

锂离子电池电极材料的结构与电化学性能研究

胡润天

伦敦大学学院 (UCL), 英国 伦敦 WC1H 0AL

DOI: 10.61369/ETR.2026080006

摘要：正极材料提供锂离子源，负极材料作为锂离子的存储宿主，二者协同作用实现电池的充放电过程，是锂离子电池的核心组成部分。很大程度上而言，电极材料结构与电化学性能直接影响锂离子电池的整体性能。文章从锂离子电池的工作原理与电极材料的作用入手，分析正负电极材料的结构与电化学性能，旨在为相关研究与实践活动提供参考。

关键词：锂离子电池；电极材料；结构；电化学性能

Study on the Structure and Electrochemical Performance of Lithium-Ion Battery Electrode Materials

Hu Runtian

University College London (UCL), London, United Kingdom WC1H 0AL

Abstract：Cathode materials provide lithium-ion sources, while anode materials serve as lithium-ion storage hosts. These two components work synergistically to realize the charging and discharging process of batteries, and are the core components of lithium-ion batteries. To a large extent, the structure and electrochemical performance of electrode materials directly affect the overall performance of lithium-ion batteries. Starting from the working principle of lithium-ion batteries and the role of electrode materials, this paper analyzes the structure and electrochemical performance of positive and negative electrode materials, aiming to provide references for relevant research and practical activities.

Keywords：lithium-ion batteries; electrode materials; structure; electrochemical performance

引言

自商业化以来，锂离子电池凭借高能量密度、长循环寿命、无记忆效应等优点在移动通讯、便携式电子设备、电动汽车以及储能系统等领域快速推广，为这些领域的发展提供动力支撑。随着应用场景的不断拓展，锂离子电池发展前景愈发广阔的同时，各领域对其性能的要求也逐渐提升。在锂离子电池中，电极材料是极为关键组成部分，其结构与电化学性能直接决定着电池整体性能表现。深入研究电极材料的结构特征、探索其电化学性能的优化途径，对于锂离子电池及其相关领域的发展具有重要意义^[1]。

一、锂离子电池工作原理与电极材料概述

(一) 锂离子电池的工作原理

锂离子电池是一种二次电池，需要通过锂离子在正负极之间的嵌入和脱出实现充放电过程。在充电过程中，锂离子从正极材料的晶格中脱出，经过电解质传输至负极表面，并嵌入到负极材料的晶格结构中；同时，电子通过外部电路从正极流向负极，以保持电荷平衡。放电过程则相反，需要锂离子从负极材料的晶格中脱出，经过电解质传输回正极表面，并重新嵌入到正极材料的晶格结构中；与此同时，电子通过外部电路从负极流回正极，形成电流，为外部设备提供电能^[2]。

(二) 电极材料的作用与要求

锂离子的嵌入与脱出过程不断循环，实现充放电功能。在该循环中，电极材料扮演着至关重要的角色。正极材料作为锂离子电池中锂离子的主要来源，将对电池的电压、容量、能量密度等

性能指标形成直接影响^[3]。理想的正极材料应具有较高的电极电势、良好的离子和电子导电性、稳定的结构，允许大量锂离子可逆嵌入和脱出，且资源丰富、成本低廉。负极材料是锂离子的存储宿主，是影响电池倍率性能、循环稳定性、安全性的关键因素。理想的负极材料应具有较高的比容量、良好的离子和电子导电性、较小的体积变化，且能够与电解液形成稳定的固体电解质界面 (SEI) 膜，以防止电解液的进一步分解、电池容量的衰减。

二、正极材料的结构与电化学性能

(一) 层状锂过渡金属氧化物

1. 钴酸锂 (LiCoO₂)

钴酸锂具有层状结构，空间群为 R3m，是最早商业化的锂离子电池正极材料。其晶体结构中，氧原子以面立方的方式紧密堆积排列，形成八面体空隙；钴原子和锂原子则交替占据这些八

面体空隙位置,形成层状结构^[4-5]。这种独特的结构使得锂离子能够在层间较为顺畅地进行嵌入和脱出,具有独特的电化学性能优势,比如工作电压高、输出电压稳定、体积能量密度与质量能量密度高等。具备上述电化学性能优势的同时,钴酸锂也存在资源稀缺、材料成本高,以及过充或高温等条件下结构稳定性易受影响等不足之处。

2. 三元材料 (NCM/NCA)

三元材料是将镍、钴、锰或镍、钴、铝按一定比例复合而成的层状锂过渡金属氧化物,通常表示为 NCM ($\text{LiNi}_x\text{Co}_y\text{Mn}_{1-x-y}\text{O}_2$) 或 NCA ($\text{LiNi}_x\text{Co}_y\text{Al}_{1-x-y}\text{O}_2$)。此类材料集成锰的低成本、钴的稳定性、镍的高容量等优势,能够通过调整不同元素所占比例灵活调控性能。

(二) 尖晶石型锂过渡金属氧化物

尖晶石型锂过渡金属氧化物是常用的正极材料之一。锰酸锂 (LiMn_2O_4) 是典型的尖晶石型锂过渡金属氧化物,具有三维锂离子扩散通道,该结构特点使得锂离子能够在材料中快速扩散。同时,此类材料还有资源丰富、成本低廉、热稳定性好、安全性高等多方面优势,在锂离子电池领域的应用十分广泛。但是,锰酸锂能量密度相对较低,且在高温和循环过程中容易出现容量衰减,需要通过表面包覆、元素掺杂等手段进行性能优化^[6-7]。

(三) 橄榄石型锂过渡金属磷酸盐

磷酸铁锂 (LiFePO_4) 是橄榄石型锂过渡金属磷酸盐的代表材料,具有稳定的一维锂离子扩散通道和良好的热稳定性,且安全性较高、资源丰富、成本低廉、循环寿命长、环境友好。然而,其倍率性能不佳,需要通过纳米化、碳包覆等技术手段实现性能优化,比如进行磷酸铁锂颗粒纳米化,并包覆碳层,以增加比表面积,提升锂离子、电子传输效率。

(四) 正极材料的梯度结构设计与电化学性能

梯度结构设计是一种通过构建材料内部成分或结构的梯度变化,优化正极材料综合性能的创新技术的方法。正极材料在厚度方向上的成分、孔隙率或粒度分布调整,能够一定程度上解决充放电过程中锂离子扩散不均匀的问题,进而提升电池的倍率性能、循环稳定性,比如通过梯度孔隙率设计促使锂离子在充电时快速从正极表面脱出,实现充电效率进一步提升。

三、负极材料的结构与电化学性能

(一) 石墨负极

目前,石墨是商业化锂离子电池中较为常用的负极材料,具有层状结构,其层内碳原子以 sp^2 杂化轨道形成共价键,构成六元环网状平面结构,层与层之间则依靠范德华力相互作用堆叠在一起。这种独特的层状结构为锂离子的嵌入和脱出提供了通道和空间,赋予石墨负极良好的循环稳定性。但是,石墨的理论比容量较低 (372 mAh/g),难以满足高能量密度电池需求,且在低温下的性能较差,与电解液的相容性也不够高,需要通过表面改性或者与其他材料复合进一步实现性能优化^[8]。

(二) 硅基负极

硅基负极具有极高的理论比容量 (4200 mAh/g),甚至达到石墨的十倍以上,而且兼具工作电压适宜、资源丰富、成本低廉、环境友好等优势,在锂离子电池领域展现出更为广阔的应用前景。但是,锂离子的嵌入和脱出循环过程中,硅会产生巨大的体积膨胀 ($\text{gt};300\%$),引发电极材料的粉化、崩解、电隔离等问题,继而导致电池容量迅速衰减、循环稳定性下降,这使其商业化应用受到一定限制。

1. 纳米结构设计

为了克服硅基负极的体积膨胀的技术难题,研究人员尝试采用纳米结构设计硅基负极材料进行性能优化。硅基负极材料制备中采用纳米颗粒、纳米线、纳米管、纳米膜、纳米多孔网络等纳米结构形式,能够有效缩短锂离子的扩散路径,提高材料的倍率性能、减小体积膨胀带来的应力。

2. 硅碳复合材料

硅碳复合材料结合了硅的高比容量,以及碳的良好导电性、结构稳定性等优点,是一种成功且有前途的电池材料优化策略。这种材料能够形成稳定 SEI 膜,有效缓冲硅在充放电过程中体积变化带来的应力,防止电极结构因此受到破坏,进而提升电池的循环稳定性。硅基负极材料制备中,通常是通过将硅纳米颗粒均匀分散在碳基体中,或者将硅沉积在碳纳米管、石墨烯等碳材料表面实现电化学性能优化;通过调整硅与碳的比例、改善制备工艺等措施进一步调控其电化学性能,使其满足不同应用场景的应用需求。

此类负极材料的常用结构有核壳结构、蛋黄结构等,前者是将硅纳米颗粒包裹在碳壳内部,形成核壳结构,以及硅体积膨胀带来的问题,并提升材料导电性;后者则是在硅纳米颗粒表面预留一定的空隙,形成类似蛋黄的结构,为硅的体积膨胀提供空间,以防止电极结构因此遭到破坏。

(三) 锡基负极

锡基负极材料具有较高的理论比容量,但循环稳定性、安全性都相对较低,其中锡氧化物是典型代表。随着锂离子的嵌入、脱出过程的不断循环,锡氧化物晶体结构会发生不可逆的改变,进而导致电极结构遭到破坏、电池容量不断衰减。为了改善锡基负极材料的性能,需要通过纳米颗粒、纳米线等技术增加材料的比表面积,缩短锂离子的扩散路径,提升材料的倍率性能;通过将锡基材料与碳材料、金属氧化物等复合构建复合结构,促使各组分之间形成协同效应,提升材料结构稳定性与电化学性能。

四、电极材料结构与电化学性能的优化策略

(一) 微观结构调控

晶体的生长过程会影响电极材料微观结构。电极材料制备中,可以通过调控反应条件如温度、浓度、pH 值等参数精准控制晶体生长速率,从而控制材料晶粒尺寸、形貌、取向排列,比如通过较低温度条件放缓成核速率,使晶体生长相对充分,形成较大晶粒。当晶粒相对较大时,材料内部晶界数量较少,相应地,

锂离子在晶界处的传输阻力也明显降低。

(二) 表面修饰与包覆

表面修饰、包覆等技术手段，能够有效改善电极材料性能。制备电极材料时，在电极材料表面包覆一层导电性良好、化学稳定性高的材料，如碳层、金属氧化物等，以达到提升材料导电性、抑制电解液分解、防止电极材料与电解液直接接触发生副反应的目的^[9-10]。

(三) 元素掺杂

元素掺杂可以改变电极材料的晶体结构和电子结构，提高其离子和电子导电性，增强其结构稳定性。实际操作中，通常会在钴酸锂中掺杂铝、镁等元素，增加晶格常数，拓宽锂离子的扩散通道，从而提升其循环稳定性、倍率性能。

五、结论与展望

综上所述，结合电极材料的结构特征，锂离子电池电极材料电化学性能优化路径，能够推进锂离子电池及其相关领域创新发展。锂离子电池技术创新过程中，要重视电极材料对电池电压、容量、能量密度的影响作用，通过微观结构调控、表面修饰与包覆、元素掺杂等先进技术优化电极材料的结构与电化学性。

未来，随着材料科学和电化学技术的不断进步，锂离子电池电极材料的研究将更加深入和细致，并实现多个方面的突破：

- (1) 新型电极材料的开发；
- (2) 对电极材料结构与性能关系的深入理解；
- (3) 电极材料制备工艺的优化；
- (4) 多学科交叉融合推动电极材料研究。

参考文献

- [1] 李琪, 黎平安, 刘泽通, 等. 同轴静电纺丝构筑微/纳米结构隔膜与电极材料用于锂离子电池: 从原理到应用 [J]. 物理化学学报, 2024, 40(10): 35-41.
- [2] 周少杰. 新型电极材料在新能源汽车锂离子电池中的性能研究 [J]. 产业创新研究, 2024, (08): 40-42.
- [3] 王之昕, 张惠, 李肖, 等. 燃料与氧化剂用量比对溶液燃烧法制备尖晶石型高熵氧化物结构和储锂性能的影响 [J]. 机械工程材料, 2024, 48(04): 21-29.
- [4] 伍虎, 唐贵平, 肖事成, 等. 对二维 Graphene/VS₂/BN 范德华多层异质结构作为 LIBs 的阳极材料的相关研究 [J]. 电子学报, 2024, 52(05): 1543-1552.
- [5] 仇实, 李瑞, 汪洋, 等. 封装包覆结构多孔 Fe₃O₄ 长循环锂电池负极材料 [J]. 化学研究与应用, 2024, 36(02): 338-348.
- [6] 高嘉祺, 高银红, 姜敏, 等. 硅碳负极材料的维度设计、制备及在锂离子电池中的应用 [J]. 化工新型材料, 2024, 52(05): 10-15.
- [7] 玉笛声, 刘昌林, 林雪, 等. 快充型锂离子电池电极材料与电解液结构调控及设计 [J]. 化学进展, 2024, 36(01): 132-144.
- [8] 谢富荣, 赵世强. 高效抑制锡粗化显著增强二氧化锡储锂反应可逆性的物理屏障策略 [J]. 辽宁化工, 2023, 52(12): 1813-1817.
- [9] 张天戈. 锂离子电池负极材料——石墨烯复合材料的制备探讨 [J]. 云南化工, 2023, 50(10): 113-115.
- [10] 卜祥宁, 任玺冰, 童正, 等. 功率超声对废旧锂离子电池资源化回收利用过程的影响研究进展 [J]. 化工进展, 2024, 43(01): 514-528.