



锂离子电池及材料发展前瞻 ——第 16 届国际锂电会议评述

张剑波^⑤, 连芳^②, 高学平^③, 李建刚^④, 范丽珍^②, 何向明^{①⑤*}

① 清华大学核能与新能源技术研究院, 北京 100084

② 北京科技大学材料科学与工程学院, 北京 100083

③ 南开大学新能源材料化学研究所, 天津 300071

④ 北京石油化工学院化学工程系, 北京 102617

⑤ 汽车安全与节能国家重点实验室, 北京 100084

*通讯作者, E-mail: hexm@tsinghua.edu.cn

收稿日期: 2012-07-13; 接受日期: 2012-07-16; 网络版发表日期: 2012-07-26

doi: 10.1360/032012-382

摘要 每两年举行一次的国际锂电会议(IMLB)旨在促进国际合作和交流, 为在锂离子电池领域工作的科学家和工程师提供一个讨论锂电基础研究和技術革新的论坛. 本文总结了 2012 年 6 月 17~22 日在韩国济州岛召开的第 16 届国际锂电会议的学术报告情况. 具有较好安全性的磷酸铁锂正极材料和具有较高倍率特性和较好循环性能的纳米电极材料依然是研究热点; 同时可以看到, 富锂锰基材料、钛酸锂材料、5V 尖晶石材料和纳米硅负极材料成为新的研究热点; 而锂硫电池、锂空气电池和超级电容器等新电池体系正在引起大家的兴趣和关注.

关键词

第 16 届国际锂电会议
锂离子电池
硅基负极材料
富锂锰基材料
5V 尖晶石材料
钛酸锂材料
电池衰减

1 引言

每两年举行一次的国际锂电会议(International Meeting on Lithium Batteries, IMLB)旨在促进国际合作和交流, 为锂电科学家和工程师提供一个讨论锂电基础科学、革新和应用的论坛. 同时, 会议为交流新思想和展示新成果提供了很好的机会. 国际锂电会议是锂离子电池领域最重要的国际会议之一. 早在 1990 年我国就举办了第 5 届国际锂电会议(IMLB-5), 我国著名电池专家毕道治主持了此次会议, 来自 13 个国家和地区的 44 位代表和来自我国大陆的近 100 名代表出席会议, 交流论文 118 篇. 2008 年, 第 14 届国际锂电会议(IMLB-14)再次在我国举行, 由我国著名锂电专家汪继强教授主持, 有来自近 60 个

国家的 1000 多位科学家参加^[1, 2]. 2012 年 6 月 17~22 日在韩国济州岛举行的第 16 届国际锂电会议(IMLB-16)由韩国锂电专家 J. K. Park 教授主持, 会议的主题为“New Era for Smart Energy Storage”, 有 2000 多位科学家和技术人员参加, 涵盖了能源储存与转换的诸多领域, 提交论文 1270 多篇. 我国的参会人数和提交论文数均排前列.

大会设置了“青年研究人员奖”(Young Investigator Award). 来自 10 个国家的 22 名锂电学术专家组成的委员会从推荐的众多申请者中遴选出 96 名 35 岁以下青年学者, 经独立评选委员会进行现场(口头演讲和成果展示两项)打分评选, 最后优选出 9 个国家的 12 名青年学者授予该奖. 来自清华大学核能与新能源技术研究院的王莉博士凭借在磷酸铁锂晶体调

控方面的杰出工作和来自中国科学院物理研究所的谷林博士凭借在原子尺度锂离子的直接成像研究工作获得该项殊荣.

本次会议共提交论文 1273 篇(大会报告和口头报告共 76 篇, 另外有 83 篇墙报被选出进行分会场口头报告). 其中有关锂电池系统和综合类的论文近 200 篇, 有关正极材料的论文 340 多篇, 有关负极材料的论文 190 多篇, 有关电解质(材料)的论文 190 多篇, 有关动力电池的论文 25 篇, 其余为新电池体系的论文约 160 多篇. 详细统计情况参看表 1. 由于某些论文很难准确分类, 因此, 表 1 只是粗略统计结果, 了解详细信息请查阅会议论文集^[3].

从表 1 可以看出, 锂离子电池正极材料的研究热点主要集中在磷酸铁锂、其他磷酸盐材料、富锂锰基

材料和 5V 尖晶石材料等方面. 负极材料的研究主要集中在硅基材料、锡基材料和钛酸锂材料等方面. 电解质的研究主要集中在固态聚合物电解质、凝胶聚合物电解质、电解质添加剂、离子液体电解质和特种功能电解质方面. 新电池体系主要有锂硫电池、水溶液电解质锂离子电池、锂空气电池、纯固体电解质电池和薄膜电池. 纳米技术在锂电池方面的应用也是本次会议的热点, 有 210 多篇论文内容与纳米技术有关. 锂离子动力电池在本次会议上受到广泛关注, 相关的正极材料、负极材料和电解质, 以及动力电池的制备技术均是研发的热点. 锂离子电池的安全性依然是会议的关注热点. 尤其值得注意的是, 除了传统的锂离子电池材料制备方法, 溶剂热(水热)方法是近年来发展起来的锂离子电池材料制备新方法, 本次会议有 25 篇相关论文.

本文就各主要研究热点情况进行了介绍. 其中中括号内的是论文集的论文编号, 以 S 打头的为邀请报告, 以 P 打头的为墙报.

表 1 第 16 届国际锂电会议论文分类统计

论文分类		论文篇数	
锂离子电池及电源系统	电池系统	84	
	综合	96	
锂离子电池材料	机理研究	141	
	安全性	18	
	正极材料		341
	5V 尖晶石锰酸锂	21	
	锰酸锂	22	
	磷酸铁锂	83	
	其他复合磷酸盐	54	
	富锂锰基氧化物	56	
	硅酸铁(锰)锂	20	
	钴酸锂	19	
	聚合物正极材料	5	
	其他	61	
	氧化物负极	17	
	负极材料		192
	硅基负极	53	
	碳负极	40	
	钛酸锂	33	
	锂负极	8	
	锡基负极	34	
	其他	7	
	电解质		191
	凝胶聚合物电解质	16	
	固态聚合物电解质	18	
	离子液体电解质	43	
	添加剂	36	
	LiBOB 电解质	2	
	其他	76	
新电池体系	锂硫电池	34	204
	水溶液电解质锂离子电池	13	
	锂空气电池	57	
	纯固体电解质电池和薄膜电池	55	
	超级电容器	45	

2 锂离子电池正极材料

在锂离子电池体系中, 正极材料作为二次锂离子电池的重要组成部分, 亟待提高其可逆比容量、降低原材料和制造成本, 正极材料相关的研究成为本次会议上锂离子电池研究报告的热点. 研究内容涉及层状富锂锰基材料 $\text{Li}(\text{Li}_x\text{M}_{1-x})\text{O}_2$ 、三元材料 $\text{LiNi}_{1-x-y}\text{Co}_x\text{Mn}_y\text{O}_2$ 和 $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$ 、尖晶石型材料 LiMn_2O_4 和 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ 、橄榄石型材料 LiMPO_4 等.

在众多锂离子电池正极材料中, 富锂锰基材料 $\text{Li}(\text{Li}_x\text{M}_{1-x})\text{O}_2$ 因具有比容量高($>250 \text{ mAh/g}$)、原材料成本低等优点而受到研究者的广泛关注[S2-4, S3-2, S3-3, S9-3, S15-1, S15-2]. 本次会议中关于富锂锰基材料的大会报告 6 篇、墙报 50 篇. 主要涉及富锂锰基材料研究的 4 个热点方向: 合成与制备(18 篇墙报)、掺杂或包覆等改性(24 篇海报)、结构和机理研究(3 篇大会报告和 8 篇墙报)、全电池性能(2 篇大会报告和 2 篇墙报).

首先, 富锂锰基材料结构复杂, 不同制备方法对材料的结构、形貌以及电化学性能存在较大的影响. 现在普遍采用的制备方法有: 共沉淀法[P1-85, P1-142, P1-147, P1-170, P1-184, P1-223, P2-203, P2-228]、喷雾热解法[P1-169, P1-195, P1-199, P1-205,

P3-172]、简单固相法[P3-193, P3-200, P3-208, P3-216]、燃烧法[P2-224]、熔融盐法[P2-35]、溶胶凝胶法[P2-237]。其中共沉淀法制备的材料二次颗粒一般为球形,具有较高的振实密度;喷雾热解法、燃烧法以及熔融盐法制备的材料是均匀的纳米颗粒,具有较高的放电比容量和优异的倍率性能;固相法简单易操作且可以选择不同原材料,例如:[P3-208]论文作者以 NCM333、 LiNO_3 和 $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2$ 为原料高温焙烧制备了 $x\text{Li}_2\text{MnO}_3 \cdot (1-x)\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ 。

其次,针对富锂锰基材料存在首次充放电效率低,倍率性能差以及循环过程中放电电压平台降低等问题进行了材料的改性。从所报道的成果看出,主要的改性手段有:离子掺杂、表面改性、还原气氛焙烧及控制一次颗粒尺寸。对 $\text{Li}(\text{Li}_x\text{M}_{1-x})\text{O}_2$ 掺杂 Na[P1-130]、F[P2-208], Al、Fe、Zn 和 Cr[P3-98], Al [P3-194]以及 Fe [P1-184, P3-126, P3-181], 都起到了稳定结构、改善倍率和提高循环稳定性的作用。对 $\text{Li}(\text{Li}_x\text{M}_{1-x})\text{O}_2$ 进行表面改性的研究包括,包覆 AlF_3 [S15-1]、 TiO_2 [P1-200]、 Al_2O_3 [P2-32,P2-215, P3-189]、 $\alpha\text{-LiFeO}_2$ [P2-239]、 ZnO [P3-189]、 AlPO_3 [P3-171]、聚苯胺[P3-167]和 LiMeF_6 (Me = Ti, Zn, Al)[P3-113]等,通过制备核壳结构材料来提高该材料的性能。另外,还可采用 HNO_3 [P3-238]或 H_2MeF_6 [P3-124]对材料进行酸洗,或与导电性石墨简单球磨[P2-42]。以上表面改性的方法提高了材料首次充放电效率、倍率性能和循环性能。对 $0.5\text{Li}_2\text{MnO}_3 \cdot 0.5\text{LiMn}_{5/12}\text{Ni}_{5/12}\text{Co}_{1/6}\text{O}_2$ 材料进行真空还原热处理[P1-164],或者对 $x\text{Li}_2\text{MnO}_3 \cdot (1-x)\text{LiMO}_2$ 进行氮气和空气热处理[P1-182],经过热还原后在材料表面发生部分 $\text{Ni}^{3+} \rightarrow \text{Ni}^{2+}$ 和 $\text{Mn}^{4+} \rightarrow \text{Mn}^{3+}$ 的过程,且部分氧从材料表面逸出,从而改变了材料内部原子排布并提高了材料倍率性能。Yamahara 等人[P3-115]利用 LiH, 用化学还原法制备了氧缺陷 $\text{Li}_{1.2}\text{Ni}_{0.13}\text{Co}_{0.13}\text{Mn}_{0.54}\text{O}_{2-x}$, 随着还原时间的增长, 4.5 V 处电压平台变短,说明此平台与氧的释放有关。一次颗粒大小也是影响富锂锰基氧化物电化学性能的重要因素, [P1-85]论文中指出了一次颗粒大小对 $0.5\text{Li}_2\text{MnO}_3 \cdot \text{LiMO}_2$ (M = Ni, Co, Mn) 的影响, 一次颗粒分别为 <100 nm、<300 nm、<1 μm 时,随着一次颗粒的减小,材料首次放电比容量由 200 mAh/g 提高到 300 mAh/g,但是循环稳定性降低。[P2-230]报道的结果表明,随着一次颗粒的减小,材料的电化学阻抗降低。

第三,针对富锂锰基材料充放电机理以及循环

过程中电压降低机理进行了研究。德国 BASF 公司[S2-4]、法国波尔多大学的 Delmas[S3-2]、美国布鲁克海文国家重点实验室的 Yang[S9-3]、美国 Envia 公司[S15-1]以及[P1-227, P2-44, P2-212, P2-217, P2-263, P3-221]等多篇论文讨论了通过原位 XRD, 原位 Raman 光谱, GITT, PITT, EIS, HRTEM, TEM-EDX 和 XPS 等测试方法对 $\text{Li}(\text{Li}, \text{Mn}, \text{Co}, \text{Ni})\text{O}_2$ 首次充放电过程进行的详细研究。首次充电过程中经过电压平台后超晶格结构消失,此时材料扩散系数急速降低;在放电过程中 $\text{O}^{(2-\delta)}$ 重新还原为 O^{2-} , 并且部分 Mn^{4+} 还原为 Mn^{x+} ($x < 4$)。[P2-263]报道的内容指出,电压平台的降低与过渡金属平均氧化态的降低相一致,随着循环的进行,从颗粒表面到内部结构逐渐向类尖晶石转变。[P2-64]论文对水气环境条件下陈化后富锂 NMC 正极材料进行了研究,材料的放电比容量降低 20%~30%,经 FTIR 分析发现,陈化后的材料表面出现 Li_2CO_3 。[P3-173]论文中用 HRTEM、TEM-EDX、XPS 和 XRD 分析了 $\text{Li}(\text{Li}_{0.2}\text{Mn}_{0.54}\text{Ni}_{0.13}\text{Co}_{0.13})\text{O}_2$ 和 $\text{Li}(\text{Li}_{0.19}\text{Mn}_{0.54}\text{Ni}_{0.13}\text{Co}_{0.12}\text{Ru}_{0.01})\text{O}_2$ 长期循环过程中结构变化和掺杂的作用。经过深度锂脱嵌之后,层状结构向类尖晶石和混合层状结构转变,形成的类尖晶石纳米微区可能有利于提高材料的循环稳定性和倍率性能,尤其是经过 Ru 掺杂后的样品。

第四,美国阿贡实验室 K. Amine[S15-1]、美国 Envia 公司[S15-1], 加拿大 3M 公司[P3-241], 中国天津电源研究所[P3-252]研究了高能量富锂锰基正极材料与 Si-C 负极匹配,全电池的比能量高达 250~400 Wh/kg。虽然富锂锰基材料的研究在最近几年取得很大进展,但是该材料仍然有很多问题阻碍了其实际应用,如循环过程中放电电压下降严重、倍率性能不理想、需要匹配新型高电压电解液[S15-1]和高容量负极材料,以及缺少全电池体系测试和设计数据积累等问题。

受到较多关注的另一种层状结构正极材料是三元 $\text{LiNi}_{1-x-y}\text{Co}_x\text{Mn}_y\text{O}_2$ 。除少数有关 $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ 制备[P1-173, P2-233]与表面包覆改性[P2-243]的研究外,其他研究主要集中在高镍材料上,如 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.3}\text{O}_2$ [P1-168, P2-198, P3-133, P3-210]、 $\text{LiNi}_{0.6}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.2}\text{O}_2$ [P1-111, P1-115]、 $\text{LiNi}_{0.6}\text{Co}_{0.15}\text{Mn}_{0.25}\text{O}_2$ [P1-113]、 $\text{LiNi}_{0.62}\text{Co}_{0.14}\text{Mn}_{0.24}\text{O}_2$ [P1-113]、 $\text{LiNi}_{0.7}\text{Co}_{0.15}\text{Mn}_{0.15}\text{O}_2$ [P1-133]、 $\text{LiNi}_{0.75}\text{Co}_{0.07}\text{Mn}_{0.18}\text{O}_2$ [P3-131]、 $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_2$ [P3-223]。可以看出,制备高容量的新型三元材料是

一个发展趋势. 随着镍含量的增加, 容量逐渐提高, 但电极材料/电解液界面结构的稳定性变差, 热稳定性和循环性能逐渐下降. 为解决此问题, 除传统的表面包覆[P1-111]、氟掺杂取代[P3-223]手段外, 特别引人关注的是制备表面富锰的核-壳结构[P3-226]或梯度材料[S3-4, P1-113, P3-131], 可以有效提高电极材料/电解液界面结构的稳定性, 明显改善热稳定性和循环性能, 且易于实施.

除富锂层状锰酸锂和三元 $\text{LiNi}_{1-x-y}\text{Co}_x\text{Mn}_y\text{O}_2$ 外, 其他层状正极材料如纳米 LiCoO_2 [P1-108, P1-114, P1-118]、 $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$ [P1-110, P2-193, P3-218]、 LiMnO_2 [P1-83, P1-166, P3-106]等的研究也有少量报告. 对纳米 LiCoO_2 和 $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$ 而言, 研究仍主要集中在表面处理以改善电极材料/电解液界面结构稳定性方面. 而 LiMnO_2 的研究仍是掺杂抑制充放电所导致的向尖晶石结构的相转变.

尖晶石型 LiMn_2O_4 和 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ 的成本低、结构稳定, 是较理想的动力电池正极材料之一. 由于存在高温高倍率下的容量衰减加速问题, 抑制电解液分解、提高倍率特性仍是该类材料研究的重点. 从所报道成果可以看出, 离子掺杂与表面包覆仍是主要采用的改性手段. 对 LiMn_2O_4 掺杂 Tb [P2-223]、Gd [P1-150]、Mg [P1-119]、Zn [P1-119]、Zn 与 W [P3-187], 对 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ 掺杂 Cr [P3-104]、Fe [P1-193]、Mg [P1-193, P3-168]、Sc [P1-193]、Cu [P3-117]、F 与 Cr [P1-209], 都起到了稳定结构、改善高倍率高温循环稳定性的作用. 对材料进行表面处理, 改善电极材料/电解液界面特性, 抑制 HF 侵蚀和电解液分解, 稳定电极材料表面结构稳定性, 也可显著改善高温循环性能与倍率性能. 如对 LiMn_2O_4 分别包覆 MO_2 ($M = \text{Zn, Ti, Si}$) [P1-156]、普鲁士蓝 [P1-100], 对 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ 包覆 C [P2-262]、氧化物 (Al_2O_3 [P2-263]、 TiO_2 [P2-263]、 ZnO [P2-263, P2-189]、 MgO [P2-263, P2-189, P1-226]、 Bi_2O_3 [P2-263]、 Li_2MnO_3 [P3-207])、或采用硝酸处理将表面少量 Ni^{2+} 氧化为 Ni^{3+} 以降低 16d 位离子有序性 [P3-146]. 另外, 材料颗粒的形貌与结构、晶粒形态对倍率与循环特性的影响应引起特别关注, 如制备存在适当内部孔隙的球状 LiMn_2O_4 [P1-204], 添加明胶 [P3-116] 或聚合物模板剂 [P1-162, P3-104] 制备出高晶化材料, 用沉淀法 [P1-141, P1-172, P3-237] 或水热法 [P1-213, P2-240] 所制球形或特殊形貌的前驱体 (如 MnO_2 、 Mn_3O_4 等) 热处理制得高密度或特殊形貌的材

料, 都可显著改善材料的电性能.

磷酸铁锂仍然是锂离子电池正极材料研究中的热点. 磷酸铁锂由于成本低、结构稳定、安全性好、循环寿命长等优势, 是目前较为理想的动力型和储能型锂离子电池正极材料. 为提高其导电性, 以满足电池高倍率充放电, 主要的改进手段有: 颗粒纳米化、碳包覆、离子掺杂和与其他材料复合. 其中, 颗粒或晶粒纳米化是十分重要的措施. 从报道结果来看, 制备纳米颗粒 LiFePO_4 材料的主要研究方法是溶剂热法 [P1-90, P1-98, P1-122, P1-161, P2-27, P2-37, P2-229, P2-242, P3-95, P3-108, P3-147, P3-227, P3-230], 其次还有微波法 [P1-89, P3-198]、模板法 [P1-101, P1-104, P1-136]、超声波喷雾干燥法 [P1-102]、电纺技术 [P1-103, P1-219, P3-163]、微乳液法 [P2-192]、高频感应热法 [P3-190] 和蒸汽辅助固相反应法 [P3-192]. 碳包覆的研究主要集中在碳源化合物的选择和包覆技术上, 如碳源的选择有芳香族化合物 [P1-137, P3-94] 和多羟基化合物. 离子掺杂主要是 Fe 位的取代掺杂, 如 Mn 的掺杂 [P1-84, P1-214, P1-219, P2-27, P2-247, P2-251, P2-252, P3-222]、Ni 的掺杂 [P1-187, P1-214, P2-202]、Ag 的掺杂 [P1-211]、V 的掺杂 [P2-202] 和 Ti 的掺杂 [P2-205]. 与导电材料的复合时导电材料的选取主要有 VO_x [P1-220]、石墨纳米纤维 [P2-48]、石墨烯 [P2-206, P2-236, P2-255] 和碳纳米管 [P3-122]. 此外, 还有一些 LiFePO_4 材料的充放电机理研究、制备过程中的颗粒形貌控制研究等.

3 锂离子电池负极材料

目前, 有关锂离子电池负极材料的研究已经进入纳米时代, 约 70% 的论文涉及纳米材料的制备与性能研究. 此外, 研究者着重关注负极材料的形貌、界面与性能之间的关系, 制备形貌规整、结构有序的材料, 研究两者之间更深层次的科学关系, 期望能更透彻地理解材料的结构, 得到性能更好的负极材料. 如有序介孔 WO_3 [P1-63], TiO_2 纳米管阵列 [P2-10], M_3O_4 ($M = \text{Mn, Fe, Co}$) [P2-102], 硅纳米线及多孔硅 [P2-103]、有序多孔的 Si@C 纳米杆或纳米球 [P1-29] 以及硅纳米管阵列 [S5-3] 等. 绝大多数的纳米负极材料导电性较差, 需要对材料进行导电层包覆或负载到导电材料上. 随着石墨烯的成功制备, 越来越多的研究者开始用导电性更好的石墨烯来负载纳米活性

材料.

硅、金属氧化物、合金以及 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 是目前锂离子电池负极材料研究领域内最受关注的 4 个方向. 在本次会议中有关这 4 类材料的论文占负极材料相关论文的 80%. 由此可见, 高容量、高能量密度、优良循环性能及高安全性是锂离子电池负极材料领域的研究热点.

硅负极材料因其具有极高的理论比容量(4200 mAh/g), 仍然是锂离子电池负极材料的研究热点, 占负极研究文章的 30%. 研究的方向主要是纳米尺度的硅负极材料(纳米粒子、纳米球、纳米线、纳米管或纳米片)[S5-3, S8-1-S8-4, P1-51, P1-54, P1-60, P1-74, P1-77, P2-92, P2-103 等等], 以及硅合金[P1-18, P1-40]. 绝大部分有关硅负极材料的研究聚焦在纳米尺度上, 并研究其形貌结构与性能之间的关系. 美国斯坦福大学的崔毅在大会报告中总结了其研究小组在硅纳米材料上的研究成果. 他们设计了各种结构(从硅纳米线、纳米管, 到纳米空心球, 再到有刚性包覆层的纳米空心球)来克服硅负极材料的体积变化大导致的容量衰减快的问题, 并取得显著的成果. 日本早稻田大学的 Osaka、韩国蔚山科学技术大学的 Park、美国佐治亚理工大学的 Yushin、中国科学院物理所黄学杰等人也就各自在硅负极材料方面的科学研究做了大会报告.

金属氧化物(MO: M 主要为第三周期过渡金属元素)负极材料一般具有高的理论比能量密度、高的真密度及比 LiC_6 更好的安全性, 研究人员希望在其中寻找能够替代现有商品化的石墨负极材料. 一般形态的金属氧化物负极材料导电性差、锂嵌入脱出时的体积变化较大、容量衰减较快, 需要控制其粒径大小、形貌, 并进行改性掺杂或包覆[P1-14]. 在本次会议中, 研究者通过控制金属氧化物负极材料的一次粒径(大多被控制到纳米尺度)或形貌(多孔)来抑制体积变化导致的性能劣化, 并通过碳的包覆或和石墨烯复合来提高材料的导电性, 改善材料的倍率性能. 如 MnO/C [P1-13]、 $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{石墨烯}$ [P1-14、P2-3]、 $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{多孔碳}$ [P1-25]、 $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{C}$ 复合物微球[P1-68]、 $\text{Co}_2\text{O}_3/\text{石墨烯}$ [P1-44]、 $\text{MoO}_2/\text{石墨烯}$ [P1-45]、 $\text{TiO}_2/\text{碳纳米管}$ [P2-109]、 $\text{Mn}_3\text{O}_4/\text{有序介孔碳}$ [P2-93]、 $\text{CuO}/\text{石墨烯}$ 和 $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{石墨烯}$ [P2-110]等. 除金属氧化物材料外, 还有少量的金属硫化物负极材料的研究论文, 如 $\text{CoS}/\text{石墨烯}$ [P1-17]、 $\text{NiS}/\text{碳纤维}$ [P2-2]、 $\text{MoS}_2/\text{石墨烯}$

[P1-23, P2-94]等. 在金属氧化物负极材料中, 有关氧化铁及氧化钛的研究报告相对较多. 尽管金属氧化物的容量较高(一般超过 400 mAh/g), 循环性能好, 但其首次效率较低, 电压平台也较高, 尚需要进一步的研究.

合金的研究相对较少, 其中的研究重点是 Sn 基负极材料, 如介孔结构的 Sn-C-SiO_2 [P1-46]、纳米 Sn/石墨烯[P1-52]、 SnSb/C 纳米复合材料[P1-59]、纳米晶 SnCo/C 复合材料[P1-70]、 Sn/C 纳米粉[P2-95, P2-162, P3-8]、 TiSnSb [P2-158]、 3DOM Sn-Ni [P2-164]等. 还有一些其他合金材料的研究, 此处不做详细介绍. 通过这些研究发现, 合金负极材料的研究方向仍然是活性材料颗粒纳米化、多重缓冲结构和多组分复合方式.

此外, 在研究嵌入/脱出锂的过程中体积变化较大的负极材料中, 黏结剂具有很重要的作用. 高弹性模量的黏结剂能够在较大的体积变化冲击下仍保持良好的粘结性能, 因此能够保持负极材料在体积变化过程中材料尺度及结构的稳定, 从而获得好的循环性能, 如 $\text{PAH}_{0.2}\text{Na}_{0.8}$ [P1-38]和 PVDF/PI [P2-108]等.

$\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 是研究较为集中的一个负极材料. [P1-1]论文中报道了溶剂热方法制备的纳米(~ 10 nm) $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 颗粒, 并采用原位 XRD 方法比较了纳米颗粒材料与微米颗粒材料在充放电循环中的不同结构变化. [P1-12]报道的方法是, 先采用电化学阳极氧化的方法制备 TiO_2 纳米管, 再通过水热方法制备 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 薄膜负极, 电极表现出非常优异的高倍率性能和充放电循环性能. [P1-22]的方法则是壳聚糖为碳源, 采用溶胶凝胶法制备了碳包覆的 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 材料, 与不进行碳包覆的材料相比, 将放电比容量从 132mAh/g 提高到了 142mAh/g. [P1-24]的方法则采用 UV 光辅助制备了颗粒表面修饰聚苯胺和石墨烯导电剂的 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 材料, 修饰后的材料增加了比表面积和孔隙, 从而表现出了优异的电化学性能. [P1-33]采用原位喷雾热解的方法制备了碳复合的纳米晶 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 材料, 10C 倍率下充放电循环 500 次, 放电比容量保持在 145.8 mAh/g. [P1-37]以 TiO_2 和 Li_2CO_3 为原料制备 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$, 研究了不同类型 TiO_2 和不同比例锐钛矿/金红石混合原料对制备的影响, 分析了热处理时锂离子在不同原料中的扩散方式. [P1-41]制备了 Sn 和 Cu 掺杂的 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 材料, 研究了 Sn 和 Cu 掺杂对材料物理、电化学性能的影响. [P1-64]采用

电纺丝的方法制备了一维结构的 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 纳米纤维, 有效缩短了锂离子和电子的扩散路径, 材料在超过 10C 倍率下仍然具有很好的充放电性能. [P1-75]通过阳离子掺杂取代 Ti 以提高材料电子导电性, 通过颗粒表面修饰抑制活性材料与电解液间的反应. [P1-76]采用溶胶凝胶法制备了 Ti 位 Al 掺杂的 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 材料, 从而改善了材料的大倍率电化学性能. 由于在高温热处理时锂的挥发, 造成了在采用固相反应合成 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 时常有不纯相生成. [P1-79]研究了反应原料中不同的 Li/Ti 摩尔比对生成的产物及产物电化学性能的影响. 为提高 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 材料的电子和离子导电性, 颗粒纳米化是一种十分有效的途径. [P2-14]采用一种新型的连续脉冲水热反应法制备了纳米晶 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 材料, 研究了不同的脉冲频率和合成温度对晶粒大小的影响. [P3-7]采用一种新型的阳离子 M 掺杂取代 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 中的 Ti, 增大了晶格参数, 减小了颗粒尺寸 (300~400 nm), 提高了材料的电子和离子导电性, 使材料具有较高的高倍率充放电比容量. [P3-11]研究了 Al 和 Ga 的同时掺杂对 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 材料电化学性能的影响. [P3-42]采用水热和离子交换的方法制备了直径为 100 nm 的 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 纳米棒, 并通过表面修饰进一步提高了材料的动力学性能. [P3-63]研究表明, 适量的 Li_2TiO_3 或者 TiO_2 不纯相有助于改善 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 材料的高倍率电化学性能. [P3-64]研究了不同量的 Zr 掺杂对 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 材料的物理和电化学性能的影响. [P3-70]采用电纺的方法制备了 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 颗粒, 材料在 0.2C 倍率下的放电比容量达到 165 mAh/g, 1C 倍率下充放电循环 380 次, 容量几乎不衰减. [P3-90]采用水热法制备了平均粒径为 2 μm 的球形颗粒, 每个微米颗粒都由结晶度非常高的纳米颗粒组成, 该材料表现出非常好的高倍率电化学性能. [P3-91]采用蒸汽辅助固相反应的方法制备了颗粒大小为 200 nm 的 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 材料, 蒸汽辅助缩短了热处理时间, 制备出的材料具有较好电化学性能.

4 锂离子电池电解质及其隔膜

在电解液及隔膜方面值得关注的主要有以下研究内容. 电解液中加入添加剂可以改善 Si 基材料的性能. [P1-291] 利用 LiBOB 作为电解液添加剂, 可以改善 SiO 电极的循环性能. [P1-299]在 EMI-TFSI 电解液中加入碳酸乙烯撑(vinylene carbonate), 明显改善

了 Si 负极性能. [S12-2] 采用了具有可控孔结构的聚对苯二甲酸乙二醇酯(polyethylene terephthalate, PET)基复合隔膜, 这种复合隔膜具有热收缩小、电解液润湿性好、离子易传输及电极兼容性好等优势. [P1-273]采用具有三维有序孔结构(three dimensionally ordered macroporous, 3DOM)的隔膜材料, [P1-256]采用正丁醇制孔剂制备 PVDF-HFP/PMMA 多孔复合隔膜, 可以获得更好的电池性能. [P1-277]在隔膜表面原子沉积(atomic layer deposition, ALD) Al_2O_3 薄膜, 可以改善隔膜的热收缩性和电解液的浸润性. [P1-234]采用 $\text{PYR}_{14}\text{IM}_{14}/\text{PYR}_{14}\text{TFSI}$ 复合离子液体电解质, 降低熔点, 改善锂离子的低温传导性能. [S11-2]采用新型锂盐 $[\text{Li}(\text{G3 或 G4})][\text{TFSAl}](\text{G3: triglyme, G4: tetraglyme})$, 可用于 5V 电极材料和 Li/S 电池.

固态电解质成为本次大会的热点. 采用掺杂 Al_2O_3 (含有部分 Ni 或 Mn 元素)改性的 PEO 电解质 [P1-253], 或采用无机填料改性(Al_2O_3)的聚合物基 (MG30)复合电解质[P1-229], 可以明显改善电池室温电导性能. [P1-240]制备的新型凝胶电解质, 具有 $10^{-2}\sim 10^{-3}\text{S/cm}$ 的室温电导率. [S11-5, P1-252] 采用有机离子塑性晶体(organic ionic plastic crystals, OIPCs), 其不仅具有离子液体的特点(如高电导、热稳定性与电化学稳定性好、非易挥发性等), 还具有固态与“塑性”的优势, 在研发复合电解质与锂金属电池方面具有很好的前景.

[P1-265, P1-268]采用具有石榴石晶体结构的 $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}(\text{LLZ})$, 同时采用溶胶-凝胶工艺或元素掺杂的方法, 降低反应温度, 可以提高该无机固态电解质其离子电导. [P1-305]制备了锂离子掺杂的 $\text{AEO-Al}_2\text{O}_3\text{-B}_2\text{O}_3$ 体系(AE: 碱土金属)的无机固态电解质. [P1-232, P1-245]对 $\text{Li}_{3x}\text{La}_{(2/3)-x}\text{TiO}_3(\text{LLT})$ 电解质进行了电学性能与拟合电路模型的分析. [S11-3, P1-230]制备了具有一维传导通道的 $\text{Li}_{10}\text{GeP}_2\text{S}_{12}(\text{LGPS})$ 晶体, 室温(27 $^{\circ}\text{C}$)电导率可高达 10^{-2}S/cm , 是目前报道最高的无机固体电解质材料. [P1-254]采用无定形结构的 $\text{Li}_2\text{S-P}_2\text{S}_5$ 体系玻璃陶瓷, 通过改变组元配比及加入第三种成分, 可使其组成在较大的范围内变化, 室温电导率可达 10^{-4}S/cm . [P1-263]利用 PLD 技术制备 $\text{Li}_2\text{S-GeS}_2$ 薄膜, 电导率最高可达 $1.8\times 10^{-4}\text{S/cm}$. [P1-235]制备了 $\text{MgI}_2\text{-Mg}_3(\text{PO}_4)_2$ 二元体系固体电解质, 其室温电导率可达 $2.29\times 10^{-4}\text{S/cm}$. [P1-236]制备了 $\text{LiI-Li}_2\text{WO}_4\text{-Li}_3\text{PO}_4$ 三元体系固体电

解质, 其室温电导率可达 10^{-3} S/cm. [P1-257]制备了 $\text{Li}_{1+x}\text{Al}_x\text{Ti}_{2-x}(\text{PO}_4)_3$ ($x = 0\sim 1$) 固态电解质, 当 Al 含量少于 50% 时, 为单相 NASICON 结构; 当 Al 含量超过 50% 时, 为棱方与正交两相的混合, 降低了电导. 当 $x = 0.3$ 时, 电导率最高, 可达 8.16×10^{-4} S/cm. [P1-260]用 Si 掺杂的 LATP 材料制备 $\text{Li}_{1+x+y}\text{Al}_x\text{Ti}_{2-x}\text{Si}_y\text{P}_{3-y}\text{O}_{12}$ 固体电解质, 总电导可达 1×10^{-3} S/cm. [P1-264]制备了 $\text{Na}_3\text{PS}_4\text{-Na}_4\text{SiS}_4$ 体系固体电解质, 当组成为 $94\text{Na}_3\text{PS}_4\text{-}6\text{Na}_4\text{SiS}_4$ 时, 可获得 7.4×10^{-4} S/cm 的电导率.

5 锂硫电池

以锂为负极、硫为正极的锂/硫二次电池, 由于其较高的理论能量密度(2600 Wh/kg), 成为最具发展潜力的新型高能化学电源体系. 在本次会议上, 锂/硫电池的相关研究也成为高比能二次电池的研究重点之一[S5-1, S5-3, S5-4, S7-1, S7-2], 研究与研发内容涉及金属锂负极、硫碳复合材料、离子液体电解液和锂硫二次电池体系的构筑等.

从大会报告与墙报展看, 硫基复合正极材料的性能改善仍然是目前的研究重点和热点, 这也是制约锂/硫电池发展的瓶颈之一. 这种硫基复合材料以硫(包括 Li_2S)碳和硫聚合物复合材料为主, 研究所选用的基质材料包括碳纤维、碳纳米管、介孔碳、石墨烯、导电聚合物等[P1-105, P1-106, P1-143, P1-148, P2-25, P2-199, P2-268, P2-287, P2-298, P2-333, P3-144, P3-229]. 当然, 从复合材料的组成看, 已经不限于单一的基质材料, 如硫-碳-聚合物的多重复合也是研究的趋势之一. 其中, 从提高电池的比能量考虑, 需要提高复合材料中硫含量和提高电极整体的电化学容量, 研究显示复合材料中的硫含量尽可能大于 60 wt%. 同时, 硫基复合材料在不同电解液中的电化学反应行为表现明显不同. 这些电解液可以简单化分为碳酸酯类和醚类溶剂为基的电解液. 在碳酸酯类溶剂的电解液中, 多硫化物的溶解程度较少, 往往可使硫基复合材料获得具有稳定的循环性能. 但这类电解液对复合材料的硫含量较为敏感, 过多的硫含量导致复合材料的放电容量锐减. 在醚类溶剂的电解液中, 硫活性物质的利用率较高且电位平台较高, 但在此类电解液中, 复合材料的循环稳定性相对较差.

在金属锂负极修饰和锂硫电池的构筑方面, 美国 PolyPlus 电池公司重点研制基于陶瓷膜保护的金属

锂负极[S5-4], 这种陶瓷膜保护的金属锂负极既可以用于锂空气电池的负极, 也可以用于锂硫电池的负极. 目前该公司以此陶瓷膜保护的金属锂负极构筑的锂硫电池的能量密度达到 300 Wh/kg 以上. 日本横滨国立大学的研究显示, 将离子液体引入到锂硫电池体系中可有助于稳定硫电极的循环性能、提高硫活性物质的利用率和改善库伦效率. 该研究测算的锂硫电池的能量密度可达 500 Wh/kg[S11-1]. 特别需要指出的是, 在此次会议中, 锂硫电池研究正逐步向研发转变, 一些商业化公司的介入有助于推进锂硫电池的研发进程. 即, 锂硫电池的研究不再限于反应机理和材料体系的研究, 商业化公司更加关注电解液添加剂、集流体的选择、隔膜和极片成型技术以及电池整体设计的技术研发.

虽然锂硫电池的研究已经取得了有较大进展, 但目前锂硫电池距离商业化进程还有很大距离, 无论是电极反应机制、硫电极材料、金属锂负极、电解液, 以及电池结构设计都需要进行深入研究. 部分报告也提及, 锂硫电池尚需要 5 年左右的时间才可能进入到商业化进程[S5-4], 电池的重量比能量需要大于 300 Wh/kg, 并逐步向 500 Wh/kg 的目标发展. 同时, 针对不同的应用需要, 除考虑提升电池的重量比能量外, 也需要考虑电池的体积比能量[S5-1].

6 超级电容器

本次会议上 45 篇有关超级电容器的论文, 显示超级电容器依然是储能技术的研究热点. 采用电纺丝法制备微米级的碳纳米纤维, 表现出较好的机械性能和电化学性能, 在水系电解液中比容量高达 250 F/g[S10-1]. 制备功能化的 RGO 具有特殊的 3D 结构避免了片层间的团聚, 在水系电解液(Li_2SO_4)的容量为 295 F/g [P3-345]. 微波辅助还原氧化石墨的过程为: 将 0.1g 的 GO 分散到 100 mL 的去离子水得到均质的悬浮液, 随后加入 10 mL 的 35 wt% $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 和 2 mL 水合肼, 密封微波辅助下 100 °C 保持 8 h. 以 5 mol/L KOH 为电解液, 100, 200 和 500 mA/g 的电流密度下的容量分别为 143, 130 和 114 F/g[P3-373]. 介孔 N 掺杂 C 薄膜电极: 采用介孔 Si 薄膜作为模版, 含 N 的 PPy 作为 C 源; F 掺杂 AC 材料, F 以 F-C 化合键的形式存在于材料中, 以 1.8 mol/L TEMABF₄/CAN 为电解液, 容量为 18.29 Fcc⁻¹. [P3-367]以 ZnCl_2 和

KOH 作为混合活化剂来制备富含介孔的硬碳, 通过调节混合活性剂的比例来改变硬碳材料的表面和孔结构, 该材料容量可达 190 F/g. [P3-363]GS/AC(GS 的含量~0.04 wt %)混合物: 容量 208 F/g(~6 A/g), 2000 次循环容量几乎不衰减(4 A/g) [P3-348]. 以 EG(乙二醇)为还原剂制备 RGO/PPy 混合物, 该混合物保持了 GO/PPy 的结构, 且呈现出较高的电导率和比容量, 500 mA/g 的电流密度下, 比容量高达为 450 F/g [P3-376]. 采用共沉淀法制备 Ni-V-O 的纳米混合物: 复合物的粒径 100~200 nm, 在 1 mol/L KOH 电解液中, 2 mV/s 的扫速下容量为 325 F/g. MnO_x/RGO 复合电极, 采用水热法制备 NiO/GS 复合电极, 当 NiO 的含量为 70%时, 0.1 A/g 的电流密度下的容量为 384 F/g [P3-394]. 采用电化学沉积法制备多孔 Ni(OH)₂, 在 1 mol/L KOH 中, 2 mV/s 的扫速下, 容量高达为 1033 F/g[P3-362].

采用共沉淀法制备 Fe₃O₄/AC 的混合物, 其中 Fe₃O₄ 的含量为 10 wt%时, 该混合物的容量为 184 F/g (10 mV/s), 而纯相的 Fe₃O₄ 的容量仅为 60~80 F/g[P3-370]. 采用微波辅助技术合成 Mn₃O₄/GS 复合物, Mn₃O₄ 的粒径为 40~100 nm, 该纳米混合物的容量为 153 F/g(5 mV/s), 循环 300 次后容量高达为 315 F/g, 这主要是 Mn^(2+, 3+)被氧化为 Mn⁵⁺[P3-374]. 采用电镀法将 MnO₂ 纳米颗粒致密的沉积在 CNTs 上, 该混合物容量高达为 360 F/g [P3-393]. 混合型超级电容器成为研究热点[S10-2, S10-4, S10-5]. Ti 基氧化物 (H₂Ti₆O₁₂)/OHMMC (有序多级孔碳: 比表面积 1917 m²/g, 平均孔径 3 nm, 容量 146 F/g): 该混合电容器能量密度高达 90 Wh/Kg. LTO/MCNAs (有序介孔碳纳米纤维阵列: 比表面积 1270 F/g, 容量 152 F/g): 该混合电容器能量密度高达 80 Wh/Kg. (nc-LTO/SGCNT(单壁碳纳米管))/AC: LTO/SGCNT 表现出超高的倍率性能 300 C 和 1200 C 的容量分别为 107 和 78 mAh/g, 快速充放电 3.6 s (1200 C). 该混合电容器的能量密度为 AC/AC 双电层电容器的 4.5 倍. 石墨烯基纳米混合材料应用于混合电容器有 LTO/RGO, LFP/RGO, LMO/RGO, LiCoO₂/RGO, 金属氧化物/RGO.

7 锂离子电池及其电源系统

在电池组件改进与电池设计方面, 有 3 篇关于隔膜、3 篇关于集流板、1 篇关于电池组件间相互影响

的研究值得介绍.

隔膜的热稳定性对电池安全性有重要影响. 韩国 LG Chemical 公司的专利技术(safety reinforced separator, SRS)在隔膜的两侧涂布数微米的 Al₂O₃ 层, 可以减少隔膜在高温下的收缩率, 但同时增加了隔膜厚度, 不利于提高电池的能量密度. [P1-277]在 PP 微多孔隔膜上进行了 6 nm 厚的 Al₂O₃ 分子层沉积 (atomic layer deposition), 在不增加隔膜厚度的情况下提高了隔膜对极性电解液的亲和性, 增加了隔膜的热稳定性.

锂金属二次电池有较高的能量密度, 但锂离子在锂金属负极上析出及枝晶状生长不仅缩短循环寿命, 也带来了安全隐患, 致使锂金属二次电池迟迟得不到商业应用. [S17-2, P1-273]中的研究表明, 使用三维有序多孔膜(3DOM)可以控制结晶形态, 抑制枝晶生长, 大大提高循环寿命. 该效果在纽扣电池及软包型电池(1~2 Ah)中均得到了验证. 传统 PP 和 PE 隔膜孔隙分布不均匀, 使得电极表面电流密度不均匀, 枝晶容易生长; 而 3DOM 膜的孔隙密度分布均匀, 电流密度的均匀性有所提高, 枝晶生长得到了抑制.

用于隔膜的有机物(polyolefin)属于疏水性材料, 对锂离子电池中极性有机电解质的亲和性较差. 这既影响注液工序中的渗透速度(增加时间和成本), 又影响循环使用中隔膜对电解液的保持性(降低寿命). 自然界中生物在进化过程中常常演化出具有特异功能的结构与成分, 比如珠蚌的分泌物对湿滑的岩石有极强的粘结作用. [P1-306]中的研究分析了珠蚌分泌物的主要成分及其化学构造, 采用具有同样构造的化学物质(polydopamine)对 PE 隔膜进行浸渍处理, 可以将水的接触角从 108°(疏水)减小到 39°(亲水), 而基本上不改变隔膜的孔隙度及孔径分布. 吸液量也从 96%提高到 125%, 从而使隔膜的导电率和电池的寿命得到改善.

PF₆⁻ 是引起铝箔孔蚀(pitting)的主要原因. [P1-338]中的研究发现, 使用石墨烯氧化物包覆正极铝箔有助于抑制铝箔的腐蚀. 作者推测石墨烯表面阴性能基能够排斥 PF₆⁻接近铝箔, 从而抑制腐蚀的进行.

[P1-330]研究了集流板的 CVD 表面处理对电池的倍率特性及寿命的影响. 将铜箔和铝箔放在 600 °C 高温反应箱中, 通 20 h CH₄, 可以得到碳包覆的铜箔或铝箔. CVD 处理可以除去表面氧化层, 使表

面变得疏水,有助于增加电极活性层对集流体的黏结力,降低界面阻抗,从而提高电池的倍率特性及循环寿命。

锂离子电池中使用的铝箔主流采用压延法制成。[P3-254]对压延铝箔和电解铝箔的机械、电化学及电池中的使用特性进行了比较,发现电解铝箔有更大的拉伸强度,且拉伸强度在 0~500 °C 范围内基本不变。电解铝箔的氧化电位要高于压延铝箔。电解铝箔表面有微小的凹凸,有助于电极层活性材料的粘附,从而降低界面阻抗,提高电池寿命。

[S17-6]利用三电极电池探讨了负极和添加剂对正极电压、电阻、寿命的影响,强调了电池中各个部件的密切关联。研究表明,循环使用中随着负极表面 SEI 膜的生长,可移动锂离子逐渐减少,负极难以进入到满充状态,充电结束时的电压逐渐升高。由于通常充电时控制的是整个电池的电压,因此,随着负极电位的升高,正极电位也逐渐升高,这将可能引起正极过充和电解质分解,从而造成正极过电压增大。表面积大的石墨负极形成 SEI 时消耗锂离子较多,正极的充电结束电压上升较快。正极过电压上升大约 30 mV,正好对应石墨负极最后两个电压平台的差值。硅负极由于反复充放中体积变化大,消耗锂离子的速度更快,正极的充电结束电压上升更快。在电解质中加入 2% 的 VC 添加剂,改善 SEI 的形成,可以减小充电结束后正极的电压上升。由上述实验结果可以看出,电池间正负极之间在性能和衰减上存在密切的关联,要想充分发挥正极的性能,需要选好负极及电解液的组成。

在电池特性评价上,Yazami 教授的研究小组用了 10 年时间,开发了热力学谱方法(thermodynamic spectroscopy)和微分熵谱法(differential spectroscopy),通过跟踪电池容量衰减过程中不同荷电状态(SOC)下电池熵系数(entropy coefficient, OCV 对温度的导数)的变化,从中可以区分分别发生在正极和负极上的各种相变[S14-3]。熵系数随 SOC 的变化曲线中存在多个清晰的拐点,分别对应着正负极中不同的相变。热力学谱方法能够提供 OCV 曲线所不能提供的相变信息,且不用打开电池就能分辨出电池正负极材料的主要成分。如果跟随高温静置或高电压静置测量多个 SOC 下的熵系数,并用后期的熵系数减去初始值,则能清晰地显示变化最大的 SOC 区间。将变化最大的 SOC 区间提出,画出熵系数随时间的变化,

则可考察电池(电极)变化的历程,并能比较不同应力因子对电池材料结构的影响。

在模拟与仿真方面有近 20 篇墙报,分别研究了电池性能、热管理、短路等安全性等问题。在此推荐两篇文章。美国国立再生能源实验室(NREL)开发了一个多尺度和多维模型框架,涵盖从原子、粒子、电极、电池、模块到系统等多个尺度[P1-366]。在电池层次对软包型和卷绕型采用正交连续模型,运用上述模型对电池的形状因子(form factors)和极耳数量进行了模拟研究。美国通用汽车公司尝试通过仿真模拟考察了电池过电压中动力学和输运过程各自所占的比例;考察了活性粒子中、界面及电解液中产生过电压的各种过程,以此来增加对电池材料、结构对电池性能影响机理的理解,并指导电池设计的改进[P1-388]。作者选用基于 Newman 的电化学机理模型,花费了较大精力来测量对应于不同材料的模型参数。

在电池系统电源研究方面,[P2-69]研究了低温下快速充电策略问题,5 min 内可以将起始温度为 0 °C 的电池充电至 80%。对容量为 1.2 Ah 的 18650 电池使用 20A-9s 的脉冲充放,2 min 内可以将电池温度从 0 °C 升至 25 °C,再用 20 A 恒流充电,3 min 内可将电池充电至 80%。传统的 1C 恒流充电需要 50 min,且循环寿命远不如脉冲充电。脉冲充放电可以避免负极表面的锂离子浓度达到饱和,从而防止锂离子析出,同时利用充放中的不可逆热加热电池,可在电池温度升高后再使用大电流快速充电。控制脉冲充电的关键在于一个脉冲内的充电量要小于某个阈值,如果超出该阈值,将会造成锂离子析出,不仅减少寿命,也会埋下安全隐患。[P1-348]研究了利用差分脉冲充电(differential pulse charging)方法,以调整 SEI 膜电化学特性并增加循环稳定性。通常首次充电采用 CC-CV 充电方法,形成 SEI 膜。本研究在 CC 阶段使用差分脉冲充电(附加 0.1 C 的充电脉冲),发现有助于提高电池的循环寿命。作者用 SEM、EDS、EIS 等方法研究了 SEI 膜的结构和阻抗特性。[P2-90]研究了电池组故障分级在线诊断方法。利用电池组整体定流放电(相当于匀速行驶工况),可以发现总电压异常的电池串。利用电流阶跃法(相当于加速行驶工况),可以发现不同模块中电压变化异常的单体电池。将模块拆解,对每个电池进行阻抗谱测试,并未发现单个电池内部出现问题。由此可推断,电池之间的电气连接阻抗较大,需要改进个别电池之间的强电连接。

作者进一步研究了利用车载电流噪音进行阻抗谱估计的方法, 该方法既可简化系统构成, 又提高了对电池组的监测能力.

电动汽车需要较大的能量和功率, 需要大量大型单电池成组使用. 电池组的性能、寿命、安全性取决于对电池成组使用时特性的深入理解. [P2-394]以三串一并(3S1P)为例研究了电池成组使用时状态估计和性能衰减问题. 电池间的不一致性给电池组的荷电状态估计带来了挑战. 作者比较了5种估算办法, 最好的一种误差在1%以内.

在电池衰减/劣化的寿命实验与机理模型研究方面, 在单体及电池系统相应的墙报分区内, 以电池衰减为研究对象的论文共计12篇. 首先, 在寿命实验的工况选择上, 分别改变寿命实验中的充放电倍率[P1-367, P1-392]、环境温度[P1-373, P1-392]、充放电起止电压[P1-373]、SOC的区间位置与区间大小[P1-373, P1-392]等因素, 观测了电池在循环中的容量、阻抗以及微观结构改变. 如, 论文[P1-367]采用1.5 Ah的LFP/石墨电池, 在室温下以4C倍率进行了数千次充放循环实验, 而后, 对循环电池的正负极进行检测, 并探讨了电池在高倍率循环下产生衰减的微观机理. [P1-373]的作者对以 $\text{Li}(\text{NiMnCo})\text{O}_2/\text{C}$ 为正极材料的2.05 Ah 18650电池进行了加速寿命实验, 观测了电池在不同环境温度、不同充放电电压区间时其容量与阻抗的变化, 还研究了电池循环时所处SOC区间(包括区间位置与区间大小)对电池衰减的影响. [P1-392]的作者研究了以NCM/石墨为材料的某款17.5 Ah电池的循环寿命与日历寿命, 获取了电池在不同环境温度、充电倍率、放电倍率、SOC循环曲线下的容量衰减数据, 并以此为基础推导出了预测电池寿命的半经验模型. 其次, 在电池衰减的微观机理解释/模型方面, 讨论了多种微观演变与电池衰减的相关性. [P1-375]的作者讨论了锂离子电池相变过程引发的应力变化、活性物质的溶解脱落及其上的裂缝生长、SEI膜的形成等多种微观演变对电池寿命的影响机理. [P1-383]论文中, 作者指出, 电池的衰减与电极与电解液界面的变化有关, 通过对于循环后两类电池的正极, 即 $\text{Li}(\text{NiCoAl})\text{O}_2$ 与 $\text{Li}(\text{NiMnCo})\text{O}_2$ 材料进行检测发现, 其表面均覆盖有新形成的贫锂态立方相(cubic phase). [P2-362]的作者将引发电池衰减的因素分为两大类, 一类为电池使用工况, 包括正常使用工况及由不当的电池均衡方法或充电策略失

效引发的短期过充情况; 另一类为电极电解液界面上SEI膜的形成与发展. [S16-4]作者分析指出, 电池内部电流分布的不均匀性将导致较大的电解液浓度梯度, 这是造成电池衰减的重要原因之一. 再次, 在所采用的检测手段上, GD-OES (glow discharge-optical emission spectroscopy) [P1-389]、全电子产额(total electron yield mode)XANES [P1-383]以及EIS[P2-365]等多种手段得到了应用. [P1-389]的作者采用GD-OES方法, 研究了电池容量衰减前后正极表面至正极集流体的各层锂离子数量变化, 以及负极表面SEI膜的变化情况. [P2-365]的作者指出, 利用EIS方法对循环中的电池进行定期检测可以发现, 电池老化对0.1~1 Hz频带内对应的阻抗具有最大的影响.

另外, [P2-363]和[P2-369]的作者研究了电池老化后的安全性变化. [P2-363]作者指出, 老化后电池的热特性发生了改变, 并推断这类改变增大了老化后电池发生安全事故的概率. [P2-369]的作者对电池进行了固定工况下的加速寿命循环实验, 并对老化后的电池进行了安全测试, 结果表明, 老化后电池的安全程度与电池的容量衰减情况存在一定的相关性. 最后, 值得一提的是, 对于大部分电化学体系, 短期循环中电池的库仑效率的精确测量结果, 对于电池在长期循环过程中的衰减表现具有较好的代表性[S16-1]. 这表明, 可以通过建立精确测量系统来减少研究不同因素对电池衰减特性影响所需的时间.

8 结语

这次会议展示了锂离子电池研究的最新动态, 研究热点主要集中在高容量富锂锰基材料、5V尖晶石材料、钛酸锂负极材料、硅基负极材料, 以及磷酸铁锂材料. 除此之外, 锂硫电池、超级电容器和锂空气电池也是本次会议的热点. 除了材料研究, 有关电池和电源相关的工程科学研究也越来越受到重视.

顺应高比容量电池发展的需求, 高容量层状富锂锰基材料是重要研究方向, 尤其是该材料的充放电机理和容量衰减机理的研究揭示了材料的倍率性能和循环性能的控制因素, 以及改进的方向. 多级纳米结构的硅材料展示了高容量硅负极材料的光明前景.

除了活性物质, 黏结剂材料的研究也是这次会议的热点之一, 伴随着新型正、负极材料的研究, 黏结剂的研究内容将会更为丰富. 除了材料研究, 有关

动力电池的研究也很多, 研究电池组性能衰减机理以及如何提高电池组的性能是未来锂离子动力电池研发的关键. 众多研究和研发机构在此次会议上展示的成果表明, 锂离子电池既是一个活跃的研究领

域, 也是一个蓬勃发展的行业.

中国的研究人员报道了大量的最新研究成果, 展示了我国在锂离子电池领域的研究开发实力, 这些成果将为我国锂离子电池产业发展奠定坚实的基础.

致谢 感谢清华大学核能与新能源技术研究院的李建军博士、王莉博士、高剑博士, 清华大学汽车工程系的李哲博士对部分内容的总结修改.

参考文献

- 1 天津电池研究所化学与物理电源技术重点实验室. 从 IMLB2012 看锂电池技术发展. 电源技术, 2010, 34(9): 868–870
- 2 何向明, 李建刚, 王莉, 任建国. 锂离子电池发展前瞻——第 14 届国际锂电池会议评述. 电池, 2008, 38: 221–224
- 3 Abstracts of the 16th International Meeting on Lithium Batteries. ICC, Jeju, Korea. June 17–21, 2012

Advance of lithium ion batteries: The 16th International Meeting on Lithium Batteries

ZHANG JianBo⁵, LIANG Fan², GAO XuePing³, LI JianGang⁴, FAN LiZhen², HE XiangMing^{1,5*}

1 Institute of Nuclear and New Energy Technology, Tsinghua University, Beijing 100084, China

2 School of Material Science and Engineering, University of Science and Technology Beijing, Beijing 100083, China

3 Institute of New Energy Material Chemistry, Nankai University, Tianjin 300071, China

4 School of Chemical Engineering, Beijing Institute of Petrochemical Technology, Beijing 102617, China

5 The State Key Laboratory of Automotive Safety and Energy, Beijing 100084, China

*Corresponding author (email: hexm@tsinghua.edu.cn)

Abstract: The International Meeting on Lithium Batteries (IMLB), which are held every two years, promotes international collaboration and cooperation and provides a forum for scientists and engineers to discuss fundamentals, innovations and applications in the field of lithium ion batteries. Meanwhile the meeting provides an opportunity for exchanging new ideas and latest results and sharing inspirations. Advance of lithium ion batteries reported in the 16th International Meeting on Lithium Batteries (The IMLB-16, Jeju, Korea, June 17 to 22, 2012) is summarized in this paper. Lithium-rich manganese-based materials, lithium titanate material, 5V spinel materials and nano-silicon anode materials become new hotspots for research. The improvement of silicon anode material and the polymer electrolyte are key areas to further improve safety and energy density of lithium-ion batteries. The lithium-sulfur batteries, lithium-air batteries and super capacitors are research areas of increasing importance.

Keywords: the 16th International Meeting on Lithium Batteries (IMLB), lithium batteries, silicon, lithium-rich manganese-based materials, 5V spinel materials, lithium titanate materials, capacity fading