



新能源汽车研究与开发丛书

# 锂离子电池 材料解析

LILIZI DIANCHI CAILIAO JIEXI

徐国栋 编著



机械工业出版社  
CHINA MACHINE PRESS



新能源汽车研究与开发丛书

---

# 锂离子电池材料解析

---

徐国栋 编著



机械工业出版社

本书总结了锂离子电池各个组成部分的发展过程及最新技术,介绍了锂离子电池的基本原理、正极材料(氧化钴锂、氧化镍锂、氧化锰锂、磷酸亚铁锂、三元材料、钒氧化物、有机正极材料和无机硫正极)、负极材料(碳材料、合金类材料和金属锂)、电解质(液体电解质、固体聚合物电解质、凝胶聚合物电解质、复合聚合物电解质、单离子导体电解质和无机陶瓷电解质)以及隔膜与粘结剂材料。其中在负极材料和电解质部分穿插了部分关于电极与电解质界面稳定性的内容。本书可用作高等院校、研究机构和企业从事锂离子电池相关研发工作的工作人员的参考书。

## 图书在版编目(CIP)数据

锂离子电池材料解析 / 徐国栋编著. —北京: 机械工业出版社, 2018.2  
(新能源汽车研究与开发丛书)

ISBN 978-7-111-59101-6

I. ①锂… II. ①徐… III. ①锂离子电池—材料—研究 IV. ①TM912⑨

中国版本图书馆CIP数据核字(2018)第019158号

机械工业出版社(北京市百万庄大街22号 邮政编码100037)

策划编辑: 何士娟 责任编辑: 谢一元

责任校对: 刘秀芝 封面设计: 路恩中

责任印制: 孙炜

北京中兴印刷有限公司印刷

2018年3月第1版第1次印刷

169mm×239mm·15.75印张·300千字

0001—1000册

标准书号: ISBN 978-7-111-59101-6

定价: 79.90元

凡购本书, 如有缺页、倒页、脱页, 由本社发行部调换

电话服务

网络服务

服务咨询热线: 010-88361066

机工官网: [www.cmpbook.com](http://www.cmpbook.com)

读者购书热线: 010-68326294

机工官博: [weibo.com/cmp1952](http://weibo.com/cmp1952)

010-88379203

金书网: [www.golden-book.com](http://www.golden-book.com)

封面无防伪标均为盗版

教育服务网: [www.cmpedu.com](http://www.cmpedu.com)

# 前 言

自从锂离子电池出现以来，因为其能量密度高、输出电压高、循环寿命长、自放电慢等优点从而广泛应用于小型可移动电子设备，例如手机、笔记本电脑、相机等。这些可移动电子设备的应用已经大幅度改变了人们传统的交流方式。在当今的社会发展过程中，随着对电池能量密度要求的不断提高，电池技术也不断发生变革，从开始的基于液体电解质的锂离子电池，到目前使用的基于聚合物电解质的锂离子电池，再到未来的理想化的全固态锂离子电池。

由于化石能源的快速消耗，环境问题的日益严重，人们赋予了锂离子电池新的使命——作为汽车的能源。由于电池技术的不断革新，目前多家汽车公司均已推出了纯电动汽车，如比亚迪、北汽新能源、特斯拉等。这些电动汽车可以基本满足人们的日常生活需求。

目前世界各国都从政策上和资金上大力支持当地电动汽车的发展。在我国，政府不仅提供大量的资金支持，还采取相应的鼓励政策，激励高等院校与研究机构、企业共同研发新一代锂离子电池，争取早日突破技术瓶颈，达到世界领先水平。

基于锂离子电池在当今社会中的重要作用，总结电池各个组成部分的发展过程、了解最新技术革新、把握电池技术的核心问题显得尤为重要。本书正是基于这个需求，总结了过去几十年锂离子电池的技术发展轨迹，并介绍了目前的发展状况与未来的技术方向。

本书主要可以分为三部分：正极材料的发展（第2章）；负极材料的发展（第3章）；电解质的发展（第4~7章）。此外还包括锂电池概论（第1章）和锂离子电池中的隔膜和粘结剂（第8章）。其中值得一提的是电解质的发展，因为电解质相比于电极材料发展较为缓慢，目前已经成为制约锂电池（锂离子电池）发展的重要因素。因此本书着重分类介绍了锂离子电解质的发展过程，从液体电解质



(第4章)、聚合物电解质(第5章)、单离子导体电解质(第6章)到无机陶瓷电解质(第7章)。希望本书可以帮助读者了解目前锂离子电池电解质发展的现状以及未来的趋势。

本书能够得以出版,首先要特别感谢我的合作导师程寒松教授给予我的支持与帮助,感谢他支持我全身心地投入写作。其次我的夫人也在本书的撰写过程中帮忙搜集资料并默默支持,在此对她表示真诚的感谢。此外,本书参考了大量的国内外期刊文献以及专利等,在此向所有文献作者和专利发明者表示感谢。

由于本人学术水平有限,书中难免存在一些遗漏和错误,敬请广大读者批评指正。

中国地质大学(武汉)

徐国栋

2018年3月

# 目 录

## 前言

第 1 章 锂电池概论	1
1.1 概述	1
1.2 锂电池发展简介	1
1.3 锂离子电池的基本构成	2
1.4 表征电池性能的重要参数	3
1.4.1 电池的电动势 ( $E$ )	3
1.4.2 电池的理论容量 ( $Q$ )	4
1.4.3 电池的能量	4
1.4.4 电池的功率	5
1.4.5 库仑效率 (电流效率)	5
1.4.6 电池的寿命以及自放电与储存性能	5
第 2 章 正极材料	6
2.1 层状结构正极 ( $\text{LiMO}_2$ )	6
2.1.1 $\text{LiCoO}_2$	7
2.1.2 $\text{LiNiO}_2$	13
2.1.3 $\text{LiMnO}_2$	18
2.1.4 其他层状金属氧化物	23
2.2 尖晶石结构正极 ( $\text{LiM}_2\text{O}_4$ )	23
2.2.1 $\text{LiMn}_2\text{O}_4$	24
2.2.2 其他尖晶石结构的氧化物正极	31
2.3 基于多聚阴离子的正极	31
2.4 橄榄石结构的正极 ( $\text{LiMPO}_4$ )	32
2.4.1 $\text{LiFePO}_4$	33
2.4.2 $\text{LiMnPO}_4$ 和 $\text{LiCoPO}_4$	35
2.5 三元复合正极电极材料	36
2.6 钒氧化物正极	40
2.6.1 $\alpha\text{-V}_2\text{O}_5$	40
2.6.2 $\text{Li}_{1-x}\text{V}_3\text{O}_8$	44
2.7 有机正极材料	45



2.7.1	共轭羰基化合物	46
2.7.2	自由基聚合物	50
2.7.3	导电聚合物	52
2.7.4	有机硫正极	53
2.8	无机硫正极	55
2.8.1	单质硫的氧化还原反应机理	55
2.8.2	碳/硫复合电极	56
2.8.3	硫/导电聚合物复合材料	61
2.8.4	硫/金属氧化物或金属硫化物复合材料	62
2.8.5	多硫化物正极	64
<b>第3章</b>	<b>负极材料</b>	<b>66</b>
3.1	插层类化合物	68
3.1.1	碳材料	68
3.1.2	二氧化钛	76
3.2	合金类材料	77
3.2.1	Si	78
3.2.2	SiO	79
3.2.3	Ge	81
3.2.4	SnO <sub>2</sub>	82
3.3	转换型材料	84
3.3.1	FeO <sub>x</sub>	84
3.3.2	CoO <sub>x</sub>	85
3.3.3	ZnO	86
3.3.4	MP <sub>x</sub>	87
3.3.5	MS <sub>x</sub> 和MN <sub>x</sub>	89
3.4	金属锂	90
3.4.1	锂枝晶的形成与生长	90
3.4.2	原位形成稳定的SEI层	94
3.4.3	非原位表面包覆	98
<b>第4章</b>	<b>液体电解质</b>	<b>107</b>
4.1	液体电解质简介	108
4.2	溶剂	108
4.2.1	碳酸丙二酯(PC)	110
4.2.2	醚类电解质	111
4.2.3	碳酸乙二酯(EC)	111



4.2.4 线性碳酸酯	112
4.3 锂盐	113
4.3.1 $\text{LiClO}_4$	114
4.3.2 $\text{LiAsF}_6$	115
4.3.3 $\text{LiBF}_4$	115
4.3.4 $\text{LiTf}$	116
4.3.5 $\text{LiIm}$	117
4.3.6 $\text{LiPF}_6$	118
4.4 电解液的液态范围	120
4.5 离子传导特性	123
4.6 电解质在惰性电极表面的电化学稳定性	128
4.6.1 锂盐阴离子稳定性	129
4.6.2 溶剂的稳定性	130
4.7 电解质在活性电极表面的电化学稳定性	131
4.7.1 锂负极的钝化	131
4.7.2 碳负极的钝化	134
4.8 高温下电解质的长期稳定性	142
4.9 新电解质体系	145
4.9.1 电解质面临的问题	145
4.9.2 功能化电解质: 添加剂	146
4.9.3 新电解质组分	154
<b>第5章 聚合物电解质</b>	<b>165</b>
5.1 固体聚合物电解质	165
5.1.1 聚合物电解质的相结构	166
5.1.2 聚合物电解质的离子传导机理	167
5.1.3 基于 PEO	169
5.2 凝胶聚合物电解质	187
5.2.1 凝胶聚合物电解质的增塑剂	187
5.2.2 增塑剂的改性	188
5.2.3 基于 PEO	191
5.2.4 基于 PAN	193
5.2.5 基于 PMMA	196
5.2.6 基于 PVC	197
5.2.7 基于 PVDF	197
5.3 复合聚合物电解质	199





<b>第 6 章 单离子导体电解质</b> .....	207
6.1 基于聚合物的单离子导体电解质 .....	207
6.1.1 羧酸盐 .....	208
6.1.2 磺酸盐 .....	210
6.1.3 磺酰亚胺盐 .....	212
6.1.4 硼酸盐 .....	214
6.1.5 其他阴离子 .....	216
6.2 基于有机无机混合材料的单离子导体电解质 .....	217
6.3 基于阴离子受体的单离子导体电解质 .....	218
<b>第 7 章 无机陶瓷电解质</b> .....	220
7.1 固态中离子传导的基础 .....	220
7.2 离子传导的机理和性质 .....	221
7.3 固体电解质 .....	222
7.3.1 LISICON 型 .....	222
7.3.2 硫银锗矿 .....	225
7.3.3 NASICON 型 .....	225
7.3.4 石榴石 .....	227
7.3.5 钙钛矿 .....	228
7.4 结构改性 .....	228
7.4.1 通过取代调节晶格体积 .....	228
7.4.2 通过机械张力调节晶格体积 .....	229
<b>第 8 章 隔膜与粘结剂</b> .....	230
8.1 隔膜 .....	230
8.1.1 隔膜的类别 .....	230
8.1.2 隔膜的性能 .....	230
8.1.3 隔膜性能的评价 .....	231
8.1.4 电池隔膜的制造技术 .....	235
8.2 粘结剂 .....	236
8.2.1 粘结剂的分类 .....	236
8.2.2 适合锂离子使用的粘结剂 .....	237
8.2.3 聚偏二氟乙烯 (PVdF) 粘结剂 .....	238
<b>参考文献</b> .....	241

# 第 1 章 锂电池概论

## 1.1 概 述

自从索尼公司在 1991 年推出第一款商业化锂离子电池以来,锂离子电池已经广泛地应用于手机、数码相机和笔记本电脑等便携式电子产品,并且极大地改变了我们的通信方式。如今,由于化石能源的快速消耗以及空气污染的日益严重,电动汽车成为研发热点。锂离子电池因为其输出电压高、体积和质量能量密度大、循环寿命长、记忆效应不显著等诸多优点而备受关注。此外,锂电池能量密度大且循环性能好,因此也可以作为储能设备,特别是与不稳定的可再生能源相结合使用,例如太阳能、风能等。同时也可以和电网联用,用来缓冲电网供给与用户消耗之间的差额(图 1-1)。



图 1-1 锂离子电池的应用前景

## 1.2 锂电池发展简介

最早的可充电电池以二硫化钛为正极,金属锂为负极,使用有机溶剂为支持电解质。在放电过程中,锂离子从负极金属锂表面脱出,迁移到正极,嵌入层状二硫化钛中,占据八面体的一个空位,同时正四价的钛离子被还原成正三价。充



电是一个与之相反的过程，锂离子从层状的正极中脱嵌，往负极迁移并沉积在金属锂表面。在充放电循环中，锂离子的嵌入与脱嵌并不会影响正极的层状结构，因此这类层状的正极材料拥有很好的循环稳定性。紧接着，一系列拥有高容量的金属硫化物电极开始被报道。但是这类材料组装的锂电池（直接使用金属锂为负极）的工作电压比较低，一般小于 2.5V。这是因为这类过渡金属硫化物中，金属离子的 d 轨道（通常为 3d 轨道）与硫的 3p 轨道有一定的重合，电子很容易从硫离子的 3p 轨道转移到金属离子的 3d 轨道中，金属离子很难达到高价氧化态。所以这类材料的电压通常小于 2.5V。在认识到硫化物的这个问题之后，Goodenough 课题组开始着手研究氧化物电极。因为氧的电负性比硫大，同时氧的最外层是 2p 轨道，所以氧化物中高价的金属离子可以相对稳定地存在。比如  $\text{LiCoO}_2$  和  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  都是很好的正极材料，它们可以提供较高的工作电压（约 4V，相对于金属锂负极）并保持很好的循环稳定性。但是金属锂负极在循环中容易产生锂枝晶，可能刺穿隔膜导致短路，存在一些安全隐患，因此科学家开始寻找合适的负极材料。1990 年索尼公司首先实现了以  $\text{LiCoO}_2$  为正极、石墨碳为负极的锂电子电池的商业化。

### 1.3 锂离子电池的基本构成

锂离子电池的基本构成如图 1-2 所示。

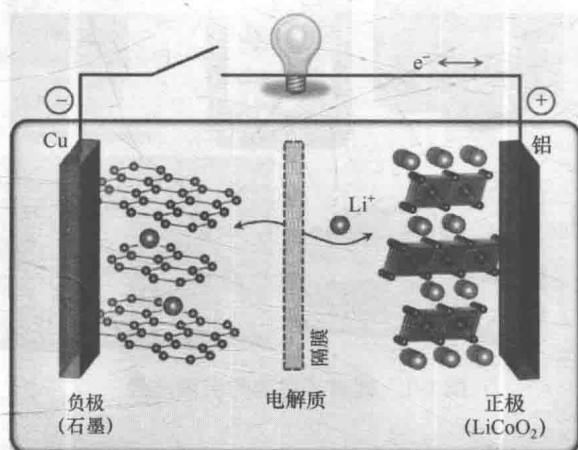


图 1-2 第一代商业化锂离子电池结构示意图（石墨|液体电解质| $\text{LiCoO}_2$ ）

电池就是将化学能通过氧化还原反应转化成电能的装置。如图 1-2 所示，电池通常由正极、负极和电解质构成。当电池外电路有负载时，负极会自发地失去电子，接着电子会通过外电路流向正极，负极被氧化，正极被还原。同时电池内部离子也会定向运动保证电荷平衡。通过这种方式，电池中储存的化学能转换成



电能。这个过程叫作放电。充电则是正好与此相反的过程，电能又重新转换成化学能。电池一般可以通过是否能够充电划分为一次电池和二次电池。通常来讲，二次电池的能量密度比对应的一次电池的能量密度要小一些，但是因为二次电池可以多次充放电，所以比一次电池拥有更广泛的应用空间。表 1-1 所列为一些常见的二次电池的基本参数。

表 1-1 常见的二次电池的基本参数

电池类别		铅酸电池	镍镉电池	镍氢电池	锂离子电池	聚合物锂离子 电池
电压/V		2.1	1.2	1.2	3.6	3.7
能量 密度	MJ/kg	0.11~0.14	0.14~0.22	0.11~0.29	0.58	0.47~0.72
	W·h/kg	30~40	40~60	30~80	150~250	130~200
	W·h/L	60~75	50~150	140~300	250~360	300
功率密度/(W/kg)		180	150	250~1000	1800	>3000
月自放电率		3%~4%	20%	30%	5%~10%	5%
循环寿命/次		500~800	1500	500~1000	400~1200	500~1000

## 1.4 表征电池性能的重要参数

### 1.4.1 电池的电动势 ( $E$ )

在等温等压条件下，当体系发生变化时，体系减小的吉布斯自由能小于等于对外所做的最大非膨胀功，如果非膨胀功只有电功，则

$$\Delta G_{T,P} = -nFE$$

同时，电池的标准电动势等于正极标准电极电势减去负极的标准电极电势，即

$$E_{\text{电池}}^{\circ} = E_{\text{正极}}^{\circ} - E_{\text{负极}}^{\circ}$$

考虑到电极反应并不是在标准条件下发生的电化学反应，根据 Nernst 方程，电池的电动势可以表达为

$$E_{\text{电池}} = E_{\text{电池}}^{\circ} - \frac{RT}{zF} \ln Q_r$$

式中， $R$  是通用气体常数，也叫理想气体常数； $T$  是绝对温度，也叫热力学温度； $F$  是法拉第常数； $z$  是电池电化学反应中得失的电子数； $Q_r$  为反应商。电池在实际工作条件下存在各种极化会产生过电位，导致实际电动势要比理论电动势小一



些, 其中包括:

- 1) 电极与电解液界面处的电荷转移极化, 其大小与电极反应动力学直接相关;
- 2) 由于电池存在内阻导致的电压降;
- 3) 由于活性物质传质产生浓度梯度导致浓差极化。因此, 最终电池的输出电压可表示为

$$E = E_{\text{电池}}^{\circ} - \frac{RT}{zF} \ln Q_r - (\eta_{\text{正极}} + \eta_{\text{负极}})_{\text{电荷转移}} - (\eta_{\text{正极}} + \eta_{\text{负极}})_{\text{浓差极化}} - IR$$

其中, 在小电流时, 电池的过电势主要为电荷转移过电势; 当电流增加到中等级别时, 由于电池内阻产生的电压降快速增加并成为重要组成部分; 当电流继续增加时, 传质过程产生的浓差极化过电势也成为不可忽视的一部分。

### 1.4.2 电池的理论容量 ( $Q$ )

电池的理论容量可以根据电池中含有的活性物质的量来计算:

$$Q = \frac{nF}{M}$$

4

式中,  $n$  是摩尔反应中得失的电子数;  $F$  是法拉第常数;  $M$  是电极材料的摩尔质量。不过电池的实际容量要比电池的理论容量要低, 可以通过以下方程计算:

$$Q = \int Idt$$

式中,  $I$  是电池放电 (或充电) 时的电流。

### 1.4.3 电池的能量

电池在特定条件下对外界所做的电功叫作电池的能量, 可以通过以下方程式计算:

$$\text{Energy} = \int Vdq$$

式中, 能量密度  $V$  又可以分为体积能量密度 ( $W \cdot h/L$ ) 和质量能量密度 ( $W \cdot h/kg$ )。

谈到电池的容量和能量时, 必须指出放电电流的大小或者放电条件。通常放电条件可以分为恒电流放电和倍率放电两种。恒电流放电, 顾名思义就是以恒定的电流进行放电。倍率放电是指电池在规定时间内放出其额定容量的电流值, 数值等于额定容量的倍数。

$$\frac{C}{n} = \frac{\text{电池的容量}}{\text{小时数}} = \text{电流值}$$



例如在  $2C$  下放电, 则  $n=0.5$ , 即在  $0.5h$  内将全部容量放完。

#### 1.4.4 电池的功率

电池的功率是指特定条件下单位时间内的电池对外所做的电功, 可以通过以下方程式计算:

$$Power = \int VdI$$

式中, 电池的功率密度  $V$  可以分为单位质量的输出功率 ( $W/kg$ ) 和单位体积的输出功率 ( $W/L$ )。

#### 1.4.5 库仑效率 (电流效率)

电池的库仑效率 ( $CE$ ) 等于电池的放电容量除以电池的充电容量, 即

$$CE = \frac{Q_{\text{放电}}}{Q_{\text{充电}}}$$

#### 1.4.6 电池的寿命以及自放电与储存性能

二次电池的寿命是指在一定的充放电循环之后, 电池的容量下降到其初始容量的  $80\%$  以下, 该循环次数称为电池的寿命。其中造成电池容量下降的主要因素包括: 充放电过程中, 活性物质颗粒增大, 比表面积减小, 导致电流密度上升, 极化增大; 活性材料与集流体接触不好甚至脱落, 导致实际可利用的活性物质减少; 电极上发生副反应。

除了充放电循环会导致电池容量的下降, 在开路条件下电池容量也会因为正极的自放电与负极腐蚀而下降。通常来讲, 镍镉电池和镍氢电池的自放电比较明显, 而铅酸电池和锂离子电池的自放电则相对缓慢。

## 第2章 正极材料

出于安全考虑，锂离子电池一般使用碳材料（例如石墨碳）做负极，所以锂离子电池的工作电压和能量密度很大程度上取决于正极材料。因此，开发拥有高能量密度、高输出电压、长循环寿命、容易合成的正极材料非常重要。满足以上特点的材料应满足以下基本要求：

- 1) 拥有较高的氧化还原电位，保证电池的高输出电压。
- 2) 可以容纳尽可能多的锂离子，保证电池有高的容量。
- 3) 在锂离子的嵌入与脱嵌过程中，正极材料保持结构完整，保证电极的长循环寿命。
- 4) 同时是良好的电子导体和离子导体，减少极化导致的能量消耗，保证电池可以快速充放电。
- 5) 对应电池的工作电压范围应该位于电解质的电化学窗口中，尽量减少电极与电解质的反应。
- 6) 成本低，易合成，对环境友好，同时拥有良好的电化学稳定性和热稳定性。

目前已有的正极材料主要有：层状结构，例如  $\text{LiCoO}_2$ ；尖晶石结构，例如  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ ；基于多聚阴离子；橄榄石结构，例如  $\text{LiFePO}_4$ ；三元复合材料；钒氧化物；有机正极；无机硫。本章会通过结构、电化学性能、稳定性以及合成工艺和成本对各类材料进行详细的介绍。

### 2.1 层状结构正极 ( $\text{LiMO}_2$ )

在理想的层状  $\text{LiMO}_2$  结构中，氧离子按照 ABC 立方紧密堆积排列，氧的八面体间隙被锂离子和过渡金属离子占据，同时每个晶胞中含有 3 个  $\text{MO}_2$  层，如图 2-1 所示。这种  $\text{MO}_2$  层不仅可以允许锂离子可逆地嵌入与脱嵌，同时也为锂离子的扩散提供了二维通道。因此该类正极材料表现出优异的电化学性能，主要包括  $\text{LiCoO}_2$ 、 $\text{LiNiO}_2$  和  $\text{LiMnO}_2$  等。

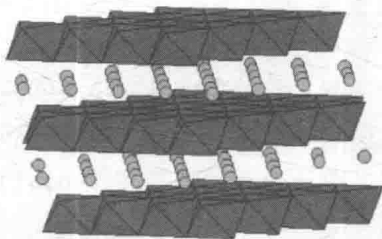


图 2-1 层状晶型示意图



### 2.1.1 LiCoO<sub>2</sub>

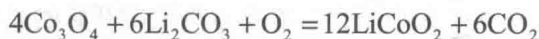
LiCoO<sub>2</sub> 是商业化锂离子电池中最常用的正极材料，具有输出电压高（可达4V）、合成步骤简单、比容量高、循环寿命长、可以快速充放电等优点。LiCoO<sub>2</sub> 的合成可以简单地分为高温固相合成法和低温合成法。高温固相合成法就是将 Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 和 Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 或者 Co<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 固体混合均匀，在空气中高温（800~850℃）焙烧。得到的 HT-LiCoO<sub>2</sub> 属于 α-NaFeO<sub>2</sub> 层状结构，氧离子按照立方紧密堆积排列形成骨架，锂离子和过渡金属在（111）面与氧离子层形成有序的交叉排列层，氧的八面体间隙被阳离子占据。在 Li<sub>1-x</sub>CoO<sub>2</sub> 中，当 0 < x < 0.25 时，该层状结构表现为六方晶系和单斜晶系共存；当 0.25 < x < 0.5 时，该层状结构转化为单一相的六方晶系；当量 0.75 < x < 1.0 时，该层状结构又是六方晶系和单斜晶系两相共存。低温固相合成法类似，只是在低温（~400℃）焙烧得到 LT-LiCoO<sub>2</sub>，其中锂离子和过渡金属离子并没有完全有序的交叉排列，形成尖晶石结构。LT-LiCoO<sub>2</sub> 对应的电池初始容量比较高，但是其工作电压相对较低，且容量保持率较差。

#### 1. LiCoO<sub>2</sub> 的合成

##### (1) 高温固相法

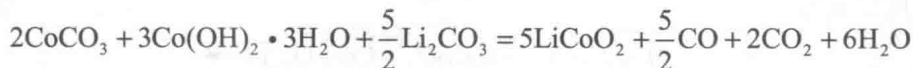
将锂盐和含钴的氧化物或者氢氧化物按照一定的化学计量比混合均匀，然后在适合的温度煅烧一定时间，最后冷却粉碎、筛分获得样品。制备 LiCoO<sub>2</sub> 的常用原料锂盐包括 LiOH 和 Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>，钴化合物包括 CoCO<sub>3</sub>、Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>、Co<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、CoO 和 Co(OH)<sub>2</sub> 等。具体制备流程见下述示例。

**【示例1】** 将 Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 和 Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 按照 Co:Li=1:1（物质的量之比）混合，加入一定量的无水乙醇搅拌分散，分散均匀之后球磨 2h，然后除去溶剂干燥、研磨，在空气中进行高温（800~850℃）煅烧 12~24h，其中控制升温速率为 2℃/min，然后以 1℃/min 的速率进行降温至 50℃，即可得到层状结构的 LiCoO<sub>2</sub>。制备主要涉及的化学反应为



如果使用 Co<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 替代 Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 作为原料与 Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 制备 LiCoO<sub>2</sub>，则热稳定性没有明显差别。另外研究发现，Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 在 724℃ 熔融，这样接触更加充分，有利于反应的发生。

**【示例2】** 使用 CoCO<sub>3</sub> 和 Co(OH)<sub>2</sub> 与 Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 以 Li:Co=1:1 的物质的量之比混合，在高温（700~900℃）时煅烧 5h，涉及的主要化学反应为



**【示例3】** 将 Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 和 CoCO<sub>3</sub> 混合均匀之后，先在低温（350~450℃）进行





预处理, 然后在高温 (700~850°C) 空气中焙烧。这样得到的样品的可逆容量可以达到 150mA·h/g。

合成  $\text{LiCoO}_2$  的温度直接影响了样品的结构, 进而影响其电化学性能。以使用碳酸盐为原料制备  $\text{LiCoO}_2$  为例, 先在低温下预处理, 然后在高温下煅烧生产  $\text{LiCoO}_2$ 。在低温处理时, 形成的  $\text{LiCoO}_2$  是无序结构, Co 和 Li 的分布不规则, 有错位现象。如果使用酸处理该样品, 则可以得到类似尖晶石结构的  $\text{Li}_{0.5}\text{CoO}_2$ 。高温煅烧过程之后 Co 与 Li 的错位现象消失, 形成有序的层状结构。

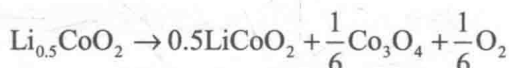
除了温度, 使用的钴盐和锂盐对于得到的样品的性能也有影响。比如使用不同的钴盐包括  $\text{Co}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  (乙酸钴或醋酸钴)、 $\text{CoCO}_3$  和  $\text{Co}(\text{OH})_2$  络合物, 和  $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  与  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  反应。首先将钴盐和锂盐在无水乙醇或者丙酮中按照 Li:Co=1:1 的物质的量之比研磨均匀, 然后在 600°C 时进行预加热 6h, 接着在 6~10MPa 下进行压片处理, 让样品接触更加紧密, 最后在高温 900°C 的空气中煅烧 24h, 冷却、粉碎即可。通过 XRD 分析发现, 使用不同钴盐制备的  $\text{LiCoO}_2$  的结构基本相同, 电化学性能有少许的差别, 其中使用  $\text{CoCO}_3$  和  $\text{Co}(\text{OH})_2$  的络合物的  $\text{LiCoO}_2$  可逆容量最高, 循环稳定性高。

## (2) 溶胶-凝胶法

先将一定量的聚丙烯酸溶于去离子水中, 然后加入适量醋酸盐 (包括醋酸锂和醋酸钴), 搅拌形成均一溶液后加热至 95°C 得到凝胶。然后将凝胶置于空气中 500°C 煅烧得到粉末, 研磨之后进行二次空气煅烧 (700°C), 得到最终样品  $\text{LiCoO}_2$ 。

### 2. $\text{LiCoO}_2$ 的热稳定性

氧化钴锂  $\text{Li}_x\text{CoO}_2$  ( $x < 1$ ) 在充电状态下通常是介稳状态的, 当周围的温度达到 200°C 时, 将发生分解, 释放氧气, 反应方程式为



此外,  $\text{Li}_{0.5}\text{CoO}_2$  尺寸的大小还会影响自放热反应开始的温度。粒子尺寸越小, 自放热反应的开始温度就越低。举个例子: 当粒子直径为 0.8 $\mu\text{m}$  时, 在 EC/DEC 溶剂中的开始自放热的温度是 110°C, 但当粒子直径增加到 5 $\mu\text{m}$  时, 它在 EC/DEC 溶剂中自放热反应开始的温度将增加到 150°C。同时, 溶剂量的多少也影响着放热温度的高低。如果起还原剂作用的溶剂量增加, 则  $\text{Li}_{0.5}\text{CoO}_2$  不仅可以按以上方程式反应还原成  $\text{Co}_3\text{O}_4$ , 还可以继续被还原生成 CoO, 有时候还可以还原成单质 Co, 反应式为



在每一步反应中的焓变依次是 550J/g、270J/g 和 540J/g。如果把锂盐加到溶