

一代材料，一代电池：正极材料研究推动 锂离子动力电池的升级换代*

贲留斌^{1,2} 武恽达² 朱永明³ 黄学杰^{1,2,†}

(1 中国科学院物理研究所 北京 100190)

(2 松山湖材料实验室 东莞 523808)

(3 哈尔滨工业大学(威海) 威海 264209)

2022-05-09收到

† email: xjhuang@iphy.ac.cn

DOI: 10.7693/wl20220601

A generation of materials, a generation of batteries: cathode materials can upgrade lithium-ion power batteries

BEN Liu-Bin^{1,2} WU Yi-Da² ZHU Yong-Ming³ HUANG Xue-Jie^{1,2,†}

(1 Institute of Physics, Chinese Academy of Science, Beijing 100190, China)

(2 Songshan Lake Materials Laboratory, Dongguan 523808, China)

(3 Harbin Institute of Technology (Weihai), Weihai 264209, China)

摘要 一代材料，一代电池。锂离子电池正极材料的研究不断推动着动力电池的升级换代。第一代动力电池的正极材料为锰酸锂 LiMn_2O_4 ，其低温性能好、成本低和安全性高，但电池能量密度不够高。第二代动力电池正极材料为磷酸铁锂 LiFePO_4 和三元正极材料镍钴锰 NCM/镍钴铝 NCA。磷酸铁锂正极材料的优势是长寿命、低成本、高安全性。三元锂正极材料的特点是大容量、高能量密度、快充效率高。第三代动力电池的正极材料是高电压镍锰酸锂 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ 和镍酸锂 LiNiO_2 ，主要解决第二代面临的低成本和长续航不能兼顾的问题以及更长里程问题。文章首先回顾第一、二代的锰酸锂、磷酸铁锂和三元正极材料的研究历程、优缺点及发展近况，之后介绍和展望下一代高电压镍锰酸锂和镍酸锂正极材料。

关键词 正极材料，锰酸锂，磷酸铁锂，三元正极材料，高电压镍锰酸锂，镍酸锂

Abstract "A generation of materials, a generation of batteries". Improved cathode materials continue to upgrade lithium-ion power batteries. The cathode of the first-generation battery was made of LiMn_2O_4 , which has the characteristics of good low-temperature performance, low cost, and high safety, but the energy density is not very high. The second-generation batteries used LiFePO_4 and NCA/NCM; the former has the advantages of long life, low cost, and high safety, while the latter has large capacity, high energy density, and high charging efficiency. The third-generation batteries are made of high-voltage $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ and LiNiO_2 , and aim to combine both low cost and long lifetime so that longer mileage can be achieved. This paper first describes the history, advantages, disadvantages, and recent developments of the first and second-generation LiMn_2O_4 , LiFePO_4 , and NCA/NCM cathode materials, then presents an overview of the next generation $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ and LiNiO_2 materials.

Keywords cathode materials, LiMn_2O_4 , LiFePO_4 , $\text{LiNi}_x\text{Co}_y\text{M}_z\text{O}_2$, high-voltage $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$, LiNiO_2

* 国家自然科学基金(批准号: 2217090654)资助项目

1 引言

锂离子动力电池自1991年进入商业化，与先前的铅酸、镉镍和镍氢蓄电池相比，具有工作电压高、重量轻、体积小、无记忆效应、自放电率低、循环寿命长等优点，在轿车、公共汽车等场景获得了越来越广泛的应用(图1)。2019年，Goodenough等因为锂离子电池方面的创造性贡献荣获诺贝尔化学奖。他发现如果使用金属氧化物而不是金属硫化物制成阴极，则正极材料将具有更大的潜力。经过系统的搜索，他在1980年证明



图1 锂离子动力电池的应用场景

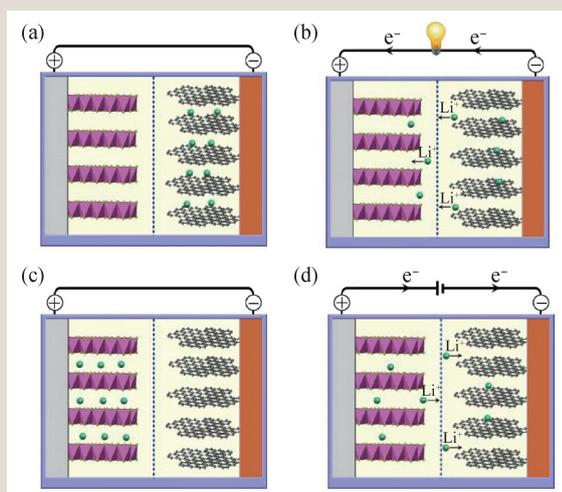


图2 锂离子电池的结构及充放电过程示意图^[1] (a)满充态；(b)放电过程；(c)完全放电时；(d)充电过程。每一幅图中从左侧至右侧依次为电池壳(淡紫色)、正极集流体(灰色)、正极(紫红色)、隔膜(虚线)、负极(黑色网格)以及负极集流体(橘红色)，此外电池中充满电解液(淡黄色)

了嵌入锂离子的氧化钴可以产生高达4 V的电压。他的发现推动日本索尼公司1991年制作出了世界上第一款以钴酸锂为正极材料的商用锂电池。图2为锂离子电池典型的结构及工作过程示意图^[1]。

图2中每幅图代表一种充放电状态。图2(a)为满充态，电池中可用的锂离子位于负极侧(绿色小球)。放电时锂离子离开负极，通过电解液传输到正极中，电子则通过外电路传输到正极侧，外电路中电流驱动用电器工作，如图2(b)所示。完全放电态后电池可用的锂离子全部位于正极，此时正负极的电压差达到最低值，如图2(c)所示。充电过程如图2(d)所示，由外加电源提供电压差，锂离子通过电解液传输回负极材料中，同时等摩尔量的电子也从外电路进入负极^[2]。这种锂离子充电电池重量轻、体积小，从手机到笔记本电脑均离不开它。锂离子电池的使用寿命更长，用户可以为它充电数百次。锂离子电池为特斯拉、雪佛兰、尼桑、比亚迪电动汽车提供动力，已成为电动汽车部署的关键。锂离子电池还被用来存储太阳能和风能的发电能量，这对于摆脱化石燃料至关重要。

今天，锂离子电池大量应用在电动交通领域，发展新能源汽车是保障中国能源安全和实现二氧化碳减排的战略举措。动力电池是新能源汽车的核心零部件，其电性能、安全可靠性和使用寿命等对整车设计、开发、运营以及维护至关重要，其技术发展水平是全球汽车产业电动化转型的关键支撑，锂离子电池技术为动力电池之首选。

人们在购买电动汽车时，最关心的是动力电池，选择三元电池还是磷酸铁锂电池是每个购车人要考虑的问题。三元电池是指应用镍钴锰或者镍钴铝层状氧化物正极材料的锂离子电池，磷酸铁锂电池是指应用磷酸铁锂正极材料的锂离子电池。相对而言，装载三元电池的车辆续航里程长，价格相对也高一些，安装磷酸铁锂的电池车辆价格低一些，安全性高一些，但续航里程相对也短一些，特别是在冬天气温比较低的时候。

就锂离子动力电池发展历程而言，三元电池和磷酸铁锂电池都属于第二代动力电池，早在2010年日本日产公司推出的聆风电动汽车动力电

池采用的就是锰酸锂正极材料，在全球销售了几十万辆，一直保持着最好的安全性记录。锰酸锂电池的特点是低温性能好、成本低和安全性高，主要缺点是电池能量密度不够高，日产聆风电动汽车的电池容量只有24 kW·h，一次充电里程仅200 km，不到今天主流电动车辆的一半，被取代是必然的，如今是第二代动力电池挑大梁。一代正极材料，一代动力电池，随着高电压尖晶石镍锰酸锂和高比容量镍酸锂正极材料技术的进步，第三代动力电池也即将进入市场。

2 第一代动力电池正极材料——锰酸锂 LiMn_2O_4

作为第一代投入商用的动力电池正极材料 LiMn_2O_4 ，因其具有148 mAh/g的理论比容量和价格低廉等特点而受到重视。1983年由Thackeray和Goodenough^[3]提出并已经成功地实现了商业化， LiMn_2O_4 的主要合成方法是使用电解二氧化锰和过量的碳酸锂混合好后在高温下合成，整个合成过程无废气产生，工艺简单，适用于工业化生产。 LiMn_2O_4 主要应用于电动工具和电动汽车动力电池上，苏州星恒电源凭借深耕锰酸锂动力电池技术，成为了国际最大的电动自行车锂电池供应商，图3为商业化的星恒电源电动自行车电池。

尖晶石 LiMn_2O_4 属于立方晶系，具有 $Fd-3m$ 结构，如图4所示^[4]，其中Mn占据正八面体晶体结构中的16d位置，Li占据正四面体8a位置，O占据32e位置(16d、8a、32e是晶体结构中的位置符号)，晶格参数为8.2 Å左右。在该结构中， Mn_2O_4 框架结构提供了三维扩散通道，锂离子沿 $8a \rightarrow 16c \rightarrow 8a$ 方向扩散，在充放电过程中， LiMn_2O_4 在8a四面体位嵌入或脱出锂离子，晶体能够保持初始的立方对称结构，这就使得材料具有良好的倍率性能。 LiMn_2O_4 电池的平均电压平台在4.1 V左右，能释放出1 mol的锂离子，共有两个电压平台，第一个平台释放出0.5 mol的电子，一半的锂离子从正八面体位析出，第二个平台再释放出0.5 mol的电子，另一半的锂离子也从正八面体位析出。

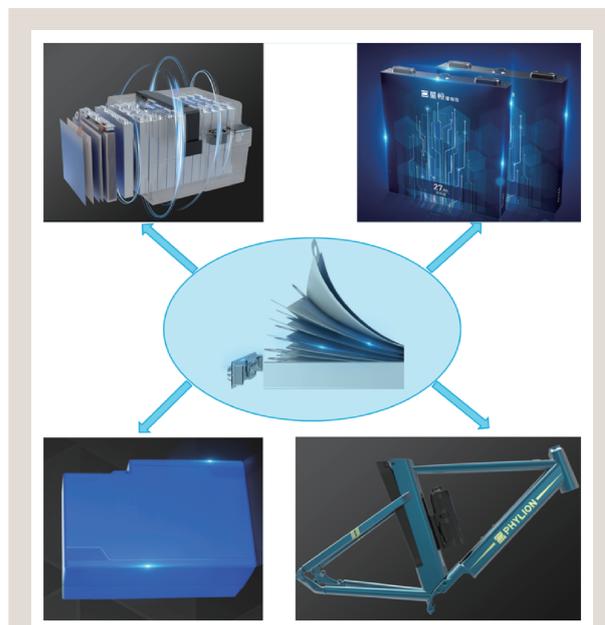


图3 苏州星恒电源生产的电动自行车电池

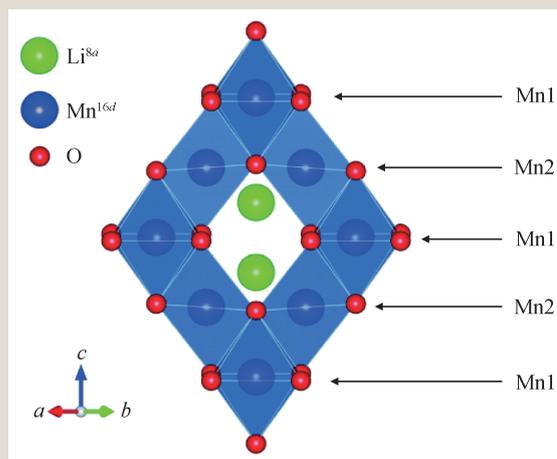


图4 沿着[110]晶体方向观察 LiMn_2O_4 的尖晶石结构。蓝色的是 MnO_6 八面体，Li占据8a位置，Mn占据16d位置，存在两种不同的Mn柱：Mn1和Mn2，它们的堆积密度不同^[5]

虽然 LiMn_2O_4 具有价格低廉、倍率性能好和无毒害等很多优点，但在电池充放电循环过程中，材料中锰的溶解问题阻碍了它的应用，尤其在高温情况下特别突出，伴随着穿梭效应，溶解的锰离子沉积到负极的固体电解质界面膜(SEI)上，对SEI膜的形成造成了损坏，从而使得在充放电过程中SEI不断地破坏重构，导致活性的锂离子不断减少，从而引起后续的容量下降，其较差的高温性能和容量保持率也限制了其进一步发展。关于 LiMn_2O_4 材料性能衰减的原因，研究人员总结

出以下几点：(1) LiMn_2O_4 晶体结构中的氧损失会导致材料的容量衰减；(2) LiMn_2O_4 在反复充放电过程中，锂离子不断地嵌入和脱出，导致结构坍塌，引起容量衰减；(3) 由于 LiMn_2O_4 中本身三价锰所占的比例为 1/2，三价锰具有扬—特勒 (Jahn—Teller) 效应，使得 LiMn_2O_4 材料发生晶格畸变，材料由立方晶系转变为四方晶系，在循环过程中的结构破坏极为严重，且三价锰本身具有歧化效应 $2\text{Mn}^{3+} \rightarrow \text{Mn}^{2+} + \text{Mn}^{4+}$ ，而二价锰具有一定的溶解性，会溶于电解液中，使得材料本身发生不可逆的破坏。且在高温下，电解液在循环过程中会产生氢氟酸，侵蚀 LiMn_2O_4 材料的表面，使得锰离子的溶解现象极为严重。Tang 等^[5]曾使用多重先进的表征技术包括 X 射线光电子能谱、扫描透射电子显微镜以及电子能量损失谱等对充放电过程中的 LiMn_2O_4 材料进行分析，发现不同于体相的锰离子，表面的锰离子价态在充电过程中降低而在放电过程中升高，进一步探究发现，由于表面的 LiMn_2O_4 结构发生变化形成了 Mn_3O_4 结构，而在放电过程中 Mn_3O_4 结构逐渐消失。在 Mn_3O_4 结构中含有 1/3 的可溶性二价锰离子，二价锰离子在充放电过程中的溶解也被认为是 LiMn_2O_4 在循环过程中能量衰减的原因。

人们尝试了多种方法对 LiMn_2O_4 材料的高温性能和循环性能进行改性，其中比较有效的方

法就是界面修饰和表面掺杂，Sun 等^[6]采用溶胶凝胶法使用 LiAlO_2 材料对尖晶石 LiMn_2O_4 进行表面修饰，形成了大约 12 nm 厚的表面固溶区 $\text{LiAl}_x\text{Mn}_{2-x}\text{O}_4$ ， Li^+ 和 Al^{3+} 进入尖晶石表面的晶格结构，改善了材料的晶格稳定性，显著地提高了材料的循环性能，在常温下循环 500 周后的容量保持率达到 94%。为了进一步提升锰酸锂的高温循环性能，近期 Ji 等^[7]使用 Nb_2O_5 对 LiMn_2O_4 材料进行包覆，由于 Nb_2O_5 本身耐氢氟酸侵蚀，因此可以在材料的循环过程中，在 LiMn_2O_4 材料表面添加一个包覆层，使得循环性能上升，且在包覆过程中，会有一部分的二价离子进入到材料内部，由于电荷守恒作用，使得材料表面锰的价态下降，进而提升了锰的倍率性能以及高电压比容量。上述团队通过对 LiMn_2O_4 进行表面处理，均显著地提高了材料在高温以及高截止电压范围内的循环性能。

3 第二代动力电池正极材料——磷酸铁锂 LiFePO_4

目前在诸多锂离子电池正极材料中，以磷酸铁锂电池最受青睐。它有原材料来源广泛、结构稳定、循环寿命长、电池安全性高、成本低廉等优点。1997 年，Goodenough 等人首次报道了 LiFePO_4 可以进行可逆脱嵌锂^[8]。

但是未经改性的 LiFePO_4 存在离子迁移速率低、电导率小、大电流工作状态不理想、极化曲线可利用率较低等问题，无法实现商业应用。针对这些问题学术界开展了大量研究，其中以制备碳包覆最为成功。1999 年，Armand 研究团队通过碳包覆的方法大大提高了 LiFePO_4 的放电容量^[9]，引发了研究 LiFePO_4 的热潮。

作为影响电池性能的重要参数， LiFePO_4 材料的电子电导和离子电导一直是研究关注的问题。通过排除表面可能的导电杂质之后，实验测得 LiFePO_4 在室温下的电导约为 $10^{-9} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$ 。 LiFePO_4 的带隙为 3.8 eV，而电子电导的活化能是 0.6 eV^[10, 11]，锂空位诱导 Fe^{3+} 的出现，而电子在 Fe^{2+} 和 Fe^{3+} 之间以小极化子形式跃迁的导电机理被普遍接受^[10]。

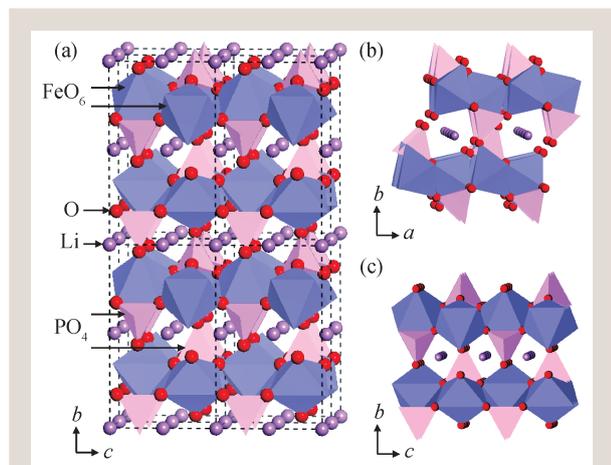


图5 锂离子的扩散路径^[12] (a) 沿着 a 轴方向观察下的 LiFePO_4 晶体结构图；锂离子在 LiFePO_4 晶体中沿着 c 轴扩散 (b) 和 a 轴扩散 (c)

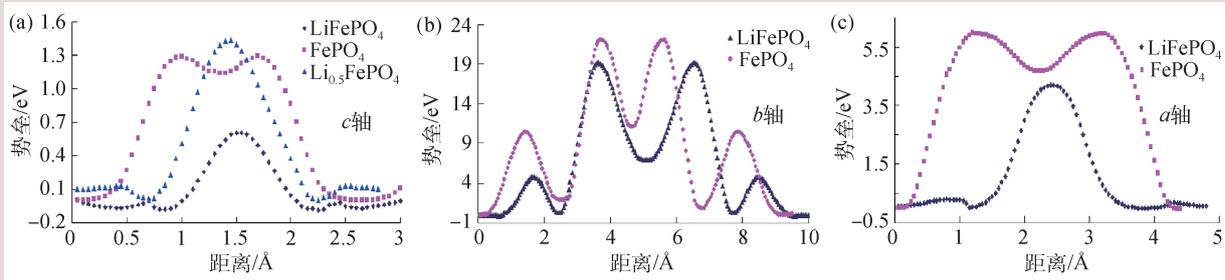


图6 沿着c轴(a)、b轴(b)和a轴(c)三种不同迁移方向的扩散能垒^[12]

至于离子电导的测量，通常使用基于菲克(Fick)定律的测量方法，如恒电流间隙滴定技术、电化学阻抗谱等。这些方法在计算离子电导的值时对两相反应来说，测量的结果会有较大误差。实验报道的LiFePO₄中锂离子的扩散系数在10⁻¹³—10⁻¹⁶cm²·s⁻¹之间。锂离子的扩散过程同样可以从微观角度出发，通过理论计算得到锂离子扩散的活化能，从而估算它的扩散系数。Islam和中国科学院物理研究所的欧阳楚英等均通过理论计算给出锂离子在LiFePO₄中的扩散是一维的^[12, 13]。欧阳楚英通过第一性原理计算进一步解释了为什么通过Li位掺杂增强的电子导电性并没有改善LiFePO₄作为正极材料的电化学性能。FePO₄中的扩散势垒比Li_{0.5}FePO₄中的稍低，大约是LiFePO₄中的两倍，这与实验结果吻合得很好。第一性原理得出的直观扩散轨迹证实了其一维锂离子扩散通道性质。锂离子可能的扩散路径如图5所示。

图6显示了通过监测不同锂浓度配置的总能量变化而获得的势垒。出于比较目的，尽管锂离子在b轴方向上没有空间隧道，该方向上的势垒也被计算。如图6(a)所示，沿c轴方向的LiFePO₄、FePO₄和Li_{0.5}FePO₄势垒分别为0.6 eV、1.2 eV和1.5 eV。这三个势垒的差异主要是由于不同锂浓度直接导致原子环境扩散途径的不同，包括离子位置和键长(晶格向量)。相比较c轴而言，b轴和a轴(图6(b), (c))两个方向上的能量屏障要大很多，所以会阻止锂离子沿这两个方向的扩散。这意味着LiFePO₄中的扩散是一维的。另外LiFePO₄沿c轴方向的势垒低于FePO₄和Li_{0.5}FePO₄，扩散系数更高，这与Prosini的实验结果一致^[14]。

我们计算也指出^[15]，锂位掺杂后的LiFePO₄虽然带隙降低了，但同时阻塞了锂离子传输通道，因此并不足以提升其电化学性能。因此，实际应用中，通过表面包覆来提升LiFePO₄电化学性能是最常见的方法。例如通过在活性颗粒表面添加碳包覆层，一方面极大地提高了LiFePO₄材料的电子传导率，另一方面也抑制了颗粒长大，从而缩短锂离子在材料颗粒中的扩散路径，同时提高了材料的表面稳定性。通过不断研究和改性后，磷酸铁锂电池在电动车和大规模储能领域都有很大的应用空间。

苏州星恒电源2010—2011年出口到法国的磷酸铁锂电池驱动的2000余辆电动汽车，经过10年的运行，电池的状态仍然良好。图7为星恒电源2010—2011年间生产的磷酸铁锂电池驱动的MIA共享租赁电动车。

4 第二代动力电池正极材料——三元LiNi_xCo_yM₂O₂

随着正极材料朝高容量方向的发展，研究人员设计了一种被称为层状三元氧化物的新型材料。三元层状氧化物正极材料(LiNi_xCo_yM₂O₂，其中M可以为Mn或者Al，因此也被称为镍钴锰(NCM)三元或镍钴铝(NCA)三元材料)，与其他锂离子电池正极材料相比，其具有超过200 mAh/g的理论比容量、4.3 V以上的高电压、低成本、环境友好等优势。

层状NCM分别由Ohzuku^[16]和Dahn^[17]在20世纪90年代初进行了研究，与LiCoO₂材料一样，三元材料也具有α-NaFeO₂型层状结构



图7 苏州星恒电源2010—2011年间生产的磷酸铁锂电池驱动的MIA共享租赁电动车

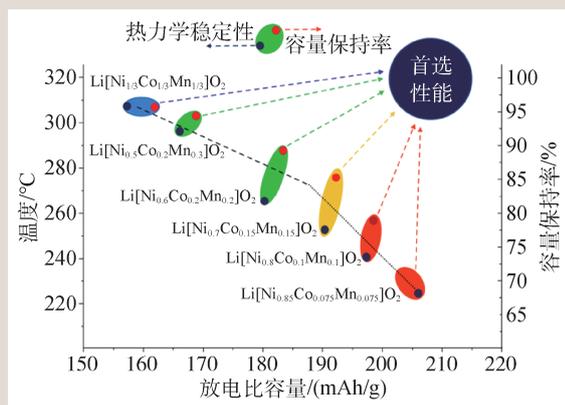


图8 NCM三元材料 $\text{Li}[\text{Ni}_x\text{Co}_y\text{Mn}_z]\text{O}_2$ 放电比容量、热力学稳定性、容量保持率和材料中镍含量($x = 1/3, 0.5, 0.6, 0.7, 0.8, 0.85$)之间的关系图^[18]

($R-3m$ 空间群), 随后 $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ (NCM333), $\text{LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.3}\text{O}_2$ (NCM523), $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_2$ (NCM811)等不同过渡金属元素比例的三元材料相继出现。NCM三元层状氧化物材料可以认为是使用Co和Mn元素替换 LiNiO_2 材料中的过渡金属Ni离子, 通过金属离子间的协同作用增强材料的结构稳定性, 从而抑制材料在高度脱锂状态下的有害相变。 Co^{3+} 的存在能提高材料的电子导电性, 稳定材料的结构, 抑制 $\text{Li}^+/\text{Ni}^{2+}$ 离子的互占位, 能在一定程度上提高材料的循环性能, 抑制放电过程中H2到H3相的不可逆相变, 从而提高材料的稳定性。而NCA中镍钴铝常见的配比为8:1.5:0.5, 铝的含量非常少, 因此它接近二元材料, 以 Al^{3+} 代替 Mn^{4+} , 是将镍钴锰酸锂通过离子

掺杂和表面包覆进行改性, 离子掺杂可以增强材料的稳定性, 提高材料的循环性能。但是在制作过程中, 由于Al为两性金属, 不易沉淀, 因此NCA材料的制作工艺上存在门槛。

但是, 三元层状材料也有以下一些缺点。如图8所示, 目前商用三元材料的循环稳定性不足以满足锂离子动力电池的寿命要求, 特别是Ni含量高的时候, 虽然放电比容量有所提高, 但是热稳定性和容量保持率都同时降低^[18]。其在高倍率充放电过程中电化学性能也较差, 这是因为在充放电过程中, NCM二次颗粒内部容易产生裂纹, 导致部分一次颗粒之间的分离, 增加了接触电阻, 从而引起极化增大使电池的放电容量下降。为了解决三元材料存在的问题, 近年来科学家们对该材料进行了大量研究, 提出了离子掺杂、表面包覆以及梯度型设计等改性处理手段以充分发挥其优势。

离子掺杂是通过在材料合成过程中或材料合成后的处理中引入新离子对材料改性以期获得更优异的性能。根据不同离子的特性, 离子掺杂的作用包括: (1) 不同价态的掺杂离子替换晶格中的离子, 提升材料的离子和电子电导率; (2) 不同离子半径的掺杂离子在层间掺杂, 可以形成迁移势垒, 一定程度上降低材料中离子互占位; (3) 一些掺杂离子可以形成更强的过渡金属—氧键, 从而提高材料的热分解温度, 缓解高镍层状材料在高电压下不可逆氧释放的过程^[19]。 Mg^{2+} 离子半径与 Li^+ 类似, 且不具有电化学活性, 不参与电化学反应, 可能掺杂至材料晶胞中Li位, 从而在充放电循环的锂离子嵌入/脱出过程中留在Li层稳定层状结构。Huang等^[20]制备了材料, 循环100次后容量保持率在79%—90%, 表明Mg元素掺杂可提升材料的循环稳定性。 Zr^{4+} 离子因其化合价较高可以还原得到一部分的 Ni^{2+} , 增加材料的可逆充放电容量。Schipper等^[21]研究了Zr掺杂对高镍三元正极材料的作用, 证明Zr掺杂可以降低材料中离子互占位, 稳定Ni四面体位点, 并且降低了具有Jahn—Teller效应的离子浓度, 提高材料的循环稳定性。

表面包覆是指通过在电极材料表面引入一层或多层异相物质防止电解液与电极材料直接接触

发生副反应，阻止电极材料中过渡金属元素向电解液溶出，降低电极的内阻从而增强材料的电化学性能。Doo等^[22]报道了一种使用疏水聚二甲基硅氧烷包覆的三元正极材料，表面的包覆层可以有效阻止空气中的水分与电极材料表面直接接触而发生副反应生成有害的LiOH和Li₂CO₃，从而获得更好的长期储存性能和循环稳定性。

目前，NCM三元材料比容量的提高主要通过镍含量的增加，完成了由镍:钴:锰含量比从1:1:1到5:3:2再到6:2:2的转化，比容量也由150 mAh/g提升到了180 mAh/g。

一般来说，表面包覆可以改善电极与电解质和活性物质的副反应。然而，当涂层过厚时，材料的比容量下降，倍率容量变差。相反，太薄的涂层容易导致涂层材料的脱落。除了表面涂层，浓度梯度的核壳结构是另一种明显提高三元材料循环性能的好方法。Li等^[23]通过水热法在氢氧化物前驱体表面覆盖一层富锰的尖晶石相，获得了核壳状异相结构的LiNi_{0.8}Co_{0.1}Mn_{0.1}O₂@x[Li-Mn-O]材料和原始均相的LiNi_{0.8}Co_{0.1}Mn_{0.1}O₂材料。改性后的核壳结构材料在高倍率循环稳定性和高温循环

测试容量保持率方面都优于传统均相三元材料。通过在前驱体制备和材料煅烧过程中调控合成的工艺在终产品颗粒中形成过渡金属元素的径向梯度分布，构造富含镍的内核以提供高容量和富含锰的外层以提供增强的稳定性和循环寿命。浓度梯度材料的结构示意图如图9所示。Jiang等人^[24]通过设计共沉淀合成中过渡金属盐溶液的比例，控制合成了Mn元素浓度由内向外逐渐增加的浓度梯度三元材料LiNi_{0.8}Co_{0.1}Mn_{0.1}O₂，与传统结构的三元材料相比，浓度梯度材料在高温性能、循环容量保持率和高倍率放电性能上均得到了较大的提高。

5 第三代动力电池正极材料——高电压镍锰锂LiNi_{0.5}Mn_{1.5}O₄

1991年，Tarascon等发表了关于LiM_yMn_{2-y}O₄ (M=Ti, Ge, Fe, Zn或Ni)的研究^[25]，但是并未将该材料充电至4.5 V以上的高电压。1997年Amine等^[26]和Zhong等^[27]分别独立报道了LiNi_{0.5}Mn_{1.5}O₄的合成和其在高电压下的电化学性能。镍锰酸锂(LiNi_{0.5}Mn_{1.5}O₄)具有尖晶石结构，相比于锰酸锂，尖晶石结构中1/4的锰原子被镍原子所取代，其中镍原子为+2价，锰原子为+4价。尖晶石镍锰酸锂具有两种不同的结构(图10)^[28]，一种结构类似于锰酸锂面心立方尖晶石结构(*Fd-3m*)，在这种结构中镍和锰元素随机地占据八面体晶体结构中16*d*位置。另外一种结构是简单立方尖晶石结构(*P4₃32*)，镍元素、锰元素和锂元素分别占据晶体结构中4*b*、12*d*和8*c*位置，氧元素占据8*c*和24*e*位置，在这种结构中，镍元素和锰元素排列高度有序。

不同结构的镍锰酸锂材料可以采用不同的合成方法得到。*Fd-3m*相的镍锰酸锂可以通过在900 °C煅烧并自然冷却至室温获得，而*P4₃32*相的获得除了900 °C煅烧外仍需在低温处(500—700 °C)进行额外的退火。通常情况下，镍锰有序排列的*P4₃32*相接近镍锰酸锂计量比，

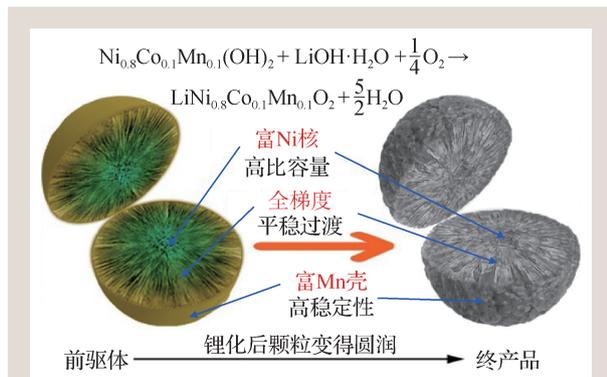


图9 浓度梯度三元材料LiNi_{0.8}Co_{0.1}Mn_{0.1}O₂结构示意图，展示了前驱体通过锂化后形成终产品的结构变化^[24]

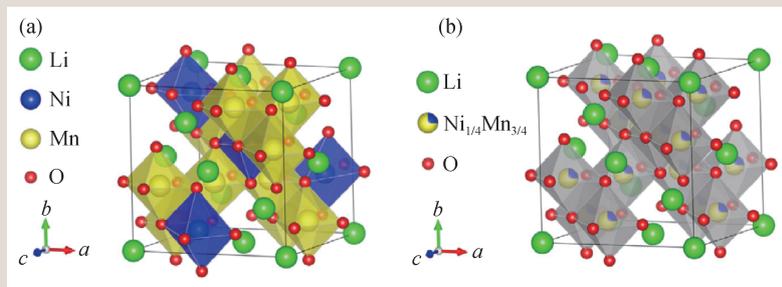


图10 (a)*P4₃32*相镍锰酸锂的晶格结构；(b)*Fd-3m*相镍锰酸锂的晶格结构^[28]

有较少的氧空位,而镍锰无序排列的 $Fd-3m$ 相伴随着氧缺陷的产生而产生,氧缺陷的产生也会诱导少量的 Mn^{3+} 产生,在低温处的退火能够减少 $Fd-3m$ 相镍锰酸锂体相中的氧缺陷,使其转变为 $P4_332$ 相的镍锰酸锂。图11为 $P4_332$ 相和 $Fd-3m$ 相的镍锰酸锂材料的首周电化学曲线对比,可以看到无论是 $Fd-3m$ 相的镍锰酸锂还是 $P4_332$ 相的镍锰酸锂,两者的主要放电平台均高于4.5 V,相比于 $P4_332$ 相镍锰酸锂, $Fd-3m$ 相镍锰酸锂在4.0 V左右也出现了 $Mn^{3+/4+}$ 的电化学还原对。

高电压镍锰酸锂,其平台电压约为4.7 V(负级为锂),比磷酸铁锂高约40%,比三元材料高约25%,理论比容量为146.7 mAh/g,可逆比容量可达140 mAh/g,能量密度达650 Wh/kg。并且它不含钴,主要是锰和镍,且镍的含量也较低,具有低成本的优势。高电压镍锰酸锂三维的锂离子通道和稳固的尖晶石结构,使其具有优异的低温性能、倍率性能和安全性能,可满足动力电池快速充放电和全气候使用条件的要求。在锂资源利用率方面,镍锰酸锂在充电态锂离子几乎完全脱出,锂离子利用率接近100%,以其取代目前动力市场上应用的第二代的磷酸铁锂和三元动力电池将为全球分别节省30%和50%的锂资源。因此镍锰酸锂是理想的下一代安全、低成本、高比能量的动力电池正极材料^[29]。

尽管高电压镍锰酸锂作为第三代的动力电池正极材料优势明显,但它在应用的过程中仍面临

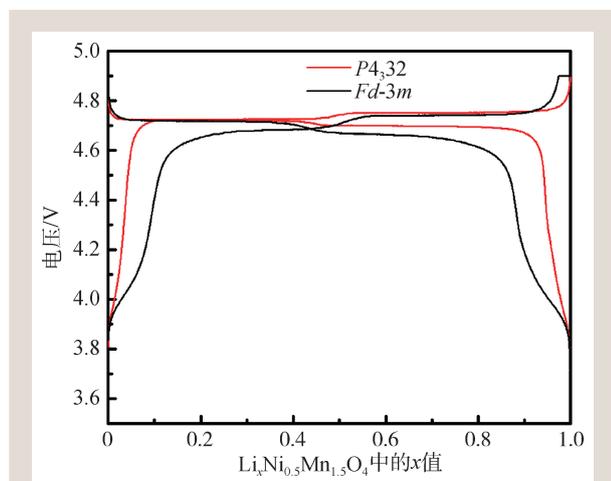


图11 $Fd-3m$ 相和 $P4_332$ 相镍锰酸锂的充放电曲线

大量问题。和锰酸锂材料相似,镍锰酸锂在应用过程中会遇到过渡金属溶解问题,除此之外,对于高电压镍锰酸锂,由于其放电电压较高,因此面临严重的电解液分解问题,尽管常见的碳酸酯类溶剂的分解电压都大于5 V,但是由于过渡金属的催化作用和锂盐的影响,实际上在电压高于4.5 V时,电解液就会产生较为剧烈的分解,因此对于充电截止电压高达4.9 V的镍锰酸锂,这种电解液分解现象将会更加严重。同时,对于正极材料来说,结构不可逆相变广泛存在,在高压正极材料中也存在这种现象。Lin等^[30]报道了镍锰酸锂电极在首周循环过程中表面和次表面将会生成岩盐相和类岩盐相。此外,镍锰酸锂在深度放电情况下,其体相结构将从尖晶石相转变为四方相,这种结构转变会造成尖晶石结构发生较大的体积变化,不仅破坏了镍锰酸锂的晶格结构,同时使正极颗粒之间的接触变差,使得阻抗增加,最终性能恶化。在高电压下,正负极之间的穿梭效应将会更加明显,穿梭效应是指在高电压下正极的氧化产物或负极的还原产物随着电解液漂移到对电极,对负极的固体电解质界面膜(SEI)和正极的固体电解质界面膜(CEI)造成较大的破坏,正负极之间的穿梭效应将进一步加速镍锰酸锂材料的性能恶化。除了正极材料本身和电解液分解引起的电池失效,据报道在高电压下,导电碳黑、隔膜、粘结剂和电池壳体在高电压下的分解也会造成镍锰酸锂电池的失效^[30]。在高温下,上述的各种有害反应都将会加剧,造成高电压镍锰酸锂体系的快速失效。

针对上述问题,人们过去主要从镍锰酸锂材料、高电压电解液和镍锰酸锂配套材料三方面进行研发。研究表明通过优化镍锰酸锂材料的形貌能够提升镍锰酸锂材料的电化学性能,除了对镍锰酸锂合成的控制,掺杂和包覆也是提升镍锰酸锂材料稳定性的主要手段。Chen等^[31]对掺杂机理进行了研究,他们认为当用 Mg^{2+} 对镍锰酸锂材料进行掺杂时, Mg^{2+} 将会优先取代镍锰酸锂中的 Ni^{2+} ,进而稳固 $P4_332$ 结构,当用 Al^{3+} 对镍锰酸锂进行掺杂时, Al^{3+} 将会优先取代镍锰酸锂中的 Ni^{3+}

和 Mn^{3+} ，进一步诱导产生 $Fd-3m$ 相。表面掺杂包覆作为另外一种常用手段能够提升材料表面的稳定性，对于表面掺杂一般是通过固相或液相的方法对合成的镍锰酸锂材料进行二次掺杂，该方法能极大地提升镍锰酸锂表面的化学稳定性。除了金属化合物的表面包覆，非金属元素的表面修饰也被广泛研究，如磷酸盐、硅酸盐和硼化物的包覆，尤其是磷酸盐的包覆能够提升镍锰酸锂材料的界面稳定性，但是传统的包覆方法由于包覆物和被包覆物之间难以形成稳固的连接层，很容易在后续循环过程中脱落。Wu等^[29, 32]为了解决磷酸盐包覆层和镍锰酸锂材料表面不稳定的问题，提出通过在这两者之间进行表面缓冲层设计来提升该包覆层的稳定性，并研究了该缓冲层的状态和包覆均匀性的对应关系，这种方法极大地提升了包覆的均匀性和稳定性。除了对正极材料本身进行形貌结构设计和包覆掺杂改性，近年来，研究人员越来越注重与高电压镍锰酸锂材料匹配的高电压电解液的研究，一方面是采用耐高压的溶剂，如砒类溶剂、离子液体和氟代碳酸酯溶剂，但是采用非碳酸酯体系面临如过渡金属溶解、电解液粘度过大、成本较高、无法兼容石墨负极等种种缺点。在2020年，Zhan等^[33]报道了以 $LiPF_6$ 为基准电解液，通过优化电解液添加剂组合实现了在 $25\text{ }^\circ\text{C}$ 下，倍率为 $1C$ ($1C$ 是电池的充放电速度)时，循环1000周后容量保持率高达88.02%，平均效率大于99.93%； $55\text{ }^\circ\text{C}$ 下，倍率为 $1C$ 时，循环300周后容量保持率高达93.88%，平均效率大于99.8% (图12)，证明了目前商用的常规碳酸酯基溶剂/ $LiPF_6$ 电解液可应用于 5 V 的高电压体系。除此之外，近年来，科学家也采用各种方式对高电压镍锰酸锂体系的导电碳黑、粘结剂、隔膜以及电池壳体等进行了相关的研究和改性，来提升整个镍锰酸锂电池系统的稳定性。

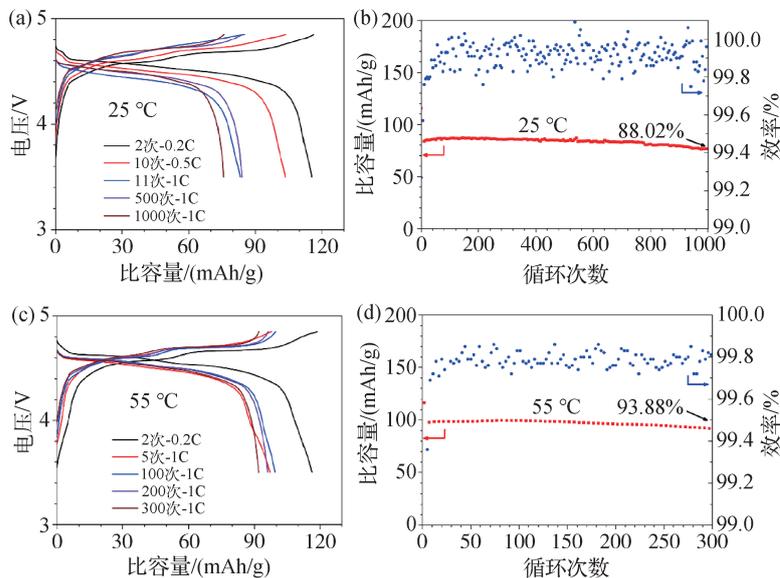


图12 尖晶石镍锰酸锂/石墨全电池在 $25\text{ }^\circ\text{C}$ 和 $55\text{ }^\circ\text{C}$ 下的充放电曲线(a), (c)和长循环图(b), (d)^[29]

6 第三代动力电池正极材料——镍酸锂梯度材料 $LiNiO_2$

镍酸锂层状正极材料具有比能量密度达到 800 Wh/kg 以上、快充性能良好、环境友好等优点，是第三代动力电池中最具潜力的候选电池体系之一，Goodenough等^[34]在1981年首先报道了镍酸锂材料可以用作锂电池正极材料。但是不同于与其结构类似但是已经成功商业化的钴酸锂正极材料，镍酸锂正极材料因在合成和充放电过程中 Ni^{2+} 离子半径(69 pm)和 Li^+ 离子半径(76 pm)相近，很容易导致镍离子向锂位迁移，造成锂镍混排，从而破坏正极材料结构^[34, 35]。同时因低自旋 Ni^{3+} 离子的Jahn—Teller扭曲(三角结构扭曲)产生结构变化^[36]，充放电过程中发生不可逆相转变，以及高温条件下氧析出时的放热反应和充电态所带来的安全问题，共同导致镍酸锂材料的实际商业应用一直未能实现。

基于镍酸锂正极材料的改性主要是引入阳离子和阴离子掺入到正极结构中提高正极材料的稳定性，或者使用氧化物、磷酸盐、氟化物等对正极材料表面进行包覆降低电解液正极材料的副反应。掺杂 $LiNiO_2$ 的晶体结构如图13所示^[37]。早在

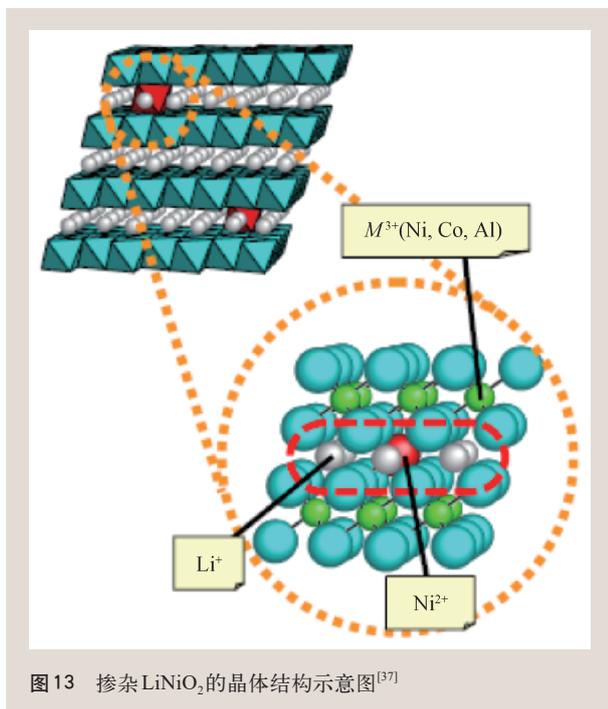


图13 掺杂 LiNiO_2 的晶体结构示意图^[37]

1995年, Ohzuku等^[38]就发现三价离子 Al^{3+} 在电化学循环中不会发生化合价改变, 虽然铝离子掺杂会导致镍酸锂材料的容量略有下降, 但可以使镍酸锂材料的稳定性和电压大幅度提升。同时 Al^{3+} 离子的掺杂使形成假尖晶石结构的阳离子重排变得更加困难, 从而提升了材料的热稳定性^[37]。而且少量的 Al^{3+} 掺杂就可以抑制加热时材料的结构变化, 提升材料的循环稳定性。在1993年, Thackeray等^[39]对 Co^{3+} 掺杂含量对于 $\text{LiNi}_x\text{Co}_{1-x}\text{O}_2$ 的性能影响做了研究。充放电循环测试表明, Co^{3+} 的掺杂使镍酸锂材料性能提升的根本原因是材料的结构改善。由于 Co^{3+} 离子半径(54.5 pm)与 Ni^{2+} 离子半径(56 pm)大小相近, Co^{3+} 可以占据镍酸锂材料中的镍位, 且它与 Li^+ (76 pm)尺寸相差更大, 更难发生阳离子混排, 所以掺杂了 Co^{3+} 的材料二维结构特性会有所提升。二价离子 Mn^{2+} 也能明显改变镍酸锂的电化学性能^[17]。部分锰离子取代了镍离子的位置, 并且大部分锰以 Mn^{2+} 形式存在, 掺杂后热稳定性有所提升。少量的 Mn^{2+} 掺杂可以得到200 mAh/g左右的大容量, 以及更好的热稳定性。因此在镍酸锂最初报道后的几十年后, 对于镍酸锂的研究转向了掺杂不同钴、锰、铝的三元镍钴锰和镍钴铝正极体系。

但是当钴含量逐渐降低, 特别是用其他元素替代钴后, 镍酸锂正极材料的性能往往不够理想。如无钴镍酸锂的研究中二价离子 Mg^{2+} 离子半径(72 pm)具有与 Li^+ 离子半径相近的尺寸, 5%的镁掺杂就足以抑制脱锂时能观察到的所有相变, 但是所报道的稳定比容量只有150 mAh/g(2% Mg掺杂), 不能满足目前的应用要求^[40]。高价态离子如 Ti^{4+} 掺杂对于镍酸锂材料的容量、容量保持率和热稳定性均有影响。2.5%钛掺杂的样品在2.8—4.3 V(0.2C)下得到了235 mAh/g的首周容量, Ti^{4+} 掺杂后正极材料在循环几十周后发生了严重的性能衰减^[41]。

为了提高镍酸锂正极的表面结构稳定性, 包覆改性镍基正极材料也是一种可能的选择。但是值得注意的是, 这些包覆研究大多基于含钴高镍正极材料, 对微钴或者无钴镍酸锂的研究相对较少。镍酸锂正极材料还需要更深入的研究。

7 总结与展望

回顾锂离子动力电池的发展历程, 材料技术的进步推动着动力电池的迭代发展, 一代正极材料, 一代动力电池。第一代的锰酸锂电池让电动汽车进入规模商业化, 第二代磷酸铁锂和三元电池技术的快速发展, 已使得电动汽车综合成本优于燃油汽车, 加速市场渗透, 目前市场上新推出的乘用车续航里程普遍高于400 km, 最高可达700 km, 基本满足主流人群对汽车里程的需求。第二代动力电池面临的低成本和长续航不能兼顾的问题, 将随着第三代高电压镍锰酸锂电池技术的发展得到解决, 该项技术已基本突破, 未来几年汽车电动化将因此而进一步加速。更长续航里程的电动汽车有赖于镍酸锂正极材料及其电池技术的突破, 理论和实验工作者正在共同努力, 提升材料的循环寿命和应用技术, 将使中国的锂离子动力电池产业不仅在产能上领先于世界, 在技术上也逐步走至前沿。

致谢 感谢研究生季洪祥、饶天的辛勤工作。

参考文献

- [1] 黄彦瑜. 物理, 2007, 36(08): 643
- [2] Liang Y, Zhao C Z, Yuan H *et al.* InfoMat, 2019, 1: 6
- [3] Thackeray M M, David W I F, Bruce P G *et al.* Mater. Res. Bull., 1983, 18: 461
- [4] Tarascon J M, Wang E, Shokoohi F K *et al.* J. Electrochem. Soc., 1991, 138: 2859
- [5] Tang D, Ben L, Sun Y *et al.* Journal of Materials Chemistry A, 2014, 2: 14519
- [6] Sun Y C, Wang Z X, Chen L Q *et al.* J. Electrochem. Soc., 2003, 150: A1294
- [7] Ji H X, Ben L B, Wang S *et al.* ACS Appl. Energ. Mater., 2021, 4: 8350
- [8] Padhi A K, Nanjundaswamy K S, Goodenough J B. J. Electrochem. Soc., 1997, 144: 1188
- [9] Ravet N, Goodenough J B, Besner S *et al.* Conference Proceeding, 1999, 127: 17
- [10] Zaghbi K, Mauger A, Goodenough J B *et al.* Chem. Mater., 2007, 19: 3740
- [11] Amin R, Maier J. Solid State Ionics, 2008, 178: 1831
- [12] Ouyang C Y, Shi S Q, Wang Z X *et al.* Physical Review B, 2004, 69: 104303
- [13] Islam M S, Driscoll D J, Fisher C A J *et al.* Chem. Mater., 2005, 17: 5085
- [14] Prosini P P, Lisi M, Zane D *et al.* Solid State Ionics, 2002, 148: 45
- [15] Li H, Wang Z X, Chen L Q *et al.* Adv. Mater., 2009, 21: 4593
- [16] Ohzuku T, Ueda A, Nagayama M *et al.* Electrochim. Acta, 1993, 38: 1159
- [17] Rossen E, Jones C D W, Dahn J R. Solid State Ionics, 1992, 57: 311
- [18] Noh H J, Youn S, Yoon C S *et al.* J. Power Sources, 2013, 233: 121
- [19] Yan W, Yang S, Huang Y *et al.* J. Alloys Compd., 2020, 819: 153048
- [20] Huang Z, Wang Z, Zheng X *et al.* Electrochim. Acta, 2015, 182: 795
- [21] Schipper F, Dixit M, Kovacheva D *et al.* Journal of Materials Chemistry A, 2016, 4: 16073
- [22] Doo S W, Lee S, Kim H *et al.* ACS Appl. Energ. Mater., 2019, 2: 6246
- [23] Li Q, Dang R, Chen M *et al.* ACS Appl. Mater. Interfaces, 2018, 10: 17850
- [24] Jiang Y, Liu Z, Zhang Y *et al.* Electrochim. Acta, 2019, 309: 74
- [25] Tarascon J M, Wang E, Shokoohi F K *et al.* J. Electrochem. Soc., 1991, 138: 2859
- [26] Amine K, Tukamoto H, Yasuda H *et al.* J. Power Sources, 1997, 68: 604
- [27] Zhong Q M, Bonakdarpour A, Zhang M J *et al.* J. Electrochem. Soc., 1997, 144: 205
- [28] Li W, Song B, Manthiram A. Chem. Soc. Rev., 2017, 46: 3006
- [29] Wu Y D, Ben L B, Zhan Y J *et al.* Energy Technol., 2021, 9: 2100147
- [30] Lin M, Ben L, Sun Y *et al.* Chem. Mater., 2015, 27: 292
- [31] Chen Y, Sun Y, Huang X. Comp. Mater. Sci, 2016, 115: 109
- [32] Wu Y D, Ben L B, Yu H L *et al.* ACS Applied Materials & Interfaces, 2019, 11: 6937
- [33] Zhan Y, Wu Y, Ma X *et al.* Energy Storage Science and Technology, 2020, 9: 319
- [34] Mizushima K, Jones P C, Wiseman P J *et al.* Solid State Ionics, 1981, 3-4: 171
- [35] Lu Z H, Huang X J, Huang H *et al.* Solid State Ionics, 1999, 120: 103
- [36] de Dompablo M, Ceder G. Chem. Mater., 2003, 15: 63
- [37] Gupta A, Chemelewski W D, Mullins C B *et al.* Adv. Mater., 2015, 27: 6063
- [38] Ohzuku T, Ueda A, Kouguchi M. J. Electrochem. Soc., 1995, 142: 4033
- [39] Gummow R J, Thackeray M M. J. Electrochem. Soc., 1993, 140: 3365
- [40] Sathiyamoorthi R, Shakkthivel P, Ramalakshmi S *et al.* J. Power Sources, 2007, 171: 922
- [41] Croguennec L, Suard E, Willmann P *et al.* Chem. Mater., 2002, 14: 2149

读者和编者

《物理》有奖征集封面素材

为充分体现物理科学的独特之美,本刊编辑部欢迎广大读者和作者踊跃投稿与物理学相关的封面素材。要求图片清晰,色泽饱满,富有较强的视觉冲击力和很好的物理科学内涵。

一经选用,均有稿酬并赠阅该年度《物理》杂志。

请将封面素材以附件形式发至: physics@iphy.ac.cn; 联系电话: 010-82649029。

《物理》编辑部