

通过晶格内键合相实现超高镍单晶正极结构稳定性增强

张启蒙, 杨成浩*

华南理工大学环境与能源学院, 广州 510006

* 联系人, E-mail: esyangc@scut.edu.cn

Structural stabilization of ultrahigh-Ni single-crystalline cathodes enabled by intralattice bonded phase

Qimeng Zhang & Chenghao Yang*

School of Environment and Energy, South China University of Technology, Guangzhou 510006, China

* Corresponding author, E-mail: esyangc@scut.edu.cn

doi: [10.1360/CSB-2025-5633](https://doi.org/10.1360/CSB-2025-5633)

高镍层状氧化物, 如 $\text{Li}(\text{Ni}_x\text{Co}_y\text{Mn}_{1-x-y})\text{O}$ (NCM, $x \geq 0.8$), 凭借其高能量密度, 在成本与循环寿命之间实现了良好平衡, 已成为推动锂离子电池(LIBs)发展的核心正极材料, 并在电动汽车领域得到广泛应用. 随着新能源产业的蓬勃发展和下一代LIB对更高能量密度的迫切需求, 不断提升镍含量和拓宽工作电压窗口, 已成为提升能量密度的主要途径. 然而, 这一趋势也显著加剧了材料在结构稳定性和循环寿命方面的挑战.

在商业化锂离子电池体系中, 传统多晶NCM(PNCM)因由纳米级一次颗粒组装成多孔二次颗粒, 具有较高比表面积和多重扩散通道, 从而表现出优异的 Li^+ 扩散动力学, 已被广泛应用于动力电池. 然而, NCM材料在循环过程中常伴随着不可逆的应变. 这些现象源于 Li^+ 分布不均与不可逆H2-H3相变所引发的非均匀反动力学, 被认为是导致电化学不可逆性的根本原因之一^[1]. 在长期循环中, 应变难以完全恢复并逐步累积, 最终通过层间滑移与裂纹等形式释放, 加速晶体结构退化. 裂纹不仅为电解液渗透提供新的反应界面, 促进副反应发生, 还会驱动层状结构向电化学惰性的岩盐相转变, 显著提高界面阻抗并加速容量衰减. 这一问题在高镍NCM中尤为突出, 因为高Ni含量在深度脱锂条件下会进一步放大结构不稳定性, 导致性能快速退化.

相比之下, 单晶NCM(SNCM)通过消除晶界, 能够从根本上避免循环过程中的晶界开裂, 从而表现出更优异的结构稳定性. 然而, SNCM并非“理想解”. 其一次颗粒尺寸较大, 导

致 Li^+ 扩散路径显著延长, 限制了离子动力学过程, 并在充放电过程中引发反应不同步. 尤其是在H2-H3相变阶段, 由于晶格参数突变, SNCM更易出现反应不均和严重晶格畸变, 循环稳定性与容量保持率降低^[2]. 为此, 研究者们尝试通过掺杂、包覆及烧结调控等策略改善其电化学性能, 但始终难以在结构稳定性与动力学性能之间取得兼顾. 尤其是在超高镍体系中($\text{Ni} \geq 0.9$), 这一矛盾更为严峻: 一方面, 高Ni含量使材料在高度脱锂状态下更易发生结构坍塌与相转变; 另一方面, 单晶合成往往需要更高的烧结温度、更长的保温时间及额外的锂源供应, 这不仅增加了制备难度, 也可能破坏相纯度与整体结构稳定性^[3]. 因此, 如何在维持单晶结构优势的同时实现快速 Li^+ 传输与优异电化学稳定性, 已成为超高镍SNCM亟待解决的关键科学问题, 也是推动高能量密度锂离子电池实用化的核心瓶颈之一.

基于此, 为同时缓解PNCM中由一次颗粒堆积导致的晶界裂纹问题, 并改善SNCM中的 Li^+ 扩散动力学, 我们提出了一种融合两者优势的设计思路, 即通过结构优化实现稳固晶格框架与高效离子传输的协同调控(图1(a)). 遵循这一理念, 我们成功合成了超高镍单晶 $\text{LiNi}_{0.92}\text{Co}_{0.03}\text{Mn}_{0.05}\text{O}_2$ (SC92), 并将晶格内键合相(IBP)构筑到SC92内部(IBP-SC92). 该结构中, 相干界面既充当稳固晶格的“化学铆钉”, 有效缓解应力累积与晶格畸变, 又作为加速 Li^+ 迁移的“高速通道”. IBP界面的存在将单晶划分为更小的离子传输单元, 从而缩短 Li^+ 扩散路径并提高整体反应均匀性. 借助这一优化设计, IBP-SC92

引用格式: 张启蒙, 杨成浩. 通过晶格内键合相实现超高镍单晶正极结构稳定性增强. 科学通报, 2026, 71: 7-9

Zhang Q, Yang C. Structural stabilization of ultrahigh-Ni single-crystalline cathodes enabled by intralattice bonded phase (in Chinese). Chin Sci Bull, 2026, 71: 7-9, doi: [10.1360/CSB-2025-5633](https://doi.org/10.1360/CSB-2025-5633)

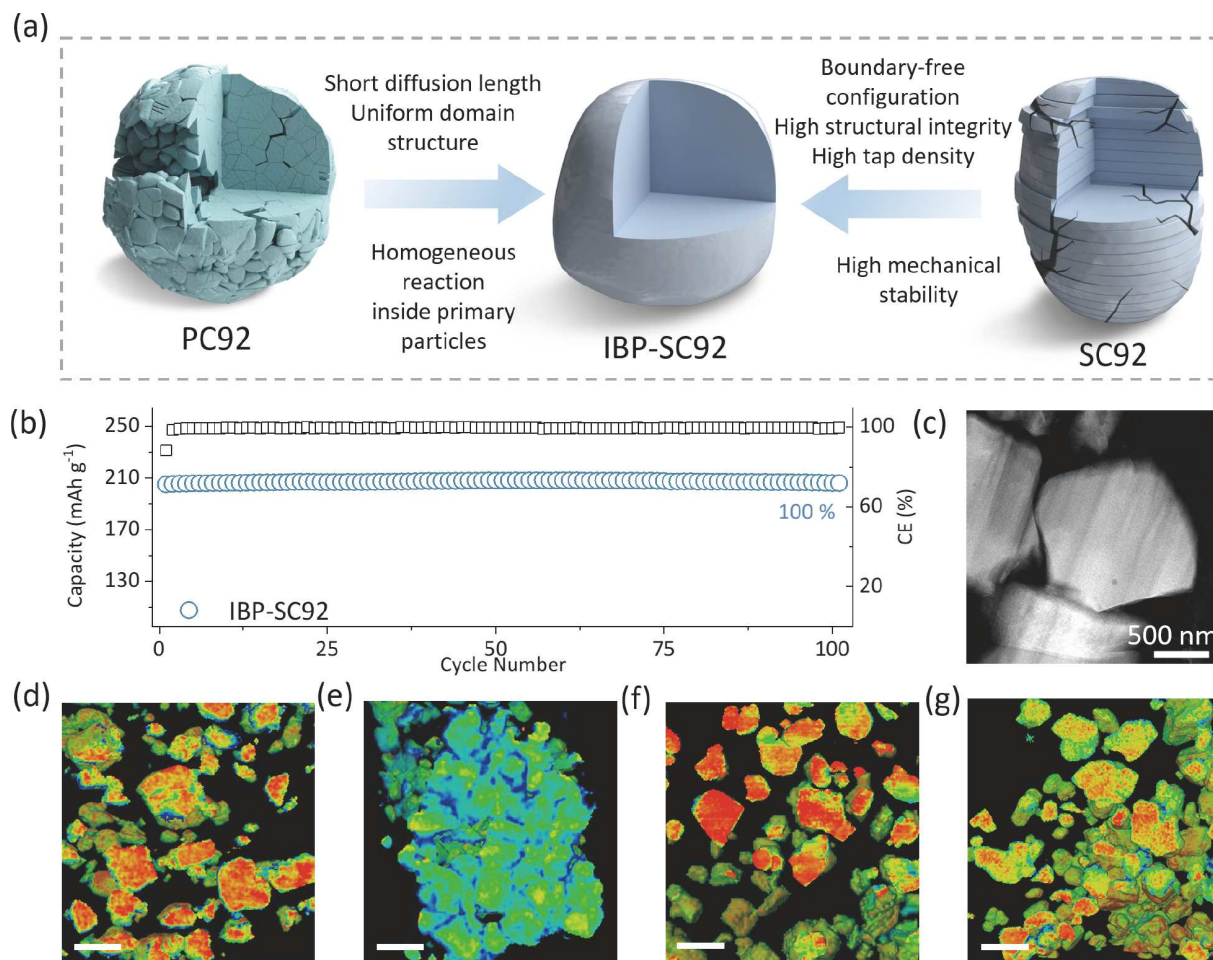


图 1 (网络版彩色)IBP-SC92电化学性能. (a) 晶格内键合相辅助的超高镍层状正极示意图. (b) IBP-SC92的循环稳定性. (c) IBP-SC92在1 C条件下循环100次后截面的透射电子显微镜(TEM)图像. SC92(d, e)与IBP-SC92(f, g)在4.5 V充电状态下的Ni价态分布的三维渲染图, 分别对应首次循环(d, f)与在1 C条件下第101次循环(e, g). 比例尺: 1 μm

Figure 1 (Color online) Evaluation of the electrochemical performance of IBP-SC92. (a) A schematic illustration of the ultrahigh-Ni layered cathodes assisted by the intralattice-bonded phase. (b) Cycling stability of IBP-SC92. (c) TEM images of cross-section images for IBP-SC92 over 100 cycles at 1 C. The 3D renderings cross-section views of the Ni valence state distribution for SC92 (d, e), and IBP-SC92 (f, g) at a charged state of 4.5 V, corresponding to the 1st cycle (d, f) and the 101st cycle at 1 C rate (e, g), respectively. Scale bars, 1 μm

在循环过程中展现出卓越的结构稳定性和优异的电化学性能, 该成果已发表于*Nature Energy*^[4].

在IBP的构建中, 我们引入了B和Nb以实现协同调控. 首先, B-O(809 kJ/mol)和Nb-O(726 kJ/mol)高键能可抑制晶格氧逸出, 增强结构稳定性^[5]; 其次, 离子半径差异决定其占位方式, B优先进入间隙位点以抑制Ni迁移, Nb则取代过渡金属位点并提供额外电子跃迁通道, 从而提高电子导电性; 最后, B/Nb的引入在高温烧结过程中诱导一次颗粒的再结晶, 优化颗粒形貌并缓解内应力^[6]. 在IBP-SC92的合成中, 高温与长时间烧结虽促进晶体生长, 但与B/Nb的晶体生长抑制效应形成竞争, 最终在由六方相氢氧化物向层状菱方相转变的过程中促进了IBP结构的形成.

将IBP-SC92组装成扣式电池, 对其电化学性能进行研究.

在2.7~4.3 V电压区间下以0.5 C循环100次后, IBP-SC92几乎无容量衰减, 展现出前所未有的循环稳定性(图1(b)). 形貌分析表明, 经过100次循环后, IBP-SC92单晶仍保持良好的结构完整性, 未见明显裂纹或颗粒破碎(图1(c)). 进一步通过同步辐射透射X射线显微镜研究了循环过程中镍的价态分布: 在首次充电至4.5 V时(图1(d, f)), IBP-SC92颗粒整体呈现均一的红色, 对应较高的镍氧化态; 相比之下, SC92内部与表面之间存在明显差异. 经过100次循环后(图1(e, g)), IBP-SC92仍保持较大的高价态镍区域, 而SC92则出现大面积黄色和绿色分布, 表明其存在反应不均并伴随电化学惰性的Ni²⁺形成. 这些结果表明, IBP-SC92通过在晶格构建内化学键合相, 不仅增强了结构稳定性, 还显著改善了Li⁺传输均匀性, 从而实现了更高的镍氧化利用率和优异的循环寿命.

本研究提出的IBP结构优化策略, 将“结构铆钉”作用与“离子通道”功能相结合, 在单晶NCM中同时实现稳固晶格与高效 Li^+ 传输, 突破了传统超高镍单晶正极材料在循环稳定性与动

力学性能间的权衡. 因此, IBP-SC92在半电池中实现100圈零衰减, 展现出卓越的循环稳定性. 该工作为高镍正极材料的设计提供了新的思路, 并对其未来应用具有重要指导意义.

推荐阅读文献

- 1 Hong Y S, Huang X, Wei C, et al. Hierarchical defect engineering for LiCoO_2 through low-solubility trace element doping. *Chem*, 2020, 6: 2759–2769
- 2 Wang L, Liu T, Wu T, et al. Strain-retardant coherent perovskite phase stabilized Ni-rich cathode. *Nature*, 2022, 611: 61–67
- 3 Bi Y, Tao J, Wu Y, et al. Reversible planar gliding and microcracking in a single-crystalline Ni-rich cathode. *Science*, 2020, 370: 1313–1317
- 4 Zhang Q, Wang J, Chu Y, et al. Intralattice-bonded phase-engineered ultrahigh-Ni single-crystalline cathodes suppress strain evolution. *Nat Energy*, 2025, 10: 1001–1012
- 5 Dai Z, Sun X, Chen R, et al. Chemical competing diffusion for practical all-solid-state batteries. *J Am Chem Soc*, 2024, 146: 34517–34527
- 6 Park G T, Namkoong B, Kim S B, et al. Introducing high-valence elements into cobalt-free layered cathodes for practical lithium-ion batteries. *Nat Energy*, 2022, 7: 946–954