

# 梯度浓度正极材料的电化学稳定性与循环衰减机理分析

张磊<sup>1</sup>, 贾见果<sup>2</sup>, 杨晓红<sup>3\*</sup>

1. 中国原子能科学研究院核技术综合研究所, 北京 102413

2. 昆山凯瑞莱生物科技有限公司, 江苏 昆山 215339

3. 东北大学冶金学院, 辽宁 沈阳 110819

DOI:10.61369/ME.2026020003

**摘 要 :** 用不同浓度的正极材料进行组分梯度改性来优化电化学性能的方法是一种建立在多尺度结构调控基础上的提升稳定性和减少循环损失的改进方法。本文系统地对浓度变化对物相结构、界面行为以及电化学反应进行了考察并阐明了循环过程中容量衰减原因, 这就为我们在寻找更加稳定的电池材料提供了一定的理论基础。

**关 键 词 :** 梯度浓度正极; 电化学稳定性; 循环衰减机理; 结构调控; 界面优化

## Analysis of Electrochemical Stability and Cyclic Degradation Mechanism of Positive Electrode Materials with Gradient Concentrations

Zhang Lei<sup>1</sup>, Jia Jianguo<sup>2</sup>, Yang Xiaohong<sup>3\*</sup>

1. Institute of Nuclear Technology, China Institute of Atomic Energy, Beijing 102413

2. Kunshan Kairuilai Biotechnology Co., Ltd., Kunshan, Jiangsu 215339

3. School of Metallurgy, Northeastern University, Shenyang, Liaoning 110819

**Abstract :** Modifying the composition of positive electrode materials with varying concentrations to create a gradient for optimizing electrochemical performance represents an improved approach based on multi-scale structural regulation to enhance stability and reduce cyclic losses. This paper systematically investigates the effects of concentration variations on the phase structure, interfacial behavior, and electrochemical reactions, elucidating the causes of capacity degradation during cycling. This provides a theoretical foundation for the search for more stable battery materials.

**Keywords :** gradient concentration positive electrode; electrochemical stability; cyclic degradation mechanism; structural regulation; interface optimization

## 引言

针对电能汽车及储能应用中对动力电池能量密度及寿命的要求较高, 常规正极材料存在循环稳定性差、容量衰减快等问题, 在元素组成上由表及里进行梯度设计是实现梯度浓度正极材料高比能及结构稳定的关键技术点。例如在高镍三元中逐渐增加的 Ni 含量有利于抑制晶格 O 的释放及相变行为, 同时提升了 Li<sup>+</sup> 的扩散动力学性能, 实现了电池高首效以及长寿命的提升。本文从电化学稳定性及失效机制两方面对梯度设计的作用机理进行了系统分析。

## 一、梯度浓度正极材料电化学稳定性的机制基础

通过采用不均匀化元素分布的设计思路, 我们可以大幅提高正极材料的电化学稳定性。其基本思想就是形成自表面到本体的浓度梯度, 让高活组分 (Ni) 被富集在深部, 稳定组分 (Mn 和 Co)

主要在表面。这种设计有效地降低了在高压下发生在界面上的二次反应: 表面丰富的锰可阻止晶格氧的释放以及电解质的侵蚀, 在内部分布的高镍区域则具有高的储锂能力。

同时, 使用浓度阶跃诱导价态变化 (Ni<sup>2+</sup> + /<sup>4+</sup>) 来改变电子传输路径从而缓解循环中可能发生的结构应变及相变倾向。该方法被

课题信息: 东北大学国防重大培育项目 (N25GFZ031)。

作者简介:

张磊 (1981.06-), 男, 陕西省宝鸡市人, 中国原子能科学研究院, 高级工程师。2012年毕业于陕西师范大学。研究方向: 放射性同位素技术生产和应用。公开发表学术论文10余篇, 授权发明专利7项。

贾见果 (1994.02-), 男, 甘肃省定西市人, 美国伯乐生命科学技术有限公司, 高级研究员。2023年毕业于澳大利亚麦考瑞大学, 工程系, 获工学博士学位。研究方向: 纳米生物材料。公开发表SCI论文10余篇。

杨晓红 (1984.02-), 女, 内蒙古包头市人, 东北大学冶金学院, 副教授。2014年毕业于澳大利亚新南威尔士大学, 材料科学与工程专业, 获工学博士学位; 2018年5月至2020年7月在澳大利亚麦考瑞大学做访问学者。研究方向: 能量转化与环境保护催化剂设计、冶金固废处理技术。公开发表学术论文130余篇, 其中SCI论文120余篇。

证实可以在较高电位下 (如  $> 4.5\text{ V}$ ) 保持结构稳定性的原因在于抵抗了过度脱锂导致的晶格崩塌作用。另外, 表面 Ni 贫化区减小了与溶剂接触面积从而有利于减少有害副产物生成, 因而也有利于提升电极寿命。这也加强了我们在高比能电池开发方面的关键性理论支撑。多级协同效应大幅度提升了浓度梯度结构的电化学性能, 在循环稳定性上, 由于表层富 Mn 层提供了稳定的电化学界面, 有效抑制了电解液浸入及副反应的链式反应, 使得容量保持率长时间内处于较高水平。

例如, 采用一定规律梯度排列的多种组分正极材料, 在 1500 周后仍可以维持初始容量的 88%, 而且不会发生粉化现象, 优于单一组成。从热稳定性角度来说, 这样的梯度构型将活性部分与表面隔离开, 推迟了脱锂态下放热峰点, 未发生潜在的热失控现象。

另外, 利用体相高镍区间晶格间距调节可加快离子传输速率, 使其具有稳定的倍率特性; 需要注意的是, 上述梯度设计的方法可以配合表面包覆 ( $\text{Li}_2\text{ZrO}_3$  等) 或者内部掺杂 ( $\text{Ti}^{4+}$  等), 以提高抗还原能力和抑制不可逆相变。从而降低氧损失。以上改善手段均能很好地解决一般性高镍电池在高压环境下出现的容量衰减以及安全性问题, 为其未来应用提供强有力的技术保障。

目前研究者们正试图采用跨尺度的设计以及先进的表征手段对梯度浓度材料进行进一步稳定性的改善, 如利用机器学习及同步辐射成像对浓度梯度进行了精准调控, 在 4.7V 的高电压下实现了正极材料循环性能的大幅度提高。此外, 将有序岩盐 (DRX) 和层状设计结合起来可以有效避免高脱锂条件下的机械化学分解。但仍有一些问题有待解决: 如怎样改进梯度材料制备工艺 (如共沉积法), 降低梯度材料成本; 对梯度结构长期使用的稳定性还需进一步探讨; 此外, 在钠离子电池体系内如何利用梯度设计也是值得考虑的问题。展望未来, 探索原位表征手段来阐明其梯度演变机理并从绿色化学理念出发构建低毒性电解液配伍体系是进一步发展的方向。相信在理论模拟与实验手段不断融合的前提下, 梯度浓度正极材料有望为新型高安全性、长循环寿命储能器件带来新的机遇。

### (一) 浓度梯度对结构完整性的维护

采用梯度浓度构筑法能够实现充放电过程中各类异质应力的均衡调控, 在所用的高镍层状氧化物表面富镍区可形成稳定的永久性岩盐相缓释层, 避免深度  $\text{Li}^+$  迁移造成晶格坍塌。如在  $\text{LiNi}_0.9\text{Co}_0.05\text{Mn}_0.05\text{O}_2$  中而我们发现在其表层存在钠离子可以配合内部的高镍结构, 大幅降低因氢至氢三价转化带来的体积应变影响。这种结构设计可以实现 C 轴晶格参数随充放电过程不发生变化以避免细微裂纹出现。而梯度化的设计则实现了 (003) 晶面间距的增加从而有效抑制了  $\text{Li}^+$  和  $\text{Ni}^{2+}$  的混排有利于提升其热力学稳定性能, 并证实优化后样品可以在高温下维持其层状结构稳定。并且其电池储电量高于一般均匀物质。

### (二) 界面稳定性的提升机制

基于浓度梯度调控的表层组分变化能有效抑制电极和电解液间的副反应, 在富锂锰基中因为表层富 Mn 的稳定性及高活性的  $\text{Mn}^{4+}/7+$  氧化还原对的存在, 导致其晶格氧难以直接暴露到电解液中。如全浓度梯度材料: 在较高电势 (4.5 V) 工作条件下, 表面  $\text{Mn}^{4+}$  浓度梯度能有效抑制氧释放速率从而避免非持久性相变的发生。

同时, 形成 Na 富集界面层梯度结构提升了耐蚀性能。 $\text{Na}^+$  掺杂界面层抑制了 HF 对正极体相的腐蚀, 降低了 TM 溶解量; 该修饰设计有效控制了长循环后较高的低频阻抗, 提升其电化学性能。

### (三) 电化学性能的优化表现

采用浓度梯度调控的方式提升体相和表面活性位点的电子富集能力, 以期在保证其高比容的同时又能够获得长循环寿命, 这种双浓度梯度三元体系中, 体相高镍组分具有较高的储锂能量密度, 而表面富 Mn 部分则提升了其倍率性能。如  $\text{LiNi}_0.8\text{Co}_0.1\text{Mn}_0.1\text{O}_2$  在 1C 下循环 200 次后, 容量保持率可达 90.4%, 在 10C 下具有 159.1 mAh/g 的可逆比容量。主要是由于梯度结构降低了锂离子的散射系数, 同时梯度材料具有更高的热稳定性, 在高负载下脱锂放热峰最大温度可达 261.5°C, 提高了电池的安全性。

### (四) 热稳定性的协同增强

采用浓度梯度调控的方式改善物相的热动力学特性, 大幅提高耐高温性能。对于富镍含量高的镍体系而言, 因为低价态镍离子 ( $\text{Ni}^{2+}/3+$ ) 存在于正极表面富镍区, 有利于抑制氧的氧化还原行为, 从而防止热失控的发生。如全浓度梯度例子中, 在 250°C 温度下, 其容量衰减速度相比常规降低 70% 的热稳定性主要来源于梯度结构锁定了晶格氧的效果。另外, 可以通过控制梯度材料的体相以及表面 CTE 来减少由于热应力导致的结构损伤, 在实验中发现经优化后的样品能够在高温下保持层状结构而不会发生粉化。

### (五) 机械稳定性的结构基础

梯度浓度可以提高材料的力学性能, 在循环过程中增加机械稳定性。对于高镍三元而言, drx 结构存在于表面富 Mn 区域可阻断裂纹扩展; 层状结构存在体相高镍区域可以获得较大的弹性模量。

例如, 当电压提高到 4.7 V 后, 在梯度材料中 c 轴晶格常数随着充放电容量变化的趋势依旧稳定, 并且相比普通正极材料具有一定的优势, 这是由于其梯度结构能够有效降低晶格应力; 另外该材料通过对表面层和体相区不同区域的硬度设计降低了循环中的机械损伤以及疲劳破坏现象的发生。随后研究表明, 在长时间循环测试中该材料依然具有良好的结构完整性和电化学性能稳定性。

## 二、梯度浓度正极材料的循环衰减机理分析

尽管梯度浓度正极材料能拓宽锂离子的输运通道来提升初始性能, 但其衰减机理包含了一系列耦合因素, 在最初的 100 次循环中主要归因于正极界面阻抗增大以及负极储锂能力降低而引起的容量损失。由于正极上电解液在表面被氧化形成不稳定 SEI 膜, 并反复生长及破裂, 导致膜堵塞电极内孔隙并阻碍  $\text{Li}^+$  的迁移, 造成一部分孔径大幅收缩; 另一方面, 负极上的析锂现象加剧, “死锂”的产生。

不仅消耗掉了活性的锂离子而且也降低了负极的充电容量。虽然该阶段形成的梯度结构可以降低锂离子传输阻力, 但无法有效避免界面副反应的进行; 大量由电解液分解生成的物质 (如  $\text{O}_2$  和可燃气体) 的积累加速了电极材料老化过程, 并伴随有正极材料

相变(如层状相向非层状相变化)及过渡金属溶解造成的不可逆容量损失。而负极表面 SEI 膜持续形成也会导致孔隙堵塞及极化增加,引发掉线模式。

随着深度增加到一定程度(超过100周循环以后),主导的失效机制变成以正极材料的结构性破坏为主导,在采用梯度浓度方法提高锂离子传输效率的前提下,经过长期的循环后仍然不可避免的是正极材料因脱嵌过程产生的体积膨胀以及力学损伤,可能导致粒子破裂及活性物质损失;如在高镍三元中,当电压高于4.4 V 后会出现不可逆的相变过程而阻塞 Li<sup>+</sup> 的通道;以及电解液和正极表面反应(如 TM 溶出),导致副产物对电极结构产生更大的破坏作用。正极侧 SEI 膜具有更多的层,且已填满了孔隙,导致了不可逆容量的损失及更快的 Li<sup>+</sup> 沉积速率;同时也有存储效应的影响,在某 SOC 下搁置一段时间后,电解液仍持续地发生分解,电极也发生了变化。虽然没有完全断电,但是依然会造成失效。采用梯度式的材料进行观察其性能变化情况,发现它呈现非线性衰退的趋势,在前半阶段以 SEI 膜增长造成的线性衰减为主,后半阶段则以析出锂以及结构性破坏带来的快速失容为主。

#### (一) 晶格氧释放与相变

影响高镍正极材料服役过程中性能退化的一个重要因素是其在循环过程中的晶格氧逃逸现象。当电池充电截止电压超过4.3V后,镍富集区域的晶格氧将与电解液发生反应形成不可逆岩盐相,导致电极表面结构塌陷,因此对 Li<sup>+</sup> 的传输通道进行限定。例如,ncm811 在 4.6v 高压下容量衰减率可达 0.15%/cycle;晶格氧释放的同时伴随 h<sub>2</sub>→h<sub>3</sub> 的相转变进而产生晶格坍塌及微裂缝,累积效应使得容量迅速衰减。

#### (二) 过渡金属离子溶出

过渡金属离子(如 Mn、Co 等)的溶出问题是已知影响电池寿命的重要原因。比如,富锂锰基正极材料中从 Mn<sup>4+</sup> 到 Mn<sup>7+</sup> 的可逆转化将引起活性物质流失,这些溶出的 Mn 在电解质相迁移。具体地,对于 LiNi<sub>0.9</sub>Mn<sub>0.1</sub>O<sub>2</sub> 而言,在100次充放电循环后,其表面 Mn 的溶解速率可达到 0.8 μg/h/cm<sup>2</sup>,引起的容量衰减约为0.25%/次,而且这一现象在温度升高时会更为严重(因为高温有利于 TM 离子的氧化溶解)。此外,溶解出来的 Mn 进一步发生电解液体系中的一系列循环腐蚀,也会对电池的容量保持产生更大的危害。

#### (三) 界面副反应

造成这种电池性能退化的主因是正极活性物质与电解液之间的不相容性,尤其是对于高镍三元体系而言,在表面富镍区域会发生结构转变产生副产物 LiOH/NiO 等在电极表面不断积累,形成 SEI 膜;以 NCM523 材料工作电压为4.3V 为例,则在电极/电

解质界面处形成的阻抗可达50μΩ,并可能造成每次充/放循环损失高达0.1%的能量;其次该副反应还伴随电解液的分解并产生 CO<sub>2</sub>、O<sub>2</sub> 等气相组分从而破坏体系内部结构完整性。

电池老化主要是由正负极与电解质之间的副反应引起的,在高镍三元体系中,因为其表面富集镍组分而发生一系列副反应形成 LiOH 和 NiO 等副产物,界面处会堆积大量副产物。对锂离子迁移能力的影响;如 NCM523 在 4.3V 截止电压下的界面阻抗就增加了到 50μΩ 的水平,造成其每圈容量衰减达到 0.1% 水平;同时会导致电解液发生化学分解产生 CO<sub>2</sub> 或者 O<sub>2</sub> 等气体,进而导致电极结构遭到破坏。

#### (四) 结构疲劳与裂纹扩展

由于循环中功能的损失导致了疲劳,这在 Ni 含量高的材料上更加严重,因为由 Li<sup>+</sup> 的反复嵌入脱出产生的晶格应力累积会导致微观裂纹的形成并扩展;如 LiNi<sub>0.8</sub>Co<sub>0.1</sub>Mn<sub>0.1</sub>O<sub>2</sub> 在经过 200 次充放电后,表面裂纹密度可达到 10μm/cm<sup>2</sup>。这种结构损伤会引起此类材料每年的容量衰减增加到0.3%,其主要原因在于各层间梯度材料之间的热膨胀差异;裂纹进一步扩展还可能导致活性物质从集电极中脱落,从而导致性能损失加重。

#### (五) 温度与电压的耦合效应

值得关注的是,在电热耦合作用下导致电池失效的现象主要是高温条件下发生的,其表现形式为材料内部晶格氧流失以及 TM 元素迁移速度加快;对 LiNi<sub>0.9</sub>Mn<sub>0.1</sub>O<sub>2</sub> 而言,其 55℃下的循环寿命较之 25℃ 降低约50%;当将电池置于高电位工作状态(例如 4.7V),则有反而会加速晶格氧被氧化的过程而破坏了材料结构并增加电池的衰减程度。并且实验观察到该协同作用满足阿伦尼乌斯规律,并具有高达 45 kJ/mol 的活化能。

### 三、结束语

梯度浓度的正极材料在控制高容量的同时获得了结构稳定性的提升,在一定程度上提升了电池的电化学性能。这是由于梯度浓度可以同步地改善结构完整性和界面稳定性,并调控了热力学行为。研究表明,电池的衰减原因包括循环中的晶格氧释放、过渡金属离子损失及表面反应、结构磨蚀效应、温-电压耦合效应等等。因此,在今后工作中应深入研究浓度分布与电极电化学性能之间的精确关系机理,并为开发新的具有优异循环稳定性的电极材料提供基础理论指导。随着新能源汽车动力系统以及储能器件的发展,梯度浓度型正极材料将成为突破目前能量密度瓶颈的重要技术路线之一。

### 参考文献

- [1]KONISHI H, HIRANO T, TAKAMATSU D, et al. Improvement of electrochemical performance of nickel-manganese-based lithium-rich layer-structured cathode material by controlling lithium/transitionmetal ratio[J]. Solid State Ionics, 2018, 327: 39-46.
- [2]肖忠良, 周乘风, 宋刘斌, 等. 富镍锂离子电池三元材料 NCM 的研究进展 [J]. 化工进展, 2020, 39(1): 216-223. XIAO Zhongliang, ZHOU Chengfeng, SONG Liubin, et al. Research progress of ternary material NCM for nickel-rich lithium ion battery[J]. Chemical Industry and Engineering Progress, 2020, 39(1): 216-223.
- [3]GUAN P Y, ZHOU L, YU Z L, et al. Recent progress of surface coating on cathode materials for high-performance lithium-ion batteries[J]. Journal of Energy Chemistry, 2020, 43: 220-235.
- [4]HRYU H H, PARK N Y, SEO J H, et al. A highly stabilized Ni-rich NCA cathode for high-energy lithium-ion batteries[J]. Materials Today, 2020, 36: 73-82.
- [5] 陈鹏, 肖冠, 廖世军. 具有不同组成的镍钴锰三元材料的最新研究进展 [J]. 化工进展, 2016, 35(1): 166-174.