

单晶 NCM811 正极材料的制备以及 电化学性能的研究

吴允龙¹, 江晓雪¹, 郭旗¹, 李翠芹^{1,2*}

(1. 贵州大学化学与化工学院, 贵州 贵阳 550025;

2. 贵州省磷氟资源高效利用协同创新中心, 贵州 贵阳 550025)

摘要:富镍层状正极材料($\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_2$, NCM811)因具有极高的充放电比容量被广泛关注, 但是其在循环过程中面临着严重的结构退化以及界面不稳定的问题。采用多步煅烧法协同球磨法成功制备了单晶 NCM811 正极材料(SC-NCM), 并对其电化学性能进行了测试。结果表明, 以 SC-NCM 为正极、锂片为负极组装的半电池首圈库伦效率为 85.4%, 在 1 C 循环 200 次后拥有 86.2% 的容量保持率; 以石墨为负极、SC-NCM 为正极组装的全电池在相同的测试条件下达到了 94.1% 的容量保持率。通过对比传统 NCM811(PC-NCM) 与 SC-NCM 在循环期间的差异, 分析得出对高镍三元正极材料长循环稳定性最大的影响因素; 同时提出了多步煅烧法协同球磨法合成 SC-NCM 正极材料的新策略, 以加速 NCM811 商业化。

关键词:单晶 NCM811; 循环稳定性; SC-NCM||石墨全电池; 多步煅烧法

中图分类号: TM912

文献标志码: A

文章编号: 0253-4320(2025)01-0149-07

DOI: 10.16606/j.cnki.issn0253-4320.2025.01.027

Preparation of single crystal NCM811 cathode materials and study on their electrochemical properties

WU Yun-long¹, JIANG Xiao-xue¹, GUO Qi¹, LI Cui-qin^{1,2*}

(1. School of Chemistry and Chemical Engineering, Guizhou University, Guiyang 550025, China;

2. Guizhou Provincial Collaborative Innovation Center for Efficient Utilization of Phosphorus and Fluorine Resources, Guiyang 550025, China)

Abstract: Nickel-rich layered cathode materials, specifically $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_2$ (NCM811), have garnered significant attention due to their high charge/discharge specific capacity. However, these materials are prone to structural degradation and interfacial instability during cycling. To address these issues, single crystal NCM811 (SC-NCM) materials are successfully synthesized through using a multistep calcination method in conjunction with ball milling method, and their electrochemical performance is tested. It is found that the half-cell, which is assembled with SC-NCM as the cathode and lithium wafers as anode, exhibits a first-cycle Coulombic efficiency of 85.4%. Additionally, it maintains a capacity retention rate of 86.2% after 200 cycles at 1 C. The full-cell, which is assembled with graphite as anode and SC-NCM as cathode, achieves a 94.1% of capacity retention rate under the same conditions. The differences between conventional NCM811 (PC-NCM) and SC-NCM during cycling are compared to analyze the most influential factors on the long cycle stability of high nickel ternary cathode materials. In this study, a new strategy for the synthesis of SC-NCM cathode materials by multi-step calcination method combining with ball milling method is proposed to accelerate the commercialization of NCM811.

Key words: single crystal NCM811; cycling stability; SC-NCM||graphite full cell; multi-step calcination method

为尽快达成“双碳”的目标, 新能源出行方式逐渐成为主流^[1]。电车的普及以及更新速度对储能装置提出新的挑战, 因此开发新的储能方式对新能源出行方式有重要的意义^[2-4]。在所有储能材料中锂离子电池因具有高度可逆性以及低污染性而应用广泛^[5]。LiCoO₂、LiFePO₄ 由于能量密度较低已满足不了目前市场的需求^[6-7]。在此背景中具有高能量密度的三元正极材料开始取代 LiCoO₂、LiFePO₄

成为使用较多的正极材料^[8]。较高的镍含量为三元正极材料带来了可观的能量密度, 但是镍含量的提升使得三元正极材料容易出现应力开裂以及界面副反应等问题^[9]。提升高镍三元正极的循环稳定性引起研究人员广泛关注。

传统的 NCM811 是由纳米级颗粒堆叠而成的二次球型堆叠结构, 这就导致其机械强度较低, 原因是由纳米级一次颗粒产生的不同方向的应力所导致,

收稿日期: 2024-03-25; 修回日期: 2024-11-08

基金项目: 含氟电解质及电解液的关键技术开发与示范(黔科合战略找矿[2022]ZD006号); 贵州省教育厅自然科学基金项目(黔教技[2022]001号)

作者简介: 吴允龙(1998-), 男, 硕士生, 研究方向为 NCM811 正极材料, 1913819849@qq.com; 李翠芹(1977-), 女, 博士, 副教授, 研究方向为能源材料, 通讯联系人, cqli@gzu.edu.cn。

应力导致的开裂会导致严重的界面副反应^[10-11]。单晶的改性原理是消除传统 NCM811 堆叠结构,并促进一次颗粒结构生长至微米级别,能够解决由于一次颗粒相变导致材料开裂,避免材料在循环期间由于开裂导致的表面急速退化从而导致容量急速衰减以及安全问题^[12]。单晶化改性主要有 2 种:多步煅烧法^[13]和熔盐法^[14]。熔盐法是实验室制备单晶型 NCM811 常用的方法,利用其他种类的盐降低烧结温度促进纳米级一次颗粒吞噬生长并分散。但是熔盐法制备的单晶型 NCM811 需要水洗除去额外添加的熔盐,洗涤过程中不仅将熔盐除去也会将材料中的锂除去造成锂损失^[15]。多步煅烧法通过提升烧结温度,促进纳米一次颗粒吞噬生长,再利用物理法将未分离的颗粒分开得到单晶型 NCM811。该方法得到的单晶 NCM811 方法简单,不会产生额外废弃物影响环境^[16]。因此该法也是目前最有可能商业化的生产方式,但多步煅烧法生产单晶 NCM811 存在颗粒易粘连的问题,从而影响单晶 NCM811 的循环稳定性。

笔者针对生产单晶 NCM811 过程中颗粒易粘连的问题,提出多步煅烧协同球磨法制备 NCM811 单晶材料的策略。成功地制备了单晶型 NCM811 正极材料,并测试其电化学性能。

1 实验部分

试剂:六水合硫酸镍($\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$)、七水合硫酸钴($\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$)、一水合硫酸锰($\text{MnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$)、氨水($\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$)、一水合氢氧化锂($\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$)、氢氧化钠(NaOH),均为分析纯。

仪器:MiniFlex-Smatlab 型 X 射线衍射分析仪(XRD),日本理学株式会社生产;FEI Talos F200s 型透射电子显微镜(TEM),赛默飞世尔科技公司生产;ICP-OES/MS,美国珀金埃尔默仪器有限公司生产;电化学工作站(CHI 760E),上海辰华仪器有限公司生产;电化学测试系统(CT3002A),武汉市蓝电股份有限公司生产。

2 实验部分

2.1 SC-NCM 的合成

将 $\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.1}(\text{OH})_2$ 与 $\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ 按照 1:1:1 的摩尔比球磨混合均匀,球磨 1 h 得到均匀的混合物。将混合物取出置于管式炉中,在氧气的气氛中升至 500°C ,保温 9 h;后将温度提升至 880°C 烧结 12 h 使得一次颗粒能够充分生长。冷却后得到

SC-NCM 中间体。冷却后的 SC-NCM 中间体存在较多的粘连现象,通过对其球磨处理减少粘连。球磨时间为 60 min,球磨转速 250 r/min。球磨结束后将球磨罐中的材料取出,在 80°C 下真空干燥 12 h。将干燥后的材料取出,按照 $m(\text{NCM811 中间体}):m(\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O})=1:0.05$ 的质量比称取 $\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$,将其与干燥后的正极材料研磨混合均匀,在 800°C 的温度下烧结 12 h,烧结结束后自然冷却、研磨,得到 SC-NCM。

2.2 电化学性能测试

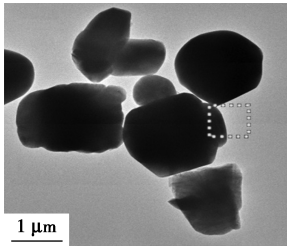
所有电化学测试中的电池均采用 CR2032 型纽扣电池。正极极片的制备中浆料配比为 $m(\text{NCM}):m(\text{Super P}):m(\text{PVDF})=85:8:7$,集流体为单面涂炭铝箔,干燥后切为直径为 12 mm 的圆形极片。全电池与半电池采用的电解液溶剂为碳酸乙酯/碳酸甲乙酯/碳酸二乙酯(EC/EMC/DMC,质量比为 1:1:1),溶质为 1 mol/L LiPF_6 。半电池采用厚度为 0.5 mm 的锂片作为负极,全电池的组装以商业石墨极片作为负极。利用电池测试系统(2.7~4.3 V)评估电化学性能。在电化学工作站上记录循环伏安法(CV)曲线,扫描速率为 0.1 mV/s,电压窗口为 2.7~4.5 V。采用电化学工作站在 0.01~100 kHz 的频率范围内进行电化学阻抗谱(EIS)表征。在所有电池测试中,1 C 的电流密度等于 180 mA/g。

3 结果与分析

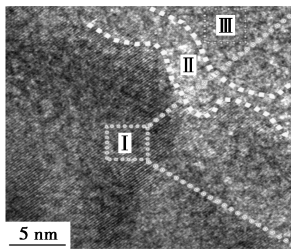
3.1 SC-NCM 形貌分析

SC-NCM 的微观结构以及 HRTEM 结构如图 1 所示。从图 1(a)中可以看出,SC-NCM 的颗粒为不规则的多面体结构。SC-NCM 的 ICP 测试结果如表 1 所示,其元素质量分数占比大致为 $w(\text{Ni}):w(\text{Co}):w(\text{Mn})=8:1:1$,二次煅烧并没有使得 NCM811 的化学组成发生改变。从图 1(b)中可以看出,测试结果出现 3 个区域。从图 1(c)中可以看出,通过 FFT 转换测定区域 I 中的晶格间距,如图 1(e)所示。图中两个不同方向的晶格间距分别为 0.471 nm 和 0.243 nm,分别与 R-3m 层状结构中(003)、(101)面相符合。因此,在 SC-NCM 主体结构中展现的为 NCM811 的层状结构。利用 VASTE 拟合的晶格结构如图 1(i)所示,与测试结果高度吻合。区域 II 与区域 I 晶格结构不同,因区域 ii 进行 FFT 转化确定其成分。通过 FFT 转化测定其晶格间距为 0.235 nm,这与 $\text{NiO}(\text{Fd}-3\text{m})$ 的(111)晶面间距相符合。表明区域 ii 的物质主要为 NiO。表明二次烧结的过程在

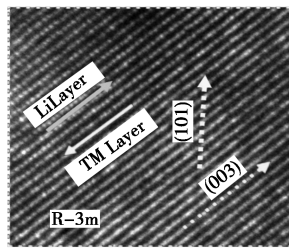
SC-NCM 的颗粒表面生成了部分岩盐相物质,但是二次烧结过程中在 SC-NCM 表面生成的岩盐相在颗粒表面分布不连续,依旧有部分层状结构直接与电解液直接接触。



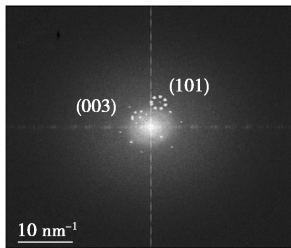
(a) SC-NCM 微观形貌



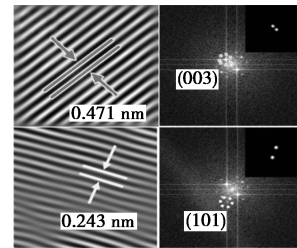
(b) SC-NCM 的晶格放大图



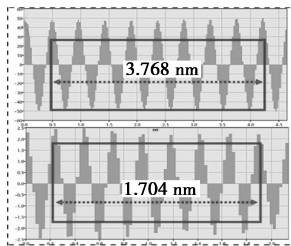
(c) SC-NCM 的晶格放大图



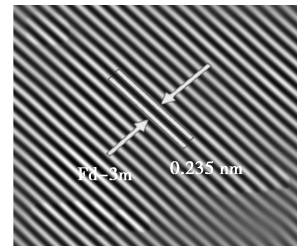
(d) SC-NCM 的电子衍射结果



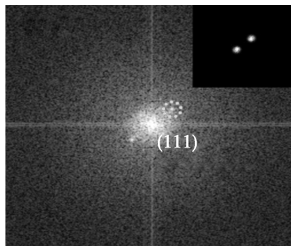
(e) SC-NCM 层状结构主体 FFT 转化结果



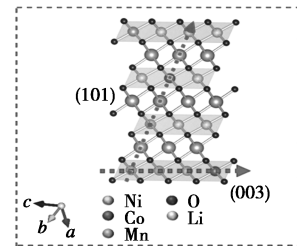
(f) SC-NCM 层状结构主体 FFT 转化结果



(g) SC-NCM 表面 FFT 转化结果



(h) SC-NCM 表面 FFT 转化结果



(i) VESTA 拟合结果

图 1 SC-NCM 颗粒形貌、晶格条纹间距以及拟合空间结构图

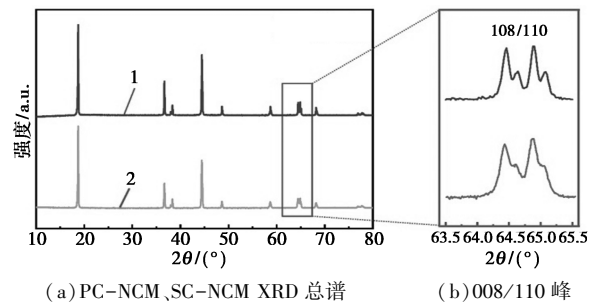
SC-NCM 的 ICP 测试结果如表 1 所示。

表 1 SC-NCM 的 ICP 测试结果

样品 (SC-NCM)	ICP-MS		
	$w(\text{Ni})/\%$	$w(\text{Co})/\%$	$w(\text{Mn})/\%$
元素质量分数	48.05	5.85	5.1
占比	80.80	9.90	9.5

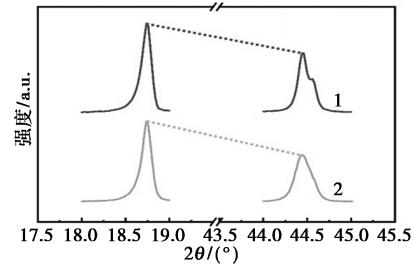
3.2 SC-NCM、PC-NCM 结构分析

SC-NCM、PC-NCM 的 XRD 衍射图谱如图 2 所示。



(a) PC-NCM、SC-NCM XRD 总谱

(b) 008/110 峰



(c) 003/104 峰强度比

1—SC-NCM; 2—PC-NCM

图 2 样品的 XRD 衍射图谱

从图 2 中可以看出, SC-NCM、PC-NCM 均具有 (003)、(101) 和 (104) 晶面以及明显分离的 (006)/(012) 和 (018)/(110) 峰, 这是因为 R-3m 空间群的六方 $\alpha\text{-NaFeO}_2$ 结构 (PDF#09-0063)。样品中没有出现额外的衍射峰, 说明多步煅烧法协同球磨法得到的 SC-NCM 没有杂质。[$I(003)/I(104)$] 可作为评价 Li/Ni 混合程度以及 Li^+ 扩散激活能垒的指标^[17], 如图 2 (c) 所示, 从图 2 (c) 中可以看出, $I(003)/I(104)$ 的强度比分别为 PC-NCM (1.65)、SC-NCM (1.44), 说明经历 2 次煅烧形成的 SC-NCM 的锂镍混排相比 PC-NCM 大。从图 2 (b) 中可以看出, SC-NCM、PC-NCM 的 (108/110) 分裂峰表示材料具有完整的层状结构。SC-NCM 的 (108/110) 峰上出现了 2 个细小的分裂峰, 较高的煅烧温度提升了 SC-NCM 结晶度, 因此在 (108/110) 分裂峰上出现 2 个细小的分裂峰。

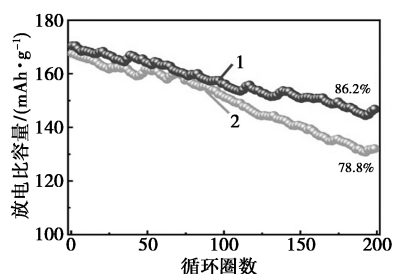
3.3 SC-NCM、PC-NCM 电化学性能分析

在电压范围为 2.7~4.3 V (25°C) 进行循环稳

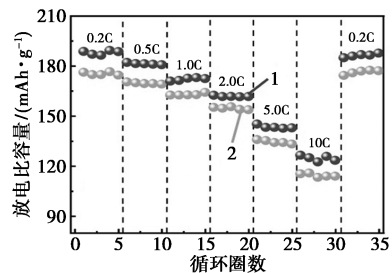
定性及倍率性能测试,结果如图 3 所示。从图 3(a)中可以看出,PC-NCM、SC-NCM 在循环 200 圈后容量保持率分别为 78.8%、86.2%。通过两步烧结进行单晶化改性的 SC-NCM 具有较优异的容量保持率,并且 SC-NCM 在倍率与循环期间的充放电比容量与 PC-NCM 相当,表明 SC-NCM 并没有因为二次烧结导致材料中的活性锂过渡挥发。单晶化消除了 PC-NCM 存在的晶界,因此消除了材料在循环期间由于机械破碎导致的降解,进而大幅度提升 SC-NCM 的循环稳定性。因此,额外添加锂源,再进行二次烧结,能够抵消二次高温烧结过程中导致的锂挥发,使得 SC-NCM 材料在二次烧结时能够保持晶

格完整性。从图 3(c)中可以看出,SC-NCM 以及 PC-NCM 的全电池长循环性能的测试条件与半电池的测试条件相同。其中 SC-NCM 的初始放电比容量为 171.5 mAh/g,在以 1 C 的电流密度充放电 200 圈以后依旧拥有 94.2% 的容量保持率。PC-NCM 的初始放电比容量为 171.2 mAh/g,在相同的条件下充放电 200 圈之后容量保持率为 86.3%。全电池的循环稳定性较好,这是因为石墨负极使得正极材料的充放电中值电压较低,较低的中值电压对正极材料的破坏较小。

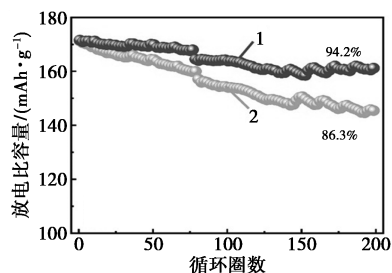
从图 3(b)中可以看出,SC-NCM 在 0.2 C 时的放电比容量达到 182.1 mAh/g,1 C 时达到 171.1 mAh/g,10 C 时为 125 mAh/g,SC-NCM 的倍率性能优于 PC-NCM。从倍率上能够看出正极材料的结构对其电化学性能的影响,PC-NCM 的主要结构为一次颗粒堆叠起来的二次球形颗粒,存在较多的晶界,随着电流密度的提升,一次颗粒的晶界对 Li⁺ 的阻力影响了正极材料在高电流密度下的充放电性能,因此 PC-NCM 的充放电性能随着电流密度的提升有较大的衰减。而 SC-NCM 颗粒内部不存在晶界,颗粒不存在晶界会影响 Li⁺ 迁移路径,从而导致容量损失。因此在倍率测试时,SC-NCM 在高电流密度下充放电性能更好。图 3(d)中全电池的倍率更是证明了这一点,SC-NCM 展现出更加优异的倍率性能。样品的全电池以及半电池首圈充放电情况如图 4 所示。



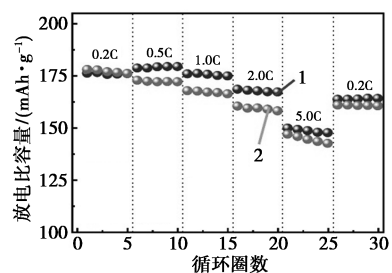
(a) PC-NCM, SC-NCM 长循环性能



(b) PC-NCM, SC-NCM 倍率性能

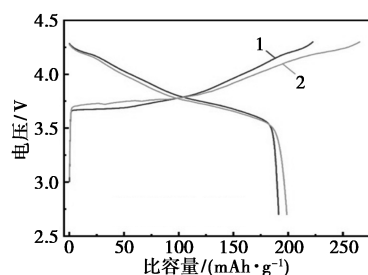


(c) PC-NCM, SC-NCM 全电池长循环性能

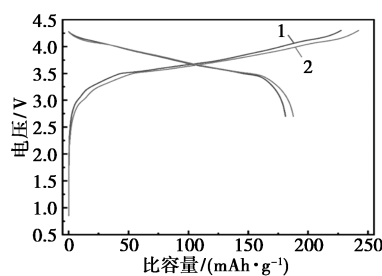


(d) PC-NCM, SC-NCM 全电池倍率性能
1—SC-NCM; 2—PC-NCM

图 3 样品的倍率及长循环性能



(a) 半电池首圈充放电曲线



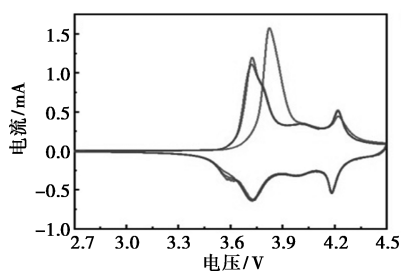
(b) 全电池首圈充放电曲线

1—SC-NCM; 2—PC-NCM

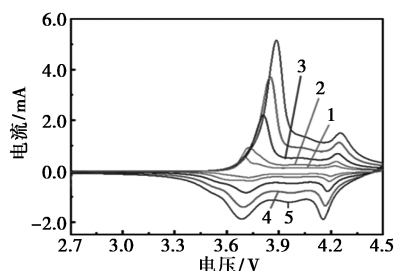
图 4 样品的全电池以及半电池首圈充放电曲线

从图 4(a)中可以看出,SC-NCM 拥有最佳的首圈库伦效率(85.4%),大于 PC-NCM。表明单晶形态的 NCM811 对提升其首圈库伦效率有积极的影响,SC-NCM 正极材料表面的岩盐结构保护了主体层状结构,同时消除了一次颗粒之间应力导致的开裂现象。在首圈充电之后,SC-NCM 避免了过渡金属离子占据可脱嵌锂位,极大地提升了 SC-NCM 电化学可逆性。从图 4(b)中可以看出,全电池的首圈库伦效率中,PC-NCM 为 77.5%、SC-NCM 为 80.1%。SC-NCM 的首圈库伦效率高于 PC-NCM,证实了 SC-NCM 表面的岩盐相保护层提升了其充放电的可逆性^[18]。

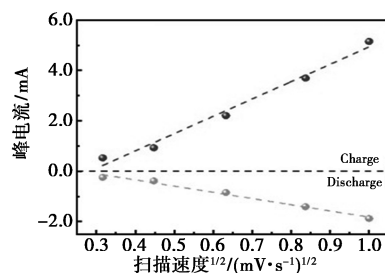
为了研究充电/放电过程中材料的相变以及氧化还原反应,对样品进行 CV 测试,结果如图 5 所示。从图 5(a)、图 5(d)中可以看出。PC-NCM 在第 1 次循环中位于 3.7 V 左右的峰电压差 ΔV 为 0.18 V,SC-NCM 的 ΔV 为 0.11 V。SC-NCM 拥有较低的极化电压差,表明其在循环过程中 H2-H3 相变可逆性最高,拥有突出的循环稳定性^[19]。为比较 SC-NCM 和 PC-NCM 的 Li^+ 迁移速率的大小,利用不同扫描速度下的 CV 进行对比。设置扫描速度为 0.1、0.2、0.4、0.7、1.0 mV/s 对样品进行 CV 扫描,结果如图 5(b)、图 5(e)所示。以扫描速度的平方根为横坐标、最高的充放电峰值电压为纵坐标作图,得到 2 组具有线性关系的散点图。利用回归方程得到该线性关系的斜率大小,该斜率大小与 Li^+ 迁移速率成正比,可通过该斜率大小来对比 PC-NCM、SC-



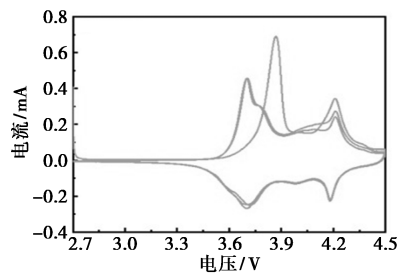
(a) SC-NCM CV 图

1—1.0 mV/s; 2—0.7 mV/s; 3—0.4 mV/s; 4—0.2 mV/s;
5—0.1 mV/s

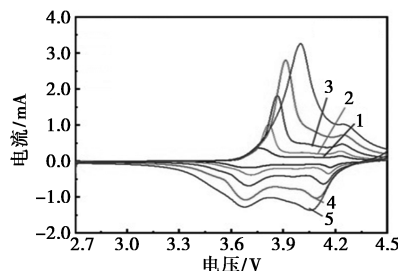
(b) SC-NCM 不同扫速 CV 图



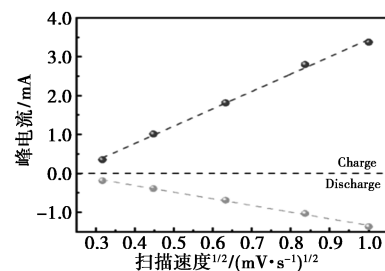
(c) SC-NCM 锂离子迁移速率拟合



(d) PC-NCM CV 图

1—0.1 mV/s; 2—0.2 mV/s; 3—0.4 mV/s; 4—0.7 mV/s;
5—1.0 mV/s

(e) PC-NCM 不同扫速 CV 图



(f) SC-NCM 锂离子迁移速率拟合

图 5 样品的 CV 结果

NCM 的 Li^+ 迁移速率的大小,拟合结果如图 5(c)、图 5(f)所示,SC-NCM 所得到的回归直线的斜率为 6.88,PC-NCM 回归直线的斜率为 4.45。说明 SC-NCM 具有较高的 Li^+ 迁移速率,这也证明了二次烧结在表面形成的岩盐相结构并不会降低 Li^+ 的迁移速率。

为验证单晶化改性对 NCM811 正极材料 Li^+ 传输动力学的影响,在电池循环至 1、50、100、150、200 圈和电压为 4.3 V 的状态下进行 EIS 测试。结果如图 6(a)、图 6(b)、图 6(c)所示,PC-NCM、SC-NCM

的电荷转移电阻(R_{ct})分别如表 2、表 3 所示。从图 6(a)、图 6(b)、图 6(c)中可以看出,SC-NCM 的(R_{ct})变化最小,这是因为 SC-NCM 在循环过程中由于颗粒能够保持较好的完整性,循环过程中正极材料的完整性使得其表面的 SEI 膜不会因为材料开裂导致其破裂重组,使得 SEI 膜在循环过程中较稳定的存在。多晶镍基电极的表面结构非常不稳定,易形成 Li^+ 迁移率较差的岩盐相,导致 Li^+ 扩散速率缓慢,材料的碎裂导致表面岩盐相的厚度急剧增加,

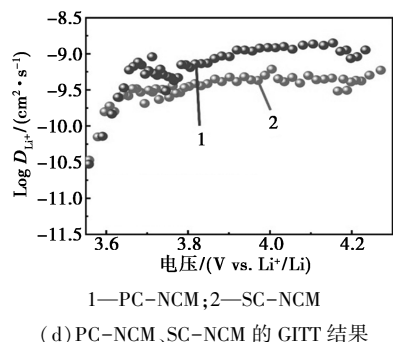
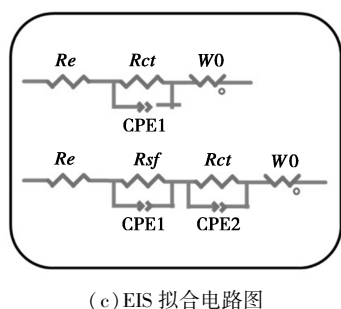
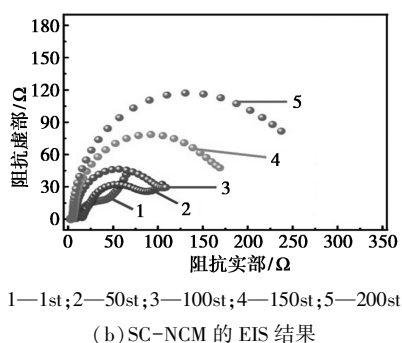
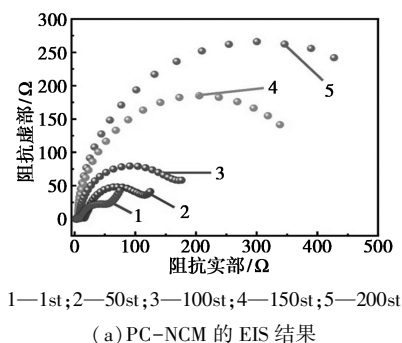


图 6 样品的 EIS 以及 GITT 结果

表 2 SC-NCM 阻抗值拟合结果

圈数	阻抗值/ Ω		
	R_e	R_{sf}	R_{ct}
1st	1.924	5.385	34.85
50st	2.892	13.82	87.10
100st	2.794	5.848	108.50
150st	2.651	3.942	170.10
200st	1.848	3.894	253.40

表 3 PC-NCM 阻抗值拟合结果

圈数	阻抗值/ Ω		
	R_e	R_{sf}	R_{ct}
1st	1.824	6.907	66.25
50st	2.057	12.020	90.20
100st	2.016	4.719	187.20
150st	2.002	3.116	412.00
200st	2.043	3.030	590.10

最终导致电池循环性能恶化。PC-NCM、SC-NCM 循环过程中的 R_e 值均没有较大的变化。显然,使用 SC-NCM 阴极的电池显示出较小的 R_{ct} 以及 R_{sf} 阻抗,其循环性能也优于 PC-NCM,这再一次证明了完整颗粒对提升电池的电化学性能以及安全性有积极的影响。

利用恒电流间歇滴定法(GITT)测试 PC-NCM 以及 SC-NCM 详细的锂离子迁移速率。SC-NCM 和 PC-NCM 的 GITT 测试结果如图 6(d)所示。从图 6(d)中可以看出,在相同的脉冲时间下 SC-NCM 的 Li^+ 迁移速率最大,这是因为在完整的正极材料颗粒中,几乎没有类似 PC-NCM 的堆叠结构,导致 Li^+ 在迁移过程中使其迁移方向发生变化,这会大大减小 Li^+ 的迁移阻力。相比 PC-NCM,由于其为一次颗粒堆叠而成的二次颗粒,在材料内部存在较多的晶面大大提升了材料迁移阻力。GITT 的测试结果与上述 CV 测试结果呼应。因此,消除材料的晶界、保持材料在循环过程中的完整性是提升高镍三元正极 Li^+ 迁移速率最为有效的方法。

4 结论

采用两步煅烧法协同球磨法成功合成了单晶 NCM811(SC-NCM),经过两次烧结的正极材料表面的残留锂盐被大幅度消除,极大减小残留锂盐与电解液之间的副反应。但是两次高温烧结对正极材料

表面的晶体结构有一定的破坏,在 SC-NCM 的表面有部分层状结构因高温导致锂损失形成不连续的岩盐相。SC-NCM 拥有优异的长循环性能:在 1 C 循环 200 圈依旧拥有 86.2% 的容量保持率,全电池在相同的电流密度下具有 94.1% 的容量保持率。电化学的测试结果表明单晶型正极材料表面存在的不连续岩盐相并影响材料表面的 Li^+ 迁移,反而对正极材料的层状结构主体起到保护作用,缓解了正极材料与电解液之间的副反应,大幅度提升 NCM811 正极材料的电化学性能。

参考文献

- [1] Zhang X, Zhang Y, Liu J, *et al.* Syntheses, challenges and modifications of single-crystal cathodes for lithium-ion battery[J]. *Journal of Energy Chemistry*, 2021, 63: 217–229.
- [2] Zheng J, Engelhard M H, Mei D, *et al.* Electrolyte additive enabled fast charging and stable cycling lithium metal batteries[J]. *Nature Energy*, 2017, 2(3): 17012.
- [3] Klein S, Harte P, Henschel J, *et al.* On the beneficial impact of Li_2CO_3 as electrolyte additive in NCM523/graphite lithium ion cells under high-voltage conditions [J]. *Advanced Energy Materials*, 2021, 11(10): 2003756.
- [4] Brow R, Donakowski A, Mesnier A, *et al.* Mechanical pulverization of Co-free nickel-rich cathodes for improved high-voltage cycling of lithium-ion batteries [J]. *ACS Applied Energy Materials*, 2022, 5(6): 6996–7005.
- [5] 甘掌根. 锂离子电池高镍 $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_2$ 正极材料的制备和改性研究[D]. 长沙: 中南大学, 2022.
- [6] Wang R, Wang L, Fan Y, *et al.* Controversy on necessity of cobalt in nickel-rich cathode materials for lithium-ion batteries[J]. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 2022, 110: 120–130.
- [7] Dai P, Kong X, Yang H, *et al.* Single-Crystal Ni-rich layered $\text{LiNi}_{0.9}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_2$ enables superior performance of Co-free cathodes for lithium-ion batteries [J]. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 2022, 10(14): 4381–4390.
- [8] Li J, Huang J, Kong X, *et al.* The apparent capacity decay by kinetic degradation of $\text{LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.3}\text{O}_2$ during cycling under the high upper-limit charging potential[J]. *Journal of Power Sources*, 2021, 496: 229856.
- [9] 胡斌. 单晶型 NCM811 正极材料的合成及其改性研究[D]. 桂林: 桂林理工大学, 2023.
- [10] 胡欣宏. 富镍 $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_2$ 正极材料的界面改性及机理研究[D]. 开封: 河南大学, 2023.
- [11] 李天天. 锂离子电池高镍三元正极材料 $\text{LiNi}_{0.83}\text{Co}_{0.11}\text{Mn}_{0.06}\text{O}_2$ 的制备、界面修饰与性能优化研究[D]. 北京: 华北电力大学, 2023.
- [12] Kong X, Yang H, Zhang Y, *et al.* Design and mechanism exploration of single-crystalline NCM811 materials with superior comprehensive performance for Li-ion batteries[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2023, 452: 139431.
- [13] Zhu J, Zheng J, Cao G, *et al.* Flux-free synthesis of single-crystal $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_2$ boosts its electrochemical performance in lithium batteries[J]. *Journal of Power Sources*, 2020, 464: 228207.
- [14] Shishino K, Yamada T, Fujisawa K, *et al.* Growth of polyhedral $\text{LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.3}\text{O}_2$ crystals in a molten Li_3BO_3 flux and their role in electrode density and dispersion design[J]. *ACS Applied Energy Materials*, 2022, 5(3): 2747–2757.
- [15] 吴兆国. 锂离子电池高镍三元正极材料的制备与改性研究[D]. 合肥: 合肥工业大学, 2021.
- [16] Zhang Z, Bai M, Fan X, *et al.* A low cost single-crystalline $\text{LiNi}_{0.6}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.3}\text{O}_2$ layered cathode enables remarkable cycling performance of lithium-ion batteries at elevated temperature[J]. *Journal of Power Sources*, 2021, 503: 230028.
- [17] Deng X, Zhang R, Zhou K, *et al.* A comparative investigation of single crystal and polycrystalline Ni-rich NCMs as cathodes for lithium-ion batteries [J]. *Energy & Environmental Materials*, 2022, 6(3): 12331.
- [18] Lu Y, Zhang Q, Li F, *et al.* Emerging lithiated organic cathode materials for lithium-ion full batteries[J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2022, 62(7): 1–12.
- [19] Cheng L, Zhou Y, Zhang B, *et al.* High-rate Ni-rich single-crystal cathodes with highly exposed {010} active planes through in-situ Zr doping[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2023, 452: 139336. ■
- [20] comparison and evaluation based on kinetic modeling[J]. *Arabian Journal of Chemistry*, 2020, 13(10): 7430–7444.
- [22] Tomer R, Biswas P. Reaction kinetics study and the estimation of thermodynamic parameters for the conversion of glucose to 5-hydroxymethylfurfural (5-HMF) in a dimethyl sulfoxide (DMSO) medium in the presence of a mesoporous TiO_2 catalyst[J]. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, 2022, 136: 104427.
- [23] Li M, Jiang L, Feng S, *et al.* Aluminum ion intercalation in mesoporous multilayer carbocatalysts promotes the conversion of glucose to 5-hydroxymethylfurfural[J]. *Dalton Transactions*, 2024, 53(7): 3386–3396.
- [24] 王敬尊, 王霆. 如何解释红外谱图[J]. *大学化学*, 2016, 31(6): 90–97.
- [25] Ma'rifah Y N, Nata I F, Wijayanti H, *et al.* One-step synthesis to enhance the acidity of a biocarbon-based sulfonated solid acid catalyst [J]. *International Journal of Technology*, 2019, 10(3): 512–520. ■

(上接第 148 页)

- [16] 陈光宇, 吴林波, 李伯耿. HMF 路线合成生物基单体 2,5-呋喃二甲酸的研究进展[J]. *化工进展*, 2018, 37(8): 3146–3154.
- [17] 陈光宇. 基于 5-羟甲基糠醛原位氧化的果糖“一锅两步法”高效合成 2,5-呋喃二甲酸[D]. 杭州: 浙江大学, 2019.
- [18] Brown D W, Floyd A J, Kinsman R G, *et al.* Dehydration reactions of fructose in non-aqueous media [J]. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, 1982, 32(7-12): 920–924.
- [19] Perez G P, Mukherjee A, Dumont M J. Insights into HMF catalysis [J]. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 2019, 70: 1–34.
- [20] Jung D, Körner P, Kruse A. Kinetic study on the impact of acidity and acid concentration on the formation of 5-hydroxymethylfurfural (HMF), humins, and levulinic acid in the hydrothermal conversion of fructose [J]. *Biomass Conversion and Biorefinery*, 2021, 11: 1155–1170.
- [21] Sajid M, Bai Y, Liu D, *et al.* Organic acid catalyzed production of platform chemical 5-hydroxymethylfurfural from fructose: Process