

doi: 10.3969/j.issn.1001-3849.2024.11.008

多元素掺杂抑制正极材料的内应力积累

李建龙*, 刘文博, 张志超

(河南省轨道交通智能安全工程技术研究中心, 河南 郑州 450018)

摘要: 高镍层状氧化物 $\text{LiNi}_x\text{Mn}_y\text{Co}_{1-x-y}\text{O}_2$ (NCM, $x \geq 0.8$) 由于其高的能量密度和低廉的成本是锂离子电池 (LIBs) 最有前途的正极材料之一。提高 NCM 镍含量和截止电压可以提升正极材料的实际放电比容量, 然而, 高镍含量导致其表面残留大量的锂化合物, 影响界面处锂离子的传输; 同时长循环过程中产生的 HF 会溶解层状晶体结构中的过渡金属离子, 使其电化学性能变差, 严重阻碍了 NCM 大规模的实际应用。改善 NCM 的结构不稳定性可以通过掺杂来实现, 在此, 提出了一种协同掺杂改性策略, 在 NCM 晶体内部同时掺杂 Ta、Ti 和 Mg 元素, 3 种元素的协同作用抑制了不可逆相变的发生, 缓解了晶体内应力的积累。Ta@Ti@Mg 改性的 NCM 在 2.75~4.60 V, 0.5 C 循环 100 次后放电比容量为 175.5 mAh/g, 该协同掺杂策略为其它正极材料的改性提供了借鉴作用。

关键词: 高镍层状氧化物; 能量密度; 协同掺杂策略; 相变; 内应力

中图分类号: TM 911

文献标识码: A

Multi-element doping inhibits the accumulation of internal stress in cathode material

Li Jianlong*, Liu Wenbo, Zhang Zhichao

(Henan Intelligent Safety Engineering Research Center for Rail Transit, Zhengzhou 450018, China)

Abstract: High-nickel layered oxide $\text{LiNi}_x\text{Mn}_y\text{Co}_{1-x-y}\text{O}_2$ (NCM, $x \geq 0.8$) is one of the most promising cathode materials for lithium-ion batteries (LIBs) due to its high energy density and low cost. Increasing nickel content and cut-off voltage of NCM can improve the actual specific discharge capacity of cathode materials. However, high nickel content leads to a large number of lithium compounds remaining on the surface, which affects the transmission of lithium ions at the interface. At the same time, HF produced in the long cycle process will dissolve the transition metal ions in the layered crystal structure, making its electrochemical performance worse, which seriously hinders the practical application of NCM on a large scale. The structural instability of NCM can be improved by doping. Here, we report a synergistic doping modification strategy, in which Ta, Ti and Mg are doped inside NCM crystals at the same time. The synergistic effect of the three elements inhibits the occurrence of irreversible phase transition and alleviates the accumulation of internal stress in the crystals. The specific discharge capacity of Ta@Ti@Mg modified NCM is 175.5 mAh/g after 100 cycles of 2.75–4.60 V and 0.5 C. This collaborative doping strategy provides a reference for the modification of other cathode electrode materials.

Keywords: high nickel layer oxide; energy density; synergistic doping strategy; phase change; internal stress

收稿日期: 2024-07-02

修回日期: 2024-07-16

作者简介: 李建龙 (1982—) 男, 硕士, 高级工程师, 研究方向为轨道交通新能源材料, email: lijianlong@zzrvtc.edu.cn

基金项目: 国家自然科学基金资助项目 (52175123); 河南省科技攻关课题 (242102210171)

锂离子电池(LIBs)作为主流电动汽车的动力能源备受关注。在各类 LIBs 组件中,正极是最昂贵的,决定整个电池系统的能量密度;因此,它在很大程度上影响了电池的成本和整体性能^[1-2]。高镍层状氧化物 $\text{LiNi}_x\text{Mn}_y\text{Co}_{1-x-y}\text{O}_2$ (NCM, $x \geq 0.8$, $x+y < 1$) 由于其高比容量和相对低廉的成本,被认为是高能 LIBs 在商业化应用中最有前途的正极材料之一^[3]。然而,较差的循环稳定性和结构稳定性阻碍了它们的实际应用。在高电压下,NCM 中 Li^+ 深度脱嵌后, Ni^{2+} 被氧化为 Ni^{4+} 导致电解液分解和过渡金属(TM)离子溶解^[4]。各向异性体积膨胀的应力积累导致晶内微裂纹的形成,加快了电解液从颗粒表面渗透到颗粒内部^[5]。因此,提高 NCM 结构的稳定性对于容量的保持至关重要。

元素掺杂通过在晶格中形成强的金属氧键(TM-O)来抑制长循环过程中晶体内部应力的积累导致的晶格坍塌和层状到岩盐相不可逆相转变。在高镍材料中引入单个或多个高氧化态的掺杂剂(如 $\text{Ga}^{[5]}$ 、 $\text{Mg}^{[6]}$ 、 $\text{Ti}^{[7]}$ 、 $\text{Al}^{[8]}$ 、 $\text{Mg}^{[9]}$)已被广泛证明是增强结构稳定性的有效策略。值得注意的是,高价掺杂剂可以有效地改变正极颗粒表面的微观结构,缓解颗粒内部应力的产生与积累和抑制微裂纹的形成^[10]。然而,单一高氧化态掺杂剂并不能很好的解决上述问题,多元素协同掺杂机理尚不清楚。到目前为止,仍然需要探索能够保持高可逆容量和循环稳定性的先进正极材料,特别是在高电荷电位下。

为了增强晶体内部结构稳定性和缓解 NCM 在相变过程中因体积变化而引起的内应力集中,本研究采用简单的合成工艺制备了多元素掺杂改性的超高镍层状 $\text{Ta@Ti@Mg} \cdot \text{NCM}$ 单晶正极材料。单晶形貌保证了材料具有较高的晶体强度,通过适当控制合成过程,将高价 Ti 离子固定在 NCM 的晶格中,调节其生长,从而使其暴露更多有利于 Li 离子传输的活性晶面。更重要的是, Ta 掺杂可以调整 NCM 的微观结构,抑制晶体表面的 $\text{Li}^+/\text{Ni}^{2+}$ 混排, Mg 掺杂可以扩大材料的晶格间距。此外,各种表征技术,如 X 射线衍射(XRD)、扫描电子显微镜(SEM)、透射电子显微镜(TEM)等技术,被用来揭示 Ta@Ti@Mg 共掺杂在增强晶体结构稳定性,调整电极-电解质界面的化学和结构,抑制晶格重建等方面的优势。结果表明, Ta@Ti@Mg 共掺杂的 NCM 的相转变和内部应力的产生与积累被显著抑制,从而提高了 Li^+ 嵌

入/脱嵌的可逆性和循环性能。本研究提出了 Ta@Ti@Mg 掺杂改性策略缓解相变与晶体内部应力集中的机制,并为其它正极材料的改性提供了见解。

1 实验部分

1.1 实验样品制备

采用固体混合和后续高温煅烧法制备本体 NCM 和 Ta@Ti@Mg 掺杂的正极材料 $\text{Ta@Ti@Mg} \cdot \text{NCM}$ 。具体合成步骤如下:在研钵中加入 $\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.1}(\text{OH})_2$ (科路得)前驱体、 TiO_2 、 Ta_2O_5 和 MgO 后充分研磨均匀,将得到的黑色混合物与锂源($\text{LiOH}/\text{Li}_2\text{CO}_3$, 科路得)按照物质的量比 1.00:1.03 混合,然后将均匀混合物转入氧气炉,在 500°C 下持续加热 8 h (氧气流量为 2 mL/min),然后在 820°C 下煅烧 20 h,冷却至室温后,得到正极材料 $\text{Ta@Ti@Mg} \cdot \text{NCM}$ 。为了比较,用同样的方法制备了原始 NCM (记为 NCM)、0.25% Ti、Ta 和 Mg 质量分数掺杂的 NCM (记为 0.25% $\text{Ta@Ti@Mg} \cdot \text{NCM}$)、0.5% Ti、Ta 和 Mg 质量分数掺杂的 NCM (记为 0.5% $\text{Ta@Ti@Mg} \cdot \text{NCM}$)、0.75% Ti、Ta 和 Mg 质量分数掺杂的 NCM (记为 0.75% $\text{Ta@Ti@Mg} \cdot \text{NCM}$)。

1.2 样品表征

用 X 射线衍射(XRD, New D8 Advance, Bruker)分析了原始 NCM 材料和 $\text{Ta@Ti@Mg} \cdot \text{NCM}$ 材料的晶体结构和物相组成,扫描速度为 $2^\circ/\text{min}$;采用配备 X 射线能谱仪的日立 JSM 6400 扫描电子显微镜(SEM, JEOL)进行颗粒表面微米尺度形貌分析;高分辨率透射电子显微镜(HRTEM, FEI Talos F200X)对循环前后样品的晶格间距和相变程度进行测试。

1.3 电化学性能测试

正极测采用制备的本体 NCM 或者改性的 $\text{Ta@Ti@Mg} \cdot \text{NCM}$ 作为活性材料,炭黑(Super P, 阿拉丁)、聚偏氟乙烯(PVDF, 阿拉丁)和 N-甲基吡咯烷酮(NMP, 99.9%, 阿拉丁)分别作为导电剂、粘结剂和分散剂,活性材料与 Super-P、PVDF 的质量比为 8:1:1,在研钵中不断搅拌,把制备的均匀浆液涂覆在厚度为 $12\text{ }\mu\text{m}$ 的铝箔上作为正极测。将 1 mol LiPF_6 溶于碳酸乙酯(EC)和碳酸二乙酯(DEC) (EC:DEC 按 2:3 的体积比,阿拉丁)中制备所需电池的电解液;采用锂片作为负极材料。在 Land 2001A 上进行了电化学性能测试,测试温度为

30 °C, 电压范围为 2.75 ~ 4.60 V (vs. Li^+/Li), 倍率为 0.5 C。

2 结果与分析

2.1 材料物理结构表征

采用 X 射线衍射(XRD)分析研究掺杂对 NCM 高镍正极材料晶体结构和相性质的影响。XRD 显示 4 种样品均具有典型的 $R\bar{3}m$ 层状结构的六方 $\alpha\text{-NaFeO}_2$ 空间群(图 1(a))。此外, (003) 衍射峰在 2θ 角处有明显的位移(图 1(b)), 相对于原始 NCM, Ta@Ti@Mg 掺杂后 (003) 峰略微向小角度偏移, 说明掺杂后晶格常数 c 发生了变化, 材料晶格间距相

应的变大^[11]。同时, 在 38.6 ° 的 (006)/(102) 峰(图 1(c)) 和 65.4 ° 的 (008)/(110) 峰(图 1(d)) 分裂清晰, 进一步证实了掺杂不会破坏 NCM 的六方 $\alpha\text{-NaFeO}_2$ 层状结构。Rietveld 精修数据表明(表 1) 掺杂后 $\text{Li}^+/\text{Ni}^{2+}$ 混排值发生了变化, Ta@Ti@Mg 的离子半径和 Li^+ 离子半径不同, 占据不同的 TM 位置, 导致相应的晶体结构发生一定的变化^[12], 本体 NCM 和 0.25% $\text{Ta@Ti@Mg}\cdot\text{NCM}$ 、0.5% $\text{Ta@Ti@Mg}\cdot\text{NCM}$ 和 0.75% $\text{Ta@Ti@Mg}\cdot\text{NCM}$ 材料的混排值分别为 5.10%、4.87%、4.72% 和 4.97%, 进一步验证了共掺杂可以改善颗粒界面的结构, 优化晶体组成。

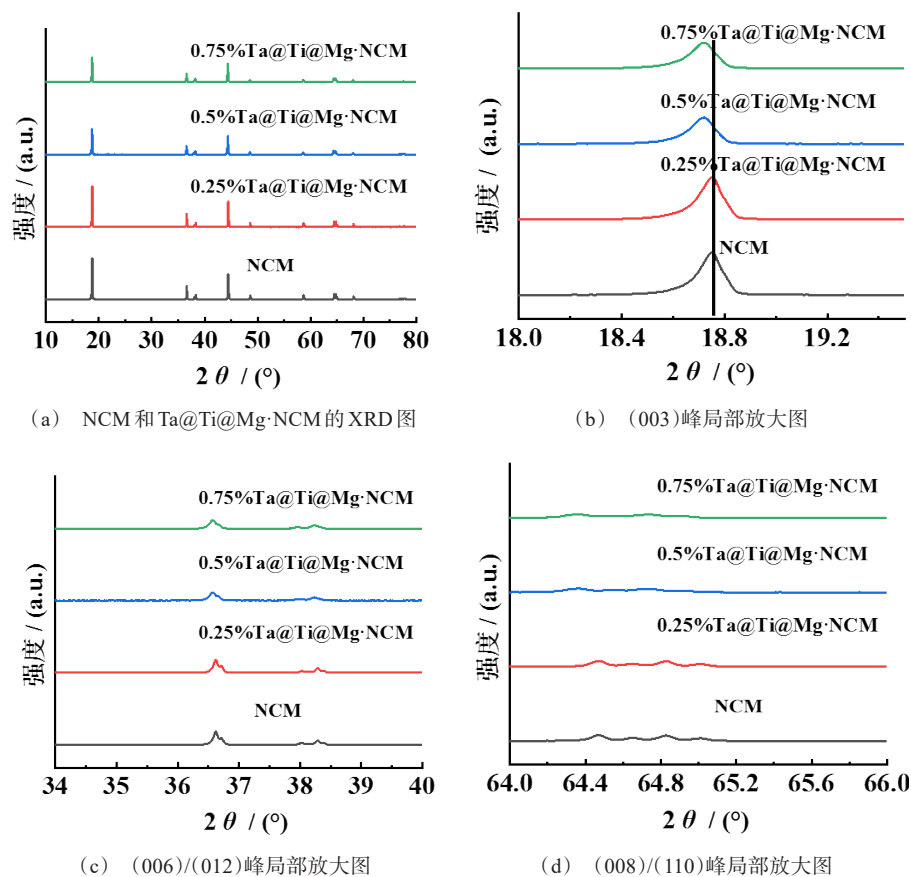


图 1 材料的 XRD 图

Fig.1 XRD pattern of the material

扫描电子显微镜(SEM)表征表明, 4 种样品均为不规则的准单晶颗粒, 尺寸约为 1 ~ 3 μm , 值得注意的是, 本体 NCM 表面有一层微弱的杂质层, 这可能空气中的 H_2O 和 CO_2 与单晶表面的残锂反应生成的残锂化合物(LiOH / Li_2CO_3)导致的(图 2(a)), 相

关的反应如下^[13-14]:



Ta@Ti@Mg 掺杂后样品表面没有明显的杂质相出现(图 2(b) ~ 2(d)), 证明了掺杂可以起到清洁

表1 材料的精修参数

Tab.1 Rietveld refinement results of the material

样品	<i>a</i> /nm	<i>c</i> /nm	<i>c/a</i>	<i>V</i> /nm ³	Ni/Li/%
NCM	0.2872	1.417 6	4.94	0.107 5	5.10
0.25%Ta@Ti@Mg·NCM	0.282 4	1.427 5	5.05	0.107 2	4.87
0.5%Ta@Ti@Mg·NCM	0.273 6	1.415 7	5.17	0.103 1	4.72
0.75%Ta@Ti@Mg·NCM	0.284 5	1.412 8	4.97	0.106 3	4.97

表面残锂的作用,相应的EDS图谱证明了Ta@Ti@Mg元素均匀的掺杂在颗粒中(图2(e))。

高分辨率透射电子显微镜(HRTEM)和快速傅里叶变换被用来收集更多的结构信息,以了解Ta@Ti@Mg掺杂对晶体表面形貌的影响。对原始

NCM和0.5%Ta@Ti@Mg·NCM颗粒进行微观结构表征,原始NCM表面可见一层非晶结构的薄涂层,这是在高温煅烧的过程中添加的过量锂源产生的残余锂导致的(图3(a))。经过HR-TEM局部放大后,相应的晶格间距为0.244 nm,快速傅里叶变换(FFT)验证了该晶面为NCM的(101)晶面(图3(b))。同时,Ta@Ti@Mg掺杂对颗粒表面具有一定的清洁效果,属于 $R-3m$ 空间群的(101)点阵面清晰可见(图3(c)),0.5%Ta@Ti@Mg·NCM的(101)晶面间距发生了明显变化,由掺杂之前的0.244 nm增加到掺杂之后的0.252 nm(图3(d)),晶格间距显著增大,从而促进了锂离子的快速传输^[15-16]。

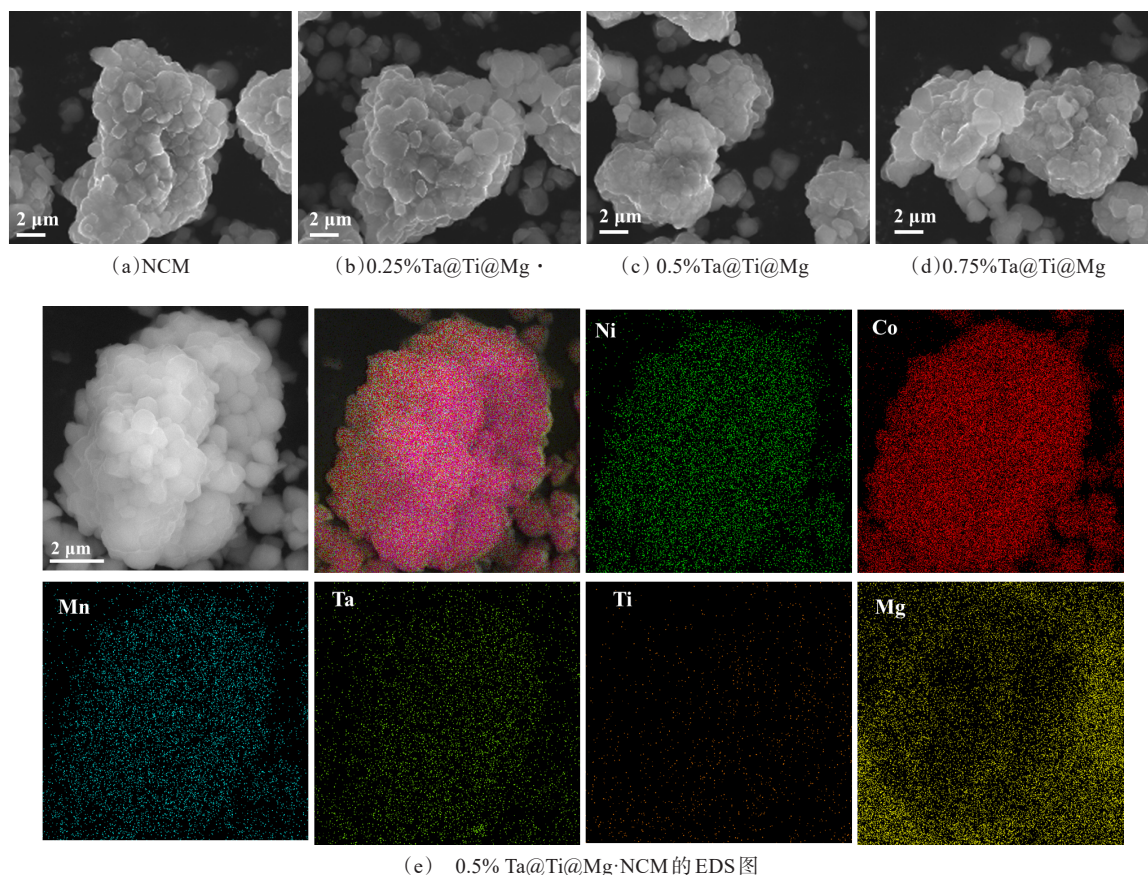


图2 单晶NCM与Ta@Ti@Mg·NCM材料的SEM图和EDS图

Fig.2 SEM images and EDS of single crystal NCM and Ta@Ti@Mg·NCM materials

2.2 电化学性能测试

为了评估Ta@Ti@Mg掺杂的半电池在高电压下的电化学性能,比较了NCM、0.5%Ta@Ti@Mg·NCM正极材料在0.1 C、2.75 ~ 4.60 V电压范围内的

初始充放电曲线,样品的充放电曲线都比较光滑。NCM、0.5%Ta@Ti@Mg·NCM正极材料在0.1 C下的初始放电比容量分别为218.13和219.70 mAh/g,初始库仑效率分别为88.90%、89.25%,掺杂改性后

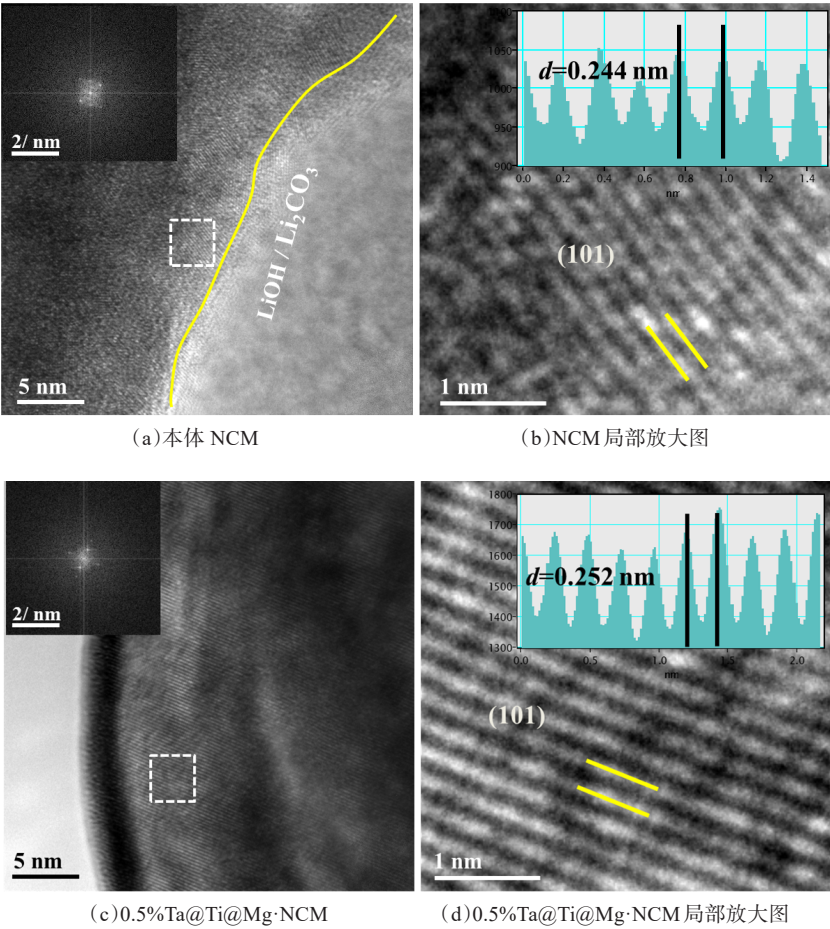


图 3 本体 NCM 与 0.5%Ta@Ti@Mg·NCM 材料的 HRTEM 图

Fig.3 HRTEM images of pristine NCM and 0.5%Ta@Ti@Mg·NCM material

放电比容量并没有发生明显的变化,说明 Ta@Ti@Mg 掺杂改性并不会明显抑制 Li^+ 的嵌入/脱嵌过程(图 4), Ta@Ti@Mg 可以提供额外的锂离子迁移路径,降低锂离子扩散的激活能,使锂离子更容

易在材料中移动。这减少了充放电过程中的极化,有助于保持较高的起始电压。Ta@Ti@Mg 减少内部电阻。低电阻意味着在放电时的能量损失较少,初始放电电压会相对较高。

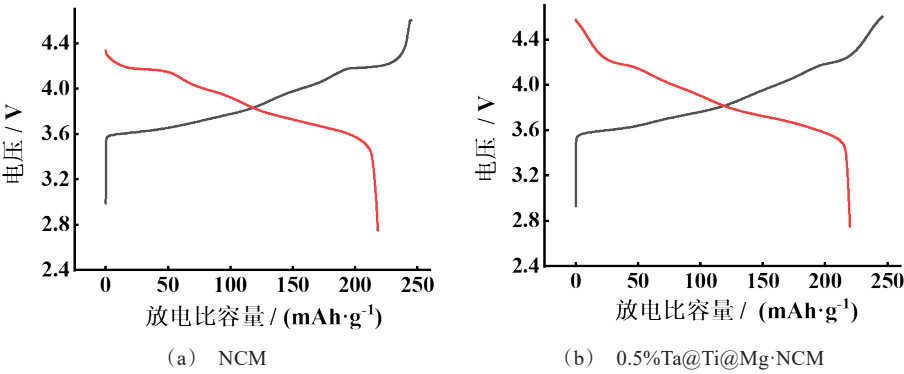


图 4 在 2.75 ~ 4.60 V 电压范围内的首次充放电数据

Fig.4 First charge and discharge data in the voltage range of 2.75–4.60 V

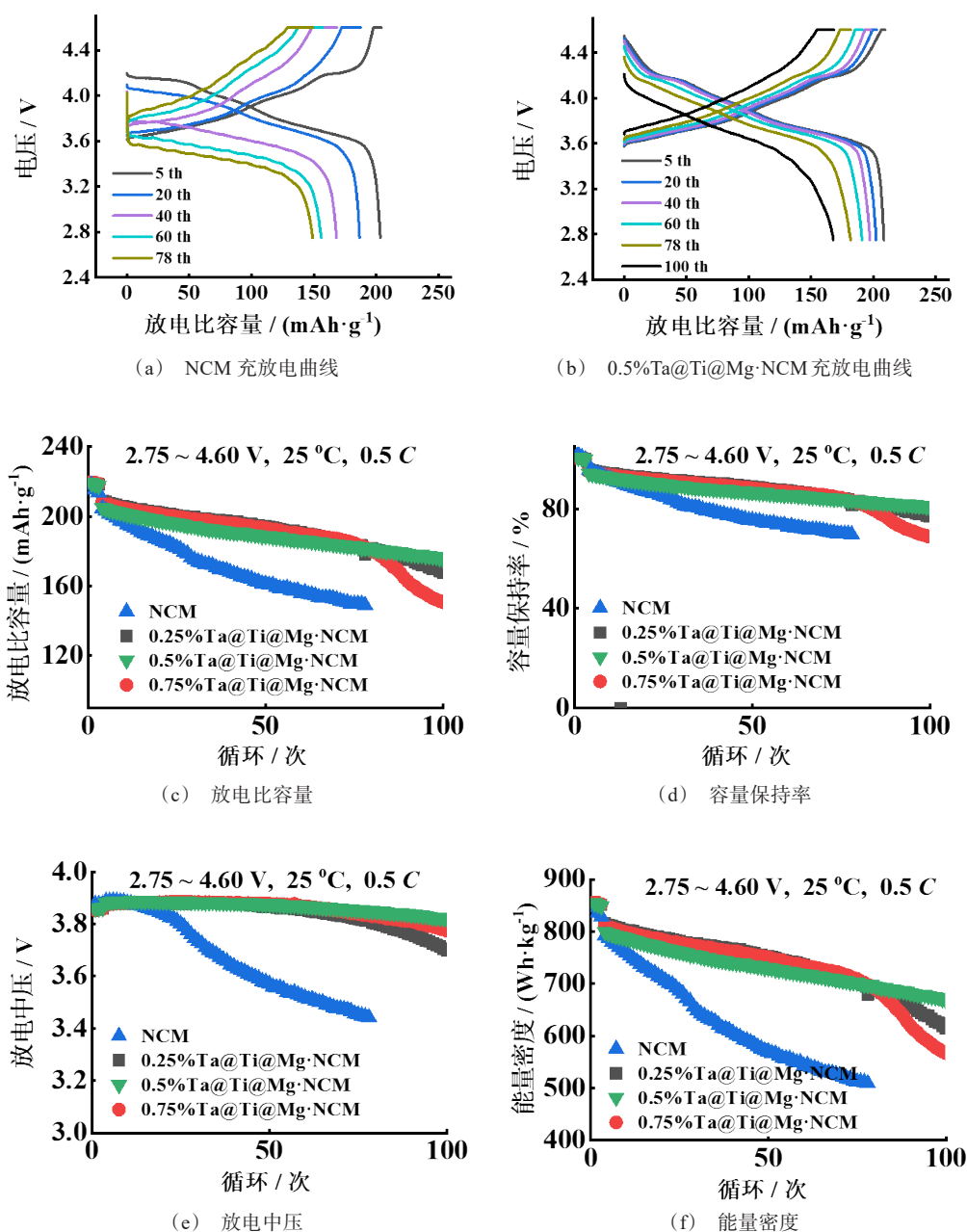


图5 在2.75~4.60 V电压范围内的电化学数据

Fig.5 Electrochemical data in the voltage range of 2.75–4.60 V

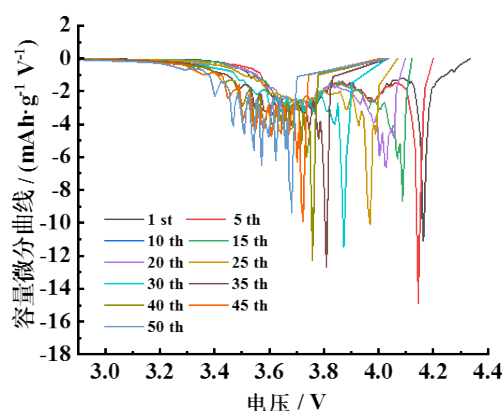
NCM在5~100次循环过程中,充放电曲线重合度较差,容量下降明显,平台逐渐消失(图5(a)),相比之下0.5%Ta@Ti@Mg·NCM改性材料容量保持率高,化学可逆性较强,具有很好的相变可逆性,证明在反应后期材料没有发生严重的相变(图5(b))。本体NCM在0.5 C下78次循环后放电比容量为149.1 mAh/g,容量保持率为69.76%,容量衰退率为

0.78%/次,相反Ta@Ti@Mg掺杂后的样品具有较好的电化学可逆性,0.25%Ta@Ti@Mg·NCM、0.5%Ta@Ti@Mg·NCM和0.75%Ta@Ti@Mg·NCM材料在100次后放电比容量的167.8、175.5和150.7 mAh/g(图5(c)),容量保持率分别为76.86%、80.67%和68.89%(图5(d)),远高于本体NCM,其中0.5%Ta@Ti@Mg由于较少的Li⁺/Ni²⁺混合和稳定

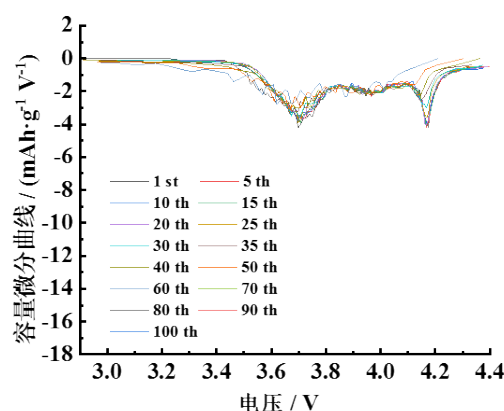
的晶格结构而具有较高的容量,较少的掺杂量(0.25%Ta@Ti@Mg·NCM)不能有效降低内应力的集中和积累,性能提升非常有限。过量掺杂量(0.75%Ta@Ti@Mg·NCM)虽然能有效提高循环稳定性,但会显著降低比容量,因此0.5%Ta@Ti@Mg·NCM为最优的掺杂比例^[17]。此外放电中压可以反应电化学反应过程的电压平台,本体NCM在78次循环后中压仅为3.44 V,中压较低,而0.25%Ta@Ti@Mg·NCM、0.5%Ta@Ti@Mg·NCM和0.75%Ta@Ti@Mg·NCM材料在100次循环后放电中压分别为3.77、3.82和3.69 V,高的放电中压保证了可逆的电化学反应(图5(e))。相应的本体NCM能量密度从初始的846.3 Wh/kg衰退为循环后的509.3 Wh/kg,而0.25%Ta@Ti@Mg·NCM、0.5%Ta@Ti@Mg·NCM和0.75%Ta@Ti@Mg·NCM材料循环后能量密度分别为566.8、619.6和667.3 Wh/kg(图5(f)),高的能量密度保证了电池长

周期后的容量保证^[18]。

容量微分曲线 dQ/dV 可以反应长循环中,锂离子嵌入/脱嵌时化学反应的可逆程度与相转变过程。通常,相变会经历四个不同的过程,在 dQ/dV 曲线中代表四个特征峰:从原始的六方相(H1)-单斜相(M)、单斜相(M)-第二个六方相(H2),第二个六方相(H2)到第三个六方相(H3)。结果表明,Ta@Ti@Mg·NCM在100个周期内只有轻微位移和退化,电化学可逆性强和相变程度较低(图6(b)),Ta@Ti@Mg引入后抑制了晶格的收缩和膨胀,防止了各向异性收缩引起的体积变化和内应力的集中,电池保持长循环的稳定性。本体NCM表现严重的不可逆变化,H2-H3相变区峰变化明显,随着循环的进行,还原峰逐渐消失,峰强度有明显减弱的趋势(图6(a)),证明材料发生了严重的相变,由原来的层状结构退化为尖晶石或者岩盐相结构^[19]。



(a) NCM



(b) 0.5%Ta@Ti@Mg·NCM

图6 在2.75~4.60 V电压范围内的容量微分曲线

Fig. 6 Capacity differential curve in the voltage range of 2.75–4.60 V

2.3 循环后材料表征

三元材料在高压下循环晶体结构会发生一定的变化,利用透射电镜TEM观察了循环后电极表面的结构退化程度。图7(a)显示本体NCM经过长期循环后表面发生了严重的退化,颗粒的表面存在厚度大于40 nm岩盐相(Fm-3m),该杂质层不仅在颗粒的外表面积累,而且从颗粒的表面向内部延伸(图7(b)),这是颗粒表面产生了微裂纹,电解液通过微裂纹渗透到晶体内部的证据^[20]。这表明在高荷电状态

下暴露于电解质的时间延长,持续的副反应加剧了相变的不可逆性和容量衰退。与此形成鲜明对比的是,Ta@Ti@Mg掺杂抑制了各向异性晶格膨胀和收缩导致的应力积累,最终晶体表面及内部没有明显的微裂纹和破碎颗粒的出现(图7(c))。经过长循环后0.5%Ta@Ti@Mg·NCM电极很好地保持了颗粒的完整性(图7(d)),最终减轻了NCM正极材料的结构降解^[21]。

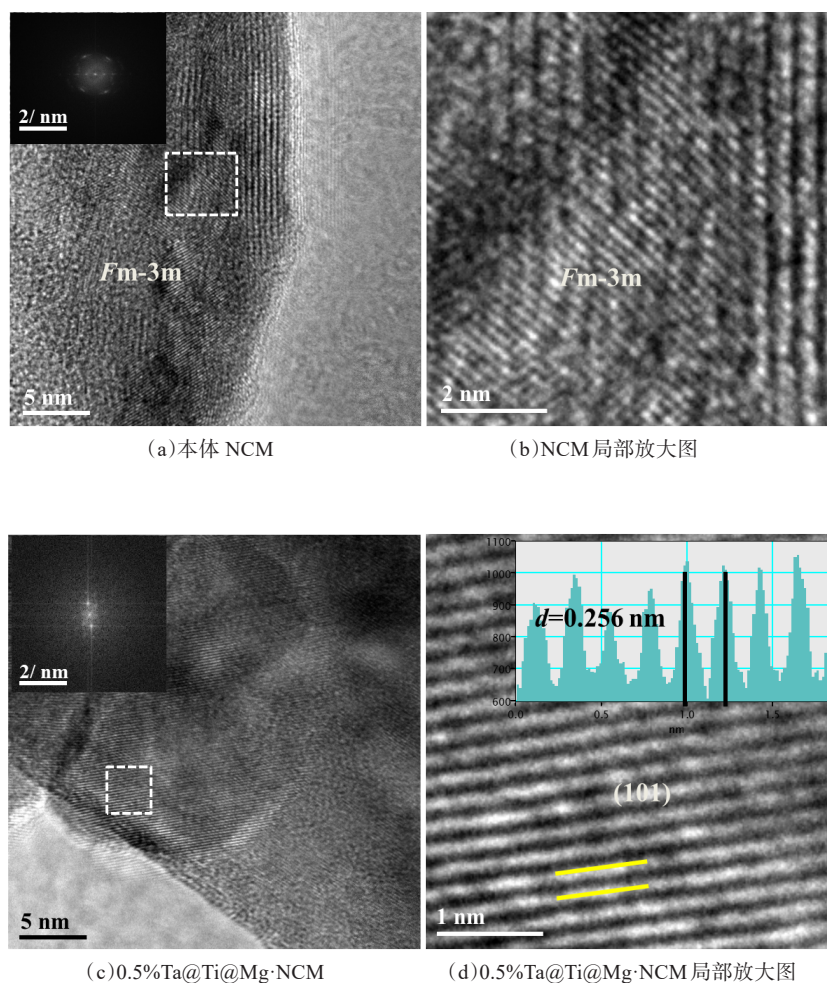


图7 在2.75~4.60 V电压范围内循环100次后的TEM图

3 结论

综上所述,为了克服NCM正极材料晶体内部应力的产生与积累导致晶体结构发生转变,本文提出了一种多元素协同掺杂改性抑制晶体膨胀的策略。结果表明:

(1)Ta@Ti@Mg掺杂可以缓解各向异性导致的应力积累,并且0.5% Ta@Ti@Mg掺杂具有最佳的电化学性能;

(2)掺杂不仅抑制了晶格Li的损失,而且阻止了晶体表面类岩盐相的生成;

(3)掺杂使有效晶面的晶格间距的增大,加快了界面处Li⁺的扩散,提高了传输速率;

(4)Ta@Ti@Mg掺杂增强了结构稳定性,有效抑制了晶间裂纹的产生;

(5)掺杂增强H2-H3相变的可逆性,抑制放电

中压的衰减。0.5% Ta@Ti@Mg改性的NCM在2.75~4.60 V电压下循环100次可以提供175.5 mAh/g的高容量,容量保持率达到80.67%。本不仅为提高镍正极材料的循环稳定性提供了一种简单有效的方法,也为其它层状氧化物的改性提供了方向。

参考文献

- [1] 魏诗诗,侯顺丽,周庚,等.高镍三元材料的掺杂改性研究及展望[J].化工新型材料,2023,51(3):58-62.
- [2] 贲留斌,武怿达,朱永明,等.一代材料,一代电池:正极材料研究推动锂离子动力电池的升级换代[J].物理,2022,51(6):373-383.
- [3] Jiang M, Danilov D L, Eichel R A, et al. A review of degradation mechanisms and recent achievements for Ni-rich cathode-based Li-ion batteries[J]. Advanced

- Energy Materials, 2021, 11(48): 2103005.
- [4] Wang Z H, Zhu H W, Yu H F, et al. Complementary dual-doping of $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_2$ cathode enhances ion-diffusion and stability for Li-ion batteries[J]. Chinese Chemical Letters, 2023, 34(6): 107718.
- [5] Ge X R, Yu J, Zhu L H, et al. Irreversible transition from GaO_6 octahedra to GaO_4 tetrahedra for improved electrochemical stability in Ga-doped $\text{LiNi}_{0.9}\text{Co}_{0.1}\text{O}_2$ [J]. Inorganic Chemistry, 2021, 60(5): 3015-3024.
- [6] Zhang Y D, Liu J D, Xu W C, et al. Gradient doping Mg and Al to stabilize Ni-rich cathode materials for rechargeable lithium-ion batteries[J]. Journal of Power Sources, 2022, 535: 231445.
- [7] Tang W J, Li A F, Zhou G J, et al. Structural stabilization of cation-disordered rock-salt cathode materials: Coupling between a high-ratio inactive Ti^{4+} cation and a $\text{Mn}^{2+}/\text{Mn}^{4+}$ two-electron redox pair[J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2022, 14(34): 38865-38874.
- [8] Yang X, Tang Y W, Shang G Z, et al. Enhanced cyclability and high-rate capability of $\text{LiNi}_{0.88}\text{Co}_{0.095}\text{Mn}_{0.025}\text{O}_2$ cathodes by homogeneous Al^{3+} Doping[J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2019, 11: 32015-32024.
- [9] 张德柳, 张言, 王海, 等. 镁掺杂协同氧化铝包覆优化锂离子电池高镍正极材料[J]. 储能科学与技术, 2023, 12(2): 339-348.
- [10] Shen Y B, Xue H J, Wang S H, et al. A highly promising high-nickel low-cobalt lithium layered oxide cathode material for high-performance lithium-ion batteries[J]. Journal of Colloid and Interface Science, 2021, 597: 334-344.
- [11] Zhang X H, Cui Z H, Jo E, et al. Inhibition of transition-metal dissolution with advanced electrolytes in batteries with silicon-graphite anodes and high-nickel cathodes[J]. Energy Storage Materials, 2023, 56: 562-571.
- [12] Park G T, Namkoong B, Kim S B, et al. Introducing high-valence elements into cobalt-free layered cathodes for practical lithium-ion batteries[J]. Nature Energy, 2022, 7(10): 946-954.
- [13] Park N Y, Park G T, Kim S B, et al. Degradation mechanism of Ni-rich cathode materials: Focusing on particle interior[J]. ACS Energy Letters, 2022, 7(7): 2362-2369.
- [14] Li J X, Liang G M, Zheng W, et al. Addressing cation mixing in layered structured cathodes for lithium-ion batteries: A critical review[J]. Nano Materials Science, 2023, 5(4): 404-420.
- [15] Nam G W, Park N Y, Park K J, et al. Capacity fading of Ni-Rich NCA cathodes: Effect of microcracking extent [J]. ACS Energy Letters, 2019, 4: 2995-3001.
- [16] Bi Y J, Tao J H, Wu Y Q, et al. Reversible planar gliding and microcracking in a single-crystalline Ni-rich cathode [J]. Science, 2020, 370: 1313-1317.
- [17] Zhao R R, Yang Z L, Liang J X, et al. Understanding the role of Na-doping on Ni-rich layered oxide $\text{LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.3}\text{O}_2$ [J]. Journal of Alloys and Compounds, 2016, 689: 318-325.
- [18] Qiu L, Zhang M K, Song Y, et al. Origin and regulation of interface fusion during synthesis of single-crystal Ni-rich cathodes[J]. Angewandte Chemie International Edition, 2023, 62: 202300209.
- [19] Wu F, Liu N, Chen L, et al. Improving the reversibility of the H2-H3 phase transitions for layered Ni-rich oxide cathode towards retarded structural transition and enhanced cycle stability[J]. Nano Energy, 2019, 59: 50-57.
- [20] Xu Y, Jiao L, Ma J L, et al. Metal organic frameworks for nanoconfinement of chlorine in rechargeable lithium-chlorine batteries[J]. Joule, 2023, 7: 515-528.
- [21] Wu F X, Maier J, Yu Y. Guidelines and trends for next generation rechargeable lithium and lithium-ion batteries [J]. Chemical Society Reviews, 2020, 49: 1569-1614.