

纳米复合锂离子电池正极材料的结构与循环稳定性研究

黄丽

广州理工学院, 广东广州, 510540;

摘要: 锂离子电池作为现代能源存储领域的核心器件, 已广泛应用于便携式电子设备、电动汽车及大规模储能系统等领域, 其性能提升高度依赖于正极材料的结构与电化学特性。纳米复合技术的兴起为优化正极材料性能提供了全新路径, 通过精准调控纳米复合正极材料的微观结构, 可有效解决传统正极材料在循环过程中出现的体积膨胀、离子传输受阻、结构坍塌等问题, 显著提升电池的循环稳定性与综合电化学性能。本文系统叙述了纳米复合锂离子电池正极材料的结构设计原则、常见结构类型及制备方法, 深入分析了结构设计对材料循环稳定性的影响机制, 探讨了当前研究中存在的关键问题, 并对未来发展趋势进行了展望, 为高性能纳米复合锂离子电池正极材料的研发与应用提供理论参考与实践指导。

关键词: 纳米复合材料; 锂离子电池; 正极材料

DOI: 10.64216/3104-9656.25.03.040

引言

随着全球能源转型加快, 高效、安全、长寿命的能源存储技术成为关键。锂离子电池因能量密度高、充放电效率高、自放电率低、环境友好等优势, 成为应用最广泛的二次电池体系, 在多领域发挥重要作用。正极材料是锂离子电池核心, 其电化学性能决定电池整体应用价值。传统锂离子电池正极材料包括层状氧化物、尖晶石型氧化物及聚阴离子型化合物等, 但单一正极材料存在明显短板, 例如层状 LiCoO_2 资源稀缺、成本高、容量易衰减; LiMn_2O_4 循环稳定性差; LiFePO_4 倍率性能与能量密度提升受限。此外, 传统正极材料在纳米尺度下也会影响电池循环稳定性与安全性, 制约锂离子电池在高端领域的应用。纳米复合技术将不同材料在纳米尺度复合, 利用协同效应优化材料结构与性能, 为解决传统正极材料瓶颈提供了有效方案。纳米复合正极材料兼顾离子传输效率、结构稳定性与界面相容性, 能抑制纳米颗粒团聚, 提升循环稳定性。近年来, 学者们围绕纳米复合锂离子电池正极材料展开大量研究, 推动了电池性能提升。本文结合最新进展, 对其结构与循环稳定性进行系统叙述, 旨在为高性能正极材料研发提供参考。

1 纳米复合锂离子电池正极材料的结构设计原则

纳米复合锂离子电池正极材料结构设计的核心是调控微观形貌、晶体结构、界面结构及组分分布, 协同优化离子传输、电子传导与结构稳定性, 提升电池循环稳定性与综合电化学性能。设计中需遵循以下原则确保材料结构与电化学性能匹配:

缩短离子传输路径, 提升传输效率。锂离子嵌入与脱嵌速率影响电池充放电倍率与循环稳定性, 传输效率取决于粒径与孔隙结构。设计应减小活性颗粒粒径, 构建短程通道, 调控孔隙结构, 降低传输阻力, 避免极化加剧等问题。如将活性组分设计为低维度结构, 引入多孔结构, 优化离子传输动力学。

增强结构稳定性, 抑制体积膨胀与坍塌。传统正极材料充放电时晶格会膨胀收缩, 导致体积变形、结构坍塌与容量衰减。设计需引入刚性支撑组分或构建包覆结构, 缓解应力。如用惰性组分包覆活性颗粒, 将活性组分与高稳定性载体复合, 提升结构稳定性。

优化界面结构, 减少副反应。纳米复合正极材料界面稳定性影响循环性能, 高比表面积易引发副反应, 增大界面阻抗。设计要优化界面相容性, 构建稳定结构。如对活性颗粒表面改性, 选择晶格匹配度高的复合组分, 抑制副反应。

协同调控组分与结构, 发挥各组分优势。材料性能提升依赖协同效应, 设计要结合各组分特性, 实现精准匹配。如将高容量与高导电性、稳定性组分复合, 或复合不同晶体结构活性组分, 提升综合性能。

2 纳米复合锂离子电池正极材料的常见结构类型与制备方法

2.1 核壳结构纳米复合正极材料

核壳结构是纳米复合正极材料常用结构, 以活性组分作核, 高稳定性、高导电性材料作壳, 包覆形成核-壳双层结构。壳层能保护核层活性组分, 缓冲体积膨胀, 抑制团聚与破碎, 改善电子传导效率与界面相容性, 提

升循环稳定性。核层常选高容量活性组分,壳层材料有碳材料等。如 NCM811 作核层、 Al_2O_3 作壳层形成 NCM811@ Al_2O_3 结构,可提升容量保持率。制备方法有溶胶-凝胶法、水热/溶剂热法等。溶胶-凝胶法工艺简单、包覆均匀,应用广泛,如制备 LiFePO_4 @C 材料可提升电子电导率和容量保持率。水热/溶剂热法适用于制备形貌均一、壳层致密的材料。化学气相沉积法用于制备碳基壳层,但设备要求和成本高。

2.2 多孔结构纳米复合正极材料

多孔结构纳米复合正极材料内部有大量纳米至微米级孔隙。其优势在于能增加电解液与活性材料接触面积,缩短锂离子传输路径,缓冲体积膨胀,抑制材料结构坍塌,提升循环稳定性与倍率性能。制备以活性组分与复合组分为原料,通过模板法、原位发泡法等构建多孔结构。模板法最常用,分硬模板法与软模板法,如用硬模板法制备多孔 LiFePO_4 /C 复合材料可获得高孔隙率和高容量保持率的材料。原位发泡法工艺简单、成本低,但孔隙结构均匀性差。

2.3 一维/二维复合结构纳米复合正极材料

一维复合结构与二维复合结构是新型纳米复合正极材料结构,具有独特电子与离子传输优势,可提升电化学性能。一维复合结构将活性组分负载在一维纳米载体表面,能分散活性纳米颗粒,抑制团聚与体积膨胀,如 LiMn_2O_4 /CNTs 一维复合结构可提升容量保持率,制备方法主要有原位生长法。二维复合结构以二维纳米片为载体,将活性组分负载在表面或插入层间,如石墨烯基 LiCoO_2 复合正极材料可提升放电容量和容量保持率,制备方法有超声分散。制备方法有超声分散法、水热/溶剂热法、原位还原法等。超声分散法工艺简单,但活性组分与载体结合强度低;原位还原法可使活性组分与二维载体原位复合,结合紧密,性能更优。

2.4 异质结构纳米复合正极材料

异质结构纳米复合正极材料是由两种或以上不同晶体结构、不同组分纳米材料通过界面结合形成的复合体系,核心是存在异质界面,界面处电子与晶格结构变化形成协同效应,提升电化学性能。异质结构分同晶、异晶等,异晶异质结构(如层状-尖晶石、层状-聚阴离子异质结构)在正极材料中应用广泛。如层状 $\text{LiNi}_0.5\text{Co}_0.2\text{Mn}_0.3\text{O}_2$ 与尖晶石 LiMn_2O_4 复合材料,层状结构提供高容量,尖晶石结构提供高稳定性与导电性,异质界面促进电子与离子传输,抑制结构畸变与

Jahn-Teller 效应,提升循环稳定性。其制备方法有原位生长法、固相反应法、湿化学法等,原位生长法可原位形成异质界面,界面结合紧密、晶格匹配度高、协同效应显著;固相反应法工艺简单、易规模化生产,但界面结合强度低,易出现界面剥离问题。

3 结构设计对纳米复合正极材料循环稳定性的影响机制

3.1 结构设计对体积膨胀与结构坍塌的抑制机制

体积膨胀与结构坍塌是传统正极材料循环稳定性差的主因,合理的结构设计可缓冲体积应力、维持晶格完整性,抑制该问题。核壳结构材料的壳层可限制核层活性组分体积膨胀,避免颗粒破碎与团聚,维持整体结构完整;如 Al_2O_3 壳层包覆 NCM 三元材料,能缓冲膨胀、抑制畸变、减少容量衰减。多孔结构材料的内部孔隙可缓冲体积膨胀,降低内部应力,避免坍塌,其连通性还能确保离子传输。一维/二维复合结构材料的载体可分散活性纳米颗粒,通过自身形变缓冲应力,维持整体结构完整。

3.2 结构设计对离子与电子传输效率的提升机制

锂离子与电子传输效率影响电池充放电倍率与循环稳定性,结构设计可构建高效传输通道提升效率。纳米复合正极材料的低维度结构可缩短锂离子传输路径、增加接触面积,促进传输。核壳结构中导电壳层可改善电子导电性;多孔结构的孔隙网络和碳基复合组分可实现离子与电子协同快速传输;一维/二维复合结构的载体可作为电子快速通道,提升传输效率、减少极化,提升循环稳定性。

3.3 结构设计对界面稳定性的改善机制

界面副反应是纳米复合正极材料循环稳定性下降的重要因素,结构设计可优化界面结构、改善相容性,减少副反应、提升稳定性。核壳结构的壳层可隔离活性组分与电解液,促进形成稳定 SEI 膜,如碳壳层可提升界面稳定性。表面改性设计的异质界面可改善相容性、提升结合强度、抑制副反应;二维复合结构载体表面官能团可促进稳定 SEI 膜形成、减少副反应。此外,合理结构设计可减少纳米颗粒团聚、降低比表面积,提升循环稳定性。

4 纳米复合锂离子电池正极材料研究中存在的问题

尽管近年来纳米复合锂离子电池正极材料在结构

设计与循环稳定性研究上有显著进展,开发出多种高性能复合材料,但实际研发与应用中仍有关键问题待解决,限制了规模化应用。一是结构设计精准调控难度大。纳米复合正极材料性能依赖微观结构均匀性与合理性,需精准调控壳层厚度、孔隙尺寸与分布、分散性等。然而,多数制备方法难以精准控制结构参数,导致材料结构均一性差、不同批次性能差异大,影响稳定性与重复性。比如,壳层厚度不均会使活性组分无法有效保护,孔隙尺寸分布不均会加剧极化现象。二是制备工艺复杂、成本较高。多数高性能材料制备需复杂工艺或昂贵原料,导致成本高,不利于规模化生产。例如,石墨烯基材料制备成本高、工艺复杂,核壳结构材料制备繁琐、效率低,进一步增加成本。三是高容量与高稳定性协同优化难度大。目前多数材料难同时提升高容量与高循环稳定性,高容量活性组分稳定性差,高稳定性复合组分容量低,过多引入会降低能量密度。实现二者协同优化是重要挑战。四是界面相容性与长期稳定性有待提升。虽结构设计可改善界面稳定性,但长期循环中界面仍会出现剥离、副反应加剧等问题,导致界面阻抗增大、容量衰减加快。如核壳结构壳层可能破裂、脱落,异质结构界面稳定性下降。此外,纳米颗粒长期循环仍会轻微团聚,影响电化学性能。

5 未来发展趋势展望

针对当前纳米复合锂离子电池正极材料结构与循环稳定性研究问题,结合新能源汽车等领域对锂离子电池的需求,未来纳米复合正极材料研究将朝结构精准化、工艺简单化、性能协同化、应用规模化方向发展,具体趋势如下:

突破精准结构与调控技术:重点开发新型制备技术,精准调控微观结构,如用原子层沉积法调控壳层厚度、结合模板与自组装技术制备多孔材料、利用原位生长技术提升结构均一性。同时结合理论计算预测材料结构与性能关系,指导设计、提高效率。

研发低成本、规模化制备工艺:开发简单高效低成本工艺是规模化应用关键。未来将优化现有工艺,简化步骤、降低复杂度,如开发一步原位复合工艺;寻找低成本替代原料,如用生物质碳替代石墨烯等;开发连续化生产技术,推动工业化应用。

研发高容量与高稳定性协同优化的新型复合材料:重点探索新型复合体系,通过组分调控与结构设计协同提升高容量与高循环稳定性。如开发高镍三元材料与其他材料复合体系、探索新型高容量活性组分复合、开发

多组分复合体系。

深入研究界面工程与长期稳定性:界面稳定性影响长期循环性能,未来将深入研究界面作用机制,开发新型界面改性技术。如用表面修饰技术引入过渡层、开发新型壳层材料与异质界面结构、结合原位表征技术揭示失效机制。此外,还将注重材料与电解液、负极材料匹配性研究,协同提升全电池性能。

6 结论

纳米复合技术为解决传统锂离子电池正极材料性能瓶颈提供有效路径,合理结构设计是提升纳米复合正极材料循环稳定性的核心。本文叙述了纳米复合锂离子电池正极材料的结构设计原则、常见结构类型(核壳、多孔、一维/二维复合、异质结构)及制备方法,分析了结构设计提升材料循环稳定性的作用机制,即抑制体积膨胀与结构坍塌、提升离子与电子传输效率、改善界面稳定性。探讨了当前研究存在结构精准调控难、制备工艺复杂、高容量与高稳定性协同优化难、界面长期稳定性不足等问题,并展望了未来发展。研究表明,核壳结构提升材料结构与界面稳定性;多孔结构优化离子传输动力学;一维/二维复合结构实现电子与离子快速传输、抑制颗粒团聚;异质结构提升材料综合电化学性能。未来,随着精准结构调控技术、低成本规模化制备工艺的突破及新型复合体系研发,纳米复合锂离子电池正极材料性能将进一步提升,有望推动锂离子电池在高端领域广泛应用,为全球能源转型提供支撑。

参考文献

- [1] 孟二超,金碧辉,巩飞龙,等.锂离子电池高性能磷酸铁锂纳米片正极材料的可控制备及性能研究[C]//河南省化学会2020年学术年会.郑州轻工业大学材料与化学工程学院河南省化工分离过程强化工程技术研究中心,2020.
- [2] 李羿.锂离子电池钒氧化物与磷酸钒锂复合正极的制备及电化学性能研究[D].浙江大学,2016.
- [3] 陈斯源.基于多电子反应的新型锂/镍离子电极材料的制备及性能研究[D].华南理工大学,2022.
- [4] 付芳.锂离子电池层状正极材料的形貌控制合成和性能研究[J].厦门大学,2014.
- [5] 刘娜,张锟,田君,等.锂离子电池高镍层状正极材料循环稳定性研究进展[J].材料工程,2024,52(11):62-73. DOI:10.11868/j.issn.1001-4381.2023.000296.