

优越稳定性单晶 $\text{LiNi}_{0.9}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_2$ 正极材料: $\text{Mg}/\text{Nb}/\text{Ti}$ 多重调控 增强相变可逆性

黄睿健, 马健尧, 黄 信, 黄 斌, 李延伟, 肖顺华

(桂林理工大学化学与生物工程学院, 广西高校表面与界面电化学重点实验室, 广西电磁化学功能物质
重点实验室, 桂林 541006)

摘 要: 高镍正极材料因其高能量密度而备受关注, 但存在高电压下结构不稳定、容量衰减快等问题。为提升其综合性能, 本工作以 $\text{LiNi}_{0.9}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_2$ 为基础, 提出 $\text{Mg}/\text{Nb}/\text{Ti}$ 协同掺杂与表面包覆的多重调控策略, 并采用高温固相法合成系列样品。结果表明, 样品 $\text{SC-NM91-0.5Mg}/0.25\text{Nb}/1\text{Ti}$ 在 4.3 V 下循环 100 圈后容量保持率达 89.2%, 较未改性样品(73.3%)提升 15.9%, 在 4.4 V 下仍保持 66.5% 的容量, 展现优异的高压稳定性。 Mg 掺杂可抑制 $\text{Li}^+/\text{Ni}^{2+}$ 混排, 提升低压区结构稳定性; Nb 掺杂能提升电导率, 促进 Li^+ 扩散动力学; Ti 则稳定结构并抑制晶格氧释放, 形成的 $\text{TiO}_2/\text{LiTi}_2\text{O}_4$ 包覆层可改善界面与电子传导性能。电化学测试显示改性样品具有更低的电荷转移阻抗和极化, 反应动力学更优。综上, 所提出的协同掺杂-包覆策略可显著提升样品如 $\text{SC-NM91-0.5Mg}/0.25\text{Nb}/1\text{Ti}$ 等 SC-NM91 材料的结构稳定性与电化学性能, 为高性能锂离子电池正极材料设计提供有效路径。

关键词: 高镍层状氧化物; 表面包覆; 镁/铌/钛掺杂; 高截止电压; 单晶

中图分类号: TM911 文献标志码: A 文章编号: 0454-5648(2026)07-2431-14

网络出版时间: 2026-04-09



如今, 锂离子电池具有广泛的应用, 从电子产品到电动汽车等行业都存在它的身影, 且随着科技的蓬勃发展, 锂离子电池的需求量越来越大, 对它的要求也变得越来越严格^[1-4]。 $\text{LiNi}_{0.9}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_2$ (NM91) 因其具备高能量、低成本且无钴的特性, 正在受到人们的关注^[5-7]。但高镍正极材料也存在晶格氧释放、界面副反应剧烈, 结构易产生裂纹等缺陷从而导致容量降低和循环性能下降, 且在高电压(>4.3 V) 下, 这些缺点表现得更为明显^[8-11]。因此, 为了解决这类问题, 研究人员通过离子掺杂、表面包覆、设计单晶结构等策略以提升 NM91 的综合性能^[12-15]。

离子掺杂是稳定结构、抑制相变及晶格氧释放的常用策略之一。 Xu 等^[16]通过将 Zn^{2+} 掺入 $\text{LiNi}_{0.815}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.035}\text{O}_2$ 中, 有效地提高了 $\text{LiNi}_{0.815}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.035}\text{O}_2$ 循环过程中的结构稳定性, 显著抑制了循环过程中产生的微裂纹; Oh 等^[17]将 Zr^{4+} 掺入到 $\text{LiNi}_{0.9}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_2$ 中, Zr^{4+} 发挥的支柱作用有效

抑制了循环过程中发生的结构不可逆相变等不利因素, 提升了材料的电化学性能。然而, 单元素掺杂不能同时解决各种循环中存在的问题^[18-20], 而多元素掺杂利用各元素发挥的不同作用, 协同提升材料的电化学性能。 Huang 等^[21]通过 Al/Ti 双金属掺杂策略, 利用 Al 元素能有效抑制 Li/Ni 混排、 Ti 元素能有效帮助材料表面无序结构的形成的特点, 在二者协同作用下提升了 $\text{LiNi}_{0.9}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_2$ 的电化学性能, 循环 100 圈后保持率达到 89.29%; Xiao 等^[22]通过将 Co/Al 元素掺入 $\text{LiNi}_{0.9}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_2$ 中, 5 C 下循环 200 圈后容量保持率为 76.8%。

表面包覆是指在电极材料的表面增加一层包覆层以起到保护作用^[23-24], 是缓解容量衰减、抑制表面副反应有效办法之一^[14]。 Xiao 等^[25]采用 LiAlO_2 包覆策略对 $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_2$ 进行改性, 在抑制材料与电解液之间的副反应的同时, 提升材料的热稳定性, 在 40 °C 下循环 100 次后容量保持率为 87.4%;

收稿日期: 2025-07-08。 修订日期: 2025-08-03。

基金项目: 国家自然科学基金(22362011; 22169007)。

第一作者: 黄睿健(2001—), 男, 硕士研究生。

通信作者: 肖顺华(1969—), 男, 教授。

Received date: 2025-07-08. Revised date: 2025-08-03.

First author: HUANG Ruijian (2001—), male, Master candidate.

E-mail: 1253229433@qq.com

Correspondent author: XIAO Shunhua (1969—), male, Professor.

E-mail: 498503906@qq.com

Liu 等^[14]采用 LiF 包覆策略减轻了过渡金属离子的溶解, 促进电子转移并增强了结构稳定性; Li 等^[26]采取多元素掺杂与包覆策略, 将 $\text{Mg}^{2+}/\text{Zr}^{4+}$ 同时掺入 $\text{LiCo}_{1/3}\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ 中, 并采用 TiO_2 进行包覆, Mg/Zr 共掺杂显著提高了材料的结构稳定性, 有效抑制了阳离子混排, 促进 Li^+ 迁移, TiO_2 包覆层不仅可以稳定层状结构, 还可以减轻循环中发生的界面副反应, 三者协同作用, 使其在循环 7000 次后, 仍然具有 91.1% 的容量保持率。

由于循环过程中晶格体积的变化, 正极材料中不可避免地会积累机械应力, 导致微裂纹的产生, 而制备单晶材料能有效地减轻微裂纹的形成^[27–28]。且与多晶材料不同, 单晶材料表现出高致密密度, 并表现出更好的结构稳定性和机械性能^[12, 29]。Zhang 等^[29]使用 F 掺杂单晶 $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_2$, 通过二者协同作用稳定材料的结构, 调整晶体间距, 抑制 Li/Ni 混排, 促进 Li^+ 迁移, 显著提升材料的电化学性能, 1 C 下循环 100 圈后容量保持率为 92.45%; Han 等^[30]采用 V–Sm 包覆单晶 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.3}\text{O}_2$ 策略, 减少材料与电解液体之间的副反应, 提升了界面稳定性, 1 C 循环 450 圈后仍有 86.5% 的容量保持率。然而, 在高电压与高量密度环境下, 单晶材料仍面临如单晶材料内部仍易出现裂纹、表面副反应活性较高、界面稳定性不足以及结构相变等挑战^[31–33]。Xiao 等^[34]通过将 W 掺杂 $\text{LiNi}_{0.9}\text{Co}_{0.1}\text{O}_2$ 中, 使材料的结构稳定性得到提升, 且抑制了晶内裂纹, 并增强了材料的电化学性能。

在此背景下, 本工作提出以 Mg/Nb 掺杂与 Ti 表面包覆的协同调控策略提升单晶 $\text{LiNi}_{0.9}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_2$ 的结构稳定性和电化学性能。 Mg^{2+} 可作为支柱, 抑制 Li/Ni 阳离子混排, 促进 Li^+ 扩散^[35–36]; Nb^{5+} 能够减轻有害的 $\text{H}_2 \rightarrow \text{H}_3$ 相变并提高 LiNi 的速率性能, 增强结构稳定性^[37]; 进一步引入的 Ti 元素不仅能够掺杂进入材料晶体结构中, 稳定过渡金属层、抑制高电压下的结构相变, 同时, 在高温烧结和后处理过程中, 部分 Ti 元素会在材料颗粒表面原位形成稳定的 Ti 基包覆层^[24, 38–39]。这种包覆层能够有效缓解电极/电解液界面的副反应, 抑制表面相变和电解液分解, 提高界面稳定性, 进一步增强材料在高电压及长循环条件下的电化学性能。

1 实验

1.1 原料

NM91 前驱体 $[\text{Ni}_{0.9}\text{Mn}_{0.1}(\text{OH})_2]$, 宁波高斯新能

源科技有限公司; 氢氧化锂($\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$), 分析纯, 西陇科学股份有限公司; 氢氧化镁 $[\text{Mg}(\text{OH})_2]$, 草酸铌($\text{C}_{10}\text{H}_5\text{NbO}_{20} \cdot x\text{H}_2\text{O}$), 分析纯, 上海阿拉丁生化科技股份有限公司; 钛酸四丁酯($\text{C}_{16}\text{H}_{36}\text{O}_4\text{Ti}$), 分析纯, 上海麦克林生化科技股份有限公司; 铝箔, 电池级, 深圳市方圆类塑胶颜料胶类制品厂; N-甲基-2-吡咯烷酮(NMP), 分析纯, 广东烛光新能源科技有限公司; 科琴黑, 聚偏二氟乙烯(PVDF), 锂片, 电解液, 多孔聚丙烯隔膜(Celgard-2400), 电池级, 广东烛光新能源科技有限公司。

1.2 实验方法

首先, 将 $\text{Ni}_{0.9}\text{Mn}_{0.1}(\text{OH})_2$ 前驱体与 $\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ 及助溶剂均匀混合, 其中 $\text{Li}:(\text{Ni}+\text{Mn})$ 的摩尔比为 1.05:1.00, $(\text{LiCl}+\text{KCl}):(\text{Ni}+\text{Mn})$ 的质量比为 0.3:1.0。在氧气气氛下, 将混合物以 3 °C/min 的速率升温至 550 °C, 煅烧 300 min, 随后继续以相同升温速率升至 900 °C, 保持 60 min。再以 5 °C/min 降温至 820 °C, 在该温度下保温 840 min, 反应完成后自然冷却至室温, 得到未改性的 $\text{LiNi}_{0.9}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_2$ 正极材料, 记为样品 SC-NM91。

将 $\text{Ni}_{0.9}\text{Mn}_{0.1}(\text{OH})_2$ 前驱体与 $\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ 、 $\text{C}_{10}\text{H}_5\text{NbO}_{20} \cdot x\text{H}_2\text{O}$ 均匀混合, 并加入无水乙醇中搅拌均匀。再滴加 $\text{C}_{16}\text{H}_{36}\text{O}_4\text{Ti}$, 于 60 °C 条件下继续搅拌和烘干, 直至溶剂完全挥发。将所得的混合物与 $\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ 及助溶剂均匀混合, 其中 $\text{Li}:(\text{Ni}+\text{Mn}):\text{Mg}:\text{Nb}:\text{Ti}$ 的摩尔比为 1.05:1- x - y - z : x : y : z (其中 1- x - y - z =0.9825、0.9750、0.9600, x =0.0050、0.0100、0.0200, y =0.0025、0.0050、0.0100, z =0.0100、0.0100、0.0100), $(\text{LiCl}+\text{KCl}):(\text{Ni}+\text{Mn})$ 的质量比为 0.3:1.0。接着, 按照与样品 SC-NM91 相同的煅烧程序进行固相烧结, 制备出不同掺杂摩尔比的 $\text{Mg}/\text{Nb}/\text{Ti}$ 多元掺杂样品 $\text{LiNi}_{0.9-x-y-z}\text{Mn}_{0.1}\text{Mg}_x\text{Nb}_y\text{Ti}_z\text{O}_2$, 分别命名为: 样品 SC-NM91-0.5Mg/0.25Nb@1Ti、样品 SC-NM91-1Mg/0.5Nb@1Ti、样品 SC-NM91-2Mg/1Nb@1Ti。

1.3 正极极片的制备及电池组装

将活性物质、导电剂(科琴黑)和 PVDF 均匀分散在 NMP 溶剂中, 其中活性物质、科琴黑和 PVDF 的质量比为 8:1:1, 混合搅拌 6 h 制备成浆料。然后将混合均匀的浆料用 100 mm 涂布器均匀涂覆在铝箔上, 并在真空干燥箱中干燥 12 h。烘干后将含有均匀涂覆电极物质的铝箔切割成直径为 12 mm 的电极圆片(负载量约为 3 $\text{mg} \cdot \text{cm}^{-2}$), 用作正极材料。CR2032 半电池在充满超纯氩气(水氧浓度低于

$3.13 \times 10^{-7} \text{ mol/L}$ 的手套箱中组装，其中负极为锂金属圆片，隔膜为 Celgard-2400，电解液为 1 mol/L LiPF_6 ，溶剂为摩尔比为 1:1:1 的碳酸乙烯酯、碳酸甲乙酯和碳酸二甲酯混合物(EC/DMC/EMC)，制备的电极圆片为正极。

1.4 电池性能测试

电池的循环性能测试在深圳新威尔电子有限公司 CT-4008Tn 型电池测试系统上完成。测试温度为 25°C ，测试电压范围为 $2.7\sim 4.3 \text{ V}$ 、 $2.7\sim 4.4 \text{ V}$ ，循环伏安(CV)测试采用上海辰华仪器设备有限公司 CHI-660E 型电化学工作站，扫描范围为 $2.7\sim 4.3 \text{ V}$ ，扫速为 $0.1 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ 。电化学阻抗谱 (EIS) 测试采用上海辰华仪器设备有限公司 CHI-660E 型电化学工作站，测试频率设为 $0.01\sim 100\,000.00 \text{ Hz}$ ，幅度为 0.005 V 。

2 结果与讨论

2.1 $\text{Mg}/\text{Nb}/\text{Ti}$ 掺杂、包覆改性材料的 XRD 分析

图 1 为样品 SC-NM91、样品 SC-NM91-0.5Mg/

$0.25\text{Nb}@1\text{Ti}$ 、样品 SC-NM91-1Mg/0.5Nb@1Ti、SC-NM91-2Mg/1Nb@1Ti 的 XRD 谱，XRD 精修谱如图 S1 所示，得到的数据如表 1 所示。通过 XRD 精修数据 R_p 及 R_{wp} 可知，4 组样品的 R_p 与 R_{wp} 均小于 10%，证明了精修数据的可靠性。 $\text{Mg}/\text{Nb}/\text{Ti}$ 掺杂的材料依然保持了与样品 SC-NM91 相似的衍射特征，说明掺杂处理并未改变材料的整体结构，样品仍属于典型的六方 $\alpha\text{-NaFeO}_2$ 型 $R\bar{3}m$ 空间群层状结构，且未观察到明显的杂质相。从(018)/(110)衍射峰的明显分裂情况来看，改性的材料仍然保持了良好的层状结构。在(003)衍射峰的放大图中可以看到，相较于样品 SC-NM91，改性的样品表现出衍射峰向小角度移动的趋势，表明元素的掺杂进一步诱导了晶格沿 c 轴方向的扩展。样品 SC-NM91-0.5Mg/0.25Nb@1Ti 偏移角度略小，而样品 SC-NM91-2Mg/1Nb@1Ti 却呈现较大的偏移。这表明掺杂量会影响晶格应力释放，使得不同掺杂浓度下的晶格变化存在一定的复杂性。根据表 S1 原子占位率可知， Mg^{2+}

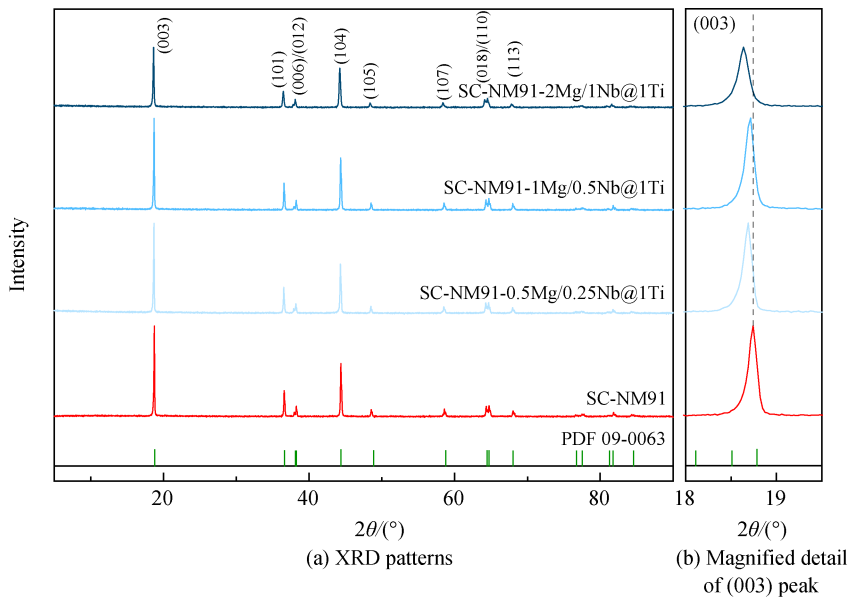


图 1 样品 SC-NM91、样品 SC-NM91-0.5Mg/0.25Nb@1Ti、样品 SC-NM91-1Mg/0.5Nb@1Ti、样品 SC-NM91-2Mg/1Nb@1Ti 的 XRD 谱以及(003)峰的放大细节图

Fig. 1 XRD patterns of SC-NM91, SC-NM91-0.5Mg/0.25Nb@1Ti, SC-NM91-1Mg/0.5Nb@1Ti, and SC-NM91-2Mg/1Nb@1Ti samples, along with the magnified detail of the (003) peak

表 1 材料的 Rietveld 精修数据
Table 1 Rietveld refinement data of materials

Sample	a -axis($a=b$)/Å	c -axis/Å	c/a	$R = I_{(003)/(104)}$	Li/Ni	R_p	R_{wp}
SC-NM91	2.878 4	14.204 2	4.934 8	1.641 8	3.22	4.45	5.67
SC-NM91-0.5Mg/0.25Nb@1Ti	2.880 9	14.230 1	4.939 5	1.749 0	1.91	4.37	5.58
SC-NM91-1Mg/0.5Nb@1Ti	2.881 1	14.183 7	4.923 1	1.690 9	2.20	4.13	5.19
SC-NM91-2Mg/1Nb@1Ti	2.886 7	14.269 1	4.943 0	1.471 6	2.14	4.36	5.46

Li/Ni: Molar ratio of Li to Ni; R_p : Profile R -factor; R_{wp} : Weighted profile R -factor reflecting refinement quality.

占据 Li3b 位点; Nb⁵⁺占据 TM3a 位点; Mg²⁺可作为支柱, 抑制 Li/Ni 阳离子混排, 保证 Li 的扩散通道通常; Nb⁵⁺进入 TM 位点后可以形成更强的 Nb—O 键以稳定 MO₂ 层状结构^[40]。在离子混排程度方面, *R* 值在不同样品中出现了不同的变化趋势: 样品 SC-NM91-0.5Mg/0.25Nb@1Ti 的 *R* 值(1.749 0)相比于样品 SC-NM91(1.641 8)有所提高, 表明 Mg/Nb/Ti 在低掺杂情况下有助于减少阳离子混排, 优化材料的层状结构。然而, 在样品 SC-NM91-2Mg/1Nb@1Ti 中, *R* 值(1.471 6)明显下降, 说明较高的 Mg/Nb/Ti 掺杂量下对层状结构的稳定性产生了一定影响。为了更准确地了解掺杂对抑制 Li/Ni 混排的影响, 通过精修得到了 Li/Ni 混排率, 而 Li/Ni 混排率显示, 改性的样品均比空白的混排率低, 说明改性处理能够抑制 Li/Ni 混排, 且样品 SC-NM91-0.5Mg/0.25Nb@1Ti 具有 1.91% 的最低混排率。在晶格参数分析方面, 所有样品 *c/a* 比值均大于 4.9, 说明 Mg/Nb/Ti 的引入未导致结构从层状向岩盐相转变, 材料仍保持良好的层状特征。然而, 与原始材料相比, 样品 SC-NM91-1Mg/0.5Nb@1Ti 的 *c/a* 比值(4.923 1)略有下降, 表明该掺杂比例, 对层状结构的稳定性产生了一定的影响, 这与 Ti 的分布状态其表面形成包覆层对晶格应力的调控作用有关。

2.2 Mg/Nb/Ti 掺杂、包覆改性材料的 TEM 分析

图 2a 和图 2b 分别为样品 SC-NM91、样品 SC-NM91-0.5Mg/0.25Nb@1Ti 的 TEM 照片, 通过对比可清晰地观察到样品 SC-NM91-0.5Mg/0.25Nb@1Ti 材料表面存在约 4.3 nm 厚的包覆层, 证明 Ti 有效包覆在材料的表面且包覆层厚度合适。这层包覆层为抑制电极与电解液界面副反应、提升材料的结构与界面稳定性提供重要的保障。通过快速傅里叶变换(FFT)得到了相应的晶格条纹, 二者的晶格条纹均展现出笔直与连续的特点, 表明材料具有较好的层状结构以及优异的结晶质量。样品 SC-NM91 的(003)面晶格条纹间距为 0.476 nm, 而样品 SC-NM91-0.5Mg/0.25Nb@1Ti 的(003)面晶格条纹间距为 0.483 nm, 显然, 样品 SC-NM91-0.5Mg/0.25Nb@1Ti 的晶格条纹间距大于 SC-NM91, 表明掺杂元素成功掺入材料中并导致晶格间距增加, 以此帮助扩大材料的锂离子扩散通道, 降低离子迁移能垒, 从而提升材料的电化学性能。

2.3 Mg/Nb/Ti 掺杂、包覆改性材料的 SEM 分析

Mg/Nb/Ti 对材料的微观形貌及结构稳定性具有显著影响。从 SEM 表征结果(图 3a~图 3d)可以观

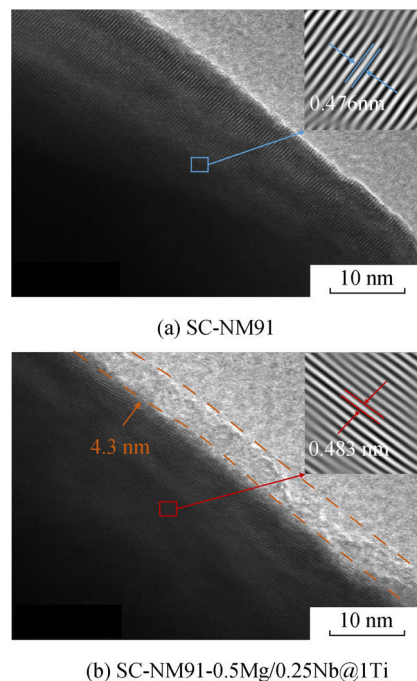


图 2 样品 SC-NM91、样品 SC-NM91-0.5Mg/0.25Nb@1Ti 的 TEM 照片

Fig. 2 TEM images of SC-NM91 and SC-NM91-0.5Mg/0.25Nb@1Ti samples

察到, 未掺杂、包覆的样品 SC-NM91 呈现出不均匀的一次颗粒, 直径约为 1 μm, 颗粒形态无规则, 粒径分布较宽, 部分颗粒尺寸较大, 表明其在合成过程中经历了不均匀的晶体生长过程, 导致颗粒形貌较为分散。而随着 Mg/Nb/Ti 掺杂的增加, 样品 SC-NM91-0.5Mg/0.25Nb@1Ti、样品 SC-NM91-1Mg/0.5Nb@1Ti、样品 SC-NM91-2Mg/1Nb@1Ti 的颗粒形貌发生了明显变化, 具体表现为颗粒分布更加均匀, 粒径逐渐减小。图 3e 为样品 SC-NM91-0.5Mg/0.25Nb@1Ti 的所选区域 EDS 面扫描元素分析结果, 各元素均匀分布, 证明元素引入成功。元素掺杂的作用主要体现在: 首先, Ti 的引入能够在颗粒表面形成一层稳定的包覆层, 有助于抑制材料在高温烧结过程中的过度晶粒长大, 从而促进颗粒的均匀分布, 并优化材料的微观结构。其次, Ti 包覆层可以在充放电过程中作为物理屏障, 降低电解液对正极材料的侵蚀, 抑制副反应的发生, 从而提高材料的循环稳定性。而 Mg 作为与 Li 离子电子半径相似的元素, 会进入 Li—O 层形成 Mg—O 支柱效应, 防止结构坍塌。Nb 则会进入 TM—O 层, 形成 Nb—O 键, 增强结构稳定性, 并使晶粒细化。然而, 随着掺杂量的提升, 颗粒尺寸进一步减小, Ti 元素在颗粒表面发生自聚合, 形成较厚的包覆层。

这种自聚物质包含一定量的 Li 元素, 导致活性锂的损失, 从而降低材料的比容量。此外, 过厚的 Ti

包覆层会影响离子传输动力学, 进而破坏材料的稳定结构, 导致电化学性能下降。

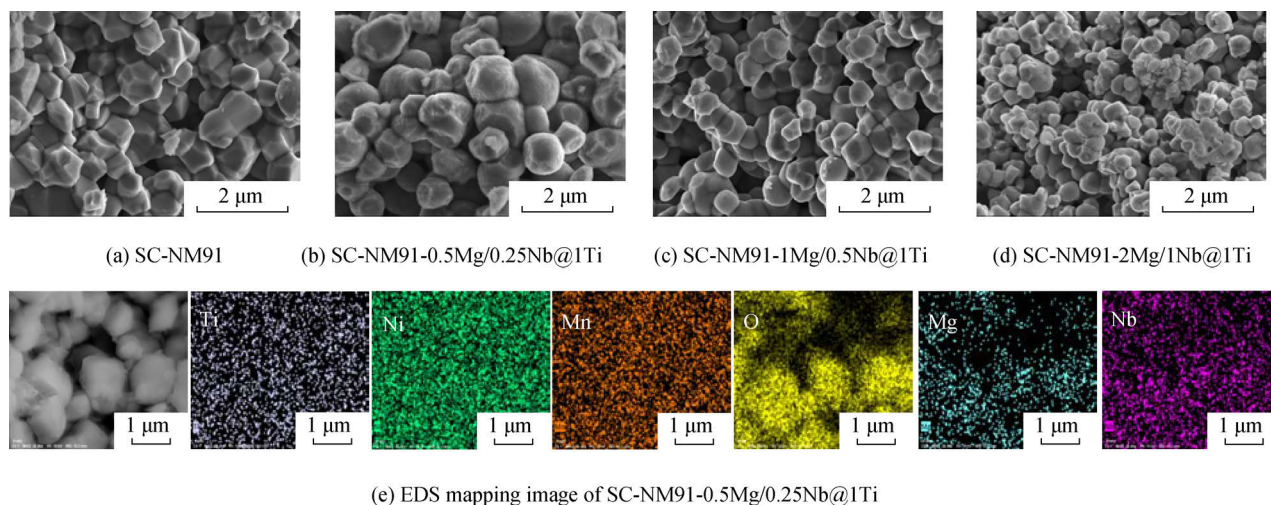


图 3 样品 SC-NM91 及 $\text{Mg}/\text{Nb}/\text{Ti}$ 改性样品的微观形貌与元素分布表征
Fig. 3 Microscopic morphology and elemental distribution of SC-NM91 sample and its $\text{Mg}/\text{Nb}/\text{Ti}$ -modified samples

2.4 $\text{Mg}/\text{Nb}/\text{Ti}$ 掺杂、包覆改性材料的 XPS 分析

为深入探究正极材料表面元素的化学价态分布及其对材料性能的影响, 对样品 SC-NM91 与样品 SC-NM91-0.5Mg/0.25Nb@1Ti 进行了 X 射线光电子能谱(XPS)表征。通过不同能区的高分辨 XPS 谱对比, 分析掺杂对材料表面化学环境的调控作用及其潜在影响。图 4a 为样品的 C 1s 高分辨谱。在 284.8 eV 处出现 C—C 主峰, 对应碳骨架; 286.0 eV 处为 C—O 峰, 表明表面存在醇类或醚类基团; 而 289.7 eV 附近的 C=O 峰则归因于羧基或碳酸盐类物质的存在。这些含氧官能团, 尤其是 C—O 与 C=O 信号, 通常来源于材料表面与空气中的 CO_2 反应生成的副产物 Li_2CO_3 , 其过量存在会影响材料的界面稳定性和电化学性能。定量分析表明, 样品 SC-NM91-0.5Mg/0.25Nb@1Ti 中 C—O 和 C=O 峰的总占比为 87.01%, 较未改性样品(66.29%)提高 20.72%。这一变化说明在 Mg/Nb 双掺杂并引入 Ti 后, 材料表面对环境中含氧有机物或 CO_2 的吸附能力增强。

造成该现象的原因包括: 表面形成的 LiTi_2O_4 具有富 Li 特性, 易与空气中的 $\text{CO}_2/\text{H}_2\text{O}$ 反应生成 Li_2CO_3 ; 同时, TiO_2 具有良好的 CO_2 亲和力, 也加剧了该类副产物的积累。

图 4b 为 Ni 元素 2p 轨道的高分辨谱, 在 855.5 eV 和 872.9 eV 处分别对应 Ni 2p_{3/2} 与 Ni 2p_{1/2} 主峰; 此外, 在 854.9 eV 与 856.6 eV 处还分别可识别出 Ni^{2+} 与 Ni^{3+} 的特征峰。峰面积积分结果显示, 样品

SC-NM91 中 Ni^{2+} 和 Ni^{3+} 的比例为 45.64% 与 54.36%, 而在掺杂后样品中, Ni^{2+} 比例下降至 29.94%, Ni^{3+} 则上升至 70.06%。 Ni^{3+} 含量的升高表明材料中 $\text{Li}^+/\text{Ni}^{2+}$ 混排程度有所降低, 有利于提升 Li^+ 在脱嵌过程中的可逆性。这一结果与前期 Rietveld 精修所得的晶体结构稳定性提升趋势一致, 进一步验证了掺杂策略在调控材料结构与性能方面的有效性。

图 4c 为 O 1s 谱, 用以进一步探究表面氧化化合物的种类和含量。在 533.8 eV 处的信号对应于 Li_2CO_3 中 O 的化学位移, 但与 C 1s 结果不同, 掺杂后样品中该峰的相对面积仅为 3.89%, 低于样品 SC-NM91 的 5.75%。这种差异源于 $\text{TiO}_2/\text{LiTi}_2\text{O}_4$ 包覆层在 O 1s 区域对 Li_2CO_3 信号的遮盖或与其他氧化物(如 Ti—O、Li—O)发生峰位重叠, 从而降低了表观强度。此外, 掺杂后 O—M 键的信号减弱也佐证了该现象, 说明 Ti 的引入虽然增强了结构稳定性, 但并未抑制 Li_2CO_3 的生成, 反而促进了其在表面的富集。图 4d~图 4f 分别为样品 SC-NM91-0.5Mg/0.25Nb@1Ti 的 Mg 1s、Nb 3d 及 Ti 2p 的高分辨谱, 表明掺杂元素在材料中成功引入, 进一步支持了前述结构演化的推测。

综上, XPS 分析结果表明, 掺杂 $\text{Mg}/\text{Nb}/\text{Ti}$ 元素有效调控了材料的表面电子结构和氧化态分布, 提升了表面 Ni^{3+} 比例, 增强了结构稳定性, 从而有望改善其电化学性能。但同时, Ti 包覆诱导了富 Li 相及 TiO_2 的形成, 增强了材料对 CO_2 的吸附能力,

导致有害副产物 Li_2CO_3 的表面富集。这一结果提示, 该掺杂体系在改善结构与性能的同时, 对材料

表面稳定性提出了更高要求, 需进一步优化表面修饰策略以兼顾其稳定性与界面纯净性。

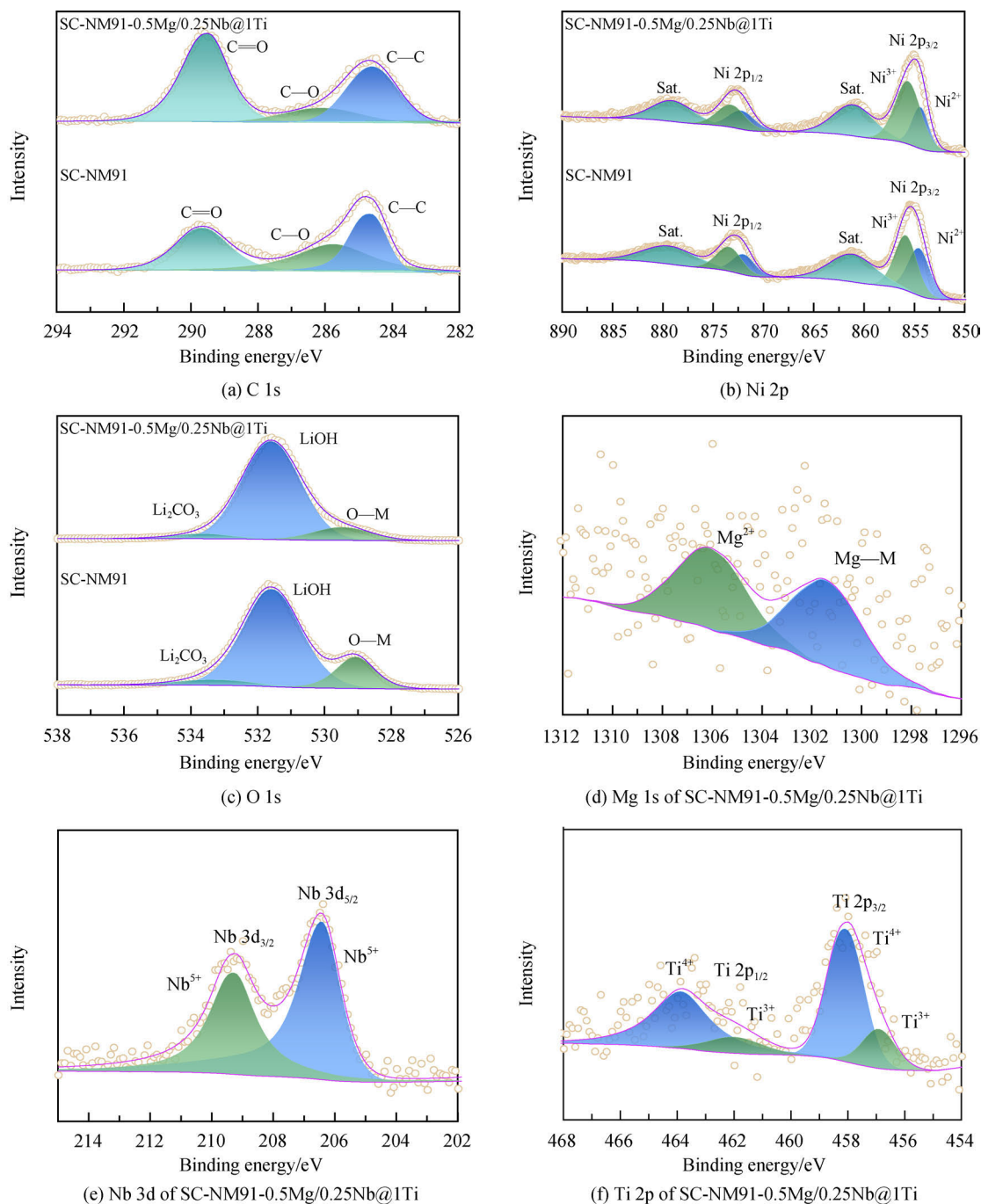


图4 样品 SC-NM91 和样品 SC-NM91-0.5Mg/0.25Nb@1Ti 的 XPS 表征结果

Fig. 4 XPS characterization results of SC-NM91 and SC-NM91-0.5Mg/0.25Nb@1Ti sample

2.5 Mg/Nb/Ti 掺杂、包覆改性材料的电化学性能分析

为了系统评估 Mg/Nb/Ti 对高镍正极材料电化学性能的综合影响, 设计并制备了不同掺杂比例及 Ti 包覆结构的单晶高镍层状氧化物材料。所有正极材料均组装为 CR2032 型扣式半电池, 并在相同条

件下开展充放电测试, 以确保实验的对比性与科学性。图 5a 为 4 种样品, 即未掺杂的样品 SC-NM91, 以及不同掺杂和包覆处理的样品 SC-NM91-0.5Mg/0.25Nb@Ti、样品 SC-NM91-1Mg/0.5Nb@Ti 和样品 SC-NM91-2Mg/1Nb@Ti, 在 0.1 C 倍率下 ($1\text{ C} = 210\text{ mA}\cdot\text{h}^{-1}$)、2.7~4.3 V 电压窗口内、室温 (25 °C)

条件下的首次充放电曲线。由图 5a 可见, 样品 SC-NM91 的首圈放电比容量为 $202.06 \text{ mA}\cdot\text{h}\cdot\text{g}^{-1}$, 对应库伦效率为 90.2%。经过 Mg/Nb 掺杂和 Ti 包覆后, 样品 SC-NM91-0.5Mg/0.25Nb@Ti、样品 SC-NM91-1Mg/

0.5Nb@Ti 和样品 SC-NM91-2Mg/1Nb@Ti 的首圈放电容量分别提升或略有下降, 分别为 204.51 、 $204.52 \text{ mA}\cdot\text{h}\cdot\text{g}^{-1}$ 和 $194.57 \text{ mA}\cdot\text{h}\cdot\text{g}^{-1}$, 而库伦效率分别为 87.4%、91.2%和 86.1%。

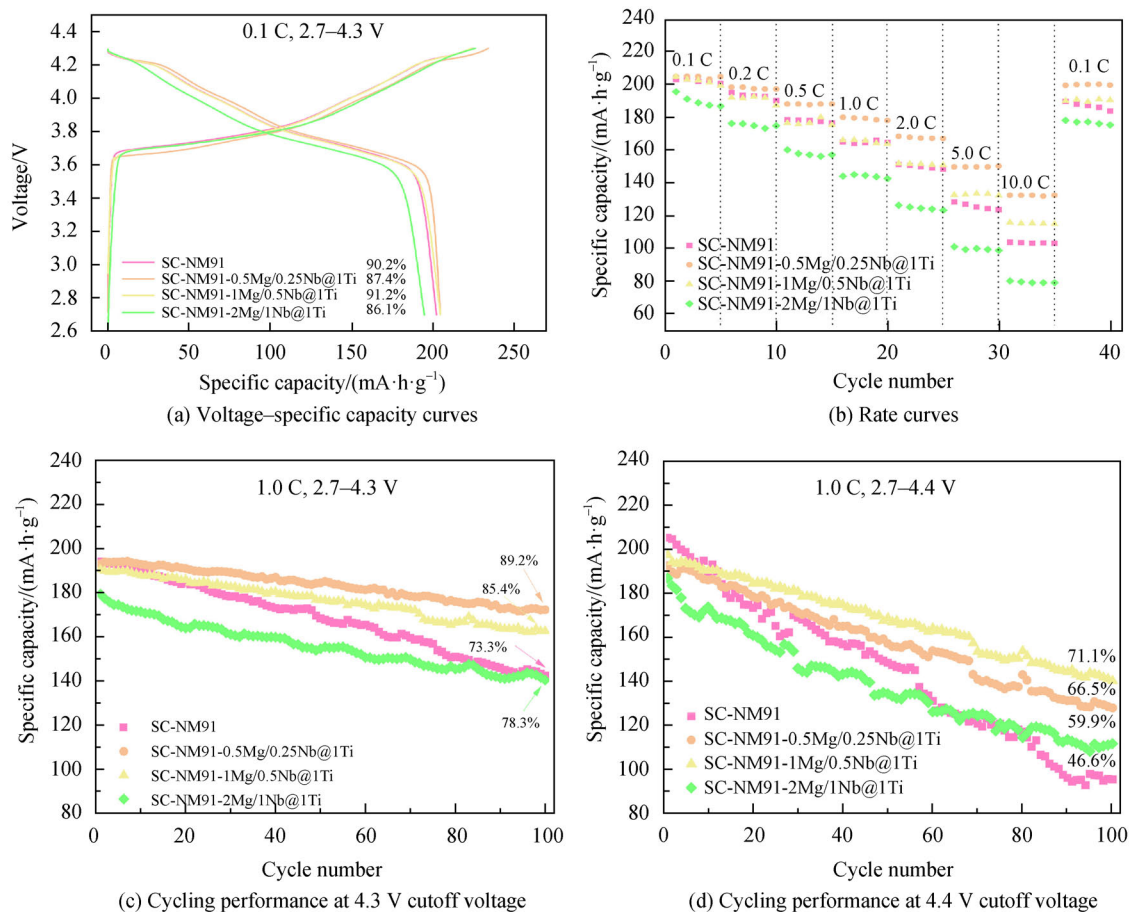


图 5 样品 SC-NM91 及其 Mg/Nb/Ti 改性样品的电化学性能
Fig. 5 Electrochemical performance of SC-NM91 sample and its Mg/Nb/Ti-modified samples

图 5b 为样品 SC-NM91、样品 SC-NM91-0.5Mg/0.25Nb@Ti、样品 SC-NM91-1Mg/0.5Nb@Ti 和样品 SC-NM91-2Mg/1Nb@Ti 在不同倍率条件下的电化学性能对比。由图 5b 可见, 在低倍率(0.1 C)条件下, 这些样品的放电比容量整体呈现不同程度的下降, 且初始库伦效率有所降低。这一现象主要归因于材料表面 Ti 包覆层的引入, 在掺杂 Ti 后形成的 LiTi_2O_4 和 TiO_2 相虽然能在一定程度上稳定材料表面、抑制电解液分解, 但同时也引发了副反应, 消耗活性锂, 导致材料的初始容量下降。具体而言, 除了高掺杂样品 SC-NM91-2Mg/1Nb@Ti 的放电比容量明显偏低外, 其余 3 种材料(样品 SC-NM91、样品 SC-NM91-0.5Mg/0.25Nb@Ti、样品 SC-NM91-1Mg/0.5Nb@Ti)在低电流密度下(0.1 C)表现出较为接近的放电比容

量。这表明, 在较低倍率条件下, 这些样品均能较为充分地实现锂离子的脱嵌与嵌入, 保证了电化学反应的可逆性。然而, 随着掺杂含量的进一步提高(Mg/Nb 总掺杂量超过 3%), 材料性能出现明显劣化, Ti 包覆在此情况下不仅未能进一步改善性能, 反而因副反应和传导路径阻碍等问题, 导致其容量和倍率性能进一步下降。当倍率逐步提高时, 样品之间的性能差异则愈加明显。在高倍率(10 C)条件下, 样品 SC-NM91-0.5Mg/0.25Nb@Ti 样品展现出最佳的倍率性能, 其放电比容量达到 $132.22 \text{ mA}\cdot\text{h}\cdot\text{g}^{-1}$, 远高于其他样品。为了避免实验的偶然性, 进行了重复实验(图 S2)。由图 S2 可见, 样品 SC-NM91-0.5Mg/0.25Nb@Ti 的重复性良好。样品 SC-NM91-0.5Mg/0.25Nb@Ti 与样品 SC-NM91-1Mg/0.5Nb@Ti 在容量

方面已呈现较大差距,而掺杂量最高的样品 SC-NM91-2Mg/1Nb@Ti 则表现最差,其放电比容量仅为 $78.89 \text{ mA}\cdot\text{h}\cdot\text{g}^{-1}$ 。由此可以推测,不同掺杂量条件下,Ti 包覆层对材料的锂离子扩散行为和结构稳定性产生了显著影响。适量掺杂(如样品 SC-NM91-0.5Mg/0.25Nb@Ti)能够在优化结构稳定性的同时,维持较高的锂离子传输速率,而过量掺杂则加剧了界面副反应,阻碍锂离子扩散,导致高倍率性能明显下降。此外,在完成高倍率测试后,倍率恢复至 0.1 C 时,样品 SC-NM91-0.5Mg/0.25Nb@Ti 的放电比容量成功回升至 $199.31 \text{ mA}\cdot\text{h}\cdot\text{g}^{-1}$,与其初始容量相比,容量保持率高达 97.4% ,显示出良好的结构稳定性和可逆性。而样品 SC-NM91-2Mg/1Nb@Ti 的容量仅恢复至 $180.07 \text{ mA}\cdot\text{h}\cdot\text{g}^{-1}$,容量保持率为 90.7% ,进一步印证了高掺杂量对材料结构和电化学性能的负面影响。

图 5c 和图 5d 为样品 SC-NM91、样品 SC-NM91-0.5Mg/0.25Nb@1Ti、样品 SC-NM91-1Mg/0.5Nb@1Ti 以及样品 SC-NM91-2Mg/1Nb@1Ti 在 1 C 倍率下,在 $2.7\sim 4.3 \text{ V}$ 和 $2.7\sim 4.4 \text{ V}$ 电压窗口下的循环性能。由图 5c 可见,在 4.3 V 截止电压条件下,未掺杂的样品 SC-NM91 样品容量保持率仅为 73.3% ,而掺杂改性后的样品容量保持率显著提升,其中样品 SC-NM91-0.5Mg/0.25Nb@1Ti 样品表现最为优异,经过 100 圈循环后的容量保持率高达 89.2% ,明显优于样品 SC-NM91-1Mg/0.5Nb@1Ti (85.4%)和 SC-NM91-2Mg/1Nb@1Ti (78.3%)等样品。这表明,Mg/Nb 掺杂量控制在 $0.75\%(0.5\text{Mg}/0.25\text{Nb})$,并复合 $1\%\text{Ti}$ 包覆时,对材料循环稳定性的提升最为显著。由图 5d 可见,进一步在更高截止电压(4.4 V)条件下,掺杂样品依然保持较高的稳定性,其中样品 SC-NM91-0.5Mg/0.25Nb@1Ti 和 SC-NM91-1Mg/0.5Nb@1Ti 的容量保持率分别为 66.5% 和 71.1% ,较未掺杂样品 SC-NM91(46.6%)提升 19.9% 和 24.5% 。尽管在 4.4 V 的高电压窗口下,材料普遍面临更严峻的结构稳定性挑战和副反应加剧问题,但掺杂样品,尤其是经 Mg/Nb 掺杂与 Ti 包覆协同优化后的样品,依然展现出优异的循环性能,这进一步验证了多元掺杂与表面修饰对材料结构稳定性和电化学性能的有效改善。从掺杂与包覆的协同机制角度分析,Mg/Nb 掺杂和 Ti 包覆在提升材料综合性能方面发挥了重要作用。掺杂总量控制在 $1.5\%\sim 1.75\%$ 范围内($0.5\%\text{Mg}/0.25\%\text{Nb}$ 和 $1\%\text{Ti}$ 包覆)时,材料综合性能最为优化,在较低电流密度和高

电压条件下实现了容量和循环稳定性的动态平衡,避免了过度掺杂所带来的负面影响。同时可以发现, 1.5% 的 Mg/Nb 共掺杂并复合 $1\%\text{Ti}$ (总量 2.5%)在高电压(4.4 V)下有更显著的作用,因此从应用的角度来说,不同的材料使用场景可以对应不同的掺杂浓度。Mg/Nb/Ti 3 种元素协同掺杂与表面包覆共同改善了材料的体相和界面结构,从而有效提升了结构稳定性、界面稳定性以及电子和离子传输性能。通过对比不同掺杂量和包覆样品的循环性能结果可知,Mg/Nb 掺杂在 $0.75\%\sim 1.50\%$ 范围内,配合 $1\%\text{Ti}$ 包覆可以显著提升高镍正极材料在高电压窗口下的容量保持率和结构稳定性,而进一步提高掺杂量至 $2\text{Mg}/1\text{Nb}$ 则导致材料性能下降,这验证了适度掺杂的原则。因此,综合分析表明,Mg/Nb/Ti 的协同掺杂与包覆通过调控材料的结构稳定性、抑制界面副反应和提高电子/离子传输性能,实现了高镍单晶正极材料在高电压、高倍率下的优异循环稳定性和容量保持率。

图 6a~图 6d 为样品 SC-NM91、样品 SC-NM91-0.5Mg/0.25Nb@1Ti、样品 SC-NM91-1Mg/0.5Nb@1Ti、样品 SC-NM91-2Mg/1Nb@1Ti 在 1 C 循环条件下不同圈数时的微分容量曲线(dQ_m/dV)。Ti 包覆显著改善了样品 SC-NM91 的电化学性能,特别是在相变行为、电极极化以及循环稳定性方面。相比未掺杂的样品,掺杂、包覆 $\text{H1}\rightarrow\text{M}$ 、 $\text{H2}\rightarrow\text{H3}$ 相变的电压偏移明显减弱,样品 SC-NM91 的 $\text{H2}\rightarrow\text{H3}$ 相变电压差高达 0.12 V ,而掺杂、包覆后,该电压差降低至 $0.08\sim 0.10 \text{ V}$,表明相变过程更加可逆,结构稳定性显著增强。这种改善主要得益于 Ti 形成的稳定界面层,有效缓解了充放电过程中晶格的体积变化,减少了相变诱导的结构畸变,从而降低了高电压下的应力积累,避免了样品的快速衰退。其中样品 SC-NM91-0.5Mg/0.25Nb@1Ti 在 Ti 包覆后充放电过程中的电极极化减弱最明显,表现为相变峰更加对称,电压滞后显著降低。相变峰更加紧凑且稳定,表明 Ti 作为界面保护层有效降低了界面阻抗,提升了锂离子扩散速率和电荷转移动力学。特别是在 100 次循环后,未包覆样品的相变峰已明显衰减,甚至部分消失,而 Ti 包覆样品仍保持清晰的相变特征,进一步验证了 Ti 保护层能够有效抑制高压下的副反应,减缓材料结构的降解,提高循环寿命。此外,结合 Mg/Nb 的协同作用,Ti 包覆进一步优化了材料的整体稳定性。Mg/Nb 掺杂已被证明能够调控材料的局部结构,减少层间混排,提高锂离子扩散速率,

而 Ti 包覆则在此基础上进一步构筑稳定界面层, 减少电解液侵蚀及表面副相生成, 使材料在高压循环下保持更优异的电化学稳定性。因此, Ti 包覆不仅

优化了高镍正极材料的相变行为, 还与 Mg/Nb 掺杂协同, 共同提升材料的循环稳定性, 使其在长循环过程中表现出更低的极化和更优的容量保持率。

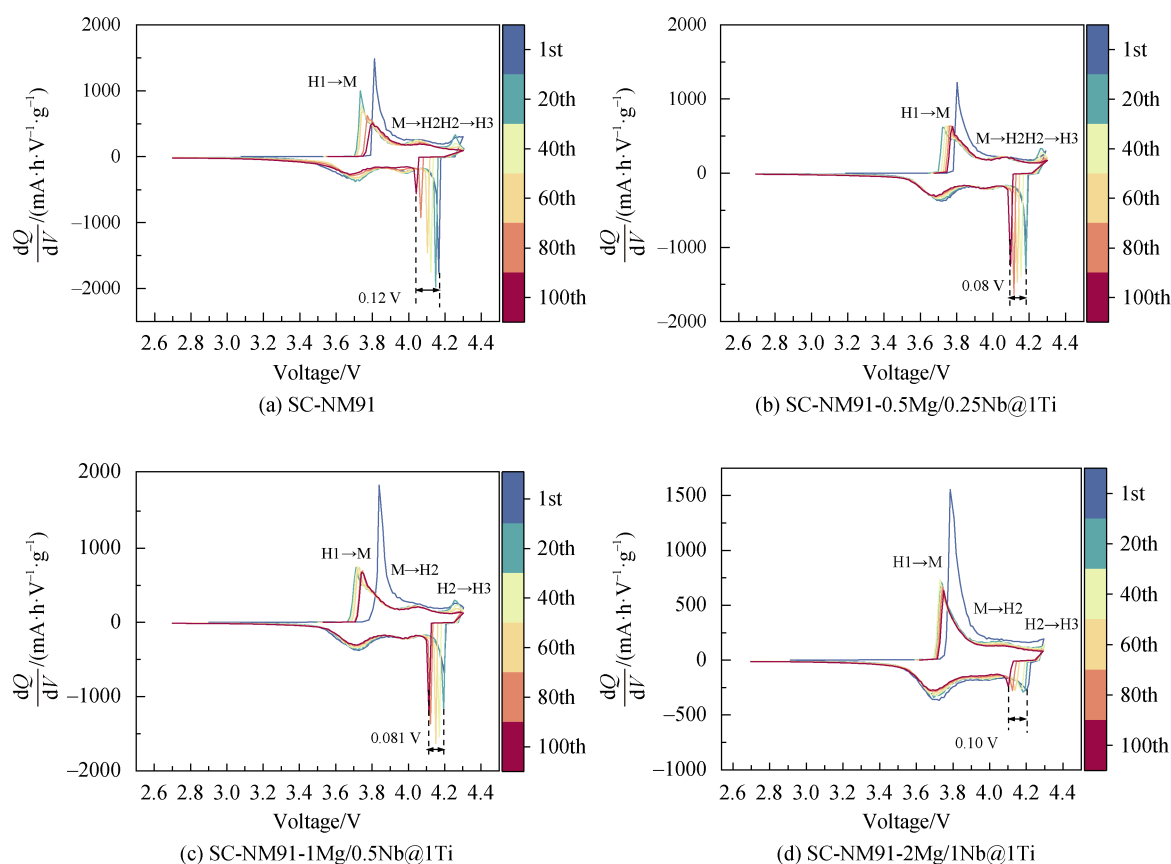
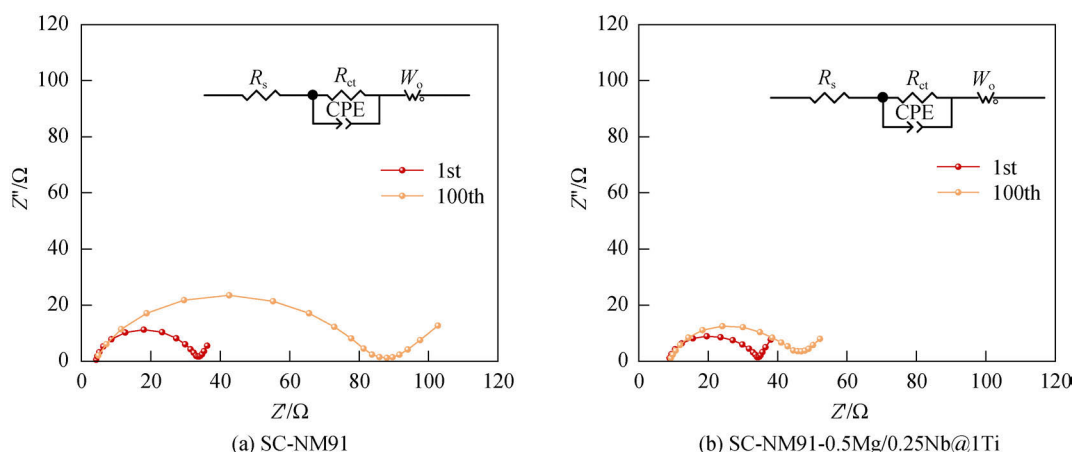


图 6 样品 SC-NM91 及其 $\text{Mg}/\text{Nb}/\text{Ti}$ 改性样品的微分容量曲线
Fig. 6 Differential capacity curve analysis of SC-NM91 sample and its $\text{Mg}/\text{Nb}/\text{Ti}$ -modified samples

图 7a 和图 7b 为样品 SC-NM91、样品 SC-NM91-0.5Mg/0.25Nb@1Ti 的 EIS 拟合曲线, 其数据在表 2 中列出。电化学阻抗数据主要包含串联电阻(R_s)和电荷转移电阻(R_{ct}) 2 个重要参数, 分别反映了材料的内部电阻和电极-电解质界面上的电子流动阻力。串联电阻(R_s)反映了电池内部的电阻, 通常与电解液的电导性和电池的内部连接性相关。表 2 列出了 2 种样品在循环第 1 圈和第 100 圈后的电化学阻抗数据。由图 7a、图 7b 和表 2 可见, 样品 SC-NM91 在第 1 圈的串联电阻(R_s)为 4.29Ω , 而样品 SC-NM91-0.5Mg/0.25Nb@1Ti 的 R_s 为 9.26Ω , 初始阶段两者的内部电阻存在一定差异。随着循环次数的增加, 100 圈时, 样品 SC-NM91 的 R_s 升至 4.91Ω , 而样品 SC-NM91-0.5Mg/0.25Nb@1Ti 的 R_s 降至 8.89Ω 。虽然后者的 R_s 有所变化, 但整体差异不大, 表明包覆 Ti 元素对串联电阻的影响有限, 且循环后材料的内部电阻变化保持在较小范围内, 说明电池组装稳定。

由表 2 可见, 样品 SC-NM91 在第 1 圈的 R_{ct} 为 29.61Ω , 而样品 SC-NM91-0.5Mg/0.25Nb@1Ti 的 R_{ct} 稍低, 为 25.19Ω 。两者之间的差异较小, 但样品 SC-NM91-0.5Mg/0.25Nb@1Ti 的 R_{ct} 略低, 说明 3 种元素协同作用有助于降低 R_{ct} 。在 100 圈循环后, 样品 SC-NM91 的 R_{ct} 增至 83.09Ω , 表明高循环次数下样品 SC-NM91 的电荷转移阻力显著增加, 这是由于材料结构劣化或界面副反应的发生。相比之下, 样品 SC-NM91-0.5Mg/0.25Nb@1Ti 的 R_{ct} 增至 37.93Ω , 尽管也有所增加, 但增幅较小, 且远低于样品 SC-NM91 循环 100 圈后的电阻, 表明 $\text{Mg}/\text{Nb}/\text{Ti}$ 的掺杂与包覆协同作用有效减缓了电解液对材料的侵蚀, 维持了电极-电解质界面的结构稳定性, 从而在高循环过程中维持了较高的电荷转移效率, 减缓了 R_{ct} 的增加。

为了进一步研究 $\text{Mg}/\text{Nb}/\text{Ti}$ 元素对高镍层状正极材料电化学反应动力学与循环稳定性的影响, 采



CPE is constant-phase non-ideal capacitor.

图7 样品 SC-NM91 及样品 SC-NM91-0.5Mg/0.25Nb@1Ti 的电化学阻抗谱特征分析

Fig. 7 Electrochemical impedance spectroscopy characteristic analysis of SC-NM91 and SC-NM91-0.5Mg/0.25Nb@1Ti samples

表2 样品 SC-NM91 和样品 SC-NM91-0.5Mg/0.25Nb@1Ti 在 1 C 下循环 1 圈和 100 圈的 EIS 拟合数据

Table 2 Fitted EIS data for SC-NM91 and SC-NM91-0.5Mg/0.25Nb@1Ti samples after 1 cycle and 100 cycles at 1 C

Sample No.	1 cycle		100 cycles	
	R_s/Ω	R_{ct}/Ω	R_s/Ω	R_{ct}/Ω
SC-NM91	4.29	29.61	4.91	83.09
SC-NM91-0.5Mg/0.25Nb@1Ti	9.26	25.19	8.89	37.93

R_s : Solution resistance; R_{ct} : Charge transfer resistance at the electrode-electrolyte interface.

用循环伏安法对未掺杂的样品 SC-NM91 和掺杂 Mg/Nb/Ti 的样品 SC-NM91-0.5Mg/0.25Nb@1Ti 电极材料进行了测试。测试电压窗口为 2.7~4.3 V，扫描速率为 $0.1 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ ，结果如图 8a 和图 8b 所示。从 CV 曲线可以明显观察到，相较于样品 SC-NM91，

样品 SC-NM91-0.5Mg/0.25Nb@1Ti 在首次循环时表现出明显的 H1→M 和 M→H2 氧化峰重合现象，且 H1→M 氧化峰相较于未掺杂样品出现明显的滞后偏移。这一现象与表面包覆的 $\text{TiO}_2/\text{LiTi}_2\text{O}_4$ 层在初始循环过程中逐步激活，进而建立有序的电荷转移通道，使得电荷传输过程受到一定程度的延迟有关。此外，包覆 Ti 后的样品的 CV 曲线整体峰强度有所降低，但峰的重合度较高，表明其充放电转化率较高，同时保持了优良的结构稳定性和可逆性。为了进一步量化不同材料的极化程度，可通过氧化还原峰的电位差(ΔV)进行分析。以第 1 对氧化还原峰为例，样品 SC-NM91-0.5Mg/0.25Nb@1Ti 的 ΔV 仅为 0.012 V，显著低于未掺杂样品 SC-NM91 的 0.042 V。这一结果表明，掺杂 Mg/Nb 及 Ti 包覆的协同作用显著降低了材料的电化学极化，提高了界面反应动力学，有助于提升其电化学性能。

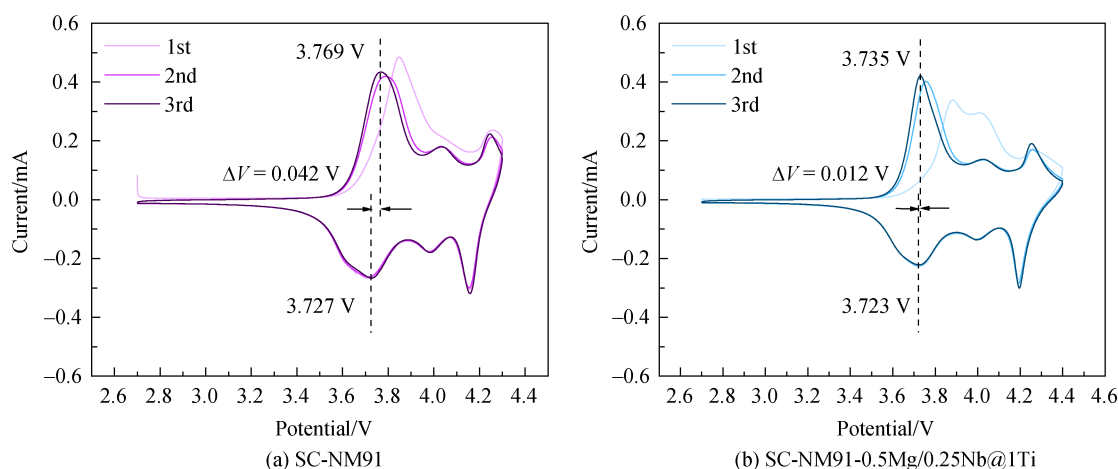


图8 样品 SC-NM91 和样品 SC-NM91-0.5Mg/0.25Nb@1Ti 的 CV 曲线

Fig. 8 CV curves of SC-NM91 and SC-NM91-0.5Mg/0.25Nb@1Ti samples

为了深入了解 $\text{Mg}/\text{Nb}/\text{Ti}$ 元素改性对 SC-NM91 循环后电极界面及电解液分解的影响, 对在 1 C、2.7~4.3 V 下循环 100 圈的样品 SC-NM91-0.5Mg/0.25Nb@1Ti 及 SC-NM91 电池进行拆解, 并对拆解得到的电池正极片进行 XPS 测试, 结果如图 9a 和图 9b 所示。图 9a 中 O 1s 谱有 531.29、532.29、533.87 eV

3 个特征峰。531.29 处的峰是电解液溶剂在正极表面氧化分解产生的结果, 此处样品 SC-NM91-0.5Mg/0.25Nb@1Ti 比样品 SC-NM91 的峰强度低, 说明改性后的材料电解液分解受到抑制; 而 533.87 eV 处样品 SC-NM91-0.5Mg/0.25Nb@1Ti 与 SC-NM91 的峰强度相当, 是包覆层对电解液吸附造成的结果。

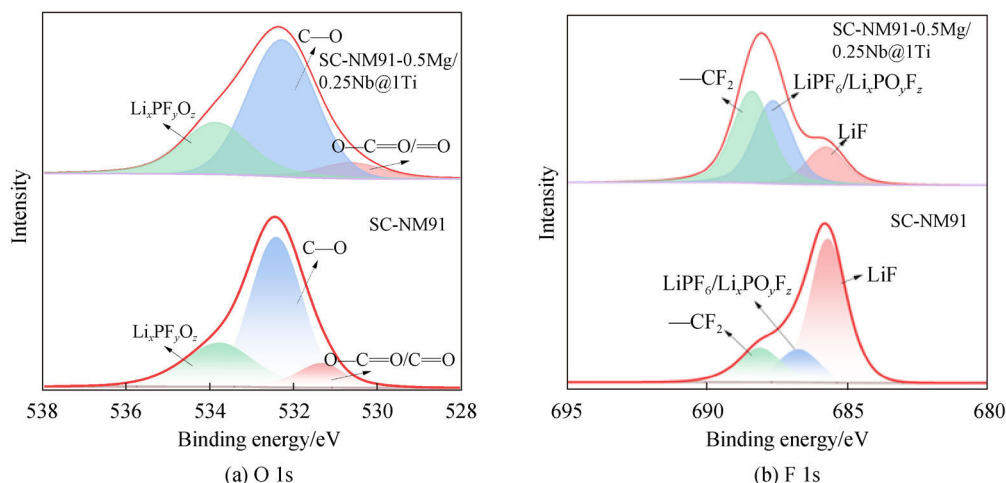


图 9 样品 SC-NM91 和样品 SC-NM91-0.5Mg/0.25Nb@1Ti 的循环后 XPS 谱
Fig. 9 Post-cycling XPS of SC-NM91 and SC-NM91-0.5Mg/0.25Nb@1Ti samples

图 9b 中 F 1s 谱有 685.79、687.66、688.42 eV 3 个特征峰, 685.79 eV 的峰来自电解质 LiPF_6 的分解, 687.66 eV 的峰来自残留的电解液及分解电解液产生的 $\text{Li}_x\text{PO}_3\text{F}_z$, 688.42 eV 的峰来自黏结剂聚偏二氟乙烯的溶解。由图 9b 可见, 样品 SC-NM91-0.5Mg/0.25Nb@1Ti 的 687.66 eV 峰比样品 SC-NM91 高, 这可能是电解液的残留及包覆层对电解液的吸附导致的结果。而样品 SC-NM91 的 LiF 峰显著高于样品 SC-NM91-0.5Mg/0.25Nb@1Ti, 说明循环过程中, 样品 SC-NM91 的电解液分解剧烈, 而改性后的样品 SC-NM91-0.5Mg/0.25Nb@1Ti 则能有效地抑制电解液的分解。

3 结论

本工作围绕 SC-NM91 高镍正极材料, 系统开展了 Mg/Nb 掺杂与 Ti 表面包覆的协同调控策略研究。通过高温固相法制备的样品 SC-NM91-0.5Mg/0.25Nb@1Ti 在 4.3 V 下循环 100 圈后容量保持率达 89.2%, 较未改性样品(73.3%)提升 15.9%, 在 4.4 V 下仍保持 66.5% 的容量, 展现优异的高压稳定性。机理分析表明, Mg 掺杂主要抑制了 Li/Ni 混排, 增强晶体结构的稳定性, 特别在低电压区对 $\text{H1} \rightarrow \text{M}$ 相变具有抑制作用; Nb 掺杂能提升电导率, 促进 Li^+

扩散动力学, 并增强了 $\text{H2} \rightarrow \text{H3}$ 相变的可逆性, 从而提升材料的高压结构稳定性; Ti^{4+} 掺杂有助于稳定过渡金属层结构, 抑制界面副反应, 从而提升结构完整性与循环寿命。同时, Ti 在高温下形成的 TiO_2 或 LiTi_2O_4 表面包覆层可分别起到阻隔副反应与提升电子传导的作用, 显著改善材料的界面稳定性与倍率性能。EIS 测试显示, 样品 SC-NM91-0.5Mg/0.25Nb@1Ti 在长循环后仍保持较低的电荷转移阻抗, CV 曲线也反映出其具有更小的氧化还原峰电位差, 说明其电化学反应动力学优异, 极化程度较低。综上, 协同掺杂与包覆策略可显著提升 SC-NM91 材料的综合性能, 为高能、高稳定性锂离子电池正极材料的设计提供了有效途径。

补充材料:

本文的电子补充材料见网络版(<https://link.cnki.net/urlid/11.2310.tq.20260408.1639.004>)。

参考文献:

- [1] AL-ASHEH S, AIDAN A, ALLAWI T, et al. Treatment and recycling of spent lithium-based batteries: A review[J]. J Mater Cycles Waste Manag, 2024, 26(1): 76–95.
- [2] RYU H H, NAMKOONG B, KIM J H, et al. Capacity fading mechanisms in Ni-rich single-crystal NCM cathodes[J]. ACS Energy Lett, 2021, 6(8): 2726–2734.

- [3] PARK G T, RYU H H, NOH T C, et al. Microstructure-optimized concentration-gradient NCM cathode for long-life Li-ion batteries[J]. *Mater Today*, 2022, 52: 9–18.
- [4] 刘畅, 李世超, 刘红雷, 等. 前驱体致密化策略合成单晶富锂锰基正极材料[J]. *硅酸盐学报*, 2026, 54(1): 143–151.
LIU Chang, LI Shichao, LIU Honglei, et al. *J Chin Ceram Soc*, 2026, 54(1): 143–151.
- [5] DAI P P, KONG X B, YANG H Y, et al. Single-crystal Ni-rich layered $\text{LiNi}_{0.9}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_2$ enables superior performance of co-free cathodes for lithium-ion batteries[J]. *ACS Sustainable Chem Eng*, 2022, 10(14): 4381–4390.
- [6] ZHANG L, HUANG J F, TANG H Y, et al. B/Al codoped/coated ultra-high nickel cobalt-free material with excellent high voltage/rate cycle stability[J]. *ACS Sustainable Chem Eng*, 2024, 12(24): 9168–9179.
- [7] TANG Y, HUANG R J, HUANG X, et al. One-step bimetallic doping strategy: Achieving structural stabilization and performance enhancement of ultrahigh nickel cobalt-free cathode materials[J]. *ACS Sustainable Chem Eng*, 2025, 13(16): 5996–6009.
- [8] WANG L G, LIU T C, DAI A, et al. Reaction inhomogeneity coupling with metal rearrangement triggers electrochemical degradation in lithium-rich layered cathode[J]. *Nat Commun*, 2021, 12(1): 5370.
- [9] YAN P F, ZHENG J M, GU M, et al. Intragranular cracking as a critical barrier for high-voltage usage of layer-structured cathode for lithium-ion batteries[J]. *Nat Commun*, 2017, 8: 14101.
- [10] SHADOW HUANG H Y, WANG Y X. Dislocation based stress developments in lithium-ion batteries[J]. *J Electrochem Soc*, 2012, 159(6): A815–A821.
- [11] WEI W F, DING Z P, CHEN C, et al. Surface-dependent stress-corrosion cracking in Ni-rich layered oxide cathodes[J]. *Acta Mater*, 2021, 212: 116914.
- [12] FENG H L, XU Y X, ZHOU Y C, et al. Directional and orderly arranged $\text{Ni}_{0.9}\text{Mn}_{0.1}(\text{OH})_2$ enables the synthesis of single-crystal Ni-rich co-free $\text{LiNi}_{0.9}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_2$ with enhanced internal structural stability[J]. *ACS Omega*, 2024, 9(6): 6994–7002.
- [13] XU J J, CAI X Y, CAI S M, et al. High-energy lithium-ion batteries: Recent progress and a promising future in applications[J]. *Energy Environ Mater*, 2023, 6(5): e12450.
- [14] LIU M X, GUO G H, JI J X, et al. Modification study of LiF coating on cobalt-free nickel-rich $\text{LiNi}_{0.9}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_2$ layered oxide cathode materials for lithium-ion batteries[J]. *Ionics*, 2023, 29(7): 2563–2572.
- [15] 戴静雯, 宁芳华, 郭一铭, 等. 层状与尖晶石正极材料的锂离子协同迁移效应[J]. *硅酸盐学报*, 2025, 53(7): 1865–1872.
DAI Jingwen, NING Fanghua, GUO Yiming, et al. *J Chin Ceram Soc*, 2025, 53(7): 1865–1872.
- [16] XU C L, XIANG W, WU Z G, et al. Dual-site lattice modification regulated cationic ordering for Ni-rich cathode towards boosted structural integrity and cycle stability[J]. *Chem Eng J*, 2021, 403: 126314.
- [17] OH J, KIM J, LIM J H, et al. Incorporation of high-valence dopants in primary particles for strain-resistive co-free high-Ni $\text{LiNi}_{0.9}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_2$ cathodes[J]. *Mater Today*, 2025, 88: 314–321.
- [18] ZHU C X, XU M Y, HUANG K, et al. Al- and Nb-comodified Ni-rich NCM cathode for high-performance lithium-ion batteries[J]. *Ind Eng Chem Res*, 2024, 63(6): 2740–2749.
- [19] YU H F, ZHU H W, YANG Z F, et al. Bulk Mg-doping and surface polypyrrole-coating enable high-rate and long-life for Ni-rich layered cathodes[J]. *Chem Eng J*, 2021, 412: 128625.
- [20] 刘日鑫, 张振杰, 李浩宇, 等. 高比能锂离子电池富锂正极材料研究进展[J]. *硅酸盐学报*, 2022, 50(1): 70–83.
LIU Rixin, ZHANG Zhenjie, LI Haoyu, et al. *J Chin Ceram Soc*, 2022, 50(1): 70–83.
- [21] HUANG F Y, ZHU Y, YAO W L, et al. Aluminum/titanium bimetallic doping for boosting the high-voltage Li-storage performance of Co-free high nickel cathode[J]. *J Alloys Compd*, 2025, 1018: 179198.
- [22] XIAO Z M, ZHANG B, HE X Y, et al. Cobalt/aluminum co-substitution in a $\text{LiNi}_{0.9}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_2$ layered cathode for improving kinetics[J]. *Chem Commun*, 2023, 59(51): 7935–7938.
- [23] DANG R X, QU Y D, MA Z K, et al. The effect of elemental doping on nickel-rich NCM cathode materials of lithium ion batteries[J]. *J Phys Chem C*, 2022, 126(1): 151–159.
- [24] 柳娜. 尖晶石 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ 材料表面 Li_3PO_4 包覆改性电化性能[J]. *硅酸盐学报*, 2024, 52(6): 2032–2039.
LIU Na. *J Chin Ceram Soc*, 2024, 52(6): 2032–2039.
- [25] XIAO Z L, HU C M, SONG L B, et al. Modification research of LiAlO_2 -coated $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_2$ as a cathode material for lithium-ion battery[J]. *Ionics*, 2018, 24(1): 91–98.
- [26] LI D J, GUO H T, JIANG S H, et al. Microstructures and electrochemical performances of TiO_2 -coated Mg–Zr Co-doped NCM as a cathode material for lithium-ion batteries with high power and long circular life[J]. *New J Chem*, 2021, 45(41): 19446–19455.
- [27] LI B Q, ZHANG F L, LI C Y, et al. Insights into the effects of coating and single crystallization on the rate performance and cycle life of $\text{LiNi}_{0.9}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_2$ cathode[J]. *J Colloid Interface Sci*, 2024, 672: 776–786.
- [28] WANG K, WAN J J, XIANG Y X, et al. Recent advances and historical developments of high voltage lithium cobalt oxide materials for rechargeable Li-ion batteries[J]. *J Power Sources*, 2020, 460: 228062.
- [29] ZHANG P F, LIU Z F, MA B, et al. Improving the single crystal $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_2$ cathode material performance by fluorine doping[J]. *Ceram Int*, 2021, 47(23): 33843–33852.
- [30] HAN J X, ZHANG W J, ZHAO Y H, et al. Study on the surface modification of regenerated and repaired $\text{LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.3}\text{O}_2$ single crystal[J]. *J Alloys Compd*, 2025, 1010: 177689.
- [31] LI W D, KIM U H, DOLOCAN A, et al. Formation and inhibition of metallic lithium microstructures in lithium batteries driven by chemical crossover[J]. *ACS Nano*, 2017, 11(6): 5853–5863.
- [32] YOON C S, PARK K J, KIM U H, et al. High-energy Ni-rich $\text{Li}[\text{Ni}_x\text{Co}_y\text{Mn}_{1-x-y}]\text{O}_2$ cathodes via compositional partitioning for next-generation electric vehicles[J]. *Chem Mater*, 2017, 29(24): 10436–10445.
- [33] KIM H, KIM M G, JEONG H Y, et al. A new coating method for alleviating surface degradation of $\text{LiNi}_{0.6}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.2}\text{O}_2$ cathode material: Nanoscale surface treatment of primary particles[J]. *Nano Lett*, 2015, 15(3): 2111–2119.
- [34] XIAO Z, CHEN A Q, MA R J, et al. Tungsten doping reinforced structural stability of single-crystal nickel-rich $\text{LiNi}_{0.9}\text{Co}_{0.1}\text{O}_2$ cathodes[J]. *J Mater Chem A*, 2025, 13(10): 7228–7236.
- [35] CHEN Y J, GUO G H, YANG Y, et al. Modification study of Mg/W-doped $\text{LiNi}_{0.9}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_2$ layered oxide cathode materials for lithium-ion batteries[J]. *J Solid State Electrochem*, 2025, 29(2): 717–729.
- [36] ZONG H X, CHEN Y J, YANG Y, et al. Study of the influence of different concentrations of Mg doping on the performance of

- $\text{LiNi}_{0.9}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_2$ cathode materials[J]. *Ionics*, 2025, 31(7): 6731–6740.
- [37] HU C Z, MA J T, LI A F, et al. Structural reinforcement through high-valence Nb doping to boost the cycling stability of Co-free and Ni-rich $\text{LiNi}_{0.9}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_2$ cathode materials[J]. *Energy Fuels*, 2023, 37(11): 8005–8013.
- [38] HU B, PENG J Q, LIU D M, et al. One-step synthesis of a single-crystal $\text{LiNi}_{0.83}\text{Co}_{0.11}\text{Mn}_{0.06}\text{O}_2$ cathode with excellent electrochemical properties by Ti^{4+} doping and LiTi_2O_4 *in situ* chemical coating using a novel variable temperature sintering process[J]. *ACS Appl Energy Mater*, 2023, 6(10): 5318–5330.
- [39] 宋晨曦, 沈洋. 低成本无钴高镍正极的挑战与策略[J]. *硅酸盐学报*, 2023, 51(9): 2214–2227.
- SONG Chenxi, SHEN Yang. *J Chin Ceram Soc*, 2023, 51(9): 2214–2227.
- [40] CAO Y L, WANG L, YANG X K, et al. Enabling high-rate discharge capability and stable cycling for Ni-rich layered cathodes *via* multi-functional modification strategy[J]. *Electrochim Acta*, 2023, 440: 141763.

作者贡献声明：

黄睿健：实验测试、绘制图表、撰写论文
 马健尧：实验结果验证与优化
 黄 信：相关文献调研与整理
 黄 斌：完善论文框架
 李延伟：论文校对
 肖顺华：提出研究方向、设计论文框架

Stable Single-Crystal $\text{LiNi}_{0.9}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_2$ Cathode Material: Enhanced Phase Transition Reversibility *via* Mg/Nb/Ti Multi-Regulation Strategy

HUANG Ruijian, MA Jianyao, HUANG Xin, HUANG Bin, LI Yanwei, XIAO Shunhua

(Guangxi Colleges and Universities Key Laboratory of Surface and Interface Electrochemistry, Guangxi Key Laboratory of Electrochemical and Magnetochemical Functional Materials, College of Chemistry and Bioengineering, Guilin University of Technology, Guilin 541004, Guangxi, China)

Extended Abstract

Introduction Commercial ternary cathode materials have their theoretical performance limits. Consequently, enhancing energy density, reducing costs, and improving cycling stability without compromising safety are critical challenges for both academia and industry. Among the existing candidates, $\text{LiNi}_{0.9}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_2$ (NM91) offers a significant potential due to its high specific capacity, cost-effectiveness, and low-cobalt (or cobalt-free) nature. However, a high nickel content induces severe structural instability. Elevated Ni levels exacerbate $\text{Li}^+/\text{Ni}^{2+}$ cation disordering, thus disrupting the $\alpha\text{-NaFeO}_2$ -type layered structure and impeding lithium-ion de/intercalation kinetics, which degrades a rate capability. Furthermore, during high-voltage cycling (>4.3 V), detrimental interfacial reactions occur, *i.e.*, electrolyte decomposition, transition metal dissolution, and the formation of Ni-rich rock-salt or amorphous phases. These degradation mechanisms destabilize the electrode-electrolyte interface, accelerate capacity fade, exacerbate electrode polarization, and severely compromise cycling longevity and battery safety. To address these challenges, this study was to propose an innovative Mg/Nb/Ti co-modification strategy to enhance the structural stability and electrochemical performance of single-crystal $\text{LiNi}_{0.9}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_2$ cathodes.

Methods The $\text{Ni}_{0.9}\text{Mn}_{0.1}(\text{OH})_2$ precursor was first homogeneously blended with $\text{LiOH}\cdot\text{H}_2\text{O}$ and flux under strictly controlled stoichiometric conditions (*i.e.*, at a Li : (Ni+Mn) molar ratio of 1.05 : 1.00 and a (LiCl+KCl) : (Ni+Mn) mass ratio of 0.3 : 1.0). The mixture was then calcined in a flowing oxygen atmosphere, heated to 550°C at $3^\circ\text{C}/\text{min}$ (300 min hold), ramped to 900°C at the same rate for 60 min, cooled controllably at $5^\circ\text{C}/\text{min}$ to 820°C for 840 min, and finally cooled to ambient temperature, yielding a phase-pure single-crystal $\text{LiNi}_{0.9}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_2$ (designated SC-NM91).

For the doped samples, $\text{Ni}_{0.9}\text{Mn}_{0.1}(\text{OH})_2$ precursor was homogenized with $\text{LiOH}\cdot\text{H}_2\text{O}$, $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$, and $\text{C}_{10}\text{H}_5\text{NbO}_{20}\cdot x\text{H}_2\text{O}$ in anhydrous ethanol under vigorous agitation. $\text{C}_{16}\text{H}_{36}\text{O}_4\text{Ti}$ was added in dropwise, followed by continuous stirring and drying at 60°C until complete solvent evaporation. The resultant mixture had a controlled stoichiometry of Li : (Ni+Mn) : Mg : Nb : Ti = 1.05 : (1-x-y-z) : x : y : z ($x=0.005, 0.010, 0.020$; $y=0.0025, 0.005, 0.010$; $z=0.01$).

The identical solid-state sintering protocol used for SC-NM91 was applied to synthesize Mg/Nb/Ti tri-doped $\text{LiNi}_{0.9-x-y-z}\text{Mn}_{0.1}\text{Mg}_x\text{Nb}_y\text{Ti}_z\text{O}_2$ cathodes with controlled dopant gradients. The compositions of SC-NM91-0.5Mg@0.25Nb@1Ti, SC-NM91-1Mg@0.5Nb@1Ti, and SC-NM91-2Mg@1Nb@1Ti were produced *via* unified thermal processing.

Results and Discussion Among the modified cathodes, SC-NM91-0.5Mg@0.25Nb@1Ti demonstrates significantly enhanced cycling stability and superior overall electrochemical performance, compared to SC-NM91-1Mg@0.5Nb@1Ti and SC-NM91-2Mg@1Nb@1Ti.

The XRD patterns reveal a systematic peak shift toward lower angles in the modified samples relative to SC-NM91, indicating a lattice expansion along the c-axis induced by elemental doping. SC-NM91-0.5Mg@0.25Nb@1Ti exhibits enhanced cationic ordering with an *R*-factor of 1.749 0 versus 1.641 8 for pristine SC-NM91, demonstrating that optimized Mg/Nb/Ti co-doping effectively mitigates cationic disordering and stabilizes the layered structure. The SEM images indicate that SC-NM91 comprises

irregular particles (the diameter of $\sim 1\ \mu\text{m}$) with a non-uniform distribution and a broad size range, including oversized particulates. Increasing Mg/Nb/Ti doping concentration yields a significant morphological evolution. The particle distribution becomes more homogeneous, particle size gradually decreases, and the EDS mapping confirms spatially uniform elemental dispersion, verifying an effective dopant incorporation. The XPS analysis reveals that Mg/Nb/Ti doping effectively modulates the material surface electronic structure and valence state distribution, enhances structural stability, increases the Ni^{3+} proportion, consequently improving the electrochemical performance.

SC-NM91-0.5Mg@0.25Nb@1Ti has a superior rate capability across multiple current densities, significantly outperforming other specimens. This indicates that optimal doping enhances a structural stability, while maintaining high lithium-ion transport kinetics. When cycled at 1 C under different cut-off voltages (*i.e.*, 4.3 V and 4.4 V), SC-NM91-0.5Mg@0.25Nb@1Ti electrode exhibits the maximum capacity retention rate, showing a remarkable improvement over counterparts. These results verify that multi-element doping combined with surface modification effectively enhances electrochemical properties. Furthermore, its differential capacity curves exhibit more symmetric phase transition peaks, significantly reduced voltage hysteresis, and compact/stable peak profiles, indicating enhanced phase transition reversibility and substantially improved structural stability. The electrochemical impedance spectroscopy (EIS) primarily reveal two key parameters, *i.e.*, series resistance (R_s) and charge transfer resistance (R_{ct}), reflecting intrinsic material resistance and the electron transfer barrier at the electrode-electrolyte interface, respectively. After 100 cycles, SC-NM91-0.5Mg@0.25Nb@1Ti exhibits significantly lower resistance values rather than pristine SC-NM91. This demonstrates that Mg/Nb/Ti co-modification effectively mitigates electrolyte corrosion, stabilizes the interfacial structure, and facilitates the formation of a robust cathode electrolyte interphase film. Consequently, the modified electrode maintains efficient charge transfer kinetics during prolonged cycling, while retarding R_{ct} degradation. Finally, the cyclic voltammetry (CV) analysis reveals that the modified sample has a distinct hysteretic shift in the oxidation peak and reduces peak intensities, compared to the unmodified sample. Nevertheless, the high degree of peak overlap across cycles indicates that the synergistic doping-coating modification significantly suppresses electrochemical polarization and enhances interfacial reaction kinetics, thereby contributing to superior electrochemical performance.

Conclusions This study systematically explored a synergistic co-modification strategy combining Mg/Nb bulk doping and Ti surface coating for SC-NM91 high-nickel cathodes. The optimally designed SC-NM91-0.5Mg@0.25Nb@1Ti sample that was fabricated *via* high-temperature solid-state synthesis could exhibit the superior structural stability and electrochemical performance. It demonstrated a capacity retention of 89.2% at 4.3 V after 100 cycles, significantly exceeding the unmodified counterpart (*i.e.*, 73.3%), while maintaining a retention of 66.5% at 4.4 V, indicating the exceptional high-voltage stability. The mechanistic investigations revealed that Mg doping primarily suppressed Li/Ni cation mixing and inhibited the $\text{H1} \rightarrow \text{M}$ phase transition at low voltages, while Nb doping stabilized oxygen frameworks, mitigated oxygen release under high-voltage conditions, and enhanced $\text{H2} \rightarrow \text{H3}$ phase transition reversibility. Ti^{4+} -doping reinforced transition metal layer stability and suppressed Ni^{4+} -induced lattice oxygen release at high voltages, extending cycle life. The concomitant formation of $\text{TiO}_2/\text{LiTi}_2\text{O}_4$ coating layers during thermal processing effectively blocked parasitic reactions and boosted electronic conductivity, collectively improving interfacial integrity and rate capability. The electrochemical characterization confirmed reduced R_{ct} post-cycling and diminished redox peak potential separation in CV, evidencing enhanced reaction kinetics and suppressed polarization. This co-modification approach could elevate the comprehensive performance of SC-NM91 cathodes, establishing an effective paradigm for developing high-energy-density lithium-ion battery cathodes with a robust stability.

Keywords high-nickel layered oxides; surface coating; magnesium/niobium/titanium doping; high cutoff voltage; single crystal