

Mg-Cr 共掺 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ 包覆 $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_2$ 锂离子电池正极材料

刘博宇, 王腾飞, 庞青, 李秀芬, 望红玉

(青海大学 机械工程学院, 西宁 810016)

摘要: $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_2$ (NCM811)因其高理论比容量,已成为动力电池领域中重要的正极材料之一。然而,当充电电压超过 4.3 V 时,材料易发生结构相变并与电解液产生剧烈界面副反应,导致界面阻抗增大和容量快速衰减,制约其能量密度进一步提升。本研究提出一种协同改性策略,采用同步锂化工艺的同时,制备 Mg-Cr 共掺杂的 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ (LNMO)包覆层。该包覆层继承了 LNMO 的高工作电压、三维锂离子传输通道以及高的电化学稳定性,同时 Mg-Cr 共掺杂提高 LNMO 的离子/电子电导率并抑制 Mn 元素的溶解。结果表明, Mg-Cr 共掺杂 LNMO 包覆改性降低了 NCM811 正极材料中 $\text{Li}^+/\text{Ni}^{2+}$ 阳离子混排程度,改性后正极材料在 2.7~4.5 V 电压区间表现出优异性能,在 0.1C ($1\text{C}=200\text{ mA}\cdot\text{g}^{-1}$)下的首圈放电比容量达到 $212.74\text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$, 5C 高倍率下的放电比容量达到 $182.32\text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$, 1C 倍率下循环 100 圈后容量保持率为 77.09%,性能显著优于未改性及分步包覆样品。该策略通过抑制界面副反应、降低电荷转移电阻,提升了 NCM811 的稳定性与电化学性能,为高电压高镍正极优化提供了有效途径。

关键词: NCM811; LNMO 包覆; Mg-Cr 共掺杂; 同步锂化

中图分类号: O646

文献标志码: A

文章编号:

$\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_2$ Coated with Mg-Cr Co-Doped $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ as Cathode Material for Li-ion Battery

LIU Boyu, WANG Tengfei, PANG Qing, LI Xiufen, WANG Hongyu

(College of Mechanical Engineering, Qinghai University, Xining 810016, China)

Abstract: $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_2$ (NCM811) emerged as one of the crucial cathode materials in the field of power batteries owing to its high theoretical specific capacity. However, when the charging voltage exceeds 4.3 V, the material is prone to structural phase transitions and severe interfacial side reactions with the electrolyte, leading to increased interfacial impedance and rapid capacity fading, which restricts the further improvement of its energy density. In this study, a synergistic modification strategy is proposed: a synchronous lithiation process is adopted to prepare Mg-Cr co-doped $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ (LNMO) as the coating layer. This coating layer inherits the high operating voltage, three-dimensional lithium ion transport channels, and excellent electrochemical stability of LNMO. Meanwhile, Mg-Cr co-doping enhances the ionic/electronic conductivity of LNMO and inhibits the dissolution of Mn elements. The results demonstrate that the Mg-Cr co-doped LNMO coating modification reduces the degree of $\text{Li}^+/\text{Ni}^{2+}$ cation mixing in the NCM811 cathode material. The modified cathode material exhibits outstanding performance in the voltage range of 2.7–4.5 V. It delivers an initial discharge specific capacity of $212.74\text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ at 0.1C ($1\text{C}=200\text{ mA}\cdot\text{g}^{-1}$), a discharge specific capacity of $182.32\text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ at a high rate of 5C, and a capacity retention rate of 77.09% after 100 cycles at 1C. Its electrochemical

收稿日期: 2025-08-01; 收到修改稿日期: 2025-09-29; 网上出版日期: xxxx-xx-xx

基金项目: 青海省科技国际合作专项(2022-HZ-811)

Science and Technology International Cooperation Project of Qinghai Province (2022-HZ-811)

作者简介: 刘博宇(2001-), 男, 硕士研究生. E-mail: lby1755825225@163.com

LIU Boyu (2001-), male, Master candidate. E-mail: lby1755825225@163.com

通信作者: 望红玉, 教授. E-mail: HYuWang26@163.com

WANG Hongyu, professor. E-mail: HYuWang26@163.com

performance is significantly superior to that of the unmodified and stepwise-coated samples. This strategy improves the stability and electrochemical performance of NCM811 by suppressing interfacial side reactions and reducing charge transfer resistance, thereby providing an effective approach for the optimization of high-voltage and high-nickel cathodes.

Key words: NCM811; LNMO coating; Mg-Cr co-doping; synchronous lithiation

高镍层状正极材料 NCM811 具有理论比容量高 ($>200 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$) 的优势^[1], 然而其在高电压充放电过程中面临多重挑战, 如: 在充放电过程中反复的氧化还原反应易引发晶格畸变, 导致层状结构向尖晶石或岩盐相不可逆转变; 材料表面与电解液直接接触会诱发界面副反应, 增加电荷转移电阻, 最终导致容量快速衰减和倍率性能恶化^[2-3]。因此, 开发有效的改性策略以提升 NCM811 的结构稳定性至关重要。

在各种改性策略中, 表面包覆法可以直接隔绝正极材料和电解液之间的接触, 从而减缓材料的结构退化和界面副反应而受到广泛关注^[4]。但是传统包覆层材料(如金属氧化物包覆层)具有电化学惰性, 可能抑制正极材料容量和锂离子传输^[5], 并且传统包覆层对高压下的改性效果比较有限。因此, 众多研究者开始探索能在高电压下保持稳定电化学性能的包覆层材料。其中, 尖晶石型 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ (LNMO) 因具有高电压平台 ($\sim 4.7 \text{ V}$)、良好的锂离子导电性和化学稳定性, 用作包覆材料可隔绝正极与电解液, 抑制界面副反应, 同时提供三维锂离子扩散通道^[6-7]。Xia 等^[8]采用一种简单的方法制备了 LNMO 包覆的层状高镍材料 $\text{LiNi}_{0.9}\text{Co}_{0.1}\text{O}_2$ 。改性后的复合材料表现出优异的电化学性能。这是因为 $\text{LiNi}_{0.9}\text{Co}_{0.1}\text{O}_2$ 可以提供高放电比容量, 而 LNMO 包覆层不仅可以有效稳定 $\text{LiNi}_{0.9}\text{Co}_{0.1}\text{O}_2$ 的层状结构、防止相变, 还可以改善 Li^+ 传输能力和热稳定性。Dong 等^[9]集成了 Li_2MnO_3 和 LNMO 两种材料作为包覆层制备了 NCM811@LMNCO 正极材料。制备的电池在 5C, 2.7~4.6 V 的电压范围内, 初始放电比容量为 $150.0 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ 。500 圈循环后容量保持率为 83.4%, 显著优于 NCM811 的 75.6%。

然而, 相比于三元正极材料, LNMO 的体相离子电导率较低^[10]。此外, LNMO 存在 Jahn-Teller 效应, 会导致 Mn 离子溶解于电解液中, 也会造成电化学性能退化^[11]。采用元素掺杂策略来稳定其晶格结构、抑制过渡金属溶解, 提高 LNMO 的电化学性能是一种常用的策略。 Mg^{2+} 的离子半径与 Ni^{2+} 接近, 可占据晶格位点、抑制体积膨胀^[12]。 Cr^{3+} 能稳定 Ni

的氧化价态, 降低 $\text{Li}^+/\text{Ni}^{2+}$ 阳离子混排^[13]。因此, 二者共掺杂有望通过协同作用进一步优化材料的电化学性能。

制备工艺对改性效果也起着重要作用。传统分步包覆的策略需先制备纯相 NCM811, 再通过二次煅烧形成包覆层, 导致包覆层与基体界面因两者性能的差异而不利于界面相容性, 使锂离子界面传输受阻^[14]。同步锂化策略将 NCM811 前驱体、包覆原料与锂源同步混合煅烧, 可在锂化过程中同步完成基体成形、包覆层生长与元素掺杂, 有望强化界面结合并提高锂离子界面传输性能。然而, 关于同步锂化与分步包覆的对比, 以及 Mg-Cr 共掺杂 LNMO 前后性能差异的系统研究仍有待深入。

本研究采用水热法和简单的煅烧工艺, 通过同步锂化的方式在 NCM811 表面包覆了 Mg-Cr 共掺杂的 LNMO 包覆层。此外, 本研究对比了未改性的 LNMO 与 Mg-Cr 共掺杂 LNMO 包覆层, 以及分步包覆和同步锂化对 NCM811 电化学性能的影响。通过表征材料的晶体结构、微观形貌及元素价态, 并结合充放电测试、倍率性能测试、循环性能测试等电化学分析方法, 探究 Mg-Cr 共掺杂 LNMO 包覆层与同步锂化工艺的协同改性机制, 为高电压下 NCM811 正极材料的结构稳定性与电化学性能优化提供实验依据与技术参考。

1 实验方法

1.1 材料制备

1.1.1 纯相 NCM811

将 $\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.1}(\text{OH})_2$ 前驱体(宁波容百新能源科技股份有限公司)与 $\text{LiOH}\cdot\text{H}_2\text{O}$ (过量 5%) 充分研磨, 置于瓷舟中, 在 500°C O_2 气氛管式炉中煅烧 5 h。取出后进行研磨, 在 810°C 二次煅烧 10 h, 自然冷却后得到纯相样品。

1.1.2 同步锂化制备 NCM811-LNMO 与 NCM811-LNMO-Mg-Cr

NCM811-LNMO: 将 2.0 g $\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.1}(\text{OH})_2$ 前驱体、0.05 g $\text{Ni}(\text{CH}_3\text{COO})_2\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (上海山浦化工有限公司)、0.1 g $\text{Mn}(\text{CH}_3\text{COO})_2\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (上海山浦

化工有限公司)溶于 20 mL 去离子水与 10 mL 乙二醇(国药集团化学试剂有限公司)混合液, 搅拌形成均匀过渡金属溶液。然后将一定量的 NH₄HCO₃(天津欧博凯化工有限公司)作为沉淀剂溶解在 30 mL 去离子水中。过渡金属阳离子与碳酸根阴离子的摩尔比为 1 : 5。通过注射器以 6 mL·min⁻¹ 的速率将 NH₄HCO₃ 溶液注入过渡金属溶液中, 然后连续搅拌反应 30 min。将溶液转移至 100 mL 高压釜, 在 180 °C 反应 24 h, 离心洗涤后 80 °C 烘干得到复合前驱体。前驱体与 LiOH·H₂O(过量 5%)研磨后, 按 1.1.1 节煅烧程序制备样品。

NCM811-LNMO-Mg-Cr: 在上述过渡金属溶液中额外加入 0.002 g Mg(NO₃)₂·6H₂O(国药集团化学试剂有限公司)和 0.003 g Cr(NO₃)₃·9H₂O(国药集团化学试剂有限公司), 其余步骤同 NCM811-LNMO。

1.1.3 分步包覆制备 NCM811-LNMO-1 与 NCM811-LNMO-Mg-Cr-1

NCM811-LNMO-1: 采用 NCM811 替换 Ni_{0.8}Co_{0.1}Mn_{0.1}(OH)₂ 前驱体, 加入混合溶液中, 其余步骤同 1.1.2 节。NCM811-LNMO-Mg-Cr-1: 按照 1.1.2 步骤合成含 Mg、Cr 的混合溶液, 其余步骤同 NCM811-LNMO-1。

1.2 材料表征、电池组装和电化学测试

采用 X 射线衍射(X-ray diffraction, XRD, D-max2500PC, 3(°)/min)表征晶体结构; 采用扫描电子显微镜(Scanning electron microscopy, SEM, SU8010, 2kV)和透射电子显微镜(Transmission electron microscopy, TEM, JEM-2100F)分析表面与晶格特征; 采用 X 射线光电子能谱(X-ray photoelectron spectroscopy, XPS, ESCALABX)测定表面元素组成。

活性物质/Super-P/PVDF (质量比为 8 : 1 : 1)分散于 NMP 制成浆料, 然后将浆料按照 2.0~2.5 mg cm⁻² 的负载量均匀涂布在铝箔上, 真空干燥 12 h 后切为 ϕ 14 mm 的正极电极片。以锂片为负极, Celgard-2400 为隔膜, 1 mol·L⁻¹ LiPF₆ 的碳酸乙烯酯/碳酸二乙酯/碳酸甲乙酯(体积比为 1 : 1 : 1)溶液为电解液。在氩气手套箱(水和氧 $\leq$ 0.01 mL·m⁻³)中组装 CR2032 半电池。使用 LAND 电池测试系统(CT-3002A)对材料的首次充放电容量、循环稳定性和倍率性能进行测试, 并使用电化学工作站(CHI 660E)测试电化学阻抗(electrochemical impedance spectroscopy, EIS)谱图, 频率范围为 10⁻²~10⁵ Hz。

2 结果与讨论

2.1 物相分析

图 1 为同步锂化与分步包覆工艺流程图, 同步锂化将前驱体、包覆原料、掺杂剂与锂源同步混合后经一次煅烧完成制备, 分步包覆先制纯相 NCM811 再经二次煅烧形成包覆层。同步锂化可强化基体与包覆层界面的结合, 减轻晶体结构差异带来的兼容性问题, 减少高电压下的锂离子传输阻碍, 分步包覆工艺较为传统可控, 但因二次煅烧加剧二者晶体结构差异, 在高电压下更易引发界面兼容性问题, 阻碍锂离子传输。NCM811、NCM811-LNMO 和 NCM811-LNMO-Mg-Cr(图 2), NCM811-LNMO-1 和 NCM811-LNMO-Mg-Cr-1(图 S1)的 XRD 图谱均对应 R $\bar{3}$ m 空间群的 α -NaFeO₂ 层状结构(PDF#85-1979), 且衍射峰型窄而尖锐, 表明合成的材料具有较高的结晶度。样品在(006)/(012)和(108)/(110)均有明显的交叉峰, 证明其具有良好的有序层状结构^[15]。(003)和(104)晶面的衍射峰强度比($I_{(003)}/I_{(104)}$)可用于表征 NCM811 中 Li⁺/Ni²⁺混排程度。其中, (003)晶面衍射峰对应层状结构中 Li⁺层与过渡金属层的有序堆叠, 而(104)晶面衍射峰强度与阳离子的无序占据位点相关。比值越高, 表明 Li⁺与 Ni²⁺的错位占据越少, 层状结构有序性越好, 混排程度越低。NCM811、NCM811-LNMO 和 NCM811-LNMO-Mg-Cr 的 $I_{(003)}/I_{(104)}$ 分别为 1.158、1.182 和 1.212, 而 NCM811-LNMO-1 和 NCM811-LNMO-Mg-Cr-1 的 $I_{(003)}/I_{(104)}$ 分别为 1.171 和 1.195。结果表明, 同步锂化样品的阳离子混排程度低于分步包覆样品, 这是因为同步锂化可促进 Li⁺与过渡金属离子协同扩散^[16]。而 Mg-Cr 共掺杂进一步降低了混排, 二者协同作用使同步锂化的共掺杂样品的结构有序性最优。

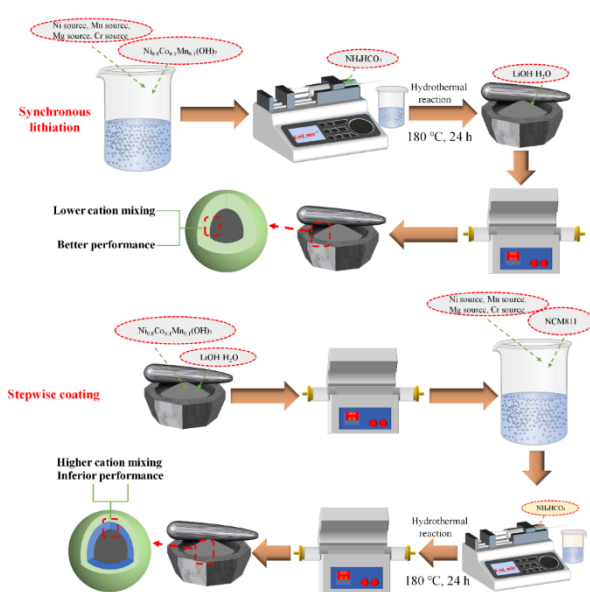


图1 同步锂化与分步包覆工艺流程图

Fig. 1 Process flow diagram of synchronous lithiation and stepwise coating

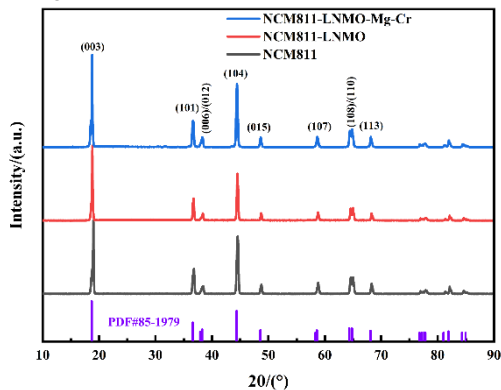


图2 NCM811、NCM811-LNMO 和 NCM811-LNMO-Mg-Cr 的 XRD 图谱

Fig. 2 XRD patterns of NCM811, NCM811-LNMO, and NCM811-LNMO-Mg-Cr

2.2 晶体结构分析

NCM811、NCM811-LNMO 和 NCM811-LNMO-Mg-Cr(图 3), NCM811-LNMO-1 和 NCM811-LNMO-Mg-Cr-1(图 S2)的 SEM 照片中, 所有样品均为球形二次颗粒, 由一次颗粒紧密堆积而成, 表明表面包覆和制备方式并未改变 NCM811 的整体形貌。高倍 SEM 照片中, 纯相 NCM811(图 3(b))表面较光滑, 包覆 LNMO 后样品表面更加粗糙。同步锂化样品和分步包覆样品的表面粗糙程度相当, 且无明显团聚。图 3(g)和图 S2(e)分别为 NCM811-LNMO-Mg-Cr 和 NCM811-LNMO-Mg-Cr-1 的 Ni、Co、Mn、O、Mg 和 Cr 元素 EDS 分布图, 各种元素在检测样品中分布均匀。图 4 为 NCM811-LNMO 和 NCM811-LNMO-Mg-Cr 的 TEM 和 HRTEM 照片, 两种样品表面均观察到~10 nm 厚的包覆层。0.250 和 0.257 nm 的晶格

条纹对应 LNMO 的(311)晶面, 0.475 nm 的晶格条纹对应 NCM811 的(003)晶面。值得注意的是, NCM811-LNMO-Mg-Cr 样品包覆层的层间距较 NCM811-LNMO 有所增大。这可能是由于 Mg 和 Cr 在 LNMO 体相中共同掺杂所致, 扩大的层间距为锂离子提供了更宽的传输通道, 从而降低了扩散阻力。

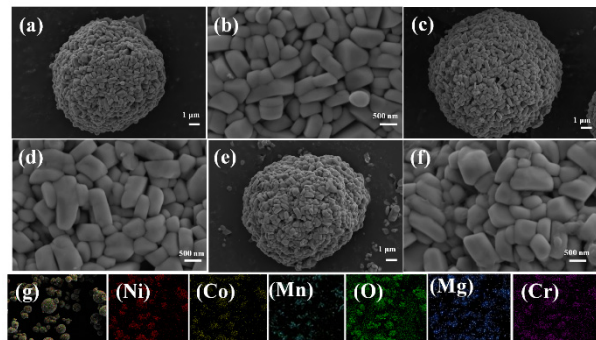


图3 (a, b) NCM811、(c, d) NCM811-LNMO 和(e, f) NCM811-LNMO-Mg-Cr 的 SEM 照片; (g) NCM811-LNMO-Mg-Cr 的 EDS 元素分布图

Fig. 3 SEM images of (a, b) NCM811, (c, d) NCM811-LNMO and (e, f) NCM811-LNMO-Mg-Cr; (g) EDS elemental distribution mappings of NCM811-LNMO-Mg-Cr

采用 XPS 分析不同样品表面的元素价态。图 5(a~c) 分别为 NCM811、NCM811-LNMO 和 NCM811-LNMO-Mg-Cr 的 $\text{Ni}2\text{p}$ XPS 谱图。其中, $\text{Ni}2\text{p}_{3/2}$ 结合能峰位于 855.5 eV, $\text{Ni}2\text{p}_{1/2}$ 结合能峰位于 872.4 eV^[17], 另有两个卫星峰。通过拟合 $\text{Ni}2\text{p}_{3/2}$ 峰, 得到 Ni^{2+} 与 Ni^{3+} 的比例。如图 5(d)所示, NCM811、NCM811-LNMO 和 NCM811-LNMO-Mg-Cr 样品的 Ni^{3+} 占比分别为 40%、47%和 54%, 可见, LNMO-Mg-Cr 改性的 NCM811 具有最高的 Ni^{3+} 含量。这有助于降低阳离子混排^[18], 与 XRD 测试结果相符。此外, 如图 5(e, f)所示, 575.5 eV 处为 $\text{Cr}^{3+}2\text{p}$ 结合能峰^[19], 1303.6 eV 处为 $\text{Mg}1\text{s}$ 结合能峰^[20]。这进一步表明 NCM811-LNMO-Mg-Cr 材料表面存在 Mg 元素和 Cr 元素。

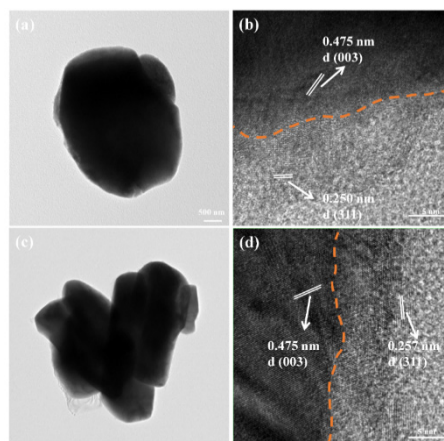


图 4 (a, b) NCM811-LNMO 和(c, d) NCM811-LNMO-Mg-Cr 的(a, c)TEM 和(b, d) HRTEM 照片

Fig. 4 (a, c) TEM and (b, d) HRTEM images of (a, b) NCM811-LNMO and (c, d) NCM811-LNMO-Mg-Cr

2.3 电化学性能测试

以相关材料为正电极, 制备锂离子电池器件以评估材料的电化学性能。图 6(a)为 NCM811、NCM811-LNMO 和 NCM811-LNMO-Mg-Cr 电池在 2.7~4.5 V 电压范围、0.1C 电流密度($1C=200\text{ mA}\cdot\text{g}^{-1}$)下的首圈充放电曲线。图 S3(a)为 NCM811-LNMO-1 和 NCM811-LNMO-Mg-Cr-1 电池在相同测试条件下的首圈充放电曲线。所有样品均呈现 NCM 材料典型的充放电平台, 对应 Li^+ 嵌入/脱嵌的相变过程^[21]。同步锂化的 NCM811、NCM811-LNMO 和 NCM811-LNMO-Mg-Cr 电池的放电比容量分别为 206.44、208.96 和 212.74 $\text{mAh}\cdot\text{g}^{-1}$, 分步锂化的 NCM811-LNMO-1 和 NCM811-LNMO-Mg-Cr-1 电池的放电比容量为 204.51 和 208.05 $\text{mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ 。其中,

NCM811-LNMO-Mg-Cr 电池的放电比容量最高, 这是因为同步锂化的包覆均匀, 减少了容量损失, 并且引入 Mg 和 Cr 进一步提高了电极的充放电效率。

图 6(b)为 NCM811、NCM811-LNMO 和 NCM811-LNMO-Mg-Cr 电池在 0.2C、0.5C、1C、2C 和 5C 下的倍率性能, 图 S3(b)为 NCM811-LNMO-1 和 NCM811-LNMO-Mg-Cr-1 电池的倍率性能。随电流密度增大, 所有样品比容量下降。在 5C 高倍率下, NCM811-LNMO-Mg-Cr 电池的放电比容量 ($182.32\text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$)大于 NCM811($159.12\text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$)、NCM811-LNMO($169.21\text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$)、NCM811-LNMO-1($175.31\text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$)和 NCM811-LNMO-Mg-Cr-1 电池 ($162.51\text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$)。回到 0.2C 倍率时, NCM811-LNMO-Mg-Cr 电池的放电比容量能恢复至接近初始比容量, 表明正极材料具有较好的结构稳定性, 基本保持了结构完整。这得益于均匀的包覆层构建了高效的 Li^+ 传输通道, Mg-Cr 共掺杂抑制了晶格畸变, 减弱了高倍率下的极化。

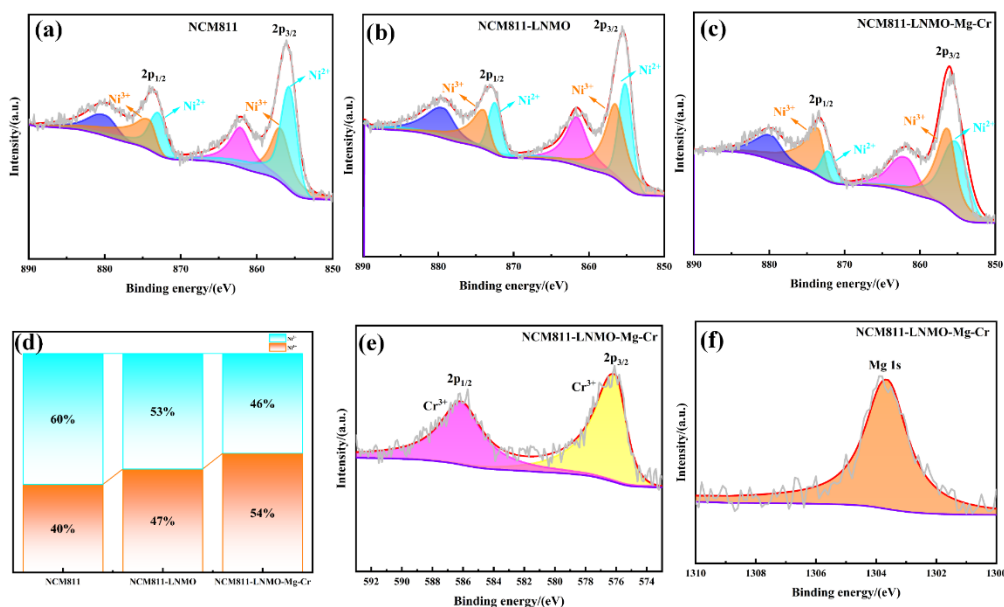


图 5 (a) NCM811; (b) NCM811-LNMO 和(c) NCM811-LNMO-Mg-Cr 的(a~c) Ni2p XPS 谱图和(d) $\text{Ni}^{2+}/\text{Ni}^{3+}$ 占比; (e) NCM811-LNMO-Mg-Cr 的 Cr2p 和(f) Mg1s XPS 图谱

Fig. 5 (a-c) Ni2p XPS spectra and (d) $\text{Ni}^{2+}/\text{Ni}^{3+}$ ratios of (a) NCM811, (b) NCM811-LNMO and (c) NCM811-LNMO-Mg-Cr; (e) Cr2p and (f) Mg1s XPS spectra of NCM811-LNMO-Mg-Cr

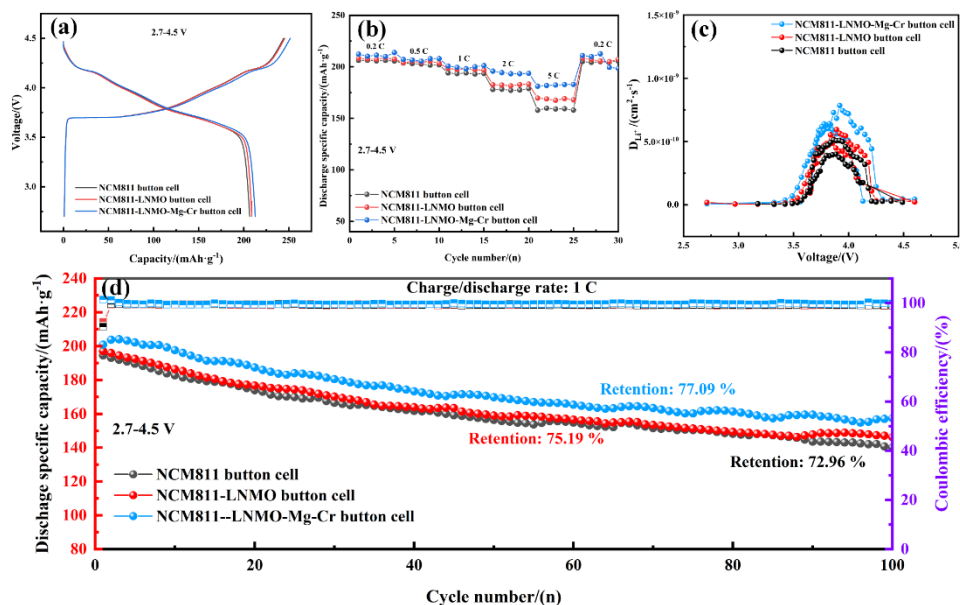


图 6 NCM811、NCM811-LNMO 和 NCM811-LNMO-Mg-Cr 电池的电化学性能

Fig. 6 Electrochemical performances of NCM811, NCM811-LNMO, and NCM811-LNMO-Mg-Cr cells

(a) Charge-discharge curves; (b) Rate capability; (c) Lithium ion diffusion coefficient; (d) Cycling performance; Colorful figures are available on website

采用 GITT 法测试, 并通过公式 1 计算 NCM811、NCM811-LNMO 和 NCM811-LNMO-Mg-Cr(图 6(c)), NCM811-LNMO-1 和 NCM811-LNMO-Mg-Cr-1(图 S3(c))电池的锂离子扩散系数^[22]。

$$D^{GITT} = \frac{4}{\pi\tau} \left(\frac{m_B V_M}{M_B S} \right)^2 \left(\frac{\Delta E_s}{\Delta E_t} \right)^2 \quad (1)$$

其中, m_B (g) 为活性物质质量, V_M (cm³·mol⁻¹) 为摩尔体积, M_B (g·mol⁻¹) 为分子量, S (cm²) 为电极面积, τ (s) 为单个电流脉冲的长度, ΔE_s 为经过 30 min 的弛豫周期后测得的稳态电压差, ΔE_t 为施加电流脉冲后发生的暂态电压差。如图所示, 在首次充放电循环中, NCM811-LNMO-Mg-Cr 电池的 Li⁺ 扩散系数 (7.84×10^{-10} cm²·s⁻¹) 显著高于 NCM811 (5.07×10^{-10} cm²·s⁻¹) 和 NCM811-LNMO (5.94×10^{-10} cm²·s⁻¹) 电池, 也高于分步包覆的样品制备的电池。这些结果证实, LNMO-Mg-Cr 复合包覆层通过 LNMO 自身的三维 Li⁺ 传输通道提供基础路径, Mg-Cr 共掺扩大晶格间距并提升界面的锂离子传输, 协同减少 Li⁺ 迁移的空间位阻与缺陷阻碍, 从而减小扩散能垒, 提升了锂离子传输动力学。

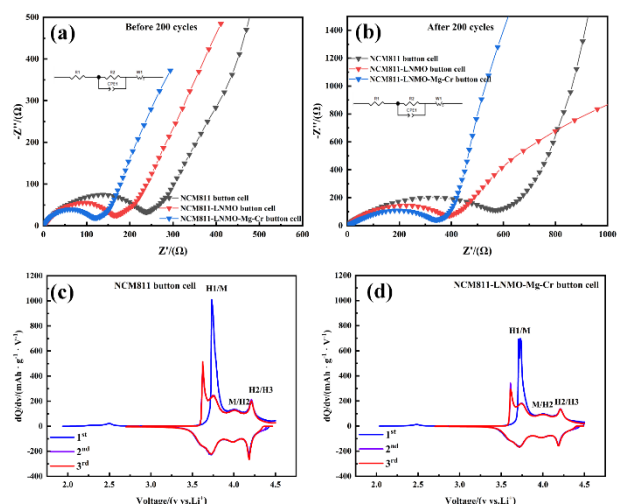


图 7 100 圈循环(a)前(b)后 NCM811、NCM811-LNMO 和 NCM811-LNMO-Mg-Cr 电池的 EIS 谱图; (c) NCM811 和 (d) NCM811-LNMO-Mg-Cr 电池的 dQ/dV 曲线

Fig. 7 EIS spectra of NCM811, NCM811-LNMO, and NCM811-LNMO-Mg-Cr cells (a) before and (b) after 100 cycling; dQ/dV curves of (c) NCM811 and (d) NCM811-LNMO-Mg-Cr cells

Colorful figures are available on website

图 6(d) 是 NCM811、NCM811-LNMO 和 NCM811-LNMO-Mg-Cr 电池在 1C 下 100 圈的循环性能, 图 S3(d) 是 NCM811-LNMO-1 和 NCM811-LNMO-Mg-Cr-1 电池的循环性能。在 2.7~4.5 V 循环 100 圈后, NCM811、NCM811-LNMO、NCM811-LNMO-Mg-Cr、NCM811-LNMO-1 和 NCM811-LNMO-Mg-Cr-1 电池的容量保持率分别为 72.96%

(140.73 mAh·g⁻¹)、75.19% (147.12 mAh·g⁻¹)、77.09% (157.01 mAh·g⁻¹)、70.61% (137.46 mAh·g⁻¹) 和 76.86% (150.88 mAh·g⁻¹)。Xia 等^[8]采用 LNMO 包覆 LiNi_{0.9}Co_{0.1}O₂, 制备的电池在 0.5C 下比容量仅为 195.5 mAh·g⁻¹, 低于本研究的 206.62 mAh·g⁻¹, Dong 等^[9]制备了 NCM811@LMNCO 材料, 得到的电池在 5C 下比容量仅为 150.0 mAh·g⁻¹, 而本研究在相同条件下的比容量达到 182.32 mAh·g⁻¹。与文献相比, 本研究通过改性有效提升了材料的电化学性能。这是因为 LNMO-Mg-Cr 包覆层相比于 LNMO, 进一步抑制了 NCM811 的体积膨胀, 减缓了结构退化, 同时均匀的包覆层隔绝了正极和电解液的接触, 提升了材料的循环性能。

NCM811、NCM811-LNMO 和 NCM811-LNMO-Mg-Cr 电池在 2.7~4.5 V 范围内 100 圈循环前后的 EIS 谱图见图 7(a, b)。在高频区, 曲线呈现的半圆形对应正极材料/电解液固液界面的电荷转移电阻 (R_{ct}), 其中半圆在 x 轴上的截距为 R_{ct} 的数值。在低频区曲线为直线, 其斜率代表 Warburg 阻抗 (W_o)。图中的等效电路图用于拟合阻抗数据^[23]。循环前, NCM811-LNMO-Mg-Cr 电池的 R_{ct} (118.25 Ω) 低于 NCM811-LNMO (160.32 Ω) 和 NCM811 电池 (238.52 Ω)。循环 100 圈后, NCM811-LNMO-Mg-Cr 电池的 R_{ct} 增至 345.46 Ω , 依旧低于另外两个样品 (400.26 和 588.15 Ω), 表明共掺杂与同步锂化可以协同抑制界面阻抗增长。NCM811 和 NCM811-LNMO-Mg-Cr 电池前三个循环的 dQ/dV 曲线 (图 7(c, d)) 均有三对主要氧化还原峰。其中, 3.5~3.7 V 的氧化峰对应 H1→M 相变, 3.9~4.0 V 的氧化峰对应 M→H2 相变, 4.1~4.3 V 的氧化峰对应 H2→H3 相变。曲线中对应的三对氧化还原峰, 其各自的氧化峰与还原峰之间的电压差分别记为 ΔV_1 、 ΔV_2 、 ΔV_3 , 该电压差可表征循环过程中电极材料的极化程度, 差值越大说明极化越严重。NCM811-LNMO-Mg-Cr 电池的电压差 ($\Delta V_1=0.012$ V, $\Delta V_2=0.016$ V, $\Delta V_3=0.016$ V) 相对于 NCM811 电池更小 ($\Delta V_1=0.015$ V, $\Delta V_2=0.016$ V, $\Delta V_3=0.017$ V), 峰面积衰减更慢, 并且在充放电过程中代表 H2→H3 相变的峰逐渐减弱, 证实其相变可逆性更好, 因此电池具有更好的循环稳定性^[24]。

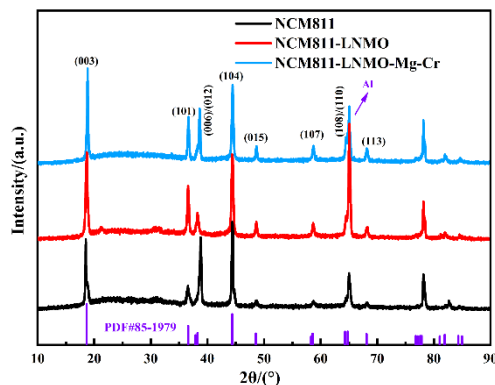


图 8 100 圈循环后 NCM811、NCM811-LNMO 和 NCM811-LNMO-Mg-Cr 的 XRD 谱图

Fig. 8 XRD patterns of NCM811, NCM811-LNMO, and NCM811-LNMO-Mg-Cr after 100 cycling

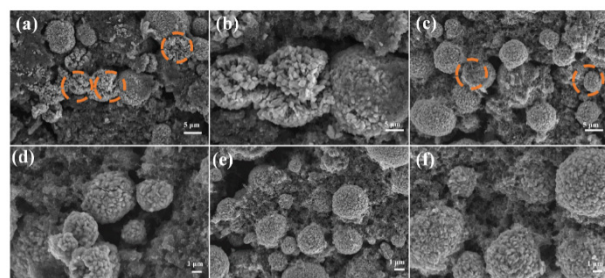


图 9 (a, b) NCM811, (c, d) NCM811-LNMO, (e, f) NCM811-LNMO-Mg-Cr 100 圈循环后的 SEM 照片

Fig. 9 SEM images of (a, b) NCM811, (c, d) NCM811-LNMO and (e, f) NCM811-LNMO-Mg-Cr after 100 cycling

为了说明样品在循环后的失效机理, 从 100 圈循环后的扣式电池中取出 NCM811、NCM811-LNMO 和 NCM811-LNMO-Mg-Cr 电极, 进行 XRD 分析 (图 8)。循环后样品的结晶度均有一定程度的降低, 并且 NCM811、NCM811-LNMO 和 NCM811-LNMO-Mg-Cr 的 $I(003)/I(104)$ 分别降低至 0.915、1.012 和 1.115。NCM811-LNMO-Mg-Cr 的阳离子混排仍低于 NCM811-LNMO 和 NCM811 样品。图 9 为循环 100 圈后 NCM811 (图 9(a, b))、NCM811-LNMO (图 9(c, d)) 和 NCM811-LNMO-Mg-Cr (图 9(e, f)) 电极片的 SEM 照片。其中, 未剥离活性材料, 可见材料颗粒与黏结剂的整体形貌。循环后三个样品的颗粒均出现了裂纹。与 NCM811 和 NCM811-LNMO 相比, NCM811-LNMO-Mg-Cr 样品表面裂纹最少, 说明 LNMO-Mg-Cr 包覆层有效提升了材料的结构稳定性。

3 结论

本研究分别采用同步锂化与分步包覆工艺制备了具有 Mg-Cr 共掺杂 LNMO 包覆层的 NCM811 复

合材料, 并对比了电化学性能。同步锂化制备的样品具有更均匀的 LNMO 包覆层, 而 Mg-Cr 共掺杂改性的 LNMO 包覆层可以显著提高材料表面的 Ni³⁺ 比例, 减少 Li⁺/Ni²⁺ 混排。NCM811-LNMO-Mg-Cr 电池的综合性能最优, 在 2.7~4.5 V, 0.1C 倍率下首次放电比容量达到 212.74 mAh·g⁻¹, 5C 倍率下的放电比容量为 182.32 mAh·g⁻¹, 1C 循环 100 圈后容量保持率达到 77.09%, 显著优于分步包覆样品及未掺杂样品。动力学分析表明, 同步锂化和 Mg-Cr 共掺杂可以有效降低电池的电荷转移电阻, 提升材料的相变可逆性, 抑制结构退化与界面副反应, 是电化学性能提升的核心原因。综上, 同步锂化结合 Mg-Cr 共掺杂的 LNMO 策略可有效优化 NCM811 的结构稳定性与界面性能, 为高电压高镍正极材料的发展提供了重要参考。

补充材料

本文相关补充材料可登陆 <https://doi.org/10.15541/jim20250320> 查看。

参考文献:

- [1] 刘博宇, 庞青, 王腾飞, 等. 高镍三元正极材料 LiNi_{0.8}Co_{0.1}Mn_{0.1}O₂ 在高压下的研究进展. 储能科学与技术, 2024, **13**(11): 3784.
- [2] KIM J, LEE H, CHA H, *et al.* Prospect and reality of Ni-rich cathode for commercialization. *Advanced Energy Materials*, 2018, **8**(6): 1702028.
- [3] LI W, LIU X, XIE Q, *et al.* Long-term cyclability of NCM-811 at high voltages in lithium-ion batteries: an in-depth diagnostic study. *Chemistry of Materials*, 2020, **32**(18): 7796.
- [4] ZHANG Y, WANG Z, ZHONG Y, *et al.* Coating for improving electrochemical performance of NCM523 cathode for lithium-ion batteries. *Ionics*, 2021, **27**(1): 13.
- [5] WU Y, LI M, WAHYUDI W, *et al.* Performance and stability improvement of layered NCM lithium-ion batteries at high voltage by a microporous Al₂O₃ sol-gel coating. *ACS Omega*, 2019, **4**(9): 13972.
- [6] 刘博宇, 王腾飞, 庞青, 等. Mg-Cr 共掺 LiNi_{0.5}Mn_{1.5}O₄ 正极材料的制备及电化学性能. 储能科学与技术, 2025, **14**(3): 1097.
- [7] PEI Z, WANG J, WANG H, *et al.* Morphological evolution and surface orientation effects of nickel manganese oxide in the preparation of LNMO cathode material. *Electrochimica Acta*, 2025, **509**: 145330.
- [8] XIA Y, REN X, XIAO Z, *et al.* Spinel LiNi_{0.5}Mn_{1.5}O₄ shell enables Ni-rich layered oxide cathode with improved cycling stability and rate capability for high-energy lithium-ion batteries. *Electrochimica Acta*, 2022, **418**: 140352.
- [9] DONG H, WANG H, QI J, *et al.* Single-crystal materials regenerated and modified by spent NCM523 as a high-voltage stable cycling cathode material. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 2022, **10**(35): 11587.
- [10] FU T, LU D, YAO Z, *et al.* Advances in modification methods and the future prospects of high-voltage spinel LiNi_{0.5}Mn_{1.5}O₄—a review. *Journal of Materials Chemistry A*, 2023, **11**(26): 13889.
- [11] YI T, MEI J, ZHU Y. Key strategies for enhancing the cycling stability and rate capacity of LiNi_{0.5}Mn_{1.5}O₄ as high-voltage cathode materials for high power lithium-ion batteries. *Journal of Power Sources*, 2016, **3**(16): 85.
- [12] LIANG G, WU Z, DIDIER C, *et al.* A long cycle-life high-voltage spinel lithium-ion battery electrode achieved by site-selective doping. *Angewandte Chemie*, 2020, **132**(26): 10681.
- [13] GONG J, YAN S, LANG Y, *et al.* Effect of Cr³⁺ doping on morphology evolution and electrochemical performance of LiNi_{0.5}Mn_{1.5}O₄ material for Li-ion battery. *Journal of Alloys and Compounds*, 2021, **859**: 157885.
- [14] JULIEN C M, MAUGER A. NCA, NCM811, and the route to Ni-rich lithium-ion batteries. *Energies*, 2020, **13**(23): 6363.
- [15] ZHANG M, LV M, ZHANG D, *et al.* Enhanced electrochemical properties of NCM811 cathode material due to synergistic modification with Sm as doping and coating agent. *Journal of Alloys and Compounds*, 2022, **909**: 164712.
- [16] ZHANG J, LI Z, GAO R, *et al.* High rate capability and excellent thermal stability of Li⁺-conductive Li₂ZrO₃-coated LiNi_{1/3}Co_{1/3}Mn_{1/3}O₂ via a synchronous lithiation strategy. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2015, **119**(35): 20350.
- [17] RODRIGO N D, JAYAWARDANA C, LUCHT B L. Investigation of the electrode-electrolyte interphase in ester-based electrolytes in NCM523/graphite cells. *Journal of the Electrochemical Society*, 2022, **169**(3): 030519.
- [18] LIU W, LI X, XIONG D, *et al.* Significantly improving cycling performance of cathodes in lithium ion batteries: the effect of Al₂O₃ and LiAlO₂ coatings on LiNi_{0.6}Co_{0.2}Mn_{0.2}O₂. *Nano Energy*, 2018, **44**: 111.
- [19] CHLADIL L, KUNICKÝ D, KAZDA T, *et al.* In-situ XRD study of a Chromium doped LiNi_{0.5}Mn_{1.5}O₄ cathode for Li-ion battery. *Journal of Energy Storage*, 2021, **41**: 102907.
- [20] LIU M H, HUANG H T, LIN C M, *et al.* Mg gradient-doped LiNi_{0.5}Mn_{1.5}O₄ as the cathode material for Li-ion batteries. *Electrochimica Acta*, 2014, **120**: 133.
- [21] LIU J, ZOU Z, ZHANG S, *et al.* Structure, modification, and commercialization of high nickel ternary material (LiNi_{0.8}Co_{0.1}Mn_{0.1}O₂ and LiNi_{0.8}Co_{0.15}Al_{0.05}O₂) for lithium ion batteries. *Journal of Solid State Electrochemistry*, 2021, **25**(2): 387.
- [22] FAN X, LIU Y, OU X, *et al.* Unravelling the influence of quasi single-crystalline architecture on high-voltage and thermal stability of LiNi_{0.5}Co_{0.2}Mn_{0.3}O₂ cathode for lithium-ion batteries. *Chemical Engineering Journal*, 2020, **393**: 124709.
- [23] LIANG C, LIU L, JIA Z, *et al.* Synergy of Nyquist and Bode electrochemical impedance spectroscopy studies to particle size effect on the electrochemical properties of LiNi_{0.5}Co_{0.2}Mn_{0.3}O₂. *Electrochimica Acta*, 2015, **186**: 413.

[24] GONG M, WEI Y, ZHANG H, *et al.* High-entropy doped Ni-rich oxide cathodes with alleviated H2–H3 phase transition for Li-ion and all-solid-state Li batteries. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 2025, **13(28)**: 10831.

补充材料

Mg-Cr 共掺 LNMO 包覆 NCM811 正极材料的制备及电化学性能研究

刘博宇，王腾飞，庞青，李秀芬，望红玉
(青海大学机械工程学院，青海 西宁 810016)

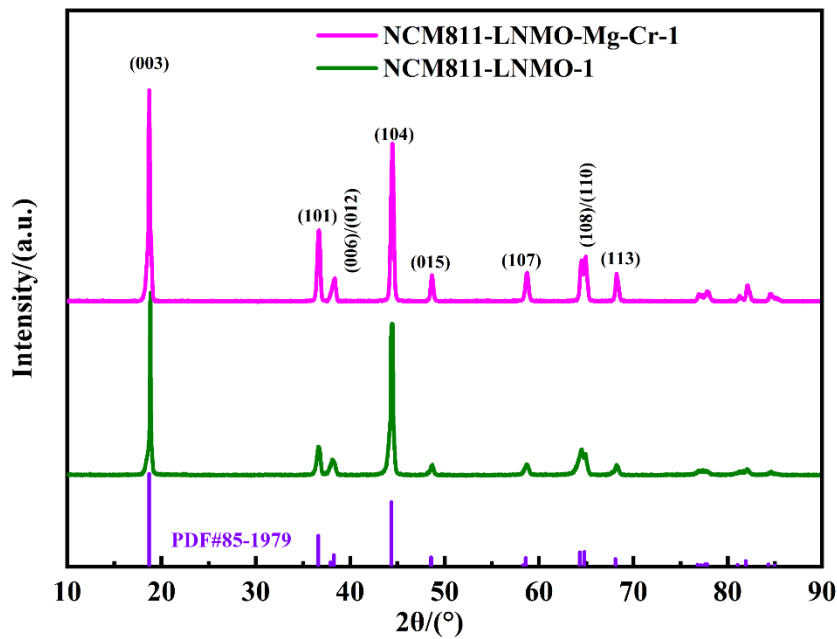


图 S1 NCM811-LNMO-1 和 NCM811-LNMO-Mg-Cr-1 的 XRD 谱图
Fig. S1 XRD patterns of NCM811-LNMO-1, and NCM811-LNMO-Mg-Cr-1

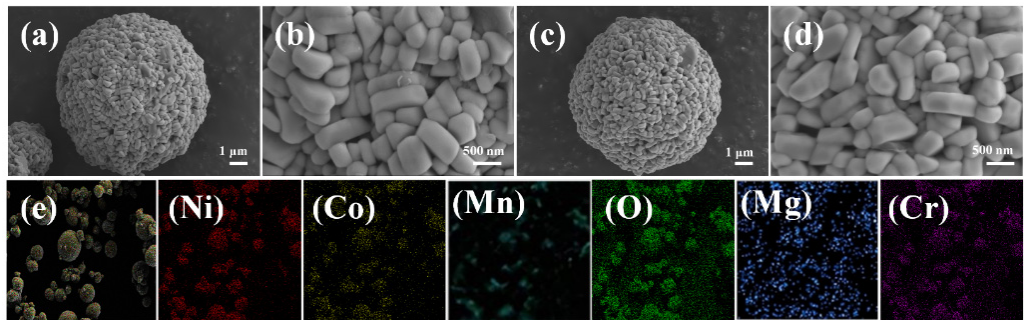


图 S2 (a, b) NCM811-LNMO-1 和(c, d)NCM811-LNMO-Mg-Cr-1 的 SEM 照片；(e) NCM811-LNMO-Mg-Cr-1 的 EDS 元素分布图

Fig. S2 SEM images of (a, b) NCM811-LNMO-1, (c, d) NCM811-LNMO-Mg-Cr-1; (e) EDS elemental distribution mappings of NCM811-LNMO-Mg-Cr-1

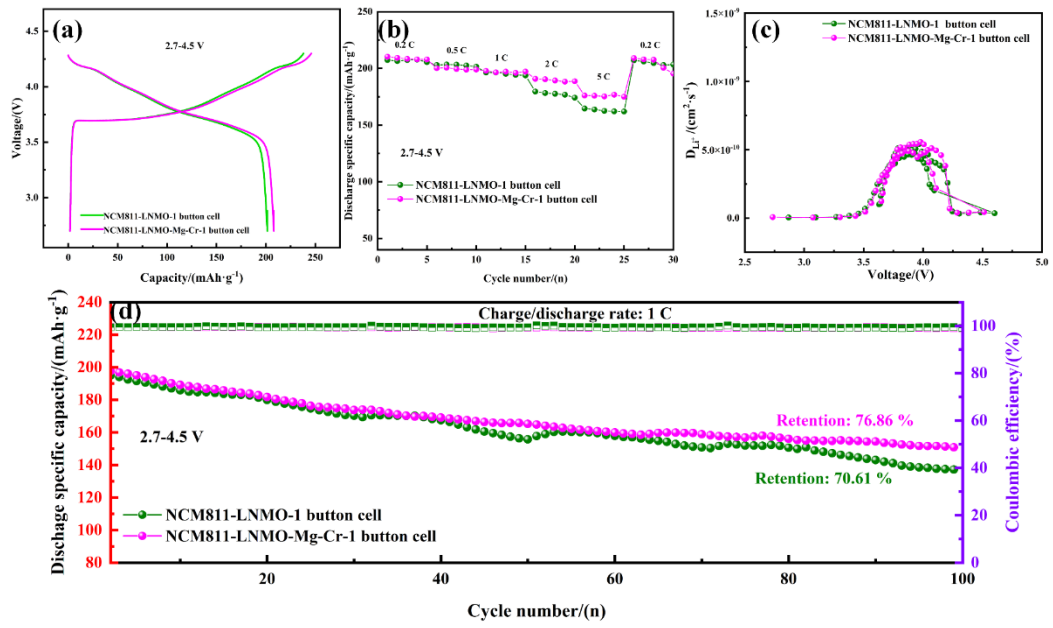


图 S3 NCM811-LNMO-1 和 NCM811-LNMO-Mg-Cr-1 电池的电化学性能

Fig. S3 Electrochemical performances of NCM811-LNMO-1, and NCM811-LNMO-Mg-Cr-1 batteries
(a) Charge-discharge curves; (b) Rate capability; (c) Lithium ion diffusion coefficient; (d) Cycling performance