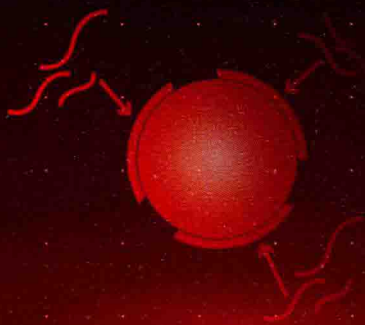


“十三五”国家重点出版物
出版规划项目

中国制造
2025

锂离子电池电极材料

伊廷锋 谢颖 编著



化学工业出版社

“十三五”国家重点出版物
出版规划项目

“中国制造2025”
出版工程

锂离子电池电极材料

伊廷锋 谢颖 编著



化学工业出版社

· 北京 ·

电极材料决定着电池的性能，同时也决定电池 50% 以上的成本。

《锂离子电池电极材料》结合作者多年来电化学及化学电源科研与教学经验，介绍了各类电极材料以及电极的制备方法与结构，着重介绍了高性能锂离子电池正极的设计与功能调控，适宜从事电池电极设计与制造的科研及技术人员参考。

图书在版编目 (CIP) 数据

锂离子电池电极材料/伊廷锋, 谢颖编著. —北京: 化学工业出版社, 2018. 7

“中国制造 2025” 出版工程

ISBN 978-7-122-32095-7

I. ①锂… II. ①伊…②谢… III. ①锂离子电池-电极-材料-研究 IV. ①TM912

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2018) 第 090755 号

责任编辑: 邢 涛

文字编辑: 陈 雨

责任校对: 边 涛

装帧设计: 尹琳琳

出版发行: 化学工业出版社 (北京市东城区青年湖南街 13 号 邮政编码 100011)

印 装: 三河市延风印装有限公司

710mm×1000mm 1/16 印张 23 $\frac{3}{4}$ 字数 448 千字 2019 年 1 月北京第 1 版第 1 次印刷

购书咨询: 010-64518888

售后服务: 010-64518899

网 址: <http://www.cip.com.cn>

凡购买本书, 如有缺损质量问题, 本社销售中心负责调换。

定 价: 98.00 元

版权所有 违者必究

科学是永无止境的，它是一个永恒之谜。

—— 爱因斯坦



“中国制造2025”
出版工程

《“中国制造 2025”出版工程》

编委会

主任

孙优贤（院士）

副主任（按姓氏笔画排序）

王天然（院士） 杨华勇（院士） 吴澄（院士）

陈纯（院士） 陈杰（院士） 郑南宁（院士）

桂卫华（院士） 钱锋（院士） 管晓宏（院士）

委员（按姓氏笔画排序）

马正先 王大轶 王天然 王荣明 王耀南 田彦涛

巩水利 乔非 任春年 伊廷锋 刘敏 刘延俊

刘会聪 刘利军 孙长银 孙优贤 杜宇雷 巫英才

李莉 李慧 李少远 李亚江 李嘉宁 杨卫民

杨华勇 吴飞 吴澄 吴伟国 宋浩 张平

张晶 张从鹏 张玉茹 张永德 张进生 陈为

陈刚 陈纯 陈杰 陈万米 陈长军 陈华钧

陈兵旗 陈茂爱 陈继文 陈增强 罗映 罗学科

郑南宁 房立金 赵春晖 胡昌华 胡福文 姜金刚

费燕琼 贺威 桂卫华 柴毅 钱锋 徐继宁

郭彤颖 曹巨江 康锐 梁桥康 焦志伟 曾宪武

谢颖 谢胜利 蔡登 管晓宏 魏青松

序

制造业是国民经济的主体，是立国之本、兴国之器、强国之基。近十年来，我国制造业持续快速发展，综合实力不断增强，国际地位得到大幅提升，已成为世界制造业规模最大的国家。但我国仍处于工业化进程中，大而不强的问题突出，与先进国家相比还有较大差距。为解决制造业大而不强、自主创新能力弱、关键核心技术与高端装备对外依存度高等制约我国发展的问题，国务院于2015年5月8日发布了“中国制造2025”国家规划。随后，工信部发布了“中国制造2025”规划，提出了我国制造业“三步走”的强国发展战略及2025年的奋斗目标、指导方针和战略路线，制定了九大战略任务、十大重点发展领域。2016年8月19日，工信部、发展改革委、科技部、财政部四部委联合发布了“中国制造2025”制造业创新中心、工业强基、绿色制造、智能制造和高端装备创新五大工程实施指南。

为了响应党中央、国务院做出的建设制造强国的重大战略部署，各地政府、企业、科研部门都在进行积极的探索和部署。加快推动新一代信息技术与制造技术融合发展，推动我国制造模式从“中国制造”向“中国智造”转变，加快实现我国制造业由大变强，正成为我们新的历史使命。当前，信息革命进程持续快速演进，物联网、云计算、大数据、人工智能等技术广泛渗透于经济社会各个领域，信息经济繁荣程度成为国家实力的重要标志。增材制造（3D打印）、机器人与智能制造、控制和信息化、人工智能等领域技术不断取得重大突破，推动传统工业体系分化变革，并将重塑制造业国际分工格局。制造技术与互联网等信息技术融合发展，成为新一轮科技革命和产业变革的重大趋势和主要特征。在这种中国制造业大发展、大变革背景之下，化学工业出版社主动顺应技术和产业发展趋势，组织出版《“中国制造2025”出版工程》丛书可谓勇于引领、恰逢其时。

《“中国制造2025”出版工程》丛书是紧紧围绕国务院发布的实施制造强国战略的第一个十年的行动纲领——“中国制造2025”的一套高水平、原创性强的学术专著。丛书立足智能制造及装备、控制及信息技术两大领域，涵盖了物联网、大数

据、3D 打印、机器人、智能装备、工业网络安全、知识自动化、人工智能等一系列的核心技术。丛书的选题策划紧密结合“中国制造 2025”规划及 11 个配套实施指南、行动计划或专项规划，每个分册针对各个领域的一些核心技术组织内容，集中体现了国内制造业领域的技术发展成果，旨在加强先进技术的研发、推广和应用，为“中国制造 2025”行动纲领的落地生根提供了有针对性的方向引导和系统性的技术参考。

这套书集中体现以下几大特点：

首先，丛书内容都力求原创，以网络化、智能化技术为核心，汇集了许多前沿科技，反映了国内外最新的一些技术成果，尤其国内的相关原创性科技成果得到了体现。这些图书中，包含了获得国家与省部级诸多科技奖励的许多新技术，图书的出版对新技术的推广应用很有帮助！这些内容不仅为技术人员解决实际问题，也为研究提供新方向、拓展新思路。

其次，丛书各分册在介绍相应专业领域的新技术、新理论和新方法的同时，优先介绍有应用前景的新技术及其推广应用的范例，以促进优秀科研成果向产业的转化。

丛书由我国控制工程专家孙优贤院士牵头并担任编委会主任，吴澄、王天然、郑南宁等多位院士参与策划组织工作，众多长江学者、杰青、优青等中青年学者参与具体的编写工作，具有较高的学术水平与编写质量。

相信本套丛书的出版对推动“中国制造 2025”国家重要战略规划的实施具有积极的意义，可以有效促进我国智能制造技术的研发和创新，推动装备制造业的技术转型和升级，提高产品的设计能力和技术水平，从而多角度地提升中国制造业的核心竞争力。

中国工程院院士

潘雲鶴

前言

锂离子电池因其具有比能量大、自放电小、重量轻和环境友好等优点而成为便携式电子产品的理想电源，也是电动汽车和混合动力汽车的首选电源。因此，锂离子电池及其相关材料已成为世界各国科研人员的研究热点之一。锂离子电池主要由正极材料、负极材料、电解液和电池隔膜四部分组成，其性能主要取决于所用电池内部材料的结构和性能。正极材料是锂离子电池的核心，也是区别多种锂离子电池的依据，占电池成本的40%以上；负极材料相对来说市场较为成熟，成本所占比例在10%左右。正极材料由于其价格偏高、比容量偏低而成为制约锂离子电池被大规模推广应用的瓶颈。虽然锂离子电池的保护电路已经比较成熟，但对于电池而言，要真正保证安全，电极材料的选择十分关键。一般来说，和负极材料相比，正极材料的能量密度和功率密度低，并且也是引发动力锂离子电池安全隐患的主要原因。目前市场中消费类产业化锂离子电池产品的负极材料均采用石墨类碳基材料。但是碳基负极材料由于嵌锂电位接近金属锂，在电池使用过程中，随着不断的充放电，锂离子易在碳负极上发生沉积，并生成针状锂枝晶，进而刺破隔膜导致电池内部短路而造成安全事故或存在潜在危险。因此，正、负极材料的选择和质量直接决定锂离子电池的性能、价格及其安全性。廉价、高性能的电极材料的研究一直是锂离子电池行业发展的重点。

为了推动我国的锂离子电池行业的发展，帮助高校、企业院所的研发，我们编著了《锂离子电池电极材料》一书。全书包括11章，主要介绍了锂离子电池各类正极材料和负极材料的制备方法、结构、电化学性能的调控以及第一性原理计算在锂离子电池电极材料中的应用。编著者已有十多年从事电化学与化学电源的教学、科研的丰富经验，有锂离子电池电极材料的结构设计和性能调控及生产第一线的大量实践经历，根据自身的体会以及参考了大量国内外相关文献，进行了本书的编写。第1~5、7~10章由伊廷锋（东北大学秦皇岛分校）编写，第6、11章由谢颖（黑龙

江大学)、伊廷锋编写。全书由伊廷锋定稿。本书的研究工作和编写得到了国家自然科学基金(51774002、21773060、51274002)的资助,同时对给予本书启示和参考的文献作者予以致谢。并特别感谢宁波大学舒杰副教授为本书提供了大量数据和图片。

锂离子电池电极材料的涉及面广,又正处于蓬勃发展之中,编著者水平有限,难免挂一漏万,不妥之处敬请专家和读者来信来函批评指正。

编著者

1 第1章 锂离子电池概述

- 1.1 锂离子电池概述 / 1
 - 1.1.1 锂离子电池的发展简史 / 1
 - 1.1.2 锂离子电池的组成及原理 / 2
 - 1.1.3 锂离子电池的优缺点 / 6
- 1.2 锂离子电池电极材料的安全性 / 7
 - 1.2.1 正极材料的安全性 / 8
 - 1.2.2 负极材料的安全性 / 8
- 1.3 锂离子电池电极材料的表征与测试方法 / 9
 - 1.3.1 物理表征方法 / 9
 - 1.3.2 电化学表征方法 / 10
 - 1.3.3 电极材料活化能的计算 / 14
- 1.4 锂离子电池隔膜 / 15
 - 1.4.1 锂离子电池隔膜的制备方法 / 15
 - 1.4.2 锂离子电池隔膜的结构与性能 / 16
- 1.5 锂离子电池有机电解液 / 17
- 参考文献 / 18

19 第2章 锂离子电池层状正极材料

- 2.1 LiCoO_2 电极材料 / 19
 - 2.1.1 LiCoO_2 电极材料的结构 / 19
 - 2.1.2 LiCoO_2 电极材料的电化学性能 / 20
 - 2.1.3 LiCoO_2 的制备方法 / 21
 - 2.1.4 LiCoO_2 的掺杂 / 22
 - 2.1.5 LiCoO_2 的表面改性 / 25
- 2.2 LiNiO_2 正极材料 / 27
 - 2.2.1 LiNiO_2 的制备方法 / 28
 - 2.2.2 LiNiO_2 的掺杂改性 / 28
- 2.3 层状锰酸锂 (LiMnO_2) / 30
 - 2.3.1 层状锰酸锂的合成 / 31

- 2.3.2 不同的形貌对层状锰酸锂的电化学性能的影响 / 32
- 2.3.3 层状锰酸锂的掺杂改性 / 33
- 2.4 三元材料 ($\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$) / 34
 - 2.4.1 $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ 材料的结构 / 34
 - 2.4.2 $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ 材料的合成 / 36
 - 2.4.3 不同形貌对 $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ 材料性能的影响 / 37
 - 2.4.4 $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ 材料的掺杂改性 / 39
 - 2.4.5 $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ 材料的表面包覆 / 41
- 2.5 富锂材料 / 43
 - 2.5.1 富锂材料的结构和电化学性能 / 44
 - 2.5.2 富锂材料的充放电机理 / 47
 - 2.5.3 富锂材料的合成 / 51
 - 2.5.4 富锂材料的性能改进 / 53
- 参考文献 / 60

64 第3章 尖晶石正极材料

- 3.1 LiMn_2O_4 正极材料 / 64
 - 3.1.1 LiMn_2O_4 正极材料的结构与电化学性能 / 64
 - 3.1.2 LiMn_2O_4 正极材料的容量衰减机理 / 68
 - 3.1.3 LiMn_2O_4 正极材料制备方法 / 74
 - 3.1.4 提高 LiMn_2O_4 正极材料性能的方法 / 76
- 3.2 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ / 91
 - 3.2.1 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ 正极材料的结构与性能 / 91
 - 3.2.2 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ 正极材料的失效机制 / 95
 - 3.2.3 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ 正极材料的合成 / 97
 - 3.2.4 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ 正极材料的形貌控制 / 100
 - 3.2.5 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ 正极材料的掺杂 / 103
 - 3.2.6 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ 正极材料的表面包覆 / 107
- 参考文献 / 109

114 第4章 磷酸盐正极材料

- 4.1 磷酸亚铁锂 / 114
 - 4.1.1 LiFePO_4 的晶体结构 / 114
 - 4.1.2 LiFePO_4 的充放电机理 / 115
 - 4.1.3 LiFePO_4 的合成方法 / 117
 - 4.1.4 LiFePO_4 的掺杂改性 / 120
- 4.2 磷酸锰锂 / 122

- 4.2.1 LiMnPO_4 的结构特性 / 122
- 4.2.2 LiMnPO_4 的改性研究 / 126
- 4.3 LiCoPO_4 和 LiNiPO_4 正极材料 / 134
 - 4.3.1 LiCoPO_4 的结构 / 134
 - 4.3.2 LiCoPO_4 的制备方法 / 136
 - 4.3.3 LiCoPO_4 的掺杂改性 / 137
 - 4.3.4 LiNiPO_4 正极材料 / 137
- 4.4 $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ 正极材料 / 138
 - 4.4.1 $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ 的结构特点 / 138
 - 4.4.2 $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ 的制备方法 / 141
 - 4.4.3 $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ 的掺杂改性 / 142
 - 4.4.4 不同形貌的 $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ / 144
- 4.5 焦磷酸盐正极材料 / 146
- 4.6 氟磷酸盐正极材料 / 148
- 参考文献 / 150

第5章 硅酸盐正极材料

- 5.1 硅酸铁锂 / 154
 - 5.1.1 硅酸铁锂的结构 / 154
 - 5.1.2 硅酸铁锂的合成 / 159
 - 5.1.3 硅酸铁锂的改性 / 162
- 5.2 硅酸锰锂 / 167
 - 5.2.1 硅酸锰锂的结构 / 167
 - 5.2.2 纳米硅酸锰锂材料的碳包覆 / 170
 - 5.2.3 硅酸锰锂材料的掺杂 / 172
- 5.3 硅酸钴锂 / 176
- 参考文献 / 176

第6章 LiFeSO_4F 正极材料

- 6.1 LiFeSO_4F 的结构 / 180
- 6.2 LiFeSO_4F 的合成方法 / 197
 - 6.2.1 离子热法 / 197
 - 6.2.2 固相法 / 198
 - 6.2.3 聚合物介质法 / 199
 - 6.2.4 微波溶剂热法 / 199
- 6.3 LiFeSO_4F 的掺杂改性 / 200
 - 6.3.1 LiFeSO_4F 的金属掺杂 / 200

6.3.2 LiFeSO₄F 的包覆改性 / 201

参考文献 / 202

204 第7章 碳基、硅基、锡基材料

7.1 碳基材料 / 204

7.1.1 石墨 / 205

7.1.2 非石墨类 / 208

7.1.3 碳纳米材料 / 209

7.1.4 石墨烯材料 / 210

7.2 硅基材料 / 212

7.2.1 硅负极材料的储锂机理 / 212

7.2.2 硅负极材料纳米化 / 213

7.2.3 硅-碳复合材料 / 216

7.2.4 其他硅基复合材料 / 218

7.3 锡基材料 / 219

7.3.1 锡基材料的纳米化 / 220

7.3.2 锡-碳复合材料 / 222

参考文献 / 223

225 第8章 Li₄Ti₅O₁₂ 负极材料

8.1 Li₄Ti₅O₁₂ 的结构及其稳定性 / 225

8.1.1 Li₄Ti₅O₁₂ 的结构 / 225

8.1.2 Li₄Ti₅O₁₂ 的稳定性 / 226

8.2 Li₄Ti₅O₁₂ 的电化学性能 / 229

8.3 Li₄Ti₅O₁₂ 的合成 / 231

8.3.1 Li₄Ti₅O₁₂ 的合成方法 / 231

8.3.2 Li₄Ti₅O₁₂ 的纳米化及表面形貌控制 / 234

8.4 Li₄Ti₅O₁₂ 的掺杂 / 237

8.5 Li₄Ti₅O₁₂ 材料的表面改性 / 240

8.5.1 Li₄Ti₅O₁₂ 复合材料 / 240

8.5.2 Li₄Ti₅O₁₂ 的表面改性 / 244

8.6 Li₄Ti₅O₁₂ 材料的气胀 / 253

8.6.1 Li₄Ti₅O₁₂ 材料的产气机理 / 253

8.6.2 抑制 Li₄Ti₅O₁₂ 材料气胀的方法 / 255

参考文献 / 255

259 第9章 钛基负极材料

- 9.1 Li-Ti-O 化合物 / 259
 - 9.1.1 LiTi_2O_4 / 259
 - 9.1.2 $\text{Li}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ / 261
 - 9.1.3 $\text{Li}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$ / 261
- 9.2 $\text{MLi}_2\text{Ti}_6\text{O}_{14}$ (M= 2Na, Sr, Ba) / 262
 - 9.2.1 $\text{MLi}_2\text{Ti}_6\text{O}_{14}$ (M= 2Na, Sr, Ba) 的结构 / 262
 - 9.2.2 $\text{MLi}_2\text{Ti}_6\text{O}_{14}$ (M= 2Na, Sr, Ba) 的合成方法 / 265
 - 9.2.3 $\text{MLi}_2\text{Ti}_6\text{O}_{14}$ (M= 2Na, Sr, Ba) 的掺杂改性 / 267
 - 9.2.4 $\text{MLi}_2\text{Ti}_6\text{O}_{14}$ (M= 2Na, Sr, Ba) 的包覆改性 / 275
- 9.3 $\text{Li}_2\text{MTi}_3\text{O}_8$ (M= Zn, Cu, Mn) / 276
 - 9.3.1 $\text{Li}_2\text{ZnTi}_3\text{O}_8$ / 276
 - 9.3.2 $\text{Li}_2\text{MnTi}_3\text{O}_8$ / 280
 - 9.3.3 $\text{Li}_2\text{CuTi}_3\text{O}_8$ / 282
- 9.4 Li-Cr-Ti-O / 283
 - 9.4.1 LiCrTiO_4 / 283
 - 9.4.2 $\text{Li}_5\text{Cr}_7\text{Ti}_6\text{O}_{25}$ / 285
- 9.5 TiO_2 负极材料 / 289
- 参考文献 / 289

294 第10章 其他新型负极材料

- 10.1 过渡金属氧化物负极材料 / 294
 - 10.1.1 四氧化三钴 / 295
 - 10.1.2 氧化镍 / 297
 - 10.1.3 二氧化锰 / 299
 - 10.1.4 双金属氧化物 / 300
- 10.2 铌基负极材料 / 303
 - 10.2.1 铌基氧化物负极材料 / 303
 - 10.2.2 钛铌氧化物 (Ti-Nb-O) / 304
 - 10.2.3 其他铌基氧化物 / 308
- 10.3 磷化物和氮化物负极材料 / 310
- 10.4 硫化物负极材料 / 311
- 10.5 硝酸盐负极材料 / 314
- 参考文献 / 320

第 11 章 锂离子电池材料的理论设计及其 电化学性能的预测

- 11.1 锂离子电池材料的热力学稳定性 / 323
 - 11.1.1 电池材料相对于元素相的热力学稳定性 / 324
 - 11.1.2 电池材料相对于氧化物的热力学稳定性 / 326
 - 11.2 电极材料的力学稳定性及失稳机制 / 328
 - 11.2.1 Li_xMPO_4 ($M = \text{Fe}, \text{Mn}; x = 0, 1$) 材料的力学性质 / 328
 - 11.2.2 Li_xMPO_4 ($M = \text{Fe}, \text{Mn}; x = 0, 1$) 材料的电子结构及力学失稳机制 / 332
 - 11.3 $\text{Li}_{2-x}\text{MO}_3$ 电极材料的晶格释氧问题及其氧化还原机理 / 337
 - 11.3.1 $\text{Li}_{2-x}\text{MO}_3$ 电极材料的晶格释氧问题 / 337
 - 11.3.2 $\text{Li}_{2-x}\text{MO}_3$ 电极材料的氧化还原机理 / 341
 - 11.4 锂离子电池材料的电化学性能的理论预测 / 347
 - 11.4.1 电极材料的理论电压及储锂机制 / 347
 - 11.4.2 电极材料的表面形貌的预测及表面效应 / 350
 - 11.4.3 锂离子扩散动力学及倍率性能 / 357
- 参考文献 / 360

锂离子电池概述

目前全球范围内石油等传统能源资源的日益紧缺，社会城市化的迅速发展，工业和生活污染对环境的影响日渐突出，人们对全球变暖和生态环境恶化等环保问题的关注日益增强，一些新能源，如太阳能、风能、潮汐能等，被相继开发利用起来。它们发展迅速，例如，按目前的发展速度计算，到2030年新能源将成为美国能源消耗的主要能源。但这些新能源供应具有不稳定性和不连续性，所以这些能源需要先转化为电能然后再输出，这就促进了对可充放电电池的研究。

寻找替代传统铅酸电池和镍镉电池的可充电电池，开发无毒无污染的电极材料、电解液和电池隔膜以及对环境无污染的电池是目前电池行业首要任务。传统的铅酸电池、镍镉电池、镍氢电池等的使用寿命短、能量密度较低以及环境污染等问题大大地限制了它们的使用。同传统的二次化学电池进行比较，由于锂离子电池具有比能量高、工作电压高、循环寿命长、能够快速充电等优点，已经被广泛地应用于手机、笔记本电脑、数码相机等便携式电子设备上。在全球能源问题和环境问题变得日趋严峻的形势下，各方竭力倡导节能减排、低碳环保生活，而使用“清洁汽车”将成为必然的发展趋势。动力电池应该是一种高容量的大功率电池，相对于其他二次电池而言，可循环的锂离子电池具有多方面的优势，它被认为是动力电池的理想之选。因此，爆发了世界范围的锂离子电池的研究与开发热潮，并在锂离子电池材料技术、生产技术、设备技术等方面有了较大的突破，从近十几年来研究热点来看，锂离子电池在二次电池中的研究可以说是一枝独秀。

1.1 锂离子电池概述

1.1.1 锂离子电池的发展简史

锂离子电池是20世纪研发出来的新型高能电池。20世纪60年代末，贝尔实验室的Broadhead等最早开始“电化学嵌入反应”方面的研究。20世纪70年代初，Exxon公司设计了锂金属为负极、 TiS_2 为正极的二次电池。20世纪70年

代末, 贝尔实验室发现金属氧化物能够提供更大的容量及更高的电压平台, 从而金属氧化物开始被研究。20 世纪 80 年代, Goodenough 等先后研究发现了 Li_xCoO_2 和 Li_xNiO_2 等层状材料 (R-3m 空间群) 的电化学价值, 以及尖晶石锰酸锂 (Fd-3m 空间群) 作为电极材料的优良性能。20 世纪 80 年代末, 加拿大 Moli 能源公司把 Li/MoS_2 二次电池推向市场, 第一块商品化锂二次电池由此诞生。20 世纪 90 年代, Badhi 和 Goodenough 等首次构想出把橄榄石型磷酸铁锂作为锂离子电池正极材料拿来研究。20 世纪 90 年代, 日本 SONY 公司发明了以碳基为负极、含锂的化合物为正极的锂二次电池, 并最早实现产业化生产。1993 年, 美国 Bellcore 电讯公司首次采用 PVDF 工艺制造聚合物锂离子电池 (PLIB)。而锂离子电池和聚合物锂电池作为第三代动力电池, 其能量密度高于阀控密封铅酸蓄电池和 Ni-MH 电池, 而 PLIB 的质量比能量高达 $200\text{W}\cdot\text{h}\cdot\text{kg}^{-1}$, 有足够的优势, 如果能解决安全问题, 它将是具有竞争力的动力电池。

1.1.2 锂离子电池的组成及原理

锂离子电池按照不同的分类方式, 有很多种类: ①根据锂电池使用的电解质的不同, 可分为全固态锂离子电池、聚合物锂离子电池和液体锂离子电池; ②根据温度来分, 可分为高温锂离子电池和常温锂离子电池; ③按外形分类, 一般可分为圆柱形、方形、扣式和薄板形。圆柱形电池型号为五位数: 前两位是直径, 后三位是高度。方形电池型号为六位数: 分别用两位数表示厚度、宽度和高度。锂离子二次电池是在锂金属电池基础上发展起来的一种新型锂离子浓差电池, 主要由正极、负极、电解液、隔膜、正负极集流体、外壳等几部分构成。

正极活性物质一般选择氧化还原电势较高 [$>3\text{V}(\text{vs. Li}^+/\text{Li})$]且在空气中能够稳定存在的可提供锂源的储锂材料, 目前主要有层状结构的钴酸锂 (LiCoO_2)、尖晶石型的锰酸锂 (LiMn_2O_4)、镍钴锰酸锂三元材料 ($\text{LiNi}_y\text{Co}_x\text{Mn}_z\text{O}$)、富锂材料 [$x\text{Li}_2\text{MnO}_3 \cdot (1-x)\text{LiMO}_2$ ($\text{M}=\text{Mn}, \text{Co}, \text{Ni}$ 等)]以及不同聚阴离子新型材料, 如磷酸盐材料 Li_xMPO_4 ($\text{M}=\text{Fe}, \text{Mn}, \text{V}, \text{Ni}, \text{Co}$)、硅酸盐材料、氟磷酸盐材料以及氟硫酸盐材料等。理想的锂离子电池的正极材料应该具备以下特征。

① 在与锂离子的反应中有较大的可逆吉布斯 (Gibbs) 自由能, 这样可以减少由于极化造成的能量损耗, 并且可以保证具有较高的电化学容量; 此外, 放电反应应具有较大的负吉布斯自由能变化, 使电池的输出电压高。

② 锂离子在其中有较大的扩散系数, 这样可以减少由于极化造成的能量损耗, 并且也可以保证较快的充放电, 以获得高的功率密度; 此外, 嵌入化合物的分子量要尽可能小并且允许大量的锂可逆嵌入和脱嵌, 以获得高的比容量。