

■ 吴锋◎主编

绿色二次电池 及其新体系研究进展



科学出版社

www.sciencep.com

TM912/6

2007

绿色二次电池 及其新体系研究进展

吴 锋 主编

科学出版社

北 京

内 容 简 介

绿色二次电池在目前科学和技术的发展中具有十分重要的地位。在支撑未来社会发展的能源和环境技术领域,越来越受到重视,并已成为国际相关研究领域的热点。

本书从相关基础理论研究的角度对绿色二次电池及其新体系与相关材料及技术的发展进行了阐述、研讨与展望,包括:绿色二次电池及其新体系相关材料探索研究;电极材料设计与改性研究;电极材料界面特征、性能表征及电池反应相关技术;电池失效与再生机制及低成本化相关材料技术研究。

本书结构清晰、思路缜密,可作为化学电源领域科研人员的参考书,也对高等院校相关专业研究生、本科生的专业学习具有较高的参考价值。

图书在版编目(CIP)数据

绿色二次电池及其新体系研究进展/吴锋主编. —北京:科学出版社,2007
ISBN 978-7-03-020099-0

I. 绿… II. 吴… III. 蓄电池-无污染技术-研究 IV. TM912

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2007)第 151179 号

责任编辑:朱 丽 杨 然/责任校对:包志虹

责任印制:钱玉芬/封面设计:王 浩

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>

中国科学院印刷厂印刷

科学出版社发行 各地新华书店经销

*

2007年10月第 一 版 开本:B5(720×1000)

2007年10月第一次印刷 印张:34 3/4

印数:1—2 000 字数:683 000

定价:88.00 元

(如有印装质量问题,我社负责调换〈科印〉)

《绿色二次电池及其新体系研究进展》

编 委 会

主 编 吴 锋

副 主 编 高学平 杨汉西 孙世刚 王兆翔 艾新平

编委会成员 (按姓氏笔画排列)

王兆翔	艾新平	孙世刚	李 丽	李革臣
杨汉西	吴 锋	邱新平	陈 岗	陈 实
单忠强	夏定国	高学平	董金峰	

序

随着人们环境意识的增强,绿色电池体系逐步取代传统有污染电池体系已成为当今电池发展的必然趋势。绿色二次电池是近年来国际新能源领域研究开发的热点,在社会发展需求的强大推动下,相关新构思、新材料和新技术的研究成果层出不穷。

在国家重点基础研究发展计划(“973”计划)的支持下,以北京理工大学吴锋教授为首席科学家的“绿色二次电池新体系相关基础研究”项目研究团队在绿色二次电池及其新体系和相关材料领域进行了深入细致的研究探索,从国家经济与社会发展中的重大需求出发,研究探索绿色二次电池发展中基础性和前沿性的科学问题。他们立足于我国电池材料的资源特点,发展具有自主知识产权的绿色二次电池新体系,提出了一些具有原始创新性的思路,取得了一系列突破性的进展,提高了我国在该领域的国际学术影响力。《绿色二次电池及其新体系研究进展》一书是这些创造性工作的总结和提炼,对我国绿色二次电池及相关技术的发展具有重要的理论指导意义与应用价值。

中国科学院院士



2007年8月

前 言

绿色二次电池是一种可循环使用的高效洁净新能源,是综合缓解能源、资源和环境问题的一个重要技术途径,是光伏储能、电动车辆、储能调峰电站、不间断电源等重大应用的关键环节,也是当今便携式时代的主要工作电源。我国是世界电池生产与消费的第一大国,对绿色二次电池及其新体系的研究已成为我国基础研究与高技术研究中的重要方向。本书主要论述绿色二次电池及其新体系发展的基础性和前沿性问题;探讨如何立足我国在此领域的资源优势,改进现有绿色二次电池体系,创立具有自主知识产权的绿色二次电池新体系,提升我国在此领域的创新能力,解决绿色二次电池在提高能量密度、功率密度、安全性、性价比等方面存在的问题,推动我国相关基础研究与高技术产业的快速发展。

本书重点围绕绿色二次电池及其新体系近年来研究中的一些重要基础问题进行了较为系统地论述。主要论述方面包括:一、绿色二次电池及其新体系相关材料探索研究;二、电极材料设计与改性研究;三、电极材料界面特征、性能表征及电池反应相关技术;四、电池失效与再生机制及低成本化相关材料技术研究。本书的编写工作主要是由国家重点基础研究发展计划(“973”)项目“绿色二次电池新体系相关基础研究”(2002CB211800)的研究团队骨干所承担,内容是我们这个团结、和谐、充满生气的团队近年来的部分研究成果的提炼。我们所承担的项目得到了国家科技部原部长徐冠华院士、国家科技部党组书记副部长李学勇同志、国家科技部原秘书长国务院参事石定环同志和国家科技部基础司及有关专家的关心和指教;分管“973”计划的国家科技部副部长程津培院士为本书欣然作序,使我们深感荣幸;在此衷心感谢国家科技部有关领导、专家和“973”计划的支持和资助!

本书撰写过程中得到了中国科学院查全性院士、中国工程院陈立泉院士的悉心指导,科学出版社朱丽同志在本书出版过程中提出了许多宝贵的意见和建议。在此,特向所有为本书付出心血和努力的同志和朋友们表示衷心的感谢!

由于作者水平有限且时间仓促,特别是对一些问题的研究尚属探索阶段,本书中错误和疏漏在所难免,敬请读者不吝批评指正。



2007年9月10日于北京

目 录

第一篇 绿色二次电池及其新体系相关材料探索研究

第 1 章 多电子反应硼化物负极	3
1.1 引言	3
1.2 研究思路及内容	4
1.3 典型体系的研究结果	4
1.4 结果评述	23
参考文献	23
第 2 章 高铁酸盐选择性电化学生成机理研究	26
2.1 引言	26
2.2 方法与原理	27
2.3 Fe(Ⅲ)化合物电化学生成高铁酸盐的电化学行为	27
2.4 固体铁酸盐的制备与电化学行为	36
2.5 总结	39
参考文献	39
第 3 章 高功率 MH-Ni 动力电池	43
3.1 引言	43
3.2 方法与原理	44
3.3 实现电池高比功率的典型技术途径	44
3.4 结论	59
参考文献	59
第 4 章 新型储氢负极材料	62
4.1 引言	62
4.2 研究思路和内容	62
4.3 典型体系的实验结果	63
4.4 结果评述	78
参考文献	78
第 5 章 稀土-Mg 基复合材料的制备及电化学储氢性能	81
5.1 引言	81

5.2 实验方法与原理	82
5.3 典型体系的实验结果	83
5.4 总结	94
参考文献	94
第6章 硅合金/碳复合负极材料的制备及性能	97
6.1 引言	97
6.2 制备技术原理	98
6.3 典型结果	99
6.4 结果评述	115
参考文献	115
第7章 锡基合金材料的结构与锂离子嵌脱行为	118
7.1 引言	118
7.2 方法与原理	119
7.3 结果与讨论	120
7.4 结论	130
参考文献	131
第8章 离子液体电解质	134
8.1 引言	134
8.2 方法与原理	135
8.3 结果与讨论	137
8.4 结论	153
参考文献	154
第9章 相转化法制备胶态聚合物电解质	157
9.1 引言	157
9.2 方法与原理	158
9.3 典型结果与应用	159
9.4 总结	175
参考文献	175
第10章 分子筛复合微孔聚合物电解质材料	179
10.1 引言	179
10.2 实验	181
10.3 典型结果与讨论	183
10.4 结论	199
参考文献	200

第二篇 电极材料设计与改性研究

第 1 章 新型层状镍锰基正极材料的制备与性能表征	205
1.1 引言	205
1.2 层状镍锰系正极材料的制备	206
1.3 层状结构正极材料 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_2$ 的结构与性能研究	207
1.4 Co 含量对正极材料 $\text{LiNi}_{0.5-x}\text{Co}_{2x}\text{Mn}_{0.5-x}\text{O}_2$ 的结构与性能影响	210
1.5 正极材料 $\text{LiMn}_x\text{Co}_{0.2}\text{Ni}_{0.8-x}\text{O}_2$ 的结构与电化学性能	219
1.6 小结	223
参考文献	225
第 2 章 氢氧化镍电极的高温性能研究	227
2.1 引言	227
2.2 方法与原理	229
2.3 结果与讨论	231
2.4 总结	256
参考文献	257
第 3 章 锂离子电池正极材料的电子结构与性质	260
3.1 引言	260
3.2 方法与原理	261
3.3 典型结果与应用	262
3.4 总结	269
参考文献	269
第 4 章 LiFePO_4 及其掺杂化合物的第一性原理研究	272
4.1 LiFePO_4 及其掺杂化合物的第一性原理	273
4.2 LiFePO_4 正极材料的离子输运研究	281
4.3 总结	294
参考文献	295
第 5 章 纳米管材料储锂性能的理论研究与设计	298
5.1 引言	298
5.2 方法与原理	299
5.3 典型结果与应用	301
5.4 总结	309
参考文献	309

第三篇 电极材料界面特征、性能表征及电池反应相关技术

第1章 锂离子电池材料界面特性研究	315
1.1 引言	315
1.2 实验	316
1.3 结果与讨论	317
1.4 结论	337
参考文献.....	338
第2章 电极界面过程的谱学研究	342
2.1 引言	342
2.2 方法与原理	343
2.3 典型结果与应用	347
2.4 总结	358
参考文献.....	359
第3章 表面包覆改善锂离子电池正极材料性能的机理研究	361
3.1 引言	361
3.2 用 MgO 表面包覆的用作锂离子电池的商品 LiCoO_2 的电化学性能 评价与结构表征	361
3.3 电解质溶剂浸泡对 LiCoO_2 结构和电化学性能的影响.....	370
3.4 表面包覆对循环过程中 LiCoO_2 结构稳定性的影响: 原位同步辐射 X 射线衍射研究	375
3.5 表面包覆对充电过程中正极材料的电子结构演变的影响: X 射线 光电子能谱研究	380
3.6 小结	383
参考文献.....	384
第4章 锂离子电池的过充安全保护技术	387
4.1 引言	387
4.2 技术原理	388
4.3 典型结果	390
4.4 结果评述	409
参考文献.....	409
第5章 锂离子电池阴极材料形貌控制方法	412
5.1 引言	412
5.2 方法与原理	413

5.3 典型结果与应用	414
5.4 总结	429
参考文献	429

第四篇 电池失效与再生机制及低成本化相关材料技术研究

第1章 MH-Ni 电池失效与再生研究	433
1.1 引言	433
1.2 方法与原理	434
1.3 结果与讨论	435
1.4 总结	452
参考文献	453
第2章 锰系尖晶石相正极材料的合成与性能表征	456
2.1 正尖晶石 LiMn_2O_4 的制备与表面修饰研究	456
2.2 5V 锂离子电池正极材料的制备与电化学性能研究	468
2.3 总结	474
参考文献	475
第3章 LiFePO_4 的固相合成与掺杂改性	478
3.1 引言	478
3.2 LiFePO_4 的结构和充放电机理	479
3.3 LiFePO_4 的固相合成及其电化学性能表征	480
3.4 碳包覆对 LiFePO_4 性能的影响	485
3.5 LiFePO_4 的锂位掺杂改性	486
3.6 LiFePO_4 的铁位掺杂改性	493
3.7 总结	501
参考文献	502
第4章 丙烯酸聚合-热解法制备纳米金属氧化物材料	506
4.1 引言	506
4.2 合成原理	507
4.3 典型体系研究结果	508
4.4 结果评述	519
参考文献	520
第5章 数字化与节能技术	522
5.1 引言	522
5.2 电池的数学模型	523

5.3 卡尔曼滤波理论在电池测试中的应用	527
5.4 电池放电能量再利用技术	533
5.5 结论	540
参考文献.....	541

第一篇

绿色二次电池及其新体系 相关材料探索研究

第 1 章 多电子反应硼化物负极

1.1 引言

发展具有高能量密度的绿色电池新体系是当前若干重大高技术应用（如光伏储能、电动汽车等）的迫切需求^[1]，也是电化学理论和技术发展的重要课题。从电池的发展历史来看，新型电池体系的出现总是基于新材料和新构思的应用^[2]。例如，近二三十年来，金属储氢材料的实用化研究导致了镍氢电池的诞生；嵌入化合物类材料的研究孕育了锂离子电池。因此，要实现化学电源在能量密度和功率密度上的突破，发展新颖的电极材料是重要的基础性工作。

近年来，水溶液电池正极材料的研究出现了新的思路。利用具有多电子反应性质的高价态铁酸盐^[3,4]和氧化镍^[5]作为一次或二次电池正极材料，有可能使电池正极的比能量和比容量大幅度提高。相比之下，水溶液一次和二次电池的高比容量负极材料仍然是以金属锌和稀土储氢合金为主。与过去相比，这两类负极材料的比能量和比功率等性能得到了巨大的发展。然而随着技术的成熟，这两者材料的实际容量利用率已接近理论值，进一步提高能量密度的空间十分有限，因此不能够满足现代科技对于高比容量电池的需求。

从元素周期表中元素的热力学性质来分析^[6~9]，许多过渡金属轻元素（如 V、Ti、Mn 等）和类金属元素（如 B、P、Si 等）在理论上可以作为电池负极材料，发生电化学氧化反应，实现高比容量。例如，单质硼在碱性溶液中的标准电极电势为 -1.82V ，当放电产物为三价硼（ $\text{B} + 4\text{F}^- \longrightarrow \text{BF}_4^- + 3\text{e}^-$ ）时，可以实现的理论比容量高达 $7438\text{mA} \cdot \text{h} \cdot \text{g}^{-1}$ ；单质钛的标准电极电势（ $\text{Ti}^{2+} + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Ti}$ ）为 -1.63V ，理论比容量为 $1119\text{mA} \cdot \text{h} \cdot \text{g}^{-1}$ 。然而，由于这些物质在水溶液电解质中要么表面钝化呈电化学惰性，要么化学上不稳定不能作为负极材料，而不能实现所预期的电化学反应。因此，这些材料一直被认为是没有电化学活性的体系，长期以来被排除在电化学研究视野之外。我们设想，通过合适的途径改变这类物质的表面状态或动力学性质，有可能改善它们的电化学活性，从而使其成为具有高能量密度的电池活性材料。

无机金属硼化物是一类具有组成、结构和性质多样性的化合物。许多过渡金属硼化物都具有高硬度、高弹性模数、高导热导电性以及高温时的强耐氧化性能^[10]。过去对于这类化合物的应用研究主要集中于高温耐火材料、高强度防护膜、硼化物导电陶瓷和磁性材料等。2001 年日本科学家宣布二硼化镁具有超导

性能, 超导转变温度高达 $39\text{K}^{[1]}$ 。自此在世界范围内引起了对金属硼化物的极大研究兴趣。既然硼化物合金的物理化学性质完全不同于其母体元素, 是否金属硼化物也不同于它们的母体元素而具有良好的电化学活性呢? 我们发现, 除了 1999 年 Millennium 公司申请了有关硼化物电化学应用的专利^[12], 还没有金属硼化物电化学性质方面的报道, 更缺乏相关的电化学热力学和动力学数据。为此, 我们首先选择晶体结构和化学组成比较简单清楚的金属二硼化物作为研究对象, 探索这类化合物的电化学性质, 期望这些工作能为发展多电子反应负极材料提供理论和数据的积累。

1.2 研究思路及内容

从热力学理论角度来看, 硼具有极低的电极电势, 并且电化学当量仅仅高于具有最高理论比容量的氢, 因此理论上硼是理想的高比能负极材料。但是由于从传统角度来看硼是电化学惰性的, 不能够在实际过程中发生电子转移实现预期的电化学反应。从过渡金属硼化物出发, 通过形成金属硼化物来改善硼的电化学活性也许是解决硼电化学惰性这一问题的突破点。基于这一考虑, 我们从以下几方面开展了工作:

(1) 选择结构明晰的典型晶态二硼化物 (TiB_2 、 VB_2) 为负极, 研究了其在 30% 的碱性水溶液电解质中的电化学行为, 探索硼化物中的硼通过合金化获得电化学活化的可能性, 分析影响其电化学活性的结构和其他化学因素;

(2) 基于中性电解质溶液在化学电源中的重要意义, 对二硼化钒和二硼化钛在各种中性电解质溶液中的电化学行为进行研究, 考察影响硼化物电化学活性的电解质因素, 加深对硼化物活化机制的认识;

(3) 为了解过渡金属硼化物的电化学活化与晶体结构、尺寸的关联性, 通过硼氢化钠还原过渡金属盐的方法制备具有纳米结构的非晶态硼化铁和硼化钴, 并以此为负极材料研究其电化学行为;

(4) 在上述工作基础上, 结合相关热力学数据, 探讨过渡金属硼化物的电化学活化机制。

1.3 典型体系的研究结果

1.3.1 晶态二硼化物在碱性溶液中的电化学行为

1. TiB_2 的电化学行为及反应机理

图 1.1.1 为 TiB_2 电极在 30% 的 KOH 水溶液中的循环伏安曲线。从图

1.1.1 中可以看到两个清晰的阳极氧化电流峰，它们的峰值电势分别为 -0.98V 和 -0.81V ，表明二硼化钛在这两个电势区间发生了电化学氧化反应。一般来说，只要电势扫描速度足够慢，不至于造成电极反应动力学滞后，我们就可以通过对循环伏安电流峰面积的积分，估算相应的电极反应需要或释放的电量。对图 1.1.1 中的两个氧化电流峰积分，结合已知的活性材料的质量，我们计算得到二硼化钛在氧化过程中的电荷转移总容量为 $2200\text{mA} \cdot \text{h} \cdot \text{g}^{-1}$ 。这一容量与二硼化钛发生 6 个电子转移时的预期容量 ($2314\text{mA} \cdot \text{h} \cdot \text{g}^{-1}$) 相当。这一 CV 曲线结果揭示， TiB_2 不仅具有电化学活性，而且具有释放出多电子反应容量的能力。

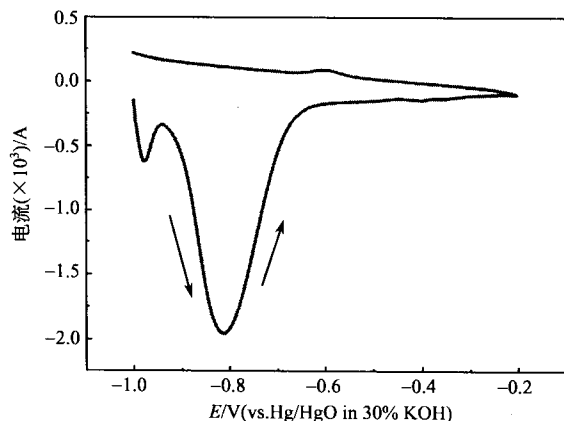


图 1.1.1 TiB_2 电极在 30% 的 KOH 水溶液中的循环伏安曲线
活性物质质量为 2.6mg ，扫描速度为 $0.05\text{mV} \cdot \text{s}^{-1}$

为了进一步验证二硼化钛在氢氧化钾溶液中作为高比容量电极材料的可行性，我们采用空气电极为正极组装模拟电池进行了实际放电实验。图 1.1.2 为 TiB_2 电极在 30% 的 KOH 水溶液中的恒流放电曲线。从图 1.1.2 中可以看出，与循环伏安曲线得到的结果一致。其放电曲线表现为两个放电平台，且平台电势位置与 CV 峰电势一一对应。与 CV 曲线中两个氧化峰的相对面积相似，电极第一个放电平台的容量明显小于第二个平台的放电容量，大约仅为总放电容量的十分之一。当放电电流为 $100\text{mA} \cdot \text{g}^{-1}$ 时，放电总容量可以达到 $1660\text{mA} \cdot \text{h} \cdot \text{g}^{-1}$ ；当放电电流为 $500\text{mA} \cdot \text{g}^{-1}$ 时，放电比容量为 $960\text{mA} \cdot \text{h} \cdot \text{g}^{-1}$ 。这一容量值是目前高性能锌负极在同等速率下放电容量的两倍以上。

为了解 TiB_2 在碱性溶液中的电化学氧化机理，我们采用一系列分析方法对其固相产物和液相产物进行了表征。电极放电前后的 X 射线衍射结果表明，放电后的电极上没有新的衍射峰生成，说明电极表面没有固体产物沉积。而电子探针扫描结果证实，大部分的钛元素仍保留于电极上。化学定性分析和电感耦合等