

# 锂离子电池正极材料LiNiCoMnO<sub>2</sub>的合成与性能优化研究

丁云博

池州学院 安徽池州 247100

**摘要:** 随着全球能源结构的转型和电动汽车、便携式电子设备等市场的快速增长, 锂离子电池作为重要的储能器件, 其性能优化和成本降低成为了研究热点。正极材料作为锂离子电池的核心组成部分, 直接决定了电池的能量密度、循环稳定性和安全性等关键性能。因此, 开发高性能、低成本的锂离子电池正极材料具有重要的战略意义。

**关键词:** 锂离子; 电池正极; LiNiCoMnO<sub>2</sub>; 合成

## 引言

镍钴锰酸锂 (LiNiCoMnO<sub>2</sub>, 简称NCM) 作为一种层状氧化物正极材料, 因其高能量密度、较好的循环稳定性和相对较低的成本而备受关注。NCM材料结合了镍 (Ni) 的高容量、钴 (Co) 的稳定性和锰 (Mn) 的成本优势, 通过调整Ni、Co、Mn的比例, 可以进一步优化材料的电化学性能。特别是无钴高镍 (如Ni含量超过80%) 的NCM材料, 因其更高的能量密度和更低的成本, 成为了当前研究的热点。

## 一、LiNiCoMnO<sub>2</sub>正极材料的研究现状

近年来, LiNiCoMnO<sub>2</sub>的研究主要集中在合成方法的改进及其电化学性能的优化。学者们探索了多种合成途径, 包括共沉淀法、水热法、溶胶-凝胶法和固相反应法。每种方法都有其独特的优势。例如, 共沉淀法较好控制材料的化学组成和粒径, 进而提高电池的循环稳定性。水热法则通过高温高压条件促进材料的结晶, 有助于改善其导电性<sup>[1]</sup>。

在材料成分的优化方面, 元素掺杂技术被广泛研究。掺入不同元素, 可有效改善LiNiCoMnO<sub>2</sub>的结构稳定性和电导率。研究表明, 铝、镁等元素的掺杂能显著提升材料的电化学性能。例如, 掺铝的LiNiCoMnO<sub>2</sub>在高倍率下表现出更好的放电容量和循环性能<sup>[2]</sup>。

此外, 表面包覆技术也成为提升LiNiCoMnO<sub>2</sub>性能的重要手段。包覆材料如碳、氧化铝等能有效改善材料的界面电导率, 降低电池的内阻, 从而提高其倍率性能和循环寿命。近年来, 针对LiNiCoMnO<sub>2</sub>的微观结构设计也逐渐受到重视, 通过调节材料的颗粒形貌和孔隙结构, 可以优化离子和电子的传输通道。

随着对LiNiCoMnO<sub>2</sub>的研究不断深入, 学者们开始关注其在实际应用中的表现。电池的长寿命、快速充放电能力以及安全性等因素逐渐成为研究的重点。总之, LiNiCoMnO<sub>2</sub>正极材料的研究现状显示出其在锂离子电池领域的广阔前景, 未来的发展方向将更加注重材料性能的综合提升和应用实用性。

## 二、锂离子电池正极材料LiNiCoMnO<sub>2</sub>的合成方法

### 1. 共沉淀法

锂离子电池正极材料LiNiCoMnO<sub>2</sub>的合成中, 共沉淀法是一种广泛应用的合成技术, 具有工艺简单、成本低廉和可控性强等优点。该方法主要通过将金属盐溶液与沉淀剂混合, 促使目标材料的前驱体在溶液中形成沉淀, 然后经过后续的焙烧处理得到所需的LiNiCoMnO<sub>2</sub>材料。在具体操作中, 通常选用氢氧化钠或氨水作为沉淀剂, 配合合适的pH值调节剂, 以确保合成过程中金属离子的均匀沉淀。反应条件的选择对最终产物的微观结构及电化学性能有显著影响<sup>[3]</sup>。例如, pH值的变化会直接影响沉淀物的形态和粒径分布, 从而影响到锂离子电池的循环稳定性和倍率性能。共沉淀法的一个典型实例是使用氢氧化钠作为沉淀剂, 在控制反应温度和时间条件下, 将Li<sup>+</sup>、Ni<sup>2+</sup>、Co<sup>2+</sup>和Mn<sup>2+</sup>的溶液混合。沉淀反应生成的氢氧化物前驱体在适当的温度下焙烧, 通常在600℃至800℃范围内, 形成具有层状结构的LiNiCoMnO<sub>2</sub>。这一过程中的焙烧温度和时间对材料的晶体结构及电化学性能有重要影响。研究表明, 适当提高焙烧温度可以促进LiNiCoMnO<sub>2</sub>的结晶度, 提高其电导率, 从而提升电池的整体性能。此外, 优化沉淀过程中的搅拌速率和反应时间, 可进一步改善材料的均匀性和稳定性。在合成过程中, 反应过程中形成的颗粒大小及其形态, 对锂离子电

池的充放电性能有直接的影响。微观结构的均匀性，可有效提高锂离子在电极材料中的扩散速率，从而提高电池的能量密度和功率密度。

## 2. 水热法

水热法是一种在高温高压条件下进行合成的化学过程，广泛应用于锂离子电池正极材料 $\text{LiNiCoMnO}_2$ 的制备。该方法具有较好的均匀性和可控性，促进晶体的生长和相纯度的提高。在水热法中，通常采用水作为溶剂，以金属盐溶液为前驱体，加入适量的碱性溶液进行反应。反应过程中，温度和压力的提升，促进溶解度的增加，使得金属离子在反应液中均匀分散。调节反应温度（一般在 $100^\circ\text{C}$ 至 $250^\circ\text{C}$ 之间）和反应时间，可有效控制产物的晶体形态和粒径。例如，较高的反应温度有助于提高 $\text{LiNiCoMnO}_2$ 的结晶度，而较长的反应时间则可促进晶体的长大。在具体的实验操作中，常常会选择不同的金属盐作为前驱体，如硝酸镍、硫酸钴和氯化锰等。通过适当的配比，可实现对 $\text{LiNiCoMnO}_2$ 成分的调控，进而影响其电化学性能<sup>[4]</sup>。此外，添加表面活性剂如聚乙烯醇（PVA）等，有助于控制粒子的形貌和分散性。合成后的产物通常需要经过洗涤和干燥处理，以去除未反应的前驱体和杂质。随后，经过高温煅烧（一般在 $600^\circ\text{C}$ 至 $900^\circ\text{C}$ 之间）可以得到相对稳定的 $\text{LiNiCoMnO}_2$ 正极材料。该过程不仅提高电极材料的结晶性，同时也改善了其电化学性能。水热法的优点在于其环境友好性和经济性，在较短的时间内合成出高性能的锂离子电池正极材料。对反应条件的调控，可实现材料的定制化，满足不同应用需求。

## 3. 溶胶-凝胶法

溶胶-凝胶法是一种重要的合成方法，广泛应用于锂离子电池正极材料的制备。该方法具有简单、低成本和高均匀性等优点。其基本原理是通过溶胶转变为凝胶，从而在低温下实现材料的合成。在溶胶-凝胶法中，通常使用金属盐溶液作为前驱体，例如氯化镍、氯化钴和氯化锰等。这些金属盐在溶剂中形成均匀的溶胶，随着水分的蒸发和聚合反应的进行，逐渐形成凝胶。此过程的关键在于控制反应条件，包括温度、pH值和反应时间等。适当地控制使前驱体在凝胶中均匀分布，从而提高最终产品的性能。经过凝胶化处理后，所得到的凝胶需经过干燥和热处理，以去除有机溶剂和水分。干燥过程可选择空气干燥或真空干燥，而热处理则通常在高温下进行，以促进晶体的形成和生长。对于

$\text{LiNiCoMnO}_2$ 正极材料的合成，热处理温度一般在 $600^\circ\text{C}$ 至 $900^\circ\text{C}$ 之间，这一温度范围有效促进材料的相互转化及晶体结构的稳定<sup>[5]</sup>。在性能方面，采用溶胶-凝胶法合成的 $\text{LiNiCoMnO}_2$ 材料，通常具有较好的均匀性和较高的比容量。这是由于该方法能有效控制各金属元素的配比和分布，从而优化材料的电子导电性和离子导电性。例如，研究表明，通过调节溶胶的pH值，显著提升材料的电化学性能，尤其是在高倍率放电时的表现。此外，溶胶-凝胶法的灵活性也使其适用于不同的掺杂元素和改性剂。通过在合成过程中加入一定比例的掺杂元素，进一步提高 $\text{LiNiCoMnO}_2$ 的电化学性能。例如，掺锂或掺钴的 $\text{LiNiCoMnO}_2$ 材料，展现出更优异的循环稳定性和倍率性能。

## 三、锂离子电池正极材料 $\text{LiNiCoMnO}_2$ 的性能优化策略

### 1. 元素掺杂

引入不同的掺杂元素，可改善材料的电化学性能、结构稳定性和热稳定性，进而提升锂离子电池的整体性能。掺杂元素的选择通常基于其电化学特性以及对材料结构的影响，常见的掺杂元素包括锰（Mn）、铝（Al）、镁（Mg）、钛（Ti）等，这些元素能有效调节 $\text{LiNiCoMnO}_2$ 的电子结构与离子导电性。例如，掺入铝降低材料的内应力，增强其结构稳定性，并提高电池的循环寿命。此外，铝的掺杂还可改善电池的倍率性能，使得电池在高倍率放电时表现出更好的性能。以锰为例，适量的锰掺杂形成锰氧化物的复合结构，这种结构有助于提高导电性和离子迁移率，进而提升电池的能量密度和功率密度。在实际研究中，掺锰的 $\text{LiNiCoMnO}_2$ 材料在高倍率充放电测试中表现出优异的电化学性能，相较于未掺锰的样品，放电容量提升了约15%。同时，掺杂元素的掺入方法也会影响最终的性能。例如，通过共沉淀法合成的 $\text{LiNiCoMnO}_2$ 材料，在掺杂过程中可控制掺杂元素的均匀性，从而确保材料的均匀性和一致性。研究表明，均匀的掺杂能够显著提升材料的电导率和循环稳定性。

### 2. 表面包覆

表面包覆技术在锂离子电池正极材料 $\text{LiNiCoMnO}_2$ 的性能优化中起着重要作用。在材料表面形成一层薄膜，可显著提升电池的电化学性能和循环稳定性。表面包覆的主要目的是改善材料的导电性、抑制电解液与材料的直接接触，从而减少副反应的发生。常用的表面包覆材

料包括导电聚合物、碳材料以及金属氧化物等。例如，碳包覆有效提高LiNiCoMnO<sub>2</sub>的导电性，进而提升其倍率性能。研究表明，适当的碳包覆层不仅增强材料的电子传导，还能提高锂离子的扩散速率，改善充放电效率。在具体的包覆过程中，工艺参数的选择，如包覆温度、时间及气氛都对最终的包覆效果产生影响。例如，较高的包覆温度通常促进包覆层的形成，但过高的温度引起材料的降解或相变，反而影响电池性能。因此，优化这些参数是实现最佳包覆效果的关键。此外，结合纳米技术，制备更薄且均匀的包覆层也成为研究的热点。纳米级的包覆材料可显著提高界面的活性，增强锂离子的存取能力。调节包覆材料的粒径和形态，可实现对电池性能的精细调控。在性能测试中，包覆层的存在明显提升LiNiCoMnO<sub>2</sub>的循环寿命。在多次充放电后，与未包覆的样品相比，包覆样品表现出更小的容量衰减。这一现象表明，包覆层在一定程度上抑制了材料结构的变化，延缓了电池老化过程。

### 3. 优化合成工艺参数

优化合成工艺参数，可提高材料的电化学性能和循环稳定性。主要的合成工艺参数包括反应温度、反应时间、前驱体浓度、洗涤和干燥过程等。反应温度是影响LiNiCoMnO<sub>2</sub>相结构和晶体质量的重要因素，较高的温度通常能促进前驱体的完全反应，改善材料的结晶度。然而，温度过高导致相变或不稳定相的生成。因此，在优化过程中，需要结合实验确定最佳的反应温度。例如，某些研究发现，温度在700℃至800℃范围内合成的LiNiCoMnO<sub>2</sub>表现出良好的晶体结构和电化学性能。同时，反应时间过短可能导致前驱体未能完全转化，而过长会增加能耗并可能引发材料的过度烧结。因此，在实验中，通常通过系列反应时间进行测试，寻找最佳合成时间。研究表明，反应时间控制在10至12小时，能有效提高材料的电导率和放电容量。此外，前驱体浓度的调节也能显著影响最终产品的性能。浓度过高会导致黏度增加，影响反应均匀性；而浓度过低则影响产物的产量和纯度。调节前驱体浓度，研究者们发现适当的浓度，在保证反应均匀的前提下，提高LiNiCoMnO<sub>2</sub>的合成效率和最终性能。在洗涤和干燥过程中，选择适当的洗涤剂 and 干燥条件，也是优化合成工艺的重要环节。

### 4. 微观结构设计

微观结构的设计主要包括颗粒尺寸、形貌及其分布。研究表明，颗粒尺寸对电池的循环性能和倍率性能有显著影响。例如，较小的颗粒尺寸提供更大的比表面积，从而增强电解液与电极材料的接触，提升锂离子的扩散速度。这一特性有助于提高材料的充放电速率，进而提升电池的整体性能。同时，形貌设计也是微观结构优化的重要方面，采用一维、二维或三维结构的材料，展示优异的电化学性能。一维纳米线或纳米棒结构，有效减小锂离子的扩散路径，提高其转移速率；而二维片状结构则有助于提高材料的导电性和离子导电性。研究中，LiNiCoMnO<sub>2</sub>的片状结构被发现相比于球形或块状结构，具有更好的电化学性能，尤其是在高倍率放电条件下。此外，微观结构的均匀性和稳定性同样关键。不均匀的微观结构，导致局部电流密度的集中，从而影响电池的可靠性和安全性。

### 结语

对LiNiCoMnO<sub>2</sub>正极材料的合成与性能优化进行研究，不仅有助于推动锂离子电池技术的进一步发展，提高其能量密度和循环稳定性，降低生产成本，还满足电动汽车、储能系统等领域对高性能、低成本锂离子电池的迫切需求。此外，该研究对于促进新能源技术的广泛应用，实现能源结构的绿色转型具有重要意义。

### 参考文献

- [1] 李峻, 田阳, 杨斌, 等. 废旧锂离子电池正极材料有价金属回收研究现状 [J]. 中国有色金属学报, 2024, 34 (6): 1786-1808.
- [2] 杨卓, 卢勇, 赵庆, 等. X射线衍射Rietveld精修及其在锂离子电池正极材料中的应用 [J]. 无机材料学报, 2023, 38 (6): 589-605.
- [3] 李仲明, 李斌, 冯东, 等. 锂离子电池正极材料研究进展 [J]. 复合材料学报, 2022, 39 (2): 513-527.
- [4] 张龙晨. 富锂锰基锂离子电池正极材料改性研究 [D]. 河北: 燕山大学, 2023.
- [5] 王策, 王国庆, 王二锐, 等. 锂离子电池正极材料合成及改性 [J]. 化工进展, 2021, 40 (9): 4998-5011.