

锂离子电池正极材料有哪些种类？

主要包括：锂钴氧化物、锂镍氧化物、锂锰氧化物和聚阴离子正极材料系列。

1. 锂钴氧化物

锂钴氧化物是现阶段商品化锂离子电池中应用最成功、最广泛的正极材料。其在可逆性、放电容量、充放电效率和电压稳定方面是比较好的。

LiCoO₂属于 -NaFeO₂型结构，它具有二维层状结构，适合锂离子的脱嵌，其理论容量为274mAh/g，但在实际应用中，由于结构稳定性的限制，最多只能把晶格中的一半Li⁺脱出，因此实际比容量约为140mAh/g左右，其平均工作电压高达3.7V。因其容易制备，具有电化学性能高，循环性能好、性能稳定和充放电性能优良等优点，成为最早大规模商业化应用于锂离子电池的正极材料，目前商品化锂离子电池70%以上仍然采用钴酸锂作为其正极材料。

LiCoO₂一般采用高温固相法制备，该方法工艺简单、容易操作、适宜于工业化生产，但是也存在着以下缺点：反应物难以混合均匀，需要较高的反应温度和较长的反应时间，能耗大，产物颗粒较大，形貌不规则，均匀性差，并且难以控制，从而导致电化学性能重现性差。为了克服固相反应的缺点，溶胶-凝胶法、水热法、共沉淀法、模板法等方法被用来制备LiCoO₂，这些方法的优点是可使Li⁺和Co²⁺之间充分接触，基本达到原子水平的混合，容易控制产物的粒径和组成。但是这类制备方法工序比较繁琐，工艺流程复杂，成本高，不适用于工业化生产。

2. 锂镍氧化物

镍酸锂（LiNiO₂）为立方岩盐结构，与LiCoO₂相同，但其价格比LiCoO₂低。LiNiO₂理论容量为276mAh/g，实际比容量为140~180mAh/g，工作电压范围为2.5V~4.2V，无过充或过放电的限制，具有高温稳定性好，自放电率低，无污染，是继LiCoO₂之后研究得较多的层状化合物。但LiNiO₂作为锂离子电池正极材料存在以下问题亟待研究解决。

首先，LiNiO₂制备困难，要求在富氧气氛下合成，工艺条件控制要求较高且易生成非计量化合物。LiNiO₂合成技术的关键是将低价的镍完全转变为高价镍，高温虽然可以实现LiNiO₂的高效合成，但由于温度超过600℃时合成过程中的Ni₂O₃易分解成NiO，不利于LiNiO₂的形成，所以必须选用苛刻的低温合成方法。此外，在制备三方晶系的LiNiO₂过程中，容易生成立方晶系的LiNiO₂，由于立方晶系的LiNiO₂在非水电解质溶液中无活性，因此，工艺条件控制不当，极易导致LiNiO₂材料的电化学性能不稳定或下降。

其次，LiNiO₂与Li_xCoO₂一样，在充放电过程中，也会发生从三方晶系到单斜晶系的转变，导致容量衰减，与此同时，相变过程中排放的O₂可能与电解液反应，此外，LiNiO₂在高脱锂状态下的热稳定性也较差，易于引发安全性问题。可喜的是，通过掺入少量Cu、Mg、Al、Ti、Co等金属元素，可使LiNiO₂获得较高的放电平台和电化学循环稳定性。

3. 锂锰氧化物

我国锰资源储量丰富，而且锰无毒，污染小，因此层状结构的LiMnO₂和尖晶石型的LiMn₂O₄都成为了正极材料研究的热点。

锂锰氧化物主要有层状LiMnO₂和尖晶石型LiMn₂O₄两类。LiMnO₂属于正交晶系，岩盐结构，氧原子分布为扭变四方密堆结构，其空间点群为Pmnm，理论比容量达到286mAh/g，充放电范围为2.5~4.3V，是一种较有开发前景的正极材料。缺点是在其循环过程中，晶型易转变为尖晶石型结构，使其比容量下降。目前提高其电化学性能的手段有掺杂和合成复合材料等。LiMn₂O₄为尖晶石型结构，立方晶系，Fd₃m点群，其Mn₂O₄框架是一个四面体与八面体共面的三维结构，Li⁺从Mn₂O₄框架中进行嵌入/脱嵌，在Li⁺嵌/脱过程中晶体各向同性地膨胀/收缩，晶体结构体积变化极小。尖晶石型LiMn₂O₄可以产生4.0V的高电压平台，理论容量为148mAh/g，与LiCoO₂容量接近。尖晶石型LiMn₂O₄不但可以进行锂的完全脱嵌，还可通过改变掺杂离子的种类和数量及掺杂阴(阳)离子来改变电压、容量和循环性能。尖晶石型LiMn₂O₄作为锂离子电池正极材料，循环过程中容量会发生缓慢衰减，影响其应用。容量缓慢衰减主要有以下三方面原因：(1) 锰在电解液中发生溶解；(2) Jahn-Teller效应致使结构破坏；(3) 因为Mn⁴⁺的氧化性，高度脱锂后的尖晶石结构不稳定。目前通常采用掺杂或包覆等方法对其电化学性能进行改善。

4. 锰镍钴复合氧化物

层状锰镍钴复合氧化物正极材料综合了LiCoO₂、LiNiO₂、LiMnO₂三种层状材料的优点，其综合性能优于以上任一单一组分正极材料，存在明显的三元协同效应：通过引入Co，能够减少阳离子混合占位情况，有效稳定材料的层状结构；通过引入Ni，可提高材料的容量；通过引入Mn，不仅可以降低材料成本，而且还可以提高材料的安全性。而LiMn_xNi_yCo_{1-x-y}O₂材料充放电平台略高于LiCoO₂，适合现有各类锂离子电池应用产品，有望取代现有各类其他正极材料。

5. 锂钒氧化物

钒为多价态金属，与锂可形成多种氧化物，主要包括层状的LiVO₂、Li_xV₂O₄、Li_{1+x}V₃O₈和尖晶石型LiV₂O₄、反尖晶石型LiVMO₄(M=Ni, Co)。

1957年Wadsley提出用层状Li_{1+x}V₃O₈作为锂离子电池正极材料。层状Li_{1+x}V₃O₈的结构由八面体和三角双锥组成，锂离子位于八面体位置，与层之间用离子键固定，过量的锂占据层间四面体位置。这种结构使其循环性能非常稳定，缺点是材料的电导率低，氧化性强，改进的方法有在层状结构中嵌入无机分子、材料采用超声波处理等。层状Li_{1+x}V₃O₈的合成方法主要有高温固相法和液相反应法。层状Li_{1+x}V₃O₈具有比容量高、循环性能好的优点，因此成为一种很有潜力的锂离子电池正极材料。但Li_{1+x}V₃O₈电压平台较低，在2~3.7V之间存在多个平台，而且其电导率低，氧化能力强，易导致有机电解液分解。

6. 锂铁氧化物

随着锂二次电池的出现，人们对可脱嵌锂离子的层状LiFeO₂就进行了许多深入的研究。但由于Fe⁴⁺/Fe³⁺电对的Fermi能级与Li⁺/Li的相隔太远，而Fe³⁺/Fe²⁺电对又与Li⁺/Li的相隔太近，因此层状LiFeO₂一直未能得到应用。1997年Padhi等首次报道具有橄榄石型结构的LiFePO₄能可逆地嵌入和脱嵌锂离子。PO₄³⁻不但把Fe³⁺/Fe²⁺电对能级降低到能应用的级别，而且通过强的Fe-O-P的诱导效应稳定了Fe³⁺/Fe²⁺的反键态，使Fe具有较强的离子性，从而产生了3.4伏左右的高电位。但因其导电性差，不适宜大电流充放电，无法实际应用，所以当时未受到重视。近几年来，随着对LiFePO₄导电机理的认识不断提高，各种改善其导电性能的方法不断出现，使LiFePO₄的实际应用成为了可能。Thackeray认为LiFePO₄的发现，标志着“锂离子电池一个新时代的到来”。

原文地址：<http://www.china-nengyuan.com/baike/3564.html>