

单晶高镍三元正极材料研究进展

何晶晶^{1,2}, 李 勇¹, 段建国¹, 董 鹏¹, 张英杰¹

(1. 锂离子电池及材料制备技术国家地方联合工程研究中心, 昆明理工大学 冶金与能源工程学院, 云南 昆明 650093;

2. 昆明理工大学 城市学院, 云南 昆明 650051)

[摘 要] 高镍系三元正极材料($\text{Ni} \geq 60\%$)因高能量密度、低毒性、低污染性和低廉的价格成为当前锂离子电池体系中最具发展潜力的电池材料之一。目前, 商用的高镍系三元正极材料多为团聚型的多晶材料, 团聚型的多晶材料在充放电过程中由于体积膨胀会出现微裂纹, 导致电极材料与电解液反应加剧, 进而引起结构坍塌, 研究表明, 微裂纹的产生是高镍三元正极材料($\text{Ni} \geq 60\%$)在使用过程中容量衰退的主要原因。而单晶高镍三元正极材料由于无内部晶界可彻底解决微裂纹产生的问题, 备受国内外广大专家、学者的关注。此外, 其较高的压实密度、良好的热稳定性、长循环寿命也使其具有进一步替代多晶材料的潜力。本文结合单晶高镍正极材料行业现状, 对其采用不同的制备方法进行归纳, 为企业的前沿布局提供了借鉴和参考。

[关键词] 锂离子电池; 单晶; 高镍三元正极材料

[中图分类号] TM912; TQ131.11

[文献标志码] B

[文章编号] 1003-8884(2023)01-0124-08

DOI: 10.19611/j.cnki.cn11-2919/tg.2023.01.016

0 引言

现如今, 面对环境的日益恶化和不可再生能源的进一步消耗, 人们亟需继续寻找可以满足社会工业发展的清洁可再生能源^[1-6]。目前, 以太阳能、风能和潮汐能为主的可再生清洁能源由于能源供应以及能源输出不稳定等诸多因素极大的限制了其进一步的工业化^[7-10]。而电能储存体系经过多年的发展逐渐成为目前可再生清洁能源的主要储存装置^[11-17]。目前主要的电能储存体系为超级电容器体系和电池体系, 但是超级电容器由于仅适用于直流电流体系极大的限制了其进一步应用, 而以锂离子电池体系为主的电池体系则由于无污染、转化效率高、使用寿命长、低放电效率、高能量密度等优势, 逐步成为目前工业化和国内外研究学者的关注重点^[18-22]。此外, 伴随着新能源汽车的发展, 以锂离子电池为主的动力型锂电池的市场份额占比增大,

此外, 伴随着国家宏观政策的引导, 自 2009 年以来, 国务院及相关政府部门相继出台《汽车产业调整和振兴规划》《中国制造 2025》《新能源汽车产业发展规划(2021—2035 年)》等一系列政策, 将“发展新能源汽车”作为国家战略。因此, 电池体系将在未来几年成为国内学者未来几年的研究重点^[23]。

为应对当今世界所面临的能源危机, 新能源汽车逐渐被人们所关注, 高镍三元正极材料则由于更高的能量密度, 使其成为长续航动力电池最主要的正极材料^[24-28]。高镍三元正极材料在长循环的过程中, 传统球形颗粒会逐渐产生二次微裂纹, 导致结构坍塌, 进而造成电化学性能恶化的结果。而单晶型的高镍三元材料则因为彻底消除内部晶界, 而彻底的解决了微裂纹造成的结构坍塌^[29-31]。同时, 为了进一步提高新能源电动汽车的续航里程, 提高其体积能量密度成为一个关键因素, 提高体积能量密度可从两个方向出发, 首先, 可通过提高充放电电压, 通常条件下, 高电压下材料由于锂离子的深度脱嵌, 会表现出更大的比容量, 进而在宏观上体现出更大的体积能量密度, 目前, 已有研究表明, 单晶材料由于更稳定的结构将更适合在高电压体系中进一步发展^[32]; 其次, 可通过进一步提高 Ni 含量来提高其比容量, 即从“高镍”向“超高镍”发展; 最后正极材料的压实密度和振实密度成为影响体积能量密度的

[收稿日期] 2022-10-26

[第一作者] 何晶晶(1990—), 女, 云南宣威人, 博士研究生, 主要研究方向锂离子电池正极材料。

[基金项目] 国家自然科学基金(52162030)

[引用格式] 何晶晶, 李勇, 段建国, 等. 单晶高镍三元正极材料研究进展[J]. 有色设备, 2023, 37(1): 124-131.

关键,单晶型三元材料则由于无晶界、晶粒长大充分、结晶性好的原因,不仅表现出更好的结构稳定性和热稳定性,同时也表现出更好的压实密度。因此,单晶型高镍三元材料在未来高镍三元正极材料的发展中将会是一个主流的趋势。

单晶高镍三元正极材料与多晶材料具有相同的晶体结构,但是,由于单晶材料可以表

现出更高的压实密度和能量密度,所以从测试性能中可以发现单晶正极材料组装的电池充放电容量更高,此外由于更低的比表面积和更好的机械稳定性,可以表现出更好的循环稳定性和热稳定性。而这也是单晶型材料最显著的优势,目前镍含量小于60%的单晶材料已经在许多企业实现商业化,市场上 NCM523 逐渐成为单晶材料的主流产品,但是高性能的单晶高镍系材料仍然在制备上遇到一系列的挑战,本文总结了目前单晶高镍三元正极材料的几种常见制备方法,同时对其相关研究团队的研究热点进行了归纳总结。

1 单晶高镍三元正极材料制备

1.1 共沉淀-固相烧结法

共沉淀-固相烧结法合成层状三元材料 $\text{LiNi}_x\text{Co}_y\text{Mn}_z\text{O}_2$ (NCM, 其中 $x + y + z = 1$) 的过程包括热分解反应和化合反应。其过程为将一定化学计量比的锂盐与三元材料前驱体均匀混合,在氧气气氛下进

行高温煅烧,使得混合元素均匀扩散并结晶。固相烧结法的制备工艺简单,适合大规模生产,但对原料混合的均匀度有较高的要求。

Li^[33] 等人在 Dahn^[34] 等人合成 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{0.3}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$ 的基础上,利用共沉淀法合成前驱体,以碳酸锂为锂源,在 940 °C 高温的煅烧条件下合成了单晶 $\text{LiNi}_{0.6}\text{Mn}_{0.2}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$, 这为合成高镍三元单晶正极材料提供了良好的实验探索。但该方法生成的产物存在板结现象,在将 $\text{LiNi}_{0.6}\text{Mn}_{0.2}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$ 型单晶破碎处理后仍然有许多团聚体,不是纯粹的单颗粒单晶,且克容量低于对应的多晶型三元材料。随后, Li 等人^[35] 用“两步锂化法”创造性地制备了单晶 $\text{LiNi}_{0.88}\text{Co}_{0.09}\text{Al}_{0.03}\text{O}_2$, 同时在不影响颗粒生长的前提下抑制了 Li_5AlO_4 的产生,并且消除了颗粒的板结现象。该方案同时证明,电解液添加剂对于单晶颗粒保持结构完整性起着至关重要的作用。

Fan 等人^[36] 将过量 $\text{LiOH}\cdot\text{H}_2\text{O}$ 与 NCM 前驱体 $\text{Ni}_{0.83}\text{Co}_{0.11}\text{Mn}_{0.06}(\text{OH})_2$ 混合,随后在氧气气氛下煅烧合成了微米级单晶 $\text{LiNi}_{0.83}\text{Co}_{0.11}\text{Mn}_{0.06}\text{O}_2$ (SC-NCM) (如图 1 所示)。通过与传统多晶球形 $\text{LiNi}_{0.83}\text{Co}_{0.11}\text{Mn}_{0.06}\text{O}_2$ 粒子对比分析,探索并总结了引起传统 $\text{LiNi}_{0.83}\text{Co}_{0.11}\text{Mn}_{0.06}\text{O}_2$ 循环退化的原因。研究表明 SC-NCM 在 45 °C 高温下的循环稳定性得到了显著提高。经过 600 次循环,在 1C 下能量密度可达到 $225 \text{ Wh}\cdot\text{kg}^{-1}$, 与初始容量相比,容量保持率为

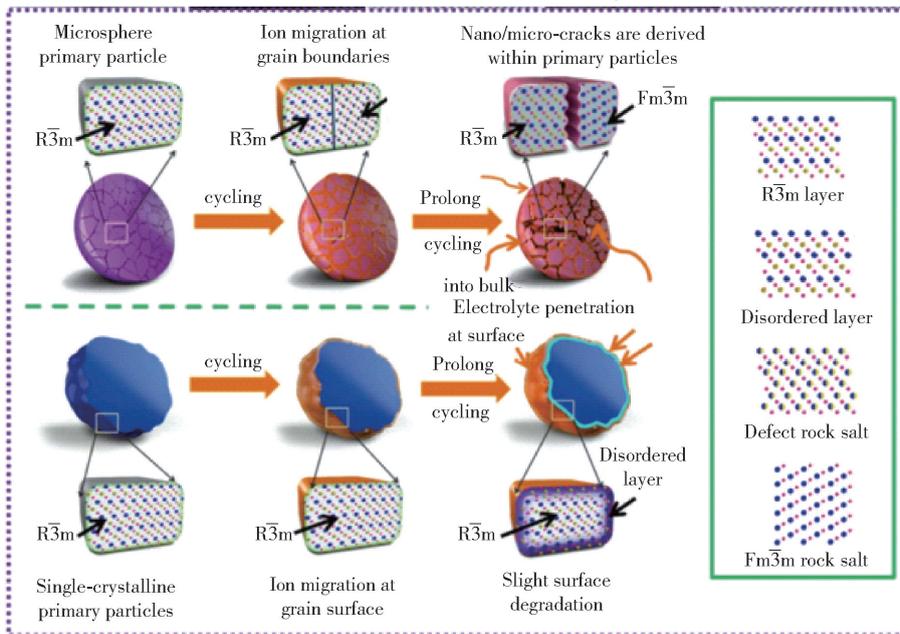


图 1 长周期循环过程中 SC 阴极的容量衰减和结构演化示意图^[36]

84.8%。此方法通过减少单晶材料合成过程中的烧结次数和烧结时间,从而降低了生产成本。研究更加肯定了高镍单晶 NCM 为防止晶内裂纹的形成、减轻电极/电解质间副反应、提高锂离子电池的能量密度和循环寿命开辟了新的途径。

Duan 等人^[37]利用比表面积较大的球形过渡金属氢氧化物和过量的 LiOH 通过两步法合成了粒径约为 4 μm 的 $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$ 晶体(如图 2 所示)。在利用过量锂源煅烧后,制备的 $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.15}$

$\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$ 的振实密度提高到了 3.8 g/cm^3 。电极材料改性后,在 1 C 下的初始放电容量可以达到 $174.5\text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$,在经过 100 次循环以后,容量保持率仍可以达到 91.7%。与商业化的 $\text{LiNi}_x\text{Co}_y\text{Al}_z\text{O}_2$ (NCA,其中 $x+y+z=1$) 微球相比,实验得到的微米单晶 $\text{LiNi}_x\text{Co}_y\text{Al}_z\text{O}_2$ 材料颗粒分布均匀,结构刚性增强,材料比表面积减小,且拥有更高的振实密度,这些优点使得合成的 $\text{LiNi}_x\text{Co}_y\text{Al}_z\text{O}_2$ 微米单晶材料组装的电池具有优越的储能性能与稳定的循环性能。

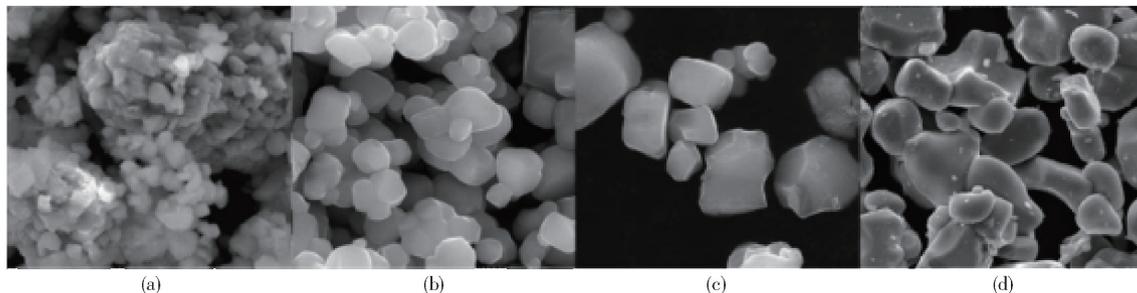


图 2 不同含量锂源煅烧得到的 $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$ ^[37]

1.2 熔盐辅助法

熔盐辅助法又称助熔法,其原理是将熔点较低的助熔剂与前驱体和锂盐均匀混合,使得混合物在一个较低的煅烧温度下成为熔融态,这有利于晶粒在较低的温度下形核并生长,最终打破前驱体团聚的限制,分散形成具有单晶形貌的正极材料。

Lianshan Ni^[38]等采用熔盐法成功制备了粒径均匀的一体化单晶 $\text{LiNi}_{0.83}\text{Co}_{0.11}\text{Mn}_{0.06}\text{O}_2$ 、 $\text{LiNi}_{0.88}\text{Co}_{0.06}\text{Mn}_{0.06}\text{O}_2$ 和 $\text{LiNi}_{0.95}\text{Co}_{0.03}\text{Mn}_{0.02}\text{O}_2$,并详细研究了超高 Ni 含量下的容量衰减机理(如图 3 所示)。对于 SC83,由于消除了晶界而产生的颗粒微裂纹和抑制了晶格收缩,在 1C 循环 100 次后,SC83 获得了优异的循环稳定性,初始容量为 92.8%。随着镍含

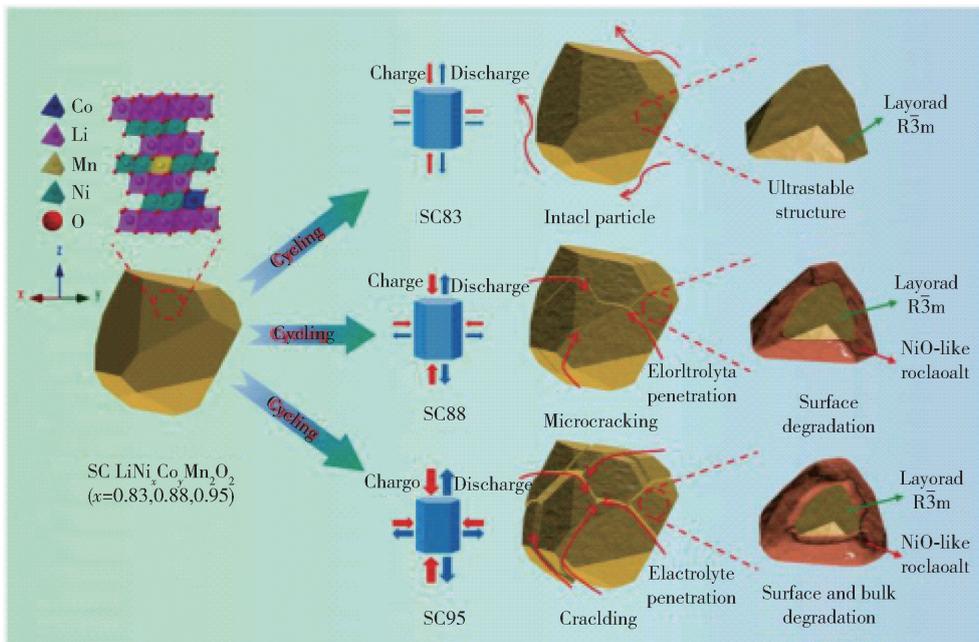


图 3 长周期循环过程中 SC 正极的容量衰减和结构演化示意图^[38]

量逐渐增加,放电容量和能量密度得到有效提高,但随着循环时间的延长,循环稳定性严重恶化,这是由于 Li/Ni 混合加刷和 H2 到 H3 相变导致微裂纹的形成。从而为电解质渗透和随后的界面降解提供了快速通道。Qian 等人^[22]随后以断裂力学分析为基础,利用 LiOH 和 Li_2SO_4 作为锂源,在与前驱体均匀混合后,在空气气氛下高温烧结制备了 622 型单晶 NCM 正极材料。单晶 $\text{LiNi}_{0.6}\text{Mn}_{0.2}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$ 正极具有较高的比容量(2.8~4.3 V, 0.1 C 倍率下容量为 $183 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$)和优异的容量保持率(1C 循环 300 圈后容量保持率达到 94%)。该研究以单晶 $\text{LiNi}_{0.6}\text{Mn}_{0.2}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$ 为主要材料,表明通过消除内部晶界和防止晶间断裂可以使高镍单晶 NCM 的循环性能得到显著改善,并首次证实了单晶 $\text{LiNi}_{0.6}\text{Mn}_{0.2}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$ 正极材料在正常运行下拥有较高的稳定性,但过度充放电也会出现裂纹。

Lee 等人^[39]采用共沉淀法制备 $\text{Ni}_{0.91}\text{Co}_{0.06}\text{Mn}_{0.03}(\text{OH})_2$ 前驱体,在锂源过量的条件下,利用 LiCl 和 NaCl 混合粉体作助熔剂在高温煅烧后,再用去离子水清洗残留助熔剂,得到了单晶 $\text{LiNi}_{0.91}\text{Co}_{0.06}\text{Mn}_{0.03}\text{O}_2$ (SC-NCM91)。经测试表明 SC-NCM91 的放电容量略低于多晶 NCM91,在 0.1C 下首次放电比容量达到 $203.8 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ 。研究表明 SC-NCM91 抑制了微裂纹的产生且拥有较低的电荷转移电阻,故具有良好的循环性能。这项研究首次将单晶高镍材料的镍含量提到了一定高度,对单晶超高镍材料的制备起到了引领作用。

1.3 水热法

水热合成法是一种湿化学法,三元材料的合成是将 Ni、Co、Mn 等金属离子混合溶液置于反应釜中,在高温高压下,利用溶剂在超临界状态下的性质进行化学合成三元材料的前驱体。通过水热法制备的前驱体具有较高的结晶度,且由于水热法省略了煅烧和研磨工序,在节省成本的同时提高样品的纯度并降低晶体缺陷密度。

Wu 等^[40]发明了一种制备单晶三元正极材料的实验方法,利用二价 Ni、Co、Mn 的离子溶液与表面活性剂、沉淀剂混合后在反应釜中形成前驱体,再将前驱体与锂盐混合均匀煅烧得到单晶三元正极材料。其团队将制备得到的单晶 $\text{LiNi}_{0.6}\text{Mn}_{0.2}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$ 材料组装全电池,在 10 C 下放电比容量可以达到 $153.6 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$,在循环 100 圈以后,容量保持率仍

可以达到 80.5%,图 4(a)为材料的 SEM 图,颗粒分散性好,粒径分布较为集中。制备得到的三元正极材料具有标准的层状结构,一次颗粒的粒度为亚微米量级。该方法具有普适性,制备工艺简单,过程易于控制等特点,易于工业化推广。

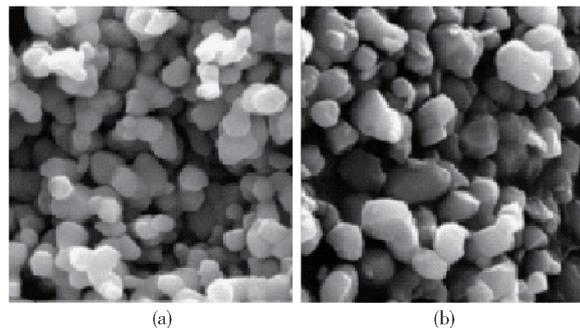


图 4 (a~b) 单晶三元正极材料 $\text{LiNi}_{0.6}\text{Mn}_{0.2}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$ 的 SEM 图^[41]

Wang 等人^[41]同样通过水热法制得了单晶三元正极材料 $\text{LiNi}_{0.6}\text{Mn}_{0.2}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$,图 4(b)为单晶样品的 SEM 图。研究表明,水热法制备得到的单晶颗粒尺寸分布集中、结晶度较高,并有着优异的电化学性能。将得到的正极材料 $\text{LiNi}_{0.6}\text{Mn}_{0.2}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$ 组装全电池,首次放电比容量高达 $165.2 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$,在 0.2 C 下循环 100 圈后,容量保持率高达 89.93%。

1.4 喷雾干燥法

喷雾干燥法是将待加工的材料提前制备成均匀的浆料,在与热空气接触的瞬间,将水分去除,是材料变成干燥的粉末。此工艺制备的单晶材料分布较为均匀,颗粒细小,在材料的形貌、化学计量组成和粒径分布上极具优势,易实现自动化控制,可连续生产,制备能力强。

Hou 等人^[42]利用喷雾干燥法制备了 $\text{LiNi}_{0.815}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.035}\text{O}_2$,实验流程如图 5 所示。在 0.1 C 下,首次放电容量高达 $200 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$,在 1 C 下循环 150 次后,容量保持率可以达到 90.6%。同时,将 $\text{LiNi}_{0.815}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.035}\text{O}_2$ 正极材料与石墨组装成全电池,在 0.5 C 下,首次放电比容量可以达到 $185 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$,在 100 次循环后容量保持率高达 100%。测试表明,实验合成的粉末层状结构良好,元素分布均匀,结晶度较高。NCA 材料的 SEM 图像显示其具有疏松多孔的形态,这有利于电子转移和 Li^+ 输运。通过循环伏安法(CV)和恒电流间歇滴定(GITT)测试,证明了该材料组装的电池具有优异的电动力学

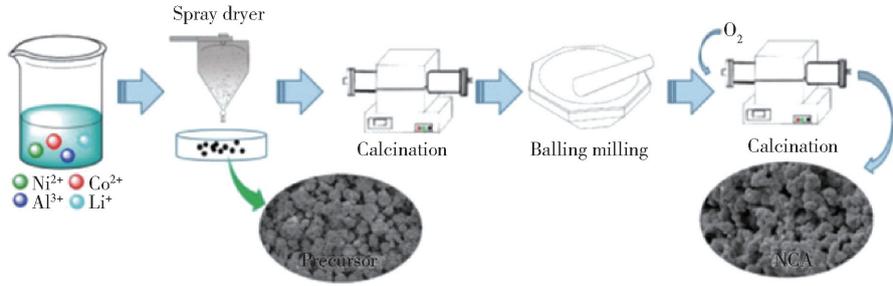


图 5 $\text{LiNi}_{0.815}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.035}\text{O}_2$ 材料的合成流程图^[42]

性能。该实验有效的合成策略大大简化了材料的制备工艺,为高镍三元材料的制备提供了新的实验方案。

王^[43]等人等首先利用喷雾干燥法合成了比表面积为 $22.98 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ 的 $\text{Ni}_{0.9}\text{Co}_{0.055}\text{Mn}_{0.045}(\text{OH})_2$ 前驱体,然后采用了 $\text{LiNO}_3-\text{LiOH}$ 混合熔盐辅助的方法,使大比表面积的前驱体在低温条件下生成晶粒尺寸为 1 微米左右的单晶高镍三元正极材料 $\text{LiNi}_{0.9}\text{Co}_{0.055}\text{Mn}_{0.045}\text{O}_2$,其 SEM 图像如图 6 所示;所制备的材料室温下在 1C 和 10C 的电流密度下,比放电容量分别为 220.6 和 $173.8 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ 的放电比容量,

所制备的正极材料由于较小的晶粒尺寸和 LiNO_3 的强氧化性使的材料表现出较好的锂离子扩散效率,为单晶高镍三元正极材料的制备提供了新的方向。

2 结论与展望

综上所述,多种高镍三元单晶正极材料的制备方法各有千秋。共沉淀-固相烧结法的工艺最为简单,但是对于形貌和粒径的控制略显不足,烧结得到的三元单晶正极材料易出现板结现象,后期需要研磨破碎处理;熔盐辅助法通过加入熔点较低的助熔剂,一定程度上降低了煅烧温度,减缓了材料的板结

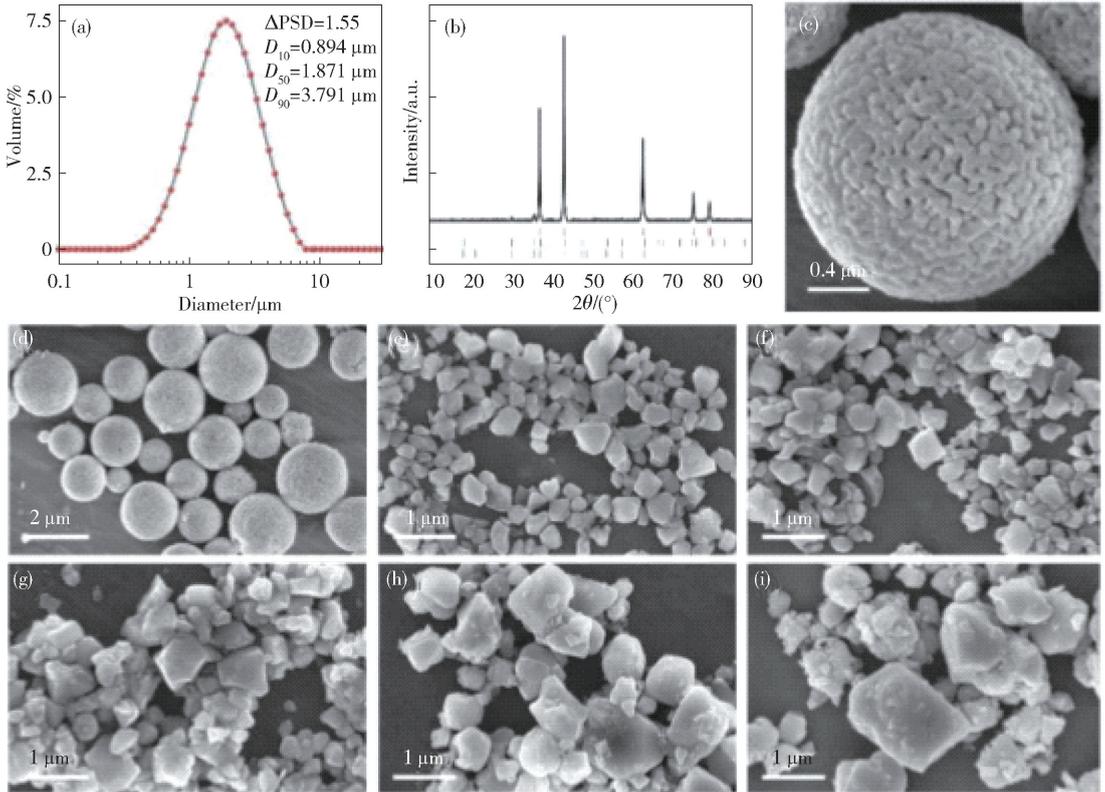


图 6 (a~d) NCM90-P 的表征:(a) XRD 谱图;(b) 粒径分布;(c,d) 扫描电镜图像。(e~i) 制备材料的 SEM 图像:(e) NCM90;(f) NCM90-1LN;(g) NCM90-2LN;(h) NCM90-4LN;(i) NCM90-6LN^[43]

现象,但是部分未去除的助熔剂会增加非活性物质的量,降低克容量;水热法合成工艺简单,工艺不易受外界影响,所得材料不仅结晶度高,且材料的均匀性良好,但也涉及到了废液的处理,对环境又引发的影响;喷雾干燥法可以精确的控制材料的元素化学计量比,所得产物分散性好且粒径较小,材料电化性能优异,但其存在成本高、工艺较为复杂等不利因素。

目前以高镍三元正极材料为主的动力电池领域中,NCM622和NCM811在近年来的市场销售额上也在逐年提高,为追求高能量密度,持续增高的“高镍”路线仍然成为一个发展的趋势。在人们最关心的安全性方面,单晶型材料由于更好的结构稳定性,而展现出较好的优势,另外,良好的结构稳定性也会在“高电压”条件下有良好的发展前景。最后,伴随着市场的需求,进一步的降低成本也逐渐被重视起来,因此“无钴”材料在近几年被广泛关注,相比于传统三元材料,成本最高的钴元素将被其他有价金属所代替,大大降低了三元材料的生产成本。因此,未来高镍三元材料的发展方向必然是“无钴超高镍单晶三元正极材料”。

[参考文献]

[1] 张中彩,王鑫,吕玉辰,等不同前驱体制备工艺对高镍三元正极材料 $\text{LiNi}_{0.83}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.05}\text{O}_2$ 的影响研究[J]. 稀有金属, 2021, 45(4): 10.

[2] 陈明峰,袁徐俊,余圣贤,等. 高镍三元正极材料 $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_2$ 的合成与改性[J]. 青岛科技大学学报:自然科学版, 2020, 41(5):6.

[3] CHANG J. H., YOON J. H., CHO W. I., and JANG H., Electrochemical properties of $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.2-x}\text{Al}_x\text{O}_2$ prepared by a sol-gel method[J]. Journal of Power Sources, 2004, 136(1):132-138.

[4] 张文林,刘雪娇,马青查,等. 高镍锂离子电池三元材料 NCM 电解质的应用[J]. 化工进展,2021,40(04): 2175-2187.

[5] 郭宇,黄玲,肖方明,等. 高镍系 $\text{Li}[(\text{Ni}_{0.88}\text{Co}_{0.12-0.90})(\text{Ni}_{0.80}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05-0.10})\text{O}_2]$ 正极材料的制备研究[J]. 电源技术,2020,44(01):13-16+65.

[6] 赵段,周庚,侯顺丽,等. 锂离子电池高镍三元材料的包覆改性研究进展[J]. 无机盐工业, 2021, 53(8):7.

[7] SONG M. Y., LEE D. S., and PARK H. R., Electrochemical properties of $\text{LiNi}_{1-y}\text{Ti}_y\text{O}_2$ and $\text{LiNi}_{0.975}\text{M}_{0.025}\text{O}_2$ (M = Zn, Al, and Ti) synthesized by the solid-state reaction method [J]. Materials Research Bulletin, 2012,47(4): 1021-

1027.

[8] SONG M. Y., MUMM D. R., PARK C. K., and PARK H. R., Cycling performance of $\text{LiNi}_{1-y}\text{M}_y\text{O}_2$ (M = Ni, Ga, Al and/or Ti) synthesized by wet milling and solid-state method [J]. Metals & Materials International, 2012,18(3): 465-472.

[9] NISHID Y., NAKANE K., and SATOH T., Synthesis and properties of gallium-doped LiNiO_2 as the cathode material for lithium secondary batteries [J]. Journal of Power Sources, 1997,68(2): 561-564.

[10] MOHAN P., KUMAR K. A., KALAIIGNAN G. P., and MURALIDHARAN V. S., Improved electrochemical properties of chromium substituted in $\text{LiCr}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_2$ cathode materials for rechargeable lithium-ion batteries[J]. Journal of Solid State Electrochemistry, 2012,16(12): 3695-3702.

[11] CROGUENNEC L., SUARD E., WILLMANN P., and DELMAS C., Structural and Electrochemical Characterization of the $\text{LiNi}_{1-y}\text{Ti}_y\text{O}_2$ Electrode Materials Obtained by Direct Solid-State Reactions [J]. Chemistry of Materials, 2002,14(5): 2149-2157.

[12] 韩彬. 锂电池三元正极材料的最新研究进展[J]. 电源技术, 2020, 44(2):6.

[13] 高琦,张秋俊,李超. 锂离子电池三元正极材料掺杂工艺研究进展[J]. 广东化工, 2020, 47(2):3.

[14] 程续. 层状结构高镍三元正极材料的改性及电化学性能的研究[D]. 北京:北京科技大学,2022.

[15] 王立帆. 引入氧空位提升高镍三元正极材料稳定性的结构设计及机理研究[D]. 北京:北京科技大学,2021.

[16] 查国君. 锂离子电池高镍正极材料的结构调控及性能研究[D]. 南昌:江西师范大学,2021.

[17] 陈丹馨. 类单晶形貌的锂离子电池三元正极材料 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.3}\text{O}_2$ 的制备与改性[D]. 南宁:广西大学,2018.

[18] OHZUKU T., YANAGAWA T., KOUJUCHI M., and UEDA A., Innovative insertion material of $\text{LiAl}_{1/4}\text{Ni}_{3/4}\text{O}_2$ (Rm) for lithium-ion (shuttlecock) batteries[J]. Journal of Power Sources, 1997,68(1): 131-134.

[19] GUILMARD M., ROUGIER A., GRÜNE M., CROGUENNEC L., and DELMAS C., Effects of aluminum on the structural and electrochemical properties of LiNiO_2 [J]. Journal of Power Sources, 2003. 115(2): 305-314.

[20] ZHECHEVA E. and STOYANOVA R., Stabilization of the layered crystal structure of LiNiO_2 by Co-substitution[J]. Solid State Ionics, 1993. 66(1-2): 143-149.

[21] DELMAS C., SAADOUNE I., and ROUGIER A., The cyc-

- ling properties of the $\text{Li}_x\text{Ni}_{1-y}\text{Co}_y\text{O}_2$ electrode[J]. *Journal of Power Sources*, 1993, 44(1-3): 595-602.
- [22] ROUGIER A, SAADOUNE I, GRAVEREAU P, WILLMANN P, and DELMASA C, Effect of cobalt substitution on cationic distribution in $\text{LiNi}_{1-y}\text{Co}_y\text{O}_2$ electrode materials[J]. *Solid State Ionics Diffusion & Reactions*, 1996, 90(1-4): 83-90.
- [23] 黄雪松. 锂离子电池 $\text{LiNi}_{0.815}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.035}\text{O}_2$ 正极材料水洗金属离子溶失机理与表面改性研究[D]. 昆明: 昆明理工大学, 2020.
- [24] 张举峰. 锂离子电池 $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.09}\text{Al}_{0.01}\text{O}_2$ 正极材料的合成及其表面包覆改性研究[D]. 昆明: 昆明理工大学, 2020.
- [25] SHI H. C., ZHANG Y. B., DONG P., HUANG XUE. S., HE J. J., DUAN J. G., WANG D., ZHANG Y. J. A facile strategy for recovering spent LiFePO_4 and LiMn_2O_4 cathode materials to produce high performance $\text{LiMnxFel-xPO}_4/\text{C}$ cathode materials [J]. *Ceramics International*, 2020, 46:11698-11704.
- [26] YIN S, DENG W, CHEN J, GAO X, ZOU G, HOU H, JI X. Fundamental and solutions of microcrack in Ni-rich layered oxide cathode materials of lithium-ion batteries [J]. *Nano Energy*, 2021, 83: 105854.
- [27] LI L, CHEN J, HUANG H, TAN L, SONG L, WU H-H, WANG C, ZHAO Z, YI H, DUAN J, DONG T. Role of residual li and oxygen vacancies in ni-rich cathode materials[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2021, 13:42554-42563.
- [28] NAM GW, PARK N-Y, PARK K-J, YANG J, LIU J, YOON CS, SUN Y-K. Capacity fading of Ni-rich NCA cathodes; Effect of microcracking extent[J]. *ACS Energy Letters*, 2019, 4:2995-3001.
- [29] LEE S-H, SIM S-J, JIN B-S, KIM H-S. 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, 270:127645.
- [30] CHEN C, LIANG Q, CHEN Z, ZHU W, WANG Z, LI Y, WU X, XIONG X, Phenoxy Radical-Induced Formation of Dual-Layered Protection Film for High-Rate and Dendrite-Free Lithium-Metal Anodes [J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2021, 60:26718-26724.
- [31] LIU W, OH P, LIU X, LEE MJ, CHO W, CHAE S, KIM Y, CHO J. Nickel-rich layered lithium transition-metal oxide for high-energy lithium-ion batteries[J]. *Angew Chem, Int Ed*. 2015, 54:4440-4457.
- [32] HUANG B, WANG M, ZHANG X, ZHAO Z, CHEN L, GU Y. Synergistic coupling effect of single crystal morphology and precursor treatment of ni-rich cathode materials[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2020, 830: 154619.
- [33] LIU G, LI M, WU N, et al. Single-crystalline particles: an effective way to ameliorate the intragranular cracking, thermal stability, and capacity fading of the $\text{LiNi}_{0.6}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.2}\text{O}_2$ electrodes [J]. *Journal of The Electrochemical Society*, 2018, 165(13): 3040-3047.
- [34] LI J, CAMERON A R, LI H, et al. Comparison of single crystal and polycrystalline $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{0.3}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$ positive electrode materials for high voltage li-ion cells[J]. *Journal of the Electrochemical Society*, 2017, 164(7): 1534-1544.
- [35] LI H, LI J, ZAKER N, et al. Synthesis of single crystal $\text{LiNi}_{0.88}\text{Co}_{0.09}\text{Al}_{0.03}\text{O}_2$ with a two-step lithiation method [J]. *Journal of the Electrochemical Society*, 2019, 166(10):1956-1963.
- [36] FAN X, HU G, ZHANG B, et al. Crack-free single-crystalline Ni-rich layered NCM cathode enable superior cycling performance of lithium-ion batteries[J]. *Nano Energy*, 2020, 70:104450.
- [37] DUAN J, WU C, CAO Y, et al. Enhanced compacting density and cycling performance of Ni-riched electrode via building mono dispersed micron scaled morphology [J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2017, 695: 91-99.
- [38] NI L, GUO R, DENG W, WANG B, CHEN J, MEI Y, GAO J, GAO X, YIN S, LIU H, et al. Single-Crystalline Ni-Rich layered cathodes with Super-Stable cycling [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2022, 431:133731.
- [39] LEE S H, SIM S J, JIN B S, 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*, 2020:127615.
- [40] 吴伯荣, 穆道斌, 王垒, 等. 一种单晶镍钴锰酸锂三元正极材料的制备方法: 201510250241.6. 2015.08.26.
- [41] 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.
- [42] HOU A, LIU Y, MA L, et al. High-rate $\text{LiNi}_{0.815}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.035}\text{O}_2$ cathode material prepared by spray drying method for Li-ion batteries [J]. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 2020, 31(2): 1-9.
- [43] WANG J, LU X, ZHANG Y, ZHOU J, WANG J, XU S. 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.

Research Progress of Single Crystal Ni-rich Ternary Cathode Materials

HE Jing-jing, LI Yong, DUAN Jian-guo, DONG Peng, ZHANG Ying-jie

Abstract: Ni-rich ternary cathode material ($\text{Ni} \geq 60\%$) has become one of the most promising battery materials due to its high energy density, low toxicity, low pollution and low price. At present, most of the commercial Ni-rich ternary cathode materials are agglomerated polycrystalline materials. Polycrystalline materials will produce microcracks due to the volume expansion, which result in more side effects between cathode materials and electrolyte, then, cause structural collapse. The research shows that microcracks are the main reason for the capacity decline of Ni-rich ternary cathode materials ($\text{Ni} \geq 60\%$). Single-crystal cathode materials can solve the problem due to the absence of internal grain boundaries. In addition, because of the high compaction density and good thermal stability, the single crystal Ni-rich ternary cathode material has attracted the attention of experts and scholars at home and abroad. In this paper, based on the current situation of single-crystal Ni-rich cathode materials industry, the different preparation methods are summarized, which provides reference for the cutting-edge layout of enterprises.

Key words: Lithium ion battery; Single crystal; Ni-rich ternary cathode material



(上接第 123 页)

Advances in Lithium-sulfur Battery Research

YANG Chun-man, WANG Yong-qi, ZHANG Yi-yong*, LI Xue, ZHANG Ying-jie

Abstract: With its ultra-high energy density ($2\ 600\ \text{Wh} \cdot \text{kg}^{-1}$), lithium-sulfur batteries (LSBs) are considered one of the potential candidates for next-generation energy storage systems. However, the practical application of LSBs is currently limited by issues such as the lithium polysulphide (LiPSs) shuttle effect, continuous electrolyte decomposition, and lithium dendrite growth. These challenges are mainly related to the cathode structural framework, the reactivity of the lithium anode, and the redox reactions that occur at the electrode-electrolyte interface. Well-designed positive structure, development of new electrolytes, and anode protection have been successively investigated to improve the electrochemical performance of LSBs. In this paper, relevant research to overcome the challenges of LSBs, such as the design and preparation of cathode sulfur carriers, the development of new electrolytes, the modification of separators/intercalation of functional layers, the protection of lithium anodes and the latest research progress in the industrialization of LSBs, will be systematically discussed. Finally, a summary and perspectives are provided for the practical application of LSBs.

Key words: Lithium-sulfur battery; Sulfur cathode; Lithium anode; Separator; Electrolyte; Industrial applications

