

摘 要

锂二次电池作为一种新型清洁、可再生的二次能源,具有工作电压高、能量密度大、质量轻等优点,在手机、笔记本电脑、蓝牙耳机、MP3、数码相机等领域都得到了广泛应用。软包装锂离子电池作为一种新型的锂二次电池,它集合了锂离子电池和锂聚合物电池两种工艺的的优点,使锂离子电池同时具备了安全性能好、重量轻、可塑性强、外形设计灵活等特点。但是由于软包装锂离子电池高倍率放电性能较差,限制了它在小型高功率电池领域的应用,目前这一领域主要被镍镉和镍氢电池所占据。

为了提高锂离子电池的高倍率放电性能,本文从软包装锂离子电池材料的选择、工艺参数控制、化成制度、正负极容量匹配等方面进行优化。采用恒电流-恒电压充放电、电化学阻抗谱(EIS)等电化学测试技术对电池的高倍率放电、循环稳定性、电极阻抗等电化学性能进行了测试分析。采用扫描电镜(SEM)、X射线能量色散分析(EDAX)和傅立叶变换红外光谱(FTIR)等方法分析研究了碳负极表面固体电解质界面膜(SEI)的成分,对电池的衰退机制作了初步讨论。

本文通过对软包装锂离子动力电池的原材料,包括正负极活性物质、粘接剂、导电剂、溶剂、集流体等的除水处理,提高了活性物质与集流体,特别是负极活性物质和铜箔的粘结力,从而降低电池内阻,提高电池的高倍率放电性能。

论文对比了恒流化成和阶梯化成两种化成工艺,研究结果表明采用恒流化成工艺的锂离子电池容量、内阻指标都优于阶梯化成。采用恒流化成工艺的软包装锂离子电池 0.2 C 放电容量平均比阶梯化成工艺制备的电池高 6%,内阻平均比阶梯化成工艺制备的电池低 15%。但随着放电倍率的增加,采用恒流化成工艺的软包装锂离子电池放电电压平台降低较快。

对软包装锂离子电池负极(Negative)和正极(positive)容量匹配($N/P = 0.8 \sim 1.8$)的研究表明,随着 N/P 的增大($N/P = 0.8 \sim 1.8$),353048 型电池的 0.2 C 放电容量由 454mAh 增加至 502mAh,1C 充放电循环 125 次后,容量保持率由 15.8%增加至 86.6%;但 0.2C 放电电压平台降低,高倍率放电能力降低。电化学阻抗谱研究表明,在保持正极容量不变的情况下,随着负极容量的增加电极表面 SEI 界面膜引起的阻抗 R_{film} 以及电极表面表面电化学反应阻抗 R_{CT} 先减小($N/P = 0.8 \sim 1.6$)然后再增大($N/P = 1.8$)。

SEM 形貌照片表明,随着充放电的进行,电极表面的裂纹逐渐增多并生成白色絮状物质。通过对白色生成物的 EXAF 能谱分析,发现 C 和 O 的含量分别为 56.97%,43.03%,说明有机电解质溶液在嵌锂碳负极表面被还原,大量含氧物质生成,在负极电极表面沉积并消耗电解液,使电极电阻增大,电化学极化增

大, 放电电压降低, 放电容量减小。FTIR 分析表明, 在 EC-DEC-DMC-EMC/LiPF₆ 溶液中形成的碳负极表面 SEI 膜主要成分为 Li₂CO₃ 和 (CH₂OCO₂Li)₂ 等物质。

关键词: 锂离子电池, 软包装, 高倍率放电, 化成制度, 正负极容量匹配, 衰退行为

ABSTRACT

Lithium secondary batteries are the new types of cleanliness and recyclable energy source. They have high voltage and high energy density. Recently they are widely used in digital products, e.g., mobile phone, notebook, bluetooth headset, MP3, digital camera, et al. Soft-packed lithium-ion battery is a new type of the lithium secondary batteries, which has excellent characteristics including safety, light weight, flexible, but its low rate of dischargeability makes it can not compete with Ni-MH and Ni-Cd batteries at the little-scaled high power battery markets.

At the aims of the improvement of the high rate discharge ability of the soft-packed lithium-ion battery, the production processes of the soft-packed lithium-ion battery, including the selection of the raw materials of the electrode and the fabrication techniques, were optimized in this thesis. The electrochemical properties of the lithium-ion battery were tested by the electrochemical impedance spectra (EIS), etc. The microstructure and the composite of the solid-electrolyte interphase (SEI) were analyzed by scanning electron microscopy (SEM), energy dispersive analysis of X-rays (EDAX) and Fourier transform infrared spectroscopy. The decay mechanism of the negatives electrode was also discussed.

The results show that the bonding of active materials of the cathode and the copper foil was enhanced when the raw materials used for fabricating soft-packed battery including LiCoO_2 , carbon, binder (polyvinylidene, PVDF), conductive carbon, solvent, aluminum foil and copper foil were dehydrated, thus, decreased the resistance of the battery and increased the high rate of discharge ability of the battery. By the comparison of two kinds of performance methods, constant current (CC) charge-discharge mode and ladder charge mode, it was found that the internal resistance of batteries was lower, and the capacity was higher when the CC mode was used. However, with the increasing of the discharge rate, the discharge flat decreased faster in the former mode.

The study of the relationship between the capacity of negative and positive (N/P) showed that, when the value of N/P increased, the capacity and cycling stability was improved, but the high rate dischargeability was decreased. The EIS studies indicated that, When the value of N/P increased, the surface film impedances (R_{film}) and the charge transfer impedance ($R_{\text{C.T.}}$) increased first (N/P=0.8~1.6) and then decreased (N/P=1.8). It was inferred that, when the value of $\text{N/P} \leq 1.0$, the complex SEI films with large impedance were formed on the negative surface.

SEM micrographs of negative electrode surface showed that, the cracks on the electrode surface were increased with electrochemical cycling. Also some white reduction products were formed on the surface of electrode with cycling. The EXAF studies showed that the contents of carbon and oxygen were 56.97%, 43.03% respectively in the white regions. It was inferred that the electrolyte was reduced on the surface of negative electrodes. The formation of reduction products which were covered on the electrode surface increased the internal resistance of batteries. The capacity and discharge voltage plateau were also decreased. The FTIR studies showed that the SEI film on the negative electrode surface were mainly composed of Li_2CO_3 and $(\text{CH}_2\text{OCO}_2\text{Li})_2$.

Keywords: Lithium-ion battery, Soft-Packed, High rate dischargeability, Formation method, Matching capacity of negative and positive, Decay mechanism,

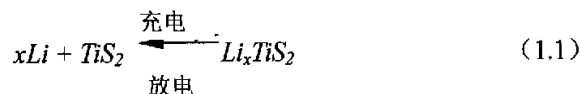
第一章 绪 论

长期使用以煤、石油、天然气三大主要能源为代表的化石燃料,使得能源结构不合理,环境污染严重,特别是随着三大主要能源储量的日益减少,以及由此引发的全球变暖和生态环境恶化受到越来越多的关注。因此,要保持人类社会的可持续发展,能源和环境是进入21世纪必须面对的两个严峻问题,而开发清洁可再生的新能源是今后世界经济中最具决定性影响的技术领域之一。锂二次电池作为一种新型清洁、可再生的二次能源,具有工作电压高、能量密度大、质量轻等优点,在手机、笔记本电脑、电动工具、矿灯、蓝牙耳机、MP3、数码相机等领域都得到了广泛应用。

1.1 锂离子电池发展的历史

20 世纪 60、70 年代发生的石油危机迫使人们去寻找新的替代能源,由于金属锂在所有金属中最轻($M=6.94\text{g mol}^{-1}$, $\rho=0.53\text{g cm}^{-3}$)、氧化还原电位最低(-3.04V versus SHE)、质量能量密度最大,因此锂电池成为替代能源材料之一。在 20 世纪 70 年代初实现锂原电池的商品化,常见的为 Li/MnO_2 、 $\text{Li/CF}_x(x<1)$ 、 Li/SOCl_2 。前两者主要是民用,后者主要是军用。锂原电池与普通的原电池相比,其显著优点即在于 3.6V 高压、高比能量密度。因此在锂原电池的推动下,人们几乎在研究锂原电池的同时就开始对可充放电锂离子电池的研究,而对便携式电源的需求更促进了对锂离子电池的研究。

在 20 世纪 80 年代末以前,人们的注意力主要集中在以金属锂及其合金为负极的锂二次电池体系。但是锂在充电的时候,由于金属锂电极表面的不均匀、凹凸不平,导致锂表面电位和电流密度不均匀,从而造成锂的不均匀沉积。该不均匀沉积过程导致锂在一些部位沉积过快产生树枝晶。当树枝晶发展到一定程度时,一方面会发生折断,产生“死锂”,造成锂的不可逆性;另一方面更严重的是,枝晶会穿过隔膜,将正极与负极连接起来产生短路,并生成大量的热,使电池着火甚至发生爆炸,从而带来严重的安全隐患。其中有代表性的为 20 世纪 70 年代 Exxon 公司研究的 Li/TiS_2 体系,充放电过程示意如下^[1]:



此外还对以 LiAl 、 LiZn 、 LiSn 、 LiPb 等含锂合金为负极的锂离子电池进行了广泛的研究^[2]。而这种以金属锂或其合金为负极的锂离子电池之所以没有实现

商业化,主要原因是循环寿命的问题没能得到根本解决。在充电过程中,锂的表面不可能非常均匀,因此不可能从根本上解决枝晶的生长问题,从而不能从根本上解决安全隐患;金属锂比较活泼,很容易与非水电解质发生反应产生高压,造成危险。

固态快离子导体的研究证实碱金属离子能够在包含过渡金属原子的电导体混合共价态晶格中快速移动。当载体被锂金属原子充分掺杂时过渡金属处于还原态,锂离子从载体中脱出时过渡金属处于氧化态。载体成为电极所需具备的条件:

(1)它是离子-电子混合导体;(2)锂或其它碱金属离子的嵌入与脱嵌不会改变其固溶体结构;(3)锂化及部分锂化的结构与金属锂有适宜的势差;(4)载体的晶格尺寸不会因为锂的嵌入/脱嵌有太大的变化;(5)载体的氧化还原范围与电解质相兼容^[3]。

因此在19世纪70年代末及80年代使用锂嵌入化合物作为正极材料促进了锂离子二次电池的发展。Exxon和Moli Energy分别试图商业化Li/TiS₂和Li/MoS₂体系时首次出现了这种类型的电池。它们的电压比较低,工作电压仅在2V左右。此类锂嵌入材料中最为突出的是V₂O₅、V₆O₁₃、MnO₂。这些体系沿用了金属锂作为负极材料,安全性问题一直在限制着金属锂体系二次电池的商业化。

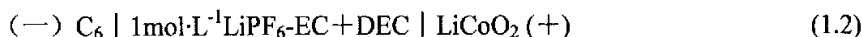
期间,Steele曾提出嵌入化合物作为电极,并且石墨和层状硫化物TiS₂也可以作为非水电解质电池的电极^[4]。

过渡金属硫化化合物时代之后出现的是电位更高的金属氧化物LiMO₂(M=Ni, Co, Mn)^[5],锂离子电池是通过锂在两个嵌入电极之间的循环而在实验室里实现的,并因此而减少了作为负极的金属锂的应用。在此后的10年里,正负两个电极都使用锂的嵌入/脱嵌材料的先进电池体系的研发有了实质性的进展。但是寻找一种合适的作为负极的锂离子载体的材料仍然是一个亟需解决的难题。而事实上这个问题早在1970s就已经由Steele和Armand提出了^{[4][6,7]}。最终在1991年由索尼公司率先对基于C/LiCoO₂体系的锂离子电池商业化,其开路电压为4.2V,工作电压3.6V^[8]。

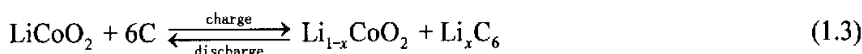
1.2 锂离子电池的工作原理

锂离子电池实际上是一种锂离子浓差电池,正负电极由两种不同的锂离子嵌入化合物组成。充电时, Li⁺从正极脱嵌经过电解质嵌入负极, 负极处于富锂态, 同时电子的补偿电荷从外电路供给到碳负极, 保证负极的电荷平衡。放电时则相反, Li⁺从负极脱嵌, 经过电解质嵌入正极, 正极处于富锂态。在正常充放电情况下, 锂离子在层状结构的碳材料和层状结构氧化物的层间嵌入和脱出, 一般只

引起层面间距变化，不破坏晶体结构，在充放电过程中，负极材料的化学结构基本不变。因此，从充放电的可逆性来看，锂离子电池反应是一种理想的可逆反应。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浓度有关。国内外已商品化的锂离子电池常用的正极材料是 LiCoO_2 ，负极是碳化石墨，电池的电极化学表达式为



锂离子电池的充放电反应为：



锂离子电池工作原理如图 1.1 所示。图 1.2 为锂离子电池的电化学体系^{[3][9]}。

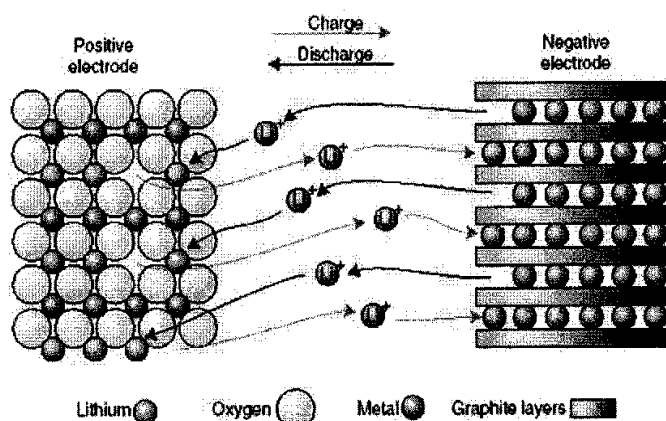


图 1.1 锂离子电池工作原理

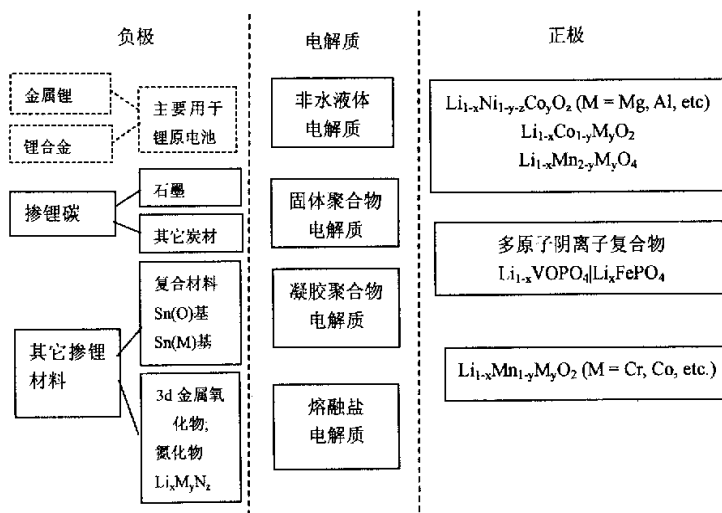


图 1.2 锂离子电池的构成

第二章 文献综述

目前已研究开发的锂离子电池碳负极材料主要有：石墨、石油焦、碳纤维、热解碳、中间相沥青基碳微球（MCMB）、中间相炭微球（CMS）、氮化物、硅基材料、锡基材料、新型合金等，正极材料主要有氧化钴锂、氧化锰锂、氧化镍锂、磷酸铁锂等，电解质可分为非水液体电解质、固体聚合物电解质、凝胶聚合物电解质、熔融盐电解质等等。习惯上又把电解质、正极材料、负极材料其中之一为聚合物的锂离子电池称为锂聚合物电池。

2.1 锂离子电池负极材料

近年来对锂离子电池负极材料的实用化研究基本上围绕着如何提高能量密度与功率密度、首次充放电效率、循环性能及降低成本等几方面展开。碳材料是锂离子电池负极材料中研究的最广泛的一种。通过各种对碳材料的结构调整、表面改性处理，形成具有外壳的复合型材料结构，在碳材料中形成纳米孔穴结构，以及采用纳米技术，使锂在碳材料中的嵌入不仅按照 LiC_6 的理论化学计量进行，还可按非化学计量进行，使碳材料的比容量有很大提高^[10]。

2.1.1 石墨化碳负极材料

石墨化碳负极材料随原料不同而种类很多，典型的为天然石墨、石墨化中间相微珠(Mesophase Microbead)和石墨化碳纤维^{[11][12]}。

锂嵌入石墨形成层间化合物的反应一般是从菱形位置（即端面，也称 Z 字形面和扶椅面）进行，因为锂从完整的基面是无法穿过的。但是如果基面存在缺陷诸如前述的微孔等，也可以经基面嵌入。随锂嵌入量的变化，形成不同的阶层化合物，如平均四层墨片面有一层中嵌入锂则称为四阶化合物，有三层中嵌入一层锂称为三阶化合物，依次类推，因此最高程度达到一阶化合物。一阶化合物层间距为 0.37nm，形成 $\alpha\alpha$ 堆积序列。

嵌锂石墨属离子型层间化合物，理论容量为 $372\text{mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ ，锂的嵌入与脱嵌反应发生在 $0 \sim 0.25\text{V}$ 之间，具有很好的电压平台。当用嵌锂石墨作负极时，研究的焦点问题有：不可逆容量损失的机理和抑制办法，以及石墨结构与电化学性能的关系。所谓不可逆容量损失是指碳电极的 Li^+ 不能从碳电极中脱嵌，这主要发生在第一次充放电循环。Shu 等^[12]认为除了溶剂分解的因素外，石墨电极本体内部的活性位点与锂离子反应也是产生不可逆容量损失的原因。而适度地氧化石墨，

第二章 文献综述

目前已研究开发的锂离子电池碳负极材料主要有：石墨、石油焦、碳纤维、热解碳、中间相沥青基碳微球（MCMB）、中间相炭微球（CMS）、氮化物、硅基材料、锡基材料、新型合金等，正极材料主要有氧化钴锂、氧化锰锂、氧化镍锂、磷酸铁锂等，电解质可分为非水液体电解质、固体聚合物电解质、凝胶聚合物电解质、熔融盐电解质等等。习惯上又把电解质、正极材料、负极材料其中之一为聚合物的锂离子电池称为锂聚合物电池。

2.1 锂离子电池负极材料

近年来对锂离子电池负极材料的实用化研究基本上围绕着如何提高能量密度与功率密度、首次充放电效率、循环性能及降低成本等几方面展开。碳材料是锂离子电池负极材料中研究的最广泛的一种。通过各种对碳材料的结构调整、表面改性处理，形成具有外壳的复合型材料结构，在碳材料中形成纳米孔穴结构，以及采用纳米技术，使锂在碳材料中的嵌入不仅按照 LiC_6 的理论化学计量进行，还可按非化学计量进行，使碳材料的比容量有很大提高^[10]。

2.1.1 石墨化碳负极材料

石墨化碳负极材料随原料不同而种类很多，典型的为天然石墨、石墨化中间相微珠(Mesophase Microbead)和石墨化碳纤维^{[11][12]}。

锂嵌入石墨形成层间化合物的反应一般是从菱形位置（即端面，也称 Z 字形面和扶椅面）进行，因为锂从完整的基面是无法穿过的。但是如果基面存在缺陷诸如前述的微孔等，也可以经基面嵌入。随锂嵌入量的变化，形成不同的阶层化合物，如平均四层墨片面有一层中嵌入锂则称为四阶化合物，有三层中嵌入一层锂称为三阶化合物，依次类推，因此最高程度达到一阶化合物。一阶化合物层间距为 0.37nm，形成 $\alpha\alpha$ 堆积序列。

嵌锂石墨属离子型层间化合物，理论容量为 $372\text{mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ ，锂的嵌入与脱嵌反应发生在 0~0.25V 之间，具有很好的电压平台。当用嵌锂石墨作负极时，研究的焦点问题有：不可逆容量损失的机理和抑制办法，以及石墨结构与电化学性能的关系。所谓不可逆容量损失是指碳电极的 Li^+ 不能从碳电极中脱嵌，这主要发生在第一次充放电循环。Shu 等^[12]认为除了溶剂分解的因素外，石墨电极本体内部的活性位点与锂离子反应也是产生不可逆容量损失的原因。而适度地氧化石墨，部的活性位点与锂离子反应也是产生不可逆容量损失的原因。而适度地氧化石墨，

使石墨某些特殊位点产生纳米微孔,可获得良好的循环性能^[11]。此外在石墨负极中混入银粉也可以改善循环性能。

1989 年索尼公司以呋喃树脂为原料进行热处理制备了石墨化碳并首先应用于锂离子电池的负极。20 世纪 60 年代 Brooks 和 Taylor 在研究煤焦化时发现了石墨化中间相碳微珠 (MCMB), 并于 1992 年由松下公司应用于锂离子电池, 在已商品化的碳材料中被认为是最具有实力的碳材料。

与其它碳材料相比, MCMB 直径在 5-40 μm 之间, 呈球形片层结构且表面光滑, 而球状结构有利于实现紧密堆积, 从而可制备高密度的电极; MCMB 的光滑表面和低的比表面积可以减少在充电过程中电极表面的副反应的发生, 从而降低第 1 次充电过程中的库仑损失。球形片层结构使锂离子可以在球的各个方向嵌入和脱出, 解决了石墨类材料由于各向异性引起的石墨片层过度溶胀、塌陷和不能大电流充放电的问题^[11]。

石墨化碳纤维也是很好的锂离子电池负极材料, 它包括酚醛树脂、PAN 碳纤维、中间相沥青基碳纤维(MPPF, Mesophase Pitch Fiber)等, 其表面和电解液之间的浸润性能非常好, 同时由于嵌锂过程发生在石墨的端面, 从而使具有径向结构的碳纤维极利于锂离子的快速扩散, 因而具有优良的大电流放电性能。此外碳纤维材料的质量比容量也较大。

石墨化碳材料在锂插入时, 首先存在着一个比较重要的过程: 形成钝化膜或固体-电解质界面膜 (SEI), 碳电极电位为 0.8 V (vs. Li^+/Li) 时 SEI 膜开始形成; 0.8~0.25 V 是主要的形成 SEI 膜的阶段; 0.25 V 以下是形成 Li_xC ($x=0\sim1$) 的主要阶段, 该部分嵌入的锂在下次循环中可逆脱出, 为锂离子电池中的可逆容量提供主要贡献^[13](如图 2.1 所示)。如果 SEI 膜不稳定或致密性不够, 一方面电解液会继续分解; 另一方面溶剂会发生插入, 导致碳结构的破坏。SEI 的好坏与碳材料的种类、电解液的组成有很大关系。

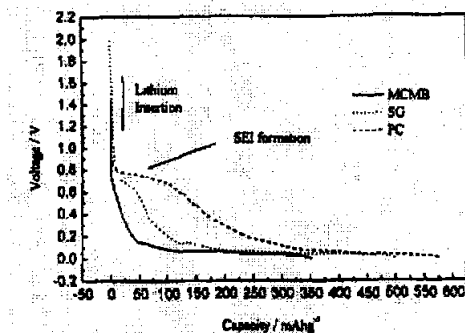


图 2.1 三种碳电极的首次嵌锂曲线, SG-人造石墨, PC-多孔碳

2.1.2 其它碳负极材料

无定形碳材料主要特点是制备温度低,一般在 500~1200℃ 范围内。由于热处理温度低,石墨化过程进行得很不完全,所得碳材料主要由石墨微晶和无定形区组成,因此称为无定形碳。制备方法主要有三种:将小分子有机物在催化剂得作用下进行裂解、将高分子材料直接进行低温 (<1200℃) 裂解和低温处理其它碳前驱体。

无定形碳材料的可逆容量较高,甚至可高达 900mAh/g 以上,但循环性能均不理想,可逆储锂容量随电化学循环衰减较快,并且存在较明显的电压滞后现象。锂嵌入时主要是在 0.3V 以下进行,而在脱出时则有相当大的一部分在 0.8V 以上。

焦炭是早期锂离子电池碳负极材料研究的另一个引人注目的材料,相较于石墨材料,焦炭具有无定形结构,其充放电曲线的平台性较差。

1994 年, Sato 等在 700℃ 热解聚对苯,得到的低温热解碳材料具有高达 680mAh·g⁻¹ 的可逆插锂容量,这一含量远远超过了石墨的理论容量,因此引起了人们对低温热解碳材料的极大兴趣。随后人们采用不同的前体,尤其是聚合物前体,在低于 1000℃ 的温度下陆续制备出多种具有高于理论容量的碳材料,这类碳材料不仅具有高于石墨理论容量的插嵌锂能力,而且表现出不同于石墨的充放电行为。

2.1.3 碳材料的改性

通过石墨表面氧化,可以降低锂离子电池的不可逆容量,提高电池的循环寿命,可逆容量可以达到 446mAh/g (Li_{1.2}C₆), 石墨材料的氧化剂可选择 HNO₃、O₃、O₂、H₂O₂、NO⁺、NO₂⁺[14][16] 等。氧化后的石墨材料 L_a-L_c 表面(称锯齿面)形成许多不同类型的官能团,这些官能团中含有以共价键结合在石墨表面的 C-O 或 C-H。这些基团在石墨材料表面形成化学键合的 SEI 膜^[16], 在石墨表面的羧酸基团与锂结合形成羧酸盐,如图 2.2 所示。

Peled^[17] 等发现,在低于 1000℃,适当氧化石墨表面可以阻止溶剂嵌入,有利于改善循环性能。氧化作用是将边界平面上的 C-H 键转化为 -COOH。温和氧化可以使可逆容量增加 10%-30%,因为表面官能团可阻止溶剂共嵌入,还可以改善表面和溶剂的润湿性,导致有效表面增大,而且官能团还可以储锂。

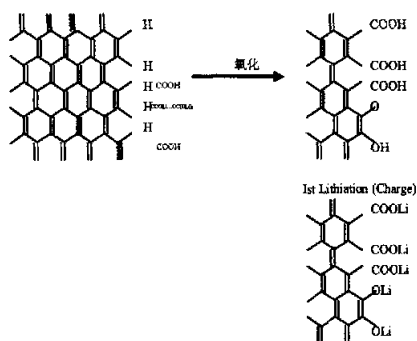


图2.2 石墨表面官能团与锂的反应示意图

石墨氟化可在高温下用氟蒸气与石墨直接反应,得到 $(CF)_n$ 和 $(C_2F)_n$,也可以在Lewis酸(如HF)存在时,于100℃进行氟化得到 C_2F_n ,在这样的氟化物中,C-F键从离子键向共价键过渡,因此表面表现为亲水性。

Nakajima^[18]对纳米碳管进行氧化或氟化处理后的试样进行循环伏安实验,结果表明,所有样品在3V附近没有观察到还原电流,说明碳材的表面氧和氟含量很少,在0.63-0.65V附近的还原电流则是首次循环中有机溶剂的还原,在接近0V附近,氧化电流和还原电流都由于表面氧化而明显增加。

石墨氧化或氟化处理后的循环伏安特性与碳纳米管的规律相同。碳材料经氧化或氟处理后的充放电实验表明,氟化或氧化后的碳材料的容量都有所提高。

B.M.Way等^{[19][20]}研究了石墨化碳材料中掺硼的影响。硼为IIIA族中的非金属元素,它的引入能提高可逆容量,原因在于硼的缺电子性,为电子受体,能增加锂与碳材料的结合能;有利于石墨化过程,同时减少位错的端面数,降低层间距 d_{002} ^[21],它对充电电压的影响主要在1.1-1.6V。

氮在碳材料中的存在形式主要有三种:墨片氮(位于墨片分子中, N_{1s} 电子结合能为398.5eV)、共轭氮(没有并入到墨片分子中的-C=N-键, N_{1s} 电子结合能为400.2eV)和氨基氮(N_{1s} 电子结合能>403eV)。前两者对可逆容量的提高起着有利作用,后者比较活泼,与锂发生反应,能导致不可逆容量的增加。在聚合物裂解碳中不存在氨基氮,而通过化学气相沉积法制备的碳材料再热处理后,也没有氨基碳的存在^{[22][23]}。

索尼公司发现,用竹子为前驱体低温热处理制备无定形碳中含有硅,其可逆容量可高达600mAh/g以上。硅与碳的复合物也能提高可逆容量,主要原因在于硅的引入能促进锂在碳材料内部的扩散,能有效防止枝晶的产生^[24]。

磷引入到碳材料以后对碳材料的电化学行为的影响随前驱体的不同而有所不同^[25-27]。由于磷原子的半径(0.155nm)比碳原子(0.077nm)大,其掺杂有利于锂的嵌入和脱出,并能影响碳材料的结构,如促进墨片分子的有序排列,软化碳结

构,有利于石墨化过程的进行等。

硫在碳材料中有三种存在形式: C-S、S-S 和硫酸酯,对应硫原子 S_{2p} 的电子结合能分别是 164.1eV、165.3eV 和 168.4eV^[28]。硫的引入对碳材料的结构有明显影响,它们均有利于可逆容量的提高。

钾引入到碳材料中是首先通过形成嵌入化合物 KC_6 然后再组装成电池^[29]。由于钾脱出后可逆嵌入的是锂,钾脱出后碳材料的层间距(0.341nm)比纯石墨的层间距(0.336nm)要大,有利于锂的快速嵌入。

镁在碳材料中的引入是偶然发现的。将咖啡豆在低温热处理时发现所得的碳材料的可逆容量高达 570mAh/g,从 X 射线衍射发现有镁的衍射峰,但原因并没有得到说明。

铝和镓的引入之所以能提高碳材料的可逆容量,主要是由于它们与碳原子形成固溶体,组成的平面结构中由于铝和镓的 p_z 轨道为空轨道,因而可以储存更多的锂,提高可逆容量。

过渡金属钒^[30]、镍和钴的引入主要是以氧化物的形式加入到前驱体中,然后热处理。由于它们在热处理过程中起着催化剂的作用,有利于石墨化结构的生成以及层间距的增大,因而提高了碳的可逆容量,改善了碳材料的循环性能。

用气相、液相、固相碳化沉积的工艺在石墨等结晶度高的碳材料上包覆一层无定形碳^[31],既可以保留石墨材料的高容量和低电位平台等优点,又兼有无定形碳与电解液相容性好、大电流充放电性能佳的特点。由于无定形碳层的存在避免天然石墨与溶剂的直接接触,避免由于溶剂分子共嵌入而造成的石墨层剥落现象,因而扩大电解质溶液的选择范围和减少石墨电极的容量衰减。另外无定形碳的层间距比石墨大,可改善锂离子在其中的扩散性能。

其它碳材料也可以采用包覆进行改性,如 MCMB 和低温碳纤维毡无定形碳浸在环氧树脂中热处理;将气相热分解的碳沉积在天然石墨表面等^[32]。

从储锂机理看,微孔可以作为储锂的“仓库”,然而直接与电解质溶液相接触的微孔会由于表面钝化膜的形成而消耗大量的电解质溶液。在其表面上通过化学气相沉积法沉积另一层碳,将微孔与电解质溶液之间的接触通道隔离,而又不阻止锂的嵌入,从而可明显提高其电化学性能^[33]。

2.1.4 非碳负极材料

碳负极材料虽然在商品化的锂离子电池中得到了广泛的应用,由于其存在着比容量低,首次充放电效率低,有机溶剂共嵌入等不足,人们也展开了对其它新型高比容量非碳材料的研究,如锡基负极材料、纳米过渡金属氧化物负极材料、

氮化物负极材料、新型合金负极材料等。

锡基负极材料的研究首先起源于日本精工电子工业公司,随后三洋电机、松下电器、富士胶卷等相继进行了研究,它主要包括锡的氧化物、复合氧化物、锡基合金和锡盐等。

锡的氧化物主要为氧化亚锡(SnO)、氧化锡(SnO_2)及其混合物^{[15][46]}。氧化亚锡的容量同石墨材料相比要高许多,但是循环性能并不理想。氧化锡及其与氧化亚锡的混合物也能可逆储锂,由于制备方法不同其容量也不同,最高可达 500mAh/g 以上。一般认为锡的氧化物可逆储锂机理为合金型,即锂先与锡的氧化物发生氧化还原,生成氧化锂和金属锂,随后锂与还原出来的锡形成合金,反应过程可用下式表示^[34]:



在氧化亚锡、氧化锡中引入一些非金属、金属氧化物,如 B、Al、P、Si、Ge、Ti、Mn、Fe、Zn 等,并进行热处理,可以得到复合氧化物,用通式 SnM_xO_y 表示 ($x \geq 1$, 特别地, $\text{M} = \text{B(III)}$ 、 P(V) 、 Al(III))。所得的氧化物为无定形结构,在 X 射线图上只有 $2\theta = 27-28^\circ$ 处有一明显的峰。

锡基无定形复合氧化物结构由活性中心 Sn-O 键和周围的无规网络结构组成,无规网络结构由加入的其他氧化物组成,它们使活性中心相互隔离,因而能够有效储锂,容量大小与 Sn-O 活性中心的多少有关。

另外,加入的其他氧化物使混合物形成无定形玻璃体,同结晶态的锡的氧化物相比,锂的扩散系数提高,有利于锂的可逆嵌入和脱出。该复合氧化物的密度比石墨高,可达 3.7g/cm^3 ,首次循环容量达 1030mAh/g (1mol 复合单元氧化物储存 8mol 锂),可逆容量 $> 600\text{mAh/g}$ (2200mAh/cm^3),比碳负极材料(无定形碳和石墨化碳分别为 1200mAh/cm^3 和 500mAh/cm^3)要高 2 倍以上,能够与 Ni-MH 电池的储氢合金 AB_5 相匹敌。

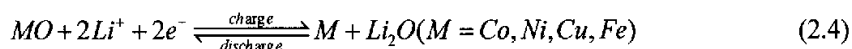
锡基合金主要是利用 Sn 能与 Li 形成高达 $\text{Li}_{22}\text{Sn}_4$ 的合金,理论容量高;然而锂与 Sn 形成 Li_xSn 合金时,体积膨胀很大,再加之金属间相 Li_xSn 像盐一样很脆,因此循环性能不好。所以,加入另一种非活性且比较软的金属 M' ,这样锂插入时由于 M' 的可延性使体积变化大大减小。

在锡基合金中,研究的比较深入的是铜与锡形成的负极材料 $\text{Li}_x\text{Cu}_6\text{Sn}_{5 \pm 1}$

($0 < x < 13$)。研究结果认为铜在 0-2.0V 电压范围内并不与锂形成合金, 因此可作为惰性材料: 一方面提供导电性能, 另一方面提供稳定的框架结构, 就像正极氧化物材料中的氧原子一样。 Ni_3Sn_2 、 Co_3Sn_2 、 SnSb 、 Mg_2Sn 等锡基合金也具有相似的储锂性能。

其它的锡基储锂材料还包括锡盐 (如 SnSO_4)、锡的羟基氧化物和纳米金属锡等。

纳米过渡金属氧化物 MO ($\text{M} = \text{Co}, \text{Ni}, \text{Cu}$ 或 Fe)^[35] 负极材料的电化学性能明显不同于微米级以上的粒子, 可逆容量在 600-800mAh/g 之间, 而且容量保持率高, 在 50 次循环后仍可达 100%, 且具有快速充放电能力; 锂嵌入时电压平台约为 0.8V, 锂脱出时在 1.5V 左右。纳米级过渡金属氧化物负极材料的嵌锂机理与锡基氧化物不同, 在嵌锂过程中 MO 发生还原反应, 生成 Li_2O ; 在脱锂过程中 Li_2O 与 MO 还可以再生成 Li 和 MO , 反应过程如式(2.4)所示:



微米级 Cu_2O 、 CuO ^[15]等也可以可逆储锂, 而且容量也比较高, 其机理与上述的纳米级 CoO 等氧化物相似。

氮化物的研究主要起源于 Li_3N 具有高的离子导电性, 即锂离子容易发生迁移。将它与过渡金属如 Co 、 Ni 、 Cu 等^[31]发生作用后得到 $\text{Li}_{3-x}\text{M}_x\text{N}$ 。在放电锂脱出过程中, 该氮化物首先由晶态转化为无定形态, 并发生部分元素的重排, 在随后的循环中, 保持该无定形态。

氮化物负极材料中, 以 $\text{Li}_{3-x}\text{Cu}_x\text{N}$ 的性能最佳, 可逆容量可达 650mAh/g 以上, 其次为 $\text{Li}_{3-x}\text{Co}_x\text{N}$, 可逆容量达 560mAh/g, 其他氮化物均低于石墨的理论容量 372mAh/g。由于本身不需要充电就可以放电, 当与锡基氧化物负极材料结合时, 可弥补锡基负极材料在第一次循环的容量损失, 提高锡基氧化物负极材料的充放电效率。

锂二次电池最先采用的负极材料为金属锂, 后来采用锂的合金如 $\text{Li}-\text{Al}$ 、 $\text{Li}-\text{Mg}$ 、 $\text{Li}-\text{Al}-\text{Mg}$ 等以克服枝状晶的产生, 但是这些材料并未产生预期的效果, 随后又陷入低谷。在锂离子电池诞生后, 人们发现锡基负极材料可以进行锂的可逆插入和脱出, 从此又掀起了对合金负极材料研究的小高潮。

合金的主要优点是加工性能好、导电性能好、对环境的敏感性能没有碳材料明显, 具有快速充放电能力, 防止溶剂的共插入等。目前研究的新型合金负极材料主要分为锡基合金、硅基合金、锑基合金^{[36][37]}和镁基合金等。

2.2 锂离子电池正极材料

锂离子电池正极材料主要有：层状结构 LiCoO_2 、 LiNiO_2 、 $\text{LiNi}_x\text{Co}_{1-x}\text{O}_2$ 和尖晶石结构 LiMn_2O_4 以及橄榄石结构 LiFePO_4 等。

2.2.1 氧化钴锂正极材料

在理想层状 LiCoO_2 结构中， Li^+ 、 Co^{3+} 各自位于立方密堆积氧层中交替的八面体位置， c/a 为 4.899，但是实际上由于 Li^+ 、 Co^{3+} 与氧原子层的作用力不一样，氧原子的分布并不是理想的密堆积结构，而是发生偏离，呈现三方对称性（空间群为 $R\bar{3}m$ ）。

在充电和放电过程中，锂离子可以从所在的平面发生可逆嵌入/嵌入反应。由于锂离子在键合强的 CoO_2 层间进行二维活动，锂离子电导率高，扩散系数为 $10^{-9}\text{--}10^{-7}\text{cm}^2/\text{s}$ 。另外，共棱的 CoO_6 八面体分布使 Co 与 Co 之间以 Co-O-Co 形式发生相互作用，电子电导率也比较高。

$\text{Li}_{1-x}\text{CoO}_2$ 在 $x=0.5$ 附近发生可逆相变，从三方对称性转变为单斜对称性。该转变是由于锂离子在离散的晶体位置发生有序化而产生的，并伴随晶体常数的细微变化。锂离子从 LiCoO_2 中可逆脱嵌量最多为 0.5 单元；当大于 0.5 单元时， $\text{Li}_{1-x}\text{CoO}_2$ 在有机溶剂中不稳定，会发生失去氧的反应，容量发生衰减，并伴随钴从其所在的平面迁移到电解质中的损失。因此 x 的范围为 $0 \leq x \leq 0.5$ ，理论容量为 156mAh/g ，在此范围内电压表现为 4V 左右的平台。

通过掺杂和表面包覆可以改善钴酸锂的性能。掺杂的元素有 $\text{Li}^{[38]}$ 、B、 $\text{Mg}^{[39]}$ 、Al、Cr、 $\text{Ni}^{[40]}$ 、Mn、Cu、Sn、Zn 和稀土元素等。

锂的过量也可以称为掺杂。由于锂的过量，为了保持电中性， Li_xCoO_2 中含有氧缺陷，用高压氧处理可以有效降低氧缺陷结构。可逆容量与锂的量有明显关系。当 $\text{Li/Co}=1.10$ 时，可逆容量最高（ 140mAh/g ）。当 $\text{Li/Co}>1.10$ 由于 Co 的含量降低，容量降低。但是过量的锂并没有将 Co^{3+} 还原，而是产生了新价态的氧离子，其结合能高，周围电子密度小；而且空穴结构均匀分布在 Co 层和 O 层，提高 Co-O 的键合强度。

硼离子的掺杂主要是降低极化，减少电解液的分解，提高循环性能。

镁离子的掺杂对锂的可逆嵌入容量影响不大，而且也表现良好的循环性能。这主要是镁掺杂后形成的固熔体，而不是多相结构。通过 Li MAS-NMR 联用的方法，观察到镁掺杂后的相结构存在缺陷：氧空位合中间相 Co^{3+} 。

采用铝进行掺杂主要考虑如下因素：铝便宜，毒性低，密度小； α -LiAlO₂与LiCoO₂的结构类似，且Al³⁺(53.5pm)和Co³⁺(54.5pm)的离子半径基本上相近，能在较大范围内形成固熔体LiAl_yCo_{1-y}O₂；Al的掺杂可以提高电压；掺杂后可以稳定结构，提高容量。改善循环性能。

用Cr取代制备的LiCr_yCo_{1-y}O₂(0.0≤y≤0.20)为六方形结构，由于Cr³⁺的离子半径大于Co³⁺晶体参数a和c随y的增加而增加。循环伏安法表明当y=0.05和y=0.10时，Li_{1-x}(Co_{1-y}Cr_y)O₂在x=0.5时发生的相变得到抑制；对于给定的x值，y=0.05时的电压高于y=0.10时的电压。增加Cr的含量，可减少能发生可逆脱嵌的锂量。Y=0.05和y=0.10时不理想的循环性能可能归结于层状结构中存在轻微的阳离子无序^[9]。

镍取代后的LiNi_yCo_{1-y}O₂可以采用软化学法制备成纳米粒子。该法在低至330℃时就可以得到层状结构。但是，在合成纳米粒子时必须避免高温，特别是金属与甘油醇形成配合物的分解。镍的取代抑制晶体的生长，在400℃时进行热处理后，制备的纳米大小为10~15nm。当50%的钴被取代后，其电化学性能比较优良，在C/2下循环时容量可大于100次，同时与钴取代量大于50%的LiNi_yCo_{1-y}O₂相比，稳定性要高。

将Mn取代部分Co后，可得到尖晶石LiCoMnO₄，表现为5V附近的电压。如果采用Na_xCo_{0.5}Mn_{0.5}O₂作为前驱体，然后进行离子交换可合成；得到的材料为层状结构，电位处于4.0V和5.0V之间，而且可逆容量随x的增加而增加，最大值位于x=0.8处。

稀土元素的掺杂主要包括Y、La、Tm、Gd、和Ho。掺杂量为1% (mol%)时，初始可逆容量比没有掺杂的LiCoO₂平均增加20mAh/g,而且放电平台要好。这主要是由于稀土元素取代部分Co，尽管a轴和b轴略有减少，但是层间距c增大，总的晶胞体积增大率在0.7%左右。因此，锂的嵌入和脱嵌能力更好，有利于提高可逆容量。

氧化钴锂表面包覆MgO、LiMn₂O₄、SnO₂、Al₂O₃、TiO₂、ZrO₂等也有助于改善材料的性能^[41-45]。MgO的包覆可以有效提高LiCoO₂的结构稳定性。表面涂上一层无定形氧化铝后，可以防止钴的溶解，稳定LiCoO₂的层状结构，提高循环性能。由于钴的损失减少，避免了非活性物质的形成和活性物质的流失，同时还可以避免生成Co⁴⁺离子反应的发生(图2.3)^{[46][47]}。表面涂LiMn₂O₄，开始的热分解温度可从185℃提高到225℃，而且循环性能也有明显提高。

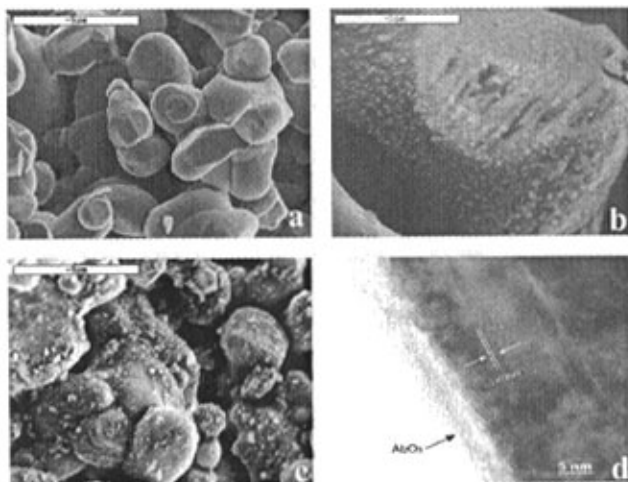


图 2.3 LiCoO_2 的表面形貌 (a)未包覆 SEM, (b)包覆 MgO , SEM
(c)包覆 SnO_2 , SEM (d)包覆 Al_2O_3 , HRTEM

2.2.2 氧化镍锂正极材料

氧化镍锂与氧化钴锂同属 $\alpha\text{-NaFeO}_2$ 型层状结构, 属于 $R\bar{3}m$ 空间群, 氧原子位于 6c 位置, 为立方密堆积, 镍原子位于 3a 位置, 锂原子位于 3b 位置, 交替占据八面体位置, 在 $[111]$ 晶面方向上呈层状排列。在高温下 ($\geq 120^\circ\text{C}$) 八面体 3a 位置和隙间 6c 位置参与锂离子扩散, 导致部分 3a 位置的锂离子迁移到隙间 6c 位置, 从而产生阳离子无序^[48]。

由于 Ni^{2+} 较难氧化为 Ni^{3+} , 在通常条件下所合成的 LiNiO_2 材料中会有部分 Ni^{3+} 被 Ni^{2+} 占据。为保持电荷平衡应使一部分 Ni^{2+} 占据 Li^+ 所在位置。由于在 LiNiO_2 固溶体中, 层间由锂或额外镍离子占据八面体的尺寸无远大于 NiO_2 层的 NiO_6 八面体, 所以层间存在的额外镍离子为 +2 价, 即通常所说的阳离子无序 (cation disorder)。由于存在于锂层 (3a) 的 Ni^{2+} ($r_{\text{Ni}^{2+}} = 0.068\text{nm}$) 离子半径小于 Li^+ ($r_{\text{Li}^+} = 0.076\text{nm}$) 离子半径, 且在脱锂过程中被氧化为半径更小的 Ni^{3+} ($r_{\text{Ni}^{3+}} = 0.056\text{nm}$), 导致层间局部塌陷, 使得占据锂位的镍离子周围的 6 个锂位难发生再嵌入, 造成材料容量损失, 循环性能下降。

正极材料充电状态下的热稳定性是影响电池安全性能的重要因素。 LiNiO_2 的热稳定性差, 在同等条件下 (例如电解液组成、终止电压) 与 LiCoO_2 和 LiMn_2O_4 正极材料相比, 其热分解温度最低 (200°C 附近), 且放热量最多^[49]。主要原因在于充电后期处于高氧化态的镍 (+4 价) 不稳定, 氧化性强, 不仅氧化分解电解质, 腐蚀集流体, 放出热量和气体, 而且自身不稳定, 在一定温度下容易放热分解并析出 O_2 。当热量和气体聚集到一定程度时就可能发生爆炸, 使整个电池体系遭

到破坏。

LiNiO_2 热稳定性与荷电状态有关, 随充电电压的升高, LiNiO_2 的热分解温度降低并且放热量增加。如在 $180\text{--}250^\circ\text{C}$ 脱锂 $\text{Li}_{1-x}\text{NiO}_2$ 热分解为 LiNi_2O_4 (Fd3m)。该热分解行为与 x 值有明显关系: 当 $x \leq 0.5$ 时, 分解产物主要是尖晶石 LiNi_2O_4 , 其量随 x 的增加而线性增加。当 $0.5 < x \leq 0.8$ 时除产生外 LiNi_2O_4 还有氧的析出:



当温度高于 270°C 时则分解为岩盐结构, 并伴随氧的释放。 $\text{Li}_{1-x}\text{NiO}_2$ 的热行为可以解释为两个过程的叠加: 阳离子 (镍离子和锂离子) 发生重排, 生成尖晶石或岩盐相的放热反应; 氧释放的吸热反应^[50]。

T. Ohzuku 等人详细研究了这一过程, 并将其分为四个阶段; C. Delmas 等进一步研究其中一些细节问题, 并解释了发生相变的原因。图 2.4 是 0.01C_5 A 下 Li_xNiO_2 充放电曲线及其相应的微分曲线。他们认为 Li_xNiO_2 的充放电过程主要经历以下几个相变阶段^[67]:

I. $0.75 < x < 1$ 区间: Li_xNiO_2 转变为菱面体相 R1 (Rhombohedral phase), 相应的微分曲线存在两对峰, 说明虽然晶型未变, 但微观结构正在发生变化;

II. $0.45 < x < 0.75$ 区间: Li_xNiO_2 转变为单斜晶相 M (Monoclinic phase), 其微分曲线也存在两对峰, 但峰强较弱, 表明此区间微观结构相对稳定;

III. $0.25 < x < 0.45$ 区间: Li_xNiO_2 重新转变成一个新的菱面体相 R2, 微分曲线有一对较强的峰显示出这一相变过程;

IV. $0 < x < 0.25$ 区间: Li_xNiO_2 先是出现一个新的菱面体相 R3, 继而出现六方相 H4 (Hexagonal phase)。H4 相是 NiO_2 , 为 O1 型堆积 (六方密堆积 ABAB…), 与 Li_xNiO_2 的 O3 型堆积 (立方密堆积 ABCABC…) 相比, 结构已发生较大变化, 微分曲线显示出一对较强的不对称峰, 可以看出, 此区间的相变过程是不可逆的。

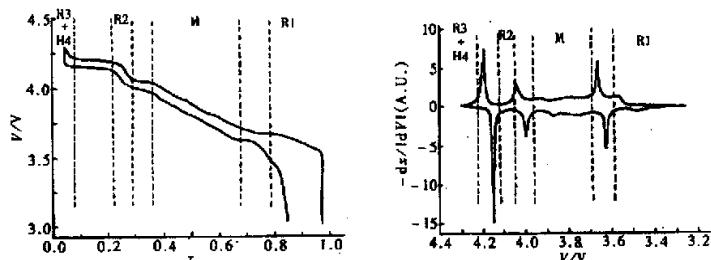


图 2.4 Li_xNiO_2 的充放电曲线及其微分曲线

当 LiNiO_2 正极材料处于过充状态时不仅可以导致电解质溶液氧化, 产生气

体，增大电池内压及电池内阻，而且材料自身还会发生一定程度的分解，引起电极间容量的不匹配。

LiNiO₂ 正极材料的改性主要有以下几个方向：(1) 提高脱嵌相结构的稳定性，从而提高安全性；(2) 抑制或减缓相变，降低容量衰减速率；(3) 降低不可逆容量，与负极材料达到较好平衡；(4) 提高可逆容量。改性的方法主要有：采用溶胶—凝胶法、掺杂和包覆等^[31]。

2.2.3 氧化锰锂正极材料

锰的氧化物较多，主要有三种结构：隧道结构、层状结构和尖晶石结构，而作为锂离子电池正极材料，最为重要的锰的氧化物为正交 LiMnO₂ 和尖晶石 LiMn₂O₄ 两种结构。

与层状正极材料 LiCoO₂、LiNiO₂ 等相比，尖晶石结构 LiMn₂O₄ 具有价格低廉、对环境友好、易制备等优点，可作为 4V 锂二次电池的理想材料，但它的高温（55℃）循环性能和贮存性能至今未能解决。一般认为衰减的原因主要有如下几个方面^[31]：

(1) 锰的溶解。放电末期 Mn³⁺ 离子的浓度最高，在粒子表面的 Mn³⁺ 发生歧化反应，产生的 Mn²⁺ 产物溶于电解液中。



(2) 在放电末期先在部分粒子表面发生的杨—泰勒效应(Jahn-Teller)（图 2.5）扩散到整个组分 Li_{1+x}[Mn₂]O₄。由于从立方到四方对称性的相转变为一级转变，即使形变很小，也足以导致结构的破坏，生成对称性低且无序性增加的四方结构。

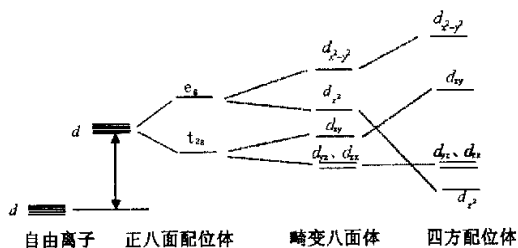


图 2.5 杨—泰勒效应过渡金属 d 电子能级分裂示意图

(3) 在有机溶剂中高度脱锂的尖晶石粒子不稳定，Mn⁴⁺ 有较高的氧化性，易与电解质发生氧化还原反应。

通过掺杂阳离子、阴离子、采用溶胶—凝胶法、表面改性等方法可以部分改善 LiMn₂O₄ 的电化学性能^[31]。

阳离子的掺杂主要包括 Al, Cr, Fe, Co 以及稀土金属 Gd, Er, Nd, Ce, Y 等金属离子的掺杂^[52-55]。掺杂阳离子可以稳定晶格,减小锂离子脱嵌过程中引起的结构畸变,部分抑制了 Jahn-Teller 效应,改善了循环性能,但阳离子的掺杂也会产生负面效应,它进入取代 Mn 的位置,由于 Mn 是正极材料中的有效成分,Mn 的价态变化保证了锂离子在正极材料中嵌入脱出时材料仍保持电中性,所以有效物质 Mn 的问题减少,必然导致初始容量下降。

阴离子掺杂研究较多的为 F 离子的掺杂。F 掺杂提高了 LiMn_2O_4 正极材料的初始容量,但同时其循环性能也有一定的下降,这是因为 F 掺杂加剧了材料的 Jahn-Teller 畸变和材料的溶解,而造成材料畸变和溶解的原因是 F 的掺入,降低了材料的平均价态, Mn^{3+} 增多, Mn^{4+} 减少。 Mn^{3+} 是材料中的活性成分, Mn^{3+} 的增多意味着初始容量的增加,而 Mn^{3+} 也是造成 Jahn-Teller 效应和材料溶解的根源, Mn^{3+} 的增多加剧了 Jahn-Teller 畸变和溶解。研究表明^[56], Al^{3+} 、F 的共掺杂不仅可以提高材料的循环性能,而且具有较高的容量,有效地抑制了高温下尖晶石 LiMn_2O_4 容量的衰减。

2.2.4 磷酸铁锂正极材料

橄榄石结构 LiFePO_4 是一种新型的锂离子正极材料,它具有价格低廉、对环境友好、放电曲线平坦、热性能好、安全性能好等优点,是目前研究的热点,特别适用于大型动力电源领域,在电动自行车、混合动力电动汽车(HEV)等领域有着广泛的应用前景。

橄榄石结构 LiFePO_4 理论容量为 $170 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$, 电池放电电压平台为 3.45V。磷酸亚铁锂的来源有两类,一类来源于自然界中的磷铁锂矿(Triphylite),但是其中 LiFePO_4 的含量不高,由于杂质影响,其电化学性能很差。目前研究使用的 LiFePO_4 多为人工合成。合成 LiFePO_4 的方法有高温固相烧结法、水热法、氧化还原法和溶胶-凝胶法等。这些方法各有优缺点,相比而言,高温固相烧结法具有设备和工艺简单、制备条件易于控制、便于实现工业化等特点而成为制备 LiFePO_4 的主要方法。

在 LiFePO_4 正极材料的合成和实用化过程中存在如下问题: (1) Fe^{2+} 易被氧化为 Fe^{3+} ; (2) 高温合成过程中颗粒生长不易控制; (3) 电导率低,从而导致 LiFePO_4 的合成困难,高倍率充放电性能较差。近期在克服这些困难方面取得了许多重大突破,并产生了许多新工艺,制备出高倍率性能优良的 LiFePO_4 粉体,概括包括: (1) 采用惰性、还原气氛或原位生成还原气氛来抑制 Fe^{2+} 的氧化; (2) 合成粒径分布均匀、具有高比表面积的材料以提高活性材料的利用率; (3) 通过添加导电剂或掺杂等方式来提高电导率^[57]。

碳包覆对 LiFePO_4 的电导率有很大的提高,使得 LiFePO_4 的倍率性能得到了一定的改善,研究人员对 LiFePO_4/C 的合成方法、碳源的加入顺序、碳源的种类、碳加入的量、 LiFePO_4 表面包覆碳的结构等做了大量的研究。随之而来的问题是含碳量对材料的振实密度、能量密度等有着不利的影响,倍率提高的同时牺牲了这些性能。

Croce等^[58]在溶胶凝胶法制备 LiFePO_4 的过程中加入1%的Cu或Ag粉,没有影响 LiFePO_4 的结构,容量提高了25mAh/g。同年,Chung等^[59]对 LiFePO_4 进行了各种金属掺杂,Mg、Al、Ti、Zr、Nb、W等,它们分别以有机化合物的形式和 LiFePO_4 前驱体反应物混合,固相法制备。这些阳离子替代使 LiFePO_4 的电导率提高了 10^8 的数量级。他们研究了掺杂量对性能的影响,结果发现过多的掺杂出现了杂相,使电导率降低了。

R.Dominko 等^{[60][61]}还研究了微孔的 LiFePO_4/C 颗粒性能的影响。相同前驱体的不同合成条件,如烧结时的升温速率,烧结时间,烧结气氛等;不同合成方法,如固相法,溶胶凝胶法,对颗粒内部孔洞形成的影响。研究发现固相法制备的试样表面没有或几乎可以忽略不计的小孔,而溶胶凝胶法制备的表面有较多微孔,这些物理性能表现在电化学性能上就是 sol-gel 的试样有较好的容量和倍率性能。较高倍率下孔洞的平均尺寸对锂离子的传输起决定作用;孔率受加热机制、热处理气氛、gel 的成分等参数控制。他们提出了微粒状 LiFePO_4/C 和多孔 LiFePO_4/C 在概念意义上的模型,如图 2.6,对于前者电解液存在与颗粒之间,对后者电解液在孔洞之中。为了使锂离子更容易渗入,被碳包覆的要求碳层足够薄,多孔的要求孔是开放的,彼此连接。

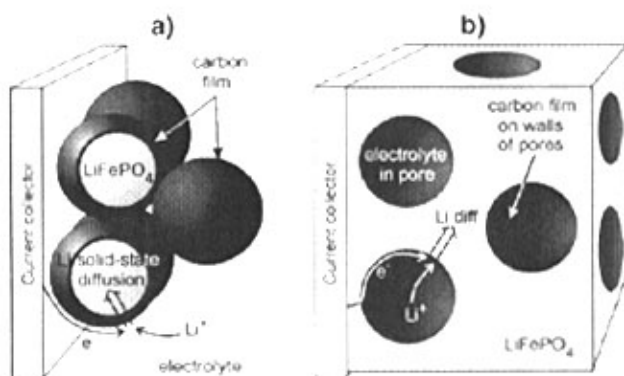


图 2.6 (a) 微粒 LiFePO_4/C , (b) 多孔 LiFePO_4/C

Junbiao Lu 等^[62]也对微孔涂碳进行了研究。他们在溶胶凝胶法中添加无乳化剂的乳胶微粒，热处理时其分解，在颗粒中留下微孔，孔表面被分解出来的碳包覆。制得的试样在室温、1.2C 倍率下放出与理论容量接近的放电容量，6 C 的放电容量大于 100mAh/g。

综合以上所述的锂离子电池材料，可归纳各种不同正负极电极材料如图 2.7 所示^[63]。

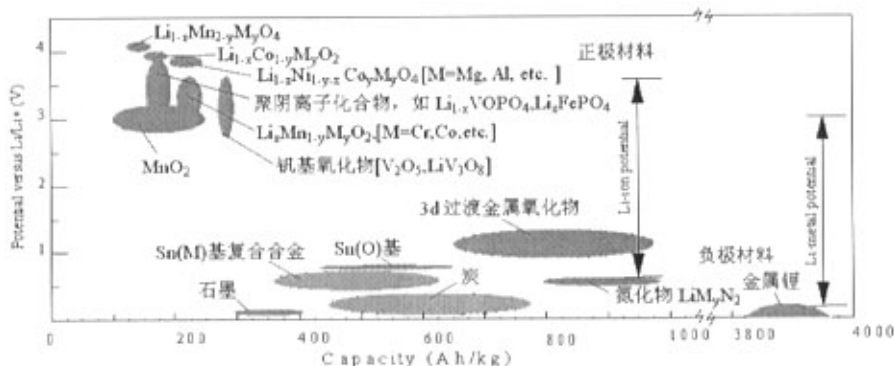


图 2.7 锂离子电池正负极材料

2.3 锂离子电池电解质

锂二次电池用电解质主要可分为非水液体电解质、固体聚合物电解质、凝胶聚合物电解质等。

2.3.1 非水液体电解质

由于锂离子电池负极在充电态的电位较低，在水溶液中不稳定，必须使用非水、非质子性有机溶剂作为锂离子的载体。有机溶剂和锂盐组成的非水液体电解质（nonaqueous liquid electrolyte）也称为有机液体电解质，不但用于液体锂离子电池，也是凝胶聚合物电池所必不可少的组成部分。

锂离子电池最常用的溶剂有 EC（碳酸乙烯酯）、DEC（碳酸二乙酯）、DMC（碳酸二甲酯）、EMC（碳酸乙甲酯）、PC（碳酸丙烯酯）、DME（二甲基乙二醇）等，溶剂多数为烷基碳酸酯。但是烷基碳酸酯的强极性使它在低电位下有强的活性，在锂离子电池中电位低于 1.5V(vs. Li/Li⁺)时会被还原。金属锂和嵌锂碳正是因为烷基碳酸酯中形成了钝化膜，从而能在溶剂中保持稳定。

锂离子电池常用的锂盐主要包括 LiClO_4 、 LiAsF_6 、 LiBF_4 、 LiSO_3CF_3 、 $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2$ 、 $\text{LiC}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_3$ 、 $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{C}_2\text{F}_5)_2$ 、 LiPF_6 以及 $\text{LiPF}_3(\text{C}_2\text{F}_5)_3$ (LiFAP) 等。由于 LiPF_6 无毒、不易爆、在非水溶剂中溶解度高,形成的电解质导电率高,因此是锂离子电池中最常用的锂盐。此外 LiPF_6 在较大的温度范围内几乎不与正极及负极反应,在锂离子电池内能稳定存在。与 LiPF_6 相比其它锂盐都有各种各样的缺点,使它们不如 LiPF_6 有吸引力,例如 LiClO_4 易爆, LiAsF_6 由于含砷而有毒, LiSO_3CF_3 导电率太低,含有氟化 SO_2R 基团的锂盐价格会比较高且热稳定性不好。以上锂盐的阴离子均与锂及锂化碳反应,因此它们的活性对电极的表面化学影响很大。

作为电池电解液的必要条件首先是不与负极和正极材料发生反应,因此发生氧化的电位 E_{ox} 必须高于正极材料的氧化电位,发生还原反应的电位 E_{red} 必须低于金属锂的还原电位。常见的 4 V 锂离子电池必须补偿过电位,因此电解液的电化学窗口要求能达到 5 V 左右。部分溶剂发生氧化反应电位的高低顺序为: DME (5.1V) < EC (6.2V) < PC (6.6V) < DMC (6.7V)、 DEC (6.7V)、 EMC (6.7V)。

2.3.2 固态聚合物电解质

目前研究的固态聚合物电解质按聚合物主体来分,主要有如下几种类型:聚醚系(主要为聚氧化乙烯, PEO)、聚丙烯腈系(PAN)、聚甲基丙烯酸酯系(PMMA)、聚偏氟乙烯系(PVDF)等。

PEO 作为快离子导体是 1973 年发现的,后来发现以 PEO 为基体的电解质可用于固态电化学元件中,20 世纪 80 年代才开始的、较系统的合成和表征工作。

PEO 聚合物的导电是离子通过局部松弛和 PEO 的链段运动进行快速迁移。该运动主要发生在聚合物无定形相中,电导率比在晶相中高 2-3 个数量级。为了得到电导率高的电解质,以 PEO 为基体的聚合物电解质的研究目标是为得到玻璃转变温度 T_g 低、无定形相稳定且含量多的聚合物,主要方向有以下几个方面:形成共聚物、加入掺杂盐、加入增塑剂、加入无机填料等。

PAN 系电解质的研究源于 1975 年。由于其具有合成简单、稳定性好、耐热性好、难燃等优点,因此很受关注。

PAN 的腈基与金属离子间产生相互作用,通过红外光谱测定 $-\text{C}\equiv\text{N}$ 基的收缩振动峰 2240 cm^{-1} 的化学位移,就可以推知所结合的金属离子。由于 $-\text{C}\equiv\text{N}^{\delta+}$ 与阳离子发生作用,这样导致叁键的键强减弱。吸收峰的位移与金属元素的电正性相关,碱金属中键强大小顺序一般为 $\text{K}^+ < \text{Na}^+ < \text{Li}^+$ 。因此 PAN 基聚合物能传导

锂离子的原因就是基于与锂离子存在相互作用。

PAN 作为锂离子电池聚合物电解质基体, 电化学窗口比较大 (可达 4.5 V), 但是它本身的锂离子电导率不高, 因此作为全固态聚合物电解质的研究较少, 一般采用有机电解液进行增塑, 形成凝胶聚合物电解质。

PMMA 为非晶高分子, 透明性好, 很早就应用于光学滤镜等光学仪器中。但是作为电解质的研究比 PEO、PAN 体系要晚, 这方面的研究主要集中于凝胶聚合物电解质。1984 年作为 PEO 高分子固体电解质的接枝链, 1985 年才作为聚合物主体应用于 $(\text{CF})_x$ 锂二次电池中, 由于其透明性以及电化学稳定, 可应用于电子微显示器、超级电容器等领域。

2.3.3 凝胶聚合物电解质

由于全固态聚合物电解质的电导率不能达到商业化的要求 (低于 10^{-3} S/cm), 作为液体电解质与全固态聚合物电解质的过渡产物—凝胶聚合物电解质应运而生。它具有聚合物的良好加工性能, 同时又具有液体电解质的高离子电导率, 安全性高, 不仅可充当隔膜, 还能取代液体电解质; 此外, 由于聚合物的热塑性和成型技术, 锂离子电池还可以制成多种形状。自从 1994 年 Bellcore (Telcordia) 公司宣布将凝胶聚合物电解质应用于锂离子电池以来, 凝胶聚合物电解质特别是含氟凝胶聚合物电解质的发展非常迅速。

在凝胶聚合物电解质中, 离子导电主要发生在液相增塑剂中, 尽管聚合物基体与锂离子之间存在相互作用, 但是比较弱, 对离子导电的贡献比较小, 主要是提供良好的力学性能。一般而言, 非交联凝胶聚合物电解质机械稳定性差, 基本上不能应用于锂离子电池; 交联型凝胶聚合物电解质有两种形式: 物理交联和化学交联。物理交联是由于分子间存在相互作用力而形成, 当温度升高或长时间放置后, 作用力减弱而发生溶胀、溶解, 导致增塑剂析出。化学交联则是通过化学键的形成而产生的交联, 不受温度和时间的影响, 热稳定性好。

含氟凝胶聚合物电解质的聚合物基体主要是聚偏氟乙烯 PVDF 和偏氟乙烯—六氟丙烯共聚物 P(VDF-HFP), 通过加入增塑剂 (EC、PC 等)、锂盐 (LiClO_4 等), 可以得到高的离子电导率。。

PVDF 被作为凝胶聚合物电解质的骨架, 主要是因为: (1) PVDF 基聚合物电解质有极好的电化学稳定性; (2) PVDF 聚合物链上含有很强的斥力电子基 $-\text{CF}_2$, 具有较高的介电常数, 有利于锂盐的解离, 因此可以提供较高的载流子浓度。部分增塑剂的电导率顺序如下: $\text{DMF} > \gamma\text{-BL} > \text{EC} > \text{PC} > \text{PEG-400} > \text{PEG-1000}$ 。

PVDF 聚合物结构对称、规整,容易形成结晶结构,这对离子导电不利。VDF 和 HFP 共聚物相对于 PVDF 而言结晶度下降。在制备凝胶电解质时, VDF-HFP 共聚物显示有比 PVDF 更好的凝胶形成性。同时 VDF-HFP 共聚物比 PVDF 凝胶的离子电导率高,可达 10^{-3}S/cm ,而且机械强度好。因此对含氟凝胶聚合物电解质体系的研究主要集中在 VDF-HFP 共聚物上。

2.4 问题的提出与本文的研究内容

传统的液态锂离子电池是以 EC、DEC、DMC、PC、EMC 等溶剂与 LiPF_6 等锂盐组成的液态非水电解质体系为电解质,通常以钢壳或铝壳等坚硬材质为外壳,安全性能差,可塑性不好,不适合轻量化、薄型化。为了弥补液态锂离子电池安全性的不足,开发出了电解质为聚合物,外壳为铝塑复合膜的聚合物锂离子电池。但是,聚合物锂离子电池由于采用了电导率相对较差的聚合物电解质,电池的高倍率放电能力较差。此外,聚合物锂离子电池普遍采用凝胶聚合物电解质,使电池的生产工艺更加复杂,提高了电池的生产成本。

软包装锂离子电池是在两种工艺的基础上又发展出一种综合性能更好的锂离子电池,它集合了两种工艺的的优点,采用与锂离子电池相似的电解液体系及铝塑复合膜软包装,使锂离子电池同时具备了安全性能好、重量轻、可塑性强、外形设计灵活、工艺简单等优点。但是由于软包装锂离子电池仍未能克服锂二次电池高倍率放电性能差的弱点,限制了它在小型高功率电池领域的应用,目前这一领域主要被镍镉和镍氢电池所占据。

本文以小型软包装锂离子动力电池为研究对象,为了改善其高倍率放电性能,以获得高倍率、超高倍率放电性能优良的锂离子电池,从以下方面进行了研究:

- (1) 通过研究生产工艺,包括材料的预处理、粘接剂、导电剂、浆料的搅拌、溶剂的纯度、极板的辊压、封装等,优化各道工序的参数,来改善其高倍率放电性能。
- (2) 研究恒流充电化成与阶梯化成工艺对电池的内阻、低倍率(0.2C)放电容量、放电电压平台,高倍率(1C, 3C, 5C)放电容量、放电电压平台等影响。
- (3) 研究正负极容量匹配对电池高倍率放电性能的影响。保持正极容量不变,改变负极容量,研究电池高倍率放电的容量、放电电压平台以及电池的循环性能。
- (4) 研究 EC-DEC-DMC-EMC/ LiPF_6 电解液体系中在负极表面形成的 SEI 膜的成分以及电池的衰退行为。

第三章 实验方法

3.1 电池的制备

软包装锂离子电池采用与液态锂离子电池相似的工艺，制造工艺主要包括：浆料的制备、涂布、辊压、分切、超声波点焊、卷绕、热压整形、封口、注液、化成、真空封口、后处理等工艺过程。电池设备主要有不锈钢搅拌器、涂布机、辊压机、超声波点焊机、卷绕机、热压整形机、封口机、真空封口机、Hibar 注液泵等设备。电池正负极的涂布工艺均采用油性体系，溶剂为 N-甲基吡咯烷酮(NMP)，粘接剂为聚偏氟乙烯(PVDF)，正极活性物质为钴酸锂(LiCoO_2)，负极为中间相炭微球(CMS)，导电剂为导电炭黑和导电石墨等。

3.2 锂离子电池性能检测

电池性能主要包括容量、电压特性、内阻、循环寿命、高倍率放电性能、电化学阻抗谱等。

3.2.1 充放电性能测试

电池充放电制式为：在环境温度为 $25^\circ\text{C}\pm 5^\circ\text{C}$ 的条件下，将化成后的电池以指定电流恒流充电至 4.2V，然后以 4.2V 恒压充电至电流下降到 $0.01C_5\text{ A}$ 且控制时间在 8 小时内停止充电，静置 0.5 小时，以指定电流恒流放电至 2.75V。测试设备为武汉力兴的 PCBT-188-32D 测试系统。

3.2.2 内阻测试

电池的内阻是指电流通过电池内部所受到的阻力，它包括欧姆电阻和电化学反应时极化所引起的电阻，即极化电阻。由于电池内阻的存在，电池放电时的工作电压总小于电池电动势或工作电压。

极化电阻包括电化学反应极化电阻和浓差极化电阻。电池欧姆电阻包括电极本身的电阻、电解质溶液的电阻和离子透过隔膜微孔时所受到的阻力、正负极与隔离层的接触电阻。

由于电池在不同的荷电状态，内阻也不同；在满充状态下（SOC=100%）内

阻相对较为稳定, 本文测试的内阻为 SOC=100%状态下, 搁置 2 hrs 后的内阻。测试设备为广州市番禺江侨电子设备厂的 BK-300 电池内阻测试仪。

3.2.3 电化学阻抗谱(EIS)测试

电池化成后, 在放电 50%(DOD=50%)的状态下, 静置一段时间等电池电压稳定后, 在英国产的 Solartron 1255B 型频谱仪和 Solartron SI1287 型恒电位仪上进行合金电极的电化学阻抗谱测试, 测试时的频率扫描范围为 10 kHz-5mHz, 交流电位的扰动幅度为 10 mV。

3.3 扫描电镜(SEM)分析

为了研究电化学充放电循环前后电极表面形貌和组成成分, 取极片样品在 SIRION FSEM 扫描电镜下观察, 并通过 EDAX 分析极片的化学成分。试样取电池的电极直接在电镜下观察。对于循环后的电池电极, 在充满氩气的手套箱中解剖电池后, 取出电极, 用 EC 溶剂清洗 1 至 2 次, 室温下真空干燥后分析。

3.4 傅立叶变换红外光谱(FTIR)分析

将电极表面膜用刀片刮下, 加入10-20倍KBr晶体, 研细至 $2.5\mu\text{m}$, 在30MPa压力下压制成透明的薄片, 放入Nicolet5DX傅里叶变换红外光谱仪来分析电极表面SEI膜的成分。对于循环后的电池电极, 在充满氩气的手套箱中解剖电池后, 取出电极, 用EC溶剂清洗1至2次, 室温下真空干燥后将表面膜刮下, 立即拿去做傅立叶红外吸收光谱。

第四章 小型软包装锂离子动力电池关键工艺研究

软包装锂离子电池的工艺对环境的要求十分苛刻，温度、湿度对电池的性能都有重要影响，工艺的控制是制造高性能锂离子电池的关键。

4.1 软包装锂离子电池的工艺流程

软包装锂离子电池的工艺流程如图 4.1 所示，制造工艺主要包括：电池原材料预处理、固相干混、PVDF 配胶、浆料的混合、涂布、辊压、分切、电极极板制备、卷绕、热压整形、顶封侧封、注液、化成、真空封口、后处理等工艺过程。

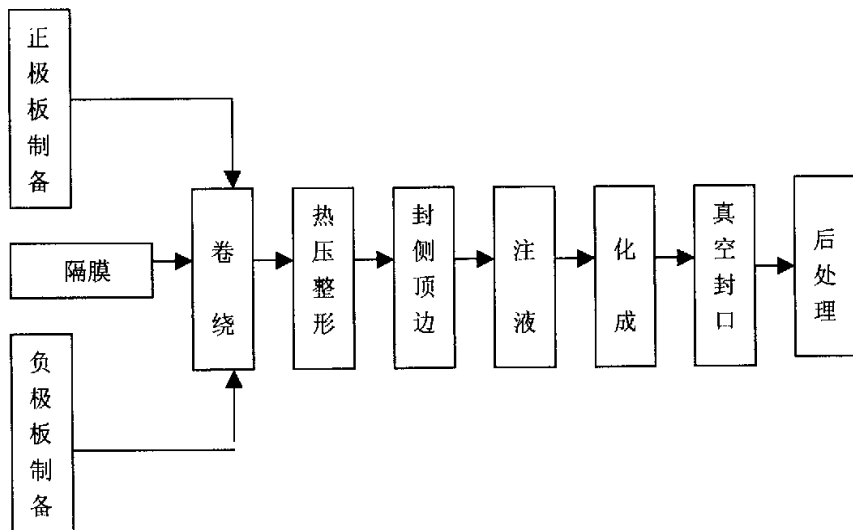


图 4.1 软包装锂离子电池的工艺流程图

4.2 工艺参数控制

材料的预处理、粘接剂、导电剂、浆料的搅拌、溶剂的纯度、极板的辊压、封装、化成制度等是工艺控制的重点。

4.2.1 材料的预处理

为了得到良好的粘接效果，必须严格控制原材料的含水量，对原材料进行处

理。预处理条件为：

- (1) 钴酸锂、PVDF、CMS 等材料在 80-120℃下真空干燥 2-4 小时，去除粉体表面吸附水分及结晶水；
- (2) 导电剂在 150-200℃下真空干燥 2-4 小时；
- (3) NMP 的取料设施在使用前必须用高纯度的 NMP 清洗置换，方可使用；或者对取用的 NMP 用干燥分子筛进行脱水处理；
- (5) 铜箔和铝箔在 50-80℃下真空干燥 5-8 小时。

实践表明，对于油性体系而言，在浆料中即使有痕量的水分存在，也会影响粘接剂的粘接效果，特别是负极的粘接效果。高倍率放电情况下电极涂层容易从集流体脱落，使电池内阻增大，循环性能变差。通过严格控制温度、湿度、电极配比等都可以改善涂层的粘接性能。此外极板辊压采用热辊压工艺，也可以提高 PVDF 的粘接性能。

图 4.2 为部分电池 5C 放电后负极电极的解剖照片。由图 4.2 可以看出，由于未能严格控制工艺条件，电极活性物质与集流体粘接性能不佳，电池在高倍率放电后电极涂层已有部分从集流体脱落。



图 4.2 电池 5C 放电后负极电极的照片（电极涂层部分从集流体脱落）

4.2.2 粘接剂

粘接剂 PVDF 是一种非极性链状聚合物，分子量从 30 万~300 万不等，在 NMP 中具有良好的溶解性，吸水后分子量下降，粘性变差。生产厂家主要有法国阿托菲纳 Kynar PVDF761，日本吴羽化学 KF1300，美国 3M，上海三爱富 PVDF FR921-2 等。三爱富 PVDF 的部分指标如表 4.1 所示。

正极、负极涂膜的混料中所用粘接剂含量对放电容量、高倍率放电性能和循环寿命、内阻均有重大的影响。PVDF 用量较少时，在确保粘接效果的情况下，电极活性物质利用率就会高些，起始放电容量就高，但对电池循环性能不利；PVDF 用量过少，负极在辊压过程中或经电解液浸泡易于脱落，正极则由于比重较大，浆料在涂布过程中易于沉降分层；PVDF 用量较多时，电极活性物质利用率低，放电容量低，电池极化内阻增大，放电平台降低，对高倍率放电不利，但循环稳定性提高。正极 PVDF 含量以固相总重量的 3-5% 为宜，负极 PVDF 含量以固相总重量的 5-7% 为宜。

表 4.1 三爱富 PVDF FR921-2 产品性能

项目	指标
溶解性	溶液应不浑浊、澄清透明、颜色为无色或微黄色。 溶液内应无杂质及不溶物
旋转粘度, mPa · S	1500
熔体质量流动速率 (g/10min)	2.0
标准相对密度	1.77
熔点 (°C)	158
含水率 (%)	0.05
热分解温度 (°C)	470

4.2.3 导电剂

锂离子电池用导电剂是导电炭黑和导电石墨。导电炭黑的生产厂家有：比利时 M.M.M. 公司 Ensaco 250G、350G 系列，瑞士 Timcal 公司 Super S、Super P 系列，日本科琴黑 Kejen blackEC、Kejen blackECP 系列，日本三菱 3050 系列，国产中橡 V7 系列等。

炭黑的结构性是以炭黑粒子间聚成链状或葡萄状的程度来表示的。由凝聚体的尺寸、形态和每一凝聚体中的粒子数量构成的凝聚体组成的炭黑称为高结构炭黑。目前常用吸油值表示结构性，吸油值越大，炭黑结构性越高，容易形成空间网络通道，而且不易破坏。高结构炭黑颗粒细，网状链堆积紧密，比表面积大，单位质量颗粒多，有利于在电极中形成链式导电结构，其中在众多炭黑品种中以乙炔炭黑为最佳。

粒径分布宽的炭黑粒子比分布窄的炭黑粒子更能赋予电极活性物质导电性。粒径分布宽的炭黑，少数大直径粒子需要数目巨大、直径更小的粒子给予补偿，相同平均粒径分布宽的炭黑比分布窄的炭黑有更多的粒子总数。

导电粒子接触的几何学理论认为, 炭黑填充量越大, 处于分散状态的炭黑粒子或炭黑粒子集合体的密度也越大, 粒子间的平均距离越小, 相互接触的几率越高, 炭黑粒子或炭黑粒子集合体形成的导电通路也越多。

导电石墨常用的是瑞士特密高(TIMICAL)公司生产的 KS6、KS15 系列, 产品性能如表 4.2 所示。

表 4.2 瑞士 TIMICAL 公司 KS6、KS15 产品性能

项目	性能	
	KS 6	KS 15
灰分 %max.	0.1	0.1
水 %max.	0.5	0.5
微晶高度 nm min.	60	80
层间距 nm	0.3354-0.3360	0.3354-0.3359
d_{90} μm	5.8-7.1	14.2-20.0
BET m^2/g	20	12

此外, 纳米碳纤维也可以用作锂离子电池导电剂^[64]。日本昭和电工生产的气相生长纳米碳纤维 (VGCF) 加入锂离子电池负极可以显著提高活性物质利用率, 可以使容量提高 20%, 加入锂离子电池正极可提高电池的高倍率放电性能。

VGCF 与导电炭黑都具有较高的比表面积, 除了可以提高电极的电导率之外, 还提供活性材料颗粒之间的连接, 这种连接可以允许电流通过电极, 形成电极基体导电网络, 提高活性物质的利用率。图 4.3 为导电炭黑在负极电极中分布的 SEM 形貌。图 4.4 为 VGCF 在正极活性物质表面的分布状况。

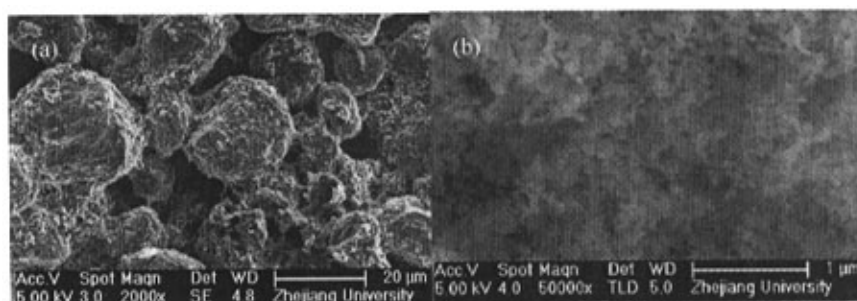


图 4.3 导电炭黑在负极活性物质表面的分布状况
(a)负极极板表面 SEM 形貌 (b)炭黑粉末表面 SEM 形貌

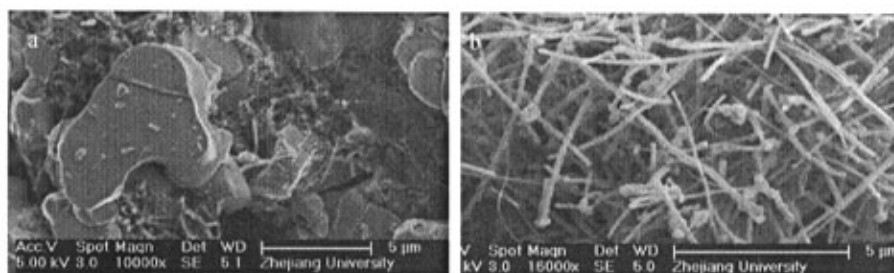


图 4.4 VGCF 在正极活性物质表面的分布状况

(a)正极极板表面 SEM 形貌 (b)VGCF 的 SEM 形貌

VGCF 与导电炭黑还可以吸收、保持电解液, 增加电解质与活性材料的接触, 增加反应界面, 减少电极极化。但是 VGCF 与导电炭黑也有其不利的方面: 两者是非电池活性物质, 由于其体积效应会降低电池功率密度、能量密度; 其高比表面积在起初的电化学充放电循环中会引起电解质在其表面的分解^[65]; 对软包装锂离子电池而言, 加入较多量时会引起的电池体积膨胀, 因此要控制适量加入。

导电剂的均匀分散也很重要。如果导电剂分布不均匀, 电极发生极化时, 由于各处导电率不同欧姆内阻不同, 电位也会有所差异, 从而引起不同的电化学反应发生, 在负极生成较复杂的 SEI 膜, 不可逆容量增大^[66]; 并伴有局部的过充过放行为。

4.2.4 浆料的搅拌

浆料的分散采用固相和液相先分别混合的方法然后再配胶的方法, 将分散均匀的干粉加入到 PVDF 的 NMP 溶液中, 在真空条件下混合搅拌。在搅拌时要使各种粉料均匀分散开, 同时又不能产生气泡。这是混料的关键, 决定了正负极材料浆料的质量, 进而直接影响电池的性能。可以通过涂料分散检测仪器来测定材料分散的均匀程度。电池浆料中主要成份为高分子化合物 NMP 溶液和粉末的混合体, 粘度应在 8,000~10,000cp 左右, 可使用粘度计来测定粘度范围。

浆料的搅拌通常采用自转或自转加公转, 搅拌桨大致包括蛇形、蝶形、球形、桨形、齿轮形等。一般蛇形、蝶形、桨型搅拌桨用来对付分散难度大的材料或配料的初始阶段; 球形、齿轮形用于分散难度较低的状态效果较好。

搅拌的温度、浆料的浓度、搅拌速度、真空度对分散效果也有影响。适宜的温度下, 浆料流动性好、易分散。太热浆料容易结皮, 太冷浆料的流动性变差。浆料浓度越小, 分散速度越快, 但容易导致浆料沉降分层; 浓度越大, 粘接强度也越大。高真空度有利于材料缝隙和表面的气体排出, 降低液体吸附难度; 材料在完全失重或重力减小的情况下分散均匀的难度将大大降低。

4.2.5 溶剂的纯度

研究表明^[83], 溶剂 NMP 的纯度要求较为苛刻, PVDF 及 NMP 若杂质含量较高, 在高温下会加速 PVDF 的脱氟反应而形成不饱和聚合物, PVDF 就易被氧化、降解, 使电池的循环性能及高倍率放电性能变差; 杂质成分在电极中形成微电池, 造成电池的自放电, 平台电压也会降低。NMP 的性能指标以: 纯度>99.9%, 水分<100 ppm, 金属离子<20ppb 为宜。

图 4.5 为使用纯度分别为 98%化学纯和 99.9%的特优纯制备的电极的 1 C 放电曲线。从图中可以看出, 使用 98%化学纯制备电池 1 C 放电中点电压仅为 3.64 V, 99.9%的特优纯制备的电池放电中点电压(3.72 V)约低 80 mV。

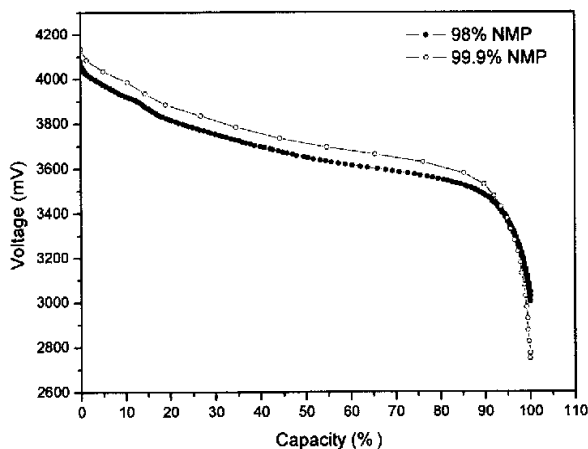


图 4.5 不同纯度 NMP 制备电极 1C 放电曲线

4.2.6 极板的辊压

由于极板活性物质颗粒和集流体之间的接触电阻与接触面积成反比, 界面接触电阻可以表征颗粒和集流体之间的接触状态。图 4.6 包覆无定形碳天然石墨负极辊压量与导电率的关系^[68]。图 4.6 表明, 随着辊压压力的增大, 极板电阻率降低, 接触电阻减小, 颗粒与集流体接触也更为紧密^[68]。

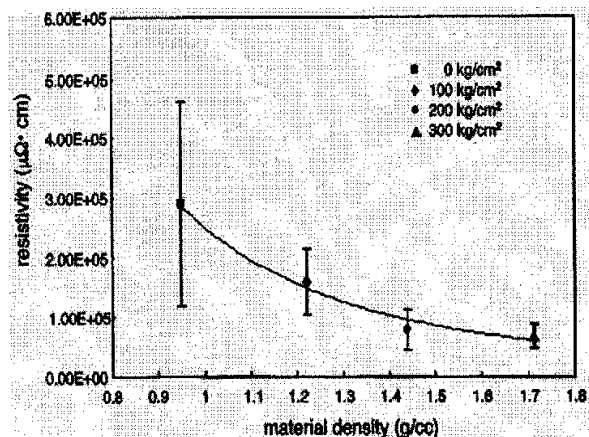


图 4.6 包覆无定形碳天然石墨负极辊压量与导电率的关系^[68]

辊压也影响着极板活性物质颗粒的结构，特别是在与电极平面垂直的方向上，相对于极板表面而言，靠近集流体的颗粒优先受到挤压，压力越大，影响也越显著。图 4.7 为碳负极极板辊压前后的 SEM 照片。

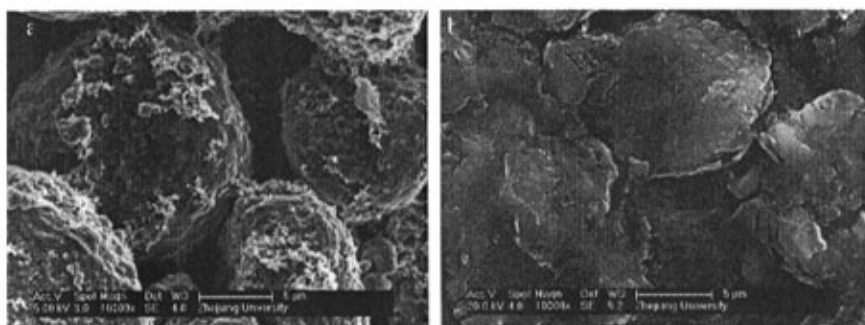


图 4.7 为碳负极极板辊压前后的 SEM 照片

a) 辊压前 b) 辊压后，压力 30 MPa

4.2.7 电池封装

软包装锂离子电池用极耳为经过处理的铝带(正极)和镍带或铜镍复合带(负极)，在极耳与包装复合膜接触部位粘有高熔融强度的聚丙烯和改型聚乙烯共混材料，保证了极耳与包装复合膜的有效粘合。

目前常用的包装复合膜材料为内层采用 CPP(聚丙烯或改良 PP)材料的铝塑复合膜，它具有良好的热粘合性，粘结强度高，热稳定性好，具有良好的阻水阻氧性及耐热性，耐电解液性能良好等优点。铝塑复合膜的结构如图 4.8 所示，由内至外分别是：聚丙烯 CPP 30 μm，压延复合膜 EL15 μm，HF 保护层，铝箔 Al 40

μm , 干燥复合膜 DL10 μm , 二轴延伸尼龙 ONy 25 μm 。

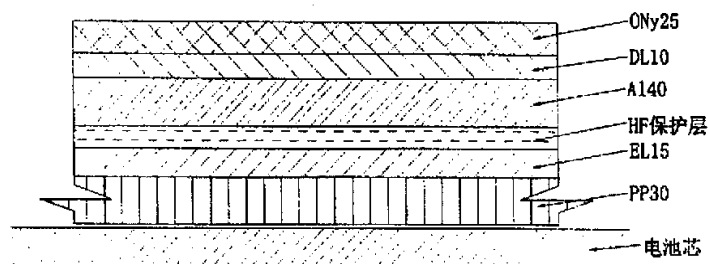


图 4.8 铝塑复合膜截面图

为了解决软包装锂离子电池的气胀问题，完善化成工艺，采用了分步封口工艺。在制备电池包装袋时，留出气室，注液完毕封口化成，然后再用真空封口机抽出冗余气室里的气体，二次封口，最后去除气室，折边修饰制成成品电池芯。封口工艺如图 4.9 所示。

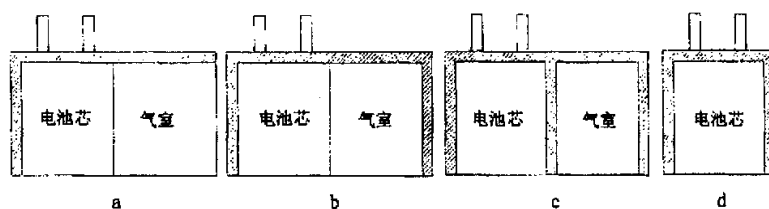


图 4.9 软包装锂离子电池分步封口工艺（阴影区域为热封区域）

a) 封顶边侧边 b) 注液后封口 c) 化成后真空抽气封口 d) 去除气室

4.2.8 化成制度

软包装锂离子电池的化成制度对电池性能而言非常重要。由于负极活性材料石墨化碳材料在 0.8 V (vs. Li^+/Li) 开始形成 SEI 膜，在 0.25 V-0 V 在负极插嵌锂，因此负极电位在 0.2 V-0.8 V (vs. Li^+/Li) 区间的充放电制度对于锂离子电池的化成过程非常重要^[13]。

为了使负极材料表面形成均匀、致密、稳定的 SEI 界面膜，本文选取了阶梯化成和恒流化成两种工艺，对比不同的化成制度对 043048 型电池的容量、内阻、高倍率放电、放电平台等性能的影响。

化成方案（一）：阶梯式化成。充电电流由小至大变化，在不同的阶段，充放电电流也不同。化成制度为：

- (1) 恒流 0.05C 充电 4 hrs;
- (2) 恒流 0.1C 充电 2 hrs;

- (3) 恒流 0.2C 充电 1 hrs;
- (4) 恒流 0.4C 充电, 充电截止电压 4.2 V;
- (5) 恒压充电, 充电电压 4.2 V, 截止电流 0.02C A;
- (6) 搁置 0.5 hr;
- (7) 恒流 0.5C 放电, 放电截止电压 2.50 V;
- (8) 搁置 0.5 hr;
- (9) 重复上述步骤;
- (10) 恒流 0.2C 充电, 截止电压 4.0 V;
- (11) 搁置老化 8-48 hrs。

化成方案(二): 恒流化成。第一循环为恒流充放电, 第二循环为恒流—恒压充电。化成制度为:

- (1) 恒流 0.2C 充电 2.5 hrs;
- (2) 搁置 8-48 hrs;
- (3) 恒流 0.2C 放电, 放电截止电压 2.50 V;
- (4) 搁置 0.5 hr;
- (5) 恒流 0.2C 充电, 截止电压 4.2 V;
- (6) 恒压充电, 充电电压 4.2 V, 截止电流 0.02C A;
- (7) 搁置 0.5 hr;
- (7) 恒流 0.2C 放电, 放电截止电压 2.50 V;
- (8) 搁置 0.5 hr;
- (9) 恒流 0.2C 充电, 截止电压 4.0 V;
- (10) 搁置老化 8-48 hrs。

4.2.8.1 电池容量比较

两组不同化成制度的电池在真空封口、后处理等工艺后 0.2C 充放电测试。图 4.10 两组不同化成制度的电池容量分布比较。由图 4.10 可以看出, 恒流化成工艺制备的电池容量分布较窄, 容量大于 550mAh 的电池占到了总数的 89%, 而阶梯化成工艺所对应的这一比例仅为 65%; 取两组放电容量的数学平均值, 恒流化成工艺制备的电池容量为 610mAh, 阶梯化成工艺制备的电池平均放电容量为 576mAh, 恒流化成工艺制备的电池容量要比阶梯化成高 6%。

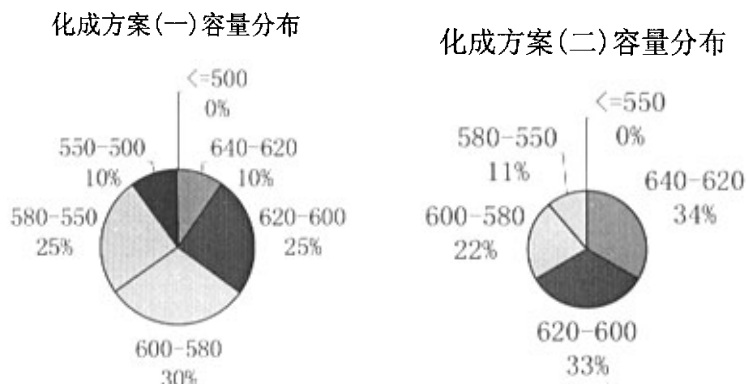


图 4.10 两组不同化成制度的电池容量分布比较：
化成方案（一）为阶梯化成；化成方案（二）为恒流化成

4.2.8.2 电池内阻比较

由于电池在不同的荷电状态，内阻也不同；在满充状态下（SOC=100%）内阻相对较为稳定，本文测试的内阻为 SOC=100%状态下，搁置 2 hrs 后的内阻。测试设备为广州市番禺江侨电子设备厂的 BK-300 电池内阻测试仪。

图 4.11 为两组不同化成制度的 353048 方形电池内阻分布图。由图 4.10 比较可以看出，采用恒流化成工艺的电池内阻在 $40\text{m}\Omega$ 以下的占到总数 33%，采用阶梯化成工艺的电池这一比例仅为 10%；相应地，采用恒流化成工艺的电池内阻在 $50\text{m}\Omega$ 以上的高内阻电池比例为 0%，而对应于阶梯化成工艺，内阻大于 $50\text{m}\Omega$ 的高内阻电池占到了 35%；取两组电池内阻的数学平均值，恒流化成工艺制备的电池内阻为 $42.8\text{m}\Omega$ ，阶梯化成工艺制备的电池平均内阻为 $49.2\text{m}\Omega$ ，比采用恒流化成工艺制备的电池内阻要高 15%。

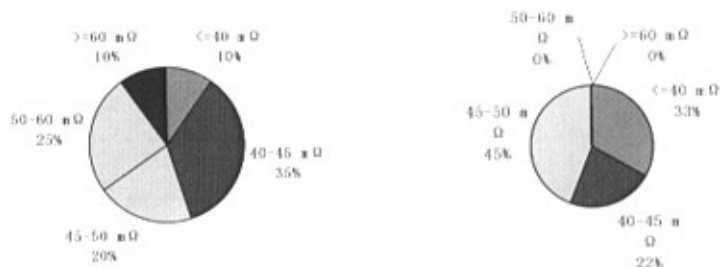


图 4.11 两组不同化成制度的 353048 方形电池内阻分布比较：
化成方案（一）为阶梯化成；化成方案（二）为恒流化成

4.2.8.3 电池高倍率性能比较

对不同化成工艺的电池分别以 1C, 3C, 5C 电流放电, 高倍率放电容量以放电容量与 0.2C 放电容量的比值的百分数表示, 性能如图 4.12 所示。可以看出, 电池 1C 放电情况下, 恒流化成制备的电池放电电压平台要高于阶梯化成; 随着放电倍率的增加, 两种化成工艺所制备的电池放电容量及放电电压平台都随之降低, 但采用恒流化成工艺所制备的电池放电容量和放电电压平台降低的更为显著。

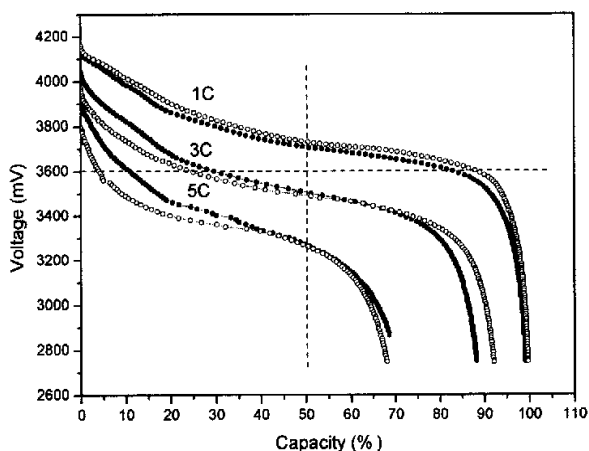


图 4.12 不同化成制度的电池高倍率放电性能比较
(实心线为阶梯化成工艺, 空心线为恒流化成工艺)

4.3 电池设计

在锂离子电池中理想的情况是电流密度分布均匀, 任意部位电极表面上的电流密度相同, 这样将有利于多孔电极所具有的全部表面得到最充分的利用。电流密度分布不均匀总是会引起极化增大和电压平台的降低。在电流密度较大的部位, 还会由于电化学极化的增大而易于出现副反应, 活性物质的消耗也超过平均值; 而在电流密度较小的部位则可能出现活性物质得不到充分利用的情况。电流密度分布的不均匀程度与输出的总电流有关, 总电流越大则电流密度分布越不均匀^[69]。对于高倍率放电的软包装锂离子电池而言, 在大电流放电的情况下, 电流密度较高的部位正极活性物质 LiCoO_2 会过度脱嵌而造成不可逆的容量损失, 负极则可能会有 Li 金属在表面析出、枝晶生长而形成安全隐患。

锂离子电池的电流不均匀分布可由以下原因引起：(1) 在与电极平面垂直的方向上，辊压影响着极板活性物质颗粒的结构，相对于极板表面而言，靠近集流体的颗粒优先受到挤压，压力越大，影响也越显著，从而在电极不同深度处出现电流密度和电化学反应的非均匀分布；(2) 电极制备过程中，由于导电剂的分布不均匀而引起界面电流密度和电化学反应的变化。

文献[69]定义多孔电极 L_0^* 为反应层的“特征厚度”，相应于电极超电位 η 降至 η^0/e 时的反应深度（ η^0 为电极表面超电位），当反应层厚度 $L = L_0^*$ 时，表观电流密度 $I_{\text{表}}$ 为无限厚电极输出总电流的 76.2%；而 $L = 2.65L_0^*$ 时， $I_{\text{表}}$ 为无限厚电极输出总电流的 99%。由于电极内存在固相电阻，当电极厚度增长到一定程度后，电极输出电流的能力将不但不会随电极厚度增长，还可能因厚度增长而减弱。

图 4.13 表示当多孔电极的厚度 $L \gg L_0^*$ 时电极内部“固/液”界面上的超电势及体积反应电流密度的分布情况。由该图所表示的分布情况可以看作是一种“折中方案”：从减少电化学反应角度看，最有利的方案是电流均匀分布在全部固/液界面上；而从减少液相电阻引起的 IR 降考虑，最好是电流集中在 $x=0$ 处的外表面上，图 4.13 所表示的反应区集中的液相一侧则是这两种“极端方案”的折中。又由于 IR 降的数值与电流成正比，而电化学反应项随电流的对数而变化，当电流增大时前一项影响更大。因此，在大电流极化下有效反应区变得更薄，更集中在靠近整体液相一侧。由此可见，用于高倍率充放电的电极应设计成尽量薄，且具有高孔隙率。

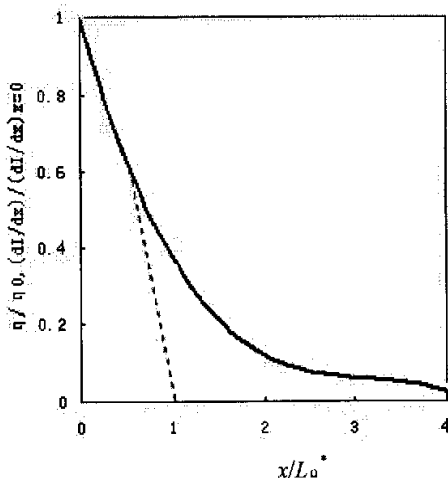


图 4.13 当多孔电极足够厚时粉层中“固/液”界面上的超电势与体积反应电流密度的分布情况^[69]

4.3 本章小结

本章对材料的预处理、粘接剂、导电剂、浆料的搅拌、溶剂的纯度、极板的辊压、封装、化成制度等工艺控制作了详细的论述。

(1) 软包装锂离子电池的原材料，包括正负极活性物质、粘接剂、导电剂、溶剂、集流体等在使用前都必须做严格的除水处理方可投入使用。

(2) 溶剂 NMP 中的杂质会显著降低电池的放电平台，使用 98% 化学纯 NMP 制备电池 1 C 放电中点电压要比 99.9% 的特优纯 NMP 制备的电池放电中点电压约低 80 mV。

(3) 为了解决软包装锂离子电池的气胀问题，采用了分步封口工艺。在制备电池包装袋时，留出气室，注液完毕封口化成，然后再用真空封口机抽出冗余气室里的气体，二次封口，最后去除气室，折边修饰制成成品电池芯。

(4) 统计数据表明，采用恒流化成工艺的软包装锂离子电池 0.2 C 放电容量平均比阶梯化成工艺制备的电池高 6%，内阻平均比阶梯化成工艺制备的电池低 15%。随着放电倍率的增加，两种化成工艺所制备的电池放电容量及放电电压平台都随之降低，但采用恒流化成工艺所制备的电池放电容量和放电电压平台降低的更为显著。

第五章 软包装锂离子电池电化学性能研究

本章对软包装锂离子电池的充放电性能、高倍率放电性能、循环稳定性、内阻、正负极容量匹配、负极表面的 SEI 膜等进行了研究。

5.1 电池充放电性能测试

5.1.1 充电制式

(1) $0.2 C_5 A$ 充电

在 $20 \pm 5^\circ\text{C}$ 条件下, 用 $0.2 C_5 A$ 充电, 当端电压达到充电限制电压时, 改为恒压充电, 直到充电电流小于或等于 $0.01 C_5 A$, 停止充电, 最长充电时间不大于 8h。

(2) $1 C_5 A$ 充电

在 $20 \pm 5^\circ\text{C}$ 条件下, 用 $1 C_5 A$ 充电, 当端电压达到充电限制电压时, 改为恒压充电, 直到充电电流小于或等于 $0.01 C_5 A$, 停止充电, 最长充电时间不大于 8h。

5.1.2 放电制式

(1) $0.2 C_5 A$ 放电性能

按充电制式(1)将电池充电后搁置 0.5 hr, 以 $0.2 C_5 A$ 放电至终止电压, 放电时间不低于 5 hrs;

(2) $1 C_5 A$ 放电性能

按充电制式(1)将电池充电后搁置 0.5hr, 以 $1 C_5 A$ 放电至终止电压, 放电时间不低于 51 min;

5.1.3 循环寿命

在 $20 \pm 5^\circ\text{C}$ 条件下, 用 $1 C_5 A$ 充电, 达到充电限制电压时, 改为恒压充电, 直到充电电流小于或等于 20 mA, 停止充电, 搁置 0.5hr, 然后再以 $1 C_5 A$ 放电至终止电压, 搁置 0.5hr, 再进行下一个充放电循环, 直到连续两次放电时间小

于 36 min 则认为寿命终止。

5.1.4 充放电性能测试

电池的充放电性能主要以电池的放电中点电压来衡量。中间电压可以有两种定义方法：a. 指额定放电时间的中点时刻电池的工作电压。如 $0.2C_5$ A 放电 150min 时的工作电压；b. 指电池放电至标称电压时的放电时间占总放电时间的比率。如某锂离子电池， $1C_5$ A 放电至 2.75 V 时需要 60min，其标称电压 3.7 V，放电至 3.7 V 时所需时间是 48min，则其中间电压为 $48/60=80\%$ 。图 5.1 为锂离子电池 0.2C 充放电曲线，放电中间电压为 3.80 V 或 85%。

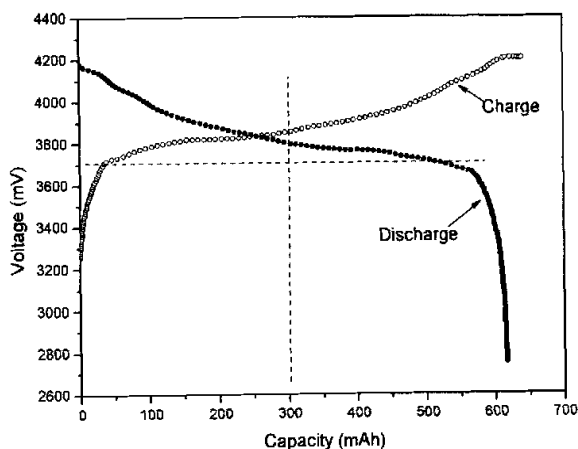


图 5.1 锂离子电池 0.2C 充、放电曲线

5.1.5 高倍率放电性能测试

图 5.2 为电池 1C, 3C, 5C 放电曲线，横坐标为倍率放电容量与 0.2C 放电容量的比值，1C, 3C, 5C 容量分别为 0.2C 容量的 98.5%, 88.5%, 71.2%，放电中点电压分别为：3.72 V, 3.56 V, 3.33 V。

5.1.6 循环性能测试

图 5.3 为电池 1C 充放电 50 次后的容量曲线，容量保持率(S_{50})为 94.6%。

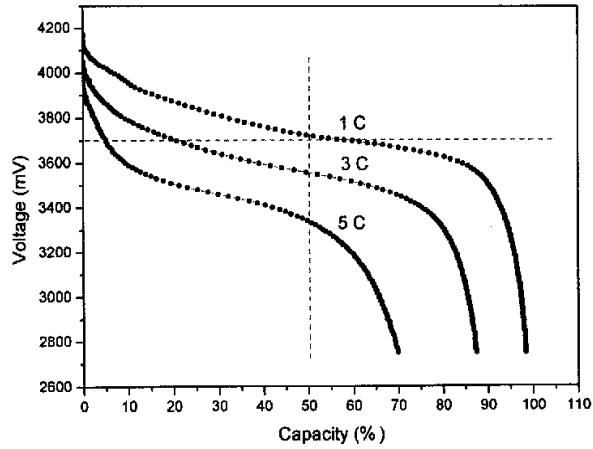


图 5.2 电池 1C, 3C, 5C 放电曲线，
横坐标为倍率放电容量与 0.2C 放电容量的比值

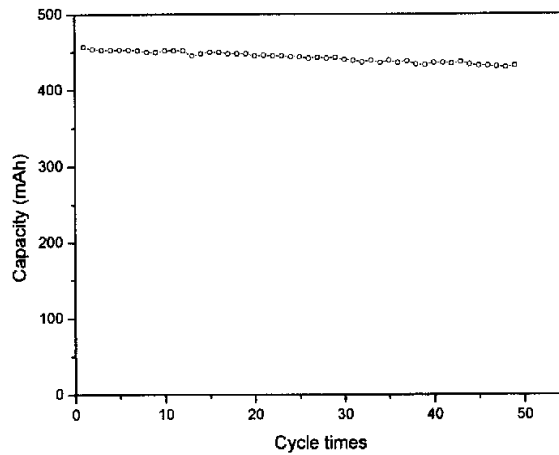


图 5.3 电池 50 次放电循环曲线

5.2 电池内阻性能测试

电池包括欧姆内阻和极化内阻。欧姆内阻主要由电极材料、电解液、隔膜电阻及各部分部件的接触电阻构成。内阻高低直接决定工作电压高低。内阻越低，工作电压越高。电池容量越高，内阻越低。电池在不同的荷电状态，内阻也不同，在满充 SOC=100%时，内阻也较大，随着荷电率的减小，在 SOC=60%达到极

小值，然后内阻变大，在 SOC=0 % 时达到极大值，且此时内阻值不稳定，处在变化中，如图 5.4 所示。

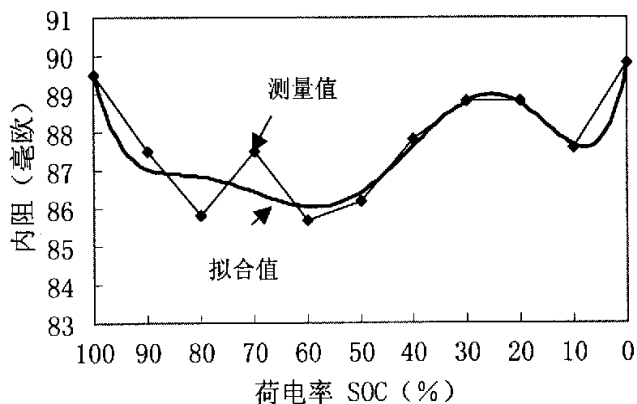


图 5.4 502030 方形电池内阻值随荷电率的变化曲线

5.3 电池中的正、负极容量的匹配

正、负极活性物质的用量及充、放电容量合理匹配，在保证电池安全性及循环寿命的前提下，获得较高的比能量及高倍率放电性能也是本文的研究重点之一。

5.3.1 正、负极匹配对高倍率放电性能的影响

为了研究正、负极匹配与电池性能的关系，保持正极活性物质的量不变，选取负极与正极容量比 $N/P=0.8, 1.0, 1.2, 1.4, 1.6, 1.8$ 等制备 6 组 353048 型电池，并选取每组中 0.2C 容量最高、内阻值最低的电池作比较。图 5.5-图 5.8 分别为电池 0.2C、1C、3C、5C 放电曲线。

由图 5.5 可以看出，电池按 0.2C 电流放电，当负极和正极容量比分别为 $N/P=0.8, 1.0, 1.2, 1.4, 1.6, 1.8$ 时，电池的放电容量依次为 421mAh, 444mAh, 454mAh, 474mAh, 479mAh, 502mAh; $N/P=0.8$ 时电池容量最低， $N/P=1.8$ 时容量最高，6 组电池的容量按 $N/P=0.8, 1.0, 1.2, 1.4, 1.6, 1.8$ 依次增大；3.7V 放电电压平台则分别为 82.9%，78.6%，80.4%，76.8%，72.2%，74.7%， $N/P=0.8$ 时放电电压平台最高。

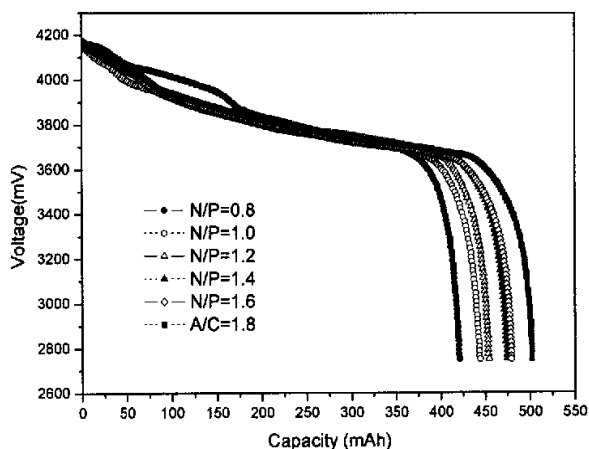


图 5.5 电池 0.2 C 放电曲线

由图 5.6 可以看出, 电池按 1 C 电流放电, 当负极和正极容量比分别为 $N/P=0.8$, 1.0, 1.2, 1.4, 1.6 时, 电池的放电容量与 0.2C 放电容量的比值依次为 87.3%, 94.9%, 98.0%, 94.8%, 99.6%, $N/P=0.8$ 时电池放电容量最低, $N/P=1.6$ 时容量最高; 放电中间电压则分别为 3.68V, 3.59V, 3.67V, 3.62V, 3.55V, $N/P=0.8$ 时放电中点电压最高。当 $N/P=1.6$ 时, 1 C 放电初期阶段都现出现了显著的电化学极化引起的电压降, 此后电压又缓慢回升, 这说明此时电化学放电过程是由扩散控制。

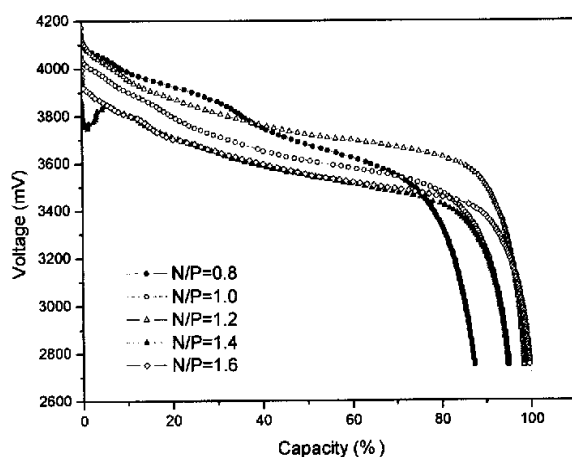


图 5.6 电池 1 C 放电曲线

图 5.7 为电池 3C 放电曲线。由图 5.7 可见，电池按 3 C 电流放电，当负极和正极容量比分别为 $N/P=0.8, 1.0, 1.2, 1.4, 1.6$ 时，电池的放电容量与 0.2C 放电容量的比值依次为 61.9%, 76.6%, 87.5%, 83.6%, 93.4%， $N/P=0.8$ 时电池放电容量最低， $N/P=1.6$ 时容量最高；放电中间电压则分别为 3.18V, 3.33V, 3.56V, 3.26V, 3.43V， $N/P=1.2$ 时放电中点电压最高。

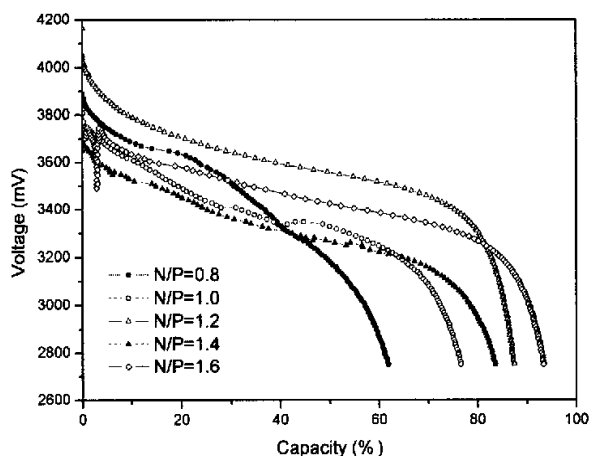


图 5.7 电池 3 C 放电曲线

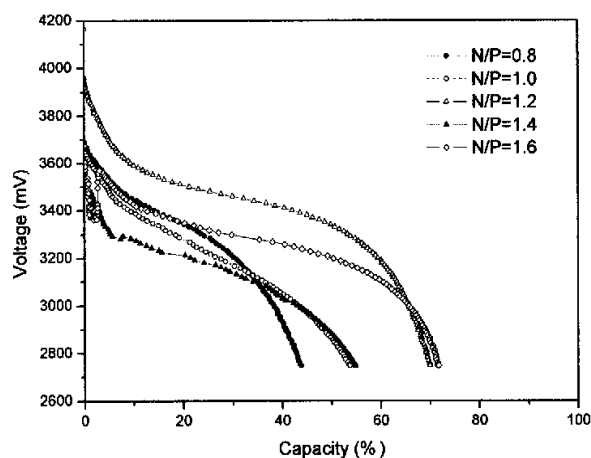


图 5.8 电池 5 C 放电曲线

由图 5.8 可以看出, 电池按 5 C 电流放电, 当负极和正极容量比分别为 $N/P=0.8, 1.0, 1.2, 1.4, 1.6$ 时, 电池的放电容量与 0.2C 放电容量的比值依次为 43.8%, 53.7%, 69.9%, 54.8%, 71.7%, $N/P=0.8$ 时电池放电容量最低, $N/P=1.6$ 时容量最高, 当 $N/P=1.2$ 时电池也具有较高的放电容量; $N/P=1.0, 1.2, 1.4, 1.6$ 时, 放电中间电压则分别为 2.86V, 3.34V, 2.88V, 3.20V, $N/P=1.2$ 时放电中点电压最高。

综合以上各图可知, 随着放电倍率的升高, 电极极化变大, 放电电压显著降低。在较高倍率放电情况下, 当 $N/P=1.2$ 时, 电池有较高的放电平台, 放电容量也较高; 当 $N/P \leq 1.0$ 时, 电池的放电容量及放电平台电压较低; 当 $N/P=1.6$ 时, 放电容量最高, 但放电平台电压较低。

5.3.2 正、负极匹配对循环性能的影响

图 5.9 所示为 N/P 取不同值时的电池循环性能曲线。由图 5.9 可以看出, 当 $N/P=1.0, 1.2, 1.4, 1.6, 1.8$ 时, 125 次 1C 充、放电循环后, 电池的容量保持率(S_{125})分别为 15.8%, 50.9%, 62.8%, 76.0%, 86.6%, $N/P=1.0$ 时容量保持率最低, $N/P=1.8$ 时容量保持率最高, 容量保持率随 N/P 的值而增大。

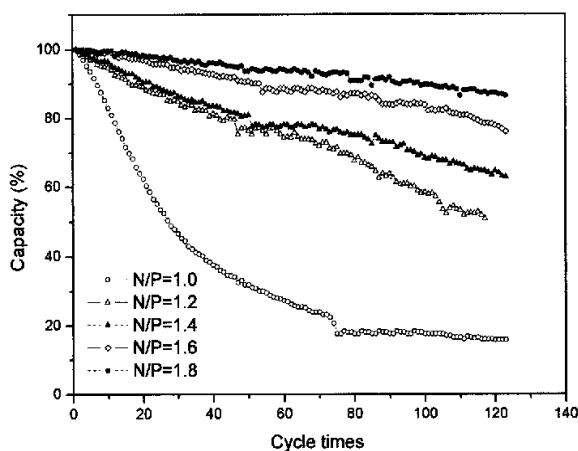


图 5.9 电池循环性能曲线

5.3.3 电化学阻抗谱研究

图 5.10 为负极与正极容量比 $N/P=0.8, 1.0, 1.2, 1.6, 1.8$ 时, $DOD=50\%$ 条件下碳负极的电化学阻抗谱。

D. Aurbach^[69]等认为, 碳负极的电化学阻抗谱曲线可用图 5.11 所示的模型表示: 阻抗谱与 Z' 轴的交点横坐标表示溶液电阻 R_{sol} , 高频区圆弧为电极表面 SEI 界面膜引起的电阻 R_{film} 和电容 C_{film} , 低频区圆弧表示电极表面电化学反应电阻 $R_{C.T.}$ 和双电层电容 $C_{D.L.}$ (电荷转移阻抗) Z_w , 也称 Warburg 阻抗, 斜率较小的直线为 Li^+ 扩散阻抗 Z_w , 也称 Warburg 阻抗, 斜率较大的直线为 Li 的积聚容抗 C_{int} , 它表征了 Li^+ 在碳负极的积累和消耗过程。

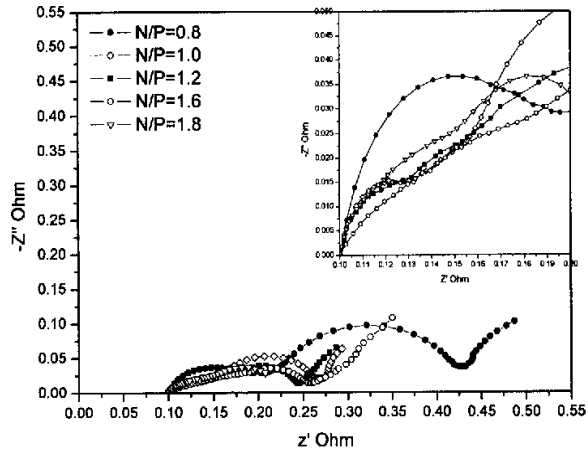


图 5.10 电池负极在 DOD=50% 时的电化学阻抗谱(298K)

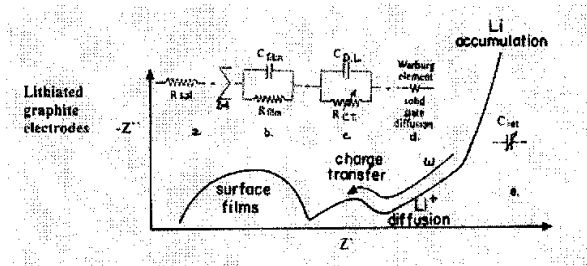


图 5.11 碳负极阻抗谱模型

由图 5.10 可以看出, 当 $N/P=0.8$ 时, 高频区小半圆的半径最大, $N/P=1.6$ 所对应的高频区小半圆半径最小, 小圆半径先减小然后当 $N/P=1.8$ 时再增大, 由大到小顺序依次为: $R_{0.8} > R_{1.0} > R_{1.8} > R_{1.2} > R_{1.6}$, 这说明在保持正极容量不变的情况下, 随着负极容量的增加, 电极表面 SEI 界面膜引起的阻抗 R_{film} 先减小后增大; 中低频区的大半圆也存在相同的规律 $R_{0.8} > R_{1.0} > R_{1.8} > R_{1.2} > R_{1.6}$, 即随着负极容量的增加, 电极表面表面电化学反应阻抗 $R_{C.T.}$ 先减小然后增大。

5.4 电池的衰退行为研究

图 5.12 为电池负极电极循环前和经过 10 次、50 次循环后的 SEM 形貌照片。从图中可以看出,随着充放电的进行,电极表面的裂纹逐渐增多。10 次循环后在电极表面生成白色絮状物质,经过 50 次循环后电极表面被白色絮状物质覆盖。对图 5.12(d)所示白色区域进行 EXAF 能谱分析(如图 5.13),发现 C 和 O 的含量分别为 56.97%, 43.03%,说明有机电解液在嵌锂碳负极表面被还原,还原产物在负极电极表面沉积。由于还原反应消耗电解液,并有非活性物质覆盖在电极表面,使电极电阻增大,高倍率放电时电化学极化增大,放电电压降低,放电容量减小。

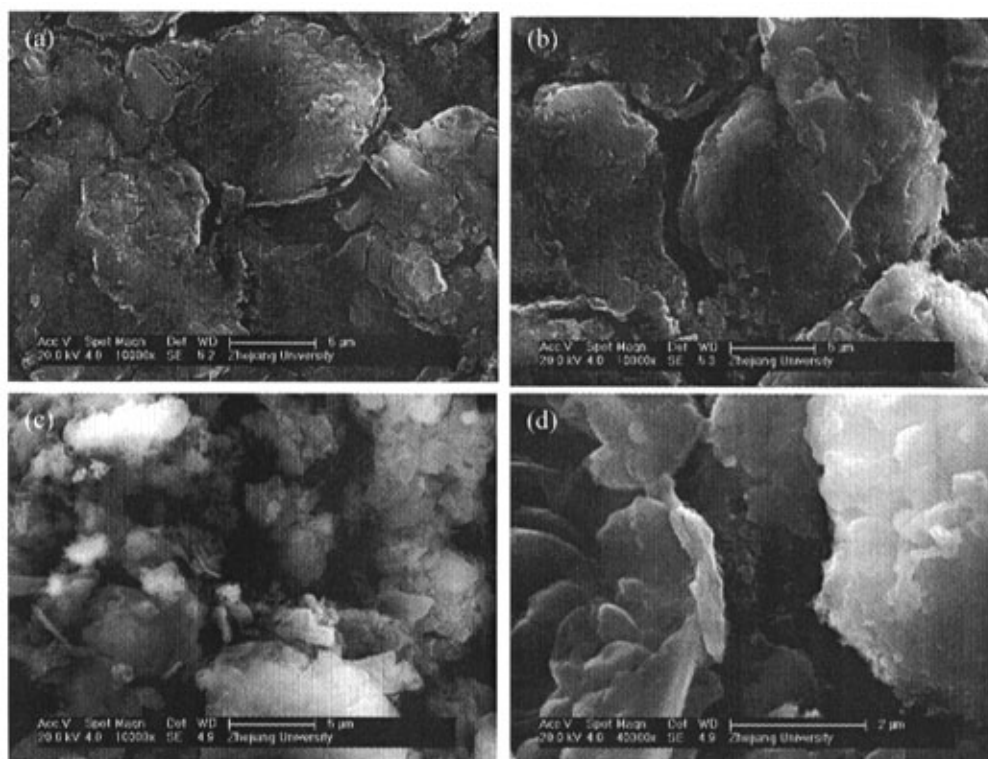


图 5.12 碳负极循环前后电极表面的 SEM 形貌照片:
(a) 循环前; (b) 10 次循环; (c)-(d) 50 次循环

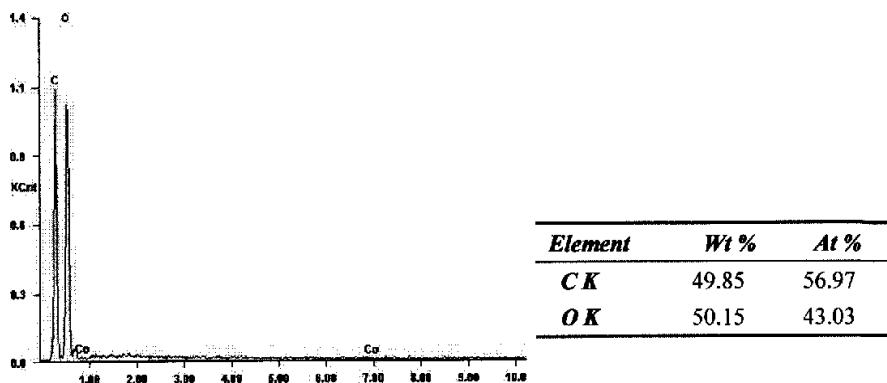


图 5.13 白色絮状生成物 EDAX 能谱分析

图 5.14 为电池正极表面循环前后的 SEM 形貌照片。从图中可以看出，50 次充放电循环后，正极电极表面形貌没有大的改变。

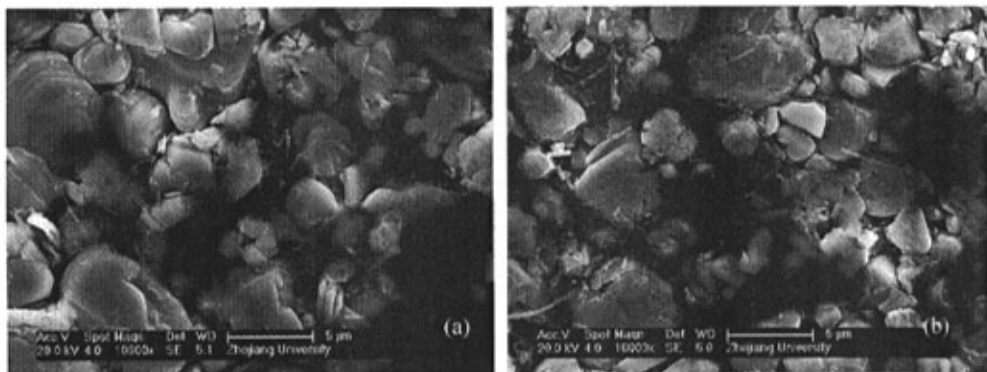


图 5.14 正极循环前后电极表面的 SEM 形貌照片：

(a) 循环前；(b) 50 次循环

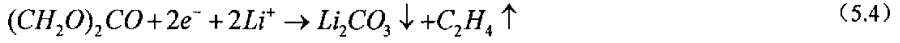
5.5 碳负极的 SEI 膜成分分析

D. Aurbach^[69-70]等认为，在锂离子电池负极表面会生成致密的 SEI 界面膜，以常用的电解质系统，EC/LiPF₆ 电解液为例，可以发生以下化学反应：

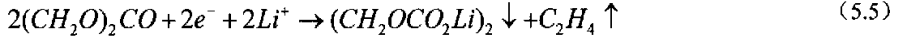




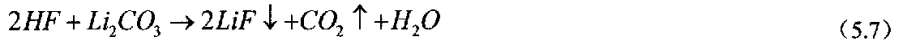
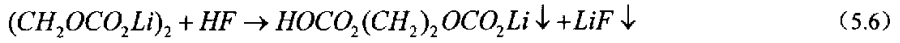
EC 浓度较低的情况:



EC 浓度较高的情况:



由于 $LiPF_6$ 可以发生可逆反应生成 LiF 和 PF_5 , 当电解液或极板中存在痕量的水分, 即可与 PF_5 反应生成 HF 。 HF 不仅可以腐蚀集流体, 而且与电极表面 SEI 膜的成分 Li_2CO_3 和 $(CH_2OCO_2Li)_2$ 反应, 破坏表面 SEI 膜。



D. Aurbach 的研究表明^[69], 在 EC: DEC 3: 1/ $LiAsF_6$ 体系中, 碳负极表面的 SEI 膜的主要成分是 EC 的还原产物 Li_2CO_3 和 $(CH_2OCO_2Li)_2$, EC 的还原反应主导着碳负极表面的电化学反应, 在 EC-DMC 体系中碳表面的还原产物主要是由 EC 的还原产物组成。与 DMC 体系相比, 在 EMC 体系中更易生成 CH_3OCO_2Li 而不是 Li_2CO_3 , 因为在 EMC 电解液中, CH_3OCO_2Li 的溶解度要小得多; 同样有选择地在碳负极表面沉积 CH_3OCO_2Li 而不是 $CH_3CH_2OCO_2Li$ 也是由于前者的溶解度比后者要小得多。

本文也对 EC-DEC-DMC-EMC/ $LiPF_6$ 体系中碳负极表面 SEI 膜的成分进行了分析。图 5.15 为 10 次充放电循环后, 碳负极表面 SEI 膜的傅立叶变换红外光谱。由图可以看到, 1650, 1300, 1080, 833 cm^{-1} 对应于 $(CH_2OCO_2Li)_2$ 的特征吸收峰, 1440, 870 cm^{-1} 对应于的 Li_2CO_3 特征吸收峰。 CH_3OCO_2Li , $CH_3CH_2OCO_2Li$ 等物质是否存在仍需作进一步的分析才能确定。

图 5.16 为 EC-DEC-DMC-EMC/ $LiPF_6$ 体系中 $LiCoO_2$ 正极表面氧化膜的成分分析。由图中可以看出, 电池在 10 次充、放电循环后正极表面有氧化膜生成。

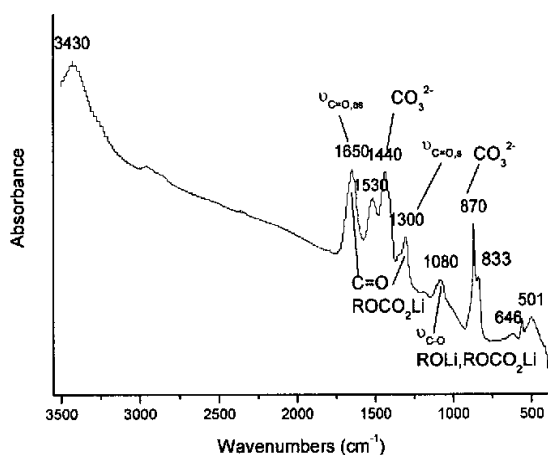


图 5.15 碳负极在 EC-DEC-DMC-EMC/ LiPF₆ 溶液中 10 次循环后的红外吸收光谱

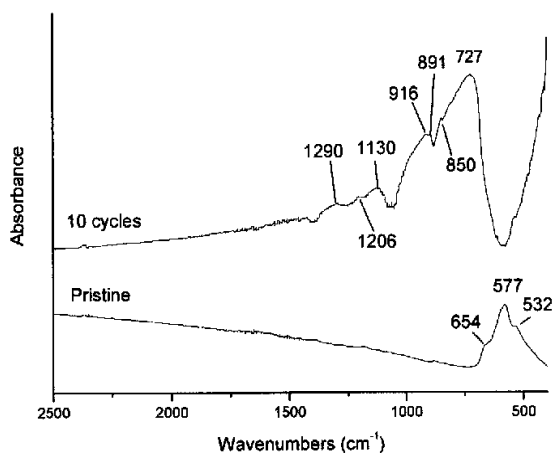


图 5.15 正极在 EC-DEC-DMC-EMC/ LiPF₆ 溶液中 10 次循环后的表面红外吸收光谱

5.6 本章小结

(1) 对软包装锂离子电池负极和正极容量匹配 ($N/P=0.8, 1.0, 1.2, 1.4, 1.6, 1.8$) 的研究表明, 随着 N/P 的增大 ($N/P=0.8\sim1.8$), 353048 型电池的 0.2 C 放电容量由 454mAh 增加至 502mAh , 1C 充放电循环 125 次后, 容量保持率由 15.8% 增加至 86.6% ; 但 0.2C 放电电压平台降低, 高倍率放电能力降低。随着放电倍率的升高, 电极极化变大, 放电电压显著降低, 当 $N/P=1.6$ 时, 1C 、 3C 、 5C 放电初期阶段都出现了显著的电化学极化引起的电压降, 此后电压又缓慢回

升,这说明此时电化学放电过程是由扩散控制。高倍率放电情况下,当 $N/P=1.2$ 时,电池有较高的放电平台,放电容量也较高;当 $N/P \leq 1.0$ 时,电池的放电容量及放电平台电压较低;当 $N/P=1.6$ 时,放电容量最高,但放电平台电压较低。

(2) 电化学阻抗谱研究表明,在保持正极容量不变的情况下,随着负极容量的增加 ($N/P=0.8\sim 1.8$) 电极表面 SEI 界面膜引起的阻抗 R_{film} 以及电极表面表面电化学反应阻抗 $R_{\text{C.T.}}$ 先减小 ($N/P=0.8\sim 1.6$) 然后当 $N/P=1.8$ 时再增大。

(3) SEM 形貌照片表明,随着充放电的进行,电极表面的裂纹逐渐增多。10 次循环后在电极表面生成白色絮状物质,经过 50 次循环后电极表面被白色絮状物质覆盖。对白色 EXAF 能谱分析发现, C 和 O 的含量分别为 56.97%, 43.03 %,说明电解液在嵌锂碳负极表面被还原,还原产物在负极电极表面沉积,还原反应还消耗电解液,使电极电阻增大,电化学极化增大,放电电压降低,放电容量减小。

(4) FTIR 分析表明,在 EC-DEC-DMC-EMC/ LiPF_6 溶液中形成的负极表面 SEI 膜的主要成分为 Li_2CO_3 和 $(\text{CH}_2\text{OCO}_2\text{Li})_2$ 等物质。

第六章 结论

本文对软包装锂离子动力电池的关键工艺进行了研究,并对电池的高倍率电池的电化学性能进行了探讨,采用 EIS、SEM、EDAX、FTIR 等方法对电池的正负极匹配、电极的衰退行为以及碳负极表面 SEI 的成分等进行了研究。已取得的主要研究成果总结如下:

(1) 溶剂 NMP 中的杂质会显著降低电池的放电平台,使用 98%化学纯 NMP 制备电池 1 C 放电中点电压要比 99.9%的特优纯 NMP 制备的电池放电中点电压约低 80 mV。

(2) 采用恒流化成工艺的软包装锂离子电池 0.2 C 放电容量平均比阶梯化成工艺制备的电池高 6%,内阻比阶梯化成工艺制备的电池平均低 15%。随着放电倍率的增加,两种化成工艺所制备的电池放电容量及放电电压平台都随之降低,但采用恒流化成工艺所制备的电池放电容量和放电电压平台降低的更为显著。

(3) 对软包装锂离子电池负极和正极容量匹配 ($N/P=0.8, 1.0, 1.2, 1.4, 1.6, 1.8$) 的研究表明,随着 N/P 的增大 ($N/P=0.8\sim1.8$), 353048 型电池的 0.2 C 放电容量由 454mAh 增加至 502mAh, 1C 充放电循环 125 次后,容量保持率由 15.8%增加至 86.6%;但 0.2C 放电电压平台降低,高倍率放电能力降低。随着放电倍率的升高,电极极化变大,放电电压显著降低,当 $N/P=1.6$ 时,1 C、3 C、5 C 放电初期阶段都现出现了显著的电化学极化引起的电压降,此后电压又缓慢回升,这说明此时电化学放电过程是由扩散控制。高倍率放电情况下,当 $N/P=1.2$ 时,电池有较高的放电平台,放电容量容量也较高;当 $N/P\leq 1.0$ 时,电池的放电容量及放电平台电压较低;当 $N/P=1.6$ 时,放电容量最高,但放电平台电压较低。

(4) 电化学阻抗谱研究表明,在保持正极容量不变的情况下,随着负极容量的增加电极表面 SEI 界面膜引起的阻抗 R_{film} 以及电极表面表面电化学反应阻抗 R_{CT} 先减小 ($N/P=0.8\sim1.6$) 然后再增大 ($N/P=1.8$)。

(5) SEM 形貌照片表明,随着充放电的进行,电极表面的裂纹逐渐增多。10 次循环后在电极表面生成白色絮状物质,经过 50 次循环后电极表面被白色絮状物质覆盖。对白色生成物进行 EXAF 能谱分析发现, C 和 O 的含量分别为 56.97%, 43.03%, 说明有机电解质溶液在嵌锂碳负极表面被还原,还原产物在负极电极表面沉积,还原反应还消耗电解液,使电极电阻增大,电化学极化增大,放电电压降低,放电容量减小。

(6)通过 FTIR 分析发现, 负极表面在 EC-DEC-DMC-EMC/ LiPF_6 溶液中形成的 SEI 膜的主要成分为 Li_2CO_3 和 $(\text{CH}_2\text{OCO}_2\text{Li})_2$ 等物质。

以上是本论文所取得的一些结果, 但仍有许多不尽如人意的地方, 如小型软包装锂离子动力电池的高倍率放电性能仍需提高, 电池的循环稳定性还没有很好地解决, 电池的一致性还不够, 这些都需要进一步的研究。

参考文献

- [1] M.S. Whittingham, *Electrochemical energy storage and intercalation chemistry*, Science, (1976), 192, 1226~1302.
- [2] B. M. L. Rao, R. W. Francis, H. A. Christopher, *Lithium-aluminium electrodes*. J. Electrochem. Soc., (1977), 124, 1490~1503.
- [3] W. van Schalkwijk, B. Scrosati, *Advances in Lithium-Ion Batteries*, Kluwer Academic/Plenum Publishers, (2002).
- [4] B.C.H. Steele, *Fast ion transport in solids: solid-state batteries and devices*, North-Holland/American Elsevier, Inc., Amsterdam London/New York, (1973).
- [5] K. Mizushima, P.C. Jones, P.J. Wiseman, and J.B. Goodenough, LiCoO_x ($0 < x \leq 1$): A new cathode material for batteries of high energy density, *Mat. Res. Bull.*, (1980) 15, 783~789.
- [6] M. Armand, *Fast ion transport in solids: solid-state batteries and device*, North-Holland/American Elsevier, Inc., Amsterdam London/New York, (1973).
- [7] M. Armand, In: *Materials for Advanced Batteries*, Editor: D.W. Murphy, J. Broadhead, and B.C.H. Steele, New York: Plenum Press, (1980).
- [8] T. Nagaura, K. Tozawa, *Lithium ion rechargeable battery*. *Prog. Batteries Solar Cells*, (1990), 9, 209~215.
- [9] J. M Tarascon , M. Armand , *Issues and challenges facing rechargeable lithium batteries* , *Nature*, (2001), 414, 359~366.
- [10] Scrosati, *Lithium Rocking Chair Batteries: An Old Concept?*, *J. Electrochem. Soc.*, (1992), 139, 2776~2783.
- [11] 吴宇平, 戴晓兵, 马旗军, 程预江, *锂离子电池*, 北京: 化学工业出版社, (2004).
- [12] M. Winter, J.O. Besenhard, M.E. Spahr, P. Novak, *Insertion Electrode Materials for Rechargeable Lithium Batteries*, *Advanced Materials*, 10, 1998, 725.
- [13] 刘宇, 王保峰, 解晶莹, 杨军, 陈健, *二次锂电池中 SEI 膜的电化学性能表征*, *无机材料学报*, (2003), 18(2), 307~312.
- [19] Y.P. Wu, C. Jiang, C. Wan, et al. *Anode materials for lithium ion batteries by oxidative treatment of common natural graphite*, *Solid State Ionics*, (2003), 156(3-4): 283~290.
- [20] Y.P. Wu, C. Jiang, C. Wan, et al. *Modified natural graphite as anode material for*

- lithium ion batteries, *J. Power Sources*, (2002), 111(2): 329~334.
- [21] B.V. Ratnakumar, M.C. Smart, S. Surampudi, Effects of SEI on the kinetics of lithium intercalation, *J. Power Sources*, (2001), 97-98: 137~139.
- [22] C. Menachem, E. Peled, L. Burstein, et al. Characterization of modified NG graphite as an improved anode for lithium-ion batteries, *J. Power Sources*, (1997), 68(2): 277~282.
- [23] K. Esumi, M. Ishigami, A. Nakajima, et al. Chemical treatment of carbon nanotubes, *Carbon*, (1996), 34(2): 279~281.
- [24] B.M. Way, J.R. Dahn, The Effect of Boron Substitution in Carbon on the Intercalation of Lithium in $\text{Li}_x(\text{B}_z\text{C}_{1-z})_6$, *J. Electrochem. Soc.*, (1994), 141, 907~1002.
- [25] T. Shirasaki, A. Derre, K. Guenrin, S. Flandrois, Chemical and electrochemical intercalation of lithium into boronated carbons, *Carbon*, (1999), 37, 1961~1965.
- [21] M. Endo, C. Kim, T. Karaki, Y. Nishimura, M. J. Matthews, S. Brown, M.S. Dresselhaus, Anode performance of a Li ion battery based on graphitized and B-doped milled mesophase pitch-based carbon fibers, *Carbon*, (1999), 37, 561~568.
- [22] W.J. Wedanz, B.M. Way, T. van Buuren, J.R. Dahn, Behavior of Nitrogen-Substituted Carbon (N_zC_{1-z}) in $\text{Li}/\text{Li}(\text{N}_z\text{C}_{1-z})_6$ Cells, *J. Electrochem. Soc.*, (1994), 141, 900~903.
- [23] W. Xing, J.S. Xue, J.R. Dahn, Optimizing Pyrolysis of Sugar Carbons for Use as Anode Materials in Lithium-Ion Batteries, *J. Electrochem. Soc.*, (1996), 143, 3046~3051.
- [24] C. Kim, T. Fujino, K. Miyashita, T. Hayashi, M. Endo, M.S Dresselhaus, Microstructure and Electrochemical Properties of Boron-Doped Mesocarbon Microbeads, *J. Electrochem. Soc.*, (2000), 147, 1257~1262.
- [25] T.D. Tran, J.H. Feikert, X.Song, K.Kinoshita, Commercial Carbonaceous Materials as Lithium Intercalation Anodes, *J. Electrochem. Soc.*, (1995), 142, 3297~3302.
- [26] Y.P. Wu, S.B. Fang, Y.Y. Jiang, Carbon anodes for a lithium secondary battery based on polyacrylonitrile, *J. Power Sources*, (1998), 75, 201~206.
- [27] H. Schonfelder, K. Kitoh, H. Nemoto, Nanostructure criteria for lithium intercalation in non-doped and phosphorus-doped hard carbons, *J. Power Sources*, (1997), 68, 258~263.
- [28] Wu, Y.P.; Fang, Shibi; Jiang, Yingyan; Holze, Rudolf, Effects of doped sulfur on electrochemical performance of carbon anode, *J. Power Sources*, (2002), 108, 245~249.
- [29] R. Tossici, M. Barrettoni, M. Rosolen, R. Marassi, B. Scrosati, *Electrochemistry*

- of KC_6 in Lithium-Containing Electrolytes and Its Use in Lithium-Ion Cells, *J. Electrochem. Soc.*, (1997), 144, 186~191.
- [30] Y.P. Wu, et al, Investigation of the effects of V_2O_5 addition on the electrochemical properties of carbon anodes, *J. Power Sources*, (1998), 75, 167~170.
- [31] 吴宇平, 万春荣, 姜长印等, 锂离子二次电池, 北京: 化学工业出版社, (2002).
- [32] W.P.Wu, E. Rahm, R. Holze, Carbon anode materials for lithium ion batteries, *J. Power Sources*, (2003), 114, 228~236.
- [33] I. Isaev, G. Salitra, A. Soffer, Y.S. Cohen, D. Aurbach, J. Fischer, A new approach for the preparation of anodes for Li-ion batteries based on activated hard carbon cloth with pore design, *J. Power Sources*, (2003), 119-121, 28~33.
- [34] F. Ding, Z.W. Fu, M.F. Zhou, Q.Z. Qin, Tin-Based Composite Oxide Thin-Film Electrodes Prepared by Pulsed Laser Deposition, *J. Electrochem. Soc.*, (1999), 146, 3554~3557.
- [35] P. Poizot, S. Laruelle, S. Grugeon, L. Dupont, J.M. Tarascon, Nano-sized transition-metal oxides as negative-electrode materials for lithium-ion batteries, *Nature*, (2000), 407, 496~501.
- [36] X.B. Zhao, Y.D. Zhong, G.S. Cao, Electrochemical properties of $\text{CoFe}_3\text{Sb}_{12}$ as potential anode material for lithium-ion batteries, *浙江大学学报 (英文版)*, 2004, 15 (4), 418~421.
- [37] 谢健、赵新兵、曹高劭、赵明坚, 稀有金属材料与工程, 金属间化合物 CoSb_2 电化学吸放锂特性的研究, *稀有金属材料与工程*, 2004, 33(3), 275~278.
- [38] E. Antolini, LiCoO_2 : formation, structure, lithium and oxygen nonstoichiometry, electrochemical behaviour and transport properties, *Solid State Ionics*, (2004), 170, 159~171.
- [39] E. Antolini, L. Giorgi, M. Carewska, Formation of Li- and Mg-doped LiCoO_2 powders: a BET analysis, *J. Materials Science Letters*, (1999), 18 (4), 325~327.
- [40] S. Levasseur, M. Menetrier, C. Delmas, Combined effects of Ni and Li doping on the phase transitions in Li_xCoO_2 - Electrochemical and Li^7 nuclear magnetic resonance studies, *J. Electrochem. Soc.*, (2002), 149 (12), A1533~A1540
- [41] Y. Iriyama, H. Kurita, I. Yamada, Takeshi Abe, Zempachi Ogumi, Effects of surface modification by MgO on interfacial reactions of lithium cobalt oxide thin film electrode, *J. Power Sources*, (2004), 137, 111~116.
- [42] H.J. Kweon, J.J. Park, et al, Effects of metal oxide coatings on the thermal stability and electrical performance of LiCoO_2 in a Li-ion cell, *J. Power Sources*, (2004), 126, 156~162.

- [43] T. Fang, J.G. Duh, et al, LiCoO₂ cathode material coated with nano-crystallized ZnO for Li-ion batteries, *Thin Solid Films*, (2004), 469-470, 361~365.
- [44] T. Fang, J.G. Duh, S.R. Sheen, Improving the electrochemical performance of LiCoO₂ cathode by nanocrystalline ZnO coating, *J. Electrochem. Soc.*, (2005), 152 (9), A1701~A1706.
- [45] J.H. Wang, T. Fang, J.G. Duh, LiCoO₂ cathode material coated with nano-crystallized ZnO by sol-gel method, *Key Engineering Materials*, (2005), 280-283, 665~670.
- [46] Z.X. Wang, L.J. Liu, L.Q. Chen, X.J. Huang, Structural and electrochemical characterizations of surface-modified LiCoO₂ cathode materials for Li-ion batteries, *Solid State Ionics*, (2002), 148, 335~342.
- [47] Z.X. Wang, L.J. Liu, L.Q. Chen, X.J. Huang, Al₂O₃-coated LiCoO₂ as cathode material for lithium ion batteries, *Solid State Ionics*, (2002), 152-153, 341.
- [48] H. Atsushi, K. Katsutoshi, I. Takayuki, I. Nobuyuki, T. Yasuo, Neutron diffraction study on layered rocksalt Li_{1-x}Ni_{1+x}O₂ at high temperature, *Solid State Ionics*, (2002), 152-153, 207~216.
- [49] H. Arai, M. Tsuda, K. Saito, M. Hayashi, Y. Sakurai, Thermal Reactions Between Delithiated Lithium Nickelate and Electrolyte Solutions *J. Electrochem. Soc.*, (2002), 149, A401~A406.
- [50] K.K. Lee, W.S. Yoon, K.B. Kim, K.Y. Lee, S.T. Hong, Thermal behavior and the decomposition mechanism of electrochemically delithiated Li_{1-x}NiO₂, *J. Power Sources*, (2001), 97-98, 321~325.
- [51] 刘汉三, 杨勇, 锂离子电池正极材料锂镍氧化物研究新进展, *电化学*, (2001), 7(2), 145~154.
- [52] I. Taniguchi, Powder properties of partially substituted LiM_xMn_{2-x}O₄ (M=Al, Cr, Fe and Co) synthesized by ultrasonic spray pyrolysis, *Materials Chemistry and Physics*, (2005), 92, 172~179.
- [53] M. Dolle, J. Hollingsworth, et al, Investigation of layered intergrowth Li_xM_yMn_{1-y}O_{2+z} (M=Ni, Co, Al) compounds as positive electrodes for Li-ion batteries, *Solid State Ionics*, (2004), 175, 225~228.
- [54] 万传云, 努丽燕娜, 江志裕, 掺稀土的 LiM_{0.02}Mn_{1.98}O₄ 锂离子电池正极材料, *高等学校化学学报*, (2002), 123(1), 126~128.
- [55] H. W. Liu, K.L. Zhang, The synthesis and cycling behavior of LiEr_xMn_{2-x}O₄ for lithium-ion batteries, *Materials Letters*, (2004), 58, 3049~3051.
- [56] B.L. He, S.J. Bao, et al, Electrochemical properties and synthesis of LiAl_{0.05}Mn_{1.95}O_{3.95}F_{0.05} by a solution-based gel method for lithium secondary battery, *J. Solid State Chemistry*, (2005), 178, 897~901.

- [57] 米常焕, 橄榄石型 LiFePO_4/C 复合正极材料研究, 博士学位论文, 杭州: 浙江大学, (2005).
- [58] F. Croce, A.D. Epifanio, J. Hassoun, A. Deptula, T. Olczac, B. Scrosati, A Novel Concept for the Synthesis of an Improved LiFePO_4 Lithium Battery Cathode *Electrochemical and Solid-State Letters*, (2002), 5 (3), A47~A50
- [59] S.Y. Chung, J. T. Bloking, Y.M. Ciang, Electronically conductive phospho-olivines as lithium storage electrodes, *Nature materials*, (2002), 1, 123~128
- [60] R. Dominko, J. M. Goupil, M. Bele, M. Gaberscek, M. Remskar, D. Hanzel, and J. Jamnik, Impact of LiFePO_4/C Composites Porosity on Their Electrochemical Performance, *J Electrochem. Soc.*, (2005), 152, A858~A863.
- [61] M. Gaberscek, R. Dominko, M. Bele, M. Remskar, D. Hanzel, J. Jamnik, Porous, carbon-decorated LiFePO_4 prepared by sol-gel method based on citric acid *Solid State Ionics*, (2005), 176, 1801~1805.
- [62] S.F. Yang, P.Y. Zavalij, and M.S. Whittingham, Hydrothermal synthesis of lithium iron phosphate cathodes, *Electrochem. Commun.*, (2001), 3(9), 505~508.
- [63] J.M. Tarascon, M. Armand, Issues and challenges facing rechargeable lithium batteries, *Nature*, (2001), 414, 359~364.
- [64] S. Dasgupta, R. Bhola, J. K. Jacobs, Carbon fiber containing negative electrode for lithium battery, [P.] US20050106466 A1
- [65] K. Zaghib, J. Shim, A. Guerfi, P Charest, K.A. Striebel, Effect of Carbon Source as Additives in LiFePO_4 as positive electrode for lithium-Ion Batteries, *Electrochemical and Solid-State Letters*, (2005), 8(4), A207~A210.
- [66] K. Sekine, S. Maeno, N. Kibayashi, Charge/discharge efficiency improvement by the incorporation of conductive carbons in the carbon anode of Li-ion batteries, *J. Power Sources*, (2000), 90, 45~51.
- [67] 黄坤, 锂离子电池的工艺探讨, *电池*, (2000), 30(5), 217~218.
- [68] C.W. Wang, Y.B. Yi, A.M. Sastry, J. Shim, K.A. Striebel, Particle compression and conductivity in Li-ion anodes with graphite additives, (2004), 151(9), A1489~A1498.
- [69] 查全性, 化学电源选论, 武汉: 武汉大学出版社, (2005).
- [70] D. Aurbach, B. Markovsky, I. Weissman, E. Levi, Y. Ein-Eli, On the correlation between surface chemistry and performance of graphite negative electrodes for Li ion batteries, *Electrochimica Acta*, (1999), 45, 67~86.
- [71] A. Schechter, D. Aurbach, X-ray Photoelectron Spectroscopy Study of Surface Films Formed on Li Electrodes Freshly Prepared in Alkyl Carbonate Solutions,

Langmuir, (1999), 15, 3334~3342.

攻读硕士期间发表的论文

1. Sun Xianzhong, PAN Hongge, Gao Mingxia, Li Rui, Lin Yan, Ma Shuai, Cycling stability of the La-Mg-Ni-Co type hydride electrode with Al, Transactions of Nonferrous Metals Society of China, (2006,in press).
2. X.Z. Sun, Y.F. Zhu, Y. Lin, R. Li, M.X. Gao, and H.G. Pan, Degradation behaviors of new type TiV-based electrode alloys, Acta Metallurgica Sinica Letter, (2006, in press).
3. 潘洪革, 孙现众, 高明霞, 林燕, 软包装锂离子动力电池工艺及电化学性能研究, 电池, (已投稿)。
4. Yongfeng Liu, Hongge Pan, Mingxia Gao, Rui Li, Xianzhong Sun and Yongquan Lei, Investigation on the characteristics of $\text{La}_{0.7}\text{Mg}_{0.3}\text{Ni}_{2.65}\text{Mn}_{0.1}\text{Co}_{0.75+x}$ ($x=0.00-0.85$) metal hydride electrode alloys for Ni/MH batteries-Part I: phase structure and Hydrogen storage, J. Alloys Compd., (2005), 387(1-2):147
5. Yongfeng Liu, Hongge Pan, Mingxia Gao, Rui Li, Xianzhong Sun and Yongquan Lei, Investigation on the characteristics of $\text{La}_{0.7}\text{Mg}_{0.3}\text{Ni}_{2.65}\text{Mn}_{0.1}\text{Co}_{0.75+x}$ ($x=0.00-0.85$) metal hydride electrode alloys for Ni/MH batteries-Part II: Electrochemical performances, J. Alloys Compd., (2005), 388:109

致 谢

本文是在潘洪革教授的悉心指导和亲切关怀下完成的,导师博大精深的学术造诣、严谨求实的治学态度、诲人不倦的名师风范、勇于创新的精神令我深蒙教益。导师还教导我接人待物、为人处世,教我做人的道理,教我面对生活、面对困难的道理,让我受用终身。学生谨以向导师致以崇高的敬意和衷心的感谢!在此要感谢师母高明霞老师,她在生活和工作上给了我悉心的、慈母般的关怀和照顾。

作者还承蒙王启东教授、雷永泉教授、陈长聘教授、陈立新教授的亲切关怀与指导,还得到了王新华副教授、李寿权高工、应窈老师、葛红卫老师等金属所老师的关心和帮助。

在学习和科研工作期间,作者还得到了朱云峰博士、刘永峰博士、李锐博士生、林燕博士生、魏范松博士生、王丽博士生、苗鹤博士生、金勤伟硕士、吴雪峰硕士、陈妮硕士、岳远见硕士、韩太安硕士生、樊杰硕士生、夏建华硕士生、马帅硕士生、尹彬锋硕士生、刘继强硕士生、蒋磊硕士生、樊军良硕士生等同学以及浙江凯恩电池有限公司陈锋工程师的帮助,在此一并表示感谢。

感谢父母及所有亲人的养育之恩以及对我学业的大力支持。

孙现众

二〇〇六年三月于求是园