研究论文

体相与表面协同调控构筑高稳定性镍酸锂正极材料

张宝山，张　博，关思琦，黄晓彤，黄浩宇，狄　方，李莉香，安百钢，耿　新*

（辽宁科技大学 化学工程学院，鞍山 114051）

摘要：采用共沉淀法对$Ni(OH)_2$前驱体进行Zr^{4+}体相掺杂，并通过高温固相法同步实现了对Zr掺杂的$Ni(OH)_2$前驱体的锂化与表面包覆，成功合成了Zr掺杂与$LaAlO_3$及其衍生物$La_2Li_{0.5}Al_{0.5}O_4$包覆的$LiNiO_2$正极材料（Zr-LNO@LA）。该材料有效改善了$LiNiO_2$正极材料在循环过程中因界面与结构不稳定性导致的容量与使用寿命持续衰减问题。结构表征与电化学测试结果表明，该改性方法可提高LNO晶胞参数，降低Li^+/Ni^{2+}混排程度，增强晶格氧的稳定性，从而提高正极材料的结构稳定性。同时，残锂量显著降低，界面稳定性得到进一步增强。Zr-LNO@LA正极材料的首次放电库仑效率、倍率性能均得到明显提升，在1 C和5 C倍率条件下分别循环200次和500次后的性能均显著提高。

关键词：镍酸锂锂离子电池；Zr掺杂；镧铝锂氧化物包覆；电化学性能

中图分类号：TM912.9　　**文献标志码：**A

DOI: 10.3724/jfmd.2510087　　CSTR: 32180.14.jfmd.2510087

Bulk and surface synergistic regulation for constructing high-stability $LiNiO_2$ cathode materials

ZHANG Baoshan, ZHANG Bo, GUAN Siqi, HUANG Xiaotong, HUANG Haoyu, DI Fang, LI Lixiang, AN Baigang, GENG Xin*

(School of Chemical Engineering, University of Science and Technology Liaoning, Anshan 114051, China)

Abstract: A modified $LiNiO_2$ cathode material (Zr-LNO@LA) was synthesized through Zr^{4+} doping into the bulk phase of the $Ni(OH)_2$ precursor using the co-precipitation method, followed by coating $LaAlO_3$ and its derivative $La_2Li_{0.5}Al_{0.5}O_4$ onto the Zr-doped $Ni(OH)_2$ precursor in a single lithiation step via the high-temperature solid-state method. This modification strategy effectively addresses the persistent challenges of continuous capacity fading and service life degradation observed in $LiNiO_2$ (LNO) cathode materials during cycling, which are primarily attributed to interface and structural instability. Comprehensive structural characterization and electrochemical testing reveal that this modification

收稿日期：2025−10−30；　**修订日期：**2025−12−15

基金项目：国家自然科学基金（No. 51872131）；辽宁省教育厅科研基金重点项目（No. JYTZD2023093）；辽宁省教育厅特聘教授项目；辽宁省能源材料与电化学重点实验室开放课题基金

作者简介：张宝山（1998—），男，硕士研究生，研究方向为先进材料与电化学储能技术（E-mail: m13673432875@163.com）

通信作者：耿　新（1967—），男，教授，研究方向为先进材料与电化学储能技术（E-mail: gengxin60@163.com）

approach increases the unit cell parameters of LNO, reduces the extent of Li^+/Ni^{2+} cation mixing, enhances the stability of lattice oxygen, and improves the overall structural stability of the cathode material. Additionally, the residual lithium content is significantly reduced, and interface stability is markedly strengthened. The Zr-LNO@LA cathode material exhibits a substantial improvement in initial discharge Coulombic efficiency and rate capability. Furthermore, its cycling performance is considerably enhanced, maintaining excellent stability after 200 cycles at 1 C and 500 cycles at 5 C.

Key words: $LiNiO_2$ lithium-ion battery; Zr doping; $LaAlO_3$ coating; electrochemical performances

0 引言

近年来，随着电动汽车、储能系统及智能电子设备等领域对高能量密度、低成本和环境友好型储能材料需求的日益增长，锂离子电池正极材料的优化成为研究热点[1-2]。其中，高镍层状氧化物因其高比容量(>200 $mAh·g^{-1}$)和低钴含量，在实现高能量密度与降低成本方面展现出显著优势，被视为新一代动力和储能电池最具潜力的正极材料[3-5]。

然而，该类材料在高电压工作和循环过程中仍面临严峻的结构与界面稳定性挑战[6]。一方面，高比例的 Ni^{3+}在充放电过程中容易发生歧化反应($Ni^{3+}\rightarrow Ni^{2+}+Ni^{4+}$)，生成的 Ni^{2+}半径与 Li^+相近，易迁移至 3a 位占据 Li 层，从而诱发阳离子混排并阻碍 Li^+扩散通道。同时，Ni^{2+}迁移会扰动局部氧配位环境，诱导氧空位生成，进而加速 $H_2\rightarrow H_3$ 相变及 c 轴收缩，引发结构退化和不可逆相转变[7–8]。另一方面，材料表面普遍存在的 Li_2CO_3 和 LiOH 等残锂化合物会在高电压下与电解液发生副反应，形成 LiF、$ROCO_2Li$ 等绝缘产物，导致界面阻抗升高并削弱电荷传输效率[9–10]。此外，在 Li^+往复脱嵌过程中，颗粒内部易产生非均匀应变，进而诱发微裂纹与晶间开裂，使电解液渗入到内部晶界，引起进一步的氧损失和岩盐相生成，显著加速界面失稳[11-14]。上述结构演变与界面副反应的耦合效应共同限制了高镍正极材料的循环寿命、倍率性能及热稳定性，成为其进一步商业化应用的主要瓶颈[15]。

针对上述问题，研究者提出了元素掺杂与表面包覆两类主要改性策略。掺杂(如 Mo、Al、Mg、Ti 等)可调控晶格参数，优化电荷补偿机制，抑制 Li^+/Ni^{2+}混排并缓解相变，从而提高结构稳定性[16-18]；包覆(如 Al_2O_3、ZrO_2、$LiNbO_3$、Li_3PO_4 等)则通过构筑隔离层抑制 HF 腐蚀与界面副反应，改善高电压下的循环性能[19–20]。但单一掺杂或包覆往往难以兼顾体相与界面优化，由界面副反应、严重的 Li^+/Ni^{2+}混排与不理想的层状结构等所引发的界面/晶体结构急剧劣化，会导致电化学性能的快速退化。

为此，本研究提出了 Zr 掺杂与 $LaAlO_3$ 表面包覆相结合的协同改性策略，以实现高镍材料的“体相稳定化-界面构筑”双重调控。在体相层面，Zr^{4+}取代过渡金属位点，形成更强的 Zr—O 键，可有效抑制 Ni^{2+}迁移导致的锂镍混排，并缓解高电压下的 $H_2\rightarrow H_3$ 相变行为，从根本上提高层状结构稳定性。特别值得注意的是，在界面层面，锂化过程中不仅原位形成 $LaAlO_3$ 均匀包覆层，还同步衍生出离子传输性能更优的快离子导体 $La_2Li_{0.5}Al_{0.5}O_4$ 衍生物，从而构建稳定且导离子性良好的界面结构。该界面降低了正极材料表面残锂含量，抑制了循环过程中不可逆岩盐相的生成，并减缓了 HF 对正极材料的侵蚀。此外，在界面层中未发现 Al_2O_3、La_2O_3 等绝缘体相。本研究通过体相掺杂与表面包覆构筑体相稳固结构框架与表面功能化界面的协同系统，可同时实现增强晶体结构与晶格氧稳定性、抑制界面反应以及提升离子传输动力行为，实现结构完整性、界面稳定性与动力学行为的协同提升，为高镍无钴正极材料的高稳定性设计提供了新的探索方向。

1 实验部分

1.1 材料合成

采用共沉淀法将锆元素掺杂到前驱体中[21]，随后通过高温固相法合成 $LaAlO_3$ 及其衍生物 $La_2Li_{0.5}Al_{0.5}O_4$ 包覆的 LNO 正极材料[22]。具体合成过程如下：将 $Zr(SO_4)_2·4H_2O$ 溶于浓度为 2 $mol·L^{-1}$的 $NiSO_4$ 溶液中，并将该溶液与浓度为 4 $mol·L^{-1}$的 NaOH 溶液并流加入 pH 值为 11.4、搅拌速度为

1000 r·min^{-1} 的反应釜中。待反应 20 h 后, 继续陈化 20 h, 使用去离子水与无水乙醇交替洗涤至中性, 在 80 ℃ 下真空干燥 12 h。将制得的前驱体与 $LiOH·H_2O$ 研磨混合均匀后, 在氧气气氛中煅烧。以 5 ℃·min^{-1} 的升温速率由室温升至 500 ℃, 预煅烧 5 h, 再升温至 750 ℃, 煅烧 15 h, 最后自然冷却至室温, 其中 Zr 的掺入量为 1.5 mol%(基于 Ni 的物质的量)。采用相同合成方法, 在 $LaAlO_3$ 及其衍生物 $La_2Li_{0.5}Al_{0.5}O_4$ 包覆 Zr-LNO 的制备过程中, 将总量为 0.5 mol% 的 $La(NO_3)_3$ 与 $Al(NO_3)_3$(摩尔比为 1:1)加入 Zr-LNO 前驱体中, 与 $LiOH·H_2O$ 研磨混合均匀, 后续操作与 Zr-LNO 制备相同, 所得样品标记为 Zr-LNO@LA。

1.2 材料表征

使用 X 射线衍射仪(X-ray diffractometer, XRD, D8ADVANCE, Bruker)分析材料物相, 扫描角度范围为 10°~90°, 扫描步长为 0.02°, 扫描速度为 2 (°)·min^{-1}。采用扫描电子显微镜(scanning electron microscope, SEM)观察材料形貌, 结合能量色散光谱(energy dispersive spectrometer, EDS)技术, 分析 Zr-LNO@LA 材料的元素分布。使用 X 射线光电子能谱(X-ray photoelectron spectroscopy, XPS)对材料的表面化学状态进行分析。

1.3 电化学测量

正极电极片由活性物质、聚偏氟乙烯(polyvinylidene fluoride, PVDF, 黏结剂)和乙炔黑(导电剂)按质量比 8:1:1 混匀, 加入 N-甲基吡咯烷酮(N-methylpyrrolidone, NMP)搅拌获得均匀浆料, 涂覆在铝箔上, 80 ℃ 真空干燥 12 h 后, 冲切成直径为 12 mm 的圆形极片。在高纯氩气氛围的手套箱中组装 2025 型扣式电池。以锂片为对电极, 聚丙烯隔膜(Celgared 2400)为隔膜, 电解液为 1 mL 的 $LiPF_6$ 溶于碳酸乙烯酯(ethylene carbonate, EC)/碳酸二甲酯(dimethyl carbonate, DMC)/碳酸乙基甲酯(ethyl methyl carbonate, EMC)(体积比为 1:1:1, 含质量分数为 2% 的 VC 添加剂)。在 LANDCT 2001A 测试电化学性能, 恒温 30 ℃, 电压范围为 2.8~4.3 V。在辰华 CHI 660E 电化学工作站进行循环伏安(cyclic voltammetry, CV)测试, 电压范围为 2.8~4.5 V, 扫描速率为 0.1~0.5 mV·s^{-1}。电化学阻抗谱(electrochemical impedance spectroscopy, EIS)测试频率范围为 0.01 Hz~100 kHz, 交流振幅为 5 mV。

2 结果和讨论

2.1 晶体结构表征

通过 XRD 分析了 Zr 掺杂与 $LaAlO_3$ 及其衍生物 $La_2Li_{0.5}Al_{0.5}O_4$ 协同改性对 LNO 正极材料晶体结构的影响, 结果如图 1 所示, 所有样品均呈现相同的衍射峰, 归属 α-$NaFeO_2$ 型六方层状结构(空间群 R-3m), 在约 37°~39°与 63°~66°范围内的 (006)/(102) 与 (108)/(110) 峰出现明显的成对分裂, 未发现杂峰

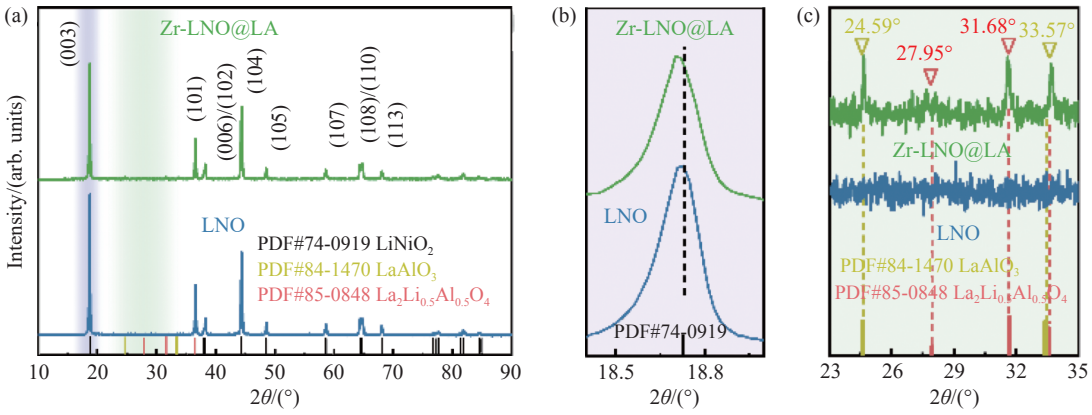

图 1 正极材料的晶体结构表征。(a) 原始 LNO 与 Zr-LNO@LA 样品的 XRD 全谱图; (b) (003)特征峰的放大图; (c) $LaAlO_3$ 及其衍生物 $La_2Li_{0.5}Al_{0.5}O_4$ 包覆相的特征峰放大图

Fig. 1 Characterization of crystal structure of cathode materials. (a) Full XRD patterns of pristine LNO and Zr-LNO@LA samples; (b) magnified view of the (003) characteristic peak; (c) magnified view of the characteristic peaks corresponding to $LaAlO_3$ and its derivative $La_2Li_{0.5}Al_{0.5}O_4$ coating phase

和杂质相存在，表明其六方晶胞有序化程度高，层状结构完整，改性方法未破坏原有层状结构，有利于锂离子在正极材料中的脱嵌[23]。与原始 LNO 相比，Zr-LNO@LA 的 (003) 峰发生低角度偏移 (图 1(b))，表明其六方层状结构的晶面间距有所扩大。

由表 1 可知，Zr-LNO@LA 正极材料的 *c*/*a* 比值和衍射强度比 $I_{(003)}/I_{(104)}$ 分别为 4.9388 和 1.663，均高于 LNO 正极材料（4.9373 和 1.555），表明改性方法可有效降低 Li^+/Ni^{2+}混排程度并显著提升结晶度，有利于提高正极材料的结构稳定性。XRD 谱图 (图 1(c)) 中，在 24.59°和 33.57°处观察到 $LaAlO_3$ 的衍射峰，同时在 27.95°、31.68°和 33.57°处发现其衍生物 $La_2Li_{0.5}Al_{0.5}O_4$ 的特征衍射峰。这些结果表明，在包覆过程中 $LaAlO_3$ 的合成与锂化反应同步完成，而过量的 LiOH 可能进一步与部分 $LaAlO_3$ 反应，生成离子传输性能更优的 $La_2Li_{0.5}Al_{0.5}O_4$。该转化不仅降低了表面残锂含量，还使表面包覆层由绝缘层转变为界面兼容性及导电性更佳的复合界面层，从而缓解界面副反应、降低界面阻抗并提升整体界面稳定性。

表 1　LNO 与 Zr–LNO@LA 样品的 XRD 精修结构参数

Table 1 Refined structural parameters of LNO and Zr-LNO@LA samples obtained from XRD rietveld refinement

样品	*a*/nm	*c*/nm	*c*/*a*	$I_{(003)}/I_{(104)}$
LNO	0.287	1.420	4.9373	1.555
Zr-LNO@LA	0.288	1.424	4.9388	1.663

2.2　微观形貌表征

正极材料的微观形貌如图 2(a)、(b) 所示。两种材料均由一次颗粒紧密堆积形成规则的二次球形颗粒，但改性后一次颗粒的形貌从类球形转变为规则的长条形。这表明 Zr 元素的体相掺杂促使一次颗粒沿轴向生长，使得体相内部应力更倾向于聚集在表面能较高的条形边缘，而非像球形颗粒那样由球心向球面辐射释放。这一现象预示着 Zr-LNO@LA 正极材料的结构稳定性优于 LNO。通过 EDS 元素分析（图 2(c)）可知，Zr、La 和 Al 元素均匀分布于整个颗粒中，表明 Zr 已均匀掺入 Zr-LNO@LA 的体相，同时 $LaAlO_3$ 及其衍生物 $La_2Li_{0.5}Al_{0.5}O_4$ 也均匀包覆在 Zr-LNO@LA 表面。这

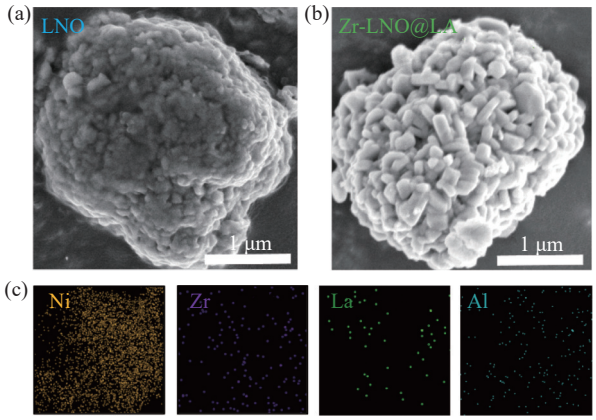

图 2　LNO 与 Zr-LNO@LA 样品的表面形貌及元素分布。(a) 原始 LNO 的 SEM 图；(b) Zr-LNO@LA 的 SEM 图；(c) Zr-LNO@LA 中 Ni、Zr、La、Al 元素的 EDS 分布图

Fig. 2 Surface morphologies and elemental distributions of pristine LNO and Zr-LNO@LA samples. (a) SEM image of pristine LNO; (b) SEM image of Zr-LNO@LA; (c) EDS elemental mappings of Ni, Zr, La, and Al in Zr-LNO@LA

种结构与界面的协同优化为电化学性能的提升奠定了基础。

2.3　物相组成分析

为验证改性过程中元素引入及其含量的准确性，本研究对样品进行了 EDS 分析（表 2）。结果显示，Zr/(Ni+Zr) 原子比为 1.51%，与理论设计值（1.5%）高度一致；La 与 Al 在全部金属元素中的原子比例分别约为 0.57% 和 0.48%，均符合预期。这表明 Zr 体相掺杂结合 $LaAlO_3$ 及其衍生物 $La_2Li_{0.5}Al_{0.5}O_4$ 包覆的策略已成功实现。EDS 测试在加速电压 10 kV、采集时间 327.7 s 的条件下完成，并对每个样品选取 5 个随机区域进行测量。所得结果的相对标准偏差较小，重复性良好，满足本研究对成分准确性验证的需求。此外，由于 EDS 无法检测 Li 元素，因此未显示 Li 信号属正常现象。

为进一步分析改性对材料内部结构的影响，对样品进行 XPS 表征。如图 3 所示，LNO 与 Zr-LNO@LA 样品的 Ni 2p 高分辨光谱在结合能为 856.67 eV 处出现明显的 Ni $2p_{3/2}$ 峰[24]。通过谱图拟合可知，Zr-LNO@LA 样品表面 Ni^{2+}的相对含量由 31.3% 降低至 23.1%。结合 XRD 精修所得的 $I_{(003)}/I_{(104)}$ 比值升高的结果，可推断高价态 Zr^{4+}掺杂通过电荷补偿机制抑制了 Ni^{2+}的生成，从而降低了 Ni^{2+}向 Li 位迁移的概率，减弱了锂镍混排现象并提升了体相结构

表 2　EDS 定量分析确定的 Zr–LNO@LA 样品的元素含量

Table 2 Elemental contents of the Zr-LNO@LA sample determined by EDS quantitative analysis

元素	质量分数/%	原子分数/%
O K	34.80	66.60
Ni L	62.70	32.55
Al K	0.15	0.16
Zr L	1.48	0.50
La L	0.87	0.19

的稳定性。为进一步分析改性对表面残锂的影响, 对样品的 C 1s 谱进行了拟合分析(图 4)。原始 LNO 样品在结合能为 284.8 eV、286.5 eV 和 289.5 eV 处分别对应 C—C、C—O 及 O—C=O 键的特征峰, 其中 289.5 eV 处的强峰来源于表面残留的 Li_2CO_3 或 LiOH 与空气中 CO_2 反应生成的碳酸盐类物质, 表明其表面存在较多碱性锂化合物。相比之下, Zr-LNO@LA 样品中 O—C=O 峰显著减弱, 表明包覆大幅减少了表面碳酸盐类残留。这证实了 $LaAlO_3$ 包覆层在高温锂化过程中完成了合成与包覆, 同时与表面 LiOH/Li_2CO_3 反应, 生成了离子导电的 $La_2Li_{0.5}Al_{0.5}O_4$ 相, 从而有效降低了表面残锂含量, 改善了电极/电解液界面结构。此外, 根据 O 1s 高分辨 XPS 谱图(图 5), 结合能为 531.5 eV 与 533.5

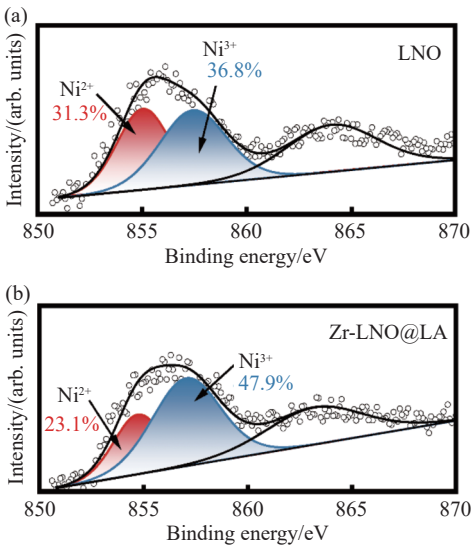

图 3　(a) LNO 与 (b) Zr-LNO@LA 样品的 Ni 2p XPS 谱图

Fig. 3 XPS spectra of Ni 2p for (a) LNO and (b) Zr-LNO@LA samples

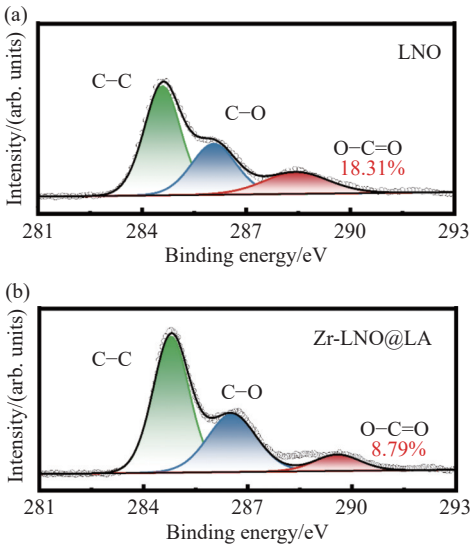

图 4　(a) LNO 与 (b) Zr-LNO@LA 样品的 C 1s XPS 谱图

Fig. 4 XPS spectra of C 1s for (a) LNO and (b) Zr-LNO@LA samples

eV 处的特征峰分别对应于晶格氧(O^{2-})与表面吸附氧物种(如 LiOH/Li_2CO_3)。拟合结果显示, Zr-LNO@LA 样品中晶格氧的比例显著提高至 40.85%, 明显高于未改性 LNO 的 26.60%。晶格氧比例的上升, 结合 Zr—O 键较 Ni—O 键更高的键能, 表明 Zr^{4+}掺杂能够强化晶格氧的键合强度, 从而提升氧框架的稳定性, 降低循环过程中晶格氧脱出的可能性。所提高的晶格氧稳定性有助于维持层状结构的完整性, 并抑制由氧空位诱发的结构退化行为。因此, Zr 体相掺杂结合 $LaAlO_3$ 及其衍生物 $La_2Li_{0.5}Al_{0.5}O_4$ 包覆的协同改性有效调控了 LNO 的晶体结构与表面化学环境稳定性。

2.4　电化学性能分析

为确定最佳的 Zr 掺杂量, 对 Zr 掺杂量分别为 0.5%、1.5% 和 3.0%(摩尔分数)的 Zr-LNO 样品的电化学性能进行了对比(图 6)。结果表明, 掺杂量为 1.5% 的样品的首次放电容量介于原始样品与掺杂量为 0.5% 的样品之间, 但显著高于 3.0% 掺杂样品。在 1 C 倍率下循环 200 次后, 1.5% 掺杂样品表现出最高的放电容量, 且其容量保持率与 3.0% 样品相当, 优于原始样品和 0.5% 掺杂样品。上述结果表明, 1.5% Zr 掺杂在初始容量与循环稳定性之间实现了良好的平衡, 因此被确定为本研究的最优掺杂比例。

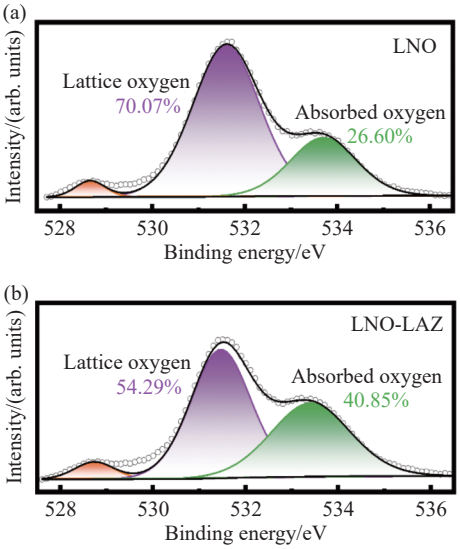

图 5　(a) LNO 与 (b) Zr-LNO@LA 样品的 O 1s XPS 谱图

Fig. 5　XPS spectra of O 1s for (a) LNO and (b) Zr-LNO@LA samples

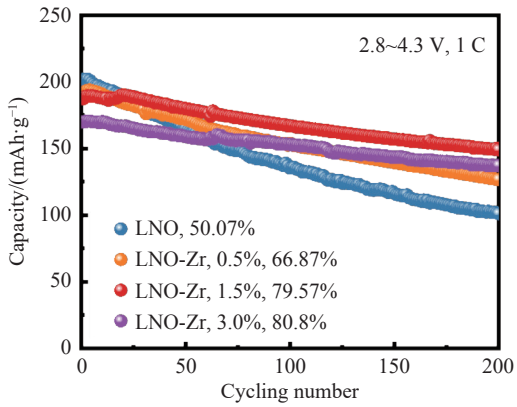

图 6　不同 Zr 掺杂量 LNO 样品的电化学性能对比

Fig. 6　Comparison of the electrochemical performance of LNO with varying Zr doping concentrations

基于上述最优掺杂量，考察了 Zr-LNO@LA 正极材料的结构与界面调控对其电化学性能的影响，结果如图 7 所示。在 1 C、2.8~4.3 V 条件下，经过 200 次循环后，原始 LNO 的放电比容量从 201.89 mAh·g^{-1} 衰减至 101.08 mAh·g^{-1}，容量保持率仅为 50.07%；而协同改性的 Zr-LNO@LA 放电比容量从 192.70 mAh·g^{-1} 衰减至 161.70 mAh·g^{-1}，容量保持率达到 83.91%，表明其低倍率下的循环稳定性显著提升。为评估改性对材料倍率性能的影响，对各样品在不同倍率下的充放电性能进行了测试(图 8)。在 0.1 C 下，LNO 和 Zr-LNO@LA 样品的初始放电

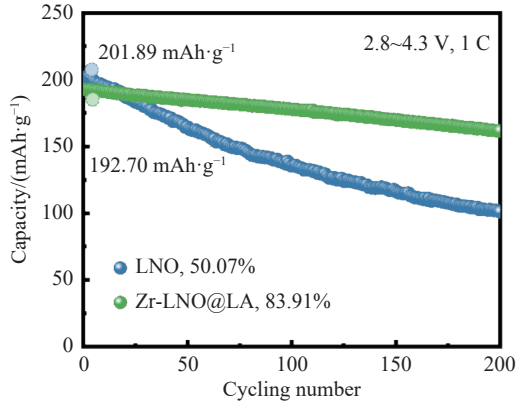

图 7　LNO 与 Zr-LNO@LA 样品在 1 C 倍率下的循环性能

Fig. 7　Electrochemical performance of LNO and Zr-LNO@LA samples at 1 C rate

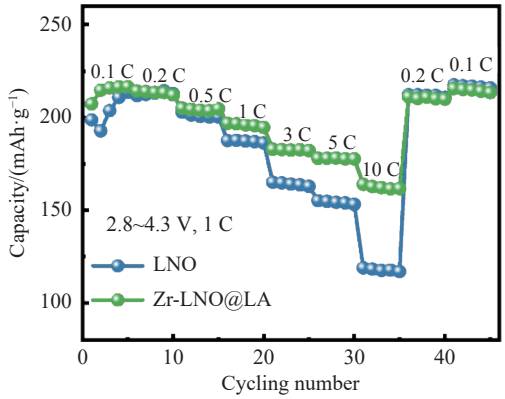

图 8　LNO 与 Zr-LNO@LA 样品在不同倍率下的放电比容量

Fig. 8　Discharge capacities of LNO and Zr-LNO@LA samples at various C-rates

比容量分别为 205.6 mAh·g^{-1} 和 200.8 mAh·g^{-1}，首次放电库仑效率分别为 78.13% 和 85.59%，说明掺杂与包覆对初始容量影响较小，但界面副反应得到明显改善。随着放电倍率逐步升高至 5 C，原始 LNO 的放电比容量迅速下降，仅保持约 105.4 mAh·g^{-1}，而 Zr-LNO@LA 样品的放电比容量仍能保持约 142.5 mAh·g^{-1}，表现出更优异的倍率稳定性。当倍率恢复至 0.1 C 时，Zr-LNO@LA 样品的容量可恢复至约 197.3 mAh·g^{-1}，表明其具有出色的可逆性。

高倍率性能的提升主要归因于体相与界面的协同作用。在体相方面，Zr^{4+}离子嵌入过渡金属层，能够稳定晶格结构。Zr^{4+}的高价态带来的电荷补偿效应降低了 Ni^{2+}含量，同时提高了 Ni^{3+}比例。此外，强 Zr—O 键有助于抑制晶格氧的释放，缓解深度脱锂过程中 $H_2 \rightarrow H_3$ 相变引起的 c 轴收缩，从而增强

晶体结构的稳定性。在界面方面, 表面 $LaAlO_3$ 包覆层在锂化过程中部分转化为 $La_2Li_{0.5}Al_{0.5}O_4$ 衍生物。这种快离子导体不仅降低了表面残锂含量和界面阻抗, 还显著提升了 Li^+在界面的传输动力学。体相与界面的协同作用有效增强了材料的结构与界面稳定性, 从而确保了 Zr-LNO@LA 正极在高倍率下的容量保持率与循环性能。

2.5 电化学动力学分析

为揭示协同改性对 Li^+传输行为的影响, 采用恒电流间歇滴定技术(galvanostatic intermittent titration technique, GITT)对样品中锂离子的扩散系数进行了测量, 结果如图 9 所示。可以看出, 在充放电过程中, 原始 LNO 的锂离子扩散系数 D_{Li}^+主要分布于 $10^{-13.2}$~$10^{-13.4}$ $cm^2 \cdot s^{-1}$ 区间, 且在高电位区域(>4.15 V)出现显著下降, 表明在深度脱锂阶段 Li^+扩散受到阻碍。相比之下, Zr-LNO@LA 样品的 D_{Li}^+整体提升至 $10^{-12.5}$~$10^{-12.7}$ $cm^2 \cdot s^{-1}$, 并在全电压范围内表现出更稳定的扩散行为, 即使在高电位区域仍能维持较高的离子传输速率。这一结果表明: (1) Zr^{4+}体相掺杂通过稳定晶格结构并减少 Ni^{2+}迁入 Li 层, 有助于维持 Li^+扩散通道的畅通; (2) $LaAlO_3$ 包覆及其衍生的 $La_2Li_{0.5}Al_{0.5}O_4$ 快离子导体显著降低了界面阻抗并加速了界面 Li^+的迁移。综上所述, 体相与界面的协同调控共同优化了材料的 Li^+扩散动力学, 为其优异的倍率性能与循环稳定性提供了有力支持。

为进一步从微观层面分析材料的电荷转移与界面动力学特性, 采用 CV 和 EIS 对 LNO 与 Zr-LNO@LA 正极材料进行表征(图 10)。CV 测试结果显示, 所有样品均呈现 3 对特征明显的氧化还原峰, 对应于典型高镍层状 $LiNiO_2$ 在脱锂/嵌锂过程中发生的 H_1—M、M—H_2 与 H_2—H_3 三步相变过程。与原始 LNO 相比, Zr-LNO@LA 的氧化还原峰更为尖锐, 且峰位偏移较小, 表明其相变可逆性更佳, 结构稳定性亦显著增强。随着扫描速率的提高, Zr-LNO@LA 3 对氧化还原峰的电位偏移分别为 0.275 V、0.284 V 和 0.310 V, 明显小于未改性 LNO 的 0.285 V、0.335 V 和 0.384 V, 说明 Zr 掺杂与 $LaAlO_3$ 包覆的协同作用有效降低了电化学极化, 提高了 Li^+脱嵌/嵌入过程的动力学可行性。根据

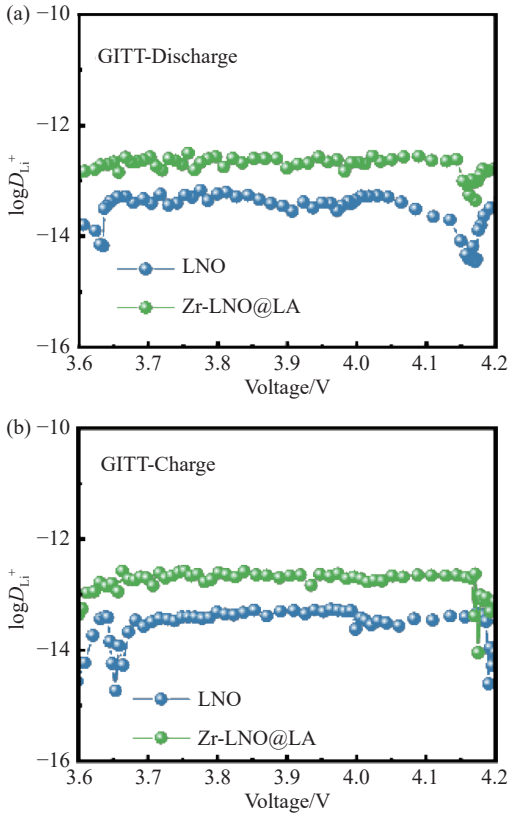

图 9 (a) 放电和(b)充电过程中原始 LNO 与 Zr-LNO@LA 样品的 Li^+扩散系数(D_{Li}^+)的对数随电压的变化

Fig. 9 Logarithm of Li^+ diffusion coefficients (D_{Li}^+) as a function of voltage for pristine LNO and Zr-LNO@LA samples in the (a) discharge and (b) charge processes

Randles-Sevcik 方程, 峰电流 i_p 与 D_{Li}^+呈正相关, 对峰电流 i_p 与扫描速率的平方根 $v^{0.5}$ 之间的线性关系进行拟合所得斜率可作为 Li^+迁移速率的重要表征参数。结果表明, Zr-LNO@LA 的斜率由原始 LNO 的 2.56 $mA \cdot V^{-1/2} \cdot s^{1/2}$ 提升至 3.89 $mA \cdot V^{-1/2} \cdot s^{1/2}$, 对应 D_{Li}^+提升约 131%, 表明改性策略显著增强了电极内部的电子/离子协同传输能力, 使 Li^+在高倍率下仍能快速迁移。这一改善可归因于 Zr^{4+}掺杂稳定层状结构、减少 Li^+/Ni^{2+}混排, 以及 $La_2Li_{0.5}Al_{0.5}O_4$ 快离子导体界面层降低界面阻抗的协同效应。综上, Zr-LNO@LA 在 CV 测试中展现出更小的极化、更快的 Li^+扩散动力学以及更优的相变可逆性, 为其优异的倍率性能提供了坚实的动力学基础。

此外, 从图 10(c)~(d)的 Nyquist 图(Z' vs $-Z''$)可以看出, 分别对应于高频与中低频区半圆直径的接触阻抗(R_f)与反应阻抗(R_{ct})均随循环次数的增加而显著增大, 说明其界面稳定性在 Li^+反复脱嵌

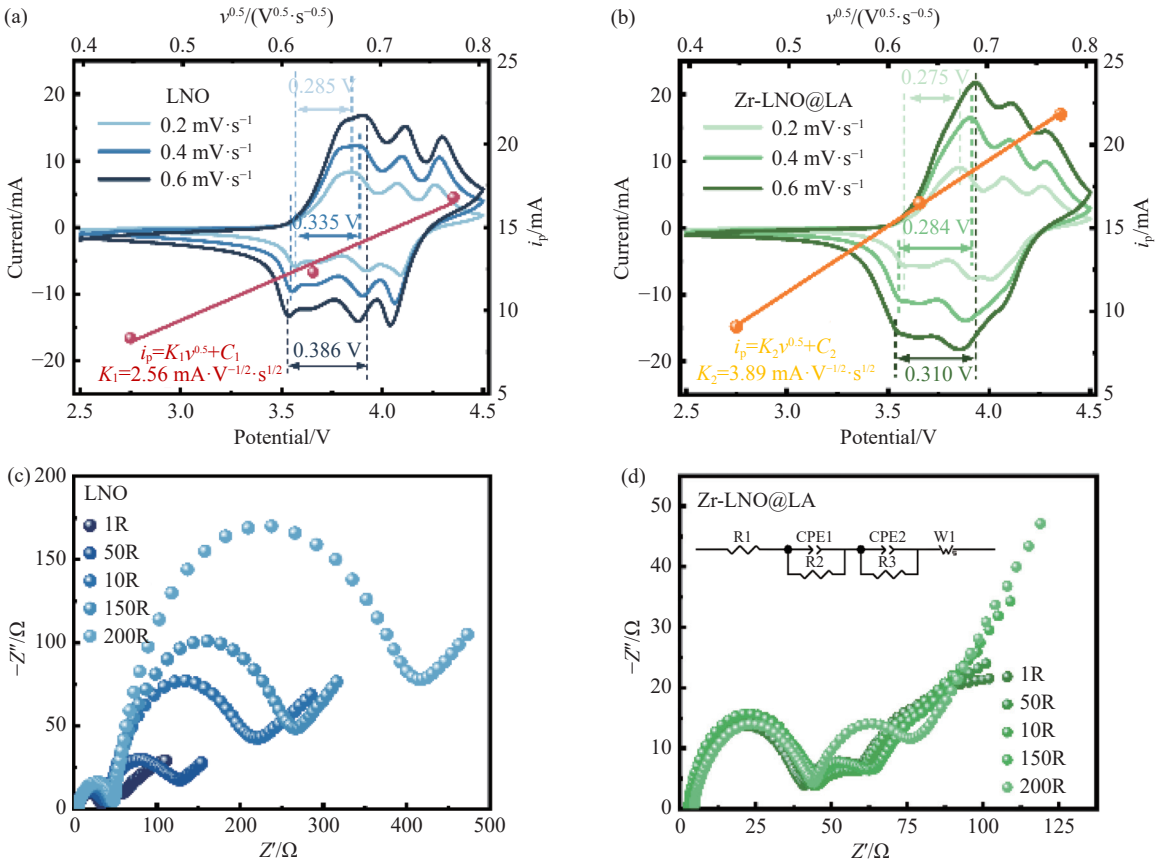

图 10　LNO 与 Zr-LNO@LA 样品的电化学动力学分析。不同扫描速率下(a)LNO 和(b)Zr-LNO@LA 的 CV 曲线(左轴)及其峰电流 i_p 与扫描速率的平方根 $v^{0.5}$ 的拟合结果(右轴); (c)~(d) 不同循环次数下的 EIS 谱, (d)中插图为 EIS 拟合的电路图

Fig. 10 Electrochemical kinetics analysis of LNO and Zr-LNO@LA samples. (a) CV curves of LNO at varying scan rates; (b) CV curves (left axis) and the fitting results of peak current i_p versus the square root of the scan rate $v^{0.5}$ (right axis) of (a) LNO and (b) Zr-LNO@LA at different scan rates; (c) - (d) EIS spectra after varying cycle numbers. Inset in (d) shows the circuit diagram of EIS fitting

过程中不断劣化，界面稳定性较弱。相比之下，Zr-LNO@LA 样品的阻抗仅呈现轻微增长，表明其结构框架与界面层在循环过程中均保持良好的稳定性。该性能提升可归因于掺杂与包覆的协同调控作用：一方面，Zr^{4+}的引入增强了晶格稳定性，降低了锂镍混排并抑制了深度脱锂导致的局域结构塌陷；另一方面，表面形成的 $La_2Li_{0.5}Al_{0.5}O_4$ 衍生物不仅有效降低了界面阻抗，还提供了更快速的 Li^+迁移通道，从而显著改善电极的界面动力学特性并提升整体循环稳定性。

3　结论

本研究结合共沉淀法和高温固相法，在 $Ni(OH)_2$ 前驱体中实现体相掺杂 Zr^{4+}，并在 Zr 掺杂 $Ni(OH)_2$ 表面包覆 $LaAlO_3$ 及其衍生物 $La_2Li_{0.5}Al_{0.5}O_4$，成功合成了 Zr 掺杂与 $LaAlO_3$ 及其衍生物 $La_2Li_{0.5}Al_{0.5}O_4$ 包覆的 $LiNiO_2$ 正极材料。XRD 分析表明，材料中存在 $LaAlO_3$ 及其衍生物 $La_2Li_{0.5}Al_{0.5}O_4$ 物相，且 Zr-LNO@LA 的晶胞参数大于 LNO，Li^+/Ni^{2+}混排程度降低，晶体结晶度提高。SEM 结果显示，改性后 LNO 的形貌从类球形转变为规则的长条形。XPS 分析表明，Zr-LNO@LA 中 Ni^{2+}的相对含量从 31.3% 降至 23.1%，揭示了协同改性有效调控了 LNO 的晶体结构与表面化学环境的稳定性。此外，Zr-LNO@LA 界面阻抗的降低显著提升了首次放电库仑效率和倍率性能，1 C 倍率条件下循环 200 次的电化学性能也显著提高。该改性策略为提升高镍无钴层状正极材料在实际应用中的稳定性提供了一种有效的解决方案。

参考文献：

[1] XI R, ZHANG J, LAN Z, et al. High-nickel and cobalt-free

layered $LiNi_{0.90}Mn_{0.06}Al_{0.04}O_2$ cathode for lithium-ion batteries[J]. Ceramics International, 2022, 48(24): 36690-36696.

[2] NIU Y, ZHUO Z, HAO J, et al. Designing co-free medium-Ni layered oxide cathodes via additional Li substitution[J]. Advanced Materials, 2025, 37(42): e07530.

[3] LUO Y H, WEI H X, TANG L B, et al. Nickel-rich and cobalt-free layered oxide cathode materials for lithium ion batteries[J]. Energy Storage Materials, 2022, 50: 274-307.

[4] SONG Y, CUI Y, GENG L, et al. Li/Ni intermixing: The real origin of lattice oxygen stability in co-free Ni-rich cathode materials[J]. Advanced Energy Materials, 2024, 14(7): 2303207.

[5] 张聪聪, 柯秉渊, 张红, 等. NCM 811/LiPON 全固态锂电池的制备与性能研究 [J]. 功能材料与器件学报, 2023, 29(2): 112-116.

[6] GOMEZ-MARTIN A, REISSIG F, FRANKENSTEIN L, et al. Magnesium substitution in Ni-rich NMC layered cathodes for high-energy lithium ion batteries[J]. Advanced Energy Materials, 2022, 12(8): 2103045.

[7] LI H, ZHOU P, LIU F, et al. Stabilizing nickel-rich layered oxide cathodes by magnesium doping for rechargeable lithium-ion batteries[J]. Chemical Science, 2019, 10(5): 1374-1379.

[8] WANG E, XIAO D, WU T, et al. Al/Ti synergistic doping enhanced cycle stability of Li-rich layered oxides[J]. Advanced Functional Materials, 2022, 32(26): 2201744.

[9] WANG S, CHEN Y, FANG Q, et al. Facilitating uniform lithium deposition *via* nanoconfinement of free amide molecules in solid electrolyte complexion for lithium metal batteries[J]. Energy Storage Materials, 2023, 54: 596-604.

[10] GENG D, FENG H, MA L, et al. Modulating B-site atomic environment via co-doping to meliorate $La_{0.5}Sr_{1.5}MnO_4$ cathode electrocatalysis for protonic ceramic fuel cells[J]. Progress in Natural Science: Materials International, 2025, 35(4): 773-779.

[11] PARK J, LEE S, CHOI W. Surface-intensive doping of Na *via* pH-dependent polymer for co-free Ni-rich cathodes in Li-ion batteries[J]. Chemical Engineering Journal, 2024, 488: 150807.

[12] YU H, WANG S, HU Y, et al. Lithium-conductive $LiNbO_3$ coated high-voltage $LiNi_{0.5}Co_{0.2}Mn_{0.3}O_2$ cathode with enhanced rate and cyclability[J]. Green Energy & Environment, 2022, 7(2): 266-274.

[13] 孙聪, 邵庆, 王致富, 等. 锂离子电池热失控机理及安全提升策略研究进展 [J]. 功能材料与器件学报, 2023, 29(1): 22-27.

[14] 程科, 王晓冬, 兰亚超, 等. 高倍率性能磷酸亚铁锂/碳正极材料的制备与表征 [J]. 复合材料学报, 2013, 30(1): 135-140.

[15] WANG Y, YU W, ZHAO L, et al. $AlPO_4$-Li_3PO_4 dual shell for enhancing interfacial stability of co-free Li-rich Mn-based cathode[J]. Electrochimica Acta, 2023, 462: 142664.

[16] WANG S, GUO J, GUO R, et al. CoS_2 nanospheres anchored on 3D N-doped carbon skeleton derived from bacterial cellulose for lithium-sulfur batteries[J]. Journal of the Electrochemical Society, 2021, 168(2): 020512.

[17] LIU T, YU L, LU J, et al. Rational design of mechanically robust Ni-rich cathode materials *via* concentration gradient strategy[J]. Nature Communications, 2021, 12: 6024.

[18] GUAN S, TAO L, TANG P, et al. Regulating interfacial chemistry and kinetic behaviors of F/Mo co-doping Ni-rich layered oxide cathode for long-cycling lithium-ion batteries over −20 ℃-60 ℃[J]. Journal of Energy Chemistry, 2024, 94: 449-457.

[19] YANG S M, SHAO S P, XIE Y L. Enhancing Li-ion battery anode performances *via* $Li_{1.5}Al_{0.5}Ti_{1.5}(PO4)_3$ coated $Li_{1.2}Mn_{0.54}Ni_{0.13}Co_{0.13}O_2$ cathode[J]. Scientific Reports, 2025, 15: 26175.

[20] ANDO K, MATSUDA T, IMAMURA D. Degradation diagnosis of lithium-ion batteries with a $LiNi_{0.5}Co_{0.2}Mn_{0.3}O_2$ and $LiMn_2O_4$ blended cathode using dV/dQ curve analysis[J]. Journal of Power Sources, 2018, 390: 278-285.

[21] COLALONGO M, ALI B, MARTENS I, et al. Comprehensive study of Zr-doped Ni-rich cathode materials upon lithiation and co-precipitation synthesis steps[J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2024, 16(22): 28683-28693.

[22] YANG J, CHEN Y, LI Y, et al. A simple strategy to prepare the $La_2Li_{0.5}Al_{0.5}O_4$ modified high-performance ni-rich cathode material[J]. Materials Chemistry and Physics, 2020, 249: 123135.

[23] HUANG Y D, LI P Y, WEI H X, et al. Revealing the correlation between structural evolution and reversible phase transition of single-crystalline Ni-rich cathode[J]. ACS Nano, 2025, 19(26): 23719-23731.

[24] JUNG C H, LI Q, KIM D H, et al. Revisiting the role of Zr doping in Ni-rich layered cathodes for lithium-ion batteries[J]. Journal of Materials Chemistry A, 2021, 9(32): 17415-17424.