

LiCoO₂ 中锂离子固相扩散系数随循环次数的变化

金 乐 唐新村* 潘春跃 蒋呈奎

(中南大学化学化工学院, 长沙 410083)

关键词: 容量间歇滴定技术(CITT); LiCoO₂; 固相扩散系数; 锂离子电池

中图分类号: O614.111; O614.81+2 文献标识码: A 文章编号: 1001-4861(2007)07-1238-04

Variation of Solid Diffusion Coefficient for Lithium Ions in LiCoO₂ with Charge-discharge Cycles

JIN Le TANG Xin-Cun* PAN Chun-Yue JIANG Cheng-Kui

(College of Chemistry and Chemical Engineering, Central South University, Changsha 410083)

Abstract: The solid diffusion coefficient of lithium-ion in LiCoO₂ cathode material has been investigated by the capacity intermittent titration technique (CITT) at different voltages and at different charge/discharge cycles. By SEM, XRD and FTIR techniques, the structure of LiCoO₂ was studied before and after charge-discharge cycles, and the relationship between solid diffusion coefficient and crystal structure was further discussed. CITT results show that the value of Li⁺ solid diffusion coefficient of LiCoO₂ is about 10⁻¹² cm²·s⁻¹. During the whole charge-discharge cycles, the Li⁺ solid diffusion coefficient decreased within the voltage of 4.0~4.3 V, which is attributed to the change of the structure of LiCoO₂.

Key words: capacity intermittent titration technique (CITT); lithium cobalt oxide; solid diffusion coefficient; lithium-ion battery

锂离子电池的正极活性材料主要为锂化复合氧化物,如 LiCoO₂、LiNiO₂、LiMn₂O₄,平均工作电压均达 4 V(vs Li/Li⁺)左右^[1]。以 LiCoO₂ 为正极活性材料,碳材料为负极活性材料的锂离子电池,由于具有容量高、循环寿命长、安全性能好等优点而已经成为世界上广泛使用的二次电池。尤其近年来,随着石化能源的紧缺以及使用过程中带来的环保问题日益突出,人们希望锂离子电池能够作为清洁能源进一步满足动力型电源的需求^[2]。这就要求锂离子在电极材料中具有较高的固相扩散系数,从而使电池在较高的充/放电倍率下能够正常工作。目前已有许多文献对 LiCoO₂ 中锂离子的扩散行为进行了报道,所采用的测量方法主要有电压间歇滴定技术(PITT)、电流间歇滴定技术(GITT)、交流阻抗法(EIS)等^[3-5]。然而,这

些研究主要侧重于不同充放电深度(DOC)下扩散系数值的测定,而对不同充放电循环过程下 LiCoO₂ 中 Li⁺的固相扩散系数的变化问题尚未见文献报道。在前期的研究工作中,本课题组开发了一种基于容量参数的扩散系数测定方法-容量间歇滴定技术(CITT),并利用该技术对不同充放电循环过程下 LiMn₂O₄ 中锂离子的扩散系数变化进行了研究。结果表明扩散系数值并不是一个恒定不变的动力学参数,它也随着充放电循环而发生变化^[6-9]。本文进一步通过 CITT 考察不同充/放电循环过程下 LiCoO₂ 中的锂离子的扩散行为,并通过 SEM、XRD 和 IR 分析对 LiCoO₂ 的结构变化与扩散系数间的关系进行了研究。结果表明 LiCoO₂ 中的锂离子的固相扩散系数随充/放电循环整体呈下降趋势。

收稿日期:2006-12-12。收修改稿日期:2007-04-18。

国家自然科学基金项目(No.20676152)。

*通讯联系人。E-mail: tangxincun@163.com; Tel: 0731-8836848

第一作者: 金 乐,女,25岁,硕士研究生;研究方向:电化学。

1 实验部分

1.1 模拟电池的组装

LiCoO₂ 正极片由 ATL 东莞新能源电子科技有限公司提供。采用金属锂片做负极和参比电极, Celgard2400 为隔膜, 1 mol·L⁻¹ LiPF₆ 的 EC(碳酸乙烯酯)和 DEC(碳酸二乙酯)(V_{EC}:V_{DEC}=1:1)溶液为电解液, 在充满氩气气氛的手套箱中组装成模拟扣式电池。

1.2 测试与表征

样品的粒度分布曲线采用 Mastersizer2000 激光粒度分析仪测定,测得的平均颗粒半径为 5.122 μm。样品的形貌分析在 X-650 扫描电子显微镜上进行; 结构分析在 D500 型 X 射线衍射仪上完成, Cu Kα (λ=1.450 6 nm), 工作电压为 40 kV, 工作电流为 20 mA。红外光谱测试采用美国 Nicolet/AVATAR360 型红外光谱仪。

模拟电池的 CITT 测试在武汉金诺电子公司 LAND CT2001A 电池测试系统上进行, 充电电流密度为 0.3 mA·cm⁻², 放电电流密度为 0.2 mA·cm⁻²。采用 CITT 充电模式, 从开路电压(实验为 3.8 V)开始恒流充电, 至一定电压(实验为 3.9 V)后切换为恒压充电, 至电流接近于零。如此反复进行, 直至电压达到 4.3 V, 以 0.2 mA·cm⁻² 的电流密度放电, 完成一个 CITT 循环。测试过程描述详见文献^[6]。

2 结果与讨论

容量间歇滴定技术(CITT)以恒压-恒流充电容量比作为主变量, 以材料颗粒半径为辅助参数来测定嵌入粒子在多孔电极活性材料中的扩散系数^[7,8]:

$$q = \frac{R^2}{15Dt_c} - \frac{2R^2}{3Dt_c} \sum_{j=1}^{\infty} \frac{1}{\alpha_j^2} \exp\left(-\frac{\alpha_j^2 Dt_c}{R^2}\right) \quad (1)$$

式中 q 为恒压充电容量与恒流充电容量的比值, 无量纲; D 为电极材料的固相扩散系数, cm²·s⁻¹; R 为材料颗粒半径, cm; t_c 为恒流充电时间, s; α_j 为已知常数数列, 由方程 $\tan\alpha=\alpha$ 解得。图 1 为 Li/LiCoO₂ 模拟电池的 CITT 测试曲线。由图 1 可得到恒压恒流充电容量比值和恒流充电时间的数据, 再结合 LiCoO₂ 正极材料的颗粒半径(5.122 μm), 根据(1)式可计算出 LiCoO₂ 正极材料中 Li⁺ 在不同充放电循环次数下的固相扩散系数, 结果如图 2 所示。由图 2a 可看出, 在 4.0~4.3 V(vs Li/Li⁺) 电压范围内, LiCoO₂ 中 Li⁺ 的固相扩散系数在 10⁻¹⁰~10⁻¹² cm²·s⁻¹ 之

间变化。而 Jang 等^[10]用 PITT 法测定 Li_xCoO₂(0.45< x <0.70) 中 Li⁺ 的固相扩散系数在 10⁻¹¹~10⁻¹² cm²·s⁻¹ 之间变化; Churikov 等^[11]用 GITT 法测得的扩散系数为 10⁻⁸~10⁻¹² cm²·s⁻¹, 这说明用 CITT 法测定 LiCoO₂ 中 Li⁺ 的固相扩散系数与 PITT 法及 GITT 法所测得结果基本吻合。

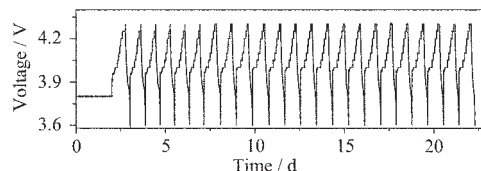


图 1 LiCoO₂ 样品的 CITT 图

Fig.1 CITT curves of LiCoO₂ samples

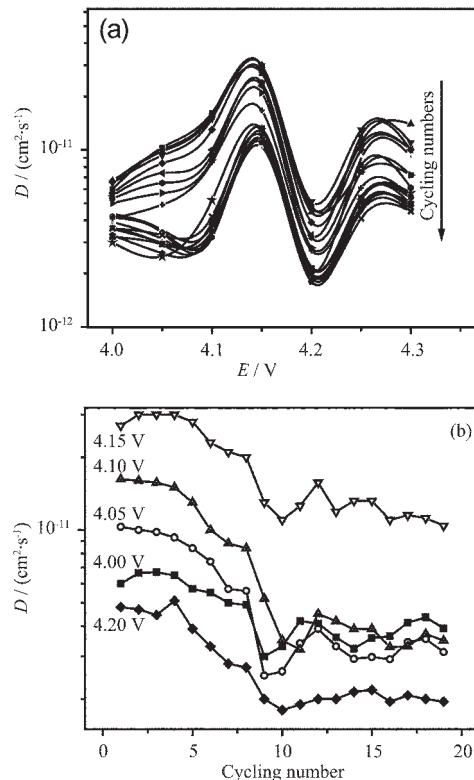


图 2 不同循环次数和不同电压下 LiCoO₂ 的 Li⁺ 固相扩散系数变化

Fig.2 Curves of Li⁺ solid diffusion coefficient in LiCoO₂ vs voltage at different cycles

从图 2a 还可明显看出锂离子在 LiCoO₂ 中的固相扩散系数不但与电压有关, 而且还和充放电循环次数有关。在 4.0~4.3 V 电压范围内, 每一次充电过程中, 当电压达到 4.15 V 时, LiCoO₂ 中 Li⁺ 的固相扩散系数达到最大值, 当电压达到 4.2 V 时, LiCoO₂ 中 Li⁺ 的固相扩散系数达到最小值, Hong^[12]等通过实验也得到了相同结果。这是由于在 Li⁺ 不断脱嵌过程

中,当电压上升到 4.15 V 时, LiCoO_2 发生了由六方晶系(α 相)向单斜晶系(β 相)转变的可逆相变^[13]。 LiCoO_2 晶体为层状岩盐结构, Li^+ 在 LiCoO_2 中的排列处于高度有序化,在氧层之间具有锂二维扩散层,有利于 Li^+ 的扩散。随着 Li^+ 在晶格中的来回脱嵌, Li^+ 在 LiCoO_2 中的有序排列局部将遭到一定的破坏。从图 2a 可以看出,随着充放电循环次数的增多, LiCoO_2 中 Li^+ 的固相扩散系数值整体上呈下降趋势。为了便于观察,图 2b 给出了具体电压下扩散系数随循环次数的变化曲线。从图 2b 可更清楚地看出扩散系数值随着电池充放电循环次数的增加呈减小的趋势。

为了进一步探索导致扩散系数随充放电循环变化的原因,我们对充放电测试前后 LiCoO_2 正极材料的结构变化进行了研究。图 3 为 LiCoO_2 充/放电循环测试前后的 XRD 图。由图可见,循环前后 LiCoO_2 的特征衍射峰在位置上基本相同,也没有发现其他杂质相衍射峰,只是峰的相对强度发生了变化。 LiCoO_2 为六方晶系,根据计算公式:

$$\frac{1}{d^2(hkl)} = \frac{4(h^2 + k^2 + l^2)}{3a^2} + \frac{l^2}{c^2} \quad (2)$$

利用最小二乘法计算其晶胞参数,计算结果如下:充放电循环前 LiCoO_2 材料晶胞参数为 $a=0.2804 \text{ nm}$ 、 $c=1.4035 \text{ nm}$,而充放电循环后 LiCoO_2 材料晶胞参数为 $a=0.2812 \text{ nm}$ 、 $c=1.4387 \text{ nm}$ 。可以看出,随着循环次数的增加, LiCoO_2 的晶胞参数 a 值略有增加,而 c 值则明显增大, c/a 比率也从 5.005 增加至 5.1163。同时,(003)和(104)衍射峰的相对强度降低,表明锂离子和钴离子在充/放电循环过程中出现了混排现象^[14]。晶胞参数的增大将有利于锂离子在晶格中迁移扩散。然而,锂离子的扩散能力很大

程度上取决于锂离子和其周围离子(如 Co^{3+} 、 O^{2-})的相互作用^[15-17]。当锂离子和钴离子发生混排时,由于少量钴离子进入锂层,层状排列的 LiCoO_2 相变得局部无序,锂层中的钴离子周围产生空位,形成扩散陷阱(Diffusion-trapping),不利于锂离子在晶格中迁移扩散^[18]。同时,由于锂层中的钴离子对锂离子产生排斥作用,从而增加了 Li^+ 的扩散阻力,使得 Li^+ 的固相扩散系数减小^[19]。

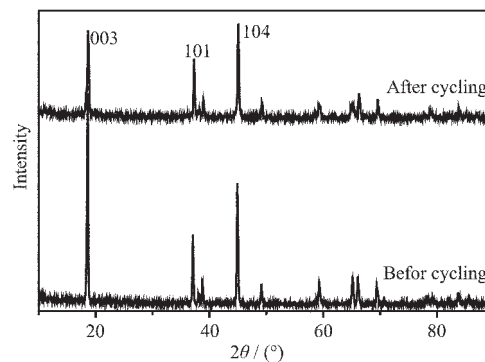
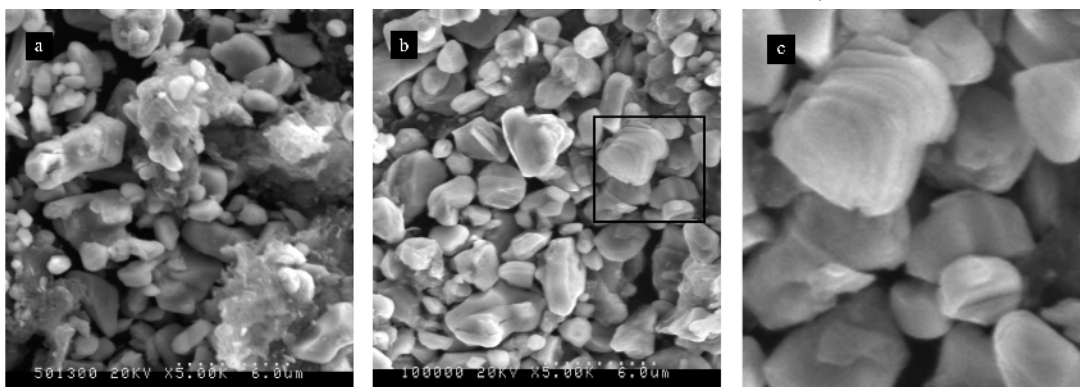


图 3 LiCoO_2 的 XRD 衍射图

Fig.3 XRD patterns of LiCoO_2 samples before and after cycling

图 4 为 LiCoO_2 正极片在 CITT 测试前(图 a)、后(图 b)的 SEM 照片,图中颗粒间的絮状物为 PVDF 粘结剂。从图 4a 可以看出,未循环的 LiCoO_2 样品颗粒表面光洁。为便于观察,将图 4b 中黑框内部分放大,见图 4c,由图可见循环后的 LiCoO_2 样品的颗粒表面出现明显的层状裂纹。这是由于随着充放电循环的进行,锂离子在 LiCoO_2 晶体中嵌入/脱出过程中产生晶格膨胀现象,从而在晶体内产生应力,最终导致整个晶体出现层状裂纹^[20]。 LiCoO_2 晶体在形貌上的不稳定性将影响电极片的机械性能,并导致材料电化学性能的恶化,从而也将进一步影响其锂离子



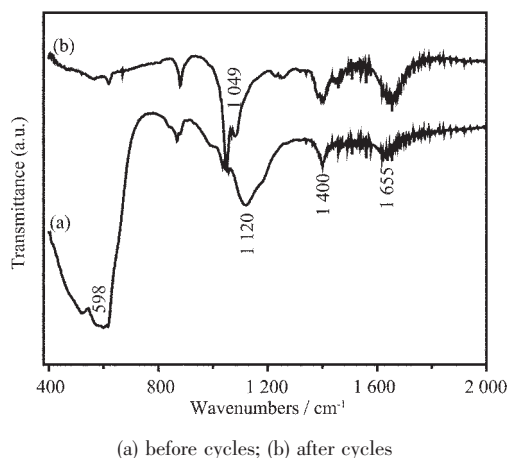
(a) before cycles; (b) after cycles; (c) partial amplified one

图 4 LiCoO_2 样品的 SEM 图

Fig.4 SEM images of LiCoO_2 samples

子的扩散性能。

图5为LiCoO₂正极片在充放电循环前后的红外光谱图。图中1120、1400及1655 cm⁻¹为粘结剂PVDF的吸收峰,这些峰在LiCoO₂充放电循环前后并未发生大的变化。在图5a中598 cm⁻¹处有一明显的吸收带,该吸收带归属于 $\nu(\text{CoO}_6)$ 中的Co-O键的对称与反对称伸缩振动吸收。从图5b可以看出,在充放电循环后598 cm⁻¹吸收带几乎消失,同时在1049 cm⁻¹产生一个新的强吸收带,该吸收带应该归属于LiCoO₂表面电解质膜(SEI)。由于表面电解质膜包覆在LiCoO₂表面,大大减少了表面层的Co-O键,导致598 cm⁻¹吸收带的强度明显减弱。从锂离子扩散的角度来看,由于表面电解质膜的形成,增加了锂离子在电解质溶液与LiCoO₂晶体之间的扩散阻力,必然使得Li⁺的扩散系数减小。但表面电解质膜的具体成分还有待于进一步的研究。



(a) before cycles; (b) after cycles

图5 LiCoO₂的红外光谱图

Fig.5 FTIR spectra of LiCoO₂ samples

3 结 论

采用容量间歇滴定技术(CITT)对LiCoO₂正极材料中Li⁺的固相扩散系数进行了测定。测试结果表明,LiCoO₂中Li⁺的固相扩散系数不但与电压有关,而且与充放电循环次数有关。随着Li/Li⁺电池充放电循环的进行,在4.0~4.3 V电压范围内,LiCoO₂中Li⁺的固相扩散系数在电压为4.15 V处存在极大值,在电压为4.2 V处存在极小值;而且随着充放电循环次数的增加,LiCoO₂中Li⁺的固相扩散系数呈现减小趋势。这一趋势是LiCoO₂晶体结构无序化、表面电

解质膜(SEI)等因素综合作用的结果。

参考文献:

- [1] LI Xin-Hai(李新海), GUO Yong-Xing(郭永兴), WANG Zhi-Xing(王志兴), et al. *Zhongguo Youse Jinshu Xuebao (Chinese J. Nonferrous Metals)*, **2002**,**12**(4):739~742
- [2] PENG Wen-Jie(彭文杰), LI Xin-Hai(李新海), WANG Yun-Yan(王云燕), et al. *Zhongnan Daxue Xuebao (J. Central South University)*, **2004**,**36**:568~572
- [3] Deiss E. *Electrochim. Acta*, **2005**,**50**:2927~2932
- [4] Haran B S, Popov B N, White R E. *J. Power Sources*, **1998**, **75**:56~63
- [5] Levi M D, Aurbach D. *Electrochim. Acta*, **1999**,**45**:167~185
- [6] PAN Chun-Yue(潘春跃), JIN Le(金 乐), JIANG Wen-Hui(江文辉). *Zhongnan Daxue Xuebao (J. Central South University)*, **2006**,**37**(5):954~958
- [7] Tang X C, Pan C Y, He L P, et al. *Electrochim. Acta*, **2004**, **49**:3113~3119
- [8] Tang X C, Song X W, Shen P Z. *Electrochim. Acta*, **2005**, **50**:5581~5587
- [9] Tang X C, Li L Q, Huang B Y. *Solid State Ionics*, **2006**,**177**: 687~690
- [10] Jang Y I, Bernd J N, Nancy J D. *Electrochem. & Solide State Lett.*, **2001**,**4**(6):A74~A77
- [11] Churikov A V, Ivanishev A V. *Electrochim. Acta*, **2003**,**48**: 3677~3691
- [12] Hong J S, Selman J R. *J. Electrochem. Soc.*, **2000**,**147**(9): 3190~3194
- [13] Hong J S, Selman J R. *J. Electrochem. Soc.*, **2000**,**147**(9): 3183~3189
- [14] Jeong E D, Won M S, Shim Y B. *J. Power Sources*, **1998**,**70** (1):70~77
- [15] Darling R, Newman J. *J. Electrochem. Soc.*, **1999**,**146**:3765 ~3772
- [16] Han B C, Van der Ven A, Morgan D, et al. *Electrochimica Acta*, **2004**,**49**:4691~4699
- [17] Bisquert J, Vikherenko V S. *Electrochimica Acta*, **2002**,**47**: 3977~3988
- [18] Diard J P, Montella C. *J. Electroanal. Chem.*, **2003**,**557**:19~ 36
- [19] Wang H, Jang Y I, Huang B, et al. *J. Electrochem. Soc.*, **1999**,**146**(2):473~ 480
- [20] HUANG Hai-Jiang(黄海江), XIE Jing-Ying(解晶莹). *Dia-nyuan Jishu (Chinese J. Power Sources)*, **2005**,**29** (10):633 ~ 646