

浆料原位自组装导电聚合物界面层实现高镍层状氧化物正极稳定化

赵吉路^{1†}, 杨冰筱^{1†}, 章伍军¹, 王月琦¹, 张海洋¹, 吴海莹¹, 罗文婷¹, 唐秋龙¹, 张宁远¹, 邵辉^{1*}, 沈炎宾^{1*}, 陈立桅^{1,2}

1. 中国科学院苏州纳米技术与纳米仿生研究所, 苏州 215123

2. 上海交通大学化学与化工学院, 上海 200240

† 同等贡献

* 联系人, E-mail: hshao2023@sinano.ac.cn; ybshen2017@sinano.ac.cn

2026-04-30 收稿, 2026-06-29 修回, 2026-06-29 接受, 2026-06-30 网络版发表

国家自然科学基金(22309202)、苏州市关键核心技术项目(SYG2024073)、江苏省科技重大专项(BG2024021)、姑苏创新创业青年领军人才计划(ZXL2023190)和江苏省卓越博士后计划资助

摘要 高镍层状氧化物正极材料兼具高比容量与较低成本的优势, 被视为高能量密度锂离子电池的关键正极材料。然而, 其高表面反应活性、严重界面副反应和循环过程中的不可逆结构退化, 仍显著制约其实际应用。本文提出了一种简便且工艺兼容性强的浆料原位聚合物改性策略, 将高导电n型聚(苯并二呋喃二酮)(poly(benzodifurandione), PBFDO)直接引入LiNi_{0.83}Co_{0.12}Mn_{0.05}O₂(NCM83)电极浆料中, 并通过混浆过程中的自组装作用在高镍正极颗粒表面构筑均匀界面层(PB-NCM83)。PBFDO具有优异的电子电导率(~2000 S cm⁻¹)、丰富的羰基配位位点和柔性聚合物骨架, 可同步改善电子传输、稳定表面过渡金属离子并缓冲循环过程中的结构应力。界面与结构表征结果表明, 改性后的正极材料在初始循环过程中形成了均匀、致密且富含LiF的正极电解质界面膜, 从而有效抑制了过渡金属溶出及不可逆岩盐相转变。原位X射线衍射结果进一步表明, PBFDO修饰能够调控深度脱锂过程中的各向异性晶格演化, 缓解高电压下过渡金属层内晶格收缩和结构畸变, 从而维持层状结构的可逆演化。得益于界面稳定性、反应动力学和结构可逆性的协同提升, PB-NCM83在0.3 C下循环388次后容量保持率达到80.0%, 并在5 C下实现159.0 mAh g⁻¹的高倍率放电容量。本研究为高镍正极界面工程提供了一种无需额外包覆工艺、兼具导电增强与结构保护功能的新型聚合物添加策略。

关键词 高镍层状正极, PBFDO, 界面修饰, 浆料原位自组装, 锂离子电池

随着电动汽车和便携式电子设备对高能量密度储能系统的需求持续增长, 锂离子电池正极材料的研究重心逐渐转向高镍层状氧化物(LiNi_xCo_yMn_zO₂和LiNi_xCo_yAl_zO₂, x+y+z=1, x ≥ 0.8, 简称高镍NCM或NCA)。高镍层状正极材料因其高比容量(≥ 200 mAh g⁻¹)和相对较低的成本, 被视为下一代动力电池的核心材料之一^[1-4]。然而, 提高镍含量在带来高容量优势的同

时, 也引发了一系列严峻的界面与结构稳定性问题, 严重制约了其实际应用。首先, 高镍正极材料在空气中极易与H₂O和CO₂发生反应, 生成Li₂CO₃、LiOH等碱性残余物, 导致材料性能劣化; 其次, 在充放电过程中, 处于高度脱锂状态的Ni⁴⁺具有较强氧化性, 易持续氧化电解液, 导致正极/电解液界面形成阻抗较高且分布不均的钝化层, 从而阻碍锂离子传输。此外, 过充时, 高镍材

引用格式: 赵吉路, 杨冰筱, 章伍军, 等. 浆料原位自组装导电聚合物界面层实现高镍层状氧化物正极稳定化. 科学通报, 2026, 71: 6555–6566

Zhao J, Yang B, Zhang W, et al. Slurry-induced *in situ* self-assembly of a conductive polymer interfacial layer for stabilizing Ni-rich layered oxide cathodes (in Chinese). Chin Sci Bull, 2026, 71: 6555–6566, doi: 10.1360/CSB-2026-0612

料易发生从层状相(Rm)向岩盐相(Fmm)的不可逆相转变, 并因各向异性体积变化引发颗粒微裂纹, 加速电解液渗入与容量衰减. 最后, 深度脱锂态的高镍正极热稳定性较低, 存在热失控等安全隐患^[5-7].

针对上述界面与结构稳定性问题, 表面包覆被公认为最直接、有效的改性策略之一. 通过在高镍正极颗粒表面构建物理隔离或化学稳定作用的保护层, 可有效隔绝正极材料与电解液的直接接触, 抑制界面副反应, 从而改善循环稳定性. 目前研究最为广泛的包覆材料为无机氧化物, 如 Al_2O_3 ^[8,9]、 TiO_2 ^[10,11]和 ZrO_2 ^[12]等. 然而, 传统无机氧化物包覆受制于工艺复杂和本征导电性差等问题, 过厚包覆层还可能增加 Li^+ 传输阻抗, 影响倍率性能. 基于此, 功能性聚合物包覆作为一种更具界面调控优势的策略, 近年来受到广泛关注. 聚合物材料凭借结构可设计性强、柔韧性好、官能团丰富等优势, 能够在正极颗粒表面形成均匀、连续且富有弹性的保护层, 有效缓冲充放电过程中的体积变化, 并抑制界面副反应^[13,14]. 例如, Amine等人^[15]采用氧化化学气相沉积技术在层状正极材料的一次及二次颗粒表面构筑了兼具高电导率与 Li^+ 渗透性的聚(3,4-乙炔二氧噻吩)保护层, 显著抑制了不可逆相变与氧气释放, 减少了颗粒内及颗粒间微裂纹, 大幅提升了热稳定性和电化学性能. Kim等人^[16]通过甲基丙烯酸磺酰(三氟甲烷磺酰)亚胺锂单体原位聚合在 $\text{LiNi}_{0.85}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.05}\text{O}_2$ 表面构建了约20 nm厚的涂层, 利用磺酰基与表面羟基的离子-偶极作用实现牢固锚定, 有效抑制了高倍率及高电压下的表面相变、过渡金属溶出及副反应, 使4 C下150次循环容量保持率从49.7%提升至81.8%. Cao等人^[17]采用旋转蒸发法在NCM83($\text{LiNi}_{0.83}\text{Co}_{0.12}\text{Mn}_{0.05}\text{O}_2$)表面制备了5 nm自适应界面层, 通过四重氢键与强配位作用稳定材料结构, 1 C下循环400次容量保持率达82.2%, 5 C下的可逆容量达138.4 mAh g^{-1} . 上述研究充分展示了功能性聚合物包覆在提升高镍正极界面稳定性与电化学性能方面的巨大潜力.

然而, 现有聚合物包覆策略大多依赖于正极材料粉体阶段的预处理, 即通过气相沉积、液相包覆、溶液辅助成膜或原位聚合等方式对活性材料进行表面改性, 随后再与导电剂和黏结剂混合制备电极. 但额外的包覆流程增加了生产成本, 限制了其规模化应用潜力. 基于此, 本研究提出了一种工艺更简便、工程适配性更高的正极界面改性策略. 具体而言, 将聚苯并二氟二

酮(PBFD0)直接引入高镍三元正极NCM83的电极浆料制备过程, 借助混浆阶段实现PBFD0在NCM83颗粒表面的自组装包覆(PB-NCM83). 该方法无需显著改变现有极片制备流程, 即可实现高镍正极的原位界面修饰. PBFD0具有高达 $\sim 2000 \text{ S cm}^{-1}$ 的电子电导率及优异的 Li^+ 扩散特性^[18,19]. 其高电导性有助于改善正极表面电子传输、降低界面极化, 并调控界面反应动力学, 从而促进形成更加均匀、 LiF 富集的CEI层, 显著降低PB-NCM83正极表面的副反应活性. 此外, PBFD0分子中富含C=O基团, 可通过配位作用稳定表面过渡金属离子, 抑制其溶出; 同时, 柔性的聚合物骨架能够缓冲颗粒在循环过程中的应力积累, 减缓微裂纹扩展并维持颗粒结构完整性. 因此, PB-NCM83在半电池和全电池测试中均表现出优异的循环稳定性和倍率性能. 本工作提出了一种简便、工程适配性强的高镍正极原位界面修饰策略, 为高镍层状氧化物正极的稳定化设计提供了新的思路.

1. 实验部分

1.1 电极的制备

1.1.1 半电池中电极的制备

(1) PBFD0的合成: PBFD0的合成参考文献^[19]所述方法进行. 简单讲, 将3,7-二氢苯并[1,2-b:4,5-b']二呋喃-2,6-二酮与2,3,5,6-四甲基苯-1,4-醌按摩尔比1:1.5加入干燥的二甲基亚砜(DMSO)中. 体系经抽真空/氮气置换后, 在惰性气氛下100°C强搅拌反应约1 h, 观察到溶液由浅黄色变为深棕色并明显增稠时停止反应. 反应结束后加入适量DMSO稀释, 利用透析袋透析除去低聚物, 收集袋内溶液, 经旋转蒸发浓缩后备用.

(2) PB-NCM83电极的制备: 将PBFD0(量为活性物质质量的0.1%, 0.5%, 1.0%)与 $\text{LiNi}_{0.83}\text{Co}_{0.12}\text{Mn}_{0.05}\text{O}_2$ (NCM83, 容百科技)预先混合, 随后加入导电炭黑Super P和聚偏氟乙烯(PVDF), 控制活性物质、导电剂与黏结剂的质量比为80:10:10. 其中, PBFD0替代部分Super P, 共同组成导电剂组分. 将上述混合物溶于N-甲基吡咯烷酮(NMP)中搅拌均匀制成浆料, 均匀涂覆于铝箔集流体上, 经100°C真空干燥12 h, 得到活性物质面密度为4.0~4.5 mg cm^{-2} 的正极极片. 作为对照, 采用相同工艺制备未添加PBFD0的NCM83极片. 以上所有操作均在露点低于-40°C的干燥间环境中完成.

1.1.2 全电池中电极的制备

(1) 负极制备: 将石墨、Super P、羧甲基纤维素和丁苯橡胶按质量比95:1.5:1:2.5分散于去离子水中, 在铜箔上进行涂布, 100°C的真空烘箱干燥12 h.

(2) 正极制备: 将NCM83、Super P和PVDF按质量比95:3:2分散于NMP中(对于PBFDO添加的电极: NCM83:PBFDO:Super P:PVDF=95:0.5:2.5:2), 涂布于铝箔上, 经100°C真空干燥12 h.

1.2 表征方法

采用场发射扫描电子显微镜(field emission scanning electron microscopy, FE-SEM)和高分辨透射电子显微镜(high-resolution transmission electron microscopy, HRTEM)对材料的微观结构进行表征. 通过X射线光电子能谱(X-ray photoelectron spectroscopy, XPS)和飞行时间二次离子质谱(time-of-flight secondary ion mass spectrometry, TOF-SIMS)对样品表面化学组成进行分析. 所有电极在测试前均用碳酸二甲酯充分清洗以去除残留电解液. 采用拉曼光谱对材料的表面化学键进行表征. 借助粉末X射线衍射(X-ray diffraction, XRD)表征修饰前后的晶体结构和充放电过程中的晶体结构变化. 通过粉末压实密度测试仪对粉体的压实密度进行测试.

1.3 电池组装与测试

1.3.1 半电池组装

以制备的NCM83或PB-NCM83极片为工作电极, 锂金属作为对电极和参比电极, Celgard 2400作为隔膜, 电解液为1.0 mol/L LiPF_6 溶于碳酸乙烯酯/碳酸甲乙酯/碳酸二甲酯(体积比为1:1:1)的混合溶剂, 并添加1 wt.%二氟草酸硼酸锂, 组装CR2032扣式半电池.

1.3.2 全电池组装

按负极容量与正极容量的比值按照1.04~1.06组装CR2032扣式全电池. 所有电池组装均在氩气氛围手套箱中进行($\text{H}_2\text{O} < 0.1 \text{ ppm}$, $\text{O}_2 < 0.1 \text{ ppm}$).

1.3.3 电化学测试

恒电流充放电测试采用Neware电池测试系统进行. 电池首先在0.1 C($1 \text{ C} = 180 \text{ mA g}^{-1}$)下进行3次化成循环, 随后在2.8~4.3 V电压范围内以0.3 C或1 C进行长循环稳定性测试. 电化学阻抗谱(EIS)采用Bio-Logic VMP300电化学工作站测试, 频率范围7 MHz至100 mHz, 交流振幅10 mV. 计时电流(CA)测试中, 电池

化成后充电至4.3 V并于该电位恒压极化, 记录电流随时间的衰减曲线. 采用恒电流间歇滴定技术(galvanostatic intermittent titration test, GITT)测试锂离子扩散系数, 具体参数设置为: 以0.1 C倍率充电0.5 h, 随后弛豫2 h.

2. 结果与讨论

2.1 材料结构表征

为验证PBFDO在混浆过程中对NCM83颗粒的有效包覆, 我们对改性前后样品进行了系统的形貌与结构表征. 图1(a)的SEM图像显示, 与初始NCM83(图S1)相比, PB-NCM83颗粒表面更加光滑, 原始颗粒表面因残碱而呈现的粗糙纹理在包覆后显著减弱, 表明PBFDO在混浆过程中已在颗粒表面形成了较为均匀的覆盖层. 如图1(b)所示, HRTEM进一步在纳米尺度上确认了这一包覆层的存在, 颗粒表面清晰可见一层厚度约为2 nm的非晶态包覆层. 图1(c)的EDS面扫描结果表明, C元素在颗粒表面均匀分布, 证实PBFDO实现了对NCM83颗粒的均匀包覆, 而非局部聚集. 这一均匀包覆特征对于后续形成均匀的CEI膜至关重要. 图1(d)所示XPS的O 1s精细谱中, PB-NCM83检测到 $\text{C}=\text{O}-\text{H}^+$ 的特征信号, 这与文献报道相一致^[18]. 值得注意的是, PB-NCM83的晶格氧相对含量高于未包覆样品, 同时C 1s精细谱中 CO_3^{2-} 峰强度明显下降(图S2), 表明PBFDO中的活性质子(H^+)可与表面残碱发生中和反应, 有效降低了残碱含量^[20,21]. 高镍正极表面残碱不仅会导致浆料凝胶化、恶化加工性能, 还会在充放电过程中分解产气, 加速电池胀气和容量衰减. 因此, PBFDO在实现表面包覆的同时兼具去残碱功能, 是其相较于传统惰性包覆材料的独特优势之一. 为进一步评估PBFDO修饰对高镍正极空气稳定性的影响, 将NCM83和PBFDO与NCM83混合烘干后的粉体在空气中暴露7天后进行SEM表征(图S3). 空气暴露后, 原始NCM83颗粒表面出现明显粗糙沉积物, 主要源于表面残锂物种与空气中 $\text{H}_2\text{O}/\text{CO}_2$ 反应生成以 Li_2CO_3 为主的碱性残余物. 相比之下, PB-NCM83颗粒表面仍保持相对光滑, 未观察到明显残碱沉积. 该结果进一步说明, PBFDO构筑的界面层不仅能够降低初始表面残碱含量, 还可减弱NCM83与空气中 $\text{H}_2\text{O}/\text{CO}_2$ 的直接接触, 从而提升高镍正极的空气稳定性.

图1(e)的拉曼光谱显示包覆后样品出现PBFDO的

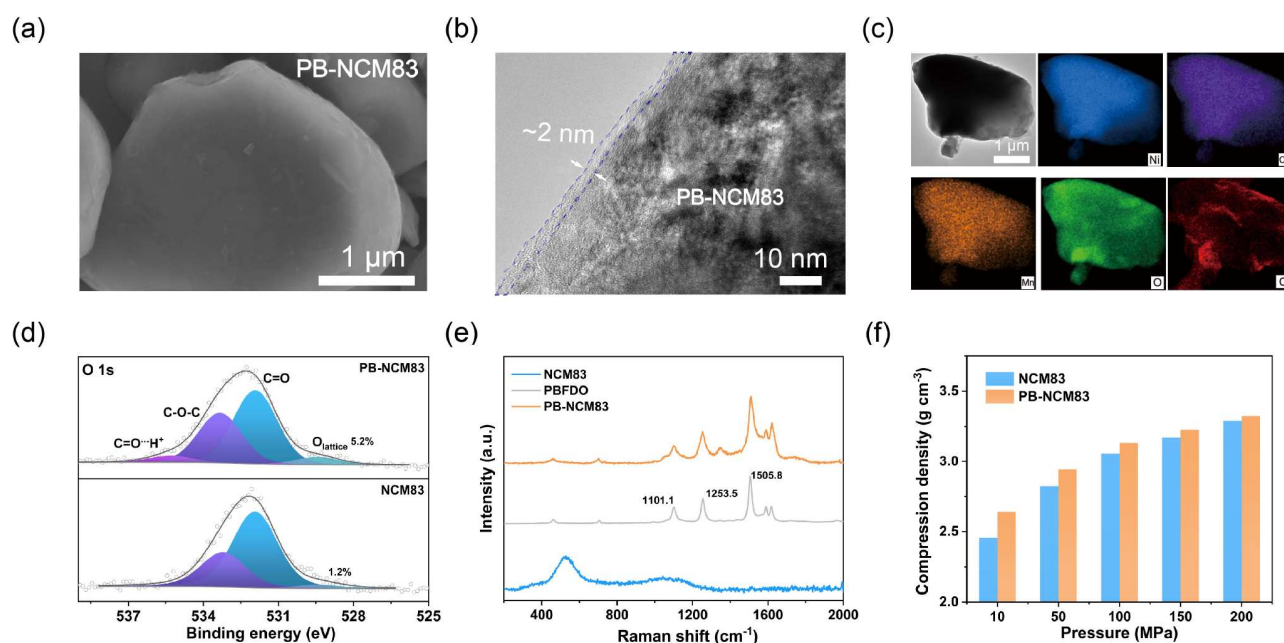


图1 PB-NCM83电极的表征。(a) SEM图像; (b) HRTEM图像; (c) EDS面扫描; (d) XPS的O 1s精细谱; (e) 拉曼光谱; (f) 不同压力下的粉体压实密度

Figure 1 Characterization of the PB-NCM83 electrode. (a) SEM image; (b) HRTEM image; (c) EDS mapping; (d) XPS spectra of O 1s; (e) Raman spectra; (f) compaction density under different pressures

振动峰, 进一步证明PBFDO在材料表面的存在^[18,22]。XRD精修结果表明, 包覆前后材料的体相结构保持不变, 所有衍射峰均可归属为结晶良好的层状 α -NaFeO₂相(Rm空间群), 未检测到任何杂质相(图S4)^[23], 证实少量添加PBFDO不会破坏NCM83的体相结构完整性, 改性作用仅局限于颗粒表面。此外, 图1(f)显示PBFDO包覆后在不同压力下的压实密度均有所提升, 表明聚合物包覆层可通过增强颗粒间的黏合性来改善极片的机械性能。较高的压实密度意味着单位体积内活性物质含量更高, 有利于提升电池的体积能量密度, 这对于实际电池工程化应用尤为重要。

2.2 初始循环后的界面表征

正极CEI膜的质量直接决定电池的循环寿命、倍率性能、安全性及能量密度。理想的CEI膜应兼具高离子电导率、优异的机械强度与柔韧性, 以及牢固的界面黏附, 这对维持正极/电解液界面的稳定性至关重要^[24,25]。为评估PBFDO对CEI膜形成过程的调控效果, 我们对电池循环3次后的正极极片进行了系统的界面结构和组分分析。HRTEM图像显示, 未改性的NCM83表面形成了不均匀的CEI层, 最大厚度约为7.4 nm(图2

(a)), 表明在极少循环次数内即发生了剧烈的电解液分解。相比之下, PB-NCM83表面形成了均匀且较薄的CEI膜, 厚度约为6.1 nm(图2(b)), 较初始PBFDO包覆层(2.0 nm)有所增厚但更为致密, 说明PBFDO有效调控了CEI膜的形成过程。TOF-SIMS的F元素面分布图从更大的空间尺度上验证了上述HRTEM结论。如图2(c), (d)所示, NCM83表面的F信号呈现出明显的明暗对比和不规则团簇分布, 反映出CEI膜中含氟组分(主要为LiF和Li_xPO_yF_z)的空间分布极不均匀。相比之下, PB-NCM83表面的F信号分布更加均匀, 明暗对比显著减弱, 间接证实了富含LiF的均匀CEI界面的形成。均匀的CEI膜有利于实现表面电流密度的均匀分布, 避免局部热点处电解液的加速分解, 从而在根本上抑制界面阻抗的异常增长。

EIS测试结果为上述界面差异提供了定量的电化学佐证。如图2(e)所示, 循环3次后, PB-NCM83的Nyquist图中高频半圆(对应CEI膜电阻 R_{CEI})和中频半圆(对应电荷转移电阻 R_{CT})的半径均显著小于NCM83, 表明PBFDO的引入不仅未因增加额外包覆层而阻碍Li⁺在界面处的传输, 反而通过构建均匀、高质量的CEI层显著改善了界面动力学。图2(f)计时电流测试进一步评估

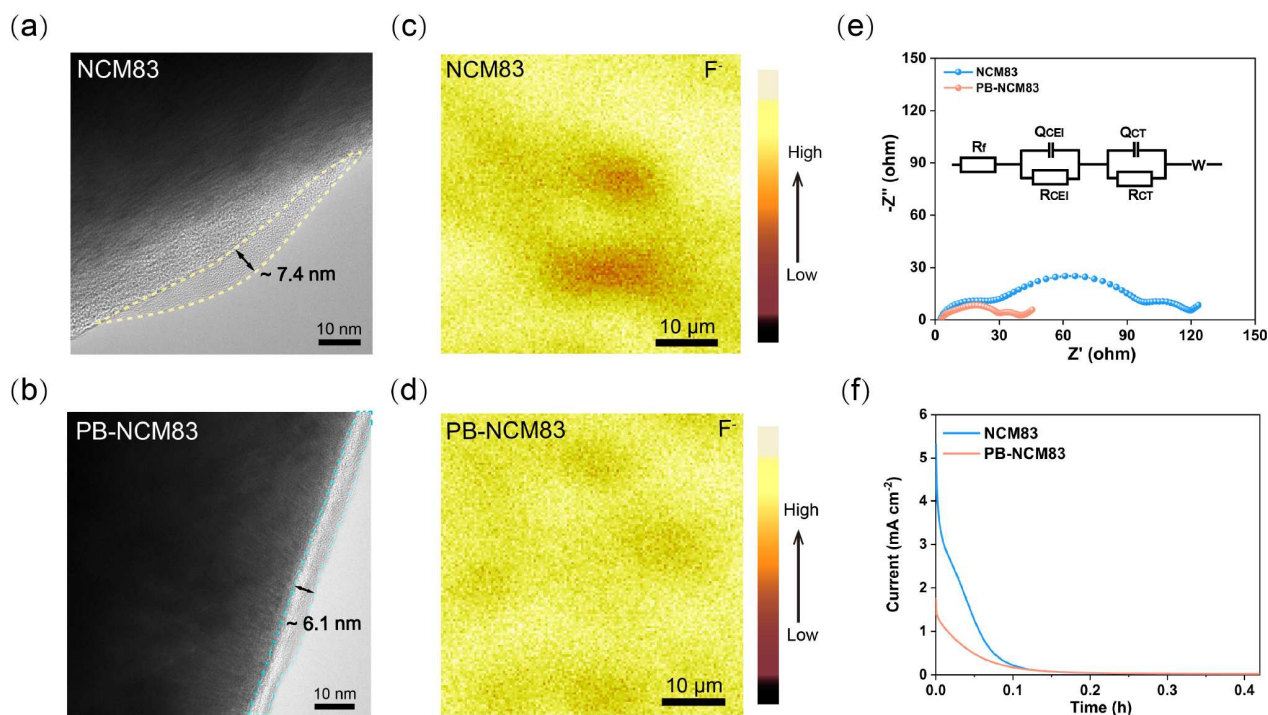


图 2 循环3次后的电极界面表征. (a, b) NCM83与PB-NCM83循环后CEI层的HRTEM图像; (c, d) TOF-SIMS的F⁻元素面分布图; (e) 循环后的Nyquist图; (f) 4.3 V恒压下的计时电流曲线

Figure 2 Interfacial characterization after 3 cycles. (a, b) HRTEM images showing the CEI layer of NCM83 and PB-NCM83 after cycling; (c, d) F⁻ mapping of TOF-SIMS; (e) Nyquist plots after cycling; (f) chronoamperometry (CA) curves at 4.3 V

了CEI膜的动态稳定性. 在4.3 V vs Li⁺/Li恒压极化条件下, NCM83的漏电流在测试初期较高且衰减缓慢, 表明其CEI膜未能有效阻隔电解液的持续氧化分解, 界面副反应仍在活跃进行. 相比之下, PB-NCM83在恒压极化过程中表现出更低的初始漏电流且更快趋于稳定的衰减行为, 证实其形成了更加致密、稳定的CEI界面. 稳态漏电流的显著降低意味着电解液在高电位下的不可逆消耗大幅减少, 这对于提升电池的长期库仑效率和循环寿命具有直接贡献^[26].

2.3 电化学性能

电化学性能测试采用扣式半电池体系, 以锂金属作为对电极和参比电极. 在系统评估PB-NCM83的电化学性能前, 首先对PBFDO添加量进行了优化(图S5). 当PBFDO添加量分别为0.1%、0.5%和1.0%时, 电极的循环稳定性呈现0.5% > 1.0% > 0.1%的趋势. 其中, 0.1%添加量不足以形成连续有效的界面保护层, 而1.0%过量添加则可能增加界面离子传输阻力并导致容量下降. 因此, 后续研究选用0.5%作为优化添加量, 以

兼顾界面保护效果与Li⁺传输动力学. 图3(a)对比了NCM83与PB-NCM83在0.1 C下的首次充放电曲线. PB-NCM83的首次充电和放电比容量分别为236.6和217.2 mAh g⁻¹, 均高于NCM83(229.5和211.3 mAh g⁻¹). 图3(b)的微分容量(dQ/dV)曲线显示, 在脱锂过程中, NCM83的H1→M相变氧化峰位于3.65 V, 高于PB-NCM83的3.62 V, 这与图3(a)中PB-NCM83首次充电平台电压较低的现象相一致^[27]. 峰位向低电压方向偏移表明PB-NCM83在充电过程中具有较低的电化学极化. 该现象可归因于PBFDO修饰层较高的电子电导率, 其能够优化电极内部电子传输路径, 降低欧姆阻抗和电荷转移过电位, 从而加速脱锂反应动力学. 此外, PB-NCM83的H2→H3相变峰更加尖锐、半峰宽更窄, 表明高电压深度脱锂阶段的相变过程更加集中且反应分布更加均一, 说明PBFDO修饰不仅改善了界面电荷传输, 还提高了颗粒间反应同步性, 使H2→H3相变表现出更好的动力学一致性和可逆性. 图3(c)GITT测试从扩散动力学角度定量评估了PBFDO对Li⁺传输的促进作用. 结果表明, 无论在充电还是放电过程中, PB-NCM83的

Li^+ 表观扩散系数均高于NCM83, 尤其在高电位区间 (>4.0 V, 对应深度脱锂态) 差异更为显著. 这一结果与PBFDO自身优异的离子传导特性以及其调控形成的均匀CEI膜共同降低了 Li^+ 在电极/电解液界面处的传输能垒密切相关^[16].

倍率性能测试结果如图3(d)和图S6所示. 随电流密度从0.1 C逐步增加至5 C, PB-NCM83的放电比容量从214.0 mAh g^{-1} 逐渐降至159.0 mAh g^{-1} , 5 C容量保持率达74.3%(相对于0.1 C), 在各倍率下均优于NCM83(5 C下仅144.3 mAh g^{-1} , 容量保持率为68.5%). PB-NCM83卓越的倍率性能主要得益于以下协同因素: (1) PBFDO的高电子电导率(~ 2000 S cm^{-1})显著改善了电极的电子传输网络; (2) 均匀致密的CEI膜降低了界面离子传输阻抗; (3) PBFDO自身较高的 Li^+ 扩散系数加速了界面处的离子迁移. 图3(e)和图S7给出了二者长循环稳定性对比, 在2.8~4.3 V电压区间内, PB-NCM83以0.3 C循环388次后容量保持率仍达80.0%, 而NCM83在仅109次时容量保持率已降至80.0%. 在1 C更高倍率循环条件下(图3(f)), PB-NCM83循环300次后容量保持率为87.6%, 远高于NCM83的75.4%. 图S8显示, 循环后NCM83电池的界面阻抗急剧增大, 这与其循环性能的快速衰减相一致. 相比之下, PB-NCM83电池的阻抗变化较小, 表明其形成了更稳定的电化学界面.

为进一步验证其实际应用潜力, 以石墨为负极组装全电池进行测试(图3(g)). 全电池配置中正极面密度提升至9.5~9.9 mg cm^{-2} , N/P比控制在1.04~1.06, 更接近实际电池工况. 全电池倍率性能测试(图3(h))显示, PB-NCM83为正极的全电池在各倍率下均展现出优于对照组的放电容量. 特别是在4 C高倍率下, PB-NCM83全电池仍可输出79.1 mAh g^{-1} 的放电比容量, 较NCM83(36.1 mAh g^{-1})提升119.4%. 该改性策略在实用型全电池中的性能迁移效果, 充分验证了其在实际工况下的工程可行性与应用有效性. 此外, 为进一步考察该浆料原位添加策略的适用范围, 我们将PBFDO拓展应用于 $\text{LiMn}_x\text{Fe}_{1-x}\text{PO}_4$ (LFMP)正极体系(图S9). 在0.5 C下循环400次后, PB-LFMP的容量保持率为86.5%, 高于未添加PBFDO的LFMP电极(82.1%). 这一结果表明, PBFDO的浆料原位界面调控作用并不局限于高镍层状氧化物体系, 在其他正极材料中也可发挥一定的界面稳定化作用, 体现出该策略的潜在普适性.

2.4 充放电过程中的结构演变

为深入理解电化学反应与晶体结构演变之间的内在关联, 我们对NCM83和PB-NCM83进行了原位XRD测试, 系统追踪了首次充放电过程中的物相演化规律. 图4(a), (c)分别为两种样品在2.8~4.5 V, 0.1 C条件下首次循环的原位XRD等值线图. 由图4(b), (d)的局部放大图可以看出, 首次充电初期, 两种样品的(003)衍射峰均向低角度偏移, 对应H1/M/H2相区内的结构演化: 初始脱锂增大了层间氧原子间的静电排斥力, 导致层间距扩张, (003)向低角度偏移. 随着脱锂量增加, (003)峰迅速向高角度回移, 表明层间距快速收缩, 标志着 $\text{H2} \rightarrow \text{H3}$ 相变的发生, 此阶段锂的进一步脱出引发晶体结构各向异性收缩^[28,29]. 总体而言, NCM83与PB-NCM83在充电过程中呈现出相似的相变趋势. 值得注意的是, PB-NCM83在 $\text{H2} \rightarrow \text{H3}$ 相变过程中(003)峰的位移角为 1.17° , 大于NCM83的 1.06° , 说明PB-NCM83在深度脱锂阶段具有更明显的 c 轴方向层间距调节行为. 这可能与PBFDO修饰后电极极化降低、 Li^+ 脱出更加充分以及相变过程更加集中有关, 这与前面的 dQ/dV 结果相一致. 与此同时, PB-NCM83的(101)峰位移为 0.73° , 低于NCM83的 0.77° , 表明改性后TM层内的晶格畸变受到一定抑制, 有利于缓解深度脱锂过程中由过渡金属氧化和TM-O键收缩所引起的结构应变^[29]. 这种各向异性结构演化差异可能源于PBFDO与正极表面的界面相互作用. PBFDO分子链上的羰基氧原子具有孤对电子, 可与正极表面过渡金属离子的空 d 轨道发生配位. 在深度脱锂过程中, 正极材料中过渡金属离子(尤其是 $\text{Ni}^{3+/4+}$)的 d 电子云密度降低, 驱动电子云向TM方向偏移, 导致TM-O键共价性过度增强. PBFDO的羰基通过向TM离子提供额外的电子密度, 部分补偿了深度脱锂引起的电子缺失, 从而有效抑制了TM-O键共价性的异常增强, 维持了TM-O键的离子性特征. 由此, PBFDO修饰不仅改善了界面 Li^+ 电子传输动力学, 也有助于维持层状结构的稳定性和 Li^+ 脱嵌通道的完整性.

2.5 长循环后的界面化学与结构表征

为深入理解PBFDO改性对长循环过程中界面演化和结构退化行为的影响, 对循环100次后的正极极片进行了系统的界面组分与微观结构表征. 图5(a), (b)中XPS的F 1s深度剖析结果显示, PB-NCM83在刻蚀0 s时(即CEI膜最外表面)LiF相对含量已显著高于NCM83,

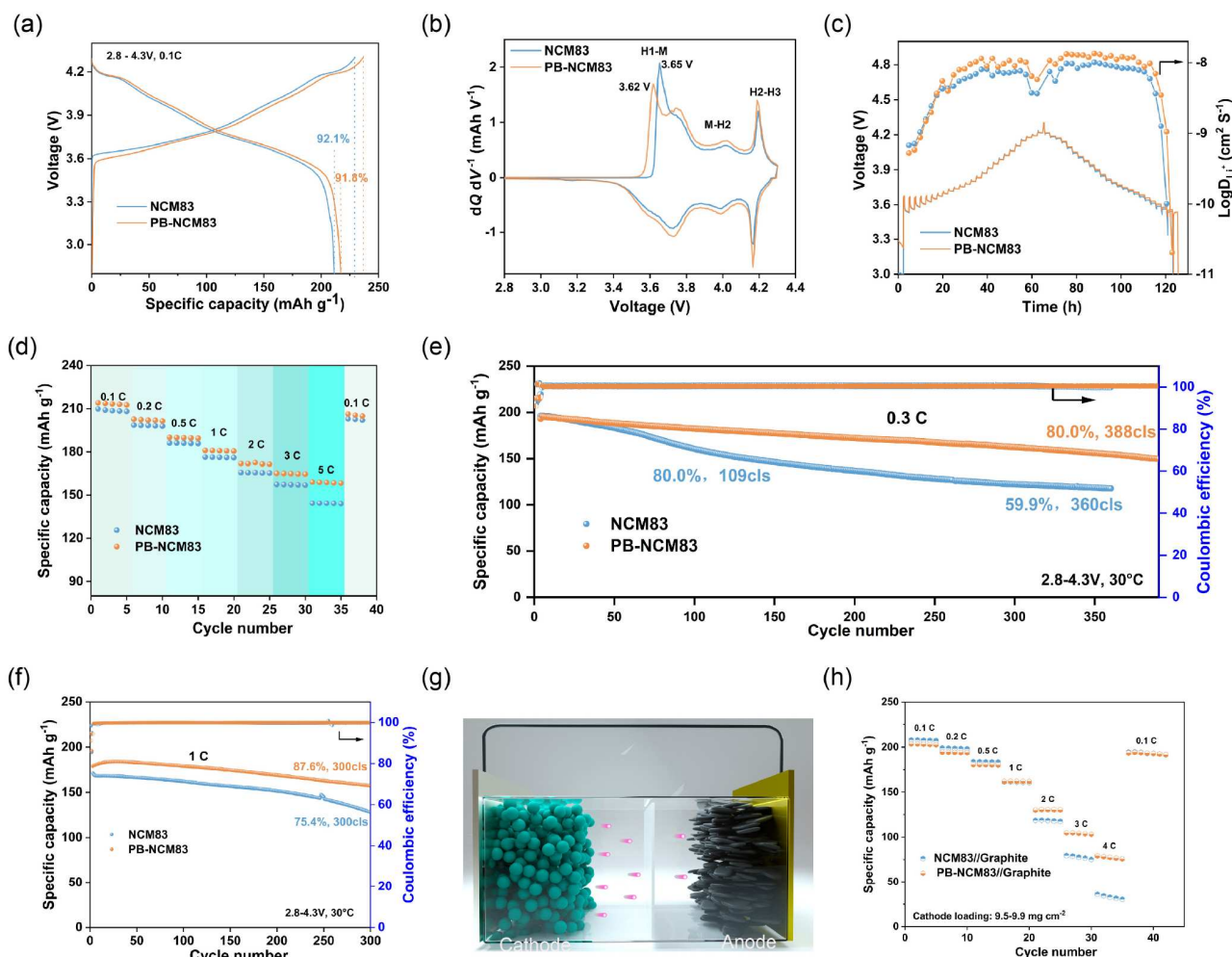


图 3 NCM83与PB-NCM83的半电池和全电池的电化学性能对比. (a) 0.1 C下的首次充放电曲线(1 C=180 mA g⁻¹); (b) 微分容量($dQ dV^{-1}$)曲线; (c) GITT测试结果及对应的Li⁺扩散系数; (d) 0.1 C至5 C的半电池倍率性能; (e, f) 0.3 C和1 C下的长期循环稳定性; (g) 全电池结构示意图; (h) 全电池在0.1 C至4 C倍率性能

Figure 3 Electrochemical performance comparison of NCM83 and PB-NCM83 in half-cells and full cells. (a) Initial charge-discharge curves at 0.1 C (1 C=180 mA g⁻¹); (b) differential capacity ($dQ dV^{-1}$) curves; (c) GITT results and corresponding Li⁺ diffusion coefficients; (d) rate capabilities of half-cell from 0.1 C to 5 C; (e, f) long-term cycling stability at 0.3 C and 1 C, respectively; (g) schematic configuration of the full cell; (h) rate performance of the full cell from 0.1 C to 4 C

表明PBFDO从循环初期即引导形成了富含LiF的CEI表层. 随着刻蚀深度的增加(60 s和120 s), PB-NCM83的CEI膜中LiF的占比在各深度均持续高于NCM83. 图5(c)的TOF-SIMS大面积面扫描从更宏观的视角印证了XPS的结论. 质谱分析显示, PB-NCM83表面LiF₂⁻碎片离子的信号强度高于NCM83, 表明PBFDO有效促进了CEI膜中LiF的形成与富集. 三维重构图像则更加直观地呈现出PB-NCM83表面LiF的空间分布更加均匀, 而NCM83表面可见大面积信号缺失区域. 均匀分布的LiF可保证正极表面各处均具有一致的界面钝化效果,

避免因CEI膜局部缺陷导致的薄弱环节处电解液优先分解^[30,31].

图5(d), (e)的HRTEM结果显示, 循环100次后NCM83颗粒表面的岩盐相和混合相厚度分别为10.8 nm和4.6 nm, 均明显大于PB-NCM83对应的4.1 nm和3.3 nm. 这一结果表明, 在长循环过程中, NCM83表面Ni离子不断向层状晶格中迁移并占据Li位, 诱发层状相向电化学惰性岩盐相的不可逆转变, 进而加剧界面副反应^[32,33]. 而PBFDO包覆层通过抑制深度脱锂时的晶格氧逸出和结构坍塌, 有效维持了表面

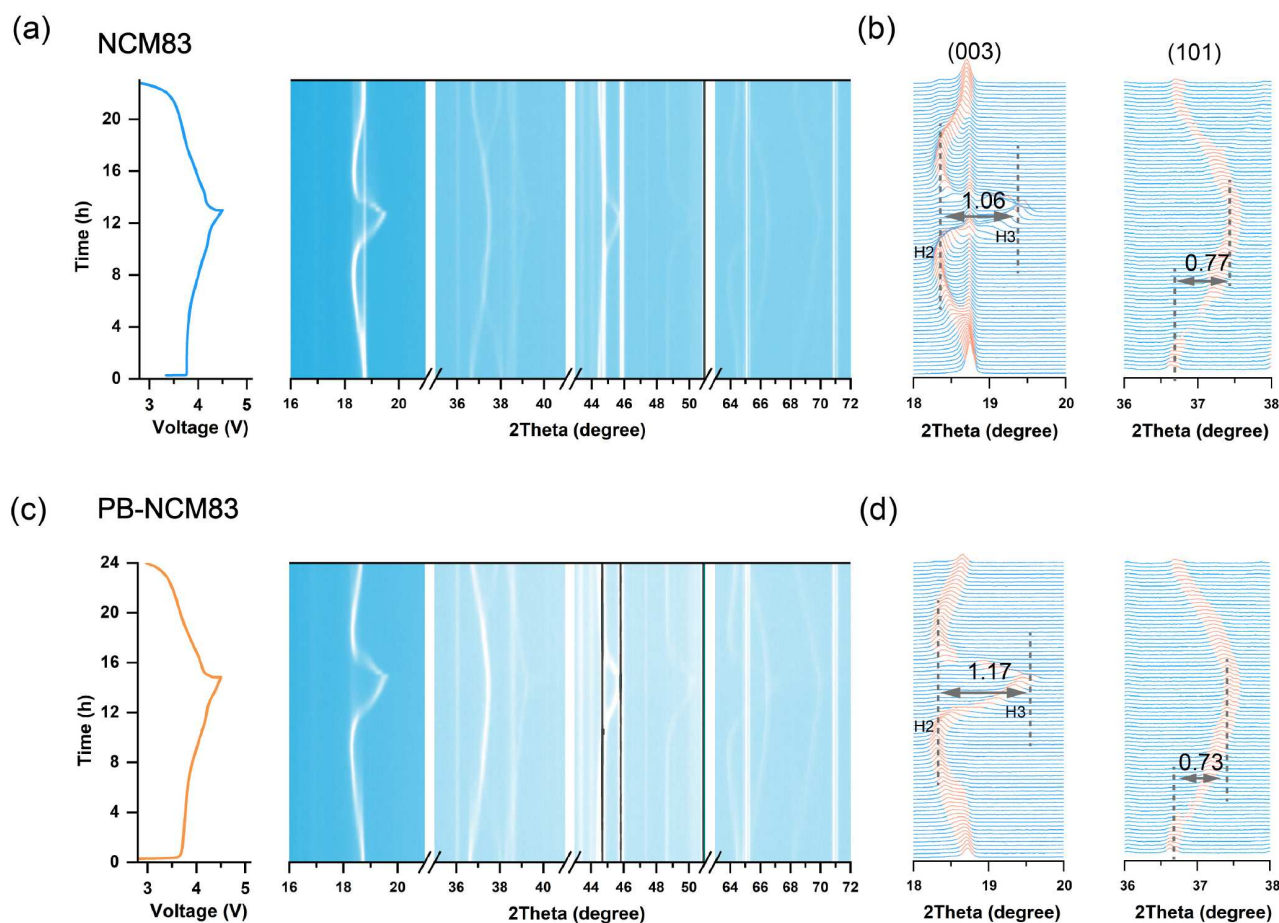


图4 NCM83与PB-NCM83首次循环过程中的结构演变. (a, b) NCM83的原位XRD等值线图及(003)、(101)峰的局部放大图; (c, d) PB-NCM83的原位XRD等值线图及(003)、(101)峰的局部放大图

Figure 4 Structural evolution of NCM83 and PB-NCM83 during the initial cycle. (a, b) *In situ* XRD contour plot and enlarged views of the (003) and (101) reflections of NCM83; (c, d) *in situ* XRD contour plot and enlarged views of the (003) and (101) reflections of PB-NCM83

局部配位环境的完整性, 保障了平行于(003)晶面的 Li^+ 传输通道的结构稳定性, 从而显著提升了长循环稳定性^[34].

3 结论

针对高镍正极界面副反应剧烈、结构退化严重等关键问题, 本工作提出一种基于高导电n型聚合物PBFDO的浆料原位改性策略. 将PBFDO直接引入电极浆料, 无需复杂的预包覆工艺, 即可在NCM83颗粒表面原位自组装形成厚度约2 nm的均匀包覆层. 电化学测试结果表明, PB-NCM83具有更高的脱锂容量、 Li^+ 扩散系数和倍率性能, 在5 C下比容量达159.0 mAh g^{-1} , 较未改性样品提升10.2%; 在0.3 C下循环388次后容量保持率仍为80.0%, 而NCM83仅循环109次即降至

80.0%; 全电池在4 C高倍率下容量提升幅度达119.4%. 结合电化学测试与多尺度表征可揭示, PBFDO作为功能性聚合物添加至浆料后, 在高镍正极表面原位自组装, 并通过以下协同机制提升电化学性能: (1) 高电导率促进均匀的电子传输与界面反应动力学, 降低电极极化; (2) 诱导形成均匀致密、富含LiF的CEI膜, 抑制电解液分解与过渡金属溶出; (3) 羰基与过渡金属离子的配位作用稳定表面化学环境, 抑制深度脱锂引发的结构畸变与不可逆相变; (4) 柔韧的聚合物链缓冲体积变化应力, 抑制微裂纹的萌生与扩展. 本工作为高镍正极界面工程提供了一种工艺简便、成本可控、兼具导电增强与结构保护功能的聚合物添加策略, 对推动高能量密度锂离子电池的实用化具有重要参考价值.

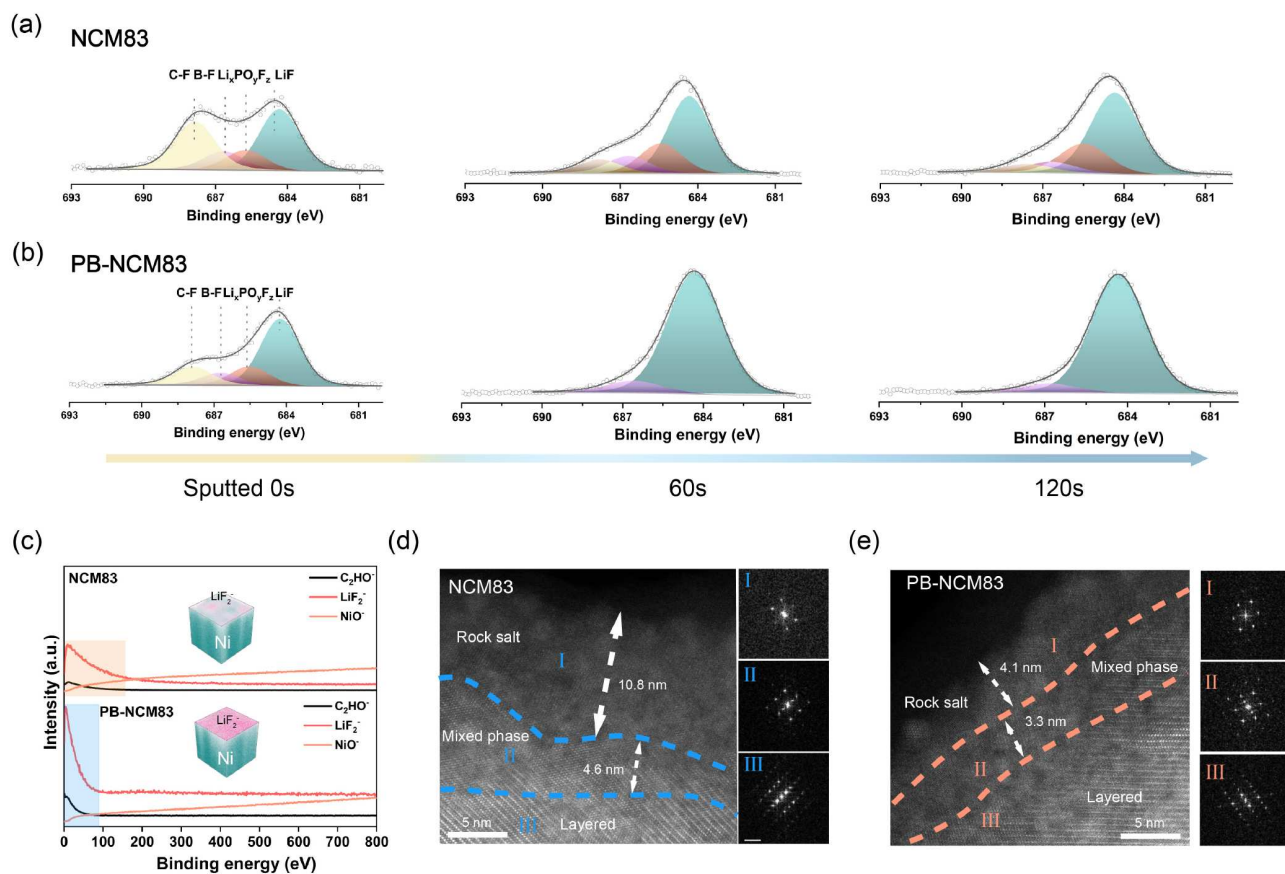


图 5 循环100次后的界面化学与结构表征. (a, b) NCM83与PB-NCM83在不同Ar⁺刻蚀时间下的F 1s XPS深度谱图; (c) TOF-SIMS质谱图及对应的三维重构图像(见插图); (d, e) NCM83与PB-NCM83循环100次后的HRTEM图像, 右侧插图为对应三个区域的快速傅里叶变换(FFT)图谱

Figure 5 Interfacial chemistry and structural characterization after 100 cycles. (a, b) F 1s XPS depth profiles of NCM83 and PB-NCM83 under different Ar⁺ etching times; (c) TOF-SIMS mass spectra with 3D reconstruction images (inset); (d, e) HRTEM images of NCM83 and PB-NCM83 after 100 cycles, with the right insets showing the fast Fourier transform (FFT) patterns of the corresponding three regions

参考文献

- 1 Park N Y, Park G T, Ryu J H, et al. Nanostructured niobium-doped nickel-rich multiphase positive electrode active material for high-power lithium-based batteries. *Nat Nanotechnol*, 2025, 21: 240–248
- 2 Yang J, Liang X, Ryu H H, et al. Ni-rich layered cathodes for lithium-ion batteries: from challenges to the future. *Energy Storage Mater*, 2023, 63: 102969
- 3 Ogley M J W, Johnston B I J, Hall D S, et al. Understanding degradation in single-crystalline Ni-rich Li-ion battery cathodes. *Chem Rev*, 2025, 125: 9774–9806
- 4 Wu X, Muhtar D, Zhang D, et al. Progress of high energy density cathode materials for lithium-ion batteries (in Chinese). *Chin Sci Bull*, 2024, 69: 3024–3046 [吴雪敏, 迪力夏提·木合塔尔, 张朵朵, 等. 锂离子电池高能量密度正极材料的研究进展. *科学通报*, 2024, 69: 3024–3046]
- 5 Rambukwella I, Ponnuru H, Yan C. The role of dopants in mitigating the chemo-mechanical degradation of Ni-rich cathode: a critical review. *EcoEnergy*, 2025, 3: 321–353
- 6 Cui Z, Liu C, Wang F, et al. Navigating thermal stability intricacies of high-nickel cathodes for high-energy lithium batteries. *Nat Energy*, 2025, 10: 490–501
- 7 Cui Z, Manthiram A. Thermal stability and outgassing behaviors of high-nickel cathodes in lithium-ion batteries. *Angew Chem Int Ed*, 2023, 62: e202307243
- 8 Chen R L B, Sayed F N, Banerjee H, et al. Identification of the dual roles of Al₂O₃ coatings on NMC811-cathodes via theory and experiment. *Energy Environ Sci*, 2025, 18: 1879–1900

- 9 Wang Y, Meng D, Li Z, et al. Breaking the cycle of heterogeneous degradation: surface-targeted protection for Ni-rich cathodes in practical high-energy batteries. *ACS Energy Lett*, 2025, 10: 1457–1465
- 10 Zhu W, Zhu X, Qi J, et al. Stabilizing high-Ni cathodes with gradient surface Ti-enrichment. *Chem Eng J*, 2024, 489: 151208
- 11 Liang Y, Xue H, Zhan M, et al. Stationary oxygen vacancy construction toward a superior-performance ultrahigh nickel single-crystal cathode. *ACS Nano*, 2025, 19: 25879–25889
- 12 Ma Y, Teo J H, Walther F, et al. Advanced nanoparticle coatings for stabilizing layered Ni-rich oxide cathodes in solid-state batteries. *Adv Funct Mater*, 2022, 32: 2111829
- 13 Li S, Zhang Y, Zhao L, et al. Constructing a highly salt-dissociated interface via a salt-rich polyurea coating for advanced $\text{LiNi}_{0.9}\text{Co}_{0.05}\text{Mn}_{0.05}\text{O}_2$ cathode. *Adv Funct Mater*, 2025, 36: e23573
- 14 Zheng J, Jiang H, Xu X, et al. *In situ* partial-cyclized polymerized acrylonitrile-coated NCM811 cathode for high-temperature $\geq 100^\circ\text{C}$ stable solid-state lithium metal batteries. *Nano-Micro Lett*, 2025, 17: 195
- 15 Xu G L, Liu Q, Lau K K S, et al. Building ultraconformal protective layers on both secondary and primary particles of layered lithium transition metal oxide cathodes. *Nat Energy*, 2019, 4: 484–494
- 16 Kim H, Jeong M K, Kim H J, et al. Enhanced cycling stability of NCM811 cathodes at high C-rates and voltages via LiMTFSI-based polymer coating. *Small*, 2025, 21: 2502816
- 17 Li Y S, Ye Y L, Xie Z X, et al. Mechanically adaptive cathode–electrolyte interphase via dynamic covalent chemistry for long-life Ni-rich lithium batteries. *J Am Chem Soc*, 2025, 147: 36244–36253
- 18 Li Z, Tang H, Liang Y, et al. Practical lithium–organic batteries enabled by an n-type conducting polymer. *Nature*, 2026, 651: 100–106
- 19 Tang H, Liang Y, Liu C, et al. A solution-processed n-type conducting polymer with ultrahigh conductivity. *Nature*, 2022, 611: 271–277
- 20 Dong Q, Wu J, Wang Y, et al. Bifunctional self-assembled molecular layer enables stable Ni-rich cathodes. *Energy Storage Mater*, 2023, 63: 103054
- 21 Gu W, Dong Q, Zheng L, et al. Ambient air stable Ni-rich layered oxides enabled by hydrophobic self-assembled monolayer. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2019, 12: 1937–1943
- 22 Li N, Sheng H, Sun Y, et al. Spectroscopic study on size-dependent optoelectronics of N-type ultra-high conductive polymer PBFDO. *Spectrochim Acta Part A-Mol Biomol Spectr*, 2023, 298: 122744
- 23 Dong Q, Qi J, Wang J, et al. The electrochemical performance deterioration mechanism of $\text{LiNi}_{0.83}\text{Mn}_{0.05}\text{Co}_{0.12}\text{O}_2$ in aqueous slurry and a mitigation strategy. *J Energy Chem*, 2025, 102: 443–453
- 24 Lee S, Su L, Mesnier A, et al. Cracking vs. surface reactivity in high-nickel cathodes for lithium-ion batteries. *Joule*, 2023, 7: 2430–2444
- 25 Zhou H, Hou W, Zhu D, et al. Controlled anodic decomposition pathway of supramolecular lithium borate for rationally tuned interphase chemistry. *Angew Chem Int Ed*, 2025, 64: e202500425
- 26 Xu M, Zhao M, Hong M, et al. Upcycling of air-degraded Ni-rich cathodes via *in situ* surface reconstruction. *ACS Energy Lett*, 2025, 10: 3223–3230
- 27 Adamo J B, Manthiram A. Understanding the effects of Al and Mn doping on the H_2 – H_3 phase transition in high-nickel layered oxide cathodes. *Chem Mater*, 2024, 36: 6226–6236
- 28 Zhou X, Hong F F, Wang S, et al. Precision engineering of high-performance Ni-rich layered cathodes with radially aligned microstructure through architectural regulation of precursors. *eScience*, 2024, 4: 100276
- 29 Cheng J, Ma X, Sun X, et al. Improving intrinsic safety of Ni-rich layered oxide cathode by modulating its electronic surface state. *Energy Storage Mater*, 2025, 79: 104332
- 30 Ren H, Sun Z, Wang M, et al. Solvent-phobic and ionophilic carboxylated polythiophene layer for fluoride-rich cathode electrolyte interphase. *Adv Energy Mater*, 2025, 15: 2406019
- 31 Yang H, Sun Z, Zhao Y, et al. Flash joule heating-induced spinel-phase surface in Ni-rich layered oxide positive electrodes to stabilise lattice oxygen. *Nat Commun*, 2026, 17: 4008
- 32 Zhang H, Wu Y, Kuang Y, et al. A phosphate thermal barrier coating endows Ni-rich cathode 4.8 V-tolerant and thermal oxidation stability enabling high-energy lithium-ion batteries. *Adv Funct Mater*, 2026, 36: e16644
- 33 Wang W, Shi Y, Li P, et al. Rational rock-salt phase engineering of a nickel-rich layered cathode interface for enhanced rate and cycling stability. *Energy Environ Sci*, 2024, 17: 4283–4294
- 34 Eum D, Ramachandran H, Sun T, et al. Uniform pore structure enables negligible degradation in undoped and uncoated Ni-rich cathodes. *Nat Energy*, 2026, 11: 593–602

补充材料

- 图S1 NCM83的SEM图像
- 图S2 NCM83和PB-NCM83的C 1s XPS谱图
- 图S3 NCM83和PB-NCM83在空气中放置7天后的SEM图像
- 图S4 NCM83与PB-NCM83的XRD精修图谱对比
- 图S5 不同PBFDO添加量的电化学性能对比
- 图S6 NCM83和PB-NCM83不同倍率下的充放电曲线对比
- 图S7 NCM83和PB-NCM83循环不同圈数的充放电曲线对比
- 图S8 NCM83和PB-NCM83循环100圈后的电化学阻抗对比
- 图S9 LFMP和PB-LFMP在0.5 C的循环稳定性

本文以上补充材料见网络版csb.scichina.com. 补充材料为作者提供的原始数据, 作者对其学术质量和内容负责.

Summary for “浆料原位自组装导电聚合物界面层实现高镍层状氧化物正极稳定化”

Slurry-induced *in situ* self-assembly of a conductive polymer interfacial layer for stabilizing Ni-rich layered oxide cathodes

Jilu Zhao^{1†}, Bingxiao Yang^{1†}, Wujun Zhang¹, Yueqi Wang¹, Haiyang Zhang¹, Haiying Wu¹, Wenting Luo¹, Qilong Tang¹, Ningyuan Zhang¹, Hui Shao^{1*}, Yanbin Shen^{1*} & Liwei Chen^{1,2}

¹ Suzhou Institute of Nano-Tech and Nano-Bionics, Chinese Academy of Sciences, Suzhou 215123, China

² School of Chemistry and Chemical Engineering, Shanghai Jiao Tong University, Shanghai 200240, China

† Equally contributed to this work

* Corresponding authors, E-mail: hshao2023@sinano.ac.cn; ybshen2017@sinano.ac.cn

High-nickel layered oxides are among the most promising cathodes for high-energy-density lithium-ion batteries, yet their commercialization is still limited by unstable cathode/electrolyte interfaces, sluggish interfacial charge transport, transition-metal dissolution, microcracking, and irreversible surface reconstruction under deeply delithiated states. Conventional surface coatings can mitigate these issues, but they generally require additional powder-level processing and may introduce electronically insulating barriers. Herein, we report a slurry-induced *in situ* self-assembly strategy to stabilize $\text{LiNi}_{0.83}\text{Co}_{0.12}\text{Mn}_{0.05}\text{O}_2$ (NCM83) cathodes by directly introducing a highly conductive n-type polymer, poly(benzodifurandione) (PBFDO), into the electrode slurry. During slurry mixing, PBFDO spontaneously assembles on the NCM83 particle surface, forming a uniform amorphous interfacial layer with a thickness of approximately 2 nm without altering the bulk layered structure or requiring any extra coating step. This process-compatible design integrates naturally with conventional electrode fabrication and is therefore attractive for practical electrode manufacturing.

The PBFDO interfacial layer plays multiple synergistic roles. Its ultrahigh electronic conductivity ($\sim 2000 \text{ S cm}^{-1}$) improves surface electron transport and reduces electrode polarization, while its favorable Li^+ transport characteristics promote interfacial ion migration. Meanwhile, abundant carbonyl groups in the polymer backbone provide coordination sites for surface transition-metal ions, helping to stabilize the local chemical environment and suppress metal dissolution. The flexible polymer chains further buffer mechanical stress associated with anisotropic lattice evolution and repeated volume variation during cycling. In addition, PBFDO can regulate the formation of the cathode electrolyte interphase (CEI), enabling a more uniform, compact, and LiF -rich interphase during the initial cycles. XPS, TOF-SIMS, HRTEM, EIS, chronoamperometry, and GITT analyses collectively confirm that the modified cathode exhibits reduced interfacial side reactions, lower charge-transfer resistance, more homogeneous fluorinated CEI distribution, and faster Li^+ diffusion kinetics.

In situ XRD further reveals that PBFDO modification modulates the anisotropic lattice response of NCM83 during high-voltage de-lithiation. The modified cathode maintains a more reversible layered-framework evolution while alleviating excessive contraction and distortion within the transition-metal layers, thereby suppressing the formation of electrochemically inactive rock-salt phases. After long-term cycling, PB-NCM83 shows a much thinner reconstructed surface layer than pristine NCM83, confirming the effectiveness of the polymer-derived interfacial protection. As a result, PB-NCM83 delivers an initial discharge capacity of 217.2 mAh g^{-1} at 0.1 C, a high-rate capacity of 159.0 mAh g^{-1} at 5 C, and 80.0% capacity retention after 388 cycles at 0.3 C. Even in graphite-based full cells with practical electrode loading, the modified cathode exhibits markedly improved rate capability, especially at 4 C. This work provides a simple, scalable, and multifunctional polymer-additive strategy for interfacial engineering of Ni-rich cathodes, offering a promising route toward durable high-energy lithium-ion batteries.

high-nickel layered cathode, PBFDO, interfacial modification, *in situ* self-assembly in slurry, lithium-ion batteries

doi: [10.1360/CSB-2026-0612](https://doi.org/10.1360/CSB-2026-0612)