

锂离子电池正极材料研究进展

张 慧

摘 要: 随着世界范围内对清洁能源及高效储能技术的不断发展, 作为下一代能量存储器件的锂离子电池, 其性能提升已成为学术界和工业界的研究热点。锂离子电池具有比能量高、长循环性能和环境友好等特点, 在便携电子器件、电动汽车和大规模储能系统等领域具有重要的应用前景。其中正极材料是锂离子电池的核心部件, 其性能的好坏直接影响着整个电池的性能和成本, 因此对正极材料进行深入研究是促进锂离子电池技术革新的关键。

关键词: 锂离子电池; 正极材料

近年来, 随着材料科学和纳米科技的快速发展, 锂离子电池正极材料研究取得重要突破。随着锂离子电池技术的不断发展, 锂离子电池正极材料已由传统的钴酸锂、锰酸锂向新兴的磷酸铁锂、三元材料 (NCM/NCA) 等方向发展, 在提高能量密度、循环稳定性的同时, 也降低了生产成本, 提升了市场竞争力^[1]。同时高镍三元材料, 富锂锰基材料, 磷酸锰铁锂等新型正极材料的出现, 为高性能锂离子电池的发展提供了新的思路。

一、传统正极材料

(一) 钴酸锂 (LiCoO_2)

自1980年, 古迪纳夫教授首次发现钴酸锂 (LiCoO_2) 以来, 由于具有高的能量密度、良好的循环稳定性和良好的电化学性能, 成为第一个商业化的锂离子电池正极材料。 LiCoO_2 是一种典型的 $\alpha\text{-NaFeO}$ 型层状结构, 其理论比容量高达 274 mAh/g, 但其实际比容量一般在 140–155 mAh/g 之间, 满足了微型电池及消费类电子产品的要求。然而, 钴酸锂晶体结构易发生结构变化, 抗过充性能差, 难以满足更高性能需求的应用需求^[2]。为了克服这一缺陷, 研究者们一直在探索新的合成方法和修饰方法。有研究者发现采用简单高效的吹旋法, 对钴酸锂进行精确掺杂及自组装包覆, 可显著改善材料的倍率性能及循环稳定性, 达到 1.85 mAh/cm², 300 次循环后比容量保持在 83% 以上。

(二) 锰酸锂 (LiMn_2O_4)

锰酸锂 (LiMn_2O_4) 是另一类重要的正极材料, 自

1981 年由 Goodenough 研究组发现以来, 由于其成本低廉、安全可靠、高倍率等优点而备受关注。尖晶石结构 LiMn_2O_4 具有丰富的锂离子扩散通道, 理论比容量高达 148 mAh/g。然而, Mn 的溶解与 Jahn–Teller 畸变严重限制了其循环寿命与高温性能^[3]。为了解决这些问题, 研究者们发展了各种各样的修饰方法, 有研究者发现 LiMnO_2 (SPL-LMO), 通过电化学转化 Mn_3O_4 实现了独特的异质结构, 可显著降低 Jahn–Teller 畸变及 Mn 溶解, 可逆比容量达到 254.3 mAh/g, 2000 次循环后容量保持在 90.4%。这些研究将为锰酸锂材料综合性能的提高提供新的思路。

(三) 磷酸铁锂 (LiFePO_4)

磷酸铁锂 (LiFePO_4) 具有安全性高、成本低、循环稳定性好等优点, 是动力锂离子电池研究的热点。自 1997 年首次报道以来, 磷酸铁锂材料由于具有橄榄石结构, 引起了人们的广泛关注。该材料理论比容量高达 170 mAh/g, 比容量超过 140 mAh/g, 充放电平台稳定, 电压在 3.4 V 左右。磷酸铁锂因其优异的高温稳定性及热安全性能, 在电动汽车、能量存储等领域有着广阔的应用前景。为了进一步提高锂离子电池的能量和倍率性能, 研究者们主要通过纳米化、包覆修饰等手段来提高锂离子电池的能量和倍率性能。

二、新型正极材料研究

(一) 高镍三元材料 (NCM/NCA)

随着电动汽车及便携电子产品市场的迅猛发展, 锂离子电池在能量密度、循环稳定性及安全性等方面提出了更高的要求。高镍三元材料 (NCM, 即镍钴锰酸锂; NCA, 即镍钴铝酸锂) 为代表的锂离子电池正极材料, 具有高能量密度、循环稳定性好、成本低等优点。高镍

作者简介: 张慧 (1987.09—), 男, 汉族, 广东深圳人, 硕士研究生, 中级工程师, 主要从事锂离子电池研发方面的工作。

三元材料通过调节Ni, Co, Mn, Al等元素的比例, 实现了比传统钴酸锂更高的比容量和能量密度。以NCM811为例, 其比容量高达200 mAh/g, 远远超过了钴酸锂的140 mAh/g。像特斯拉这样的领先公司已经在商业化的锂离子电池上使用了高镍三元材料, 大大提高了电动车的续航能力。针对NCM811这一典型代表, 研究者们采用创新的合成方法与修饰策略, 进一步提高了材料的性能。研究组成员通过共沉淀法与高温固相烧结技术, 对材料颗粒形态及成分分布进行精准调控, 有效抑制阳离子混排, 大幅提升材料循环稳定性及热稳定性。在此基础上, 通过在其表面覆盖一层薄的氧化铝或炭材料, 可有效地将活性物质与电解质直接接触, 降低副反应, 延长电池寿命。NCM811在实际应用中表现出了优异的性能, 如特斯拉Model 3搭载的NCM811电池组, 在保证续航能力的同时, 还能保持高效能、高安全性。这一成功案例, 不仅证实了高镍三元材料的发展潜力, 而且为今后的研究指明了方向。为了充分了解高镍三元材料的具体性能, 可参考表1:

表1 高镍三元材料性能对比

材料类型	理论比容量	实际放电容量	100次循环容量保持率
NCM523	180-200	168-180	85%-90%
NCM622	200-220	180-200	80%-85%
NCM811	220-240	200-220	75%-80%
NCA	250-275	220-250	70%-75%

由表可知, 高镍三元材料的理论比容量及实际放电容量随镍量增加而提高, 但循环稳定性稍有降低。究其原因, 主要是由于高镍正极材料在充放电过程中极易发生结构变化及副反应, 导致容量衰减。因此如何提高高镍材料的循环稳定性及安全性是今后发展的重点。以高镍三元材料为代表的锂离子电池正极材料具有广阔的发展前景。经过持续的优化与创新, 高镍正极材料有望在能量密度、循环稳定性及安全性等方面发挥更大的作用。

(二) 富锂锰基正极材料

随着世界范围内对可再生能源的需求不断增加, 锂离子电池作为一种高效、环境友好的储能器件, 其性能的提高特别是正极材料的创新显得尤为重要。其中, 富锂锰基正极材料具有比容量高、价格低廉、环境友好等优点, 是目前的研究热点。富锂锰基正极材料通常以化学式 $\text{Li}_{1+x}\text{Mn}_2\text{O}_4$ ($0 \leq x \leq 1$) 表示, 以锰为主要活性组分, 辅以锂离子调控晶格结构, 表现出优异的比容量

(120-200 mAh/g), 远远超过传统钴基材料^[5]。表明其不仅能提高储能密度, 而且能显著降低材料成本, 满足可持续发展的需求。另外, 富锂锰基材料具有2.0-4.8 V宽电压区间、循环稳定性好等优点, 有望成为新一代高比容量锂离子电池材料。近年来, 国内外科研机构对富锂锰基正极材料的制备、性能优化和应用研究取得了重要进展。如清华大学化学系张强教授课题组利用原位体相/界面结构调控策略, 成功构筑出快速、稳定的 Li^+/e^- 通路, 大幅提升了其在全固态锂电池中的性能。而且其还通过一步法合成具有体相嵌入结构、W掺杂和 Li_2WO_4 表面包覆的富锂锰基正极材料, 使其在4.6 V高压下稳定充放电, 循环倍率达到84.1%, 为提高全固态锂电池能量密度提供了一条新途径。另外中国科学院青岛生物能源及过程研究所崔光磊课题组在富锂锰基层状氧化物(LLOs)中阴离子氧稳定性调控研究上取得突破, 采用非恒温烧结技术, 有效稳定其体相晶格氧含量, 降低非稳态 $\text{O}2\text{p}$ 空穴生成, 大幅提高材料的比容量及循环稳定性。同时, 其还首次采用DPC-STEM技术揭示锂硫电池中LLOs的电化学反应机理, 为进一步优化正极材料提供科学依据。

(三) 磷酸锰铁锂正极材料

在新能源材料领域, 磷酸锰铁锂作为一颗冉冉升起的新星, 已经渐渐引起了科研人员的注意。磷酸锰铁锂(LiMnPO_4 , 简称LMP)既继承了磷酸铁锂(LiFePO_4 , 简称LFP)的安全和稳定性能, 又将其理论比容量(140 mAh/g)突破至170 mAh/g。同时, 锂离子聚合物具有更高的倍率性能, 在快速充放电环境中极具应用前景。然而, 任何一种材料要走向实用化, 都需要克服一些技术障碍, 锂离子传导率低、锂离子扩散慢等问题已成为制约锂离子电池实用化进程的瓶颈。为此研究者对其进行了广泛深入的研究, 并开发了一系列有效的改性技术, 其中碳包覆是提高LMP导电性能的经典手段。将液态金属微粒与石墨、碳黑、碳纤维等导电炭材料复合, 形成核-壳结构或均匀包覆的碳包覆层, 既能有效隔离LMP粒子间的直接接触, 降低副反应, 又可构筑快速电子传输通道, 大幅提高材料的导电性。实验结果表明, 经5%碳包覆的锂离子电池, 其电子电导率可以提高几倍到几十倍, 显著降低电池内阻, 提高充放电效率。另外纳米化技术是锂离子电池的又一重要修饰手段, 它可以将锂离子从固态向液态转变为纳米尺度, 从而大大缩短锂离子在固态的扩散路径, 降低锂离子的扩散阻力, 从而提

高其倍率性能。已有研究表明,当粒径小于100 nm时,LMP的锂离子扩散系数可以提高近一个量级,实现高倍率充放电性能。而且纳米化有利于提高材料的比表面积,增加催化活性位,从而提高电化学反应效率。离子掺杂是另一种改性手段,在LMP晶格中引入其他金属或者非金属,如Mg、Al、V等,可调控其晶体结构,优化锂离子传输通道,改善其结构稳定性,提高其循环稳定性。比如掺入5%镁离子的锂离子电容器,经过500次充放电循环后,其容量保持率仍然超过90%,比未掺杂样品高出70%。为充分展示LMP改性的具体情况,可参考表2:

表2 有关LMP改性的数据情况

改性技术	电子导电率 提升倍数	锂离子扩散系 数提升倍数	500次循环后 容量保持率
未改性LMP	1	1	70%
5%碳包覆	10-30	1.2-1.5	85%
纳米化(<100nm)	3-5	5-10	88%
5%镁离子掺杂	2-3	1.5-2	90%
组合改性	20-50	8-15	92%
优化后LMP	>50	>20	>95%

由此可见,通过碳包覆、纳米化、离子掺杂等手段,磷酸锰铁锂正极材料不仅能显著提高电子传导率,还能显著提高锂离子传输速率,提高循环稳定性,为全面优化锂离子电池性能提供新思路和新方向。未来随着新型正极材料研究的不断深入,磷酸锰铁锂有望成为下一代高性能锂离子电池的重要正极材料之一,为新能源汽车、储能系统等领域的发展注入新的活力。

三、表面改性与微观结构调控

锂离子电池是目前最重要的储能技术之一,其性能提升的关键在于对正极材料进行创新和优化。为了进一步提高电池的循环稳定性、能量密度和安全性,对正极材料进行表面改性和微结构调控是近年来的研究热点。表面改性技术通过对正极材料表面性质进行精细调控,有效地解决充放电过程中结构损伤、界面副反应等问题。一种常用的方法是在正极材料表面包覆氧化铝、氧化镁或导电聚合物等保护层,该包覆结构既可防止电解液直接侵蚀正极材料,降低活性物质流失,又可作为物理屏

障抑制固体电解质界面膜(SEI)过度生长,提高循环稳定性。例如,利用原子层沉积技术在磷酸铁锂正极材料表面沉积一层超薄氧化铝,可以在保证高容量的前提下,使其循环寿命提高30%以上。元素掺杂也是一种有效的表面改性方法,它将异质离子引入到正极材料的晶格中,调控其电子结构与化学键状态,从而提高正极材料的结构稳定性及电化学活性。比如适量的Mn离子掺杂可以显著提高NiCoMn三元材料的热稳定性及循环稳定性,并且在55℃循环500次后,其容量保持率仍然高于80%。在微结构调控方面,研究者们致力于对正极材料的尺寸、形貌和晶体结构进行精确调控,以实现对其电化学性能的优化。纳米化可以缩短离子、电子在电解液中的传输路径,增加电极/电解质的接触面积,从而提高材料的倍率性能和比容量,是一种有效的方法。

结束语

综上所述,锂离子电池正极材料是决定其性能的关键因素之一,它的研究水平直接影响着储能技术的发展和应用。近年来,随着对高能量密度、长循环性能和安全性性能的不断提高,新型正极材料如层状氧化物、尖晶石型结构、聚阴离子型化合物以及有机正极材料等得到了广泛的发展。在未来的发展中,通过对材料结构的精细设计和合成工艺的创新,将进一步提高正极材料的综合性能,为其在电动汽车和智能电网等领域的广泛应用奠定基础。

参考文献

- [1] 吴雪敏,迪力夏提·木合塔尔,张朵朵,卢学毅,卢侠.锂离子电池高能量密度正极材料的研究进展[J].科学通报,2024,69(20):3024-3046.
- [2] 张超博,高筠,田然.锂离子电池钴酸锂正极材料的改性研究进展[J].化学工程师,2024,38(04):69-75.
- [3] 李静,梁雅文,李威,叶飞,崔鑫炜,许春阳.锂离子电池高镍三元正极材料表面改性研究进展[J].郑州大学学报(理学版),2024,56(03):41-48.