

高镍单晶层状三元正极材料的高熵策略掺杂改性研究

侯佳兵, 胡 强, 崔久治, 黄云迪, 王心蕊, 刘兴泉

(电子科技大学 材料与能源学院, 成都 610054)

摘 要: 高镍三元正极材料 $\text{LiNi}_x\text{Co}_y\text{Mn}_{1-x-y}\text{O}_2$ (NCM, $x \geq 0.8$) 具有较高的能量密度和优异的放电性能, 是发展前景较好的一类锂离子电池正极材料, 但也面临着阳离子混排严重、高温和高截止电压下循环性能和安全性不佳等瓶颈。本研究将高熵(High-entropy, HE)掺杂改性策略引入高镍低钴的 $\text{LiNi}_{0.86}\text{Co}_{0.04}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_2$ 正极材料, 采用高温固相反应法合成了一种高镍单晶层状三元正极材料。在 0.1C ($1\text{C}=180\text{ mA}\cdot\text{g}^{-1}$) 倍率和 $25\text{ }^\circ\text{C}$ 条件下, 改性后的材料具有 $197\text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ 的可逆放电比容量, 能在高温环境和高截止电压下表现出很好的放电性能, 在 0.5C 、 $55\text{ }^\circ\text{C}$ 和 4.3 V 条件下的放电比容量达到 $281\text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$, 在 0.5C 、 $25\text{ }^\circ\text{C}$ 和 4.5 V 条件下的放电比容量最高达 $194\text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ 。这种材料具有良好的层状结构, 微观上表现为纳米级一次颗粒的均匀排布, 具有更小的总阻抗。本工作显著提升了高镍三元正极材料在高温环境和高截止电压下的循环性能及安全性能, 为三元材料的去钴化、高镍化和实用化提供了一种很好的改性方法。

关 键 词: 高熵; 单晶; 高镍低钴; 三元正极材料

中图分类号: O646 文献标志码: A 文章编号: 1000-324X(2026)02-0193-08

High-entropy Doping Modification of High-nickel Single-crystal Layered Ternary Cathode Material

HOU Jiabing, HU Qiang, CUI Jiuzhi, HUANG Yundi, WANG Xinrui, LIU Xingquan

(School of Materials and Energy, University of Electronic Science and Technology, Chengdu 610054, China)

Abstract: $\text{LiNi}_x\text{Co}_y\text{Mn}_{1-x-y}\text{O}_2$ (NCM, $x \geq 0.8$), a promising cathode material for lithium-ion batteries, possesses high energy density and excellent discharge performance. However, it also appears drawbacks such as severe cation disorder, poor cycling performance and insecurity at high temperatures and high cut-off voltages. In this study, a high-entropy (HE) doping modification strategy was introduced into a high-nickel and low-cobalt $\text{LiNi}_{0.86}\text{Co}_{0.04}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_2$ cathode material, and a high-nickel single-crystal layered ternary cathode material was synthesized by a high-temperature solid-state reaction method. The results show that at 0.1C ($1\text{C}=180\text{ mA}\cdot\text{g}^{-1}$) and $25\text{ }^\circ\text{C}$, the battery equipped with modified material has a reversible discharge capacity of $197\text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ and exhibits excellent discharge performance at high temperatures and high cut-off voltages. At 0.5C , $55\text{ }^\circ\text{C}$ and 4.3 V , the discharge capacity reaches $281\text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$, while at 0.5C , $25\text{ }^\circ\text{C}$ and 4.5 V , the discharge capacity is as high as $194\text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$. This material has a good layered structure with a uniform arrangement of nanoscale primary particles at

收稿日期: 2025-02-25; 收到修改稿日期: 2025-05-19; 网络出版日期: 2025-06-27

基金项目: 四川省科技支撑项目(22ZC0248)

Sichuan Provincial Science and Technology Support Project (22ZC0248)

作者简介: 侯佳兵(2000–), 男, 硕士研究生. E-mail: houjiabing10@163.com

HOU Jiabing (2000–), male, Master candidate. E-mail: houjiabing10@163.com

通信作者: 刘兴泉, 教授. E-mail: lxquan@uestc.edu.cn

LIU Xingquan, professor. E-mail: lxquan@uestc.edu.cn

microscale and a smaller total impedance. This work significantly improves cycling performance and safety of high-nickel ternary cathode materials at high temperatures and high cut-off voltages, providing a good modification method for the cobalt-free, high-nickel and practical application of ternary materials.

Key words: high-entropy; single crystal; high nickel and low cobalt; ternary cathode material

锂离子电池凭借优异的电化学性能和较好的稳定性,在新能源汽车、电动工具、无人机、机器人和医疗设备等产业中都有重要的应用,近年来得到快速发展。正极材料在很大程度上决定了锂离子电池的性能,因而成为研究与开发锂离子电池的重要课题^[1]。在目前的商业化应用中,三元正极材料 $\text{LiNi}_x\text{Co}_y\text{Mn}_{1-x-y}\text{O}_2$ (NCM) 是最具发展前景的正极材料^[2]。这种材料综合了钴酸锂、镍酸锂和锰酸锂三种正极材料的优势,不仅具有理论比容量高、能量密度大、循环寿命长、倍率性能好等多种优点,而且还具有合成方式多样、配方多样化的优势,组成中的 x 、 y 几乎可以根据需要自由调整。这些特点使 NCM 在正极材料中发挥了巨大的作用,也是近年来研究的热点之一^[3]。

然而,NCM 材料在发展过程中也受到了一定的限制。首先,材料中的钴作为一种贵金属,其分布不均匀,储量低,导致价格昂贵,且近年来还有上涨趋势^[4];其次,随着各行业的需求逐步提高,现有 NCM 的容量和能量密度逐渐难以满足越来越高的需求。因此,科研人员着眼于研究如何提高 NCM 的性能。提升 NCM 中镍含量可以直接提高比容量,提升能量密度,而且降低钴含量有利于降低材料成本。如今已经出现了镍含量高达 80% 甚至超过 90% 的高镍及超高镍体系^[5-7]。其中最具代表性的层状单晶高镍三元材料(NCM-sc)具有层状的微观排布和单晶结构^[8]。NCM-sc 材料由无数一次颗粒汇聚而成,而多晶 NCM 三元材料(NCM-pc)则是由一次颗粒团聚形成的二次颗粒。据文献[9-14]报道,单晶化可以抑制材料微裂纹的产生,从而防止正极和电解质之间的副反应并减少析气,同时具备更高的压实密度和耐受高温环境 with 高截止电压的能力。与多晶材料的放电性能相比,单晶高镍材料具备明显的优势,当镍含量超过 90% 时,单晶材料在 0.1C 下拥有超过 $200 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ 的可逆比容量。然而,单纯提高镍含量在增加比容量的同时也不可避免地带来了其他问题,如锂离子扩散缓慢、界面副反应加剧等,以及低钴含量造成的结构稳定性、倍率性能、电导率不佳等,这些都是亟待解决的问题^[8]。

在高温环境和高截止电压下的循环性能及安全

性能是高镍三元正极材料面临的两大技术瓶颈。为了解决以上问题,将 HE 策略引入材料制备中^[15-16]。HE 策略是电极材料的一种特殊掺杂改性方法。这种策略通常是将三种或更多种元素引入材料中取代原有的元素^[15-16]。这种方法可以大大增强 O-过渡金属(TM)化学键,通过调节晶体内部的最大构型熵并在材料内部形成复杂的化学键网络,从而有效增强材料的结构强度,并降低吉布斯自由能,提高材料稳定性。同时,HE 策略改性的材料可以显著增强材料内部的离子导电性。Bérardan 等^[17]报道的高熵岩盐结构 $(\text{MgCoNiCuZn})_{0.67}\text{Li}_{0.33}\text{O}$ 具有优异的锂离子导电性,电导率超过 $10^{-3} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$ 。HE 策略已应用于多个技术领域,能对材料进行复合改性。因此,也有很多研究人员将 HE 策略引入高镍单晶三元正极材料中,并取得了令人满意的效果。Xu 等^[18]在超高镍单晶 $\text{LiNi}_{0.92}\text{Co}_{0.05}\text{Mn}_{0.03}\text{O}_2$ 正极材料表面构建外延高熵岩盐结构(SC-Ni 92 Pri),解决了界面问题和缓慢的锂离子扩散动力学问题。Sarkar 等^[19]发现 Mg、Cu、Zn 掺杂的高熵体系材料具有优异的可逆锂存储性能。NCM 材料表面的高熵构型区域可以提供快速的锂离子传输通道,改善扩散动力学性能。Tan 等^[20]通过 Mg-Al-Eu 共掺杂构建了一个相干的近表面高熵区,以提高 LiCoO_2 在高电压下的倍率和循环性能。Zhao 等^[21]采用外延高熵辅助涂层策略,实现了超高镍多晶材料中的快速锂离子传输。此外,HE 策略改性还拥有灵活的优势, TM 元素比例以及微结构都可以进行无限微调,以满足复杂多样的性能需求^[22-26]。

本研究旨在提升单晶高镍 NCM 材料的电化学性能,改善界面稳定性与锂离子的扩散动力学,并克服其在高温环境及高截止电压下的性能瓶颈。本研究提出了一种 $\text{LiNi}_{0.86}\text{Co}_{0.04}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_2$ 单晶高镍低钴三元正极材料的 HE 策略改性,在单晶高镍 $\text{LiNi}_{0.86}\text{Co}_{0.04}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_2$ 正极材料中同时引入了 Al、Ga、Ti、Y、Zr 五种廉价的常见 TM 元素,避免了引入文献[27-28]中使用的 Nb、Ta 等昂贵金属,制备了 HE 策略掺杂的高镍单晶三元正极材料;采用多种分析方法对其进行表征,测试电化学性能,并讨论了 HE 策略对材料性能改善作用的机理。

1 实验方法

1.1 材料制备

采用高温固相反应法制备了 HE 策略掺杂改性的高镍低钴三元正极材料。具体步骤如下: 将氢氧化锂与 $\text{Ni}_{0.86}\text{Co}_{0.04}\text{Mn}_{0.1}(\text{OH})_2$ 前驱体(四川富骅新能源科技有限公司生产)按照 $\text{Li}^+ : \text{TM} = 1.05 : 1$ 的摩尔比混合均匀, 其间接 $\text{Li}^+ : \text{Al}^{3+} : \text{Ga}^{3+} : \text{Ti}^{4+} : \text{Y}^{3+} : \text{Zr}^{4+} = 1.05 : 0.01 : 0.005 : 0.005 : 0.005 : 0.005$ (摩尔比)的比例加入 Al_2O_3 、 Ga_2O_3 、 TiO_2 、 Y_2O_3 、 ZrO_2 , 然后通过机械混合法分散均匀。将混合物料在氧气气氛的管式炉中分段烧结: 首先以 $5^\circ\text{C}/\text{min}$ 的速率升温至 500°C 保温 5 h, 然后以 $5^\circ\text{C}/\text{min}$ 的速率升温至 800°C 保温 12 h。材料随炉自然冷却至室温后破碎研磨, 得到灰黑色的高熵高镍单晶三元正极材料微粉, 命名为 HE-NCM-sc。按照同样的方法和掺杂比例合成了低熵(LE)结构的单掺杂 Al 的单晶高镍三元正极材料, 命名为 LE-NCM-sc。

1.2 材料表征

选用日本 Rigaku Ultima IV 型 X 射线衍射仪(XRD)分析材料物相; 采用德国 ZEISS Sigma 360 型扫描电子显微镜(SEM)及配套的能谱仪(EDS)观察材料的微观形貌并分析材料的元素成分分布与含量; 选用美国 FEI Tecnai G2 F20 型透射电子显微镜(TEM)分析材料表面结构组成及织构; 选用美国 Fisher Nexsa 型 X 射线光电子能谱仪(XPS)对材料进行刻蚀表征, 研究内部元素组成与氧化价态。

1.3 电化学性能测试

将上述制备的 HE-NCM-sc 或 LE-NCM-sc、乙炔黑、聚偏氟乙烯(PVDF)按照 85 : 10 : 5 的质量比混合, 加入适量 *N*-甲基吡咯烷酮(NMP), 在研钵中充分研磨成均匀浆料, 用刮刀均匀涂布在清洁的铝箔表面, 形成 $150\ \mu\text{m}$ 厚的涂层, 在 80°C 真空烘箱中干燥 12 h。经过辊压、裁片, 制备成 $\phi 12\ \text{mm}$ 的电极片, 称重后, 将电极片在 85°C 真空干燥箱中干燥 5 h。在手套箱中装配电池, 手套箱中水、氧含量均保持在 $0.1\ \mu\text{L}/\text{L}$ 以下。选用深圳光瑞公司的 GR-FH001 型电解液与上海恩捷公司生产的 $20\ \mu\text{m}$ 厚度聚乙烯隔膜, 并配合隔离垫片与弹片组装成 CR2025 或 CR2032 扣式半电池。采用国产的新威 CT-ZWJ、蓝电 CT-2001A 型电池测试系统进行电化学性能测试(电压窗口 $2.8\sim 4.3\ \text{V}$ 与 $2.8\sim 4.5\ \text{V}$, 测试环境温度 $(25\pm 1)^\circ\text{C}$ 和 $(55\pm 1)^\circ\text{C}$), 性能测试包括充放电容量、循环性能、倍率性能等。采用上海辰华

CHI-660E 型电化学工作站进行电化学动力学测试, 包括循环伏安(CV)、交流阻抗谱(EIS)等。循环伏安测试的电压范围为 $2.8\sim 4.5\ \text{V}$, 扫描速率为 $0.1\ \text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$ 。

2 结果与讨论

2.1 物相分析

对所制备的 HE-NCM-sc 和 LE-NCM-sc 进行 XRD 分析, 并与六方晶系的 LiNiO_2 的 PDF 标准卡片(09-0063)进行对比, 以探究 HE 策略对材料结构的影响(图 1)。图中两种材料都有清晰的衍射峰, 没有杂相峰, 峰位基本与标准卡片一致, 说明材料都为六方晶系的 $\alpha\text{-NaFeO}_2$ 型结构, 归属于 R-3m 空间群。两种材料的(006)/(012)和(018)/(110)分裂峰都出现了较为明显的劈裂, 这说明 HE 策略改性并不会改变材料的物相和晶体结构。与 LE-NCM-sc 相比, HE-NCM-sc 的衍射峰形更加尖锐、清晰。HE-NCM-sc 材料(003)与(104)的峰强度比为 1.33, 高于 LE-NCM-sc 材料的 1.24, 这说明 HE 策略改性后材料的阳离子混排程度降低。

2.2 晶体结构分析

为了进一步研究材料的微观晶体结构, 对选用的前驱体材料与合成的 HE-NCM-sc 材料进行了 SEM 分析(图 2)。前驱体材料的微观结构为针状颗

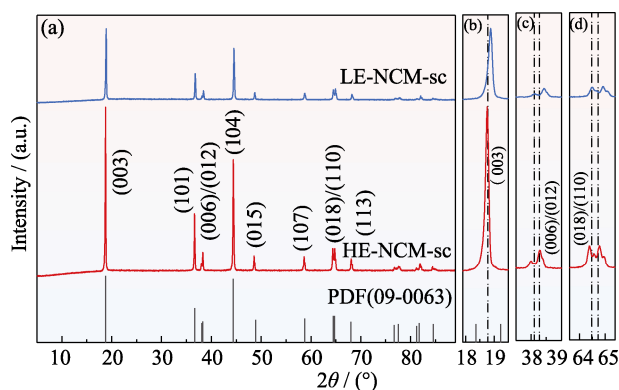


图1 HE-NCM-sc 与 LE-NCM-sc 的 XRD 图谱
Fig. 1 XRD patterns of HE-NCM-sc and LE-NCM-sc
(b) (003); (c) (006)/(012); (d) (018)/(110)

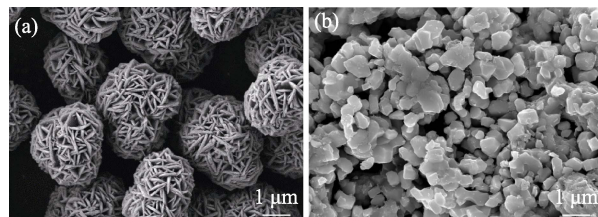


图2 (a)前驱体与(b) HE-NCM-sc 材料的 SEM 照片
Fig. 2 SEM images of (a) precursor and (b) HE-NCM-sc

粒团聚而成的微米级二次颗粒。正极材料产品与前驱体的形貌完全不同,经过改性后 HE-NCM-sc 材料完全解体为纳米级至亚微米级的一次颗粒,总体呈现出均匀的单晶颗粒,说明 HE 策略能明显地改善材料的微观结构。

分析 EDS 元素分布图以观察 HE 策略中各种金属元素的分散状态(图 3)。HE-NCM-sc 正极材料基本以 Ni、Co、Mn 三种元素为骨架,形成单晶结构。在此基础上,Al、Ga、Ti、Y、Zr 五种元素均匀分散在晶体中,表明 HE 策略的掺杂效果很好,提高了材料的结构构型熵值。同时计算了各个元素的含量,基本与掺杂比例吻合,达到了 HE 策略的预期效果。

为了探究晶体内部各个掺杂元素的分布情况,对 HE 策略改性的材料进行了 XPS 刻蚀分析。按照时间刻蚀后,针对掺杂的五种元素测试了 XPS 谱图(图 4)。随着刻蚀时间延长,刻蚀逐渐深入材料内部,但各个掺杂元素的峰形几乎保持完全一致,刻蚀时间为 0(表面)、60、180 和 300 s 时的峰强并没有明显变化。这证明了 HE 策略中掺杂的各种元素在晶体内部沿刻蚀深度均匀一致,内部各处与表面的元素组成非常相近,没有出现掺杂元素的聚集或偏析。结合 EDS 元素分布图可以看出,HE 策略已将五种掺杂元素均匀融入材料的整个晶体内部,掺杂效果优异。

为了更直观地观测 HE-NCM-sc 材料的结构,本研究进行了 TEM 及扫描透射电镜(STEM)表征分析(图 5)。图 5(a)的 STEM 照片中,单个晶粒呈现有棱角的不规则多面体,晶粒排布自然,晶界光滑,没有晶粒团聚或融合的现象和趋势。图 5(b)是材料微观颗粒的 TEM 照片。在图 5(c)的高分辨透射电子显微镜(HRTEM)照片中出现(003)晶面清晰的晶格条纹。以上结果都证明在 HE 策略下合成的 HE-NCM-sc 正极材料具有良好的几何形貌与晶体结构。

2.3 电化学性能测试

为了证明 HE 策略对材料性能的影响,将 HE-NCM-sc 和 LE-NCM-sc 在相同条件下组装成的扣式半电池进行了电化学性能测试。首先测试条件为正常工作环境,即恒温(25 ± 1) °C、电压区间 2.8~4.3 V。图 6(a)的倍率性能测试中,HE-NCM-sc 电池的放电比容量更高,尤其是在 1C($1C=180\text{ mA}\cdot\text{g}^{-1}$)高倍率下的容量保持率明显更好,而且充放电循环库仑效率更稳定,同时 HE-NCM-sc 和 LE-NCM-sc 电池都具有较优的容量恢复性能。HE-NCM-sc 电池的首圈(0.1C)与第 21 圈(0.1C,经过 1C 倍率测试后)放电比容量分别为 188 与 $197\text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$,容量恢复率达到 104.8%。而 LE-NCM-sc 电池的首圈(0.1C)与第 21 圈(0.1C,经过 1C 倍率测

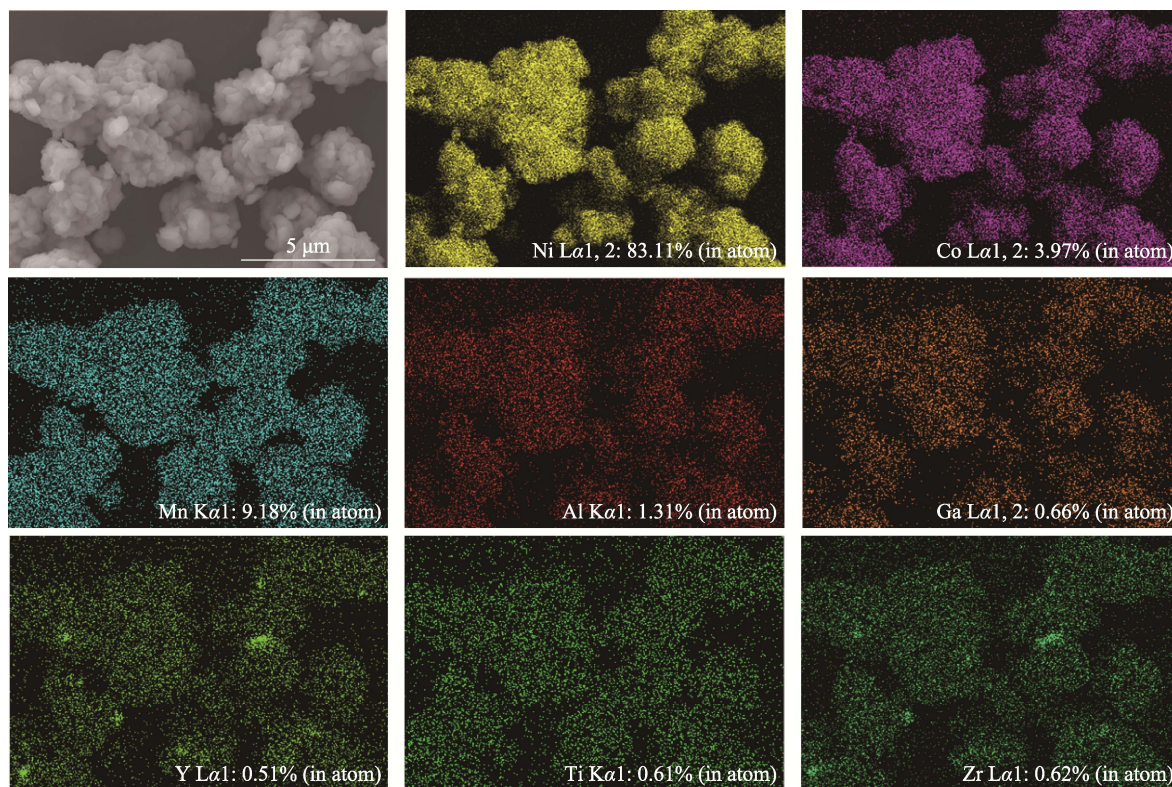


图 3 HE-NCM-sc 的 SEM 照片及 EDS 元素分布图
Fig. 3 SEM image and EDS elemental mappings of HE-NCM-sc

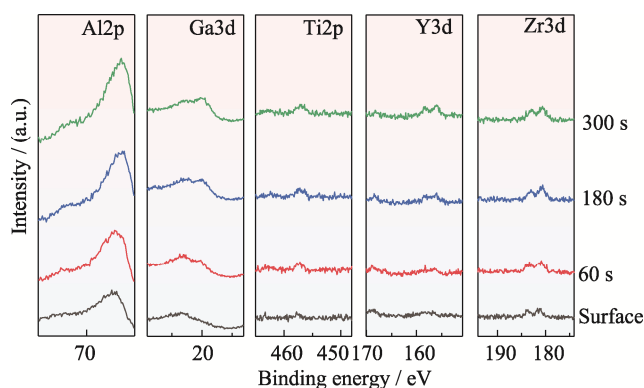
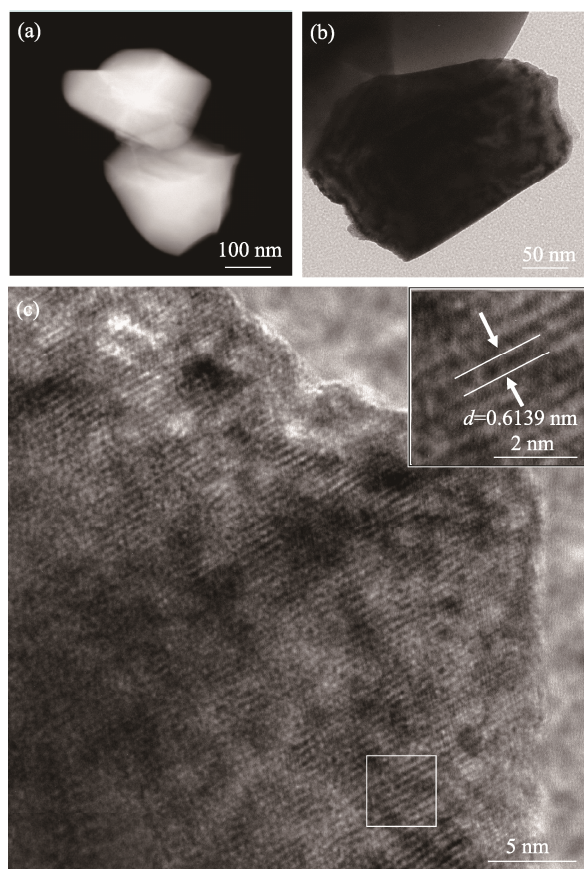


图4 HE-NCM-sc 的 XPS 刻蚀谱图

Fig. 4 In-depth XPS etching spectra of HE-NCM-sc

图5 HE-NCM-sc 的(a) STEM、(b) TEM 和(c) HRTEM 照片
Fig. 5 (a) STEM, (b) TEM, and (c) HRTEM images of HE-NCM-sc

试后)放电比容量分别为 179 与 187 $\text{mAh}\cdot\text{g}^{-1}$, 容量恢复率达到 104.5%。HE-NCM-sc 电池的综合性能明显优于 LE-NCM-sc 电池, 证明了 HE 策略在材料循环性能方面具有明显的优势。图 6(b)为 HE-NCM-sc 电池和 LE-NCM-sc 电池在 0.1C 倍率下的循环性能。HE-NCM-sc 电池的初始放电比容量为 183 $\text{mAh}\cdot\text{g}^{-1}$, 经过前四圈循环后逐渐稳定, 第 5 圈后达到了 197 $\text{mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ 。然后, 放电比容量随着循环的进行而缓慢衰减, 100 圈后仍具有 85.38% 的比容

量保持率。而 LE-NCM-sc 电池的初始放电比容量仅为 169 $\text{mAh}\cdot\text{g}^{-1}$, 稳定后第 6 圈的放电比容量为 182 $\text{mAh}\cdot\text{g}^{-1}$, 100 圈后容量保持率为 81.82%。HE-NCM-sc 电池在循环稳定性和比容量方面都明显更好, 而且在整个循环过程中库仑效率稳定, 较少出现波动。图 6(c)是 HE-NCM-sc 和 LE-NCM-sc 电池的首圈充放电曲线。除了比容量差距以外, LE-NCM-sc 正极材料在充电至 4.1 V 左右开始出现相变, 而 HE-NCM-sc 正极材料没有明显变化。以上结果都说明, HE 策略不会对充放电过程产生显著影响, 却能在提高比容量的同时增强整个体系的循环稳定性和抑制相变产生。

由于高镍低钴三元正极材料在高温环境和高截止电压下的循环性能及安全性能是其面临的两大瓶颈, 因此在常规电化学性能测试的基础上, 分别测试了 HE-NCM-sc 和 LE-NCM-sc 电池在高截止电压(图 6(d))和高温环境(图 6(e))下的电化学性能。图 6(d)中, HE-NCM-sc 电池在 2.8~4.5 V 的高电压窗口下表现出比 LE-NCM-sc 电池更高的放电比容量和更优异的循环稳定性能, 稳定后(第五圈)比容量最高达到 194 $\text{mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ 。在 0.5C 循环 100 圈后 HE-NCM-sc 电池的容量保持率为 86.38%, 比 LE-NCM-sc 电池(83.04%)更高。通常情况下, 提高充电截止电压会劣化电池的电化学性能, 尤其是循环性能和安全性能, 但 HE-NMC-sc 电池并没有受到影响。而且其库仑效率高且稳定, 除首圈循环外, 库仑效率全部超过 99%, 达到了充放电的相对平衡。这说明锂离子的脱出与嵌入过程不会破坏材料的骨架结构, 且几乎不存在界面副反应和骨架结构坍塌现象。高截止电压的工作条件反而进一步发挥了 HE-NCM-sc 材料的性能, 这是 HE 策略使高镍 NCM 材料性能显著提升的原因。在 0.5C 和 55 $^{\circ}\text{C}$ 高温环境下进行充放电测试, 结果如图 6(e)所示。相较于室温, HE-NCM-sc 电池的放电比容量大幅提升, 首圈放电比容量为 275 $\text{mAh}\cdot\text{g}^{-1}$, 稳定后(第 8 圈)达到 281 $\text{mAh}\cdot\text{g}^{-1}$, 同时库仑效率保持良好, 除首圈循环外, 库仑效率均超过了 98%。而 LE-NCM-sc 电池在高温下的放电性能仅有小幅提升, 同时库仑效率降低。出现这种差异的原因在于, HE 策略改性后材料的锂离子通道增多, 高温加快了锂离子在材料中的脱嵌和嵌入速度, 提高了脱嵌比例。而 LE-NCM-sc 材料的可逆性较差, 在高温下锂离子脱嵌比例增幅较小, 在高温环境下还面临阳离子混排加剧、正极材料溶解加速、结构稳定性下降、容量快速衰减等常见问题。总之, HE 策略改性的单晶高镍三元正极材料 HE-NCM-sc

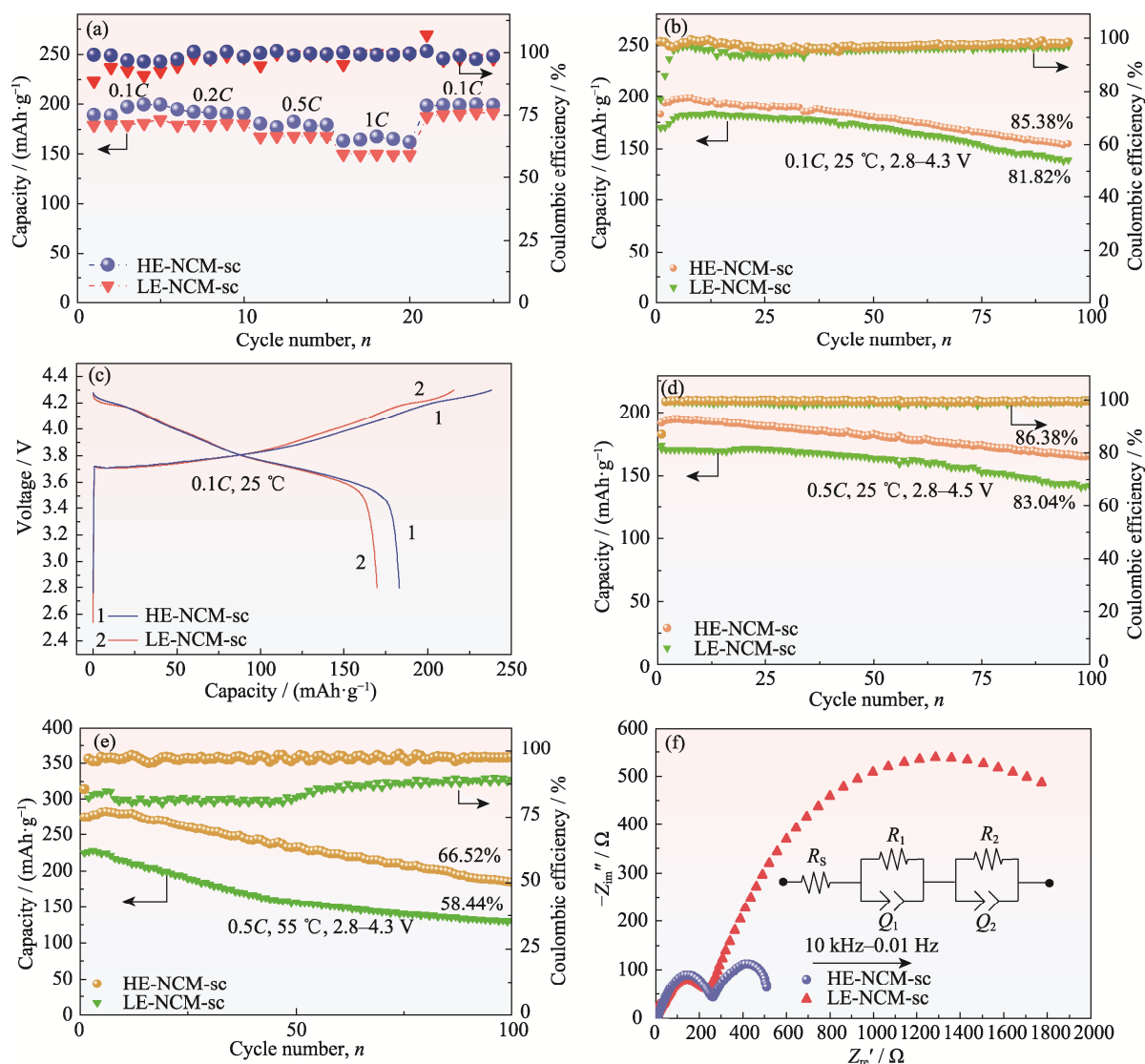


图 6 HE-NCM-sc 与 LE-NCM-sc 电池的电化学性能

Fig. 6 Electrochemical performance of HE-NCM-sc and LE-NCM-sc cells

(a) Rate performance; (b) Cycling performance at 0.1C; (c) Initial charging and discharging curves at 0.1C; (d) Cycling performance at 0.5C within the voltage range of 2.8–4.5 V; (e) Cycling performance at 0.5C and 55 °C; (f) EIS spectra

具有更好的高温结构稳定性和电化学稳定性, 即便在高温环境下也能保持很好的放电性能, 而没有出现 LE-NCM-sc 材料的常见问题。高温环境下材料的循环稳定性优良, 也证实了 HE 策略改性的材料没有发生可能产气的界面副反应, 有效提高了安全性能。

对 HE-NCM-sc 和 LE-NCM-sc 两种材料进行了电化学动力学测试, 其中电化学阻抗谱图(图 6(f))都为双圆弧, 可以等效拟合为串联的双容抗电路。两种材料都具有较小的初始阻抗, 即高频区的电化学转移阻抗 R_{ct} 较小, 仅为 250 Ω 左右。HE-NCM-sc 材料的综合总阻抗更低, 主要表现在低频区的界面阻抗和体相扩散阻抗更小。但与 LE-NCM-sc 材料相比, HE 策略掺杂后高频区的 R_{ct} 略微增大。这主要

有两个原因: 一是材料的稳定骨架结构和大构型熵; 二是 HE 策略掺杂的多种元素为非电化学活性元素, 对电荷传递产生了一定的影响。HE 策略掺杂改性后的 HE-NCM-sc 材料在低频区的界面和体相扩散阻抗大幅度下降, 这是因为相较于电荷转移控制的高频区, 低频区阻抗主要由物质转移控制^[29]。HE 策略对体系物相有增益作用, 其通过多种金属离子掺杂形成固溶作用, 改善界面, 从而促进了物质转移, 也稳定了两相界面。因此, 在保证高频区 R_{ct} 较低的前提下, HE 策略大幅降低了低频区的界面阻抗和体相扩散阻抗, 进而得到更低的综合总阻抗, 其效果优于相关文献[30-31]报道。

HE-NCM-sc 材料 CV 测试结果如图 7 所示, 3.6~3.7 V 的主氧化还原峰对应 Ni^{2+}/Ni^{4+} 电对的氧化

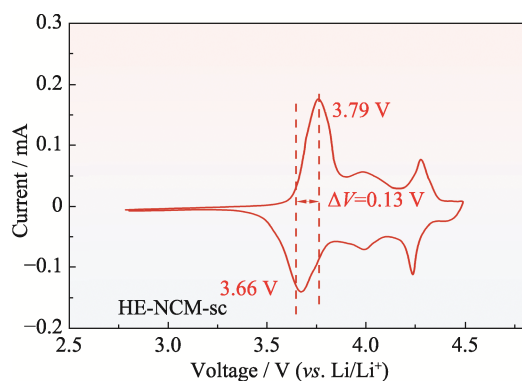


图7 HE-NCM-sc 的 CV 曲线

Fig. 7 CV curve of HE-NCM-sc

还原反应, 另一对氧化还原峰对应 $\text{Co}^{3+}/\text{Co}^{4+}$ 电对, 中间的肩峰对应 $\text{H1} \rightarrow \text{M} \rightarrow \text{H2}$ 相变。材料的电化学可逆性可以通过氧化峰和还原峰的电压差值(ΔV)来描述, ΔV 越小代表电极电对的可逆性越好。

HE-NCM-sc 材料的主氧化还原峰分别在 3.79 与 3.66 V, ΔV 为 0.13 V, 而同类材料的 ΔV 一般都大于 0.15 V^[32-33]。相比之下, HE-NCM-sc 材料在充放电过程中, 极化更低, 表明其拥有优异的可逆充放电性能。这也证明了 HE 策略能在一定程度上提升材料的结构稳定性与充放电可逆性, 尤其是提升高温和高电压下的结构稳定性与充放电可逆性。该结果可归因于高熵和单晶化抑制微裂纹的产生, 从而缓解电池高温和高电压下的析气现象, 并抑制正极和电解质之间的活性材料溶解等副反应。

3 结论

本工作采用简便易行的高温固相反应法, 合成了一种基于 HE 策略掺杂的高镍单晶层状三元正极材料。其微观结构表现出良好的层状结构和单晶形貌。通过电化学性能对比分析可知, HE 策略改性的 HE-NCM-sc 正极材料的充放电性能与循环稳定性均得到了明显改善, 在 0.1C 倍率和常规(25 °C, 2.8~4.3V)条件下具有 197 $\text{mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ 的可逆放电比容量和更优良的循环稳定性, 且具有更低的界面和体相扩散阻抗及总阻抗。在 0.5C 倍率下测试其高温及高截止电压下的性能, HE-NCM-sc 在 55 °C 高温环境下的放电比容量最高达到 281 $\text{mAh} \cdot \text{g}^{-1}$, 而在 4.5 V 高截止电压下最高达到 194 $\text{mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ 。并且在高温或者高截止电压条件下 HE-NCM-sc 的库仑效率均能维持在 99% 以上, 循环 100 圈后的容量保持率也都优于对照的 LE-NCM-sc 材料。这证明了 HE 策略改性的高镍 NCM 材料具有更优异的电化学性能和安全性能。HE 策略掺杂抑制了界面副反应

和材料结构损坏, 改善了材料在高电压和高温下的循环性能和安全性能, 能够满足当今能源行业的苛刻要求。本工作较好地改善了高镍三元正极材料在高温和高截止电压下的循环性能及安全性能, 而且基本不增加材料的成本, 为高镍三元正极材料的产业化应用提供了可靠的参考及实验依据。

参考文献:

- [1] MAO M, JI X, WANG Q, *et al.* Anion-enrichment interface enables high-voltage anode-free lithium metal batteries. *Nature Communications*, 2023, **14**: 1082.
- [2] 朱亮, 严长青, 倪涛来. 锂离子电池预锂化技术的研究现状. *电池*, 2018, **48**(3): 206.
- [3] 李鹏飞, 李威, 许春阳, 等. 锂离子电池三元正极材料掺杂改性研究进展. *郑州大学学报(理学版)*, 2024, **56**(5): 80.
- [4] YANG T, ZHANG K, ZUO Y, *et al.* Ultrahigh-nickel layered cathode with cycling stability for sustainable lithium-ion batteries. *Nature Sustainability*, 2024, **7**(9): 1204.
- [5] TAN S, SHADIKE Z, LI J, *et al.* Additive engineering for robust interphases to stabilize high-Ni layered structures at ultra-high voltage of 4.8 V. *Nature Energy*, 2022, **7**(6): 484.
- [6] CAO L, CHU M, LI Y, *et al.* In situ-constructed multifunctional composite anode with ultralong-life toward advanced lithium-metal batteries. *Advanced Materials*, 2024, **36**(41): 2406034.
- [7] ZHANG R, WANG C, ZOU P, *et al.* Compositionally complex doping for zero-strain zero-cobalt layered cathodes. *Nature*, 2022, **610**(7930): 67.
- [8] DOU S. Review and prospect of layered lithium nickel manganese oxide as cathode materials for Li-ion batteries. *Journal of Solid State Electrochemistry*, 2013, **17**: 911.
- [9] QIN L, YU H, JIANG X, *et al.* All-dry solid-phase synthesis of single-crystalline Ni-rich ternary cathodes for lithium-ion batteries. *Science China Materials*, 2024, **67**(2): 650.
- [10] LI H, LI J, ZAKER N, *et al.* Synthesis of single crystal $\text{LiNi}_{0.88}\text{Co}_{0.09}\text{Al}_{0.03}\text{O}_2$ with a two-step lithiation method. *Journal of the Electrochemical Society*, 2019, **166**(10): A1956.
- [11] PANG P, TAN X, WANG Z, *et al.* Crack-free single-crystal $\text{LiNi}_{0.83}\text{Co}_{0.10}\text{Mn}_{0.07}\text{O}_2$ as cycling/thermal stable cathode materials for high-voltage lithium-ion batteries. *Electrochimica Acta*, 2021, **365**: 137380.
- [12] SONG J, HUANG L, YANG G, *et al.* Solid-state approach for synthesizing single crystal $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_2$ cathode of lithium-ion batteries. *Journal of Alloys and Compounds*, 2023, **946**: 169358.
- [13] LEE S H, SIM S J, JIN B S, *et al.* High performance well-developed single crystal $\text{LiNi}_{0.91}\text{Co}_{0.06}\text{Mn}_{0.03}\text{O}_2$ cathode via LiCl-NaCl flux method. *Materials Letters*, 2020, **270**: 127615.
- [14] ZHOU W, HUANG H, LIU X, *et al.* Perspective on the preparation methods of single crystalline high nickel oxide cathode materials. *Advanced Energy Materials*, 2023, **13**(32): 2300378.
- [15] YU B, WANG Y, LI J, *et al.* Recent advances on low-Co and Co-free high entropy layered oxide cathodes for lithium-ion batteries. *Nanotechnology*, 2023, **34**(45): 452501.
- [16] GAO H, LI J, ZHANG F, *et al.* Revealing the potential and challenges of high-entropy layered cathodes for sodium-based energy storage. *Advanced Energy Materials*, 2024, **14**(20): 2304529.
- [17] BÉRARDAN D, FRANGER S, MEENA A K, *et al.* Room temperature lithium superionic conductivity in high entropy oxides. *Journal of Materials Chemistry A*, 2016, **4**(24): 9536.

- [18] XU Z, CHEN X, FAN W, *et al.* High-entropy rock-salt surface layer stabilizes the ultrahigh-Ni single-crystal cathode. *ACS Nano*, 2024, **18**(49): 33706.
- [19] SARKAR A, VELASCO L, WANG D, *et al.* High entropy oxides for reversible energy storage. *Nature Communications*, 2018, **9**: 3400.
- [20] TAN X, ZHANG Y, XU S, *et al.* High-entropy surface complex stabilized LiCoO₂ cathode. *Advanced Energy Materials*, 2023, **13**(24): 2300147.
- [21] ZHAO C, WANG C, LIU X, *et al.* Suppressing strain propagation in ultrahigh-Ni cathodes during fast charging via epitaxial entropy-assisted coating. *Nature Energy*, 2024, **9**(3): 345.
- [22] SONG J, NING F, ZUO Y, *et al.* Entropy stabilization strategy for enhancing the local structural adaptability of Li-rich cathode materials. *Advanced Materials*, 2023, **35**(7): 2208726.
- [23] LIU S, LIU F, ZHAO S, *et al.* A high-entropy engineering on sustainable anionic redox Mn-based cathode with retardant stress for high-rate sodium-ion batteries. *Angewandte Chemie International Edition*, 2025, **64**(10): e202421089.
- [24] ZHOU J, HU J, ZHOU X, *et al.* High-entropy doping for high-performance zero-cobalt high-nickel layered cathode materials. *Energy & Environmental Science*, 2025, **18**(1): 347.
- [25] STURMAN J, YIM C H, BARANOVA E A, *et al.* Communication-design of LiNi_{0.2}Mn_{0.2}Co_{0.2}Fe_{0.2}Ti_{0.2}O₂ as a high-entropy cathode for lithium-ion batteries guided by machine learning. *Journal of the Electrochemical Society*, 2021, **168**(5): 050541.
- [26] XU J, YOU J, WU Y, *et al.* Building an entropy-assisted enhanced surface on ultrahigh nickel cathodes to improve electrochemical stability. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2025, **682**: 961.
- [27] ZENG C, FAN F, ZHENG R, *et al.* Structure and charge regulation strategy enabling superior cycling stability of Ni-rich cathode materials. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2024, **16**(9): 11377.
- [28] REN J, LIU Z, TANG Y, *et al.* Enhancing electrochemical performance of nickel-rich NCM cathode material through Nb modification across a wide temperature range. *Journal of Power Sources*, 2024, **606**: 234522.
- [29] HUANG L, ZHU J, LIU J, *et al.* Emerging high-entropy strategy: a booster to the development of cathode materials for power batteries. *Journal of Advanced Ceramics*, 2024, **13**(8): 1093.
- [30] LI L, RAN Q, HAO S, *et al.* Dual functions of zirconium metaphosphate modified high-nickel layered oxide cathode material with enhanced electrochemical performance. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2022, **615**: 554.
- [31] YANG S, FAN Q, SHI Z, *et al.* Superior stability secured by a four-phase cathode electrolyte interface on a Ni-rich cathode for lithium ion batteries. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2019, **11**(40): 36742.
- [32] LI X, ZHANG K, WANG M, *et al.* Dual functions of zirconium modification on improving the electrochemical performance of Ni-rich LiNi_{0.8}Co_{0.1}Mn_{0.1}O₂. *Sustainable Energy & Fuels*, 2018, **2**(2): 413.
- [33] SUN G, ZHUANG S, JIANG S, *et al.* Elevating cycle stability of Ni-rich NCM811 cathode via single-crystallization integrating dual-modification strategy for lithium-ion batteries. *Journal of Alloys and Compounds*, 2024, **976**: 173097.