



Research Article

Synthesis and Structural Characterization of Zn- and Cd-Doped $\text{Li}[\text{Li}_{0.20}\text{Mn}_{0.54}\text{Ni}_{0.13}\text{Co}_{0.13}]\text{O}_2$ Cathodes to Improve Electrochemical Performance of Lithium-Ion Batteries

Reihane Etefagh^{1,2}, Amirhassan Amiri^{1*} , Boshra Ghanbari Shohany^{1,2}  and Nima Rasekh Saleh³ 

1- Department of Chemistry, Faculty of Science, Ferdowsi University of Mashhad, Mashhad, Iran

2- Borhan Nano Scale Company, Mashhad, Iran

3- Department of Mechanical and Aerospace Engineering, ET. C., Islamic Azad University, Tehran, Iran

* Corresponding author, Email: ah.amiri@um.ac.ir

(Received: 22 February 2026; Revised: 2 June 2026; Accepted: 20 June 2026; Available online: 1 July 2026)

ABSTRACT

Introduction and Objectives: The growing demand for high-energy batteries has accelerated research on high-capacity lithium-rich cathodes. However, the aforementioned cathodes suffer from several drawbacks such as low electronic and ionic conductivity, which subsequently have adverse impact on their electrochemical performance. To overcome these issues, doping with metal ions is an effective strategy. This study aims to investigate the effects of Zn and Cd doping on structural and electrochemical behaviour of $\text{Li}[\text{Li}_{0.20}\text{Mn}_{0.54}\text{Ni}_{0.13}\text{Co}_{0.13}]\text{O}_2$ (LMNCO) cathode.

Materials and Methods: Pure LMNCO cathodes and doped with Zn and Cd were synthesized by sol-gel method. The prepared electrodes were structurally examined using various characterization analyses, including XRD, FTIR, ICP-OES, and FESEM/EDX. To evaluate the electrochemical performance, galvanostatic charge/discharge measurements were carried out.

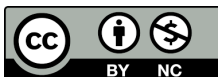
Results: The results obtained from XRD analysis revealed that the cathodes doped with Zn or Cd possess layered $\alpha\text{-NaFeO}_2$ structure like the one observed for the undoped cathode. Furthermore, the doping process resulted in increment in lattice parameters of a and c , providing more space for insertion/extraction of lithium ions into/from the cathode. According to electrochemical measurements, the samples included with Zn and Cd showed improved discharge capabilities (~ 273.7 and 281.3 mAh/g, respectively) compared to non-doped ones (249.7 mAh/g).

Conclusion: Our findings confirm that the controlled doping of cathode with Zn and Cd can effectively stabilize the layered structure and improve electrochemical properties, offering promising design strategies for high-generation lithium-ion batteries.

Keywords: Lithium-ion battery, Cathode materials, Doping, Sol-gel, Nano-structured materials.

How to Cite: Etefagh R, Amiri A, Ghanbari Shohany B, Rasekh Saleh N. Synthesis and structural characterization of Zn- and Cd-doped $\text{Li}[\text{Li}_{0.20}\text{Mn}_{0.54}\text{Ni}_{0.13}\text{Co}_{0.13}]\text{O}_2$ cathodes to improve electrochemical performance of lithium-ion batteries. J Adv Mater Eng. 2026;45(4):103–115 (In Persian). <https://doi.org/10.47176/jame.45.4.1189>

Copyright © 2026 Isfahan University of Technology, Published by IUT press.



This work is licensed under a Creative Commons Attribution-Noncommercial 4.0 International license (<https://creativecommons.org/licenses/by-nc/4.0/>). Non-commercial uses of the work are permitted, provided the original work is properly cited.



سنتز و مشخصه‌یابی ساختاری مواد کاتدی $\text{Li}[\text{Li}_{0.20}\text{Mn}_{0.54}\text{Ni}_{0.13}\text{Co}_{0.13}]\text{O}_2$ آلیش شده با Zn و Cd برای بهبود عملکرد الکتروشیمیایی باتری‌های لیتیوم-یون

ریحانه اتفاق^{۱*}، امیرحسین امیری^{۱*}، بشرا قنبری شوهانی^۱ و نیما راسخ صالح^۳

۱- گروه شیمی، دانشکده علوم، دانشگاه فردوسی مشهد، مشهد، ایران

۲- شرکت دانش بنیان نوآوران نانومقیاس برهان، مشهد، ایران

۳- گروه مهندسی مکانیک و هوافضا، واحد تهران شرق، دانشگاه آزاد اسلامی، تهران، ایران

* نویسنده مسئول، پست الکترونیکی: ah.amiri@um.ac.ir

(دریافت: ۱۴۰۴/۱۲/۳، بازنگری: ۱۴۰۵/۳/۱۲، پذیرش: ۱۴۰۵/۳/۳۰، انتشار: ۱۴۰۵/۴/۱۰)

چکیده

مقدمه و اهداف: تقاضای روزافزون برای باتری‌های پراورژی، پژوهش روی کاتدهای غنی از لیتیوم با ظرفیت بالا را سرعت بخشیده است. با این حال، این کاتدها از معایبی چون رسانایی الکترونی و یونی پایین رنج می‌برند که به نوبه خود بر عملکرد شیمیایی آن‌ها تأثیر منفی می‌گذارد. برای رفع این مشکلات، افزودن ناخالصی با یون‌های فلزی یک راه مؤثر می‌باشد که این مطالعه نیز با هدف بررسی اثر ناخالصی‌های Zn و Cd روی ساختار و عملکرد الکتروشیمیایی کاتد $\text{Li}[\text{Li}_{0.20}\text{Mn}_{0.54}\text{Ni}_{0.13}\text{Co}_{0.13}]\text{O}_2$ (LMNCO) صورت گرفت.

مواد و روش‌ها: کاتدهای LMNCO بدون ناخالصی و همچنین آلیش شده با Zn و Cd با استفاده از روش سل-ژل سنتز شدند. برای بررسی ساختاری کاتدهای تهیه شده از آنالیزهای مشخصه‌یابی مختلف شامل XRD، FTIR، ICP-OES و FESEM/EDX استفاده شد. برای بررسی عملکرد الکتروشیمیایی، اندازه‌گیری‌های شارژ/دشارژ گالوانوستاتیک انجام گرفت.

یافته‌ها: نتایج آنالیز XRD نشان داد که کاتدهای آلیش شده با Zn و Cd از ساختار لایه‌ای $\alpha\text{-NaFeO}_2$ نظیر آنچه برای کاتد آلیش نشده مشاهده شد، بهره‌مند هستند. همچنین، فرآیند آلیش باعث انبساط جزئی پارامترهای شبکه‌ای a و c گردید، فاکتورهایی که قادر هستند فضای بیشتری برای ورود و خروج یون‌های لیتیوم به/از کاتد فراهم کنند. طبق اندازه‌گیری‌های الکتروشیمیایی، هر دو ناخالصی Zn و Cd بهبود چشمگیری در ظرفیت دشارژ (به ترتیب ۲۷۳/۷ mAh/g و ۲۸۱/۳) نسبت به نمونه بدون ناخالصی (۲۴۹/۷ mAh/g) نشان دادند.

نتیجه‌گیری: یافته‌های ما نشان می‌دهند آلیش کاتد $\text{Li}(\text{Li}_{0.2}\text{Mn}_{0.54}\text{Ni}_{0.13}\text{Co}_{0.13})\text{O}_2$ با Zn و Cd، می‌تواند به‌طور مؤثری خواص الکتروشیمیایی آن را بهبود بخشد و در نتیجه می‌تواند راهبردهای طراحی امیدبخشی برای نسل‌های پیشرفته باتری‌های لیتیوم-یون ارائه دهد.

واژه‌های کلیدی: باتری‌های لیتیوم-یون، مواد کاتدی، آلیش کردن، سل-ژل، مواد نانو ساختار.

حق انتشار این مستند، متعلق به دانشگاه صنعتی اصفهان است. © ۱۴۰۵.

این مقاله تحت گواهی زیر منتشر شده و هر نوع استفاده غیرتجاری از آن مشروط بر استناد صحیح به مقاله و با رعایت شرایط مندرج در آدرس زیر

مجاز است:



Creative Commons Attribution-Noncommercial 4.0 International license (<https://creativecommons.org/licenses/by-nc/4.0/>).

۱- مقدمه

تحول جهانی در زمینه خودروهای برقی^۱، الکترونیک قابل حمل و یکپارچه‌سازی انرژی‌های تجدیدپذیر، به‌طور قابل توجهی تقاضا برای باتری‌های لیتیوم-یون^۲ پیشرفته با چگالی انرژی بالاتر، پایداری چرخه‌ای ارتقایافته و ایمنی پیشرفته را افزایش داده است. مواد کاتدی متداول مانند LiCoO_2 ، با وجود موفقیت تجاری اولیه به‌طور فزاینده‌ای برای برآورده کردن این الزامات سخت‌گیرانه ناکافی هستند؛ زیرا ظرفیت محدود، هزینه بالا و نگرانی‌های زیست‌محیطی ناشی از استخراج کبالت دارند (۱-۳). در پاسخ، اکسیدهای لایه‌ای غنی از لیتیوم^۳ $\text{Li}(\text{Li}_{0.2}\text{Mn}_{0.54}\text{Ni}_{0.13}\text{Co}_{0.13})\text{O}_2$ ، با فرمول‌های کلی مانند $x \cdot \text{Li}_2\text{MnO}_3 \cdot (1-x) \cdot \text{LiTMO}_2$ (TM = Mn, Ni, Co) به‌عنوان یکی از امیدبخش‌ترین گزینه‌ها برای کاتدهای نسل بعدی ظهور کرده‌اند. این مواد ظرفیت تئوری بسیار بالاتر از 250 mAh/g ولتاژهای کاری بالاتر (۴/۸ - ۴/۶ V در مقابل Li^+/Li) و کاهش وابستگی به کبالت را در راستای اهداف عملکردی و پایداری ارائه می‌دهند (۴-۶). در میان آن‌ها، ترکیب LMNCO، به دلیل تعادل ایده‌آل بین هزینه، عملکرد الکتروشیمیایی و قابلیت تنظیم ساختاری توجه بسیار زیادی را به خود جلب کرده است (۷) و (۸). باین‌حال، به‌کارگیری عملی کاتدهای LMNCO، به دلیل چندین نقطه‌ضعف ذاتی محدود شده است. نخست، این مواد بازده کولمبی اولیه پایینی دارند که عمدتاً به آزادسازی برگشت‌ناپذیر اکسیژن و تشکیل فاز غیرفعال شبیه به اسپینل در طی فرآیند فعال‌سازی نسبت داده می‌شود (۹). دوم، افت ولتاژ و ظرفیت مشکلاتی پایدار هستند که معمولاً ناشی از تخریب ساختاری و مهاجرت کاتیونی در طول چرخه‌های طولانی‌مدت هستند (۱۰ و ۱۱). سوم، ظرفیت محدود نرخ در LMNCO، عمدتاً به دلیل رسانایی الکترونی و یونی پایین آن است که کاربردهای شارژ/دشارژ سریع را محدود می‌کند (۱۲ و ۱۳). برای غلبه بر این محدودیت‌ها، ناخالصی با یون‌های فلزی به‌عنوان یک راهکار رایج مورد استفاده قرار گرفته است. وارد کردن کاتیون‌های خارجی در لایه‌های فلزات واسطه^۵ یا در محل‌های

بین‌لایه‌ای می‌تواند به تثبیت ساختار، جلوگیری از کاهش اکسیژن، افزایش نفوذ یون‌های لیتیوم و کاهش افت تنش کمک کند (۱۵-۱۳). آرایش با عناصر مختلفی مانند Mg ، Al ، Na ، Ni ، Co ، SiO_4 و Ti موفقیت قابل توجهی در بهبود یکپارچگی ساختاری و افزایش عمر الکتروشیمیایی کاتدهای غنی از لیتیوم نشان داده‌اند (۲۰-۱۶ و ۱۰).

در میان چندین ناخالصی، روی با فرمول شیمیایی Zn در سال‌های اخیر توجه زیادی را به خود جلب کرده است. شعاع یونی متوسط و ماهیت دو ظرفیتی آن باعث شده است تا به‌عنوان یک تثبیت‌کننده مناسب در ماتریس لایه‌ها شناخته شود. مطالعات مختلف گزارش داده‌اند که ناخالصی روی می‌تواند سختی ساختاری را افزایش دهد، از انتقال فازهای ناخواسته جلوگیری کند و تکامل اکسیژن را در طول چرخه‌زنی کاهش دهد؛ بنابراین، بازدهی چرخه‌زنی و حفظ تنش در بلندمدت را بهبود می‌بخشد (۱۰، ۲۱ و ۲۲). برای مثال، در ترکیب $\text{LiNi}_{0.94}\text{Co}_{0.02}\text{Zn}_{0.02}\text{O}_2$ ، حفظ ظرفیت پس از ۵۰۰ چرخه از ۶۲٪ (بدون ناخالصی) به ۷۴٪ (با ناخالصی Zn) افزایش یافت که نشان‌دهنده اثربخشی فرآیند آرایش در حفظ پایداری الکتروشیمیایی است (۲۳).

کادمیوم (Cd)، به‌عنوان یکی دیگر از ناخالصی‌ها، کمتر در ترکیبات غنی از لیتیوم استفاده می‌شود که دلیل آن سمیت و نگرانی‌های زیست‌محیطی آن است. در سال‌های اخیر، اقداماتی در زمینه مدیریت پسماند این عنصر و جلوگیری از ورود آن به محیط‌زیست صورت گرفته است که از جمله آن می‌توان به استخراج کادمیوم با روش‌های پیشرفته نظیر هیدرومتالورژی، تصفیه فاضلاب حاوی کادمیوم با روش‌های مختلف و نیز جلوگیری از ورود آن به زباله‌های عمومی و محل‌های دفن اشاره کرد. دلیل استفاده از کادمیوم در ترکیبات غنی از لیتیوم با وجود مشکلات ایمنی آن، شعاع یونی بزرگ و قطبش بالای آن است که این موضوع می‌تواند نقش منحصربه‌فردی در تثبیت شبکه بلوری، کاهش تنش‌های داخلی و افزایش تحرک یون‌های Li^+ ایفا کند و نقص‌های عملکردی در شبکه ایجاد نماید. یافته‌های اولیه سیستم نشان می‌دهند که Cd^{2+} می‌تواند رسانایی الکترونی و

۲- مواد و روش تحقیق

۲-۱- مواد اولیه

در این پژوهش از مواد شیمیایی با درجه خلوص بالا^۹ استفاده شد، از این رو نیازی به خالص‌سازی بیشتر نبود. نیترات نیکل (II) شش آبه ($\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$)، با خلوص $\leq 98\%$ ، شرکت مرک، نیترات کبالت (II) شش آبه ($\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$)، با خلوص $\leq 98\%$ ، شرکت مرک، استات منگنز (II) چهار آبه ($\text{Mn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$)، با خلوص $\leq 99\%$ ، شرکت مرک و نیترات لیتیوم (LiNO_3)، با خلوص $\leq 99\%$ ، سیگما-آلدریچ، به‌عنوان پیش‌سازهای اصلی برای سنتز کاتد اولیه LMNCO استفاده شدند. نیترات روی شش آبه ($\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$)، با خلوص $\leq 98\%$ ، سیگما-آلدریچ و نیترات کادمیوم چهار آبه ($\text{Cd}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$)، با خلوص $\leq 98\%$ ، سیگما-آلدریچ، به‌عنوان منابع ناخالصی برای نمونه‌هایی با ناخالصی Zn و Cd به‌کار رفتند. اسید سیتریک تک آبه ($\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7 \cdot \text{H}_2\text{O}$)، با خلوص $\leq 99/5\%$ ، شرکت مرک، به‌عنوان عامل کمپلکس‌کننده برای تسهیل تشکیل شبکه پلیمری در فرآیند سل-ژل استفاده شد. آب دیونیزه به‌عنوان حلال در تمامی مراحل سنتز به‌کار گرفته شد.

۲-۲- سنتز کاتد $\text{Li}[\text{Li}_{0.20}\text{Mn}_{0.54}\text{Ni}_{0.13}\text{Co}_{0.13}]\text{O}_2$

کاتد لایه‌ای غنی از لیتیوم از طریق روش سل-ژل تهیه شد. مقادیر استوکیومتری از نیترات نیکل (II) شش آبه (۱/۲۹۸ گرم)، نیترات کبالت (II) شش آبه (۱/۳ گرم)، استات منگنز چهار آبه (۴/۷۳ گرم) و نیترات لیتیوم (۳/۰۰۸ گرم) در ۳۰ گرم آب دیونیزه حل شدند. سپس اسید سیتریک (۱۳/۵۲ گرم) به‌عنوان عامل کمپلکس‌کننده به محلول اضافه شد. محلول شفاف حاصل در حمام روغن با دمای ۸۰ تا ۹۰ درجه سانتی‌گراد و هم‌زدن مداوم حرارت داده شد تا به ژل قهوه‌ای غلیظ تبدیل شود. ژل به مدت شش ساعت در دمای ۱۲۰ درجه سانتی‌گراد در آون خشک شد و یک جامد متخلخل با ساختار فومی تولید کرد. این ماده ابتدا در دمای ۲۰۰ درجه سانتی‌گراد به مدت پنج ساعت پیش‌کلسینه شد تا مواد آلی باقی‌مانده حذف شوند، سپس در دمای ۹۰۰ درجه

نفوذ یون‌های Li^+ را بهبود بخشید و در صورت استفاده در غلظت‌های کنترل‌شده، به‌عنوان افزودنی بالقوه ارزشمندی مطرح شود (۲۴ و ۲۵).

با وجود پتانسیل امیدوارکننده Zn^{2+} و Cd^{2+} به‌عنوان ناخالصی، ارزیابی‌های نظام‌مند از نقش‌های مقایسه‌ای آن‌ها در لایه‌های غنی از لیتیوم هنوز محدود است. گزارش‌های قبلی نشان داده‌اند که Zn^{2+} می‌تواند به‌طور مؤثر پایداری چرخه‌ای را افزایش داده و از تخریب ساختاری جلوگیری کند، درحالی‌که نقش احتمالی Cd^{2+} به دلیل شعاع یونی بزرگ‌تر و قطبش بیشتر، هنوز به‌طور کامل بررسی نشده است. هیچ مطالعه جامعی تاکنون روشن نکرده است که آیا واردکردن جداگانه یون‌های Zn^{2+} و Cd^{2+} ، مزایای متفاوتی به‌همراه دارد یا این که حضور هم‌زمان آن‌ها در کاتدهای LMNCO، مزایای اضافی یا معایب پیش‌بینی نشده‌ای ایجاد می‌کند. پرداختن به این خلاء پژوهشی برای پیشرفت راهبردهای مهندسی آلایش در سیستم‌های غنی از لیتیوم بسیار حیاتی است.

در این مطالعه، یک بررسی مقایسه‌ای بین LMNCO خالص و نمونه‌های آلایش‌شده با Zn و Cd انجام شد. ترکیبات سنتز شده به‌طور گسترده‌ای مورد بررسی قرار گرفتند تا تغییرات ساختاری و ریخت‌شناسی با عملکرد الکتروشیمیایی مرتبط شوند. آنالیزهای پیشرفته‌ای مانند طیف‌سنجی پراش پرتو ایکس^۶، طیف‌سنجی مادون قرمز تبدیل فوریه^۷، میکروسکوپ روبشی الکترونی نشر میدانی^۸ همراه با آنالیز عنصری و آزمون‌های شارژ-دشارژ به‌کار گرفته شدند تا مشخص شود ناخالصی‌ها چگونه بر گسترش شبکه بلوری تأثیر می‌گذارند؛ بنابراین، کاتدهای آلایش‌شده عملکرد دشارژ بهتری، بازدهی بالاتر و حفظ ظرفیت قابل توجهی نسبت به نمونه‌های بدون ناخالصی LMNCO نشان می‌دهند. این مطالعه ساختار آزمایشی دقیقی را برای درک روابط ساختار-ویژگی ناشی از ناخالصی‌های Zn و Cd ارائه می‌دهد. نتایج نه‌تنها نقش‌های جداگانه آن‌ها را در تثبیت کاتدهای غنی از لیتیوم روشن می‌سازد، بلکه پتانسیل عملی آن‌ها را برای طراحی باتری‌های لیتیوم-یونی با انرژی بالا و دوام بیشتر برجسته می‌کند.

سنتزی گراد به مدت چهار ساعت در کوره حرارتی نهایی‌سازی شد. این فرآیند منجر به تولید پودر سیاه‌رنگ اکسید لایه‌ای غنی از لیتیوم با ساختار فازی همگن گردید.

۲-۳- سنتز کاتدهای آلیش شده با Zn و Cd

نمونه‌های LMNCO آلیش شده با Zn و Cd، با استفاده از همان روش سل-ژل که برای کاتد اولیه بدون ناخالصی شرح داده شد، سنتز شدند (۲۶). در مورد نمونه آلیش شده با Zn، بخشی از پیش‌ساز کبالت با نیترات روی شش آبه ($Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$) در دو نسبت مولی ($x=0/05$ و $x=0/02$) جایگزین شد تا سطوح مختلفی از ناخالصی حاصل شود. برای آلیش با Cd نیز نیترات کبالت به‌طور متناسب با نیترات کادمیوم چهار آبه ($Cd(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$) در همان نسبت‌های جایگزینی تعویض شد. در یک فرآیند معمول، مقادیر استوکیومتری از نیترات نیکل، استات منگنز، نیترات لیتیوم و نیترات کبالت (که بخشی از آن با نمک‌های Zn یا Cd جایگزین شده بود)، در آب دیونیزه تحت هم‌زدن شدید حل شدند. سپس اسید سیتریک به‌عنوان عامل کمپلکس‌کننده برای تسهیل تشکیل شبکه پلیمری، به محلول اضافه شد. محلول همگن حاصل در دمای ۸۰ درجه سانتی‌گراد در حمام روغن با هم‌زدن مداوم نگه داشته شد تا به ژل غلیظ تبدیل شود. ژل به‌دست‌آمده ابتدا در دمای ۱۲۰ درجه سانتی‌گراد به مدت شش ساعت حرارت داده و خشک شد تا پیش‌ساز جامد متخلخل تولید شود. پیش‌کلسیناسیون در دمای ۲۰۰ درجه سانتی‌گراد به مدت پنج ساعت برای حذف ضایعات آلی انجام شد و سپس کلسیناسیون نهایی در دمای ۹۰۰ درجه سانتی‌گراد به مدت چهار ساعت در کوره صورت گرفت.

۲-۵- آنالیزهای مشخصه‌یابی

ساختار بلورین کاتدهای تهیه‌شده، با کمک طیف‌سنج پراش پرتو ایکس (EQUINOX3000, Intel) مورد بررسی قرار گرفت که در آن از تابش $Cu K\alpha$ با طول‌موج $0/15418$ نانومتر استفاده شد. برای بررسی گروه‌های عاملی موجود در نمونه‌ها، طیف‌سنجی مادون قرمز تبدیل فوریه (طیف‌سنج مدل Bruker Alpha) به‌کار گرفته شد. مطالعه مورفولوژی کاتدها با میکروسکوپ الکترونی روبشی نشر میدانی (TeScan, Mira III) مجهز به طیف‌سنج پراش انرژی پرتو ایکس^۱ و نیز میکروسکوپ الکترونی عبوری^{۱۱} (Philips EM208) انجام گرفت. جهت انجام آنالیز عنصری نمونه‌ها از طیف‌سنجی نشر نوری-پلاسمای جفت‌شده القایی^{۱۲} (Optima 7300DV, Perkin Elmer) استفاده شد.

۳- نتایج و بحث

۳-۱- آنالیزهای مشخصه‌یابی

الگوهای پراش پرتو ایکس مربوط به ماده کاتدی LMNCO خالص و نمونه‌های آلیش شده با Zn و Cd در شکل (۱) نشان داده شده‌اند. طیف‌سنجی پراش پرتو ایکس برای بررسی ساختارهای بلوری پودرهای سنتز شده کاتدها مورد استفاده قرار گرفت. پارامترهای شبکه‌ای نمونه‌ها نیز با استفاده از این روش

۲-۴- آنالیزهای الکتروشیمیایی

به‌منظور انجام آزمون‌های شارژ-دشارژ از یک دستگاه باتری چندکاناله مدل Neware استفاده شد. چرخه‌های شارژ-دشارژ با نرخ سرعت C ۰/۱ و در محدوده ولتاژ ۰/۵ تا ۴/۵ ولت در مقابل

جدول ۲- مقادیر پارامترهای شبکه‌ای a و c محاسبه‌شده برای کاتد

بدون ناخالصی و نمونه‌های آلاینده با Zn و Cd

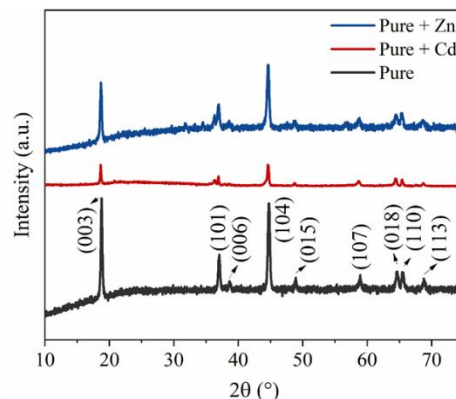
نسبت c/a	پارامترهای شبکه		کاتد
	c (Å)	a (Å)	
۴/۹۹۷۶	۱۴/۲۱۲۸	۲/۸۴۳۹	کاتد خالص
۴/۹۹۶۰	۱۴/۲۱۴۲	۲/۸۴۵۱	کاتد آلاینده با کادمیوم
۴/۹۹۶۹	۱۴/۲۱۳۶	۲/۸۴۴۵	کاتد آلاینده با روی

قله‌ها در اثر فرآیند آلاینده را می‌توان ایجاد بی‌نظمی در ساختار دانست که در مطالعات قبلی نیز اتفاق افتاده است (۳۲). مشابه با نمونه آلاینده با کادمیوم، الگوی XRD کاتد آلاینده با روی نیز قله‌های پراش مربوط به ماده کاتدی خالص را نشان می‌دهد (شکل ۱). هیچ‌گونه جابه‌جایی در موقعیت قله‌ها مشاهده نمی‌شود، اما افزودن یون Zn باعث کاهش نسبی در شدت آن‌ها شده است (۲۷-۳۱).

میانگین اندازه بلورین ذرات تشکیل‌دهنده کاتد آلاینده‌شده و آلاینده با کادمیوم و روی، با استفاده از رابطه دبی-شرر محاسبه گردید (۳۳). بر این اساس، مقادیر به‌دست آمده برای کاتد فاقد ناخالصی، آلاینده با کادمیوم و آلاینده با روی، به‌ترتیب برابر با $۲۳/۴۶$ ، $۳۴/۸۷$ و $۴۵/۲۱$ نانومتر بوده است. همان‌طور که پیداست، فرآیند آلاینده باعث افزایش اندازه بلورین ذرات شده است که دلیل این امر را می‌توان به نقش ناخالصی‌ها در کاهش تعداد هسته‌های اولیه و به‌تبع، افزایش اندازه آن‌ها دانست. در مقابل، در کاتد خالص، هسته‌زایی ناهمگن بیشتر منجر به بلورک‌های کوچک‌تر شده است.

با استفاده از نرم‌افزار X'Pert HighScore Plus، اصلاحات ریتولد برای محاسبه پارامترهای شبکه‌ای a و c در نمونه‌های بدون ناخالصی و نمونه‌های آلاینده با Cd یا Zn انجام شد. پارامترهای شبکه‌ای به‌دست‌آمده برای این کاتدها در جدول (۲) فهرست شده‌اند.

با استناد به جدول (۲)، کاتد غنی از لیتیوم بدون ناخالصی دارای مقادیر پایین‌تری از پارامترهای شبکه‌ای a و c نسبت به



شکل ۱- الگوهای پراش پرتو ایکس کاتد بدون ناخالصی و نمونه‌های آلاینده با یون‌های Zn و Cd .

جدول ۱- نتایج حاصل از آنالیز عنصری ICP-OES برای ماده

کاتدی $Li[Li_{0.20}Mn_{0.54}Ni_{0.13}Co_{0.13}]O_2$ فاقد ناخالصی

درصد اتمی				نمونه
Co	Ni	Mn	Li	
۰/۱۲۹	۰/۱۲۲	۰/۵۳۴	۱/۱۹۱	کاتد خالص

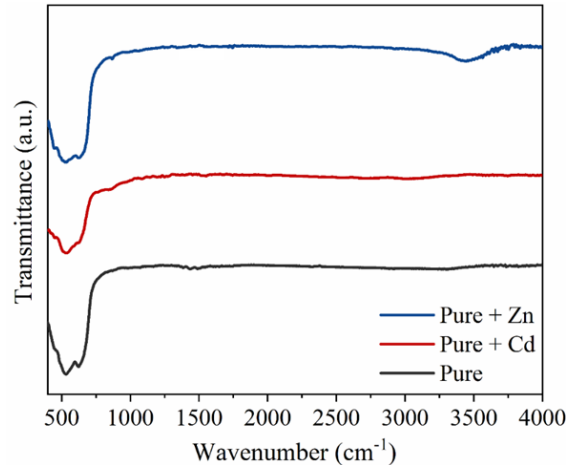
مشخصه‌یابی رایج مورد بررسی قرار گرفتند. صفحات بلوری (003) ، (006) ، (101) ، (104) ، (015) ، (107) ، (018) ، (110) و (113) در الگوی XRD نمونه بدون ناخالصی (شکل ۱)، به‌ترتیب در موقعیت‌های حدود $۱۸/۸$ ، $۳۷/۱$ ، $۳۸/۶$ ، $۴۴/۸$ ، $۴۸/۹$ ، $۵۸/۹$ ، $۶۴/۶$ و $۶۵/۹$ درجه مشاهده شدند. براساس فایل استاندارد JCPDS شماره $۴۹-۰۵۲۴$ ، این قله‌های پراش نشان‌دهنده ساختار لایه‌ای $\alpha-NaFeO_2$ برای کاتد $Li[Li_{0.20}Mn_{0.54}Ni_{0.13}Co_{0.13}]O_2$ هستند (۲۷-۳۱). نتایج حاصل از آنالیز عنصری (جدول ۱) گواه آن است که ماده کاتدی سنتز شده ترکیبی مشابه با فرمول تئوری خود یعنی $Li[Li_{0.20}Mn_{0.54}Ni_{0.13}Co_{0.13}]O_2$ دارد.

آلاینده کاتد با Cd منجر به کاهش شدت قله‌های پراش شد. در این راستا و مطابق با الگوی XRD نمونه آلاینده با Cd (شکل ۱)، قله‌های اصلی پراش که در کاتد بدون ناخالصی مشاهده شده‌اند، همچنان قابل تشخیص هستند؛ با این حال، شدت آن‌ها نسبت به نمونه خالص کمتر است. دلیل کاهش در شدت

مطابق با طیف‌های FTIR مربوط به کاتدهای آلیش شده با Cd و Zn، نوارهای جذبی مرتبط با ارتعاشات کششی پیوندهای TM-O که در نمونه بدون ناخالصی مشاهده شده‌اند، در این نمونه‌ها نیز قابل مشاهده هستند. قله پهنی که در حوالی عدد موج 3500 cm^{-1} در طیف FTIR کاتد آلیش شده با Zn دیده می‌شود، مربوط به ارتعاش کششی گروه‌های هیدروکسیل (O-H) است (۳۷).

تصویر FESEM مربوط به کاتد بدون ناخالصی در شکل (۳-الف) ارائه شده است. در این تصویر، نانوذرات تجمع‌یافته‌ای قابل مشاهده هستند که به شکل چندوجهی ظاهر شده‌اند. این نانوساختارهای تجمع‌یافته نشان‌دهنده کاتد $\text{Li}[\text{Li}_{0.20}\text{Mn}_{0.54}\text{Ni}_{0.13}\text{Co}_{0.13}]\text{O}_2$ هستند که متوسط اندازه‌ای تقریباً برابر با $45/62$ نانومتر دارند. اگرچه آلیش کاتد خالص با Cd تغییر قابل توجهی در شکل نانوذرات چندوجهی ایجاد نکرده است، اما افزایش در اندازه آن‌ها مشاهده می‌شود. براساس شکل (۳-ب) که نشان دهنده تصویر FESEM نمونه آلیش شده با Cd است، ساختارهای نانو با شکل چندوجهی که در نمونه بدون ناخالصی دیده شده‌اند (شکل ۳-الف)، به وضوح قابل مشاهده هستند که اندازه متوسطی برابر با $67/75$ نانومتر دارند. به‌طور مشابه، تصویر FESEM مربوط به کاتد آلیش شده با Zn نیز نانوذراتی با شکل چندوجهی را نشان می‌دهد (شکل ۳-ج). به‌وضوح، آلیش کاتد با Zn نیز تغییر قابل توجهی در شکل نانوذرات ایجاد نکرده است. با این حال، اندازه آن‌ها افزایش یافته به‌طوری که اندازه متوسطی برابر با $88/29$ نانومتر از خود نشان می‌دهند. علت افزایش در اندازه ذرات در اثر فرآیند آلیش را می‌توان به نقش ناخالصی‌ها در کاهش تعداد هسته‌های اولیه و در نتیجه آن، افزایش اندازه ذرات اشاره کرد.

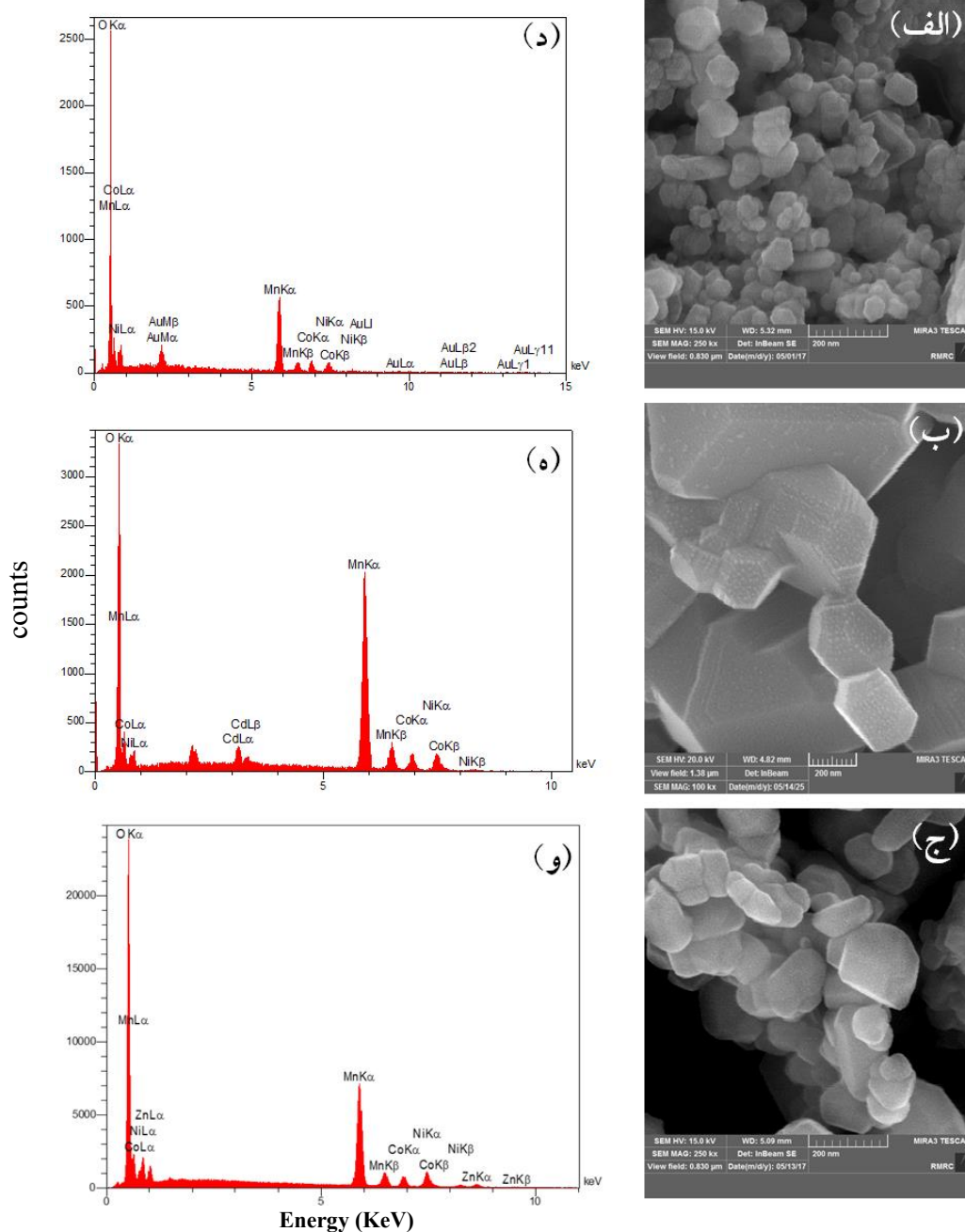
ترکیب شیمیایی کاتد بدون خالصی و نمونه‌های آلیش شده با Cd یا Zn، با استفاده از طیف‌سنجی EDX مورد بررسی قرار گرفت. همان‌طور که در شکل (۳-د) که الگوی EDX مربوط به کاتد بدون ناخالصی را نشان می‌دهد مشاهده می‌شود، قله‌های برجسته‌ای از عناصر اکسیژن (O)، نیکل (Ni)، منگنز (Mn) و کبالت (Co) که از ترکیب $\text{Li}[\text{Li}_{0.20}\text{Mn}_{0.54}\text{Ni}_{0.13}\text{Co}_{0.13}]\text{O}_2$ ناشی



شکل ۲- طیف‌های FTIR مربوط به کاتد آلیش نشده و آلیش شده با ناخالصی Cd یا Zn.

نمونه‌هایی است که با یون‌های Cd یا Zn آلیش شده‌اند (۳۴ و ۳۵). با وجود تغییرات بسیار کم (در حدود 0.01% آنگستروم) در پارامترهای شبکه‌ای، روند افزایشی مشاهده شده در هر دو نمونه آلیش شده با شعاع یونی بزرگ‌تر یون‌های کادمیوم و یا روی در مقایسه با یون‌های درون کاتد (نظیر منگنز، نیکل و کبالت) مطابقت دارد؛ بنابراین، این روند افزایشی را می‌توان نشانه‌ای از انبساط جزئی شبکه در اثر فرآیند آلیش دانست که می‌تواند فضای بیشتری برای ورود و خروج یون‌های لیتیوم به‌از کاتد فراهم کند (۳۶). جدول (۲) همچنین گویای آن است که نمونه بدون ناخالصی و نمونه‌های آلیش شده با Cd یا Zn همگی نسبت c/a بالاتر از $4/99$ دارند که بیانگر بهره‌مندی آن‌ها از ساختارهای لایه‌ای مطلوب است (۳۴ و ۳۵).

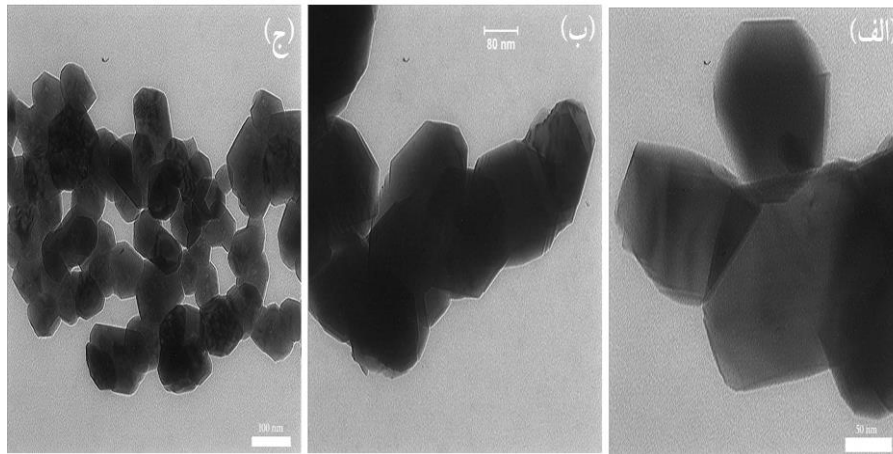
به‌منظور بررسی وجود یا عدم وجود پیوندهای فلز-اکسیژن در مواد کاتدی سنتز شده، طیف‌سنجی مادون قرمز تبدیل فوریه انجام شد. طیف FTIR مربوط به نمونه بدون ناخالصی $\text{Li}[\text{Li}_{0.20}\text{Mn}_{0.54}\text{Ni}_{0.13}\text{Co}_{0.13}]\text{O}_2$ در شکل (۲) نشان داده شده است. مطابق با آن، هیچ قله قابل توجهی به جز قله‌هایی که در حوالی عدد موج 500 cm^{-1} ظاهر شده‌اند، مشاهده نمی‌شود. این نوارهای جذبی به ارتعاشات کششی پیوندهای TM-O نسبت داده می‌شوند که در آن TM نشان‌دهنده فلزات واسطه است.



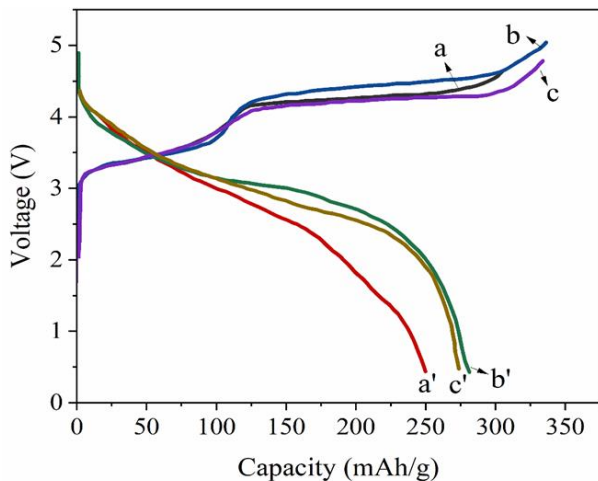
شکل ۳- تصاویر FESEM گرفته شده از کاتد بدون ناخالصی (الف) و نمونه‌های آلیش شده با Cd (ب) و Zn (ج).
الگوهای EDX مربوط به کاتد بدون ناخالصی (د) و نمونه‌های آلیش شده با Cd (ه) و Zn (و).

مشاهده می‌شود. در این رابطه، علاوه بر قله‌های مربوط به ترکیب $\text{Li}[\text{Li}_{0.20}\text{Mn}_{0.54}\text{Ni}_{0.13}\text{Co}_{0.13}]\text{O}_2$ ، قله‌های مشخص عنصر Cd نیز قابل تشخیص هستند که در حوالی انرژی ۳ keV ظاهر شده‌اند. مشابه با کاتد آلیش شده با Cd، الگوی EDX نمونه آلیش شده با

می‌شوند، قابل رؤیت هستند. هیچ قله قابل توجهی که نشان‌دهنده حضور ناخالصی‌های Cd یا Zn باشد، در شکل (۳-د) مشاهده نمی‌شود. الگوی EDX مربوط به کاتد آلیش شده با Cd در شکل (۳-ه)



شکل ۴- تصاویر TEM گرفته‌شده از کاتد آلیش‌نشده (الف) و آلیش‌شده با Cd (ب) و Zn (ج).



شکل ۵- نمودارهای اولین چرخه شارژ/دشارژ برای کاتد بدون ناخالصی (a و a') و کاتدهای آلیش‌شده با کادمیوم (b و b') و روی (c و c').

بدون ناخالصی و نمونه‌های آلیش‌شده با Cd یا Zn را نشان می‌دهد. اندازه‌گیری‌های شارژ/دشارژ گالوانوستاتیک با استفاده از نیم‌سل‌ها انجام شد، جایی‌که هر یک از کاتدهای آلیش‌نشده یا آلیش‌شده به‌عنوان الکترود کاری به‌کار گرفته شدند و فویل لیتیوم به‌عنوان الکترود آند مورد استفاده قرار گرفت. جدول (۳)، پارامترهای شارژ/دشارژ به‌دست‌آمده از کاتدهای بدون ناخالصی و آلیش‌شده را به نمایش می‌گذارد.

بر این اساس، کاتد غنی از لیتیوم بدون ناخالصی، ظرفیت شارژ ۳۰۴/۶ میلی‌آمپر ساعت بر گرم و ظرفیت دشارژ ۲۴۹/۷

Zn (شکل ۳-و) نیز قله‌های مشاهده‌شده در شکل (۳-د) و همچنین قله‌های مربوط به Zn را نشان می‌دهد. قله‌های عنصر Zn در حدود انرژی‌های ۸/۵ و ۹/۵ keV قرار دارند.

شکل (۴-الف)، تصویر TEM کاتد سنتز شده فاقد ناخالصی را نشان می‌دهد. بر این اساس، نانوذرات چندوجهی که در تصویر FESEM این ترکیب (شکل ۳-الف) دیده شد، مشاهده می‌شود که اندازه متوسطی تقریباً برابر با ۸۹ نانومتر دارند. مطابق با نتایج تصاویر FESEM، آلیش کاتد با هر یک از ناخالصی‌های کادمیوم یا روی تأثیری بر شکل نانوذرات نداشته، اما اندازه آن‌ها افزایش یافته است. همان‌طور که از تصاویر TEM کاتد آلیش‌شده با کادمیوم (شکل ۴-ب) و آلیش‌شده با روی (شکل ۴-ج) مشخص است، نانوذرات چندوجهی مشاهده‌شده در شکل (۳-الف) در این‌جا قابل مشاهده هستند. اندازه متوسط ذرات در نمونه آلیش‌شده با کادمیوم و روی، به‌ترتیب برابر با ۱۱۸ و ۱۲۷ نانومتر می‌باشد. مقایسه نتایج به‌دست‌آمده از آنالیزهای مشخصه‌یابی نشان می‌دهد آلیش کاتد، ساختار بلورین (مطابق نتایج XRD) و نیز اندازه متوسط ذرات (مطابق نتایج FESEM و TEM) تغییر داده است که علت این موضوع به ماهیت آزمون‌های انجام‌شده برمی‌گردد.

۳-۲- آنالیزهای الکتروشیمیایی

شکل (۵)، نمودارهای اولین چرخه شارژ/دشارژ مربوط به کاتد

جدول ۳- پارامترهای شارژ/دشارژ ارائه شده توسط کاتدهای بدون ناخالصی و آرایش شده پس از اولین چرخه

کاتد	ظرفیت شارژ (mAh/g)	ظرفیت دشارژ (mAh/g)	بازده کولمبی (%)
کاتد خالص	۳۰۴/۶	۲۴۹/۷	۸۱/۹
کاتد آرایش شده با کادمیوم	۳۳۶/۴	۲۸۱/۳	۸۳/۶
کاتد آرایش شده با روی	۳۳۳/۹	۲۷۳/۷	۸۱/۹

میلی آمپر ساعت بر گرم را ارائه می‌دهد. بازده کولمبی به دست آمده برای این کاتد بدون ناخالصی برابر با ۸۱/۹٪ است. سطح مسطحی^{۱۳} که در ولتاژ تقریباً ۴/۵ ولت در منحنی شارژ کاتد آرایش نشده ظاهر شده است، به فعالسازی Li_2MnO_3 و بازآرایی ساختاری نسبت داده می‌شود (۳۸).

آرایش کاتد با عنصر کادمیوم، باعث بهبود پارامترهای شارژ/دشارژ آن شده است. در این راستا، کاتد آرایش شده با کادمیوم ظرفیت شارژ و دشارژ به ترتیب ۳۳۶/۴ و ۲۸۱/۳ میلی آمپر ساعت بر گرم را نشان می‌دهد که نسبت به دو نمونه دیگر بهترین است. بازده کولمبی به دست آمده برای این نمونه برابر با ۸۳/۶٪ است. همانند کاتد آرایش شده با عنصر کادمیوم، نمونه حاوی روی عملکرد بهتری نسبت به نمونه بدون ناخالصی از خود نشان می‌دهد. در این رابطه، این نمونه ظرفیت شارژ ۳۳۳/۹ میلی آمپر ساعت بر گرم، ظرفیت دشارژ ۲۷۳/۷ میلی آمپر ساعت بر گرم و بازده کولمبی ۸۱/۹٪ را نشان می‌دهد.

عملکرد الکتروشیمیایی بهتر نمونه‌های آرایش شده در مقایسه با نمونه فاقد ناخالصی را می‌توان به نقش یون‌های کادمیوم و روی در انبساط جزئی شبکه نسبت داد که این مشخصه از شعاع یونی بیشتر آن‌ها در مقایسه با یون‌های درون ساختاری کاتد (منگنز، کبالت و نیکل) نشأت می‌گیرد. انبساط جزئی شبکه خود نیز می‌تواند ورود و خروج یون‌های لیتیوم به/از کاتد با مهیاسازی فضای بیشتر تسهیل کند.

از نظر الکتروشیمیایی نیز کاتدهای بدون و حاوی ناخالصی، با روش‌های مختلف مورد بررسی قرار گرفتند. بهترین عملکرد الکتروشیمیایی مربوط به کاتد آرایش شده با Cd بود که ظرفیت شارژ ۳۳۶/۴ mAh/g و ظرفیت دشارژ ۲۸۱/۳ mAh/g را ارائه داد. دلیل این موضوع، توانایی کادمیوم در انبساط جزئی شبکه بلورین کاتد بود که به نوبه خود قادر است فرآیندهای درج/واحد یون‌های لیتیوم به/از کاتد را با فراهم آوردن فضای بیشتر آسان سازد. نتایج حاصل از این مطالعه نشان می‌دهد که این روش می‌تواند مسیر توسعه مواد کاتدی با عملکرد بالا را جهت ذخیره‌سازی انرژی هموار سازد.

تأثیر قابل توجهی بر شکل نانوساختارهای چندوجهی تشکیل دهنده کاتدها نداشته و تنها اندازه متوسط آن‌ها افزایش یافته بود.

تتشکر و سپاسگزاری

نویسندگان از حمایت و همکاری دانشگاه فردوسی مشهد و تمامی مراکزی که ما را در فراهم آوردن امکانات مورد نیاز برای این کار پژوهشی یاری نموده‌اند، کمال تشکر و قدردانی را دارند.

۴- نتیجه گیری

در این مطالعه، پودرهای سنتز شده از کاتد بدون ناخالصی

تضاد منافع

نویسندگان مقاله اذعان دارند هیچ نوع تضاد منافی با شخص، شرکت یا سازمانی برای این پژوهش ندارند.

سهم نویسندگان

ریحانه اتفاق: جمع‌آوری داده‌ها، تحلیل و تفسیر داده‌ها، اعتبارسنجی نتایج، نوشتن مقاله. امیرحسین امیری: مدیریت منابع، راهنمایی پروژه. بشرا قنبری شوهانی: تحلیل و تفسیر داده‌ها، اعتبارسنجی نتایج. نیما راسخ صالح: مدیریت منابع، مطالعه نتایج.

واژه‌نامه

1. electric vehicles (EVs)
2. lithium-ion batteries (LIBs)
3. lithium-rich layered oxides (LLOs)
4. $\text{Li}(\text{Li}_{0.2}\text{Mn}_{0.54}\text{Ni}_{0.13}\text{Co}_{0.13})\text{O}_2$ (LMNCO)
5. transition metals (TM)
6. X-ray diffraction (XRD)
7. Fourier transform infrared (FTIR)
8. field emission scanning electron microscopy (FESEM)
9. high purity grade
10. energy-dispersive X-ray (EDX)
11. transmission electron microscopy (TEM)
12. inductively coupled plasma-optical emission spectrometry (ICP-OES)
13. plateau

مراجع

1. Armand M, Tarascon JM. Building better batteries. *Nature* 2008;451(7179):652-7. <https://doi.org/10.1038/451652a>
2. Manthiram A. A reflection on lithium-ion battery cathode chemistry. *Nat Commun.* 2020;11(1):1550. <https://doi.org/10.1038/s41467-020-15355-0>
3. Li M, Lu J, Chen Z, Amine K. 30 years of lithium-ion batteries. *Adv Mater.* 2018;30:e1800561. <https://doi.org/10.1002/adma.201800561>
4. Sathiya M, Rousse G, Ramesha K, Laisa CP, Vezin H, Sougrati MT, et al. Reversible anionic redox chemistry in high-capacity layered-oxide electrodes. *Nature Mater.* 2013;12(9):827-35. <https://doi.org/10.1038/nmat3699>
5. Assat G, Tarascon JM. Fundamental understanding and practical challenges of anionic redox activity in Li-ion batteries. *Nat Energy* 2018;3(5):373-86. <https://doi.org/10.1038/s41560-018-0097-0>
6. Lin F, Markus IM, Nordlund D, Weng TC, Asta MD, Xin HL, et al. Surface reconstruction and chemical evolution of stoichiometric layered cathode materials for lithium-ion batteries. *Nat Commun.* 2014;5(1):3529. <https://doi.org/10.1038/ncomms4529>
7. Yu R, Banis MN, Wang C, Wu B, Huang Y, Cao S, et al. Tailoring bulk Li^+ ion diffusion kinetics and surface lattice oxygen activity for high-performance lithium-rich manganese-based layered oxides. *Energy Storage Mater.* 2021;37:509-20. <https://doi.org/10.1016/j.ensm.2021.02.025>
8. Alagar S, Karuppiyah C, Madhuvilakku R, Piraman S, Yang CC. Temperature-controlled synthesis of Li- and Mn-rich $\text{Li}_{1.2}\text{Mn}_{0.54}\text{Ni}_{0.13}\text{Co}_{0.13}\text{O}_2$ hollow nano/sub-microsphere electrodes for high-performance lithium-ion battery. *ACS Omega* 2019;4(23):20285-96. <https://doi.org/10.1021/acsomega.9b02766>
9. Meng J, Ma Q, Xu L, Wang Z, Xu H, Zhang S. Improving cycling stability and suppressing voltage fade of layered lithium-rich cathode materials via SiO_2 shell coating. *Ionics* 2019;25(5):1979-90. <https://doi.org/10.1007/s11581-018-2673-5>
10. Wu J, Li H, Liu Y, Ye Y, Yang Y. Doping and coating synergy to improve the rate capability and cycling stability of lithium-rich cathode materials for lithium-ion batteries. *J Phys Chem C* 2022;126(5):2410-23. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.1c10126>
11. Tang W, Duan J, Xie J, Qian Y, Li J, Zhang Y. Dual-site doping strategy for enhancing the structural stability of lithium-rich layered oxides. *ACS Appl Mater Interfaces* 2021;13(14):16407-17. <https://doi.org/10.1021/acsami.1c02020>
12. Chen H, Xia X, Ma J. Comprehensive review of Li-rich Mn-based layered oxide cathode materials for lithium-ion batteries: Theories, challenges, strategies and perspectives. *ChemSusChem* 2024;17(24):e202401120. <https://doi.org/10.1002/cssc.202401120>
13. Bai X, He R, Wei A, Li X, Zhang L, Liu Z. A co-modified strategy for enhanced structural stability and long cycling life of Ni-Rich $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_2$ cathode material. *J Alloys Compd.* 2021;857:157877. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2020.157877>
14. Zhang F, Yang Z, He B, Xin Y, Zhang J, Liu W, et al. Tailoring local chemistry of O_3 -type Ni/Fe/Mn-based layered oxide cathodes for high-performance sodium-ion batteries. *ACS Nano* 2025; 19(25):23011–23027.

- <https://doi.org/10.1021/acsnano.5c02960>
15. Sun Y, Li JC, Zhou H, Guo S. Wide-temperature-range sodium-metal batteries: From fundamentals and obstacles to optimization. *Energy Environ Sci.* 2023;16(11):4759-811.
<https://doi.org/10.1039/D3EE02082G>
 16. Zhang Y, Liu J, Xu W, Lu Y, Ma H, Cheng F, et al. Gradient doping Mg and Al to stabilize Ni-rich cathode materials for rechargeable lithium-ion batteries. *J Power Sources* 2022;535:231445.
<https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2022.231445>
 17. Cai L, Han Q, Yang M, Saha P, Cheng Q, Jiang H. In situ doping polyanions enables concentration-gradient Ni-rich cathodes for long-life lithium-ion batteries. *Energy Fuels* 2023;37(22):17553-60.
<https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.3c03390>
 18. Pan Y, Li Y, Hu L, Yang Y, Guo J, Yang S. Enhancing the cycling stability of spinel LiMn_2O_4 via Ni-Co surface gradient doping: Mechanisms of structural stabilization and Mn dissolution mitigation. *J Power Sources* 2025;650:237527.
<https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2025.237527>
 19. Wang Y, Luo S, Li P, Zhang H, Yan S, Li H, et al. Preparation and performance of Mg-doped spinel-structured LiMn_2O_4 cathode materials. *Mater Today Commun.* 2022;33:104391.
<https://doi.org/10.1016/j.mtcomm.2022.104391>
 20. Hoang K. Doping Li-rich cathode material Li_2MnO_3 : Interplay between lattice site preference, electronic structure, and delithiation mechanism. *Phys Rev Mater.* 2017;1:075404.
<https://doi.org/10.1103/PhysRevMaterials.1.075404>
 21. Xu C, Xiang W, Wu Z, Qiu L, Ming Y, Yang W, et al. Dual-site lattice modification regulated cationic ordering for Ni-rich cathode towards boosted structural integrity and cycle stability. *Chem Eng J.* 2021;403:126314.
<https://doi.org/10.1016/j.cej.2020.126314>
 22. Li JB, Xu YL, Du XF, Sun XF, Xiong LL. Improved electrochemical stability of Zn-doped $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ cathode materials. *Acta Phys-Chim Sin.* 2012;28(8):1899-1905. <https://doi.org/10.3866/PKU.WHXB201205152>
 23. Cui Z, Xie Q, Manthiram A. Zinc-doped high-nickel, low-cobalt layered oxide cathodes for high-energy-density lithium-ion batteries. *ACS Appl Mater Interfaces* 2021;13:15324-32.
<https://doi.org/10.1021/acsnano.1c01824>
 24. Zhang LL, Duan S, Yang XL, Liang G, Huang YH, Cao XZ, et al. Systematic investigation on cadmium-incorporation in $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4/\text{C}$ cathode material for lithium-ion batteries. *Sci Rep.* 2014;4(1):5064.
<https://doi.org/10.1038/srep05064>
 25. Dong C, Xu L. Cobalt-and cadmium-based metal-organic frameworks as high-performance anodes for sodium ion batteries and lithium ion batteries. *ACS Appl Mater Interfaces* 2017;9:7160-8.
<https://doi.org/10.1021/acsnano.6b15757>
 26. Jeong S, Park S, Park J, Beak M, Lee J, Kwon EE, et al. The enhancement of cyclability of Ni-rich $\text{LiNi}_{0.9}\text{Co}_{0.05-x}\text{Mn}_{0.05}\text{Zn}_x$ cathode materials by the substitution of Zn for Co. *Int J Energy Res.* 2022;46(13):19177-89.
<https://doi.org/10.1002/er.8178>
 27. Çetin B, Camtakan Z, Yuca N. Synthesis and characterization of li-rich cathode material for lithium ion batteries. *Mater Lett.* 2020;273:127927.
<https://doi.org/10.1016/j.matlet.2020.127927>
 28. Zhang K, Sheng H, Wu X, Fu L, Liu Z, Zhou C, et al. Improving electrochemical properties by sodium doping for lithium-rich layered oxides. *ACS Appl Energy Mater.* 2020;3(9):8953-9.
<https://doi.org/10.1021/acsaem.0c01402>
 29. Vanaphuti P, Chen J, Cao J, Bigham K, Chen B, Yang L, et al. Enhanced electrochemical performance of the lithium-manganese-rich cathode for Li-ion batteries with Na and F codoping. *ACS Appl Mater Interfaces* 2019;11(41):37842-9.
<https://doi.org/10.1021/acsnano.9b13838>
 30. Shi Y, Kim K, Xing Y, Millonig A, Kim B, Wang L, et al. Facile and scalable dry surface doping technique to enhance the electrochemical performance of $\text{LiNi}_{0.64}\text{Mn}_{0.2}\text{Co}_{0.16}\text{O}_2$ cathode materials. *J Mater Chem A* 2020;8(38):19866-72.
<https://doi.org/10.1039/D0TA07779H>
 31. Liu S, Dang Z, Liu D, Zhang C, Huang T, Yu A. Comparative studies of zirconium doping and coating on $\text{LiNi}_{0.6}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.2}\text{O}_2$ cathode material at elevated temperatures. *J Power Sources* 2018;396:288-96.
<https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2018.06.052>
 32. Joshi A, Bano A, Maiti S, Krishnan A, Kondrakov A, Patel S, et al. Mitigating structural degradation in O3-layered sodium-ion cathodes: Insights from Mg doping in $\text{NaNi}_{0.2}\text{Fe}_{0.4}\text{Mn}_{0.4}\text{O}_2$. *Adv Energy Mater.* 2026;16(5):e03573.
<https://doi.org/10.1002/aenm.202503573>
 33. Mohamed MA, Saadallah HA, Gonzalez-Martinez IG, Hantusch M, Valldor M, Büchner B, et al. Mechanochemical synthesis of Li-rich $(\text{Li}_2\text{Fe})\text{SO}$ cathode for Li-ion batteries. *Green Chem.* 2023;25:3878-87.
<https://doi.org/10.1039/D3GC00861D>
 34. Darjazi H, Gonzalo E, Acebedo B, Cid R, Zarrabeitia M, Bonilla F, et al. Improving high-voltage cycling performance of nickel-rich NMC layered oxide cathodes for rechargeable lithium-ion batteries by Mg and Zr co-doping. *Mater Today Sustain.* 2022;20:100236.
<https://doi.org/10.1016/j.mtsust.2022.100236>
 35. Darjazi H, Rezvani SJ, Brutti S, Nobili F. Improvement of structural and electrochemical properties of NMC layered cathode material by combined doping and coating. *Electrochim Acta* 2022;404:139577.
<https://doi.org/10.1016/j.electacta.2021.139577>

36. Laisa CP, Ramesha RN, Ramesha K. Enhanced electrochemical performance of lithium rich layered cathode materials by Ca^{2+} substitution. *Electrochimica Acta* 2017;256:10-18.
<https://doi.org/10.1016/j.electacta.2017.10.029>
37. Sanad MM, Meselhy NK, El-Boraey HA, Toghyan A. Controllable engineering of new ZnAl_2O_4 -decorated $\text{LiNi}_{0.8}\text{Mn}_{0.1}\text{Co}_{0.1}\text{O}_2$ cathode materials for high performance lithium-ion batteries. *J Mater Res Technol.* 2023;23:1528-42.
<https://doi.org/10.1016/j.jmrt.2023.01.102>
38. Li B, Wang X, Gao Y, Wang B, Qiu J, Cheng X, et al. Improving rate performances of Li-rich layered oxide by the co-doping of Sn and K ions. *J Materiomics* 2019;5:149-55.
<https://doi.org/10.1016/j.jmat.2019.01.005>