

DOI: 10.3724/SP.J.1224.2017.00523

“中国制造2025：新材料的机遇与挑战”专栏

锂离子电池三元层状氧化物正极材料的研究进展

翟彦武, 张继成, 赵 虎, 胡中波, 刘向峰

(中国科学院大学材料科学与光电技术学院, 北京 100049)

摘 要: 锂离子电池被认为是实现动力电池规模化应用的最有前途的储能体系之一。但是传统锂离子电池的能量密度、功率密度及安全性等方面还无法满足电动汽车规模化发展的需求。正极材料作为锂离子电池中唯一提供锂离子的材料, 其性能好坏直接影响了锂离子电池的性能。因此, 开发兼具高能量密度、高功率密度、高安全性且价格低廉的正极材料极为重要。三元层状过渡金属氧化物正极材料因具有理论容量高、造价低、毒性低等优点被认为是下一代锂离子电池最具潜力的正极材料。但是, 在高电压下却存在循环不稳定、倍率性能差及存储性能差等问题, 制约了其在电动汽车上的广泛应用。元素掺杂和表面包覆等改性策略能有效克服三元材料存在的缺陷, 提高三元正极材料的性能, 一直是锂离子电池正极材料领域的重要研究方向。本文简述了几种正极材料, 着重介绍了三元层状过渡金属氧化物正极材料的优缺点和改性进展。

关键词: 锂离子电池; 正极材料; 层状氧化物; 三元

中图分类号: TM912

文献标识码: A

文章编号: 1674-4969(2017)06-0523-15

能源是社会发展的基础。随着石油、煤炭等常规能源的大量使用, 环境问题变得日益突出。寻求可再生能源变得极为迫切。电化学储能系统具有高效、便捷、应用性强等特点, 已被广泛应用于生活的方方面面。相对于传统的铅酸、镍镉电池, 锂离子电池具有循环寿命长、比容量高、自放电小、无记忆效应以及环境友好等诸多优势^[1,2], 受到研究人员的广泛关注, 并在过去的几十年间有了迅猛发展。锂离子电池已经在手机、相机、笔记本电脑等领域获得了广泛应用, 而且以锂离子电池为驱动电源的电动汽车也展现了巨大的市场潜力。但是, 目前电动汽车普遍存在续航里程短、电池自身重量大、电池成本较高、安全性较

差等问题。当前制约锂离子电池发展的瓶颈主要在于正极材料, 开发高能量密度、高比容量、高倍率性能和高热稳定性且成本低廉的正极材料是实现电动汽车规模化应用的关键。

近年来, 随着电动汽车使用量的急剧增长, 市场对高性能锂离子电池的需求变得更为迫切。国家也相继出台了一系列政策, 鼓励和支持电动汽车领域的技术创新和发展。中共中央制定的“十三五”规划明确提出“实施新能源汽车推广计划, 提高电动汽车产业化水平”;《中国制造2025》将节能与新能源汽车列为重点领域技术; 锂电池相关的国家重点研发计划也已经于2016年启动实施; 同年10月,《节能与新能源汽车技术路线图》

收稿日期: 2017-11-14; 修回日期: 2017-11-30

作者简介: 胡中波(1962-), 男, 博士, 教授, 博士生导师。研究方向为无机材料的合成与表征。E-mail: huzq@ucas.ac.cn

刘向峰(1975-), 男, 博士, 教授, 博士生导师。研究方向为新能源材料及纳米生物医用材料。E-mail: liuxf@ucas.ac.cn

发布; 2017 年 2 月 20 日, 工信部、发改委、科技部、财政部发布《促进汽车动力电池产业发展行动方案》, 指出到 2020 年, 新型锂离子动力电池单体比能量要超过 300Wh/Kg; 系统比能量力争达到 260Wh/Kg。在市场和政策的双重引导下, 锂离子电池特别是高比能电池材料的发展进入了快车道。目前普遍认为, 正极材料是决定锂离子电池性能及成本的关键因素, 因此本文简述了几种常见的正极材料, 并着重介绍了三元层状过渡金属氧化物正极材料的优缺点和改性进展。

1 锂离子电池正极材料简介

正极材料对于锂离子电池的开路电压、容量、成本、安全性等方面具有重要的作用。研究比较广泛的锂离子电池正极材料可分为以下几类: (1) 层状结构正极材料 LiMO_2 ($M=\text{Ni}$ 、 Co 、 Mn 等), (2) 尖晶石结构正极材料 LiMn_2O_4 , (3) 橄榄石结构聚阴离子型正极材料 LiFePO_4 。近些年来, 在单金属层状正极材料基础上发展而来的三元层状结构正极材料 $\text{LiNi}_x\text{Co}_y\text{M}_z\text{O}_2$ (后文简称三元正极材料) 以其独特的优势成为研究者关注的热点。

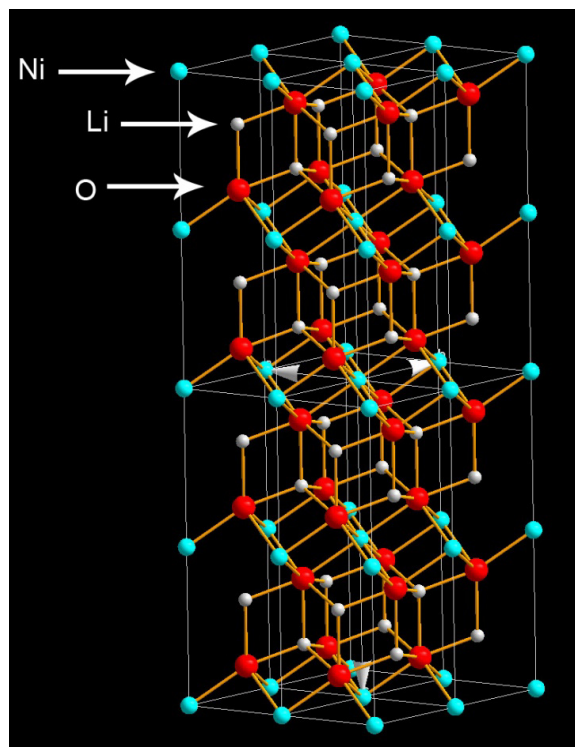
1.1 传统锂离子电池正极材料

1.1.1 层状结构正极材料 LiMO_2 ($M=\text{Ni}$ 、 Co 、 Mn 等)

LiCoO_2 是最早实现商业化的正极材料。索尼公司于 1991 年就已经开发出 LiCoO_2/C 型锂离子电池。凭借其较高的开路电压和放电比容量以及良好的循环性能, 目前这种类型的电池依然占据锂离子电池市场的大部分份额。钴酸锂的理论容量高达 280mAh/g, 然而在实际的充放电过程中, 其容量只有约 140mAh/g^[3]。这是因为在充放电的过程中, 每一个 Co-O 单元中只有 0.5 个锂离子能够发生脱出与嵌入, 所以其实际容量远远低于理论值。虽然在过充电时可以使钴的脱出与嵌入大于 0.5 个单位, 但同时过量的锂会以单质的形式

沉积在阳极; 此外, 钴酸锂过充后所产生的 CoO_2 对电解质氧化的催化活性很强, 同时 CoO_2 的分解温度也比较低 (约 240℃), 放出的热量大, 这也会给以钴酸锂为正极材料的电池带来安全隐患^[4]。而且, 钴作为一种战略元素, 全球范围内的储量十分有限, 价格昂贵, 导致了以钴酸锂为活性材料的锂离子电池成本偏高。传统的制备钴酸锂的方法有高温固相合成^[5]和溶胶-凝胶法^[6]。近些年, 已经有很多关于合成纳米尺度钴酸锂的报道, 纳米颗粒^[7]、纳米片^[8]、纳米球^[9]、一维纳米线^[10]等形貌的钴酸锂都能够被成功制备。这些纳米尺度的钴酸锂在电化学性能上相对于传统块状材料有了一定的提升。

理想的 LiNiO_2 属于六方晶系, 氧原子以稍稍扭曲的立方紧密堆积排列, 锂离子和镍原子交替分布于氧原子层两侧, 占据其八面体空隙, 如图 1 所示。层状的 NiO_2 为 Li^+ 提供了二维迁移通道。因此, 这种层状结构的稳定性决定了 LiNiO_2 循环性能的优劣。 LiNiO_2 中的 Ni 离子为 +3 价, 其最外层 3d 电子排布为 $t_{2g}^6 e_g^1$, 由分子轨道理论可知, 能量较低的成键轨道已经被占满, 另一个电子只能占据氧原子中的 σ_{2p} 轨道形成能量较高的反键轨道, 这导致 Ni-O 键能被削弱。此外, LiNiO_2 六方层状结构中, NiO_2 八面体受 Jahn-Teller 效应影响而容易发生形变。所以从这个角度看, LiNiO_2 没有 LiCoO_2 稳定。在充放电的过程中, Ni^{3+} 被氧化成 Ni^{4+} , NiO_2 层的层间引力变大, 在 Jahn-Teller 效应的作用下, NiO_2 层收缩使 LiNiO_2 发生相变。因此, LiNiO_2 不耐过充。同时, Ni^{4+} 氧化性很强, 容易与电池中的电解液发生反应, 使其稳定性很差, 导致这种材料的循环充放电性能变差。 LiNiO_2 的合成也比较困难, 需要在氧气气氛下进行反应, 且合成过程中受到环境中水分的影响很大。因此, 不容易制备化学计量比的 LiNiO_2 。

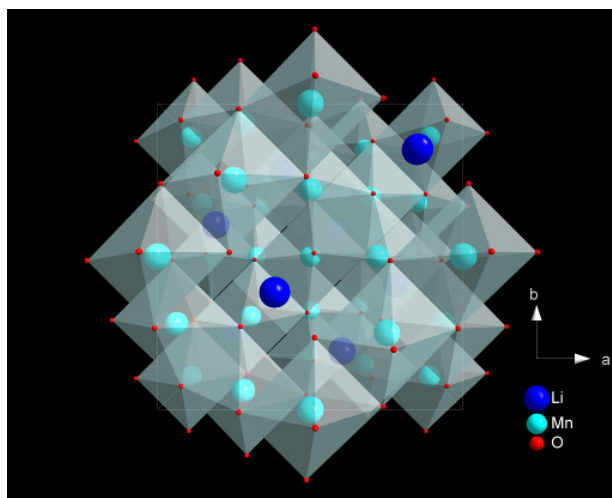
图1 LiNiO₂ 晶胞结构示意图

LiMnO₂ 与 LiCoO₂ 结构相似, 为层状结构。其理论容量达到了 285mAh/g^[11], 因此也具备商业应用的价值。但是这种材料受到 Jahn-Teller 效应的影响, 在循环充放电过程中存在层状相向尖晶石相的转变, 因此, 其容量在充放电的过程中衰减得很快。这使得 LiMnO₂ 在应用过程中受到了限制。制备 LiMnO₂ 的方法主要是高温固相法^[12]和水热法^[13]。其他如溶胶-凝胶法^[14]、Pechini 路线^[15]、反向微乳法^[16]等也曾被用于该类材料的制备。在这些方法之中, 水热法是一种有效地制备纳米材料的方法, 而且这种方法能够很好地控制最终产物的形貌^[17]。目前, LiMnO₂ 纳米粒子和 LiMnO₂ 纳米线都已经通过水热法合成得到^[13], 通过对两者电化学性能以及结构的表征, 可知 LiMnO₂ 纳米线在循环性能方面相比于纳米粒子有很大的改善, 这也证明 LiMnO₂ 纳米线具备了不错的实用前景。

1.1.2 尖晶石结构正极材料 (LiMn₂O₄)

LiMn₂O₄ 属于立方尖晶石构型, 其晶胞结构

如图 2 所示, 其空间群为 $Fd-3m$ 。锂原子占据四面体 (8a) 位置, 锰原子占据八面体 (16d) 位置, 氧原子占据面心立方 (32e) 位置。在这种构型中, 氧原子呈现立方紧密堆积, 75% 的锰原子交替位于立方紧密堆积的氧原子之间, 余下的 25% 的锰原子位于相邻层。

图2 LiMn₂O₄ 晶胞示意图

尖晶石 LiMn₂O₄ 在 3~4.2 V 的电压窗口 (相对 Li⁺/Li) 的理论容量为 148 mAh/g。尖晶石 LiMn₂O₄ 具有低成本和无毒性的优势, 同时其回收方法也较为成熟。然而, 由于其在存储性能与高温循环性能方面表现欠佳, 一直以来并未得到广泛应用。目前常见的制备该材料的方法是高温固相法^[18]。此外, 水热法近期也有很多的相关报道^[19,20]。该方法除可以很好地控制产物形貌以外, 相对较低的合成温度也可以有效降低合成的难度以及成本。

1.1.3 橄榄石结构正极材料 (LiFePO₄)

LiFePO₄ 具有规整的橄榄石结构, 属于正交晶系 (D_{2h}^{16} , Pmnb), 其结构如图 3 所示。LiFePO₄ 晶体由 FeO₆ 八面体和 PO₄ 四面体构成空间骨架, P 占据四面体位置, 而 Fe 和 Li 则填充在八面体的空隙中, 其中 Fe 占据共角的八面体位置, Li 则占据共边的八面体位置。晶格中 FeO₆ 通过 bc 面的公共角连接起来, LiO₆ 则形成沿 b 轴方向的共边长链。一个 FeO₆ 八面体与两个 LiO₆ 八面体和一

个 PO_4 四面体共边, 而 PO_4 四面体则与一个 FeO_6 八面体和两个 LiO_6 八面体共边。 Li^+ 具有一维迁移通道, 充放电过程中可以可逆地脱出和嵌入。由于基团对整个框架的稳定作用, 使得这种材料具有良好的热稳定性和循环性能。

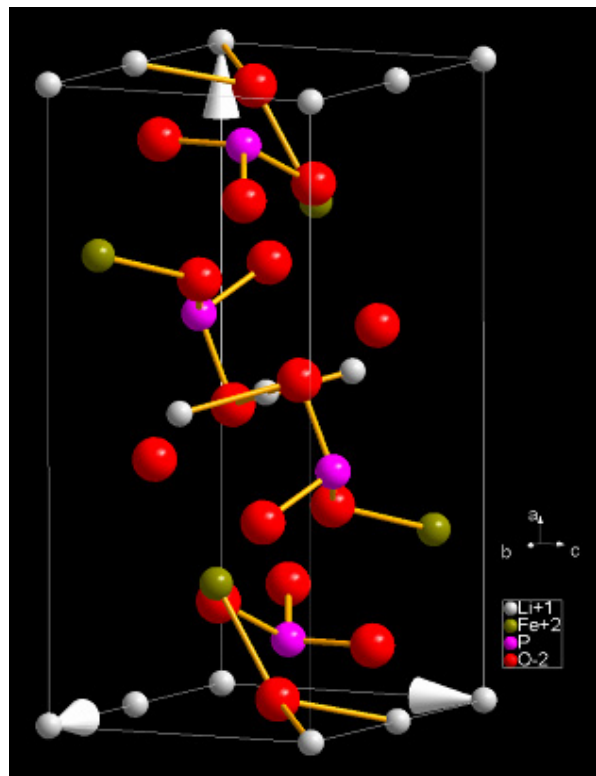


图3 LiFePO_4 晶胞结构示意图

自1997年美国德克萨斯州立大学 Goodenough^[21] 等报道了磷酸铁锂的可逆嵌脱锂特性以来, 该材料得到了极大重视, 得到了迅速的发展。与传统的锂离子电池正极材料 LiMn_2O_4 和 LiCoO_2 相比, LiFePO_4 原料来源更广泛、价格更低廉且无环境污染。然而, 合成 LiFePO_4 的条件十分苛刻, 因为 Fe 处于+2价状态, 极易被空气中的氧气氧化。因此在制备的过程中常常需要充入氢气作为保护性气氛, 这也大大增加了对于设备的要求^[22]。另外, LiFePO_4 的均值电压也要低于层状 LiCoO_2 和尖晶石 LiMn_2O_4 , 能量密度相对较低。

1.2 三元层状过渡金属氧化物正极材料

由于传统正极材料存在各自缺陷, 无法完全

满足市场需求, 研究者开始寻求性能更好的正极材料。探索过程中, 单金属层状正极材料基础上发展而来的过渡金属层材料中, 同时含有三种元素的层状氧化物正极材料 ($\text{LiNi}_x\text{Co}_y\text{Mn}_z\text{O}_2$, $x+y+z=1$) 逐渐走入研究者的视野^[23-26]。

按照各元素尤其是镍元素和锂元素的比例, 三元层状过渡金属氧化物正极材料可以分为三类: 普通三元层状过渡金属氧化物正极材料 ($\text{LiNi}_{1-x-y}\text{Co}_x\text{Mn}_y\text{O}_2$, $1-x-y \leq 0.5$), 高镍三元层状过渡金属氧化物正极材料 ($\text{LiNi}_{1-x-y}\text{Co}_x\text{Mn}_y\text{O}_2$, $1-x-y \geq 0.5$), 富锂三元层状过渡金属氧化物正极材料 ($\text{Li}[\text{Li}_{1-x-y-z}\text{Ni}_x\text{Co}_y\text{Mn}_y]\text{O}_2$, $1-x-y-z \leq 0.33$)。在三元层状过渡金属氧化物正极材料 (后文简称三元正极材料) 中, 主要的电化学容量贡献元素是镍, 钴在高电位条件可以贡献容量, 锰在前两种三元正极材料体系中不贡献容量, 只作为框架结构, 而在富锂体系中, 锰可以参与贡献容量。在普通三元和高镍三元体系中, 镍、钴、锰元素以某一比例占据在 $R\bar{3}m$ 结构的 $3b$ 位, 锂元素占据 $R\bar{3}m$ 结构的 $3a$ 位, 氧元素占据 $R\bar{3}m$ 结构的 $6c$ 位。而在富锂体系中, 镍、钴、锰与少部分的锂元素以某一比例占据在 $R\bar{3}m$ 结构的 $3b$ 位, 大部分的锂元素占据 $R\bar{3}m$ 结构的 $3a$ 位, 氧元素占据 $R\bar{3}m$ 结构的 $6c$ 位。

1.2.1 三元层状过渡金属氧化物正极材料的优势

三元层状过渡金属氧化物正极材料综合了 LiCoO_2 、 LiNiO_2 和 LiMnO_2 三种材料的优点, Ni、Co 和 Mn 元素之间存在明显的协同效应, 因此三元正极材料的性能好于单一组分层状正极材料。首先, 相对于其他正极材料, 三元正极材料具有更高的能量密度。富锂三元材料可达到 1000 Wh/kg , 高镍三元材料也可达到 800 Wh/kg 。^[27] 这种能量密度使得高续航里程电动汽车的普及成为可能。其次, 三元层状过渡金属氧化物成本较低, 使用寿命较高, 具有优异的性价比。在可获得高比能的前提下, 三元正极材料的造价相对适中, 处在

钴酸锂和磷酸铁锂之间。最后, 三元正极材料中的三种过渡金属比例可调, 可以根据产品需求任意组合出具有期望特性的产品, 进一步提高性价比。比如提高镍的含量可以明显提高材料的容量, 提高锰的含量材料的稳定性可以得到加强。

1.2.2 三元层状过渡金属氧化物正极材料存在的问题

三元层状过渡金属氧化物正极材料也存在一些不足。首先, 三元正极材料最突出的缺点是其稳定性能和安全性能差。直接影响安全性的因素就是镍含量^[28, 29]。如图 4, Myung 等人^[30]研究了不同镍含量的结构特性和电化学特性, 发现随着镍含量的增加, 三元正极材料的热稳定性逐渐减弱。究其原因, 还得归结到不同镍含量的材料充电后 Ni 的价态不同上来。通过分析 XANES Ni 的 K 吸收边, 对于 $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_2$ 中的 Ni 原始的价态为 +3, 充电到 4.3 V 后, 其价态升高到 +4。而对于 $\text{LiNi}_{0.4}\text{Co}_{0.3}\text{Mn}_{0.3}\text{O}_2$, Ni 的原始价态接近 +2, 充电到 4.3 V 后, 其价态为 +3。这就解释了在脱锂状态下 $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_2$ 的放热量要大于 $\text{LiNi}_{0.4}\text{Co}_{0.3}\text{Mn}_{0.3}\text{O}_2$ 。另外, $\text{LiNi}_{0.4}\text{Co}_{0.3}\text{Mn}_{0.3}\text{O}_2$ 中锰的含量高于 $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_2$, 而锰元素可以起到框架稳定作用, 有利于材料的热稳定性。以上是通过实验手段得到的解释, 利用计算手段同样可以解释。Zheng 等人通过对不同含锂量和不同含镍量的材料进行热力学计算, 发现随着脱锂量的增加和镍含量的增加, 材料的热稳定性逐渐减弱。^[31]

三元正极材料充放电时材料的应力应变问题也是导致其稳定性差的原因。简单来说, 随着充放电过程中脱锂嵌锂的进行, 材料的体积会有相应的膨胀和收缩, 反复多次后, 材料颗粒就会碎裂后失活^[32, 33]。归根结底, 这种体积的膨胀收缩与材料脱嵌锂时的晶体结构变化有着直接的关系。三元层状过渡金属氧化物正极材料都属于六方晶系, 其层板与 $a-b$ 方向平行, 层板沿着 c 方

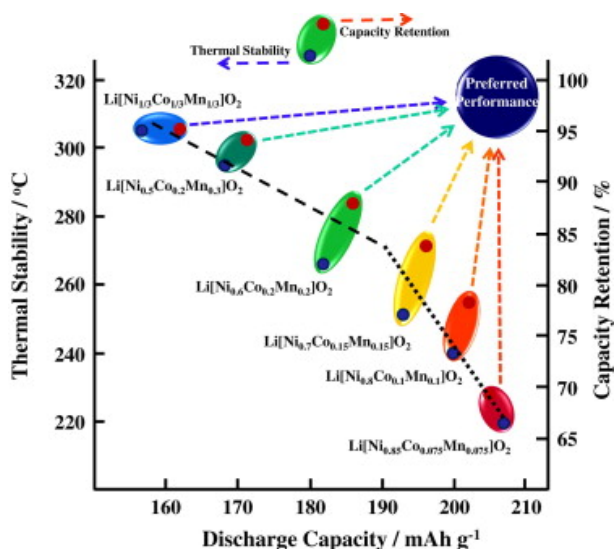


图 4 不同镍含量的三元层状过渡金属氧化物正极材料的热稳定性及容量对比^[30]

形堆叠。在充电时晶胞沿 c 方向膨胀, 沿 $a-b$ 方向收缩, 当晶胞拉伸到一定程度时, 会突然塌陷; 在放电时晶胞变化与充电时刚好相反。这种充放电过程中晶胞的变化会造成晶粒体积的变化。当多颗晶粒共同构成一个正极材料颗粒时, 颗粒中晶粒的晶体取向各不相同, 在充放电时候, 每个晶粒膨胀收缩的方向也不相同, 从而造成充放电过程中颗粒内部的应力不均, 造成破碎^[34], 如图 5 所示。

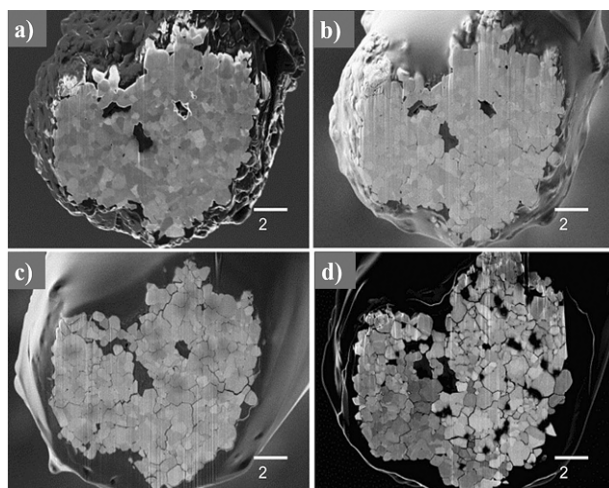


图 5 充放电若干圈的颗粒截面的 SEM 图片^[34]
(a) 循环前 (b) 充放电 1 圈后 (c) 充放电 2 圈后 (d) 充放电 3 圈后

第二,三元层状过渡金属氧化物正极材料存在 $\text{Li}^+/\text{Ni}^{2+}$ 混排的问题,导致容量损失。由于 Li^+ 的尺寸 ($0.76\text{\AA}$) 与 Ni^{2+} ($0.69\text{\AA}$) 的尺寸十分接近,很容易发生 $\text{Li}^+/\text{Ni}^{2+}$ 互占,图 6 即是三元正极材料中 $\text{Li}^+/\text{Ni}^{2+}$ 混排的示意图。三元正极材料 $\text{Li}^+/\text{Ni}^{2+}$ 混排的程度与很多因素有关,最明显的是材料成分不同的影响。Whittingham 等人^[35]研究了具有不同相对过渡金属含量的材料的 $\text{Li}^+/\text{Ni}^{2+}$ 混排,发现三元正极材料的 $\text{Li}^+/\text{Ni}^{2+}$ 混排程度与材料中 Co/Ni 的相对含量有关。如图 7, Co/Ni 的比值越大,材料的 $\text{Li}^+/\text{Ni}^{2+}$ 混排越弱, Co/Ni 的比值越小,材料的 $\text{Li}^+/\text{Ni}^{2+}$ 混排越强。Zhou 等人^[36]研究了 $\text{Li}^+/\text{Ni}^{2+}$ 混排在层状材料中对电化学性能的影响机制,发现当材料中 $\text{Li}^+/\text{Ni}^{2+}$ 混排达到一定程度时, Ni^{2+} 嵌在 Li 层压缩了层状材料 Li^+ 传输通道的宽度,提高了 Li^+ 的传输所要克服

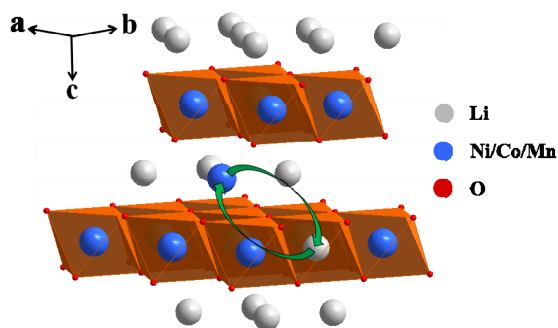


图 6 三元层状过渡金属氧化物正极材料中的 $\text{Li}^+/\text{Ni}^{2+}$ 混排示意图

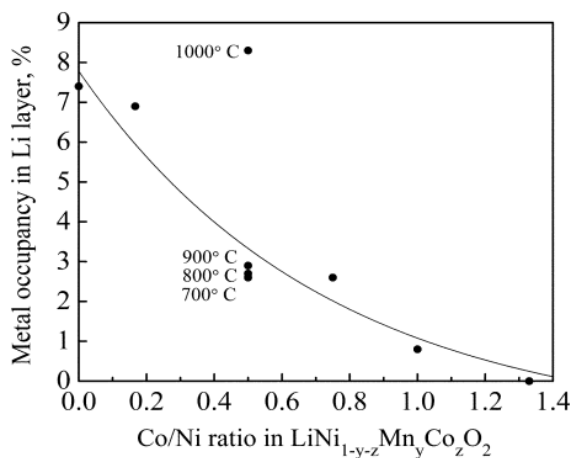


图 7 不同 Co/Ni 比例的材料的 $\text{Li}^+/\text{Ni}^{2+}$ 混排程度^[35]

的能垒,从而阻碍了 Li^+ 的传输,降低了材料的 Li^+ 传输速度。另外,他们通过研究高 $\text{Li}^+/\text{Ni}^{2+}$ 混排样品中 Ni 的电子自旋反变化推断出 $\text{Li}^+/\text{Ni}^{2+}$ 混排的存在不利于 $\text{Ni}^{2+}/\text{Ni}^{3+}/\text{Ni}^{4+}$ 的可逆转变,从而导致容量衰减。

要想进一步提高三元层状过渡金属氧化物正极材料的容量,就要提高其充电电压上限,但是提高电压上限会带来材料与电解液副反应的问题、高脱锂下材料稳定性的问题、电解液的问题等等。高脱锂条件下材料的稳定性与上述的安全问题有联系,这里不再赘述,而电解液的问题不在本文讨论的范围内,因此这里只讨论材料与电解液副反应的问题。在高电压条件下,材料会与电解液发生较为剧烈的副反应,这会导致两个不利的结果:第一,在材料表面会生成一层不利于锂离子传输的固体电解质膜,这层膜的形成原因尚不清楚,其成分也是极其复杂的,包含一部分有机锂盐和一部分碳酸锂、氧化锂、氢氧化锂等^[37-39];第二,在高电压条件下,一部分原来位于八面体位置的过渡金属离子会迁移到四面体位置,从而阻碍锂离子的传输,随着高电压循环的进行,最终会生成完全电化学惰性的 NiO 相^[32]。其示意图如图 8 所示。

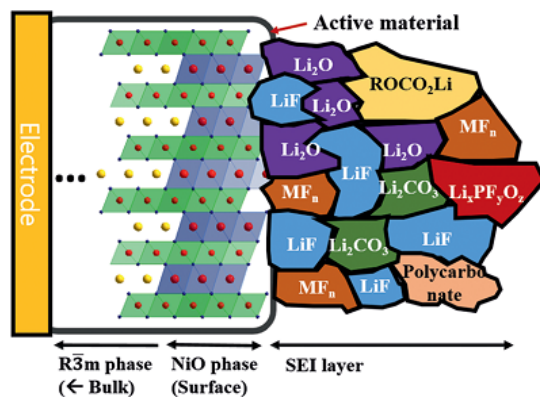


图 8 电解液与材料副反应导致的结果示意图^[40]

第三,三元层状过渡金属氧化物正极材料存在电压衰减的问题,尤其是富锂材料,电压衰减的问题尤其明显。目前富锂材料的电压衰减问题

是电极材料界的热点也是难点问题, 是制约富锂材料走向商业化的最大障碍。科学工作者普遍认为造成富锂材料电压衰减的主要原因是其在充放电过程中富锂相由层状结构逐渐向尖晶石相的转变。Mohanty 等人^[41]通过原位 XRD 手段揭示了富锂正极材料由层状结构向尖晶石相转变的结构演变过程。他们发现随着循环的进行, 富锂层状正极材料的晶胞参数有了极大的变化, 通过 XRD 测试在随后的循环观察到了尖晶石相的衍射峰。Zheng 等人^[42]发现这种尖晶石相是自外向内生成的, 同时锰离子会从体相中溶解出来, 造成容量

衰减。

最后, 三元层状过渡金属氧化物正极材料的贮存问题也是限制其商业化应用的重要原因。尤其对于高镍材料, 贮存问题尤其明显。当三元正极材料暴露在空气中时, 会与空气中的水分和二氧化碳发生化学反应而变质, 最明显的特征就是会在材料表面生成一层碳酸锂和氢氧化锂, 如图 10 所示。材料表面的锂盐不利于材料的电化学性能, 会在充放电过程中, 尤其是高电压充放电过程中分解而造成电池胀气, 而且锂盐的生成对材料本身的容量也有不利影响。

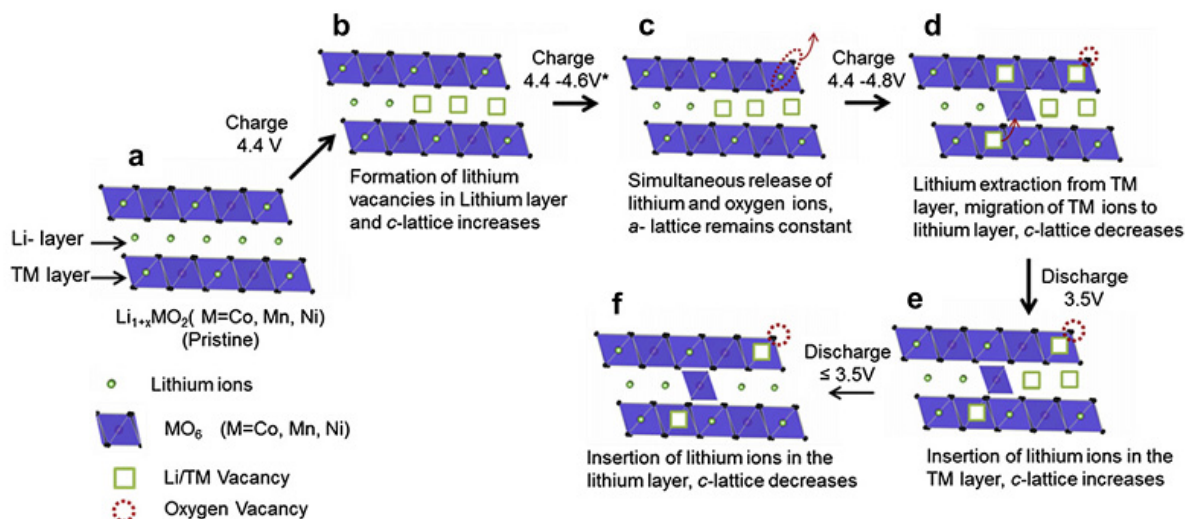


图 9 富锂正极材料由层状结构向尖晶石相结构演变示意图^[41]

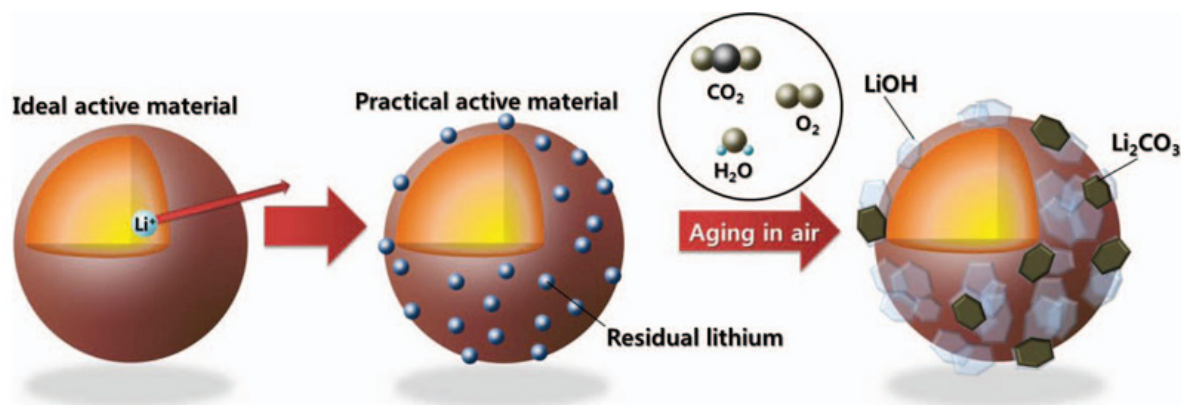


图 10 三元层状过渡金属氧化物正极材料暴露在空气中的表面变化^[43]

2 三元层状过渡金属氧化物正极材料的改进策略

尽管三元层状过渡金属氧化物正极材料存在诸多问题,但其巨大的应用潜力促使着科学工作者不断探求解决途径,本文对现有的改善手段进行了分类,并列举了一些重要的代表性工作以供参考。

2.1 三元层状过渡金属氧化物正极材料的掺杂改善

引入外来金属离子作为掺杂元素已经在很多相关的工作中被深入研究过了。上述三元正极材料的种种问题都是由一个大问题所带来的——那就是材料晶体结构的不稳定性,因为晶体结构的不稳定才会导致容量的衰减、安全性能的不确定性等等问题。而掺杂恰巧可以改善材料的晶体结构稳定性。不同的金属元素、不同的掺杂位置对本体材料的结构稳定作用机理不甚相同,在这里我们对此不予深究。本文将这些掺杂策略分为以下几类:1)将不稳定的元素如 Li、Ni 替换为具有电化学活性且结构稳定的元素;2)通过稳定 Ni 离子或者增加静电斥力来阻止 Ni^{2+} 从过渡金属层迁移到 Li 层;3)加强金属离子与氧的键合强度来达到增强晶体结构稳定性和抑制晶格氧析出的作用。通常的掺杂元素包括 Al、Mg、Ti、Cr、Ga、Fe 等^[44-54]。

Al 由于其稳定层状结构的显著效果而成为最为常用的掺杂元素。一般来说,材料的放电比容量会随着掺杂 Al 元素量的增加而降低,但其结构稳定性会随着掺杂量增多而加强。因此,有很多研究都将关注点放到了如何微量掺杂 Al 能既得到高放电比容量,又得到高稳定性晶体结构的材料。有研究将高 Ni 含量的 Ni/Co/Mn 三元正极材料中的 Mn 换成了 Al,得到了不错的效果。根据上述理论,研究工作者将 Al 的掺杂量控制到了 5% 以下,这样几乎不会损失其容量^[55-58]。然而由

于热稳定性和高温循环性能是三元正极材料尤其是高镍三元正极材料的关键问题,最近有些研究试图提高 Al 的含量来提高三元正极材料在热稳定性和高温循环性能方面的表现,即使这样会损失一部分的放电比容量。比如,最近 Cho 等^[59]报道了一种新配比的高镍三元层状材料 $\text{LiNi}_{0.81}\text{Co}_{0.01}\text{Al}_{0.09}\text{O}_2$,这种材料显示出了优异的倍率性能和热稳定性。

同时,Ti 掺杂在三元层状过渡金属氧化物正极材料中同样也是十分重要的,Ti 作为一种非电化学活性的元素可以明显地提高层状材料的结构稳定性。最近,Doeff 等人^[60]通过对 $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ 和 $\text{LiNi}_{0.4}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.2}\text{O}_2$ 进行 Ti 掺杂,发现在 4.7 V 的截止电压的条件下材料的循环稳定性得到很大的改善。他们推测 Ti 掺杂的稳定作用来自于 Ti^{4+} 替换了 Co^{3+} ,多出的电荷由材料中的 Mn 补偿,一部分 Mn^{4+} 变成了 Mn^{3+} 。而且 Ti 掺杂可以有效抑制 Ni^{2+} 从过渡金属层迁移到锂层。

Mg 是一个非常具有前途的掺杂元素,由于 Mg 离子半径与 Li 相近,Mg 可以替换 Li 层中的 Li 元素形成稳定的支柱效果。这里我们不禁要问,Ni 离子同样也和 Li 离子尺寸相近,也可以形成这种支柱效果吗?答案是否定的,因为 Ni 离子在充放电过程中会实现变价从而影响离子半径。因此,Mg 掺杂比 Ni 掺杂更稳定。Mg 能够形成一个稳定的支柱效果,这种支柱效果有利于 Li 离子的可逆脱嵌,其效果示意图如图 11 所示。

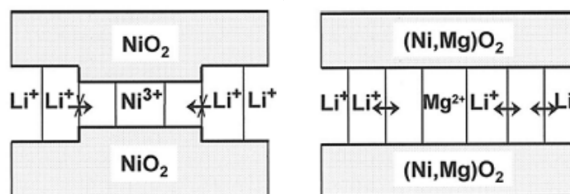


图 11 Mg 掺杂与 Ni 掺杂的支柱效果区别^[61]

在体相中掺杂一种电化学活性的元素如 Fe 或者 Cr 同样可以达到改善电极材料的目的。比如在三元正极材料中掺杂 Fe 会降低其放电比容量,因

为 Fe 离子会阻碍离子传输并且提高 Ni 的氧化电位, 但其稳定性可以得到大大的提高^[62, 63]。

2.2 三元层状过渡金属氧化物正极材料的包覆改善

掺杂是一项非常有效的改善三元正极材料电化学性能和热稳定性能的方法。然而, 这种方法既降低了材料的功率密度, 又降低了材料的能量密度。如果有一种方法能够在材料的表面实现均匀致密的掺杂效果, 那么就可以规避掺杂所带来的能量密度方面的不利影响。在材料表面包覆一层纳米尺度的薄膜就可以达到这种效果^[52, 64-73]。在电池反应体系中, 位于电极材料和电解液之间的界面是非常重要的, 这个界面的状态直接决定了电池反应的各种重要参数: 界面传质电阻、 Li^+ 传输、界面副反应等。因此如何掌握好界面包覆手段是提高电池性能的重要一环。最先利用包覆手段改善正极材料的是 Amatucci 课题组。Amatucci 等人首先研究了 B_2O_3 包覆正极材料的效果, 然后将之扩展到了 ZrO_2 、 Al_2O_3 、 MgO 、 SiO_x 等氧化物上^[74-77]。通过表面包覆 ZrO_2 , 正极材料 LiNiO_2 在充放电过程中的晶胞参数变化得到明显的抑制, 从而缓解了相变问题, 如图 12 所示。Lee 等人在正极材料 $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$ 表面沉积了一层纳米尺度的 ZrO_2 , 抑制了电极在充放电过程中的阻抗增加^[78]。这些金属氧化物的包覆材料常常作为一层保护膜阻碍正极材料与电解液中的 HF 直接接触。这种保护作用能够抑制因电极材料与电解液接触而发生的副反应和随之而来的相变反应等, 从而起到改善电池性能的目的。然而, 金属氧化物包覆层也会产生不利的影响, 由于金属氧化物大多数是既不导电又不导电的绝缘体, 所以会降低材料的功率密度。

基于上述原因, 电子导体如碳材料或者离子导体如锂离子导体材料被用来作为包覆材料应用到了正极材料当中^[79-83]。Yoon 等人^[84]利用高能机械球磨法制备了一种 $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$ -石墨烯

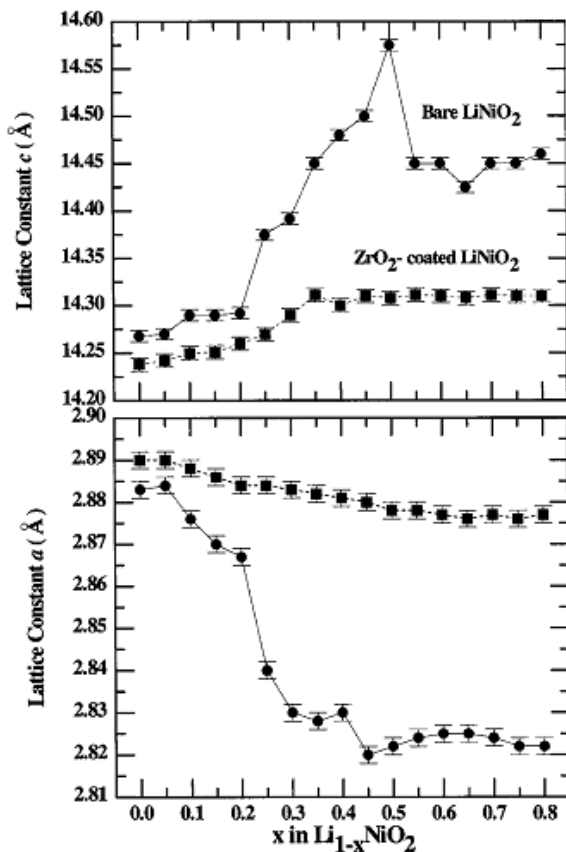


图 12 包覆与未包覆 ZrO_2 的 LiNiO_2 在充放电过程中的晶胞参数变化^[74]

复合材料。这种材料显示出了优异的倍率性能, 当其以 10 C 和 20 C 的倍率充放电时, 该材料仍然能够稳定地分别释放出 152 mAh/g 和 112 mAh/g 的容量, 这一容量几乎比未复合石墨烯的材料高出两倍。除了电子导体, 锂离子导体也被用来作为包覆层包覆到了正极材料表面^[51]。Ying 等^[85]在 $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$ 表面包覆了一层 $\text{Li}_2\text{O} \cdot 2\text{B}_2\text{O}_3$, 该包覆材料显示出了高 Li^+ 传输能力和均匀的包覆厚度, 与未包覆的材料相比, 该材料显示出了优异的倍率性能和循环性能, 尤其是在高温条件下, 其性能改善更为显著。笔者课题组采用同步锂化包覆策略在 $\text{Li}_{1.2}\text{Ni}_{0.2}\text{Mn}_{0.6}\text{O}_2$ 材料表面包覆了一层快离子导体 Li_2ZrO_3 ^[86]。相对于传统后包覆的方式, 同步包覆有着独特优势。一是在同步包覆过程 Zr 离子可以迁移到本体材料内部, 实现了掺杂和包覆的协同效应, 有效改善本体材料的性能。

二是避免了二次烧结带来的能耗和由于锂离子析出导致的容量损失。另外, 也有通过双功能包覆层改善材料性能的报道^[66, 83, 87]。

上述包覆材料不管是锂离子导体还是电子导体, 都不具有电化学活性, 因此或多或少会影响到材料的能量密度。研究人员不禁要思考有没有一种两全其美的包覆材料。通过一种新的包覆理念, 这种想法得以实现, 即在正极材料的表面包覆另外一种电化学活性的正极材料。在 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_2$ 中, Mn 的平均价态是+4, 而 Mn^{4+} 具有电化学惰性, 可以提高材料的结构稳定性, 因此这种正极材料具有很好的循环稳定性, 即使在高电压条件下依然具有很好的结构稳定性。Sun 等人^[88]采用了一种新的包覆理念, 在 $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_2$ 的表面包覆上了一层相对稳定的 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_2$, 从而形成核壳结构。这种结构既能够满足高比容量的要求又能够满足高稳定性的要求^[89-93]。然而, 这样的核壳结构也存在不足之处, 在反复充放电后由于外壳材料和内核材料的晶体结构应变差异较大, 使得外壳和内核的界面出现开裂。为了克服这个缺点, Sun 等人^[94, 95]又开发了一种全新的梯度包覆的方法, 即将电化学惰性的 Mn^{4+} 较多地放在颗粒的外表面, 将电化学活性较大的 Ni^{2+} 较多地放在颗粒的内部, 从而起到保护作用。然而浓度梯度的包覆层厚达 2 微米, 过厚的包覆层会限制材料的倍率性能。Cho 等人^[96]提出了利用异质结构实施包覆。他们通过表面尖晶石化实现了锂离子传输的增强作用和晶体结构稳定性增强作用, 同时改善了材料的倍率性能和循环稳定性。例如通过一种方法在层状的 $\text{LiNi}_{0.54}\text{Co}_{0.12}\text{Mn}_{0.34}\text{O}_2$ 表面包覆上了一层薄薄的稳定的尖晶石相。这种正极材料既显示出了高热稳定性, 又显示出了高放电比容量。在 60 °C 条件下能够释放 200 mAh/g 的比容量, 并且能够达到 95% 的容量维持度。而且, 这种尖晶石-层状核壳结构是可调的, 当把锰

前驱体提高至 10 wt% 包覆在 $\text{Ni}_{0.7}\text{Co}_{0.15}\text{Mn}_{0.15}(\text{OH})_2$ 上时, 煅烧后即可得到包覆了一层 10 nm 左右的尖晶石惰性层的 $\text{LiNi}_{0.62}\text{Co}_{0.11}\text{Mn}_{0.58}\text{O}_2$ 正极材料。

3 总结与展望

目前电动汽车存在续航里程短、充放电时间长、成本高和安全隐患等问题, 严重制约了其规模化应用。电池是电动汽车的核心, 而正极材料是电池的关键材料。高性能正极材料的缺失是制约电动汽车发展的主要瓶颈。高镍、富锂锰基层状氧化物正极材料等因具有高比容量和高比能量, 最有可能成为下一代锂离子电池的正极材料, 但是却存在循环稳定性差、倍率性能差、热稳定性差等问题, 严重限制了其实际应用。目前对造成这些问题的根本原因仍然很不清楚, 特别是充放电过程中的结构演化规律及其对电化学性能的影响等问题尚不清楚, 这些关键科学问题亟待解决, 阐明高镍、富锂锰基等三元层状氧化物正极材料的性能衰退机制, 有利于促进高性能锂离子电池正极材料的发展。

元素掺杂或表面包覆等改性方法能够在一定程度上改善三元层状氧化物正极材料的性能, 但是目前对其改性机制还缺乏深入研究。因此, 需借助一些先进的实验手段(包括同步辐射、中子衍射、球差电镜及其他原位电化学技术等)和理论计算等深入研究元素掺杂或表面包覆等改性方法对三元层状氧化物正极材料晶体结构、电子结构及电化学性能方面的影响规律, 揭示其改性机制和调控机理, 为实现高性能锂离子电池正极材料的理性设计和可控制备提供新理论、新方法与新材料, 推动锂离子电池及相关产业的发展。

致谢

本研究得到了国家自然科学基金(11575192)、中科院重大仪器研制项目(ZDKYYQ20170001)、中科院百人计划等经费的资助。

参考文献

- [1] Kraytsberg, A.; Ein-Eli, Y., Higher, Stronger, Better: A Review of 5 Volt Cathode Materials for Advanced Lithium-Ion Batteries. *Advanced Energy Materials* 2012, 2 (8), 922-939.
- [2] Zaghib, K.; Mauger, A.; Groult, H.; Goodenough, J.; Julien, C., Advanced Electrodes for High Power Li-ion Batteries. *Materials* 2013, 6 (3), 1028-1049.
- [3] Ohzuku, T.; Ueda, A.; Nagayama, M.; Iwakoshi, Y.; Komori, H., Comparative-Study of LiCoO_2 , $\text{LiNi}_{1/2}\text{Co}_{1/2}\text{O}_2$ and LiNiO_2 for 4-Volt Secondary Lithium Cells. *Electrochimica Acta* 1993, 38 (9), 1159-1167.
- [4] Koksang, R.; Barker, J.; Shi, H.; Saidi, M. Y., Cathode materials for lithium rocking chair batteries. *Solid State Ionics* 1996, 84 (1-2), 1-21.
- [5] Ohzuku, T.; Ueda, A., Phenomenological expression of solid-state redox potentials of LiCoO_2 , $\text{LiCo}_{1/2}\text{Ni}_{1/2}\text{O}_2$, and LiNiO_2 insertion electrodes. *Journal of the Electrochemical Society* 1997, 144 (8), 2780-2785.
- [6] Peng, Z. S.; Wan, C. R.; Jiang, C. Y., Synthesis by sol-gel process and characterization of LiCoO_2 cathode materials. *Journal of Power Sources* 1998, 72 (2), 215-220.
- [7] Okubo, M.; Hosono, E.; Kim, J.; Enomoto, M.; Kojima, N.; Kudo, T.; Zhou, H. S.; Honma, I., Nanosize effect on high-rate Li-ion intercalation in LiCoO_2 electrode. *J Am Chem Soc* 2007, 129 (23), 7444-7452.
- [8] Qian, X.; Cheng, X.; Wang, Z. Y.; Huang, X. J.; Guo, R.; Mao, D. L.; Chang, C. K.; Song, W. J., The preparation of LiCoO_2 nanoplates via a hydrothermal process and the investigation of their electrochemical behavior at high rates. *Nanotechnology* 2009, 20 (11).
- [9] Wang, D. S.; Ma, X. L.; Wang, Y. G.; Wang, L.; Wang, Z. Y.; Zheng, W.; He, X. M.; Li, J.; Peng, Q.; Li, Y. D., Shape Control of CoO and LiCoO_2 Nanocrystals. *Nano Res* 2010, 3 (1), 1-7.
- [10] Xiao, X. L.; Yang, L. M.; Zhao, H.; Hu, Z. B.; Li, Y. D., Facile synthesis of LiCoO_2 nanowires with high electrochemical performance. *Nano Res* 2012, 5 (1), 27-32.
- [11] Croguennec, L.; Deniard, P.; Brec, R., Electrochemical cyclability of orthorhombic LiMnO_2 - Characterization of cycled materials. *Journal of the Electrochemical Society* 1997, 144 (10), 3323-3330.
- [12] Wei, Y. J.; Ehrenberg, H.; Bramnik, N. N.; Nikolowski, K.; Baecht, C.; Fuess, H., In situ synchrotron diffraction study of high temperature prepared orthorhombic LiMnO_2 . *Solid State Ionics* 2007, 178 (3-4), 253-257.
- [13] Xiao, X. L.; Wang, L.; Wang, D. S.; He, X. M.; Peng, Q.; Li, Y. D., Hydrothermal Synthesis of Orthorhombic LiMnO_2 Nano-Particles and LiMnO_2 Nanorods and Comparison of their Electrochemical Performances. *Nano Res* 2009, 2 (12), 923-930.
- [14] Guo, Z. P.; Konstantinov, K.; Wang, G. X.; Liu, H. K.; Dou, S. X., Preparation of orthorhombic LiMnO_2 material via the sol-gel process. *Journal of Power Sources* 2003, 119, 221-225.
- [15] Wu, S. H.; Yu, M. T., Preparation and characterization of o-LiMnO_2 cathode materials. *Journal of Power Sources* 2007, 165 (2), 660-665.
- [16] Lu, C. H.; Wang, H. C., Reverse-microemulsion preparation and characterization of ultrafine orthorhombic LiMnO_2 powders for lithium-ion secondary batteries. *J Eur Ceram Soc* 2004, 24 (5), 717-723.
- [17] Wang, X.; Zhuang, J.; Peng, Q.; Li, Y. D., A general strategy for nanocrystal synthesis. *Nature* 2005, 437 (7055), 121-124.
- [18] Wan, C. Y.; Nuli, Y.; Zhuang, J. H.; Jiang, Z. Y., Synthesis of spinel LiMn_2O_4 using direct solid state reaction. *Mater Lett* 2002, 56 (3), 357-363.
- [19] Hosono, E.; Kudo, T.; Honma, I.; Matsuda, H.; Zhou, H. S., Synthesis of Single Crystalline Spinel LiMn_2O_4 Nanowires for a Lithium Ion Battery with High Power Density. *Nano Letters* 2009, 9 (3), 1045-1051.
- [20] Yang, Y.; Xie, C.; Ruffo, R.; Peng, H. L.; Kim, D. K.; Cui, Y., Single Nanorod Devices for Battery Diagnostics: A Case Study on LiMn_2O_4 . *Nano Letters* 2009, 9 (12), 4109-4114.
- [21] Padhi, A. K.; Nanjundaswamy, K. S.; Goodenough, J. B., Phospho-olivines as positive-electrode materials for rechargeable lithium batteries. *Journal of the Electrochemical Society* 1997, 144 (4), 1188-1194.
- [22] Piana, M.; Cushing, B. L.; Goodenough, J. B.; Penazzi, N., New sol-gel synthetic route to phospho-olivines as environmentally friendly cathodes for Li-ion cells. *Ann Chim-Rome* 2003, 93 (12), 985-995.
- [23] Cho, J.; Kim, H.; Park, B., Comparison of Overcharge Behavior of AlPO_4 -Coated LiCoO_2 and $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_2$ Cathode Materials in Li-Ion Cells. *Journal of The Electrochemical Society* 2004, 151 (10), A1707- A1711.
- [24] Jiang, J.; Eberman, K.; Krause, L.; Dahn, J., Reactivity of $\text{Li}_y[\text{Ni}_x\text{Co}_{1-2x}\text{Mn}_x]\text{O}_2$ ($x=0.1, 0.2, 0.35, 0.45$, and 0.5 ; $y=0.3, 0.5$) with Nonaqueous Solvents and Electrolytes Studied by ARC. *Journal of The Electrochemical Society* 2005, 152 (3), A566-A569.

- [25] MacNeil, D.; Lu, Z.; Dahn, J. R., Structure and Electrochemistry of $\text{Li}[\text{Ni}_x\text{Co}_{1-2x}\text{Mn}_x]\text{O}_2$ ($0 \leq x \leq 1/2$). *Journal of The Electrochemical Society* 2002, 149 (10), A1332-A1336.
- [26] Bai, Y.; Li, Y.; Wu, C.; Lu, J.; Li, H.; Liu, Z.; Zhong, Y.; Chen, S.; Zhang, C.; Amine, K., Lithium rich nanoscale $\text{Li}_{1.2}\text{Mn}_{0.54}\text{Ni}_{0.13}\text{Co}_{0.13}\text{O}_2$ cathode material prepared by co precipitation combined freeze drying (CP-FD) for lithium-ion batteries. *Energy Technology* 2015, 3 (8), 843-850.
- [27] Manthiram, A.; Knight, J. C.; Myung, S. T.; Oh, S. M.; Sun, Y. K., Nickel Rich and Lithium Rich Layered Oxide Cathodes: Progress and Perspectives. *Advanced Energy Materials* 2016, 6 (1).
- [28] Noh, H.-J.; Youn, S.; Yoon, C. S.; Sun, Y.-K., Comparison of the structural and electrochemical properties of layered $\text{Li}[\text{Ni}_x\text{Co}_y\text{Mn}_z]\text{O}_2$ ($x = 1/3, 0.5, 0.6, 0.7, 0.8$ and 0.85) cathode material for lithium-ion batteries. *Journal of Power Sources* 2013, 233, 121-130.
- [29] Dixit, M.; Markovsky, B.; Schipper, F.; Aurbach, D.; Major, D. T., The Origin of Structural Degradation during Cycling and Low Thermal Stability of Ni-Rich Layered Transition Metal-Based Electrode Materials. *The Journal of Physical Chemistry C* 2017.
- [30] Lee, K.-S.; Myung, S.-T.; Amine, K.; Yashiro, H.; Sun, Y.-K., Structural and Electrochemical Properties of Layered $\text{Li}[\text{Ni}_{1-2x}\text{Co}_x\text{Mn}_x]\text{O}_2$ ($x = 0.1-0.3$) Positive Electrode Materials for Li-Ion Batteries. *Journal of The Electrochemical Society* 2007, 154 (10), A971-A977.
- [31] Zheng, J.; Liu, T.; Hu, Z.; Wei, Y.; Song, X.; Ren, Y.; Wang, W.; Rao, M.; Lin, Y.; Chen, Z., Tuning of Thermal Stability in Layered $\text{Li}(\text{Ni}_x\text{Mn}_y\text{Co}_z)\text{O}_2$. *J Am Chem Soc* 2016, 138 (40), 13326-13334.
- [32] Delmas, C.; Croguennec, L., Layered $\text{Li}(\text{Ni}, \text{M})\text{O}_2$ systems as the cathode material in lithium-ion batteries. *MRS bulletin* 2002, 27 (8), 608-612.
- [33] Zhang, J.; Gao, R.; Sun, L.; Li, Z.; Zhang, H.; Hu, Z.; Liu, X., Understanding the effect of an in situ generated and integrated spinel phase on a layered Li-rich cathode material using a non-stoichiometric strategy. *Physical Chemistry Chemical Physics* 2016, 18 (36), 25711-25720.
- [34] Miller, D. J.; Proff, C.; Wen, J.; Abraham, D. P.; Bareño, J., Observation of microstructural evolution in Li battery cathode oxide particles by in situ electron microscopy. *Advanced Energy Materials* 2013, 3 (8), 1098-1103.
- [35] Ngala, J. K.; Chernova, N. A.; Ma, M.; Mamak, M.; Zavalij, P. Y.; Whittingham, M. S., The synthesis, characterization and electrochemical behavior of the layered $\text{LiNi}_{0.4}\text{Mn}_{0.4}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$ compound. *Journal of materials chemistry* 2004, 14 (2), 214-220.
- [36] Yu, H.; Qian, Y.; Otani, M.; Tang, D.; Guo, S.; Zhu, Y.; Zhou, H., Study of the lithium/nickel ions exchange in the layered $\text{LiNi}_{0.42}\text{Mn}_{0.42}\text{Co}_{0.16}\text{O}_2$ cathode material for lithium ion batteries: experimental and first-principles calculations. *Energy & Environmental Science* 2014, 7 (3), 1068-1078.
- [37] Liu, J.; Wang, Q.; Reja-Jayan, B.; Manthiram, A., Carbon-coated high capacity layered $\text{Li}[\text{Li}_{0.2}\text{Mn}_{0.54}\text{Ni}_{0.13}\text{Co}_{0.13}]\text{O}_2$ cathodes. *Electrochemistry Communications* 2010, 12 (6), 750-753.
- [38] Xu, J.; Hu, Y.; Wu, X., Improvement of cycle stability for high-voltage lithium-ion batteries by in-situ growth of SEI film on cathode. *Nano Energy* 2014, 5, 67-73.
- [39] Lu, C.; Wu, H.; Chen, B.; Liu, H.; Zhang, Y., Improving the electrochemical properties of $\text{Li}_{1.2}\text{Mn}_{0.52}\text{Co}_{0.08}\text{Ni}_{0.2}\text{O}_2$ cathode material by uniform surface nanocoating with samarium fluoride through depositional-hydrothermal route. *Journal of Alloys and Compounds* 2015, 634, 75-82.
- [40] Liu, W.; Oh, P.; Liu, X.; Lee, M. J.; Cho, W.; Chae, S.; Kim, Y.; Cho, J., Nickel Rich Layered Lithium Transition Metal Oxide for High Energy Lithium Ion Batteries. *Angewandte Chemie International Edition* 2015, 54 (15), 4440-4457.
- [41] Mohanty, D.; Kalnaus, S.; Meisner, R. A.; Rhodes, K. J.; Li, J.; Payzant, E. A.; Wood, D. L.; Daniel, C., Structural transformation of a lithium-rich $\text{Li}_{1.2}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.55}\text{Ni}_{0.15}\text{O}_2$ cathode during high voltage cycling resolved by in situ X-ray diffraction. *Journal of Power Sources* 2013, 229, 239-248.
- [42] Zheng, J.; Gu, M.; Xiao, J.; Zuo, P.; Wang, C.; Zhang, J.-G., Corrosion/fragmentation of layered composite cathode and related capacity/voltage fading during cycling process. *Nano letters* 2013, 13 (8), 3824-3830.
- [43] Cho, D.-H.; Jo, C.-H.; Cho, W.; Kim, Y.-J.; Yashiro, H.; Sun, Y.-K.; Myung, S.-T., Effect of residual lithium compounds on layer Ni-rich $\text{Li}[\text{Ni}_{0.7}\text{Mn}_{0.3}]\text{O}_2$. *Journal of The Electrochemical Society* 2014, 161 (6), A920-A926.
- [44] Feng, X.; Gao, Y.; Ben, L.; Yang, Z.; Wang, Z.; Chen, L., Enhanced electrochemical performance of Ti-doped $\text{Li}_{1.2}\text{Mn}_{0.54}\text{Co}_{0.13}\text{Ni}_{0.13}\text{O}_2$ for lithium-ion batteries. *Journal of Power Sources* 2016, 317, 74-80.
- [45] Guo, H. C.; Xia, Y. G.; Zhao, H.; Yin, C.; Jia, K.; Zhao, F.;

- Liu, Z. P., Stabilization effects of Al doping for enhanced cycling performances of Li-rich layered oxides. *Ceramics International* 2017, 43 (16), 13845-13852.
- [46] Yu, T.; Li, J.; Xu, G.; Li, J.; Ding, F.; Kang, F., Improved cycle performance of Li $[\text{Li}_{0.2}\text{Mn}_{0.54}\text{Co}_{0.13}\text{Ni}_{0.13}]\text{O}_2$ by Ga doping for lithium ion battery cathode material. *Solid State Ionics* 2017, 301, 64-71.
- [47] Pan, L. C.; Xia, Y. G.; Qiu, B.; Zhao, H.; Guo, H. C.; Jia, K.; Gu, Q. W.; Liu, Z. P., Structure and electrochemistry of B doped $\text{Li}(\text{Li}_{0.2}\text{Ni}_{0.13}\text{Co}_{0.13}\text{Mn}_{0.54})(1-x)\text{BxO}_2$ as cathode materials for lithium-ion batteries. *Journal of Power Sources* 2016, 327, 273-280.
- [48] Ma, J.; Yan, H.; Li, B.; Xia, Z.; Huang, W.; An, L.; Xia, D., Tuning the Electronic Structure of the Metal-Oxygen Group by Silicon Substitution in Lithium-Rich Manganese-Based Oxides for Superior Performance. *The Journal of Physical Chemistry C* 2016, 120 (25), 13421-13426.
- [49] Laisa, C.; Ramesha, R.; Ramesha, K., Enhanced electrochemical performance of lithium rich layered cathode materials by Ca 2+ substitution. *Electrochimica Acta* 2017.
- [50] Pan, W.; Peng, W.; Guo, H.; Wang, J.; Wang, Z.; Li, H.; Shih, K., Effect of molybdenum substitution on electrochemical performance of Li $[\text{Li}_{0.2}\text{Mn}_{0.54}\text{Co}_{0.13}\text{Ni}_{0.13}]\text{O}_2$ cathode material. *Ceramics International* 2017, 43 (17), 14836-14841.
- [51] Zhang, H.; Yang, T.; Han, Y.; Song, D.; Shi, X.; Zhang, L.; Bie, L., Enhanced electrochemical performance of $\text{Li}_{1.2}\text{Ni}_{0.13}\text{Co}_{0.13}\text{Mn}_{0.54}\text{O}_2$ by surface modification with the fast lithium-ion conductor Li-La-Ti-O. *Journal of Power Sources* 2017, 364, 272-279.
- [52] Guo-Rong, H.; Chao-Pu, T.; PENG, D. K.; Yan-Bing, C.; Long-Wei, L.; Wei-Gang, W., Synthesis of Ni-Rich Layered $\text{LiNi}_{0.85}\text{Co}_{0.06}\text{Mn}_{0.06}\text{Al}_{0.03}\text{O}_2$ Cathode Material with High Compacted Density.
- [53] Chen, Y.; Zhang, Z., Effects of Mg, Al Co-doping into Mn site on electrochemical performance of $\text{LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.3}\text{O}_2$. *Russian Journal of Electrochemistry* 2017, 53 (4), 333-338.
- [54] Zhao, R.; Yang, Z.; Liang, J.; Lu, D.; Liang, C.; Guan, X.; Gao, A.; Chen, H., Understanding the role of Na-doping on Ni-rich layered oxide $\text{LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.3}\text{O}_2$. *Journal of Alloys and Compounds* 2016, 689, 318-325.
- [55] Liu, W. M.; Hu, G. R.; Peng, Z. D.; Du, K.; Cao, Y. B.; Liu, Q., Synthesis of spherical $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$ cathode materials for lithium-ion batteries by a co-oxidation-controlled crystallization method. *Chinese Chemical Letters* 2011, 22 (9), 1099-1102.
- [56] Bak, S.-M.; Nam, K.-W.; Chang, W.; Yu, X.; Hu, E.; Hwang, S.; Stach, E. A.; Kim, K.-B.; Chung, K. Y.; Yang, X.-Q., Correlating Structural Changes and Gas Evolution during the Thermal Decomposition of Charged $\text{Li}_x\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$ Cathode Materials. *Chemistry of Materials* 2013, 25 (3), 337-351.
- [57] Makimura, Y.; Zheng, S.; Ikuhara, Y.; Ukyo, Y., Microstructural observation of $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$ after charge and discharge by scanning transmission electron microscopy. *Journal of The Electrochemical Society* 2012, 159 (7), A1070-A1073.
- [58] Yoon, S.; Lee, C. W.; San Bae, Y.; Hwang, I.; Park, Y.-K.; Song, J. H., Method of preparation for particle growth enhancement of $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$. *Electrochemical and Solid-State Letters* 2009, 12 (11), A211-A214.
- [59] Jo, M.; Noh, M.; Oh, P.; Kim, Y.; Cho, J., A New High Power $\text{LiNi}_{0.81}\text{Co}_{0.1}\text{Al}_{0.09}\text{O}_2$ Cathode Material for Lithium Ion Batteries. *Advanced Energy Materials* 2014, 4 (13).
- [60] Kam, K. C.; Mehta, A.; Heron, J. T.; Doeff, M. M., Electrochemical and physical properties of Ti-substituted layered nickel manganese cobalt oxide (NMC) cathode materials. *Journal of The Electrochemical Society* 2012, 159 (8), A1383-A1392.
- [61] Pouillier, C.; Croguennec, L.; Biensan, P.; Willmann, P.; Delmas, C., Synthesis and Characterization of New $\text{LiNi}_{1-y}\text{Mg}_y\text{O}_2$ Positive Electrode Materials for Lithium Ion Batteries. *Journal of The Electrochemical Society* 2000, 147 (6), 2061-2069.
- [62] Reimers, J.; Rossen, E.; Jones, C.; Dahn, J., Structure and electrochemistry of $\text{Li}_x\text{Fe}_y\text{Ni}_{1-y}\text{O}_2$. *Solid State Ionics* 1993, 61 (4), 335-344.
- [63] Prado, G.; Rougier, A.; Fournes, L.; Delmas, C., Electrochemical Behavior of Iron-Substituted Lithium Nickelate. *Journal of The Electrochemical Society* 2000, 147 (8), 2880-2887.
- [64] Li, B.; Shao, R.; Yan, H.; An, L.; Zhang, B.; Wei, H.; Ma, J.; Xia, D.; Han, X., Understanding the Stability for Li-Rich Layered Oxide Li_2RuO_3 Cathode. *Advanced Functional Materials* 2016, 26 (9), 1330-1337.
- [65] He, L.; Xu, J.; Han, T.; Han, H.; Wang, Y.; Yang, J.; Wang, J.; Zhu, W.; Zhang, C.; Zhang, Y., SmPO_4 -coated $\text{Li}_{1.2}\text{Mn}_{0.54}\text{Ni}_{0.13}\text{Co}_{0.13}\text{O}_2$ as a cathode material with enhanced cycling stability for lithium ion batteries. *Ceramics International* 2017, 43 (6), 5267-5273.
- [66] Xiao, B.; Wang, B.; Liu, J.; Kaliyappan, K.; Sun, Q.; Liu, Y.; Dadheech, G.; Balogh, M. P.; Yang, L.; Sham, T.-K., Highly stable $\text{Li}_{1.2}\text{Mn}_{0.54}\text{Co}_{0.13}\text{Ni}_{0.13}\text{O}_2$ enabled by novel

- atomic layer deposited AlPO_4 coating. *Nano Energy* 2017, 34, 120-130.
- [67] Park, K.; Park, J.-H.; Choi, B.; Kim, J. H.; Hong, S.-G.; Han, H. N., Metal phosphate-coated Ni-rich layered oxide positive electrode materials for Li-ion batteries: improved electrochemical performance and decreased Li residuals content. *Electrochimica Acta* 2017.
- [68] Min, K.; Park, K.; Park, S. Y.; Seo, S.-W.; Choi, B.; Cho, E., Improved electrochemical properties of $\text{LiNi}_{0.91}\text{Co}_{0.06}\text{Mn}_{0.03}\text{O}_2$ cathode material via Li-reactive coating with metal phosphates. *Scientific Reports* 2017, 7 (1), 7151.
- [69] Zhang, Y.; Wang, Z.-B.; Yu, F.-D.; Que, L.-F.; Wang, M.-J.; Xia, Y.-F.; Xue, Y.; Wu, J., Studies on stability and capacity for long-life cycle performance of Li ($\text{Ni}_{0.5}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.3}$) O_2 by Mo modification for lithium-ion battery. *Journal of Power Sources* 2017, 358, 1-12.
- [70] Chen, Z.; Chao, D. L.; Lin, J. Y.; Shen, Z. X., Recent progress in surface coating of layered $\text{LiNi}_x\text{Co}_y\text{Mn}_z\text{O}_2$ for lithium-ion batteries. *Materials Research Bulletin* 2017, 96, 491-502.
- [71] Zhao, R. R.; Liang, J. X.; Huang, J. J.; Zeng, R. Y.; Zhang, J. F.; Chen, H. Y.; Shi, G., Improving the Ni-rich $\text{LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.3}\text{O}_2$ cathode properties at high operating voltage by double coating layer of Al_2O_3 and AlPO_4 . *Journal of Alloys and Compounds* 2017, 724, 1109-1116.
- [72] Alaboina, P. K.; Uddin, M. J.; Cho, S. J., Nanoprocess and nanoscale surface functionalization on cathode materials for advanced lithium-ion batteries. *Nanoscale* 2017, 9 (41), 15736-15752.
- [73] Dong, M. X.; Wang, Z. X.; Li, H. K.; Guo, H. J.; Li, X. H.; Shih, K. M.; Wang, J. X., Metallurgy Inspired Formation of Homogeneous Al_2O_3 Coating Layer To Improve the Electrochemical Properties of $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_2$ Cathode Material. *Acs Sustainable Chemistry & Engineering* 2017, 5 (11), 10199-10205.
- [74] Cho, J.; Kim, T.-J.; Kim, Y. J.; Park, B., High-performance ZrO_2 -coated LiNiO_2 cathode material. *Electrochemical and Solid-State Letters* 2001, 4 (10), A159-A161.
- [75] Xiang, J.; Chang, C.; Yuan, L.; Sun, J., A simple and effective strategy to synthesize Al_2O_3 -coated $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$ cathode materials for lithium ion battery. *Electrochemistry Communications* 2008, 10 (9), 1360-1363.
- [76] Myung, S.-T.; Izumi, K.; Komaba, S.; Yashiro, H.; Bang, H. J.; Sun, Y.-K.; Kumagai, N., Functionality of oxide coating for Li [$\text{Li}_{0.05}\text{Ni}_{0.4}\text{Co}_{0.15}\text{Mn}_{0.4}$] O_2 as positive electrode materials for lithium-ion secondary batteries. *The Journal of Physical Chemistry C* 2007, 111 (10), 4061-4067.
- [77] Kweon, H.-J.; Kim, S. J.; Park, D. G., Modification of $\text{Li}_x\text{Ni}_{1-y}\text{Co}_y\text{O}_2$ by applying a surface coating of MgO . *Journal of power sources* 2000, 88 (2), 255-261.
- [78] Lee, S. M.; Oh, S. H.; Ahn, J. P.; Cho, W. I.; Jang, H., Electrochemical properties of ZrO_2 -coated $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$ cathode materials. *Journal of power sources* 2006, 159 (2), 1334-1339.
- [79] He, L.; Xu, J.-M.; Wang, Y.-J.; Zhang, C.-J., LiFePO_4 -Coated $\text{Li}_{1.2}\text{Mn}_{0.54}\text{Ni}_{0.13}\text{Co}_{0.13}\text{O}_2$ as Cathode Materials with High Coulombic Efficiency and Improved Cyclability for Li-Ion Batteries. *Acta Physico-Chimica Sinica* 2017, 33 (8), 1605-1613.
- [80] Xia, Y.; Zhu, H.; Liang, C.; Xiao, Z.; Gan, Y.; Zhang, J.; Tao, X.; Huang, H.; Zhang, W., Synthesis and electrochemical properties of LiMnPO_4 -modified Li [$\text{Li}_{0.2}\text{Mn}_{0.534}\text{Co}_{0.133}\text{Ni}_{0.133}$] O_2 cathode material for Li-ion batteries. *Electrochimica Acta* 2017, 235, 1-9.
- [81] Liang, H.; Wang, Z.; Guo, H.; Wang, J.; Leng, J., Improvement in the electrochemical performance of $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_2$ cathode material by Li_2ZrO_3 coating. *Applied Surface Science* 2017, 423, 1045-1053.
- [82] Liu, S.; Zhang, C.; Su, Q.; Li, L.; Su, J.; Huang, T.; Chen, Y.; Yu, A., Enhancing Electrochemical Performance of $\text{LiNi}_{0.6}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.2}\text{O}_2$ by Lithium-ion Conductor Surface Modification. *Electrochimica Acta* 2017, 224, 171-177.
- [83] Chen, S.; He, T.; Su, Y. F.; Lu, Y.; Ban, L. Y.; Chen, L.; Zhang, Q. Y.; Wang, J.; Chen, R. J.; Wu, F., Ni-Rich $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_2$ Oxide Coated by Dual-Conductive Layers as High Performance Cathode for Lithium-Ion Batteries. *Acs Applied Materials & Interfaces* 2017, 9 (35), 29732-29743.
- [84] Yoon, S.; Jung, K.-N.; Yeon, S.-H.; Jin, C. S.; Shin, K.-H., Electrochemical properties of $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$ -graphene composite as cathode materials for lithium-ion batteries. *Journal of Electroanalytical Chemistry* 2012, 683, 88-93.
- [85] Ying, J.; Wan, C.; Jiang, C., Surface treatment of $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$ cathode material for lithium secondary batteries. *Journal of power sources* 2001, 102 (1), 162-166.
- [86] Zhang, J.; Zhang, H.; Gao, R.; Li, Z.; Hu, Z.; Liu, X., New insights into the modification mechanism of Li-rich $\text{Li}_{1.2}\text{Mn}_{0.6}\text{Ni}_{0.2}\text{O}_2$ coated by Li_2ZrO_3 . *Phys Chem Chem Phys* 2016, 18 (19), 13322-13331.
- [87] Chen, H.; He, Z. J.; Huang, Z. M.; Song, L. B.; Shen, C. S.; Liu, J. S., The effects of multifunctional coating on Li-rich cathode material with hollow spherical structure for Li ion

- battery. *Ceramics International* 2017, 43 (12), 8616-8624.
- [88] Sun, Y.-K.; Myung, S.-T.; Kim, M.-H.; Prakash, J.; Amine, K., Synthesis and characterization of $\text{Li}[(\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.1})_{0.8}(\text{Ni}_{0.5}\text{Mn}_{0.5})_{0.2}]\text{O}_2$ with the microscale core-shell structure as the positive electrode material for lithium batteries. *J Am Chem Soc* 2005, 127 (38), 13411-13418.
- [89] Gao, S.; Yang, T.; Zhang, H.; Song, D.; Shi, X.; Zhang, L., Improved electrochemical performance and thermal stability of Li-rich material $\text{Li}_{1.2}(\text{Ni}_{0.25}\text{Co}_{0.25}\text{Mn}_{0.5})_{0.8}\text{O}_2$ through a novel core-shelled structure design. *Journal of Alloys and Compounds* 2017, 729, 695-702.
- [90] Chong, S.; Wu, Y.; Chen, Y.; Shu, C.; Liu, Y., A strategy of constructing spherical core-shell structure of $\text{Li}_{1.2}\text{Ni}_{0.2}\text{Mn}_{0.6}\text{O}_2@(\text{Li}_{1.2}\text{Ni}_{0.4}\text{Mn}_{0.4}\text{O}_2)$ cathode material for high-performance lithium-ion batteries. *Journal of Power Sources* 2017, 356, 153-162.
- [91] Zhang, J.; Yang, Z.; Gao, R.; Gu, L.; Hu, Z.; Liu, X., Suppressing the Structure Deterioration of Ni-Rich $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_2$ through Atom-Scale Interfacial Integration of Self-Forming Hierarchical Spinel Layer with Ni Gradient Concentration. *ACS Applied Materials & Interfaces* 2017, 9 (35), 29794-29803.
- [92] Mezaal, M. A.; Qu, L.; Li, G.; Liu, W.; Zhao, X.; Fan, Z.; Lei, L., High energy density and lofty thermal stability nickel-rich materials for positive electrode of lithium ion batteries. *Journal of Solid State Electrochemistry* 2017, 1-11.
- [93] Zhang, J. C.; Yang, Z. Z.; Gao, R.; Gu, L.; Hu, Z. B.; Liu, X. F., Suppressing the Structure Deterioration of Ni-Rich $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_2$ through Atom-Scale Interfacial Integration of Self-Forming Hierarchical Spinel Layer with Ni Gradient Concentration. *Acs Applied Materials & Interfaces* 2017, 9 (35), 29794-29803.
- [94] Koenig Jr, G. M.; Belharouak, I.; Deng, H.; Sun, Y.-K.; Amine, K., Composition-tailored synthesis of gradient transition metal precursor particles for lithium-ion battery cathode materials. *Chemistry of Materials* 2011, 23 (7), 1954-1963.
- [95] Sun, Y.-K.; Myung, S.-T.; Park, B.-C.; Amine, K., Synthesis of Spherical Nano-to Microscale Core-Shell Particles $\text{Li}[(\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.1})_{1-x}(\text{Ni}_{0.5}\text{Mn}_{0.5})_x]\text{O}_2$ and Their Applications to Lithium Batteries. *Chemistry of materials* 2006, 18 (22), 5159-5163.
- [96] Cho, Y.; Lee, S.; Lee, Y.; Hong, T.; Cho, J., Spinel-Layered Core-Shell Cathode Materials for Li-Ion Batteries. *Advanced Energy Materials* 2011, 1 (5), 821-828.

Research Progress of Ternary Layered Oxide Cathode Materials for Lithium Ion Batteries

Zhai Yanwu, Zhang Jicheng, Zhao Hu, Hu Zhongbo, Liu Xiangfeng

(College of Materials Science and Opto-Electronic Technology, University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China)

Abstract: Lithium-ion battery is considered to be one of the most promising energy storage systems that are able to satisfy the requirements of power battery, but the current energy density, power density and safety performance for lithium-ion batteries can't meet the needs of the development of electric vehicles. As the only lithium ions supplier, the cathode materials for lithium-ion batteries greatly limit the performance of lithium-ion battery. Therefore, the development of cathode materials with a higher energy density, higher power density and better safety performance is highly desired. Owing to high theoretical capacity, low cost, and low toxicity, ternary layered transition metal oxide cathode materials are considered to be the most promising cathode materials for the next-generation lithium-ion batteries. And in order to fully release the capacities of ternary layered transition metal oxide cathode materials high voltage is necessary, but the cycle stability is not good enough when ternary layered transition metal oxide cathode materials are set with a high voltage range. What's more, the poor storage performance is another factor that restricts the wide application in electric vehicles. This review describes several common cathode materials, highlighting the advantages and disadvantages of ternary layered transition metal oxide cathode materials and modification progress.

Keywords: Lithium-ion battery; cathode material; layered oxide cathode materials; ternary