

# 锂离子电池三元正极材料掺杂改性研究进展

李鹏飞<sup>1</sup>, 李威<sup>2</sup>, 许春阳<sup>1</sup>, 崔鑫炜<sup>1</sup>

(1. 郑州大学 河南先进技术研究院 河南 郑州 450003; 2. 新乡天力锂能股份有限公司 河南 新乡 453002)

**摘要:** 锂离子电池三元正极材料因其具备能量密度高、循环寿命长、成本较低等优点,具有广阔的应用前景。然而该材料存在阳离子混排、过渡金属离子溶解、微裂纹、电化学不稳定等问题,导致材料容量衰减较快、循环性和稳定性较差,极大限制了其大规模商业化应用。通过总结三元正极材料存在的主要问题,详细阐述了元素掺杂对材料产生的影响和作用机制,并结合高熵掺杂展望了锂离子电池正极材料未来的发展方向。

**关键词:** 锂离子电池; 三元正极材料; 掺杂; 高熵

中图分类号: TM911

文献标志码: A

文章编号: 1671-6841(2024)05-0080-08

DOI: 10.13705/j.issn.1671-6841.2023208

## Progress of Research on Foreign-ion Doping of Ternary Cathode Materials for Lithium-ion Batteries

LI Pengfei<sup>1</sup>, LI Wei<sup>2</sup>, XU Chunyang<sup>1</sup>, CUI Xinwei<sup>1</sup>

(1. Henan Institute of Advanced Technology, Zhengzhou University, Zhengzhou 450003, China;

2. Xinxiang Tianli Lithium Energy Co., Ltd., Xinxiang 453002, China)

**Abstract:** There is a broad application prospect of ternary cathode materials for lithium-ion batteries due to their advantages of high energy density, long cycle life, and low cost. However, there are some problems as well, such as cation mixing, dissolution of transition metal ions, microcracking, electrochemical instability, etc., which might lead to faster capacity degradation, poorer cycling and stability of the material, greatly limiting its scale of commercial application. By summarizing the main problems of ternary cathode materials, the influence and mechanism of elemental doping on the materials were elaborated in detail, and the future development of cathode materials for lithium-ion batteries was explored in combination with high-entropy doping.

**Key words:** lithium-ion battery; ternary cathode material; doping; high entropy

## 0 引言

当前化石能源危机和环境污染问题愈发严重,新能源的发展及应用在当前的科研工作中越来越重要。锂离子电池(LiBs)作为一种二次电池,具有绿色环保、能量密度高、循环寿命长等优点,已广泛应用于便携式电子产品和电动汽车等领域,其作为储能领域中的一个重要角色,在推动新能源的发展和

产业化应用中发挥着至关重要的作用<sup>[1]</sup>。

正极材料作为锂离子电池的重要组成部分,是提升电池容量和电池性能的关键因素之一。常见的正极材料主要有层状结构的镍酸锂(LiNiO<sub>2</sub>)和锰酸锂(LiMnO<sub>2</sub>)、立方尖晶石结构的锰酸锂(LiMnO<sub>2</sub>)、橄榄石型结构的磷酸铁锂(LiFePO<sub>4</sub>)等。NCM作为一种锂离子电池三元系正极材料,结合了镍酸锂(LiNiO<sub>2</sub>)的高比容量,锰酸锂(LiMnO<sub>2</sub>)热稳定性好和价格便宜,以及钴酸锂(LiCoO<sub>2</sub>)电化学性能稳定

收稿日期:2023-08-31

基金项目:国家自然科学基金面上项目(52272242)。

第一作者:李鹏飞(1999—),男,硕士研究生,主要从事高镍正极材料的制备及性能研究,E-mail:Shaanxilpf@163.com。

通信作者:崔鑫炜(1983—),男,教授,主要从事电化学储能、电催化、海水淡化研究,E-mail:xinwei@zzu.edu.cn。

的优势,展现出了优异的电化学性能,因其具备较高能量密度,长久以来都是动力电池的主要正极材料。然而三元正极材料也存在着诸多问题,如阳离子混排、表面缺陷、微裂纹和表面残碱化合物等,这些问题严重影响了锂离子电池性能,使得三元系正极材料很难向更高容量和更长寿命方向前进,限制了锂离子电池的快速发展<sup>[2]</sup>。

针对这些问题,目前常用的改性方法主要有:表面涂层改性、掺杂改性、设计单晶结构以及浓度梯度改性等,其中元素掺杂改性在提高富镍正极材料的结构稳定性和热稳定性、推动三元正极材料商业化道路上发挥出重要的作用。本文重点综述了元素掺杂改性方法对三元正极材料性能的影响,同时展望三元正极材料以及元素掺杂改性的未来发展方向,为锂离子电池的发展提供重要的指导和启示。

## 1 三元正极材料存在的主要问题

### 1.1 阳离子混排

为了使锂离子电池能够具备更高的容量,人们尝试增加三元正极材料中Ni的含量,但随着Ni含量的不断增加,正极材料中阳离子混排现象也越来越严重。根据电荷守恒定律,由于 $\text{Ni}^{2+}$ (0.69 Å)和 $\text{Li}^+$ (0.76 Å)的离子半径相近,部分 $\text{Ni}^{2+}$ 会占据 $\text{Li}^+$ (3a)位置,发生 $\text{Li}^+/\text{Ni}^{2+}$ 阳离子混排<sup>[3]</sup>。另外两种金属元素 $\text{Mn}^{4+}$ 和 $\text{Co}^{3+}$ 也可能存在阳离子混排现象,但由于这两种元素的离子半径与 $\text{Li}^+$ 相差较大且在三元正极材料中含量相对较低,因此在镍钴锰酸锂(NCM)三元正极材料中存在的阳离子混排现象主要指的是 $\text{Li}^+$ 与 $\text{Ni}^{2+}$ 的阳离子混排。

$\text{Li}^+$ 与 $\text{Ni}^{2+}$ 阳离子混排会严重影响电池的性能,造成电池容量的下降,主要原因是在电化学循环过程中, $\text{Li}^+$ 从材料层间脱出,产生大量空位,部分3a位置的 $\text{Ni}^{2+}$ 会自发向Li层迁移占据 $\text{Li}^+$ 的位置,过多的 $\text{Ni}^{2+}$ 占据Li层会加剧层状结构向尖晶石结构甚至是岩盐相结构的转变,造成容量的严重衰减<sup>[4]</sup>。

虽然阳离子混排程度会严重影响电池的性能,但一些研究也表明适量的阳离子混排可以在一定程度上改善电池的电化学性能,这是因为 $\text{Li}^+$ 与 $\text{Ni}^{2+}$ 的阳离子混排会扩大 $\text{LiO}_6$ 和 $\text{TMO}_6$ 八面体,缓解阳离子和阴离子之间的静电相互作用,除此以外, $\text{Ni}^{2+}$ 和其配位的氧离子之间形成的共价键固定住其周围的氧离子,减小了在电化学反应过程中晶胞参数的变化,稳定了材料的结构<sup>[5]</sup>。因此,在三元材料的实

际研究过程中,通过适当的优化制备工艺或改性研究,使NCM材料保持适当的阳离子混排程度,可以改善电池的电化学性能。

### 1.2 表面残锂化合物

在NCM三元正极材料的制备过程中,通常会加入过量的锂源来弥补在电化学反应过程中锂的损失,并且添加过量的锂有利于降低电池中阳离子混排程度。因此,通常在NCM表面上会附着大量的残余锂,而表面上的残余锂会与空气中的 $\text{CO}_2$ 、 $\text{H}_2\text{O}$ 发生反应,形成表面残碱化合物,而这些表面残碱化合物主要为 $\text{LiOH}$ 和 $\text{Li}_2\text{CO}_3$ <sup>[6]</sup>。

由于这些表面残碱化合物的存在,会使 $\text{Li}^+$ 的迁移变得十分困难,并且随着它们含量的增加,同时伴随着 $\text{Ni}^{3+}/\text{Ni}^{2+}$ 的还原,会加剧 $\text{Li}^+/\text{Ni}^{2+}$ 混排程度;由于生成的表面残碱化合物中含有大量的 $\text{LiOH}$ ,而 $\text{LiOH}$ 会与正极电解液 $\text{LiPF}_6$ 发生副反应生成 $\text{HF}$ ,而 $\text{HF}$ 又会与另一表面残碱化合物 $\text{Li}_2\text{CO}_3$ 反应生成 $\text{CO}_2$ 气体,影响材料的安全性能和循环性能,同时 $\text{HF}$ 还会溶出材料中的过渡金属(TM)离子,使三元正极材料的层状结构遭到破坏,从而降低材料的电化学性能<sup>[7]</sup>;不仅如此,这些残碱化合物还会增加材料的碱度并且使浆料凝胶化<sup>[8]</sup>。

### 1.3 微裂纹

NCM三元正极材料中的一次颗粒应力产生异常变化会诱导产生微裂纹,微裂纹的形成会使其性能迅速衰减<sup>[9]</sup>。微裂纹的产生最主要的原因是材料内部的各种相变引起的,随着 $\text{Li}^+$ 的嵌入和脱出,晶体会发生六方相向单斜相(H1/M)、单斜相向六方相(M/H2)和六方相向六方相(H2/H3)的一系列相变,相变引起晶格参数在各方向异性变化,造成一次颗粒晶界甚至内部产生强烈的应力,宏观表现为晶粒体积各向异性膨胀或收缩,应力的积累进而诱导晶界甚至晶粒内部产生微裂纹<sup>[10]</sup>。微裂纹的形成会阻碍 $\text{Li}^+$ 的扩散,并且还会使材料的阻抗升高,降低材料的电化学性能。

### 1.4 尖晶石状相和岩盐相的不可逆相变

NCM层状氧化物正极材料在重复锂脱出/插入过程中容易释放晶格氧,从而导致层状结构到表面尖晶石和岩盐相组合的不可逆相变<sup>[11]</sup>。在正极材料充、放电过程中,材料晶体结构的不可逆相变会缩短循环寿命,正极材料在充、放电循环中应避免这些相变,这也是造成其循环性能衰减的重要原因。

## 2 三元正极材料元素掺杂改性

元素掺杂改性是指通过引入微量的掺杂剂元素

来替代正极材料晶格中的原子从而对材料进行改性提升,掺杂改性在目前的研究中主要是用于提高富镍正极材料的结构稳定性和热稳定性<sup>[12]</sup>。

## 2.1 掺杂元素

在三元正极材料中,阴离子掺杂主要掺入正极材料晶格中氧的位点,目前阴离子掺杂在三元正极材料中还未得到广泛的应用,但阴离子掺杂对三元正极材料的结构稳定性仍产生了较大的影响。

在阴离子掺杂元素中常见的阴离子掺杂元素主要有 F、Cl、S、N,这些阴离子元素和氧的原子半径接近,容易占据正极材料中氧的位置<sup>[13]</sup>。除此以外,其余阴离子掺杂元素还有 Br、S、B 等。

阳离子掺杂中,掺杂剂主要是掺进 Li<sup>+</sup>或过渡金属离子的位点,阳离子掺杂可以极大地降低相变反应中的体积变化,使正极材料结构更加稳定,不仅如此,离子半径较大的阳离子还可能取代 Li<sup>+</sup>的位置,使 Li<sup>+</sup>的扩散路径更宽,从而提升 Li<sup>+</sup>的脱嵌速率。

阳离子掺杂元素主要有 Al、Ti、Mo、Mg、W、Nb、Zr、Na 等,这些金属元素的离子半径和 Li<sup>+</sup>的离子半径相接近,因此在三元正极材料中掺杂也主要掺入 Li<sup>+</sup>的位点,不仅会增加 Li<sup>+</sup>的层间距,使 Li<sup>+</sup>的扩散路径更宽,提升 Li<sup>+</sup>的脱嵌速率,还会降低晶粒体积的收缩和晶体结构转变,也有助于降低锂镍阳离子混排。

## 2.2 掺杂方法

在诸多掺杂元素中掺杂方法主要有以下几种。

(1) 将掺杂剂添加到硫酸盐或其他盐的混合物中,通过共沉淀法形成氢氧化物的前体材料进行掺杂。该方法是在前驱体中进行掺杂,因此在锂离子电池材料中元素的掺杂分布较为均匀<sup>[14]</sup>。(2) 将掺杂剂与锂源一起加入前驱体材料中加热形成氧化锂<sup>[15]</sup>。(3) 前驱体材料在与锂源混合前便将掺杂剂涂覆于材料表面<sup>[16]</sup>。(4) 在固态合成情况下,将所有材料与掺杂剂混合在一起加热进行锂化<sup>[17]</sup>。掺杂元素在三元正极材料中的分布主要集中于材料颗粒表面或从中心到表层形成浓度梯度,而在表层处形成的高掺杂三元正极材料,对材料性能的影响也主要在表面,而不能改变其核心的性能。

## 2.3 掺杂元素位置

在三元正极材料中存在三种类型的掺杂位置,分别为 Li 位、O 位以及过渡金属位,在这三种掺杂位置中,阳离子掺杂元素主要掺入 Li 位和过渡金属位,而阴离子掺杂元素则主要掺入 O 位。

在三元正极材料中,根据取代能的计算结果表明,Zr 元素的掺杂会优先取代 Ni 的位置,随后会有

部分 Zr 取代 Co 的位置,最后也可能会有少量的 Zr 取代 Mn 的位置<sup>[18]</sup>。当 Al 元素作为掺杂剂掺入 NCM 材料时,也会优先取代 Ni 的位置,随后也可能取代 Co 位、Li 位和 Mn 位<sup>[19]</sup>。W<sup>[20]</sup>、Ce<sup>[21]</sup>、Sn<sup>[22]</sup>、Ti<sup>[23]</sup>、Cr<sup>[24]</sup>这 5 种元素的掺杂会掺入 Ni 的位置,Cu 则会取代 Co 的位置<sup>[25]</sup>,而 Mo 元素不仅会取代 Ni 的位置,也可能取代 Mn 的位置。Mg 元素的掺杂会优先取代 Li 位,其次 Mg 的掺杂也可能取代过渡金属的位置<sup>[17]</sup>。

碱金属离子 Na<sup>+</sup>、K<sup>+</sup>、Rb<sup>+</sup>与 Li<sup>+</sup>具有相同的价态,因此碱金属离子会优先占据 Li 位<sup>[26]</sup>。然而由于这些碱金属离子尺寸较大,因此在 Li 位点会经历空间位阻效应,而 Ca<sup>2+</sup>半径比 TM 大,当它掺入材料中时会使其晶格常数降低,主要原因是当 Ca 掺入后部分占据了 Li 的位点,形成了缺陷和锂空位,造成材料晶格常数降低。同 Ca<sup>2+</sup>一样,K<sup>+</sup>的掺杂也会促进层状化合物锂层中空位的形成<sup>[23]</sup>。这些碱金属离子的掺杂取代 Li 的位点后,会减少 Li<sup>+</sup>的数量,从而影响材料的容量<sup>[26]</sup>。

阴离子掺杂元素主要掺入 O 位,其中 F 元素是三元材料中目前最有效的取代元素<sup>[27]</sup>。N 元素也是作为常见的阴离子掺杂元素掺入 O 位<sup>[13]</sup>。与 Li<sup>+</sup>和过渡金属离子相比,B<sup>3-</sup>的离子半径较小,因此其在过渡金属层和 Li 层之间占据了围绕 O 原子的四面体间隙和三角位点,从而使材料晶胞变大<sup>[28]</sup>。

## 2.4 掺杂元素作用机制

在三元正极材料中,元素掺杂的作用机制主要有:(1) 用结构和电化学稳定的离子部分取代易发生迁移的 Li<sup>+</sup>或 Ni<sup>2+</sup>,抑制 Li<sup>+</sup>/Ni<sup>2+</sup>阳离子混排;(2) 通过在锂层中加入离子半径较大的阳离子,从而拓宽 Li<sup>+</sup>的扩散通道,促进 Li<sup>+</sup>的传输;(3) 增强过渡金属与氧的结合强度,提高晶体结构的稳定性;(4) 抑制材料的有害相变及相变过程中的晶格参数剧变<sup>[29]</sup>。

## 2.5 掺杂元素的影响

**2.5.1 阳离子掺杂元素的影响** 在阳离子掺杂元素中,离子半径较大的掺杂元素,由于其具有更大的离子半径,当其掺入时,会增加 Li<sup>+</sup>层的层间距,提升 Li<sup>+</sup>的传输效率,同时还会使层状结构更加稳定。而离子半径较小的掺杂元素,则主要掺入在过渡金属元素的位置,其主要通过抑制过渡金属离子的溶解、降低锂镍阳离子混排、减少氧空位的形成以及和氧形成更强的化学键,从而抑制晶格中氧的释放等方式来提升材料的性能。

**2.5.2 阴离子掺杂元素的影响** 阴离子掺杂元素

在三元正极材料中主要掺入氧位点,如前述所说阴离子掺杂在三元正极材料中的改性作用主要是通过以下几种方式实现的:(1)抑制过渡金属离子的溶解,例如通过氟掺杂形成氟氧化物,抑制正极材料中活性物质在HF中的溶解<sup>[30]</sup>;(2)通过引入的阴离子与过渡金属离子结合从而提升键合强度,以此来提高材料的结构稳定性;利用外来阴离子和过渡金属离子结合来提高键合强度,从而提高材料结构稳定性;(3)相较于阳离子掺杂可能会对锂或过渡金属离子的位置造成无序占据,阴离子掺杂则会避免这种无序占据<sup>[31-32]</sup>。

在三元正极材料中针对F元素的掺杂研究较多, Kim等<sup>[32]</sup>在研究 $\text{Li}[\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.05}\text{Mn}_{0.15}]\text{O}_2$ 正极材料时发现由于电荷补偿机制, $\text{F}^-$ 的掺入会促使 $\text{Ni}^{2+}$ 有序地迁移到锂层中,形成有序的结构,这种有序排列可以减少锂镍混排现象,从而提高材料的循环稳定性。不仅如此,由于 $\text{F}^-$ 的电负性较大, $\text{F}^-$ 的掺入会形成键合强度更高、更加稳定的M—F键,从而提高层状结构的稳定性等<sup>[33]</sup>。

在B元素掺杂中,B的掺入会增加TM—O键的稳定性<sup>[34]</sup>,从而提升层状结构整体的稳定性。不仅如此,由于B元素的掺杂还会增强氧密堆积结构,从而提升材料整体结构稳定性,减少了岩盐相的生成,使材料在晶界处的微裂纹大幅减少<sup>[35]</sup>。

### 3 三元正极材料元素共掺杂

单一元素的掺杂有时并不能十分有效地解决三元正极材料面临的问题,在很多情况下需要多种元素共同掺杂,取各掺杂元素优势来进行性能的优化。

#### 3.1 掺杂元素作用

无论是阳离子掺杂元素还是阴离子掺杂元素,不同掺杂元素对三元正极材料会带来不同的影响,正是因为不同掺杂元素对三元正极材料带来不同的影响,因此元素共掺杂是结合不同掺杂元素的优势,取长补短,利用各自的优势弥补存在的问题。

Ahaliabadeh<sup>[36]</sup>等总结了Zr、Ti、Al、Cr等10种金属元素以及B和F2种非金属元素对富镍三元正极材料的电化学性能和结构的影响,这些掺杂元素都提高了材料的电化学稳定性,主要原因是掺杂导致了键合的强度增加,同时还使充、放电过程中的相变更加稳定。不仅如此,掺杂元素大多会降低材料 $\text{Li}^+/\text{Ni}^{2+}$ 混排程度,只有具备高氧化态的掺杂元素不会影响到 $\text{Li}^+/\text{Ni}^{2+}$ 混排程度,甚至部分掺杂元素如钨还会增加阳离子混排程度。掺杂元素对材料影响的

各项参数之间也存在相互关联,如 $\text{Li}^+$ 的扩散与缺陷、晶格常数的变化以及阳离子混排等因素相关。因此,掺杂元素对三元正极材料产生很多影响,将多种元素共同掺入来提升材料性能是较为有效的方法。

#### 3.2 元素共掺杂

与单元素掺杂相比,共掺杂的协同效应可以为材料提供更好的稳定性以及更高的容量,如Na和F是最常见的阳离子和阴离子。Na的掺杂可以使Li层的间距扩大并且会引起堆垛层错,可以减少阳离子向Li层的迁移,从而提高材料的倍率性能;而F的掺杂通过取代O可以提高材料的循环寿命和容量,因此在相同条件下,与Na与F的单元素掺杂相比较,Na与F的共掺杂可以使材料具备更高的首次库伦效率、更优异的循环和倍率性能<sup>[37]</sup>。

Na元素与F元素的掺杂证明了元素共掺杂可以为三元正极材料提供更优异的电化学性能,除此以外,利用传统的固态烧结法将Zr与F共掺杂进 $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$ 中也可以显著提升材料性能。Zr的掺入形成了更强的Zr—O键,同时F的引入使材料具备更强的电负性,二者的协同作用使材料的晶体结构更加稳定,不仅如此,Zr和F的共掺杂还促进了 $\text{Li}^+$ 的脱嵌,减轻了电化学极化,抑制阻抗的上升,使材料的电化学性能得到了显著的提升<sup>[38]</sup>。

除了以上元素共掺杂可以对三元正极材料进行改性提升外,Ti元素与B元素<sup>[39]</sup>、La元素和Al元素<sup>[40]</sup>等共掺杂后的协同效应也可以提升材料的性能。它们通过降低阳离子混排、减小晶格的收缩或膨胀、增加锂层间距等,使三元正极材料的晶体结构更加稳定, $\text{Li}^+$ 的扩散速率得到极大提升,最终使材料的循环稳定性以及倍率性能得到了极大的提升,容量保持率进一步提高,表现出了更加优异的电化学性能。

由于不同离子掺杂的作用机制不同,不同元素间的相互作用机理也更加复杂,元素共掺杂对三元正极材料带来的影响也一定不止这些,因此目前元素共掺杂对三元正极材料带来的改性作用还有待深入研究。

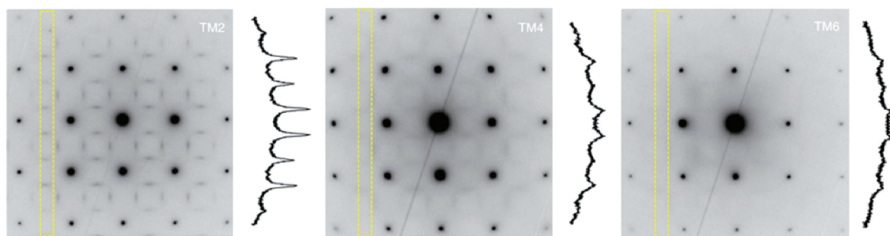
### 4 高熵掺杂

#### 4.1 高熵材料

近年来,基于熵稳定策略的高熵材料已经在各个领域受到了越来越多的关注。高熵材料可以看作是在单相结构材料中包含多种不同元素的化合

物,根据 Gibbs-Helmholtz 方程,大构型熵可能会使材料更加稳定<sup>[41]</sup>。不仅如此,正如不同元素掺杂会对材料带来不同的影响,高熵材料还会由于不同元素之间的相互作用而导致性能发生变化<sup>[42]</sup>。目前研究的高熵材料主要包含高熵合金、高熵氧化物、高熵氟氧化物等,它们大多以单相固溶体的形式存在。通过对高熵材料组成元素进行调整,可以使高熵材料具备相较于原材料更加优异的性能,如在环保<sup>[43]</sup>、储氢<sup>[44]</sup>、储能<sup>[45]</sup>和催化应用<sup>[46]</sup>等领域发挥重要作用。

高熵材料作为一种新型的储能材料,由于其高熵带来的严重晶格畸变,在材料的实际应用中具有很大的发展潜能。例如,岩盐型高熵氧化物可以作为锂存储正极材料,与传统氧化物材料相比,其循环性能更好,倍率性能也更优异<sup>[47]</sup>。此外,HEMs 在超级电容器方面也表现出优异的性能,具有较大的容量和广阔潜力。因此,高熵化合物可以引领电化学储能的一个新发展方向,通过对其机理更深入的探索来拓宽在电化学储能方面的应用。



方形漫散射用于量化材料的短程有序(SRO),取虚线部分通过积分在 TEM 图右侧表示。

图 1 TM2、TM4、TM6 沿 [100] 方向的 TEM 图

Figure 1 The TEM of TM2, TM4, TM6 along the direction [100]

除了体相掺杂形成高熵正极材料外, Tan 等<sup>[49]</sup>提出了一种 Mg-Al-Eu 共掺杂策略,通过利用这些掺杂剂在表面上的自偏析,在 LCO 颗粒上构建近表面高熵区,高熵 Mg-Al-Eu-Co-Li 区促进了 LCO 中  $O_3$  相向 H1-H3 可逆体相的转变。不仅如此,  $Mg^{2+}$  和  $Eu^{3+}$  对  $Li^+$  的取代有助于形成强的 Co—O—Mg/Co—O—Eu 键,并由于  $Mg^{2+}$  和  $Eu^{3+}$  的电化学惰性而抑制附近的氧析出,而  $Al^{3+}$  取代  $Co^{3+}$  可以极大地提高晶格氧的稳定性,这主要是因为 Al—O 键比 Co—O 键强得多,并且  $Al^{3+}$  不参与氧化过程。因此多元素共掺杂可以在表面构建相干无序岩盐层,形成了一层抑制氧析出的坚固屏障。最终,共掺杂形成的高熵  $LiCoO_2$  在 4.6 V 高截止电压条件下循环 800 次和 2 000 次后,分别保留了 86.3% 和 72.0% 的初始容量,表现出优越的电化学性能。

相较于传统的高熵概念在锂离子电池正极材料中的应用,在高镍正极材料中,由于高镍含量是制备

## 4.2 高熵正极材料

高熵正极材料是一种新型的电池正极材料,具有多组元成分、高构型熵和复杂结构的特点。相比传统的单一成分正极材料,高熵正极材料具有更高的能量密度、更好的循环稳定性和更长的寿命,因此在锂离子电池和钠离子电池等储能装置中具有广泛的应用前景。

Lun 等<sup>[48]</sup>研究人员创新性地提出了一种阳离子无序岩盐型(DRX)高熵正极材料,如图 1 所示,通过对含有不同数量过渡金属(TM)元素的 DRX 正极进行比较研究,发现随着 TM 数量的增加,材料的短程有序逐渐降低(如图中黄色方框中方形漫散射程度逐渐降低),在电化学性能测试中,随着 TM 数量的增加,材料的能量密度和倍率性能得到了显著提高。除此之外,研究人员还对 23 种金属元素进行了相容性分析,并成功合成了包含 12 种 TM 的 HE DRX 化合物。总的来说,HE DRX 材料在锂离子电池正极材料中的潜在应用,为探究高熵在锂离子电池正极材料中的应用提供了重要的指导和启示。

高能量密度正极的唯一途径,传统的近等摩尔高熵策略在高镍正极材料上是不可行的。受传统高熵稳定策略的启发, Zhang 等<sup>[50]</sup>提出了一种新的高熵掺杂策略,利用共沉淀法,将高熵与高镍相结合,研制了一种零应变零 Co 的高熵层状正极  $LiNi_{0.8}Mn_{0.13}Ti_{0.02}Mg_{0.02}Nb_{0.01}Mo_{0.02}O_2$ ,通过电化学测试和 X 射线衍射分析等方法对材料的性能进行了评估。通过掺杂元素的引入,相较于 NCM811 正极材料,高熵层状正极材料 HE-LNMO 具有更低的应变,极大减轻了材料的体积变化。除此以外,材料的结构稳定性得到了极大的提升,表现出了更加优异的循环稳定性。

利用元素掺杂的方式,结合熵稳定策略可以有效为正极材料提供更优异的稳定性和更长的寿命,高熵材料的出现为储能领域引领了一个新的发展方向,也为三元正极材料元素掺杂的发展打开了一扇新的大门。

## 5 总结

锂离子电池三元正极材料因其具备较高能量密度而备受人们的关注和青睐,然而因其自身存在离子混排、过渡金属离子溶解、微裂纹、电化学不稳定性等诸多缺陷,严重限制了实际商业化中的应用。近年来,元素掺杂对三元正极材料改性已成为主要研究策略,不同元素的掺杂会产生不同的效应。根据元素类型的不同,可分为阴离子元素掺杂、阳离子元素掺杂和阴、阳离子元素共掺杂等。元素掺杂主要通过抑制阳离子混排、拓宽  $\text{Li}^+$  扩散通道、提高键合强度从而稳定材料结构等方式提升材料性能。进一步通过多种元素共同掺杂,结合不同掺杂元素的优势,对材料进行改性提升,促进元素掺杂在三元正极材料中的应用。

高熵掺杂可以通过多种阳离子元素掺杂的方式增加构型熵的手段以实现更精确的材料调控和性能优化,为锂离子电池带来更高的能量密度和更长的循环寿命。高熵掺杂研究将为三元正极掺杂技术的进一步创新和应用提供重要的指导和启示,希望未来可以为实现可持续能源发展的目标作出贡献。

## 参考文献:

- [1] DUNN B, KAMATH H, TARASCON J M. Electrical energy storage for the grid: a battery of choices [J]. *Science*, 2011, 334(6058): 928-935.
- [2] CHANG L J, WEI A L, LUO S H, et al. Lithium-ion battery: a comprehensive research progress of high nickel ternary cathode material [J]. *International journal of energy research*, 2022, 46(15): 23145-23172.
- [3] LIANG C P, KONG F T, LONGO R C, et al. Site-dependent multicomponent doping strategy for Ni-rich  $\text{LiNi}_{1-2y}\text{Co}_y\text{Mn}_y\text{O}_2$  ( $y = 1/12$ ) cathode materials for Li-ion batteries [J]. *Journal of materials chemistry A*, 2017, 5(48): 25303-25313.
- [4] KO D S, PARK J H, YU B Y, et al. Degradation of high-nickel-layered oxide cathodes from surface to bulk: a comprehensive structural, chemical, and electrical analysis [J]. *Advanced energy materials*, 2020, 10(36): 2001035.
- [5] ZHANG J C, ZHOU D, YANG W Y, et al. Probing the nature of  $\text{Li}^+/\text{Ni}^{2+}$  disorder on the structure and electrochemical performance in Ni-based layered oxide cathodes [J]. *Journal of the electrochemical society*, 2019, 166(16): A4097-A4105.
- [6] CHO D H, JO C H, CHO W, et al. Effect of residual lithium compounds on layer Ni-rich  $\text{Li}[\text{Ni}_{0.7}\text{Mn}_{0.3}]\text{O}_2$  [J]. *Journal of the electrochemical society*, 2014, 161(6): A920-A926.
- [7] PERVEZ S A, CAMBAZ M A, THANGADURAI V, et al. Interface in solid-state lithium battery: challenges, progress, and outlook [J]. *ACS applied materials & interfaces*, 2019, 11(25): 22029-22050.
- [8] KIM J, LEE H, CHA H, et al. Prospect and reality of Ni-rich cathode for commercialization [J]. *Advanced energy materials*, 2018, 8(6): 1702028.
- [9] ZHENG X B, LI X H, WANG Z X, et al. Investigation and improvement on the electrochemical performance and storage characteristics of  $\text{LiNiO}_2$ -based materials for lithium ion battery [J]. *Electrochimica acta*, 2016, 191: 832-840.
- [10] 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.
- [11] LEE S, LI W D, DOLOCAN A, et al. In-depth analysis of the degradation mechanisms of high-nickel, low/No-cobalt layered oxide cathodes for lithium-ion batteries [J]. *Advanced energy materials*, 2021, 11(31): 2100858.
- [12] LV H J, LI C L, ZHAO Z K, et al. A review: modification strategies of nickel-rich layer structure cathode ( $\text{Ni} \geq 0.8$ ) materials for lithium ion power batteries [J]. *Journal of energy chemistry*, 2021, 60: 435-450.
- [13] BINDER J O, CULVER S P, PINEDO R, et al. Investigation of fluorine and nitrogen as anionic dopants in nickel-rich cathode materials for lithium-ion batteries [J]. *ACS applied materials & interfaces*, 2018, 10(51): 44452-44462.
- [14] 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.
- [15] JEONG M, KIM H, LEE W, et al. Stabilizing effects of Al-doping on Ni-rich  $\text{LiNi}_{0.80}\text{Co}_{0.15}\text{Mn}_{0.05}\text{O}_2$  cathode for Li rechargeable batteries [J]. *Journal of power sources*, 2020, 474: 228592.
- [16] LI Q, LI Z, WU S J, et al. Utilizing diverse functions of zirconium to enhance the electrochemical performance of Ni-rich layered cathode materials [J]. *ACS applied energy materials*, 2020, 3(12): 11741-11751.
- [17] BAI X, WEI A J, HE R, et al. The structural and electrochemical performance of Mg-doped  $\text{LiNi}_{0.85}\text{Co}_{0.10}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$  prepared by a solid state method [J]. *Journal of electroanalytical chemistry*, 2020, 858: 113771.
- [18] SCHIPPER F, BOUZAGLO H, DIXIT M, et al. From

- surface  $ZrO_2$  coating to bulk Zr doping by high temperature annealing of nickel-rich lithiated oxides and their enhanced electrochemical performance in lithium ion batteries[J]. *Advanced energy materials*, 2018, 8(4): 1701682.
- [19] 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  $LiNi_{0.8}Co_{0.1}Mn_{0.1}O_2$  cathode materials[J]. *Physical chemistry chemical physics*, 2017, 19(3): 1762–1769.
- [20] PARK G T, RYU H H, PARK N Y, et al. Tungsten doping for stabilization of  $Li[Ni_{0.90}Co_{0.05}Mn_{0.05}]O_2$  cathode for Li-ion battery at high voltage[J]. *Journal of power sources*, 2019, 442: 227242.
- [21] WANG R X, LI Z M, YANG Z, et al. Synergistic effect of  $Ce^{4+}$  modification on the electrochemical performance of  $LiNi_{0.6}Co_{0.2}Mn_{0.2}O_2$  cathode materials at high cut-off voltage[J]. *Ceramics international*, 2021, 47(1): 1268–1276.
- [22] THIEN NGUYEN T, KIM U H, YOON C S, et al. Enhanced cycling stability of Sn-doped  $Li[Ni_{0.90}Co_{0.05}Mn_{0.05}]O_2$  via optimization of particle shape and orientation[J]. *Chemical engineering journal*, 2021, 405: 126887.
- [23] YAO W L, LIU Y, LI D, et al. Synergistically enhanced electrochemical performance of Ni-rich cathode materials for lithium-ion batteries by K and Ti co-modification[J]. *The journal of physical chemistry C*, 2020, 124(4): 2346–2356.
- [24] XU S L, TAN X J, LIU F H, et al. Growth and optical properties of thulia-doped cubic yttria stabilized zirconia single crystals [J]. *Ceramics international*, 2019, 45(13): 15974–15979.
- [25] LU Y, JIN H F, MO Y, et al. Synthesis and characterization of Cu-doped  $LiNi_{0.6}Co_{0.2}Mn_{0.2}O_2$  materials for Li-ion batteries [J]. *Journal of alloys and compounds*, 2020, 844: 156180.
- [26] HE T, CHEN L, SU Y F, et al. The effects of alkali metal ions with different ionic radii substituting in Li sites on the electrochemical properties of Ni-rich cathode materials[J]. *Journal of power sources*, 2019, 441: 227195.
- [27] VANAPHUTI P, CHEN J J, CAO J Y, et al. Enhanced electrochemical performance of the lithium-manganese-rich cathode for Li-ion batteries with Na and F codoping [J]. *ACS applied materials & interfaces*, 2019, 11(41): 37842–37849.
- [28] PARK K J, JUNG H G, KUO L Y, et al. Improved cycling stability of  $Li[Ni_{0.90}Co_{0.05}Mn_{0.05}]O_2$  through microstructure modification by boron doping for Li-ion batteries [J]. *Advanced energy materials*, 2018, 8(25): 1801202.
- [29] WEIGEL T, SCHIPPER F, ERICKSON E M, et al. Structural and electrochemical aspects of  $LiNi_{0.8}Co_{0.1}Mn_{0.1}O_2$  cathode materials doped by various cations[J]. *ACS energy letters*, 2019, 4(2): 508–516.
- [30] JI H W, WU J P, CAI Z J, et al. Ultrahigh power and energy density in partially ordered lithium-ion cathode materials[J]. *Nature energy*, 2020, 5: 213–221.
- [31] TENG R, YU H T, GUO C F, et al. Effect of F dopant on the structural stability, redox mechanism, and electrochemical performance of  $Li_2MoO_3$  cathode materials[J]. *Advanced sustainable systems*, 2020, 4(12): 2000104.
- [32] KIM U H, PARK G T, CONLIN P, et al. Cation ordered Ni-rich layered cathode for ultra-long battery life[J]. *Energy & environmental science*, 2021, 14(3): 1573–1583.
- [33] FANG L L, WANG M, ZHOU Q H, et al. Suppressing cation mixing and improving stability by F doping in cathode material  $LiNiO_2$  for Li-ion batteries: first-principles study[J]. *Colloids and surfaces A: physicochemical and engineering aspects*, 2020, 600: 124940.
- [34] LEE S H, JIN B S, KIM H S. Superior Performances of B-doped  $LiNi_{0.4}Co_{0.10}Mn_{0.06}O_2$  cathode for advanced LIBs [J]. *Scientific reports*, 2019, 9: 17541.
- [35] CHEN W H, LI Y Y, ZHAO J J, et al. Controlled synthesis of concentration gradient  $LiNi_{0.84}Co_{0.10}Mn_{0.04}Al_{0.02}O_{1.90}F_{0.10}$  with improved electrochemical properties in Li-ion batteries[J]. *RSC advances*, 2016, 6(63): 58173–58181.
- [36] AHALIABADEH Z, KONG X Z, FEDOROVSKAYA E, et al. Extensive comparison of doping and coating strategies for Ni-rich positive electrode materials[J]. *Journal of power sources*, 2022, 540: 231633.
- [37] XIANG W, ZHU C Q, ZHANG J, et al. Synergistic coupling effect of sodium and fluorine co-substitution on enhancing rate capability and cycling performance of Ni-rich cathode for lithium ion battery[J]. *Journal of alloys and compounds*, 2019, 786: 56–64.
- [38] QIU Z P, LIU Z, FU X J, et al. Improving the cycling performance of  $LiNi_{0.8}Co_{0.15}Al_{0.05}O_2$  cathode materials via zirconium and fluorine co-substitution[J]. *Journal of alloys and compounds*, 2019, 806: 136–145.
- [39] ZHU F J, SHI Y, HU G R, et al. Enhanced electrochemical performance of  $LiNi_{0.8}Co_{0.1}Mn_{0.1}O_2$  via titanium and boron co-doping[J]. *Ceramics international*, 2021, 47(3): 3070–3078.
- [40] LI Y C, XIANG W, XIAO Y, et al. Synergy of doping and coating induced heterogeneous structure and concentration gradient in Ni-rich cathode for enhanced electro-

- chemical performance [J]. *Journal of power sources*, 2019, 423: 144–151.
- [41] SARKER P, HARRINGTON T, TOHER C, et al. High-entropy high-hardness metal carbides discovered by entropy descriptors [J]. *Nature communications*, 2018, 9: 4980.
- [42] WANG J B, CUI Y Y, WANG Q S, et al. Lithium containing layered high entropy oxide structures [J]. *Scientific reports*, 2020, 10: 18430.
- [43] WU S K, PAN Y, LU J, et al. Effect of the addition of Mg, Ti, Ni on the decoloration performance of AlCrFeMn high entropy alloy [J]. *Journal of materials science & technology*, 2019, 35(8): 1629–1635.
- [44] ZHANG C, SONG A N, YUAN Y, et al. Study on the hydrogen storage properties of a TiZrNbTa high entropy alloy [J]. *International journal of hydrogen energy*, 2020, 45(8): 5367–5374.
- [45] XU X, DU Y K, WANG C H, et al. High-entropy alloy nanoparticles on aligned electrospun carbon nanofibers for supercapacitors [J]. *Journal of alloys and compounds*, 2020, 822: 153642.
- [46] QIN Y C, WANG F Q, WANG X M, et al. Correction to: noble metal-based high-entropy alloys as advanced electrocatalysts for energy conversion [J]. *Rare metals*, 2021, 40: 2354–2368.
- [47] WANG Q S, SARKAR A, WANG D, et al. Multi-anionic and -cationic compounds; new high entropy materials for advanced Li-ion batteries [J]. *Energy & environmental science*, 2019, 12(8): 2433–2442.
- [48] LUN Z Y, OUYANG B, KWON D H, et al. Cation-disordered rocksalt-type high-entropy cathodes for Li-ion batteries [J]. *Nature materials*, 2021, 20: 214–221.
- [49] TAN X H, ZHANG Y X, XU S Y, et al. High-entropy surface complex stabilized LiCoO<sub>2</sub> cathode [J]. *Advanced energy materials*, 2023, 13(24): 2300147.
- [50] ZHANG R, WANG C Y, ZOU P C, et al. Compositionally complex doping for zero-strain zero-cobalt layered cathodes [J]. *Nature*, 2022, 610: 67–73.