



锂离子电池材料 合成与应用

冯传启 王石泉 吴慧敏◎编著



科学出版社

锂离子电池材料合成与应用

冯传启 王石泉 吴慧敏 编著

科学出版社

北 京

内 容 简 介

本书主要是关于锂离子电池正极、负极材料和电解液的合成、改性与应用。全书共4章,包括绪论、锂离子电池正极材料、锂离子电池负极材料、锂离子电池电解液。本书以20世纪90年代以来的文献为主,结合作者研究团队2003年以来的研究工作,深入浅出地阐述了锂离子电池主体材料的合成、改性及在电池体系中的性能。

本书可供从事材料电化学的科研工作者、学生和企业人员参考使用。

图书在版编目(CIP)数据

锂离子电池材料合成与应用 / 冯传启, 王石泉, 吴慧敏编著. —北京: 科学出版社, 2017

ISBN 978-7-03-051203-1

I. ①锂… II. ①冯… ②王… ③吴… III. ①锂离子电池-材料-研究 IV. ①TM912

中国版本图书馆CIP数据核字(2016)第311293号

责任编辑: 丁 里 / 责任校对: 钟 洋
责任印制: 张 伟 / 封面设计: 迷底书装

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>

北京中石油彩色印刷有限责任公司印刷

科学出版社发行 各地新华书店经销

*

2017年3月第 一 版 开本: 720×1000 B5

2017年3月第一次印刷 印张: 13 3/4

字数: 309 000

定价: 59.00 元

(如有印装质量问题, 我社负责调换)

前 言

锂离子电池具有能量密度高、输出电压高、使用寿命长、对环境友好等不可比拟的优势，在电子信息、新能源及环境保护等领域发展中具有举足轻重的地位和作用。因此，在我国发展锂离子电池技术和相应产业是 21 世纪的首要任务之一。

目前，随着我国政府的政策倾斜和资金投入，高校、科研院所和企业已联合研发，新型锂离子电池产品日益增多，特别是近年来，动力锂离子电池的推广使用对电动汽车产业的发展起到促进作用。然而，我国锂离子电池的性能和稳定性与国际先进水平相比还有一定差距，亟需不断改进，赶上并超过具有世界先进水平的国家。

锂离子电池材料是锂离子电池的关键，它的研究开发和生产技术水平决定和制约锂离子电池的发展水平。作者以 20 世纪 90 年代以来的文献为主，结合本研究团队 2003 年以来的研究工作，编写了本书。本书主要是关于锂离子电池正极、负极材料和电解液的合成、改性与应用，深入浅出地阐述了主体材料的合成、改性及在电池体系中的性能。本书可供从事材料电化学的科研工作者、学生和企业人员参考使用，也希望本书对我国锂离子电池的发展起到一定促进作用。

本书是在湖北大学化学化工学院的支持下完成的，在编写过程中本课题组的研究生李琳、郑浩、王澈、杨赟、李华、王世银、李丽、马军、汤晶、高虹、江雪娅、姜强、李晴、张晴、徐杉、陈骁、刘涛、但美玉等同学给予了很大帮助，付出辛勤劳动，在此表示感谢；感谢澳大利亚卧龙岗大学郭再萍、武汉大学孙聚堂和张克立三位教授对本研究团队的帮助。本书得到化学湖北省重点学科建设经费资助。本书引用了一些国内外参考文献及文献部分内容和图表，在此表示感谢。

由于作者水平有限，书中难免存在疏漏和不妥之处，敬请读者批评指正！

冯传启 王石泉 吴慧敏

2016 年 11 月于武汉

目 录

前言

第 1 章 绪论	1
1.1 锂离子电池发展	1
1.2 锂离子电池工作原理	2
1.3 锂离子电池正极材料简介	3
1.4 锂离子电池负极材料简介	4
1.5 锂离子电池电解液简介	7
参考文献	7
第 2 章 锂离子电池正极材料	9
2.1 锂锰尖晶石	9
2.1.1 简介	9
2.1.2 锂锰尖晶石的软化学合成	16
2.1.3 锂锰尖晶石的掺杂改性	23
2.1.4 锂锰尖晶石的包覆	34
2.1.5 结语	37
2.2 磷酸铁锂	38
2.2.1 简介	38
2.2.2 磷酸铁锂的合成	42
2.2.3 磷酸铁锂的掺杂改性	49
2.2.4 结语	51
2.3 三元正极材料	51
2.3.1 简介	51
2.3.2 三元材料合成	52
2.3.3 三元材料的改性	59
2.3.4 结语	69
2.4 其他正极材料	70
2.4.1 磷酸钒锂	70
2.4.2 硼酸锰锂	73
2.4.3 结语	76

参考文献	76
第3章 锂离子电池负极材料	89
3.1 碳	89
3.1.1 简介	89
3.1.2 生物碳	91
3.1.3 结语	99
3.2 硅和锗	99
3.2.1 简介	99
3.2.2 静电纺丝法制备硅/碳复合材料	102
3.2.3 溶剂热和热还原法合成锗/碳复合材料	105
3.2.4 模板法合成锗/碳复合材料	108
3.2.5 溶剂热法制备多锗酸盐	110
3.2.6 结语	111
3.3 尖晶石型氧化物	112
3.3.1 简介	112
3.3.2 流变相合成	126
3.3.3 流变相法和混合溶剂热法合成 ZnMn_2O_4	136
3.3.4 结语	139
3.4 氧化物	140
3.4.1 简介	140
3.4.2 静电纺丝法合成	143
3.4.3 结语	149
3.5 金属硫化物	150
3.5.1 简介	150
3.5.2 流变相合成 MoS_2	154
3.5.3 溶剂热法合成 MoS_2/CNT 复合物	156
3.5.4 模板法合成 MoS_2/C 复合物	158
3.5.5 水热法合成钴离子掺杂的 WS_2	162
3.5.6 结语	165
参考文献	166
第4章 锂离子电池电解液	174
4.1 液体电解质	175
4.1.1 有机电解液	175
4.1.2 有机溶剂	176
4.1.3 电解质	179

4.1.4 添加剂	183
4.2 固体电解质	190
4.2.1 无机固体电解质	190
4.2.2 有机固体电解质	193
4.3 熔盐电解质	204
4.3.1 室温熔融盐	204
4.3.2 高温熔融盐	204
4.4 电解质的新发展	205
4.5 结束语	206
参考文献	206

第 1 章 绪 论

随着科学技术的发展,煤、石油、天然气等传统能源减少,废气的排放造成环境的日益恶化,严重影响了人类的生存环境。寻找新的能源和研究开发节能环保的能源储存和转换材料已成为科学研究的重要课题。为了满足市场的需要,电子产品不断更新换代并朝着小型化、轻量化和高性能的方向发展,而传统的铅酸电池、镍-镉电池、镍-氢电池因能量密度较低、环境污染等问题已不能很好地满足市场的需求。在这种发展趋势下,锂离子电池与其他二次电池相比具有很多独特的优点,如工作电压(3.6 V,而镍-镉电池、镍-氢电池仅为 1.2 V)较高、能量密度高(其质量比能量可达 100~160 Wh/kg,体积比能量为 270~360 Wh/L,为镍-镉电池的 2~3 倍、镍-氢电池的 1~2 倍)、循环寿命长且安全性高、污染小、自放电率低、不存在记忆效应等,因而迅速发展成为一种新型的绿色储能体系。

锂离子电池已广泛应用于电动汽车、移动电话、数码相机、手提式计算机、播放器等通信和数码产品中,而且市场份额也急剧增大,自 1990 年日本索尼公司实现锂离子电池商业化大生产后,成为了替代镍-氢电池的主流电源。同时,电动汽车成为未来交通工具的发展方向,优越的综合性能使锂离子电池成为电动汽车的首选高能动力电池之一。除了在电子产品及交通运输等方面的重要应用外,锂离子电池在军事、航空航天、医学等领域也有着广泛的应用前景。在军事方面,锂离子电池能量密度高、质量小的特点能使武器向更灵活和机动的方向发展,还可用作潜艇的混合电源;在航空航天方面,锂离子电池可用作轨道器、着陆器、漫游器等航天器的电能补充供应装置;在医学领域,锂离子电池可用于助听器及起搏器中,不仅对病人更安全,而且免除更换电池给病人带来的不便和疼痛;此外,锂离子电池还可用于动力负荷调节系统调节电力供应、微型电机系统的电源、地下采油等领域。锂离子电池具有如此重要的作用和地位及良好的应用前景,将在 21 世纪的军用与民用领域发挥举足轻重的作用。目前,全世界大量的科研团队已投入锂离子二次电池工艺和材料的研究与开发中,锂离子二次电池也将迎来更大的发展。

1.1 锂离子电池发展

在所有金属元素中,锂具有标准电极电位最负(-3.045 V)、最轻($M=6.94\text{ g/mol}$),

$\rho=0.534 \text{ g/cm}^3$, 20°C)和电化当量最小(0.26 g/Ah)的特性,以锂作为电池的负极,将具有开路电压高、比能量大等特点。因此,开发以锂为负极的电池具有非常好的发展前景。锂电池的发展经历了以金属锂作负极的锂一次电池到嵌锂化合物的锂离子二次电池的过程,而锂离子电池是从锂离子二次电池发展起来的。锂电池从 20 世纪 50 年代开始研究,60 年代技术基本成熟,而 70 年代初实现了锂一次电池的商品化,常见的有 Li/MnO_2 、 $\text{Li/CF}_x(x<1)$ 、 Li/SOCl_2 等。与普通原电池相比,锂电池具有高电压(3.6 V)和高比能量密度的显著优点。但它不能循环使用,浪费资源且不经济。几乎在同时开始了对锂二次电池的研究,但进展缓慢。这是因为以锂片作负极的电池存在很大的安全隐患:在充、放电过程中,金属锂沉积在表面会产生树枝状结晶(枝晶),枝晶会刺穿隔膜将正极与负极连接起来,造成短路使电池着火,严重时甚至会导致爆炸。为了解决枝晶生长所带来的安全性问题,人们在研究锂电池的同时也开始研究可充、放电锂离子电池的可行性。20 世纪 80 年代初,Armand 首次提出了“摇椅电池”(rocking chair battery)的构想:采用低插锂电势的嵌锂化合物代替金属锂为负极,与高插锂电势的嵌锂化合物组成锂二次电池,这与后来发展的锂离子电池是同一概念。随后,1980 年 Goodenough 等提出了以层状化合物 $\text{LiMO}_2(\text{M}=\text{Ni}、\text{Co}、\text{Mn})$ 作为锂充电电池的正极,形成了锂离子电池的雏形。20 世纪 80 年代末,Nagaura 等首次提出了“锂离子电池”这一概念,以石油焦为负极材料、 LiCoO_2 为正极材料,配以合适的非水液体电解质($\text{LiClO}_4\text{-PC+EC}$),得到具有良好充、放电性能和较高比能量的电池。直到 1990 年,日本索尼公司第一次推出了商品化的锂离子电池,它采用可以使锂离子嵌入和脱出的碳材料作为负极、 LiCoO_2 为正极以及能与正、负极相容的 $\text{LiPF}_6\text{-EC+DEC}$ 电解质,即通常所称的锂离子电池。它的问世很好地解决了锂离子二次电池安全性差、循环可逆性低等缺点,被人们称为“最有前途的化学电源”。自此以后对锂离子电池的研究与开发成为热点。

1.2 锂离子电池工作原理

目前,锂离子电池可分为两类:一类是液态锂离子电池(LIB),电解质为液态;另一类是聚合物锂离子电池(PLIB),电解质为聚合物。所谓锂离子电池,是指分别用两个能可逆地嵌入和脱出锂离子的化合物作为正、负极的二次电池。在充电过程中,锂离子从正极脱出,嵌入负极;在放电过程中,锂离子从负极脱出,重新嵌入正极,就这样进行反复脱嵌运动,类似于一把摇椅,所以又称其为摇椅电池。以石墨为负极、商业用 LiCoO_2 为正极的锂离子电池的工作原理如图 1-1 所示。

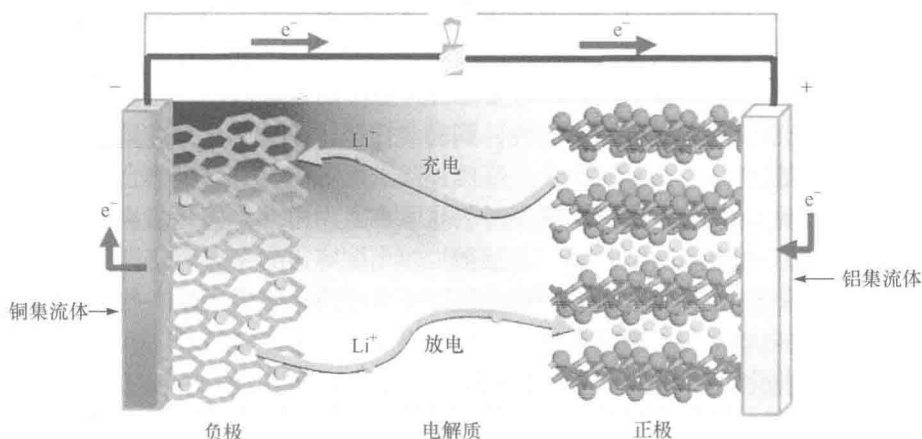
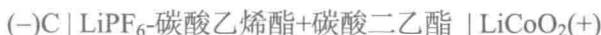


图 1-1 锂离子电池的工作原理

锂离子电池表达式为



当电池充电时，不同电极上发生如下反应：



在正极中， Li^+ 和 Co^{3+} 分别位于立方紧密堆积氧层中交替的八面体位置。当进行充电时， Li^+ 从八面体位置脱出，同时释放一个电子使 Co^{3+} 氧化成 Co^{4+} ， Li^+ 经过电解液到达石墨，嵌入石墨片层中，而为了保持电荷平衡的电子从外电路转移到石墨负极形成 Li_xC_6 化合物；放电时则相反， Li^+ 从负极层状结构的 Li_xC_6 化合物中脱出，经电解液嵌回正极 $\text{Li}_{1-x}\text{CoO}_2$ 中。在正常充、放电情况下， Li^+ 在石墨和 LiCoO_2 层间嵌入和脱出时，一般不影响晶体结构，只是层间距发生了变化。 Li^+ 在正、负极中都有相对稳定的空间和位置，因此电池的充、放电反应可逆性较好，保证了电池的循环寿命和使用的安全性。

1.3 锂离子电池正极材料简介

锂离子电池的电性能与所用电极材料和电解液材料的结构和性能有关，尤其是电极材料的性能。理想的嵌锂化合物应具有以下性能：

(1) 在嵌锂化合物 $\text{Li}_x\text{M}_y\text{X}_z$ 中金属离子 M^{n+} 应有较高的氧化还原电位，即放电反应要有较负的吉布斯(Gibbs)自由能，从而放电电压高。

(2) $\text{Li}_x\text{M}_y\text{X}_z$ 中金属离子 M 应有多个可变化价态, 化合价相差越大, 可允许可逆脱嵌的锂离子数就越多, 以得到高的理论容量。

(3) 在锂离子的脱嵌过程中, 电极材料的主体结构随着循环过程的进行没有变化或变化很小, 具有较好的可逆性, 同时氧化还原电位随 x 变化减小, 可保持电压不发生明显变化。

(4) 嵌锂化合物的电子电导率和离子电导率高, 可减小极化, 满足在大电流条件下进行充、放电。

(5) 嵌锂化合物在整个电压范围内应具有良好的化学稳定性, 与电解液既不相容也不发生化学反应, 循环寿命长。

(6) 从商业化生产考虑, 应该成本低、对环境污染小等。

目前锂离子电池的正极材料大多是一些锂与过渡金属元素形成的嵌入式化合物, 其中以层状结构的 LiMO_2 ($\text{M}=\text{Co}$ 、 Ni 、 Ni-Co 、 Ni-Co-Mn)、尖晶石型 LiMn_2O_4 和橄榄石型 LiMPO_4 ($\text{M}=\text{Fe}$ 、 Mn 、 Co) 化合物为研究的重点。尤其是具有高安全性及良好循环寿命的橄榄石型 LiFePO_4 更备受人们的重视, 已进入产业化阶段, 即将广泛应用于动力电池领域。

1.4 锂离子电池负极材料简介

锂离子电池的成功应用关键还在于能够可逆地脱出和嵌入锂离子的负极材料。锂离子电池的负极材料应满足以下要求:

(1) 在负极基体中 Li^+ 的嵌入氧化还原电位尽可能低, 最好接近金属锂的电位, 当与正极材料匹配时, 电池具有高的输出电压。

(2) 在基体中能够发生可逆嵌入和脱嵌的锂应较多, 即可逆的 x 值尽可能大, 以得到高的容量密度。

(3) 在整个嵌入/脱嵌过程中, 主体结构没有发生变化或很少, 金属锂的嵌入和脱嵌应可逆, 这样可以确保良好的循环性能。

(4) 随着 Li^+ 的嵌入, 氧化还原电位的变化应尽可能小, 这样电池的电压就不会有明显变化, 从而可保证电池充、放电的平稳。

(5) 嵌入化合物应具有较高的离子和电子电导率, 这样可减少极化并有利于大电流充、放电的进行。

(6) 主体负极材料要表面结构良好, 才能与液体电解质形成良好的固体电解质界面(solid electrolyte interface, SEI)膜。

(7) 在整个电压范围嵌入化合物应具有良好的化学稳定性, 而且在形成 SEI 膜后不与电解质等发生反应。

(8) 在主体负极材料中应具有较大的锂离子扩散系数, 便于进行快速充、

放电。

(9) 从实用角度考虑, 主体材料还应价格便宜、对环境无污染等。

自从锂离子电池诞生以来, 有关负极材料的研究主要集中在石墨化碳材料、无定形碳材料、氮化物、硅基材料、锡基材料、锑基材料、新型合金、纳米氧化物和其他复合材料等, 其中石墨化碳材料是当今商品化锂二次电池中的主流。

石墨具有良好的层状结构, 在片层结构中呈六角形排列的碳原子向二维方向延伸, 形成适合锂离子嵌入和脱出的二维结构, 它的层间距仅为 0.3354 nm, 仅存在较弱的范德华力作用于层间。在较低电位(0~0.25 V)时, 锂离子能够可逆地嵌入石墨层间, 形成石墨插层化合物(GIC)。由于电荷间 Li^+ 的相互排斥, Li^+ 只能占据在石墨层间相间的晶格点, 形成 Li_xC_6 化合物, 当对应最大嵌锂量($x=1$)时, 最大理论容量为 372 mAh/g。石墨按来源可分为天然石墨和人工石墨两类。虽然石墨具有高结晶度和高度取向的层状结构, 但它的缺点也很明显, 对电解液非常敏感而且难与溶剂相容, 在大电流不能很好地进行充、放电也导致较差的动力性能。可对石墨表面进行适度氧化处理、包覆聚合物热解碳以形成具有核壳结构的碳质材料, 或对碳质材料进行表面沉积金属离子处理等方面的表面修饰或改性处理, 这样不仅可以保持原有的优点, 而且还能明显改善它的循环性能, 提高可逆容量以及改善与电解质的相容性。

研究无定形碳材料主要起源于石墨化碳需要高温进行处理, 它的热处理温度较低(500~1200 °C), 因此石墨化过程进行得不完全, 所得的碳材料包括石墨微晶和无定形区两部分。无定形碳具有比石墨高的容量, 其可逆容量高达 900 mAh/g, 而且锂离子在无定形碳中有更快的迁移率, 但循环性能不很理想, 可逆储锂容量随循环的进行而快速衰减, 另外电压还存在滞后现象, Li^+ 嵌入时, 主要是 0.3 V 以下进行; 而脱出时则有大部分在 0.8 V 以上。

对氮化物的研究主要源于 Li_3N 具有高的离子导电性(离子传导率为 10^{-3} S/cm), 即 Li^+ 易发生迁移, 但由于它分解电压过低(0.44 V), 很难单独作为锂离子电池的电极材料。通过研究发现, 如果掺杂一定量的过渡金属元素, 如 Co、Ni、Cu、Mn、Ti、V、Fe、Cr 等, 与 Li_3N 合成锂过渡金属复合氮化物, 很好地结合了锂氮化合物的离子导电性高和过渡金属的易变价的优点。主要有两种结构: 反萤石结构 $\text{Li}_{2n-1}\text{Mn}_n$ (如 Li_3FeN_2 、 Li_7MnN_4) 和六方晶系结构 Li_3N 型 $\text{Li}_{3-x}\text{M}_x\text{N}$ ($\text{M}=\text{Co}$ 、 Ni 、 Cu)。在各种氮化物中, $\text{Li}_{2.6}\text{Co}_{0.4}\text{N}$ 的电化学性能最优, 它的可逆容量可达到 1024 mAh/g, 且首次充、放电效率为 96%, 但容量衰减很快, 利用掺杂可提高其循环性能。通常采用高温固相法和高能球磨法合成这种复合氮化物。

硅材料有晶体硅和无定形两种, 其中无定形硅作为锂离子电池负极材料的性能较佳。以硅作负极, 最大储锂量理论上每个 Si 原子可储 4.4 个锂, 即 $\text{Li}_{4.4}\text{Si}$,

容量可高达 4200 mAh/g。但在锂脱嵌过程中纯硅的体积变化很大,可高达 300% 以上,电极粉化严重、剥落,导致容量急速下降。因此,采用各种方法来改善它的循环性能,如将硅纳米化或者制备非晶化硅可以改善循环性能,但是效果并不明显,于是研究制备硅基复合材料作为锂离子电池负极材料,可以抑制硅在脱嵌锂过程中的体积膨胀。Kim 将 C、Cu 同时引入硅基材料形成复合化合物,在经过 30 次的循环后仍可使容量保持在 700 mAh/g 左右。

1997 年 Idota 等发现以锡基材料为负极材料时有 600 mAh/g 的可逆容量,而且循环性能很好,从而引起了研究者对锡基材料的极大兴趣。锡基材料主要有锡的氧化物、复合氧化物和合金三种,其中锡的氧化物又有氧化亚锡、氧化锡及其混合物,因制备方法的不同其性能也有很大差异。在 SnO 、 SnO_2 中引入一些非金属或金属氧化物,如 B、Al、P、Si、Ge、Ti、Mn、Fe、Zn 等,经过热处理后可得到锡基复合氧化物。通过形成复合物可以抑制其在循环过程中的体积膨胀,从而提高循环性能特别是材料的高倍率性能。因为在氧化锡中加入其他氧化物后可形成无规的网络,能使活性中心相互隔离开而能够有效储锂;另外与结晶态锡的氧化物相比,加入其他氧化物所形成的无定形玻璃体提高了锂的扩散系数,从而有利于锂的可逆嵌入和脱出。研究发现利用 CuFe_2O_4 、碳纳米管、石墨、中间相碳微球石墨(MCMB)、 ZnO 等与锡的氧化物复合后都明显改善电化学性。通过制备特殊形貌纳米管、球状、多孔、球壳的 SnO_2 作为锂离子电池负极材料,不仅保持了锡基氧化物的高容量,还具有好的循环性能。

合金的加工性、导电性好,不像碳材料对环境敏感,具有快速充、放电能力,能防止溶剂的共嵌入等。合金化所形成的活性-非活性的体系可以降低体积效应,还能有效缓解 Li^+ 在嵌入和脱嵌过程中造成的体积膨胀。在充、放电循环时, Li^+ 与活性中心发生反应,而惰性金属作为缓冲降低电极绝对体积的增加。目前研究的合金材料主要有锡基合金、硅基合金、锑基合金、锗基合金和镁基合金等。

在 1987 年之前,已经发现有一些金属氧化物如 SnO 、 SnO_2 、 WO_2 、 MoO_2 、 VO_2 、 TiO_2 等能够可逆地进行充、放电,但因为它们的锂离子扩散系数小、氧化还原电位高等,并没有引起人们的兴趣。直到 1996 年,日本富士公司研发出了无定形锡基氧化物(TCO)负极材料,它的容量可高达 825 mAh/g,而且循环性能好,从而引发了对金属氧化物的重视。目前研究的有两类金属氧化物可作为负极材料:一类是以 WO_2 、 MoO_2 、 TiO_2 、 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 、 $\text{Li}_4\text{Mn}_5\text{O}_{12}$ 为代表的嵌锂化合物,它们的特点是锂的嵌入只发生材料结构的改变而并没有氧化锂生成,锂的脱嵌可逆性好,但容量偏低、锂脱嵌稍高, $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 的容量仅为 150 mAh/g,充、放电电位高达 1.5 V;另一类是近来发现的一些具有岩盐结构的纳米氧化物,如 MO ($\text{M}=\text{Cr}$ 、 Co 、 Ni 、 Fe 、 Cu 等),它们在嵌锂后能形成具有电化学活性的氧化锂而可逆脱嵌

锂,而且容量高(可达 400~1000 mAh/g)、循环性能好,但与锂的反应电位高,初次在 0.7 V 左右,随后上升到 1 V 左右。因此,过渡金属氧化物作为锂离子电池的负极材料要实现商业化生产还有一段距离,需要进一步研究。

一些过渡金属硫化物 TiS_2 、 MoS_2 等也可作为锂离子电池的负极材料,可与 4 V 的正极材料 LiCoO_2 、 LiNiO_2 和 LiMn_2O_4 等组成低电压的电池,以 TiS_2 为负极、 LiCoO_2 为正极的电池,其电压在 2 V 左右,而且循环性能较好。 MoS_2 为六方晶系,与石墨有相似的层状结构,层内是很强的共价键,层间则是较弱的范德华力,层与层易剥离,其中 Mo 和 S 原子之间的键较短,而 S 原子之间的间隔较大,S—Mo—S 的键角与共价键的结构一致,由于其特殊的层状结构而具有独特的电学和光学性质,在固体润滑剂、加氢脱硫催化剂、半导体材料、插层材料等领域得到广泛的应用,尤其在锂离子电池电极材料方面具有重要应用。刘晓琳、冯传启等研究发现,钒酸盐可作为新型负极材料,不仅具有较高的充、放电容量,而且有优良的循环性能,是有潜力的负极材料。

1.5 锂离子电池电解液简介

锂离子电池的电解质分为固体电解质、液体电解质(电解液)和熔盐电解质。电解液在锂电池正、负极之间起传导电子的作用,是锂离子电池获得高电压、高比能等优点的充分保证,故称其为电池的“血液”。电解液一般由高纯度的有机溶剂、锂盐、必要的添加剂等原料,在一定条件下按一定比例配制而成。锂电池主要使用的锂盐有高氯酸锂、六氟磷酸锂等无机或有机盐类。对电解质溶液要求如下:

- (1) 离子电导率高,一般应达到 $10^{-3} \sim 2 \times 10^{-3} \text{ S/cm}$;锂离子迁移数应接近于 1。
- (2) 电化学稳定电位范围宽,必须有 0~5 V 的电化学稳定窗口。
- (3) 热稳定性好,使用温度范围宽,能在要求温度范围内稳定。
- (4) 化学稳定性高,与电池内的其他材料不发生反应。
- (5) 安全低毒,最好能生物降解。

在锂离子电池电解液中,常加入特定的添加剂,相当于进行“血液注射”,即使用较少的剂量,就可以针对性地改变电池的某些性能,其中包括电极容量、倍率充放电性能、正负极匹配性能、循环性能和安全性能等,故对新型添加剂的研究也不可忽视。

参 考 文 献

冯传启. 2003. 锂锰尖晶石正极材料的合成、改性及其性质的研究[D]. 武汉: 武汉大学博士学位论文

- 高虹. 2014. 磷酸铁锂及钨(钼)氧化物的合成、改性及电化学性能的研究[D]. 武汉: 湖北大学硕士学位论文
- 高颖, 郭冰. 2004. 电化学基础[M]. 北京: 化学工业出版社: 165-178
- 郭炳焜, 徐徽, 王先友, 等. 2002. 锂离子电池[M]. 长沙: 中南大学出版社: 1-17
- 贾梦秋, 杨文胜. 2004. 应用化学[M]. 北京: 高等教育出版社: 338-350
- 李华. 2011. 锂离子电池电极材料的合成、改性及电化学性能研究[D]. 武汉: 湖北大学硕士学位论文
- 李琳. 2015. 锂离子电池三元正极材料 $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ 的合成、改性及电化学性能研究[D]. 武汉: 湖北大学博士学位论文
- 吕鸣祥, 黄长保, 宋玉瑾. 1992. 化学电源[M]. 天津: 天津大学出版社: 1-3
- 米常焕, 曹高劭, 赵新兵. 2005. 碳包覆 LiFePO_4 的一步固相法制备及高温电化学性能[J]. 无机化学学报, 21(4): 556-560
- 任学佑. 1999. 小型可充电电池的发展与竞争[J]. 电池, 29(1): 34-36
- 文国光, 冯熙康. 1995. 电池电化学[M]. 北京: 电子工业出版社: 125-137
- 张新龙. 2004. 锂离子电池正极材料 LiFePO_4 的合成与改性研究[D]. 长沙: 中南大学硕士学位论文
- 周恒辉, 慈云样, 刘昌炎. 1998. 锂离子电池正极材料的研究进展[J]. 化学进展, 10(1): 85-94
- Armand M. 1980. In Materials for Advanced Batteries[M]. New York: Plenum Press, 145-149
- Bard A J, Faulkner L R. 1980. Electrochemical Methods: Fundamental and Application[M]. New York: John Wiley & Sons: 105
- Levi M D, Salitre G, Ivarkovsky B, et al. 1999. Solid-state electrochemical kinetics of Li-ion intercalation into $\text{Li}_{1-x}\text{CoO}_2$: simultaneous application of electroanalytical techniques SSCV, PITT, and EIS[J]. J Electrochem Soc, 146(4): 1279-1289
- MacNeil D D, Lu Z H, Chen Z H, et al. 2002. A comparison of the electrode/electrolyte reaction at elevated temperatures for various Li-ion battery cathodes[J]. J PowerSource, 108(1-2): 8-14
- Miuta K, Yamada A, Tanaka M. 1996. Electric states of spinel $\text{Li}_x\text{Mn}_2\text{O}_4$ as a cathode of the rechargeable battery[J]. Electrochem Acta, 41(3): 249-256
- Mizushima K, Jones P C, Wiseman P J, et al. 1980. $\text{Li}_x\text{CoO}_2(0 < x < 1)$: a new cathode materials for batteries of high energy density[J]. Mat Res Bull, 15: 783-789
- Nagaura T, Tozawa K. 1990. Lithium ion rechargeable battery[J]. Prog Batteries Solar Cells, 9: 209
- Nagaura T, Tozawa K. 1990. Lithium Ion Rechargeable Battery[M]. Cleveland: JEC Press: 66-75
- Prossini P P, Lisi M, Zane D, et al. 2002. Determination of the chemical diffusion coefficient of lithium in LiFePO_4 [J]. Solid State Ionics, 148(1-2): 45-51
- Scrosati B. 1996. Challenge of portable power[J]. Nature, 381: 499-500
- Scrosati B. 2000. Recent advances in lithium ion battery materials[J]. Electrochimica Acta, 45: 2461-466
- Tarascon J M, Armand M. 2001. Issues and challenges facing rechargeable lithium batteries[J]. Nature, 406(15): 359-367
- Wang D Y, Wu X D, Wang Z X, et al. 2005. Cracking causing cyclic instability of LiFePO_4 cathode material[J]. Journal of Power Sources, 140(1): 125-128

第2章 锂离子电池正极材料

2.1 锂锰尖晶石

2.1.1 简介

锂锰化合物不仅安全性高、耐过充性好、工作电压高，而且锰资源丰富、价格便宜、对环境污染小。因此，Li-M-O 系化合物可作为理想的商业用锂离子电池正极材料之一。

锂锰氧化物主要以两种结构存在：层状结构和尖晶石结构。合成工艺的不同导致晶体结构差别较大，根据文献报道，层状 LiMnO_2 现在有三种晶体结构：一是正交晶系($o\text{-LiMnO}_2$)，属于 $Pmnm$ 空间群；二是单斜晶系($m\text{-LiMnO}_2$)，属于 $C2/m$ 空间群；三是六方晶系($r\text{-LiMnO}_2$)，属于 $R3m$ 空间群。出现复杂晶体结构是因为在 LiMnO_2 中 $\text{Mn}^{3+}(\text{d}^4)$ 有四个平行自旋的未成对电子，在 MnO_6 八面体中 d 轨道发生能级分裂导致 Jahn-Teller 畸变，降低了 LiMnO_2 的对称性，从而使晶体结构多样化。虽然 LiMnO_2 的理论容量高达 285 mAh/g，但实现商业化困难，主要是层状的 LiMnO_2 为热力学亚稳定相，高温稳定性差，在电化学反应中易转化为类尖晶石结构。作为正极材料重点叙述锂锰尖晶石，它的理论容量为 148 mAh/g，但实际容量为 110~130 mAh/g。1991 年 Ohzuku 和 Guyomard 将 LiMn_2O_4 成功用于锂离子电池，它相比 LiCoO_2 有很多优点，发展前景良好，受到了人们的广泛关注。尖晶石 LiMn_2O_4 为面心结构体系，是典型的 $Fd3m$ 空间群。O 原子构成了面心立方堆积的八面体，而 Mn 原子交替位于八面体的间隙位置，其中 3/4 的 Mn 原子位于氧层之间，余下的则位于相邻层。 Mn_2O_4 网络骨架构成共面的四面体与八面体的三维网络尖晶石结构，在脱嵌锂时， Li^+ 直接嵌入由 O 原子构成的四面体间隙(8a)位置，同时有足够的 Mn 存在于每一层中保持理想的 O 原子立方紧密堆积状态，这时 Li^+ 会占据四面体(8a)位置，而 Mn 占据八面体(16d)位置，O 占据面心立方(32e)位置，所以它的结构也可表示为 $\text{Li}_{8a}[\text{Mn}_{16d}\text{O}_{32e}]_{16d}\text{O}_4$ ，如图 2-1

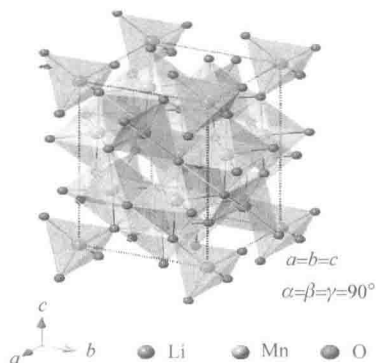


图 2-1 LiMn_2O_4 的晶体结构

所示。尖晶石结构并不是一个普通的面心立方结构,它的晶胞边长为普通的两倍,所以它由 8 个普通的面心立方晶胞构成,而一个晶胞中包含 32 个 O 原子,32 个八面体间隙位(16d)的 1/2 被 16 个 Mn 原子占据,剩下的(16c)位空着;64 个四面体间隙位(8a)的 1/8 占据着 Li。因此,在 Mn_2O_4 三维网络结构中, Li^+ 沿 8a-16c-8a 的通道通过空着的相邻四面体和八面体的间隙来脱嵌。

在 LiMn_2O_4 中 Mn 与 O 虽然以较强的共价键构成了 Mn_2O_4 立体网,但锂完全离子化,所以锂离子可直接进出晶体。充电时,锂离子从 8a 位置脱出, $n(\text{Mn}^{3+}/\text{Mn}^{4+})$ 值变小, LiMn_2O_4 变成了 $\lambda\text{-MnO}_2$,只留下 $[\text{Mn}_2]_{16\text{d}}\text{O}_4$ 稳定的尖晶石骨架;而放电时,嵌入的锂离子在静电力作用下首先进入势能低的 8a 位,发生了以下转变:



LiMn_2O_4 的充、放电反应式:



Hackney 等用电池 $\text{Li}/\text{Li}_x\text{Mn}_2\text{O}_4$ 在 4.5~2 V 进行充、放电循环,发现曲线有两个平台,平台差值为 1.2 V,分别对应于 $\text{Li}_x\text{Mn}_2\text{O}_4$ 的 $0 \leq x \leq 1$ 和 $1 \leq x \leq 2$ 两个组成变化范围。在 Li^+ 嵌入过程中发生了相变:当 $x > 1$ 时立方相转化为四方相。用循环伏安法研究不同温度下的锰酸锂,曲线上有 3.95 V 和 4.15 V 两对氧化还原峰,也显示 Li^+ 的脱嵌均分为两步。而 Ohzuku 认为分为三步:第一步 $0.27 < x < 0.60$,平台电压 4.110 V,在两立方相($a_c = 0.8045$ nm 和 $a_c = 0.8142$ nm)间进行反应;第二步 $0.60 < x < 1.0$,放电曲线呈 S 形(平均电压 3.94 V),反应在单一的立方相中进行($a_c = 0.8142$ nm);第三步 $1.0 < x < 2.0$,平台电压 2.957 V,在立方晶相($a_c = 0.8239$ nm)和四方晶相($a_T = 0.5649$ nm 和 $c_T = 0.9253$ nm)两相间进行。虽然 Li^+ 的脱嵌分两步进行的机理还没有定论,但实验结果都说明: Li^+ 在尖晶石 LiMn_2O_4 的嵌入(脱出)在电压 4.2 V 时是分两步进行的;在 3 V 还有一个平台,它们之间相差 1.2 V;根据 LiMn_2O_4 的充、放电曲线推测:第一步的平台电压约 4.15 V,当 Li^+ 嵌入 $\lambda\text{-MnO}_2\text{-Li}_{0.5}\text{Mn}_2\text{O}_4$ 和 $\text{Li}_{0.5}\text{Mn}_2\text{O}_4\text{-LiMn}_2\text{O}_4$ 两个均衡的体系时,由于每一步的容量为总容量一半, Li^+ 嵌入尖晶石结构的 8a 位置的一半,这时相结构由 $\lambda\text{-MnO}_2$ 变为 $\text{Li}_{0.5}\text{Mn}_2\text{O}_4$ 单相;第二步的平台电压约为 4.05 V, Li^+ 继续嵌入其余 8a 空位,由于 Li^+ 间排斥力增加而使体系自由能略有增大,导致第二平台电压比第一平台低 100 mV,晶相由 $\text{Li}_{0.5}\text{Mn}_2\text{O}_4$ 完全变为 LiMn_2O_4 。

目前,尖晶石 LiMn_2O_4 的合成方法主要有两种:固相合成法和液相合成法。传统的固相合成法主要有高温合成法、微波合成法和熔融浸渍法等。

固相合成法最先由 Hunter 提出,是将各种原料直接混合后在一定温度下煅烧合成产物。优点是操作简单,因此固相合成法适合商品化生产。缺点是反应物之