

[文章编号] 1004-0609(2002)04-0739-04

LiCoO₂ 结构及性能与锂离子电池电压特性的关系^①

李新海, 郭永兴, 王志兴, 彭文杰, 郭华军, 王红强

(中南大学 冶金科学与工程系, 长沙 410083)

[摘 要] 采用激光衍射, BET, XRD, SEM 等方法, 研究了系列 LiCoO₂ 正极材料的一些物理化学性能及其与锂离子电池电压特性的关系, 并对由 3 种 LiCoO₂ 样品制成的试验电池进行了电压特性和循环寿命的测试, 得出了制备有良好电压特性的锂离子电池用 LiCoO₂ 正极材料所应具备的性能: XRD 谱线中 I_{003}/I_{104} 的值较大, 颗粒分布均匀无团聚, 表面光滑平整。

[关键词] LiCoO₂; 锂离子电池; 电压特性

[中图分类号] TM 912.9

[文献标识码] A

锂离子电池(又称摇椅式电池)是 20 世纪 90 年代初才出现的绿色高能可充电电池, 由于其具有输出电压高(3.6 V)、比能量高(> 110 W·h/kg, 280 W·h/L)、循环寿命长(> 1 000 次)、自放电小、无记忆效应、安全性好等特点, 目前已成为世界各国重点研究和发展的电池技术^[1, 2]。其正极材料是一种预先锂化的复合氧化物, 主要有 LiCoO₂^[3], LiNiO₂^[4], LiMn₂O₄^[5], 电压均高达 4 V 以上。LiCoO₂ 由于比容量高达 140 mA·h/g 左右, 并有较好的循环性能和安全性, 且较易制备而成为目前惟一已经大量用于生产的锂离子电池正极材料^[6]。

锂离子电池的电压特性是指电池放电至标称电压(一般为 3.6 V)时的放电时间占总放电时间的比率^[7]。良好的电压特性可以保证电池的输出功率高, 且有利于保护用电器, 保证电池容量的正常发挥。作者对一系列的 LiCoO₂ 样品进行了结构和物理化学性能的分析, 研究了 LiCoO₂ 正极材料与锂离子电池电压特性的关系, 并得到了制造有着良好电压特性的锂离子电池时其正极 LiCoO₂ 材料所应具备的条件。为工业化生产 LiCoO₂ 材料和锂离子电池提供参考。

1 实验

1.1 LiCoO₂ 的结构和物理性能测试

1) 粒度分布: 采用英国 Malvern 公司 Master-sizer 系统, 激光衍射法。

2) 比表面积: 美国 Monosorb 直读式比表面仪, 氮吸附法(BET)。

3) XRD 谱结构分析: 日本理学 X 射线衍射仪, 40 kV, 20 mA, Cu 靶。

4) SEM 形貌分析: JEOL JSM-5600L V 型电子扫描显微镜。

1.2 实验电池的制备

试验电池的制备在工业化生产线上完成。正极选用 3 种型号的 LiCoO₂, 加入一定比例的添加剂, 粘接剂(PVDF)、溶剂(NMP)混合调浆, 然后在铝箔上涂布烘干, 碾压后制得厚为 0.2 mm 的正极片。负极为 MCMB 制成的负极片。隔膜选用 Celgard 2300 PE/PP/PE 3 层复合膜。上述材料经成型装配入钢制容器中, 在无水无氧的氢气箱中注入电解液并封口。电解液体系为 1 mol/L LiPF₆/EC+DMC (1:1, 体积比)。

1.3 电池性能的测试

采用广州擎天电工公司 BS9300 二次电池性能检测仪, 充放电电流密度为 25 A/cm²。充电方式为 CC/CV(恒流/恒压, 25 A/cm² 恒流充电至 4.20 V 后转入恒压充电), 放电方式为 CC(恒流), 电压限制在 4.2~3.0 V 之间。

2 结果与讨论

2.1 LiCoO₂ 粒径分布和比表面积对放电特性的影响

3 种型号 LiCoO₂ 粒径分布与比表面积测试结果见表 1。由表 1 可知, B 型 LiCoO₂ 的首次电压特性最高。为了详细比较粒径分布对电压特性的影

① [收稿日期] 2001-10-09; [修订日期] 2001-11-13

[作者简介] 李新海(1962-), 男, 教授, 博士。

表 1 LiCoO₂ 的粒径分布、比表面积和首次电压特性

Table 1 Particle distribution, specific surface area and first voltage characteristics of LiCoO₂ samples

Type	Medium particle size <i>D</i> ₅₀ /μm	Partical size distribution <i>D</i> ₁₀ ~ <i>D</i> ₉₀ /μm	Specific surface area/ (m ² •g ⁻¹)	First voltage characteristic/ %
A	7.1	3.3~ 13.2	0.29	72.89
B	7.6	3.7~ 13.6	0.26	83.94
C	13.2	6.5~ 24.7	0.12	64.16

响, 将实验电池测试的电压特性结果对循环次数作图(见图 1)。由图 1 可看出, B 型 LiCoO₂ 的电压特性随循环次数的增加, 开始有所下降, 20 次以后有所回升, 到 80 次以后基本稳定在 78%, 仅比第一次循环时下降 6%。A 型 LiCoO₂ 的电压特性经 80 次循环后由初始的 72.89% 稳定在 47%, 下降了 25.89%。C 型 LiCoO₂ 的电压特性下降最快, 经 14 次循环后由 64.16% 下降到 51.30%, 降幅达 20%。B 型 LiCoO₂ 的电压特性明显优于 A 型和 C 型。这表明, LiCoO₂ 粒径小其颗粒间空隙小, 填充紧密, 容易成为电子的良导体, 从而使 Li⁺ 和电子的嵌入与脱嵌速率增加, 减小了正极极化, 使其表现出较好的放电特性^[7]。由表 1 知, A 型和 B 型 LiCoO₂ 的粒径分布与比表面积接近, 但在电压特性上却表现出较大的差距。下面从结构上对这 3 种 LiCoO₂ 作进一步的分析。

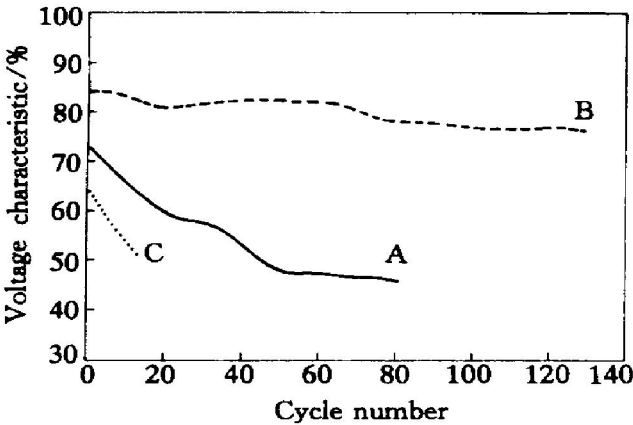


图 1 电压特性与循环次数的关系

Fig. 1 Relationship of voltage characteristic and cycle number

2.2 LiCoO₂ 材料相结构的 XRD 分析

表 2 给出了 3 种 LiCoO₂ 的 X 射线衍射图谱的主要峰的相对强度及晶胞参数。3 种 LiCoO₂ 的晶胞参数相近, 但 I_{003}/I_{104} 的值 B 型是 A 型 LiCoO₂ 的 1.26 倍。 I_{003}/I_{104} 比值大, 表明 LiCoO₂ 结晶完整, 正离子排列有序, 具有良好的层状结构^[8, 9], 较适宜 Li⁺ 离子的嵌入嵌出^[10, 11], 也即 Li⁺ 在 B 型

LiCoO₂ 中有着较大的传质速率。锂离子电池正极的极化主要受 Li⁺ 在 LiCoO₂ 中的慢速扩散控制, Li⁺ 在电极中的扩散速率主要依赖于其放电态, 放电中点电压是其扩散快慢的较合理的反应^[12]。放电中点电压又是放电特性的直观体现。所以, B 型 LiCoO₂ 由于其较大的传质速率而在电压特性上优于与其有着相近的粒径分布与比表面积的 A 型 LiCoO₂。

表 2 3 种 LiCoO₂ 样品的 XRD 峰相对强度与晶胞参数

Table 2 Relative intensity of main XRD pattern peaks and lattice parameters of three LiCoO₂ samples

Type	<i>I</i> ₀₀₃	<i>I</i> ₁₀₄	<i>I</i> ₀₀₃ / <i>I</i> ₁₀₄	Lattice parameter/ nm	
				<i>a</i> ₀	<i>c</i> ₀
A	16 673	452	36.9	0.281 5	1.405 4
B	18 872	405	46.6	0.281 7	1.404 4
C	22 034	371	59.4	0.281 7	1.404 9

2.3 LiCoO₂ 材料颗粒形貌的 SEM 分析

图 2 给出了 3 种 LiCoO₂ 粉末的扫描电镜照片。图 2(a) 为 A 型 LiCoO₂ 照片, 颗粒有明显的团聚现象; 图 2(b) 为 C 型 LiCoO₂ 照片, 颗粒表面上吸附有许多碎屑状物质, 表面不光滑; 图 2(c) 为 B 型 LiCoO₂ 的照片, 粒径分布均匀, 表面平整; 图 2(d) 为 B 型 LiCoO₂ 的照片, 颗粒表面非常平整光滑, 这也是 B 型 LiCoO₂ 表现出良好的电压特性的重要条件。

2.4 循环寿命的测定

图 3 给出了 3 种 LiCoO₂ 样品的循环寿命曲线。可以看出, B 型 LiCoO₂ 的放电容量经过 130 次循环仅下降 54 mA•h, 平均下降 0.420 mA•h/次; A 型 LiCoO₂ 经 80 次循环则下降了 40 mA•h, 平均每次下降 0.5 mA•h; C 型 LiCoO₂ 经 60 次循环下降了 51 mA•h, 平均下降 0.85 mA•h/次。可见, B 型 LiCoO₂ 优良的循环性能同样在循环寿命的测试中

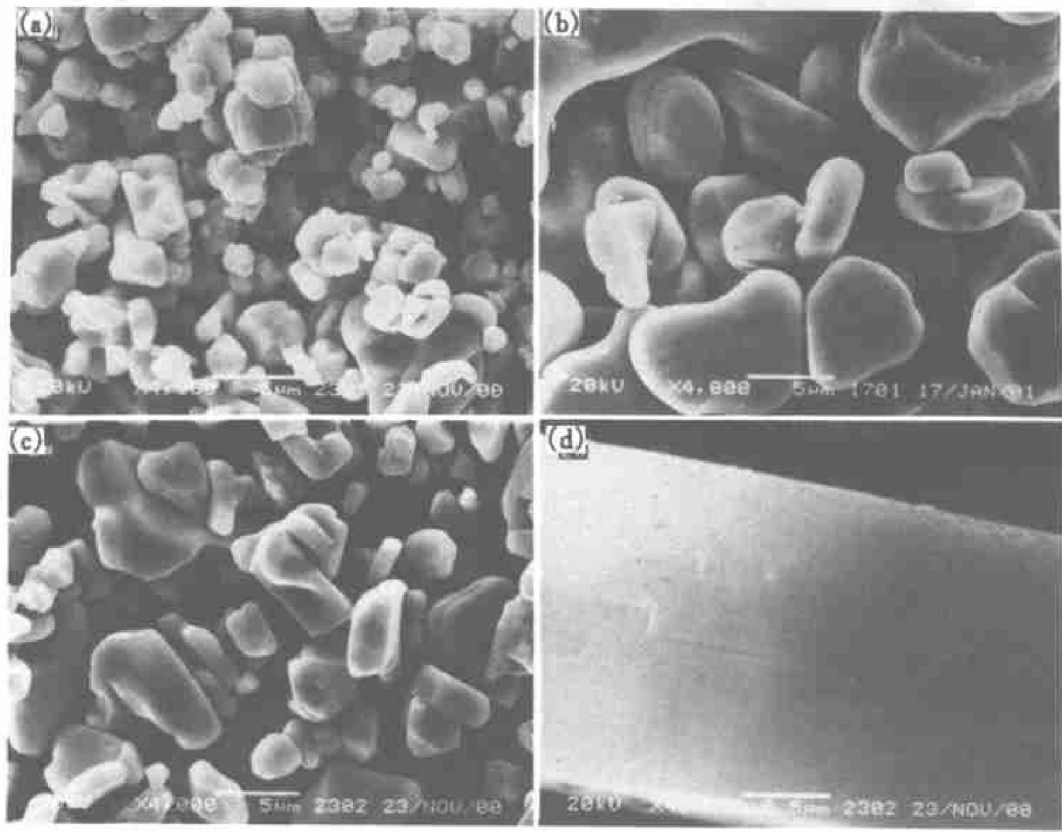


图 2 3 种 LiCoO_2 材料颗粒的 SEM 照片

Fig. 2 SEM photos of three LiCoO_2 particle samples
(a) —Sample A; (b) —Sample C; (c), (d) —Sample B

形貌规整、表面平整光滑、无团聚和杂质吸附时,由其制得的锂离子电池有优良的循环性能。

[REFERENCES]

[1] 张泽波, 郭鸣凤, 杨瑞敏, 等. AA 型人造石墨-氧化钴锂锂离子电池的温度特性 [J]. 电源技术, 1997, 21(6): 238- 239.
ZHANG Ze-bo, GUO Ming-feng, YANG Rui-ming, et al. Temperature characteristics of AA-size lithium-ion battery based on artificial graphite-lithium cobalt oxide [J]. Chinese Journal of Power Sources, 1997, 21(6): 238- 239.

[2] 吴国良, 杨新河, 阚素荣, 等. 锂离子电池及其电极材料的研制 [J]. 电池, 1998, 28(6): 258- 262.
WU Guo-liang, YANG Xin-he, KAN Su-rong, et al. Research and development on lithium-ion battery and its electrode active materials [J]. Battery, 1998, 28(6): 258- 262.

[3] Sekai K, Azuma H, Omaru A, et al. Lithium-ion rechargeable cells with LiCoO_2 and carbon electrodes [J]. J Power Sources, 1993, 43(1- 3): 241- 244.

[4] Broussely M, Pertion F, Labat J. $\text{Li}/\text{Li}_x\text{NiO}_2$ and $\text{Li}/$

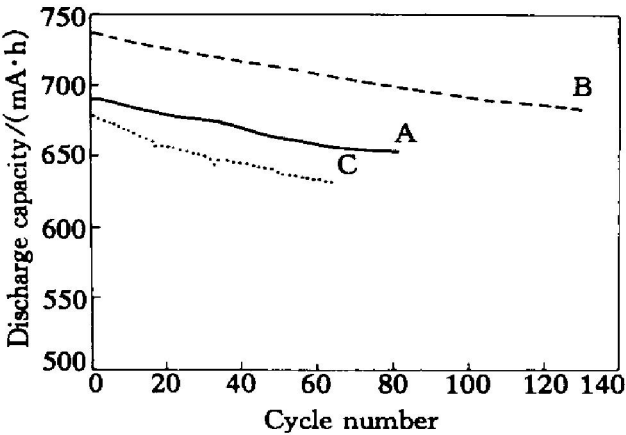


图 3 放电容量与循环次数的关系

Fig. 3 Relationship of discharge capacity and cycle number

得到了验证。

3 结论

LiCoO_2 粒径较小时, 锂离子二次电池的正极极化小, 表现出较好的放电特性。在 LiCoO_2 的 XRD 谱线中, I_{003}/I_{104} 的值较大时, 其结晶程度和层状结构越好, 循环电压特性也越好。 LiCoO_2 颗粒

- Li_xCoO_2 rechargeable systems: comparative study and performance of practical cells [J]. *J Power Sources*, 1993, 43(1-3): 209-216.
- [5] Hunag H, Vincent A, Bruce P G. Capacity loss of lithium manganese oxide spinal in LiPF_6 /ethylene carbonate-dimethyl carbonate electrolytes [J]. *J Electrochem Soc*, 1999, 146(2): 481-485.
- [6] 吴国良, 刘人敏, 杨新河, 等. LiCoO_2 正极材料的制备及其应用研究 [J]. *电池*, 2000, 30(3): 105-107.
WU Guo-liang, LIU Ren-ming, Yang Xin-he, et al. Preparation and application of LiCoO_2 as positive active material for lithium-ion batteries [J]. *Battery*, 2000, 30(3): 105-107.
- [7] 郭炳昆, 李新海, 杨松青. 化学电源—电池原理及制造技术 [M]. 长沙: 中南工业大学出版社, 2000.
GUO Bing-kun, LI Xin-hai, YANG Song-qing. *Chemical Power Sources—Battery's Theory and Fabrication Technology* [M]. Changsha: Central South University of Technology Press, 2000.
- [8] Choi Y M, Pyun S I, Bae J S, et al. Effect of lithium content on the electrochemical lithium intercalation reaction into LiNiO_2 and LiCoO_2 electrodes [J]. *J Power Sources*, 1995, 56(1): 25-30.
- [9] Amatucci G G, Tarascon J M, Larcher D, et al. Synthesis of electrochemically active LiCoO_2 and LiNiO_2 at 100 °C [J]. *Solid State Ionics*, 1996, 84(3-4): 169-180.
- [10] Yoshio M, Tanaka H, et al. Synthesis of LiCoO_2 from cobalt-organic acid complexes and its electrode behavior in a lithium secondary battery [J]. *J Power Sources*, 1992, 40(3): 347-353.
- [11] 张泽波, 郭鸣凤, 杨瑞敏, 等. Li-LiCoO_2 蓄电池循环寿命及交流阻抗研究 [J]. *电源技术*, 1995, 19(3): 36-39.
ZHANG Ze-bo, GUO Ming-feng, YANG Rui-ming, et al. Studies on the cycle life and AC impedance of Li-LiCoO_2 rechargeable battery [J]. *Chinese Journal of Power Sources*, 1995, 19(3): 36-39.
- [12] Moshtev R, Johnson B. State of the art of commercial Li ion batteries [J]. *J Power Sources*, 2000, 91(2): 86-91.

Relationship between structure and performances of lithium cobalt oxide and voltage characteristics of lithium-ion battery

LI Xin-hai, GUO Yong-xing, WANG Zhi-xing, PENG Wen-jie, GUO Hua-jun, WANG Hong-qiang
(Department of Metallurgical Science and Engineering, Central South University,
Changsha 410083, China)

[Abstract] Some physical and chemical performances of lithium cobalt oxide cathode material and the relationship between them and lithium-ion battery were studied by using several techniques including laser diffraction, BET, XRD, SEM. The experimental lithium-ion batteries using these LiCoO_2 samples were tested to evaluate their voltage characteristics and life-span. It is found that the LiCoO_2 cathode material for manufacturing a lithium-ion battery with good voltage characteristics may have performance as follows: very high value of I_{003}/I_{104} in XRD patterns; even particle distribution without gathering and smooth surface.

[Key words] lithium cobalt oxide; lithium-ion battery; voltage characteristics

(编辑 陈爱华)