

锂离子电池高电压三元正极 材料的合成与改性

LILIZI DIANCHI GAODIANYA SANYUAN ZHENGJI
CAILIAO DE HECHENG YU GAIXING

● 王丁 著



冶金工业出版社
www.cnmp.com.cn

锂离子电池高电压三元正极 材料的合成与改性

王 丁 著

北 京

冶 金 工 业 出 版 社

2019

内 容 提 要

本书主要介绍了锂离子电池发展历史、工作原理、锂离子电池正极材料、三元正极材料的生产设备、电化学分析方法、表面包覆改性、面临的问题与挑战、烧结技术优化、高电压性能恶化机理、性能改善措施及机理等。

本书可供从事材料研发与生产的工程技术人员使用,也可供大专院校有关专业的师生参考。

图书在版编目(CIP)数据

锂离子电池高电压三元正极材料的合成与改性/王丁著. —
北京:冶金工业出版社, 2019. 3

ISBN 978-7-5024-8050-9

I. ①锂… II. ①王… III. ①锂离子电池—材料—研究
IV. ①TM912

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2019)第 045831 号

出 版 人 谭学余

地 址 北京市东城区嵩祝院北巷 39 号 邮编 100009 电话 (010)64027926

网 址 www.cnmp. com. cn 电子信箱 yjcs@cnmp. com. cn

责任编辑 郭冬艳 美术编辑 吕欣童 版式设计 禹蕊

责任校对 郑娟 责任印制 牛晓波

ISBN 978-7-5024-8050-9

冶金工业出版社出版发行;各地新华书店经销;三河市双峰印刷装订有限公司印刷

2019年3月第1版,2019年3月第1次印刷

169mm×239mm; 15.75印张; 306千字; 242页

72.00元

冶金工业出版社 投稿电话 (010)64027932 投稿信箱 tougao@cnmp. com. cn

冶金工业出版社营销中心 电话 (010)64044283 传真 (010)64027893

冶金工业出版社天猫旗舰店 yjgycbs. tmall. com

(本书如有印装质量问题,本社营销中心负责退换)

前 言

新能源汽车产业的蓬勃发展以及3C数码产品的更新换代对锂离子电池的功率密度以及能量密度提出了新的更高的要求。高能量密度同时兼具长循环寿命是锂离子电池的理想发展目标。正极材料是锂离子电池的核心关键材料，通常使用的钴酸锂正极材料工作电压较高，倍率性能较好，但其实际容量较低，极大地限制了其应用。此外，钴作为战略金属，其昂贵的价格局限了钴酸锂的使用范围。橄榄石型磷酸铁锂结构稳定，循环性能较好，原料价格较为低廉，但其理论容量较低。目前其实际放电比容量已达到理论容量的95%，难有更多突破。尖晶石型锰酸锂电压平台较高，原料来源丰富，但严重的容量衰减和充放电过程中的结构相变极大地限制其作为高容量锂离子正极材料的应用。层状三元过渡金属氧化物正极材料 $\text{LiNi}_{1-x-y}\text{Co}_x\text{Mn}_y\text{O}_2$ 充分结合了 LiNiO_2 、 LiCoO_2 和 LiMnO_2 三者的优点，兼具放电比容量较高、循环稳定性好和成本较低等特点，是大功率密度和高能量密度锂离子正极材料的理想选择。三元材料已成功实现商业化应用，但在常规电压下，上述材料的能量密度依然不够理想。通过提高电池充电截止电压，可进一步增加材料中可逆脱嵌的锂离子数量，进而获得更高的放电比容量。然而随着充电截止电压的增大，电池体系中强氧化性过渡金属离子激增，电解液氧化分解加剧，阻抗急剧增加；另一方面，材料中脱出的锂离子数目过多，导致晶格结构不稳定，活性物质表层发生不可逆的相变；材料的高电压电化学性能迅速恶化。

本书在详细分析总结三元镍钴锰氧化物正极材料当前发展现状基础之上，以 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.3}\text{O}_2$ （NCM523）为研究对象，系统优化其烧结制度，深入考察该材料高电压电化学性能恶化原因。同时从材料本体、界面以及电解液三方面对其进行改性研究，有效改善材料的高电

压电化学性能，同时详细研究改性原因。本书是作者从事锂离子电池正极材料研究工作的系统总结，本书内容所涉及的研究得到了锂离子电池及材料制备技术国家地方联合工程实验室和新能源汽车重点专项“高安全高比能乘用车动力电池系统技术攻关”(2018YFB0104000)的支持和资助。并且本书在编写过程中，得到了中南大学冶金与环境学院冶金物理化学与化学新材料所李新海教授、王志兴教授、郭华军教授的指导和帮助，在此一并表示衷心感谢。

由于作者水平有限，书中难免有一些疏漏和不当之处，敬请广大读者批评指正。

作 者
2018. 12

目 录

1 绪论	1
1.1 锂离子电池概述	1
1.1.1 锂离子电池发展历程	1
1.1.2 锂离子电池结构组成及工作原理	3
1.2 锂离子电池电极材料	5
1.2.1 正极材料	5
1.2.2 负极材料	29
1.3 三元正极材料存在的问题与挑战	32
1.3.1 阳离子混排	32
1.3.2 热稳定性	36
1.3.3 微裂纹	40
1.4 三元正极材料的改性研究	42
1.4.1 元素掺杂	42
1.4.2 表面包覆	43
1.4.3 特殊结构设计	45
参考文献	49
2 三元正极材料关键生产设备及电化学分析方法	62
2.1 关键生产设备	62
2.1.1 反应釜	62
2.1.2 干燥设备	67
2.1.3 配混料设备	69
2.1.4 烧结设备	73
2.1.5 粉碎设备	74
2.1.6 合批与除铁设备	75
2.2 电化学分析方法	76
2.2.1 循环伏安法	76

2.2.2	线性扫描伏安法	77
2.2.3	恒电流法	78
2.2.4	恒电流间歇滴定法	80
2.2.5	交流阻抗法	81
	参考文献	82
3	材料高温固相烧结及高电压性能恶化机理	84
3.1	高温固相反应涉及的热力学和动力学基本概念	85
3.1.1	热力学第一定律和第二定律	85
3.1.2	固相化学反应动力学模型	86
3.2	$\text{LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.3}\text{O}_2$ 高温固相烧结制度优化	88
3.2.1	烧结温度对 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.3}\text{O}_2$ 材料的影响	91
3.2.2	烧结时间对 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.3}\text{O}_2$ 材料的影响	97
3.3	不同电压范围内 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.3}\text{O}_2$ 材料的电化学性能	101
3.3.1	循环伏安曲线	101
3.3.2	首次充放电曲线	102
3.3.3	循环及倍率性能	104
3.4	$\text{LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.3}\text{O}_2$ 高电压电化学性能衰减原因探究	106
3.4.1	晶体结构变化	106
3.4.2	SEM 及 TEM 表征	109
3.4.3	元素溶解测试	114
3.4.4	交流阻抗分析	115
	参考文献	117
4	三元材料体相掺杂	121
4.1	过渡金属位置高价金属元素掺杂	121
4.1.1	$\text{Li}(\text{Ni}_{0.5}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.3})_{1-x}\text{Zr}_x\text{O}_2$ 材料的晶体结构	123
4.1.2	$\text{Li}(\text{Ni}_{0.5}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.3})_{1-x}\text{Zr}_x\text{O}_2$ 材料的形貌及元素分析	127
4.1.3	$\text{Li}(\text{Ni}_{0.5}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.3})_{1-x}\text{Zr}_x\text{O}_2$ 材料的 XPS 分析	129
4.1.4	$\text{Li}(\text{Ni}_{0.5}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.3})_{1-x}\text{Zr}_x\text{O}_2$ 材料的高电压电化学性能	130
4.1.5	$\text{Li}(\text{Ni}_{0.5}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.3})_{1-x}\text{Zr}_x\text{O}_2$ 高电压电化学性能改善原因探究	134
4.2	氧位阴离子掺杂	138

4.2.1	F 掺杂 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.3}\text{O}_2$ 材料晶体结构	139
4.2.2	F 掺杂 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.3}\text{O}_2$ 材料形貌及元素分布	140
4.2.3	F 掺杂 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.3}\text{O}_2$ 材料高电压电化学性能	142
4.2.4	F 掺杂 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.3}\text{O}_2$ 材料交流阻抗及循环后晶体结构	143
	参考文献	144
5	三元材料表面包覆改性	146
5.1	稀土氧化物 La_2O_3 表面包覆	147
5.1.1	La_2O_3 包覆 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.3}\text{O}_2$ 样品的晶体结构	147
5.1.2	La_2O_3 包覆 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.3}\text{O}_2$ 样品的形貌与元素分布	148
5.1.3	基体材料与 La_2O_3 包覆样品的 XPS 分析	149
5.1.4	La_2O_3 包覆 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.3}\text{O}_2$ 样品的高电压电化学性能	149
5.1.5	循环伏安和交流阻抗分析	151
5.2	锂离子导体 Li_2ZrO_3 包覆	153
5.2.1	Li_2ZrO_3 合成温度探究	153
5.2.2	Li_2ZrO_3 包覆 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.3}\text{O}_2$ 样品的晶体结构	154
5.2.3	Li_2ZrO_3 包覆 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.3}\text{O}_2$ 样品的形貌与元素分布	156
5.2.4	基体材料与 Li_2ZrO_3 包覆量(质量分数)为 1% 样品的 XPS 分析	159
5.2.5	Li_2ZrO_3 包覆 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.3}\text{O}_2$ 样品的高电压电化学性能	160
5.2.6	高电压电化学性能改善原因探究	163
5.3	非晶态 $\text{Li}_2\text{O}-2\text{B}_2\text{O}_3$ 包覆	169
5.3.1	$\text{Li}_2\text{O}-2\text{B}_2\text{O}_3$ 包覆 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.3}\text{O}_2$ 样品的晶体结构	169
5.3.2	$\text{Li}_2\text{O}-2\text{B}_2\text{O}_3$ 包覆 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.3}\text{O}_2$ 样品的形貌	170
5.3.3	$\text{Li}_2\text{O}-2\text{B}_2\text{O}_3$ 包覆 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.3}\text{O}_2$ 样品 XPS 图谱	171
5.3.4	$\text{Li}_2\text{O}-2\text{B}_2\text{O}_3$ 包覆 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.3}\text{O}_2$ 样品的高电压电化学性能	174
5.3.5	高电压电化学性能改善原因探究	176
	参考文献	184
6	共修饰对 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.3}\text{O}_2$ 高电压性能的影响	187
6.1	$\text{LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.3}\text{O}_2$ 材料表面聚吡咯修饰研究	188
6.1.1	PPy 包覆 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.3}\text{O}_2$ 样品的晶体结构	188

6.1.2	PPy 包覆 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.3}\text{O}_2$ 样品的红外光谱	189
6.1.3	PPy 包覆 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.3}\text{O}_2$ 样品的形貌	190
6.1.4	高电压下 PPy 包覆 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.3}\text{O}_2$ 样品的电化学性能	191
6.2	$\text{Li}(\text{Ni}_{0.5}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.3})_{0.99}\text{Zr}_{0.01}\text{O}_2$ 表面聚吡咯包覆研究	193
6.2.1	晶体结构	194
6.2.2	共修饰样品的红外光谱	195
6.2.3	共修饰样品的形貌与元素分析	196
6.2.4	高电压电化学性能	199
6.3	高电压性能改善原因探究	202
6.3.1	循环伏安分析	202
6.3.2	晶体结构变化分析	203
6.3.3	循环后材料形貌对比分析	205
6.3.4	元素溶解测试	206
6.3.5	交流阻抗分析	207
6.3.6	共修饰改善机理模型	209
	参考文献	211
7	高电压电解液添加剂	212
7.1	有机溶剂	212
7.2	电解质锂盐	213
7.3	三元正极材料高电压电解液添加剂	213
7.3.1	含磷类	216
7.3.2	含硼类	220
7.3.3	锂盐类	222
7.3.4	含硫类	224
7.3.5	腈类	227
7.4	PTSI 添加剂作用机理	229
7.4.1	PTSI 氧化窗口	229
7.4.2	电化学性能	230
7.4.3	形貌及晶体结构分析	233
7.4.4	表面元素分析	235
7.4.5	PTSI 成膜机理	237
	参考文献	239

1 绪 论

1.1 锂离子电池概述

近年来频发的雾霾天气成为新闻媒体和人们关注的焦点，然而这只是中国目前严峻的环境污染现状中的冰山一角。在此形势下，开发清洁、高效和可再生新能源，逐步打破以传统化石燃料为主体的能源结构，保护人们赖以生存的地球环境，保障人类社会可持续发展成为当前备受关注的热门课题。

当前，新能源的开发利用如火如荼，但多数能源（如太阳能、风能、水能和潮汐能等）无法连续获取，必须存在与之相匹配的能量储存及转换装置，才能真正实现能源持续供给。在众多可供选择的化学储能器件中，锂离子电池由于其工作电压高、循环寿命长、能量密度高及环境友好等一系列突出优点成为全球研究热点。自1991年索尼公司成功将锂离子电池实现商业化以来（钴酸锂 LiCoO_2 为正极，针状焦为负极），其在计算机、通信和消费类电子产品领域的应用取得极大成功。除此之外，其使用范围还逐步扩展到混合动力汽车、电动汽车、航空航天和军事等领域。目前锂离子电池的主要发展方向为高能量和高功率，同时也是电子产品终端不断升级换代以及新能源电动汽车行业发展壮大的必然要求。因此，唯有继续完善现有锂离子电池相关技术，开发新型锂离子电池材料，才能适应经济增长与环境保护相协调的发展潮流。在可预见的未来，锂离子电池的开发和应用将迈上更高的台阶。

1.1.1 锂离子电池发展历程

最早的二次电池是由法国物理学家普朗特于1859年发明的铅酸电池。该电池以二氧化铅和铅板分别为正负极，稀硫酸为电解液，单个电池电压为2V（见图1-1）^[1]。随后镍镉电池和镍氢电池相继问世，但是镉是一种对环境有害的金属元素，镍镉电池当前使用范围较小。20世纪70年代，世界范围内的石油危机促使人们寻找新的可替代能源，以金属锂为负极的各种锂一次电池相继问世，并得以大规模应用。锂-二氧化锰电池是锂一次电池中安全性能最好、价格最低的品种，该电池以经过特殊工艺处理的二氧化锰为正极材料，金属锂为负极，有机电解质溶液为电解质，其放电电压平稳，自放电率低，目前仍然广泛应用于日常电子产品中。但是锂一次电池缺点在于放电完成后不能对其进行充电操作，无法循环使用。这也极大地局限了锂一次电池的使用范围。使电池反应变得可逆成为

科研工作者致力目标。以 TiS_2 和 MoS_2 等可脱嵌锂离子硫化物为正极，金属锂为负极的锂二次电池于 20 世纪 70 年代诞生^[2-6]。但是用作负极的金属锂表面不规整，充电过程中锂沉积速率不一致，导致负极表面生成锂枝晶^[7,8]。一方面，锂枝晶发展到一定程度容易折断，成为“死锂”，降低电池实际充放的电容量；另一方面，枝晶过长易刺穿隔膜，造成电池内部短路，安全隐患严重，因此锂二次电池的研究一度处于停滞状态。

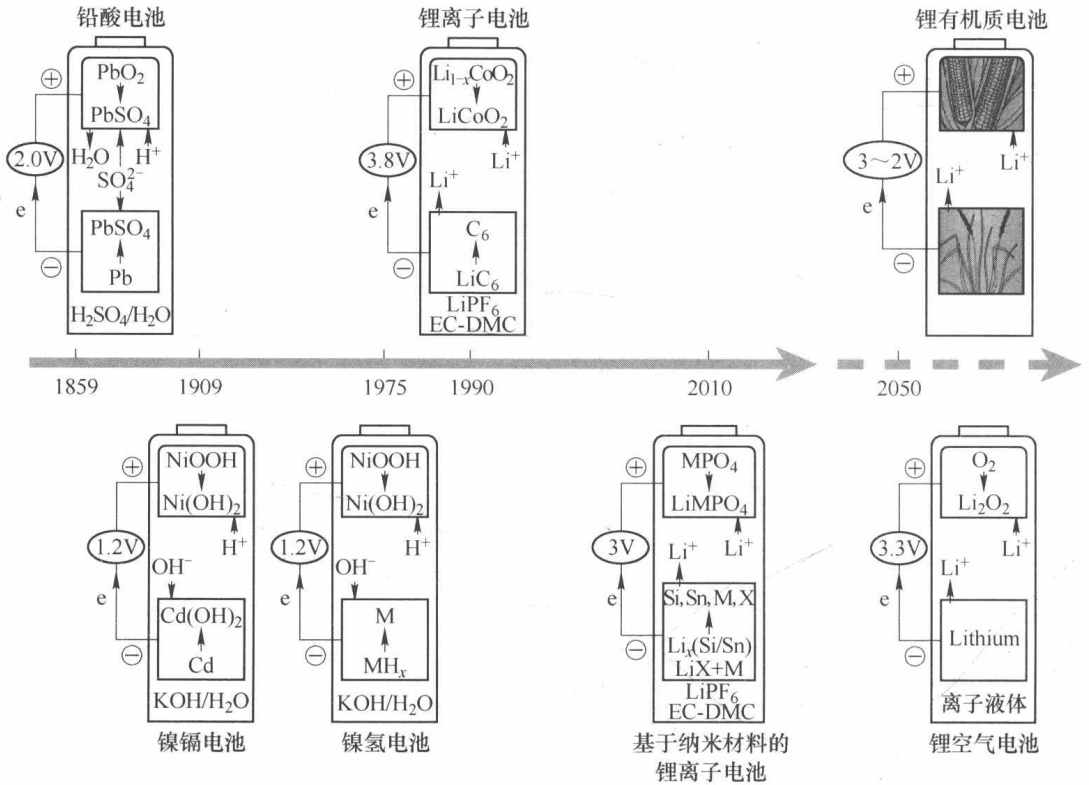


图 1-1 电池发展历史

1980 年，M. B. Armand 提出使用嵌锂化合物代替金属锂作为锂二次电池负极，B. Scrosati 等人^[7]报道以无机嵌入化合物 Li_xWO_2 和 Li_xTiS_2 作为电池正负极的锂二次电池，摇椅式电池概念逐渐深入人心^[9]。同年 J. B. Goodenough 合成出新型可逆脱嵌锂化合物 Li_xMO_2 ($M = \text{Co}, \text{Ni}$)，并指出其作为可充电电池正极材料的重大应用价值^[10,11]。20 世纪 80 年代末期，可用作锂电池负极具有石墨结构的碳材料问世^[12]。千呼万唤始出来，1990 年日本 Sony 公司正式推出以钴酸锂 (LiCoO_2) 为正极，碳材料为负极的商业化锂离子电池^[13,14]。自此，锂离子电池进入高速发展的快车道。

1997 年，A. K. Padhi 和 J. B. Goodenough 发现具有橄榄石结构的磷酸铁锂

(LiFePO_4)，该材料基于两相反应从而具有极佳的安全性，高温性能优异，耐过充电性能远超过之前报道的锂离子电池材料^[15]。这是第一种真正意义上的低成本正极材料，其对环境友好，原材料丰富，对当前锂离子电池市场应用产生巨大影响。结晶度高的 LiFePO_4 材料电导率为 10^{-9}S/cm ，因此常采用炭基材料与其复合来提高电导率，复合后材料电导率一般可达 $10^{-5} \sim 10^{-6}\text{S/cm}$ 。长期以来，对高能量密度锂离子电池的渴求激发人们寻找高容量正极材料的无限热情。1999年 Z. Liu 和 M. Yoshio 相继报道了三元过渡金属氧化物正极材料 $\text{LiNi}_{1-x-y}\text{Co}_x\text{Mn}_y\text{O}_2$ (NCM)^[16,17]。该材料的放电容量高，结构稳定性较好。钴离子的加入使得镍锰二元材料中过渡金属元素在锂层中的占比从 7.2% 下降至 2.4%。T. Ohzuku 合成得到过渡金属元素等比的 NCM 材料，其在 3.5 ~ 4.2V 电压范围下放电容量为 $150\text{mA} \cdot \text{h/g}$ ，将上限电压升至 5V，容量可达 $200\text{mA} \cdot \text{h/g}$ ^[18]。提高充电截止电压和增加三元材料中的镍含量均可以获得更高的放电比容量。因此，三元正极材料从低镍含量逐渐发展到高镍，代表性材料为 $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_2$ (NCM811) 和 $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$ (NCA)。其中的三元 NCA 材料已经在特斯拉纯电动汽车中实现了商业化应用，取得了巨大的经济效益和良好的社会影响。尽管人们在正极材料领域取得了众多成绩，但追求永未止步。富锂锰基正极材料因其具有高比容量 ($250 \sim 300\text{mA} \cdot \text{h/g}$) 成为下一个商业化应用目标。

1.1.2 锂离子电池结构组成及工作原理

锂离子电池通常由正极、负极、隔膜、电解液和电池壳等部分组成。其中，正负极由能够可逆脱嵌锂离子的电极材料与相应集流体构成。锂离子电池正极材料选用电极电势较高的含锂化合物，主要包括层状结构的 LiMO_2 ($M = \text{Co}, \text{Ni}, \text{Mn}$ 等)、三元过渡金属氧化物 ($\text{LiNi}_{1-x-y}\text{Co}_x\text{Mn}_y\text{O}_2$) 和镍钴铝酸锂 ($\text{LiNi}_{1-x-y}\text{Co}_x\text{Al}_y\text{O}_2$)；尖晶石结构材料，如锰酸锂 (LiMn_2O_4) 和 $\text{LiMn}_{2-x}\text{M}_x\text{O}_4$ ($M = \text{Ni}, \text{Co}, \text{Fe}$ 等)；聚阴离子型磷酸盐系化合物，如磷酸铁锂 (LiFePO_4)、磷酸锰锂 (LiMnPO_4) 和磷酸钒锂 ($\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$) 等。负极材料一般选择氧化还原电势与锂接近的物质。目前常用的负极材料为石墨，此外还有硅基、多元锂合金、金属氧化物、金属硫化物、过渡金属氮化物和锂过渡金属复合氧化物等^[19]。电解液是由锂盐、质子惰性有机溶剂和功能添加剂组成的液态电解质，被誉为锂离子电池的血液。常见电解质锂盐包括六氟磷酸锂 (LiPF_6)、高氯酸锂 (LiClO_4)、四氟硼酸锂 (LiBF_4)、六氟砷酸锂 (LiAsF_6)、双三氟甲烷磺酰亚胺锂 (LiTFSI) 等；溶剂则由碳酸乙烯酯 (EC)、碳酸二甲酯 (DMC)、碳酸甲乙酯 (EMC) 和碳酸二乙酯 (DEC) 等一种或者多种组成。此外，还可根据需要加入少量添加剂获得特殊用途的电解液。常用隔膜为聚乙烯 (PE) 和聚丙烯 (PP) 膜，锂离子能够在隔膜微孔中自由穿梭。

锂离子电池的充放电依靠锂离子在正负极之间的反复脱嵌实现，可形象地称之为摇椅电池（rocking chair batteries, RCB）。图 1-2 所示为以石墨为负极，LiCoO₂ 材料为正极的锂离子电池工作示意图^[20]。相应电极反应可表示为：

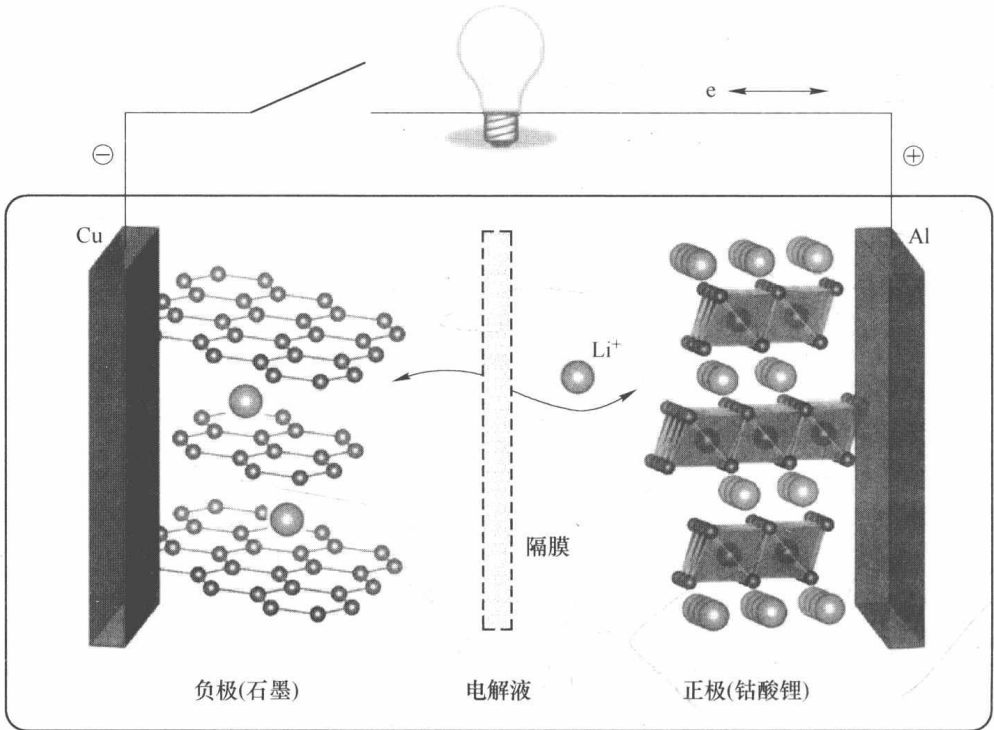


图 1-2 锂离子电池工作原理示意图

充电过程中，锂离子从 LiCoO₂ 晶格结构中脱出，通过电解液穿过隔膜后嵌入石墨负极，电子则通过外电路到达负极，保持电荷平衡，其中的 Co³⁺ 氧化为 Co⁴⁺。充电完成后，处于贫锂态的正极电位高，而富锂态负极处于低电位，正负极间电势差最大。放电过程中，锂离子从石墨负极脱出回嵌至正极 LiCoO₂ 晶格，Co⁴⁺ 还原成 Co³⁺，此时锂离子电池便可对外加负载做功。值得注意的是锂离子电池工作过程既非简单的锂离子储存和释放，又不是纯粹的正负极之间锂离子发生浓差变化。在重复的充放电过程中，锂离子的脱嵌会引起相应材料中其他元素的价态变化，价态变化势必引发整个体系的氧化还原反应，正是该反应使得电能和化学能之间的转变顺利完成。锂离子的工作电压与所使用的正负极材料以及锂离子浓度有关。

1.2 锂离子电池电极材料

1.2.1 正极材料

正极材料不仅作为电极材料参与电池电化学反应，而且还是整个锂离子电池锂源。迄今为止，研究工作开展最多的锂离子电池正极材料依然为可插锂化合物。理想的正极材料需具备如下特性^[21-23]：

- (1) 存在具有较高氧化还原电位且易发生氧化还原反应的过渡金属离子，以保证锂离子电池较高的充放电容量及输出电压；
- (2) 较高的电子及锂离子电导率以保证良好的倍率性能；
- (3) 良好的结构稳定性；
- (4) 在较宽电压范围内具有较高的化学稳定性和热稳定性；
- (5) 较易制备，环境友好且价格适中。

图 1-3 为锂离子电池电极材料的容量及放电电位（相对于 Li/Li^+ ）^[24]。商业化的负极材料主要有天然石墨和人造石墨（比容量约为 $400\text{mA} \cdot \text{h}/\text{g}$ ）。具有更高比容量的硅碳复合及硅基材料（ $1000 \sim 4000\text{mA} \cdot \text{h}/\text{g}$ ）是锂离子负极材料将来的发展目标。当前市场主流正极材料（如 LiCoO_2 、 LiFePO_4 和 LiMn_2O_4 ）实际比容量远不及负极材料的比容量，无法满足高能量及高功率密度锂离子电池的发展

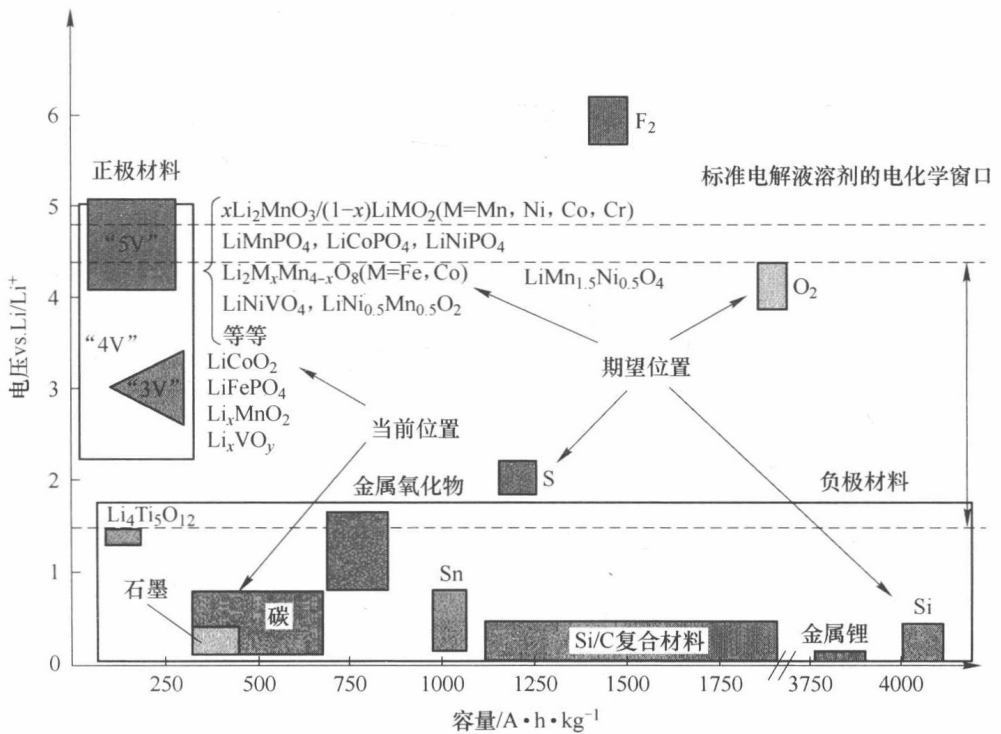


图 1-3 锂离子电池电极材料容量及放电电位（相对于 Li/Li^+ ）

要求。因此,进一步提升正极材料的比容量是推动锂离子电池继续向前发展的有力保障。当前在主流材料基础上,人们发展了相关的衍生材料。例如高电压型 LiCoO_2 和三元正极材料。通过对其结构进行精细化设计,同时辅以离子掺杂和表面修饰等多种手段提高其高电压下的结构稳定性以及宽温度范围下的热稳定性。此外,5V 正极材料的开发也是实现高能量密度正极材料的重要方向。

表 1-1 中列出常见正极材料的相关电化学性能,涉及的反应机理主要有两大类:两相反应类型以及固溶体反应类型(见图 1-4)^[25]。两相反应类型即锂离子在脱嵌时材料中有新的物相产生,整个电池电压在两相区保持稳定不变,放电后期电压急剧降低,放电曲线由两呈 L 形线段组成。典型代表为磷酸盐正极材料。充电时 LiFePO_4 相中锂离子脱出后转变成 FePO_4 新相,而在放电过程中锂离子回到正极与 FePO_4 相结合又形成 LiFePO_4 相。因此, LiFePO_4 充放电曲线在平台区域十分平坦。固溶体反应类型在整个氧化还原反应过程中均无新相生成,正极材料晶体参数有变化但主体结构不发生变化。随着锂离子的不断嵌入电压逐渐降低,下降曲线较为平缓。

表 1-1 常见锂离子电池正极材料电化学性能

材 料	结构	理论容量 /mA · h · g ⁻¹	实际容量 /mA · h · g ⁻¹	能量密度 /W · h · kg ⁻¹	工作电压 /V
LiCoO_2	层状	274	190/4.45V 215/4.55V	740/4.45V 840/4.55V	3.9
LiFePO_4	橄榄石	170	160	540	3.4
LiMn_2O_4	尖晶石	148	110	410	4.0
$\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$	层状	275	160/4.3V 185/4.5V	610/4.3V 730/4.5V	3.8
$\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_2$	层状	275	210	800/4.4V	3.8
$\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$	层状	279	200/4.3V 210/4.4V	760/4.3V 800/4.4V	3.8
$\text{Li}_2\text{MnO}_3\text{LiNi}_x\text{Co}_y\text{Mn}_z\text{O}_2$	层状	—	250/4.6V	900/4.6V	3.6

1.2.1.1 层状正极材料

LiCoO_2 在众多层状过渡金属氧化物材料中最先实现商业化应用,其合成方法简单、循环寿命长、工作电压较高、倍率性能优异,是当前应用最为广泛的锂离子电池正极材料。 LiCoO_2 具有 $\alpha\text{-NaFeO}_2$ 型层状结构,空间点群为 $R\bar{3}m$,属六方晶系,其中氧原子占据 6c 位置呈面心立方密堆积排列,锂原子和钴原子则分别位于 3a 和 3b 位置,交替占据氧原子所组成的八面体空隙位置,各原子层沿 c 轴

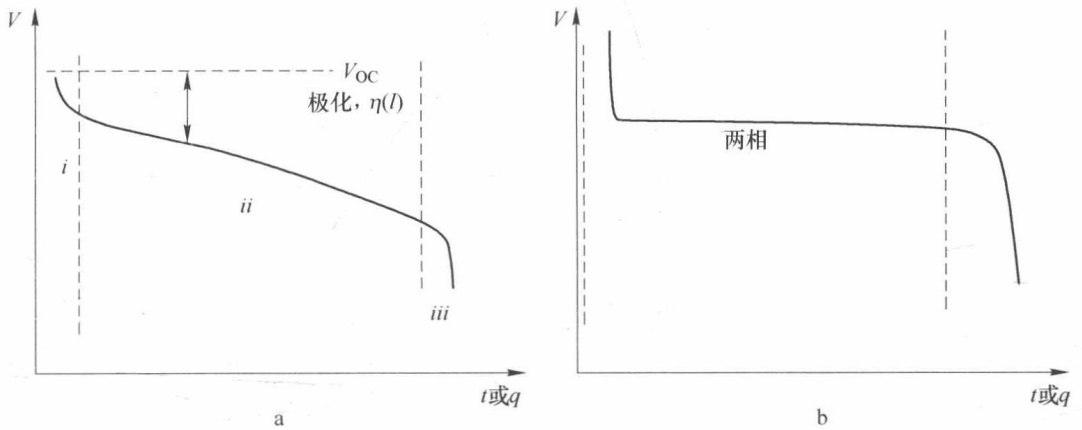


图 1-4 正极材料两种反应类型放电曲线
a—固溶体型反应；b—两相反应

方向堆叠，形成高度有序的 O-Li-O-Co-O-Li 层状岩盐结构，在 $[111]$ 晶面方向呈层状排列。

图 1-5 为 LiCoO_2 材料的晶体结构示意图。理想的 LiCoO_2 晶格参数 $a = 0.2816\text{nm}$ ， $c = 1.4081\text{nm}$ 。 $[\text{CoO}_6]$ 八面体中共价键键能较强，可以充分保证材料在锂离子反复脱嵌过程中良好的结构稳定性，同时也为锂离子提供扩散通道。研究表明 $\text{Li}_{1-x}\text{CoO}_2$ 中锂离子脱出量在 $0 < x < 0.6$ 时，材料存在三个相变过程：第一个相变在锂离子脱出约 7% 时发生，由 H1 向 H2 转变，晶系 c 轴伸长 2%，对应 $[\text{CoO}_6]$ 八面体层间距离明显减小^[26]。 $[\text{CoO}_6]$ 层间距离降低导致价带与导带重叠，材料电导率迅速上升。此后随着脱锂量的继续增加，H1 和 H2 两相共存。当 $x = 0.5$ 时，锂离子排列由有序向无序转变，紧接着晶格结构由六方相变为单斜相。尽管按锂离子完全脱出计算，

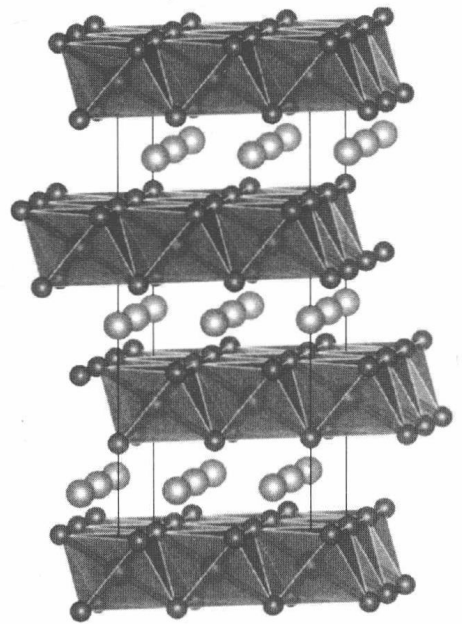


图 1-5 LiCoO_2 结构示意图

LiCoO_2 材料的理论比容量可达 $274\text{mA} \cdot \text{h/g}$ ，但只有近一半锂离子能够可逆脱嵌，在 $3.0 \sim 4.2\text{V}$ 电压下的实际比容量为 $140\text{mA} \cdot \text{h/g}$ ^[27]。钴资源价格昂贵且稀少匮乏，为满足高能量密度锂离子电池的发展需要，大量研究通过提高 LiCoO_2 充电截止电压获取更高的放电比容量，达到提高电池能量密度和降低生产成本的

目的。

高电压 LiCoO_2 应用中存在许多常规电压下未出现的问题,如电解液与活性材料间的剧烈界面反应以及自身在深度脱锂态下晶体结构转变等。早期的研究集中于寻找高电压下晶体结构变化、热稳定性以及综合电化学性能之间的对应关系,进而探明高电压 LiCoO_2 容量衰减机制以及结构演化历程。H. C. Choi 等人对 LiCoO_2 高电压下活性物质与电解液界面进行 XPS 测试发现深度脱锂引发表面含锂化合物的产生以及晶体结构扭曲形变^[28]。结合 X 射线衍射 (XRD) 和透射电子显微镜 (TEM) 表征对 LiCoO_2 充电至 4.7V 时的晶体结构和微区形貌进行分析结果表明衍射峰型和位置并没有太大的变化,最初六方相部分转变成立方尖晶石相,相变导致材料晶体内部位错密度和压力的增加。加州大学 J-M Yang 研究指出 LiCoO_2 薄膜电池高电压循环后除了存在三方相之外,纳米晶内部还生成尖晶石和 H1 ~ H3 相,这引发了不可逆容量的巨大损失^[29]。A. Veluchamy 等人采用热重分析 (TGA) 和差示扫描量热法 (DSC) 分析了 Li_xCoO_2 正极材料在不同电压下的热行为^[30]。 Li_xCoO_2 材料在 100℃ 处的放热峰是由电解液酸性环境诱导表面 SEI 膜分解产生的。目前,高电压 LiCoO_2 容量衰减原因主要有以下三方面:

- (1) 深度脱锂必然伴随着 O 的析出,材料安全性能变差;
- (2) 锂离子脱出后, Co^{3+} 不断被氧化成 Co^{4+} , 高价态的 Co^{4+} 极易加速电解液的分解,进而加剧 Co 的溶出;
- (3) 贫锂六方相转变成单斜相,产生弹性形变以及颗粒内部微裂纹。

LiCoO_2 在高电压下的晶体结构和界面不稳定性限制其在高端锂离子电池中的应用。当前,改善其高电压电化学性能的主流方法有电解液添加剂、离子掺杂以及无机材料或电化学活性物质表面包覆。掺杂的意义在于通过在特定位置引入定量的其他元素来改善材料在特殊工况下的结构稳定性以及热稳定性。 $\text{Li}_{1-x}\text{CoO}_2$ 在常规电压下约有一半的可逆脱嵌锂离子 ($x \approx 0.5$)。一般认为当 $x < 0.25$ 时,六方晶系与单斜晶系两相共存,而当 $x > 0.75$ 时则有两种六方晶系共存。通过增大充电电压钴酸锂的实际容量进一步提高,但其不可逆容量损失愈加明显。此外,随着锂脱嵌反应的进行,氧层间距扩大。若有超过半数锂离子发生脱嵌, $\text{Li}_{1-x}\text{CoO}_2$ 晶体结构则开始被破坏。因此,如何抑制六方相向单斜相转变,成为改善 LiCoO_2 晶体结构稳定性的重大课题。在这方面,日本相关企业走在前列。金属元素掺杂被认为可以抑制材料相变发生,如 Cr、Fe、Mn、V、Al、Ti、Zr、Ni、Ca、Mg、Hf、Sr 等。早在 1997 年, H. Tukamoto 研究表明适量的 Mg 掺杂不会改变 LiCoO_2 材料的晶体结构,反而会提高其电导率,改善循环性能。M. Zou 等比较了 Cu、Mn、Fe、Zn 掺杂对 LiCoO_2 材料在 4.5V 高电压下电化学性能的影响。结果显示 $\text{LiMn}_{0.05}\text{Co}_{0.95}\text{O}_2$ 拥有最优综合性能,其在 3.5 ~ 4.5V 电压范围内 C/5 放电比容量为 $158\text{mA} \cdot \text{h/g}$ ^[31]。王志国详细研究了高电压下 Mg 掺杂对 LiCoO_2