第 54 卷第 1 期　　硅　酸　盐　学　报　　Vol. 54，No. 1
2026 年 1 月　　JOURNAL OF THE CHINESE CERAMIC SOCIETY　　January，2026
http://jccsoc.cbpt.cnki.net　　**DOI**：10.14062/j.issn.0454-5648.20250247

前驱体致密化策略合成单晶富锂锰基正极材料

刘　畅，李世超，刘红雷，刘东旭，胡成志，杨则恒，张卫新

(合肥工业大学化学与化工学院，合肥 230009)

摘　要：富锂锰基正极材料因其高放电比容量和宽电压窗口，成为下一代锂离子电池正极材料的重要选择。但其严重的晶界副反应和晶格氧的不可逆析出会引发颗粒破碎、微裂纹与产气，导致材料电化学性能衰减严重。颗粒单晶化因消除了晶界，有助于改善正极材料的结构稳定性，是一种有效提升电池循环性能的策略。本工作通过前驱体致密化策略降低颗粒界面融合阻力，结合高温煅烧制备了颗粒尺寸 1~3 μm 的单晶富锂锰基材料 $Li_{1.2}Mn_{0.54}Ni_{0.13}Co_{0.13}O_2$ (LR-SC)。结果表明：前驱体致密化促进颗粒界面处的扩散传质，有利于晶粒融合生长，易于形成微米级单晶颗粒。基于该单晶材料组装的扣式电池在 0.2 C 首次放电比容量达 243.3 mA·h·g^{-1}。与多晶材料相比，其在 0.5 C 循环 200 圈容量保持率从 44.9%提高至 73.3%；基于单晶材料组装的软包电池(10 mA·h)在 1 C 循环 250 圈后容量保持率为 78.8%，展现了良好的倍率性能和循环稳定性。该方法为合成微米级单晶富锂锰基正极材料提供了一条简单可行的途径。

关键词：锂离子电池；富锂锰基正极材料；前驱体致密化；制备；单晶；电化学性能
中图分类号：TM 912.9　　**文献标志码**：A　　**文章编号**：0454–5648(2026)01–0143–09
网络出版时间：2025–12–12



锂离子电池(LIB)作为便携式电子产品、新能源汽车和储能设备的主要部件之一而备受关注[1]。近年来，随着新能源产业蓬勃发展[2]，富锂锰基氧化物 $xLi_2MnO_3\cdot(1–x)LiTMO_2$ (TM=Mn、Ni、Co、Fe等)因其优异的性能受到关注。富锂材料具有高能量密度(~1000 W·h·kg^{-1})、宽电压窗口、低成本等优点，因此被认为是极具竞争力的下一代锂离子电池正极材料[3]。富锂材料由 $LiTMO_2$ 和 Li_2MnO_3 组成[4]。不同于三元层状正极材料中仅由过渡金属阳离子(Ni^{2+}/Ni^{4+})氧化还原反应贡献容量，富锂锰基正极材料中的电化学惰性组分 Li_2MnO_3 在首次充电至 4.5 V 以上时会发生结构活化[5–6]，该过程伴随晶格氧的氧化还原反应($O^{2–}/O^{n–}$，n<2)，并通过形成可逆的 O—O 键实现电荷补偿，从而赋予材料可超过 300 mA·h·g^{-1} 的高容量特性，其理论容量显著高于三元正极材料[7]。

然而，多晶富锂锰基正极材料因高比表面积和各向异性特征会导致正极与电解质间的副反应加剧、晶格氧的释放、晶间裂纹的产生、体积变化以及在长循环过程中结构稳定性被严重破坏[8]。为了缓解上述问题，目前主要采用形貌调控、表面包覆、离子掺杂、表面相处理和单晶化等方法进行改性[9–10]。

与多晶正极材料相比，单晶正极材料在循环寿命、结构稳定性、热稳定性和安全性方面具有优势，但在动力学方面仍存在锂离子扩散速率低的问题[11]。由于前驱体粒径的限制和 Mn–O 键断裂所需的高活化能，合成 5 μm 以上的大颗粒富锂锰基单晶材料相对困难，相比之下，亚微米及纳米级小尺寸的单晶因其颗粒内的短扩散路径而具有更快的动力学，并且可以弥补由于单晶化引起的 Li^+扩散缓慢的缺点[12]。Liu 等[13]通过熔盐($LiNO_3$ 和 H_3BO_3)辅助烧结获得硼掺杂的微米级无钴富锂单晶材料。低熔点熔盐可作为液相介质，提高原子传质效率，

收稿日期：2025–04–03。　修回日期：2025–04–26。
基金项目：国家自然科学基金项目(22278107)；安徽省科技创新攻坚计划项目(202423h08050005)；安徽省动力与储能电池产业创新研究院项目(202305C12020015)；安徽省高校协同创新项目(GXXT-2023-097)；安徽高等研究院校企联合科研与人才培养项目(W2024JSKF0214)；安徽省发展和改革委员会新能源汽车暨智能网联汽车产业技术创新工程项目(2021-442)；安徽省科技重大专项(2022e03020004)。
第一作者：刘　畅(2000—)，男，硕士研究生。
通信作者：张卫新(1969—)，女，博士，教授。

Received date: 2025–04–03.　**Revised date:** 2025–04–26.
First author: LIU Chang (2000–), male, Master candidate.
E-mail: 2417549775@qq.com
Correspondent author: ZHANG Weixin (1969–), female, Ph.D., Professor.
E-mail: wxzhang@hfut.edu.cn

促进晶体成核与生长。单晶正极可抵抗循环过程中各向异性应力和应变的积累，减少界面副反应，从而获得优异的高压稳定性和动力学性能。Sun 等[14]用 LiCl 熔盐合成的富锂单晶($Li_{1.2}Ni_{0.2}Mn_{0.6}O_2$)可抑制在首次活化过程中的严重氧释放，并可很好地抑制层状向尖晶石相演变。此外，单晶正极在充放电循环过程中体积变化小、结构稳定性好。因此，颗粒单晶结构设计与制备是实现高能量密度长循环 LIB 的有效策略，有望解决富锂材料循环过程中氧释放和结构变形等问题。

本研究提出了一种前驱体致密化结合固相烧结的单晶化策略，成功制备了微米级单晶富锂正极材料(LR-SC)。通过研究比较单晶颗粒和多晶二次球形颗粒的失效过程，揭示了其作用机制。与典型的多晶正极(LR-PC)相比，LR-SC 具有优异的界面稳定性和循环稳定性。LR-SC 在第一次活化期间有效降低了晶格氧的释放和副反应的产生。在 2.0~4.8 V、1C 循环 200 圈后，LR-PC 多晶颗粒的球形完整度遭到破坏，而 LR-SC 材料依然保持良好的单晶形态和结构。此外，与多晶 LR-PC 正极材料相比，单晶 LR-SC 正极材料呈现出良好的倍率性能和循环稳定性。

1 实验

1.1 材料制备

LR-PC 多晶材料制备包括碳酸盐共沉淀反应合成前驱体和混锂煅烧合成产物。首先采用碳酸盐共沉淀法合成前驱体 $Mn_{0.54}Co_{0.13}Ni_{0.13}(CO_3)_{0.8}$，根据所设计的前驱体分子组成，按照化学计量比分别称取 $MnSO_4·H_2O$、$CoSO_4·7H_2O$ 和 $NiSO_4·6H_2O$ 溶解在 200 mL 去离子水中，配成总浓度为 0.16 $mol·L^{-1}$ 的混合溶液，记作溶液 A。称取 $NaHCO_3$ 溶于 200 mL 去离子水中配成 0.80 $mol·L^{-1}$ 的溶液，记作溶液 B。将溶液 A 快速倒入溶液 B 中，同时快速搅拌，反应时间 3 h，直至过渡金属阳离子反应完全转变成碳酸盐沉淀。沉淀物经过滤、洗涤、干燥，得到碳酸盐前驱体。将前驱体与过量 5% (摩尔分数)的 Li_2CO_3 混合，采用固相烧结(升温速率 3 ℃·min^{-1})在空气氛围中于 500 ℃煅烧 3 h，然后于 850 ℃煅烧 15 h。最后，将样品冷却至室温，得到富锂多晶材料 LR-PC ($Li_{1.2}Mn_{0.54}Ni_{0.13}Co_{0.13}O_2$)。

LR-SC 单晶材料制备。将上述合成的前驱体与过量 5%的 Li_2CO_3 在研钵中混合后装入直径为 14 mm 的圆柱形压片模具中，用天津诺雷信达 NLH-600C 压片机对圆柱形模具中的粉末混合物施加 300 MPa 的压力并保持 1 min 后取出，采用两步煅烧法(升温速率为 3 ℃/min)在空气氛围中于 500 ℃煅烧 3 h，然后于 950 ℃煅烧 15 h。最后，将样品冷却至室温，研磨，得到富锂单晶材料 LR-SC($Li_{1.2}Mn_{0.54}Ni_{0.13}Co_{0.13}O_2$)。

1.2 扣式电池和软包电池的组装

扣式电池的组装。按 8∶1∶1 的质量比分别称取正极活性物质、聚偏二氟乙烯(PVDF)和导电炭黑。在研钵中研磨搅拌均匀后，在 N-甲基-2-吡咯烷酮(NMP)溶剂中分散并形成均匀的浆料。将浆料均匀地涂覆在铝箔集流体上，在 80 ℃干燥 4 h 以上。随后裁切成直径 12 mm 的圆形极片，于 60 ℃真空干燥箱中干燥 8 h，得到正极。在充满氩气的布劳恩手套箱中，以锂离子电池 5 V 高压电解液(体积比 V (1 mol/L $LiPF_6$)∶V(EC)∶V(DMC)=1∶1∶1)作为电解液，锂片作为负极，制备的正极片作为正极，组装成 CR2032 型扣式电池。

软包电池的组装。在铜箔上涂覆由石墨、炭黑和海藻酸钠黏合剂以 8∶1∶1 的质量比混合制备的水基浆料，经充分干燥并辊压后，裁切为 42 mm×56 mm 的负极极片。软包电池的正极片的制备过程与扣式电池正极相同，单面涂布面密度为 18.82 g/m^2，尺寸为 40 mm×54 mm，按照“单面正极–隔膜–单面负极”的顺序叠片。负极与正极负载容量之比(N/P)控制在 1.1 左右，在露点为–60 ℃的干燥房中组装软包电池(10 mA·h)，在充有氩气的手套箱中注入电解液并封装。

1.3 分析测试仪器

采用 X 射线衍射仪(XRD，日本 Rigaku，Rint-2000)表征样品的晶体结构和物相组成。利用共焦激光拉曼光谱仪(LabRAM HR Evolution，法国)分析正极材料的结构演变。利用扫描电子显微镜(SEM，Hita chi SU8020，日本)进一步分析了样品的形貌结构。利用 Talos-F200 X-G2 型高分辨透射电镜(HRTEM，Thermo Scientific，美国)获得样品的微晶结构和选区电子衍射(SAED)信息。采用 QAS 100 Li 原位差分电化学质谱仪(DEMS，上海零露仪器设备有限公司 QAS 100Li)对电池初始充放电过程中生成的气体进行了检测。采用 CT-4008 型(深圳市新威电子有限公司)电池测试系统和 CHI760e 型(上海辰华仪器有限公司)电化学工作站测试了材料的电化学性能。

1.4 电化学测试方法

采用电池测试系统(CT-4008)在 2.0~4.8 V 电压范围内进行恒流充放电测试和恒流间歇滴定测试，1 C=250 mA·h·g^{-1}。采用 CHI 760e 型电化学工作站在 10 mHz~100 kHz 的频率范围进行电化学阻抗(EIS)测试，在 0.2 mV/s，电压范围为 2.0~4.8 V 进

行循环伏安法(CV)测试。软包电池以 1 C 倍率恒流充放电，电压范围为 2.0~4.5 V。利用原位差分电化学质谱测试软包电池，测试电压范围 2.0~4.8 V，测试倍率 0.2 C。

2　结果与讨论

2.1　物相表征及结构分析

将碳酸盐共沉淀[15]制得的前驱体与碳酸锂混合后，于 850 ℃煅烧制备多晶富锂锰基正极材料，如图 1 所示。过渡金属阳离子与碳酸根阴离子在水溶液中发生共沉淀反应，生成均匀的球形前驱体，将前驱体混锂煅烧，即得到多晶富锂锰基材料(LR-PC)。同样基于碳酸盐前驱体，对混锂后的混合物粉体施加机械压力压制成致密化的圆柱状薄片，于 950 ℃煅烧，从而获得 LR-SC 单晶材料。

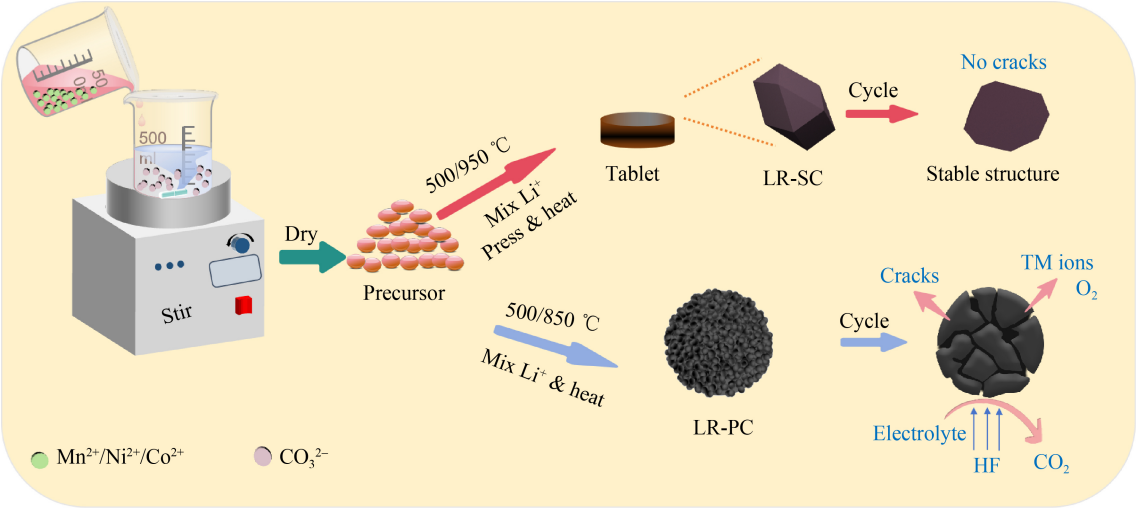


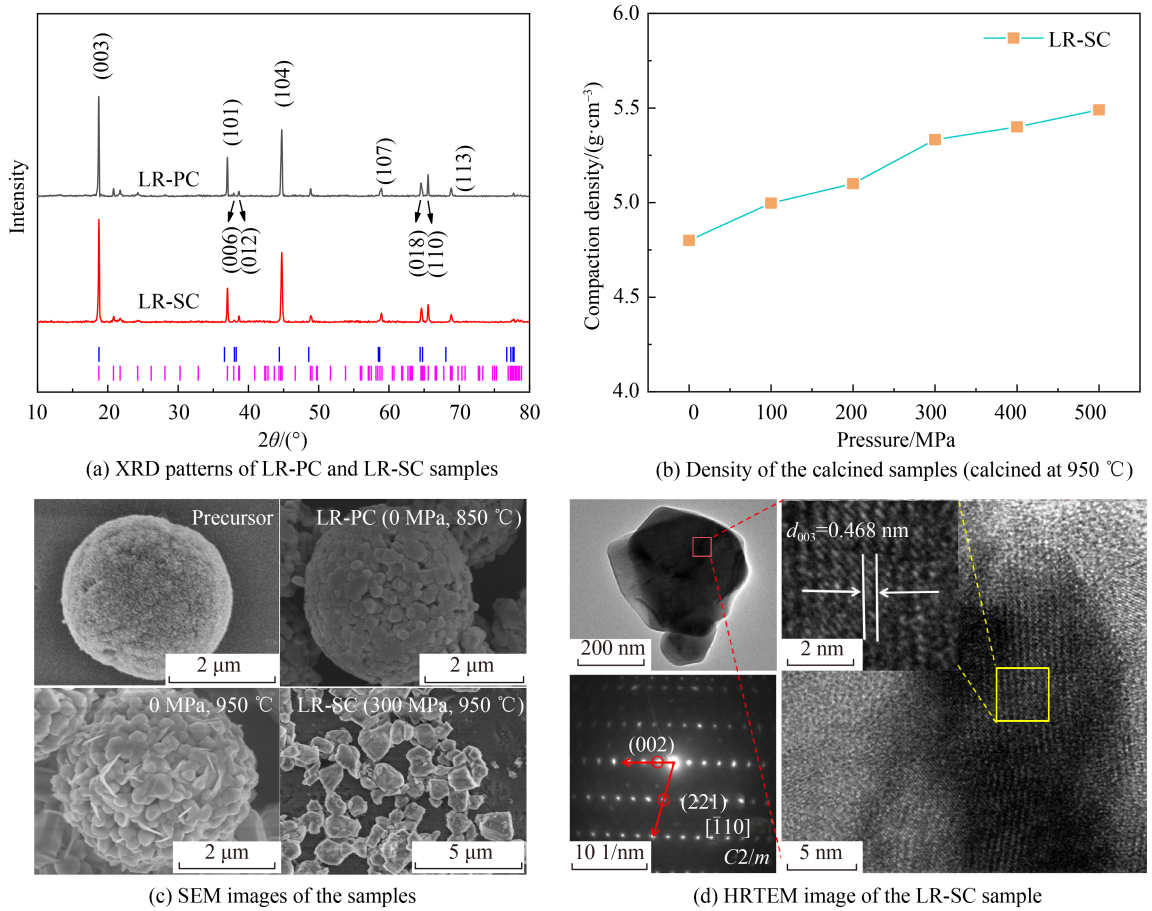
图 1　合成过程示意图

Fig. 1　Schematic diagram of the synthesis process

采用 XRD 对样品 LR-PC 和样品 LR-SC 的晶体结构进行了表征(图 2a)。所有强衍射峰均很好地指向 $R\bar{3}m$ 空间群的层状 α-$NaFeO_2$ 结构，属于 Li_2MnO_3 相的特征弱衍射峰位于 20°~25°，而且 Li_2MnO_3 的 $C2/m$ 空间群的(006)/(012)和(018)/(110)峰有明显的裂分，尖锐的衍射峰表明样品结晶度高。(104)和(003)的衍射峰无偏移，表明所制备的样品有着较好的层状结构。

实验研究了压制压力与煅烧温度的影响。将前驱体样品经不同压制压力致密化处理之后，在 950 ℃煅烧 15 h，获得烧结薄片。如图 2b 所示，随着压制压力的增加，烧结薄片的密度快速增加，但当压力超过 300 MPa 后，密度增长趋势减缓。利用场发射扫描电子显微镜对多晶样品和单晶样品的形貌进行了表征。如图 2c 所示，经固相煅烧后，未加压致密化压制的样品仍基本保持多晶前驱体的尺寸和二次球形形态，由约 100 nm 的初级颗粒组成，部分初级颗粒体积较大。这表明，单纯提高煅烧温度难以实现均匀的晶界熔合生长成较大尺寸的单晶颗粒，而且晶粒生长不均匀[16]。而前驱体经过 300 MPa 加压压制，于 950 ℃煅烧 15 h 获得的样品 LR-SC，单晶颗粒显示出分散性良好，边界清晰的特点，尺寸在 500 nm~3 μm 之间。为了探究致密化后的最佳煅烧温度，将混锂前驱体在 300 MPa 下压制致密化处理，然后分别在 850~1000 ℃范围内煅烧 15 h。材料的单晶化程度随着温度的升高而增加，在 950 ℃时，材料基本完成了单晶化。因此，确定最佳压制压力为 300 MPa，最佳煅烧温度为 950 ℃。在温度和压力的共同作用下，初级颗粒熔合生长成为更大的单晶颗粒[17]。这种简单的通过机械压制致密化手段优化了高温固相反应晶界传质过程，促进了晶粒生长动力学。同时，该方法操作简单，单晶的生长无需助熔剂，且不产生废水，对环境友好。

利用 HRTEM 对样品 LR-SC 进行了进一步表征，如图 2d 所示。由前驱体一次颗粒直接熔合生长得到的单晶颗粒，边界明显，晶面清晰光滑。选定区域的晶格条纹的晶面间距为 0.468 nm，对应富锂材料的(003)晶面。根据局部 SAED (图 3d)，沿[$\bar{1}$,1,0]方向观察，可以清晰识别出 Li_2MnO_3 相的(002)和(221)晶面，这表明样品 LR-SC 具有有序周期性排列的单晶结构。



(a) XRD patterns of LR-PC and LR-SC samples

(b) Density of the calcined samples (calcined at 950 ℃)

(c) SEM images of the samples

(d) HRTEM image of the LR-SC sample

图 2 样品的物相与形貌结构分析表征

Fig. 2 Phase and morphology characterization of samples

2.2 电化学性能表征

采用扣式 CR2032 半电池和软包电池对样品 LR-PC 和样品 LR-SC 两种正极材料的电化学性能进行分析。如图 3a 和图 3b 所示，在 2.0~4.8 V、0.2 C 下，样品 LR-SC 的初始放电比容量为 243.3 mA·h·g^{-1}，略低于样品 LR-PC (254.5 mA·h·g^{-1})。这是由于多晶材料晶粒间存在丰富的晶界，可作为锂离子迁移的快速通道，而单晶材料晶体取向单一，锂离子传输易受晶格限制。对比不同循环后的充放电曲线可以明显发现，单晶 LR-SC 正极材料具有良好的循环稳定性和 Li^+脱嵌可逆性。由图 3d 可见，在 0.5 C 下循环 200 圈后，样品 LR-SC 仍保持有 165.4 mA·h·g^{-1}的放电比容量，容量保持率为 73.3%，显著高于样品 LR-PC (44.9%)。此外，由图 3c 可见，与多晶样品 LR-PC 相比，单晶样品 LR-SC 具有良好的倍率性能，在 1~5 C 下均具有较高的平均放电比容量。相对于 0.2 C 下的放电比容量，5 C 样品下样品 LR-SC 的平均放电比容量为 123.4 mA·h·g^{-1}，保持约 50%的容量发挥，而样品 LR-PC 仅有 36%。这是由于单晶正极材料充放电过程中 Li^+沿连续、有序的晶格路径扩散更高效，同时界面副反应少和结构应力集中，从而在高倍率充放电时表现出更低的极化和更稳定的离子传输动力学，最终实现良好的倍率性能。

为进一步验证材料在实际应用场景下的性能，采用软包电池对两种材料进行评估。如图 3e 所示，在 2.0~4.5 V、1 C 条件下测试全电池循环性能，样品 LR-SC 软包电池展现出更优异的循环稳定性：经 250 次循环后容量保持率达 78.8%，显著高于样品 LR-PC 正极材料(68.6%)。这种差异主要是源于单晶材料在长循环过程中具有更强的维持结构完整性的能力。

2.3 动力学分析

Li^+的扩散系数反映了 Li^+在电极材料中的嵌入和脱出动力学过程[18]。使用恒电流间歇滴定技术(GITT)比较了样品 LR-SC 和样品 LR-PC 之间电化学性能的差异。图 4a 为 2 个样品在 0.2 C 下的 GITT 曲线(弛豫时间为 1800 s)。通过 Fick 定律计算公式可得样品 LR-PC 放电过程中平均 Li^+扩散系数为 1.29×10^{-11} cm^2/s，而 LR-SC 的平均 Li^+扩散系数高达 4.29×10^{-11} cm^2/s。这是由于单晶 LR-SC 正极材料为 Li^+提供了连续的晶格通道，避免了晶界处的散射和阻碍，且体相与界面扩散的协同性更好。

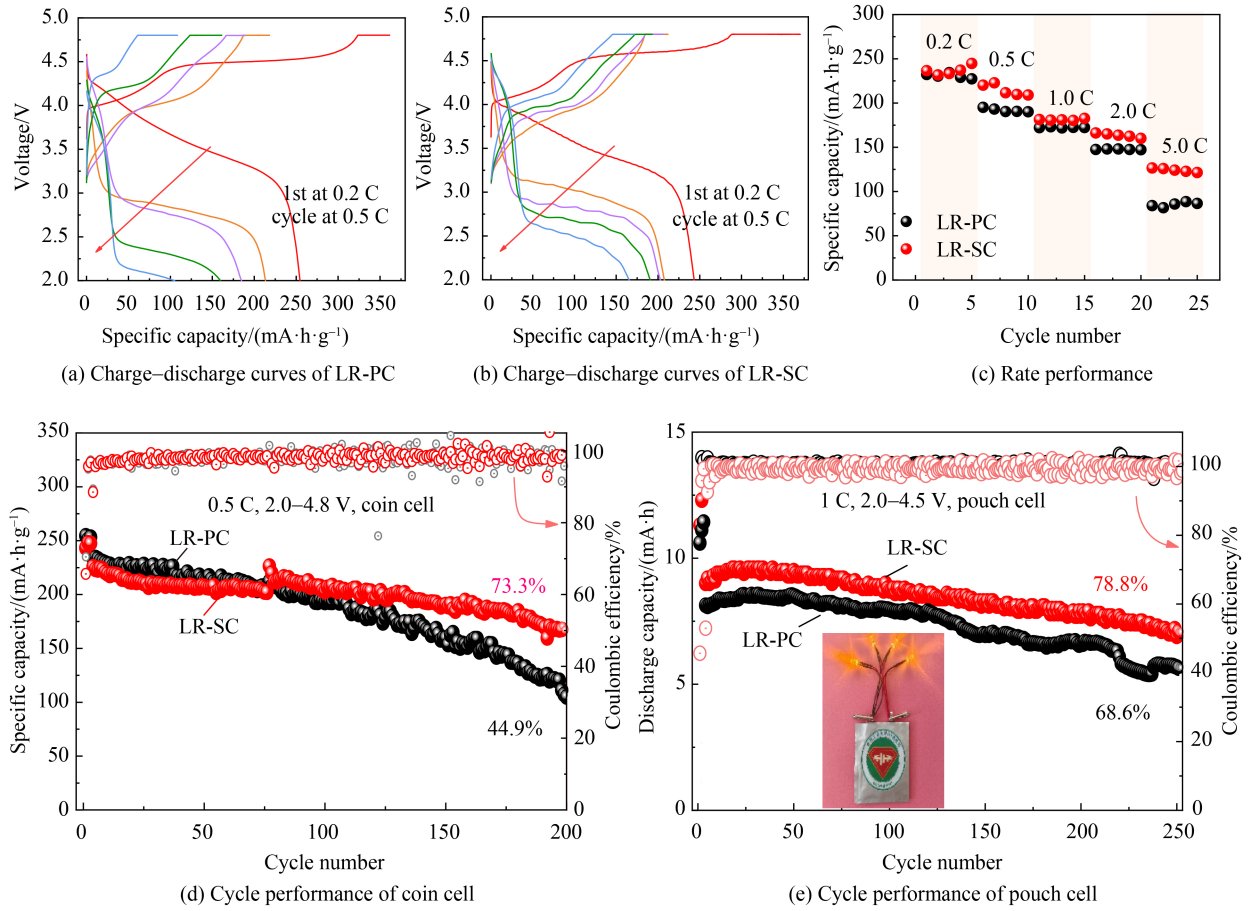


图 3　样品的电化学性能

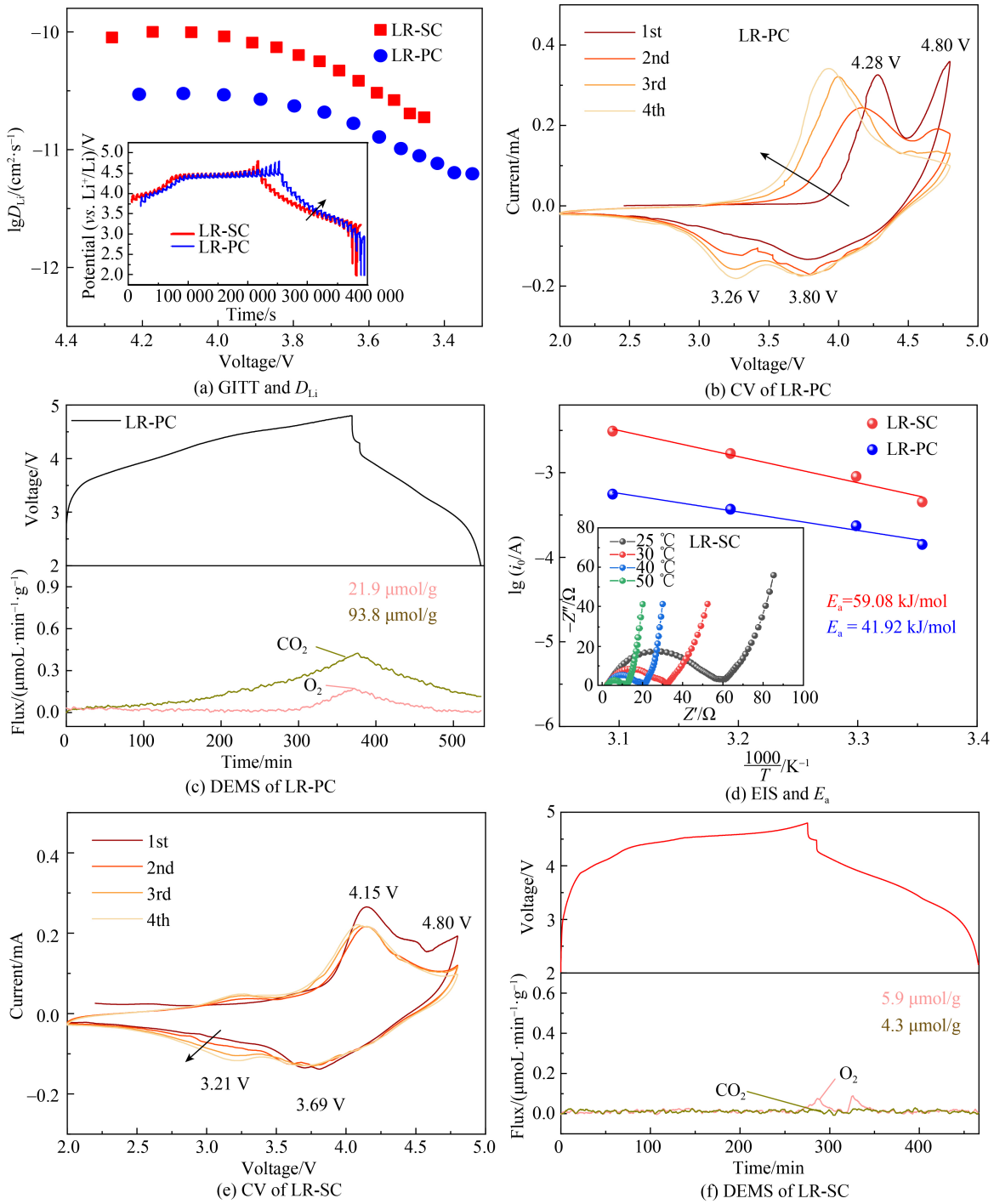
Fig. 3　Electrochemical properties of the samples

为了评估温度对电池内部传质速率和活化能的影响，将扣式电池在 0.2 C 下活化 3 次后，于不同温度下进行电化学阻抗 EIS 测试。通过模拟电池在实际工作条件下的温度情况，得到了电池在 25~50 ℃范围内 0.01 Hz~100 kHz 的奈奎斯特频谱，如图 4d 插图所示，R_{ct} 值为拟合曲线半圈直径的横坐标，随着温度从 25 ℃提升至 50 ℃，样品 LR-SC 正极材料的界面电荷转移电阻 R_{ct} 值大幅度降低。这表明了 Li^+在体相和界面处的迁移阻力变小。进一步通过阿伦尼乌斯方程计算了样品 LR-SC 和样品 LR-PC 电极之间反应的表观活化能 E_a。值得注意的是，单晶 LR-SC 材料的表观活化能 E_a (41.92 kJ/mol) 相对于多晶样品 LR-PC (59.08 kJ/mol)降低 17.16 kJ/mol。这表明其电荷转移过程更高效，能量需求更低。这一差异源于单晶材料无晶界缺陷的结构优势，而多晶材料因晶界引入的额外能垒导致动力学性能劣化。

为了进一步阐明单晶化策略对富锂锰基正极材料电化学性能的提升机制，比较分析了 2 个样品的循环伏安曲线(CV)。如图 4b 和图 4e 所示，样品 LR-PC 和样品 LR-SC 均呈现出相似的电化学氧化还原反应，充电电压低于 4.5 V 时发生过渡金属离子的氧化还原反应，充电电压高于 4.5 V 时发生氧的氧化还原。这表明单晶化策略对正极材料的晶体结构等无影响。值得注意的是，样品 LR-PC 的第 1 个氧化峰位于 4.28 V，对应于过渡金属离子的氧化过程，而样品 LR-SC 提前至 4.15 V，说明单晶颗粒中触发反应所需要的电位更低。此外，样品 LR-SC 的 CV 曲线显示出高度的重合，说明单晶材料的电化学极化现象得到了有效的抑制。对比样品 LR-PC 和样品 LR-SC 两种正极材料第 2~4 圈的 CV 曲线可知，样品 LR-SC 的氧化还原过程具有良好的可逆性，反应路径稳定。经计算，LR-SC 第 2~4 圈与第 1 圈 $Ni^{2+/4+}$ 的氧化反应的电势差分别为 0.172，0.296 V 和 0.391 V，而样品 LR-PC 分别为 0.007，0.052 V 和 0.080 V。这进一步说明了在循环充放电过程中单晶样品 LR-SC 未发生明显的晶格畸变和颗粒破碎[19]，且电极/电解液界面未形成显著增厚的钝化层(CEI)[20]。

为了分析 2 种正极材料在充放电过程中晶格氧参与氧化还原反应的稳定性和可逆性，采用原位差分电化学质谱(DEMS)在 0.2 C、2.0~4.8 V 条件下采集了软

包电池(10 mA·h)首次充放电过程中 O_2 和 CO_2 的释放量，并对材料的界面稳定性进行了评价[21]。如图 4c 和图 4f 所示，样品 LR-PC 在第 1 次充放电过程中释放出 O_2 和 CO_2，当充电到最高电压 4.8 V 时，产气速率最快，其总产气量明显高于样品 LR-SC，分别达到 21.9 μmol/g 和 93.8 μmol/g。样品 LR-SC 的产气在整个过程中显著减少，并且在充电完成时只有少量的 O_2 逸出，其释放的 O_2 和 CO_2 分别为 5.9 μmol/g 和 4.3 μmol/g。产气量的差异与材料的晶体结构和界面稳定性有关。单晶材料具有良好的晶体结构完整性和连续性，这使得样品 LR-SC 具有更好的界面稳定性，从而抑制了与电解质的界面副反应。



(a) GITT and D_{Li} (b) CV of LR-PC (c) DEMS of LR-PC (d) EIS and E_a (e) CV of LR-SC (f) DEMS of LR-SC

GITT is galvanostatic intermittent titration technique; CV is cyclic voltammetry; DEMS is differential electrochemical mass spectrometry; EIS is electrochemical impedance spectroscopy.

图 4 样品的动力学分析

Fig. 4 Kinetic analysis of the samples

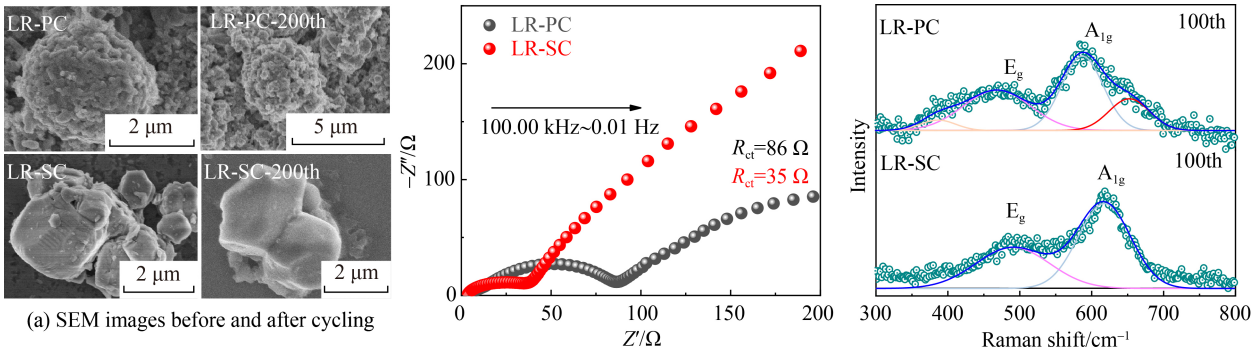
2.4 材料失效分析

采用多种表征方法对不同程度循环后经充分放电的回收电池和极片进行失效分析。图 5a 显示多晶样品 LR-PC 经 2 C、200 次循环后，一些初级颗粒

在循环后剥落，次级颗粒的表面出现裂纹，表明界面腐蚀和颗粒破碎显著[22]。相比之下，样品 LR-SC 表现出完整的颗粒形态，表面无裂纹，仍然保持形态的完整性。富锂材料具有高达 4.8 V 的充电截止电压，长期接触电解液会导致电极表面过渡金属离子的溶解，产生界面非均相化学反应。相变的增加导致结构破坏，局部微观应力增加，并在一次颗粒和二次颗粒中形成裂纹[23]。

为了评估电池在锂离子迁移速率测试方面的机制，进行了电化学阻抗测试(图 5b)。在 2 C 的高倍率下，电池经 200 次循环后阻抗与循环前的 R_{ct} 相比有所降低[24]，循环后样品 LR-PC 和样品 LR-SC 的 R_{ct} 分别为 86 Ω 和 35 Ω。此外，低频线性斜率与 Li^+扩散系数有关，LR-SC 样品在低频区的斜率略高于对比样品，表明循环过程中的结构变化以及与电解液的副反应在一定程度上损伤了传质界面，增加了传质阻力，然而单晶结构提高了高倍率充放电下的容量稳定性。

用拉曼光谱研究了循环电极表面相的演化(图 5c)。富锂材料在 490 cm^{-1} 和 610 cm^{-1} 处的 2 个峰分别属于 E_g 和 A_{1g} 振动，属于 $R\bar{3}m$ 空间群的层状结构。循环后样品 LR-PC 的 E_g 和 A_{1g} 振动峰发生了更为明显的红移，其分别偏移至 483 cm^{-1} 和 597 cm^{-1}，说明样品 LR-PC 的层状结构发生了退化。同时，LR-PC 的 A_{1g} 峰形变宽，而样品 LR-SC 的峰形无明显变化，这表明多晶材料的超晶格结构在循环过程中逐渐损坏。660 cm^{-1} 处的宽峰代表尖晶石相，在 1 C 下 100 次循环后，样品 LR-PC 在 660 cm^{-1} 处观察到明显的宽峰，而样品 LR-SC 未出现该峰。这归因于对样品 LR-PC 结构的循环损伤，导致尖晶石和岩盐相，从而进一步导致严重的容量衰减。以上失效分析验证了单晶材料在循环过程中具有优异的结构完整性。



(a) SEM images before and after cycling　(b) EIS of the samples after cycling　(c) Raman of the samples after cycling

图 5　材料失效机理分析

Fig. 5　Failure mechanism analysis of the materials

3　结论

采用前驱体致密化结合固相焙烧成功制备了 $Li_{1.2}Mn_{0.54}Ni_{0.13}Co_{0.13}O_2$ (LR-SC)单晶材料。与已知的单晶制备法比较，本工作使用机械压片将混锂后的前驱体致密化后直接煅烧，无须采用熔盐体系，省去了水洗除杂和二次焙烧步骤，具有节能、环保等优势。所制备的单晶富锂正极材料表现出良好的结构稳定性，在 1 C 下循环 200 次后，单晶颗粒保持高度完整。一方面，单晶材料克服了多晶颗粒中应变积累和微裂纹演化导致的不可逆相变和性能衰减。另一方面，单晶正极材料经第一次循环后，几乎没有晶格氧的不可逆损失，使其在不可逆相变过程中仍能维持良好的结构稳定性，从而提升了材料应用的安全性。此外，单晶材料具有无晶界特性和长程有序结构，减少了由电解质渗透引起的正极–电解质界面的副反应。与多晶正极材料相比，单晶 LR-SC 电极在 0.5 C 下 200 次循环的容量保持率为 73.3%，明显优于多晶 LR-PC 电极的 44.9%。所制备的软包电池在 1 C 下循环 250 圈，容量保持率也达 78.8%。这种简易的单晶制备方法对于提升锂离子电池富锂锰基层状正极材料电化学性能，并推动其实际应用具有重要意义。

参考文献:

[1] MASIAS A, MARCICKI J, PAXTON W A. Opportunities and challenges of lithium ion batteries in automotive applications[J]. ACS Energy Lett, 2021, 6(2): 621–630.

[2] LI M, LU J, CHEN Z W, et al. 30 years of lithium-ion batteries[J]. Adv Mater, 2018, 30(33): 1800561.

[3] 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.
YU Wenhua, ZHAO Liuyang, WANG Yanyan, et al. J Chin Ceram Soc, 2022, 50(11): 3040–3060.

[4] THACKERAY M M, JOHNSON C S, VAUGHEY J T, et al. Advances in manganese-oxide 'composite' electrodes for lithium-ion batteries[J]. J Mater Chem, 2005, 15(23): 2257–2267.

[5] ZHAO S Q, YAN K, ZHANG J Q, et al. Reaction mechanisms of layered lithium-rich cathode materials for high-energy lithium-ion batteries[J]. Angew Chem Int Ed, 2021, 60(5): 2208–2220.

[6] MANTHIRAM A, GOODENOUGH J B. Lithium-based polyanion oxide cathodes[J]. Nat Energy, 2021, 6(8): 844–845.

[7] ROBERTSON A D, BRUCE P G. Mechanism of electrochemical activity in Li_2MnO_3[J]. ChemInform, 2003, 34(34): 200334010.

[8] HUA W B, WANG S N, KNAPP M, et al. Structural insights into the formation and voltage degradation of lithium- and manganese-rich layered oxides[J]. Nat Commun, 2019, 10(1): 5365.

[9] 周国俊, 瞿翊帆, 李阿飞, 等. 氯掺杂富锂正极材料 $Li_{1.2}Ni_{0.13}Co_{0.13}Mn_{0.54}O_2$ 调控晶格氧反应活性及电化学性能[J]. 硅酸盐学报, 2022, 50(10): 2579–2590.
ZHOU Guojun, QU Yifan, LI Afei, et al. J Chin Ceram Soc, 2022, 50(10): 2579–2590.

[10] HE W, GUO W B, WU H L, et al. Challenges and recent advances in high capacity Li-rich cathode materials for high energy density lithium-ion batteries[J]. Adv Mater, 2021, 33(50): 2005937.

[11] HAN Y K, LEI Y K, NI J, et al. Single-crystalline cathodes for advanced Li-ion batteries: Progress and challenges[J]. Small, 2022, 18(43): 2107048.

[12] ZENG W H, LIU F, YANG J L, et al. Single-crystal Li-rich layered cathodes with suppressed voltage decay by double-layer interface engineering[J]. Energy Storage Mater, 2023, 54: 651–660.

[13] LIU K L, ZHANG Q F, LU Z, et al. Molten-salt-assisted strategy enables high-rate micron-sized single-crystal Li-rich, Mn-based layered oxide cathode materials[J]. ACS Appl Mater Interfaces, 2024, 16(12): 14902–14911.

[14] SUN J M, SHENG C C, CAO X, et al. Restraining oxygen release and suppressing structure distortion in single-crystal Li-rich layered cathode materials[J]. Adv Funct Mater, 2022, 32(10): 2110295.

[15] QU Y F, TANG W J, LIU H L, et al. Threefold modification with dual-cation doping and $LiVO_3$ coating boosts long-term cyclability and rate capability of Li-rich cathode materials for lithium-ion batteries[J]. Ind Eng Chem Res, 2023, 62(27): 10467–10476.

[16] ZHANG B D, ZHANG Y M, WU H C, et al. Does single-crystallization a feasible direction for designing Li-rich layered cathodes[J]. Energy Storage Mater, 2023, 62: 102926.

[17] NI L S, GUO R T, DENG W T, et al. Single-Crystalline Ni-Rich layered cathodes with super-stable cycling[J]. Chem Eng J, 2022, 431: 133731.

[18] TANG W J, CHEN Z X, HUANG H J, et al. PVP-bridged γ-$LiAlO_2$ nanolayer on $Li_{1.2}Ni_{0.182}Co_{0.08}Mn_{0.538}O_2$ cathode materials for improving the rate capability and cycling stability[J]. Chem Eng Sci, 2021, 229: 116126.

[19] ZHENG C L, FENG J M, ZHANG D, et al. Electrochemical *in situ* Na doping to construct high-performance lithium-rich cathode[J]. ACS Energy Lett, 2024, 9(4): 1339–1345.

[20] ZHANG K, LI B, ZUO Y X, et al. Voltage decay in layered Li-rich Mn-based cathode materials[J]. Electrochem Energy Rev, 2019, 2(4): 606–623.

[21] GUO W B, ZHANG C Y, ZHANG Y G, et al. A universal strategy toward the precise regulation of initial coulombic efficiency of Li-rich Mn-based cathode materials[J]. Adv Mater, 2021, 33(38): 2103173.

[22] 曹骏, 瞿翊帆, 杨则恒, 等. NaH_2PO_2 改性 $Li_{1.2}Ni_{0.13}Co_{0.13}Mn_{0.54}O_2$ 富锂正极材料的电化学性能[J]. 硅酸盐学报, 2021, 49(10): 2144–2153.
CAO Jun, QU Yifan, YANG Zeheng, et al. J Chin Ceram Soc, 2021, 49(10): 2144–2153.

[23] LIU Z M, ZENG Y Q, TAN J Y, et al. Revealing the degradation pathways of layered Li-rich oxide cathodes[J]. Nat Nanotechnol, 2024, 19(12): 1821–1830.

[24] ZHANG Y B, YIN C, QIU B, et al. Revealing Li-ion diffusion kinetic limitations in micron-sized Li-rich layered oxides[J]. Energy Storage Mater, 2022, 53: 763–773.

Precursor Densification Strategy to Synthesis of Single Crystal Li-Rich Mn-Based Cathode Materials

LIU Chang, *LI Shichao*, *LIU Honglei*, *LIU Dongxu*, *HU Chengzhi*, *YANG Zeheng*, *ZHANG Weixin*
(College of Chemistry and Chemical Engineering, Hefei University of Technology, Hefei 230009, China)

Abstract

Introduction Li-rich Mn-based cathode materials have become an important candidate for next generation lithium-ion battery cathodes due to their high discharge specific capacity and wide voltage window. The Li-rich Mn-based oxide $xLi_2MnO_3\cdot(1–x)LiTMO_2$ (TM=Mn、Ni、Co、Fe, *etc*.) exhibits advantages such as high energy density (~1000 $W\cdot h\cdot kg^{-1}$), and low cost. The layered Li-rich material consists of two components: $LiTMO_2$ and Li_2MnO_3. The Li_2MnO_3 component can be activated during the first charge above 4.5 V, and the oxygen redox reaction provides unique high capacity. However, severe side reactions and irreversible lattice oxygen release can trigger particle cracking, microcracks, and gas generation, leading to significant electrochemical performance degradation. Single-crystallization of particles, by eliminating grain boundaries, helps improve the structural stability of cathode materials and represents an effective strategy for enhancing battery cycling performance.

Methods This study developed a simple and effective synthesis method to obtain micron-sized single-crystal Li-rich Mn-based cathode materials. Specifically, $Mn_{0.54}Co_{0.13}Ni_{0.13}(CO_3)_{0.8}$ precursor was synthesized using a carbonate co-precipitation method. The synthesized precursor was then mixed with 5% excess of Li_2CO_3 in a mortar. The mixture was loaded into a cylindrical pellet die with a diameter of 14 mm, and 300 MPa pressure was applied to the powder mixture in the cylindrical die and maintained for 1 min before

removal. A two-step calcination process (with a heating rate of 3 ℃·min^{-1}) was employed, with the sample calcined in air at 500 ℃ for 3 h, and at 950 ℃ for 15 h. Finally, the sample was cooled to room temperature and ground to obtain the lithium-rich single-crystal material $Li_{1.2}Mn_{0.54}Ni_{0.13}Co_{0.13}O_2$ (LR-SC).

Results and discussion By employing a precursor densification strategy to reduce interfacial fusion resistance between particles and enhance mass transfer at particle interfaces, it facilitated grain fusion growth and enabled the formation of micron-sized single-crystal particles of LR-SC with particle sizes ranging from 1 μm to 3 μm. The results indicate that the coin cell assembled with the single crystal material delivers an initial discharge capacity of 243.3 mA·h·g^{-1} at 0.2 C. Compared with polycrystals, the capacity retention rate after 200 cycles at 0.5 C is increased from 44.9% to 73.1%. The assembled pouch cell (10 mA·h) keeps 78.8% capacity retention rate after 250 cycles at 1 C, displaying remarkable rate capability and cycling stability.

Conclusions The synthesized single-crystal Li-rich Mn-based cathode material exhibits uniform particle size, superior interfacial stability and cycling stability. By comparing the failure processes of single-crystal particles and polycrystalline secondary spherical particles, its stabilization mechanism was revealed. Compared with typical polycrystalline cathodes, the single-crystal material mitigates the transformation of the layered structure of layer into spinel and rock-salt phases, releasing only minimal gas during the first cycle, significantly enhancing the safety and practicality of material applications. This method provides a simple and feasible way for synthesizing micron-sized single-crystal Li-rich Mn-based cathode materials.

Keywords lithium ion battery; lithium-rich magnesium-based cathode material; precursor densification; preparation; single crystal; electrochemical performance