

不同掺杂元素对无钴高镍正极材料的影响

李宝强 张飞龙 周心安 李世友*

(兰州理工大学石油化工学院 兰州 730050)

摘要 随着动力电动汽车的需求不断增加,发展低成本、高能量密度的锂离子电池正极材料成为关键。无钴高镍正极材料因其能量密度高、倍率性能好而受到了极大的关注。对于无钴高镍正极材料在循环过程中热稳定性差、容量衰减等问题,研究者虽通过不同的掺杂元素改善了材料的电化学性能,但对不同掺杂元素的作用机理研究尚浅。本文综述了近年来无钴高镍正极材料掺杂改性方面的研究进展,重点总结了不同掺杂元素对改善材料电化学性能的作用机理。综合分析表明,向无钴高镍正极材料引入掺杂元素,尽管掺杂元素在材料中的主要作用机理不尽相同,但均都提高材料电化学性能,从而改善了无钴高镍材料固有的问题。最后,对无钴高镍正极材料改善策略的发展方向进行了展望,提出了多重改善策略协同应用的可行性方案。

关键词 锂离子电池 正极材料 无钴高镍 掺杂改性 作用机理

Effect of Different Doping Element on Cobalt-Free High Nickel Cathode Materials

Li Baoqiang, Zhang Feilong, Zhou Xinan, Li Shiyou*

(College of Petrochemical Technology, Lanzhou University of Technology, Lanzhou, 730050)

Abstract With the increasing demand for electric vehicles, the development of low-cost, high energy density lithium-ion battery cathode materials become the key point. Cobalt-free high nickel cathode materials have attracted great attention due to their high energy density and good rate performance. For the problems of poor thermal stability and capacity decay of cobalt-free high nickel cathode materials during cycling, researchers have improved the electrochemical performance of the materials by different doping elements, but the mechanism of action of different doping elements is not yet in-depth. In this paper, the research progress in doping modification of cobalt-free high nickel cathode materials in recent years is reviewed, and the mechanism of different doping elements to improve the electrochemical performance of materials is summarized. The comprehensive analysis shows that the introduction of doping elements into cobalt-free high nickel cathode materials improves the electrochemical performance of the materials, so that the inherent problems of cobalt-free high nickel materials can be improved, although the main mechanism of doping elements in the materials is not the same. Finally, the development direction of the improvement strategy of cobalt-free high nickel cathode materials is prospected, and a feasible scheme for the synergistic application of multiple improvement strategies is proposed.

Keywords Lithium battery, Cathode material, Cobalt-free high nickel, Doping modification, Mechanism of action

清洁二次能源材料的发展是当今世界备受瞩目的热点^[1]。随着锂离子电池时代的到来^[2],锂离子电池不仅成为消费电子产品中不可或缺的零部件,且近年来,锂离子电池在动力电池、储能电

池领域也显示出了广阔的应用前景和巨大的经济效益^[3,4]。正极材料作为锂离子电池的重要组成部分,其成本约占电池总成本的三分之一,同时也是限制锂离子电池能量密度提升的主要因素,决

* 联系人,李世友 E-mail: lishiyoulw@163.com

甘肃省产业支撑计划项目(2021CYZC-18)和甘肃省重点研发项目(21YF5GA079)资助

2022-11-07 收稿,2022-12-27 接受

定着整个电池的性能。目前常见的正极材料存在诸多缺陷,例如:层状 LiCoO_2 性能稳定,但成本高、毒性大,实际放电比容量低^[5];尖晶石型 LiMn_2O_4 价格低廉,但由于 Mn 在高温下易溶解,稳定性和安全性能差^[6,7];橄榄石型 LiFePO_4 循环寿命长、安全性高,但是电压平台低且导电性差^[8]; LiNiO_2 比容量较高,但其在长期循环过程中存在不可逆结构转变,使其容量严重衰减、结构稳定性差^[9];三元层状正极材料 $\text{Li}[\text{Ni}_x\text{Co}_y\text{Mn}_{1-x-y}]\text{O}_2$ (NCM) 和 $\text{Li}[\text{Ni}_x\text{Co}_y\text{Al}_{1-x-y}]\text{O}_2$ (NCA)^[10],在电动交通和储能领域虽已得到一定程度的规模化应用,但依旧存在不能满足高比容量和高能量密度应用需求的问题。

从近几年国内正极材料市场份额情况来看,高镍低钴或高镍无钴材料的市场占比正逐步增加,是最有应用前景的正极材料^[11,12]。然而,目前商用的正极材料除了 LiFePO_4 外,其余主流正极材料都需要价格昂贵、对环境污染严重的钴来稳定正极材料结构^[13]。为了摆脱对钴的依赖,提高续航里程和追求更高的比容量,科学家开发出无钴高镍层状氧化物正极材料 $\text{LiNi}_x\text{M}_{1-x}\text{O}_2$ ($0.5 < x < 1$, $\text{M} = \text{Mn}, \text{Al}, \text{Mg}, \text{Fe}, \text{W}$ 等)。虽然无钴高镍正极材料大多存在着循环性能和倍率性能较差等问题,但其具有环保清洁、价格低廉、实际比容量高等特点,不论在经济层面还是性能层面都显现一定的优势,展现出良好的商业化应用前景。本文对无钴高镍正极材料的晶体结构、过渡金属阳离子对电化学性能的影响、近年来不同掺杂元素对材料的作用机理等进行综述,并展望无钴高镍正极材料的应用前景及今后的发展趋势。

1 无钴高镍正极材料的结构与特性

1.1 无钴高镍正极材料的晶体结构

无钴高镍正极材料 $\text{LiNi}_x\text{M}_{1-x}\text{O}_2$,晶体结构与 LiNiO_2 比较接近,为 $\alpha\text{-NaFeO}_2$ 型层状结构,空间群为 $R\bar{3}m$ ^[14],属六方晶系。晶体结构如图 1 所示。在层状结构中, Li^+ 占据 3a 位点,过渡金属原子随机占据 3b 位点,氧原子在 6c 位点。 Li^+ 可以在过渡金属原子和 O 原子形成的层间进行嵌入和脱出。

1.2 正极材料中过渡金属阳离子对电化学性能的影响

无钴高镍正极材料中,Ni 为活性元素,其价

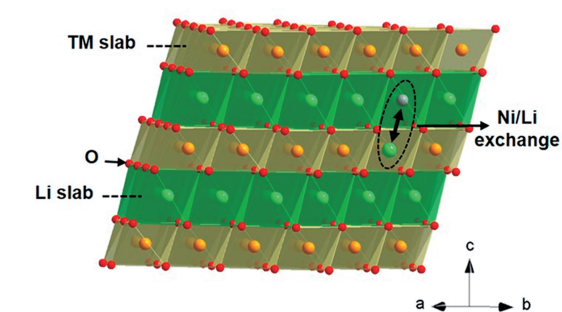


图 1 $\alpha\text{-NaFeO}_2$ 型无钴高镍正极材料结构示意图^[14]
Fig. 1 Structural of $\alpha\text{-NaFeO}_2$ type Co-free and Ni-rich cathode materials^[14]

态一般为+2、+3 价。在电化学充放电过程中伴随着 Li^+ 从材料的晶格中可逆脱出与嵌入,存在 $\text{Ni}^{2+} \leftrightarrow \text{Ni}^{3+} \leftrightarrow \text{Ni}^{4+}$ 的氧化还原过程^[15]。由于 Ni^{2+} ($0.69\text{\AA}$) 和 Li^+ ($0.76\text{\AA}$) 具有相近的离子半径, Ni^{2+} 很容易迁移到 Li^+ 的晶格位点,导致可逆容量的降低并会阻碍 Li^+ 的迁移^[16]。在无钴高镍正极材料中,当 Ni 含量提高时,相应的 Ni^{2+} 增多, $\text{Ni}^{2+}/\text{Li}^+$ 混排相应地增加,从而会影响材料性能;材料中的 Mn^{4+} 虽不参与电化学反应,但可提供安全性和稳定性,同时降低成本^[17]。

2 掺杂元素对无钴高镍正极材料的影响

镍基正极材料随着 Ni 含量的增加,容量衰减快、不可逆的结构转化严重、热稳定性和机械性能差等问题更为突出,阻碍了其实际应用^[18]。因此,提高无钴高镍正极材料的电化学性能和结构稳定性,显得尤为重要^[19]。在正极材料体相掺杂不同的元素及找到合适的元素掺杂量是解决上述问题最有效的手段之一^[20]。其中主要包括 Mg、Al、In 等单金属元素掺杂和 Fe/W、Mg/Al 等双金属元素掺杂。根据原子基态核外电子在价层轨道的排布状态,可将掺杂元素按区域分为:s 区掺杂元素,p 区掺杂元素和 d 区掺杂元素。

2.1 s 区元素掺杂对材料的影响

s 区金属元素,成键电子数少,金属键弱,宏观性质上表现出低熔点、低沸点和低硬度的特点,价电子排布式为 ns^{1-2} 。Liu 等^[21]通过一步锂化法合成了 Mg 掺杂的 $\text{LiNi}_{0.975}\text{Mg}_{0.025}\text{O}_2$ 无钴高镍单晶正极材料。研究发现,较高煅烧温度下 Li 层中的 Ni 含量增加,但在较低的温度下,可以将 Li 层中的 Ni 含量降低到可接受的量, $\text{Li}^+/\text{Ni}^{2+}$ 混排

减少,并可生长出较大的晶粒。Mg 掺杂的 $\text{LiNi}_{0.975}\text{Mg}_{0.025}\text{O}_2$ 无钴高镍单晶正极材料在牺牲少量容量的情况下,材料的循环稳定性得到明显提高。Weber 等^[22]对 $\text{LiNi}_{1-y}\text{Mg}_y\text{O}_2$ ($0 \leq y \leq 0.05$) 进行系统研究,发现 Mg 掺杂到 LiNiO_2 中抑制了 $\text{H}_2 \leftrightarrow \text{H}_3$ 相变和局部结构坍塌,这主要是由于 Mg^{2+} 掺杂提供了“柱撑效应”(图 2),提高了材料的结构稳定性^[23]。

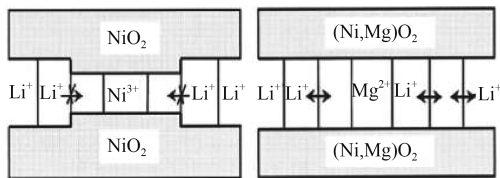


图 2 镁离子掺杂无钴高镍层状正极材料的“柱撑效应”

示意图^[23]

Fig. 2 Schematic diagram of the “pillar effect” of magnesium ion doped high-nickel layered cathode material^[23]

Mg^{2+} 半径 ($0.72\text{\AA}$) 在与 Li^+ ($0.76\text{\AA}$) 半径接近的 $\text{LiNi}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}_2$ 材料中, Mg^{2+} 会优先进入 Li (3a) 位点。由于 Mg^{2+} 不能够被氧化,因此电化学钝化的 Mg^{2+} 可以给材料提供“柱撑效应”,使得 Li^+ 嵌入/脱出时对结构影响不大,能够抑制相变,因此可以阻止充电脱锂时材料局部结构坍塌,最终提高材料的循环性能。

2.2 p 区元素掺杂对材料的影响

同周期内随着原子序数的增加,原子半径减小,电离势能增加。p 区的 B 和 Al 元素,价电子的排布方式为 ns^2np^{1-6} ,是较为常见的掺杂元素,且掺杂后效果比较明显。张宁等^[24]利用共沉淀-高温固相法制备了 B 掺杂的 $\text{Li}_{1-x}\text{Ni}_{0.99}\text{B}_{0.01}\text{O}_2$ 材料,相比于未掺杂的 LiNiO_2 材料,B 掺杂有效抑制 $\text{Li}_{1-x}\text{Ni}_{0.99}\text{B}_{0.01}\text{O}_2$ 充放电过程中“ $\text{O}_3\text{-M-O}_3\text{-O}_1$ ”的相转变。B 元素的掺入稳定了材料的晶体结构,在 100 次循环后 B 掺杂样品在 40mA/g 电流下具有较高的容量保持率。B 的引入缓解了材料因非均匀应力造成的晶间裂纹和活性材料损失,从而抑制了循环过程中的阻抗,提高了材料的循环稳定性。Ohzuku 等^[25]成功制备了无钴高镍 $\text{LiNi}_{3/4}\text{Al}_{1/4}\text{O}_2$ 正极材料,并采用电化学方法对 $\text{LiNi}_{3/4}\text{Co}_{1/4}\text{O}_2$ 和 $\text{LiNi}_{3/4}\text{Al}_{1/4}\text{O}_2$ 的相变及氧化还原过程进行了对比研究。结果表明,两种样品均为单相反应,在 LiNiO_2 中,Al 对 Ni 的取代使氧化还原电位提高了约 0.1V ,而 Co 的取代并没有改变 LiNiO_2 的氧化还原电位。 Al^{3+} 半径

(0.0535nm) 和 Ni^{3+} 半径 (0.056nm) 接近,但由于 Al^{3+} 稳定,铝氧键能 (512kJ/mol) 比镍氧键能 (391.6kJ/mol) 大,使得 LiNiO_2 进行 Al^{3+} 掺杂后有利于稳定材料层状结构。此外, Al^{3+} 掺杂可以提高 LiNiO_2 材料的抗过充能力,抑制 LiNiO_2 的相变,提升 Li^+ 的扩散系数,改善了材料长循环稳定性和耐过充性^[26]。

2.3 d 区元素掺杂对材料的影响

2.3.1 3d 区元素掺杂对材料的影响

d 区元素在元素周期表中,位于第 III B 至 VII B 和 VIII 族,元素的价电子排布方式为 $(n-1)d^{1-10}ns^{1-2}$ 。锰元素原子序数是 25,位于第四周期 VII B 族,外层价电子排布为 $3d^54s^2$,属于 3d 区金属元素。Aishova 等^[27]采用共沉淀法制备了无钴高镍 $\text{LiNi}_{0.9}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_2$ 层状正极材料,其为六方晶系 $\alpha\text{-NaFeO}_2$ 层状结构, $R\bar{3}m$ 空间群。通过与含钴元素的 $\text{LiNi}_{0.9}\text{Co}_{0.1}\text{O}_2$ 正极材料对比发现, $\text{LiNi}_{0.9}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_2$ 材料具有更好的循环稳定性。其稳定性增强的主要原因是由于 $\text{LiNi}_{0.9}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_2$ 材料能够有效吸收与各向异性晶格收缩/膨胀相关的应变,抑制微裂纹的形成。在较高的截止电压下, $\text{LiNi}_{0.9}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_2$ 材料在不牺牲容量的情况下表现出比 $\text{LiNi}_{0.9}\text{Co}_{0.1}\text{O}_2$ 更好的容量保持能力, $\text{LiNi}_{0.9}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_2$ 中不活跃的 Mn^{4+} 离子可以作为支柱来稳定层状氧化物正极材料的结构框架。

对位于 3d 区的 Mn 金属元素,Mn 的 e_g 轨道能量较高,与 O 的 2p 不重叠,理论上其 Li^+ 可完全脱除,并具有高容量,但在中高镍的正极材料中 Mn 实际并非以 +3 价存在: Mn^{3+} 的 e_g 轨道中的电子能量比 Ni^{3+} 高,会自发向 Ni^{3+} 提供电子产生 Mn^{4+} 和 Ni^{2+} ,使处于高自旋态的 Mn^{3+} ($3d^4, t_{2g}^3 e_g^1$) 转变为低自旋态的 Mn^{4+} ($t_{2g}^3 e_g^0$) 以稳定层状结构。因此在材料中,在无钴高镍材料体系中 Mn^{4+} 在整个脱嵌过程中无电化学活性,不参与氧化还原反应,其提供的“柱撑效应”稳定层状结构,提高安全性^[28]。

2.3.2 4d 区元素掺杂对材料的影响

位于第五周期的 4d 区金属,具有较大的离子半径以及和氧结合形成较大的吉布斯自由能。 LiNiO_2 体相掺杂 4d 区金属,可以改善电极材料的电化学性能。Zhang 等^[29]通过固相烧结法合成了 Nb 掺杂的无钴高镍 $\text{LiNi}_{0.8}\text{Nb}_{0.2}\text{O}_2$ 层状正极材料。具有较大离子半径的 Nb^{5+} 被掺杂到材料结

构中以拓宽锂离子迁移通道并在主体结构中抑制结构坍塌,提升了材料的可逆容量与循环稳定性。任旭强^[30]以水为溶剂,柠檬酸为螯合剂,采用溶胶-凝胶法合成了钢体相掺杂的无钴高镍 $\text{LiNi}_{0.99}\text{In}_{0.01}\text{O}_2$ 层状正极材料。XRD 数据分析发现材料中存在 LiInO_2 ,少量的 LiInO_2 有利于 Li^+ 的传输。In 体相掺杂材料的 c/a 和晶胞体积均比未掺杂的材料大,这使得 Li^+ 可以在材料中更好地传输,提升材料的电化学性能。

第五周期 4d 区金属元素的掺入,主要利用了其较大的离子半径和较强的 M-O (M = In、Mo、Zr、Nb、Sn) 键能(如 4d 元素中氧化物 ZrO_2 和 MoO_3 的标准吉布斯自由能分别为 -1042.8 和 -668.0 kJ/mol,显然高于 NiO 的标准吉布斯自由能 -211.7 kJ/mol),金属元素的掺杂增大了晶面层间距并稳定了晶体结构,提高了锂离子扩散系数,改善了循环性能。

2.3.3 5d 区元素掺杂对材料的影响

5d 区金属元素 W 在自然界主要呈六价阳离子,其离子半径为 0.06nm。价电子排布为 $[\text{Xe}]4f^{14}5d^46s^2$,化学性质比较稳定。孔祥泽等^[31]采用溶胶-凝胶法制备了 LiNiO_2 及钨掺杂的 $\text{LiNi}_{0.99}\text{W}_{0.01}\text{O}_2$ 正极材料。研究发现 LiNiO_2 和 $\text{LiNi}_{0.99}\text{W}_{0.01}\text{O}_2$ 首次放电比容量分别为 202.8 和 197.3 mAh/g,掺杂之后材料放电容量有所下降,这可能是由于 W 的掺入降低了 Ni 含量,因此放电容量降低。但 W 掺杂对 $\text{LiNi}_{0.99}\text{W}_{0.01}\text{O}_2$ 正极材料的循环性能及倍率有明显改善,这是因为在充放电过程中 W 的存在稳定了 LiNiO_2 材料的晶体结构,减小了材料内部极化,降低了材料体系的电荷转移阻抗。SEM 发现, W 掺杂的 $\text{LiNi}_{0.99}\text{W}_{0.01}\text{O}_2$ 正极材料是由数个细小的一次晶粒组合形成稍大的二次颗粒,而不像 LiNiO_2 整体团聚十分严重,这将有利于电解液的润湿并缩短 Li^+ 在活性材料中的扩散距离。Ryu 等^[32]为了系统地考察 W 掺杂对 LiNiO_2 的稳定作用,合成了一系列不同 W 掺杂量的 LiNiO_2 正极。在 W 掺杂量 1.0(mol)% 时,引起结构突变的 $\text{H}_2 \leftrightarrow \text{H}_3$ 有害相变明显被抑制。W 掺杂的主要作用是通过减少晶格的突然坍塌/膨胀,减轻与相变相关的结构应力,降低了晶格畸变,增强了循环稳定性。

从 3d、4d、5d 区金属元素整体的掺杂情况来看,正极材料中的阳离子(除 Li^+ 外)常为过渡族金属元素,如镍、锰等,它们的 3d 轨道与氧离子的

2p 轨道进行杂化,从而形成 3d-2p 相互作用,这种相互作用力较弱,所以氧化物的结构稳定性较差,难以承受较高的工作电压,导致电池容量出现快速衰减。Yu 等^[33]在高镍材料中掺入 5d 区元素 Ta,利用第一性原理计算发现 Ta 的掺杂显著改变了材料轨道特性。特别是对于 (111) 平面,对于 Ta 掺杂的 LiNiO_2 ,发现 Ni:3d 和 O:2p 的分波态密度(PDOS)中出现了跨越费米能级的不对称轨道,表明掺杂的 Ta^{5+} 离子作为正电荷中心,为邻近的 Ni 和 O 离子提供了额外的电子,从而导致 Ni:3d-O:2p 杂化轨道向更高的能级移动。杂化轨道远离 O:2p 轨道,有利于减轻 Ni 离子发生电荷损失时氧阴离子的电荷补偿。相应的电荷密度分布图进一步证明了 Ta 周围 Ni 和 O 离子的电荷密度的增加,进而稳定了高镍正极的晶格氧(图 3)。结合分子轨道理论,在氧化物正极材料中引入全新的 4s-2p 轨道、5s-2p 轨道相互作用,这种键合作用的轨道能量远低于 3d-2p 分子轨道而表现出优异的稳定性^[34]。

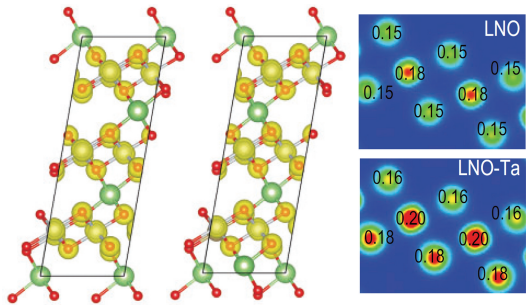


图 3 Ta 周围 Ni 和 O 离子的电荷密度的增加稳定了高镍正极材料的晶格氧^[33]

Fig. 3 The increase of charge density of Ni and O ions around Ta stabilizes lattice oxygen of high nickel cathode materials^[33]

2.4 多种元素掺杂对材料的影响

单一元素掺杂改性可以改善 LiNiO_2 的性能,但不同元素具有不同的掺杂效应,结合多种元素的掺杂作用,可以提高 LiNiO_2 整体性能。 Fe^{3+} 掺杂能抑制 LiNiO_2 充放电过程中的相变,但是使 LiNiO_2 循环性能恶化。任旭强^[30]制备的 $\text{LiNi}_{0.97}\text{Fe}_{0.02}\text{W}_{0.01}\text{O}_2$ 材料具有典型的层状 $\alpha\text{-NaFeO}_2$ 的结构,属 $\text{R}\bar{3}\text{m}$ 空间群,说明 Fe 和 W 共掺杂没有改变 LiNiO_2 原本晶体结构。Fe 和 W 共掺杂后 c/a 的值比纯的 LiNiO_2 的大,说明共掺后二维结构更优。且 Fe 和 W 共掺后 Li^+ 扩散系数更大,这有利于 Li^+ 在材料中更好的传输,最

终提升 $\text{LiNi}_{0.97}\text{Fe}_{0.02}\text{W}_{0.01}\text{O}_2$ 的电化学性能。Kim 等^[35]用醋酸回流法在 750°C 氧气氛围下,通过 Al 和 Mg 共掺杂制备出结晶度良好、层状有序的 $\text{LiNi}_{0.9}\text{Al}_{0.05}\text{Mg}_{0.05}\text{O}_2$ 正极材料。共掺杂材料显

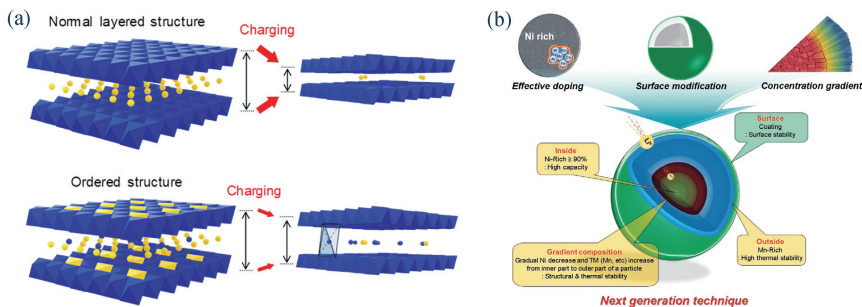


图 4 (a) 与正常层状结构相比,有序结构在不稳定状态下的稳定效应示意图;(b) 下一代无钴高镍正极材料技术示意图^[26]
Fig. 4 (a) Compared with the normal layered structure, the stability effect of the ordered structure in the unstable state is shown in diagram; (b) Schematic diagram of next generation cobalt-free high nickel cathode materials^[26]

3 结论

本文基于无钴高镍正极材料热稳定性差和热失控严重的缺点,综述了近年来无钴高镍材料掺杂改性方面的研究进展及存在的挑战,重点探讨了不同区掺杂元素对无钴高镍正极材料的作用机理。通过分析表明:(1)元素周期表中与 Li^+ 半径相近的 s 区掺杂元素,其为层状无钴正极材料提供“柱撑效应”,防止局部结构坍塌,增大 Li^+ 扩散系数,提高了材料的长循环性能;(2)有强电负性的 p 区元素电离势能大,形成的共价键强,主要提高了材料的耐过充性;(3)d 区的掺杂元素利用其在 Li^+ 脱嵌过程中无电化学活性、不参与氧化还原反应的特点,可以稳定材料层状结构,提高电池安全性;此外,d 区较大离子半径元素的掺杂可以增大材料晶面层间距,稳定材料晶体结构,提高 Li^+ 的迁移速率,改善了电池的倍率性能。

但总的来说,对于不同区的元素掺杂,由于每一种过渡金属离子具有不同的特性,比容量、结构稳定性和热力学稳定性存在一种相互权衡的关系。未来,对于不同元素掺杂无钴高镍正极材料的研究可着力以下方面:(1)引入高价金属离子,如 Zr^{4+} 、 Nb^{5+} 、 Ta^{5+} 、 Mo^{6+} 、 W^{6+} 等,增强过渡金属和氧之间的晶格相互作用,同时构造具有岩盐相或尖晶石相与层状相的复合结构,提高材料的结构稳定性;(2)通过表面氧化或者掺入低价金属离子的方法,提高无钴高镍正极材料中 Ni^{3+} 的比例,进而研究 $\text{Ni}^{3+}/\text{Ni}^{2+}$ 比和晶体结构以及电性能之间的关系;(3)对掺杂剂和掺

示出较单一元素掺杂更优的结构稳定性和电化学性能。但值得注意的是,不同元素间的协同作用机理较为复杂,尚未探究透彻,还有待深入研究。

杂位点进行合理选择和设计,深入理解各个掺杂剂的作用机理。

为了满足电动汽车高续航里程的要求,提升无钴高镍正极材料的容量仍是目前最迫切的工作。单一元素掺杂改性的策略在提高材料的结构稳定性、能量密度、倍率性能等方面难以同时兼顾,不同改性策略的综合应用至关重要(图 4(b)为新一代无钴高镍正极材料的技术示意图)。因此无钴高镍正极材料未来的发展趋势可从以下角度着手:体相掺杂稳定材料晶体结构、表面包覆阻止电极材料与电解质的副反应及浓度梯度设计等多种改性策略相结合,利用各改性策略的协同效应,扬长避短,发挥无钴低成本的同时,以实现高镍材料的高能量密度,提升动力电池安全、续航方面的可靠性,全面提高无钴高镍正极材料的整体性能;开发与无钴高镍正极材料相匹配的高压电解液,传统 LiPF_6 为溶质的电解液在高压条件下会发生明显的氧化分解,而电解液的稳定性对电池的性能影响很大,所以需要开发相匹配的高压电解液,提高电解液与材料的兼容性。

总之,无钴高镍正极材料随着镍含量的提高,材料的容量也不断提高,材料热稳定性和结构稳定性差等安全性问题尤为突出,需要在实际应用中改善平衡。除了对目前主流的正极材料综合改性外,还应积极研究探索新型材料来满足未来不断增长的需求。相信通过不断的科学探索,无钴高镍正极材料的能量密度和安全性能都可以达到实际应用的水平,缓解能源危机和环境问题。

参 考 文 献

[1] 赵段, 周庚, 侯顺丽, 等. 无机盐工业, 2021, 53(8): 1~7.

[2] 刘润, 庄卫东, 班丽卿, 等. 稀有金属, 2016, 40(10): 1066~1075.

[3] 刘祥欢, 庄卫东, 彭敏, 等. 稀有金属, 2017, 41(05): 534~552.

[4] Kwon S J, Lee S E, Lim J H, et al. Electronics, 2018, 7(12): 406.

[5] Park J, Cho J, Kim J, et al. Electrochim. Acta, 2012, 86: 346~351.

[6] Hwang S J, Park H S, Choy J H, et al. Chem. Mater., 2000, 12(7): 1818~1826.

[7] Sun Y K, Hong K J, Ppakash J. J. Electrochem. Soc., 2003, 150(7): A970.

[8] Liu J, Banis M N, Sun Q, et al. Adv. Mater., 2014, 26(37): 6472~6477.

[9] Crogguennec L, Pouillierie C, Delmas C, et al. J. Electrochem. Soc., 2000, 147(4): 1314.

[10] 孙雨, 张桂芳. 山东化工, 2021, 50(19): 109~110.

[11] 庞国耀, 庄卫东, 柏祥涛, 等. 稀有金属, 2020, 44(9): 996~1002.

[12] Yeole K V, Agarwal I P, Mhaske S T. J. Coat. Technol. Res., 2016, 13(1): 31~40.

[13] Ven A V, Ceder G. Electrochem. Commun., 2004, 6: 1045~1050.

[14] Zheng J, Ye Y, Liu T, et al. Acc. Chem. Res., 2019, 52(8): 2201~2209.

[15] 殷志刚, 王静, 曹敏花. 新能源进展, 2020, 8(03): 216~226.

[16] Zhao H, Lam W Y A, Sheng L, et al. Adv. Energy Mater., 2022, 12(16): 2103894.

[17] Liang L, Du K, Peng Z, et al. Electrochim. Acta, 2014, 130: 82~89.

[18] Zhou K, Xie Q, Li B, et al. Energy Storage Mater., 2021, 34: 229~240.

[19] De Biasi L, Schiele A, Roca-Ayats M, et al. ChemSusChem, 2019, 12(10): 2240~2250.

[20] 范晓建. 高容量正极材料的 $\text{Li}_{1.3}\text{Al}_{0.3}\text{Ti}_{1.7}(\text{PO}_4)_3$ 包覆改性及电化学性能研究. 江苏大学硕士学位论文, 2019.

[21] Liu A, Zhang N, Stark J E, et al. J. Electrochem. Soc., 2021, 168(4): 040531.

[22] Weber D, Lin J, Pokle A, et al. J. Electrochem. Soc., 2022, 169(3): 030540.

[23] 郭孝东, 徐春柳, 向伟, 等. 工程科学与技术, 2020, 52(01): 9~17.

[24] 张宁, 厉英, 倪培远. 工程科学学报, 2021, 43(08): 1012~1018.

[25] Ohzuku T, Nakura K, Aoki T. Electrochim. Acta, 1999, 45(1-2): 151~160.

[26] Choi J U, Voronina N, Sun Y K, et al. Adv. Energy Mater., 2020, 10(42): 2002027.

[27] Aishova A, Park G T, Yoon C S, et al. Adv. Energy Mater., 2020, 10(4): 1903179.

[28] MacNeil D D, Lu Z, Dahn J R. J. Electrochem. Soc., 2002, 149(10): A1332.

[29] Zhang L, Xiao L, Zheng J, et al. J. Electrochem. Soc., 2021, 168(11): 110528.

[30] 任旭强. 无钴镍酸锂正极材料体相掺杂改性研究. 长安大学硕士学位论文, 2021.

[31] 孔祥泽, 李东林, 王子匀, 等. 无机化学学报, 2019, 35(7): 1169~1175.

[32] Ryu H H, Park G T, Chong S Y, et al. J. Mater. Chem. A, 2019, 7(31): 18580~18588.

[33] Yu H, Zhu H, Jiang H, et al. National Science Review, 2022. <https://doi.org/10.1093/nsr/nwac166>.

[34] Zhang B, He Y, Gao H, et al. Energy Mater., 2022, 2: 200013. <https://dx.doi.org/10.20517/energymater.2022.12>.

[35] Kim J, Kim B H, Baik Y H, et al. J. Power Sources, 2006, 158(1): 641~645.

(上接第 806 页)

[49] Guan Q, Guo H, Xue R, et al. Mikrochim. Acta, 2021, 188(3): 85.

[50] Jin W L, Ji X, Hou X L, et al. J. Hazard. Mater., 2022, 439: 129574.

[51] Biswal B P, Kandambeth S, Chandra S, et al. J. Mater. Chem. A, 2015, 3(47): 23664~23669.

[52] 颜艳红, 吴德敏, 严逸伦, 等. 高等学校化学学报, 2021, 42(03): 956~964.

[53] Chen L, He Y, Lei Z, et al. Talanta, 2018, 181: 296~304.

[54] Ji W, Sun R, Geng Y, et al. Anal. Chim. Acta, 2018, 1001: 179~188.

[55] Zhao Y X, Sui Z Y, Chang Z S, et al. J. Mater. Chem. A, 2020, 8(47): 25156~25164.

[56] 田桢, 安书浩, 潘鹤林, 等. 华东理工大学学报(自然科学版), 2020, 46(04): 445~453.