

# 第一章. 化学电源基础

## 1.1. 化学电源简介

化学电源通常是指利用材料的氧化还原反应过程释放出的能量产生电能的一类器件。化学电源有一次电池和二次电池之分，一次电池是指供一次性使用，不能反复充电的电池，例如，锌锰干电池，锂/氧化锰电池；二次电池是能够反复多次充放电的化学电源，尽管目前二次电池应用范围很广，大有取代早期发明的一次的电池的趋势，但是在特定的场合，一次电池仍有其重要市场，因此本书将主要介绍二次电池，同时也会兼顾某些重要的一次电池。

通常发生在一次电池中电化学反应可逆性不好，难以再次充电，所以只能使用一次。二次电池设计的正负极具有相对较高的可逆性，能够反复多次充放电，材料结构变化不大。一次电池设计中不需要考虑充电对材料提出的苛刻要求，可以使用的电压和容量范围较宽，因此可以转化更多氧化还原反应的能量为电能输出。另外，一次电池在设计时候会尽量可能降低自放电速率，在长距离长时间储存中会比二次电池相对好一些，所以在一些电流密度需求小，使用时间长的场合可以使用一次电池，比如烟雾报警器，应急灯，手电筒等等。

随着科技的进步和消费电子的兴起，人们对化学电源的要求越来越高，可以反复充放电的二次电池，由于其性价比高，逐渐扩大市场占有率，成为最有活力和前景的化学电源。二次电池又可分为水系电池和非水体系电池。水系电池主要以水溶液作为电解质，非水体系指的是电解质为有机溶剂，尽管有大量高质量的水系锂离子电池的文献报道，但是工业界现在主流的锂离子电池还是采用有机电解液。

化学电源的构造通常需要正极、负极、隔膜和电解质四个主要组成。从氧化还原反应的角度理解，正极是氧化剂，呈现较高的电势，负极是还原剂，电势较低。二者电极电势的差值为电池的电压。从热力学的角度考虑，正负极发生化学反应的反应焓变 $\Delta H$ ，一部分响应材料熵的变化 $\Delta S$ ，另一部可以用来做有用电功 $nFV$ ，即就是反应吉布斯自由能 $\Delta G$ ，其与电压关系如下：

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S = -nFV \quad (1-1)$$

上式中 T 为温度，n 为反应过程中传递电子个数，F 为法拉第常数（96485 C mol<sup>-1</sup>），V

为电池槽压，这个关系采用国际标准单位，即焓变和吉布斯自由能单位  $\text{kJ mol}^{-1}$ 。如果  $\Delta G$  采用电子伏特 (eV)， $1 \text{ eV} = 96.485 \text{ kJ mol}^{-1}$ 。则公式变为

$$\Delta G = -neV \quad (1-2)$$

其中  $e$  为电子电量，本书将同时采用两种方式，以方便后续材料性质变化的解释。

## 1.2. 电池化学原理

### 1.2.1. 电极电势的概念

电极电势的概念通常已经在本科物理化学和电化学的教科书中给出，这里将简单回顾，并着重描述电池中各种电位或者电势之间的变化关系。以金属 Zn 在  $\text{ZnSO}_4$  的水溶液中例子来讲，当金属 Zn 棒插入到含有  $\text{ZnSO}_4$  的水溶液中，Zn 棒表面的 Zn 原子受到水分子和  $\text{SO}_4^{2-}$  离子的攻击，转变成为  $\text{Zn}^{2+}$  离子溶解到水溶液中，被极性水分包围，从而能够降低能量，留在金属中的电子在金属表面与溶液中正离子形成双电层，这种双电层电场阻止 Zn 原子继续溶解，达到一种动态平衡，这时候金属 Zn 棒和溶液相之间存在一个内电位差，这个电位差称之为电极电势  $\varphi_{we}$ ，电极电势的绝对值很难测量，但是可以找一个具有恒定电位  $\varphi_r$  的另一个电极作为参比，只需要测量二者之间差值  $\varphi_{we} - \varphi_r$ ，即可解决电化学研究大多数问题。在电化学研究中定义标准氢电极的电位为零，其他电极电势都可以与标准氢电极相比较中获得。标准氢电极使用镀铂黑的铂片，在 1 M 氢离子浓度溶液中，保持 101325 Pa 氢气分压状态的电极体系，标准氢电极电势为：

$$\varphi_{\text{H}_2/\text{H}^+}^0 = 0.000 \text{ V} \quad (1-3)$$

电池材料研究中又涉及到固体方面的研究，在材料科学和固体物理研究中，电子能量的参考基点常常选用真空或者无限远处。标准氢电极的氧化还原电势对应的电子能级相对于真空能级为  $-4.5 \text{ eV}$  ( $25^\circ\text{C}$ )。如果要在固体材料氧化还原过程与溶液电化学直接建立联系，这两套参比体系可以使用  $-4.5 \text{ V}$  差值联系起来，在电池材料和电池界面研究中，常常需要交替使用两种能量的基点。

### 1.2.2. 化学势与电化学势

标准电极电势定义了标准状态下的界面电势，实际电化学反应过程中，溶液相离子浓度并非1 M，而且电化学反应有电子转移过程，因此需要使用电化学势。首先建立溶液相离子化学势的表达式，在溶液相中离子  $i$  的化学势与浓度之间的关系为：

$$\mu_i = \mu_i^0 + RT \ln \gamma_i c_i \quad (1-4)$$

其中  $\mu$  为化学势，上标0表示的标准状态下， $\gamma$  为活度系数， $c$  为浓度， $R$  为气体常数， $T$  为温度。在电池内部需要考虑离子的电化学势，因此，上式修正为：

$$\bar{\mu}_i = \mu_i + z_i F \varphi \quad (1-5)$$

其中  $\bar{\mu}_i$  为电化学势， $z_i$  为离子  $i$  所带电荷， $F$  法拉第常数， $\varphi$  是电势。 $z_i F \varphi$  代表就是充电电荷在电势为  $\varphi$  的区域感受到的电场势能。处于平衡状态的反应，电化学势或者吉布斯自由能变化为零。利用下面关系式就可以计算电化学反应的电压，判断反应进行方向，这是设计电池反应的基础原理之一。

$$\sum_i \nu_i \bar{\mu}_i = 0 = \Delta G_{eq} \quad (1-6)$$

### 1.2.3. 电极的费米能级

电池反应存在固液相之间电子转移过程，研究电池材料中电子的转移不得不涉及固体科学的一些概念。我们首先考虑电极表面发生的一个氧化还原半反应：



其中 Red 和 Ox 表示一组氧化还原对的氧化和还原状态（比如  $Fe^{3+}/Fe^{2+}$ ）， $n$  表示反应传递的电子个数。当上述反应处于平衡状态的时候，反应两边的电化学势应该相等，因此得到如下关系：

$$\bar{\mu}_{red} = \bar{\mu}_{ox} + n\bar{\mu}_e \quad (1-8)$$

$$n = z_{ox} - z_{red} \quad (1-9)$$

其中 $z_{ox}$ 和 $z_{red}$ 表示 Ox 和 Red 所带电荷。电子在电极上的电化学势 $\bar{\mu}_e$ 可以认为等于电极材料的费米能级，于是得到了:[1]

$$\bar{\mu}_e = -\frac{(\mu_{ox}-\mu_{red})}{n} - F\varphi_{sol} \quad (1-10)$$

其中 $\varphi_{sol}$ 是溶液中电势。费米能级习惯用电子伏特（eV）做单位，因此

$$E_f = \frac{e\bar{\mu}_e}{F} = -e\frac{(\mu_{ox}-\mu_{red})}{nF} - e\varphi_{sol} \quad (1-11)$$

上式右边第一项包含氧化还原对 Ox 和 Red 对应的电极电势：

$$\varphi = \frac{(\mu_{ox}-\mu_{red})}{nF} = \varphi^0 + \frac{RT}{nF} \ln(c_{ox}/c_{red}) \quad (1-12)$$

金属电极放入溶液中的时候，费米能级除以电子电量就是金属电极的相对于真空能级的电势：

$$\varphi_m = -E_f/e \quad (1-13)$$

如果溶液相的电势也采用真空能级作为参考能级，那么很容易得出 $\varphi_m - \varphi_{sol}$ 就是金属电极的电极电势 $\varphi$ ，也就是能斯特形式的电极电势 $\varphi = \frac{(\mu_{ox}-\mu_{red})}{nF}$ 。换句话说讲，在一个氧化还原电对体系中，电极的费米能级取决于氧化还原电对得失电子能力趋势和溶液相所承受的电场。

#### 1.2.4. 电极电势表

为了衡量不同氧化还原对的电极电位，人们测量或者计算了常用的氧化还原对的电极电势，并将电势换算成相对于氢标准电极电位，列在一张表或者图中。在序列中，高电位氧化还原对的氧化态是强氧化剂，低电位的氧化还原对的还原态是强还原剂。可以将高电位的氧

化还原对的氧化态作为电池的正极材料，将低电位的氧化还原对的还原态作为电池的负极材料，能够完成一个连续放电过程还需要，组成的全反应物质能够守恒。如图1-1所示，锂离子在整个序列中处于非常低的电位，所以能够提供很低的负极电压，导致锂离子电池电压高于一般水系电池的电压，所以比能量显著提高，能够为消费电子提供更长的续航里程。所以锂离子电池发明以后，很快流行起来，攻占了原本属于水系充电电池的市场。

水系电池受限于水的分解电压的限制，电压不能太高，注意图中氧气的析出半反应电压相对于氢标电位是1.23 V，所以为了发展更高电压的锂离子电池需要采用新的电解质体系，比如有机溶剂能够大大拓宽电解质的分解电压窗口。未来发展下一代高电压材料，必须开发更高电压窗口的材料，比如固态电解质等等。由这张图也可以看的出铅酸电池，锂离子电池，空气电池等等的电压范围。有助于理解电极电位之间相对关系。电极电势表对理解电池电化学非常有用的。

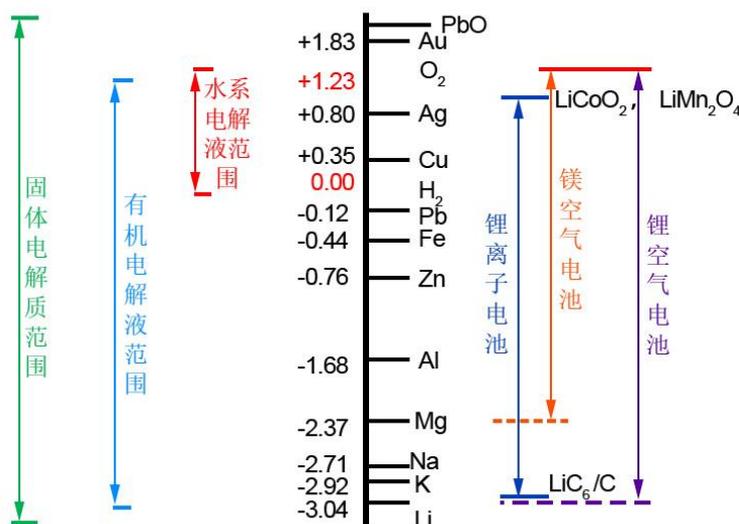


图 1-1. 标准平衡电极电势的序列图，以及各种电池电解质稳定电压窗口。

### 1.2.5. 电子能量与电池材料电子能级

在讨论溶液体系电子和固体材料中的电子通常采用两种能量参考零点，其中之一是以真空能级为基点。J.B. Goodenough 教授总结了电池中正负极和电解质中电子的能级与电压之间关系<sup>[2]</sup>，如图1-2所示。首先这幅图中能量轴向上表示电子能量增加，向下对应电势增加。由于真空能级相对较高，可以作为参考零点，正负极和电解质中电子的能量都是负值。正极所

处位置电子能量低，代表高电压， $\mu_c$ 是正极中电子的电化学势，即就是费米能级，与真空能级间距为正极功函 $\Phi_c$ 。负极费米能级 $\mu_a$ 显然高于正极，对应低电压，低功函 $\Phi_a$ ，正负极电子化学势差值就是电池的开路电压  $V_{oc}$  乘以电子电量。

图1-2中使用水体系说明电解质的稳定性问题，水分子的最低空分子轨道（LUMO）和最高占据分子轨道（HOMO）之间间距为  $E_g$ 。如果负极的 $\mu_a$ 高于水分子的 LUMO，电子注入其中导致水分子被还原产生氢气；如果正极的 $\mu_c$ 低于水分子的 HOMO，则水分子被正极氧化，释放出氧气。相似电子能级关系可以完全推至有机体系的锂离子电池，所以为了制备稳定的充电电池，必须考虑正极材料与电解质 HOMO，负极材料与电解质 LUMO 之间的关系。好在有机电解液体系，在负极表面有可能形成一层固态电解质层（SEI），SEI 电子不导通，但是可以导通锂离子，因此可以保护负极，阻止电解质被负极持续还原。同样在正极也存在固态电解质层，阻止正极持续氧化电解质。所以正负极固态电解质层对电池稳定性和安全性至关重要，未来开发高电压电池，需要提高正极电压，则对正极 SEI 提出更高的要求。

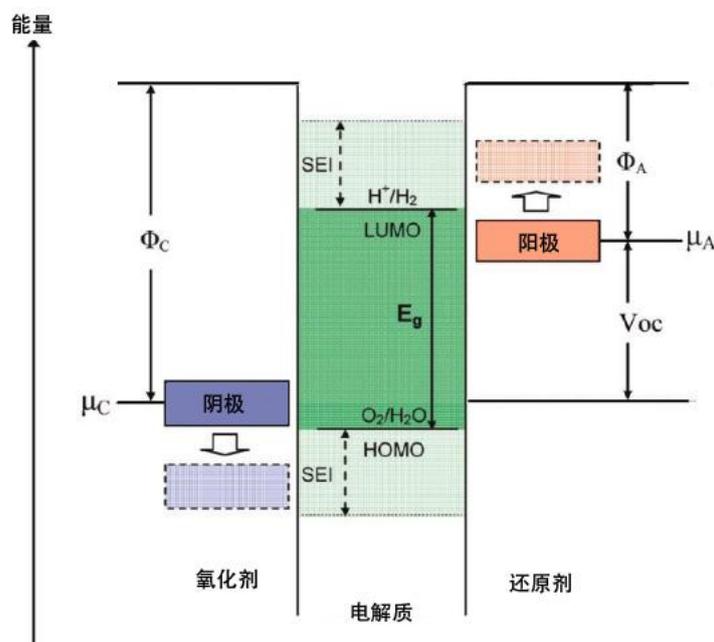


图 1-2. 电化学储能器件材料的电子能级关系<sup>[2]</sup>。

### 1.2.6. 电子转移步骤动力学

电池充放电过程涉及了多个电子和离子转移过程，其中电极界面处的电子转移过程（也就是所谓的界面电化学反应）通常是电池材料或者电池化学研究的重点。在充电过程中正极

材料失去电子，负极材料得到电子，离子通过溶液相从正极传递到负极，这个过程上坡反应焓值增加，需要外电路对电池做功；放电过程电极材料得失电子与充电过程相反，对外输出电能。整个电池的极化规律主要取决于界面电池传递过程和离子在固相的扩散。所谓的电子转移动力学主要考察，电极电位对电子转移速度的影响。电极电位通过改变电子转移步骤正反步骤的活化能来实现。在没有施加偏离平衡状态的极化电压的时候，自然表现出平衡电极电位。如果存在一个正偏压，则界面平衡被打破，氧化态的能量降低大于还原态的能量降低，导致氧化过程能垒降低，电极反应向氧化反应的方向进行；反之，如果存在一个负偏压，则还原态的能量升高不及氧化态的能量升高多，则还原反应能垒降低，电极反应向还原过程进行。

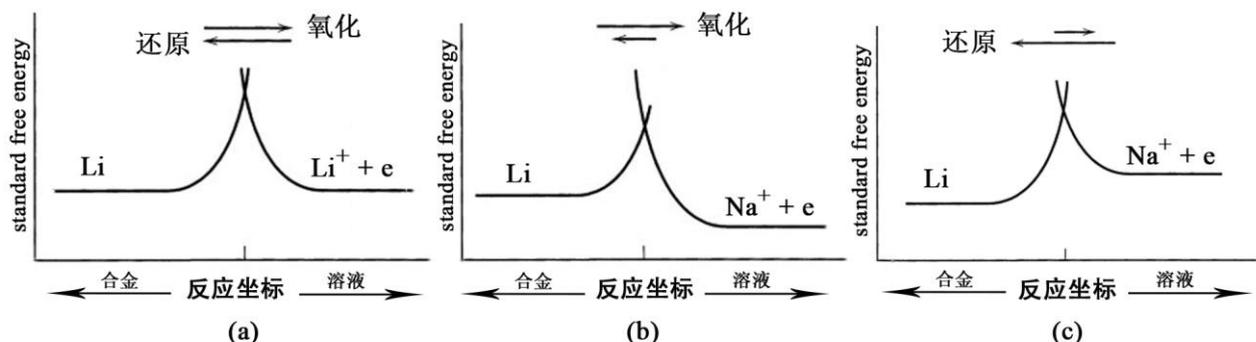


图 1-3. 电化学反应过程中自由能的变化图，以金属 Li 的氧化还原为例，(a) 处于平衡电势时，(b) 比平衡电势更正的电势，(c) 比平衡电势更负的电势<sup>[3]</sup>。

电极电位的变化，也就是所谓的极化电压  $\eta$ ，对正反两方向的活化能的影响用一个 0 和 1 之间的参数  $\alpha$  表示，那么极化电压对电流的影响可以使用巴特勒 - 福尔默 (Butler-Volmer) 方程描述，尽管还存在一些其他类型的电流电压关系，但是巴特勒 - 福尔默方程是使用最广的一种。该方程对电池材料性质和整体性能评价都十分重要。

$$i = i^0 \left\{ \exp\left(-\frac{\alpha F}{RT} \eta\right) - \exp\left(\frac{\beta F}{RT} \eta\right) \right\} \quad (1-14)$$

其中  $i$  表示电流密度， $i^0$  表示交换电流密度，这是一个简化版本，氧化态和还原态的浓度影响没有考虑在内，不存在传质影响的电流电压关系，但是依然能提供大量的信息，其中交换电流密度越小，说明动力学越慢，所需要的活化过电位越大，电池的极化就越大。相反，如果交换电流越大，电池能够提供高功率的放电。交换电流不是本征参数，其中囊括了反应

速率常数和氧化态/还原态浓度的影响，但是对于给定的电池体系，交换电流密度还是可以用来比较动力学快慢。

## 1.3. 电池材料学基础

### 1.3.1. 晶体结构

晶体材料具有平移对称性，单位晶胞在三个空间方向上面周期性重复能够复原晶体材料。根据轴对称性可以分为七大晶系：（1）立方晶系（Cubic），存在四个三重轴；（2）四方晶系（Tetragonal），存在一个四重轴；（3）正交（Orthorhombic），存在三个二重轴；（4）三角晶系（Trigonal or Rhombohedral），存在一个三重轴；（5）六方晶系（Hexagonal），一个六重轴；（6）单斜晶系（Monoclinic），有一个二重轴；（7）三斜晶系（Triclinic），没有轴对称；引入体心和面心格点可以重新分为14个布拉维（Bravais）晶格。

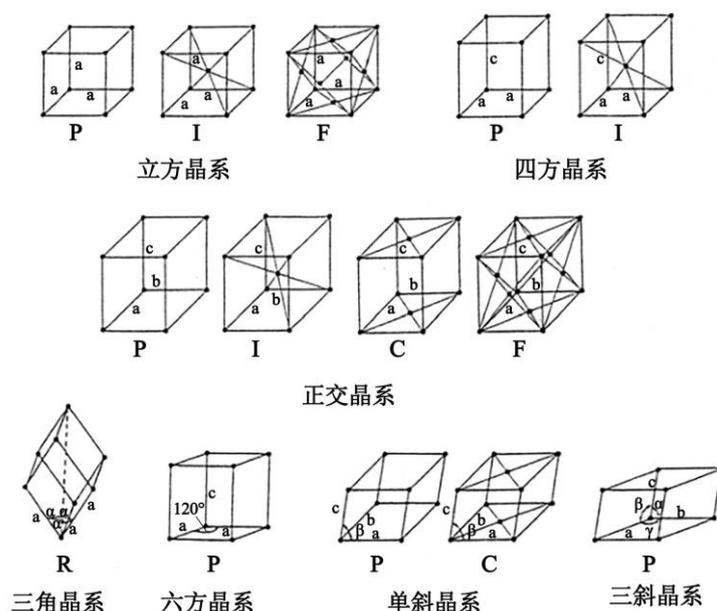


图 1-4. 七大晶系和十四个布拉维晶格示意图

晶体结构中全部对称元素的集合称为“空间群”，三维空间中存在230种空间群，其表示方法有熊夫利（Schoenflies）符号和国际符号两种。国际符号又称之为 Hermann-Mauguin 符号，这种符号应用最普遍，国际符号有两个部分组成，首先是惯用晶胞有心类型的大写字母，

P 表示简单点阵，I 表示体心，F 表示面心，C/A/B 表示侧心，R 表示菱面体点阵；第二部分由表示空间群的对称元素的一组复合组成，具体空间群国际符号中每一个位置上的数字和字母代表的对称元素的方向可以查表得知。空间群的另外一种熊夫利符号，以点群符号为基础，使用较少，这里不再讲述。电池材料研究过程中通常只是使用到这些符号，不需要推导，不涉及复杂数学问题。

### 1.3.2. 魏可夫位置

魏可夫 (Wyckoff) 位置得名于美国晶体学家 Ralph Walter Graystone Wyckoff，晶体学中魏可夫位置是一类点的集合，它们的位置对称群是空间群的共轭子群。国际晶体学表给出不同空间群的魏可夫位置。电池材料研究中经常会用魏可夫位置描述材料中关键位置的离子脱嵌或价态变化，因此魏可夫位置是电池研究中一个重要而且常用的概念。一个空间群的每种魏可夫位置都用一个字母标记，叫做魏可夫字母。魏可夫位置又分为一般位置 (General position) 和特殊位置 (Special position)，一般位置仅含全同操作，每个空间群有且只有一个一般位置。特殊位置除了具备全同操作还具有至少一种其他类型的对称操作。魏可夫位置可以查看国际晶体学表 A 卷所载的空间群表给出了每个空间群的魏可夫位置信息，也可以通过网页数据库查询<sup>[4]</sup>。

表 1-1.  $R\bar{3}m$  空间群的魏可夫位置

多重度	魏可夫字母	位点对称性	坐标	
			(0,0,0) + (2/3,1/3,1/3) + (1/3,2/3,2/3) +	
36	i	1	(x,y,z) (-y,x-y,z) (-x+y,-x,z) (y,x,-z) (x-y,-y,-z) (-x,-x+y,-z) (-x,-y,-z) (y,-x+y,-z) (x-y,x,-z) (-y,-x,z) (-x+y,y,z) (x,x-y,z)	
18	h	.m	(x,-x,z) (x,2x,z) (-2x,-x,z) (-x,x,-z) (2x,x,-z) (-x,-2x,-z)	
18	g	.2	(x,0,1/2) (0,x,1/2) (-x,-x,1/2) (-x,0,1/2) (0,-x,1/2) (x,x,1/2)	
18	f	.2	(x,0,0) (0,x,0) (-x,-x,0) (-x,0,0) (0,-x,0) (x,x,0)	
9	e	.2/m	(1/2,0,0) (0,1/2,0) (1/2,1/2,0)	
9	d	.2/m	(1/2,0,1/2) (0,1/2,1/2) (1/2,1/2,1/2)	
6	c	3m	(0,0,z) (0,0,-z)	O

3	b	-3m	(0,0,1/2)	Li
3	a	-3m	(0,0,0)	Co

例如，锂离子电池正极  $\text{LiCoO}_2$  结构属于166空间群，可以通过上述网站得到上图的魏可夫位置信息。上图魏可夫位置表包含了晶胞中等价原子的对称性的和多重度 (Multiplicity) 信息，以及该位置的分数坐标。其中按照字母表顺序“a、b、c、d、e...”增加的过程中，位点的多重度也增加。电池材料研究中常说的3a，3b位点是将多重度和魏可夫合并起来使用。魏可夫位置表中“a”字母所代表的那个位置上的多重度最小，处在表的最下面一行。按照字母顺序往上，最高一行的多重度最大，那么通过对称操作可以推算出最多数目的等价原子，这个最大字母所代表的那个魏可夫位置就是一般性的位置。处于一般位置一下的行为特殊位置，因为对称性高，所以产生的多重度低。

### 1.3.3. PTOT 注释

PTOT 注释是从八面体和四面体角度理解电池材料晶体的结构重要方式，许多电池材料尤其是氧化物类电池材料的晶体结构由密排面 (P)，八面体位点 (O)，四面体位点 (T) 按照一定序列组成，除了空间群，魏可夫位置等方式描述材料的结构，采用 PTOT 注释是另外一种有用的方式，辅助解析和理解电池材料。目前大概有300多种结构可以采用 PTOT 注释，当然这300多结构包含成千上万的材料<sup>[5]</sup>。

如果采取直径一致的钢珠在二维平面内排列，遵循莱夫斯 (Laves) 原则形成最致密的结构，具有最高对称性，最高配位数，则每个球环绕六个等间距的球，如图1-5a 所示，这样的一层排列称之为密排层 P。当第二个密排层向上堆积的时候，有两种选择，比如图中空心正三角 B 或者空心倒三角 C 位置，无论选择哪个都无妨。我们称最底层为密排面 A，第二层为 B，则第三层密排面在平行纸面 (xy 平面) 内的位置又有两种重要的选择方式，如果 xy 坐标选择与 A 层一致，则记做另一个 A 层，这种堆积形成了 ABAB...类型堆积，对应六方密堆结构 (HCP)。如果第三层采用如图所示 C 面，则形成 ABCABC...堆积，这就是立方密堆结构 (CCP)。两种堆积结构都是密堆结构，空间占比体积为74%。为了清楚区别这三类密排面，按照类型记做  $P_A$ ， $P_B$ ，或者  $P_C$  密堆层。

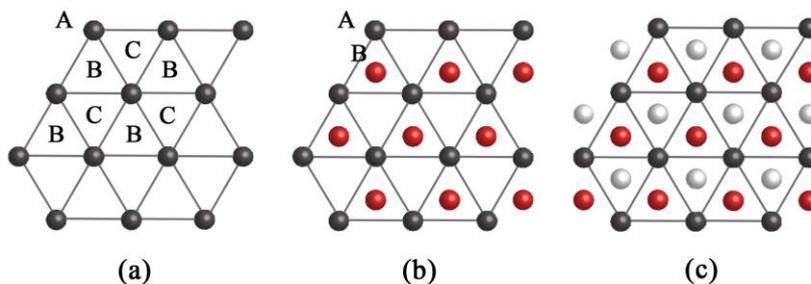


图 1-5. (a) 一个球形堆积的密排面内原子位置, (b) 两个密排面堆叠情况在面内投影, (c) 三层密排面堆叠在面内投影情况。

为了方便, 将纸面定义为  $xy$  平面, 垂直纸面向外的方向定义为  $z$  方向。在两个密排层之间存在一层八面体位点层  $O$ , 两层四面体位点层  $T$ 。如图1-6所示, 由底下  $P_A$  层三个球和紧邻之上的  $P_B$  层三个球组成一个八面体, 这个八面体的中心  $xy$  坐标处在  $c$  层, 当然这个  $c$  层是两个密排面夹层的八面体位点层, 同样也是一个密排面, 但是有效空间较小, 所以用小写  $c$  区别  $xy$  位置, 那么这一层记做  $O_c$  层。在氧化物类电池材料中, 通常对应半径较小的阳离子填充小  $c$  层,  $P$  密排面为半径较大的阴离子。那么对于一个只有密排层和八面体层占据的 CCP 材料就可以记做,  $P_A O_c P_B O_a P_C O_b \dots$ 。氯化钠结构正是采用这种堆积方式, 半径大的氯离子在  $P$  层, 阳离子在  $O$  层。

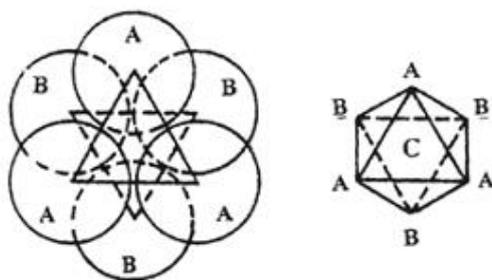


图 1-6. 处于 A 和 B 堆积的两个密排面中上下两层紧邻 6 个原子形成的八面体位点, 其中心对应  $c$  位点。

如图1-7所示, 考虑底面  $P_A$  层三个球和紧邻之上的  $P_B$  层的一个球组成了一个四面体, 四面体的中心位点对应  $xy$  与顶点  $B$  相一致, 所以记做  $b$  层, 这一层是四面体层所以记做  $T_b$  层,  $T_b$  层也是密排面, 拥有和  $P_A$  或者  $P_B$  一样的球的个数。  $T_b$  层在  $z$  方向上高度较  $P_A$  与  $P_B$  之间的  $1/2$  位置的  $O_c$  层低, 如图1-7所示, 在  $z$  方向上处于  $P_A$  和  $O_c$  之间。注意在  $O_c$  和  $P_B$  之间还有一个四面体层, 这个四面体层以  $P_A$  层的一个球为顶角,  $P_B$  层的三个球组成的三角形为基

面，这个四面体顶角向下，四面体的中心位点  $xy$  值等于  $P_A$  层坐标，因此记做  $T_a$ 。如果写全了两个密排面之间的四面体层为： $P_A T_b T_a P_B$ 。如果结合八面体层描述立方密堆结构中密排位点和所有八面体四面体位点全部表示出来为： $P_A T_B O_C T_A P_B T_C O_A T_B P_C T_A O_B T_C$ 。

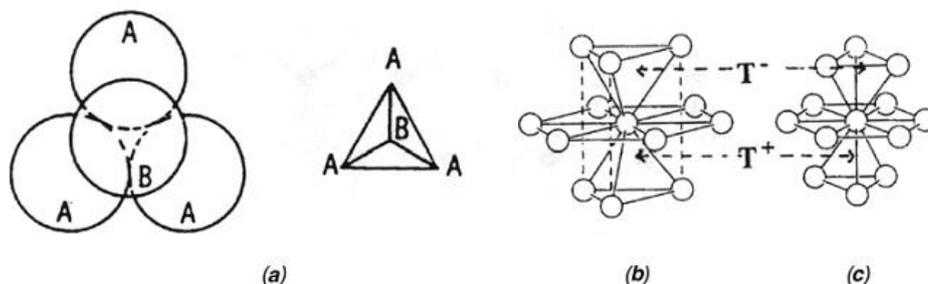


图 1-7. (a) 上下两层密排面中四个原子组成的四面体位点结构，(b) HCP 排列密排面，(c) CCP 密排面<sup>[5]</sup>。

图1-8展示出两个密排面之间的一层八面体层和两层四面体层在  $z$  方向上的相对位置。注意在 HCP 和 CCP 中八面体位点个数等于密排面格点数目，四面体是八面体位点两倍。每个 P 位点有12个最邻近 P，配位数为12，每个 O 位点有6个最邻近 P，每个 T 位点有4个最邻近 P 位点。

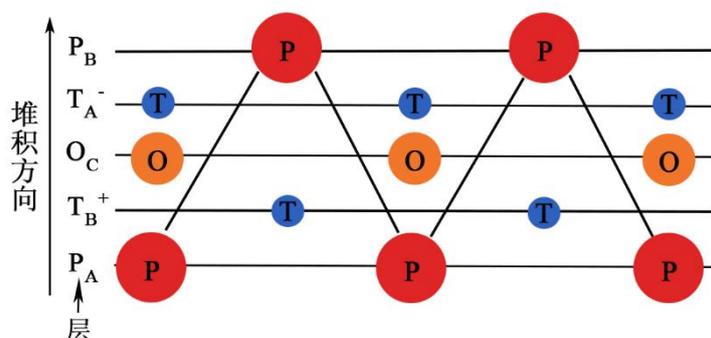


图 1-8. AB 堆积两层密排面中间的八面体层和四面体层切面方向示意图

有了上述的 PTOT 注释之后，可以重新换一种方式描述一下典型的晶体结构，以面心立方导出结构为例，闪锌矿中 Zn 占据密排面位点 P，二分之一 T 位点被 S 占据。萤石  $CaF_2$  中 Ca 占据密排面位点 P，F 占据所有四面体位点 T。Li<sub>2</sub>O 采用反萤石结构，O 占据 CCP 的 P 位点，Li 占据所有四面体 T 位点。还有前述 NaCl 结构，Cl 占据所有密排面 P 位点，Na 占据所

有八面体 O 位点。CdCl<sub>2</sub>也采用层状结构，Cl 离子填充 CCP 的所有 P 位点，Cd 占据交替的八面体 O 位点。

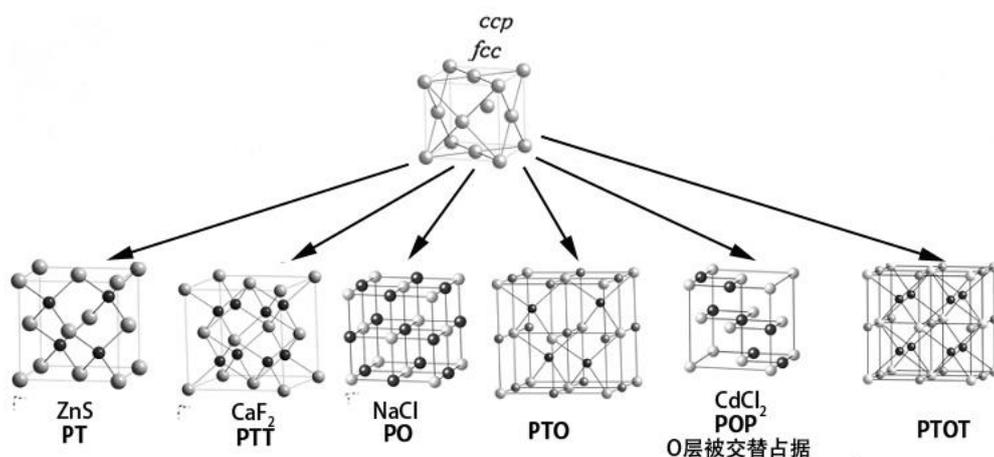


图 1-9. 用 PTOT 注释描述的几种典型结构<sup>[5]</sup>。

### 1.3.4. 典型电池材料晶体结构

#### (1) NaCl 结构

又称之为岩盐结构 (rock salt), NaCl 晶体是面心立方点阵, 是 AB 型化合物结构类型之一, 其中阴离子 B 排列成立方密堆积, 阳离子 A 填充在阴离子构成的八面体空隙中。A 和 B 的配位数均为6。单位晶胞中有4个 A 阳离子, 4个 B 阴离子, 对应点阵点数为4, 一个结构基元代表一个 Na 离子和一个 Cl 离子。正晶体中正负离子交替排列。属于岩盐结构的化合物有离子型碱金属氯化物, 碱土金属氧化物和硫化物, 还有过渡族金属的氧化物硫化物等, 和电池有关的许多材料属于岩盐结构, 不过通常多于一个阳离子的时候把所有阳离子统统看成 A。

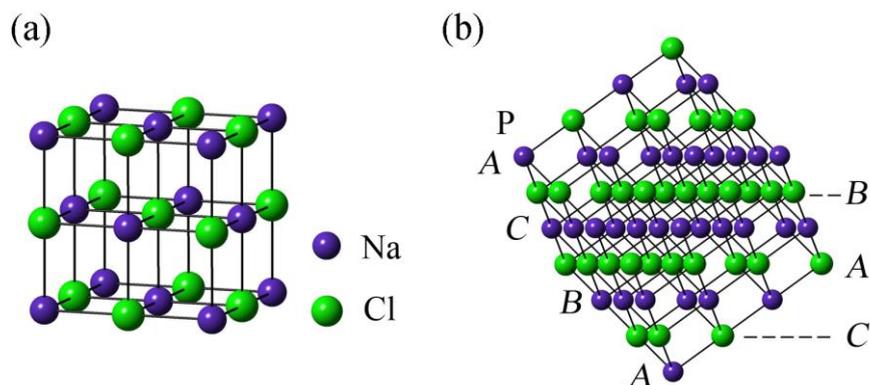


图 1-10. NaCl 晶体结构示意图

(2) 尖晶石结构

属于立方结构，化学式常写成  $AB_2X_4$ ，尖晶石来自  $MgAl_2O_4$  的矿物名称，其中氧离子形成了 CCP 的密排结构提供给八面体位点的 Al 配位，四面体位点的 Mg 配位。这个结构很复杂。Al 在 O 层是交替的部分填充  $1/4$  和  $3/4$ ，邻近  $O_{1/4}$  层的两个 T 层是  $1/4$  占据的，所以结构是  $3.6PO_{3/4}PT_{1/4}O_{1/4}T_{1/4}$ 。这个结构有 18 层形成一个重复单元，空间群是  $Fd3m$ 。电池材料中通常用到尖晶石氧化物，其中金属存在两种价态，为  $M^{II}M^{III}_2O_4$  一个单胞有 4 个分子。在正常的尖晶石结构中 M(II) 占据 T 点 M(III) 占据 O 点。它的反结构是  $NiFe_2O_4$ ，Ni 占据 O 点， $1/2Fe$  占据 T 点， $1/2Fe$  占据 O 点。

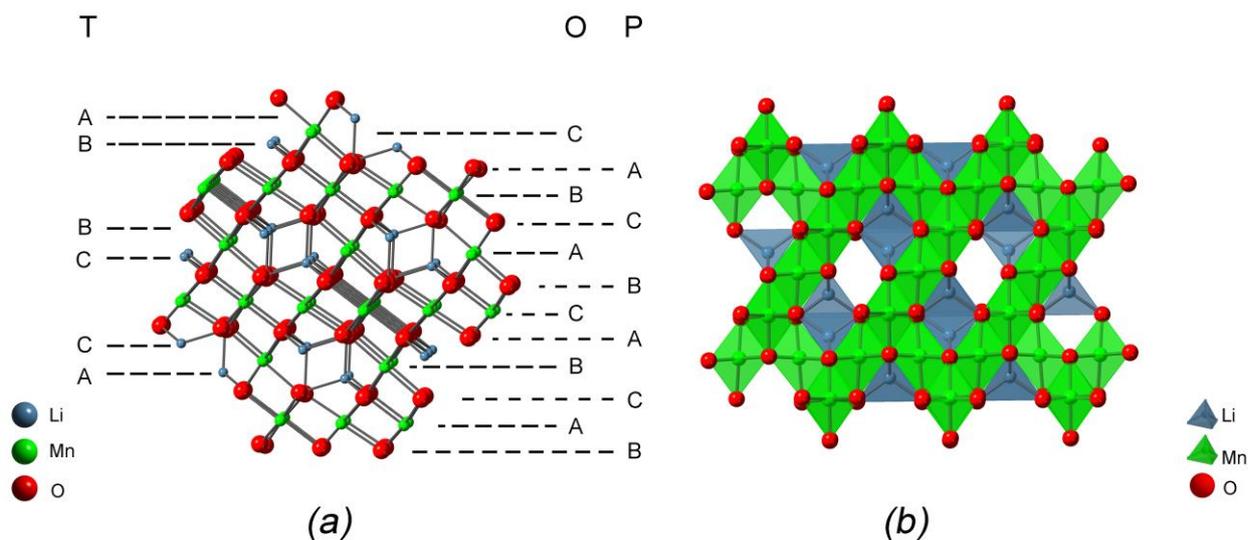
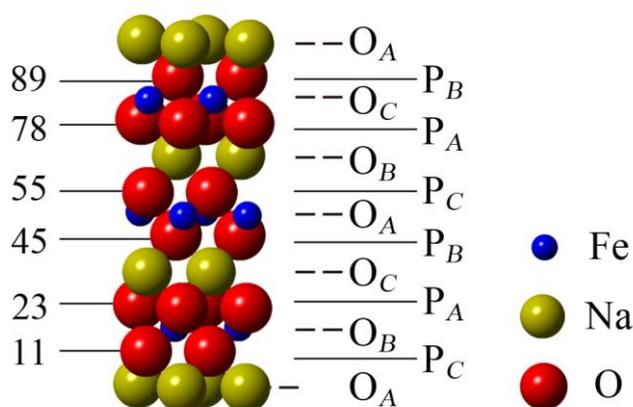


图 1-11. 尖晶石结构  $LiMn_2O_4$  晶体结构示意图：(a) PTOT 注释中 ABC 堆积顺序示意和 (b) 多面体模型

(3) NaFeO<sub>2</sub> 结构

属于三角晶系，如图1-12所示，氧离子被安排在 P 层，Na<sup>+</sup>和 Fe<sup>3+</sup>填充 O 层，因此所有的 O 层被填充了金属离子，但是交替 Na 和 Fe 层。这样的重复单元有12层。Fe-O 键很强导致 FeO<sub>6</sub>紧密连接形成八面体，对于 P 和 O 层都是 ABC 结构。由于 Na 和 Fe 离子半径差别很大，所以交替的 O 层之间间距不同。很多矿物都具有类似 NaFeO<sub>2</sub>的结构，表1.2给出了其中一部分。



0	11	17	23	33	45	50	55	66	78	83	89	100
Na	O	Fe	O	Na	O	Fe	O	Na	O	Fe	O	Na
O <sub>A</sub>	P <sub>C</sub> ,	O <sub>B</sub> ,	P <sub>A</sub>	O <sub>C</sub>	P <sub>B</sub>	O <sub>A</sub> ,	P <sub>C</sub> ,	O <sub>B</sub>	P <sub>A</sub> ,	O <sub>C</sub> ,	P <sub>B</sub>	O <sub>A</sub>

图 1-12. NaFeO<sub>2</sub> 晶体结构及和其 PTOT 注释。

表 1.2. 具有具有类似 NaFeO<sub>2</sub> 的结构的矿物<sup>[5]</sup>。

NaTiO <sub>2</sub>	LiAlO <sub>2</sub>	LiCoO <sub>2</sub>	LiCrO <sub>2</sub>	LiNiO <sub>2</sub>	LiVO <sub>2</sub>
LiRhO <sub>2</sub>	NaVO <sub>2</sub>	NaCrO <sub>2</sub>	NaFeO <sub>2</sub>	NaNiO <sub>2</sub>	NaInO <sub>2</sub>
NaTlO <sub>2</sub>	RbTlO <sub>2</sub>	AgCrO <sub>2</sub>	AgFeO <sub>2</sub>	CuAlO <sub>2</sub>	CuRhO <sub>2</sub>
CuCoO <sub>2</sub>	CuCrO <sub>2</sub>	CuFeO <sub>2</sub>	CuGaO <sub>2</sub>		
NaCrS <sub>2</sub>	KCrS <sub>2</sub>	RbCrS <sub>2</sub>	NaInS <sub>2</sub>		
NaCrSe <sub>2</sub>	NaInSe <sub>2</sub>	RbCrSe <sub>2</sub>	TlBiTe <sub>2</sub>	TlSbTe <sub>2</sub>	

(4) 金红石结构

AB<sub>2</sub>型晶体中常见的四方结构，以金红石 TiO<sub>2</sub>为典型材料，在此结构中 Ti<sup>4+</sup>处在略有变

形的六方密堆氧离子阵列的八面体空隙中， $\text{Ti}^{4+}$ 配位数为6， $\text{O}^{2-}$ 与3个 $\text{Ti}^{4+}$ 配位，3个 $\text{Ti}^{4+}$ 几乎形成等边三角形。每个晶胞中有2个 $\text{Ti}^{4+}$ 和4个 $\text{O}^{2-}$ 。

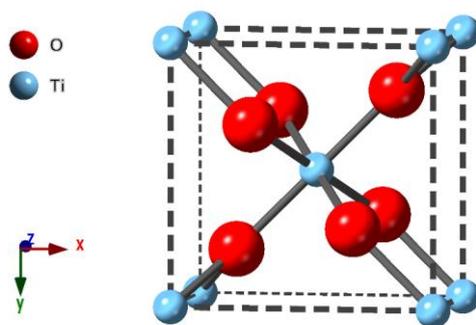


图 1-13. 金红石晶体结构示意图

金刚石结构是一种由两个面心立方点阵沿立方晶胞的体对角线偏移 $1/4$ 单位嵌套而成的晶体结构，属于面心立方立方晶系， $Fd\bar{3}m$  (227号)空间群。

#### (5) 橄榄石结构

橄榄石结构取名于镁铁硅酸盐，化学式为 $(\text{Mg,Fe})_2\text{SiO}_4$ ，此类矿物的晶体均属斜方晶系，空间点群  $Pbnm$ 。硅酸镁铁晶体结构内部有独立的硅氧四面体岛状结构。从 PTOT 注释角度看，在六方最密堆积的氧离子晶格中，一半的正八面体空隙被镁离子或者铁离子占据，另有 $1/8$ 的正四面体空隙被硅离子占据，其中，金属离子占据两种不同的位置（M1和M2），M1位点金属离子形成的  $\text{MO}_6$ 八面体，有一定扭曲，与  $\text{SiO}_4$ 四面体共面，M2位点金属离子形成的  $\text{MO}_6$ 八面体与四面体共棱和顶点。

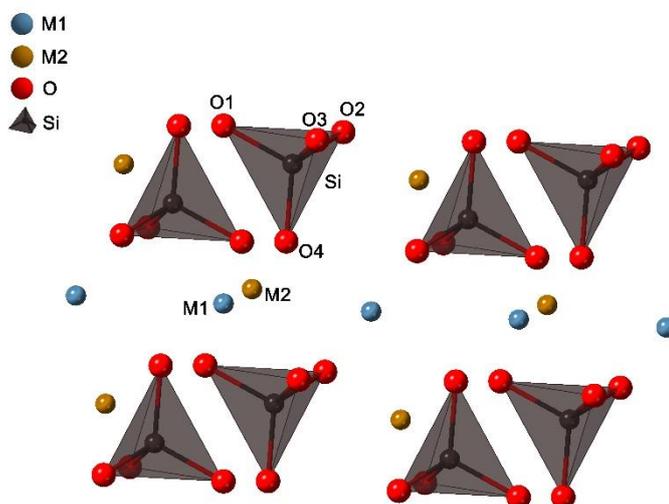


图 1-14. 橄榄石晶体结构示意图

### 1.3.5. 电池材料定性电子结构模型

电池材料在充放电过程中，随着离子的嵌入和脱出，材料本身也会被还原和氧化，得失电子一般情况是发生在电池材料的过渡族金属原子上。由于电池活性材料通常是晶体材料，其电子结构对电池充放电过程影响很大，所以深入分析电池材料需要了解材料的电子结构。

首先从典型的氧化物类型离子化合物出发<sup>[6]</sup>，讨论电池材料的电子结构， $O^-$ 电子亲和能为负，表示 $O^-$ 再得到一个电子，吸收  $798 \text{ kJ mol}^{-1}$  能量， $Mg^+$ 氧化成  $Mg^{2+}$ 需要吸收  $1451 \text{ kJ mol}^{-1}$  能量。将  $O^{-/2-}$ 和  $Mg^{2+/+}$ 两个氧化还原电对能量高低，相对真空能级排列，得到图 1-15a。用  $E_I$ 表示从  $Mg^+$ 离子上移出一个电子放置到  $O^-$ 上面所需要的能量。考虑到以真空为基点，从  $Mg^+$ 上移出一个电子就是其电离能  $IE$ ，把一个电子放到  $O^-$ 上就是其电子亲和能，二者之和为  $E_I$ 。离子化合物稳定存在的原因是阴阳离子之间强大的静电吸引作用。静电吸引用马德龙势表示，马德龙势是位点感受到的除过本位点其他所有静电场叠加的势能。处于晶体场中的阴阳离子感受到的马德龙势符号相反。对正离子马德龙势为负值，负离子马德龙势为正值。以  $MgO$  为例，将两个符号相反的  $Mg$  和  $O$  离子放入晶格之后， $Mg$  和  $O$  离子的能级上电子的能量相对大小发生移动。 $Mg^{2+/+}$ 被静电场抬升  $E_M^M$ （上面的  $M$  表示金属位点，下面的  $M$  表示 Madelung 势）， $O^{-/2-}$ 被拉低了  $E_M^O$ ，二者之和为  $E_M$ 。为了稳定离子晶体， $E_M$  必须大于  $E_I$ ，形成离子晶体过程释放的能量必须要大于电子转移过程所需要的能量，否则反应不会发生。这样就产生了如图 1-15a 所示从自由离子能级到点电荷模型的过度，接下来考虑能带展开。 $Mg^{2+/+}$ 对应  $3s$  电子的得失过程， $MgO$  晶体中  $Mg^{2+}$ 的  $3s$  轨道重叠，形成如图 1-15a 右边所示能带，相似的过程也发生在  $O$  的  $2p$  轨道能带，然而  $O^{2-}$ 中电荷反填到  $Mg^{2+}$ 中产生了极化矫正，减小了有效离子电荷，因此也减少了  $E_M$ ， $E_M$  的减小也很大程度为  $Mg-O$  反键轨道之间量子力学排斥所弥补。因此  $Mg$  的  $3s$  和  $3p$  成分引入  $O$  的  $2p$  状态，形成共价成分。 $O$  的  $2p$  成分进入  $Mg$  的  $3s$  和  $3p$  并不等价，导带底部含有较多  $Mg$   $3s$  成分。这样就在态密度图中形成空的导带主要由  $Mg$  的  $3s$  轨道组成，价带主要由  $O$  的  $2p$  轨道组成，二者之间存在  $7.5 \text{ eV}$  的带隙  $E_g$ 。

通过上面  $MgO$  离子晶体的分析，可以大致获得一个定性的离子晶体电子结构示意图。其中阳离子组成的空带位于阴离子形成的导带的高能级方向，中间存在带隙，限制了电子的迁移，影响了电池材料的导电性，反过来在设计固态电解质的时候需要宽带隙，阻止电子导电。从

图中可以明显看出，较大的  $E_g$  窗口不仅需要  $E_M - E_I$  大，而且还要求在 O 的 2p 成键轨道之上不能出现阳离子的任何电子态。

从 MgO 的模型出发考虑氧化锰类电极材料上，将 Mg 的 3s 带替换成 Mn 的 4s 带，还需要考虑 Mn 的 3d 态，电池材料充放电过程电子得失主要发生在 Mn 的 3d 态上。基于相同的构造方式，很容易得出，Mn 的 3d 态位于 4s 和 O 的 2p 中间，由于过渡族金属 3d 轨道的局域化，所以 3d 态相对较窄，得到如图 1-15b 所示能带。

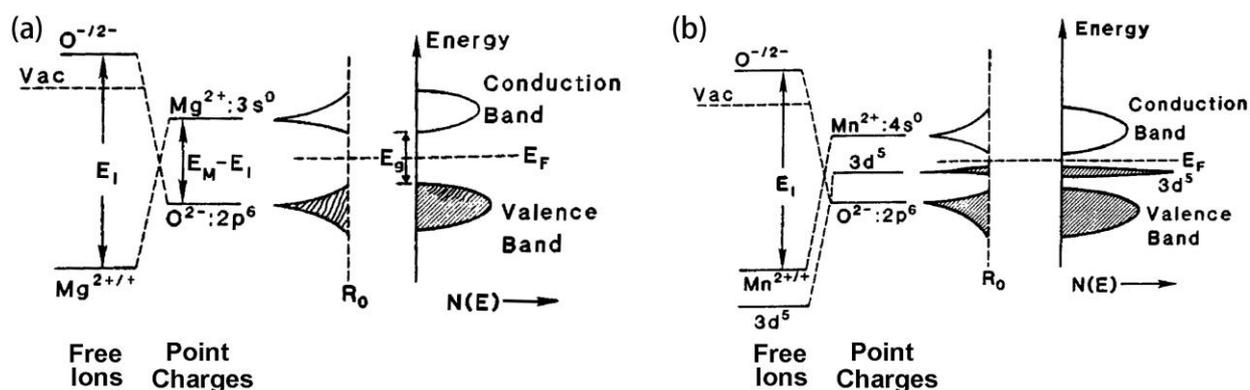


图 1-15. 构造离子晶体 (a) MgO 和 (b) MnO 的导带和价带电子结构模型<sup>[6]</sup>。

精确的电子结构可以通过各种光谱分析技术和第一性原理计算获得，但是上述模型构建方法可以辅助理解电子结构构成，同时帮助设计电池材料，理解电池充放电过程电子得失情况，设计电解质，提高电池安全性等等。例如， $\text{Li}_3\text{N}$  中  $\text{N}^{3-}$  的  $2p^6$  价带能量太高，容易被氧化，导致结构不稳定，所以这个锂离子导体材料不适合做锂离子电池电解质； $\text{ZrO}_2$  中 Zr 4d 带能量高度合适，可做氧离子电解质； $\text{CeO}_2$  中 Ce 的 4f 能级位于 Ce 5d 和 O 2p 带之间产生的电子导电性妨碍了  $\text{CeO}_2$  作为离子导体电解质； $\text{Bi}_2\text{O}_3$  中 Bi 6s 太容易被氧化不适合做氧离子导体。

图 1-13 展示的离子晶体电子结构模型，可以解释一些电池材料问题，但是总体来说还是太粗糙，更精细的分析电子结构需要理解电池材料的结构与成键，电池材料并不限于离子晶体，阴阳离子之间还可能存在一定程度共价作用。过渡族金属离子在氧化物晶格中表现出的氧化还原电位，主要取决于两个因素：（1）阳离子感受到的马德龙势；（2）M-O 键，当然这个 M-O 键键能可以通过阴离子对阳离子的诱导效应调节。下面介绍分析 M-O 键所需要的分子轨道理论，主要讲述常用的八面体和四面体配位结构的定性分子轨道能级图。

### 1.3.6. 八面体配位结构的能级结构

八面体配位是电池材料中常见的几何结构，其电子能级可用分子轨道和配位场理论描述。建立配位化合物分子轨道过程，如同主族多原子分子一样。配体原子的常见价轨道可分成  $\sigma$  和  $\pi$  轨道，与配体轨道作用，形成成键和反键分子轨道，最后按照能量高低确定能级图和进行电子填充。以 3d 过渡族金属为例，中心金属的 4s 轨道属于  $a_{1g}$  不可约表示，与配体相同不可约表示轨道作用的成键轨道，形成能量最低分子能级，由于轨道重叠较大，对于反键轨道能级很高，用  $a_{1g}^*$  表示；3 个 4p 轨道属于  $t_{1u}$  不可约表示，与配体形成三个简并的能级记做  $t_{1u}$ ，反键轨道有可能推高到  $a_{1g}^*$  以上记做  $t_{1u}^*$ ；5 个 d 轨道中有两个轨道属于  $e_g$  不可约表示，形成各自成键和反键轨道，剩余的三个  $t_{2g}$  不可约表示，一般形成非键轨道标记为  $t_{2g}$ ，在与  $\pi$  配体群轨道作用也可以成键。 $e_g^*$  反键轨道与非键轨道  $t_{2g}$  之间能量差就是所谓的晶体场分裂能  $\Delta_{oct}$ 。

各种分子轨道之间作用波函数示意如图 1-16 所示，图中空心花瓣表示波函数的相位，相同相位重叠表示成键轨道，波函数相位反对称作用表示反键轨道。

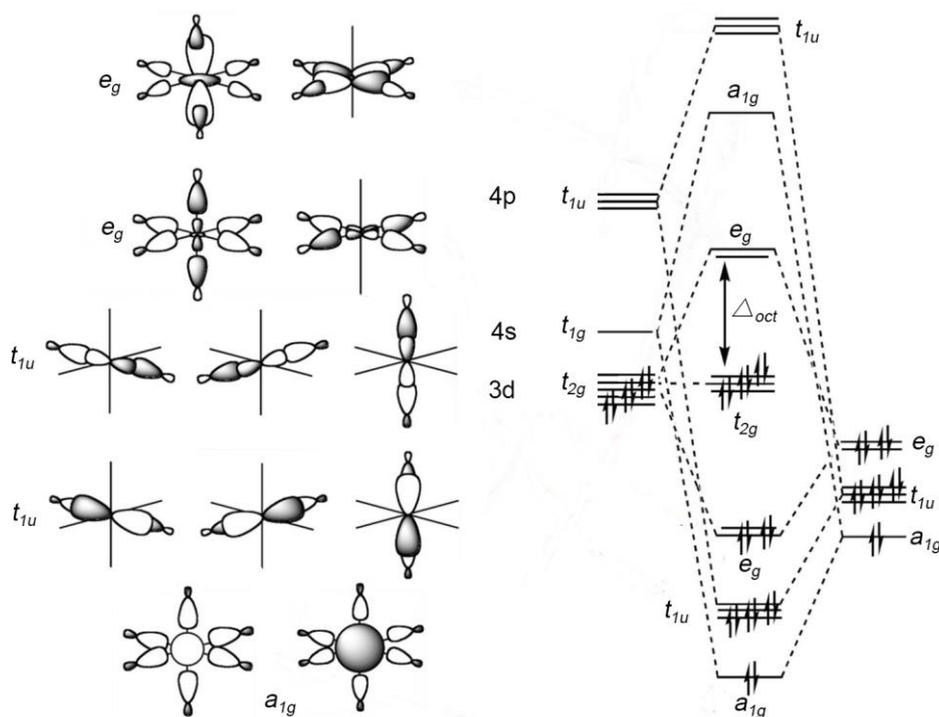


图 1-16.八面体配位结构的定性分子轨道能级示意图

### 1.3.7. 四面体配位结构的能级结构

四面体配合物中心原子的价轨道，可以按照四面体对称性分类为： $a_1$  由 s 轨道组成， $e$  由  $dx^2-y^2$  和  $dz^2$  组成，两个  $t_2$  对称性不可约表示分别指向 p 和剩余的三个 d 轨道。四个配位原

子的  $\sigma$  轨道构成的可约表示可以约化为  $a_1$  和  $t_2$  不可约表示；8 个  $\pi$  型轨道为基，在四面体场中形成的可约表示可以分解为  $e$ ,  $t_1$  和  $t_2$  不可约表示。中心原子和配体之间对称性相同群轨道线性组合形成了如图 1-17 所示的定性分子轨道能级图。其中原子  $d$  轨道参与的非键和反键分子轨道，在化学反应过程比较重要。与八面体场不同，四面体场推高了  $t_2$  轨道， $e$  对称的中性轨道处于非键能级（更严格的讨论中， $e$  也可以与配体产生作用）， $t_2$  反键轨道和  $e$  轨道之间的能级差就是四面体场分裂能<sup>[7]</sup>。

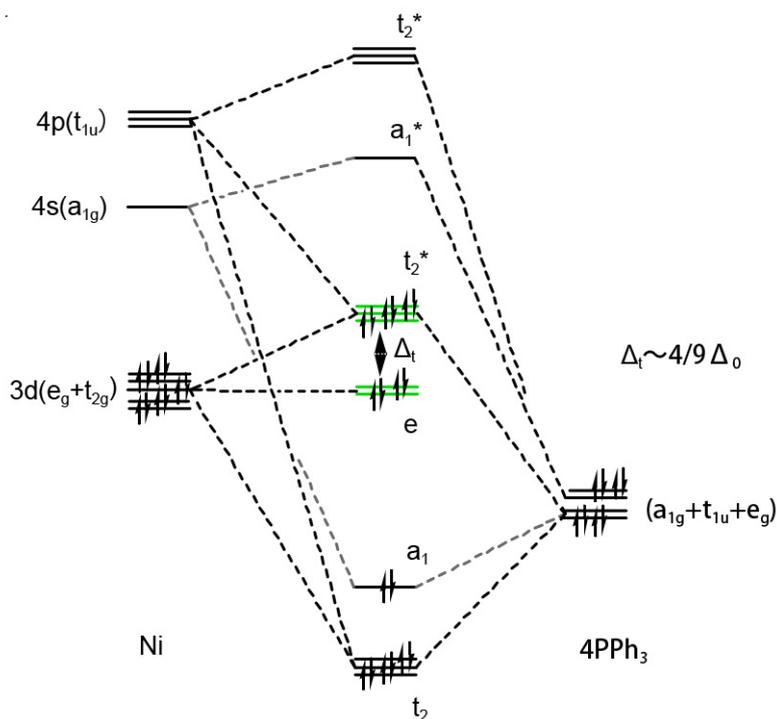


图 1-17. 四面体配位结构的定性分子轨道能级示意图。

### 1.3.8. 姜-泰勒效应

为了解释某些过渡金属配合物中所出现的拉长或扁平八面体稳定结构，1937 年，姜 (Jahn H.A) 与泰勒 (Teller E.) 用群论证明： $d$  电子云分布不对称的非线性分子系统中，如果基态时有  $n$  个简并态，则分子的几何构型必发生某种畸变以降低简并度而稳定其中一个状态。例如，该现象通常出现在  $d^9$  组态的  $\text{Cu}^{2+}$  中，它含有能量相等的两种排布方式：

$$(t_{2g})^6 (d_{x^2-y^2})^1 (d_{z^2})^2 \quad (1-15)$$

$$(t_{2g})^6 (d_{x^2-y^2})^2 (d_{z^2})^1 \quad (1-16)$$

因而会发生构型畸变。此外，若畸变发生是因高能级  $d$  轨道上的简并态，则变形较大，称为大畸变；反之则称为小畸变。

平面正方形配合物也可看作八面体被拉长的极限情况。 $d^8$  的  $Ni^{2+}$ 、 $Pt^{2+}$  易生成平面正方形低自旋配合物，可用采取  $(t_{2g})^6(d_{x^2-y^2})^0(d_{z^2})^2$  电子结构， $z$  方向排斥比  $xy$  平面方向大得多来解释。四面体型配合物也可能产生姜-泰勒效应，只是  $d$  轨道能级分裂较小，相应的畸变也很小。

## 1.4. 电池结构介绍

电池的分类方式众多，可以根据电池是否可充电，分为原电池或者一次电池和二次电池（也就是可充电电池）。虽然一次电池的市场逐渐缩小，但是在一些特定场合一次电池依然有重要的应用，比如电子手表，计算器，智能卡，等等。一次电池的容量也不限于几个毫安时的小容量电池，甚至可以做的几千安时的大电池，用作军事领域。一次电池包括碱性锌锰电池、锌碳电池、锂电池等。二次电池以锂离子电池和铅酸电池为典型代表，目前占据绝大多数市场份额。还有锂硫电池，钠离子电池，锂空气电池等等。

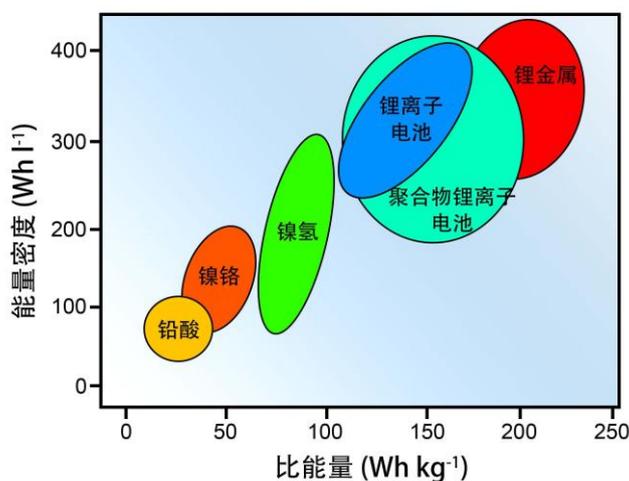


图 1-18. 电化学储能器件的比能量和能量密度关系比较图（拉贡图）。

根据电解液的种类也可分为有水系电池和非水系电池，水系电池如镍氢电池，镍锌电池，镍镉电池，铅酸电池，水系锂离子电池等。常用的手机电主要使用非水系锂离子电池。锂硫、钠硫电池、空气电池也都属于非水系电池，使用了有机电解质。非水系电池还有一类特殊的如熔盐电池，固态离子电池等。

### 1.4.1. 电池组成与装配

各种不同类型的电池组件及其装配方法有所区别，但是总体上电池包括正负极材料及集流体、隔膜、电解液、极耳、外壳、等部分组成。电池外观呈现柱状、袋装、方型、软包、纽扣等形状。常见市售电池有 AAA 型（7号电池）、AA 型（5号电池）、C 型（2号电池）、D 型（1号电池）、和 AAAA 型电池，这些电池以镍氢、镍金属氢化物、镍镉、和锌锰电池为主，这些电池主要以卷绕方式装配，形成圆柱状。

锂离子电池多采用圆柱形和方型规格。其中圆柱锂离子电池常见型号有18650、16650、14500、21700等。18650的意思是，直径18毫米，长65毫米。而5号电池的型号就是14500，直径14毫米，长50毫米。18650锂电池的容量一般为1200 mAh~3600 mAh 之间，在在笔记本电池和高档消费电子产品上使用较多。21700电池中21指圆柱电池的外径21mm，700指圆柱电池的高度为70mm，目的是为了适应电动汽车对更长续航里程的要求，提高电池空间有效利用率而设计的新型号，同种材料21700相比18650圆柱锂电池容量可以高35%以上。

方型电池没有固定的尺寸，主要呈现方块状外形，可适应不同空间和容量需求设计尺寸外观。纽扣类电池应用于类似遥控器等低电量要求的市场，其装配和拆解方便，主要是电池研发过程。常用型号有 CR2032、CR2025、CR2016。C 代表扣电体系，R 代表电池外形为圆形。前两位数字为直径（单位 mm），后两位数字为厚度（单位 0.1 mm）。下面以纽扣型锂离子电池为例简单介绍电池装配过程，装配基本步骤包括制浆、涂布、烘干、裁片、组装等。

制浆过程首先将电池正负极材料与粘接剂和导电剂混合，然后分散到溶剂中。常见分散剂有水和 N-甲基吡咯烷酮（NMP）；然后将浆料涂布到集流体上，正极常用金属铝箔，负极用铜箔；干燥之后使用裁片；接下来按照垫片、正极、隔膜、负极、垫片和弹簧的次序将样品放置在纽扣电池中；最后注液封装，静置后即可用于电化学性能测试。

在研究锂离子电池的时候，如果负极搭配金属锂，正极使用研究目标材料，通常将这种电池称之为“半电池”，与之对应，如果负极不使用金属锂，而采用其他电压高于金属锂的活

性材料，这种电池被称之为“全电池”，这种术语属于电池研究中的约定俗成。

### 1.4.2. 电池性能指标

分析一个电池或电极需要一些基于相同标准的指标，评价电池性能的指标很多，常用的基本指标有如下几种：

(1) 电池的电压 (cell voltage)，在短路或者开环情况下，是正极电势减去负极电势，称之为开路电压 OCV (open circuit voltage)，如果电池在放电过程中电压低于理论平衡电压，充电过程中电压高于理论平衡电压。锂离子电池电压显著高于水系电池电压。

(2) 容量 (capacity) 指材料在充放电过程中所能存储的电荷或者离子 (包括质子或者锂离子等) 的量，单位是 C 或者 mAh，1 mAh=3.6C。一节电池的续航时间直接和容量相关。

(3) 比容量 (specific capacity) 指单位质量材料所能存储的可充放电的电荷或者离子的量，常用单位是 mAh g<sup>-1</sup>。Specific 本意指除以质量的意思，有些时候也被用来表示单位体积材料存储的可充放电的电荷量。

(4) 容量密度 (capacity density) 与比容量对应，表示单位体积材料所能存储的可充放电的电荷或者离子的量，常用单位是 mAh L<sup>-1</sup>。Density 本意指除以体积或者单位体积的意思。有时候为了清楚区别比容量或者容量密度，常在前面加限定词，质量比容量 (gravimetric capacity) 或者体积比容量 (volumetric capacity)。为了不妨碍意思的表达，以采用单位为准。

(5) 比能量 (specific energy) 和能量密度 (energy density) 顾名思义指的是单位质量或者单位体积电池所能提供的能量，常用单位为 Wh kg<sup>-1</sup>和 Wh L<sup>-1</sup>。通常简单的计算为电池平均放电电压乘以电池的比容量。

(6) 比功率 (specific power) 和功率密度 (power density) 指的是单位质量或者单位体积电池所能提供的功率，常用单位为 W kg<sup>-1</sup>和 W L<sup>-1</sup>。

(7) 库伦效率 (Coulombic efficiency) 是指释放出来的电量与存储进去的电量之比。

(8) 能量转换效率 (round-trip efficiency) 指放电时释放出来的能量与充电时消耗的能量

之比。

(9) 循环性能 (cyclability) 指各种性能随着循环圈数的变化情况, 可以是容量, 能量, 以及库伦效率等指标。

(10) 电流密度 (current density) 通常指放电电流数值除以材料质量或者电极几何面积, 对应常用单位为  $\text{mA g}^{-1}$  和  $\text{mA cm}^{-2}$ 。

(11) 放电倍率 (C rates) 表示以材料标称容量或者理论容量定义的 mAh 值, 作为电流密度放电, 为 1C 放电, nC 放电指的是使用 n 倍的 1C 电流密度。

## 1.5 电池电压特性

### 1.5.1. 动力学对电池电压影响

电池的在开路状态的电压  $E_{OCV}$  是正负极电极电势差, 在放电状态正极极化过电位降低了正极电势, 负极极化  $\eta_-$  抬升了电极电势, 总体上都降低了电池的输出电压, 此外电池整体欧姆内阻  $R_\Omega$  包括正负极和电解液中电子和离子的电阻。所以电池工作电压为:

$$V = E_{OCV} - |\eta_+| - |\eta_-| - IR_\Omega \quad (1-17)$$

其中  $I$  为工作电流,  $\eta_+$  为阳极极化过电位, 在放电时候为负值, 充电状态为正值,  $\eta_-$  为阴极极化过电位, 放电的时候为正值, 充电状态为负值。  $\eta_+$ ,  $\eta_-$  都随着  $I$  值变化, 整体上电池电压如图所示。

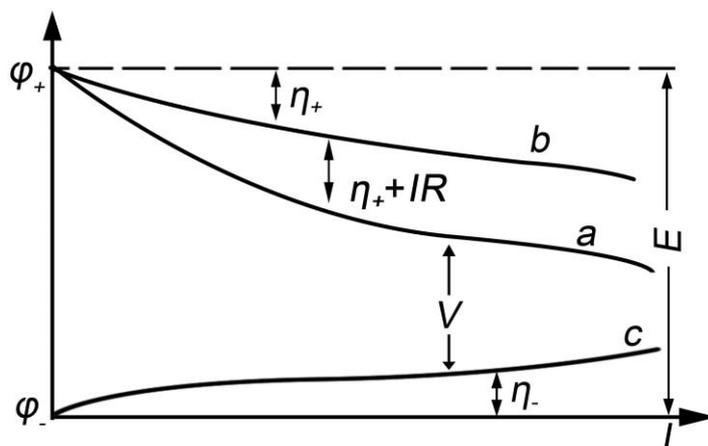


图 1-19. 电池电压  $V$  的组成关系，电池呈现电压  $V$  是阴阳极电极电势差 ( $\varphi_+ - \varphi_-$ ) 扣除了电极极化 ( $\eta_+, \eta_-$ ) 和欧姆压降 ( $IR$ ) 之后，或者电池内部极化随着电流密度变化图。

### 1.5.2. 热力学对电池电压的影响

除了电子离子在电池内部传递过程遇到的动力学阻力影响电池的电压曲线，热力学因素起到关键作用。为了简化问题，此处考虑简化的理想模型，推导描述插层电极的电极热力学公式，所获得的知识可以做一般性推广。锂离子电池使用插层材料存储带电荷的锂离子，充电过程中，带正电的锂离子从正极脱嵌出来，进入电解液，然后扩散到负极，最后嵌入到负极材料晶体结构中，放电过程正好相反。那么从原子尺度思考充放电过程，我们可以将插层材料当做一个宿主结构，其中整体骨架原子大体位置在锂离子脱嵌过程发生较小的变化，锂离子从宿主中脱出，导致正极宿主结构中过渡族金属原子的化学价升高，如果嵌入到宿主则导致过渡族金属原子的化合价降低，这种反应过程维持了材料的电中性。

首先来看典型例子是锂离子电池中大量使用的石墨材料和层状钴酸锂，这两种材料的晶体结构如图1-18所示。在推导插层热力学过程中，可以认为钴酸锂中的钴氧八面体形成的层结构基本维持稳定，形成钴酸锂材料的骨架结构，锂离子在层间的位置被单独抽象出来研究。如果没有锂离子占据，即认为是空位，如图1-20左边石墨材料层间空位所示。抽象出来的骨架结构和空位被用来讨论锂离子其嵌入脱出过程中，下面总结锂离子在一定数量的空位中的排列或者说占据问题，以及排列占据对电极电势的影响规律。

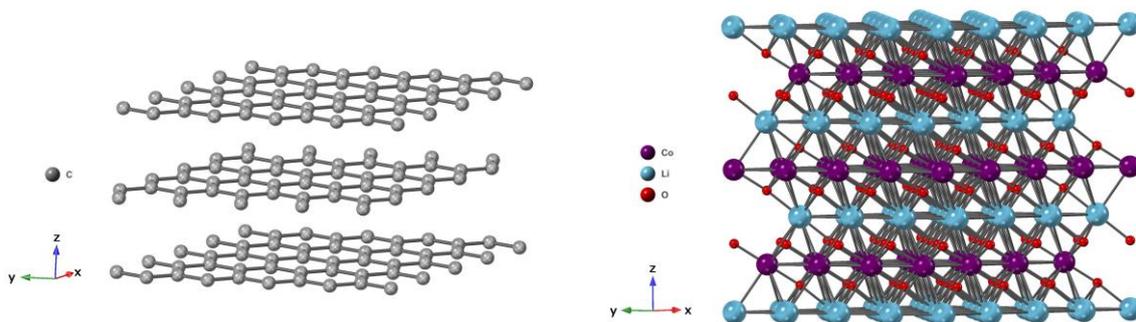


图 1-20. 石墨（左图）和钴酸锂（右图）的晶体结构分别展示出层间空位和插层锂离子位点。

使用  $\mu$  代表插层原子在电极中的化学势。当电极材料与锂发生反应，基本上是放热反应，

所以反应焓变和吉布斯自由能小于零 ( $\Delta H < 0$ ,  $\Delta G < 0$ )。根据吉布斯自由能与电势之间关系 ( $\Delta G = -zeV$ ,  $z$  表示传递电子个数,  $e$  为电子电量,  $V$  为电压) 可知  $V > 0$ , 表示所考察材料相对于金属锂电极电势大于0。注意这里采用的能量单位是电子伏特  $eV$ 。那么该材料与锂搭配组装的电池的电势差  $V$  为:

$$V = -\frac{1}{ze}(\mu - \mu_{Li}) \quad (1-18)$$

其中  $\mu_{Li}$  表示锂原子在负极中的化学势, 由于前面除以  $ze$ , 所以这个公式中化学势的单位也是电子伏特  $eV$ 。

### (1) 无相互作用的晶格气模型

接下来考虑模型中存在  $N$  个插层位点, 已经嵌入了  $n$  个插层原子, 那么  $x=n/N$  为插层位点的占位百分比, 则插层化合物的自由能为:  $dF = -SdT + \mu dn$ 。这里  $S$  为熵,  $N$  在插层过程中可以认为不变, 骨架宿主自由膨胀, 热力学量  $(\partial x / \partial \mu)_T$  可以看作气体的等热压缩比, 在这里表示占位比相对于平均值的组成波动的度量 (在给定化学势下) [8]。

假设在插层材料内部, 锂离子之间没有相互作用, 当然锂离子自身与宿主材料存在很强的库伦作用, 锂离子自身带正电荷, 彼此之间也有库伦排斥, 此处的假设是为了问题的简化, 笼统的综合了宿主和锂离子所有相互作用之后的简化模型。

假设用  $n_a$  来代表在位点  $a$  处是否有插层原子, 如果没有插层原子,  $n_a$  的取值就是0, 如果有原子就是1。如果所有位点等价拥有相同的能量  $E_0$ , 总的能量是所有位点的能量和, 则:  
 $n = \sum_{\alpha=1}^N n_{\alpha}$ ,  $E\{n_{\alpha}\} = \sum_{\alpha} n_{\alpha} E_{\alpha} = nE_0$ 。

因为位点占据与否产生的配置熵为:

$$S = k_B * \ln \left\{ \frac{N!}{n!(N-n)!} \right\} \quad (1-19)$$

用 Stirling 近似可得到:  $F = E - TS = N\{E_0x + k_B T[x \ln(x) + (1-x)\ln(1-x)]\}$ , 其中  $F$  为总的自由能,  $k_B$  为玻尔兹曼常数。微分  $F$  可得化学势:

$$\mu = \left( \frac{\partial F}{\partial n} \right)_T = E_0 + k_B T \ln \left( \frac{x}{1-x} \right) \quad (1-20)$$

如果使用金属锂做参比电极，规定金属锂电势为零，那么所考察的插层材料的电极电势直接画在图1-19中，为了方便起见，使用下面无因次的电压值 $\frac{ze}{k_B T} V$ ：

$$\frac{ze}{k_B T} V = -\frac{\mu - \mu_{Li}}{k_B T} = -\frac{E_0 - E_{Li}}{k_B T} - \ln \frac{x}{1-x} \quad (1-21)$$

可以看得出，无因次电压值 $\frac{ze}{k_B T} V$ 在一个平均值 $-\frac{E_0 - E_{Li}}{k_B T}$ 附近随着占位数  $x$  的变化而变化，在  $x$  接近0或者1的时候急剧变化。这个关系如图1-21a所示，图中平均电压被设置为0，电压曲线表现出一个斜坡状（slope）。

同样我们也可以获得容量微分曲线值，注意这里的容量微分 $\frac{\partial x}{\partial V}$ 和常见的 $\frac{dQ}{dV}$ 的差别在于需要乘以理论容量。容量微分曲线形状如图1-19b所示，在平均电压处，出现了极大值，对应如果测量该材料的循环伏安曲线，这里会出现电流峰值，这是容量微分曲线和循环伏安相似之处。

$$\frac{\partial x}{\partial V} = -\frac{ze}{k_B T} x(1-x) \quad (1-22)$$

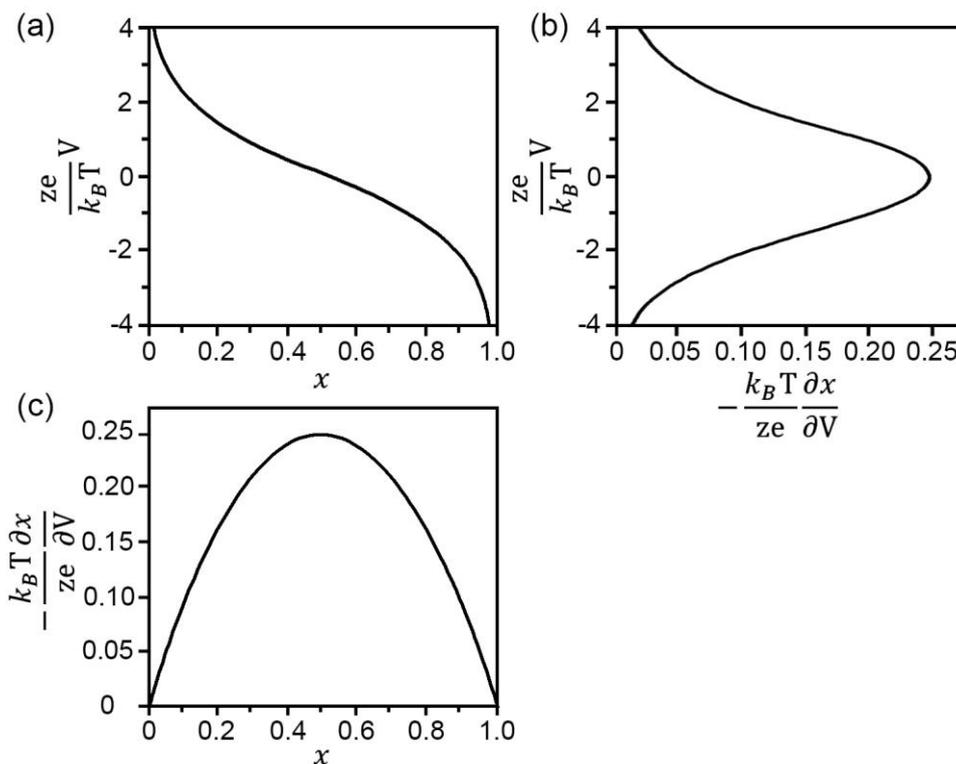


图 1-21. (a) 电势随插层百分比的变化，容量微分值随 (b) 插层百分比和 (c) 电压的变化关系。注意

电势零点设置为 $-\frac{E_0 - E_{Li}}{k_B T}$ 。

如果方程重新写一下就是费米迪拉克分布

$$x = \frac{1}{1 + e^{(E_0 - \mu)/k_B T}} \quad (1-23)$$

上面结论很快能推广至拥有不同位点的情况，假设有两种位点， $N$  个八面体， $2N$  个四面体位点，能量分别为  $E_0$  和  $E_1$ （注意两个位点的能量相对于 Li 的  $E_0$  都小于零，电压为正）。假设  $x_0$  和  $x_1$  是他们的占位数， $0 < x_0 < 1$ ， $0 < x_1 < 2$ ，在平衡时候化学势对于两种位点来说应该是相等的，所以有：

$$\mu = E_0 + k_B T * \ln\left(\frac{x_0}{1-x_0}\right) = E_1 + k_B T * \ln\left(\frac{x_1}{2-x_1}\right) \quad (1-24)$$

$$x = x_0 + x_1 = \frac{1}{1 + e^{(E_0 - \mu)/k_B T}} + \frac{2}{1 + e^{(E_1 - \mu)/k_B T}} \quad (1-25)$$

如果  $E_1 - E_0 > k_B T$ ，八面体位点先占据，然后才是四面体位点，并且热力学量  $(\partial x / \partial \mu)_T$  有一个最小值，电压急剧下降。

## (2) 有相互作用的晶格气模型

在真实的体系中，插层原子在某个位点的能量会因为周围是否出现另外的插层原子而变化，这种变化被看成插层原子之间的相互作用，在现在的模型中通过在  $\alpha$  和  $\alpha'$  两个位点的双体作用能  $U_{\alpha\alpha'}$  描述。那么可以统计所有位点的总能量为：

$$E\{n_\alpha\} = \sum_\alpha n_\alpha E_\alpha + \frac{1}{2} \sum_{\alpha\alpha'} U_{\alpha\alpha'} n_\alpha n_{\alpha'} \quad (1-26)$$

首先考虑长程作用，在  $\alpha$  位点的原子受到所有  $\gamma \gg 1$  的位点  $\alpha'$  上的原子的作用，作用能用平均值  $U_{\alpha\alpha'} = U$  表示。由于  $\gamma = N - 1 \cong N$ ，作用范围很大，整体能量  $E\{n_\alpha\}$  是分布中能量最低的配置  $\{n_\alpha\}$ ，可以写成占位比例的关系：

$$E\{n_\alpha\} = E = N * (E_0 x + \frac{1}{2} \gamma U x^2) \quad (1-27)$$

$$\mu = E_0 + \gamma U x + k_B T * \ln\left(\frac{x}{1-x}\right) \quad (1-28)$$

那么自由能随着占位比变化的关系为：

$$F = E - TS = N * \left\{ E_0 x + \frac{1}{2} \gamma U x^2 + k_B T [x \ln(x) + (1-x) \ln(1-x)] \right\} \quad (1-29)$$

无因次电压随着占位比变化关系为：

$$\frac{ze}{k_B T} V = -\frac{\mu}{k_B T} = -\frac{\gamma U}{k_B T} x - \ln \frac{x}{1-x} \quad (1-30)$$

分两种情况讨论，（1）当作用能  $U$  为正值，表示插层原子之间相互排斥对应的放电曲线呈现的斜坡状，作用能越大，斜坡越倾斜；（2）当作用能  $U$  为负值的时候，电压下降的趋势比  $U=0$  的状态要平缓，如果  $U$  特别负，图1-21a 所示， $\gamma U/k_B T=-10$  时根据上述关系可能出现电压上升的情况，表明上述模型不再适用，需要新的解释。

$U$  为负值表示插层原子之间为吸引作用，这种吸引作用导致自由能曲线呈现双倒峰形状，不能用式（1-30）解释电压和占位比之间的关系。如图1-21b 所示，双倒峰形状自由能曲线预示，锂离子插层过程中，出现了两相分离，笼统地讲出现贫锂相（记做  $\alpha$  相）和富锂相（记做  $\beta$  相），与之相对应电压曲线出现一个平台区。

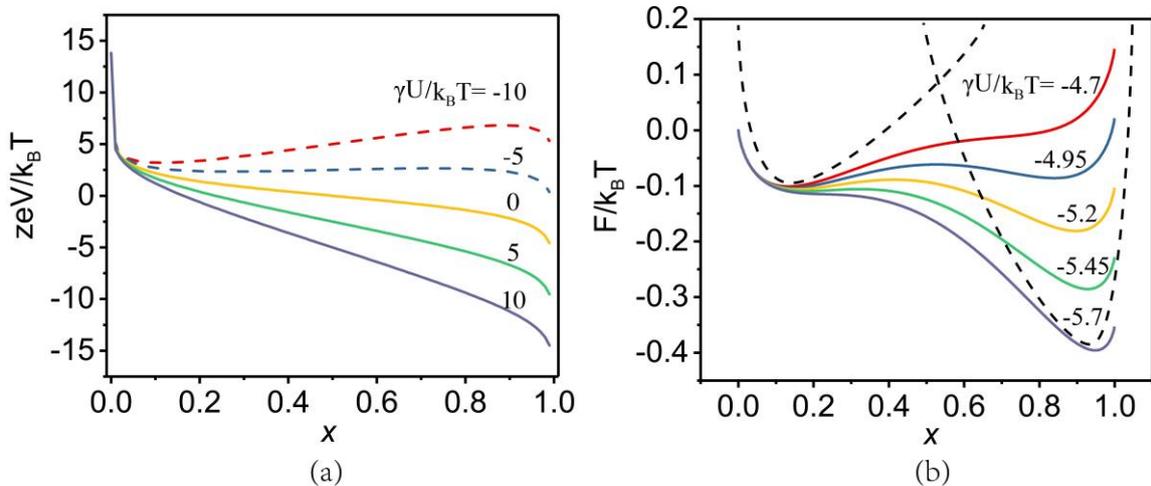


图 1-21. 吸引作用导致材料电压和自由能变化关系：（a）无因次电压与锂离子占位百分比之间关系；（b）无因次自由能和锂离子占位百分比之间关系。

具体过程如图1-22c 所示，从  $x=0$  开始，随着离子的嵌入，由于锂离子之间存在相互吸引，自由能曲线下降（相对于原来的宿主结构和金属锂零电位基点），电压曲线也下降。自由能下降到点  $x_1$  的时候，如果以原来的结构继续容纳锂离子，自由就会上升，实际情况出现两相分离，产生一个贫锂相和一个富锂相，自由能沿着两个双倒峰的公切线方向移动，锂离子继续嵌入富锂相的比例不断增加，但是贫锂相和富锂相内部的锂离子占位比维持不变，由于二者

的  $x$  值不变，所以在电压曲线上呈现平台关系。越过富锂相组成，继续嵌入锂离子导致自由能曲线上翘，对应电压曲线继续下降。“两相模型”从自由能曲线随锂占位关系出发，很好的解释了电压平台产生的原因，同样也可以用来解释无相互作用晶格气模型推导出的斜坡曲线。如图1-22a 所示，对于斜坡类电压曲线的材料在锂离子嵌入过程中材料的自由变换呈现一个倒钟型曲线，曲线斜率为锂的化学势，随着锂离子的嵌入，在宿主结构中锂离子的化学势逐渐增加，对应电压逐渐降低，这种电压曲线又称之为“固溶模型”或者“单相模型”。在上述“单相模型”和“两相模型”的基础上还可以解释多个平台电压曲线产生的机理，对应贫锂相和富锂相中间有可能出现中间相（如图1-22ef 的  $\gamma$  相）。

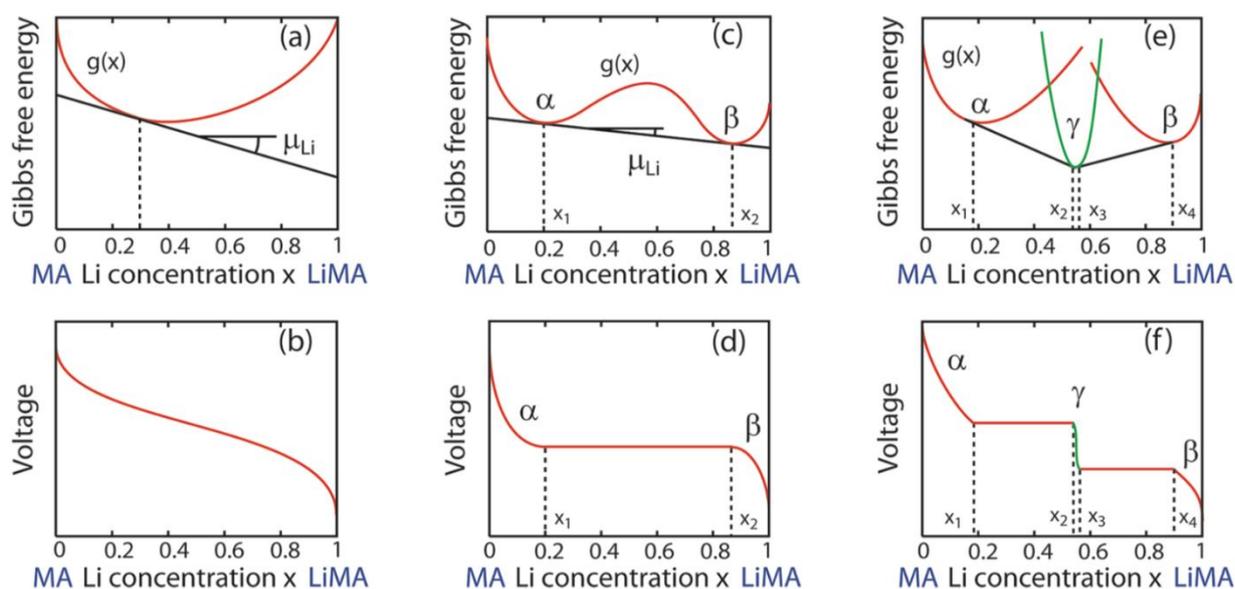


图 1-22. MA 框架材料中嵌入 Li 离子时候自由能 (a, c, e) 和放电电压 (b, d, f) 随着组成  $x$  变化三类情况：(a, b) 单相固溶模型，(c, d) 两相模型，(e, f) 多相反应<sup>[1]</sup>。

总之，这是一个粗糙的模型，但是很好的解释了锂离子电池放电过程中电压曲线变化和热力学之间的关系，解释了两种电压曲线类型，一是斜坡状电压曲线，二是平台状电压曲线，实际情况要比模型复杂很多，需要具体问题具体讨论。

## 参考文献

- [1]. S. R. Morrison, *Electrochemistry at semiconductor and oxidized metal electrodes*, New York, Plenum Press, 1980.

- [2]. J. B. Goodenough, Y. Kim, Challenges for rechargeable Li batteries, *Chemistry of Materials* 2010, 22(3), 587-603.
- [3]. A. J. Bard, L. R. Faulkner, *Electrochemical methods: fundamentals and applications*, John Wiley&Sons Inc. 2001.
- [4]. [http://www.cryst.ehu.es/cryst/get\\_wp.html](http://www.cryst.ehu.es/cryst/get_wp.html)
- [5]. B. E. Douglas, S. -M. Ho, *Structure and chemistry of crystalline solids*, Pittsburgh: Springer, 2006.
- [6]. J. B. Goodenough, Oxide-ion electrolytes, *Annual Review of Materials Research* 2003, 33, 91–128.
- [7]. 章慧, 配位化学: 原理与应用, 北京: 化学工业出版社, 2010 年, 127 页。
- [8]. W.R. MacKinnon, R.R. Haering, Physical mechanism of intercalation, *Modern aspects of electrochemistry* No.15, Edited by R.E. White, J.O'M. Bockris, and B.E. Conway, New York: Plenum Press.
- [9]. A. Van Der Ven, J. Bhattachary, A. A. Belak, Understanding Li diffusion in Li-intercalation compounds, *Accounts of Chemical Research* 2013, 46(5), 1216–1225.