

电动汽车用锂离子二次电池

(第二版)

其鲁 著



科学出版社

013036778

U469.72

12-2

电动汽车用锂离子二次电池

(第二版)

其 鲁 著



科学出版社

北京



北航

C1644783

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和关键应用技术的开发方面的经验,以过去十多年中积累的第一手实验数据为素材,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。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. —2版. —北京:科学出版社, 2013

ISBN 978-7-03-037169-0

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(2013)第051917号

责任编辑:张析/责任校对:赵桂芬

责任印制:钱玉芬/封面设计:王浩

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:B5(720×1000)

2013年4月第 二 版 印张:17 1/4 彩插:2

2013年4月第二次印刷 字数:340 000

定价:98.00元

(如有印装质量问题,我社负责调换)

作者简介



其鲁，蒙古族。高中毕业后去牧区放过马，1982年毕业于内蒙古大学，1992年于日本东京大学获得理学博士学位，之后在日本的大学和公司从事了八年化学与新材料方面的研究，于2000年回国在北京大学任教授。现在主要从事锂离子二次电池材料的合成与研究、锂离子二次电池中电化学反应的研究、锂离子二次电池在电动汽车和风光电储能技术中的应用与研究，以及天然化学物质的分离富集等。最近十年申请的专利有五十多项，发表的科技论文有一百余篇。

在北京大学进行教学和研究工作的同时，自2000年以来还在北京中关村创建了中信国安盟固利等多家公司，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，生产的具有自主知识产权的尖晶石锰酸锂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。由于以上的工作为推动高新技术产业的发展做出了重要贡献，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年北京市科技进步三等奖；2008年国家科技进步二等奖；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一等奖；2007年国务院政府特殊津贴；2006年北京市科技进步一等奖；2005年国家科技进步二等奖；2004年北京市科技进步一等奖；2002年中国中信集团公司一等功。

序

时隔三年，本书的第二版就面世了。可见有关锰酸锂动力电池的研究工作与生产状况都在快速地发展着。近六七年来，以锰酸锂为正极材料的锂离子二次电池的生产在国内迅速铺开，产量猛增。特别是 2008 年北京奥运会期间，服务于赛事的五十辆装备着由其鲁博士研制成功并组织生产的尖晶石型锰酸锂动力电池纯电动大型客车安全、稳定、零事故率地在赛场内外进行了运营。那时，在北京市公交线路上的纯电动大巴车也已安全试运行了整整三年。有鉴于此，上海世博会决定由更多的该型大巴车服务于世博盛会。毋庸置疑，事实证明了以尖晶石锰酸锂为正极材料的动力锂离子二次电池是安全、可靠、完全可以信赖的。表明了我国在以尖晶石锰酸锂为正极材料动力电池的研究和生产走在了世界的前列。

本书第二版的特点是较为详尽地介绍了其鲁博士发明的 *Liquate impregnation method** 这一高效节能生产尖晶石锰酸锂方法的发展。该方法突破了传统合成复合金属氧化物的模式，使其在常温下达到类分子水平的混匀程度，并大大缩短了高温合成时间。由于该方法工艺简单，能耗降低显著，反应过程采用了先进的控制系统，可连续生产，因此为尖晶石型锰酸锂合成的工业化铺平了道路。

众所周知， Li-Mn-O 材料在一定的合成条件下可获得尖晶石型结构，它的骨架很稳定。尖晶石结构具有 AB_2O_4 的形式， O^{2-} 呈面心立方密堆积，整体结构可看做是 $[\text{AO}_4]$ 四面体及 $[\text{BO}_6]$ 八面体连接而成，沿三次轴方向 $[\text{AO}_4]$ 四面体与 $[\text{BO}_6]$ 八面体共同组成的层与单一的 $[\text{BO}_6]$ 八面体交替排列， $[\text{AO}_4]$ 四面体与上下的 $[\text{BO}_6]$ 八面体以共顶角的方式联结。

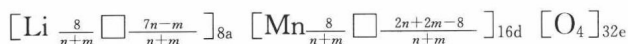
在单位晶胞中，64 个四面体空隙（A 的可能位置）只有 8 个空隙被占据，尚有 56 个四面体空隙处于空位，而在 32 个八面体空隙中（B 的可能位置）只有 16 个八面体空隙被占据，另外 16 个为空位，在主体晶格上具有的这些间隙空位构成了理想的三维离子通道，可使嵌入、脱嵌离子得以高速运动（空位跃迁或填充间隙跳跃的方式）。

本书中大量的实验结果表明，采用非化学计量的 $\text{Li}_{(1-x)}\text{MnO}_4$ 尖晶石做正极材料，其放电容量基本不随充放电循环次数而改变，且该尖晶石结构为均一固相。

其非化学计量组成可表示为

* ①其鲁. Production of lithium manganese complex oxide having spinel structure: 日本, 10-152326. 1998

②其鲁. Process for producing lithium manganese oxide with spinel structure: 欧洲, EP0816292A1. 1998



$$(0.5 \leq n \leq m/7; 3.5 \leq m \leq 4.0)$$

m 为尖晶石中锰的平均氧化数, n 为 Li 与 Mn 的物质的量比。式中 O_{32e} 位置稳定不变。当充电完成后, 锂离子离开尖晶石骨架, 锰位于密堆积的氧层之间, 它对电子密度高的氧层间的库仑斥力起着屏蔽作用, 从而使尖晶石立方晶系的基本骨架可以更稳定地存在。

除上述工作之外, 近年来作者在改善尖晶石结构、增加其稳定性以及探寻高工作电压锂离子二次电池正极材料方面开展了卓有成效的工作。

化学式为 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ 的尖晶石正极材料放电电压可高至 4.7V, 理论容量为 147mAh/g, 循环充放电稳定性良好。虽然 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ 与 LiMn_2O_4 均为相同的尖晶石结构, 但其充放电的机理却不相同, 在 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ 中电化学活性物为 $\text{Ni}^{2+}/\text{Ni}^{4+}$ 氧化还原电对, Mn^{4+} 的价态不变。此外由于 Ni 的加入, 因 Ni—O 结合能 1029kJ/mol 较 Mn—O 结合能 946kJ/mol 高 83kJ/mol, 所以该材料的结构稳定性优于 LiMn_2O_4 。

寻求高电压材料对减小车载电池的总质量, 提高运力比有明显的经济效益。

其鲁博士于本书第二版中介绍的一种用草酸预处理的新的固相合成方法, 不仅简化了合成路线及工艺, 明显提高了 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ 的电化学性能, 还获得了较高的初始容量及良好的循环稳定性, 能量密度可达 640Wh/kg, 300 次循环后仍保持在 600Wh/kg 以上。

其鲁博士近二十年来的工作卓有成效, 以其选题的精准、坚韧不拔的毅力、锲而不舍的精神、培养后备力量及团结合作的团队精神, 铸就了这支科研团队会不断取得重要的突破及一系列的成就。近年来, 他从锂离子二次电池的基础研究到确立尖晶石型 Li—Mn—O 体系; 从实验室工作到实现产业化; 从小电池的生产到高功率动力电池的问世, 实现了踏实工作、严谨治学与创新精神的结合。

2008 年, 北京绿色奥运的成功举办, 其中也包括了尖晶石型锰酸锂动力电池的贡献。当五十辆全新的锰酸锂动力电池电动大巴车浩浩荡荡往返于赛场与运动员、裁判员驻地之间时, 全世界都看到了该款电动大巴车的安全、舒适、环保, 无可争辩地证明了尖晶石锰酸锂动力电池的安全性及稳定性, 证明了它最可信赖。这不仅为其鲁博士本人, 更为中国人民在世界面前争得了荣誉。

本书第二版出版, 无疑会对目前全球性动力锂离子二次电池的研究和生产起到助推作用。相信同行们在向着高工作电压、更优异的电化学性能、更经济的生产工艺、更便宜的电池价格的方向上不断攀登, 定会取得丰硕的成果。

魏继中

2012 年重阳

于天津南开大学西南村

前 言

光阴似箭，四年一晃就过去了。

为彰显中国的“科技奥运，绿色奥运”，2008年8月北京奥运会期间在世界上首次使用了锂离子动力电池驱动的五十辆大型国际赛事用车。当年，浸透了我们汗水的北京奥运会纯电动公交车不仅实现了“零故障和零排放”的目标，之后作为北京的公交车又继续运行了三年之久。2011年，这些电动公交车上使用的尖晶石结构锰酸锂正极电池系统在完成了预期的使命后，开始被用于新的电力储能试验了。

至此，我想应该将过去几年里所做工作中一些未发表的实验数据进行整理，为本书的第二版提供更加丰富的素材了。也是由于近三年多来稍有清闲，我才能腾出些时间来，在经过一年多的努力后终于完成了本书的第二版书稿，并如约交给了科学出版社的编辑。

近二十年来，我们研发电动汽车动力电池技术的思路一直非常明确，即今后的电池应该更小、更轻、更安全、更便宜。为了实现这一愿望，既要做大量的基础研究工作，搞清楚一些基本概念问题，也需要在新技术方面有所突破。正是基于这一原则，我们多年来坚持不懈地做了大量的基础性工作，可以说第二版中新增的内容是我们的工作在电池高能量密度化和安全性方面的延伸，如第1章增加了4.7V级高电压材料、球形钛酸锂材料及固体聚合物电解质材料，第2章中增加了近年来高功率动力锂离子二次电池方面的系统研究，第3章中加入了以经过几年运行的纯电动车储能电池系统为主的研究结果，第4章中加入了动力电池系统的燃烧试验结果等。此外，对所有章节中的一些文字也进行了修改。

在过去的四年中，国内外的电动汽车领域投资和研发空前活跃，但是由于锂离子二次电池问题而导致的车辆燃烧事故也在接连发生。然而，无论是在北京还是上海等地，使用了我们研制的动力锂离子二次电池却没有出现爆炸或燃烧等问题。根据大量的实验和研究结果，我认为应该将影响电动汽车安全问题的因素总结为以下几点。

首先，如果在电池系统中采用具有稳定化学结构的3.8V级尖晶石锰酸锂正极材料，会大幅度改善由于电池内部材料而导致的电池安全与寿命问题。多年来人们曾一直担心在锰酸锂正极电池的使用过程中，负极会析出枝晶状结晶而使电池内部短路，还忧虑高温下锰酸锂会加速溶解而引起电池失效，由姜-泰勒效应引起的结构变形而产生的电化学性能不稳定也被认为会严重影响电池的寿命。在

过去近二十年的研究中，我们一直在考虑上述这些问题，并试图找到解决这些问题的办法。也许是因为我们所合成的尖晶石锰酸锂的电化学性能具有特殊的稳定性，我们始终没有观察到电池中有枝晶状物质出现。对于锰酸锂电池高温下容量的衰减问题，我们认为随着新合成方法的应用，锰酸锂的高温稳定性一方面已经得到了明显地改善，另一方面，最近几年的车载监测数据表明，即使在北京炎热的夏天，电动公交车电池系统中电池的温度也没有超过 50℃，因此我想如今人们对尖晶石锰酸锂的高温溶解和姜-泰勒效应所造成的影响也不应该有过多的担忧了。

最近，电动公交上使用了三年后电池分析测试的结果证实，北京五十辆电动公交车用电池系统的电池容量平均保持在 60% 以上。这一数据虽然比单体电池的稳定性差了很多，但是我们仍然感到无比欣慰。在实验室，我们合成的尖晶石锰酸锂材料在 1C 充放电时的稳定性可达到常温下 1000 次循环后仅损失初始容量的 10%（以金属锂为负极），单体 100Ah 电池在相同条件下容量的损失可以控制为 20%（石墨负极）。我们对未来充满了信心，因为电池模块化后影响电池寿命的原因正在逐渐被解析，随着材料和电池技术的不断完善，让电动汽车上电池系统具有更稳定的充放电性能应该说并不是遥不可及的目标。

第二，电池的结构设计可能是影响电池热稳定性至关重要的又一因素。21 世纪初，我们首先在大容量电池上采用的多层复合铝塑模技术不仅是一种电池结构的创新，还起到了能量安全阀的作用，即在电池内部发生异常而导致受热膨胀时，电池会自动泄气。这一特性使得电池内部不会聚集过多的能量，从而能确保电池在极端条件下的安全。记得 2009 年 9 月上海世博会大规模的电动公交车项目启动前夕，在一次讨论电池系统安全性问题的上海会议中，被再三问到了我们的电池在火灾时会不会爆炸，我当时肯定地回答：电池即使是遇到了火灾也不会爆炸，因为我们设计的电池从结构上是可以避免爆炸的。无疑，上海世博会的电动公交车管理方要采用比北京奥运会更加苛刻的安全措施，并意识到只要电池在火灾时不爆炸，乘客就应该有逃生的机会。随后在上海世博会前进行的用天然气直接燃烧电池模块的试验证实了我的回答，即在高温火焰中数十千瓦的电池模块只是在电池裂开后着火，然后燃烧至尽，并没有出现爆炸。

第三，在电池系统中关键材料的选用十分重要。无论是尖晶石锰酸锂材料，还是锰型复合金属氧化物材料，与磷酸亚铁锂相比较均具有良好的导电性。由于我们研制的电池具有良好的导电性，在工作时因电池内阻产生的热量是有限的，在大电流充放电条件下这一特性尤其明显。换句话说，一个内阻较小的电池可能会有效地抑制一个潜在的危险因素，即减少电池使用过程中产生的热量累积而导致的温度迅速上升，而该温度的不断上升完全有可能导致燃烧或爆炸等的发生。当然，对材料的正确选择还可以从材料本身电化学的特点来防范电池出现安全

性、可靠性及寿命问题。在本书第 2 章我们讨论到，当单体电池的电压与荷电状态的线性关系小于某一数值时，即由 BMS 所测两荷电态间的电压小于 10mV 时，电子检测系统往往会发生紊乱，并无法正确指示或控制电池，从而导致发出错误的指令，致使电池应该充电的时候不能充电，应该放电的时候不能放电。由磷酸亚铁锂正极材料组成的电池在使用最频繁工作区间内电池的电压恰恰变化很小，这可能就是导致 BMS 控制失常而使该电池系统在使用过程中电池之间的不一致性加大，电池无法完全放电或充满电，因而造成电池很快衰减或热失控的最重要原因。

由于近来接二连三发生的磷酸亚铁锂正极材料电池问题引发的电动汽车事故，我认为现在是需要各方面必须认真面对严酷现实的时候了。因为科学来不得半点马虎和任何的浮躁，不符合自然规律的做法与盲目乐观显然无助于问题的解决，最终可能会导致中国电动汽车新型产业在今后的发展中大幅度滞后。

今后，电动汽车和电力储能发展的趋势对新型储能电池的要求是非常明确的。第一，电池必须是安全的。人们依然需要通过大量的基础研究进一步充分了解电池的物理化学性质与电池过程的化学反应。只有在此基础上，才有可能对电池在极端情况下产生的危险提前做出必要的判断。因此，在目前我认为至少要确保电池正极材料具有足够的结构稳定性，电池的正负极材料应该具有良好的导电性，电解液应该支持电池在各种苛刻条件下的正常工作等。当然，电池的结构也会影响电池的安全性，如钢壳的电池结构因无法弹性地缓慢释放意外条件下积累的能量，有可能引起爆炸等。

其次，今后的电池需要更高的能量密度和功率密度。铅酸电池尽管早在上百年前就开始被使用了，但是由于其能量密度低而无法驱动电动汽车进行百公里以上的长距离行驶，因此在 20 世纪 90 年代商品锂离子二次电池问世前，电动汽车的研究事实上处于完全停滞的状态。2008 年北京奥运会期间 3.8V 级尖晶石锰酸锂正极材料 100Ah 动力锂离子二次电池的成功应用，让人们看到了北京在电动汽车领域实现的举世瞩目的突破。然而，这也仅仅是第一步，因为北京的电动公交车在搭载了近二吨重的电池系统后其行驶距离也是有限的（150~200km）。在最近几年，我们发现 4.7V 级的尖晶石正极材料和容量数倍于碳质负极材料的硅负极材料可能是实现动力锂离子二次电池技术飞跃的又一个突破口。实验结果已经表明这两种材料的单独或者组合使用不仅可能使电池的能量密度增加 30% 至 50% 以上，电池的功率密度也会得到相应幅度的提高。当然，让电动汽车成为比燃油车更方便的交通工具还需要我们做更多的工作，高密度的锂金属负极的实现及在电池结构技术方面的革命性创新是我们今后的目标。

还有，今后要想彻底解决动力锂离子二次电池的安全性和可靠性问题，我认为仅仅依靠化学及材料专家们是无法完成的。因为即使是得到了一个几近完美的

单体电池，真正应用到电动汽车上仍然还需要大量多方面协作的工作，初步满足电动汽车要求的锂离子二次电池系统的问世也许需要三年或者更长的时间。

锂离子二次电池产业的未来资源状况是近几年被反复问及的又一个问题。在石油资源迅速减少和全球经济发展几乎停滞的今天，人们对今后发展重大新技术的态度比已往任何时候都更加慎重了。在这里可以说明的是，尽管中国陆地的锰与锂资源占世界比例较少且有限，但是锂离子二次电池中的金属化学元素是完全可以再生使用的，且海洋里的锰和锂资源要比地球陆地的更加丰富，以后完全可以满足比燃油车数量更多的电动汽车的使用。如果电池在电动汽车上使用三年后，继续在电力储能和调峰中被使用的技术取得突破，不仅会使电池的经济性和寿命有很大改进，当今燃油车所遭遇的尴尬现象也将不会再重演。

不管怎样，在人们共同努力下，北京今天的电动汽车已经走出了极具意义和前景的重要一步。未来是光明的，因为随着电动汽车的普及，石油的使用量将会减少，汽车尾气排放将得到控制，城市空气的洁净度将会提高，人们的身体健康之忧会明显减少。但是今后路途遥远，要让开发中的技术成为产品，还需要更多的时间和大量的试验工作，只有实现了真正创新的思维，并让有限的资源得到合理的配置，才能使电动汽车得到广泛的应用并满足人类不断发展的需求。

本书中的工作得到了北京市绿色奥运科技项目、内蒙古自治区人民政府与呼和浩特市人民政府科技项目，以及国家科技部 863 计划科技项目经费的支持，在此表示深深地感谢。

感谢南开大学魏继中教授的教诲和三十多年来始终如一的鼓励。感谢回国后多位前辈的鼎力支持。感谢十多年来北京大学几位学长及一些教职员工的鼎力支持。没有这些前辈和学长们的信任和支持，我是无法开始并完成如此大量而又十分艰巨的工作的。在此也感谢在本书第二版中，晨晖、李卫、莎仁其其格、张鼎、闫慧、朱智、廖细英等人分别为本书所做的具体工作。

感谢那些长期以来一直默默为我们事业祝福的人们。

作 者

2012 年 11 月 25 日于卢森堡

目 录

序

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	44
1.4 天然石墨负极材料.....	50
1.5 非石墨类负极材料.....	58
1.6 电解质溶液.....	72
1.7 固体聚合物电解质.....	80
1.8 隔膜.....	85
参考文献	92
第 2 章 动力锂离子二次电池	97
2.1 选择动力锂离子二次电池的正负极材料.....	97
2.2 纯电动车用高能量动力锂离子二次电池	100
2.3 轻型电动车用动力锂离子二次电池	111
2.4 混合动力车用高功率锂离子二次电池	117
2.5 电动工具用高功率锂离子二次电池	128
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	135
参考文献.....	143
第 3 章 动力锂离子二次电池能源系统及其应用	145
3.1 电动汽车用动力锂离子二次电池系统	145
3.2 MGL 首辆电动车及其动力锂离子二次电池系统	151
3.3 电动轿车及其动力锂离子二次电池能源系统	159
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	162
3.5 纯电动公交车用锂离子二次电池的系统研究	173
3.6 其他车载锂离子二次电池能源系统	181
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	189
参考文献.....	196

第 4 章 动力锂离子二次电池的分析测试与回收利用技术 ·····	198
4.1 电池材料物理化学性能的分析测试·····	198
4.2 动力锂离子二次电池的安全性评价·····	211
4.3 动力锂离子二次电池电化学性能的分析测试·····	218
4.4 锂离子二次电池的回收技术与方法·····	232
参考文献·····	236
附录一 中华人民共和国国家标准 (GB/T 20252—2006) ·····	238
附录二 中华人民共和国有色金属行业标准 (YS/T 677—2008) ·····	252

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完全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。

1.1 层状岩盐结构正极材料

1.1.1 钴酸锂

钴酸锂（ 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。

由于 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 LiCoO_2 结构中脱出和嵌入。 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} S/cm ，因此这种材料的离子导电性能比较好。

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 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 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 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 (Li_2CO_3 , 四川射洪) 和四氧化三钴 (Co_3O_4 , 比利时 UM) 用文献提到的方法^[1]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, 然后缓慢冷却到室温即可得到钴酸锂 (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方法 (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, 回收率几乎可以接近百分之百。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方法合成的钴酸锂材料的性能进行了对比。

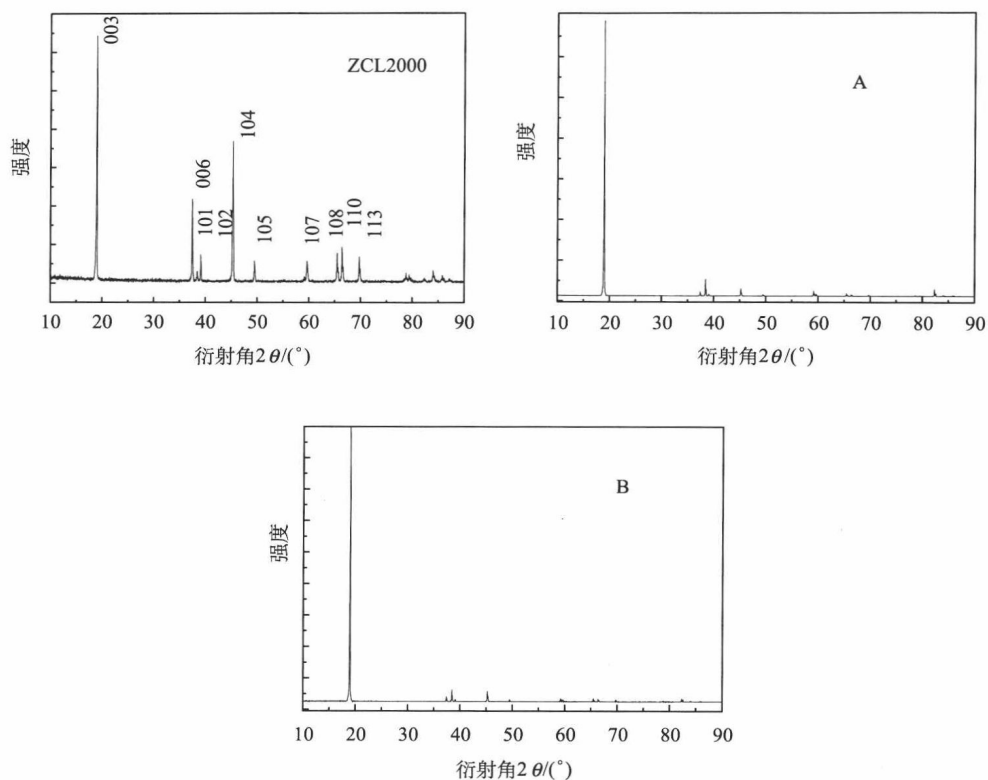
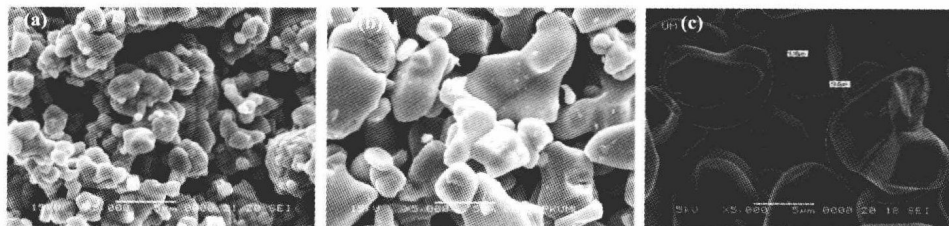
2) 分析测试

首先用 X 射线粉末衍射仪 (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 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 LiCoO_2 材料 ZCL2000 型和其他厂家 2003 年之前用传统方法合成的 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, 符合标准图谱, 而对比样品 A、B 图谱中则特征峰强度比异常高, 明显的与标准图谱有差别。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 LiCoO_2 的晶胞参数及特征峰强度比

LiCoO ₂ 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, JSM-5600LV 型, 日本 JEOL 公司) 观察了上述几种 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 LiCoO_2 正极材料的 XRD 图谱图 1.2 不同方法合成的 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 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 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 $3.0\sim 4.3\text{V}$, 电流密度为 1.00mA/cm^2 。

图 1.3 为三种 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 160.0mAh/g , 放电容量为 155.0mAh/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 165.0mAh/g , 但是放电容量为 154.5mAh/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,

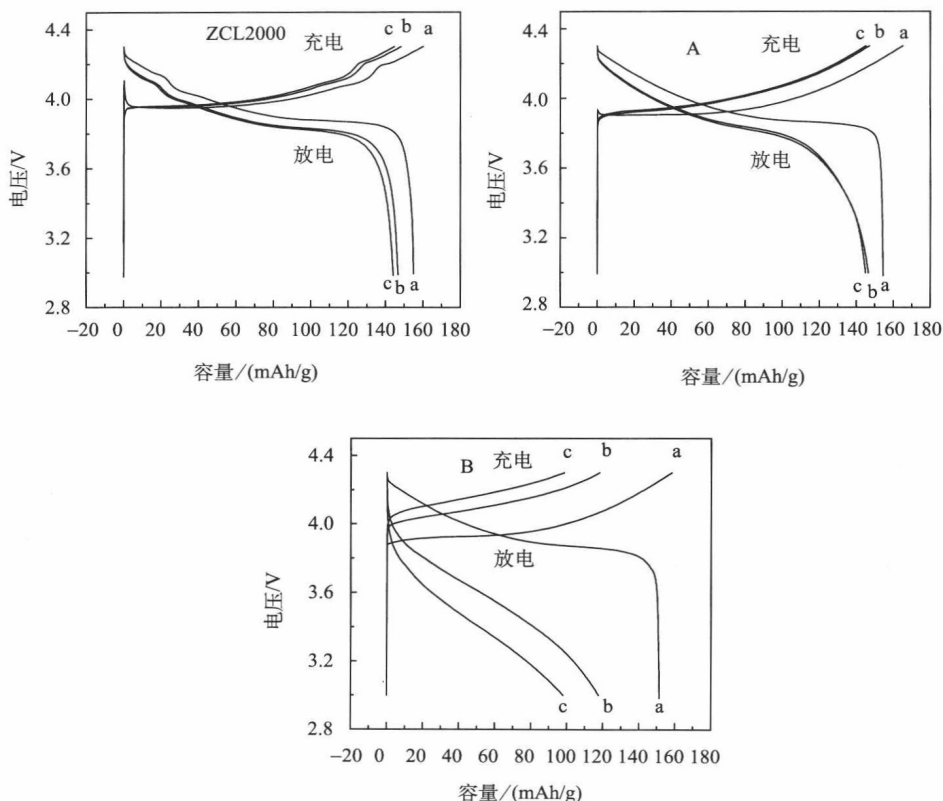


图 1.3 各 LiCoO_2 正极材料在不同循环次数时的充放电曲线
a. 第 1 次循环; b. 50 次循环; c. 100 次循环

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 3.6V 以上的容量仍占总容量的 94.8%，而 A 样品 3.6V 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。

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 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 1 mol/L 六氟磷酸锂 (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 electrochemical 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 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 LiCoO_2 容量都较高，在 138 mAh/g 以上。而 100 次循环后，衰减只有 4.0%。

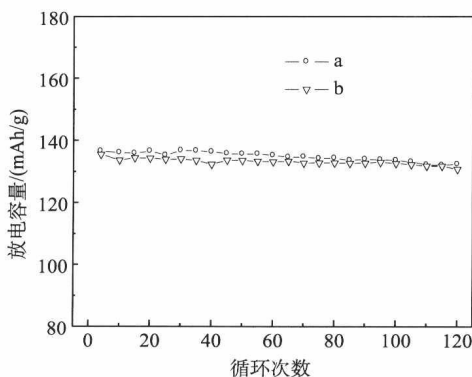


图 1.4 063048 型电池的循环寿命

正极为 ZCL2000 型 LiCoO_2 ，负极为：a. MCMB；b. 人造石墨