

单晶高镍三元正极材料的制备及改性研究进展^①

肖围, 易志成, 刘程锦, 万佳祥, 缪畅

(长江大学 化学与环境工程学院, 湖北 荆州 434023)

摘要: 介绍了单晶高镍三元正极材料的结构特点, 总结了单晶高镍三元正极材料常见的制备工艺, 并探讨了近年来材料性能改善的主要策略, 可为高性能单晶高镍三元正极材料的规模化生产提供借鉴和参考。

关键词: 单晶; 高镍三元正极材料; 锂离子电池; 制备方法; 改性策略; 掺杂; 表面包覆

中图分类号: TM912

文献标识码: B

doi: 10.3969/j.issn.0253-6099.2024.04.001

文章编号: 0253-6099(2024)04-0001-07

Progress in Preparation and Modification of Single-Crystal Ni-Rich Ternary Cathode Material

XIAO Wei, YI Zhicheng, LIU Chengjin, WAN Jiaxiang, MIAO Chang

(College of Chemistry and Environmental Engineering, Yangtze University, Jingzhou 434023, Hubei, China)

Abstract: Based on an introduction of the structural characteristics of single-crystal Ni-rich ternary cathode material, the common preparation techniques of such material are summarized. Besides, the main strategies for improving the performance of this material in recent years are also discussed, which can provide a reference for large-scale production of such high-performance single-crystal Ni-rich ternary cathode material.

Key words: single crystal; Ni-rich ternary cathode material; lithium-ion battery; preparation method; modification strategy; doping; surface coating

锂离子电池因无记忆效应、能量密度高、环境友好等优势, 已成为便携式电子产品、储能系统和新能源汽车等领域的主要电源^[1-2]。在锂离子电池的各个组成部件中, 正极材料在成本、安全性、能量密度等核心指标中起着决定性作用。因此, 优化正极材料是提升锂离子电池性能的关键。正极材料中, LiCoO_2 因倍率性能好、体积能量密度高、工作电压高等特点, 在消费类电子产品中占有显著优势, 但实际放电比容量低、成本高等缺陷限制了其进一步应用^[3]; LiNiO_2 可逆容量高、价格适中、层状结构良好, 一度被认为是 LiCoO_2 的极佳替代品, 但其合成条件苛刻、循环稳定性差^[4]; LiMnO_2 具有安全性能高、成本低廉、低温性能好等优势, 但其高温性能较差、理论容量较低, 且循环寿命衰减较快^[5]。层状三元正极材料 $\text{LiNi}_x\text{Co}_y\text{Mn}_{(1-x-y)}\text{O}_2$ 有效结合了 LiCoO_2 、 LiNiO_2 和 LiMnO_2 的优势, 产生了非凡的协同效应, 被认为是极有前途的正极材料。为满足不同要求, 可以对

Ni、Co 和 Mn 的比例进行调节, 从而得到高稳定性的低镍三元正极材料 $\text{LiNi}_x\text{Co}_y\text{Mn}_{(1-x-y)}\text{O}_2$ ($x < 0.6$) 或高容量的高镍三元正极材料 $\text{LiNi}_x\text{Co}_y\text{Mn}_{(1-x-y)}\text{O}_2$ ($x \geq 0.6$)。目前已商业化的高镍三元正极材料主要是由纳米级一次颗粒堆积而成的二次球形多晶材料。在这种堆积式结构下, 由不可逆相变产生的各向异性体积变化会引起晶间微裂纹等结构衰退问题。晶间微裂纹的产生增加了活性物质与电解液的接触面积, 导致副反应的加剧和额外的正极/电解质界面膜 (CEI) 的形成, 从而增加了电荷转移电阻, 严重损坏电化学性能, 这是目前高镍三元正极材料性能恶化的主要原因之一^[6-7]。研究发现, 无晶界的单晶型三元正极材料可以很大程度上遏制各向异性体积变化所产生的晶间微裂纹问题, 能显著提高材料结构强度、压实密度和界面稳定性, 从而获得更稳定的循环性能和耐高温高压性能, 电池拥有更长的使用寿命^[8-9]。但是, 相比于多晶材料, 单晶材

① 收稿日期: 2024-05-02

基金项目: 国家自然科学基金 (52274292); 湖北省自然科学基金杰青项目 (2020CFA090); 荆州市科技计划项目 (2023EC37)

作者简介: 肖围 (1985—), 男, 湖北荆州人, 博士, 教授, 主要从事新能源材料的研究。E-mail: xwylyq2006@126.com

通信作者: 缪畅 (1985—), 女, 湖南长沙人, 硕士, 高级实验师, 主要从事新能源材料的研究。E-mail: miaochang2004@163.com

料制备过程需要更高的烧结温度,从而引发锂镍混排等一系列问题,导致制备过程面临严峻挑战。本文总结了常见的单晶高镍三元正极材料制备方法,并简单介绍了当前材料性能改善的主要策略。

1 单晶高镍三元正极材料的制备方法

1.1 高温固相法

高温固相法是制备单晶高镍三元正极材料的常见方法,通过将锂盐和三元前驱体(TMOH,过渡金属氢氧化物,简称为TM)按一定物质的量比(简称Li/TM比)均匀混合后,于高温条件下烧结,使二次颗粒破碎、融合、结晶而得到单晶。

煅烧温度和Li/TM比是高温固相法制备单晶高镍三元正极材料的关键条件,二者共同决定了单晶材料的晶粒尺寸。文献[10]考察了不同Li/TM比与不同煅烧温度对制备的单晶 $\text{LiNi}_{0.6}\text{Mn}_{0.2}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$ (NCM622)颗粒形貌与电化学性能的影响,如图1所示。煅烧温度相同的情况下,增加锂含量会导致晶粒尺寸变大;Li/TM比相同的情况下,提高煅烧温度也会促进晶粒的生长。研究发现,过小的晶粒尺寸增大了活性物质与电解液的接触面积,加剧了副反应的产生;而晶粒尺寸过大导致 Li^+ 传输路径变长,电荷转移动力学缓慢。因此,合适的煅烧温度和Li/TM比对高性能单晶材料的制备至关重要。

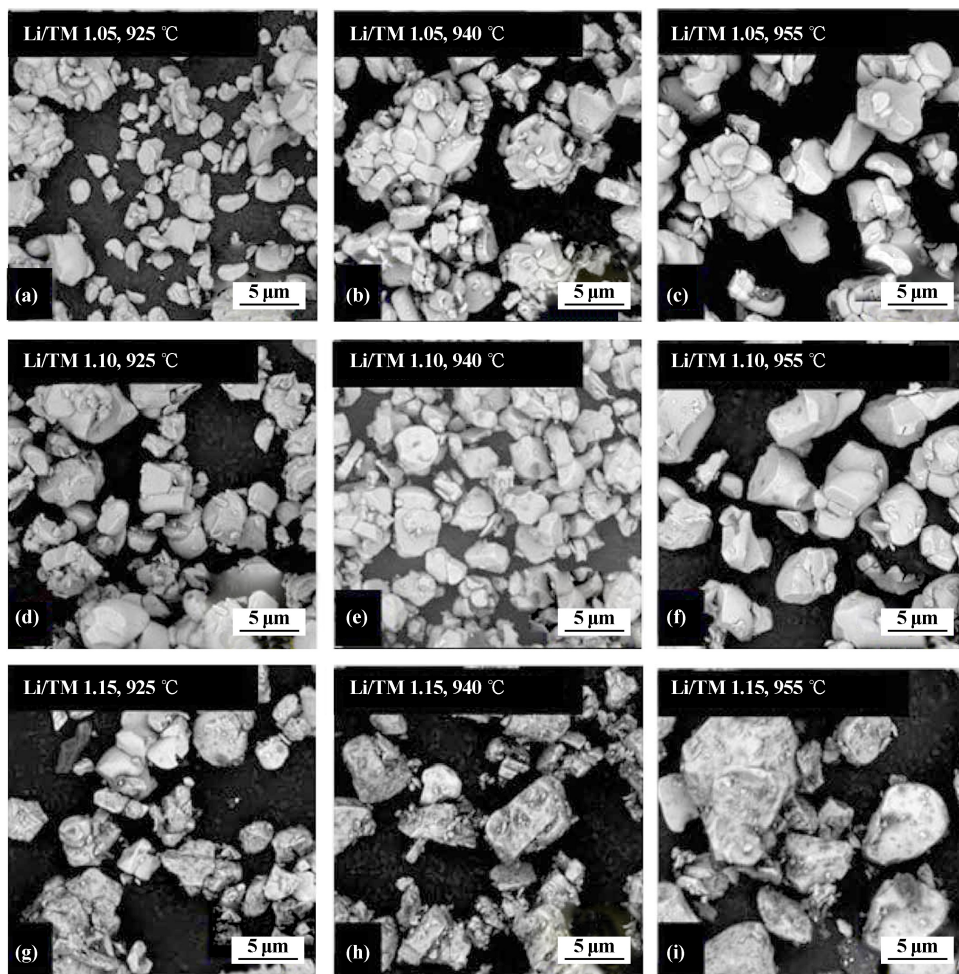


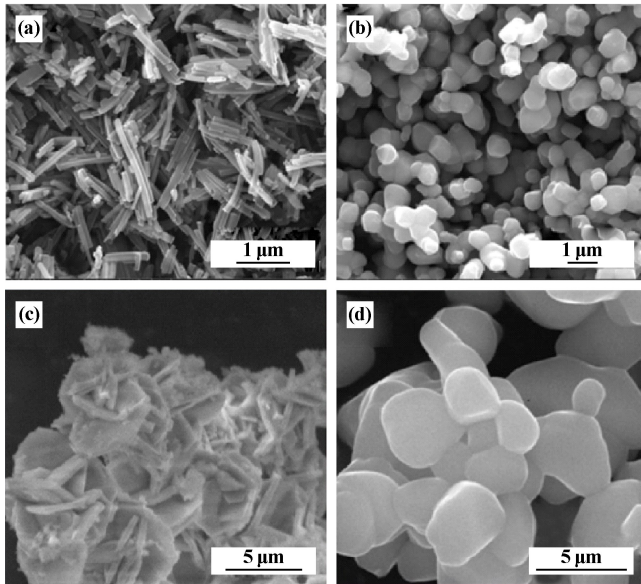
图1 不同Li/TM比与不同煅烧温度下合成的单晶 $\text{LiNi}_{0.6}\text{Mn}_{0.2}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$ 正极材料的SEM图

相同成分下,单晶正极材料的合成温度通常比多晶正极材料高60~100℃,而高温锂化过程容易造成Li和O的损失,导致化学计量比失衡和层状结构退化^[11-12]。为了解决Li和O过量损失导致的容量降低和结构恶化问题,文献[13]在高温锂化前进行了预锂化探究,研究表明,通过调节预锂化动力学能抑制亚稳定尖晶

石相的形成,促进正极材料向有序层状结构的转变,减少高温锂化过程中Li和O的损失,从而制备出高度有序和符合化学计量比的单晶材料。适当温度下的预锂化能有效降低 $\text{Li}^+/\text{Ni}^{2+}$ 混排程度,提高H2/H3相变可逆性,从而增强材料的循环稳定性能;此外,高温煅烧易生成具有显著 $\text{Li}^+/\text{Ni}^{2+}$ 混排的团聚材料,虽然研磨

传输通道,能促进循环过程中 Li^+ 的嵌入和脱出,从而提高了倍率性能。

文献[19]利用水热合成过程中的超临界重构效应合成了初级粒径大、分散形貌独特和(001)晶面为优先取向的六边形单晶板状前驱体,然后在非高 Li/TM 比和非高温煅烧条件下制备出高结晶微米级富镍单晶 $\text{LiNi}_{0.8}\text{Mn}_{0.1}\text{Co}_{0.1}\text{O}_2$ (NCM811) 材料,其 SEM 图如图 3(c)、(d) 所示。具有独特六边形形貌和(001)晶面的前驱体在后续煅烧中更容易获得规则的层状结构,从而降低了 $\text{Li}^+/\text{Ni}^{2+}$ 混排程度,显著提高了晶体的结构稳定性。该材料在 1.0C 条件下循环 100 次后,拥有 93.4% 的高容量保持率。此外,单分散、微米尺寸的储锂结构有效缩短了 Li^+ 的扩散距离,提升了倍率性能,



(a) NCM622 前驱体; (b) NCM622 单晶;
(c) NCM811 前驱体; (d) NCM811 单晶

图 3 前驱体及煅烧后单晶高镍三元正极材料 SEM 图

该材料组装的纽扣电池在 10.0C 下仍有 130.4 mAh/g 的可逆放电比容量。

1.4 其他方法

除了上述几种常见的制备方法之外,一些新颖的制备方法也成功地制备出高性能的单晶高镍三元正极材料,如脉冲高温烧结法(PHTS)和酸蚀法,为高性能单晶高镍三元正极材料的合成提供了重要参考。

文献[20]使用低成本的 PHTS 策略成功制备了单晶 $\text{LiNi}_{0.9}\text{Co}_{0.05}\text{Mn}_{0.05}\text{O}_2$ (NCM90) 材料。该策略在传统 750 °C、8 h 煅烧工艺中增加了 1 040 °C、1 min 的 PHTS,得到了初始比容量为 209 mAh/g 的八面体单晶材料。与传统二次球形多晶颗粒相比,该方法制备的单晶 NCM90 材料压实密度显著提升,成功抑制了晶内微裂纹的产生,提高了循环稳定性和热稳定性。PHTS 策略结合了当前高温烧结、熔盐和超快烧结三种方法的优点,同时具有减轻锂挥发、无需额外后续处理和缩短煅烧时间等优势,为低成本制备高能量密度单晶高镍正极材料提供了一条新途径。

文献[21]通过稀硫酸刻蚀多晶 NCM622 材料,成功制备出高性能亚微米级单晶 NCM622 材料,其工艺如图 4 所示。虽然稀硫酸刻蚀会导致过渡金属离子的损失和表面 40 nm 缺锂层的形成,但刻蚀后过渡金属离子间总体的比值不变,且补充锂源并热处理后,可以完全恢复有序的层状结构。制备的亚微米级单晶 NCM622 材料与多晶 NCM622 材料相比,在 5.0C 和 10.0C 条件下,可逆比容量分别提升了 28.6% 和 129%。与传统制备单晶正极材料的方法相比,该方法制备简便,且能有效去除杂质,为单晶三元正极材料的合成开辟了一条简单、经济的新途径。

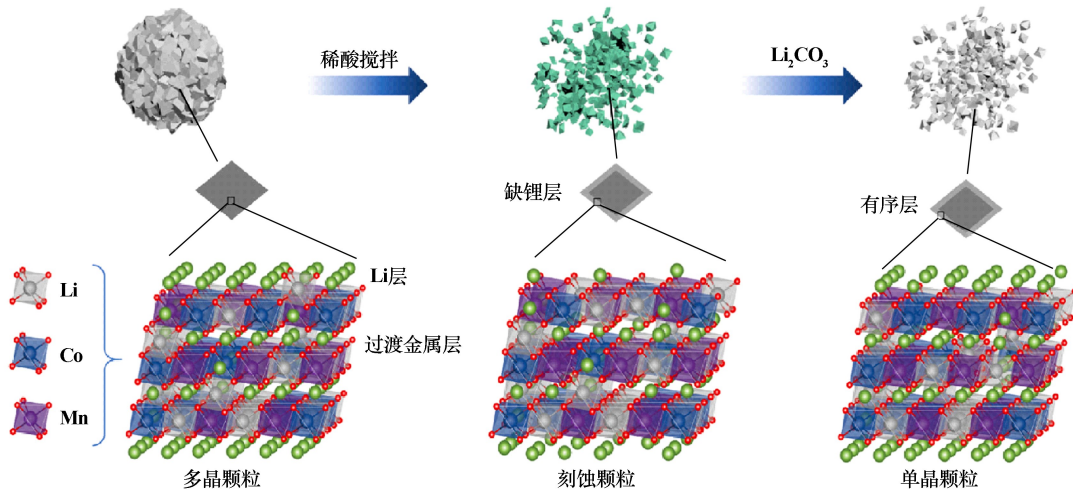


图 4 由多晶 NCM622 材料合成单晶 NCM622 材料的工艺及过渡金属离子与锂离子之间的表面重建机理示意图

2 单晶高镍三元正极材料的改性方法

与多晶材料相比,单晶材料虽然有效避免了晶间微裂纹的产生,且在压实密度、热稳定性、界面稳定性等方面展现出显著优势,但在实际应用中仍存在一些亟待解决的问题。表面重构、 Li^+ 扩散动力学缓慢及单晶材料制备过程中不可避免的 $\text{Li}^+/\text{Ni}^{2+}$ 混排等问题限制了单晶材料电化学性能的提升。因此需要对单晶材料进行改性,以进一步推动单晶材料在高性能领域的应用与发展。

2.1 元素掺杂

元素掺杂是一种常用的改性手段,被广泛用于调节高镍三元正极材料的结构和电化学性能,以达到降低 $\text{Li}^+/\text{Ni}^{2+}$ 混排、抑制相变、提高 Li^+ 传输速率、稳定晶体结构等目的。掺杂离子的类型和浓度及取代位点的不同(如图5所示)会对材料性能起到不同改性作用。

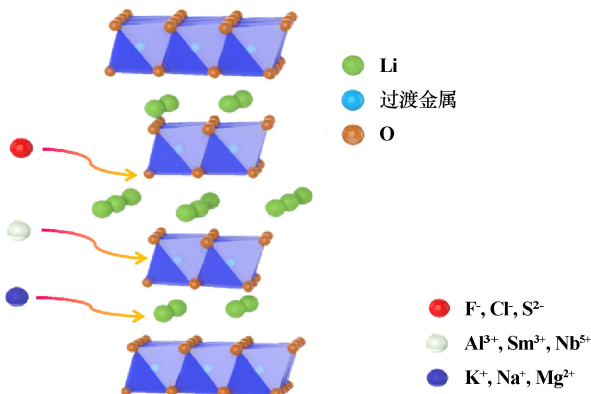


图5 位点掺杂示意图

文献[22]通过熔盐法合成了 K^+ 掺杂的单晶 $\text{Li}_{1-x}\text{K}_x\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_2$ (LKNCM)材料,掺入 Li 位的 K^+ 具有更大的离子半径($r_{\text{Li}^+} = 0.076 \text{ nm}$, $r_{\text{K}^+} = 0.138 \text{ nm}$),从而扩大了锂层间距,促进了 Li^+ 的迁移。在 0.1C 条件下,LKNCM的首次放电比容量为 192.0 mAh/g ,明显高于未改性样(181.0 mAh/g)。此外,LKNCM具有较低的 $\text{Li}^+/\text{Ni}^{2+}$ 混排程度和有序的层状结构, 1.0C 条件下循环200次后的容量保持率为 91.0% ,显著高于未改性样品(72.0%)。文献[23]通过在O位掺杂制备了 F^- 掺杂的单晶 $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_{2-x}\text{F}_x$ 材料,掺入的 F^- 与过渡金属离子形成了更强的金属-氟键,从而稳定了层状结构,抑制了不良副反应的产生。适量的 F^- 掺杂不仅可以降低单晶材料的界面转移阻抗和电荷转移阻抗,还可以增加晶面间距,促进 Li^+ 的传输,从而改善材料的电化学性能。文献[24]采用 Nb^{5+} 梯度掺杂策略对单晶 $\text{LiNi}_{0.83}\text{Co}_{0.12}\text{Mn}_{0.05}\text{O}_2$ 材料进行了修饰,掺杂过

渡金属位 Nb^{5+} 的量从颗粒表面到颗粒核心呈线性递减。富 Nb^{5+} 表面由于较强的 $\text{Nb}-\text{O}$ 键可以形成电化学保护层,抑制电解液侵蚀和有害的相变,而贫 Nb^{5+} 的核心保持着高容量。线性 Nb^{5+} 梯度掺杂降低了从表面到核心的结构转变,使材料在重复的锂脱嵌过程中保持结构完整。

2.2 表面包覆

调控材料的表/界面化学性质是提高单晶高镍三元正极材料电化学性能的另一种有效策略,主要通过正极材料表面形成保护层,阻止正极材料与电解液直接接触,起到抑制有害相变和过渡金属离子溶解的作用。

文献[25]在单晶 $\text{LiNi}_{0.65}\text{Co}_{0.15}\text{Mn}_{0.2}\text{O}_2$ 材料表面包覆了一层纳米级 TiO_2 ,结果表明, TiO_2 包覆层有效降低了表面锂残留量,并提高了电化学过程中 H_2/H_3 相变的可逆性,抑制了晶内裂纹的产生,从而显著提高了单晶材料在高截止电压和大电流密度条件下的循环稳定性。文献[26]采用水热法制备了 Al_2O_3 包覆的单晶NCM622材料,适量 Al_2O_3 包覆层不仅减少了充放电过程中活性物质的损失,还抑制了正极材料/电解质界面的副反应,从而改善了材料的循环性能,但表面 Al_2O_3 包覆层导致储锂性能下降。

传统金属氧化物包覆层虽然可以防止正极材料与电解液的直接接触,但其惰性本质进一步阻碍了 Li^+ 传输动力学,从而影响了材料的倍率性能。而具有离子/电子导电性的包覆材料很好地解决了这一问题。文献[27]成功地在单晶 $\text{LiNi}_{0.63}\text{Co}_{0.07}\text{Mn}_{0.3}\text{O}_2$ 材料表面引入多功能 Li_2SiO_3 包覆层,高离子导电 Li_2SiO_3 包覆层因其独特的三维离子扩散通道,极大地促进了 Li^+ 的传输,同时强的 $\text{Si}-\text{O}$ 键稳定了单晶材料结构,抑制了高脱锂状态下 H_2/H_3 相变引起的表面晶格畸变和长循环过程中副反应的发生,有效改善了材料的倍率性能和长循环性能。改性后的材料在 1.0C 条件下具有 171.2 mAh/g 的可逆比容量,循环300次后仍有 94.7% 的容量保持率。此外,文献[28]在单晶正极材料表面包覆离子导体涂层时,引入了原子沉积技术,实现了涂层的均匀包覆,在提高 Li^+ 传输动力学的同时得到了均匀的CEI膜,显著增强了界面稳定性。

2.3 协同改性

传统修饰策略具有自身独特的优点,单一的改性难以同时兼顾材料的倍率性能、结构稳定性、热稳定性、安全性能等要求,因此多种修饰策略的协同改性至关重要。

文献[29]通过高温烧结制备了 $\text{Al}^{3+}/\text{Sm}^{3+}$ 共掺杂

的单晶 $\text{LiNi}_{0.83}\text{Co}_{0.07}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_2$ 材料,由于 Al^{3+} 与 Sm^{3+} 溶解性的差异, Al^{3+} 在体相中均匀结合,而 Sm^{3+} 倾向于在外表面富集。 $\text{Al}^{3+}/\text{Sm}^{3+}$ 共掺杂的协同作用不仅抑制了 $\text{Li}^+/\text{Ni}^{2+}$ 混排和不可逆 H2/H3 相变,还减少了氧空位的出现和过渡金属离子的溶解,极大提高了材料的结构稳定性和循环性能。文献[30]采用溶胶-凝胶法在单晶 NCM811 材料中实现了梯度 Al^{3+} 掺杂和表面 $\text{La}_2\text{Li}_{0.5}\text{Al}_{0.5}\text{O}_4$ 包覆的双重耦合。多重表征表明,双耦合协同效应有效抑制了晶内裂纹、氧空位和岩盐相的出现,缓解了电极/电解质界面的副反应和 CEI 膜的生长,实现了材料体相和表面结构的协同稳定。此外,文献[31]通过原位修饰工艺制备了梯度 Al^{3+} 掺杂和均匀 $\text{LiAlO}_2/\text{Li}_3\text{PO}_4$ 双包覆的单晶 $\text{LiNi}_{0.9}\text{Co}_{0.05}\text{Mn}_{0.04}\text{Al}_{0.01}\text{O}_2$ 材料。研究发现,梯度 Al^{3+} 掺杂显著改善涂层与体相界面相容性的同时,高离子导电 $\text{LiAlO}_2/\text{Li}_3\text{PO}_4$ 涂层的协同作用有效提升了 Li^+ 扩散动力学和长期储存时的空气稳定性,减少了表面锂残留量,抑制了表面副反应。改性后的单晶材料表现出优异的循环性能和储锂性能。

3 结 语

经过长期研究探索,单晶高镍三元正极材料的制备方法取得了显著进步,为规模化生产奠定了坚实基础。高温固相法因工艺简单成为当前单晶正极材料大规模工业生产的主要方法,但高温煅烧容易造成 $\text{Li}^+/\text{Ni}^{2+}$ 混排加剧和颗粒团聚,严重损坏材料的电化学性能;熔盐法能有效降低煅烧温度、缓解颗粒团聚,制备出颗粒分散良好、具有特定晶面形貌的单晶材料,但后续助熔剂的水洗容易引入额外的表面缺陷,导致容量下降;水热法能有效避免研磨和水洗等工序,制备出粒径分布均匀、晶体发育良好的单晶材料,但所需设备成本较高,将其扩展到工业规模生产仍面临一定的技术挑战。创新性的脉冲高温烧结法和酸蚀法为低成本制备高性能单晶高镍正极材料提供了可行方案。

当前,单晶高镍三元正极材料仍面临表面重构、 $\text{Li}^+/\text{Ni}^{2+}$ 混排、 Li^+ 扩散动力学缓慢等挑战。通过对正极材料体相中不同位点进行元素掺杂,不仅可以扩大锂层间距,提升 Li^+ 传输速率,从而提高倍率性能,还能降低 $\text{Li}^+/\text{Ni}^{2+}$ 混排程度,稳定晶体结构,进而提高循环性能;表面包覆能够在正极材料表面形成保护层,起到降低表面锂残留量、抑制有害相变和副反应的作用,显著提高材料的界面稳定性;协同改性能有效结合两种或多种改性策略,同时改善正极材料的结构稳定性、倍率性能、热稳定性等性能,成为当前单晶高镍三元正极

材料的主流改性策略。为了满足日益增长的市场需求,不仅需要致力于持续提升单晶高镍三元正极材料的卓越性能,而且急需对单晶正极材料制备工艺进行优化,降低生产成本。

参考文献:

- [1] LIU C, MIAO C, HE M, et al. Optimized layered ternary $\text{LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.3}\text{O}_2$ cathode materials modified with ultrathin Li_3InCl_6 fast ion conductor layer for lithium-ion batteries [J]. *Journal of Power Sources*, 2023, 566:232961.
- [2] 匡鲤萍,李贺,曹景超,等. 石墨烯的制备及其复合导电浆料对 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.3}\text{O}_2$ 锂离子电池性能的影响 [J]. *矿冶工程*, 2022, 42(5):148-152.
- [3] LYU Y, WU X, WANG K, et al. An overview on the advances of Li-CoO₂ cathodes for lithium-ion batteries [J]. *Advanced Energy Materials*, 2021, 11(2):2000982.
- [4] SHEN L, DU F, ZHOU Q, et al. Cobalt-free nickel-rich cathode materials based on Al/Mg co-doping of LiNiO_2 for lithium ion battery [J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2023, 638:281-290.
- [5] 梁力勃,卢德娟,梁晶晶,等. $\text{NiFe}_2\text{O}_4@ \text{LiMn}_2\text{O}_4$ 正极材料的制备及其电化学性能研究 [J]. *矿冶工程*, 2020, 40(2):127-130.
- [6] XIAO W, WANG J, YI Z, et al. Dual modification of $\text{LiNi}_{0.83}\text{Co}_{0.11}\text{Mn}_{0.06}\text{O}_2$ cathode materials by K^+ doping and Li_3PO_4 coating for lithium ions batteries [J]. *Rare Metals*, 2024, 43:3007-3018.
- [7] WANG J, YI Z, LIU C, et al. Revealing the effect of Nb^{5+} on the electrochemical performance of nickel-rich layered $\text{LiNi}_{0.83}\text{Co}_{0.11}\text{Mn}_{0.06}\text{O}_2$ oxide cathode for lithium-ion batteries [J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2023, 635:295-304.
- [8] NI L, ZHANG S, DI A, et al. Challenges and strategies towards single-crystalline Ni-rich layered cathodes [J]. *Advanced Energy Materials*, 2022, 31(12):2201510.
- [9] 栗志展,秦金磊,梁嘉宁,等. 高镍三元层状锂离子电池正极材料:研究进展、挑战及改善策略 [J]. *储能科学与技术*, 2022, 11(9):2900-2920.
- [10] LI H, LI J, MA X, et al. Synthesis of single crystal $\text{LiNi}_{0.6}\text{Mn}_{0.2}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$ with enhanced electrochemical performance for lithium ion batteries [J]. *Journal of the Electrochemical Society*, 2018, 165(5):A1038-A1045.
- [11] Langdon J, Manthiram A. A perspective on single-crystal layered oxide cathodes for lithium-ion batteries [J]. *Energy Storage Materials*, 2021, 37:143-160.
- [12] KONG D, ZHANG M, XIAO Y, et al. Insights into the structural evolution and Li/O loss in high-Ni layered oxide cathodes [J]. *Nano Energy*, 2019, 59:327-335.
- [13] HAN Q, CAI L, YANG Z, et al. New insights into the pre-lithiation kinetics of single-crystalline Ni-rich cathodes for long-life Li-ion batteries [J]. *Green Energy & Environment*, 2024, 9(3):556-564.
- [14] SONG J, HUANG L, YANG G, et al. Regulating grind-induced lattice distortion for nickel-rich cathodes by annealing [J]. *Small Methods*, 2024, 8(3):2301400.
- [15] KIM Y. Lithium nickel cobalt manganese oxide synthesized using alkali chloride flux: morphology and performance as a cathode material

- for lithium ion batteries [J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2012,4(5):2329-2333.
- [16] LEE S, SIM S, JIN B, et al. High performance well-developed single crystal $\text{LiNi}_{0.91}\text{Co}_{0.06}\text{Mn}_{0.03}\text{O}_2$ cathode via LiCl-NaCl flux method [J]. *Materials Letters*, 2020,270:127615.
- [17] WANG J, LU X, ZHANG Y, et al. Grain size regulation for balancing cycle performance and rate capability of $\text{LiNi}_{0.9}\text{Co}_{0.055}\text{Mn}_{0.045}\text{O}_2$ single crystal nickel-rich cathode materials [J]. *Journal of Energy Chemistry*, 2022,65:681-687.
- [18] WANG L, WU B, MU D, et al. Single-crystal $\text{LiNi}_{0.6}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.2}\text{O}_2$ as high performance cathode materials for Li-ion batteries [J]. *Journal of alloys and compounds*, 2016,674:360-367.
- [19] LI Y, HE J, LUO L, et al. Highly dispersed micrometer nickel-rich single-crystal construction: benefits of supercritical reconstruction during hydrothermal synthesis [J]. *ACS Applied Energy Materials*, 2022,5(5):6302-6312.
- [20] HUANG H, ZHANG L, TIAN H, et al. Pulse high temperature sintering to prepare single-crystal high nickel oxide cathodes with enhanced electrochemical performance [J]. *Advanced Energy Materials*, 2023,13(3):2203188.
- [21] MA X, VANAPHUTI P, FU J, et al. A universal etching method for synthesizing high-performance single crystal cathode materials [J]. *Nano Energy*, 2021,87:106194.
- [22] XU T, LIU C, GUO Z, et al. Improved rate and cyclic performance of potassium-doped nickel-rich ternary cathode material for lithium-ion batteries [J]. *Journal of Materials Science*, 2021,56:2399-2411.
- [23] ZHANG P, LIU Z, MA B, et al. Improving the single crystal $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_2$ cathode material performance by fluorine doping [J]. *Ceramics International*, 2021,47(23):33843-33852.
- [24] WU H, ZHOU X, YANG C, et al. Concentration-gradient Nb-doping in a single-crystal $\text{LiNi}_{0.83}\text{Co}_{0.12}\text{Mn}_{0.05}\text{O}_2$ cathode for high-rate and long-cycle lithium-ion batteries [J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2023,15(15):18828-18835.
- [25] YOU L, WEN Y, LI G, et al. Nano- TiO_2 coated single-crystal $\text{LiNi}_{0.65}\text{Co}_{0.15}\text{Mn}_{0.2}\text{O}_2$ for lithium-ion batteries with a stable structure and excellent cycling performance at a high cut-off voltage [J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2022,10(10):5631-5641.
- [26] MA B, HUANG X, LIU Z, et al. Al_2O_3 coated single-crystalline hexagonal nanosheets of $\text{LiNi}_{0.6}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.2}\text{O}_2$ cathode materials for the high-performance lithium-ion batteries [J]. *Journal of Materials Science*, 2022,57(4):2857-2869.
- [27] SHRN J, ZHANG B, DAI A, et al. Constructing stable interface layer for boosting high-voltage cycling performance of single-crystal Ni-rich cathodes [J]. *Journal of Power Sources*, 2023,559:232653.
- [28] GUO H, SUN Y, ZHAO Y, et al. Surface degradation of single-crystalline Ni-rich cathode and regulation mechanism by atomic layer deposition in solid-state lithium batteries [J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2022,61(48):e202211626.
- [29] LI J, ZHONG W, DENG Q, et al. Mechanistic origin for high structural stability of single crystalline nickel-rich cathode materials via Al and Sm co-doping [J]. *Advanced Functional Materials*, 2023,33(24):2300127.
- [30] LIU Y, ZENG T, LI G, et al. The surface double-coupling on single-crystal $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_2$ for inhibiting the formation of intragranular cracks and oxygen vacancies [J]. *Energy Storage Materials*, 2022,52:534-546.
- [31] BAI H, YUAN K, ZHANG C, et al. Advantageous surface engineering to boost single-crystal quaternary cathodes for high-energy-density lithium-ion batteries [J]. *Energy Storage Materials*, 2023,61:102879.

引用本文:肖围,易志成,刘程锦,等.单晶高镍三元正极材料的制备及改性研究进展[J].*矿冶工程*,2024,44(4):1-7.