

石墨/ $\text{Li}(\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3})\text{O}_2$ 电池充放电过程中电极材料的 XRD 研究^{*}

李 佳[†] 杨传铮 张熙贵 张 建 夏保佳

(中国科学院上海微系统与信息技术研究所, 上海 200050)

(2008 年 6 月 12 日收到 2008 年 9 月 3 日收到修改稿)

利用 XRD 系统地研究了石墨/ $\text{Li}(\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3})\text{O}_2$ 18650 型锂离子电池充放电过程中正负极活性材料的晶体结构和微结构的变化. 已观测到, 由于 Li 原子的脱嵌, 使得 LiMO_2 点阵参数 a 缩小, c 增大, 微应变增大, 衍射强度比 I_{104}/I_{101} 和 I_{012}/I_{101} 降低. 此外, 由于 Li 原子的嵌入, $2H$ -石墨的点阵参数 a 和 c , 以及微应变 ϵ 和堆垛无序度 P 都增加. 同时, 讨论了活性材料 $\text{Li}(\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3})\text{O}_2$ 和石墨在电池充放电过程中的嵌脱锂的物理机理. 在充电时, 正极 $\text{Li}(\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3})\text{O}_2$ 中处于 (000) 位的 Li 原子优先脱离晶体点阵, 继后才是位于 $(2/3\ 1/3\ 1/3)$ 和 $(1/3\ 2/3\ 2/3)$ 位的 Li 原子离开点阵. 锂嵌入石墨, 优先进入碳原子六方网格面间的间隙位置, 当负极的堆垛无序度达到一定值后, $3R$ 相逐渐析出. 当电池满充或过充时, 在六方石墨中形成 LiC_{12} 和 LiC_6 相. 放电时, 与上述过程相反, 但并非是完全可逆的.

关键词: 锂离子电池, 微结构, X 射线衍射, 嵌脱锂物理机理

PACC: 8630F, 6110M, 8140, 8245

1. 引 言

锂离子电池是 20 世纪 90 年代初发展起来的新一代绿色高能电池, 具有能量密度大、工作电压高、循环寿命长和自放电率低等特点, 已得到广泛应用. 目前, 产业化的锂离子电池多以 LiCoO_2 为正极活性材料. 但出于安全性和综合性能的考虑, 同为层状结构的 $\text{Li}(\text{Ni}, \text{Co}, \text{Mn})\text{O}_2$ 材料被认为是 LiCoO_2 最有希望的替代品^[1,2]. 近年来, 对 $\text{Li}(\text{Ni}, \text{Co}, \text{Mn})\text{O}_2$ 的研究很多^[3-5], 其作为锂离子电池正极材料的产业化速度也在逐步加快. 六方石墨是目前锂离子二次电池用得较多的负极活性材料, 其品质(包括石墨化度 g 和堆垛无序度 P)对电池的容量和性能有重要影响. 然而, 目前对于锂离子电池正负极活性材料的报道, 多侧重于材料的制备、电化学性能, 以及制成电池后的充放电性能的研究^[6]. 很少有人涉及充放电过程中正负极活性材料的微结构(包括微应变和堆垛无序度等)的变化. 本文利用 X 射线衍射的方法, 系统而又较仔细地研究了石墨/ $\text{Li}(\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3})\text{O}_2$ 锂

离子电池在充放电过程中正负极活性材料的晶体结构和微结构的变化.

2. 实验过程

2.1. 电池的制备

以 $\text{Li}(\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3})\text{O}_2$ 为正极, 以 $2H$ -石墨为负极的 18650 型锂离子电池, 其制备方法如下: 将黏结剂聚偏氟乙烯(PVDF)经搅拌充分溶于 N -甲基吡咯烷酮(NMP)溶剂, 按 96:4 的质量比, 向其中加入 $\text{Li}(\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3})\text{O}_2$ 材料(深圳产)和导电剂乙炔黑. 充分混合制浆, 在专用涂布机上将其均匀涂布在铝箔上, 然后经烘干, 碾压, 分切, 焊接极耳等工序制成正极片. 负极极片的制作方法类似, 其活性物质为 $2H$ -石墨(上海产), 采用水性黏合剂涂布, 集流体为铜箔. 后将正负极片用 PP-PE-PP 隔膜隔开, 按圆柱型锂离子电池制造工艺卷绕成型后, 装配成 18650 型锂离子电池. 电池经烘干后, 在手套箱中注入电解液, 其成分为 1 mol/L $\text{LiPF}_6/(\text{EC}:\text{DMC}:\text{DEC})(1:1:$

^{*} 国家自然科学基金(批准号 20773157), 中科院国防科技创新基金(批准号 CXJJ-09-M41)资助的课题.

[†] E-mail: lijia_miss@163.com; yangcz@mail.sim.ac.cn

1). 最后对电池封口.

2.2. 充放电工艺

室温下,使用深圳产新威充放电仪对 18650 型锂离子电池进行充放电,充放电工艺为 0.2 C (240 mA),截止电压分别为 4.2 V 和 2.75 V,将第一个循环作为电池的化成. 然后,取若干只化成后的电池,采用控制充电和放电时间的办法来控制电池的充放电深度,制备不同充放电阶段的电池,进行电池充电过程和放电过程的准动态取点.

2.3. X 射线衍射分析

为了研究充放电过程中电极活性材料的结构变化,在充满氮气的手套箱中,对上述电池进行解剖,分别刮下正、负极活性材料,经 DMC 溶剂反复清洗后,自然干燥,所得粉末样品,用日本 Rigaku D/max-2200PCX 射线粉末衍射仪, $\text{CuK}\alpha$ 辐射进行 X 射线衍射分析. 分析内容有物相结构、点阵参数、微结构等.

3. 实验结果和分析

3.1. 负极活性材料的微结构研究

图 1 列出了 18650 型电池充放电过程中典型阶段负极活性材料石墨的 XRD 花样. 从图中可以发现,1)化成后 2H-石墨的 (101) 衍射峰已向低角度方向发生不对称宽化. 2) 充电 50% 及后继续充电,在 2H-石墨的 100 和 101 衍射峰之间出现 3R-石墨的 (101) 衍射峰. 3) 当电池满充或过充时,负极中会出现 $\text{LiC}_{12} + \text{LiC}_6 +$ 少量 2H-石墨的三相共存,也可能是 2H + 少量 3R 两相共存,视电池的正负极活性物质的比例而不同. 4) 全放电时, $\text{LiC}_{12} + \text{LiC}_6$ 消失,恢

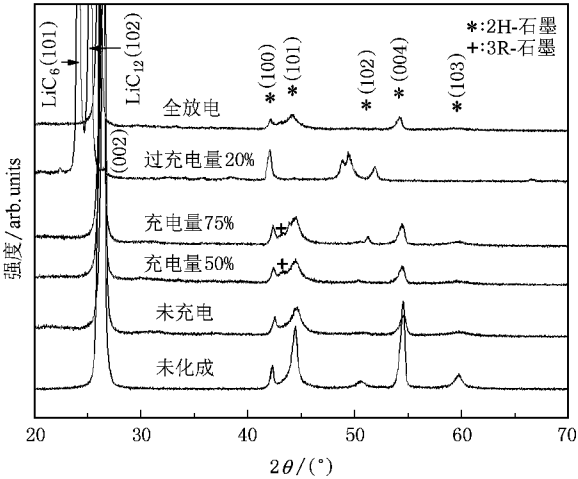


图 1 18650 型石墨 / $\text{Li}(\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3})\text{O}_2$ 电池充放电过程中几个主要阶段石墨的 XRD 花样

复到 2H-石墨相结构,这时或许还有少量 3R-石墨. 利用 Jade 6.5 软件对 XRD 谱进行拟合后,对所得到的数据进行计算分析,结果如下.

3.1.1. 2H-石墨点阵参数的变化

2H-石墨的点阵参数 a 和 c 随嵌锂量 x 的变化曲线如图 2 所示. 初看起来似乎没有什么规律,但在仔细分析后发现,充电的开始阶段,随 Li 嵌入量的增加,点阵参数 a 和 c 都增大,这表明 Li 原子嵌入石墨的间隙位置,使晶胞体积增大. 随后,可能伴随结构相变, a 和 c 的值发生波动. 在放电过程的一定阶段, 2H-石墨的点阵参数 a 和 c 随脱 Li 量的增加而减小,表明 Li 原子离开石墨的间隙位置,使晶胞体积减小. 放电结束后, 2H-石墨的点阵参数 a 和 c 都不回复到未充电时的值,这说明在整个电池的充放电过程中, 2H-石墨的嵌脱锂过程是可逆的,但并不完全可逆.

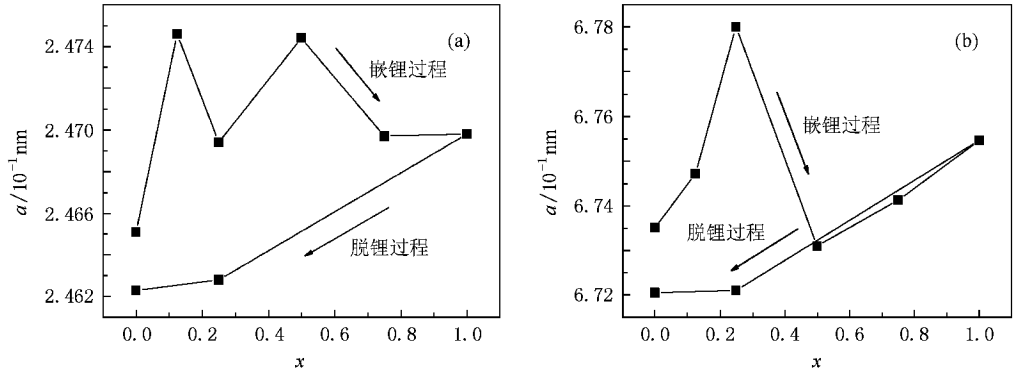


图 2 石墨中点阵参数 a (a) 和 c (b) 随嵌锂量 x 的变化

3.1.2. 2H-石墨的微应变和堆垛无序

XRD 的线形分析是表征材料微结构参量的重要方法, 真实线形包含了晶体不完整性(如小的晶粒尺寸和微畸变)的信息^[7-9]. 衍射线条宽化效应可由微晶细化引起, 也可由残余应力引起, 或者两种效应同时存在, 在微晶、微粒或微孔材料以及纳米材料的 XRD 分析中常会遇到. 我们前面的工作^[10-13], 已经在近似函数的基础上, 提出并建立了分离多重宽化效应的最小二乘法. 本文利用这种方法来研究电池充放电过程中正负极活性材料的微应变和堆垛层错的变化. 下面结合求解 2H-石墨微应变和堆垛无序度的计算方法作简要介绍.

锂离子的嵌入引起 2H-石墨点阵的微应力的变化是合理的, 其还可能引起堆垛无序度的改变. 在充放电过程可以忽略晶粒的细化效应, 故仅存在微应变-堆垛无序二重效应. 文献[14]和[15]的报道, 总的线宽度 β 与微应变宽化 β_s 和层错宽化 β_p 有如下关系:

$$\beta = \beta_s + \beta_p. \quad (1)$$

对于各向同性近球形的微晶有

$$\beta_p = A \cos \Phi_Z. \quad (2)$$

当 $h - k = 3n$ 或 $hk0$ 时, $A = 0, \beta_p = 0$,

$$h - k = 3n \pm 1, l = \text{偶数}, A = 3P/(2c),$$

$$\beta_p = [3P/(2c)] \times \cos \Phi_Z, \quad (3)$$

$$h - k = 3n \pm 1, l = \text{奇数}, A = P/(2c),$$

$$\beta_p = [P/(2c)] \times \cos \Phi_Z,$$

其中 c 为 C 轴的点阵参数, Φ_Z 是衍射面与六方基面(001) 之间的夹角. 微应变宽化 β_s 能用下式表述:

$$\beta_s = 4\epsilon \tan \theta. \quad (4)$$

把(3)和(4)式代入(1)式, 并在等式两边乘以 $\cos \theta / \lambda$ 则得

$$h - k = 3n \pm 1,$$

$$\frac{\beta \cos \theta}{\lambda} = \frac{\cos \theta}{2c} \cdot \frac{\cos \phi_z}{\lambda} \cdot 3P + \epsilon \frac{4 \sin \theta}{\lambda}, (l = \text{偶数}),$$

$$\frac{\beta \cos \theta}{\lambda} = \frac{\cos \theta}{2c} \cdot \frac{\cos \phi_z}{\lambda} \cdot P + \epsilon \frac{4 \sin \theta}{\lambda}, (l = \text{奇数}), \quad (5)$$

令

$$Y = \frac{\beta \cos \theta}{\lambda},$$

$$Z = \frac{4 \sin \theta}{\lambda},$$

$$X = \frac{\cos \phi_z}{2c} \cdot \frac{\cos \theta}{\lambda},$$

$$F = 3P (l = \text{偶数}), F = P (l = \text{奇数}) \quad (6)$$

把(6)式代入(5)式得

$$Y = FX + \epsilon Z, \quad (7)$$

其最小二乘方的正则方程组的矩阵形式为

$$\begin{pmatrix} \sum XZ & \sum Z^2 \\ \sum X^2 & \sum XZ \end{pmatrix} \begin{pmatrix} F \\ \epsilon \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \sum YZ \\ \sum XY \end{pmatrix}, \quad (8)$$

其判别式和解为

$$\Delta = \begin{vmatrix} \sum XZ & \sum Z^2 \\ \sum X^2 & \sum XZ \end{vmatrix} \neq 0, \quad (9)$$

$$F = \frac{\Delta_F}{\Delta} = \frac{\begin{vmatrix} \sum YZ & \sum XY \\ \sum Z^2 & \sum XZ \end{vmatrix}}{\Delta} = \frac{\sum YZ \sum XZ - \sum Z^2 \sum XY}{(\sum XZ)^2 - \sum X^2 \sum Z^2}, \quad (10)$$

$$\epsilon = \frac{\Delta_\epsilon}{\Delta} = \frac{\begin{vmatrix} \sum XZ & \sum YZ \\ \sum X^2 & \sum XY \end{vmatrix}}{\Delta} = \frac{\sum XZ \sum XY - \sum X^2 \sum YZ}{(\sum XZ)^2 - \sum X^2 \sum Z^2}. \quad (11)$$

当 $h - k = 3n \pm 1, l = \text{偶数}$ 时得 $\epsilon_{\text{偶数}}$ 和 $F_{\text{偶数}} = 3P$, 当 $h - k = 3n \pm 1, l = \text{奇数}$ 时得 $\epsilon_{\text{奇数}}$ 和 $F_{\text{奇数}} = P$, 于是, 只要 $l = \text{偶数}$ 和 $l = \text{奇数}$ 的衍射线条 $n_{\text{偶数}} n_{\text{奇数}} \geq 2$ 就能求解.

由图 1 可知, 在绝大多数情况, 从 2H-石墨样品的 XRD 谱中, 仅能获的 002, 100, 101 和 004 四条衍射线的 FWHM 数据, 不能获得 102, 103 和 202 的 FWHM 数据, 换言之, 不能满足 $n_{\text{偶数}} n_{\text{奇数}} \geq 2$ 的要求, 不能用一般的最小二乘方的方法求解. 但可用下述简化方法求解, 即如果微晶的形状为多面体或近等轴晶, $\epsilon_{002}, \epsilon_{100}, \epsilon_{004}$ 大致相等, 则求

$$\bar{\epsilon} = (\epsilon_{002} + \epsilon_{100} + \epsilon_{004})/3. \quad (12)$$

把(12)式代入(5)式,

$$\frac{\beta_{101} \cos \theta_{101}}{\lambda} = \frac{\cos \phi_{Z101}}{2c} \frac{\cos \theta_{101}}{\lambda} P + \bar{\epsilon} \frac{4 \sin \theta_{101}}{\lambda}, \quad (13)$$

即可求得 P . 其计算分析结果绘于图 3 中. 由图可见, 在充电过程中, 随着 Li 嵌入量 x 的增加, 材料的微应变 ϵ 和堆垛无序 P 都增加; 但 $x = 0.5$ 和 0.3 时, ϵ 和 P 分别开始降低. 放电过程大致相反, 但出现拐点的位置不与充电时相重合.

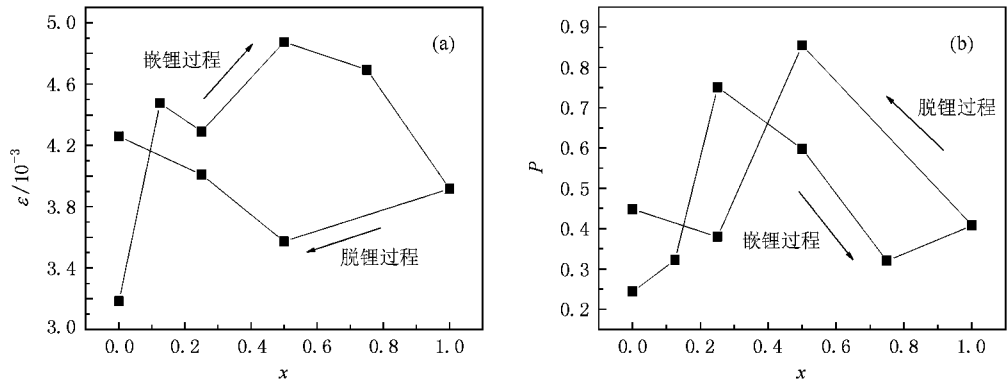


图 3 石墨的微应变 ϵ (a) 和堆垛无序度 P (b) 随嵌锂量 x 的变化

3.2. 正极活性材料的微结构

充放电不同阶段, 正极活性材料 $\text{Li}(\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3})\text{O}_2$ 的衍射花样分别示于图 4(a) 和 (b) 中. 从图

中可以看出, 随脱 Li 量 x 的增加, 材料 XRD 花样中 003 衍射峰向低角度方向位移, (101) 衍射峰向高角度偏移. 利用 Jade 6.5 软件对 XRD 谱进行拟合后, 对所得到的数据进行计算分析, 结果如下.

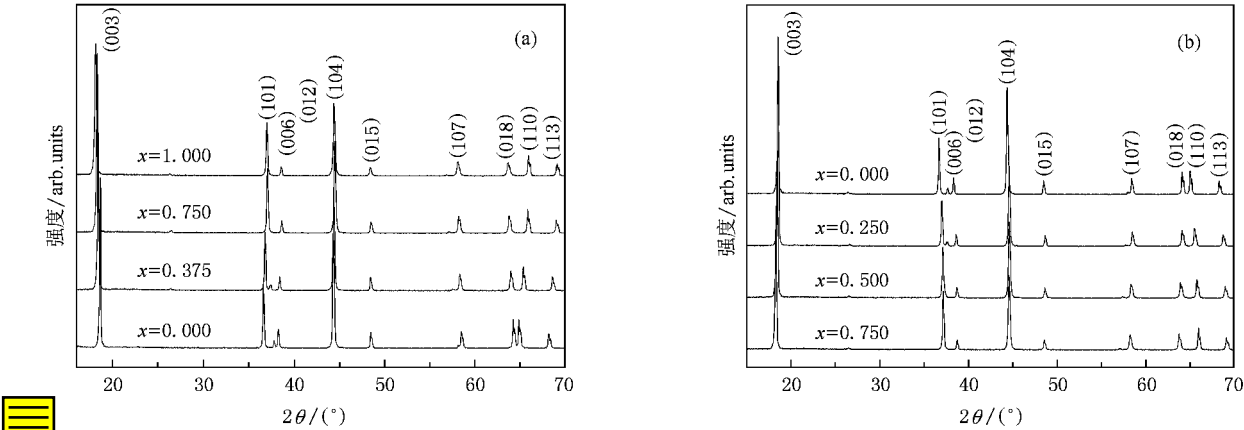


图 4 18650 型石墨/ $\text{Li}(\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3})\text{O}_2$ 电池充放电几个主要阶段正极材料的 X 射线衍射花样 (a) 充电过程; (b) 放电过程

3.2.1. 点阵参数的变化

图 5 给出充放电过程中电池正极 $\text{Li}(\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3})\text{O}_2$

$\text{Mn}_{1/3})\text{O}_2$ 材料的点阵参数 a 和 c 随脱 Li 量 x 的变化. 从图中可以看出, 在充电过程中, 材料的点阵参

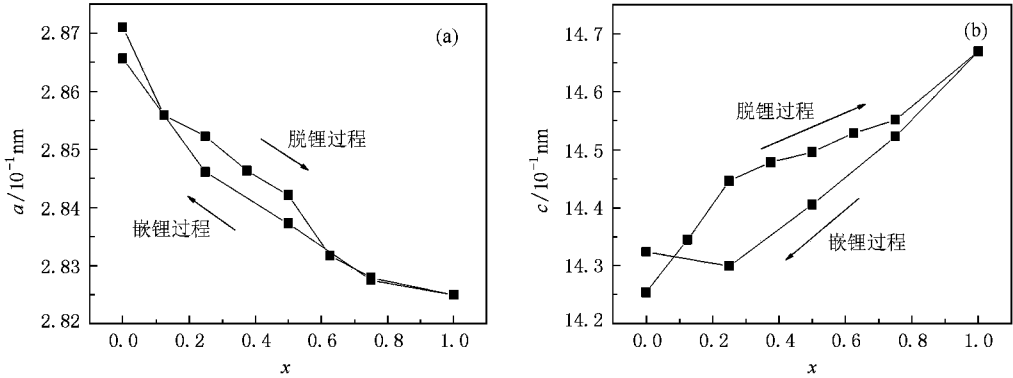


图 5 正极材料 $\text{Li}(\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3})\text{O}_2$ 的点阵参数 a (a) 和 c (b) 随脱锂量 x 的变化

数 a 随脱 Li 量 x 的增加而减小, c 则随之增加而增大, 这一结果与 Yabuuchi 等^[6] 的报道基本一致. 放电过程则正好相反, a 随脱 Li 量 x 的减小而增大, c 随之减小而减小. 但当 x 回到零时, a 和 c 均不回复到原来的值, 说明 Li(Ni_{1/3}Co_{1/3}Mn_{1/3})O₂ 材料的脱嵌锂过程不是完全可逆的.

3.2.2. 微应变的变化

图 6 为利用(4)式计算出的微应变 ϵ 随 Li(Ni_{1/3}Co_{1/3}Mn_{1/3})O₂ 脱 Li 量 x 的变化关系曲线. 其中 ϵ 平均代表 ϵ_{003} , ϵ_{101} 和 ϵ_{104} 三者的平均. 可以看出, 用(003), (101)和(104)三个衍射峰得出的微应变 ϵ 都随材料的脱 Li 量 x 的增加而增加.

3.2.3. 相对衍射强度的变化

Li(Ni_{1/3}Co_{1/3}Mn_{1/3})O₂ 材料脱嵌锂的程度对其结构会产生影响, 在其 XRD 图谱中表现为 3 个特征峰(104), (012)和(101)峰的相对强度比 I_{104}/I_{101} 和 I_{012}/I_{101} 发生规律性的变化^[16]. 图 7(a)和(b)分别给出了 Li_{1-x}(Ni_{1/3}Co_{1/3}Mn_{1/3})O₂ 的 XRD 特征峰相对强度比 I_{104}/I_{101} 和 I_{012}/I_{101} 在电池充放电过程中变化的实验曲线, 并给出了按 Li_{1-x}(Ni_{1/3}Co_{1/3}Mn_{1/3})O₂ 模型, 用

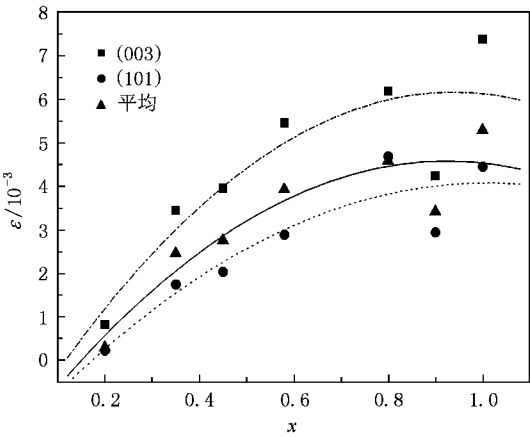


图 6 Li(Ni_{1/3}Co_{1/3}Mn_{1/3})O₂ 的微应变 ϵ 随脱锂量 x 的变化

Powder Cell 程序计算的理论衍射强度比在 Li_{1-x}(Ni_{1/3}Co_{1/3}Mn_{1/3})O₂ 脱嵌锂过程中的变化曲线^[14]. 可见, 理论和实验曲线的变化趋势是一致的. 然而, 理论充电曲线和放电曲线是完全重叠的, 但实验曲线并非如此, 充放电过程有一定的差别, 全放电态不一定能回到未充电的状态, 这表明实际的充放电过程不是完全可逆的.

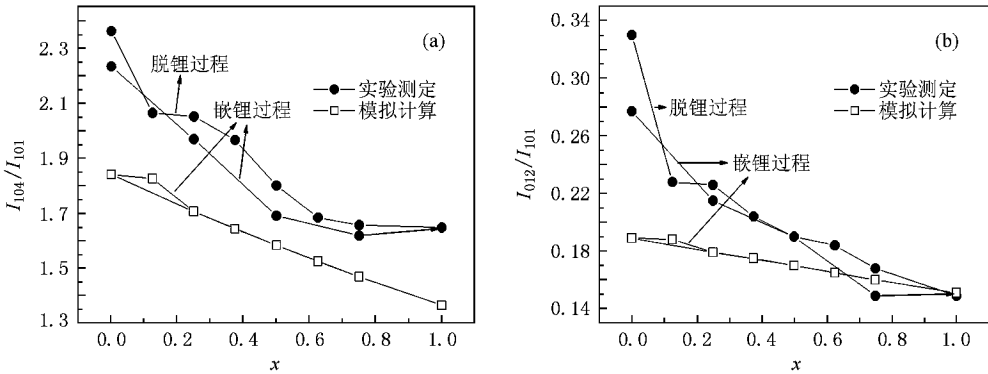


图 7 Li(Ni_{1/3}Co_{1/3}Mn_{1/3})O₂ 的相对强度比 I_{104}/I_{101} (a)和 I_{012}/I_{101} (b)随脱锂量 x 的变化

4. 电极活性材料在充放电过程中的行为

4.1. 石墨在充放电过程中的行为

石墨的结构特征是碳原子组成的六方网格面在网平面内的延展和沿网平面法线方向按 ABAB……或 ABCABC……的顺序堆垛, 前者就是 2H-石墨结构, 属 P63/mmc (No. 194) 空间群, 后者是 3R-石墨,

属 R3 (No. 146) 空间群^[17,18]. 综合 3.1 节之实验结果, 可以归纳出石墨在充放电过程中的一些行为. 随着充电过程的开始, Li 原子嵌入石墨层中, 其优先进入的是石墨六方网格面间的间隙位置, 使 2H-石墨的点阵参数 a 和 c , 以及微应变 ϵ 和堆垛无序度 P 都增加, 如图 2, 3 所示. 因为 2H-石墨的 ABAB 顺序堆垛不像密堆六方结构那样密堆, 所以在层间有着较大的间隙空间, 可容纳大量的间隙原子, 故在一般情况下, 不会形成 Li-C 化合物, 但会产生较大的应变和堆垛无序, 当堆垛无序度达到一定值后, 会伴随

3R-石墨的逐渐析出,如图 1 所示.只有当电池满充或过充时,才会形成 LiC_{12} 和 LiC_6 相,由于新相的析出,有一个成核长大的过程,因此在此过程中会出现两相或三相共存的现象.放电过程大致与上述情况相反,但并不完全可逆.

Li

M

O

000

001/2

$00 \pm Z$

}

+

(000)

$;(1/3\ 2/3\ 2/3)$

$;(2/3\ 1/3\ 1/3)$

对称操作.

写得更明白点是：

- Li 占

(3a) 位

000

$;(1/3\ 2/3\ 2/3)$

$;(2/3\ 1/3\ 1/3)$
- M 占

(3b) 位

001/2

$2/3\ 1/3\ 5/6$

$1/3\ 2/3\ 7/6$
- O 占

(6c) 位

001/4

$2/3\ 1/3\ 7/12$

$1/3\ 2/3\ 11/12$

$00 - 1/4\ 2/3\ 1/3\ 1/12$

$1/3\ 2/3\ 5/12$

其晶体结构模型和键合情况示于图 8 中.由图可见,处于 000 位的 Li 原子与近邻原子的化学键较长,其在晶胞中的结合力较弱.当充电开始时,处于 000 位的 Li 原子优先脱离晶体点阵,继后才是位于 $1/3\ 2/3\ 2/3$; $2/3\ 1/3\ 1/3$ 位的 Li 原子离开点阵,所以在 $x < 1/3$ 时,引起的点阵参数和点阵应变的变化率较大,此后的变化率较缓慢,这与图 5 和图 6 的结果大致相符.在放电过程中,大致是其逆过程,但并不完全可逆.

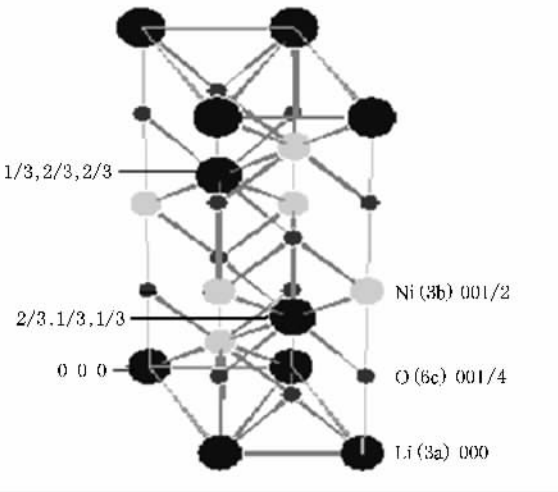


图 8 $\text{Li}(\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3})\text{O}_2$ 晶体结构模型和键合情况

LiMO_2 脱 Li 以后,可按 $\text{Li}_{1-x}(\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3})\text{O}_2$ 的缺 Li 模型,用 Powder cell 程序计算它的 XRD 强度比 I_{104}/I_{101} 和 I_{012}/I_{101} ,其结果已示于图 7 中.模拟曲线与实验曲线相比,它们的变化趋势是相同的,但实验曲线要复杂得多.这可能有三个原因.其一,根据

4.2. LiMO_2 在充放电过程中的行为

LiMO_2 ($M = \text{Co}$ 或 $\text{Co} + \text{Ni}$ 或 $\text{Co} + \text{Ni} + \text{Mn}$,并可能为一定的比例),它属 $R\bar{3}m$ (No. 166) 空间群,单胞中有 3 个分子,共 12 个原子,它们在晶胞的占位是

电池的充电态计算得出的正极材料的脱 Li 量 x 与真实值存在差异,这点在图 5 和 6 中也可以看出来.其次,在充放电过程中, $\text{Li}_{1-x}(\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3})\text{O}_2$ 材料可能会发生 Li/Ni 原子在 3a/3b 位置的混排现象.为了验证这一点,我们假设 Li/Ni 原子的混排占位参数为 y ,则正极活性材料的分子式可表示为 $\text{Li}_{1-x-y}\text{Ni}_y(\text{Li}_y\text{Ni}_{1/3-y}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3})\text{O}_2$,并设 $y = 0.25x$ 和 $y = 0.10x$,分别用 Powder cell 程序按照此分子式模型模拟 XRD 强度比 I_{104}/I_{101} 随脱锂量 x 的变化曲线, $y = 0.10x$ 的模拟曲线示于图 9 中.结果发现,两个 y 值的模拟结果,都与实验测得的实际结果的变化趋势正好相反(见图 9),这说明 $\text{Li}_{1-x}(\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3})\text{O}_2$ 材料在电池充放电过程中不存在 Li/Ni 原子的混排现象.最后,可能原材料中就存在 Li/Ni 原子的混排

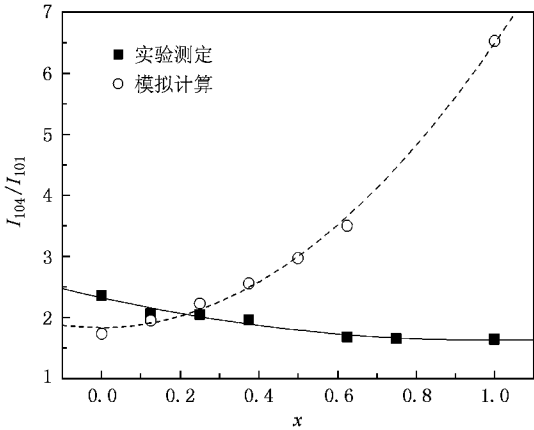


图 9 $\text{Li}_{1-x}(\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3})\text{O}_2$ 的 XRD 强度比 I_{104}/I_{101} 随缺锂量 x 变化的模拟曲线(模型为 $\text{Li}_{1-x-y}\text{Ni}_y(\text{Li}_y\text{Ni}_{1/3-y}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3})\text{O}_2$, $y = 0.10x$)与实验测定曲线的比较

现象.为证明这一点,设混排参数为 0.01,则可按 Li_{0.99-x}Ni_{0.01} (Li_{0.01} Ni_{0.324} Co_{1/3} Mn_{1/3}) O₂ 的模型,用 Powder cell 程序进行模拟计算,其结果示图 10 中.与实验结果比较可知,两条直线近乎平行,这表明原材料中可能存在 Li/Ni 原子的混排现象.

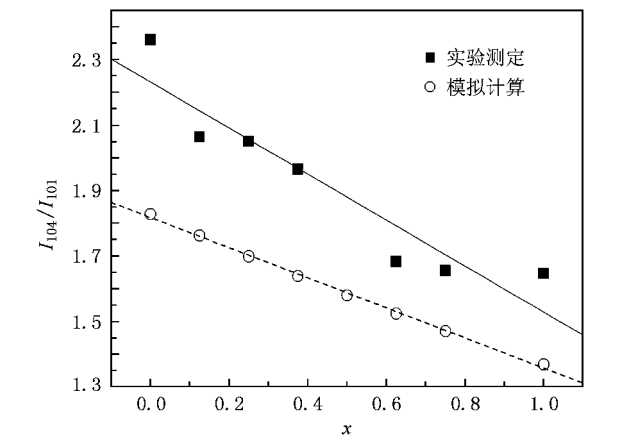


图 10 按 Li_{0.99-x}Ni_{0.01} (Li_{0.01} Ni_{0.324} Co_{1/3} Mn_{1/3}) O₂ 模型计算的 XRD 强度比 I₁₀₄/ I₁₀₁ 的模拟曲线与实验测定曲线的比较

5. 电极活性材料的嵌脱锂的物理机理

锂离子电池的充放电反应为^[19]
在正极的反应：
$$\text{LiMO}_2 \rightleftharpoons \text{Li}_{1-x}\text{MO}_2 + x\text{Li}^+ + xe^-$$

在负极的反应：
$$x\text{Li}^+ + 6\text{C} + xe^- \rightleftharpoons \text{Li}_x\text{C}_6$$

总的反应：
$$\text{LiMO}_2 + 6\text{C} \rightleftharpoons \text{Li}_{1-x}\text{MO}_2 + \text{LiC}_6$$

锂离子电池的化学工作机理认为^[19], 1) 锂离子电池电能的储存和释放完全是依靠锂离子 Li⁺ 在正极和负极之间的迁移来实现的 2) 锂嵌入负极后, 锂原子以共价键与碳原子形成 Li_xC₆ 化合物 3) 电池充放电过程的电极反应是完全可逆的.

5.1. 石墨嵌锂的物理机理

锂离子电池在第一次充电时,在 Li 原子嵌入碳电极的同时,溶剂分子也参与反应过程,锂原子与分子发生反应,生成固体电解液中间相(solid electrolyte Interphase,SEI) 薄膜,覆盖在碳电极表面.当 SEI 薄膜的厚度达到溶剂分子不能继续反应时, Li⁺ 继续嵌入,嵌入的 Li 原子优先处在碳原子六方网格面间的

间隙位置,使石墨的点阵参数 a 和 c,以及微应变 ε 和堆垛无序度 P 都增加,随后 3R-石墨相逐渐析出.当碳电极过剩时,还会析出 Li-C 化合物.在电池放电时,负极脱锂则为相反过程,即在反向电场的作用下,碳电极中间隙位置的 Li 原子离开碳电极的间隙位置,通过负极-电解液界面进入电解液,然后是新相(Li-C 化合物)的分解,继续提供 Li⁺,随着 Li 原子的离开,石墨的点阵参数、微应变和堆垛无序度都减小.从图 2 和图 3 可知,上述过程不是完全可逆的.

5.2.LiMO₂ 脱锂的物理机理

在充电开始后,因 Li 嵌入负极,在正极-电解液的界面出现 Li⁺ 空缺,在电场的作用下, LiMO₂ 中位于 000 位置的 Li 原子优先脱离点阵而留下空位,通过正极-电解液的界面进入电解液.随着 Li 离子继续向负极的迁移, LiMO₂ 点阵中的 Li 原子也相继离开点阵,大约当 Li 的脱嵌量 x ≥ 1/3 时,其他晶体学位置的 Li 原子也相继离开点阵,直至 Li 原子耗尽为止. Li 原子的脱嵌,使得 LiMO₂ 点阵参数 a 缩小, c 增大,微应变增大,衍射强度比也发生明显变化. 电池放电时, Li 原子从电解液一侧穿过界面回嵌入 LiMO₂ 点阵,随着回嵌量的增加, LiMO₂ 点阵参数、微应变、衍射强度比都得到一定得恢复,但并非恢复到原来的状态,这表明充放电对正极活性材料的影响和作用不是完全可逆的.

从上述过程可见,当原材料中存在较大的 Li/Ni 原子混排参数,部分 Li 原子处在 3b 位置,这时锂脱嵌的势垒不同于 3a 位,显然会影响 Li 原子的脱嵌,甚至导致不能脱嵌.

当 LiMO₂ 点阵中的大部分锂脱出后, LiMO₂ 点阵可能发生部分坍塌, 3b 位的 Ni 原子也可能向 3a 位迁移,产生新的混排.

6. 结 论

利用 XRD 详细地研究了石墨/ Li (Ni_{1/3} Co_{1/3} Mn_{1/3}) O₂ 18650 型锂离子电池充放电过程中正负极活性材料的晶体结构和微结构的变化.结果发现, 电池开始充电时,锂嵌入 2H-石墨中,优先进入碳原子六方网格面间的间隙位置,导致 2H-石墨的点阵参数 a 和 c,以及微应变 ε 和堆垛无序度 P 的增加. 负极的堆垛无序度达到一定值后, 3R-石墨逐渐析出. 当电池满充或过充时,负极中形成 LiC₁₂ 和 LiC₆ 相.

电池充电时,正极 $\text{Li}(\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3})\text{O}_2$ 中处于(000)位的 Li 原子优先脱离晶体点阵,继后才是位于(2/3 1/3 1/3)和(1/3 2/3 2/3)位的 Li 原子离开点阵.随着正极材料的脱锂量的增大,其晶格参数 a 减小, c 增大,微应变 ϵ 也随之增加. $\text{Li}(\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3})\text{O}_2$ 脱嵌锂过程的 XRD 理论衍射强度比与实验测定衍射强

度比变化趋势一致.

最后,本文分析了电极活性材料嵌脱锂过程的物理机理,发现,充电时,锂离子的迁移从负极-电解液界面开始;放电时,其迁移从正极-电解液界面开始.在充放电过程中,正负极活性材料的嵌脱锂过程不完全可逆.

- [1] Luo Z, Di N L, Kou Z Q, Cheng Z H, Liu L J, Chen L Q, Huang X J 2004 *Chinese Physics* . **13** 2158
- [2] Hao W J, Li C, Wei Y J, Chen G, Xu W 2003 *Acta Phys. Sin.* **52** 1023 (in Chinese) [郝万军、李 畅、魏英进、陈 岗、许武 2003 物理学报 **52** 1023]
- [3] Sun Y C, Ouyang C Y, Wang Z X, Huang X J, Chen L Q 2004 *J. Electrochem. Soc.* **151** A504
- [4] Chen Y, Wang G X, Konstantinov K, Liu H K, Dou S X 2003 *J. Power Source* **119-121** 184
- [5] Machheil D D, Lu Z, Dahn J R 2002 *J. Electrochem. Soc.* **149** A1332
- [6] Naoaki Y, Yobuuchi M, Tsutomu O 2007 *J. Electrochem. Soc.* **154** A214
- [7] Liu G, Lu K, Liang Z D 2000 *Acta Phys. Sin.* **49** 1520 (in Chinese) [刘 刚、卢 柯、梁志德 2000 物理学报 **49** 1520]
- [8] Zhang J M, Xu K W 2003 *Acta Phys. Sin.* **52** 145 (in Chinese) [张建民、徐可为 2003 物理学报 **52** 145]
- [9] Wang S F, Zhu Y B, Zhang Q, Zhou Y L, Chen Z H, Lü H B, Yang G Z 2002 *Acta Phys. Sin.* **51** 2842 (in Chinese) [王淑芳、朱亚彬、张 芹、周岳亮、陈正豪、吕惠宾、杨国桢 2002 物理学报 **51** 2842]
- [10] Qin P, Lou Y W, Yang C Z, Xia B J 2006 *Acta Phys. Sin.* **55** 1325 (in Chinese) [钦 佩、姜豫皖、杨传铮、夏保佳 2006 物理学报 **55** 1325]
- [11] Pu C H, Yang C Z, Cheng L F, Qin P, Lou Y W, He D N, Li Z L 2007 *Nanosci. & Nanotech.* **4** 55 (in Chinese) [蒲朝辉、杨传铮、程利芳、钦 佩、姜豫皖、何丹农、李志林 2007 纳米科技 **4** 55]
- [12] Yang C Z, Zhang J 2008 *Progress in Physics* **28** 280 (in Chinese) [杨传铮、张 建 2008 物理学进展 **28** 280]
- [13] Lou Y W, Yang C Z, Zhang X G, Ma L P, Xia B J 2006 *Science in China E* **36** 467 (in Chinese) [姜豫皖、杨传铮、张熙贵、马丽萍、夏保佳 2006 中国科学 E 辑 **36** 467]
- [14] Langford J I, Bouitif A, Auffredic J P 1993 *J. Appl. Cryst.* **26** 22
- [15] Li H, Yang C Z, Liu F 2008 *Science in China B* **38** 787 (in Chinese) [李 辉、杨传铮、刘 芳 2008 中国科学, B 辑 **38** 787]
- [16] Zhang Y, Zhang J, Yang C Z, Xia B J *Acta Phys. Sin.* (in Chinese) [张 瑶、张 建、杨传铮、夏保佳 物理学报] (已接受)
- [17] Liu Fang, Yang C Z, Li Hui 2009 *J. Measurement and Testing* **23** 161 (in Chinese) [刘 芳、杨传铮、李 辉 2009 测试技术学报 **23** 161]
- [18] Wu Y P, Dai X B, Ma J Q, Cheng Y J 2004 *Lithium ion Battery-Application and Practice* (Beijing: Chemical industry press) p54 (in Chinese) [吴宇平、戴晓兵、马军旗、程预江 2004 锂离子电池-应用于实践(北京:化学工业出版社)第 54 页]
- [19] Li G X 2007 *Conspectus of New Chemical Power Source Technology* (Shanghai: Shanghai science and technology press) (in Chinese) [李国欣 2007 新型化学电源技术概论(上海:上海科学技术出版社)第 320 页]

XRD studies on the electrode materials in the charge-discharge process of a graphite/ $\text{Li}(\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3})\text{O}_2$ battery^{*}

Li Jia[†] Yang Chuan-Zheng Zhang Xi-Gui Zhang Jian Xia Bao-Jia

(Shanghai Institute of Microsystem and Information Technology, Chinese Academy of Sciences, Shanghai 200050, China)

(Received 12 June 2008 ; revised manuscript received 3 September 2008)

Abstract

Structure transformation and microstructure of the electrode active materials in a graphite / $\text{Li}(\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3})\text{O}_2$ lithium ion battery during charge-discharge process have been studied by XRD. It is found that the lattice parameter of $\text{Li}(\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3})\text{O}_2$, a and c , decrease and increase respectively. Its micro-strain ϵ and diffraction intensity ratio, I_{104}/I_{101} and I_{012}/I_{101} , increases and decrease respectively, because Li atoms de-intercalate out of the crystal lattice of LiMO_2 . Meanwhile, the lattice parameter, a and c , micro-strain ϵ and stacking disorder P of $2H$ -graphite all increase, because Li atoms to intercalate into $2H$ -graphite.

During charge process, Li atoms occupying (000) sites may preferentially de-intercalate from LiMO_2 crystal lattice, and subsequently the Li atoms occupying $(2/3\ 1/3\ 1/3)$ and $(1/3\ 2/3\ 2/3)$ sites de-intercalate from LiMO_2 . When intercalating into $2H$ -graphite, Li atoms preferentially occupy interstitial sites between C atom hexagonal net planes. When the stacking disorder degree reaches a given value, $3R$ -graphite phase may separate out gradually. When the battery has been fully charged or over charged, LiC_{12} and LiC_6 phases can be formed. During discharge process, intercalation and de-intercalation behaviors of Li atoms are reversed. Li atoms may de-intercalate preferentially from interstitial sites of $2H$ -graphite and intercalate preferentially into (000) sites of LiMO_2 crystal lattice. But these processes are not fully reversible.

Keywords : Li-ion battery, microstructure, X-ray diffraction, physical mechanism of intercalation and de-intercalation of Li-ion

PACC : 8630F, 6110M, 8140, 8245

^{*} Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 20773157) and the Science and Technology Innovative Foundation of Defense, Chinese Academy of Sciences, China (Grant No. CXJJ-09-M41).

[†] E-mail: lijia_miss@163.com ; Yangcz@mail.sim.ac.cn