

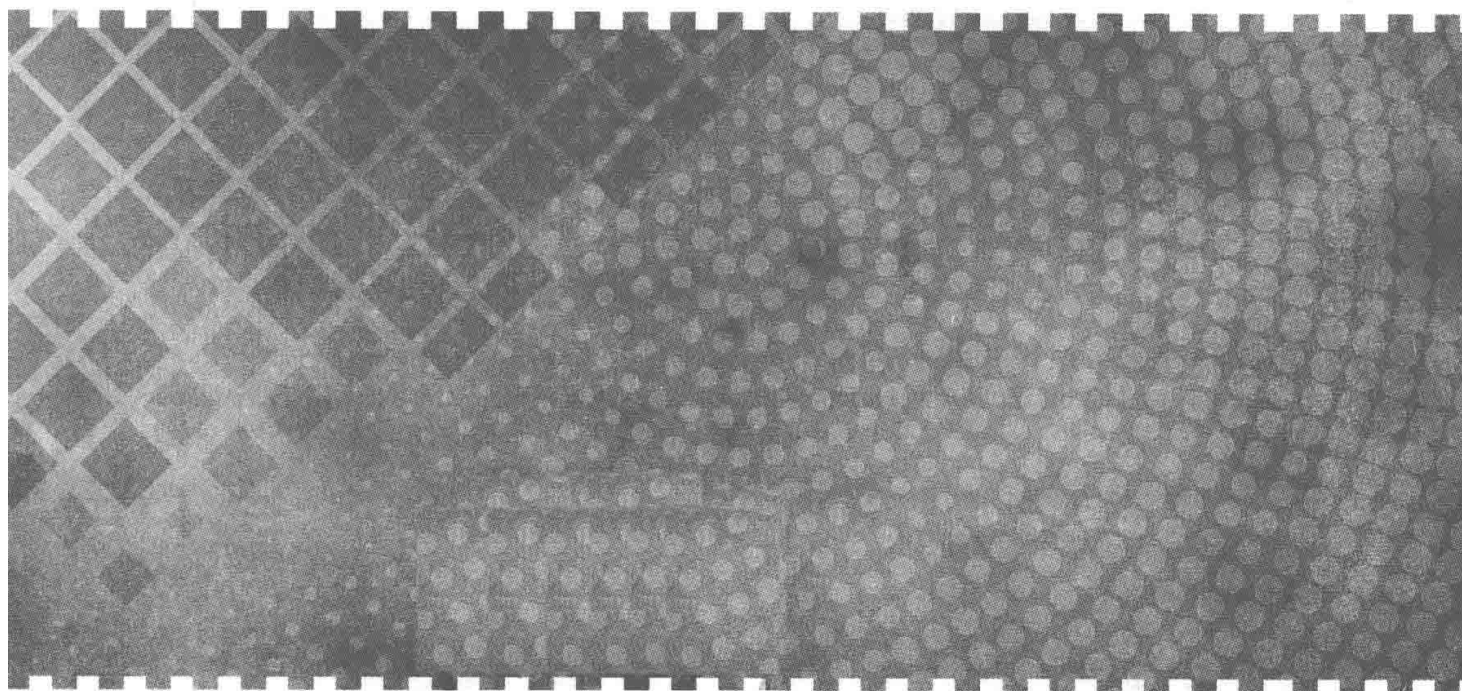
高性能锂离子电池电极材料的 制备与性能研究

张现发 著



高性能锂离子电池电极材料的 制备与性能研究

张现发 著



图书在版编目 (CIP) 数据

高性能锂离子电池电极材料的制备与性能研究 / 张现发著. — 哈尔滨 : 黑龙江大学出版社, 2018.7
ISBN 978-7-5686-0258-7

I. ①高… II. ①张… III. ①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 (2018) 第 170918 号

高性能锂离子电池电极材料的制备与性能研究
GAOXINGNENG LILIZI DIANCHI DIANJI CAILIAO DE ZHIBEI YU XINGNENG YANJIU
张现发 著

责任编辑 高 媛 张永超
出版发行 黑龙江大学出版社
地 址 哈尔滨市南岗区学府三道街 36 号
印 刷 哈尔滨市石桥印务有限公司
开 本 720 毫米 × 1000 毫米 1/16
印 张 12.5
字 数 168 千
版 次 2018 年 7 月第 1 版
印 次 2018 年 7 月第 1 次印刷
书 号 ISBN 978-7-5686-0258-7
定 价 38.00 元

本书如有印装错误请与本社联系更换。

版权所有 侵权必究

目 录

第 1 章 锂离子电池概述	1
1.1 引言	1
1.2 锂离子电池定义	3
1.3 锂离子电池正极材料	8
1.4 锂离子电池负极材料	25
1.5 锂离子电池电解液	27
1.6 锂离子电池隔膜	28
1.7 纳米结构电极材料	28
第 2 章 电极材料表征与测试方法及原理	45
2.1 电极材料的结构表征和物理性能测试	45
2.2 电化学性能的测试	49
第 3 章 层状 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_2$ 正极材料的制备和电化学性能	53
3.1 引言	53
3.2 材料制备	54
3.3 结果与讨论	56
3.4 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_2$ 正极材料的合成工艺优化	61
第 4 章 尖晶石型 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ 材料制备方法的研究	72
4.1 引言	72
4.2 材料的制备	73

4.3	几种常用方法制备的 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ 正极材料的 结构与性能	74
4.4	改进方法制备的 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ 正极材料的结构 与电化学性能	79
第5章	乙二醇辅助共沉淀法合成 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ 的 工艺研究	90
5.1	引言	90
5.2	乙二醇加入量对 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ 正极材料的性能的 影响	91
5.3	烧结温度对 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ 正极材料性能的影响	96
5.4	烧结时间对 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ 正极材料性能的影响	101
第6章	花状 V_2O_5 材料的制备与储锂性能研究	107
6.1	引言	107
6.2	花状 V_2O_5 材料的制备	108
6.3	花状 V_2O_5 材料的结构表征	108
6.4	花状 V_2O_5 材料的表面组成和价态分析	109
6.5	花状 V_2O_5 材料的形貌表征	110
6.6	花状 V_2O_5 材料的形成机制分析	112
6.7	花状 V_2O_5 的储锂性能研究	114
第7章	Al_2O_3 包覆 V_2O_5 空心球的制备及储锂性能研究	120
7.1	引言	120
7.2	材料的制备	121
7.3	材料的结构表征	121
7.4	材料的表面组成与价态分析	122
7.5	材料的形貌表征	124
7.6	铝元素的加入对材料的形貌的影响	130

7.7	材料的储锂性能研究	134
第 8 章	球形 V_2O_3/C 复合材料的制备与储锂性能研究	139
8.1	引言	139
8.2	V_2O_3/C 复合材料的制备	140
8.3	V_2O_3/C 复合材料的结构表征	140
8.4	V_2O_3/C 复合材料的能谱及拉曼光谱分析	141
8.5	V_2O_3 复合材料的形貌表征	142
8.6	反应条件对复合材料形貌和结构的影响	147
8.7	V_2O_3/C 复合材料储锂性能研究	153
第 9 章	蛋黄结构 MoO_2 材料的制备与储锂性能研究	157
9.1	引言	157
9.2	蛋黄结构 MoO_2 材料的制备	158
9.3	蛋黄结构 MoO_2 材料的结构表征	158
9.4	蛋黄结构 MoO_2 材料的表面组成与价态分析	159
9.5	蛋黄结构 MoO_2 材料的形貌表征	161
9.6	蛋黄结构 MoO_2 材料的比表面积和孔径分布分析	164
9.7	蛋黄结构 MoO_2 材料形成机制分析	166
9.8	蛋黄结构 MoO_2 材料的储锂性能研究	168
参考文献		175

第1章 锂离子电池概述

1.1 引言

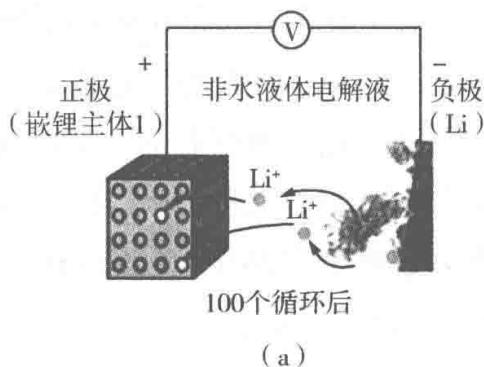
近年来,由传统能源(煤,石油)消耗带来的环境污染问题日益突出,尤其在以煤炭资源作为主要能源的中国,污染带来的环境恶化问题更加明显,煤炭燃烧和机动车的尾气排放等正在影响着我们每一个人的生活和身体健康。因此,开发可再生、无污染的新型能源刻不容缓。

电池是一种能量储存与转换装置,它促进了可再生能源(如风能、太阳能、潮汐能等)的发展和利用,而且其具有较高的能量转换效率,现已被广泛应用。锂离子电池作为新一代二次电池,与铅酸电池、镍镉电池、镍氢电池等传统的二次电池相比,具有工作电压高(3.6~4.3 V)、功率密度和能量密度大、使用寿命长(大于1 000次)、无记忆效应、对环境友好及自放电小等优点。由于锂离子电池的上述优点,它一问世就受到人们的广泛关注,并获得了迅速的发展。目前,在全球二次电池的销售中,它已超过其他所有的二次电池,占据最大的市场份额。近年来,锂离子电池已被广泛应用于手机、笔记本电脑、摄像机、可穿戴智能设备等小型电子产品中,并逐步向电动工具、电动汽车、大型电网的储能电池等领域拓展。

锂离子电池是在锂电池的基础上发展起来的一种新型的高性能电池。人们对它的开发始于二十世纪六七十年代的石油危机。最初

主要集中在以金属锂及其合金为负极的锂二次电池(PLIB)体系[图1-1(a)]。金属锂在所有金属中最轻($\rho = 0.534 \times 10^3 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$),标准还原电位最负($E_0 = -3.02 \text{ V}$)。因此,锂二次电池具有较高的工作电压、较大的能量密度和功率密度,并成为石油等矿物能源的较好的替代物之一。但是锂电极表面的不平导致其表面电位分布不均,在充电过程中,产生锂的不均匀沉积,会产生“枝晶”。当“枝晶”发展到一定程度时,一方面会折断,产生“死锂”,造成锂的可逆容量损失;另一方面更严重的是,枝晶会穿透隔膜,将正负极连接起来,产生短路,从而带来严重的安全隐患。

1980年,法国科学家 Armand 首先提出了摇椅电池(rocking chair batteries)的构想:用低电压下锂离子嵌入/脱嵌的材料代替金属锂作为负极,用高电压下锂离子嵌入/脱嵌的材料作为正极,二者组成没有金属锂的摇椅电池[图1-1(b)]。这使得锂二次电池取得了突破性的进展。1990年,日本 SONY 公司和加拿大 Moli 公司分别研制成以 LiCoO_2 为正极、以焦炭为负极和以 LiNiO_2 为正极、以碳为负极的锂离子二次电池,并首次提出了“锂离子电池”这一概念。1993年,美国 Bellcore 公司报道了采用 PVDF 工艺制造的聚合物锂离子二次电池,并于1999年实现了商品化。随着人们对高性能电池的需求的日益增加,锂离子电池的研究和开发得到了越来越多的关注,锂离子电池发展得越来越完善。



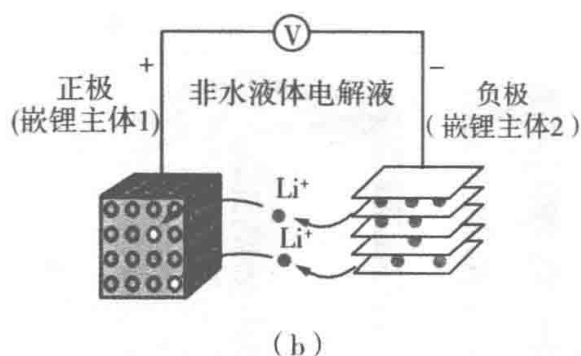


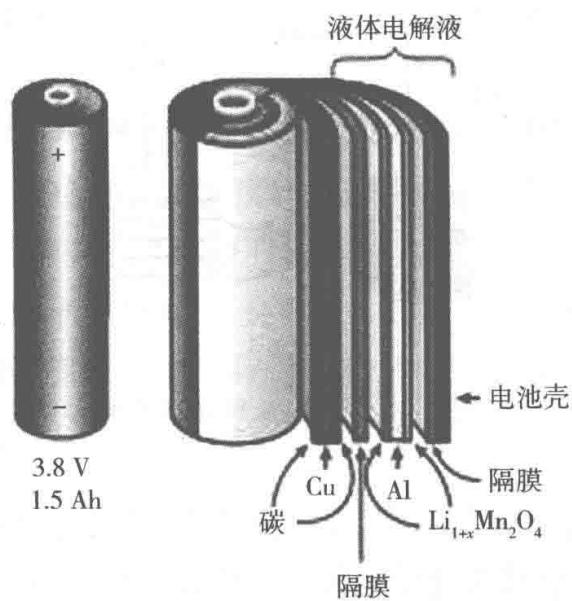
图 1-1 锂电池和锂离子电池

锂离子电池具有低成本、无污染、高能量密度、高功率密度和长循环寿命等特性,已成为化学电源领域的研究热点,并得到了迅速发展。但目前仍有许多理论和技术问题尚在研究解决中,而且高性能的锂离子电池能否面市,取决于其相关材料的研究和开发状况。

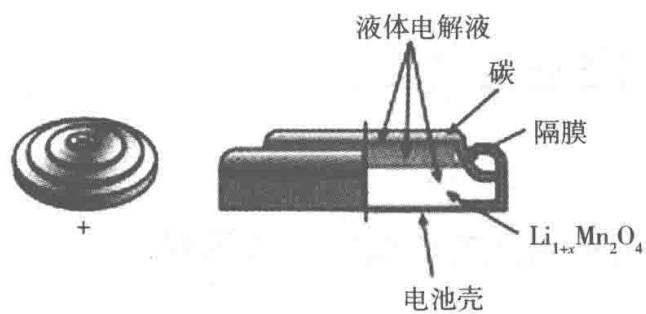
1.2 锂离子电池定义

1.2.1 锂离子电池的结构和工作原理

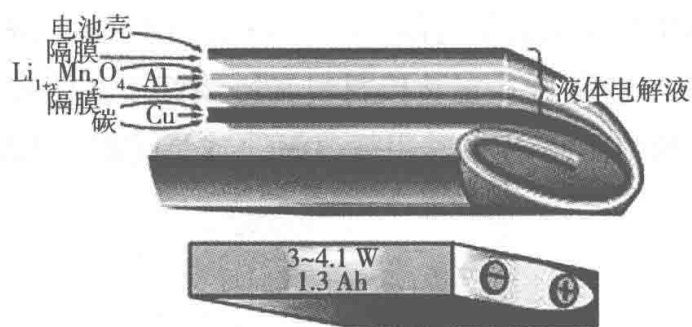
锂离子电池一般是由正极、负极、隔膜和电解液四部分组成的。图 1-2 为常见的锂离子电池的结构示意图。电池正极材料和负极材料分别涂覆在铝箔和铜箔集流体上。正负极之间用微孔聚乙烯(PE)或聚丙烯(PP)隔膜隔开。正负极材料和隔膜都浸在溶有 LiPF_6 等锂盐的碳酸乙烯酯(EC)和碳酸二甲酯(DMC)或是碳酸二乙酯(DEC)的电解液中。



(a)



(b)



(c)

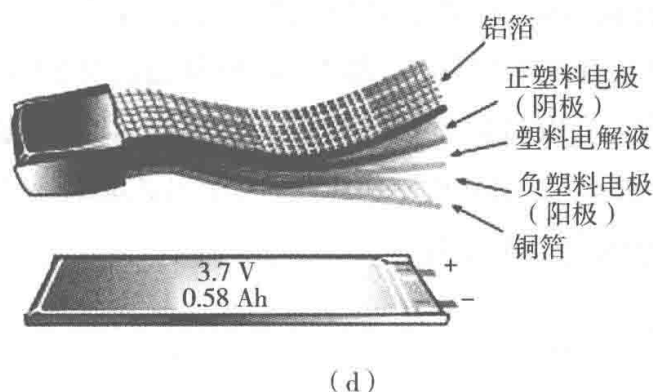


图 1-2 常见的锂离子电池的结构

锂离子电池实际上是一种浓差电池,正极是由具有高插锂电势的化合物构成的,负极为低插锂电势的化合物。充电时,锂离子从正极脱嵌,经过电解质嵌入负极,负极处于富锂状态,同时电子的补偿电荷从外电路供给到负极,保证负极的电荷平衡。放电时则相反,锂离子从负极脱出,经过电解质嵌入正极,正极处于富锂状态。在正常充放电情况下,锂离子在正负极化合物的层间嵌入和脱嵌,不破坏材料的晶体结构。因此,从充放电反应的可逆性来看,锂离子电池反应是一种理想的可逆反应。图 1-3 为锂离子电池工作示意图。

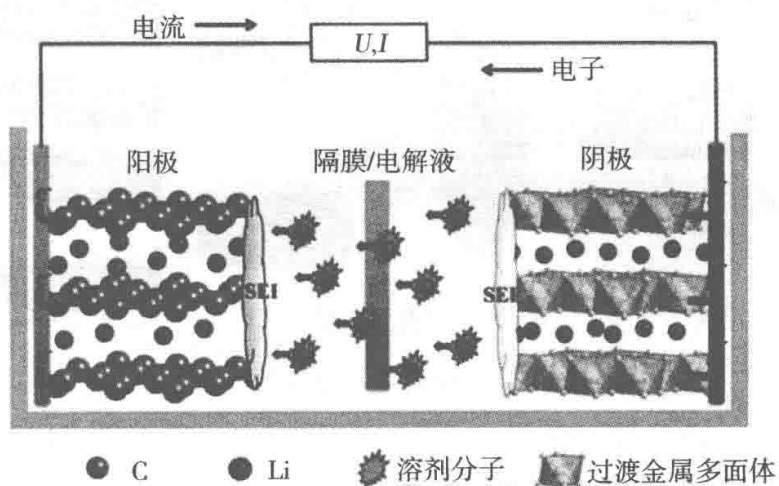
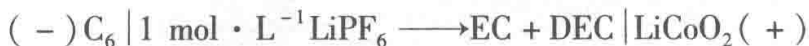


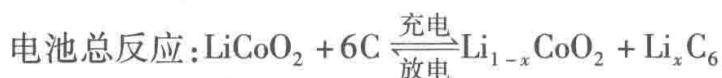
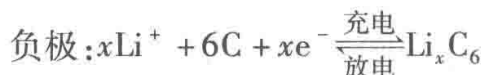
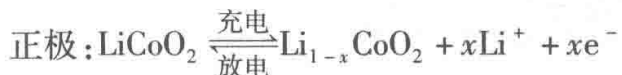
图 1-3 锂离子电池工作示意图

锂离子电池的工作电压与构成电极的锂离子嵌入化合物和锂离子

子浓度有关。目前,用作锂离子电池正极材料的是含有过渡金属的氧化物,负极材料一般为碳材料(石墨等)。最早商品化的锂离子电池正极材料是 LiCoO_2 , 负极材料是层状石墨, 电池的电化学表达式为:



锂离子电池的充放电反应:



1.2.2 锂离子电池的主要应用领域

锂离子电池与传统二次电池相比具有明显的优点,因此其从商品化以来发展得非常迅速,目前已向多行业进行“渗透”,同时其利润也相当可观。目前,锂离子电池的应用领域如图 1-4 所示。

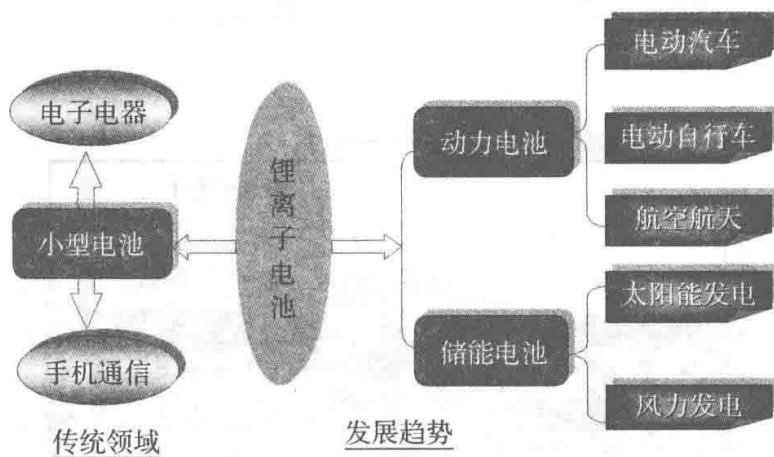


图 1-4 锂离子电池的应用领域

(1) 小型锂离子电池的应用

小型便携式电子产品,主要包括智能手机、笔记本电脑、平板电脑和移动电源等。随着笔记本电脑、智能手机以及其他个人数码电子设

备的日益普及,再加上 3G 以及 4G 移动通信系统的推出,对电池的要求越来越高。锂离子电池无疑是最好的电源。因此,锂离子电池市场未来几年仍将保持快速增长的势头,并且市场潜力巨大。据统计,2011 年小型便携式电子产品的市场需求占锂离子电池市场的 80% 以上,近几年来,虽然其所占的市场份额有所下降,但仍在 50% 以上。这说明小型便携式电子产品仍然是锂离子电池最重要的应用领域。

(2) 在电动交通工具方面的应用

电动交通工具主要包括电动自行车、电动摩托车、电动三轮车和电动汽车等。鉴于中国国情以及近年来快递行业的发展,电动自行车及电动三轮车作为一种代步工具,显示出了诸多的优点,例如实用性强,并且在行驶时不会产生环境污染。于是,研制生产电动自行车、电动摩托车、电动三轮车的厂商,如雨后春笋般在中国这块肥沃的土地上迅速生长。这也成为锂离子电池的重要应用领域。

另外,我国是发展中国家,在现代化、工业化以及城市化进程(特别是汽车的普及)不可避免地造成了一定的环境污染,在北京、上海等一线城市,汽车尾气排放成为空气污染的主要来源。电动汽车本身是零排放的,发展电动汽车可以大大减少有害气体排放。发展电动汽车,符合科学发展观,同时也是我国汽车工业的战略机遇,是国家的战略选择。目前,锂离子电池是电动汽车最理想的动力电源。以锂离子电池为动力的纯电动汽车,已成为国际竞争的热点。特斯拉、通用、三菱、奔驰、比亚迪等知名车企,均已推出基于锂离子电池的电动汽车。未来几年,电动汽车市场无疑将成为锂离子电池最大的应用领域。

(3) 在储能市场方面的应用

我们将移动通信基站电源、电网储能以及其他 UPS 电源市场归类为储能市场。

移动通信网络由 3G 向 4G 甚至 5G 方向发展,要求在人口密集地域高密度建设大量微型移动通信基站。能量密度的要求使得锂离子电池成为这类基站电源的不二之选。未来几年,锂离子电池在基站电源市场方面的应用会高速发展。

另外,世界范围内广泛关注的可再生能源主要包括太阳能、核能、风能及潮汐能等,它们的特点是储量巨大、不污染环境及可重复利用。但是它们也存在一个主要缺陷,即不连续性。比较普遍的解决方法是将这些不连续的能量存储起来以便随时取用。因此,储能市场也是锂离子电池的一个重要的应用领域。

(4) 其他方面的应用

小到电子表、遥控器、剃须刀、儿童玩具等的电池,大到医院、宾馆、超市、机场等场所的应急电源,电动叉车、铲车等大型电动工具,以及航空航天等都将成为锂离子电池重要的应用领域。

1.3 锂离子电池正极材料

在锂离子电池中,正极材料占有较大比例(正、负极材料的质量比为3:1),因此正极材料的性能在很大程度上影响电池的性能,其成本也直接决定电池成本,约占整个电池成本的40%左右。近年来,负极材料和电解液的研究都取得了很大进展,相对而言,锂离子电池正极材料的研究较为滞后,成为制约锂离子电池整体性能进一步提高的重要因素。因此,研究和开发高性能的正极材料已成为锂离子电池发展的关键。锂离子电池正极材料性能的好坏,大致可以从以下几个方面进行评估:

(1) 正极材料应有较高的氧化还原电位,以便与负极之间保持一个较大的电位差,从而使电池有较高的输出电压。

(2) 锂离子能够在正极材料中大量地、可逆地嵌入和脱嵌,以使电池有较大的容量。

(3) 在锂离子嵌入/脱嵌过程中,正极材料的结构应尽可能不发生变化或较少发生变化,以保证电池良好的循环性能。

(4) 正极的氧化还原电位在锂离子的嵌入/脱嵌过程中的变化应尽可能小,使电池的电压不会发生显著变化,以保证电池平稳地充电和放电。

(5) 正极材料应有较高的电导率, 这样能使电池大电流地充电和放电。

(6) 锂离子在电极材料中应有较大的扩散系数, 便于电池快速充电和放电。

(7) 正极不与电解质溶液等发生化学反应, 在电解质溶液中溶解性很低。

(8) 价格便宜, 对环境无污染。

(9) 有良好的热稳定性, 以保证工作的安全。

正极材料一般有: 层状结构的氧化钴锂 (LiCoO_2)、氧化镍锂 (LiNiO_2)、氧化锰锂 (LiMnO_2)、镍锰酸锂 ($\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_2$), 尖晶石型的锰酸锂 (LiMn_2O_4)、镍锰酸锂 ($\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$), 橄榄石型的磷酸亚铁锂 (LiFePO_4), 等等。

现有的正极材料所对应的氧化还原电位如图 1-5 所示。

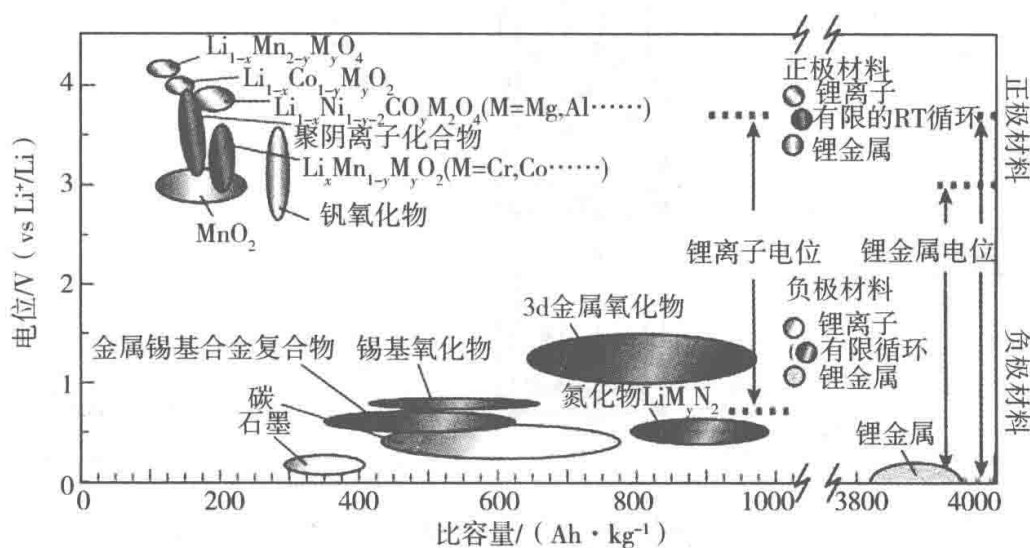


图 1-5 锂离子电池正极材料氧化还原电位示意图

1.3.1 层状 LiCoO_2

20 世纪 80 年代, Goodenough 教授最早提出可以将层状 LiCoO_2 用于锂离子电池的正极材料, 之后 LiCoO_2 便得到了广泛的研究。 LiCoO_2 (图 1-6) 具有二维层状 $\alpha\text{-NaFeO}_2$ 型岩盐结构, 其中的 O^{2-} 为立方密堆积, Li^+ 和 Co^{3+} 分别交替占据 3a 位和 3b 位的八面体孔隙, 在 $[111]$ 晶面方向上呈层状排列。从结构上看, LiCoO_2 非常适合锂离子的嵌入和脱出, 是理想的锂离子电池正极材料。因此, LiCoO_2 是最早商品化的正极材料, 并且 LiCoO_2 的电导率高、合成工艺简单, 也是目前应用最为广泛的锂离子电池正极材料。

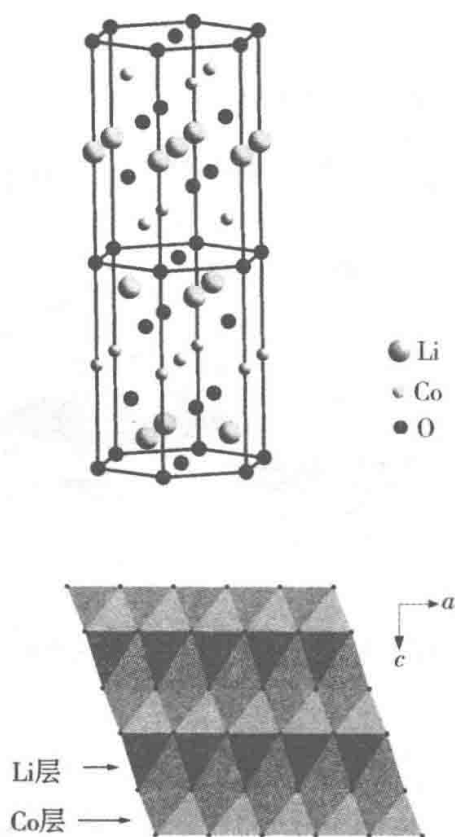


图 1-6 层状 LiCoO_2 的结构图

对钴酸锂($\text{Li}_x\text{CoO}_2, 0 \leq x \leq 1$)而言,当锂离子全部脱出($x=0$)时,其理论比容量高达 $274 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$,但在实际的循环过程中,当 $x < 0.45$ 时,材料的容量发生严重的退化,其层状结构倾向于塌陷,使得实际可利用的容量不超过 $155 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ 。为了能够更多地利用 LiCoO_2 中的锂离子,人们采用掺杂、包覆等办法对其进行改性。目前,有多种元素应用于 LiCoO_2 掺杂,但只有 Mn 和 Al 表现出较好的效果。在 Li^+ 过分脱出时($E > 4.2 \text{ V}$ 时), LiCoO_2 发生严重的过充现象,化学键发生断裂而释放出 O_2 ,导致体系不稳定,甚至有使电池爆炸的危险。另外,钴资源稀缺导致其价格居高不下,而且钴离子具有毒性,会对环境造成一定的污染,因此寻找一种能够替代 LiCoO_2 的正极材料已经成为研究人员迫切需要解决的问题。

1.3.2 层状 LiNiO_2

Ni 和 Co 的化学性质接近,因此 LiNiO_2 和 LiCoO_2 具有相同的二维层状结构,适于锂离子的脱出和嵌入。相对于金属钴而言,金属镍要便宜得多,世界上已经探明的镍的可开采储量约为钴的 14.5 倍,而且镍的毒性也较低。 LiNiO_2 不存在过充电和过放电的问题,具有较好的高温稳定性,其自放电低、污染小,对电解液的要求低,是一种比较有前途的锂离子电池正极材料。

但在实际合成中,由于 +2 价镍的 $3d^8$ 电子的分布特性,即使在氧气气氛中, Ni^{2+} 也较难氧化为 Ni^{3+} ,因此生成化学计量的 LiNiO_2 非常困难。通常条件下所合成的 LiNiO_2 材料中总会有部分 Ni^{3+} 晶格点被 Ni^{2+} 取代,为保持电荷平衡,一部分 Ni^{2+} 要占据 Li^+ 的位置,合成的产物为 $\text{Li}_{1-x}\text{Ni}_{1+x}\text{O}_2$ 。在 LiNiO_2 固溶体中,层间由锂或额外 +2 价镍离子占据的八面体的尺寸远远大于 NiO_2 层的 NiO_6 八面体尺寸,层间存在的额外镍离子处于 +2 价氧化态,这种现象即通常所说的阳离子混排和非化学计量现象。近年来,一些研究者从合成方法、掺杂改性等方面对 LiNiO_2 做了大量的研究工作,并取得了一定的进展,但是 LiNiO_2