



国际电气工程先进技术译丛

WILEY

锂二次电池原理与应用

Principles and Applications of Lithium Secondary Batteries

(韩) Jung-Ki Park 等著

张治安 杜柯 任秀 译



机械工业出版社
CHINA MACHINE PRESS



国际电气工程先进技术译丛

锂二次电池原理与应用

(韩) Jung-Ki Park 等著
张治安 杜柯 任秀 译



机械工业出版社

锂二次电池在日常生活以及工业界得到了广泛的应用和普及,正处于蓬勃发展时期。本书共分6章,第1章简述了电池发展历史,介绍了锂二次电池及其发展。第2章介绍了电池化学的基础。第3章以较大篇幅全面介绍了锂二次电池用的正极材料、负极材料、电解液、隔膜以及其他辅助材料,然后对锂二次电池中的界面反应与特性进行了重点介绍。第4章对电池研究中的电化学分析与材料性能分析进行了介绍。第5章详述了电池的设计与制造。第6章概述了电池性能评估及其应用。本书的大量内容反映了锂二次电池的最新研究成果,基本概念清楚、思路清晰、内容全面、易于读者理解。各章节之间力求相对独立,又相互联系,内容上又是一个统一的整体。本书适合从事材料、化学、新能源等领域研究、开发和生产的科研人员,以及高等院校相关专业教师、高年级本科生和研究生使用。

Copyright© 2012 Wiley-VCH Verlag & Co. KGaA.

All Rights Reserved. This translation published under license. Authorized translation from the English language edition, entitled < Principles and Applications of Lithium Secondary Batteries >, ISBN < 978-3-527-33151-2 >, by < Jung-Ki Park >, Published by John Wiley & Sons, Ltd. No part of this book may be reproduced in any form without the written permission of the original copyrights holder.

本书中文简体字版由 Wiley 授权机械工业出版社出版,未经出版者书面允许,不得以任何方式复制或发行本书的任何部分。版权所有,翻印必究。

北京市版权局著作权合同登记图字:01-2013-2609号。

图书在版编目(CIP)数据

锂二次电池原理与应用/(韩)朴正基(Jung-Ki Park)等著;张治安等译. —北京:机械工业出版社,2014.6

(国际电气工程先进技术译丛)

ISBN 978-7-111-46935-3

I. ①锂… II. ①朴…②张… III. ①锂离子电池—研究 IV. ①TM912

中国版本图书馆CIP数据核字(2014)第119151号

机械工业出版社(北京市百万庄大街22号 邮政编码100037)

策划编辑:刘星宁 责任编辑:郑彤

版式设计:霍永明 责任校对:樊钟英

封面设计:马精明 责任印制:杨曦

北京机工印刷厂印刷(三河市南杨庄国丰装订厂装订)

2014年8月第1版第1次印刷

169mm×239mm·20.25印张·393千字

0 001—2 500册

标准书号:ISBN 978-7-111-46935-3

定价:88.00元



凡购本书,如有缺页、倒页、脱页,由本社发行部调换

电话服务

网络服务

社服务中心:(010) 88361066 教材网: <http://www.cmpedu.com>

销售一部:(010) 68326294 机工官网: <http://www.cmpbook.com>

销售二部:(010) 88379649 机工官博: <http://weibo.com/cmp1952>

读者购书热线:(010) 88379203 封面无防伪标均为盗版

贡献者列表

Chil-Hoon Doh

韩国电工研究所 (KERI)
电池介电研究中心
12 Bulmosan-ro 10beon-gil, Seongsan-gu
Changwon-si, Gyeongsangnam-do,
642-120 韩国

Kyoo-Seung Han

忠南国立大学
精细化工和应用化学系
99 Daehak-ro, Yuseong-gu
Daejeon, 305-764
韩国

Young-Sik Hong

首尔教育大学
科学教育系
96 Seochojungang-ro, Seocho-gu
Seoul, 137-742
韩国

Kisuk Kang

首尔大学
材料科学与工程系
1 Gwanak-ro, Gwanak-gu
Seoul, 151-742
韩国

Dong-Won Kim

汉阳大学
化学工程系
222 Wangsimni-ro, Seongdong-gu
Seoul, 133-791
韩国

Jae Kook Kim

全南大学
材料科学与工程系
77 Yongbong-ro, Buk-gu
Gwangju, 500-757
韩国

Sung-Soo Kim

忠南国立大学
绿色能源技术研究生院
99 Deahak-ro, Yuseong-gu
Daejeon, 305-764
韩国

Chang Woo Lee

庆熙大学
化学工程系
26 Kyunghee-daero, Dongdaemun-gu
Seoul, 130-701
韩国

IV 锂二次电池原理与应用

Sung-Man Lee

江原国立大学
先进材料科学与工程系
1 Kangwondaehak-gil, Chuncheon-si
Gangwon-do, 200-701
韩国

Sang-Young Lee

江原国立大学
化学工程系
1 Kangwondaehak-gil, Chuncheon-si
Gangwon-do, 200-701
韩国

Young-Gi Lee

韩国电子通信研究院 (ETRI)
电源控制装置研究团队
218 Gajeong-ro, Yuseong-gu
Daejeon, 305-700
韩国

Yong Min Lee

韩巴大学
化学与生物工程系
125 Dongseo-daero, Yuseong-gu
Daejeon, 305-719
韩国

Hong-Kyu Park

LG 化学
电池研究院
104-1 Munji-dong, Yuseong-gu
Daejeon, 305-380
韩国

Jung-Ki Park

韩国科学技术院 (KAIST)
化学与生物分子工程系
291 Deahak-ro, Yuseong-gu
Daejeon, 305-701
韩国

Seung-Wan Song

忠南国立大学
精细化工和应用化学系
99 Deahak-ro, Yuseong-gu
Daejeon, 305-764
韩国

译 者 序

随着手机、便携式计算机、电动工具等日益普及，以及电动车、储能市场的不断扩大，对锂二次电池的需求不断增长。同时，各国科技工作者对锂二次电池的研究也取得了不断进展。在科研过程中，我们发现《锂二次电池原理与应用》一书系统介绍了锂二次电池的基础知识、最新的研究成果和发展趋势，内容丰富，具有较高的学术水平和较强的应用价值。翻译本书有助于我们进一步加深对锂二次电池的理解，中译本的出版对从事化学电源工作的科研人员具有较强的参考价值，同时本书对高等院校相关专业的师生来说也不失为一本有价值的教学参考书。

本书由中南大学张治安（译者序及前言、第3章、第5章）、中南大学杜柯（第1~4章）和中南大学任秀（第3章、第6章）负责翻译。全文由张治安统稿、定稿。

在此，我们要感谢对本书翻译出版给予帮助的众多朋友。感谢机械工业出版社的刘星宁先生为本书的出版做了大量工作，使得本书得以顺利出版。我们也感谢机械工业出版社的相关编辑对本书的关心和在本书编辑出版过程中付出的辛勤劳动！

诚然，由于译者水平有限，时间仓促，书中难免存在疏漏和不足之处，恳请广大读者批评指正。

张治安
2014年6月

前 言

锂二次电池，作为一种重要的能源存储系统，人们更多地期望技术上取得重大突破。但是，要在一本书里系统而富有逻辑地将锂二次电池的原理与应用阐释清楚，却不是一件容易的事。我也曾认为，广大读者迫切需要有一本能涵盖锂二次电池各种知识的综合性图书。鉴于此，我和其他几位专家达成了共识，一起着手编写本书。本书的作者都是研究锂二次电池技术的专家、学者，他们分别来自大学、研究中心和工业界。

在编写之前，我们一致同意，本书的编写思路如下：除了基本事实外，书中各章所涉及的相关解释说明，都采用简单而统一的模式做通俗易懂的阐释。对于这点，作为作者代表，我也是按照这样的编写思路，审阅了本书的目录，并按此原则重新编排了书中所有的内容。即便如此，我仍担心我们的初衷没有完全实现，但是，毋庸置疑，我们已经尽了最大的努力。

有关这本书的篇章结构，我们进行了多次讨论。首先是引言，紧接着讲的是电池电化学反应的基本知识。接下来，我们介绍了电池关键组成部分如正极材料、负极材料、电解液以及界面反应的结构与性能。此外，我们还介绍了与电池相关的电化学和物理性能的分析技术。这本书还包括电池设计、制造以及性能评估。

早在 2006 年，我们就有了编写这本书的想法，花了四年的时间才得以完成。这确实是一个漫长的过程，编写者们经历了几十次的反复讨论。在此过程中，我们互相激励，成功地克服了所有的困难，期望本书能在相关的领域中做出重要的贡献。为了编写此书，我们常常在讨论的时候，用盒饭当午餐。尽管如此，我想，这一过程一定给我们留下了美好的回忆。

在此，我要特别感谢为本书的出版做出努力的人们。他们分别是：Yong-Mook Kang 教授，审阅了书中涉及正极部分的内容；Hochun Lee 教授，审阅了电化学分析技术部分；Doo-Kyung Yang 教授，制作了 NMR 分析的草图；Nam-Soon Choi 教授，审阅了电解液和界面反应部分。我也非常感谢 Myung-su Lee 女士，她为我们无数次周末会议提供了便利。最后，我们要特别感谢的是读者。

KAIST 实验室

作者代表 Jung-Ki Park

目 录

贡献者列表

译者序

前言

第1章 引言	1
1.1 电池的历史	1
1.2 电池技术的发展	2
1.3 锂二次电池的概述	4
1.4 锂二次电池的未来	6
参考文献	6
第2章 电池化学的基础	7
2.1 电池的组成	7
2.1.1 电化学单元和电池	7
2.1.2 电池组件和电极	7
2.1.3 全电池和半电池	8
2.1.4 电化学反应和电势	8
2.2 电池电压和电流	9
2.2.1 电压	9
2.2.2 电流	10
2.2.3 极化	11
2.3 电池特性	12
2.3.1 容量	12
2.3.2 能量密度	12
2.3.3 功率	12
2.3.4 循环寿命	13
2.3.5 放电曲线	13
第3章 锂二次电池材料	15
3.1 正极材料	15
3.1.1 正极材料的发展史	15
3.1.2 正极材料的概述	16

VIII 锂二次电池原理与应用

3.1.2.1 正极材料的氧化还原反应	16
3.1.2.2 放电电压曲线	17
3.1.2.3 正极材料的特性要求	19
3.1.2.4 正极材料的工作原理	19
3.1.3 正极材料的结构与电化学性质	20
3.1.3.1 层状化合物	20
3.1.3.2 尖晶石化合物	39
3.1.3.3 橄榄石型化合物	43
3.1.3.4 钒的化合物	48
3.1.4 通过表面修饰改善性能	50
3.1.4.1 层状结构化合物	51
3.1.4.2 尖晶石化合物	52
3.1.4.3 橄榄石型化合物	55
3.1.5 正极材料的热稳定性	55
3.1.5.1 电池安全的基本理论	55
3.1.5.2 电池安全与正极材料	59
3.1.5.3 正极的热稳定性	60
3.1.6 正极材料物理性质的预测与正极材料设计	65
3.1.6.1 第一性原理计算的介绍	67
3.1.6.2 采用第一性原理计算来预测和考察电极的物理性质	69
参考文献	73
3.2 负极材料	77
3.2.1 负极材料的发展史	77
3.2.2 负极材料的概述	77
3.2.3 负极材料的类型与电化学特性	79
3.2.3.1 金属锂	79
3.2.3.2 碳材料	79
3.2.3.3 非碳材料	104
3.2.4 小结	121
参考文献	122
3.3 电解液	125
3.3.1 液体电解液	126
3.3.1.1 液体电解液的要求	126
3.3.1.2 液体电解液的组成	126
3.3.1.3 液态电解液的性质	130

3.3.1.4	离子液体	132
3.3.1.5	电解液添加剂	136
3.3.1.6	电解液热稳定性的改善	141
3.3.1.7	液体电解液的发展趋势	142
3.3.2	聚合物电解质	143
3.3.2.1	聚合物电解质的类型	143
3.3.2.2	聚合物电解质的制备	149
3.3.2.3	聚合物电解质的性质	151
3.3.2.4	聚合物电解质的发展趋势	152
3.3.3	隔膜	153
3.3.3.1	隔膜的功能	153
3.3.3.2	隔膜的基本性质	154
3.3.3.3	隔膜对电池装配的影响	155
3.3.3.4	隔膜的抗氧化性	156
3.3.3.5	隔膜的热稳定性	157
3.3.3.6	隔膜材料的发展	157
3.3.3.7	隔膜的制造工序	159
3.3.3.8	隔膜的前景	159
3.3.4	粘结剂、导电剂与集流体	160
3.3.4.1	粘结剂	160
3.3.4.2	导电剂	167
3.3.4.3	集流体	169
参考文献		170
3.4	界面反应与特征	173
3.4.1	非水电解液的电化学分解	173
3.4.2	电极表面 SEI 膜的形成	178
3.4.3	负极-电解液的界面反应	180
3.4.3.1	锂金属-电解液的界面反应	181
3.4.3.2	石墨(碳材料)的界面反应	186
3.4.3.3	SEI 膜的厚度	187
3.4.3.4	添加剂的影响	189
3.4.3.5	非碳负极与电解液间的界面反应	190
3.4.4	正极-电解液的界面反应	193
3.4.4.1	氧化物正极的本征表面层	193
3.4.4.2	氧化物正极的 SEI 膜	194

X 锂二次电池原理与应用

3.4.4.3 氧化物正极的界面反应	194
3.4.4.4 磷酸盐正极的界面反应	199
3.4.5 集流体-电解液的界面反应	199
3.4.5.1 铝的本征层	200
3.4.5.2 铝的腐蚀	200
3.4.5.3 铝表面钝化层的形成	202
参考文献	203
第4章 电化学分析与材料性能分析	206
4.1 电化学分析	206
4.1.1 开路电压	206
4.1.2 线性扫描伏安法	207
4.1.3 循环伏安法	207
4.1.4 恒电流法	209
4.1.4.1 电压截止控制法	209
4.1.4.2 恒容截止控制法	210
4.1.5 恒压法	210
4.1.5.1 恒压充电	211
4.1.5.2 电势阶跃测试	211
4.1.6 恒电流间歇滴定法和恒电位间歇滴定法	212
4.1.6.1 恒电流间歇滴定法	212
4.1.6.2 恒电位间歇滴定法	213
4.1.7 交流阻抗分析	213
4.1.7.1 原理	213
4.1.7.2 等效电路模型	215
4.1.7.3 电极特征分析的应用	220
4.1.7.4 应用分析(1): Al/LiCoO ₂ /电解液/碳/Cu 电池	222
4.1.7.5 应用分析(2): Al/LiCoO ₂ /电解液/MCMB/Cu 电池	226
4.1.7.6 相对介电常数	226
4.1.7.7 离子电导率	227
4.1.7.8 扩散系数	228
4.1.8 EQCM 分析	229
参考文献	232
4.2 材料性能分析	233
4.2.1 X射线衍射分析	233
4.2.1.1 X射线衍射分析原理	233

4.2.1.2 Rietveld 精修	235
4.2.1.3 原位 XRD	236
4.2.2 红外光谱和拉曼光谱	240
4.2.2.1 红外光谱	241
4.2.2.2 拉曼光谱	244
4.2.3 固态核磁共振光谱	247
4.2.4 X 射线光电子能谱	251
4.2.5 X 射线吸收光谱	254
4.2.5.1 X 射线吸收近边结构	255
4.2.5.2 扩展 X 射线吸收精细结构	255
4.2.6 透射电镜	260
4.2.7 扫描电镜	263
4.2.8 原子力显微镜	265
4.2.9 热分析	268
4.2.10 气相色谱-质谱	272
4.2.11 电感耦合等离子体质谱	275
4.2.12 比表面积测试	276
参考文献	280
第 5 章 电池设计和制造	282
5.1 电池设计	282
5.1.1 电池容量	282
5.1.2 电极电势与电池电压的设计	284
5.1.3 正极/负极容量比的设计	285
5.1.4 电池设计的实际应用	287
5.2 电池制造工序	289
5.2.1 电极制造工艺	291
5.2.1.1 电极浆料的制备	291
5.2.1.2 电极涂覆	291
5.2.1.3 辊压工序	292
5.2.1.4 分切工序	292
5.2.1.5 真空干燥工序	293
5.2.2 装配工序	293
5.2.2.1 卷绕工序	293
5.2.2.2 卷芯入壳/正负极耳焊接/辊槽工序	295
5.2.2.3 注液工序	295

5.2.2.4 正极极耳焊接/封口/X射线检测/清洗工序	295
5.2.3 化成工序	295
5.2.3.1 化成工序的目的	295
5.2.3.2 步骤与功能	295
参考文献	296
第6章 电池性能评估	297
6.1 电池充放电曲线	297
6.1.1 充放电曲线的重要性	297
6.1.2 充放电曲线的调整	299
6.1.3 过充曲线与充放电曲线	300
6.2 电池的循环寿命	301
6.2.1 循环寿命的重要性	301
6.2.2 电池循环寿命的影响因素	302
6.3 电池容量	303
6.3.1 概述	303
6.3.2 电池容量	304
6.3.3 电池容量的测试	305
6.4 倍率放电下的放电特性	306
6.5 温度特性	307
6.5.1 低温特性	308
6.5.2 高温特性	308
6.6 能量密度与功率密度（质量能量密度与体积功率密度）	309
6.6.1 能量密度	309
6.6.2 功率密度	309
6.7 应用	309
6.7.1 移动设备的应用	310
6.7.2 交通设备的应用	310
6.7.3 其他应用	310

第 1 章 引言

随着信息技术 (IT) 的迅速发展, 移动通信设备的数量激增。21 世纪正朝着高质量通信服务无时无处不在的时代发展, 这很大程度上可归因于锂二次电池的发展, 它在 20 世纪 90 年代首次商业化。与其他二次电池相比, 锂二次电池不仅具有更高的工作电压和更大的能量密度, 工作寿命也更长。这些优异的特性使其可以满足各种不断发展的设备的复杂要求。全世界都在努力发展现有的锂二次电池技术并将其应用范围从环保型交通扩大到其他领域, 例如储能、医疗和国防。

相关技术的持续发展以及技术创新需要对锂二次电池有一个基本和系统的了解。

1.1 电池的历史

电池可以定义为一个通过电化学反应将电极材料的化学能直接转化为电能的系统。对电池的最早描述出现在伏特 (Volta) 于 1800 年发表在伦敦皇家学会刊物的文章中, 伏特是意大利帕维亚大学的教授。1786 年, 意大利的伽伐尼 (Galvani) 发现用金属物体接触青蛙的大腿会引起其肌肉抽搐。他声称“动物电”产生于青蛙体内并通过肌肉进行传送。伏特怀疑“动物电”的可信性, 并证实动物的体液充当两种不同金属间的电解液。伏特在 1800 年发明了伏特电堆 (见图 1.1a), 在该装置中, 用浸泡在碱溶液中的布隔开两种金属的堆积片, 再以导线连接两端就会产生电流, 这是我们今天所认识的电池的最初形式^[1]。

1932 年, 在巴格达 (Baghdad) 的一处遗址发现了一个两千多年前的陶罐 (见图 1.1b), 这被认为是最早的电池标本。该陶罐高 15 cm, 包括一个用铜棒和铁棒固定的铜柱, 棒已被酸腐蚀。虽然有些学者认为该手工艺品是一个原始电池, 但它是否真有这种用途却无从考证。

电池可以分为一次电池和二次电池 (或可充电电池)。一次电池使用一次后即废弃, 二次电池可以充电使用多次。自从发明伏特电堆起, 人类已经开发并商业化各种各样的电池。

最早被广泛使用的一次电池是勒克朗谢 (或锌锰) 电池, 它由一位叫勒克朗谢 (Leclanché) 的法国工程师于 1865 年发明。它包括一个锌负极、一个二氧化锰 (MnO_2) 正极以及氯化铵 (NH_4Cl) 和氯化锌 (ZnCl_2) 组成的酸性电解液, 该电池的电动势为 1.5 V, 有着广泛的应用。后来, 勒克朗谢电池中的酸性电解液被

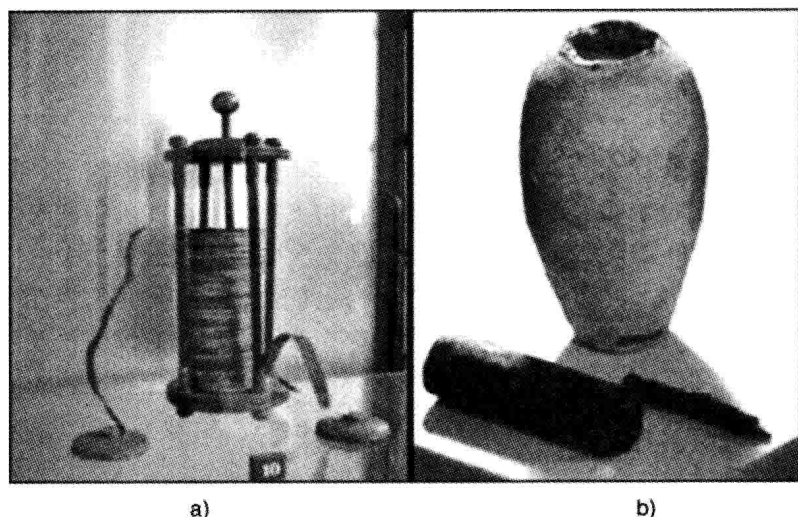


图 1.1 伏特电堆（图 a）和 Baghdad 电池（图 b）

KOH 碱性电解液代替，演变成了碱性电池，它有着和勒克朗谢电池一样的电压，但容量和放电能力得到了提高。后来又出现了新型的一次电池，例如锌-空气电池（1.4 V）和氧化银电池（1.5 V）。一次电池的性能在 20 世纪 70 年代得到了显著提高，当时以金属锂为负极的 3 V 锂一次电池得到了商业化。

最古老的二次电池是由法国物理学家普朗特（Planté）于 1859 年发明的铅酸电池。铅酸电池以二氧化铅为正极，铅为负极，硫酸为电解液。单个电池的电动势为 2 V，常用做机动车辆的储能电池。NiCd（1.2 V）电池在 1984 年开始普及并取代小型电器中的一次电池^[2]。然而，由于镉对环境的有害影响，NiCd 电池如今已不被广泛使用。

在 20 世纪 90 年代早期，相对于 NiCd 电池，NiMH（1.2 V）电池由于环保且性能更优异因而获得青睐。紧随其后出现的 3 V 锂二次电池由于能量密度得到显著提高、结构紧凑且重量轻迅速占领了便携式设备的市场，包括手机、笔记本电脑和摄像机^[3]。

1.2 电池技术的发展

在 1800 年发明的伏特电堆之后，电池技术 200 余年的发展史上出现了两个重要的里程碑。一个是一次电池发展到二次电池，另一个是工作电压提高至 3 V。锂二次电池以锂离子为主要的电荷载体，在重量轻的前提下仍可保持高达 3.7 V 的平

均放电电压。锂二次电池在目前所有可实际应用的电池中具有最高的能量密度，引领着电池技术的革新。

回顾能量密度随着二次电池技术发展的变化可以发现，铅酸电池的质量比能量约为 30 Wh/kg，体积能量密度约为 100 Wh/L，而锂离子电池的能量密度以 10% 的年增长率得到提高。目前圆柱形锂二次电池的质量比能量约为 200 Wh/kg，体积能量密度约为 600 Wh/L（见图 1.2）。锂离子电池的质量比能量分别是铅酸电池和 NiMH 电池的 5 倍和 3 倍^[4]。

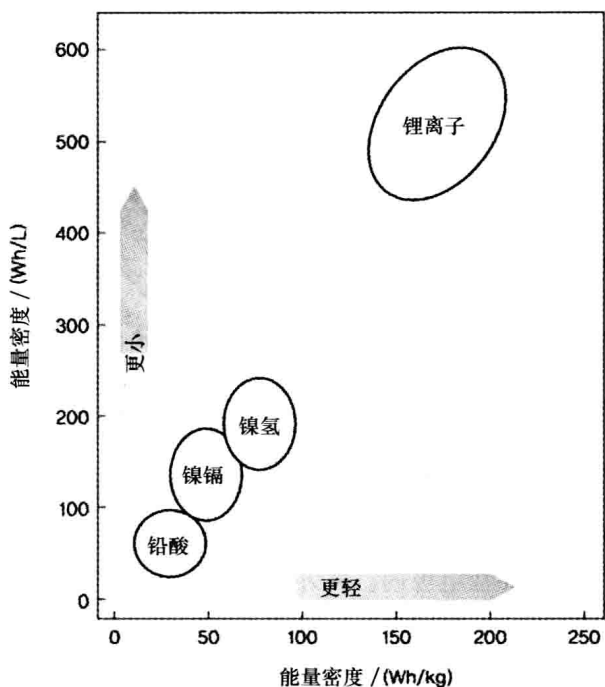


图 1.2 电池技术的发展及随之能量密度的变化

NiMH 电池作为二次电池中的一种，虽然工作电压和能量密度有限，但由于具有优异的稳定性因而在混合动力汽车（HEV）应用领域很受欢迎。近年来，插电式混合动力汽车（PHEV）和电动汽车（EV）的出现使锂二次电池受到了更多的关注。与 NiMH 电池相比，锂二次电池具有更高的能量输出。用于电动汽车的二次电池必须能快速充电、重量轻和性能优异，因此未来围绕锂二次电池的技术发展可能具有相当大的竞争力。我们可以预料革命性的和持续不断的技术进步终究会克服当前的局限。

1.3 锂二次电池的概述

能被称为二次电池的电池必须具有负极和正极可重复充放电的特点。电极结构在离子脱嵌的过程中必须保持稳定,在此过程中电解液充当离子传输的介质。锂二次电池的充电示意图如图 1.3 所示。

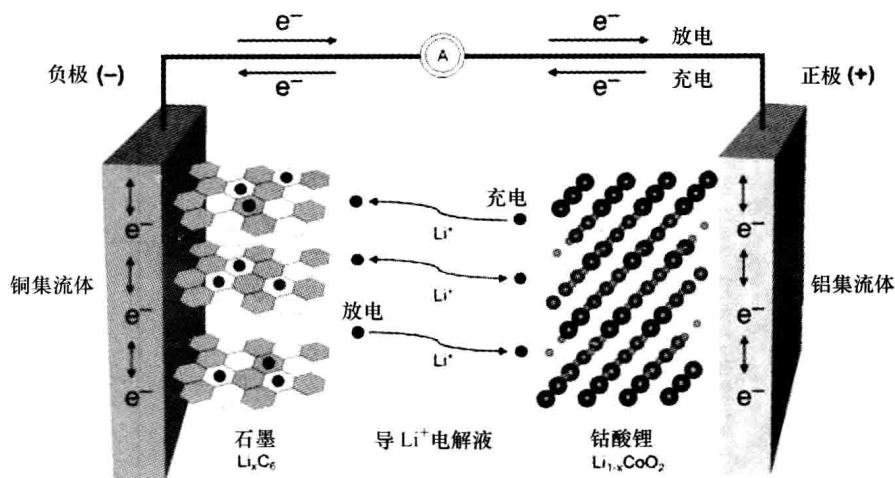


图 1.3 锂二次电池中 Li^+ 在电解液中的迁移以及在电极中的嵌入/脱出

当流入电极的离子和通过导体进入电极的电子相遇时就会发生电荷中和,从而通过一种介质将电能储存在电极内。此外,当离子从电解液中快速进入电极时,反应速率增加。换句话说,电池的总反应时间很大程度上取决于电解液与电极间的离子迁移。电荷中和条件下嵌入电极的离子数量决定了电能储存容量。从根本上说,离子和材料的类型是影响材料电能储存能力的主要因素。基于锂离子(Li^+)的电池就是我们所知的锂二次电池。

锂是所有金属中最轻的,并具有最低的标准还原电位,它可以产生 3 V 以上的工作电压。金属锂以高的比能量和能量密度成为负极材料的理想选择。由于锂二次电池的工作电压比水的分解电压高,因此必须用有机电解液而不能使用水溶液。能够进行 Li^+ 脱嵌的材料可用作电极。

锂二次电池使用过渡金属氧化物做正极,碳做负极。液态锂离子电池(LIB)的电解液采用有机溶剂,而聚合物锂离子电池(LIPB)则采用固态聚合物复合材料。

如图 1.4 所示,商业化的锂二次电池可根据电池的形状和组成材料进行分类。电池的不同形式包括圆柱形笔记本电池、便携式设备用方形电池、纽扣式电池和包装在铝塑复合材料中的软包电池^[4]。