



国之重器出版工程
制造强国建设

Layed Lithium-Rich
Cathode Materials for
Lithium-Ion Batteries

锂离子电池
层状富锂正极材料

卢赞 陈来 苏岳峰 编著



中国工信出版集团



北京理工大学出版社

BEIJING INSTITUTE OF TECHNOLOGY PRESS



锂离子电池 层状富锂正极材料

Layed Lithium-Rich Cathode Materials for
Lithium-Ion Batteries

卢赞 陈来 苏岳锋 编著

内 容 简 介

高能量密度锂离子电池在纯电动汽车、储能、通信等领域有重大应用需求，高性能的富锂锰基正极材料被认为是最有希望实现未来锂离子动力电池 300 Wh/kg 能量密度的正极材料之一。本书全面而翔实地介绍了高能量密度锂离子电池用富锂锰基层状正极材料的结构特点、电化学特性、常用制备方法和表征手段，有助于读者客观地认识这种材料；更重要的是，本书总结了针对富锂锰基层状材料主要缺点的改性方法，对于研究和开发具有高容量且无压降的富锂锰基材料具有重要借鉴意义。希望本书的编撰与出版，能为富锂锰基层状正极材料未来的商业化应用提供有价值的理论和技术指导。

版权专有 侵权必究

图书在版编目（CIP）数据

锂离子电池层状富锂正极材料 / 卢赞，陈来，苏岳锋编著. —北京：北京理工大学出版社，2020.4

ISBN 978-7-5682-8383-0

I. ①锂… II. ①卢… ②陈… ③苏… III. ①锂离子电池—材料 IV. ①TM912

中国版本图书馆 CIP 数据核字（2020）第 062099 号

出 版 / 北京理工大学出版社有限责任公司

社 址 / 北京市海淀区中关村南大街 5 号

邮 编 / 100081

电 话 / (010)68914775(总编室)

(010)82562903(教材售后服务热线)

(010)68948351(其他图书服务热线)

网 址 / <http://www.bitpress.com.cn>

经 销 / 全国各地新华书店

印 刷 / 固安县铭成印刷有限公司

开 本 / 787 毫米 × 1092 毫米 1/16

印 张 / 21.75

责任编辑 / 封 雪

字 数 / 363 千字

文案编辑 / 封 雪

版 次 / 2020 年 4 月第 1 版 2020 年 4 月第 1 次印刷

责任校对 / 周瑞红

定 价 / 108.00 元

责任印制 / 李志强

图书出现印装质量问题，请拨打售后服务热线，本社负责调换

《国之重器出版工程》

编辑委员会

编辑委员会主任：苗 圩

编辑委员会副主任：刘利华 辛国斌

编辑委员会委员：

冯长辉	梁志峰	高东升	姜子琨	许科敏
陈 因	郑立新	马向晖	高云虎	金 鑫
李 巍	高延敏	何 琼	刁石京	谢少锋
闻 库	韩 夏	赵志国	谢远生	赵永红
韩占武	刘 多	尹丽波	赵 波	卢 山
徐惠彬	赵长禄	周 玉	姚 郁	张 炜
聂 宏	付梦印	季仲华		



专家委员会委员（按姓氏笔画排列）：

- | | |
|-----|-----------------|
| 于 全 | 中国工程院院士 |
| 王 越 | 中国科学院院士、中国工程院院士 |
| 王小谟 | 中国工程院院士 |
| 王少萍 | “长江学者奖励计划”特聘教授 |
| 王建民 | 清华大学软件学院院长 |
| 王哲荣 | 中国工程院院士 |
| 尤肖虎 | “长江学者奖励计划”特聘教授 |
| 邓玉林 | 国际宇航科学院院士 |
| 邓宗全 | 中国工程院院士 |
| 甘晓华 | 中国工程院院士 |
| 叶培建 | 人民科学家、中国科学院院士 |
| 朱英富 | 中国工程院院士 |
| 朵英贤 | 中国工程院院士 |
| 邬贺铨 | 中国工程院院士 |
| 刘大响 | 中国工程院院士 |
| 刘辛军 | “长江学者奖励计划”特聘教授 |
| 刘怡昕 | 中国工程院院士 |
| 刘韵洁 | 中国工程院院士 |
| 孙逢春 | 中国工程院院士 |
| 苏东林 | 中国工程院院士 |
| 苏彦庆 | “长江学者奖励计划”特聘教授 |
| 苏哲子 | 中国工程院院士 |
| 李寿平 | 国际宇航科学院院士 |



- 李伯虎 中国工程院院士
- 李应红 中国科学院院士
- 李春明 中国兵器工业集团首席专家
- 李莹辉 国际宇航科学院院士
- 李得天 国际宇航科学院院士
- 李新亚 国家制造强国建设战略咨询委员会委员、
中国机械工业联合会副会长
- 杨绍卿 中国工程院院士
- 杨德森 中国工程院院士
- 吴伟仁 中国工程院院士
- 宋爱国 国家杰出青年科学基金获得者
- 张彦 电气电子工程师学会会士、英国工程技术
学会会士
- 张宏科 北京交通大学下一代互联网互联设备国家
工程实验室主任
- 陆军 中国工程院院士
- 陆建勋 中国工程院院士
- 陆燕荪 国家制造强国建设战略咨询委员会委员、
原机械工业部副部长
- 陈谋 国家杰出青年科学基金获得者
- 陈一坚 中国工程院院士
- 陈懋章 中国工程院院士
- 金东寒 中国工程院院士
- 周立伟 中国工程院院士



- 郑纬民 中国工程院院士
- 郑建华 中国科学院院士
- 屈贤明 国家制造强国建设战略咨询委员会委员、工业和信息化部智能制造专家咨询委员会副主任
- 项昌乐 中国工程院院士
- 赵沁平 中国工程院院士
- 郝 跃 中国科学院院士
- 柳百成 中国工程院院士
- 段海滨 “长江学者奖励计划”特聘教授
- 侯增广 国家杰出青年科学基金获得者
- 闻雪友 中国工程院院士
- 姜会林 中国工程院院士
- 徐德民 中国工程院院士
- 唐长红 中国工程院院士
- 黄 维 中国科学院院士
- 黄卫东 “长江学者奖励计划”特聘教授
- 黄先祥 中国工程院院士
- 康 锐 “长江学者奖励计划”特聘教授
- 董景辰 工业和信息化部智能制造专家咨询委员会委员
- 焦宗夏 “长江学者奖励计划”特聘教授
- 谭春林 航天系统开发总师



前言

以电动汽车、电网储能和 5G 通信等为重大应用背景的下一代锂离子电池，除需满足安全、环保、低成本、长寿命等要求之外，最受关注的一直是其能量密度的提高。德、日等国家对下一代锂离子动力电池提出的比能量中期目标是 250 Wh/kg，而我国《节能与新能源汽车产业发展规划（2012—2020）》提出，到 2020 年动力电池的模块比能量达到 300 Wh/kg 以上。为实现这一目标，必然会大幅提高对电极材料比容量的要求。目前商业化应用的锂离子电池正极材料 LiCoO_2 ， $\text{LiNi}_x\text{Co}_y\text{Mn}_z\text{O}_2$ ， LiMn_2O_4 以及 LiFePO_4 等，其比容量均在 $200 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ 以下，这已成为制约锂离子电池比能量显著提升的主要瓶颈。

2001 年，加拿大学者 Dahn 等报道了一种层状富锂锰基正极材料 $x\text{Li}_2\text{MnO}_3 \cdot (1-x) \text{Li}[\text{Mn}_{1/2}\text{Ni}_{1/2}]\text{O}_2$ ($0 \leq x \leq 0.5$)，其放电比容量接近 $250 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ 。随后，美国阿贡国家实验室 Thackeray，以及奥斯汀大学 Manthiram 等学者对层状二元、三元富锂锰基材料 $x\text{Li}_2\text{MnO}_3 \cdot (1-x) \text{LiMO}_2$ ($0 < x < 1$ ，M 为过渡金属) 进行了详细报道，其比容量甚至可以高达 $300 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ 。北京大学夏定国老师采用 $\text{Li}_{1.25}\text{Co}_{0.25}\text{Mn}_{0.50}\text{O}_2$ 与单层 Li_2MnO_3 超晶格结构耦合的富锂材料甚至能达到 $400 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ 的可逆容量，遂引起广泛关注。

一种观点认为，层状富锂锰基材料 $x\text{Li}_2\text{MnO}_3 \cdot (1-x) \text{LiMO}_2$ 被认为是 Li_2MnO_3 和 LiMO_2 的两相固溶体：组分 Li_2MnO_3 与 LiMO_2 的结构大体上都与 $\alpha\text{-NaFeO}_2$ 的结构类似，其中组分 LiMO_2 具有与层状 LiCoO_2 类似的 $R\bar{3}m$ 空间群特征，而 Li_2MnO_3 由于过渡金属层中 Mn^{4+} 被 Li^+ 取代形成的超结构，空间群对称性下降为 $C2/m$ ；两种层状组分由于结构类似，能实现原子级的相容。但 Kim 等小组观察到，富锂锰基材料在纳米尺度上呈现了两种分立的晶



格条纹，而不是连续均匀的单相。因此，可以认为富锂锰基材料是 Li_2MnO_3 和 LiMO_2 组分在纳米尺度上的两相均匀混合物，在其过渡金属 / 锂混合层内，锂和过渡金属元素有序排列，形成超晶格结构。

由于这种特殊结构的存在，层状富锂锰基材料的嵌脱锂机制亦有别于传统层状嵌脱锂材料。目前学界较为认可的嵌脱锂机理是：在首次充电时电压低于 4.5 V (vs. Li^+/Li) 的区间，层状富锂锰基材料中组分 LiMO_2 的过渡金属元素（如 Ni^{2+} , Co^{3+} ）氧化成高价状态（如 Ni^{4+} , Co^{4+} ），即遵循传统层状嵌脱锂材料的机理；而随后在 4.5 V 出现另一个平台，一系列研究表明这与组分 Li_2MnO_3 相关，该过程是 Li_2MnO_3 中 O_{2p} 键的氧化（析氧）同时伴随 Li^+ 的脱出（净脱出形式为 Li_2O ）。与此同时，富锂锰基材料的表面结构也发生转变：过渡金属从表面扩散到颗粒本体中，进入从过渡金属层八面体脱出的 Li^+ 形成的空位上，形成一种新的具有电化学活性的层状材料 MO_2 ，而这即为富锂锰基材料高比容量的来源。

富锂锰基材料具有超高的放电比容量（可达 $250 \sim 300 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ ），并因为使用了大量的 Mn 元素，不仅价格低，而且安全性好，环境友好，从而进入快速发展时期：从实验室的角度来看，全球各地的研发团队针对富锂锰基材料结构分析、性能增强、衰减机理以及改进合成方法发表了相当数量的论文，尤其是近几年有学者提出氧阴离子参与电荷补偿的概念，更是使针对富锂材料的相关研究达到了全新的高度。从工业化的角度来看，2008 年日本 Toda Kogyo 公司和德国巴斯夫公司先后与阿贡实验室针对富锂锰基材料进行合作，试图将这种材料进行大规模工业生产，目前这两家公司均可以提供公斤级样品；美国 Envia 公司也于 2009 年加入对富锂锰基材料商品化的研发，获得了美国能源部和美国先进电池联盟的资助；中国遨优动力公司于 2017 年 12 月宣布在全球范围率先实现富锂锰基动力电池的产业化，并且这种电池在 2018 年 5 月 28 日通过中国国家强检；2018 年 7 月 17 日，国家工业和信息化部公示的第 310 批《道路机动车辆生产企业及产品公告》中首次出现了富锂锰基电池配套的电动车辆，这也标志着富锂锰基材料的正式商用化。

随着研究的不断深入，我们发现尽管富锂锰基材料的高比容量可有效地解除现阶段正极低比容量“短板”对锂离子电池能量密度发展的制约，但其 4.5 V 之上的电压平台对电解液甚至是导电剂、黏结剂等都提出了苛刻的耐高压要求，而且，其自身也存在首次库仑效率低、电压滞后、导电性能差、过渡金属离子易溶出、压实密度偏低等诸多问题，以及被认为是富锂材料最大本征缺陷的因循环过程中过渡金属迁移、内部结构转变而导致的容量衰减和压降问题，都将直接影响富锂锰基材料未来的商业应用前景。



本书全面而翔实地介绍了这种下一代高能量密度锂离子电池用新型正极材料，有助于读者客观认识这种材料。更重要的是，本书提出了富锂锰基材料的改性方法，有助于研究和开发可以高容量循环且无压降的富锂锰基材料，对在纯电动汽车、储能、通信等领域有重大应用需求的下一代高能量密度型锂离子电池的研究和开发具有重要意义。高性能的富锂锰基正极材料，被认为是最有希望实现未来锂离子动力电池 300 Wh/kg 能量密度的正极材料之一。本书的编撰与出版，有望为这类高性能正极材料的未来商业应用奠定相关理论和技术基础。



目 录

第 1 章 概述	001
1.1 锂离子电池工作原理及基本组成	002
1.1.1 锂离子电池的发展历程及专利	002
1.1.2 锂离子电池组成及工作原理	004
1.1.3 锂离子电池正极材料的要求	007
1.2 相关术语	010
1.2.1 电池的电压	010
1.2.2 电池的容量和比容量	010
1.2.3 电池的能量和能量密度	011
1.2.4 电池的功率和功率密度	011
1.2.5 充、放电速率	011
1.2.6 荷电状态和放电深度	012
1.2.7 库仑效率	012
1.2.8 电池内阻	012
1.2.9 电池寿命	013
第 2 章 典型的锂离子正极材料	015
2.1 传统层状正极材料	016
2.1.1 层状钴酸锂	016
2.1.2 层状镍酸锂	018
2.1.3 层状锰酸锂	019
2.1.4 复合层状氧化物	020



2.2	高镍三元正极材料	022
2.2.1	高镍三元材料的结构特征	022
2.2.2	高镍三元材料的电化学性能	023
2.2.3	高镍三元材料存在的问题及改性	029
2.2.4	高镍三元材料的研发方向	047
2.3	尖晶石型氧化物	055
2.3.1	4 V 尖晶石锰酸锂	055
2.3.2	5 V 尖晶石镍锰酸锂	056
2.4	聚阴离子正极材料	059
2.4.1	磷酸盐体系化合物	059
2.4.2	硅酸盐体系化合物	062
第 3 章	层状富锂正极材料的结构及性能	075
3.1	层状富锂正极材料的发展历程及结构、电化学特性	076
3.1.1	层状富锂材料的发展历程	076
3.1.2	层状富锂材料的结构特点	077
3.1.3	层状富锂材料的电化学特性	081
3.2	层状富锂正极材料存在的问题	085
第 4 章	层状富锂材料的制备及表征测试	107
4.1	常规制备方法概述	108
4.1.1	固相法	108
4.1.2	溶胶-凝胶法	109
4.1.3	共沉淀法	110
4.1.4	其他	113
4.2	共沉淀法制备层状富锂材料	116
4.2.1	共沉淀反应	116
4.2.2	前驱体制备工艺	116
4.2.3	成品制备工艺	119
4.3	层状富锂材料的结构形貌测试方法	121
4.3.1	X 射线衍射	121
4.3.2	扫描电子显微镜	123
4.3.3	透射电子显微镜	124
4.3.4	拉曼光谱研究	124



4.3.5	粒度分析	125
4.3.6	比表面分析	126
4.3.7	振实密度	126
4.3.8	元素含量分析	127
4.3.9	热分析	128
4.4	层状富锂材料的电化学性能测试	130
4.4.1	恒电流充、放电测试	130
4.4.2	循环伏安法	132
4.4.3	交流阻抗法	133
4.4.4	扣式电池装配及测试	135
第 5 章 层状富锂材料的改性		147
5.1	元素掺杂	149
5.1.1	阳离子掺杂	149
5.1.2	阴离子掺杂	163
5.1.3	多种离子共掺杂	168
5.2	表面包覆	174
5.2.1	有机物包覆	175
5.2.2	无机物包覆	183
5.2.3	共包覆改性	210
5.2.4	表面掺杂 - 包覆共改性	217
5.3	特殊形貌及结构设计	223
5.3.1	材料纳米化	223
5.3.2	分级结构设计与晶面调控	230
5.3.3	尖晶石 / 层状异质结构	241
5.3.4	其他复合结构设计	250
5.4	前置处理	269
5.4.1	液相处理	269
5.4.2	气相处理	270
5.5	其他辅助用剂改性	271
5.5.1	混合的其他功能材料	271
5.5.2	电解液及其添加剂	284
5.5.3	黏结剂	284



第 6 章 层状富锂材料专利分析	311
6.1 专利申请总体情况	312
6.2 重要专利	314
6.3 国内外主要研发机构和生产企业	316
6.4 小结与展望	334



第1章 概 述



| 1.1 锂离子电池工作原理及基本组成 |

1.1.1 锂离子电池的发展历程及专利

锂离子电池的研究始于锂电池概念的提出。锂是世界上密度最轻的金属元素（相对原子质量为 6.94），与此同时 Li^+/Li 电对具有很低的电极电势（ -3.04 V vs. 标准氢电极电势），因此锂作为电极组成电池可以获得很高的能量密度^[1]。自从 1958 年美国加利福尼亚大学一名研究生提出了基于钠、锂等活泼金属用作电池负极的构想^[2]， Li/MnO_2 ， Li/FeS ， Li/I_2 和 $\text{Li}/(\text{CF}_x)_n$ 等锂一次电池被大量研究者开发出来。之后，随着新的过渡金属氧化物（ V_2O_5 ）或金属硫化物（ MoS_2 ， TiS_2 ）正极、锂金属负极的电池结构的开发，金属锂二次电池开始得到应用^[3-4]。

然而，锂金属二次电池（图 1-1（a））^[5]在充、放电过程中，金属锂会在负极沉积，形成锂枝晶并成为无法参与电极反应的“死锂”，造成负极材料的大量损失和电池循环稳定性的下降，最严重的是锂枝晶易造成电池短路，电池的安全性能也受到很大影响^[6]。

1980 年，Armand 提出使用石墨层间化合物用作锂离子电池的负极^[7]解决了这一问题，同年，Goodenough 等提出使用 LiCoO_2 作为锂二次电池的正极材料，并发现了锂离子可逆嵌入 / 脱嵌机理^[8]，自此基于石墨层间化合物

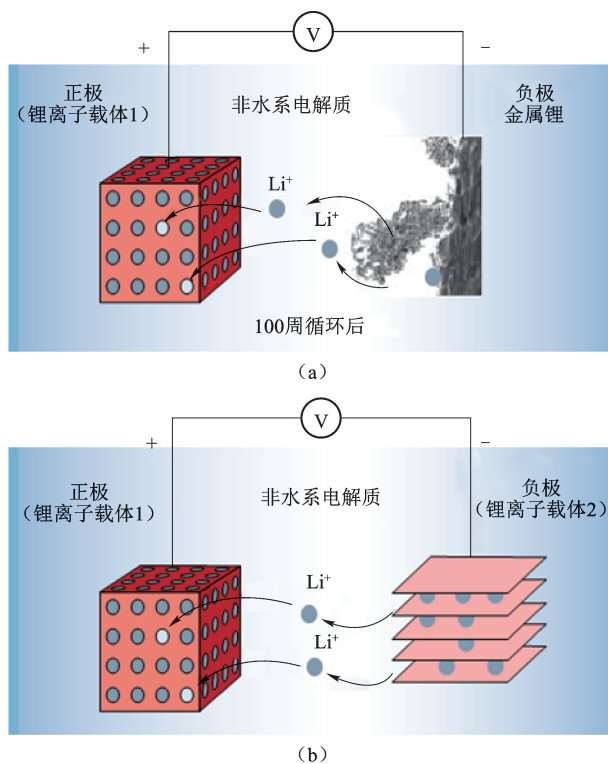


图 1-1 可逆锂金属电池和锂离子电池的工作示意图^[5]

(a) 可逆锂金属电池；(b) 锂离子电池

负极与钴酸锂正极的锂离子电池开始受到广泛研究。1990 年，索尼公司首先开发出了工作电压 3.6 V、比能量高达 $78 \text{ Wh} \cdot \text{kg}^{-1}$ 、循环寿命达 1 200 次的新型锂离子二次电池^[9]，并在 1991 年迅速实现了商业化。自此，锂离子二次电池（图 1-1（b））作为新一代储能设备在世界范围内普及使用。在接下来近 30 年的时间中，锂离子电池的发展进入了新的阶段，全球各地的科研工作者和生产技术人员针对锂离子电池的能量密度、功率密度、寿命问题、安全问题以及成本问题做了大量工作，研发了一系列新的材料：如磷酸铁锂（ LiFePO_4 ）、镍酸锂（ LiNiO_2 ）、锰酸锂（ LiMn_2O_4 ）和三元镍钴锰氧化物（ $\text{LiNi}_x\text{Co}_y\text{Mn}_z\text{O}_2$ ）等正极材料，以及硅基材料、锡基材料和金属氧化物材料等负极材料；电解液也从纯液态开始向半固态电解质和纯固态电解质体系发展。此外，电池结构设计和电池管理系统也随着工业水平的整体提高而越发成熟，锂离子电池在各行各业中的应用范围逐渐扩大，发展前景一片光明，尤其是在新能源汽车和大规模储能装置的推动下，锂离子电池的生产、销售以及使用量将在接下来的十年内呈爆发式增长（图 1-2）。