

# 电动汽车用锂离子二次电池

(第三版)

其鲁 © 著



科学出版社

# 电动汽车用锂离子二次电池

(第三版)

其 鲁 著

科 学 出 版 社

北 京

## 内 容 简 介

本书根据作者在电动汽车用动力锂离子二次电池的研究成果和关键应用技术的开发方面的经验,以过去二十多年中积累的第一手大量实验数据为素材,在细致分析和归纳整理的基础上进行了系统和详细的介绍。

本书共分4章,第1章以较大篇幅用化学和材料学方法讨论了各种电池材料的合成及其物理化学性质的测试和评价;第2章是多种动力电池的制作与电池的安全性和电化学性能等的研究与分析;第3章以动力电池的应用实例为主讨论了电池和BMS及充放电部件之间的关系和控制等,也包括了对2008年北京奥运会核心区进行了24小时服务的五十辆公交车用电池能源系统运行情况的分析,同时加入了近年的锂电池应用的一个最新研究结果,即用锂电池储能的离网式小型洁净能源供电设备微电站。本书最后一章的内容是关于动力锂离子二次电池及其构成材料的分析方法和回收。

本书适合从事锂离子二次电池研究、开发和生产的企业,高等院校相关专业教师和学生使用。

### 图书在版编目(CIP)数据

电动汽车用锂离子二次电池/其鲁著. —3版. —北京:科学出版社,2017.6  
ISBN 978-7-03-053155-1

I. ①电… II. ①其… III. ①电动汽车-锂离子电池-研究  
IV. ①U469.720.3

中国版本图书馆CIP数据核字(2017)第125546号

责任编辑:张 析/责任校对:张小霞  
责任印制:肖 兴/封面设计:东方人华

科学出版社出版

北京东黄城根北街16号

邮政编码:100717

<http://www.sciencep.com>

北京通州皇家印刷厂印刷

科学出版社发行 各地新华书店经销

\*

2010年1月第一版 开本:720×1000 1/16

2017年6月第三版 印张:19 3/4 彩插:2

2017年6月第三次印刷 字数:390 000

定价:138.00元

(如有印装质量问题,我社负责调换)

## 作者简介



其鲁，蒙古族，1982年毕业于内蒙古大学化学系，1992年于日本国东京大学获得理学博士学位。在日本的大学和公司里从事了八年化学和材料学方面的研究后，2000年回国在北京大学任教授至今。目前主要从事锂离子二次电池材料的合成与研究、锂离子二次电池技术的研究、锂离子

二次电池在电动汽车和风力与太阳能发电的储能技术中的应用与研究，以及锂化合物的分离富集等研究。最近十多年申请的专利有五十多项，发表科技论文一百余篇。

在北京大学进行教学和研究工作的同时，2000年以来还在北京中关村创建了多家高新技术公司，在中国率先研发和生产出了小型锂离子二次电池用钴酸锂、锰酸锂及多元复合金属氧化物正极材料，并领先于国内外开发出了先进的动力锂离子二次电池技术，研发生产的具有自主知识产权的尖晶石锰酸锂正极和多元金属氧化物正极动力锂离子二次电池被大规模地应用到了2008年北京奥运会和2010年上海世博会的电动公交车上。最近几年，利用先进的锂离子电池和自主研发的能源控制系统，又开发出了具有独特发电和供电特性的小型清洁能源设备(微电站)，为远离电网无法使用电力的居民提供了一系列良好的自然能源供电产品。

由于以上工作为推动高新技术产业的发展做出了重要贡献，近年来在国内获得的表彰和奖励主要有：2010年北京市有突出贡献的科学、技术、管理人才；2009

年国务院侨务办公室第二届百名华侨华人专业人士“杰出创业奖”；2008年北京市科技进步奖三等奖；2008年国家科学技术进步奖二等奖；2008年北京市科技奥运先进个人；2008年北京留学归国人员突出贡献奖；2008年教育部科学技术进步奖一等奖；2007年国务院特殊津贴；2006年北京市科技进步奖一等奖；2005年国家科学技术进步奖二等奖；2004年北京市科技进步奖一等奖；2002年中国中信集团公司一等功。

## 第三版前言

本书第二版中的工作是五年前完成的。如果把我们在锂电池、正极材料及电动汽车储能产业化技术的工作按时间划分阶段，截至 2008 年北京奥运会大规模电动公交车的成功研制与运行，我们大约花费了八年的时间。这一时期，我们不仅开创性地完成了钴酸锂、尖晶石锰酸锂以及多元复合金属氧化物（镍钴锰等）正极材料的生产技术开发，还率先开始了动力锂电池的制造和应用。本书的第一版是这一时期工作的一个详细总结。

在北京奥运会结束后至本书第二版交稿时四年多的时间里，可以说国内的锂电池和电动汽车经历了一个非常的发展时期。一方面，国内在几乎没有准备工作的情况上，掀起了一个电动汽车要弯道超越世界的浪潮，另一方面则在一些舆论的诱导下，以磷酸亚铁锂为正极材料的低能量密度锂电池得到了国内诸多锂电池制造厂家的盲目认同，并在深圳等多个南方城市的电动公交车和出租车上开始搭载运行。本书的第二版，是在这样的背景下，在我们对先进锂电池材料、锂电池技术及电动汽车的安全性和可靠性进行了深入研究后出版的。

在过去的五年里，因为作为车载储能锂离子电池的主流锂电池，即磷酸亚铁锂电池以模块的形式搭载到车上后，质量能量密度远小于 100Wh/kg、电池成组后在使用过程中容量衰减快、寒冷季节电池性能严重衰退以及可控性差等问题，不仅使电动汽车的行驶里程迅速减少，同时它的安全性和可靠性也遭到了前所未有的质疑。可喜的是，一些电池制造企业能很快意识到这些问题，并把动力锂电池的正极材料迅速转向了以镍钴锰复合金属氧化物为主的具有更高能量密度的锂电池技术，使得电动汽车的耐低温性能大大改善，一次充电后行驶距离有所增加。但非常遗憾的是，该电池安全性的问题却依然没有引起足够的关注，电动汽车的行驶距离也远远未满足人们的需求。

在这个领域几十年积累的经验使我意识到，要彻底解决电动汽车用锂电池的安全性问题，在今后很长的一个时期内对我们来说都将是一个课题。因为即便是有着上百年历史的燃油车，时至今日仍然能频繁看到由于各种原因导致的自燃。若干年后，随着锂电池有机电解液被具有良好导电性能的无机化学物质取代，锂

电池的安全性能也许会得到很大改善，但是随着能量密度的不断提高，在更小体积内积聚了巨大电能的电池在意外情况下被撞击后，完全避免与周围环境物质的剧烈反应，按照目前对车辆的设计来说是很难想像的。

然而，随着化学与材料学技术的进步，让锂电池单位重量或体积内电的能量密度增加 2~3 倍，在今后十年内是应该能做到的。届时，电动汽车充满电后行驶数百公里是很轻松的，那时到处都有充电站，人们不会再因为充不上电着急，不用担心电不够不敢开大灯或空调，由于续航里程短而到处抛锚等让人们烦恼的事情也不会再有了。

为了实现上述目标，在过去的五年里，我们继续在锂电池尖端技术方面不懈地努力，并解决了一些问题。这一期间的有些工作，在本书这版增加的内容中可以看到。如在第 1 章的锂电池材料中，我们重点讨论了几种新型的电池材料，利用这样的一些新材料技术，今后储能电池的能量密度实现翻番或更多提高是完全可能的。

我们在另外一章中，还讨论了动力锂离子电池作为储能的应用及其未来潜在的价值。这一部分工作，是我们在今后要实施大规模自然能源发电储能工作的前奏曲。由于过去五年中在锂电池储能技术方面取得的进展，我们现在不仅对锂电池的可靠性、稳定性以及成本的大幅度降低充满了信心，对电动汽车的价值也有了新的认识。今后，尤其是太阳能或者风能的发电应该是电动汽车电能的一个重要来源之一。

当然，笔者认为电动汽车技术最终的突破，还需要多行多业在总体设计及其个性化的设计方面进行全面的协作才能实现。

在本书第三版的出版过程中，朱智、张鼎、斯琴高娃、李卫、漠楠、萨仁其其格，以及黄新华和晨晖做了大量具体的工作，在此特别致谢。

作者

2017年3月5日于北京

# 目 录

## 第三版前言

第 1 章 动力锂离子二次电池材料	1
1.1 层状岩盐结构正极材料	1
1.2 尖晶石结构锰酸锂正极材料	34
1.3 尖晶石结构的 4.7V 级高电压正极材料	45
1.4 全新超高容量基于阴离子(固态氧)氧化还原对的正极材料	51
1.5 天然石墨负极材料	63
1.6 非石墨类负极材料	71
1.7 电解质溶液	86
1.8 固体聚合物电解质	94
1.9 隔膜	99
1.10 基于钠离子二次电池体系的关键材料	106
参考文献	123
第 2 章 动力锂离子二次电池	132
2.1 选择动力锂离子二次电池的正负极材料	132
2.2 纯电动车用高能量动力锂离子二次电池	135
2.3 轻型电动车用动力锂离子二次电池	146
2.4 混合动力车用高功率锂离子二次电池	153
2.5 电动工具用高功率锂离子二次电池	164
2.6 电动汽车用动力锂离子二次电池电化学特性的进一步深入研究	171
参考文献	178
第 3 章 动力锂离子二次电池能源系统及其应用	181
3.1 电动汽车用动力锂离子二次电池系统	181
3.2 MGL 首辆电动车及其动力锂离子二次电池系统	187
3.3 电动轿车及其动力锂离子二次电池能源系统	196
3.4 2008 年北京奥运会零排放公交车及车用锂离子二次电池系统	199
3.5 纯电动公交车用锂离子二次电池的系统研究	210
3.6 其他车载锂离子二次电池能源系统	218
3.7 动力锂离子二次电池在储藏自然能源发电和电网调峰等方面可能的应用	226



---

3.8 微电站	233
参考文献	242
<b>第4章 动力锂离子二次电池的分析测试与回收利用技术</b>	<b>243</b>
4.1 电池材料物理化学性能的测试分析	243
4.2 动力锂离子二次电池的安全性评价	256
4.3 动力锂离子二次电池电化学性能的测试评价	263
4.4 锂离子二次电池的回收技术与方法	277
参考文献	282
<b>附录一 中华人民共和国国家标准(GB/T 20252—2006)</b>	<b>284</b>
<b>附录二 中华人民共和国有色金属行业标准(YS/T 677—2008)</b>	<b>298</b>

# 第 1 章 动力锂离子二次电池材料

以钴酸锂为正极材料的小型锂离子二次电池,是 20 世纪 90 年代初由日本的索尼公司首先实现商品化的一种高容量和高工作电压(4V)的可充电电池。与传统的二次电池如铅酸电池、镍氢电池以及镍镉电池等相比较,由于锂离子二次电池具有能量密度高(为传统二次电池的 2~3 倍),充放电循环使用性能十分优越(充放电次数大于一千次),没有记忆效应以及电池中的化学物质对地球环境友好等特点,其相应的制造业发展迅猛,仅用了十年左右的时间就基本取代了手机和摄像机等携带型电子设备中的镍氢和镍镉电池。

然而,由于钴酸锂在充电状态下的热稳定性差,此外钴是一种稀有金属,因此锂离子二次电池易燃易爆的不安全性和昂贵的价格使得锂离子二次电池的使用范围有限。我们为了开发安全可靠且经济的新型动力锂离子二次电池,从锂离子二次电池的关键材料合成到电池过程的机理解析,从电池的结构技术到电池的成组和环境适应性等方面进行了大量的工作。本章主要介绍我们对动力锂离子二次电池中正极材料、负极材料、电解质溶液以及隔膜的研究结果,同时加入了近年来对于基于新机理的锂离子二次电池体系和钠离子二次电池关键材料的研究成果。

## 1.1 层状岩盐结构正极材料

### 1.1.1 钴酸锂

钴酸锂( $\text{LiCoO}_2$ )虽然存在资源稀少以及热稳定性差等缺点,但由于其电化学性能稳定、生产工艺可靠性高,目前依然是小型锂离子二次电池中主要应用的正极材料。值得注意的是,由于产业界基于钴酸锂的 18650 型单体电池的工艺目前已非常成熟,因此电池一致性较好,配以良好的电池管理系统后可用于电动汽车。

由于  $\text{LiCoO}_2$  为  $\alpha\text{-NaFeO}_2$  型结构的层状化合物, Li 和 Co 交替形成六面体的有序结构,在电池的充电和放电过程中,锂离子可以从  $\text{LiCoO}_2$  结构中脱出和嵌入。 $\text{CoO}_2$  层中 Co 和 O 键合作用强,锂离子在层间进行二维迁移较为容易,其扩散系数为  $10^{-9}\sim 10^{-7}\text{cm}^2/\text{s}$ ,电导率为  $10^{-3}\text{S}/\text{cm}$ ,因此这种材料的离子导电性能比较好。

$\text{LiCoO}_2$  的合成方法主要有固相反应法、溶胶-凝胶法、水热法等。用不同方法合成的  $\text{LiCoO}_2$  材料在物理性能和电化学性能上存在着显著的差异。目前商品化  $\text{LiCoO}_2$  材料主要通过高温固相反应法合成。

下面我们将介绍近年来向市场推出的  $\text{LiCoO}_2$  所用的两种合成方法。

### 1.1.1.1 钴酸锂的合成与性能研究

#### 1) 合成方法

首先将电池级的碳酸锂 ( $\text{Li}_2\text{CO}_3$ , 四川射洪) 和四氧化三钴 ( $\text{Co}_3\text{O}_4$ , 比利时 UM) 用文献提到的方法<sup>[1]</sup>处理, 然后把经干燥的混合物置于管炉中, 在  $700\sim 950^\circ\text{C}$  下将混合物以动态旋转方式加热 30min, 然后缓慢冷却至室温即可得钴酸锂 ( $\text{LiCoO}_2$ ) 正极材料 (ZCL2000)。用这样的方法所需的高温合成时间不到传统高温固相法 (大多数方法耗时  $10\sim 20\text{h}$ ) 的十分之一, 消耗的热能也少于传统方法的十分之一。此外, 由于该方法不需要粉碎步骤, 回收率接近百分之百。下面的讨论中对我们生产的钴酸锂和同一时期用传统固相法合成的钴酸锂材料的性能进行了对比。

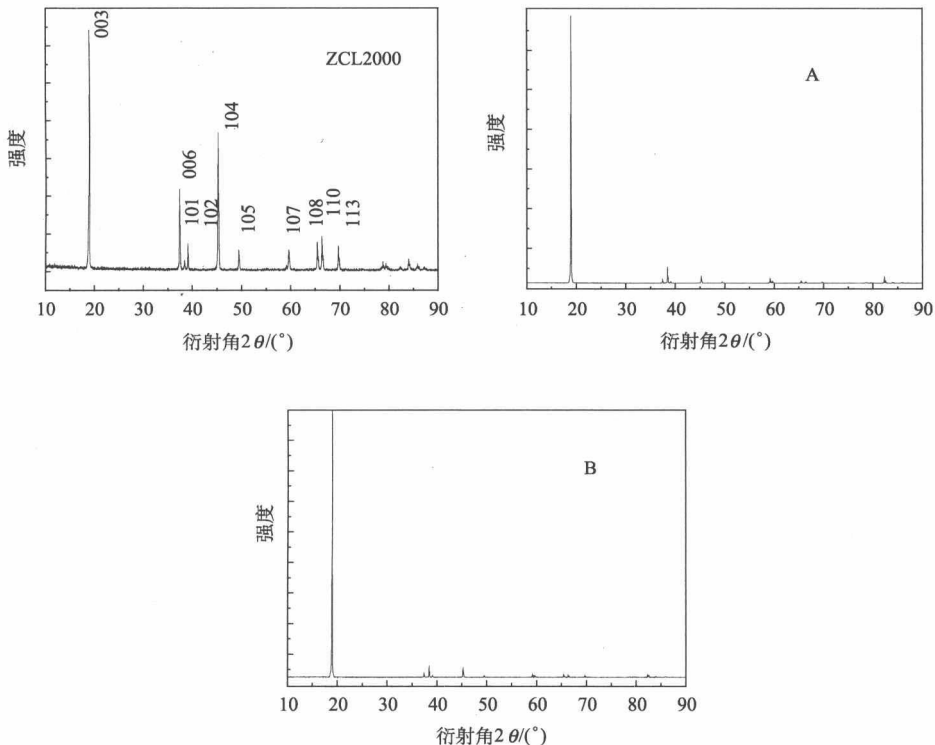
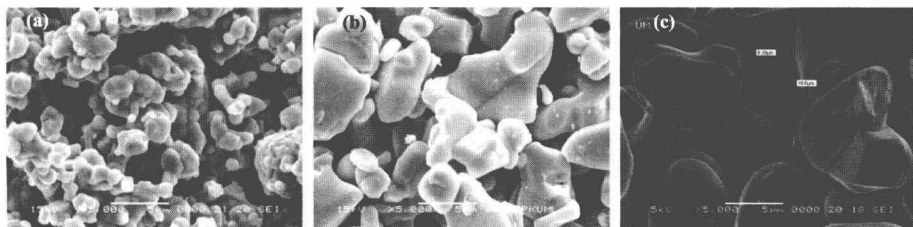
#### 2) 分析测试

首先用 X 射线衍射仪 (X-ray diffraction, 简称 XRD, MultiFlex 型, 日本 Rigaku 公司) 对所合成的钴酸锂进行了物相结构分析 (铜靶, 扫描速度  $4^\circ/\text{min}$ , 扫描范围  $10^\circ\sim 90^\circ$ )。表 1.1 为  $\text{LiCoO}_2$  晶胞参数及特征峰 (003) 与 (104) 的强度比。图 1.1 中是用我们新方法合成的  $\text{LiCoO}_2$  材料 ZCL2000 型和其他厂家 2003 年之前用传统方法合成的  $\text{LiCoO}_2$  材料 (A 和 B) 的 XRD 谱图比较。根据 XRD 谱图衍射峰位置可知, 新方法合成的 ZCL2000 样品属于  $\alpha\text{-NaFeO}_2$  型层状岩盐结构, (108) 与 (110) 峰及 (006) 与 (102) 峰明显分裂, 并且未观察到杂质相。由对比图 1.1 中 A、B 样品的谱图及表 1.1 可知, ZCL2000 样品 (003) 与 (104) 峰的强度比为 1.49, 符合标准谱图, 而对比样品 A、B 谱图中则特征峰强度比异常高, 明显地与标准谱图有差别。由下面要讨论的几种样品的电化学充放电稳定性比较可知, 随着充放电的进行, A 和 B 样品的循环性能迅速衰减。

表 1.1  $\text{LiCoO}_2$  的晶胞参数及特征峰强度比

LiCoO <sub>2</sub> 样品	晶胞参数			(003)/(104) 强度比
	a/nm	c/nm	c/a	
ZCL2000	0.281347	1.404886	4.9934	1.49
A	0.281586	1.404929	4.9893	22.2
B	0.281593	1.404788	4.9887	32.3

用扫描电子显微镜 (scanning electron microscope, 简称 SEM, JSMG-5600LV 型, 日本 JEOL 公司) 观察了上述几种  $\text{LiCoO}_2$  样品的表面形貌。由图 1.2 的 SEM 图可以看出, ZCL2000 样品颗粒表面均匀光洁, 成簇状团聚; B 样品颗粒外形不规则, 且平均粒径大; A 样品的表面形貌类似 ZCL2000 样品, 但粒径明显较大。

图 1.1 不同方法合成的  $\text{LiCoO}_2$  正极材料的 XRD 谱图图 1.2 不同方法合成的  $\text{LiCoO}_2$  正极材料的 SEM 图

(a)样品 ZCL2000; (b)样品 A; (c)样品 B

### 3) 钴酸锂的电化学性能

采用模拟电池测试了正极材料的电化学性能。首先将  $\text{LiCoO}_2$  材料与石墨及乙炔黑导电剂、聚偏氟乙烯 (PVDF, 黏结剂) 按 0.9 : 0.025 : 0.025 : 0.05 的质量比在 *N*-甲基吡咯烷酮 (NMP) 溶剂中混合均匀, 然后涂在铝箔上制成正极片, 经干燥、辊压、烘干后待用。用金属锂为负极, 隔膜为日本宇部生产的 UP3025, 电解液采用 EC/DEC (乙烯碳酸酯/二乙烯碳酸酯, 体积比 1 : 1) 为溶剂, 其中锂盐  $\text{LiPF}_6$  浓度为 1.0mol/L。在氩气氛围的手套箱中组装成模拟电池后, 用日本 Bts-2004 检测仪进行恒流充放电及电化学性能测试分析, 测试的电压范围为 3.0~4.3V, 电流密

度为  $1.00\text{mA}/\text{cm}^2$ 。

图 1.3 为三种  $\text{LiCoO}_2$  正极材料不同循环次数的充放电曲线。结果表明, ZCL2000 型样品的首次充电容量为  $160.0\text{mAh}/\text{g}$ , 放电容量为  $155.0\text{mAh}/\text{g}$ , 首次充放电效率高达  $96.9\%$ ; A 样品具有高的首次充电容量, 为  $165.0\text{mAh}/\text{g}$ , 但是放电容量为  $154.5\text{mAh}/\text{g}$ , 首次充放电效率为  $93.6\%$ ; 而 B 样品不论充电容量还是放电容量都低于上述两种样品。从容量循环稳定性来看, ZCL2000 和 A 样品在 50 次循环后能保持初始容量的  $95\%$  左右, 远远高于 B 样品的容量(保持率  $77.2\%$ )。虽然 ZCL2000 型样品和 A 样品的放电容量及衰减均无太大差别, 但两者的放电电压平台存在显著差异。特别是随循环次数的增加, ZCL2000 型样品的放电电压平台显著高于 A 样品。如图 1.3 所示, ZCL2000 型样品在 100 次循环后  $3.6\text{V}$  以上的容量仍占总容量的  $94.8\%$ , 而 A 样品  $3.6\text{V}$  以上的容量只占总容量的  $86.0\%$ 。这说明在 100 次循环后 ZCL2000 型样品仍保持了很高的放电平台。这一结果表明 ZCL2000 型材料不仅具有优良的电化学可逆性, 同时也意味着作为储能材料, ZCL2000 样品的能量密度高于 A 样品。而 B 样品随着循环次数的增加, 无论放电容量还是放电平台都显著降低。

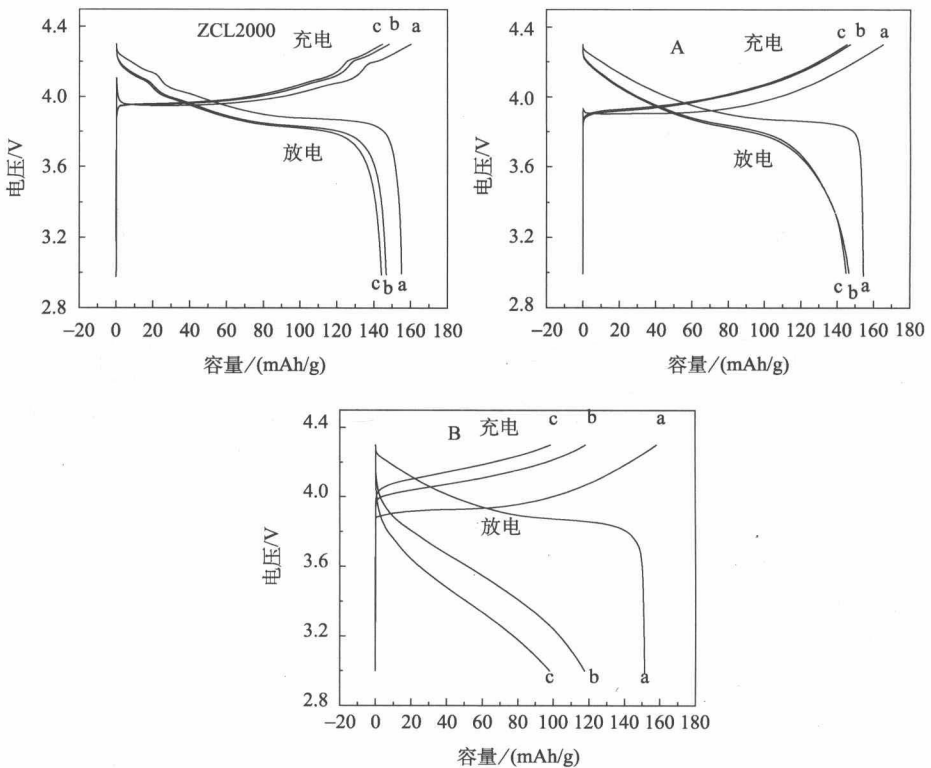


图 1.3 各  $\text{LiCoO}_2$  正极材料在不同循环次数时的充放电曲线  
a. 第 1 次循环; b. 50 次循环; c. 100 次循环

#### 4) 063048 型锂离子二次电池的制作及性能测试

使用自动涂布机制作了 063048 型电池的正负极片。正极成分为 ZCL2000 型  $\text{LiCoO}_2$  材料(90%)，导电剂(3%)，黏结剂(7%)，集流体为铝箔。负极极片中分别采用中间相碳微球(MCMB)和人造石墨作为活性物质，制作过程中均加入了一定比例的导电剂和黏结剂，集流体为铜箔。组装电池时，正负极极片及聚丙烯/聚乙烯/聚丙烯(PP/PE/PP)隔膜(日本宇部)是按照锂离子二次电池的标准制造工艺卷绕制成 LP063048 方形电池的，电解质溶液为 1mol/L 六氟磷酸锂( $\text{LiPF}_6$ )/二甲基碳酸酯+甲基乙基碳酸酯+乙基碳酸酯(DMC+EMC+EC, 1:1:1)。用深圳路华科技有限公司生产的电池测试系统对电池的电化学性能进行测试。电池先以 0.2C 倍率恒流充电至 4.2V，再于 4.2V 恒压充电到电流减至 30mA，然后以 0.2C 倍率恒流放电至 2.75V。如此循环 3 次后，改用 1C 倍率的电流在 2.75~4.2V 进行充放电循环。

图 1.4 是以 ZCL2000 型  $\text{LiCoO}_2$  为正极，MCMB 和人造石墨分别为负极制成的两组电池的充放电循环寿命图。可以看出，在常温下 1C 倍率的电流充放电时，两组电池的  $\text{LiCoO}_2$  容量都较高，在 138mAh/g 以上。而 100 次循环后，衰减只有 4.0%。

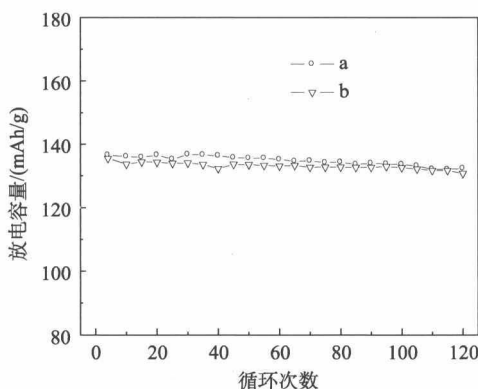


图 1.4 063048 型电池的循环寿命

正极为 ZCL2000 型  $\text{LiCoO}_2$ ，负极为：a. MCMB；b. 人造石墨

#### 1.1.1.2 高密度钴酸锂的合成与研究<sup>[2]</sup>

近年来，手机开始被用于传送大容量和彩色的信息，对锂离子二次电池在性能方面提出了更高的要求，即在不增加体积的情况下不仅要求增加电池的容量，同时还对电池的安全性提出了更高的要求。为了尽快开发出能够满足市场需求的产品，根据目前化学与材料学及其技术的现状，我们从合成比表面积更小、密度更高的钴酸锂开始进行研究。

##### 1) 合成方法

首先按一定比例称取电池级碳酸锂( $\text{Li}_2\text{CO}_3$ )、四氧化三钴( $\text{Co}_3\text{O}_4$ )，然后加入

一定量的掺杂金属元素，均匀混合后在 900~950℃下反应 12h，然后缓慢冷却至室温，经粉碎通过 300 目筛得到所需样品 (ZCL3000)。

## 2) 分析测试

XRD 分析结果如图 1.5 所示。可以看出，非化学计量比生成物  $\text{Li}_{(1+x)}\text{CoO}_2$  ZCL3000 的 XRD 衍射谱图基本一致，均属于  $\alpha\text{-NaFeO}_2$  型的层状结构。谱图中因为加入过量的锂盐而出现氧化锂、碳酸锂等锂化合物杂质的衍射峰。表 1.2 是用 PowderX 软件对生成物的多晶衍射数据进行计算得到的晶胞参数。根据表中的数据可以看出，晶胞参数  $c$ 、 $a$  均随着锂加入量的增加而增加，而晶胞体积也随着锂元素的掺入量增大而增加。晶胞参数的改变说明结构出现了细微的变化，而这些变化主要是加入的过量锂进入晶体结构中导致的。由此可以判断在过量的锂中至少有一部分已经进入晶体结构中，形成非计量比的化合物。

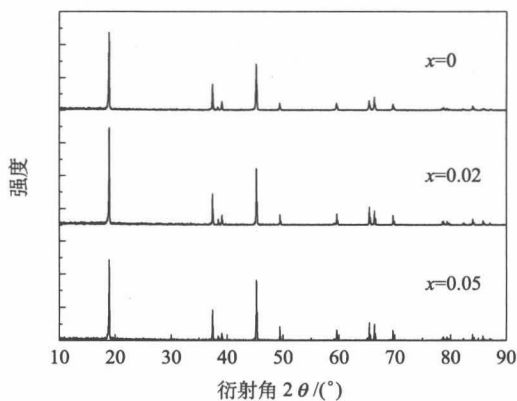


图 1.5  $\text{Li}_{(1+x)}\text{CoO}_2$  的 XRD 谱图

表 1.2  $\text{Li}_{(1+x)}\text{CoO}_2$  的 XRD 分析结果

合成配比 $x$	单位晶胞参数/Å		单位晶胞体积 $V/\text{Å}^3$
	$c$	$a$	
0	14.039	2.813	96.21
0.02	14.045	2.815	96.39
0.05	14.047	2.816	96.46

用扫描电子显微镜观察了 ZCL3000 样品的表面形貌，用激光粒度仪 (英国 MALVERN 公司 Mastersizer 2000 型) 对 ZCL3000 进行了粒度测试。测试时用水 (折射率为 1.330) 作为分散剂，在超声波分散后进行粒度检测，实验方法参照国标 GB/T 19077.1 进行测定。用比表面积测试仪 (德国 Gemini 2360 V5.00 型)，以 BET 法用液氮吸附测试了 ZCL3000 的比表面积。粉末的振实密度测试参照 GB/T 5162 进行。

图 1.6 是 ZCL3000 的 SEM 图。由图 1.6 看出, 过量 Li 合成  $\text{LiCoO}_2$  能改善生成物的形貌。随着锂加入量的增加, 颗粒表面更加光滑平整, 颗粒粒度更加均匀, 且团聚现象减少, 同时颗粒粒径也在增大。可能是反应过程中稍过量的低熔点碳酸锂熔融(碳酸锂约在  $720^\circ\text{C}$  熔融)导致形成了比表面积较小的钴酸锂颗粒。

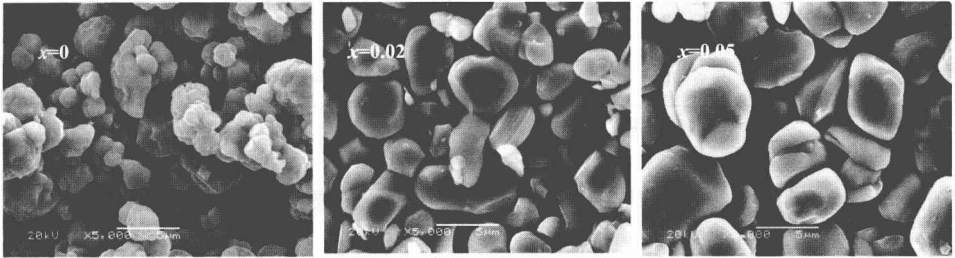


图 1.6  $\text{Li}_{(1+x)}\text{CoO}_2$  的 SEM 图( $\times 5000$ )

表 1.3 列出了生成物的粒径、密度、比表面积等主要物理性能数据。由数据可以看出随着 Li 加入量的增加生成物的粒径从  $6.3\mu\text{m}$  增加到了  $9.1\mu\text{m}$ 。这与扫描电子显微镜下观察的结果基本一致。以化学计量比合成的物质尽管粒径测试结果为  $6.3\mu\text{m}$ , 但从图 1.6 的电镜图看出, 化学计量生成物的粒径大小是颗粒团聚的结果, 而非单个颗粒的粒径大小, 其实际粒径由图 1.6 估计为  $2\sim 4\mu\text{m}$ 。同时, 粒径的增大也使得生成物的比表面积从  $0.45\text{m}^2/\text{g}$  降到了  $0.22\text{m}^2/\text{g}$ 。

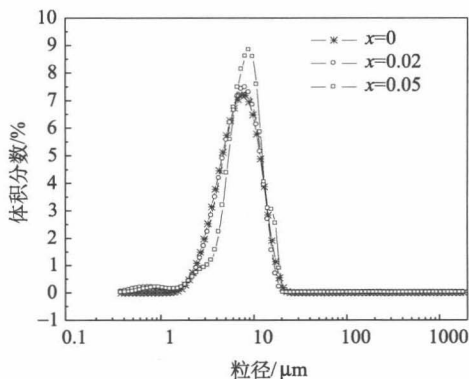
表 1.3  $\text{Li}_{(1+x)}\text{CoO}_2$  的主要物理性能

合成配比 $x$	$D_{50}/\mu\text{m}$	比表面积/ $(\text{m}^2/\text{g})$	振实密度/ $(\text{g}/\text{cm}^3)$
0	6.3	0.45	2.41
0.02	7.2	0.31	2.75
0.05	9.1	0.22	2.86

由表 1.3 可知在反应物质中加入适当过量的碳酸锂后, 生成物的振实密度有较大幅度的提高, 即化学计量比合成的物质其振实密度只有  $2.41\text{g}/\text{cm}^3$ , 而采用过量碳酸锂后生成物的振实密度达到了  $2.86\text{g}/\text{cm}^3$ 。少量化学掺杂元素对这一结果的影响虽然还不能确认, 但过量的碳酸锂也许在达到熔点后起到了助熔剂的作用, 加速了  $\text{LiCoO}_2$  的移动并有利于多个小晶体迅速成长为大颗粒。

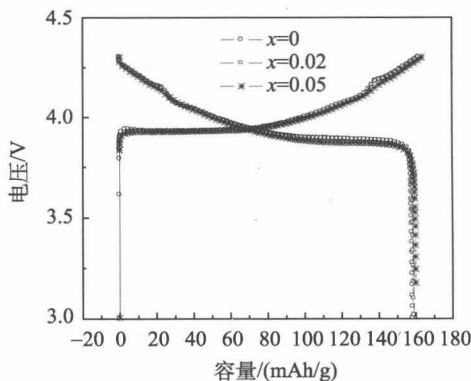
图 1.7 是以不同锂含量合成的物质的激光粒度分布比较图。锂含量最高的物质的平均粒径最大,  $D_{50}$  达到了  $9\mu\text{m}$ 。



图 1.7  $\text{Li}_{(1+x)}\text{CoO}_2$  的粒度分布图

### 3) 电化学性能分析

图 1.8 是三种 ZCL3000 生成物的充放电曲线。以化学计量比合成物质的首次充电容量为 161.9mAh/g, 放电容量 158.3mAh/g, 首次充放电效率为 97.8%。以锂过量 2% ( $x=0.02$ ) 合成的物质首次充电容量为 162.0mAh/g, 放电容量 159.0mAh/g, 首次充放电效率 98.1%。以锂过量 5% ( $x=0.05$ ) 合成的物质首次充电容量为 163.6mAh/g, 放电容量 159.9mAh/g, 首次充放电效率为 97.7%。从测试结果来看, 随着锂含量的增加, 生成物单位质量放电容量略有增加, 但增加幅度不大。根据前面 XRD 的分析, 我们认为过量锂的生成物其晶胞参数  $c$ 、 $a$  和晶胞体积都略有增加, 可能会有利于锂离子在晶体中迁移和锂离子从晶格脱出, 从而使生成物单位质量的放电容量略有增加。由于首次充放电效率差别基本可以忽略, 因此可以认为过量锂元素的加入没有显著地影响到生成物质量容量和首次充放电效率。

图 1.8  $\text{Li}_{(1+x)}\text{CoO}_2$  的充放电曲线