


材料科学与工程

三元电极材料制备及电化学性能测试

锂离子电池正极材料的研究进展



河北科技大学

目录

- 正极材料特点
- 常用正极材料简介
- 正极材料性能对比

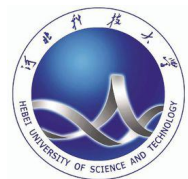
满足条件:

在要求的充放电电位范围，与电解质溶液具有相容性

温和的电极过程动力学

高度可逆性

全锂化状态下稳定性好



一.正极材料特点

结构特点

结构稳定

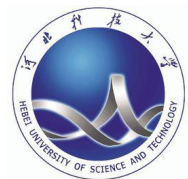
层状或隧道结构，以利于锂离子的脱嵌，且在锂离子脱嵌时无结构上的变化，以保证电极具有良好的可逆性能。

容量高

锂离子在其中的嵌入和脱出量大，电极有较高的容量并且在锂离子脱嵌时，电极反应的自由能变化不大，以保证电池充放电电压平稳。

扩散容易

锂离子在其中应有较大的扩散系数，以使电池有良好的快速充放电性能。



二.常用正极材料简介

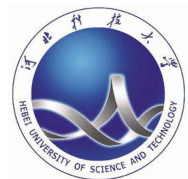
钴酸锂

结构特征：钴酸锂具有三种物相，即层状结构、尖晶石结构和岩盐相结构。目前，在锂离子电池中，应用最多的是层状的 LiCoO_2 。

容量：其理论容量为 274 mAh/g ，实际容量在 $140\text{-}190 \text{ mAh/g}$ 。

优点：工作电压高，充放电电压平稳，适合大电流放电，比能量高，循环性能好。

缺点是：实际比容量仅为理论容量的60%左右，钴的利用率低，抗过充电性能差，在较高充电电压下比容量迅速降低。另外，再加上钴资源匮乏，价格高的因素，因此，在很大程度上减少了钴系锂离子电池的使用范围，尤其是在电动汽车和大型储备电源方面受到限制。



二.常用正极材料简介

钴酸锂制备方法

钴酸锂的制备方法比较多，主要有高温固相合成法、溶胶-凝胶法、水热合成法、沉淀-冷冻法、喷雾干燥法、微波合成法等。

目前，钴酸锂生产过程中，最常用的制备方法为**高温固相合成法**。传统高温固相合成法制备 LiCoO_2 ，一般是以 LiCO_3 或者 LiOH 和 CoCO_3 或者 Co_3O_4 为原料，按照 Li/Co 比为 1:1 配制，在 $700\sim 1000^\circ\text{C}$ 空气气氛下煅烧而成。



二.常用正极材料简介

钴酸锂的改性

为了提高 LiCoO_2 的容量，改善其循环性能、降低成本，人们采取了掺杂和包覆等方法。具体采用以下几种方法：

掺杂

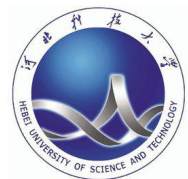
用过渡金属和非过渡金属 (Ni、Mn、Mg、Al等)，来替代 LiCoO_2 的 Co 用以改善其循环性能。试验发现过渡金属代替 Co 改善了正极材料结构的稳定性；而掺杂非过渡金属会牺牲正极材料的比容量。

结构转变

引入 P、V 等杂质原子以及一些非晶物，如 H_3PO_4 、 SiO_2 、Sb 的化合物等，可以使 LiCoO_2 的晶体结构部分发生变化，以提高 LiCoO_2 电极结构变化的可逆性，从而增强循环稳定性和提高充放电容量。

表面处理

引入二价钙离子从而产生一个正电荷空穴，使氧负离子容易移动，改善导电性能，或用酸洗涤 LiCoO_2 电池材料可以提高电极导电性，从而提高电极材料的利用率和快速充放电性能。



二.常用正极材料简介

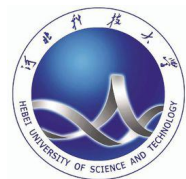
镍酸锂

结构：LiNiO₂有两种结构变体， α -NaFeO₂型菱方结构和层状结构；层状结构LiNiO₂的晶体才具有锂离子的脱/嵌反应活性。

容量：理论容量为：274 mAh/g，实际容量已达190-210 mAh/g，工作电压范围为2.5~4.1V，

优点：不存在过充电和过放电的限制，自放电率低，没有环境污染，对电解液要求较低。

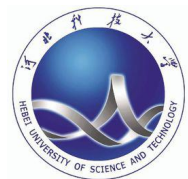
合成方法：高温固相合成法、溶胶凝胶法、共沉淀法和水热合成法。



二.常用正极材料简介

镍酸锂的改性

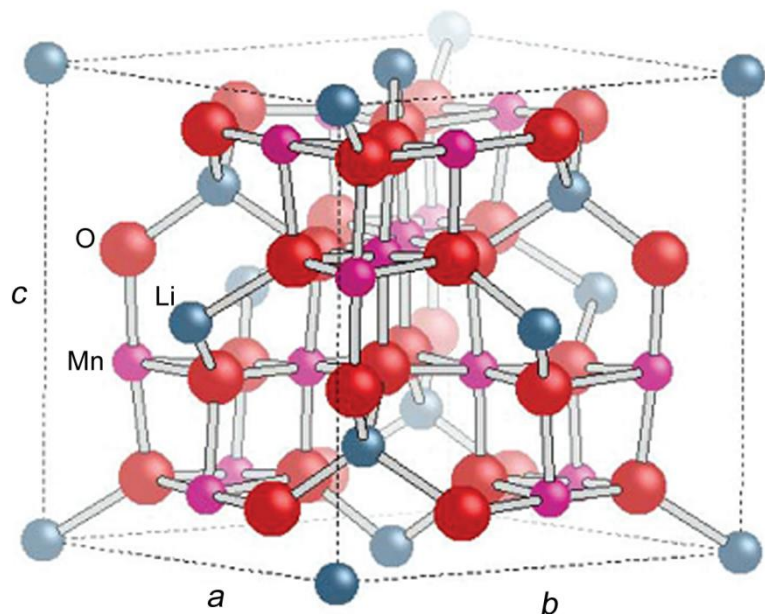
- 可以在 LiNiO_2 正极材料掺杂Co、Mn、Ca、F、Al等元素，制成复合氧化物正极材料以增强其稳定性，提高充放电容量和循环寿命。
- 还可以在 LiNiO_2 材料中掺杂 P_2O_5 。
- 加入过量的锂，制备高含锂的锂镍氧化物。



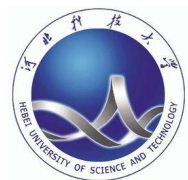
二.常用正极材料简介

锰酸锂

三价锰氧化物 LiMnO_2 是近年来新发展起来的一种锂离子电池正极材料，具有价格低，比容量高（理论比容量 286 mAh/g ，实际比容量已达到 200 mAh/g 以上）的优势。



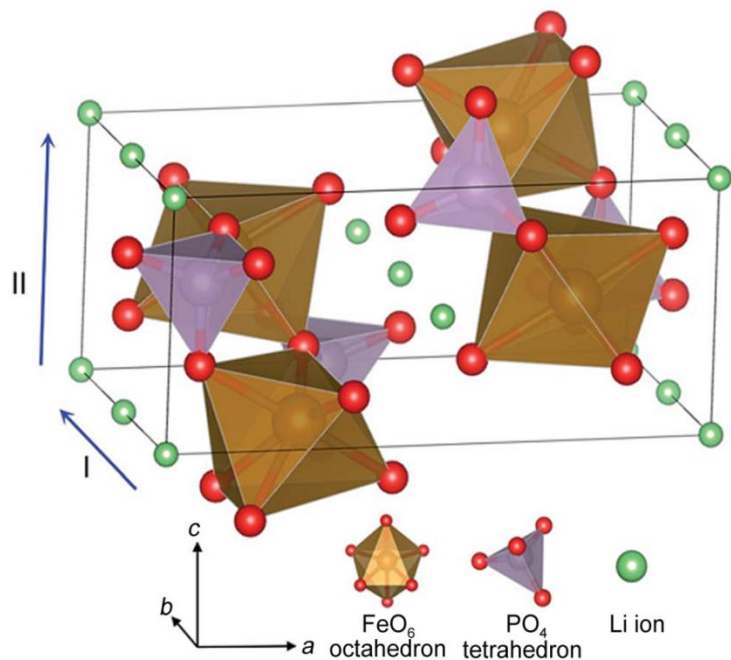
LiMnO_2 存在多种结构形式，其中单斜晶系和正方晶系 LiMnO_2 具有层状结构特征，且比较优良的电化学性能。如何制备稳定的层状结构 LiMnO_2 ，并使之具有上千次的循环寿命，而不转向尖晶石结构是急需解决的问题。



二.常用正极材料简介

磷酸铁锂

1997年，Padhi等人最早提出了 LiFePO_4 的制备以及性能研究。 LiFePO_4 具备橄榄石晶体结构，正交晶系，理论容量为170 mAh/g。



LiFePO_4 制备方法:

- 高温固相法
- 碳热还原法
- 微波合成法
- 共沉淀法
- 溶胶-凝胶法
- 水热法



二.常用正极材料简介

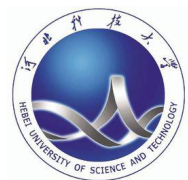
磷酸铁锂的改性

晶粒纳米化：LiFePO₄是典型的锂离子扩散各向异性材料，锂离子只能沿着LiFePO₄的*b*轴也就是[010]方向进行锂的扩散。因此LiFePO₄颗粒的纳米化，特别是减小*b*轴的长度，可以缩短锂离子的扩散距离，进而满足更高倍率充放电的要求。

表面修饰：LiFePO₄是电子的绝缘体。在LiFePO₄晶粒的表面进行修饰，包覆一层导电能力强的物质，可以有效提高LiFePO₄的电子电导。

晶格原子的置换：晶格原子的置换即掺杂合适的元素可以有效的提高LiFePO₄晶体的电子电导与离子扩散能力。

缺陷浓度控制：对LiFePO₄晶体缺陷的认识，有助于指导合成电化学性能更优异的材料。缺陷的存在情况往往与合成温度有密切关系。高温烧结后的LiFePO₄样品往往没有缺陷，而低温合成的样品会存在一定浓度的点缺陷。



二.常用正极材料简介

三元材料

定义：1999年Liu等首次报道了层状的镍钴锰三元过渡金属复合氧化物，该氧化物为 $\text{LiCoO}_2/\text{LiNiO}_2/\text{LiMnO}_2$ 共熔体，具有 LiCoO_2 的良好循环性能、 LiNiO_2 的高比容量和 LiMnO_2 的安全性。

特点：2001年T.Ohzuku等首次合成了具有优良性能的层状 NaFeO_2 结构的 $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ ，镍钴锰三元复合材料的研究因此受到特别关注。层状镍钴锰三元复合材料一定程度综合了 LiCoO_2 、 LiNiO_2 、 LiMnO_2 的优势，补了不足，改善了材料性能，降低了成本。



二.常用正极材料简介

三元材料

Co



Co能使Li⁺的脱出/嵌入更加容易，从而提高材料的导电并改善充放电循环性能，但是Co含量过高会降低材料的可逆容量。

Ni



Ni有助于提高材料的可逆容量，但Ni过多又会使材料的循环性能恶化。

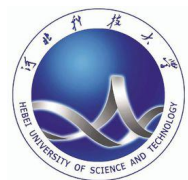
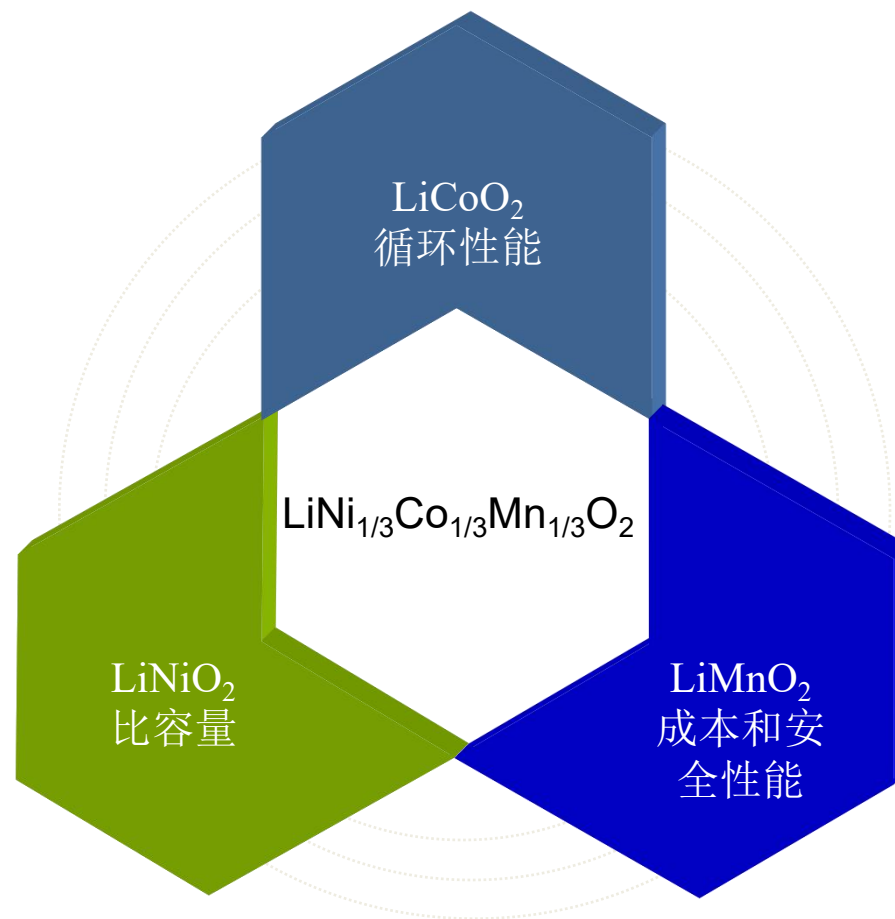
Mn



Mn含量过高则容易出现尖晶石结构从而破坏材料所需的层状结构。

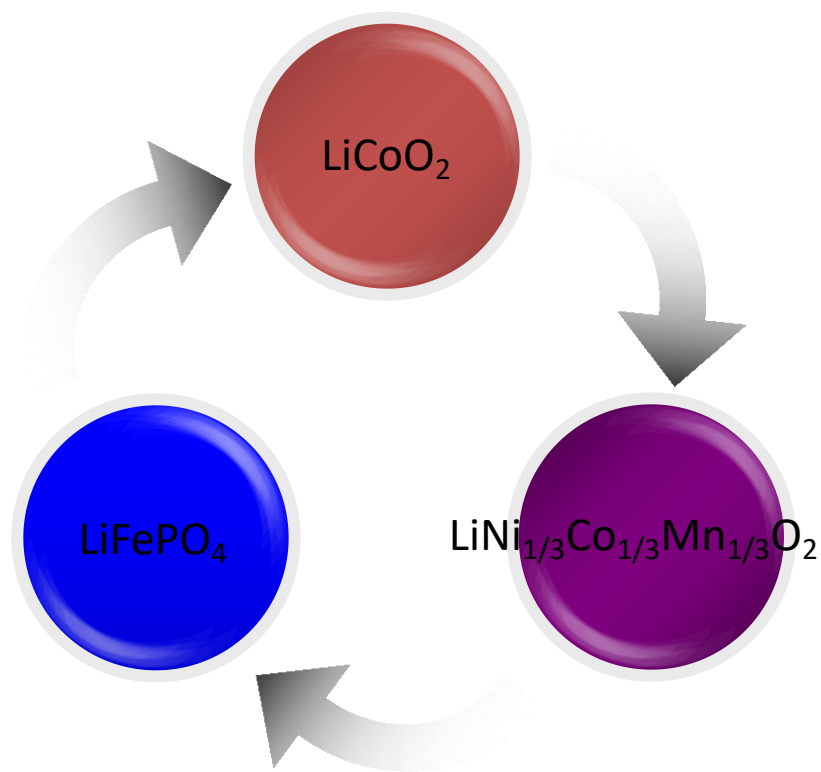
二.常用正极材料简介

三元材料



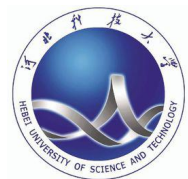
三.正极材料性能对比

钴酸锂	循环寿命长，能够快速放电，Co贵金属，全球储量有限、价格昂贵
磷酸铁锂	安全性能好，不会因为过充、温度过高、短路、撞击而发生爆炸或燃烧、循环寿命长、环境友好，导电率低，大电流放电时，实际容量降低
三元材料	提高材料的导电并改善充放电循环性能



三.正极材料性能对比

	钴酸锂	三元材料	锰酸锂	磷酸铁锂
比容量mAh/g	145	160 ~ 190	90	130
电压平台V	3.6	3.5	3.7	3.2
循环性能	300次	800次	500次	2000次
过渡金属	贫乏	贫乏	丰富	非常丰富
原料成本	很高	高	低廉	低廉
环保	差	一般	较好	非常好
安全性能	差	一般	较好	非常好
使用领域	小电池	小电池	动力电池	动力电池



谢谢！

河北科技大学