

Ti⁴⁺掺杂耦合硝酸锆溶液淬火协同改性富锂层状正极材料

李 杰^{1,2}, 曾 桦², 刘 波², 李道玉¹, 倪 伟², 袁欣然³, 辛亚男^{1,2*}

(1. 攀钢集团攀枝花钢铁研究院有限公司, 钒钛资源高质化利用四川省重点实验室, 四川 攀枝花 617000; 2. 成都先进金属材料产业技术研究院股份有限公司, 四川 成都 610300; 3. 攀钢集团研究院有限公司北京钒钛研究分公司, 北京 102211)

摘 要:富锂层状氧化物(LLOs)是最具潜力的下一代锂电正极材料,但其体相-表面双重劣化引发的性能衰退问题严重制约商业化应用。研究提出体相 Ti⁴⁺掺杂耦合硝酸锆溶液淬火的协同改性策略,构建“体相强化-表面防护”双重稳定体系。体相 Ti⁴⁺取代 Mn 位点,以强 Ti-O 键抑制晶格氧释放、过渡金属(TM)迁移与不可逆相变;溶液淬火通过快速离子交换与原位结构重构,在颗粒表面构建具有“Zr⁴⁺掺杂和无序岩盐结构壳层”的 Zr 基多功能改性层,兼具界面阻隔、稳定晶格氧与拓宽锂离子通道的作用。结果表明: TZ-LNMO 的结构稳定性与电化学性能大幅提升。具体而言,它在 0.1C 下可逆比容量达 271.8 mAh/g,首次库伦效率(ICE)高达 85.21%; 1C 下 300 次循环后容量保持率高达 90.8%,平均放电电压每圈衰减速率仅为 0.56 mV。

关键词:富锂层状氧化物; Ti⁴⁺掺杂; 溶液淬火; 无序岩盐结构

中图分类号: TF823, TG146

文献标志码: A

文章编号: 1004-7638(2026)03-0063-10

DOI: 10.7513/j.issn.1004-7638.2026.03.007

开放科学(资源服务)标识码(OSID):



听
语
音
与
作
者
互
动
聊
科
研

Ti⁴⁺ doping coupled with zirconium nitrate solution quenching for synergistic modification of lithium-rich layered oxide cathodes

LI Jie^{1,2}, ZENG Hua², LIU Bo², LI Daoyu¹, NI Wei², YUAN Xinran³, XIN Yanan^{1,2*}

(1. Sichuan Provincial Key Laboratory for High-Value Utilization of Vanadium and Titanium Resources, Pangang Group Panzhihua Iron & Steel Research Institute Co., Ltd., Panzhihua 617000, Sichuan, China; 2. Department of Advanced Functional Materials, Chengdu Institute of Advanced Metallic Materials Technology and Industry Co., Ltd., Chengdu 610300, Sichuan, China; 3. Beijing Vanadium-Titanium Research Branch, Panzhihua Steel Group Research Institute Co., Ltd, Beijing 102211, China)

Abstract: Lithium-rich layered oxides (LLOs) are the most promising next-generation cathode materials for lithium-ion batteries. However, the performance degradation triggered by their bulk-surface dual deterioration severely hinders commercial application. Herein, a synergistic modification strategy of bulk Ti⁴⁺ doping and zirconium nitrate solution quenching is proposed to construct a dual stabilization system of “bulk strengthening-surface protection.” Ti⁴⁺ substitutes Mn sites in the bulk, significantly inhibiting lattice oxygen release, transition metal (TM) ion migration, and irreversible structural phase transition via strong Ti-O bonds; solution quenching enables rapid ion exchange and in-situ structural reconstruction, forming a Zr-based mul-

收稿日期: 2026-01-13; 修回日期: 2026-01-27; 接受日期: 2026-02-09

基金项目: 四川省科技计划项目(2024ZYD0198)。

作者简介: 李杰, 1998 年出生, 男, 四川巴中人, 博士, 工程师, 主要研究方向为二次电池电极材料及钒基功能材料, E-mail: lijie15182758957@163.com; *通信作者: 辛亚男, 1989 年出生, 男, 山东聊城人, 博士, 正高级工程师, 从事钒钛基功能材料开发研究, E-mail: 917031125@163.com。

tifunctional layer with Zr^{4+} doping and a disordered rock-salt shell on the particle surface, which functions as interfacial isolation, lattice oxygen stabilization and Li^+ diffusion channel expansion. The results demonstrate that the structural stability and electrochemical performance of TZ-LNMO are remarkably enhanced. Specifically, it delivers a reversible specific capacity of 271.8 mAh/g with an Initial Coulombic efficiency (ICE) of 85.21% at 0.1C. After 300 cycles at 1C, the capacity retention reaches up to 90.8% with a small voltage fading rate of 0.56 mV per cycle.

Key words: lithium-rich layered oxides; Ti^{4+} doping; solution quenching; disordered rock salt structure

0 引言

在全球能源低碳转型背景下,锂离子电池(LIBs)是新能源汽车与大规模储能系统的核心储能载体,其能量密度提升是技术突破的关键。富锂层状氧化物(LLOs,通式为 $\text{Li}_{1-x}\text{TM}_{1-x}\text{O}_2$, $0 < x < 1/3$, TM=Ni、Co、Mn和Ti等过渡金属)凭借氧化还原赋予的超高比容量(>250 mAh/g),被视为下一代高能量密度锂离子电池的理想正极材料^[1-2]。LLOs由 LiTMO_2 与类 Li_2MnO_3 晶畴复合而成,类 Li_2MnO_3 晶畴中具有Li-O-Li构型的晶格氧可参与电荷补偿,是其高容量的来源^[3-4]。然而,LLOs存在显著的体相-表面双重劣化:一方面,高电位(>4.45 V vs Li/Li⁺)下的氧化还原过程存在可逆性差和动力学迟滞等问题,引发晶格氧释放、TM离子迁移及不可逆相变等;另一方面,颗粒表面晶格氧易被氧化形成 O_2 或氧自由基并逃逸,导致持续的Li/O损失、表面致密化及剧烈界面副反应(包括电解质分解、不稳定阴极/电解质界面(CEI)形成和HF侵蚀表面晶格等)^[5-6]。上述问题最终导致LLOs首次库仑效率(ICE)低、容量/电压衰退和倍率性能差等问题,严重限制其商业化应用^[7-9]。

单一改性手段难以同时解决体相-表面双重劣化,因此构建“体相强化-表面防护”双重稳定体系成为提升LLOs综合性能的必然趋势。体相晶格掺杂是高效改性手段,其中 Ti^{4+} 因离子半径(0.060 5 nm)与 Mn^{4+} (0.053 nm)相近且电负性更高,是理想的掺杂元素^[10]。已有研究表明, Ti^{4+} 可取代晶格中的 Mn^{4+} ,Ti-O键解离能(约662 kJ/mol)远高于Mn-O键,且 Ti^{4+} 的 $3d^0$ 电子构型使 TiO_6 八面体具备优异结构柔韧性,可显著抑制晶格氧释放与TM离子迁移,提升体相结构稳定性^[10-12]。然而, Ti^{4+} 掺杂仅能优化体相结构,无法解决表面不稳定性问题,需耦合适配的表面改性策略。

表面改性是缓解LLOs表面劣化的有效方式。传统方法包括表面包覆、表面掺杂和表面重构等^[13-17],但普遍存在工艺复杂、改性效果单一、成本较高等问题。盐溶液淬火策略可同步调控表面组分与晶体结构,具备工艺简洁、成本低廉的优势,成为新型表面改性方案^[18]。锆(Zr)具有高离子势

特性,Zr-O键解离能高达778 kJ/mol,远高于Mn-O(402 kJ/mol)与Ni-O(406 kJ/mol),可有效稳定晶格氧、抑制TM离子迁移^[19];同时, Zr^{4+} 离子半径(0.072 nm)大于 Mn^{4+} 、 Ni^{2+} (0.069 nm),表面掺杂可引发晶格膨胀,拓宽锂离子扩散通道^[20]。然而,硝酸锆溶液淬火在LLOs表面调控中的应用缺乏系统研究,其与体相 Ti^{4+} 掺杂的协同作用机制尚不明确。

为此,笔者提出体相 Ti^{4+} 掺杂-硝酸锆溶液淬火协同改性策略。通过溶胶-凝胶法制备体相 Ti^{4+} 掺杂样品(T-LNMO),经硝酸锆溶液淬火处理获得协同改性样品(TZ-LNMO)。结合XRD、SEM、AC-STEM、ICP-OES及电化学测试等手段,系统分析了材料结构特征与形成机制,揭示了“体相强化-表面防护”双重稳定体系对TZ-LNMO电化学性能的提升机理。

1 试验材料与方法

1.1 材料的制备

原始及Ti掺杂富锂层状正极材料(LNMO、T-LNMO)的制备^[11]。采用溶胶-凝胶法合成无钴 $\text{Li}_{1.2}\text{Ni}_{0.2}\text{Mn}_{0.6-x}\text{Ti}_x\text{O}_2$ ($x=0$ 和0.02),具体步骤如下:①按化学计量比称取分析纯的二水醋酸锂(过量5%)、四水醋酸镍、四水醋酸锰和钛酸四丁酯混合并与柠檬酸和乙二醇(物质的量比=1:4)一起溶解于去离子水中,随后将所得溶液置于100℃油浴锅中搅拌8 h形成均匀凝胶;②将凝胶在200℃下加热12 h以获得干凝胶;③将干凝胶研磨成细粉并置于马弗炉中,以5℃/min的升温速率升至450℃保温5 h,再继续升温至900℃保温24 h,自然冷却至室温获得产物。

协同改性材料(TZ-LNMO)的制备。①将2 g的T-LNMO粉末置于马弗炉内升温至900℃并保温1 h;②迅速将高温样品转移至100 mL的0.3 mol/L的硝酸锆溶液中淬灭,溶液初始温度25℃;③经分离、洗涤、干燥得到TZ-LNMO。为对比性能,以LNMO为原料,经相同淬火工艺制备单表面改性样品,标记为Z-LNMO。

1.2 材料的结构表征

采用X射线衍射仪(XRD, Bruker D8 Advance)

分析样品的物相结构;通过配备能量色散X射线光谱仪(EDX)的扫描电子显微镜(SEM, ZEISS Sigma 300)和高分辨透射电子显微镜(HRTEM)表征正极材料与循环电极的微观形貌及元素分布;采用配备双球面像差(Cs)校正器的 ARM-200F 型扫描透射电子显微镜(AC-STEM, 日本 JEOL 公司)观察样品的原子级局部结构,获取原子级高角环形暗场(HAADF-STEM)图像;通过电感耦合等离子体发射光谱(ICP-OES, Thermos IRIS Intrepid II)测定样品的元素组成比例、反应残留液中离子浓度和循环后隔膜上沉积的 TM 含量。循环后的正极极片与隔膜经扣式电池拆解后,采用 DMC 清洗并晾干,用于后续表征测试。

1.3 电化学性能测试

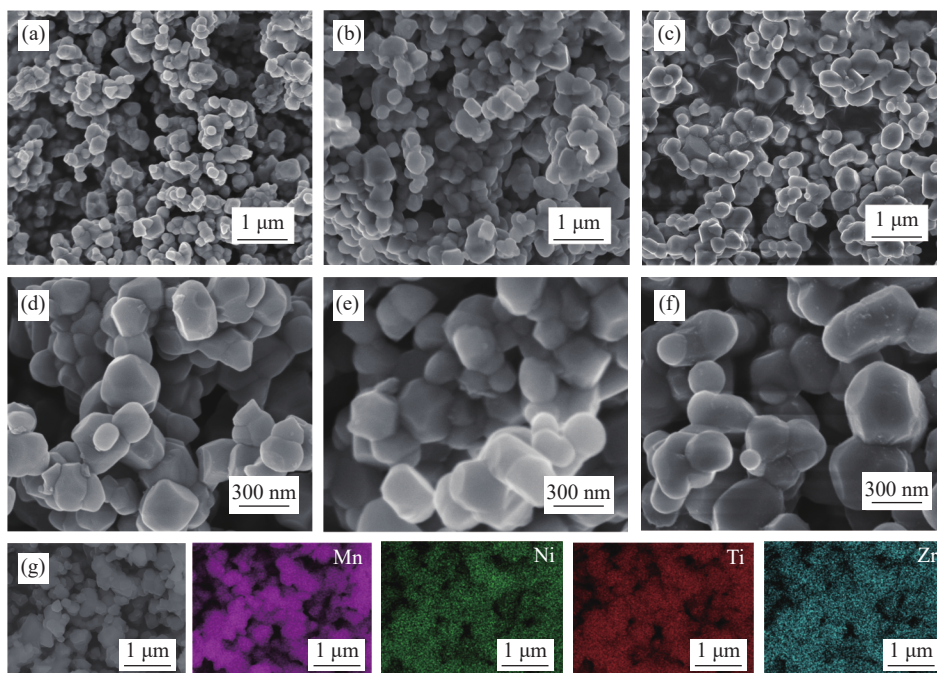
将富锂正极材料、Super P 导电炭黑与 PVDF 粘结剂按 8:1:1 质量比制浆并涂覆于铝箔集流体,经 110 °C 下真空干燥后冲切为 $\varnothing 10$ mm 的正极极片,控制活性物质面载量为 2.5 ~ 3.0 mg/cm²。在氩气手套箱(H_2O 和 O_2 含量均 $<0.01 \times 10^6$)中组装 CR2025 扣式电池,负极为金属锂片,隔膜为 Celgard 2400 隔膜,电解质为 1.0 mol/L 的 LiPF_6 溶于 $m(\text{EC}):m(\text{DMC}):m(\text{EMC})=1:1:1$ 的混合液中。采用 NE-WARE-BTS 电池测试系统进行恒流充放电测试,测试电压范围和温度分别为 2.0 ~ 4.8 V 和 25 °C。循环性能测试先以 0.1C (1C=200 mA/g) 活化 1 圈,再

进行 1C 的恒流充放电测试;倍率性能测试先按照 0.1C ~ 5C 的顺序各循环 5 次,再返回到 0.1C 继续循环 10 次。

2 结果与讨论

2.1 材料结构表征

图 1 为 LNMO、T-LNMO、TZ-LNMO 的 SEM 图像及 TZ-LNMO 的 SEM-EDS 元素 Mapping 图。三种样品均呈规整八面体形貌,粒径均匀,表明改性未破坏材料主体结构。其中, LNMO 样品表面光滑,平均粒径约为 200 nm; T-LNMO 样品的形貌与粒径同 LNMO 基本一致,说明 Ti^{4+} 仅通过体相晶格取代完成掺杂,未改变材料外观特征。然而, TZ-LNMO 样品的平均粒径增至约 300 nm,源于高温保温过程促使颗粒发生轻微烧结生长;其表面粗糙度显著增加,可间接印证表面 Zr 基多功能改性层的形成。如图 1(g) 所示, EDS 元素 Mapping 结果显示, Mn、Ni 和 Ti 在 TZ-LNMO 颗粒内均匀分布,无明显富集或缺失区域,表明 Ti^{4+} 成功进入体相晶格并实现均匀掺杂; Zr 元素的分布与 Ni/Mn/Ti 的均匀分布趋势一致,这充分证实了溶液淬火这一液固界面反应的均匀性与有效性。结合工艺特性推测,形成了“Ti 体相均匀分布-Zr 表面选择性分布”的特征,证明体相改性性与表面改性互不干扰,溶液淬火界面反应均匀且高效^[21]。



SEM 图像: (a)(d) LNMO, (b)(e) T-LNMO, (c)(f) TZ-LNMO; (g) TZ-LNMO 的 SEM-EDS 面扫图像

图 1 LNMO、T-LNMO 和 TZ-LNMO 样品的 SEM 图像及 TZ-LNMO 的 SEM-EDS 面扫图像

Fig. 1 SEM images of LNMO, T-LNMO, and TZ-LNMO samples, and the SEM-EDS mapping images of TZ-LNMO

为验证淬火过程中离子交换反应的发生,采用 ICP-OES 检测了四种样品的元素组成及反应残留液中 Li/Ni/Mn 的离子浓度,结果如表 1 所示。LNMO 和 T-LNMO 样品的元素配比符合设计计量比,证实 Ti^{4+} 成功取代了晶格中的 Mn^{4+} 。经 $\text{Zr}(\text{NO}_3)_4$ 溶液淬火处理后, Z-LNMO 与 TZ-LNMO 的 Li 含量明显降低并可检测到 Zr 元素,反应残液中检测到锂

(浓度为 $19.4 \mu\text{g/mL}$),而 Ni 和 Mn 离子浓度均低于仪器检测限,直接证明淬火过程发生 $\text{Li}^+/\text{Zr}^{4+}$ 选择性离子交换。TZ-LNMO 的 Ti 含量与 T-LNMO 基本一致, Zr 含量与 Z-LNMO 相近,说明淬火过程不会造成体相 Ti^{4+} 溶解流失,且 Ti^{4+} 掺杂不影响表面离子交换效率,体相掺杂与溶液淬火具备良好的工艺协同性。

表 1 所有正极材料的 ICP-OES 分析结果
Table 1 ICP-OES analysis results of all cathode materials

Sample	$n(\text{Li}) : n(\text{Ni}) : n(\text{Mn}) : n(\text{Ti}) : n(\text{Zr})$
LNMO	1.197 : 0.201 : 0.602 : 0.000 : 0.000
T-LNMO	1.196 : 0.202 : 0.574 : 0.018 : 0.000
Z-LNMO	1.184 : 0.207 : 0.609 : 0.000 : 0.007
TZ-LNMO	1.186 : 0.203 : 0.576 : 0.020 : 0.006

图 2 为 LNMO、T-LNMO 和 TZ-LNMO 样品的 XRD 图谱及特征衍射峰放大图。如图 2(a) 所示,三种材料均呈现出典型的 $\alpha\text{-NaFeO}_2$ 型层状结构 ($R\bar{3}m$ 空间群),且在 $2\theta = 20^\circ \sim 30^\circ$ 区间出现单斜 Li_2MnO_3 相 ($C2/m$ 空间群)的超晶格衍射峰^[22]。该现象表明 Ti^{4+} 掺杂和硝酸锆溶液淬火均未破坏材料主体层状结构,无杂相生成。T-LNMO 的 $(003)/(104)$ 峰强比 $I_{(003)}/I_{(104)}$ 为 1.484,高于 LNMO 的 1.417,表明 Ti^{4+} 掺杂未加剧 Li/Ni 混排,体相晶格有序性保持良好。然而, TZ-LNMO 样品的 $I_{(003)}/I_{(104)}$ 值降至 1.355,源于淬火过程中表面无序岩盐结构的形成(如图 3 所示)。层状氧化物正极材料中适量的 Li/Ni 混排可通过缓解充电过程中的晶格应力抑制晶体结构塌陷,从而有效提升循环稳定性^[23]。

此外, TZ-LNMO 样品的超晶格衍射峰强度显著减弱,结合 ICP-OES 结果可推断,表面类 Li_2MnO_3 晶畴中 Li^+ 经离子交换选择性溶出,导致表面区域 Li_2MnO_3 相含量降低。表面类 Li_2MnO_3 晶畴是富锂层状正极材料高电位下晶格氧释放、表面致密化及界面副反应的核心诱因^[24],表面 Li^+ 的选择性溶解可提高表面稳定性,并为 Zr^{4+} 掺杂及结构重排提供基础。晶格参数计算结果(图 2(b) 和表 2)显示, T-LNMO 的晶格参数略大于 LNMO,表现为 $(003)(104)$ 衍射峰向低角度偏移,归因于 Ti^{4+} 离子半径大于 Mn^{4+} ,掺杂后引发体相晶格轻微膨胀; TZ-LNMO 的晶格参数进一步增大,这是因为 Zr^{4+} 表面掺杂引发了表面晶格膨胀,与体相晶格膨胀形成叠加效应。

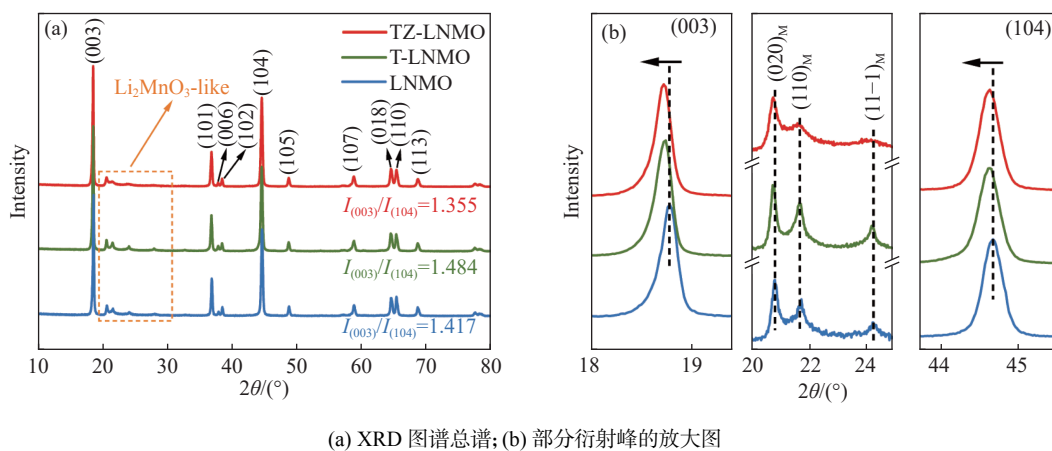


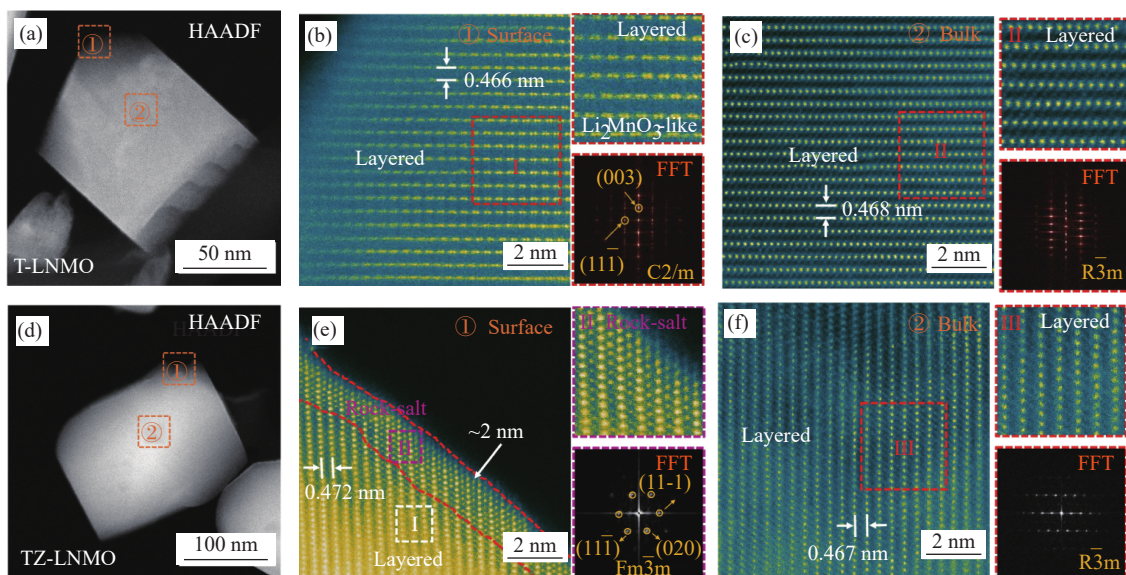
图 2 LNMO、T-LNMO 和 TZ-LNMO 样品的 XRD 图谱
Fig. 2 XRD patterns of LNMO, T-LNMO, and TZ-LNMO samples

采用 AC-STEM 对 T-LNMO 和 TZ-LNMO 的原子级微观结构进行表征,结果如图 3 所示。整体

而言,所有观察区域的特征晶面间距约为 0.47 nm ,对应 LiTMO_2 结构的 (003) 晶面或 Li_2MnO_3 结构的

(001) 晶面。如图 3(b)(c) 所示, T-LNMO 的表面与体相均为规整层状结构, 晶格条纹清晰, 快速傅里叶变换(FFT)图像呈规则点阵衍射, 且 Li 层几乎没有过渡金属占位, 表明 Ti^{4+} 掺杂未加剧 Li/Ni 混排且未改变表面结构。如图 3(e)(f) 所示, TZ-LNMO 呈现显著的体相-表面结构差异: 体相保持完整层状结构, 证实溶液淬火未破坏体相晶格完整性; 表面形成厚度约 2 nm 的无序岩盐结构层($\text{Fm}\bar{3}\text{m}$ 空间群)。因此, XRD 测试证实的表面类 Li_2MnO_3 晶畴含量减少, 在原子尺度上体现为有序层状结构的消失与无序岩盐结构壳层的形成。同时, TZ-LNMO 颗粒近表面区域的 (003) 晶面间距增至 0.472 nm, 远大于 T-LNMO 的 0.466 nm, 进一步证实 Zr^{4+} 成功掺杂进入

表面晶格。因此, 硝酸锆溶液淬火实现了表面晶畴结构的选择性调控: 高温颗粒与 $\text{Zr}(\text{NO}_3)_4$ 溶液接触后, 表面类 Li_2MnO_3 晶畴中的 Li^+ 选择性溶出并形成 Li/O 空位; 同时, Zr^{4+} 通过离子交换占据表面空位并诱导结构重构形成无序岩盐相, 最终在颗粒表面构建“ Zr^{4+} 掺杂-无序岩盐结构”的 Zr 基多功能改性层。该改性层兼具双重作用: 一方面, 无序岩盐结构壳层与体相层状结构晶格匹配, 其具备优异的结构稳定性, 可有效抑制晶格氧释放和界面副反应^[25]; 另一方面, Zr^{4+} 掺杂通过强 Zr-O 键稳定表面晶格氧, 并借助晶格膨胀效应拓宽锂离子扩散通道。综上, 通过 Ti^{4+} 掺杂与硝酸锆溶液淬火实现了体相和表面双重改性, 有望协同提升材料的电化学稳定性。



(a) T-LNMO 的 TEM 图像; (b) 表面和 (c) 体相区域的 HAADF-STEM 图像及 FFT 图像; (d) TZ-LNMO 的 TEM 图像; (e) 表面和 (f) 体相区域的 HAADF-STEM 图像及 FFT 图像

图 3 T-LNMO 和 TZ-LNMO 样品的 HAADF-STEM 图像及 FFT 图像
Fig. 3 HAADF-STEM images with FFT patterns of T-LNMO and TZ-LNMO samples

表 2 LNMO、T-LNMO 和 TZ-LNMO 的晶格参数
Table 2 Refined structural data for LNMO, T-LNMO, and TZ-LNMO samples

Sample	Space group	Lattice parameter			
		a/nm	b/nm	c/nm	V/nm ³
LNMO	$\text{R}\bar{3}\text{m}$	0.285 95	0.285 95	1.425 44	0.100 943
T-LNMO	$\text{R}\bar{3}\text{m}$	0.285 96	0.285 96	1.425 84	0.100 971
TZ-LNMO	$\text{R}\bar{3}\text{m}$	0.286 09	0.286 09	1.427 20	0.101 162

2.2 电化学性能测试

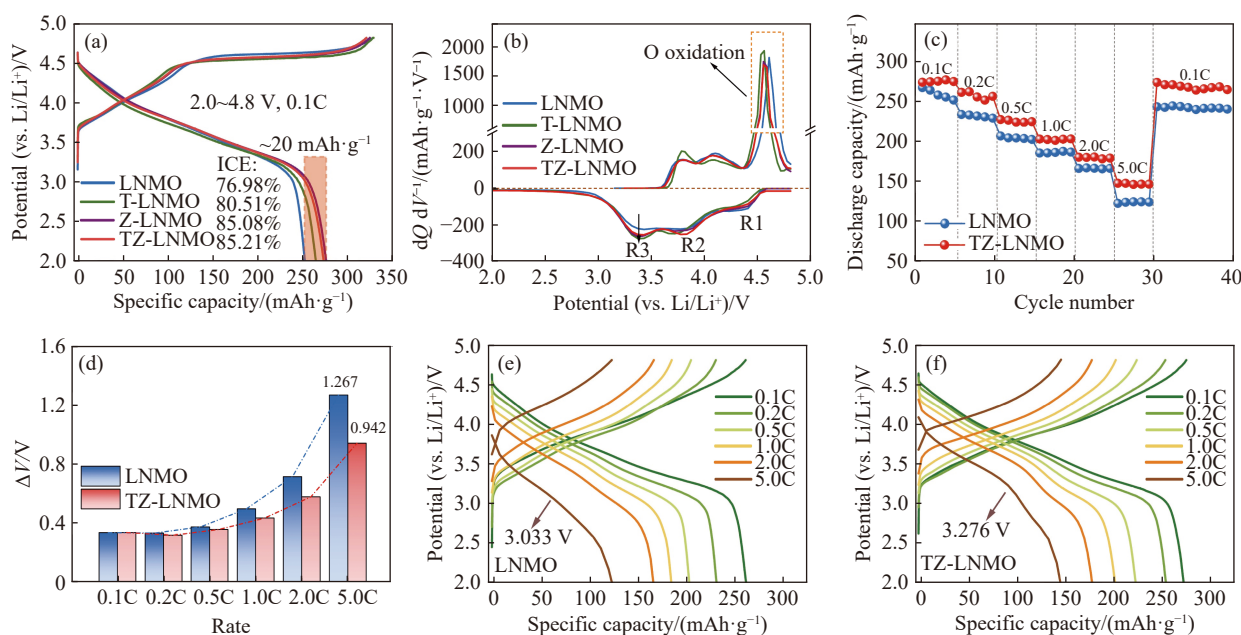
为探究协同改性对电化学性能的影响, 组装扣式半电池进行系统测试。图 4(a) 为四种材料在 0.1C 下的首次充放电曲线, 均呈现富锂层状氧化物典型的“斜坡+平台”特征充放电曲线^[26]。

LNMO 充电比容量为 326.2 mAh/g, 放电比容量仅 251.1 mAh/g, 其 ICE 仅为 76.98%, 表明晶格氧释放与界面副反应显著。T-LNMO 的放电比容量提升至 263.1 mAh/g, ICE 增至 80.51%, 得益于 Ti^{4+} 掺杂对体相晶格氧的稳定作用, 但缺乏表面防护; Z-LNMO 的放电比容量大幅提升至 274.6 mAh/g, ICE 高达 85.08%, 表明 Zr 基改性层能有效抑制界面副反应, 从而减少不可逆容量损失。协同改性的 TZ-LNMO 性能最优: 充/放电比容量分别为 319.0、271.8 mAh/g, ICE 达 85.21%, 实现了比容量与 ICE 的同步优化。图 4(b) 为对应的 dQ/dV 曲线, 还原峰 R1、R2 分别归属于 $\text{O}^{2-/n-}$ 、 $\text{Ni}^{4+/2+}$, R3 归属于 $\text{Mn}^{4+/3+}$ 和滞后 $\text{O}^{2-/n-}$ 的还原^[27]。TZ-LNMO 的氧的氧

化峰电位降低, 氧还原峰 R3 强度提升, 表明协同改性可降低氧的氧化还原能垒并提升其可逆性。

图 4(c) 为 LNMO 和 TZ-LNMO 的倍率性能曲线。从图中可以看出, TZ-LNMO 在 0.1C ~ 5C 各倍率下的放电容量均显著高于 LNMO, 倍率性能更优; 5C 时其容量保持率为 53.6%, 远优于 LNMO 的 46.3%。倍率循环结束后, TZ-LNMO 放电容量可恢复至 271.0 mAh/g, 与初始值基本一致; 而 LNMO 仅恢复至 241.1 mAh/g, 表明其在高倍率下发生了不可

逆结构损伤及界面副反应。为量化材料的电化学极化, 分析了不同倍率下的平均充放电电位差值(ΔV), 如图 4(d) 所示。低倍率时两组样品 ΔV 值相近, 随倍率提升, LNMO 极化显著加剧。5C 下 TZ-LNMO 的 ΔV 值仅 0.942 V, 远低于 LNMO 的 1.267 V, 证实“体相-表面”协同改性可显著降低电化学极化, 改善 Li^+ 传输动力学。相应地, 如图 4(e)(f) 所示, TZ-LNMO 在 5C 下的放电电压高达 3.276 V, 显著高于 LNMO 的 3.033 V。



(a)(b) 0.1C 下的首次充放电曲线及其 dQ/dV 曲线; (c) LNMO 和 TZ-LNMO 对的倍率性能; (d) ΔV 随倍率变化曲线; (e) LNMO 和 (f) TZ-LNMO 在不同倍率下的充放电曲线

图 4 各正极材料的首次充放电曲线、 dQ/dV 曲线和倍率性能

Fig. 4 Initial charge/discharge curves, dQ/dV curves and rate performance of various as-prepared cathode materials

为评估材料的长循环稳定性, 测试了各样品在 1C 下的循环性能, 结果如表 3 和图 5 所示。如图 5(a)(b) 所示, 原始 LNMO 的初始放电容量为 193.3 mAh/g, 300 次循环后容量保持率仅为 53.6%, 平均放电电压衰减速率高达 1.38 mV/cycle, 这说明体相-表面双重劣化导致电化学性能快速衰退。T-LNMO 和 Z-LNMO 的循环性能有所改善: T-LNMO 容量保持率提升至 73.3%, 电压衰减速率降至 1.19 mV/cycle; Z-LNMO 容量保持率为 81.6%, 电压衰减速率为 0.87 mV/cycle。相比之下, 协同改性的 TZ-LNMO 循环稳定性最优, 初始放电容量为 200.9 mAh/g, 300 次循环后容量保持率达 90.8%, 电压衰减速率仅为 0.56 mV/cycle, 显著优于原始样品与单一改性样品, 充分体现了 Ti^{4+} 掺杂与硝酸锆溶液淬火的“表面-体相”协同改性效应。如图 5(c) 所示, 得益于优异的容量和电压保持率, TZ-LNMO 在

300 次循环后仍具有 637.9 Wh/kg 的放电比能量, 能量密度保持率高达 88.7%。

进一步分析循环中的充放电曲线与 dQ/dV 曲线, 以解析循环稳定性差异的内在机理。由图 5(d) (e) 中可见, LNMO 循环后容量与电压衰减显著; 而 TZ-LNMO 的充放电曲线及电压平台重现性良好, 循环稳定性优异。从图 5(f)(g) 的 dQ/dV 曲线可以看出, LNMO 的还原峰 R2 和 R3 随循环快速衰减并向低电压偏移, 最终合并为 <3.0 V 的宽化还原峰(对应缺陷尖晶石相嵌锂电位), 表明其发生了严重的 Li/O 损失和层状到尖晶石不可逆相变^[28-29]。与之相比, TZ-LNMO 的还原峰 R1 和 R2 强度衰减幅度小, R3 峰向低电压偏移速率显著放缓, 这得益于体相-表面协同稳定机制: Ti^{4+} 通过强 Ti-O 键强化体相稳定性, 抑制体相晶格氧释放与 TM 离子迁移; Zr 基多功能改性层则通过物理阻隔、晶格氧稳定及 Li^+

传输通道拓宽, 实现高效界面防护。此外, 如图 5(h) 所示, TZ-LNMO 在 0.1C 下循环 100 次后的容量保持率达 96.7%, 远优于 LNMO 的 78.4%。

表 3 所有正极材料在 1C 倍率下的循环性能

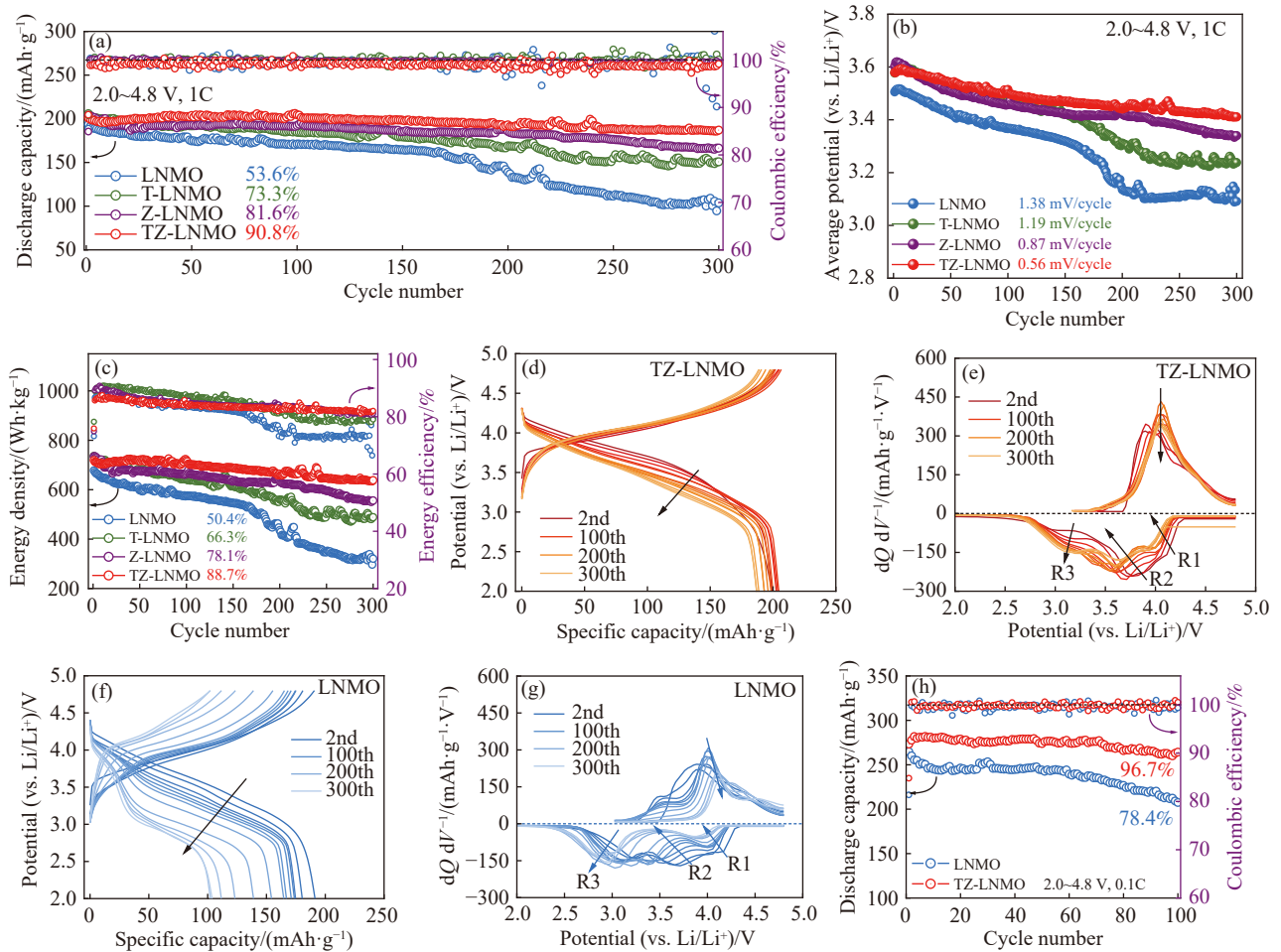
Table 3 Cycling performance of all cathode materials at 1C

Sample	Capacity/ ($\text{mAh}\cdot\text{g}^{-1}$) 1st	Capacity/ ($\text{mAh}\cdot\text{g}^{-1}$) 300th	Capacity retention/%	Voltage decay rate/ ($\text{mV}\cdot\text{cycle}^{-1}$)	Energy density after 300 cycles/ ($\text{Wh}\cdot\text{kg}^{-1}$)
LNMO	193.3	103.6	53.6	1.38	320.6
T-LNMO	205.8	150.8	73.3	1.19	488.4
Z-LNMO	203.9	166.5	81.6	0.87	556.0
TZ-LNMO	200.9	187.0	90.8	0.56	637.9

2.3 循环过程中的材料结构演变

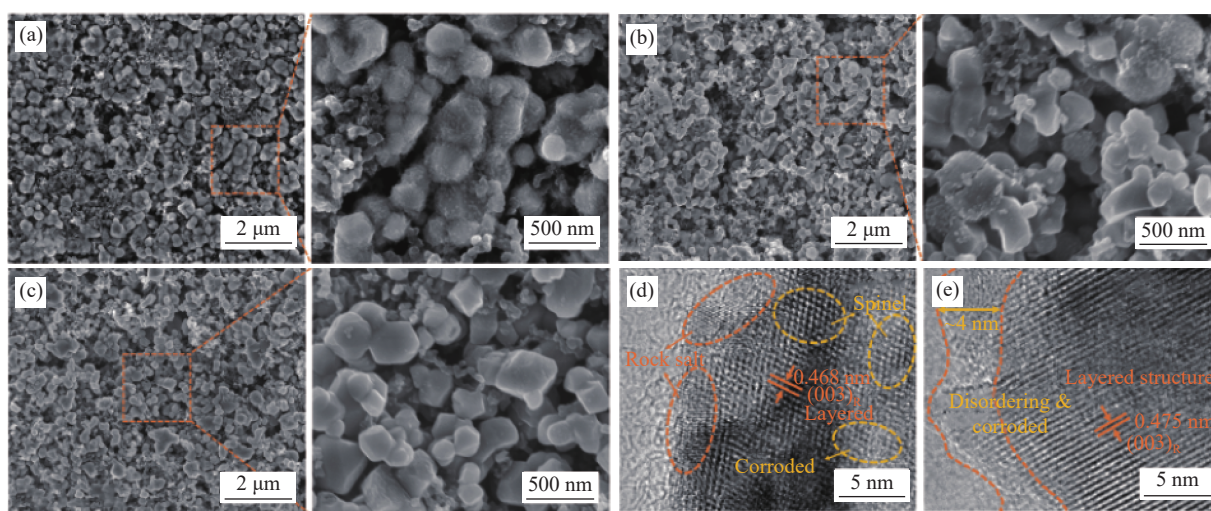
为揭示长循环过程中材料的结构演化规律,

采用 SEM、HRTEM、XRD 及 ICP-OES 等手段对在 1C 下 200 次循环后的电极材料进行表征。图 6(a)~(c) 的 SEM 结果显示, 原始 LNMO 颗粒表面腐蚀严重, 覆盖大量电解质分解副产物, 表明发生剧烈界面副反应; T-LNMO 的表面腐蚀有所缓解, 但仍存在明显电解液侵蚀和颗粒破碎, 表明仅 Ti^{4+} 掺杂无法抑制界面副反应。然而, TZ-LNMO 颗粒形貌完整, 无明显破损与电解液侵蚀, 表明 Zr 基多功能改性层可有效稳定电极/电解质界面, 抑制表面结构衰退与副产物生成。HRTEM 图像进一步验证了微观结构稳定性差异, 结果如图 6(d)(e) 所示。LNMO 受电解液侵蚀严重, 表面形成缺锂的无序岩盐与尖晶石相层, 体相晶格畸变、无序化显著, 这源于循环过程中持续的 Li/O 损失和 TM 迁移^[21]。与之不同, TZ-LNMO 颗粒表面仅形成厚度约 4 nm 的无序结构层及轻微腐蚀区域, 体相仍保持规整层状结构。



在 1C 下循环的: (a) 容量衰减曲线, (b) 平均放电电压衰减曲线, (c) 能量密度和能量效率变化曲线; LNMO 和 TZ-LNMO 不同循环次数的: (d)(f) 充放电曲线, (e)(g) dQ/dV 曲线; (h) LNMO 和 TZ-LNMO 在 0.1C 下的循环性能

图 5 各正极材料的循环性能
Fig. 5 Cycling performance of various cathode materials



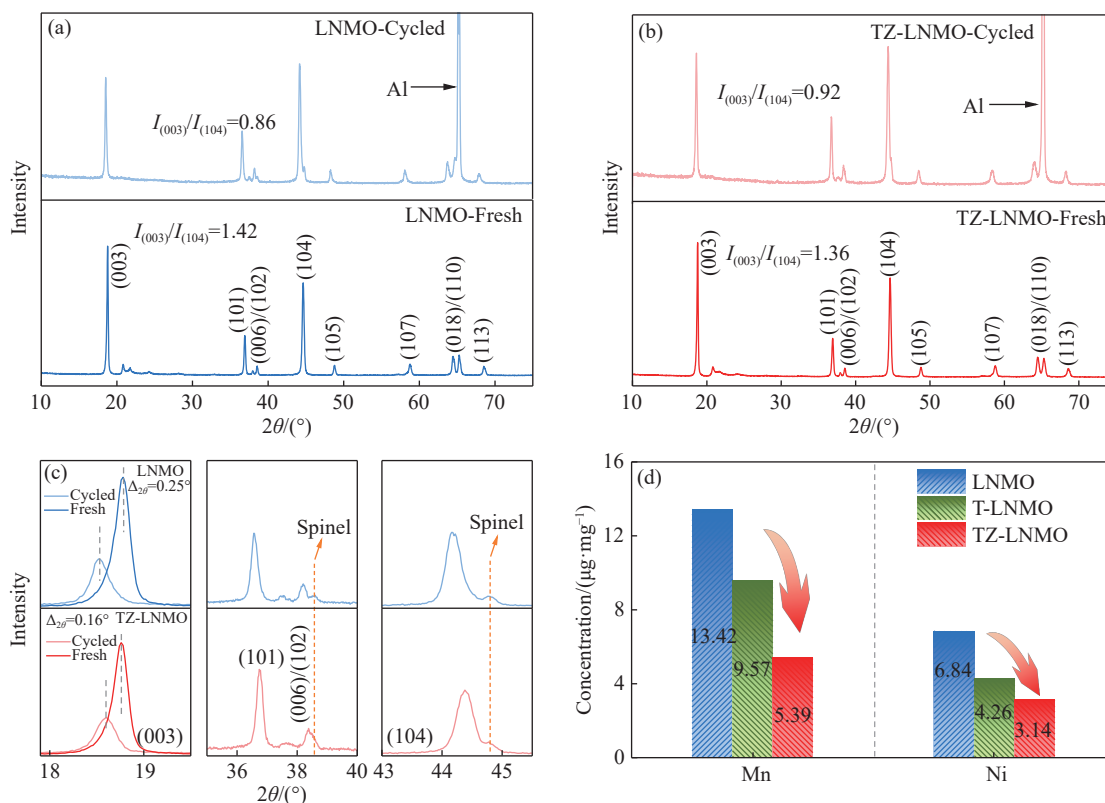
SEM 图像: (a) LNMO, (b) T-LNMO, (c) TZ-LNMO; HRTEM 图像: (d) LNMO, (e) TZ-LNMO

图 6 各正极材料在 1C 下 200 次循环后的 SEM 图像和 HRTEM 图像

Fig. 6 SEM and HRTEM images of various cathode materials after 200 cycles at 1C

图 7(a)~(c) 为 LNMO 和 TZ-LNMO 循环前后的 XRD 图谱。两者长循环后均保留层状结构特

征, 未发生整体坍塌, 但结构有序性与完整性差异显著。



(a) LNMO 和 (b) TZ-LNMO 在循环前后的 XRD 图谱; (c) (003)(101) 和 (104) 衍射峰的放大图; (d) LNMO、T-LNMO 和 TZ-LNMO 电池隔膜上沉积的过渡金属含量

图 7 各正极材料在 1C 下 200 次循环后的 XRD 图谱和隔膜上沉积的过渡金属含量

Fig. 7 XRD patterns and transition metal (TM) content deposited on the separator of various cathode materials after 200 cycles at 1C

LNMO 的 $I_{(003)}/I_{(104)}$ 值从 1.42 降至 0.82, 且出现明显尖晶石相衍射峰, 表明其发生了严重的晶格氧

释放、TM 离子迁移及层状向尖晶石相不可逆相变, 层状结构有序性遭到严重破坏^[30]。相比之下, TZ-

LNMO 的衍射峰强度保留完好, (003) 峰向低角度偏移量仅为 0.16° , 远小于 LNMO 的 0.25° , 且尖晶石衍射峰微弱, 表明其结构损伤与不可逆相变被有效抑制, 与 HRTEM 结果一致。正极材料在循环过程中的 TM 离子溶解是引发电池循环衰退的关键因素。采用 ICP-OES 检测了循环后隔膜上的 TM 沉积量。如图 7(d) 所示, LNMO 样品隔膜上 Ni、Mn 的沉积量分别为 $13.42 \mu\text{g}/\text{mg}$ 和 $6.84 \mu\text{g}/\text{mg}$, TM 离子溶解现象显著。T-LNMO 的 Ni、Mn 的溶解量分别降至 LNMO 的 71.3% 和 62.2%, 凸显了 Ti^{4+} 掺杂的体相稳定作用; TZ-LNMO 进一步降至 40.1% 和 45.9%, 证实体相-表面协同改性对 TM 溶解具有双重抑制效果: Ti^{4+} 掺杂从体相抑制 TM 离子迁移, 减少溶解源头; Zr 基改性层稳定表面晶格并减缓界面副反应, 抑制 HF 侵蚀及 TM 离子的溶解。上述结果充分证实“体相-表面”协同稳定机制可显著提升材料的结构和表面稳定性。

3 结论

针对富锂层状正极体相-表面双重劣化难题, 采

用体相 Ti^{4+} 掺杂耦合硝酸锆溶液淬火的协同改性策略, 构建“体相强化-表面防护”稳定体系, 揭示了协同改性提升电化学性能的作用机制, 主要结论如下:

1) 协同改性构筑“体相有序层状-表面无序岩盐”的特异结构: Ti^{4+} 在体相均匀取代 Mn^{4+} , 颗粒表面经离子交换与原位重构形成“ Zr^{4+} 掺杂-无序岩盐结构”的 Zr 基多功能改性层, 体相掺杂与溶液淬火具备良好的工艺协同性。

2) 体相与表面改性形成协同稳定机制: Ti^{4+} 通过强 Ti-O 键提高体相稳定性, 抑制晶格氧释放、TM 离子迁移与不可逆相变; Zr 基多功能改性层则通过物理阻隔、晶格氧稳定及 Li^+ 传输通道拓宽, 协同解决体相-表面双重劣化。

3) TZ-LNMO 的结构稳定性与电化学性能大幅提升, 长循环中表面结构衰退、不可逆相变及 TM 离子溶解等被显著抑制。该材料在 0.1C 下可逆比容量达 $271.8 \text{ mAh}/\text{g}$, ICE 高达 85.21%; 1C 下 300 次循环后容量保持率高达 90.8%, 平均放电电压衰减速率仅为 $0.56 \text{ mV}/\text{cycle}$, 综合电化学性能最优。

参考文献

- [1] ASSAT G, TARASCON J-M. Fundamental understanding and practical challenges of anionic redox activity in Li-ion batteries[J]. *Nature Energy*, 2018, 3(5): 373-386.
- [2] ZUO W, LUO M, LIU X, *et al.* Li-rich cathodes for rechargeable Li-based batteries: reaction mechanisms and advanced characterization techniques[J]. *Energy & Environmental Science*, 2020, 13(12): 4450-4497.
- [3] YU H, ISHIKAWA R, SO Y G, *et al.* Direct atomic-resolution observation of two phases in the $\text{Li}_{1.2}\text{Mn}_{0.567}\text{Ni}_{0.166}\text{Co}_{0.067}\text{O}_2$ cathode material for lithium-ion batteries[J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2013, 52(23): 5969-5973.
- [4] SEO D H, LEE J, URBAN A, *et al.* The structural and chemical origin of the oxygen redox activity in layered and cation-disordered Li-excess cathode materials[J]. *Nature Chemistry*, 2016, 8(7): 692-697.
- [5] RAMAKRISHNAN S, PARK B, WU J, *et al.* Extended interfacial stability through simple acid rinsing in a Li-rich oxide cathode material[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2020, 142(18): 8522-8531.
- [6] YU W H, ZHAO L Y, WANG Y Y, *et al.* Challenges and solutions of lithium-rich manganese-based cathode materials for lithium-ion batteries[J]. *Journal of the Chinese Ceramic Society*, 2022, 50(11): 3040-3060.
(于文华, 赵刘洋, 王艳艳, 等. 锂离子电池富锂锰基正极材料面临的挑战及解决方案[J]. *硅酸盐学报*, 2022, 50(11): 3040-3060.)
- [7] HOUSE R A, MARIE J-J, PÉREZ-OSORIO M A, *et al.* The role of O_2 in O-redox cathodes for Li-ion batteries[J]. *Nature Energy*, 2021, 6(8): 781-789.
- [8] LI B, XIA D. Anionic redox in rechargeable lithium batteries[J]. *Advanced Materials*, 2017, 29(48): 1701054.
- [9] HOUSE R A, REES G J, PÉREZ-OSORIO M A, *et al.* First-cycle voltage hysteresis in Li-rich 3d cathodes associated with molecular O_2 trapped in the bulk[J]. *Nature Energy*, 2020, 5(10): 777-785.
- [10] YU Z, SHANG S-L, GORDIN M L, *et al.* Ti-substituted $\text{Li}[\text{Li}_{0.26}\text{Mn}_{0.6-x}\text{Ti}_x\text{Ni}_{0.07}\text{Co}_{0.07}]\text{O}_2$ layered cathode material with improved structural stability and suppressed voltage fading[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2015, 3(33): 17376-17384.
- [11] FENG X, GAO Y, BEN L, *et al.* Enhanced electrochemical performance of Ti-doped $\text{Li}_{1.2}\text{Mn}_{0.54}\text{Co}_{0.13}\text{Ni}_{0.13}\text{O}_2$ for lithium-ion batteries[J]. *Journal of Power Sources*, 2016, 317: 74-80.

- [12] YAMAMOTO S, NOGUCHI H, ZHAO W W. Improvement of cycling performance in Ti substituted $0.5\text{Li}_2\text{MnO}_3$ - $0.5\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_2$ through suppressing metal dissolution[J]. Journal of Power Sources, 2015, 278: 76-86.
- [13] DING X, LI Y X, CHEN F, *et al.* In situ formation of LiF decoration on a Li-rich material for long-cycle life and superb low-temperature performance[J]. Journal of Materials Chemistry A, 2019, 7(18): 11513-11519.
- [14] LIU S, LIU Z, SHEN X, *et al.* Surface doping to enhance structural integrity and performance of Li - rich layered oxide[J]. Advanced Energy Materials, 2018, 8(31): 1802105.
- [15] ZHU Z, YU D, YANG Y, *et al.* Gradient Li-rich oxide cathode particles immunized against oxygen release by a molten salt treatment[J]. Nature Energy, 2019, 4(12): 1049-1058.
- [16] LI Z L, FAN M, CHU J T, *et al.* Enhanced electrochemical performance of lithium-rich manganese-based cathode materials through surface modification with sodium borohydride[J]. Journal of Xi'an Technological University, 2025, 45(3): 382-394. (李政隆, 范森, 褚静婷, 等. NaBH_4 表面改性富锂锰基正极材料性能研究[J]. 西安工业大学学报, 2025, 45(3): 382-394.)
- [17] KANG G H, LIU X X, ZHANG L Y, *et al.* Enhances electrochemical performance of lithium-rich manganese-based cathode material $\text{Li}_{1.2}\text{Mn}_{0.54}\text{Co}_{0.13}\text{Ni}_{0.13}\text{O}_2$ via Li_3InCl_6 coating modification[J]. China's Manganese Industry, 2025, 43(4): 1-7. (康国辉, 刘鑫翔, 张丽云, 等. Li_3InCl_6 包覆改性提升富锂锰基正极材料 $\text{Li}_{1.2}\text{Mn}_{0.54}\text{Co}_{0.13}\text{Ni}_{0.13}\text{O}_2$ 的电化学性能[J]. 中国锰业, 2025, 43(4): 1-7.)
- [18] YE C C, LIU J Z, ZHANG Q H, *et al.* Activating metal oxides nanocatalysts for electrocatalytic water oxidation by quenching-induced near-surface metal atom functionality[J]. Journal of the American Chemical Society, 2021, 143(35): 14169-14177.
- [19] LIU Z P, LIU S, YANG L, *et al.* Feasibility to improve the stability of lithium-rich layered oxides by surface doping[J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2022, 14(16): 18353-18359.
- [20] GAO S, ZHAN X W, CHENG Y T. Structural, electrochemical and Li-ion transport properties of Zr-modified $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_2$ positive electrode materials for Li-ion batteries[J]. Journal of Power Sources, 2019, 410: 45-52.
- [21] LI J, ZHANG Y, GUO X, *et al.* Multifunctional surface-integrated structures enabling layered oxide cathodes with stable high-voltage cycling[J]. ACS Energy Letters, 2024, 9(9): 4339-4346.
- [22] CHENG X, WEI H, HAO W, *et al.* A cobalt-free $\text{Li}(\text{Li}_{0.16}\text{Ni}_{0.19}\text{Fe}_{0.18}\text{Mn}_{0.46})\text{O}_2$ cathode for lithium-ion batteries with anionic redox reactions[J]. Chem Sus Chem, 2019, 12(6): 1162-1168.
- [23] SHAJU K M, RAO G V S, CHOWDARI B V R. Performance of layered $\text{Li}(\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3})\text{O}_2$ as cathode for Li-ion batteries[J]. Electrochimica Acta, 2002, 48(2): 145-151.
- [24] LI G, REN Z, LI A, *et al.* Highly stable surface and structural origin for lithium-rich layered oxide cathode materials[J]. Nano Energy, 2022, 98: 107169.
- [25] YU Y M, LIU J J, QI R, *et al.* Interface-reconstruction forming bifunctional $(\text{Li}_x\text{TM}_{1-x})\text{O}$ rock-salt shell for enhanced cyclability in Li-rich layered oxide[J]. Chinese Journal of Structure Chemistry, 2020, 39(8): 1363-1371.
- [26] THACKERAY M M, KANG S H, JOHNSON C S, *et al.* Li_2MnO_3 -stabilized LiMO_2 ($\text{M} = \text{Mn}, \text{Ni}, \text{Co}$) electrodes for lithium-ion batteries[J]. Journal of Materials Chemistry, 2007, 17(30): 3112-3125.
- [27] YU Z, NING F H, LI B, *et al.* Mitigating voltage decay of Li-rich layered oxide by incorporation of 5d metal rhenium[J]. Journal of Physical Chemistry C, 2019, 123(31): 18870-18876.
- [28] LI Z B, LI Y W, ZHANG M J, *et al.* Modifying $\text{Li}@\text{Mn}_6$ superstructure units by Al substitution to enhance the long-cycle performance of Co-free Li-rich cathode[J]. Advanced Energy Materials, 2021, 11(37): 2101962.
- [29] GAO Y E, LI G, DU Z X, *et al.* Synthesis of high-performance Al-doped Li-rich manganese-based cathode materials via two-step calcination[J]. Chinese Journal of Power Sources, 2023, 47(12): 1549-1554. (高永恩, 李刚, 杜泽学, 等. 两步煅烧制备高性能 Al 掺杂富锂锰基正极材料[J]. 电源技术, 2023, 47(12): 1549-1554.)
- [30] ZHAO H, LI W, LI J, *et al.* Enhance performances of Co-free Li-rich cathode by eutectic melting salt treatment[J]. Nano Energy, 2022, 92: 106760.