

高能量密度 锂离子电池： 材料、工程及应用

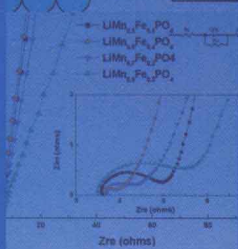
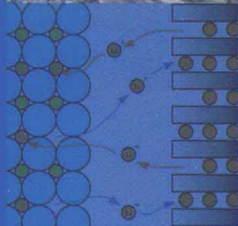
High Energy Density
Lithium Batteries :
Materials, Engineering, Applications

(美) K.E.Aifantis

(美) S.A.Hackney 编著

(英) R.V.Kumar

赵铭姝 宋晓平 郑青阳 译



高能量密度锂离子电池：

●●● 材料、工程及应用

**High Energy Density Lithium Batteries
Materials, Engineering, Applications**

(美) K.E. Aifantis (美) S.A. Hackney (英) R.V. Kumar 编著
赵铭姝 宋晓平 郑青阳 译



机械工业出版社

译者序

锂离子电池是继铅酸电池、镍镉电池、镍氢电池之后的又一种可充电电池，并作为新型绿色能源而成为便携式电子设备电池的首选，逐步在动力能源领域中得到广泛应用，但现有锂离子电池体系仍不能完全满足高安全性、高功率、快速充放电的要求。新型锂离子电池的研发需要研究人员和技术人员既具备材料理论和制备方面的综合知识，又要掌握锂离子电池领域的专业知识，尤其要了解充放电过程中的电化学机理和力学机理。目前国内关于锂离子电池方面的书籍大多是针对电池材料的制备方法和性能表征进行讨论，能够全面介绍锂离子电池材料特性、机理和应用方面的还较少。

本书可以较好地满足相关人员对锂离子电池专业知识和相关领域知识的需求。本书首先介绍了电化学基本知识、原电池和蓄电池的主要种类，然后较大篇幅地讲述了锂离子电池的应用领域，由此引出了本书的重点内容，即应用纳米技术提高新型锂离子电池性能的方法和途径，在这部分内容中，重点阐述了新型正负极材料和电解液的制备与特性表征。在最后一章，编者还详细介绍了电化学过程中的相关机理。本书内容全面，图片丰富，并有大量的数学推演和建模，有助于读者深入学习和理解相关知识。除此之外，本书把基本知识和各类专业知识放在不同的章节进行阐述，能让读者各取所需地进行阅读，具有较强的实用性。

本书的3位编者来自欧美3所著名的大学，他们的学习经历和研究领域涉及纳米晶体的力学性能、电池材料的相变研究、材料的化学合成及电化学性能分析，其研究成果都得到了不同程度的实际应用，使本书既能充分显示锂离子电池材料和工程的概貌，同时又具有良好的系统性。

本书不仅适用于锂离子电池领域的研究者，也适用于材料和电化学领域的高年级本科生和研究生。对于锂资源企业和电池材料生产企业的工程技术人员来说，本书也是一本很好的参考读物。

本书的翻译工作分别由西安交通大学的赵铭姝（前言和第1、2、5、6、7章），宋晓平（第8章）和第二炮兵工程大学的郑青阳（第3、4章以及全书的图表、公式）承担，赵铭姝对译稿进行了校核，全书最后由赵铭姝统稿完成。由于译者水平有限，书中错误之处在所难免，欢迎读者批评指正。

译 者

2011年6月于西安

前 言

现代社会对能源的需求量日益增加。20 世纪，能源的主要供给来源是化石燃料（包括煤、石油、天然气等），化石燃料不仅用于热力发电，而且也可用于快速交通领域。2008 年的石油危机以及全球的气候变化，打破了人们目前依赖石油的现状，从而确定了新的技术发展方向，促使太阳能、风能、核能等可替代能源转化为电能。另一项需要同步发展的技术是把这些能量以便携的方式来存储。便携式储能可以满足世界各国人们日益增加的通过高速通信和交通进行联系交往的需求。由高能量密度电池组成的便携式能源不仅让个人通信、娱乐和计算设备变得可能，而且可以应用在医学植入装置（如起搏器）中。近年来，这种便携式能源已对电池在交通领域的应用产生影响。因此，电池科技的发展是将化石燃料转向可替代能源的关键环节，尤其是新兴的纳米技术使得制备更高能量密度的电池和更长寿命的充电电池成为可能。

正是基于对高能量密度存储设备的需求，我们编写了本书。尽管每个人早在孩提时就已用过电池，但直到大学期间也未必对电池十分了解。所以，本书开篇先让读者熟悉电化学过程中的基本概念和各类电池的性质。接下来，第 2 章和第 3 章给出了原（一次）电池和蓄（二次）（可充电）电池的发展历程，并重点讲述了锂电池的特性。为让读者进一步了解和研究锂电池的化学特性，在第 4 章介绍了目前锂电池的应用领域和潜在应用价值以及如何用其为电动车提供动力等。接下来的章节，重点阐述目前锂离子电池的正负极和电解液的发展技术及其特性表征和电池材料的纳米结构。因此，本书不仅适用于高年级的本科生和研究生，而且也适用于电池领域的研究人员（第 4 章至第 8 章）。尤其在第 8 章搜集了近年来的研究成果，这些成果体现在近十年来有限的理论著作中，试图运用相关机理预测新型正负极材料的最优化学结构。这些理论成果必将用来研发新型电极，使实验环节和理论研究并进，最终获得高性能的电池。尽管大量的实验研究与正负极材料密不可分，但应用

已有理论模型预测充放电过程中电极材料破坏机理的理论著作远不到 20 本。

事实上，九年前，Stephen Hackney 让还是本科生的 Katerina Aifantis 研究如何解释锂电电极中存在的损伤和破裂机理。随即他们发现，理论预测和实验数据吻合，并且能够根据他们的设计标准制备预期纳米结构的 Sn/C 负极材料。出版本书可以让读者熟知上述理论的重要性，同时这也是为什么本书最后一章深入阐述锂电池充放电过程中关键机理的原因。为找到另一位能够提供有关电化学电池更多信息的编者，他们拜访了 R. Vasant Kumar，不仅因为 R. Vasant Kumar 专业水平高，而且也源于他详尽的网络课堂笔记。

为了确保我们合作撰写部分的系统性和连贯性，作者之间不断进行交流，同时我们也十分感谢作者们的耐心阅读和机敏思考。此外，我们也十分感谢希腊克里特岛 IESL 的 Emmanuel Stratakis 博士，他提供了硅微观结构的扫描电子显微镜照片，这是源于 Katerina E. Aifantis 艺术家母亲的绘画天赋。KEA 同样要感谢欧洲研究协会（ERC 的启动项目 211166）及时支持她在纳米结构材料方面的研究，其中包括锂负极，也感谢她的良师益友 E. C. Aifantis（父亲）和她的博士生导师 J. R. Willis 与 J. Th. M. De. Hosson。编者们十分感谢从剑桥大学网络教学中获得的关于电池的知识体系和计算程序。

总结这篇序言，我们不仅提及了过去二十年里广泛应用的各类蓄电池性能的改进，而且介绍了一些新型电池的应用实例。在同一时期内，这些可充电电池不仅有新的应用领域，而且还有它们潜在的应用空间。不久的将来，这些二次电池新的化学特性还会伴随电池技术的改进而出现，至今为止，我们简直无法想象它们未来将以何种方式展现其新的应用。

Katerina E. Aifantis, Stephen A. Hackney, R. Vasant Kumar

本书贡献者

Katerina E. Aifantis

塞萨洛尼基的亚里士多德大学，力学和材料实验室，塞萨洛尼基，希腊
Aristotle University of Thessaloniki Laboratory of Mechanics and Materials
P. O. Box 468 52124 Thessaloniki Greece

密歇根理工大学，物理系，霍顿，美国

Michigan Technological University Physics Department 1400, Townsend Drive
Houghton, MI 49931 USA

Martin L. Dunn

科罗拉多大学 机械工程系，哥伦比亚，美国

University of Colorado Department of Mechanical Engineering Boulder, CO
80309 USA

Stephen A. Hackney

密歇根理工大学，材料科学与工程系，霍顿，美国

Michigan Technological University Department of Materials Science and Engineering
Houghton, MI 49931 USA

Seok Kim

釜山国立大学，化学与生物化学工程系，釜山，韩国

Pusan National University Department of Chemical and Biochemical Engineering
San 30, Jangjeon-dong, Geumjeong-gu Busan 609-735 South Korea

R. Vasant Kumar

剑桥大学，材料科学与冶金系，彭布罗克街，剑桥，英国

University of Cambridge Department of Materials Science and Metallurgy

Cambridge, CB2 3QZ UK

Kurt Maute

科罗拉多大学，航空工程科学系，哥伦比亚，美国

University of Colorado Aerospace Engineering Science Boulder, CO
80309 USA

Soo-Jin Park

仁荷大学，化学系，仁川，韩国

Inha University Department of Chemistry 253, Yonghyun-dong, Nam-gu
Incheon 402-751 South Korea

Thapanee Sarakonsri

清迈大学，化学系，清迈，泰国

Chiang Mai University Department of Chemistry Chiang Mai 50200 Thailand

Min-Kang Seo

仁荷大学，化学系，仁川，韩国

Inha University Department of Chemistry 253, Yonghyun-dong, Nam-gu
Incheon 402-751 South Korea

目 录

译者序

前言

本书贡献者

第1章 电化学电池导论	1
<i>R. Vasant Kumar and Thapanee Sarakonsri</i>	
1.1 何谓电池	1
1.2 电池的定量表征	4
1.2.1 电压	6
1.2.2 电极动力学(极化和电池的阻抗)	8
1.2.2.1 双电层	8
1.2.2.2 反应速率	9
1.2.2.3 非平衡态电极	9
1.2.2.4 塔菲尔方程	9
1.2.2.5 绘制铜电极塔菲尔曲线的实例	11
1.2.2.6 其他限制性因素	11
1.2.2.7 电池的塔菲尔曲线	12
1.2.3 容量	13
1.2.4 搁置寿命	15
1.2.5 放电曲线/循环寿命	15
1.2.6 能量密度	16
1.2.7 比能量密度	16
1.2.8 功率密度	16
1.2.9 服役寿命/温度的关系	17
1.3 原电池和蓄电池	18
1.4 电池的市场	20
1.5 循环和安全问题	21

参考文献	27
第2章 原电池	28
<i>Thapanee Sarakonsri and R. Vasant Kumar</i>	
2.1 引言	28
2.2 早期电池	29
2.3 Zn/C 电池	32
2.3.1 Leclanché 电池	32
2.3.2 Gassner 电池	33
2.3.3 当今的 Zn/C 电池	33
2.3.3.1 电化学反应	35
2.3.3.2 组成	36
2.3.4 缺点	37
2.4 碱性电池	37
2.4.1 电化学反应	39
2.4.2 组成	40
2.4.3 缺点	41
2.5 扣式电池	41
2.5.1 HgO 电池	42
2.5.2 Zn/Ag ₂ O 电池	43
2.5.3 金属-空气电池	44
2.5.3.1 锌/空气电池	45
2.5.3.2 铝/空气电池	46
2.6 锂原电池	47
2.6.1 Li/SOCl ₂ 电池	49
2.6.2 Li/SO ₂ 电池	49
2.7 氢氧电池	50
2.8 原电池的损坏	51
2.9 结论	53
参考文献	53
第3章 蓄电池的材料与化学性质回顾	55
<i>R. Vasant Kumar and Thapanee Sarakonsri</i>	
3.1 铅酸电池	56

3.1.1	电化学反应	59
3.1.2	组成	59
3.1.3	新型组成	62
3.2	Ni-Cd 电池	65
3.3	镍-金属氢化物 (Ni-MH) 电池	68
3.4	碱性蓄电池	69
3.5	锂蓄电池	70
3.5.1	锂离子电池	72
3.5.2	锂聚合物电池	77
3.5.3	锂电池的材料和化学性质的评价	77
3.6	Li-S 电池	78
3.7	结论	83
	参考文献	83
第 4 章	锂蓄电池的当前应用与潜在优势	85
	<i>Katerina E. Aifantis and Stephen A. Hackney</i>	
4.1	便携式电子设备	85
4.2	混合及纯电动车	86
4.3	医疗应用	89
4.3.1	心脏起搏器	89
4.3.2	神经起搏器	90
4.4	锂离子电池系统在交通技术方面的应用	91
4.4.1	并联	97
4.4.2	串联	98
4.4.3	局限性和安全问题	101
	参考文献	105
第 5 章	锂离子电池正极: 材料的工程设计与化学性质	107
	<i>Stephen A. Hackney</i>	
5.1	能量密度和热力学	107
5.2	材料化学和电压平台的工程设计	115
5.3	多元过渡金属氧化物的容量和稳定性的工程设计	124
5.4	结论	131
	参考文献	131

第 6 章 锂离子电池的新型负极材料	133
<i>Katerina E. Aifantis</i>	
6.1 引言	133
6.2 电解液的化学侵蚀	134
6.3 电化学循环中的力学不稳定性	136
6.4 纳米结构的负极	139
6.5 薄膜负极	140
6.5.1 Sn 基薄膜负极	140
6.5.2 Si 基薄膜负极	142
6.6 纳米纤维/纳米管/纳米线负极	147
6.6.1 Sn 基纳米纤维/纳米线负极	147
6.6.2 Si 基纳米线负极	148
6.7 活性/弱活性纳米结构的负极	151
6.7.1 Sn 基活性/弱活性负极	151
6.7.1.1 Sn-Sb 合金	151
6.7.1.2 SnS ₂ 纳米片	153
6.7.1.3 Sn-C 纳米复合物	155
6.7.2 Si 基活性/弱活性纳米复合物	156
6.7.2.1 Si-SiO ₂ -C 复合物	156
6.7.2.2 Si-C 纳米复合物	159
6.8 其他负极材料	162
6.8.1 Sb 基负极	162
6.8.2 Al 基负极	164
6.8.3 Bi 基负极	167
6.9 结论	167
参考文献	168
第 7 章 锂离子电池的新型电解液	173
<i>Soo-Jin Park, Min-Kang Seo, and Seok Kim</i>	
7.1 引言	173
7.2 背景	178
7.2.1 锂离子液体电解液	178
7.2.2 为何使用聚合物电解液	181

7.2.3	用于聚合物电解液的金属离子盐	181
7.3	聚合物电解液的制备和表征	183
7.3.1	聚合物电解液的制备	183
7.3.1.1	含熔盐的聚合物凝胶电解液	183
7.3.1.2	含 MMT 的有机改性聚合物复合电解液	183
7.3.1.3	含 Li-MMT 的离子交换型聚合物复合电解液	184
7.3.1.4	含介孔硅酸盐 (MCM-41) 的聚合物 复合电解液	184
7.3.2	含熔盐的聚合物凝胶电解液的表征	185
7.3.2.1	形貌和结构特点	185
7.3.2.2	热学性质	186
7.3.2.3	电化学性能	189
7.3.3	含有机改性 MMT 的聚合物复合电解液的表征	194
7.3.3.1	形貌和结构特点	194
7.3.3.2	热学性质	196
7.3.3.3	电化学性能	197
7.3.4	含 Li-MMT 的离子交换型聚合物复合电解液	199
7.3.4.1	结构特点	199
7.3.4.2	热学性质	201
7.3.4.3	电化学性能	202
7.3.5	含介孔硅酸盐 (MCM-41) 的聚合物复合电解液	206
7.3.5.1	形貌和结构特点	206
7.3.5.2	热学性质	208
7.3.5.3	电化学性能	210
7.4	结论	212
	参考文献	213
第 8 章	锂离子电池体系材料的力学机理	220
	<i>Katerina E. Aifantis, Kurt Maute, Martin L. Dunn, and Stephen A. Hackney</i>	
8.1	引言	220
8.2	电池寿命中的力学研究	222
8.3	电化学循环中的弹性和断裂的模拟	225

8.3.1	双电层结构的断裂	225
8.3.2	轴对称结构的弹性和断裂	227
8.3.3	薄膜情形下的断裂和破坏演变	230
8.3.4	类纤维/纳米线电极的断裂和破坏机理	234
8.3.5	球形活性部位	235
8.3.6	稳定性曲线	237
8.3.7	体积分数和颗粒粒度的研究	239
8.3.7.1	稳定因子的研究	239
8.3.7.2	Griffith 标准	240
8.3.8	临界裂纹长度	241
8.3.9	Sn/C 岛状结构负极的力学稳定性	243
8.4	模拟中的多尺度现象和注意事项	247
8.5	耦合扩散和应力产生的颗粒模型	251
8.5.1	脱嵌和嵌入过程中的锂离子传输	252
8.5.2	电化学反应的动力学	253
8.5.3	应力产生	254
8.5.4	代表性的结果	255
8.6	循环中的扩散过程	259
8.6.1	电化学嵌入过程中的多尺度问题	259
8.6.2	低对称成分区域中的扩散应力	264
8.7	小结	265
	参考文献	266

第 1 章 电化学电池导论

R. Vasant Kumar and Thapanee Sarakonsri

1.1 何谓电池

本章节内容涉及电池的基本概念，通过这些基本概念可以对其有初步的理解。因此，在定义了电池的组成和结构之后，将给出这些储能装置的定量描述和表征方法。

从科学上来说，电池是指电化学电池或者伽伐尼原电池，事实上这是由于它们以化学能的方式存储电能，或者因为电化学反应而产生电流。当两种具有不同的正标准还原电位的材料通过电子负载（意味着产生电压）连接时，则自发进行伽伐尼反应，即热力学反应（自由能之差 ΔG 是负值）。具有较低的正标准还原电位的材料发生氧化反应，通过外电路释放电子，而具有较高的正标准还原电位的材料发生还原反应。这些半反应同时发生，将化学能转变成电能，并有电子流经外电路。具有较低的正标准还原电位的材料被称为负极或者放电时可叫做阳极（因为它提供电子），而具有较高的正标准还原电位的材料被称为正极或者放电时可叫做阴极（因为它获得电子）。

除了电极之外，发生上述反应所需的其他两个重要组成部分是电解质溶液（电解液）和隔膜。电解质是一类离子导体材料，它以溶液、熔体或固溶体的形式存在；隔膜是一类膜状物，从物理学角度上来讲，它可以防止两电极之间的直接接触，允许离子通过而阻止电子通过，因此，一旦反应结束，它可以保证正负极之间电荷中和作用的电气绝缘性。一个完整的商用原电池要求这两部分为终端。当电池应用于电子设备时，有必要进行特殊支架设计以防其短路，并设计其形状与所应用的设备匹配。例如，圆柱形电池，负极终端可以设计成平板式，或者凸出于电池末端，而正极终端在另一端延伸为短而尖的部分。图 1-1a 给出了一个简易原电池的示意图，图 1-1b 给出了圆柱形电池的终端设计。

为了满足不同装置使用中的电压或电流要求，圆柱形原电池可以串

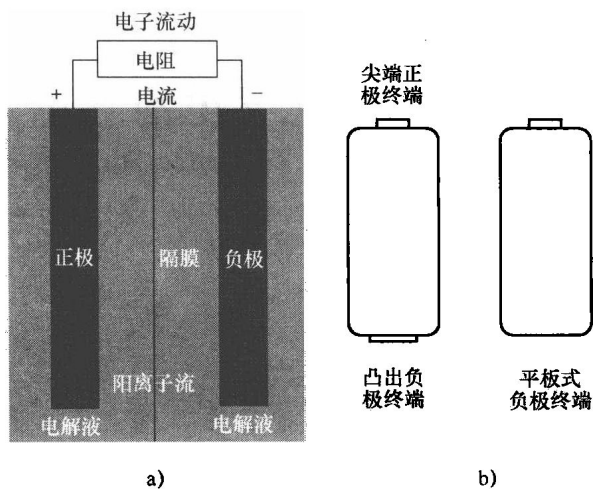


图 1-1 电池设计图

a) 一个简易原电池的示意图 b) 圆柱形电池的终端设计

联或者并联。图 1-2a、图 1-2b 分别代表并联和串联，并联时电流可成倍增加，而串联时电压可成倍增加。

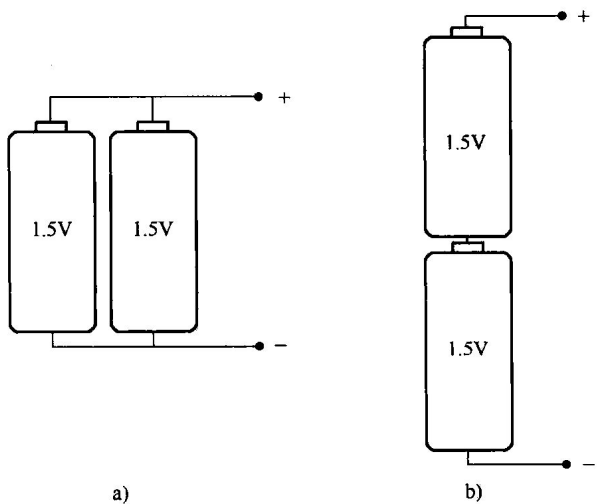


图 1-2 电池的连接方式

a) 电池并联可以获得双倍电流 b) 电池串联可以获得 3V 电压

除了那些如图 1-1 和图 1-2 所示的圆柱形电池之外, 平板状电池结构也很常见。大量需求该种平板式结构的电池源于便携式收音机的飞速发展, 因为平板式电池比圆柱形电池更能有效利用电池匣的空间。电极制成平板式极板, 能够悬浮于电解液中, 并固定在微孔隔膜中使其不能移动 (图 1-3a)。隔膜也起到隔离电极的作用, 即防止任何方式的短路, 但是允许离子在负极和正极之间畅通迁移。短路将会导致容量损失、寄生反应以及热量产生, 这也会导致灾难性问题出现, 如发生火灾、爆炸、材料泄漏等其他事故。为得到大电流和高贮存容量, 图 1-3a 的结构能够按比例扩大到非常大的尺寸, 可将每个电池放入塑料蒙皮后, 将其堆叠起来然后置于不锈钢壳中。接线片用于集结或连接正极和负极, 成为通用的正极和负极终端, 上述单体电池密封结构如图 1-3b 所示。

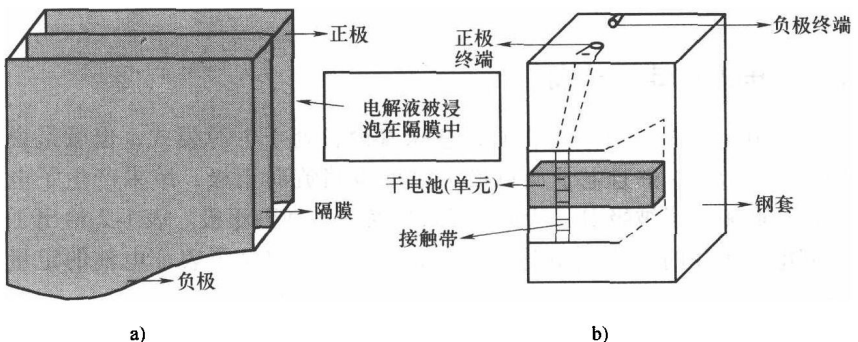


图 1-3 电池示意图

a) 单个平板电池的示意图 b) 复合平板电池的示意图

不同尺寸的圆柱形电池和平板式电池可以满足不同领域的便携式电器及设备。表 1-1 列出了各种商用电池的型号规格。

表 1-1 商用电池的型号规格

电池型号	直径/mm	高度/mm
N	12	30.2
AAA	10.5	44.5
AA	14.5	50.5