

能源材料与化学电源 综合实验教程

NENGYUAN CAILIAO YU HUAXUE DIANYUAN
ZONGHE SHIYAN JIAOCHENG

编著 钟洪彬 胡传跃 刘 鑫
陈占军 吴腾宴 游从辉

能源材料与化学电源 综合实验教程

编 著 钟洪彬 胡传跃 刘 鑫
陈占军 吴腾宴 游从辉



西南交通大学出版社

· 成都 ·

图书在版编目 (C I P) 数据

能源材料与化学电源综合实验教程 / 钟洪彬等编著.
—成都: 西南交通大学出版社, 2018.7
ISBN 978-7-5643-6254-6

I. ①能… II. ①钟… III. ①锂离子电池 - 材料 - 高等学校 - 教材②锂离子电池 - 电极 - 材料 - 高等学校 - 教材 IV. ①TM912

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2018) 第 138827 号

能源材料与化学电源综合实验教程

编著 / 钟洪彬 胡传跃 刘 鑫
陈占军 吴腾宴 游从辉

责任编辑 / 牛 君
封面设计 / 何东琳设计工作室

西南交通大学出版社出版发行
(四川省成都市二环路北一段 111 号西南交通大学创新大厦 21 楼 610031)
发行部电话: 028-87600564 028-87600533
网址: <http://www.xnjdcbs.com>
印刷: 四川森林印务有限责任公司

成品尺寸 185 mm × 260 mm
印张 5.5 字数 115 千
版次 2018 年 7 月第 1 版 印次 2018 年 7 月第 1 次

书号 ISBN 978-7-5643-6254-6
定价 22.00 元

课件咨询电话: 028-87600533
图书如有印装质量问题 本社负责退换
版权所有 盗版必究 举报电话: 028-87600562

前 言

能源材料与化学电源综合实验是材料化学和新能源材料与器件专业开设的一门非常重要的理论实践结合课程。但目前国内外尚无该门课程统一、规范、完备的实验教程，多数学校相关实验与其他基础学科交叉教学，实验课程讲授文本以教师自编讲义为主，实验内容脱胎于无机材料实验、仪器分析实验等课程，缺乏特定专业性针对性，并且脱离行业生产实践，难以满足特色应用型本科人才的培养要求。针对目前国内高校材料化学和新能源材料与器件专业发展趋势以及应用型人才培养要求，我们组织编写了这本具有专业和行业针对性，能紧密结合企业生产实践来培养人才的特色实验教材。

当前新能源材料和化学电源领域技术日新月异，新技术、新工艺不断涌现。这一切变化使我们意识到，作为培养高等应用型技术人才的高等院校，必须顺应时代发展的要求，及时调整教学内容。为此，我们在自编讲义基础上，调整教学内容，及时将能源材料和化学电源技术发展的最新动态纳入教材，力争使我们培养的学生不仅能够与时代同步，而且能够走在学科发展的前沿，为社会输送大批优秀的应用型高级工程技术人员和研究型技术人员。

本教材以锂离子电池和电极材料为主线，先简单介绍了锂离子电池及电池材料的相关基础知识，然后按电极材料制备、电极材料表征、电极制备、电池组装和电池电性能测试设计编排相关实验，力求让读者由浅入深，了解锂离子从材料制备、表征到电池制作、性能测试全过程。

本教材可作为高等学校相关专业学生使用的教材，亦可供科研人员和工程技术人员参考。

由于编者水平有限，书中难免有不足和疏漏之处，敬请广大读者批评指正。

编 者

2017年12月

目 录

绪 论	1
第一章 能源材料与化学电源基础知识	4
第一节 化学电源简介	4
第二节 锂离子电池简介	11
第二章 能源材料实验	25
实验一 直接沉淀法合成锂离子电池正极前驱体材料	25
实验二 高温固相法制备锂离子电池正极前驱体材料	27
实验三 机械化学法合成锂离子电池正极材料	29
实验四 熔融盐法合成锂离子电池正极材料	31
实验五 水热法合成锂离子电池正极材料	33
实验六 锂离子电池正极材料烧结过程热分析	35
实验七 锂离子电池正极材料物相分析	38
实验八 锂离子电池正极材料粒度及松装密度分析	44
第三章 化学电源实验	52
实验九 锂离子电池正极配方设计及浆料制备	52
实验十 锂离子电池正极极片制备(涂布和辊压)	56
实验十一 锂离子电池负极配方设计及浆料制备	60
实验十二 锂离子电池负极制备(涂布和辊压)	64
实验十三 扣式锂离子电池制作	67
实验十四 锂离子电池综合电性能测试	70
参考文献	74

绪 论

一、能源材料与化学电源综合实验的学习目的

能源材料与化学电源综合实验是能源材料与器件专业方向学生必修的一门课程。通过实验教学可以帮助学生巩固和增加课堂中所学知识，为理论联系实际提供了具体的条件，通过各种实验项目，介绍有关的基本原理、基本手段、基本仪器、基本操作技术与有关的基本知识。通过这种多层次、全面系统的实验训练，应达到下列要求：

(1) 学生初步了解能源材料与化学电源制备、表征与检测的研究方法，掌握与之有关的基本实验技术和常见仪器的使用方法。

(2) 通过学生自己准备和进行实验，仔细地观察和分析实验现象，归纳实验结论，从而培养独立工作和思考的能力。在上述基础上，巩固并加深学生对能源材料和化学电源基本原理与概念的理解，增强解决实际问题的能力。

(3) 通过训练学生的动手能力、观察能力、查阅文献能力、思维能力、想象能力、表达能力，使学生从大学阶段开始便逐步养成严谨求实、开拓进取的科学态度和工作作风，为以后的学习和工作打好基础。

二、能源材料与化学电源综合实验的学习方法

能源材料与化学电源综合实验的学习，除了需要有明确的学习目的和严格遵守实验室守则之外，还需要掌握学习方法。现将学习能源材料与化学电源综合实验的方法进行简要介绍。

1. 认真预习

- (1) 认真阅读实验教材及指定的教科书和参考资料。
- (2) 明确实验目的，回答实验教材中的思考题，理解实验原理。
- (3) 熟悉实验内容，了解基本操作和仪器的使用，以及注意事项。
- (4) 写出预习报告（内容包括简要的原理、步骤，做好实验的关键，应注意的安全问题等）。

2. 做好实验

实验过程中要做到：

- (1) 严守纪律，保持肃静，认真按照实验内容（步骤）和操作规程进行实验，仔

细观察现象，真实地做好详细记录。

(2) 遇到问题，要善于分析，力争自己解决问题。如果观察到的实验现象与理论不符，先要尊重实验事实，然后加以分析，必要时重复实验进行核对，直到从中得出正确的结论。疑难问题可以同教师讨论。若实验失败，找出原因，经教师同意，重做实验。

(3) 保持实验室整洁，实验耗材等无毒无害废物只能丢入废物缸内，规定回收的废液一定要倒入回收容器内，决不许倒入下水道，要养成良好习惯。

(4) 爱护实验室财产，小心使用仪器和设备，节约药品、水、电和各类气体。

3. 写好实验报告

实验结束后要及时写好实验报告。报告内容大致如下：

(1) 实验目的、原理和内容。

(2) 实验记录。包括实验现象、原始数据。

(3) 实验结果。包括对实验现象进行分析和解释；对改变实验条件所得实验结果所呈现的规律进行归纳总结；对原始数据进行处理，以及对实验结果进行讨论；对实验内容和实验方法提出改进意见等。

对于实验报告的格式，可根据不同的实验写出不同的格式。

三、能源材料与化学电源综合实验的安全操作

安全是实验工作者要特别注意的大事。安全不仅关系到个人安危，而且关系到国家财产和其他人的生命安全。在能源材料与化学电源综合实验中，需使用易燃、易爆、易腐蚀或有毒性的化学试剂，大量使用易损的玻璃仪器和某些精密分析仪器，使用水、电、氧气等。故在实验室做实验时，首先必须在思想上十分重视安全问题，绝不能麻痹大意。其次在实验前应充分了解本实验原理、步骤和 safety 注意事项。仔细检查仪器的质量和安装是否良好，并严格遵守操作规程，避免事故发生。为确保实验的正常进行和人身安全，特制订以下实验室的安全守则：

(1) 水、电一经使用完毕应立即关闭。离开实验室时应仔细检查水、电、气，门、窗是否均已关好。

(2) 实验室内严禁饮食、吸烟。一切化学药品禁止入口。实验完毕，必须洗净双手。

(3) 绝对不允许任意混合各种化学药品，以免发生意外事故。

(4) 一切用到易挥发的和易燃的物质的实验，都应在远离火源的地方进行。产生有刺激性或有毒气体的实验，必须在通风橱内进行。需闻气体气味时，试管口应离面部 20 cm 左右，用手轻轻扇向鼻孔，不能对着管口去闻。

(5) 浓酸、浓碱具有强烈的腐蚀性，切勿溅在皮肤和衣服上，眼睛更应注意保护。稀释它们时（特别是 H_2SO_4 ）应将它们慢慢倒入水中，并不断搅动，而不能反向进行，

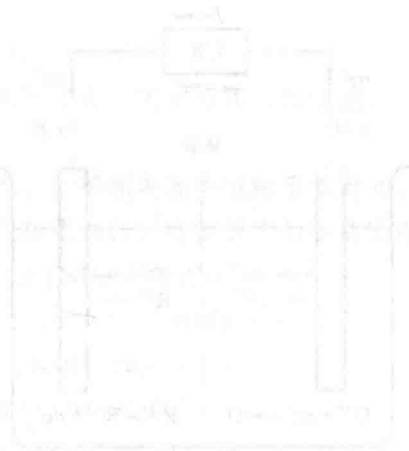
以避免迸溅。

(6) 有毒药品(如重铬酸钾、钡盐、铅盐、砷的化合物,特别是氰化物)不得入口或接触伤口,剩余的废液也不能随便倒入下水道。

(7) 加热试管时,不要将试管口指向自己或别人,也不要俯视正在加热的液体,以免溅出的液体烫伤人。

(8) 未经教师许可,不得随意做规定以外的实验。实验室所有仪器、药品,不得带出室外。

(9) 分析天平、热重分析仪、XRD、激光粒度分析仪等均为实验中使用的精密仪器,使用时应严格遵守操作规程。用完后,及时关闭仪器。



第一章 能源材料与化学电源基础知识

第一节 化学电源简介

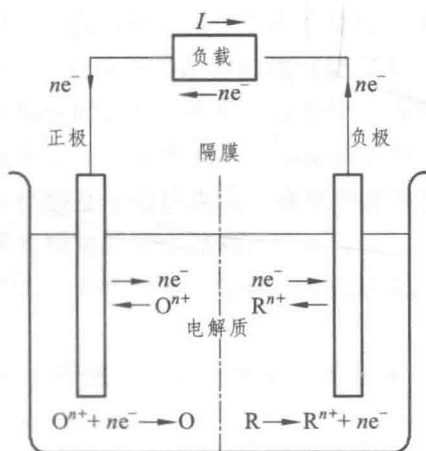
一、化学电源工作原理与结构组成

化学电源也叫化学电池或电池，是一种通过化学反应将化学能直接转化成电能的装置。化学电源作为一种能量转换装置，在实现化学能直接转换成直流电能的过程中，必须具备两个必要条件：

(1) 化学反应中失去电子的过程（即氧化过程）和得到电子的过程（即还原过程）必须分隔在两个不同区域进行。

(2) 物质在进行转变的过程中，电子必须通过外电路。

化学电源一般由电极（包括正极和负极）、电解质、隔膜和外壳组成，如图 1-1 所示。



Oⁿ⁺—氧化态物质 R—还原态物质

图 1-1 化学电源结构

电极是电池的核心部分，由活性物质和导电骨架组成。活性物质是指正、负极中参加成流反应的物质，是决定化学电源基本特性的重要部分。活性物质多为固体，也有液体和气体。对活性物质的要求是电化学活性高，组成电池的电动势高，即自发反

应的能力强,质量比容量和体积比容量大,在电解液中化学稳定性好,电子导电性好,资源丰富,价格便宜。导电骨架也叫集流体,它的作用是把活性物质与外电路接通,并使电流分布均匀,另外还起到支撑活性物质的作用。

电解质主要用于正负极之间的离子电荷传导。有的电解质还参与成流反应,因此一般选用一些高离子导电性的物质。对电解质的要求是化学稳定性好,在储存期间电解质与活性物质界面间的电化学反应速率慢,这样可以减小电池的自放电容量损失。此外,对电解质还要求电导率高,溶液的欧姆电压降小,这样有利于降低电池内阻。无论是液态电解质还是固体电解质,都要求具有离子导电性,而不具有电子导电性。目前常用的电解质以水溶液体系居多,但也有有机溶剂电解质、熔融盐电解质甚至固体电解质应用于一些新型化学电源和特种电源中。

隔膜置于电池正负极之间,其主要作用是防止正负极活性物质直接接触形成电子导电通路,造成电池内部短路。隔膜的好坏直接影响电池的性能和寿命。对隔膜一般要求其在电解液中具有良好的化学和电化学稳定性,具有一定机械强度和抗弯曲能力,能耐受电极活性物质氧化和还原作用;同时隔膜应对电解质离子运动阻力较小,但对电子绝缘,并能阻挡从电极上脱落的活性物质微粒和枝晶生长。

外壳是电池的容器。现有化学电源中,除锌锰干电池选用锌电极兼做外壳外,其他电池一般选用非活性物质做外壳。电池外壳要求机械强度高、耐震动和冲击,并能耐受高低温环境变化及电解液腐蚀。常见的电池外壳材料包括金属、塑料和硬橡胶等。

二、化学电源的类型

1. 按工作方式分类

化学电源按工作方式可分为一次电池和二次电池。

(1) 一次电池

该种电池又称原电池,如果原电池中电解质不流动,则称为干电池。由于电池反应本身不可逆或可逆反应很难进行,电池放电后不能充电再用。如:

锌锰干电池: $(-)\text{Zn} | \text{NH}_4\text{Cl} + \text{ZnCl}_2 | \text{MnO}_2 (+)$

碱性锌锰电池: $(-)\text{Zn} | \text{KOH} | \text{MnO}_2 (+)$

锌汞电池: $(-)\text{Zn} | \text{KOH} | \text{HgO} (+)$

镉汞电池: $(-)\text{Cd} | \text{KOH} | \text{HgO} (+)$

锌银电池: $(-)\text{Zn} | \text{KOH} | \text{Ag}_2\text{O} (+)$

碱性锌空气电池: $(-)\text{Zn} | \text{KOH} | \text{O}_2 (+)$

锂电池。

(2) 二次电池

习惯上又称蓄电池,即能反复多次充放电,循环使用的一类电池。如:

铅酸电池: $(-)\text{Pb} | \text{H}_2\text{SO}_4 | \text{PbO}_2 (+)$

镍镉电池： $(-)\text{Cd}|\text{KOH}|\text{NiOOH}(+)$

氢镍电池： $(-)\text{H}_2|\text{KOH}|\text{NiOOH}(+)$

金属氢化物-镍(MH-Ni)电池；

固体电解质电池(钠-硫电池)；

液态锂离子电池；

聚合物锂离子电池。

2. 两类特殊形式的电池

(1) 贮备电池

这种电池又称“激活电池”，其正、负极活性物质在贮存期不直接接触，使用前临时注入电解液或用其他方法使电池激活。如：

锌银电池： $(-)\text{Zn}|\text{KOH}|\text{Ag}_2\text{O}(+)$

镁银电池： $(-)\text{Mg}|\text{MgCl}_2|\text{AgCl}(+)$

铅高氯酸电池： $(-)\text{Pb}|\text{HClO}_4|\text{PbO}_2(+)$

(2) 燃料电池

该类电池又称“连续电池”，即将活性物质连续注入电池，使其连续放电。如：

氢氧燃料电池： $(-)\text{H}_2|\text{KOH}|\text{O}_2(+)$

三、化学电源的性能参数

1. 电池电动势 E

电池的电动势 E 是在通过电池的电流趋于零时两极间的电势差，它等于构成电池的各相界面上所产生电势差的代数和。两极各自的电势可通过能斯特方程计算。

2. 电池阻抗 Imp 和电池内阻 R

电池阻抗 Imp 由欧姆电阻、双电层电容(电极/溶液界面)和法拉第阻抗(与电极反应时电极/溶液界面电荷传递相对应的阻抗)三部分组成。由于有电容，电池阻抗必然与电流(或电压)频率有关。

电池内阻 R 又称全内阻，是指电流流过电池时所受到的阻力，它包括欧姆内阻和电化学反应中电极极化引起的内阻。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。极化内阻是指化学电源的正极与负极在进行电化学反应时，因极化所引起的电阻，包括电化学极化、浓差极化引起的电阻。

3. 开路电压 U 和工作电压 U_L

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 ，由于极化等的影响，一般开路电压小于电池电动势。工作电压 U_L 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电阻所造成的阻力。

开路电压:

$$U = E - \eta^+ - \eta^- \quad (1-1)$$

工作电压: $U_L = U - IR \quad (1-2)$

式中 η^+ ——正极极化过电位 (绝对值);

η^- ——负极极化过电位 (绝对值);

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。

4. 充电方法

充电方法分恒流充电和恒压充电两种。通常用到的方法是先恒流充电至某一上限电压, 再恒压充电至某一下限电流。

5. 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。

6. 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, 终止电压较低。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, 终止电压可高一些。因为小电流放电, 电极极化小, 活性物质能得到充分利用。

7. 放电电流和放电率

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时间 (单位: h)。例如, 电池的额定容量为 $30 \text{ A} \cdot \text{h}$, 以 2 A 电流放电, 则时率为 $30/2 = 15$, 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”放电, 表示放电电流数值为额定容量的 2 倍, 若电池容量为 $3 \text{ A} \cdot \text{h}$, 那么放电电流应为 $2 \times 3 = 6 \text{ (A)}$ 。换算成小时率则是 $3/6 = 1/2$ 小时率。

电池放电电流 (I)、电池容量 (C)、放电时间 (t) 之间的关系为:

$$I = C/t \quad (1-3)$$

“倍率”习惯用 C 表示, $2C$ 放电就是 2 “倍率”放电。“倍率”放电是我们的习惯

说法，如：

0.2C 放电——放电时间 $t = 1/0.2 = 5$ (h)，放电电流 $I =$ 电池容量 $\times 0.2$ A

0.5C 放电——放电时间 $t = 1/0.5 = 2$ (h)，放电电流 $I =$ 电池容量 $\times 0.5$ A

1C 放电——放电时间 $t = 1/1 = 1$ (h)，放电电流 $I =$ 电池容量 $\times 1$ A

2C 放电——放电时间 $t = 1/2 = 0.5$ (h)，放电电流 $I =$ 电池容量 $\times 2$ A

0.2C、0.5C、1C、2C 充电也是类似的意思。

8. 电池的容量与比容量 (Capacity)

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，分为理论容量、实际容量和额定容量。

活性物质的理论容量 (C_0) 为：

$$C_0 = 26.8nm / M = m / q_0 \quad (1-4)$$

式中 C_0 ——理论容量，A·h；

m ——活性物质完全反应的质量，g；

M ——活性物质的摩尔质量；

n ——成流反应得失电子数；

q_0 ——活性物质电化当量。

实际容量 (C_a) 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：

$$C_a = It \quad (1-5)$$

额定容量 (C_r) 是指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：

$$\eta = C_a / C_0 \times 100\% \quad (1-6)$$

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 (单位：A·h/g) 或体积比容量 C'_v (单位：A·h/L)。

$$C'_m = C_a / m \quad (1-7)$$

$$C'_v = C_a / V \quad (1-8)$$

式中 m ——电池质量，g；

V ——电池体积，L。

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的。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。

9. 电池的能量和比能量 (Energy)

电池在一定条件下对外做功所能输出的电能叫作电池的能量，单位一般用

$W \cdot h$ 表示。

理论能量是指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

$$W_0 = C_0 E \quad (1-9)$$

实际能量：电池放电时实际输出的能量称为实际能量。

$$W = C_a U_{av} \quad (1-10)$$

式中 W ——实际能量；

U_{av} ——电池平均工作电压。

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（单位： $W \cdot h/g$ ）或体积比能量（单位： $W \cdot h/L$ ），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'_a 。

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。

$$W'_0 = E / (q^+ + q^-) \quad (1-11)$$

式中 q^+ , q^- ——正、负极活性物质的电化当量， $g / (A \cdot h)$ 。

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

$$W'_a = C_a U_{av} / m \quad (1-12)$$

$$\text{或} \quad W'_a = C_a U_{av} / V \quad (1-13)$$

式中 m ——电池质量；

V ——电池体积。

10. 电池的功率和比功率 (Power)

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（单位： W 或 kW ）。比功率是指单位质量或单位体积电池输出的功率（单位： W/kg 或 W/L ）。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：

$$P_0 = W_0 / t = C_0 E / t = ItE / t = IE \quad (1-14)$$

实际功率 P_a 为：

$$P_a = IU_{av} \quad (1-15)$$

11. 储存性能和自放电 (Storage and self-discharge)

电池在开路时，在一定条件下（温度、湿度等）储存时容量下降。容量下降

主要是由腐蚀和自放电引起的。自放电速率可用单位时间内容量降低的百分数来表示。

12. 循环寿命 (Cycle life)

二次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, 称循环寿命。循环寿命与放电倍率大小有关, 通常我们用 1C 充放电来测试循环寿命, 电池容量降至初始值的 80% 时为我们标定的寿命。

四、化学电源的发展历程

图 1-2 显示了化学电源的发展历程。随着近代科学的发展, 最早在 1800 年, 意大利人 Volta 就发明了伏打电池, 从而揭开了化学电源这一新型能源的发展序幕。伏打电池的出现, 标志着人类首次将化学能转化为电能, 为能量的转化提供了一个新思路。

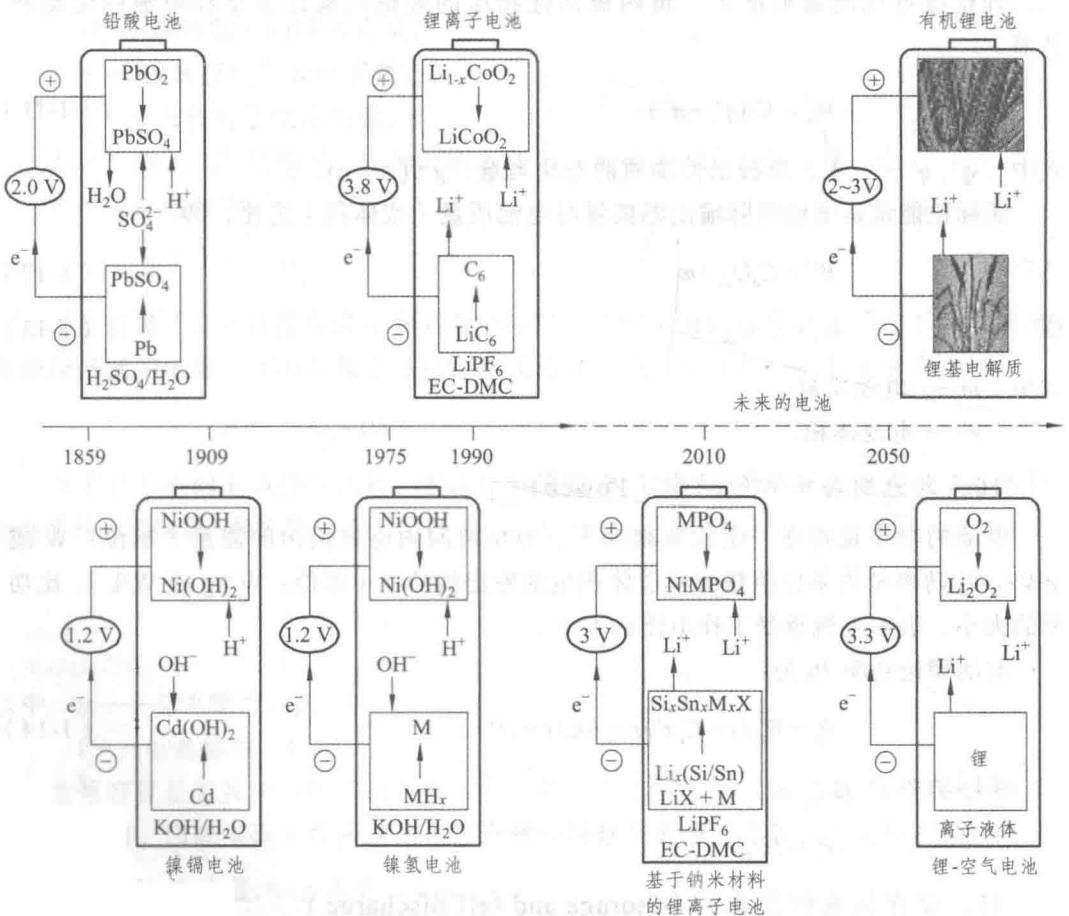


图 1-2 化学电源发展年鉴

接着, 1859 年法国人 Plante 成功地研制出了铅酸电池 (Pb-Acid), 铅酸电池不仅能将电池内部的化学能转化为电能, 也能将外部的电能转化为化学能并储存在电池中, 在需要使用时再将其释放出来。这是人类第一次发现能够将电能以化学能的形式储存在电池中, 同时还可以反复使用, 这就是所谓的二次电池, 俗称蓄电池。不久, 1868 年法国人 Leclanché 又研制出了锌锰电池 (Zn-MnO_2), 1899 年瑞典人 Jilinger 发明了镍镉 (Cd-NiOOH) 蓄电池。进入 20 世纪后, 随着科技的不断发展, 人们对电源的性能也提出了更高的要求, 促使化学电源向长寿命、小型化、高能量、价格低廉和环境友好的方向发展。1954 年, 美国贝尔实验室发现了具有高光电转化效率的硅基半导体材料, 并在此基础上成功研发出太阳能电池。在 60 年代的登月计划以及 70 年代的能源危机中, 燃料电池迎来了发展的大好机遇, 获得了极大的发展。80 年代, 美国人 Stanford 使用储氧材料取代镉负极而发明了镍氢电池 (MH-NiOOH), 其具有高容量、高安全性等优点, 获得了市场的广泛关注。

锂具有很强的还原性, 在元素周期表中是密度最小的金属元素, 当锂或锂合金作为电极材料组装成锂电池时, 它的比能量无疑是最高的。锂一次电池体系在 20 世纪 70 年代已经实现了商业化应用, 但由于金属锂负极在电池使用过程中容易产生枝晶锂, 导致电池内部短路, 给用户带来了极大的安全隐患, 因此锂一次电池未能得到广泛的商业化应用。接着, Armand 等提出了“摇椅电池”的构想, 基于此构想, 锂离子二次电池得到了突破性的发展。1991 年, 日本 Sony 公司首次采用石墨类层状结构材料作为负极材料, 成功地开发出锂二次电池。这种锂离子电池在成功地克服锂一次电池缺点的同时, 也保持了锂电池的体积小、质量轻、电压高、比能量高等优点。因此该技术问世后, 以惊人的速度实现了规模化和产业化, 迅速获得了市场的广泛认同, 并且大有进一步普及应用到新能源汽车中的趋势。这将是汽车工业又一次革命性的突破。

第二节 锂离子电池简介

一、锂离子电池概述

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。目前正极材料主要有层状的 LiMO_2 材料和尖晶石的 LiM_2O_4 等化合物。而负极则主要有石墨等碳基材料以及硅合金和一些氧化物材料等。当然如果直接用 Li 金属做电极, 能量密度最高, 但在充放电过程中被还原出的 Li 会形成枝晶, 刺穿隔离膜而出现短路, 所以 Li 金属只适用于一次电池。电解液一般为 LiClO_4 , LiPF_6 , LiBF_4 等锂盐的有机溶液, 有机溶

剂主要是碳酸丙烯酯 (PC)、碳酸乙烯酯 (EC)、碳酸二乙酯 (DEC) 以及碳酸二甲酯 (DMC) 中的两种或多种的混合物。目前常用的隔膜主要有单层或多层的聚丙烯 (PP) 和聚乙烯 (PE) 微孔膜。

二、锂离子电池的结构及工作原理

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，一般只引起层间间距变化，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。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, RCB)。

图 1-3 是锂离子电池的工作原理图。从图中可以看出，锂离子从一个电极中脱出，嵌入电池另一电极的过程。充电时， Li^+ 从电池的正极材料结构中脱出，经过电解液，嵌入负极晶格中。此时，正极处于贫锂态，而负极处于富锂态。同时，为了保持电荷平衡，在外电路中会有相同数量的电子进行传递。放电过程则相反。

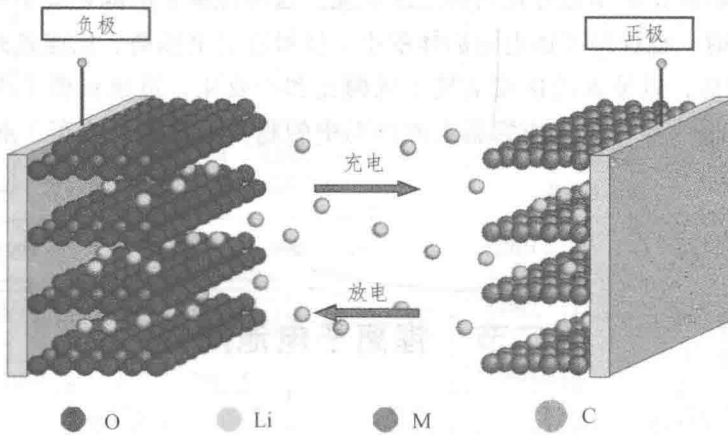


图 1-3 锂离子电池充放电过程示意图

一般情况下，在一个如 $\text{C} | \text{LiPF}_6\text{-EC+DMC} | \text{LiMO}_2$ 的锂离子二次电池中，发生的化学反应为：

