

MgO/Y₂O₃ 复合包覆对 LiNi_{0.9}Mn_{0.1}O₂ 结构及性能的影响

杨紫程¹, 范广新^{1,2}, 袁振洛³, 刘宝忠³, 毛英杰¹

(1. 河南理工大学 材料科学与工程学院, 焦作 454003; 2. 河南福鑫能源环保有限公司, 焦作 454191; 3. 河南理工大学 化学化工学院, 焦作 454003)

摘要: LiNi_{0.9}Mn_{0.1}O₂(NM91)因高能量密度、良好的成本效益及环境友好性,被认为是极具应用前景的锂离子电池正极材料之一,然而,较差的倍率性能和循环性能阻碍了其进一步发展。本研究以 MgO 和 Y₂O₃ 为原料,采用高温固相法对 NM91 分别进行 MgO 单包覆及 MgO/Y₂O₃ 复合包覆,制得样品 NM91-M 和 NM91-MY,并对改性效果及机理进行研究。结果表明,包覆不改变材料晶型,但会提高其表面粗糙度,抑制材料在循环过程中晶格的收缩和膨胀,减缓电解液侵蚀,进而提升材料的综合性能。其中,复合包覆因引入 Y₂O₃,在清除 NM91 表面残锂的同时生成快离子导体 LiYO₂,显著降低材料界面阻抗并提升离子扩散能力,表现出最优的改性效果。复合包覆后,材料在 5C(1C=180 mAh·g⁻¹)下的放电比容量由 90.7 mAh·g⁻¹ 提高到 129.7 mAh·g⁻¹; 1C 下循环 150 周后的比容量保持率从 73.3%提高到 87.9%。即便在 4.5 V 高截止电压下循环 100 周(1C),NM91-MY 仍保持 85.8%的比容量保持率,远高于 NM91(70.5%)。此外,150 周循环后材料的热分解温度从 223.5 °C 提升至 230.5 °C。本研究表明, MgO/Y₂O₃ 复合包覆是提升 NM91 电化学性能与热稳定性的有效策略。

关键词: LiNi_{0.9}Mn_{0.1}O₂; MgO; Y₂O₃; 复合包覆改性; 电化学性能

中图分类号: O646

文献标志码: A

文章编号:

Effect of MgO/Y₂O₃ Composite Coating on the Structure and Properties of LiNi_{0.9}Mn_{0.1}O₂

YANG Zicheng¹, FAN Guangxin^{1,2}, YUAN Zhenluo³, LIU Baozhong³, MAO Yingjie¹

(1. School of Materials Science and Engineering, Henan Polytechnic University, Jiaozuo 454003, China; 2. Henan Fuxin Energy and Environmental Protection Co., Ltd, Jiaozuo 454191, China; 3. College of Chemistry and Chemical Engineering, Henan Polytechnic University, Jiaozuo 454003, China)

Abstract: LiNi_{0.9}Mn_{0.1}O₂ (NM91) is one of the most promising cathode materials for lithium-ion batteries owing to its high energy density, favorable cost-effectiveness, and environmental friendliness. However, its practical application is hindered by poor rate performance and cycling performance. In this study, MgO and Y₂O₃ were used as raw materials, and single MgO and MgO/Y₂O₃ composite were coated on NM91 *via* a high-temperature solid-state method, yielding the corresponding samples designated as NM91-M and NM91-MY. The effects of these coatings and their underlying mechanisms were systematically investigated. Research results indicate that surface coatings do not change the crystal form of NM91, but both can make the material's surface rougher, inhibit the lattice shrinkage and expansion of the material during the cycling process, and mitigate the erosion of electrolytes on the electrode surface, leading to overall performance enhancement. The composite coating, owing to the introduction of Y₂O₃, removes surface residual lithium while generating the fast ion conductor LiYO₂, thus drastically reducing the material's interfacial impedance, enhancing

收稿日期: 2025-10-29; 收到修改稿日期: 2026-01-22; 网上出版日期: xxxx-xx-xx

基金项目: 国家自然科学基金联合基金重点项目(U22A20120); 国家自然科学基金-青年科学基金项目 (52401274)

Joint Funds of the National Natural Science Foundation of China (U22A20120); Young Scientists Fund of the National Natural Science Foundation of China(52401274)

作者简介: 杨紫程(2000-), 男, 硕士研究生. E-mail: 3034991831@qq.com

YANG Zicheng(2000-), male, Master candidate. E-mail: 3034991831@qq.com

通信作者: 范广新, 副教授. E-mail: fangx@hpu.edu.cn

FAN Guangxin, associate professor. E-mail: fangx@hpu.edu.cn

its ionic diffusion capability, and showing the best modification effect. After composite coating, the discharge specific capacity of the material at 5C (1C=180 mAh·g⁻¹) increased from 90.7 mAh·g⁻¹ to 129.7 mAh·g⁻¹. After 150 cycles at 1C, the specific capacity retention rate of the material increased from 73.3% to 87.9%. Even at a high cut-off voltage of 4.5 V, after 100 cycles (1C), the composite-coated material still maintained a specific capacity retention rate of 85.8%, which was much higher than that of NM91 (70.5%). In addition, the thermal decomposition temperature of the material after 150 cycles increased from 223.5 °C to 230.5 °C. This study demonstrates that MgO/Y₂O₃ composite coating is an effective strategy to improve the electrochemical performance and thermal stability of NM91 materials.

Key words: LiNi_{0.9}Mn_{0.1}O₂; MgO; Y₂O₃; composite coating modification; electrochemical performance

随着移动终端对电池能量密度、成本及体积的要求日益提升, 发展高能量密度正极材料已成为提升锂离子电池综合性能的关键研究方向之一^[1-2]。目前, 富锂锰基^[3]、高镍三元^[4]和高镍二元^[5]等正极材料备受关注。其中, 二元层状正极材料 LiNi_{0.9}Mn_{0.1}O₂ (NM91) 具有比容量高、原料来源丰富以及环保(无钴)等突出优势^[6]。但如何进一步提高其倍率与循环性能, 仍是当前研究者亟待解决的关键问题。

通过提升电池的充电截止电压使正极材料深度脱锂, 可提高其放电比容量, 进而提升电池的能量密度^[7-8]。例如, LiNi_{0.9}Mn_{0.1}O₂ 的充电电压由 4.3 V 提升至 4.5 V, 其 1C 放电比容量可增加 7% 以上^[9]; LiNi_{0.8}Co_{0.15}Al_{0.05}O₂ 的放电比容量在 4.5 V 时比 4.2 V 提高 12%^[10]; LiNi_{0.5}Co_{0.2}Mn_{0.3}O₂ 的放电比容量在 4.8 V 时较 4.3 V 高出 36%^[11]。然而, 过高的截止电压会使 Li⁺ 过度脱出, 加剧正极材料晶格体积变化, 破坏材料结构, 进而缩短电池的循环寿命并降低安全性能。

表面包覆^[12], 尤其是金属氧化物(MgO^[13]、Al₂O₃^[14]、ZrO₂^[15]、TiO₂^[16]、SnO₂^[17]等)包覆是正极材料常用的改性手段之一。其中, MgO 由于高晶格能和低热膨胀系数的优势, 已用于包覆改性 LiCoO₂^[18]、LiFePO₄^[19]、LiNi_{0.8}Co_{0.1}Mn_{0.1}O₂^[20]等。尽管包覆 MgO 会降低正极材料的初始放电比容量^[21], 但对循环性能的改善效果显著。然而, 它究竟是提升^[20]还是降低^[21]材料的倍率性能, 目前还存在着争论。

稀土金属氧化物(Y₂O₃^[22]、La₂O₃^[23]、CeO₂^[24]等)作为包覆物可清除正极材料表面残锂并生成快离子导体^[25-26], 显著改善材料电化学性能。其中, Y₂O₃ 因出色的耐酸性腐蚀能力和电导率被用作包覆物以提升 Li_{1.2}Mn_{0.54}Ni_{0.13}Co_{0.13}O₂^[27] 和 LiNi_{0.8}Co_{0.1}Mn_{0.1}O₂^[28] (2.8~4.3 V, 0.1C 和 5C 的放电比容量分别由 183.7 和 117.1 mAh·g⁻¹ 提升至 187.4

和 145.5 mAh·g⁻¹) 等正极材料的初始放电比容量和倍率性能。大倍率性能提升最为明显, 但对循环性能的改善效果并不理想。

复合包覆通过结合多种材料的特性, 在改善正极材料倍率和循环等性能方面成效显著。例如, Al₂O₃ 和 AlPO₄ 复合包覆不仅清除 LiNi_{0.5}Co_{0.2}Mn_{0.3}O₂ 表面残锂, 还可减缓电解液侵蚀, 其在 4.5 V 高截止电压下对材料倍率和循环性能的提升效果显著优于单一的 Al₂O₃ 或 AlPO₄ 包覆^[29]。另外, 还原氧化石墨烯(rGO)和 SiO₂ 复合包覆既抑制了 LiNi_{0.5}Co_{0.2}Mn_{0.3}O₂ 的过渡金属溶解, 又为电子/离子传输提供导电通道, 对材料放电比容量、循环和倍率性能的提升效果也优于单一的 SiO₂ 包覆^[30]。可见, 复合包覆对正极材料的改性效果明显优于单包覆, 但包覆物之间是否存在协同作用以及复合包覆的作用机理等尚需进一步探讨。

综上, 本研究以 MgO 和 Y₂O₃ 为原料, 采用高温固相法对 LiNi_{0.9}Mn_{0.1}O₂ 进行 MgO/Y₂O₃ 复合包覆, 探究包覆对正极材料结构和电化学性能的影响。同时, 为厘清 MgO 包覆存在的争议, 并阐明 MgO 和 Y₂O₃ 在复合包覆过程中的作用机理, 制备了单一的 MgO 包覆样品作为对比。

1 实验方法

1.1 MgO 包覆 LiNi_{0.9}Mn_{0.1}O₂ 材料的制备

将 0.015 g MgO (阿拉丁) 和 5 g LiNi_{0.9}Mn_{0.1}O₂ (河南科隆新能源股份有限公司) 正极材料在研钵中充分研磨 1 h, 然后置于高温管式炉中, 以 5 °C/min 加热到 600 °C, 保温 6 h。随后冷却至室温, 得到 MgO 包覆量为 0.3% (质量分数) 的正极材料 NM91-M (图 S1)。

1.2 MgO 和 Y₂O₃ 复合包覆 LiNi_{0.9}Mn_{0.1}O₂ 材料的制备

将 0.009 g Y₂O₃ (阿拉丁) 和 3 g 由 1.1 制备的

NM91-M 以上文同样的制备过程, 得到 0.3%(质量分数) MgO 和 0.3%(质量分数) Y₂O₃ 复合包覆的正极材料 NM91-MY(图 S1)。

材料表征、电池制作及电化学性能测试分别见补充材料 S1、S2。

2 结果与讨论

2.1 包覆对 NM91 结构和形貌的影响

由 NM91, NM91-M 和 NM91-MY 的 X 射线衍射(XRD)谱图(图 1(a))可以看出, 所有材料的衍射峰基本相同, 与 LiNiO₂ 标准卡片(PDF#04-007-9488)相对应, 都呈现出具有 R-3m 空间群的 α -NaFeO₂ 型层状结构。包覆后样品的 XRD 谱图中未检测出新的衍射峰, 证明包覆没有引入新的物相。三个样品的 (006)/(012)和(018)/(110)特征峰有明显分裂, 表明材料都具有理想的层状结构。由于 Ni²⁺(0.69 Å)与 Li⁺(0.76 Å)半径相近, 部分 Ni²⁺和 Li⁺会相互占位, 造成正极材料 Li⁺/Ni²⁺混排。其混排程度可以用 XRD 谱图中(003)和(104)峰的强度之比($I_{(003)}/I_{(104)}$)表示, $I_{(003)}/I_{(104)}$ 越大混排程度越低, 材料结构越稳定。当大于 1.2 时, 可认为混排程度较弱^[23]。由表(1)可知 NM91, NM91-M 和 NM91-MY 的 $I_{(003)}/I_{(104)}$ 依次增大, 分别为 2.088、2.296 和 2.638, 说明包覆可降低材料的锂镍混排。这归因于包覆时经高温煅烧, 部分混排的 Ni²⁺和 Li⁺会重新排列; 同时, Y₂O₃ 也会与材料表面(或表层)的锂发生反应, 从而降低材料的锂镍混排。

为深入分析包覆对材料晶体结构的影响, 对改性前后样品的 XRD 谱图进行 Rietveld 精修(图 1(b)、图 S2 和表 1)。可见, 包覆前后材料的晶胞参数 a 、 c 和晶胞体积 V 没有明显变化, 表明 NM91 的晶体结构不受包覆处理的影响。

图 2(a~e)为三个样品的 SEM 照片, 它们都呈现球形形貌, 均为典型的多晶二次颗粒, 粒径约为 10 μm , 由尺寸 1 μm 的一次粒子团聚而成。与表面光滑、边界清晰的 NM91 相比, 包覆后的材料表面附着细小的颗粒, 变得更加粗糙。能谱(EDS)结果(图 2(f, g))显示, 包覆后样品的 Ni、Mn、O 元素分布均匀, 且 Mg 元素在 NM91-M 表面, 以及 Mg 和 Y 元素在 NM91-MY 表面均匀分布, 说明 MgO 和 Y₂O₃ 成功地包覆在 NM91 表面, 且呈现点状均匀分布。

表 1 NM91、NM91-M 和 NM91-MY 的晶体结构参数

Table 1 Crystal structure parameters for NM91, NM91-M and NM91-MY

Material	$a=b/\text{\AA}$	$c/\text{\AA}$	$V/\text{\AA}^3$	$I_{(003)}/I_{(104)}$
NM91	2.87962	14.21669	102.1	2.088
NM91-M	2.87947	14.21753	102.1	2.296
NM91-MY	2.87779	14.20794	101.9	2.638

为探讨复合包覆的作用机理、阐明 MgO 和 Y₂O₃ 在包覆过程中是否发生反应以及二者对材料表面残锂(制备正极材料时为补偿锂盐挥发而过量添加)的影响, 本研究将 MgO、Y₂O₃ 和 Li₂CO₃ 混合, 在包覆相同的条件下进行煅烧。XRD 谱图(图 3)显示, 产物为 MgO、Y₂O₃ 和 LiYO₂。Y₂O₃ 与 Li₂CO₃ 反应生成 LiYO₂, 证明 Y₂O₃ 在包覆过程中可有效清除正极材料表面残锂(NM91 表面残锂量为 0.142%(质量分数)Li₂CO₃ 和 0.138%(质量分数)LiOH)并生成快离子导体(图 S3)。图 1(a)中未检测出 LiYO₂, 是因为生成的量较小, 超出仪器精度范围^[31]。此外, 产物中不含 Mg-Li 或 Y-Mg 元素的化合物, 说明 MgO 和 Li₂CO₃、Y₂O₃ 未发生反应。这表明 MgO 不能清除材料表面残锂, MgO 和 Y₂O₃ 包覆对 LiNi_{0.9}Mn_{0.1}O₂ 电化学性能的提升也不具有协同作用, 二者对材料改性的机理还需进一步深入探讨。

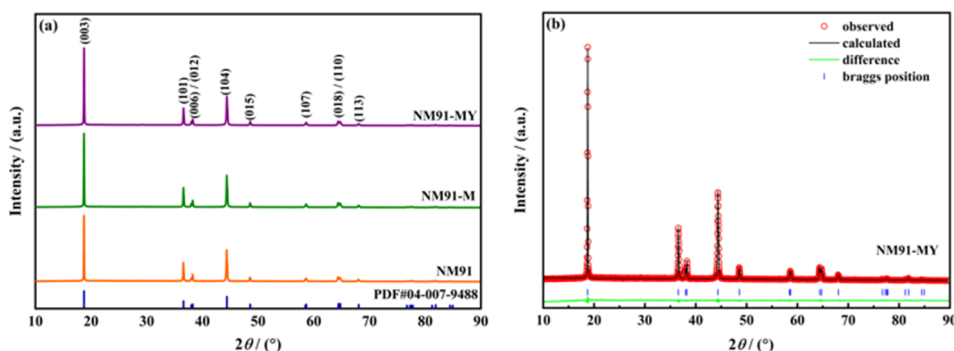


图 1 NM91、NM91-M 和 NM91-MY 的 XRD 谱图(a)和 NM91-MY 的 XRD Rietveld 精修图(b)

Fig. 1 XRD patterns of NM91, NM91-M and NM91-MY (a), and Rietveld refinement for NM91-MY (b)

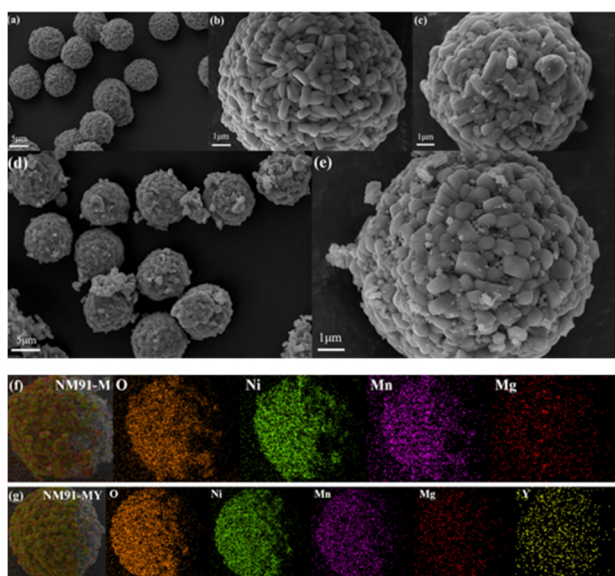


图 2 NM91(a, b)、NM91-M(c)和 NM91-MY(d, e)的 SEM 照片; NM91-M(f)和 NM91-MY(g)的 EDS 元素分布图

Fig. 2 SEM images of NM91 (a, b), NM91-M (c) and NM91-MY (d, e); EDS elemental distribution mappings for NM91-M (f) and NM91-MY (g)

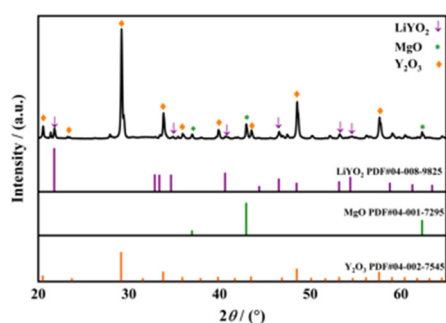


图 3 MgO、Y₂O₃ 和 Li₂CO₃ 烧结产物的 XRD 谱图

Fig. 3 XRD patterns of MgO, Y₂O₃ and Li₂CO₃ sintered product

2.2 包覆对 NM91 电化学性能的影响

图 4(a)是电池在 0.1C(1C=180 mAh·g⁻¹)的首次充放电曲线, NM91、NM91-M 和 NM91-MY 的初始放电比容量分别为 205.4、199.6 和 207.5 mAh·g⁻¹。可知, 包覆 MgO 会降低 NM91 的初始放电比容量, 这与 Alva 等^[21]的实验结果相同。而包覆 MgO/Y₂O₃ 后初始放电比容量却提高, 这是因为 Y₂O₃ 可清除阻碍 Li⁺扩散的表面残锂并原位生成 LiYO₂, 为 Li⁺的传输和扩散提供快速通道, 促进 Li⁺脱嵌。

图 S4(a~c)分别为三个样品在第 1、50、100 和 150 周的充放电曲线(1C)。可见, 所有材料的放电电压平台和比容量在循环过程中均呈现下降趋势, 尤其是 NM91 急剧下降, 而包覆后的材料却下降缓慢。这说明包覆可减缓材料的电压平台下降和容量衰减。

图 4(b)为 NM91、NM91-M 和 NM91-MY 在

0.2C、0.5C、1C、2C、5C、0.2C 放电 5 周的倍率性能。材料的放电比容量(表 S1)均因电流密度的增大而逐渐下降, 当恢复至 0.2C 时又回升。其中, NM91 的倍率性能最差, 5C 下的放电比容量仅为 90.7 mAh·g⁻¹。而 NM91-M 在 0.2C~0.5C 下的放电比容量略低于 NM91, 在 1C~2C 下基本和 NM91 持平, 但其 5C 下的放电比容量较 NM91 高出 8.5%, 这与 Ma 等^[20]发现的 MgO 包覆可提升材料倍率性能的现象一致。值得注意的是, NM91-MY 在 0.2C~5C 下的放电比容量均为最高, 尤其在 5C 下达到 129.7 mAh·g⁻¹, 比 NM91 高出 43.0%, 该提升效果优于 He 等^[28]的文献报道(Y₂O₃ 包覆 LiNi_{0.8}Co_{0.1}Mn_{0.1}O₂ 后, 材料 5C 放电比容量提升 24.3%)。以上结果说明 MgO 包覆可提升材料的高倍率性能, 而 MgO/Y₂O₃ 包覆对材料不同倍率下的性能均有显著提升。

由三个样品在 1C 倍率下的循环性能(图 4(c))可知, 它们的放电比容量都随循环周数的增加而逐渐下降。NM91 循环 150 周后的比容量保持率仅为 73.3%, 经 MgO 和 MgO/Y₂O₃ 包覆后, 材料的比容量保持率分别提升至 84.6%和 87.9%。复合包覆材料的循环性能(1C 循环 100 周后, 比容量保持率为 91.0%)优于 Ma 等^[20]制备的 MgO 包覆 LiNi_{0.8}Co_{0.1}Mn_{0.1}O₂ 材料(1C 循环 100 周后, 比容量保持率为 90.1%), 以上表明包覆可提升材料的循环性能, 尤其是 MgO/Y₂O₃ 包覆的效果更明显。

为探究高压条件下包覆对材料电化学性能的影响, 本研究将三个样品的充电截止电压提升至 4.5 V 进行倍率(图 5(a))和循环(图 5(b))性能测试。由表 S1 可知, 相同电流密度下, 所有材料在 4.5 V 截止电压下的放电比容量均有提高, 证实了提高充电截止电压是提升正极材料能量密度的有效方法。此外, 不同倍率下, NM91-MY 的放电比容量均为最高, NM91-M 次之, NM91 最低, 表明包覆都可提升正极材料在高电压下的倍率性能, 且 MgO/Y₂O₃ 包覆的提升效果尤为突出。

由不同截止电压下样品的循环性能(表 S1)可知, 高电压下材料的容量衰减更严重。在 4.5 V 下, 1C, 100 周循环后, NM91 的比容量保持率仅剩 70.5%, 而经过 MgO 和 MgO/Y₂O₃ 包覆后, 材料的比容量保持率分别提升至 78.6%和 85.8%, 说明两种包覆均能提升材料在高压下的循环性能, 且 MgO/Y₂O₃ 包覆的成效最显著。通过分析不同截止电压下材料循环 100 周后的比容量保持率(表 S1)可以发现, MgO/Y₂O₃ 包覆对提升高截止电压(4.5 V)下材料的比容量保持率更显著, 而 MgO 包覆则在低截止电压(4.3 V)下效果更优。

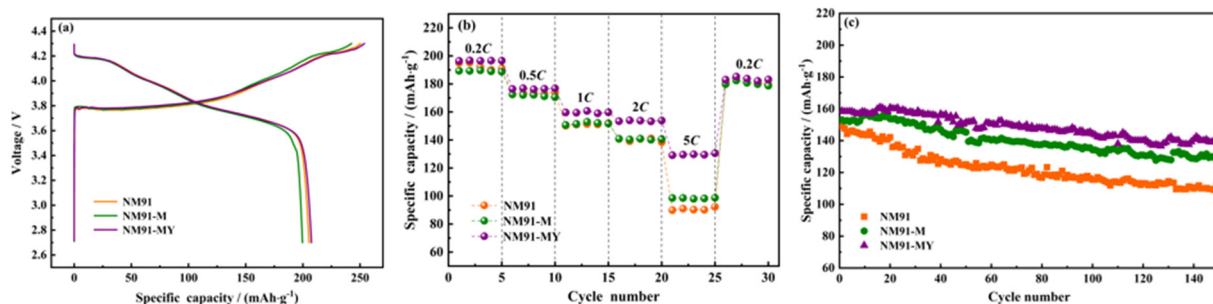


图4 NM91、NM91-M 和 NM91-MY 在 2.7~4.3 V 下的初始充放电曲线(a), 倍率性能(b)和循环性能(c)

Fig. 4 Initial charge/discharge curves (a), rate performance (b) and cycling performance (c) of NM91, NM91-M and NM91-MY within the voltage range of 2.7 – 4.3 V

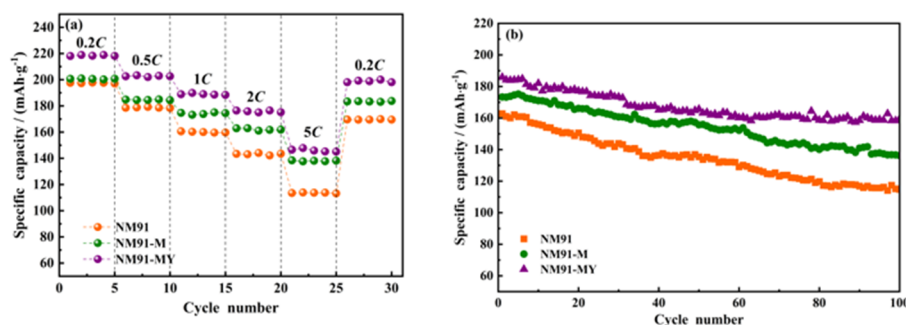


图5 NM91、NM91-M 和 NM91-MY 在 2.7~4.5 V 下的倍率性能(a)和循环性能(b)

Fig. 5 Rate performance (a) and cycling performance (b) of NM91, NM91-M, and NM91-MY within the voltage range of 2.7 – 4.5 V

三个样品前三周的循环伏安(CV)曲线如图 6 所示。所有样品的 CV 曲线都相似且有明显的氧化/还原峰, 分别对应锂离子脱嵌过程中 Ni²⁺/Ni³⁺(少量 Ni⁴⁺)之间的氧化/还原反应。与首周相比, 后两周 CV 曲线的高电位氧化峰强度显著减小且左移。这源于首周循环过程中, 电极界面形成了固体电解质界面膜, 消耗了部分锂, 从而引起不可逆的容量损失。首周循环后, 电极界面趋于稳定, 因此后两周曲线重叠性较好^[32]。此外, 氧化峰与还原峰之间的电势差(ΔV)可反映电极极化程度, ΔV 越小则极化程度越低。NM91、NM91-M 和 NM91-MY 后两周循环中的电势差分别为 0.346、0.254 和 0.193 V, 依次减小, 说明包覆均能降低正极材料的极化, 增强电化学可逆性, 且复合包覆效果更显著。

为了揭示包覆对材料锂离子扩散速率的影响, 对所有样品进行交流阻抗(EIS)测试(图 7(a))。EIS 曲线由中高频区的半圆和低频区的斜线组成。曲线和坐标轴的截距对应电池欧姆电阻(R_s); 中高频区的半圆对应电荷转移阻抗(R_{ct}); 低频区的斜线对应 Warburg 阻抗(Z_w), 反映了 Li⁺在正极材料中的扩散能力^[33]。由 EIS 曲线拟合结果(表 2)可知, NM91-MY 的 R_{ct} 最小, 说明 MgO/Y₂O₃ 包覆可以更有效地降低正极材料的电荷转移阻抗。用公式(1)

和公式(2)计算锂离子扩散系数(D_{Li^+})^[34], 以研究包覆对 D_{Li^+} 的影响:

$$D_{Li^+} = \frac{R^2 T^2}{2A^2 n^4 F^4 c^2 \sigma^2} \quad (1)$$

$$Z' = R_s + R_{ct} + \sigma \omega^{-1/2} \quad (2)$$

式中, R 是气体常数(8.314 J·mol⁻¹·K⁻¹); T 为环境温度(298 K); F 为法拉第常数(96485 C·mol⁻¹); c 为锂离子浓度(mol·cm⁻²); A 为有效接触面积(cm²); ω 为低频区的角频率(rad·s⁻¹); n 为参与反应的电子数; σ 为 Warburg 系数, 是 $Z' - \omega^{-1/2}$ 线性拟合的斜率(图 7(b))。NM91、NM91-M、NM91-MY 的 D_{Li^+} 依次递增(表 2), 说明包覆都可促进 Li⁺ 在充放电过程中的传输和扩散, 提升材料的倍率性能, MgO/Y₂O₃ 包覆效果更优。这是由于复合包覆降低了材料的锂镍混排, 清除表面残锂并生成快离子导体, 以及减缓电解液对正极材料的侵蚀。

2.3 包覆对循环后的 NM91 结构、形貌和热稳定性的影响

由图 8(a)可知, 与未循环材料相比, 循环 150 周(2.7~4.3 V, 1C)后材料的衍射峰没有显著变化, 说明它们依然维持着 α -NaFeO₂ 型层状结构。所有循环后材料的(003)衍射峰均朝低角度偏移(图 8(b))。这是因为在循环过程中, 部分锂离子从晶格中脱出后无法可逆嵌入, 导致正极材料的晶体结

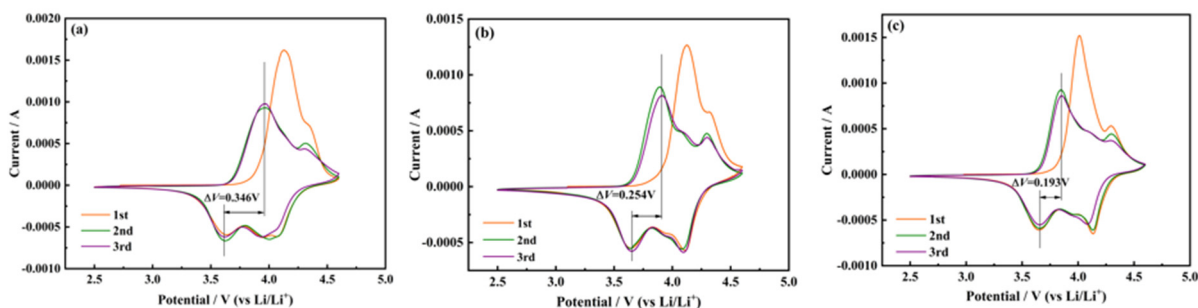


图 6 NM91(a)、NM91-M(b)、NM91-MY(c)前三周的 CV 曲线

Fig. 6 CV curves of NM91 (a), NM91-M (b) and NM91-MY (c) in the first three weeks

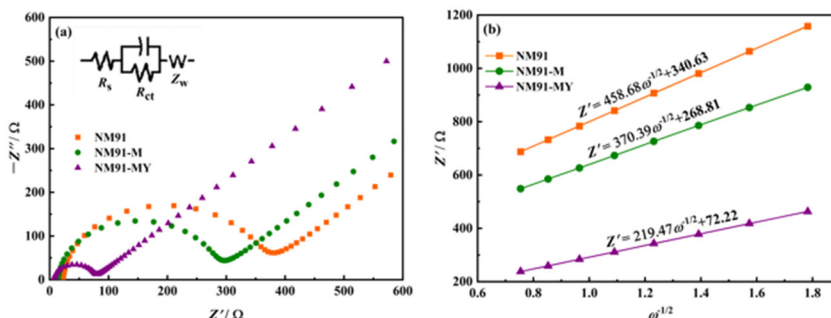
图 7 NM91、NM91-M、NM91-MY 的 EIS 谱图及等效电路图(a)和 $Z' - \omega^{-1/2}$ 拟合直线(b)Fig. 7 EIS spectra and equivalent circuit diagram (a) and $Z' - \omega^{-1/2}$ fitting lines (b) of NM91, NM91-M and NM91-MY表2 NM91、NM91-M 和 NM91-MY 的 EIS 拟合结果及 Li⁺ 扩散系数

Table 2 Fitting results of EIS and diffusion coefficients of Li-ions of NM91, NM91-M and NM91-MY

Material	R_s/Ω	R_{ct}/Ω	$D_{Li^+}/(\times 10^{-13}, \text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1})$
NM91	21.73	318.9	2.59
NM91-M	13.71	255.1	3.97
NM91-MY	7.32	64.9	11.32

构发生不可逆变化。其中, NM91-MY 的峰偏移最小, 揭示了材料的晶体结构保持最完好, 表明 MgO/Y₂O₃ 包覆能够有效地抑制材料在循环过程中的晶体结构变化, 增强材料的结构稳定性^[35]。

由循环(2.7~4.5 V, 1C, 100 周)后三个样品的 SEM 照片(图 9)可见, 未包覆与包覆样品的形貌存在显著差异, 其中, NM91 中的部分颗粒已不再是球形, 二次颗粒分裂为小块。这是由于高截止电压下, Li⁺会过度脱嵌, 在充放电过程中正极材料晶格收缩、膨胀加剧, 导致其分裂、破碎^[36]; 同时电解液会侵入材料内部, 加剧副反应。而包覆后样品的二次颗粒完整, 仍维持着球形形貌, 这归因于包覆层具有强结合力的 Mg-O 键和 Y-O 键, 可以有效抑制材料在循环过程中的晶格体积变化, 并减缓电解液侵蚀。

对三个样品在 2.7~4.3 V, 1C 下, 经 150 周循环后进行 DSC 测试(图 10)显示, 所有材料均出现明显的放热峰, NM91、NM91-M 和 NM91-MY 的

初始放热温度依次升高, 分别为 223.5、227.5 和 230.5 °C, 放热温度越高, 正极材料的热稳定性和安全性越好。结果表明, MgO/Y₂O₃ 包覆更有助于提升正极材料的热稳定性和安全性。

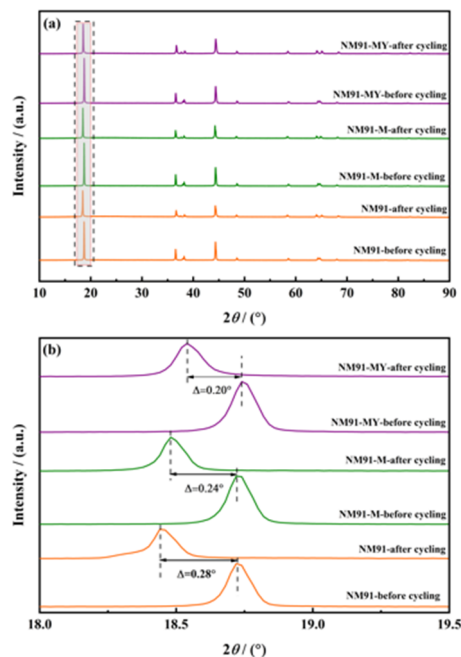


图 8 NM91、NM91-M 和 NM91-MY 在 2.7~4.3 V 下 150 周循环前后的 XRD 谱图(a)和局部放大图(b)

Fig. 8 XRD patterns (a) and magnified areas (b) of NM91, NM91-M, and NM91-MY before and after 150 cycles within the voltage range of 2.7 - 4.3 V

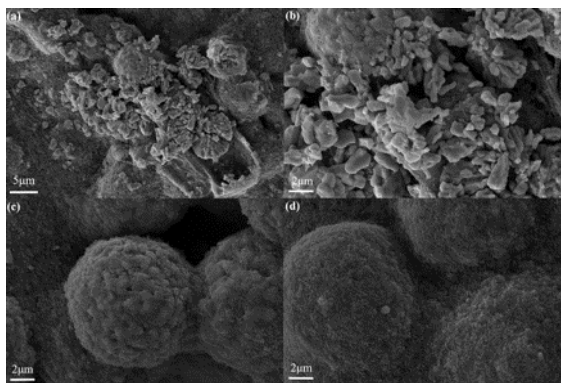


图 9 NM91(a, b)、NM91-M(c)、NM91-MY(d)电极在 2.7~4.5 V 下循环 100 周后的 SEM 照片

Fig. 9 SEM images of NM91 (a, b), NM91-M (c), and NM91-MY (d) after 100 cycles within the voltage range of 2.7 - 4.5 V

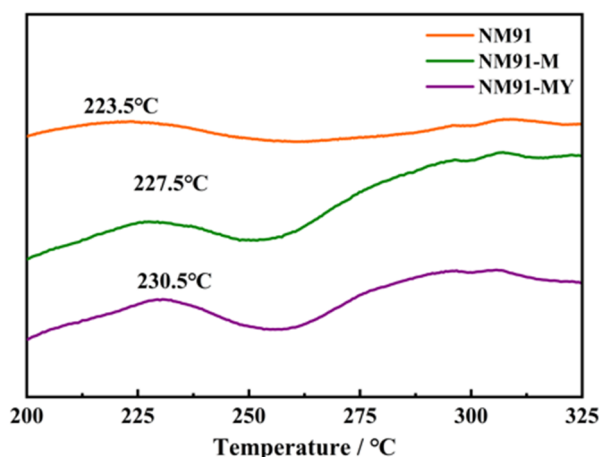


图 10 NM91、NM91-M 和 NM91-MY 在 2.7~4.3 V 下循环 150 周后的 DSC 曲线

Fig. 10 DSC curves of NM91, NM91-M, and NM91-MY after 150 cycles within the voltage range of 2.7 - 4.3 V

3 结论

采用高温固相法可将 MgO 和 MgO/Y₂O₃ 分别均匀地包覆在 LiNi_{0.9}Mn_{0.1}O₂ 上, 包覆没有改变材料晶型, 但使其表面变得粗糙。两种包覆层均显著增强材料的结构稳定性, 减缓电解液对电极的侵蚀, 增强锂离子迁移速率, 进而提升材料的电化学性能。其中, MgO/Y₂O₃ 复合包覆改性效果最佳: 材料在 2.7~4.3 V, 5C 下的放电比容量由 90.7 mAh·g⁻¹ 提升至 129.7 mAh·g⁻¹; 在 2.7~4.5 V, 1C 循环 100 周后, 比容量保持率由 70.5% 提高至 85.8%。此外, 材料的热分解温度从 223.5 °C 升高至 230.5 °C。在复合包覆中, MgO 和 Y₂O₃ 并未相互反应, 二者对材料的性能提升不具有协同作用, 主要是 Y₂O₃ 的存在既解决了材料表面残锂, 又生成了快离子导体 LiYO₂。因此, MgO/Y₂O₃ 包覆对材料倍率性能、循

环性能和热稳定性的提升效果均优于 MgO 包覆。

补充材料:

本文相关补充材料可登录 <https://doi.org/10.15541/jim20250430> 查看。

参考文献:

- [1] WANG S, LIANG K, ZHAO H, *et al.* Electronic structure formed by Y₂O₃-doping in lithium position assists improvement of charging-voltage for high-nickel cathodes. *Nature Communications*, 2025, **16**(1): 1.
- [2] LIU K, CHANG X, CHEN X, *et al.* Hierarchical-structural design of ultrathin composite electrolytes for high-stability solid-state lithium batteries: From “polymer-in-salt” to “polymer-in-ceramic”. *Nano Energy*, 2025, **135**: 110644.
- [3] ÇETIN B, CAMTAKAN Z, YUCA N. Synthesis and characterization of li-rich cathode material for lithium ion batteries. *Materials Letters*, 2020, **273**: 127927.
- [4] WANG B, ZHANG F long, ZHOU X an, *et al.* Which of the nickel-rich NCM and NCA is structurally superior as a cathode material for lithium-ion batteries? *Journal of Materials Chemistry A*, 2021, **9**(23): 13540.
- [5] CHOI S, FENG W, XIA Y. High entropy and Co-free high nickel based layered LiNi_{0.9}Mn_{0.1}O₂ cathode for Li-ion batteries. *ACS Applied Energy Materials*, 2024, **7**(8): 3339.
- [6] AISHOVA A, PARK G T, YOON C S, *et al.* Cobalt-free high-capacity Ni-rich layered Li[Ni_{0.9}Mn_{0.1}]O₂ cathode. *Advanced Energy Materials*, 2020, **10**(4): 1903179.
- [7] ZHANG S D, QI M Y, GUO S J, *et al.* Advancing to 4.6 V review and prospect in developing high-energy-density LiCoO₂ cathode for lithium-ion batteries. *Small Methods*, 2022, **6**(5): 2200148.
- [8] BI Z, WANG T, CHANG X, *et al.* Cathode coated by partially cyclized polyacrylonitrile with hybrid conductivity for long-lifespan solid-state garnet batteries. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2025, **700**: 138492.
- [9] DAI P, KONG X, YANG H, *et al.* Single-crystal Ni-rich layered LiNi_{0.9}Mn_{0.1}O₂ enables superior performance of Co-free cathodes for lithium-ion batteries. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 2022, **10**(14): 4381.
- [10] DAVID L, MOHANTY D, GENG L, *et al.* High-voltage performance of Ni-rich NCA cathodes: linking operating voltage with cathode degradation. *ChemElectroChem*, 2019, **6**(22): 5571.
- [11] JUNG S K, GWON H, HONG J, *et al.* Understanding the degradation mechanisms of LiNi_{0.5}Co_{0.2}Mn_{0.3}O₂ cathode material in lithium ion batteries. *Advanced Energy Materials*, 2014, **4**(1): 1300787.
- [12] YU Y, LIU G, CHEN R, *et al.* Constructing robust solid electrolyte interphase by coating Li_{6.4}La₃Zr_{1.4}Ta_{0.6}O₁₂ on silicon anodes for high-performance lithium-ion batteries. *Science China Technological Sciences*, 2025, **68**(11): 2120101.

- [13] TAGUCHI N, AKITA T, TATSUMI K, *et al.* Characterization of MgO-coated-LiCoO₂ particles by analytical transmission electron microscopy. *Journal of Power Sources*, 2016, **328**: 161.
- [14] GUO X, LI S, DAI S, *et al.* The intricate roles of Al₂O₃ on the structure and electrochemical performances of LiNi_{0.5}Co_{0.2}Mn_{0.3}O₂ cathode materials. *Journal of Alloys and Compounds*, 2024, **984**: 173931.
- [15] HO V C, JEONG S, YIM T, *et al.* Crucial role of thioacetamide for ZrO₂ coating on the fragile surface of Ni-rich layered cathode in lithium ion batteries. *Journal of Power Sources*, 2020, **450**: 227625.
- [16] RAZMJOO KHOLLARI M A, AZAR M K, ESMAEILI M, *et al.* Electrochemical performance and elevated temperature properties of the TiO₂-Coated Li[Ni_{0.8}Co_{0.1}Mn_{0.1}]O₂ cathode material for high-safety Li-ion batteries. *ACS Applied Energy Materials*, 2021, **4(5)**: 5304.
- [17] YANG F, JIA Y M, BAI Z Y, *et al.* Improvement of electrochemical performance by surface modification of LiNi_{0.65}Co_{0.15}Mn_{0.2}O₂ cathode materials with SnO₂. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 2025, **705**: 135719.
- [18] SHIM J H, LEE S, PARK S S. Effects of MgO coating on the structural and electrochemical characteristics of LiCoO₂ as cathode materials for lithium ion battery. *Chemistry of Materials*, 2014, **26(8)**: 2537.
- [19] PIERRE MWIZERWA J, LIU C, XU K, *et al.* Three-dimensional printed lithium iron phosphate coated with magnesium oxide cathode with improved areal capacity and ultralong cycling stability for high performance lithium-ion batteries. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2022, **623**: 168.
- [20] MA F, WU Y, WEI G, *et al.* Enhanced electrochemical performance of LiNi_{0.8}Co_{0.1}Mn_{0.1}O₂ cathode via wet-chemical coating of MgO. *Journal of Solid State Electrochemistry*, 2019, **23(7)**: 2213.
- [21] ALVA G, KIM C, YI T, *et al.* Surface chemistry consequences of Mg-based coatings on LiNi_{0.5}Mn_{1.5}O₄ electrode materials upon operation at high voltage. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2014, **118(20)**: 10596.
- [22] YANG Y, YUAN M, YAN G, *et al.* The enhanced electrochemical properties of LiNi_{0.6}Co_{0.2}Mn_{0.2}O₂ modified with yttrium oxide coating as a cathode material for lithium-ion batteries. *International Journal of Electrochemical Science*, 2020, **15(5)**: 4503.
- [23] CAO M, FAN G, MAO Y, *et al.* Mechanisms for enhancing the properties of LiNi_{0.5}Co_{0.2}Mn_{0.3}O₂ by perovskite-type oxides containing lanthanum coating. *Journal of Alloys and Compounds*, 2025, **1014**: 178739.
- [24] DING H, SU Y, WANG X, *et al.* Enhancing the cycling stability of nickel-rich oxide cathode materials through a multifunctional CeO₂ coating. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2025, **687**: 118.
- [25] ZHANG M, ZHAO H, TAN M, *et al.* Yttrium modified Ni-rich LiNi_{0.8}Co_{0.1}Mn_{0.1}O₂ with enhanced electrochemical performance as high energy density cathode material at 4.5 V high voltage. *Journal of Alloys and Compounds*, 2019, **774**: 82.
- [26] KAN X, CHANG X, LIU K, *et al.* Implanting non-lithiated metal into fluoride/nitride hybrid matrix enabling tailored lithium/garnet interface chemistry for durable solid-state lithium batteries. *Advanced Functional Materials*, 2026, **36(1)**: e12506.
- [27] CHEN Q, LUO L, WANG L, *et al.* Enhanced electrochemical properties of Y₂O₃-coated-(lithium-manganese)-rich layered oxides as cathode materials for use in lithium-ion batteries. *Journal of Alloys and Compounds*, 2018, **735**: 1778.
- [28] HE R, BAI X, WEI A, *et al.* Y₂O₃ modification on nickel-rich LiNi_{0.8}Co_{0.1}Mn_{0.1}O₂ with improved electrochemical performance in lithium-ion batteries. *Journal of Rare Earths*, 2022, **40(2)**: 309.
- [29] ZHAO R, LIANG J, HUANG J, *et al.* Improving the Ni-rich LiNi_{0.5}Co_{0.2}Mn_{0.3}O₂ cathode properties at high operating voltage by double coating layer of Al₂O₃ and AlPO₄. *Journal of Alloys and Compounds*, 2017, **724**: 1109.
- [30] RAZMJOO KHOLLARI M A, AZAR M K, ESMAEILI M, *et al.* Elevated-temperature behaviour of LiNi_{0.5}Co_{0.2}Mn_{0.3}O₂ cathode modified with rGO-SiO₂ composite coating. *Journal of Alloys and Compounds*, 2020, **843**: 154924.
- [31] ZHANG Y, LI H, LIU J, *et al.* Enhancing LiNiO₂ cathode materials by concentration-gradient yttrium modification for rechargeable lithium-ion batteries. *Journal of Energy Chemistry*, 2021, **63**: 312.
- [32] LIU Y, TANG L B, WEI H X, *et al.* Enhancement on structural stability of Ni-rich cathode materials by *in-situ* fabricating dual-modified layer for lithium-ion batteries. *Nano Energy*, 2019, **65**: 104043.
- [33] WANG Y, FAN G X, LIU P, *et al.* Microscopic mechanism of K⁺ doping on performance of lithium manganese cathode for Li-ion battery. *Journal of Inorganic Materials*, 2022, **37(9)**: 1023.
- [34] CHENG J, ZHOU Y, LUO X, *et al.* Construction and electrochemical properties of yolk-shell structured FeF₃·0.33H₂O@N-doped graphene nanoboxes. *Journal of Inorganic Materials*, 2024, **39(3)**: 299.
- [35] 任明明, 刘泽萍, 袁振洛, 等. 掺 F 影响 LiNi_{0.8}Co_{0.1}Mn_{0.1}O₂ 结构和性能的微观机制. *无机化学学报*, 2021, **37(6)**: 1046.
- [36] ZHU H, WANG X, HAN K, *et al.* Enhanced lithium storage stability mechanism of ultra-high nickel LiNi_{0.91}Co_{0.06}Al_{0.03}O₂@Ca₃(PO₄)₂ cathode materials. *Journal of Inorganic Materials*, 2022, **37(9)**: 1030.

MgO/Y₂O₃ 复合包覆对 LiNi_{0.9}Mn_{0.1}O₂ 结构及性能的影响

杨紫程¹, 范广新^{1,2}, 袁振洛³, 刘宝忠³, 毛英杰¹

(1. 河南理工大学 材料科学与工程学院, 焦作 454003; 2. 河南福鑫能源环保有限公司, 焦作 454191; 3. 河南理工大学 化学化工学院, 焦作 454003)

S1 材料表征

使用 X 射线衍射仪(X-ray Diffraction, XRD, 日本理学 SmartLab)分析包覆前后材料的晶体结构, 衍射源为 Cu K α 靶, 步长 0.02°, 扫描速度 10 (°)·min⁻¹, 扫描范围 2 θ =10°~90°。采用配备能谱仪(Energy Dispersive Spectrometer, EDS, 英国牛津 51-XXM1004)的扫描电子显微镜(Scanning Electron Microscope, SEM, 德国蔡司 Merlin Compact)研究包覆前后材料的颗粒尺寸、形貌变化及其表面元素组成。利用同步热分析仪-质谱仪联用系统(Simultaneous Thermal Analyzer - Quadrupole Mass Spectrometer, STA - QMS, 德国耐驰 STA449F3-QMS403Q)分析材料的热分解温度, 在氮气氛围下以 5 °C/min 的升温速率, 在 25~400 °C 进行测试。

S2 电池制作及电化学性能测试

将 8 : 1 : 1 质量比的活性材料, 黏结剂聚偏氟乙烯(PVDF)和导电材料乙炔黑充分混合, 随后分散于 *N*-甲基吡咯烷酮(NMP(添加量为 PVDF 质量的 350~400%))中搅拌 2 h, 制成均匀浆料。将浆料涂覆在铝箔上, 于 90 °C 真空干燥 12 h 得到正极片 (3.0~4.0 mg·cm⁻²), 在氩气手套箱中, 将正极片、负极片(金属锂)、垫片、隔膜(美国 Celgard2325)和电解液(1 mol·L⁻¹ LiPF₆ 的碳酸乙烯酯/碳酸二乙酯(体积比为 1 : 1)溶液)组装成 CR2016 型半电池。在新威电池充放电测试系统(CT3008W)上测试电池的 electrochemical performance, 充放电截止电压分别为 2.7~4.3 和 2.7~4.5 V。在科思特电化学工作站(CS350H)上分别进行循环伏安(CV, 电压 2.5~4.6 V, 扫描速率 0.1 mV·s⁻¹, 采样频率 0.6 Hz)和交流阻抗(EIS, 测试频率 0.05~100 kHz)测试。

表 S1 NM91、NM91-M 和 NM91-MY 的电化学性能
Table S1 Electrochemical performance of NM91, NM91-M and NM91-MY

Material	Voltage/V	Discharge specific capacity/(mAh·g ⁻¹)					Specific capacity retention@1C		
		0.2C	0.5C	1C	2C	5C	0.2C	100 cycles	150 cycles
NM91	4.3	192.7	173.3	151.2	140.0	90.7	181.0	77.5%	73.3%
NM91-M		189.2	171.7	151.8	140.6	98.4	180.3	87.6%	84.6%
NM91-MY		196.6	176.6	159.7	153.7	129.7	183.5	91.0%	87.9%
NM91	4.5	197.5	178.7	160.0	143.2	113.6	169.6	70.5%	
NM91-M		200.6	184.6	174.2	162.1	138.1	183.4	78.6%	
NM91-MY		218.5	202.7	189.0	175.8	146.1	198.8	85.8%	

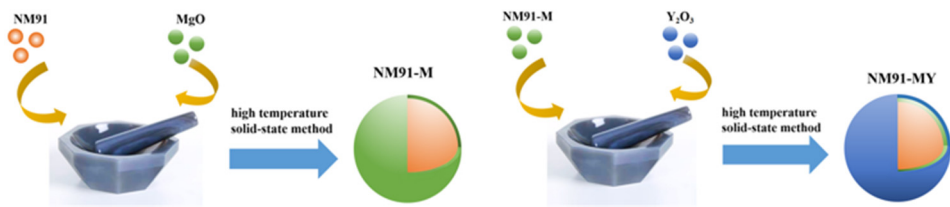


图 S1 包覆样品的合成示意图
Fig. S1 Schematic diagram of synthesis process for the coated samples

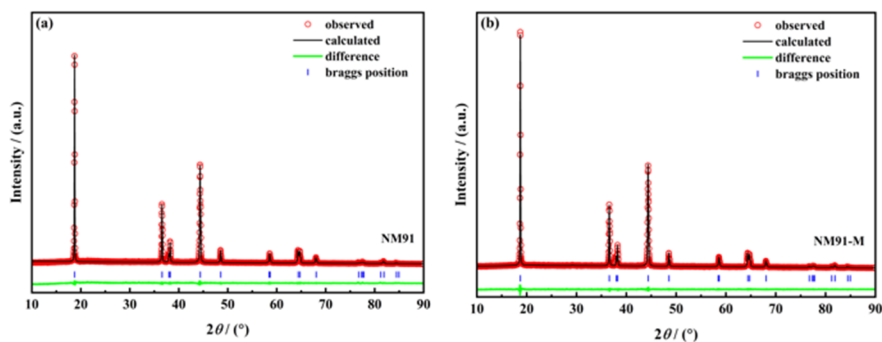


图 S2 NM91(a)和 NM91-M(b)的 XRD Rietveld 精修图
Fig. S2 Rietveld refinements for NM91 (a) and NM91-M (b)

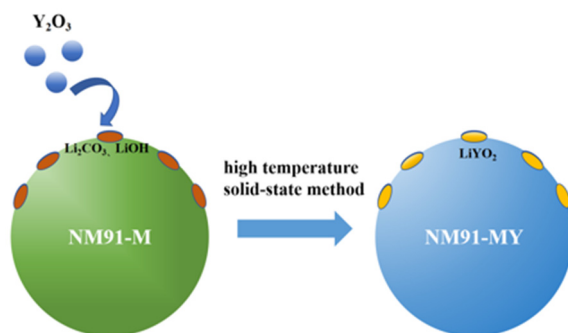


图 S3 Y_2O_3 与正极材料表面残锂反应示意图
Fig. S3 Reaction diagram of Y_2O_3 and residual lithium on the surface of cathode material

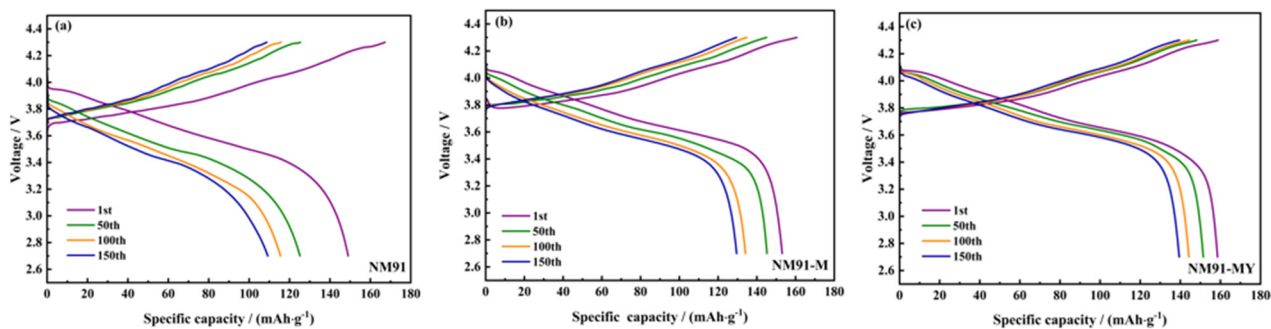


图 S4 NM91(a)、NM91-M(b)和 NM91-MY(c)在 2.7~4.3 V, 1C($1\text{C}=180\text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$)下第 1、50、100、150 周的充放电曲线
Fig. S4 Charging/discharging curves at the 1st, 50th, 100th, and 150th cycles of NM91 (a), NM91-M (b) and NM91-MY (c) within the voltage range of 2.7 - 4.3 V at 1C