



“十二五”科学技术专著丛书

锂离子电池的热电化学研究 及其电极材料的计算与模拟

宋刘斌 著

The Thermo-electrochemical Study on Lithium Ion Batteries
and Numerical Calculation and Simulation of Electrode
Material in Lithium Ion Batteries



北京邮电大学出版社
www.buptpress.com



“十二五”科学技术专著丛书

锂离子电池的热电化学研究及其 电极材料的计算与模拟

宋刘斌 著



北京邮电大学出版社
www.buptpress.com

内 容 简 介

本书全面介绍了锂离子电池正极材料的热电化学研究、有限元模拟分析和第一性原理计算。

本书可作为高等院校新能源相关专业的本科生、研究生的参考书,也可供从事电池结构及热管理系统的优化设计及与电池安全有关的科研人员、工程技术人员和技术管理人员参考。

图书在版编目(CIP)数据

锂离子电池的热电化学研究及其电极材料的计算与模拟 / 宋刘斌著. -- 北京:北京邮电大学出版社, 2016.10

ISBN 978-7-5635-4927-6

I. ①锂… II. ①宋… III. ①锂离子电池—电化学—研究②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(2016)第 211128 号

书 名: 锂离子电池的热电化学研究及其电极材料的计算与模拟

著作责任者: 宋刘斌 著

责任编辑: 徐振华 孙宏颖

出版发行: 北京邮电大学出版社

社 址: 北京市海淀区西土城路 10 号(邮编: 100876)

发 行 部: 电话: 010-62282185 传真: 010-62283578

E-mail: publish@bupt.edu.cn

经 销: 各地新华书店

印 刷: 北京九州迅驰传媒文化有限公司

开 本: 787 mm×1 092 mm 1/16

印 张: 9

字 数: 223 千字

版 次: 2016 年 10 月第 1 版 2016 年 10 月第 1 次印刷

ISBN 978-7-5635-4927-6

定 价: 22.00 元

· 如有印装质量问题请与北京邮电大学出版社发行部联系 ·

前 言

锂离子电池以其高能量密度、高电压、无记忆效应、低自放电率等优点已广泛应用于笔记本式计算机、手机、数码相机等小型便携式电器和航空航天领域,并逐步走向电动汽车领域。然而,锂离子电池特别是电动汽车用锂电池开发面临的安全性问题有待进一步解决。为了解决电池安全问题,有必要对电池的热效应进行分析。本书采用电化学-量热联用技术系统地研究以 LiFePO_4 和 LiMn_2O_4 为正极材料的锂离子电池在不同温度和倍率下充放电过程中的热电化学行为,为电池热管理提供了基础数据,为全面评价电池材料的热、电性能提供了一种新的手段。同时,本书还建立了锂离子电池的电-热耦合模型,应用有限元法预测了电池内部的温度分布;构建了锂离子电池体系中电极材料的晶体结构模型,应用第一性原理预测了电池的平均电压及正、负极材料的热力学性质,对于电池结构设计的优化及安全性能的提高具有非常重要的意义。

全书共分为 6 章:第 1 章绪论,主要介绍锂离子电池体系,锂离子电池热电化学研究进展、量子化学与计算机模拟研究现状;第 2 章实验部分,主要介绍锂离子电池的制备仪器及方法、锂离子电池的电化学-量热联合测试仪器及方法、锂离子电池电极材料的表征仪器及方法、锂离子电池内部温度的测量装置及方法;第 3 章锂离子电池充放电循环过程中的热电化学研究,主要介绍锂离子电池的热效应原理,锂离子电池正极材料(LiFePO_4 和 LiMn_2O_4)的热电化学研究,锂离子电池正极材料的电、热性能评价;第 4 章锂离子电池充放电过程中的有限元模拟研究,主要介绍热传导基本理论、有限元方法及软件、锂离子电池电-热耦合模型的构建、不同操作条件对电池内部温度场分布的影响以及模拟结果的实验验证;第 5 章锂离子电池电极材料热、电性质的第一性原理研究,主要介绍第一性原理计算的理论基础,密度泛函理论及计算软件,电池的平均电压及正、负极材料的热力学性质的预测;第 6 章结论,主要介绍本书研究的主要结论、特色与创新之处、不足与展望。

本书运用热电化学方法和计算机模拟技术分别从宏观和微观角度对锂离子电池及其电极材料的结构和性能等若干问题进行了研究,获得了以下 3 个方面的研究成果。

① 采用八通道等温微量量热仪与蓝电电池测试系统联用技术,测量分别以 LiFePO_4 和 LiMn_2O_4 为正极材料的锂离子电池的电学特性、热学特性与温度的关系,进一步开展了正极材料的电、热性能评价。 LiFePO_4 研究表明:温度和充放电倍率是影响电池比容量和发热量的重要因素,随着充放电倍率和温度的增加,比容量减小而发热量增大。在低倍率(0.1C、0.2C)下,电池极化较小,可逆性较好,电池的循环产热来自于可逆热和不可逆热的

共同作用。而在高倍率(0.5C、1.0C)下,不可逆热远远大于可逆热而处于主导地位,且随着温度的升高,放热效应更显著。通过热电化学研究,获得了电池充放电过程中的一系列热力学参数(化学反应焓变 $\Delta_r H_m$ 、化学反应熵变 $\Delta_r S_m$ 、化学反应吉布斯自由能变 $\Delta_r G_m$),该热力学参数在低倍率(0.1C和0.2C)下受温度影响较小;而在高倍率(0.5C和1.0C)下,随着温度的升高, $\Delta_r H_m$ 显著增加。在低倍率(0.1C和0.2C)下,与正极材料 LiFePO_4 相比, LiMn_2O_4 的 $\Delta_r S_m$ 更小,其可逆性更好,循环性能更优。

② 基于热传导理论建立了锂离子电池电-热耦合模型,采用有限元 ANSYS 模拟了 LiFePO_4 锂离子电池在不同环境温度和充放电倍率下的稳态温度场。同时采用热电偶监测电池内部温度变化,对电池模型进行验证。结果表明:锂离子电池充放电过程中,电池内部的最高温度均出现在负极层与隔膜层之间,即电池内部偏中心位置。在相同充放电倍率条件下,环境温度越高,电池内部最高温度和表面温度之间的温差越大,电池内部温度场分布均匀性越差。在相同环境温度下,充放电倍率越大,电池内部温度场分布的均匀性越差。采用热电偶测量的电池内部温度值与模型计算结果基本吻合,验证了本电-热耦合模型的可靠性。

③ 采用第一性原理的超软赝势平面波法,结合广义梯度近似(GGA)的 PW91 算法,计算了锂离子电池电极材料(LiFePO_4 、Li)的电子结构、热力学性质及 LiFePO_4 体系的平均电压。结果表明:锂离子电池 $\text{LiFePO}_4/\text{Li}$ 的平均电压为 3.22 V,和实验值(3.40 V)基本一致。正极材料 LiFePO_4 和负极材料 Li 的熵 S 和焓 H 均随温度升高而增大,而吉布斯自由能 G 随温度升高而减小,这与热力学规律相符合。本书获得了锂离子电池正极材料 LiFePO_4 和负极材料 Li 的微观结构及热力学性质,可为锂离子电池的实际应用提供理论指导。

在本书写作过程中,得到了中南大学李新海教授、尹周澜教授、王志兴教授、郭华军教授,长沙理工大学肖忠良教授、曹忠教授、李灵均博士等的悉心指导。研究生张锋、周英、周清清、胡超明、刘姣等参加了部分章节的撰写和校对工作,在此一并表示衷心感谢。

本书系国家自然科学基金青年项目“ LiAlO_2 原位修饰富镍三元材料的热电化学研究及数值模拟”(21501015)、湖南省自然科学基金青年项目“基于电化学-热耦合关系的富镍三元材料热电化学研究”(2016JJ3007)的阶段性成果,并获得 2016 年度长沙理工大学学术著作出版基金资助。

由于作者水平有限,时间仓促,疏漏之处在所难免,敬请各位读者批评指正。

宋刘斌

目 录

第 1 章 绪论	1
1.1 引言	1
1.2 锂离子电池体系	2
1.2.1 工作原理	3
1.2.2 基本结构	4
1.2.3 特点	5
1.2.4 正极材料	6
1.3 锂离子电池的热电化学研究	9
1.3.1 研究方法	9
1.3.2 量热仪与电化学装置联用测量电池热效应的研究现状	10
1.4 锂离子电池的量子化学与计算机模拟研究	12
1.4.1 锂离子电池热模型的研究	13
1.4.2 锂离子电池电极材料的第一性原理研究	15
1.5 研究的目的是和内容	17
第 2 章 实验部分	18
2.1 锂离子电池的制备仪器及方法	18
2.1.1 实验试剂	18
2.1.2 实验仪器	18
2.1.3 CR2025 型扣式锂离子电池的组装	19
2.2 锂离子电池的电化学-量热联合测试仪器及方法	19
2.2.1 八通道毫瓦级热导式等温量热仪	22
2.2.2 电池测试系统	27
2.3 锂离子电池电极材料的表征仪器及方法	27
2.3.1 X 射线衍射表征	27
2.3.2 扫描电子显微镜测试	28
2.4 锂离子电池内部温度的测量装置及方法	28

第 3 章 锂离子电池充放电循环过程中的热电化学研究	30
3.1 引言	30
3.2 锂离子电池的热效应原理	31
3.3 LiFePO_4 锂离子电池的热电化学研究	32
3.3.1 LiFePO_4 锂离子电池的电化学性能研究	32
3.3.2 LiFePO_4 锂离子电池的热力学性能研究	38
3.3.3 LiFePO_4 锂离子电池的 XRD 分析	51
3.3.4 LiFePO_4 锂离子电池的 SEM 分析	53
3.4 LiFePO_4 锂离子电池的充放电机理分析	56
3.5 LiMn_2O_4 锂离子电池的热电化学研究	57
3.5.1 LiMn_2O_4 锂离子电池的电化学性能研究	57
3.5.2 LiMn_2O_4 锂离子电池的热力学性能研究	59
3.5.3 LiMn_2O_4 锂离子电池的 XRD 分析	65
3.5.4 LiMn_2O_4 锂离子电池的 SEM 分析	65
3.6 锂离子电池正极材料的电、热性能评价	66
3.6.1 LiFePO_4 和 LiMn_2O_4 的电化学性能评价	66
3.6.2 LiFePO_4 和 LiMn_2O_4 的热力学性能评价	68
3.7 小结	70
第 4 章 锂离子电池充放电过程中的有限元模拟研究	72
4.1 引言	72
4.2 热传导基本理论	72
4.3 有限元方法及软件	75
4.3.1 有限元方法	75
4.3.2 ANSYS 软件简介	76
4.4 锂离子电池电-热耦合模型的构建	79
4.4.1 有限元模型的构建	79
4.4.2 热生成率的计算	81
4.5 不同充放电倍率对电池内部温度场分布的影响	82
4.6 不同环境温度对电池内部温度场分布的影响	85
4.7 不同充放电倍率和环境温度对电池内部最高温度的影响	90
4.8 模拟结果的实验验证	91
4.9 小结	92
第 5 章 锂离子电池电极材料热、电性质的第一性原理研究	94
5.1 引言	94

5.2	第一性原理计算的理论基础	94
5.3	密度泛函理论及计算软件	97
5.3.1	密度泛函理论	97
5.3.2	CASTEP 软件及方法	98
5.4	第一性原理计算 LiFePO_4 和 Li 的热力学性质的理论基础	99
5.5	第一性原理预测 LiFePO_4 锂离子电池平均电压的理论基础	100
5.6	结构优化结果与分析	101
5.7	LiFePO_4 的能带结构和态密度分析	102
5.8	LiFePO_4 锂离子电池平均电压的计算	104
5.9	LiFePO_4 和 Li 的热力学性质的计算	104
5.10	小结	110
第 6 章	结论	111
6.1	主要结论	111
6.2	主要创新之处	112
6.3	不足与展望	113
	参考文献	115
	附录	133

第 1 章 绪 论

1.1 引 言

锂离子电池是 20 世纪 80 年代开始研究,90 年代迅速发展和应用的二次电池。与其他种类的电池相比,锂离子电池具有高能量密度、高电压、无记忆效应、低自放电率等优点^[1-5],在便携式电器如手机、平板电脑、摄像机中得到普遍应用。近年来,锂离子电池在军用及航空航天领域的应用逐渐增加,并逐步走向储能、电动汽车(EV/PHEV/HEV)等领域。然而,锂离子电池特别是电动汽车用锂电池开发面临的安全性问题有待进一步解决。在高倍率充放电、高温工作环境、内部短路引起局部过热、组件或电池故障等条件下,电池组成材料间的放热反应加速,引起电池内部温度升高,导致一系列副反应的发生,最终可能会导致热失控,乃至电池的燃烧和破裂^[6-12]。锂离子电池安全性问题可归结为电池的产热和散热问题。热相关问题涉及电池及其电极材料的充放电性能和循环寿命,而电池材料(电极和电解液)决定热产生的数量和热释放的速率。传统上采用充放电容量、循环性能、倍率性能等评价电极材料的性能,但不能反映其发热特性。因此,研究复杂条件下(高倍率充放电、高温工作环境、内部短路引起局部过热、组件或电池故障等)锂离子电池及其电极材料热电性能的有效评价方法对解决锂离子电池安全性具有重要的科学指导意义。

为了解决电池安全问题,有必要对电池的热效应进行分析。目前研究人员使用仪器设备的手段和表征方法主要集中在电池材料和电化学领域,而化学热力学方面涉及较少。将电化学与热力学相结合对电池进行研究,将会比用传统电化学方法获得更加深入合理的数据,更有利于对电池进行全面评价表征。目前,大部分文献都针对商品化锂离子电池在运行参数限定范围内开展热行为研究,所得热力学数据以电池总的热效应为主^[13-17]。而对于扣式锂离子电池热效应的研究,尤其涉及电池体系精确热力学参数(化学反应焓变 $\Delta_r H_m$ 、化学反应熵变 $\Delta_r S_m$ 和化学反应吉布斯自由能变 $\Delta_r G_m$)相对较少。通过设计以金属 Li 为负极的扣式锂离子电池,对其进行热电化学研究,获取这部分缺乏的热力学数据,有助于对锂离子动力电池的热安全性进行预测,有助于全面评价正极材料,解决电池内部的散热问题,有助于电池结构及热管理系统的优化设计。

当前,计算机技术在材料科学研究中应用非常广泛,主要包括:利用已有数据建立模型,通过计算得到材料的微观结构和物理化学性能,并对相应的物理化学现象进行解释,为实验提供理论依据;通过理论模型,预测材料的性能,为实验指明方向,从而大大减少实验的工作量,加速材料的研究和开发。到目前为止,在锂离子电池材料的计算和模拟中,主要集中在材料的晶格常数、费米能、能带结构、态密度等性质方面,较少涉及对材料的热力学性能的预测。然而,精确地模拟材料的热力学参数,建立一定的热力学关系,有利于更准确地预测在不同温度下材料所表现出的物理化学性质。其中,运用基于密度泛函理论的第一性原理方法研究电池体系的热学行为,从原子层次及电子层次上揭示电化学反应机理,可为实验研究提供理论指导。

总之,实验研究、计算机模拟和理论分析三者相互影响、相互促进。电-热耦合模型需要用计算机模拟来实现,建立模型需要可靠的理论基础,基于理论的模型能够预测实验行为,便于科研人员根据理论解释实验现象和结果。同时,模拟又进一步对理论和实验研究进行完善。实验研究、计算机模拟与理论分析的关系可用图 1-1 表示。本书正是基于此背景下,采用电化学-量热联用技术研究锂离子电池的热效应,通过实验获取热力学参数;从理论上对锂离子电池体系中主要电极材料的热学性质进行研究,获取热力学参数;并以获得的热力学参数为基础建立电池电-热耦合模型,对电池充放电过程的热行为进行预测。

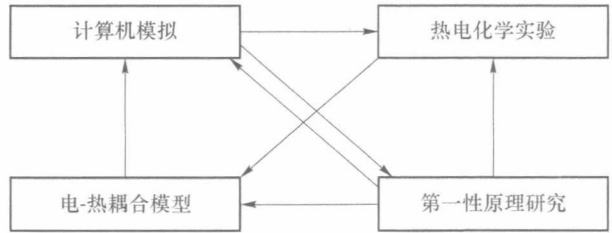


图 1-1 实验研究、计算机模拟与理论分析的关系图

1.2 锂离子电池体系

锂离子电池是指用可逆地嵌入与脱嵌锂离子的化合物作为正、负极的二次电池。正极主要采用层状 LiCoO_2 、尖晶石 LiMn_2O_4 、橄榄石 LiFePO_4 、镍钴锰酸锂 $\text{Li}(\text{NiCoMn})\text{O}_2$ 三元材料等,负极采用金属锂 Li 、锂碳层间化合物 Li_xC_6 等,电解液一般以锂盐 LiAsF_6 、 LiPF_6 等为溶质,以碳酸丙烯酯(PC)、碳酸乙烯酯(EC)、碳酸二甲酯(DMC)、碳酸甲乙酯(EMC)等为溶剂组成有机溶液。在充放电过程中, Li^+ 通过电池正负极进行嵌入与脱嵌反应来完成电池充放电工作,研究人员将这种类型的电池称为“摇椅式电池”,俗称“锂电”。本书中所研究的锂离子电池以 LiFePO_4 或 LiMn_2O_4 为正极,金属锂片为负极,采用 LiPF_6 作为导电锂盐,多组分混合溶剂(EC+DMC+EMC)作为电解液的溶剂,组成锂离子电池非水电解液溶液。

1.2.1 工作原理

锂离子电池是基于嵌入反应过程可逆结合锂进行工作的,充电时, Li^+ 从正极材料中脱出,经过隔膜和电解液嵌入负极材料;放电时, Li^+ 从负极材料中脱出,经过隔膜和电解液重新嵌入正极材料中,其工作原理如图 1-2 所示^[18-22]。

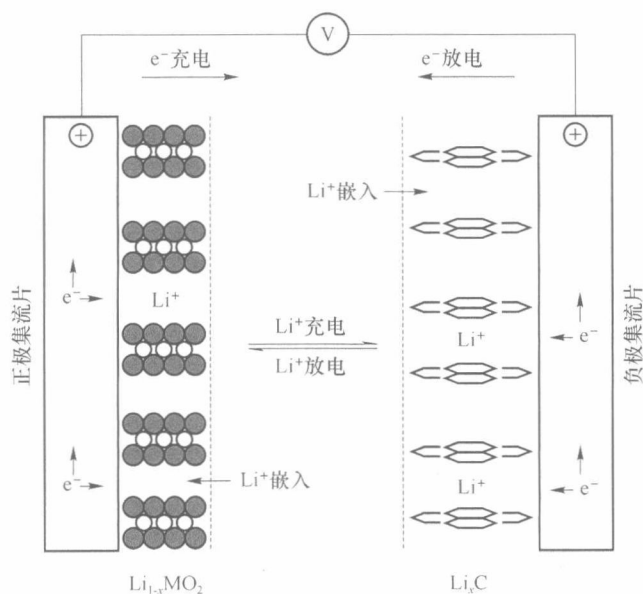
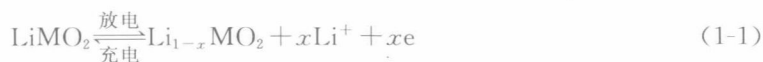


图 1-2 锂离子电池工作原理示意图

在正常的充电和放电的情况下,锂离子从层状结构氧化物正极材料中可逆脱出后,嵌入层状结构的碳负极材料中,一般只会引起材料的层面间距的变化,不会导致晶体结构的破坏。因为锂离子在正、负极中的空间和位置相对固定,保证了锂离子电池充放电反应具有良好的可逆性,其电化学反应式可表示为^[18]:



正极反应:



负极反应:



电池反应:



式中, $M = \text{Fe}, \text{Mn}, \text{Co}$ 等,正极化合物有 LiFePO_4 、 LiMn_2O_4 、 LiCoO_2 等,负极化合物有 Li_xC_6 、 V_2O_5 、 TiS_2 等。

1.2.2 基本结构

锂离子电池主要分 3 种类型,即圆柱形锂离子电池、方形锂离子电池和扣式锂离子电池^[18-20]。锂离子电池的主要结构一般包括电池壳(钢壳或铝壳)、正极引线、正极、有机电解液、中心端子、隔膜、负极、负极引线、安全排气阀、绝缘层和正温度系数端子,例如,圆柱形锂离子电池和方形锂离子电池,其结构分别如图 1-3 和图 1-4 所示。扣式锂离子电池的组成也基本上相似,主要部分包括正极壳、正极、隔膜、有机电解液、负极、镍网、密封圈和负极盖,其结构如图 1-5 所示。

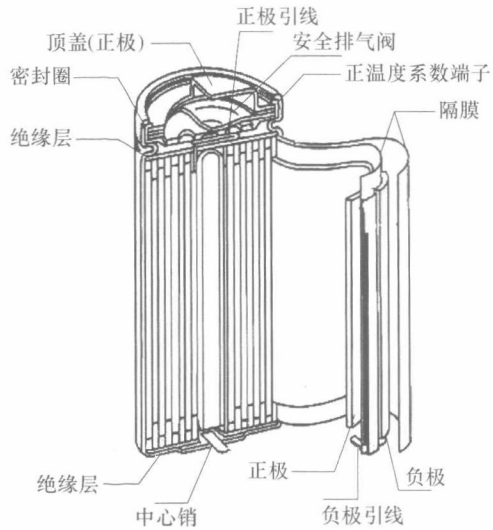


图 1-3 圆柱形锂离子电池结构图

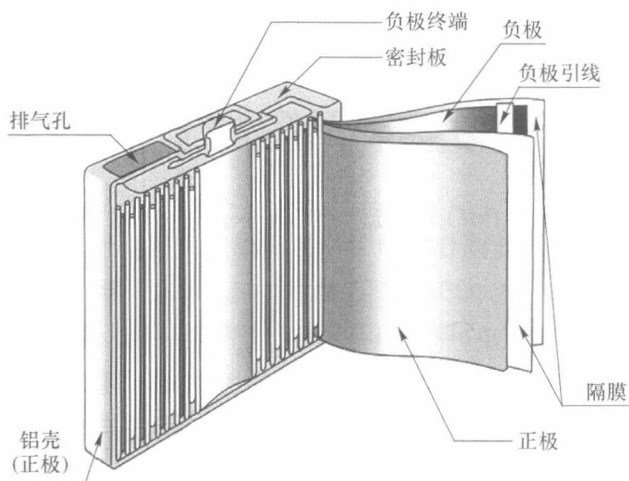


图 1-4 方形锂离子电池结构图

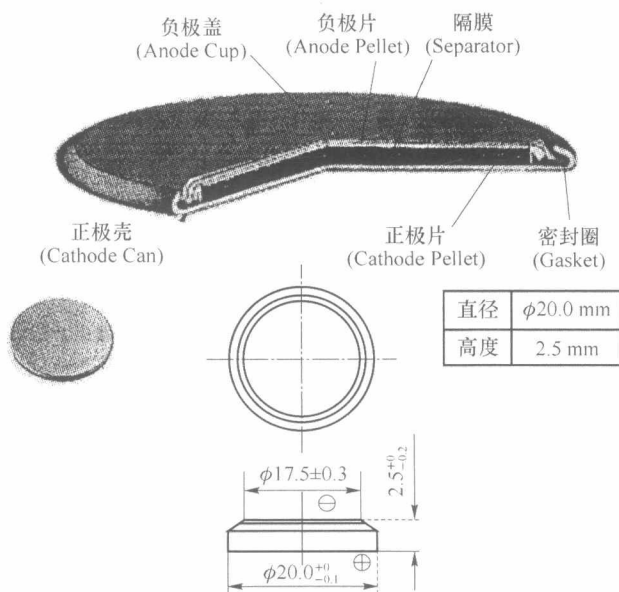


图 1-5 扣式锂离子电池结构图

1.2.3 特点

锂离子电池与传统二次电池相比,其性能有了明显提高,主要表现在以下几个方面^[18-19]。

(1) 能量密度高

锂离子电池的重量比能量和体积比能量都远远高于其他二次电池,其中 LiFePO_4 和 LiMn_2O_4 锂离子电池的重量比能量可达到 $110 \sim 120 \text{ W} \cdot \text{h} \cdot \text{kg}^{-1}$, 约为 MH-Ni 电池的 2 倍。

(2) 循环使用寿命长

锂离子电池只涉及锂离子的充放电,避免了枝晶锂的生成,从而防止了电池因内部枝晶锂短路而损坏。电池连续充放电 1 200 次左右,容量仍可达到额定容量的 60%, 远远高于其他各类电池。特别是 LiFePO_4 锂离子电池,具有优良的循环性能,其循环次数可达 1 500 次以上。

(3) 工作电压高

通常的单体锂离子电池的工作电压约为 3.6 V, 是 MH-Ni 和 Cd-Ni 电池的 3 倍。

(4) 环境温度范围宽广

锂离子电池可在 $-20 \sim 55 \text{ }^\circ\text{C}$ 之间工作,在此环境温度区间下,锂离子电池具有优良的放电性能,且在高温下其放电性能优于其他各类电池。

(5) 无记忆效应,没有环境污染

无记忆效应使得锂离子电池可以随时充放电而不会影响电池的容量。锂离子电池属于洁净的绿色新能源,因为电池中不含有重金属汞、铅、镉等有害有毒元素和物质。

(6) 自放电低

锂离子电池具有较低的自放电,因为其首次充放电时,在负极表面形成了固体电解质界

面(SEI)膜,仅允许离子通过。LiFePO₄ 锂离子电池自放电率大约每个月为 2%~5%,LiMn₂O₄ 锂离子电池的自放电率每个月为 10%~12%,远低于 MH-Ni 和 Cd-Ni 电池的自放电率。

锂离子电池与 MH-Ni 电池、Cd-Ni 电池的主要性能对比见表 1-1。

表 1-1 锂离子电池与镍氢电池、镍镉电池的主要性能比较^[18]

项 目	锂离子电池	MH-Ni 电池	Cd-Ni 电池
工作电压/V	3.6	1.2	1.2
重量比能量/(W·h·kg ⁻¹)	100~140	65	50
体积比能量/(W·h·L ⁻¹)	270	200	150
充放电寿命/次	500~1 000	300~700	300~600
每月自放电率/(%)	6~9	30~50	25~30
电池容量	高	中	低
高温性能	优	差	一般
低温性能	较差	优	优
记忆效应	无	无	有
电池重量	较轻	重	重
安全性	具有过充、过放、短路等自保护功能	无前述功能,尤其是无短路保护功能	无前述功能,尤其是无短路保护功能

1.2.4 正极材料

锂离子电池主要由电解液、正极、负极和隔膜等材料组成,这些材料的研究直接影响了电池性能的发展和提高。正极材料作为锂离子电池中 Li⁺ 锂离子的“储存库”,对电池性能的影响相对较大。充电时锂离子从正极材料中脱出,经过电解液进入负极,放电时锂离子从负极材料脱出,再插入到正极材料中。锂离子电池一般选用过渡性金属氧化物为正极材料。目前 Mn、Ni、Fe 的氧化物,如尖晶石型 LiMn₂O₄,层状结构 LiNi_{1/3}Mn_{1/3}Co_{1/3}O₂ 和橄榄石型 LiFePO₄ 等材料备受关注^[23-35]。近来的研究发现,与其他锂离子电池正极材料相比,LiFePO₄ 和 LiMn₂O₄ 因原料来源广泛,价格低廉,且稳定性较好而成为锂离子动力电池的首选^[36]。本书主要针对 LiFePO₄ 和 LiMn₂O₄ 正极材料进行描述。

1. LiFePO₄

橄榄石型 LiFePO₄ 正极材料具有高理论容量、优良的循环性能、高安全性、热稳定性好、环境友好、价格低廉等优点,被认为是新一代环境友好型正极材料^[37-41]。

在自然界中 LiFePO₄ 主要以磷铁锂矿的形式存在,其立体结构图如图 1-6 所示。LiFePO₄ 晶体结构为橄榄石型,且其规整性好,易形成高度有序的晶格。LiFePO₄ 属于 Pnma 正交空间群,每个晶胞中有 4 个 LiFePO₄ 单元,其晶胞参数 $a = 1.0334 \text{ nm}$, $b = 0.6008 \text{ nm}$, $c = 0.4694 \text{ nm}$ ^[42]。LiFePO₄ 晶体中的氧原子接近六方最密堆积方式排列,其四

面体中心位置被 P 原子占据而形成 PO_4 四面体,稳定的 PO_4 四面体在电池充放电过程中起到支撑作用。 Fe 原子、 Li 原子填充在氧原子构成的八面体空隙中,分别占据了共角以及共边的八面体位置,形成了 FeO_6 八面体和 LiO_6 八面体。交替排列的 PO_4 四面体、 FeO_6 八面体和 LiO_6 八面体形成 LiFePO_4 晶体层状脚手架结构。晶格中 FeO_6 八面体通过 bc 面的共用角连接起来, LiO_6 八面体则形成沿 b 轴方向的共边长链。一个 FeO_6 八面体与两个 LiO_6 八面体和一个 PO_4 四面体共边,而 PO_4 四面体则与一个 FeO_6 八面体和两个 LiO_6 八面体共边。 LiFePO_4 中的锂离子具有一维方向的可移动性,在充放电过程中能够在晶体中可逆地脱出与嵌入^[43]。由于结构中的磷酸基团对整个框架具有稳定的作用,使得 LiFePO_4 正极材料具有良好的热稳定性和循环性能^[44]。但由于 LiFePO_4 本身电子和离子电导率低,锂离子扩散系数小,导致材料大电流放电性能差,从而限制了它的发展和应用,具体原因如下所示。

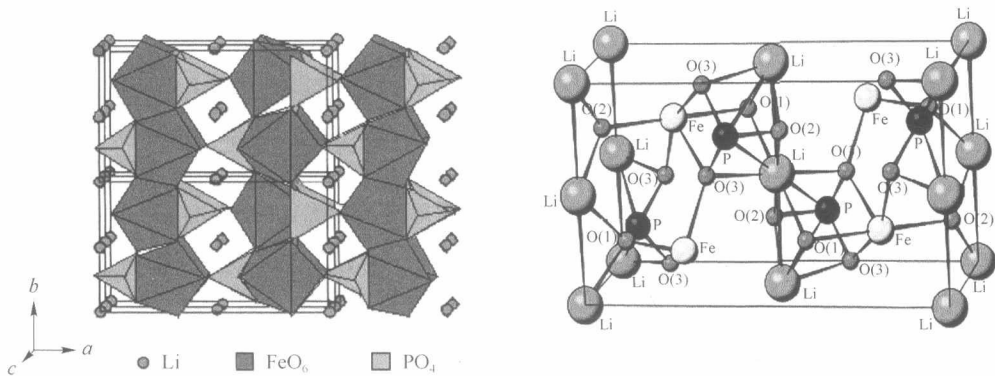


图 1-6 LiFePO_4 的立体结构图

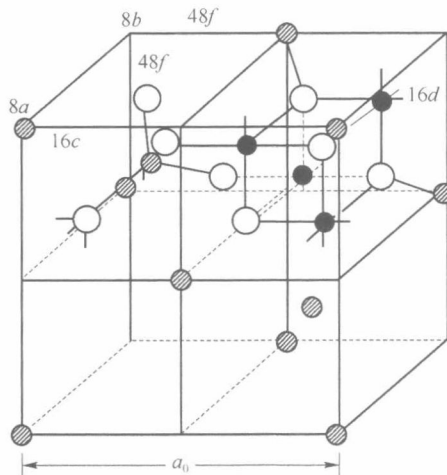
① 在 LiFePO_4 晶体结构中,通过 Fe-O-Fe 键的联结进行电子的传导,由于不导电的 PO_4 四面体将导电的 FeO_6 八面体分隔开来,导致连续的 FeO_6 共边八面体结构无法形成,从而降低了电子传导性,其电导率仅为 $10^{-9} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$ ^[30],同时由于氧原子在晶体中按接近于六方紧密堆积的方式排列,为锂离子的扩散提供通道变得非常有限,导致锂离子在正极材料中的迁移速率降低,离子电导率仅为 $10^{-14} \sim 10^{-11} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ ^[45-46]。此外,脱锂后的 FePO_4 的电导率也相当低,对电子在充放电过程中 $\text{LiFePO}_4/\text{FePO}_4$ 两相间的传递不利。因此 LiFePO_4 在大电流充放电时容量衰减较大,倍率性能差。

② 充电时,锂离子和相应的电子从 LiFePO_4 正极材料中脱出,伴随有新相 FePO_4 的产生,并形成 $\text{LiFePO}_4/\text{FePO}_4$ 两相界面。而放电时,锂离子和相应的电子则嵌入 LiFePO_4 正极材料中,在 FePO_4 外部形成新相 LiFePO_4 。对于球形的正极材料活性物质颗粒,无论是嵌入还是脱出,锂离子都要经历一个由外到内或者由内到外的扩散过程。锂离子通过 $\text{LiFePO}_4/\text{FePO}_4$ 两相界面发生扩散属于电池充放电过程中的一个决定性步骤。 LiFePO_4 正极材料的微观结构显示, Fe 离子占据 ac 平面上以共角形式连接的八面体位置,这种八面体呈之字形,平行 c 轴排列; Li 离子占据相异的 ac 面上以共边形式连接的八面体位置,这种八面体以链状形式平行于 c 轴;此外,含 Li 离子的 2 个 ac 面由 PO_4 四面体相互连接。这种结构大大地限制了充放电过程中锂离子的迁移,导致材料扩散系数小。

LiFePO₄ 的理论比容量为 170 mA · h · g⁻¹, 其工作电压约为 3.4 V, 与其他正极材料相比, 因其具有原料资源丰富、价格低廉、无毒、环境友好、安全性高、热稳定性好等优势而成为未来很有发展潜力的锂离子电池正极材料之一。但其较差的导电性和低的 Li⁺ 离子扩散系数一直是阻碍其进一步实用化的主要原因。因此, 改善电子导电率以及离子扩散速度成为研究 LiFePO₄ 的主要问题。目前, 国内外研究人员针对这些问题开展了一系列研究工作, 主要的改善措施有: 通过增加电池工作环境的温度来提高电池体系中锂离子的扩散速度^[47-48]; 通过掺杂以及添加导电剂(如炭黑、各种金属粉末、金属纤维、碳纤维等)来改善 LiFePO₄ 材料的电子导电性^[49-51]; 通过减小制备材料的颗粒粒径来缩短锂离子在电池正、负极中的迁移路径, 减少锂离子扩散时间^[52-54]。目前 LiFePO₄ 正极材料在国外已实现产业化, 如美国 A123 系统公司、美国 Valence 公司、日本昭和电工株式会社、日本索尼公司、日本三菱公司等; 国内也有很多能够批量生产 LiFePO₄ 的公司, 如湖南杉杉新材料有限公司、湖南瑞翔新材料股份有限公司、北大先行科技产业有限公司、天津斯特兰能源科技有限公司等。

2. LiMn₂O₄

尖晶石型 LiMn₂O₄ 正极材料具有耐过充性好、安全性能高、有丰富的锰资源作为原料、价格低廉及环境友好等优点, 被认为是最具发展前途的正极材料之一^[55-58]。尖晶石型的 LiMn₂O₄ 属于立方晶系, 空间群为 Fd3m, 理论比容量为 148 mA · h · g⁻¹, 其立体结构示意图如图 1-7 所示。每个晶胞中包含 8 个 LiMn₂O₄ 分子, 其中含有 8 个锂原子, 16 个锰原子 (Mn³⁺ 和 Mn⁴⁺ 各占 50%), 32 个氧原子。在 LiMn₂O₄ 中, 氧原子以面心立方紧密堆积方式排列, Li⁺ 离子占据立方密堆氧分布中的四面体 8a 位置, Mn^{3+/4+} 离子占据立方密堆氧分布中的八面体 16d 位置。锂离子在互通的三维离子通道中自由脱出和嵌入, 该三维通道由四面体晶格 8a、48f 和八面体晶格 16c 共面构成。在电化学反应中, 锂离子能够在这些通道中快速迁移, 因此 LiMn₂O₄ 正极材料具有可承受大电流充放的特点。



(影线、实心圆圈和空心圆圈分别表示 LiMn₂O₄ 中的 Li⁺、Mn^{3+/4+} 和 O²⁻ 离子, 数字表示立体结构中的晶体位置)

图 1-7 LiMn₂O₄ 的立体结构图^[19]

LiMn₂O₄ 正极材料具有原料成本低、合成简单、安全性能好、对环境友好等优点, 但在充放电循环过程中, 容量衰减快, 特别是高温下衰减更明显。目前研究认为, 造成 LiMn₂O₄

材料容量衰减的原因主要包括^[18-19]如下几个方面。

(1) 锰的溶解

引起 LiMn_2O_4 容量衰减的直接原因是因为锰的溶解。在电极反应过程中粒子表面的 Mn^{3+} 发生如下歧化反应:



歧化反应产生的 Mn^{2+} 溶解在电解液中,并随着充放电的进行, Mn^{2+} 移动到负极表面附近,由于负极的还原作用, Mn^{2+} 被还原为金属 Mn 并沉淀在负极表面。

(2) 电解液在电极上的分解

由于电解液中不可避免地含有少量 H_2O ,而 H_2O 和电解质锂盐 LiPF_6 反应生成 HF, HF 和 LiMn_2O_4 反应生成 Mn^{4+} 和 Mn^{2+} , Mn^{2+} 会溶解在电解液中;同时,生成的 H_2O 将进一步发生反应,从而导致锰的大量损失,破坏了尖晶石结构。



(3) Jahn-Teller 效应

所谓 Jahn-Teller 效应指的是 LiMn_2O_4 中 Mn^{3+} 的电子组态为 d^4 , d 电子不均匀地占据着八面体场作用下分裂的 d 轨道上,导致氧八面体畸变,八面体构型发生变形。 LiMn_2O_4 的充放电过程属于动力学非平衡过程, Li^+ 没有足够的时间从 LiMn_2O_4 活性物质的颗粒表面扩散到基体中,导致 Li^+ 在颗粒表面富集, Mn^{3+} 含量增加,Mn 的平均氧化态降低,产生 Jahn-Teller 效应,形成四方晶系。与立方相结构相比,四方相结构对称性更低、无序性增加。当发生一级相变,即从立方到四方对称性的相转变时,材料的结构遭到破坏。在反复进行的充放电过程中引起晶格结构崩溃,使材料失去电化学活性,容量衰减迅速。

为了改善 LiMn_2O_4 的循环性能,提高 LiMn_2O_4 的电化学稳定性和电导率,国内外研究人员针对 LiMn_2O_4 正极材料开展了大量的研究。改进的方法主要是阳离子和阴离子的掺杂、表面包覆、采用溶胶-凝胶法、在电解液中加入添加剂等。上述改进方法已取得了一定的效果,但产业化程度有待进一步提高。目前国内主要生产厂家有湖南杉杉新材料有限公司、湖南瑞翔新材料股份有限公司、青岛乾运高科新材料有限公司、成都建中锂电池有限公司等。

1.3 锂离子电池的热电化学研究

热电化学是一种将电化学与热力学相结合而产生的物理化学研究方法^[59-60]。在采用常规的电化学方法测量电极过程电信号的同时研究热效应,同时测定电极反应过程的电压、电流、热流与时间关系信号,并基于电化学与热力学的基本原理分析实验数据,可获得有关电化学反应的热力学参数。热电化学研究方法比单独使用电化学或热化学方法得到的信息更全面、更可靠,可为电极反应、电池反应以及冶金过程的热力学研究提供有益的信息。

1.3.1 研究方法

热分析与量热方法是研究热或温度与测试对象的其他物理化学性质间关系的一种方