

试题 A

锂离子电池作为一种电化学储能器件,具有能量密度高、循环寿命长等优点,广泛应用于手机、笔记本电脑等便携式电子设备。近年来,随着化石能源的日渐枯竭和环境污染等问题的加剧,新能源汽车受到广泛关注,作为纯电动汽车储能媒介的锂离子电池得到快速发展。如图 1 所示,锂离子电池由正极、负极、隔膜和电解液组成,正负极上均负载有相应的活性物质。在放电过程中,锂离子从负极活性物质(如石墨)中脱出,经过电解液和隔膜嵌入正极活性物质(如钴酸锂),电子由负极流出经过外部电路流向正极,在充电过程中,锂离子和电子的流向与上述过程相反。

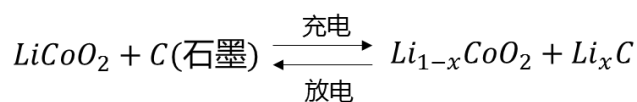
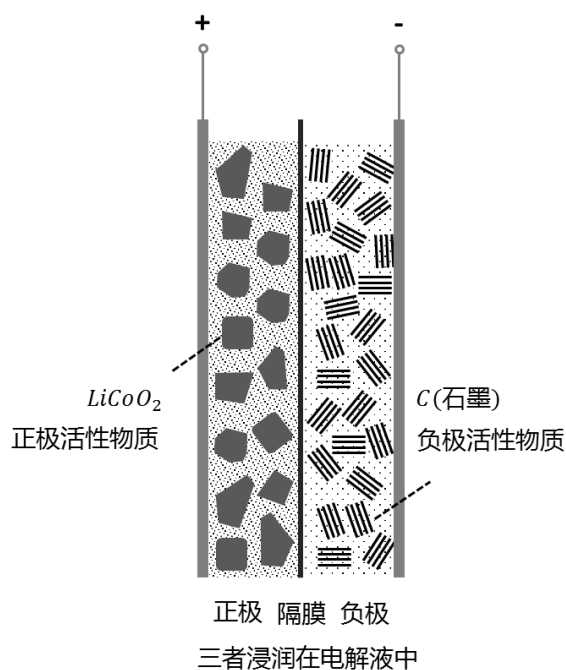


图 1. 锂离子电池结构及电池反应方程式

钴酸锂(化学式为 LiCoO_2)是一种优异的锂离子电池正极活性物质,具有高能量密度和高工作电压等优点。通过提高充电截止电压,可以进一步提高钴酸锂

的能量密度，当充电截止电压为 4.2V 时，钴酸锂的能量密度约为 145mAh/g，当充电截止电压提高到 4.45V 时，其能量密度可以达到 180~185mAh/g。然而，随着电池充电至更高电压，钴酸锂的晶体结构变得不稳定，容易造成晶体结构的坍塌以及晶格氧的析出，最终导致电池循环寿命的衰减。因此，如何在保证高充电截止电压的条件下，又不引起电池寿命的衰减是研究人员不断努力的方向。

据研究报道，通过掺入微量的铝、镁、钛元素，钴酸锂的充电截止电压可提高至 4.6V，并且不会引起电池循环寿命的显著衰减。这项研究通过控制负极、隔膜、电解液不变，研究分别使用未掺杂 (Bare)、掺铝 (Al-doped)、掺镁 (Mg-doped)、掺钛 (Ti-doped) 和掺铝镁钛 (TMA-doped) 作为正极活性材料时电池电化学性能的差异。如下是五种钴酸锂的部分物化数据（附表 1 和附表 2）及电化学性能数据（附表 3 和附表 4），在每一张附表之后均有一段相应的说明材料，更详细的知识请查阅锂离子电池相关资料。

附表 1 元素含量

单位：wt%

	<i>Bare</i>	<i>Ti-doped</i>	<i>Mg-doped</i>	<i>Al-doped</i>	<i>TMA-doped</i>
<i>Ti</i>	/	0.0843	/	/	0.0911
<i>Mg</i>	/	/	0.0883	/	0.0886
<i>Al</i>	/	/	/	0.0597	0.0786
<i>Zn</i>	0.0001	0.0003	0.0003	0.0002	0.0004
<i>Ni</i>	0.0017	0.0017	0.001	0.0013	0.0018
<i>Mn</i>	0.0028	0.0027	0.0024	0.0025	0.0029
<i>Fe</i>	0.0011	0.0009	0.0009	0.0008	0.0011
<i>Cu</i>	0.0002	0.0001	0.0002	0.0002	0.0003
<i>Zr</i>	0.0005	0.0004	0.0006	0.0006	0.0003
<i>Ca</i>	0.0019	0.0021	0.0024	0.001	0.0025
<i>K</i>	0.0012	0.0013	0.0013	0.0012	0.0015

<i>Na</i>	0.0024	0.0046	0.0016	0.0013	0.0049
<i>Cr</i>	0.0001	0.0002	0.0003	0.0002	0.0002
<i>P</i>	0.0001	0.0001	0.0001	0.0003	0

说明：显然，钴酸锂（ LiCoO_2 ）的主要组成元素是 Li、Co、O 元素。然而，为了提高钴酸锂产品的性能，常在钴酸锂生产过程中掺杂微量的其他元素（例如此项研究所掺杂的 Al、Mg、Ti 元素）。另外，在钴酸锂生产过程中，来自原料和生产设备中的杂质元素（如 Fe、Mn 等）难以避免会混入钴酸锂产品中。

附表 2 粒径（激光粒度仪测试结果）

单位： μm

	<i>Bare</i>	<i>Ti-doped</i>	<i>Mg-doped</i>	<i>Al-doped</i>	<i>TMA-doped</i>
<i>D10</i>	8.35	7.58	8.62	8.21	7.91
<i>D50</i>	16.1	15.22	16.61	15.86	15.29

说明：如下左图是某款钴酸锂产品在扫描电子显微镜下拍摄出的图片，可以看出钴酸锂的颗粒大小不一。右图是使用激光粒度仪测得的钴酸锂的粒度分布曲线，横坐标表示颗粒的粒径，纵坐标表示某一粒径（区间）下颗粒的体积相对于所有颗粒体积的体积占比。“D10”表示粒度分布的第 10 百分位数，即小于某粒径的颗粒总体积占有所有颗粒总体积的 10%时的粒径值，“D50”的含义类似。关于粒径更详细的介绍，请自行查阅相关资料。

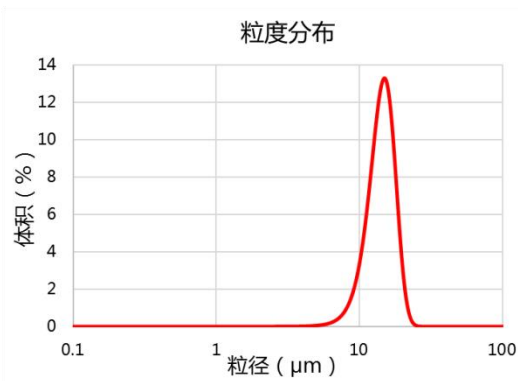
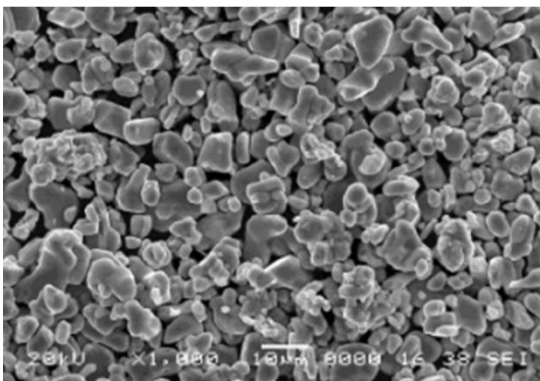


图 2. 钴酸锂电子显微镜图片（左图），钴酸锂粒度分布曲线（右图）

附表 3 循环性能

放电制度：3.0~4.6V，0.5C

首次放电容量：约 200mAh/g

	<i>Bare</i>	<i>Ti-doped</i>	<i>Mg-doped</i>	<i>Al-doped</i>	<i>TMA-doped</i>
50 周	71.1%	83.5%	79.3%	87.6%	91.7%
100 周	52.5%	74.2%	70.1%	83.5%	87.6%

说明：锂离子电池循环性能典型的测试方式如下：以恒定的电流（如 0.5C）对电池充电，充电过程中电池电压升高，当电压升高至设定值（如 4.6V）时，再以恒定的电压充电使充电电流下降至设定值（如 0.05C），完成一次充电过程；以恒定的电流（如 0.5C）对电池放电，放电过程中电池电压下降，当电压下降至设定值（如 3.0V）时，完成一次放电过程；不断重复上述充电和放电测试，直至测试进行到设定的充放电次数。相邻的放电过程和充电过程称为一次“循环”（比如第 100 次放电和第 100 次充电称为第 100 周循环），随着充放电循环次数的增加，电池容量不断衰减。“循环性能”描述了电池在充放电循环过程中电池容量的保持能力，通常使用一定循环次数下的容量保持率来衡量电池的循环性能，其中，容量保持率指的是电池放电容量相对于首次放电容量的比值。例如，根据附表 3，在 3.0~4.6V 的电压区间和 0.5C 的恒流充放电电流下，五种钴酸锂的首次放电容量均为 200mAh/g 左右，未掺杂钴酸锂（Bare）在 100 次循环时的容量保持率为 52.5%，而掺钛钴酸锂（Ti-doped）在 100 次循环时容量保持率为 74.2%，可见掺钛钴酸锂的循环性能优于未掺杂钴酸锂。

附表 4 倍率性能

放电制度：3.0~4.6V

单位：mAh/g

	<i>Bare</i>	<i>Ti-doped</i>	<i>Mg-doped</i>	<i>Al-doped</i>	<i>TMA-doped</i>
<i>0.2C</i>	208.7	208.7	193.4	182.6	210.8
<i>0.5C</i>	121.7	176.1	158.7	141.3	197.8
<i>1C</i>	52.1	143.5	78.2	95.6	171.7
<i>2C</i>	15.2	95.6	21.7	50.1	147.8

说明：锂离子电池倍率性能的测试过程与循环性能测试过程类似，不同之处在于循环性能是在一个电流下测试，而倍率性能是在一系列电流下测试。附表 4 的数据是电池依次在 0.2C、0.5C、1C 和 2C 电流下各循环 5 次，取 5 次放电容量的平均值。其中，锂离子电池的测试电流常以类似“0.2C”的形式（即倍率）表示。假设电池额定容量为 5000mAh，则 0.2C 电流等于 $0.2 \times 5000\text{mA}$ ，理想情况下以 0.2C 电流对该电池进行恒流充电（或恒流放电）需要 5h；2C 电流等于 $2 \times 5000\text{mA}$ ，理想情况下以 2C 电流对该电池进行恒流充电（或恒流放电）只需要 0.5h。随着电池充放电电流的提高，电池容量下降，“倍率性能”描述了电池在不同电流下电池容量的保持能力，可以使用容量保持率来衡量倍率性能，此时的容量保持率表示电池容量相对于最低充放电电流（0.2C）时电池容量的比值。

请建立钴酸锂物化性质和电化学性能之间的数学模型，回答下列问题：

问题 1：钴酸锂颗粒的物化性质直接影响锂离子电池的循环性能，相应的构效模型对于锂离子电池循环寿命的预测和高性能钴酸锂颗粒的生产都具有重大意义。根据附表 1~3 的实验数据建立物化性质（元素含量和粒径）与循环性能之间的统计模型，分析影响钴酸锂循环性能的主要因素。

问题 2：电池的快充性能是许多消费者选购手机时关注的重要性能指标，锂离子电池测试项目“倍率性能”描述了手机电池的快充性能。倍率性能与正极材料的物化性质密切相关，迄今为止尚无明确的构效模型。请根据附表 1、附表 2 和附表 4 的实验数据建立物化性质（元素含量和粒径）与倍率性能之间的统计模型，分析影响钴酸锂倍率性能的主要因素。

问题 3：根据以上分析，请为高压钴酸锂材料的生产提出适当的建议