

基于高能量密度锂离子电池的高容量富锂正极材料的研究

刁子饶

(北京矿业科技集团有限公司, 北京 100160)

(北京当升材料科技股份有限公司, 北京 100160)

摘要: 本文研究了提高下一代高能密度锂离子电池层状富锂正极材料(LRCM)性能的各种策略, 其中包括表面工程、元素掺杂、成分优化、结构工程和电解质添加剂, 重点介绍了相应技术的作用和作用机理。通过研究, 将阐述设计高性能富锂正极材料以及弥合实验室和实际应用之间的差距所面临的机遇和挑战。

关键词: 锂离子电池; 正极材料; 富锂过渡金属氧化物

Abstract: In this paper, various strategies for improving the performance of layered lithium-rich cathode materials (LRCM) for next-generation high-density lithium-ion batteries have been studied, including surface engineering, element doping, composition optimization, structural engineering and electrolyte additives. The action and mechanism of the corresponding technologies have been emphasized. Opportunities and challenges in the design of high-performance lithium-rich cathode materials and in bridging the gap between laboratory and practical applications will be described.

Key words: Lithium-ion batteries; cathode materials; lithium rich transition metal oxides

1 引言

随着现代社会的快速发展, 化石燃料的大量消耗导致了严重的气候变化和全球变暖。公路运输电气化可以有效减少二氧化碳排放。以锂离子电池为动力源的电动汽车的生产规模每年都在快速增长。典型的锂电池包括阴极、阳极、隔膜和相应的电解液。这种“摇椅式”电池可以实现可逆插入和取出锂离子(Li^+)在电极材料中。尽管世界范围内 LIBs 的商业市场继续激增, 但挑战是开发具有显著延长寿命和大幅增加能量密度的 LIBs。的 Li^+ 电极材料的储能能力和运行电压决定了锂离子电池的能量密度, 使得电极材料在整个锂离子电池中起着至关重要的作用。

本文首先简要介绍了层状富锂正极材料的电化学特征。然后, 总结并详细讨论了针对分层富锂正极材料技术挑战的改进策略。

2 层状 LRCMs 的电化学特性

2.1 可逆阴离子氧化还原活性

LRCM 高比容量的起源仍然是一个有争议的问题, 需要进一步的实验证据。事实上, 这种异常的比容量是不能用传统的反应机制来解释的。例如, TM 阳离子是传统 Li^+ 插入型正极材料的主要氧化还原中心。然而, 对于 LRCM, 如果考虑到所有 TM 阳离子都被完全氧化到最高氧化态的特殊情况, 只能得到一半的容量。一般来说, 这种可逆性依赖于库仑相互作用项 U 和电荷转移项 Δ 之间的相关性。如图 1a 所示, 当 $U < \Delta$ 时, 整个体系离子化程度高, 处于传统的阳离子氧化还原状态。然而, 如果 $U > \Delta$, 这种情况会导致高活性 $\text{O}^{\cdot-}$ 物种的形成, 从而导致不可逆的阴离子氧化还原。在 $U/2 \approx \Delta$ 的中间范围内, 发生可逆的阴离子氧化还原反应。

2.2 过渡金属迁移还原

在第一个活化过程中, 由于氧的不可逆释放而产生许多空位。同时, 大量 Mn^{3+} 的存在诱发了 Jahn-Teller 畸变, 导致锰的不可逆溶解。在这种情况下, TM 离子的稳定性降低, 从而进一步引发 TM 离子通过邻近的四面体位向 Li 层中左侧的八面体位迁移。这种与 TM 迁移有关的阳离子重组发生在 LRCMs 的表面, 然后以不可逆的层状到尖晶石相变的形式传播到粒子中心, 导致严重的电压衰减和容量损失。当这种情况发生时, 一些阳离子物种如 Ni 和 Co 会优先迁移到选择性的表面区域, 导致明显的化学梯度(图 1b 和 1c)。这种元素致密过程总是在表面丰富而在体块区贫乏, 并形成高扩散势垒, 显著减缓了 Li^+ 的扩散和运输速率。此外, 元素在原子水平上的偏析减弱了不同 TM 离子的相互作用, 导致阳离子物种的不断还原。随着 TM 的迁移和还原过程的进行, 形成了表面重构层(SRL), 该层被认为是 Li^+ 的动力学势垒, 并导致 LRCM 的极化和电压衰减。最近的一项研究还表明, 在循环过程中, TM 物种的逐渐减少使 Ni/O 氧化还原偶向 Mn/Co 氧化还原偶转变, 这是导致不可逆电压衰减的原因。

2.3 结构缺陷的形核

结构缺陷在循环过程中的形核和扩展也是 LRCM 的一个重要特性。虽然一些结构缺陷的存在很可能激活 Li_2MnO_3 相和提供高放电容量, 同时促进了不可逆的结构转变从层状到尖晶石相。此外, 这些结构缺陷的出现会加速非晶化过程, 由于晶体周期性的无序, 使得 LRCMs 的电化学性能迅速恶化。通过原位 Bragg 相干涉衍射成像(BCDI)技术也揭示了 LRCMs 中位错的产生和传播, 如图 1d 所示。

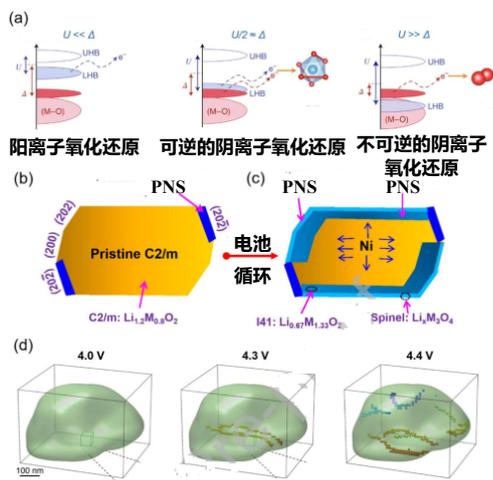


图 1 LRCM 电化学结构示意图

3 提高 LRCM 电化学性能的策略

3.1 表面工程

表面工程涉及表面涂层或化学和物理表面处理 LRCMs。表面涂覆策略已被认为是最有前途的一种提高锂离子电池正极材料电化学性能的可靠方法。

理想的涂层材料应具有较高的离子电导率，同时在循环过程中保持电化学失活。对于 LRCM 而言，在阴极材料上引入表面涂层有利于抑制循环过程中的晶格常数变化和不希望的氧损失，从而限制不可逆的层状尖晶石相变，提高结构稳定性。此外，表面涂层可以防止副产物在阴极表面的堆积，从而导致的容量迅速下降。

除表面涂层外，表面处理也是提高 LRCM 电化学性能的有效途径。该策略旨在使阴极材料更耐化学腐蚀，提高结构稳定性。 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$ 水溶液被认为是 LRCMs 表面处理的有效表面活性剂。经 40wt% $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$ 处理后溶液，改性阴极材料初始放电容量高，ICE 增强 (93.2%)。

表 1 所示了比较了不同表面涂层策略的优缺点。

表 1 不同表面涂层策略的优缺点

方法	优点	缺点
固态路线	低成本、适合规模生产	颗粒涂层不均匀、易污染
湿法化学路线	低成本、结构稳定	颗粒涂层不均匀、涂层厚度固定
纳米工程路线	涂层颗粒均匀、厚涂可调	成本高、难以规模生产

综上所述，表面工程为防止阴极材料因有害中间体或副产物引起的化学腐蚀，从而提高 LRCM 的结构稳定性提供了一种有效而实用的方法。

3.2 阳离子 / 阴离子共掺杂策略

相对于单掺杂策略，阳离子和阴离子的结合可以充分利用非均相离子掺杂的优势，提高 LRCM 的电化学性能。Liu 等人引入了 Na 和 F 共掺杂的协同效应来解决 $\text{Li}_{1.2}\text{Ni}_{0.2}\text{Mn}_{0.6}\text{O}_2$ 的循环稳定性和速率能力差的问题。如图 2 所示，在没有破坏原始层状结构的情况下，适当数量的 Na 和 F 原子分别位于 Li 和 O 位上。在这种情况下，

Na 掺杂可以将不可逆的层状相变限制为尖晶石相变，而 F 掺杂同时提高了电子和离子电导率。 Cd^{2+} 和 S^{2-} 掺杂的存在导致 (003) 层间距的扩大，并起到“支撑柱”的作用，以提高结构的稳定性。一种新型的 $\text{Li}_{1.2}\text{Ni}_{0.13}\text{Co}_{0.13}\text{Mn}_{0.54}\text{O}_2$ 通过 Na^+ 和 PO_4^{3-} 共掺杂的方法。这种共掺杂策略不仅增大了层间间距，减轻了充放电过程中的体积变化，而且使 Li/Ni 在层状结构中的混合最小化，从而提高了循环稳定性。结果表明，共掺杂阴极材料在 10℃ 下具有更高的速率性能、良好的容量保持性能和可忽略的电压衰减。虽然通过元素掺杂策略在全面提升性能的目标上取得了许多进展，但非均相离子掺杂的影响仍难以预测，各掺杂元素的作用有待进一步研究。与表面工程类似，元素掺杂不能消除不可逆的相变。因此，如何实现均匀、高水平的非均相离子掺杂是元素掺杂策略的未来发展方向。

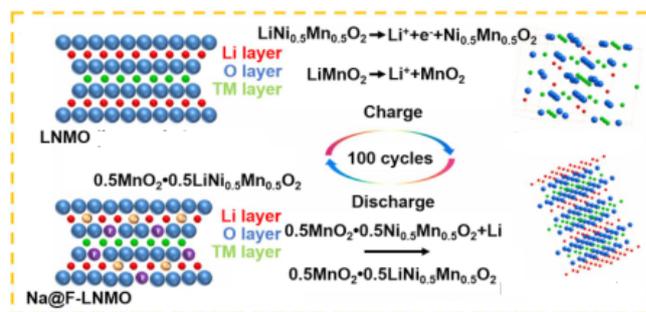


图 2 原始和共掺杂 LRCMs 在循环过程中的相变

4 结论

对于 LRCM 改进策略的研究，理想的改性方法不仅应尽量减少不可逆的结构演化，还应控制其缓慢的、不可控的阴离子氧化还原活性。因此，改进策略的探索必须满足以下要求：①抑制不可逆阴离子氧化还原，稳定电极与电解液的界面，防止寄生反应和电解液的分解；②提高 LRCMs 的电导率和离子电导率，同时保持其电化学稳定性。

参考文献：

- [1] 严武涓, 柳永宁, 崇少坤, 等. 高能量密度锂离子电池用富锂正极材料 [J]. 化学进展, 2017, 29(02): 198-209.
- [2] 李军, 朱建新, 李庆彪, 等. 高能量密度锂离子电池电极材料研究进展 [J]. 化工新型材料, 2015, 43(01): 15-16+36.
- [3] 夏永高, 刘兆平. 锂离子电池高容量富锂锰基正极材料研究进展 [J]. 储能科学与技术, 2016, 5(03): 384-387.
- [4] 李雨, 赵慧春, 白莹, 等. 高能量密度层状富锂锰基正极材料的改性研究进展 [J]. 储能科学与技术, 2018, 35(03): 35-44.

作者简介：

刁子饶 (1991-), 男, 河北沧州人, 2019 年 1 月毕业于北京科技大学冶金工程专业, 硕士研究生, 工程师, 主要研究方向为新能源材料及其产业化。