

“十二五”国家重点图书出版规划项目

21世纪新能源丛书

绿色二次电池的材料表征 和电极过程机理

杨传铮 娄豫皖 张 建 著
谢晓华 夏保佳



科学出版社

“十二五”国家重点图书出版规划项目
21 世纪新能源丛书

绿色二次电池的材料表征 和电极过程机理

杨传铮 娄豫皖 张 建 谢晓华 夏保佳 著

本书由上海杉杉科技有限公司、
国家自然科学基金项目(51277173,21303245)资助出版

科 学 出 版 社

北 京

内 容 简 介

本书详细介绍中国科学院上海微系统与信息技术研究所新能源技术中心电池(化学电源)课题组利用 X 射线等实验方法研究氢镍和锂离子两类绿色电池活性材料晶体结构、精细结构和微结构及其在电池活化、充放电、循环寿命实验和储存等电极过程中的变化规律,并把这些变化与电池性能紧密联系起来,揭示这类化学电源体系中的化学物理现象,提出和阐明这类绿色电池充放电过程导电的脱嵌理论以及在其他各种电极过程(如循环、储存)中的物理机理。全书分六部分,共 22 章。第一部分(第 1、2 章),介绍主要实验方法和衍射数据处理的主要方法;第二部分(第 3~8 章)是活性材料的 X 射线表征;有关电池活化和充放电过程归入第三部分(第 9~12 章),描述了三类电池充放电过程的脱嵌理论和导电机理;第四部分(第 13~17 章)是三类电池循环寿命实验的电极过程机理;关于电池储存过程机理归入第五部分(第 18~20 章);第六部分(第 21、22 章)从实际应用和理论两个方面对全书进行总结。

本书可供电池活性材料研制、生产以及电池研制、开发和生产单位的工程技术人员阅读和参考,也可供高等院校和研究院所有关化学化工、电化学、精细化工、化学电源等专业的教师、研究人员以及本科高年级学生、硕士、博士研究生查阅和参考。

图书在版编目(CIP)数据

绿色二次电池的材料表征和电极过程机理/杨传铮等著. —北京:科学出版社, 2016. 2

(21 世纪新能源丛书)

“十二五”国家重点图书出版规划项目

ISBN 978-7-03-047239-7

I. ①绿… II. ①杨… III. ①蓄电池-无污染技术-电极-电化学反应-研究 IV. ①TM912

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2016)第 018078 号

责任编辑:刘凤娟 / 责任校对:邹慧卿

责任印制:张 倩 / 封面设计:耕 者

科学出版社出版

北京东黄城根北街 16 号

邮政编码:100717

<http://www.sciencep.com>

北京市通州皇家印刷厂印刷

科学出版社发行 各地新华书店经销

*

2015 年 12 月第 一 版 开本:720×1000 1/16

2015 年 12 月第一次印刷 印张:27

字数:560 000

定价:159.00 元

(如有印装质量问题,我社负责调换)

《21 世纪新能源丛书》编委会

主 编 徐建中

副主编 陶文铨 匡廷云 欧阳平凯 金红光

编 委 (按姓氏笔画排序)

丁 静 马重芳 王如竹 王志峰

朱锡锋 李小森 吴创之 何雅玲

汪集旸 张明明 张寅平 陈海生

姜胜耀 骆仲浹 郭烈锦 戴松元

作者简介

杨传铮,男,出生于1939年8月,湖南省新晃县人,侗族,教授。

1963年6月毕业于上海科学技术大学金属物理专业。1963.7~1988.9在中国科学院上海冶金研究所从事材料物理和X射线衍射以及电子显微镜应用方面的研究。1988.10~1993.5先后应美国EXXON研究与工程公司和美国Biosym技术有限公司邀请,在美国长岛Brookhaven国家实验室(BNL)从事材料的同步辐射和中子衍射散射合作研究。1993.6~1999.8在上海大学物理系任教,退休。



先后为研究生开设“材料X射线分析”、“激光光谱学”、“Introduction to Laser Spectroscopy”(为外国留学生)、“物质结构研究的理论与方法”、“同步辐射应用基础”和“应用物理前沿系列讲座”等课程。先后在各种期刊上发表相关论文60多篇。“材料科学中的晶体结构和缺陷的X射线研究”获1982年国家自然科学四等奖(排名第二)，“遥控式X射线照相机”获1984年上海市重大科研成果三等奖(排名第一)。著有:《物相衍射分析》(冶金工业出版社,1989);《晶体的射线衍射基础》(南京大学出版社,1992)。

曾任中国物理学会X射线专业委员会第一届委员(1982~1998)兼秘书长(1982~1986),上海市物理学会X射线专业委员会第一届委员兼秘书长(1982~1992),上海市金属学会理事兼材料专业委员会副主任。现任上海市物理学会X射线和同步辐射专业委员会资深委员。

2003.3~2011.10应中国科学院上海微系统与信息技术(原冶金)研究所之聘,在纳米材料和电池活性材料及电极过程等方面进行大量研究,发表论文50多篇,获4项发明专利。著有《同步辐射X射线应用技术基础》(上海科技出版社,2009);《纳米材料的X射线分析》(化学工业出版社,2010);《材料的射线衍射和散射分析》(高等教育出版社,2010);《X射线衍射技术及其应用》(华东理工大学出版社,2010);《中子衍射技术及其应用》(科学出版社,2012);《内应力衍射分析》(科学出版社,2013);《科研征途辛乐行记》(上海大学出版社,2015)。



姜豫皖,女,博士,研究员,出生于1971年7月,河南省新乡市人。上海市新能源汽车检测产业技术创新战略联盟技术专家。

1989.9~1993.7,哈尔滨工业大学应用化学系获学士学位;1999.6~2002.10,河南师范大学应用化学系获硕士学位;2003~2007,中国科学院上海微系统与信息技术研究所获博士学位。

1993.7~2002.2,国营第七五五厂,助理工程师、工程师;2002.3~2014.8,中国科学院上海微系统与信息技术研究所,工程师、副研究员、研究员;2008.8~2010.8,上海国际汽车城博士后创新实践基地,博士后。

1993年起从事化学电源及相关材料的研究,累计参加省部级以上项目20余项,主持10项。在国内外期刊上发表论文30余篇,专利20余项,具有较好的产学研相结合的经验。2012年获上海市技术发明三等奖(排名第二)。



张建,男,副研究员,出生于1977年11月,福建省闽侯县人。

1997.9~2001.7,哈尔滨工业大学应用化学系获学士学位;2002.9~2004.7,哈尔滨工业大学应用化学系获硕士学位。

2004.8至今,中国科学院上海微系统与信息技术研究所研究实习生、助理研究员。

2004年起从事锂离子电池及其材料的研究,累计参加省部级以上项目20余项,主持6项,在国内外期刊上发表论文20余篇,申请发明专利10余项。在锂离子电池材料的合成、结构和性能表征、电池的设计和制作等方面具有较好的基础,并具有较好的产学研相结合的经验。



谢晓华,女,博士,副研究员,出生于1979年7月,辽宁省海城市人。

1997.9~2001.7,哈尔滨工程大学化学工程系获学士学位;2001.9~2004.3,哈尔滨工程大学化工学院获硕士学位;2004.9~2008.6,中国科学院上海微系统与信息技术研究所获博士学位。

2008.7至今,中国科学院上海微系统与信息技术研究所,助理研究员、副研究员。

2001年起从事锂离子电池及相关材料的研究,累计参加省部级以上项目10余项,主持5项。在国内外期刊共发表论文30余篇,申请发明

专利 13 项,其中授权 4 项。



夏保佳,男,研究员,博士生导师,课题组负责人,出生于 1961 年 9 月,江苏省泰州市人。中国碱性蓄电池标委会委员、电化学委员会委员,化学与物理电源协会理事,固态离子学会理事,国家科技奖评审专家,上海市化学化工学会理事、电池组组长、纳米技术及应用国家工程中心客座教授。

1982. 9~1986. 7,哈尔滨工业大学应用化学系获学士学位;1986. 9~1989. 7,哈尔滨工业大学应用化学系获硕士学位;1989 年哈尔滨工业大学应用化学系硕士毕业后留校任教,主讲“化学电源”和“电化学工程进展”等课程,并从事铝-空气电池组和镍氢电池的研究。1995. 9~1999. 7,哈尔滨工业大学应用化学系获博士学位;1999. 12~2001. 12,中国科学院上海微系统与信息技术研究所博士后,2002 年博士后出站留所以来,一直担任中国科学院知识创新工程的项目负责人,先后任能源室常务副主任、人教处处长、能源室主任和所长助理。

主要从事动力和储能电池及其材料的应用基础和关键技术方面的研究和产业化,主持完成近 20 项国家和省部级项目。曾获上海市技术发明三等奖(排名第一)、航天部科技进步三等奖(排名第三)、黑龙江省教委二等奖、中国科学院优秀教师和嘉定区科技进步二等奖,并入选上海市优秀学科带头人、张江高新区突出贡献个人和嘉定区领军人才。近十年,发表论文 160 多篇,获得发明专利授权 28 项,培养研究生 20 余名。

《21 世纪新能源丛书》序

物质、能量和信息是现代社会赖以存在的三大支柱。很难想象没有能源的世界是什么样子。每一次能源领域的重大变革都带来人类生产、生活方式的革命性变化,甚至影响着世界政治和意识形态的格局。当前,我们又处在能源生产和消费方式发生革命的时代。

从人类利用能源和动力发展的历史看,古代人类几乎完全依靠可再生能源,人工或简单机械已经能够适应农耕社会的需要。近代以来,蒸汽机的发明唤起了第一次工业革命,而能源则是以煤为主的化石能源。这之后,又出现了电和电网,从小规模的发电技术到大规模的电网,支撑了与大工业生产相适应的大规模能源使用。石油、天然气在内燃机、柴油机中的广泛使用,奠定了现代交通基础,也把另一个重要的化石能源引入了人类社会;燃气轮机的技术进步使飞机突破声障,进入了超声速航行的时代,进而开始了航空航天的新纪元。这些能源的利用和能源技术的发展,进一步适应了高度集中生产的需要。

但是化石能源的过度使用,将造成严重环境污染,而且化石能源资源终将枯竭。这就严重地威胁着人类的生存和发展,人类必然再一次使用以可再生能源为主的新能源。这预示着人类必将再次步入可再生能源时代——一个与过去完全不同的建立在当代高新技术基础上创新发展起来的崭新可再生能源时代。一方面,要满足大规模集中使用的需求;另一方面,由于可再生能源的特点,同时为了提高能源利用率,还必须大力发展分布式能源系统。这种能源系统使用的是多种新能源,采用高效、洁净的动力装置,用微电网和智能电网连接。这个时代,按照里夫金《第三次工业革命》的说法,是分布式利用可再生能源的时代,它把能源技术与信息技术紧密结合,甚至可以通过一条管道来同时输送一次能源、电能和各种信息网络。

为了反映我国新能源领域的最高科研水平及最新研究成果,为我国能源科学技术的发展和人才培养提供必要的资源支撑,中国工程热物理学会联合科学出版社共同策划出版了这套《21 世纪新能源丛书》。丛书邀请了一批工作在新能源科研一线的专家及学者,为读者展现国内外相关科研方向的最高水平,并力求在太阳能热利用、光伏、风能、氢能、海洋能、地热、生物质能和核能等新能源领域,反映我国当前的科研成果、产业成就及国家相关政策,展望我国新能源领域未来发展的趋势。本丛书可以为我国在新能源领域从事科研、教学和学习的学者、教师、研究生

提供实用系统的参考资料,也可为从事新能源相关行业的企业管理者和技术人员提供有益的帮助。



中国科学院院士

2013年6月

Characterization of Materials and Mechanisms of Electrode Processes for Green Secondary Battery

C. Z. Yang, Y. W. Lou, J. Zhang, X. H. Xie and B. J. Xia

Beijing: Press of Science
2015. 9

Content synopsis

Characterization of Materials and Mechanisms of Electrode Processes for Green Secondary Battery have detail introduced that workers research the crystal structure, fine structure and micro-structure of electrode active materials, as well as their change law during activation, charge-discharge, cycling and storage process for two kinds of green secondary batteries of hydrogen-nickel and Li-ion batteries by mean of methods of X-ray diffraction et al. These change law of the structures have been contacted close together with battery performance. The chemical physics phenomena in these systems of chemical electric source have been revealed. The intercalation-de-intercalation theory of ion conductive electricity and the mechanism of each electrode process (cycling, storage) for the green secondary battery have been provide and clarified.

Whole book has been included six parts and 22 chapters. The first part (Chapters 1 and 2) introduces the applied main methods of experimental and treating diffraction data. The second part (Chapters 3~8) are the X-ray characterization of electrode active materials, which includes β -Ni(OH)₂, storage hydrogen alloy of AB₅ type, LiMeO₂, LiFePO₄ and 2-H graphite. On battery activation, charge-discharge process has been included in the third part (Chapters 9~12). The fourth (Chapters 13~17) and fifth (Chapters 18~20) parts respectively described mechanisms of electrode process and of properties decay during cycling life-span test and storage process for three kinds of battery. The sixth part is the sum of whole book. The 21st chapter has introduced several methods and theirs action mechanism for raising performance of green secondary battery. The intercalation-deintercalation behaviour of conductive ion in active materials, ion conduction mechanism, the causes of intercalation-deintercalation stress et al have been described in the 22nd chapter.

前 言

化学电源,简称电池,是一种通过化学反应直接将化学能转变为电能的装置,氢镍(MH/Ni)电池和锂离子电池是最重要的两种化学电源,而且无环境污染,故被称为绿色二次电池,已得到十分广泛的应用,并将成为新能源和混合动力汽车的动力电池。

通过物理变化直接把光能、热能转换为电能的装置称为物理电源,如半导体太阳能电池、同位素温差电池等。核电池也属于物理电源。

化学电源在实现化学能直接转换成电能的过程中,必须具备两个必要条件:

(1) 必须把化学反应中失去电子(氧化)过程和得到电子(还原)过程分隔在正、负两个电极上进行,因此它与一般的氧化还原反应不同;

(2) 两个电极分别发生氧化反应和还原反应时,电子必须通过外电路做功,因此它与电化学腐蚀的微电池效应不同。

国内已出版了一些相关的书,有代表性的如下:

唐有根. 氢镍电池. 北京:化学工业出版社,2007.

陈军,陶占良. 氢镍二次电池. 北京:化学工业出版社,2006.

其鲁. 电动汽车用锂离子二次电池(第2版). 北京:科学出版社,2013.

吴宇平,袁翔,董超,等. 锂离子电池——应用与实践(第2版). 北京:化学工业出版社,2012.

李国欣. 新型化学电源技术概论. 上海:上海科学技术出版社,2007.

这些书籍介绍电池的基本原理、结构、特性、应用、发展现状和趋势,以及相关材料制备、性能和电解液等方面,基本未涉及X射线衍射问题。本书介绍X射线衍射在电池活性材料表征和电极过程机理方面的研究成果,是材料物理学、X射线分析专家与电化学、化学电源专家紧密合作的成果,是学科交叉的重要成果。

本书对化学电源这种化学体系中的电极(如活化、充放电以及循环、储存等)过程中存在的物理现象、工作的物理机理进行研究,不仅具有理论学术意义,还具有实际意义。

研究“电池电极过程机理”必须从组成电池的正负极活性材料、隔膜以及电解液在电极(化学)过程的变化规律入手,特别要着重研究正负极活性材料的晶体结构、精细结构和微结构在电极(化学)过程的变化及变化规律,并把这些结构变化的规律与电池性能的变化规律联系起来。要正确全面地揭示活性材料的这些变化,对相关材料进行正确全面的表征是首先要解决的问题。

X 射线衍射和散射是表征和研究绿色二次电池中正负极活性材料结构和微结构最有力、最方便的实验分析方法。因此,本书定名为《绿色二次电池的材料表征和电极过程机理》,简言之,本书系统介绍用 X 射线衍射和散射等表征和研究电池活性材料的方法和应用,以及用这些方法研究绿色二次(MH/Ni 和锂离子)电池这种化学系统在各种电极过程中的物理现象和物理机理所取得的一系列成果。

全书分六部分,共 22 章。第一部分(第 1、2 章),介绍主要实验方法和衍射数据处理的主要方法;第二部分(第 3~8 章)是活性材料的 X 射线表征,包括 β -Ni(OH)₂ 和 AB₅ 储氢合金、LiMeO₂ 类材料的合成机理、Li(Ni, Co, Mn)O₂ 材料中 Ni/Li 原子混合占位、Li(Ni_{1/3}Co_{1/3}Mn_{1/3})O₂ 材料中的超结构、LiFePO₄ 和 2-H 石墨;有关电池活化和充放电过程归入第三部分(第 9~12 章),包括锂离子电池石墨电极表面固体—电解质界面膜、氢-镍(MH/Ni)电池、石墨/LiMeO₂ 电池和石墨/LiFePO₄ 三类电池充放电过程脱嵌理论和导电机理;第四部分(第 13~17 章)是三类电池循环寿命实验的电极过程机理,其中第 14 章介绍提高氢镍电池性能的 β -Ni(OH)₂ 添加剂效应;关于电池储存过程机理归入第五部分(第 18~20 章);第六部分(第 21、22 章)从实际应用和理论两个方面对全书进行了总结,其中第 21 章介绍提高绿色二次电池性能的方法和作用机理,第 22 章介绍绿色二次电池离子导电的脱嵌行为、导电机理和脱嵌应力的由来及脱嵌应力对电极活性材料及电池功能的影响。

本书的特色和创新点可概括如下。

(1) 本书是以应用最广泛的绿色二次(氢镍和锂离子)电池为切入点,主要使用 X 射线衍射为实验手段,开展电极活性材料表征和电池在电极过程中化学物理行为和物理机理研究的成果,是作者多年进行系统深入的研究,撰写的在理论上具有重大创新或在实验上有不少发现的学术著作,在国内外尚属首次。它是材料物理学、X 射线分析专家和电化学、化学电源专家学科交叉、紧密合作的研究成果。

(2) 本书全面地揭示活性材料在各电极过程中的变化,相关材料正确全面的表征又是首先要解决的问题,并且是研究电极过程中活性材料结构和微结构变化的基础。为了便于研究正负极活性材料在电极过程的变化,对重要的电极活性材料(如 β -Ni(OH)₂、AB₅ 储氢合金、LiCoO₂、Li(Ni_xCo_yMn_{1-x-y})O₂、LiFePO₄ 和石墨等)的制备和改性的 X 射线表征及分析分章进行介绍。

(3) 为了用 X 射线衍射等相关方法研究电池电极过程中的问题,作者与合作者提出和建立了一系列表征各种活性材料的 X 射线方法,相关论文已公开发表。并且应用所建立的测试方法为相关工厂和公司(如上海杉杉科技有限公司、江苏海四达集团有限公司等)做了大量的测试工作。发展和建立了一系列数据处理分析的理论和方法:①分离 X 射线衍射线因微晶—微观应力、微晶—堆垛层错、微观应变—层错二重宽化效应和微晶—微观应变—层错三重宽化效应的一般理论和最小二乘法求解方法以及计算程序;②研究 LiNiO₂、Li(Ni, Co)O₂、Li(Ni, Mn)O₂ 和 Li(Ni, Co, Mn)

O₂ 这类材料 Ni/Li 原子在 3a 和 3b 晶体学位置的混合占位的模拟计算分析方法,建立了从实验测得衍射强度比的根方值求解混合占位参数 x 的一系列线性方程;③测定六方结构石墨影响 Li 原子脱嵌性能的堆垛无序度新方法等。

(4) 本书不是对组成电池的所有材料(如正负极材料、隔膜材料和电解液)全面展开,而是用与 X 射线等有关方法重点对组成电池的正负极活性材料和隔膜材料的晶体结构、精细结构、微结构、电极表面形貌和成分及其在电极过程的变化规律开展研究,已获得一系列重要创新成果;并将这些变化规律与相关电池性能的变化规律联系起来,探讨正负极活性材料和隔膜在电极化学过程中的物理行为,阐明相关的物理机理。

(5) 作者首次发现,化学电源在充放电过程中由于导电离子在正负极活性材料中的脱嵌引起材料中内应力,包括宏观应力和微观应力,所以从应力(应变)衍射分析的角度来研究电池的电极过程成为本书的一个新亮点。

(6) 在氢镍电池的电极过程机理研究中获得许多新的前人从未报道的结果,最值得提及的是氢镍(β -Ni(OH)₂-AB₅)电池充放电过程的离子脱嵌理论和导电物理机理。

一般把工作原理写成下列化学反应式:

正极 负极

充电 $\beta\text{-Ni(OH)}_2 + \text{OH}^- \rightarrow \beta\text{-NiOOH} + \text{H}_2\text{O} + \text{e}^-$ $\text{M} + \text{H}_2\text{O} + \text{e}^- \rightarrow \text{MH(氢化物)} + \text{OH}^-$

放电 $\beta\text{-NiOOH} + \text{H}_2\text{O} + \text{e}^- \rightarrow \beta\text{-Ni(OH)}_2 + \text{OH}^-$ $\text{MH(氢化物)} + \text{OH}^- \rightarrow \text{M} + \text{H}_2\text{O} + \text{e}^-$

总的反应 $\text{M} + \beta\text{-Ni(OH)}_2 \rightleftharpoons \text{MH(氢化物)} + \beta\text{-NiOOH}$

上面关于 MH/Ni 电池工作原理的描述已写入相关教材和学术专著。

由以上叙述可知,导电机理是:

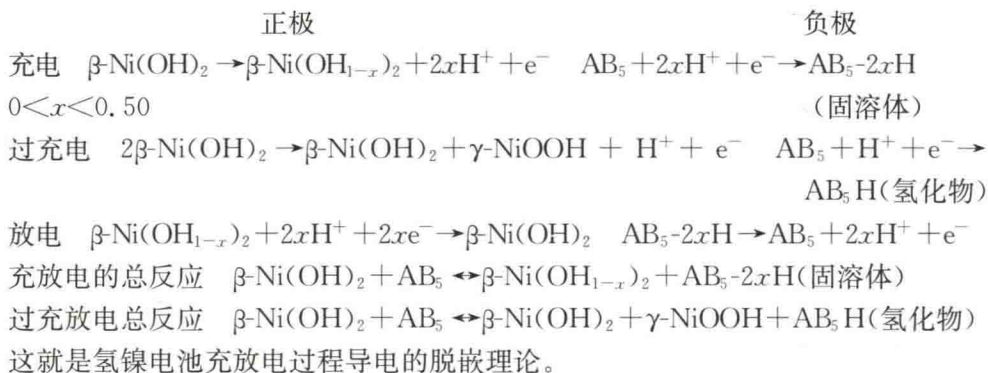
- ① 在充电过程中发生 $\beta\text{-Ni(OH)}_2 \rightarrow \beta\text{-NiOOH}$ 相变, H^+ 由这种相变提供;
- ② 在充电过程中发生 $\text{AB}_5 \rightarrow \text{AB}_5\text{H}_x$ (氢化物) 的转变;
- ③ 上述两种相变在充放电过程中是完全可逆的。

上述导电机理可称为相变理论。从上述还可知,在电场的作用下, $\beta\text{-Ni(OH)}_2 \rightarrow \beta\text{-NiOOH}$ 相变的驱动力是氧化, $\beta\text{-NiOOH} \rightarrow \beta\text{-Ni(OH)}_2$ 的驱动力是还原。要特别注意,这里所指的氧化和还原都是对 Ni 而言,充电使二价 Ni 的 $\beta\text{-Ni(OH)}_2$ 被氧化为三价 Ni 的 $\beta\text{-NiOOH}$, 放电使三价 Ni 的 $\beta\text{-NiOOH}$ 还原为二价 Ni 的 $\beta\text{-Ni(OH)}_2$ 。氧化和还原都在正极上分别于充电和放电时发生。

作者通过 MH/Ni 电池第一次充放电的在线(*in situ*)和准动态的 X 射线研究发现,在充电过程中的确未发生 $\beta\text{-Ni(OH)}_2 \rightarrow \beta\text{-NiOOH}$ 的相变,只有在满充和过充时,才有部分 $\beta\text{-Ni(OH)}_2$ 转变成 $\gamma\text{-NiOOH}$, 且一直是 $\beta\text{-Ni(OH)}_2$ 和 $\gamma\text{-NiOOH}$ 两相共存;在充电过程中不是由 $\beta\text{-Ni(OH)}_2 \rightarrow \beta\text{-NiOOH}$ 相变来提供氢离子,而是氢原子离开 $\beta\text{-Ni(OH)}_2$ 的点阵位置提供氢离子;在负极,开始时,氢原子是以间隙

式嵌入 AB_5 点阵形成固溶体, 只有当 AB_5 因氢原子的嵌入使其体积变化达到一定百分数后或氢原子达到一定浓度后, 才析出 AB_5H_x 氢化物。简言之, MH/Ni 电池的物理导电机理是在正负极活性材料中脱离和嵌入形成的氢离子在电极间的定向迁移运动。

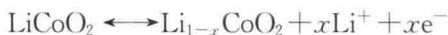
人们能够看到, 在充电过程中, 不是 $\beta-Ni(OH)_2$ 被氧化成 $\beta-NiOOH$, 而在正极, 离开 $\beta-Ni(OH)_2$ 点阵的氢原子失去一个电子(氧化)形成 H^+ , 在负极, H^+ 获得一个电子(还原)后嵌入 AB_5 点阵。无论是充电过程, 还是放电过程, 氧化和还原都分别在正负极上发生。因此, 能写出下列新的反应式:



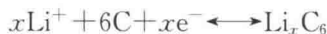
(7) 在锂离子电池的充放电过程研究中也获得许多新的之前从未报道的结果, 最值得提及的是锂离子($2H$ -石墨/ $LiCoO_2$)电池第一次充放电过程中正负极活性材料的精细结构的变化和导电物理机理。目前, 一般把锂离子电池的充放电反应写为



在正极的反应



在负极的反应

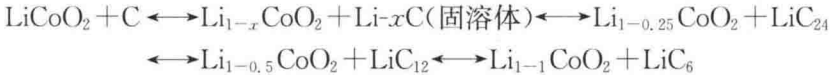


上述锂离子电池的工作机理认为: ①锂离子电池的导电能力完全是依靠 Li^+ 在正极和负极之间的定向迁移来实现的; ②锂嵌入负极后, 锂原子以共价键与碳原子形成 Li_xC_6 化合物; ③电池充放电过程的电极反应是完全可逆的。还有人认为, 在充电过程中, $R-3m$ 结构的 $LiCoO_2$ 变为单斜 $Li_{1-x}CoO_2$, 最后变为六方结构的 CoO_2 。然而, 锂离子电池的工作机理只阐述了电池导电能力的由来, 但关于锂离子究竟是怎样迁移的并未给出明确解释。

作者研究发现, 在电池充电过程中, 锂嵌入石墨层中, 优先进入碳原子六方网格面间的间隙位置, 导致石墨的点阵参数 a 和 c 以及微观应变 ϵ 增大, 堆垛无序度 P 的变化, 电池充电至 20% 后负极中开始形成 $Li-C$ 化合物; 电池充电时, 正极

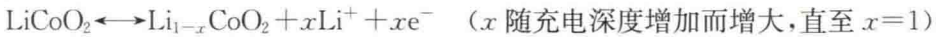
LiCoO_2 中处于(000)位的锂原子优先脱离晶体点阵,随着正极材料脱锂量的增大,其点阵参数 a 减小, c 增大,微观应变 ϵ 也随之增加。在整个充电和放电过程中, LiCoO_2 均未发生结构相变。锂离子电池的导电机理是:充电时,锂离子的迁移从负极-电解液界面开始;放电时,其迁移从正极-电解液界面开始;在充放电过程中,正负极活性材料中嵌脱锂都有一个从电极表面到内层的过程,电池的充放电过程不是完全可逆的。因此把导电过程的反应新写成如下形式。

总的反应



在负极中可能出现两相(结构相同但点阵参数不同或结构不同的两相)共存。

在正极的反应



在负极的反应



关于上述的第(5)点和第(6)点,通过对充电过程和放电过程中正负极活性材料精细结构(包括点阵参数(宏观应变)、微应变)和精细结构参数的测定,研究分析了它们随充-放电深度变化的规律,在探究其起因时发现,是由氢原子(氢镍电池)或锂原子(锂离子电池)在正负极活性材料中的脱嵌所引起的。根据化学电源(电池)在充放电过程中的氧化和还原,无论是充电过程,还是放电过程,都是分别在正负极上发生的原理,对导电的相变理论产生质疑,因为相变过程的氧化和还原都是在正电极上分别于充电和放电时发生,而且实验研究证明,在充电过程中, $\beta\text{-Ni}(\text{OH})_2$ (氢镍电池)和 LiCoO_2 (石墨/ LiCoO_2 电池)并没有发生相变。在此基础上提出,在充电过程中,氢原子(氢镍电池)脱离 $\beta\text{-Ni}(\text{OH})_2$ 点阵在正极-电解液界面失去一个电子(氧化)变成 H^+ ,进入电解液,在电场的作用下定向地向负极迁移运动,到达电解液-负极界面获得从外电路的电子(还原)变成原子,嵌入负极。放电则与上述过程相反。

与此相似,对于锂离子电池,如石墨/ LiCoO_2 、石墨/ $\text{Li}(\text{Ni}, \text{Co}, \text{Mn})\text{O}_2$ 和石墨/ LiFePO_4 ,都是锂原子在正负极的脱嵌,氧化和还原的主体是锂原子。导电离子的脱嵌理论本书对化学电源的电化学和化学物理一个全新的重要的贡献。

(8) 除第6、7章谈到的最新结果外,还有许多关于绿色二次电池电极(如循环、储存)过程机理研究所取得的重要结果,在此不可能一一提及,阅读各章后会发现,每一章都有新的结果和结论。

(9) 就全书而言,重点不仅注意正负极活性材料和隔膜在充放过程的电导机理、循环和储存过程中行为、循环性能和储存性能衰减机理,还根据对物理机理的理解,进行了提高电池的充放电性能、改善电池的循环性能和储存性能方法的研究。

究和探索,获得有效的结果,第 14、15、21 章介绍了这方面的研究结果,很有实际意义和工程应用价值。

(10) 本书还有一个重要的特点是系统性和全面性。对绿色二次电池用的电极活性材料,如 β -Ni(OH)₂、AB₅ (如 LaNi₅ 等)、LiCoO₂、Li(Ni_xCo_yMn_{1-x-y})O₂、LiFePO₄ 以及六方石墨等提出了全面正确的 X 射线表征方法,所研究的电池包括 MH-Ni、石墨-LiCoO₂、石墨-Li(Ni_xCo_yMn_{1-x-y})O₂、石墨-LiFePO₄ 典型的四种,不仅研究了这四种电池的充放电过程,还对它们的循环过程和储存过程进行了系统的研究。

因此,无论在研究方法、研究内容上,还是在每个研究内容中,所获得的结论都有所创新,所以本书的出版不仅在理论上和学术上具有重要意义,在实际中也具有重要应用价值。

本书可供电池活性材料研制、生产以及电池研制、开发和生产单位的工程技术人员阅读和参考,也可供高等院校有关化学化工、电化学、精细化工、化学电源等专业的教师、本科高年级学生、硕士和博士研究生查阅和参考。

需要说明的是,本书实属集体的成果,著者只是持笔定稿罢了。其中有中国科学院上海微系统与信息技术研究所夏保佳研究员、解晶莹研究员(现上海空间电源研究所)的博士生、硕士生,值得提及的有李晓峰、李佳、刘辉、颜剑、刘浩涵和李玉霞、汪保国等,还有上海杉杉科技有限公司的李辉和刘芳两位高级工程师。借此向各位表示衷心感谢。

衷心感谢上海空间电源研究所李国欣研究员、上海交通大学姜传海教授和上海奥威科技开发有限公司教授级高级工程师王然对本书的推荐。

衷心感谢上海杉杉科技有限公司对本书的支持。

作为抛砖引玉把本书介绍给同行,盼同行们能用各种有效的方法去研究化学电源中的各种问题。由于作者的水平有限,书中不妥之处在所难免,敬请读者批评指正。

著 者

2015 年 5 月于上海

目 录

前言

第 1 章 电池材料表征和电极过程机理研究常用实验方法	1
1.1 电池的制备和性能测试	1
1.1.1 电池的制备	1
1.1.2 MH/Ni 电池的性能测试	2
1.2 X 射线衍射分析的衍射仪法	4
1.2.1 现代 X 射线粉末衍射仪的结构	4
1.2.2 粉末衍射仪的工作模式	6
1.3 X 射线光电子能谱方法	9
1.3.1 光电子谱的能量和强度	9
1.3.2 X 射线光电子能谱化学分析	9
1.3.3 价态研究	10
1.3.4 价态研究实例—— $\text{Li}(\text{Ni}_{0.6}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.2})\text{O}_2$ 合成过程中阳离子的价态 研究	11
1.4 X 射线发射谱及应用	11
1.4.1 X 射线发射谱	11
1.4.2 X 射线发射谱化学分析	12
1.5 X 射线吸收谱	14
1.5.1 吸收限	14
1.5.2 用 X 射线吸收谱的化学定性定量分析	15
1.5.3 近限结构	15
1.5.4 扩展 X 射线吸收精细结构和局域结构研究	16
参考文献	16
第 2 章 电池材料表征和电极过程机理研究常用的 X 射线衍射分析方法	18
2.1 物相定性分析	18
2.1.1 物相定性分析的原理和方法	18
2.1.2 Jade 定性相分析系统的应用	19
2.2 物相的定量分析	22
2.2.1 物相定量分析的原理和强度公式	22
2.2.2 定量相分析标样法及其比较	23