



锂离子电池

郭炳焜 徐徽 王先友 肖立新 编著

中南大学出版社

锂离子电池

郭炳焜 徐 徽 编著
王先友 肖立新

中南大学出版社
2002

锂离子电池

郭炳崑 徐 徽 编著
王先友 肖立新

责任编辑 李宗柏

出版发行 中南大学出版社

社址:长沙市麓山南路 邮编:410083

发行科电话:0731-8876770 传真:0731-8710482

电子邮件:csucbs @ public. cs. hn. cn

经 销 湖南省新华书店

印 装 长沙环境保护学校印刷厂

开 本 850×1168 1/32 印张 13.5 字数 334千字

版 次 2002年5月第1版 2002年6月第1次印刷

书 号 ISBN 7-81061-563-7/TM·007

定 价 35.00元

图书出现印装问题,请与经销商调换

内 容 简 介

本书论述了锂离子电池的工作原理、电极材料的结构和性能、锂离子电池的设计和制造技术。反映了锂离子电池理论研究和工艺技术的最新成果，书中收集了电池及电极材料制造的工艺技术参数和有参考价值的图表。该书是一本理论性较强，又结合锂离子电池生产实践的专著。

全书共分十章，包括锂离子电池概论，锂离子电池的理论基础，锂离子电池正负极材料的结构、性能和制造技术，电解液的特性，隔膜及粘结剂，液态锂离子电池和聚合物锂离子电池的结构和制造工艺，锂离子电池设计和电池性能检测技术。

本书可作为高等学校电化学专业本科生和研究生的选修课教材，也可作为化工、冶金工程、应用化学、材料化学专业本科生和研究生的参考书，此外，可供从事化学电源的工程技术人员和科研人员参考。

前 言

锂离子电池、金属氢化物-镍电池(MH-Ni)、无汞碱性锌-锰电池、燃料电池、太阳能电池等是 21 世纪理想的绿色环保电源。

锂离子电池分为液态锂离子电池(LIB)和聚合物锂离子电池(PLIB)。液态锂离子电池自 1990 年开发成功以来,由于它具有比能量高、工作电压高、应用温度范围宽、自放电率低、循环寿命长、无污染、安全性能好等独特的优势,现已广泛用作袖珍贵重家用电器如移动电话、便携式计算机、摄像机、照相机等的电源,并已在航空、航天、航海、人造卫星、小型医疗仪器及军用通讯设备领域中逐步替代传统的电池。

聚合物锂离子电池除具有液态锂离子电池的优点外,由于采用不流动电解质,还具有安全性能更好的优点,因此,可以制成任意形状和任意尺寸的超薄形电池,因而更适合用作微型电器的电源,应用范围更广。自 1999 年聚合物锂离子电池实现产业化以来,已部分替代液态锂离子电池。

锂离子电池的应用前景十分广阔,据统计,目前,仅移动电话使用的电池中锂离子电池就占 70%以上,而中国的移动电话用户为全球第一,从 1998 年底的 4200 万用户激增到 2001 年底的 14480 万户,已占中国 12.76 亿人口的 11%,中国已成为全世界移动电话用户规模最大的国家,并且今后几年的用户还将继续扩大,这表明锂离子电池还有很大的潜在市场。随着高新技术的发展和人民生活水平的提高,锂离子电池制造技术的进步和电池成本的下降,又将大大加快现代移动通讯和家用电器的发展速度,并促进国防军工、电信技术的发展。可以预言,锂离子电池将成为 21 世纪人造卫星、宇宙飞船、潜艇、鱼雷、军用导弹、火箭、飞机等现代高

科技领域的重要化学电源之一。大容量、高功率的动力型锂离子电池将成为环保型电动汽车的理想电源。

本书在阐述锂离子电池的理论基础上,论述了锂离子电池的组成、相关电极材料的结构和性能、锂离子电池的设计和制造技术,介绍了锂离子电池的检测方法和维护常识,反映了锂离子电池的理论研究和工艺技术的最新成果。书中收集了很有参考价值的图表、工艺技术参数和试验数据。

全书共分10章,郭炳焜撰写第1,2,3,4章及附录,并负责全书统稿和加工修改;徐徽撰写第5,6章;王先友撰写第7,9,10章;肖立新撰写第8章。

本书是作者从事化学电源教学和科研的总结,在编写本书的过程中,作者参考了国外的有关专著和国内外大量的文献资料,查阅了自1995年以来,《电化学》、《电源技术》、《电池》、《电池工业》和1998年以来,《锂电池专讯》、《电池快讯》、《电池文摘》(内部资料)、《电池报导》(内部资料)等刊物上发表的专题文献,收集了自1995年以来,国内外召开的化学电源学术会议论文集集中的锂离子电池专题技术资料,书中引用了参考文献中的部分内容、图表和数据,在此,特向书刊的作者表示诚挚的谢意。

本书是在中南大学出版社的鼓励 and 帮助下出版的。在本书的编写过程中,得到了许多专家、学者的支持和帮助,尹爱君博士提供了部分专题资料,毛长松副教授、杨松青教授、秦毅红教授、任风莲教授、陈文汨教授、石西昌博士等翻译了部分专题文献参考资料,作者对他们的关心和付出的辛勤劳动表示衷心的感谢。

由于作者水平有限,特别是锂离子电池的生产实践经验不足,书中难免会出现一些错误和不妥之处,敬请广大读者批评指正。

编著者

2002年4月

目 录

| | |
|---|------|
| 第 1 章 锂离子电池概论 | (1) |
| 1.1 锂离子电池的发展简史 | (1) |
| 1.2 锂离子电池性能 | (4) |
| 1.2.1 电池电动势 | (5) |
| 1.2.2 电池内阻 | (5) |
| 1.2.3 开路电压和工作电压 | (6) |
| 1.2.4 电池的容量与比容量 | (7) |
| 1.2.5 电池的能量和比能量 | (9) |
| 1.2.6 电池的功率和比功率..... | (10) |
| 1.2.7 贮存性能和自放电..... | (11) |
| 1.2.8 电池寿命..... | (11) |
| 1.2.9 锂离子电池的性能..... | (12) |
| 1.3 锂离子电池的应用前景..... | (17) |
| 1.3.1 电池成本..... | (17) |
| 1.3.2 电动汽车(EV, Electric Vehicle)用锂离子电池 | (18) |
| 1.3.3 锂离子电池发展前景..... | (32) |
| 第 2 章 锂离子电池的理论基础 | (34) |
| 2.1 电池工作原理..... | (34) |
| 2.2 锂离子电池特性..... | (36) |
| 2.2.1 锂离子电池电动势..... | (38) |
| 2.2.2 锂离子电池的开路电压 U_{oc} | (40) |

| | | |
|------------|-------------------------------------|-------------|
| 2.2.3 | 输出功率 | (41) |
| 2.2.4 | 锂离子电池的内阻 | (43) |
| 2.2.5 | 电池放电曲线 | (45) |
| 2.3 | 正极材料的结构和性能 | (47) |
| 2.3.1 | 正极材料的热力学性质 | (48) |
| 2.3.2 | 正极材料特性 | (52) |
| 2.3.3 | 正极活性物质的结晶化学和电化学 | (55) |
| 2.4 | 碳材料的结构和性能 | (76) |
| 2.4.1 | 碳材料的结构 | (76) |
| 2.4.2 | 碳材料的结构缺陷 | (80) |
| 2.4.3 | 锂-石墨层间化合物 | (81) |
| 2.4.4 | 锂嵌入碳材料的电化学 | (87) |
| 第3章 | 正极材料 | (93) |
| 3.1 | 正极材料制备方法 | (93) |
| 3.1.1 | 高温固相合成法 | (94) |
| 3.1.2 | 低温合成法 | (94) |
| 3.2 | LiCoO ₂ 合成 | (94) |
| 3.2.1 | 高温固相合成法 | (95) |
| 3.2.2 | 溶胶-凝胶法 | (99) |
| 3.3 | LiNiO ₂ 合成 | (99) |
| 3.4 | LiMnO ₂ 的合成 | (101) |
| 3.4.1 | 高温固相合成法 | (101) |
| 3.4.2 | 低温合成法 | (101) |
| 3.4.3 | 离子交换法 | (102) |
| 3.5 | LiMn ₂ O ₄ 合成 | (102) |
| 3.5.1 | 高温固相合成法 | (102) |
| 3.5.2 | 低温合成法 | (103) |

| | | |
|------------|-------------------------------------|--------------|
| 3.6 | 正极材料改性 | (106) |
| 3.6.1 | LiCoO ₂ 改性 | (106) |
| 3.6.2 | LiNiO ₂ 改性 | (111) |
| 3.6.3 | LiMn ₂ O ₄ 改性 | (116) |
| 3.6.4 | 锰结核 | (135) |
| 3.6.5 | 纳米 MnO ₂ | (140) |
| 第4章 | 负极材料 | (145) |
| 4.1 | 碳负极材料的发展 | (145) |
| 4.2 | 碳负极材料分类 | (148) |
| 4.2.1 | 石墨 | (149) |
| 4.2.2 | 软碳(Soft Carbon) | (153) |
| 4.2.3 | 硬碳(Hard Carbon) | (156) |
| 4.3 | 负极材料制备 | (158) |
| 4.3.1 | 石墨负极材料的制备 | (158) |
| 4.3.2 | 石墨电极的充放电性能 | (159) |
| 4.4 | 碳材料改性 | (162) |
| 4.4.1 | 碳材料结构改性 | (163) |
| 4.4.2 | 碳材料表面改性 | (165) |
| 4.4.3 | 复合碳材料 | (166) |
| 4.4.4 | 碳材料掺杂 | (168) |
| 4.5 | 改性碳材料的制备技术 | (168) |
| 4.5.1 | 石墨材料改性 | (168) |
| 4.5.2 | 石油焦热处理 | (170) |
| 4.5.3 | 热解沥青 | (171) |
| 4.5.4 | 酚醛树脂热处理 | (171) |
| 4.6 | 新型负极材料 | (172) |
| 4.6.1 | 氮化物 | (172) |

| | | |
|------------|--------------------------------|--------------|
| 4.6.2 | 锡基负极材料 | (176) |
| 4.6.3 | 锂钛复合氧化物 | (181) |
| 4.6.4 | 纳米碳管 | (184) |
| 第5章 | 锂离子电池的电解液 | (188) |
| 5.1 | 有机电解液的性能要求 | (189) |
| 5.2 | 有机溶剂 | (190) |
| 5.2.1 | 有机溶剂的分类 | (190) |
| 5.2.2 | 常用的几种有机溶剂 | (198) |
| 5.3 | 电解质 | (201) |
| 5.3.1 | 无机阴离子盐 | (201) |
| 5.3.2 | 有机阴离子盐 | (202) |
| 5.4 | 电解液 | (202) |
| 5.4.1 | 电解液的电导率 | (202) |
| 5.4.2 | 电解液电导率的影响因素 | (203) |
| 5.5 | 电解液组成对电极性能的影响 | (213) |
| 5.5.1 | 电解液组成对负极性能的影响 | (213) |
| 5.5.2 | 电解液组成对正极性能的影响 | (217) |
| 5.6 | 电解液中的添加剂及作用 | (220) |
| 5.6.1 | 改善界面特性用添加剂 | (220) |
| 5.6.2 | 改善电解液导电能力用添加剂 | (222) |
| 5.6.3 | 过充电保护添加剂 | (222) |
| 5.7 | 常用有机溶剂的制备 | (223) |
| 5.7.1 | 环状碳酸酯(EC,PC)的合成 | (223) |
| 5.7.2 | 链状碳酸酯的合成 | (223) |
| 5.7.3 | 碳酸酯的精制 | (224) |
| 5.7.4 | 碳酸酯产品的性能 | (227) |
| 5.8 | 电解质 LiPF_6 盐的制备 | (227) |

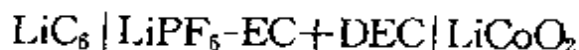
| | | |
|------------|---------------------------|--------------|
| 5.8.1 | 化学合成法 | (227) |
| 5.8.2 | 配合物法 | (229) |
| 5.8.3 | 溶液法 | (230) |
| 第6章 | 隔膜及粘结剂 | (231) |
| 6.1 | 隔膜 | (231) |
| 6.1.1 | 隔膜的分类 | (231) |
| 6.1.2 | 隔膜的性能 | (234) |
| 6.1.3 | 隔膜的性能评价 | (235) |
| 6.1.4 | 隔膜材料的制造技术 | (246) |
| 6.2 | 粘结剂 | (249) |
| 6.2.1 | 粘结剂的种类 | (249) |
| 6.2.2 | 锂离子电池用粘接剂 | (250) |
| 6.2.3 | PVdF 粘结剂 | (253) |
| 第7章 | 锂离子电池结构和制造工艺 | (259) |
| 7.1 | 电池的结构 | (259) |
| 7.1.1 | 圆柱形锂离子电池的结构 | (260) |
| 7.1.2 | 方形锂离子电池结构 | (260) |
| 7.1.3 | 扣式锂离子电池结构 | (262) |
| 7.2 | 锂离子电池的制造 | (264) |
| 7.2.1 | 正极制造 | (266) |
| 7.2.2 | 极片浆料涂布 | (273) |
| 7.2.3 | 负极制造 | (277) |
| 7.3 | 电解液和隔膜 | (280) |
| 7.3.1 | 电解液 | (280) |
| 7.3.2 | 隔膜 | (282) |
| 7.4 | 电池装配 | (283) |
| 7.5 | 锂离子电池的化成与分选 | (284) |

| | | |
|------------|-------------------------------------|--------------|
| 7.5.1 | 锂离子电池的化成 | (284) |
| 7.5.2 | 锂离子电池的分选 | (285) |
| 第8章 | 聚合物锂离子电池 | (291) |
| 8.1 | 聚合物锂离子电池的发展 | (291) |
| 8.2 | 聚合物锂离子电池的命名与分类 | (295) |
| 8.3 | 聚合物锂离子电池的工作原理 | (295) |
| 8.4 | 聚合物锂离子电池的性能 | (297) |
| 8.5 | 聚合物电解质 | (297) |
| 8.5.1 | 聚合物电解质的发展 | (297) |
| 8.5.2 | 聚合物电解质的表征 | (298) |
| 8.6 | 聚合物电解质的分类 | (307) |
| 8.6.1 | 固体聚合物电解质(SPE) | (308) |
| 8.6.2 | 凝胶聚合物电解质(GPE) | (311) |
| 8.6.3 | 凝胶聚合物电解质的制备 | (315) |
| 8.7 | 聚合物锂离子电池的结构和制造工艺 | (322) |
| 8.7.1 | 聚合物锂离子电池的结构 | (322) |
| 8.7.2 | 聚合物锂离子电池制造工艺 | (324) |
| 8.8 | 电动车用聚合物锂电池 | (329) |
| 8.9 | 新型聚合物锂离子电池 | (331) |
| 8.9.1 | TiS ₂ 为负极的聚合物锂离子电池 | (331) |
| 8.9.2 | Dion 电池(Dion Plastic Battery) | (333) |
| 8.9.3 | 聚合物正极材料的研究与开发 | (335) |
| 8.10 | 聚合物锂离子电池的发展前景 | (338) |
| 第9章 | 锂离子电池设计及性能检测技术 | (340) |
| 9.1 | 电池设计 | (340) |
| 9.1.1 | 电池设计基础 | (340) |
| 9.1.2 | 电池设计的基本步骤 | (346) |

| | | |
|---------------|--|--------------|
| 9.1.3 | 锂离子电池设计举例 | (349) |
| 9.2 | 电池性能检测技术 | (352) |
| 9.2.1 | 电池的基本性能 | (352) |
| 9.2.2 | 锂离子电池性能检测标准(GB/T18287—2000) | (355) |
| 9.2.3 | 充放电性能测试 | (360) |
| 9.2.4 | 电池容量的测定 | (367) |
| 9.2.5 | 电池寿命及检测技术 | (369) |
| 9.2.6 | 电池内阻、内压的测定..... | (372) |
| 9.2.7 | 锂离子电池温度特性测定 | (373) |
| 9.2.8 | 自放电及贮存性能的测试 | (376) |
| 9.2.9 | 安全性能测试 | (379) |
| 第 10 章 | 锂离子电池的使用和维护 | (383) |
| 10.1 | 锂离子电池的特点..... | (383) |
| 10.2 | 锂离子电池的正确使用方法..... | (383) |
| 10.3 | 锂离子电池的充放电过程及其保护器..... | (384) |
| 10.3.1 | 锂离子电池的电性能特性..... | (384) |
| 10.3.2 | 锂离子电池的充电及充电器..... | (385) |
| 附表 1 | 标准氧化-还原电位 φ^\ominus (25℃) | (390) |
| 附表 2 | 参比电极 | (392) |
| 附表 3 | 一些活性物质的电化当量和电压 | (393) |
| 附表 4 | 不同温度下 H₂SO₄ 溶液的密度与质量分数对照表 | (397) |
| 附表 5 | 氢氧化钾水溶液的密度和浓度(20℃) | (399) |
| 附表 6 | 氢氧化钠水溶液的密度和浓度(20℃) | (401) |
| 附表 7 | 符号表 | (402) |
| 参考文献 | | (403) |

第 1 章 锂离子电池概论

锂离子电池目前有液态锂离子电池(LIB)和聚合物锂离子电池(PLIB)两类。其中,液态锂离子电池是指 Li^+ 嵌入化合物为正、负极的二次电池。正极采用锂化合物 LiCoO_2 , LiNiO_2 或 LiMn_2O_4 , 负极采用锂-碳层间化合物 Li_xC_6 。电解质为溶解有锂盐 LiPF_6 , LiAsF_6 等的有机溶液。典型的电池体系为



在充、放电过程中, Li^+ 在两个电极之间往返嵌入和脱嵌, 被形象地称为“摇椅电池”(Rocking Chair Batteries, 缩写为 RCB)。

聚合物锂离子电池的正极和负极与液态锂离子电池相同, 只是原来的液态电解质改为含有 锂盐的凝胶聚合物电解质。目前, 正在研究和开发的电池正极也采用聚合物的聚合物锂离子电池。

锂离子电池由于工作电压高(3.6V, 是镉-镍、氢-镍电池的三倍)、体积小(比氢-镍电池小 30%)、质量轻(比氢-镍电池轻 50%)、比能量高($140\text{Wh} \cdot \text{kg}^{-1}$, 是镉-镍电池的 2~3 倍, 氢-镍电池的 1~2 倍)、无记忆效应、无污染、自放电小、循环寿命长, 是 21 世纪发展的理想能源。

1.1 锂离子电池的发展简史

锂电池和锂离子电池是 20 世纪开发成功的新型高能电池。

锂电池一般指 锂一次电池 和 锂二次电池。这种电池的负极是 金属锂, 正极用 MnO_2 , SOCl_2 , SO_2 , $(\text{CF}_3)_n$ 等。其中锂一次电池的研究始于 20 世纪 50 年代, 70 年代进入实用化。因其具有比能

量高、电池电压高、工作温度范围宽、贮存寿命长等优点,已广泛应用于军事和民用小型电器中,如移动电话、便携式计算机、摄像机、照相机等,部分代替了传统电池。已实用化的锂电池有Li-MnO₂, Li-I₂, Li-CuO, Li-SOCl₂, Li-(CF₂)_n, Li-SO₂, Li-Ag₂CrO₄等。锂二次电池因安全性能尚未完全解决,目前仍处于实验研究阶段。

锂离子电池研究始于20世纪80年代,1990年日本Nagoura等人研制成以石油焦为负极、LiCoO₂为正极的锂离子二次电池:



同年,Moli和Sony两大电池公司宣称将推出以碳为负极的锂离子电池。1991年,日本索尼能源技术公司与电池部联合开发了一种以聚糖醇热解碳(PFA)为负极的锂离子电池。

1993年,美国Bellcore(贝尔电讯公司)首先报导了采用PVdF工艺制造成聚合物锂离子电池(PLIB)。

国内生产聚合物锂离子电池的厂家也在20世纪90年代相继问世,1999年12月厦门宝龙工业有限公司、2000年7月广东惠州TCL金能电池有限公司先后投产。

据统计,全世界锂离子电池的产量增长速度很快,表1-1列出了历年锂离子电池的产量。

表 1-1 锂离子电池产量/亿只

| 年 份 | 1997 | 1998 | 1999 | 2000 |
|----------------|------|------|------|------|
| 液态锂离子电池(LIB) | 1.98 | 2.80 | 4.0 | 4.3 |
| 聚合物锂离子电池(PLIB) | | | 0.05 | 0.21 |
| 合 计 | 1.98 | 2.80 | 4.05 | 4.51 |

锂离子电池性能如表1-2。

表 1-2 锂离子电池性能

| 类 型 | 方 型 | | | | 圆 柱 形 | | | | | |
|--------------------------------|------|--------|--------|--------|-----------|-------|-------|-------|-------|-------|
| | 型 号 | 093448 | 063048 | 063067 | 103463 | 18650 | 18500 | 17670 | 17500 | 14500 |
| 容量 /(mA·h) | 1000 | 600 | 900 | 1600 | 1500~1600 | 950 | 1300 | 900 | 550 | |
| 内阻/mΩ | <60 | <70 | <60 | <50 | 50~80 | | | <70 | | |
| 循环寿命/次 | 500 | 500 | 500 | 500 | 500(0.5C) | | | 1000 | | |
| 比能量 /(Wh·kg ⁻¹) | | | | | 122 | 108 | | 103 | | |
| 质量/g | 39 | 25 | 33 | 44 | 40 | 30 | 37 | 24 | 19 | |
| 贮存特性 (1个月自放电) | | | | | 10% | 10% | | 10% | | |

聚合物锂离子电池容量比目前的液态锂离子电池容量大一些,且由于聚合物电池材料柔软,电池不漏液,易于制成超薄型和任意形状的电池。因此,聚合物锂离子电池是小型电器,如笔记本电脑、移动电话、摄像机、照相机等的理想电源。液态锂离子电池与聚合物锂离子电池性能如表 1-3。

表 1-3 锂离子电池性能比较

| 厂 家 | 型 号 | C(容量) /(mA·h) | W'(比能量)/ | | m(质量) /g |
|--------------------------------|-----------|------------------|------------------------|-----------------------|-------------|
| | | | (Wh·kg ⁻¹) | (Wh·L ⁻¹) | |
| 液态锂离子电池(LIB) (日本三洋公司) | UF463048P | 500 | 135 | 300 | 14 |
| 聚合物锂离子电池(PLIB) (日本 Sony 公司) | UP38352 | 580 | 125 | 290 | 16 |

电动汽车、航天和储能等部门用的大容量锂离子电池正处于开发试验阶段。1995年 Sony 公司(Sony Energytec Corp.)试制的大型锂离子电池(100Ah)经 Nissan 公司(Nissan Motor Co)试

用于电动汽车上,据称电池循环寿命达 1200 次,相当于可行驶 193 112 km(120 000 英里)。1998 年法国萨福特公司(Saft Co.)在第九届国际锂电池会议上宣布电动车用锂离子电池(50Ah)已达到中试生产阶段。日本、法国电动车(EV)和混合电动车(HEV)用电池性能如表 1-4。

表 1-4 电动车(EV)和混合电动车(HEV)用锂离子电池性能

| 形状 | 圆柱形单体电池 | | | 方形组合电池 | | |
|----------------------------|--------------|--------------|-------------------|--------------------|--------------------|----------------|
| | 尺寸/mm | 67×410 | 50×250 (0.49L) | 290×150 ×140 | 220×330 ×180 | 137×53 ×216 |
| 工作电压/V | 3.6 | 3.6 | 3.6 | 28.8 | 28.8 | 125 |
| 额定容量/Ah | 100 | 22 | 44 | 100 | 22 | 115 |
| 比能量/(Wh·kg ⁻¹) | 110 | 62 | 143 | 100 | 55 | 265 |
| 比功率/(W·kg ⁻¹) | 300 | 800 | 345 | 300 | 700 | 300 |
| 循环寿命/次 | 1200 | | | 1200 | | |
| 质量/kg | 3.3 | 1.2 | 1.1 | 29 | 12.5 | 3.3 |
| 用途 | EV | HEV | | EV | HEV | |
| 厂家 | Sony (日本) | Sony (日本) | SAFT (法) | Sony(日本) 8串组合电池 | Sony(日本) 日本组合电池 | SAFT (法) |

1.2 锂离子电池性能

锂离子电池一般可分为液态锂离子电池和固态锂离子电池。聚合物锂离子电池属于固态锂离子电池中的一种电池。

锂离子电池从外形分类一般分圆柱形和方形两种,聚合物锂

离子电池除制成圆形和方形外,还可根据需要制成任意形状。

圆柱形的型号用5位数表示,前二位数表示直径,后三位数表示高度,例如:18650型,表示直径18mm,高度65mm,用 $\varphi 18 \times 65$ 表示。方形的型号用6位数表示,前二位表示电池厚度,中间二位数表示宽度,最后二位表示长度,例如083448型,表示厚度为8mm,宽度为34mm,长度为48mm,用 $08 \times 34 \times 48$ 表示。

1.2.1 电池电动势

在等温等压条件下,当体系发生变化时,体系吉布斯自由能的减小等于对外所作的最大非膨胀功,如果非膨胀功只有电功,则

$$\Delta G_{T,p} = -nFE \quad (1-1)$$

式中, n 为电极在氧化或还原反应中,电子的计量系数。当电池中的化学能以不可逆方式转变为电能时,两极间的电位差 E' 一定小于可逆电动势 E 。

$$\Delta G_{T,p} < -nFE' \quad (1-2)$$

(1-1)式揭示了化学能转变为电能的最高限度,为改善电池性能提供了理论根据。

1.2.2 电池内阻

电池内阻有欧姆电阻(R_Ω)和电极在电化学反应时所表现的极化电阻(R_f)。欧姆电阻、极化电阻之和为电池的内阻(R_i)。欧姆电阻由电极材料、电解液、隔膜电阻及各部分零件的接触电阻组成。隔膜电阻是当电流流过电解液时,隔膜有效微孔中电解液所产生的电阻 R_M 。

$$R_M = \rho_s \cdot J \quad (1-3)$$

式中 R_M ——隔膜电阻;

ρ_s ——溶液比电阻;

J ——表征隔膜微孔结构的因素等。

结构因素包括膜厚、孔率、孔径、孔的弯曲程度。

极化电阻 R_i 是指电化学反应时由极化引起的电阻,包括电化
学极化和浓差极化引起的电阻。为比较相同系列不同型号的化
学电源的内阻,引入比内阻(R'_i),即单位容量下电池的内阻。

$$R'_i = \frac{R_i}{C} \quad (1-4)$$

式中 R'_i ——比内阻, $\Omega \cdot (\text{Ah})^{-1}$;

C ——电池容量, Ah;

R_i ——电池内阻, Ω 。

1.2.3 开路电压和工作电压

开路电压是指外电路没有电流流过时电极之间的电位差
(U_{oc}),一般开路电压小于电池电动势。工作电压(U_{sc})又称放
电电压或负荷电压,是指有电流通过外电路时,电池两极间的电
位差。工作电压总是低于开路电压,因为电流流过电池内部时,必须
克服极化电阻和欧姆内阻所造成的阻力。

工作电压: $U_{sc} = E - IR_i = E - I(R_{\Omega} + R_i)$

或 $U_{sc} = E - \eta_+ - \eta_- - IR_{\Omega} = \varphi_+ - \varphi_- - IR_{\Omega} \quad (1-5)$

式中 η_+ ——正极极化过电位;

η_- ——负极极化过电位;

φ_+ ——正极电位;

φ_- ——负极电位;

I ——工作电流。

电池的工作电压与放电制度有关,即放电时间、放电电流、环
境温度、终止电压等都影响电池的工作电压。

(1)放电方法 放电方法分恒流放电和恒阻放电两种。此外,
还有连续放电与间歇放电。连续放电是指在规定放电条件下,连
续放电至终止电压。间歇放电是指电池在规定的放电条件下,放

电间断进行,直到所规定的终止电压为止。

(2)终止电压 电池放电时,电压下降到不宜再继续放电的最低工作电压称为终止电压。一般在低温或大电流放电时,终止电压低些。因为这种情况下,电极极化大,活性物质不能得到充分利用,电池电压下降较快。小电流放电时,终止电压可高些。因小电流放电,电极极化小,活性物质能得到充分利用。例如镉-镍蓄电池,当以1小时率放电时,终止电压为1.10V。表1-5列出了几种电池的放电终止电压。

(3)放电电流 在谈到电池容量或能量时,必须指出放电电流大小或放电条件,通常用放电率表示。

放电率指放电时的速率,常用“时率”和“倍率”表示。时率是指以放电时间(h)表示的放电速率,即以一定的放电电流放完额定容量所需的小时数。例如,电池的额定容量为30Ah,以2A电流放电,则时率为 $30\text{Ah}/2\text{A}=15$,称电池以15小时率放电。

“倍率”指电池在规定时间内放出其额定容量所输出的电流值,数值上等于额定容量的倍数。例如,2“倍率”的放电,表示放电电流数值为额定容量的2倍,若电池容量为3Ah,那么放电电流应为 $2\times 3=6\text{A}$,也就是2“倍率”放电。换算成小时率则是 $3\text{Ah}/6\text{A}=1/2$ 小时率。

电池放电电流(I)、电池容量(C)、放电时间(t)的关系为

$$I=C/t \quad (1-6)$$

1.2.4 电池的容量与比容量

电池容量是指在一定的放电条件下可以从电池获得的电量,分理论容量、实际容量和额定容量。

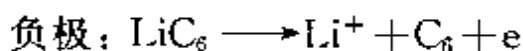
1.2.4.1 理论容量(C_0)

活性物质的理论容量(C_0)为

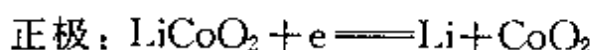
$$C_0 = 26.8n \frac{m_0}{M} = \frac{1}{q} m_0 \quad (\text{Ah}) \quad (1-7)$$

式中 C_0 ——理论容量；
 m_0 ——活性物质完全反应的质量；
 M ——活性物质的摩尔质量；
 n ——成流反应得失电子数；
 q ——活性物质电化当量。

例如：锂离子电池负极为 LiC_6 ，正极为 LiCoO_2 ，则理论容量分别为



$$\text{LiC}_6 = 26.8 \times \frac{1}{78.94} \times 1000 = 339.50 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$$



$$\text{LiCoO}_2 = 26.8 \times \frac{1}{97.87} \times 1000 = 273.83 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$$

1.2.4.2 实际容量(C)

实际容量是指在一定的放电条件下，电池实际放出的电量。恒电流放电时为

$$C = I \cdot t \quad (1-8)$$

恒电阻放电时为

$$C = \int_0^t I dt = \frac{1}{R} \int_0^t U dt \quad (1-9)$$

近似计算为

$$C = \frac{1}{R} U_{av} t \quad (1-10)$$

式中 R ——放电电阻；
 t ——放电至终止电压时的时间；
 U_{av} ——电池平均放电电压。

1.2.4.3 额定容量(C_r)

在设计和制造电池时，规定电池在一定放电条件下应该放出

的最低限度的电量。实际容量总是低于理论容量,所以活性物质的利用率为

$$\eta = \frac{m_1}{m} \times 100\% \quad \text{或} \quad \eta = \frac{C}{C_0} \times 100\% \quad (1-11)$$

式中 m ——活性物质的实际质量;

m_1 ——给出实际容量时应消耗的活性物质的质量。

为了对不同的电池进行比较,引入比容量概念。比容量是指单位质量或单位体积电池所给出的容量,称质量比容量 C'_m 或体积比容量, C'_v 。

$$C'_m = \frac{C}{m} \quad (\text{Ah} \cdot \text{kg}^{-1}) \quad (1-12)$$

$$C'_v = \frac{C}{V} \quad (\text{Ah} \cdot \text{L}^{-1}) \quad (1-13)$$

式中 m ——电池质量;

V ——电池体积。

电池容量是指其中正极(或负极)的容量。电池工作时,通过正极和负极的电量总是相等。因此实际工作中常用正极容量控制整个电池的容量,而负极容量过剩。

1.2.5 电池的能量和比能量

电池在一定条件下对外做功所能输出的电能叫做电池的能量,单位一般用 Wh 表示。

1.2.5.1 理论能量

电池的放电过程处于平衡状态,放电电压保持电动势(E)数值,且活性物质利用率为 100%,在此条件下电池的输出能量为理论能量(W_0),即可逆电池在恒温恒压下所做的最大非膨胀功($W_0 = C_0 E$)。

1.2.5.2 实际能量

电池放电时实际输出的能量称为实际能量。

$$W = C \cdot U_{av} \quad (1-14)$$

式中 W ——实际能量；

U_{av} ——电池平均工作电压。

1.2.5.3 比能量

单位质量或单位体积的电池所给出的能量，称质量比能量或体积比能量，也称能量密度。比能量也分理论比能量 W'_0 和实际比能量 W' 。

理论质量比能量根据正、负两极活性物质的理论质量比容量和电池的电动势计算。

$$W'_0 = \frac{1000}{q_+ + q_-} \times E = \frac{1000}{\sum q_i} \times E \quad (\text{Wh} \cdot \text{kg}^{-1}) \quad (1-15)$$

式中 q_+, q_- ——正、负极活性物质的电化当量, $\text{g} \cdot (\text{Ah})^{-1}$;

$\sum q_i$ ——正、负极及参加电池成流反应的电解质的电化当量之和。

实际比能量是电池实际输出的能量与电池质量(或体积)之比,即

$$W' = \frac{C \cdot U_{av}}{m} \quad \text{或} \quad W' = \frac{C \cdot U_{av}}{V} \quad (1-16)$$

式中 m ——电池质量, kg ;

V ——电池体积, L 。

1.2.6 电池的功率和比功率

电池的功率是指在一定放电制度下,单位时间内电池输出的能量(W 或 kW)。比功率是指单位质量或单位体积电池输出的功率($\text{W} \cdot \text{kg}^{-1}$ 或 $\text{W} \cdot \text{L}^{-1}$)。

比功率的大小,表示电池承受工作电流的大小。

电池理论功率 P_0 为

$$P_0 = \frac{W_0}{t} = \frac{C_0 E}{t} = \frac{ItE}{t} = IE \quad (1-17)$$

实际功率 P 为

$$P = IU = I(E - IR_i) = IE - I^2 R_i \quad (1-18)$$

将式(1-18)对 I 微分,并令 $dP/dI=0$

$$\text{则} \quad dP/dI = E - 2IR_i = 0 \quad (1-19)$$

$$\text{因为} \quad E = I(R_i + R_e)$$

$$\text{所以} \quad IR_i + IR_e - 2IR_i = 0$$

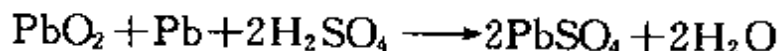
$R_i = R_e$ (R_e 为外电阻),而且 $d^2P/dI^2 < 0$,所以,当 $R_i = R_e$ 时,电池输出的功率最大。

1.2.7 贮存性能和自放电

一次电池在开路时,在一定条件下(温度、湿度等)贮存时容量下降。容量下降的原因主要是由负极腐蚀和正极自放电引起的。

负极腐蚀:由于负极多为活泼金属,其标准电极电位比氢电极负,特别是有正电性金属杂质存在时,杂质与负极形成腐蚀微电池。

正极自放电:正极上发生副反应时,消耗正极活性物质,使电池容量下降。例如,铅酸蓄电池正极 PbO_2 和板栅铅的反应,消耗部分活性物质 PbO_2 。



同时,正极物质如果从电极上溶解,就会在负极还原引起自放电。还有杂质的氧化还原反应也消耗正、负极活性物质,引起自放电。

降低电池自放电的措施,一般是采用纯度高的原材料,在负极中加入氢过电位较高的金属,如 Cd , Hg , Pb 等;也可以在电极或电解液中加入缓蚀剂,抑制氢的析出,减少自放电反应发生。

自放电速率可用单位时间内容量降低的百分数来表示。

1.2.8 电池寿命

一次电池的寿命是表征给出额定容量的工作时间(与放电倍

率大小有关)。二次电池的寿命分充、放电循环使用寿命和湿搁置使用寿命。

蓄电池经历一次充放电,称一个周期。在一定的放电制度下,电池容量降至规定值之前,电池所经受的循环次数,称使用周期。

影响蓄电池循环使用寿命的主要因素有:在充放电过程中,电极活性物质表面积减小,使工作电流密度上升,极化增大;电极上活性物质脱落或转移;电极材料发生腐蚀;电池内部短路;隔膜损坏和活性物质晶型改变,活性降低。

1.2.9 锂离子电池的性能

表 1-5 列出了锂离子电池与其他电池性能的比较。

锂离子电池的性能包括电池充放电特性、温度特性、循环寿命、自放电特性、安全性等。

锂离子电池的性能如图 1-1 所示,聚合物锂离子电池性能如图 1-2 所示。

US18650 型锂离子电池标准充电电压为 $4.20 \pm 0.05\text{V}$,充电电流为 1000 mA ,在 23°C 下充 2.5 h 。放电制度为恒电流 700 mA ,放电到终止电压为 2.5 V 。

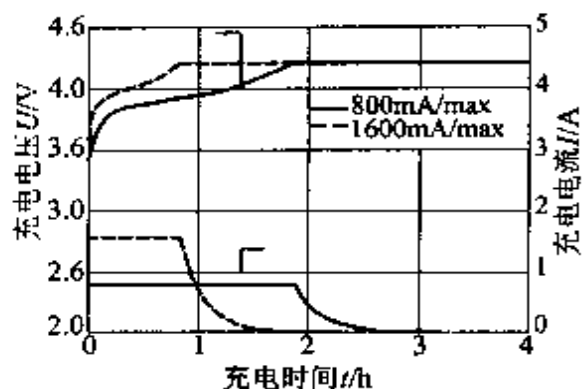
为保证电池的安全性能,对电池的安全性能进行检测非常重要,也非常严格,一般在电池出厂前必须进行过充电、钻孔、外部短路、沸水浸渍、高温油浸渍等试验,以上试验要求破裂不着火。

对过充电设置安全阀、低熔点分离片、PTC 元件。因 PTC 元件当过大电流通过时,由于温度升高,电阻增大,可控制电流通过。在正极中添加 Li_2CO_3 也可提高电池的安全性,因 Li_2CO_3 在电压 5 V 左右分解,产生的气体可使电池内压上升,打开安全阀,切断充电电流,阻止温度上升。

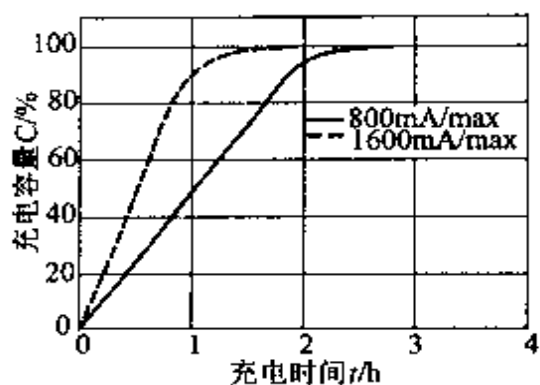
锂离子电池电压为 $3.3 \sim 3.8\text{ V}$,Cd-Ni, MH-Ni 电池的电压为 1.2 V ,一般便携式电器的操作电压为 $3 \sim 12\text{ V}$,如把操作电压降到

表 1-5 锂离子电池与其他电池性能比较

| 电 池 | 工作 电压 /V | 使用电 压范围 /V | 体积比能量 /($\text{Wh} \cdot \text{L}^{-1}$) | | 质量比能量 /($\text{Wh} \cdot \text{kg}^{-1}$) | 循环寿命 /次 | 使用温度范围 / $^{\circ}\text{C}$ | | 充电 时间 /h | 每月 自放电 /% | 开始产业 化时间 /年 |
|------------|----------|------------|--|-----|---|---------|-----------------------------|--------|----------|-----------|-------------|
| | | | 现在 | 将来 | | | 充 电 | 放 电 | | | |
| 锂离子电 池 | 3.6 | 4.2~2.5 | 246 | 400 | 100 | 150 | 500~1000 | 0~45 | 3~4 | 10 | 1991 |
| 聚合物锂离子电 池 | 2.7 | | | | 150 | 200 | 100~150 | | 8~15 | | 1998 |
| 可充碱锰电 池 | 1.5 | | | | 80 | | 25 以上 | 0~65 | 2~3 | 0.3 | 1992 |
| 密封铅酸电 池 | 2.0 | | | | 30 | | 200~500 | -20~60 | 8~16 | 5 | 1970 |
| 镉-镍电 池 | 1.2 | 1.4~1.0 | 155 | 240 | 60 | 70 | 500 | 0~45 | 1.5 | 20 | 1950 |
| 金属氢化物-镍电 池 | 1.2 | 1.4~1.0 | 190 | 280 | 70 | 80 | 500 | 0~45 | 2~4 | 30 | 1990 |

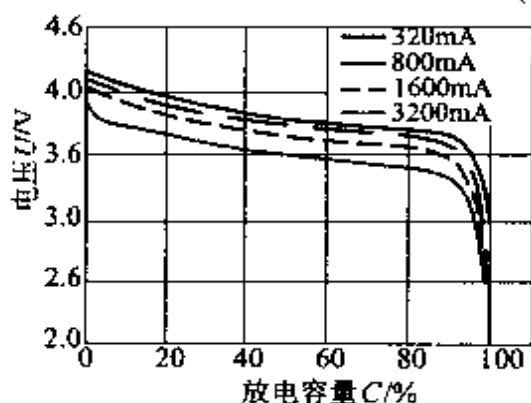


充电: 恒流、恒压、4.2Vmax, 20°C

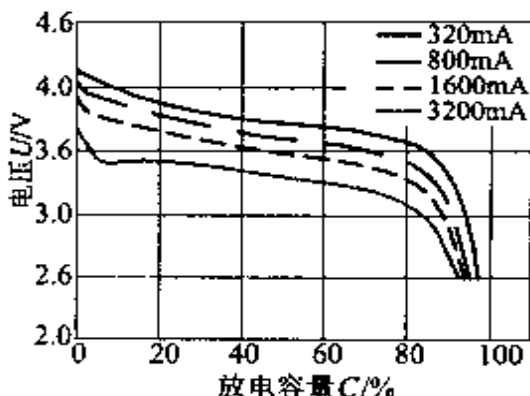


充电: 恒流、恒压、4.2Vmax, 20°C

(a) 充电特性曲线

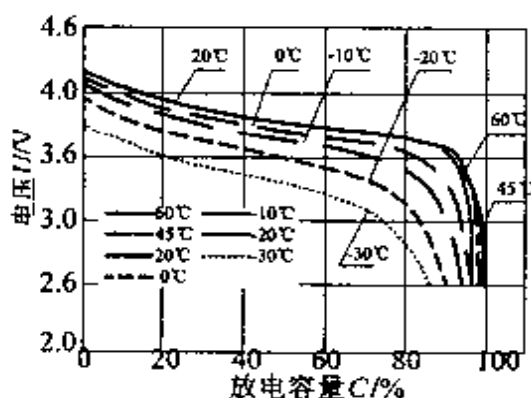


充电: 1600mAmax, 4.2Vmax, 2.5h, 20°C
放电: 恒流, 20°C, 电流1350mA,
终止电压2.5V

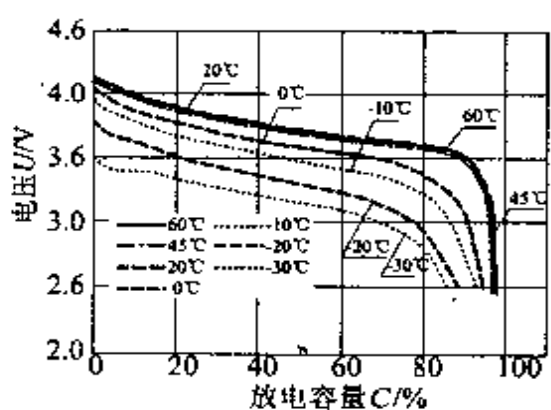


充电: 1600mAmax, 4.2Vmax, 2.5h, 20°C
放电: 恒流, 0°C

(b) 20°C和0°C不同倍率的放电曲线



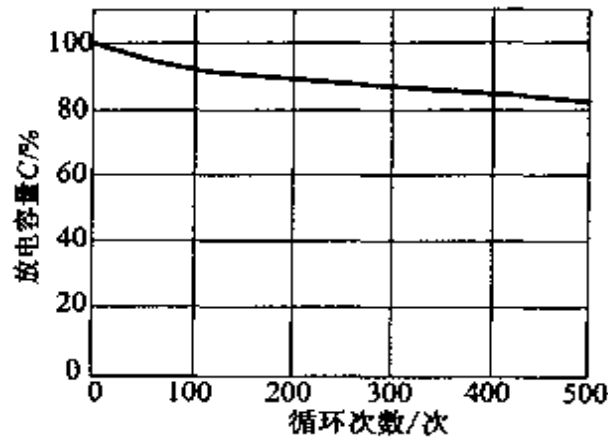
充电: 1600mAmax, 4.2Vmax, 2.5h, 20°C
放电: 320mA, 终止电压2.5V, 20°C



充电: 1600mAmax, 4.2Vmax, 2.5h, 20°C
放电: 800mA, 终止电压2.5V, 20°C

(c) 放电的温度曲线

图 1-1

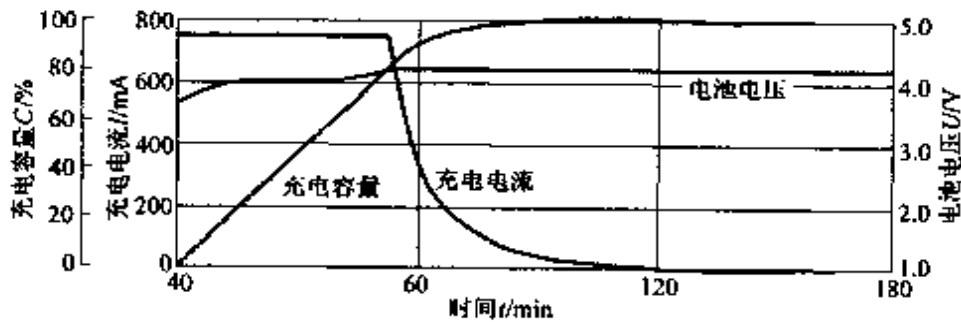


充电: 1600mAmax, 4.2Vmax, 2.5h, 静置30min
 放电: 1600mA, 终止电压3.0V, 静置30min, 20±5℃
 (d) 循环寿命特性

图 1-1 US18650 型电池性能

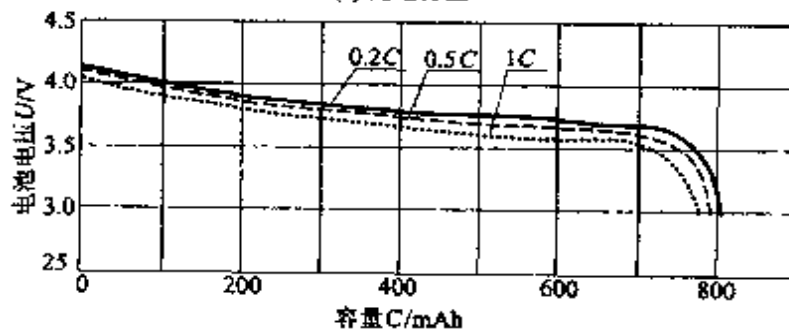
(a) 充电的特性曲线; (b) 20℃ 和 0℃ 不同倍率的放电曲线;
 (c) 放电的温度特性; (d) 循环寿命特性

注: 放电倍率由标准放电容量确定 (320 mA, 终止电压 2.5V, 20℃)



充电: 750mA, 4.2V, 25℃

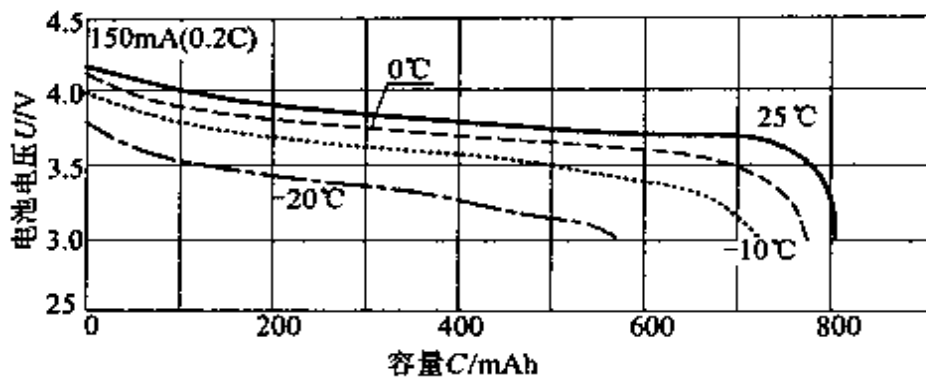
(a) 充电特性



充电: 750mA, 4.2V
 放电: 终止电压3V, 温度25℃

(b) 不同倍率放电曲线

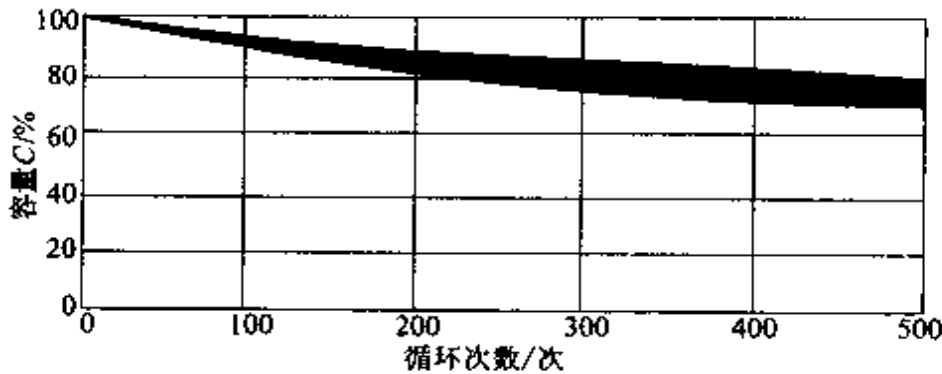
图 1-2



充电: 750mA, 4.2V, 3h, 25℃

放电: 150mA, 终止电压3V

(c) 放电的温度特性



充电: 750mA, 4.2V, 3h

放电: 150mA, 终止电压3V, 25℃

(d) 循环寿命特性

图 1-2 聚合物锂离子电池的性能

(a) 充电特性; (b) 不同倍率放电曲线; (c) 放电的温度特性; (d) 循环寿命特性

3V, 则一只锂离子电池就行。因此, 用锂离子电池取代 Cd-Ni, MH-Ni 电池可省去两只电池空间, 并消除容量匹配的麻烦, 降低成本, 增加比能量。

锂离子电池循环寿命一般在 500~1000 次。

一般便携式电器要求循环寿命 300~500 次, 电动汽车要求 500~1000 次, 锂离子电池适用于作电动汽车电源。

锂离子电池可在 -20~55℃ 温度范围内使用, 但大于 45℃ 时自放电增大, 容量下降。同时也不宜快速充电。

锂离子电池用有机电解液电导率低($10^{-1} \sim 10^{-2} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$), 比水溶液电解质低两个数量级, 因而锂离子电池放电倍率低, 只适合于作便携式电器的电源。即使是采用薄电极, 室温下也只能用 2C 连续放电, 因而限制了锂离子电池的应用范围。

锂离子电池设有安全装置, 可以避免锂枝晶生成而造成的内部短路, 只要控制充电时充电电压, 锂离子电池是非常安全的, 也不会对环境造成污染, 因此被称为绿色电池。

1.3 锂离子电池的应用前景

1.3.1 电池成本

表 1-6 列出了 Cd-Ni 电池和锂离子电池正极中金属的成本。

表 1-6 Cd-Ni 电池和锂离子电池正极中金属的成本

| 电池 | 正极材料 | 金属单耗 /($\text{kg} \cdot \text{kWh}^{-1}$) | 金属单价 /($\text{\$} \cdot \text{kg}^{-1}$) | 金属成本 /($\text{\$} \cdot (\text{kWh})^{-1}$) |
|-------|----------------------------------|--|---|--|
| Cd-Ni | NiOOH | 1.83 | 6.10 | 11.20 |
| 锂离子电池 | LiCoO ₂ | 1.22 | 48.50 | 59.20 |
| | LiNiO ₂ | 1.22 | 6.10 | 7.40 |
| | LiMn ₂ O ₄ | 1.08 | 3.00 | 3.24 |

从表 1-6 可看出, LiC₆-LiCoO₂ 成本最高; LiC₆-LiNiO₂ 成本稍低, 而 LiC₆-LiMn₂O₄ 成本最低, 应是未来电动汽车的能源之一。德国 Varta 公司已制成电动汽车用 LiC₆-LiMn₂O₄ 电池, 该电池 103Wh, 以 10h(0.1C) 放电, 比能量达 $86 \text{ Wh} \cdot \text{kg}^{-1}$ 。电动汽车用铅酸电池的比能量为 $30 \text{ Wh} \cdot \text{kg}^{-1}$, MH-Ni 电池比能量为 $65 \text{ Wh} \cdot \text{kg}^{-1}$ 。

目前, 正极材料 LiCoO₂ 由于具有制造方便、开路电压高、比能

量高、寿命长、能快速放电等优点,已在锂离子电池中得到广泛应用。但钴资源少,价格昂贵,因而应用受到限制。 LiMn_2O_4 由于容量受温度影响较大,而 LiNiO_2 制造困难,故二者目前尚未大量使用。但随着技术水平的提高, LiNiO_2 和 LiMn_2O_4 必将成为锂离子电池实用的正极材料。锂离子电池必将成为 21 世纪性能优越、应用广泛的理想能源。

1.3.2 电动汽车(EV, Electric Vehicle)用锂离子电池^[22~34]

锂离子电池是未来电动汽车的能源之一。因为锂离子电池的比能量为铅酸电池的三倍以上。图 1-3 列出了各种电池的比能量和比功率的关系。

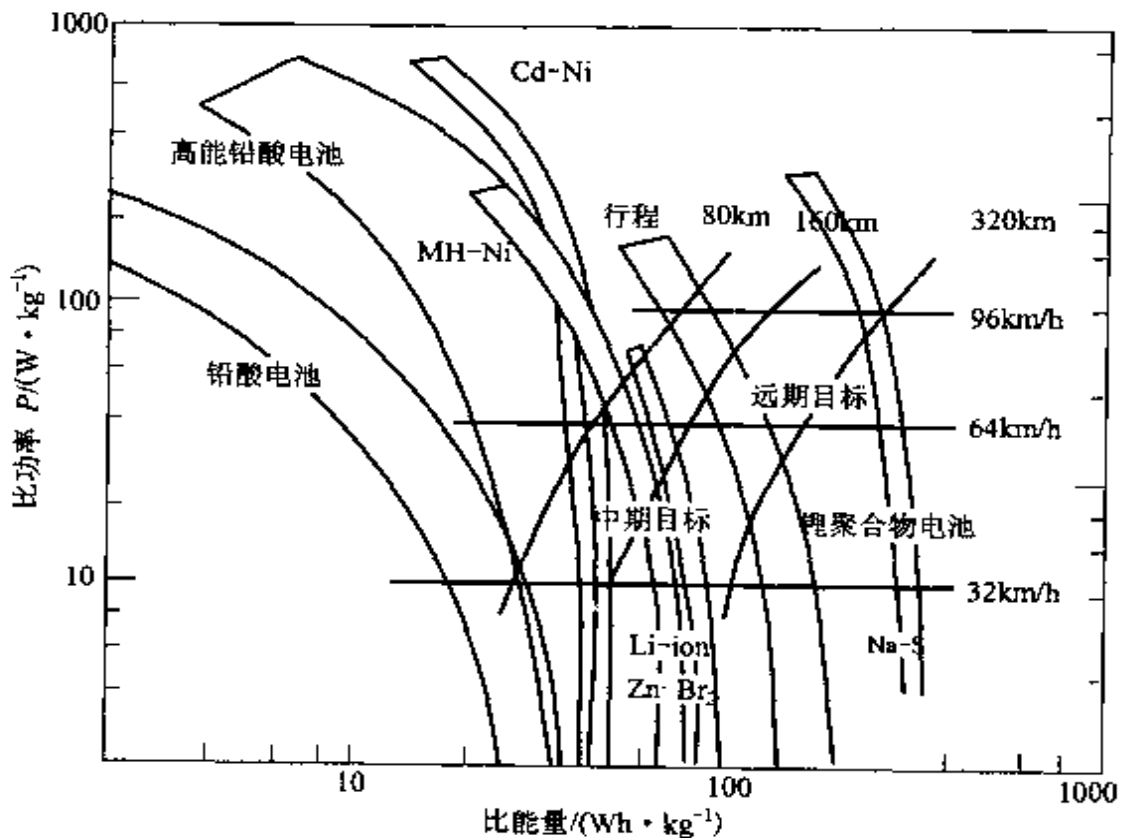


图 1-3 各种电池的比能量和比功率

(图中标出重达 1000kg 汽车的车速和可能行驶的距离)

电动汽车起动时,需要短时间(几秒)的大电流放电。图 1-3 中铅酸电池可大电流放电(大功率放电),但比能量相当小, MH-Ni 电池的比能量也比锂离子电池小。

目前,小轿车必须用 25~30 kWh 的电池,索尼 18650 型锂离子电池每 1 kWh 的价格为 7 万日元,比能量为 $100 \text{ Wh} \cdot \text{kg}^{-1}$ 。

25 kWh 电池的价格为:7 万日元 \times 25=175 万日元。

如能用 LiMn_2O_4 代替 LiCoO_2 , 25 kWh 电池的价格可降到 100 万日元。

从图 1-3 可知电动汽车的行程与电池能量的关系,如果一吨重的汽车的车速为 $32 \text{ km} \cdot \text{h}^{-1}$,则铅酸电池可使汽车行驶 80 km, 镉-镍电池可使汽车行驶 150 km, 锂离子电池可使汽车行驶 320 km。日本已制成电动汽车用锂离子电池,装在 1700 kg 的汽车上试用,用 12 个单体电池组装成电池组,充电后能行驶 200 km,最高车速 $120 \text{ km} \cdot \text{h}^{-1}$,并可在 12s 内以 $0\sim 80 \text{ km} \cdot \text{h}^{-1}$ 加速,已显示出锂离子电池应用于电动汽车的美好前景。

1.3.2.1 电动汽车的历史^[25]

在汽油内燃机发明以前,1835 年美国汤姆斯发明了蓄电池电动汽车,1873 年英国人戴维逊研制成功电动汽车,1898 年在欧洲举行的汽车大赛,14 台汽车中就有 13 台是电动汽车。

1885 年,德国人戴姆斯研制成功的汽油内燃机汽车问世。1908 年,当时美国生产的汽车中有 30% 是电动汽车,22% 是内燃机汽车,40% 是蒸汽机汽车,由于燃油汽车具有独特的优点,1913 年美国福特汽车公司首先淘汰了电动汽车。从此以后,效率低的蒸汽机汽车和电池能量低(当时铅蓄电池的比能量仅 $10 \text{ Wh} \cdot \text{kg}^{-1}$)、充电时间长、行程短、价格高的电动汽车退出了汽车市场。

进入 20 世纪 80 年代,由于工业的发展,汽车产量激增,大气污染成分的 63% 来自燃油汽车。我国 1984 年的测定结果表明,

每 1000 辆汽车每天排放一氧化碳 3000 kg, 氮氧化物 50~150 kg, 碳氢化合物 200~400 kg, 铅、酚、粉尘等有毒物质 40~70 kg。燃油汽车尾气对环境造成的污染越来越引起人们的重视。为了根治汽车对环境造成的污染, 新一轮的电动汽车及电动汽车用电池的开发研究成为国内外汽车行业发展的新热点。目前, 电动汽车商品化的难题主要是电池性能满足不了要求, 而且价格高, 体积大, 质量高, 以致电动汽车的使用性能很难与燃油汽车相比, 如燃油汽车一次加油可行驶 500 km, 车速可达 $140 \text{ km} \cdot \text{h}^{-1}$ 以上, 可快速启动, 能爬陡坡, 而目前的电动汽车一次充电只能行驶 200 km 左右, 车速一般在 $100 \text{ km} \cdot \text{h}^{-1}$ 以下, 最高车速也不过 $120 \text{ km} \cdot \text{h}^{-1}$ 左右, 汽车启动慢, 不能爬陡坡, 并且价格高, 充电时间长, 动力系统复杂, 因此, 要实现电动汽车商品化, 是一项艰巨的系统工程。

1.3.2.2 电动车的现状^[25]

目前, 电动车包括电动汽车(EV)、电动摩托车和电动自行车三大类。

电动汽车主要有三种类型: 电池电动车(BEV, Battery Electric Vehicle), 混合电动车(HEV, Hybrid Electric Vehicle)和燃料电池电动车(FCEV, Fuel Cell Electric Vehicle)。

电池电动车(BEV)以车载电池为动力电源, 可实现零排放, 彻底解决汽车尾气污染。但由于目前可用的电池比能量低, 充电时间长, 一次充电行程短, 造价高, 电池成本约占电动车成本的 40%, 尚不能推广应用。

混合电动车(HEV)的动力系统包括电池组和内燃机, 兼有电动车和内燃机汽车的优点。混合电动车有串联型(S型)和并联型(P型)两种, 串联型电动车由内燃机驱动发电机, 发电机给电池充电, 电池给电动机供电, 电动机直接驱动汽车。并联型的内燃机和电动机都可直接驱动汽车, 在郊外长途行驶时用内燃机驱动, 汽车

启动后和市区行驶用电池驱动,既提高了内燃机效率,又大大降低了污染物排放,缺点是不能彻底解决汽车对环境的污染。日本丰田公司自 1997 年以来已批量生产 Prius 串联型混合电动车,年产量现已达 3 万辆。美国福特公司、法国 PSA 标致-雪铁龙集团也都在研制、生产混合电动车。

燃料电池电动车(FCEV)效率高,排污少,性能好,有可能成为未来汽车的主流品种之一。

20 世纪 90 年代以来,世界各国在电动汽车整车设计上采用了新技术、新材料、新结构,电动汽车用电池性能也在不断改善,使电动汽车走向实用化方向迈进了一大步。表 1-7 列出了国外几大汽车公司的电动汽车性能。中国生产的电动车性能见表 1-8。

电动汽车要求电池的总储能量为 15~25 kWh,电池比能量 $50 \text{ Wh} \cdot \text{kg}^{-1}$ 以上,比功率 $150 \text{ W} \cdot \text{kg}^{-1}$ 以上,一次充电行程超过 100 km。目前,电池的主要问题是比能量低,如铅酸电池约 $40 \text{ Wh} \cdot \text{kg}^{-1}$,镉-镍电池约 $50 \text{ Wh} \cdot \text{kg}^{-1}$,而石油的理论比能量达 $12\,000 \text{ Wh} \cdot \text{kg}^{-1}$,即电池比能量比石油低近 300 倍,实际比能量也比石油低 100 倍。虽然,目前铅酸电池是电动汽车最常用的储能装置,但比能量不及汽油的 1%,充电时间一般都在 5~8 h,价格远高于汽油,因此,开发高比能量、高比功率、循环寿命长、价格低的动力电池,是电动汽车发展的关键技术之一。

1990 年美国加州出台汽车零排放法规。1991 年 1 月,美国福特、通用、克莱斯勒三大汽车公司成立先进电池联合会 USABC (USAdvanced Battery Consortium),制定的动力电池中期技术性能指标如表 1-9。

不同类型的电动汽车,对动力电池的能量和功率要求不同。动力电池可分为高能电池 HEB(High Energy Battery)、高功率电池 HPB(High Power Battery)和超高功率电池 UHPB(Ultrahigh Power Battery)。纯电动汽车 PEV(Pure Electric Vehicle)是零排

表 1-7 国外电动汽车的主要性能

| 厂 商 | 时 间 | 电 池 | | | | | 比能量/ (Wh·kg ⁻¹) | 比功率/ (W·kg ⁻¹) | 最高车速/ (km·h ⁻¹) | 一次充电 行程/km, (恒速) (km·h ⁻¹) |
|------------------------|--------|---|------------------------|------------|---------------------------|-----------|--------------------------------|-------------------------------|--------------------------------|---|
| | | 电池类型,规格 | 质量/kg | 价 格 /\$ | 寿 命 /km | 寿命 /km | | | | |
| 美国通用汽车 公司 (电动汽车) | 1990 年 | 密封铅酸电池 10V/只, 32 只 串联, 42.5 Ah, 13.6 kWh | 395 | 1500 \$ /组 | 32000 | | | 120 | 193(88) | |
| 日本东京电力 公司 (电动轿车) | 1991 年 | 镉-镍 电 池, 12V/只, 100Ah, 24 只串 联, 电压 288V | 531 | | 10 万 (充放电循 环 500 次) | 54.2 | | 176 | 548(40) 390(60) 270(100) | |
| 日本日产汽车 公司 | | 镉-镍 电 池 23 只串联, 电压 280V, 11.6 kWh | 202 (整 车 的 22%) | | | 55 | 200 - 240 | 130 | 250(40) 160(72) | |
| 法国标致 106 型 | 1997 年 | 锂离子电 池 | 280 | | | | | 110 | 260(40) | |
| 日本日产公司 | 1998 年 | 锂离子电 池 94Ah, 115V | 128 | | | | | 100 | 120 | |
| 日本 Sony 公 司-日产公司 | 1996 年 | 锂离子电 池 | 330 | | | 100 | | 120 | 200 | |

表 1-8 中国生产的电动车主要性能^[25]

| 电动车种类 | 公司商标 | 车型 | 发动机 最大功率 /W | 电 池 | | | 一次 充电行程 /km | 充电 时间 /h |
|-------|--------|------------|-------------------|----------|-------|-------|-------------------|----------------|
| | | | | 电池类型 | 容量/Ah | 总电压/V | | |
| 电动客车 | 河北长安 | 326700DD | 42000 | 铅酸电池 | | 312 | 80 | |
| | 胜利汽车公司 | 混合动力车 | 120000 | 铅酸电池 | | 288 | 400(浮充) | |
| | 上海科峰 | ZK6820HG-1 | 37500 | 铅酸电池 | 195 | 120 | 90 | 5~8 |
| 电动摩托车 | 上海易维 | DC40-Z03 | 500 | 铅酸电池 | 38 | 24 | 45 | |
| | 南京金仙子 | YBD-II | 500 | 铅酸电池 | 80 | | 120 | 4~6 |
| | 高雄上韦 | SW/APL | 2200 | 铅酸电池 | 40 | 48 | 74 | 6~8 |
| 电动自行车 | 上海友申 | | 150 | MH-Ni 电池 | 10 | 24 | 30 | 5~6 |
| | 南京金仙子 | 豪华型 | 150 | Cd-Ni 电池 | 12 | 36 | 50 | 3~8 |
| | 上海科峰 | | 140 | 胶体铅酸电池 | 15 | | >50 | |
| | 徐州天宝 | | 220 | 铅酸电池 | 7 | 36 | 20~25 | 4~8 |
| | 北京新日 | TDN04Z | 120 | 铅酸电池 | | 24 | 40~60 | 4~7 |

表 1-9 USABC 先进电池技术性能目标

| 电池性能 | 比 能 量 | | 比 功 率 | | 循环寿命 /次(80%DOD) | 工作环境 温度/°C | 价 格 /($\$ \cdot (\text{kWh})^{-1}$) |
|----------------------------|----------------------|-----------------------|---------------------|----------------------|--------------------|---------------|--|
| | $/(Wh \cdot L^{-1})$ | $/(Wh \cdot kg^{-1})$ | $/(W \cdot L^{-1})$ | $/(W \cdot kg^{-1})$ | | | |
| 中期指标 (2000 年) | 135 | 80 ~ 100 | 250 | 150 ~ 200 | 600 | -30 ~ 65 | ≤ 150 |
| 市场指标 | 230 | 150 | 300 | 300 | 1000 | | ≤ 150 |
| 长期指标 (2010 年) | 300 | 200 | 600 | 400 | 1000 | -40 ~ 85 | ≤ 100 |
| 美国 Ovonic 公司 MH-Ni 电池性能 | 215 | 80 | 470 | 175 | 1000 | -30 ~ 60 | < 200 |

放电动汽车,主要着眼于续驶里程,要求电池能够处于连续放电或连续充电,运行时只是在再生制动能量回馈时才对电池充电,因此需要具有适当功率的高能电池;而混合电动汽车 HEV(Hybrid Electric Vehicle)是低排放电动汽车,控制尾气排放成为其首要目标,燃油(汽油或柴油)提供 HEV 运行所需的大部分能量,辅助动力单元 APU(Auxiliary Power Unit)动力电池通过电机使 HEV 具有更好的动力性和经济性,加速或爬坡时输出能量,制动时存储能量,要求具有经常性瞬时放电或充电能力,但是不能过充电和过放电,因此 HEV 需具有适当能量的高功率电池或超高功率电池。USABC 将研究开发 HEV 应用的 50V 高功率动力电池模块,以及由 8 个 50V 模块组成的 400V 动力电池组,其技术性能目标如表 1-10。

表 1-10 2004 年 USABC 双模式(功率辅助)HEV 动力电池性能目标^[22]

| 项 目 | 电池单元 | | 50V 电池模块 | | 400V 电池组 | |
|---------------------------------------|------|------|----------|------|----------|------|
| | 双模式 | 功率辅助 | 双模式 | 功率辅助 | 双模式 | 功率辅助 |
| 10 s 功率能量比 ($W \cdot (Wh)^{-1}$) | 25 | 100 | 25 | 100 | 25 | 100 |
| 比能量 ($Wh \cdot kg^{-1}$) | 60 | 12 | 45 | 9 | 42 | 8 |
| 比能量 ($Wh \cdot L^{-1}$) | 135 | 27 | 65 | 13 | 55 | 9 |
| 循环寿命/次 | 105k | 250k | 125k | 210k | 120k | 200k |
| 成本 ($\$ \cdot (kWh)^{-1}$) | 150 | 790 | 180 | 950 | 190 | 1000 |

目前,国内外研究开发的电动汽车动力电池主要有铅酸电池、镉-镍电池、金属氢化物-镍电池(MH-Ni)、锂离子电池、聚合物锂离子电池、高温钠电池($NaNiCl_2$ 和 Sodium-Sulfur)、锌-空气电池(Zinc-air)。已在市场上应用的动力电池性能如表 1-11。正在开

发研究的能量储存装置有超级电容器(Supercapacitor)、飞轮电池(Flywheel)、燃料电池(PEMFC和DMFC)和太阳能电池。

铅酸电池技术成熟,成本低,性能稳定,原材料丰富,是目前电动汽车的常用电池,但比能量仅 $35 \text{ Wh} \cdot \text{kg}^{-1}$,循环寿命约 400 次,一次充电行程不到 160 km。

镉-镍电池比能量可达 $55 \text{ Wh} \cdot \text{kg}^{-1}$ 和 $100 \text{ Wh} \cdot \text{L}^{-1}$,比功率 $200 \text{ W} \cdot \text{kg}^{-1}$ (80%DOD),循环寿命约 2000 次(80%DOD),但镉对环境污染,应用受到限制。

高能量 MH-Ni 电池比能量可达 $95 \text{ Wh} \cdot \text{kg}^{-1}$,高功率 MH-Ni 电池的比功率可达 $900 \text{ W} \cdot \text{kg}^{-1}$,循环寿命超过 1000 次(80%DOD),工作温度为 $-30 \sim 55^\circ\text{C}$,高低温工作能量损失小,高功率的 MH-Ni 电池技术已走向成熟,已成为混合电动车的主要动力电池。因此,MH-Ni 电池是 USABC 实现中期目标的电动汽车用动力电池。1996 年,美国 Solectria 公司的 Sunrise 电动汽车配备 Ovonic 公司生产的 MH-Ni 电池,在全美电动汽车大赛中,一次充电行程达 601.4 km。目前,能批量生产 MH-Ni 动力电池的厂家主要有美国 Ovonic、法国 Saft、德国 Varta,日本 Panasonic 等。

锌-空气电池比能量高达 $2000 \text{ Wh} \cdot \text{kg}^{-1}$,免维护,耐恶劣工作环境,清洁安全可靠,但比功率较小,约 $90 \text{ W} \cdot \text{kg}^{-1}$ 。1996 年,以锌-空气电池为动力的电动汽车行程已达 244 km。目前,以色列的 EFL(Electric Fuel Ltd)的锌-空气动力电池的性能处于领先地位。

燃料电池不需要再充电,只需要燃料氢和氧,所以,燃料电池电动汽车(FCEV)与普通燃油汽车(ICV)相类似,但 FCEV 具有高效率、低排放、噪音小、振动轻等优点,但成本高。经试验,发现质子交换模型(PEMFC)的燃料电池最适合汽车使用。根据燃料来源,PEMFC 系统在汽车上应用可分为直接氢(DH)和重整氢(RH)两类。DH-PEMFC 指 FCEV 车载的贮氢罐直接提供燃料

表 1-11 电动汽车动力电池性能指标^[22]

| 项 目 | 铅 酸 | | | | Cd-Ni | | MH-Ni | |
|--------------------------|--------------|---------------|---------------|---------------|--------------|---------------|--------------|---------------|
| | 电动汽车 EV | 混合电动汽车 HEV | 电动汽车 EV | 混合电动汽车 HEV | 电动汽车 EV | 混合电动汽车 HEV | 电动汽车 EV | 混合电动汽车 HEV |
| | 厂商 | Panasonic | Electrosource | Saft | Saft | Ovonic | Ovonic | Ovonic |
| 型号 | EV1260 | 12H85 | STM5-100MR | ST600 | GM01 | GM01 | GM01 | 13HEV60 |
| 电压 U/V | 12 | 12 | 6 | 1.2 | 13.2 | 13.2 | 13.2 | 13.2 |
| 容量 C/Ah | 60 | 85 | 100 | 56 | 85 | 85 | 85 | 60 |
| 质量 m/kg | 21 | - | 12.5 | 2 | - | - | - | 12.2 |
| 比能量 $(Wh \cdot kg^{-1})$ | 35 | 44 | 55 | 35 | 70 | 70 | 70 | 68 |
| 比功率 $(W \cdot kg^{-1})$ | 300, 50% DOD | 450, 100% SOC | 122, 80% DOD | 500, 100% SOC | 200, 80% DOD | 200, 80% DOD | 200, 80% DOD | 600 |
| 比能量 $(Wh \cdot L^{-1})$ | 94 | - | - | - | 170 | 170 | 170 | 160 |
| 比功率 $(W \cdot L^{-1})$ | - | - | - | - | 600 | 600 | 600 | 1400 |
| 循环寿命/次 | 800, 80% DOD | 700, 80% DOD | 2000, 80% DOD | 2000, 80% DOD | - | - | - | 20000, HEV |

氢, RH-PEMFC 是指从 FCEV 车载碳氢化合物燃料(如天然气、甲醇、汽油等)罐中抽取氢提供给燃料电池。

在 FCEV 方面处于领先地位的有德国戴姆勒奔驰公司(Daimler-Benz)和日本丰田公司(Toyota)。已开发的燃料电池电动汽车性能如表 1-12 所示。

表 1-12 燃料电池电动汽车性能

| 厂 商 | 时间 | 电动汽车型号 | 燃料 | 贮氢罐压力 /kPa | 功率 /kW | 最高时速 /(km·h ⁻¹) | 行程 /km |
|--------------------|--------|-------------------------|-------------|---------------|-----------|--------------------------------|-----------|
| 德国 Daimler-Benz | 1997 年 | NECar III (RH-PEMFC) | 甲醇 (38L) | | | 120 | 400 |
| | | NECar II (DH-PEMFC) | | | 50 | 90 | 250 |
| | | NEBUS (DH-PEMFC) | | 30000 | 250 | | 250 |
| 日本 Toyota | 1997 年 | RAV4 (RH-PEMFC) | | | 25 | 125 | 500 |

1.3.2.3 电动汽车用锂离子电池

锂离子电池由于具有比能量高,自放电小,循环寿命长,无记忆效应和对环境污染小等优点,是 USABC 实现中期目标的电动汽车用动力电池之一。高能量的 LIB 的比能量超过 100 Wh·kg⁻¹,高功率的 LIB 的比功率大于 1000 W·kg⁻¹,循环寿命超过 1000 次。

1997 年 7 月,在美国试验的 Nissan Altra EV 配备了 Sony LA 4LB(94Ah, 28.8V, 90Wh·kg⁻¹, 30 kg)锂离子电池,并于 1998 年推向加州市场。1997 年 10 月,法国推出了欧洲第一辆使用锂离子电池的电动汽车 Peugeot 106EV。目前,在锂离子动力电池研究方面领先的厂商有日本 Sony,德国 Varta 和法国 Saft。

聚合物锂离子电池(PLIB)比 LIB 具有更高的能量,是 USABC 实现 2010 年远期目标的电动车用锂离子电池。PLIB 比能

量超过 $200 \text{ Wh} \cdot \text{kg}^{-1}$, 比功率超过 $400 \text{ W} \cdot \text{kg}^{-1}$, 循环寿命超过 500 次, 一次充电可使电动汽车行程超过 480 km。目前, 研究开发电动汽车用 PLIB 的厂家有美国的 USABC, 3M, HQ 和 Aronne 国家实验室(1994 年开始)、法国电力公司 Bollore Technologies(1993 年开始)。

锂离子电池的迅速发展引起了世界各国对电动车的极大兴趣。日本、美国、加拿大、法国、德国、韩国都已在电动车用锂离子电池的开发方面取得了很大进展。

日本锂电池能量储存研究协会(LIBES)1992 年制订的锂离子电池性能目标如表 1-13。日本开展电动车用锂离子电池研制的公司有索尼(Sony)公司、日本蓄电池公司(JSB)与三菱公司、三洋公司、日立公司和新神户电气机械公司、日产汽车公司。除日本以外, 开展电动车用锂离子电池研究的国家有法国 Saft, 德国 Varta, 美国 Poly Store 公司、Bellcore 公司、Yardney 公司等。电动车用锂离子电池性能如表 1-14 所示。

表 1-13 日本电动车用锂离子电池性能 LIBES 计划目标

| | 单元电池 组规模 | 比功率 $/(W \cdot \text{kg}^{-1})$ | 比 能 量 | | 循环 寿命 /次 | 能量 效率 /% |
|------------|-------------|------------------------------------|------------------------------|----------------------|----------------|----------------|
| | | | $/(Wh \cdot \text{kg}^{-1})$ | $/(Wh \cdot L^{-1})$ | | |
| LIBES 计划目标 | 3kWh | 400 | 150 | 300 | 1000 | 85 |

混合电动车对锂离子电池有特殊要求, 如表 1-15 所示。

从已用于电动车的铅酸电池、镉-镍电池、MH-Ni 电池、锂离子电池的性能比较可知, 只有锂离子电池最有可能达到电动车的要求, 并且是混合电动车(HEV)的理想电池, 因为混合电动车(HEV)要求电池比功率高达 $1000 \sim 1500 \text{ W} \cdot \text{kg}^{-1}$ 。从图 1-4 可以看出, 在 17 min 的时间内, 以 LiMn_2O_4 为正极的锂离子电池的比功率可达 $1000 \sim 1500 \text{ W} \cdot \text{kg}^{-1}$, MH-Ni 电池和 Cd-Ni 电池的比功率都比较低。

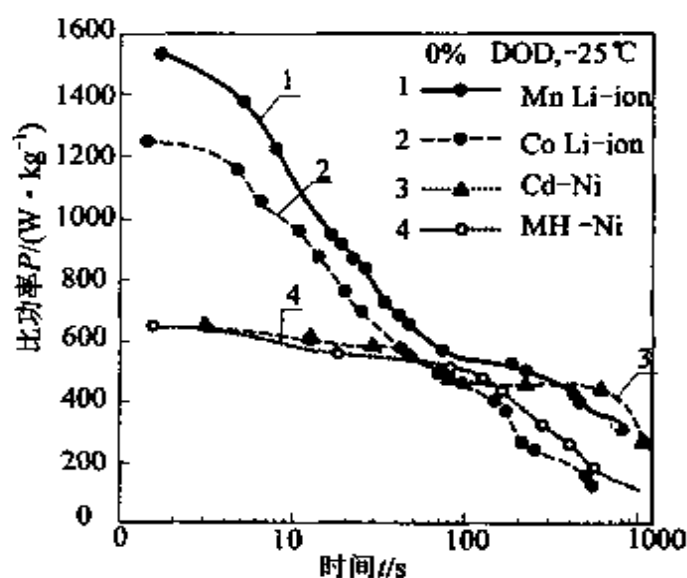
表 1-14 电动车用锂离子电池性能

| | 比 能 量 | | 比 功 率 | | 循 环 寿 命 / 次 | 价 格 / ($\$ \cdot (\text{kW} \cdot \text{h})^{-1}$) | 充 电 时 间 / h | 能 量 效 率 / % | 工 作 温 度 / $^{\circ}\text{C}$ |
|---------------|-------------------------------------|-----------------------------------|------------------------------------|----------------------------------|-------------|--|-------------|-------------|--|
| | $/(\text{Wh} \cdot \text{kg}^{-1})$ | $(\text{Wh} \cdot \text{L}^{-1})$ | $/(\text{W} \cdot \text{kg}^{-1})$ | $(\text{W} \cdot \text{L}^{-1})$ | | | | | |
| DOE 数据(美国能源部) | | | | | | | | | |
| 1998 年 | 110 | 160 | 250 | 365 | 750 | | 6 | > 75 | -40 $^{\circ}\text{C}$ ~ 65 $^{\circ}\text{C}$ |
| 2000 年 | 135 | 195 | 300 | 450 | 1000 | 150 | 6 | 80 | -40 $^{\circ}\text{C}$ ~ 65 $^{\circ}\text{C}$ |
| 日本 Sony | 83 | 130 | 300 | 470 | 1000 | | 5 | | |
| 法国 SAFT | | | | | | | | | |
| 原型 | 91 | 101 | 200 | 222 | 1000 | | 6 | | -10 $^{\circ}\text{C}$ ~ 45 $^{\circ}\text{C}$ |
| 改进型 | 120 | 166 | 220 | 304 | | | | | -10 $^{\circ}\text{C}$ ~ 45 $^{\circ}\text{C}$ |
| 德国 VARTA | 90 | 155 | 120 | 207 | > 500 | | 4 | | |

表 1-15 混合电动车用锂离子电池的性能指标^[31]

| 性 能 | 比能量 /(Wh·kg ⁻¹) | 比功率 /(W·kg ⁻¹) | 循环寿命 /万次 |
|-----------|--------------------------------|-------------------------------|-------------|
| HEV 对电池要求 | 60~70 | 1000~1500 | 5~15 |
| EV 对电池要求 | 100 | 150~200 | 600 |

为了适应电动汽车对电池高比能量、高比功率的要求,从 1995 年开始,日本 Sony,法国 Saft,德国 Varta,加拿大 Blue Star(兰星公司)进行了大容量锂离子电池研究。1996 年日本 Sony 公司

图 1-4 电池比功率比较^[31]

试制成功用锂离子电池(100Ah)驱动的电动车,法国 Saft 公司已于 1998 年对电动车用锂离子电池(50Ah)进行中试,表 1-4 列出了电动车用锂离子电池的技术指标。

我国天津电源研究所也于 1996 年开始进行大容量锂离子电池的开发,试制成功的方形大容量锂离子电池性能如表 1-16 所示。

表 1-16 中国大容量锂离子电池性能^[29]

| | 额定容量 /Ah | 体积 /L | 质量 /kg | 平均电压 /V | 比 能 量 | | 比功率 /(W·kg ⁻¹) | 循环寿命 /次 | 放 电 率 /% |
|-------------|-------------|----------|-----------|------------|-------------------------|------------------------|-------------------------------|------------|-------------------|
| | | | | | /(Wh·kg ⁻¹) | /(Wh·L ⁻¹) | | | |
| 天津电源 研究所 | 35 | 0.52 | 1.16 | 3.6 | 110 | 240 | 200 | ≥200 | ≤10 |
| | 100 | 1.5 | 3.7 | 3.6 | 110 | 240 | 220 | ≥200 | ≤10 |

1.3.3 锂离子电池发展前景

锂离子电池以其特有的性能优势已在便携式电器如手提电脑、摄像机、移动通讯中得到普遍应用。前几年开发的大容量锂离子电池已在电动汽车中开始试用,预计将成为 21 世纪电动汽车的主要动力电源之一,并将在人造卫星、航空航天和储能方面得到应用。

1993 年,经美国劳伦斯国家实验室(Lawrence Livermore National Laboratory)对日本 Sony 公司生产的 20500 型锂离子电池性能检测的结果表明,锂离子电池可以用于低轨道卫星。加拿大兰星先进技术公司(Blue Star Advanced Technology Corp.)1998 年已完成 50 Ah 锂离子电池的研制。法国萨弗特公司(SAFT Co.)致力于 LiNiO_2 及 $\text{LiNi}_x\text{M}_y\text{O}_2$ 正极材料的开发,以提高电池能量和降低成本,并预言锂离子电池是 21 世纪新卫星计划中的首选电源系统。德国瓦尔塔电池公司(Varta Batteries AG)使用价廉的 LiMn_2O_4 为正极材料,已制成高能量型和高功率型的大容量锂离子电池。

美国宇航局(NASA)和空军研究所(US Air Force Research Laboratory)计划将锂离子电池用作空间飞行器,如行星着落器、行星漫游器、行星轨道站、地球高低轨道飞行器、无人飞行器、军用飞机和地球高低轨道飞行器的动力电源。

宇航用的锂离子电池性能要求如表 1-17 所示。

表 1-17 宇航用锂离子电池性能要求

| | 电压 /V | 容量 /Ah | 工作温度 /°C | 循环寿命 /次 |
|------|----------|-----------|-------------|---|
| 性能指标 | 28~100 | 10~200 | -40°C | 1000~2000(60%~80%DOD) 3000(25%~40%DOD) |

从国内外研制的大容量锂离子电池的技术指标可以看出,目前已商品化的锂离子电池性能应进行重大改进后才能满足宇航事业对电池的要求。

第 2 章 锂离子电池的理论基础

2.1 电池工作原理

锂离子二次电池工作原理如图 2-1 所示。

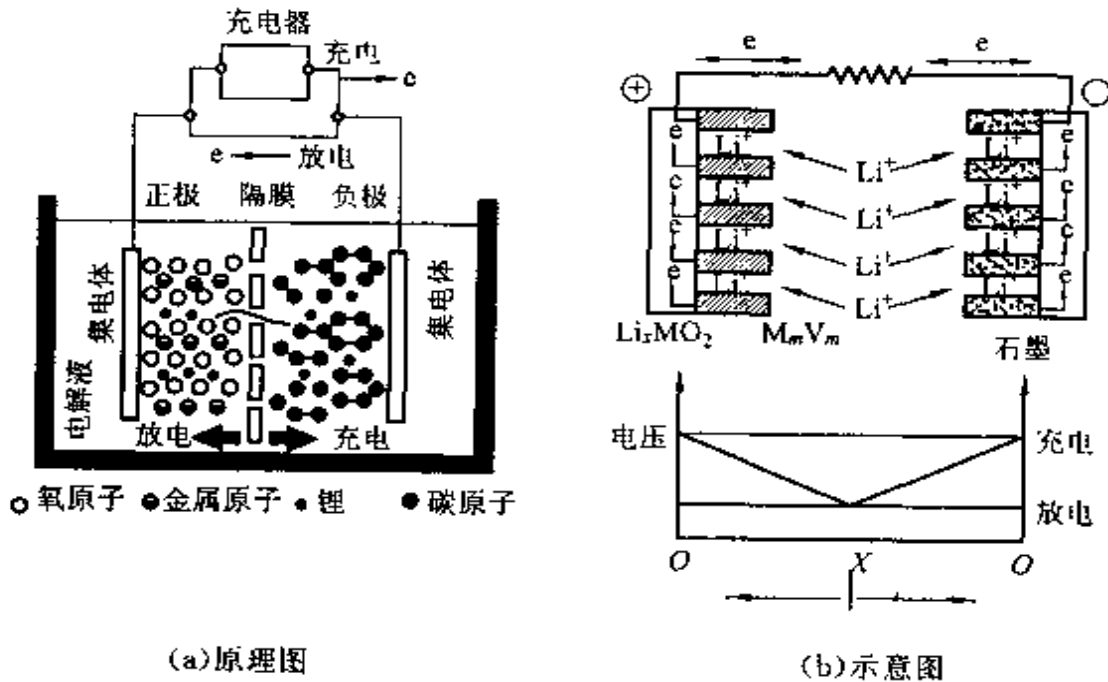
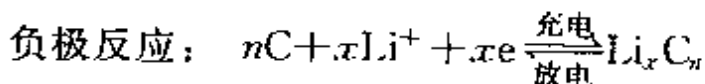
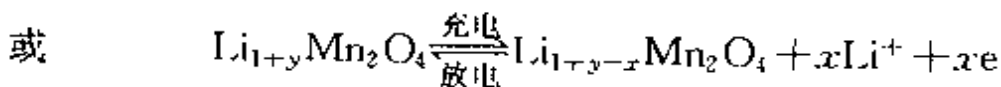
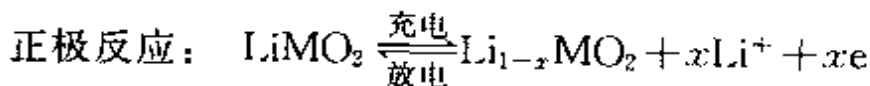
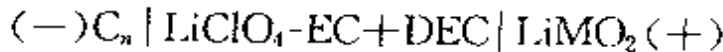
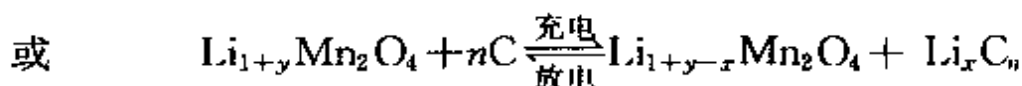
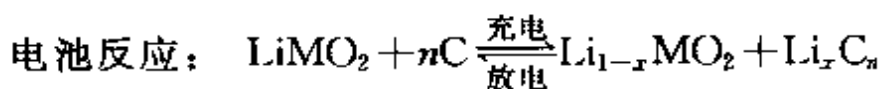


图 2-1 锂离子电池原理示意图^[2]

锂离子电池的电化学表达式为



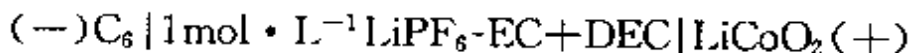


式中, M 为 Co, Ni, Fe, W 等; 正极化合物有 LiCoO_2 , LiNiO_2 , LiMn_2O_4 , LiFeO_2 , LiWO_2 等; 负极化合物有 Li_xC_6 , TiS_2 , WO_3 , NbS_2 , V_2O_5 等。

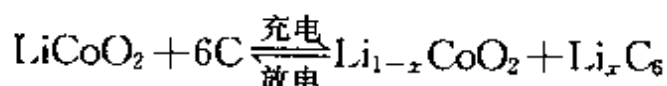
锂离子电池实际上是一种锂离子浓差电池, 正负电极由两种不同的锂离子嵌入化合物组成。充电时, Li^+ 从正极脱嵌经过电解质嵌入负极, 负极处于富锂态, 正极处于贫锂态, 同时电子的补偿电荷从外电路供给到碳负极, 保证负极的电荷平衡。放电时则相反, Li^+ 从负极脱嵌, 经过电解质嵌入正极, 正极处于富锂态。在正常充放电情况下, 锂离子在层状结构的碳材料和层状结构氧化物的层间嵌入和脱出, 一般只引起层面间距变化, 不破坏晶体结构, 在充放电过程中, 负极材料的化学结构基本不变。因此, 从充放电反应的可逆性看, 锂离子电池反应是一种理想的可逆反应。

锂离子电池的工作电压与构成电极的锂离子嵌入化合物和锂离子浓度有关。目前, 用作锂离子电池的正极材料是过渡金属和锰的离子嵌入化合物, 负极材料是锂离子嵌入碳化合物, 常用的碳材料有石油焦和石墨等。

国内外已商品化的锂离子电池正极是 LiCoO_2 , 负极是层状石墨, 电池的电化学表达式为



锂离子电池的充放电反应为



锂离子电池充、放电反应示意图如图 2-2。表 2-1 列出了以石墨为负极的锂离子电池的电池反应、平均电压和质量比能量, 同时列出了正极材料 LiCoO_2 , LiNiO_2 , LiMn_2O_4 和负极材料碳的理论

容量。

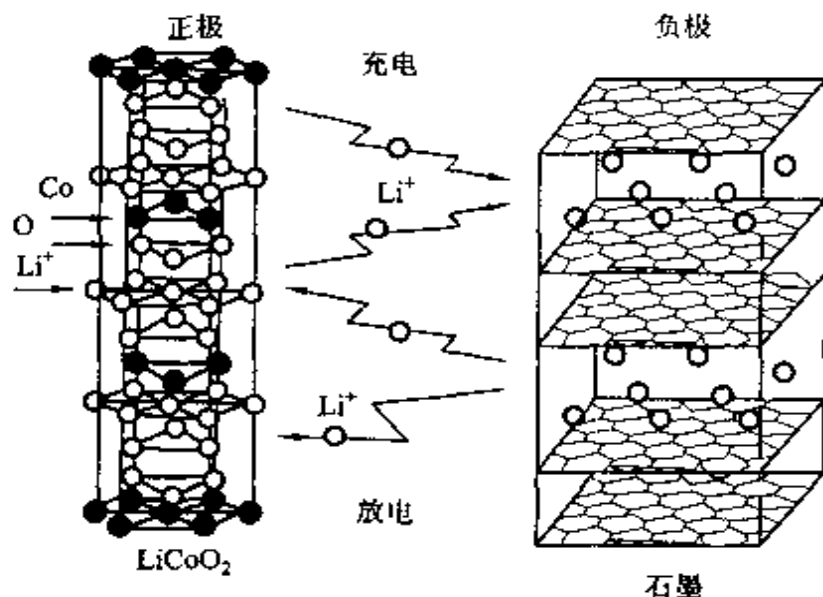


图 2-2 锂离子电池充放电反应示意图^[21]

表 2-1 锂离子电池电压和比能量

| 电池体系 | 电池反应 | U/V | $W_0/$ ($Wh \cdot kg^{-1}$) | 电极反应 | $C_0/$ ($mAh \cdot g^{-1}$) |
|--------------------|---|-------|----------------------------------|---|----------------------------------|
| $C_6(g)-LiCoO_2$ | $0.5LiC_6 + Li_{0.5}CoO_2 = 0.5C_6 + LiCoO_2$ | 3.6 | 360 | $Li_{0.5}CoO_2 + 0.5Li^+ + 0.5e = LiCoO_2$ | 137 |
| $C_6(g)-LiNiO_2$ | $0.7LiC_6 + Li_{0.3}NiO_2 = 0.7C_6 + LiNiO_2$ | 3.6 | 441 | $Li_{0.3}NiO_2 + 0.7Li^+ + 0.7e = LiNiO_2$ | 193 |
| $C_3(g)-LiMn_2O_4$ | $LiC_6 + Mn_2O_4 = C_6 + LiMn_2O_4$ | 3.6 | 403 | $2\lambda-MnO_2 + Li^+ + e = \lambda Mn_2O_4$ | 148 |
| | | | | $C_6 + Li^+ + e = LiC_6$ (焦炭) | 186 |
| | | | | $C_6 + Li^+ + e = LiC_6$ (石墨) | 372 |

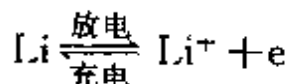
* 金属锂的理论容量为 $3860 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$; g——指石墨碳。

2.2 锂离子电池特性

金属锂的电极电位在所有金属中最低 ($-3.05V$), 放电容量

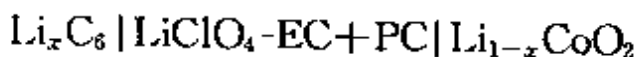
($3860\text{mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ 或 $2060\text{mAh} \cdot \text{cm}^{-3}$)最大。因此,选用金属锂作电池负极可以获得高电压和高的比能量。工业上以金属锂为负极,以 MnO_2 , $(\text{CF}_x)_n$, SO_2 , SOCl_2 , I_2 等为正极组成的锂一次电池,由于具有工作电压高,比能量大,使用寿命长,自放电小等优点,已广泛应用于军事和小型民用电器如移动电话、照相机、手提电脑等设备中作电源。

锂二次电池是以金属锂或锂铝合金作负极,以具有层状结构的硫化物如 TiS_2 为正极。二硫化物成为锂离子嵌入-脱出的电极,金属锂自身的结构不发生变化,在充放电循环过程中,放电反应金属锂溶解,充电反应析出锂,负极反应为



由于金属锂与有机电解液中的少量水分反应,在锂表面会生成 SEI 膜(固体电解质界面膜),SEI 膜允许锂离子通过,而不允许溶剂分子通过,对金属锂起保护作用,有利于锂的化学稳定性。但金属锂负极在充放电过程中容易形成锂枝晶,刺穿电池隔膜,引起电池内部短路,使电池充放电效率降低,循环寿命缩短,安全性能变差。所以,锂二次电池至今尚未实现产业化。1978年,Armand 提出正负极都用能让锂离子嵌入-脱出的 TiS_2 组成浓差电池。这种电池在充放电过程中,是锂离子在两电极间进行嵌入脱出循环,被形象地称为“摇椅式”(RCB)锂离子二次电池。但该电池电压仅 $0 \sim 2\text{V}$,不具备锂电池高电压的特性。

1980年初,发现 LiCoO_2 具有 TiS_2 同样的层状结构,同年,牛津大学 Goodenough 等人提出用 LiCoO_2 , LiNiO_2 , LiMn_2O_4 作正极材料,开始了 4V 级锂离子二次电池正极活性物质的研究。此后,又开发了能让锂嵌入脱出的碳嵌入化合物(Li-GICs)。1990年日本 Sony 能源技术公司研制实用型锂离子二次电池:



锂离子电池是以嵌锂化合物替代锂二次电池中的金属锂负极,因此,对正极材料的要求不同于锂二次电池。首先,正极材料必须选用富含锂的层状化合物,该化合物既要提供充放电反应过程在正负极之间嵌入-脱出循环所需要的锂,又要提供在负极表面形成 SEI 膜所需要的锂;其次,负极材料(如层状碳)相对金属锂有一定的嵌锂电位,正极材料必须相对金属锂有较高的嵌锂电位;第三,由于负极(如碳)的比容量(约 $320\text{mAh} \cdot \text{g}^{-1}$)较大,为保证电池的循环寿命等性能,正极材料用量较大。

目前,能符合锂离子电池高电压、高比能量、循环寿命长等性能的正极材料主要有 LiCoO_2 , LiNiO_2 , LiMn_2O_4 等。

2.2.1 锂离子电池电动势

锂离子电池负极常用相对于锂 $0 \sim 1\text{V}$ 的碳负极,因此,要获得 3V 以上电压,必须使用 4V 级(vs. Li^+/Li)正极材料。

以 LiNiO_2 为例,设锂离子电池正极电位 φ_c 。在 NiO_2 中插入 Li^+ 和电子 e 时,电池正极反应吉布斯自由能变化为

$$\Delta G_c = -F\varphi_c$$

图 2-3(a)是正极吉布斯自由能变化的博恩-哈伯循环图,图 2-3(b)是负极电位 φ_a ($\Delta G_a = -F\varphi_a$) 的循环图。 g 代表气体, s 代表固体, solv 代表液体或溶剂。

因此,以锂负极为基准,锂离子电池正极的电位为

$$E = \varphi_c - \varphi_a$$

$$\begin{aligned} \Delta G &= \Delta G_c - \Delta G_a = -F(\varphi_c - \varphi_a) = -FE \\ &= \Delta U_{\text{LiNiO}_2} - \Delta U_{\text{NiO}_2} - I_{\text{Ni}^{4+}} I_{\text{Li}^+} + \Delta H_{\text{sub}} \end{aligned}$$

式中 ΔH_{sub} —— 锂离子溶剂化能;

I —— 离子化能;

$\Delta U(\text{LiNiO}_2)$ —— LiNiO_2 的晶格能;

ΔU_{NiO_2} —— NiO_2 晶格能。

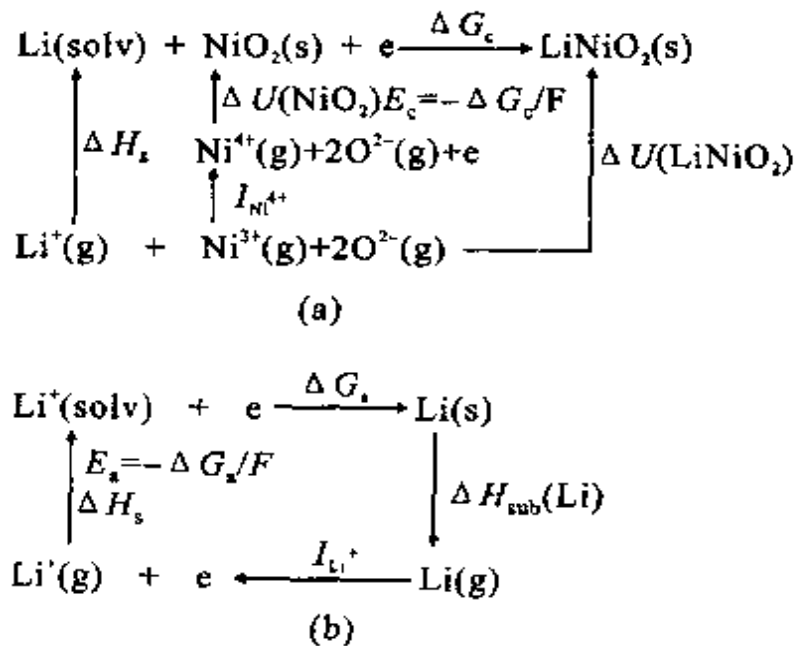


图 2-3 用玻恩-哈伯循环表示的锂离子电池正极(a)、负极(b)和电位^[2]

上式表示正极电位与晶格能、离子化能、锂离子的溶剂化能有关,其中晶格能 $[\Delta U_{\text{LiNiO}_2}]$ 影响较大。因此,电池电压主要由正极结晶结构决定。尖晶石结构和层状结构的“马德伦”常数 M (M 是一种原子间最短距离的常数)分别为31.43~34.5和13。这类化合物的电位一般较高。上式中, $I_{\text{Ni}^{4+}} = 5297 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, $I_{\text{Li}^+} = 520 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, $\Delta H_{\text{sub}}(\text{Li}) = 157 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, $\Delta H_{\text{LiNiO}_2}$ 按如下Born-landé式计算。

$$\Delta U_{\text{LiNiO}_2} = \frac{-NMe^2}{4\pi\epsilon_0 r} \left(1 - \frac{1}{8}\right)$$

式中 N ——阿伏加德罗常数;

M ——马德伦常数(对 LiNiO_2 , $M=12.27$);

e ——电荷;

ϵ_0 ——真空介电常数(8.854×10^{-12});

r ——最相邻近的正、负离子(Ni—O)间距离。

上式中, $r=1.974 \times 10^{-10} \text{ m}$ 时, $\Delta U_{\text{LiNiO}_2} = -7555 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$

对 NiO_2 , $M = 18.0$, $r = 1.86 \times 10^{-10} \text{ m}$, 根据上式, $\Delta U_{\text{NiO}_2} = -11762 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。

将以上所得 $\Delta U_{\text{LiNiO}_2}$, ΔU_{NiO_2} , $I_{\text{Ni}^{2+}}$, ΔH_{sub} 值代入上式, 得
 $\Delta G_T = -7555 + 11762 - 5297 + 520 + 157 = -413 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$

$$E = -\frac{\Delta G}{F} = \frac{413 \times 10^3}{96500} = 4.25 \text{ V}$$

这个电压值与 NiO_2 生成充电末期的 LiNiO_2 电极的电压 4.3V 接近。

2.2.2 锂离子电池的开路电压 U_∞

电池的开路电压为

$$U_\infty = U + IR_b$$

式中 U ——正负极之间电压;

I ——工作电流;

R_b ——内阻;

U_∞ —— I 为 0 时的电压。

$$U_\infty = (\mu_A - \mu_c) / nF$$

式中 U_∞ ——开路电压, V (小于 5V);

μ_A ——阳极电化学位, 即金属还原剂阳极的费米能级 ϵ_F , 或是气态或液态还原剂的 HOMO; HOMO 为最高占据分子轨道 (highest occupied molecular orbital);

μ_c ——阴极电化学位, 气体或液体氧化剂的 LUMO, 或是金属氧化剂正极的费米能级; LUMO 为最低未占据分子轨道 (lowest unoccupied molecular orbital);

开路电压 U_∞ 低于 5V, 是因受阳极和阴极的电化学位的差 $\mu_A - \mu_c$ 的影响, 而且受电解液的 HOMO 和 LUMO 势阱或固体电解质价带顶端和导带底部之间势阱的影响。

图 2-4 是电解质窗口的相应能级 E_g 和电极的电化学位 $\mu_A =$

ϵF 或还原剂的 HOMO 以及 $\mu_c = \epsilon F$, 或氧化剂的 LUMO 之间的

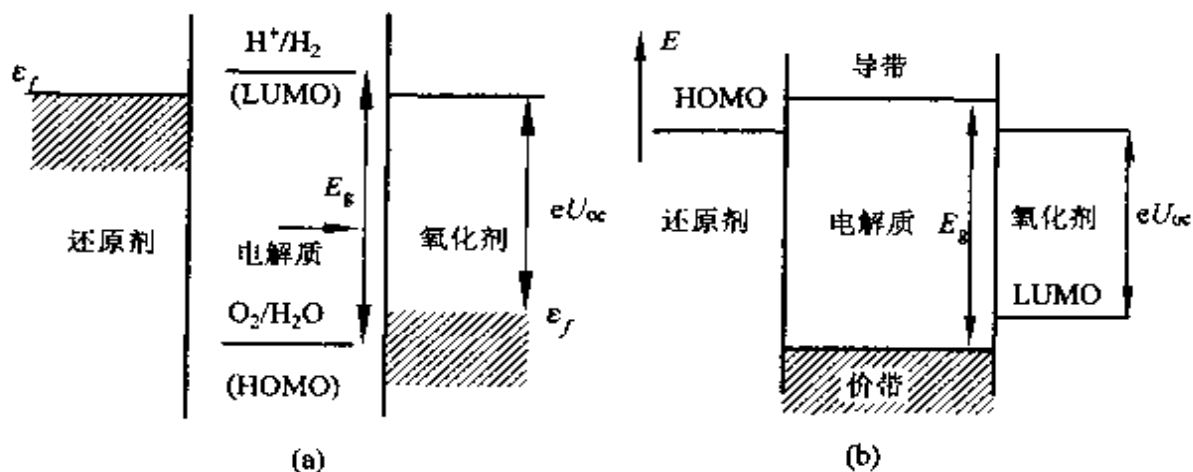


图 2-4 电解质窗口的相应能级和电极中的电化学位的关系^[1]

(a) 固体反应剂和液体电解质； (b) 液体或气体反应剂和固体电解质

关系。 μ_A 必须低于电解质的 LUMO 或在固体电解质的导带之下, 以获得足够热力学稳定性, 不致于使电解质被还原剂所还原。同样, 化学位 μ_c 是气体或液体氧化剂的 LUMO 或金属氧化剂阴极的费米能级, μ_c 必须高于液体电解液的 HOMO 或固体电解质的价带能达到热力学稳定状态, 能耐氧化剂对电解质的氧化作用。热力学稳定状态的限制条件是:

$$\mu_A - \mu_c \leq E_g$$

2.2.3 输出功率

锂离子电池的输出功率

$$P_{\text{最大}} = I_{\text{最大}} V_{\text{最大}}$$

$$V_{\text{最大}} = U_{\text{oc}} - \eta_{\text{最大}}$$

$$U_{\text{oc}} = \Delta E / e$$

式中 ΔE ——是负极的(或还原剂的 HOMO)与正极的(或氧化剂的 LUMO)功函数之差;

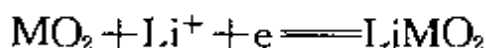
HOMO——分子轨道的最高已占轨道；

LUMO——最低未占据分子轨道。

为了获得高的 U_{∞} ，正极必须采用氧化物或卤化物，为了减小 $\eta(I_{\text{最大}})$ ，电极应是好的电子导体，也是好的离子导体，并且电极/电解质界面的传质阻力要小。为了获得高的 $I_{\text{最大}}$ ，电极/电解质界面要大。另外，由于电极颗粒中存在两相界面，通过此界面的传质应足以维持电流。由于卤化物的电子导电比氧化物差，正极材料一般采用氧化物作为宿主结构。

氧化物宿主结构是带有密堆积的氧的点阵，可以是层状的，如 $\text{Li}_{1+x}\text{CoO}_2$ ，也可以像锰的尖晶石 $\text{Li}_{1-x}\text{Mn}_2\text{O}_4$ 一样被束缚在三堆(3D)结构中。锂可能很快嵌入在有很强键力的夹层中成为夹层化合物，也可能伴随有来自液体电解质的不利影响。另一方面，在密堆积的氧阵中有很强的 3D 键，在 $\text{Li}[\text{Mn}_2]\text{O}_4$ 尖晶石中出现，对于嵌入的客体 Li^+ 而言，自由体积小，室温淌度不大，限制了 $I_{\text{最大}}$ 。

当离子和电子嵌入、脱嵌时，正极材料 LiMO_2 结晶结构不发生变化的反应，称作均一固相反应(M-Co 或 Ni 等)其化学反应为



$$\varphi = \varphi^{\ominus} + by - \frac{RT}{F} \ln\left(\frac{y}{1-y}\right)$$

式中 y ——氧化物中锂离子占有率($0 < y < 1$)；

by ——表示氧化物中嵌入的锂离子间的相互作用。

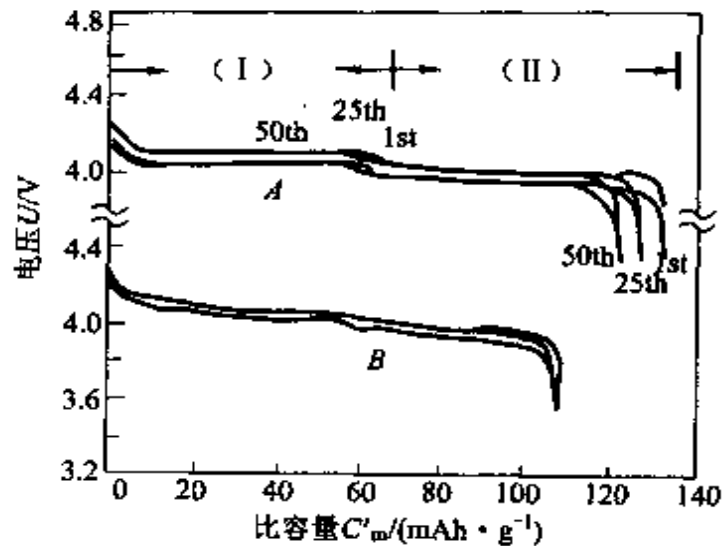
根据上式随着锂离子嵌入，电池电压将减小，出现 S 形电压曲线，如图 2-5 中曲线 B 所示。

如果伴随离子的嵌入和脱嵌，氧化物的结构形态发生变化，则电池的能斯特表示式为

$$\varphi = \varphi^{\ominus} - \frac{RT}{F} \ln\left(\frac{a_{\text{LiMO}_2}}{a_{\text{Li}^+} \cdot a_{\text{MO}_2}}\right)$$

电池电压随活性物质的消耗而急剧减少，出现 L 形电压曲线

(图 2-5 中曲线 A)

图 2-5 尖晶石的充放电周期曲线^[2]

A——化学计量型； B——非化学计量型

锂离子电池正、负极都是均一固相反应，因此，具有良好的循环特性。过渡金属氧化物 LiCoO_2 , LiNiO_2 中低自旋配合物多，晶格体积小，在锂离子嵌入、脱嵌时，晶格膨胀收缩性小，结晶结构稳定，因此循环性能好。

2.2.4 锂离子电池的内阻

$$R_i = R_{el} + R_m(A) + R_m(C) + R_c(A) + R_c(C)$$

式中 R_{el} ——电解质电阻；

$R_m(C)$ 、 $R_m(A)$ ——工作离子通过电解质-电极界面的传导电阻；

$R_c(A)$ 、 $R_c(C)$ ——集电体电阻。

电解质电阻为

$$R_{el} = L / \gamma_i S$$

式中 L ——电极空间的有效厚度；

S ——电极空间的有效面积；

γ_i ——电解质的离子电导率。

γ_i 的计算公式为

$$\gamma_i = \eta_i q u_i$$

式中 η_i ——载流子密度；

q ——电荷；

u_i ——离子淌度, $u_i = qD/kT$ ；

D ——扩散系数, $D = D_0 \exp(-\Delta G_m/kT)$ ；

ΔG_m ——移动吉布斯自由能。

γ_i 也可表示为

$$\gamma_i = (B/T) \exp(-K/kT)$$

式中 B ——常数；

K ——平衡常数；

k ——玻尔兹曼常数。

表明 γ_i 随温度升高而增大。

电解质-电极界面电阻 R_{in} 与电极表面的几何面积 S 和界面面积 S_m 的关系为

$$R_{in} \propto S/S_m$$

集电体电阻为

$$R_c = (L/S\gamma_e + L/d\gamma_m)$$

式中 γ_e ——电极的电子电导率；

γ_m ——集电体的电导率；

L ——电子或空穴从电极到集电体的平均距离；

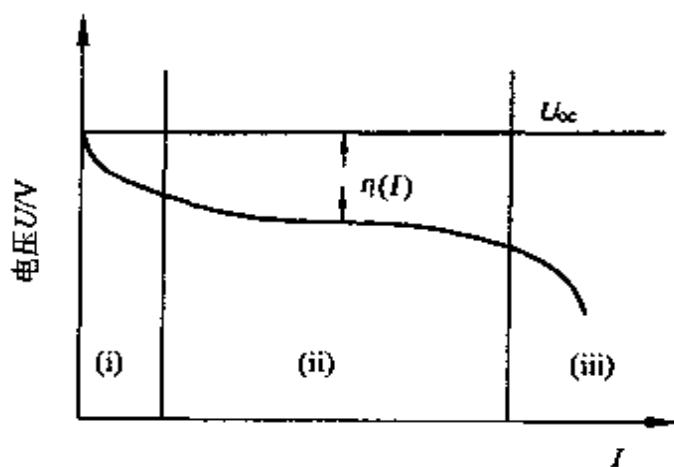
d ——具有长度量纲的几何参数。

电池电压对流经负载的电流作图可得极化曲线, 如图 2-6 所示。在曲线对应的电流 (I) 处, 电压降为

$$U_{oc} - U = \eta(I)$$

在电流 (I) 处的电池内阻为

$$R_i = \eta(I)/I$$

图 2-6 极化曲线^[1]

充电时,过电位为

$$\eta(I) = U_{\text{app}} - U_{\infty}$$

在极化曲线的(i)区,电压降很大。极化曲线(ii)区的斜率可表示为

$$dU/dI = R_{\text{el}} + R_{\text{c}}(\text{A}) + R_{\text{c}}(\text{C})$$

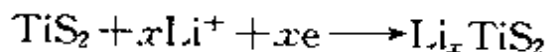
区域(iii)是扩散控制区,电流比较大,一般情况下,离子在电极/电解质界面上的移动速度难以维持平衡反应。

2.2.5 电池放电曲线

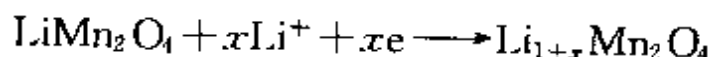
在恒电流下,电压对时间的关系称为恒电流放电曲线。

固溶体的放电曲线如图 2-7 所示。

Li-Li_xTiS₂电池的工作原理如图 2-8 所示,电池反应为



对于 Li-Li_{1+x}Mn₂O₄ 电池,反应为



以 Li-Li_xTiS₂ 电池为例,该电池是一个完全的固溶体(0 ≤ x ≤ 1), φ 可用 Nernst 方程表示:

$$\varphi = \varphi^{\ominus} - \frac{RT}{F} \ln \frac{x}{1-x}$$

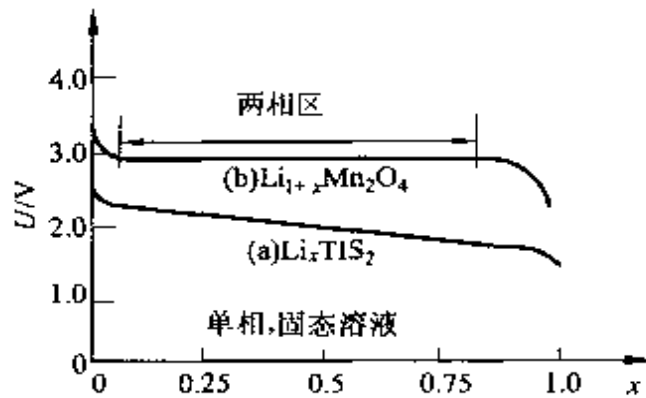


图 2-7 形成固溶体的恒流放电曲线^[1]
 负极: Li; 正极: (a) Li_xTiS_2 , (b) $\text{Li}_{1+x}\text{Mn}_2\text{O}_4$

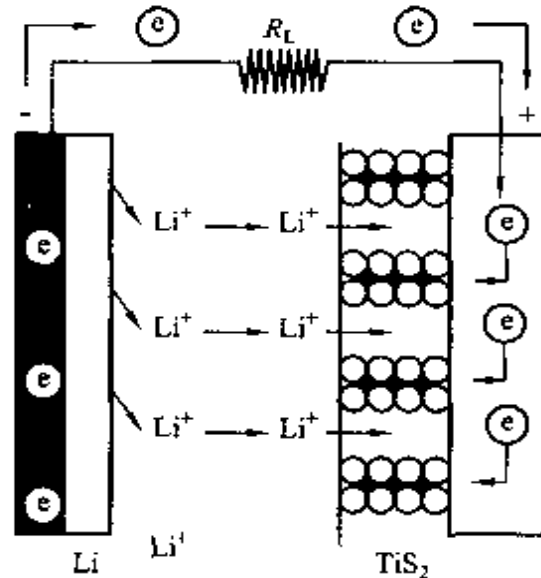


图 2-8 Li-TiS₂ 电池工作原理图^[35]

(电流方向为放电方向)

式中, φ^\ominus 为标准电极电位, 相当于 $x=0.5$ 时的 $\text{Ti}^{4+}/\text{Ti}^{3+}$ 氧化-还原对电位, 与 x 无关。对 $\text{Li}-\text{Li}_{1+x}\text{Mn}_2\text{O}_4$ 电池, Li 插到尖晶石型的 LiMn_2O_4 中会诱导出 Jahn-Teller 变形, 从立方体结构变到四面体对称结构, 使立方八面体上的定域 $\text{Mn}^{3+} e_g^5$ 构相稳定。

这种带有四面体相的固溶体在 $x=0.8$ 时开始, 根据 Gibbs 相律, 维持电位平台应在 $0 < x < 0.8$ 的两相范围内, 这一平台范围不随 x 变化。

2.3 正极材料的结构和性能

锂离子电池的正极材料必须有能接纳锂离子的位置和扩散的路径。具有高插入电位层状结构的过渡金属氧化物 LiCoO_2 、 LiNiO_2 和尖晶石结构的 LiMn_2O_4 是目前已应用的性能较好的正极材料。这些正极的插锂电位都可达 4V 以上(vs. Li^+/Li)。

LiCoO_2 为正极的锂离子电池具有开路电压高、比能量高(理论比能量 $1068 \text{ Wh} \cdot \text{kg}^{-1}$, 理论容量 $274 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$)、循环寿命长、能快速放电的特点,但价格贵。 LiNiO_2 与 LiCoO_2 性能接近,但制备困难。 LiMn_2O_4 价格低,制备比 LiNiO_2 容易,但嵌锂容量比 LiCoO_2 和 LiNiO_2 低,只有 $90 \sim 100 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ (理论容量 $148 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$),并且在充放电循环过程中 LiMn_2O_4 结构不稳定。

层状结构的 LiCoO_2 属 $\alpha\text{-NaFeO}_2$ 型结构。 LiNiO_2 , LiCrO_2 等与 LiCoO_2 结构相同,是替代 LiCoO_2 的有希望的价廉正极材料。

锂离子电池的正极材料通常是半导体,其电导率在 $10^{-1} \sim 10^{-6} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$ 之间,表 2-2 列出了金属氧化物的电导率、晶格常数、d 电子数等。

表 2-2 金属氧化物的电导率、晶格常数和原子体积*

| 化学式 | d 电子数 | 色 | γ | $\frac{a_0}{\lambda}$ | $\frac{b_0}{\lambda}$ | $\frac{c_0}{\lambda}$ | $\frac{V}{\lambda^2}$ | |
|--------|---------------------------|----------|-------------------------------------|-----------------------|-----------------------|-----------------------|-----------------------|------|
| | | | ($\text{S} \cdot \text{cm}^{-1}$) | | | | | |
| 层状化合物 | LiCoO_2 | 6(低自旋) | 黑 | 10^{-2} | 2.805 | | 14.06 | 31.9 |
| | LiNiO_2 | 7(低自旋) | 黑 | 10^{-1} | 2.885 | | 14.20 | 34.1 |
| | LiVO_2 | 2 | 黑 | 10^{-2} | 2.841 | | 14.75 | 34.4 |
| | LiCrO_2 | 3 | 绿 | 10^{-4} | 2.896 | | 14.34 | 34.7 |
| 尖晶石 | LiMn_2O_4 | 3,4(高自旋) | 黑 | 10^{-6} | 8.239 | | | 35.0 |
| | LiV_2O_4 | 1,2 | 黑 | 10^{-3} | 8.24 | | | 35.0 |
| 拟层状化合物 | LiMnO_2 | 4(高自旋) | 黑 | 10^{-5} | 2.799 | 5.730 | 4.568 | 36.6 |

注: * 每一金属原子体积。

从表 2-2 可知, LiCoO_2 电导率高, LiMn_2O_4 电导率最低, LiNiO_2 电容量大。

2.3.1 正极材料的热力学性质^[1]

2.3.1.1 正极材料的放电电压与热力学的关系

$\text{Li-Li}_{1+x}\text{M}_2\text{O}_4$ 电池的开路电压与 x ($0 \leq x \leq 1$) 的函数关系的测定方法是: 电池先在 $0.1 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ 的电流密度下恒流充电或放电到一个指定的 x 值, 然后将电池开路放置两天, 将电池最终电压记为该组成的开路电压值。图 2-9 是 $\text{Li-Li}_x\text{M}_2\text{O}_4$ 电池的开路电压与锂含量(x)的关系图。电池反应是:

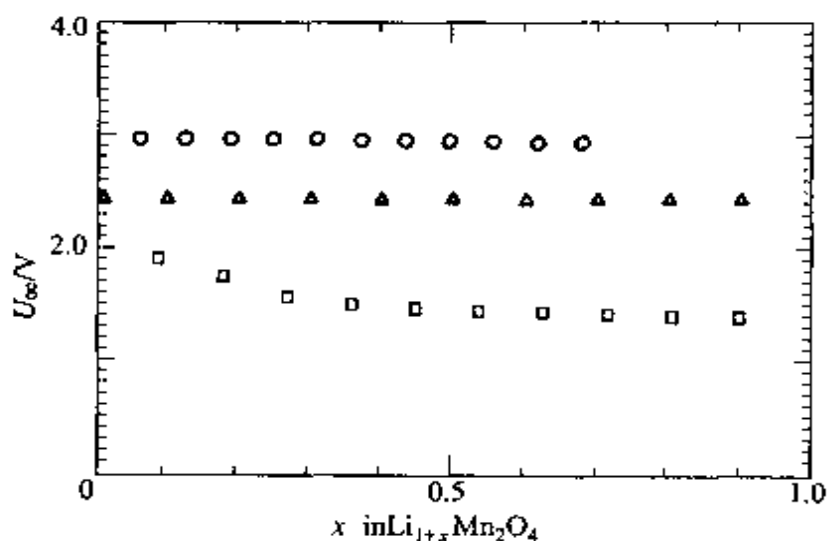


图 2-9 $\text{Li-Li}_{1+x}\text{M}_2\text{O}_4$ 的开路电压与锂含量(x)的关系 (25°C)^[36]

电池: $\text{Li} | 1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{LiClO}_4\text{-PC} | \text{Li}_{1+x}\text{M}_2\text{O}_4$ ($\text{M}=\text{Mn}, \text{V}, \text{Ti}$)

○— LiMn_2O_4 ; △— LiV_2O_4 ; □— LiTi_2O_4

从图 2-9 可看出, $\text{Li-LiM}_2\text{O}_4$ 电池的开路电压随 x 增加而下降, 直至 $x > 0.4$ 后, 开路电压才趋于稳定。这是因为当 Li 嵌入到 $\text{Li}_{1+x}\text{M}_2\text{O}_4$ 的 $16c$ 位置时, 当 $x < 0.4$ 时, $8a$ 位置的锂保持不变, 然后, 发生从立方结构向岩盐四方结构转变。

锂嵌入过程中, M_2O_4 的尖晶石结构保持不变, 发生从立方到四方结构转变的原因是 $Mn^{3+}O_6$ 的八面体结构发生了 Jahn-Teller 变形, 发生 e_g 或 t_{2g} 轨道的不对称占有率, 然而, e_g 轨道(在 d^4, d^9 位置)的不对称占有率的变形比 t_{2g} 轨道大, 如图 2-10 所示。八面体沿 z 轴变形导致 e_g 轨道分裂, 这是由于 Li 嵌入到 $Li_{1-x}Mn_2O_4$ 过程中发生 $Mn^{4+} \rightarrow Mn^{3+}$ 还原反应。这个 Jahn-Teller 变形是因为 Mn^{3+} 具有 d^4 结构(configuration)。

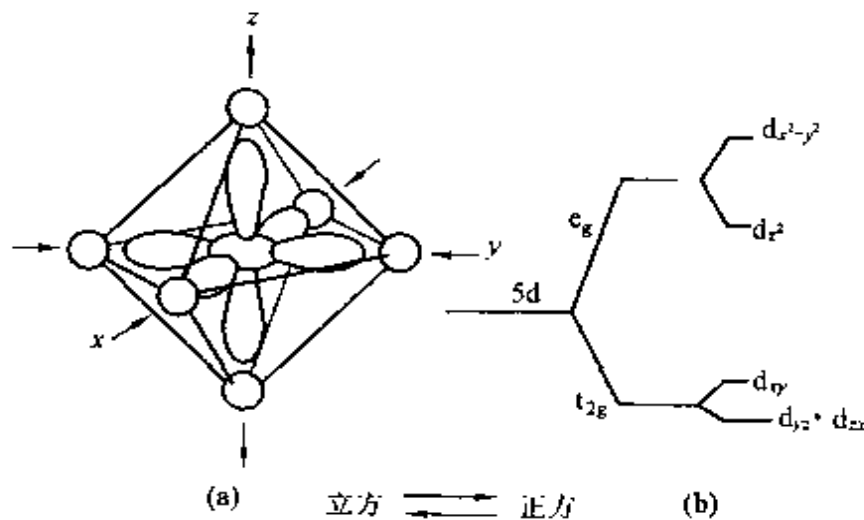
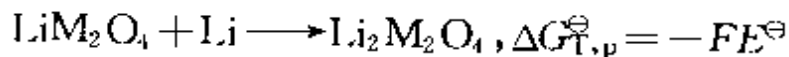


图 2-10 八面体配位的 Jahn-Teller 变形^[38,39]

(a)八面体的变形; (b)d 轨道分裂。

表 2-3 相变的开路电压和吉布斯自由能(25°C)



| | U_{oc}/V | $\Delta G_{T,p}^{\ominus}/(kJ \cdot mol^{-1})$ |
|-------------|------------|--|
| $LiMn_2O_4$ | 2.97 | -287 |
| LiV_2O_4 | 2.41 | -235 |
| $LiTi_2O_4$ | 1.44 | -139 |

表 2-3 列出了反应 $LiM_2O_4 + Li \rightarrow Li_2M_2O_4$ 的开路电压和吉布自由能变化值。尖晶石化合物相变反应的标准自由能变化是:

$$\Delta G_{p,T}^{\ominus} = \Delta G_f^{\ominus}(\text{Li}_2\text{M}_2\text{O}_4) - \Delta G_f^{\ominus}(\text{LiM}_2\text{O}_4) - \Delta G_f^{\ominus}(\text{Li})$$

$\Delta G_f^{\ominus}(\text{Li}_2\text{M}_2\text{O}_4)$, $\Delta G_f^{\ominus}(\text{LiM}_2\text{O}_4)$, $\Delta G_f^{\ominus}(\text{Li})$ 分别表示 $\text{Li}_2\text{M}_2\text{O}_4$, LiM_2O_4 , Li 的标准生成自由能。因为 Li 是纯金属, $\Delta G_f^{\ominus}(\text{Li}) = 0$ 。相变的吉布斯自由能可以通过开路电压 U_{∞} 由下式求出:

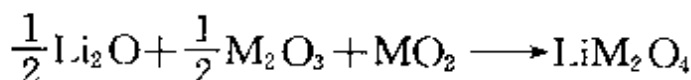
$$\Delta G_{T,p}^{\ominus} = -FE^{\ominus}$$

表 2-4 列出几种尖晶石化合物的 $\Delta G_{p,T}^{\ominus}$ 。

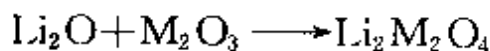
表 2-4 相转变的计算吉布斯自由能(25°C)^[1]

| M | $\Delta G_f^{\ominus}(\text{M}_2\text{O}_3)$ /(kJ·mol ⁻¹) | $\Delta G_f^{\ominus}(\text{MO}_2)$ /(kJ·mol ⁻¹) | $\Delta G_{p,T}^{\ominus}$ calc /(kJ·mol ⁻¹) | $E_{\text{calc}}^{\ominus}$ /V |
|----|--|---|---|-----------------------------------|
| Mn | -881 | -465 | -257 | 2.66 |
| V | -1139 | -659 | -192 | 1.99 |
| Ti | -1433 | -889 | -109 | 1.13 |

从 Li_2O , M_2O_3 , MO_2 制取 LiM_2O_4 , $\text{Li}_2\text{M}_2\text{O}_4$ 可用下式表示



$$\Delta G_r = \Delta G_f(\text{LiM}_2\text{O}_4) - \left\{ \frac{1}{2}\Delta G_f(\text{Li}_2\text{O}) + \frac{1}{2}\Delta G_f(\text{M}_2\text{O}_3) + \Delta G_f(\text{MO}_2) \right\}$$



$$\Delta G_r = \Delta G_f(\text{Li}_2\text{M}_2\text{O}_4) - [\Delta G_f(\text{Li}_2\text{O}) + \Delta G_f(\text{M}_2\text{O}_3)]$$

如果上述反应在标准状态下达到平衡, 则吉布斯自由能变化为

$$\Delta G_f^{\ominus}(\text{LiM}_2\text{O}_4) = \frac{1}{2}\Delta G_f^{\ominus}(\text{Li}_2\text{O}) + \frac{1}{2}\Delta G_f^{\ominus}(\text{M}_2\text{O}_3) + \Delta G_f^{\ominus}(\text{MO}_2)$$

$$\Delta G_f^{\ominus}(\text{Li}_2\text{M}_2\text{O}_4) = \Delta G_f^{\ominus}(\text{Li}_2\text{O}) + \Delta G_f^{\ominus}(\text{M}_2\text{O}_3)$$

所以

$$\begin{aligned}\Delta G_{p,T}^{\ominus} &= \Delta G_f^{\ominus}(\text{Li}_2\text{M}_2\text{O}_4) - \Delta G_f^{\ominus}(\text{LiM}_2\text{O}_4) \\ &= \frac{1}{2}\Delta G_f^{\ominus}(\text{Li}_2\text{O}) + \frac{1}{2}\Delta G_f^{\ominus}(\text{M}_2\text{O}_3) - \Delta G_f^{\ominus}(\text{MO}_2)\end{aligned}$$

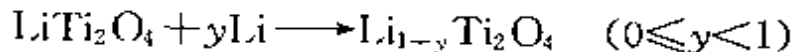
表 2-3 中的开路电压 U_{∞} 实际值和表 2-4 中的开路电压计算值 $E_{\text{calc}}^{\ominus}$ 的差别可能是尖晶石结构和四方结构之间的不同造成的。

2.3.1.2 锂嵌入过程的相变^[37]

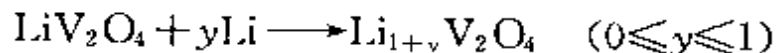
嵌入过程分为两种类型,即单一固相反应和两相反应,对应的嵌入反应的放电曲线分成三种。

- (1) 固相嵌入反应为固溶体时的放电曲线为“S”形;
- (2) 嵌入反应有第二相生成时,放电曲线为“L”形;
- (3) 嵌入反应有多相生成的放电曲线为“阶梯形”。

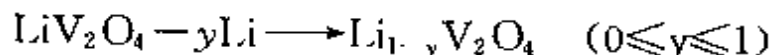
Li 在尖晶石 $\text{Li}_x\text{M}_2\text{O}_4$ 中, x 值不同,嵌入-脱嵌显示出不同的相变行为。如 $\text{Li}_x\text{Ti}_2\text{O}_4$ 中, Li 的嵌入-脱嵌反应为



对于 $\text{Li}_x\text{V}_2\text{O}_4$, Li 的嵌入-脱嵌反应为



是一个两相反应,其放电曲线为平均电压为 2.44V 的平坦曲线,充放电曲线的电位差仅为 0.15V,反映出反应可逆。所以 $\text{Li}/\text{Li}_{1+y}\text{V}_2\text{O}_4$ 电池循环寿命长,700 次循环后,仍可保持初始容量的 70%。另一方面,从 LiV_2O_4 中脱 Li 是可能的,但可逆性很差。例如,对电池 $\text{Li}-\text{Li}_{1-y}\text{V}_2\text{O}_4$,当充电到 4.2V 时, $y=0.15$,而且,第一次放电时只有一小部分容量放出。Pistoia 等认为,在 $\text{Li}_{1-y}\text{V}_2\text{O}_4$ 中,要保持完整的 V_2O_4 的尖晶石骨架,仅仅到 $y=0.3$,脱锂反应为



该反应的可逆性相当差。

充电 880 次以后的正极 $\text{Li}_{1+y}\text{V}_2\text{O}_4$ 与初始正极的 XRD 图一致,说明 V_2O_4 尖晶石骨架的结构非常稳定。

用电化学方法制备的 $\text{Li}_2\text{V}_2\text{O}_4$ 立方晶格常数为: $a = (8.292 \pm 0.001) \text{ \AA}$ 。从 LiV_2O_4 立方尖晶石 [$a = (8.243 \pm 0.001) \text{ \AA}$, $V = (560.1 \pm 0.002) \text{ \AA}^3$] 到 $\text{Li}_2\text{V}_2\text{O}_4\text{NaCl}$ 型立方晶格 (晶格常数 $a = (8.292 \pm 0.001) \text{ \AA}$, $V = (570.1 \pm 0.002) \text{ \AA}^3$] 的体积变化仅仅为 1.8%。正是因为体积变化小, 该电池才有这样长的循环寿命。

在 $\text{Li}_x\text{Mn}_2\text{O}_4$ 中, Li 的可逆嵌入-脱嵌有两个组成范围 $0 \leq x \leq 1$ 和 $1 \leq x \leq 2$, 在放电曲线中分别形成 4V 和 3V 电位平台。3V 平台由于在锂的嵌入过程中存在尖晶相向氯铜矿相 (atacamite) 变化, 容量迅速衰减, 伴随 Jahn-Teller 效应, 从立方尖晶石 LiMn_2O_4 ($a = 8.244 \text{ \AA}$, $V = 560.3 \text{ \AA}^3$) 向四方晶系 $\text{Li}_2\text{Mn}_2\text{O}_4$ ($a = 8.007 \text{ \AA}$, $c = 9.274 \text{ \AA}$, $V = 594.6 \text{ \AA}^3$) 转变过程中有 6% 的体积变化。因此, 电池 $\text{Li}/\text{Li}_{1+x}\text{Mn}_2\text{O}_4$ (3V 范围内) 的循环寿命短。

2.3.2 正极材料特性

2.3.2.1 正极材料的非化学计量性

要使锂离子电池容量增大, Li_xMO_2 中的 x 应发生大的变化。 x 值一般为非化学计量数。 Li_xCoO_2 中的 x 为 0.5~0.6, Li_xNiO_2 中的 x 为 0.5~0.8。

尖晶石型 LiMn_2O_4 的理论容量为 $148 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$, 其放电曲线如图 2-5 中的 A 线。曲线 A 分为高电压段 (I) (约 4.15V), 较低电压段 (II) (约 4.057V)。高电压段的峰值是伴随锂离子向 $\lambda\text{-MnO}_2$ ($x=0$) 中的 4 配位位置的电压; x 为 0.5~1.0 低电压段的峰值是伴随锂-锂离子的排斥的电压。高电压段 (I) 曲线比较平坦, 呈 L 形, 低电压段 (II) 曲线呈 S 形, 充放电循环过程高压段容量减小, 但到 100 次循环后不再下降, 而低电压段 (II) 在充放电循环中, 容量不发生变化, 即化学计量的尖晶石充电循环到一定次数后, 放电容量开始稳定在 $120 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ 左右。

对结晶结构随充放电变化的研究发现,在高电压段,有两个晶格常数不同的立方晶体尖晶石共存,而在低电压段,只存在一种立方晶格的尖晶石。随着锂离子的嵌入和脱嵌,晶格发生膨胀和收缩,即容量不稳定的区域是不均一的两相区域,呈现 L 形曲线,稳定区域是均一固相区域,呈 S 形曲线。

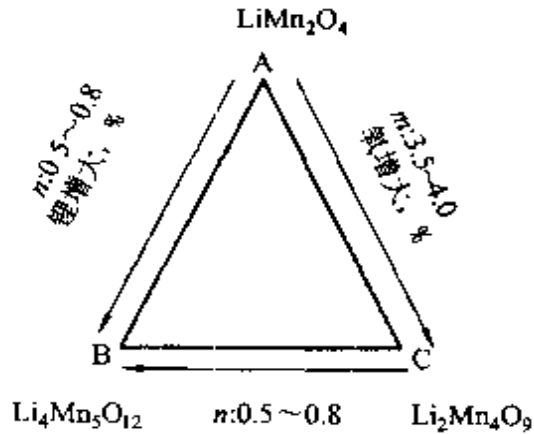
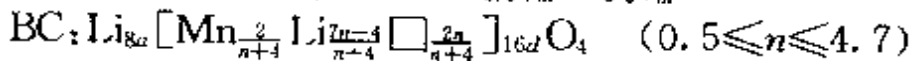
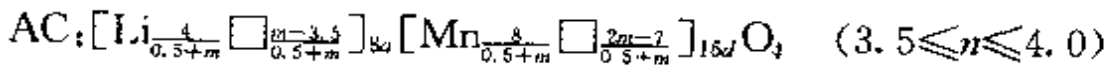
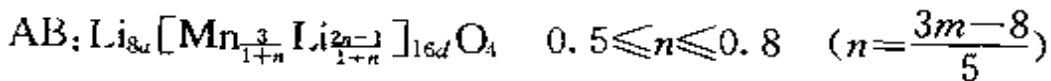


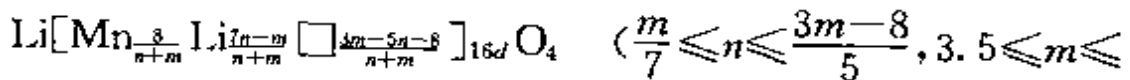
图 2-11 Li-Mn-O 组成的化合物相图^[2]

m —平均氧化数; n — $n(\text{Li})/n(\text{Mn})$ 摩尔比

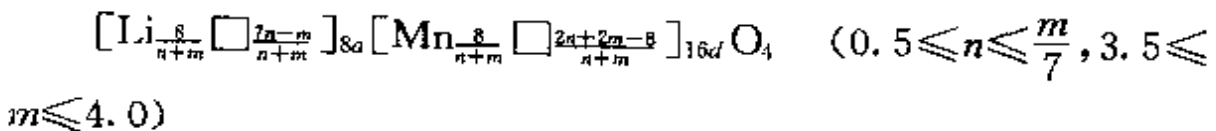
人工合成的非化学计量组成的尖晶石 $\text{Li}_{1+x}\text{Mn}_2\text{O}_4$, 不论经过多少次充放电循环, 容量都不会减少。因为这类尖晶石的结构是均一固相。图 2-11 是 Li-Mn-O 组成的化合物相图, 图中 A 点表示化学计量的尖晶石 LiMn_2O_4 , B 点是富锂尖晶石 $\text{Li}_4\text{Mn}_5\text{O}_{12}$, C 点表示高氧尖晶石 $\text{Li}_2\text{Mn}_4\text{O}_9$ 。从 A 向 C 变化, 氧浓度增加, 从 A 向 B 变化锂离子浓度增加。



任意化学组成:



4.0)



设尖晶石中锰的平均氧化数为 m , Li 与 Mn 的摩尔比为 n , 锂离子(四面体)位置为 $8a$, 锰离子(八面体)位置为 $16d$, B 点的化合物可表示为: $[\text{Li}]_{8a} [\text{Mn}_{1.67} \text{Li}_{0.33}]_{16d} \text{O}_4$, C 点的化合物可表示为: $[\text{Li}_{0.89} \square_{0.11}]_{8a} [\text{Mn}_{1.78} \square_{0.22}]_{16d} \text{O}_4$ 。其中的 \square 为空晶格点。AC 线和 BC 线上的化合物和状态图中的任意化合物组成都可用这种图表示。因此, 合成尖晶石的化合物的放电容量, 可以根据这种非化学计量组成式所求出的数据进行计算。

2.3.2.2 正极材料的粉体特性

锂离子在正极中的表观化学扩散系数为 $5 \times 10^{-9} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$, 扩散层厚度按 $(\pi D t)^{0.5}$ 计算。则在厚度为 0.1cm 的正极中的扩散需要几天时间, 弥补这种扩散系数小的措施之一, 就是降低正极的厚度, 在普通铝集电体的上下涂上一层 $60 \sim 100 \mu\text{m}$ 的正极材料, 负极也作同样处理, 即在铜箔的上下涂上一层同等厚度的碳或石墨。

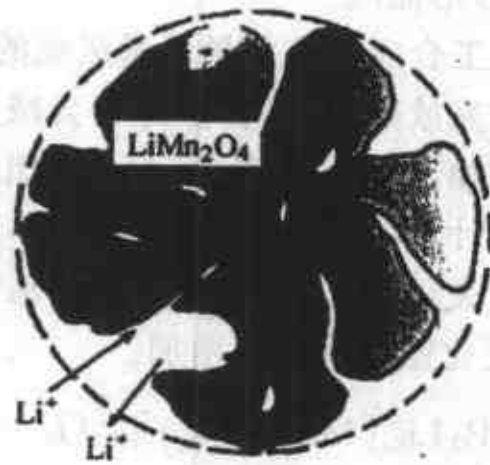


图 2-12 正极活性物质的颗粒模型^[2]

正极活性物质的粒径和表面积对锂离子电池有很大的影响,

颗粒模型如图 2-12 所示。当大电流放电时, 处于细孔中的锂离子, 从孔壁进入正极活性物质中, 使细孔中的 Li^+ 浓度减小, 极化增加, 放电困难。如果细孔的孔径大, 孔的长度小, 则 Li^+ 扩散快, 锂离子电池就可继续放电。因此, 如果能控制细孔大小和表面积, 就可采用较粗粒径的粒子, 如果不能控制颗粒细孔大小和表面积, 则可将活性物质粉碎到 $3 \mu\text{m} \sim 10 \mu\text{m}$, 锂离子放电时, 随着 Li^+ 嵌

入活性物质中,也必然注入电子。电子在粒子内移动速率比较快,但在粒子间的移动速率较慢。因此,必须加入导电性物质石墨或乙炔黑,提高电子移动速率。

2.3.3 正极活性物质的结晶化学和电化学

锂离子电池用正极材料的选择,应符合以下要求。

(1)相对锂的电极电位高,正极材料组成不随电位变化,离子电导率和电子电导率高,有利于降低电池内阻。

(2)锂离子嵌入-脱嵌可逆性好,伴随反应的体积变化小,锂离子扩散速度快,以便获得良好的循环特性和大电流特性。

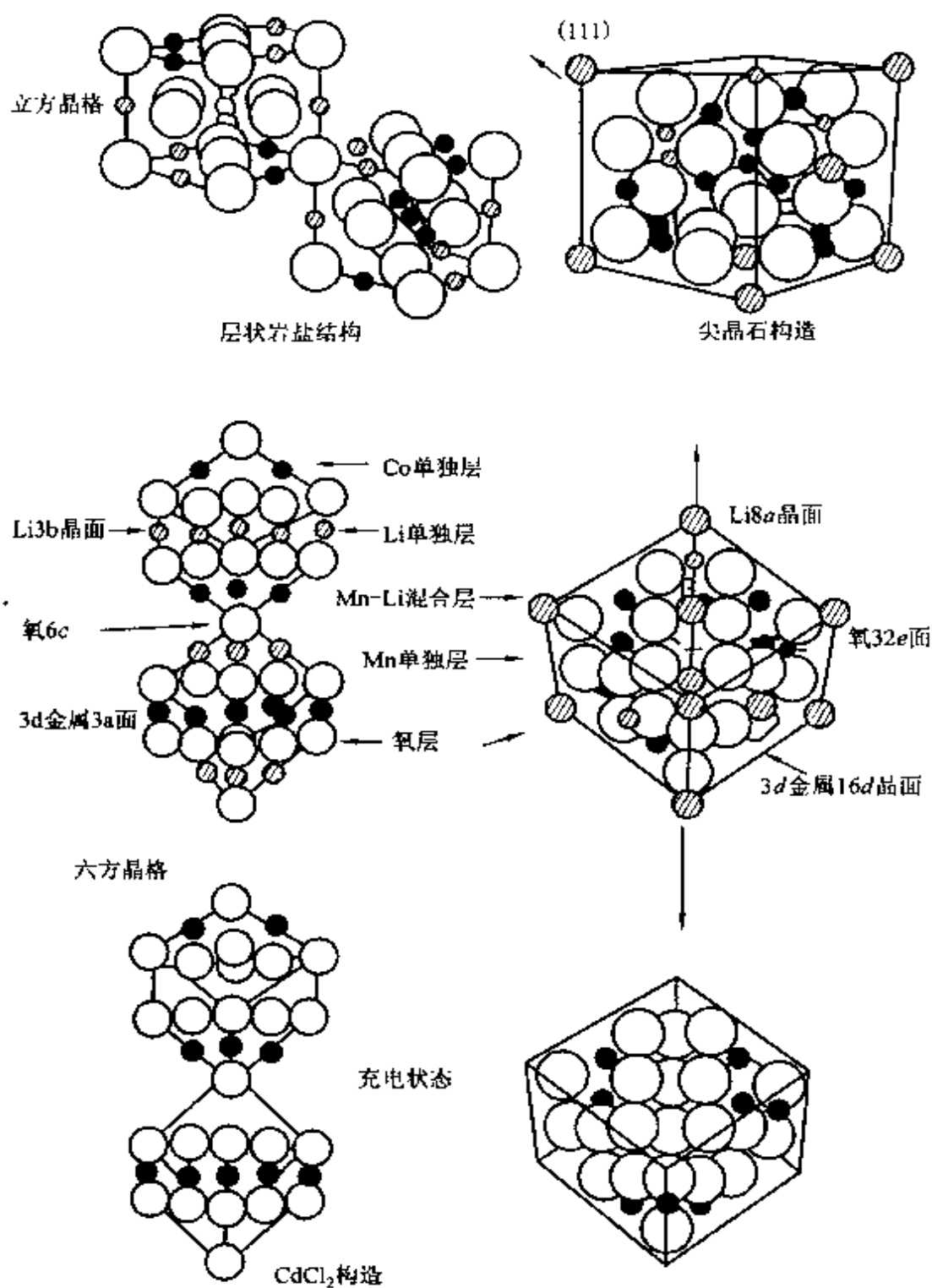
(3)与有机电解质和粘结剂接触性能好,热稳性好,有利于延长电池寿命和提高安全性能。

至今,已发现符合上述要求的正极材料主要有二维层状结构的 TiS_2 ;零维非晶体材料 $\alpha\text{-V}_2\text{O}_5$;三维骨架结构的 TiO_2 ;层状结构的过渡金属氧化物 LiCoO_2 , LiNiO_2 ;尖晶石结构的 LiMn_2O_4 。

2.3.3.1 含锂过渡金属氧化物的晶体结构

正极材料 LiCoO_2 , LiNiO_2 为层状岩盐结构 ($\alpha\text{-NaFeO}_2$ 结构), LiMn_2O_4 为尖晶石结构。如图 2-13 所示,它们都具有氧离子按 ABC 叠层立方密堆积排列的基本骨架, LiCoO_2 , LiNiO_2 的阴离子和阳离子相等,氧八面体间隙被阳离子占据。

具有二种阳离子的三元系金属氧化物 AMO_2 型岩盐结晶结构关系如表 2-5 所列。表中根据 A^+ 和 M^{3+} 阳离子半径比可将 AMO_2 型岩盐大致分类。从图 2-13 中可知以 LiCoO_2 为代表的层状岩盐结构中,锂和中心过渡金属原子分别形成与(111)面氧原子层平行的单独层,通过它们的相互层叠堆积,形成六方晶系的超格子。

2-13 层状岩盐结构和尖晶石结构比较^[2]

⊙—Li; ●—过渡金属; ○—氧

表 2-5 LiMO_2 阳离子半径比 $r_{\text{Li}^+}/r_{\text{M}^{3+}}$ 与结晶结构关系

| 化学式 | $r_{\text{Li}^+}/r_{\text{M}^{3+}}$ | 岩盐结晶构造 | 结晶对称性 |
|-------------------------|-------------------------------------|---------|--------------------|
| LiCoO_2 | 1.314* | 层状 | 六方晶系($R3m$) |
| LiNiO_2 | 1.286* | 层状 | 六方晶系($R3m$) |
| LiCrO_2 | 1.192 | 层状 | 六方晶系($R3m$) |
| LiVO_2 | 1.154 | 层状 | 六方晶系($R3m$) |
| LiMnO_2 | 1.146 ⁺ | 曲折层状岩构造 | 斜方晶系($Pmnn$) |
| $\alpha\text{-LiFeO}_2$ | 1.146 ⁺ | 不规则岩盐层 | 立方晶系($Fm3m$) |
| LiTiO_2 | 1.111 | 不规则岩盐层 | 立方晶系($Fm3m$) |
| LiScO_2 | 1.017 | 规则岩盐层 | 正方晶系($I4_1/amd$) |
| LiYO_2 | 0.865 | 规则岩盐层 | 正方晶系($I4_1/amd$) |

*:低自旋状态; +:高自旋状态

LiFeO_2 和 LiMnO_2 属于层状岩盐结构和不规则排列岩盐结构,很难用通常的焙烧法得到稳定相的层状岩盐结构。而对于比锂大的钠阳离子,因为 $r_{\text{Na}^+}/r_{\text{M}^{3+}}$ 变大,可以得到六方晶系的层状岩盐的稳定相 NaCoO_2 和 NaYO_2 。水岛等用离子交换法从 NaFeO_2 中制得了层状岩盐结构的 LiFeO_2 , Rossouw 等通过对 Li_2MnO_3 进行酸处理,除去 Li_2O 后,再与 LiI 反应,合成具有层状结构的 LiMnO_2 。

尖晶石结构中的过渡金属原子位置与岩盐结构相同,即位于八面体的六配位点,但锂离子占据位置是四面体空隙,而不是八面体空隙,所以,尖晶石结构体系中,有位于八面体孔隙的锰单层,不存在锂单层。

若通过充电将这两种宿主晶体中的锂离子引出系统之外,则层状岩盐结构体系由于负电性较大的氧层彼此直接相邻,而电子密度高的氧层间的静电斥力大于化学键力,因此结构向 CdCl_2 结构不可逆变化。相反,对于尖晶石结构体系,因为锰离子存在于氧层

间,屏蔽氧层间的静电斥力,而维持其立方晶体的基本晶格。所以,通过化学处理可以合成基本完整的 Mn_2O_4 ($\lambda\text{-MnO}_2$)。

图 2-14 表示几种正极活性物质充电过程中层间距离的变化。如 LiMn_2O_4 ,随着充电的进行进入层间的锂减少,层间距减小。相反,对层状岩盐结构体系,由于氧原子层间静电斥力作用,随着充电的进行,层间距离增大。

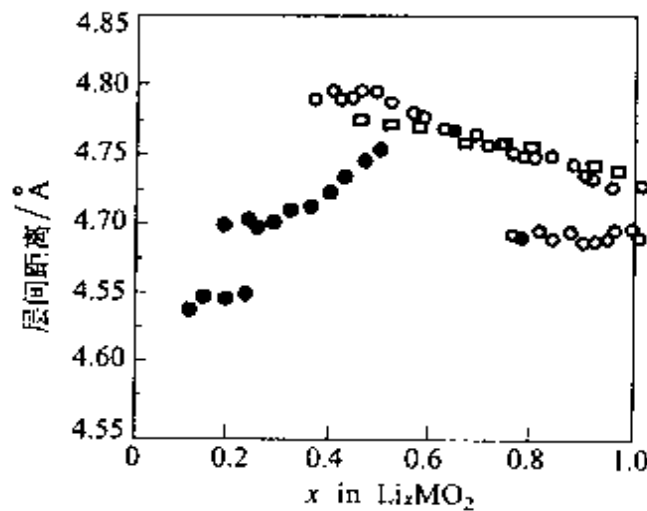


图 2-14 正极活性物质充电过程层间距离变化^[2]

●— Li_xMnO_2 ; □— Li_xNiO_2 ; ○— Li_xCoO_2

这种充电过程晶体结构的不稳定性,加上充电过程中生成 Co^{4+} 及 Ni^{4+} 的化学不稳定性,必然影响氧从晶格脱出的起始温度。比较几种正极活性物质充满电时的氧脱出起始温度,发现层状岩盐结构体系正极的氧脱出起始温度比尖晶石结构的正极的低,特别是 $\text{Li}_{0.3}\text{NiO}_2$ 更低,如表 2-6 所示。因此,充满电时的热稳定性是值得考虑的一个因素。

表 2-6 正极充满电时氧脱出起始温度

| 升温速率/($^{\circ}\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$) | 0.5 | 2.0 |
|---|------------------------|------------------------|
| $\text{Li}_{0.3}\text{NiO}_2$ | 180 $^{\circ}\text{C}$ | 205 $^{\circ}\text{C}$ |
| $\text{Li}_{0.4}\text{CoO}_2$ | 225 $^{\circ}\text{C}$ | 240 $^{\circ}\text{C}$ |
| $\lambda\text{-MnO}_2$ | 355 $^{\circ}\text{C}$ | 380 $^{\circ}\text{C}$ |

关于锂的扩散特性,一般认为在氧层之间具有锂二维扩散层的层状岩盐,对锂的扩散有利,即层状岩盐体系正极的扩散系数比尖晶石体系大,如表 2-7 所示。

表 2-7 4V 系正极活性物质扩散系数

| | | | | |
|---|-----------------------------------|-------------------------------|---|--|
| 组成式 | $\text{Li}_{0.9}\text{NiO}_2$ | $\text{Li}_{0.7}\text{CoO}_2$ | $\text{Li}_{0.65}\text{CoO}_2$ | $\text{Li}_{0.5-1.0}\text{CoO}_2$ |
| 化学扩散系数 ($\text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$) | 2×10^{-7} | 4×10^{-8} | 5×10^{-8} | 5×10^{-9} |
| 测定方法 | 阻抗法 | 电流脉冲法 | 阻抗法 | 电流脉冲法 |
| 组成式 | $\text{Li}_{0.2-0.8}\text{CoO}_2$ | LiMn_2O_4 | $\text{Li}_{0.65}\text{Mn}_2\text{O}_4$ | $\text{Li}_{0.5-1.0}\text{Mn}_2\text{O}_4$ |
| 化学扩散系数 ($\text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$) | 5×10^{-9} | 6×10^{-10} | 1.2×10^{-11} | 10^{-9} |
| 测定方法 | GITT | GITT | 阻抗法 | PITT |

LiNiO_2 与 LiCoO_2 具有同样的晶体结构,但性能比 LiCoO_2 差,主要是 LiNiO_2 过电压高,放电不充分。因为 Ni^{3+} 与 Co^{3+} 相比, Ni^{3+} 易还原成 Ni^{2+} ,在高温烧结时,由于原料锂盐挥发,容易产生锂缺陷。 Li^+ (0.90\AA) 和离子半径相近的 Ni^{2+} (0.83\AA) 混合进入其空位时,倾向于形成非化学计量组成的 $[\text{Li}_{1-x}\text{Ni}_x]_{3b}[\text{Ni}]_{3c}\{\text{O}_2\}_{6c}$ 。如果在 Li 的 3b 位置混入 Ni,则可以看成微小的立方岩盐相(F_m3_m),这一区域被称作“岩盐磁畴”。“岩盐磁畴”本身电化学上是不活泼的,而且混入锂位置的镍会阻碍锂单层的二维固相扩散,阻碍原来具有活性的层状岩盐相的电池反应。

制备 LiNiO_2 用的锂盐一般用碳酸锂,但为了防止产生锂缺陷,宜选用在更低温度下反应性高的过氧化锂、氢氧化锂、硝酸锂或有机锂盐如醋酸锂、柠檬酸锂等。在工艺上采取降低烧结温度、缩短烧结时间等措施。也可用 Co, Mn, Fe 元素部分置换 Ni, 以防止形成“岩盐磁畴”。

2.3.3.2 层状氧化物结构

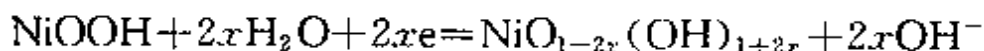
锂离子在正极材料中的移动可分为三种类型,一维链状移动,二维平面移动,三维隧道结构的移动。一维结构中锂离子移动通道易堵塞,锂离子电池正极材料一般都用三维结构或二维结构材料。

碱金属和过渡金属氧化物可以形成 α - NaFeO_2 岩盐型层状结构化合物 LiMO_2 ($\text{M}=\text{Co}, \text{Ni}, \text{Cr}$ 等) 部分层状结构化合物的物理性能如表 2-5 和表 2-8 所示。

表 2-8 层状结构化合物的物理性能

| 化 合 物 | LiCoO_2 | LiNiO_2 | LiVO_2 | LiCrO_2 |
|--|--------------------|--------------------|-----------------|---------------------|
| d 电子数 | 6 | 7 | 2 | 3 |
| 锂离子扩散系数/ $(\text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1})$ | 5×10^{-9} | 2×10^{-7} | | 5×10^{-12} |
| 电导率/ $(\text{S} \cdot \text{cm}^{-1})$ | 10^{-2} | 10^{-1} | 10^{-2} | 10^{-4} |
| a_0/nm | 0.2805 | 0.2885 | 0.2841 | 0.2896 |
| c_0/nm | 1.406 | 1.420 | 1.475 | 1.434 |
| 体积/ nm^3 | 0.0319 | 0.0341 | 0.0344 | 0.0347 |
| $r_{\text{Li}^+}/r_{\text{M}^{3+}}$ | 1.314 | 1.286 | 1.154 | 1.192 |
| 晶体结构 | 层状岩盐 | 层状岩盐 | 层状岩盐 | 层状岩盐 |
| 晶体对称性 | 六方晶系 (R3m) | 六方晶系 (R3m) | 六方晶系 (R3m) | 六方晶系 (R3m) |

镉-镍电池中的 NiOOH 是 Ni^{3+} 占据八面体位置平面的氧离子立方紧密堆积结构的层状氧化物。在氧化物中,质子在 $\text{O}-\text{Ni}-\text{O}$ 的夹层结构中提供氢键作用,且氢键的网状结构使 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 中每一个氧有一个氢键。如果 $\text{Ni}^{3+}/\text{Ni}^{2+}$ 能得到外界补偿的电子,质子可以在氢键结合的 NiOOH 层间进行可逆嵌入。



NiOOH 层间的氢被锂取代就得到层状 LiNiO_2 , 这时,锂离子

占据八面体的交替平面位置,图 2-15 说明多少个 Li 可以嵌入成为 $\text{Li}_{1-x}\text{NiO}_2$ 而不致损坏层状结构。在这种氧化物中,已发现最大的固溶体是 $\text{Li}_{1-x}\text{CoO}_2$, 它与 Li 负极组成的 $\text{Li}-\text{Li}_{1-x}\text{CoO}_2$ 电池的开路电压 $U_{\infty}=4\text{V}$ 。

2.3.3.3 过渡金属氧化物的骨架结构

从 LiNiO_2 移走一半的锂会使其转变成亚稳态层状结构的 $\text{Li}_{0.5}\text{NiO}_2$, 当加热到 300°C 时转变成尖晶石型 LiNi_2O_4 。在尖晶石结构中,氧离子保持立方密堆积,但锂离子占据四面体 $8a$ 位置形成近似金刚石结构, Ni 原子重排进入 $16d$ 八面体位置形成四面体簇取代立方体单元的四分之一象限,如图 2-16 所示。

$16c$ 的八面体空位形成立方晶格常数一半的相似的三维(3D)结构八面体。所以 $[\text{Ni}_2]\text{O}_2$ 可以认为是密堆积的主体骨架结构,

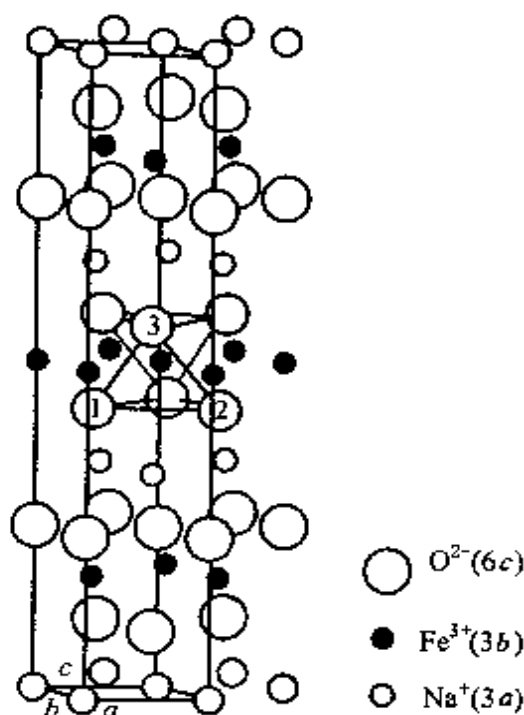


图 2-15 LiCoO_2 ($\alpha\text{-NaFeO}_2$ 型) 结构^[41]

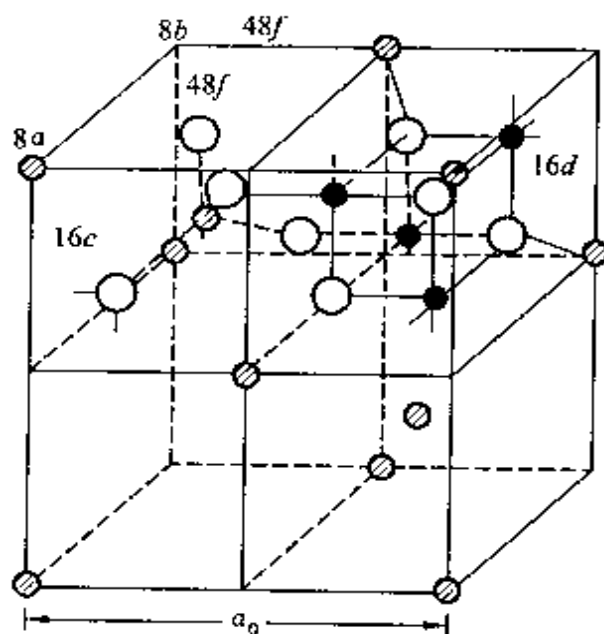


图 2-16 尖晶石结构^[42]

在这种骨架中锂离子占据 $8a$ 四面体位置相对的共边八面体三维网络中的四面体位置,但是六方层状结构的 O—Ni—O 夹层间的作用较弱,而可变的 c/a 比率允许二维的锂离子移动,三维的 $[\text{Ni}_2]\text{O}_4$ 骨架结构允许锂离子三维移动,但是限制了空隙的体积。虽然这个限制使尖晶石结构选择性允许锂离子嵌入,却降低了锂离子的移动性,因此,锂离子的电导率降低。

锂离子尖晶石型的 $\text{Li}_{1-x}[\text{Mn}_2]\text{O}_4$ ($0 \leq x \leq 1$) 的四面体位置的脱嵌-嵌入产生的开路电压 $U_\infty \approx 4\text{V}$ (vs. Li^+/Li)。在 $x=0.5$ 时,开路电压 U_∞ 有一小阶梯,可能是从第二个面心立方亚晶格(此晶格又是 $8a$ 四面体金刚石型点阵)突然脱嵌或嵌入锂所造成的。向 $\text{Li}[\text{Mn}_2]\text{O}_4$ 嵌入锂,会使锂从四面体 $8a$ 位置变到 $\text{Li}_{1+x}[\text{Mn}_2]\text{O}_4$ 中八面体的 $16c$ 位置,同时开路压降到 $U_\infty \approx 3\text{V}$ 。然而, Jahn-Teller 的协同形变成为四边形对称 ($c/a > 1$) 是在 $n(\text{Mn}^{4+})/n(\text{Mn}^{3+}) > 1$ 的时候开始的。所以 U_∞ 对 x 曲线的平台在两相的立方和四边形的组成范围内发生 ($0 < x < 0.8$)。Jahn-Teller 变形倾向于降低实际循环过程 $\text{Li}_{1+x}[\text{Mn}_2]\text{O}_4$ 正极的容量。最好通过增加锂的含量以降低 Mn^{3+} 的浓度,使尖晶石的开始组成限制在 $\text{Li}[\text{Li}_{0.33}\text{Mn}_{1.67}]\text{O}_4$ 。

在硫化物中, Li^+ 优先占据八面体位置。因此,层状 $\text{Li}_{0.5}\text{TiS}_2$ 比尖晶石型 LiTi_2S_4 更稳定。如果以 Cu^+ 取代 Li^+ , Cu^+ 则选择四面体位置,形成稳定的含硫尖晶石 CuTi_2O_4 , 而且,所有的铜原子在室温下都可以用化学方法使其脱嵌而留下完整的亚稳态立方尖晶石骨架结构 $[\text{Ti}_2]\text{S}_4$ 。锂原子也许能在 $0 \leq x \leq 2$ 范围内从尖晶石型结构中脱嵌-嵌入而形成 $\text{Li}_x[\text{Ti}_2]\text{S}_4$ 。而且 $\text{Li}_x[\text{Ti}_2]\text{S}_4$ 和 Li_xTiS_2 的开路电压 U_∞ 与 x 的关系曲线几乎重合,如图 2-17 所示。这是因为客体锂原子仅占据八面体位置,更重要的是体积大易极化的 S^{2-} 使含硫尖晶石中 Li^+ 的电导率 γ_{Li^+} 可与层状硫化物的电导率相比较。相反, $\text{Li}_{1-x}\text{CoO}_2$ 中的电导率 γ_{Li^+} 比在硫化物

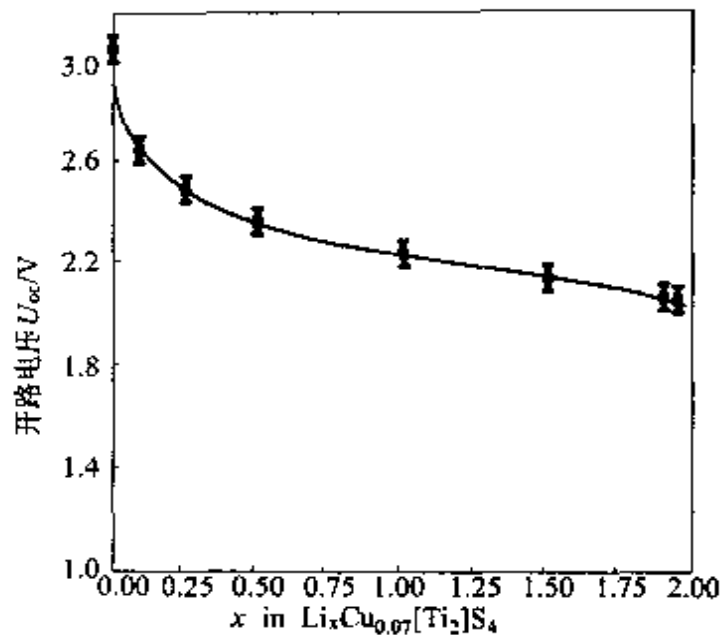


图 2-17 立方 $\text{Li}_x\text{Cu}_{0.07}[\text{Ti}_2]\text{S}_4$ 的组成 (x)
对 Li 负极的开路电压 U_{oc} (vs. Li^+/Li) 的影响^[44]

中的电导率要高一个数量级。但是,含氧尖晶石中, Li^+ 的电导率 γ_{Li^+} 明显要低些。这一实验结果提示我们,在 3D 骨架结构中,用含氧阴离子团如 SO_4^{2-} , PO_4^{3-} 取代 O_2^{2-} , 可以获得高的电压和使阳离子有更自由的移动空间。

2.3.3.4 层状氧化物的电化学性能

(1) LiCoO_2 的电化学性能

不同温度下合成的 LiCoO_2 的循环伏安曲线如图 2-18 所示,图 2-18(a) 中的阳极扫描曲线有三个峰,主峰为 3.9V, 3.70V 有一宽峰, 4.15V 有一对应 Li^+ 从 LiCoO_2 脱出的小峰。阴极曲线的还原峰为 3.8V, 3.65V 有一小峰,说明 LiCoO_2 有电化学活性,图 2-18(b) 中,阳极曲线出现的峰 (3.92V) 和阴极曲线出现的峰 (3.87V) 比图 (a) 清晰。而图 2-18(c) 的氧化峰 (3.94V) 和还原峰 (3.87V) 比图 2-18(b) 更明显,图 2-18(d) 是 800°C 合成的 LiCoO_2 的循环伏安曲线,扫描范围是 3.3~4.25V, 两个明显的电流峰是

4.01V 和 3.84V, 通过阳极和阴极扫描区域的面积比估算出库仑效率 Q_c/Q_a , 表示锂离子嵌入-脱出反应的循环性能。估算结果表明, 低温(100°C)合成的 LiCoO_2 的库仑效率约 60%, 高温(800°C)合成的 LiCoO_2 的库仑效率约 95%, 说明高温合成的 LiCoO_2 循环性能好。

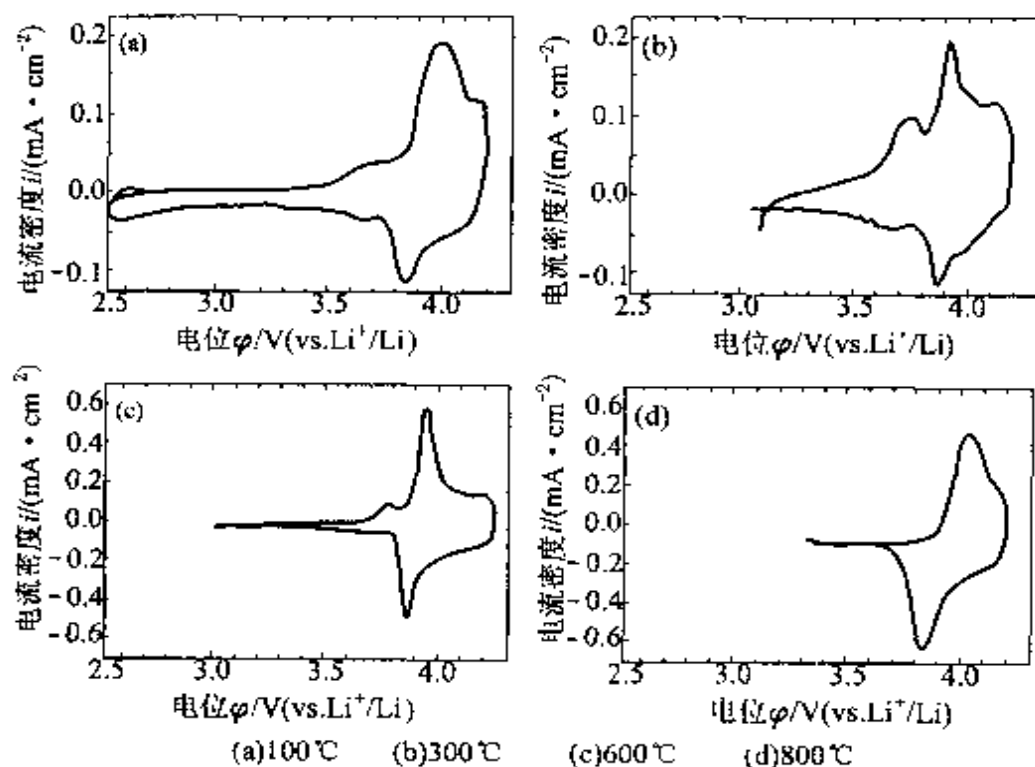


图 2-18 不同温度下合成的 LiCoO_2 的循环伏安曲线^[18]

(2) LiNiO_2 的结构和性能

LiNiO_2 属立方晶系, 与 LiCoO_2 有着相同的结构。Li 与 Ni 隔层分布占据氧密堆积八面体的空隙, 具有 2D 层状结构, Li^+ 和 Ni^{3+} (或 Co^{3+}) 交替排列在立方结构的 (111) 面, 并引起点阵畸变为六方对称 (所属空间群为 $R3m$), Li^+ 和 Ni^{3+} (或 Co^{3+}) 分别位于 (3a) 和 (3b) 位置, O^{2-} 位于 (6c) 位置。这种结构使 LiNiO_2 具有通畅的 Li^+ 脱嵌通道, 使 LiNiO_2 具有高脱嵌锂容量 ($276\text{mAh} \cdot \text{g}^{-1}$)。 Ni^{3+} 的 3d 电子呈 $t_{2g}^6 e_g^1$ 分布, t_{2g} 轨道已全充满, 另一个电子占据与氧原子具有 σ 对称性的 2P 轨道交叠成键所形成的 e_g^* (σ)

反键轨道,导致电子的离域性较差,键相对较弱。由于合成时生成的 Ni^{2+} 极化较小,易形成高对称性的无序盐结构。因此,有一半 Ni^{2+} 分布在 Li^- 层,合成时易生成 $\text{Li}_{1-x}\text{Ni}_{1+x}\text{O}_2$ 。由于 $\text{O}-\text{Ni}-\text{O}$ 层电子的离域性较差,且进入 Li^+ 层的 Ni^{2+} 阻碍 Li^+ 扩散,导致充放电过程明显极化。当 Li^+ 脱嵌后,迁入锂层的 Ni^{2+} 氧化为 Ni^{3+} 或 Ni^{4+} ,而放电至 3V 时,这些高价镍又不能还原,阻止 Li^+ 嵌入,导致首次循环出现较大的不可逆容量。又由于 e_g^* (σ) 反键轨道失去电子,键强度增强,离子半径又小,当充电深度达一定程度时,层间距会突然紧缩,结构崩塌,电化学性能变差,不能过充电。又由于 Ni^{4+} 不稳定,氧化性强,能与电解液发生析氧反应,导致热安全性差。因此,要改善 LiNiO_2 的电化学性能,必须改变它的键结构,一般可通过掺杂实现。

2.3.3.5 尖晶石型结构的锰化合物

(1) Li-Mn-O 系化合物相图

如图 2-19 所示,在这些化合物中,尖晶石型 LiMn_2O_4 和岩盐型 LiMnO_2 最有可能用作锂离子电池正极材料。

LiMn_2O_4 的理论容量为 $148 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$,尖晶石型 $\text{Li}_x\text{Mn}_2\text{O}_4$ 具有三维隧道结构,比层间化合物更利于 Li^+ 的嵌入和脱出。

LiMnO_2 的理论容量为 LiMn_2O_4 的 2 倍 ($285 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$)。正交晶系的 LiMnO_2 ($o\text{-LiMnO}_2$) 在电化学循环过程中会不可逆地变化成近似尖晶石结构。而单斜晶系的 LiMnO_2 ($m\text{-LiMnO}_2$) 的阴离子排列有 $\alpha\text{-NaFeO}_2$ 的结构,锂离子处于 MO_6 层的八面体位置。 $m\text{-LiMnO}_2$ 在电化学循环过程中,也可以从原来的层状 $\alpha\text{-NaFeO}_2$ 结构向尖晶石结构转化。

(2) Li-Mn-O 系化合物的电化学性能

① Dan 等用金属锂作负极、 LiMnO_2 作正极组装成 AA 型电池,电池初始容量可达 800 mAh 。经过上百次 100% DOD 循环后,

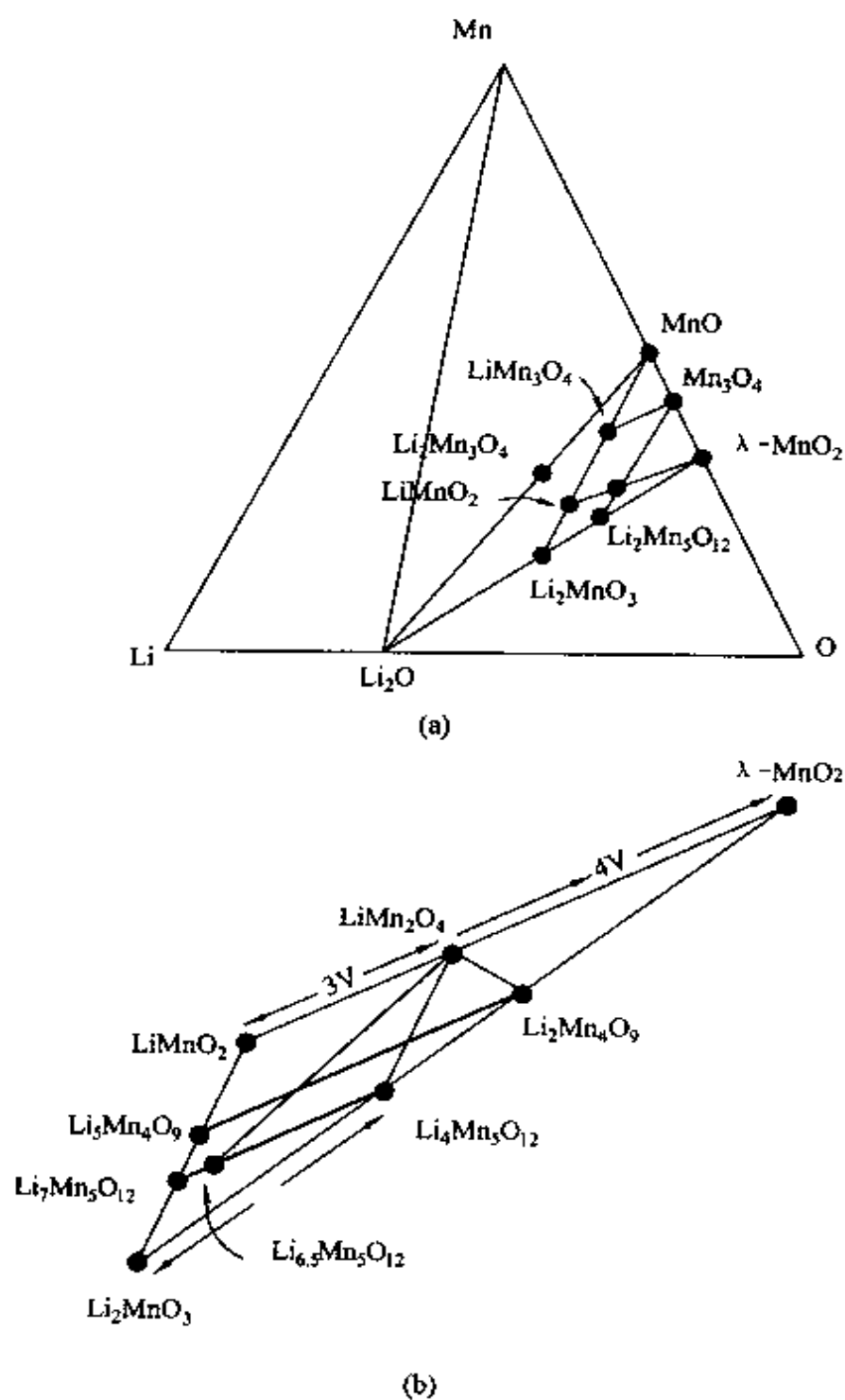


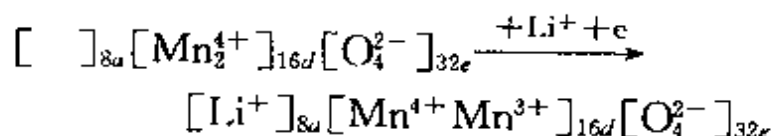
图 2-19 Li-Mn-O 三元相图(25°C)^[18]

(a) Li-Mn-O 三元相图, (b) 三元相图中局部区域放大

容量可保持在 700~750mAh。电池经长期循环后,正极 LiMnO_2 仍保持最初的结构和组成,表明 LiMnO_2 循环性能好。

② LiMn_2O_4

尖晶石是一种典型的离子晶体结构,并有正、反两种构型。 $\text{Li}_x\text{Mn}_2\text{O}_4$ 是 $Fd3m$ 对称性立方晶系,氧离子为面心立方密堆积,锂离子处于四面体的 $8a$ 位置,锰离子处于 $16d$ 晶格,氧离子处于八面体的 $32e$ 晶格,其中四面体晶格 $8a$, $48f$ 和八面体晶格 $16c$ 共面而构成互通的三维离子通道,锂离子能在这种结构中自由地嵌入和脱出,充电时, Li^+ 从 $8a$ 脱出, $n(\text{Mn}^{3+})/n(\text{Mn}^{4+})$ 比变小,后变成 $\lambda\text{-MnO}_2$, 留下 $[\text{Mn}_2]_{16d}\text{O}_4$ 稳定的尖晶石骨架。放电时, Li^+ 首先进入势能低的 $8a$ 空位。



尖晶石在电解液中的溶解历程为



因此,微量水与酸的存在会加速溶解反应,深放电时,会在尖晶石表面生成有四面体结构的 $\text{Li}_2\text{Mn}_2\text{O}_4$, 引起 Jahn-Teller 效应。充电时 LiMn_2O_4 由单一立方相过渡到两种立方相共存的不稳定结构。同时,电解液中的 H^+ 会与电极中的 Li^+ 互换,生成非化学活性的 $\text{H}_x\text{Mn}_2\text{O}_4$ 。

锰的嵌锂氧化物在进行脱锂反应时,不仅 Li^+ 要从宿主晶格中脱出,而且锰的化合价也相应从 Mn^{3+} 变为 Mn^{4+} , LiMn_2O_4 含有 Mn^{3+} , 具有可逆脱出和嵌入 Li^+ 的能力。因此,合成纯的尖晶石型 LiMn_2O_4 是保证合成产物具有优良电化学性能的首要条件。

LiMn_2O_4 晶体结构如图 2-16, 图 2-20 为 XRD 图,立方晶格中,单位晶格有 32 个氧原子,8 个四面体位置($8a$)由锂占据,16 个八面体位置($16d$)由锰原子占据, $16d$ 位置的锰是 Mn^{3+} 和 Mn^{4+}

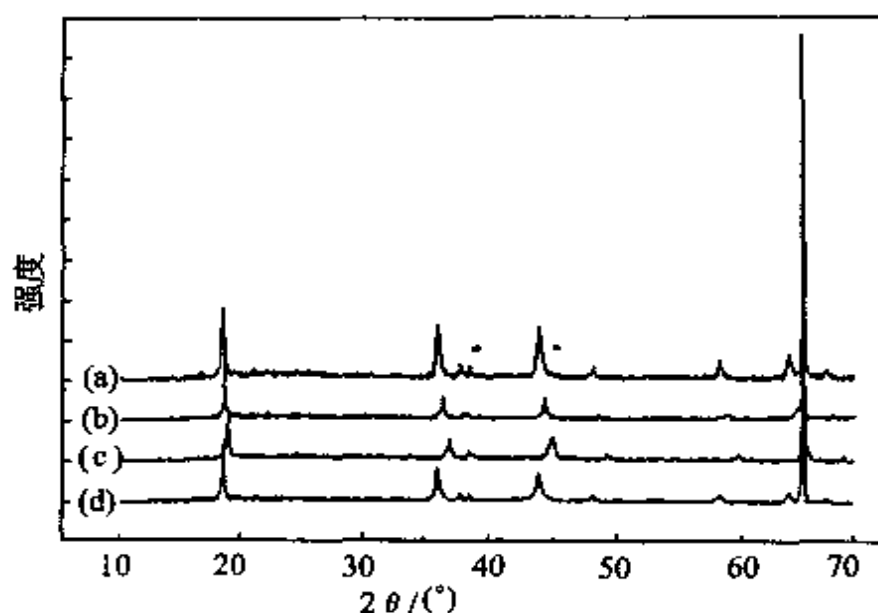


图 2-20 LiMn_2O_4 的 XRD 图^[18]

(a) LiMn_2O_4 ; (b) $\text{Li}_{0.59}\text{Mn}_2\text{O}_4$; (c) $\text{Li}_{0.21}\text{Mn}_2\text{O}_4$; (d) $\text{Li}_{0.96}\text{Mn}_2\text{O}_4$

按 1:1 比例占据,八面体的 $16c$ 位置全部空位。锂离子沿 $8a-16c-8a$ 路径直线扩散, $8a-16c-8a$ 夹角为 107° 。八面体位置中 Mn^{3+} 的比率、 c/a 比率与晶体结构的关系如表 2-9,从表 2-9 看出,锰尖晶石发生 Jahn-Teller 变形的临界点是 Mn^{3+} 的比例为 50%,即形成 $\text{Li}^+[\text{Mn}^{3+}\text{Mn}^{4+}]\text{O}_4$,超过这个临界点放电,发生立方晶系

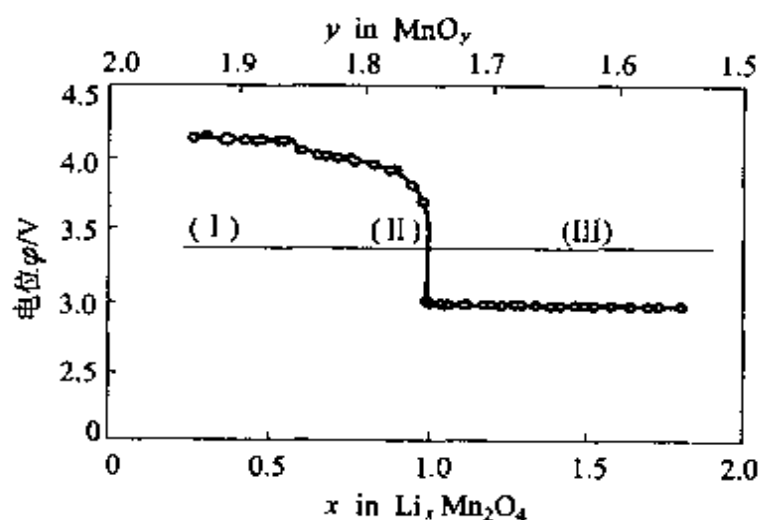


图 2-21 $\text{Li}_x\text{Mn}_2\text{O}_4$ 电位-组成曲线^[18]

向正方晶系转变。图 2-21 表明, $\text{Li}_x\text{Mn}_2\text{O}_4$ 中, 在 $0 < x < 2$ 范围内, 充放电过程的结构变化可分为三个区域。

表 2-9 八面体位置 Mn^{3+} 比率及 c/a 比率与晶体结构的关系^[18]

| 锰尖晶石组成 | 八面体位置 Mn^{3+} 比率 | c/a | 晶体对称性 |
|---|---------------------------|-------|-------|
| $\text{Cd}^{2+}[\text{Mn}^{2+}]_4$ | 100% | 1.19 | 正方晶系 |
| $\text{Mn}^{2+}[\text{Mn}^{2+}]_4$ | 100% | 1.16 | 正方晶系 |
| $\text{Li}^+\text{Mn}^{2+}[\text{Mn}^{2+}\text{Mn}^{3+}]_4\text{O}_4$ | 50% | 1.05 | 正方晶系 |
| $\text{Zn}^{2+}[\text{Fe}^{3+}\text{Mn}^{3+}]_4\text{O}_4$ | 50% | 1.0 | 立方晶系 |
| $\text{Li}^+[\text{Mn}^{3+}\text{Mn}^{4+}]_4\text{O}_4$ | 50% | 1.0 | 立方晶系 |
| $\text{Li}^+[\text{Fe}^{3+}\frac{1}{3}\text{Mn}^{3+}\frac{2}{3}\text{Mn}^{4+}]_4\text{O}_4$ | 25% | 1.0 | 立方晶系 |

立方晶系(I+II, 接近 4V 平台) \rightleftharpoons 立方晶系和正方晶系共存(III, 接近 3V 平台) \rightleftharpoons 正方晶系(3V 放电后期及 3V 以下区域)。放电初期嵌入的锂进入到四面体的 $8a$ 位置, 可能向 $16c$ 位置填充, 导致放电电压从 4V 向 2.9V 急剧下降。

③ LiMn_2O_4 的 Jahn-Teller 效应

在以 $\text{Li}_x\text{Mn}_2\text{O}_4$ 为正极材料的锂离子电池循环充放电过程中, 当 $U_{\text{oc}}(x) = 3.0\text{V}$ (vs. Li^+/Li) 处容量衰减, 被认为是发生了 Jahn-Teller 效应。

Jahn-Teller 效应的示意图如图 2-22 所示, 在 MX_6 配位体系中, 配位原子 X 带负电荷, 如果有一电子进入体系中, 可以均等进入到三个等阶的 p 轨道(p_x, p_y, p_z)中, 如果电子进入到 p_x 轨道, 电子与 1 和 3 位置的配位原子相互作用更强, 并排斥这两个原子, 结果八面体配合物沿 x 轴方向发生变形。同样, 如果电子进入到 p_y 轨道, 由于电子与 2 和 4 位置的配位原子相互作用强而排斥这两个原子, 结果八面体配合物沿 y 轴方向发生变形; 如果电子进入到 p_z 轨道, 也同样发生类似的变形。

Jahn-Teller 效应随体系中 Mn 的化合价的变化关系如图 2-23

所示,在 LiMn_2O_3 中,锂是+3.5价,一旦有锂嵌入或氧脱出时,锂的化合价降低,导致 Jahn-Teller 效应发生。

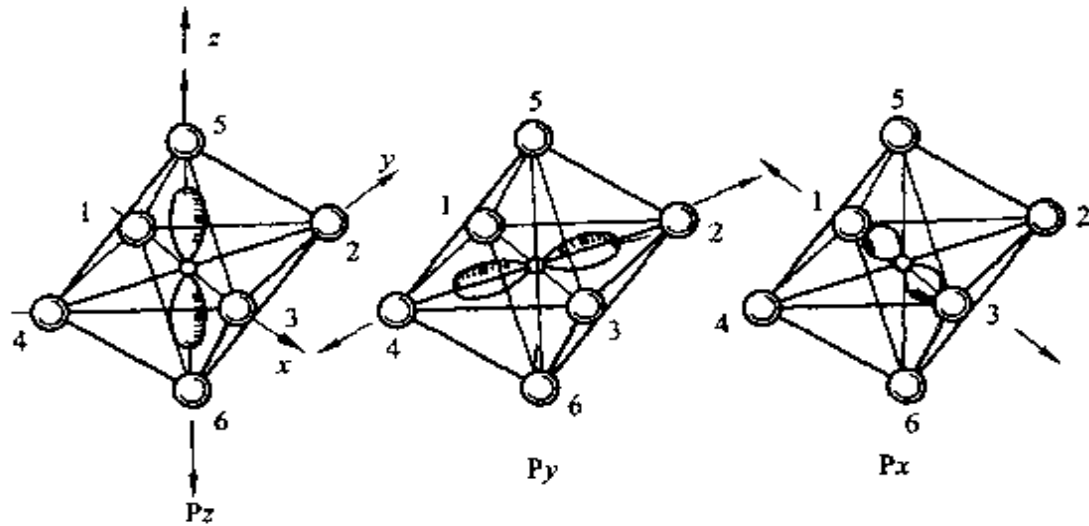


图 2-22 八面体的协同 Jahn-Teller 效应^[18]

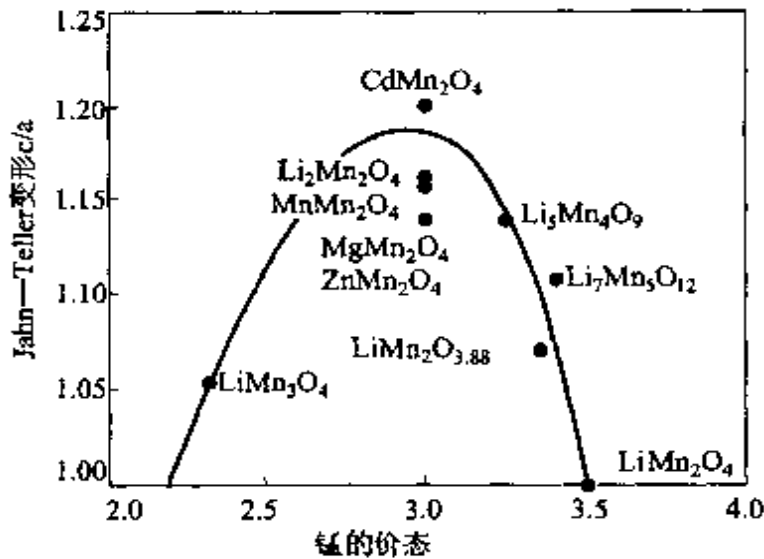


图 2-23 Jahn-Teller 效应与锰化合价变化的关系

④ LiMn_2O_4 的电化学性能

在 $\text{Li}_x\text{Mn}_2\text{O}_4$ 中, x 值的大小对结构会产生影响。当 $x < 0.2$ 时,嵌入 Li^+ 进入到八面体位置,当 $0.2 \leq x \leq 0.5$ 时,存在高锂和贫锂两相区,贫锂相中的锂进入到八面体位置,高锂相中的锂进入

到四面体位置;当 $0.5 \leq x \leq 1$ 时, $U_{\infty} \approx 4.1\text{V}$ (vs. Li) 电位平台按下式变化

$$U_{\infty}(x) = U_{\infty}^0 \ln[(1-x)/x]$$

当 x 接近 1.0 时, $8a$ 位置全充满, 电位迅速降至 3.0V (vs. Li) 平台。

在循环过程中, $U_{\infty}(x) = 3.0\text{V}$ 处容量衰减, 认为是由于发生了 Jahn-Teller 效应, 破坏了活性物质的电子或离子通道。如果用 Li^+ 取代 $1/3$ 的 Mn, 可以提高 $U_{\infty}(x) = 3.0$ 处嵌入-脱出的可逆性, 此时 Li^+ 在立方晶系的 $\text{Li}_{1+x}[\text{Li}_{0.3}\text{Mn}_{1.6}]\text{O}_4$ ($0 < x < 1$) 的 $16c$ 八面体位置。放电状态没有足够的 Mn^{3+} 来协同发生 Jahn-Teller 效应, 但放电状态下发生的表面歧化反应。



产生的四面体位置的 Mn^{2+} 限制 Li^+ 通过电极-电解液界面迁移。

2.3.3.6 其他锰氧化物

除 LiMnO_2 和 $\text{Li}_x\text{Mn}_2\text{O}_4$ 外, 有可能用作锂离子电池正极材料的尖晶石型氧化物有 $\text{Li}_2\text{Mn}_4\text{O}_9$, $\text{Li}_4\text{Mn}_5\text{O}_{12}$, $\lambda\text{-MnO}_2$, Mn_3O_4 等, 这些锂氧化物的结构参数和容量如表 2-10 所示。

表 2-10 尖晶石型锰氧化物的结构参数和容量^[18]

| 组成 | 尖晶石结构 | Mn 平均 化合价 | 晶格参数 /nm | 理论容量 /(mAh·g ⁻¹) |
|---------------------------------------|--|--------------|--------------------------------|---------------------------------|
| Mn_3O_4 | $\text{Mn}[\text{Mn}_2]\text{O}_4$ | 2.67 | $a_1: 0.5762$ $c_1: 0.9470$ | 117 |
| $\lambda\text{-MnO}_2$ | $(\square_{1.0})[\text{Mn}_2]\text{O}_4$ | 4.00 | $Fd3ma; 0.8029$ | 308 |
| LiMn_2O_4 | $\text{Li}[\text{Mn}_2]\text{O}_4$ | 3.50 | $Fd3ma; 0.8045$ | 148 |
| $\text{Li}_2\text{Mn}_4\text{O}_9$ | $\text{Li}_{0.89}\square_{0.11}[\text{Mn}]_{1.78}\square_{0.22}\text{O}_4$ | 4.00 | $Fd3ma; 0.8162$ | 213 |
| $\text{Li}_4\text{Mn}_5\text{O}_{12}$ | $\text{Li}(\text{Li}_{0.33}[\text{Mn}]_{1.67})\text{O}_4$ | 4.00 | $Fd3ma; 0.8137$ | 163 |

2.3.3.7 钒氧化物

钒有多种化合价, 可以与氧形成各类氧化物, 如: 低温稳定的

V_2O_5 , V_2O_4 , V_nO_{2n+1} (V_2O_5 , V_3O_7 , V_4O_9 , V_6O_{13} , ……), 高温氧化物 V_nO_{2n+1} (V_2O_3 , V_3O_5 , V_4O_7 , V_5O_9 , ……)。其中低温氧化物可以形成 Li-V-O 三元化合物, 能可逆地嵌入-脱出锂, 有可能用作锂离子电池正极材料。

(1) V_2O_5 的晶体结构

理想的 V_2O_5 层状结构如图 2-24 所示, 在层状 V_2O_5 结构中, 可以非化学计量嵌入金属离子, 形成层状结构的 $M_xV_2O_5$, 锂嵌入 V_2O_5 结构中, 依次形成 α , ϵ , σ 相, 如图 2-25 所示。 $Li_xV_2O_5$ 的晶体结构参数如表 2-11。

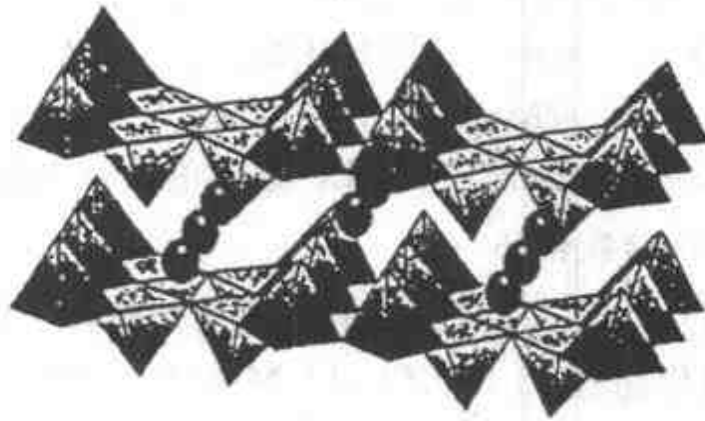


图 2-24 理想的 V_2O_5 层状结构^[46]

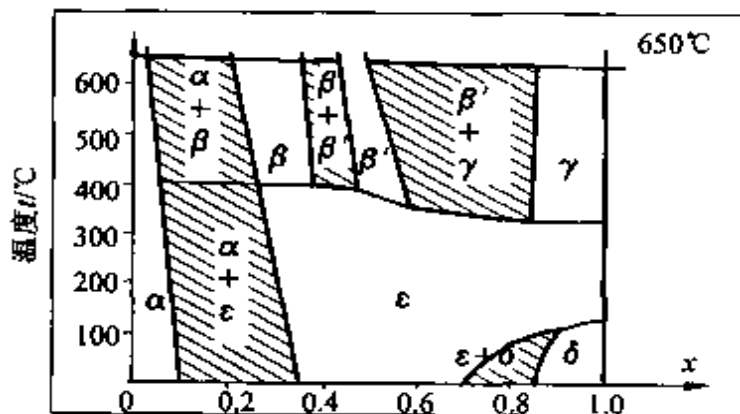


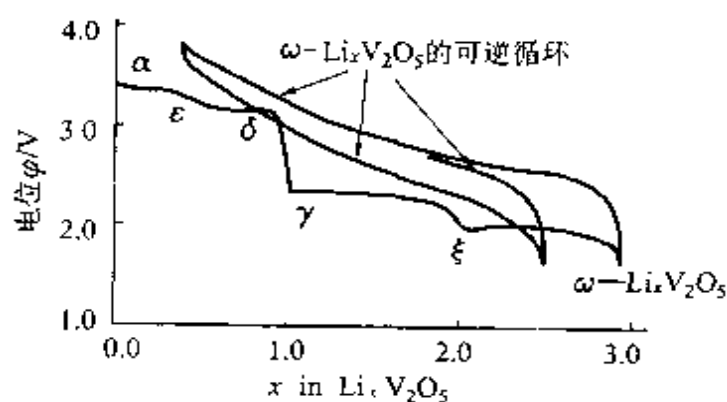
图 2-25 $Li-V_2O_5$ 系相图^[18]

表 2-11 层状结构 $\text{Li}_x\text{V}_2\text{O}_5$ 的晶体结构参数^[18]

| $\text{M}_x\text{V}_2\text{O}_5$ | x | $a/(\text{nm})$ | $b/(\text{nm})$ | $c/(\text{nm})$ | $\beta/(\text{°})$ | $V/(\text{nm})^3$ |
|--|------|-----------------|-----------------|-----------------|--------------------|-------------------|
| V_2O_5 | | 1.1512 | 0.3564 | 0.4368 | | 0.1792 |
| 理想 V_2O_5 | | 1.1512 | 0.3564 | 0.3830 | | 0.1571 |
| $\alpha\text{-Li}_x\text{V}_2\text{O}_5$ | 0.04 | 1.1460 | 0.3554 | 0.4368 | | 0.1779 |
| $\alpha\text{-Li}_x\text{V}_2\text{O}_5$ | 0.10 | 1.1495 | 0.3565 | 0.4386 | | 0.1797 |
| $\epsilon\text{-Li}_x\text{V}_2\text{O}_5$ | 0.45 | 1.1413 | 0.3563 | 0.4518 | | 0.1837 |
| $\epsilon\text{-Li}_x\text{V}_2\text{O}_5$ | 1.00 | 1.1335 | 0.3589 | 0.4683 | | 0.1905 |
| $\delta\text{-Li}_x\text{V}_2\text{O}_5$ | 1.00 | 1.112423 | 0.36018 | 0.99054 | | 0.4011 |
| $\gamma\text{-Li}_x\text{V}_2\text{O}_5$ | 1.00 | 0.9702 | 0.360 | 1.0664 | | 0.3732 |
| $\beta\text{-Li}_x\text{V}_2\text{O}_5$ | 0.30 | 1.5464 | 0.3599 | 1.0068 | 110.9 | 0.5233 |
| $\beta\text{-Li}_x\text{V}_2\text{O}_5$ | | 1.5266 | 0.3618 | 1.0100 | 107.7 | 0.5314 |

$\text{Li}_x\text{V}_2\text{O}_5$ 的结构复杂, 当 $x < 0.01$ 时, 形成 α 相; $0.35 < x < 0.7$ 时, 形成 ϵ 相; $x = 1$ 时, Li 将其中的一层置换成 δ 相。如果多余 1 个的 Li 放出, 则变成 γ 相, γ 相的循环范围可以在 $0 \leq x \leq 2$ 范围。

$\text{Li}_x\text{V}_2\text{O}_5$ 放电过程的相变化如图 2-26 所示。

图 2-26 $\text{Li}_x\text{V}_2\text{O}_5$ 放电过程的相变化^[49]

(2) $\text{Li}_x\text{V}_2\text{O}_5$ 合成

①溶胶-凝胶法合成 $\text{Li}_x\text{V}_2\text{O}_5$ 。将钒酸盐酸化后通过离子交换柱,得到的产物经干燥形成 $\text{V}_2\text{O}_5 \cdot 1.8\text{H}_2\text{O}$,在 600°C 下将 V_2O_5 于氢气中还原得 V_2O_3 。将 V_2O_3 和 Li_2CO_3 混合,在 CO_2 气氛中于 680° 加热,制得 LiV_2O_4 。

② $\text{LiMn}_{0.2}\text{V}_{1.8}\text{O}_4$ 制备。将 Li_2CO_3 , $\text{Mn}(\text{Ac})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 和 V_2O_3 按化学计量混合后,在 CO_2 气氛中于 700°C 加热 40h 制得。

2.3.3.7 4V 以上的正极材料

已发现电压超过 4V 将可能用作锂离子电池的正极材料有 $\text{LiNi}_x\text{Mn}_{2-x}\text{O}_4$, LiNiVO_4 , $\text{LiCr}_x\text{Mn}_{2-x}\text{O}_4$, $\text{LiCu}_x\text{Mn}_{2-x}\text{O}_4$, $\text{Li}_2\text{CoMn}_3\text{O}_8$, $\text{LiCu}_x^{2+}\text{Cu}_y^{3+}\text{Mn}_{[2+(x+y)]}^{3+}\text{O}_4$ 等,这些材料都为尖晶石结构型氧化物,有关的结构参数如表 2-12,性能参数如表 2-13。

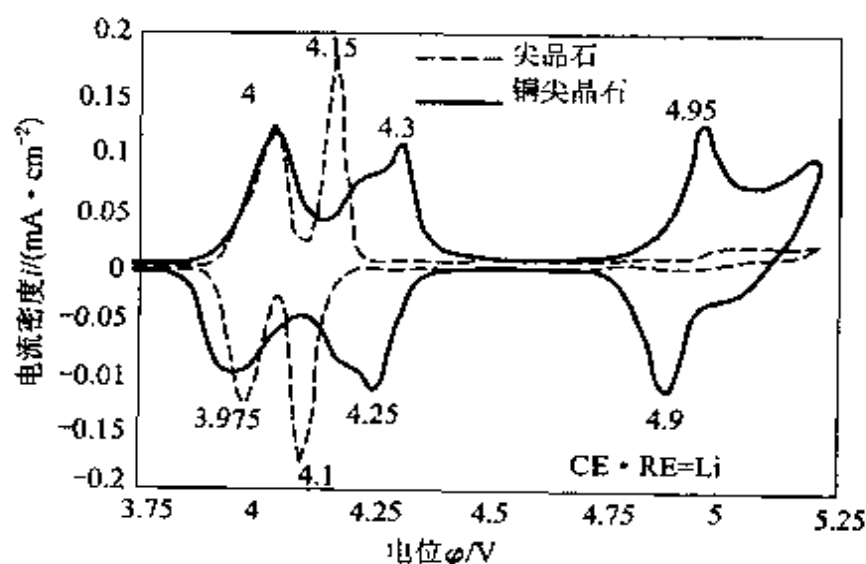
表 2-12 高电位正极材料的结构参数^[18]

| 组成 | 空间群 | 阳离子分布 | 电荷分布 | 晶格参数 a/nm |
|--------------------------------------|-----------------|--|--|-----------------------|
| $\text{Li}_2\text{CrMn}_3\text{O}_8$ | 立方晶系 ($Fd3m$) | $\text{Li}[\text{Cr}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}]$ | $\text{Li}^{2+}\text{Cr}^{3+}\text{Mn}^{3+}\text{Mn}^{4+}\text{O}_8$ | 0.8208 |
| LiCrMnO_4 | 立方晶系 ($Fd3m$) | $\text{Li}[\text{CrMn}]$ | $\text{Li}^{2+}\text{Cr}^{3+}\text{Mn}^{4+}\text{O}_4$ | 0.8189 |
| $\text{Li}_2\text{FeMn}_3\text{O}_8$ | 立方晶系 ($Fd3m$) | $\text{Li}[\text{Fe}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}]$ | $\text{Li}^{2+}\text{Fe}^{3+}\text{Mn}^{3+}\text{Mn}^{4+}\text{O}_8$ | 0.8251 |
| $\text{Li}_2\text{CoMn}_3\text{O}_8$ | 立方晶系 ($Fd3m$) | $\text{Li}[\text{Co}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}]$ | $\text{Li}^{2+}\text{Co}^{3+}\text{Mn}^{3+}\text{Mn}^{4+}\text{O}_8$ | 0.8132 |
| LiCoMnO_4 | 立方晶系 ($Fd3m$) | $\text{Li}[\text{CoMn}]$ | $\text{Li}^{2+}\text{Co}^{3+}\text{Mn}^{4+}\text{O}_4$ | 0.8052 |
| LiNiVO_4 | 立方晶系 ($Fd3m$) | $\text{V}[\text{LiNi}]$ | $\text{Li}^{2+}\text{Ni}^{2+}\text{V}^{5+}\text{O}_4$ | 0.8222 |
| $\text{Li}_2\text{NiMn}_3\text{O}_8$ | 立方晶系 ($Fd3m$) | $\text{Li}[\text{Li}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}]$ | $\text{Li}^{2+}\text{Ni}^{3+}\text{Mn}^{3+}\text{Mn}^{4+}\text{O}_8$ | 0.8172 |
| $\text{Li}_2\text{CuMn}_3\text{O}_8$ | 立方晶系 ($Fd3m$) | $\text{Li}_{0.9}\text{Cu}_{0.1}[\text{Li}_{0.11}\text{Cu}_{0.22}\text{Mn}_{1.67}]$ | $\text{Li}^{2+}_{0.02}\text{Cu}^{2+}_{0.74}\text{Mn}^{3+}_{0.76}\text{Mn}^{4+}_{0.78}\text{O}_8$ | 0.8199 |

表 2-13 高电位正极材料的电化学性能^[18]

| 组成 | 电位平台/V | 氧化还原对 | 4.0V 容量 / (mAh·g ⁻¹) | | 4.5V 容量 / (mAh·g ⁻¹) | | 电位范围 /V |
|---|--------|------------------------------------|----------------------------------|----|----------------------------------|----|---------|
| | | | 理论 | 实测 | 理论 | 实测 | |
| Li ₂ CrMn ₃ O ₈ | 4.8 | Cr ⁴⁺ /Cr ³⁺ | 75 | 70 | 75 | 55 | 3.4~5.4 |
| LiCrMnO ₄ | 4.8 | Cr ⁴⁺ /Cr ³⁺ | 0 | 0 | 151 | 75 | 3.4~5.4 |
| Li ₂ FeMn ₃ O ₈ | 4.9 | Fe ⁴⁺ /Fe ³⁺ | 74 | 75 | 74 | 50 | 3.0~5.3 |
| Li ₂ CoMn ₃ O ₈ | 5.1 | Co ⁴⁺ /Co ³⁺ | 73 | 70 | 73 | 60 | 3.0~5.3 |
| LiCoMnO ₄ | 5.0 | Co ⁴⁺ /Co ³⁺ | 0 | 10 | 145 | 95 | 3.0~5.3 |
| LiNiVO ₄ | 4.8 | Ni ⁴⁺ /Ni ³⁺ | 0 | 0 | 148 | 45 | 3.0~4.9 |
| Li ₂ NiMn ₃ O ₈ | 4.7 | Ni ⁴⁺ /Ni ³⁺ | 0 | 16 | 147 | 95 | 3.0~4.9 |
| Li _{2.02} Cu _{0.64} Mn _{3.34} O ₈ | 4.9 | Cu ³⁺ /Cu ²⁺ | 48 | 48 | 47 | 23 | 3.3~5.1 |

LiMn₂O₄ 及 Cu_x²⁺Cu_y³⁺Mn_[2-(x+y)]^{3+,4+}O₄ 的循环伏安曲线如图 2-27 所示,尖晶石相 4.15V 的峰对应 Mn³⁺→Mn⁴⁺,在铜尖晶石相

图 2-27 尖晶石 LiMn₂O₄ 和 LiCr²⁺Cu³⁺Mn_[2-(x+y)]O₄ 的循环伏安曲线^[18]

扫描速率: 0.015 mv·s⁻¹

电解质: 1.2 mol·L⁻¹ LiPF₆-EC+DMC (2:3)

中,则峰电位移至 4.3V 处,且在 4.95V 出现另一个可逆氧化峰。放电过程出现在 4.95V,这个峰对应的容量是总容量的1/3。由于不存在 CuO 分解,认为这个峰对应于 $\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^{3+}$ 。图 2-28 是 $\text{LiCu}_x^{2+}\text{Cu}_y^{3+}\text{Mn}_{[2-(x+y)]}^{3+,4+}\text{O}_4$ 从 3.3V~5.5 的电位-容量曲线。

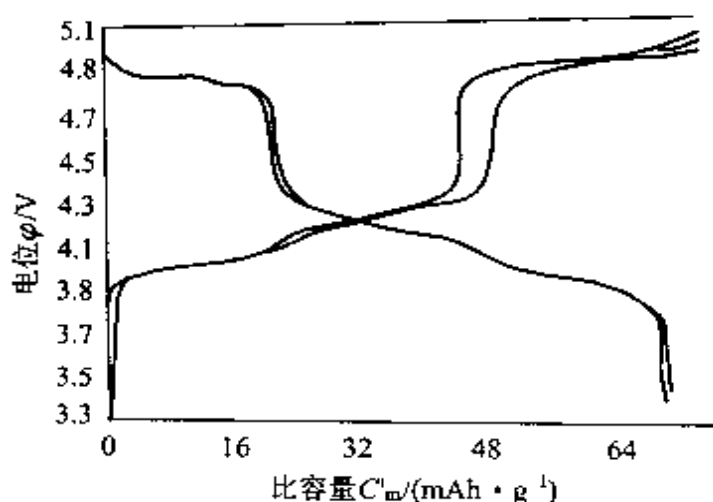


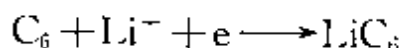
图 2-28 $\text{LiCu}_x^{2+}\text{Cu}_y^{3+}\text{Mn}_{[2-(x+y)]}^{3+,4+}\text{O}_4$ 的电位-容量曲线^[18]

$$i=0.2\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$$

电解质: $1.2\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}\text{LiPF}_6\text{-EC}+\text{DMC}(2:3)$

2.4 碳材料的结构和性能

碳材料负极的充放电反应是锂在固相内的嵌入-脱嵌反应。



由于碳材料的结构不同,充放电反应机理也不相同,并且碳材料的结构受碳原料和加工条件的影响很大,如以有机聚合物及树脂为原料制备的碳纤维高度无序,而以焦油沥青制备的人造石墨具有很好的结晶性。

2.4.1 碳材料的结构

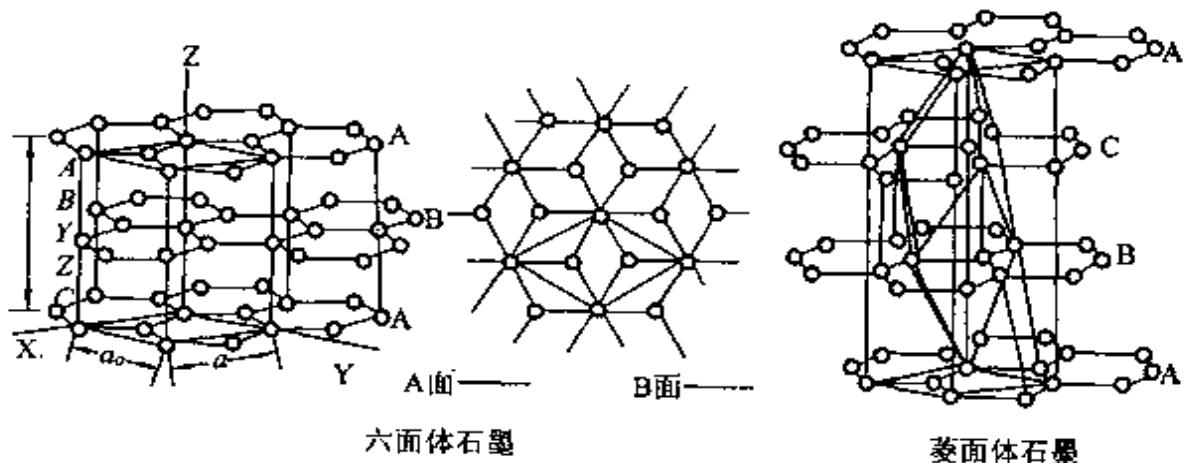
碳原子自身可以通过 sp , sp^2 , sp^3 杂化轨道成键,形成许多类

型的有机化合物。其中 sp^2 杂化轨道形成三个共平面的 σ 键, 碳原子之间通过连续的 sp^2 键形成大的六环网络结构, 并形成二维石墨层, 未参与杂化的电子在网络层的两面形成电子共轭大 π 键, 层与层之间靠范德华力键合在一起形成层状结构, 层间的相互作用比化学键作用弱。因此, 石墨容易解离, 显得柔软并具有润滑性。由于沿网络平面的 π 电子的共振作用, 石墨表现出良好的导电性。由于石墨层内结合力和层间结合力差别很大, 因此性质差别也大, 石墨各层平面方向的性能如表 2-14。

表 2-14 石墨各层平面方向的性能

| | a 轴方向 (平面方向) | c 轴方向 (垂直方向) |
|-------|---|---|
| 热膨胀系数 | $-1.5 \times 10^{-6} \text{K}^{-1}$ | $28 \times 10^{-6} \text{K}^{-1}$ |
| 电导率 | $2.5 \times 10^6 \text{S} \cdot \text{cm}^{-1}$ | $< 2.5 \times 10^3 \text{S} \cdot \text{cm}^{-1}$ |

理想石墨晶体的层间距为 0.33538nm , 图 2-29 是石墨晶体结构示意图。

图 2-29 石墨晶体结构示意图^[3]

前者是六面体对称, 具有 $P63/mmc$ 空间群, 后者是菱形六面体对称, 具有 $R3m$ 空间群, 天然石墨一般由这两种晶体结构组成,

只是菱形六面体的比率一般低于 3%~4%，良好结晶的石墨晶体中菱形六面体的比率可高到 22%。二维结构的连续堆积导致碳材料的各向异性。

软碳材料中石油焦结构如图 2-30。它是一种乱层石墨结构

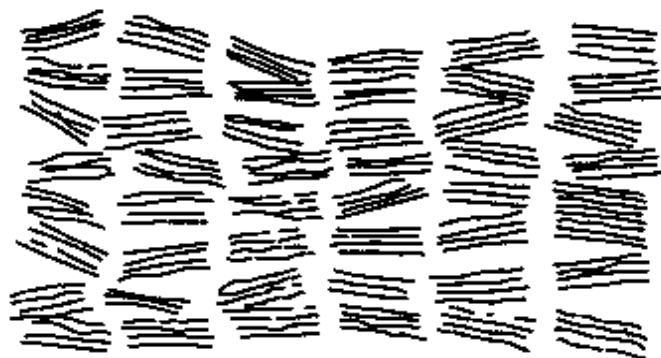


图 2-30 石油焦结构(乱层石墨结构)^[50]

堆积型材料,其结构特点是:①层平面上存在空穴、位错、杂原子等缺陷;②层平面的堆积有序性差,其法线与 c 轴有一定角度,择优取向性差;③层间距大,在 0.336~0.344 nm 之间。但是,如将石油焦加热,其结构会向石墨结构转化。

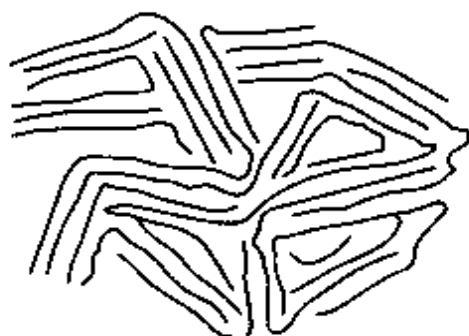


图 2-31 二维乱层堆积的镶嵌体结构^[3]

无定形碳也称有机物热解碳,它没有宏观的晶体学性质,但在微细区域内,存在不同程度的有序结构,称“微晶体”。从内部整体结构看,它是尺寸不同的二维乱层微晶堆积的镶嵌体结构,如图 2-31 所示。

无定形碳,如呋喃树脂、酚醛树脂、聚呋喃醇树脂的热解产物,这种结构没有清晰的 XRD 峰,TEM 显示是以二维石墨层为主。高温处理对硬碳材料的结构影响很小。

在高取向材料中,有面取向、轴取向及点取向三种材料,如图 2-32 所示。

软碳材料由图 2-32 的一种或多种组成。例如,焦炭主要保持

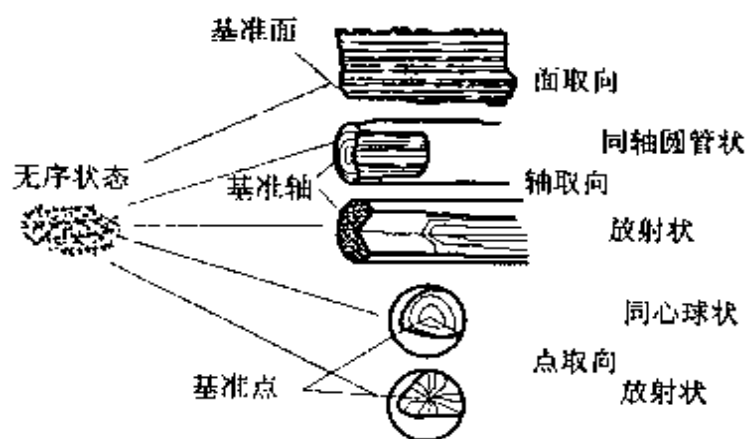


图 2-32 碳材料的微观组织分类^[18]

平面取向,平面取向的极限是石墨单晶,高取向热解石墨(HOPG)接近极限。碳纤维一般是轴向结构,根据与基准轴垂直的断面结构可分成同心圆管状结构和放射状。其中同心圆管状是轴取向的极限。气相生长的碳纤维一般得到这种结构。沥青基碳纤维可以得到从放射状到同心圆管状的各种结构,中间相沥青基碳通常还有点取向,点取向还可分成同心球状和放射状。例如 MCMB(Mesocarbon Microbeads)的合成是将石油渣、煤焦油和沥青等先驱物在惰性气氛中加热。在 350℃ 以上时,组分中的分子发生分解和聚合,

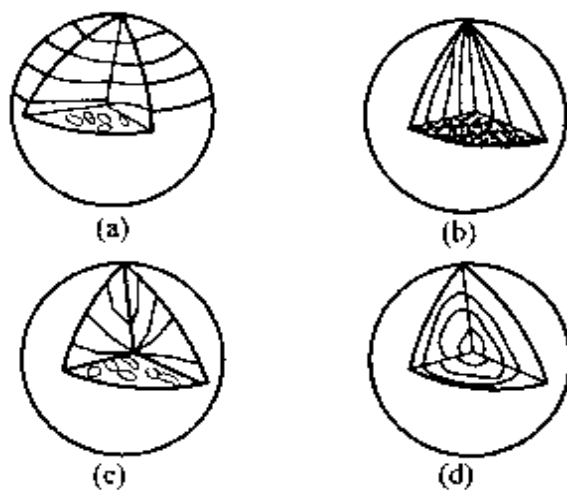


图 2-33 MCMB 结构示意图^[18]

(a)地球仪型; (b)扁圆分子堆叠;
(c)辐射状; (d)同心圆型

在 $400\sim 430^{\circ}\text{C}$ 保温 $1\sim 30\text{ h}$, 聚合的稠环芳烃的分子增大到 20 多个, 这些分子藉分子热运动相互接近, 分子间由于范德华力而使分子平行叠合, 并在表面张力作用下形成球形, 持续保温有利于小球长大, 得到 MCMB, 如图 2-33 所示。因此, MCMB 有良好的球形结构, 用于电极可以采用最紧密的堆积方式, 制得高密度电极, 而且球形的比表面积最小, 可以减少在充放电过程中发生副反应的电极面积。

碳材料的表面结构, 在石墨化碳中, 由于二维各向异性形成不同的表面, 一种是本征石墨层平面结构, 这种结构的化学性能稳定, 另一种是与基本平面相对有许多化学基团的边界表面, 在表面上存在许多官能团如 $-\text{OH}$, COOH , $-\text{C}=\text{O}$, 可用 ESR 测定出官能团的类型, 在边界表面可以进行催化反应、原子吸附反应、脱氮反应等。

2.4.2 碳材料的结构缺陷

由于碳原子成键时的多种杂化形式及碳材料结构层次的多样性, 导致碳材料存在各种结构缺陷, 常见的结构缺陷有平面位移、螺旋位错、堆积缺陷等。

(1) 碳层面内结构缺陷

在实际的碳材料中, 碳原子除通过 sp^2 杂化轨道成键构成六角网络结构外, 还可能通过 sp , sp^3 杂化轨道成键的碳原子。杂化形式不同, 电子云分布密度也不同, 导致碳平面层内电子的密度发生变化, 使碳平面层变形, 引起碳平面层内的结构缺陷。此外, 当碳平面结构中存在其他杂原子时, 由于杂原子的大小和所带电荷与碳原子不同, 也会引起碳层面内的结构缺陷。

以有机化合物作为前驱体, 通过热解方法制备的碳材料, 在碳平面生长过程中, 边沿的碳原子可能仍与一些官能团如 $-\text{OH}$, $=\text{O}$, $-\text{O}-$, $-\text{CH}_3$ 等连接, 也会引起碳层平面结构变形。

(2) 碳层面堆积缺陷

这是一种碳平面呈现不规则排列,形成碳材料中的层面堆积缺陷。

(3) 孔隙缺陷。这是在制备碳过程中,因气相物质挥发留下的孔隙引起的。

2.4.3 锂-石墨层间化合物

锂离子嵌入碳化合物组成通常用 Li_xC ($0 < x < 1$) 表示。对完整晶态石墨 $x=1$, 理论容量为 $372 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ 。但多数碳材料,可逆锂离子嵌入量仅为 $x=0 \sim 0.5$ 之间, x 的大小与碳材料种类和结构、电解质组成、电极结构以及锂离子嵌入速率等因素有关。

选择低插锂电位的 Li-C 层间化合物,充电时,锂嵌入碳层间,形成良好的插、脱性能的石墨层间化合物(Graphite Intercalated Compound, GIC)。碳的种类有金刚石、石墨、乙炔黑、活性炭、碳纤维等。

用作锂离子电池负极的碳材料,都与锂形成锂-石墨层间化合物(Li-GIC)有关。

在石墨层间化合物(GIC)中,由于层间结合力远比层内小,且层间距大,因此,在石墨层间易插入一些其他原子、基团或离子,形成石墨层间化合物。在 GIC 中,每层都插入一些其他原子基团或离子称为一阶 GIC,每隔 $n-1$ 层插入一层的称为 n 阶 GIC。

1955年,法国 Herold 发现锂-石墨层间化合物(Li-GIC),1965年 Juza 提出一阶、二阶、三阶的 Li-GIC 的化合组成是 LiC_6 , LiC_{12} 和 LiC_8 。以后人们发现二阶的 Li-GIC 是 $\text{LiC}_{12} \sim \text{LiC}_{18}$ 之间的层间化合物。1972年 D. Guerald 和 Herold 采用加压热处理方法,将锂粉和天然石墨粉在不锈钢管中加热到 400°C 制得了一阶、二阶和三阶 Li-GIC。

Li-GIC 相对于石墨结晶取超格子构造,锂位于石墨层面内碳

六角环的中央取石墨格子的 $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})$ 超格子构造,晶格指数 $a=b=0.426 \text{ nm}$, 石墨的 XRD 图上基平面 (002) 峰的衍射角 $2\theta=26.40^\circ$, 对应的石墨层间间隔 (d_{002}) 为 0.3354 nm , 锂插入石墨层间后, 层间距增大到 0.3706 nm (LiC_6), 如图 2-34、图

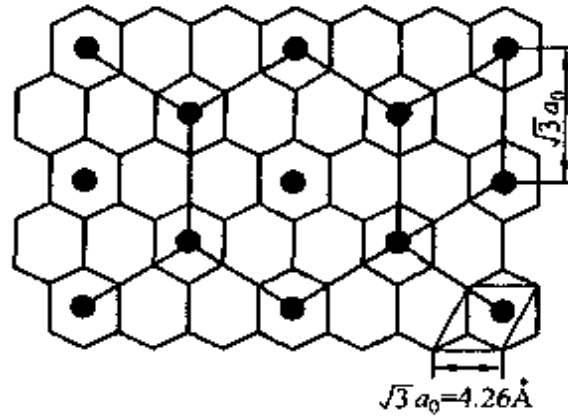


图 2-34 一阶 Li-GIC 的面向内结构^[2]

2-35 所示。一阶 GIC 取 $A_c A_c$ 构造, 二阶 GIC 取 $AA_c AA_c$ 构造, 依此类推。表 2-15 为各 GIC 在 c 轴方向的重复周期 L_c 及其颜色。

表 2-15 各阶 Li-GIC 在 c 轴方向的重复周期及颜色

| 阶 | $L_c / \text{\AA}$ | | 颜色 |
|---|--------------------|-------|-----|
| | 计算值 | 测量值 | |
| 1 | — | 7.706 | 铜黄色 |
| 2 | 7.054 | 7.065 | 钢青色 |
| 3 | 10.402 | 10.40 | 深蓝色 |
| 4 | 13.75 | 13.76 | 墨色 |

锂离子在石墨中嵌入-脱出时发生可逆相变, 随着锂在石墨中嵌入量的增加, x 值由 $x=0$ 增至 $x=1$, 由此逐渐生成 1 阶 (Stage)、4 阶、3 阶、2I 阶、2 阶和 1 阶等不同相的嵌

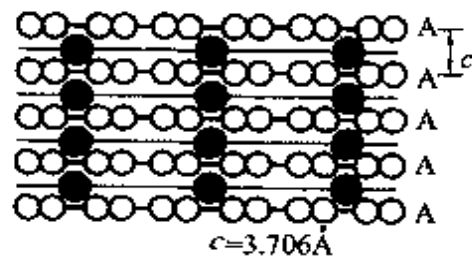


图 2-35 一阶 Li-GIC 的堆积结构^[3]

○—碳原子; ●—锂原子

锂化合物。对应于上述嵌锂化合物相的转变,在充放电曲线上的 0.21V, 0.12V, 0.08V (vs. Li^+/Li) 附近出现电位平台,典型的石墨充放电曲线如图 2-36 所示。0.8V 处的电位平台是电解液的不可逆分解反应。

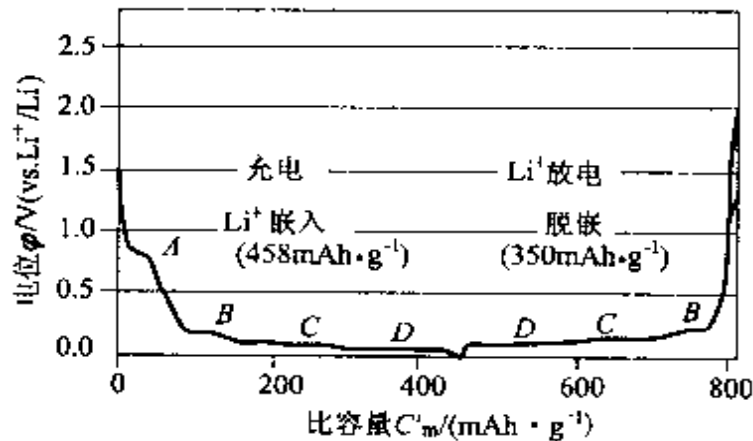


图 2-36 石墨电极的首次充放电曲线^[52]

随着 Li^+ 嵌入, GIC 的电极电位变负, 最终趋于 0V (vs. Li^+/Li)。

Li/碳纤维电极的充放电曲线如图 2-37 所示, 从图中看出, 第

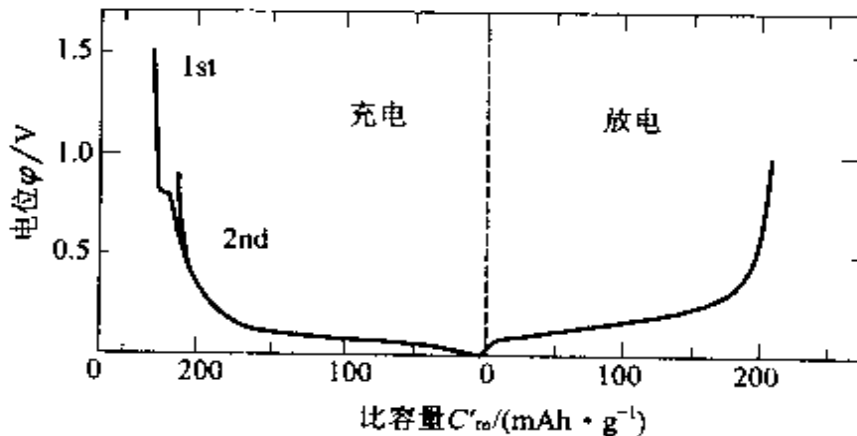


图 2-37 Li/碳纤维电极充放电曲线^[53,54]

一次充电时, 0.8V 处有电位平台, 第二次充电时, 该电位平台消失, 且第二次放容量明显低于第一次, 出现不可逆容量, 引起容量损失。一般认为 0.8V 处的电位平台是溶剂分解和 SEI 膜形成

所引起的。

SEI膜可以起机械隔离作用,阻止溶剂分子共嵌,而化合物 Li^+ 嵌入-脱嵌,起到保护GIC电极的作用。

Dahn已证实在石墨化合物 Li_xC_6 中有阶的存在及其转变,通过实验测定,得出Li/石墨电池的 (dx/dU) 对电压的关系曲线如图2-38所示,图2-38中,与电压的关系曲线四个峰A,B,C,D表示两个阶共存,并提出阶的机理。

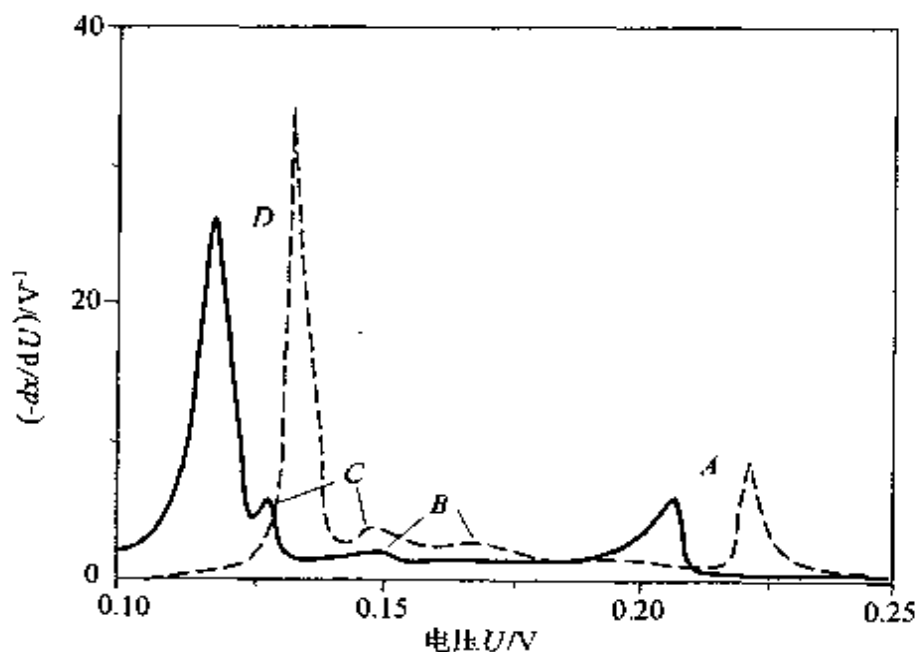


图 2-38 Li/石墨电池的 (dx/dU) 对电压作图所得曲线^[55]

——放电; ----充电

A 峰表示 1 阶至 4 阶变化;

C 峰表示 3 阶至 2L 阶的变化;

D 峰表示 2L 阶至 2 阶的变化。

2L 表示像溶液一样的 2 阶相,现场 XRD 测试的电压范围为 0.257~0.2V,对应 A 峰的范围,显示出(002)峰的 1 阶稀释成(004)峰的四阶。两阶共存的第一级转换表现为充电曲线的电位平台。同时,观察到四阶的(005)超晶格峰,超晶格峰的出现解释为 GIC 中的阶的结果。在 B 峰处对应 100% 的 3 阶相,认为锂可

能排布成平面形式。

图 2-39 是 Dahn 绘制的锂-石墨体系相图,从图 2-39 中可以看出,2L 阶与温度有关,在低于 10°C 时,2L 阶消失,在 Li_xC_6 中,1 阶相出现在 $0 \leq x \leq 0.04$,最高阶是 4 阶。

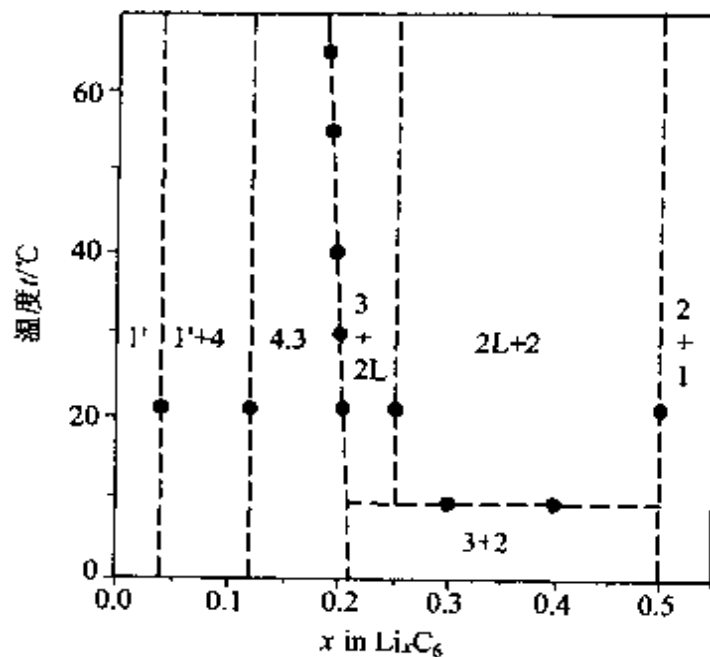


图 2-39 Li_xC_6 ($0^{\circ}\text{C} < t < 70^{\circ}\text{C}$) 相图^[55]

Ohzuku 设计电池为:

Li_xC_6 $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{LiClO}_4\text{-EC+DME} | \text{C}$ (天然石墨)

该电池用来制备嵌入化合物,在电池充放电过程中,通过测定开路电压及 XRD 了解嵌入反应机理。表 2-16 列出锂-石墨嵌入化合物 3 阶化合物的层间距,这些数据是在不同嵌入程度所得,层间距 d_n 按下式计算。

$$d_n = C_1 + (n-1)C_0$$

式中 d_n —平均层间距;

C_1 —嵌入一层 Li 形成 LiC_6 的厚度;

C_0 —天然石墨的空的层间距。

表 2-16 锂—石墨嵌入 n 阶化合物的层间距^[18]

| 阶 数 | 观察到的 d_n (nm) 的值 | | 计算值 ¹⁾ (nm) | 差别 (nm) | |
|-----|--------------------|---------------------|---------------------------|---------|--------|
| | 还原 | 氧化 | | 还原 | 氧化 |
| 1 | 0.3703 | 0.3703 | 0.3703 | — | — |
| 2 | 0.7043 | 0.7072 | 0.706 | 0.002 | -0.001 |
| 3 | 1.0401 | 1.0473 | 1.041 | 0.001 | -0.006 |
| 4 | 1.376 ^b | 1.3900 | 1.377 | 0.001 | -0.013 |
| 8 | 2.7186 | 2.722 ^{b)} | 2.719 | 0.000 | -0.003 |
| 石墨 | 0.3355 | 0.3358 | 0.3355 | — | 0.000 |

注 1) 计算公式 $d_n = 3.703 + (n-1) \times 3.355$

2) 没有得到单阶的化合物

Ohzuku 推测存在 1, 2, 3, 4 和 8 阶, 通过 XRD 观察共存的两相为 1/2 阶、2/3 阶、4/8 阶。3 阶和 4 阶未发现共存。在 2 阶的图中出现一系列的 (001) 峰, 显示存在超晶格。

图 2-40 是开路电压 U_{oc} 与 Li_xC_6 中 x 含量的关系, 图 2-40 中, 在 85mV, 120mV, 210mV 三个电位存在明显的电位平台, 充放电过程中存在滞后, 每一个电位平台为两相共存。Ohzuku 认为锂—石墨体系按下列步骤发生阶之间变化:

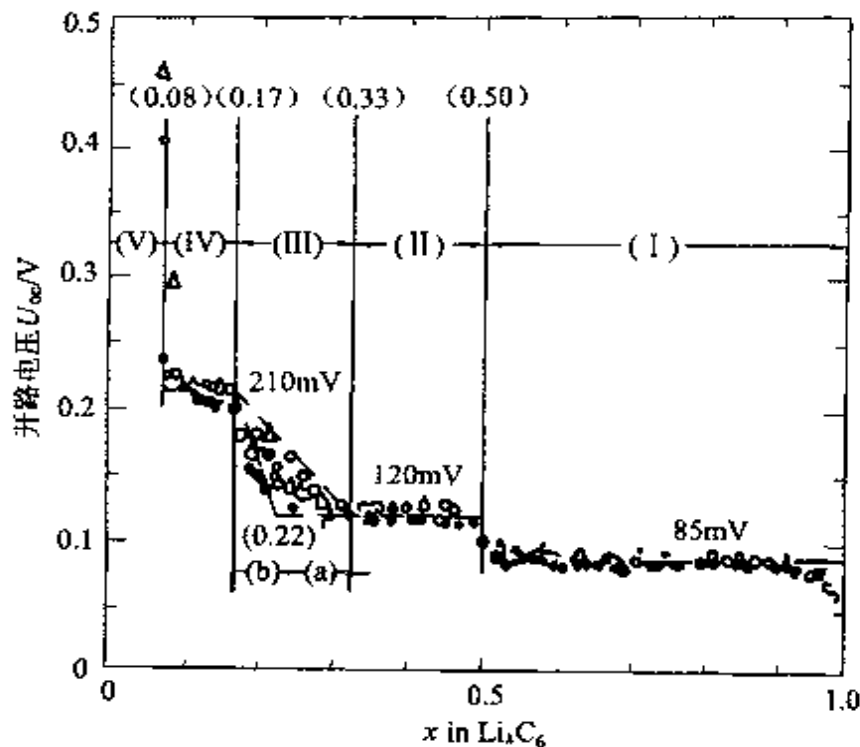
区域(I) LiC_{12} (二阶) $\rightleftharpoons LiC_6$ (一阶)

区域(II) LiC_{18} (二阶) $\rightleftharpoons LiC_{12}$ (二阶)

区域(III) LiC_{36} (四阶) $\rightleftharpoons LiC_{27}$ (三阶) $\rightleftharpoons LiC_{18}$ (二阶)

区域(IV) LiC_{72} (三阶) $\rightleftharpoons LiC_{36}$ (四阶)

Ohzuku 提出有两种平面锂密度构成 6 种不同的相, 即 LiC_6 型的 LiC_6 , LiC_{12} 相, LiC_6 型的 LiC_{18} 及更高阶相。在化学制备的 Li-GIC 中已证实有 LiC_6 和 LiC_{12} 。

图 2-40 开路电压与 Li_xC_6 中 x 的关系^[56]

2.4.4 锂嵌入碳材料的电化学

2.4.4.1 石墨化材料中电化学嵌入锂

软碳材料 MCMB 被认为有湍层结构。MCMB 的制备是以煤焦油为原料,先在 N_2 气氛下炭化,然后在 $1200\sim 2800^\circ\text{C}$ 下石墨化。图 2-41 表示 MCMB 在不同电解液中的电化学性能。图 2-41 表明 1000°C 合成的 MCMB 对电解液的类型依赖性很少,但 2800°C 合成的 MCMB 表现出对电解液有很强的选择性。在 PC 溶液中,MCMB 没有放电容量,认为是电解液的不可逆分解引起的。

Tatsumi 用 P_1 值表示碳材料完美石墨堆积比率的参数。

将 MCMB 在 EC+DEC 中的充电电压范围分成三部分 (I)、(II)、(III), 0.25V 是 2800°C 合成的 MCMB 脱嵌过程的最终电

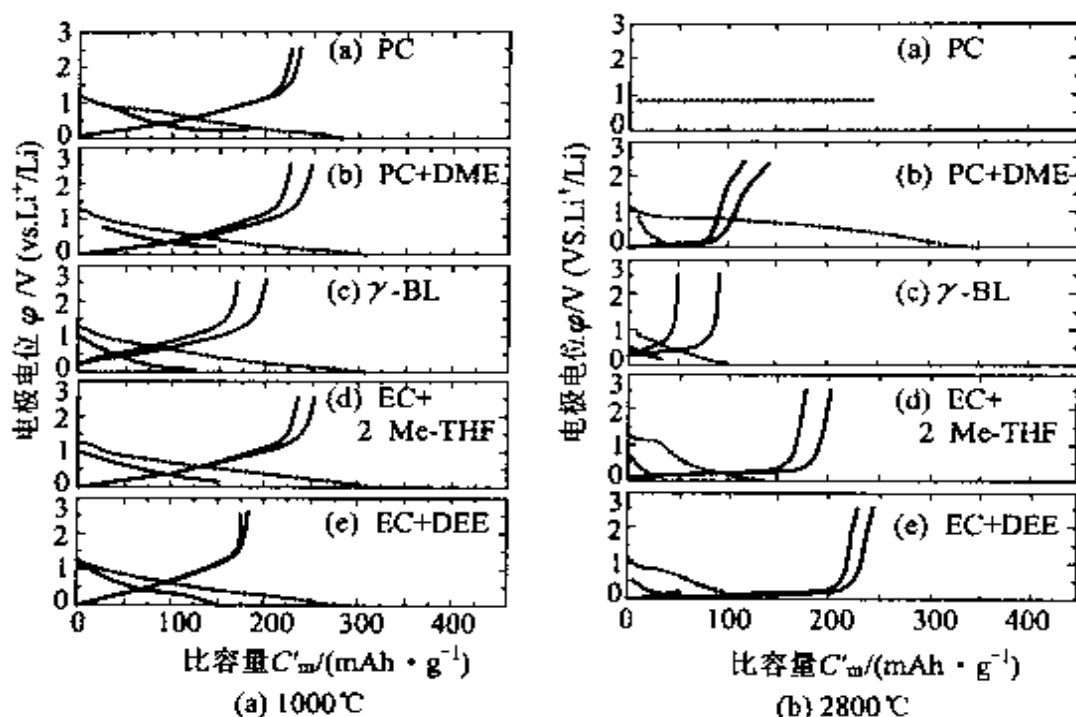


图 2-41 不同温度下处理的 MCMB 在不同电解液中的电化学性能^[57]。1.3V 是 1000°C 合成的 MCMB 脱嵌过程的最终电压。

图 2-42 表示区域(I)的充电容量相对于 1000~2800°C 合成的 MCMB 的 P_1 值的关系曲线, 低于 0.25V 时, MCMB 的充电反应认为是锂按照 AA 堆积次序嵌入石墨结构中, 这种线性关系保持到 $P_1 = 1.0$ (石墨)。

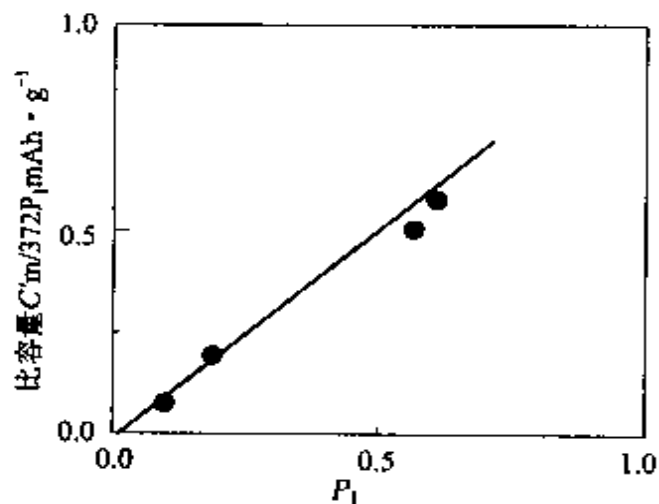


图 2-42 第 1 次循环容量与 P_1 的关系^[58]

电压范围: 0~0.25V

一般认为, 软碳材料存在两种储锂机理, 在电压 0~0.25V, 锂嵌入到石墨化部分中, 因为石墨的 $P_1 = 1$, 所以最大容量为 372

$\text{mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ 。电压范围高于 0.25V 时,嵌入机理随合成碳材料的程度不同而改变。在高晶体化的样品中,嵌入湍层是主要的,容量仅有 $50 \text{mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ 。在 1000°C 下合成的低晶体化样品中,显示出较大的容量。

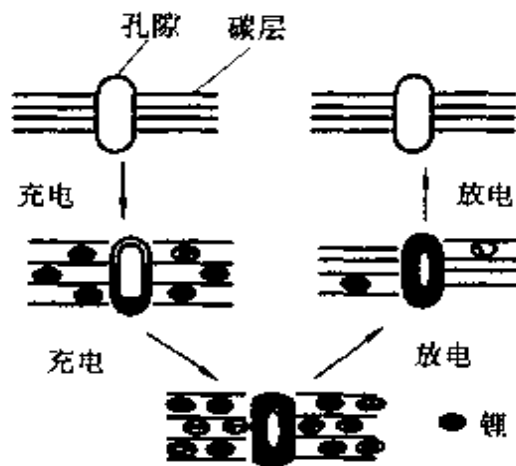


图 2-43 高储容量的孔隙充放电机理^[59]

从 XRD 结果以及充放电曲线上的滞后,提出了孔隙充放电机理,如图 2-43 所示。例如,发现在 $700\sim 1000^\circ\text{C}$ 合成的样品在 $0.9\sim 2\text{V}$ 范围内放电容量与孔隙总量呈线性关系,认为锂离子在孔隙中以簇的形式储存,充电时,锂同时嵌入到石墨层间及孔隙中;放电时,锂首先从石墨层间脱出,然后从孔隙中脱出。

2.4.4.2 非石墨化碳材料中电化学嵌入锂

硬碳材料通常能放出比 LiC_6 更高的容量, PFA 热解和从石油沥青都可制备出硬碳材料。

2.4.4.3 碳材料的不可逆容量

不可逆容量是电池在循环充放电过程中,充电容量和放电容量之间的差值。不可逆容量形成的原因是在碳材料表面发生不可逆反应。锂离子电池碳负极首次充电发生的复杂反应如图 2-44 所示,由于锂在嵌入过程中,溶剂在碳材料表面还原形成 SEI 膜 (SEI, Solid Electrolyte Interphase of Solid Electrolyte Interface) 即固体电解质中间相。

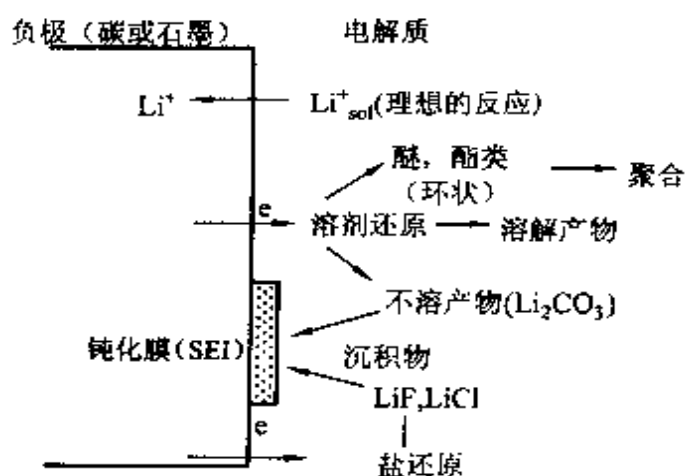


图 2-44 锂离子电池首次充电碳负极上发生的反应^[18]

2.4.4.4 SEI 膜

(1) 锂金属负极保护膜 锂金属非常活跃,能在有机电解质中溶解及电化学沉积,在锂负极上形成的保护膜能防止进一步反应,是锂离子导体和电子绝缘体,Peled^[5]提出用固体电解质界面(SEI)模型解释这一现象。

Aurbach 等^[8]利用 FTIR, XPS 和拉曼光谱等测定 SEI 膜的化学组成,如表 2-16 所示。电解质不同,形成的 SEI 膜的主要成分也不同,有 Li_2CO_3 , LiX (X 为卤素), ROLi 和 ROCOOLi (R 为碳氢化合物),如果采用的电解质为 LiAsF_6 ,会形成 As 化合物的保护膜。

通过 XPS 测量 SEI 膜,发现膜中存在 Li_2O , LiOH , LiF , Li_2CO_3 和碳氢化合物等成分,这是因为电解质中的 H_2O , O_2 , CO_2 杂质与保护膜中的有机锂化合物反应生成 Li_2CO_3 , Li_2O_2 , Li_2O 和 LiOH 。

(2) 碳负极上的 SEI 膜 SEI 膜是有机溶剂不可逆分解形成的,现已证实,在 $0.6\sim 1.0\text{V}$ (vs. Li^+/Li), PC 在石墨电极上分解生成 Li_2CO_3 和 C_2H_4 气体,使电池循环效率下降,并导致碳负极解体。但是 EC 及其混合溶剂组成的电解液,表面膜的主要成分是

Li_2CO_3 及 $(\text{CH}_2\text{OCO}_2\text{Li})_2$, 与 PC 相反, 这层膜非常规则地覆盖在表面上, 完全将石墨和电解液隔离开, 阻止了电解液进一步分解, 且这层膜是良好的锂离子导体, 锂离子通过而不带溶剂分子, 使石墨成为稳定的可逆负极。

Yang 等用 FTIR 方法发现, 几种常用溶剂形成的 SEI 膜的主要成分如表 2-17。

表 2-17 锂保护膜^[1]

| 电解质 | 保护膜成分 | 产生的气体成分 |
|--------------------------------------|--|-----------------------------------|
| PC/LiClO ₄ | LiClO ₄ Li ₂ CO ₃ , LiCl, Partially chlorized hydrocarbons and their lithium compounds (LiCHClCHCl, LiCH ₂ CHClCH ₂ Cl, etc.) Li ₂ CO ₃ , LiCl, RCO ₂ Li, [(CH ₂ CHCH ₂ OCO ₂ Li, CH ₃ CHCHOCO ₂ Li, LiOCH ₂ (CH ₃)CHOCO ₂ Li)] | |
| DEC mixture | CH ₃ CH ₂ OCO ₂ Li, CH ₃ CH ₂ OLi | |
| SO ₂ /LiAlCl ₄ | Li ₂ S ₂ O ₄ , Li ₂ SO ₃ , Li ₂ S _n O ₆ , Li ₂ S ₂ O ₅ | |
| THF/LiAsF ₆ | BuOLi, CH ₃ (CH ₂) _n Li, -As-O-As BuOLi, LiOCH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₃ -O(CH ₂) ₄ -THF ⁻ , F ₂ -As-O-As-F ₂ | |
| 2Me THF/LiAsF ₆ | (As-O) _n , LiAs(OR) _x F _{6-x} , AsO _x F _{5-x} , As(OR) _x F _{3-x} | |
| DME/LiAsF ₆ | CH ₃ OLi, LiF | |
| γ-BL mixture | CH ₃ CH ₂ CH ₂ OCO ₂ Li derivatives, β-ketoester-anion-derivatives | |
| DOL/LiClO ₄ | CH ₃ OLi, CH ₃ CH ₂ OLi, LiOCH ₂ CH ₂ (OCH ₂) _n OX (X=OLi, H, OR) | |
| MF mixture | LiOCH ₃ , LiOOCH | |
| EC | (CH ₂ OCOOLi) ₂ | CO ₂ |
| DEC | C ₂ H ₅ OCH ₂ Li, C ₂ H ₅ OCOOLi, C ₂ H ₅ OLi | CO, C ₂ H ₆ |
| DMC | Li ₂ CO ₃ | CO, CH ₄ |
| PC | CH ₃ CH(OCO ₂ Li), CH ₂ OCO ₂ Li | |

在 EC/DEC 和 EC/DMC 的二组分混合溶剂中, 只有 EC 分

解,DEC 和 DMC 不发生分解,DEC 和 DMC 主要是提高电导率,不参与形成 SEI 膜。图 2-45 是碳材料表面 SEI 膜组成示意图。

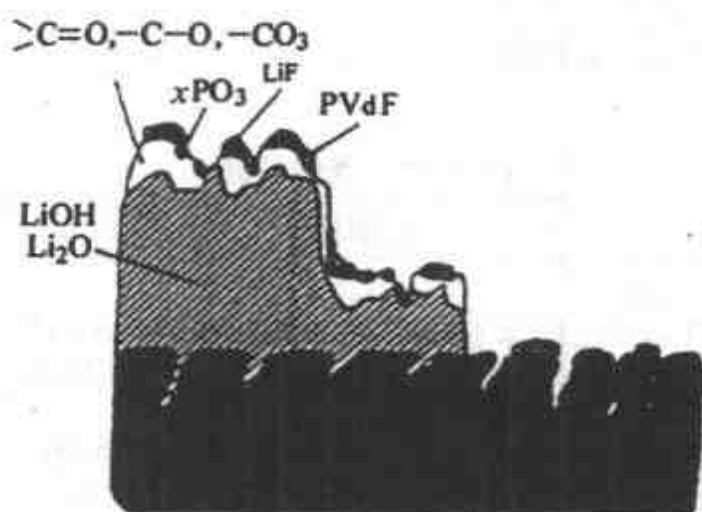


图 2-45 碳材料表面膜组成示意图

第3章 正极材料

理论上具有层状结构和尖晶石结构的材料,都能做锂离子电池的正极材料,但由于制备工艺上存在困难,目前所用的正极材料仍然是钴、镍、锰的氧化物 LiCoO_2 , LiNiO_2 , LiMn_2O_4 , $\text{LiCo}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_2$, $\text{Li}_{1-x}\text{Mn}_2\text{O}_4$, $\text{LiM}_y\text{Mn}_{2-y}\text{O}_4$ 等,其中 LiCoO_2 属 $\alpha\text{-NaFeO}_2$ 结构,适合于锂离子嵌入,理论容量为 $274 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$,实际容量为 $140 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ 。 LiCoO_2 制备工艺简单,开路电压高,比能量大,循环寿命长,能快速充放电,电化学性能稳定,早已商品化。 LiNiO_2 由于制备过程控制条件不同,很容易形成非化学计量化合物,致使电化学性能不稳定,不耐过充电。 LiMn_2O_4 耐过充电,安全性能好,但循环性能差,高温(55°C 以上)容量衰减快,理论比容量相对较低($148 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$),难以制得纯净的单相产物,而且充放电时尖晶石结构不稳定。

由于 LiNiO_2 , LiMn_2O_4 用作锂离子正极材料尚未取得满意结果,许多研究工作者正在进行 LiNiO_2 , LiMn_2O_4 的改性研究,即将 LiCoO_2 中的钴用部分镍代替, LiNiO_2 中的镍用部分锰代替。

除上述的 Co, Ni, Mn 的锂氧化物外,将来有可能用作正极材料的有 LiFePO_4 , LiNiVO_4 , $\text{Li}_6\text{V}_5\text{O}_{18}$, 海洋锰结核、纳米尖晶石 LiMn_2O_4 等。

3.1 正极材料制备方法

正极材料制备有高温固相合成法和低温合成法。

3.1.1 高温固相合成法

将含钴、镍、锰的化合物与锂盐按一定配比混匀,在给定温度下,通空气焙烧一定时间,冷至室温,粉碎,筛分制得产品。

3.1.2 低温合成法

低温合成法有低温固相合成法、共沉淀法、溶胶-凝胶法、Pechini 法。

(1)低温固相合成法 该方法与高温固相合成法类似,只是焙烧温度低一些。

(2)共沉淀法 将锂盐与含钴或镍、锰的溶液混合,调节 pH 值至生成沉淀,经过滤,洗涤,烘干得前驱体,再在一定温度下焙烧而成产品。

(3)溶胶-凝胶法 溶胶-凝胶法实际上是共沉淀法的一个分支,是基于金属离子水解和凝聚作用,沉淀成胶体颗粒,经干燥成干凝胶,把干凝胶于给定的温度下焙烧得产品。

(4)Pechini 法 将配位体(如柠檬酸等)和乙二醇溶于水,加入锂盐和含钴、镍、锰的化合物溶解,让配位体与金属离子发生配位作用,然后加热到 100 °C 以上,使配合物与乙二醇发生酯化作用,除去多余的乙二醇,变成粘稠液,经真空干燥形成聚合物前驱体,最后在给定温度下焙烧,得粉状产品。

3.2 LiCoO₂ 合成^[60-63]

锂离子电池用的 LiCoO₂ 应达到一定的物理性能和电化学性能,表 3-1 和表 3-2 分别列出 LiCoO₂ 的化学组成和物理性能。表 3-3 是 LiCoO₂ XRD 图谱中的 d 值。

表 3-1 LiCoO₂ 化学组成/%

| 生产厂家 | Li | Co | Ni | Fe | Ca | Na | S |
|-----------------|------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| 比利时(UM) | 7.06 | 60.06 | 0.050 | 0.011 | 0.015 | 0.01 | 0.01 |
| 日本化学 | 7.06 | 59.83 | 0.039 | 0.01 | 0.012 | 0.013 | 0.020 |
| 加拿大 WESTAIMG | 7.09 | 60.21 | 0.01 | 0.01 | | 0.07 | |

表 3-2 LiCoO₂ 物理性能和电化学性能

| 生产厂家 | 比利时(UM) | 日本化学 | 加拿大 (WESTAIMG) |
|--|---------|-------|-------------------|
| $D_{50}/\mu\text{m}$ | 5.65 | 4.46 | 10 |
| $D_{10} \sim D_{90}/\mu\text{m}$ | 3~11 | 3~9.5 | |
| 比表面/ $(\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1})$ | 0.352 | 0.415 | 0.178 |
| 振实密度/ $(\text{g} \cdot \text{cm}^{-3})$ | 2.21 | ~2.0 | |
| 1st 放电容量/ $(\text{mAh} \cdot \text{g}^{-1})$ | 147.4 | 147.6 | 147.6 |
| 2nd 放电容量/ $(\text{mAh} \cdot \text{g}^{-1})$ | 144.7 | 143.1 | 146.9 |
| 3rd 放电容量/ $(\text{mAh} \cdot \text{g}^{-1})$ | 143.9 | 136.1 | 146.1 |

表 3-3 LiCoO₂ XRD 图谱中的 d 值

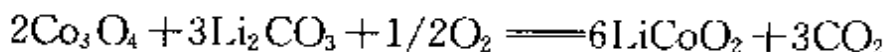
| hkl | 003 | 104 | 101 | 106 |
|-----------------|------|-------|------|-------|
| 标准 ASTM(16-427) | 4.68 | 2.001 | 2.40 | 2.346 |

3.2.1 高温固相合成法

LiCoO₂ 合成的原料主要有 Li₂CO₃, LiOH, CoCO₃, 2CoCO₂ · 3Co(OH)₂ · 3H₂O, CoO, Co₂O₃, Co₃O₄, Co(OH)₂ 等。

[例 1] 将 Co₃O₄ 和 Li₂CO₃ 按 $n(\text{Li})/n(\text{Co})=1$ (摩尔比) 混合, 加适量无水乙醇进行分散, 球磨 2 h, 蒸发除去无水乙醇, 干燥,

研细,在空气中于 800~850 °C 恒温焙烧 12~24 h(升温速度 120 °C · h⁻¹),然后以 60 °C · h⁻¹的速度降温至 50 °C,得 LiCoO₂ 合成产品。合成的主要反应是:



以 Co₂O₃ 或 Co₃O₄ 和 Li₂CO₃ 为原料合成 LiCoO₂ 过程的热重曲线(TG)和差热曲线(DTA)如图 3-1,合成反应在 600~900 °C 范围内进行,724 °C Li₂CO₃ 熔融,有利于加速合成反应。

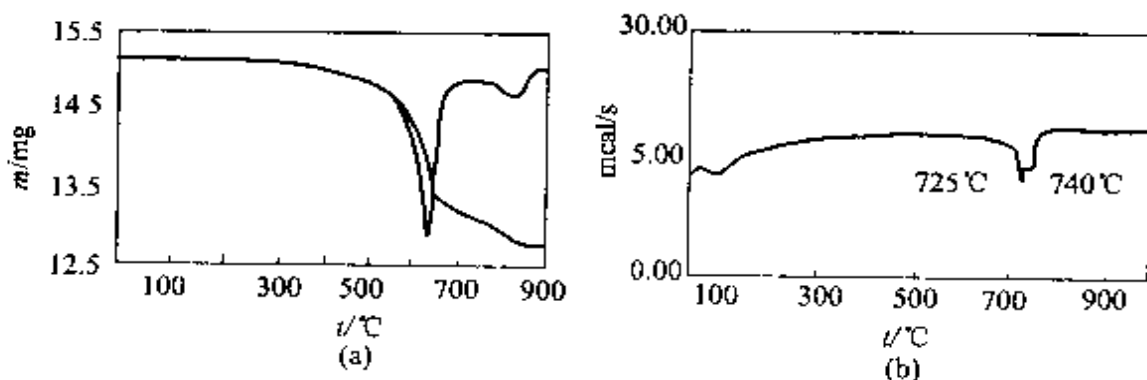
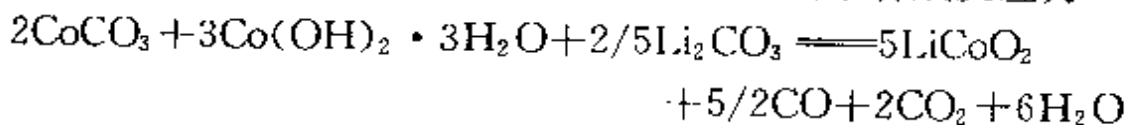


图 3-1 Co₃O₄ 和 Li₂CO₃ 合成 LiCoO₂ 的热分析曲线^[12]

(a)TG 曲线; (b)DTA 曲线

[例 2] 将 Li₂CO₃ 和钴的氧化物按 $n(\text{Li})/n(\text{Co})=1$ (摩尔比)混合,在空气中于 700~900 °C 加热约 5 h。基本合成反应为



或 $\text{Co}_3\text{O}_4 + 3\text{Li}_2\text{CO}_3 + 1/2\text{O}_2 = 6\text{LiCoO}_2 + 3\text{CO}_2$

表 3-4 是合成 LiCoO₂ 的原料配比。

表 3-4 合成 LiCoO₂ 的原料配比(按合成 1 kgLiCoO₂ 计)

| | Co 含量 | 用量/g | | 反应副产物/g | | 产品稳定性 |
|--------------------------------|-------|--|-----|--------------------------------------|-----|-------|
| | % | (Co 盐, Li ₂ CO ₃) | | (CO ₂ , H ₂ O) | | |
| Co ₃ O ₄ | 73.5 | 820 | 380 | 225 | — | 好 |
| CoCO ₃ | 49 | 1220 | 380 | 670 | — | |
| Co(OH) ₂ | 63 | 950 | 950 | 225 | 180 | |

[例3] 先将 Li_2CO_3 和 CoCO_3 混合, 在 $350\sim 450\text{ }^\circ\text{C}$ 进行预处理, 再在空气中于 $700\sim 850\text{ }^\circ\text{C}$ 焙烧。这样制备的 LiCoO_2 的实际容量可达 $150\text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ 。

LiCoO_2 的性能与加热方式、气氛、冷却方式关系密切, 合成过程的热分析曲线如图 3-2。

LiCoO_2 合成条件不同, 产物的结构也不同。用 $\text{CoCO}_3, \text{Li}_2\text{CO}_3$ 为原料, 对低温 ($400\text{ }^\circ\text{C}$) 和高温 ($900\text{ }^\circ\text{C}$) 下合成的 LiCoO_2 的结构分析表明: 低温合成的 LiCoO_2 的 Co 和 Li 排列不规则, 晶格位置有一部分相互取代, 如 $(\text{Li}_{0.94}\text{Co}_{0.06})(\text{Co}_{0.96}\text{Li}_{0.06})\text{O}_2$, 用酸处理该化合物可得近似于尖晶石结构的 $\text{Li}_{0.5}\text{CoO}_2$, 结构分析结果为 $(\text{Li}_{0.09}\text{Co}_{0.01})_{3a}\{\text{Li}_{0.40}\}_{6c}[\text{Co}_{0.99}]_{3b}\text{O}_3$, 其中有 1% 的 Co 在 Li 层, 20% 的 Li 在 $3a$ (八面体位置), 80% 的 Li 在 $6c$ (正四面体位置)。

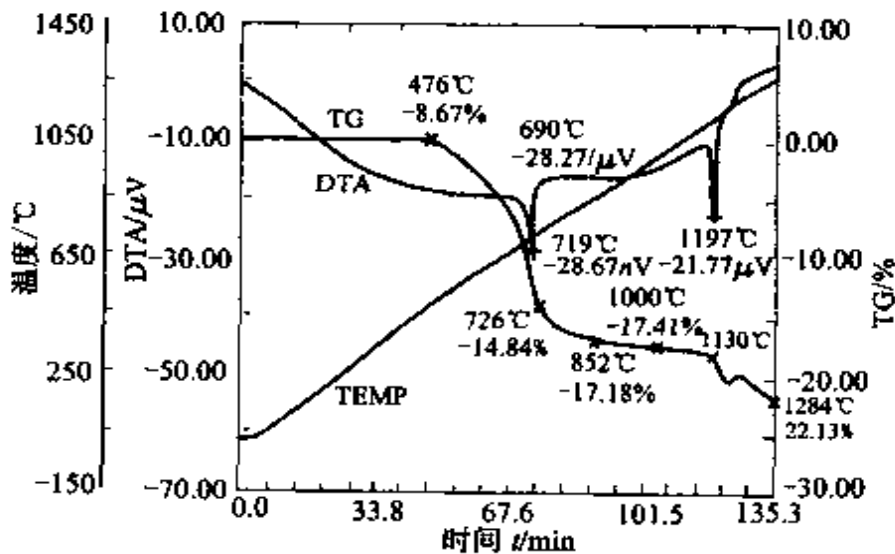


图 3-2 LiCoO_2 合成过程热分析^[18]

高温合成的 LiCoO_2 具有比较规则的层状结构, 在 $\text{Li}_{1-x}\text{CoO}_2$ 中, $0 < x < 0.25$ 范围是六方晶系和单斜晶系两相共存, 六方晶系单一相的组成是 $0.25 < x < 0.75$ ($x = 0.45$ 时出现单斜晶系), $0.75 < x < 1.0$ 又是两相共存。 LiCoO_2 在充电过程中晶格常数和晶体变化如图 3-3。

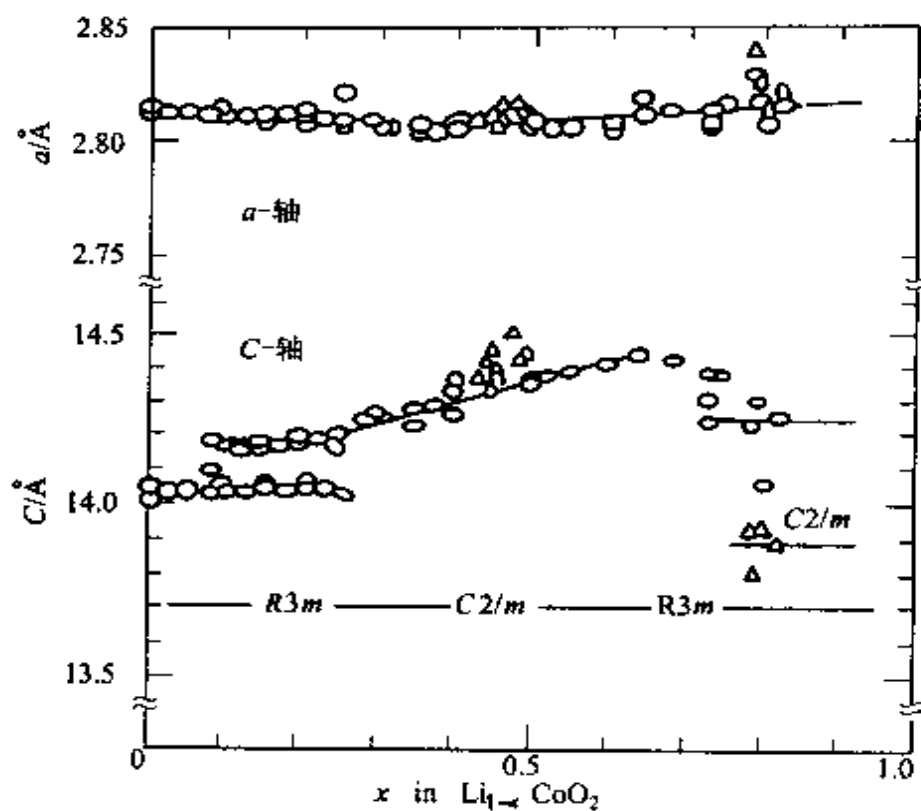


图 3-3 充电过程 LiCoO_2 晶格常数和晶体结构变化^[18]
不同温度下合成的 LiCoO_2 的 XRD 射线图如图 3-4。

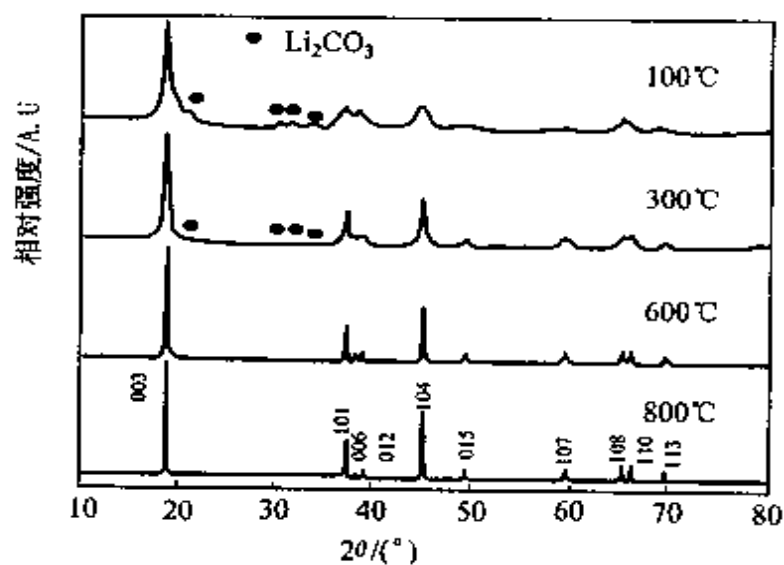


图 3-4 不同温度下合成的 LiCoO_2 XRD 图^[18]

不同钴盐锂盐制备的 LiCoO_2 的性能也不同。例如,分别用钴盐 $\text{Co}(\text{Ac})_2, 2\text{CoCO}_3 \cdot 3\text{Co}(\text{OH})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}, \text{Co}(\text{NO}_3)_2$ 与锂盐 Li_2CO_3 , 按 $n(\text{Li})/n(\text{Co})=1$ (摩尔比) 配料, 加入乙醇或丙酮研磨均匀, 首先在 $600\text{ }^\circ\text{C}$ 下加热 6 h , 然后在 $6\sim 10\text{ MPa}$ 的压力下压成块状, 于 $900\text{ }^\circ\text{C}$ 下通入空气焙烧 24 h , 冷却, 粉碎得 LiCoO_2 。经测试, 不同钴盐合成的 LiCoO_2 的 XRD 图谱、充放电曲线和充放电循环性能基本相似。其中由 $2\text{CoCO}_3 \cdot 3\text{Co}(\text{OH})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 制备的 LiCoO_2 具有完善的晶体结构, 可逆容量高 ($147\text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$), 循环性能好。

3.2.2 溶胶-凝胶法

将 $\text{LiAc}, \text{Co}(\text{Ac})_2$ 按一定配比加入溶有 PAA (聚丙烯酸) 的去离子水中, 加热至 $95\text{ }^\circ\text{C}$ 形成凝胶体, 将凝胶在空气气氛下加热至 $500\text{ }^\circ\text{C}$ 分解, 研磨, 再将分解产物于 $700\text{ }^\circ\text{C}$ 左右煅烧 3 h 得到 LiCoO_2 。

3.3 LiNiO_2 合成^[64-65]

LiNiO_2 同属 $\alpha\text{-NaFeO}_2$ 结构, 且 LiNiO_2 的理论容量为 $274\text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$, 实际容量已达 $190\sim 210\text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$, 比 LiCoO_2 容量高。但 LiNiO_2 合成困难, 需在氧气气氛下进行, 且合成过程受环境中水分的影响。因为在 $200\sim 600\text{ }^\circ\text{C}$ 之间, $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 先分解成 NiO , 再氧化成 Ni_2O_3 , 温度超过 $600\text{ }^\circ\text{C}$, Ni_2O_3 又分解为 NiO , 不利于反应进行, 只有氧气才能抑制 LiNiO_2 分解。

高温固相法合成 LiNiO_2 是以 $\text{LiOH}, \text{Ni}(\text{OH})_2$ 为原料, 按 $n(\text{Ni})/n(\text{Li})=(1/1.1)\sim(1/1.5)$ (摩尔比) 混合, 在温度 $600\sim 750\text{ }^\circ\text{C}$ 以下, 于氧气气氛中焙烧 $5\sim 16\text{ h}$ 。合成的 LiNiO_2 循环性能好, 放电容量可达 $180\text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ 。氧化焙烧温度越高, 时间越

长,产物的晶型愈完整。

图 3-5 是用 Li_2O_2 和 NiO 合成 LiNiO_2 时,合成温度对

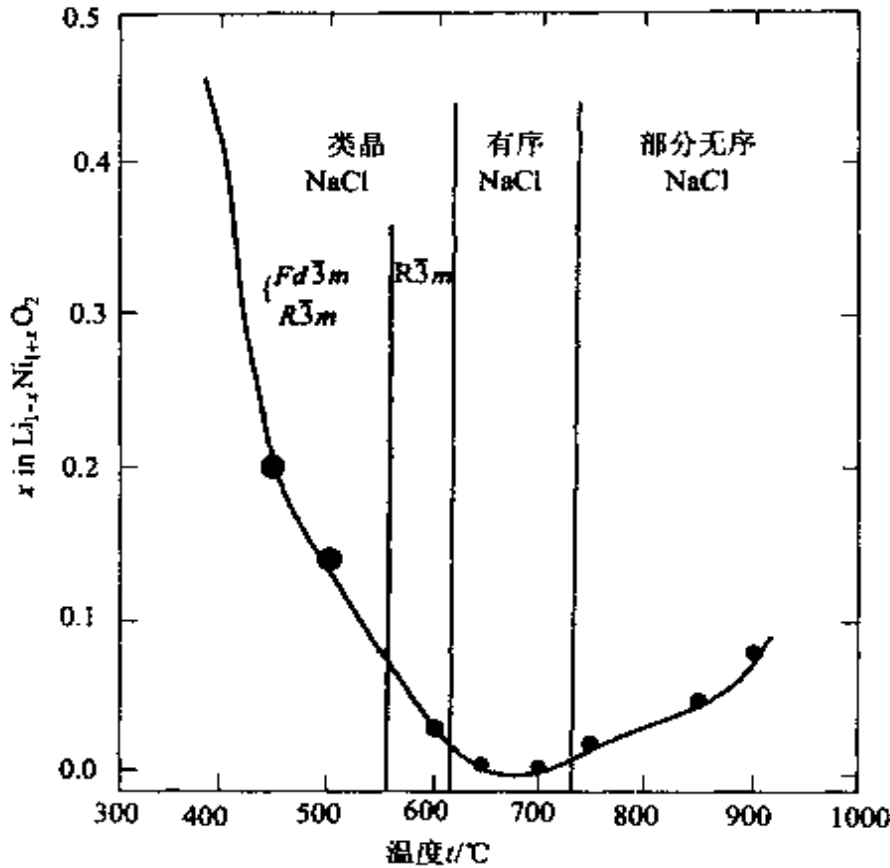


图 3-5 合成温度对 $\text{Li}_{1-x}\text{Ni}_{1+x}\text{O}_2$ 中原子比 $n(\text{Li})/n(\text{Ni})$ 的影响^[18]

$\text{Li}_{1-x}\text{Ni}_{1+x}\text{O}_2$ 中原子比 $n(\text{Li})/n(\text{Ni})$ 的影响。图 3-5 表明,700 °C 时的合成产物为 $\text{Li}_{0.996}\text{Ni}_{1.006}\text{O}_2$, 与 LiNiO_2 的化学计量接近。在 600 °C 得到偏离化学计量组成的固溶体 $\text{Li}_{1-x}\text{Ni}_{1+x}\text{O}_2$ 。由于 Li 量不足,过剩的 Ni 原子进入到 Li 层因缺少 Li 而留下的空位,导致锂离子迁移的通道阻塞,降低充放电容量。

不同原料和不同条件下合成的 LiNiO_2 的结果如表 3-5,其中样品(5)号和(6)号是用 LiNO_2 和 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 或 NiCO_2 为起始原料合成的 LiNiO_2 ,比容量大于 $150 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ 。

表 3-5 不同原料和不同条件下合成的 LiNiO_2 的结果

| 序号 | 原料 | 气氛 | 温度 /°C | 晶格常数 | | 氧的位置 参 数 |
|------|---|--------------|-----------|-------|-------|-------------|
| | | | | a/nm | c/nm | |
| (1) | LiOH, Ni | O_2 | 900 | 0.289 | 1.419 | 0.264 |
| (2) | LiOH, Ni(OH)_2 | 空气 | 800 | 0.288 | 1.419 | 0.258 |
| (3) | $\text{LiNO}_3, \text{Ni(OH)}_2$ | 空气 | 800 | 0.288 | 1.418 | |
| (4) | $\text{LiNO}_3, \text{Ni(OH)}_2$ | O_2 | 750 | 0.288 | 1.418 | 0.260 |
| (5) | $\text{LiNO}_3, \text{Ni(OH)}_2$ | 空气 | 750 | 0.288 | 1.419 | 0.256 |
| (6) | $\text{LiNO}_2, \text{NiCO}_3$ | O_2 | 750 | 0.288 | 1.418 | 0.259 |
| (7) | LiOH, NiOOH | O_2 | 750 | 0.289 | 1.420 | 0.259 |
| (8) | LiOH, NiOOH | 空气 | 850 | 0.411 | 立方相 | |
| (9) | $\text{Li}_2\text{CO}_3, \text{NiCO}_3$ | O_3 | 750 | 0.290 | 1.424 | |
| (10) | LiOH, NiCO_3 | O_2 | 750 | 0.413 | 立方相 | |

3.4 LiMnO_2 的合成^[66~73]

3.4.1 高温固相合成法

将 Li_2CO_3 和 $\beta\text{-MnO}_2$ 按一定的摩尔比混合, 在 $600\sim 650\text{ }^\circ\text{C}$ 加热分解除去 CO_2 , 然后在氩气流中于 $800\sim 1000\text{ }^\circ\text{C}$ 加热 $1\sim 3\text{d}$ 。

3.4.2 低温合成法

$\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ 与 $\gamma\text{-MnOOH}$ 按摩尔比 $1.1:1$ 混合研磨、压片, 在氩气流中于 $300\sim 450\text{ }^\circ\text{C}$ 加热 18 h 。也可用 Mn_2O_3 与 $\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ 按摩尔比 $1:2$ 混合, 在氩气气氛中于 $300\sim 700\text{ }^\circ\text{C}$ 加热 4

h,冷至室温。合成的 LiMnO_2 可逆容量达 $190 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$,循环性能好。

3.4.3 离子交换法

将沸腾的 $4 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{LiOH}$ 溶液回流加热处理 $\gamma\text{-MnOOH}$ 约 6h,将悬浮物离心分离,所得沉淀在氩气流下于 200°C 加热。或将回流后的产物过滤,洗涤后在 105°C 下干燥,可得 LiMnO_2 。另一种方法是将 Na_2CO_3 和 MnCO_3 混合物在氮气流中于 $700\sim 710^\circ\text{C}$ 加热 18 h 后研磨,所得粉末置于 $4 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{LiBr}$ 正己醇溶液中,于 $145\sim 154^\circ\text{C}$ 下加热 8~24 h,所得糊状物用甲醇洗涤过滤,得到 LiMnO_2 。

3.5 LiMn_2O_4 合成

3.5.1 高温固相合成法

高温合成 LiMn_2O_4 的基本工艺流程为:混料→焙烧→研磨→筛分→产品。

图 3-6 是 $\text{MnO}_2 + \text{Li}_2\text{CO}_3$ 体系的热失重曲线。其他体系的变化规律也类似。该曲线在 $700\sim 850^\circ\text{C}$ 时的质量基本不变。因此,合成尖晶石的焙烧温度宜选择在此温度范围。

合成 LiMn_2O_4 的原料为 LiOH , LiNO_3 , 电解 MnO_2 , MnCO_3 , $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2$, $\text{Mn}(\text{Ac})_2$ 等。通常选择 $n(\text{Li})/n(\text{Mn}) = 1/2$ (摩尔比),合成温度为 $600\sim 850^\circ\text{C}$ 。

3.5.1.1 分段升温合成技术

当以 $\text{Li}_2\text{CO}_3 + \text{MnO}_2$ 为原料时,发现在 $400\sim 450^\circ\text{C}$,固相反应生成不规则的尖晶石 LiMn_2O_4 ,在 500°C 反应的中间产物中含

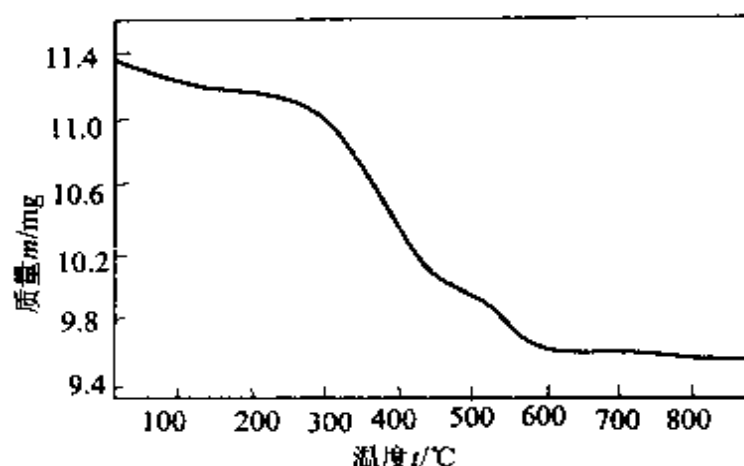


图 3-6 $\text{MnO}_2 + \text{Li}_2\text{CO}_3$ 体系的热失重曲线^[66]
(加热速率: $10^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$)

有 LiMnO_2 , Li_2MnO_3 和 Mn_2O_3 , 这些中间产物在 $500 \sim 1000^\circ\text{C}$ 很稳定。因此, 可采用分段升温法 (450°C 和 750°C) 合成性能优良的 LiMn_2O_4 。当温度大于 900°C 时, 质量损失大, 反映出 LiMn_2O_4 高温不稳定。

3.5.1.2 三段加温法

以 LiNO_3 , MnO_2 或 MnOOH 为原料, 首先在 260°C 熔化 LiNO_3 , 加热到 300°C , LiNO_3 分解除去 NO_x , 最后在 $300 \sim 350^\circ\text{C}$ 焙烧得 3 V 级锂锰氧化物。如果在 $600 \sim 800^\circ\text{C}$ 焙烧, 得 4 V 级锂锰氧化物。

例: 按配比 $n(\text{Li}_2\text{CO}_3) : n(\text{MnCO}_3) = 1/4$ (摩尔比) 混合, 在 $650 \sim 850^\circ\text{C}$ 焙烧, 可制得平均粒度小于 $4.0 \mu\text{m}$ 的 LiMn_2O_4 。

3.5.2 低温合成法

3.5.2.1 Pechini 法^[67~68]

该法是基于金属离子与有机酸形成螯合物, 然后酯化进一步聚合形成固态高聚体制得前驱体, 最后焙烧前驱体得产品。即将有机化合物或无机化合物经过溶液、溶胶、凝胶等过程发生固化,

然后进行热处理。例如,以 LiNO_3 和 $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2$ 为原料,在 90°C 下与溶于乙二醇的柠檬酸整合,在 140°C 下酯化,形成溶胶,干燥除去多余的乙二醇,经过凝聚反应形成泡沫状凝胶。

在焙烧过程中, 200°C 时,有机高聚物配体分解为 CO_2 , CO 和 H_2O 挥发,在 250°C 能够合成正尖晶石型 LiMn_2O_4 。

Pechini 法的工艺流程如图 3-7。

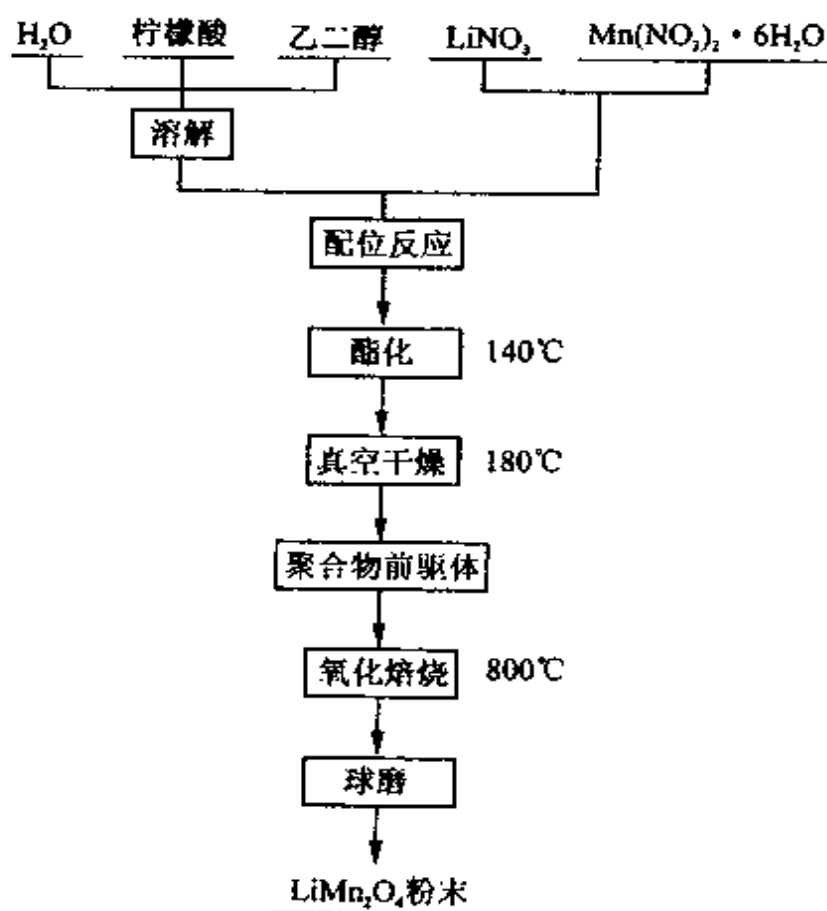


图 3-7 Pechini 法工艺流程^[76]

[例 4] 将柠檬酸和乙二醇(摩尔比 1 : 4)溶于水,加入适量的 LiNO_3 和 $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 溶解成清液,让柠檬酸与金属离子发生配位作用,然后在 140°C 加热,使柠檬酸配合物与乙二醇发生酯化作用,除去多余的乙二醇,此时溶液成为粘稠液,接着在 180°C 下真空干燥形成聚合物前驱体,最后在 $250\sim 800^\circ\text{C}$ 焙烧数

小时,得粉末 LiMn_2O_4 。

[例5] 将 LiNO_3 和 50% 的 $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2$ 水溶液按摩尔比 $n(\text{Li})/n(\text{Mn})=1/2$ 混合,加入与金属离子($\text{Li}+\text{Mn}$)等摩尔的柠檬酸,加热到 $75\text{ }^\circ\text{C}$,搅拌均匀后,在 $75\text{ }^\circ\text{C}$ 进行真空干燥 12 h 得前驱体,再将前驱体在 $800\text{ }^\circ\text{C}$ 下氧化焙烧 10 h,冷却得最终产物。经 X 射线衍射分析和电化学性能测试,是一种纯的尖晶石型 LiMn_2O_4 ,循环寿命长。

3.5.2.2 共沉淀法

共沉淀法一般是将含锂、锰化合物溶解后,加入沉淀剂,沉淀经干燥,焙烧合成正尖晶石型 LiMn_2O_4 。P. Barboux 等用 $\text{Mn}(\text{Ac})_2$ 与 LiOH 反应,用氨水调节 $\text{pH}=7\sim 8$,从溶液中析出沉淀,旋转蒸发除去水分,得到干凝胶前驱体。在 $300\text{ }^\circ\text{C}$ 焙烧前驱体得尖晶石型 LiMn_2O_4 。

[例6] 将 Li_2CO_3 分散于饱和 NH_4HCO_3 中,加入 $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2$ 反应 4 h,沉淀经过滤,干燥,以 $10\text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ 升温至 $650\text{ }^\circ\text{C}$,保温 24 h,冷却到室温,所得 LiMn_2O_4 的 XRD 图谱表明是标准的尖晶石结构,具有较好的电化学性能。

[例7] 将 160 mL $0.25\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的 LiOH 溶液与 80 mL $0.25\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的 Li_2O_2 (过氧化锂)溶液混匀。加到 20 mL $0.25\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的 $\text{Mn}(\text{Ac})_2$ 溶液中,生成沉淀,经过滤,洗涤,烘干得到 $\text{Li}_4\text{Mn}_5\text{O}_{12}$ 前驱体,在 $300\sim 1000\text{ }^\circ\text{C}$ 范围内焙烧 3d。发现在 $400\sim 500\text{ }^\circ\text{C}$ 焙烧时,产物组成不受破坏,在 $3.3\sim 2.3\text{ V}$ 电压范围内初始容量达到 $160\text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$,循环性能好。

3.5.2.3 溶胶-凝胶法^[69]

[例8] 将 LiOH 溶液通过阳离子交换树脂,然后用 KMnO_4 溶液交换 Li^+ ,得 LiMnO_4 ,接着用富马酸(反式丁烯二酸)还原 LiMnO_4 溶液,得黑棕色凝胶,干燥成干凝胶,把此干凝胶于 500

℃焙烧得晶态 LiMn_2O_4 , 若在 $900\text{ }^\circ\text{C}$ 焙烧得晶态 LiMnO_2 。

[例 9] 将 LiNO_2 , $\text{Mn}(\text{Ac})_2$ 和柠檬酸按一定配比溶于水, 用氨水调节 $\text{pH}=6$, 于 $50\sim 70\text{ }^\circ\text{C}$ 脱水得粉红色凝胶, 再在 $110\sim 120\text{ }^\circ\text{C}$ 干燥得干凝胶, 再在高温下焙烧, 可制得纳米级尖晶石 LiMn_2O_4 。

[例 10] 将 LiNO_3 和 $\text{LiOH}\cdot\text{H}_2\text{O}$ 分别溶于无水乙醇中, 分别加入化学 MnO_2 (CMD) 与电解 MnO_2 (EMD), 搅拌均匀, 得到胶态 (gel-like) 混合物, 蒸发除去乙醇后, 于 $105\text{ }^\circ\text{C}$ 烘干 8 h, 在 $60\text{ }^\circ\text{C}$ 以下真空干燥 8 h, 研磨, 于 $400\sim 800\text{ }^\circ\text{C}$ 通空气焙烧 4~12 h, 冷至室温, 得 $\text{Li}_{1+x}\text{Mn}_2\text{O}_4$ ($0\leq x\leq 0.05$)。控制合成条件为 $n(\text{Li})/n(\text{Mn})=(1.0\sim 1.06)/2$ (摩尔比), 焙烧温度 $700\sim 800\text{ }^\circ\text{C}$, 焙烧时间 12 h。所得 $\text{Li}_{1+x}\text{Mn}_2\text{O}_4$ 经 XRD 分析和电化学性能试验, 发现 EMD 优于 CMD, LiNO_3 优于 LiOH , 合成产物的锂含量以 $0\leq x\leq 0.05$ 为宜。

3.6 正极材料改性

3.6.1 LiCoO_2 改性^[74~77]

3.6.1.1 $\text{LiCo}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_2$ 的合成^[75]

在 LiCoO_2 中, 用 Ni 部分取代 Co, 可以明显改善性能。

将 Li_2CO_3 , CoCO_3 , NiCO_3 或 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 按摩尔比 $n(\text{Li})/n(\text{Co}_{1-x}\text{Ni}_x)=1:1$ 混合压片, 于高温炉中在空气中升温至 $150\text{ }^\circ\text{C}$ 预处理 5~8 h, 再升温至 $850\sim 900\text{ }^\circ\text{C}$, 恒温反应 8~12 h。升温速度为 $5\text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$, 冷却, 研磨, 过筛, 合成 $\text{LiCo}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_2$ 。合成条件及所得产品的晶胞参数如表 3-6。图 3-8 的 XRD 图表明, 合成的 $\text{LiCo}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_2$, 都是单相产物, 属岩盐结

表 3-6 $\text{LiCo}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_2$ 合成条件及晶胞参数、面间距 d 值

| 样品 | 焙烧 温度/ $^{\circ}\text{C}$ | 晶胞参数 | | | 面间距 d | | | 放电容量 /($\text{mAh} \cdot \text{g}^{-1}$) | |
|--|------------------------------|-----------------|-----------------|-----------|---------|--------|--------|---|-----|
| | | a_0/nm | c_0/nm | c_0/a_0 | 003 | 101 | 006 | | 104 |
| LiCoO_2 | 900 | 0.2812 | 1.4023 | 0.4674 | 0.2401 | 0.2337 | 0.2001 | 0.1406 | 142 |
| $\text{LiCo}_{0.8}\text{Ni}_{0.2}\text{O}_2$ | 900 | 0.2818 | 1.4032 | 0.4677 | 0.2404 | 0.2339 | 0.2004 | 0.1408 | 130 |
| $\text{LiCo}_{0.5}\text{Ni}_{0.5}\text{O}_2$ | 900 | 0.2826 | 1.4046 | 0.4682 | 0.2411 | 0.2334 | 0.2009 | 0.1413 | 124 |
| $\text{LiCo}_{0.2}\text{Ni}_{0.8}\text{O}_2$ | 850 | 0.2900 | 1.4171 | 0.4727 | 0.2468 | 0.2368 | 0.2049 | 0.1450 | 116 |
| LiNiO_2 | 850 | 0.2919 | 1.4292 | 0.4699 | 0.2411 | 0.2346 | 0.2008 | 0.1413 | |
| LiNiO_2 | 850 | 0.2825 | 1.4088 | | | | | | 140 |

构,只是 x 值增加, d 值发生偏移, a_0 和 c_0 值依次增大,晶胞体积增大。因为 LiCoO_2 和 LiNiO_2 实际上是一个固溶体状态。

图 3-8 中 (e)、(f) 都是 LiNiO_2 的 XRD 图,前者用碳酸盐合成,后者用 Ni(OH)_2 合成。(e) 为稳定的 LiNiO_2 的 XRD 图,(f) 的结构存在很大缺陷(低价镍氧化物),这是因为钴、镍的原子结构相近,差别仅是镍原子的次外层多一个 3d 电子,使镍的 2 价化合物相对钴较难氧化成 3 价。因此,如果氧化气氛不够,用 NiCO_3 合成 LiNiO_2 ,会产生还原性的气体 CO,不能使镍充分氧化成 3 价,生成的 LiNiO_2 不稳定。所以合成 LiNiO_2 ,或制备 $x > 0.5$ 的 $\text{LiCo}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_2$ 最好选用 Ni(OH)_2 或 $\text{Ni(NO}_3)_2$,而不宜用 NiCO_3 。

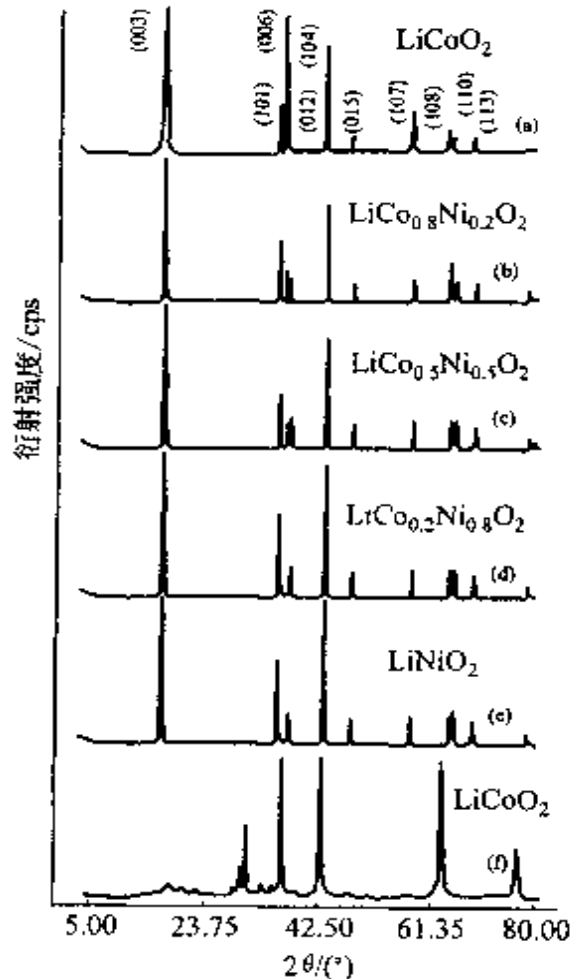


图 3-8 $\text{LiCo}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_2$ 的 XRD 图^[76]

温度:(a)900°C;(b)800°C;(c)650°C;
(d)350°C;(e)250°C;(f)前驱体, Precursor

3.6.1.2 $\text{LiCo}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_2$ 合成过程机理、产物结构和性能

以 $2\text{CoCO}_3 \cdot 3\text{Co(OH)}_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 与 Li_2CO_3 按摩尔比 $n(\text{Li})/n(\text{Co})=1$ 进行高温固相法合成 LiCoO_2 ,而碱式碳酸镍取代部分

碱式碳酸钴合成 $\text{LiCo}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_2$ 。

合成 LiCoO_2 过程的热重曲线如图 3-9 曲线(a), 有两段失重

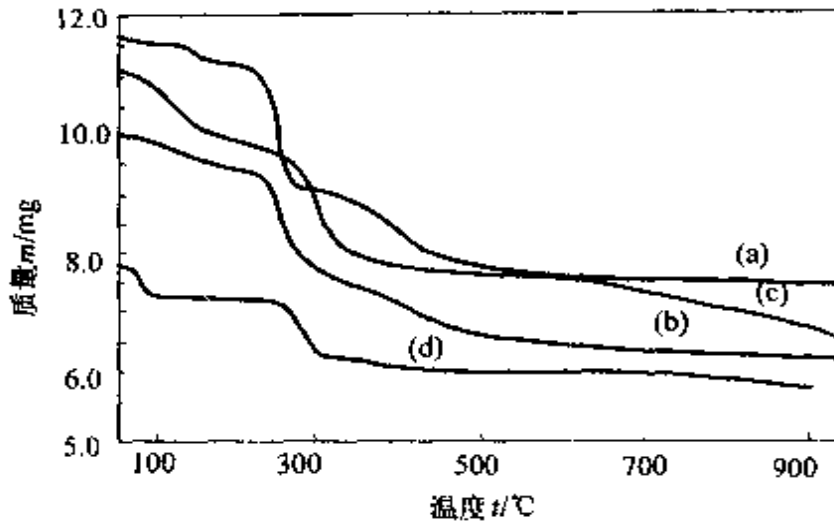


图 3-9 $\text{LiCo}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_2$ 合成过程热重曲线^[77]

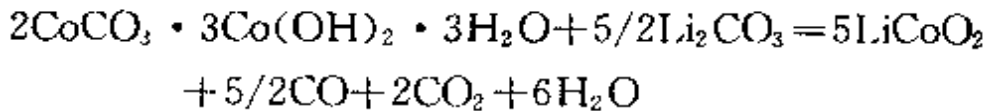
(a)(b)(c)分别为 $x=0, 0.5, 1$;

(d)为 LiOH 与 Ni(OH)_2 为原料合成 LiNiO_2

区。根据失重率计算和中间产物分析,在 300°C 取样经 X 射线分析可知,产物主要成分是 Co_3O_4 , Co_2O_3 和 Li_2CO_3 及微量 Li_2CoO_2 。根据热重曲线计算,失重率为配入碱式碳酸钴的 29.3%,按下列反应式计算,失重率应为 28.7%,可以认为, 300°C 的反应式为



在 650°C 取样分析,已大量生成 LiCoO_2 ,失重率为 35.3%,按下式计算失重率为 35.2%,可认为合成反应为



X 射线分析结果表明,在 650°C 以上的产物基本上都是 LiCoO_2 ,随着温度升高,晶格常数增大, Co^{2+} , Ni^{2+} 充分地氧化成 Co^{3+} , Ni^{3+} ,至 900°C 时,产物结构与标准 LiCoO_3 (ASTM)一致,

如表 3-7。

表 3-7 合成产物的晶格面间距(d 值)及强度变化

| 温度/°C | 晶面间距 d 值/nm(I/I_0) | | | | |
|-------------------------------|--------------------------|------------|------------|------------|------------|
| 合成 LiCoO_2 | | | | | |
| 650 | 0.4633(100) | 0.1893(88) | 0.2389(42) | 0.1421(27) | 0.1403(25) |
| 850 | 0.4642(100) | 0.1994(84) | 0.239(43) | 0.142(23) | 0.1403(28) |
| 900 | 0.4687(100) | 0.2002(31) | 0.2401(2) | 0.1424(15) | 0.1406(7) |
| 标准 LiCoO_2 (ASTM) | | | | | |
| | 0.468(100) | 0.2001(35) | 0.2401(16) | 0.142(10) | 0.1407(8) |

以上结果表明, LiCoO_2 合成分二步进行, $300\text{ }^\circ\text{C}$ 以前主要是碱式碳酸钴分解, $300\text{ }^\circ\text{C}$ 以后为分解产物钴氧化物与 Li_2CO_3 反应生成 LiCoO_2 。

当以碱式碳酸镍取代部分碱式碳酸钴合成 $\text{LiCo}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_2$ ($x=0.5$) 时, 在空气中合成的热重曲线如图 3-9 中曲线(b), 其合成过程和合成产物结构与 LiCoO_2 相同, 均为六方晶系的 $R3m$ 空间群, 实际上是 LiCoO_2 和 LiNiO_2 的固溶体。 Ni^{3+} 和 Co^{3+} 随机占据八面体 3(a) 的位置, Li^+ 占据 3(b) 位置, 氧离子占据 6(c) 位置。 $\text{LiCo}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_2$ 晶格参数在 LiCoO_2 和 LiNiO_2 之间, x 增加, 晶格参数增大。

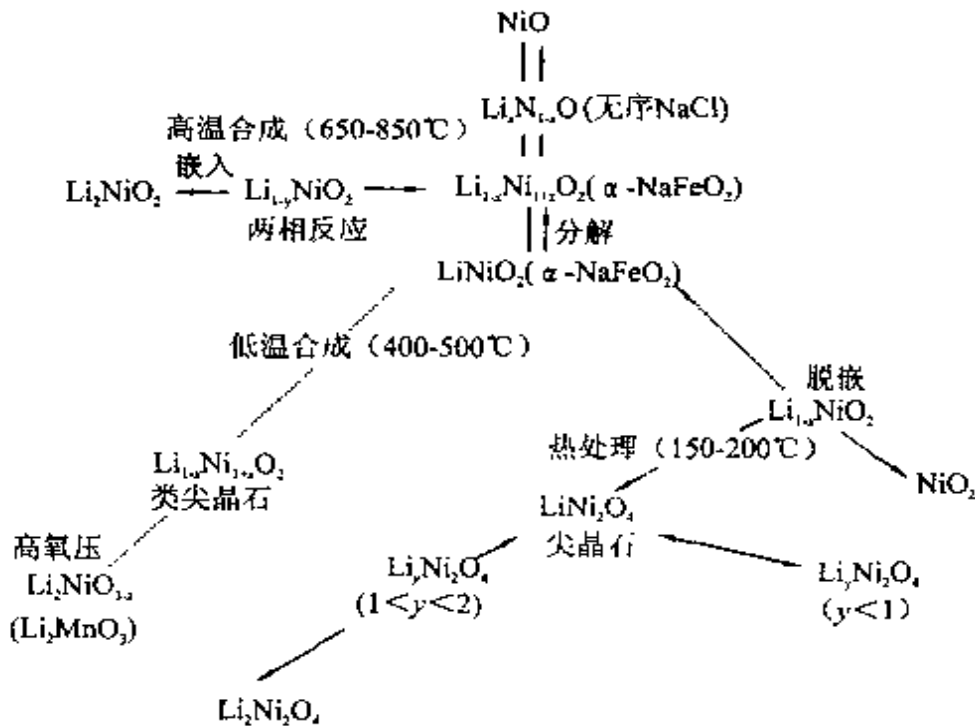
图 3-9 中曲线(c) 是 $x=1$ 时, 由碳酸镍与 Li_2CO_3 合成 LiNiO_2 的热重曲线, 该曲线在高温下没有稳定的平台, 表明不能得到稳定组分的产物, 而难于合成单相 LiNiO_2 。

图 3-9 中曲线(d) 是改用 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 和 LiOH 合成 LiNiO_2 的热重曲线, 该曲线也有两段失重区, 即 LiOH 分解 ($<100\text{ }^\circ\text{C}$) 和 LiNiO_2 形成, 在 $700\text{ }^\circ\text{C}$ 左右有一稳定平台, 超过 $800\text{ }^\circ\text{C}$ 又开始失重。

合成的 $\text{LiCo}_{0.5}\text{Ni}_{0.5}\text{O}_2$ 经电化学性能测试, 其放电容量和循环性能达到 LiCoO_2 的水平。

3.6.2 LiNiO_2 改性^[78~86]

从图 3-10 Li-Ni-O 三元化合物的相关系图可以看出,由 Li-Ni-O 组成的三元化合物种类繁多。合成条件不同,得到的 Li-Ni-O 化合物的组成不同,而且 LiNiO_2 的热稳定性差,在较高温度下发生分解,合成过程及合成后的产物容易吸水。因此,要合成性能优良的化学计量比的 LiNiO_2 比较困难,一般合成过程需要在氧气流中进行反应。

图 3-10 Li-Ni-O 三元化合物的相关系^[16]

——高温合成; \leftrightarrow 常温下的可逆反应; \rightarrow 经过热处理的不可逆反应

LiNiO_2 虽然与 LiCoO_2 具有同样的晶体结构,但由于 LiNiO_2 的过电位高,放电容量不充分,至今未能商品化。这是因为 Ni^{3+} 与 Co^{3+} 相比, Ni^{3+} 易被还原成 Ni^{2+} , 高温烧结时,由于锂盐挥发,容易产生锂缺陷,离子半径大致相等的 Li^+ 和 Ni^{2+} ($r_{\text{Li}^+} = 9.0 \text{ nm}$, $r_{\text{Ni}^{2+}} = 8.3 \text{ nm}$) 混合进入空位,倾向于形成非化学计量组成的

$[\text{Li}_{1-x}\text{Ni}_x]_{3b}[\text{Ni}]_{3a}[\text{O}_2]_{6c}$ 。如果在 Li 的 3b 位置混入 Ni, 则可以看成是微小的立方岩盐相 ($Fm\bar{3}m$), 这一区域被称作“岩盐磁畴”。

“岩盐磁畴”不仅其本身的电化学性质不活泼, 而且混入锂位置的镍会阻碍锂单层的二维固相扩散。所以, 会阻碍原来具有活性的层状岩盐相的电池反应。

为了防止产生锂缺陷, 合成 LiNiO_2 的锂盐可采用在较低温度下反应性能好的 Li_2O_2 (过氧化锂)、 LiOH , LiNO_3 , LiAc 或柠檬酸锂, 而不采用 Li_2CO_3 。同时, 尽可能降低烧结温度, 缩短烧结时间。另一方面, 可采用掺杂 Co, Al, Mn, Fe 等元素置换部分镍。

3.6.2.1 $\text{Li}_{1-x}\text{Ni}_{1+x}\text{O}_2$ 的合成

(003) X 射线衍射峰是由 $R\bar{3}m$ 层状岩盐结构引起的反射, 而 (104) 衍射峰是 $R\bar{3}m$ 的层状岩盐结构和 $Fm\bar{3}m$ 的立方岩盐结构二者反射的总和。所以, 通过 (003) 和 (104) X 射线衍射的强度比可以简便地判定试样中“岩盐磁畴”的混入程度。由 X 射线实测的强度比 $I(003)/I(104)$ 与化学分析所得的 $n(\text{Li})/n(\text{Ni})$ 比之间有很好的相关性, 由图 3-11 大致可以肯定, X 射线强度比约为 1.3 的试样, 具有化学计量

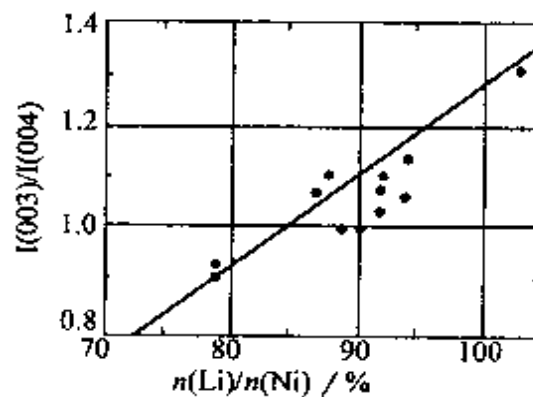


图 3-11 $\text{Li}_{1-x}\text{Ni}_{1+x}\text{O}_2$ 中 X 射线强度比与 $n(\text{Li})/n(\text{Ni})$ 比的关系^[2]

组成 LiNiO_2 , 表 3-8 是 $\text{Li}_{1-x}\text{Ni}_{1+x}\text{O}_2$ 的组成与放电容量的关系。从表 3-8 中可以看出, 如果在合成原料中加入过剩锂盐, 烧成后用纯水洗去未反应的过剩锂盐, 其放电容量可达 $220 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ 。

表 3-8 $\text{Li}_{1-x}\text{Ni}_{1+x}\text{O}_2$ 组成与放电容量的关系

| 化学分析的 x 值 | X 射线分析的 x 值 | 放电容量/ $(\text{mAh} \cdot \text{g}^{-1})$ |
|-------------|---------------|--|
| 0.12 | 0.14 | 78 |
| 0.07 | 0.10 | 140 |
| 0.03 | 0.06 | 165 |
| 0.01 | 0.01 | 220 |

LiNiO_2 的初始充电曲线与晶体结构变化的关系如图 3-12 所示,经 XRD 分析,随着充电的进行,晶体发生复杂的结构变化:

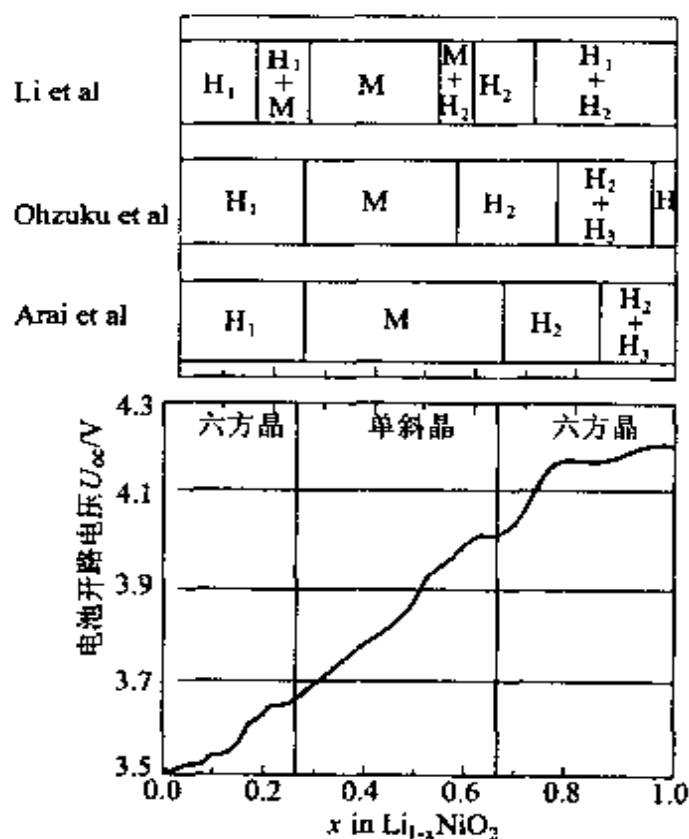
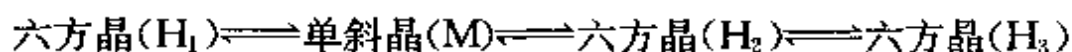


图 3-12 LiNiO_2 各化学计量组成的初始充电曲线与晶体结构变化的关系^[80-82]

这种结构变化,可用小槻等提出的 Ni^{3+} 的 Jahn-Teller 不稳定性进行解释。

各种金属占据正四面体位置及正八面体位置时,3d 电子轨道上的电子排布如图 3-13 所示,原来占据一半 LiNiO_2 八面体位置


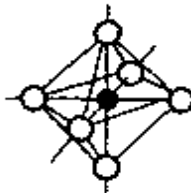
| | | |
|---|-------|---|
|  4 面 体 位 置 | 高自旋状态 | $t_{2g} \equiv \equiv \equiv \equiv \equiv \equiv \equiv \equiv \equiv \equiv$ $e_g \equiv \equiv \equiv \equiv \equiv \equiv \equiv \equiv \equiv \equiv$ |
| | 低自旋状态 | $t_{2g} \equiv \equiv \equiv \equiv \equiv \equiv$ $e_g \equiv \equiv \equiv \equiv \equiv \equiv$ |
|  8 面 体 位 置 | 高自旋状态 | $e_g \equiv \equiv \equiv \equiv \equiv \equiv \equiv \equiv \equiv \equiv$ $t_{2g} \equiv \equiv \equiv \equiv \equiv \equiv \equiv \equiv \equiv \equiv$ |
| | 低自旋状态 | $e_g \equiv \equiv \equiv \equiv$ $t_{2g} \equiv \equiv \equiv \equiv \equiv \equiv \equiv \equiv$ |
| d 电子数 | | $d^1 \quad d^2 \quad d^3 \quad d^4 \quad d^5 \quad d^6 \quad d^7 \quad d^8 \quad d^9$ |
| 3d 过渡金属离子 | | $\text{V}^{4+} \text{V}^{3+} \text{Mn}^{4+} \text{Mn}^{3+} \text{Co}^{4+} \text{Co}^{3+} \text{Co}^{2+} \text{Cu}^{2+} \text{Cu}^{1+}$ $\text{Ti}^{3+} \text{Cr}^{3+} \text{Cr}^{2+} \text{Fe}^{3+} \text{Fe}^{2+} \text{Ni}^{3+} \text{Ni}^{2+} \text{Ni}^{1+}$ |

图 3-13 3d 轨道的电子排布^[83]

的低自旋 Ni^{3+} ($d^7 = t_{2g}^6 e_g^1$), 只在反键轨道, 即 e_g 二重简并轨道上有一个 3d 电子。因此, 晶系沿晶体对称性降低的方向自行变化成 NiO_6 八面体, e_g 轨道的二重简并消除。由于电子-晶格相互作用, 导致电子体系能量下降, 产生结构不稳定(Jahn-Teller 效应)。但是占据剩下的另一半八面体位置的锂之间的强烈静电相互作用, 则在对称性降低的方向起作用, 维持 LiNiO_2 的六方晶系。然而, 充电时, 产生抑制晶格变化的八面体位置锂减小, 变成对称性较低的单斜晶系。随着充电的进行, 又返回到六方晶系, 这是由于引起晶格变化的 Ni^{3+} 被氧化成没有“Jahn-Teller 效应”的 Ni^{4+} 造成的。

与 NaNiO_2 是单斜系相反, $\text{NaNi}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$ 构成六方晶系, 可

以估计,在 LiNiO_2 中,用 Al^{3+} (25%)或 Co^{3+} (10%)等没有“Jahn-Teller”不稳定性的离子,部分置换 LiNiO_2 的 Ni,在充电过程中,可以使单斜晶区域消失。此外,随着充电的进行,在固溶体中, LiNiO_2 的晶胞体积减小,而 LiCoO_2 的晶胞体积增加,双方相互抵消,可使充电时,晶胞的体积变化最小。在 LiNiO_2 中添加 Mn 也可以得到同样的效果,如 $\text{LiNi}_{0.9}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_2$ 。

为提高 LiNiO_2 的耐过充电性能和热稳定性,可采用掺杂的方法进行改性。常用的掺杂元素有过渡金属 Co, Mn, Ti, III A~VA 族元素 Al, B, P, Sn, Ge, In, Sb, 碱土金属 Mg, Ca, Sr 等。

由于 Co 在充电过程中不存在 Jahn-Teller 变形。在 LiNiO_2 中掺入 Co,可减少迁入到 Li 层的 Ni^{2+} ,制得完全有序的 2D 层状结构,改善 LiNiO_2 的循环性能, Al^{3+} 具有与 Ni^{3+} 相近的离子半径,价态稳定,引入约 25%的 Al^{3+} 可控制高电压区脱嵌的容量,提高耐过充电与循环性能。掺入 Mn 可改善 LiNiO_2 的热稳定性。因此,同时掺入多种元素 Co, Al, Mn, Mg 等有利于提高 LiNiO_2 的综合性能,是 LiNiO_2 改性的发展方向。

3.6.2.2 $\text{LiCo}_x\text{Ni}_{1-x}\text{O}_2$ 合成^[84~86]

将 $\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$, Co_3O_4 , NiO 或 Li_2CO_3 , CoCO_3 , NiCO_3 按一定配比通过高温固相法合成 $\text{LiCo}_x\text{Ni}_{1-x}\text{O}_2$ 或 $\text{Li}_{1-x}(\text{Ni}_{0.5}\text{Co}_{0.5})\text{O}_2$ 。

低温合成法是将 $1 \sim 4.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 LiOH 与 $\beta\text{-Ni}_{1-x}\text{Co}_x\text{OOH}$ ($x=0.05, 0.10, 0.15$) 通过离子交换,所得产物在 80°C 烘干 12 h,制得 $\text{LiCo}_x\text{Ni}_{1-x}\text{O}_2$ 。 $\text{LiCo}_x\text{Ni}_{1-x}\text{O}_2$ 是单一相的 $\alpha\text{-NaFeO}_2$ 结构 ($x=0.1$),经 XAFS 和 XRD 分析,掺杂 $\text{Li}(\text{Ni}, \text{Co})\text{O}_2$ 的结构参数随钴含量的变化如表 3-9 所示。

表 3-9 $\text{LiCo}_x\text{Ni}_{1-x}\text{O}_2$ 的晶体结构参数变化

| x | a/nm | c/nm | $\text{O}(0,0,x)$ | $\text{Li}-\text{O}/\text{nm}$ | $* \text{M}-\text{O}/\text{nm}$ | $\text{G} * *$ |
|-----|---------------|---------------|-------------------|--------------------------------|---------------------------------|----------------|
| 0.0 | 0.28851 | 1.4201 | 0.242612 | 0.2106 | 0.1984 | 0.16 |
| 0.1 | 0.28736 | 1.4172 | 0.242517 | 0.2100 | 0.1976 | 0.08 |
| 0.2 | 0.28665 | 1.4162 | 0.242117 | 0.2099 | 0.1969 | 0.05 |
| 0.3 | 0.28601 | 1.4172 | 0.240115 | 0H2115 | 0.1952 | 0.03 |
| 0.4 | 0.28521 | 1.4142 | 0.239315 | 0.2116 | 0.1941 | 0.00 |
| 0.5 | 0.28467 | 1.4123 | 0.237219 | 0.2131 | 0.1921 | 0.00 |
| 0.6 | 0.28378 | 1.4103 | 0.239720 | 0.2104 | 0.1935 | 0.00 |
| 0.7 | 0.28296 | 1.4091 | 0.239418 | 0.2102 | 0.1928 | 0.00 |
| 0.8 | 0.28251 | 1.4081 | 0.240227 | 0.2093 | 0.1932 | 0.00 |
| 0.9 | 0.28218 | 1.4073 | 0.237227 | 0.2117 | 0.1907 | 0.01 |
| 1.0 | 0.28151 | 1.4051 | 0.240615 | 0.2083 | 0.1927 | 0.00 |

注: * 处于 $3b$ 位置的 Ni, Co 原子; ** 占据 Li 位置的 Ni 原子。

3.6.2.3 $\text{LiAl}_y\text{Ni}_{1-y}\text{O}_2$ 合成^[78]

采用高温固相合成法将 $\text{Al}(\text{OH})_3$, LiNO_3 , $\text{NiCO}_3 \cdot 2\text{Ni}(\text{OH})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 按摩尔比 $n(\text{Li}) : n(\text{Ni}) : n(\text{Al}) = 2 : 1 : 1$ 混合, 在 80°C 下干燥后压片, 在 650°C 通氧焙烧 20 h, 研磨后压片, 在 750°C 通氧焙烧 20 h。这种掺铝合成的改性镍氧化物, 经 XRD 结构分析和电化学性能试验, 得出其组成为 $\text{Li}_x\text{Al}_{0.75}\text{Ni}_{0.75}\text{O}_2$, 其耐过充电性能及高倍率充放电性能得到明显改善。

3.6.3 LiMn_2O_4 改性^[87~98]

3.6.3.1 掺杂 LiMn_2O_4 的结构

在 Mn^{4+} 的锂氧化物中, 单斜晶体 $\alpha\text{-MnO}_2$, 正方晶体 $\beta\text{-MnO}_2$, 斜方晶体 $\gamma\text{-MnO}_2$, 六方晶体 $\delta\text{-MnO}_2$ 及 $\epsilon\text{-MnO}_2$ 等都不能 4 V 放电。在锰尖晶石中, 只有从 $\lambda\text{-MnO}_2$ ($\square[\text{Mn}_2^{4+}]\text{O}_4$) 到

$\text{Li}_x\text{Mn}_2\text{O}_4$ ($\text{Li}[\text{Mn}^{4+}\text{Mn}^{3+}]\text{O}_4$) 的立方晶相才可以 4 V 放电。即使同是立方晶型的锰尖晶石, $\text{Li}_4\text{Mn}_5\text{O}_{12}$ ($\text{Li}[\text{Li}_{0.33}\text{Mn}_{1.67}^{4+}]\text{O}_4$) 或 $\text{Li}_2\text{Mn}_3\text{O}_7$ ($\text{Li}_{0.85}\square_{0.15}[\text{Mn}_{1.71}^{4+}\text{Li}_{0.29}]\text{O}_4$) 及 $\text{Li}_2\text{Mn}_4\text{O}_9$ ($\text{Li}_{0.89}\square_{0.11}[\text{Mn}_{1.78}\square_{0.22}]\text{O}_4$), 由于放电时, 大部分锂嵌入到八面体位置, 几乎不存在 4 V 放电。若在这一体系中造成氧缺陷, 使 Mn^{4+} 的价数下降, 通过充电脱出四面体位置的锂, 可出现 4 V 领域放电。

在立方尖晶石结构中, MnO_2 的 4 V 放电仅限于锂嵌入到四面体位置的场合。

$\lambda\text{-MnO}_2$ 放电时, 开始锂嵌入 $8a$ 位置, 形成立方正尖晶石结构。随着放电的进行, 占有八面体位置的 Mn^{4+} 被还原成在 e_g 轨道上具有一个电子自旋的 Mn^{3+} ($d_4 = t_{2g}^2 e_g^1$), 同时, 晶格的 Jahn-Teller 不稳定性增大。

对于有代表性的锰尖晶石化合物, 八面体位置中 Mn^{3+} 的 c/a 轴率表示正方晶体的变位关系, 可以发现锰尖晶石化合物的 Jahn-Teller 正方晶体转移临界点位于八面体中 Mn^{3+} 存在的 50% 处, 正好相当于在锂尖晶石中嵌入一个锂的 $\text{Li}[\text{Mn}^{3+}\text{Mn}^{4+}]\text{O}_4$, 超过这一临界点再继续放电, 则发生从立方晶体向正方晶体的 Jahn-Teller 转移。

Jahn-Teller 转移时, 由于能级分裂, Mn^{3+} 的二重简并轨道上的 1 个电子轨道能级相对于位移 α 面直线下降。

$$\Delta E_e = -A\alpha$$

与此相反, 若设尖晶石格子伸缩振动的弹性常数为 B , 则晶系弹性随位移 α 的平方增大

$$\Delta E_p = B\alpha^2$$

因此, 总能量变化量为

$$\Delta E_t = \Delta E_p + \Delta E_e = B\alpha(\alpha - A/B)$$

由上式可知, 在位移 $\alpha = A/2B$ 处, ΔE_t 有极小值, 因此, 不含无止境的位移。这时立方晶体的位移是稳定的。由表 3-10 可知,

对锰尖晶石体系, α 的实测值, 用 c/a 轴率表示约为 1.2, 与放电生成物 LiMn_2O_4 正方晶相的轴率实测值 $c/a=1.18$ 是一致的。

表 3-10 八面体位置上的 Mn^{3+} 的存在比与晶体对称性的关系

| Mn 尖晶石组成 | 八面体位置 Mn^{3+} 的存在比 | c/a 轴率 | 结晶对称性 |
|---|-----------------------------|----------|-------|
| $\text{Cd}^{2+}[\text{Mn}_2^{3+}]\text{O}_4$ | 100% | 1.19 | 正方晶 |
| $\text{Mn}^{2+}[\text{Mn}_2^{3+}]\text{O}_4$ | 100% | 1.16 | 正方晶 |
| $\text{Li}^+\text{Mn}^{2+}[\text{Mn}^{2+}\text{Mn}^{3+}]\text{O}_4$ | 50% | 1.05 | 正方晶 |
| $\text{Zn}^{2+}[\text{Fe}^{3+}\text{Mn}^{3+}]\text{O}_4$ | 50% | 1.0 | 立方晶 |
| $\text{Li}^+[\text{Mn}^{3+}\text{Mn}^{4+}]\text{O}_4$ | 50% | 1.0 | 立方晶 |
| $\text{Li}^+[\text{Fe}_2^{3+}\text{Mn}^{4+}]\text{O}_4$ | 25% | 1.0 | 立方晶 |

注: [] 内表示八面体位置上占有的离子

随着晶格的位移, 锂嵌入位置在锂放电后从 $8a$ 四面体位置变成与它共有四个面的 $16c$ 八面体位置, 放电电压从 4 V 急剧降低至 2.9 V。

在这第二层次的 3 V 领域, 可以通过立方晶体和正方晶体共存的二相平衡反应进行放电。小电流放电时, 可以得到非常平坦的放电曲线。但大电流放电时, 3 V 领域容量会显著变小。一般认为是由于 Jahn-Teller 转移, 变形发生在构成锂通道 ($8a$ 四面体位置 $\rightarrow 16c$ 八面体位置 $\rightarrow 8a$ 或 $48f$ 四面体位置) 瓶颈的由氧离子组成的三角形上。由于 1 个 Li 以上放电时, 锂开始占据 $16c$ 位置, 所以扩散通道被锂本身阻塞, 扩散系数急剧降低。实际上, LiMn_2O_3 3 V 领域的扩散系数比 4 V 领域低 1 个数量级以上, 3 V 领域的充放电过电位也比 4 V 领域大。

在 LiMn_2O_4 中, 抑制 Jahn-Teller 转移, 有利于晶格骨架稳定和改善扩散性能, 为此, 通过掺杂使八面体 $16d$ 位置中 Mn^{3+} 减少

到 50% 以下。

在选择掺杂剂时,为了不使 4 V 领域减少,应尽可能选择能占据八面体位置并与 Li^+ 大致相同的物质。

掺杂 LiMn_2O_4 的制备方法,一般可将含掺杂剂的金属氧化物 Li_2CO_3 和 MnCO_3 按一定化学计量比混合,在 650°C 下通空气保温 6 h,使 Li_2CO_3 分解后,再在 850°C 下焙烧 24 h,冷至室温,即得掺杂 LiMn_2O_4 。

图 3-14 表示掺杂 $\text{LiMn}_{1.5}\text{M}_{0.5}\text{O}_4$ 的立方晶格常数 a 与八面体位置离子的平均半径 r_{16d} 的关系。

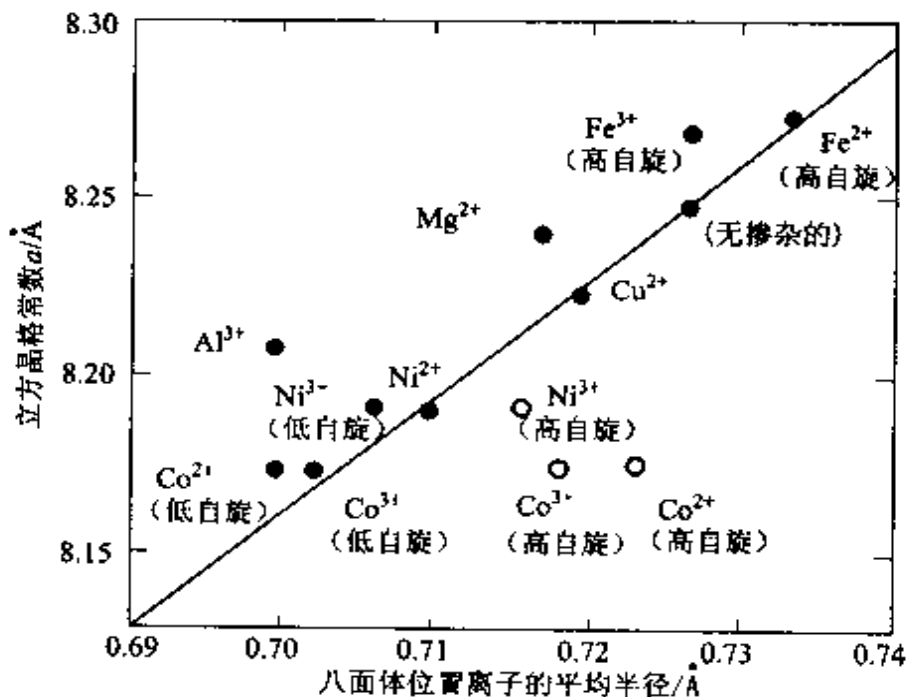


图 3-14 掺杂 $\text{LiMn}_{1.5}\text{M}_{0.5}\text{O}_4$ 的晶格常数 a 与八面体位置的离子平均半径 r_{16d} 的关系^[2]

根据刚球模型,尖晶石立方晶体的单位晶胞(111)方向的对角线长度为 $\sqrt{3}a$,可由各结点的离子半径求出:

$$\sqrt{3}a = 2[2r_{32e} + 2r_{8a} + 2r_{16d} + (\sqrt{3}-1) \cdot (r_{32c} + r_{16d})]$$

所以,由于掺杂造成的立方晶格参数变化 Δa ,可通过含掺杂剂的

八面体位置离子的平均半径变化量计算 Δr_{16d} 。

$$\begin{aligned}\Delta a &= \left(\frac{2}{\sqrt{3}} \cdot (1 + \sqrt{3}) \right) \Delta r_{16d} \\ &= 3.15 r_{16d}\end{aligned}$$

虽然有部分掺杂剂在尖晶石结构内的价态不清楚,但可假定镍或钴是以 Co^{2+} , Ni^{2+} 或 Co^{3+} , Ni^{3+} 的低自旋状态掺杂,因为两者之间与理论值有大致一样的直线关系(图 3-14),所以,可推测各种阳离子掺杂剂主要是图 3-14 中黑点表示的价态置换八面体位置的 Mn^{3+} 。

图 3-15 是掺杂锰尖晶石在 4.5 V 第一次充电后在 4 V 领域的放电曲线,掺杂量 $x = 0.1$ 。从图 3-15 中可看出,掺入 Co, Ni, Fe, Mg 等低价阳离子时,4 V 容量比纯 LiMn_2O_4 增加约 30%~40%,放电过电位显著降低。但掺入 Nb^{5+} 等高价阳离子时,由于尖晶石中 Mn^{3+} 未减少,4 V 放电容量没有变化。

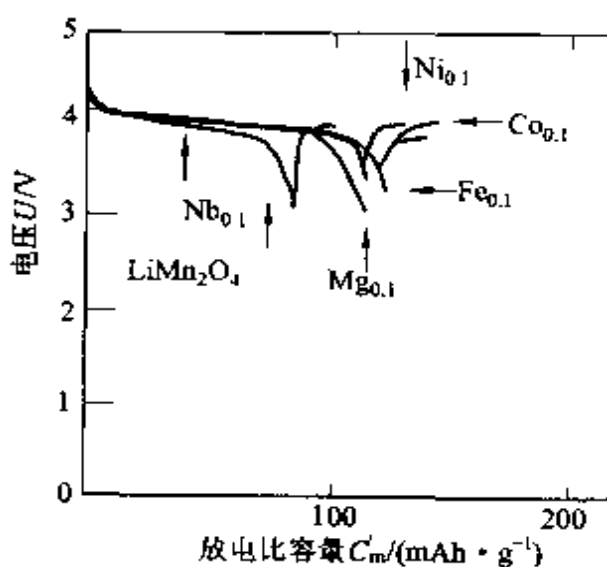


图 3-15 掺杂锰尖晶石的放电曲线^[2]

电解液: $1\text{mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{LiClO}_4\text{-PC+DME}$

从图 3-16 可知,在 LiMn_2O_4 中掺杂与 Mn^{3+} ($r = 7.85 \text{ nm}$) 半径接近的 Co, Ni, Fe, Mg 等低价阳离子,可以改善 4 V 领域的循环特性。但掺杂 Ba^{2+} 等比 Mn^{3+} 的直径大的阳离子(Ba^{2+} 的半径约为 Mn^{3+} 的 2 倍),由于掺杂后导致尖晶石结构损伤,导致循环性能变差。

LiMn_2O_4 结构不稳定,容易发生 Jahn-Teller 效应。 LiMn_2O_4

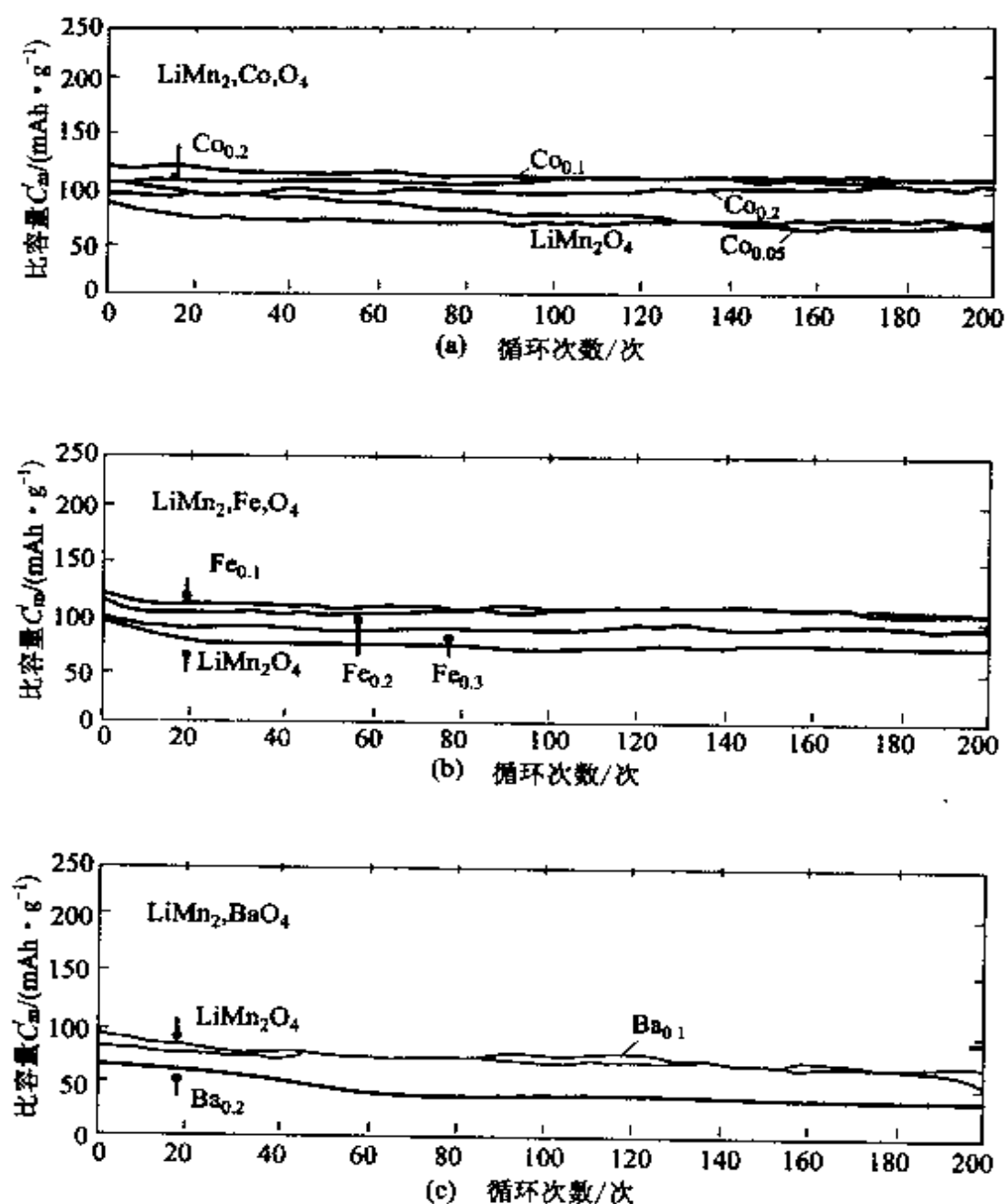


图 3-16 掺杂 $\text{LiMn}_{2-x}\text{M}_x\text{O}_4$ 在 4 V 领域的循环特性^[2]

充放电电流密度: $0.5 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$; 电压范围: $4.5 \sim 3.0 \text{ V}$

存在 4.1 V 和 3.0 V 二个平台, 将 $\text{Li}_x\text{Mn}_2\text{O}_4$ 和 Li 组成电池, 发现 $0 \leq x \leq 1$ 时出现 4 V 电位平台, 而 $1 \leq x \leq 2$ 时出现 3 V 电位平台, 前一种比后一种结构稳定, 因为 $1 \leq x \leq 2$ 时会现 Jahn-Teller 效

应,导致晶体结构变化。为提高 LiMn_2O_4 结构的稳定性,通常在 LiMn_2O_4 中加入掺杂元素 Co, Ni, Cu, Ge, Ti, Zn, Fe, Mg, Cr 等进行改性。

在 LiMn_2O_4 中加入掺杂元素,将对 LiMn_2O_4 的充放电性能、开路电压、结构、循环性能和低温特性产生影响。

3.6.3.2 掺杂对 LiMn_2O_4 性能的影响

(1) 掺杂对 LiMn_2O_4 充放电行为的影响

将 Li_2CO_3 , $\text{Mn}(\text{Ac})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 或 MnCO_3 混合,分别添加 Cr_2O_3 , $\text{CoC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 和 $\text{NiC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, 混合物于 $600\text{ }^\circ\text{C}$ 预热 6 h, 接着在 $750\text{ }^\circ\text{C}$ 通空气焙烧 3d, 缓慢冷至室温, 即可得 $\text{LiM}_y\text{Mn}_{2-y}\text{O}_4$ 尖晶石型掺杂锂锰氧化物 ($M=\text{Co}, \text{Ni}, y=0, 1/9, 1/6, 1/3; M=\text{Ni}, y=1/12, 1/9, 1/6$) 试验电池为

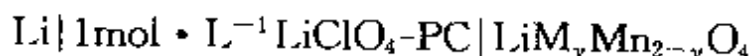


图 3-17 的充放电曲线表明,当加入的掺杂元素的量(原子比)相同时,掺 Ni 的起始容量最低。说明只有 Mn^{3+} 对电荷容量作贡献。因为从主体结构中脱出 Li^+ 必须通过 Mn^{3+} 氧化成 Mn^{4+} 来补偿电荷。所以,起始容量受尖晶石中 Mn^{3+} 量的限制。掺杂中阳离子的稳定氧化态是 Cr^{3+} , Ni^{2+} 和 Co^{3+} 。因为图 3-17 中表现出 $\text{Li}_x\text{Co}_{1/6}\text{Mn}_{11/6}\text{O}_4$, $\text{Li}_x\text{Cr}_{1/6}\text{Mn}_{11/6}\text{O}_4$ 的起始容量几乎相同。一般是掺杂原子的含量增加,电池的起始容量下降。因此,从容量考虑,掺杂元素的含量不能太大。

(2) 相转变与开路电压 U_{oc} 的关系

图 3-18 表示 $\text{Li-Li}_x\text{M}_{1/6}\text{Mn}_{11/6}\text{O}_4$ 和 $\text{Li-LiMn}_2\text{O}_4$ 电池的开路电压随 x 含量的关系,在终止电压 $4.45 \sim 3.60\text{ V}$ 范围内,可以从 $\text{Li}_x\text{Mn}_2\text{O}_4$ 中脱出的最大锂含量为 $\Delta x_{\max} = 0.94$ 。对 Co, Ni 掺杂的尖晶石相 ($y = 1/6$), $\Delta x_{\max} = 0.83$, 接近这些化合物初始态中 Mn^{3+} 的化学计量数 ($5/6 = 0.833$)。

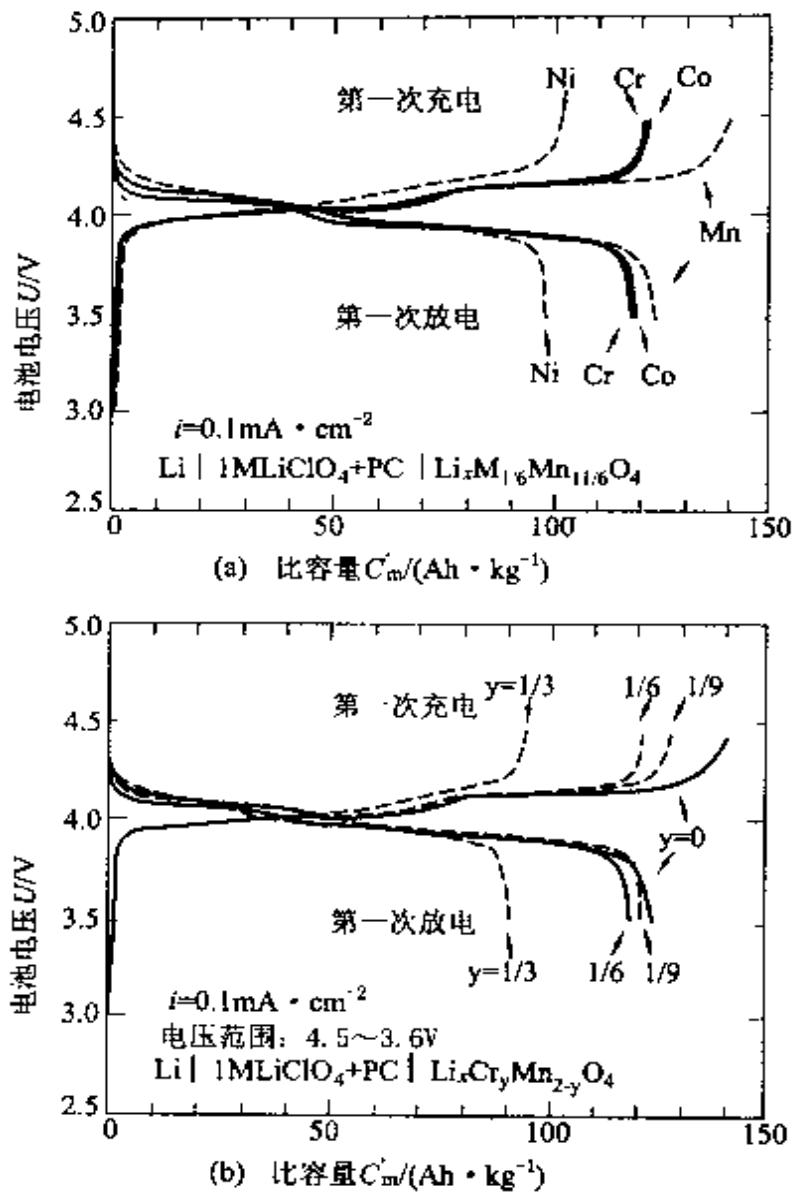


图 3-17 掺杂 LiMn_2O_4 组成的电池充放电曲线比较^[1]

(a) 电池 $\text{Li}-\text{Li}_x \text{M}_{1/6} \text{Mn}_{11/6} \text{O}_4$ ($M = \text{Co}, \text{Ni}, \text{Cr}$);

(b) 电池 $\text{Li}-\text{Li}_x \text{Cr}_y \text{Mn}_{2-y} \text{O}_4$

图 3-18 中, 开路电压 U_{oc} 随 x 的变化曲线显示了掺杂尖晶石相的相变。与其他三条曲线不同, $\text{Li}_x \text{Ni}_{1/6} \text{Mn}_{11/6} \text{O}_4$ 的开路电压随 x 的变化曲线几乎是直线。从充电样品的 $\text{Li}_x \text{M}_y \text{Mn}_{2-y} \text{O}_4$ ($0 < x < 1$) 的 XRD 图可以观察到没有明显的第一级相变。所有 $\text{Li}_x \text{M}_y \text{Mn}_{2-y} \text{O}_4$ 样品的峰与 $\text{LiM}_y \text{Mn}_{2-y} \text{O}_4$ 相的峰是一致的, 表明

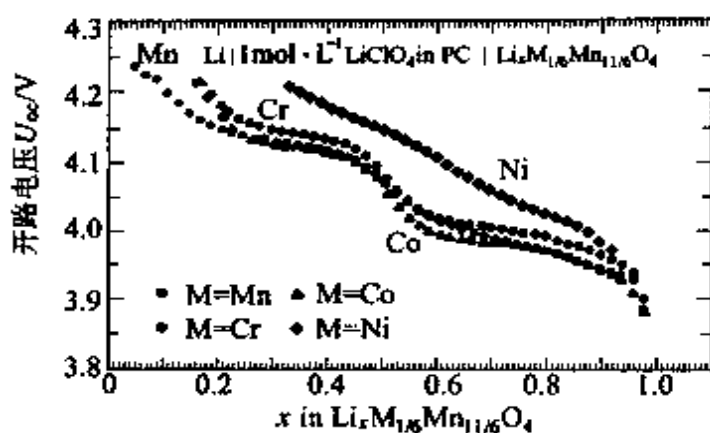


图 3-18 $\text{Li}-\text{Li}_x\text{M}_{1/6}\text{Mn}_{11/6}\text{O}_4$ 的开路电压与锂含量 x 的关系^[91-92]

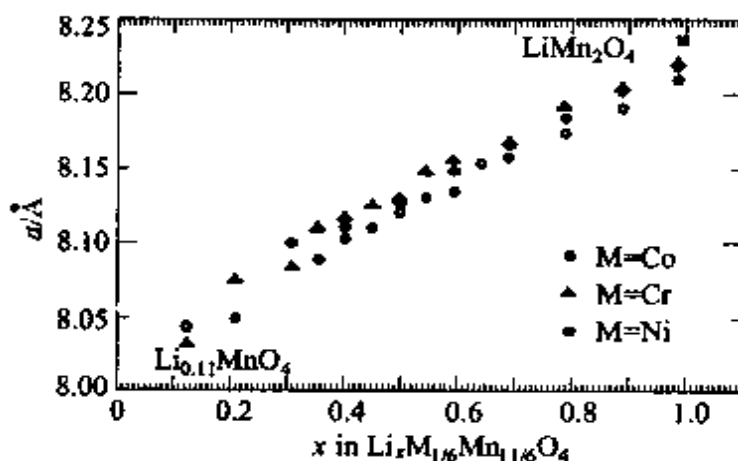


图 3-19 $\text{Li}-\text{Li}_x\text{M}_{1/6}\text{Mn}_{11/6}\text{O}_4$ 的立方晶格参数 a 与 x 的函数关系^[93-94]

这些掺杂尖晶石脱出锂仍然保持立体对称的尖晶石结构。图 3-19 表示 $\text{Li}_x\text{Ni}_{1/6}\text{Mn}_{11/6}\text{O}_4$ 的立体晶格参数 a 与 x 含量的关系，晶格参数 a 值常随锂的脱出而减少。 $\text{Li}_x\text{Ni}_{1/6}\text{Mn}_{11/6}\text{O}_4$ 立方晶格参数的变化与开路电压 U_∞ 一样几乎也是直线关系，说明掺杂量相同时，在这些相中，镍掺杂相的相变化最小。与此相似，在 $0.4 < x < 0.9$ 范围内， $\text{Li}/\text{Li}_x[\text{Li}_{1/3}\text{Mn}_{5/3}]\text{O}_{4-\sigma}$ 电池（正极是存在组成缺陷的 $\text{Li}_4\text{Mn}_5\text{O}_{12}$ ， $\sigma = 0.2 \pm 0.002$ ）的开路电压 U_∞ 曲线几乎是线性的。 $\sigma = 0.2$ 时， $\text{Li}_{4/3}\text{Mn}_{5/3}\text{O}_{4-\sigma}$ 中，Mn 的平均氧化态为 3.76，比 $\text{LiNi}_{1/6}\text{O}_4$ 的 3.64 高，而 $\text{Li}_x\text{Cr}_{1/6}\text{Mn}_{11/6}\text{O}_{12}$ 的平均氧化态为 3.55。

这显示相变可能与 Mn^{3+} 引起的 Jahn-Teller 变形有关。另外,与 $\text{LiM}_y\text{Mn}_{2-y}\text{O}_4$ 不同, $\text{Li}_{4/3}\text{Mn}_{5/3}\text{O}_4$ 作为 4 V 级正极材料时,氧不能高,当 σ 增大时,锰的氧化态降低,相当量的锂可以脱出。

(3) 循环特性

图 3-20 表示 $\text{Li-LiCr}_y\text{Mn}_{2-y}\text{O}_4$ 的循环特性,图中曲线表明,铬掺杂相比 LiMn_2O_4 的循环性好。

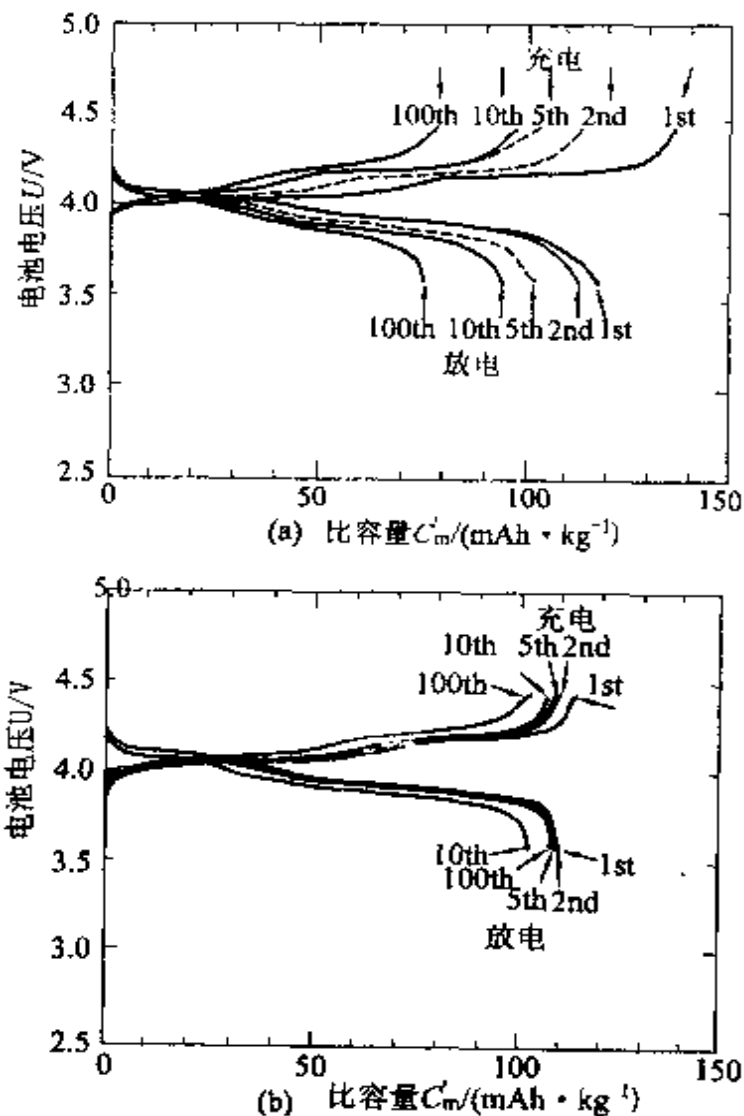


图 3-20

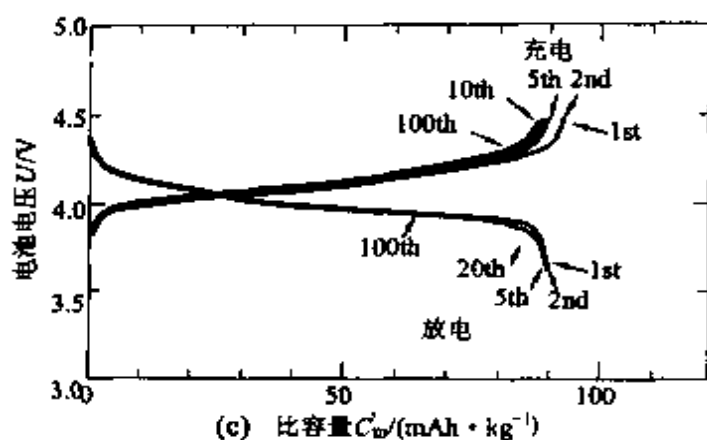


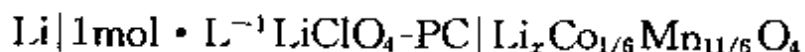
图 3-20 $\text{Li-LiCr}_x\text{Mn}_{2-y}\text{O}_4$ 的循环特性^[1]

电压范围: 4.45~3.6 V; 电流密度=0.2 mA · cm⁻²;

电解液: 1 mol · L⁻¹ LiClO₄-PCl₅ (a) y=0; (b) y=1/6; (c) y=1/3

而且掺入铬的量增加, 容量的衰减受到抑制。其他掺杂阳离子(Co, Ni)的掺杂量对循环性能的影响如图 3-21。

从图 3-21 可以看出, 如从循环寿命考虑, 掺杂量要高, 从容量和循环寿命看, $\text{LiCo}_{1/6}\text{Mn}_{11/6}\text{O}_4$ 的性能最好。按正极材料净重计算, 下列电池



的比容量为 96 Ah · kg⁻¹, 平均放电电压 3.85 V。因此, 在 300 次循环下计算正极比能量为: 370 Wh · kg⁻¹。

其他掺杂元素(Al^{3+} , Cr^{3+} , Fe^{3+} , Ga^{3+} , Ti^{3+} 等)掺杂的尖晶石相循环性能如图 3-22 所示。

(4) 掺杂尖晶石相结构变化

相结构的变化通过 Rietveld 分析, 表现为晶格参数 a 的改变、嵌入-脱嵌过程晶格体积变化和 $\text{LiM}_x\text{Mn}_{2-y}\text{O}_4$ 相中键长随 y 的变化。从图 3-23 可知, 晶格参数随掺杂量增加而减少, 即加入掺杂阳离子会将晶体拉得更紧。如图 3-23(b) 中, 16d—32e 键长与 M—O 平均键长有关(包括 Cr—O, Mn—O, 及 Cr 掺杂尖晶石相)。Li—O 键 8a—32e 和 M—O 键却随掺杂量增加而变短。

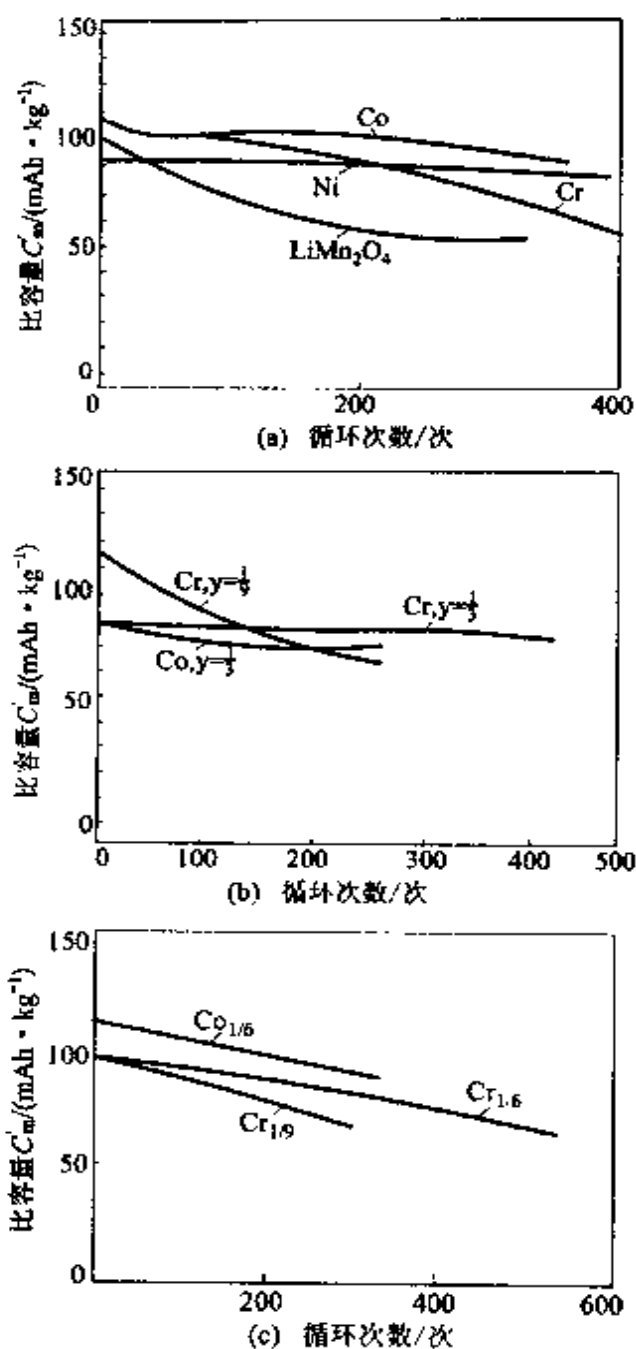


图 3-21 $\text{Li-Li}_x\text{M}_y\text{Mn}_{2-y}\text{O}_4$ 的电池比容量与循环次数的关系^[95]

(a) $\text{M}=\text{Co}, \text{Ni}, \text{Cr}; y=0, 1/6$; (b) $\text{M}=\text{Cr}, y=1/9, 1/3; \text{M}=\text{Co}, y=1/3$;

$i=0.2 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$; 电压范围: $4.45 \sim 3.6 \text{ V}$;

(c) $\text{M}=\text{Cr}, y=1/9, 1/6; \text{M}=\text{Co}, y=1/6, i=0.5 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$,

电压范围: $4.45 \sim 3.50 \text{ V}$ 。电解液: $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{LiClO}_4\text{-PC}$

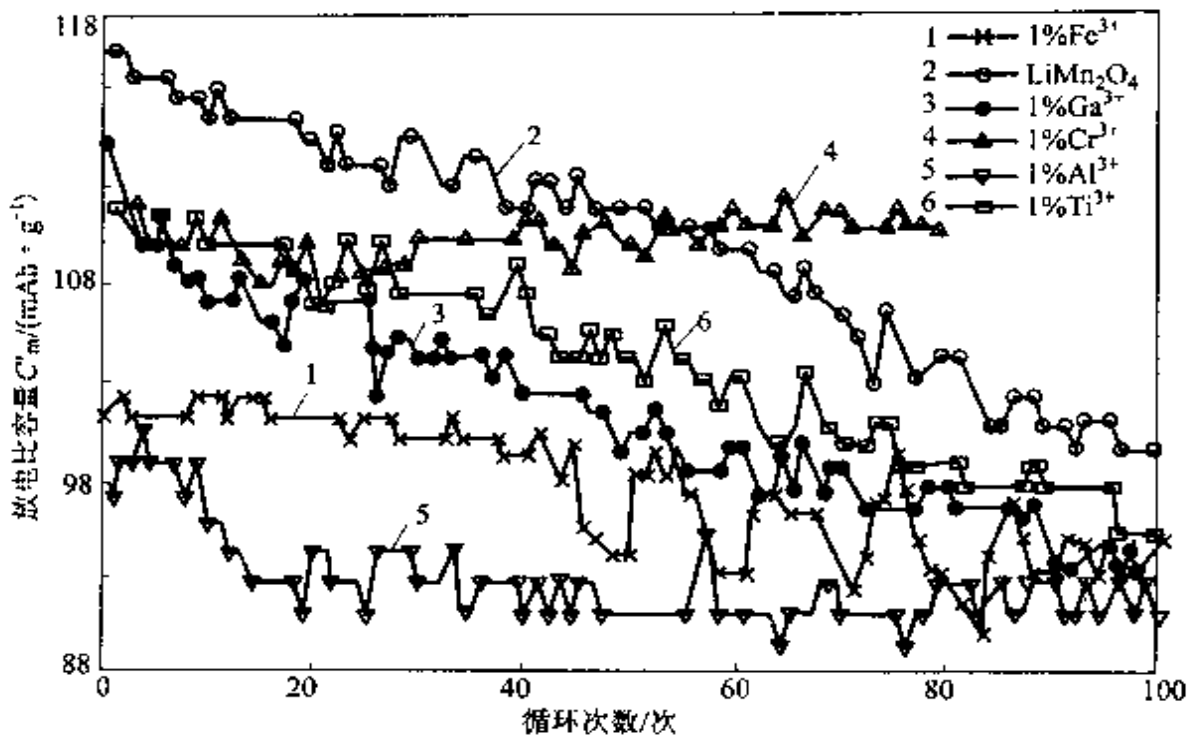


图 3-22 $\text{LiM}_{0.02}\text{Mn}_{1.98}\text{O}_4$ 的放电容量与循环次数的关系

$M = \text{Al}, \text{Ti}, \text{Cr}, \text{Fe}, \text{Ga}, \text{Mn}$

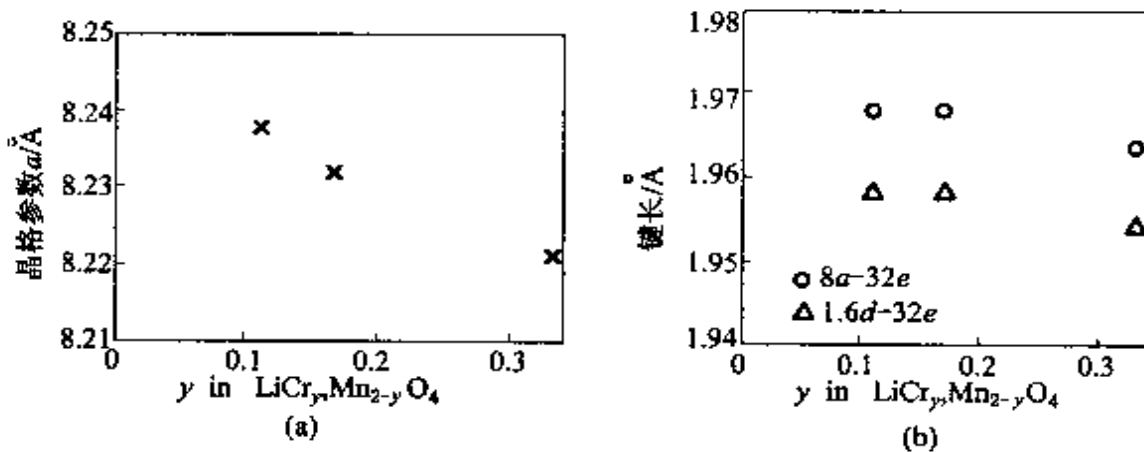


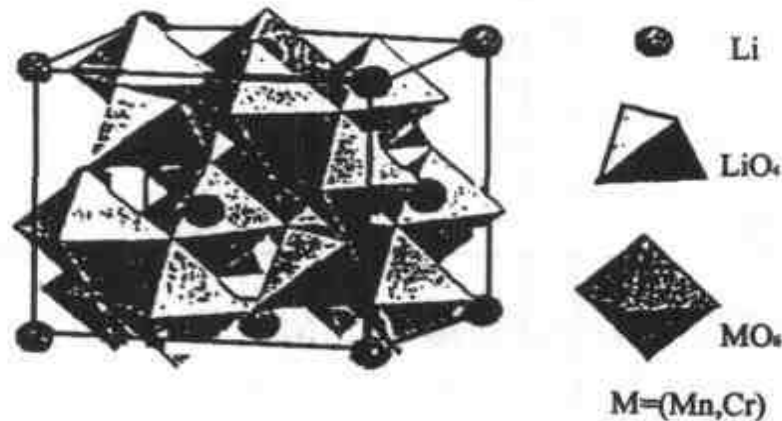
图 3-23 $\text{LiCr}_y\text{Mn}_{2-y}\text{O}_4$ 相结构参数变化^[18]

(a) 晶格参数 a 与掺杂量 y 的关系；(b) 键长随 y 的变化

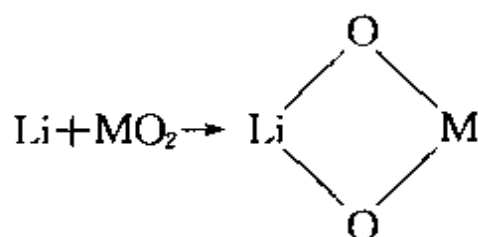
表 3-11 是 $\text{Li}_2\text{Cr}_y\text{Mn}_{2-y}\text{O}_4$ 随 y 的晶格参数变化 ($0.1 \leq y \leq 1.9$)。图 3-24 是掺铬的锰尖晶石相的结构示意图, MO_6 八面体中的 M 原子包括 Cr 和 Mn 。

表 3-11 $\text{Li}_2\text{Cr}_y\text{Mn}_{2-y}\text{O}_4$ 相随 y 的晶格参数变化 ($0.1 \leq y \leq 1.9$)^[18]

| 组成 | a/nm | b/nm | c/nm | $\beta/(\circ)$ | V/nm^3 |
|---|---------------|---------------|---------------|-----------------|-----------------|
| $\text{Li}_2\text{Cr}_{0.1}\text{Mn}_{1.9}\text{O}_4$ | 0.54379 | 0.281063 | 0.53901 | 115.941 | C2/m 0.07407 |
| $\text{Li}_2\text{Cr}_{0.25}\text{Mn}_{1.75}\text{O}_4$ | 0.53901 | 0.282094 | 0.53682 | 115.312 | C2/m 0.07372 |
| $\text{Li}_2\text{Cr}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ | 0.53533 | 0.283009 | 0.53284 | 114.614 | C2/m 0.07339 |
| $\text{Li}_2\text{CrMnO}_4$ | 0.51971 | 0.286165 | 0.52132 | 112.172 | C2/m 0.07139 |
| $\text{Li}_2\text{Cr}_{1.25}\text{Mn}_{0.75}\text{O}_4$ | 0.514209 | 0.287443 | 0.51778 | 111.271 | C2/m 0.07056 |
| $\text{Li}_2\text{Cr}_{1.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_4$ | 0.29092 | | 1.44425 | | R-3m 0.07056 |
| $\text{Li}_2\text{Cr}_{1.75}\text{Mn}_{0.25}\text{O}_4$ | 0.290429 | | 1.44324 | | R-3m 0.07028 |
| $\text{Li}_2\text{Cr}_{1.8}\text{Mn}_{0.2}\text{O}_4$ | 0.29021 | | 1.44284 | | R-3m 0.07015 |
| $\text{Li}_2\text{Cr}_{1.9}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_4$ | 0.28991 | | 1.44315 | | R-3m 0.07002 |

图 3-24 掺铬的锰尖晶石 $\text{LiCr}_y\text{Mn}_{2-y}\text{O}_4$ 相结构示意图^[96]

掺杂的锰尖晶石比 LiMn_2O_4 的循环性能好, 研究认为掺杂金属阳离子能够提高尖晶石骨架结构中八面体位置的稳定性。从尖晶石结构中 $\text{M}-\text{O}$ 键能来看, MO_2 键能越大客体锂与主体氧原子间的作用力越弱, 表现为开路电压 U_{oc} 低; 相反, MO_2 键能弱, 则 U_{oc} 高。反应模型为



如果 MO_2 形成完全离子键, 键能 $E_{\text{B,E}}$ 可以通过 Born-Harber (玻哈循环) 计算。

$$E_{\text{B,E}} = -\Delta H_f^\ominus + \Delta H_{\text{vap}}^\ominus + \Delta H_{\text{diss}}^\ominus$$

式中 ΔH_f^\ominus —— MO_2 生成焓;

$\Delta H_{\text{vap}}^\ominus$ —— M 的蒸发焓;

$\Delta H_{\text{diss}}^\ominus$ —— O_2 的离解焓, 计算结果如表 3-12。

表 3-12 化合物键能 $E_{\text{B,E}}$

| 化合物 | MnO_2 (α 型) | VO_2 (类金红 石型) | TiO_2 (金红 石型) | CrO_2 | CoO_2 | NiO_2 |
|---|---------------------------------|------------------------------|------------------------------|----------------|----------------|----------------|
| 键能计算值 $E_{\text{B,E}}/(\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$ | 1296 | 1727 | 1912 | 1492 | 1418 | 1280 |

因为 M—O ($\text{M}=\text{Cr}, \text{Co}, \text{Ni}$) 键能比 Mn—O 键能大, 即 M—O 键比 Mn—O 键强, 所以加入掺杂剂增强了尖晶石结构的稳定性。

为了估算 LiM_2O_4 中 M—O 键的键能, 可以比较 $\text{M}_2\text{O}_{3.5}$ ($\text{MO}_2 + 1/2\text{M}_2\text{O}_2$, M 在八面体位置) 的键能。因为各类尖晶石中过渡金属离子的平均氧化数为 3.5。表 3-13 是这些氧化物键能的计算值。由这些估算值可以定量解释开路电压 U_∞ 的顺序。

嵌入-脱嵌过程晶格体积变化也是结构稳定性的一个重要参数, $\text{Li-Li}_x\text{Co}_{1/6}\text{Mn}_{11/6}\text{O}_4$ 电池和 $\text{Li-Li}_x\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{5/3}\text{O}_4$ 电池循环过程体积变化分别为 5% 和 4%, 如表 3-14。体积变化越小, 结构越稳定。即电池 $\text{Li-Li}_x\text{M}_{1/3}\text{Mn}_{5/3}\text{O}_4$ ($\text{M}=\text{Co}, \text{Cr}$) 经过长期循环后仍很稳定, 只是容量稍有下降。

表 3-13 氧化物的键能 $E_{B,E}$ 计算值/(kJ·mol⁻¹)^[16]

| | ΔG_f | ΔH_f | ΔH_{vap} | $E_{B,E}$ |
|-------------------------------------|--------------|--------------|------------------|-----------|
| TiO _{1.5} | | | | 1602 |
| TiO ₂ (钛铁矿) | -883 | -941 | 469 | 1907 |
| TiO ₁ (尖晶石) | -891 | -946 | 469 | 1912 |
| 1/2Ti ₂ O _{3.5} | | | | 1757 |
| VO _{1.5} | | | | 1497 |
| VO ₂ | -661 | -715 | 515 | 1727 |
| 1/2V ₂ O _{3.5} | | | | 1612 |
| CrO ₂ | -544 | -598 | 397 | 1492 |
| 1/2Cr ₂ O _{3.5} | | | | 1416 |
| MnO _{3.5} | | | | 1133 |
| MnO ₂ | -464 | -519 | 280 | 1296 |
| 1/2Mn ₂ O ₃ | | | | 1215 |
| CoO ₂ | -444* | (-494)** | 427 | (1418)** |
| NiO ₃ | -406 | (-452)** | 431 | (1380)** |
| MoO ₂ | -531 | -590 | 665 | 1752 |

注：* 从 U_{oc} 值估算，** 推测结果。

表 3-14 电池在循环过程的体积变化

| 电池 | x | a/nm | V/nm^3 | x | a/nm | V/nm^3 |
|--|-------|--------|----------|-------|--------|----------|
| Li-Li _x Co _{1/6} Mn _{11/6} O ₄ | ≈0.95 | ≈0.82 | ≈0.551 | ≈0.20 | ≈0.805 | ≈0.522 |
| Li-Li _x Co _{1/3} Mn _{5/3} O ₄ | ≈0.95 | ≈0.817 | ≈0.522 | ≈0.40 | ≈0.805 | ≈0.545 |

电池全充电时，所有的 Li⁺ 可以从 LiMn₂O₄ 中电化学脱出，其结构向 λ-MnO₂ 转变，但很难将 Li⁺ 全部从掺杂尖晶石相中脱出，所以，在过充电状况下仍能保持掺杂尖晶石相的骨架结构。

(5) Li⁺ 在 Li-Li_xM_yMn_{2-y}O₄ 中的化学扩散系数 (M=Co, Cr) 对以下电池体系：

Li | 1 mol · L⁻¹ LiClO₄ + PC | Li_xM_yMn_{2-y}O₄ (M = Co, Cr)
 采用电流脉冲弛豫技术 (Current Pulse Relaxation Technique, CPR) 可测量 Li⁺ 在正极 Li_xM_yMn_{2-y}O₄ 中的化学扩散系数。将电池先恒电流充电到 4.5 V (vs. Li⁺/Li), 然后在 0.1 mA · cm⁻² 电流密度下放电到指定的 x , 在锂含量相同的情况下, 让电池达到平衡后, 在短时间内 (10s) 恒电流脉冲 ($i = 0.5 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$), Li⁺ 的化学扩散系数 \tilde{D} 由电压间隙下降的速率计算。

$$\tilde{D} = \left\{ \frac{V_m (dE/dx)}{nFa} \cdot \frac{i\tau}{[\Delta E / \Delta(t^{-1/2})]} \right\}^2$$

式中 V_m —— 摩尔体积;

dE/dx —— 平衡电位-组成曲线斜率;

a —— 表面积;

i —— 脉冲电流密度;

τ —— 脉冲持续时间;

$\Delta E / \Delta(t^{-1/2})$ —— 电流脉冲停止后弛豫电位对 $t^{-1/2}$ 作图所得直线的斜率。

电池的开路电压 U_{oc} 变化曲线用恒电流间隙充放电方法测量。

Li_xM_yMn_{2-y}O₄ ($y = 0, 1/6, 1/3$) 的化学扩散系数 \tilde{D} 与锂含量 x 的关系如图 3-25 及表 3-15 所示。

表 3-15 不同 x 含量下的 Li_xM_yMn_{2-y}O₄ 的 \tilde{D} 值

| Li _x M _y Mn _{2-y} O ₄ | x 值 | $\tilde{D} / (\text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1})$ |
|---|-------------------------|---|
| LiMn ₂ O ₄ | $0.20 \leq x \leq 0.85$ | $10^{-9} \sim 10^{-16}$ |
| LiCr _{1/6} Mn _{11/6} O ₄ | | $\sim 10^{-9}$ |
| LiCo _{1/6} Mn _{11/6} O ₄ | | $\sim 10^{-9}$ |

图 3-25 表明, LiM_yMn_{2-y}O₄ 电极的 \tilde{D} 值比 LiMn₂O₄ 电极的 \tilde{D} 值大得多。当 x 接近 0.5 时, \tilde{D} 值会突然增大 1 到 1.5 个数量

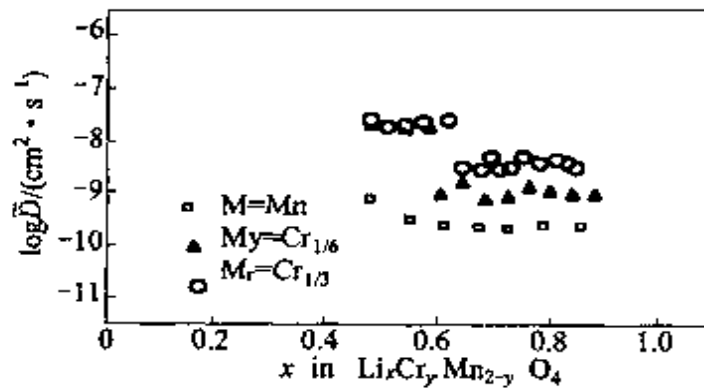


图 3-25 $\text{Li}_x\text{M}_y\text{Mn}_{2-y}\text{O}_4$ 的化学扩散系数与锂含量 x 的关系^[97]
($y=0, 1/6, 1/3$)

级, $y=1/3$ 时, \bar{D} 值至少比 LiMn_2O_4 电极大 1 个数量级, 用 PITT 法 (Potentiostatic Intermittent Titration Technique) 即恒电位周期性滴定法测定 LiMn_2O_4 电极的 \bar{D} 值约为 $10^{-9} \text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ 数量级。 $\text{Li}_x\text{Co}_{1/6}\text{Mn}_{11/6}\text{O}_4$ 和 $\text{Li}_x\text{Cr}_{1/6}\text{Mn}_{11/6}\text{O}_4$ 的 \bar{D} 值变化几乎相同, 除组成接近 $x=0.5$ 外, \bar{D} 值都是 $10^{-9} \text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ 数量级。因为在 $x=0.5$ 时, Li^+ 占据四面体 $8a$ 位置的一半, Li^+ 可能形成规则排列, 这将使 \bar{D} 提高一个数量级。 $\text{Li}_x\text{Cr}_y\text{Mn}_{2-y}\text{O}_4$ 中, 接近 $x=0.5$ 时的有序-无序相变化加速了 Li^+ 在尖晶石结构中的扩散。

掺杂使正极中 Li^+ 的化学扩散系数 \bar{D} 增大, 可以认为是尖晶石结构中金属与氧之间键的改变引起的。因为 $\text{Co}-\text{O}$, $\text{Cr}-\text{O}$ 键比 $\text{Mn}-\text{O}$ 键强。因此, 在掺杂尖晶石相中, 总的金属-氧键比母源相 LiMn_2O_4 中要强, 这样, 使 $\text{Li}-\text{O}$ 键减弱, 并使 Li^+ 在正极扩散更容易。 Li^+ 的化学扩散性提高有助于提高掺杂锰尖晶石正极的循环性能。

(6) 掺杂 LiMn_2O_4 的低温性能

LiMn_2O_4 从室温降到 100 K 时, 在 280~240 K 温度范围内发生放热反应 ($601 \text{J} \cdot \text{mol}^{-1}$)。对掺杂相, 当掺杂量低时, 同样发生放热现象, 但放热过程发生的温度范围变窄 (280~270 K), 且放热

量小。当掺杂量提高时,如 $\text{LiCo}_{1/6}\text{Mn}_{11/6}\text{O}_4$ 在 300~100 K 整个温度范围内没有放热现象发生,这说明掺杂可以抑制放热过程。

低温下的 XRD 图表明,室温下 LiMn_2O_4 和 $\text{LiCr}_{1/9}\text{Mn}_{17/9}\text{O}_4$ 都为立方尖晶石。温度低至 8 K 时, $\text{LiCr}_{1/9}\text{Mn}_{17/9}\text{O}_4$ 的 XRD 图只发生很小变化,说明温度低至 8 K 时,仍能保持立体对称的结构。相反,低温下 LiMn_2O_4 发生从立方晶系到四方晶系的相转变,而且这种转变在 298 K 以前是不可逆的。所以,掺杂的 $\text{LiCr}_{1/9}\text{Mn}_{17/9}\text{O}_4$ 的低温性能比 LiMn_2O_4 好。

3.6.3.3 掺杂 LiMn_2O_4 的制备^[98]

(1) 高温固相法

将 Li_2CO_3 , $\text{Mn}(\text{Ac})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 或 MnCO_3 按比例混合,再添加 $\text{CoC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 混匀,于 600 °C 预处理 6 h,然后在 750 °C 加热 3d,缓慢冷至室温得尖晶石型 $\text{LiCo}_y\text{Mn}_{2-y}\text{O}_4$,当 $y=0.16$ 时,具有良好的循环性能。

(2) 溶胶-凝胶法

[例 11] 将 LiNO_3 , $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$, $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2$ 按比例溶于乙二醇和柠檬酸中(摩尔比 4:1),加热至 90 °C,保温 20 min,再加热到 140 °C,发生酯化作用,然后蒸馏除去过量乙二醇,在 180 °C 真空干燥,得聚合物泡沫胶,在 250~800 °C 下焙烧几小时,得含镍的锂锰氧化物。

[例 12] 将 LiAc , $\text{Mn}(\text{Ac})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 分别配成 $0.3 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, $0.6 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, $0.2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的水溶液,然后按化学式的摩尔比取样,将 LiAc 加入到 $\text{Mn}(\text{Ac})_2 + \text{Co}(\text{NO}_3)_2$ 体系中混匀后,滴加 1:3 的 $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$,调节 $\text{pH}=7$,在 40 °C 蒸发除去水分,再真空干燥形成泡沫状干凝胶,研磨后在 650 °C 焙烧 12 h,冷却得 $\text{LiMn}_{2-x}\text{Co}_x\text{O}_4$ 产物。经 X 射线衍射和放电性能试验表明: $\text{LiMn}_{2-x}\text{Co}_x\text{O}_4$ 中,随 Co 含量增加,比容量下降, $x=0.5$

时,放电比容量为 $126 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$,接近纯的 LiMn_2O_4 的比容量。钴的加入,使 $\text{LiMn}_{2-x}\text{Co}_x\text{O}_4$ 的晶格参数变小,晶体结构趋于稳定,有利于改善循环性能^[90]。

(3) 低温湿法制备掺钴 $\text{LiMn}_{2-x}\text{Co}_x\text{O}_4$

将 Li_2CO_3 , $\text{Mn}(\text{Ac})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, $\text{Co}(\text{Ac})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 加入适量的水混合研磨,在 85°C 蒸发多余的水,于 800°C 下焙烧 6 h,合成得到的锂锰氧化物为均匀单一的尖晶石结构的 $\text{LiCo}_{0.01}\text{Mn}_{1.9}\text{O}_4$,钴的加入使晶格收缩,结构更加稳定^[98]。

3.6.4 锰结核^[99~100]

锰结核是一种特殊的锰氧化物,是深藏在 300~600 m 深海底的一种含 Mn, Co, Ni, Cu, Fe 等多种金属的资源,总储量达 3 万亿吨。

锰结核主要由大隧道型的钽镁锰矿(Todorokite)及层状结构的水羟锰矿(Vernadite)和钠水锰矿(Birnessite)组成。含有多种与锰半径相近、性质相似的金属元素,锰与这些金属元素可进行类质同象相互替代反应,在锰结核中起平衡化合价、稳定晶体结构的作用。特别是锰结核还具有一般天然材料所缺少的纳米相微观结构。可以认为,锰结核是一种具有让锂离子嵌入-脱出的空间、天然掺杂纳米结构型锂离子电池的正极材料。

锰结核原矿经破碎、过筛、干燥,用稀酸处理,除去杂质,进行有关物理性能和电化学性能测试。测试结果表明,天然锰结核中含 MnO_2 约 52%,杂质是 Si, Fe, Cu, Al, Mg, Ca 等,用稀 HCl 除去 Ca 和部分 Al, Mg, Cu, Fe; 用 HF 除去 SiO_2 和 Fe; 提高锰含量。预处理后,Co 含量变化不大,留下少量 Ni, Cu, Al, Mg 正是锂离子电池锂锰氧化物的掺杂成分,有利于稳定结构,提高循环特性。

3.6.4.1 锰结核的结构特征

天然锰结核具有纳米微观结构及巢状纤维结构,管径为1~10 nm,片状结构片层间距为7~10 nm,单层厚度为1~3 nm。适当的酸处理不会破坏这些特殊的微观结构。

天然锰结核的 XRD 图如图 3-26(a),图 3-26 中钠水锰矿峰为

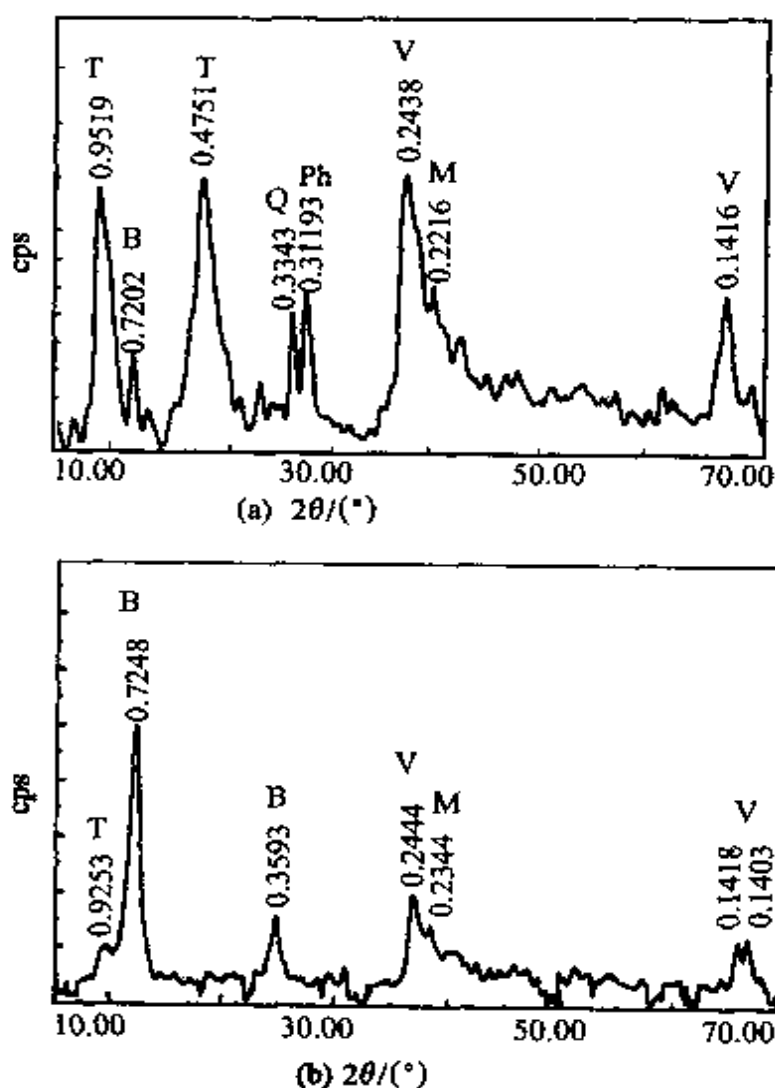


图 3-26 锰结核 XRD 图^[99]

(a)天然锰结核; (b)酸处理后的锰结核

0.7202 nm, 方锰矿峰为 0.2216 nm, 说明锰结核主要由大隧道型结构的钡镁锰矿及层状结构的水羟锰矿组成。表 3-16 是天然锰结核中主要矿物的 X 射线特征峰。

表 3-16 天然锰结核中主要矿物的 X 射线衍射特征峰

| 矿物类型 | 钡镁锰矿 | 水羟锰矿 | 钠水锰矿 | 方锰矿 |
|--------|--------|--------|--------|--------|
| 特征峰/nm | 0.9519 | 0.2348 | 0.7202 | 0.2216 |
| | 0.4751 | 0.1416 | | |

酸处理后的锰结核 XRD 图如图 3-26(b), 图中表明, 钡镁锰矿的特征峰基本消失, 水羟锰矿的特征峰保持不变, 而钠水锰矿的特征峰显著提高, 说明经酸处理过的锰结核, 主要由钠水锰矿和水羟锰矿组成。钡镁锰矿向钠水锰矿转化可能是在酸作用下 H_3O^+ 嵌入、而嵌入钡镁锰矿中的金属阳离子脱出造成的。

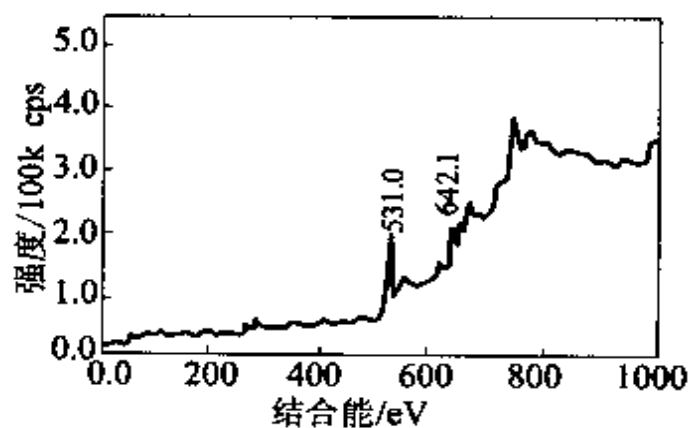
图 3-27 是锰结核的光电子能谱(XPS)图, 从图 3-27 中推测各元素可能存在的价态见表 3-17。图中的氧谱峰最强, 说明大部分元素是以氧化物形态存在, 锰以 MnO_2 形态存在。

表 3-17 锰结核的光电子能谱 XPS 分析结果

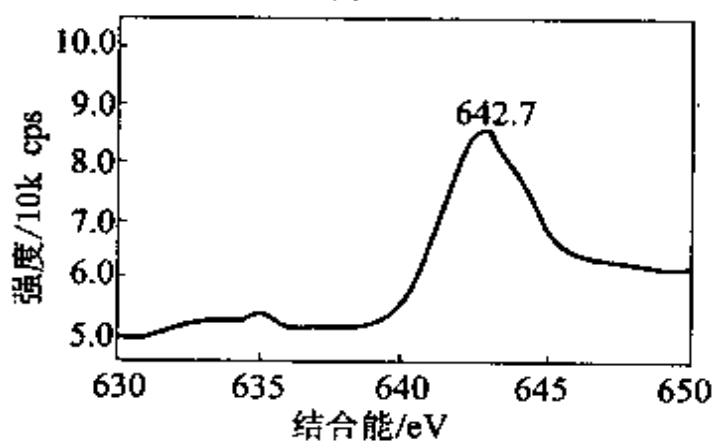
| 元素 | XPS 实测 结合能 | 参考物 结合能 | 参考物 |
|----|----------------|------------------|--|
| Al | 4.1 71.8 | 74.10 | Al_2O_3 , Sapphire(蓝宝石) 2p |
| Ba | 783.9 781.5 | 781.60 | $BaCl_2 \cdot 2H_2O$, 3d5/2 |
| Ca | 350.7 346.9 | 347.00 347.00 | $CaCO_3$, 2P1/2 $CaSiO_3$, Wollastonite(硅灰石), 2p _{3/2} |
| Cu | 933.7 | 933.80 933.80 | CuO , 2p _{3/2} $CuFe_2O_4$, 2p _{1/2} |
| Fe | 712.9 712.1 | 710.90 | Fe_2O_3 , 2p _{1/2} |
| Li | 56.7 | 56.80 | LiBr, 1s |
| Mg | 50.3 | 50.40 | MgO, 2p |

续表 3-17

| 元素 | XPS 实测 结合能 | 参考物 结合能 | 参考物 |
|----|---------------|----------------|--|
| Mn | 642.7 | 642.60 | MnO ₂ , 2p _{3/2} |
| Na | 1071.3 | 1071.60 | NaCl, 1s |
| Ni | 855.0 | 854.40, 856.00 | NiO, 2p _{3/2} |
| | 846.2 | 852.70, 846.20 | Ni ₂ O ₃ , 2p _{3/2} |
| | | | Ni, 2p _{3/2} |
| O | 531.0 | 531.00 | Al ₂ O ₃ · 1s |
| Si | 102.8 | 102.88 | Pyrophyllite(叶蜡石), 2p |
| | | 102.98 | Kaolinite(高岭石), 2p |



(a)



(b)

图 3-27 锰结核的光电子能谱图^[99]

(a) 锰结核; (b) 锰元素

3.6.4.2 锰结核的电化学性能

图 3-28 是锰结核的循环伏安图。锂离子在 2.6~2.7 V 和

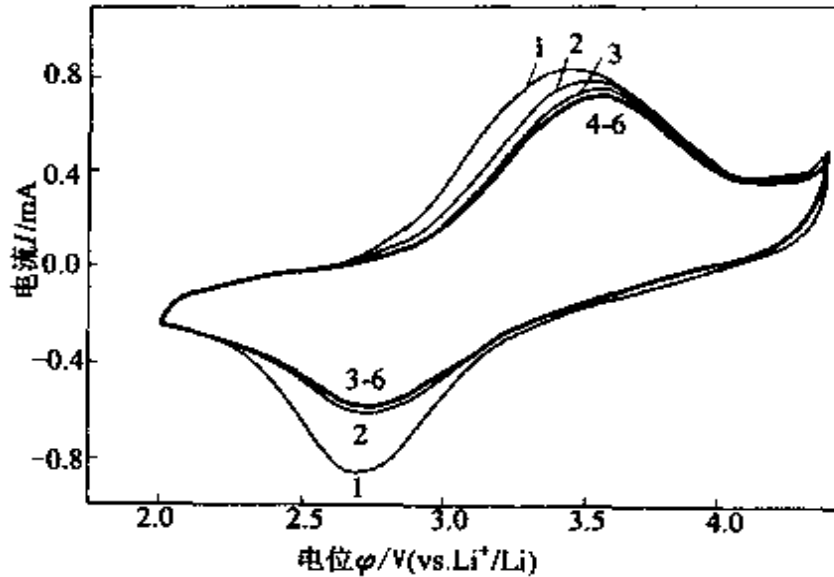


图 3-28 锰结核循环伏安图^[99]

扫描速度: $500 \mu\text{V} \cdot \text{s}^{-1}$

电解液: $\text{LiPE}_6\text{-PC} + \text{DME}(1:1)$

3.0~3.1 V 存在嵌入峰和脱出峰,峰的大小和形状说明可逆性能好。伏安曲线显示锂离子脱出是分阶段进行的,3.0~3.1 V 峰是 Li^+ 从锂锰氧化物晶体的八面体点阵中脱出,4.0 V 峰是 Li^+ 从四面体点阵中进一步脱出,同时,晶体结构复原,循环次数增加。3.0~3.1 V 峰电流变化不大,4.0 V 峰电流逐渐增加,表明循环次数对 Li^+ 从八面体点阵脱出影响小,而 Li^+ 在四面体点阵中脱出量逐渐增加。

将锰结核粉末制成锂离子电池正极,电池的充放电曲线如图 3-29 所示,充电过程出现两个拐点,对应图 3-28 循环伏安图中的两个阳极峰,放电过程在 3.0~2.5 V 之间出现平台,对应循环伏安曲线的阴极峰。这一平台在 3.0~2.5 V 之间逐渐降低,这与 MnO_2 的结构有关。因此,锰结核适合于作 3 V 的新型锂离子电

池的正极材料。

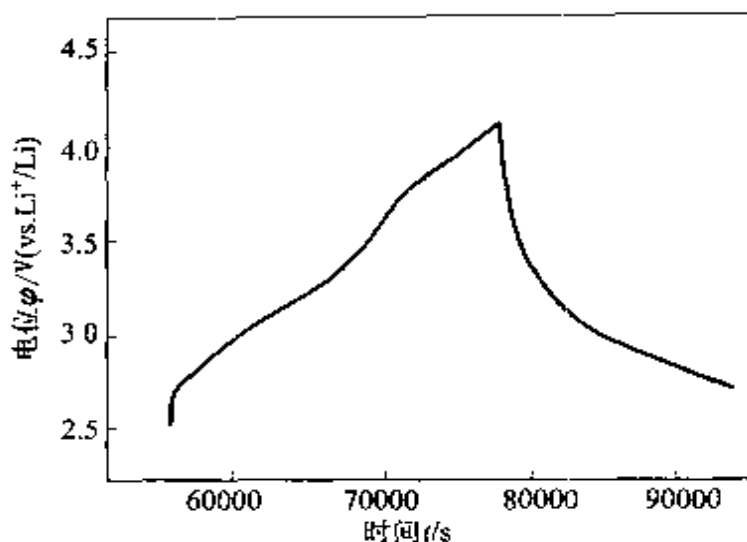


图 3-29 锰结核锂离子电池恒流充放电曲线^[99]

电解液: $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{LiClO}_4\text{-PC+DME}(1:1)$

电位: $2.5 \sim 4.1 \text{ V}$; 电流密度: $120 \sim 140 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$

3.6.5 纳米 MnO_2

当物质粒度小到纳米数量级 (10^{-9} m) 后, 这种物质就称作纳米材料, 而纳米技术则是在纳米尺寸范围内, 通过直接操纵单个原子、分子组装和创造具有特定功能的新物质。据预测, 到 2010 年, 纳米技术将成为仅次于芯片制造的世界第二大产业, 引发一场新的工业革命, 纳米技术将对生物医学、信息技术、材料科学、计算机应用领域引起根本性变化, 运用纳米技术可将目前存储器的存储能力提高 1000 倍, 国家图书馆的全部资料可以存储在一块水果糖大小的存储器中。纳米材料将替代硅和其他半导体材料用于集成电路。现已开发成功的纳米碳管的直径仅 1.4 nm , 是一种长度和直径比很高的碳纤维, 兼具金属性和半导体性, 韧性极高, 强度比钢高 100 倍, 质量只有钢的 $1/10$, 很可能成为硅的换代品, 也可能成为锂离子电池的负极材料。由于纳米材料具有特殊的微观结构

和物理化学性能(如量子尺寸效应,量子隧道效应和表面效应等),纳米材料用作电池材料等方面的研究已取得重要进展。目前,已制成的电池用纳米材料有 MnO_2 , LiCoO_2 , LiMn_2O_4 , $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 和纳米镍粉等。纳米材料具有比表面积大、离子扩散路径短、蠕动性强、塑性高等优点,是锂离子电池材料的发展方向。

3.6.5.1 纳米 MnO_2 的结构特征

将天然纳米 MnO_2 (NMD) 纤维置于 $1\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ LiCl 中,搅拌 12 h,澄清后吸出上层清液,将余下混浊液倒入高压釜中,于 160°C , 0.628MPa 压煮 24 h,倒出洗涤后,于 105°C 烘干,所得产物用 ICP-AES 分析,化学组成如表 3-18。

表 3-18 NMD 纳米纤维成分

| 元素 | Mn^{2+} | Ni^{2+} | Co^{2+} | Al^{3+} | Mg^{2+} | Ca^{2+} | Cu^{2+} | Te^{3+} |
|-----|------------------|------------------|------------------|------------------|------------------|------------------|------------------|------------------|
| w/% | 70.9 | 2.31 | 0.31 | 1.81 | 1.23 | 0.86 | 2.30 | 1.23 |

这些元素大部分都是 LiMn_2O_4 改性所需要的掺杂元素,对

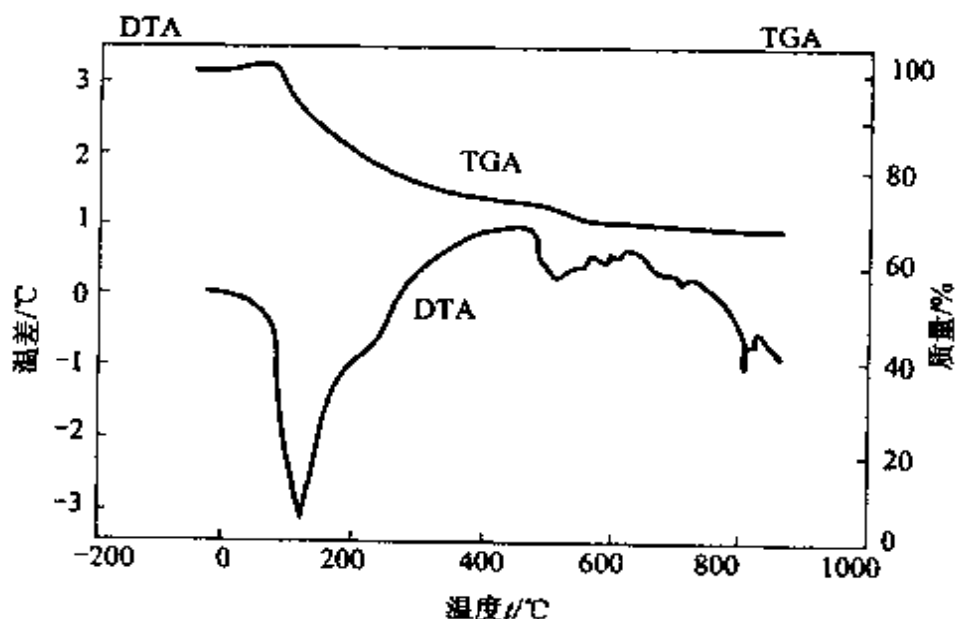


图 3-30 纳米 MnO_2 纤维的热重和差热分析图^[103]

LiMn_2O_4 的隧道结构或层状结构起支撑作用,有利于结构的稳定。图 3-30 是 MnO_2 纳米纤维的热重和差热分析图,在 $70\sim 250\text{ }^\circ\text{C}$ 之间有一吸热峰,这时质量损失约 22%,是吸附水和结晶水挥发引起的。

图 3-31 是天然 NMD 纤维和合成纳米 MnO_2 纤维的 XRD

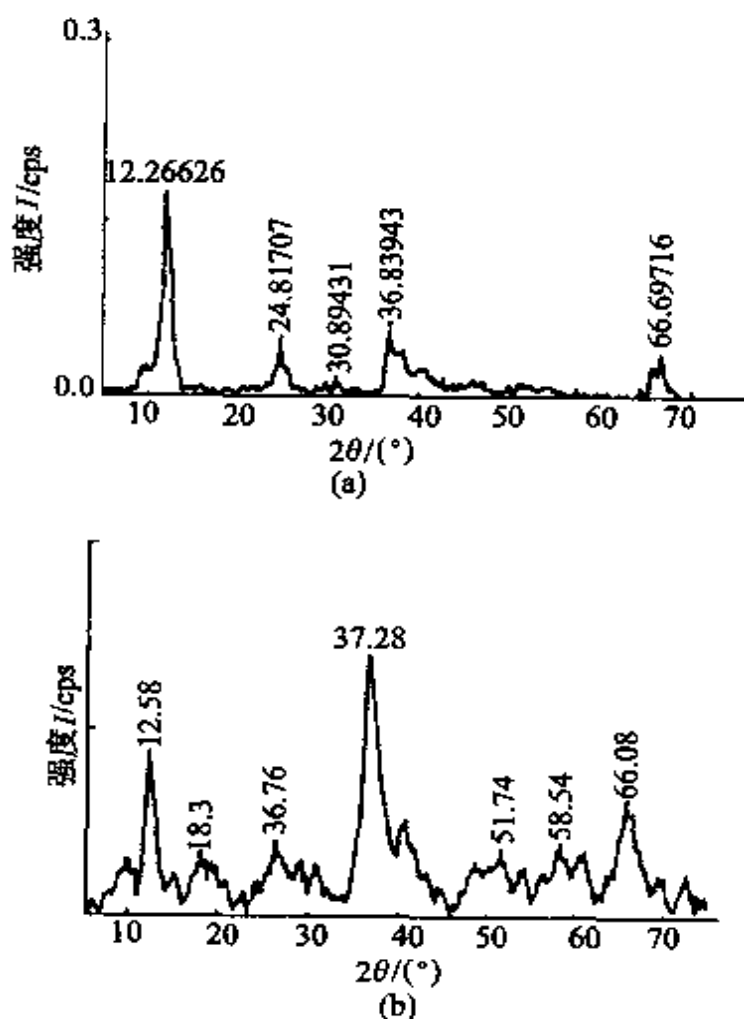


图 3-31 NMD 样品和合成纳米 MnO_2 纤维的 XRD 图^[103]

(a)NMD; (b)合成纳米 MnO_2 纤维

图。图 3-31(a)中的特征峰 0.7285 nm 和 0.3710 nm 为钠水锰矿, 0.2461 nm 和 0.1413 nm 两个特征峰是水羟锰矿,表明 NMD 的主要成分是钠水锰矿型和水羟锰矿型氧化物。图 3-31(b)是以

NMD为原料,用高温压煮法制取的氯锰锂氧化物产物的XRD图;与图3-31(a)比较,图3-31(b)中多了0.9622 nm和0.4782 nm两个钡镁锰矿特征峰,说明经过高温压煮后,部分钠水锰矿型结构转化为钡镁矿型结构,同时隧道中掺入了 Li^+ ,这对结构材料的稳定性和容量保持性能起重要作用。

3.6.5.2 纳米 MnO_2 的电化学性能

以纳米 MnO_2 为正极、金属锂为负极、电解液为 $1\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ $\text{LiClO}_4\text{-PC+DME}(1:1)$,组装成锂离子电池,进行充放电性能测试。测得电池的放电容量与循环寿命的关系如图3-22。图3-22(b)表明经过高温压煮处理过的NMD具有较好的可逆性和循环性能。

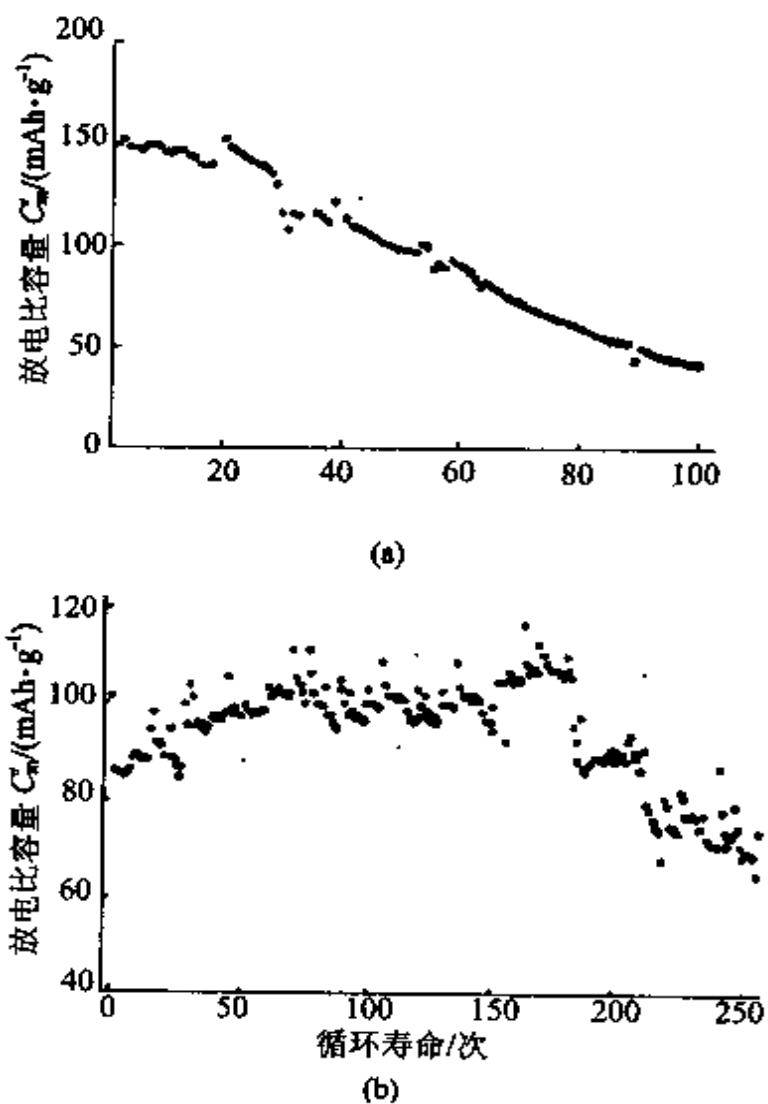


图 3-32 纳米材料的放电容量与循环寿命的关系
(a)NMD; (b)人工处理过的 NMD

第4章 负极材料

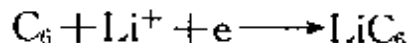
锂离子电池的负极是将负极活性物质碳材料或非碳材料、粘合剂和添加剂混和制成糊状胶合剂均匀涂抹在铜箔两侧,经干燥、滚压而成。目前,锂离子电池所采用的负极材料一般都是碳素材料,如石墨、软碳(如焦炭等)、硬碳等。正在探索的负极材料有氮化物、PAS、锡基氧化物、锡合金,以及纳米负极材料等。

4.1 碳负极材料的发展

在锂离子电池中,以金属锂为负极时,电解液与锂反应,在金属锂表面形成锂膜,导致锂枝晶生长,易引起电池内部短路和电池爆炸。

20世纪80年代,人们发现锂在碳材料中的嵌入反应的电位接近锂的电位,并不容易与有机溶剂反应,有很好的循环性能。

使用碳材料作负极,充放电时,在固相内的锂发生嵌入-脱嵌反应。



负极碳材料的热力学稳定状态为该碳材料处于放电状态。

发现碳材料可以嵌入金属的研究始于1926年。当时,Fredeshagen和Cadengach合成了K,Rb,Cs等碱金属嵌入化合物(GICs)。20世纪50年代中期,Herold合成了Li-GICs。70年代,Besenhard等研究了石墨在芳香族溶剂碱金属盐溶液中的还原性,发现金属锂可电化学嵌入到石墨中,在 $\text{LiClO}_4/\text{DME}$ 中的循环伏安曲线的可逆还原峰比金属锂的还原峰更负,石墨的还原

伴随石墨结构的膨胀和宏观结构的解体。1989年, Kahno 讨论了高聚物热分解产物及碳纤维的表面积与锂容量的关系。1991年, 日本 sony 公司用聚糠醇树脂(PFA, Polyfurfury Alcohol)热解炭(硬碳)作负极制成了锂离子电池, 该电池的开路电压和充放电曲线如图 4-1 所示。图 4-1 表明在接近金属锂电位有一个长的放电

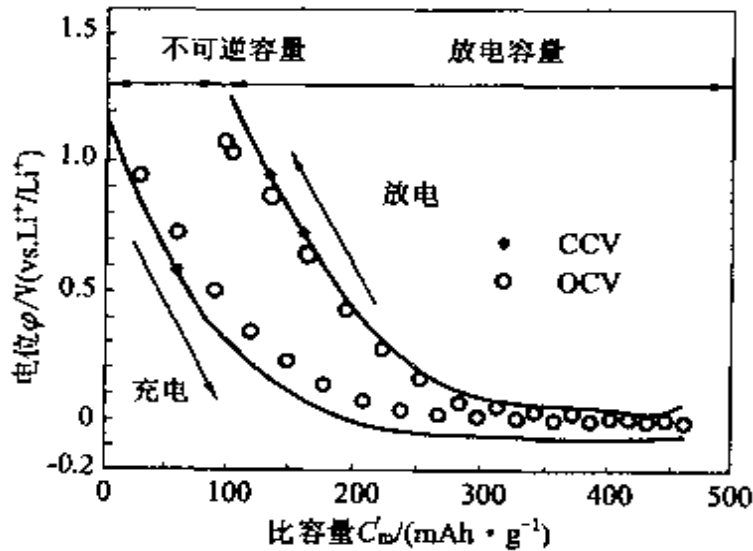


图 4-1 PFA 热解炭作负极的充放电曲线^[1]

平台,得到的可逆容量为 $350 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$, 接近石墨的理论容量 ($372 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$, 天然石墨的容量大于 $330 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$)。在充放电过程中电压平台范围宽, 锂嵌入天然石墨的氧化-还原电位接近金属锂, 使电池具有高的比能量, 如图 4-2 所示。

天然石墨在 PC, BC 以及含 PC 或 BC 的混合溶剂中, 由于在 1.0 V 时产生气体, 导致无法充电, 但是在 EC, EC/PC, EC/BC, EC/DEC 溶剂的电解液体系中, 石墨材料的充放电循环比较好。

碳负极对锂离子电池的性能有重要影响, 常用的正负极材料组合如表 4-1。从提高电池性能出发, 选用的碳负极材料应符合以下要求:

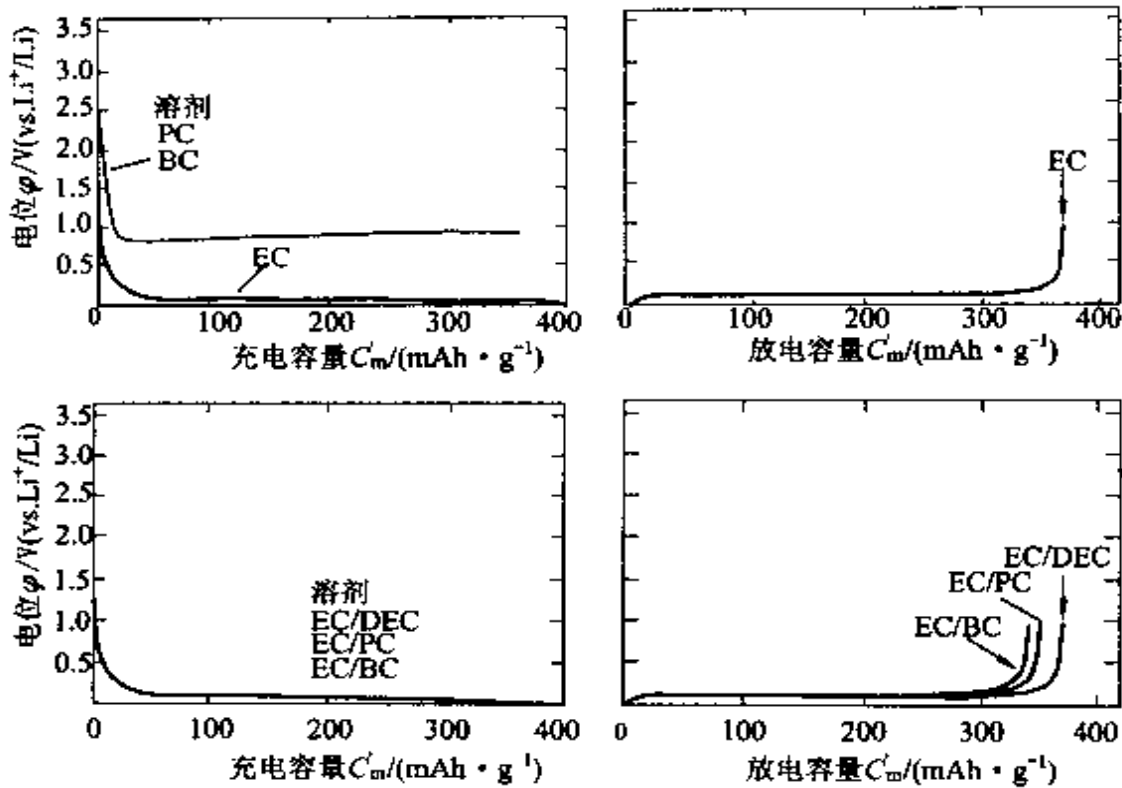


图 4-2 天然石墨在不同电解液中的充放电曲线^[1]

表 4-1 锂离子电池电极材料组合情况

| 正极材料 | LiCoO ₂ | LiCoO ₂ | LiCoO ₂ | LiNiO ₂ | LiMn ₂ O ₄ |
|------|--------------------|--------------------|--------------------|--------------------|----------------------------------|
| 负极材料 | 焦炭 | 石墨 | 锡无定形 氧化物 | 石墨 | 石墨 |

- (1) 锂贮存量高；
- (2) 锂在碳中的嵌入-脱嵌反应快，即锂离子在固相内的扩散系数大，在电极/电解液界面的移动阻抗小；
- (3) 锂离子在电极材料中的存在状态稳定；
- (4) 在电池的充放电循环中，碳负极材料体积变化小；
- (5) 电子导电性高；
- (6) 碳材料在电解溶液中不溶解。

4.2 碳负极材料分类

在电池充放电过程中,锂在负极碳材料内脱嵌-嵌入并形成锂碳插入化合物:



通过对各种碳素材料的结构改性与表面改性,形成具有外壳的复合材料结构。在碳材料中形成纳米孔穴结构,采用纳米材料新技术,发现锂在碳材料中的脱嵌过程不仅按 LiC_6 化学计量进行,还可按非化学计量进行,使碳素材料的比容量从 LiC_6 的理论容量 ($372 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$) 提高到 $500 \sim 1000 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ 。同时,还有不少非碳负极材料也有可能得到实际应用。

目前,已研究开发的锂离子电池碳负极材料主要有:石墨、石油焦、碳纤维、热解炭、中间相沥青基炭微球(MCMB)、炭黑、玻璃炭等,其中石墨和石油焦最有应用价值。

石墨类碳材料的插锂特性是:①插锂电位低且平坦,可为锂离子电池提供高的、平稳的工作电压。大部分插锂容量分布在 $0.00 \sim 0.20 \text{ V}$ 之间(vs. Li^+/Li);②插锂容量高, LiC_6 的理论容量为 $372 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$;③与有机溶剂相容能力差,易发生溶剂共插入,降低插锂性能。

石油焦类碳材料的插、脱锂的特性是:①起始插锂电位高,电位曲线陡斜。一般在 1.1 V 以下开始插锂,整个插锂过程没有明显的电位平台出现;②插层化合物 Li_xC_6 的组成中, $x=0.5$ 左右,插锂容量与热处理温度和表面状态有关;③与溶剂相容性、循环性能好。

天然鳞状石墨和石油焦已成功地用作锂离子电池的碳负极材料。

目前,已在工业上得到应用的锂离子电池碳负极材料如表4-2

所示。

表 4-2 锂离子电池碳负极材料

| 厂 家 | 德国 Varta | 日本 Sony | 日本 Sony | 日本 Nippon Steel | 日本 Matsushita | 美国 Bellcore |
|------------------------|-------------|-------------|------------|--------------------|------------------|----------------|
| 碳负极 | 针状焦 | PFA 热解石墨 | 天然石墨 | 沥青基碳纤维 | 中间相沥青 基碳微球 | 焦炭 |
| $C/(mAh \cdot g^{-1})$ | 250 | 320 | 370 | 240 | 200 | 180 |

根据石墨化程度,一般碳负极材料分成石墨、软碳、硬碳。碳材料的物理性能如表 4-3。

表 4-3 碳材料的物理性能

| 碳材料 | 天然石墨 | 人 造 石 墨 | | | | 石油 焦炭 | 沥青 焦炭 | 热解炭 | 乙炔墨 |
|--------------------------------|-------|---------|-------|-------|-------|----------|----------|-------|-------|
| 热处理 温度/ $^{\circ}C$ | 2800 | 2500 | | | | 2200 | 1900 | 1400 | 1200 |
| 结晶度 L_c/nm | 229.1 | 112.1 | 84.5 | 47.4 | 19.3 | 3.9 | 2.6 | 1.2 | 1.2 |
| 晶格常数 d/nm | 0.335 | 0.336 | 0.337 | 0.339 | 0.343 | 0.346 | 0.347 | 0.380 | 0.348 |
| 密度 $\rho/(g \cdot cm^{-3})$ | 2.20 | 1.98 | 2.00 | 1.96 | 1.97 | 2.13 | 2.02 | 1.60 | 1.31 |
| 比表面积 $/(m^2 \cdot g^{-1})$ | 6.3 | 1.5 | 1.9 | 2.8 | 4.0 | 9.5 | 4.3 | 4.0 | 31.7 |

4.2.1 石墨^[107]

石墨材料导电性好,结晶度较高,具有良好的层状结构,适合锂的嵌入-脱嵌,形成锂-石墨层间化合物 Li-GIC,充放电容量可达 $300 mAh \cdot g^{-1}$ 以上,充放电效率在 90% 以上,不可逆容量低于 $50 mAh \cdot g^{-1}$ 。锂在石墨中脱嵌反应发生在 $0 \sim 0.25 V$ 左右 (vs. Li^+/Li),具有良好的充放电电位平台,可与提供锂源的正极材料 $LiCoO_2$, $LiNiO_2$, $LiMn_2O_4$ 等匹配,组成的电池平均输出电

压高,是目前锂离子电池应用最多的负极材料。

石墨包括人工石墨和天然石墨两大类。

4.2.1.1 人工石墨

人工石墨是将易石墨化炭(如沥青焦炭)在 N_2 气氛中于 $1900 \sim 2800\text{ }^\circ\text{C}$ 经高温石墨化处理制得。常见人工石墨有中间相碳微球(MCMB)和石墨纤维。

MCMB 是高度有序的层面堆积结构,可由煤焦油(沥青)或石油渣油制得。在 $700\text{ }^\circ\text{C}$ 以下热解炭化处理时,锂的嵌入容量可达 $600\text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ 以上,但不可逆容量较高。在 $1000\text{ }^\circ\text{C}$ 以上热处理时,MCMB 石墨化程度提高,可逆容量增大。通常石墨化温度控制在 $2800\text{ }^\circ\text{C}$ 以上,可逆容量可达 $300\text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$,不可逆容量小于 10% 。

气相沉积石墨纤维是一种管状中空结构,具有 $320\text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ 以上的放电比容量和 93% 的首次充放电效率,可大电流放电,循环寿命长,但制备工艺复杂,成本较高。

4.2.1.2 天然石墨^[108]

天然石墨有无定形石墨和鳞片石墨两种。无定形石墨纯度低,石墨晶面间距(d_{002})为 0.336 nm 。主要为 $2H$ 晶面排序结构,即按 $ABAB\cdots$ 顺序排列,可逆比容量仅 $260\text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$,不可逆比容量在 $100\text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ 以上。

鳞片石墨晶面间距(d_{002})为 0.335 nm ,主要为 $2H+3R$ 晶面排序结构,即石墨层按 $ABAB\cdots$ 及 $ABCABC\cdots$ 两种顺序排列。含碳 99% 以上的鳞片石墨,可逆容量可达 $300\sim 350\text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$,不可逆比容量低于 $50\text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ 。

天然石墨电极的充/放电性能受电解质中的溶剂影响,一般在 $PC, BC, PC/DEC, BC/DEC$ 溶剂中因电解液被分解而不能充电。能用于天然石墨电极使用的电解液体系是:

$1\text{mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{LiPF}_6\text{-EC+DEC+DMC}(1:1:1)$, $\text{EC+DEC}(1:1)$, $\text{EC+DMC}(1:1)$ 。

表 4-4 列出了天然石墨在某些溶剂中的容量和电流效率。

表 4-4 天然石墨电极在溶剂中的容量和电流效率

| 溶 剂 | 充电容量 $C' / (\text{mAh} \cdot \text{g}^{-1})$ | 放电容量 $C' / (\text{mAh} \cdot \text{g}^{-1})$ | 初始电流效率/ % |
|--------|---|---|-----------|
| EC | 403 | 370 | 92 |
| EC/PC | 380 | 343 | 90 |
| EC/BC | 367 | 330 | 90 |
| EC/DEC | 402 | 370 | 92 |
| PC | 放出气体 | 0 | 0 |
| PC/DEC | 放出气体 | 0 | 0 |
| BC | 放出气体 | 0 | 0 |
| BC/DEC | 放出气体 | 0 | 0 |

4.2.1.3 改性石墨

由于石墨间距($d_{002} \leq 0.34 \text{ nm}$)小于锂-层间化合物 Li-GIC 的晶面层间距($d_{002} = 0.37 \text{ nm}$),致使在充放电过程中,石墨层间距改变,易造成石墨层剥落、粉化,还会发生锂与有机溶剂共同嵌入石墨层及有机溶剂分解,将影响电池循环性能。

通过石墨改性,如在石墨表面氧化、包覆聚合物热解炭,形成具有核-壳结构的复合石墨,可以改善石墨的充放电性能,提高比容量。例如将石墨和焦炭(4:1)混合物制成电极也具有良好的充放电性能和循环性能。

4.2.1.4 石墨化碳纤维^[109~110]

气相生长碳纤维(Vapor-Grow Carbon Fiber, VGCF) VGCF

是以碳氢化合物为原料用气相法制备的负极材料,在 2800 °C 处理的 VGCF 容量高,结构稳定。

中间相沥青碳纤维 (Mesophase-Pith-Based Carbon Fiber, MCF)。3000 °C 处理的 MCF,其中心具有层状组织的辐射状晶体结构,与石油焦一样属乱层石墨结构。图 4-3 表示各种碳负极的比容量和库仑效率。图 4-3 表明,3000 °C 处理的 MCF 具有高的比容量和库仑效率。

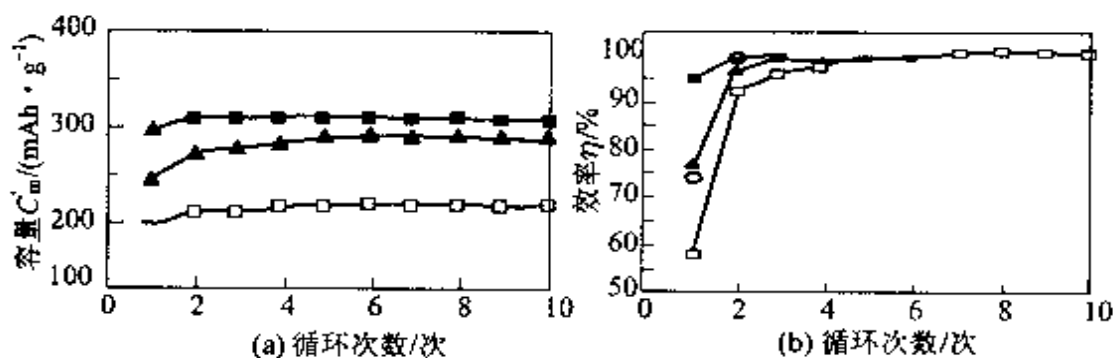


图 4-3 碳负极的比容量和库仑效率与循环次数的关系^[111]

(a) 比容量与循环次数的关系 (b) 库仑效率与循环次数的关系

■—MCF, 3000 °C 加热; □—MCF, 1000 °C 加热

▲—人造石墨; ○—焦炭

碳纤维的嵌锂性能与热处理温度关系密切。例如,中间相沥青碳纤维,随着处理温度的升高, d_{002} 减小, L_c 增大,容量增大。经 3000 °C 处理的碳纤维在 $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{LiClO}_4/\text{EC}$ 体系中的可逆嵌锂容量达 $240 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ 。又如,经过 1100 °C 处理获得的气相生长碳纤维 (VGCF) 的结晶度低,但放电容量可达 $282 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ 。

碳纤维的结构不同,嵌锂性能也不同,其中具有径向结构的碳纤维的充放电性能最好,同心结构的碳纤维易发生与溶剂分子共嵌入现象。因此,石墨化的沥青基碳纤维的性能优于天然鳞状石墨。

石墨在达到最大嵌锂限度 (即 LiC_6) 时的体积只增加 10% 左

右。因此,石墨在反复嵌入-脱出锂过程中能保持电极尺寸稳定,使碳电极有良好的循环性能。石墨也存在一些不足,如对电解液选择性强,只能在某些电解液中才有良好的电极性能;耐过充过放电性能差, Li^+ 在石墨中扩散系数小,不利于快速充放电等。因此,有必要对石墨改性,现已合成中间相碳微球(MCMB)、无定形碳(有机物热解碳)、包覆石墨等,它们的充放电性能较石墨有显著的改善。

4.2.2 软碳(Soft Carbon)

软碳即易石墨化碳,是指在 $2500\text{ }^\circ\text{C}$ 以上的高温下能石墨化的无定形碳。软碳的结晶度(即石墨化度)低,晶粒尺寸小,晶面间距(d_{002})较大,与电解液的相容性好,但首次充放电的不可逆容量较高,输出电压较低,无明显的充放电平台电位。常见的软碳有石油焦、针状焦、碳纤维、碳微球等。

4.2.2.1 石油焦^[112]

焦炭的充放电曲线如图4-4所示。与石墨不同,曲线上无平台,在 $0\sim 1.2\text{ V}$ 范围内呈现斜坡状。焦炭的理论比容量为 $186\text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$,只有石墨比容量的 $1/2$,因为形成了 LiC_{12} 层间化合物。焦炭具有耐过充过放电性能,与PC等电解液兼溶性能好, Li^+ 在其中扩散速度较快,有利于快速充放电。

经XRD分析,认为软碳中有三种不同结构,即无定形结构、湍层无序结构(Turbostratic Disorder Structure)、石墨结构,其中无定形结构能嵌入大量锂,石墨化结构每6个碳原子能嵌入一个锂原子,湍层无序结构锂的嵌入量较低。Dahn提出的软碳结构模型认为低温($<1000\text{ }^\circ\text{C}$)软碳(存在较多的无定形结构)和高温($>2500\text{ }^\circ\text{C}$)石墨具有高的嵌锂量,中等温度下获得的碳中湍层无序结构含量多,因而嵌锂量少。

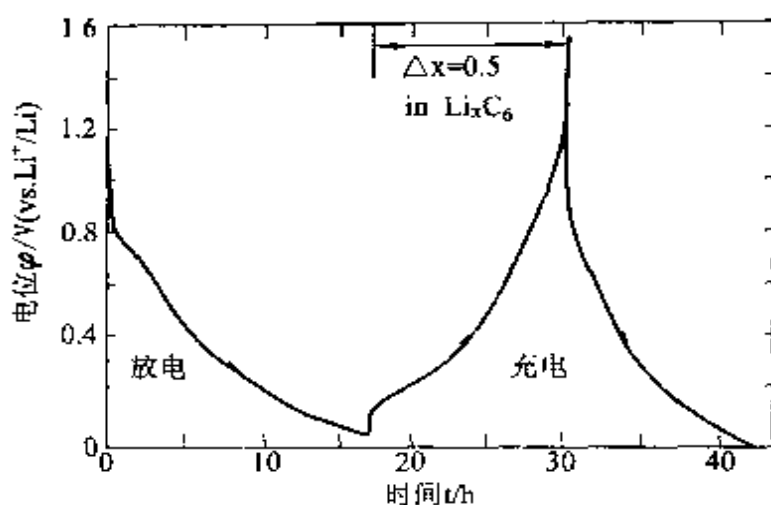


图 4-4 焦炭电极的首次充放电曲线^[52]

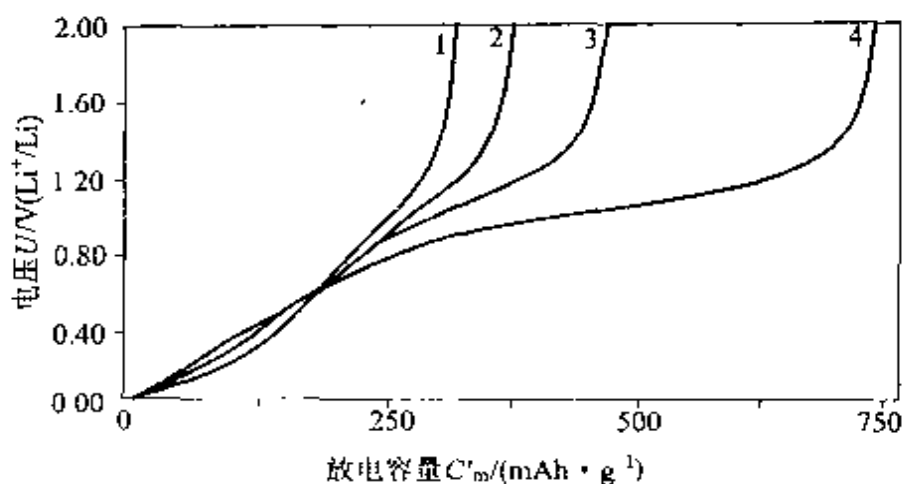
4.2.2.2 中间相碳微球(Mesocarbon Microbeads, MCMB)^[113]

中间相碳微球(MCMB)是直径为几十微米大小的球状结构,具有良好的性能。中间相碳纤维(MCF)颗粒的直径大小在 $10\ \mu\text{m}$ 左右,这种颗粒具有放射状结构,从轴心向外的石墨晶面以之字形取向排列,外侧被一薄层覆盖,该薄层的底晶面几乎覆盖了纤维柱的全部表面。纤维的机械结构坚固,即使经过 1000 次循环,结构也不会破坏。

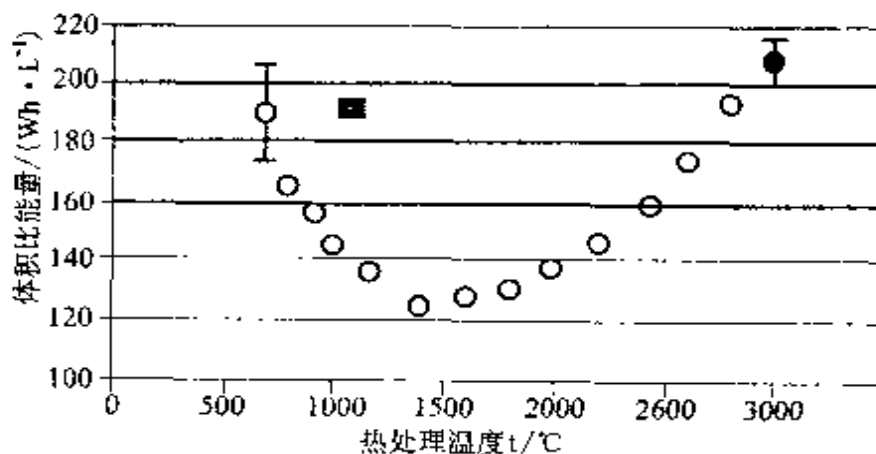
MCMB 是焦油沥青在 $400\sim 500\ ^\circ\text{C}$ 加热成熔融状态时沉淀出来的微球,再在 $700\sim 1000\ ^\circ\text{C}$ 热处理后可用作电池的负极材料。若进一步提高热处理温度,可制备石墨化的 MCMB。

不同温度下热处理的 MCMB 放电容量如图 4-5,比容量如图 4-6 所示。

MCMB 首次充放电容量如表 4-5。从图 4-5 中可以看出,放电曲线由两个区域组成。第一个区域在 $0\sim 0.8\ \text{V}$ (vs. Li^+/Li), 放电反应是由碳中 Li^+ 脱嵌(类似于石墨的低电位放电,属嵌入反应机理);第二个区域在 $0.8\sim 1.2\ \text{V}$ 的平台电位区,认为是 Li^+ 从碳的孔隙脱嵌(具有高电位放电,属孔隙反应机理)。从表 4-5 中

图 4-5 MCMB 放电容量与温度的关系^[113]

1—1000°C；2—900°C；3—800°C；4—700°C

图 4-6 MCMB 的比容量与热处理温度的关系^[114]

O—MCMB；●—石墨；■—硬碳

可看到,放电容量和碳中的孔隙量随 MCMB 的热处理温度升高而下降。

表 4-5 MCMB 首次充放电容量

| 热处理温度/°C | 充电容量/(mAh·g ⁻¹) | 放电容量/(mAh·g ⁻¹) | 不可逆容量/(mAh·g ⁻¹) | 孔隙量/(cm ³ ·cm ⁻³) |
|----------|-----------------------------|-----------------------------|------------------------------|--|
| 700 | 1190 | 750 | 440 | 0.553 |
| 800 | 873 | 485 | 352 | 0.534 |
| 900 | 656 | 382 | 274 | 0.501 |
| 1000 | 531 | 325 | 206 | 0.481 |

不可逆容量是由于碳电极上的 Li^+ 同溶剂反应形成 SEI 膜而使溶剂分解, Li^+ 与碳电极表面上吸附的水以及官能团 ($-\text{COOH}$, $-\text{OH}$) 反应所致。

从图 4-6 可看出, 低于 $1500\text{ }^\circ\text{C}$ 时, 热处理温度升高, MCMB 的比容量反而下降, 此时, 孔隙减小, 贮锂量降低。当热处理温度超过 $1500\text{ }^\circ\text{C}$ 时, 情况相反, 嵌入机理占优势, 这是因为材料结晶度提高, 比容量上升。

4.2.3 硬碳(Hard Carbon)^[115]

硬碳是指难石墨化碳, 是高分子聚合物的热解碳。这类碳在 $2500\text{ }^\circ\text{C}$ 以上的高温也难以石墨化, 常见的硬碳有树脂碳(如酚醛树脂、环氧树脂、聚糠醇 PFA-C 等)、有机聚合物热解碳(PVA, PVC, PVDF, PAN 等)、碳黑(乙炔黑), 其中, 聚糠醇树脂碳 PFA-C, 日本 Sony 公司已用作锂离子电池负极材料。PFA-C 的容量可达 $400\text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$, PFA-C 晶面间距(d_{002})为 $0.37\sim 0.38\text{ nm}$, 与 LiC_6 的晶面间距(d_{002})相当, 这有利于锂的嵌入而不会引起结构显著膨胀, 具有很好的充放电循环性能。

另一种硬碳材料是由酚醛树脂在 $800\text{ }^\circ\text{C}$ 以下热解得到的非晶体半导体材料多并苯(PAS), 其容量高达 $800\text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$, 晶面间距为 $0.37\sim 0.40\text{ nm}$, 有利于锂在其中嵌入-脱嵌, 循环性能好。

常见的有机物热解炭有 PFA(聚糠醇热解炭)、BC(苯炭)、AB(乙炔黑)、MCMB(沥青中间相碳微球)、PVCC(聚氯乙烯热解炭)等, 其中 BC 和 PFA 显示出非常优异的嵌锂性能。BC 的比容量达 $320\text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$; 第 1 次充放电效率达 99%。PFA 的容量高达 $320\sim 350\text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ 。经 $2800\text{ }^\circ\text{C}$ 高温处理后的 MCMB 具有低的插锂电位(0.15 V)和较高的比容量($208\text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$)。

在碳负极的研究过程中, 曾认为 LiC_6 是锂嵌入化合物的最高组成。然而, 1994 年日本 Osaka 天然气有限公司报导了几种超高

容量的低温热解炭和中间相碳微球,这类碳材料的电压-时间曲线存在两段,第一段在 $0 \sim 0.8 \text{ V}$,第二段在 $0.8 \sim 1.2 \text{ V}$ 。第二段所对应的插锂容量与热处理温度有关。例如,MCMB 在 $700 \sim 1000 \text{ }^\circ\text{C}$ 范围内,热处理温度上升,第一段容量保持在 $230 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$,第二段容量从 $525 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ 降至 $86 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ 。这可能是存在两种不同的嵌入机理,即第一段对应的是晶体层间插入(GIC)机理,第二段对应的是锂在晶体间的微腔中嵌入,如图 2-43 所示。同时,认为层间插入锂容量随晶体石墨化程度增加而增大,而空腔中的嵌入容量与微腔数量成正比。由于在 $1000 \text{ }^\circ\text{C}$ 以下对有机物热解炭的处理石墨化程度影响不大,但微腔数目随热处理温度增加而大量减少,因此容量随热处理温度升高而降低。在 $1000 \sim 1500 \text{ }^\circ\text{C}$ 之间,由于结构变化不大,容量保持稳定。 $2000 \text{ }^\circ\text{C}$ 以上高温处理时,由于石墨化程度增大,容量上升并呈现出与石墨相近的插锂特性。

表 4-6 高比容量的硬碳材料

| 原材料 | 糠醇树脂热解 | 含硫聚合物 | 聚苯酚 | 沥青、PVC, 聚对苯撑(PPP)、环氧酚醛树脂 |
|---|--------|-------|-----|--------------------------|
| 比容量 $C' / (\text{mAh} \cdot \text{g}^{-1})$ | 450 | 500 | 580 | ≥ 700 |

现已发现,硬碳材料都具有很高的比容量,表 4-6 列出几种超高比容量的硬碳材料。

关于超高嵌锂机理(即高于理论比容量 $372 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$)有以下几种解释:

- (1) Li^+ 占据最邻近的晶格点;
- (2) 锂嵌入碳材料的纳米微孔中;
- (3) 硬碳和非常无序的软碳(如低于 $1000 \text{ }^\circ\text{C}$ 热处理的 MCMB)的结构与石墨层状结构有很大差别。它们的结构中主要

是单层碳原子无序地彼此紧密连接,像大量散落的卡片一样,锂被吸附在碳原子层的两面;

(4)在无序碳每个微晶的外层石墨层可能形成多层锂原子层;

(5)与低温热解炭中氢含量有关,氢含量越高,超出的容量越多;

(6)锂嵌入在碳原子层的 ZigZag 和 Armchair 位置上。

硬碳材料存在电极电位过高、电位滞后(即嵌锂电位小于脱锂电位)以及首次循环不可逆容量大等缺点,目前尚未工业化应用。

4.3 负极材料制备

4.3.1 石墨负极材料的制备

石墨嵌锂能达到一阶石墨层间化合物 LiC_6 , 锂离子嵌入使石墨层与层之间的堆积方式由 ABAB 变为 AAAA, 如图 4-7 所示。理论比容量为 $372 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$, 但无论是天然石墨还是人造石墨, 比容量都低于理论值。

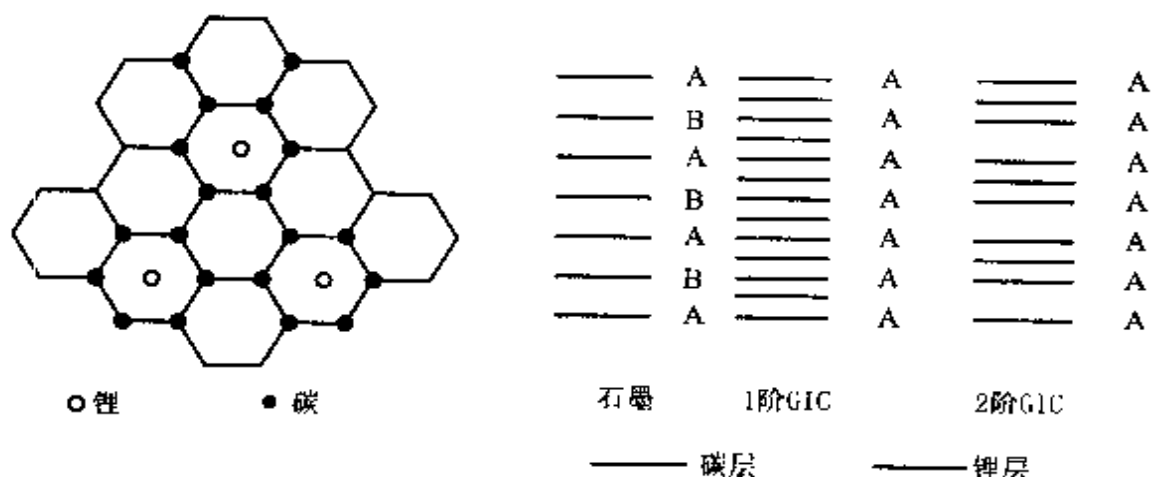


图 4-7 嵌锂化合物 Li_xC_6 的平面结构图^[52]

石墨负极不仅具有较高的比容量,而且嵌入-脱嵌电位低且平

坦,介于 $0 \sim 0.25 \text{ V}$ (vs. Li^+/Li), 接近金属锂的电极电位, 因此, 是目前最为理想的负极活性物质。石墨电极的首次充电容量(嵌锂过程)大于首次放电容量(锂脱嵌过程), 充放电容量之差称为不可逆容量。一般认为, 不可逆容量形成的原因与充电过程在电极表面形成的钝化膜(SEI)有关。SEI 是离子导体, 为电子绝缘体, 另外, 首次充放电的不可逆容量与锂在电极中的不可逆嵌入以及石墨剥落等因素也有关。

石墨负极材料除普通石墨外, 还包括石墨化碳纤维、石墨化 MCMB 及各种热解碳。

石墨负极材料制备的原料为: 石墨粉、石墨棒、石墨烧结块, 都加工成粉末后再制成电极。

4.3.2 石墨电极的充放电性能

4.3.2.1 电极制备

研究电极制备: 将活性物质石墨与 PTFE(60%乳液)以 95:5 (质量比)混合调膏, 压成薄膜, 冲成直径为 10 mm 的圆片, 于 100°C 下烘干 10 min, 烘干后的圆片用 8 MPa 压力压在直径为 10 mm 铜网上, 并在真空中于 120°C 干燥 8 h。

对电极制备: 将 0.4 mm 的锂片, 碾压成内径为 12 mm 的圆片。一般锂电用量应过剩。

隔膜: Celgard 2400 膜, 切成直径为 12.5 mm 的圆片。

电解液: $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{LiPF}_6/\text{EC-DEC}(3:7)$

4.3.2.2 电池

电池结构如图 4-8 所示。充放电采用恒流放电方式, 为了避免金属锂在电极表面析出, 充电(嵌锂过程)终止电位控制为 0 V (vs. Li^+/Li) 以上。

恒电流充放电时, 锂的嵌入脱嵌量与流过电池的电量成正比,

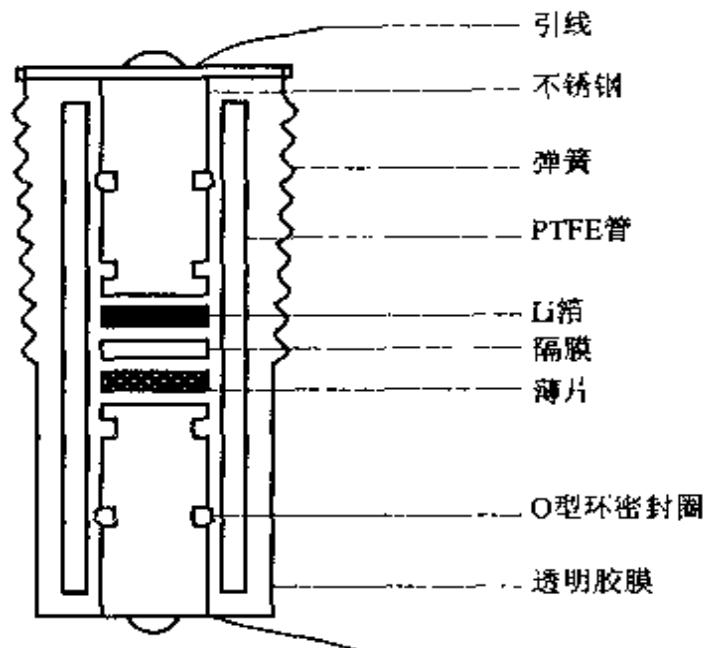


图 4-8 双电极式 Swagelok 模拟电池^[52]

通过测定充电或放电时间,可计算锂的嵌入或脱嵌量。

$$X = \frac{ItM}{Fm}$$

式中 X ——每摩尔活性物质锂的嵌入或脱嵌摩尔数;

I ——电流, A;

t ——充电或放电时间, s;

M ——锂的摩尔质量(分子量);

m ——活性物质锂的质量, g。

质量比容量:

$$C'_m = \frac{FX}{3600M}$$

4.3.2.3 XRD 分析

通过 XRD 分析可以计算出石墨相邻层面间距(d_{002})和晶粒大小(L_a, L_c)。 d_{002} 根据布拉格方程从观察到的(002)面的反射角 θ 求得:

$$d = \frac{\lambda}{2\sin\theta}$$

式中 λ ——入射线波长。

无论是天然石墨还是人造石墨都是多晶石墨，多晶石墨由大量取向不完全相同的晶粒聚集而成。因为 X 射线衍射峰的半高宽与石墨晶粒尺寸和点阵畸变（在碳的层状结构物质中主要表现为层错和其他缺陷）有直接关系，衍射峰增宽与晶粒大小有关。

4.3.2.4 充放电性能

Scherrer 提出微晶尺寸 D 与衍射峰半高宽 $\beta_c(2\theta)$ 的关系式

$$\beta_c(2\theta) = \frac{0.94\lambda}{D\cos\theta}$$

式中 D ——以平均直径表示的晶粒尺寸。

$\beta_c(2\theta)$ 并非由衍射曲线中直接测得的半高宽值，而是经过扣除由仪器因素和物理因素而造成的半高宽增加值。实际上是晶粒尺寸引起的增宽值，它比衍射曲线上的半高宽小。

将石墨电极与金属锂电极组成模拟电池进行充放电循环。在实际的锂离子电池中，石墨电极作负极，电池充电过程是锂在石墨中电化学嵌入，放电过程则为锂从石墨中脱嵌。但在 Li/C 模拟电池中正好相反。

图 4-9 是三种石墨电极的恒流充放电曲线，从图 4-9 中可以看出，所有充放电曲线相似，充电开始时，电极从开路状态(3.2 V)到 0.25 V 之间，电位迅速下降，在 0.8 V 左右出现小平台，在 0.25~0.005 V 之间曲线平坦，大部分容量在这一电位范围。首次放电曲线上，主要容量也在 0.25~0.005 V 电位范围，在 0.25~3.0 V 几乎没有容量，即可逆容量都在 0.25 V~0.005 V 电位范围内，从图 4-10 可看出，第一周期的充电容量都大于放电容量，说明第二次充放电存在较大的不可逆容量损失。一般认为在第一周期充电过程中，石墨电极从开路电位(=3.2 V)降到 0.25 V，主

要是电解液的电化学还原的不可逆过程,只有电位在 0.25 V 以下时,石墨电极才开始锂的嵌入反应。0.8 V 左右的平台被认为是电解液在石墨电极表面分解生成不溶性 SEI 膜,当 SEI 膜达到一定厚度时,膜对电子有绝缘作用,仅有离子导电性,能阻止电解液进一步还原,所以,从第二周期开始,充放电效率接近 100%。

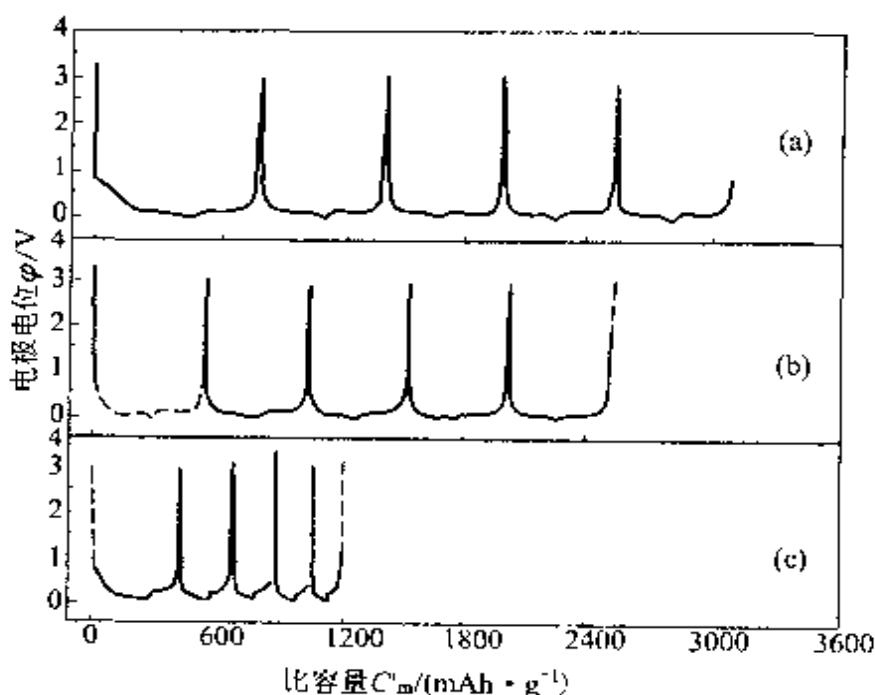


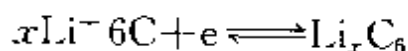
图 4-9 三种石墨电极的恒流充放电曲线^[52]

(a)光谱纯石墨棒研成粉; (b)石墨烧结块研成粉(C含量>99%);

(c)天然石墨(C含量>98%)

电解液: $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{LiPF}_6/\text{DEC}+\text{EC}$ 。

石墨电极中,锂的可逆嵌入-脱嵌反应为



x 在 0.83~0.36 之间。

4.4 碳材料改性

碳材料的改性包括晶体结构改性和碳材料表面改性。

4.4.1 碳材料结构改性

图 4-10 是四种不同构造的碳纤维的截面图,这些纤维的热处理温度是 $2800\text{ }^{\circ}\text{C}$ (A)和 $2600\text{ }^{\circ}\text{C}$ (B,C,D)。所以,A,B,C,D的晶体参数相近,其结构分别为:A 为楔形放射结构;B 为锯齿形放射结构;C 为双核壳结构;D 为中心式结构。

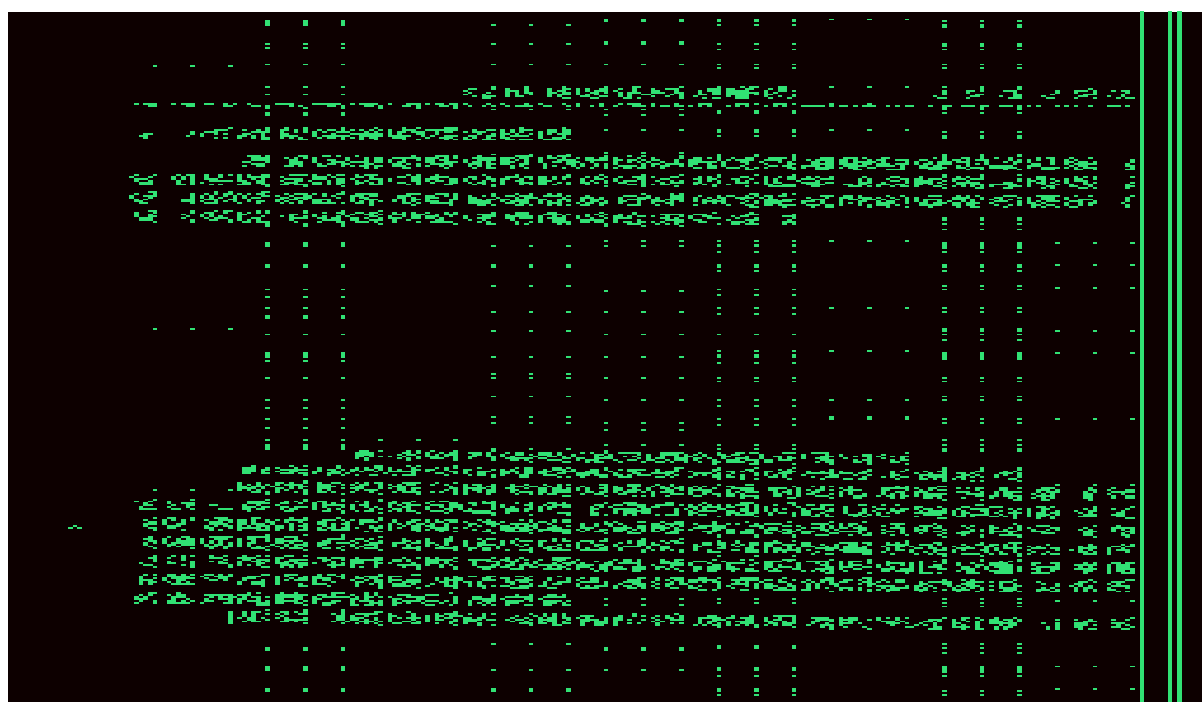


图 4-10 不同构造的碳纤维截面图^[116]

(a)楔形放射结构;(b)锯齿形放射结构;(c)双核壳结构;(d)中心式结构

碳纤维在 PC-THF 溶液中的电化学行为如图 4-11 所示。图 4-11 中,碳纤维(A)由于 0.8 V 处溶剂分解没有可逆容量,这种结构把边界表面全部暴露在溶剂中,溶剂化锂很容易嵌入其中并伴随有层间的分解,SEM 观察到(A)由于层间剥离使原始结构被破坏。其他三种结构有较好的循环性能,可观察到碳纤维最外层很平滑,没有大孔让溶剂嵌入。因此,大部分溶剂被阻止在表面,使这些碳纤维能稳定循环。

图 4-12 是碳材料的放电特性。从图 4-12 中可看出,人造石

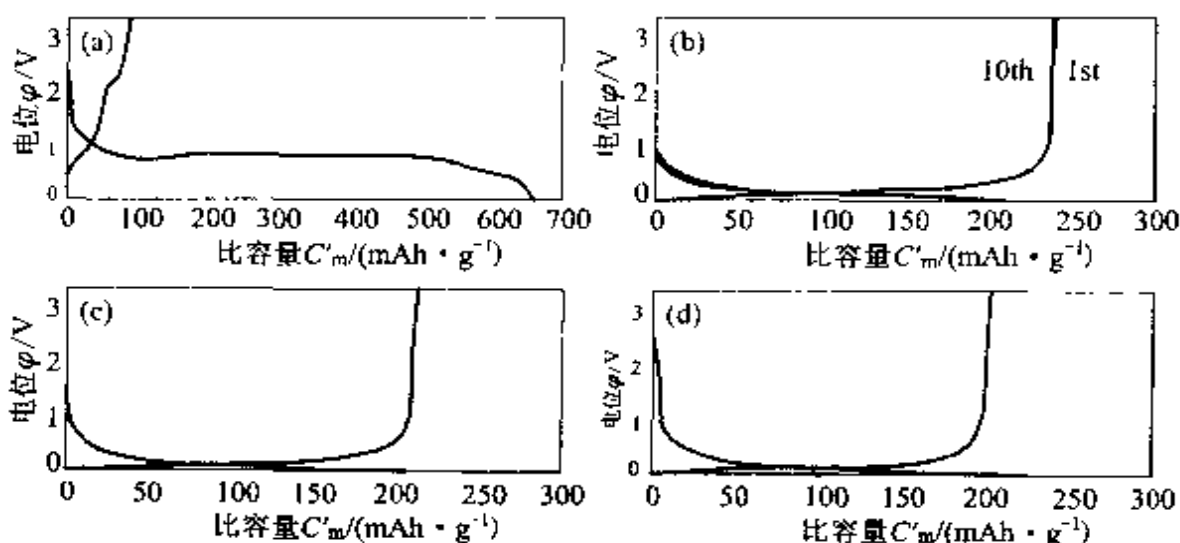


图 4-11 不同构造的碳纤维在 PC-THF 中的循环曲线^[17]

(a)楔形放射结构；(b)锯齿形放射结构；(c)双核壳结构；(d)中心式结构

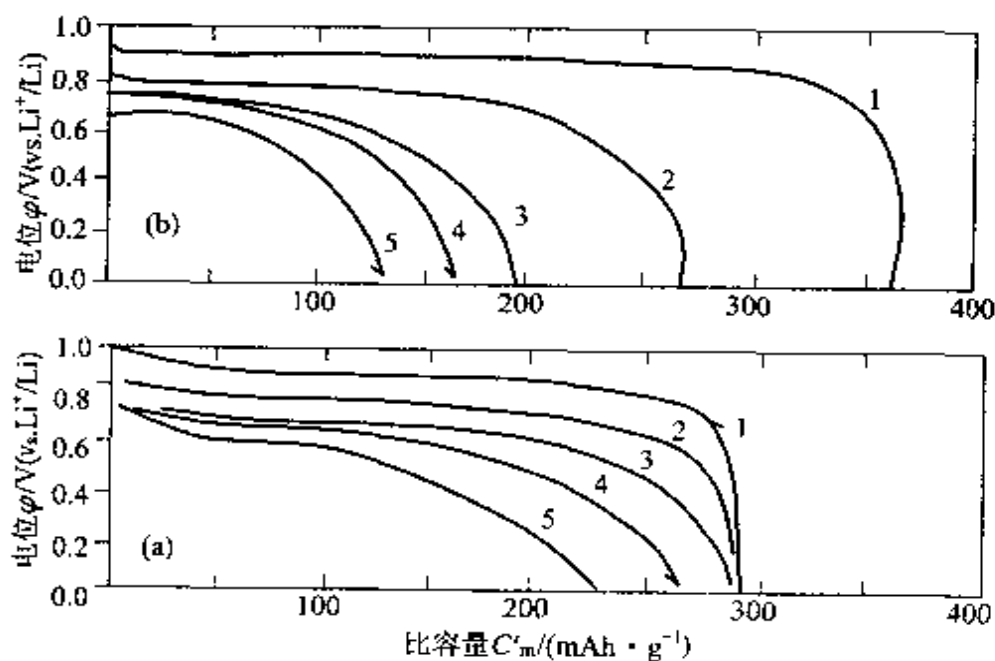


图 4-12 碳材料的放电特性^[18]

(a)石墨化碳纤维；(b)人造石墨

电流密度/ $(mA \cdot cm^{-2})$: 1—0.25; 2—2.5; 3—1.0; 4—5.0; 5—6.25

墨在小电流密度($0.25 mA \cdot cm^{-2}$)的放电容量可达 $325 mAh \cdot g^{-1}$, 但电流密度提高到 $5 mA \cdot cm^{-2}$ 时, 容量下降到 50% 以下, 石

墨化碳纤维在小电流密度下的容量小于人造石墨,但在 $5 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ 放电时,仍能保持 $0.25 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ 时放电容量的 90%。

锂在石墨化碳纤维的扩散系数 D_{Li} 为 $10^{-7} \sim 10^{-8} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$, 比人造石墨的 $D'_{\text{Li}} 10^{-8} \sim 10^{-10} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ 大一数量级。即锂在石墨化碳纤维中的嵌入-脱嵌比其他碳材料快。

4.4.2 碳材料表面改性

4.4.2.1 石墨表面氧化

通过石墨表面氧化,可以降低 Li/LiC_6 电池的不可逆容量,提高电池的循环寿命,可逆容量可以达到 $446 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1} (\text{Li}_{1.2}\text{C}_6)$, 石墨材料的氧化剂可选择 HNO_3 , O_3 , O_2 , H_2O_2 , NO^+ , NO_2^+ 等。氧化后的石墨材料 L_a - L_c 表面(称锯齿面)形成许多不同类型的官能团,这些官能团中含有以共价键结合在石墨表面的 $\text{C}-\text{O}$ 或 $\text{C}-\text{H}$ 。这些基团在石墨材料表面形成化学键合的 SEI 膜,在石墨表面的羧酸基团与锂结合形成羧酸盐,如图 4-13 所示。

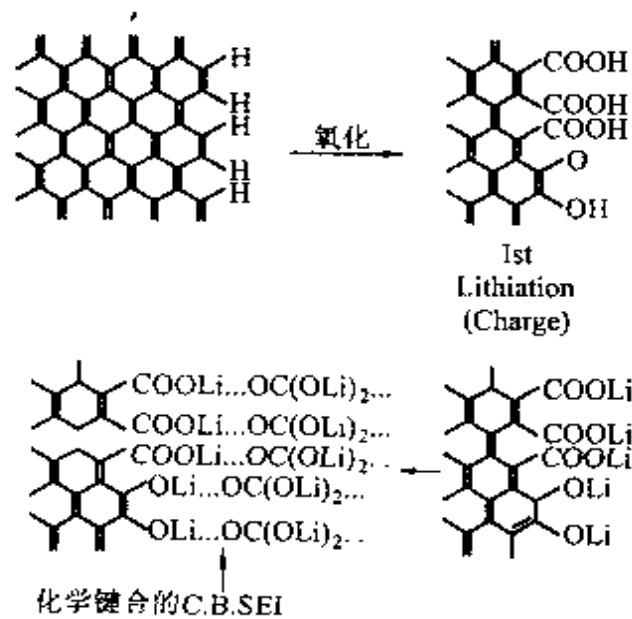


图 4-13 石墨边界形成化学键合的 SEI 膜^[118]

Peled 等发现,在低于 1000 °C,适当氧化石墨表面可以阻止溶剂嵌入,有利于改善循环性能。氧化作用是将边界平面上的 CH 键转化为 COOH。温和氧化可以使可逆容量增加 10%~30%。因为表面官能团可阻止溶剂共嵌入,还可以改善表面和溶剂的润湿性,导致有效表面增大,而且官能团上还可以储存锂。

4.4.2.2 氟化

氟化石墨和氧化石墨都是共价键化合物。但氧化石墨是亲水性的,而氟化石墨是憎水性的。

石墨氟化可在高温下用氟蒸气与石墨直接反应,得到 $(CF)_n$ 和 $(C_2F)_n$,也可以在 Lewis 酸(如 HF)存在时,于 100 °C 进行氟化得到 C_xF_n ,在这样的氟化物中,C—F 键从离子键向共价键过渡,因此表面表现为亲水性。

Nakajima 对纳米碳管进行氧化或氟化处理后的试样进行循环伏安试验,结果表明,所有样品在 3 V 附近没有观察到还原电流,说明碳材的表面氧和氟含量很少,在 0.63~0.65 V 附近的还原电流则是首次循环中有机溶剂的还原,在接近 0 V 附近,氧化电流和还原电流都由于表面氧化而明显增加。

石墨氧化或氟化处理的循环伏安特性与碳纳米管的规律相同。

碳材料经氧化或氟化处理后的充放电试验表明,氟化或氧化后的碳材料的容量都有所提高。

4.4.3 复合碳材料

碳材料的结构复杂多样,其中化学性能差别很大,可以将具有不同性质的碳材料复合,合成综合性能更好的碳材料。

4.4.3.1 中间相碳微球与焦炭复合

沥青基的中间相碳微球或中间相碳纤维,由于石墨层的高度

取向性,使锂离子的嵌入-脱嵌容易,中间相碳微球的电容量可达 $700 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$,而另一种碳材料焦炭价廉易得,但容量仅为 $170 \sim 250 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ 。因此,可在焦炭表面用中间相沥青包覆焦炭制得复合碳材料,这种复合材料具有较好的电化学性能,如图 4-14 所示,从图 4-14 可以看出,未改性焦炭的阴极峰是 0.8 V , 0.4 V ,阳极峰是 0.25 V 。改性焦炭的阴极峰是 0.8 V ,阳极峰是 0.25 V 。其中未改性焦炭在 0.4 V 处的阴极峰在两次循环后消失,可能是电解液在碳材料表面分解形成 SEI 膜和碳表面有机官能团反应。

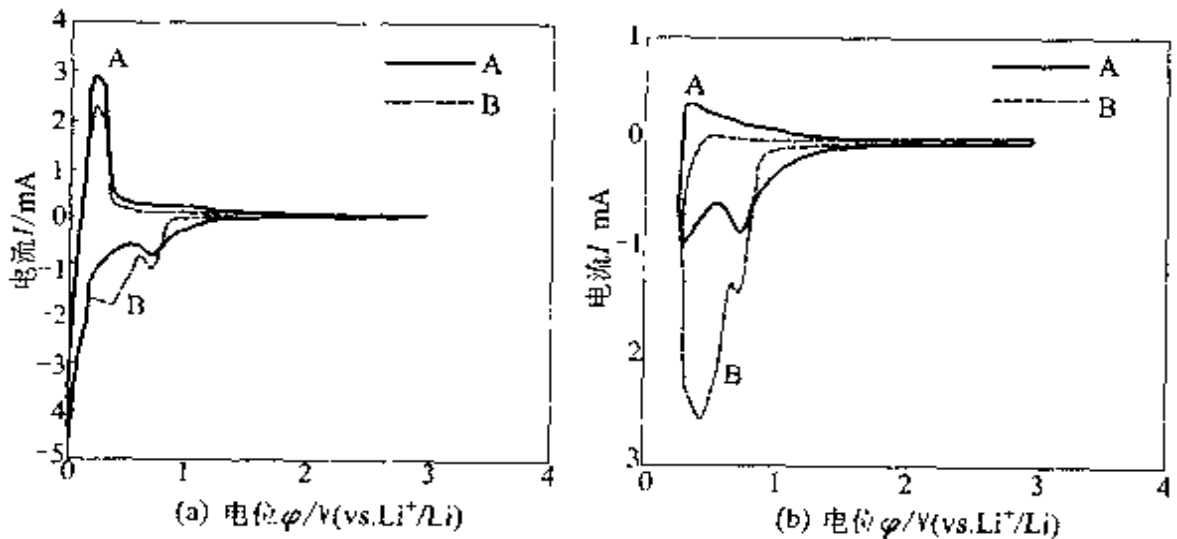


图 4-14 碳材料的循环伏安曲线比较^[18]

A - 未改性焦炭; B - 改性焦炭; 电解液: $\text{LiClO}_4/\text{EC} + \text{DEC}$;
扫描速度: $3 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$; 扫描电压范围: (a) $0 \sim 3 \text{ V}$; (b) $0.25 \sim 3 \text{ V}$

另外,从图 4-14 中可以看到,改性焦炭的还原电流峰比未改性焦炭的大,表明改性焦炭的嵌锂-脱锂容量比未改性焦炭大,且未改性焦炭完全是不可逆的。

4.4.3.2 天然石墨与石油焦复合

天然石墨嵌锂-脱锂容量高,放电电压平坦。但石墨层间结合力差,容易发生溶剂共嵌入导致石墨剥离,而且在电极制备过程

中,由于石墨的层状结构易发生择优取向,增加锂向石墨中扩散的阻力,使高倍率充放电能力下降。石油焦虽可逆容量低,但与溶剂的相容性好,高倍率充放电性能好。因此,用石油焦对天然石墨进行表面改性,可以提高复合碳材与有机溶剂的相容性,提高充放电性能。

4.4.4 碳材料掺杂

4.4.4.1 掺杂 Si, O

Dahn 将环氧树脂-硅烷复合物热解成含 Si, O 的碳材料。经 XRD 分析,发现热解产物形成两种化合物,当起始物中硅烷含量超过 50% (质量分数) 时,获得单一的玻璃态 $C_{1-y}Si_2O_y$ 相,如果硅烷含量低于 50%,则玻璃相和单层碳共存。如果只用环氧基硅烷制得玻璃相产物 $C_{0.50}Si_{0.18}O_{0.31}$,其最高可逆容量可达 $770 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ 。由酚醛树脂合成硬碳材料的可逆容量约为 $600 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ 。说明掺杂硅可以提高容量,但不可逆容量也比较大。

4.4.4.2 掺杂 N, B

Morita 用 CH_3N 和 BCl_3 在 1000°C 下用 CVD 方法制备 BC_2N ,经 XRD 分析其中有石墨结构,两个宽峰分别为 (002) 和 (100) 衍射,可能是湍层结构。

4.5 改性碳材料的制备技术

4.5.1 石墨材料改性

4.5.1.1 石墨包覆

以合成石墨为核心,环氧树脂为外层包覆材料,乙二胺为固化剂。按石墨:环氧树脂=1:2(质量比)、固化剂用量为环氧树脂

的8%~10%的比例混合。将该复合材料于480℃焦化,升温速度为 $5\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$,恒温5h。480℃焦化后的材料控制升温速度为 $5\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$,再进行高温处理5h。高温处理温度应大于1400℃。将所得包覆石墨进行XRD分析并制成电极测定其充放电性能,结果表明:包覆石墨既保持了石墨的放电电压平台及较高的嵌锂容量的优点,又改进了石墨与电解质的相容性和大电流充放电性能。这是因为在有序化程度很高的石墨外包覆了一层无序的炭,有利于防止充电时石墨膨胀引起的石墨层间剥落。

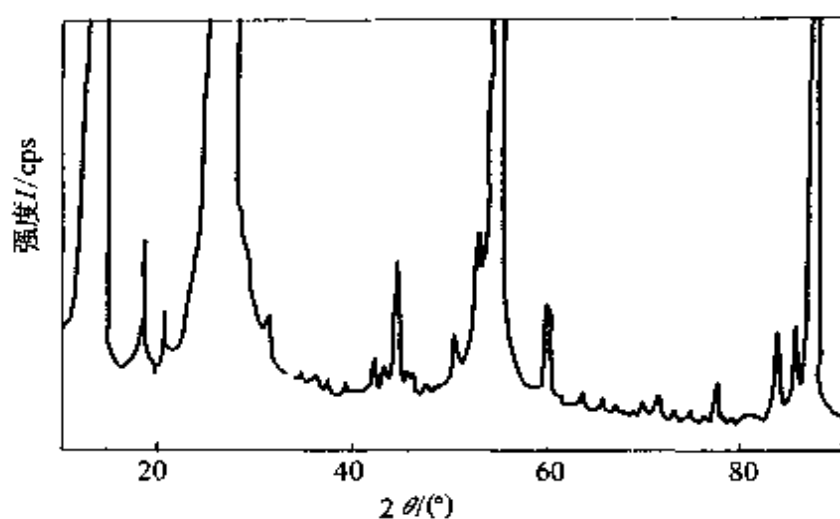
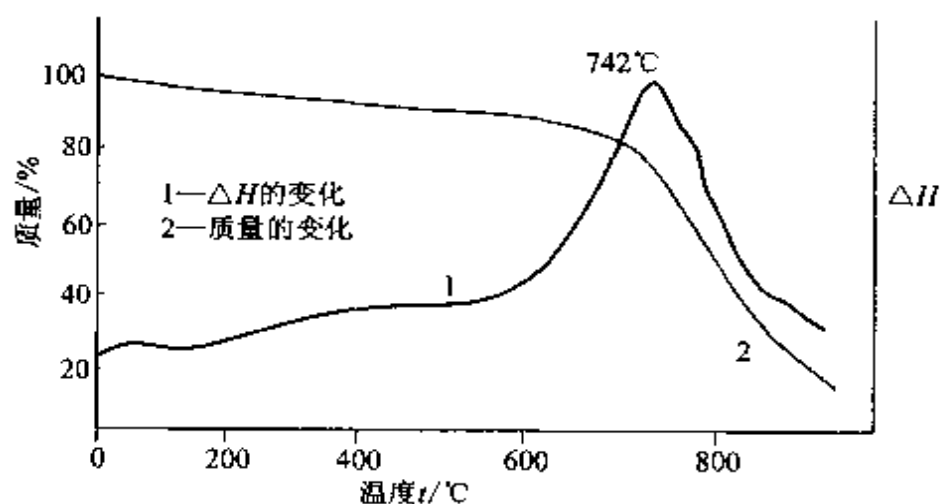
4.5.1.2 液相氧化法制备改性石墨^[119]

硫酸铈是一种氧化剂。将普通天然石墨置于硫酸铈的饱和溶液中,在60℃下氧化一段时间,冷却,过滤,洗涤,干燥,制得改性石墨,这种改性石墨的表面氧含量增加,提高了石墨结构的稳定性,并且石墨中的纳米级微孔及通道数目增加,使可逆容量从 $251\text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ 提高到 $340\text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$,氧化时形成的氧化物层比较致密,有利于锂的嵌入-脱嵌,防止石墨结构破坏,提高循环性能。

4.5.1.3 气相氧化法制备改性天然石墨

将天然石墨置于空气气氛中在500~600℃温度下氧化一定时间,冷至室温。

图4-15是天然石墨的XRD图,从图中可计算出层间距为0.335nm, L_c 为12nm,图4-16是天然石墨在空气气氛下的差热分析曲线。图4-16表明在627℃开始有明显的氧化反应,在742℃发生剧烈反应,为控制反应的均匀性,减少非缺陷结构碳的损失,氧化温度控制在500~600℃,氧化后样品用STM观察发现存在纳米级微孔和通道,这是天然石墨在纯化过程中部分杂质除去后留下的孔隙。从天然石墨氧化前后的循环曲线试验结果可知,氧化后的天然石墨的比容量从原来的 $251\text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ 提高到约 $350\text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$,循环性能大为改善。

图 4-15 天然石墨的 XRD 图^[120]图 4-16 天然石墨在空气气氛下的差热分析曲线^[120]

4.5.2 石油焦热处理^[121]

将石油焦放入中频感应炉(ZGL-100-30X型)中,抽真空至 1.5×10^{-2} Pa后关闭真空泵,充入高纯氩气使炉内气压达0.1 MPa,将石油焦加热到2500℃以上,保温一段时间后,冷至室温。经XRD分析和充放电性能测试,表明随着处理温度的升高,石油焦逐步从乱层结构向石墨化结构转变,第一次充电出现充电电位

平台是溶剂分子在碳电极表面发生还原反应生成 SEI 膜。热处理温度升高,充放电容量增大,经 3000 °C 热处理后的石油焦的放电容量达 $250 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$,循环寿命大于 500 次,是一种较理想的锂离子电池负极材料。

4.5.3 热解沥青^[112]

石油沥青是一种复杂的有机物,其化学组分一般含油质(45%~65%)、树脂质(15%~30%)、沥青质(10%~30%)。沥青中的主要元素组成有:C, H, O, S, N 及某些微量金属元素,其中 C, H 占 95%以上。

热解沥青制备:将沥青粉碎后在高温炉中于 1200 °C 通氩气热解、冷却。

掺磷热解沥青:在沥青中加入 40% 的磷酸(质量比 4:1),在高温炉中,通氩气于 1200 °C 热解。

中间相沥青:将沥青在氩气保护下于 400 °C 处理 5 h,冷至室温,研细过筛,再按热解沥青方法制成。

4.5.4 酚醛树脂热处理

4.5.4.1 酚醛树脂裂解碳负极

将 214[#] 国产酚醛树脂固化、粉碎,在氮气气氛下以升温速度 $0.8 \text{ }^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$ 加热到 1000 °C 制备热解炭。

从酚醛树脂的热重分析曲线(图 4-17)可知,温度 $> 220 \text{ }^\circ\text{C}$ 产生热解产物 H_2O ; $340 \sim 600 \text{ }^\circ\text{C}$ 放出大量气体; $> 450 \text{ }^\circ\text{C}$, 开始产生 CO , CH_4 和 H_2 ; $> 600 \text{ }^\circ\text{C}$, 产生大量 CO , CH_4 ; $> 700 \text{ }^\circ\text{C}$, H_2 大量产生。因此,可以认为 214[#] 树脂在 $550 \sim 750 \text{ }^\circ\text{C}$ 的热解炭分子结构是聚并苯(polyacene)结构。

从热解碳的 XRD 图和充放电曲线可知, $550 \sim 750 \text{ }^\circ\text{C}$ 的热解

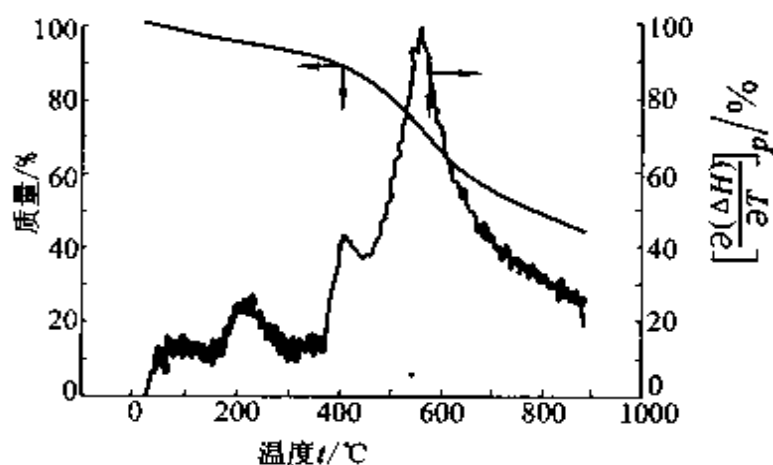


图 4-17 酚醛树脂热重分析曲线^[123]

炭是非晶态聚并苯材料,比容量大于 $400 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$,因为非晶态裂解炭存在能嵌锂的纳米孔。

4.5.4.2 掺磷酚醛树脂的制备^[124]

将苯酚、甲醛混合,加热搅拌,并加入氨水调节 pH 值,控制温度,经减压回流,蒸馏,脱水,干燥制得固态酚醛树脂,研磨成粉而得酚醛树脂。

将酚醛树脂粉溶于有机溶剂,加入适量固化剂、 H_3PO_4 (掺磷量控制约为 0.2%),搅拌至溶液澄清,加热除去有机溶剂,在 80°C 固化,研磨成粉,然后在高纯氮气气氛下于 900°C 热解得掺磷酚醛树脂。经 X 射线分析和充放电性能检测,表明掺杂磷能提高硬碳的有序化,可逆容量可提高到 $427.7 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ 。

4.6 新型负极材料

4.6.1 氮化物

锂-碳材料有良好的可充电性能,锂嵌入时体积变化小,安全性能好,是一种良好的负极材料并早已工业应用,但比容量较低

(LiC_6 为 $372 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$), 碳材料解体会导致容量衰减。

氮化物体系属反萤石或 Li_3N 结构的化合物, 具有良好的离子导电性 (Li_3N 电导率为 $10^{-3} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$), 电极电位接近金属锂, 有可能用作锂离子电池的负极。

4.6.1.1 Li_7MnN_4 和 Li_3FeN_2 (反萤石结构)

萤石 (CaF_2) 的晶体结构如图 4-18 所示, F 位于面心立方位置, Ca 位于 F 原子为顶点的四面体的中心位置。

元素周期表中从 Ti 到 Fe 可以形成 $\text{Li}_{2n-1}\text{MN}_n$ 的化合物, 稳定存在的有 Li_5TiN_3 , Li_7VN_4 , $\text{Li}_{15}\text{Cr}_2\text{N}_9$, Li_3FeN_2 。

在这些化合物中, N 处于 Ca 的位置, 锂和金属原子 (M) 处于 F 的位置, 阴、阳离子的位置与 CaF_2

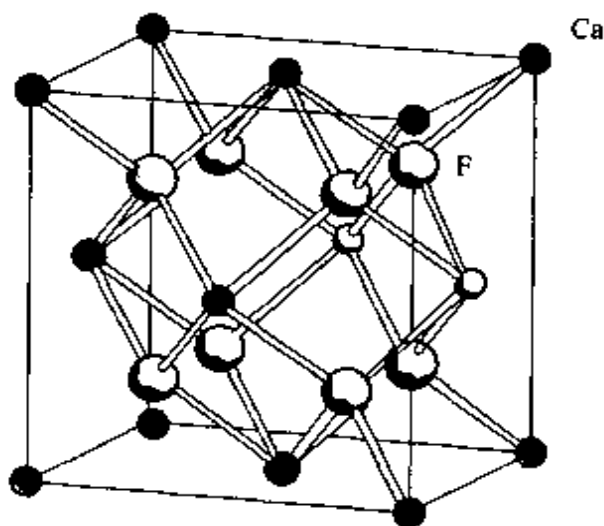
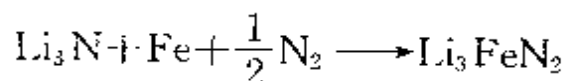
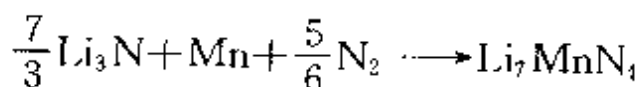


图 4-18 CaF_2 晶体结构^[18]

中恰好相反, 因此称反萤石结构。在这些化合物中, Ti^{4-} , V^{5-} , Cr^{6+} 已是最高价态, 在锂脱出时, 无法通过价态变化获得电荷补偿。所以, 这些化合物不能脱出锂。只有 Li_7MnN_4 和 Li_3FeN_2 有可能用作锂离子电池电极负极材料。

仿萤石结构的 Li-M-N (M 为过渡金属) 化合物可用陶瓷法合成。即将过渡金属氧化物和锂氮化物 ($\text{M}_x\text{N}_y + \text{Li}_3\text{N}$) 在 $1\% \text{ H}_2 + 99\% \text{ N}_2$ 气氛中直接反应, 也可以通过 Li_3N 与金属粉末反应。



Li_7MnN_4 和 Li_3FeN_2 都有良好的可逆性和高的比容量,其主要性能如表 4-7。

表 4-7 $\text{Li}_{7-x}\text{MnN}_4$ 和 $\text{Li}_{3-x}\text{FeN}_2$ 的性能

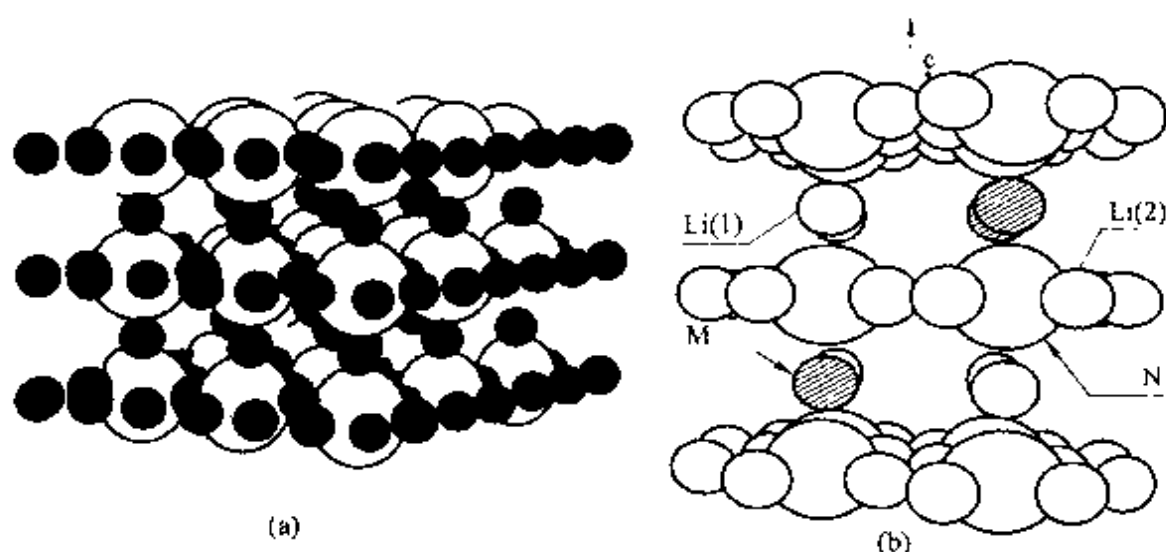
| 氮化物 | 化学扩散系数, $/(cm^2 \cdot s^{-1})$ | 比容量 $/(mAh \cdot g^{-1})$ | 终止电压 $/V$ | x | 可逆反应 发生的范围 | 电位平台 $/V$ |
|-------------------------------|--|------------------------------|--------------|------|----------------------|--------------|
| $\text{Li}_{7-x}\text{MnN}_4$ | | 210 | 1.5 | 1.25 | $0 \leq x \leq 1.25$ | 1.1 |
| $\text{Li}_{3-x}\text{FeN}_2$ | $5 \times 10^{-2} \sim$ 1×10^{-10} | 150 | 1.5 | 1.0 | $0 \leq x \leq 0.75$ | 1.2 |

锂化合物 LiMn_2O_4 和 LiMnO_2 中,锂的嵌入-脱出电位在 3~4 V,但在 Li_7MnN_4 中,发生 $\text{Mn}^{3+} \rightarrow \text{Mn}^{4+}$ 反应,预期电位应在 3 V 以上,然而从充放电曲线看,比 3 V 低得多,可能是由于氧和氮的电负性差别引起的。XRD 分析表明, $\text{Li}_{7-x}\text{MnN}_4$ 充电过程中,在 $0 < x < 0.5$ 的范围内随反应的进行出现第二相, $x > 0.5$ 时是单相反应,放电过程与充电过程相反,表明 Li_7MnN_4 的可逆性好。

4.6.1.2 $\text{Li}_{3-x}\text{Co}_x\text{N}$ (Li_3N 结构)

过渡金属氮化物 $\text{Li}_{3-x}\text{M}_x\text{N}$ ($M = \text{Co}, \text{Ni}, \text{Cu}$) 的结构如图 4-19 所示。 Li_3N 结构是由 Li_2N^{3-} 层间夹 Li^+ 构成, $\text{Co}, \text{Ni}, \text{Cu}$ 可将 Li_3N 层间的 Li 取代。 $\text{Li}_{3-x}\text{M}_x\text{N}$ 固溶体可在 N_2 气流中合成,其组成范围是: $\text{Co}, 0 \leq x \leq 0.5$; $\text{Ni}, 0 \leq x \leq 0.6$; $\text{Cu}, 0 \leq x \leq 0.3$ 。由于 M^{2+} ($\text{Co}^{2+}, \text{Ni}^{2+}$) 与 M^+ 在 $\text{Li}_{3-x}\text{M}_x\text{N}$ 中共存,形成相当数量的锂缺陷。所以确定的表示应为: $\text{Li}_{3-x-y}(\text{M}_{x-y}^+ \text{M}_y^{2+})\text{N}$ (y 表示锂空位)。在化学计量的 $\text{Li}_{3-x}\text{M}_x\text{N}$ 中,掺杂金属以 M^+ 存在于结构中,当 Li^+ 脱出后, M^+ 氧化成 M^{2+} 。

$\text{Li}-\text{Li}_{3-x-y}\text{M}_x\text{N}$ 电池的性能如表 4-8。

图 4-19 氮化物的晶体结构^[125](a) Li_3N ; (b) $\text{Li}_{3-x}\text{M}_x\text{N}$ 表 4-8 $\text{Li-Li}_{3-x}\text{M}_x\text{N}$ 电池性能

| 电池 | 容量 ($0 \leq z \leq 1.0$) / ($\text{mAh} \cdot \text{g}^{-1}$) |
|---|---|
| $\text{Li-Li}_{2.6-z}\text{Co}_{0.4}\text{N}$ | 480 |
| $\text{Li-Li}_{2.5-z}\text{Ni}_{0.5}\text{N}$ | 200 |
| $\text{Li-Li}_{2.5-z}\text{Cu}_{0.4}\text{N}$ | 460 |

注: 电解液为 $\text{LiClO}_4\text{-PC} + \text{DMC}$ 。

$\text{Li-Li}_{2.6}\text{Co}_{0.4}\text{N}$ 电池的充放电试验表明 $\text{Li}_{3-x}\text{M}_x\text{N}$ 有良好的可逆性, 足够负的、平坦的电位, 高的可逆容量, 有可能用作锂离子电池的负极材料。

图 4-20 是电池 $\text{Li}_{2.6}\text{Co}_{0.4}\text{N-LiMn}_2\text{O}_4$ 的充放电曲线, 因为 $\text{Li}_{2.5}\text{Co}_{0.1}\text{N}$ 有一些锂空穴 (在 $\text{Li}_{2.5-y}\text{Co}_{0.4}\text{N}$ 中, $y=0.3$), 正极使用 LiMn_2O_4 (或 LiCoO_2), 起始时能脱出锂, 这种电池具有良好的循环性能和大的容量。

表 4-9 列出一些 Li-过渡金属氮化物的电化学性能。

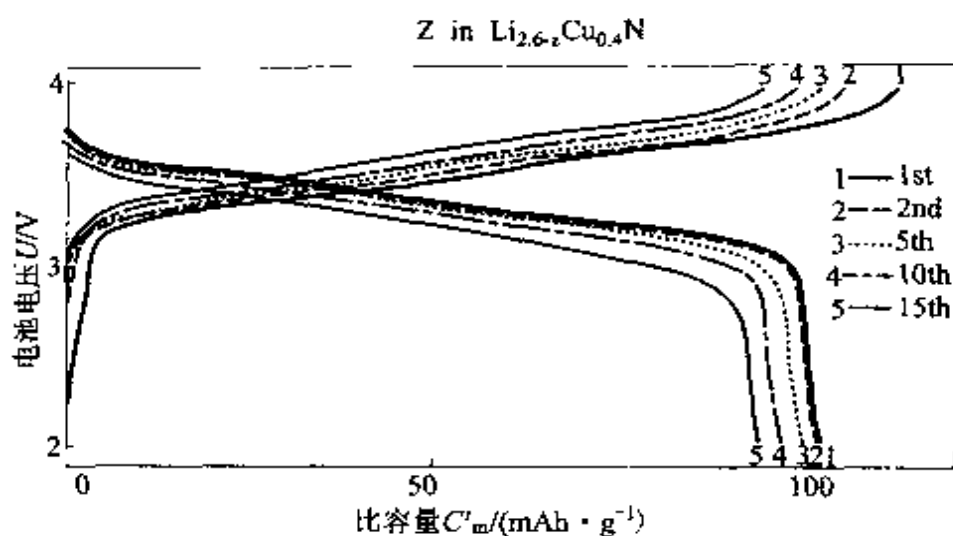


图 4-20 $\text{Li}_{2.6}\text{Co}_{0.4}\text{N}-\text{LiMn}_2\text{O}_4$ 电池的充放电曲线^[125]
($i=0.3 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$)

表 4-9 Li-过渡金属氮化物电极的容量和电压

| 氮化物 | 晶体类型 | 容量/($\text{mAh} \cdot \text{g}^{-1}$) | 平均电压/V(vs. Li^+/Li) |
|--------------------------------------|-----------------------|---|--------------------------------------|
| Li_7MnN_3 | CaF_2 | 200 | 1.2 |
| Li_3FeN_2 | CaF_2 | 150 | 1.2 |
| $\text{Li}_{3-x}\text{Co}_x\text{N}$ | Li_3N | 900 | 0.6 |
| $\text{Li}_{3-x}\text{Ni}_x\text{N}$ | Li_3N | 400 | 0.6 |
| $\text{Li}_{3-x}\text{Cu}_x\text{N}$ | Li_3N | 400 | 0.6 |

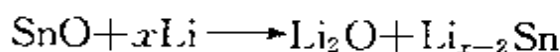
从表 4-9 中可以看出 Li-过渡金属氮化物的电位很低(0.6~1.2 V),充放电容量大($200\sim 900 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$),有希望用作锂离子电池的负极材料。

4.6.2 锡基负极材料

1996 年 4 月,日本富士胶片公司推出以锡复合氧化物作负极材料的锂离子电池(品牌为 STALION),这种电池与碳材料为负极的电池相比,有更高的体积与质量比能量。

4.6.2.1 锡氧化物

Nam 等用电子束沉积 $1\ \mu\text{m}$ 厚的氧化锡作为薄膜锂离子电池的负极材料,经充放电 100 次显示容量超出 $300\ \text{mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ 。如果用纳米 SnO 作负极, SnO 表面由于电解液分解形成保护膜。经傅立叶红外光谱分析,其膜组成为 Li_2CO_3 和 ROCO_2Li ,在颗粒中间存在 $1\sim 3\ \text{nm}$ 的 Li-Sn 合金和金属锂颗粒。Wang 等通过 Li-NMR 研究 SnO 的反应机理,根据 $n(\text{Li})/n(\text{SnO})\leq 2$ 时主要形成 Li_2O , $n(\text{Li})/n(\text{SnO})=4.3$ 时,生成 Li_2O 和 $\text{Li}_{2.3}\text{Sn}$ 合金, $n(\text{Li})/n(\text{SnO})=6.4$ 时,生成 $\text{Li}_{4.4}\text{Sn}$ 合金,提出了下面的反应机理。



生成的 Li_2O 部分导致不可逆容量,但 Li_2O 在充放电过程中有利于稳定电极的机械性能。

部分氧化物 MO 和 MO_2 的锂嵌入-脱嵌容量如图 4-21 所示。

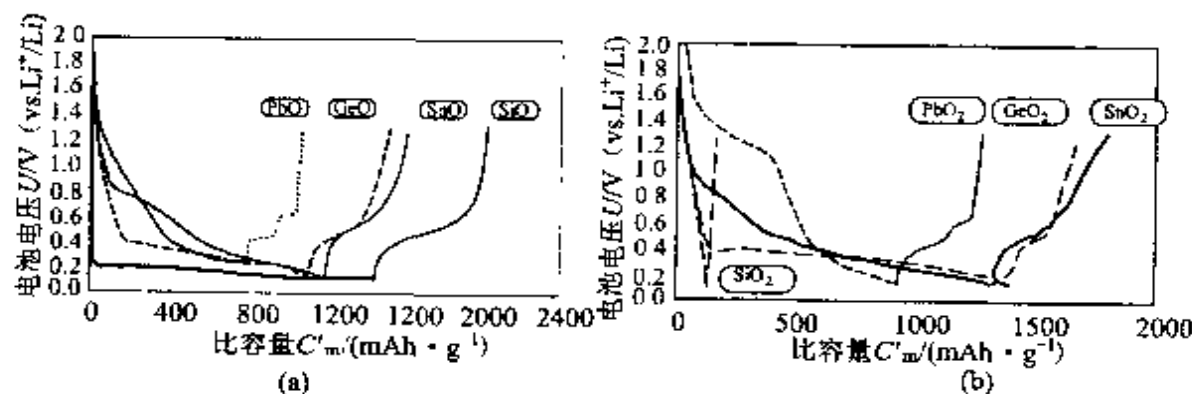


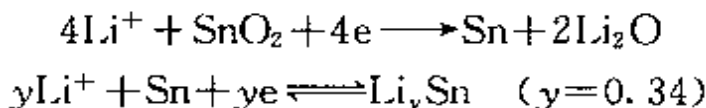
图 4-21 氧化物中的锂嵌入-脱嵌容量^[18]

(a) MO ; (b) MO_2

Brousse 等用化学气相沉积法制备出结晶态 SnO_2 薄膜,经循环伏安试验表明,在第 1 次循环中存在不可逆容量,认为是无定形 Li_2O 和金属锡的生成引起的,在以后的循环中,金属锡作为可逆电极,容量达到 $500\ \text{mAh}\cdot\text{g}^{-1}$,并表现出良好的循环性能 ($i=1$)

$\text{mA} \cdot \text{cm}^{-2}$)。

SnO_2 的制备方法有溶胶-凝胶法、气相沉积法、磁控溅射法, 在氧气气氛中蒸发锡、超声喷雾热解法等, 通过 XRD 和 Raman 研究, 提出的充电过程反应为



4.6.2.2 锡复合氧化物

用于锂离子电池负极(ATCO 电极)的锡基复合氧化物的制备方法是: 将 SnO , B_2O_3 , P_2O_5 按一定化学计量比混合, 于 1000°C 下通氧烧结, 快速冷凝形成非晶态化合物, 其化合物的组成可表示为 $\text{SnB}_x\text{P}_y\text{O}_z$ ($x=0.4\sim 0.6$, $y=0.6\sim 0.4$, $z=(2+3x=5y)/2$), 其中锡是 Sn^{2+} 。

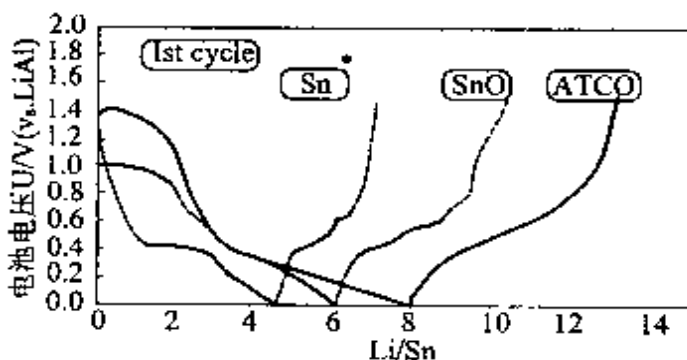
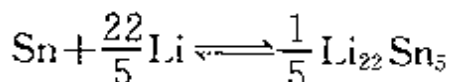


图 4-22 锡基化合物首次充放电曲线^[18]

图 4-22 是锡复合氧化物和锡氧化物的充放电曲线。图 4-23 是电池 ATCO-LiCoO_2 的充放电曲线。ATCO 和 SnO 的循环寿命如图 4-24。图 4-24 表明, ATCO 有 85% 的可逆容量。

关于锡化合物的反应机理, 人们提出了以下几种类型:

(1) 合金模型



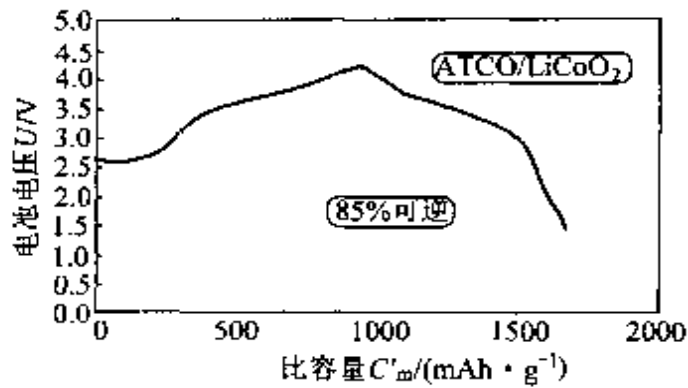


图 4-23 ATCO-LiCoO₂ 电池的充放电曲线^[18]

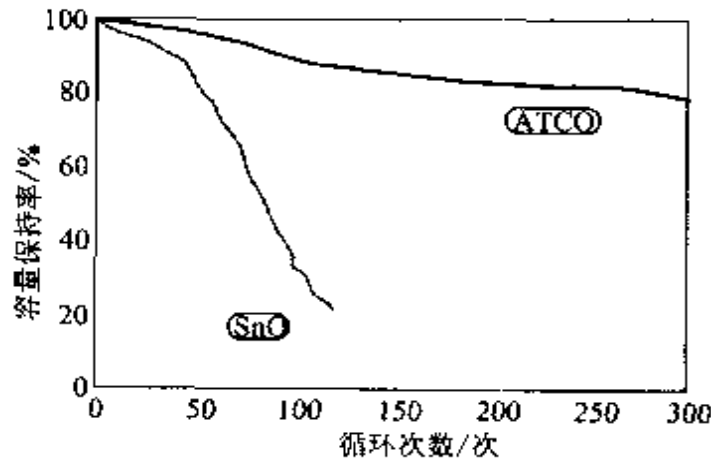
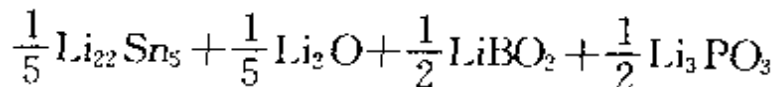
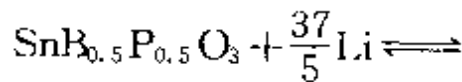
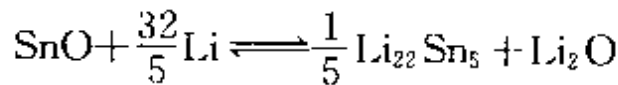
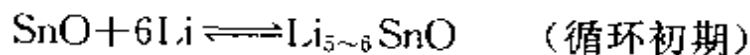
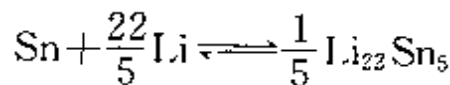


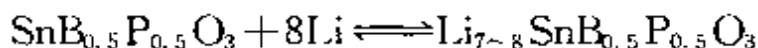
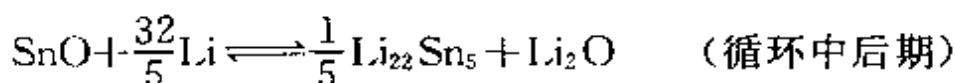
图 4-24 ATCO 和 SnO 的循环寿命^[18]

正极 LiCoO₂

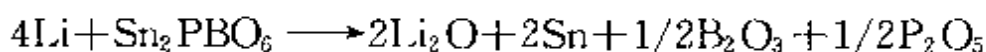


(2) 离子模型



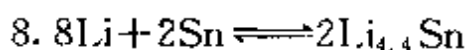


Dahn 等认为 Li-Sn₂PBO₆ 电池反应分二步进行, 首先形成 Li₂O 和微小区域的 Sn。



这个反应对应于电位平台约 1.5 V 处。

第二步反应是生成的 Sn 进一步与 Li 反应:



锡氧化物在首次充放电过程中不可逆容量大, Wang 等提出用 SnP₂O₇, SnMn_{0.5}PO₄ 用作锂离子电池负极, 添加 Mn 后的 SnMn_{0.5}PO₄ 的不可逆容量降为 26%, 而 SnP₂O₇ 的不可逆容量接近 40%。

4.6.2.3 锡合金

锂与锡基氧化物的电极反应与锂在碳材料中的嵌入-脱出反应不同, 前者是 Li 与 Sn 的合金化和去合金化过程。每 4.4 个锂与一个锡形成 Li₂₂Sn₅ 合金。金属锡产生的理论容量是 990 mAh·g⁻¹ 或 7200 mAh·cm⁻³, 但在充放电过程中由于锡的体积变化导致负极结构破坏。以锡氧化物及锡复合氧化物为电极时, 充电过程首次形成的 Li₂O 在电极中可起结构支撑体作用, 但又存在较大的不可逆容量。

为了降低电极的不可逆容量, 又能保持负极结构的稳定, 可以采用锡合金作锂离子电池负极, 锡合金的电极结构如图 4-25 所示, 该电极由 25%Sn₂Fe+75%SnFe₃C 组成。

Sn₂Fe 为活性颗粒, 它可以与金属锂形成合金, SnFe₃C 为非活性颗粒, 它可在电极循环过程中保持电极的基本骨架。这种锡合金的体积比容量是石墨材料的两倍, 表 4-10 列出石墨与锡合金的比容量。

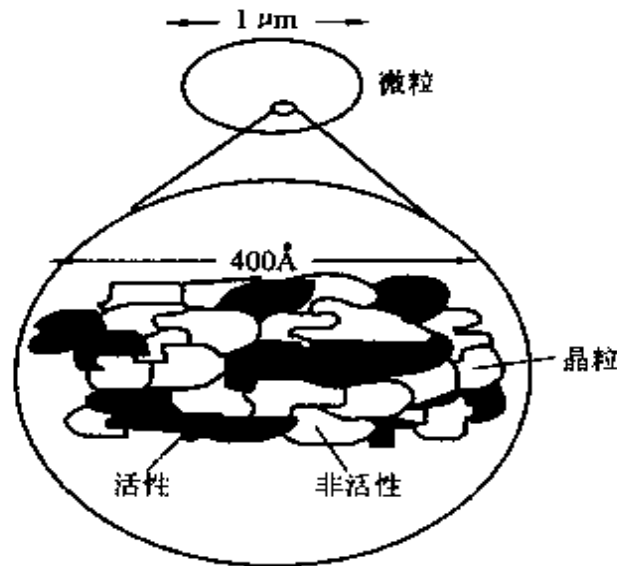
图 4-25 $\text{Sn}_2\text{Fe}/\text{SnFe}_3\text{C}$ 电极微结构示意图^[18]

表 4-10 石墨与锡合金的密度及比容量

| 电 极 | 密度/($\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$) | 比容量/($\text{mAh} \cdot \text{cm}^{-3}$) |
|---|--|---|
| (a) 石墨 | 2.252 | 800 |
| (b) $\text{Sn}; 0.25\text{B}_2\text{O}_3; 0.25\text{P}_2\text{O}_5$ | 3.70 | 2200 |
| (c) Sn_2Fe | 8.554 | 6900 |
| (d) SnFe_3C | 8.61 | 802 |

对于 SnFe_3C , 如果所有的 Sn 能与 Li 形成合金, 理论容量可达 $3400 \text{ mAh} \cdot \text{cm}^{-3}$ 。用 $25\% \text{ Sn}_2\text{Fe} + 75\% \text{ SnFe}_3\text{C}$ 构成的电极可以获得 $1600 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ 的可逆容量, 表现出良好的循环性能(如图 4-26 所示)。

4.6.3 锂钛复合氧化物

4.6.3.1 高温固相合成法

(1) 按一定计量的 TiO_2 , Li_2CO_3 (Li_2CO_3 过量 8%, 以弥补

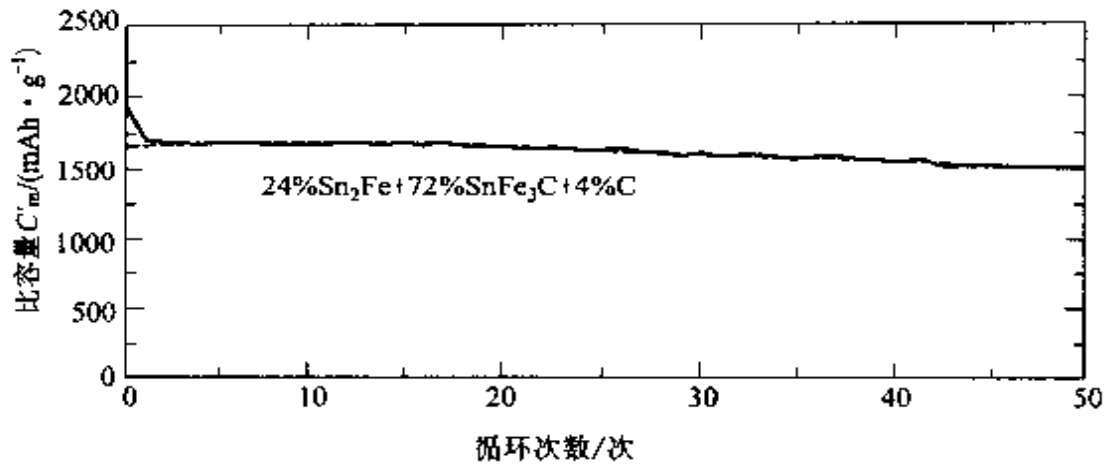


图 4-26 $\text{Sn}_2\text{Fe}/\text{SnFe}_3\text{C}$ 电极的循环性能^[18]

电压范围: 0.0~1.3 V

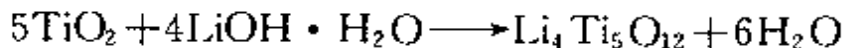
Li_2CO_3 在高温下的损失)混匀研磨。在空气气氛下于 1000 °C 保温 26 h 冷至室温研细。

合成反应为



(2) 将 TiO_2 , $\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ 混匀研磨, 在空气气氛下于 700 °C 保温 24 h, 冷至室温研细。

合成反应为

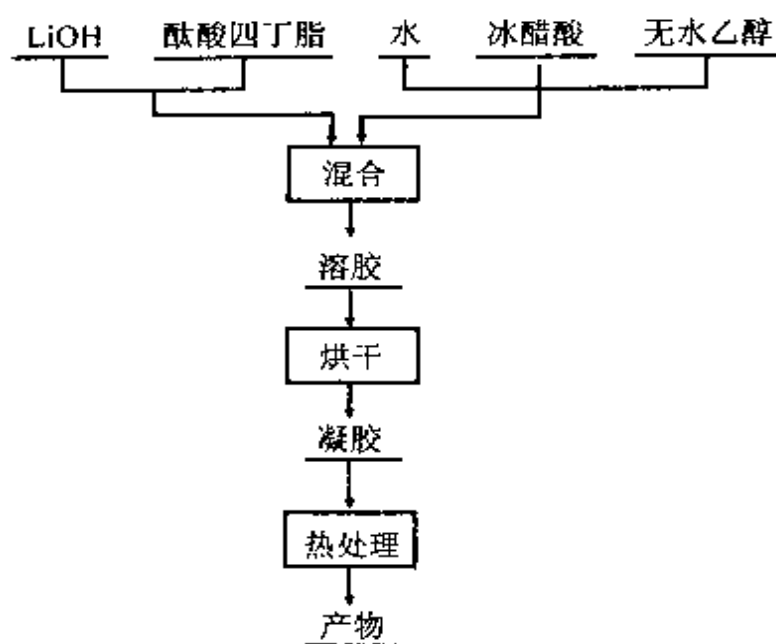
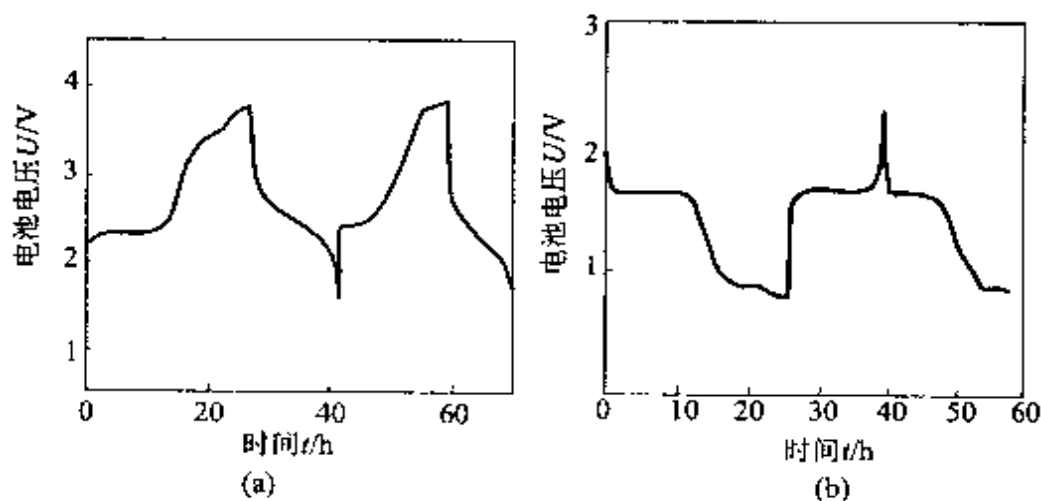


4.6.3.2 溶胶-凝胶法

溶胶-凝胶法合成工艺如图 4-27 所示。经 XRD 分析高温合成的产物, 是 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 结构, 溶液-凝胶法合成的产物是锐钛矿型的 TiO_2 , 比较 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 电极材料嵌锂和未嵌锂状态下的 XRD 图, 发现嵌锂后 XRD 衍射峰的位置和相对强度基本不变, 说明嵌锂过程 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 材料的骨架基本稳定。

以 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 为负极、 LiCoO_2 为正极, 组装成电池(以锂为参比电极)的充放电曲线如图 4-28 所示。

从图 4-28 中可看出, $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 负极电位变化是引起电池电压

图 4-27 溶胶—凝胶法合成锂钛复合氧化物工艺流程图^[126]图 4-28 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ - LiCoO_2 电池的充放电曲线^[126]

(a) 充放电曲线； (b) $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 负极电位变化曲线 (vs. Li^+/Li)

变化的主要原因, 电池在 2.8~2.2 V 间的放电曲线是斜线, 电池的循环性能良好, 表明 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 可用作锂离子电池的负极材料。

4.6.4 纳米碳管

纳米碳管是近年来发现的一种新型碳晶体材料,它是一种直径在几纳米至几十纳米,长度为几十纳米至几十微米的中空管。这种管由单层石墨六角网面以其某一方向为轴卷曲 360° 形成的无缝中空管。一般几个到几十个管同轴套构成一起,相邻管的径向间距约为 0.34 nm 。采用不同的合成方法和合成条件可制备不同碳网层数的纳米碳管。

4.6.4.1 纳米碳管制备

纳米碳管制备有直流电弧法和催化热解法。

催化热解法是将 $20\% \text{H}_2 + 80\% \text{CH}_4$ 混合气体在 $\text{Ni} + \text{Al}_2\text{O}_3$ 的催化剂颗粒上于 500°C 热解,将热解的样品研磨后,加入热硝酸 (80°C) 浸泡 48 h 以除去碳管中的催化剂,用水反复洗涤过滤,直至洗涤液的 $\text{pH}=6$,过滤后的样品于 160°C 烘干。

直流电弧法是以高纯石墨棒为电极,在氩气保护下,在密闭电弧炉中,通过打电弧,所得产物为含有 C_{60} 系列产品的纳米碳管。通过化学氧化法可分离出纳米碳管。

4.6.4.2 纳米碳管的 XRD 图

上述两种方法制备的纳米碳管的 XRD 图如图 4-29 所示,从图 4-29 可以看出,两种纳米碳管的谱峰位置相近,都有较尖锐的 (002) 面谱峰,这些谱峰位置和相对强度与石墨的 XRD 图相似,说明纳米碳管具有石墨化特征。

4.6.4.3 纳米碳管形貌

图 4-30 是纳米碳管的 TEM 照片,结合 XRD 图,可推测套构管的径向间距约 34 nm ,一般由几根到几十根相同轴管套构成大套构管。

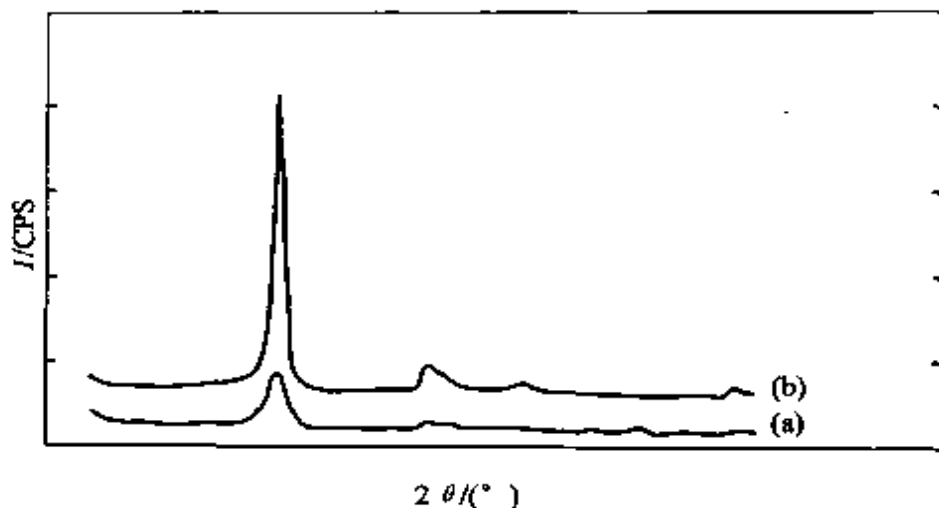


图 4-29 纳米碳管的 XRD 图^[52]

(a)直流电弧法的试样；(b)催化热解法的试样。

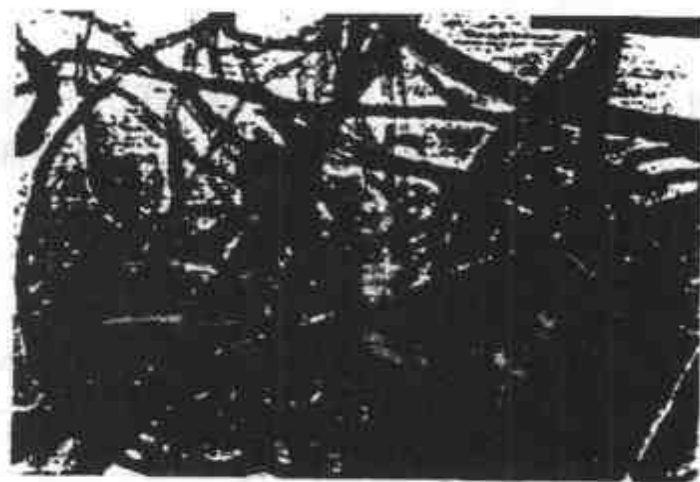


图 4-30 纳米碳管的 TEM 图^[52]

4.6.4.4 纳米碳管性能

图 4-31 是直流电弧法制备的纳米碳管的首次充放电曲线。从图 4-31 看出,首次充电曲线在 0.8 V (vs. Li^+/Li) 附近出现平台,这是电解液的电化学反应形成的表面膜。充放电曲线与焦炭相似,但在 $1.5\sim 3.0\text{ V}$ 电位范围内有 47% 的容量,且充电电位

(嵌锂电位)低于放电电位(锂脱嵌电位),表现出电位滞后,可能与纳米碳管弯曲的石墨层结构有关。

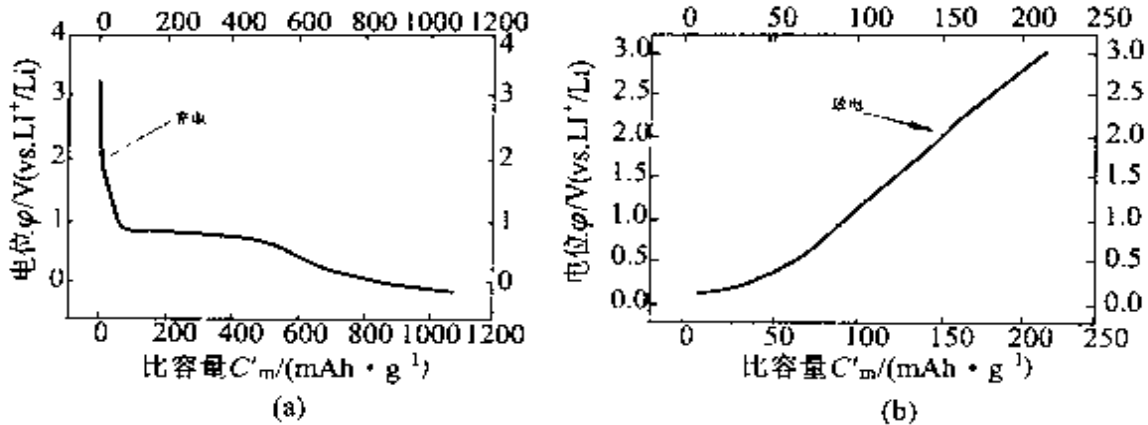


图 4-31 纳米碳管首次充放电曲线^[52]

(a)充电曲线; (b)放电曲线

试样:直流电弧法制备的纳米碳管;

充放电电流密度: $0.25 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$; 电位范围: $0.005 \sim 3.0 \text{ V}$;

电解液: $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ LiPF}_6/\text{DEC} + \text{EC}$

表 4-11 列出了纳米碳管的性能参数,首次充放电效率低,不可逆容量大,主要是在 0.8 V 处电解液还原形成表面膜引起的。

表 4-11 纳碳米管的性能

| 管直径 /nm | 内孔 孔径 /nm | 相邻套管 径向间距 d_{ax2} /nm | 比表面 积/ m^2 | 首次充 电容量 / $(\text{mAh} \cdot \text{g}^{-1})$ | 首次放 电容量 / $(\text{mAh} \cdot \text{g}^{-1})$ | 不可逆容量 / $(\text{mAh} \cdot \text{g}^{-1})$ | 首次充 电效率 /% |
|------------|-----------------|--------------------------------------|------------------------|--|--|---|------------------|
| 7~20 | 3~7 | 3.47 | 170.4 | 1049 | 223.1 | 825.9 | 21.2 |

图 4-32 是比容量与循环次数的关系,表明从第二周起 0.8 V 处的平台消失,充放电效率迅速增至 74% ,循环 7 次以后接近 100% ,表明纳米碳管具有良好的循环性能,可能为管状结构,在锂嵌入—脱嵌过程中能保持结构稳定。

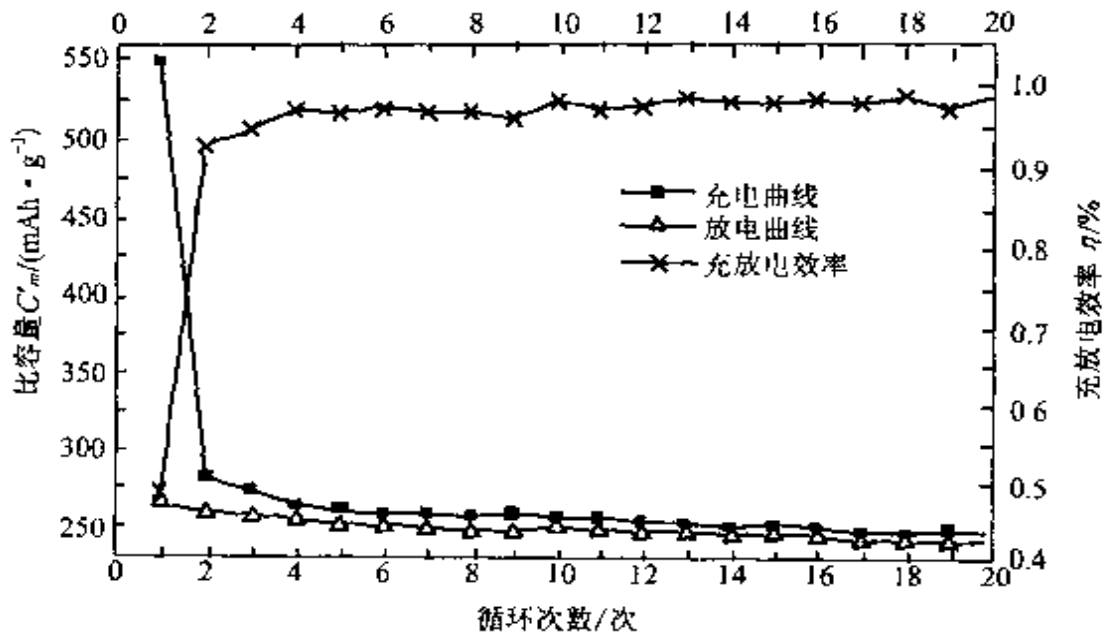


图 4-32 纳米碳管电极的放电比容量与循环次数的关系^[52]

电解液: $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, $\text{LiPF}_6/\text{DEC}+\text{EC}$

$i=0.25 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$; 电位范围: $0.05 \sim 3.0 \text{ V}$

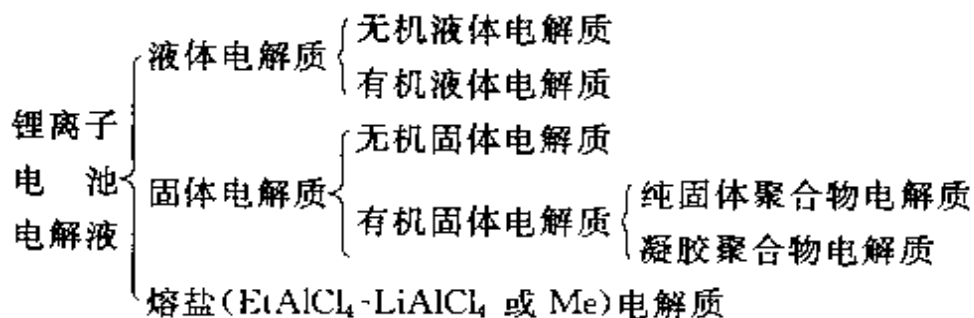
第 5 章 锂离子电池的电解液^[127~143]

电池的电解液是电池的一个重要组成部分,对电池的性能有很大的影响。在传统电池中,电解液均采用以水为溶剂的电解液体系,由于水对许多物质有良好的溶解性以及人们对水溶液体系物理化学性质的认识已很深入,故电池的电解液选择范围很广。但是,由于水的理论分解电压只有 1.23 V,即使考虑到氢或氧的过电位,以水为溶剂的电解液体系的电池的电压最高也只有 2 V 左右(如铅酸蓄电池)。锂离子电池电压高达 3~4 V,传统的水溶液体系显然已不再适应电池的需要,而必须采用非水电解液体系作为锂离子电池的电解液。因此,对高电压下不分解的有机溶剂和电解质的研究是锂离子电池开发的关键。表 5-1 列出了部分有机溶剂的分解电压。

表 5-1 部分有机溶剂的分解电压(55 ℃)

| 溶 剂 | EC/DEC(1 : 1) | EC/DMC(1 : 1) | PC/DEC(1 : 1) |
|--------|---------------|---------------|---------------|
| 分解电压/V | 4.25 | 4.1 | 4.35 |

锂离子电池电解液分为液体、固体和熔盐电解质三类:



5.1 有机电解液的性能要求

锂离子电池采用的电解液是在有机溶剂中溶有电解质锂盐的离子型导体。

虽然有机溶剂和锂盐的种类很多,但真正能用于锂离子电池的却很有限,一般作为实用锂离子电池的有机电解液应该具备以下性能:

(1) 离子电导率高,一般应达到 $10^{-3} \sim 2 \times 10^{-3} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$; 锂离子迁移数应接近于 1;

(2) 电化学稳定的电位范围宽; 必须有 $0 \sim 5\text{V}$ 的电化学稳定窗口;

(3) 热稳定好,使用温度范围宽;

(4) 化学性能稳定,与电池内集流体和活性物质不发生化学反应;

(5) 安全低毒,最好能够生物降解。

表 5-2 列出了国外几家公司使用的有机电解液。

改善和提高电解液性能的主要措施有:

(1) 合成各种新的电解质,特别是阴离子有高的非局域化电荷,如 $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ 和 $\text{LiC}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_3$ 一类的盐;

(2) 合成有高介电常数的有机溶剂,以提高电解质的溶解度和电解液的导电率;

(3) 寻找新的电解液添加剂,如冠醚和穴状配合物等复杂结构化合物。最具有吸引力的是阴离子接受体作为添加剂的研究,由于阴离子接受体能够加速电解液中离子对的解离并提高自由移动的阳离子的数量,当使用阴离子接受体作为添加剂时可以提高电导率的阳离子迁移数。

表 5-2 常用的锂二次电池电解液^[1]

| 负极/正极 | 电 解 液 | 使用公司 |
|---|--|-----------------------|
| Li/MoS ₂ | LiAsF ₆ /PC+共溶剂 | Moli Energy(加拿大) |
| Li-Al/TiS ₂ | LiPF ₆ /MeDOL+DME+添加剂 | Hitachi Maxell(日本) |
| Li合金/C | LiClO ₄ /PC | Matsushita(日本) |
| Li-Al/Polyaniline | LiClO ₄ /PC | Bridgestone-Seiko(日本) |
| Li-C/LiCoO ₂ | LiPF ₆ /PC+DEC | Sony Energytec(日本) |
| Li-C/LiCoO ₂ | LiBF ₄ /PC+EC+BL | A & T battery(日本) |
| Li-C/LiCoO ₂ | LiPF ₆ /EC+DEC+共溶剂 | Matsushita(日本) |
| Li-C/LiCoO ₂ | LiPF ₆ /EC+共溶剂 | Sanyo(日本) |
| Li-C/Li _{1+x} Mn ₂ O ₄ | LiPF ₆ /EC+DMC | Bellcore(美国) |
| Li-C/LiNiO ₂ | LiPF ₆ 或 LiN(CF ₃ SO ₂) ₂ /EC+共溶剂 | Rayovac(美国) |
| Li/Li _x MnO ₂ | 有机电解液 | Tadiran(以色列) |
| Li/TiS ₂ | Li-Li ₃ PO ₄ -P ₂ S ₅ | Everready(美国) |
| Li/V ₆ O ₁₃ | Li _x /PEO 基聚合物 | Valence(美国) |

注: PC—propylene carbonate; DME—1, 2-dimethoxyethane; BL— γ -butyrolactone; DOL—1, 3-dioxolane; MeDOL—4-methyl-1, 3-dioxolane; DEC—diethyl carbonate; EC—ethylene carbonate; DMC—dimethyl carbonate

5.2 有机溶剂

5.2.1 有机溶剂的分类^[19]

有机溶剂的种类很多,根据溶剂酸碱性的强弱和介电常数的大小,有机溶剂的分类如图 5-1。

从酸碱性的角度来考虑,有机溶剂可以分成质子给与与接受的两性溶剂和不参与质子给受的非质子性溶剂两大类;非质子性溶剂根据极性大小可以分成双极性非质子溶剂和无极性的活泼溶剂。两性溶剂是指非质子溶剂以外的溶剂,如下面(1)(2)式中所表示的 HS,在遇到酸(HA)的情况下表现为碱性,在遇到碱(B)的情况下表现为酸性。两性溶剂和非质子溶剂的区别在于两个方

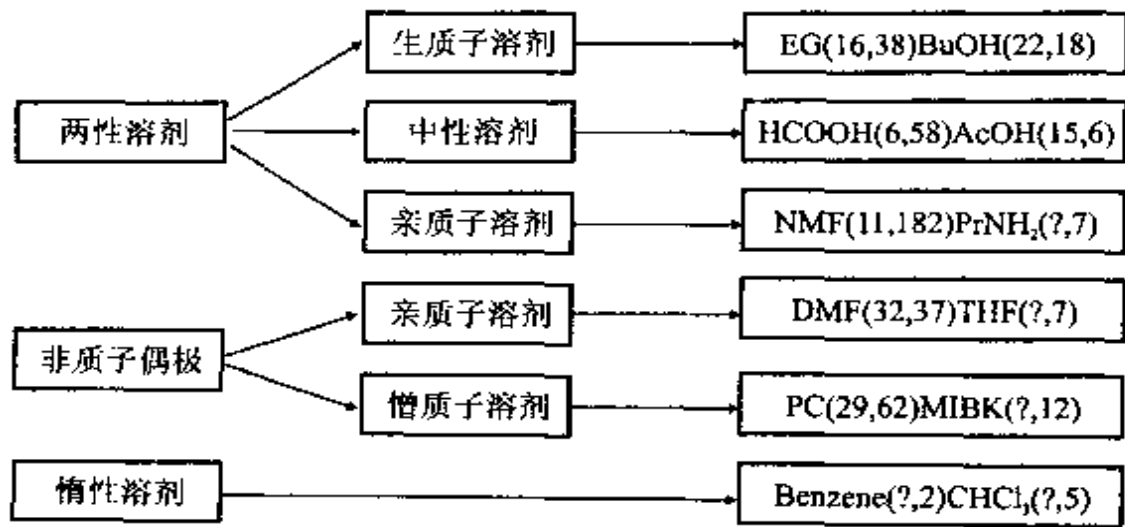
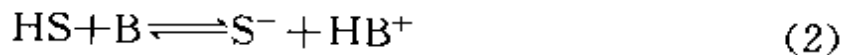
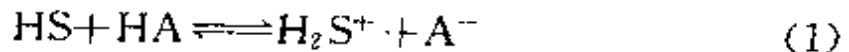


图 5-1 有机溶剂的分类

(括号内前一个数是电离常数,后一个数是比介电常数)

面,一是是否放出质子,二是溶剂的阴离子是否能稳定存在。如(3)式所示,通常认为溶剂本身的质子电离常数在 30 以下的是两性溶剂。



锂电池和锂离子电池中所用的有机溶剂应为不与锂反应的非质子溶剂,为了保证锂盐的溶解和离子传导,要求溶剂有足够大的极性。锂电池中常用的非质子溶剂的物理化学性质如表 5-3 所示。锂盐的电导率用下式表示。

$$\gamma = neu$$

式中 γ ——电导率;

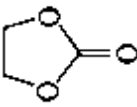
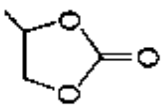
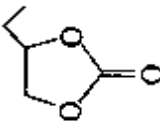
n ——电解液中承担电荷传输的离子数;

u ——离子迁移速率;







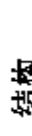

e ——电子电量。

因此,希望锂盐在有机溶剂中有足够大的溶解度。一般非质

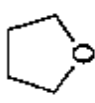
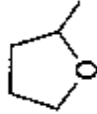

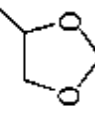
表 5-3 非质子溶剂的物理化学性质 (25 °C) [1-3]

| 溶剂 | 结构 | M | ϵ_r | $\rho / (\text{g} \cdot \text{cm}^{-3})$ | η_0 / CP | DN | AN | $t_{\text{mp}} / ^\circ\text{C}$ | $t_{\text{bp}} / ^\circ\text{C}$ | $\frac{\varphi_{\text{red}} - \varphi_{\text{ox}}}{V(\text{vs. SCE})}$ | $\gamma / (\text{mS} \cdot \text{cm}^{-1})$ | |
|--------------------------------------|---|--------|---------------|--|----------------------|------|------|----------------------------------|----------------------------------|--|---|------|
| 乙烯碳酸酯 (EC) ethylene carbonate |  | 88.6 | 90 (40 °C) | 1.32 | 1.9 | 16.4 | - | 37 | 238 | -3.0 | 3.2 | 13.1 |
| 丙烯碳酸酯 (PC) Propylene carbonate |  | 102 | 65 | 1.2 | 2.5 | 15.1 | 18.9 | -49 | 242 | -3.0 | 3.6 | 10.6 |
| 碳酸乙丙酯 (EPC) | | 132.2 | - | 0.95 | 1.1 | 6.4 | 2.4 | - | 145 | | | |
| 碳酸乙异丙酯 (EIPC) | | 132.2 | - | 0.93 | | 8.2 | 4.8 | | 167 | | | |
| 丁烯碳酸酯 (BC) |  | | 53 | | 3.2 | | | -53 | 240 | -3.0 | 4.2 | 7.5 |
| 碳酸甲丁酯 (MBC) | | 132.21 | - | 0.96 | 1.1 | 8.4 | 2.5 | - | 151 | | | |

续表 5-3

| 溶剂 | 结构 | <i>M</i> | ϵ , ρ (g·cm ⁻³) | η_0 /CP | DN | AN | <i>t</i> _{anp} /°C | <i>t</i> _{lp} /°C | $\frac{\phi_{red} \quad \phi_{ox}}{V(\text{vs. SCE})} \cdot \text{cm}^{-1}$ | γ /(mS |
|---|---|----------|---|--------------|------|------|-----------------------------|----------------------------|---|---------------|
| 碳酸乙丁酯 (EBC) |  | 146.2 | - | 0.94 | 1.3 | 7.7 | 2.3 | - | 167 | |
| 碳酸二丙酯 (DPC) |  | 146.2 | - | 0.94 | 1.4 | 78.0 | - | - | 168 | |
| 碳酸二异丙酯 (DIPC) |  | 146.2 | - | 0.91 | 1.3 | 7.6 | 2.1 | - | 146 | |
| 碳酸二丁酯 (DBC) |  | 174.3 | - | 0.92 | 2.0 | - | 3.8 | - | 207 | |
| γ -丁内酯 (γ -BL) γ -Butyrolactone |  | | 42 | | 1.7 | 18 | | -44 | 204 | -3.0 5.2 14.3 |
| γ -戊内酯 (γ -VL) |  | | 34 | | 2.0 | | | -31 | 208 | -3.0 5.2 10.3 |
| 二甲氧甲烷 |  | | 2.7 | | 0.33 | | | -105 | 41 | |
| 1,2-二甲氧乙烷 (DME) Dimethoxyethane |  | | 7.2 | | 0.46 | 20 | | -58 | 84 | -3.0 2.1 3.0 |





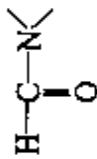
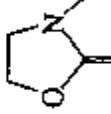
续表 5-3

| 溶剂 | 结构 | M | ϵ , ρ /(g·cm ⁻³) | η_0 /CP | DN | AN | $t_{mp}/^{\circ}\text{C}$ | $t_{bp}/^{\circ}\text{C}$ | $\frac{\varphi_{red} \quad \varphi_{ox}}{V(\text{vs. SCE})}$ | $\gamma/(\text{mS} \cdot \text{cm}^{-1})$ |
|--|---|-------|--|--------------|------|------|---------------------------|---------------------------|--|---|
| 四氢呋喃 (THF) Tetrahydrofuran |  | | 7.4 | 0.46 | 20.0 | 8.0 | -109 | 66 | -3.0 2.2 | 2.7 |
| 2-甲基四氢呋喃 (2Me-THF) 2-Methyl-tetrahydrofuran |  | | 6.2 | 0.47 | 18 | -137 | 80 | -3.0 | 2.2 0.8 | |
| 1,3-二氧环戊烷 (DOL) Dioxilane |  | | 7.1 | 0.59 | | | -95 | 78 | -3.0 2.2 | 5.0 |
| 4-甲基-1,3-二氧环戊烷 (4MeDOL) 4-methyl,3-dioxolane |  | | 6.8 | 0.60 | | | -125 | 85 | -3.0 2.2 | 2.1 |
| 硫酸甲乙酯 (MEC) | | 104.1 | 2.9 | 1.01 | 0.7 | 6.5 | 3.2 | -54 | 107 | |
| 碳酸甲丙酯 (MPC) | | 118.1 | 2.8 | 0.98 | 0.9 | 7.8 | 2.7 | -43 | 131 | |
| 碳酸甲异丙酯 (MIPC) | | 118.1 | 2.9 | 1.01 | 0.7 | 7.4 | 5.3 | -55 | 118 | |
| 碳酸1,2-丁烯酯 (1,2-BC) Butylene Carbonate | | 116.1 | - | 1.15 | 4.8 | 11.2 | 18.3 | -51 | 240 | |

续表 5-3

| 溶剂 | 结构 | M | ϵ_r | $\rho / (\text{g} \cdot \text{cm}^{-3})$ | η_{10}/CP | DN | AN | $t_{\text{mp}}/^\circ\text{C}$ | $t_{\text{bp}}/^\circ\text{C}$ | $\frac{\varphi_{\text{red}}}{V(\text{vs. SCE})}$ | $\frac{\varphi_{\text{ox}}}{V(\text{vs. SCE})}$ | $\gamma / (\text{mS} \cdot \text{cm}^{-1})$ |
|---------------------------------------|----|-------|--------------|--|-----------------------|------|-----|--------------------------------|--------------------------------|--|---|---|
| 甲基甲酸酯 (MF) Methylformate | | | 8.5 | 0.33 | | | | -99 | 32 | -2.5 | 2.4 | 9.2 |
| 甲基乙酸酯 (MA) Methyl acetate | | | 6.7 | 0.37 | | 16.5 | | -98 | 58 | -2.9 | 3.4 | 3.6 |
| 甲基丙酸酯 (MP) Methyl Propionate | | | 6.2 | 0.43 | | | | -88 | 79 | -2.9 | 3.4 | 1.9 |
| 二甲基碳酸酯 (DMC) Dimethyl carbonate | | 90.1 | 3.1 | 1.07 | 0.59 | 8.7 | 3.6 | 3 | 90 | -3.0 | 3.7 | 2.0 |
| 乙基甲基碳酸酯 (EMC) | | | 2.9 | 0.65 | | | | -55 | 108 | -3.0 | 3.7 | 1.1 |
| 二乙基碳酸酯 (DEC) Diethyl carbonate | | 118.1 | 2.8 | 0.98 | 0.75 | 8.0 | 2.6 | -43 | 127 | -3.0 | 3.7 | 0.6 |

续表 5-3

| 溶剂 | 结构 | M | ϵ , $\rho/(g \cdot cm^{-3})$ | η_0/CP | DN | AN | $t_{mp}/^{\circ}C$ | $t_{lp}/^{\circ}C$ | $\frac{\varphi_{red} - \varphi_{ox}}{V(\text{vs. SCE})}$ | $\gamma/(mS \cdot cm^{-1})$ |
|--------------------------------------|---|----|---------------------------------------|-------------|-----|------|--------------------|--------------------|--|-----------------------------|
| 乙腈 (AN) |  | 36 | 0.34 | 14.1 | -49 | 82 | -2.8 | 3.3 | 49.6 | |
| Sulfolane (SL) |  | 43 | 10.0 | 14.8 | 28 | 287 | -3.1 | 3.3 | 2.9 | |
| 3-Methylsulfoxide (3MeSL) |  | 29 | 11.7 | 6 | 276 | -3.0 | 3.7 | 1.6 | | |
| 二甲亚砜 (DMSO) |  | 47 | 2.0 | 29.8 | 19 | 189 | -2.9 | 1.5 | 13.9 | |
| 二甲基甲酰胺 (DMF) |  | 37 | 0.80 | 26.6 | -61 | 153 | -3.0 | 1.6 | 22.8 | |
| N-甲基唑 Methyloxax olidone (NMO) |  | 78 | 2.5 | 15 | 270 | -3.0 | 1.7 | 10.7 | | |

注: ϵ , 介电常数; η_0 —粘度; DN—电子施主数(Donicity); AN—电子受主数; t_{mp} —熔点; t_{lp} —沸点; φ_{red} —还原电位; φ_{ox} —氧化电位。

子性溶剂中阴离子的溶剂化很困难,锂离子的溶剂化显得更重要。离子的溶剂化自由能变化(ΔG_s)可以表示为

$$\Delta G_s = - \{ N(Z_i e)^2 / 8\pi\epsilon_0 r_i \} (1 - 1/\epsilon_r)$$

式中 N ——阿佛加德罗常数;

$Z_i e$ ——离子的电荷;

ϵ_0, ϵ_r ——分别是真空介电常数和溶剂的比介电常数;

r_i ——离子半径。

从上式可以看到, ϵ_r 对锂盐的解离有重要的影响, ϵ_r 大则锂盐容易解离, 一般 ϵ_r 小于 20 时, 锂盐的解离就很少; ϵ_r 小时, 溶剂的粘度小, 离子在溶剂中移动抵抗溶剂的粘性小, 离子的移动速度快。溶剂的粘度对离子的移动速率的影响是直接的, 假设离子在稀薄溶液中是刚性球体, 离子迁移率($u_{0,i}$)和溶剂的粘度可以表示成以下的定量关系式(Stokes 公式)

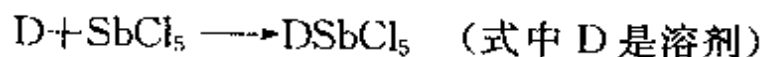
$$u_{0,i} = \frac{\lambda_{0,i}}{|Z_i| Ne} = \frac{|Z_i| e}{6\pi\eta_0 r_i}$$

式中 $\lambda_{0,i}$ ——离子的极限摩尔电导率;

r_i —— i 离子半径;

η_0 ——粘度。

溶剂对离子的溶剂化的影响, Gutmann 定义了 DN(Donicity Number)和 AN(Acceptor Number)两个参数, DN 值是指在 1,2-二氯乙烷中按照下式反应的焓的变化值($-\Delta H, \text{kJ/mol}$)。



AN 值是指在溶剂中 Et_3PO 的 $^{31}\text{P-NMR}$ 的化学位移值, 一般规定在己烷中的值为 0, 在 1,2-二氯乙烷中的值为 100, 其他的溶剂用相对值表示。

DN 和 AN 分别是溶剂-阳离子和溶剂-阴离子相互作用的量度, DN 值越大, 锂盐越易在其中溶解。

从溶剂角度来看, 要获得性能良好的电解质溶液, 溶剂必须是

非质子溶剂,以保证在足够负的电位下的稳定性(或不与金属锂反应),而在极性溶剂中溶解锂盐可提高锂离子电导率;溶剂的熔点、沸点和电池体系的工作温度是直接相关的,要使电池体系有尽可能宽的工作温度范围,则要求溶剂有低的熔点和高的沸点,同时蒸气压要低。从以上的分析可以看出,溶剂的比介电常数和粘度是决定电解液的离子电导率的两个重要参数,而 DN 和 AN 数则分别表示了溶剂—阳离子和溶剂—阴离子之间的相互作用。

5.2.2 常用的几种有机溶剂

用作锂离子电池的电解液,应具有较高的离子导电性,这就要求溶剂的介电常数高,粘度小。烷基碳酸盐如 PC, EC 等极性很强,介电常数高,但粘度大,分子间作用力大,锂离子在其中移动速度慢。而线性酯,如(二甲基碳酸盐)、DEC(二乙基碳酸盐)等粘度低,但介电常数也低,因此,为获得具有高离子导电性的溶液,一般都采用 PC+DEC, EC+DMC 等混合溶剂。表 5-4 列出了溶有锂盐的有机溶剂的电导率和粘度。

表 5-4 溶有锂盐的有机溶剂的电导率和粘度

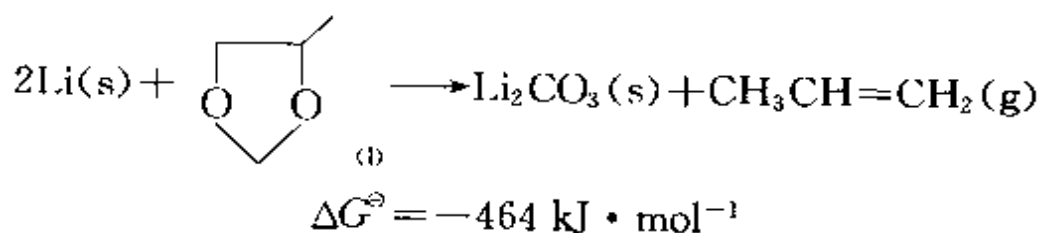
| 溶 剂 | 电导率 $\gamma / (\text{mS} \cdot \text{cm}^{-1})$ | 粘度 η / cp |
|--|---|-----------------------|
| (1) 环状碳酸酯及其混合溶剂。电解质: $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ LiClO}_4$ | | |
| EC | 7.8 | 6.9 |
| PC | 5.2 | 8.5 |
| BC | 2.8 | 14.1 |
| EC+DME(50% vol) | 16.5 | 2.2 |
| PC+DME(50% vol) | 13.5 | 2.7 |
| BC+DME(50% vol) | 10.6 | 3.0 |
| PC+DMM(50% vol) | 7.9 | 3.3 |
| PC+DMP(50% vol) | 10.3 | 2.9 |

续表 5-4

| 溶 剂 | 电导率 $\gamma / (\text{mS} \cdot \text{cm}^{-1})$ | 粘度 η / cp |
|--|---|-----------------------|
| (2) 环状与链状醚。 电解质: $1.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ LiAsF}_6$ | | |
| THF | 16 | |
| 2MeTHF | 4 | |
| DOL | 12 | |
| 4MeDOL | 7 | |
| MF | 35 | |
| MA | 22 | |
| MP | 16 | |
| (3) 环状碳酸酯与链状碳酸酯混合溶剂。 电解质: $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ LiPF}_6$ | | |
| EC+DMC(50% vol) | 11.6 | |
| EC+EMC(50% vol) | 9.4 | |
| EC+DEC(50% vol) | 8.2 | |
| PC+DMC(50% vol) | 11.0 | |
| PC+EMC(50% vol) | 8.8 | |
| PC+DEC(50% vol) | 7.4 | |

(1) 环状碳酸酯

环状碳酸酯中的 PC 与 DME 等量混合组成的溶剂仍是目前锂一次电池中使用的代表性溶剂。从表 5-4 中可以看到, EC 的电导率比 PC 高, 但由于 EC 凝固点高, 无法单独使用。因此在锂离子电池中 EC 和 PC 与链状碳酸酯组成混合溶剂。PC 和 EC 能与锂反应, 生成丙烯和锂的碳酸盐。



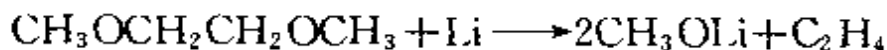
由于反应生成物 Li_2CO_3 能保护锂表面, 阻止反应继续进行, 因而在锂电池中得到应用。

(2) 环状醚与链状醚

THF 和 DOL 同 DME 一样与 PC 等组成混合溶剂在锂一次电池中使用,但此种溶剂容易发生开环聚合,特别是在有 Lewis 酸等不纯物的催化作用时。

同系物 2MeTHF 和 4MeDOL 不容易开环聚合,而且对锂稳定,负极的充放电效率也很好,有望在锂蓄电池中使用。

DME, DMM, DMP 等由于烷基链的增长和分子量的增大导致粘度上升,电导率降低, DME 与锂发生如下反应:



(3) 链状碳酸酯

链状碳酸酯的比介电常数比醚类小,电解质的解离困难,电导率相对较低。

目前,锂离子电池常用的有机溶剂有 PC(碳酸丙烯酯)、EC(碳酸乙烯酯)、BC(碳酸丁烯酯)、DMC(二甲基碳酸)、DEC(二乙基碳酸)、MEC(甲基乙烯碳酸)等。

PC 的介电常数高。在介电常数高的溶剂中电解质容易离解, Fuoss 得出稳定常数(K)与介电常数(ϵ)有如下关系:

$$pK = -2.598 - 3\lg a - 2.303e^2 / a\epsilon kT$$

式中 a ——离子间的距离;

ϵ ——介电常数;

k ——玻尔兹曼常数。

若 a 取 7 \AA , 1-1 型电解质在介电常数大于 56 的溶液中是完全离解的, PC 和 EC(碳酸乙烯酯)的介电常数分别为 65 和 90, 因此, PC, EC 是优良的溶剂。但是 EC 比 PC 的熔点高, 常温下是固体, 必须加入其他粘度低和熔点低的溶剂, 组成混合溶剂使用。

PC, EC 等碳酸酯系溶剂的化学、电化学性能和热稳定性好。

在 PC, EC 中添加低粘度溶剂时, 电导率升高。一般添加量为 50% 时表现出最大的导电性, 这可能是添加溶剂与锂离子形成

溶剂化离子的结果。

5.3 电解质

如表 5-2 所示,锂离子电池使用的电解质盐有多种,从其在有机溶剂中解离和离子迁移的角度来看,一般是阴离子半径大的锂盐最好。卤素离子 F^- , Cl^- 由于离子半径小,电荷密度高,因此在有机溶剂中的电离度小;而 Br^- , I^- 离子容易电化学氧化,因此卤素阴离子的锂盐不宜作锂离子电池电解液的导电盐。高氯酸根离子的半径比卤素大,因此其锂盐在有机溶剂中的溶解度要大得多,可以提供足够高的电导率,但是由于阳极氧化时不稳定,因此在一价的无机阴离子盐中,适合作锂离子电池导电盐的仅有 $LiBF_4$, $LiPF_6$, $LiAsF_6$ 等几种,在这些盐中仍存在热稳定和化学稳定、对水分敏感、不容易纯化等问题。关于有机阴离子锂盐,人们发现 $LiCF_3SO_3$, $Li(CF_3SO_2)_2N$, $Li(C_2F_5SO_2)N$, $Li(CD_3SO_2)_3C$ 等,其阴离子电荷分散程度高,在有机溶剂中易溶解,有可能成为锂离子电池新一代电解质,目前尚未进入实用阶段。

5.3.1 无机阴离子盐

目前开发的无机阴离子导电盐主要有 $LiBF_4$, $LiPF_6$, $LiAsF_6$ 三大类,它们的电导率、热稳定性和耐氧化性次序如下:

电导率: $LiAsF_6 \geq LiPF_6 > LiClO_4 > LiBF_4$

热稳定性: $LiAsF_6 > LiBF_4 > LiPF_6$

耐氧化性: $LiAsF_6 \geq LiPF_6 \geq LiBF_4 > LiClO_4$

$LiAsF_6$ 有非常高的电导率、稳定性和电池充电放电率,但由于砷的毒性限制了它的应用。

目前,正在研究的其他无机阴离子盐还有 $LiAlCl_4$, $Li_2B_{10}Cl_{10}$, $LiSCN$, $LiTaF_6$, $LiGeF_6$ 等,据报道 $Li_2B_{10}Cl_{10}$, $LiB_{12}Cl_{12}$ 在二氧环

戊烷中的电导率可达 $7\text{mS} \cdot \text{cm}^{-1}$ 。

5.3.2 有机阴离子盐

由于 LiCF_3SO_3 具有良好的电化学稳定性和适当的电导率,在锂一次电池中得到应用。 $\text{Li}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}$ 和 $\text{Li}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_3\text{C}$ 电化学稳定性好,且由于其阴离子电荷的非局域化,离子半径大,离子电导率高,有可能成为新的电解质。但 $\text{Li}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}$ 存在对正极铝集流体有腐蚀,而且价格高,尚未实现实用化。表 5-5 列出了部分氟化有机离子锂盐的电导率。

表 5-5 氟有机阴离子锂盐的电导率 [25°C , $0.1\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ PC-DMEX(1:2)vol]

| | 电导率 $\gamma/(\text{mS} \cdot \text{cm}^{-1})$ | 摩尔质量 |
|---|---|------|
| LiCF_3CO_2 | 0.4 | 120 |
| $\text{Li}(\text{CF}_3\text{CO}_2)_2\text{N}$ | 0.8 | 215 |
| LiCF_3SO_3 | 2.3 | 156 |
| $\text{Li}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}$ | 4.0 | 287 |
| $\text{Li}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_3$ | 3.6 | 418 |
| LiPF_6 | 4.4 | 152 |
| LiTFPB^* | 2.7 | 870 |

注: * $\text{LiB}[\text{C}_6(\text{CF}_3)_2-3.5]_4$ 。

5.4 电解液

5.4.1 电解液的电导率

电导率是衡量有机电解液性能的一个重要参数,它决定电极的内阻和倍率特性。

锂离子电池用的电解液的电导率一般只有 $0.01\text{S} \cdot \text{cm}^{-1}$,是铅酸蓄电池电解液(5% H_2SO_4)或碱性电池电解液($6\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$

KOH)的电导率的几百分之一。因此,锂离子电池在大电流放电时,来不及从电解液中补充 Li^+ ,会发生电压下降(IR降)。电解液由有机溶剂和电解质组成。电解液的摩尔电导率用 Λ 表示。

$$\Lambda = \frac{1000\gamma}{c} \quad (5-1)$$

式中 Λ ——摩尔电导率, $\text{S} \cdot \text{cm}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$;

γ ——电导率测定值, $\text{S} \cdot \text{cm}^{-1}$;

c ——电解质浓度, $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 。

电解液的电导率为

$$\gamma = Ne \sum |Z_i| c_i u_i \quad (5-2)$$

式中 u_i —— i 离子迁移率。

从式(5-2)中可知,电解质离解的自由离子数越多,离子迁移速度越快,则电导率 γ 越大。

5.4.2 电解液电导率的影响因素

5.4.2.1 溶剂的影响

从溶剂方面来讲,影响电导率的主要因素有溶剂的比介电常数 ϵ_r 和粘度 η_0 。溶剂中阳离子 $Z_i e$ 与阴离子 $Z_j e$ 相距 d 时,两电荷间的相互作用力按库仑法则为

$$f = Z_i Z_j e^2 / \epsilon_r d^2 \quad (5-3)$$

式中 f ——电荷间作用力;

d ——阴、阳离子间距离;

$Z_i e$ ——阳离子电荷;

$Z_j e$ ——阴离子电荷。

式(5-3)表明,介电常数 ϵ_r 越高, Li^+ 与阴离子间的静电作用力越弱,锂盐的离解越容易,自由锂离子数越多。以 $\epsilon_r = 20$ 为界,一般认为, $\epsilon_r < 20$, 则离子解离变得困难。

溶剂粘度的影响从 Stokes 公式可以看出,即溶剂的粘度越

低,离子的移动速度越大,能获得更高的离子电导率。图 5-2 表示的是 0.1 和 1.0 mol/L 的 LiClO_4 在 PC+DME 溶剂中的摩尔电导率变化,从图中可以看到,随 DME 量的增加电导率增大,到 DME 的含量约为 60% 达到最大电导率,这一个阶段是溶剂的粘度对电解液的电导率起着主要的影响;当

DME 在溶剂中的含量增大时就意味溶剂中的 PC 含量降低,PC 有高比介电常数而使电解质容易电离,当 PC 含量太低则电解质盐的电离困难,电解液的电导率降低,表现为图中的后半部分。

锂盐(LiX)在溶剂(S)中溶解过程的 Born-Harber 循环如图 5-3 所示,溶剂的种类对过程 II 的溶剂化能有影响,一般是溶剂化能越负,锂盐的溶解越容易。溶剂对溶剂化过程的影响可以用 DN 和 AN 数来表示。

过程 II 的溶剂化能—— ΔG_{II} 与溶剂的种类有关,可

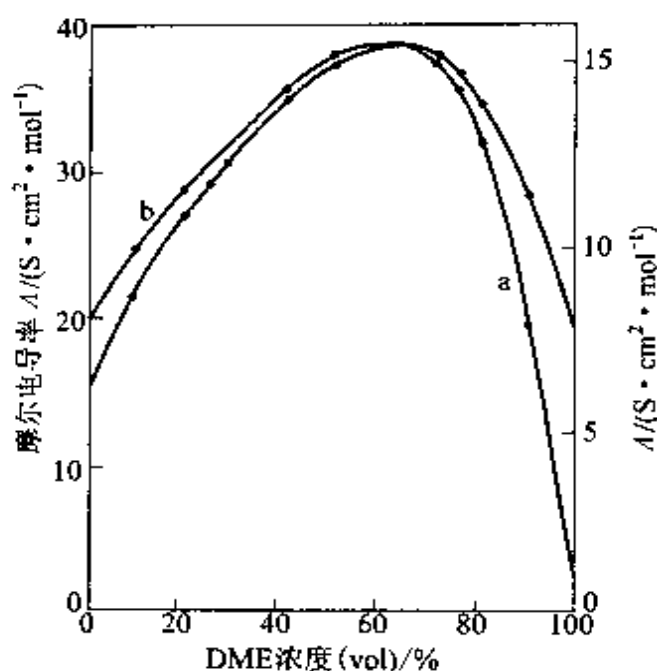


图 5-2 LiClO_4 在 PC+DME 混合溶剂中的摩尔电导率(30 °C)

(a) $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$; (b) $1.0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$

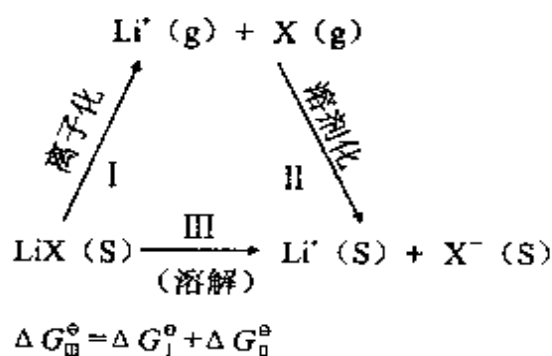


图 5-3 锂盐溶解的 Born-Harber 循环^[2]

用下式表示:

$$\Delta G_{\text{sol}}^{\ominus} = -\frac{N_A Z_1^2 e^2}{2(\gamma_1 + R_s)} \left(1 - \frac{1}{\epsilon_r}\right) \quad (5-4)$$

式中, R_s ——对静电相互作用以外的修正项, 对溶剂而言为一固定值, 对 $\epsilon_r > 20$ 的溶剂来说, ϵ_r 变化对溶剂化能影响很小。

不同种类的溶剂对溶剂化过程的影响可以从离子-溶剂以及离子-离子间的微观作用理解。图 5-4 是 LiClO_4 在 PC + DME 和 PC + THF 混合溶剂中的电导率比较。虽然两种溶剂体系的介电常数和粘度没有大的差别, 电导率极大值的出现却相差很大。

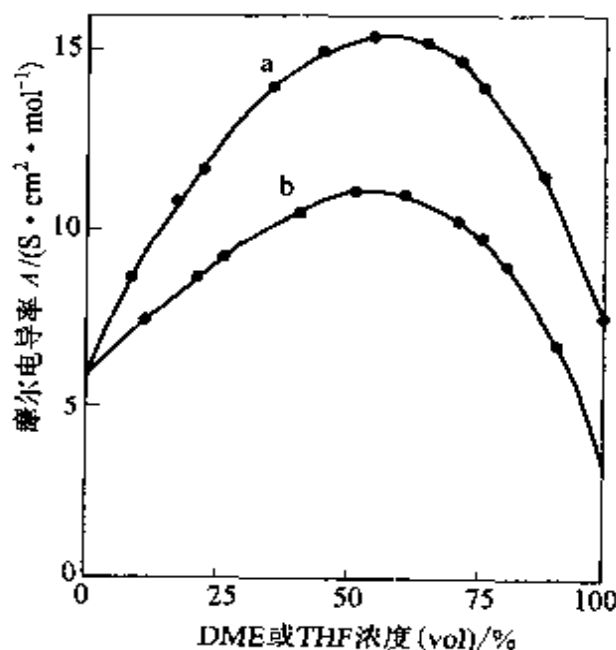
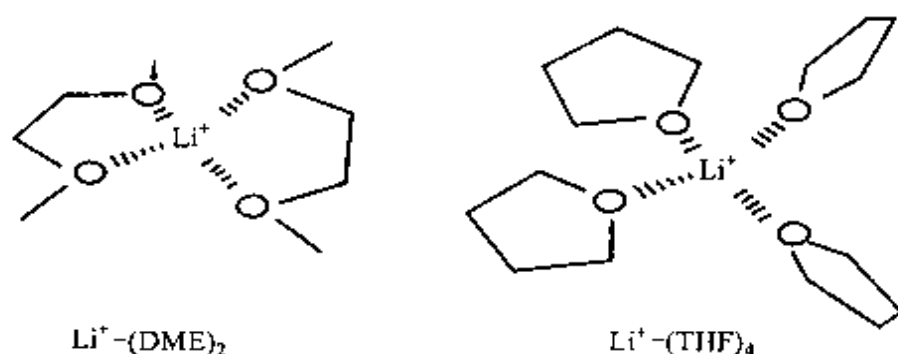


图 5-4 $1.0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ LiClO}_4$ 在 PC+DME 或 THF 混合溶剂中的摩尔电导率 ($30 \text{ }^\circ\text{C}$)^[13]

(a) PC+DME; (b) PC+THF

大。DME 和 THF 中的氧原子与锂离子间形成配位离子, 即锂离子容易与 DN 数大的溶剂溶剂化, 锂离子选择 PC+DME 中的 DME 和 PC+THF 中的 THF 溶剂化, 光学方法测定锂离子与 THF 是 4 配位 ($\text{Li}(\text{THF})_4$), 与 DME 是 2 配位 ($\text{Li}(\text{DME})_2$), 配位离子的分子结构模型如图 5-5 所示, 在 PC+DME 和 PC+THF 溶剂中实际移动的溶剂化锂离子的大小差别很大, 导致电解液的电导率差别很大。

图 5-5 锂离子的溶剂化模型^[18]

5.4.2.2 电解质对电导率的影响

电解质在溶剂中的溶解和电离对电解液的电导率有重要影响。

电解质锂盐的溶剂化过程如上图 5-3 所示,如果认为Ⅲ过程溶解的锂盐完全电离,电离过程的相反过程可以表示成下式,



该过程减少了参与导电的离子数。

当有对电导率无贡献的离子对(离子缔合)存在时,缔合常数 K_B 用 Bjerrum 式表示:

$$K_B = 4\pi N_A \int_a^q r^2 \exp(2q/r) dr \quad (5-5)$$

式中 $q = \frac{|Z_+ Z_-| e^2}{2\epsilon_r k T}$;

a ——阴、阳离子靠近时两半径之和;

r ——Bjerrum 临界距离。

从式(5-5)看, K_B 值随 a 值增大而变小。因此,阴离子半径越大的锂盐,离子缔合越少。

稀溶液中的缔合常数 K_B 的顺序为

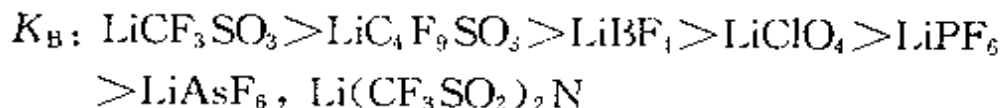


图 5-6 是 $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 LiClO_4 和 LiPF_6 在 PC+DME 溶剂

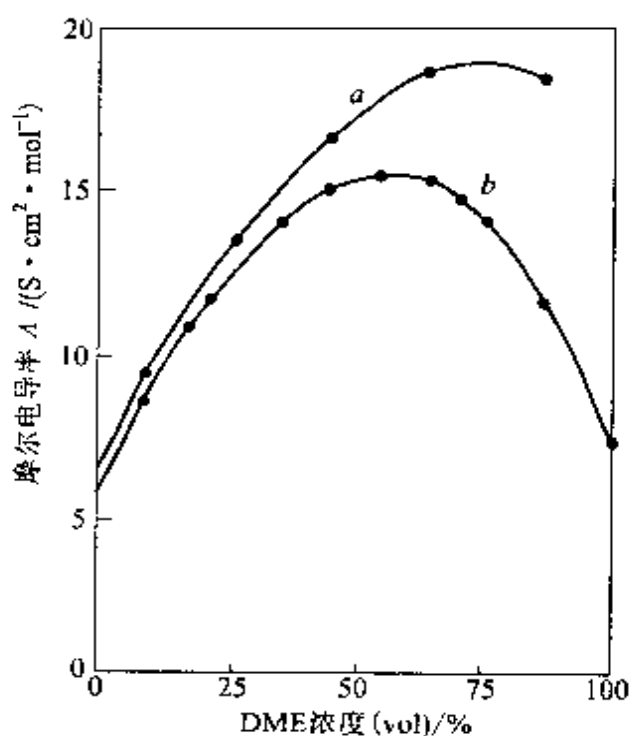
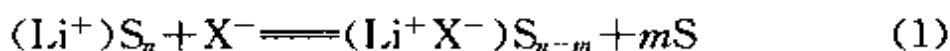


图 5-6 $1.0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 LiPF_6 (a)、 LiClO_4 (b) 在 PC+DME 溶剂中的电导率 (30°C)^[132]

中的电导率。从 Stokes 公式可以看到,一般离子半径越大,离子移动的速率越小。在图中表明,当 DME 的浓度比较低时,电导率的差别不是很明显,可能是 ClO_4^- 和 PF_6^- 离子的半径差别不大的原因,然而,在 DME 浓度高(即介电常数小)时,电导率的差别则很明显,这是由于两种离子的结构不同,在 DME 溶剂中形成不同的阴离子和阳离子对引起的。

在高浓度的电解液中离子之间的结合可以用离子对概念来描述,离子对的模型如图 5-7 所示,离子和离子直接接触的离子对与被溶剂分开的离子对是不同的。在混合溶剂体系中,溶剂的介电常数变化,离子对的结构也发生变化,溶剂的 DN/AN 数和离子的电荷密度对离子对的形成有很大的影响。对于直接接触和被溶剂分开的离子对的平衡过程可以分别表示如下:



其中 S 表示溶剂分子, X^- 表示阴离子。(2)式表示溶剂分离离子对的形成,(1)式表示直接接触离子对,从中可以看出两个过程的平衡常数不同,对电解液电导率的影响也不同。与电导率图比较认为, PF_6^- 按(1)式进行, ClO_4^- 按(2)式进行。

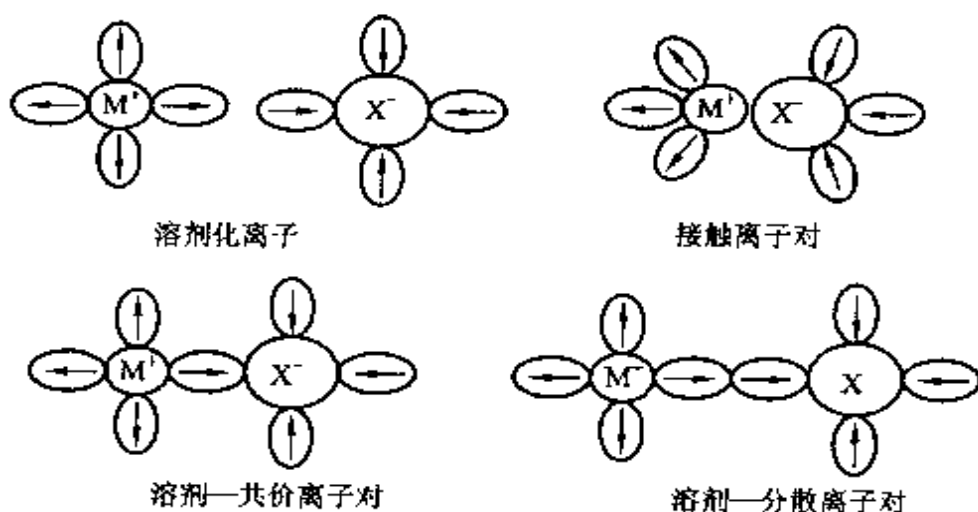


图 5-7 离子对形成模型^[18]

电解质粘度随溶质浓度增大而增加,阴离子半径越大的锂盐有粘度增加的倾向。

根据 X 射线获得的晶体结构数据和爱德华体积计算阴离子的半径和分子模型如图 5-8 所示。一般而言,阴离子半径越大,离子化能负得小些,但晶格能变小,有更易溶解的倾向。阴离子半径见表 5-8。

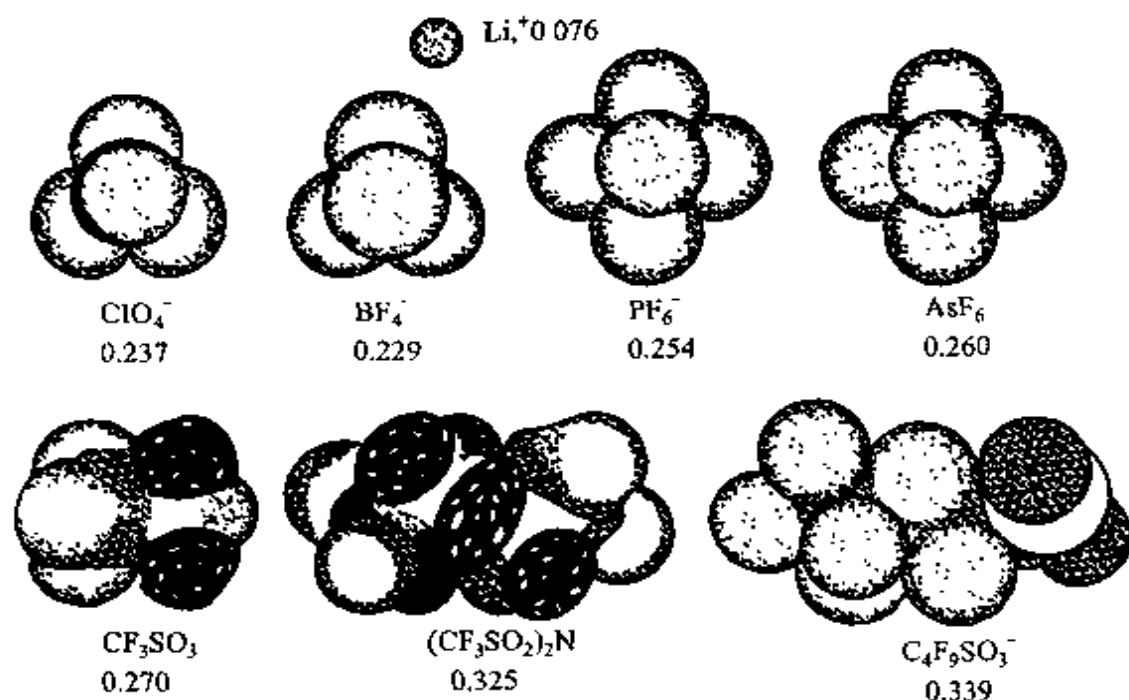
电解质电导率与浓度的关系如图 5-9 所示,也可用下式表示:

$$\frac{\gamma}{\gamma_{\max}} = \left(\frac{m}{\mu}\right)^a \exp\left[b(m-\mu)^2 - \frac{a}{\mu}(m-\mu)\right] \quad (5-6)$$

式中 γ_{\max} ——最大电导率;

m ——溶质的质量摩尔浓度;

μ ——电导率最大时的质量摩尔浓度;

图 5-8 阴离子模型和离子半径^[3]

a, b ——无物理意义的参数。

表 5-6 中列出电解质的最大电导率 γ_{\max} 和对应的电解质浓度。

表 5-6 电解质的最大电导率与对应的浓度

| 电 解 质 | $\gamma_{\max}/(\text{mS} \cdot \text{cm}^{-1})$ | $m/(\text{mol} \cdot \text{kg}^{-1})$ |
|--|--|---------------------------------------|
| LiClO ₄ -PC | 5.4 | 0.66 |
| LiClO ₄ -GBL | 11 | 12 |
| LiClO ₄ -PC/DME(42 : 58, 质量比) | 14.6 | 1.39 |
| LiClO ₄ -DOL | 11.1 | 2.9 |
| LiClO ₄ -MF | 30 | 3.0 |

从图 5-9 可知, 电解质的电导率随浓度上升而增加, 经过极大点后电导率下降。在高浓度时, 电导率降低是由于溶剂-离子及离子-离子间的相互作用增大, 使自由离子数减少, 粘度增加引起的。

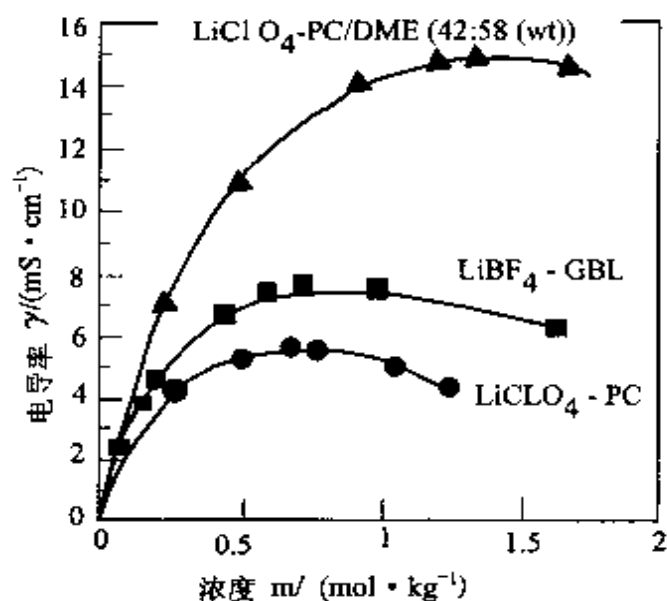


图 5-9 电导率与电解质浓度的关系^[3]

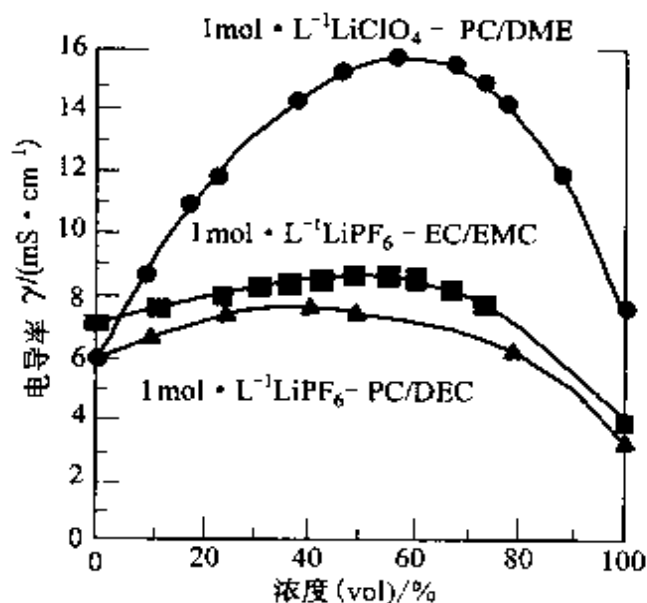


图 5-10 低粘度溶剂的混合效应对电导率的影响^[133~134]

图 5-10 为低粘度溶剂的混合效应对电导率的影响。图中：浓度为低粘度溶剂的体积混合比(体积百分比)，将高粘度溶剂与低粘度溶剂按适当的比例混合，可以得到高电导率的电解质。随着

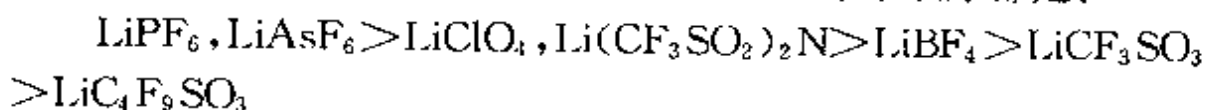
低粘度溶剂的组成增加, γ 有增大的趋势。

要得到高导电率的电解液, 最好是选择介电常数大、粘度低的溶剂。但溶剂的介电常数大, 粘度也高。阴离子半径大的锂盐容易在溶剂中电离, 但在溶剂中移动困难。因此, 在选择电解液时, 必须对溶剂体系和导电盐进行综合分析。表 5-7 列出了锂离子电池用电解液的电导率。

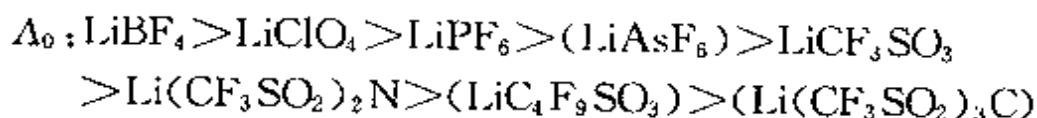
表 5-7 锂离子电池用电解液的电导率($1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 锂盐, 25°C , $\gamma/(\text{mS} \cdot \text{cm}^{-1})$)

| 溶 剂 | PC/DME | | GBL/DME | | PC/MP | | PC/EMC | | PC | | GBL | |
|---|--------------|--------|--------------|--------|--------------|--------|--------------|--------|--------------|--------|--------------|--------|
| | ϵ_r | η | ϵ_r | η | ϵ_r | η | ϵ_r | η | ϵ_r | η | ϵ_r | η |
| | | | 35.5 | 21.8 | 33.6 | 27.4 | 64.9 | 41.8 | | | | |
| | | | 1.06 | 0.90 | 1.04 | 1.25 | 2.51 | 1.25 | | | | |
| LiBF_4 | | | 9.7 | 9.4 | 5.0 | 3.3 | 3.4 | 7.5 | | | | |
| LiClO_4 | | | 13.9 | 15.0 | 8.5 | 5.7 | 5.6 | 1.90 | | | | |
| LiPF_6 | | | 15.9 | 18.3 | 12.8 | 8.8 | 5.8 | 10.9 | | | | |
| LiAsF_6 | | | 15.6 | 18.1 | 13.3 | 9.2 | 5.7 | 11.5 | | | | |
| LiCF_3SO_3 | | | 6.5 | 6.8 | 2.8 | 1.7 | 1.7 | 4.3 | | | | |
| $\text{Li}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}$ | | | 13.4 | 15.6 | 10.3 | 7.1 | 5.11 | 9.4 | | | | |
| $\text{LiC}_4\text{F}_9\text{SO}_3$ | | | 5.1 | 5.3 | 2.3 | 1.3 | 1.1 | 3.3 | | | | |

表 5-7 表明, 不论哪种溶剂体系, 电解液的电导率顺序都是:



极限摩尔电导率(Λ_0)是无限稀释时离子在理想的自由移动情况下的衡量标准, 各种电解液的极限摩尔电导率如图 5-11 所示, 从图中可以看到, 溶剂的粘度小, 则电解液的极限摩尔电导率大, 同一溶剂中不同盐的极限摩尔电导率按离子大小顺序排列如下:



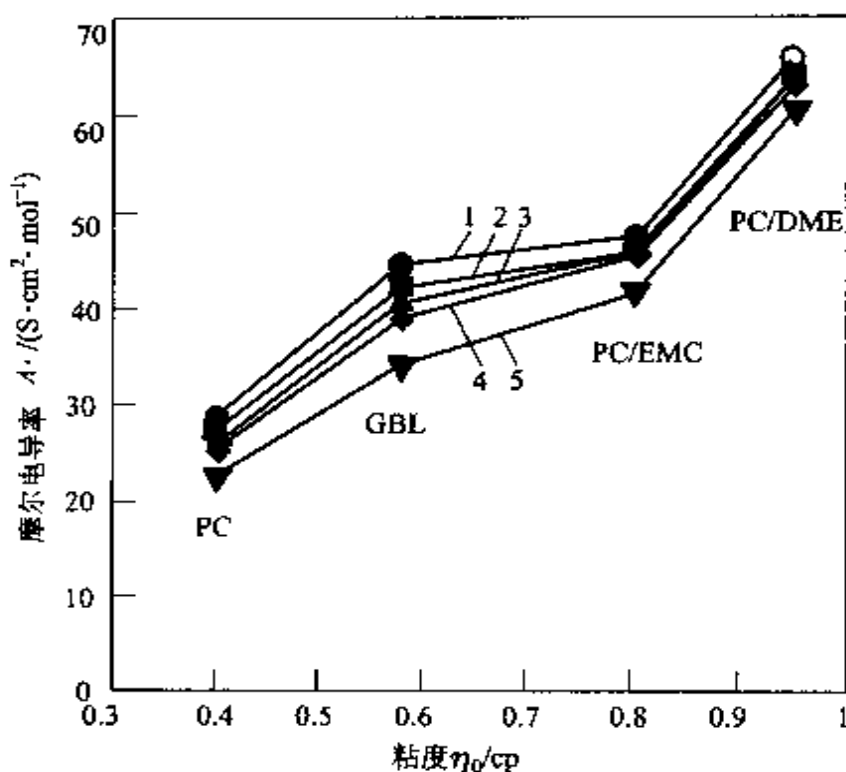


图 5-11 不同电解液的极限摩尔电导率与溶剂粘度的关系(25 °C)^[2]

1—LiBF₄; 2—LiClO₄; 3—LiPF₄;
4—LiCF₂SO₃; 5—Li(CF₃SO₂)₂N

表 5-8 列出了一些离子半径和极限摩尔电导率。

表 5-8 离子半径与极限摩尔电导率(S·cm²·mol⁻¹)

| 离子 | 离子半径/nm | PC | GBL | PC/EMC | PC/MP | PC/DME |
|--|---------|-------|-------|--------|-------|--------|
| Li ⁻ | 0.076 | 8.43 | 13.99 | 18.71 | 23.23 | 27.96 |
| BF ₄ ⁻ | 0.229 | 20.43 | 30.77 | 28.49 | 34.84 | 38.15 |
| ClO ₄ ⁻ | 0.237 | 18.93 | 28.45 | 27.2 | 33.23 | 37.06 |
| PF ₆ ⁻ | 0.254 | 17.86 | 26.70 | 26.92 | 33.03 | 36.77 |
| AsF ₆ ⁻ | 0.260 | 17.58 | 25.92 | — | — | — |
| SbF ₆ ⁻ | | 17.2 | — | — | — | — |
| CF ₃ SO ₃ ⁻ | 0.270 | 16.89 | 24.93 | 26.68 | 32.94 | 35.61 |
| (CF ₃ SO ₂) ₂ N ⁻ | 0.325 | 14.40 | 20.55 | 23.07 | 29.45 | 32.58 |
| C ₄ F ₉ SO ₃ ⁻ | 0.339 | 13.03 | 18.66 | — | — | — |
| (CF ₃ SO ₂) ₃ C ⁻ | 0.375 | 11.80 | — | — | — | — |

5.5 电解液组成对电极性能的影响

电解液在电极界面上的化学或电化学反应,对电池的容量特性及充放电特性有重要的影响,通过对负极或正极与电解液界面的研究不仅对电解液和电极材料的选择,而且对界面反应的控制,对提高电池的性能都具有重要的指导作用。

5.5.1 电解液组成对负极性能的影响

负极碳材料结构复杂、种类繁多,而电解液体系的组成也是多种多样,因此关于电解液的组成对碳负极材料的性能影响的研究工作就显得很复杂,表 5-9 所列出的电解液组成对碳负极的容量和首次循环的库仑效率影响的情况。

表 5-9 锂离子电池碳材料在不同电解液体系中容量特性

| 碳材料 | 电 解 液 | 电 流 密 度 $/(mA \cdot cm^{-2})$ | 放 电 容 量 $/(mAh \cdot g^{-1})$ | 库 仑 效 率 /% |
|------|------------------------------------|----------------------------------|----------------------------------|---------------|
| 石墨 | 1M LiPF ₆ -EC | | 370 | 92(首次循环) |
| | 1M LiPF ₆ -EC+DEC(1:1) | 0.13 | 192 | 83(首次循环) |
| 焦炭 | | 0.53 | 220~250 | |
| | 1M LiPF ₆ -PC | 0.2 | 180~240 | |
| 碳纤维 | 1M LiClO ₄ -PC+DME(1:1) | 0.35 | 83 | >90(第五次循环) |
| | 1.5M LiClO ₄ -PC | | 160 | |
| | 1M LiClO ₄ -AN+EC(3:1) | 2.0 | 160 | |
| | 1M LiClO ₄ -NC+DMC | | 290 | |
| MCMB | 1M LiPF ₆ -PC | 0.5 | 180~270 | 93(首次循环) |
| | 1M LiPF ₆ -EC+DEM | 0.3 | 246 | |
| | 1M LiPF ₆ -PC | 0.5 | 250~270 | 70~80(首次循环) |
| | 1M LiClO ₄ -AN+EC(3:1) | 2.0 | 250 | |

图 5-12 所示是碳纤维电极在 $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ LiCF}_3\text{SO}_3$ 的 PC 基

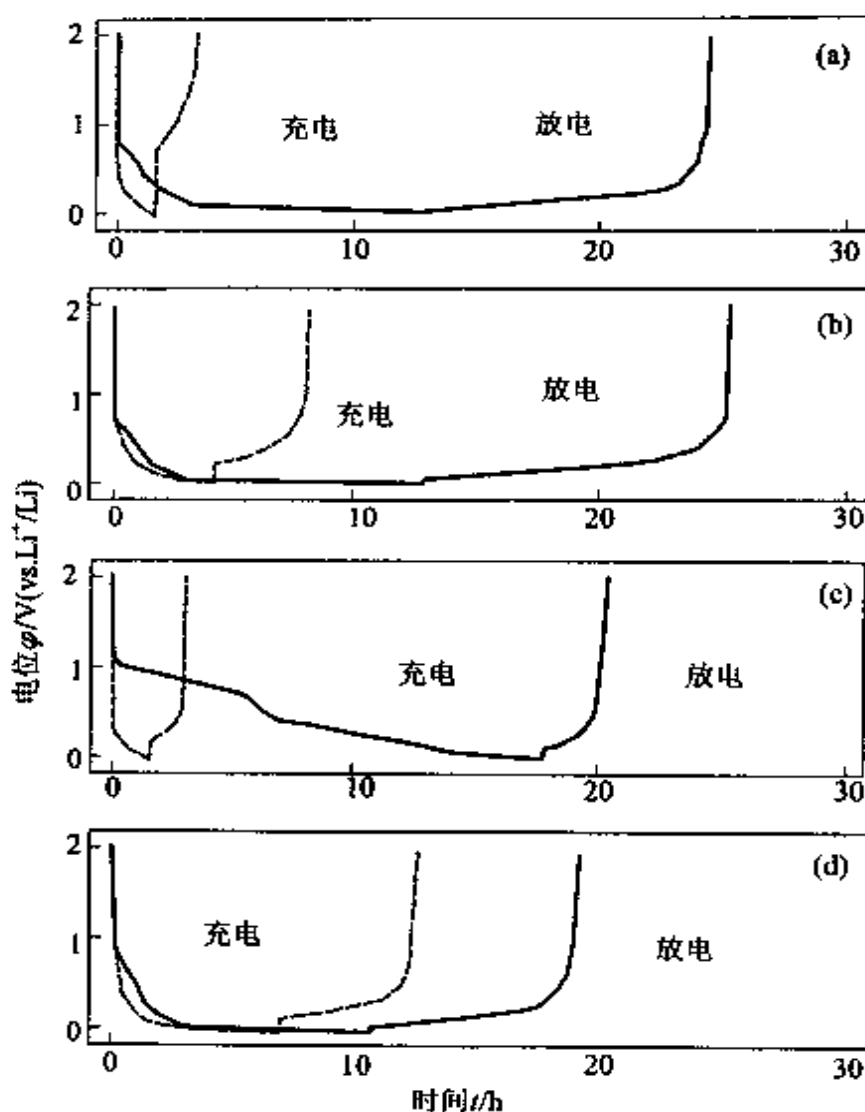


图 5-12 碳纤维在 PC 基的不同电解液中的充放电曲线^[1]

($i_{\text{ch}} = i_{\text{disch}} = 20 \text{ mA} \cdot \text{g}^{-1}$; 实线: 首次循环; 虚线: 10 次循环)

$1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{LiCF}_3\text{SO}_3$ 的 PC 基电解液

(a) PC+DMC(1:1); (b) PC+DEC(1:1); (c) PC+DME(1:1); (d) PC

电解液中的充放电循环曲线, 对 PC+DME 体系, 首次充电在 0.8 V 有一个长的电位平台, 这个平台接近 0.1 V, 其他溶剂体系在 0.8 V 有一个短的电位平台, 而 0.1 V 是一个长电位平台; 0.8 V 的电位平台对应 PC 的分解, 而 0.1 V 或更负的电位平台对应锂

在石墨中的嵌入反应, PC+DME 体系在 0.8 V 的长平台可能有 DME 的分解和石墨结构的剥离。

碳纤维电极在 $1\text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ LiCF}_3\text{SO}_3$ 的 EC 基电解液中的充放电循环曲线如图 5-13 所示, 与 PC 基中有很大的差别, 充电时在 0.8 V 处不出现电位平台, 而对应嵌锂过程的平台更长, 在 20 次循环后仍存在, 说明碳纤维电极在 EC 基 LiCF_3CO_3 电解液中有良好的性能。

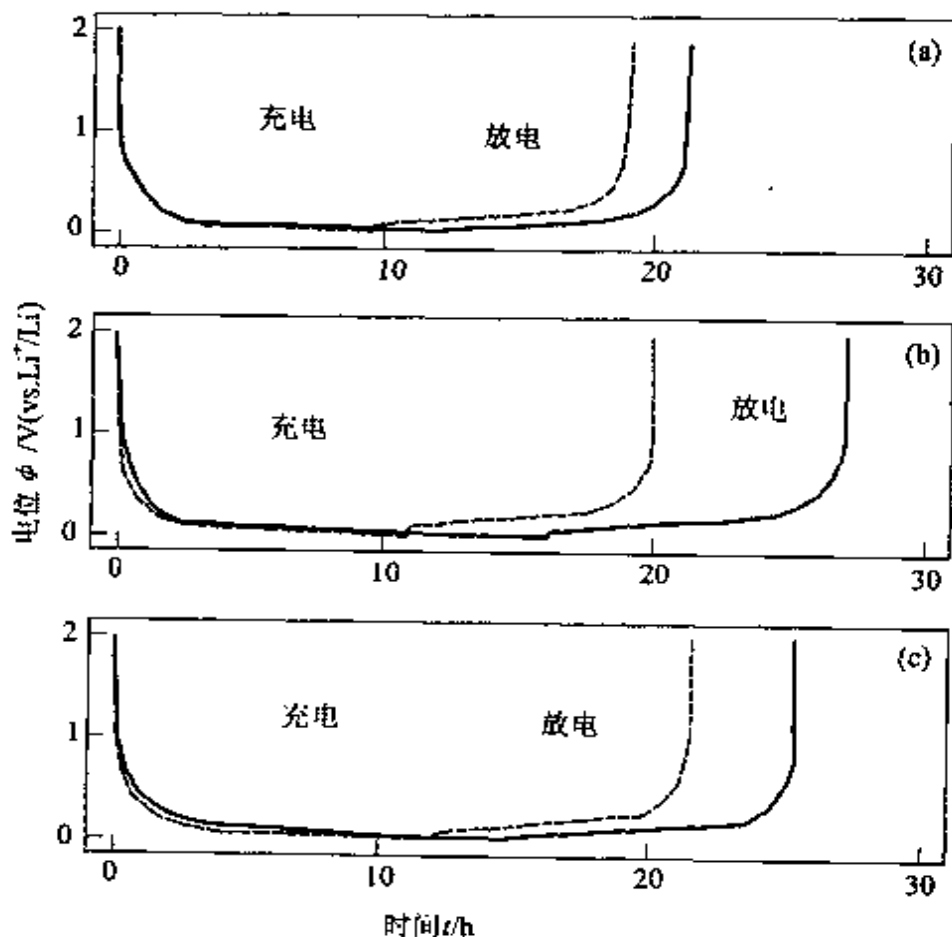


图 5-13 碳纤维在 EC 基的不同电解液中的充放电曲线^[1]

($i_{\text{ch}} = i_{\text{disch}} = 20 \text{ mA} \cdot \text{g}^{-1}$; 实线: 首次循环; 虚线: 10 次循环)

$1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ LiCF}_3\text{SO}_3$ 的 EC 基电解液

(a) EC+DMC(1:1); (b) EC+DEC(1:1); (c) EC+DME(1:1)

图 5-14 是 $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ LiCF}_3\text{SO}_3$ 在 PC 基电解液中的循环性能

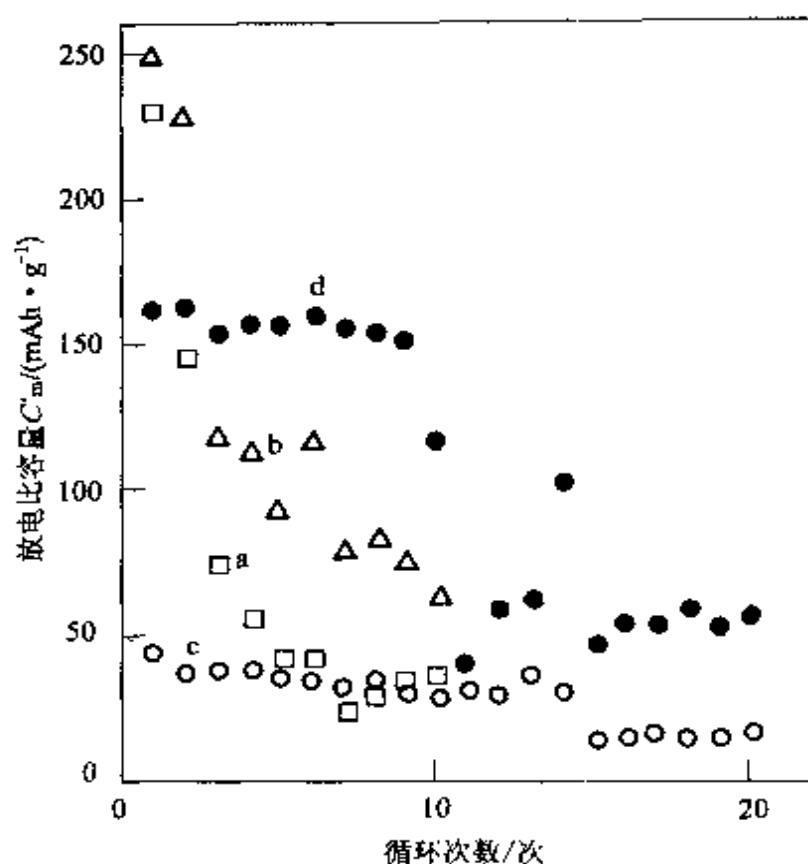


图 5-14 碳纤维在 PC 基电解液中循环过程的放电容量^[135]

($i_{ch} = i_{disch} = 20 \text{ mA} \cdot \text{g}^{-1}$; 终止电位: $0 \sim 2.0 \text{ V vs. Li}^+/\text{Li}$)

$1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{LiCF}_3\text{SO}_3$ 的 PC 基电解液

a—PC+DMC(1:1); b—PC+DEC(1:1); c—PC+DME(1:1); d—PC

曲线。所有体系的循环容量都下降,10 次循环容量降低到低于 $120 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$,可能是由于电解液的分解和石墨结构的剥离所致;而图 5-15 中, $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{LiCF}_3\text{SO}_3$ EC 基电解液中首次循环容量达到或超过 $200 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$,20 次循环后没有明显下降。从图 5-15 中也可以看到循环过程的库仑效率,在 EC 基电解液中可以达到 93%,而且在循环过程中保持稳定,结果显示,溶解有 LiCF_3SO_3 的 EC 基电解液似乎更适合沥青基碳纤维电极。

MCMB 在两种电解液体系中的充放电曲线如图 5-16 所示,在首次充电时电池电压逐渐降到 0.25 V ,第 5 次循环后充电过程中前期的高电位部分变得很短,接近 0 V 的电位平台保持很长;放

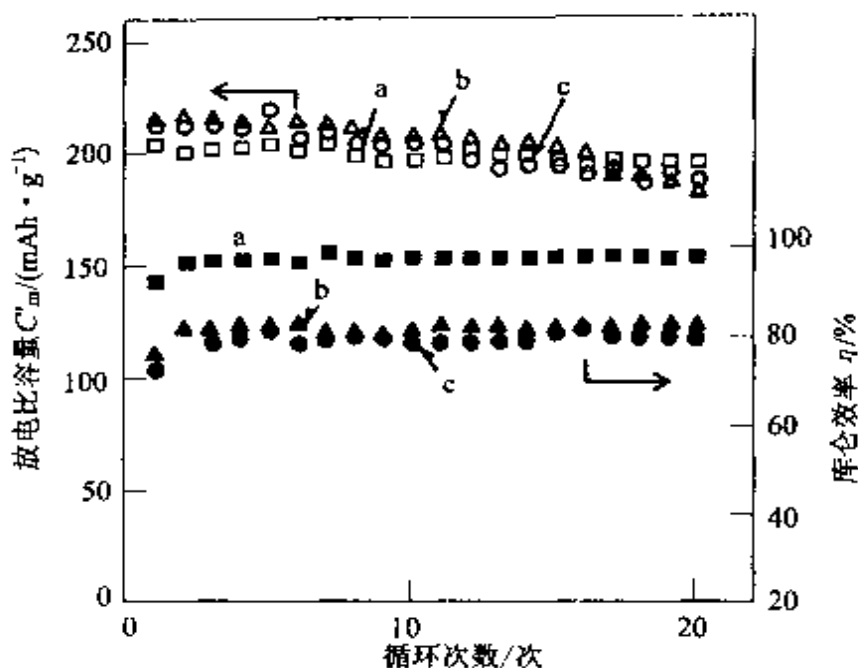


图 5-15 碳纤维在 EC 基电解液中循环过程的放电容量^[1]

($i_{ch} = i_{disch} = 20 \text{ mA} \cdot \text{g}^{-1}$; 终止电位: $0 \sim 2.0 \text{ V vs. Li}^+/\text{Li}$)

$1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ LiCF}_3\text{SO}_3$ 的 EC 基电解液

a—EC+DMC(1:1); b—EC+DEC(1:1); c—EC+DME(1:1)

电时在 $0 \sim 0.25 \text{ V}$ 保持一个长的电位平台, 随后是一个电位陡升到 2.0 V 的过程。MCMB 同其他的石墨化材料一样, 第一次存在充放电过程中不可逆容量损失, 如果这个容量损失在后续的循环过程中不再继续, 对电池的性能不会有很大的影响。图 5-17 表示, MCMB 的循环容量达到 $270 \sim 280 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$, 第一次循环后的循环过程库仑效率达到 100%。

5.5.2 电解液组成对正极性能的影响

电解液的离子电导率对放电容量有重要影响, 但并不和电导率的顺序完全一致, 而且电解液的组成对不同的氧化物电极的影响也不同, LiNiO_2 受溶剂的影响比导电盐的影响要大, 而 LiMn_2O_4 则受导电盐的影响大, 这说明对不同的正极的充电行为的影响因素有可能不同。

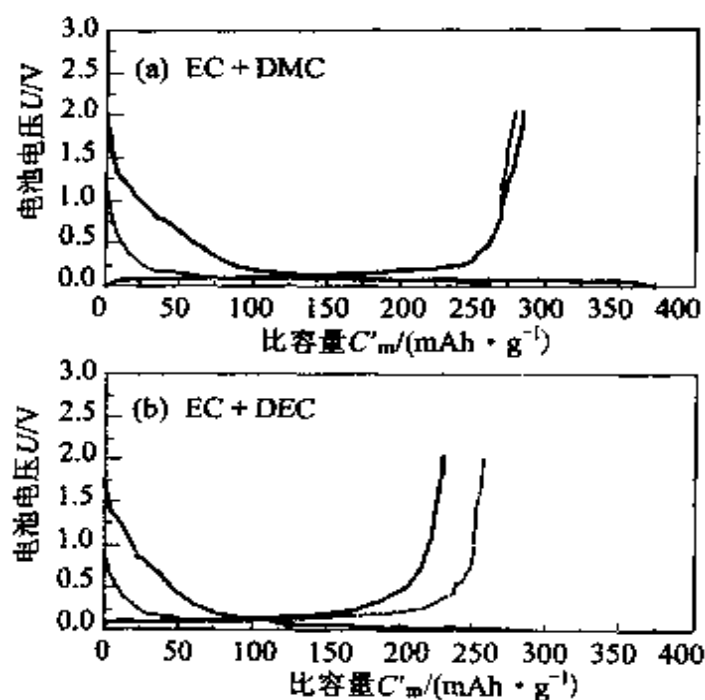


图 5-16 Li-MCMB 扣式电池的充放电曲线^[138~142]

($1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ Li}(\text{CF}_3\text{SO}_3)_2\text{N}$; 实线: 首次循环; 虚线: 5 次循环)

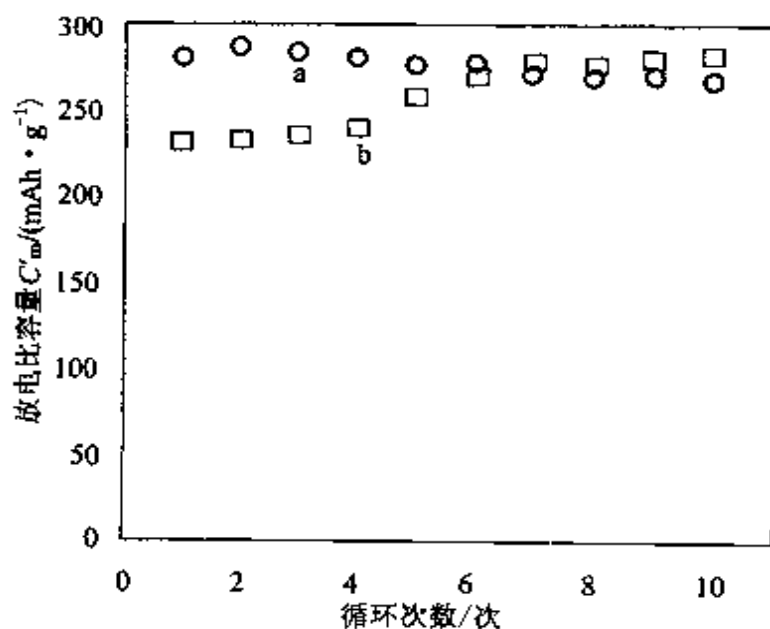


图 5-17 MCMB 电极的放电容量与循环次数的关系^[18]

$1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ Li}(\text{CF}_3\text{SO}_3)_2\text{N}$; a—EC+DMC; b—EC+DEC

电解液组成对 LiMn_2O_4 循环性能的影响如图 5-18 所示。从图中可以看到, PC+DMC 的阳极电流明显被抑制, 而 EC+DEC 和 EC+DMC 则比较接近锂盐, LiCF_3SO_3 的电流响应和可逆性明显比 LiPF_6 和 LiClO_4 差。

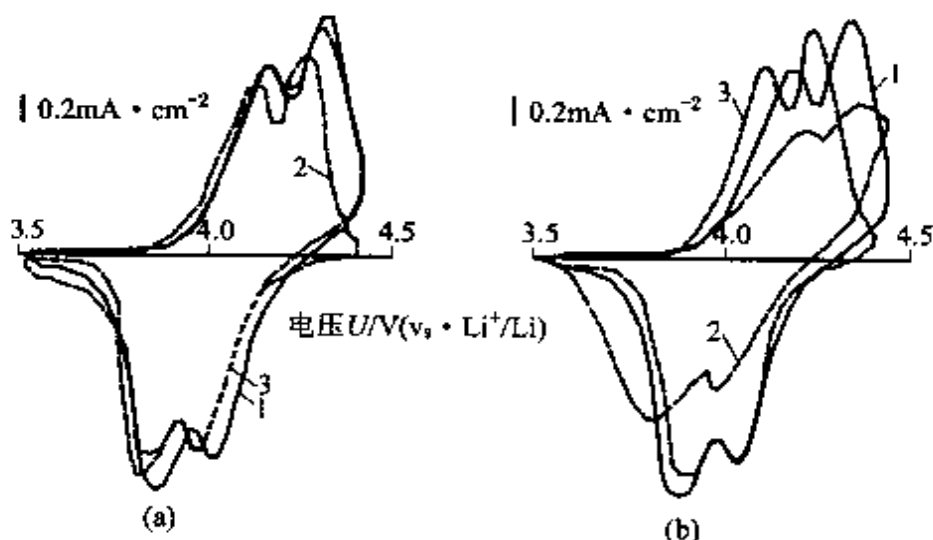


图 5-18 在不同电解液中 LiMn_2O_4 的循环伏安曲线^[18]

(电位扫描速率: 5×10^{-5} V/s)

(a) $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ LiClO_4 ; 1—EC+DMC, 2—PC+DMC; 3—EC+DEC

(b) EC+DMC 溶剂含 $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 盐; 1— LiClO_4 ; 2— LiCF_3SO_3 ; 3— LiPF_6

图 5-19(a) 是 LiNiO_2 在 $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ LiClO_4 不同溶剂体系电解液中典型的充放电曲线。一般在评价 LiNiO_2 的最大可逆容量时采用 $0.1 \sim 0.5 \text{ mA/cm}^2$ 的电流密度, 在此为了评价氧化物的倍率特性和电解液组成的关系采用了 $1 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ 的电流密度, 从图中可以看出, 对于溶剂中的高介电常数组分, 在 EC 基电解液中放电容量比 PC 基电解液中要高; 对于低粘度组分, DMC 中的放电容量比 DEC 中要大, 在 $\text{LiClO}_4/\text{EC}+\text{DMC}$ 溶剂体系中 LiNiO_2 的放电容量达到 $140 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ 。在 LiClO_4 导电盐电解液体系中充放电库仑效率接近 100%。

图 5-19(b) 是不同导电盐中的充放电曲线(第 2 次循环), LiPF_6 和 LiClO_4 中的放电容量接近, LiCF_3SO_3 中的放电容量低;

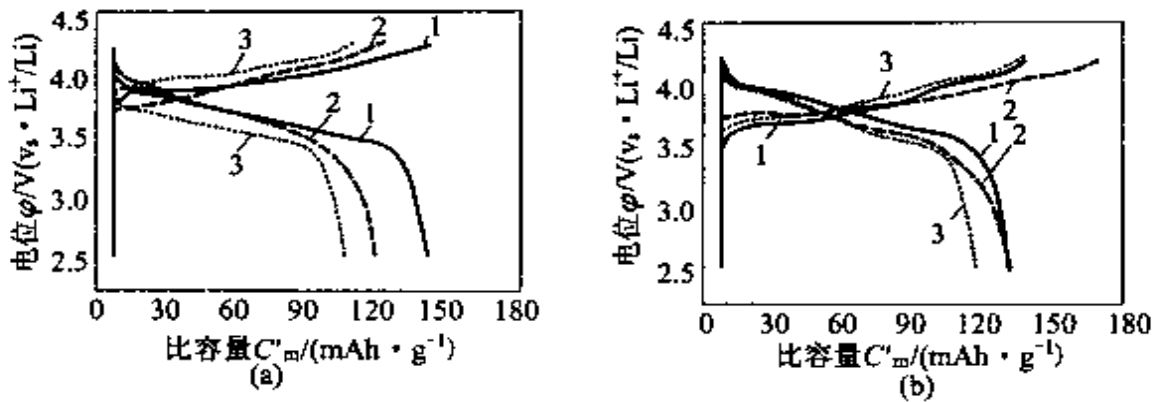


图 5-19 LiNiO_2 在不同电解液体系中的充放电曲线^[19]

(充放电电流密度: 1 mA/cm^2)

(a) $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ LiClO}_4$; 1—EC+DMC; 2—EC+DEC; 3—PC+DMC

(b) $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 盐在 EC+DMC 中; 1— LiClO_4 ; 2— LiPF_6 ; 3— LiCF_3SO_3

LiPF_6 和 LiCF_3SO_3 中充放电的库仑效率仅有 $80\% \sim 85\%$, 放电容量随循环次数几乎没有变化, 说明在充电过程中存在有副反应。

5.6 电解液中的添加剂及作用

在电解液中加入添加剂, 可以改善界面特性, 提高电解液导电能力, 有的添加剂还具有过充电保护作用。

5.6.1 改善界面特性用添加剂

用石墨作锂离子电池负极时, 由于溶剂分解, 会在石墨电极的表面形成一层保护膜, 如果在电解液中加入合适的添加剂, 可以改善表面膜的特性, 并能使表面膜变得薄且致密。由无机添加剂形成的表面膜更容易通过非溶剂化的锂离子, 阻止溶剂的共嵌入。常用的无机添加剂有 CO_2 , N_2O , SO_2 , S_2^{2-} 等, 其中认为 CO_2 可以在石墨的表面形成 Li_2CO_3 膜。添加 CO_2 后对石墨电极的性能影响如图 5-20 所示。在溶有 LiAsF_6 的 MF, PC, DMC, DEC 中添加 SO_2 后, 在石墨表面形成 SEI 膜的电位提高到 2.7 V (vs. Li^+/Li), 远远高于电解液的还原电位 ($< 2 \text{ V}$ vs. Li^+/Li) 和

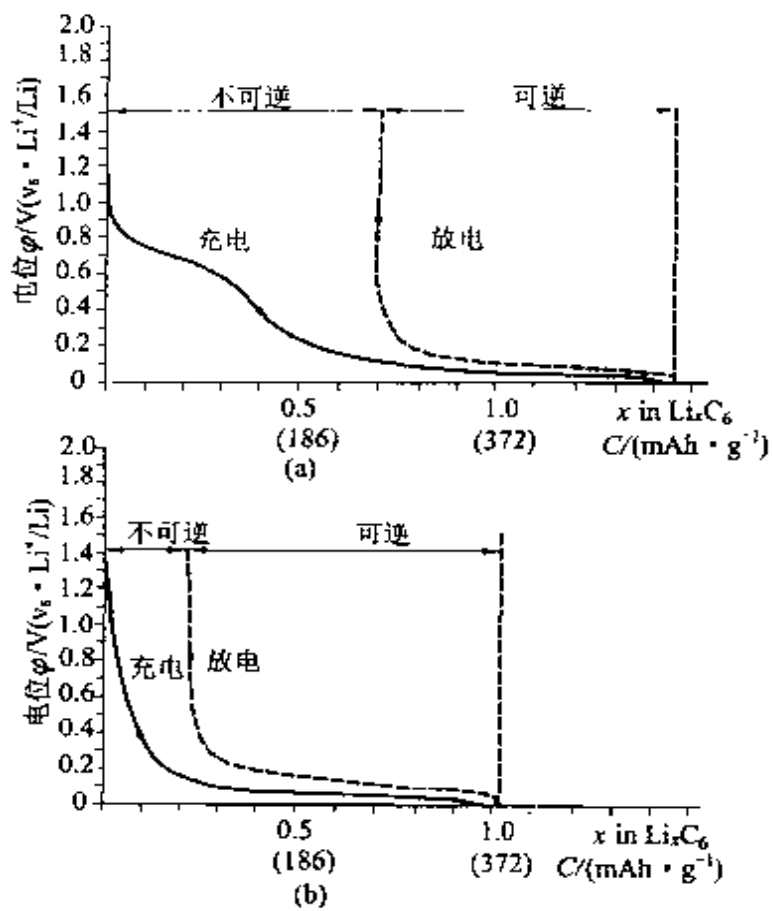
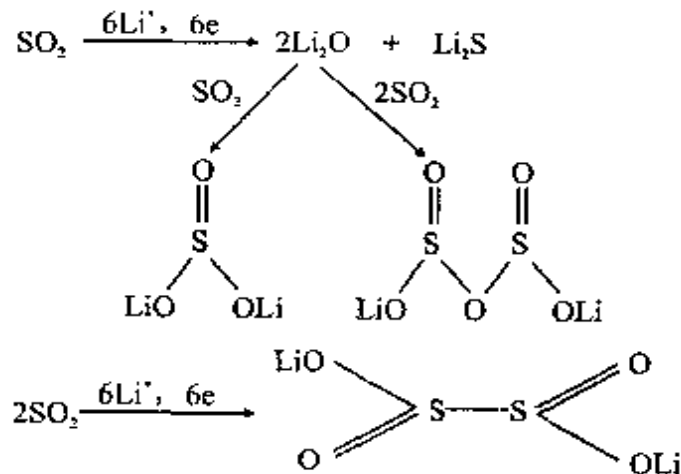


图 5-20 CO₂ 添加剂对石墨电极充放电曲线的影响^[18]

(a)未加 CO₂; (b)添加 CO₂

石墨材料的嵌入电位(0.3~0.0 V)。这是因为添加 SO₂ 后在石墨的表面形成 Li₂S 和锂的氧硫化合物。反应过程如下:



5.6.2 改善电解液导电能力用添加剂

提高电解液导电能力的添加剂的作用主要是提高导电盐的溶解和电离能力,此类添加剂分成与阳离子作用和与阴离子作用两种类型。冠醚和穴状化合物作为添加剂能和阳离子形成配合物,提高导电盐在有机溶剂中的溶解度,因此提高电解液的电导率;硼基化合物,如 Tris (Pentafluorophenyl) Borane (TPFPB) $(C_6F_5)_3B$,是阴离子接受体,用这类物质作为添加剂可以和 F^- 形成配合物,甚至可以将原来在有机溶剂不溶解的 LiF 溶解在有机溶剂中,如可以在 DME 中溶解形成浓度达 $1.0 \text{ mol} \cdot L^{-1}$ 的溶液,电导率 $6.8 \times 10^{-3} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$ 。

5.6.3 过充电保护添加剂

目前过充电保护是通过保护电路来实现的。将来,有可能采用氧化还原对进行内部过充电保护。这种方法的原理是通过在电解液中添加合适的氧化还原对,在正常充电时,这个氧化还原对不参加任何的化学或电化学反应,而当充电电压超过电池的正常充电截止电压时,添加剂开始在正极上被氧化,氧化产物扩散到负极被还原,还原产物再扩散回到正极被氧化,整个过程循环进行,直到电池的过充电结束。

电解液中这一类添加剂,应该具备的基本要求如下:

(1) 添加剂在有机电解液中有良好的溶解性和足够快的扩散速度,能在大电流范围内提供保护作用。

(2) 在电池使用的温度范围内性能稳定。

(3) 有合适的氧化电位,其值在电池的正常充电截止电压和电解液氧化电位之间。

(4) 氧化产物在还原过程中没有其他的副反应,以免添加剂在过充电过程中被消耗。

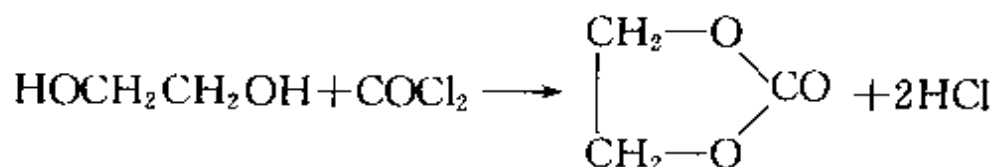
(5) 添加剂对电池的性能没有负作用。

5.7 常用有机溶剂的制备

5.7.1 环状碳酸酯(EC,PC)的合成

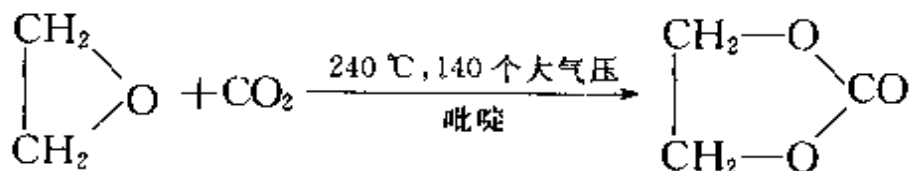
5.7.1.1 二氯碳酰法

将乙二醇与二氯碳酰在低温下反应得 EC。



5.7.1.2 二氧化碳法

在叔胺或季胺存在下,将环氧乙烷在高温高压下用 CO_2 处理得 EC。



环氧乙烷可以以乙烯或丙烯为原料,通过空气氧化制备。

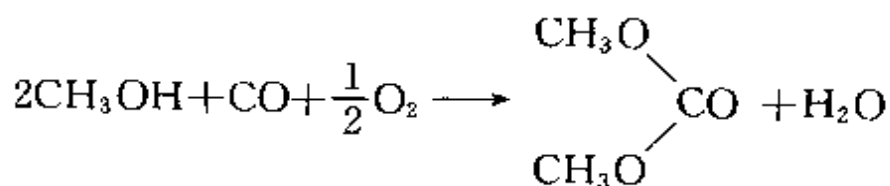
碳酸丙烯酯(PC)的合成方法与 EC 相似。

5.7.2 链状碳酸酯的合成

5.7.2.1 碳酸二甲酯(DMC)的合成。

一氧化碳法:

将甲醇与一氧化碳反应,

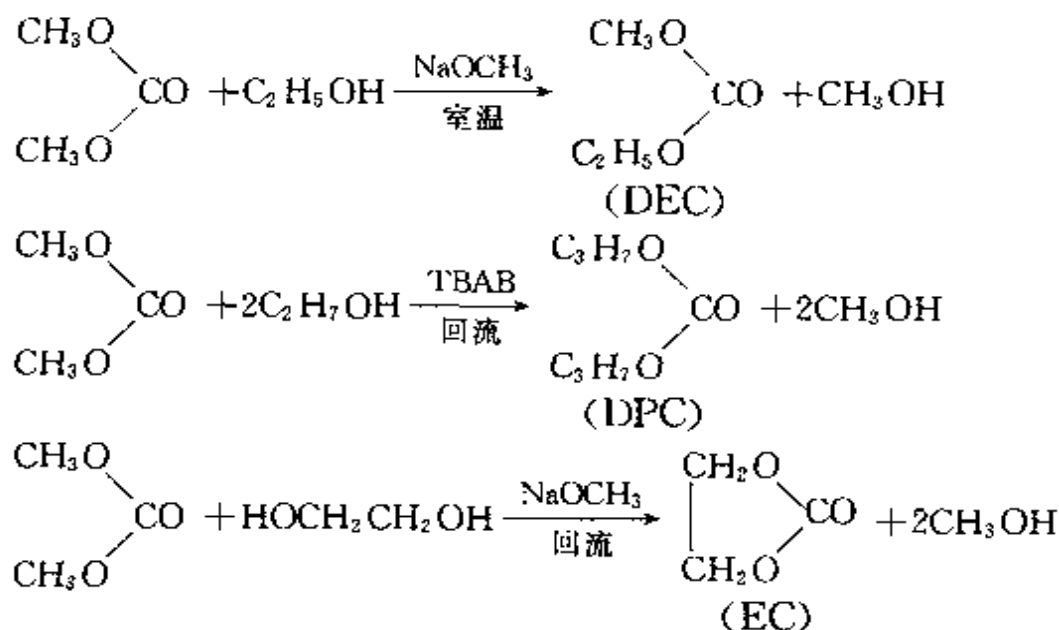


DMC 也可用二氯碳酰法制备。

5.7.2.2 碳酸二乙酯(DEC)的合成

酯交换反应法:

以 DMC 为原料,通过酯交换法制备碳酸二乙酯(DEC),碳酸二丙酯(DPC)、碳酸二丁酯(DBC)等。



5.7.3 碳酸酯的精制

5.7.3.1 蒸馏

蒸馏是提纯碳酸酯的有效方法,图 5-21 是蒸馏装置示意图。液态,熔点低于 150 °C 的固态物质都可采用蒸馏法精制。

蒸馏过程的主要控制技术条件是原料的 pH 值、蒸馏温度、蒸馏塔理论段数及回流比等。

碳酸酯类蒸馏时,一般控制 pH 在 4.6~6.0;蒸馏釜底温度为 100~120 °C;回流比为 2~3;各种碳酸酯混合物分离时,理论蒸馏段数为 15 段以上,塔中部的馏出液即为产品,馏出口的位置因产品及不纯物的不同而异。

表 5-10 列出了各类碳酸酯的合成方法及精制方法。

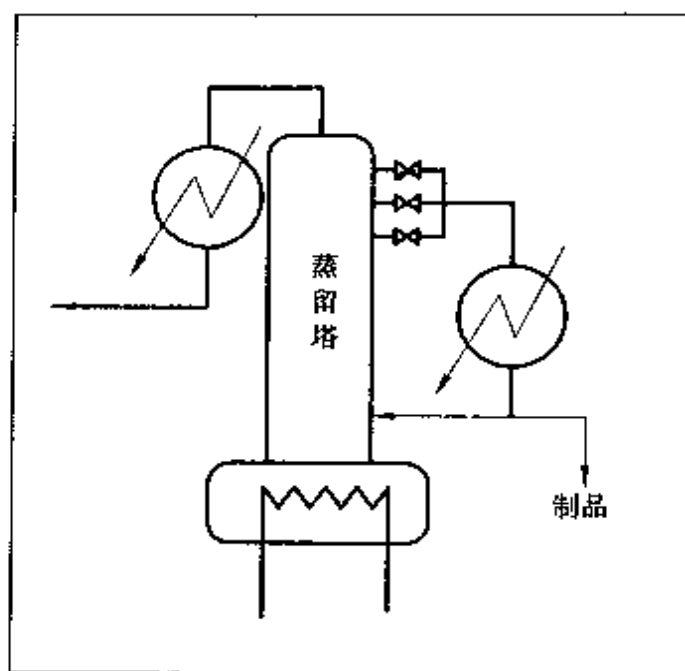
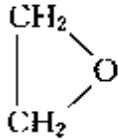
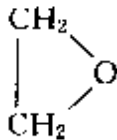
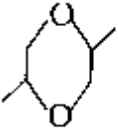
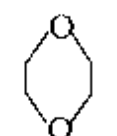
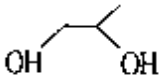
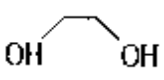
图 5-21 蒸馏装置示意图^[2]

表 5-10 各类碳酸酯的合成及精制方法

| 产 品 | PC | EC | DMC | DEC | ROCOOCH ₃ |
|------|---|---|---|-------------------------------------|----------------------|
| 合成法 | 二氧化碳法 | 二氧化碳法 | 一氧化碳法 | 二氯碳酰法 | 酯交换法 |
| 原 料 |  |  | CH ₃ OH CH ₃ OCH ₂ O—CH ₂ | C ₂ H ₅ OH | ROH, DMC |
| 副产品 |  |  | HCOOCH ₃ CH ₃ OCH ₂ O—CH ₃ | Cl—COOC ₂ H ₅ | (RO) ₂ CO |
| |  |  | | | |
| 精制方法 | 减压蒸馏 | 减压蒸馏 | 常压蒸馏 | 常压蒸馏 | 减压蒸馏 |

5.7.3.2 干燥

蒸馏精制可把产品中的含水量降至 50~20 μg/g, 需进一步采用分子筛脱除产品中的水分。

分子筛是合成沸石,称作硅铝酸盐,常用的分子筛型号有 4A, 5A, 13X 等。

4A 型: $0.99 \text{ Na}_2\text{O} \cdot 1.0 \text{ Al}_2\text{O}_3 \cdot 1.85 \text{ SiO}_2 \cdot 5.1 \text{ H}_2\text{O}$

13X 型: $0.9 \text{ Na}_2\text{O} \cdot 1.0 \text{ Al}_2\text{O}_3 \cdot 2.5 \text{ SiO}_2 \cdot 5.1 \text{ H}_2\text{O}$

锂离子电池中,因钠是有害物质,一般可采用 Li 型(Li_2O)的分子筛。

锂型分子筛可采用 4A 型分子筛进行离子交换制备。

表 5-11 列出了分子筛吸附、非吸附的情况。

表 5-11 分子筛吸附和非吸附实例

| 4A 吸附, 5A 吸附 | 4A 非吸附, 5A 吸附 | 4A 非吸附, 5A 非吸附 |
|--------------------------------------|---------------|----------------|
| 甲醇、乙醇、正丙醇 | 正丁醇、正己醇 | 芳香烃 |
| 甲烷、乙烷; | 丁烷、环丙烷 | 仲醇、叔醇 |
| $\text{CO}, \text{CO}_2, \text{O}_2$ | | BF_3 |
| 环氧乙烷、环氧丙烷 | | |

将碳酸酯 50 ml, 加入 1 g 分子筛, 在室温下真空干燥 24 h。分析碳酸酯中的钠和水含量, 分析结果如表 5-12 所示。

表 5-12 Na/Li 型分子筛对碳酸酯处理后的钠和水含量/ $(\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1})$

| 碳酸酯 | PC | BC | DMC | MEC | DEC | PC | BC | DMC | MEC | DEC |
|-----------|--|------|------|------|------|--|-----|-----|-----|-----|
| | Na 含量/ $(\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1})$ | | | | | H_2O 含量/ $(\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1})$ | | | | |
| Na 型处理 | 2.0 | 4.1 | 0.8 | <0.5 | <0.5 | <10 | 14 | <10 | <10 | <10 |
| Li 型处理 | <0.5 | <0.5 | <0.5 | <0.5 | <0.5 | 14 | 22 | <10 | <10 | <10 |
| 分子筛处理前的原料 | <0.5 | <0.5 | <0.5 | <0.5 | <0.5 | 540 | 470 | 310 | 470 | 350 |

从表 5-12 中可知, 用锂型分子筛处理碳酸酯不会带进钠的污染。产品于 25°C 下在干燥室进行干燥。

5.7.4 碳酸酯产品的性能

碳酸酯产品及用于锂离子电池的其他有机溶剂的性能主要是指溶剂的摩尔质量、介电常数、密度、粘度、DN、AN、熔点、沸点、还原电位、氧化电位、表面张力等。表 5-3 列出了非质子溶剂的物理化学性质。

5.8 电解质 LiPF_6 盐的制备

锂离子电池常用的电解质主要有 LiPF_6 , LiAsF_6 , LiBF_4 , LiClO_4 和 LiCF_3SO_3 等。这些锂盐溶于非水溶剂时,电导率的大小顺序是: $\text{LiAsF}_6, \text{LiPF}_6 > \text{LiClO}_4 < \text{LiBF}_4 > \text{LiCF}_3\text{SO}_3$ 。

LiAsF_6 含砷,有毒,应用受到限制, LiClO_4 由于氧化性强,使用时不太安全,过去一般都采用 LiBF_4 和 LiCF_3SO_3 。 LiPF_6 电导率高,但易分解为 PF_5 和 LiF ,通过适当处理,可以避免分解引起的电解质聚合,因此,目前锂离子电池中都选用 LiPF_6 作电解质。我国陕西中孚公司生产 LiPF_6 。

LiPF_6 的制备方法主要有:化学合成法、配合物法和溶液法。

5.8.1 化学合成法^[6]

化学合成法是传统制备 LiPF_6 的方法,一般可分为以下三种方法。

5.8.1.1 $\text{PF}_5 + \text{LiF} \longrightarrow \text{LiPF}_6$

将 LiF 溶于 HF 溶液中,然后通入 PF_5 气体,生成 LiPF_6 。该方法先分别制备 PF_5 和 LiF 。

PF_5 制备可采用以下三种方法之一

(1)将 CaF 与无水 H_2SO_3 反应生成 $\text{CaF}(\text{SO}_3\text{F})$, $\text{CaF}(\text{SO}_3\text{F})$

再与 H_3PO_4 反应生成 POF_3 , POF_3 与无水 HF 反应得 PF_5 。

(2) 将 LiF 与 PCl_5 反应生成 PF_5 。

LiF 与 PCl_5 反应过程是: 将 LiF 溶于无水 HF 中, 控制 HF 的用量为 LiF 的 20~50 倍, 反应温度为干冰的熔点 -78.5°C 。反应过程中缓慢加入 PCl_5 , 控制 PCl_5 用量比 LiF 仅稍过量一点, 因为加入 PCl_5 过多时, 会生成有害的 LiHF_2 。待反应结束后, 将反应产物升温到 $-20\sim 100^\circ\text{C}$, 通入惰性气体, 将 HF 气化除去, 析出 LiPF_6 晶体, 将晶体减压挥发, 进一步除去 HF , 可得纯度为 99% 的 LiPF_6 。

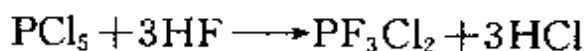
(3) $\text{PCl}_5 + 5\text{HF} \longrightarrow \text{PF}_5 + 5\text{HCl}$ ^[8]

PCl_5 与 HF 直接反应太激烈, 有时会发生爆炸, 因此, 一般采用间接反应的方法。按 HF 与磷化物之比为 10~25:1, 于 -20°C 以下反应生成 PF_5 , 接着 PCl_5 与 HF 生成白色 HPF_6 中间产物, 将 HPF_6 从溶液中结晶分离出来, 再将 HPF_6 升温到 $-10\sim 20^\circ\text{C}$ 分解为 PF_5 。

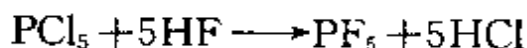


将气态 PF_5 导入到含 LiF 的 HF 溶液中, 通过控制 PF_5 气体的流速可以得到所需晶体尺寸的 LiPF_6 。

上述几种方法制备 PF_5 时, 易发生生成 PF_3Cl_2 的副反应, 致使 PF_5 产率降低。



如果将反应



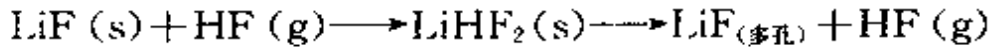
的反应温度控制在 $60\sim 165^\circ\text{C}$, 就可以避免生成 PF_3Cl_2 , 使生成 LiPF_6 的产率提高到 95% 以上, 纯度大于 99%, 晶体尺寸为 $1\text{mm}\sim 3\text{mm}$ 。

LiF 制备^[6]:

PF_5 与 LiF 的反应属固相-气相反应, 反应效率低, 最好采用

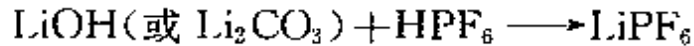
多孔 LiF 为原料。

多孔 LiF 的制备反应为



控制 LiF 与 HF 的比例为(12~30):1, 首先将 LiF 与 HF 在 50~200℃ 反应, 生成 LiHF₂, 然后在 60~700℃ 范围内减压除去 HF, 可得多孔 LiF。

5.8.1.2 置换法



将 LiOH 或 Li₂CO₃ 溶于 HPF₆ 中, 用冰冷却可得 LiPF₆。但
该法生产的 LiPF₆ 杂质较多, 需进一步纯化。

5.8.1.3 离子交换法

首先合成六氟磷酸钠或六氟磷酸钾, 然后将其溶于有机溶剂中, 通过锂离子型的阳离子交换树脂进行交换可得 LiPF₆。

离子交换法成本高, 且 LiPF₆ 易吸水, 必须使用无水溶剂。

5.8.2 配合物法

LiPF₆ 不稳定, 20℃ 开始分解。如果加入适当的配体, 将生成稳定的 LiPF₆。常用的配体有乙腈、醚、吡啶。

乙腈不与 LiF 反应, 也不溶解 LiF, 但能与 LiPF₆ 形成稳定的配合物 Li(CH₃CN)PF₆。将该配合物在 -10~0℃ 下减压除去 CH₃CN, 可制得纯度高、比表面积大的 LiPF₆。

乙腈的活性比 LiF 低, 如果先将乙腈与 PF₅ 混合, 易生成加合物。因此, 一般是先将 LiF 与乙腈混合, 然后通入 PF₅, 这样, PF₅ 优先与 LiF 反应, 再与乙腈反应生成稳定的配合物。

乙二醇醚也可与 LiPF₆ 生成稳定的配合物, 并通过结晶分离得到纯 LiPF₆。

醚也可与 (YH)PF₆ 形成配合物, 然后与含锂的强碱反应, 生

成 LiPF_6 与醚的配合物。路易斯强碱 Y 中含有 N 或 P 元素, 如 NH_3 , NRH_2 , $\text{NRR}'\text{H}$, $\text{NRR}'\text{R}''$, PH_3 , PRH_2 , $\text{PRR}'\text{H}$, $\text{PRR}'\text{R}''$ 等 ($\text{R}, \text{R}', \text{R}''$ 为相同或不同的 $\text{C}_1 \sim \text{C}_4$ 烷基)。

用作配体的醚须有多个醚键, 如乙二醇二甲醚、丙二醇二甲醚、二甘醇二甲醚、三甘醇二甲醚、四乙二醇二甲醚、1,4-二噁唑、甲氧基甲基四氢呋喃等。

以吡啶作配体时, 先将 $\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$ 与 HPF_6 生成配合物 $\text{C}_5\text{H}_5\text{NHPF}_6$, 然后与 LiOH , LiOR' 或 LiR 发生交换反应生成 $\text{Li}(\text{C}_5\text{H}_5\text{N})\text{PF}_6$, 生成的 $\text{Li}(\text{C}_5\text{H}_5\text{N})\text{PF}_6$ 在真空下分解或用 H_2SO_4 处理可得高纯度的 LiPF_6 。

5.8.3 溶液法

(1) 将 LiF 悬浮于 EC, DEC, DMC 等有机溶剂中, 然后通入 PF_5 , 生成的 LiPF_6 可直接溶解在上述有机溶剂中, 所得的电解液可直接用作锂离子电池的电解液。上述过程的反应温度控制在 $-40 \sim 100^\circ\text{C}$ 。 LiF 的用量为每公斤溶剂含 $\text{LiF} 100 \sim 200\text{g}$ 。反应过程 PF_5 应过量, 反应结束后, 用惰性气体除去多余的 PF_5 。

(2) 将 $(\text{XH})^+\text{PF}_6^-$ 盐 (X 为路易斯碱) 与含锂的强碱在混合溶剂中反应, 生成 LiPF_6 。

混合溶剂一般为 EC, PC, DEC, DMC 等。 $(\text{XH})^+\text{PF}_6^-$ 及强碱分别选用 NH_4PF_6 和 LiH , 生成的副产物 NH_3, H_2 可用减压挥发或通惰性气体除去, 过量的反应物 LiH 可通过过滤除去。

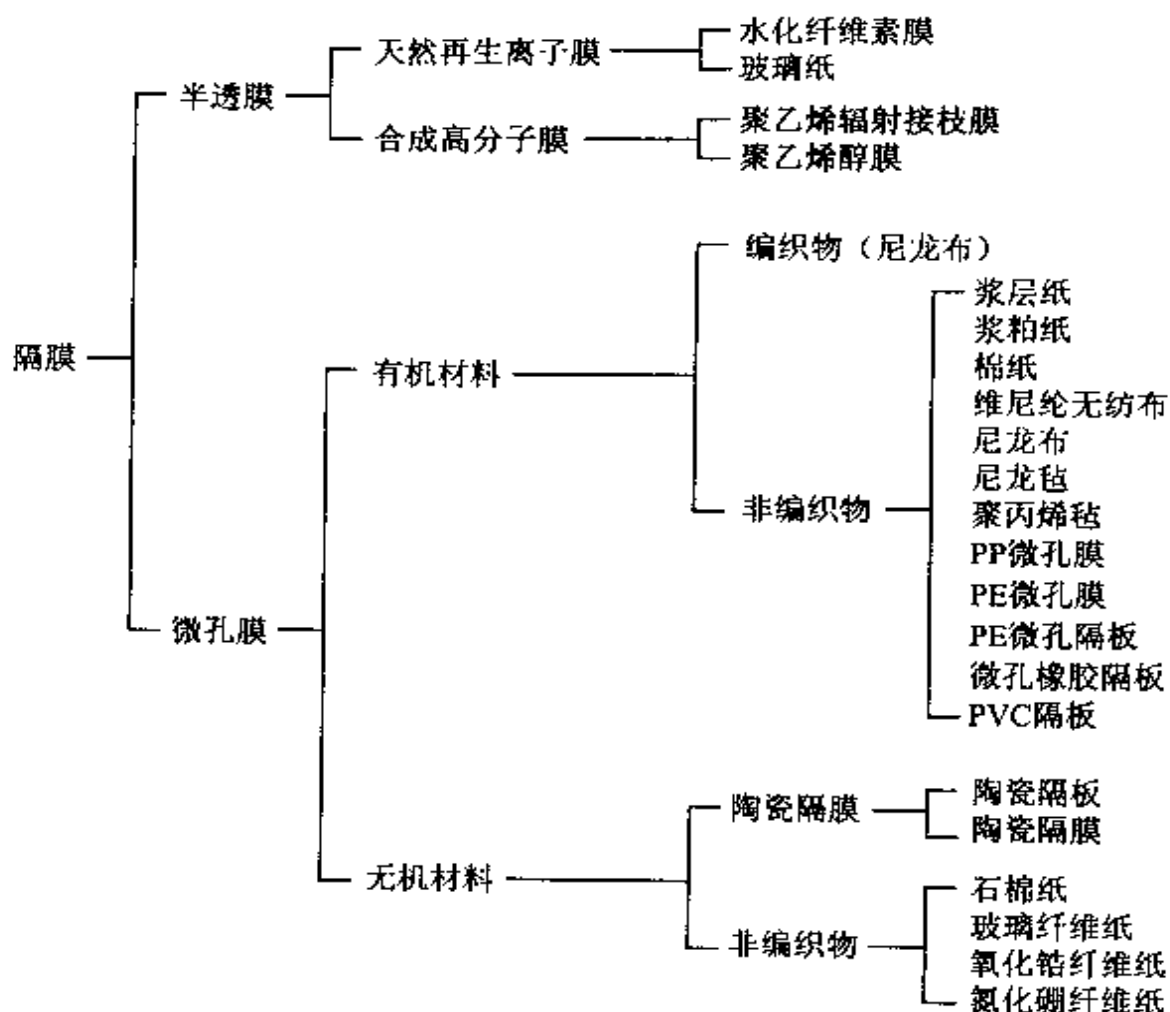
第 6 章 隔膜及粘结剂^[144~162]

6.1 隔膜

隔膜的主要作用是使电池的正、负极分隔开来,防止两极接触而短路,此外还具有能使电解质离子通过的功能。隔膜材质是不导电的,其物理化学性质对电池的性能有很大的影响。电池的种类不同,采用的隔膜也不同。对于锂离子电池系列,由于电解液为有机溶剂体系,因而需要耐有机溶剂的隔膜材料,一般采用高强度薄膜化的聚烯烃多孔膜。由此可见,电池种类不同,隔膜性能也要求不一样,就需要使用不同的隔膜材料。

6.1.1 隔膜的分类

制造隔膜的材料有天然或合成的高分子材料、无机材料等。根据原料特点和加工方法不同,可将隔膜分成有机材料隔膜、编织隔膜、毡状膜、隔膜纸和陶瓷隔膜等。电池用隔膜的分类如图 6-1 所示,用于各类电池常用的隔膜如表 6-1 所示。从图 6-1 可见,隔膜可分为半透膜与微孔膜两大类。半透膜的孔径一般为 5~100 nm,微孔膜的孔径在 10 μm 以上,甚至到几百微米。

图 6-1 电池用隔膜分类^[144]表 6-1 各类电池常用的隔膜^[144]

| 电池种类 | | 隔膜材料种类 | 性能要求 |
|------|--------|---|------|
| 酸性电池 | 铅酸电池 | 酚醛树脂浸渍纤维素板 微孔聚氯乙烯板 微孔橡胶板 袋状微孔聚乙烯隔板 聚乙烯/二氧化硅隔膜 玻璃纤维/浆粕纸板 袋状聚丙烯毡状隔板 | 耐酸 |
| | 密封铅酸电池 | 超细玻璃纤维纸 聚丙烯毡 | 耐酸 |

续表 6-1

| 电池种类 | 隔膜材料种类 | 性能要求 | |
|--------------|--------------------|--|----------------|
| 锌锰干电池 | 牛皮纸 | 吸附电解液 | |
| 碱性锌锰电池 | 无纺布 | 耐碱性 | |
| 镉-镍电池 | 尼龙毡 | 电解液保持能力强 | |
| 铁-镍电池 | 维尼纶无纺布 聚乙烯辐射接枝膜 | | |
| 氢-镍电池 | 聚丙烯毡 氧化锆纤维纸 | 防止自放电 | |
| 金属氢化物-镍电池 | 聚丙烯毡 维尼纶无纺布(PP) | 防止自放电 | |
| 锌-空气电池 | PE微孔膜玻璃纸 | 隔绝氧气的的能力 | |
| 碱性 电 池 | 锌-银电池 | 水化纤维素膜 聚乙烯辐射接枝膜 玻璃纸 尼龙布 水化纤维素纸 棉纸 聚丙烯毡 钛酸钾纸 | |
| | 水银电池 | PE膜 | 耐碱,防止溶解的Ag到达Zn |
| | 热电池 | 烧结陶瓷隔板 氮化硼纤维纸 | |
| | 钠-硫电池 | 烧结陶瓷管 | |
| | 燃料电池 | 聚四氟乙烯粘结陶瓷粉末制成微孔膜 聚四氟乙烯粘结编织物或纸 离子交换树脂膜 石棉膜 | |
| | 锂电池 | 聚丙烯毡 超细玻璃纤维纸 玻璃纤维毡 聚丙烯微孔膜(celgard膜) | 耐有机溶剂 防止短路 |
| | 锂离子电池 | PE,PP,PP/PE/PP等 | 耐有机溶剂,防止短路,薄膜化 |

6.1.2 隔膜的性能

隔膜的作用除将电池的正负极隔离以防止短路外,还能吸附电池中电化学反应所必需的电解液,确保高的离子电导率;有的隔膜还能防止对电池反应有害的物质在电极间的迁移,保证在电池发生异常时使电池反应停止,提高电池的安全性能。

隔膜所应有的基本特性可归纳如下:

- (1) 电绝缘性好;
- (2) 对电解质离子有很好的透过性,电阻低;
- (3) 对电解质具有化学稳定性和电化学稳定性;
- (4) 对电解质润湿性好;
- (5) 具有一定的机械强度,厚度尽可能小。

隔膜性能主要指外观、厚度、定量、紧度、电阻、干态及湿态抗拉强度、孔率、孔径、吸液率、吸液速率、保持电解液能力、耐电解液腐蚀能力、胀缩率等。不同种类、不同系列、不同规格的电池对隔膜性能的要求不同。隔膜性能的一般检测方法如下。

(1) 紧度 用密度计测量,是衡量隔膜致密程度的指标。

(2) 抗拉强度 分干态和湿态抗拉强度。用纸张拉力机检测。

(3) 孔径 半透膜用电子显微镜测量。孔径口大于 $10\ \mu\text{m}$ 的微孔膜用气泡法测量。

(4) 电阻 可用直流法或交流法测定。

(5) 吸液率 它是反映隔膜吸收电解液的能力。测试方法是把干试样称重后浸泡在电解液中,直至吸收平衡,再取出湿隔膜称重。吸液率为

$$\eta = \frac{m_2 - m_1}{m_1} \times 100\% \quad (6-1)$$

式中 η ——隔膜吸液率;

m_1 ——干隔膜质量；

m_2 ——湿隔膜质量。

(6) 隔膜耐电解液腐蚀能力 将电解液加温到 50℃, 将隔膜浸入电解液中保持 4~6 h, 洗净, 烘干, 与原干样品比较。

(7) 胀缩率 把隔膜浸泡在电解液中 4~6 h, 检测尺寸变化, 与干态样品尺寸相减, 其差值百分数即为胀缩率。

表 6-2 列出了电池用隔膜的主要技术性能。

锂离子电池由于采用有机溶剂的非水电解液, 电解液的电导率比水溶液体系低 2 个数量级。因此, 对隔膜还有特殊要求:

- (1) 隔膜不与有机溶剂发生反应;
- (2) 隔膜在电池中占的体积小, 易于实现薄膜化;
- (3) 隔膜的拉伸强度和穿刺强度高;
- (4) 孔率高, 一般孔率应为 30%~70%, 孔径 0.03~0.05 mm;
- (5) 电流切断性能(Shutdown 特性)好, 即当有大电流通过电池或电池外部短路时, 隔膜微孔闭塞, 切断电流回路, 防止电池反应失控。一般要求隔膜闭孔温度(Shut down)低于隔膜的熔融温度(Meltdown)。

电池中常用的隔膜材料一般是用纤维素纸或非织物、合成树脂制得的多微孔膜。锂离子电池一般采用高强度、薄膜化的聚烯烃系多孔膜。常用的隔膜有 PP 和 PE 微孔隔膜、聚丙烯微孔膜(Celgard 2400)等。

6.1.3 隔膜的性能评价

表 6-3 列出了两种典型的隔膜材料的基本特征。

表 6-2 电池用隔膜的主要技术性能^[144]

| 类别 | 型号 | 厚度 /mm | 定量 /(g·cm ⁻²) | 阻抗 /(Ω ·cm ²) | 膨胀率/% | | 吸液率 /% | 抗拉强度 /(N·cm ⁻²) | | 应用范围 |
|-----------------------------|---|---------------|------------------------------|--------------------------------------|--------|--------|-----------|--------------------------------|--------|--------------|
| | | | | | 纵向 | 横向 | | 纵向 | 横向 | |
| 水化纤维 纤维素 醋酸纤维 纤维素膜 | 83* | 0.030 ± 0.005 | | ≤ 0.15 | < 8 | < 15 | 355 | ≥ 10000 | ≥ 8000 | |
| | | 0.040 ± 0.005 | | | | | | ≥ 7350 | ≥ 7350 | |
| | | 0.020 ± 0.005 | | < 0.06 | | | ≥ 280 | ≥ 9000 | ≥ 6000 | MH-Ni 电池 |
| 聚乙烯 射接枝膜 (PE) | CN-1000 CN-2050(9) CN-2020(3) SL-060(1) SL-080(1) | 0.02 ± 0.005 | | 0.05 ~ 0.07 | -3 ~ 5 | -3 ~ 5 | ≥ 150 | ≥ 700 | ≥ 700 | 镉-镍开口电池 |
| | | 0.03 ± 0.008 | | 0.14 ~ 0.24 | -3 ~ 5 | -3 ~ 5 | ≥ 150 | ≥ 700 | ≥ 700 | 镉-镍、锌-锰电池 |
| | | 0.03 ± 0.008 | | 0.07 ~ 0.12 | -3 ~ 5 | -3 ~ 5 | ≥ 150 | ≥ 700 | ≥ 700 | 镉-镍、锌-空气电池 |
| | | 0.01 ± 0.003 | | 0.04 ~ 0.06 | -3 ~ 4 | -3 ~ 4 | ≥ 200 | ≥ 1000 | ≥ 1000 | 镉-镍、碱性锌-锰电池 |
| | | 0.015 ± 0.005 | | 0.06 ~ 0.09 | -3 ~ 4 | -3 ~ 4 | ≥ 200 | ≥ 1000 | ≥ 1000 | MH-Ni 电池 |
| 复合膜* | PPA-L ₁ | 0.02 ± 0.0025 | | 0.12 ~ 0.16 | -3 ~ 5 | -3 ~ 5 | ≥ 400 | ≥ 500 | ≥ 400 | 锌-锰、碱性锌-锰电池 |
| 接枝 PP | HSN-G ₁ HNS-S ₁ | 0.20 ± 0.03 | 70 | 0.09 ± 0.01 | | | > 300 | > 1000 | > 400 | 镉-镍、MH-Ni 电池 |
| | | 0.18 ± 0.025 | 55 | 0.09 ± 0.01 | | | | | | 密封矩形镉-镍电池 |
| 接枝聚 丙烯毡 | PPA-20 PPA-12 | 0.20 ± 0.002 | 40 | 0.08 ± 0.01 | | | > 700 | ≥ 500 | ≥ 220 | MH-Ni 电池 |
| | | 0.12 ± 0.015 | 24 | | | | | ≥ 450 | ≥ 220 | |
| 尼龙布 | | 0.10 | | 0.07 | | | 124 | | | 锌-银电池 |

续表 6-2

| 类别 | 型号 | 厚度 /mm | 定量 /(g·cm ⁻²) | 阻抗 /(Ω·cm ²) | | 膨胀率/% | | 吸液率 /% | 抗拉强度 /(N·cm ⁻²) | | 应用范围 |
|---------------------|---------------------------|------------------------------|------------------------------|----------------------------------|----|-------|----|------------|--------------------------------|--------------|------------------------------|
| | | | | 纵向 | 横向 | 纵向 | 横向 | | 纵向 | 横向 | |
| 尼龙毡 | | 0.12 | | 0.04 | | | | 500 | | | 镉-镍电池 |
| 维尼纶 无纺布 | C-2(干法) JH-2(湿法) | 0.19 0.11 | 68 37 | 0.09 0.07 | | | | 345 419 | 3000 2390 | 1920 1600 | 镉-镍、MH-Ni 电池 镉-镍、MH-Ni 电池 |
| 聚丙烯毡 | | 0.012 | | 3.15 | | | | 400 | | | 铅酸电池 |
| 水化纤维 维索纸 | | 0.08~0.09 | 25 | 0.05 | | | | 490 | 420 | 286 | |
| 棉纸 | | 0.035 | | 0.02 | | | | | 400 | | 锌-银电池 |
| 石棉纸 | 820 型 | 0.09 | 26 | 0.06 | | | | 735 | 260 | 180 | 锌-银电池 |
| 超细玻璃 纤维纸 (国产) | CZ-1 CQ DH-1 ARF | 0.80 0.77 0.65 0.78 | 168 145 137 160 | 0.096 0.110 0.094 0.120 | | | | | | | 密封铅酸电池 |
| 橡胶隔板 | | 51 | | 0.96~1.59 | | | | | | | 铅酸电池 |
| 纤维素 隔板 | | 0.43~0.76 | | 0.80~0.96 | | | | | | | |

续表 6-2

| 类别 | 型号 | 厚度 /mm | 定量 /(g·cm ⁻²) | 阻抗 /(Ω·cm ²) | | 膨胀率/% | | 吸液率 /% | 抗拉强度 /(N·cm ⁻²) | | 应用范围 |
|-------------|--------------|---------------|------------------------------|-----------------------------|----|-------|----|-----------|--------------------------------|-------|---------------------------------|
| | | | | 纵向 | 横向 | 纵向 | 横向 | | 纵向 | 横向 | |
| PVC 微孔隔板 | | 0.31 ~ 0.51 | | 0.48 ~ 0.96 | | | | | | | |
| PE 微孔隔板 | | 0.18 ~ 0.76 | | 0.26 ~ 1.27 | | | | | | | |
| 玻璃纤维毡 | | 0.56 ~ 0.66 | | 0.32 | | | | | | | |
| 聚丙烯隔膜 (PP) | L-10B | 0.10 ± 0.0015 | 16 ± 3 | | | | | | ≥ 300 | ≥ 150 | 扣式锂电池 |
| | L-15B | 0.15 ± 0.002 | 25 ± 5 | | | | | | ≥ 800 | ≥ 300 | |
| | L-20B | 0.20 ± 0.025 | 35 ± 5 | | | | | | ≥ 900 | ≥ 400 | |
| | L-15T2 | 0.15 ± 0.025 | 35 ± 4 | | | | | | ≥ 800 | ≥ 400 | |
| | L-20T | 0.20 ± 0.025 | 35 ± 5 | | | | | | ≥ 400 | ≥ 300 | |
| L-10T | 0.10 ± 0.015 | 20 ± 3 | | | | | | ≥ 300 | ≥ 150 | | |
| Celgard 膜 | | | | | | | | | | | |
| 一层 PP | 2400 | 0.025 | | | | | | | | | Lj-MnO ₂ 电池 锂离子電池 |
| 三层 PP/PE/PP | 2300 | 0.025 | | | | | | | | | 锂离子電池 |

注: *PPA-L₁, 接枝聚丙烯毡, 接枝 PE 膜复合。

表 6-3 典型隔膜材料的基本特征

| 牌 号 | Celgard# 2400 | Celgard# 2300 |
|-------------------|---------------|---------------|
| 构 造 | PP 单层 | PP/PE/PP 三层 |
| 厚度/ μm | 25 | 25 |
| 孔隙率/% | 38 | 38 |
| 透气度/s | 35 | 25 |
| 穿刺强度/g | 380 | 480 |

表征隔膜物理性质的参数如下：

(1) 厚度 现在要求隔膜的厚度一般为 $25\ \mu\text{m}$ ，单层隔膜可能达到的厚度为 $7\sim 40\ \mu\text{m}$ 。要求比较厚的隔膜可以采用多层或者与无纺布层叠的方法来制造。

(2) 透气度 隔膜的透气度，是指在一定条件下（压力，测定面积）一定量空气通过隔膜所需要的时间，称作 Gurley 值。隔膜的厚度、结构、孔率、孔的大小等，都会对电池性能产生影响。由于透气度的测定方法比较简便，经常用来作为评价隔膜对电池性能影响的参数。采用 ASTM 测定法，标准隔膜的透气度在 $30\ \text{s}$ 左右可以使用，采用 JIS 测定法为 $750\ \text{s}$ 左右。

(3) 电性能 隔膜的绝缘性能可以用绝缘耐压性来评价。隔膜的绝缘耐压性如果高的话（Celgard 2400 的典型数值是 $1000\pm 200\ \text{V}$ ），它的电接触耐压能力也就提高。注入电解液前在电池上加电压，如果感到有电流，那就说明有电接触，此评价的结果依赖于隔膜的强度和电池装配条件，尤其是依赖于电极的设计。

隔膜在保持电解液时电阻要低，如果此时电阻过高必将影响电池的容量特性及电池性能。电阻根据电解液不同发生变化，含有锂盐的 PC/DME 阻抗的数值在 $\Omega\cdot\text{cm}^2$ 的数量级。

(4) 机械强度 机械强度有两个参数，一个是隔膜在长度方向以及垂直方向的拉伸强度，另一个是在厚度方向上的穿刺强度。

由于湿法和干法制得的隔膜都是由拉伸形成微孔,所以在拉伸方向上的强度比较高。25 μm 厚的隔膜拉伸强度在 $1000 \text{ kg} \cdot \text{cm}^{-2}$ 以上。单轴拉伸在垂直方向上的强度要低些,大约是长度方向的 1/10。而在二轴延伸的情况下,在垂直方向和延伸方向有着相同的强度。实际的电池制造中,要求的是长度方向的拉伸强度。隔膜从卷上引出来的时候,在隔膜的横切面上要承受一定的拉力,这样就得到了对垂直方向拉伸张力的大致标准。在生产过程中不要有特别过重的冲击,目前市售隔膜的拉伸强度都能满足电池制造的要求。

(5) 穿刺强度

穿刺强度和电极板表面的粗糙度有关,电极使用不同的材料要求隔膜的穿刺强度也不同。例如,碳材料颗粒如果细而且没有棱角,要求隔膜的穿刺强度的值就比较低,相反,如果颗粒粗而大,并且棱角尖锐,则要求的隔膜穿刺强度就高。

6.1.3.1 透气性和隔膜电阻的关系

(1) 透气性 透气性是反映隔膜的孔隙率、孔径大小等内部结构综合因素的一个参数。

孔的大小用 SEM 观察,对照片图像分析孔径分布作一统计处理,能够直接得到孔径的分布。用 SEM 观察之前,需要进行导电性前处理,观察的区域是非常有限的一部分,从这部分当中可以获取一些信息。干法生产的隔膜的孔径分布从 SEM 观察是 γ 分布。

孔径的大小可以采用压汞法测定,强迫汞从这些微孔中通过,因为通过的汞的体积和压力、微孔的大小有关。因此,通过这个体积可以求出孔的大小。

与 SEM 直接观察法相比较,这种方法得出的数值偏大,大致存在着线性关系。一轴延伸法和二轴延伸法孔的形状有很大的差别。一轴延伸法干法制造的 PP 隔膜,SEM 观察到的代表性数值

是宽 $0.04 \mu\text{m}$, 长 $0.12 \mu\text{m}$, 宽高比是 0.33 左右。

隔膜的孔率与原材料树脂以及最终制品的密度有关, 孔率是孔的体积和隔膜体积的比值, 市售隔膜的孔率大致在 $35\% \sim 60\%$ 范围内。

微孔隔膜的内部孔结构是一个很重要的特性, 孔构造特性用膜的厚度和气体或液体在实际膜当中通过的路径的比例来表示, 称之为曲折系数。

孔结构即孔的大小和孔率与电池的放电特性和循环特性及 Shutdown 特性都有关系。一般说来湿法生产的隔膜, 形成纤维状的三维结晶组织, 因此有比较高的曲折系数。干法生产的隔膜孔的构造在厚度方向上比较深, 厚度方向上是贯通的, 因而曲折系数比较小。电池放电特性一般对膜的电阻而言, 低曲折系数是有利的; 而对于短路时的 Shutdown 特性来讲, 则高的曲折系数有利。

(2) 透气性和电阻的关系

孔的大小和曲折度的测定都不太方便, 比较简单的方法是测定透气度。

$$t_{\text{GUR}} = 5.18 \times 10^{-3} (\tau^2 l / \epsilon d)$$

式中 t_{GUR} ——透气度;
 ϵ ——膜的孔隙率;
 d ——孔的直径, cm;
 τ ——膜中孔的曲折度;
 l ——膜厚, cm。

透气度与电阻之间的关系为

$$R_m \cdot A = [\rho_{\text{elect}} / 5.18 \times 10^{-3}] [t_{\text{GUR}} \cdot d]$$

式中 R_m ——电解液中隔膜的阻抗值;
 A ——膜面积, cm^2 ;
 ρ_{elect} ——电解液的比电阻。

图 6-2 表示隔膜电阻与透气度的关系。透气度与孔的大小的乘积是成比例的,从这一分析结果来推算,湿法生产的隔膜曲折系数是 8 左右,干法生产的是 3 左右。

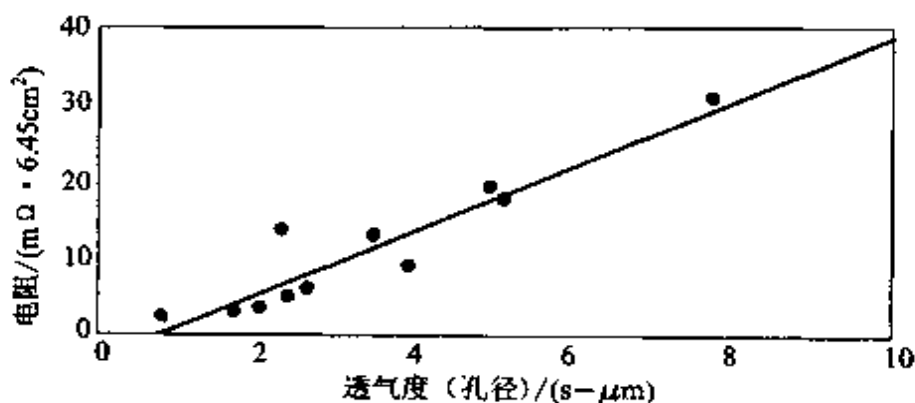


图 6-2 隔膜电阻和透气度的关系^[2]

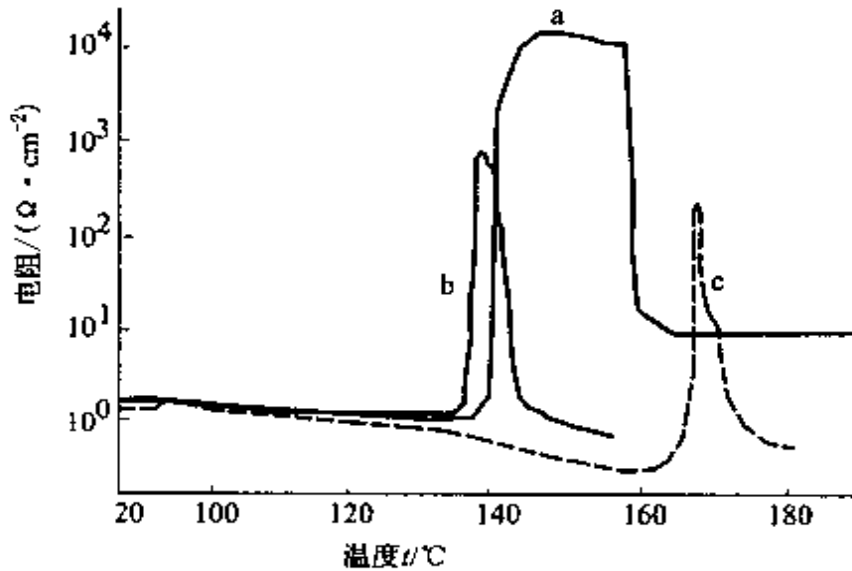
6.1.3.2 电流切断特性(Shutdown)

(1) Shutdown 特性

当外部发生短路时或有大电流通过电池时隔膜微孔闭塞,切断电流通过电池的回路。隔膜在大电流或外部短路时微孔闭塞,切断电流回路的功能称为隔膜的 Shutdown 特性。

Shutdown 温度是隔膜特性的一个重要参数。影响隔膜 Shutdown 温度的因素很多,其中隔膜使用的材料(分子量、分子结构等)的影响最大。熔点为 125℃的聚乙烯和熔点为 158℃的聚丙烯,外部短路时大电流通过电池造成电池发热、微孔闭塞的温度是不同的。孔的结构、孔率、孔径的大小对 Shutdown 特性都有影响,定性分析,高曲折度、小孔径的隔膜安全性要高。PE₁, PE₂, PP 隔膜的热特性比较如图 6-3 所示,从图中也可以看到同是 PE 材质的隔膜由于生产工艺的差别导致 Shutdown 特性不一样。

为了提高电池隔膜在 Shutdown 熔化温度的范围,保证隔膜在 Shutdown 后仍有良好的机械性能,开发了 PP/PE/PP 复合隔膜,这种组成中 PE 的熔点较低,在电池温度升高时首先发生

图 6-3 不同隔膜的热特性^[18]a—PE₁; b—PE₂; c—PP

Shutdown, 而熔点更高的 PP 在这种温度下仍能保持良好的机械特性。复合隔膜具有二者的优势, 这种多层的隔膜是 PP 夹着 PE 的三层夹层结构, Shutdown 特性、熔融指数 (melt index) 以及穿刺强度等都得到了改善。除了这种复合隔膜之外, 人们还开发了 PP 基分散有 PE 的隔膜。

(2) 评价方法

Shutdown 特性的评价方法, 一种是在电解液中缓慢加热, 然后再测定透气度变化, 这是一种静态的方法 (热电池法)。在实际电池中, 发生外部短路时, 或许还有外加电压所形成的电流, 采用一种测定温度变化的动态的方法。

(a) 热电池法

该方法是用电极夹住隔膜构成电池, 然后电池升温, 测定隔膜的电阻。电极材料可以采用镍板或铂板, 电池芯体全部浸在电解液中, 整个电池放在槽中, 用加热器升温。通过电阻值的测定代替透气度的测定来说明隔膜的 Shutdown 特性。

图 6-4 是采用 30kHz 的交流电测定的隔膜阻抗曲线。从图

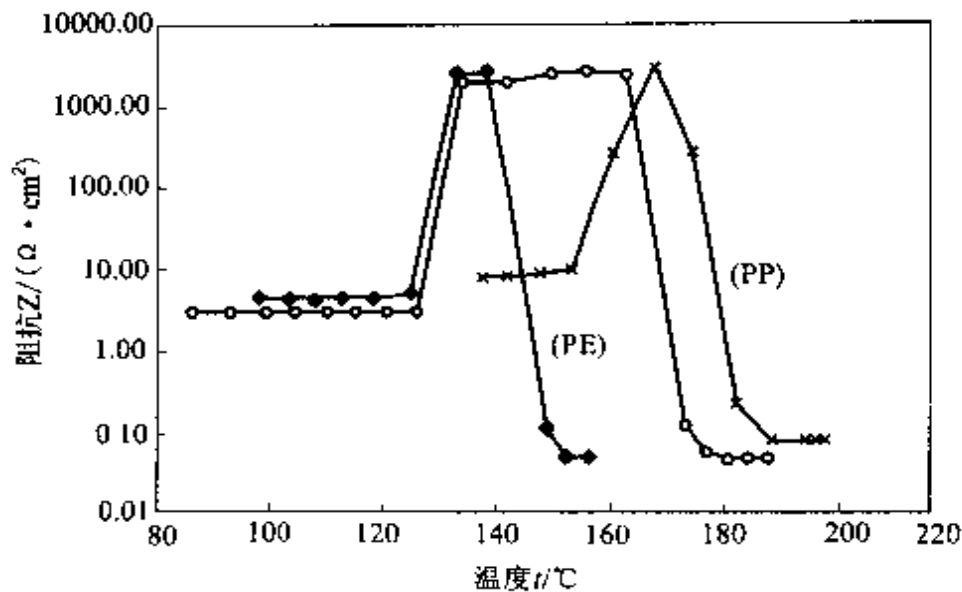


图 6-4 隔膜 Shutdown 特性的评价^[2]

○三层复合隔膜；◆聚乙烯(PE)；×聚丙烯(PP)

中可以看出,单层的 PP,PE 在接近熔点时阻抗急剧上升,达到最大值后开始降低。阻抗的上升和电池隔膜的微孔闭塞相对应,表明已经开始引起了隔膜 Shutdown;而电阻值的迅速下降对应隔膜的熔融,电极发生直接接触。从图 6-4 中可以看出,三层复合隔膜从 Shutdown 到隔膜熔融的温度范围比单层隔膜明显要宽,在隔膜发生 Shutdown 后隔膜仍在一个很宽的范围内保持良好的机械特性,对电池短路的热惯性有更好的承受能力。

PP 和 PE 复合的隔膜,在 PE 的熔点附近就引起了 Shutdown,直到 PP 发生熔化为止,它的温度范围在 30°C 以上,如图 6-4 所示。Shutdown 温度范围的最低温度,是电池在日常使用中能达到的最高温度,Shutdown 的最高温度不能超过金属锂的起火温度 190 °C。

(b) 模拟短路测试

将隔膜和电极一起装入电池中,使外部短路,同时还可以从外部施加电压进行这个实验。就是说制造一个和实际电池相同结构

的测试电池使外部零欧姆短路。在用金属锂薄膜作为模拟电极正极和负极的场合,要加上外部叠加电压。在这种场合下,由于固定一个方向的叠加电压使锂电极形成枝晶,正极和负极在一定的时间容易发生反转。

测定参数有电流值和电池壳的外部温度,电池内部压力上升是通过气孔阀压力变化的数值得出的。

测量结果如图 6-5 所示。电池壳外部温度为:PP 达到 125 °C,

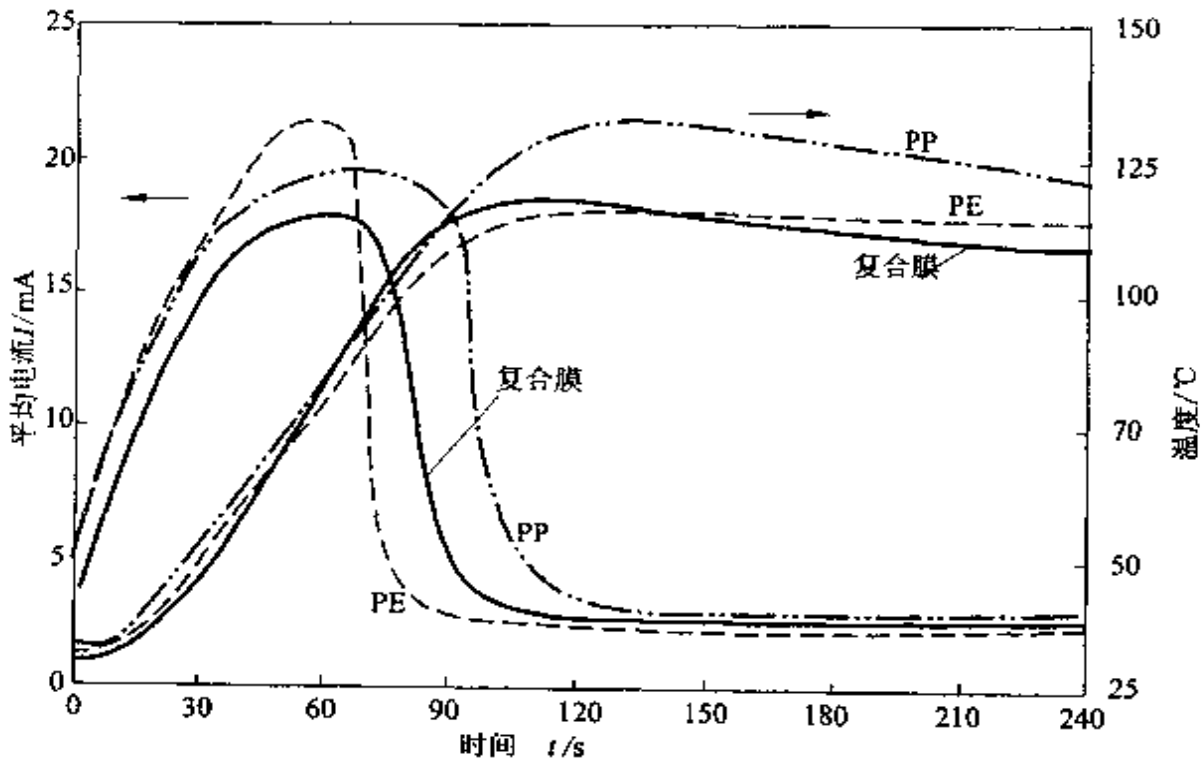


图 6-5 外部短路时隔膜的 Shutdown 特性评价^[2]

电流:——三层复合膜;---PE;---PP;温度:——三层复合膜;---PE;---PP

而其他膜的电池在 115 °C 左右温度就不再上升;然而 PP 膜的电池内部压力上升,排气阀打开,其他膜的电池的排气阀则没有打开,PE 层的存在使 Shutdown 温度比较合适。从单电池到多电池串联和并联短路测试的结果看,在单电池和多电池并联状态的时候,PE 膜的 Shutdown 温度没有发现什么差别;多电池串联情况

下, PE 膜的 Shutdown 温度变低, 而且从这种情况来说在 Shutdown 高温还能保持比较高的电阻的电池比较安全。

(3) 热机械特性分析

热机械分析(TMA; Thermal Mechanical Analysis)是评价隔膜的熔融指数(Melt Index)的一种方法。取一小片一定质量的隔膜进行加热, 当温度超过试样的熔点时, 试样发生断裂, 这一温度定义为熔融破断温度。如表 6-4 所示, PP 膜的熔融破断温度比 PE 更高。两层或三层复合膜的熔融破断温度和 PE 接近。

表 6-4 高温电阻测试和热机械特性分析结果比较

| 隔 膜 | 高温电阻测试 | | TMA 结果 |
|----------|------------|------------|---------|
| | 电阻上升开始温度/℃ | 电阻下降开始温度/℃ | 膜破裂温度/℃ |
| PP | 156~163 | 164~177 | 162 |
| PE | 130~133 | 139~144 | 139 |
| PP/PE | 131~137 | 167~191 | 167 |
| PP/PE/PP | 134~135 | 159~192 | 165 |

6.1.4 隔膜材料的制造技术

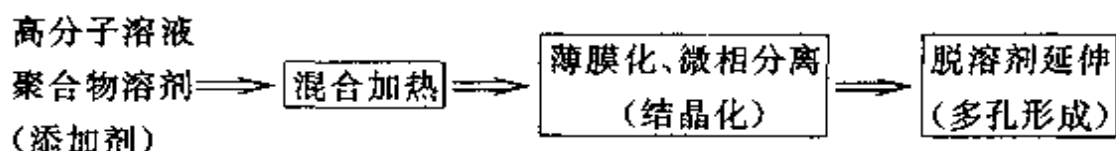
锂离子电池用的隔膜是多孔性聚烯烃材料。因此, 薄膜成形与多孔化是制造的关键技术。表 6-5 列出几种多孔化技术, 其中, 隔膜成形加工的相分离法和延伸法已经实用化。

表 6-5 多孔化技术的分类

| | | | |
|-------------|-----|-------------------|--|
| 多 孔 体 | 发泡法 | 化学发泡 物理发泡 | 添加能分解产生气体的发泡添加剂 在聚合物中溶解过量的挥发性气体后气化 |
| | 抽出法 | 相分离方法 混合物方法 | 高温融合成形后发生相分离, 将其中一部分抽出 不相溶成分混合成形后将其中一部分抽出 |
| | 延伸法 | 单聚体 填充剂 混合物 | 聚合物晶界界面剥离 聚合物与填充剂界面剥离 不相溶聚合物间界面剥离 |

6.1.4.1 相分离法(湿法)

相分离法的制造流程如下:



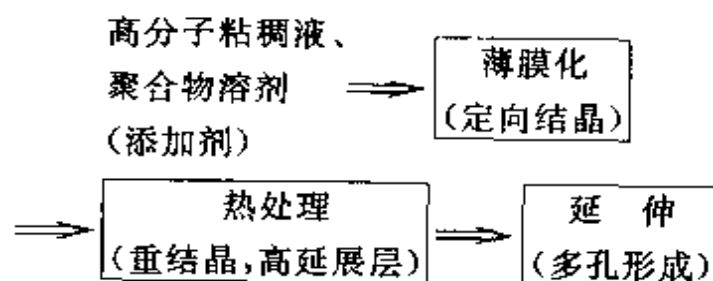
将高分子化合物与溶剂混合加热熔融形成均一溶液,经冷却固化后有可能形成亚稳态的两相溶液,再经过液液分离结晶成膜,脱除溶剂。

工业上,高分子化合物与溶剂的混合溶液采用 T 型模具方法、吹气法(Inflation)等成膜后,用挥发性溶剂将其中的溶剂溶解抽提形成多孔构造。必要时,在抽提前后进行一维或二维延伸。是否需要延伸,取决于所采用的方法。采用这种方法一般来讲可以形成复杂的三维纤维状结构的孔。

高分子化合物主要是高密度聚乙烯,作为溶剂可以采用酞酸酯、石蜡、烷烃、乙醇等。这些溶剂可以单独使用或与不挥发性有机溶剂混合使用,在较高的温度下溶解聚乙烯。另外,在某些场合需要加入无机粉末作为孔形成促进剂和孔径控制剂或作为晶种。

6.1.4.2 延伸造孔法(干法)

延伸法的制造工程如下:



高度定向结晶结构的高聚物在 c 轴方向上延伸,晶体晶面间发生剥离,形成多孔结构。工业上,将熔融聚合物从模具中挤出,高拉伸比(拉伸速度/挤出速度)使之薄膜化,经热处理形成高度有序的结晶结构,然后低温延伸再高温延伸,结晶晶面发生剥离,层状片晶

间隙形成微孔。干法同样也是采用聚烯烃熔融树脂结晶性高分子，经熔融挤出吹塑成膜。结晶化处理所得到的这种物质，再通过低温延伸形成原始微孔，再继续高温拉伸形成微孔。有结晶性的聚烯烃等都采用这种方法。聚乙烯和聚丙烯等都可以通过这种方法制成微孔隔膜。多孔结构随高聚物的结晶性不同而不同，一般在延伸方向上，形成长圆孔而在厚度方向形成连通的结构，而且由于单轴一维延伸使得膜的物理性质有各向异性。这种工艺方法没有溶剂去除过程，比相分离法简单，但孔结构的选择形式狭窄。

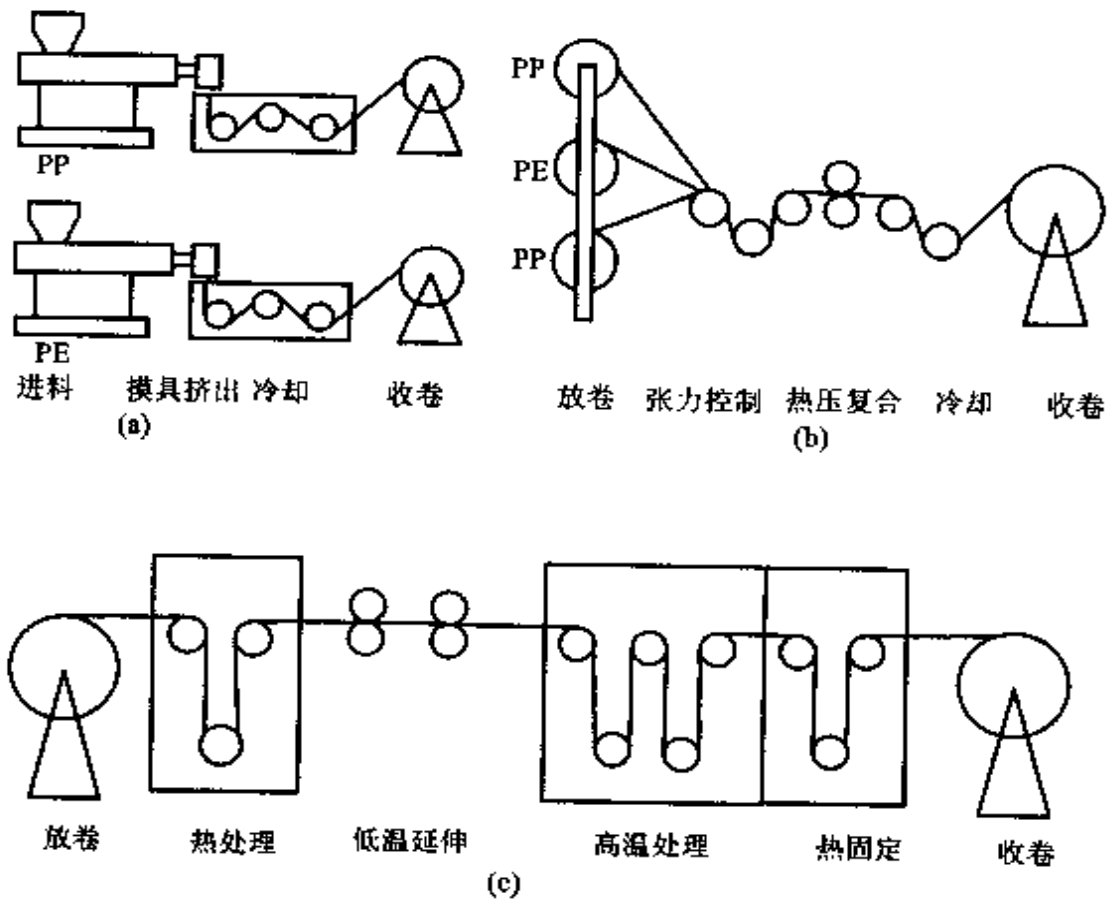


图 6-6 多层膜的生产工艺示意图^[18]

(a) 单层隔膜挤出； (b) 多层隔膜复合； (c) 隔膜性能调整

在以往扣式一次锂电池中使用聚丙烯隔膜。这种隔膜在锂离子蓄电池中使用，可制成多层结构的隔膜。如由两层聚丙烯夹一

层聚乙烯的三层结构隔膜,因为聚乙烯的熔点较低,容易使隔膜产生闭孔,聚丙烯的熔点高,可以在闭孔后仍保持隔膜良好的机械特性。复合多层隔膜的生产工艺流程如图 6-6 所示。

6.2 粘结剂

6.2.1 粘结剂的种类

粘结剂一般都是高分子化合物,电池中常用的粘结剂有:

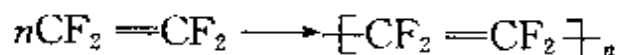
(1) PVA(聚乙烯醇)

PVA 的分子式为 $[-CH_2CHOH-]_n$, 聚合度 n 一般为 700~2000, PVA 是一种亲水性高聚物白色粉末, 密度为 $1.24 \sim 1.34 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ 。

PVA 可与其他水溶性高聚物混溶, 如与淀粉、CMC、海藻酸钠等都有较好的混溶性。

(2) 聚四氟乙烯(PTFE)

PTFE 俗称“塑料王”, 是一种白色粉末, 密度为 $2.1 \sim 2.3 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$, 热分解温度为 $415 \text{ }^\circ\text{C}$ 。PTFE 电绝缘性能好, 耐酸, 耐碱, 耐氧化。PTFE 的分子式为 $[-CF_2-CF_2-]_n$, 是由四氟乙烯聚合而成的。



常用 60% 的 PTFE 乳液作电极粘结剂。

(3) 羧甲基纤维素钠(CMC)

CMC 为白色粉末, 易溶于水, 并形成透明的溶液, 具有良好的分散能力和结合力, 并有吸水和保持水分的能力。

(4) 聚烯烃类(PP, PE 以及其他的共聚物);

(5) (PVdF/NMP) 或其他的溶剂体系;

(6) 粘接性能良好的改性 SBR 橡胶;

- (7) 氟化橡胶;
- (8) 聚胺酯。

6.2.2 锂离子电池用粘接剂

锂离子电池中,由于使用电导率低的有机电解液,因而要求电极的面积大,而且电池装配采用卷式结构,电池的性能的提高不仅对电极材料提出了新的要求,而且对电极制造过程中使用的粘接剂也提出了新的要求。

6.2.2.1 粘接剂的作用及性能

- (1) 保证活性物质制浆时的均匀性和安全性;
- (2) 对活性物质颗粒间起到粘接作用;
- (3) 将活性物质粘接在集流体上;
- (4) 保持活性物质间以及和集流体间的粘接作用;
- (5) 有利于在碳材料(石墨)表面上形成 SEI 膜。

6.2.2.2 对粘接剂的性能要求

- (1) 在干燥和除水过程中加热到 $130\sim 180^{\circ}\text{C}$ 情况下能保持热稳定性;
- (2) 能被有机电解液所润湿;
- (3) 具有良好的加工性能;
- (4) 不易燃烧;
- (5) 对电解液中的 LiClO_4 , LiPF_6 等以及副产物 LiOH , Li_2CO_3 等稳定;
- (6) 具有比较高的电子离子导电性;
- (7) 用量少,价格低廉。

以往的镍镉、镍氢电池,使用的电解液是水溶液体系,粘接剂可以使用 PVA, CMC 等水溶性高分子材料,或 PTFE 的水分散乳液。锂离子蓄电池电解液是极性大(因此溶解能力和溶胀能力高)

的碳酸酯类有机溶剂体系, 粘接剂必须能耐碳酸酯(至少是不溶解), 而且必须满足上述的几点要求, 特别是必须满足在电化学环境中的稳定性, 在负极中处于锂的负电位下不被还原, 在正极中发生过充电等有氧产生的情况下不发生氧化。锂离子电池中的特点是伴随充放电过程, 锂在活性物质中的嵌入-脱出引起活性物质的膨胀-收缩(如石墨的层间距变化达到 10%~11%), 要求粘接剂对此能够起到缓冲作用。锂离子电池的电极在干燥过程中加热温度最高可以达到 200 °C, 粘接剂必须能够耐受这样高的温度。

6.2.2.3 粘接剂与电池性能的关系

图 6-7 是电极活性物质的粘接模型。其中点连接(a)是电极涂层的理想模式, 应避免出现(c)的模式, 因为(c)模式会导致涂



(a) 点连接



(b) 面连接



(c) 阻碍导电

图 6-7 电极活性物质的粘接模型^[18]

层与集流体之间的电绝缘。而实际过程中形成的是(b)模式。

由此可见, 粘接剂性能好坏对电池性能的影响很大, 锂离子电池电极制备是采用涂布工艺, 一般采用刮刀或辊涂布的方式, 通过刀口间隙调节活性物质层的厚度。锂离子电池活性物质层的厚度很小, 因此涂布刀口的间隙也很小, 这样就要求在浆料中不能有大的团聚颗粒存在。制作电极需要经过辊压、分切、卷绕等一系列过程才能进入到电池壳体中, 在这些过程中要求没有活性物质粉末脱落或片的脱落。

锂离子电池正负极材料的密度有很大的差别,一般正极材料的密度在 $4 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ 左右,负极材料的密度在 $2 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ 以下,不同粘接剂必须根据各种活性物质的密度、松装密度进行粘度调整(稀释或增稠),以保证活性物质在浆料中能稳定悬浮。图 6-8 表示锂离子电池电极活性物质的密度及其浸液的视密度。各种粘结剂溶液的粘度如图 6-9 所示。

粘结剂的不燃性反应出粘结剂的安全性,一般不燃性用氧化指数表示。如以下粘结剂的氧化指数为: PTFE $> 95\%$; PVdF $44\% \sim 58\%$, 聚酰胺 $24\% \sim 29\%$, 聚乙烯 $2.8\% \sim 5.7\%$ 。从不燃性这一性能看,氟化树脂最好。

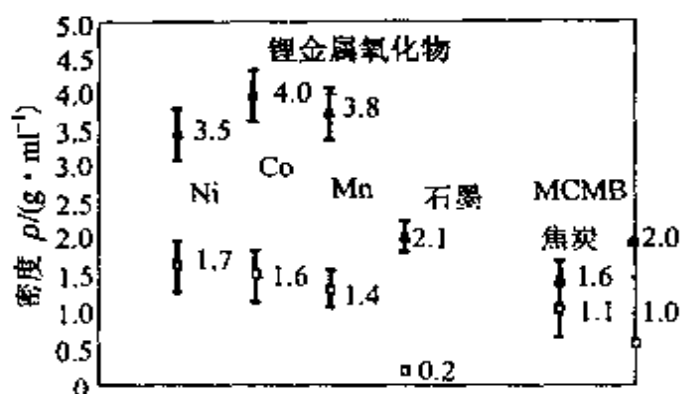


图 6-8 锂离子电池电极活性物质的密度及其浸液的视密度

▲—活性物质密度; □—浸液视密度^[18]

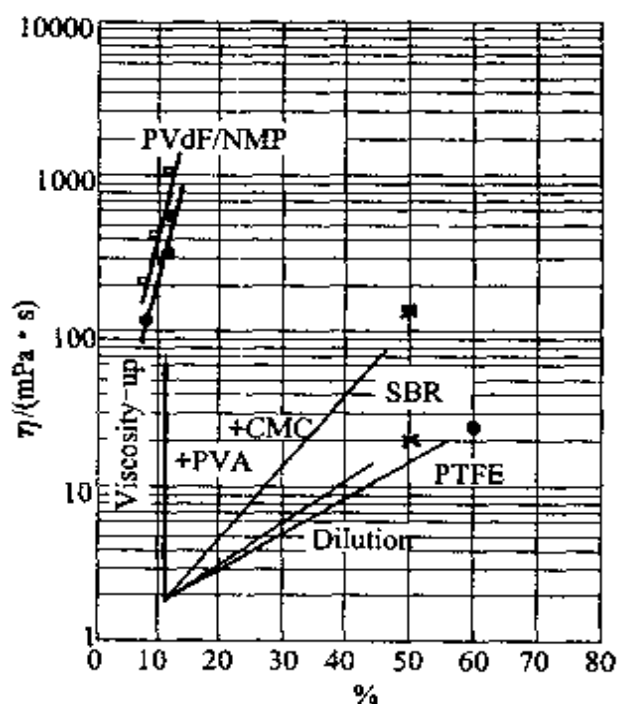


图 6-9 粘结剂溶液的粘度^[16]

●—PVdF# 1100/NMP; □—PVdF# 1300/NMP;
○—PTFE-Dispersion; ✕—SBR-Latex 750A;
×—SBR-Latex 1710A

6.2.3 PVdF 粘结剂

PVdF(聚偏二氟乙烯), VF₂(偏二氟乙烯)的均聚物和 VF₂ 的共聚物 VF₂/HFP(六氟丙烯)是锂离子电池常用的粘结剂。PVdF(CH₂=CF₂)基的聚合物中,最基本的一种是 PVdF[$\left(\text{CH}_2-\text{CF}_2\right)_n$],其中的氟含量达到 59.3%(PTFE 中为 75%),热塑性的 PVdF 和 VDF 的其他一些共聚物具有良好的化学稳定性和温度特性,而且与全氟化的相比较,热塑性的 PVdF 有优良的机械性能和加工性能,因此, PVdF 在锂离子电池中得到广泛应用,特别是在薄型电极的制备过程中,使用可溶解性的粘接剂可以实现浆料涂布或浇铸等工艺过程,对生产效率的提高具有重要意义。

6.2.3.1 PVdF 性能

PVdF 是由 VF₂ 单体通过加聚反应合成的聚合体。其结构是 CH₂ 键和 CF₂ 键相间连接,该聚合物具有典型的含氟聚合物的稳定性,聚合物链上的交互基团能产生一个独特的极性。该极性可影响聚合物的溶解度以及锂离子、活性物质和金属集流体之间的相互作用力。

PVdF 和 VF₂/HFP 共聚物是高结晶的高分子,一般结晶度可达 60%,结晶度的高低对聚合物的性能会产生直接的影响,如聚合体的熔点、绝缘性、抗拉强度、弯曲强度、脆性、渗透性等。

在共聚物 VF₂/HFP 中, HFP 能阻止聚合体链的有序排列,从而降低体系的结晶度。一般来讲,体系中 HFP 含量增加,结晶度呈线性下降。

PVdF 是一种具有高介电常数的聚合物, PVdF 单体聚合物和共聚物的性能分别如表 6-6 和表 6-7 所示。

PVdF 用作电池的粘结剂,需要选择合适的能溶解 PVdF 的有机溶剂,能溶解 PVdF 的溶剂可分为活性溶剂、中间溶剂、助溶

剂。活性溶剂在室温下能溶解或溶胀 PVdF, 这类溶剂的性能如表 6-8 所示。

表 6-6 PVdF 单体聚合物的物理性能

| 平均摩尔质量 | 0.9×10^5 | 1.25×10^5 | 1.75×10^5 | 2.45×10^5 |
|--------|-------------------|--------------------|--------------------|--------------------|
| 熔点/°C | 175 | 175 | 175 | 175 |
| 结晶度/% | 40 | 38 | 36 | 33 |

表 6-7 PVdF 共聚物的物理性能

| 平均摩尔质量 | 1.2×10^5 | 1.4×10^5 | 1.4×10^5 | 1.2×10^5 | 1.2×10^5 | 1.3×10^5 | 1.2×10^5 |
|--------|-----------------------|-------------------|-------------------|-------------------|------------------------|-------------------|-------------------|
| 共聚体 | VF ₂ : HFP | | | | VF ₂ : CFFE | | |
| | 90 : 10 | 90 : 1 | 92 : 8 | 85 : 15 | 90 : 10 | 85 : 15 | 80 : 20 |
| 熔点/°C | 160 | 159 | 150 | 135 | 170 | 170 | 169 |
| 结晶度/% | 30 | 30 | 29 | 27 | 30 | 25 | 20 |

注: VF₂; (—CH₂—CF₂—) 偏氟乙烯; HFP; [—CF₂CF(CF₃)—] 六氟丙烯; CFFE; (—CFCICF₂—) 三氟氯乙烯。

表 6-8 能溶解(或溶胀)PVdF 的溶剂性能

| 溶 剂 | 缩略名 | 对 PVdF 作用 | 沸点/°C | 闪点/°C | 蒸发速率 (乙醚=1) |
|----------|------|-----------|-------|-------|----------------|
| N-甲基吡咯烷酮 | NMP | 溶解 | 202 | 95 | 360 |
| 二甲基乙酰胺 | DMAc | 溶解 | 166 | 70 | 172 |
| 二甲基甲酰胺 | DMF | 溶解 | 153 | 67 | 60 |
| 碳酸三乙酯 | TEP | 溶解 | 216 | 116 | |
| 二甲基亚砷 | DMSO | 溶解 | 189 | 35 | 1.5 |
| 丙酮 | | 溶解 | 56 | -18 | 1.8 |
| 甲乙酮 | MEK | 溶胀 151% | 80 | -6 | 2.5 |
| 四氢呋喃 | THF | 溶胀 131% | 66 | -17 | 2.4 |
| 二甲基碳酸酯 | DMC | 溶胀 52% | 90 | 18 | |
| 环己酮 | | 溶胀 46% | 157 | 54 | 30.2 |
| 乙酸乙酯 | EtAc | 溶胀 46% | 77 | -3 | 2.4 |
| 异佛尔酮 | | 溶胀 40% | 212 | 95 | 330 |
| 碳酸丙烯酯 | PC | 溶胀 34% | 242 | 132 | |

中间溶剂在室温下不溶解(或溶胀)PVdF,但在更高温度下能溶解,冷却到一定温度,PVdF仍能保留在溶液中。这类溶剂有丁内酯(65°)。异佛尔酮(75 °C),卡必醇乙酸盐。

助溶剂在室温下不溶解(或溶胀)PVdF,但在更高温度下能溶解,冷却时PVdF结晶沉淀。这类助溶剂有:甲基异丁基酮(102 °C)、环己酮(70 °C)、邻苯二甲酰二丁酯(110 °C)、己二醇甲基丙基醚(115 °C)、PC(80 °C)、双丙酮醇(100 °C)、甘油三醋酸酯(100 °C)、磷酸三乙酯(100 °C)、乙酰乙酸己酯、二异丁基甲酮、*n*-乙酸丁酯、己二醇醚、己二醇醚酯。

在锂离子电池中NMP是比较适合于PVdF的溶剂,35 °C时PVdF在NMP中的溶解度大于100%。

在NMP中溶有PVdF的溶液的粘度对电池性能有重要影响。PVdF-NMP溶液的粘度如图6-10所示。

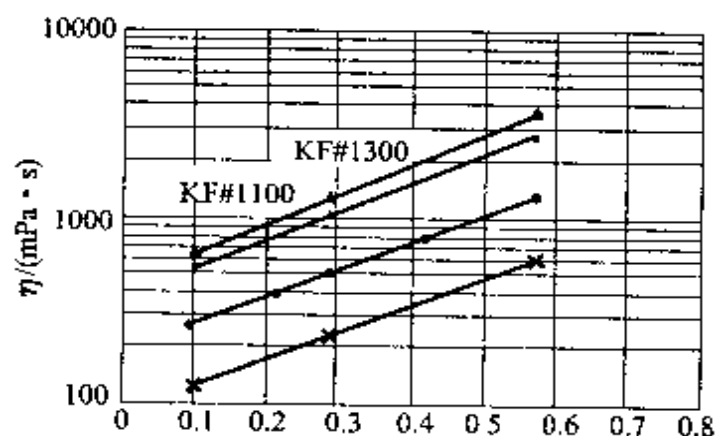


图6-10 PVdF-NMP的粘度(30 °C)^[16]

→ 8%NMP_{Soln}; ● 10%NMP_{Soln}; ■ 12%NMP_{Soln}; ▲ 13%NMP_{Soln}

在锂离子电池制造工艺中,一般可根据电极活性物质的密度来选择粘结剂的粘度,对真实密度高的正极活性物质($\rho=3.5\sim 4.5\text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$),宜使用粘度较高的粘结剂,这样可避免在制浆过程中由于沉降引起的浆料不稳定。实际制浆时,选择质量比为活性物质:粘结剂等于96:4至88:12。

控制粘结剂溶液中 PVdF 树脂的浓度在 $12.0 \pm 0.1\%$, 粘度为 $550 \pm 100 \text{ mPa} \cdot \text{s}$ 。

制浆时, 用 NMP 溶剂将粘结剂完全溶解, 滤去其中的微凝胶后, 将粘结剂溶液与活性物质混合均匀调整粘度至一定范围, 再涂布到集流体上, 一般使用低聚合度的粘结剂比高聚合度的粘结剂效果更好。

6.2.3.2 电解液对 PVdF 的膨胀性的影响

电解液对 PVdF 聚合物的质量膨胀率如图 6-11 所示。

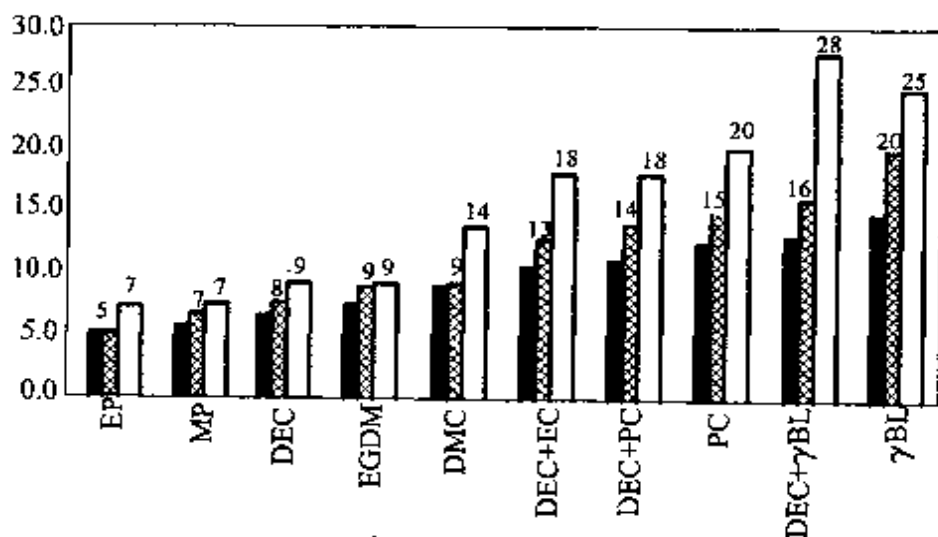


图 6-11 PVdF 在不同的溶剂体系中的膨胀率(质量百分数)^[18]

■—35°C, 48h; □—60°C, 24h; □—80°C, 24h

电池的耐热性实验, 一般是以在 80°C (3 天) 保存的膨胀率实验和粘接剂的耐久性实验为标准。浇铸膜的模型实验是使用碳酸丙烯酯的电解液将膜层膨胀 17%, 在偏光显微镜下观察, 发现 PVdF 的球晶部分没有变化, 估计电解液是吸附在晶界和非晶化部分中。生产中可以将涂布干燥的电极放入电解液中进行浸泡试验, 以评价粘接剂的膨胀性。

图 6-12 表示 25°C, 40°C, 60°C 下电池的循环寿命, 60°C 时初期容量迅速下降与 PVdF 粘接剂的过度膨胀有很大的关系。

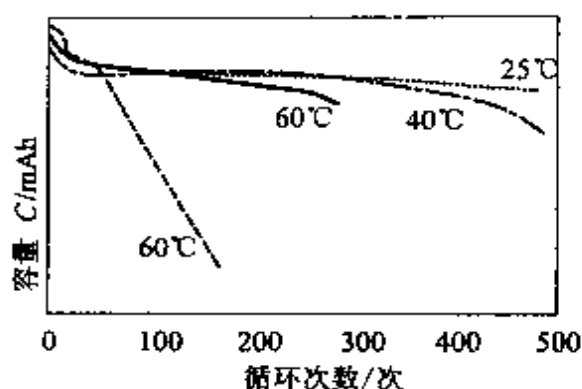


图 6-12 循环特性与温度的关系^[18]

.....KF# 1100 PVdF, 25°C; ——— KF# 1100 PVdF, 40°C;
 —— KF# 1100 PVdF, 60°C; -·-·-·- 高膨胀 PVdF, 60°C

PVdF 在一般的电解液体系中不膨胀, 适合作粘接剂。

在 LiClO_4 , LiPF_6 的碳酸丙烯酯溶液中研究 PVdF 的稳定性, 浸泡后用 FTIR 观察没有发现明显的变化, 然而在长期的循环使用过程中, 电解液中的导电盐以及有机溶剂的一些分解产物可能对 PVdF 产生影响。

6.2.3.3 PVdF 的应用

在锂离子电池中, PVdF 主要用作电极(正极或负极)的粘结剂和聚合物锂离子电池的隔膜。

(1) 电极粘结剂

在调制电极浆料时, 将 PVdF 粘结剂用 NMP 溶解, 加入到含有锂盐(如 LiPF_6 , LiBF_4 , LiClO_4 等)的有机溶剂(如 EC/PC)中, 调成正极浆料, 或将 PVdF 用 NMP 溶解, 与负极活性物质石墨或 MCMB 混合调成负极浆料, 再涂覆在金属集电体上制成薄膜电极。

例如, 负极制备是按 PVdF 与 NMP 之比为 1:10 配成粘结剂溶液, 在 60°C 下恒温 2h, 然后将负极活性物质按 MCMB 与 PVdF 之比为 10:1 加入到 PVdF 溶液中, 调成浆料, 涂附在铜箔上, 控制膜厚度 $< 200 \mu\text{m}$, 于 150°C 烘干 30 min。

正极制备是按质量比 3g PVdF : 30g NMP = 1 : 10 配成溶液,于 50℃ 恒温 2h,然后加入 LiCoO_2 45.5g,乙炔黑 1.5 g, MNP 32 g,用磁棒在室温下搅拌 15 min,然后以 2000r/min 搅拌 3min,将所得浆料涂附在铝箔上,于 120℃ 通风干燥,直至薄膜厚度减至 120 μm 左右。

制备电极浆料时,粘度是浆料的一项重要性能指标,粘度大小,电极活性物质会产生沉淀,浆料粘度会随时间变化,导致浆料性能不稳定,影响电极质量;粘度过大,不能将电极活性物质分散,同样会降低电极质量。

浆料粘度的主要影响因素是浆料的配比和电极活性物质的性能(如形态、粒度、比表面积等)。

(2) 隔膜

胶状隔膜选用 PVdF、气相二氧化硅、DDP 作为造孔介质,采用相转移发泡技术,可制得孔径为 50%~60%,厚度约 110 μm 的微孔膜。

第7章 锂离子电池结构和制造工艺

7.1 电池的结构

锂离子电池的形状主要有圆柱形和方形两种,此外还有扣式锂离子电池。1998年,锂离子电池产量2.80亿只(60%为圆柱形电池,40%为方形电池),其中40%用于笔记本电脑,40%用于手机,20%用于摄像机等。

无论是何种锂离子电池,锂离子电池的基本结构为:正极片、负极片、正负极集流体、隔膜纸、外壳及密封圈、盖板等。

(1) 正极

目前使用的有 LiCoO_2 , LiNiO_2 , LiMn_2O_4 等,从电性能及其他综合性能来看,普遍采用 LiCoO_2 制作正极,即将 LiCoO_2 与粘结剂(PTFE)混合,然后碾压在正极集流体(铝箔)上制成正极片。

(2) 负极

将石墨和粘结剂混合碾压在负极集流体(铜箔)上。

(3) 电解液

较好的是 LiPF_6 ,但价格昂贵;其他有 LiAsF_6 ,但有很大的毒性; LiClO_4 ,具有强氧化性;有机溶剂有DEC,DMC,DME等。

(4) 隔膜纸

采用微孔聚丙烯薄膜或特殊处理的低密度聚乙烯膜。

此外,外壳、盖帽、密封圈等,根据电池的外形变化而有所改变。还要考虑安全装置。

7.1.1 圆柱形锂离子电池的结构

圆柱形锂离子电池的结构如图 7-1 所示。常见圆柱形锂离子电池的技术参数见表 7-1。

表 7-1 圆柱形锂离子电池的技术参数

| 电池形状 | 圆 柱 形 | | | | | | | |
|--------------|----------|-----------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|
| 规格 | US 14500 | US 14650 | US 16630 | US 17670 | US 18650 | US 20500 | US 26650 | |
| 公称电压 /V | 3.6 | 3.6 | 3.6 | 3.6 | 3.6 | 3.6 | 3.6 | |
| 公称容量 / (mAh) | 500 | 650 | 850 | 1200 | 13500 | 1300 | 2700 | |
| 使用温度范围 | 充电 /℃ | 0℃ ~45℃ | | | | | | |
| | 放电 /℃ | -20℃ ~60℃ | | | | | | |
| | 保存 /℃ | -20℃ ~60℃ | | | | | | |
| 外形尺寸 | 高 H /mm | 50.4±0.3 | 64.9±0.3 | 62.6±0.3 | 66.8±0.3 | 64.9±0.3 | 50.8±0.3 | 65.4±0.3 |
| | 直径 /mm | 14.3±0.3 | 14.3±0.3 | 15.8±0.3 | 17.0±0.3 | 18.4±0.3 | 20.9±0.3 | 26.4±0.3 |
| 质量/g | 19 | 25 | 29 | 36 | 40 | 40 | 83 | |

说明:①公称电压:0.2C 放电至 2.5V 的放电平均电压;

②公称容量:0.2C 放电至 2.5V 的放电平均容量。

7.1.2 方形锂离子电池结构

方形锂离子电池是针对电子产品,如手机、笔记本电脑小型化和薄型化的趋势而发展起来的。图 7-2 是方形锂离子电池的结构示意图。近年来方形锂离子电池产量呈上升趋势,常见方形锂离子电池的技术参数见表 7-2。

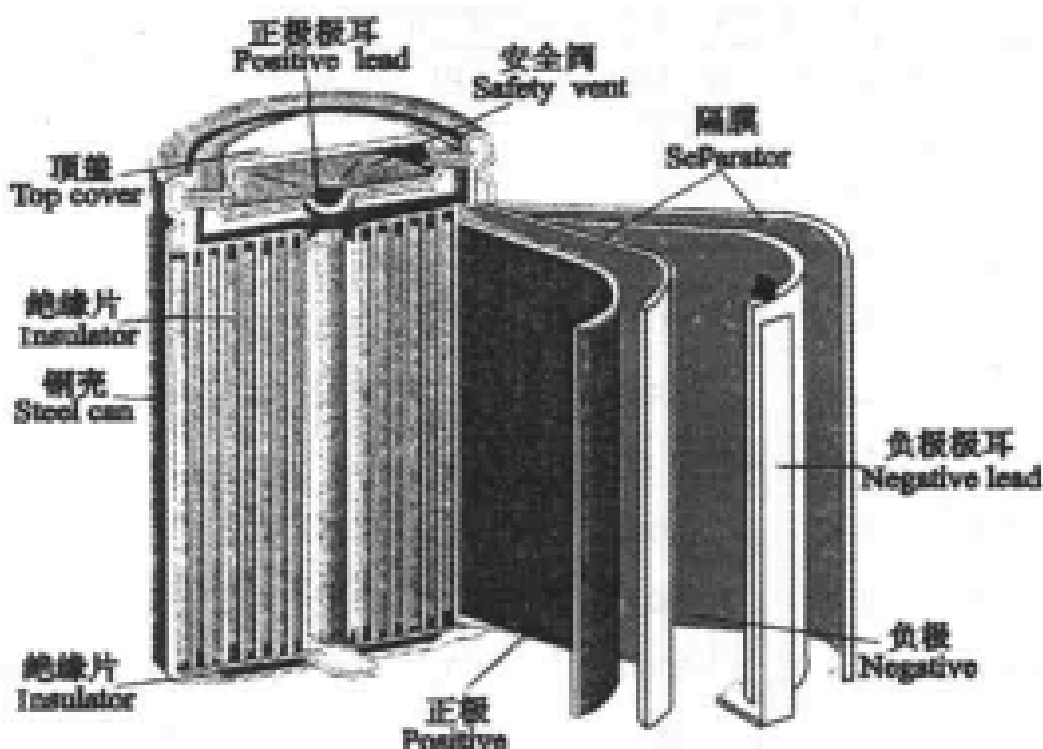


图 7-1 圆柱形锂离子电池的结构

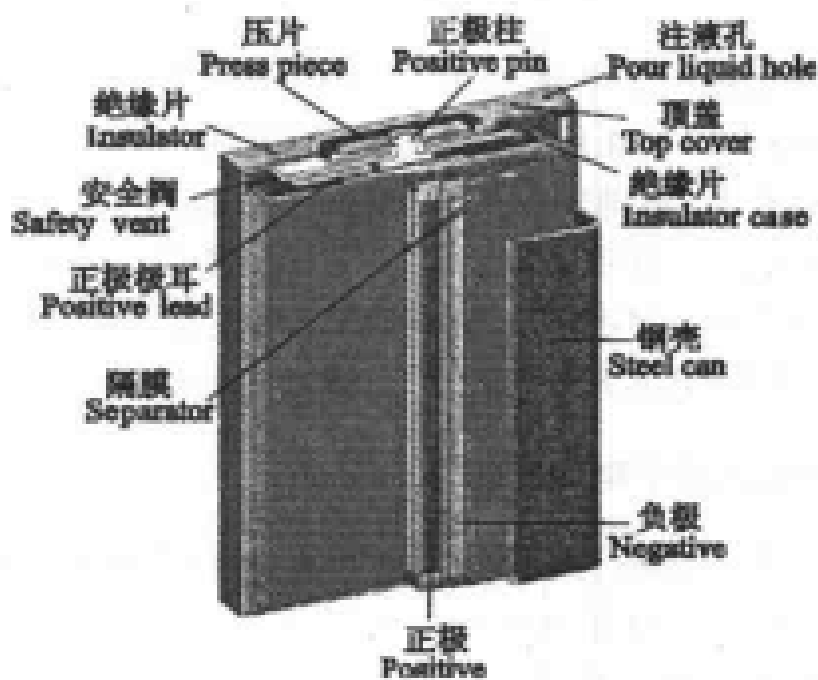


图 7-2 方形锂离子电池结构

表 7-2 方形锂离子电池的技术参数

| 型 号 | 额定电压 /V | 额定容量 /(mAh) | 内 阻 /mΩ | 尺 寸 /mm | 质量 /g |
|--------|------------|----------------|------------|----------------|----------|
| 053046 | 3.6 | 500 | <75 | 4.9×29.5×45.8 | 20 |
| 063048 | 3.6 | 600 | <70 | 6.1×29.5×47.8 | 25 |
| 063067 | 3.6 | 900 | <65 | 6.1×29.5×67 | 33 |
| 063465 | 3.6 | 1000 | <65 | 6.1×34.0×65.0 | 39 |
| 072248 | 3.6 | 600 | <60 | 7.5×21.8×47.6 | 28 |
| 083448 | 3.6 | 900 | <50 | 8.0×34.0×47.6 | 35 |
| 093048 | 3.6 | 900 | <50 | 8.8×29.5×47.6 | 30 |
| 093448 | 3.6 | 1000 | <50 | 8.8×34.0×47.6 | 39 |
| 103448 | 3.6 | 1400 | <50 | 9.8×33.6×47.6 | 45 |
| 143449 | 3.6 | 1650 | <50 | 13.6×33.7×47.6 | 57 |

和圆柱形锂离子电池一样,方形电池的盖子上也有一种特殊加工的破裂阀,以防止电池内压过高而可能出现的安全问题^[163]。这种阀一旦打开,电池即失效。同样,方形锂离子电池的极片也是卷绕起来的,它完全不同于方形 MH-Ni 或 Cd-Ni 电池的叠片结构。与圆柱形电池不同,方形电池的正极柱是一种金属-陶瓷或金属-玻璃绝缘子,它实现了正极与壳体之间的绝缘。

7.1.3 扣式锂离子电池结构

为了满足计算机、摄像机、笔记本电脑对高比能量和薄型化的要求,许多公司纷纷开发扣式锂离子电池。图 7-3 为扣式锂离子电池的结构示意图。表 7-3 是扣式锂离子电池的技术参数。

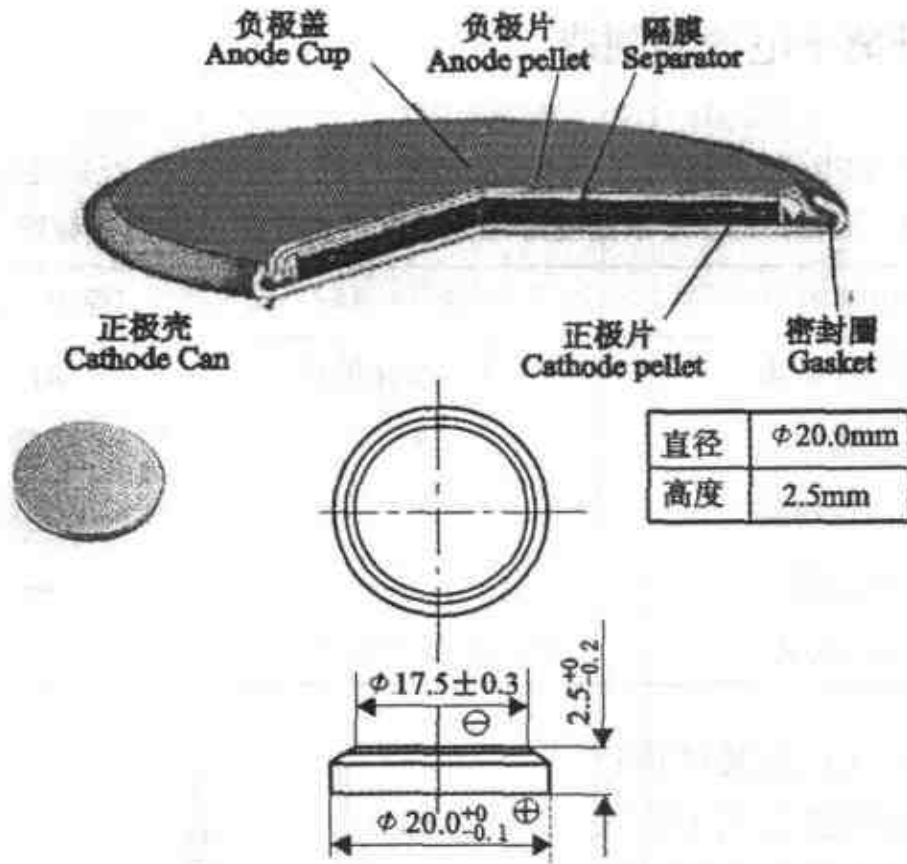


图 7-3 扣式锂离子电池结构

表 7-3 扣式锂离子电池技术参数

| 参数 | PD3032 | PD2430 |
|---------------------------|----------|----------|
| 尺寸(T×D)/mm | 3.2×30.0 | 3.0×24.5 |
| 容量/(mAh) | 180 | 110 |
| 质量/g | 7.5 | 5 |
| 循环 400 周后的容量/(mAh) | >80% | >80% |
| 比能量/(Wh·L ⁻¹) | 295 | 300 |

7.2 锂离子电池的制造

锂离子电池的制造工艺技术非常严格,复杂,表 7-4 是通常的表 7-4 石墨/ LiCoO_2 系圆柱形锂离子电池制造工艺的有关参数^[164]

| 电池组分 | 材 料 | 厚度/ μm |
|--------|----------------------------------|-------------------|
| 负极活性物质 | 非石墨化的碳 | 单面 90 |
| 负极集流体 | Cu | 25 |
| 正极活性物质 | LiCoO_2 | 单面 80 |
| 正极集流体 | Al | 25 |
| 电解液/隔膜 | PC/DEC/ LiPF_6 /Celgard | 25 |

石墨/ LiCoO_2 系圆柱形锂离子电池制造工艺的有关参数。锂离子电池极片的制造示意图见图 7-4,为了防止锂在极片的未涂覆碳材料的铜部位析出而引起安全问题,图 7-4 中对极片进行了改进,见图中所示。锂离子电池制造工艺流程图见图 7-5,图 7-6 是

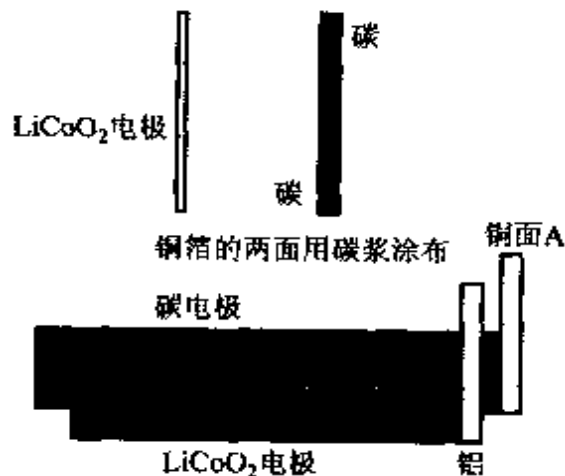


图 7-4 锂离子电池极片制造示意图^[165]

锂离子电池制造工艺示意图,锂离子电池制造工艺流程中的几个主要工序如下:

(1) 制浆

用专门的溶剂和粘接剂分别与粉末状的正负极活性物质混合,经高速搅拌均匀后,制成浆状的正负极物质。

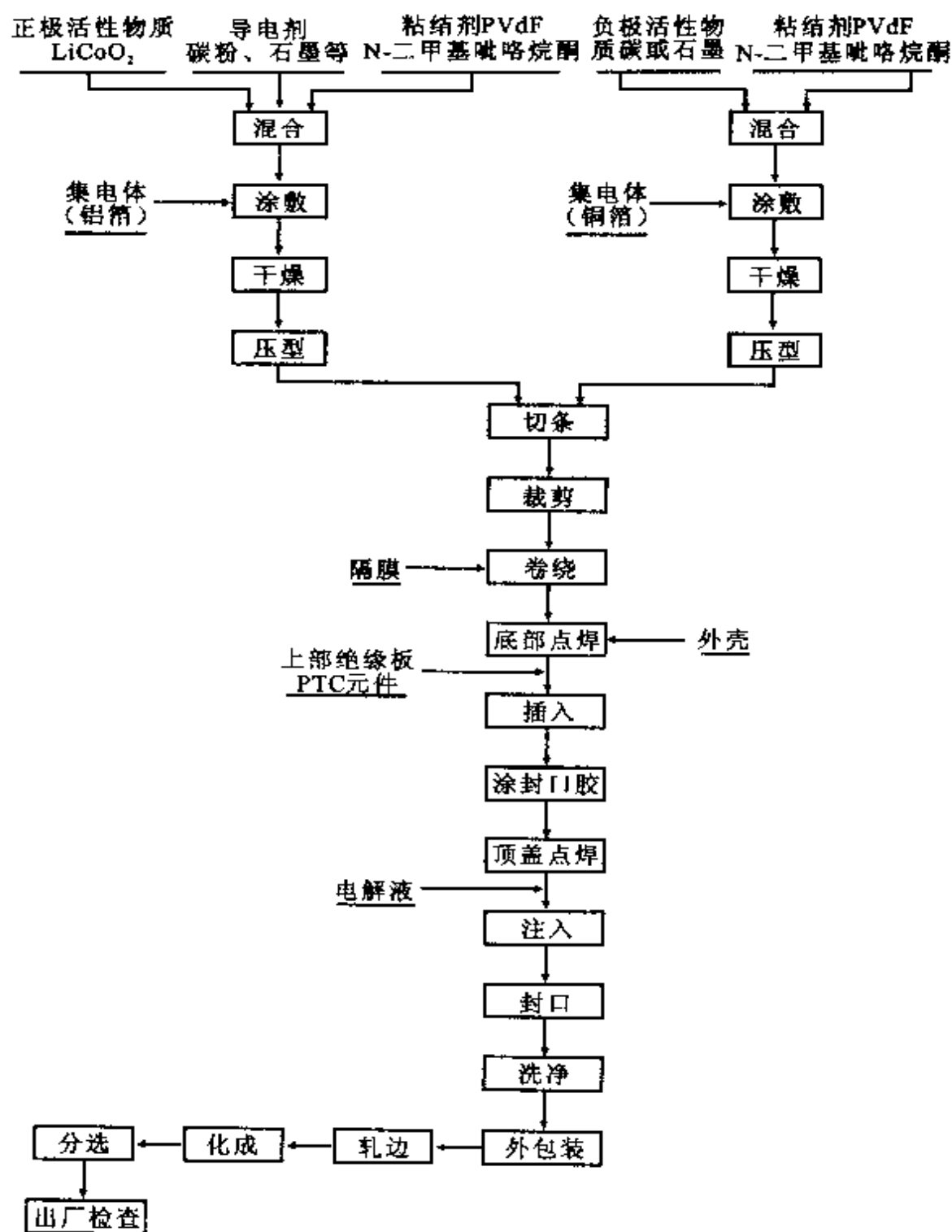


图 7-5 锂离子电池制造工艺流程图^[2]

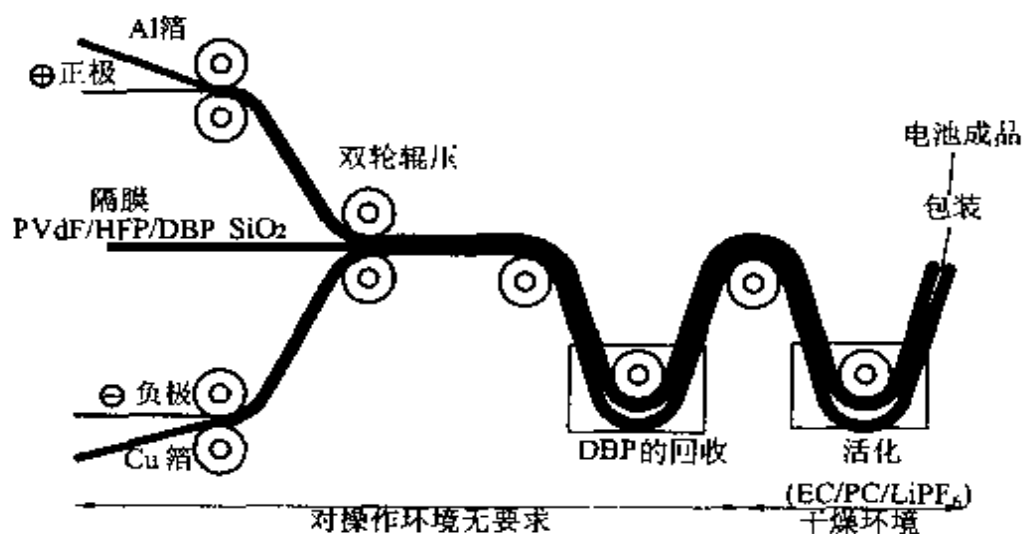


图 7-6 锂离子电池制造工艺示意图^[166]

(2) 涂膜

将制成的浆料均匀地涂覆在金属箔的表面，烘干，分别制成正、负极极片。

(3) 装配

按正极片—隔膜—负极片—隔膜自上而下的顺序放好，经卷绕制成电池芯，再经注入电解液、封口等工艺过程，即完成电池的装配过程，制成成品电池。

(4) 化成

用专用的电池充放电设备对成品电池进行充放电测试，对每一只电池都进行检测，筛选出合格的成品电池，待出厂。

7.2.1 正极制造

7.2.1.1 常用正极活性物质

工业上应用的常见正极活性物质如表 7-5 所示。

表 7-5 各种正极材料的工作电压和能量

| 正极材料 | 电压 /V(vs. Li ⁺ /Li) | 理论容量 /(Ah·kg ⁻¹) | 实际容量 /(Ah·kg ⁻¹) | 理论比能量 /(Wh·kg ⁻¹) | 实际比能量 /(Wh·kg ⁻¹) |
|---|-----------------------------------|---------------------------------|---------------------------------|----------------------------------|----------------------------------|
| LiCoO ₂ | 3.8 | 273(1) | 140 | 1037 | 532 |
| LiNiO ₂ | 3.7 | 274(1) | 170 | 1013 | 629 |
| LiMn ₂ O ₄ | 4.0 | 148(1) | 110 | 592 | 440 |
| V ₂ O ₅ | 2.7 | 440(3) | 200 | 1200 | 540 |
| V ₆ O ₁₃ | 2.6 | 420(8) | 200 | 1000 | 520 |
| Li ₂ MnO ₂ | 2.8 | 210(0.7) | 170 | 588 | 480 |
| Li ₄ Mn ₅ O ₁₂ | 2.8 | 160(3) | 140 | 448 | 392 |

说明:①表中括号中所给值是锂离子最大嵌入/脱嵌数;

②表中数据是用金属锂作负极材料。

能作正极活性物质的主要有 LiCoO₂, LiNiO₂ 和 LiMn₂O₄ 等,表 7-5 是几种正极材料的性能比较。

最早用于商品化的锂离子电池正极是 LiCoO₂,它属于 α-NaFeO₂型结构。其合成方法是将 Li₂CO₃ 和 CoCO₃ 按摩尔比 $n(\text{Li})/n(\text{Co})=1:1$ 的比例混合,在空气中 900℃灼烧而成。其可逆性、放电容量、充放电效率、电压的稳定性等性能均很好。因此,目前正极材料主要采用 LiCoO₂,或在其中再添加 Al, In 等元素的复合钴酸锂。但是,由于钴材料成本较高,资源缺乏,因此,必须开发少用钴、不用钴或廉价易得的材料,如用镍或锰来取代钴,这样电池单价可大大降低。图 7-7 是 HT-LiCoO₂ 的 SEM 图。表 7-6 是锂离子电池用 LiCoO₂ 的技术指标。

表 7-6 LiCoO₂ 产品技术指标

| 化学成分 | 元素 | Li | Co | Ni | Na | Ca | Cu | Fe |
|------|------|------------------------------|----------------|--------------------------------|---|---------------------------------|-------|----------------|
| | 含量/% | 6.9~7.5 | 59.0~61.0 | <0.06 | <0.02 | <0.02 | <0.01 | <0.02 |
| 物理性能 | 项目 | 粒度分布: D ₅₀ /μm | 正态分布 1~25μm | 振实密度 /(g·cm ⁻³) | 比表面积 /(m ² ·g ⁻¹) | 放电容量 /(mAh·g ⁻¹) | | 循环 寿命 /次 |
| | | | | | | 首次 | 第三次 | |
| | 1# | 4~7 | >99% | ≥2.1 | 0.5~0.8 | >140 | >130 | >500 |
| | 2# | 8~11 | >99% | ≥2.3 | 0.2~0.6 | >140 | >130 | >500 |

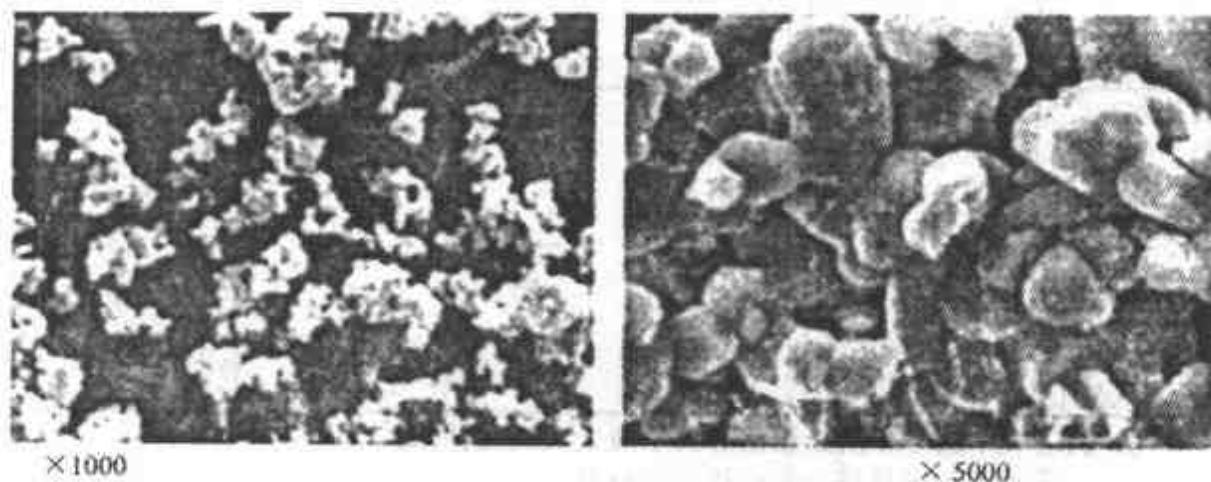


图 7-7 HT-LiCoO₂ 粉末扫描电镜照片

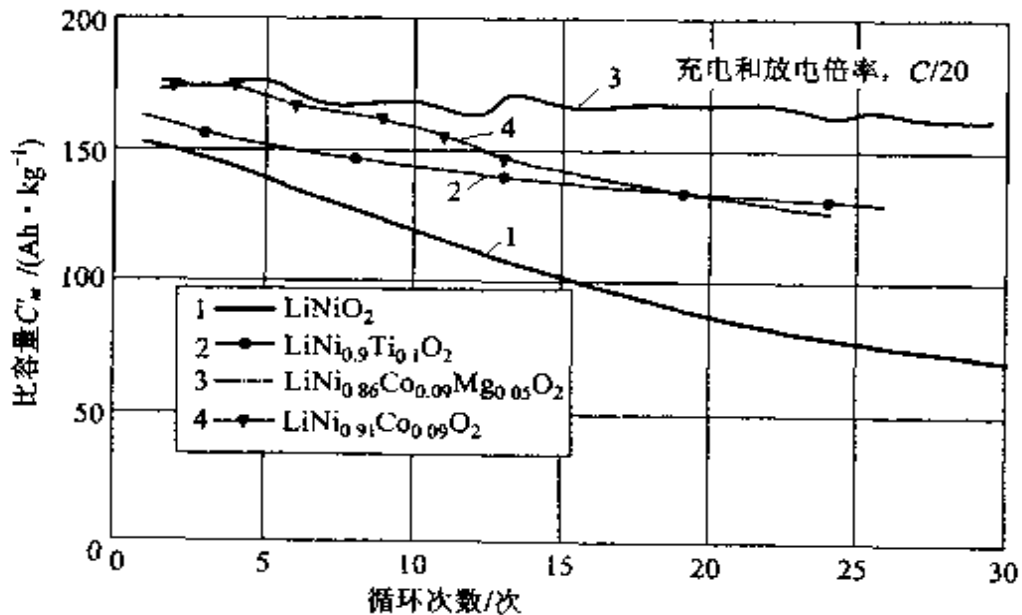
LiNiO₂ 是继 LiCoO₂ 后研究较多的层状化合物,一般是用锂盐和镍盐混合,在 700~850℃ 经固态反应制备。镍与钴的性质相近,价格比钴低廉。LiNiO₂ 的理论比容量为 274 mAh · g⁻¹,目前 LiNiO₂ 的最大容量为 150 mAh · g⁻¹,工作电压范围为 2.5~4.1 V,不存在过充电和过放电的限制,Ohzuku 认为它是锂离子电池中最有前途的正极材料之一。但由于 LiNiO₂ 的制备中存在许多问题,所以 LiNiO₂ 的实际应用还受到限制。例如,工业制备化学计量的 LiNiO₂ 非常困难,组成稍有变化,对其电化学性能影响很大,该材料为六方晶系,在充电时,当 Li_(1-x)NiO₂ 中 0.25 < x ≤ 0.75 时,晶体结构变为单斜晶系,当 x ≥ 0.75 时,又变为六方晶系,但晶格系数和原先的大不相同,导致循环寿命下降。为了改善 LiNiO₂ 的电化学性能,使其能实现工业化生产,目前各种掺杂的 LiNiO₂ 的研究正在不断研究和完善之中,表 7-7 是不同掺杂的 LiNiO₂ 的结构分析,图 7-11 是不同掺杂的 LiNiO₂ 的容量衰减曲线。

表 7-7 不同掺杂的 $\text{LiNi}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_2$ 的结构分析

| | 晶格参数 | | 氧位置 参数 | 比例* | R- 值# | I(003)/I(004) | | MeO ₆ 中 Me-O 平均距离 |
|--|-------|--------|-----------|-------|----------|---------------|------|---------------------------------|
| | a/Å | c/Å | | | | 观察值 | 计算值 | |
| LiNiO_2 | 2.880 | 14.187 | 0.259 | 0.990 | 0.048 | 1.32 | 1.36 | 1.969(×6) |
| $\text{LiNi}_{3/4}\text{Co}_{1/4}\text{O}_2$ | 2.865 | 14.170 | 0.261 | 0.976 | 0.045 | 1.43 | 1.43 | 1.946(×6) |
| $\text{LiNi}_{1/2}\text{Co}_{1/2}\text{O}_2$ | 2.844 | 14.126 | 0.266 | 0.994 | 0.079 | 1.69 | 1.88 | 1.898(×6) |
| $\text{LiNi}_{1/4}\text{Co}_{3/4}\text{O}_2$ | 2.823 | 14.073 | 0.270 | 0.947 | 0.089 | 2.11 | 2.11 | 1.858(×6) |
| LiCoO_2 | 2.814 | 14.044 | 0.264 | 0.999 | 0.076 | 1.67 | 1.78 | 1.894(×6) |

说明：* 根据 $\sum I_{\text{计算}} / \sum I_{\text{观察}}$

根据 $\sum |I_{\text{观察}} - I_{\text{计算}}| / \sum I_{\text{观察}}$

图 7-8 不同掺杂的 LiNiO_2 的容量衰减曲线

扣式电池, Li 负极, 60°C

尖晶石型的 LiM_2O_4 ($\text{M}=\text{Mn}, \text{Co}, \text{V}$ 等) 中 M_2O_4 骨架是一个有利于 Li^+ 离子扩散的四面体和八面体共面的三维网络。其典型代表是 LiMn_2O_4 。因为在加热过程中易失去氧而产生电化学性能差的缺氧化合物, 使高容量的 LiMn_2O_4 制备较复杂, 现在常用的合成方法有多步加热固态合成法、溶液-凝胶法、沉淀法等。

LiMn_2O_4 同 LiCoO_2 和 LiNiO_2 相比,突出优点是安全、成本低、无环保问题、电压最高。对电解液的要求(抗氧化)也高。制备纯 $\text{Li}_{(1+0.05)}\text{Mn}_2\text{O}_4$ 相当困难,因为锰的氧化物形态太杂,在此材料中若含有其他形态的氧化锰,电化学性能下降严重,因此,要严格控制反应条件。 LiMn_2O_4 的理论容量为 $148 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$, Bellcore 公司能达到 $140 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$, 工业生产规模能达到接近理论值的比容量。

如何克服容量在循环时下降的问题是目前 LiMn_2O_4 研究的焦点。因此,尖晶石型特别是掺杂型 LiMn_2O_4 的结构与性能的关系仍是今后锂离子电池电极材料研究的方向。

目前关于 LiMn_2O_4 作电池正极材料的研究工作仍在进行之中,作为工业使用必须谨慎。表 7-8 是合成的 LiMn_2O_4 的详细组成及在化合物中 Mn 的化合价,图 7-9 是这些样品的 X 次射线衍射图,图 7-10 和图 7-11 分别是它们第 1 周的放电曲线和容量随循环次数的变化。从图 7-6 及图 7-9、图 7-10 和图 7-11 可以看出,材料组分的微小变化,尽管对其结构影响不大,但对电池性能影响较大,即使是同样的组成(MnA 和 MnB, MnB 的形状不同于其他四种,形状不规则,粒径分布范围宽),形状和粒径分布范围不一样,性能相差也较大。

表 7-8 不同组成的 LiMn_2O_4 样品的成分和 Mn 的氧化态^[167]

| 样品 | 组成 | Mn 的氧化态 |
|-----|--|---------|
| MnA | $\text{Li}_{1.027} \text{Mn}_{1.973} \text{O}_{4.038}$ | 3.5727 |
| MnB | $\text{Li}_{1.027} \text{Mn}_{1.973} \text{O}_{4.038}$ | 3.5727 |
| MnC | $\text{Li}_{1.02} \text{Mn}_2 \text{O}_{4.05}$ | 3.5400 |
| MnD | $\text{Li}_{1.033} \text{Mn}_{1.967} \text{O}_4$ | 3.5425 |
| MnE | $\text{Li}_{1.025} \text{Mn}_{1.975} \text{O}_{4.044}$ | 3.5762 |

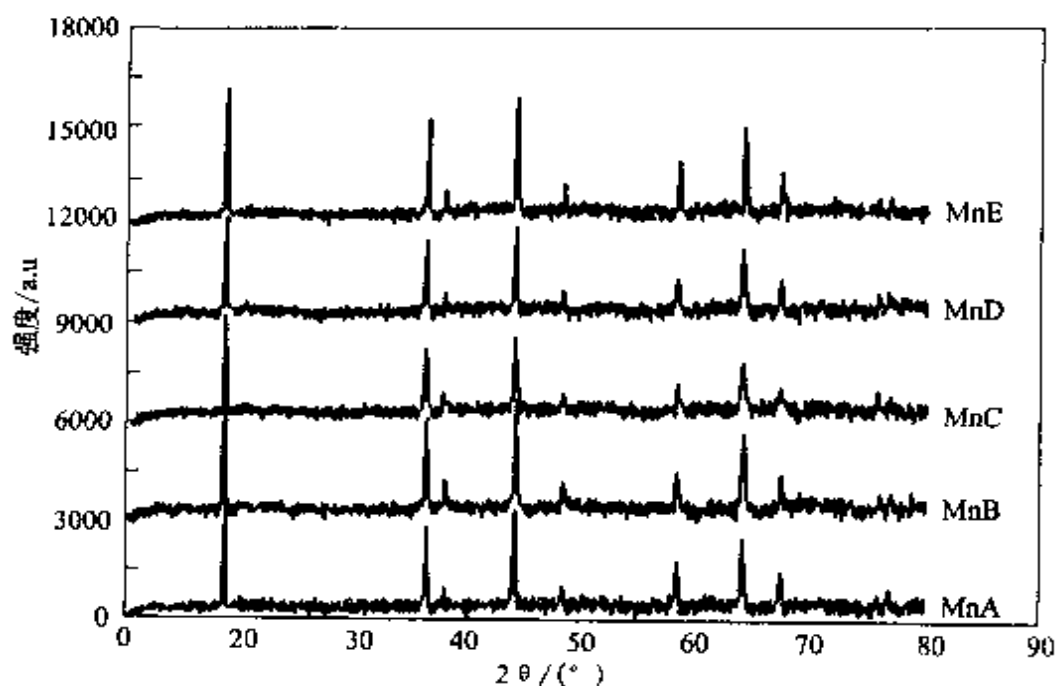


图 7-9 表 7-8 中各种 LiMn_2O_4 样品的 X 射线衍射图^[167]

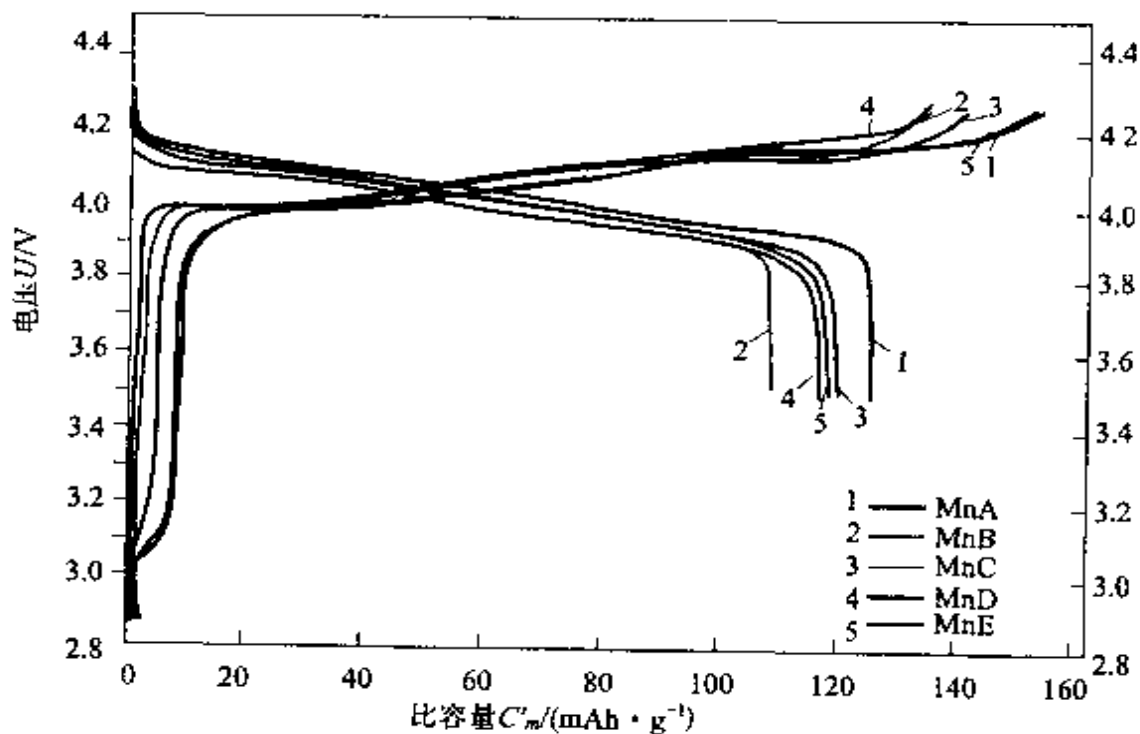


图 7-10 表 7-8 中各种 LiMn_2O_4 样品的第 1 周充/放电曲线^[167]

电压范围 3.5~4.25 V, 恒电流 0.1 mA

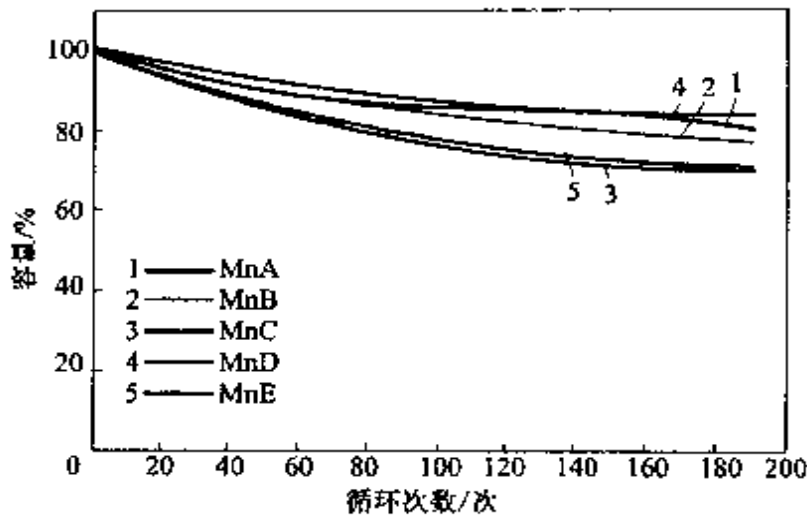


图 7-11 表 7-8 中各种 LiMn_2O_4 样品的容量随循环次数的变化^[167]

电压范围 3.5~4.25 V, 恒电流 0.1 mA

聚合物正极材料:主要是杂环聚合物如聚吡咯(Ppy)、聚噻吩(PTTh)及其衍生物。由于聚合物电极的最大理论比能量高达 $300 \text{ Wh} \cdot \text{kg}^{-1}$, 成本低, 并可通过掺杂以满足不同电极的需要, 因此成为重要的发展方向。

作为锂离子电池用的纳米正极材料已有纳米结晶尖晶石 LiMn_2O_4 、钡镁锰矿型 MnO_2 纳米纤维、聚吡咯包覆尖晶石型 LiMn_2O_4 纳米管、聚吡咯/ V_2O_5 纳米复合材料, 其高空隙率为锂离子的嵌入与脱出和有机溶剂分子的迁移提供了足够的空间。目前, 国内的研究机构已开发合成了钡镁锰矿型纳米锰氧化物、钡镁锰矿与水羟锰矿型复合层状纳米锰氧化物。

V_2O_5 正极能提高工作电压。通过添加少量过渡金属氧化物, 如 Fe_2O_3 , NiO , Co_2O_3 等, 在首次充放电后可改善 V_2O_5 的晶格结构, 提高可逆性, 减少容量衰减, 比容量最高可达 $334 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ 。但目前尚没有达到高可逆性和高比容量的统一。

以 V_2O_5 和 Li_2CO_3 为原料, 在 680°C 下合成 24 h, 得到富锂的钒氧化物 ($\text{Li}_6\text{V}_5\text{O}_{15}$, 比容量可达 $340 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$, 在 1.5~1.6 V 之间有平稳的放电平台, 充放电范围在 1.0~3.5 V, 并有很好的

嵌入和脱出锂离子的能力。最近报道一种新的钒氧化物 $(\text{Na}_2\text{O})_2\text{V}_{0.23}\text{O}_5$ 具有容易合成的特点,在容量和循环性能上与其他钒氧化物相比也有一定优势。

7.2.1.2 正极的制备

锂离子电池正极通常由活性物质,如 LiCoO_2 , $\text{LiNi}_x\text{Co}_{1-x}\text{O}_2$ 或 LiMn_2O_4 中的一种物质与导电剂(如石墨、乙炔黑),及粘结剂(如 PVdF, PTFE)等混合均匀,搅拌成糊状,均匀地涂敷在铝箔的两侧,涂层厚度为 $15\sim 20\mu\text{m}$,在氮气流下干燥以除去有机物分散剂,然后用辊压机压制成型,再按要求剪切成规定尺寸的极片。各厂家的极片配方略有不同,表 7-9 是常见正极活性物质组成。

表 7-9 正极活性物质配方

| 配方 | LiCoO_2 | LiNiO_2 | $\text{LiNi}_x\text{Co}_{1-x}\text{O}_2$ | LiMn_2O_4 | 石墨 | 乙炔黑 | PTFE | PVdF |
|----|------------------|------------------|--|---------------------------|----|------|------|------|
| 1 | 80 | | | | | 15 | 5 | |
| 2 | | 83.3 | | | | 12.2 | | 4.5 |
| 3 | | | 85($x=0.8$) | | | 10 | | 5 |
| 4 | | | | 65 | 28 | | | 7 |

7.2.2 极片浆料涂布

无论是锂离子电池的正极,还是负极,都涉及浆料,即活性物质往铝箔或铜箔上涂敷的问题,活性物质涂敷的均匀性直接影响电池的质量,因此,极片浆料涂布技术和设备是锂离子电池研制和生产的关键之一。

7.2.2.1 涂布方法的选择

成功解决极片浆料涂布的关键之一是选择合适的涂布方法。大约有 20 多种涂布方法可能用于将液体料液涂布于支持体上,而每一种技术有许多专门的配置,所以有许多种涂布形式可供选择。

在锂离子电池实验室研究阶段,可用刮棒、刮刀或挤压等自制简单的涂布实验装置进行极片涂布,效果并不太理想,并存在各种各样的问题,因此只能涂布出少量供实验研究的样品。

一般选择涂布方法需要从下面几个方面考虑,包括:涂布的层数,湿涂层的厚度,涂布液的流变特性,需要的涂布精度,涂布支持体或基材,涂布的速度等^[168]。

如何选择适合极片浆料的涂布方法?除要考虑上述因素外,还必须结合极片涂布的具体情况和特点综合分析。锂离子电池极片涂布特点是:①双面单层涂布;②浆料湿涂层较厚(100~300 μm);③浆料为非牛顿型高粘度流体;④相对于一般涂布产品而言,极片涂布精度要求高,和胶片涂布精度相近;⑤涂布支持体厚度为10~20 μm 的铝箔和铜箔;⑥和胶片涂布速度相比,极片涂布速度不高。

极片需要在金属箔两而都涂浆料。目前有同时在支持体两面进行涂布的技术,但如果选用同时双面涂布方法,就会使涂布后的干燥和极片传送设备变得极为复杂和难于操作。因此涂布技术路线决定选用单层涂布,另一面在干燥后再进行一次涂布。考虑到极片涂布属于厚涂层涂布。刮棒、刮刀和气刀涂布只适用于较薄涂层的涂布,不适用于极片浆料涂布。在余下的几种涂布方法中,浸涂最为简单,但其涂布厚度受涂布浆料粘度和涂布速度影响,难于进行高精度涂布。

综合考虑极片浆料涂布的各项特殊要求,挤压涂布或辊涂可供选择。

7.2.2.2 条缝挤压涂布及其涂布窗口

挤压涂布技术是较为先进的技术,可以用于较高粘度流体涂布,能获得较高精度的涂层。采用条缝挤压涂布,要获得均匀的涂层,必须使挤压嘴的设计及操作参数在一个适合的范围内,也就是必须在涂布技术中称为“涂布窗口”的临界条件范围内,才能进行

正常涂布。

挤压嘴的设计对涂布精度有极其重要的影响。因此,设计时需要涂布浆料流变特性的详细数据。而一旦按提供的流变数据设计加工出的挤压嘴,在涂布浆料流变性质有较大改变时,就有可能影响涂布精度,挤压涂布设备比较复杂,运行操作需要专门的技术。

7.2.2.3 辊涂工艺的涂布窗口

辊涂是比较成熟的涂布工艺,如果有高精度涂布辊和精密轴承,有可能得到均匀度较好的涂层。辊涂可以应用于极片浆料的涂布。

辊涂有多种形式,按辊的转动方向区分可分为顺转辊和逆转辊涂布两种。此外还有配置3辊、4辊等多达10多种辊涂型式。

究竟用哪一种辊涂型式要根据各种浆料的流变性质进行选择。也就是所设计的辊涂型式、结构尺寸、操作条件、涂液的物理性质等各种条件必须在一个合理的范围内,也就是操作条件进入涂布窗口,才能涂布出性能优良的涂层。

7.2.2.4 极片涂布中的关键技术

在所有涂布产品中胶片所要求的涂布精度是最高的一种,因此胶片涂布中的许多技术是解决极片涂布的基础。但极片涂布所特有的要求必须有特殊的技术才能解决。

极片浆料粘度极高,超出一般涂布液的粘度,而且所要求的涂量大,用现在常规涂布方法无法进行均匀涂布。因此,应该依据其流动机理,结合极片浆料的流变特性和涂布要求,选择适当的极片浆料的涂布方法。

锂离子电池极片是分段涂布生产不同型号锂离子电池,所需要的每段极片长度也是不同的。如果采用连续涂布,再进行定长分切生产极片,在组装电池时需要在每段极片一端刮除浆料涂层,

露出金属箔片。用连续涂布定长分切的工艺路线,效率低,不能满足最终进行规模生产的需要。因此,如考虑采用定长分段涂布方法,在涂布时按电池规格需要的涂布及空白长度进行分段涂布。采用单纯的机械装置很难实现不同电池规格所需要长度的分段涂布。在涂布头的设计中采用计算机技术,将极片涂布头设计成光、机、电一体化智能化控制的涂布装置。涂布前将操作参数用键盘输入计算机,在涂布过程中由计算机控制,自动进行定长分段和双面叠合涂布。因此涂布机可以任意设定涂布和空白长度进行分段涂布,能满足各种型号锂离子电池极片涂布的需要。

极片浆料涂层比较厚,涂布量大,干燥负荷大。采用普通热风对流干燥法或烘缸热传导干燥法等干燥方法效率低,可采用优化设计的热风冲击干燥技术,这样能提高干燥效率,可以进行均匀快速干燥,干燥后的涂层无外干内湿或表面皱裂等弊病。

在极片涂布生产流水线中从放卷到收卷,中间包含有涂布、干燥等许多环节,极片(基片)有多个传动点拖动。针对基片是极薄的铝箔铜箔,刚性差,易于撕裂和产生折皱等特点,在设计中采取特殊技术装置,在涂布区使极片保持平展,严格控制片路张力梯度,使整个片路张力都处于安全极限内。在涂布流水线的传输设计中,宜采用直流电机智能调速控制技术,使涂布点片路速度保持稳定,从而确保了涂布的纵向均匀度。在涂布机传输片路设计中,在涂布、收卷等关键部位,都设计有自动纠偏装置,在涂布时使浆料准确地涂布于基片上,两边留有均匀的片边,在极片收卷时能得到边缘整齐的片卷,为极片生产的下一道工序创造有利条件。

7.2.2.5 极片涂布工艺流程

极片涂布的一般工艺流程如下:

放卷→接片→拉片→张力控制→自动纠偏→涂布→干燥→自动纠偏→张力控制→自动纠偏→收卷

涂布基片(金属箔)由放卷装置放出进入涂布机。基片的首尾

在接片台连接成连续带后由拉片装置送入张力调整装置和自动纠偏装置,经过调整片路张力和片路位置后进入涂布装置。极片浆料在涂布装置按预定涂布量和空白长度分段进行涂布。在双面涂布时,自动跟踪正面涂布和空白长度进行涂布。涂布后的湿极片送入干燥道进行干燥,干燥温度根据涂布速度和涂布厚度设定。干燥后的极片经张力调整和自动纠偏后进行收卷,供下一步工序进行加工。

7.2.3 负极制造

常见锂离子电池负极主要有石墨(包括天然石墨和人造石墨)、石油焦炭、中间相碳微球(MCMB)、聚合物的热解物、裂解炭、焦炭等,各种不同的碳材料及不同来源的碳材料具有不同颗粒形状与结构,不同的碳材料以及不同的表面性质,使材料的性能相差较大。因此,在选用何种碳材料作为负极材料时,应根据各自的工艺条件、其他材料的匹配等情况而定。表7-10是已应用于锂离子电池的中间相碳微球(MCMB)的性能比较,表7-11是不同热处理温度及不同类别的碳负极材料的物理性能比较,表7-12是不同厂家生产的石墨物理化学性能,表7-13是不同焦炭和碳的物理化学性能。表7-14是目前应用的各种碳材料的充放电容量比较。

负极片的制作是将负极活性物质碳或石墨与约10%的粘合剂(如PVdF,也可加入聚亚胺添加剂等),混合均匀,制成糊状,均匀涂敷在铜箔两侧,干燥,辊压至25 μm ,按要求剪成规定尺寸。

表7-10 锂离子电池负极材料中间相碳微球(MCMB)性能

| 项 目 | 真密度 /($\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$) | 振实密度 /($\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$) | 比表面积 /($\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$) | 平均粒径 $D_{50}/\mu\text{m}$ | 比容量/($\text{mAh}\cdot\text{g}^{-1}$) | | 首次放电 效率/% |
|------|---|--|---|------------------------------|--|------------|--------------|
| | | | | | 充电 | 放电 | |
| 控制指标 | ≥ 2.16 | ≥ 1.25 | 0.3~3.0 | 6~25 | ≥ 330 | ≥ 300 | ≥ 90 |

表 7-11 各种负极材料的物理性能比较^[169]

| 碳样品 | HTT* /°C | d_{002} /nm | $L_c^\#$ /nm | 比表面积 /($\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$) | 密度 /($\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$) |
|------|-------------|------------------|-----------------|---|--|
| 碳纤维 | 900 | 0.347 | 1.8 | 4.98 | 1.85 |
| 碳纤维 | 1500 | 0.347 | 4.5 | 3.0 | 2.1 |
| 碳纤维 | 2000 | 0.347 | 13 | 2.14 | 2.17 |
| 碳纤维 | 2300 | 0.340 | 16 | 4.36 | 2.2 |
| 碳纤维 | 3000 | 0.3375 | 34 | 1.8 | 2.22 |
| 石油焦 | 1300 | 0.345 | 3.3 | 9 | 2.1 |
| 人造石墨 | 3000 | 0.3354 | >100 | 3.3 | 2.25 |
| 天然石墨 | | 0.3355 | >100 | 5 | 2.25 |

说明：* HTT 表示热处理温度；

* L_c 表示激光 Raman 光谱，用 514nm 的 Ar 激光 (JASCO, NR1800) 测定。

表 7-12 石墨的物理化学性能^[170]

| 试样 | 来源 | 类型 | 颗粒尺寸 / μm | BET 表面积 /($\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$) | L_c /nm | d_{002} /nm | Li_xC_6 中的 x | 不可逆容量 损失/ ($\text{mAh} \cdot \text{g}^{-1}$) |
|-------------------|-----------|-------------------|-------------------------|---|--------------|------------------|-----------------------------------|--|
| SFG6 | Lonza G+t | 合成石墨 | 6 | 15.2 | >100 | 0.336 | 0.95 | 70 |
| SFG15 | Lonza G+t | 合成石墨 | 15 | 8.8 | >120 | 0.336 | 0.9 | 64 |
| SFG44 | Lonza G+t | 合成石墨 | 44 | 4.2 | >200 | 0.336 | 0.93 | 108 |
| SFG75 | Lonza G+t | 合成石墨 | 8~96 | 3.5 | >200 | 0.336 | 0.95 | 77 |
| KS6 | Lonza G+t | 合成石墨 | 6 | 22 | 65 | 0.336 | 0.85 | 60 |
| SG2933 | Superior | 纯化天然 石墨 | 30~40 | — | >200 | 0.335 | 0.86 | 76 |
| BG39 | Superior | 电池极片状 天然石墨 | 7 | — | >2000 | 0.336 | 0.87 | 98 |
| Sterling R2700 | Cabot | 碳黑热处理 到 2700°C | 0.075 | 30 | | 0.344 | 0.53 | 152 |

表 7-13 不同焦炭和碳的物理化学性能比较^[170]

| 试样 | 来源 | 类型 | 颗粒尺寸/ μm | BET 表面积/ $(\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1})$ | d_{CO_2} / nm | Li_xC_6 中的 x | 不可逆容量损失/ $(\text{mAh} \cdot \text{g}^{-1})$ |
|------------|-----------------|--------|---------------------|---|---------------------------------|--------------------------------|---|
| FGC | Repsol | 高级石油焦炭 | 30~60 | 3.3 | 0.3493 | 0.69 | 188 |
| LQNC | Repsol | 针状焦炭 | 30~60 | 6.7 | 0.349 | 0.63 | 104 |
| SGC | Repsol | 泡沫焦炭 | 30~60 | 1.2 | | 0.59 | 90 |
| XP30 | Conoco | 石油焦炭 | 30~60 | | 0.3453 | 0.59 | 55 |
| FC250 | Lanza | 石油焦炭 | 30~60 | | | 0.62 | 70 |
| DB40R | Asbury | 碳黑 | 30~40 | 31 | | 0.88 | 188 |
| Sterling R | Cabot | 碳黑 | 0.075 | 25 | | 0.93 | 140 |
| PANF | Aldrich | 衍生碳 | 30~60 | | | 0.59 | 95 |
| RESING | Reichhold | 衍生碳 | 30~60 | | | 0.49 | 82 |
| PFAF | OO Chemicals | 衍生碳 | 30~60 | | | 0.82 | 116 |

表 7-14 各种碳材料的充放电容量比较^[171]

| 碳材料 | 放电容量/ $(\text{mAh} \cdot \text{g}^{-1})$ | 充电容量 (至 IV) / $(\text{mAh} \cdot \text{g}^{-1})$ | 充电容量 (至 2.5V) / $(\text{mAh} \cdot \text{g}^{-1})$ |
|-------------|--|---|---|
| 热解碳 | 210.5 | 163.5 | 175.8 |
| 沥青基碳 | 262.5 | 189.5 | 219.3 |
| 中间相沥青碳(球状) | 181.3 | 147.8 | 157.9 |
| 中间相沥青碳(纤维状) | 226.3 | 183.1 | 212.3 |

7.3 电解液和隔膜

7.3.1 电解液

锂离子电池的电压高达 3~4 V, 电解质只能用有机溶剂, 而不能用水溶液电解液, 因为水的分解电压是 1.229 V。

锂离子电池的电解液由锂盐和混合有机溶剂组成, 如 LiClO_4/PC (碳酸丙烯酯)+DME(二甲基乙二醇), $\text{PC}+\text{DME}$, $\text{PC}+\text{DME}+\text{EC}$ (碳酸乙烯酯), $\text{EC}+\text{DEC}$ (碳酸二乙酯), $\text{LiAsF}_6/\text{EC}+\text{THF}$ (四氢呋喃)等。电解液的电导率一般只有 $0.01 \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$, 是铅酸蓄电池电解液(5% H_2SO_4)或碱性电池电解液($6 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ KOH}$)电导率的几百分之一。因此, 锂离子电池在大电流放电时, 来不及从电解液中补充 Li^+ , 会发生电压下降。

有些专家认为, LiClO_4 是强氧化剂, 使用很不安全。PC 在蓄电池中因反应性强, 易进入碳夹层, 用于锂离子电池也不可取。 LiPF_6 是适宜的用盐, 溶剂为环状碳酸烷基酯(EC, PC 等)和链状碳酸烷基酯(DEC, DMC, DME 和 FMC 等)混合, 并以 EC 为主体组成二元、三元或多元体系, $1\sim 2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ LiPF}_6/\text{EC}+\text{DMC}$ 是理想的电解液。

各主要溶剂的物理化学性质见表 5-3, 电解液的电导率见表 7-15。微量的 H_2O 对电池的性能影响很大。例如, LiPF_6 与 H_2O 反应生成 HF, 此种酸性条件恶化了正极材料的循环性能。因此, 在配制锂离子电池电解液时, 首先应对各种试剂进行处理, 如各种溶剂需要分别进行精馏纯化、分子筛处理, 并加入钠片和锂片, 除去杂质和水分。试剂级锂盐经真空干燥使配制成的电解液含水量低于百万分之十。

表 7-15 各种电解质的电导率(溶质 $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ LiPF}_6$)^[128]

| 电 解 液 | 在 -10°C 的电导率 $/(\text{mS} \cdot \text{cm}^{-1})$ |
|-----------------------|---|
| PC-DEC(1 : 1)* | 2.5 |
| EC-EMC(1 : 4) | 3.4 |
| EC-PC-DEC(1 : 1 : 2) | 3.5 |
| GBL-DEC(1 : 1) | 6.8 |
| EC-DEC-THF(1 : 2 : 2) | 6.5 |
| EC-DEC-DME(1 : 2 : 2) | 9.6 |

注：* 皆为体积比。

通常对导电锂盐,如 LiClO_4 ,在配制电解液之前首先应放在干燥箱中烘干,直至变成白色粉末,然后转到真空干燥箱中,控制温度 120°C ,直至完全脱水为止。

溶剂碳酸酯的精馏提纯中,PC 沸点高达 210°C ,在减压蒸馏时,当压力降至 666Pa 时,PC 的沸点降至 100°C 左右,操作方法是将锂带放入磨口三颈瓶中,注入 PC,接入减压蒸馏系统,抽真空,用油浴加热到 120°C ,直至蒸馏结束,弃去初、末馏分,将蒸出的中间馏分收集在磨口瓶中,再放入锂带除去微量杂质备用^[2]。

DME 沸点低(85.2°C),可用常压蒸馏法提纯,一般控制油浴温度在 100°C 。

精馏后的碳酸酯通常控制含水量在 $50 \mu\text{g/g}$ 以下,有时希望控制在 $20 \mu\text{g/g}$ 以下,要控制更低的水含量,必须用分子筛来处理。

电解液配制在干燥空气环境中进行,以配制 $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ LiClO}_4$ —PC+DME 电解液为例,先称取 106.5 g LiClO_4 粉末加入 PC 与 DME 质量比为 1 : 1 的混合溶剂中,直至 1000 mL 为止,加入少许光亮锂带以除去微量水分^[2]。一般水的含量应少于 $50 \mu\text{g/g}$ 。

7.3.2 隔膜

锂离子电池常用隔膜材料有纤维素纸或无纺布、合成树脂制的多孔膜。常见隔膜有聚丙烯和聚乙烯多孔膜,对隔膜的基本要求是既要在电解液中稳定,又要求有一定的孔径和适当的离子导电性。多孔隔膜的离子导电性基本上就是电解液的离子导电性,它通常与膜的孔隙率、孔的变形率、电解液的电阻、膜的厚度及电解液润湿膜孔的程度有关。通常将隔膜电阻与电解液电阻的比值称为 McMullin 数,用 N_M 表示, N_M 能用来预见隔膜对电池性能的影响。

因此,在制作锂离子电池时,选用何种隔膜根据工艺而定,表 7-16、表 7-17 及表 7-18 分别是常用的 Celgard 隔膜的孔径和在不同浓度的 LiAsF_6 溶液中的电阻。

表 7-16 部分 Celgard 隔膜的孔径^[172]

| Celgard 隔膜 | 孔径/ μm |
|------------|---------------------|
| 2400 | 0.05×0.125 |
| 2402 | 0.05×0.125 |
| K-273 | 0.07×0.03 |
| K-878 | 0.25 |
| 2500 | 0.075×0.25 |

表 7-17 Celgard 隔膜在 $\text{THF}/1.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{LiAsF}_6$ 溶液中的电阻率^[172]

| Celgard 隔膜 | 孔隙率/% | 电阻率/ $(\Omega \cdot \text{cm}^{-2})$ | N_M | T |
|------------|-------|--------------------------------------|-------|-----|
| 2400 | 32 | 3.1 | 23 | 2.7 |
| 2402 | 32 | 6.15 | 22 | 2.8 |
| K-256 | 36 | 2.6 | 10 | 1.9 |
| K-273 | 39 | 0.7 | 4 | 1.2 |
| 4400 | 34 | 6.8 | 43 | 3.8 |
| 4410 | 36 | 4.8 | 28 | 3.2 |

续表 7-17

| Celgard 隔膜 | 孔隙率/% | 电阻率/ $(\Omega \cdot \text{cm}^{-2})$ | N_M | T |
|------------|-------|--------------------------------------|-------|-----|
| 2500 | 42 | 3.8 | 23 | 3.2 |
| 4500 | 41 | 1.6 | 10 | 2.0 |
| 4525 | 43 | 7.0 | 42 | 4.3 |
| 4560 | 44 | 8.8 | 54 | 4.9 |
| K-864 | 60 | 0.3 | 1.2 | 0.9 |
| K-871 | 32 | 9.5 | 68 | 4.7 |
| K-878 | 55 | 6.4 | 53 | 5.3 |
| K-881 | 33 | 1.6 | 10 | 1.9 |
| K-203 | 37 | 1.4 | 16 | 2.4 |

说明:1. 隔膜的厚度在 $25 \sim 50 \mu\text{m}$ 之间;

2. 表中 T 代表孔的变形率(tortuosity), P 是孔隙率, N_M 是 McMullin 数。

表 7-18 Celgard 隔膜在 $\text{PC}/1.0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{LiAsF}_6$ 溶液中的电阻率^[172]

| Celgard 隔膜 | 孔隙率/% | 电阻率/ $(\Omega \cdot \text{cm}^{-2})$ | N_M | T |
|------------|-------|--------------------------------------|-------|-----|
| 3400 | 34 | 21.8 | 45 | 3.9 |
| 3401 | 38 | 11.6 | 23 | 3.0 |
| 3402 | 37 | 6.5 | 13 | 2.2 |
| 3406 | 37 | 10.7 | 21 | 2.8 |
| D-522 | 44 | 7.4 | 15 | 2.6 |
| D-511 | 43 | 4.9 | 10 | 2.1 |

7.4 电池装配

锂离子电池装配都在手套箱中或干燥室内进行。

正极活性物质与炭黑等混合制浆,涂覆在铝箔上,烘干、辊压;负极材料混合制浆涂覆在铜箔上,经烘干、辊压,再卷绕成柱形或裁

剪为矩形,正负极间插入微孔聚丙烯或聚乙烯复合隔膜,卷绕成电池芯,加入电解液。电解液是将 LiPF_6 (或其他电解质) 溶解在碳酸乙酯或碳酸甲乙酯(或其他有机溶剂)的有机混合溶剂中。再将卷好的电芯焊接引线,放入镀镍的电池壳、不锈钢电池壳或铝电池壳中,在减压下注入定量的电解液,再封口密封。

无论是方形电池还是圆柱形电池,基本生产工艺流程是相同的,只是两种电池封口方式不同。方形电池采用激光焊接,实现壳盖一体化,而圆柱形电池是传统的卷边压缩密封。

扣式电池装配是将负极材料放在负极盖内,加一定的压力使活性物质与集流体密合,在上面铺放隔膜,再将正极材料与粘结剂混合、加压成型,置于隔膜之上,滴入电解液,扣上钢壳,经封口即成扣式锂离子电池。

聚合物锂离子电池所用原材料有:锂的氧化物、石墨、固态聚合物电解质、金属集流体、铝塑膜等。制法是将电极活性物质与溶剂混合,经制膜机制膜,与金属集流体热合,经冲裁、萃取活化、铝塑封口、化成、检测即得成品电池。

7.5 锂离子电池的化成与分选

7.5.1 锂离子电池的化成

同其他蓄电池一样,锂离子电池在出厂前必须进行化成、检测,以及分选分类。对所有商品锂离子电池来说,控制充电过程非常重要,先是恒电流然后是恒电压,电流自动衰减的过程、充电过程的设计按图 7-12 进行。一般对 LiCoO_2 型的锂离子电池,恒定电流值可选择为 $1C$,而恒定电压可选择为 $4.1\sim 4.2\text{ V}$ 。因此,整个充电过程可在 3 h 内完成。化成时为了使负极碳材料表面形成均匀的 SEI 膜^[173],通常采用阶梯式充放电的方法,在不同的阶段,充放电电流

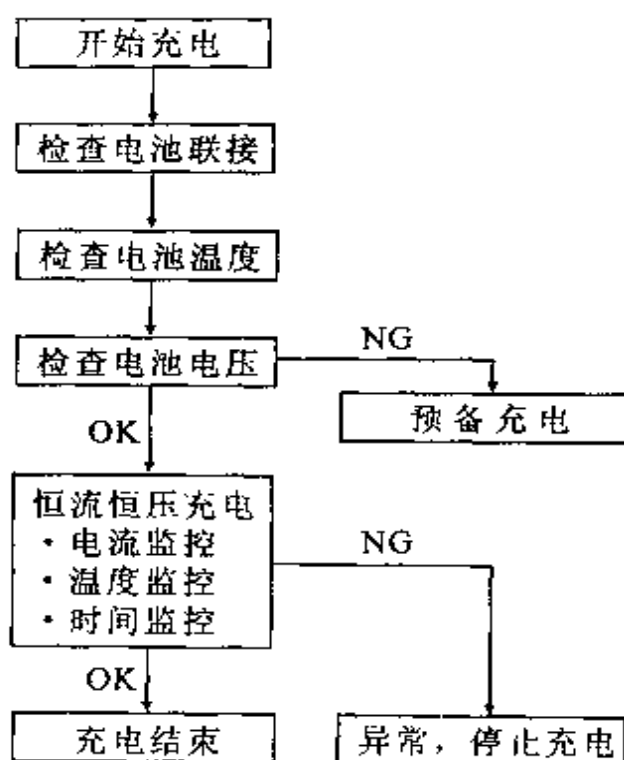


图 7-12 锂离子电池的充电过程设计

不同,搁置的时间也不同,应根据各厂所用的材料和工艺路线具体掌握,通常化成时间控制在 24 h 左右。图 1-1 是 US18650 型锂离子电池的放电特性。图 1-2 是聚合物锂离子电池的充/放电曲线和电池特性。

7.5.2 锂离子电池的分选

大规模锂离子蓄电池检测分选系统采用三级计算机测控模式、模块化结构,这种电池分选系统具有恒流恒压充电、分段放电、自动报警等功能,能够同时检测分选数节电池^[174]。化成与分选系统具有独特的特性分选功能,分选出的锂离子蓄电池无须其他检测,即可直接用于组合电池,成品率接近 100%,这样既可保证产品质量,又可大大节省人力物力。

下面介绍电池分选系统运行原理及操作实例。

1. 系统结构及原理

系统采用三级分布式计算机控制模式,由1台上位监控计算机,10台中间管理计算机和80台下位控制计算机组成,为模块化结构。各级计算机之间通过串行通讯进行数据交换。系统最多可由10个电池架组成,每个电池架由8个相同的小模块组成,能同时检测512节电池。系统以电池架为单位可任意增减系统配置,按最大配置系统可检测5120节电池。

上位监控计算机主要完成系统管理功能,如参数设定、实时监测、数据分析、曲线显示、容量分布统计、电池分选和打印报表等功能。中间管理机连接监控计算机和下位控制机,能独立处理512节电池的工作状态,是整个电池架的中央控制单元。下位控制计算机为89C52型单片计算机,主要按照中间管理机指令,控制电压采样、恒流恒压转换、充放电转换、分段放电转换等,是系统的最小单元,整个系统最多可包括80台这样的小单元。

(1) 检测原理

锂离子二次电池由于电压高,要求恒流恒压充电、分段放电,充放电过程中有较强的安全保护功能等特点,其检测手段要比对其他二次电池如MH-Hi, Cd-Ni 电池的检测复杂,软件及硬件的实现要更困难一些。

锂离子电池的检测过程主要包括五个阶段:恒流充电阶段、恒压充电阶段、充放电间隔阶段、放电阶段及周期间隔阶段等。在恒流充电阶段,有充电峰值电压限定恒流充电终点。当电池电压达到上限4.1V或4.2V时,恒流充电阶段即告结束,电池进行下一阶段即恒压充电阶段。恒压充电是指在保持电池两端电压不变的情况下对电池充电,在这一阶段,充电电流以逐渐减小直至为零的方式将电池充满。在充放电间隔阶段,电池处于自放电状态。放电阶段是电池检测和分选的关键阶段,电池的容量就是在这阶段计算出来的,即通过放电电流与放电时间的乘积而得到的。这样的周期可

自动重复多次。

(2) 系统硬件原理

电池架由二级计算机系统构成,即中间管理机和下位控制机。

中间管理机采用 STD 总线结构,主要包括 CPU 板、输出板(DA 转换)、输入板(AD 转换)、键盘显示等部分。CPU 板是管理机的中心,其功能是利用串行通讯实现与上位监控计算机及下位控制机的数据交换,并管理 STD 总线上的其他功能板。输出板实现 8 通道 12 位的数模转换功能,并带有光电隔离电路,用于给定的 8 个小模块恒流源输出的基准值。输入板实现 8 通道 12 位的模数转换功能,也带有光电隔离电路,用于将 8 个小模块的电压采样数据传送到 CPU 板。键盘显示实现用户命令的输入以及显示输出等。

下位控制机由 CPU 板、恒压源、恒流源及采样板组成,是系统最基本的控制单元,主要完成恒流输出、恒压输出、恒压恒流转换、充放电转换,以及电压巡回采样等功能。系统采用的恒流源是线性恒流源,在恒流充放电时系统将 16 节电池串联起来为一组,使用同一个恒流源;恒压源采用开关式稳压源,系统在恒压充电时将 16 节电池并联起来为一组,使用同一个恒压源。

(3) 软件原理

上位监控计算机软件采用汉字提示下拉菜单方式。有系统管理、数据分析及统计报表三大部分。系统管理包括参数设定、参数传递、反馈信息、查看情况、实时监控等几部分。主要是对系统检测参数进行设置,实时监控系统工作情况等。数据分析是在测试结束后,对所检测到的数据进行分析,以曲线和图形方式显示检测结果。用户可在统计报表中打印输出各种测试结果,并分选电池。上位监控计算机与中间管理机进行通信的软件被分离出来,作成 TSR 程序,过接管 DOS 中断 1ch,可以实现定时采样(中断 1ch 每秒中断 18.2 次)。做成 TSR 的好处是完全与前台程序分开,没有运行上的任何关联。将这个 TSR 程序放入 AUTOEXEC.BAT 中,则计算机

启动时就会被加载。而计算机以后处于其他软件环境下,也不会影响系统的采样。

中间管理机软件采用 MCS-51 汇编语言编制,其功能是对 8 个控制计算机进行管理,实现整个测试的过程控制,并通过串行通讯与上位监控计算机及下位控制计算机的数据交换。

下位控制计算机根据中间管理机传下来的指令控制采样、恒流恒压转换及充放电转换。

(4) 特性分选法

本系统的主要功能及特色之一就是按锂离子电池特性曲线分选电池。按这种方法分选出的锂离子电池,能够保证各电池在容量、内阻、自放电率、充放电电压平台、充放电过程中电池的表面温度、充电终点的出现时间和寿命等多项指标上达到高度一致,克服了仅按容量分选的缺陷,可以较好地提高组合电池的性能,使组合电池的合格率接近 100%,容量提高 5%~30%,寿命比仅按容量分选提高 1 倍以上。

(5) 系统安全保护措施

系统采取了多重安全措施,如自动切除、声音报警、自动停机等,以确保锂离子电池在检测分选及化成过程中不出现危险。在充放电过程中,有电压的上限及下限的限定作用,能够在几秒钟内将到限的电池切除;如果由于电池本身原因或系统故障,造成电池在切除后电压仍不能回到正常值,则系统自动发出报警声,通知操作人员采取措施;如果因操作人员不在或措施不得当,仍旧不能使系统及电池恢复正常,则系统将自动断电停机。

2. 测试结果分析

(1) 容量检测精度

对同一批电池任选 5 节进行 6 次容量检测,测试结果如表 7-19,可以看出其精度好于 $\pm 1\%$ 。

表 7-19 电池容量测试结果(mAh)^[174]

| | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 均值 | 均方差 /% |
|---|------|------|------|------|------|------|------|-----------|
| 1 | 1200 | 1213 | 1201 | 1204 | 1210 | 1196 | 1205 | 1.2 |
| 2 | 1155 | 1149 | 1167 | 1147 | 1153 | 1160 | 1158 | 1.5 |
| 3 | 1176 | 1176 | 1160 | 1179 | 1190 | 1175 | 1176 | 1.8 |
| 4 | 1207 | 1195 | 1214 | 1210 | 1200 | 1191 | 1203 | 1.6 |
| 5 | 1188 | 1175 | 1188 | 1196 | 1187 | 1184 | 1186 | 1.2 |

(2) 电压测量精度

任选 5 节电池,进行 10 次测量,结果如表 7-20,可能看出其精度 $\pm 0.1\%$ 以内。

表 7-20 电压测量精度(mV)^[174]

| | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 | 9 | 10 | 均值 | 均方差 |
|---|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|--------|---------|
| 1 | 3700 | 3700 | 3700 | 3701 | 3700 | 3699 | 3700 | 3700 | 3700 | 3700 | 3700 | 0.04% |
| 2 | 3755 | 3755 | 3754 | 3755 | 3755 | 3756 | 3755 | 3756 | 3754 | 3754 | 3754.6 | 0.07% |
| 3 | 3880 | 3881 | 3881 | 3881 | 3800 | 3881 | 3881 | 3802 | 3800 | 3800 | 3800.8 | 0.06% |
| 4 | 3458 | 3450 | 3450 | 3449 | 3449 | 3450 | 3450 | 3450 | 3450 | 3450 | 3450.6 | 0.04% |
| 5 | 3991 | 3991 | 3990 | 3899 | 3991 | 3990 | 3990 | 3990 | 3990 | 3990 | 3990.2 | 0.0420% |

3. 系统特点

(1)安全的保护功能。该系统具有多重保护功能,除了能自动将电压超限的电池旁路外,还具有自动报警、自动停机等功能,确保了测试过程中的安全可靠。

(2)独特的分选功能。系统不仅具有按容量分选功能,还具有独特的特性曲线分选功能,提高了分选效率和质量,增强了生产厂家在市场中的竞争力。

(3)恒流恒压充电机制。根据锂离子电池的特点,系统具有先

恒流、后恒压的充电功能。

(4)分段放电功能。分段可以分为两段：先大电流放电，后小电流放电，容量经过累积计算而得到。

(5)稳定性好。系统抗干扰能力强，采样准确，曲线圆滑。恒流源及恒压源性能优良，在放电时有自动补电功能。

(6)功能强。系统可以作为检测分选设备用，也可以作为化成设备用。既适于一般工厂生产用，也可满足质检、研究分析的要求。另外，本系统稍加改造，还适用于金属锂电池的检测。

(7)使用简单，调试维护方便

电池的化成和分选非常重要，特别是锂离子电池在应用过程中，经常是多节电池的并联、串联或两者结合，化成好的电池按一定的规律进行分选，如根据放电容量或根据放电曲线进行分类，将电池性能相近的分成一类组装成电池组，可保证电池能良好地运行。如果不进行分选而直接组装的话，一系列性能不平行的电池组装在一起，很容易引起爆炸、起火等故障。

第 8 章 聚合物锂离子电池

8.1 聚合物锂离子电池的发展^[176,177]

锂离子电池分为液态锂离子电池(LIB, Lithium Ion Batteries)和固态锂离子电池。固态锂离子电池一般称作聚合物锂离子电池(PLIB, Polymer Lithium Ion Battery)或塑料锂离子电池^[178](PLIB, Plastic Li-ion Batteries)。聚合物锂离子电池已于 1999 年实现商品化。

聚合物锂离子电池属第二代可充电锂离子电池。这类电池的正、负极活性物质与液态锂离子电池相同,一般负极为碳材料,正极为 LiCoO_2 , LiNiO_2 , LiMn_2O_4 等。电池的工作原理也与液态锂离子电池相同。不同的是聚合物锂离子电池的电解质是将液态有机电解质吸附在一种聚合物基质上,故被称作凝胶聚合物电解质。这种电解质既不是游离电解质,也不是固体电解质。因此,聚合物锂离子电池不仅具有液态锂离子电池的优良性能,而且可制成任意形状和尺寸的电池,并可制成厚度仅为 1 mm 的极薄电池。一只 12 V 的电池组可以只有 3 mm 厚。由于电池中不存在游离电解质,消除了漏液问题。因此,电池结构可大大简化,不需要金属外壳和高压排气装置,可以简化甚至取消充电保护装置。

研究开发聚合物锂离子电池最早的公司和研究所有美国俄亥俄州 Gould Electronic 公司的 Powerdex 分部, Bellcore(贝尔电讯公司)。

自 1994 年,美国 Bellcore 研究所开发成功聚合物锂离子电池以

来,全世界已有近 30 家公司已进行批量生产或研究开发这类电池,如美国的托马斯贝特公司(TDI),锂技术公司,Ultralife Battery 公司,Moltech 公司;日本的松下公司,Sony 公司,三洋公司(Sanyo),Maxwell 公司,GS 公司;加拿大的 Electrofuel 公司;法国 Saft 公司;马来西亚的 Shubila 公司等。我国厦门宝龙公司 1998 年 10 月建成我国第一条固态锂离子电池生产线,1999 年已形成年产 180 万只电池的生产能力。广东惠州 TCL 集团金能电池有限公司于 2000 年推出 PLIB 电池产品,浙江横店集团和美国锂技术公司开始合资建设固态锂离子电池生产基地。最近,日本松下、日立、Sony 公司均在中国投资建立锂离子电池生产厂,其中无锡麦克赛尔公司已于 2001 年 5 月启动二期工程,计划建设年产 720 万只聚合物锂离子电池生产线。2001 年 4 月,无锡从日本 Sony 公司引进年产 2400 万只聚合物锂离子电池生产线。预计在不久的将来,中国也将成为生产聚合物锂离子电池的大国之一。

表 8-1 列出了目前国内外生产的聚合物锂离子电池的主要性能。

1999 年被日本人称为是聚合物锂电池的元年,以松下公司为首的 6 家公司开始生产聚合物锂电池,表 8-2 列出了日本聚合物锂离子电池的生产现状。

目前的聚合物锂离子电池负极的成分为石墨,很多厂家正在研究开发具有高比能量的其他电极材料。如使用金属锂为负极,理论上可以得到 $3861 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ 的质量比能量,是目前的碳负极(LiC_6 , $372 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$)的 10 倍以上。但是以金属锂为负极的锂电池,目前最大的问题是在充放电过程中树枝状结晶锂的形成。因为在充电的过程中,在负极的表面容易形成金属锂树枝状的结晶,而在放电过程中,未完全溶解而残存的金属锂树枝状结晶在下次充电继续生长,最后会穿刺薄膜而造成短路,降低电池寿命,甚至引发安全事故。如采用凝胶聚合物电解质可以有效防止树枝状锂结晶的生成,

表 3-1 聚合物锂离子电池性能

| 公司 | 时间 | 容量 /mAh | 体积 | 电压 /V | 比能量 | | 比功率 /(W·kg ⁻¹) | 循环寿命 /次 | 温度范围 /°C | 质量 /g |
|-------------------------------|------|------------|------------------|----------|-------------------------|------------------------|-------------------------------|------------|-------------|----------|
| | | | | | /(Wh·kg ⁻¹) | /(Wh·L ⁻¹) | | | | |
| 日本, Sony | | 540 | 3.8 × 35 × 62 | 3.7 | | | | 500 | | 16 |
| 日立万胜 | 1999 | 1500 | 3.0 × 88.5 × 116 | | | | | 300 | | 47 |
| 日立 Maxell (PLI 865495) | | 40 | 54 × 86 × 0.5 | 3.6 | | | | > 500 | -20 ~ 60°C | |
| 美国 Bellecore ^[176] | 1994 | 27 | | 3.8 | 100 | | | 2000 | -20 ~ 60°C | |
| 中国宝龙 | 1999 | | | 3.6 | 130 | 300 | | > 1000 | -10 ~ 70°C | |

从而使金属锂作为负极成为可能而极大地提高电池的容量；聚合物锂离子电池还可以采用高分子作正极材料，其质量比能量将会较目前的锂离子电池提高 50% 以上。

表 8-2 日本聚合物锂离子电池的生产现状

| 公司 | 代表品种 | 规格 /mm | 总产量 /(万只月 ⁻¹) | 容量 C/(mAh) | 商品化时间 |
|--------------|------------|------------|------------------------------|---------------|--------|
| Matsushita | SSP363562 | 3.6×35×62 | 30 | 500 | 1999 年 |
| Sony | | | 240 | | 1999 年 |
| Sanyo | UPF363562 | 3.6×35×62 | 40 | 570 | 1999 年 |
| Maxell | PLS3089116 | 3.0×89×116 | 30 | 1500 | 1999 年 |
| Yuasa | LIP205074 | 2.0×50×74 | 30 | 420 | 2000 年 |
| GS-Meltecorn | | | 50 | | 2000 年 |

表 1-5 列出了聚合物锂离子电池与其他二次电池的性能比较^[3]。各种二次电池的比能量的比较见图 8-1。聚合物锂离子电池的比能量不但可以比液态锂离子电池高，而且聚合物锂离子电池的比能量大约是镉-镍电池的 4 倍，金属氢化物-镍电池的 2~3 倍。

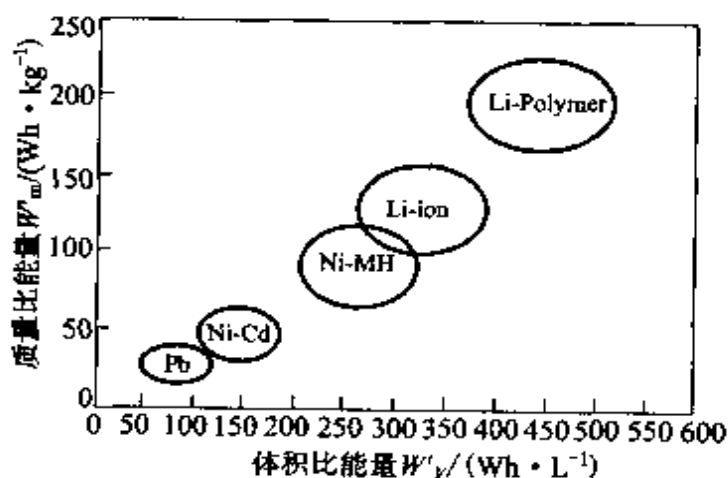


图 8-1 各种二次电池的比能量的比较

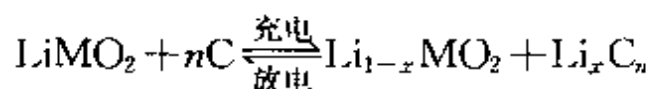
8.2 聚合物锂离子电池的命名与分类

聚合物电池经历了从采用离子导电聚合物电解质的固体聚合物电池而发展到采用凝胶聚合物电解质的聚合物锂离子电池的这一过程。作为超薄型电池而开发的固体聚合物电池,现在被称为纸型电池。由于离子导电性较差,纸型电池不能用于需要瞬时提供大电能和电流的设备中。一般认为,只要是正极、负极、电解质三者中有一种使用聚合物材料的电池便称为聚合物电池。目前所开发的聚合物锂离子电池系列中,高分子材料主要是被用作电解质和正极。聚合物电解质可以使用固体或凝胶高分子电解质材料代替液态电解质,同时还兼有液态锂离子电池中隔膜的作用。高分子正极材料包括有机导电性高分子、有机硫化合物,负极则通常采用锂金属或锂碳层间化合物。

现有三种聚合物锂离子电池:(1)固体聚合物电解质电池,电解质为聚合物与盐混合物,这种电池在常温下的离子导电性能低,故考虑其用作高温使用电池;(2)凝胶聚合物电解质电池,即在固体聚合物电解质中添加增塑剂,从而使离子导电性提高,可在常温下使用;(3)聚合物正极电池,由于正极采用导电聚合物,其比能量比现在的锂离子电池大约高 2 倍,被认为是新一代的聚合物锂离子电池。

8.3 聚合物锂离子电池的工作原理

目前商品化的聚合物锂离子电池正负极材料与液态锂离子电池一样,只是电解质采用聚合物电解质代替液态有机电解质,其工作原理仍然是与液态锂离子电池相同,即:



电池充电时,锂离子从正极过渡金属氧化物中脱嵌,经聚合物电解质嵌入石墨负极;电池放电时,发生相反的过程,聚合物锂离子电池与液态锂离子电池不同的是由于使用聚合物作电解质,导致正、负极材料和聚合物电解质之间的界面阻抗较高,从而对电池容量和循环寿命会有一些的影响。聚合物锂离子电池的工作原理示意图如图 8-2。

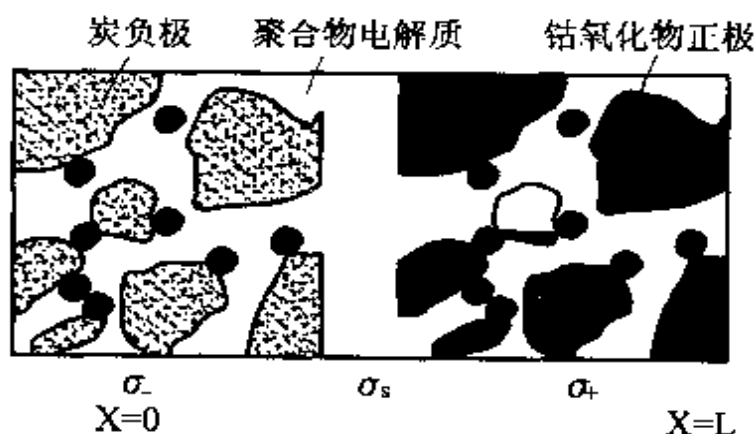


图 8-2 聚合物锂离子电池示意图

目前,液态锂离子电池(LIB),聚合物锂离子电池(PLIB)和以金属锂为负极的锂聚合物二次电池所用的正、负极材料及电解质如表 8-3。

表 8-3 锂二次电池正负极材料及电解质

| 正极材料 | 电 解 质 | 负极材料 |
|--|--|---|
| LiCoO ₂ , LiNiO ₂ , LiMn ₂ O ₄ , V ₃ O ₅ 聚合物正极材料 | 有机溶液电解质,凝胶 聚合物电解质,聚合物 /LiX配合物电解质 | 金属锂、锂合金,低价氧 化物 (SnB _{0.6} P _{0.4} O _{0.9}), 碳 |

8.4 聚合物锂离子电池的性能^[179]

聚合物锂离子电池比能量高,电性能优良,不漏液,抗过充电,结构简单,可以制成任意形状的超薄形电池。

PLIB 电池的主要性能包括充放电特性,温度特性,循环寿命,自放电特性,安全性能等。

PLIB 电池性能的特性曲线见图 1-2。

由图 1-2 的充电曲线(a)可知,PLIB 电池的充电电压为 $4.20\text{V} \pm 0.05\text{V}$,充电电流为 750mA ,在 25°C 下充电 3.0h 。放电曲线(b)表示,以充电电流 750mA ,充电到 $4.20\text{V} \pm 0.05\text{V}$,充电时间 3h ,然后恒流放电到终止电压 3.0V ,放电电压平稳。

PLIB 电池的循环寿命长,一般循环 500 次以上仍可保持电池初始容量的 80%。

PLIB 电池的使用温度范围宽,可在 $-20\sim 60^\circ\text{C}$ 下正常工作。

从 PLIB 电池的主要性能来看,PLIB 电池除具有 LIB 电池的优点外,还具有安全性能好、比能量高、质量轻,尤其是可以制成任意形状和任意尺寸的超薄形电池,因而具有更广泛的应用领域。

8.5 聚合物电解质^[180~183,190,191]

8.5.1 聚合物电解质的发展

1973 年, Wright 等人发现聚醚碱金属盐复合物有较高的离子导电性。1975 年 Feullade 和 Perche^[181] 又发现 PEO, PAN, PVdF 等聚合物的碱金属盐配合物具有离子导电性,并制成了 PAN 和 PMMA 基的离子导电膜,1979 年 Armand 等人^[201] 把这类聚合物用于制造电池。从那时起,在世界范围内展开了聚合物

电解质的开发研究。目前,已开发的聚合物电解质有 PEO 基、PMMA 基、PAN 基、PVdF 基、PVC 基等聚合物,在这类聚合物基础上形成的共聚合物电解质有 P(VdF-HFP)、P(AN-MMA-ST)、P(VC-VAc)等。

最早在锂二次电池应用的聚合物电解质有 PEO 与锂盐形成的配合物体系,但由于该体系在室温下的电导率仅为 $10^{-9} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$,因此未能得到工业应用。后来发现采用共混合并在聚合物电解质中加入增塑剂可以显著提高聚合物电解质的电导率。因为加入的增塑剂是低分子聚合物或液态有机溶剂,它与高聚物链相互作用,可阻碍聚合物链的规整排列和抑制结晶,从而提高聚合物的电导率。增塑剂除能降低聚合物的结晶度外,还能降低聚合物的玻璃化温度 T_g ,增加聚合物链的活动能力。常用的增塑剂有 EC, PC, DMC, DEC, DBP, γ -BL 和低分子聚合物。常用的有机溶剂是 NMP, THF, 乙腈、丙酮等。通过加入增塑剂的方法合成的聚合物电解质的电导率可以达到 $10^{-4} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$ 以上。在 PAN 或 PVC 等聚合物中加入高比例的液体增塑剂,可以合成凝胶聚合物电解质,这类聚合物电解质的电导率可以达到 $10^{-3} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$,已接近液态锂离子电池用的有机电解质的电导率,已在聚合物锂离子电池中得到工业应用。

8.5.2 聚合物电解质的表征^[184]

锂离子电池对聚合物电解质的性能主要要求是离子电导率高,电化学性能和热性能稳定,机械性能柔韧,机械强度高。表征电解质性能的主要参数有离子电导率、电化学稳定窗口、锂离子迁移数等。

8.5.2.1 离子电导率^[180,185~189]

聚合物的电导率计算公式为

$$\gamma = \sum q_i n_i u_i$$

式中 γ ——聚合物的电导率, $S \cdot cm^{-1}$;

q_i ——导电载流子所带的电荷;

n_i ——载流子浓度;

u_i ——载流子迁移速度。

从上述方程式可以看出,要提高聚合物电解质的离子电导率,可以通过提高聚合物的带电粒子数和带电粒子的迁移速度来实现。如锂盐 $LiClO_4$, $LiBF_4$, $LiN(CF_3SO_2)_2$, $LiSCN$, $LiCF_3CO_3$ 等,由于离解能小,在介电常数高的聚合物中一般都具有较高的离子电导率。在聚合物的介电常数不变的情况下,增加带电粒子迁移速度也可以提高聚合物的离子电导率。

聚合物的离子电导率与锂盐的离解度及浓度、阴离子半径、溶剂的介电常数和粘度等因素有关。锂盐在电解质中离解成自由离子的数目越多,离子迁移越快,电导率越高,溶剂的介电常数越大,锂离子和阴离子之间的静电作用越小,自由离子数目也越多。但介电常数大的溶剂,粘度也大,反而会使离子迁移速度减慢。

对溶质而言,当锂盐浓度增大时,电导率增大,但电解质粘度也相应增大;另外,锂盐中的阴离子半径越大,晶格能越小,锂盐越容易离解,但粘度也相应增大。由于上述因素的相互作用,使得在特定的电解质中,电导率的极大值一般是锂盐浓度在 $1.1 \sim 1.2 mol \cdot L^{-1}$ 之间。因此,可将一种介电常数大的溶剂与一种或几种粘度低的溶剂混合,通过调整各组分的配比(体积比),以获得离子电导率较高的电解质。

电导率的测量可以采用阻抗法。该方法是将待测的电解质膜置于两个惰性电极(如不锈钢电极)之间,测定电池的阻抗特性曲线,即用电解质膜的电导率表示。图 8 3 是 PAN 与 PMMA, PEO, PVdF 基体膜的电导率与温度的 [Arrhenius(阿累尼乌斯) ($\lg \gamma \sim 1/T$)] 关系图。

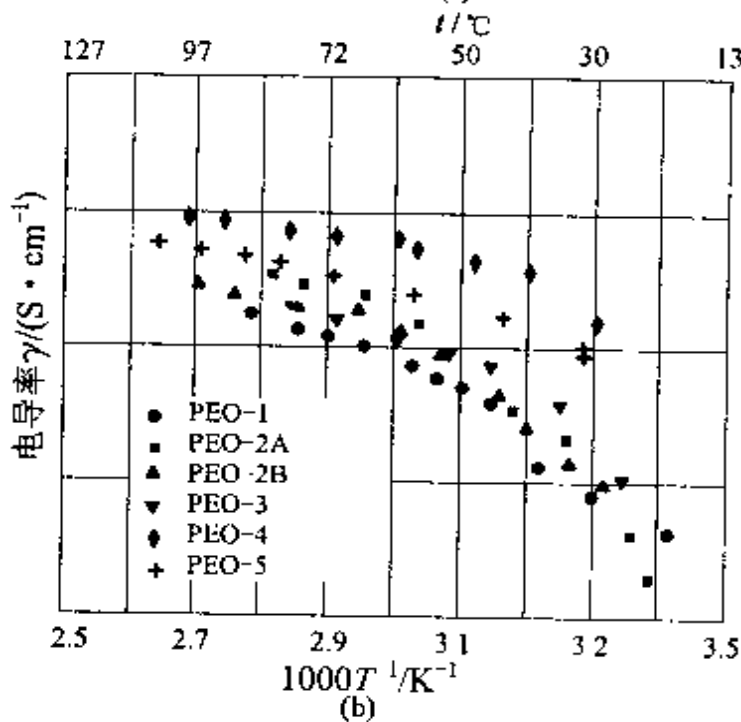
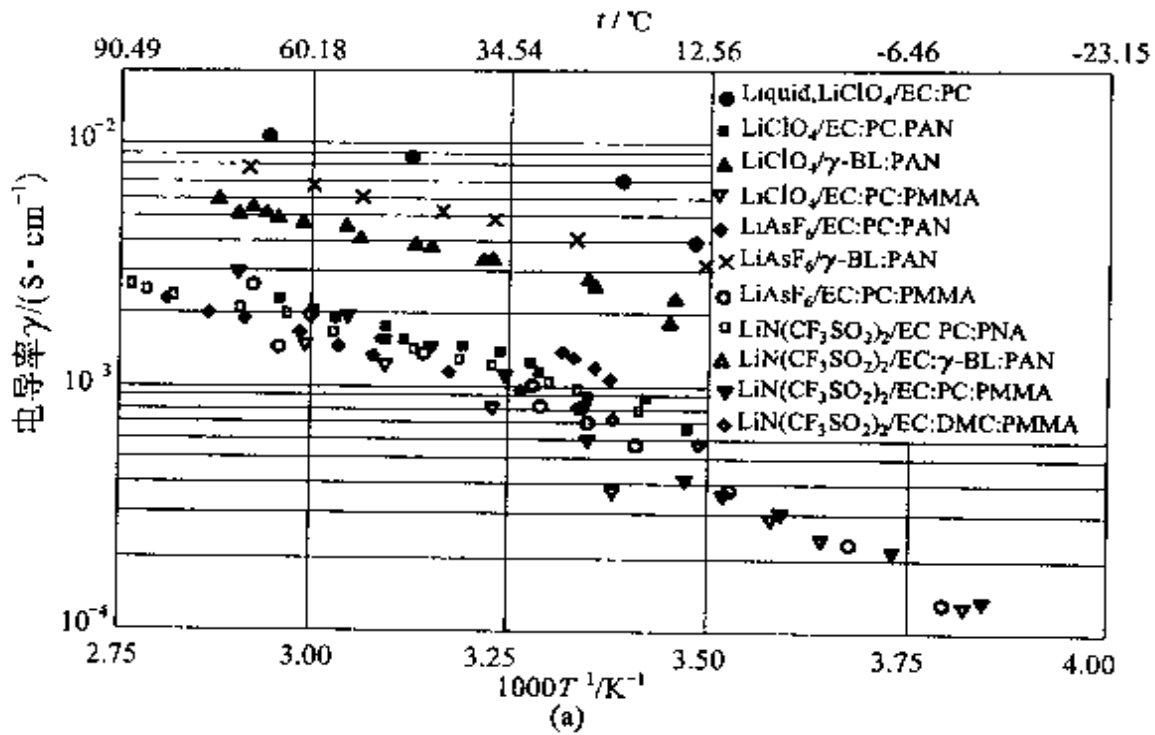


图 8-3

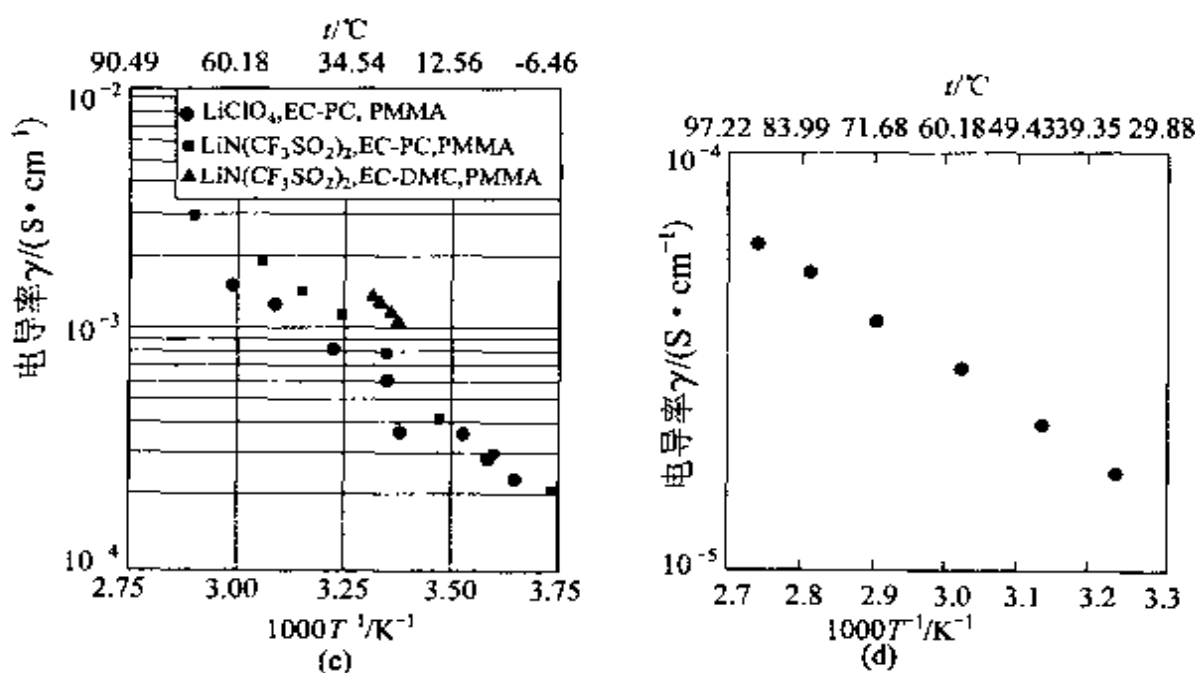


图 8-3 聚合物电解质膜的电导率与温度的关系^[186~188]

(a) PAN 和 PMMA 基体膜; (b) PEO 基体膜;

(c) PMMA 基体膜; (d) PVdF 基体膜

从图 8-3 中可以看出,所有样品膜的电导率都在 $10^{-4} \sim 10^{-3} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$ 之间,有的达到 $10^{-2} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$ 。

聚合物电解质电导率的高低与所用的溶剂或增塑剂的种类有关。表 8-4 列出了各种电解质膜在室温下的电导率,表 8-5 列出了 PLIB 电池用聚合物及增塑剂、有机溶剂的名称及英文缩写。

聚合物电解质膜的电导率大小,还与聚合物吸收液体电解质的体积大小有关。图 8-4 是美国 Bellcore 研究所开发的 PVdF-HFP 聚合物膜的电导率与吸收液体电解质体积百分数的关系。

8.5.2.2 电化学稳定窗口^[187,192]

电化学稳定窗口是指电解质能够稳定存在的电压极限。锂离子电池电压高达 3~5 V,只有采用非水电解质体系,并要求体系电压在 0~5 V 稳定而不分解。电解质电压稳定范围的测定方法有伏安法和阻抗法。

表 8-4 各种聚合物电解质膜在室温下的电导率

| 膜名称 | 膜表示式 | 组成(摩尔比) | 电导率 $/(s \cdot cm^{-1}) \times 10^{-3}$ |
|--------|---|--------------------|--|
| PAN 膜 | $LiClO_4$ -EC-PC-PAN | 4.5-56.6-23.0-16.0 | 1.1 |
| | $LiCl_4$ - γ BL-PAN | 4.5-79.5-16.0 | 2.8 |
| | $LiAsF_6$ -EC-PC-PAN | 4.5-56.5-23.0-16.0 | 0.9 |
| | $LiAsF_6$ - γ BL-PAN | 4.5-79.5-16.0 | 4.1 |
| | $LiN(CF_3SO_2)_2$ -EC-PC-PAN | 4.5-56.5-23.0-16.0 | 1.0 |
| | $LiN(CF_3SO_2)_2$ -EC- γ BL-PAN | 4.5-56.6-23.0-16.0 | 2.6 |
| PMMA 膜 | $LiClO_4$ -EC-PC-PMMA | 4.5-46.5-19.0-30.0 | 0.7 |
| | $LiAsF_6$ -EC-PC-PMMA | 4.5-46.5-19.0-30.0 | 0.8 |
| | $LiN(CF_3SO_2)_2$ -EC-PC-PMMA | 4.5-46.5-19.0-30.0 | 0.7 |
| | $LiN(CF_3SO_2)_2$ -EC-DMC-PMMA | 5-50-20-25 | 1.1 |
| PVdF 膜 | $LiC(CF_3SO_2)_2$ -EC-DBP-PVdF | 3.5-36.5-30-30 | 1.7×10^{-2} |
| ALPE 膜 | $LiN(CF_3SO_2)_2$ -PEGDME-PEO* (PEO-1) | 4.8-80.9-14.3 | 0.1 |
| | $LiN(CF_3SO_2)_2$ -PEGDME-DEC-PEO* (PEO-2A) | 6.7-64.1-21.3-7.9 | 0.1 |
| | $LiN(CF_3SO_2)_2$ -PEGDME-DEC-PEO* (PEO-2B) | 6.7-29.9-47.8-15.6 | 0.1 |
| | $LiN(CF_3SO_2)_2$ -PEGDME-DEC-PEO* (PEO-3) | 6.6-62.4-20.8-10.2 | 0.2 |
| | $LiN(CF_3SO_2)_2$ -PEGDME-EC-PEO* (PEO-4) | 6.6-56.0-18.7-18.7 | 1.9 |
| | $LiN(CF_3SO_2)_2$ -PEGDME-PC-PEO* (PEO-5) | 6.7-63.2-21.0-9.1 | 1.0 |

注: * 添加 10% γ -LiAlO₂ (质量百分数%)。

表 8-5 PLIB 电池用聚合物及增塑剂、有机溶剂名称及英文缩写

| 中文名 | 缩写名 | 英文名 |
|----------------|------------|--|
| 聚偏氟乙烯 | PVdF | Poly(Vinylidene Fluoride); |
| 六氟丙烯 | HFP | Hexafluoride propylene |
| VdF 与 HFP 的共聚物 | P(VdF-HFP) | Poly(Vinylidene Fluoride-Hexafluoride propylene) |
| 聚丙烯腈 | PAN | Poly(acrylonitrile) |
| 甲基丙烯酸甲酯 | MMA | Methyl methacrylate |
| PAN 与 MMA 的共聚物 | P(AN-MMA) | |
| 二巯基噻二唑 | DMcT | 2,5-Dimercapto-1,3,4-thiadiazole |
| 聚氧丙烯 | PPO | Poly(propylene Oxide) |
| 聚四氟乙烯 | PVC | Poly(vinyl Chloride) |
| 聚氧乙烯 | PEO | Poly(ethylene oxide) |
| 聚丁二烯 | PB | Polybutadiene |
| 聚甲基丙烯酸甲酯 | PMMA | Poly(Methylmethacrylate); |
| | PEGDME | Poly(Ethylene Glycol-dimethylether); |
| 苯乙烯 | ST | Styrene |
| 丁腈橡胶 | NBR | (Acrylo)nitivile-butadiene rubber |
| 聚吡咯烷酮 | PVP | |
| 丁苯橡胶 | SBR | Styrene-butadiene rubber |
| 聚苯胺 | PAn | Polyaniline |
| 聚噻吩 | PTh | Polythiophene |
| 聚吡咯 | PPy | Polypyrrole |

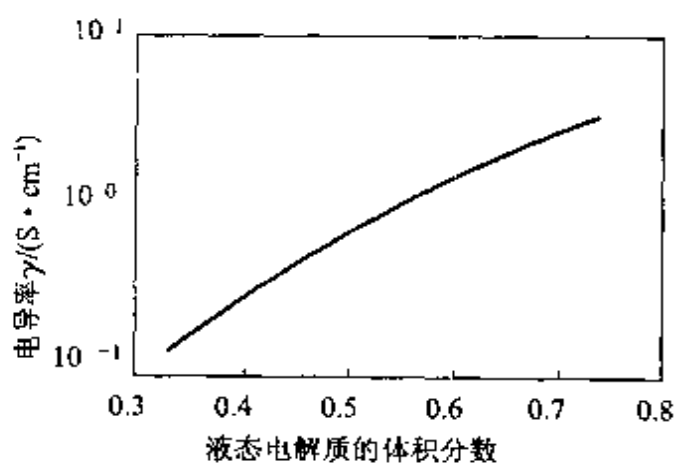


图 8-4 PVdF-HFP 共聚物的电导率与吸收 $\text{LiPF}_6\text{-EC : DMC}(2 : 1)$ 电解质体积百分数的关系(室温)^[189, 192]

(1) 伏安法

伏安法的情性电极一般采用不锈钢电极，电位扫描从电流密度为零时的电压开始，扫至引起电解质开始分解的电压为止，即为电解质电压稳定范围的上限。例如，伏安法测定的 PAN, PMMA 和 PEO 基体膜电解质的伏安特性曲线如图 8-5 所示。由于受试验电极动力学条件的影响，伏安法只能测得电压稳定范围的近似值。

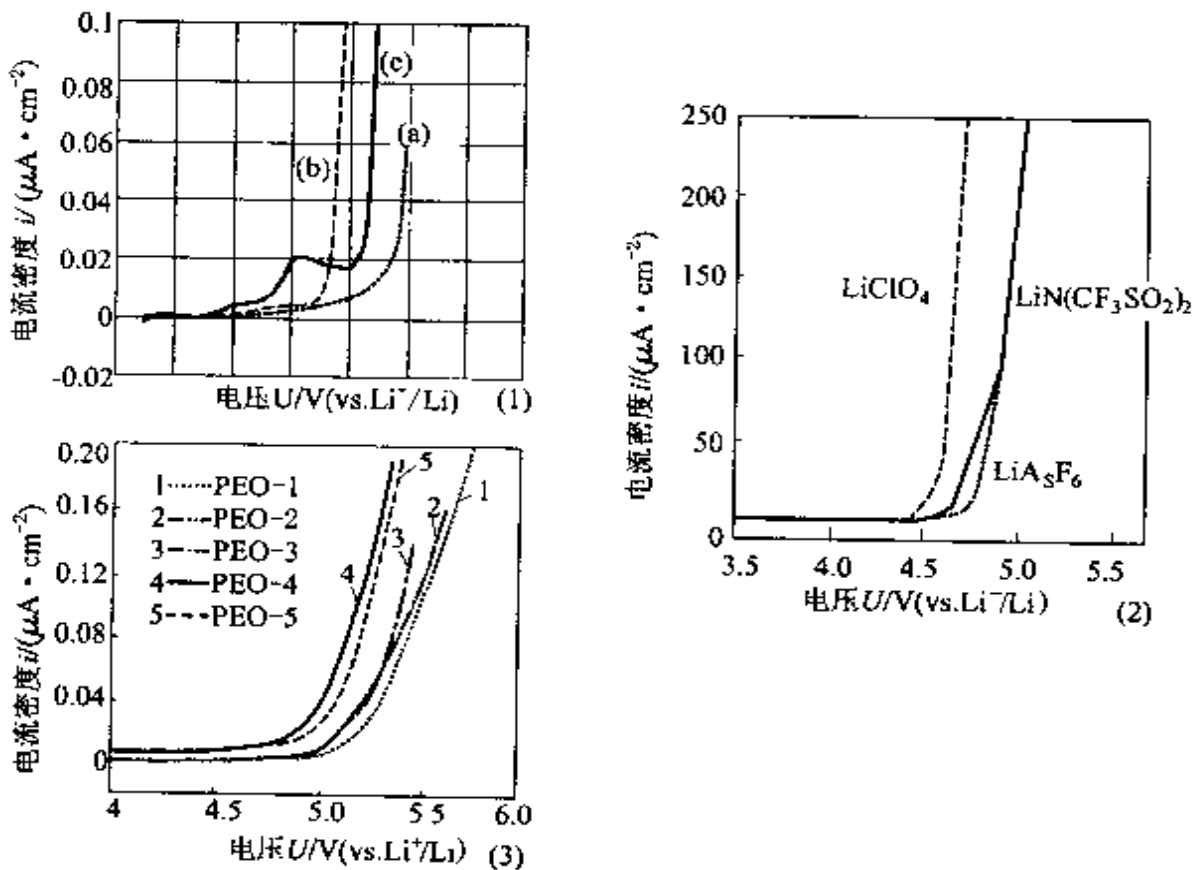


图 8-5 聚合物电解质的伏-安特性曲线^[187]

测定条件：室温；不锈钢情性电极；扫描速度 $1\text{mV} \cdot \text{s}^{-1}$

电解质：(1) LiX-PC-EC-PAN ；X：(a) X-ClO_4 ；(b) X-AsF_6^- ；(c) $\text{X-N}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2^-$

(2) LiX-PC-EC-PMMA (3) $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{-PEG DME-PEO}$ (见表 8-4)

另一种伏安法扫描速度很慢，工作电极不是情性电极，而是真

实电极,即用实际电池的正极,如 LiMn_2O_4 电极,图 8-6 是以 LiMn_2O_4 为工作电极的 PEO-1 基体电解质的伏安特性曲线。该伏安曲线的电流峰是 4.5 V,该峰电压可认为是 LiMn_2O_4 中的锂的脱嵌反应。分解电压大约在 5.5V 以上。

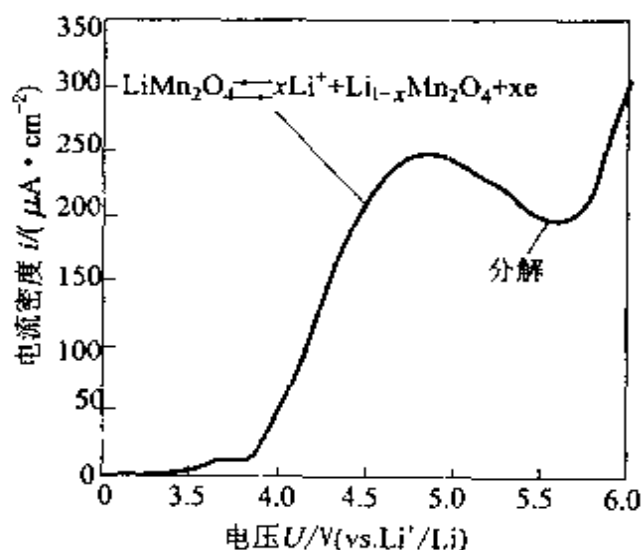
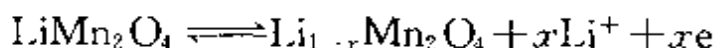


图 8-6 PEO-1 基体电解质的慢扫描伏安特性曲线^[1]

测定条件:室温;扫描速度, $0.05 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$

工作电极: LiMn_2O_4 ; 对电极,金属锂;参比电极:锂

(2) 阻抗法

被测电池是在两个不锈钢电极之间放置一个 PEO 基的电解质膜(膜组成见表 8-4)。测定时采用低交流电压(10 mV),测得的阻抗曲线如图 8-7,图中表明,当偏差电压增大时,阻抗相应发生变化。当阻抗曲线上开始出现弧形时,表明发生了电荷转移过程,即已发生电解质分解,由此可确定电解质的稳定电压上限。

8.5.2.3 离子迁移数^[193~200]

锂离子迁移数为

$$t_{\text{Li}^+} = \frac{\gamma_{\text{Li}^+}}{\gamma_{\text{总}}} = \frac{R_{\text{总}}}{R_{\text{Li}^+}}$$

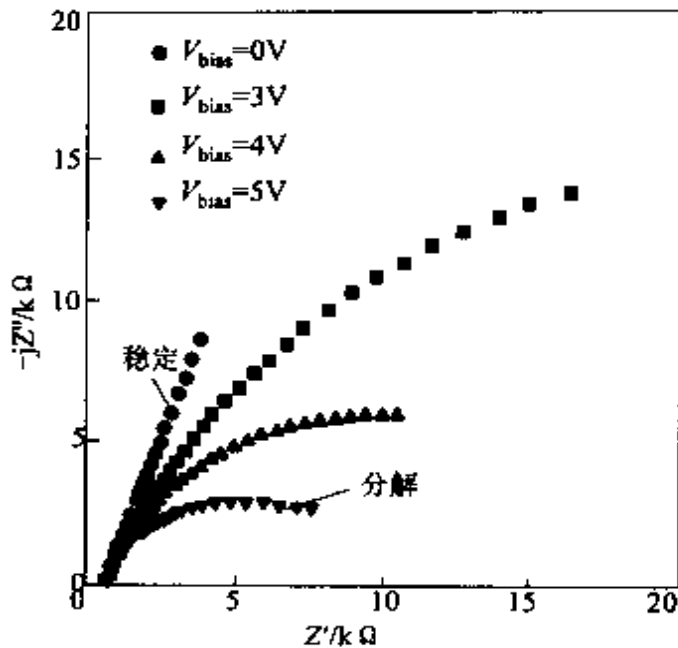


图 8-7 不锈钢|PEO-1|不锈钢电池的阻抗曲线^[1]

测定条件:室温;频率范围,1Hz~1MHz

$$R_{Li^+} = V_{\text{稳态}} / I_{\text{极化}}$$

式中 $I_{\text{极化}}$ ——四探针电池中工作电极与辅助电极之间的恒定极化电流;

$V_{\text{稳态}}$ ——稳态下的电压;

$R_{\text{总}}$ ——四电极中的参比电极与另一电极之间的电解质阻抗。

锂离子迁移数越大,电池在充放电过程中的电极反应浓度极化越小,电池的比能量和比功率越高。理想的锂离子迁移数应该接近 1。

聚合物碱金属盐的阳离子迁移数在 0.2~0.5 之间,有的甚至小于 0.1。通过增加阴离子体积或电荷来抑制阴离子的移动速度,或把阴离子作为聚合物的一部分,可以提高阳离子迁移数。

锂离子迁移数一般用阻抗法测定,表 8-6 列出了聚合物电解质膜在室温下的锂离子迁移数。

表 8-6 聚合物电解质膜锂离子迁移数

| 电解质膜 | 溶剂与盐之比 | t_{Li^+} (a) | t_{Li^+} (b) |
|--|--------|--------------------|---------------------|
| PC-LiClO ₄ | 液体 | 0.4 ^(c) | 0.25 ^(d) |
| PEO-LiClO ₄ | 聚合物 | 0.2 ^(e) | — |
| LiClO ₄ -EC-PC-PAN ^(f) | 17:6:1 | 0.6 | 0.5 |
| LiClO ₄ - γ BL-PAN | 17:6:1 | 0.6 | 0.4 |
| LiAsF ₆ -EC-PC-PAN ^(e) | 17:6:1 | 0.7 | 0.6 |
| LiAsF ₆ - γ BL-PAN | 17:6:1 | 0.7 | 0.6 |
| LiN(CF ₃ SO ₂) ₂ -EC-PC-PAN | 17:6:1 | 0.8 | 0.7 |
| LiN(CF ₃ SO ₂) ₂ -EC- γ BL-PAN | 17:6:1 | 0.6 | 0.6 |
| LiClO ₄ -EC-PC-PMMA | 14.6:1 | 0.1 | 0.4 |
| LiAsF ₆ -EC-PC-PMMA | 14.6:1 | — | 0.6 |
| LiN(CF ₃ SO ₂) ₂ -EC-PC-PMMA | 14.6:1 | 0.1 | 0.7 |
| LiN(CF ₃ SO ₂) ₂ -EC-DMC-PMMA | 14.0:1 | 0.4 | — |
| LiC(CF ₃ SO ₂) ₂ -EC-DBP-PVdF | 19.0:1 | — | — |
| LiN(CF ₃ SO ₂) ₂ -PEGDME-PEO* (PEO-1) | 16.8:1 | 0.3 | 0.3 |
| LiN(CF ₃ SO ₂) ₂ -PEGDME-DEC-PEO* (PEO-2A) | 10.7:1 | 0.2 | 0.2 |
| LiN(CF ₃ SO ₂) ₂ -PEGDME-DEC-PEO* (PEO-2B) | 6.8:1 | — | — |
| LiN(CF ₃ SO ₂) ₂ -PEGDME-DEC-PEO* (PEO-3) | 11.0:1 | 0.4 | 0.4 |
| LiN(CF ₃ SO ₂) ₂ -PEGDME-EC-PEO* (PEO-4) | 11.3:1 | 0.3 | 0.3 |
| LiN(CF ₃ SO ₂) ₂ -PEGDME-PC-PEO* (PEO-5) | 10.8:1 | — | — |

注：* 添加 10% γ -LiAlO₂ (质量百分数%)。

(a)—阻抗法计算值^[194]；(b)—脉冲技术计算值^[195]；(c)—文献^[198]；

(d)—文献^[186]；(e)—文献^[199]；(f)—文献^[200]；

8.6 聚合物电解质的分类^[190]

聚合物电解质有固体聚合物电解质 (SPE, Solid Polymer Electrolyte) 和凝胶聚合物电解质 (GPE, Gel Polymer Electrolyte)。

8.6.1 固体聚合物电解质(SPE)

将电解质盐溶解在聚合物中可得固体聚合物电解质 SPE。但是一般的聚合物如聚乙烯中溶解电解质盐并没有离子导电性。当 LiClO_4 等电解质盐溶解于聚合物聚氧乙烯 (Polyethylene Oxide, PEO) 中, PEO 中的氧原子作为配位原子与锂离子形成网状配合物, 锂离子在氧原子形成的笼状网络中移动, 从而具有一定的离子导电性。通常而言, 固体聚合物电解质 SPE 的导电机制是首先迁移离子如锂离子等与聚合物链上的极性基团如氧、氮等原子配位。在电场作用下, 随着聚合物高弹区中分子链段的热运动, 迁移离子与极性基团不断发生配位与解配位的过程, 从而实现离子的迁移。

这种聚合物电解质的研究始于 1975 年。P. V. Wright^[202] 发现 PEO 聚合物与碱金属离子形成配合物具有离子导电性。60°C 以上的离子导电率为 $10^{-4} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$ 。后来 M. B. Armand^[201] 系统地研究了 PEO 的离子导电性并给与了图 8-8 的机理解释。同时他提出了 PEO/碱金属盐配合物作为带有碱金属电极的新型可充电电池的离子导体, 总结出只有含 O, N 等强极性原子的聚合物才有可能与锂离子形成配合物, 但通常常温下的导电率只有 $10^{-8} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$ 。

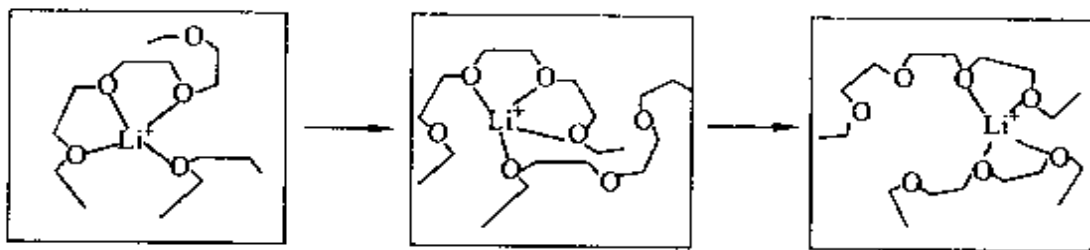


图 8-8 PEO 与锂盐复合物的离子传导机理

Armand 在 1979 年申请有关这方面的专利, 这个专利的基本内容如表 8-8 所示, 负极采用碱金属 (Li 或 Na 等)、碱金属合金、

碱金属化合物及金属层间化合物,这当然也就包括用石墨与锂形成的金属层间化合物。正极是含有与负极材料对应的碱金属的金属氧化物。聚合物电解质是高分子化合物与离子化合物的固溶体(Solid Solution)。聚合物的种类为聚氧乙烯(PEO)或聚氧丙烯(PPO),即含有氧或氮原子的均聚或共聚物,分子量在 50000 以上,最好在 3000000 以上。电解质盐的阳离子与负极材料的金属离子相同,对阴离子也列在表 8-7 中,这种电解质不含溶剂,没有增塑剂,不是蜡状也不是凝胶状。

表 8-7 固体聚合物锂离子电池的基本组成

| 项目 | 负极 | 正极 | 固体电解质 | 盐的负离子 |
|----|---------------------------|---------|--------------------------|---|
| 内容 | 碱金属,碱金属化合物,碱金属合金,碱金属层间化合物 | 碱金属的氧化物 | 含有氧、氮等杂原子的高分子与离子化合物的固体溶液 | I^- , SCN^- , ClO_4^- , BF_4^- , PF_6^- , AsF_6^- , $CF_3SO_3^-$, $CF_3CO_2^-$ |

注:摘自专利:USP4303748。

例如,将 1g PPO 与 0.488g 锂盐 $LiCF_3SO_3$ 溶解在 30 mL 丙酮中,然后涂在聚四氟乙烯(Teflon)上,经 $60^\circ C$ 干燥得到厚 0.02 mm 的 SPE, $45^\circ C$ 下的导电率为 $10^{-5} S \cdot cm^{-1}$,但 $20^\circ C$ 下的导电率只有 $10^{-8} S \cdot cm^{-1}$ 。

对比液态锂离子电池,Armand 提出的聚合物固体锂离子电池的特点是:SPE 电解质层可以做得很薄,电池可以作成任意形状而且防漏,并且可以防止树枝状物形成,从而改善电池的循环性能。SPE 电解质电池与无机固体电解质电池相比,SPE 电解质电池中,电极与电解质界面接触更好。

加拿大 Hydro-Qubec 公司开发的 SPE 电池的样品特性如表 8-8 所示。放电特性如图 8-9 所示。从 3V 到 2V 之间的放电曲线呈缓慢下降。 $80^\circ C$ 时以 0.15C 放电,电流效率几乎接近 100%。以 0.6C 放电时,电流效率为 90%。以 1.2C 放电时,电流效率为 70%。所以高电流效率放电是完全可能的,而且循环性能较好,

600 次循环后还保持 70% 的容量^[203]。但是, SPE 电池的最大缺点是只有在高温下才能表现出很好的放电性能。

表 8-8 Hydro—Qubec/3M 的 SPE 电池性能

| 项目 | 容量 C/Ah | 能量 W/Wh | 功率 P/W | 质量比能量 $W'_m/(Wh \cdot kg^{-1})$ | 体积比能量 $W'_v/(Wh \cdot L^{-1})$ | 比功率 $P'_m/(W \cdot kg^{-1})$ |
|------|------------|------------|-----------|------------------------------------|-----------------------------------|---------------------------------|
| 单电池 | 119 | 303 | 615 | 205 | 333 | 420 |
| 组合电池 | 119 | 2425 | 4923 | 155 | 220 | 315 |

SPE 电池常温下的离子导电性不高, 要提高 SPE 的离子导电性, 有如下一些方法。

(1) 聚合物改性 通过加入交联剂进行交联以减低其结晶度, 或者给聚合物导入支链, 以及与其他聚合物进行共聚, 或加入增塑剂得到凝胶聚合物。

(2) 电解质盐的改性 由于锂离子半径很小, 如果对阴离子半径很大, 则所形成的盐离解能小而容易电离。通常采用的锂盐有 $LiClO_4$, $LiBF_4$, $LiPF_6$, $LiAsF_6$, $LiCF_3SO_3$, $LiN(CF_3SO_2)_2$ 等, 其中 $LiN(CF_3SO_2)_2$ 离解能最小。在锂离子电池中锂离子的迁移很重要, 电解质盐中要使锂离子容易迁移, 如果对阴离子不流动, 锂离子的迁移数接近于 1。但通常离子的迁移数接近于 0.5, 通过增大对阴离子的体积, 有助于提高锂离子的迁移数。

(3) 电解质与聚合物的组合 利用聚合物的弯曲链把对阴离子包围住, 从而抑制对阴离子的移动, 结果表明锂离子的迁移数大大增加了, 但是总的离子导电性大大下降。

如果采用第一种方法、第二种方法或二者的组合, 能使常温下的离子电导达到 $10^{-5} S \cdot cm^{-1}$, 例如聚氧乙烯(PEO)与二乙二醇二甲酯(MEEGE)的共聚物, 当使用 $LiClO_4$ 作电解质盐时, 常温下的电导率达到 $10^{-4} S \cdot cm^{-1}$ 。共聚物 P(EO—MEEGE) 的结构式如下:

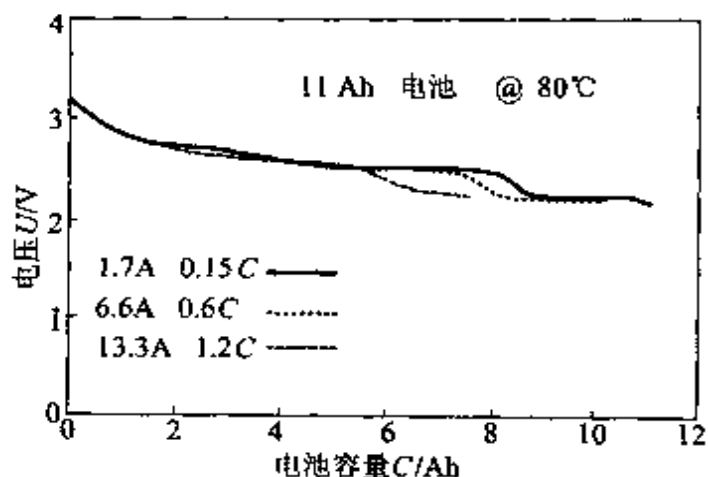
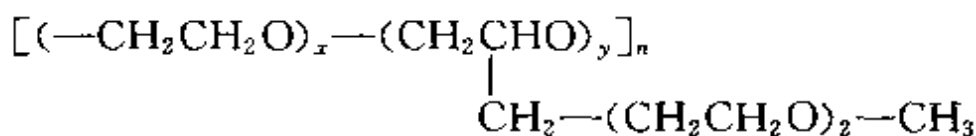


图 8-9 Hydro-Quebec/3M 电池的放电特性

8.6.2 凝胶聚合物电解质(GPE)

凝胶(gel)一词来源于拉丁语 gelatus(冻状),即胶体溶液经冷却后得到的固体物,也就是由溶剂与不能溶于其中的交链聚合物固体而形成的高分子膨胀体系。由于聚合物交链而得到网状结构,这样,溶剂分子就被固定在聚合物的链间。聚合物溶液、聚合物凝胶,以及聚合物固体这三者之间随着温度、压力、pH 等的变化可以互相变化。

固体聚合物电解质 SPE 的离子导电性低,但人们发现,当多余的有机溶剂作为增塑剂而添加到固体 SPE 电解质中时,原来的固体 SPE 电解质变成了凝胶状电解质。这种凝胶电解质的电导率比原来的固体电解质高 2 个数量级。表 8-9 列出了各种电解质的电导率。铅酸蓄电池中的硫酸溶液的电导率大约是 $10^0 \sim 10^{-1} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$,而有机电解液的电导率大约是 $10^{-2} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$ 左右。初期的固体电解质的电导率为 $10^{-8} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$,后经改良可以得到 $10^{-5} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$ 的电导,在聚合物电解质中添加增塑剂得到的凝胶

聚合物电解质的电导率可以达到 $10^{-3} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$, 接近液体电解质的电导率, 因而可以应用于电池中。

表 8-9 各种电解质的电导率比较

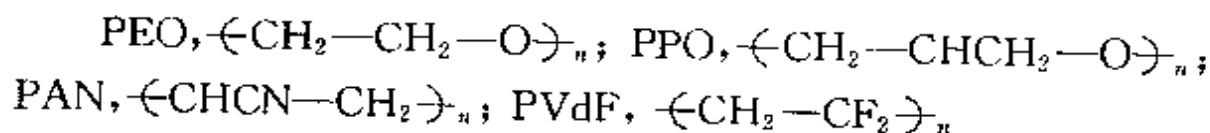
| 电解质类型 | 铅酸电池用的硫酸溶液 | 有机电解液 | 固体电解质 | 凝胶聚合物电解质 |
|--|---------------------|-----------|------------------------|-------------|
| 电导率 $\gamma / (\text{S} \cdot \text{cm}^{-1})$ | $10^{-1} \sim 10^0$ | 10^{-2} | $10^{-8} \sim 10^{-5}$ | $> 10^{-3}$ |

8.6.2.1 凝胶聚合物电解质的组成

凝胶聚合物电解质主要由聚合物、增塑剂, 以及锂盐几部分组成。它具有液体电解质电池体系中的隔膜与离子导电载体的功能。

(1) 聚合物

聚合物在 GPE 中主要起骨架支撑作用。固体 SPE 中的聚合物都可以用作凝胶聚合物电解质的聚合物。对用作骨架材料的聚合物的要求是成膜性能好, 膜强度高, 电化学稳定窗口宽, 在有机电解液中不分解等。比较好的聚合物骨架材料是 Feuillade^[184] 首先采用的聚丙烯腈 (Polyacrylonitrile, PAN) 等高分子, 除此之外还有聚氧乙烯 (Polyethylene Oxide, PEO), 聚氧丙烯 (Polypropylene Oxide, PPO), 聚氯乙烯 (Polyvinyl Chloride, PVC), 聚偏氟乙烯 (Polyvinylidene Fluoride, PVdF) 等高分子。它们的分子结构式如下:



为了提高凝胶聚合物的机械性及导电能力, 通常采用共聚、嫁接等方法生成交链聚合物。如偏氟乙烯 (Vinylidene Fluoride, VdF) 与六氟丙烯 (Hexafluoride Propylene, HFP) 形成的共聚物 P(VdF-HFP), PAN 经常是与甲基丙烯酸甲酯 (Methyl

Methacrylate, MMA) 交链而形成共聚物 P(AN—MMA), PEO 的共聚物结构中, 氧乙烯基(OCH₂CH₂)与氧亚甲基(OCH₂)相互交错, 由于氧亚甲基的插入而抑制了聚合物 PEO 的结晶性, 从而提高聚合物的导电性。PEO 共聚物的结构式如下:



(2) 增塑剂^[307]

增塑剂的作用是造孔。一般是将增塑剂混溶于聚合物溶液中, 成膜后将它除去, 留下微孔用以吸附电解液。要求增塑剂与高聚物混溶性好, 增塑效率高, 物理化学性能稳定, 挥发性小且无毒, 不与电池材料发生反应。一般应选择沸点高, 粘度低的低分子溶剂或能与高聚物混合的低聚体。例如, 邻苯二甲酸二丁酯(DBP, 沸点 340°C) 为增塑剂时, 当 DBP 在聚合物溶液含量为 40% (质量分数) 时, 经抽提后, 聚合物膜的强度为 190 kg·cm⁻², 孔率 50%。一般要求膜的强度大于 10 kg·cm⁻², 孔率大于 40%。因此, 添加 DBP 40%~50% 时, 可以达到膜的要求。

凝胶聚合物电解质的增塑剂类似液体电解质体系的溶剂。通常使用的是碳酸酯类有机溶剂(见表 8-10)^[225]。

表 8-10 凝胶聚合物电解质常用的增塑剂

| 类别 | 环状碳酸酯 | 链状碳酸酯 | 环状羧酸酯 | 链状羧酸酯 | 环状酯 | 链状酯 |
|----|------------------------|---------------------------------------|-------------|----------------------|------------|-----------------|
| 例子 | 碳酸乙烯酯 (EC), 碳酸丙烯酯 (PC) | 碳酸二甲酯 (DMC), 碳酸甲乙酯 (EMC), 碳酸二乙酯 (DEC) | γ-丁内酯 (GBL) | 甲酸甲酯 (MF), 乙酸甲酯 (MA) | 四氢呋喃 (THF) | 1,2-二甲氧乙烷 (DME) |

为了达到以上要求, 通常采用混合碳酸酯溶剂。当然溶剂的混合比例不同, 所得的电解质的导电性也不同。表 8-11 列出 EC/PC 混合比对电解质导电率的影响(以聚乙二醇二甲酯为聚合物, LiAsF₆ 为电解质盐)。从表 8-11 中可知, PC 含量高则导电性高, 因为 PC 常温下为液体, 比常温下为固体的 EC 粘度要低。

表 8-11 EC/PC 的混合比对电解质的离子电导率的影响

| EC:PC 的混合比例 | 100:0 | 75:25 | 50:50 | 25:75 | 0:100 |
|---|-----------------------|-----------------------|-----------------------|-----------------------|-----------------------|
| 电解质溶液电导率 $\gamma / (\text{S} \cdot \text{cm}^{-1})$ | 5.00×10^{-4} | 7.35×10^{-4} | 8.43×10^{-4} | 9.77×10^{-4} | 2.25×10^{-4} |

不同的溶剂混合也会影响电解质的导电性。表 8-12 列出了 EC 与不同的溶剂按 1:1 混合, 所得电解质的离子电导率。

表 8-12 混合溶剂(1:1, 摩尔比)种类对电解质电导率的影响

| 混合溶剂 | EC/PC | EC/DEC | EC/DMC | EC/Triglyme |
|---|--------------------|--------------------|--------------------|--------------------|
| 电解质溶液电导率 $\gamma / (\text{S} \cdot \text{cm}^{-1})$ | 2×10^{-3} | 2×10^{-3} | 3×10^{-4} | 5×10^{-4} |

(3) 锂盐

电解质盐是指无机阴离子或有机阴离子与锂离子形成的锂盐。在锂离子电池中作为电解质盐使用的主要有 LiClO_4 , LiBF_4 , LiAsF_6 , LiPF_6 , LiCF_3SO_3 等(见表 8-13)。电解质盐对电解质的导电性的影响也很大, 以 LiPF_6 , LiAsF_6 的离子导电性最好, LiClO_4 及 $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ 的导电性次之。表 8-14 列出了各种锂盐与有机溶剂组合的离子电导率^[205]。

表 8-13 凝胶聚合物电解质所常用的电解质锂盐

| 锂盐类别 | 无机阴离子 | 有机阴离子 |
|------|---|--|
| 例子 | LiClO_4 , LiBF_4 , LiAsF_6 , LiPF_6 | LiCF_3SO_3 , $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$, $\text{LiC}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ |

表 8-14 各种锂盐与有机溶剂组合的离子电导率($10^{-3} \text{S} \cdot \text{cm}^{-1}$)

| 锂盐 | PC | PC/DME | PC/MP | PC/EMC |
|--|-----|--------|-------|--------|
| LiBF_4 | 3.4 | 9.7 | 5.0 | 3.3 |
| LiClO_4 | 5.6 | 13.9 | 8.5 | 5.7 |
| LiPF_6 | 5.8 | 15.9 | 12.8 | 8.8 |
| LiAsF_6 | 5.7 | 15.6 | 13.3 | 9.2 |
| LiCF_3SO_3 | 1.7 | 6.5 | 2.8 | 1.7 |
| $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ | 5.1 | 13.4 | 10.3 | 7.1 |
| $\text{LiC}_4\text{F}_9\text{SO}_3$ | 1.1 | 5.1 | 2.3 | 1.3 |

注: 混合溶剂为 1:1(摩尔比), 离子电导率的测定温度为 25℃

8.6.3 凝胶聚合物电解质的制备^[204,206~213,215]

固体 SPE 是由聚合物与盐构成的,制作方法比较简单,即把聚合物与盐同时溶解在一种有机溶剂中,然后把所得的溶液涂成薄层,再通过加热或者减压的方式完全除去有机溶剂,即可得到固体 SPE。

制备高性能的凝胶聚合物电解质(GPE)是聚合物锂离子电池的关键技术之一。对电解质膜的要求是离子电导率高,柔韧性好,能卷绕,孔率适当,有稳定的化学性能和电化学性能等,如表 8-15 所示。

表 8-15 凝胶聚合物电解质的性能要求

| 项目 | 条件 | 性能要求 |
|-------|---------------------|--|
| 离子电导率 | 常温 | $>10^{-3} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$ |
| | -20°C | $>10^{-4} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$ |
| 电位窗口 | | $>4.8\text{V}$,最好接近 5.5V ,界面 100%的保持接触 |
| 稳定性 | 温度 | $-20\sim 100^\circ\text{C}$ 保持凝胶状态不变 |
| | 常温保持 | >5 年,最好能保持 10 年 |
| 机械强度 | 操作性 | 能进行卷绕 |
| | 树枝状锂的成长 | 阻止树枝状锂的成长 |
| 环境 | | 多环境友好 |
| 价格 | | $\text{SPE} < \text{隔膜} + \text{电解液}$ |

凝胶聚合物电解质膜(GPE 膜)由锂盐 LiX(如 LiClO_4 , LiBF_4 , LiCF_3SO_3 , $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ 等)和含有与 Li^+ 能形成配位键的^[204,206](如 PEO 中的氧起配位原子作用)高分子聚合物组成。LiX-PEO 膜的制备是将 PEO 和 LiX 分别用溶剂(如丙酮等)溶解成溶液,然后将两溶液混合,搅拌均匀,然后,用浇注法制得薄膜^[206]。聚合物电解质的形成是 PEO 聚合物链中的氧原子给 Li^+ 配位,聚合物链的基本结构包含着围绕 Li^+ 阳离子的折叠链,该阳

离子又可与阴离子分离,如图 8-10 所示。GPE 膜内阳离子的移动受离子与聚合物之间的交互作用所控制,交互作用愈强,阳离子的可移动性越低。因此,要获得高的离子电导率,只有在温度高于玻璃转变温度 T_g 时,特别是向非晶型转变时才有可能。

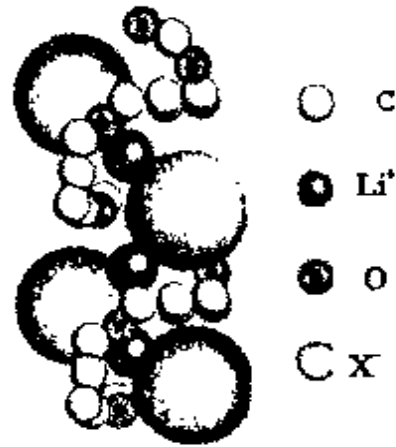


图 8-10 LiX-PEO 配合物结构示意图^[1]

影响凝胶聚合物电解质性能的因素主要有:聚合物的种类、增塑剂的种类及用量、电解质配方以及成膜方式等。

8.6.3.1 凝胶聚合物电解质膜的成膜方式^[208]

(1) 丝网印刷法

将密织丝网铺在平整、光洁的金属板上,用刮板以一定的压力匀速刮动浆液,形成均匀薄膜,烘干后将膜取下。膜的厚度由浆液粘度、丝网孔径、刮板压力及速度决定。

(2) 流延法

将装有浆液的加料罐与充满惰性气体的钢瓶相连,通过调节气体压力来控制浆的流出速度,以恒速运动的基体带动浆料通过刀口与基体的狭缝,形成均匀的薄膜,通过烘道烘干后收卷。流延法如图 8-11 所示。

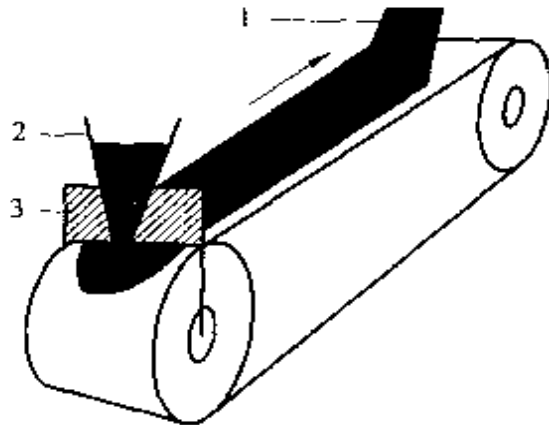


图 8-11 流延法制膜示意图^[208]

1—薄膜; 2—浆料计; 3—刮刀

(3) 浇注法

以玻璃作膜载体,在玻璃中刻槽,注入浆液,形成厚度均匀的薄膜层,经烘干得聚合物膜。

8.6.3.2 聚合物电解质浆料的混合方式

聚合物电解质浆料由高分子聚合物、锂盐、增塑剂和溶剂组成,有时还加入 10% 以下的超细惰性填料如 LiAlO_2 , SiO_2 等,以提高聚合物电解质膜的强度。

浆料的混合有以下几种方式:

(1) 先聚合后混合

聚合物如聚氧乙烯(PEO)、聚丙烯腈(PAN),及聚偏氟乙烯(PVdF)等可以先单独制成聚合物薄膜,然后进行增塑剂及锂盐的后处理,或者直接把聚合物与增塑剂及锂盐混合而制成薄膜,即得到凝胶聚合物电解质。但这种聚合物链之间只是靠很弱的物理作用及氢键结合起来,故所得的凝胶聚合物电解质的机械性能很差。

例如聚合物为 PAN 的电解质薄膜的制备方法是:将 0.25 g 聚合物 PAN 与 0.25 g 电解质盐 LiClO_4 ,及 4.8 g 增塑剂 EC/PC 混合均匀得到粘状液体,然后把粘状液体涂布成薄层,减压下在 120°C 加热 12 h,可以得到 $120\ \mu\text{m}$ 厚的薄膜,其离子电导率为 $1.7 \times 10^{-3}\ \text{S} \cdot \text{cm}^{-1}$ 。为了不加过量的增塑剂,往往加入沸点低的稀释剂,如四氢呋喃(THF)等,然后通过加热把稀释剂除去,得到凝胶聚合物电解质薄膜。

(2) 先混合后聚合

用于合成聚合物的单体或者低聚物及聚合引发剂与增塑剂、盐混合后进行聚合,可以得到机械性能好、结构稳定的凝胶聚合物电解质薄膜。由于聚合物单体及低聚物的粘度比聚合物低,聚合物单体、增塑剂、及锂盐等很容易在分子水平混合均匀而涂成薄层,经聚合后可得到多孔性薄膜。聚合前加入交链剂,可得到机械

性能好、结构稳定的凝胶聚合物电解质薄膜。聚合所需的能源可以通过以下几种途径实现:利用发射电子束、紫外线照射,以及加热法等使电解质聚合。利用电子束与紫外线照射有利于电解质溶液快速凝固胶化,适用于大规模生产。加热法凝固速度较慢,但具有操作简单及成本低等优点。例如,利用环氧树脂作为单体的胶体聚合物制备方法是将电解质溶液和单体混合加热聚合成为胶体。各种凝胶聚合物薄膜离子电导率如表 8-16 所示。

表 8-16 离子导电性良好的凝胶聚合物实例

| 聚合物电解质 | 离子电导率(常温) $\gamma/(S \cdot cm^{-1})$ | 文献 |
|-----------------------------|---|--|
| $LiClO_4/EC-PC-PEO$ | 2×10^{-3} | USP5,085,952(1992) |
| $LiClO_4/EC-PC-PAN$ | 2×10^{-3} | USP5,219,679(1992) |
| $LiN(CF_3SO_2)_2/EC-PC-PAN$ | 2×10^{-3} | F. Croce, <i>Electrochimica Acta</i> , 1994,39,2187 |
| $LiClO_4/EC-PC-FVC$ | 1×10^{-3} | M. Alamgir, <i>J. Power Sources</i> , 1995,54,40 |
| $LiBF_4/GBL-PMMA$ | 3×10^{-3} | Iijima et al., <i>电气化学(日本)</i> , 1995,53,40 |
| $LiClO_4/PC-PVME$ | 1×10^{-3} | T. Noda et al., "Rad Tech Asia' 97", 1997, p. 884 |
| $LiClO_4$ Acryl/PC-PEO | 7×10^{-3} | USP5,356,553(1994) |
| $LiClO_4$ MMA/PC-PVE | 2×10^{-3} | USP5,417,870(1995) |
| $LiPF_6/EC-PC-P(VdF-HFP)$ | 1×10^{-3} | USP5,296,318(1994) |

另外,将无机微粒(质量百分含量大约为 0.1%—1%)掺入凝胶聚合物电解质中可以提高其力学性能,常用的无机微粒有 SiO_2 , Al_2O_3 , BN, SiC, Si_3N_4 , WC, BC, AlN, Fe_2O_3 , TiO_2 , $BaTiO_3$, MoS_2 , ZrO_2 , $PbTiO_3$, TiB_2 和 $CaSiO_3$ 等。由于分散的无机微粒对有机溶剂具有一定的亲和性,可以起到稳定溶剂的作用。此外,无机微粒的存在还可以提高电解质薄膜的机械性能及热稳定性。

由于二次电池使用大电流(约 0.1~1 C)放电,如果要使放电效率接近 100%,则常温下电解质的离子导电率不能低于 $10^{-3} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$ 。

8.6.3.3 凝胶聚合物电解质膜(GPE)的制备现状

GPE 电解质膜的表示方式一般为:锂盐-增塑剂-聚合物。如 PVdF 膜可表示为: $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{-EC-DBP-PVdF}$ 。

目前,已开发成功的 GPE 膜有 PMMA 膜, PAN 膜, PVdF 膜, PEO 膜等,膜的制作方法一般是:将锂盐溶解在增塑剂中,聚合物溶解在有机溶剂中,然后将两种溶液在一定温度下混合搅拌成一定粘度的胶状物,再在玻璃板之间缓慢冷却,蒸发掉溶剂和多余的增塑剂,得到厚度均匀的薄膜。例如,PMMA 基^[186]GPE 膜的制作方法是先将锂盐和 PMMA 在 40~50℃ 的 EC-PC 混合溶剂中分别溶解成溶液,再将两种溶液混合,在 70~80℃ 搅拌成均匀的胶体,倒在两块玻璃片之间形成透明、柔韧的固体薄膜。PAN 基体膜的合成过程与 PMMA 膜相似。

PEO 膜^[215]的合成过程是:将锂盐 $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ 溶于液态 PEGDME 中,然后加入陶瓷填充物 $\gamma\text{-LiAlO}_2$,不断搅拌均匀,然后将高分子聚合物 PEO 添加到混合物中,缓慢加热到 120~130℃,待保温到溶液的粘度达到要求时,将此溶液加入到两块玻璃之间,缓慢冷却形成固态膜。

PVdF 膜^[188,206,207]的合成过程是:先把 PVdF 与 DBP 混合成均匀的浆液,并加入一部分 EC。另外将 $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ 溶于剩余的 EC 中,然后将两种溶液混合并加热到 60~70℃,所得溶液倒入两块玻璃板中形成薄膜。PAN 膜和意大利 La Sapienza 大学^[212]合成的 PEO 膜,PMMA 膜和 PVdF 膜的技术参数如表 8-4。

美国 Bellcore 公司^[189,210,211]成功开发了一种凝胶型聚合物电解质的聚合物锂离子电池,其中电池负极材料为碳,正极材料为

LiMn_2O_4 , 正、负极集电体分别为铝网和铜网。其聚合物电解质薄膜的制备工艺见图 8-12。首先将聚合物基体 P(VdF-HFP) 与增塑剂邻苯二甲酸二丁酯(DBP)、二氧化硅微粒, 以及稀释剂丙酮混合, 加热使 P(VdF-HFP) 溶解, 然后涂布在基板上, 得到多孔性薄膜。然后用溶剂(如乙醚等)溶去增塑剂和可溶性杂质, 通过干燥再用电解质溶液[如 $\text{LiPF}_6\text{-EC+DME}(2:1)$]代替被除去的增塑剂, 最后制成凝胶型聚合物电解质。

PVdF-HFP 共聚物由无定形态和结晶相组成, 无定形区保持大量液体电解质使其具有高电导率, 结晶区可使膜保持良好的机械性能。因此, 只有调整好共聚物中无定形态和结晶相的比例, 才能得到性能优良的电解质膜。

判断无定形态和结晶态两者比例的重要参数是玻璃化转变温度 T_g , 高聚物结晶温度越高, T_g 越高。 T_g 参数一般通过热分析确定。

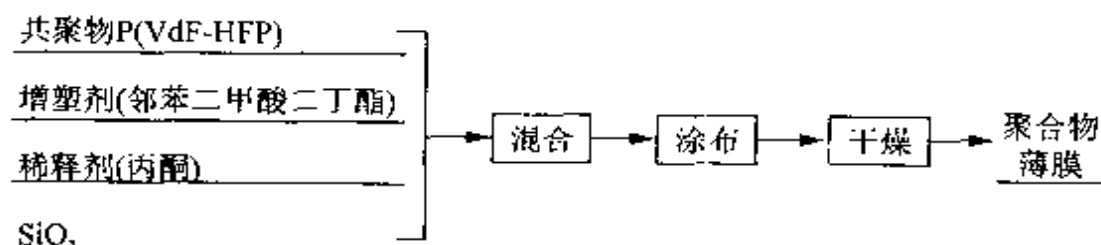


图 8-12 Bellcore 公司的聚合物电解质薄膜的制备工艺

另外, 采用类似于 Bellcore 公司的方法, BEI 公司和 YUASA 公司也利用凝胶型聚合物电解质制成了聚合物二次锂电池。BEI 公司生产的聚合物二次锂电池的平均电压为 3.7V, 放电容量为 100mAh (电池尺寸为 54 mm×86 mm×0.6 mm), 循环寿命高达 500~1000 次, 而且安全性能也大大提高, 在过充电、过放电、短路等情况下也不会出现破裂、漏液或着火等现象。

8.6.3.4 改进 GPE 性能的措施^[213]

提高 GPE 离子电导率的方法是:选择介电常数较大、结晶度低、电化学性能稳定、热稳定性好的聚合物,如聚偏氟乙烯(PVdF)、聚丙烯腈(PAN)、聚甲基丙烯酸甲酯(PMMA)等。采用具有大阴离子、利于电荷分散的锂盐如 LiPF_6 , LiCF_3SO_3 , LiClO_4 等;增塑剂选用介电常数较大,与聚合物相容性好的低聚物或有机溶剂,如 PC, EC 等,同时,必须优化锂盐、聚合物和增塑剂的配比。

GPE 既可作电解质膜,又可以作粘结剂,其力学性能包括形成膜的强度和粘结性能。一般可以将线性聚合物交联形成网状结构,也可以在 GPE 中加入 10%(质量分数)以下的惰性超细填料,如 Al_2O_3 , SiO_2 , 分子等;另外,可采用聚合物共混或共聚。这类 GPE 具有两相结构,增塑剂含量多的形成连续的导电相,提供离子导电通道,该相中的聚合物与增塑剂相容性好,如 NBR, PVP, PMMA, PAN 等,另一相中增塑剂含量少,主要起骨架支撑作用,该相中的聚合物与增塑剂相容性差一些,如 SBR, PB, PVC, ST 等,在制备 GPE 时,必须调整两相的相对比例,既保证具有良好的离子导电性,又具有良好的力学性能。表 8-17 列出共混或共聚的 GPE 体系。

表 8-17 共混或共聚聚合物两相 GPE 体系

| GPE 组成 | 导电相 | 支撑体相 | 共混或共聚 |
|--|--------|------|-------|
| LiClO_4 -(γ -BL)-SBR-NBR | NBR | SBR | 共混 |
| LiClO_4 - γ -BL-PB-PVP | PVP | PB | 共混 |
| LiCF_3SO_3 -PC-EC-PVC-PMMA | PMMA | PVC | 共混 |
| LiClO_4 -PC-EC-P(AN-MMA-ST) | MMA/AN | ST | 共聚 |

8.7 聚合物锂离子电池的结构和制造工艺

液态锂离子电池是由碳负极(阳极),锂的金属氧化物 LiMO_2 作为正极(阴极),溶有锂盐的有机电解质构成的。聚合物锂离子电池的正极、负极与液态锂离子电池基本一样,只是原来的液态电解质改成含有锂盐的聚合物电解质。

8.7.1 聚合物锂离子电池的结构

聚合物锂离子电池的结构不同于传统的电池,它没有刚性的壳体,不需昂贵的隔膜,而是由薄层软塑料层组合而成。采用工业化的塑料制膜技术和层压技术,再将压合层剪切成需要的任意形状和尺寸,活化后用铝塑膜包装成产品。单片聚合物锂离子电子结构如图 8-13 所示。积层型 PLIB 电池组成示意图如图 8-14。方形 PLIB 电池结构如图 8-15。

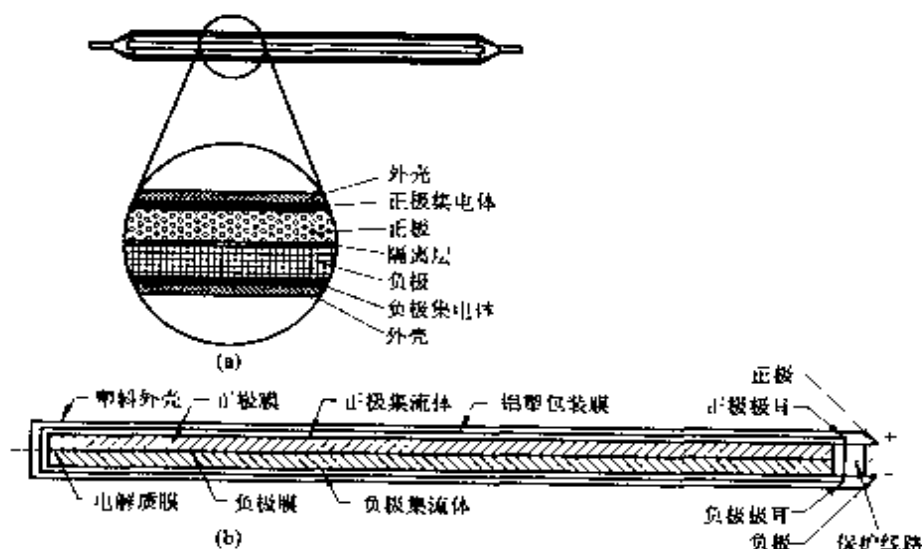


图 8-13 BEI* 聚合物锂离子电池结构示意图^[214,215]

(a)PLIB 电池断面结构;(b)PLIB 电池结构

* BEI—美国电池公司

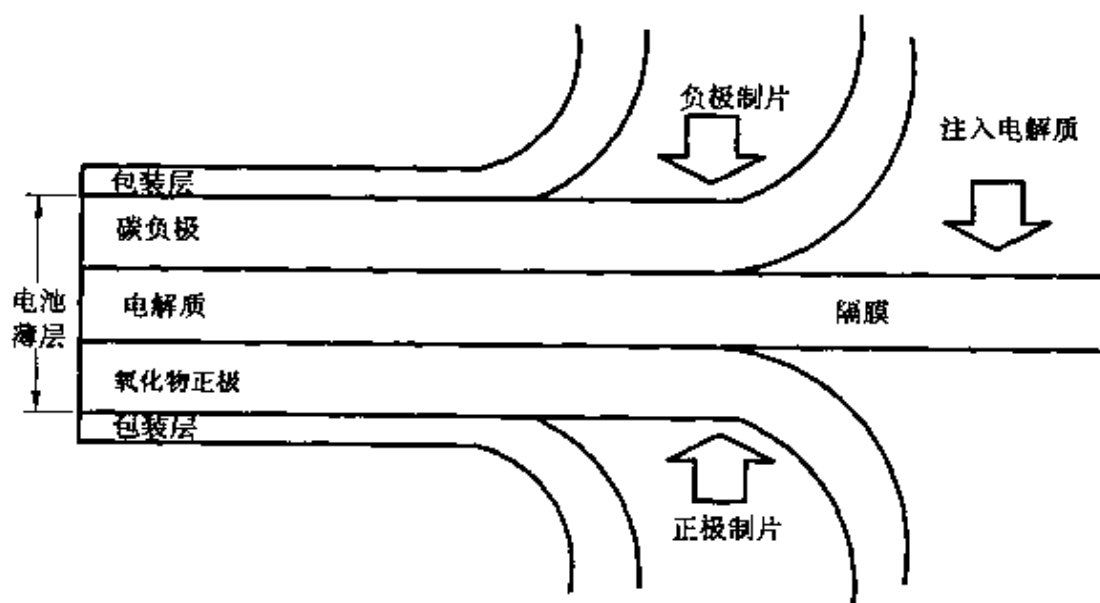


图 8-14 积层型 PLIB 电池组成

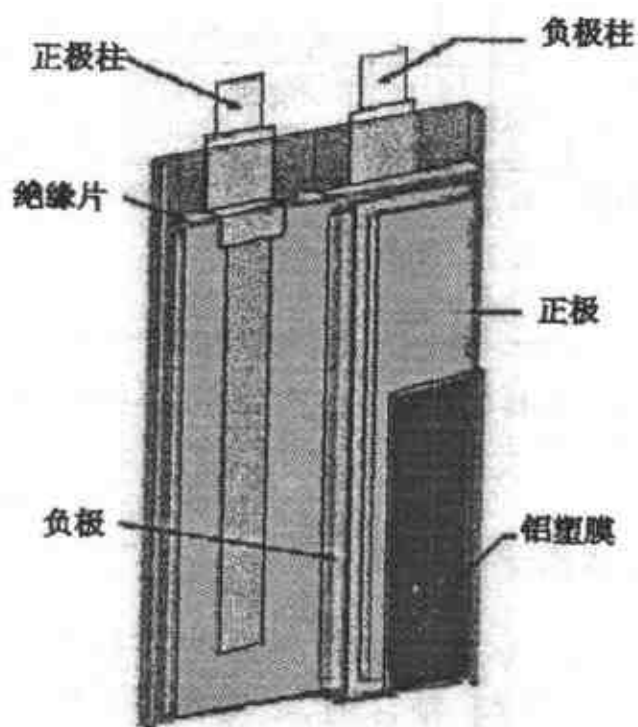


图 8-15 方形 PLIB 电池结构

PLIB 电池内部由正极、GPE 膜、负极热辊压而成。其中正极一般由 LiCoO_2 正极膜和正极集流体(铝箔或铝网)组成;负极由石墨负极膜和负极集流体(铜箔或铜网)组成;GPE 电解质膜复合于正、负极之间,外层用铝塑包装膜包装。从集流体上焊接出正极极耳及负极极耳,极耳连接保护线路后引出塑料外壳即为正、负极端子。表 8-18 是方形 PLIB 电池的规格和性能。

表 8-18 方形 PLIB 电池规格与性能

| PLIB 电池型号 | 电 池 规 格 | | | | |
|-------------|------------|-------------|----------|------------|------------|
| | GPE | 尺寸 /mm | 外壳 | 端子 | 质量 /g |
| 美国电池公司(BED) | 丙烯酸酯 GPE 膜 | 86×54×0.6 | 铝塑膜 | 镍箔 | 4.0 |
| PLC363562 | | 62×35×3.6 | | | 16.5 |
| PLC403469 | | 69×34×4.0 | | | 19.5 |
| PLIB 电池型号 | 电 池 性 能 | | | | |
| | 电压 | 容量* /mAh | 负荷 特性 | 温度 特性 | 循环寿 命/次 |
| 美国电池公司(BED) | 3.7 | 100 | 95mAh/1C | 90mAh/-10℃ | 500~1000 |
| PLC363562 | 3.7 | 780 | | | |
| PLC403469 | 3.7 | 920 | | | |

注: * 电池容量是先标准充电(CCCV: 1C/4.2V, 3h, 20℃, 然后 0.2C 放电至 2.75V 或 3.0V。

8.7.2 聚合物锂离子电池制造工艺

PLIB 电池所用原材料主要有锂的氧化物、石墨、GPE 电解质、金属集流体、导电剂、粘合剂、铝塑膜等。PLIB 电池制造过程一般是将电极活性物质与溶剂、导电剂、粘合剂混合,经制膜机制成电极膜,然后将电极膜、GPE 电解质膜、金属集流体热压成一体,经冲裁、电池组装、铝塑封口、化成、检测,即得成品电池。

8.7.2.1 PLIB 电池制造工艺

(1) PLIB 电池制造基本工艺流程

图 8-16 是 PLIB 电池制造工艺流程,图 8-17 是 PLIB 电池制造过程示意图。

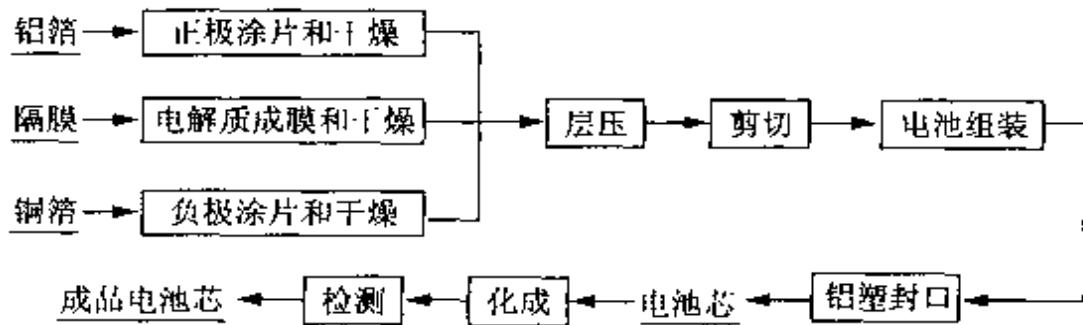


图 8-16 PLIB 电池制造工艺基本流程

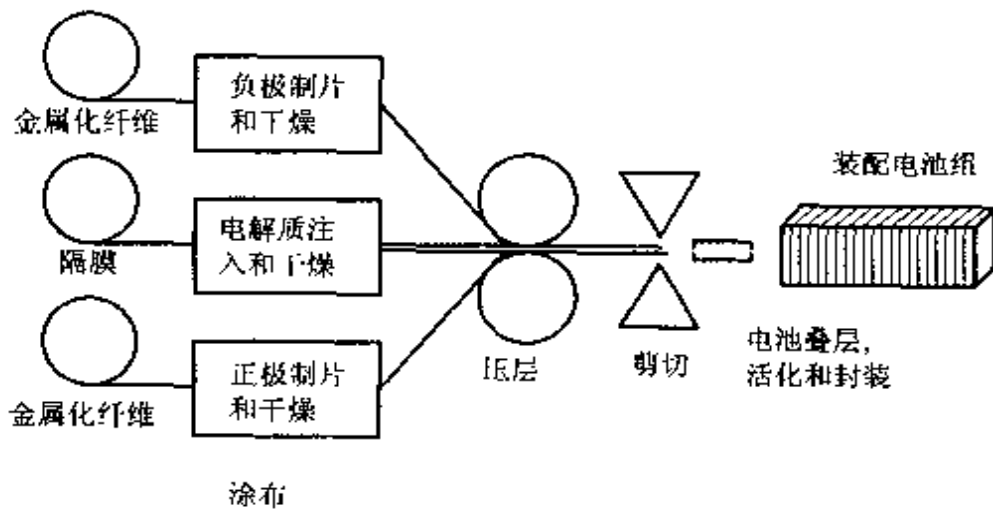


图 8-17 PLIB 电池制造工艺示意图

(2) Bellcore 方法

将预先制备好的正极膜, GPE 膜、负极膜组成电池片, 再将多块电池片叠加热压成电池组, 然后用一种有机溶剂将增塑剂萃取排除, 将电池组装入铝塑膜盒中, 经减压或升温干燥后, 注入锂盐溶液使其活化。这种制造方法能使电池内界面接触良好, 电池内阻低, 容量高, 循环寿命长^[210,211]。

该方法的制造过程如图 8-18。

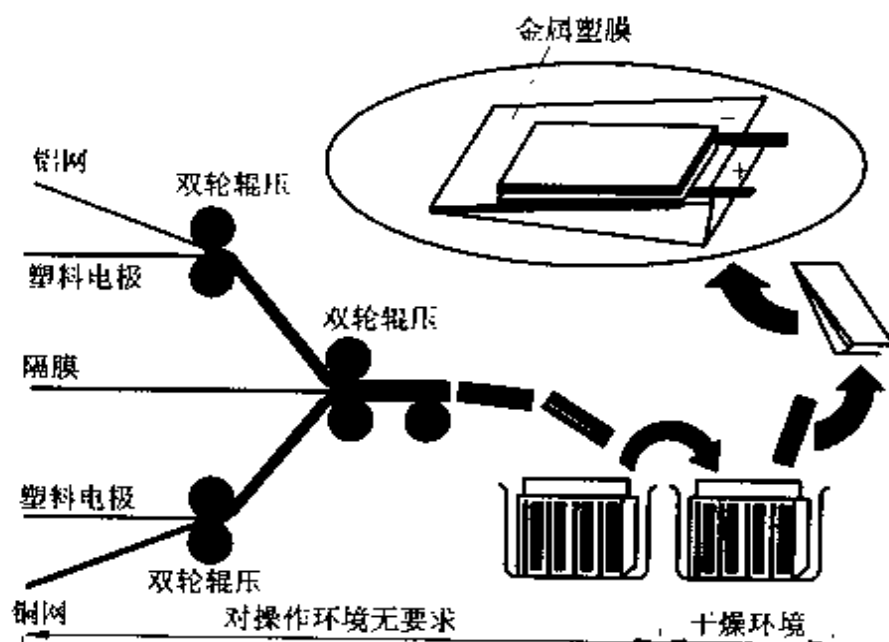


图 8-18 Bellcore 方法制造 PLIB 电池示意图^[1]

PLIB 电池制造主要工序包括聚合物正极膜、负极膜、GPE 膜等制造工序。

(3) 聚合物电极膜制造

电极膜由电极活性物质、导电剂、聚合物骨架材料、增塑剂等组成。为使电极膜和聚合物电解质膜之间的界面兼容并成为一体化，一般，选用的电极膜与电解质膜的骨架材料、增塑剂都是相同的，表 8-19 是经抽提后，正、负极电极膜的配比。

表 8-19 正、负极电极膜的组成(质量分数,%)

| | 聚合物基质材料 /% | 电极活性物质 /% | 导电剂 /% |
|-----|---------------|--------------|-----------|
| 正极膜 | 15 | 78 | 7 |
| 负极膜 | 15 | 80~82 | 3~5 |

表 8-19 中，聚合物基质材料的百分比组成是：骨架聚合物与

DBP 之比为 60 : 40; 负极为嵌锂碳材料; 电解液为: $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ LiPF_6 -EC+DMC(体积比 1 : 1)。

8.7.2.2 PLIB 电池制造工艺举例

(1) 美国 Bellcore 公司的 PLIB 电池制造工艺^[179]

PLIB 电池制造主要工序包括: 集流体预处理, GBF 膜制备, 电极膜制备, 电池组装等。

集流体预处理。将 $50 \mu\text{m}$ 厚的铝网(正极集流体)和铜网(负极集流体)表面抛光, 水洗凉干后, 用含有 3% PVdF/HFP 的 0.5% 的丙酮溶液浸泡。

隔膜吸附电解液。将隔膜浸泡在 $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ LiPF_6 -EC-PC-DBP 溶液中, 吸附量可达 27%~40%, 然后, 自然干燥, 隔膜厚约 $85 \mu\text{m}$, 密度 $0.1 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-2}$ 。

正极片制备。将 PVDF/HFP/DBP 和丙酮在 50°C 加热混合, 静置几小时后, 将正极活性物质, PVdF/HEP/DBP 的丙酮溶液及导电添加剂等放在容器中, 以 4000 r/min 的速度混合 10 min, 然后压挤成 1.1 mm 厚的基片, 自然干燥 10 min, 压成厚 0.3 mm , 密度 $0.6 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-2}$ 的柔性正极片。

负极片制备。将碳基材料, PVdF/HEP/DBP 的丙酮溶液以及导电剂等放在容器中, 以 4000 r/min 的速度混合 10 min, 然后压挤成 0.6 mm 厚的薄片, 自然干燥 10 min, 压成 0.2 mm , 密度为 $0.3 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-2}$ 的柔性负极片。

PLIB 电池组装。如图 8-18, 将正、负极片, 隔膜、铝网和铜网进行热压, 热压温度为 $120 \sim 160^\circ\text{C}$, 压力为 $3 \times 10^4 \sim 5 \times 10^4 \text{ Pa}$ 。将压制成型的电极组用电解液浸泡, 电解液的吸附量约为 28%~30%(质量百分比)。

隔膜、电极组的浸泡时间与电解液吸附量的关系如图 8-19。

(2) PLIB18654 P5 电池制造工艺^[215]

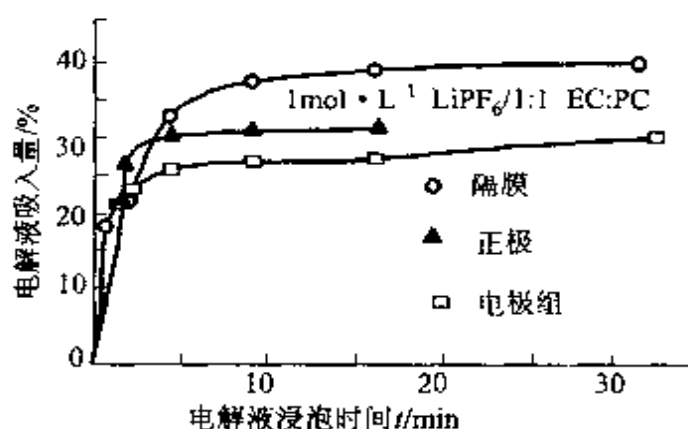


图 8-19 隔膜、电极组的浸泡时间与电解液吸附量的关系

PLIB 18654 P5 型电池制造工艺流程如图 8-20 所示。图 8-21 是制造工艺示意图。

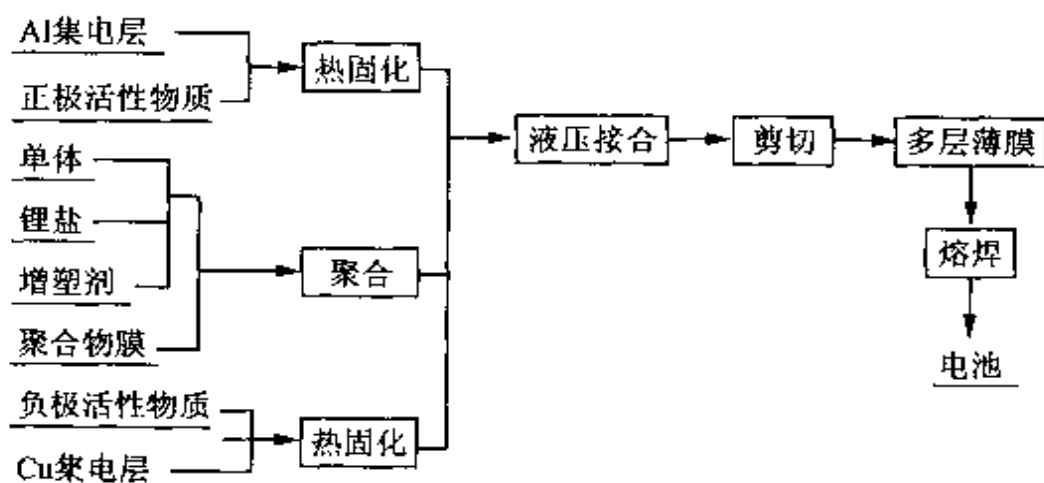


图 8-20 PLIB 18654 P5 电池制造工艺流程图

制造 PLIB 电池所用聚合物单体是 Tri(Ethylene Glycol) Dimethacrylate, 它具有立体架桥结构; 另一种具有高锂离子导电率的 Ethylene Glycol Ethyl Carbonate Methacrylate, 第三种是同溶剂具有强亲和力的 2-Ethoxyethylate。增塑剂为 EC 与 PC 之比 1:1; 电解质盐为 $1.2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ LiPF}_6$ 。

首先将三种聚合物单体共聚, 然后与 EC/PC, LiPF_6 混合, 通过加热与紫外线照射聚合成凝胶聚合物电解质, 电导率为 $2.6 \times$

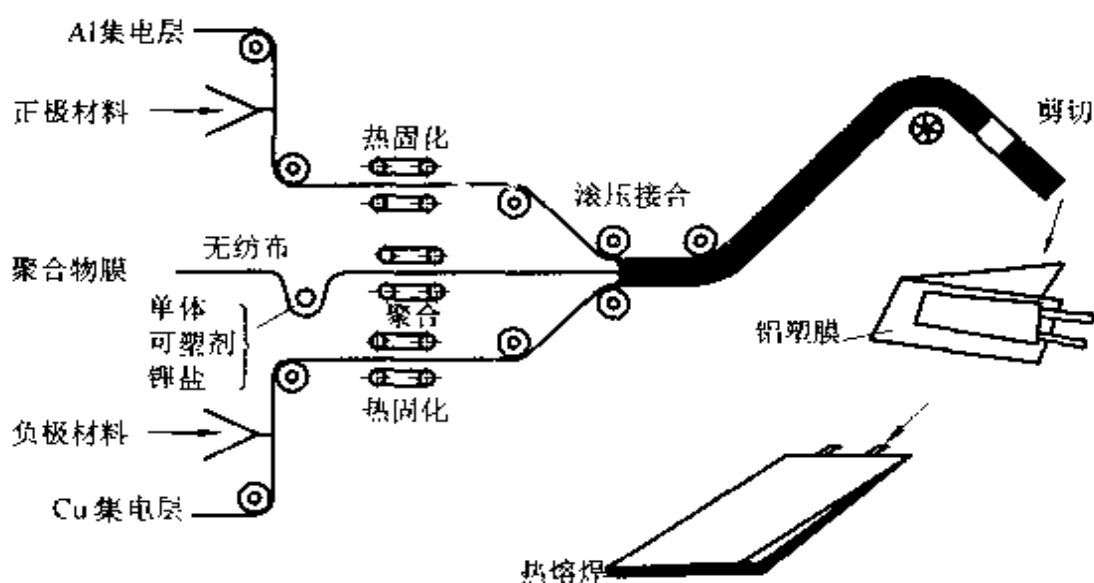


图 8-21 PLIB 18654 P5 电池制造工艺示意图

$10^{-3} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$ 。

电池制造过程是先分别将正极材料、负极材料及 GPE 的浆料调配好,再按图 8-21 的工艺过程依次完成电池制造的各项工序,直至得到电池产品。

(3) PLIB 电池制造设备

PLIB 电池制造尚无标准设备,一般是参照塑料薄膜的制造设备加以改进。主要设备有制膜机、热压机、混料机、搅拌机和除湿干燥设备,电池化成装置等。

8.8 电动车用聚合物锂电池^[217]

聚合物锂电池是指以固体聚合物为电解质的锂蓄电池(PLB)和聚合物锂离子电池(PLIB)。

LIB, PLIB, PLB 电池的电化学表达式如下:

LIB: $(-)\text{C} | \text{LiPF}_6 \text{ EC-DMC} | \text{LiCoO}_2 (+)$

PLIB: $(-)\text{C} | \text{含锂盐的聚合物} | \text{LiCoO}_2 (+)$

PLB: (一) Li|含锂盐的聚合物|VO₂(或 MnO₂)|(十)

聚合物锂电池由于具有高比能量、高电压、寿命长、形状可任意设计、质量轻、安全性能好等优点,日本、法国、美国、加拿大等国家已将其列入电动车用电池的开发计划。

日本锂电池能量贮存研究协会(LIBES)从1992年开始着手开发电动车聚合物锂电池,1997年汤浅公司研制出以氧化乙烯和氧化丙烯共聚物为主链的三维交联的固体聚合物电解质(SPE),其中以PC/EC为增塑剂含电解质盐LiBF₄的SPE(A)在20℃的电导率为 $1.5 \times 10^{-3} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$,以PC为增塑剂含全氟烷烃氨磺酸锂氟型锂盐的SPE(B)在20℃的电导率为 $2.4 \times 10^{-3} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$ 。

汤浅公司以SPE(A)为电解质,正极材料为LiCoO₂,负极材料为石墨化碳,制成厚度为0.45 mm的聚合物。锂离子电池(PLIB)的性能如表8-20。

表 8-20 聚合物锂离子电池性能

| 公 司 | 厚度 /mm | 额定 容量 /mAh (0.1C) | 电压 /V | 放电容量 /mAh | | 循环寿命/次 20℃, 0.2C, 100%DOD | 充放电 效率 /% |
|---------------------------|-----------|----------------------------|----------|--------------|--------------|---------------------------------|-----------------|
| | | | | 0.5C | -10℃ 0.1C | | |
| SPE(A)电解质 日本汤浅公司的 PLIB | 0.45 | 100 | 3.6 | 85 | 74 | >300 | ~100 |

以SPE(B)为电解质, LiMn₂O₄ 为正极材料,金属锂为负极材料,制成厚度为0.3 mm,尺寸为29.3×22.3×0.3的CS3603型卡片式锂蓄电池(PLB),其性能优于液态锂离子电池(LIB)。

美国 Beilcore 公司1995年用LiMn₂O₄ 为正极材料,负极为碳制成的PLIB,正、负极粘合剂采用与隔膜同样的聚偏氟乙烯和六氟丙烯的共聚物,电池的制作过程是:将正、负极材料分别与粘结剂混合,压制成正、负电极薄片,然后用热辊将正、负极薄片分别压在铝网和铜网集流体上,制成正、负极电极。然后,将正极、隔膜和负极按电极结构排列顺序热辊压成一体,制成叠层电池片。在

聚合物中加入增塑剂 PC, 用乙醚浸泡电池片, 使电池片形成一定孔率, 将有孔率的叠层电池片放在多层塑铝薄膜袋中, 经减压干燥, 在惰性气体保护下加入有机电解质 $\text{LiPF}_6\text{-EC/EMC}$, 经热封口和充电, 制成柔软性聚合物锂离子电池。

Bellcore 公司研制的聚合物锂离子电池性能如表 8-21。

表 8-21 电动车用聚合物锂离子电池性能

| 公 司 | 比 能 量 | | 比 功 率 | | 寿命 /次 | 充电 时间 /h | 充放电 效率 /% | 价格 |
|--------------------------|------------------------|-----------------------|------------------------|-----------------------|----------|----------------|-----------------|-----------------|
| | (Wh·kg ⁻¹) | (Wh·L ⁻¹) | (Wh·kg ⁻¹) | (Wh·L ⁻¹) | | | | |
| 美国 Bellecore 公司(PLIB) | 120 | | 160 | | 500 | 8 | 85 | 200(欧元 /kWh) |

注: 美国 Bellecore 公司(PLIB)产品。

8.9 新型聚合物锂离子电池

8.9.1 TiS_2 为负极的聚合物锂离子电池^[219]

以焦炭为负极材料制造的锂离子电池(LIB)已实现工业化。但这类电池在充放电循环中可能引起电压偏离等问题。因为浓度的变化(即锂嵌入量下降)会导致锂离子化学位改变。如负极材料 LiC_6 属于这种情况。

LiTiS_2 是一种 Li^+ 嵌入-脱嵌循环时能量变化较小的一种电极材料, 当 Li^+ 在 Ti-S-Ti 层间嵌入时, 由于吉布斯自由能变化小, 当 Li_xTiS_2 中的 x 从 0 变到 1 时, 电位仅改变 0.7 V。

以 TiS_2 为负极的 PLIB 电池, 负极是将 TiS_2 薄膜压在镍箔或铝箔集流体上, 电极厚 5 μm ; 正极是将金属锂的氧化物如 LiCoO_2 (或 LiNiO_2 , LiMn_2O_4 等) 和乙炔黑在 THF 中混合后(质量百分比, $m(\text{LiCoO}_2) : m(\text{PVC}) : m(\text{乙炔黑}) = 75 : 20 : 5$), 机械搅拌 30 min, 然后超声波搅拌 10 min, 再浇注在玻璃板上, 直至溶剂完全蒸发, 可得到厚约 50~100 μm 的正极膜。

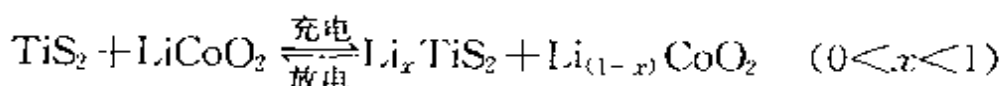
电解质采用 PAN 或 PMMA 基聚合物膜。

TiS₂-LiMO(锂的金属氧化物)LIB 电池制造是将 TiS₂ 负极薄膜、电解质膜、锂氧化物正极膜叠压成薄形(约 300 μm, 表面积为 1 cm²) 电池。为了防止由于充放电循环引起不可逆相变, 一般需要负极面积远大于正极面积。

以 TiS₂ 为负极的 PLIB 电池的电化学表达式为:

(1) 电池: (-)TiS₂ | LiClO₄-EC-PC-PAN | LiCoO₂ (+)

电池反应为



电池电压为 2.1V。

TiS₂-LiCoO₂ PLIB 电池典型的性能曲线如图 8-22。

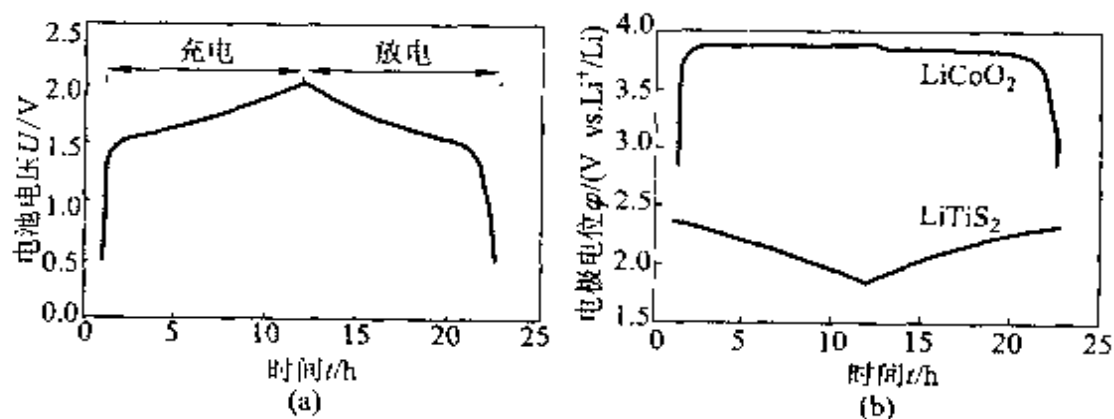


图 8-22 Li_xTiS₂-Li_{1-x}CoO₂ PLIB 电池的性能曲线^[1]

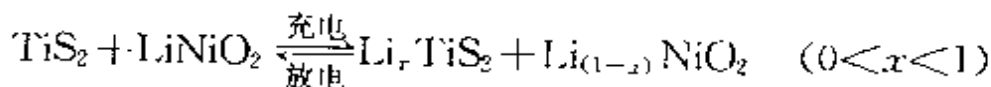
(a) 电池的充放电循环; (b) 薄膜电池的电极极化曲线,

电池: Li_xTiS₂ | LiClO₄-EC-PC-PAN | Li_{1-x}CoO₂

室温; 锂参比电极; 循环电流密度: 0.02 mA · cm⁻²

(2) 电池: (-)TiS₂ | LiAsF₆-EC-DMC-PMMA | LiNiO₂ (+)

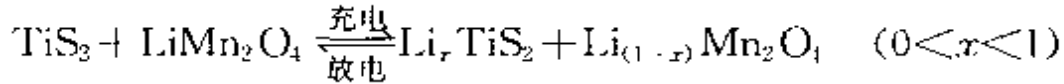
电池反应为



电池的充放电平台是: $x=0, 1.5\text{V}; x=1, 2.1\text{V}$ 。

(3) 电池: $(-)\text{TiS}_2 | \text{LiAsF}_6\text{-EC-DMC PMMA} | \text{LiMn}_2\text{O}_4 (+)$

电池反应为



电池充放电平台是: $x=0\text{V}, 1.5\text{V}; x=1\text{V}, 2.1\text{V}$ 。

上述电池的典型充放电曲线如图 8-23 所示。

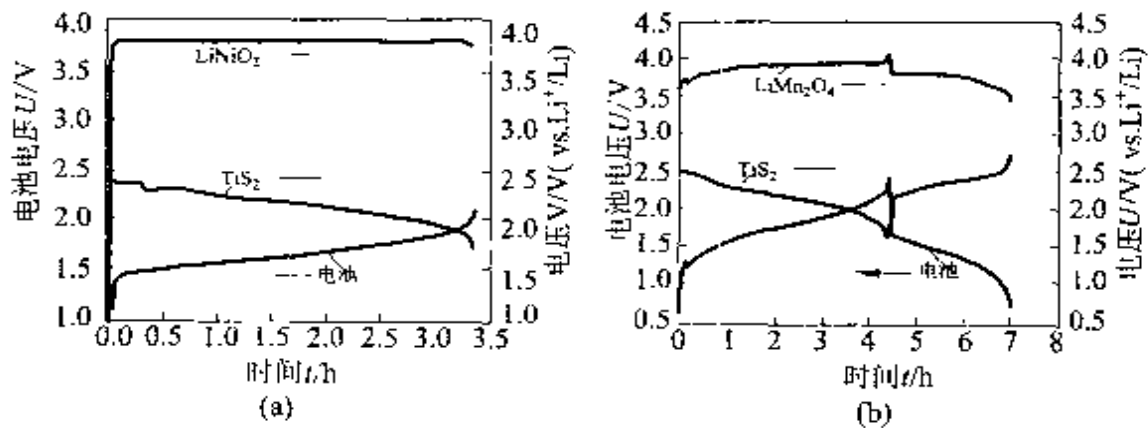


图 8-23 PLIB 电池充电曲线和电极极化曲线^[1]

条件: 室温; 参比电极: 金属钾电极; 电流密度 $i=0.02 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$

(a) 电池: $(-)\text{TiS}_2 | \text{LiAsF}_6\text{-EC-DMC-PMMA} | \text{LiNiO}_2 (+)$

(b) 电池: $(-)\text{TiS}_2 | \text{LiAsF}_6\text{-EC-DMC-PMMA} | \text{LiMn}_2\text{O}_4 (+)$

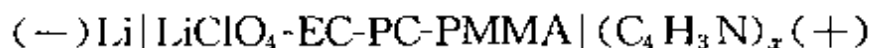
从图 8-23 中可以看到, 两种 PLIB 电池都有电压平台(从 $x=0, 1.5\text{V}$ 到 $x=1\text{V}, 2.1\text{V}$)。

8.9.2 Dion 电池(Dion Plastic Battery)^[220~222]

目前, 锂离子电池的正极材料都选用 LiCoO_2 , LiNiO_2 和 LiMn_2O_4 。这是因为这些材料有其特有的性能优势, 但也存在不足, 如 LiCoO_2 资源有限, 成本高, LiNiO_2 合成困难, LiMn_2O_4 的性能受温度影响大等。因此, 有必要开发性能好、成本低的新正极材料。

现已发现, 杂环聚合物系列(Heterocycles)PPy(聚吡咯)、PTh(聚噻吩)及其衍生物^[221], 可以用作 LIPB 电池的正极材料。这种

LIPB 电池,正极为聚合物膜(如 PPy, $(C_4H_3N)_x$),电解质为聚合物膜,负极为碳电极(如石墨电极)。电化学表达式为



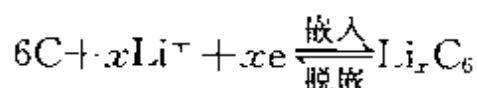
PPy 膜电极的制备方法是:以金属锂为辅助电极,用一种含有 Pyrrole(吡咯)单体的溶液[如 $LiClO_4-EC-DMC(2:1)$]溶液,通过电化学沉积在金属网(如不锈钢)基体上。

PLIB 电池的制造是将 PPy 膜、电解质膜和锂箔或碳电极膜叠压而成。

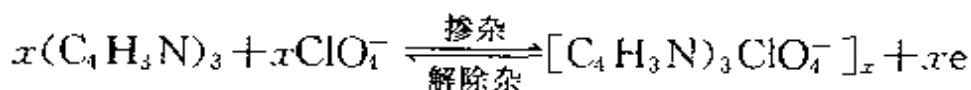
石墨电极膜可用喷射技术^[218,221,222]制备,例如:可在电极上喷射石墨和 PVC-PMMA 粘合剂 ($m(\text{石墨}) : m(\text{PVC}) : m(\text{PMMA}) = 93 : 5 : 2$)。

C-PPY 单电池电极反应为

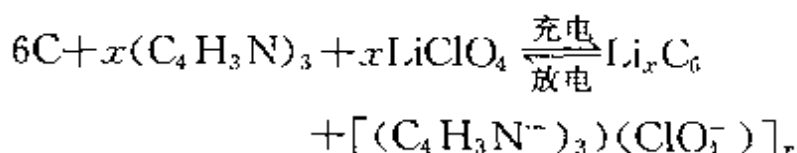
对石墨负极,充放电过程是 Li^+ 在 $0.7 \sim 0.05V$ (vs. Li^+/Li) 之间嵌入-脱嵌反应:



对于正极是在 $2.5V \sim 3.5V$ (vs. Li^+/Li) 之间, ClO_4^- 与多于 3 个的 PPy 基团进行掺杂和解掺杂反应:



电池反应为



电池电压约 3V。电池充电时, Li^+ 嵌入石墨结构中,而 ClO_4^- 进入 PPy 结构中;放电时的过程相反。这种电池又称双离子插入式电池(Dion 电池)。图 8-24 为电池的充放电曲线和循环寿命特性曲线,该电池的比能量约 $350 Wh \cdot kg^{-1}$ 。

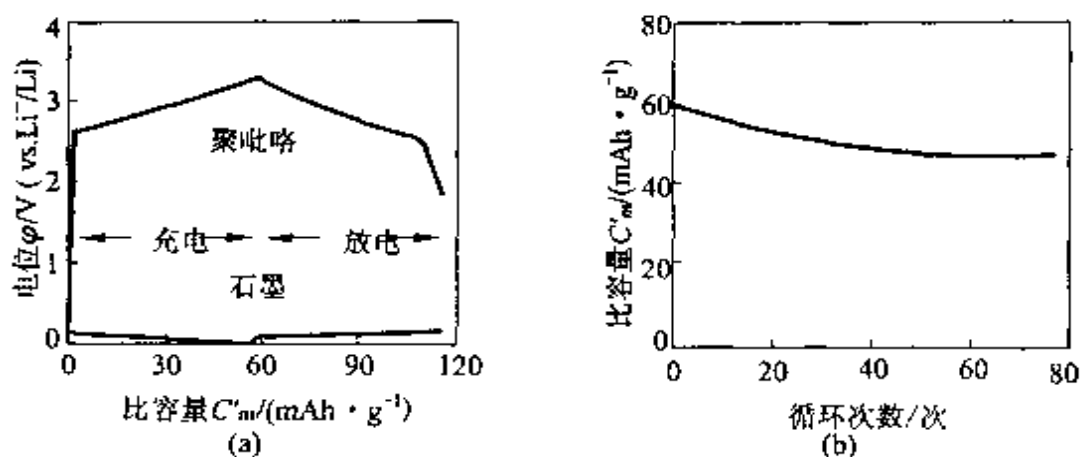


图 8-24 C|LiClO₄-EC-PC-PMMA|PPy 的特性曲线^[1]

条件:室温;电极预先活化;电极材料:PPy:0.35 mg;

石墨:0.24 mg;循环速率:22 μ A \cdot cm⁻²

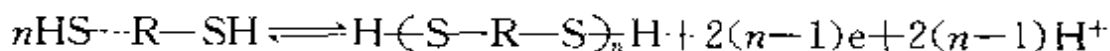
(a)电池的单电极充放电曲线;(b)循环特性曲线

8.9.3 聚合物正极材料的研究与开发

目前的聚合物锂离子电池主要采用石墨作负极,其理论容量为 $372 \text{ Ah} \cdot \text{kg}^{-1}$ (LiC_6),正极 LiMO_2 的理论容量为 $100 \sim 150 \text{ Ah} \cdot \text{kg}^{-1}$ ($\text{Li}_{0.5}\text{CoO}_2$: $137 \text{ Ah} \cdot \text{kg}^{-1}$)。由于正极的容量低,从而限制了整个电池容量的提高。为了满足市场上对高能电源的需求,最近开发出来的有机硫化物聚合物复合正极锂电池,比能量达到 $250 \text{ Ah} \cdot \text{kg}^{-1}$,约为目前以 LiCoO_2 为正极的锂离子电池的 2 倍。这种聚合物复合材料有望成为 21 世纪高能新型聚合物锂离子电池的正极材料。

硫可以显示从 -2 到 +6 价的多种价态,硫的理论比容量为 $1,675 \text{ Ah} \cdot \text{kg}^{-1}$,是现在的正极材料 LiMO_2 的 10 倍以上。但是硫通常以低聚物如 S_4 , S_8 等形式存在。而且室温下硫化物的电子移动速度很慢,不能作为电池的正极材料。而有机硫化物则不一样,Visco^[223] 从生物蛋白质内的 S-S 键的电化学结合与解离得出 S-S 键有可能成为蓄能官能团。如硫醇及其盐的硫是电化学活

性的,其硫醇基可以被氧化而结合成二硫化物及多硫化物,得到的二硫化物及多硫化物又可以被还原成原来的硫醇化物,故硫醇化物有可能被用作锂离子电池的正极材料。有机硫醇的氧化还原反应过程可表示为



在用于锂离子电池中,充电时含有巯基(-SH)的有机硫化物单体被氧化(聚合)为含有 S-S 键的二硫化物或者聚合硫化物;放电时含有 S-S 键的硫化物又被还原(解聚)为有机硫化物单体。

近年来,国外研究较多的有二巯基-噻二脒(DMcT)、三聚硫氰酸(TTCA)、四巯基-乙二胺(TTEA)等,其中以 DMcT 的研究开发尤为引人注目。各种正极活性物质的理论容量列入表 8-22 中。

表 8-22 锂离子电池正极活性物质的理论容量

| 正极活性物质 | 摩尔质量 $M/(\text{g} \cdot \text{mol}^{-1})$ | 反应电子数 | 理论容量 $C_0/(\text{Ah} \cdot \text{kg}^{-1})$ |
|--|--|----------|--|
| LiCoO_2 | 98 | 0.5(0.6) | 137(164) |
| LiNiO_2 | 98 | 0.7 | 191 |
| LiMn_2O_4 | 181 | 0.7 | 104 |
| LiV_2O_5 | 189 | 1 | 142 |
| S(无机硫磺) | 32 | 2 | 1675 |
| 聚合 DMcT ($\text{C}_2\text{N}_2\text{S}_3$) | 148 | 2 | 362 |
| 聚苯胺($\text{C}_6\text{H}_5\text{N}) \cdot (\text{BF}_4^-)$ | 178 | 1 | 151 |

DMcT 作为锂离子电池的正极材料,虽然在比能量方面有着优势,但其在室温下的电化学氧化还原反应速度较慢,所以不能满足电池的大电流放电要求。日本的小山升教授^[8-49]通过采用导电聚合物如聚苯胺等对 DMcT 进行改性,达到分子水平上的偶合,其电极容量能达到 $250 \text{ Ah} \cdot \text{kg}^{-1}$ 。这种复合电极在充放电过程中,由于聚苯胺本身的电化学氧化还原反应可逆,故其既起到正极

活性物质及分子水平的集电体作用, 又是 DMcT 的电化学反应催化剂。反过来, 聚苯胺的氧化态在相对于 Li^+/Li 4V 以上的电位时, 容易脱氢而失去其电化学活性, 但是当 DMcT 存在时, DMcT 作为一种酸可以提供氢给失去活性的聚苯胺, 而使聚苯胺恢复其电化学活性。聚苯胺与 DMcT 之间的电子及氢转移反应的机理如图 8-25 所示^[225]。

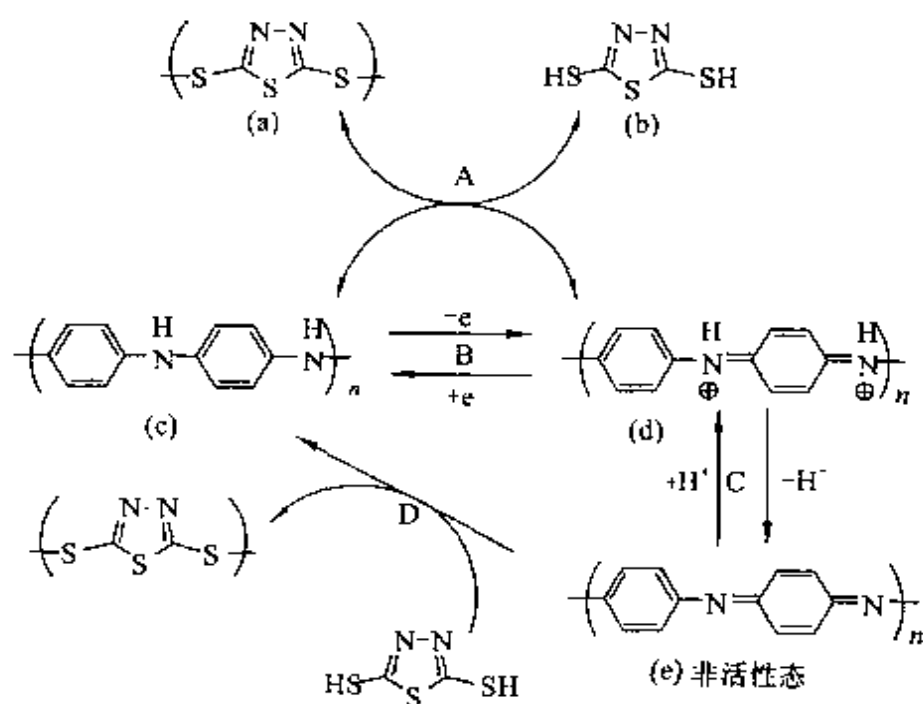


图 8-25 聚苯胺与 DMcT 之间的电子及氢转移反应的机理

图中的(a)与(b)分别为 DMcT 的聚合物(氧化态)及 DMcT 的单体(还原态);(c)、(d)、与(e)分别是聚苯胺的还原态、氧化态、及非电化学活性态。反应过程(A)表示 DMcT 与聚苯胺之间的氧化还原反应;(B)表示聚苯胺自身的氧化还原过程;(C)表示聚苯胺的氧化态与聚苯胺的非电化学活性态之间的 H^+ 转移反应;(D)表示 DMcT 单体作为 H^+ 的供应者使非电化学活性态的聚苯胺恢复活性过程。聚苯胺与 DMcT 的氧化还原电位窗口很接近, 采用 DMcT 与聚苯胺偶合得到的复合聚合物正极与金属锂组合可以

得到 3.3 V 的电池电压。由于铜离子与 DMCt 能形成配合物,从而使得铜集电体的采用有利于充放电的稳定。室温时,采用金属锂为负极,凝胶聚合物电解质可以得到 $225 \text{ Ah} \cdot \text{kg}^{-1}$ 的比容量,电压为 3.3 V,其循环寿命达 500 次以上。其他添加剂如硫磺单体的加入有利于比容量的进一步提高。

锂电池正朝着轻量、高能、超薄的方向发展,采用聚合物(高分子材料)作电池的电极、电解质材料的研究成为重要的发展方向。可以预计,21 世纪将是复合高分子材料作为主要能源载体的时代。新型锂离子电池的研制已发展成为包括材料科学、能源科学、电化学和高分子科学等多学科交叉的研究领域。世界上许多国家都把锂离子电池的研究放在极其重要的地位。我国在这方面的研究还刚起步,仍处于探索阶段。只要不同学科和不同领域的学者通力合作,我国的锂电池的研究定能赶上世界先进水平并进入该领域的前沿。

8.10 聚合物锂离子电池的发展前景

聚合物锂离子电池以其特有的优势将在以下几个领域逐步得到推广应用。

(1) 便携式电器如移动通讯、手提电脑、摄像机、照相机、CD, VCD, DVD, 玩具和小型医疗保健仪器, 小型电动工具等。

(2) 人造卫星、航天、航空、航海和军用仪器设备。

(3) 电动汽车、电动摩托车、电动自行车等。

目前,移动电话和笔记本电脑两个领域的液态锂离子电池(LIB)用量已占全世界锂离子电池市场的 90%。1999 年,全世界的移动电话有 42% 使用 LIB 电池,笔记本电脑有 67% 使用 LIB 电池。PLIB 和 LIB 两种锂离子电池比较,PLIB 电池将逐步部分取代 LIB 电池的市场。据估算,到 2010 年,移动电话和笔记本电

脑所用的电池中,LIB 电池和 PLIB 电池将会占有 71% 的市场。中国 1999 年底,已有移动电话用户 4600 万人,占全国人口的 4%,手机拥有量名列世界第三位,到 2001 年底,中国拥有手机电话的数量已占全国人口的 10%,而发达国家移动电话用户已达 30%,可见,中国具有巨大的锂离子电池潜在市场。

2001 年,全球锂电池用量已达 6.65 亿只,其中,诺基亚、摩托罗拉、爱立信三大厂商共销售锂电池 2.1 亿只,日本锂电池产值,目前仍占全球的 90% 以上,日本三洋、松下,索尼是世界前三名的生产厂家。

第9章 锂离子电池设计及性能检测技术

锂离子电池和其他二次电池一样是由正极活性物质、负极活性物质、隔膜、电解液、电池壳等组成,设计时的基本思路和其他二次电池有许多相似之处,因此,本章在介绍化学电源设计的同时讨论锂离子电池的设计和性能检测技术。

9.1 电池设计

9.1.1 电池设计基础

9.1.1.1 电池设计的基本原则

电池设计,就是根据仪器设备的要求,为设备提供工作电源或动力电源。因此,电池设计首先必须根据用电器具的需要及电池的特性,确定电池的电极、电解液(电解质)、隔膜、外壳以及其他部件的参数,并对工艺参数进行优化,并将它们组成有一定规格和指标(如电压、容量、体积和重量等)的电池或电池组。电池设计是否合理,关系到电池的使用性能,必须尽可能使其达到设计最优化。

9.1.1.2 电池的设计要求

电池设计时,必须了解用电器具对电池性能指标及电池使用条件,一般应考虑以下几个方面^[14]。

- (1) 电池的工作电压;
- (2) 电池的工作电流,即正常放电电流和峰值电流;
- (3) 电池工作时间,包括连续放电时间,使用期限或循环寿命;

(4) 电池工作环境,包括电池工作环境及环境温度,如锂离子电池用作卫星电源时,卫星在不同的运行轨道,其环境温度相差很大。

(5) 电池的最大允许体积,特别是随着电子产品的小型化和轻量化,允许电池存在的空间将越来越有限。

锂离子电池由于其具有优良的性能,使用范围越来越广,有时要应用于一些特殊场合,因而还有一些特殊要求,如耐冲击、振动、加速度及低温、低气压等。

在考虑上述基本要求时,同时还应考虑:①材料来源;②电池特性的决定因素;③电池性能;④电池制造工艺;⑤技术经济分析;⑥环境问题。

9.1.1.3 评价电池性能的主要指标

电池性能一般通过以下几个方面来评价。

(1) 容量。电池容量是指在一定放电条件下,可以从电池获得的电量,即电流对时间的积分,一般用 mAh 或 Ah 来表示,它直接影响到电池的最大工作电流和工作时间。

(2) 放电特性和内阻。电池的放电特性是指电池在一定的放电制度下,其工作电压的平稳性,电压平台的高低以及大电流放电性能等,它表明电池带负载的能力。电池内阻包括欧姆电阻和电化学反应电阻,大电流放电时,内阻对放电特性的影响尤为明显。

(3) 工作温度范围。用电器具的工作环境和使用条件要求电池在特定的温度范围内有良好的性能。

(4) 贮存性能。电池贮存一段时间后,会因某些因素的影响使性能发生变化,导致电池自放电,电解液泄漏,电池短路等。

(5) 循环寿命(二次电池)。循环寿命是指二次电池按照一定的制度进行充放电,其性能衰减到某一程度时的循环次数。

(6) 内压和耐过充电性能(二次电池)。对于密封的锂离子电池,大电流充电过程中电池内压能否达到平衡,平衡压力的高低,

电池耐大电流过充性能等都是衡量电池性能优劣的重要指标,如果电池内部压力达不到平衡或平衡压力过高,就会使电池限压装置开启而引起电池泄气或漏液,从而很快导致电池失效。如果限压装置失败,则有可能会引起电池壳体开裂或爆炸。

9.1.1.4 决定电池特性的主要因素

(1) 电极活性物质的选择

电极活性物质的类型决定了电极的理论容量和电极的平衡电位,从而决定了电池的容量和电动势。电极活性物质的化学当量越小,它的电化当量也越小,其理论比容量就越大。

通常选择活性物质时理论比容量越大越好。物质的理论比容量不但与物质的原子量有关,而且与物质反应时的得失电子数有关。例如,元素周期表第三周期元素 Na, Mg, Al 三种元素,它们的原子量分别为 22.99, 24.32, 26.98, 参加电极反应时得失电子数分别为 1, 2, 3, 因而化学当量分别为 $22.99/1=22.99$; $24.32/2=12.16$; $26.98/3=8.99$ 。电化当量分别为 $22.99/26.8=0.857 \text{ g} \cdot (\text{Ah})^{-1}$; $12.16/26.8=0.454 \text{ g} \cdot (\text{Ah})^{-1}$; $8.99/26.8=0.355 \text{ g} \cdot (\text{Ah})^{-1}$ 。显然, Al 的电化当量最小,理论比容量最高。附表 3 列出了部分活性物质的化学当量和电化当量。

从附表 3 可见,不同的物质其理论比容量相差很大。因此,在设计电池时,宜选择电池理论比容量大的电极活性物质。

电池的电动势是电池体系理论上能给出最大能量的量度之一。所以在设计电池时,还应注意选择正极物质的平衡电位越正,选择负极物质的平衡电位越负,则电池的电动势越高。

电极活性物质除了要有较高的理论比容量,正极活性物质有较正的平衡电位,负极活性物质有较负的平衡电位外,还要有合适的晶态、密度、粒度、表面状态等,还要求有良好的稳定性,与电池内各组分不发生作用。

例如锂离子电池,用金属锂作负极活性物质,其理论比容量为 $3.8625 \text{ Ah} \cdot \text{g}^{-1}$,大大高于锂嵌入式化合物(LiC_6)的最大比容量 $372 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$,但金属锂作负极的电池,充电时在负极上有金属锂沉积,而沉积的金属锂容易产生锂枝晶,将电池隔膜刺破,引起电池内部短路而发生安全事故,所以尽管早期的锂二次电池用金属锂作负极,但锂离子电池真正大规模商业化生产是1990年开始的,当时日本 Sony 公司研究成功锂离子能够自由嵌入/脱嵌的碳材料用作电池负极。目前,用于锂离子电池的负极碳材料主要有石墨(包括天然石墨和人造石墨)、石油焦炭、聚合物的热解物、裂解炭、焦炭、碳微球等,各种碳材料及不同来源的碳材料具有不同颗粒形状与结构,使材料的性能相差较大,因此在选用何种碳材料作为负极材料时,应根据各自的工艺条件、其他材料的匹配等情况而定。

目前,锂离子电池基本上都是用 LiCoO_2 , LiNiO_2 和 LiMn_2O_4 等过渡金属的氧化物作正极活性物质,从表 7-5 可见 LiCoO_2 , LiNiO_2 和 LiMn_2O_4 的性能,特别是组装成电池后的性能相差较大,尽管各种材料的研究工作都在不断完善过程中,但在选择活性物质时要进行综合考虑。

(2) 电解液

电解液是电池的主要组成之一,电解液的性质直接决定了电池的性质。因此,在进行电池设计时,应根据电池及电极活性物质的性质选择合适的电解液,一般说来应注意电解液的稳定性、活性物质是否与电解液有相互作用、电解液的比电导、导电盐及电解液的状态。

因为电解液需要长期保存于电池中,所以要有良好的稳定性;电池开路时,电解质不发生任何反应;电解液的电导率直接影响电池的内阻,一般应选择电导率较高者,但应该注意电池的使用条

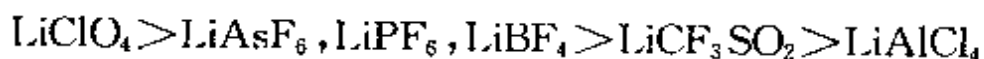
件,如在低温下工作,还应考虑电解液的冰点等。

电解液的分解电压也是一个非常重要的指标。对于电池电压较高的系统,通常选用有机溶液作电解液。

在进行锂离子电池电解液的设计时,一些过渡金属氧化物的电位高达 $4 \sim 4.5\text{V}$ (vs. Li^+/Li), 因此要求选择分解电压大于 4.5V 的溶剂,如 EC+DMC/DEC 或 PC+DMC/DEC,但对于不同的石墨材料,也应采用相应的溶剂或对溶剂的配比进行调整。例如 EC 经常被用于石墨作负极材料的锂离子电池中,而 PC 在石墨电极上在起始的锂离子嵌入过程中容易形成钝化膜而发生电化学分解。但是用 PC 作溶剂的锂离子电池低温性能明显优于用 EC 的电池。

PC 作溶剂的锂离子电池通过调整 PC 和 DEC 或 DMC 的比例也可抑制钝化膜的形成。已经发现在 $1\text{mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{LiPF}_6/\text{PC-DEC}(1:1)$, $\text{PC-DMC}(1:1)$ 和 $\text{PC-MEC}(1:1)$ 的电解液中,PC 在 $0.7 \sim 0.8\text{V}$ (vs. Li^+/Li) 发生一电子的分解反应。但是在 $1\text{mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{LiPF}_6/\text{PC-DEC}(1:4)$, $\text{PC-DMC}(1:4)$ 和 $\text{PC-MEC}(1:4)$ 中,所有 PC 分子都形成 $\text{Li}(\text{PC})^+$, 没有游离的 PC 分子存在,因此,PC 的分解反应能得到有效的抑制^[227]。

在锂离子电池中导电盐的选择也是决定电解液性能的一个重要因素。目前锂离子电池电解液中常用的锂盐有 LiClO_4 , LiPF_6 和 LiAsF_6 等,已经发现它们的电化学稳定性为



聚合物锂离子电池,实际上是固态电解质锂离子电池。近 20 年来,离子传导性较高的高分子材料倍受关注。1973 年首次发现聚氧乙烯(PEO)与碱金属盐配位具有离子导电性。1978 年又发现 PEO/碱金属盐配合物作为带有碱金属电极的新型可充电电池的离子导体,这一发现使得高分子固体电解质成为高分子研究领

域 20 年来非常引人注目的热门课题。高分子固体电解质的特点是具有比较高的离子导电性,较宽电位的同时,还具有易薄膜成形、柔软、质轻、有弹性、透明等优点,是具有离子传导性的无机玻璃类固态电解质,目前已广泛应用于聚合物锂离子电池中。

(3) 隔膜的选择

化学电源对隔膜的基本要求是有足够的化学稳定性和电化学稳定性,有一定的耐湿性、耐腐蚀性,并具有足够的隔离性和电子绝缘性,能保证正、负极的机械隔离和阻止活性物质的迁移,并具有足够的吸液保湿能力和离子导电性,保证正、负极间良好的离子导电作用。此外,还要求有良好的透气性能,足够的机械强度和防震能力^[144]。

隔膜的好坏直接影响电池的内阻、放电特性、贮存性能、循环寿命、内压等。选择合适的隔膜对电池非常重要。

锂离子电池中经常用的隔膜有聚丙烯和聚乙烯微孔膜,Celgard 系列隔膜在锂离子电池中也获得了应用。

(4) 电池的结构

常见的电池按开口方式分为密封型电池和开口型电池,按形状分为圆柱形电池、方型电池和扣式电池等,同时还可根据不同的用途设计特殊的电池。但电池的尺寸直接影响电池的性能。特别是随着电子产品的薄型化和轻量化,根据用电器具的需要和空间合理地设计电池形状也是非常重要的。

对于锂离子电池,无论是方形,还是圆柱形或扣式电池,都是密封型电池。电池的尺寸直接影响电池的性能。

(5) 电池极片生产工艺

电极的制造方法有粉末压成法、涂膏法、烧结法和沉积法^[3]。不同的制造方法各有其特点,压成法设备简单,操作方便,较为经济,一般电池系列均可采用;涂膏法应用也较普遍,多用于二次电

池;烧结法制备的电极寿命长,大电流放电性能好,也多用于二次电池,尤其是动力电池;电沉积法制备的电极孔率高,比表面积大,活性高,适用于大功率、快速激活的电池。

锂离子电池的电极采用涂布、辊压的方法制造。负极碳材料与粘结剂等搅拌均匀呈糊状,用专用涂布设备往铜箔上涂布,再经干燥、辊压而成;正极活性物质与粘结剂、导电剂等搅拌均匀呈糊状,用专用涂布设备往铝箔上涂布,经干燥、辊压而成。

(6) 电池的装配

电池的结构设计,同样需要根据电池的使用条件,结合电池系列的特性来进行。合理的电池结构,有利于发挥电池的最佳性能。为了保证电池的安全性,除了在工艺上采取必要的措施(如两极物质的配比,良好的密封方式,设置安全阀、防爆栓等)外,还应注意电池的使用条件,尤其是电池的工作温度与贮存温度对电池性能及寿命的影响。

密封型电池是在正、负极中间用隔膜分开后卷成电芯装入电池壳中,因此,电芯的松紧程度对电池性能影响很大。松紧度也称电池的装配比,松紧度过大不利于加工装配,且极板、隔膜润湿较困难,放电电压低,容量低;松紧度过小,不仅降低了比容量,还会使极板过度膨胀,影响电池寿命。因此松紧度一般控制在 80%~90%。

9.1.2 电池设计的基本步骤

电池设计主要包括参数计算和工艺制定,具体步骤如下:

(1) 确定组合电池中单体电池数目,单体电池工作电压与工作电流密度

① 单体电池数目

$$\text{单体电池数目} = \frac{\text{电池组工作电压}}{\text{单体电池工作电压}}$$

② 确定单体电池工作电压与工作电流密度

根据选定系列电池的伏安曲线,确定单电池的工作电压与工作电流密度,同时应考虑工艺的影响,如电极结构型式的影响等。

(2) 计算电极总面积和电极数目

① 根据要求的工作电流和选定的工作电流密度,计算电极总面积(以控制电极为准)

$$\text{电极总面积} = \frac{\text{工作电流(mA)}}{\text{工作电流密度(mA} \cdot \text{cm}^{-2}\text{)}}$$

② 根据要求的电池外形最大尺寸,选择合适的电极尺寸,计算电极数目。

$$\text{电极数目} = \frac{\text{电极总面积}}{\text{极板面积}}$$

(3) 计算电池容量

① 额定容量

$$\text{额定容量(Ah)} = \text{工作电流} \times \text{工作时间}$$

② 设计容量

为了保证电池的可靠性和寿命,一般设计容量应大于额定容量的10%~20%。

$$\text{设计容量(Ah)} = (1.1 \sim 1.2) \text{ 额定容量}$$

(4) 计算电池正、负极活性物质的用量

① 计算控制电极的活性物质用量

根据控制电极的活性物质的电化当量、设计容量及活性物质利用率来计算单体电池中控制电极的物质用量。

$$\text{控制电极的活性物质用量} = \frac{\text{设计容量} \times \text{电化当量}}{\text{活性物质利用率}}$$

② 计算非控制电极的活性物质用量

单体电池中非控制电极活性物质的用量,应根据控制电极活性物质的用量来定,为了保证电池有较好的性能,一般应过量,通

常取过剩系数为 1~2 之间。锂离子电池通常采用负极碳材料过剩,过剩系数取 1.1。

(5) 计算正、负极板的平均厚度

① 计算每片电极物质用量

$$\text{每片正负极极片物质用量} = \frac{\text{单体电池正负极物质用量}}{\text{单体电池正负极极板数目}}$$

② 每片电极厚度

$$\text{正负极活性物质平均厚度} = \frac{\text{每片正负极物质用量}}{\text{物质密度} \times \text{极板面积} \times (1 - \text{孔率})} \times \text{集流体厚度}$$

(6) 隔膜的选择

锂离子电池经常用的隔膜有聚丙烯和聚乙烯微孔膜, Celgard 的系列隔膜已在锂离子电池中应用。

(7) 确定电解液的浓度及用量

根据选定的电池系列特性,结合具体设计电池的使用条件(如工作电流、工作温度等)或根据经验数据来确定电解液的浓度和用量。

锂离子电池通常选用 $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ LiPF}_6/\text{PC-DEC}(1:1)$, $\text{PC-DMC}(1:1)$ 和 $\text{PC-MEC}(1:1)$ 或 $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ LiPF}_6/\text{EC-DEC}(1:1)$, $\text{EC-DMC}(1:1)$ 和 $\text{EC-EMC}(1:1)$ 。例如, $\text{EC-DEC}(50:50)$ 作溶剂的 $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ LiPF}_6$ 的电解液的比电导为 $10.8 \text{ mS} \cdot \text{cm}^{-1}$ [228]。

(8) 确定电池的装配比及单体电池容器尺寸

电池的装配比根据所选定的电池特性及设计电池的电极厚度等情况来确定。一般控制在 80%~90%。

根据用电器具对电池的要求选定电池后,再根据电池壳体材料的物理性能与机械性能,确定电池容器的宽度、长度及壁厚等。特别是随着电子产品的薄型化和轻量化,给电池的空间越来越小,

这就更要求选用先进的电极材料,制备比容量更高的电池,如锂离子电池和聚合物锂离子电池。

9.1.3 锂离子电池设计举例

假定要设计 18650 型锂离子电池,对电池的有关技术参数要求见表 9-1。表 9-2 是电池主要设计参数的平均值。设计步骤如下:

(1) 电池容量设计

$$C_{\text{设}} = C_{\text{额}} \times K_1$$

式中 $C_{\text{设}}$ ——电池设计容量;

$C_{\text{额}}$ ——电池额定容量,1600 mAh;

K_1 ——电池设计安全系数,一般取 110%~120%。

在此,取 K_1 为 110%,则

$$C_{\text{设}} = 1600 \times 1.1 = 1760 \text{ mAh}$$

表 9-1 18650 型锂离子电池技术参数

| 技术参数 | 范 围 |
|----------|--------------------------------------|
| 公称容量 | 1600 mAh |
| 公称电压 | 3.7 V |
| 充电电压 | 4.2 V |
| 标准充电电流 | 1600 mA |
| 标准恒压充电时间 | 2.5 h |
| 工作温度范围 | { 充电:0~45℃ 放电:-30~60℃ 储存:0~45℃ |
| 直 径 | 18.2 mm |
| 高 度 | 65.0 mm |
| 质 量 | 约 42g |

表 9-2 电池主要设计参数的平均值^[229]

| 主要参数 | 常见值 |
|------------------------------------|---------------------------|
| 负极活性物质比容量 | 350 Ah · kg ⁻¹ |
| 负极活性物质密度 | 2.2 g · cm ⁻³ |
| 正极活性物质比容量 | 140 Ah · kg ⁻¹ |
| 正极活性物质密度 | 5 g · cm ⁻³ |
| 负极比正极过量 | 10% |
| 负极初始时的充电效率 | 90% |
| 电极的孔隙率 | 30% |
| 隔膜厚度 | 25 μm |
| 正集流体厚度 (Al) | 25 μm |
| 负集流体厚度 (Cu) | 25 μm |
| 电池叠放的总厚度(包括 2 块两面涂覆活性物质的电极, 2 块隔膜) | 500 μm |
| 中等放电速率完全放电后电池工作电压 | 3.5 V |

(2) 极片高度设计

在考虑极片高度时应注意: ①极片上部分应有足够的空间, 以防充电时电池内压增高, 同时圆柱形锂离子电池的盖体设计远较 MH-Ni 电池和 Cd-Ni 电池复杂。为了保证电池的密封和安全, 电池盖是一组合件, 既有过充电保护机构和在内压过高时能自动打开的安全阀, 同时还有一个降低或终止充放电的正温度系数的电阻元件 (PTC), 这些都需要一定的空间, 因此一般取 10~15 mm 高。②隔膜通常比极片高出 2~4 mm。

综合考虑上述因素, 且因电池高度为 65 mm, 极片高度 H 取 55 mm。

(3) 活性物质用量计算

通常的活性物质用量计算用下式表示:

$$\text{活性物质用量} = C_{\text{设}} \times \frac{q}{\eta}$$

式中 q ——活性物质电化当量, $\text{g} \cdot (\text{Ah})^{-1}$;

η ——活性物质利用率。

从表 7-5 可知, 正极活性物质 LiCoO_2 的理论比容量为 $273 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$, 而表 9-3 中实际比容量仅 $140 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$, 活性物质利用率 η 仅为 51.28% ; 同样, 负极碳材料的理论比容量为 $372 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$, 活性物质利用率 η 为 97.2% , 而且不同来源的碳材料和不同的型号, 实际比容量相差很大, 有的仅为 $180 \sim 240 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ 计算。因此本章按表 9-2 中实际比容量 $350 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ 计算, 并且锂离子电池同 MH-Ni 及 Cd-Ni 电池一样采用正极容量控制, 负极过剩, 本设计中由表 9-1 中负极比正极过量 10% 计算。因此,

$$W_+ = 1760/140 = 12.57 \text{ g}$$

$$W_- = 1760 \times (1 + 10\%) / 350 = 5.53 \text{ g}$$

(4) 极片的厚度

如表 7-4 所示, 锂离子电池的极片制作是在集流体的双面涂覆活性物质, 其中正极活性物质涂覆在 Al 箔的两面, 干燥、辊压定型后每面活性物质的厚度是 $80 \mu\text{m}$; 负极活性物质涂覆在 Cu 箔的两面, 干燥、辊压定型后每面活性物质的厚度是 $90 \mu\text{m}$ 。

(5) 极片面积计算

对于圆柱形锂离子电池来说, 工作电流通常为 1600 mA , 工作电流密度为 $i = 1 \sim 10 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$, 在此取 $i = 5 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$, 则

$$S_+ = 1600/5 = 320 \text{ cm}^2$$

$$S_- = K' S_+ = 1.1 \times 320 = 352 \text{ cm}^2$$

K' 为设计系数, 这里取 1.1 。

(6) 极片长度的计算

正、负极片均为短形片, 因为是双面涂覆, 所以极片面积等于长乘高的 2 倍, 因此, 极片的长度为

$$L_+ = \frac{S_+}{2H} = \frac{320}{2 \times 5.5} = 29 \text{ cm}$$

$$L_- = \frac{S_-}{2H} = \frac{586}{2 \times 5.5} = 54 \text{ cm}$$

(7) 电解液的确定

通常用 $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{LiPF}_6/\text{PC-DEC}(1:1)$ 电解液。其用量通常为电池总重量的 $10\% \sim 15\%$ 。

(8) 隔膜尺寸的确定

隔膜的长度通常为负极片长度的 2 倍,宽度比极片高度长 $2 \sim 4 \text{ mm}$ 。

以上是电池设计时的基本计算示例,在工业上具体设计电池时,应根据用户的要求和自身条件、原材料的情况及本单位设备与原材料的配套情况,对有关参数进行调整。

9.2 电池性能检测技术

电池性能包括容量、电压特性、内阻、自放电、贮存性能、高低温性能等,二次电池还包括循环性能、充放电特性、内压等。当然,由于电池应用领域不同,对电池的性能要求也不尽相同。一般说来,电池最基本的性能是容量、电压特性(输出工作电压)、内阻、贮存性能、寿命、温度特性等^[230]。

9.2.1 电池的基本性能

电池的基本性能通常包括电性能、机械性能、贮存性能等。

(1) 电池的开路电压

电池的开路电压是两极间所联接的外线路处于断路时两极间的电位差。由于正负两极在电解液中不一定处于热力学平衡状态,因此电池的开路电压不一定等于电池的电动势,它通常接近电动势,但总是小于电动势。因此,必须指出,电池的电动势是从热力学函数计算得到的,而电池的开路电压是实际测量出来的。开

路电压的测量可以用电位差计、数字电压表、高阻抗伏特表等来测量。

(2) 电池的内阻

电池的内阻是指电流通过电池内部所受到的阻力,它包括欧姆电阻和电化学反应时极化所引起的电阻,即极化电阻。由于电池内阻的存在,电池放电时的工作电压总是小于电池电动势或工作电压。

极化电阻包括电化学极化电阻和浓差极化电阻。电池欧姆电阻包括电极本身的电阻、电解质溶液的电阻和离子透过隔膜微孔时所受到的阻力、正负极与隔离层的接触电阻。

(3) 电池的工作电压

电池的工作电压又称放电电压或负载电压,是指电池在放电时两端的电压,也可以说是电流通过外线路时,电池两极之间的电位差。

由于负载特性不同,电池放电时基本上有两种工作方式,一种是恒电流放电,另一种是恒电阻放电。恒电阻放电时,电池的工作电压和放电电流均随着放电时间的延长而下降,对于一次电池,经常用恒电阻进行放电;恒电流放电时,工作电压随着放电时间的延长而下降。

通常将放电开始的瞬时(约几秒)测得的电压称为初始工作电压,电压下降到不宜再继续放电的最低工作电压称为终止电压。根据不同放电条件和对容量、寿命的要求,规定的终止电压数值略有不同,一般原则是低温或大电流放电的情况下,规定的终止电压较低,小电流放电则规定终止电压较高。

在电池放电试验中,测量电池的开路电压、工作电压、终止电压和放电时间等参数。用工作电压作纵坐标,放电时间作横坐标,描绘出一条工作电压随放电时间变化的曲线,即放电曲线。

放电曲线反映了电池放电过程中电池工作电压真实的变化和

容量状况,所以放电曲线是电池电性能优劣的重要标志。一般总是希望曲线越平越好。有时为了分析和研究电池电压下降的原因,还需要测量单个电极的放电曲线,借以判断电池容量、寿命下降主要发生在哪个电极上。工业上也经常根据放电曲线来分选电池。

(4) 充电电压

充电电压是指二次电池在充电时,外电源加在电池两端的电压。

充电的基本方法有恒电流充电和恒电压充电。一般采用恒电流充电,其特点是在充电过程中充电电流恒定不变。随着充电的进行,活性物质被恢复,电极反应面积不断缩小,电极的极化逐渐增高。

恒电压充电即充电电压始终保持定值。开始时,充电电流较大,随着充电反应的进行电流逐渐减小。该方法的优点是通过对控制充电电压值来减少充电时发生的副反应。缺点是充电时间长,充电设备利用率低。

对于锂离子电池的充电,如前所述,充电时锂离子在碳负极的层间嵌入,放电时锂离子从碳材料的层间脱嵌。由于原理的特殊性,决定了锂离子电池充电的特殊性,经常采用恒流恒压充电的方法。

(5) 电池容量

电池容量是指从电池获得电量的值,常用 C 表示,单位常用 Ah 或 mAh 表示。容量是电池电性能的重要指标。电池的容量通常分为理论容量、实际容量和额定容量。

电池容量由电极的容量决定,若电极的容量不等,电池的容量取决于容量小的那个电极,但决不是正负极容量之和。

(6) 电池的贮存性能和寿命

化学电源的主要特点之一是在使用时能够放出电能,不用时

能贮存电能。所谓贮存性能是指电池开路时,在一定条件下容量自行降低的现象,这一现象也称为自放电。对于二次电池来说,贮存性能称充电保持能力。

自放电的大小,可用自放电率来表示,即用单位时间内容量降低的百分数来表示:

$$x\% = \frac{C_{\text{前}} - C_{\text{后}}}{C_{\text{前}} \times \tau} \times 100\%$$

式中 $C_{\text{前}}$ ——电池贮存前的容量;

$C_{\text{后}}$ ——电池贮存后的容量;

τ ——贮存时间,常用天、月或年计算。

对于二次电池来说,使用寿命是衡量电池性能好坏的一个重要参数。二次电池经过一次充电和放电,称为一个周期(或一次循环)。在一定的充放电制度下,电池容量达到某一规定值之前电池能经受的充放电次数称为二次电池的使用周期。

锂离子电池具有优良的贮存性能和长的循环寿命。在1C倍率充放电和100%DOD循环条件下,循环寿命可以超过500次。在常温(25℃)条件下,电池荷电保存1个月,容量保持率可达90%以上,而一年后仍保持近70%的初始容量。这些性能远远优于MH-Ni和Cd-Ni电池。

9.2.2 锂离子电池性能检测标准(GB/T18287—2000)^[23]

根据GB/T18287—2000国家标准,锂离子电池的检测项目包括外观、放电性能、高低温性能、荷电保持能力、循环寿命;耐热、耐振动、耐碰撞、耐自由跌落的环境适应性,过充电保护、过放电保护、短路保护的安全性能,耐重物冲击、热冲击、过充电、短路的安全性能、贮存性能等。

各项性能检测时,采用的充电制式都应该是相同的,可在下列二种充电制式中选择一种进行充电。

9.2.2.1 充电制式

(1)在 $20 \pm 5^\circ\text{C}$ 条件下,用 $0.2C_5$ A 充电,当端电压达到充电限制电压时,改为恒压充电,直到充电电流小于或等于 $0.01C_5$ A,停止充电,最长充电时间不大于 8h。

(2)在 $20^\circ\text{C} \pm 5^\circ\text{C}$ 条件下,以 $1C_5$ A 充电,达到充电限制电压时,改恒压充电,直到充电电流小于或等于 $0.01C_5$ A,停止充电,最长充电时间不大于 8h。

9.2.2.2 20°C 放电性能

(1) 预循环

在 $20 \pm 5^\circ\text{C}$ 条件下,以 $0.2C_5$ A 充电,当端电压达到充电限制电压后,搁置 0.5~1h,再以 $0.2C_5$ A 放电到终止电压。

(2) $0.2C_5$ A 放电性能

按充电制式(1)将电池充电后搁置 0.5~1h,以 $0.2C_5$ A 放电到终止电压,放电时间不低于 5h。

(3) $1C_5$ A 放电容量

电池按充电制式(1)充电后搁置 0.5~1h,以 $1C_5$ A 放电到终止电压,放电时间应不低于 51 min。

9.2.2.3 高低温性能

(1) 高温性能

将电池按充电制式(1)充电后,放入 $55 \pm 2^\circ\text{C}$ 高温箱中恒温 2h,以 $1C_5$ A 放电至终止电压,放电时间应不低于 51min,电池外观无变形、无爆裂。

(2) 低温性能

电池按充电制式(1)充电后,将电池放入 $-20 \pm 2^\circ\text{C}$ (对聚合物锂离子电池为 $-10 \pm 2^\circ\text{C}$) 的低温箱中恒温 16~24h,然后以 $0.2C_5$ A 放电至终止电压,放电时间应不低于 3h,电池外观无变形、无爆裂。

9.2.2.4 荷电保持能力

电池按充电制式(1)充电后,在 $20\pm 5^{\circ}\text{C}$ 环境中,将电池开路搁置 28d,再以 $0.2C_5$ A 放电至终止电压,放电时间应不低于 4.25h。

9.2.2.5 循环寿命

在环境温度 $20\pm 5^{\circ}\text{C}$ 条件下以 $1C_5$ A 充电,达到充电限制电压时,改为恒压充电,直到充电电流小于或等于 20 mA,停止充电,搁置 0.5~1h,然后以 $1C_5$ A 放电至终止电压,搁置 0.5~1h,再进行下一个充放电循环,直到连续两次放电时间小于 36min,则认为寿命终止,电池循环寿命应不小于 300 次。

9.2.2.6 环境适应性

(1) 恒定湿热性能

电池按充电制式(1)充电后,放入 $40\pm 2^{\circ}\text{C}$,相对湿度 90%~95%的恒温恒湿箱中搁置 48h,取出在 $20\pm 5^{\circ}\text{C}$ 条件下搁置 2h,再以 $1C_5$ A 放电至终止电压,电池外观应无明显变形、锈蚀、冒烟或爆炸,放电——时间不低于 36 min。

(2) 耐振动和耐碰撞

电池按充电制式(1)充电后,将电池安装在试验台上,振动试验按振动频率和对应的振幅调整好振动设备,按 X, Y, Z 三个方向,每个方向上以 10~55 Hz 循环扫频振动 30 min,扫频速度为 $1 \text{ oct} \cdot \text{min}^{-1}$ 。振动频率与振幅的关系见表 9-3。

表 9-3 锂离子电池振动试验中振动频率与振幅的关系

| 振动频率 | 位移振幅(单振幅) |
|-----------|-----------|
| 10Hz~30Hz | 0.38 mm |
| 30Hz~55Hz | 0.19mm |

碰撞试验将电池平均按 X, Y, Z 三个互相垂直轴向用夹具固定在台面上,按如下要求调好加速度、脉冲持续时间进行碰撞试验。碰撞试验参数见表 9-4。

表 9-4 锂离子电池碰撞试验参数

| 脉冲峰值加速度 | 每分钟碰撞次数 | 脉冲持续时间 | 碰撞次数 |
|-------------------------------------|---------|--------|--------------|
| $100 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$ | 4~80 | 16ms | 100 ± 10 |

振动或碰撞试验后,电池外观无明显损伤,无漏液,不冒烟,不爆炸,电池电压应不低于 $n \times 3.6 \text{ V}$ 。

(3) 自由跌落

电池经碰撞试验结束后,将电池由高度(最低点高度)1000 mm 的位置自由跌落到水泥地面的 18~20mm 厚的硬木板上,从 X, Y, Z 正负方向(六个方向)每个方向自由跌落一次。

自由跌落结束后,将电池以 $1C_5 \text{ A}$ 放电至终止电压。然后按 9.2.2.2 项(3)的要求进行充放电循环,至放电时间不低于 51min,即可终止放电循环,充放电循环应不低于 3 次。

9.2.2.7 安全保护性能

(1) 过充电和过放电保护性能

过充电。电池按充电制式(1)充电结束后,用恒流恒压源持续给电池加载 8h。恒流恒压源电压设定为 2 倍标称电压,电流设定为 $2C_5 \text{ A}$ 的外接电池。

过放电保护。电池以 $0.2C_5 \text{ A}$ 放电至终止电压后,外接 $(30 \times n) \Omega$ 负载放电 24h。

过充电和过放电后,电池不爆炸,不起火,不冒烟,不漏液。

(2) 短路保护性能

电池按充电制式(1)充电后,将正负极用 0.1Ω 电阻器短路 1h,电池应不爆炸,不起火,不冒烟,不漏液。

将正、负极断开,电池以 $1C_5$ A 瞬时充电 5s 后用电压表测量电压应不小于 $n \times 3.6V$ 。

9.2.2.8 安全性要求

模拟电池误用或滥用情况下出现的安全问题。

试验前所有电池都按充电制式(1)充电,并搁置 24h,再进行以下试验:

(1)重物冲击

电池置于冲击台上,将 10kg 重锤自 1m 高度自由落下,冲击用夹具固定的电池(电池的面积最大的面应与台面垂直),电池允许变形,但应不起火、不爆炸。

(2)热冲击

电池置于加热箱中,以 $5 \pm 2^\circ\text{C}$ 的速率升温至 $150 \pm 2^\circ\text{C}$,保温 30min,电池应不起火,不爆炸。

(3)过充电

拆除电池的外保护线路。将接有热电偶的电池的正负极接入恒流恒压电源,调节电流至 $3C_5$ A,电压为 $n \times 10V$,电流降到 0A。监视电池温度变化,当电池温度降到比峰值低约 10°C 时,结束试验。电池应不起火,不爆炸。

(4)短路

拆除电池外部保护线路。将接有热电偶的电池正负极短路(线路总电阻不大于 $50\text{m}\Omega$),监视电池温度变化。当电池温度下降到比峰值低 10°C 时,结束试验,电池应不起火,不爆炸,电池外部温度不得高于 150°C 。

9.2.2.9 贮存性能

贮存性能的试样电池应选择生产后存放不到 3 个月的电池,贮存前按充电制式(1)充入 40%~50% 的容量,然后在 $20^\circ\text{C} \pm 5^\circ\text{C}$,相对湿度 45%~85% 的环境中贮存,电池贮存 12 个月后,按

充电制式(1)完全充电后,以 $0.2C_5$ A 放电到终止电压,放电时间不少于 4h。

9.2.3 充放电性能测试

9.2.3.1 电池充电性能测试

电池充电性能测试是对二次电池而言的。充电过程中的主要参数有:充电接受能力(充电效率)、充电最高电压等。

电池充电测试的基本电路一般由电源(恒流源或恒压源)、电流电压检测设备、控制设备及记录设备组成,如图 9-1 所示。记录工作可以通过人工或通过 XT 函数记

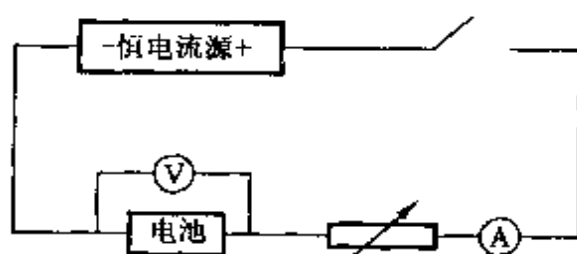


图 9-1 充电电路示意图

录仪、数据采集卡等自动进行。当然也可以采用电池性能测试仪来测试,将充电参数设定好后,即可自动进行检测。图 9-2 是圆柱形和方形锂离子电池及聚合物锂离子电池的充电示意图。

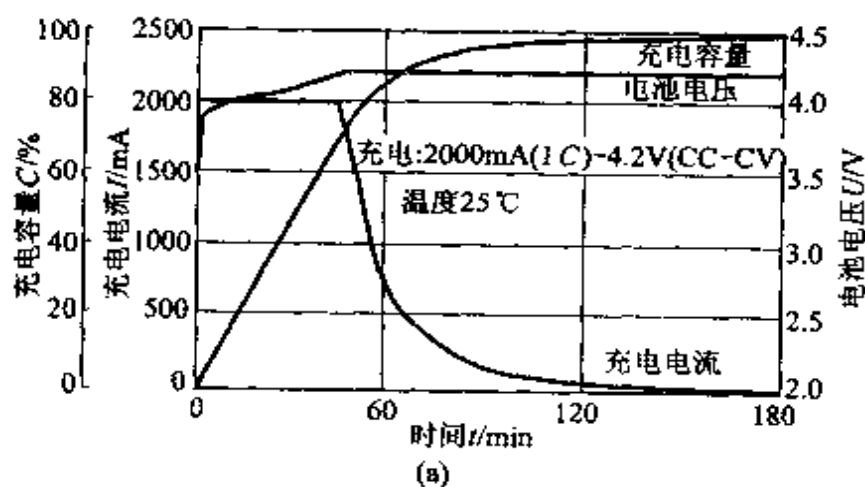


图 9-2

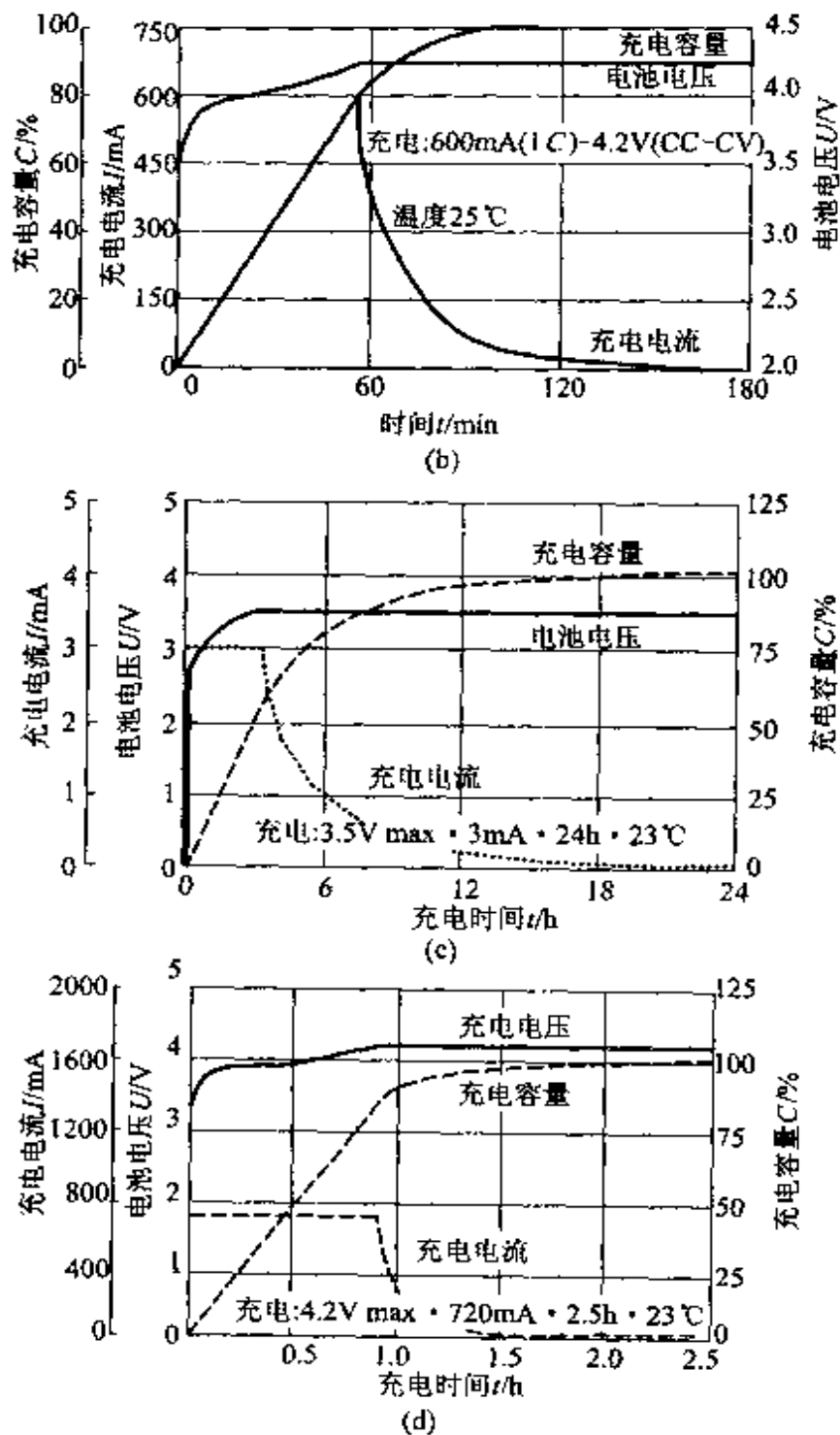


图 9-2 锂离子电池的充电特征

(a) 18650 圆柱型电池；(b) 043048 方型电池；
 (c) US1620 型扣式电池；(d) 聚合物锂离子电池

电池在不同的测试条件下,其充电性能是不同的。这与电池本身的结构有着密切的关系。同时,充电电流、环境温度等,都会对充电性能产生影响。

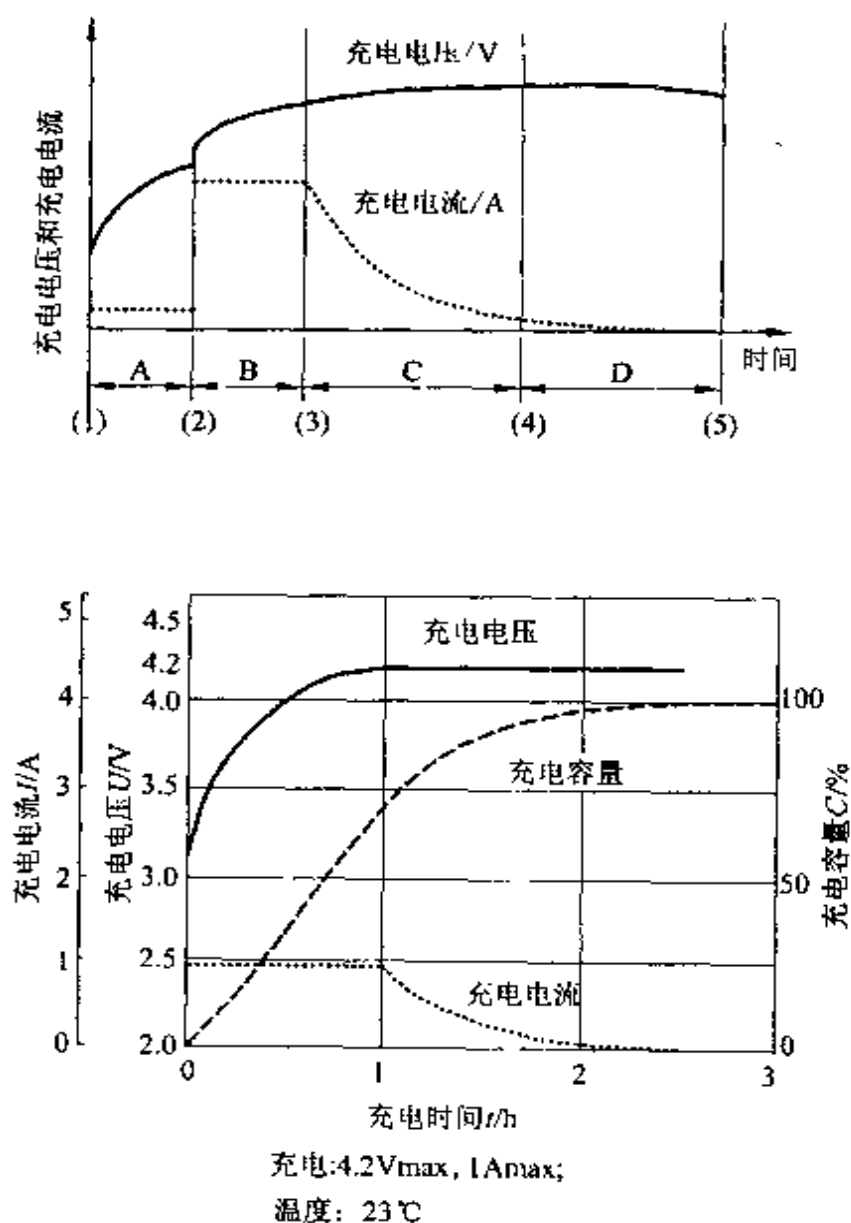
充电效率是指电池在充电时用于活性物质转化的电能与充电时所消耗的总电能之比,以百分数表示。充电电流的大小、充电方法、充电时的温度直接影响到充电效率。充电效率高表示电池接受充电的能力强,一般说来,充电初期充电效率较高,接近 100%,充电后期由于电极极化增加,充电效率较低,在电极上伴随有大量的气体析出。

在充电过程中电池所达到的最高电压是电池的另一个重要特性。充电最高电压往往标志整个充电过程的电压。充电电压越低,说明电池在充电过程中的极化就越小,电池的充电效率就越高,电池的使用寿命就有可能更长。

充电过程中,另一重要指标即电池的耐过充能力。一种性能优异的二次电池应具有良好的耐过充性能,即使电池处于极端充电条件下,也能拥有较为优良的使用性能。

充电过程的终点控制是一个非常实际的问题,无论从电池的检测、还是充电器的开发都必须考虑这一问题,适当地充电控制对优化电池性能、保护电池安全可靠是十分必要的。

对于锂离子电池,控制充电过程非常重要,它是先恒电流然后恒电压,电流自动衰减的过程。但是锂离子电池对充电的要求严格,现在半导体制造商们开发出了多种高效、安全和智能化的电池充电 IC,性能良好的锂离子电池充电 IC 一般包括恒流/恒压源电路、电池电压检测电路、电池温度检测电路、限流保护电路和逻辑控制电路。有的 IC 还加上了安全定时、充电状态指示和关闭控制等功能。图 9-3 是 US18650 型锂离子电池的标准充电方法。这种锂离子电池的充电标准是充电电压 $4.2 \pm 0.05\text{V}$,最大充电电流 1C,充电时间约 3h,充电温度 $0 \sim 40^\circ\text{C}$ 。

图 9-3 US18650 型锂离子电池的标准充电方法^[2]

9.2.3.2 电池放电性能测试

电池的放电性能受放电制度的影响,放电制度主要包括放电时间、放电电流、环境温度、终止电压等。

电池的放电方法主要分恒流放电和恒阻放电两种。此外,还有恒电压放电法和定电压、定电流放电法、连续放电法和间歇放电

法等。其中恒电流放电法是最常见的放电方法,恒电阻放电法常用于一次电池的检测,如 Zn-MnO₂ 干电池。

根据不同的电池类型及不同的放电条件,规定的电池放电终止电压也不同。一般说来,在低温或大电流放电时,终止电压可定得低些,小电流放电时终止电压可规定得高些。因为低温大电流放电时,电极的极化大,活性物质不能得到充分利用,电池的电压下降快;小电流放电时,电极的极化小,活性物质能得到较充分的利用。

(1) 恒电流放电法

恒电流放电系统由恒流源、电流、电压检测记录装置组成。恒流源可以由电子稳流电路组成[图 9-4(a)],也可用一个恒压源与大电阻构成[图 9-4(b)]。

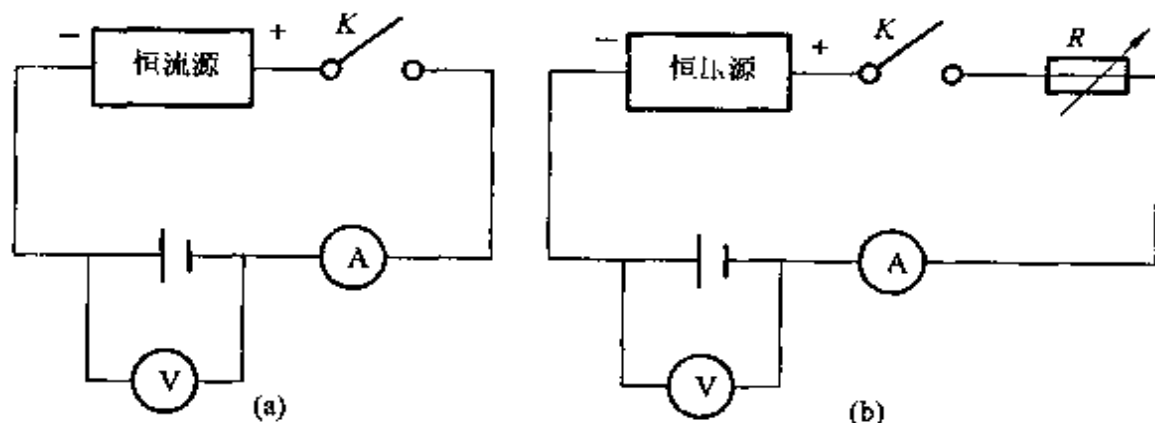


图 9-4 恒电流放电电路

(a) 电子恒流电路; (b) 恒压源电路

电池电压在恒电流放电过程中随时间的变化可以通过函数记录仪、XT 自动平衡记录仪来记录,或通过数据采集卡用计算机来自动采集数据,当然,也可采用专门的设备进行检测。这些检测设备一般都有多路恒流源,彼此之间相互独立,可同时互不干扰进行多只电池的检测,这些设备一般都由单片机来控制,可以脱离计算机工作。图 9-5 是方型、圆柱型扣式锂离子电池及聚合物锂离子

子电池的放电曲线。

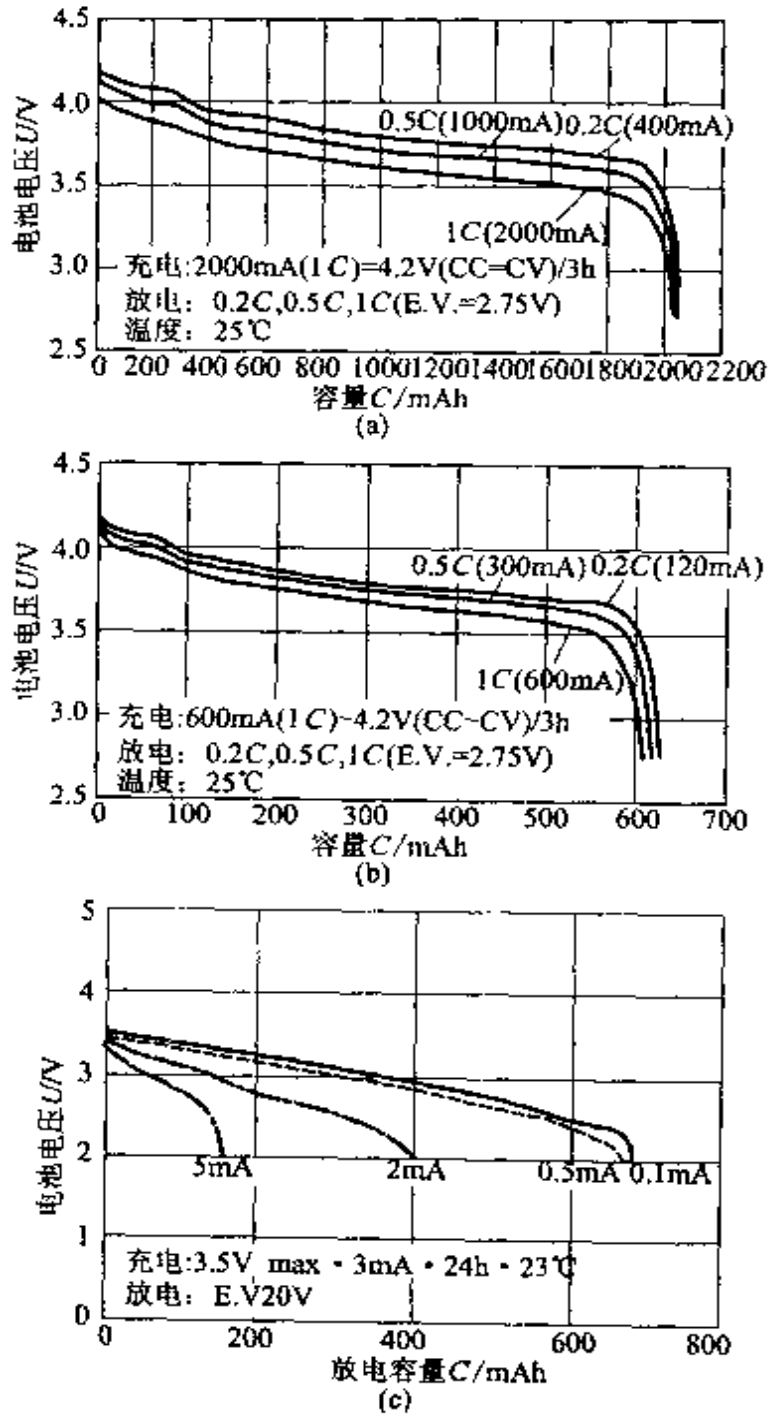


图 9-5

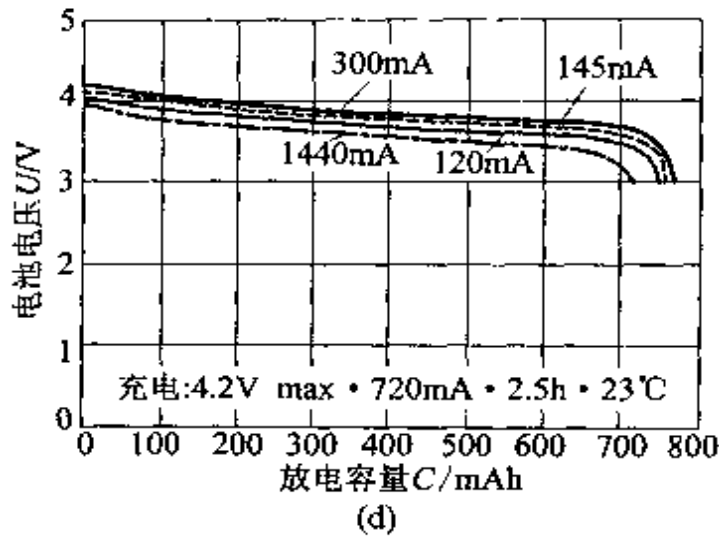


图 9-5 锂离子电池的放电特征

(a) 18650 圆柱型电池； (b) 043048 方型电池，
(c) US1620 扣式电池； (d) 聚合物锂离子电池

通常放电电流的大小直接影响到电池的放电性能，从图可看出，对于圆柱型、方型锂离子电池及聚合物锂离子电池，在较高放电倍率下，虽然放电电压有所下降，但截止到终止电压时的放电容量却降低很少；但扣式锂离子电池随着放电倍率的变化，放电容量相差很大。因此在标注电池的放电性能时，一定要标明放电电流的大小。

(2) 恒阻放电法

恒电阻放电是指放电过程中保持负荷电阻为一定值，放电至终止电压，同时记录电压随时间的变化。恒阻放电法常用在一次电池的检测中。恒阻法放电有连续放电、间歇放电、交替连续放电三种方式。交替连续放电法一般较少采用。

恒阻放电中所采用的负荷电阻一般为标准电阻，且其阻值应包括放电时外电路所有部分的电阻。下面分别以 LR6 型和 LR20 型碱性 $Zn-MnO_2$ 干电池为例说明连续放电和间歇放电的测试过程(参照 GB/T7112—1998)。

① 连续放电：将 LR6 型电池连接好放电电路，负荷电阻为

10Ω(1Ω),每30 min(2 min)测量电压一次,直至电压第一次低于规定的终止电压0.90 V(0.75 V)时为止。

② 间歇放电:将LR20型电池连接好放电电路,负荷电阻为3.9Ω,每天放电1 h,每次放电开始时测量电压一次,放电结束时再测量电压一次,直至电压第一次低于规定的终止电压0.9 V时为止,放电时间应大于25 h。

放电时间以电池开始放电至电池降至终止电压时累计时间计算。若在最后两次测得的电压值,一次高于终止电压,而另一次又低于终止电压时,则放电时间可用下式求得

$$t=t_1+\frac{(U_{n-1}-U_n)t_2}{U_{n-1}-U_{n+1}}$$

式中 U_{n-1} ——达到终止电压前所测得的电压值,V;

U_n ——终止电压,V;

U_{n+1} ——到达终止电压后测得的电压值,V;

t_1 ——开始放电至 U_{n-1} 时的累计放电时间,min或h;

t_2 ——到达 U_{n+1} 的时间减去到达 U_{n-1} 的时间,min或h。

当然,也可以采用函数记录仪、XT自动平衡记录仪来记录,或通过数据采集卡用计算机来自动采集数据。这样,就可以获得非常准确的放电时间,同时还可以自动绘制出放电曲线图。此外,还可以采用专门的恒阻仪来进行测试。图9-6是AAA型超铁(VI)电池的恒阻放电曲线,放电电阻为75Ω,数据由Labview软件采集^[232]。

9.2.4 电池容量的测定

9.2.4.1 电池容量的检测方法

电池容量的测定方法与电池放电性能检测的方法基本一致,有恒电流放电法,恒电阻放电法,恒电压放电法,定电压、定电流放电法,连续放电法和间歇放电法等。根据放电时间与电流的大小

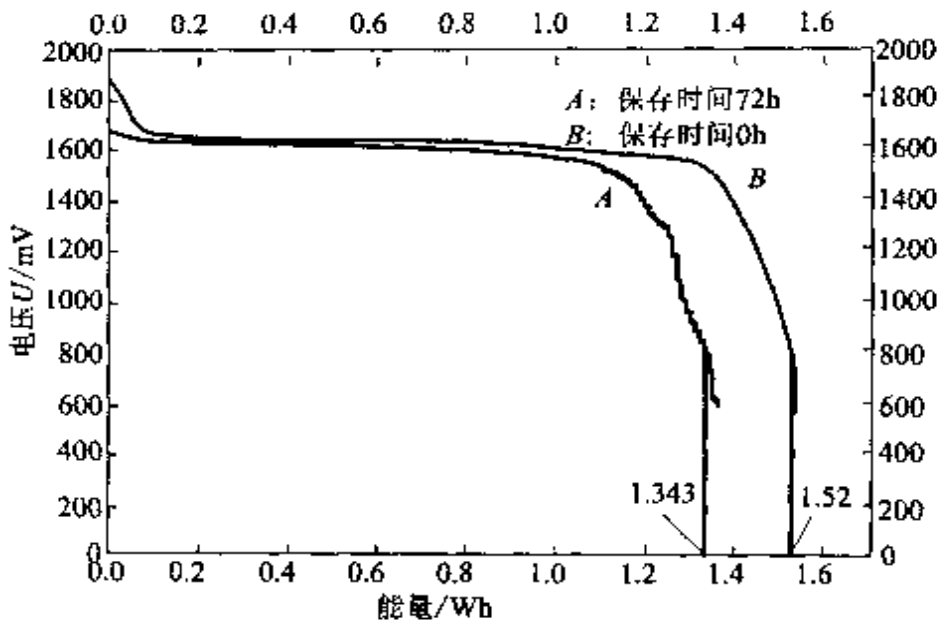


图 9-6 AAA 型超铁(VI)电池恒阻放电曲线

就可以计算电池的容量。

恒电流法电路如图 9-4 所示。采用该方法的优点是在放电过程中电流稳定,因而可方便地计算其容量。

恒电流法的放电容量与放电电流有很大的关系,并且放电制度、充电制度、搁置时间等都会对容量有影响。在同样的放电制度下,不同的充电制度对电池的充电效率是不一致的,因此,电池的放电容量也会有区别,见图 9-6。

在恒电阻法测试容量的放电过程中,放电电流不是定值。放电开始电流较大,然后逐渐变小。而且放电电阻越大,放电电流越小,产生的电压降越小,工作电压下降缓慢,放电曲线较平坦,放电容量也越大。

9.2.4.2 分选检测

不同种类及新旧程度不同的电池不能混用,以免由于电池容量的不匹配而引起过充过放等情况出现。另外,在电池组中,其整体性能一般是受性能最差的那只电池所决定的。对于一次电池来

说,容量的检测是破坏性的,因此只有通过严格的生产控制才能保证产品的一致性。对于二次电池,除了严格的生产过程控制外,还应采用分选检测来保证电池容量的一致。

所谓分选,即将电池以一定的容量区间范围来进行区分。锂离子电池的分选见7.5所述。

分选检测一般可分为两种:容量分选和特性分选。特性分选也称为曲线分选,是在容量分选的基础上引申出来的。容量分选即如前所述的以容量区间来对电池进行划分,而特性分选是在满足容量分选条件的前提下,对处于同一容量区间内的电池根据不同的电压特性来进行区分。

二次电池的分选一般都是通过计算机的控制来实现的,大多数的自动分选设备都配备有相应的软件,可以方便地实行这些操作。一般说来,手动分选设备仅可以满足容量分选的需要,但基本上不能进行特性分选,即便在容量分选的情况下,也需浪费大量人力才能完成,且操作上较麻烦。现在大多数二次电池的生产厂家都采用自动分选设备来进行分选操作,分选的条件由计算机设定后发送至设备,符合条件的电池就会被指示出来。

锂离子电池的分选是电池生产厂家区分电池性能的一个重要方法。表9-5是063047方型锂离子电池的分选制度,电池公称容量为500mAh。

表9-5 063047方型锂离子电池的分选制度

| 电池等级 | A | B | C | D |
|----------|------|---------|---------|------|
| 容量区间/mAh | >550 | 500~550 | 450~500 | <450 |

9.2.5 电池寿命及检测技术

电池寿命是衡量二次电池性能的一个重要参数。在一定的充放电制度下,电池容量降至某一规定值之前,电池所能承受的循环

次数,称为二次电池的循环寿命。图 9-7 是锂离子电池和聚合物锂离子电池的寿命特性。

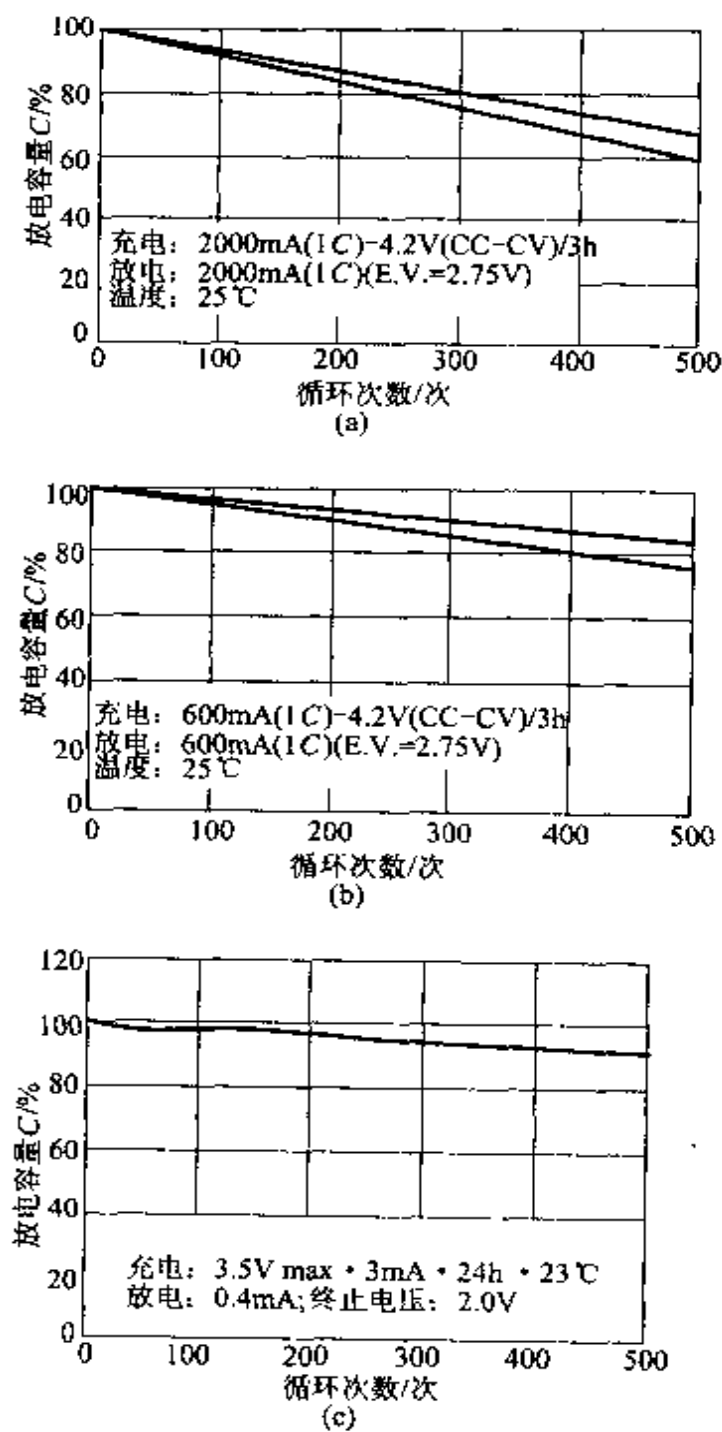


图 9-7

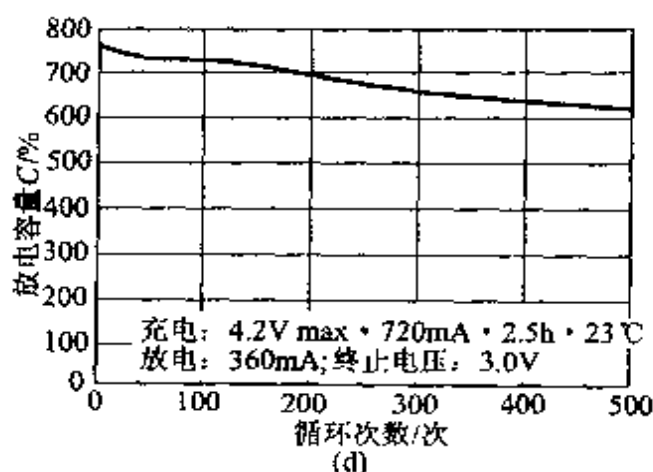


图 9-7 锂离子电池的循环寿命特性

(a)18650 圆柱型电池; (b)043018 方型电池,
 (c)US1620 型扣式电池, (d)聚合物锂离子电池

影响二次电池循环寿命的因素很多,如电极材料、电解液、隔膜及制造工艺都会对寿命有较大影响。这些因素相互影响,共同决定了电池的使用寿命。

在电池寿命的测试中,电池的容量不是唯一衡量电池循环寿命的指标,还应综合考虑其电压特性、内阻的变化等。具有良好的循环性能的电池,在经过若干次循环后,不仅要容量衰减不超过规定值,其电压特性也应相应地无大的衰减。

电池寿命的测试电路与容量检测电路基本上是一致的,只是在一周期完了后应接着进行另一周期,直至达到检测终点为止。通常是在一定的充放电条件下进行循环,然后检测电池容量的衰减,当放电容量衰减到初始容量的 70% 左右时(不同的电池有不同的规定),计算循环次数,即为电池循环寿命。

因寿命测试的时间较长,常用的循环寿命检测设备都与计算机相连或设备本身带有单片机。在检测时可预先设定检测的参数,通过计算机或检测设备和控制面板发送参数至检测设备。发送参数时,应保证参数的准确无误。国内比较常用的检测设备有

DK-2010, BS-9300 等, 比较好的循环性能检测设备应具有良好的断电保护功能, 在长时间的寿命测试中, 断电情况出现有时是难以避免的, 只有具有断电保护功能, 才能保证数据不会丢失, 并且在通电时应能自动恢复检测, 减少人工干预的程度, 一般的寿命检测设备都配有数据分析处理软件, 可以对获得的数据进行编辑、输出、打印。寿命检测设备也可兼作性能测试用。

对于不同类型的电池, 循环寿命的测试规定是不同的, 具体可参阅相应国家标准或国际电工委员会(IEC)制定的标准。

9.2.6 电池内阻、内压的测定

9.2.6.1 电池内阻的测定

不同种类的电池其内阻是不同的, 同系列不同型号的化学电源其内阻也是不同的, 一般容量越高的电池其内阻愈低(对单体电池而言)。

电池内阻与普通电阻元件不同, 它是有源元件, 不能用普通万用表测量, 必须用特殊方法测量, 包括方波电流法、交流电桥法、交流阻抗法、直流伏安法、短路电流法、脉冲电流法等。

用方波电流法测量电阻, 即用恒电流仪控制通过电极的电流为一定值, 用信号发生器调节方波周期与幅值, 用示波器记录电压的响应, 一般要求周期较短, 测出的内阻值实际上为电池的欧姆内阻。另外, 电池的内阻可用交流阻抗法或交流电桥法测量, 得出电池阻抗谱图, 从而求出电池的欧姆内阻。在实际的生产检测中, 有各种专门的内阻仪可以供选用。

常见的这些内阻仪表一般都是采用交流法测试电池内阻。该法利用电池等效于一个有源电阻的特点, 给被测电池通以恒定交流电流(一般为 1000 Hz, 50 mA), 然后对其进行电压采样、整流滤波等一系列处理, 从而精确测得电池的内阻值。

电池的内阻与电池测试时所处的状态是相关的, 充电态与放

电态电池的内阻就有着一一定的区别。因此,在标注电池内阻时,应注明电池的荷电状态。

9.2.6.2 电池内压的测定

测量电池内压的方法通常有破坏性测量和非破坏性测量两种。破坏性测量是在电池中插入一个压力传感器,记录充电过程中的压力变化。非破坏性测量是用传感器测量充电过程中电池外壳的微小形变,由此计算电池内压。

非破坏性测量所依据的基本原理是:在一定区间内,电池壳体因内部气体压力产生的应变,与所受内压的高低有关,并存在着确定的关系;通过实验可以确定电池外壳应变与内压之间的关系,采用精密的微小形变测量工具,可以准确地测量电池壳体在内压作用下的微应变,因而基本上可反映出电池测试所关切的一定区间内的内压。

图9-8是电池内压测定的基本装置图,其方法是:用百分表感应电池底部的形变,通过钢壳底部微小变形反映出电池的内压。而钢壳底部形变与内压的关系预先用同种钢壳测试出来,得到压力—形变标准曲线。

测得标准曲线后,就可以用图9-8(b)所示的测试装置对电池外壳的形变进行测量,对照标准曲线,即可查得电池实际内压值。

9.2.7 锂离子电池温度特性测定

国家标准对电池的低温放电性能和常温(20℃)下的放电性能提出了要求,但对高温性能并没有明确地提出要求。在目前被普遍采用的检测方式中,人们常常对高于20℃以上的温度区间也作了检测,如45℃,60℃。这对于全面衡量电池的温度特性是必不可少的检测步骤。

进行高低温检测实验所需的电源设备与充放电性能测试基本上是一致的,只是在恒温箱中测定不同温度下电池的性能。

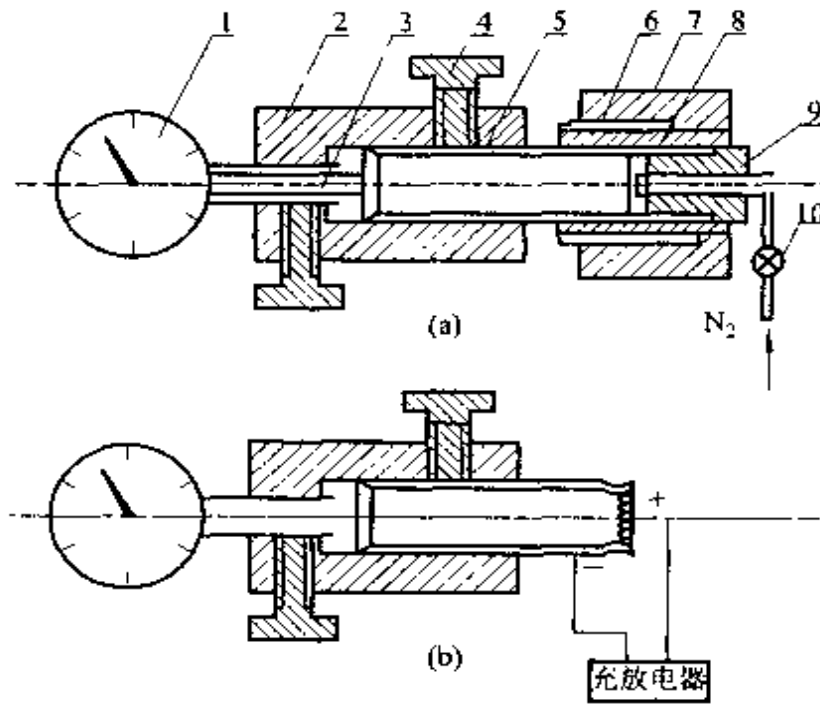


图 9-8 电池内压测试装置

(a)标准曲线测试装置；(b)内压测试装置

1—百分表；2—电池底夹具；3—百分表固定螺钉；4—电池固定螺钉；5—电池，
6—电池头内夹具；7—电池头外夹具；8—橡胶垫片；9—顶头螺钉；10—减压阀

高温或低温对电池的充电或放电性能都会带来影响，应分别对各温度下的充电性能和放电性能作出测试才算完成了一个完整

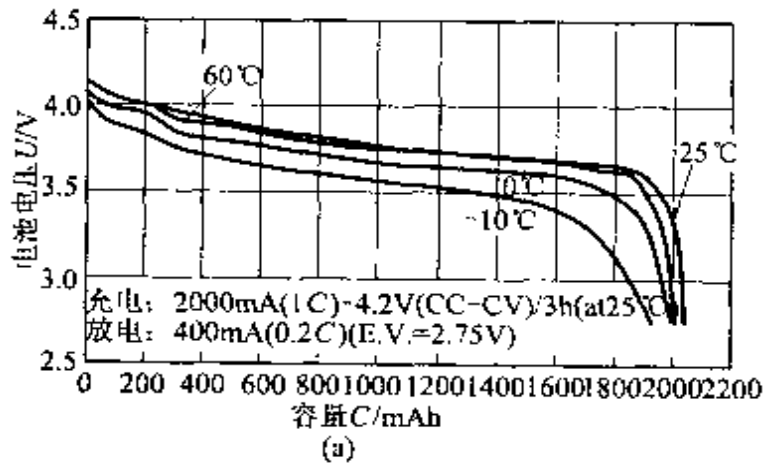
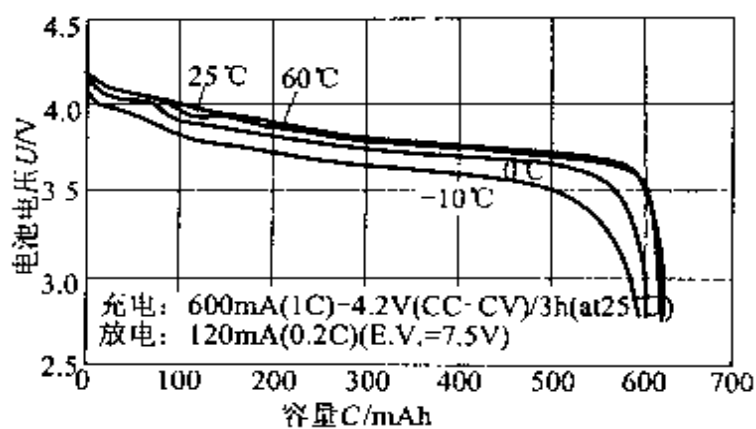
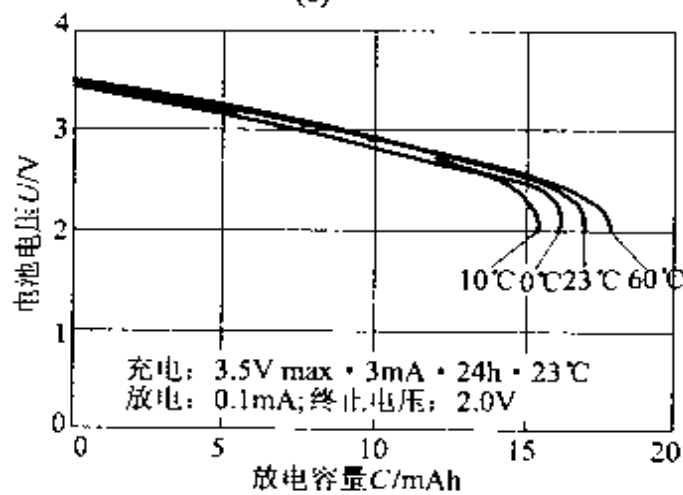


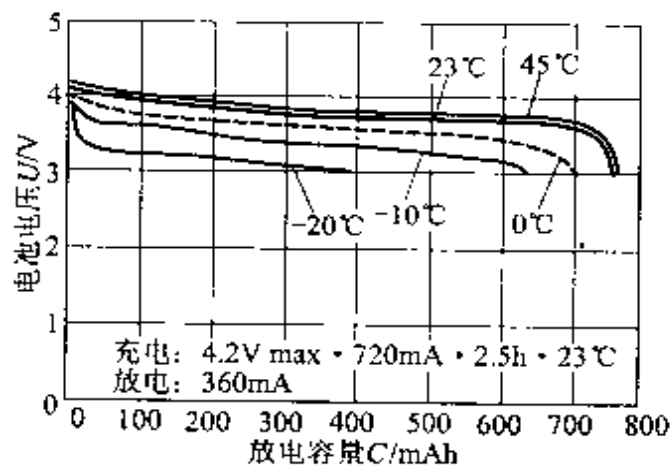
图 9-9



(b)



(c)



(d)

图 9-9 锂离子电池的温度特性

(a) 18650 圆柱型电池; (b) 043048 方型电池;
 (c) US1620 扣式电池; (d) 聚合物锂离子电池

的高低温性能测试。图 9-9 分别为各类型锂离子电池和聚合物锂离子电池在不同温度下的放电特性曲线。图 9-10 是扣式锂离子电池和聚合物锂离子电池容量随温度的变化。

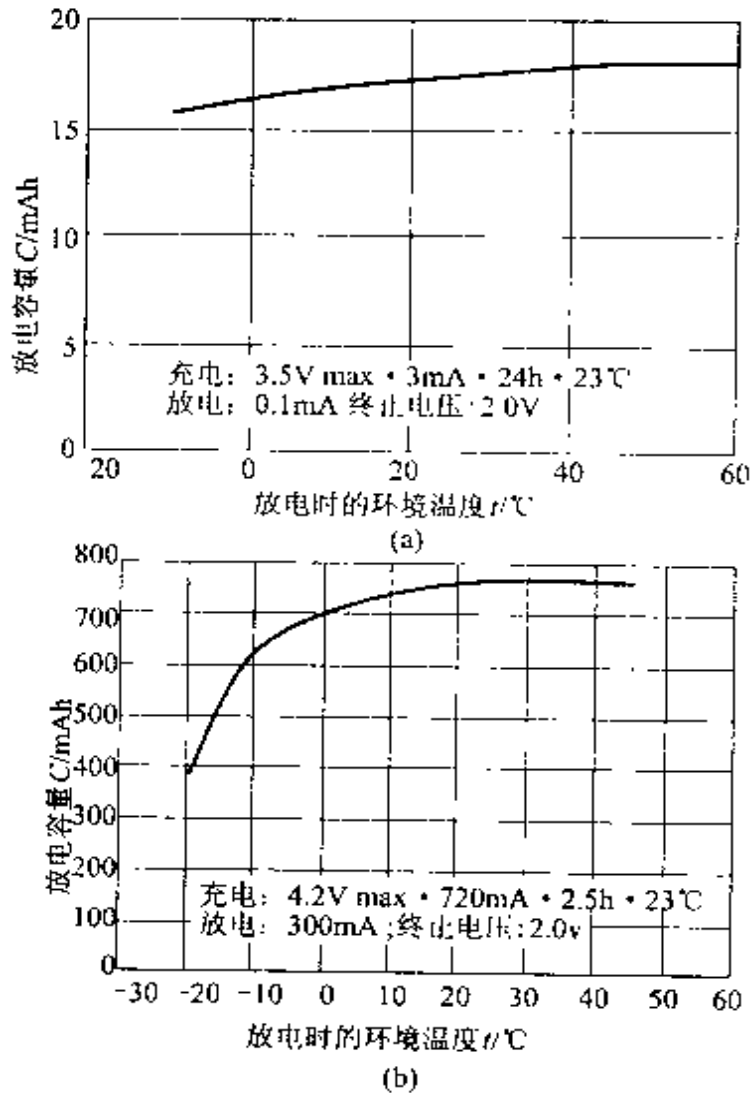


图 9-10 放电容量和温度的关系

(a)扣式锂离子电池；(b)聚合物锂离子电池

9.2.8 自放电及贮存性能的测试

电池的贮存性能是指电池开路时,在一定条件下(如温度、湿度等)贮存时容量下降率的大小。化学电源在贮存过程中容量下

降主要是由于两个电极的自放电引起的。不论是二次电池还是原电池,在使用及贮存过程中,都会存在一定程度的自放电。一般说来,锂离子电池自放电较小。

引起自放电的原因是多方面的,如电极的腐蚀、活性物质的溶解,以及电极上歧化反应的发生等。另外,在贮存过程中,由于活性物质的钝化、电池内部材料的分解变质等,都会引起电池性能的衰退。因此,贮存性能与自放电并不是两个等同的概念。

自放电测试方法因电池种类的不同而有所区别,但其基本原理是一致的,首先将电池充足电,然后在开路状态下搁置一定时间之后将电池以恒定电流放电,计算电池容量。在测试前应先测定好电池的实际容量。电池实际容量的测定所采用的充放电条件应与自放电测试时所用的条件一致。图9-11是锂离子电池在不同温度下的容量保持率与时间的关系曲线。从图中可以看出,自放电与温度有着很大的关系,温度越高,自放电越大。

另外还有一种简单测量自放电的方法,即测量开路电压与时间的关系。

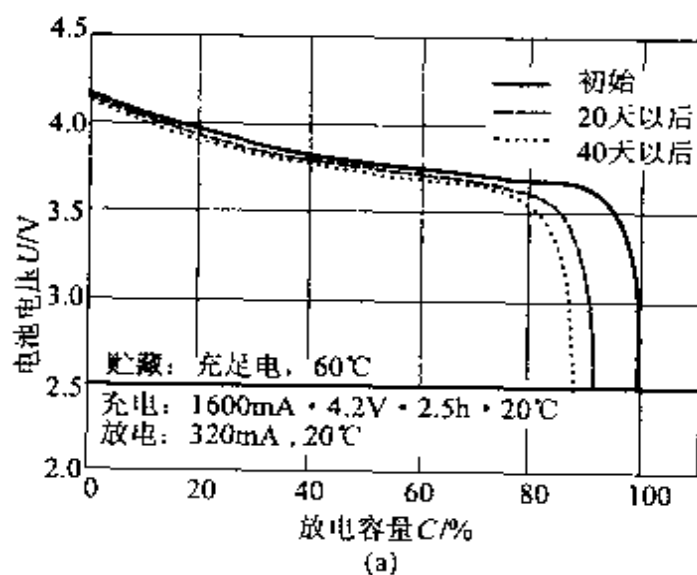


图 9-11

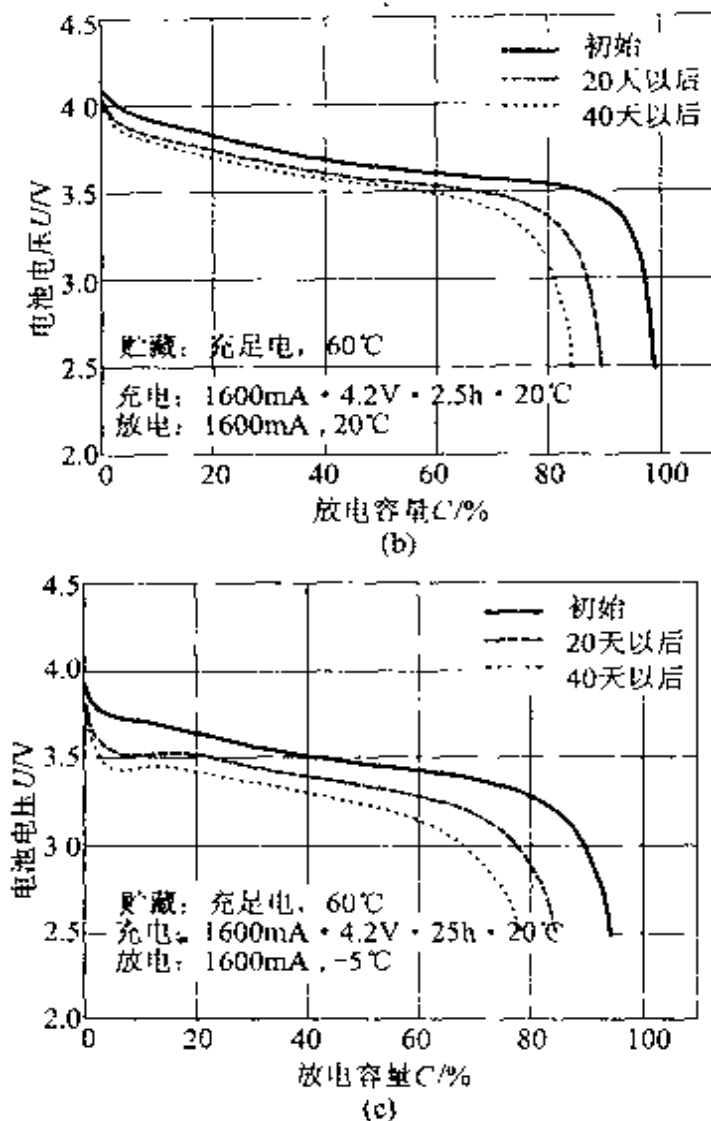


图 9-11 18650 型锂离子电池的典型特性曲线

放电倍率由标准放电容量确定 (320mA , 终止电压 2.5V , 20°C)

自放电时容量的下降可以通过充电恢复。但长期贮存后, 电池容量的损失一般是不可避免的。采用常规的充电方式是不能恢复这部分容量的。这与电极内部物质在长期贮存中发生不可逆变化有关。对贮存性能进行测试时, 电池一般处于放电态, 且保存时间也较长, 一般达 1 年以上。图 9-12 是 18650 型锂离子电池的典型贮存曲线。

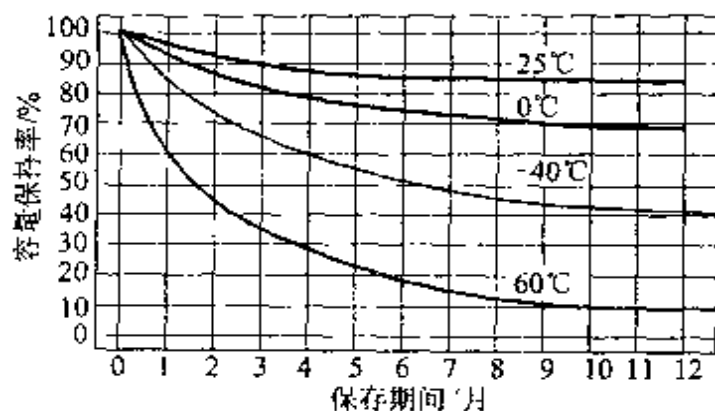


图 9-12 18650 型锂离子电池的典型贮存曲线

9.2.9 安全性能测试

9.2.9.1 耐过充过放能力

对密闭性二次电池来说,在过充过放的情况下,都会引起气体在密闭容器内的迅速积累,从而导致内压迅速上升,如果安全阀不能及时开启可能会使电池发生爆裂。在通常情况下,安全阀在一定压力作用下会开启释放掉多余的气体,气体泄出后,会导致电量减少,严重时使电液干涸,电池性能恶化,直至失效。因此,一个性能优良的电池应有良好的耐过充能力,绝对不能有爆裂的现象出现,并且在一定的过充过放电下,不能出现泄漏现象,电池外形也不应发生变化。

9.2.9.2 安全保护措施

对于锂离子电池来说,必须保证其密封性,一旦电池的安全阀打开,电池即报废。

为了确保锂离子电池安全可靠的使用,专家们进行了非常严格、周密的电池安全设计,以达到电池安全考核指标。

(1) 隔膜 135°C 自动关断保护

采用国际先进的 Celgard2300PE-PP-PE 三层复合膜。在

电池升温达到 120℃ 的情况下,复合膜两侧的 PE 膜孔闭合,电池内阻增大,电池内部升温减缓,电池升温达到 135℃ 时,PP 膜孔闭合,电池内部断路,电池不再升温,确保电池安全可靠。

(2) 向电液中加入添加剂

在电池过充电、电池电压高于 4.2V 的条件下,电液添加剂与电液中其他物质聚合使电池内阻大幅度增加,电池内部形成大面积断路,电池不再升温。

(3) 电池盖复合结构

电池盖采用刻痕防爆结构,电池升温时,电池内部活化过程中所产生的部分气体膨胀,电池内压加大,压力达到一定程度刻痕破裂、放气。

9.2.9.3 安全性能试验

进行各项滥用试验,如外部短路、过充、针刺、平板冲击、焚烧等,考察电池的安全性能。同时对电池进行温度冲击试验和振动、跌落、冲击等力学性能试验,考察电池在实际使用环境下的性能情况。

商品锂离子电池必须通过相应的安全性能检测。虽然这种检测是一类滥用条件实验,通常使用中并不会遇到,但是鉴于锂离子电池是一种高比能量电池,为了确保电池在任何条件下不会发生爆炸等危险,电池制造商都极其关注电池的安全设计及结构,并认真地实施电池的安全评估。

锂离子电池安全性能的考核指标,国际上规定了非常严格的标准,一只合格的锂离子电池在安全性能上应该满足以下条件。

- (1) 短路:不起火,不爆炸;
- (2) 过充电:不起火,不爆炸;
- (3) 热箱试验:不起火,不爆炸(150℃ 恒温 10 min);
- (4) 针刺:不爆炸(用 $\varnothing 3$ mm 针穿透电池)
- (5) 平板冲击:不起火,不爆炸(10 kg 重物自 1 m 高处砸向电

池)。

(6) 焚烧:不爆炸(煤气火焰烧烤电池)

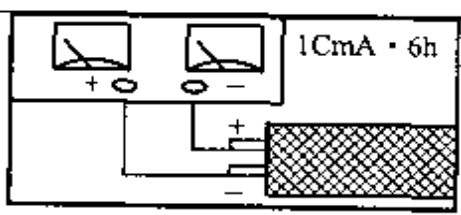
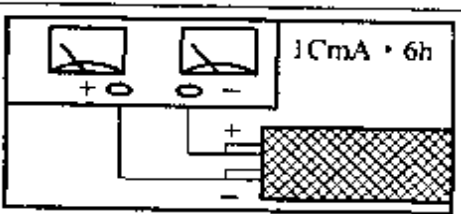
锂离子电池的安全性检查要按有关标准进行,表9-6是18650型锂离子电池安全检查内容及要求。表9-7是聚合物锂离子电池的安全性能检测。

表9-6 18650型锂离子电池安全试验评估^[163]

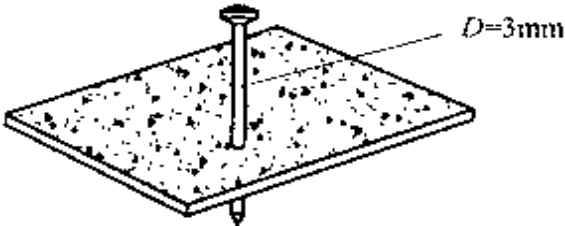
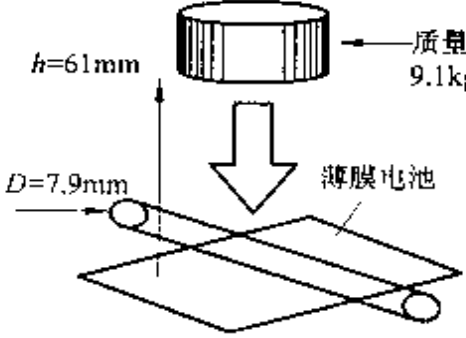
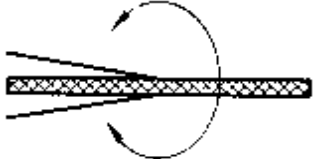
| 项 目 | | 试 验 条 件 | 新电池 | 循环后电池 |
|------------------|--------|--|-----|-------|
| 电 特 性 | 短路 | 外短路 | ○ | ○ |
| | 过充电 | 1C, 12V (max) | ○ | ○ |
| | 异常电流充电 | 6C, 12V(max) | ○ | ○ |
| 力 学 特 性 | 针刺 | 刺破短路 | ○ | ○ |
| | 挤压 | 压至短路 | ○ | ○ |
| | 振动 | 振幅: 0.88 mm, 10~55Hz, 1Hz/min, 90 min | ○ | ○ |
| | 落下 | 1.8m, 10次 | ○ | ○ |
| 热 特 性 | 箱内加热 | 150℃, 10min | ○ | ○ |
| | 焚烧 | 置于火焰上 | △ | △ |

说明:○为无异常;△为起火。

表9-7 聚合物锂离子电池安全性检测^[233]

| 试验项目 | 试 验 内 容 | 试验结果 |
|------|--|---|
| 强制放电 |  <p>1CmA · 6h</p> | 电池温度: 28 → 38℃ (最高) 电池厚度: 2.12 → 2.17mm 不破裂, 不着火。 |
| 异常放电 |  <p>1CmA · 6h</p> | 电池温度: 28 → 42℃ (最高)。 压力上升 3.2kg, 膨胀大约 6mm, 不破裂, 不着火。 |

续表 9-7

| 试验项目 | 试验内容 | 试验结果 |
|----------|---|--|
| 高温 钉刺 |  <p>$D=3\text{mm}$</p> <p>60℃, 放置 2 天后用直径为 3mm 的钉子刺孔。</p> | <p>温度上升到大约 10℃, 不破裂, 不着火。</p> |
| 冲击 试验 |  <p>$h=61\text{mm}$</p> <p>质量 9.1kg</p> <p>$D=7.9\text{mm}$</p> <p>薄膜电池</p> <p>将 9.1kg 重的钢块从 61cm 的高处下落到放在电池上的金属圆棒上</p> | <p>温度上升到大约 40℃, 分成两段, 不漏液, 不破裂, 不着火</p> |
| 扭曲 |  <p>弯曲成圆筒型 ($R=250, 90, 70, 35, 5$)</p> | <p>电压无变化。</p> |
| 针刺 | <p>用大头针刺 6 次再充放电。</p> | <p>电池温度: 25℃ → 最高 46℃。不破裂, 不着火, 充放电时不漏液。</p> |

第 10 章 锂离子电池的使用和维护

为了延长锂离子电池的使用寿命和保持电池的优越性能,防止发生安全事故,必须掌握锂离子电池的使用和维护技术。

10.1 锂离子电池的特点

(1) 电池自放电率低。电池搁置时,锂离子电池自放电率在 10% 以下。判断放电率大小可采用一种简便方法,因为锂离子电池放电率可用电池的电阻值比照,电池电阻值低,表示放电率低,且电池电阻值与电池充电量不产生直接关系。

(2) 锂离子电池的最佳保存状态是电池中保有 20% 的容量。

(3) 电池没有记忆效应,可随时充放电。

(4) 电池电解液为含有有机溶剂的锂盐溶液,万一电池漏液会起火,甚至爆炸。锂盐 LiPF_6 在空气中会分解出 HF (氢氟酸), HF 对人体骨骼有很强的腐蚀作用。

10.2 锂离子电池的正确使用方法^[234]

(1) 新电池充电方法。电池出厂时,已充电到约 50% 的容量,新购的电池可直接使用。电池第 1 次用完后充足电再用,第 2 次用完后再次充足电,这样连续 3 次后,电池可达到最佳使用状态。

(2) 防止过放电。单体电池电压降到 3V 以下,即为过放电。电池不用时,应将电池充电到保有 20% 的容量,再进行防潮包

装保存,3~6个月检测电压1次,并进行充电,保证电池电压在安全电压值(3V以上)范围内。

(3) 电池充电必须使用锂离子电池专用充电器。

(4) 电池要远离高温(高于 60°C)和低温(-20°C)环境,不要接近火源,防止剧烈振动和撞击,不能随意拆卸电池,决不能用榔头敲打新、旧电池。

10.3 锂离子电池的充放电过程及其保护器

10.3.1 锂离子电池的电性能特性

(1) 充电特性

锂离子电池的充电方式是恒流恒压,即4.20V恒压,恒流电流一般为 $0.1\sim 1.0\text{C}$;其充电变化表现为:电流开始阶段为恒流,后期接近4.20V时电流改为电压差控制,即电流逐渐减少到接近零。

(2) 放电特性

放电电流一般为 0.5C 以下,电池的放电平台在3.60~3.80V。

(3) 循环寿命

如果用自动设备以 1C 充电、 0.5C 放电作寿命测试,一般200次循环,容量保持80%,500次循环,容量保持50%。在特定电器中使用时,因为线路板和电器放电电流的不同,使用次数要具体分析。

(4) 自放电性能

电池在充满电的情况下,室温放置1个月,容量下降率 $<10\%$;

(5) 安全性能

电池在短路、过充、过放、高温、冲击等破坏性试验中,不会发生爆炸、着火等危害;但电池在上述条件下的使用性能会受到影响。

10.3.2 锂离子电池的充电及充电器^[235,236]

锂离子电池具有较高的比能量,对保护电路的要求较高,在电池的使用中需严格避免出现过充电、过放电现象。锂离子电池充电方式为恒流恒压方式,一般通过检测充电电池的电压来判断电池是否充满。要有效利用电池容量往往需要较高的电压检测精度(精度高于 1%)。为保证安全充电,充电终止除电压检测外还需采用其他的辅助方法作为防止过充的后备措施,如检测电池温度、限定充电时间。另外,由于锂离子电池出现过充电时同样会造成电池的损坏,一般在电池充电前需要检测电池是否可充,通常在对锂离子电池进行快速充电时需保证每节电池电压高于 2.5V,温度高于 2.5℃、低于 50℃,这就要求充电器具有预充过程。

图 10-1 是锂离子扣式电池恒流恒压充电电路原理图;图 10-2 是锂离子扣式电池恒压充电电路原理图。

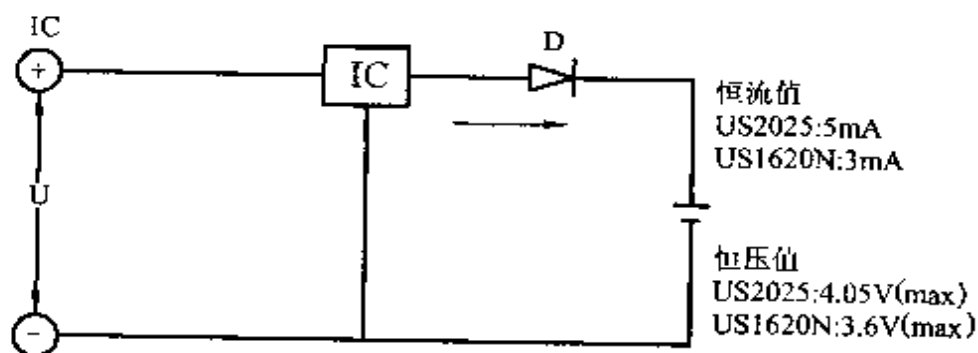


图 10-1 锂离子扣式电池恒流恒压充电电路图

图 10-3 是充电过程曲线图。充电过程分为预充、快充和满充三个部分。在预充过程中,安装好电池后,接通直流电源,当充电器检测到 $V_{DCIN} > V_{BATT}$ 时则将定时器复位,从而进入预充过

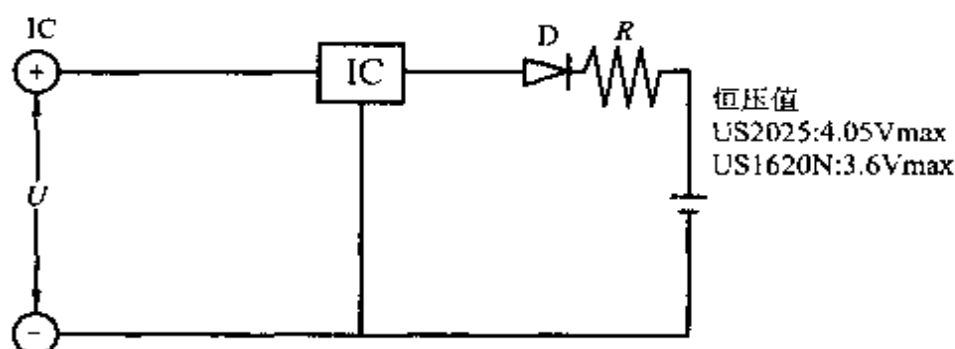


图 10-2 锂离子扣式电池恒压充电电路图

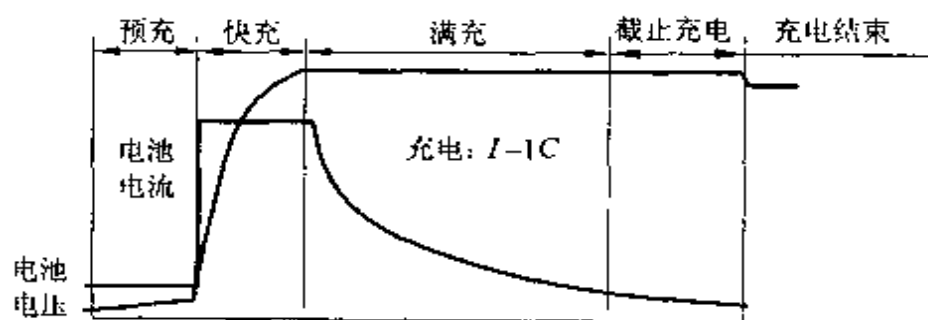


图 10-3 锂离子电池充电曲线

程,在此期间充电器以快充电流的 $1/10$ 给电池充电,使电池电压、温度恢复到正常状态,预充时间由 $TIMER1$ 的外接电容确定,如果在规定的充电时间内电池电压达到 $2.5V$ 以上,电池温度正常(高于 $25^{\circ}C$,低于 $50^{\circ}C$),充电进入快充过程;如果电池电压低于 $2.5V$,则认为电池不可充电,充电器显示电池故障。

快充过程也称恒流充电,此时充电器以恒定电流 $ICHG$ 对电池充电。根据电池厂商推荐的充电速率,一般锂离子电池大多选用 $1C$ 充电速率,充满电流需要一个小时多一点的时间。恒流充电时,电池电压将缓慢上升,一旦电池电压达到所设定的终止电压(一般为 $4.1V$ 或 $4.2V$),恒流充电终止,充电电流快速递减,充电进入满充过程。

满充过程中,充电电流逐渐衰减,直到充电速率降低到 $C/10$ (默认设置为电流递减到 330 mA) 以下或满充时间超时,转入顶端

截止充电。顶端截止充电时,充电器以极小的充电电流为电池补充能量。由于充电器在检测电池电压是否达到终止电压时有充电电流通过电池内阻,在满充和顶端截止充电过程中充电电流逐渐下降,减小了电池内阻和其他串联电阻对电池端电压的影响。一般情况下,满充和顶端终止充电可以延长电池 5%~10% 的使用时间。

图 10-4 是 1 节至 3 节锂离子电池充电器电路,该充电器内部电路包括:输入调节器、电压检测器、充电电流检测器、定时器、温度检测器和主控制器。输入电流调节电路用于限制电源的总输入电流,包括:系统负载电流与充电电流,当检测到输入电流大于设定的限流值时,通过降低充电电流可达到限值输入电流的目的。因为系统工作时电源电流的变化范围较大,如果充电器没有输入电流检测功能,则输入电源(适配器或其他直流电源)必须能够提供最大负载电流与最大充电电流之和,这将使电源的成本增高,体积增大,而利用输入限流功能则能够降低充电器对直流电源的要求,同时也简化了输入电源的设计。图中利用 CSSP 引脚与 CSSN 引脚之间的外接电阻 R_1 来检测输入电流, ISETIN 引脚设置检测值。需要注意的是,电阻 R_1 上的压差使充电器的功耗增大、效率降低,为减小压差,一般应选择较小的电阻值,但过小的阻值会使内部输入检流放大器的失调电压增大,从而降低电流检测精度,因此,应综合考虑、适当选择 R_1 。

电压检测电路可与电流检测电路分别对电池电压和充电电流进行调节、监测。最大充电电流由 ISETOUT 引脚的电压值确定,电流充电终止电压限定为 4.2V,通过 VADJ 引脚的外接分压电阻可在 4.0V 至 4.4V 之间调节,电流节数由 CELL 引脚设置,CELL 引脚接 GND,浮空或接 REF 分别表示电池节数为 1 节、2 节、3 节。MAX1757 的电压检测精度为 $\pm 0.8\%$ 。电压检测和电流检测结果送入主控制器,主控制器驱动内部高边 MOSFET 导

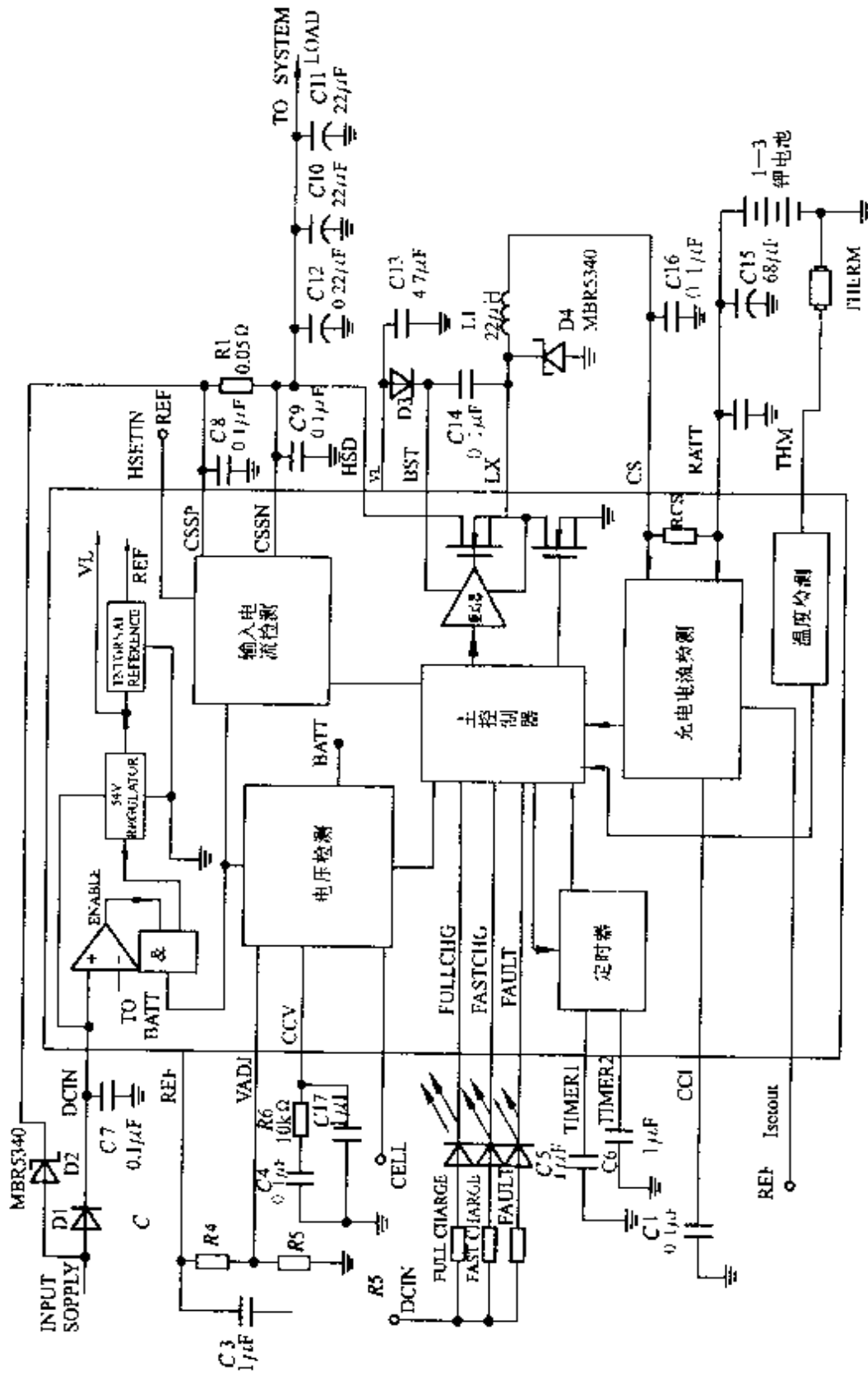


图 10-4 1~3 节锂离子电池充电器电路图

通或断开以达到控制电流或限制电池电压的目的。

定时器和温度检测器为电池充电提供附加保护,由于充电效率达不到 100%,充电时间限定值应留有余量。温度传感器应接在 THM 和 GND 之前,应靠近电池安装,温度传感器可选择具有负温度系数的热敏电阻, +25°C 时阻值为 10kΩ 左右。

单节锂离子电池的有限工作范围在 4.2V 和 4.3V 之间。当电池低于 3V 时其电压下降相当快。低于此电压的系统工作可能不稳定,因此通常设计一监控电路保护电池免于过充电或过消耗并且限制电池电压超出其工作电压。对于单节锂离子电池,图 10-2 和图 10-3 中的 IC 通常可用图 10-5 的监控电路。

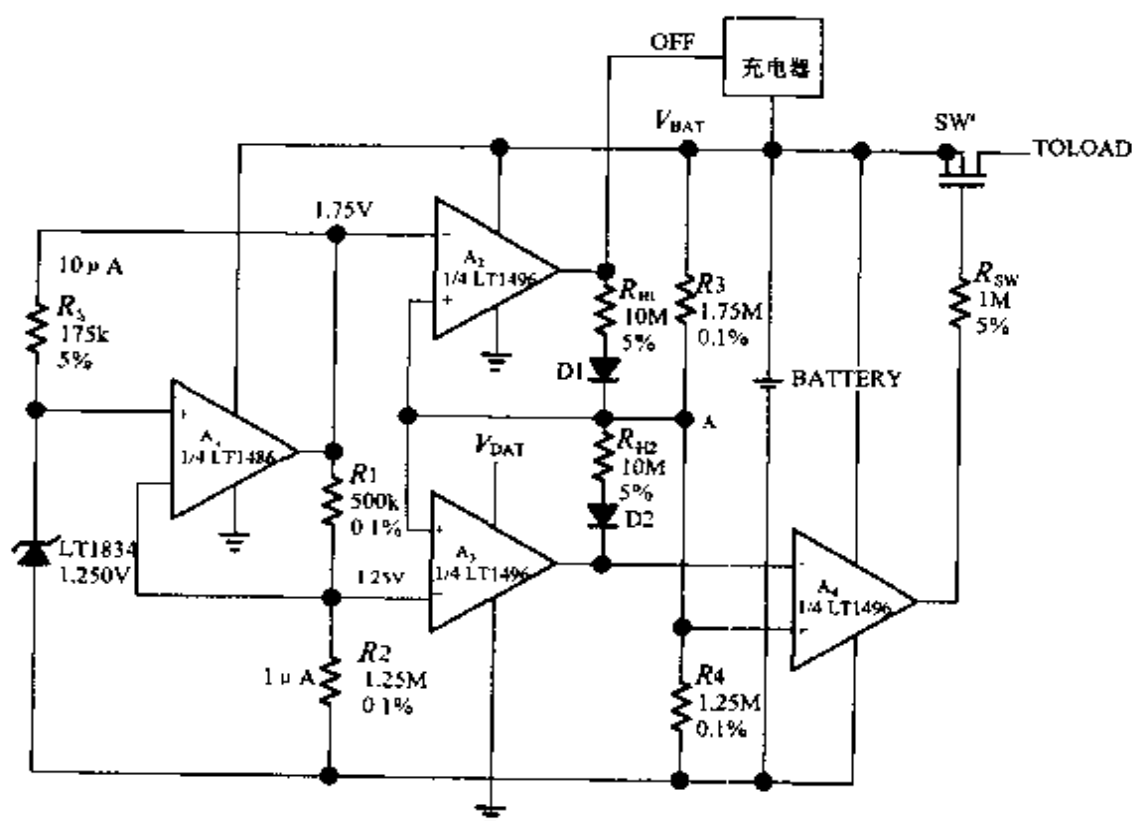


图 10-5 单节锂离子电池监控电路^[237]

附表 1 标准氧化-还原电位 φ^\ominus (25°C) [13]

| 氧化-还原体系 | φ^\ominus/V | 氧化-还原体系 | φ^\ominus/V |
|---|---------------------|--|---------------------|
| 在酸性溶液中 | | | |
| $\text{Li} \rightleftharpoons \text{Li}^+ + e$ | -3.045 | $\text{Cu} \rightleftharpoons \text{Cu}^{2+} + 2e$ | 0.337 |
| $\text{K} \rightleftharpoons \text{K}^+ + e$ | -2.925 | $\text{Sb}_2\text{O}_4 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{Sb}_2\text{O}_5 + 2\text{H}^+ + 2e$ | 0.48 |
| $\text{Ba} \rightleftharpoons \text{Ba}^{2+} + 2e$ | -2.92 | $\text{Cu} \rightleftharpoons \text{Cu}^+ + e$ | 0.521 |
| $\text{Sr} \rightleftharpoons \text{Sr}^{2+} + 2e$ | -2.89 | $2\text{I}^- \rightleftharpoons \text{I}_2 + 2e$ | 0.535 |
| $\text{Ca} \rightleftharpoons \text{Ca}^{2+} + 2e$ | -2.84 | $3\text{I}^- \rightleftharpoons \text{I}_3^- + 2e$ | 0.536 |
| $\text{Na} \rightleftharpoons \text{Na}^+ + e$ | -2.713 | $\text{MnO}_2 \rightleftharpoons \text{MnO}_4^- + e$ | 0.564 |
| $\text{Mg} \rightleftharpoons \text{Mg}^{2+} + 2e$ | -2.38 | $2\text{SbO}^- + 3\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{Sb}_2\text{O}_3 + 6\text{H}^+ + 4e$ | 0.581 |
| $\text{H} \rightleftharpoons 1/2\text{H}_2 + e$ | -2.23 | $\text{H}_2\text{O}_2 \rightleftharpoons \text{O}_2 + 2\text{H}^+ + 2e$ | 0.682 |
| $\text{H}(\text{g}) \rightleftharpoons \text{H}^+ + e$ | -2.10 | $\text{OH}^- + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_2\text{O}_2 + \text{H}^+ + e$ | 0.72 |
| $\text{Al} \rightleftharpoons \text{Al}^{3+} + 3e$ | -1.66 | $\text{Fe}^{2+} \rightleftharpoons \text{Fe}^{3+} + e$ | 0.771 |
| $\text{Mn} \rightleftharpoons \text{Mn}^{2+} + 2e$ | -1.18 | $2\text{Hg} \rightleftharpoons \text{Hg}_2^{2+} + 2e$ | 0.789 |
| $\text{Zn} \rightleftharpoons \text{Zn}^{2+} + 2e$ | -0.763 | $\text{Ag} \rightleftharpoons \text{Ag}^+ + e$ | 0.7991 |
| $\text{Cr} \rightleftharpoons \text{Cr}^{3+} + 3e$ | -0.74 | $\text{Hg}_2^{2+} \rightleftharpoons 2\text{Hg}^{2+} + 2e$ | 0.92 |
| $\text{AsH}_3 \rightleftharpoons \text{As} + 3\text{H}^+ + 3e$ | -0.60 | $2\text{Cl}^- + 1/2\text{I}_2 \rightleftharpoons \text{ICl}_2^- + e$ | 1.06 |
| $\text{SbH}_3 \rightleftharpoons \text{Sb} + 3\text{H}^+ + 3e$ | -0.51 | $2\text{Br}^- \rightleftharpoons \text{Br}_2(\text{l}) + 2e$ | 1.065 |
| $\text{Fe} \rightleftharpoons \text{Fe}^{2+} + 2e$ | -0.440 | $1/2\text{I}_2 + 3\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{IO}_3^- + 6\text{H}^+ + 5e$ | 1.195 |
| $\text{Cd} \rightleftharpoons \text{Cd}^{2+} + 2e$ | -0.403 | $2\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{O}_2 + 4\text{H}^+ + e$ | 1.229 |
| $\text{Pb} + \text{SO}_4^{2-} \rightleftharpoons \text{PbSO}_4 + 2e$ | -0.356 | $\text{Mn}^{2+} + 2\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{MnO}_2 + 4\text{H}^+ + 2e$ | 1.23 |
| $\text{Co} \rightleftharpoons \text{Co}^{2+} + 2e$ | -0.277 | $2\text{Cl}^- \rightleftharpoons \text{Cl}_2 + 2e$ | 1.359 |
| $\text{Pb} + 2\text{Cl}^- \rightleftharpoons \text{PbCl}_2 + 2e$ | -0.268 | $1/2\text{I}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{HIO} + \text{H}^+ + e$ | 1.45 |
| $\text{Ni} \rightleftharpoons \text{Ni}^{2+} + 2e$ | -0.230 | $\text{Pb}^{2+} + 2\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{PbO}_2 + 4\text{H}^+ + 2e$ | 1.455 |
| $\text{Sn} \rightleftharpoons \text{Sn}^{2+} + 2e$ | -0.136 | $\text{H}_2\text{O}_2 \rightleftharpoons \text{HO}_2 + \text{H}^+ + e$ | 1.5 |
| $\text{HO}_2 \rightleftharpoons \text{O}_2 + \text{H}^+ + e$ | -0.13 | $\text{Mn}^{2+} \rightleftharpoons \text{Mn}^{3+} + e$ | 1.51 |
| $\text{Pb} \rightleftharpoons \text{Pb}^{2+} + 2e$ | -0.126 | $\text{Mn}^{2+} + 4\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{MnO}_4^- +$ | |
| $\text{H}_2 \rightleftharpoons 2\text{H}^+ + 2e$ | 0.00 | $3\text{H}^+ + 5e$ | 1.51 |
| $\text{Sn}^{2+} \rightleftharpoons \text{Sn}^{4+} + 2e$ | 0.15 | $\text{Ni}^{2+} + 2\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{NiO}_2 +$ | |
| $2\text{Sb} + 3\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{Sb}_2\text{O}_3 +$ | | $4\text{H}^+ + 2e$ | 1.68 |
| $6\text{H}^+ + 6e$ | 0.152 | $\text{PbSO}_4 + 2\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{PbO}_2 +$ | |
| $\text{Cu}^+ \rightleftharpoons \text{Cu}^{2+} + e$ | 0.153 | $\text{SO}_4^{2-} + 4\text{H}^+ + 2e$ | 1.685 |
| $\text{Ag} + \text{Cl}^- \rightleftharpoons \text{AgCl} + e$ | 0.222 | $\text{MnO}_2 + 2\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{MnO}_4^- +$ | |
| $\text{As} + 2\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{HAsO}_2(\text{l})$ | | $4\text{H}^+ + 3e$ | 1.695 |
| $+ 3\text{H}^+ + 3e$ | 0.247 | | |

续附表 1

| 氧化-还原体系 | φ^\ominus/V | 氧化-还原体系 | φ^\ominus/V |
|---|---------------------|--|---------------------|
| $2\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_2\text{O}_2 + 2\text{H}^+ + 2\text{e}$ | 1.77 | $2\text{SO}_4^{2-} \rightleftharpoons \text{S}_2\text{O}_8^{2-} + 2\text{e}$ | 2.01 |
| $\text{Co}^{2+} \rightleftharpoons \text{Co}^{3+} + \text{e}$ | 1.82 | $\text{O}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{O}_3 + 2\text{H}^+ + 2\text{e}$ | 2.07 |
| $\text{Fe}^{3+} + 4\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{FeO}_4^{2-} + 8\text{H}^+ + 3\text{e}$ | 1.90 | $\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{O}(\text{g}) + 2\text{H}^+ + 2\text{e}$ | 2.42 |
| $\text{Ag}^+ \rightleftharpoons \text{Ag}^{2+} + \text{e}$ | 1.98 | $2\text{F}^- \rightleftharpoons \text{F}_2 + 2\text{e}$ | 2.65 |
| | | $\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{OH} + \text{H}^+ + \text{e}$ | 2.85 |
| 在碱性溶液中 | | | |
| $\text{H}(\text{g}) + \text{OH}^- \rightleftharpoons \text{H}_2\text{O} + \text{e}$ | -2.93 | $2\text{Cu} + 2\text{OH}^- \rightleftharpoons \text{Cu}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O} + 2\text{e}$ | -0.358 |
| $\text{Mg} + 2\text{OH}^- \rightleftharpoons \text{Mg}(\text{OH})_2 + 2\text{e}$ | -2.69 | $\text{OH} + 2\text{OH}^- \rightleftharpoons \text{HO}_2^- + \text{H}_2\text{O} + \text{e}$ | -0.24 |
| $\text{Mn} + 2\text{OH}^- \rightleftharpoons \text{Mn}(\text{OH})_2 + 2\text{e}$ | -1.55 | $\text{Cu}_2\text{O} + 2\text{OH}^- + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons 2\text{Cu}(\text{OH})_2 + 2\text{e}$ | -0.080 |
| $\text{Mn} + \text{CO}_3^{2-} \rightleftharpoons \text{MnCO}_3 + 2\text{e}$ | -1.48 | $\text{HO}_2^- + \text{OH}^- \rightleftharpoons \text{O}_2 + \text{H}_2\text{O} + 2\text{e}$ | -0.076 |
| $\text{Zn} + 2\text{OH}^- \rightleftharpoons \text{Zn}(\text{OH})_2 + 2\text{e}$ | -1.245 | $\text{Mn}(\text{OH})_2 + 2\text{OH}^- \rightleftharpoons \text{MnO}_2 + \text{H}_2\text{O} + 2\text{e}$ | -0.05 |
| $\text{Zn} + 4\text{OH}^- \rightleftharpoons \text{ZnO}_2^{2-} + 2\text{H}_2\text{O} + 2\text{e}$ | -1.216 | $\text{Hg} + 2\text{OH}^- \rightleftharpoons \text{HgO}_{(s)} + 2\text{H}_2\text{O} + 2\text{e}$ | 0.098 |
| $\text{Te}^{2-} \rightleftharpoons \text{Te} + 2\text{e}$ | -1.14 | $\text{Mn}(\text{OH})_2 + \text{OH}^- \rightleftharpoons \text{Mn}(\text{OH})_3 + \text{e}$ | 0.10 |
| $\text{Pb} + \text{S}^{2-} \rightleftharpoons \text{PbS} + 2\text{e}$ | -0.95 | $\text{PbO}_{(s)} + 2\text{OH}^- \rightleftharpoons \text{PbO}_2 + \text{H}_2\text{O} + 2\text{e}$ | 0.248 |
| $\text{Fe} + 2\text{OH}^- \rightleftharpoons \text{Fe}(\text{OH})_2 + 2\text{e}$ | -0.877 | $2\text{Ag} + 2\text{OH}^- \rightleftharpoons \text{Ag}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O} + 2\text{e}$ | 0.344 |
| $\text{H}_2 + 2\text{OH}^- \rightleftharpoons 2\text{H}_2\text{O} + 2\text{e}$ | -0.828 | $\text{OH}^- + \text{HO}_2^- \rightleftharpoons \text{O}_2^- + \text{H}_2\text{O} + \text{e}$ | 0.4 |
| $\text{Cd} + 2\text{OH}^- \rightleftharpoons \text{Cd}(\text{OH})_2 + 2\text{e}$ | -0.809 | $4\text{OH}^- \rightleftharpoons \text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O} + 4\text{e}$ | 0.401 |
| $\text{Fe} + \text{CO}_3^{2-} \rightleftharpoons \text{FeCO}_3 + 2\text{e}$ | -0.756 | $2\text{Ag} + \text{CO}_3^{2-} \rightleftharpoons \text{Ag}_2\text{CO}_3 + 2\text{e}$ | 0.47 |
| $\text{Cd} + \text{CO}_3^{2-} \rightleftharpoons \text{CdCO}_3 + 2\text{e}$ | -0.74 | $\text{Ni}(\text{OH})_2 + 2\text{OH}^- \rightleftharpoons \text{NiO}_2 + 2\text{H}_2\text{O} + 2\text{e}$ | 0.49 |
| $\text{Ni} + 2\text{OH}^- \rightleftharpoons \text{Ni}(\text{OH})_2 + 2\text{e}$ | -0.72 | $\text{Ag}_2\text{O} + 2\text{OH}^- \rightleftharpoons \text{AgO} + \text{H}_2\text{O} + 2\text{e}$ | 0.57 |
| $\text{As} + 4\text{OH}^- \rightleftharpoons \text{AsO}_2^- + 2\text{H}_2\text{O} + 3\text{e}$ | -0.68 | $\text{MnO}_2 + 4\text{OH}^- \rightleftharpoons \text{MnO}_4^{2-} + 2\text{H}_2\text{O} + 2\text{e}$ | 0.60 |
| $\text{Sb} + 4\text{OH}^- \rightleftharpoons \text{SbO}_2^- + 2\text{H}_2\text{O} + 3\text{e}$ | -0.66 | $2\text{AgO} + 2\text{OH}^- \rightleftharpoons \text{Ag}_2\text{O}_2 + \text{H}_2\text{O} + 2\text{e}$ | 0.74 |
| $\text{Fe}(\text{OH})_2 + \text{OH}^- \rightleftharpoons \text{Fe}(\text{OH})_3 + \text{e}$ | -0.56 | $3\text{OH}^- \rightleftharpoons \text{HO}_2^- + \text{H}_2\text{O} + 2\text{e}$ | 0.88 |
| $\text{O}_2^- \rightleftharpoons \text{O}_2 + \text{e}$ | -0.56 | $\text{OH}^- \rightleftharpoons \text{OH} + \text{e}$ | 2.0 |
| $\text{Pb} + 3\text{OH}^- \rightleftharpoons \text{HPbO}_2^- + \text{H}_2\text{O} + 2\text{e}$ | -0.54 | | |
| $\text{Pb} + \text{CO}_3^{2-} \rightleftharpoons \text{PbCO}_3 + 2\text{e}$ | -0.506 | | |
| $\text{Ni} + \text{CO}_3^{2-} \rightleftharpoons \text{NiCO}_3 + 2\text{e}$ | -0.45 | | |

附表 2 参 比 电 极^[13]

| 电极名称 | 电极表达式 | 电极反应 | 电极电位计算式 | KCl 浓度 /(mol · L ⁻¹) |
|-----------------|--|---|--|-------------------------------------|
| 氢电极 | Pt(H ₂) H ₂ SO ₄ (0.9mol · L ⁻¹) | 2H ⁺ + 2e ⇌ H ₂ | $\varphi = -0.059\text{pH}$ | |
| 甘汞电极 | Hg Hg ₂ Cl ₂ KCl | Hg ₂ Cl ₂ + 2e ⇌ 2Hg + 2Cl ⁻ | $\varphi = 0.3388 - 7 \times 10^{-5}(t-25)$ | 0.1 |
| | | | $\varphi = 0.2800 \times 2.4 \times 10^{-4}(t-25)$ | 1.0 |
| | | | $\varphi = 0.2415 - 7.6 \times 10^{-4}(t-25)$ | 饱和 |
| 汞-硫酸 亚汞电极 | Hg Hg ₂ SO ₄ H ₂ SO ₄ (0.5mol · L ⁻¹) | Hg ₂ SO ₄ + 2e ⇌ 2Hg + SO ₄ ²⁻ | $\varphi = 0.6141 - 8.02 \times 10^{-4}(t-25)$ | |
| 汞-氧化 汞电极 | Hg HgO NaOH | HgO + H ₂ O + 2e ⇌ Hg + 2OH ⁻ | $\varphi = 0.1135 - 0.00011(t-25)\text{V}$ | |
| 银-氯化 银电极 | Ag AgCl Cl ⁻ | AgCl + e ⇌ Ag + Cl ⁻ | $\varphi = 0.2224 - 6.4 \times 10^{-4}(t-25) - [0.0591 + 2 \times 10^{-4}(t-25)] \times \lg a_{\text{Cl}^-}$ | |
| 铜电极 | Cu CuSO ₄ (饱和) | | φ 约 0.3V | |
| 锌电极 | Zn KOH | | -1.24V | |
| 镉电极 | Cd Cd(OH) ₂ OH ⁻ | Cd(OH) ₂ + 2e ⇌ Cd + 2OH ⁻ | $\varphi^{\ominus} = -0.809\text{V}$ | |
| 韦斯顿 标准电 池 | Cd(Hg) CdSO ₄ · 8/3H ₂ O Hg ₂ SO ₄ Hg | Cd + Hg ₂ SO ₄ ⇌ CdSO ₄ + 2Hg | $E = 1.4325 - 1.19 \times 10^{-3}(t-25) - 7 \times 10^{-6}(t-25)^2$ | |

附表 3 一些活性物质的电化当量和电压^[13]

| 活性物质 | 价数 | 电化当量 /(g·(Ah) ⁻¹) | 电容量 /(mAh·g ⁻¹) | 电压/V (vs. Li ⁺ /Li) | 晶型 |
|--------------------------------|----|----------------------------------|--------------------------------|-----------------------------------|----|
| H | 1 | 0.0376 | 26596 | | |
| Li | 1 | 0.2589 | 3862 | | |
| Na | 1 | 0.838 | 1193 | | |
| K | 1 | 1.4587 | 686 | | |
| Rb | 1 | 3.189 | 314 | | |
| Cs | 1 | 4.9591 | 202 | | |
| Be | 2 | 0.1683 | 5942 | | |
| Mg | 2 | 0.4537 | 2204 | | |
| Ca | 2 | 0.7477 | 1337 | | |
| Sr | 2 | 1.635 | 612 | | |
| Ba | 2 | 2.562 | 390 | | |
| Al | 3 | 0.3354 | 2982 | | |
| Cr | 3 | 0.647 | 1546 | | |
| Mn | 2 | 1.025 | 976 | | |
| Fe | 2 | 1.042 | 960 | | |
| Fe | 3 | 1.0996 | 909 | | |
| Co | 2 | 0.7332 | 1366 | | |
| Ni ₃ S ₂ | 4 | 2.12 | 472 | | |
| Ni | 2 | 1.0947 | 913 | | |
| Ni | 3 | 0.7298 | 1370 | | |
| NiOOH | 1 | 3.42 | 292 | | |
| Pt | 4 | 1.1854 | 844 | | |
| Pt | 2 | 2.3708 | 422 | | |
| CuCl ₂ | 2 | 2.50 | 400 | | |
| Cu | 2 | 4.0252 | 248 | | |
| CuCl | 1 | 3.69 | 271 | | |

续附表 3

| 活性物质 | 价数 | 电化当量 $/(g \cdot (Ah)^{-1})$ | 电容量 $/(mAh \cdot g^{-1})$ | 电压/V (vs. Li^+ / Li) | 晶型 |
|----------------------------------|----|--------------------------------|------------------------------|----------------------------|----|
| Ag | 1 | 2.452 | 408 | | |
| CuO | 2 | 1.49 | | | |
| Au | 3 | 0.6947 | 1439 | | |
| CuS | 2 | 1.79 | | | |
| FeS | 2 | 1.64 | 610 | | |
| FeS ₂ | 4 | 1.12 | 893 | | |
| AgCl | 1 | 5.26 | 190 | | |
| Ag ₂ CrO ₄ | 2 | 6.25 | 160 | | |
| V ₂ O ₅ | 1 | 6.66 | 150 | | |
| NO ₃ | | 2.31 | 433 | | |
| In | 1 | 1.429 | 700 | | |
| Hg | 2 | 3.742 | 268 | | |
| Sb | 5 | 0.909 | 1100 | | |
| Sb | 3 | 1.514 | 661 | | |
| Sn | 2 | 2.2145 | 452 | | |
| Sn | 4 | 1.1072 | 903 | | |
| PbO | 2 | 4.1637 | 240 | | |
| Pb | 2 | 3.866 | 259 | | |
| PbO ₂ | 2 | 4.463 | 224 | | |
| PbSO ₄ | 2 | 5.6572 | 177 | | |
| O | 2 | 0.2985 | 3350 | | |
| OH | 1 | 0.635 | 1575 | | |
| F | 1 | 0.7089 | 1411 | | |
| Cl | 1 | 1.323 | 756 | | |
| Br | 1 | 2.982 | 335 | | |
| I | 1 | 4.735 | 211 | | |

续附表 3

| 活性物质 | 价数 | 电化当量 /(g·(Ah) ⁻¹) | 电容量 /(mAh·g ⁻¹) | 电压/V (vs. Li ⁺ /Li) | 晶型 |
|---------------------------------|-----|----------------------------------|--------------------------------|-----------------------------------|----|
| S | 2 | 0.5931 | 1686 | | |
| Mn | 7 | 0.293 | 3415 | | |
| Mn | 3 | 0.684 | 1462 | | |
| MnO ₂ | 2 | 1.323 | 756 | | |
| MnO ₂ | 1 | 3.24 | 309 | | |
| HgO | 2 | 3.891 | 257 | | |
| Ag ₂ O | 1 | 4.3239 | 231 | | |
| AgO | 2 | 2.162 | 463 | | |
| AgCl | 1 | 5.348 | 187 | | |
| Cd | 2 | 2.097 | 477 | | |
| SO ₄ ²⁻ | | 1.79 | 559 | | |
| SO ₂ | | 2.38 | 420 | | |
| H ₂ SO ₄ | 2 | 1.8296 | 547 | | |
| H ₂ SO ₄ | 1 | 3.6593 | 273 | | |
| SOCl ₂ | 1 | 2.22 | 450 | | |
| SO ₂ Cl ₂ | 2 | 2.52 | 397 | | |
| S ²⁻ | | 0.598 | 1672 | | |
| (CF) _n | 1 | 1.16 | 862 | | |
| MoO ₃ | 1 | 5.265 | 190 | | |
| Bi ₂ O ₃ | 6 | 2.86 | 350 | | |
| Bi | 3 | 1.559 | 641 | | |
| Tl | 1 | 7.626 | 131 | | |
| Hg | 1 | 7.485 | 134 | | |
| Pd | 2 | 1.99 | 503 | | |
| Zn | 2 | 1.220 | 820 | | |
| LiCoO ₂ | 0.5 | 7.3 | 137 | | |

续附表 3

| 活性物质 | 价数 | 电化当量 $/(g \cdot (Ah)^{-1})$ | 电容量 $/(mAh \cdot g^{-1})$ | 电压/V (vs. Li^+ / Li) | 晶型 |
|-------------------------------------|--------------|--------------------------------|------------------------------|----------------------------|----------|
| $LiCoO_2$ | | | * 273(1) | 3.8 | |
| $LiNiO_2$ | 0.7 | 5.18 | 193 | | |
| $LiNiO_2$ | | | * 274(1) | 3.7 | |
| Mn_3O_4 | | | 117 | | 尖晶石 |
| $LiMn_2O_4$ | 0.7 | | * 148(1) | 4.0 | 尖晶石 |
| $\lambda-MnO_2$ | | | 308 | | 尖晶石 |
| $Li_x MnO_2$ | | | * 210(0.7) | 2.8 | |
| $Li_4 Mn_5 O_{12}$ | | | * 160(3.0) | 2.8 | 尖晶石 |
| $Li_2 Mn_4 O_9$ | | | 213 | | 尖晶石 |
| V_2O_5 | | | * 440(3) | 2.6 | |
| V_6O_{13} | | | * 420(8) | 2.6 | |
| $Li_2 CrMn_3 O_8$ | $Cr^{2+/4+}$ | | 75(4.5V) | 4.8(电位平台) | |
| $LiCrMnO_4$ | $Cr^{3+/4+}$ | | 151(4.5V) | 4.8(电位平台) | |
| $Li_2 FeMn_3 O_8$ | $Fe^{3+/4+}$ | | 74(4.5V) | 4.9(电位平台) | |
| $Li_2 CoMn_3 O_8$ | $Co^{3+/4+}$ | | 73(4.5V) | 5.1(电位平台) | |
| $LiCoMnO_4$ | $Co^{3+/4+}$ | | 145(4.5V) | 5.0(电位平台) | |
| $LiNiVO_4$ | $Ni^{3+/4+}$ | | 148(4.5V) | 4.8(电位平台) | |
| $Li_2 NiMn_3 O_8$ | $Ni^{3+/4+}$ | | 147(4.5V) | 4.7(电位平台) | |
| $Li_{2.06} Cu_{0.64} Mn_{0.34} O_8$ | $Cu^{2+/3+}$ | | 47(4.5V) | 4.9(电位平台) | |
| $Li_7 MnN_4$ | | | 200 | 1.2 | CaF_2 |
| $Li_3 FeN_2$ | | | 150 | 1.2 | CaF_2 |
| $Li_{3-x} Co_x N$ | | | 900 | 0.6 | $Li_3 N$ |
| $Li_{3-x} Ni_x N$ | | | 400 | 0.6 | $Li_3 N$ |
| $Li_{3-x} Cu_x N$ | | | 400 | 0.6 | $Li_3 N$ |

注: * 括号内的数字表示嵌锂的最大数。

附表 4 不同温度下 H_2SO_4 溶液的密度与质量分数对照表^[3]

| H_2SO_4 w/% | 0℃ | 10℃ | 15℃ | 20℃ | 25℃ | 30℃ | 40℃ | 50℃ |
|--------------------------------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|
| 1 | 1.0074 | 1.0068 | 1.0060 | 1.0051 | 1.0038 | 1.0022 | 0.9986 | 0.9944 |
| 2 | 1.0147 | 1.0138 | 1.0129 | 1.0118 | 1.0104 | 1.0087 | 1.0050 | 1.0006 |
| 3 | 1.0219 | 1.0206 | 1.0197 | 1.0184 | 1.0169 | 1.0152 | 1.0113 | 1.0067 |
| 4 | 1.0291 | 1.0275 | 1.0264 | 1.0250 | 1.0234 | 1.0216 | 1.0176 | 1.0129 |
| 5 | 1.0364 | 1.0344 | 1.0332 | 1.0317 | 1.0300 | 1.0281 | 1.0240 | 1.0192 |
| 6 | 1.0437 | 1.0414 | 1.0400 | 1.0385 | 1.0367 | 1.0347 | 1.0305 | 1.0256 |
| 7 | 1.0511 | 1.0485 | 1.0469 | 1.0453 | 1.0434 | 1.0414 | 1.0371 | 1.0321 |
| 8 | 1.0585 | 1.0556 | 1.0539 | 1.0522 | 1.0502 | 1.0481 | 1.0437 | 1.0386 |
| 9 | 1.0660 | 1.0628 | 1.0610 | 1.0591 | 1.0571 | 1.0549 | 1.0503 | 1.0451 |
| 10 | 1.0735 | 1.0700 | 1.0681 | 1.0661 | 1.0640 | 1.0617 | 1.0570 | 1.0517 |
| 11 | 1.0810 | 1.0773 | 1.0753 | 1.0731 | 1.0710 | 1.0686 | 1.0637 | 1.0584 |
| 12 | 1.0886 | 1.0846 | 1.0825 | 1.0802 | 1.0780 | 1.0756 | 1.0705 | 1.0651 |
| 13 | 1.0962 | 1.0920 | 1.0898 | 1.0874 | 1.0851 | 1.0826 | 1.0774 | 1.0719 |
| 14 | 1.1039 | 1.0994 | 1.0971 | 1.0947 | 1.0922 | 1.0897 | 1.0844 | 1.0788 |
| 15 | 1.1116 | 1.1069 | 1.1045 | 1.1020 | 1.0994 | 1.0963 | 1.0914 | 1.0857 |
| 16 | 1.1191 | 1.1145 | 1.1120 | 1.1094 | 1.1067 | 1.1040 | 1.0985 | 1.0927 |
| 17 | 1.1272 | 1.1221 | 1.1195 | 1.1168 | 1.114 | 1.1113 | 1.1057 | 1.0998 |
| 18 | 1.1351 | 1.1298 | 1.1271 | 1.1243 | 1.1215 | 1.1187 | 1.1129 | 1.1070 |
| 19 | 1.1430 | 1.1375 | 1.1347 | 1.1318 | 1.1290 | 1.1261 | 1.1202 | 1.1142 |
| 20 | 1.1510 | 1.1453 | 1.1424 | 1.1394 | 1.1365 | 1.1335 | 1.1275 | 1.1215 |
| 21 | 1.1590 | 1.1531 | 1.1501 | 1.1471 | 1.1441 | 1.1410 | 1.1349 | 1.1288 |
| 22 | 1.1670 | 1.1619 | 1.1579 | 1.1548 | 1.1517 | 1.1436 | 1.1424 | 1.1362 |
| 23 | 1.1751 | 1.1638 | 1.1657 | 1.1626 | 1.1594 | 1.1563 | 1.1500 | 1.1437 |
| 24 | 1.1832 | 1.1768 | 1.1736 | 1.1704 | 1.1672 | 1.1640 | 1.1576 | 1.1512 |
| 25 | 1.1914 | 1.1848 | 1.1816 | 1.1783 | 1.1750 | 1.1718 | 1.1653 | 1.1588 |

续附表 4

| H ₂ SO ₄ w/% | 0℃ | 10℃ | 15℃ | 20℃ | 25℃ | 30℃ | 40℃ | 50℃ |
|---------------------------------------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|
| 26 | 1.1996 | 1.1929 | 1.1896 | 1.1862 | 1.1829 | 1.1796 | 1.1730 | 1.165 |
| 27 | 1.2078 | 1.2010 | 1.1976 | 1.1942 | 1.1909 | 1.1875 | 1.1808 | 1.1742 |
| 28 | 1.2160 | 1.2091 | 1.2057 | 1.2023 | 1.1989 | 1.1955 | 1.1887 | 1.1820 |
| 29 | 1.2243 | 1.2173 | 1.2138 | 1.2104 | 1.2069 | 1.2035 | 1.1966 | 1.1898 |
| 30 | 1.2326 | 1.2225 | 1.2220 | 1.2185 | 1.2150 | 1.2115 | 1.2046 | 1.1977 |
| 31 | 1.2409 | 1.2338 | 1.2302 | 1.2267 | 1.2232 | 1.2196 | 1.2126 | 1.2057 |
| 32 | 1.2493 | 1.2421 | 1.2385 | 1.2349 | 1.2314 | 1.2278 | 1.2207 | 1.2137 |
| 33 | 1.2577 | 1.2504 | 1.2468 | 1.2432 | 1.2396 | 1.2360 | 1.2289 | 1.2218 |
| 34 | 1.2661 | 1.2588 | 1.2552 | 1.2515 | 1.2479 | 1.2443 | 1.2371 | 1.2300 |
| 35 | 1.2746 | 1.2672 | 1.2636 | 1.2599 | 1.2563 | 1.2526 | 1.2454 | 1.2383 |
| 36 | 1.2831 | 1.2757 | 1.2720 | 1.2684 | 1.2647 | 1.2610 | 1.2538 | 1.2466 |
| 37 | 1.2917 | 1.2843 | 1.2805 | 1.2769 | 1.2732 | 1.2695 | 1.2622 | 1.2550 |
| 38 | 1.3004 | 1.2929 | 1.2891 | 1.2855 | 1.2818 | 1.2780 | 1.2707 | 1.2635 |
| 39 | 1.3091 | 1.3016 | 1.2978 | 1.2941 | 1.2904 | 1.2866 | 1.2793 | 1.2720 |
| 40 | 1.3137 | 1.3103 | 1.3065 | 1.3028 | 1.2991 | 1.2953 | 1.2880 | 1.2806 |
| 41 | 1.3268 | 1.3191 | 1.3153 | 1.3116 | 1.3079 | 1.3041 | 1.2967 | 1.2893 |
| 42 | 1.3357 | 1.3280 | 1.3242 | 1.3205 | 1.3167 | 1.3129 | 1.3055 | 1.2981 |
| 43 | 1.3447 | 1.3370 | 1.3332 | 1.3294 | 1.3256 | 1.3218 | 1.3144 | 1.3070 |
| 44 | 1.3538 | 1.3461 | 1.3423 | 1.3384 | 1.3346 | 1.3308 | 1.3234 | 1.3160 |
| 45 | 1.3630 | 1.3553 | 1.3515 | 1.3476 | 1.3437 | 1.3399 | 1.3325 | 1.3251 |
| 46 | 1.3724 | 1.3646 | 1.3608 | 1.3569 | 1.3530 | 1.3492 | 1.3417 | 1.3343 |
| 47 | 1.3819 | 1.3740 | 1.3702 | 1.3663 | 1.3624 | 1.3586 | 1.3510 | 1.3435 |
| 48 | 1.3915 | 1.3835 | 1.3797 | 1.3758 | 1.3719 | 1.3680 | 1.3604 | 1.3528 |
| 49 | 1.4012 | 1.3931 | 1.3893 | 1.3854 | 1.3814 | 1.3775 | 1.3699 | 1.3623 |
| 50 | 1.4110 | 1.4029 | 1.3990 | 1.3951 | 1.3911 | 1.3872 | 1.3795 | 1.3719 |

附表 5 氢氧化钾水溶液的密度和浓度(20℃)^[3]

| ρ /(g·cm ⁻¹) | w/% | KOH 质量浓度 | | ρ /(g·cm ⁻¹) | w/% | KOH 质量浓度 | |
|----------------------------------|------|-----------------------|--|----------------------------------|------|-----------------------|--|
| | | /(g·L ⁻¹) | | | | /(g·L ⁻¹) | |
| 1.020 | 2.38 | 24.3 | | 1.155 | 16.8 | 193.8 | |
| 1.025 | 2.93 | 30.0 | | 1.160 | 17.3 | 200.6 | |
| 1.030 | 3.47 | 35.8 | | 1.165 | 17.8 | 207.5 | |
| 1.035 | 4.03 | 41.7 | | 1.170 | 18.3 | 214.3 | |
| 1.040 | 4.58 | 47.6 | | 1.175 | 18.8 | 221.4 | |
| 1.045 | 5.12 | 53.5 | | 1.180 | 19.4 | 228.3 | |
| 1.050 | 6.66 | 59.4 | | 1.185 | 19.9 | 235.3 | |
| 1.055 | 6.20 | 65.4 | | 1.190 | 20.4 | 242.4 | |
| 1.060 | 6.74 | 71.4 | | 1.195 | 20.9 | 249.5 | |
| 1.065 | 7.28 | 77.5 | | 1.200 | 21.4 | 256.6 | |
| 1.070 | 7.82 | 83.7 | | 1.205 | 21.9 | 263.7 | |
| 1.075 | 8.36 | 89.9 | | 1.210 | 22.4 | 270.8 | |
| 1.080 | 8.89 | 96.0 | | 1.215 | 22.4 | 270.8 | |
| 1.085 | 9.43 | 102.3 | | 1.220 | 23.4 | 285.2 | |
| 1.090 | 9.96 | 108.6 | | 1.225 | 23.9 | 292.4 | |
| 1.095 | 10.5 | 114.9 | | 1.230 | 24.4 | 299.8 | |
| 1.100 | 11.0 | 121.3 | | 1.235 | 24.9 | 307.0 | |
| 1.105 | 11.6 | 127.7 | | 1.240 | 25.4 | 314.5 | |
| 1.110 | 12.1 | 134.1 | | 1.245 | 25.9 | 321.8 | |
| 1.115 | 12.6 | 140.6 | | 1.250 | 26.3 | 329.3 | |
| 1.120 | 13.1 | 147.2 | | 1.255 | 26.8 | 336.7 | |
| 1.125 | 13.7 | 153.7 | | 1.260 | 27.3 | 344.2 | |
| 1.130 | 14.2 | 160.4 | | 1.265 | 27.8 | 351.7 | |
| 1.135 | 14.7 | 166.9 | | 1.270 | 28.3 | 359.3 | |
| 1.140 | 15.2 | 173.5 | | 1.275 | 28.8 | 366.8 | |
| 1.145 | 15.7 | 180.2 | | 1.280 | 29.3 | 374.4 | |
| 1.150 | 16.3 | 187.0 | | 1.285 | 29.7 | 382.0 | |

续附表 5

| ρ /(g·cm ⁻¹) | w/% | KOH 质量浓度 | ρ /(g·cm ⁻¹) | w/% | KOH 质量浓度 |
|----------------------------------|------|-----------------------|----------------------------------|------|-----------------------|
| | | /(g·L ⁻¹) | | | /(g·L ⁻¹) |
| 1.290 | 30.3 | 389.7 | 1.405 | 40.8 | 572.5 |
| 1.295 | 30.7 | 397.3 | 1.410 | 41.3 | 581.8 |
| 1.300 | 31.3 | 405.0 | 1.415 | 41.7 | 590.2 |
| 1.305 | 31.6 | 412.6 | 1.420 | 42.2 | 598.6 |
| 1.310 | 32.1 | 420.4 | 1.425 | 42.6 | 607.1 |
| 1.315 | 32.6 | 428.2 | 1.430 | 43.0 | 615.4 |
| 1.320 | 33.0 | 436.0 | 1.435 | 43.5 | 623.9 |
| 1.325 | 33.5 | 443.9 | 1.440 | 43.9 | 632.5 |
| 1.330 | 34.0 | 451.8 | 1.445 | 44.4 | 641.0 |
| 1.335 | 34.4 | 459.6 | 1.450 | 44.8 | 649.5 |
| 1.340 | 34.9 | 467.7 | 1.455 | 45.2 | 658.1 |
| 1.345 | 35.4 | 475.6 | 1.460 | 45.7 | 666.6 |
| 1.350 | 35.8 | 483.6 | 1.465 | 46.1 | 675.3 |
| 1.355 | 36.3 | 491.6 | 1.470 | 46.5 | 684.0 |
| 1.360 | 36.7 | 499.6 | 1.475 | 47.0 | 692.0 |
| 1.365 | 37.2 | 507.6 | 1.480 | 47.4 | 701.4 |
| 1.370 | 37.7 | 515.8 | 1.485 | 47.8 | 710.1 |
| 1.375 | 38.2 | 524.0 | 1.490 | 48.1 | 718.9 |
| 1.380 | 38.6 | 532.1 | 1.495 | 48.6 | 727.7 |
| 1.385 | 39.0 | 540.3 | 1.500 | 49.1 | 736.5 |
| 1.390 | 39.5 | 548.5 | 1.505 | 49.5 | 745.4 |
| 1.395 | 39.9 | 558.9 | 1.510 | 50.0 | 754.3 |
| 1.400 | 40.4 | 565.2 | 1.515 | 50.4 | 763.3 |

附表 6 氢氧化钠水溶液的密度和浓度(20℃)

| $\frac{\rho}{/(\text{g}\cdot\text{cm}^{-3})}$ | $\frac{c}{/(\text{mol}\cdot\text{L}^{-1})}$ | w /% | NaOH 质量浓度 /($\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$) | $\frac{\rho}{/(\text{g}\cdot\text{cm}^{-3})}$ | $\frac{c}{/(\text{mol}\cdot\text{L}^{-1})}$ | w /% | NaOH 质量浓度 /($\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$) |
|---|---|-----------|---|---|---|-----------|---|
| 1.010 | 1.252 | 1 | 10.10 | 1.230 | 6.460 | 21 | 258.4 |
| 1.021 | 0.510 | 2 | 20.41 | 1.241 | 6.825 | 22 | 273.0 |
| 1.032 | 0.772 | 3 | 30.95 | 1.252 | 7.200 | 23 | 288.0 |
| 1.043 | 1.043 | 4 | 41.71 | 1.263 | 7.577 | 24 | 303.1 |
| 1.054 | 1.317 | 5 | 52.69 | 1.274 | 7.963 | 25 | 318.5 |
| 1.065 | 1.597 | 6 | 63.89 | 1.285 | 8.350 | 26 | 334.0 |
| 1.076 | 1.883 | 7 | 75.31 | 1.295 | 8.745 | 27 | 349.8 |
| 1.087 | 2.174 | 8 | 86.95 | 1.306 | 9.145 | 28 | 365.8 |
| 1.098 | 2.470 | 9 | 98.81 | 1.317 | 9.550 | 29 | 382.1 |
| 1.109 | 2.272 | 10 | 110.9 | 1.328 | 9.960 | 30 | 398.4 |
| 1.120 | 3.083 | 11 | 123.3 | 1.339 | 10.378 | 31 | 415.1 |
| 1.131 | 3.392 | 12 | 135.7 | 1.349 | 10.792 | 32 | 431.7 |
| 1.142 | 3.712 | 13 | 148.5 | 1.359 | 11.217 | 34 | 465.7 |
| 1.153 | 4.035 | 14 | 161.4 | 1.370 | 11.642 | 34 | 465.7 |
| 1.164 | 4.368 | 15 | 174.7 | 1.380 | 12.082 | 35 | 483.3 |
| 1.175 | 4.712 | 16 | 188.0 | 1.390 | 12.510 | 36 | 500.4 |
| 1.186 | 5.043 | 17 | 201.7 | 1.400 | 12.952 | 37 | 518.1 |
| 1.177 | 5.388 | 18 | 215.5 | 1.410 | 13.395 | 38 | 535.8 |
| 1.208 | 5.743 | 19 | 229.7 | 1.420 | 13.848 | 39 | 553.9 |
| 1.219 | 6.095 | 20 | 243.8 | 1.430 | 14.300 | 40 | 572.0 |

附表7 符号表

| 符号 | 物理意义及单位 |
|----|--|
| A | 电功 A'/W |
| C | 电容量/(mAh);理论容量 $C_0/(mAh)$;额定容量 $C_r/(mAh)$; 质量比容量 $C'_m/(mAh)$;体积比容量 $C'_v/(mAh)$;体积摩尔浓度 $c/(mol \cdot L^{-1})$ 。 |
| D | 扩散系数 $D/(m^2 \cdot s^{-1})$; |
| E | 电动势 E/V |
| F | 法拉第常数 $F=96500C \cdot mol^{-1}$ 。 |
| I | 电流 I/A ;电流密度 $i/(A \cdot cm^{-2})$;交换电流密度 $i_0/(A \cdot cm^{-2})$; |
| K | 平衡常数。 |
| M | 质量 m/g ;质量摩尔浓度 $m/(mol \cdot kg^{-1})$;摩尔量 M_0 。 |
| n | 电子得失数 n ; |
| P | 功率 P/W ;理论功率 P_0/W ;比功率 P'/W ;压力 P/kPa 。 |
| Q | 电化当量 $q/(g \cdot (Ah)^{-1})$;电量 Q/C 。 |
| R | 电阻 R/Ω ;内阻 $R_i/m\Omega$;半径 r/cm 。 |
| S | 面积 S/cm^2 。 |
| T | 绝对温度 T/K ;温度 $t/^\circ C$;时间 t/min 。 |
| U | 电压 U/V ;开路电压 U_{oc}/V ,工作电压 U_w/V ;平均电压 V_w/V 。 |
| V | 体积 V/cm^3 。 |
| W | 能量 W/Wh ;理论能量 W_0/Wh ;理论比能量 $W'_0/Wh \cdot kg^{-1}$; 实际质量比能量 $W'_m/(Wh \cdot kg^{-1})$;实际体积比能量 $W'_v/(Wh \cdot L^{-1})$ 。 |

希腊字母

| | |
|------------|--|
| γ | 电导率 $\gamma/(ms \cdot cm^{-1})$; $\gamma/(\Omega^{-1} \cdot cm^{-1})$; |
| δ | 厚度 δ/cm 。 |
| η | 效率 $\eta/\%$;粘度 η/cP ; $1 Pa \cdot s = 10p = 10^3 cp$;过电位 η/V 。 |
| λ | 摩尔电导率 $\lambda/(S \cdot cm^2 \cdot mol^{-1})$;极限摩尔电导率 $\lambda_0/(s \cdot cm^2 \cdot mol^{-1})$ 。 |
| ρ | 密度 $\rho/(g \cdot cm^{-3})$;电阻率 $\rho/(\Omega \cdot cm)$ 。 |
| σ | 表面张力 $\sigma/(J \cdot cm^{-2})$ 。 |
| φ | 电位 φ/V 。 |
| w | 百分浓度 $w/\%$ 。 |
| ϵ | 介电常数 $\epsilon/(F \cdot m^{-1})$ 。 |

参考文献

第 1 章

- [1] Wakihara M, Yamamoto(Eds.) O. Lithium Ion Batteries Fundamentals and Performance, Published jointly by Kodansha Ltd., Tokyo(Japan), WILEY-VCH Verlag GmbH, Weinheim (Federal Republic of Germany), 1998
- [2] [日本]芳尾真幸. 小尺昭弥等编. ソチウムイオン電池, 日刊工业新闻社出版, 东京, 1996
- [3] 郭炳焜, 李新海, 杨松青. 化学电源—电池原理及制造技术, 中南工业大学出版社, 2000, 6
- [4] 9th International Meeting on Lituium Batteries, Edinburgh July 1998
- [5] 第九届全国电化学会议论文摘要集(E 全国锂离子蓄电池研讨会论文摘要), 山东泰安, 1997, 10
- [6] 刘永辉编. 电化学测试技术, 航空专业教材编审组, 1981(内部发行)
- [7] Агладзе Р И, Ваграмян Т А, Гофман Н Т, Кудряцев Н Т. Прикладная Электрохимия, Москва, «Химия», 1984
- [8] 查全胜. 电极过程动力学导论, 科学出版社, 第二版, 1987
- [9] 李获. 电化学原理, 北京航空航天大学出版社, 1989
- [10] (苏)L·I·安特罗波夫著, 吴仲达等译. 理论电化学, 高等教育出版社, 1982
- [11] Walsh Frank C, Pletcher Derek, Industrial Electrochemistry, — 2nd ed. London, New York, Chapman and Hall, 1989
- [12] (苏)Н·Т·库特利雅采夫等著, 陈国亮等译. 应用电化学, 复旦大学出版社, 1992
- [13] (苏联)M·A·达索杨著, 吴寿松译. 化学电源, 国防工业出版社, 1965

- [14] 吕鸣祥等. 化学电源, 天津大学出版社, 1992
- [15] 徐国宪, 章国权. 新型化学电源, 国防工业出版社, 1984
- [16] 李国欣. 新型化学电源导论, 复旦大学出版社, 1992
- [17] 张文保, 倪生麟. 化学电源导论, 上海交通大学出版社, 1992
- [18] 解晶莹, 张会生. 锂离子蓄电池及其相关材料. 信息产业电源专业情报网, 2000, 7(内部交流资料)
- [19] 汪燕, 冯熙康, 杜友良等. 锂离子蓄电池材料研究现状. 电源技术, 2001, 25(3), 242~245
- [20] 钟俊辉. 锂离子二次电池材料的开发, 电子材料, 1995, (6): 5~8
- [21] 钟俊辉. 锂离子电池及其材料, 电池, 1996, (2): 91-95
- [22] 程夕明, 孙逢春. 电动车能量存储技术概况. 电源技术, 2001, 25(1): 47~52
- [23] CLAUDE Letourneau, RADOSLAV Atanasoski. Progress in lithium polymer battery system for electric vehicles[R]. Belgium, Brussels: EVS-15, 1998
- [24] MARGINEDES D. Achievement of the french program on lithium polymer battery[R]. Belgium, Brussels: EVS-15, 1998
- [25] 雷惊雷, 张占军, 吴立人. 电动车, 电动车用电源及其发展战略. 电源技术, 2001, 25(1): 40~46
- [26] 钱良国. 电池及电池应用技术与电动车厂产业化工程[A], 蔡生民编. 123次香山科学会议(电动车产业的关键技术电池的现状及未来)文集[C]. 北京: 1999. 66~81
- [27] 查全性. 对发展电动汽车之我见[A], 蔡生民编. 123次香山科学会议(电动车产业的关键技术电池的现状及未来)文集[C]. 北京: 1999. 1~4
- [28] 冯熙康, 朱进朝, 陈益奎. 电动车与航天用锂离子蓄电池的进展. 电源技术, 1999, 23(3): 186-190
- [29] Broussely M. Lithium batteries R&D activities in Europe, and recent developments at SAFT. In: Extended Abstracts of 9th International Meeting on Lithium Batteries, 1998: General I, Oral 1
- [30] Tamura K. Large scale development of lithium batteries for EV and electric power storage applications. In: Extended Abstracts of 9th

- International Meeting on Lithium Batteries, 1998; General I, Oral 6
- [31] 陈立泉. 混合电动车及其电池. 电池, 2000, 30(3): 98~100
- [32] Wilson A M, Reimers Jan N. J Power Sources, 1999, 81~82: 642
- [33] 水谷实. 电气评论. 1998(3): 63
山贺实. 电气评论. 1998(5): 73
- [34] (日本)吉野彰. 日本锂离子电池技术的开发过程和最新趋势. 电源技术, 2001, 25(6): 416~422

第 2 章

- [35] Tarascon J M, Wang E, Shokoohi F K, McKinnon W R, Colson S, J. *Electrochem. Soc.*, 1991, 138, 2859(1991)
- [36] Ohzuku T, Kitagawa M, Hirai T. *J. Electrochem. soc.*, 1990, 137, 769
- [37] Pistoia G, Pasquali M, Picciotto L A de, Thackeray M M. *Solid State Ionics*, 1998, 28, 879
- [38] Douglas B E, Hollingworth C A. *Symmetry in Bonding and Spectra*, p. 226, Academic Press(1985)
- [39] Cox P A. *The Electronic Structure and Chemistry of Solids*, Chapter 5, Oxford Univ. Press(1987)
- [40] Yoshio M, Xia Y. *J. Electrochem. Soc.*, 1996, 143, 825
- [41] Mizushima K, Jones P C, Wiseman P J, Goodenough J B. *Mater. Res. Bull.*, 1980, 15, 783
- [42] Thomas M G S R, David W I F, Goodenough J B. *Mater. Res. Bull.*, 1985, 20, 1137
- [43] Thackery M M, David W I F, Goodenough J B, Groves P. *mater. Res. Bull.*, 1983, 20, 1137
- [44] Thackery M M, *J. Electrochem. Soc.* 1995, 142, 2568
- [45] 陈昌国, 余丹梅, 黄宗卿. 锂离子电池锰系正极材料的研究进展. 电池, 2000, 30(4): 178~180
- [46] Whittingham M S. *J. Electrochem. Soc.*, 1976, 123, 315
- [47] Chirayil T, Zavalij P, Whittingham M S. *Solid State Ionics*, 1996, 84, 163
- [48] Chirayil T, Zavalij P, Whittingham M S. *J. Electrochem.*, 1996,

143, L193

- [49] Delmas C. et al. , Solid State Ionics, 1994, 69, 257
- [50] Franklin R E, Acta Cryst. , 1951, 4, 235
- [51] Yazami R, Guerard D. Some aspects on the preparation, structure and physical and electrochemical properties of Li_xC_6 , J. Power Sources, 1993, 43/44, 39~46
- [52] 曹高萍. 锂离子电池碳负极材料及其改性研究, 博士论文. 天津大学化工学院, 1998
- [53] 王先友, 张允什, 阎杰等, 锂离子电池碳负极研究新动向. 电源技术, 1999, 23(4): 233~237
- [54] Nakamura H, Komatsur H, Roshio M. Suppression of electrochemical decomposition of propylene carbonate at grahite anode in lithium-ion cells. J Power Sources, 1996, 62, 219
- [55] Dahn J R, Phys. Rev. B. 1991, 44, 9172
- [56] Ohzuka T, et al. J Electrochem. Soc. , 1993, 140, 2496
- [57] Tatsumi K, et al. , J Electrochem. Soc. , 1995, 142, 718
- [58] Tatsumi K, at al. , J Flectrochem. soc. 1995, 142, 220
- [59] Mabuchi A, et al; J Flectrochem. Soc. , 1995, 142, 1045

第3章

- [60] Toda Kojyo Corp, Process for producing litniumcobalt oxide, [P] J P: HolM4/52; EP:0867 408 AL, 1998-09-30
- [61] Jeong E D, Won M S, Shim YB. Cathodic Properties of a lithium-ion Secondary battery using LiCoO_2 Prepared by a complex formation raction. J Power Sources, 1998, 70(1): 70~77
- [62] 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, 电池, 2000, 30(3): 105~107
- [63] 唐致远, 薛建军, 李建刚, 庄新园. 不同钴盐制备的 LiCoO_2 正极材料的电化学性能, 锂电池专讯, 2000, (4): 1-3
- [64] Wang G X, Zhong S, Bradhurst D H, et al. Syntnesis and Characterization of LiNiO_2 Compounds as cathodes for rechargeable

- lithium batteries, *J Power Sources*, 1998, 76(2): 141~146
- [65] Wang G X, Zhong S, Bradhurst D H, et al. Synthesis and characterization of LiNiO_2 compounds as cathodes for rechargeable lithium batteries. *J Power Sources*. 1998, 76(2): 141~146
- [66] 李群, 卢世刚, 邱向东, 李玉增. 阴极材料正尖晶石 LiMn_2O_4 制备方法研究现状. *电源技术*, 1999, 23(5): 289—292
- [67] 吴宇平, 万春荣, 姜长印等. 用溶胶—凝胶法制备锂离子蓄电池材料, *电源技术*, 2000, 24, (2): 112—114
- [68] Liu W, Farrington G C, Chaput F, et al. Synthesis and electrochemical studies of spinel phase LiMn_2O_4 cathode materials prepared by the pechini process. *J. Electrochem Soc*, 1996, 143(3): 879~884
- [69] Hwang Kwang Taek, Um Woo Sik, Lee Hee Soo, et al. Powder synthesis and electrochemical properties of LiMn_2O_4 prepared by an emulsion-drying method. *J. Electrochem Soc*, 1996, 143(3): 879~884
- [70] 孙玉娥, 卢世刚, 刘人敏. 正尖晶石 LiMn_2O_4 的合成与电化学性能研究, *电源技术*, 2000, 24(5): 277~279
- [71] 刘兴泉, 陈召勇, 刘培松, 李庆, 于作龙. 不同 Mn 源对制备 $\text{Li}_{1+x}\text{Mn}_{2-x}\text{O}_4$ 尖晶石正极材料的电化学性能的影响. *锂电池专讯*, 2000, (7): 1—5
- [72] 刘培松, 刘兴泉, 于作龙. 液相法合成电池正极材料 $\text{Li}_{1+x}\text{Mn}_2\text{O}_4$ 电化学, 2000. 6(3): 363~368
- [73] 胡国荣, 彭忠东, 周贵海, 杨建红, 刘业翔. 包裹沉淀法合成锂离子电池正极材料 LiMn_2O_4 , *锂电池专讯*, 1999, (10): 3~4
- [74] Eosjo E, Toshikazn Y, Akinori K, et al, A LiCoO_2 Cathode modified by Plasma Chemical vapor deposition for higher Voltage performane[J]. *J Electrochem Soc*, 2000, 147(4): 1291~1294
- [75] 郭鸣凤, 叶劲草, 张洪有, 杨瑞敏. 锂离子电池用 $\text{LiCo}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_2$ 的研究. *电源技术*, 1999, 23(增刊): 47~48
- [76] 杨文胜, 刘庆国, 仇卫华, 卢世刚, 杨蕾玲. 柠檬酸络合反应方法制备尖晶石型 LiMn_2O_4 . *电源技术*, 1999, 23(增刊): 49~52
- [77] 刘人敏, 罗江山, 吴国良, 金维华. 锂离子电池用活性正极材料 $\text{LiCo}_{0.5}\text{Ni}_{0.5}\text{O}_2$ 的研究. *电源技术*, 1998. 22(3): 104~105

- [78] 李晓干,仇卫华,刘庆国等. $\text{LiAl}_y\text{Ni}_{1-y}\text{O}_2$ 作为锂离子正极材料的研究. 电化学,2000,6(3):357~362
- [79] 唐致远,李建刚,薛建军,周征. LiNiO_2 的制备与改性探讨. 电池,2001,31:(1)10~13
- [80] 園部直弘,石川実,岩崎隆夫. リチウムイオン2次電池用炭素材料の開発,第35回電池討論会講演要旨集,1994,47~48
- [81] Newman J. Optimization of porosity and thickness of a battery electrode by means of a reaction-zone model, *J. Electrochem. Soc.*, 1995,142,97~101
- [82] Fuller T F, Doyle M, Newman J; Simulation and optimization of the dual lithium ion insertion cell, *J. Electrochem. Soc.*, 1994,141,1-10
- [83] Fuller T F, Doyle M, Newman J; Relaxation phenomena in lithium-ion-insertion cells, *J. Electrochem. Soc.* 1994,141:982~990
- [84] JEAPHIL CHO. Effect of preparation method of $\text{LiNi}_{1-y}\text{Co}_y\text{O}_2$ cathode material on their chemical structure and electrode performance[J]. *J Electrochem Soc.* 1999,146:3 571~3 576
- [85] KYUNG-KEUNL. Electrochemical and structural characterization of $\text{LiNi}_{1-y}\text{Co}_y\text{O}_2$ ($0 \leq y \leq 0.2$) positive electrodes during initial cycling[J]. *J Electrochem Soc*,2000,147:1 709~1 717
- [86] ROUGIER A. Effect of cobalt substitution on cationic distribution in $\text{LiNi}_{1-y}\text{Co}_y\text{O}_2$ electrode material[J]. *Solid State Ionics*,1996,90:83~90
- [87] 余仲宝,张胜利,杨书述,丁立. 掺钴锂锰氧化物的结构与性能研究,电池,2000,30(2):62~64
- [88] 罗穗莲,李伟善,邱仕洲. 掺杂元素对 LiMn_2O_4 结构和性能的影响. 电池. 2001,31(1):41~47
- [89] 刘兴泉,李淑华,何泽珍. $\text{LiMn}_{1.90}\text{Tl}_{0.05}\text{Al}_{0.02}\text{Cr}_{0.03}\text{O}_4$ 的合成及电化学性能. 电源技术,2002,26(1):14~16
- [90] 周震涛,李新生,溶胶凝胶法合成 $\text{LiMn}_{2-x}\text{Co}_x\text{O}_4$ 及其性能研究. 电源技术,2000.24(6):341-343
- [91] Guohua Li, Ikuta H, Uchida T, Wakihara M, *J. Electrochem. Soc.*, 1996, 143,178

- [92] Pistoia G, Wang G. *Solid State Ionics*, 1993, 66, 135
- [93] Guyomard D, Tarascon J. M. *J. Electrochem. Soc.*, 1992, 139, 937
- [94] Wakihara M, Li Guohua, Ikuta H, Uchida T, Proc. Int. Workshop Advan. Batteries, Osaka, Japan, 1995, p. 47, February
- [95] Ikuta H, Uchida T, Wakihara M, 35th Battery Symp. Japan, Nagoya, Japan, November 1994, Ext. Abstr., p. 155
- [96] 孙玉娥, 卢世刚, 刘人敏. 尖晶石 LiMn_2O_4 高温电化学性能研究, 电源技术, 2000, 24(6): 333~335
- [97] Basu S, Worrell W L. *Fast Ion Transport in Solids* (Eds. by P. Vashishta, J. N. Mundy and G. K. Shenoy), p. 149, Elsevier North-Holland(1979)
- [98] 余仲宝, 张胜利, 杨书廷. 掺钴锂锰氧化物的结构与性能研究. 电池, 2000, 30(2): 62~64
- [99] 尤金跨, 储炜, 刘德尧, 杨勇, 林祖赓. 一种新型锂离子蓄电池阴极材料——锰结核的嵌锂行为. 电源技术, 2001, 25(2), 94—97
- [100] 储炜, 刘德尧, 尤金跨, 杨勇, 林祖赓. 钽镁锰矿/水羟锰矿型锂离子电池阴极材料的结构和电化学性能研究, 1999, 5(1): 74~79
- [101] 李泓, 李泽晶, 陈立泉等. 锂离子电池纳米材料研究, 电化学, 2000. 6(2): 132~145
- [102] 尤金跨, 杨勇, 舒东, 张英春, 林祖赓. 锂离子电池新型正极材料——二氧化锰纳米纤维嵌锂行为研究, 电源技术, 1999, 23(3): 155~157
- [103] 刘德尧, 尤金跨, 储炜. 锂离子电池锂锰氧化物高压嵌锂材料的结构和电化学性能研究, 电化学, 1999. 5(3)276~280
- [104] 尤金跨, 杨勇, 舒东, 张英春, 林祖赓. 锂离子电池新型正极材料——二氧化锰纳米纤维嵌锂行为研究, 电源技术, 1999, 23(3): 155~157

第 4 章

- [105] Nagamine M, et al. Extended Abstracts. Spring Meeting of Electrochemical Society of Japan, 1993, p. 167
- [106] Mishio K, et al., Extended Abstracts IMLB-8, 1996, PP. 95~96
- [107] Nishio K, et al. 8TH IMLB Extended Abstracts, 1996, June 16~21;

WED-08

- [108] Naidenov I, et al. 8TH IMLB Extended Abstracts, 1996, June 16~21; 1-A-2
- [109] Hiroshi, et al. 8TH IMLB Extended Abstracts, 1996, June 16~21; 1-A-32
- [110] Ohsaki T. J. Power Sources, 1997, 68; 102~105
- [111] 陈德钧. 锂离子电池的碳负极材料. 电池工业, 1999, 4(2): 58~63
- [112] Chen J M. et al. J. Power Sources. 1995, 54; 494~495
- [113] Fujimoto H, et al. J. Power Sources. 1995, 54; 440~443
- [114] Kasuh T, et al. J. Power Sources. 1997, 68; 99~101
- [115] Sekai K, et al. J. Power Sources, 1993, 43-44; 241~244
- [116] Imanishi N, et al. J. Electrochem. soc. , 1993, 140, 315
- [117] Imanishi N, et al. J. Electrochem. soc. , 1993, 140, 317
- [118] Peled E, et al. J. Electrochem. soc. . 1996, 143, 65
- [119] 吴宇平, 姜善印, 万春荣. 液相氧化法制备锂离子电池负极材料. 电源技术, 2000, 24(5); 280~282
- [120] 吴宇平, 万春荣, 姜长印. 锂离子电池负极材料的制备. 电池, 2000, 30(4); 43~146
- [121] 邓朝阳, 周志才, 徐仲榆等. 热处理石油焦用作锂离子蓄电池碳负极的研究. 电源技术, 2000, 24(3); 135~138
- [122] 余晴春, 熊勇, 吴益华等. 热解沥青碳材料锂的嵌入研究. 电源技术, 1999, 23(4); 218~220
- [123] 唐致远, 庄新国, 翟玉梅等. 锂离子电池酚醛树脂裂解碳负极材料研究. 电化学, 2000, 6(2); 218~221
- [124] 尹鹤平, 周德瑞, 史鹏飞. 掺磷碳材料的制备及其嵌锂行为. 电池, 2000, 30(4); 147~149
- [125] Nishijima M, et al. Extended Abstracts IMLB-8. 1996, P. 403
- [126] 陈晓燕, 华寿南, 张树永. 锂钴复合氧化物锂离子电池负极材料的研究. 电化学, 2000, 6(3); 350~356

第 5 章

- [127] 黄峰, 周运鸿. 锂离子电池电解质现状与发展. 电池, 2001, 31(6); 290

~293

- [128] 陈德钧. 锂离子电池的有机电解液, 电池工业, 1993, 4(4): 149
- [129] Barthel J, Gores H J. in Chemistry of Nonaqueous Solutions. Manatov G, Popov A I, Editors; VCH Publishers, Inc., New York(1994), Ch. 1
- [130] 黄文煌, 严玉顺, 万春荣. 锂离子电池非水电解质的研究. 电池工业, 1999, 4(6): 206~209
- [131] Matsuda Y, et al. Bull. chem. Soc. Jpn., 1986, 59, 1970
- [132] Matssuda Y, et al., Bull. Chem. Soc Jpn., 1986, 59, 1971
- [133] Matsuda Y, Morita M, Kosaka K. *J. Electrochem. Soc.*, 1983, 130, 101
- [134] Ishikawa M, Morita M, Asao M, Matsuda Y. *J. Electrochem. Soc.*, 1994, 141, 1105
- [135] Ishikawa M, et al. *J. Electrochem. Soc.*, 1994, 141, 1107
- [136] Ishikawa M, Kamohara H, Morta M, Matsuda Y. *J. Power Sources.* 1996, 62, 229
- [137] Tatsumi K, Iwashita N, Sakaebe H, Shioyama H, Higuchi S, Mabuchi A, Fujimoto H, *J. Electrochem. Soc.*, 1995, 142, 716
- [138] Mabuchi A, Tokumitsu K, Fujimoto H, Kasuh T, *J. Electrochem. Soc.*, 1995, 142, 1041
- [139] Mabuchi A, Fujimoto H, Tokumitsu K, Kasuh T, *J. Electrochem. Soc.*, 1995, 142, 3049
- [140] Takami N, Satoh A, Hara M, Ohsaki T, *J. Electrochem. Soc.*, 1995, 142, 371
- [141] Takami N, Satoh A, Hara M, Ohsaki T, *J. Electrochem. Soc.*, 1995, 142, 2564
- [142] Aurbach D, Ein-Eli Y, Markovsky B, Zaban A, Luski S, Carmeli Y, Yamin H, *J. Eelectrochem. Soc.*, 1995, 142, 2882
- [143] 吴宇平, 万春荣, 李建军等. 锂电池非水电解质 LiPF_6 的制备, 电源技术, 1979, 23(增刊): 99-101

第 6 章

- [144] 王居. 化学电源的隔膜. 电子工业部电源专业情报网出版, 1998

- [145] Laman F, Gee M, Denovan J. "Impedance Studies for Separators in Rechargeable Lithium Batteries", *J. Electrochem.*, 1993, 140(4): L51
- [146] Callahan R, Dwiggins C, Fisher H, Geiger M, Hoffman D, Yu W, Abraham K, Jillson M, Nguyen T. "Advanced Separators for Lithium Batteries", Spring Meeting of Electrochemical Society, Boston, Extended Abstracts and Program, 1994, p. 72
- [147] Geiger M, Callahan R, Dwiggins C, Fisher H, Hoffman D, Yu W, Abraham K, Jillson M, Nguyen T. "Advanced Separators for Lithium Batteries", The Eleventh International Seminar on Primary and Secondary Battery Technology and Applications, Feb. 1994, 28
- [148] 藤本, 高桥, 福岡, 生川. "高信頼性・高出力マガンーリチウム電池", *SANYO Tech, Review*, 24, (3), p. 102(1992)
- [149] 吉野. 平成5年第34回電池討論会, 1993, 3B15
- [150] 高野, 齊藤, 根岸, 金成, 野崎. 平成5年第34回電池討論会, 1993, 1D06
- [151] Callahan R, Nguyen K, McLean J, Prost J, Hoffman D. "Characterization of Microporous Membrane Separators", The Tenth International Seminar on Primary and Secondary Battery Technology and Applications, 1993, March 2
- [152] Spotnitz R, Ferebee M, Callahan R, Nguyen K, Yu W, Geiger M, Dwiggins C, Fisher H, Hoffman D. "Shut Down Separator", The Twelfth International Seminar on Primary and Secondary Battery Technology and Applications, 1995, March 6
- [153] たとえば, 公開平3-64334, 公開平3-105851, 公開昭59-37292 など
- [154] 邱仕龙. 碱性電池隔膜研制及应用概况. 電池报导, 1999, (4)(内部資料)
- [155] 高翠琴等. 電池隔膜湿电阻的测试方法. 電池工业, 2001, 6(4): 174~176
- [156] 陈孙斌编译. 锂离子电池专用 PvdF 树脂, 電池世界, 2001, (4): 19~24
- [157] 詹晋华, 洗巧妍, 戴燕珊. 水溶性粘合剂在锂离子电池电极中的应用.

电池,2001,31(3):123~125

- [158] Lundquist J, Lundsager C, Palmer N, Troffkin H. "Battery Separator", US Patent 4650730(1998)
- [159] Lundquist J, Lundsager C, Palmer N, Troffkin H. "Battery Separator", US Patent 4731304(1988)
- [160] Lundquist J, Lundsager C, Palmer N. 161 公开平 5-331306
- [161] Troffkin H. "Battery Separator", US Patent 5240655(1993)
- [162] 王力臻,谷书华. 碱锰电池隔膜的吸液性能, 电池,2002,32(1):22~24

第 7 章

- [163] 雷永泉. 新能源材料,天津大学出版社,2000
- [164] Broussely M, Biensan P, Simon B. *Electrochimica Acta*. 1999, 45:3
- [165] Chen-Kuo Huang. Improved Anode Design of Rechargeable Li-Ion Cells. NASA Tech Briefs issue. 96-517
- [166] 高田和典,近藤敏繁雄. 无机固体电解质, *Denki Kagaku*. 1997, 65 (11):914
- [167] Huang H, Chen C H, Pergo R C, et al. *Solid State Ionics*. 2000, 127:31
- [168] 赵伯元. 锂离子电池极片涂布技术和设备研究. 电池,2000,30(2):56
- [169] Takami N, Satoh A, Hara M, Ohsaki T. *J. Electrochem. Soc.*, 1995, 142(2):371
- [170] 电池商讯编辑部. 用作锂嵌入阳极的碳材料, 电池商讯,1997,(5):21
- [171] 黄峻磊译. 新型碳材料,1997,12(1):19
- [172] Abraham K M, Directions in secondary lithium battery research and development. *Electrochimica Acta*. 1993,38(9):1233
- [173] Aurbach D, Markovsky S, Shechter A, Ein-Eli Y. A comparative study of synthetic graphite and Li electrodes in electrolyte solutions based on ethylene carbonate-dimethyl carbonate mixtures, *J. Electrochem. Soc.*, 1996,143(12):3809
- [174] 李来水,韩伟,敖安. 电源技术,1999,23(2):137
- [175] 黄坤. 锂离子电池的工艺探讨, 电池,2000,30(5):217~218

第 8 章

- [176] Gozdz A S, Scumutz C N, Tarascon J M. Rechargeable lithium intercalation battery with hybrid Polymeric electrolyte. [P] US pat. No. 5,296,318,1993-03-05
- [177] 邢雪坤, DAROUX M L. 锂离子-聚合物电池[A]. China International Battery Fair'97, Technical Conference Extended Abstract[C] Beijing: 1996-06. 8-10
- [178] 陈猛, 史鹏飞, 程新鲜. 塑料锂离子电池研究概况, 电池, 2000, 30(3): 129~132
- [179] 胡剑豪, 李国欣, 徐传继. 塑料锂离子电池(PLiON)的简析. 第 23 届全国化学与物理电源学术会议论文集. 1998, 331~334
- [180] 唐致远, 薛建军, 李建刚. 聚合物电解质在锂二次电池中的应用, 电池, 2000, 30(5): 222~224
- [181] Fauteux D, Massucco A, McIn, et al. Lithium polymer electrolyte rechargeable battery[J]. *Electrochimica Acta*, 40;2 185~2 190
- [182] Abraham K M, Alaragir M. Ambient temperature rechargeable polymer-electrode batteries[J]. *J Power Sources*, 1993(43~44): 195~208
- [183] Hyung S, Byung W, Jung T. et al. Electrochemical properties and performance of poly(acrylonitrile)-based polymer electrolyte for Li/LiCoO₂ cells [J]. *J. Power Sources*, 1996, (62): 21~26
- [184] Feullade G, Perche Ph. *J. Appl. Electrochem.*, 1975, 5. 63
- [185] See for example, *Solid State Electrochemistry* (Ed. by P. G. Bruce), Cambridge Univ, Press(1995)
- [186] Appetecchi G B, Croce F, Scrosati B. *Electrochim. Acta*. 1995, 40, 991
- [187] Dautzenberg G, Croce F, Passerini S, Scrosati B. *Chem. Mater.*, 1994, 6, 538
- [188] Appetecchi G B, Croce F, Scrosati B. Proc. 36th Power Sources Conf., Cherry Hill, NJ, USA, p. 233
- [189] Tarascon J M, Amatucci G G, Schmutz C N, Gozdz A S, Warren P C,

- Shokoohi F K. 8th Int. Meet. Lithium Battery, Nagoya, Japan, June 1996, Abstr. ,1-C-1
- [190] 黄峰,周运鸿. 锂离子电池电解质现状与发展, 电池, 2001, 31(6): 290~293
- [191] Song J Y, Wang Y Y. Review of gel-type polymer electrolyters for lithium-ion batteries[J]. *J. Power Sources*, 1999, 77(1): 183~197
- [192] Boukamp B A. *Solid State Ionics*, 1986, 20, 31
- [193] Bruce P, Evans J, Vincent C A, *Solid State Ionics*, 1998, 28—30, 918
- [194] Bruce P, Vincent C, A. J. *Electroanal. Chem.* 1987, 225, 1
- [195] Watanabe M, Sanui K, Ogata N, *J. Appl. Phys.* 1985, 57, 123
- [196] Arbizzani C, Mastragostino M, Meneghello L, Andrieu X, Vicedo T. *Solid State Ionics III* (Eds, by G. A. Nazri, J. M. Tarascon, M. Armand), *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.* ,1993, 293, 169
- [197] Armand M, *Solid State Ionics*, 1994, 69, 309
- [198] Schmutz c, Tarascon J M, Gordz A S, Warren P C, Shokoohi F K. *Electrochem. Soc. Meet, Miami, Fl.* ,October 1994, Abstr. ,No. 109
- [199] Abraham K M, Alangir M, *J. Power Sources*, 1993, 44, 195
- [200] Megahed S, Scrosati B. *Interface*, 34(1996)
- [201] Armand M B, Chabano J M, Duclot M J. *Fast Ion Transport in Solids* (Ed. By P. Vashishta, J. N. Mundy, G. K. Shnovy), 1979, p. 131, North Holland, New York.
- [202] Wright P V, *Polym Br. J.* 1975, 7, 319
- [203] Kukker D, Belanger A. *Proceedings of the 38th Power Sources Conference*, 1998, p. 282
- [204] Vincent C A. *Chemistry in Britaut.* 391. April 1981
- [205] [日本] 植谷庆雄著. *ポリマーリチウム電池*, 株式会社シーユムシー出版, 东京, 1999
- [206] Armand M, *Advan. Mater.* 1990, 2, 278
- [207] Scrosati B, Neat R, *Applications of Electroactive Polymers*(Ed. by B. Scrosati), p. 182, Chapman & Hall(1993)
- [208] 艾新平, 洪昕林, 董全峰. 塑料化薄膜锂离子电池的制造技术. *电化学*,

2000,6(2):193~199

- [209] Appetecchi G B, Dautzenberg G, Scrosati B. J. Electrochem. Soc. 1996, 143,6
- [210] Shokoohi F K, Tarascon J M, Gozdz A S, Warren P C, Amatucci G G. 13th Int. Seminar Primary and Secondary Battery Technol. Appl. , Boca Raton, FL, USA, March(1996)
- [211] Shokoohi F K, Warren P C, Greaney S J, Tarase J M. Power Sources Conf. ,Cherry Hill, NJ. USA. June(1996)
- [212] Grillone A M, Panero S, Retamal B A, et al. Proton polymeric gel electrolyte membranes based on polymethylmethacrylate [J] . J Electrochem Soc, 1999, 146(1):27~31
- [213] 汪国杰,周震涛,潘慧铭. 聚合物锂离子蓄电池用凝胶聚合物电解质, 电源技术, 2001, 25(1):60~63
- [214] 王武. 聚合物锂离子电池, 电池快讯, 2000(1):12~13
- [215] 金明钢. 我国固态锂离子电池工业发展近况, 电池工业, 2000, 5(2):88~92
- [216] 林泳. 聚合物-锂离子充电电池, 电子产品世界. 1998, 3
- [217] 郭自强. 电动车用锂聚合物蓄电池, 电池文摘, 2001, (6):5~8
- [218] 金明钢, 尤金跨, 林祖庚. 发展中的聚合物锂离子电池(1), 电池, 2002, 32(2):104~106
- [219] Croce F, Passerini S, Scrosati B. J. Electrochem. Soc. 1994, 141, 1405
- [220] Megahed S, Scrosati B, J. Power Sources, 1994, 51, 79
- [221] Panero s, Spila E, Scrosati B. J. Electrochem. Soc. 1996, 143, L39
- [222] Clemente A, Panero S, Spila E, Scrosati B. Solid State Ionics, 1996, 85, 273
- [223] Liu M, Visco S J, De Jonghe L C, Electrochem J. Soc. 1991, 138, 1891
- [224] Oyama N, Tatsuma T, Sato T, Sotomura T. Nature(Lodon), 1995, 373, 598
- [225] Sotomura T, Tatsuma T, Oyama N. J. Electrochem. Soc. , 1996, 143, 3152
- [226] 付延鲍, 马晓华, 杨清河. 锂及锂离子蓄电池聚合物电解质研究进展,

电源技术,2002,36(1):47~55

第9章

- [227] Owen J R, Rechargeable lithium batteries. Chem. Society Peviews, 1997, 26:259
- [228] 森邨一郎. 有机电解液の课题よ今后の開発方向. Denki Kagaku, 1997, 65(11):900
- [229] Broussely M, Biensan P, Simon B. Electrochimica Acta, 1999, 45:3
- [230] 宋文顺. 化学电源工艺学, 北京:中国轻工业出版社, 1998
- [231] 中华人民共和国国家标准, GB/T18287-2000
- [232] Murata K, Izuchi S, Yoshihisa Y. Electrochimica Acta, 2000, 45:1501

第10章

- [233] IT, 如何正确使用锂离子电池. 电子科技, 2000, (5):25
- [234] 魏智. 锂离子电池充电器, 国外电子元器件, 2001, (2):69
- [235] 包海峰. 一种智能充电器的设计. 北京工业大学学报, 2000, 26(2):59
- [236] 彭京湘. 单节锂离子电池监控电路. 电子产品世界, 1999, (8):44