移势垒,从而阻止 NCM 从层状相转变为尖晶石相甚至无序的岩盐相^[26]。然而,为了发挥支柱效应的作用,掺杂元素必须满足以下条件:① 离子半径接近 Li^+ 半径,半径太大可能导致严重的晶格畸变,太小可能导致 Li 层的收缩和坍塌;② 一般来说,由于大量掺杂可能阻碍 Li^+ 的扩散通道,掺杂元素的质量分数应控制在 1% 以内,但具体的掺杂浓度也应根据具体情况而定;③ 优选惰性元素掺杂,并且在循环过程中不易从 NCM 体相移除;否则,掺杂元素难以发挥支撑作用。

2.1.2 抑制 Ni/Li 混排

不同元素掺杂抑制 Ni/Li 混排有不同的机理。高价元素在 TM 位点掺杂是通过氧化 Ni^{2+} 来限制合成过程中的 Ni/Li 混排,低价元素在 TM 位点掺杂是根据电荷补偿来促进 Ni^{2+} 的氧化,中间价元素如 Co^{3+} 在 TM 位点是通过降低 $\text{Ni}^{2+}-\text{O}^{2-}-\text{Co}^{3+}$ 的超交换相互作用来降 Ni/Li 混排。此外,元素掺杂也可以防止 Ni^{2+} 在循环过程中迁移到相邻的 Li 层。例如, B^{3+} 可以通过四面体掺杂来阻碍 Ni^{2+} 迁移通道^[27]。 Zr^{4+} 可以通过其强静电效应使四面体位中的 Ni^{2+} 不稳定,改变 Ni^{2+} 迁移路径,增加 Ni^{2+} 迁移势垒^[28]。

2.1.3 形成表面包覆

如果掺杂量超过 NCM 的固溶度,则相应的掺杂元素可能与 LiOH 或 Li_2CO_3 反应,并在 NCM 表面形成原位包覆^[28]。这种表面包覆可以抑制 TM 离子的溶解,增强 NCM 的循环稳定性,但是过厚的

包覆会降低 Li^+ 的扩散速率, 增加电荷转移的阻抗^[29]。据相关文献报道, 最优的表面包覆厚度是几纳米或几十纳米^[29-30]。

2.1.4 改变颗粒形貌

二次颗粒的粒度及其分布直接影响 NCM 的性能, 掺杂 Ca 的 NCM 具有均匀的二次颗粒, 并且每个二次颗粒具有更均匀的充电深度。从而提高 NCM 利用率^[31]。掺杂 W 可以促进 NCM 形成较小的二次颗粒, 并且缩短 Li^+ 扩散路径^[32]。

掺杂不仅可以改变二次颗粒的形貌, 还可以改变一次颗粒的形貌和排列。如掺杂 Ta^[12]、B^[33]、Zr^[9] 可以降低一次颗粒的表面能, 产生更窄和径向取向的一次颗粒, 有利于提高 Li^+ 的扩散系数, 并减少由相变过程引起的体积变化。

2.1.5 提高氧和掺杂离子之间的键合力

掺杂元素与氧的强键合有利于阻止晶格氧的释放, 防止热失控的发生, 提高 NCM 的安全性能。一方面, 抑制氧沉淀, 掺杂 Ta 可以为 Li^+ 脱嵌过程的氧提供额外的电荷, 从而抑制晶格氧的释放^[34], 掺杂 W 可以通过在一次颗粒表面形成岩盐相来阻止晶格氧的释放^[32]。另一方面, 抑制富镍 NCM 与空气的反应, 延长 NCM 的储存寿命, 掺杂 Al 可以隔离 NCM 与空气, 并且较强的 Al-O 键合可以减轻 NCM 表面对湿度的敏感性^[35]。

2.1.6 抑制微裂纹的产生

微裂纹的产生可归因于 H2-H3 的不可逆相变引起一次颗粒的各向异性体积变化^[6], 元素掺杂可有效抑制富镍 NCM 体积变化。掺杂 Mg、Zn 和 Ti 等元素, 在开始放电时, 可以屏蔽氧层之间的排斥, 阻碍 Li^+ 排列和电子重分布, 减少两相分离和形成伪单相; 掺杂 B、Ta 和 Zr 可以促进生成更窄的、径向取向的一次颗粒, 有效地降低各向异性体积变化引起的内应力, 提高 Li^+ 的扩散速率。此外, 掺杂 Al 形成的 Al-O 键可通过“诱导效应”削弱 Ni-O 键, 提高 $\text{Ni}^{3+}/\text{Ni}^{4+}$ 的氧化还原电压, 并且在相同的充电电压下, 降低 Ni^{4+} 的浓度, 从而防止微裂纹的产生。

2.2 元素掺杂的典型事例

2.2.1 铝掺杂

Al 作为一种常见的廉价元素, 因其可以提高 NCM 的电化学性能一直备受青睐。然而, 因为 Al 不参与氧化还原反应, 应重点关注 Al 的掺杂量, 引入过量会导致 NCM 的放电容量损失^[36]。SUN 等^[37] 研究表明质量分数为 2.0% Al 掺杂 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.3}\text{O}_2$ (NCM523), 可以有效地降低 NCM523 电极的极化, 并且可以提高 NCM523 的容

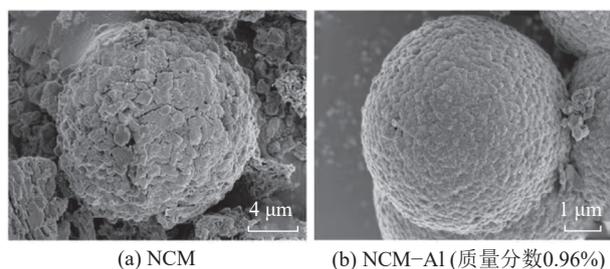
量, 然而质量分数为 4.0% 或 5.0% Al 掺杂的 NCM523 的放电容量和倍率性能急剧下降, SUN 等归因于过量的 Al 掺杂破坏了 NCM523 的晶体结构^[38]。

Al 掺杂还可以提高 NCM 的容量保持率, 延长 NCM 的充电电压, 因为较强键能的 Al-O 键抑制了 NCM 与电解质界面的副反应, 防止了电解质渗透 NCM 的体相, 提高了 NCM 的结构稳定性^[39]。例如, JEONG 等^[39] 研究表明与未掺杂的样品相比, Al 掺杂的富镍 NCM 表现出更低的极化电位、更好的倍率性能和循环性能, 在高充电状态下, Al 掺杂的富镍 NCM 保持较宽的 LiO_6 层间距, 允许 Li^+ 可逆地脱嵌或嵌入。并且延迟了 NCM 的相变温度, 提高了 NCM 的热稳定性。此外, 较强的 Al-O 键有效地缓解了晶胞参数变化, 防止了晶体结构的坍塌, 提高了 Li^+ 的扩散速率, 从而改善了 NCM 的电化学性能^[39]。KIM 等^[40] 通过对比 Ni 浓度相近的 $\text{Li}[\text{Ni}_{0.89}\text{Co}_{0.05}\text{Mn}_{0.05}\text{Al}_{0.01}]\text{O}_2$ (NCMA)、NCM90 和 NCA89 三种正极材料, 结果显示 NCMA 比其他样品表现出更好的循环稳定性和热稳定性。此外, NCMA 以 18 mAh/g 的倍率满充后从 4.3 V 放电到 2.7 V 可获得 228 mAh/g 的放电容量, 并且循环 1 000 次后容量保持率为 85%。

在结构稳定性方面, Al 掺杂可以防止脱锂过程中氧空位的形成, 阻止晶格氧的超压逸出, 抑制 Ni^{2+} 从 TM 层向 Li 层的迁移^[2]。这可能归因于 Al-O 键 (键能: 512 kJ/mol)、Ni-O 键 (键能: 391.6 kJ/mol)、Co-O 键 (键能: 368 kJ/mol) 与 Mn-O 键 (键能: 402 kJ/mol) 组成 NCM 的晶体结构更稳定^[41]。此外, Al 掺杂能够为正极材料构建高度织构化的微结构, 可以减轻由一次颗粒的各向异性体积变化引起的内应力^[42-43], 从而减轻二次颗粒的微裂纹的形成。如 HAN 等^[44] 研究表明富镍 $\text{LiNi}_{0.83}\text{Co}_{0.12}\text{Mn}_{0.05}\text{O}_2$ (NCM83) 在 4.5 V 的高截止电压下表现出 187.8 mAh/g 的放电容量, 循环 200 次后容量保持率为 77.8%, 二次颗粒出现较多的裂纹, 而掺杂 Al (质量分数为 0.96%) 的 NCM83 样品表现出 195 mAh/g 的放电容量, 循环 200 次后容量保持率为 83.8%, 并且保持二次颗粒结构的完整性, 如图 2 所示。

2.2.2 镁掺杂

Mg 是一种优良的掺杂元素, 不仅可以提高 NCM 的结构稳定性, 还可以减少循环过程中电解质与高活性 Ni^{4+} 的副反应^[35], 然而, 科研工作者在 Mg 掺杂可以提高 NCM 首次放电容量和倍率性能方面还存在争议。例如, YANG 等^[45] 研究表明 Mg 掺杂的 $\text{Li}_{0.99}(\text{Ni}_{0.9}\text{Co}_{0.05}\text{Mn}_{0.05})\text{Mg}_{0.01}\text{O}_2$ (MNCM1) 表现出 164 mAh/g 的放电容量, 并且以 5 C (C 为



(a) NCM (b) NCM-Al (质量分数0.96%)

图 2 循环 200 次后的电极 SEM 图像

Fig. 2 SEM images of electrodes after 200 cycles

电池的放电速率, 即放电电流与电池额定容量的比值) 的倍率循环 150 次后容量保持率为 89%, 远高于未掺杂的样品 (放电容量为 144.5 mAh/g, 容量保持率为 50.1%), YANG 等将其归因于 Mg 的引入稳定了 NCM 的晶体结构, 同时可在高电压下促进 Li^+ 的脱嵌, 从而明显地提高了 NCM 的放电容量^[46]。然而, LV 等^[47] 研究结果报道 $\text{LiNi}_{0.83}\text{Co}_{0.12}\text{Mn}_{0.05}\text{O}_2$ (NCM) 以 1 C 的倍率满充后从 4.5 V 放电到 2.8 V 可获得首次放电容量为 201.8 mAh/g, 循环 200 次后容量保持率为 74.0%, 循环后二次颗粒已出现明显的裂纹; 而掺杂 Mg (质量分数 0.96%) 的样品在相同条件下, 首次放电容量为 199.7 mAh/g, 循环 200 次后容量保持率为 87.2%, 并且保持二次颗粒结构的完整性。因此, Mg 掺杂可以提高 NCM 的结构稳定性和循环性能, 但能否提高 NCM 的首次放电容量还有待进一步验证。

此外, Mg 掺杂可以降低 Ni/Li 混排的程度, 减小电荷转移的阻抗^[48], 抑制 H2-H3 的不可逆相变^[49], 减缓电压和容量的衰减, 提高 Li^+ 的扩散速率, 从而改善 NCM 的电化学性能^[45]。例如, SATTAR 等^[50] 研究结果表明质量分数为 1% Mg 掺杂的 $\text{LiNi}_{0.84}\text{Co}_{0.11}\text{Mn}_{0.05}\text{O}_2$ 表现出 196.7 mAh/g (0.1 C) 的放电容量, 并且循环 80 次后容量保持率为 85.95%, 在高截止电压下, 掺杂 Mg 的样品比未掺杂的样品表现出更好的电化学性能, 以及抑制 H2-H3 的不可逆相变。LIU 等^[46] 研究结果表明 $\text{Li}(\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.1})_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}_2$ ($x=0, 0.01, 0.03, 0.05, 0.06$) 表现出低的 Ni/Li 混排、高的结构稳定性和好的循环稳定性, 其中 $\text{Li}(\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.1})_{0.97}\text{Mg}_{0.03}\text{O}_2$ 以 95 mAh/g 的倍率循环 350 次后容量保持率为 81%, 远高于 $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_2$ 循环 350 次后的容量保持率仅为 67%。

掺杂 Mg 占据 Li^+ 位点, 减轻一次颗粒的各向异性体积变化, 抑制二次颗粒微裂纹的产生。具体来说, 在脱锂初期, Li 层中的 Mg 可以屏蔽 TM 层之间 O^{2-} 静电排斥, 抑制晶胞参数 c 的膨胀^[51-52]。这与 XIE 等^[53] 研究结果一致, XIE 等认为 Mg 掺杂起

到了支柱作用, 可以有效地抑制 H2-H3 的不可逆相变, 保持充/放电循环过程中的结构稳定性。此外, LI 等^[54] 进一步证明即使在高电压下 Mg 不仅可以抑制 H2-H3 的不可逆相变, 还能通过扩大 LiO_6 层间距离来阻止 TM 离子的迁移, 促进 Li^+ 的扩散。

2.2.3 铌掺杂

Nb 掺杂有助于稳定 NCM 的晶体结构, 减小电荷转移的阻抗, 提高 Li^+ 的扩散速率, 从而改善 NCM 的电化学性能^[55]。LV 等^[56] 采用静电纺丝法和可控烧结工艺制备 Nb 掺杂的 $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ (Nb-NCM), 研究结果发现掺杂摩尔分数为 2% 的 Nb-NCM 以 16 mAh/g 的倍率满充后从 4.3 V 放电到 2.7 V 获得首次放电容量为 200.4 mAh/g 高于 183 mAh/g 的理论首次放电容量。LV 等归因于价态补偿平衡, 部分 Mn^{4+} 离子被还原为 Mn^{3+} 离子, 提高材料的电子电导率, 增强 NCM 的循环稳定性, 增加 NCM 的放电容量^[57]。

Nb-O (753 kJ/mol) 键的键能高于 Ni-O (382 kJ/mol)、Co-O (368 kJ/mol) 和 Mn-O (402 kJ/mol), 可以防止晶格结构的坍塌, 并且在循环过程中保持二次颗粒的完整性和致密性^[56]。此外, Nb 具有更大的离子半径, 有利于扩大 LiO_6 层间距, 提高 Li^+ 的扩散速率。这也可以归因于 Nb 比被取代的八面体位置 (3b 位置) TM 离子带有更多的正电荷, 产生相对高的排斥, 导致 LiO_6 层的间距增加。两者的协同作用可以阻止 NCM 与电解质界面的副反应, 抑制 HF 对 NCM 的腐蚀。WANG 等^[58] 合成 Nb 掺杂的富镍 $\text{LiNi}_{0.83}\text{Co}_{0.11}\text{Mn}_{0.06}\text{O}_2$ (NCM), 研究结果表明, Nb 掺杂摩尔分数为 1.0% 的样品 (NCM-1.0) 表现出有序的层状结构, 循环 200 次后容量保持率为 86.6%, 并且保持二次颗粒的完整性和致密性。KIM 等^[59] 研究结果表明 Nb 掺杂的 $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_2$ (N-NCM) 展现出更高的首次放电容量 (202.3 mAh/g) 和更好的循环性能, 以 0.1 C 的倍率循环 100 次后容量保持率为 90.6%, 并且表现出更好的热稳定性。此外, LI 等^[60] 研究发现 Nb 掺杂可以提高 $\text{Li}_{1.2}\text{Mn}_{0.54}\text{Ni}_{0.13}\text{Co}_{0.13}\text{O}_2$ 的电化学性能和动力学性能, 将其归因于 Nb 掺杂扩大了 LiO_6 层间距, 提高了 Li^+ 的扩散速率。此外, 较强的 Nb-O 键稳定了 NCM 的晶格, 减少了晶格氧的损失, 抑制了层状相向尖晶石相的相变, 从而保证了循环过程中的容量和电压衰减。

2.2.4 多元素共掺杂

值得注意的是, 使用单一元素掺杂并不能解决 NCM 所有的问题, 共掺杂是一种有效的途径, 了

解每种掺杂元素的作用和共掺杂的协同效应,对于提高 NCM 的电化学性能至关重要。虽然掺杂 Ti、Zr、Nb、W 和 Mo 等高价金属离子,有利于增大晶胞参数 c , 提高 Li^+ 的扩散速率,抑制 H2-H3 的不可逆相变,但也增加了 Ni/Li 混排的程度^[10]。掺杂 Mg、B 和 Al 等金属离子,有利于形成更强的共价键,抑制晶格氧的释放,即使在高截止电压下也能稳定 NCM 的晶体结构^[13]。

为了获取双重元素协同效应优势,共掺杂已被广泛用于 NCM 的性能强化,许多的文献报道了双重元素掺杂对 NCM 性能的影响。LUO 等^[61]合成 Mg 和 Zr 共掺杂的 $\text{Li}_{0.994}\text{Mg}_{0.006}(\text{Ni}_{0.925}\text{Co}_{0.03}\text{Mn}_{0.045})_{0.996}\text{Zr}_{0.004}\text{O}_2$ (MZ-NCM), 与 $\text{LiNi}_{0.925}\text{Co}_{0.03}\text{Mn}_{0.045}\text{O}_2$ (NCM) 相比, MZ-NCM 展现出更好的电化学性能,循环 150 次后容量保持率为 82.03%,以 10 C 的倍率充满后放电容量为 171.81 mAh/g,二次颗粒保持完整性和致密性,如图 3 所示。ZHU 等^[62]合成 Zr 和 Al 共掺杂的 $\text{LiNi}_{0.83}\text{Co}_{0.11}\text{Mn}_{0.06}\text{O}_2$, 结果表明共掺杂的样品保持二次颗粒的完整性和致密性,如图 4 所示,并且在 55 °C 下以 1 C 的倍率循环 100 次后容量保持率为 83% 高于未掺杂样品 33.7% 的容量保持率;此外,以 7 C 的倍率充满后放电容量为 152.8 mAh/g,远超过未掺杂样品的 55.7 mAh/g。ZHANG 等^[63]研究了 Mg 和 W 共掺杂对 $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_2$ (NCM) 电化学性能的影响,研究表明,共掺杂的样品以 0.5 C 的倍率充满后最高放电容量为 150.5 mAh/g,在 2.8 ~ 4.3 V 截止电压下,以 1.0 C 的倍率循环 300 次后仍能保持 86% 的首次放电容量,远高于未掺杂样品 77% 的首次放电容量保持率。主要原因在于较强的 W-O 键与 Mg 掺杂协同作用有效地防止了晶体结构坍塌,以及静电引力抑制了 Ni/Li 混排。MAO 等^[64]合成了 Mg 和 B 共掺杂的 $\text{LiNi}_{0.74}\text{Co}_{0.14}\text{Mn}_{0.12}\text{O}_2$, 结果表明共掺杂样品表现出优异的电化学性能,以 10 C 的倍率充满后放电容量为 127.6 mAh/g,并且以 1 C 的倍率循环 100 次后容量保持率为 91.33%。JAMIL 等^[65]研究发现 Zr 和 Ga 共掺杂的 $\text{LiNi}_{0.94}\text{Co}_{0.03}\text{Mn}_{0.03}\text{O}_2$ (NCMZG), 以 0.5 C 的倍率循环 100 次后容量保持率为 91.9%,而未掺杂的 NCM 仅保持首次放电容量的 72.64%;此外,与 NCM 相比,即使在 10 C 的超高倍率下,NCMZG 也能表现出优越的倍率性能。ZHANG 等^[66]合成了 Zr 和 Ti 共掺杂的单晶 $\text{LiNi}_{0.598}\text{Co}_{0.098}\text{Mn}_{0.3}\text{Zr}_{0.002}\text{Ti}_{0.002}\text{O}_2$ (Z/T@SC-NCM-0.2), 测试结果表明 Z/T@SC-NCM-0.2 以 0.3 C 的倍率循环 150 次后容量保持率为 88.5%,以 1 C 的倍率循环 4 000 次后仍保持 80.6% 的首次放电

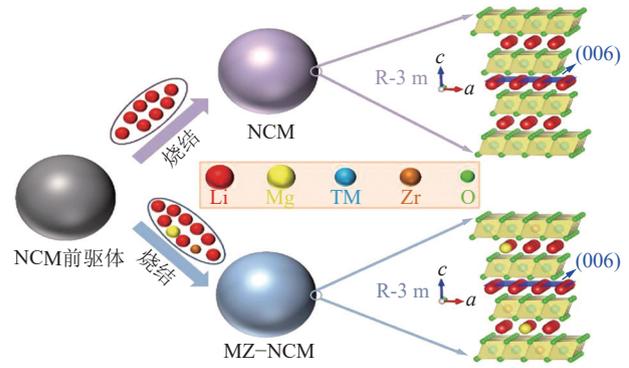


图 3 Mg 和 Zr 共掺杂的 $\text{LiNi}_{0.925}\text{Co}_{0.03}\text{Mn}_{0.045}\text{O}_2$ 正极材料示意

Fig. 3 Schematic diagram of $\text{LiNi}_{0.925}\text{Co}_{0.03}\text{Mn}_{0.045}\text{O}_2$ cathode materials co-doped with Mg and Zr

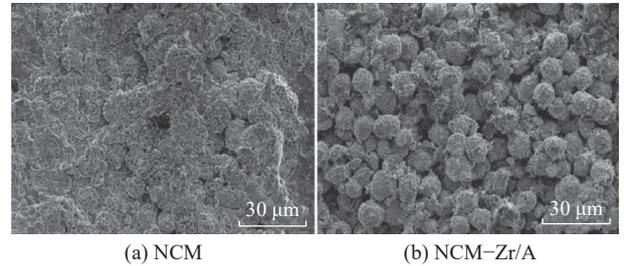


图 4 电极 SEM 图像

Fig. 4 SEM images of electrodes

容量。

最近, GUAN 等^[67]报道了高电负性的 F 和 Mo 共掺杂的 $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_2$ (FMNCM), 研究发现, F 掺杂可以通过较强的 Ni-F 键来抑制晶格氧的释放,并通过产生 LiF 保护层阻止 NCM 与电解质界面的副反应。Mo 掺杂可以抑制 H2-H3 的相变,阻止 Ni/Li 混排,增大 LiO_6 层间距,提高 Li^+ 传输动力学;此外,FMNCM 在 4.4 V 的高截止电压下表现出优异的循环稳定性,在 60 °C 下,以 3 C 的倍率循环 150 次后容量保持率为 90.6%,甚至 -20 °C 下仍能保持 77.1% 的室温放电容量,并且以 0.5 C 的倍率循环 500 次后的容量保持率高达 97.5%。

2.2.5 其他掺杂

其他元素掺杂也有许多的文献报道。例如, JAMIL 等^[68]将 Ga 作为掺杂元素引入 $\text{LiNi}_{0.94}\text{Co}_{0.04}\text{Mn}_{0.015}\text{O}_2$ (NCMG) 中得到 NCMG 的双相正极材料,研究发现 Ga 掺杂显著的抑制了 H2-H3 的不可逆相变,提高了 Li^+ 的扩散速率,减少了 TM 离子的溶解,从而获得稳健的电化学性能,NCMG-2 (Ga 的摩尔分数为 0.25%) 以 0.5 C 的倍率在 2.7 ~ 4.3V 的电压下循环 100 次后保持 90.1% 的首次放电容量远高于 NCM 的 68.5%。ZHANG 等^[69]将 Se 作为掺杂元素引入单晶 $\text{LiNi}_{0.6}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.3}\text{O}_2$ (SC-NCM), 以改善 NCM 的在

超高电压下的电化学性能, 研究表明, Se 掺杂的 SC-NCM 无论在 2.75 ~ 4.70 V 的扣式电池还是在 3.00 ~ 4.55 V 的软包电池都具有高的可逆容量和循环稳定性 (循环 300 次后保持 90.9% 的首次放电容量), 这可能归因于 Se 掺杂构建了一个多功能表面, 提高了 Li^+ 的扩散速率, 阻碍了界面的副反应, 抑制了晶格氧的逸出, 防止了微裂纹的产生, 保证了 NCM 在苛刻条件下的优异性能。TANG 等^[70] 制备了 Sb 掺杂的 $\text{LiNi}_{0.92}\text{Co}_{0.04}\text{Mn}_{0.04}\text{O}_2$ (Sb-NCM), Sb-NCM 以 0.5 C 的倍率满充后从 4.3 V 放电到 2.7 V 表现出 206 mAh/g 的放电容量, 并且以 5 C 的倍率循环 125 次后容量保持率为 82.9%, 而未掺杂样品仅为 50.1%。此外, 以 5 C 的倍率满充后放电容量相当于以 0.1 C 的倍率满充后放电容量的 88.5%, 而未掺杂的样品仅为 83.7%, 表明 Sb 掺杂可以抑制电压和容量的衰减, 提高 Li^+ 的扩散速率, 减小电荷转移的阻抗, 增加晶体结构的稳定性, 抑制微裂纹的产生, 从而保证 NCM 更好的电化学性能。TANG 等^[71] 制备了 Sr 掺杂 SC- $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_2$, 结果表明 Sr 掺杂量为质量分数 0.05% 的样品 (0.5Sr-NCM) 在袋型全电池中表现出优异的电化学性能, 在 2.80 ~ 4.35 V 电压下, 以 1 C 的倍率循环 1 200 次后容量保持率为 86.6%。而未掺杂的样品循环 798 次后仅保持 80.8% 的首次放电容量。Sr 掺杂样品在袋型全电池中表现出更好的电化学性能, TANG 等归因于以下 4 点: ① 更好的单晶形貌; ② 更低的 Ni/Li 混排; ③ 更好的晶格氧稳定性; ④ 均匀的内应力。

2.3 表面包覆

由于 NCM 表面性质不稳定, 晶体结构容易受到破坏, 从而影响 NCM 的电化学性能, 尤其对于富镍 NCM 而言, 在深度脱锂状态下的表面含有大量的 Ni^{4+} , 这些 Ni^{4+} 会与电解质发生副反应, 导致富镍 NCM 与电解质界面 (CEI) 增厚^[72]。与固体电解质表面 (SEI) 不同, CEI 增厚会导致自由脱嵌的 Li^+ 数量减少, 并且在循环过程中增强电极的极性^[73]。因此, 获得稳定的界面性质对于提高富镍 NCM 的电化学性能是至关重要^[74]。

为了减少界面的副反应, 如湿气侵入、TM 离子溶解、气体析出和机械开裂^[15,75], 表面包覆策略备受科研工作者的青睐, 其原因在于通过表面包覆可有效抑制 NCM 表面形成岩盐相, 因为岩盐相的形成会导致 NCM 的表面发生重构和主体结构的高界面晶格应变^[76-77]。目前, 金属氧化物、氟化物、磷酸盐、锂离子导体和导电包覆被广泛使用, 以维持 NCM 在极端条件下电化学性能。因此, 在不考

虑具体的 NCM 类别情况下, 表面包覆应满足以下要求^[72]: ① 理想情况下, 表面包覆应薄且均匀, 可以降低电荷转移的阻抗, 提高 Li^+ 的扩散速率; ② 包覆材料的物理结构应在循环过程中保持稳定, 由于周期性结构变化引起的内应力累积会导致 NCM 疲劳, 最终引起二次颗粒裂纹和表面包覆分层。因此, 为了避免 NCM 的后续副反应, 包覆材料应能够迅速释放应力, 并且最小化应力梯度; ③ 包覆工艺也是一个非常重要的部分。目前, 湿法包覆工艺主要用于商业电极制造, 并且污染物的处理和电极的干燥导致额外资源的浪费, 尽管干法包覆工艺克服了以上缺点, 但是表面包覆的均匀性和厚度不可控, 也限制了该工艺的发展, 因此需要进一步优化; ④ 包覆材料应具备优异的离子和电子电导性, 可以加速电子渗透材料和集流体之间的通道, 从而提高 NCM 在高倍率下的电化学性能。

2.3.1 金属氧化物

金属氧化物表面包覆作为 NCM 和电解质之间的物理屏障, 金属元素保持稳定的价态, 几乎不参与 NCM 中其他 TM 离子的氧化还原过程^[72]。目前, 研究最为广泛的金属氧化物表面包覆材料类别, 包括但不限于 Al_2O_3 ^[78]、 ZnO ^[79]、 TiO_2 ^[80]。

Al_2O_3 是一种常见的表面包覆材料, 具有高熔点、高强度和低成本, 在高温下可以有效地促进 NCM 的容量保持。HAN 等^[78] 研究了 Al_2O_3 包覆的 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.3}\text{O}_2$ (NCM523), 与未包覆的 NCM523 相比, 较低含量 Al_2O_3 包覆的样品具有更高的首次放电容量和更好的循环稳定性。此外, 在较高的退火温度下 (600、800 °C) Al_2O_3 包覆变的更致密、附着更紧密、分布更均匀, 并且形成了新的 LiAlO_2 相, 从而表现出更好的电化学性能。HAN 等归因于 LiAlO_2 (相对于 Al_2O_3 是更好的离子导体) 的存在有助于降低循环过程中 Li^+ 的扩散阻力。最近, GAO 等^[81] 研究发现不同相 Al_2O_3 包覆的 ($\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_2$) NCM811 均表现出稳定的循环性能、最小的极化电压和突出的高倍率性能, 其中亚稳定相 Al_2O_3 包覆的 NCM811 倍率性能最佳, 稳定相 Al_2O_3 包覆的 NCM811 循环稳定性最佳, 并且在 45 °C 下以 5 C 的倍率循环 100 次后容量保持率为 85.1%。此外, X-ray 表征证实了 Al_2O_3 包覆可以有效地抑制电解质的分解, 去除副反应产生的 HF, 并在负极材料表面形成 AlF_3 , 从而改善了 NCM 的循环稳定性。

TiO_2 是一种优秀的包覆材料, 具有好的化学稳定性、高的熔点, 可以提高 NCM 的循环稳定性, 增加 NCM 的界面稳定性。YOU 等^[80] 合成了单晶

$\text{LiNi}_{0.65}\text{Co}_{0.15}\text{Mn}_{0.2}\text{O}_2$ (S-NCM65), 并通过 TiO_2 对其表面包覆获得 5TS-NCM65, 结果表明 S-NCM65 (温度 25 °C, 电压 3.0 ~ 4.5 V) 以 1 C 的倍率循环 200 次后, 容量保持率为 86.03%, 低于 5TS-NCM65 94.16% 的容量保持率, 并且在相同条件下, 温度升高至 55 °C, 循环 125 次后, S-NCM65 容量保持率为 87.59%, 低于 5TS-NCM65 保持 93.31% 的容量保持率。此外, SEM 和 HRTEM 表征显示 5TS-NCM65 循环后二次颗粒无明显的裂纹, 相变条纹与 NCM 体相的晶格方向一致, 然而 S-NCM65 循环后二次颗粒具有明显的裂纹和不规则的相变区。因此, TiO_2 包覆可以稳定 NCM 表面的晶体结构, 保护 NCM 免受电解液的腐蚀, WANG 等^[82] 选用 TiO_2 对单晶 $\text{LiNi}_{0.6}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.2}\text{O}_2$ (SC-NCM) 进行表面改性, 结果发现 TiO_2 包覆的 SC-NCM 可以有效地缓解电极在循环过程中二次颗粒出现裂纹、相变和晶体结构坍塌, 并且优化的 SC-NCM 在常温下以 1 C 的倍率循环 200 次后, 容量保持率为 87.4%, 高于 SC-NCM 73.5% 的容量保持率。

此外, 亚稳态金属氧化物作为包覆材料也有研究报道。ZHOU 等^[83] 报道了 MoO_{3-x} 包覆的 $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$ (NCA), 结果表明 MoO_{3-x} (质量分数 1%) 包覆的 NCA 以 0.1 C 的倍率满充后表现出 214.0 mAh/g 的放电容量, 以 0.5 C 的倍率循环 120 次后, 容量保持率为 80.3%, 并且在 2.75 ~ 4.3 V 电压下, 以 5 C 的倍率满充后表现出 120 mAh/g 的高倍率放电容量。ZHOU 等归因于 MoO_{3-x} 与 NCA 表面残留的 Li 化合物反应生成重构表面层 (Li_2MoO_4), 提高了 Li^+ 的扩散速率, 增强了 NCM 的结构稳定性。HAO 等^[84] 通过 Ce 改性 $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_2$ (未包覆的 NCM811) 获得具有 CeO_{2-x} 包覆和类尖晶石相的双壳结构正极材料记为 Ce-NCM811, 在 3.0 ~ 4.5 V 的电压下, Ce-NCM811 表现出 222.7 mAh/g 初始放电容量, 循环 100 次后保持率为 86.3%, 而未包覆 NCM811 容量保持率仅为 68%, 循环后 Ce-NCM811 二次颗粒保持完整性, 没有可见的裂纹, 而未包覆的 NCM811 的二次颗粒已出现严重的裂纹。此外, 在高倍率下, Ce-NCM811 在 500 次循环 (3.0 ~ 4.3 V, 1 C 或 8 C) 后容量保持率为 80.3%, 明显优于未包覆的 NCM811 的 44.3%。HAO 等归因于 CeO_{2-x} 包覆和类尖晶石相双壳结构抑制了二次颗粒的破碎, 阻止了界面的副反应, 降低了 Ni/Li 混排的程度, 提高了 Li^+ 的扩散速率。

2.3.2 氟化物

众所周知, 金属氧化物能与电解液中的 HF 反

应, 生成金属氟化物 (如 AlF_3 、 MgF_2 、 CeF_2 、 CaF_2) 的稳定保护层^[85], 减少了电解质对 NCM 表面的腐蚀, 缓解了电解质对 TM 离子的溶解。此外, 与金属氧化物相比, 氟化物形成的吉布斯自由能更低, 因此, 氟化物被认为比金属氧化物在空气中更稳定^[86]。YANG 等^[87] 研究发现 AlF_3 包覆的 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.3}\text{O}_2$ 表现出更好的循环性能和更高的倍率性能, 在 2.8 ~ 4.5 V 的电压下, 以 4 C 的倍率循环 100 次容量保持率为 98%, 而原始样品的容量保持率仅为 89%, 即使在高温 (55 °C) 下, AlF_3 包覆的 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.3}\text{O}_2$ 也表现出更好的容量保持率。LI 等^[88] 将 PrF_3 用作 $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_2$ (NCM811) 的表面包覆, 研究发现 PrF_3 均匀的包覆在 NCM811 表面, 不影响一次颗粒尺寸和表面形貌, 其中质量分数为 1% PrF_3 包覆的 NCM811 (Pr1-NCM811) 表现出最优异的稳定性和倍率性能, 在 4.3 V 的截止电压下以 1 C 的倍率循环 100 次后容量保持率为 86.3%, 并且循环后保持二次颗粒的完整性, 而 NCM811 的容量保持率仅为 73.8%, 二次颗粒已出现明显的裂纹。此外, 在 4.6 V 的高截止电压下, 以 1 C 的倍率循环 50 次后, 容量保持率从 74.5% 提高到 88.5%。LI 等归因于 PrF_3 包覆有效地抑制了 NCM 和电解质的副反应, 减少了二次颗粒微裂纹的产生, 阻碍了 TM 离子的溶解。

2.3.3 导电材料和离子导体材料

虽然金属氧化物、氟化物作为包覆材料可以有效地稳定 NCM 的表面的晶体结构。但是这些包覆材料通常具有不良的离子和电子导电性, 阻碍了离子和电子的迁移, 增加了电极的极化, 降低了 NCM 的放电容量。因此, 为了克服这些问题, 一些导电材料和离子导体材料, 如锂盐类、离子导体、固体电解质、导电聚合物及碳材料等被用作包覆材料, 不仅可以保护 NCM 表面, 还可以促进二次颗粒之间的离子和电子的迁移^[89-90]。如 LIU 等^[91] 证明了超薄 LiAlO_2 包覆优于 Al_2O_3 , 显著地提高了 $\text{LiNi}_{0.6}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.2}\text{O}_2$ (NCM) 的容量保持率和倍率性能, LiAlO_2 包覆的 NCM 在 0.2 C 和 3 C 的倍率下分别表现出 206.8 mAh/g 和 142 mAh/g 的放电容量, 优于 Al_2O_3 包覆的 NCM 表现出 196.9 mAh/g 和 131.9 mAh/g 的放电容量。WEI 等^[92] 选用熔融盐 Li_2MoO_4 包覆的单晶 $\text{LiNi}_{0.8}\text{Mn}_{0.1}\text{Co}_{0.1}\text{O}_2$ (NCM811) 获得 SC-NCM811, 结果表明 SC-NCM811 表现出更好的循环性能和更快的倍率性能, 在 3.0 ~ 4.3 V 的电压下, 以 1 C 的倍率循环 200 次后容量保持率为 83.13%, 以 10 C 的倍率满充后表现出 169 mAh/g 的放电容量, 优于 NCM811 (67.05% 的容量保持率

和 134 mAh/g 的放电容量)。WANG 等^[93] 将蔗糖包覆在富镍 $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_2$ (NCM811) 表面, 然后在高温下原位转化为碳, 获得碳包覆的 NCM811@C, 研究发现 NCM811@C 以 1 C 的倍率循环 100 次后容量保持率为 96.7%, 并且以 5 C 的高倍率满充后表现出 130 mAh/g 的放电容量, WANG 等归因于碳包覆抑制了 Ni/Li 混排的程度, 减少了 TM 离子的溶解, 抑制了界面的副反应, 从而提高了 NCM 的循环稳定性和倍率性能。LI 等^[94] 研究了不同含量导电聚合物聚苯胺 (PANI) 包覆的 $\text{LiNi}_{0.88}\text{Co}_{0.06}\text{Mn}_{0.03}\text{Al}_{0.03}\text{O}_2$ (LNCMA), 其中 PANI(质量分数为 1%) 包覆 LNCMA 以 5 C 的倍率满充后表现出 132.7 mAh/g 的放电容量, 即使在 $-30\text{ }^\circ\text{C}$ 以 1 C 的倍率满充后表现出 122.9 mAh/g 的放电容量, 高于 LNCMA 同等条件下的分别表现出 100.2 mAh/g 和 85.5 mAh/g 的放电容量。此外, PANI(质量分数为 1%) 包覆 LNCMA 在 $45\text{ }^\circ\text{C}$ 下以 1 C 的倍率循环 200 次后容量保持率为 92%, 远高于 LNCMA 的 82.1%, 同时 PANI(质量分数为 1%) 包覆的 LNCMA 二次颗粒已出现明显的裂纹。XU 等^[95] 采用湿化学方法和高温煅烧工艺在富镍 $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_2$ (LNCM) 表面包覆 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$, 结

果表明 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 均匀地分布在 LNCM 表面, 未改变 NCM 表面的晶体结构和颗粒形貌。此外, 适量的 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 包覆层可以改善富镍 $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_2$ 的循环性能和倍率性能, 抑制 NCM 和电解质界面的副反应, 其中质量分数 1% $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 包覆的样品表现出最佳的循环稳定性, 在 $25\text{ }^\circ\text{C}$, 2.7 ~ 4.3 V 电压下, 循环 170 次后容量保持率为 75.86%, 而 LNCM 的容量保持率仅为 39.40%。XU 等归因于 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 包覆的样品减轻了 Ni/Li 混排的程度, 减少了二次颗粒微裂纹的产生, 减缓了 NCM 与电解质界面的副反应。此外, FAN 等^[96] 利用聚吡咯 (PPy) 和纳米氮化钛颗粒 (TiN) 构建了一种多功能混合导电包覆层, 以提高 $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_2$ 的倍率性能和热稳定性, 与单一聚吡咯包覆相比, 混合导电材料包覆的 NCM, 在 4.5 V 的高截至电压下, 循环 450 次后容量保持率为 80.1%, 如图 5 所示, 并且以 20 C 的倍率满充后表现出 102 mAh/g 的放电容量。FAN 等归因于表面包覆不仅抑制了 NCM 与电解质界面的副反应, 而且具有高导电性和独特弹性的混合导电材料, 可以在循环过程中释放 NCM 的内应力, 减轻了二次颗粒的破碎和晶体结构的坍塌。

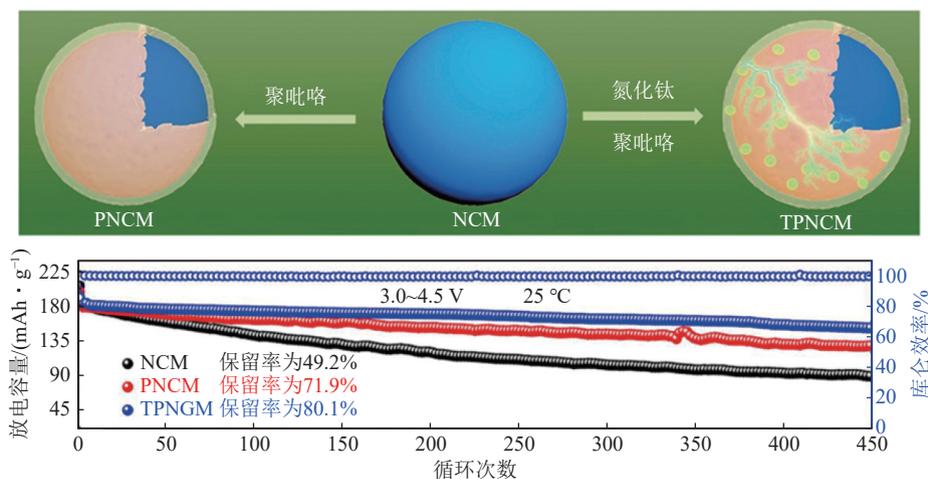


图 5 NCM、PNCM 和 TPNCM 在 3.0 ~ 4.5 V 的循环性能

Fig. 5 Cycling performance for NCM, PNCM, and TPNCM in the range of 3.0-4.5 V

2.3.4 其他材料

其他包覆材料也有文献报道。例如, PENG 等^[97] 将聚丙烯酸 (PAA) 用于表面包覆 $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_2$ (NCM811) 记为 PAA-NCM811, 与 NCM811 相比, PAA-NCM811 的质量增加较小, 容量和库仑效率较高, 在相同条件下 ($55\text{ }^\circ\text{C}$, 相对湿度为 80%) 储存时, NCM811-PAA 产生更少的表面杂质, 电化学性能的降低和晶体结构的衰退得到有效缓解。PENG 等归因于稳定的 PAA 包覆层

降低了 NCM811 对潮湿空气的敏感性, 提高了 NCM 的储存稳定性。此外, DING 等^[98] 采用熔融扩散法合成 Se 包覆的 $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_2$ (LNCM811), 结果发现 Se 包覆的 LNCM811 表现出更好的循环稳定性和更高的倍率性, 以 0.2 C 的倍率满充后表现出 205 mAh/g 的放电容量, 并且以 0.2 C 的倍率循环 100 次和 200 次后分别表现出 173 mAh/g 和 132 mAh/g 的可逆容量, 即使以 5 C 的倍率循环 300 次后也表现出 103 mAh/g 的可逆容量。DING 等归因于 Se 包

覆的多功能效果：①抑制了界面的副反应；②降低了Ni/Li混排；③提高了电子的导电性。

2.4 元素掺杂和表面包覆

元素掺杂和表面包覆因其有效性而成为众所周知的材料改性策略^[99]。元素掺杂可以抑制材料不可逆的相变和微裂纹的形成，从而提高材料的结构稳定性、热稳定性和循环性能^[100]。表面包覆可以抑制材料界面副反应、TM离子溶解和晶格氧释放，从而保持材料表面的结构稳定性^[100-101]。然而，单一的改性策略只能解决正极材料的一个问题，近年来，研究者们提出元素掺杂和表面包覆相结合的共改性策略来提高正极材料的电化学性能^[102]。例如，DING等^[102]用V₂O₅包覆Al掺杂的LiNi_{0.9}Co_{0.04}Mn_{0.03}Al_{0.03}O₂材料(NCMA)，合成Li₃VO₄包覆的LiNi_{0.9}Co_{0.04}Mn_{0.03}Al_{0.03}O₂材料(NCMAV)，研究结果发现，Al-V双重改性的NCMAV材料以5C倍率满充后表现出162.2 mAh/g的放电容量，并且在4.3 V下循环100次后保持90.5%的容量保持率，远高于未改性的样品以5C的倍率满充后表现出的140.3 mAh/g的放电容量，以及循环100次后容量保持率仅为81.6%。XIAO等^[103]用H₃PO₄改性Mg掺杂的LiNi_{0.83}Co_{0.11}Mn_{0.06}O₂材料，成功合成了Li₃PO₄包覆的Li_{0.98}Mg_{0.01}Ni_{0.83}Co_{0.06}O₂材料(NCM83-MP)，研究结果发现，NCM83-MP组装的扣式电池，在25℃下以2C的倍率循环200次后表现出157.4 mAh/g的放电容量，并且在60℃下以2C的倍率循环100次后表现出154.6 mAh/g的放电容量。WEI等^[104]合成Mg掺杂和V₂O₅包覆的单晶LiNi_{0.8}Co_{0.1}Mn_{0.1}O₂(NCM811)材料(NCMMg_{0.02}@V₂O₅)，研究结果表明，在2.8~4.3 V的电压下，以1C的倍率满充后的首次放电容量为177.3 mAh/g，循环100次后容量保持率为89.1%，并且以10C的倍率满充后仍表现出125.6 mAh/g的放电容量。WEI等归因于Mg掺杂和V₂O₅包覆的协同作用，有效地提高材料结构稳定性和Li⁺扩散系数，防止界面副反应，从而表现出优越的循环和倍率性能。

3 结 语

本文通过汇总近年来NCM性能强化方面的研究工作，归纳了NCM性能衰减的机理，包括Ni/Li混排、表面副反应、TM离子溶解、晶界间裂纹。这些问题导致不可逆的结构坍塌，缓慢的Li⁺扩散性，较低的电导率，显著的容量衰减。并且分别总结了元素掺杂、表面包覆以及元素掺杂和表面包覆共改性策略增强NCM的性能。通过总结Al掺

杂、Mg掺杂、Nb掺杂以及多重掺杂等对NCM性能的影响，发现元素掺杂可以降低Ni/Li混排的程度，减少TM离子的溶解，促进Li⁺的扩散系数，抑制不可逆的相变，改善NCM的电化学性能，并且通过增强TM离子和氧之间的晶格相互作用来稳定NCM的结构，而不会牺牲NCM的能量密度。然而，掺杂方法、掺杂浓度控制和掺杂元素选择对NCM的电化学性能至关重要。金属氧化物、氟化物、锂离子导体和导电材料等表面包覆有利于保护NCM表面不直接暴露于电解质，不仅防止副反应的发生，而且阻止微裂纹的形成。然而，表面包覆的厚度应合理，可以提供足够的保护并减少容量损失。虽然镍钴锰三元正极材料的元素掺杂和表面包覆研究已开展多年，但是缺乏更深入的理解和更广泛的理论研究。因此，为了揭示NCM的电化学行为与元素掺杂或表面包覆之间的关系，需要系统地研究和分析更多的内在机理。此外，虽然单一的改性策略可以在一定程度上增强NCM的部分性能，但是不可能解决有关能量密度、循环稳定性、成本和安全性之间平衡的所有问题。因此，元素掺杂和表面包覆的双重改性协同改善NCM的整体电化学性能，迫切的需要在有成本效益的双重改性技术方向上的实质性研究突破。

参考文献 (References) :

- [1] ZHENG J X, YE Y K, LIU T C, et al. Ni/Li disordering in layered transition metal oxide: Electrochemical impact, origin, and control[J]. *Accounts of Chemical Research*, 2019, 52(8): 2201-2209.
- [2] CUI Z Z, LI X, BAI X Y, et al. A comprehensive review of foreign-ion doping and recent achievements for nickel-rich cathode materials[J]. *Energy Storage Materials*, 2023, 57: 14-43.
- [3] PERES J P, DELMAS C, ROUGIER A, et al. The relationship between the composition of lithium nickel oxide and the loss of reversibility during the first cycle[J]. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 1996, 57(6-8): 1057-1060.
- [4] XU C, REEVES P J, JACQUET Q, et al. Phase behavior during electrochemical cycling of Ni-rich cathode materials for Li-ion batteries[J]. *Advanced Energy Materials*, 2021, 11(7): 2003404.
- [5] SUN H, ZHAO K J. Electronic structure and comparative properties of LiNi_xMn_yCo_zO₂ cathode materials[J]. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2017, 121(11): 6002-6010.
- [6] LIU H, WOLFMAN M, KARKI K, et al. Intergranular cracking as a major cause of long-term capacity fading of layered cathodes[J]. *Nano Letters*, 2017, 17(6): 3452-3457.
- [7] LIU T C, YU L, LIU J J, et al. Understanding Co roles towards developing co-free Ni-rich cathodes for rechargeable batteries[J]. *Nature Energy*, 2021, 6: 277-286.
- [8] SUN G, YIN X C, YANG W, et al. The effect of cation mixing

- controlled by thermal treatment duration on the electrochemical stability of lithium transition-metal oxides[J]. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2017, 19(44): 29886–29894.
- [9] YOON C S, CHOI M J, JUN D W, et al. Cation ordering of Zr-doped LiNiO₂ cathode for lithium-ion batteries[J]. *Chemistry of Materials*, 2018, 30(5): 1808–1814.
- [10] KIM U H, PARK G T, SON B K, et al. Heuristic solution for achieving long-term cycle stability for Ni-rich layered cathodes at full depth of discharge[J]. *Nature Energy*, 2020, 5: 860–869.
- [11] CHO D H, JO C H, CHO W, et al. Effect of residual lithium compounds on layer Ni-rich Li [Ni_{0.7}Mn_{0.3}] O₂[J]. *Journal of the Electrochemical Society*, 2014, 161(6): A920–A926.
- [12] LIU Y, WANG Q, CHEN L, et al. Diffusion-induced stress optimization by boosted surface Li-concentration for single-crystal Ni-rich layered cathodes[J]. *Materials Today*, 2022, 61: 40–53.
- [13] MENG J K, QU G, HUANG Y H. Stabilization strategies for high-capacity NCM materials targeting for safety and durability improvements[J]. *eTransportation*, 2023, 16: 100233.
- [14] CHEN Z Q, WANG J, HUANG J X, et al. The high-temperature and high-humidity storage behaviors and electrochemical degradation mechanism of LiNi_{0.6}Co_{0.2}Mn_{0.2}O₂ cathode material for lithium ion batteries[J]. *Journal of Power Sources*, 2017, 363: 168–176.
- [15] SHI J L, QI R, ZHANG X D, et al. High-thermal- and air-stability cathode material with concentration-gradient buffer for Li-ion batteries[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2017, 9(49): 42829–42835.
- [16] VETTER J, NOVÁK P, WAGNER M R, et al. Ageing mechanisms in lithium-ion batteries[J]. *Journal of Power Sources*, 2005, 147(1-2): 269–281.
- [17] JUNG S K, GWON H, HONG J, et al. Understanding the degradation mechanisms of LiNi_{0.5}Co_{0.2}Mn_{0.3}O₂ cathode material in lithium ion batteries[J]. *Advanced Energy Materials*, 2014, 4(1): 1300787.
- [18] LIN F, MARKUS I M, NORDLUND D, et al. Surface reconstruction and chemical evolution of stoichiometric layered cathode materials for lithium-ion batteries[J]. *Nature Communications*, 2014, 5: 3529.
- [19] JUNG R, METZGER M, MAGLIA F, et al. Oxygen release and its effect on the cycling stability of LiNi_xMn_yCo_zO₂(NMC) cathode materials for Li-ion batteries[J]. *Journal of the Electrochemical Society*, 2017, 164(7): A1361–A1377.
- [20] CHERKASHININ G, MOTZKO M, SCHULZ N, et al. Electron spectroscopy study of Li [Ni, co, Mn] O₂/electrolyte interface: Electronic structure, interface composition, and device implications[J]. *Chemistry of Materials*, 2015, 27(8): 2875–2887.
- [21] HOU P Y, ZHANG L Q, GAO X P. A high-energy, full concentration-gradient cathode material with excellent cycle and thermal stability for lithium ion batteries[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2014, 2(40): 17130–17138.
- [22] VERMA P, MAIRE P, NOVÁK P. A review of the features and analyses of the solid electrolyte interphase in Li-ion batteries[J]. *Electrochimica Acta*, 2010, 55(22): 6332–6341.
- [23] LIU J X, WANG J Q, NI Y X, et al. Recent breakthroughs and perspectives of high-energy layered oxide cathode materials for lithium ion batteries[J]. *Materials Today*, 2021, 43: 132–165.
- [24] RYU H H, PARK K J, YOON C S, et al. Capacity fading of Ni-rich Li [Ni_xCo_yMn_{1-x-y}] O₂ (0.6 ≤ x ≤ 0.95) cathodes for high-energy-density lithium-ion batteries: Bulk or surface degradation?[J]. *Chemistry of Materials*, 2018, 30(3): 1155–1163.
- [25] WATANABE S, KINOSHITA M, HOSOKAWA T, et al. Capacity fade of LiAl_yNi_{1-x-y}Co_xO₂ cathode for lithium-ion batteries during accelerated calendar and cycle life tests (surface analysis of LiAl_yNi_{1-x-y}Co_xO₂ cathode after cycle tests in restricted depth of discharge ranges)[J]. *Journal of Power Sources*, 2014, 258: 210–217.
- [26] YIN S Y, DENG W T, CHEN J, et al. Fundamental and solutions of microcrack in Ni-rich layered oxide cathode materials of lithium-ion batteries[J]. *Nano Energy*, 2021, 83: 105854.
- [27] ZHU H L, XIE T, CHEN Z Y, et al. The impact of vanadium substitution on the structure and electrochemical performance of LiNi_{0.5}Co_{0.2}Mn_{0.3}O₂[J]. *Electrochimica Acta*, 2014, 135: 77–85.
- [28] LU Y, ZHANG Q, CHEN J. Recent progress on lithium-ion batteries with high electrochemical performance[J]. *Science China Chemistry*, 2019, 62(5): 533–548.
- [29] NISAR U, MURALIDHARAN N, ESSEHLI R, et al. Valuation of surface coatings in high-energy density lithium-ion battery cathode materials[J]. *Energy Storage Materials*, 2021, 38: 309–328.
- [30] SHEN J X, DENG D, LI X, et al. Realizing ultrahigh-voltage performance of single-crystalline LiNi_{0.55}Co_{0.15}Mn_{0.3}O₂ cathode materials by simultaneous Zr-doping and B₂O₃-coating[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2022, 903: 163999.
- [31] WANG C W, MA X L, CHENG J G, et al. Effects of Ca doping on the electrochemical properties of LiNi_{0.8}Co_{0.2}O₂ cathode material[J]. *Solid State Ionics*, 2006, 177(11-12): 1027–1031.
- [32] 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 & Environmental Science*, 2018, 11(5): 1271–1279.
- [33] KIM Y S, KIM J H, SUN Y K, et al. Evolution of a radially aligned microstructure in boron-doped Li [Ni_{0.95}Co_{0.04}Al_{0.01}] O₂ cathode particles[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2022, 14(15): 17500–17508.
- [34] JAMIL S, YU R Z, WANG Q, et al. Enhanced cycling stability of nickel-rich layered oxide by tantalum doping[J]. *Journal of Power Sources*, 2020, 473: 228597.
- [35] LI Y C, XIANG W, WU Z G, et al. Construction of homogeneously Al³⁺ doped Ni rich Ni-Co-Mn cathode with high stable cycling performance and storage stability via scalable continuous precipitation[J]. *Electrochimica Acta*, 2018, 291: 84–94.
- [36] NAYAK P K, GRINBLAT J, LEVI M, et al. Al doping for mitigating the capacity fading and voltage decay of layered Li and Mn-rich cathodes for Li-ion batteries[J]. *Advanced Energy Materials*, 2016, 6(8): 1502398.
- [37] SUN Y J, LIU Z D, CHEN X C, et al. Enhancing the stabilities and electrochemical performances of LiNi_{0.5}Co_{0.2}Mn_{0.3}O₂ cath-

- ode material by simultaneous LiAlO₂ coating and Al doping[J]. *Electrochimica Acta*, 2021, 376: 138038.
- [38] OHZUKU T, UEDA A, KOUGUCHI M. Synthesis and characterization of LiAl_{1/4}Ni_{3/4}O₂ (R-3m) for lithium-ion (shuttlecock) batteries[J]. *Journal of the Electrochemical Society*, 142(12): 4033-4039.
- [39] JEONG M, KIM H, LEE W, et al. Stabilizing effects of Al-doping on Ni-rich LiNi_{0.80}Co_{0.15}Mn_{0.05}O₂ cathode for Li rechargeable batteries[J]. *Journal of Power Sources*, 2020, 474: 228592.
- [40] KIM U H, KUO L Y, KAGHAZCHI P, et al. Quaternary layered Ni-rich NCMA cathode for lithium-ion batteries[J]. *ACS Energy Letters*, 2019, 4(2): 576-582.
- [41] LIANG C P, LONGO R C, KONG F T, et al. Ab initio study on surface segregation and anisotropy of Ni-rich LiNi_{1-2y}Co_yMn_yO₂ (NCM) (y≤0.1) cathodes[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2018, 10(7): 6673-6680.
- [42] 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]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2020, 8(14): 6893-6901.
- [43] PARK K J, JUNG H G, KUO L Y, et al. Improved cycling stability of Li [Ni_{0.90}Co_{0.05}Mn_{0.05}] O₂ through microstructure modification by boron doping for Li-ion batteries[J]. *Advanced Energy Materials*, 2018, 8(25): 1801202.
- [44] HAN Y, CHENG X, ZHAO G L, et al. Effects of Al doping on the electrochemical performances of LiNi_{0.83}Co_{0.12}Mn_{0.05}O₂ prepared by coprecipitation[J]. *Ceramics International*, 2021, 47(9): 12104-12110.
- [45] YANG Z H, LIU J F, LIU Q Q, et al. A doping strategy for improving high rates performance of LiNi_{0.90}Co_{0.05}Mn_{0.05}O₂ cathode[J]. *Vacuum*, 2024, 221: 112928.
- [46] LIU X L, WANG S, WANG L, et al. Stabilizing the high-voltage cycle performance of LiNi_{0.8}Co_{0.1}Mn_{0.1}O₂ cathode material by Mg doping[J]. *Journal of Power Sources*, 2019, 438: 227017.
- [47] LV Y T, CHENG X, QIANG W J, et al. Improved electrochemical performances of Ni-rich LiNi_{0.83}Co_{0.12}Mn_{0.05}O₂ by Mg-doping[J]. *Journal of Power Sources*, 2020, 450: 227718.
- [48] ZHANG N S, AI L, MAO L P, et al. Understanding the role of Mg-doped on core-shell structured layered oxide LiNi_{0.6}Co_{0.2}Mn_{0.2}O₂[J]. *Electrochimica Acta*, 2019, 319: 822-831.
- [49] RAN Q W, ZHAO H Y, HU Y Z, et al. Enhanced electrochemical performance of dual-conductive layers coated Ni-rich LiNi_{0.6}Co_{0.2}Mn_{0.2}O₂ cathode for Li-ion batteries at high cut-off voltage[J]. *Electrochimica Acta*, 2018, 289: 82-93.
- [50] SATTAR T, LEE S H, SIM S J, et al. Effect of Mg-doping on the electrochemical performance of LiNi_{0.84}Co_{0.11}Mn_{0.05}O₂ cathode for lithium ion batteries[J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2020, 45(38): 19567-19576.
- [51] HUANG Z J, WANG Z X, GUO H J, et al. Influence of Mg²⁺ doping on the structure and electrochemical performances of layered LiNi_{0.6}Co_{0.2-x}Mn_{0.2}Mg_xO₂ cathode materials[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2016, 671: 479-485.
- [52] MIN K, SEO S W, SONG Y 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}O₂ cathode materials[J]. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2017, 19(3): 1762-1769.
- [53] XIE Q, LI W D, MANTHIRAM A. A Mg-doped high-nickel layered oxide cathode enabling safer, high-energy-density Li-ion batteries[J]. *Chemistry of Materials*, 2019, 31(3): 938-946.
- [54] LI H, ZHOU P F, LIU F M, et al. Stabilizing nickel-rich layered oxide cathodes by magnesium doping for rechargeable lithium-ion batteries[J]. *Chemical Science*, 2018, 10(5): 1374-1379.
- [55] DONG S D, ZHOU Y, HAI C X, et al. Understanding electrochemical performance improvement with Nb doping in lithium-rich manganese-based cathode materials[J]. *Journal of Power Sources*, 2020, 462: 228185.
- [56] LV C J, YANG J, PENG Y, et al. 1D Nb-doped LiNi_{1/3}Co_{1/3}Mn_{1/3}O₂ nanostructures as excellent cathodes for Li-ion battery[J]. *Electrochimica Acta*, 2019, 297: 258-266.
- [57] PETERSBURG C F, LI Z, CHERNOVA N A, et al. Oxygen and transition metal involvement in the charge compensation mechanism of LiNi_{1/3}Mn_{1/3}Co_{1/3}O₂ cathodes[J]. *Journal of Materials Chemistry*, 2012, 22(37): 19993-20000.
- [58] WANG J L, YI Z C, LIU C J, et al. Revealing the effect of Nb⁵⁺ on the electrochemical performance of nickel-rich layered LiNi_{0.83}Co_{0.11}Mn_{0.06}O₂ oxide cathode for lithium-ion batteries[J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2023, 635: 295-304.
- [59] KIM Y R, YOO Y W, HWANG D Y, et al. Effect of niobium doping to enhance electrochemical performances of LiNi_{0.8}Co_{0.1}Mn_{0.1}O₂ cathode material[J]. *Solid State Ionics*, 2023, 389: 116108.
- [60] LI H L, JIAN Z X, YANG P H, et al. Niobium doping of Li_{1.2}Mn_{0.54}Ni_{0.13}Co_{0.13}O₂ cathode materials with enhanced structural stability and electrochemical performance[J]. *Ceramics International*, 2020, 46(15): 23773-23779.
- [61] LUO Z Y, HU G R, WANG W G, et al. Effect of Mg and Zr co-doping on the co-less Ni-rich cathode materials for advanced lithium-ion batteries[J]. *Journal of Energy Storage*, 2023, 68: 107777.
- [62] ZHU Z H, LIANG Y S, HU H, et al. Enhanced structural and electrochemical stability of LiNi_{0.83}Co_{0.11}Mn_{0.06}O₂ cathodes by zirconium and aluminum co-doping for lithium-ion battery[J]. *Journal of Power Sources*, 2021, 498: 229857.
- [63] ZHANG J, CAO T Z, LEI Y, et al. Nickel-rich layered cathode LiNi_{0.8}Co_{0.1}Mn_{0.1}O₂ mediated by a selective lattice doping towards high-performance lithium ion battery[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2023, 957: 170400.
- [64] MAO G Q, YANG Y, YAO Y Y, et al. Boron and magnesium ions co-doping synergistically enhances the electrochemical performance of nickel-rich cathode materials[J]. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 2023, 946: 117730.
- [65] JAMIL S, BIN YOUSAF A, YOON S H, et al. Dual cationic modified high Ni-low co layered oxide cathode with a heteroepitaxial interface for high energy-density lithium-ion batteries[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2021, 416: 129118.
- [66] ZHANG Z, HONG B, YI M Y, et al. In situ co-doping strategy

- for achieving long-term cycle stability of single-crystal Ni-rich cathodes at high voltage[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2022, 445: 136825.
- [67] GUAN S Q, TAO L, TANG P, et al. Regulating interfacial chemistry and kinetic behaviors of F/Mo co-doping Ni-rich layered oxide cathode for long-cycling lithium-ion batteries over -20 °C -60 °C[J]. *Journal of Energy Chemistry*, 2024, 94: 449–457.
- [68] JAMIL S, YUE L, LI C M, et al. Significance of gallium doping for high Ni, low Co/Mn layered oxide cathode material[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2022, 441: 135821.
- [69] ZHANG Z, DING X, HUANG X B, et al. Selenium treatment towards enhanced cyclic stability for single-crystal Ni-rich cathode at ultra-high voltage of 4.7 V[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2024, 482: 148905.
- [70] TANG Y, CHEN Z Y, LIN F, et al. Synergistic role of Sb doping and surface modification in high performance ultrahigh-nickel layered oxides cathode materials[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2023, 959: 170552.
- [71] TANG Z X, FENG Z, DENG D, et al. Optimization of Sr-doping boosting the structural stability for single crystalline $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_2$ cathode to enhance its electrochemical performance at elevated voltage and temperature[J]. *Journal of Power Sources*, 2022, 545: 231915.
- [72] CHANG L J, YANG W, CAI K D, et al. A review on nickel-rich nickel-cobalt-manganese ternary cathode materials $\text{LiNi}_{0.6}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.2}\text{O}_2$ for lithium-ion batteries: Performance enhancement by modification[J]. *Materials Horizons*, 2023, 10(11): 4776–4826.
- [73] MANTHIRAM A. An outlook on lithium ion battery technology[J]. *ACS Central Science*, 2017, 3(10): 1063–1069.
- [74] HOU P Y, YIN J M, DING M, et al. Surface/interfacial structure and chemistry of high-energy nickel-rich layered oxide cathodes: Advances and perspectives[J]. *Small*, 2017, 13(45): 1701802.
- [75] ZHANG H L, ZHANG J J. An overview of modification strategies to improve $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_2$ (NCM811) cathode performance for automotive lithium-ion batteries[J]. *eTransportation*, 2021, 7: 100105.
- [76] XU C, MÄRKER K, LEE J H, et al. Bulk fatigue induced by surface reconstruction in layered Ni-rich cathodes for Li-ion batteries[J]. *Nature Materials*, 2021, 20(1): 84–92.
- [77] TAN X R, ZHANG M L, LI J, et al. Recent progress in coatings and methods of Ni-rich $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_2$ cathode materials: A short review[J]. *Ceramics International*, 2020, 46(14): 21888–21901.
- [78] HAN B H, PAULAUSKAS T, KEY B, et al. Understanding the role of temperature and cathode composition on interface and bulk: Optimizing aluminum oxide coatings for Li-ion cathodes[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2017, 9(17): 14769–14778.
- [79] LI Y Y, LI X F, HU J H, et al. ZnO interface modified $\text{LiNi}_{0.6}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.2}\text{O}_2$ toward boosting lithium storage[J]. *Energy & Environmental Materials*, 2020, 3(4): 522–528.
- [80] YOU L Z, WEN Y, LI G X, et al. Nano-TiO₂ coated single-crystal $\text{LiNi}_{0.65}\text{Co}_{0.15}\text{Mn}_{0.2}\text{O}_2$ for lithium-ion batteries with a stable structure and excellent cycling performance at a high cut-off voltage[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2022, 10(10): 5631–5641.
- [81] GAO T T, TIAN P, XU Q J, et al. Coating effect of various-phase alumina nanoparticles on NCM811 cathode for enhancing electrochemical performance of lithium-ion batteries[J]. *ACS Applied Energy Materials*, 2024, 7(9): 3904–3915.
- [82] WANG W Z, WU L Y, LI Z W, et al. In situ tuning residual lithium compounds and constructing TiO₂ coating for surface modification of a nickel-rich cathode toward high-energy lithium-ion batteries[J]. *ACS Applied Energy Materials*, 2020, 3(12): 12423–12432.
- [83] ZHOU L Z, HUANG S P, HAN T T, et al. Interface chemical reconstruction with residual lithium compounds on nickel-rich cathode by nonstoichiometrical MoO_{3-x} coating enables high stability[J]. *Journal of Energy Storage*, 2024, 91: 111970.
- [84] HAO S P, ZHANG D W, LI Y J, et al. Multifunctionality of cerium decoration in enhancing the cycling stability and rate capability of a nickel-rich layered oxide cathode[J]. *Nanoscale*, 2021, 13(47): 20213–20224.
- [85] YAN W W, YANG S Y, HUANG Y Y, et al. A review on doping/coating of nickel-rich cathode materials for lithium-ion batteries[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2020, 819: 153048.
- [86] LEE S H, YOON C S, AMINE K, et al. Improvement of long-term cycling performance of $\text{Li}[\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}]\text{O}_2$ by AlF₃ coating[J]. *Journal of Power Sources*, 2013, 234: 201–207.
- [87] YANG K, FAN L Z, GUO J, et al. Significant improvement of electrochemical properties of AlF₃-coated $\text{LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.3}\text{O}_2$ cathode materials[J]. *Electrochimica Acta*, 2012, 63: 363–368.
- [88] LI J W, WANG J J, LU X H, et al. Enhancing high-potential stability of Ni-rich $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_2$ cathode with PrF₃ coating[J]. *Ceramics International*, 2021, 47(5): 6341–6351.
- [89] MUSUVADHI BABULAL L, YANG C C, WU S H, et al. Enhanced performance of a Ni-rich $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_2$ cathode material formed through Taylor flow synthesis and surface modification with Li₂MoO₄[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2021, 413: 127150.
- [90] ZHANG X, HU G R, CAO Y B, et al. A facile in situ coating strategy for Ni-rich cathode materials with improved electrochemical performance[J]. *Electrochimica Acta*, 2021, 383: 138297.
- [91] LIU W, LI X F, XIONG D B, et al. Significantly improving cycling performance of cathodes in lithium ion batteries: The effect of Al₂O₃ and LiAlO₂ coatings on $\text{LiNi}_{0.6}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.2}\text{O}_2$ [J]. *Nano Energy*, 2018, 44: 111–120.
- [92] WEI L J, SHENG R C, LIU Z Z, et al. One-step synthesis of Li₂MoO₄-coated and Mo-doped $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_2$ single-crystals using Li₂MoO₄ as a sacrificial molten salt[J]. *Journal of Power Sources*, 2023, 587: 233703.
- [93] WANG M Y, ZHANG X S, GUO Z Y, et al. Two-step carbon coating onto nickel-rich $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_2$ cathode reduces

- adverse phase transition and enhances electrochemical performance[J]. *Electrochimica Acta*, 2023, 454: 142339.
- [94] LI X D, QIAN J C, WU Z Y, et al. Conductive polymer polyaniline covering promotes the electrochemical properties of a nickel-rich quaternary cathode $\text{LiNi}_{0.88}\text{Co}_{0.06}\text{Mn}_{0.03}\text{Al}_{0.03}\text{O}_2$ [J]. *New Journal of Chemistry*, 2023, 47(13): 6144–6154.
- [95] XU Y D, XIANG W, WU Z G, et al. Improving cycling performance and rate capability of Ni-rich $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_2$ cathode materials by $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ coating[J]. *Electrochimica Acta*, 2018, 268: 358–365.
- [96] FAN Q L, LIN K J, SHI Z C, et al. Constructing high conductive composite coating with TiN and polypyrrole to improve the performance of $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_2$ at high cutoff voltage of 4.5 V[J]. *ACS Applied Energy Materials*, 2021, 4(9): 10012–10024.
- [97] PENG S Y, KONG X B, LI J Y, et al. Alleviating the storage instability of $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_2$ cathode materials by surface modification with poly(acrylic acid)[J]. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 2021, 9(22): 7466–7478.
- [98] DING G Y, LI Y H, GAO Y, et al. Uniform coating of Se on selenophilic surfaces of nickel-rich layered oxide cathode materials for high performance Li-ion batteries[J]. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 2020, 8(26): 9632–9640.
- [99] ZENG Z Q, LIU X W, JIANG X Y, et al. Enabling an intrinsically safe and high-energy-density 4.5 V-class Li-ion battery with nonflammable electrolyte[J]. *InfoMat*, 2020, 2(5): 984–992.
- [100] LI L J, FU L Z, LI M, et al. B-doped and $\text{La}_4\text{NiLiO}_8$ -coated Ni-rich cathode with enhanced structural and interfacial stability for lithium-ion batteries[J]. *Journal of Energy Chemistry*, 2022, 71: 588–594.
- [101] YU H F, ZHU H W, YANG Z F, et al. Bulk Mg-doping and surface polypyrrole-coating enable high-rate and long-life for Ni-rich layered cathodes[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2021, 412: 128625.
- [102] DING H L, FANG M, LI Y, et al. Enhanced lithium storage capability of Ni-rich $\text{LiNi}_{0.9}\text{Co}_x\text{Mn}_{0.1-x}\text{O}_2$ ($0 \leq x \leq 0.1$) cathode by cooperation of Al-doping and V-coating[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2023, 946: 169428.
- [103] XIAO W, NIE Y, MIAO C, et al. Structural design of high-performance Ni-rich $\text{LiNi}_{0.83}\text{Co}_{0.11}\text{Mn}_{0.06}\text{O}_2$ cathode materials enhanced by Mg^{2+} doping and Li_3PO_4 coating for lithium ion battery[J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2022, 607: 1071–1082.
- [104] WEI Y Y, HU B, PENG J Q, et al. Enhanced rate performance and mitigated capacity decay of single-crystal $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_2$ by the synergism of Mg doping and V_2O_5 coating[J]. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 2023, 932: 117202.