doi: 10.3969/j.issn.1005-7854.2026.02.017
引用格式：宋顺林，邢博威，王俊，刘亚飞，陈彦彬. 钴元素对单晶型$LiNi_{0.75}Co_xMn_{0.25-x}O_2$正极材料电化学性能的影响[J]. 矿冶.，2026, 35(2): 313-319.
SONG Shunlin, XING Bowei, WANG Jun, LIU Yafei, CHEN Yanbin. The effect of cobalt element on the electrochemical performance of single-crystal $LiNi_{0.75}Co_xMn_{0.25-x}O_2$ cathode materials[J]. Mining and Metallurgy., 3202026, 35(2): 313-319.

钴元素对单晶型$LiNi_{0.75}Co_xMn_{0.25-x}O_2$正极材料电化学性能的影响

宋顺林[1,2] 邢博威[1,2] 王 俊[1,2] 刘亚飞[1,2] 陈彦彬[1,2]
（1. 矿冶科技集团有限公司，北京 100160；
2. 北京当升材料科技股份有限公司，北京 100160）

摘 要：全球钴资源相对匮乏且价格昂贵，因此少钴和无钴化成为锂离子电池三元正极材料的重要发展趋势。三元单晶材料相较于多晶材料晶界更少，并保持了单一颗粒的完整性，因此能够减少循环过程中颗粒开裂、粉化，抑制材料结构相变和产气问题。本文采用高温固相法制备了不同钴含量的单晶型$LiNi_{0.75}Co_xMn_{0.25-x}O_2$（$x$=0、0.03、0.05、0.10、0.15）正极材料，并研究了钴含量对材料结构和电化学性能的影响。采用场发射电子扫描电镜（SEM）、粉末X射线衍射仪（XRD）以及纽扣电池测试等方法对材料微观形貌、晶体结构和电化学性能进行表征和分析。研究发现，钴元素的摩尔比由0逐渐增加至15%时，正极材料的单晶化程度有所提高，晶胞体积逐渐减小，Li^+/Ni^{2+}阳离子混排现象显著改善；在3.0~4.45 V、0.1 C倍率条件下，首次放电容量由207.3 mAh·g^{-1}提升至217.2 mAh·g^{-1}，并且倍率性能明显提升；在25 ℃和45 ℃条件下，循环80次后的放电容量保持率分别由90.5%提升至95.7%和90.2%提升至93.7%，并且循环前后直流内阻（DCR）增长率均明显减小。低温−20 ℃条件下的放电容量保持率由74.4%提升至82.7%，DCR也有明显降低，表明钴元素对提升材料的低温性能具有积极的作用。

关键词：锂离子电池；正极材料；钴元素；单晶；阳离子混排；低温性能
中图分类号：TM 911 **文献标志码：**A **文章编号：**1005-7854（2026）02-0313-07

The effect of cobalt element on the electrochemical performance of single-crystal $LiNi_{0.75}Co_xMn_{0.25-x}O_2$ cathode materials

SONG Shunlin[1,2] XING Bowei[1,2] WANG Jun[1,2] LIU Yafei[1,2] CHEN Yanbin[1,2]
(1. BGRIMM Technology Group, Beijing 100160, China;
2. Beijing Easpring Material Technology Co. Ltd., Beijing 100160, China)

Abstract: The global cobalt resources are relatively scarce and expensive, making low-cobalt and cobalt-free designs a crucial development trend for NCM cathode materials in lithium-ion batteries. Single-crystal NCM materials have fewer grain boundaries compared to poly-crystal NCM materials and maintain the integrity of individual particles, thereby reducing particle cracking and pulverization during cycling, as well as suppressing structural phase transitions and gas generation issues. The single-crystal $LiNi_{0.75}Co_xMn_{0.25-x}O_2$ (x=0、0.03、0.05、0.10、0.15) cathode materials with different cobalt contents were synthesized by the high-temperature solid-state reactions and the effects of cobalt contents on the structure and electrochemical performance were investigated. The morphology, crystal structure, and electrochemical performance of the $LiNi_{0.75}Co_xMn_{0.25-x}O_2$ materials were analyzed by using FESEM,

收稿日期：2025-09-03 **修回日期：**2025-09-16 **录用日期：**2025-09-24
基金项目：国家重点研发计划项目(2023YFB2503900)
第一作者：宋顺林，博士，高级工程师，研究方向为高比能电池材料。E-mail：songshunlin@easpring.com
通信作者：陈彦彬，博士，正高级工程师；E-mail：chenyanbin@easpring.com
©Mining and Metallurgy Editorial Department 2026. This is an open access article under the CC-BY-NC-ND 4.0 License.

XRD, and coin cell testing. It is found that as the molar ratio of cobalt increased from 0 to 15%, the degree of single crystallization in the cathode material improved, the unit cell volume gradually decreased, and Li^+/Ni^{2+} cation mixing was significantly reduced. The initial discharge capacity was increased from 207.3 mAh·g^{-1} to 217.4 mAh·g^{-1} at 0.1 C in a voltage range of 3.0–4.45 V, and the rate capability was significantly improved. The discharge capacity retention was increased from 90.5% to 95.7%, and from 90.2% to 93.7% after 80 cycles at 25 and 45 ℃, respectively. Additionally, the DCR growth rate before and after cycling was significantly reduced. The discharge capacity retention at −20 ℃ testing was increased from 74.4% to 82.7%, and the initial DCR at low temperature was decreased, indicating that cobalt plays a positive role in enhancing the low-temperature performance of the material.

Key words: lithium-ion battery; cathode materials; cobalt element; single crystal; cation mixing; low-temperature performance

锂离子电池凭借高能量密度、长循环寿命等优点，被广泛应用于动力、储能和3 C消费等领域[1,2]。近年来，随着电动汽车、储能系统、低空飞行器、人形机器人、便携式电子设备等行业的飞速发展，锂离子电池市场需求规模也大幅增长，同时对锂离子电池的能量密度、倍率性能、低温性能、循环寿命、安全性及成本等提出了更高的要求[3-5]。

目前市场主流的锂电正极材料体系有三元材料（NCM/NCA）、磷酸铁锂（LFP）、钴酸锂（LCO）、锰酸锂（LMO）等，其中NCM/NCA材料综合性能优异[6]。NCM/NCA材料因采用高价的镍、钴元素，致其成本高于LFP，同时钴供应的不确定性和价格波动也给供应链的稳定性带来了额外风险[7]。产业界为了降低三元材料的成本，一方面在不牺牲能量密度的前提下，尽可能降低材料的镍含量，开发了以单晶型中镍（Ni=50−80 mol%）为主的高电压技术路线[8,9]；另一方面，为了摆脱对钴的依赖，研究者们尝试降低钴元素在正极材料组成中的使用，用其它非贵金属（如Mn、Mg、Al、Ti等）取代钴制备无钴正极材料，并取得了一定的进展[10,11]，但无钴材料通常结构稳定性降低、Li^+/Ni^{2+}混排严重、动力学性能变差，导致材料的可逆容量、倍率性能和循环寿命降低，难以满足各项性能均衡，因此一直未实现商业化应用。如何平衡三元材料的性能和成本是产业化的核心课题，低钴三元正极材料成为重要技术路线，YUAN等[12]报道了采用晶格掺杂策略，通过向低钴$LiNi_{0.6}Co_{0.05}Mn_{0.35}O_2$正极材料中引入硅掺杂，降低了材料锂镍混排程度，300次循环后表现出89.8%的容量保持率，5 C的高倍率下也展示出优越的输出性能。YAN等[13]报道了通过固相法合成了低钴的Al^{3+}/Zr^{4+}共掺杂$LiNi_{0.72}Co_{0.05}Mn_{0.23}O_2$正极材料，具有更大的晶格参数和更低的锂/镍混排程度，1 C倍率下显示出高初始容量（177.3 mAh·g^{-1}），并在2.8~4.5 V高电压下经过100次循环后仍可保持82.37%的容量保持率，并表现出显著增强的结构和热稳定性。目前低钴化的中镍高电压单晶型正极材料凭借其优异的综合性能和对稀缺钴资源依赖性的战略性降低，已成为最具性价比和发展潜力的技术方案[14,15]。

本文采用共沉淀结晶和高温固相反应法制备了不同钴含量的单晶型$LiNi_{0.75}Co_xMn_{0.25-x}O_2$（$x$=0、0.03、0.05、0.10、0.15）正极材料，研究了钴元素及钴含量对材料的微观形貌、晶体结构以及比容量、库伦效率、倍率、循环、低温和阻抗等电化学性能的影响，研究结果具有重要的实用价值，可为低钴中镍高电压单晶型$LiNi_{0.75}Co_xMn_{0.25-x}O_2$正极材料实现商业化应用提供指导。

1 实验

1.1 材料制备

采用共沉淀法合成的氢氧化物前驱体$Ni_{0.75}Co_xMn_{0.25-x}(OH)_2$（$x$=0、0.03、0.05、0.10、0.15）与$LiOH•H_2O$按照Li/(Ni+Co+Mn)的摩尔比为1.03∶1在球磨罐中混合均匀，然后将混合均匀的物料置于匣钵内，在氧气气氛箱式炉内进行高温烧结，制备出不同钴含量的单晶型正极材料$LiNi_{0.75}Co_xMn_{0.25-x}O_2$（$x$=0、0.03、0.05、0.10、0.15）样品。

1.2 材料表征

采用日本理学Smart lab-9000W型粉末X射线衍射仪（日本产）对材料进行结构分析，Cu靶，管压40 kV，管流200 mA，扫描速度为2 °/min，扫描范围为10°~80°。采用日立SU-8600场发射扫描电子显微镜分析不同样品的形貌。

1.3 电池制作

将制备得到的正极材料活性物质、导电剂碳黑、黏结剂聚偏氟乙烯（PVDF）按质量比为95∶3∶2称量，与适量的N-甲基吡咯烷酮充分混合形成均匀的浆

料，然后均匀涂覆在16 μm厚的铝箔上，于120 ℃真空条件下烘干、辊压，冲剪成直径为11 mm的正极片。

以金属锂片为负极，1.1 mol·L^{-1} $LiPF_6$/EC+DMC+EMC（质量比1∶1∶1）为电解液，在氩气保护的手套箱中组装成CR2032型纽扣式电池。

1.4 电化学性能测试

采用新威电池测试系统对扣式电池分别在−20、−10、25和45 ℃，3.0~4.45 V电压范围内按照不同倍率进行充放电测试，获得材料的充放电比容量、倍率性能、循环性能、低温性能和直流阻抗等电化学性能，1 C的电流密度为200 mA·g^{-1}。

低温DCR测试：测试电压为2.5~4.45 V，测试温度−10 ℃，在20% SOC、10% SOC下进行30 s放电测试，放电电流2 C，其中20% SOC低温阻抗取第18 s的电压数据，10% SOC低温阻抗取第10 s的电压数据。

2 结果与讨论

2.1 $LiNi_{0.75}Co_xMn_{0.25-x}O_2$ 材料的微观形貌

图1为不同钴含量$LiNi_{0.75}Co_xMn_{0.25-x}O_2$（$x$=0、0.03、0.05、0.10、0.15）样品在3 000倍放大倍数下的SEM照片。由图1可知，制备的不同钴含量样品均为典型的单晶型形貌颗粒，x为0.05、0.10和0.15时，颗粒独立性较好，x为0和0.03时有少量团聚颗粒，表明适量的钴元素引入有利于提高材料的单晶化程度。

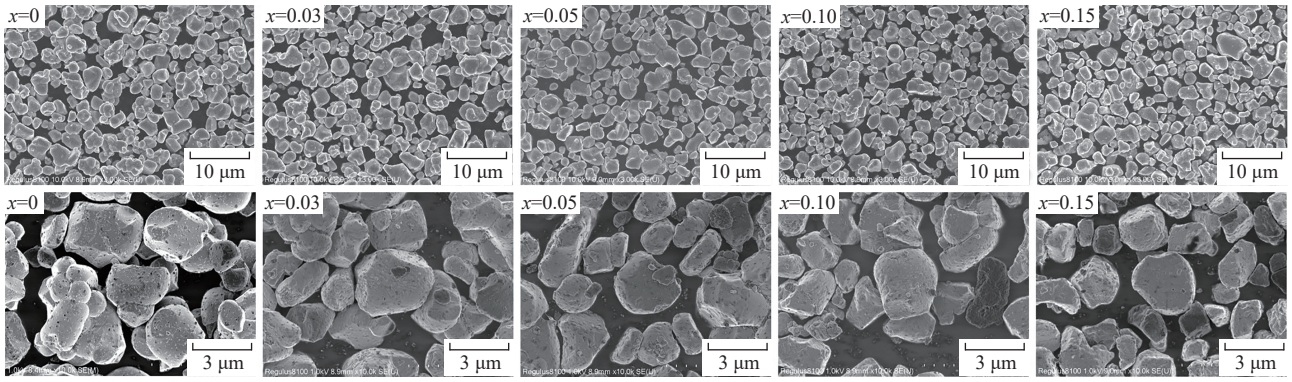


图1 单晶型正极材料$LiNi_{0.75}Co_xMn_{0.25-x}O_2$的SEM图像

Fig. 1 SEM images of the single-crystal $LiNi_{0.75}Co_xMn_{0.25-x}O_2$ cathode materials

2.2 $LiNi_{0.75}Co_xMn_{0.25-x}O_2$ 材料的晶体结构

图2为不同钴含量单晶型$LiNi_{0.75}Co_xMn_{0.25-x}O_2$（$x$=0、0.03、0.05、0.10、0.15）样品的XRD图。从图2可以看出，所有材料均属于α-$NaFeO_2$层状结构，空间群为R-3m，(006)和(102)峰以及(108)和(110)峰均分裂明显，表明所有样品均具有较好的层状结构[16]。

单晶型正极材料$LiNi_{0.75}Co_xMn_{0.25-x}O_2$精修及XRD结果如表1所示。由表1可知，随着Co含量的增加，晶胞参数a、c值和晶胞体积V呈逐渐减小的趋势，说明材料的结构发生了变化，这是由于Ni^{2+}、Ni^{3+}、Co^{3+}、Mn^{4+}的离子半径不同（Ni^{2+}的离子半径为0.69 Å（1 Å=0.1 nm，

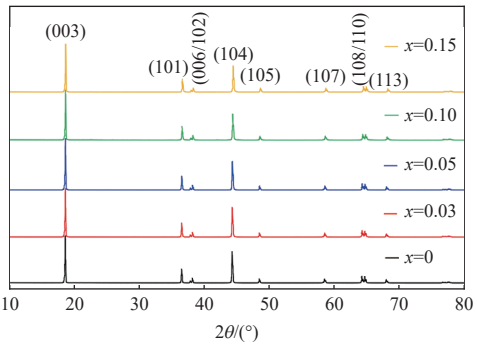


图2 单晶型正极材料$LiNi_{0.75}Co_xMn_{0.25-x}O_2$的XRD图谱

Fig. 2 XRD patterns of the single-crystal $LiNi_{0.75}Co_xMn_{0.25-x}O_2$ cathode materials

表1 单晶型正极材料$LiNi_{0.75}Co_xMn_{0.25-x}O_2$精修及XRD结果

Table 1 Rietveld refinement and the XRD result of the single-crystal $LiNi_{0.75}Co_xMn_{0.25-x}O_2$ cathode materials

x值	a/Å	c/Å	c/a	V/Å^3	$I_{(003)}/I_{(104)}$	Li/Ni阳离子混排程度/%
0	2.881 0	14.248 2	4.946	102.418	1.51	2.67
0.03	2.880 7	14.242 8	4.944	102.357	1.67	2.54
0.05	2.879 9	14.238 9	4.944	102.271	1.73	2.26
0.10	2.876 1	14.221 2	4.945	101.876	1.87	1.90
0.15	2.872 3	14.201 8	4.944	101.470	1.93	1.55

下同），Co^{3+}的离子半径为0.54 Å，Mn^{4+}的离子半径为0.53 Å，Ni^{3+}的离子半径0.56 Å），离子半径较大的Ni^{2+}含量减少，引起了晶格参数的变化[17]。结合$I_{(003)}/I_{(104)}$峰强比和Li^+/Ni^{2+}阳离子混排程度可知，随着Co含量的增加，$I_{(003)}/I_{(104)}$值增大，Li^+/Ni^{2+}阳离子混排程度减小，表明正极材料的结晶程度更好[18]，这主要是由于Mn在三元材料中多是以Mn^{4+}形式存在，根据电荷守恒原理，增加Co^{3+}数量，减少Mn^{4+}数量，Ni^{3+}数量将增加，相应的Ni^{2+}数量会减少，使得正极材料Li^+/Ni^{2+}阳离子混排程度减少[19]。

2.3 $LiNi_{0.75}Co_xMn_{0.25-x}O_2$材料的电化学性能

2.3.1 充放电容量与倍率性能

图3为不同钴含量单晶型$LiNi_{0.75}Co_xMn_{0.25-x}O_2$正极材料在25 ℃、3.0~4.45 V、0.1 C倍率下进行的首次充放电曲线。从图3可以看出，随着Co含量的增加，材料的充电电压平台和放电电压平台均逐渐降低。从单晶型$LiNi_{0.75}Co_xMn_{0.25-x}O_2$正极材料在25 ℃、3.0~4.45 V、0.1 C倍率下进行的首次充放电数据（表2）可以看出，Co含量x由0增加到15%时，放电容量、首次库伦效率均逐渐增大，x为10%和15%样品的放电容量基本相当，表明含钴样品的放电容量和库伦效率均明显优于无钴样品，这主要是因为无钴材料的Li^+/Ni^{2+}混排现象严重，层状结构稳定性差，导致

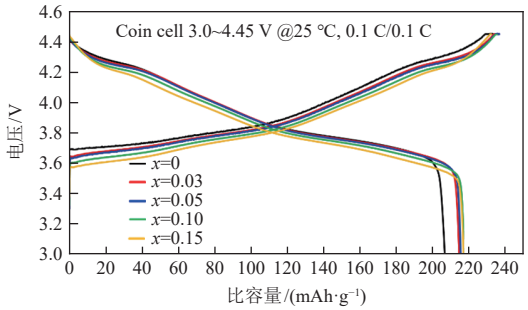


图3 单晶型正极材料$LiNi_{0.75}Co_xMn_{0.25-x}O_2$的首次充放电曲线

Fig. 3 Initial charge-discharge curves of the single-crystal $LiNi_{0.75}Co_xMn_{0.25-x}O_2$ cathode materials

表2 单晶型正极材料$LiNi_{0.75}Co_xMn_{0.25-x}O_2$的首次容量和首次库伦效率

Table 2 The initial capacity and Coulombic efficiency of the single-crystal $LiNi_{0.75}Co_xMn_{0.25-x}O_2$ cathode materials

x值	首次充电容量/(mAh·g^{-1})	首次放电容量/(mAh·g^{-1})	首次库伦效率/%
0	233.7	207.3	88.7
0.03	236.7	214.9	90.8
0.05	237.0	215.6	91.0
0.10	235.2	217.1	92.3
0.15	233.2	217.2	93.2

Li^+的脱嵌受到阻碍，此结果亦与前述XRD测试分析结果一致。

图4为不同钴含量单晶型$LiNi_{0.75}Co_xMn_{0.25-x}O_2$正极材料在25 ℃、3.0~4.45 V、不同倍率（0.1 C到2 C）下的放电比容量图。表3为其在不同倍率下的放电比容量保持率数据。从图4和表3可以看出，随着Co含量x从0提高到10%，材料在0.1 C到2 C倍率下的放电比容量和容量保持率均逐渐增大，表明含钴样品的倍率性能明显优于无钴样品；随着放电倍率的增加，2 C/0.1 C的容量保持率从86.7%提高到90.1%，明显高于0.2 C/0.1 C的增幅（0.5%），说明Co含量对材料在高倍率下的性能影响更为明显，这可能是由于Co^{3+}在过渡金属层中充当电子传输通道，通过促进镍离子（$Ni^{2+}/Ni^{3+}/Ni^{4+}$）与锰离子（Mn^{4+}）间的电子跃迁，显著降低正极材料本征电阻；此外，钴能够有效抑制Ni^{2+}迁移至锂层（即阳离子混排），降低Li^+传输能垒，提升Li^+扩散动力学[10,11]。

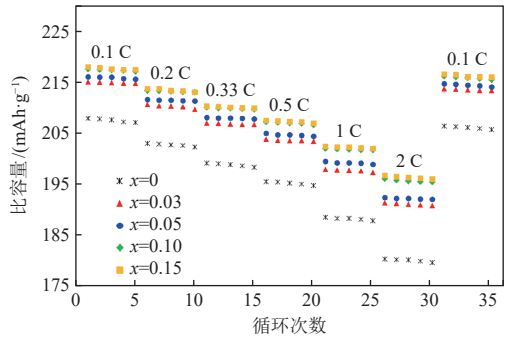


图4 单晶型正极材料$LiNi_{0.75}Co_xMn_{0.25-x}O_2$的倍率性能

Fig. 4 Rate capabilities of the single-crystal $LiNi_{0.75}Co_xMn_{0.25-x}O_2$ cathode materials

图5为不同钴含量单晶型$LiNi_{0.75}Co_xMn_{0.25-x}O_2$正极材料$dQ/dV$曲线，由图5可知，随着Co含量增加，H1/H2相变对应的氧化峰强度降低，H2/H3相变先增大后减小，H2/H3相变逐渐被抑制，充放电氧化还原电位差逐渐减小，分别为340、245、199、139、83 mV，表明材料极化更小，动力学更好。

2.3.2 常温和高温循环性能及DCR变化

Co^{3+}对层状结构中的八面体位点具有强锚定作用，其稳定的离子状态能够有效抑制深度脱锂过程中H2→H3的不利相变，同时钴的引入能够通过增强晶格机械强度，抑制各向异性体积变化引起的晶内微裂纹，保持颗粒在整个循环过程中的完整性，有助于材料循环性能的提高。图6为不同钴含量单晶型$LiNi_{0.75}Co_xMn_{0.25-x}O_2$正极材料在25 ℃和45 ℃、

表3 单晶型正极材料 $LiNi_{0.75}Co_xMn_{0.25-x}O_2$ 的在不同倍率下的容量保持率

Table 3 Capacity retentions of the single-crystal $LiNi_{0.75}Co_xMn_{0.25-x}O_2$ cathode materials at different rate /%

x值	0.1 C/0.1 C	0.2 C/0.1 C	0.33 C/0.1 C	0.5 C/0.1 C	1.0 C/0.1 C	2.0 C/0.1 C
0	100.0	97.6	95.8	94.0	90.7	86.7
0.03	100.0	97.9	96.3	94.7	92.0	88.9
0.05	100.0	97.9	96.3	94.8	92.2	89.0
0.10	100.0	98.0	96.5	95.2	92.8	90.0
0.15	100.0	98.1	96.6	95.2	92.8	90.1

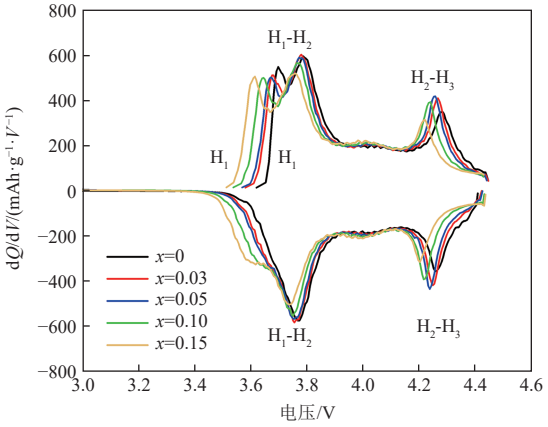


图5 单晶型正极材料 $LiNi_{0.75}Co_xMn_{0.25-x}O_2$ 的 dQ/dV 曲线

Fig. 5 dQ/dV curves of the single-crystal $LiNi_{0.75}Co_xMn_{0.25-x}O_2$ cathode materials

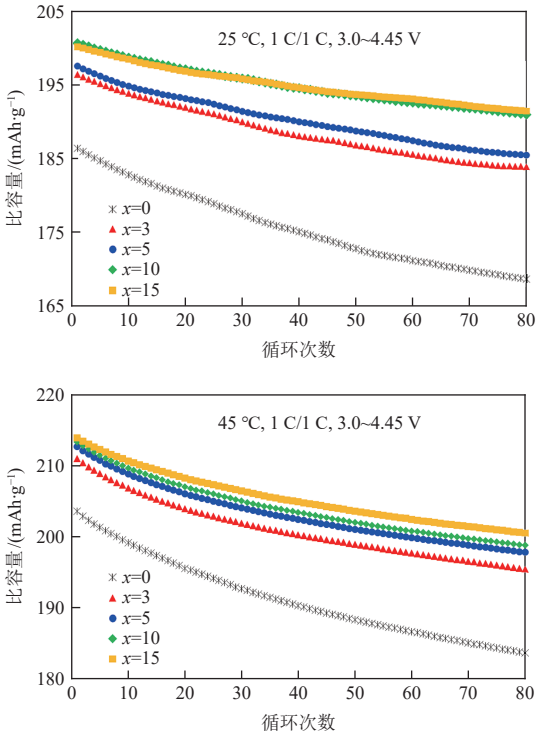


图6 单晶型正极材料 $LiNi_{0.75}Co_xMn_{0.25-x}O_2$ 的循环曲线（左图为 25 ℃；右图为 45 ℃循环）

Fig. 6 Cycle performance of the single-crystal cathode materials $LiNi_{0.75}Co_xMn_{0.25-x}O_2$ (left is 25 ℃, right is 45 ℃)

3.0~4.45 V、1 C充放电倍率下的循环性能图。从图6可以看出，常温25 ℃和高温45 ℃的放电比容量和容量保持率均随着Co含量的增加而逐渐提高，其中Co含量x为0和3%时样品的容量和循环性能差距最大。当x=0时，材料在25 ℃和45 ℃的初始放电比容量分别为186.4 mAh·g^{-1}和203.6 mAh·g^{-1}，循环80次后放电比容量分别为168.7 mAh·g^{-1}和183.7 mAh·g^{-1}，容量保持率分别为90.5%和90.2%；当x=0.03时，材料的在25 ℃和45 ℃的初始放电比容量分别为196.4 mAh·g^{-1}和211.0 mAh·g^{-1}，循环80次后分别为183.9 mAh·g^{-1}和195.5 mAh·g^{-1}，容量保持率分别为93.7%和92.7%，均明显的高于无钴材料，表明Co元素的引入对材料的放电比容量和循环性能均能大幅提高。

图7为不同钴含量单晶型 $LiNi_{0.75}Co_xMn_{0.25-x}O_2$ 正极材料在25 ℃和45 ℃、3.0~4.45 V、1 C充放电倍

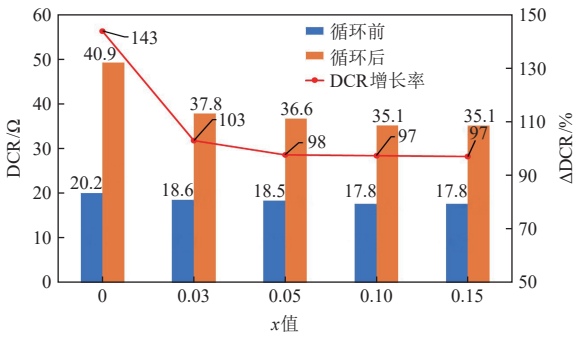


图7 单晶型正极材料 $LiNi_{0.75}Co_xMn_{0.25-x}O_2$ 循环80次前后的DCR变化（左图为25 ℃；右图为45 ℃）

Fig. 7 DCR datas before and after 80 cycles of the single-crystal $LiNi_{0.75}Co_xMn_{0.25-x}O_2$ cathode materials (left is 25 ℃, right is 45 ℃)

率下的纽扣电池循环80次前后的直流内阻（DCR）及DCR增长率。从图7可以看出，材料的初始DCR以及80次循环后DCR的增长率均随着Co含量的增加而逐渐减小，当Co含量达到10%后几乎不变；25 ℃的初始DCR和80次循环后的DCR分别从20.2 Ω和143 Ω降低到17.8 Ω和97 Ω，45 ℃的初始DCR和80次循环后的DCR分别从20.1 Ω和192 Ω降低到17.5 Ω和106 Ω，表明含钴样品的内阻和循环过程中的内阻增加率明显优于无钴样品，这主要是因为在电池循环过程中，随着Li^+的脱嵌，无钴材料发生较多的阳离子混排，材料结构稳定性差，Li^+脱嵌受阻，因而在电池循环过程中放电电压降低，DCR明显增大。

2.3.3 低温性能

表4为不同钴含量单晶型$LiNi_{0.75}Co_xMn_{0.25-x}O_2$正极材料在25 ℃和低温−20 ℃下的0.1 C放电比容量。可以看出，Co含量x由0增加至15%时，−20 ℃条件下的放电容量从154.4 mAh·g^{-1}提高到179.6 mAh·g^{-1}，−20 ℃/25 ℃的容量比值由74.4%提升至82.7%，表明材料的低温性能随Co含量增加而逐渐提高，当Co含量达到10%后，低温性能提升幅度减小，因此从性价比方面考虑，10%的钴含量更为合适。

表4 单晶型正极材料$LiNi_{0.75}Co_xMn_{0.25-x}O_2$在25 ℃和−20 ℃下的放电比容量

Table 4 Discharge capacities of the single-crystal $LiNi_{0.75}Co_xMn_{0.25-x}O_2$ cathode materials at 25 ℃ and −20 ℃

x值	25 ℃放电比容量/(mAh·g^{-1})	−20 ℃放电比容量/(mAh·g^{-1})	−20 ℃/25 ℃容量保持率/%
0	207.6	154.4	74.4%
0.03	214.4	168.6	78.6%
0.05	216.1	172.3	79.7%
0.10	217.6	178.5	82.0%
0.15	217.1	179.6	82.7%

图8为不同钴含量单晶型$LiNi_{0.75}Co_xMn_{0.25-x}O_2$正极材料在低温−10 ℃、20%充电态（SOC）条件下的DCR数据。可以看出，当Co含量x从0到3%时，材料的DCR大幅降低，从485.1 Ω降低到169.0 Ω；随着Co含量的进一步增加，材料的DCR逐渐减小，当Co含量x为10%时，低温DCR最低；当x为15%时，DCR略大于x为10%，这是因为钴元素对颗粒单晶化具有一定的促进作用，使单晶颗粒尺寸增大，导致锂离子传输距离增长。以上结果表明，无钴样品在−10 ℃、20% SOC下的DCR明显高于其它含钴样品，表明无钴材料在低温下的功率性能极差，Co元素的适当加入对中镍单晶材料的低温功率输出性能具有明显的改善作用，这是因为钴能够稳定材料的层状结构、提高

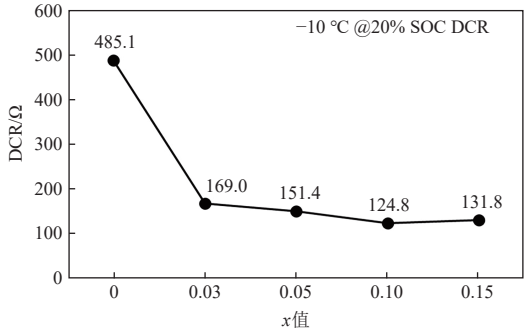


图8 单晶型正极材料$LiNi_{0.75}Co_xMn_{0.25-x}O_2$在低温−10 ℃条件下的DCR值

Fig. 8 DCR values of the single-crystal $LiNi_{0.75}Co_xMn_{0.25-x}O_2$ cathode materials at −10 ℃

电子电导率、抑制阳离子混排，从而在低温下维持Li^+的高效脱嵌通道，保障电池的功率和容量输出。

图9为不同钴含量单晶型$LiNi_{0.75}Co_xMn_{0.25-x}O_2$正极材料在−10 ℃、20% SOC条件下的平均放电电压变化曲线图。从图9可以看出，随着Co含量的降低，材料的平均放电电压降增加，尤其是无钴样品电压降明显增加，这是因为在低温条件下，Li^+在正极材料晶格中的扩散速率降低，离子迁移阻力增加，引起电压降增加；此外，在20% SOC的低荷电状态下，正极材料晶格中嵌入的锂离子较少，晶格结构相对更加致密，Li^+扩散通道较窄，扩散阻力增大，同时电池的电化学活性在低SOC下较低，电荷转移动力学更加缓慢，极化增加，导致整体内阻增大。在锂离子电池三元正极材料中，Co元素可以通过调控晶体结构、参与电荷补偿（$Co^{3+}\rightarrow Co^{4+}$）以及提升材料导电性等作用加速$Li^+$传输，从而降低内阻，改善材料循环过程中的电压衰减。

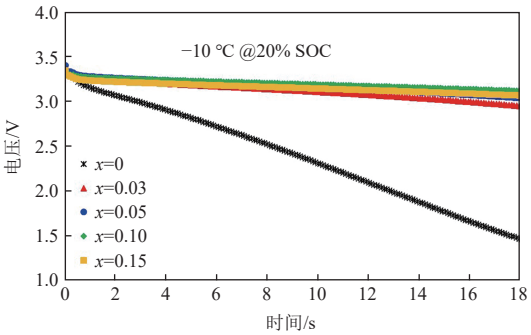


图9 单晶型正极材料$LiNi_{0.75}Co_xMn_{0.25-x}O_2$在低温−10 ℃条件下的放电电压曲线

Fig. 9 Discharge voltage curves of the single-crystal $LiNi_{0.75}Co_xMn_{0.25-x}O_2$ cathode materials at −10 ℃

3 结论

1）制备了不同钴含量的单晶型$LiNi_{0.75}Co_xMn_{0.25-x}O_2$

（x=0、0.03、0.05、0.10、0.15）正极材料，均为典型的单晶型形貌颗粒和较好的层状结构。随着Co含量的增加，晶胞参数a、c和晶胞体积逐渐减小，Li^+/Ni^{2+}阳离子混排程度从2.67%降低到1.55%。

2）钴元素对材料的电化学性能具有显著的积极作用。Co元素的引入可以有效提高材料的放电比容量、倍率性能、循环性能、低温性能和降低材料DCR。当Co含量提高到3%和5%时，各项电化学性能就发生显著提升，明显优于无钴样品，当Co含量达到10%和15%时，材料的综合电化学性能最佳。这是由于Co^{3+}能够促进过渡金属离子间的电子跃迁，提高电子电导率，显著降低正极材料本征电阻；同时，Co^{3+}能够有效抑制阳离子混排，提升Li^+扩散动力学，并有效抑制深度脱锂过程中的不利相变和各向异性体积变化引起的晶内微裂纹。

3）从材料性价比角度考虑，认为钴含量为10%时最为合适。因此，可以考虑基于单晶型正极材料$LiNi_{0.75}Co_{0.1}Mn_{0.15}O_2$进行改性，并结合多元素复合掺杂、新型包覆技术及工艺创新等来进一步提升材料的综合性能，推动低钴材料实现广泛的商业化应用。

参考文献

[1] NAMKOONG B, PARK N Y, PARK G T, et al. High-energy Ni-rich cathode materials for long-range and long-life electric vehicles[J]. Advanced Energy Materials, 2022, 12(21): 2200615.

[2] HASAN M M, HAQUE R, JAHIRUL M I, et al. Advancing energy storage: The future trajectory of lithium-ion battery technologies[J]. Journal of Energy Storage, 2025, 120: 116511.

[3] KONZ Z M, WIRTZ B M, VERMA A, et al. High-throughput Li plating quantification for fast-charging battery design[J]. Nature Energy, 2023, 8: 450-461.

[4] 刘通, 杨瑰婷, 毕辉, 等. 高能量密度与高功率密度兼顾型锂离子电池研究现状与展望[J]. 储能科学与技术, 2025, 14(1): 54-76.
LIU T, YANG G T, BI H, et al. Recent progress in high-energy and high-power lithium-ion batteries[J]. Energy Storage Science and Technology, 2025, 14(1): 54-76.

[5] MA H L, HE Q, ZHANG F W, et al. Research progress on early warning method and suppression technology of thermal runaway of lithium battery[J]. Journal of Energy Storage, 2025, 119: 116377.

[6] KAUSHIK S, MEHTA T, CHAND P, et al. Recent advancements in cathode materials for high-performance Li-ion batteries: Progress and prospects[J]. Journal of Energy Storage, 2024, 97: 112818.

[7] WANG R, WANG L F, FAN Y J, 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.

[8] ZHAO X X, RUAN Q X, LI Y L, et al. A modification strategy for synthesizing single-crystal $LiNi_{0.6}Co_{0.2}Mn_{0.2}O_2$ with superior electrochemical performance[J]. Electrochimica Acta, 2025, 526: 146225.

[9] LI G X, XU R Y, CHU B B, et al. Electrochemical oxygen evolution coupled structure and capacity decay of single-crystal $LiNi_{0.6}Co_{0.2}Mn_{0.2}O_2$ cathode materials[J]. Journal of Power Sources, 2024, 589: 233714.

[10] WANG J Y, LEI X C, GUO S N, et al. Surface phase engineering stabilizes cycling of zero-cobalt single-crystalline layered cathodes[J]. Nano Energy, 2025, 133: 110500.

[11] ZHANG R, WANG C Y, ZOU P C, et al. Compositionally complex doping for zero-strain zero-cobalt layered cathodes[J]. Nature, 2022, 610: 67-73.

[12] YUAN D X, ZHAI H Y, SHEN Y B, et al. Si doping to passivate high-voltage medium-nickel low-cobalt layered oxide cathode reactivity enabling longer life lithium-ion battery[J]. Journal of Energy Storage, 2024, 84: 110944.

[13] YAN H, LUO Y H, LEI Y, et al. Al/Zr synergetic modification tailored low-cobalt single crystal $LiNi_{0.72}Co_{0.05}Mn_{0.23}O_2$ cathode for high-performance lithium-ion battery[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2024, 993: 174564.

[14] XU M, YIN D M, WANG L M, et al. High valence tungsten doping enhances the lithium storage performance of high-voltage medium-nickel low-cobalt layered oxide cathode[J]. Journal of Energy Storage, 2024, 93: 112279.

[15] TIAN Y H, LIU Y T, LI F, et al. Realizing high energy-density lithium-ion batteries: High Ni-content or high cut-off voltage of single-crystal layered cathodes?[J]. Journal of Electroanalytical Chemistry, 2022, 924: 116847.

[16] WANG J, CUI Z Y, WANG C, et al. Understanding Co roles towards developing Li-rich layered oxide cathodes for lithium-ion batteries[J]. Solid State Ionics, 2022, 379: 115912.

[17] CAO C H, ZHANG J, XIE X H, et al. Composition, structure, and performance of Ni-based cathodes in lithium ion batteries[J]. Ionics, 2017, 23(6): 1337-1356.

[18] SEUNG T M, KENTAROU I, SHINICHI K, et al. Role of alumina coating on Li－Ni－Co－Mn－O particles as positive electrode material for lithium-ion batteries[J]. Chem. Mater. 2005, 17(14): 3695-3704.

[19] LIU Q, DU K, GUO H W, et al. Structural and electrochemical properties of Co-Mn-Mg multi-doped nickel based cathode materials $LiNi_{0.9}Co_{0.1-x}[Mn_{1/2}Mg_{1/2}]_xO_2$ for secondary lithium ion batteries[J]. Electrochimica Acta, 2013, 90: 350-357.