

学校编码: 10384

分类号\_\_\_\_\_密级\_\_\_\_\_

学号: 20620101151437

UDC \_\_\_\_\_

廈門大學

碩 士 学 位 论 文

锂离子电池钛酸锂/碳复合电极材料研究

The research of  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}/\text{C}$  composite anodes in lithium-ion  
battery

指导教师姓名: 杨勇

专业名称: 化学工程

论文提交日期: 2013 年 月

论文答辩时间: 2013 年 月

学位授予日期: 2013 年 月

答辩委员会主席: \_\_\_\_\_

评 阅 人: \_\_\_\_\_

# 厦门大学学位论文原创性声明

本人呈交的学位论文是本人在导师指导下,独立完成的研究成果。本人在论文写作中参考其他个人或集体已经发表的研究成果,均在文中以适当方式明确标明,并符合法律规范和《厦门大学研究生学术活动规范(试行)》。

另外,该学位论文为( )课题(组)的研究成果,获得( )课题(组)经费或实验室的资助,在( )实验室完成。(请在以上括号内填写课题或课题组负责人或实验室名称,未有此项声明内容的,可以不作特别声明。)

声明人(签名):

年 月 日

---

## 厦门大学学位论文著作权使用声明

本人同意厦门大学根据《中华人民共和国学位条例暂行实施办法》等规定保留和使用此学位论文，并向主管部门或其指定机构送交学位论文（包括纸质版和电子版），允许学位论文进入厦门大学图书馆及其数据库被查阅、借阅。本人同意厦门大学将学位论文加入全国博士、硕士学位论文共建单位数据库进行检索，将学位论文的标题和摘要汇编出版，采用影印、缩印或者其它方式合理复制学位论文。

本学位论文属于：

（        ） 1.经厦门大学保密委员会审查核定的保密学位论文，  
于        年        月        日解密，解密后适用上述授权。

（        ） 2.不保密，适用上述授权。

（请在以上相应括号内打“√”或填上相应内容。保密学位论文应是已经厦门大学保密委员会审定过的学位论文，未经厦门大学保密委员会审定的学位论文均为公开学位论文。此声明栏不填写的，默认为公开学位论文，均适用上述授权。）

声明人（签名）：

年    月    日

摘要.....	I
Abstract.....	III
<b>第一章 绪论 .....</b>	<b>1</b>
<b>1.1 引言 .....</b>	<b>1</b>
<b>1.2 锂离子电池研究进展 .....</b>	<b>1</b>
1.2.1 锂离子电池发展历程.....	1
1.2.2 锂离子电池的工作原理.....	3
1.2.3 正极材料.....	5
1.2.4 电解液.....	7
1.2.5 负极材料.....	8
<b>1.3 锂离子电池碳负极材料 .....</b>	<b>11</b>
1.3.1 天然石墨.....	11
1.3.2 中间相碳微球.....	12
1.3.3 硬碳类负极材料.....	14
1.3.3 软碳类负极材料.....	15
1.3.3 碳材料性能改进方法.....	16
<b>1.4 本论文的研究目的及主要内容 .....</b>	<b>16</b>
1.4.1 选题的背景及意义.....	16
1.4.2 研究起因及设想.....	16
1.4.3 主要的研究内容.....	17
<b>参考文献 .....</b>	<b>17</b>
<b>第二章 实验与仪器方法 .....</b>	<b>26</b>
<b>2.1 主要化学原料及仪器设备 .....</b>	<b>26</b>
2.1.1 实验药品.....	26
2.1.2 实验仪器.....	27
<b>2.2 材料的制备 .....</b>	<b>28</b>
2.2.1 溶胶凝胶法制备钛酸锂包覆碳素材料 (C/LTO) .....	28
2.2.2 制备核壳结构复合材料 (SS-MCMB/LTO/Cu) .....	28
<b>2.3 仪器表征方法 .....</b>	<b>29</b>
2.3.1 元素分析仪.....	29
2.3.2 扫描电子显微技术(SEM)和能谱分析仪 (EDS) .....	29
2.3.3 X-射线粉末晶体衍射技术 (XRD) .....	30
2.3.4 磁控溅射仪.....	30
<b>2.4 电极材料电化学性能表征 .....</b>	<b>31</b>
2.4.1 电池的组装.....	31
2.4.2 恒流充放电测试.....	32
2.4.3 循环伏安技术.....	32

2.4.4 电化学交流阻抗.....	33
参考文献 .....	33
<b>第三章 钛酸锂包覆碳素材料的制备、表征及电化学性能.....</b>	<b>35</b>
3.1 引言 .....	35
3.2 钛酸锂包覆人造石墨 (AG/LTO) 材料的性能研究 .....	37
3.3 钛酸锂包覆中间相碳微球 (BTR-MCMB/LTO) 材料的性能研究 .....	40
3.4 钛酸锂包覆中间相碳微球 (SS-MCMB/LTO) 材料的性能研究 .....	40
3.4.1 不同摩尔配比材料的性能探究.....	40
3.4.2 摩尔配比 100:1 材料表征和性能测试 .....	49
3.5 本章小结 .....	55
参考文献 .....	55
<b>第四章核壳结构复合材料 SS-MCMB/LTO/Cu 表征.....</b>	<b>56</b>
4.1 引言 .....	56
4.2 磁控溅射法复合材料表征 .....	56
4.3 化学镀铜法复合材料表征 .....	58
4.3.1 复合材料表征.....	58
4.3.2 电化学性能测试.....	60
4.4 本章小结 .....	66
参考文献 .....	66
<b>第五章 论文结论 .....</b>	<b>68</b>
<b>攻读硕士学位期间发表的文章.....</b>	<b>69</b>
<b>致谢.....</b>	<b>70</b>

<b>Abstract in Chinese</b> .....	I
<b>Abstract in English</b> .....	III
<b>Chapter 1 Introduction</b> .....	1
<b>1.1 Brief Introduction</b> .....	1
<b>1.2 Brief Introduction to LIB</b> .....	1
1.2.1 History of LIB .....	1
1.2.2 Concise working principle of LIB .....	3
1.2.3 Cathode materials.....	5
1.2.4 Electrolyte .....	7
1.2.5 Anode materials .....	8
<b>1.3 C-based Anode Materials for LIB</b> .....	11
1.3.1 Natural graphite .....	11
1.3.2 Mesophase carbon microbeads .....	12
1.3.3 Hard carbon anode materials .....	14
1.3.4 Soft carbon anode materials.....	15
1.3.5 Improvement methods for C-based materials .....	16
<b>1.4 Ideas and Main Contents</b> .....	16
1.4.1 Background and importance of this Topic .....	16
1.4.2 Starting points and ideas .....	16
1.4.3 Main contents.....	17
<b>References</b> .....	17
<b>Chapter 2 Experiments and instruments Methods</b> .....	26
<b>2.1 Chemicals and Equipments</b> .....	26
2.1.1 Chemical materials.....	26
2.1.2 Equipment .....	27
<b>2.2 Synthesis of electrode materials</b> .....	28
2.2.1 Synthesis of C/LTO by Sol gel method .....	28
2.2.2 Synthesis of multi-layer core-shelled composite (SS-MCMB/LTO/Cu)	28
.....	28
<b>2.3 Principles and Test methods</b> .....	29
2.3.1 Analysis of carbon content.....	29
2.3.2 Scanning Electron Microscopy (SEM) and Energy Dispersive X-ray Spectroscopy (EDS).....	29
2.3.3 X-ray Diffraction (XRD) .....	30
2.3.4 Magnetron Sputtering .....	30
<b>2.4 Electrochemical performance tests of electrode materials</b> .....	31
2.4.1 Assembly of coin cells .....	31

---

2.4.2 Charge-discharge tests .....	32
2.4.3 Cyclic Voltammetry (CV) .....	32
2.4.4 Electrochemical Impedance Spectroscopy (EIS).....	33
<b>References .....</b>	<b>33</b>
<b>Chapter 3 Synthesis, structures and electrochemical performances of C/LTO.....</b>	<b>35</b>
<b>3.1 Brief Introduction .....</b>	<b>35</b>
<b>3.2 Electrochemical characterization of AG/LTO.....</b>	<b>37</b>
<b>3.3 Electrochemical characterization of BTR-MCMB/LTO.....</b>	<b>40</b>
<b>3.4 Electrochemical characterization of SS-MCMB/LTO.....</b>	<b>40</b>
3.4.1 Characterization comparison of different molar ratio materials .....	40
3.4.2 Performance of 100:1 material.....	49
<b>3.5 Summary.....</b>	<b>55</b>
<b>References .....</b>	<b>55</b>
<b>Chapter 4 Synthesis, structures and electrochemical performances of multi-layer core-shelled composite (SS-MCMB/LTO/Cu).....</b>	<b>56</b>
<b>4.1 Brief Introduction .....</b>	<b>56</b>
<b>4.2 Characterization of multi-layer core-shelled composite in Magnetron Sputtering method .....</b>	<b>56</b>
<b>4.3 Characterization of multi-layer core-shelled composite in electroless copper plating method.....</b>	<b>58</b>
4.3.1 Structure characterization of the material .....	58
4.3.2 Electrochemical performance .....	60
<b>4.5 Summary.....</b>	<b>66</b>
<b>References .....</b>	<b>66</b>
<b>Chapter 5 Conclusions and prospects.....</b>	<b>68</b>
<b>Publications .....</b>	<b>69</b>
<b>Acknowledgments .....</b>	<b>70</b>

## 摘要

目前商业化的锂离子电池普遍采用石墨类炭材料作为负极材料。石墨类碳负极具有价格低廉，来源广泛，导电性能好，比容量较高，相对嵌锂电位较低等优点，但在碳酸酯溶剂中，由于溶剂化锂离子很容易嵌入其特殊的层状结构，即与电解液相容性差，以及其较低的嵌锂电位，也导致在大电流充电条件下，易在材料表面形成锂枝晶，导致基于碳基负极材料的锂离子电池的快速充电性能差，影响了锂离子电池在快充市场的大量应用。因此，对碳材料进行改性来提高其电化学性能，特别是大电流充电性能显得尤为重要。本论文针对碳负极材料高倍率充电性能差的缺点，研究了一种在较大充电电流条件下仍能提供高比能量型锂离子电池用多层复合结构负极材料及其制备方法，并且对其电化学性能及其相关的影响因素进行研究。

本文的研究工作中分为两个部分，第一个是在碳材料表面包覆一层  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  (C/ LTO)；第二个是基于包覆  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  的基础上再包覆一层金属 Cu，得到多层复合结构材料 (SS-MCMB/ LTO/Cu)。第一个碳材料表面包覆一层  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  (C/ LTO) 的研究工作，是基于碳材料与电解质溶液的相容性和高倍率充电性能较差，固相电解质膜 (Solid Electrolytes Interface, SEI) 膜在首次循环过程的形成后，伴随充放电循环会反复破裂逐渐增长，这层钝化膜增加了锂离子在固相中的扩散阻力，影响其电化学性能等。而  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  作为锂离子电池负极材料，充放电过程中结构变化很小，被称为“零应变”材料，且不与电解液反应，具有较优越的循环性能。通过包覆  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ ，可以提高碳材料与电解液的相容性从而提高它的高倍率充电性能。第二个多层复合结构材料 (SS-MCMB/ LTO/Cu) 的研究，主要是针对  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  的导电性差，通过包覆一层金属 Cu 来进一步提高材料 MCMB/ LTO 的导电性。

本论文制备的多层复合材料采用的碳材料是中间相碳微球 (SS-MCMB)，平均粒径为  $9.908\mu\text{m}$ ，而多层复合材料 (SS-MCMB/ LTO/Cu) 的平均粒径为  $11.336\mu\text{m}$ ，即包覆层的平均厚度为  $1.328\mu\text{m}$ 。通过元素分析测得 SS-MCMB/ LTO/Cu 中 LTO 占 21.16%，Cu 占 12.21%。论文通过采用多种电化学及谱学表征技术，如循环伏安、电化学交流阻抗和扫描电子显微镜等，对 SS-MCMB，



SS-MCMB/LTO 和 SS-MCMB/LTO/Cu 材料进行了对比研究。结果表明：复合材料在大电流下具有更优异的电化学性能，如较低的材料阻抗和更好的循环性能；通过循环伏安曲线和， $dQ/dV$  曲线的进一步分析，复合材料通过对 SEI 的某种抑制作用确保了 SS-MCMB 容量更大的发挥。

**关键词：**锂离子电池负极材料，中间相碳微球（MCMB），钛酸锂（ $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ ），多层复合结构材料，固态电解质层（SEI）

## Abstract

Lithium-ion batteries have taken a big market share in portable devices, and have rapidly become essential secondary batteries. Lithium-ion batteries are not only widely used in portable electronic devices such as cell phones and laptop computers, but also in power tools including hybrid electric vehicles (HEVs) and electric vehicles (EVs) in recent decades. Even in military, aerospace and satellites there is a demand for advanced lithium-ion batteries with longer calendar life, high capacity and a quick charging ability. Carbonaceous anode has occupied a big portion of the commercialized lithium-ion battery market and will also be appointed to the future facilities. This is mainly because of its high specific capacity (372mAh/g), good cycling stability, low price and low working potential versus  $\text{Li}^+/\text{Li}$ . While in the carbonate solvent, solvated Li-ion is easily inset in the special stratified structure, namely bad electrolyte compatibility. And carbonaceous anode possesses a rather low Li-ion embedding potential, which will result in formation of lithium dendrites on the anode during quick charging process. So a bad electrochemical characteristic in quick lithium ion-battery charge process is produced. This above mentioned process will result in an application limit. Based on this understanding this paper focuses on a multi-layer core-shelled structure (MCMB/LTO/Cu) composite including the study of electrochemical characteristic and related influencing factors, to improve the quick lithium ion-battery charge process through reasonable designing and optimized preparation method.

The paper has two main parts, one is the  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  coating on carbon (C/LTO) as an anode material, and another is the multi-layer core-shelled structure (SS-MCMB/LTO/Cu) composite as an anode material for Li-batteries. For the first one, Carbon material is the core, and  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  is the coating layer. This is because a solid electrolyte interface (SEI) forms on the graphite anode surface during the first cycle, and it will undergo an alternating deterioration and reformation during charge

and discharge process. This interface will increase the diffusion resistance of  $\text{Li}^+$  in solid phase, and influence the electrochemical characteristic.  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  (LTO) owns a name zero strain material. This is because it has a stable structural. The volume change during the charge and discharge process is less than 1%.  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  materials do not react with the electrolyte and can be easily prepared. In this paper we combined the sol-gel process and spray drying to get  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  coating on carbon precursor. After the thermal treatment the  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  coating on carbon(C/LTO) is composed. The first coating  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  would solve the bad electrolyte compatibility. The second one is Cu coating on MCMB/LTO aimed to improve the electrical conductivity. This is because the electrical conductivity of  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  is only  $10^{-9}\text{S/cm}$ . Electroless deposition was used during the Cu coating step.

We chose the Mesocarbon microbeads (SS-MCMB) as the core at last. SS-MCMB particle average size is about  $9.908\mu\text{m}$ , and the multi-layer core-shelled structure composite we prepared particle average size is about  $11.336\mu\text{m}$ . and the calculated coating layer is  $1.328\mu\text{m}$ . Depending on the element-analysis test, we get that LTO content is 21.16% and Cu content is 12.21% in the multi-layer core-shelled composite SS-MCMB/LTO/Cu. A variety of electrochemical and spectroscopic characterization techniques were used to study the composite, such as cyclic voltammograms, electrochemical impedance spectroscopy, scanning electron microscopy and so on. It shows that multi-layer core-shelled composites exhibit a better characteristic including a lower electrochemical resistance the higher capacity, and the better cycling stability in high current. Combine cyclic voltammograms with  $dQ/dV$  curve, it concludes that multi-layer core-shelled composites SS-MCMB/LTO/Cu ensure a higher capacity releasing degree of SS-MCMB in high current. It is quite because the coating layer weakened relevant SEI forming process.

**Key words:** Anode materials for lithium-ion batteries; Mesocarbon Microbeads (MCMB); Lithium titanate (LTO); The multi-layer core-shelled structure; Solid state interphase (SEI).

# 第一章 绪论

## 1.1 引言

能源与环境是人类社会生存和发展所面临的两个严峻问题。随着世界人口的增长与全球经济的发展,对能源的需求也在急剧增加。因此,开发高效、安全、清洁和可再生的新能源刻不容缓<sup>[1]</sup>。作为“21世纪绿色电池”的锂离子电池相比传统的、有污染的镍镉(Ni-Cd)、镍氢(Ni-MH)、铅酸(Pb-acid)电池,具有工作电压高、小巧轻便、能量密度高、循环寿命长、可快速充电、工作温度范围广、自放电率低、无记忆效应等性能优势<sup>[2]</sup>。

锂离子电池已成功商品化,广泛应用于消费电子领域,如便携式笔记本电脑、移动通讯设备和数码产品,甚至在电动汽车(EV)、混合动力汽车(HEV)、航天航空、小型医疗器械等领域。电动汽车(EV)和混合动力汽车(HEV)等绿色环保的电动汽车因成为二十一世纪潜在的汽油驱动汽车的替代者而备受关注,而移动电源系统是电动汽车发展的关键部件,因此低成本、对环境无公害的高比能量电池成为移动电源产业发展的重要内容同时也是国际电池界商品化开发的热点<sup>[3-5]</sup>。

目前市场对锂离子电池设备的大量需求,直接导致对锂离子电池研究的更高和更加严格的要求。针对便携类移动电子产品,锂离子电池应有较高的能量密度和高安性;针对电动车(EV)、混合动力汽车(HEV),锂离子电池要有更高的能量密度,功率密度和更高的安全性。面对未来的发展,开发更高安全性能、更高能量密度、更高功率密度的锂离子电池体系已经成为社会进步的重要任务。

本章将简要介绍锂离子电池的发展历程、电池正负极材料和电解液及隔膜等,同时重点介绍锂离子电池碳负极材料的研究发展现状,并简述本论文的研究设想及主要内容。

## 1.2 锂离子电池研究进展

### 1.2.1 锂离子电池发展历程

锂是所有金属中最轻的,其原子量仅为6.94,拥有最低的标准电极电位( $\varphi^\circ$ )

$=-3.045\text{V}$ ), 同时具有最高的比容量和( $3860\text{mAh/g}$ )最小的电化学当量( $0.26\text{g/Ah}$ ), 具有设计成高能量密度储能装置的优势<sup>[6-8]</sup>。以金属锂和锂合金作为负极,  $\text{MnO}_2$ 、 $\text{SOCl}_2$ 、 $(\text{CF}_x)_n$  等为正极, 有机电解液的一次锂原电池, 在70年代初期已经在手表、计算器及可植入式医疗设备等中实现商品化。然而金属锂的活性非常高, 与非水液体电解质非常容易发生反应从而瞬间产生高压, 发生爆炸等危险。此外, 充电状态下的金属锂由于其电极表面不均匀, 表面的电位会不均匀分布, 这样会导致锂沉积速度的差异, 从而锂表面产生不均匀沉积。对于沉积速度快生长快的部位就会有凸起, 产生类似树枝状的锂“枝晶”, 当这种枝晶成长到一定程度时, 就会有以下两问题。一个是锂“枝晶”折断, 亦称“死锂”, 这样的结果是造成电池容量的不可逆损失; 另一个是锂“枝晶”刺破隔膜, 造成瞬间的内部短路, 产生瞬间大电流, 伴随生成大量的热, 导致电池着火, 甚至发生爆炸。第二种情况涉及严重的安全问题, 因此备受人们关注<sup>[9]</sup>。人们针对金属锂的这一缺点就多方面进行了尝试, 包括对电解质体系进行研究, 和针对金属锂表面进行改性等, 但是金属锂负极安全性的问题一直都无法从根本上被解决, 因此金属锂未能应用于锂离子电池当中。

二十世纪七十年代末, Armand 等提出RCB 概念即采用正负极均为锂离子可自由脱嵌的活性物质, 自此锂离子电池开始得到迅猛的发展。1980 年, Goodenough 等提出以4 V电压范围的 $\text{LiCoO}_2$  作为正极材料, 从此揭开了新型可充式电池体系的雏形。同年, Yazami 等第一次提出在石墨中Li可以发生可逆电化学反应, 从而提出采用石墨替代金属Li 作为负极的设想, 直至今天商品锂离子电池领域仍然以石墨作为最常用的负极材料。1985 年, Yoshino 等提出以 $\text{LiCoO}_2$  为正极、碳材料为负极的锂离子电池原型。这种锂离子二次电池使得锂离子电池的安全性能以及循环寿命有了很大的改善, 从此锂离子电池走上了商业化的舞台。1990 年, 日本Moli 和Sony 公司宣称将推出以碳为负极的锂离子电池产品, 其中日本索尼公司率先实现锂离子电池的商业化生产(电压 $>3.6\text{V}$ 、重量比能量密度 $120\text{-}150\text{Wh/kg}$ ), 抢占了大份额的高性能便携式电子设备市场。锂离子电池自其出现以来就引起了消费者和企业的广泛关注, 给便携式电子工业带来了一次大革命, 尤其在手机、笔记本电脑、数码音乐播放器、以及其他轻便设备中占据了广泛的市场。2009 年, 世界锂离子电池仅在这些领域的销量就达

到\$ 70 亿。此外，锂离子电池的性能特点决定了它在牵引设备如混合动力汽车(HEV)、插入式混合动力汽车(PHEV)及电动汽车(EV)中有极大的吸引力。市场预测，此方面电池需求将是消费电子领域的十倍以上。

锂离子电池以锐不可当的破竹之势，已经逐步占据小型二次电池市场的最大市场份额，技术的不断得到改进和完善保证其在应用领域方面也从移动通讯、电动玩具、储备电源等方面扩展到目前的电动汽车(EV)和混合动力汽车(HEV)等新能源领域。锂离子电池能得到如此广泛的应用，主要由于以下几个优点<sup>[10]</sup>：

(1) 高工作电压。单体电池的工作电压高达 3.7-3.8V（磷酸铁锂的是 3.2V），是 Ni-Cd、Ni-H 电池的 3 倍。

(2) 高能量密度。当前 R18650 型钴酸锂-石墨体系锂离子电池的能量密度已经能够达到 150Wh/Kg 和 400Wh/L 以上，并且还在不断提高。

(3) 自放电小。自放电率能保证平均每月在 10% 以下。

(4) 使用寿命长。在 80%DOD 充放电时，可达 1200 次循环；采用浅度充放电时，循环次数可达 5000 次以上。

(5) 安全性能好。无记忆效应，对环境友好。锂离子电池中不含铅、汞、镉等有毒金属元素，所以是一种无毒无公害对环境友好的化学电源。

(6) 可快速充放电。1C 充电 30 分钟容量可以达到标称容量的 80% 以上，现在磷酸铁电池可以达到 10 分钟充电到标称容量的 90%。

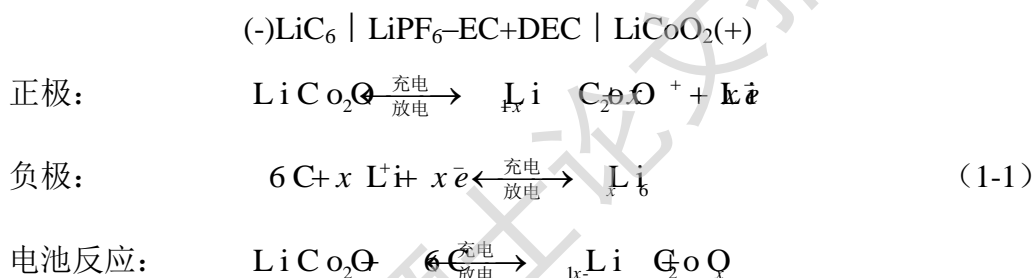
(7) 工作温度范围高（-25~45℃）。

### 1.2.2 锂离子电池的工作原理

电池泛指能产生电能的小型装置，它已成为现代社会不可或缺的重要组成部分。其中锂离子电池俨然是当今，乃至未来世界的宠儿，它主要由正极、负极、电解液和隔膜组成<sup>[11]</sup>，电压的大小取决于Li 在阴阳极间的不同化学势 $\Delta G = -nEF$ 。正极由外电路获得电子，在放电过程中发生还原反应；相应的负极向外电路提供电子发生氧化反应；电解液的主要作用是作为传输介质保证离子从一个电极到另一个电极，同时它是电子绝缘的良好离子导体；隔膜允许Li<sup>+</sup>通过作为物理隔离防止短路现象，针对有机电解液通常选择多孔的隔膜材料。但是针对固态电解质，其本身同时具有离子传输和两极物理隔绝的作用。在整个充放电过程中，每个组成

都发挥着其相应的作用： $\text{Li}^+$ 在正负极间进行可逆嵌脱，电子在外电路中实现电荷补偿，电解液帮助实现离子和电子的分离传输。电极体系必须保证能同时允许 $\text{Li}^+$ 和 $e^-$ 通过，即是离子和电的双性良导体。对于非电子良导体的电极活性材料，会采取添加碳黑和 Super P 之类的添加剂提高导电性；为了加强材料与材料、材料与基底之间的粘结强度保证在充放电循环过程中不会脱落，通常会加入PVDF等粘结剂。

锂离子电池是分别使用两种不同的能够可逆地嵌入、脱出锂离子的嵌锂化合物或能够与锂离子产生合金化、去合金化作用的单质作为电池正极和负极的二次电池体系。以典型的石墨负极、 $\text{LiPF}_6/\text{EC}+\text{DMC}$  电解液、 $\text{LiCoO}_2$ 正极体系为例，其工作原理如下 (1-1)：



锂离子电池充电时， $\text{Li}^+$ 从正极中脱出，通过电解液扩散，嵌入到负极中，此时负极处于富锂态，正极处于贫锂态，同时电子的补偿电荷从外电路供给到负极，保证负极电荷平衡。放电时则相反， $\text{Li}^+$ 从负极中脱出，经过电解液扩散，嵌入到正极中，此时正极处于富锂态，同时电子从负极流出流向正极，形成电流回路。从电极工作的可逆性来看，锂离子电池的电极反应是一种理想的可逆反应<sup>[12]</sup>。

锂离子二次电池工作原理如图 1-1 所示。

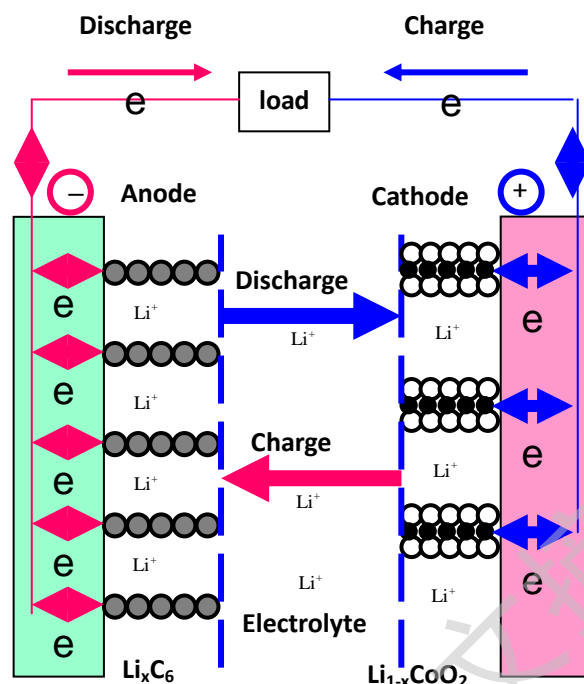


图 1-1 锂离子电池工作原理示意图

### 1.2.3 正极材料

锂离子电池正极材料相对比较缓慢的研究进展是制约锂离子电池发展的一个重要因素,为了提高其电化学性能,近年来,对正极电极材料的研究相当活跃,得到了更进一步的突破<sup>[13,14]</sup>。锂离子电池正极材料的选择应满足的以下原则<sup>[15]</sup>:

- (1) 具有较大的吉布斯自由能,进而可以提供较高的电压窗口;
- (2) 锂离子嵌入反应时吉布斯自由能改变小以保证电池工作电压稳定;
- (3) 较宽锂离子嵌入/脱出范围和相当的锂离子嵌入/脱出量。
- (4) 具有较高的比能量和循环性能好;
- (5) 与电解液和电解质有良好的相容性,电化学稳定性高;
- (6) 安全,价廉,易制备。

目前锂离子电池正极材料研究最多的主要包括层状 $\text{LiMO}_2$ 、尖晶石型 $\text{LiM}_2\text{O}_4$  ( $\text{M}=\text{Ni}, \text{Co}, \text{Mn}$  等),以及聚阴离子化合物如 $\text{LiFePO}_4$  等。

#### (1) 层状 $\text{LiMO}_2$ 材料

自从SONY 公司最早将 $\text{LiCoO}_2$ 应用于商品化锂离子电池正极材料中,目前



Degree papers are in the "[Xiamen University Electronic Theses and Dissertations Database](#)". Full texts are available in the following ways:

1. If your library is a CALIS member libraries, please log on <http://etd.calis.edu.cn/> and submit requests online, or consult the interlibrary loan department in your library.
2. For users of non-CALIS member libraries, please mail to [etd@xmu.edu.cn](mailto:etd@xmu.edu.cn) for delivery details.

厦门大学博硕士论文摘要库