

新一代锂二次 电池技术

Xinyidai Lierci
Dianchi Jishu

谢凯 郑春满 洪晓斌 等编著



国防工业出版社

National Defense Industry Press

TM911/16

2013

新一代锂二次电池技术

谢凯 郑春满 洪晓斌 编著
韩喻 李德湛

著

RFID

北方工业大学图书馆



C00344801

国防工业出版社

· 北京 ·

内 容 简 介

针对电动汽车、航空航天和武器装备等领域的发展需求,系统地讲述了新一代锂二次电池的基本原理、发展现状、存在问题、改进方法及发展趋势。内容包括新一代锂离子二次电池材料、新一代锂二次电池体系和全固态锂二次电池体系。

书中内容全面新颖、重点突出,汇集了国内外的最新科技成果与相关技术,体现了锂二次电池当今发展和研究趋势,是化学、物理、材料等学科的基础理论研究与应用技术的前沿集成反映。

本书适合于高等学校、科研院所、相关企业从事化学电源研发的科研人员、管理工作者和生产技术人员等,同时可作为相关专业师生的学习参考用书。

图书在版编目(CIP)数据

新一代锂二次电池技术/谢凯等编著. —北京:国防工业出版社,2013.8

ISBN 978-7-118-08894-6

I. ①新... II. ①谢... III. ①锂电池 IV. ①TM911

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2013)第 179255 号

※

国防工业出版社 出版发行

(北京市海淀区紫竹院南路 23 号 邮政编码 100048)

国防工业出版社印刷厂印刷

新华书店经售

*

开本 710×1000 1/16 印张 19½ 字数 400 千字

2013 年 8 月第 1 版第 1 次印刷 印数 1—2500 册 定价 58.00 元

(本书如有印装错误,我社负责调换)

国防书店:(010)88540777

发行邮购:(010)88540776

发行传真:(010)88540755

发行业务:(010)88540717

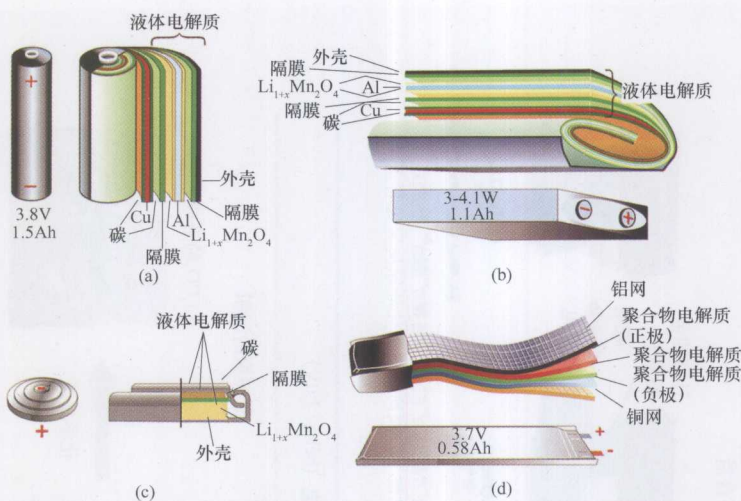


图 1-6 不同类型锂离子电池的结构示意图^[32]

(a) 圆柱形; (b) 方形; (c) 扣式; (d) 薄板形。

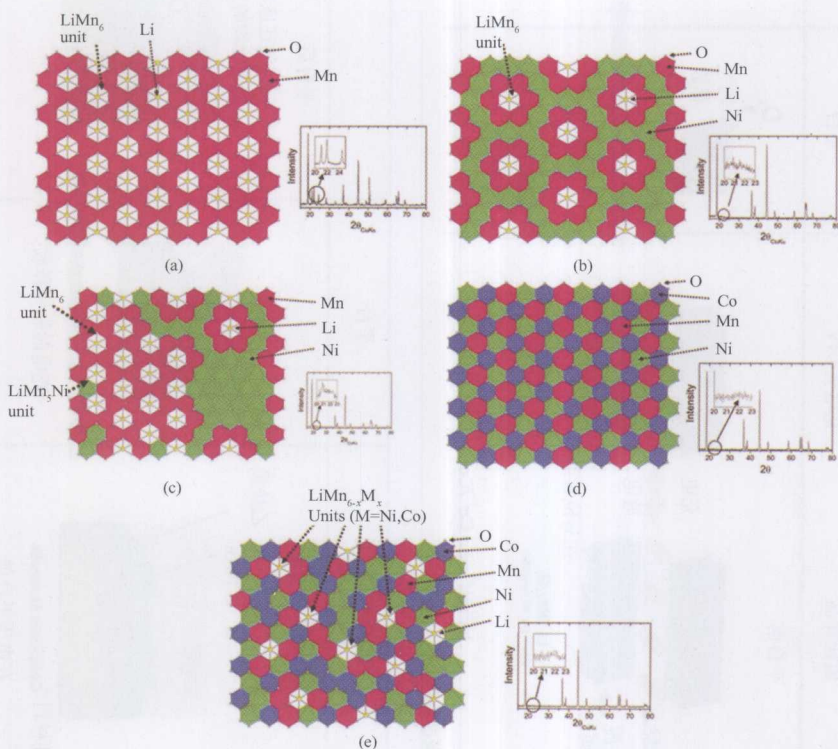


图 2-10 几种材料的结构示意图

(a) Li_2MnO_3 ; (b) $\text{LiNi}_{1/2}\text{Mn}_{1/2}\text{O}_2$; (c) $\text{Li}_2\text{MnO}_3 \cdot \text{LiNi}_{1/2}\text{Mn}_{1/2}\text{O}_2$;

(d) $\text{LiNi}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$; (e) $\text{Li}_2\text{MnO}_3 \cdot \text{LiNi}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$ ^[49]。

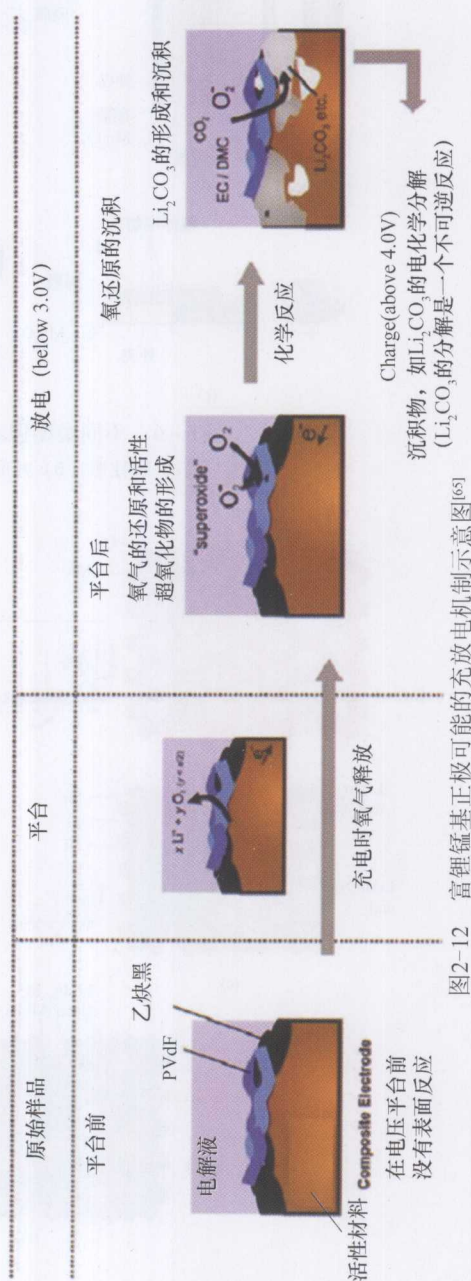
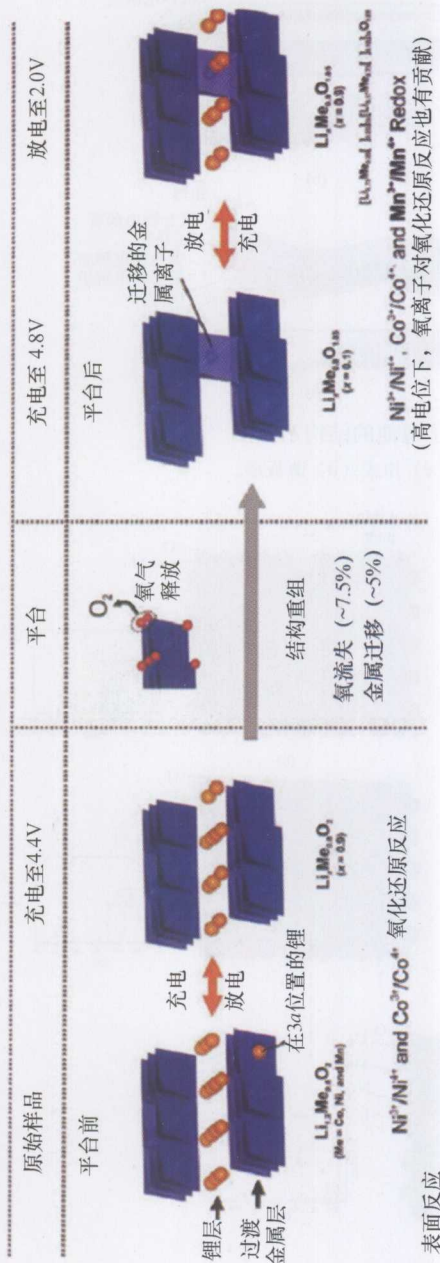


图2-12 富锂锰基正极可能的充电机制示意图^[65]

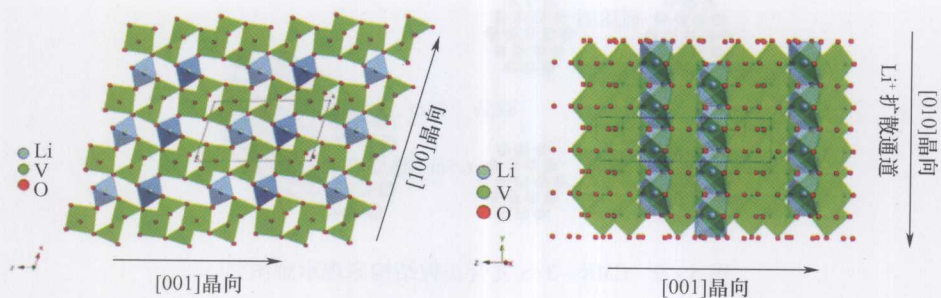


图 2-20 $\text{Li}_{1+x}\text{V}_3\text{O}_8$ 的晶体结构示意图

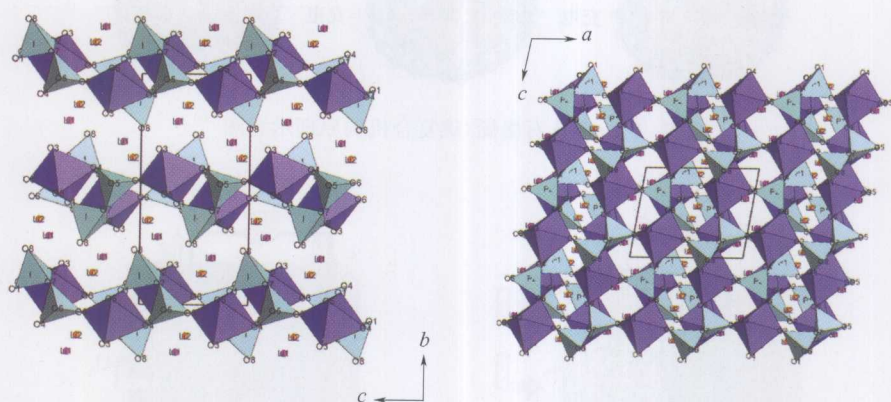


图 2-28 $\text{Li}_4\text{VO}(\text{PO}_4)_2$ 的晶体结构和 XRD 谱图

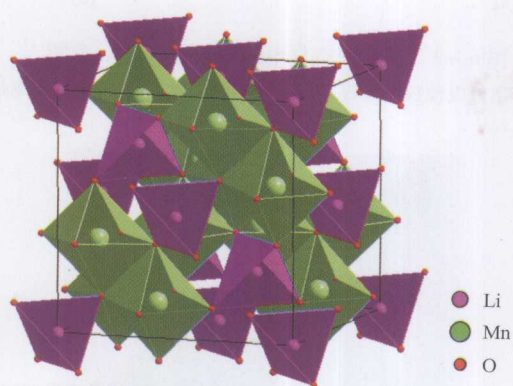


图 4-1 尖晶石型 LiMn_2O_4 的结构示意图^[2]

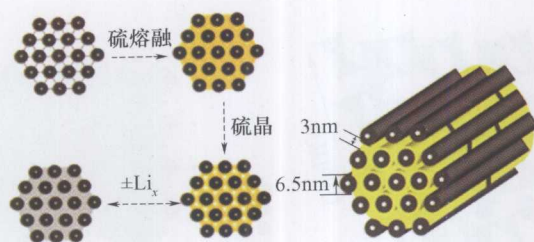


图 5-9 CMK-3/S 复合正极结构原理示意图^[32]

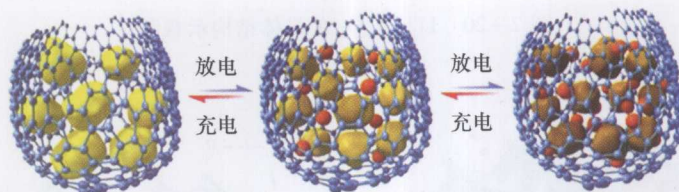


图 5-14 多孔石墨烯/硫复合机构原理示意图^[60]

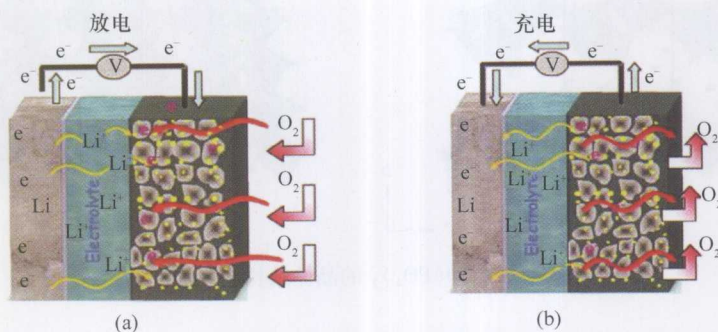


图 6-3 非水锂空气电池充放电过程示意图^[1]

(a) 非水锂-空气电池放电过程示意图; (b) 非水锂-空气电池充电过程示意图。

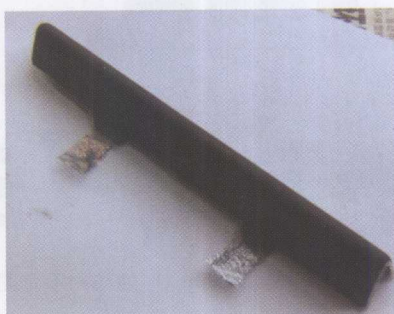


图 8-18 机翼构件电芯图

前 言

锂二次电池由于具有高能量密度、高功率密度、循环寿命长和使用温度范围宽等优点,在电动汽车、航空航天和武器装备等领域逐步得到广泛应用。上述领域技术的发展,对于电池的性能提出了越来越高的要求,目前商业化的锂二次电池已无法满足技术发展的需求。因此,必须研制和开发新的具有更高性能的锂二次电池。

本书针对电动汽车、航空航天和武器装备等领域的发展需求,系统地讲述新一代锂二次电池的基本原理与发展状况,结合作者在这一领域的研究成果和工程应用实际,重点阐述新一代锂二次电池存在的问题、改进方法及发展趋势。全书共分为3篇9章。

第1章:绪论。简要介绍锂电池的发展历史、分类及各类电池的基本情况。

第1篇:新一代锂离子二次电池材料。重点介绍以富锂锰基材料代表的高容量正极材料体系(第2章)、以Si、Sn为代表的高容量负极材料体系(第3章)和以 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ 为代表的高电压正极材料体系(第4章),从电极材料的角度阐述了新一代锂离子二次电池材料体系的发展现状与趋势。

第2篇:新一代锂二次电池体系。重点介绍以金属锂为负极的新一代高能量密度的电池体系——锂—硫二次电池(第5章)和锂—空气电池(第6章)。从基本原理、存在问题、改善方法及发展趋势等方面对两种锂二次电池进行了论述。

第3篇:全固态锂二次电池体系。着眼于安全性的发展需求,对无机全固态锂二次电池(第7章)和多功能结构锂二次电池(第8章)的基本原理、制备技术、发展状况与趋势进行了系统的阐述。

第9章:展望。总结了美国、日本、欧洲等国家和地区的锂二次电池研制情况,对锂二次电池的发展作出了展望。

本书是作者从事化学电源教学和科研的总结,在编写过程中,参考了国内外有关专著和大量的文献资料,书中引用了参考文献中的部分内容、图表和数据。在此,特向文献的作者表示诚挚的谢意。

在编写过程中,谢凯负责全书的加工修改,并参与了第1、2、3、6和9章的撰写;郑春满参与了第1、3和4章的编写,并负责统稿;洪晓斌参与了第5章的编写;韩喻参与了第6和7章的编写;李德湛参与了第7和8章的编写;陈重学参与了第

3 和 4 章的编写;盘毅参与了第 4 章的编写;许静参与了第 2 章的编写;胡芸参与了第 8 章的编写。

本书的出版得到了国防工业出版社和国防科技大学的支持,在此表示衷心感谢。

最后,感谢刁岩、王琨、熊仕昭、金朝庆、刘相、陈宇方、芦伟、刘双科、宋植彦、朱敏、吴斌、张潇等,他们在本书的编写过程中同样付出了的辛勤劳动。

由于时间关系,书中错误在所难免,敬请国内外同行多加指正。

编者

目 录

第1章 绪论	1
1.1 概念和定义	1
1.1.1 电池	1
1.1.2 电池电动势	1
1.1.3 电池内阻	2
1.1.4 电压、电流与倍率	2
1.1.5 容量、能量密度与功率密度	3
1.2 电池的发展历程	4
1.3 锂元素物理和化学性质	5
1.3.1 物理性质	6
1.3.2 化学性质	6
1.4 锂电池的分类及特点	7
1.4.1 锂一次电池	7
1.4.2 锂二次电池	10
1.5 新一代锂二次电池的应用及发展需求	15
参考文献	17

第1篇 新一代锂离子二次电池材料

第2章 高容量正极材料体系	20
2.1 层状三元正极材料	20
2.1.1 概述	20
2.1.2 材料的结构与特点	21
2.1.3 主要合成方法	24
2.1.4 研究进展	26
2.1.5 发展趋势	29
2.2 富锂锰基正极材料	30
2.2.1 概述	30
2.2.2 主要结构与特点	30

2.2.3	储锂机制的研究	32
2.2.4	主要合成方法	34
2.2.5	研究进展	36
2.2.6	发展趋势	39
2.3	正硅酸盐正极材料	40
2.3.1	概述	40
2.3.2	$\text{Li}_2\text{FeSiO}_4$ 正极材料	40
2.3.3	硅酸锰锂材料	44
2.3.4	其他正硅酸盐材料	48
2.3.5	正硅酸盐正极材料发展趋势	49
2.4	钒系化合物	49
2.4.1	概述	49
2.4.2	钒系氧化物材料	49
2.4.3	钒系磷酸盐材料	52
2.5	其他高容量正极材料	62
	参考文献	64
第3章	高容量负极材料体系	73
3.1	Sn 基负极材料	73
3.1.1	概述	73
3.1.2	锡基氧化物	74
3.1.3	锡基合金	78
3.1.4	锡基复合物	82
3.1.5	锡基负极材料发展趋势	85
3.2	Si 基负极材料	86
3.2.1	概述	86
3.2.2	硅的纳米化	86
3.2.3	硅的复合化	90
3.2.4	硅基负极材料发展趋势	100
3.3	过渡金属氧化物负极材料	100
3.3.1	储锂机制	101
3.3.2	典型的负极材料	102
	参考文献	105
第4章	高电压正极材料体系	113
4.1	$\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ 尖晶石正极材料	113
4.1.1	概述	113
4.1.2	$\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ 结构及特点	113

4.1.3	$\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ 合成方法	117
4.1.4	$\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ 的研究进展	121
4.1.5	$\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ 的发展趋势	124
4.2	高电压磷酸盐正极材料	124
4.2.1	概述	124
4.2.2	橄榄石型 LiMPO_4 正极材料结构	125
4.2.3	材料合成方法及研究进展	127
	参考文献	132

第2篇 新一代锂二次电池体系

第5章	锂—硫二次电池	138
5.1	概述	138
5.2	锂—硫二次电池的基本原理	138
5.3	锂—硫二次电池硫正极	141
5.3.1	硫正极工作原理	141
5.3.2	硫正极容量损失及衰减机理	144
5.3.3	硫正极性能提高	146
5.3.4	硫正极发展趋势	154
5.4	锂负极	155
5.4.1	锂负极与固态电解质相界面	156
5.4.2	锂负极的失效过程	161
5.4.3	锂负极的改性	164
5.4.4	锂—硫二次电池锂负极改性的发展趋势	166
5.5	锂—硫二次电池电解液	168
5.5.1	概述	168
5.5.2	有机液体电解质	169
5.5.3	离子液体和添加剂	169
5.6	锂—硫二次电池隔膜	170
5.6.1	无机电解质	171
5.6.2	聚合物电解质	173
5.6.3	锂—硫二次电池用隔膜发展趋势	176
5.7	锂—硫二次电池发展趋势	177
	参考文献	178

第6章 锂-空气电池	189
6.1 概述	189
6.2 锂-空气电池基本原理	190
6.3 空气电极	191
6.4 电解液体系	198
6.5 催化剂及防水透氧膜	209
6.5.1 催化剂	209
6.5.2 防水透氧膜	215
6.6 锂-空气电池发展趋势	216
参考文献	217

第3篇 全固态锂二次电池体系

第7章 无机全固态锂二次电池	221
7.1 无机固体电解质	221
7.1.1 硫化物体系	221
7.1.2 氧化物体系	224
7.1.3 磷酸盐体系	226
7.2 薄膜型全固态锂二次电池	228
7.2.1 概述	228
7.2.2 全固态薄膜锂电池的基本结构	229
7.2.3 薄膜型全固态锂二次电池制备方法	230
7.2.4 薄膜型全固态锂二次电池发展历程	231
7.2.5 薄膜型全固态锂二次电池正极材料	235
7.2.6 薄膜型全固态锂二次电池负极材料	237
7.2.7 薄膜型全固态锂二次电池固体电解质	238
7.3 普通型无机全固态锂离子电池	243
7.3.1 普通型无机全固态锂离子电池的基本结构	243
7.3.2 普通型无机全固态锂离子电池的制备方法	243
参考文献	246
第8章 多功能结构锂电池	254
8.1 结构电池概述	254
8.2 聚合物基结构锂离子电池	257
8.2.1 聚合物锂离子电池概述	257

8.2.2	聚合物锂离子电池的特点	258
8.2.3	聚合物锂离子电池在结构电池中的应用及研究现状	259
8.2.4	聚合物基结构电池构件制备技术	263
8.3	纤维电池	269
8.3.1	纤维电池基本概念	269
8.3.2	纤维电池仿真分析	270
8.3.3	纤维电池制备技术	276
8.4	结构电池技术的应用	280
	参考文献	281
第9章	展望	284
9.1	世界各国重视新型锂电池的开发	284
9.1.1	美国的研究计划	284
9.1.2	日本的研究计划	288
9.2	新型锂电池的开发状态	290
9.2.1	新一代锂离子原型电池	291
9.2.2	锂—硫电池原型电池	294
9.3	锂电池工业相关研究进展	297
9.3.1	电池制造工艺及附属材料选择值得重视	297
9.3.2	电池及系统模型研究进展	299
9.4	结束语	300
	参考文献	301

第1章 绪 论

进入 21 世纪以来,在全球经济迅猛发展的同时,作为主要能源的煤炭、石油和天然气等化石燃料日益枯竭,环境污染不断加剧。保护自然环境与资源,实现人类可持续发展,开发新能源和可再生清洁能源已成为当务之急。在诸多新能源技术中,电池(也称化学电源)以其清洁、安全和便利等优点在国民经济和日常生活中发挥着越来越重要的作用。

1.1 概念和定义

本节内容涉及电池的基本概念和定义^[1-6],这些概念和定义是深入理解新一代锂二次电池技术的基础。

1.1.1 电池

电池是一种能量转换器,从科学上讲,电池是指电化学电池或伽伐尼电池,可将化学能转化为电能,也可把电能转化为化学能。当两种具有不同的正标准还原电位的材料通过负载连接时,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。伴随反应的发生,将化学能转变成电能,并有电子流经外电路^[1,2]。

如果外加与电池极性相反电压时电化学反应可逆,那么电池就可反复进行充电和放电而多次使用,此类电池称为二次电池(secondary battery),又称蓄电池或充电电池。如果其中一个电极或两个电极反应都不可逆,只能进行一次放电,此类电池称为一次电池(primary battery),又称原电池。

1.1.2 电池电动势

在等温等压条件下,当体系发生变化时,体系的吉布斯自由能发生变化,其减小等于对外所作的最大膨胀功,若非膨胀功仅有电功,则

$$\Delta G_{T,P} = -nFE \quad (1-1)$$

式中: n 为电极在氧化或还原反应中电子的计量系数。

当电池中的化学能以不可逆方式转变为电能时,两极间的电位差 E' 一定小于可逆电动势 E 。

$$\Delta G_{T,P} < -nFE' \quad (1-2)$$

以锂离子电池正极材料 LiCoO_2 为例,假设正极材料的电极电位为 φ_c 。在 CoO_2 中插入 Li^+ 和电子 e 时,电池正极反应吉布斯自由能的变化为

$$\Delta G_c = -F\varphi_c \quad (1-3)$$

式中: ΔG_c 为反应的吉布斯自由能; φ_c 为正电极电位; F 为法拉第常数,即因电极反应而生成或溶解的物质的量和通过的电量与该物质的化学当量成正比。

若以电池的负极电位 φ_a 为基准,则电池的电动势为

$$E = \varphi_c - \varphi_a \quad (1-4)$$

可以看到电池正、负极电极电位差别越大,电池电动势就越高。锂是电极电位最负 (-3.045 V) 的金属,因此以锂为负极的锂电池电动势通常在 3.0 V 以上。

1.1.3 电池内阻

电池内阻 (R_i) 为欧姆内阻 (R_Ω) 和极化内阻 (R_f) 之和。所谓欧姆内阻是指由电极材料、电解液、隔膜及各部分零件接触所形成的电阻。其中,隔膜电阻是当电流经过电解液时,隔膜有效微孔中电解液所产生的电阻 (R_M)。

$$R_M = \rho_s \cdot J \quad (1-5)$$

式中: R_M 为隔膜电阻; ρ_s 为溶液比电阻; J 为表征隔膜微孔结构的因素等,其中结构因素包括膜厚、孔径、孔隙率和孔的弯曲程度等。

极化电阻是指电化学反应时由于材料极化所引起的电阻,包括电化学极化和浓差极化所引起的电阻。

1.1.4 电压、电流与倍率

1. 电压

开路电压是指外电路没有电流通过时电极之间的电位差。一般而言,开路电压小于或接近电池的电动势。

工作电压又称放电电压,指有电流通过外电路时电极两极之间的电位差。由于电池内阻的存在,电池的工作电压总是低于开路电压。

充电电压是指电池由恒流充电转入恒压充电时的电压值。基于安全性的角度,电池充电时可以容许的电压上限称为充电终止电压。保护电路检测出超过上限充电电压时,立即停止充电,并恢复原状。

电池在恒流放电时电压的降低和恒流充电时电压的升高有较长的一段相对平稳,称为电压平台。基于安全性的角度,电池放电时可以容许的电压的下限称为放电终止电压。当低于该电压时,电池不能再放电。

2. 电流

基于安全性或可靠性的角度,电池可以容许的最大的放电电流称为最大放电

电流。放电过程中,电池的放电电流不允许超过这个值。

在指定恒压充电时,电池终止充电时的电流称为充电终止电流。基于安全性或可靠性的角度,电池可以容许的最大的充电电流称为最大充电电流。充电过程中,电池充电电流不允许超过这个值。

3. 倍率

倍率是表示充、放电快慢的一种量度,指电池在规定时间内放出其额定容量所输出电流值,数值上等于额定容量的倍数。

倍率一般以 C 表示,如所有的容量 1h 放电完毕,称为 1C 放电;5h 放电完毕,则称为 C/5 放电。

1.1.5 容量、能量密度与功率密度

1. 容量

电池容量是指在一定放电条件下可以从电池获得的电量,分为理论容量、额定容量和实际容量。

理论容量(C_0)是指电池中活性物质完全反应理论上所放出的电量。

$$C_0 = 26.8n \frac{m_0}{M} = \frac{1}{q} m_0 (\text{A} \cdot \text{h}) \quad (1-6)$$

式中: C_0 为理论容量; m_0 为活性物质完全反应的质量; M 为活性物质的摩尔质量; n 为反应得失电子数; q 为活性物质的电化学当量。

额定容量指电池在设计和制造时,规定电池在一定放电条件下放出的最低限度的电量。对于锂离子电池而言,一般以 0.2C 恒流放电时所具有的容量称为额定容量,以 $\text{A} \cdot \text{h}$ 或 $\text{mA} \cdot \text{h}$ 表示。

实际容量(C)是指在一定放电条件下,电池实际放出的电量。由于活性物质不可能 100% 参与反应,因此电池的实际容量总是低于电池的理论容量。一般用 η 表示活性物质的利用率。

$$\eta = \frac{m_1}{m} \times 100\% \text{ 或 } \eta = \frac{C}{C_0} \times 100\% \quad (1-7)$$

式中: m 是活性物质的实际质量; m_1 是给出实际容量时应消耗的活性物质的质量; C 为实际容量; C_0 为理论容量。

2. 能量密度

电池在一定条件下对外作功所输出的电能称为电池的能量,一般用 $\text{W} \cdot \text{h}$ 表示。单位质量或单位体积的电池所给出的能量称为能量密度,又称质量比能量或体积比能量,一般以 $\text{Wh} \cdot \text{kg}^{-1}$ 或 $\text{Wh} \cdot \text{L}^{-1}$ 表示。

3. 功率密度

电池的功率是在一定条件下,单位时间内电池所输出的能量,一般以 W 或 kW