

学校编码：10384 分类号：_____ 密级：_____

学 号：B200125018 UDC：_____

厦门大学理学博士学位论文

影响锂离子电池阴极行为 诸因素的研究

金明钢

指导教师 林祖赓 教授 厦门大学化学系

尤金跨 副教授 厦门大学化学系

申请学位级别 博士 专业名称 物理化学

论文提交日期 _____ 论文答辩日期 _____

学位授予单位 厦门大学

答辩委员会主席 _____

论文评阅人 _____

2003 年 11 月

STUDY ON THE EFFECT OF SOME FACTORS ON
THE CATHODE PERFORMANCE OF LITHIUM-ION
BATTERIES

A thesis submitted in fulfillment of the requirements for the
degree of Doctor of Philosophy at Xiamen University, by

Minggang Jin

Supervisors Prof. Zugeng Lin
Prof. Jinkua You

Department of Chemistry, Xiamen University
Xiamen, November, 2003

目录

影响锂离子电池阴极行为诸因素的研究

STUDY ON THE EFFECT OF SOME FACTORS ON THE CATHODE PERFORMANCE OF LITHIUM-ION BATTERIES

中文摘要.....	I
ABSTRACT.....	III
第一章 绪言	1
§1.1. 锂离子电池的基本原理.....	2
§1.2. 聚合物锂离子电池发展的现状与前景.....	3
§1.3. 锂离子电池阴极材料及其产业化要求.....	4
§1.4. 聚合物锂离子电池性能进展.....	6
§1.5. 锂离子电池工艺 - 电化学参数 - 电池性能之间的关系.....	13
§1.6. 论文的研究目的与设想.....	18
参考文献.....	22
第二章 工艺技术平台的建立及实验方法与仪器	31
§2.1. 锂离子电池生产工艺技术及设备研究进展.....	31
§2.2. 本文实验工艺平台的建立.....	36

§2.3. 锂离子电池化成充放电测试	41
§2.4. 循环伏安法及微电极测试方法	42
§2.5. 交流阻抗测试方法	43
§2.6. 电极膜物理结构及性能测试	44
§2.7. 原材料理化性能测试（粒度，XRD，SEM）	46
参考文献	47
第三章 锂离子电池阴极行为与电池性能的关系	53
§3.1. 锂离子电池阴极行为与电池性能	53
§3.2. 锂离子电池阴极的基本结构与组成	58
§3.3. 小结	60
参考文献	61
第四章 阴极材料的影响	64
§4.1. 阴极材料的结构及评价方法	64
§4.2. 几种阴极材料的阴极行为对比评价	66
§4.3. 小结	76
参考文献	78
第五章 制程工艺的影响	79
§5.1. 阴极浆料制备过程参数的影响	81
§5.2. 阴极材料预处理过程的影响	88

§5.3. 导电剂含量的影响	96
§5.4. 阴极热复合方式的影响	104
参考文献	114
第六章 从工艺技术角度对提高锂离子电池性能的一些看法	118
§6.1. 应重视材料的微结构和形态对电池性能的影响	118
§6.2. 应重视工艺基础的研究	118
§6.3. 充分利用电化学参数作为工艺平台和电池设计的评估手段	120
§6.4. 按不同性能要求优化电池设计	120
§6.5. 充分重视安全问题	121
作者攻读博士学位期间发表的论文	123
博士学位期间负责或主要参与的课题工作及成果	125
致谢	126

摘要

在锂离子电池中，阴极是一个控制性能的关键电极。阴极在很大的程度上控制电池的充放电性能，阴极的放电电位控制着电池的放电平台；电池在不同温度的阻抗主要来自于阴极阻抗的贡献；在电池充放电循环过程中性能的衰退主要由于电化学反应阻抗的增加所致，而反应阻抗增加又主要由阴极的反应阻抗增大所贡献。迄今为止大量的研究集中在以半电池为对象的单电极行为，对实际电池体系的阴极行为研究较少，相关的工艺基础研究也不多，而对实际电池体系阴极行为的研究更具有必要性和实用性。

本文在对锂离子电池、特别是聚合物锂离子电池的性能及工艺技术进展进行评述、对锂离子电池不同阴极材料的产业化可行进行了对比分析的同时，对锂离子电池工艺、电化学参数、电池性能三者之间的关系进行了讨论；采用多种物理、化学及电化学分析测试手段，对实际锂离子电池体系中影响锂离子电池阴极行为的诸多因素进行了研究。

稳定的工艺平台对研究工艺与电化学参数及电池性能至关重要。在回顾了国内外锂离子电池工艺及设备进展的基础上，针对实际锂离子电池体系阴极行为研究，建立了具有中试生产能力的锂离子电池制备及测试工艺平台，可批量获得稳定可靠的实际电池体系的性能参数，为工艺基础研究提供了保证。

提出了几种较实用的锂离子电池阴极材料的评价方法。对比测定了多个不同钴酸锂样品，比较了它们的常用理化参数、SEM 形貌及粒度分布与电化学性能的关系。根据相关测试结果，我们提出在选择阴极材料时，除要求材料的比容量外，应重视材料的微结构和形态对电池性能的影响。

锂离子电池的阴极是复杂的固体粉末多孔电极，在电极内部有宏孔通道和微孔通道，这些通道影响阴极的阻抗等电化学参数，并最终对锂离子电池的宏观性能有着显著的影响。除了材料本身的性能会影响锂离子电池阴极行为外，电极的制备工艺参数也会对阴极行为产生影响。在考察了材料预处理温度

和不同的搅拌加料顺序制备阴极浆料对电池阴极行为的影响后,我们发现高温下预处理的阴极材料,粒度适中,晶体结构稳定,和其它材料相容性好,其制备的阴极结构稳定,所制备的电池的循环性能较好;采用均匀缓慢加料所制得的阴极活性高,电化学反应阻抗小,其电池充放电性能较优,循环性能好。在制备电极浆料时,应实现良好的分散,避免电极粉的“包团”或“包浆”现象。

针对导电剂的影响实验结果表明,较为理想的电极中导电剂均匀分布在各部分,既使阴极活性材料得以充分利用,又能保持合适的电极密度,界面电化学反应阻抗小且稳定,电池具有较好的 1C 放电性能和充放电循环性能。实验中我们发现,测量阴极阻抗的突变点可作为确定电极中导电剂含量的依据,利用这一特性,得出了以阻抗曲线确定阴极配方中导电剂最佳含量的方法。

不同的热压复合温度和间隙对锂离子电池阴极性能的也有影响,主要表现为阴极结构及其聚集状态的差异。我们提出以粘合剂的软化点至熔融峰值温度的中间温度作为热压温度的依据。实验结果发现偏高和偏低的温度下处理的阴极,其结构粘结不良或活性物质被过度包覆,电化学比表面减小,电化学反应阻抗大;在合适的热压温度和间隙下,既能保证阴极有足够的宏孔通道和良好的结构稳定性,又能保证电池充放电时有足够的反应界面,电池的性能较好。

在总结前面实验结果的基础上,从工艺技术角度提出了对提高锂离子电池性能的一些看法。一般的电化学研究较少针对实际电池体系,另一方面,工业试验也不太关心电化学参数,多采用试错性实验。从本文的研究结果来看,研究工艺参数的变化与电化学参数之间关系在电池研究中也十分重要,相关的工艺基础研究必需给予充分的重视。总之,在进行锂离子电池应用研究时,我们不能局限于单个因素的研究,而应立足于整个阴极的行为,乃至整个电池的行为进行综合考虑。

关键词：锂离子电池，阴极行为，电池性能，工艺参数，电化学参数

Abstract

In lithium-ion battery, cathode is a key electrode to control battery performance. Cathode controls the charging-discharging characteristics, including discharging platform. Cathode impedance mainly contributes to battery impedance in different temperature environment; Cathode impedance increase is also the main cause of battery cycle fading. But till now, a great deal of research focus on single electrode behavior, while seldom research focuses on cathode behavior of actual battery system. There is little relative basic research of battery technics. However, the research on actual cathode performance is more necessary and practical.

In this paper, the relationship among fabricating technics, electrochemical parameter and lithium ion battery performance were discussed, after the review of advance of lithium-ion battery performance and fabricating technics. A good many factors affecting the performance of practical lithium ion battery system were investigated with many physical, chemical and electrochemical detecting means.

Stable technical platform is very important for research of fabricating technics, electrochemical parameter and battery performance. We have built a fabricating and detecting technical platform upon a pilot manufacture line, and it guarantees that we can acquire stable and credible volume data of practical battery performance for basic research of technics.

Several means were provided to evaluate cathode material of lithium ion battery. With these means, some lithium cobalt oxide (cathode material) samples were investigated by comparing their common physical and chemical parameter, SEM appearance, particle size distribution etc. According to the result, we point out that we should consider more about the microstructure and shape of cathode material besides its capacity when we select a cathode material.

Cathode of lithium ion battery is a complex porous electrode which is composed of solid powder material and polymer binder; there are many macro holes and micro holes in the electrode. These holes affect the impedance and other electrochemical parameter of cathode, and influence the battery performance. Apart from the intrinsic characteristics of cathode material, the fabricating technical parameters will also affect the cathode and battery performance. After we investigate the effect of treating cathode material in different temperature and preparing cathode slurry with different ingredient adding sequence, we find that the cathode material treated in relatively high temperature has suitable particle size, stable crystal structure and compatibility to other materials. Cathode made of this kind of materials will have stable structure and better cycle life. We also find that cathode slurry prepared with slowly and evenly adding process will form cathode with high electrochemical activity, low electrochemical reactivity impedance, better charging-discharging performance and cycle life. When we prepare slurry we should we should disperse every material well, while avoiding micro agglomerate of material powder in slurry.

The results of conductive reagent experiment show that high performance electrode is the electrode in which the conductive agent is distributed symmetrically. In this cathode, the cathode material will be utilized fully, the electrode density is suitable, and the surface electrochemical reactivity impedance is small and stable. The battery fabricated with this cathode will show good 1C discharge performance and cycle life. We find in experiment that we can detect the inflexion point of impedance curve to judge whether the conductive agent is enough. Using this characteristic of impedance curve, we present a way to determine the best content of conductive agent in an electrode.

Different laminating temperature and gap between two rolls of the lamination machine will affect the cathode performance distinctively in its structure and aggregating status. We present that we should laminate the cathode according to the temperature between the softening point and melting point of binder. We find that the too high or too low laminating temperature will result in ill binding or overwrapping of cathode material. The electrochemical reacting surface of that cathode is small while its electrochemical impedance is large. Laminating cathode in suitable temperature and gap will get the cathode with not only enough macro holes for lithium ion passage and good stable structure, but also enough electrochemical reacting surface during charging and discharging process. The battery with this cathode will show good performance.

On the basis of experimental results as above-mentioned, some opinions were presented to improve the performance of lithium ion battery in the view of technics. Common electrochemical researches seldom focus on practical battery system; on the other hand, industrial tests with trial-error method pay little attention on electrochemical parameters. From the results in this paper, we can see that investigating the relationship between technical parameters and electrochemical parameters is very important to the battery research. So we should pay more attention to the basic research of technics. All in all, we should stand on the basis of whole performance of cathode and battery instead of single aspect when we begin the research of lithium ion battery.

Keywords : Lithium-ion battery , Cathode behavior , Battery performance , Technical parameter , Electrochemical parameter.

第 1 章 绪言

自从日本索尼公司 1990 年商品化生产锂离子电池以来,由于其具有能量密度高,循环寿命长、开路电压高、安全无污染等一系列优点,越来越多地引起国内外电池工业的重视,其研发和生产是电池行业的热门。高性能电池一直是欧美、日本等发达国家重点开发的电池产品,国内也有众多企业投入开发和生产。[1-6]

目前,锂离子电池分两大类:液态锂离子电池(LIB)和聚合物锂离子电池(LIP)。其中 LIP 通常是指电极和隔膜的骨架为聚合物网络,电池芯中无自由电解液,且采用铝塑膜材料软包装。LIP 按电解质种类不同又分为三种:多孔态、凝胶态和干态。[7, 8]

锂离子电池已广泛应用于移动电话、笔记本电脑、摄像机、便携式军用电子设备等。聚合物锂离子电池应用于能量密度要求高、轻型的移动电子设备。新型的手机和笔记本电脑越来越多在采用聚合物锂离子电池作为电源。

以聚合物膜电解质代替流体电解质来制造塑料锂离子电池是锂离子电池的一个重大进步。其主要优点表现在高能量密度和长循环寿命相结合;具有高的可靠性和可加工性;电池自放电低;可以做成全塑料结构,更易于装配;没有自由电解液,不会发生漏液现象;聚合物膜电解质和塑料电极的紧密贴合,可以采用轻的塑料软包装而不像传统锂离子电池那样需要用金属外壳,无爆炸危险,使用安全。另外, LIP 电池可以形状灵活,甚至可做成厚度小于 0.6mm 的超薄电池。从应用的观点来看,出路更加宽广,因为有了这些特性,电池可以主动地去适应用电设备的尺寸要求,而不是设备的设计要求去满足电池标准化的规格尺寸的要求;又因为聚合物锂离子电池其结构及生产过程中无酸碱和铅、汞等污染,是新世纪倡导的绿色环保电池。因此, LIP 电池自问世以来

强烈吸引着电池研究和生产单位，国家科委“八六三”计划、中国电池工业协会研究计划等也将其列入“十五”规划中的小型二次电池重点发展项目。

§1.1. 锂离子电池的基本原理^[9,10,11]

锂离子电池的基本结构及工作原理如图 1-1 所示，和其它二次电池一样，主要由正极、负极和电解质隔膜组成。正极(阴极)材料一般具有高氧化电位的二维或三维晶格空间，此空间可容许锂离子在电场作用下可逆地嵌入、脱出，而不破坏材料的结构，如层状的过渡金属锂氧化物 LiCoO_2 等或隧道结构的过渡金属锂氧化物尖晶石型 LiMn_2O_4 等。负极亦是一种锂的宿主，可以是容许锂离子可逆地嵌入和脱出的结构材料如层状石墨结构的碳材料(MCMB、天然石墨)等；也可以是一种复合材料，其中一个组成在充电时可与锂形成合金，放电时锂可释放出而复合材料的结构不受破坏，如 Sn 和 Si 的合金等。电解液由有机溶剂和含锂电解质盐组成。两极间采用聚合物隔膜。

锂离子电池充电时， Li^+ 从正极化合物中脱出并嵌入负极晶格，正极处于贫锂态；放电时， Li^+ 从负极脱出并插入正极，正极为富锂态。为保持电荷的平衡，充、放电过程中有相同数量的电子经外电路传递，与 Li^+ 一起在正负极迁移、使正负极发生氧化还原反应，

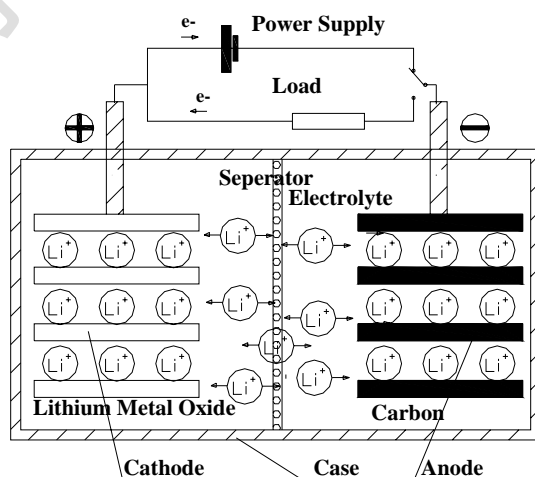


图 1-1 锂离子电池的基本结构及工作原理图

保持一定的电位。工作电位与构成电极的材料的化学与电化学性质、 Li^+ 的浓度有关。

从基本的电化学原理方面来讲,液态锂离子电池和聚合物锂离子电池并没有本质差别,只是在电池结构和材料选择上有一些差别。但它们在技术路线和生产工艺上存在着明显差异。

§1.2. 锂离子电池发展的现状与前景

目前液态锂离子电池技术与生产相对成熟,国内外较有规模的企业其年产量都在千万只以上,但聚合物锂离子电池技术和生产开发尚有较多的空间。几乎所有投资聚合物锂离子电池生产的企业,都通过了中试生产,但仍处于小批量生产阶段。主要有两方面的原因:一方面是因为该技术处于一个快速发展的时期,工艺变化快,相当一部分企业持观望态度;另一方面是聚合物锂离子电池快速自动化生产的流水线相对复杂,开发自动化生产线需要较长的时间和较多的投资,同时自动化与工艺定型又紧密相关,不成熟的工艺将导致大量的未定型自动化设备浪费。自动化还对电池原材料和半成品提出了更高的要求。

例如,在聚合物锂离子电池的铝塑包装的方式上,有主张冲盒式包装,有坚持初期的袋式包装,但这些包装方式在工艺上都有一些问题尚未完全解决,难以和液态锂离子电池的金属硬壳包装的外观一致性和美观性比美。同时在由于聚合物锂离子电池是用这种铝塑薄膜的软袋包装,电池的内压问题很容易凸显出来,即使电池轻微的气胀也会影响电池的使用和外观。目前尚没有十分有效的技术可以完全解决聚合物锂离子电池的气胀问题。还有,袋式包装的密封性和耐腐蚀性能也是一项关键的技术,尚需进行完善。

尽管聚合物锂离子电池在国内外商品化大生产在目前并不十分顺利,各公司在进行规模化批量生产的过程中仍有这样或那样的问题未解决,但聚合物

锂离子电池的多个优点吸引了无数的研究人员和制造商，研究和开发仍很活跃。尽管开发时间短，但性能上已迅速提高，工艺也正在逐渐成熟中。

随着国内外的研究和生产单位的研发能力的提高，聚合物锂离子电池的各种性能逐渐完善。伴随新材料，新的电池结构，新的生产工艺的出现，聚合物锂离子电池将会迈上一个新台阶。

§1.3. 锂离子电池阴极材料及其产业化要求

阴极材料是锂离子电池中一个关键材料。首先锂离子电池为阴极容量控制，电池的容量最终是由阴极材料决定的；阴极的阻抗也是锂离子电池阻抗的主要部分，这将影响电池的倍率放电性能和高低温性能；阴极材料的稳定性直接影响锂离子电池的循环性能。

可产业化应用的锂离子电池阴极材料需具备如下一些条件：(1) 与整体电池的相容性好，相容包括与对电极的相容性，与电解液和隔膜的相容性等；(2) 材料自身的稳定性，这要求材料具有稳定的晶体结构，电化学反应过程简单，较少的化学或电化学反应发生，充放电时无相变或相变小，晶体结构参数变化小，才能保证较好的充放电循环性能；(3) 合适的比能量；(4) 能够进行批量生产且生产过程易于控制，即在批量制备材料时保证材料理化性能均一性与产品性能一致性的条件不太高；(5) 合适的价格性能比。

对锂离子电池阴极材料研究较多，但至今规模化生产的锂离子电池，采用的阴极材料还只有 LiCoO_2 。 LiCoO_2 具有电压高、放电平稳、电化学反应简单、充放电时相变少等结构上的优点，同时在进行批量生产时，生产工艺简单，产品性能一致性易于控制。尽管其价格相对较高，仍然是目前商品化生产的锂

锂离子电池阴极材料的主流产品^[12]。

由于钴酸锂的合成工艺相对成熟。对其研究集中在优化合成温度程序及工艺,使其可实际利用的容量提高至 150mAh/g 以上。对钴酸锂改性的研究方向:(1) 掺镍、铬等元素,增加比容量,改进循环性能^[13,14]。(2) 在表面包 Al₂O₃、TiO₂等,提高材料的稳定性及容量^[15]。(3) 微调元素的化学计量比,以获得较高的比容量等。

另有两种阴极材料,即锰酸锂和镍酸锂较具有产业化应用前景。在近期有关锂离子电池阴极材料的研究文献中,锰酸锂和镍酸锂的研究仍然是主要的研究方向。如在近半年国外电池相关的主流刊物发表的锂离子电池阴极材料相关文章中,锰酸锂研究占约 45%,镍酸锂和钴酸锂研究约占 30%,其它如铁氧化物和钒氧化物等的研究约占 25%。

尽管锰系和镍系阴极材料具有价廉、无污染等优点,但它们也存在晶体结构复杂、合成控制较难、充放电时相变复杂、充放电循环性能差等缺点,需要对这些阴极材料进行改性处理,以使它们能够达到实用化的要求,实现产业化。如锰材料和钴材料的掺杂改性^[16,17];镍材料和钴材料的掺杂改性^[18,19]。镍及其掺杂材料是高容量锂离子电池方向之一,近期最有可能商品化投入市场的产品是镍和钴的复合氧化物

关于锰系材料的研究,主要集中在改进传统的锂锰氧尖晶石材料制备方法,如控制烧结温度范围和加热、冷却速度,以得到晶形较好的材料;对锂锰氧尖晶石材料进行掺杂,如加入稍过量的锂或者少量的镁、镍、钴等^[20,21];采用溶胶-凝胶法制备锂锰氧或掺杂锂锰氧尖晶石材料^[22];改进层状锂锰氧材料的合成方法等^[23]。

对于镍氧化物材料的研究,虽然镍氧化物较廉,但其合成困难,且存在

安全性问题(释氧与电解液反应),故纯相的镍酸锂应用前景不大。对其研究主要集中在添加钴、锰、铝元素等改进电压平台、循环稳定性^[24,25]及增加安全性。其它还针对有氧合成方法的优化,如通过对温度程序改进与投料配比的控制,可得高容量而且性能较好的材料^[26,27];在空气中直接合成方法^[28]的进一步探索等展开研究。

近期对钒材料的研究也较多^[29-32]。钒的氧化物主要有 V_2O_5 、 V_6O_{13} 、 LiV_3O_8 等。钒氧化物材料具有较高的比容量,可达 300-400mAh/g;但是所有物种电压平台低,且呈现多个放电平台;同时由于其氧化性强,易与电解液反应;另外,在充放电时,晶体结构易改变,循环性差。该种阴极材料如果进行商业化,尚需掺杂改性等多方面努力。

$LiFeO_4$ 材料研究^[29,30]:这种锂离子阴极材料的优点是更加价廉,稳定性好;但其电子导电率低,大电流充放电稍差;放电电压相对较低;一般采用表面包覆提高电子电导;也有采用纳米晶体材料来提高性能。处于研究阶段。

其它极阴极材料研究也较多,如多硫聚合物^[31]; NiS (其容量可高达 580mAh/g,但对锂电位只有 1.4V^[32], Li_2MoO_4 ^[33] (容量达 300mAh/g,对锂电位仅为 2V)。这些材料因为对锂电位较低或充放电循环稳定性差等原因,离产业化应用还有相当长的距离。

§1.4. 聚合物锂离子电池性能进展

电池性能可以分为四大类:(1)能量特性,如电池的容量,能量,比能量等;(2)工作特性,如循环特性,工作电压平台,阻抗,荷电保持率等;(3)环境适应能力,如高低温性能,抗振动冲击性能,安全性能等;(4)配套性能,

Degree papers are in the "[Xiamen University Electronic Theses and Dissertations Database](#)". Full texts are available in the following ways:

1. If your library is a CALIS member libraries, please log on <http://etd.calis.edu.cn/> and submit requests online, or consult the interlibrary loan department in your library.
2. For users of non-CALIS member libraries, please mail to etd@xmu.edu.cn for delivery details.

厦门大学博硕士学位论文摘要库