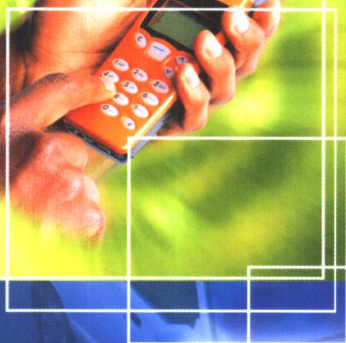


锂离子

二次电池

吴宇平 万春荣 姜长印 等编著



化学工业出版社

材料科学与工程出版中心

锂离子二次电池

吴宇平 万春荣 姜长印 等编著

化学工业出版社
材料科学与工程出版中心
·北京·

(京) 新登字 039 号

图书在版编目 (CIP) 数据

锂离子二次电池 / 吴宇平等编著. — 北京: 化学工业出版社, 2002.10
ISBN 7-5025-4029-6

I. 锂… II. 吴… III. 锂电池 IV. TM911

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2002) 第 066511 号

锂离子二次电池

吴宇平 万春荣 姜长印 等编著

责任编辑: 朱 彤

责任校对: 蒋 宇

封面设计: 蒋艳君

*

化学工业出版社 出版发行
材料科学与工程出版中心

(北京市朝阳区惠新里 3 号 邮政编码 100029)

发行电话: (010) 64982530

<http://www.cip.com.cn>

*

新华书店北京发行所经销

北京市燕山印刷厂印刷

三河市前程装订厂装订

开本 850 毫米 × 1168 毫米 1/32 印张 11½ 字数 306 千字

2002 年 11 月第 1 版 2002 年 11 月北京第 1 次印刷

ISBN 7-5025-4029-6/TQ·1588

定 价: 35.00 元

版权所有 违者必究

该书如有缺页、倒页、脱页者, 本社发行部负责退换

《锂离子二次电池》编写人员

吴宇平 万春荣
姜长印 方世璧

前 言

锂离子二次电池（或简称为锂二次电池）诞生于 20 世纪 90 年代初，可当今国内系统论述该领域的书却几乎找不到。在国内前辈和同行的支持、鼓励下，尽管非常困难，但我们终于进行了尝试，决定写一本有关锂离子二次电池方面的书。由于是第一次尝试，书中还有许多方面不能较系统地涉及到，这是我们感到不足的地方。另外，由于我们的水平有限，时间短促，书中错误在所难免，希望本书出版以后能得到国际、国内同行的进一步指点，以期有机会改进。

本书主要讲述锂二次电池的原理、发展和一些基本概念，包括正极材料、负极材料、非水液体电解质、聚合物电解质、无机电解质和电解质锂盐，还包括其他辅助材料及其特点与应用。该书不仅可以作为本科生的课外学习资料，也可以作为研究生的参考书，同时对从事锂二次电池研究和开发的工作人员具有较高的参考价值和指导意义。我们希望本书的出版对促进国内锂二次电池的发展能有所裨益。

在本书的编写过程中，得到了以下教授和博士的帮助和支持，在此表示衷心的感谢（以下排名顺序不分先后，尊称略）：Y. Aihara, M. Jak, S. H. Lee, M. L. Liu, A. Lisowska-Oleksiak, A. Manthiram, M. Mastragostino, M. A. Mehta, P. Novak, D. G. Park, S. I. Pyun, D. Rahner, R. Rubino, Y. Saito, L. G. Scanlon, M. Y. Song, J. Tegenfeldt, M. M. Thackeray, E. Tsuchida, I. M. Ward, M. Winter, A. Yamada, L. T. Yu 等。

在本书的编写过程中，还得到了武汉力兴电源有限公司、厦门宝龙电源实业有限公司、深圳比亚迪公司的支持与帮助。在此表示深深的感谢！

化学工业出版社对本书的出版给予了大力支持和帮助，对他们的工作表示深深的谢意和敬意！

最后感谢刘芳林女士在本书的编写过程中所做的工作，没有她的帮助，本书的完成是难以想像的！

编者

2002年3月

目 录

前言

第1章 锂二次电池的原理、发展和一些基本概念	1
1.1 充电电池的基本原理及电池反应	1
1.2 锂二次电池的诞生及发展过程	3
1.2.1 锂二次电池的诞生	3
1.2.2 锂二次电池的研究及发展过程	4
1.3 锂二次电池的分类及原理	8
1.3.1 锂二次电池的分类	8
1.3.2 锂离子电池的工作原理	8
1.3.3 锂/聚合物二次电池的工作原理	9
1.4 锂二次电池的结构	9
参考文献	10
第2章 正极材料	12
2.1 正极材料的选择	12
2.2 氧化钴锂	14
2.2.1 层状氧化钴锂	14
2.2.1.1 溶胶-凝胶法制备层状氧化钴锂	16
2.2.1.2 喷雾干燥法制备层状氧化钴锂	17
2.2.1.3 其他方法	17
2.2.2 尖晶石型氧化钴锂	18
2.3 氧化镍锂	19
2.3.1 氧化镍锂的性能	19
2.3.2 氧化镍锂的改性	19
2.3.2.1 掺杂元素改性氧化镍锂	20
2.3.2.2 溶胶-凝胶法制备氧化镍锂	22
2.4 锰的氧化物	23

2.4.1	隧道结构	23
2.4.1.1	α -MnO ₂ 及锂化 α -MnO ₂	24
2.4.1.2	β -MnO ₂	25
2.4.1.3	γ -MnO ₂	25
2.4.1.4	斜方-MnO ₂	26
2.4.1.5	正交 Na _{0.44} MnO ₂	27
2.4.2	层状结构的氧化锰锂	27
2.4.2.1	层状结构 LiMnO ₂	28
2.4.2.2	Li _{2-x} MnO _{3-x/2} 及锂化衍生物	28
2.4.2.3	正交 LiMnO ₂	29
2.4.3	Li-Mn-O 尖晶石结构	30
2.4.3.1	Li[Mn ₂]O ₄ 尖晶石	31
2.4.3.2	Li ₄ Mn ₅ O ₉ 和 Li ₄ Mn ₅ O ₁₂	44
2.4.3.3	富氧和缺氧尖晶石 LiMn ₂ O _{4±δ}	45
2.4.3.4	薄膜 LiMn ₂ O ₄	45
2.5	Li-V-O 化合物	46
2.5.1	层状化合物 Li-V-O	46
2.5.1.1	LiVO ₂	47
2.5.1.2	α -V ₂ O ₅ 及其锂化衍生物	47
2.5.1.3	Li _{1.2} V ₃ O ₈	49
2.5.1.4	Li _{0.6} V _{2-δ} O _{4-δ} ·H ₂ O 和 Li _{0.6} V _{2-δ} O _{4-δ}	49
2.5.1.5	无定形 V ₂ O ₅	51
2.5.1.6	钒氧化物的掺杂	51
2.5.1.7	溶胶-凝胶法制备钒的氧化物	51
2.5.1.8	其他方法制备钒的氧化物	53
2.5.2	尖晶石 Li[V ₂]O ₄	54
2.6	5V 正极材料	54
2.6.1	尖晶石结构 LiMn _{2-x} M _x O ₄ (M=Cr、Co、Ni 和 Cu)	55
2.6.2	反尖晶石 V[LiM]O ₄ (M=Ni、Co)	55
2.7	多阴离子正极材料	56
2.7.1	橄榄石结构	56

2.7.2 NASICON 框架	58
2.8 其他正极材料	61
2.8.1 铁的化合物	61
2.8.1.1 Fe_3O_4	61
2.8.1.2 LiFeO_2	62
2.8.1.3 其他铁化合物	63
2.8.2 铬的氧化物	63
2.8.3 钨的氧化物	64
2.8.4 其他化合物	65
参考文献	66
第3章 负极材料	78
3.1 碳材料种类及结构	78
3.1.1 碳材料的结构	78
3.1.2 石墨晶体的拉曼光谱	80
3.1.3 碳材料的结构	82
3.1.4 石墨化过程	83
3.1.5 碳材料的表面结构	83
3.2 石墨化碳材料	86
3.3 无定形碳材料	92
3.4 碳材料的改性	94
3.4.1 引入非金属	94
3.4.2 引入金属元素	97
3.4.3 表面处理	99
3.4.3.1 氧化处理	99
3.4.3.2 表面涂层	101
3.4.4 其他方法	103
3.5 锂在碳材料中的插入机理	104
3.5.1 锂分子 Li_2 机理	105
3.5.2 多层锂机理	105
3.5.3 晶格点阵机理	106
3.5.4 弹性球-弹性网模型	107

3.5.5 层-边端-表面储锂机理	107
3.5.6 纳米级石墨储锂机理	108
3.5.7 碳-锂-氢机理	109
3.5.8 单层墨片分子机理	109
3.5.9 微孔储锂机理	110
3.6 氮化物	112
3.7 硅及硅化物	114
3.8 锡基材料	115
3.8.1 氧化物的研究	115
3.8.2 复合氧化物	118
3.8.3 锡盐	120
3.8.4 其他锡化物	121
3.9 新型合金	121
3.10 其他负极材料	126
参考文献	128
第4章 非水液体电解质	141
4.1 设计有机溶剂电解质体系的一些基本概念	142
4.1.1 研究的一些有机溶剂及性能	143
4.1.2 锂盐	145
4.1.3 离子电导率	145
4.1.4 影响电池性能的几个因素	149
4.2 部分有机溶剂的研究及其对电极材料性能的影响	150
4.2.1 部分有机溶剂的研究	150
4.2.1.1 碳酸丙烯酯	150
4.2.1.2 碳酸乙烯酯	151
4.2.1.3 其他溶剂	153
4.2.2 电解液组分对碳负极材料的影响	153
4.2.2.1 具有石墨结构的沥青基碳纤维	153
4.2.2.2 石墨化中间相微珠 (MCMB)	156
4.2.2.3 石墨发生剥离的机理探讨	156
4.3 电化学石英晶体微量天平	157

4.4	防过充电电解质	160
4.5	其他方面的研究	163
	参考文献	164
第5章	聚合物电解质	167
5.1	聚合物电解质的发展及分类	167
5.2	导电模型	170
5.2.1	VTF 方程	170
5.2.2	动态键渗透模型	170
5.2.3	MN 法则	170
5.2.4	有效介质理论	171
5.3	聚合物电解质的要求	171
5.4	聚氧化乙烯	172
5.4.1	形成共聚物	172
5.4.1.1	与聚甲基丙烯酸甲酯 (PMMA) 的共聚	173
5.4.1.2	与聚丙烯酰胺 (PAAM) 的共聚	174
5.4.2	生成交联聚合物	175
5.4.3	加入掺杂盐	175
5.4.4	加入有机增塑剂	176
5.4.5	加入无机填料	176
5.5	聚丙烯腈 (PAN) 为基的聚合物电解质	180
5.5.1	凝胶电解质的离子导电性	180
5.5.2	化学交联凝胶电解质	184
5.5.3	PAN 基凝胶电解质的改善	186
5.6	聚甲基丙烯酸酯 (PMMA)	187
5.7	聚偏氟乙烯 (PVDF) 系凝胶聚合物电解质	189
5.7.1	聚偏氟乙烯系聚合物及其特征	189
5.7.2	聚合工艺与纯度	191
5.7.3	结构和物理性能	192
5.7.4	溶解性及膨胀性	192
5.7.5	热稳定性、燃烧性和反应性	193
5.7.6	凝胶电解质的制备	194

5.8 聚磷腓	194
5.8.1 聚磷腓的合成	195
5.8.2 辐射交联	195
5.8.3 侧基结构对电导率的影响	195
5.9 单离子聚合物电解质	197
5.10 其他聚合物电解质	200
5.10.1 聚合物电解质的复合	200
5.10.2 有机-无机复合电解质	200
5.10.2.1 高分子盐中电解质	200
5.10.2.2 硅氧烷、硼氧烷与有机物结合形成的复合电解质	201
参考文献	203
第6章 无机电解质	210
6.1 晶体电解质	210
6.1.1 Li_3N 基电解质	211
6.1.2 钙钛矿型固体电解质	212
6.1.3 NASION 结构的 $\text{A}(\text{I})\text{B}(\text{IV})_2(\text{PO}_4)_3$	214
6.2 玻璃态电解质	214
6.2.1 氧化物玻璃态电解质	215
6.2.1.1 氧化物玻璃体电解质的压实	216
6.2.2 硫化物玻璃态电解质	218
6.2.2.1 $\text{Li}_3\text{PO}_4\text{-Li}_2\text{S-SiS}_2$ 的合成和玻璃态形成区	218
6.2.2.2 离子电导率及其结构	219
6.2.2.3 电化学稳定性	221
6.2.2.4 组成电池的循环性能	224
6.2.2.5 与聚合物的复合	224
6.3 熔融盐电解质	224
参考文献	227
第7章 电解质锂盐	230
7.1 四氟硼酸锂	230
7.1.1 四氟硼酸锂的合成	230
7.1.1.1 固相-气相法	230

7.1.1.2	水溶液法	231
7.1.1.3	非水溶液法	232
7.1.2	四氟硼酸锂的纯化	233
7.2	六氟磷酸锂	234
7.2.1	LiPF ₆ 的传统制备方法	234
7.2.2	络合法	237
7.2.3	溶液法	238
7.3	三氟甲基磺酸锂	239
7.4	二(三氟甲基磺酰)亚胺锂及其类似物	240
7.5	二(多氟烷基磺酰)亚胺锂	241
7.6	三(三氟甲基磺酰)甲基锂	241
7.7	其他锂盐	242
	参考文献	244
第8章	金属锂二次电池	247
8.1	金属锂负极	248
8.1.1	金属锂负极的两个基本概念	248
8.1.2	锂沉积和溶解机理	251
8.1.3	充放电速率对 FOM 的影响	253
8.2	锂负极表面膜及其改性	254
8.2.1	锂本身的表面膜	254
8.2.2	电解质的影响	255
8.2.3	添加剂对表面膜的影响	255
8.3	锂/FeS ₂ 二次电池	262
8.3.1	高温 Li/FeS ₂ 二次电池	263
8.3.2	中温 Li/FeS ₂ 二次电池	264
8.3.3	室温 Li/FeS ₂ 二次电池	267
	参考文献	269
第9章	锂二次电池聚合物正极材料	274
9.1	前言	274
9.2	聚乙炔	276
9.3	聚苯	277

9.4	聚苯胺	278
9.5	聚吡咯	281
9.6	聚噻吩	284
9.7	聚硫化物	286
9.7.1	硫及其活化、二硫化物	286
9.7.2	聚硫化物	291
9.8	复合正极材料	294
9.8.1	聚合物正极材料与无机材料的复合	294
9.8.2	聚合物正极材料与有机材料的复合	297
9.9	其他聚合物正极材料	301
	参考文献	301
第 10 章	锂二次电池其他材料和生产流程	307
10.1	胶粘剂	307
10.1.1	含氟聚合物胶粘剂	308
10.1.2	其他胶粘剂	309
10.2	隔膜	311
10.2.1	隔膜的作用和性能	311
10.2.2	隔膜材料	312
10.2.3	膜的生产方法	312
10.2.4	隔膜的一些性能	313
10.2.5	隔膜对电池的影响	314
10.2.5.1	组装过程	314
10.2.5.2	电化学性能	314
10.2.5.3	安全性	315
10.3	正温度系数端子 (Positive temperature coefficient, PTC)	316
10.4	集电极	317
10.5	导电剂	318
10.6	锂二次电池的生产流程	321
	参考文献	323
第 11 章	锂二次电池的安全性检测	326
11.1	锂二次电池体系热量的产生	326

11.2	正常循环时发生的事故	329
11.3	锂二次电池的设计中采用的安全措施	330
11.4	安全测试	331
11.5	商品锂二次电池的安全测试要求	333
	参考文献	334
第 12 章	锂二次电池的特点及应用	336
12.1	锂离子电池的特点	336
12.2	锂二次电池在电子产品方面的应用	337
12.3	锂离子电池在交通工具方面的应用	340
12.3.1	电动汽车	340
12.3.2	混合动力汽车 (HEV)	344
12.4	锂离子电池在航空航天领域的应用	345
12.5	锂离子电池在军事方面的应用	348
12.6	锂离子电池在医学方面的应用	349
12.7	锂二次电池在其他方面的应用	349
	参考文献	351

第 1 章 锂二次电池的原理、发展和一些基本概念

1.1 充电电池的基本原理及电池反应

充电电池的结构依具体的设计要求不同而不同。作为充电电池，首要条件是正极、负极的电化学反应能够可逆进行。图 1-1 为电化学充电电池的工作原理示意图。电池放电时，电子从负极流经外部电路负荷到达正极；在电化学电池内部，负离子向负极迁移，正离子向正极迁移，在电极表面发生电化学反应，而将化学能转化为电能。电流 I 与电化学电池内部离子的移动产生的电流方向相同。

在充电过程中，通过外加电压，迫使电流以相反方向移动，导致电化学电池内的离子发生相反移动，发生电化学反应，从而将电能转换为化学能。

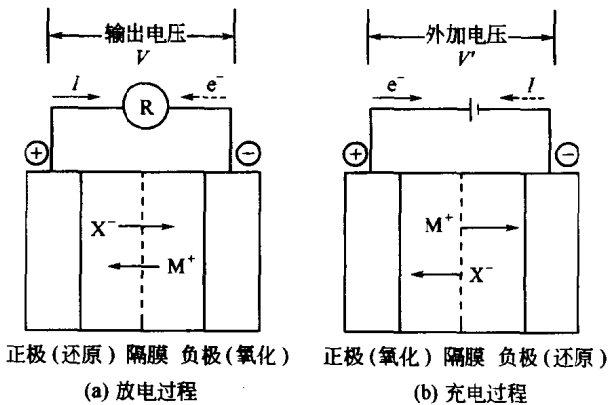


图 1-1 充电电池的工作原理示意图

在放电过程中，正极、负极分别发生还原反应和氧化反应，此时相当于原电池。而在充电过程中则分别发生氧化反应和还原反应，这时相当于电解池。在电解池体系中，两极一般分别称为阴极和阳极，所发生的反应也分别称为阴极反应和阳极反应。但是，对于电池体系而言，两极一般称为负极和正极，而不是阳极和阴极^[1]。其间的关系见表 1-1。

表 1-1 充电电池中正极和负极与阴极和阳极之间的关系

电 极	放电(原电池)	充电(电解池)
正 极	阴极(还原反应)	阳极(阳极反应或氧化反应)
负 极	阳极(氧化反应)	阴极(阴极反应或还原反应)

电化学电池在充放电过程中实际上是通过化学反应而实现的，Gibbs 自由能的变化与电池体系的电势之间存在着如下关系：

$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ = -nF\epsilon^\circ \quad (\text{标准状态下}) \quad (1-1)$$

其中 n 为电极反应中转移电子的单元数； F 为法拉第常数； ϵ° 为标准电势。

在非标准状况下为：

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S = -nF\epsilon \quad (1-2)$$

当上述图 1-1(a)中放电电流趋于零时，输出电压 V 等于电池电势 ϵ 。

充电电池的電势与正极、负极的半波电位有关，而半波电位与电极材料、浓度、活度系数等因素均有关系，在实际过程中 Nernst 方程的浓度项为活度项：

$$\phi = \phi^\circ - RT[\ln(a_{\text{还原剂}}/a_{\text{氧化剂}})/nF] \quad (1-3)$$

为了方便起见，电化学体系中常用两个半反应来分别表示，以铅酸电池为例：

