



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 102569919 B

(45) 授权公告日 2015.06.17

(21) 申请号 201110427358.9

(22) 申请日 2006.08.03

(30) 优先权数据

60/705,535 2005.08.03 US

(62) 分案原申请数据

200680028690.5 2006.08.03

(73) 专利权人 加州理工学院

地址 美国加利福尼亚州

专利权人 国家科研中心

(72) 发明人 Y·雷尼尔 R·亚兹密

B·T·富尔茨

(74) 专利代理机构 北京北翔知识产权代理有限公司 11285

代理人 杨勇 郑建晖

(51) Int. Cl.

H01M 10/42(2006.01)

H01M 10/48(2006.01)

H01M 8/04(2006.01)

H01M 6/50(2006.01)

(56) 对比文件

US 4295097, 1981.10.13, 说明书第3栏第45行至第5栏第48行、附图1, 4, 5.

CN 1604373 A, 2005.04.06, 全文.

Nirmal K. Gupta 等. Thermodynamic and physical properties of molten sodium polysulfides from open-circuit voltage measurements. 《Journal of the Electrochemical Society》. 1972, 第119卷(第8期), 第1033-1037页.

Nirmal K. Gupta 等. Thermodynamic and physical properties of molten sodium polysulfides from open-circuit voltage measurements. 《Journal of the Electrochemical Society》. 1972, 第119卷(第8期), 第1033-1037页.

审查员 苏佳

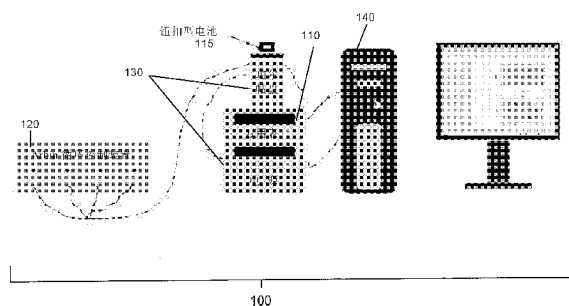
权利要求书4页 说明书26页 附图24页

(54) 发明名称

一种表征电化学电池或其组件的方法

(57) 摘要

本发明提供了用于精确表征电极和电化学能量存储和转换系统的热力学和材料特性的系统和方法。本发明的系统和方法能够同时收集一套表征多个相互有联系的涉及电极反应进行状态、电压和温度的电化学和热力学参数。由结合了反映电极条件已热力学稳定化的测量条件的本发明方法和系统所提供的提高的灵敏度, 可以实现对热力学参数非常精确的测量, 这些热力学参数包括电极/电化学电池反应的诸如吉布斯自由能、焓和熵之类的状态函数, 从而使得能够预测电极材料和电化学系统的重要性能品质, 诸如电化学电池的能量、功率密度、电流速度和循环寿命。



1. 一种表征电化学电池或所述电化学电池的组件的方法, 其中所述电化学电池具有电极, 所述方法包括以下步骤:

对多个所选电化学电池组成确定一个或多个所述电极上的反应的熵变、焓变或自由能的变化;

将作为所述的所选电化学电池组成的函数的所述熵变、焓变或自由能的变化与所述的电化学电池或所述的电化学电池的组件的一个特征参数关联;

其中确定熵变、焓变或自由能的变化步骤包括对于所述多个所选的电化学电池组成来测量所述电化学电池的开路电压; 其中对于所述多个所选的电化学电池组成的所述电化学电池的所述开路电压提供所述自由能的变化; 以及其中所述电化学电池或所述电化学电池的组件的所述特征参数选自以下组, 该组的组成为: 电化学电池的健康状态; 组成所述电化学电池的一个电极的活性物质的物理状态; 所述电化学电池的一个电极中的缺陷的存在; 所述电化学电池的一个电极的相; 所述电化学电池的一个电极的组成, 以及所述电化学电池的电解液的组成或相。

2. 根据权利要求 1 所述的方法, 还包括绘制所述的熵变、焓变或自由能的变化与所述的所选电化学电池组成的关系图的步骤。

3. 根据权利要求 1 所述的方法, 其中所述的所选电化学电池组成对应于所述电化学电池的一个电极的组成、所述电化学电池的电解液的组成、或所述电化学电池的一个以上的电极的组成。

4. 根据权利要求 1 所述的方法, 其中所述电化学电池或所述电化学电池的组件的所述特征参数选自所述电化学电池的一个电极的健康状态或所述电化学电池的电解液的健康状态。

5. 根据权利要求 1 所述的方法, 其中所述电化学电池包括嵌入电极。

6. 根据权利要求 5 所述的方法, 其中所述的所选电化学电池组成对应于所述嵌入电极内所包含的嵌入物的不同化学计量、对应于与所述嵌入电极物理连接的嵌入物的量、或者对应于所述电化学电池的荷电状态。

7. 根据权利要求 1 所述的方法, 其中确定熵变、焓变或自由能的变化步骤包括识别所述多个所选电化学电池组成在多个温度下的所述电化学电池的热化学稳定条件。

8. 根据权利要求 7 所述的方法, 其中所述多个所选的电化学电池组成通过对所述电化学电池充电或放电来确定。

9. 根据权利要求 1 所述的方法, 其中确定熵变、焓变或自由能的变化步骤还包括对于所述多个所选的电化学电池组成在多个温度下来测量所述电化学电池的开路电压。

10. 根据权利要求 9 所述的方法, 其中确定熵变、焓变或自由能的变化步骤还包括绘制对于所述多个所选的电化学电池组成的所述电化学电池的开路电压与温度的关系图, 并确定所述关系图的斜率和截距。

11. 根据权利要求 9 所述的方法, 其中确定熵变、焓变或自由能的变化步骤还包括确定对于所述多个所选的电化学电池组成的所述电化学电池的所述开路电压与温度的关系的线性回归的斜率和截距, 其中所述斜率提供所述熵变, 所述截距提供所述焓变。

12. 一种用于表征电化学电池或所述电化学电池的组件的方法, 其中所述电化学电池具有电极, 所述方法包括以下步骤:

对所述电化学电池的多个开路电压确定一个或多个所述电极上的反应的熵变、焓变或自由能的变化；

将作为所述电化学电池的所述开路电压的函数的所述熵变、焓变或自由能的变化与所述的电化学电池或所述的电化学电池的组件的一个特征参数关联；

其中所述电化学电池的所述多个开路电压提供所述自由能的变化；以及其中所述电化学电池或所述电化学电池的组件的所述特征参数选自以下组，该组的组成为：电化学电池的健康状态；组成所述电化学电池的一个电极的活性物质的物理状态；所述电化学电池的一个电极中的缺陷的存在；所述电化学电池的一个电极的相；所述电化学电池的一个电极的组成，以及所述电化学电池的电解液的组成或相。

13. 根据权利要求 12 所述的方法，还包括绘制所述的熵变、焓变或自由能的变化与所述的电化学电池的所述开路电压的关系图的步骤。

14. 根据权利要求 12 所述的方法，其中所述电化学电池或所述电化学电池组件的所述特征参数选自所述电化学电池的一个电极的健康状态或者所述电化学电池的电解液的健康状态。

15. 根据权利要求 12 所述的方法，其中所述电化学电池包括嵌入电极。

16. 根据权利要求 12 所述的方法，其中确定熵变、焓变或自由能的变化步骤包括识别多个电化学电池组成在多个温度下的所述电化学电池的热化学稳定条件。

17. 根据权利要求 16 所述的方法，其中所述多个电化学电池组成通过对所述电化学电池充电或放电来确定。

18. 根据权利要求 12 所述的方法，其中确定熵变、焓变或自由能的变化步骤还包括确定所述电化学电池的所述多个开路电压与温度的关系的线性回归的斜率和截距，其中所述斜率提供所述熵变，所述截距提供所述焓变。

19. 一种表征电化学电池或所述电化学电池的组件的系统，其中所述电化学电池具有电极，所述系统包括：

开路电压分析器，用于接收开路电压测量值，以对多个所选的电化学电池组成确定一个或多个所述电极上的反应的熵变、焓变或自由能的变化，并且将作为所述的所选电化学电池组成的函数的所述熵变、焓变或自由能的变化与所述的电化学电池或所述的电化学电池的组件的一个特征参数关联；

其中所述开路电压分析器是处理器，其能够计算电化学电池的开路电压单位时间的变化速率的观察值；其中所述电化学电池或所述电化学电池的组件的所述特征参数选自以下组，该组的组成为：电化学电池的健康状态；组成所述电化学电池的一个电极的活性物质的物理状态；所述电化学电池的一个电极中的缺陷的存在；所述电化学电池的一个电极的相；所述电化学电池的一个电极的组成，以及所述电化学电池的电解液的组成或相。

20. 根据权利要求 19 所述的系统，其中所述开路电压测量值对应于所述电化学电池的热化学稳定条件。

21. 根据权利要求 19 所述的系统，其中所述开路电压分析器绘制所述熵变、焓变或自由能的变化与所述所选的电化学电池组成的关系图。

22. 根据权利要求 19 所述的系统，还包括用于测量作为时间的函数的所述电化学电池的开路电压的装置，所述装置用于测量开路电压，以将作为时间的函数的开路电压测量值

传送至所述开路电压分析器。

23. 根据权利要求 22 所述的系统,其中所述用于测量作为时间的函数的所述电化学电池的开路电压的装置能够在 1mV 的精确度内测量开路电压。

24. 根据权利要求 19 所述的系统,还包括电连接至所述电化学电池的组成控制器,用于确定所述多个所选的电化学电池组成。

25. 根据权利要求 19 所述的系统,还包括与所述电化学电池热接触的温度控制器,用于对每个所选的电化学电池组成确定多个所选的电化学电池温度,由此确定多个所选的电化学电池温度和组成的组合。

26. 根据权利要求 25 所述的系统,其中所述开路电压分析器接收对于在由所述温度控制器确定的多个温度下的所述多个所选的电化学电池组成的所述电化学电池的所述开路电压。

27. 根据权利要求 25 所述的系统,其中所述开路电压分析器确定所述开路电压与温度的关系的线性回归的斜率和截距,其中所述斜率提供所述熵变,所述截距提供所述焓变。

28. 根据权利要求 25 所述的系统,其中所述开路电压分析器确定所述开路电压与温度的关系图的斜率和截距,其中所述斜率提供所述熵变,所述截距提供所述焓变。

29. 根据权利要求 25 所述的系统,其中所述温度控制器能够在 0.1 开氏温度的精确度内确定电化学电池的温度。

30. 根据权利要求 19 所述的系统,其中所述开路电压分析器生成一个或多个所述电极上的反应的熵变、焓变或自由能的变化与电化学电池组成的关系图。

31. 根据权利要求 30 所述的系统,其中所述开路电压分析器从所述一个或多个所述电极上的反应的熵变、焓变或自由能的变化与电化学电池组成的关系图的特征中评估所述电化学电池或所述电化学电池组件的健康状态。

32. 根据权利要求 30 所述的系统,其中所述开路电压分析器从所述一个或多个所述电极上的反应的熵变、焓变或自由能的变化与电化学电池组成的关系图的特征中评估所述电化学电池或所述电化学电池组件的能量、功率密度、电流速度、放电电压、电容、荷电状态或循环寿命。

33. 根据权利要求 30 所述的系统,其中所述开路电压分析器从所述一个或多个所述电极上的反应的熵变、焓变或自由能的变化与电化学电池组成的关系图的特征中评估电极材料的特性、所述电化学电池或所述电化学电池组件的组成或结构。

34. 根据权利要求 33 所述的系统,其中所述开路电压分析器评估所述电化学电池的缺陷结构。

35. 根据权利要求 19 所述的系统,其中所述开路电压分析器将所述电化学电池的开路电压单位时间的变化速率观察值的绝对值和开路电压单位时间的变化速率的阈值进行比较,并且其中当所述开路电压单位时间的变化速率观察值的绝对值等于或小于所述开路电压单位时间的变化速率的阈值时,所述开路电压分析器识别开路电压等于所述电化学电池热化学稳定条件下的所述开路电压。

36. 根据权利要求 19 所述的系统,还包括:

用于测量作为时间的函数的所述电化学电池的开路电压的装置,所述装置用于测量开路电压,以将作为时间的函数的开路电压测量值传送至所述开路电压分析器;

电连接至所述电化学电池的组成控制器,用于确定所述多个所选的电化学电池组成;
以及

与所述电化学电池热接触的温度控制器,用于对每个所选的电化学电池组成确定多个
所选的电化学电池温度,由此确定多个所选的电化学电池温度和组成的组合。

一种表征电化学电池或其组件的方法

[0001] 本申请是于 2006 年 8 月 3 日提交的名称为“电化学热力学测量系统”的发明专利申请 200680028690.5 的分案申请。

[0002] 相关申请的交叉援引

[0003] 本申请要求于 2005 年 8 月 3 日提交的美国临时专利申请 60/705,535 的优先权,该申请此处通过援引的方式纳入本说明书。

背景技术

[0004] 在过去的几十年内,电化学存储和转换设备取得了显著的进步,扩展了这些系统在包括便携式电子设备、空间飞行器技术和生物医学设备在内的各个领域内的能力。电化学存储和转换设备的当前技术状态倾向于具有特别选择为与不同范围的用户应用相适应的设计和性能品质。例如,当前的电化学存储系统覆盖了从提供可靠、长期运行的轻质、稳定的电池到能够提供极其高的放电速率的高容量电池。尽管有这些最新发展,高功率便携式电子产品的普遍发展和需求仍急需研究人员开发出适合用于多种这类应用的更高性能的电池。此外,电子消费品和仪器领域的小型化需求继续激励着去研究那些用于减少高性能电池的尺寸、重量和形式因素的新型设计和材料方案。

[0005] 在电化学存储和转换技术上的很多最新进展直接归功于用于电池组件的新材料的发现和结合。例如,锂离子电池技术持续快速发展,其至少部分归因于用于这些系统的新型阴极和阳极材料的结合。从嵌入碳阳极材料的新发现和优化到最近的纳米结构过渡金属氧化物嵌入阴极材料和纳米磷酸盐阴极材料的发现,新材料的开发改变了一次和二次锂离子电池的设计和性能。例如,先进的电极材料已经显著地增强了这些系统所提供的能量容量、能量密度、放电电流速率和循环寿命,从而使锂离子电池成为一项用于下一代高功率便携式电子系统、混合动力源电动车 (HEV) 和电动车 (EV) 的优选技术。电极材料的进展还大大有望积极影响其它系统,包括电化学电容器、超级电容器和燃料电池,并且可能成为这些技术应用于各种设备的关键。因此,在开发新的和改进的电化学能量存储和转换系统上,对新型电极材料的鉴定和性能评估是当前研究上优先考虑的事。

[0006] 电化学能量存储和转换设备使用两个电极:一个阳极和一个阴极,它们是电导体,由纯粹的离子导体——电解液分开。放电期间产生的电流来自电极表面发生的化学反应和物理过程(例如运输),在该电极表面,带正电的或带负电的离子和电解液进行交换。然后这些过程产生或吸收电子,以保持系统的电中性。电荷交换导致电极表面和本体结构特性的重要变化。具体而言,电荷转移过程影响每个电极的电势和反应速率,该电势和反应速率确定电化学电力产生设备的能量和功率密度输出。例如,对于可充电电池,在具体热力学和动力学运行条件下(例如,温度、充电和放电电压极限、电流速率等),电极表面和本体结构中的变化程度和机制确定了循环寿命。

[0007] 在预测任何电化学存储和转换设备的性能和稳定性上,有必要知道电极反应和物理运输的热力学。例如,重要的热力学态函数至少部分地确定了自发的电化学电源的能量、功率和循环寿命。实际上,能量密度反映了可逆地交换的电荷总量,以及交换发生时的电

势。另一方面,循环寿命涉及由充电和放电过程中的电极转换引起的态或相的稳定性,所有这些过程至少在某一程度上是受电极反应的热力学控制的。

[0008] 很多技术已被开发出来,并被应用于评价电极反应的热化学动力学,包括电分析方法(如循环伏安法、电位分析法等)和光谱技术(如,x射线衍射、NMR和LEED等)。然而,考虑到热力学在几乎所有电化学能量存储和转换系统中的重要性,本领域目前还需要用于测量诸如熵变、焓变和吉布斯自由能的变化之类的关键热力学参数的系统和方法,并具有能够预测和优化这些系统的性能品质和能力的精确度。这种系统在鉴定用于下一代电化学能量存储和转换系统的新材料上将扮演重要角色,并将大大有助于增进对已确定的阴极和阳极材料的热化学动力学的理解。新的热力学分析系统还有很大的潜力作为多用途测试仪器,用于表征商业上制造的包括蓄电池和燃料电池在内的电极系统的材料特性和性能。

发明内容

[0009] 本发明提供了用于精确表征电极和电化学能量存储和转换系统的热力学和材料特性的系统和方法。本发明的系统和方法能够同时收集一套表征多个相互关联的电化学和热力学参数的测量值,这些参数值与电极反应进行状态、电压和温度相关。本发明方法和系统所提供的增强的灵敏度,结合那些反映了已热力学稳定化的电极状况的测量条件,可以实现对热力学参数非常精确的测量,这些热力学参数包括诸如电极/电化学电池反应的吉布斯自由能、焓和熵之类的状态函数,从而使得能够预测电极材料和电化学系统的重要性能,诸如电化学电池的能量、功率密度、电流速率和循环寿命。

[0010] 本系统和方法还使得可以灵敏地表征那些对电化学系统中电极的设计和性能来说重要的组成、相和材料特性。本方法还能够识别和表征电极材料中那些对电极的电化学特性和电化学存储和转换系统的性能影响很大的相变、微晶尺寸、电极材料的表面和本体缺陷以及晶体结构缺陷。例如,本系统和方法可以测量热力学态函数,该测量结果具有能够识别主要或较小相变的精确度,但利用诸如x射线衍射或简单的开路电池电势测量之类的常规方法来探测,即使可行的话也是困难的。一些小转变可能是更为激烈的转变的开始或前兆,一旦处于延长的循环下,它们将影响电池的能量、功率和循环寿命性能。探测这种转变以及理解它们的起源对于优化的电极材料设计而言非常重要。

[0011] 本发明的系统和方法还可以用于表征多种热力学参数,这些参数对于设计、测试和表征电化学电池和电极材料是有用的,所述电化学电池诸如一次和二次蓄电池,所述电极材料包括但不限于嵌入电极材料。然而,本系统和方法的能力还延伸到电池以外,并且包括其他电化学设备/系统中的电极反应,所述其他电化学设备/系统包括燃料电池、EDLC、气体电极、催化、腐蚀、电沉积和电合成,其中热力学数据的获取也提供了对电极反应能力学和设备性能的重要理解。

[0012] 本发明的一方面提供了一种用于热力学评估具有一个电极对(如阴极和阳极)的电化学电池的测量系统。本发明的测量系统包括:(i)一个用于测量作为时间的函数的电化学电池开路电压的装置;(ii)一个电连接到电化学电池、用于确定所选的电化学电池组成的组成控制器,(iii)一个和电化学电池热接触、用于对每个所选组成确定多个所选电化学电池温度的温度控制器,以及(iv)一个开路电压分析器,它被提供以便从所述的测量开路电压的装置接收作为时间的函数的开路电压测量值。所述组成控制器能够确定多个所选

组成,并且因此,由温度和组成控制器提供的功能性的组合使得能够确定多个所选的电化学电池温度和组成的组合。该开路电压分析器接收对应于所选电化学电池温度和组成的组合的、作为时间的函数的开路电压测量值,并对组成和温度控制器所确定的所选电化学电池温度和组成的组合,识别电化学电池热化学稳定条件下的开路电压。

[0013] 在本说明书的上下文中,术语“热力学稳定条件”指的是这样的实验条件,其中所测开路电压近似于平衡态电池电压,从而使得这些测量值可以用来精确确定热力学参数和材料特性,使得这些参数可以用来评估电极和/或电化学电池的电化学、材料和性能品质。热力学稳定条件下的开路电压测量值使得能够确定诸如电极/电化学电池反应的吉布斯自由能、焓和熵之类的态函数。要表明的是热力学稳定条件包括与绝对平衡条件的一些偏离。在一些实施方案中,热力学稳定条件下对应的开路电压与真实平衡电压的偏离小于1mV,并且对于一些实施方案,所述条件优选为与真实平衡电压的偏离小于0.1mV。在本发明的一些实验条件下,开路电压接近于阴极和阳极中Li的吉布斯自由能的差的精确测量值,并且任何所观察到的偏差源自于分析过程中所用的测量技术的限制。这种能够精确识别那些反映了热力学稳定条件的开路电压测量值的能力对于提供开路电压、温度和组成的测量值是有用的,这些测量值可以被用来表征被分析电极的重要热力学、电化学和材料特性。

[0014] 在一些实施方案中,用语“电化学电池”指的是一种包括了三种主要活性物质的设备:

[0015] 1) 阳极:一般为发生氧化的电极。氧化是电子的丢失,并且可以被表示为: $R_a \rightarrow O_a + n_a e^-$,其中 R_a 是一种化学物质或用于阳极的材料的还原形式, O_a 是其氧化形式。它包括一个中性原子或带正电的原子(阳离子)或带负电的原子(阴离子), n_a =每摩尔 R_a 的阴极反应中交换的电子摩尔数。该阳极在放电过程中是电池的负极;

[0016] 2) 阴极:一般为发生还原(得到电子)的电极。该反应与前述反应相反,即 $O_c + n_c e^- \rightarrow R_c$,其中 O_c 是一种化学物质或用于阴极的材料的氧化形式, R_c 是其还原形式。它包括一个中性原子或带正电的原子(阳离子)或带负电的原子(阴离子), n_c =每摩尔 O_c 的阳极反应中交换的电子摩尔数。该阴极在放电过程中是电池的正极;以及

[0017] 3) 电解液:是离子导电材料,其作用是提供那些实现电极反应所需的阴离子和阳离子。它通常包括一种溶剂介质和一种溶质例如一种盐、一种酸或一种碱。在一些情况中,电池充电和放电导致电解液组成改变(如参见铅酸蓄电池,其中硫酸在放电过程中被消耗 $Pb + PbO_2 + 2H_2SO_4 \rightarrow 2PbSO_4 + 2H_2O$)。

[0018] 此处所用的用语“电化学电池组成”或“电化学电池的组成”为同义词,并且指的是组成电化学电池的活性物质(即诸如阴极和阳极之类的电极以及电解液)的组成和/或物理状态。因此,在一些实施方案中,电化学电池组成指的是阴极和阳极材料的表面和/或本体的组成、电解液的组成或这些的任意组合。在本发明的一些实施方案中,用语“电化学电池的组成”指的是电化学电池或其中任意组件(例如,诸如电极或电解液之类的活性物质)的荷电状态。

[0019] 可用于本发明中的电化学电池的实例包括但不限于电池(一次和二次)以及燃料电池。尽管上述阳极和阴极反应是电池和燃料电池的电极过程中较为典型的,并且涉及所谓感应电流过程(或氧化还原过程)中电解液和电极之间的电子转移,但还存在其他非感应电流过程,其允许在电极表面处进行电荷存储而没有电荷转移或氧化还原过程。

[0020] 可用于本发明的电化学电池的实例包括但不限于电化学双层电容器 (EDLC) 以及电化学双层超级电容器。在电化学双层电容器 EDLC (或超级电容器) 中, 由于在电极 - 电解液界面的电子 (e^-) 积累或电子空穴 (h^+), 阴离子 A^- 和阳离子 C^+ 被存储在电极表面, 以平衡所吸附的电荷种类, 并在双层结构中形成中性的物质: (A^-, h^+) 和 (C^+, e^-)。在充电和放电期间, 阴离子和 / 或阳离子在表面被吸附或解吸, 从而产生外部电路 (充电器或负载) 中的电流, 以平衡表面电荷。

[0021] 混合超级电容器是电池和 EDLC 之间的一种中间类型的电源。它们是混合的, 是因为它们结合了两种电极, 一种是感应电流电极, 如电池中的电极, 另一个是非感应电流的 (电容式的) 电极, 如 EDLC 中的电极。

[0022] 蓄电池、燃料电池和 EDLC 是极化系统, 因为阳极和阴极的电压是不同的。在放电期间, 阴极具有较高的电压 V^+ , 因此, 它是正极, 而阳极具有较低的电压 V^- , 是负极。电压差 $U = V^+ - V^-$ 取决于一些不同的参数, 最重要的是:

[0023] i. 荷电状态: 每个电极的 (SOC)。SOC 通常以占阳极 ($Q_{th}(an)$) 或阴极 ($Q_{th}(ca)$) 中理论上存储的总电荷量的百分比的方式给出;

[0024] ii. 放电电流的密度 (i)。在零电流下, $U_{i=0}$ 是开路电压, 该开路电压随时间趋向于由 SOC 和温度确定的平衡值 U_∞ ;

[0025] iii. 温度;

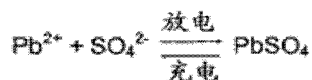
[0026] iv. 系统组件的健康状态 (SOH): 阳极、阴极和电解液。该 SOH 随系统“历史”而变, 如对于最常见的充电 / 放电循环、过充电、过放电和热老化。由于电池、燃料电池和 EDLC 以“串连”模式运作, 因此阳极、阴极和电解液中的其中一个活性组件的任何退化都将影响电池的 SOH。

[0027] 随着 SOC 的改变, 电极表面或本体的组成改变, 并且在一些情况下, 电解液组成也改变。这些电极表面和 / 或本体的组成和 / 或电解液组成的变化至少部分地确定了如此处所述的电化学电池的组成 (即电化学电池组成)。电极组成的改变特别与其中电解液被消耗掉的蓄电池系统 (例如铅酸、NiCd 和 Zn-银电池 (参见以下反应)) 以及常规的或混合型 EDLC 相关。

[0028] A. 铅酸电池的反应

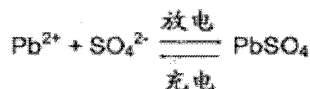
[0029] 负极: $Pb \xrightleftharpoons[\text{充电}]{\text{放电}} Pb^{2+} + 2e^-$

[0030]



[0031] 正极: $PbO_2 + 4H^+ + 2e^- \xrightleftharpoons{\text{放电}} Pb^{2+} + 2H_2O$

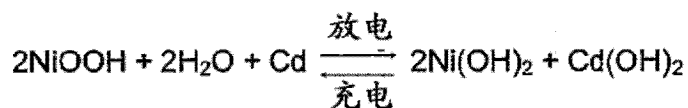
[0032]



[0033] 总反应: $Pb + PbO_2 + 2H_2SO_4 \xrightleftharpoons[\text{充电}]{\text{放电}} 2PbSO_4 + 2H_2O$

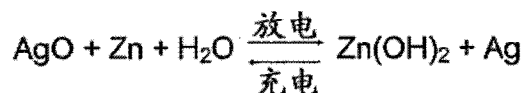
[0034] B. 镍 - 镉系统的反应

[0035]

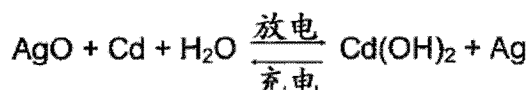


[0036] C. 银 - 锌, 银 - 镉和银 - 铁系统的反应

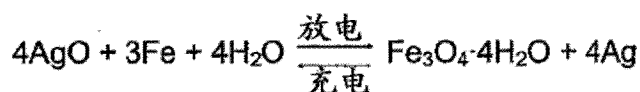
[0037]



[0038]



[0039]



[0040] 本测量系统能够测量在阳极、阴极和电解液的不同 SOC 下的半电池或全电池的热力学函数。

[0041] 对本发明中有用的测量开路电压的装置包括但不限于伏特计、万用表、电位计和 / 或被电连接到电化学电池的电极 (例如阴极和阳极) 的电流计。在一些实施方案中, 利用具有很大的内部阻抗的伏特计来测量开路电压, 以避免电池在该仪表内放电。对于一些应用来说, 例如, 优选地使用内部阻抗的量级为 $1\text{G}\ \Omega$ 的伏特计, 而对于一些应用, 优选地使用内部阻抗的量级为 $10\text{G}\ \Omega$ 的伏特计。一种测量开路电压的有用装置是 National Instrument Card Lab-PC-1200。在一个实施方案中, 用于测量开路电压的装置能够测量电化学电池的开路电压, 并且该测量具有大约 1mV 之内的精确度, 对于有些应用优选地具有大约 0.5mV 之内的精确度, 并且对于有些应用更优选地具有大约 $10\ \mu\text{V}$ 到约 $100\ \mu\text{V}$ 之内的精确度。任选地, 用于测量开路电压的装置测量开路电压随时间的变化情况, 其时间分辨率从几秒 (例如 1 秒) 到几分钟 (例如 5 分钟)。在一些实施方案中, 约每 10 秒进行一次开路电压测量。利用一个用于测量开路电压的并具有良好的精确度和时间分辨率的装置提供了使得能够实现对电化学电池精确的热力学分析的测量, 并且还可以增强系统正确地识别那些表示热力学稳定条件的开路电压的能力。

[0042] 此处所用的用语“电化学电池的组成”一般指的是电化学电池组件的组成和 / 或表面组成。在一些实施方案中, 电化学电池组成指的是电化学电池电极的组成, 诸如电化学电池电极 (如阴极和 / 或阳极电极) 的组成。在其中电极是嵌入电极的实施方案中, 电化学电池的组成可以指嵌入电极材料中与电极物理连接的嵌入物的量、与电极物理连接的嵌入物的绝对量、或与电极物理连接的嵌入物的浓度的化学计量。在一些实施方案中, 用语“电化学电池组成”指的是电解液的组成 (例如, 电解液组件 (离子的和 / 或非离子的) 的浓度)。在本发明的一些有用的实施方案中, 用语“电化学电池组成”指的是电化学电池或其任何组件的荷电状态, 诸如电极 (阴极、阳极、工作电极、对电极等) 或电极组合的荷电状态。

[0043] 在本发明中可以使用任何能够产生所选的电化学电池组成的组成控制器。在一个实施方案中, 组成控制器是能够将电化学电池充电到对应于所选电池组成的状态的电化

学电池充电器,和 / 或能够将电化学电池放电到对应于所选电池组成的状态的电化学电池放电器。对于一些应用来说,有用的组成控制器能够在恒电流条件下对电化学电池充电和 / 或放电。在一个实施方案中,组成控制器能够产生对应于每个所选电化学电池组成的电化学电池的所选荷电状态 (SOC)。在本说明书的上下文中电化学电池的 SOC 可以指电极的 SOC(诸如阴极或阳极的 SOC) 或电极组合的 SOC。在本发明的一些实施方案中,成分控制器能够利用库仑法来确定电化学电池的组成。在一个实施方案中,成分控制器是能够通过库仑法确定电化学电池荷电状态的电量计,所述库仑法例如通过测量穿过电化学电池的电荷量。任选地,荷电状态被选取为具有 5% 之内或更少的精确度,对于有些应用优选地具有 1% 之内或更少的精确度,对于有些应用更优选地具有 0.1% 之内的精确度。或者,本发明的组成控制器能够产生对应于每个所选电化学电池组成的所选开路电压,并且任选能够产生具有 1mV 之内精确度的所选开路电压。

[0044] 库仑法是一种可用于本发明的用于通过产生和 / 或确定电化学电池的 SOC 来测量和 / 或选取电化学电池组成的技术。因此,在一些实施方案中,成分控制器包括一个电量计。例如,设 $i(t)$ 为 ‘t’ 时刻电池内的电流密度。 τ 时刻的总电荷量 $Q(t)$ 由 $i(t)$ 的时间积分给出:

$$[0045] \quad Q(\tau) = \int_0^{\tau} i(t) dt \quad (1)$$

[0046] 阳极 (an)、阴极 (cat) 和电解液 (elec) 的 SOC 以 % 表示:

$$[0047] \quad SOC(an, cat, elec.) = 100 \frac{Q(t)}{Q_{an}(an, cat, elec.)} \quad (2)$$

[0048] 整个电池的 SOC 由有限组件 -- 阳极、阴极或电解液的 SOC 确定:

$$[0049] \quad SOC(\text{整个电池}) = \inf(SOC(an), SOC(cat), SOC(elec)) \quad (3)$$

[0050] (‘inf’ 函数设计为一组参数的最低值)

[0051] 该使得可以获取 $i(t)$ 的电化学技术包括但不限于以下方面:

[0052] i. 恒电流法:此处所用的电流或电流密度是恒定的 $i(t) = 1$ 。因此所穿过的电荷量和时间成正比: $Q(t) = It$ 。通常将电极或电池电压对时间作图,即被称为计时电位法的技术。

[0053] ii. 恒定电压法:应用与热力学 OCV 不同的恒定电压将导致电流 $i(t)$ 在电池内流动。记录电流与时间的关系,即被称为计时电流法的技术。该方法的一个变体是 ‘电压阶跃’ 法,其中应用一系列通常具有一恒定增量 δU 的电压阶跃 U_n (n = 阶跃数) ($U_n = U_0 \pm n \delta U$)。在每一阶跃,记录并积分电流。

[0054] iii. 诸如线性扫描伏安法和循环伏安法之类的动电位法:在该方法中,使电压以恒定速度在两个极限值 U_{up} 和 U_{low} 之间变化。($U(t) = U_0 \pm kt, k = \text{常数}, U_{low} < U(t) < U_{up}$)。记录电流响应 $i(t)$, 并简略绘制 $i(t)$ 与 $U(t)$ 的关系。

[0055] iv. 在恒定负载下放电:电池被连接到一个电阻上,并记录电流和时间的关系。

[0056] 通过适当选取电化学电池的组成、设计和 / 或实验条件,本发明的测量系统可以探测材料特性、SOH、热力学和 / 或诸如一个所选的电极 (阴极或阳极) 或电解液之类的电化学电池的单个组件的材料特性,以及发生在电化学电池的单个组件之上或之中的化学反

应。选择这种电化学电池和测量系统配置有利于使用本测量系统来产生与电化学电池的单个活性组件及其化学反应相关的有用的信息（热力学、成分、物理特性等）。例如，通过选择具有这样的第一电极（例如对电极）的电化学电池——该第一电极具有独立于该电化学电池荷电状态的化学势，本发明的系统能够产生对不同组成和 / 或第二电极（例如工作电极）荷电状态在热力学稳定条件下的开路电压测量值。例如，在一个实施方案中，利用一个包括一种纯电极材料的第一电极（例如对电极）（例如，一个锂、镉或锌纯金属电极）对于提供这样的开路电压测量值是有用的，所述开路电压测量值主要反映第二电极（例如工作电极）的荷电状态、组成和 / 或化学反应。然而，更通常的是，除了第一和第二电极外还采用一个参比电极（即第三电极）的本发明系统可以用来提供热力学稳定条件下的开路电压测量值随所选电极（例如阴极或阳极）的组成和 / 或荷电状态的变化情况。因此，在这些实施方案中，参比电极（即第三电极）的纳入使得可以精确测量对于电化学电池所选电极的不同的组成、温度和化学反应，在热力学稳定条件下的开路电压。使用这种系统配置非常有利于提供主要反映电化学电池单个组件的化学、物理特性、热力学和结构的热力学信息和其他有用信息。例如，使用参比电极或选取具有独立于电化学电池荷电状态的化学势的电极，使得可以确定对应于单个电极反应的热力学态函数（ ΔH 、 ΔS 和 ΔG ）。这种信息对于电化学电池组件的结构、热力学和化学表征是有用的，并且可以作为测试以及质量控制方法的基础以用于评估电化学电池组件。

[0057] 任何能够将电化学电池确定和维持在所选温度的温度控制器在本发明中都是可用的。在一个实施方案中，温度控制器确定了所选电化学电池的温度，并具有等于或大于约 0.1 开氏度数的精确度，对于有些应用优选地为等于或大于约 0.05 开氏度数的精确度。对于一些应用，有用的温度控制器提供和维持了稳定的所选电化学电池温度，例如所选温度稳定在约 1 开氏度数内，对于一些应用，优选地稳定在约 0.5 开氏度数内，并且对于一些应用，更优选地稳定在约 0.1 开氏度数内。在一个实施方案中，温度控制器在约 10 开氏度数的温度范围内确定所选电化学电池温度，对于一些应用，优选地为约 20 开氏度数，并且对于一些应用，更优选地为约 40 开氏度数。例如，本系统包括使用这样的温度控制器，所述温度控制器能够通过确定一系列从约 213 开氏度数到 333 开氏度数这一范围中选取的约 2 到 10 个温度（取决于电化学电池的化学性质、条件和组成），从而为每个所选组成确定所选电化学电池温度，其中温度序列的步距选自约 2 开氏度数到约 5 开氏度数的范围。本系统还包括能够提供所选的离散的电化学电池温度或者能够提供连续升高或降低的温度（例如，温度斜线（ramp））的温度控制器。

[0058] 可用于本发明的温度控制器包括加热器或致冷器，诸如热电致冷器、热电加热器、电阻加热器、恒温浴、热泵和 / 或辐射型致冷器。使用包括珀耳帖盘热电致冷器或加热器的温度控制器对于一些实施方案来说是有利的，因为它能够快速改变温度，并且在很快的时间内确定热稳定的电化学电池温度条件。使用珀耳帖热电致冷器或加热器也是有利的，因为它能够以良好的精确度提供预选出的电化学电池温度，并且易于接入计算机控制。本系统的温度控制器还可以包括一个测量电化学电池温度的装置，诸如与电化学电池热接触的热电偶，并且还可以任选包括一个用于从热电偶接收温度测量值和用于向致冷器和加热器提供反馈控制以确定和维持所选电化学电池温度的处理器，在一个实施方案中，本系统的温度控制器包括一个使用诸如比例 - 积分微分算法之类的控制算法的处理器，以便向加热

器或致冷器提供反馈控制以实现热稳定的电化学电池条件。

[0059] 本发明的开路电压分析器能够确定对应于热力学稳定条件的开路电压。在一些实施方案中,开路电压分析器还能够获取开路电压数据,并且任选提供对测量系统所产生的数据的分析,包括计算诸如熵变和焓变之类的热力学态函数,以及生成热力学态函数与开路电压或电化学电池组成的关系图,该关系图对于表征电化学电池和电极材料是有用的。有用的开路分析器是能够运行这样的算法的处理器,所述算法利用作为时间的函数的开路测量值来识别对应于热力学稳定条件的开路电压。在一个实施方案中,开路电压分析器能够使用从测量开路电压的装置处接收的作为时间的函数的开路电压,计算对于所选电化学电池温度和组成的组合的开路电压在单位时间的变化速率观察值 $(\Delta \text{OCV} / \Delta t)_{\text{observed}}$ 。例如,把开路电压分析器配置成从测量开路电压的装置处接收开路电压,并且计算开路电压单位时间的变化速率观察值。对于每个开路电压单位时间变化速率观察值,开路电压分析器将所选电化学电池温度和组成的组合下的开路电压单位时间的变化速率观察值的绝对值与开路电压单位时间的变化速率的阈值 $(\Delta \text{OCV} / \Delta t)_{\text{threshold}}$ 进行比较。当开路电压单位时间的变化速率观察值的绝对值等于或小于开路电压单位时间的变化速率的阈值时,分析器确定开路电压等于所选电化学电池温度和组成的组合在热化学稳定条件下对应的电化学电池开路电压:

$$[0060] \quad \left| \left(\frac{\Delta \text{OCV}}{\Delta t} \right)_{\text{observed}} \right| \leq \left(\frac{\Delta \text{OCV}}{\Delta t} \right)_{\text{Threshold}}$$

[0061] 在示例性实施方案中,作为时间的函数的开路电压的变化速率的阈值等于或小于 1mVh^{-1} (毫伏特每小时),对于一些应用,作为时间的函数的开路电压的变化速率的阈值优选地等于或小于 0.3mVh^{-1} ,以及对于一些应用,作为时间的函数的开路电压的变化速率的阈值更优选地等于或小于 0.1mVh^{-1} 。

[0062] 在一个实施方案中,例如,分析器接收对应于各时间的开路电压测量值,并使用这些信息以反复(周期性或非周期性地)计算开路电压单位时间的变化速率的观察值。当由分析器计算的变化速率观察值 $(\Delta \text{OCV} / \Delta t)_{\text{observed}}$ 等于或小于变化速率阈值 $(\Delta \text{OCV} / \Delta t)_{\text{threshold}}$ 时,分析器可以确定最近从用于测量开路电压的装置处接收的开路电压测量值等于热化学稳定条件下的开路电压,可以确定从用于测量开路电压的装置处接收的下一个开路电压测量值等于热化学稳定条件下的开路电压,或者可以计算对应于 $\left| (\Delta \text{OCV} / \Delta t)_{\text{observed}} \right| \leq (\Delta \text{OCV} / \Delta t)_{\text{threshold}}$ 时的实验条件的开路电压时间平均值。

[0063] 本系统的一个重要能力是它提供了一种确定电化学电池条件和收集电压、时间和温度测量值的装置,并具有实现精确热力学分析所需的提高的精确度。选择例如一个用于测量开路电压并且精确度在约 1mV 内的装置和一个能够在例如约 0.1 开氏度数内确定电化学电池温度的温度控制器的组合提供了很多优点。例如,该系统组件性能的组合提供了足够精确的测量值以确定很多电极材料和/或电化学能量转换和存储系统的多种重要的热力学参数和材料特性。而且,这些性能品质使得能够使用对应于相对窄的温度范围(例如小于或等于约 10 开氏度数)的测量值确定诸如电极/电化学电池反应的吉布斯自由能、焓和熵之类的热力学态函数。对于一些应用,将测量值限定在一个窄的电化学电池温度范围内有利于避免那些使热力学分析变得困难的由热所激发的电极材料中的相变,并且有利于避免使电化学电池自放电显著的电化学电池温度。

[0064] 本发明包括其中通过选取电化学电池组成然后为每个所确定组成获取一系列温度来确定所选电化学电池温度和组成的组合的方法和系统,并且包括其中通过选取电化学电池温度并为每个所确定温度获取一系列组成来确定所选电化学电池温度和组成的组合的方法。然而,本发明还包括其中确定并通过实验表征具体所选的电化学电池温度和组成的实施方案。本发明包括其中通过离散的电池温度的逐步选取而改变电化学电池温度的实施方案,以及其中以所选速率连续改变电池温度(例如温度斜线)的实施方案。

[0065] 本系统能够提供多种不同类型电化学电池的测量和表征。在一个实施方案中,采用了一个 3 电极电池(工作电极、对电极和参比电极)来研究工作电极的反应热力学。在又一个实施方案中,采用了一个 2 电极电池用于研究工作电极的反应热力学,其中对电极可以等同于参比电极。在又一个实施方案中,采用了具有两个工作电极——正和负极的 2 电极电池,这两个工作电极组成一次和二次电池。

[0066] 本发明还包括其中一个 3 电极系统(工作电极、对电极和参比电极)被纳入电化学电池的系统。3 电极系统(工作电极、对电极和参比电极)对平衡态下工作电极电势的精确 OCV 测量是有用的。3 电极系统对于确定工作电极和对电极对总电池 OCV 的贡献也是有用的。在一个由正极和负极组成的电池中,独立地测量每个电极相对于参比电极的电势是有用的,这可使用 3 电极电池来实现。3 电极系统(工作电极、对电极和参比电极)对于那些电流在电化学电池内流动时的实验条件也是有用的。测量工作电极相对于参比电极的电势,定义该参比电极在一确定温度下取一个恒定的电势。相比于工作电极的温度依赖性,参比电极的温度依赖性通常是可以忽略的。例如,在锂电池研究中,3 电极电池一般包括用于参比电极和用于对电极的金属锂。对含水电池有用的参比电极包括 $\text{Hg}/\text{Hg}_2\text{Cl}_2/\text{KCl}$ 、 $\text{Hg}/\text{HgO}/\text{Ba}(\text{OH})_2$ 、 $\text{Ag}/\text{AgCl}/\text{HCl}$, $\text{Pt}/\text{醌}-\text{氢醌}/\text{HCl}$ 。

[0067] 在一些实施方案中,测量系统还包括一个参比电极,以测量工作电极(第一电极)的电势。在这些实施方案中,利用对电极(第二电极)来选择性地改变工作电极的组成。该系统使得能够对多种工作电极组成测量开路电压。然后这些实施方案中所测量的开路电压可以用来表征工作电极的材料特性、热力学和物理学特性和/或探测发生在工作电极上/内的化学反应。使用具有 3 电极电化学电池的本方法和系统相当有利。存在其中对电极也可以充当参比电极的一些情形,诸如那些基于金属锂阳极的电池(有时称为半电池)。在这些情形中,一个 2 电极电池足以确定平衡态时工作电极的电势,并从而确定它的反应热力学函数。

[0068] 在又一个方面,本发明提供了一种用于热力学评估具有电极对(例如,阴极和阳极)的电化学电池的方法,包括以下步骤:(i) 控制电化学电池的组成,以确定多个所选的电化学电池组成;(ii) 控制电化学电池的温度,以对每个所选的电化学电池组成确定多个所选的电化学电池温度,从而确定多个所选的电化学电池温度和组成的组合;(iii) 测量对所选的电化学电池组成和所选的电化学电池温度的电化学电池的开路电压随时间的变化情况;以及(iv) 识别对所选的电化学电池温度和组成的组合的电化学电池热力学稳定条件下的开路电压。在其中电化学电池包括一个二次电池的实施方案中,该方法还包括在热力学评估前使该二次电池循环几次(如 2-20 次)的步骤。在一个实施方案中,控制所述电化学电池组成的步骤是通过确定对应于每个所选电化学电池组成的电化学电池的所选荷电状态和/或电极所选荷电状态来完成的。

[0069] 在本发明的一些方法中,以 1mV 以内的精确度测量电化学电池的开路电压,对于一些应用优选精确度在 0.5mV 以内,对于一些应用更优选精确度在 0.1mV 内,并且以等于或大于 1 秒的时间分辨率测量作为时间的函数的电化学电池开路电压。在一些实施方案中,控制电化学电池组成的步骤是通过确定对应于每个所选电化学电池组成的开路电压来完成的,任选地具有 1mV 以内的精确度,并且对于一些应用,优选具有 0.1mV 以内的精确度。在一些实施方案中,控制电化学电池温度的步骤在约 0.5 开氏度数以内确定所选电化学电池的温度,对于一些应用优选地在约 0.25 开氏度数以内,并且对于一些应用更优选地在约 0.05 开氏度数以内。

[0070] 在一个实施方案中,控制电化学电池温度的步骤包括以下步骤:(i) 测量电化学电池的温度;(ii) 向与电化学电池热接触的加热器或致冷器提供反馈控制以确定所选电化学电池温度,任选使用诸如比例-积分微分算法之类的反馈控制算法。

[0071] 在一个实施方案中,识别电化学电池热化学稳定条件下的开路电压包括以下步骤:(i) 使用作为时间的函数的开路电压测量值,对所选电化学电池组成和所选电化学电池温度的组合,计算开路电压单位时间的变化速率的观察值;(ii) 对所选电化学电池组成和所选电化学电池温度的组合,将开路电压单位时间的变化速率观察值的绝对值和开路电压单位时间的变化速率的阈值进行比较;以及(iii) 当开路电压单位时间的变化速率观察值等于或小于开路电压单位时间的变化速率的阈值时,对所选的电化学电池组成和所选电化学电池温度,识别电化学电池热力学稳定条件下的开路电压。在一些实施方案中,这些步骤是通过一个能够执行用于确定对应于热力学温度条件的开路电压的算法的处理器来完成的。在一些实施方案中,所述开路电压单位时间的变化速率的阈值等于或小于约 1mVh^{-1} 。

[0072] 本发明的方法还可包括很多分析步骤,其中开路电压、电化学电池组成、时间和/或温度的测量值用来表征电极、电解液和/或电化学电池的热力学和材料特性和/或预测这些系统的电化学性能参数,诸如能量、能量密度、功率密度、电流速率、放电电压、电容和循环寿命。

[0073] 例如,本发明的一种方法还包括对每个所选电化学电池组成生成热化学稳定条件下的电化学电池开路电压和温度的关系图的分析步骤。在该实施方案中,每个图所确定的斜率和截距分别对应于每种电池组成中所测的在电极处的反应的熵变(ΔS)和焓变(ΔH)。本发明该方面的分析步骤还可以包括使用所确定的熵和焓数据对每种电池组成中在电极处的反应计算吉布斯自由能变化(ΔG)。

[0074] 例如,本发明的又一个方法还包括例如以下分析步骤:(i) 生成所测的熵变(ΔS)与电化学电池组成的关系图和/或(ii) 生成所测的焓变(ΔH)与电化学电池组成的关系图;(iii) 所测的熵变(ΔS)与开路电压的关系图以及(iv) 熵变(ΔS)与焓变(ΔH)的关系图。这种 ΔS 或 ΔH 与电化学电池组成或开路电压的关系图中的特点对于表征电极材料中的相(和相变)、形态和/或结构缺陷是有用的。而且,这种参数熵和焓曲线可以用作用于表征和/或识别电极(如阴极和阳极)材料、电解液和/或电化学电池的“指纹图谱”。当材料在电池内循环时,由于电极材料中发生物理和/或化学变化,这些迹象改变。因此,本方法可用于在一旦经过重循环(heavy cycling)或曝露在高温下或过电势下(对阳极和阴极分别过充电和过放电)评估电极材料的“健康状态”,或提供关于电极和电化学系统中存在缺陷的质量控制信息。

[0075] 即使在不是很清楚电极材料的组成时,绘制 ΔS 与 OCV 或电化学电池组成的关系图也可用于确认电极材料特性。 ΔS 和 ΔH 是电极材料化学组成的函数,并且 ΔS 和 ΔH 对开路电压或组成的参数图对组成的差异和不同材料的结构非常敏感。因此,即使在事先不是很清楚组成时,这些参数图也可以作为不同材料的“指纹图谱”,从而确认电极材料的特性、组成、结构、缺陷结构等。

[0076] 本发明的热力学测量方法系统实现了多种功能。在一个实施方案中,本发明的方法包括了一种预测电极和 / 或电化学电池的一个或多个性能参数的方法,这些性能参数包括电化学电池的电容、比能、功率、循环寿命、电池电压、稳定性、自放电或放电电流。在一个实施方案中,本发明方法包括一种获取电极或电化学电池的组成、形态、相或物理态的方法。在一个实施方案中,本发明方法包括一种识别电极材料或电化学电池的表面、本体和晶体缺陷结构的方法。在一个实施方案中,本发明方法包括一种识别电极材料中相变的方法。

[0077] 在一个方面,电池的 SOH 和三个主要电池组件 -- 阳极、阴极和电解液 -- 之一 (或组合) 的 SOH 相关。每个电极反应的热力学函数 (ΔG 、 ΔS 和 ΔH) 用作相应电极的 SOH 的指纹图谱。这些函数可以被绘制成和“电极组成”或“电极电势”的关系图,以提供对电化学电池或其任何组件的定量表征。

[0078] 本发明的系统和方法可用于热力学评估包括一次和二次电池在内的多种电化学电池,诸如锂离子电池、锌-碳 (勒克兰瑟电池和含盐电池) 电池、碱性氧化锌锰电池、锂离子聚合物电池、锂电池、镍镉电池、镍-金属氢化物电池、铅酸电池、镍氢电池和其他类型的电化学电池,包括但不限于燃料电池、光电池和电化学电容器 (和超级电容器) 和双层电容器。那些可以由本发明评估、表征和分析的示例性电池系统概括在表格 I (一次电池) 和表格 II (二次电池) 中。对本发明的一些应用来说,分析具有诸如纯锂金属之类的纯对电极的电池系统是方便的,因为对电极中 (例如锂金属) 纯材料的化学势与荷电状态无关。

[0079] 表格 1 : 示例性一次电池系统

[0080]

一次电池系统	化学组成			电池电压, V				运行温度 °C
	阳极	阴极	电解液	额定	开路	中点	结束	
锌-碳 (勒克兰瑟)	Zn	MnO ₂	NH ₄ Cl 和 ZnCl ₂ (水溶液)	1.5	1.5- 1.75	1.25-1.1	0.9	-5 至 45
锌-碳 (氯化锌)	Zn	MnO ₂	ZnCl ₂ (水溶液)	1.5	1.6	1.25-1.1	0.9	-10 至 50
Mg/MnO ₂	Mg	MnO ₂	MgBr ₂ 或 Mg(ClO ₄) (水溶液)	1.6	1.9-2.0	1.8-1.6	1.2	-20 至 60
Zn/Alk./MnO ₂	Zn	MnO ₂	KOH (水溶液)	1.5	1.5-1.6	1.25-1.15	0.9	-20 至 55
Zn/HgO	Zn	HgO	KOH 或 NaOH (水溶液)	1.35	1.35	1.3-1.2	0.9	0 至 55
Cd/HgO	Cd	HgO	KOH (水溶液)	0.9	0.9	0.85-0.75	0.6	-55 至 80
Zn/Ag ₂ O		Ag ₂ O or AgO	KOH 或 NaOH (水溶液)	1.5	1.6	1.6-1.5	1.0	0 至 55
Zinc/ 空气	Zn	O ₂ (空气)	KOH (水溶液)	1.5	1.45	1.3-1.1	0.9	0 至 50
Li/SO ₂	Li	SO ₂	有机溶剂, 盐溶液	3.0	3.1	2.9-2.75	2.0	-55 至 70
Li/SOCl ₂	Li	SOCl ₂	SOCl ₂ w/AlCl ₃	3.6	3.65	3.6-3.3	3.0	-60 至 85
Li/MnO ₂	Li	MnO ₂	有机溶液, 盐溶液	3.0	3.3	3.0-2.7	2.0	-20 至 55
Li/FeS ₂	Li	FeS ₂	有机溶液, 盐溶液	1.5	1.8	1.6-1.4	1.0	-20 至 60
固态	Li	I2(P2VP)	固体	2.8	2.8	2.8-2.6	2.0	0 至 200

[0081] 表格 2 : 示例性二次蓄电池系统

[0082]

二次电池系统	通用名称	化学组成			电池电压 (常规), V				运行温度 °C
		阳极	阴极	电解液	额定	开路	操作	结束	
铅-酸	SLI	Pb	PbO ₂	H ₂ SO ₄ (水溶液)	2.0	2.1	2.0-1.8	1.75 (带伤运行 (cranking operation)时较 低的操作电压 和结束电压)	-40至55
	运输	Pb	PbO ₂	H ₂ SO ₄ (水溶液)	2.0	2.1	2.0-1.8	1.75	-20至40
	静止	Pb	PbO ₂	H ₂ SO ₄ (水溶液)	2.0	2.1	2.0-1.8	1.75 (除了 浮充使用时)	-10至40
	便携	Pb	PbO ₂	H ₂ SO ₄ (水溶液)	2.0	2.1	2.0-1.8	1.75 (循环时)	-40至60
镍-镉	通气口袋盘	Cd	NiOOH	KOH (水溶液)	1.2	1.29	1.25-1.00	1.0	-20至45
	通气烧结盘	Cd	NiOOH	KOH (水溶液)	1.2	1.29	1.25-1.00	1.0	-40至50
	密封	Cd	NiOOH	KOH (水溶液)	1.2	1.29	1.25-1.00	1.0	-40至45
	PNC	Cd	NiOOH	KOH (水溶液)	1.2	1.29	1.25-0.85	1.00-4.00	-90至80
	镍-铁 (常规)	Fe	NiOOH	KOH (水溶液)	1.2	1.37	1.35-1.05	1.0	-10至45
	镍-锌	Zn	NiOOH	KOH (水溶液)	1.65	1.73	1.6-1.4	1.2	-10至50
	锌/氧化银 (银-锌)	Zn	AgO	KOH (水溶液)	1.5	1.86	1.7-1.3	1.0	-20至60
	镉/氧化银 (银-镉)	Cd	AgO	KOH (水溶液)	1.1	1.41	1.4-1.0	0.7	-25至70
	镍-氢	H ₂	NiOOH	KOH (水溶液)	1.4	1.32	1.3-1.15	1.0	0至50
	镍-金属 氢化物	MH	NiOOH	KOH (水溶液)	1.2	1.4	1.25-1.10	1.0	-20至50
	可充电 “一次”型, Zn/MnO ₂	Zn	MnO ₂	KOH (水溶液)	1.5	1.5	1.3-1.0	1.0	-20至40
	锂离子系统	C	LiCoO ₂	有机溶剂	4.0	4.1	4.0-3.0	3.0	-20至50

[0083] 本发明的方法和系统还能够热力学评估几乎任何具有电极对的电化学系统,包括但不限于,气体电极、电化学传感器、催化材料、腐蚀系统、电沉积系统和电合成系统。

[0084] 本发明的方法和系统还能够热力学评估和分析几乎任何类型的电极或任何电极材料,包括但不限于,嵌入电极材料,诸如碳电极、纳米结构金属氧化物电极和纳米磷酸盐电极。

附图说明

[0085] 图 1. 提供了本发明电化学热力学测量系统的示意图。

[0086] 图 2- 图 2A 提供了 Li_xC_6 中 $x \sim 0.2$ 的石墨电池在典型温度循环下的温度和开路电压测量值。虚线表示电池的温度,并且实线表示 OCV。图 2B 提供了 $x \sim 0.2$ 的石墨的 OCV 相对于 T 的线性回归。通过公式 (7),作为温度的函数的电压的线性斜率给出了 ΔS 。公式 (8) 示出了可以利用从线性回归 (图 2B) 获取的开路电压 U 与温度的曲线的 y 轴截距来计算 ΔH 。可注意到该情形中 U(T) 曲线的良好线性,其 $R^2 = 0.9996$ 。

[0087] 图 3. 在不同温度下热处理的焦炭样品的 XRD 图谱,具有一个内部硅参比 (标有

*)。

[0088] 图 4. 所有样品的拉曼光谱。

[0089] 图 5. 基于拉曼光谱的来自于 XRD 图谱的作为热处理温度函数的晶体相干长度 L_a 和 L_c 。

[0090] 图 6. 向没有经过热处理的焦炭中嵌锂的熵, 以及充电过程 (脱锂) 中相应的 OCV。

[0091] 图 7. 对低热处理温度 (前体、900°C 和 1100°C) 获得的样品的锂化过程的熵的比较。

[0092] 图 8. 于 1700°C 热处理的焦炭的锂化的熵和 OCV (放电曲线)。

[0093] 图 9. 于 2200°C 热处理的材料的锂化的熵。数据从放电过程中的两对电池平均而来, 以显示可重复性。

[0094] 图 10. 于 2600°C 热处理的材料在放电过程中的锂化的熵。

[0095] 图 11. 五个焦炭样品的嵌锂的熵。

[0096] 图 12. 50% 前体材料和 50% 于 2600°C 热处理的材料的混合物的嵌入过程的熵变和 OCV (放电曲线)。

[0097] 图 13. 25% 前体材料和 75% 于 2600°C 热处理的材料的混合物的嵌入过程的熵变和 OCV (放电曲线)。

[0098] 图 14. 由 50% 前体材料和 50% 于 2600°C 热处理的材料制备的两种复合电极的熵与基于公式 E 3 计算的熵的比较 ($\alpha = 0.50$)。

[0099] 图 15. 由 25% 前体材料和 75% 于 2600°C 热处理的材料制备的两种复合电极的熵与基于公式 E3 计算的熵的比较 ($\alpha = 0.75$)。

[0100] 图 16. 两个于 1700°C 和 2200°C 热处理的样品的熵曲线相对于 OCV 曲线的参数图。

[0101] 图 17 示出了使用本电化学热力学测量系统确定的、作为焦炭阳极组成的函数 (即嵌入物的化学计量) 的锂化的熵 (即嵌入锂的熵) 变 (ΔS) 的图。图 17 提供了充电和放电条件下的熵和组成的关系曲线。

[0102] 图 18 示出了使用本电化学热力学测量系统测定的、作为阳极组成的函数 (即嵌入物的化学计量) 的熵变 (ΔS) 的图。图 18 还示出了作为组成的函数的开路电压。

[0103] 图 19 提供了使用本电化学热力学测量系统测定的、作为天然石墨阳极组成的函数的熵变 (ΔS) 的图, 表现出在 $x = 0.5$ 附近处的熵的滞后。

[0104] 图 20 提供了作为阳极组成的函数的由实验测定的 ΔS 值, 其提供了 Li_xC_6 的相图信息。图 20 还示出了作为阳极组成的函数的 ΔS 计算值。

[0105] 图 21 示出了 Li_xCoO_2 阴极材料的层结构。

[0106] 图 22 提供了实验测定的 Li_xCoO_2 阴极的作为组成的函数的开路电压 (OCV) 以及嵌锂的熵变 (ΔS) 的图。两幅图的比较显示了熵曲线比 OCV 曲线显示出更多的特征, 表明了本系统和分析方法可用于表征阴极材料。

[0107] 图 23 示出了实验测定的 Li_xCoO_2 的相图。

[0108] 图 24 示出了 $LiMn_2O_4$ 阴极材料的立方尖晶石结构。

[0109] 图 25A 和 25B 提供了 $LiMn_2O_4$ 阴极的实验测定的作为组成的函数的开路电压 (OCV) 和嵌锂的熵变 (ΔS) 的图。

[0110] 图 26A 和 26B 提供了 Li_xFePO_4 阴极的实验测定的作为组成的函数的开路电压

(OCV) 和嵌锂的熵变 (ΔS) 的图。

[0111] 图 27 示出了图解扩散界面层模型的示意图。

[0112] 图 28 提供了 LiMn_2O_4 阴极的作为组成的函数的嵌锂熵变 (ΔS) 实验值的图。

[0113] 图 29 提供了 LiMn_2O_4 阴极的作为组成的函数的扩散系数 ($D \times 10^{-10} \text{cm}^2 \text{s}^{-1}$) 图。

[0114] 图 30 提供了无序碳 (左图) 和有序石墨碳 (右图) 的作为开路电压的函数的熵变 (ΔS) 的图。

[0115] 图 31 提供了一个电化学电池的作为开路电压的函数的熵变 (ΔS) 的图, 该电化学电池具有一个由 25% 的未经过高温的焦炭和 75% 的经过高温的焦炭制备的电极。图 31 还示出了模拟结果。

具体实施方式

[0116] 参考附图, 相同的标号表示相同的元件, 在一个以上的附图中出现的相同的数字指的是同一个元件。此外, 后文采用以下定义:

[0117] 术语“电化学电池”指的是那些将化学能转换为电能, 或将电能转换为化学能的设备和 / 或设备组件。电化学电池一般具有两个或多个电极 (如阴极和阳极), 其中在电极表面处发生的电极反应导致电荷转移过程。电化学电池包括但不限于一次电池、二次电池、原电池、燃料电池和光电池。

[0118] 术语“开路电压”指的是电路开时 (即没有负载情况) 电化学电池两终端 (例如电极) 之间的电势差。在特定条件下, 可以利用开路电压来估计电化学电池组成。本方法和系统利用电化学电池热化学稳定条件下的开路电压来确定电极、电化学电池和电化学系统的热力学参数、材料特性和电化学特性。

[0119] 术语“电容”是电化学电池的特征参数, 指的是诸如蓄电池之类的电化学电池能够容纳的电荷总量。电容一般以安培 - 小时的单位来表示。

[0120] 用语“荷电状态”是电化学电池或其组件 (例如电极 -- 阴极和 / 或阳极) 的特征参数, 指的是电池等可用的电容, 表示为其额定电容的百分数。

[0121] 本发明提供了用于热力学评估包括诸如蓄电池、燃料电池和光电池之类的电化学电池在内的电化学电池系统及其组件的方法和系统。本系统和方法能够确定诸如温度和组成之类的所选电化学电池条件, 并且能够对包括开路电压、时间和温度在内的很多电池参数进行测量, 并具有大到足以精确测定与电化学电池中电极和电解液的组成、相和电化学特性相关的热力学态函数和材料特性。本发明的热力学测量系统具有很多用途, 并且提供用于预测实际的具有电极对的电化学系统的多种性能品质的信息。

[0122] 为了确证本系统和方法的组件、性能和功能, 利用本发明的电化学热力学测量系统 (ETMS) 考察各种材料中的锂嵌入过程的熵和焓。首先, 提供背景解释, 确定由 ETMS 所提供的实验测量值和支配电极的重要电化学特性的重要热力学参数之间的关系。第二, 提供对 ETMS 组件的说明。第三, 显示实例数据, 并确证用来确定那些可用于表征嵌入电极材料和预测电化学性能的热力学参数的本发明的分析方法。

[0123] 为了确定锂嵌入到材料 Li_xM 的过程中作为 x 的函数的熵变和焓变, 使用本发明考察开路电压的温度依赖性。该电压通过热力学恒等式和反应的吉布斯自由能相关:

[0124] $\Delta G = -nFU$ (4)

[0125] 其中 U 是电极的平衡态电势, 并且 F 是法拉第常数。对于 Li^+/Li 电化学对, 交换一个电荷, 因此 $n = 1$ 。

[0126] 锂嵌入反应的偏摩尔焓 ΔH 和熵 ΔS 通过穿过的电荷量来导出。以下, ΔH 和 ΔS 被假设为与温度无关。由于该测量在 5°C 和室温之间进行, 因而只要在该温度范围内没有相变, 该假设就是可靠的。锂钴氧化物为组合物 $\text{Li}_{0.5}\text{CoO}_2$ 时即为这种情形, 其中微小的温度变化激发从单斜晶相到接近室温的六方晶相的转变。

[0127] 所测的值是偏摩尔变量。通过将系统内能 E 与功 W 和散失热 Q 相关联的热力学第一定律, 可以获取焓的微分:

$$[0128] \quad dE = \delta W + \delta Q$$

$$[0129] \quad = -PdV + \mu dn + TdS \quad (5)$$

$$[0130] \quad dH = dE + PdV + VdP$$

$$[0131] \quad = \mu dn + TdS + VdP \quad (6)$$

[0132] 其中 μ 是阴极相对于金属锂阳极的化学势, 并且 n 是交换的锂原子数。 μdn 项是交换电荷的电功。在该研究中, 压力 P 是恒定的, 因此第三项 VdP 被忽略掉。使用 (6) 可以将吉布斯自由能写成:

$$[0133] \quad dG = -TdS - SdT$$

$$[0134] \quad = \mu dn - SdT \quad (7)$$

[0135] 为了获取摩尔值, 我们使用 $x = n/N$, 其中 N 是阿伏加德罗常数。化学势通过 $\mu = -eU$ 和开路电压关联, 其中 e 是电子的电荷。

$$[0136] \quad dG = -NeUdx - SdT$$

$$[0137] \quad = -FUdx - SdT \quad (8)$$

[0138] 由于 $F = Ne$, 那么使用用于混合二阶导数的麦克斯韦关系式, 我们得到作为开路电压的函数的嵌锂的偏摩尔焓:

$$[0139] \quad \left. \frac{\partial S}{\partial x} \right|_T = F \left. \frac{\partial U}{\partial T} \right|_x = \Delta S \quad (9)$$

[0140] 根据定义 $H = G + TS$, 我们得到:

$$[0141] \quad \left. \frac{\partial H}{\partial x} \right|_T = \left. \frac{\partial G}{\partial x} \right|_T + T \left. \frac{\partial S}{\partial x} \right|_T$$

$$[0142] \quad = N \left. \frac{\partial G}{\partial n} \right|_T + TF \left. \frac{\partial U}{\partial T} \right|_x \quad (10)$$

[0143] 根据定义, $(\partial G / \partial n)_T$ 是化学势 $\mu = -eU$ 。我们因此得到作为开路电压 U 的函数的嵌锂的偏摩尔焓:

$$[0144] \quad \left. \frac{\partial H}{\partial x} \right|_T = -FU + TF \left. \frac{\partial U}{\partial T} \right|_x = \Delta H \quad (11)$$

[0145] 必须指出 $\mu = \mu_c - \mu_a$, 是阴极和阳极之间的化学势差。因此, 我们的所有结果都指的是锂阳极, 为此电化学电势在不同荷电状态下被看作是恒定的。

[0146] 图 1 提供了用于热力学评估电化学电池的电化学热力学测量系统的示意图。如

图 1 所示,电化学热力学测量系统 100 包括:(i) 一个用于测量作为时间的函数的电化学电池 115 的开路电压的装置 110;(ii) 一个电连接到电化学电池的组成控制器 120;(iii) 一个和电化学电池热接触,用于对每个所选组成确定多个所选电化学电池温度的温度控制器 130;以及(iv) 一个用于从测量开路电压的装置接收作为时间的函数的开路电压测量值、并且用于识别热化学稳定条件下对应的开路电压的开路电压分析器 140。在图 1 所示的实施方案中,电化学电池 115 是钮扣型电池,用于测量开路电压的装置 110 是电连接到电化学电池 115 的电极处的数字万用表,组成控制器 120 是电连接到电化学电池 115 以便能够将电化学电池 115 充电或放电到所需组成的 Arbin BT4+ 蓄电池测试仪器。温度控制器 130 是珀耳帖盘热电致冷器、电源、与珀耳帖盘和电化学电池 115 热接触的热电偶、以及反馈温度控制处理器。这些组件被组装为使温度控制器 130 能够确定和维持一系列所选的电化学电池温度。开路电压分析器 140 是一个能够执行用于确定热稳定条件下的开路电压的算法的处理器。

[0147] 在本说明书中示例了两种温度控制装备。在一些实验中,利用 Boekel 珀耳帖致冷器人工控制温度循环。两个电池(以确保可重复性)首先被放电到一对应于所需嵌入组成 x 的给定电压。然后这些电池被隔离放置进塑料袋里,并和珀耳帖盘相连接。进行几个温度步骤,通常为 5 个。它们包括一个温度坡,然后是一个温度平台,直到开路电压达到平衡态。对于每个温度,该循环约需要 30 分钟。温度被控制在 $\pm 0.5^{\circ}\text{C}$,并用 Chromel-Alumel 热电偶来测量。电压用 National Instruments Lab-PC-1200 卡来监控,具有 0.1mV 以内的精确度。

[0148] 在其他实验中,所用的装置为图 1 所示的装置,并且整个过程由计算机来控制。用 Visual Basic 开发一个用于应用的程序,以控制 Agilent 3633 电源,该电源将电流提供给珀耳帖盘以完成温度步骤。为此目的,选择比例-积分-微分(PID)算法,以获取快速的温度变化而不导致超出。该程序还控制最长达 4 个电池的开路电压以及它们的温度的数据获取。为此目的,利用精确到 $10\mu\text{V}$ 的 Agilent349706.5- 数字万用表。两个精确到 0.1°C 的 RTD 元件被连接到盘上和电池上,以监控其温度。盘的温度用于控制电源的反馈回路,而获取的电池温度用于计算热力学参数。四通道 Arbin BT4+ 将那些测试电池放电或充电到一选定的组成,然后使它们在温度循环自动运行之前平衡通常 4 小时。

[0149] 万用表警报输出将电压步距发送给 Arbin 的辅助通道,使其可以按照 Visual Basic 程序的命令开始放电。在每个温度循环期间,获取约 600 个数据点,该循环期间持续两个半小时。以 $\Delta x = 0.05$ 的步距在整个组成范围内使用间隔 30 分的 C/10 放电,需要花去 6 天来收集二十个点。选择温度范围,以使较高温度下发生的自放电效应最小化。

[0150] 图 2A 图解了其中一个 $x = 0.2$ 的荷电状态下的电池的温度循环。可以看到开路电压在测量开始时和结束时是不同的。这可以由自放电和/或实验过程中副反应和非平衡态引起的电势降来解释。为了修正该误差,从实验数据上减去以虚线绘制的电压偏移。

[0151] 图 2B 提供了 $x \sim 0.2$ 的石墨的 OCV 关于 T 的线性回归。通过公式 (9) 由作为温度的函数的电压的线性斜率得出 ΔS 。公式 (8) 示出了可以利用从线性回归(图 2B) 获取的开路电压与时间的关系曲线的 y 轴截距来计算 ΔH 。可注意到该情形中 $U(T)$ 曲线表现出的良好线性,其 $R^2 = 0.9996$ 。

[0152] 对于石墨或锂钴氧化物之类的有序材料,该拟合总是非常好的,因为特定组成处

的结构通常较为确定,并且熵值较大(量级为 $10\text{J/mol}\cdot\text{K}$)。另一方面,对于无序的化合物,线性回归的质量有时不很理想。

[0153] 可以考虑用以了解熵变的最简单的情况是混合理想固溶体的熵。在该模型中,只考虑构形熵。从熵的玻尔兹曼定义开始:

$$[0154] \quad S = k \ln \Omega \quad (12)$$

[0155] 假设在含有 N 个相同位点的晶格上嵌入 n 个锂是完全随机过程,公式 (12) 转变成:

$$[0156] \quad S = k \ln \left(\frac{N!}{n!(N-n)!} \right) \quad (13)$$

[0157] 由于 N 和 n 是较大的数,具有阿伏加德罗常数的量级,因此可以用斯特林近似 ($\ln N! \sim N \ln N - N$), S 成为:

$$[0158] \quad S = k(N \ln N - n \ln n - (N-n) \ln (N-n)) \quad (14)$$

$$[0159] \quad S = k((N-n+n) \ln N - n \ln n - (N-n) \ln (N-n)) \quad (15)$$

$$[0160] \quad S = -k \left(n \ln \frac{n}{N} + (N-n) \ln \frac{N-n}{N} \right) \quad (16)$$

[0161] 然后,设 $x = n/N$,可以得出:

$$[0162] \quad S = -kN(x \ln x + (1-x) \ln (1-x)) \quad (17)$$

[0163] 最后对组成 x 求导,可以得到锂嵌入反应的偏摩尔熵:

$$[0164] \quad \Delta S = \left. \frac{\partial S}{\partial x} \right|_{T,P} = R \ln \left(\frac{1-x}{x} \right) \quad (18)$$

[0165] 如果 N 取为 1 摩尔,则其中 R 是理想气体常数。可以将公式 18 概括为一个发生在组成 x_1 和 x_2 之间的有序过程,得:

$$[0166] \quad \Delta S = R \ln \left(\frac{x_2 - x}{x - x_1} \right) \quad (19)$$

[0167] 实际上,可以出现诸如振动、电子或磁场之类的其他熵来源,并且当嵌入反应发生在那些具有各种不同能量的位点,导致一系列熵增加和减少时,情况变得更为复杂。而且,当第一级相变发生时,根据吉布斯相原则,预计会出现熵平台。

[0168] 实施例 1:碳石墨化过程中的锂化热力学参数的变化

[0169] 摘要

[0170] 提供仪器,用于研究在焦炭中嵌锂的热力学,这些焦炭在不同温度下进行热处理。该方法测量作为温度的函数的电化学电池开路电压,并获取锂化反应的熵和焓。热处理后,利用 x 射线衍射和拉曼光谱来测定碳材料的结构。从而测定石墨化程度对嵌锂的熵和焓的影响。提出了一个模型以关联石墨化程度和熵曲线。可以看出,不同荷电状态下的熵和开路电压的关系图给出了石墨化的定量信息,使这些关系图可用于部分石墨化碳的结构表征。

[0171] 介绍

[0172] 含碳材料,特别是石墨,是市售可充电锂电池的多数阳极中的活性材料。这些材

料中的结晶度和缺陷结构影响嵌锂反应,改变蓄电池的可重复性、稳定性和速度能力 (rate capability)。在本研究中,制备了一系列经过多种热处理温度处理的焦炭,用于系统研究石墨化对嵌锂热力学的影响。

[0173] 在之前的工作中,我们示出了锂化反应的熵和焓在石墨和无序碳之间变化很大。这是可以预料的,因为这两种含碳材料的结构是非常不同的。石墨的长程序容纳的锂最高达 LiC_6 , 并且在不同阶段发生的锂化反应形成不同的锂原子排列。因此熵曲线示出了一般处于第一级相变的几个具有平台的不同区域。另一方面,将锂嵌入到含碳材料中的机理并不是很清楚。

[0174] 我们之前的工作显示,经过不同处理的石墨材料之间的熵和焓的测量值是不同的,并且在熵和锂化状态的关系曲线中,可以识别出一些熵源。本实施例着重于那些具有低的和中等的石墨化程度的含碳材料。可以看出,利用不同荷电状态下熵和开路电压的关系图可以推出含碳材料的石墨化程度。这些热力学结果对部分石墨化碳的结构改变至少与 x 射线衍射和拉曼光谱一样敏感。

[0175] 实验

[0176] 由 Superior Graphite Co. (Chicago, IL, 美国) 提供了一系列焦炭样品。获得了在氩气氛下于 900°C 、 1100°C 、 2200°C 和 2600°C 热处理后的材料,以及未经热处理的前体。平均颗粒尺寸为 30 微米。还研究了于 1700°C 热处理的石油焦炭 (由法国 Carbone Lorraine, Aubervillier 提供)。复合电极通过将溶于丙酮的由 85% 的活性材料和 15% 的 PVDF 组成的浆料进行注塑而制备。没有使用电子结合件,因为它会影响热力学测量。

[0177] CR2016 型钮扣型电池在填充氩的手套箱中组装。电解液由 EC : DMC (体积 1 : 1) 溶剂混合物中的 LiPF_6 的摩尔溶液组成。该电池首先在相对于 Li 为 5mV 和 1.5V 的电压之间以 C/10 的速率循环 5 次以获取稳定的电容。一个自动热力学测量系统 (TMS) 用来测量具有相同的碳材料的电池对 (pair of cells) 上的开路电压与温度的关系。一个精密伏特计 (Agilent 34970, $10\ \mu\text{V}$ 分辨率) 测量开路电压,而受电源控制的珀耳帖盘冷却电池。进行 6 个温度步骤,每个步骤之间的温度差为 2°C 。使每个步骤有 20 分钟的平衡,该时间被证实足以稳定电势。利用两个精确到 0.1°C 的 RTD 元件来测量温度,一个连接到珀耳帖盘,另一个连接到测试电池。由于电池合适的厚度以及足够的热传导率,两个 RTD 元件的温度在每个步骤的几分钟后变得相等。在每个 6 步骤电势测量后,通过恒电流充电和放电改变组成,并且在下一个温度循环之前的剩余时间为四或八小时。然后将开路电压的温度依赖性换算为不同荷电状态下的嵌锂的熵和焓。

[0178] 考虑到仪器的高分辨率,例如, 10°C 的温度范围足以获取精确的数据,并使由温度导致相变或电化学动力学发生较大变化的可能性最小。在低于室温下运行使实验过程中的自放电最小化,并且余下的电压偏移通过测量实验开始和终止两小时后之间的电压差而被自动地减去。通过使用穿过电池的电流和活性物质来计算电容,然后将其和石墨的理论电容 (372mAh/g) 进行比较,以此来确定锂组成 x。

[0179] x 射线衍射 (XRD) 图谱利用一个 Philips X' Pert 衍射仪借助于铜 K_α x 射线来获取。将 10% 的硅粉加入到每个样品中,以提供内部参比并给出精确的峰位置测量结果。使用氩离子激光器的 514.5nm 辐射通过 Renishaw 微拉曼分光光度计获取拉曼光谱。光谱分辨率为 1cm^{-1} 。

[0180] 结果

[0181] 图 3 显示了来自不同材料的 x 射线衍射图谱。随着热处理温度的增加,在约 $2\theta = 26^\circ$ 处有一个石墨 002 衍射的尖峰。对于 2200℃ 和更高的温度,在 $2\theta = 54^\circ$ 处可见 004 峰。004 峰的存在表明了更高的结晶度。

[0182] 在三个最低温度下热处理的材料不能仅通过它们的 XRD 图谱被区分,这与所预期的相同,因为对于低于 1000℃ 的温度,石墨化处理并不是很有效。在近 45° 处可以发现菱形相的 101 衍射峰,表明焦炭的结晶区域由六方形和菱形石墨的混合物组成。值得注意的是低温下热处理的材料 002 峰的形状,其中 $2\theta = 26.4^\circ$ 处的尖峰紧接着 25.7° 处的较宽的峰出现。该尖峰显示即使在这些低温热处理的材料中也存在良好石墨化的区域。

[0183] 石墨化程度 G 通过 002 峰的 d 间距来确定,使用以下公式:

$$[0184] \quad G = \frac{3.461 - d_{002}}{3.461 - 3.352} \quad [E1]$$

[0185] 其中 3.461 Å 是完全湍层无序材料的 d 间距,3.352 Å 是高度定向的热解石墨的 d 间距。参数 G 随着湍层无序的比例而减少,是石墨化程度的量度。

[0186] 图 4 显示了一些样品的拉曼光谱。拉曼光谱可以通过 1355 cm^{-1} 处的 D 带峰 (A_{1g} 呼吸模式) 和 1590 cm^{-1} 处的 G 带峰 (E_{2g2} 伸展模式) 的强度比提供 ‘a’ 方向上的不规则性的信息。D 带是由那些只在石墨烯 (graphene) 平面较小的时候才发生的振动所引起的,并且表明含碳材料中的不规则性。‘a’ 方向上的微晶尺寸 L_a 可以通过 Tuinstra 等人建议的公式来估计:

$$[0187] \quad L_a = \frac{4.3}{R} \quad [E2]$$

[0188] 其中 R 被定义为 D 和 G 峰的积分强度的比值。

[0189] 随着热处理温度的增加,D 带峰的强度减少,并且 G 带峰变得更尖锐,但向下偏移。所计算的 L_a 与温度的关系呈现在图 5 中,并和 XRD 获取的 L_c 作比较。所得的 L_a 值和那些从 x 射线衍射中测定的 L_c 值相似,并确定了对于 1500℃ 以上的热处理,微晶的尺寸增加。低于该温度时, L_a 和 L_c 两者的值都为 4nm。结晶区域的尺寸随着热处理温度而快速增加,在 2600℃ 时达到约 65nm。然而,在微晶尺寸超过 40nm 后, x 射线线形 (lineshape) 分析只是定性的。

[0190] 图 6 示出了未经热处理的前体材料的熵曲线,以及同一材料的开路电压 (OCV) 曲线。在电池充电期间 (增加电压) 记录这些数据,在每个步骤循环前剩余时间为 8 小时。以 C/20 的速率来进行充电。OCV 曲线具有较低温下热处理的样品的典型形状:它随着浓度逐渐减少,并且比石墨电势高,相对于 Li^+/Li 超过 1V,并且只在嵌锂结束时降低到低于 0.2V。该熵曲线具有几个显著特点。在组成急剧下降到 $x = 0.1$ 以下之后,它增加并在 $x = 0.2$ 和 0.4 之间形成一平台。然后它减少到 1J/mol/K,并最终在嵌入结束时增加。

[0191] 图 7 中呈现了在较低温下热处理的三种材料的锂化的熵曲线。前体材料和在 900 和 1100℃ 处热处理的材料曲线看上去相似,除了 $x = 0.4$ 以上的区域外。这些化合物的电容约 200mAh/g,比石墨低,但看起来由于使用热处理而增加了一点。

[0192] 对于较高温度的热处理,有序石墨的一些典型特征显示在熵曲线中和 OCV 曲线中。图 8 示出了于 1700℃ 热处理的焦炭的熵和 OCV 曲线:电势首先降低,并形成两个倾斜的平台,在分阶段处有标志。在初始的 $x = 0.05$ 附近的峰之后,也可以在 x 为约 0.3 和 0.5

之间看到熵的平台,并且在锂浓度最高达 $x = 0.25$ 时,该曲线下降。

[0193] 在 2200°C 的热处理温度下,材料获得结晶的高有序程度。形成大的石墨烯平面,并且可以在分阶段的反应中容纳锂。这可从图 9 看出,其中 $x = 0.5$ 处熵的陡峭台阶表明了一个阶段化合物的形成。电容通过该热处理大大提高,达到 275mAh/g 。

[0194] 最终,具有最高热处理温度 2600°C 的焦炭样品在我们的材料中具有最高的电容, 316mAh/g 。该样品的 OCV 和熵曲线(图 10)和天然石墨的相似。在最低 x 处的熵增加并不是源自所研究材料中的锂嵌入,而是源自相对于 Li^+/Li 为 0.5V 以上的较高电压下的一些其他电化学对,可能来自无序含碳区域表面上的锂吸附,这种锂吸附可能发生在嵌入之前。在 $x = 0.1$ 以下熵曲线随 x 快速下降后,它变为负值,并且在约 $x = 0.3$ 处缓慢稳定。 $x = 0.5$ 附近的迅速增加可以在 2200°C 下热处理的样品数据中看到。最后熵曲线在 -8J/mol/K 附近形成一个半平台,直到达到满电容,然后开始较快地下降。

[0195] 图 11 中显示了六个样品的嵌锂的焓。对于前体材料,以及在较低温度 900°C 和 1100°C 下热处理的材料来说,焓曲线与 OCV 曲线相同,因为自由能 TS 中的熵项和焓平均值相比是小的。对于在较高温度的热处理,就不是这种情况。在快速增加后, ΔH 在 $x = 0.15$ 附近形成第一峰,然后出现两个平台。这些平台可能和分阶段相关,和熵曲线非常相似。

[0196] 讨论

[0197] a) 熵曲线的分析

[0198] 熵和焓曲线大大地受石墨化程度 G 的影响。就第一次检查而言,对于低温和高温下热处理的样品的组,曲线形状中好像没看到显著的转变。这个明显的问题是数据呈现的问题之一。和基于组成 x 的曲线的比较不能为以下事实作出解释:嵌入位点不依赖于 x ,而依赖于使该位点变得活跃的电势。在相对于 Li^+/Li 的电势在 0.2V 以上时,良序的石墨烯层之间的嵌入位点不是电化学活性的。该电压区域对应于无序焦炭的大部分电容。

[0199] 已提出很多理论来解释部分石墨化碳材料的锂存储模式。一些人提出锂可以在小的石墨烯平面边缘共价结合氢,因为已知这些在低温下热处理的材料具有高的氢含量。使用 NMR 为证,Mori 等人假设存在两种类型的锂嵌入位点,一些位于石墨烯平面之间,另一些位于那些微晶的表面处或微晶之间。另一个模型称为“卡片房间”模型,提出单层的石墨烯片段随机地堆积,并且锂被吸附在石墨烯薄片的两面。Mabuchi 等人提出一个模型,该模型包括形成于空穴和孔中的金属锂原子簇。在我们的情况中,最后的可能方案看起来是不可能的,因为锂原子簇类似金属,并且应当在 $x = 0.5$ 以上时贡献额外电容。它们将在相对于 Li^+/Li 接近 0V 的电势处被嵌入,但这并没有观察到。

[0200] 在 1100°C 以下的低温下热处理的碳由不同形状和尺寸的湍层无序石墨烯平面组成。对于锂嵌入,这些材料含有具有不同能量的多种位点,导致倾斜的 OCV 曲线。嵌入位点的改变可以从电势弛豫曲线上看出。未经热处理的焦炭间歇脱锂后的平衡时间在 0.2V 以下的电势下要短于 0.2 和 1V 之间的电势下的该时间,表明动力学过程的差异。

[0201] 通过将该解释应用到图 6 中,可以看出在约 $x = 0.33$ 以上时,熵的急剧下降可能来自于锂嵌入有序石墨微晶中。通过和石墨类比,较大的 x 处熵曲线中的增加可能发生在较低阶段的晶胚从较高阶段的区域成核以后。较小的 x 处熵曲线的快速降低可以通过混合过程的熵的浓度依赖性来解释。对固溶体中的第一可用位点的填充导致锂化熵的快速改

变。从 $x = 0.15$ 到 $x = 0.33$, 可用位点的较宽能量分布导致熵几乎为零, 因为锂原子可以只选择少量的同样有用的位点。结果是, 嵌入过程的偏熵应当为零, 并且约 5.5 J/mol/K 的近似恒定值可以通过金属阳极和含碳阴极中的锂之间的电学或振动熵的差异来解释。(证明该假设将需要无序碳在锂化时的声子或电学熵方面的信息)。

[0202] 在较高温的热处理下, $x = 0.33$ 以上的区域显示出更多的特征。这和石墨化过程一致, 将使 0.2 V 以下有更多的石墨位点可用。然而难以将图 7 的 $\Delta S(x)$ 曲线中的连续峰归因于特定的分阶段相变。于 1700°C 下热处理的材料的熵曲线是令人感兴趣的, 因为它形成了低温和高温热处理材料的表现之间的联系。于 1700°C 热处理的材料即使和较低温度下热处理的碳相比, 其电化学电容也较低。在从 750°C 到 1500°C 的温度范围内, 氢含量快速下降, 从 750°C 以下的约 10% 氢原子开始, 由于 1500°C 以上的热处理而跌至低于 0.5% 。因此, 可以用于锂结合的位点更少, 但是也没有达到石墨的长程有序, 从而导致了低的电容。于 1700°C 热处理的材料的 OCV 曲线 (图 8) 显示出两种表现, 在低 x 处为电势的倾斜下降, 继之为作为阶段 2 的由于在石墨烯平面之间嵌入而产生的两个平台, 然后形成阶段 1 化合物。这种机理在熵曲线中被证实。对于在低温下热处理的材料, 在低的锂浓度下, 熵曲线形成一个峰, 然后当 OCV 中出现第一平稳段时降低并变为负值。在 x 接近 0.3 处, 熵产生阶跃式增加并且达到对应于阶段 1 的形成的平台。

[0203] 于 2200°C 和 2600°C 下热处理的材料没有显示该双重表现, 但是具有和天然石墨非常相似的特点。对于这些材料, 锂化的唯一模式是锂的嵌入。然而, 它们的结晶度不像天然石墨那样好, 因此电容也稍低。

[0204] b) 两相混合模型

[0205] 我们将具有中等石墨化程度的含碳材料模拟为石墨和非石墨区域的混合物。该模型建议利用来自石墨焦炭 (于 2600°C 热处理) 和无序焦炭 (没有热处理) 的参考曲线拟合熵曲线。然而, 如前一部分所指出的, 该拟合不是基于组成 x 的曲线的线性组合, 而是应基于 OCV, OCV 决定了何时锂嵌入位点变为活性。对于任何给定的电势 U , 参考组份的熵曲线应如下地结合:

$$[0206] \quad \Delta S(U) = (1-\alpha) \Delta S_{\text{noHTT}}(U) + \alpha \Delta S_{\text{HTT}2600}(U) \quad [E3]$$

[0207] 其中 ΔS 是材料的熵, 并且 α 是石墨区域部分的份数, 假设该于 2600°C 下热处理的材料被完全石墨化。

[0208] 为了测试该假设, 使用没有热处理的前体材料和于 2600°C 热处理的材料的不同混合物来制备电极。首先, 等重量的这两种材料被混合以制备电极。所测量的曲线显示在图 12 中。熵和 OCV 曲线看上去都非常类似那些于 1700°C 热处理的材料的曲线 (图 8), 表明从锂化反应这一点来看, 该材料是由石墨和无序区域组成。

[0209] 制备含有 25 重量% 前体材料与 75 重量% 于 2600°C 热处理的材料的混合物的另一个样品。如图 13 所示, 电容略有增加, 而 OCV 的阶段 2 到阶段 1 的平台区比 50/50 样品具有更大的范围。看到该曲线更接近于 2600°C 热处理的样品的曲线并不奇怪, 因为电极中的石墨材料量更大。图 12 和 13 的熵曲线可以和从公式 E 3 获取的理论熵曲线作比较, 其中 α 分别等于 0.5 和 0.75 。图 14 将由 50% 的前体材料和 50% 于 2600°C 热处理的材料制备的复合电极的嵌锂的熵和使用参考曲线基于公式 E3 的计算值进行比较。来自公式 E3 的结果和实验结果非常符合, 尽管熵在低浓度下的估计值过高。 $\alpha = 0.75$ 时的计算结果显示在

图 15 中,并且和由 75% 的于 2600℃ 热处理的材料制备的电极进行比较。实验和计算结果之间符合的很好,仍然除了在低浓度处计算的熵较高之外。这些结果看起来确认了公式 E3 的混合模型,表明它可以用来确定具有不同的热处理温度的焦炭中的石墨相的份数。

[0210] 然后绘制每种材料的熵相对于 OCV 的曲线。按照公式 E3,将这些前体材料和于 2600℃ 热处理的材料的熵与 OCV 的关系图结合起来,并且调节 α ,以拟合与中间温度下热处理的样品相似的曲线。图 16 示出了对 1700℃ 和 2200℃ 热处理的焦炭的熵和 OCV 关系图的最小二乘拟合。于 1700℃ 热处理的材料的回归系数是良好的。获取的 α 值为 21%,与对 002 峰位置的 XRD 测量值获得的 30% 的石墨化程度相近。对于 2200℃ 热处理的材料,石墨化程度更高,其中 $\alpha = 53\%$,比从 XRD 分析获得的值 77% 略低。这些值是令人鼓舞的,并显示了良好的倾向,但必须记住的是,即便是作为参考的前体材料也含有一些石墨化区域,从而在 α 中引进误差。同样,于 2600℃ 热处理的材料被用作石墨的参考曲线,但是它不是被完全石墨化的。使用在较高温度热处理的焦炭将提高结果的精确度。另一方面,可能比较难以找到好的无序碳参比样品,因为这些材料通常具有差的电化学循环能力。

[0211] 结论

[0212] 开路电压和温度的关系的测量值被用来研究石墨化对锂在焦炭中的嵌入的热力学的影响。部分石墨化的材料显示出两个截然不同的锂嵌入模式:使用低热处理温度的焦炭将锂嵌入到具有宽的能量分布的多种位点。由于提高了石墨化程度,所以锂原子嵌入到石墨中的位点类似的位点中。随着石墨化的继续,第一类位点的数目降低,这导致在中间温度热处理的含碳材料的混合表现。实验结果表明这些中等石墨化的含碳材料主要在两种类型的锂位点的数量上不同,并且这些位点的化学势大部分不随石墨化而改变。基于该模型,提供一种用于测量石墨化程度的新方法。

[0213] 表格 3。基于 002 峰加宽的在 c 方向上的微晶尺寸,以及使用不同热处理温度 (HTT) 的材料的石墨化程度。

[0214]

样品	在半最大值处的全宽 FWHM (2 θ)	d-间距 (埃)	002峰 角度 (2 θ)	G (%)	Lc (埃)
焦炭没有HTT	1.97	3.461	25.72	0	43
	0.37	3.372	26.41	82	277
焦炭 HTT 900℃	1.93	3.461	25.72	0	44
	0.35	3.372	26.41	82	297
焦炭 HTT 1100℃	2.05	3.461	25.72	0	41
	0.33	3.372	26.41	82	320
焦炭 HTT 1700℃	0.58	3.428	25.97	30	160
	0.23	3.359	26.51	94	523
焦炭 HTT 2200℃	0.25	3.377	26.37	77	458
焦炭 HTT 2600℃	0.20	3.361	26.50	92	643

[0215] 实施例 2: 电极材料的电动力学表征

[0216] 本方法和系统对于识别和表征多种电极材料、包括嵌入电极材料的物理和化学特性是有用的。例如,对使用本方法和系统产生的热力学参数的分析提供了一种对电化学电池中的电极材料的相、形态和缺陷的存在的非常灵敏和定量的探测方式。本发明的这方面提供了一种用于在市售电池制成前或制成后诊断候选电极材料的具有吸引力的方法。为了确证本方法的这一功能,使用本测量系统和分析方法评估和表征了很多用于锂离子电池的阳极材料和阴极材料。

[0217] 图 17 示出了使用本电化学热力学测量系统测定的、在 2600 摄氏度 HTT (HTT = 暴露在热处理条件下) 的焦炭的充电和放电期间作为焦炭阳极组成 (即嵌入物的化学计量) 的函数的锂化过程的熵 (即嵌入锂的熵) 变 (ΔS) 的图。图 17 提供了充电和放电状态下的熵和组成的曲线关系图。图 17 中示出的曲线非常接近于天然石墨。在充电和放电状态之间出现滞后,这可能说明加载和卸载路径不同。

[0218] 图 18 提供了使用本电化学热力学测量系统测定的、作为天然石墨阳极组成的函数的熵变 (ΔS) 的图。图 18 还示出了作为阳极组成的函数的开路电压图。图 18 示出了嵌入过程中的嵌入熵和 OCV。图 19 提供了使用本电化学热力学测量系统测定的、作为天然石墨阳极组成的函数的熵变 (ΔS) 的图,其表明了 $x = 0.5$ 附近处的熵的滞后。在 $x = 0.45$ 处,观察到近 $7 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ 的差异。

[0219] 图 20 提供了作为阳极组成的函数的由实验确定的 ΔS 值,提供了 Li_xC_6 的相图信息。图 20 还示出了作为阳极组成的函数的 ΔS 计算值。

[0220] 图 21 示出了 Li_xCoO_2 阴极材料的层结构。图 22 提供了 Li_xCoO_2 阴极的实验测得的作为组成的函数的开路电压 (OCV) 和嵌入锂的熵变 (ΔS) 的图。两幅图的比较显示出熵曲线比 OCV 曲线表现出更多的特征,指明了本系统和分析方法在定量表征阴极材料上的应用。图 23 示出了实验测定的 Li_xCoO_2 的相图。

[0221] 图 24 示出了 LiMn_2O_4 阴极材料的立方尖晶石结构。

[0222] 图 25A 和 25B 提供了 LiMn_2O_4 阴极的实验测定的作为组成的函数的开路电压 (OCV) 和嵌入锂的熵变 (ΔS) 的图。

[0223] 图 26A 和 26B 提供了 Li_xFePO_4 阴极的实验测定的作为组成的函数的开路电压 (OCV) 和嵌入锂的熵变 (ΔS) 的图。

[0224] 图 27 示出了图解扩散界面层模型的示意图。

[0225] 图 28 提供了 LiMn_2O_4 阴极的作为组成的函数的熵变 (ΔS) 的实验结果图。

[0226] 图 29 提供了 LiMn_2O_4 阴极的作为组成的函数的扩散系数 ($D \times 10^{-10} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$) 图。

[0227] 图 30 提供了无序碳 (左图) 和有序的石墨碳 (右图) 的作为开路电压的函数的熵变 (ΔS) 的图。用于生成图 30 中的图的样品为未经过高温的焦炭样品 (左侧) 以及经过高温的焦炭样品 (右侧)。焦炭样品一般含有石墨和无序碳材料的混合物。如对比图 30 中左图和右图的比较所示,作为开路电压的函数的熵变 (ΔS) 的图对于表征电极材料的物理特性、例如表征石墨化程度是有用的。例如,作为开路电压 (或组成) 的函数的熵变 (ΔS) 的图可以被拟合到图 30 所示的公式中,以定量地确定焦炭样品中的石墨化程度:

$$[0228] \quad \Delta S(U) = (1 - \alpha) \Delta S_{\text{disordered}}(U) + \alpha \Delta S_{\text{graphite}}(U)$$

[0229] 以上 (和图 30 中的) 公式对应于无序碳和石墨碳的作为 OCV 的函数的熵曲线的

线性组合。在该分析中,图 30 中的公式所示的参数 α 对应于样品中的石墨化程度。

[0230] 图 31 提供了下述电化学电池的作为开路电压的函数的熵变 (ΔS) 的图,所述电化学电池具有一个由 25% 的未经过高温的焦炭和 75% 的经过高温的焦炭制备而成的电极。图 31 还示出了模拟结果。对应于 HTT1700 摄氏度的焦炭样品以及 HTT 1700 摄氏度的焦炭样品的熵图被拟合到以上 (和图 30 中所示的) 公式中,分别得到 α 值为 21% 和 53%。基于衍射数据 (即 002 峰位置),HTT1700 摄氏度焦炭样品和 HTT1700 摄氏度焦炭样品的石墨化程度分别被确定为 30% 和 77%。

[0231] 如图 30 和图 31 所示,于 1700°C 热处理的、可以被描述成良序石墨样相和无序碳相的混合物的焦炭可以通过生成和分析作为开路电压的函数的熵变 (ΔS) 图而得到精确表征。利用该 1700°C 样品获取的作为开路电压实验数据的函数的熵变 (ΔS) 被模拟为 (i) 石墨 (于 2600°C 热处理) 的 $\Delta S(\text{OCV})$ 以及 (ii) 纯无序碳 (没有热处理的焦炭) 的 $\Delta S(\text{OCV})$ 的组合。这使我们能精确地确定含碳材料的石墨化程度,它对于锂存储应用是一个重要的特征参数。

[0232] 如本实施例所示,本测量系统提供了一种用于测定涉及电化学电池的电极的反应的熵变 (ΔS) 和焓变 (ΔH) 的方式。重要的是,所测量的 ΔS 和 / 或 ΔH 的值可以被绘制成与电化学电池组成或开路电压的关系图,以提供一种定量表征电极材料的组成和 / 或物理状态的方式。本发明的这个方面具有重要的应用,可提供电化学电池材料 (如电极材料) 的测试信息和 / 或定性控制信息,例如在放电、循环和或暴露于过电压后。

[0233] 关于通过援引和变体方式而纳入的内容的说明

[0234] 以下参考资料总体涉及电化学电池的组成和功能以及电化学数据的热力学分析,并且此处通过援引的方式将其完整纳入本说明书:Handbook of Batteries,由 David Linden 和 Thomas B. Reddy 编辑,第三版,McGraw-Hill,2002;以及 Battery Technology Handbook,由 H. A. Kiehne 编辑,Marcel Dekker, Inc.,2003。

[0235] 本申请的所有参考资料,例如,包括公开的或授权的专利或等效物的专利文件;专利申请出版物;未公布的专利申请;以及非专利文献类文本,或其他来源的材料;此处都以援引的方式被全部纳入,尽管分别以援引的方式被纳入,但纳入的程度以每个资料至少部分与本申请相互一致为限。(例如,部分不一致的参考文献通过引用其中除了部分不一致的部分以外的内容而纳入)

[0236] 至此,任何一个附录或多个附录以援引的方式纳入作为本说明书和 / 或附图的一部分。

[0237] 此处使用了术语“包括”和“被包括”,它们被解释为用于说明所述特征、整体、步骤、或所指组件的存在,但不排除存在或附加的一个或多个其他特征、整体、步骤、组件,或者这些的组合。本发明的各个分开的实施方案中也拟被包括在本发明中,其中术语“包括”或“被包括”可任选地可以由语法上相似的术语来替换,例如由“由……组成”或“基本由……组成”,借以描述那些没有必要同时延及的其他实施方案。

[0238] 已经通过参考各种具体的以及优选的实施方案和技术对本发明作了描述。然而,应该理解的是可以进行很多变化以及修改,但都落在本发明的主旨和范围内。对于本领域普通技术人员来说很明显的是,除在此具体描述以外的组成、方法、设备、设备元件、材料、步骤以及技术也可以用于实践本发明,作为此处广泛公开的内容而不必求助于过多的实

验。所有本领域公知的与此处公开的组成、方法、设备、设备元件、步骤以及技术在功能上等价的事物都有意于被本发明涵盖在内。当公开一个范围时,意指包括所有次范围以及每个值,如同分别阐述它们一样。本发明不受限于所公开的实施方案,包括任何在附图中显示的或在说明书示例的,这些内容以例子或例证的方式给出,不构成限制。本发明的范围只由权利要求书来限定。

[0239] 参考文献

[0240] Y. Reynier, R. Yazami and B. Fultz, J. Electrochem. Soc. 151, A422 (2004).

[0241] A. Mabuchi, K. Tokumitsu, H. Fujimoto, T. Kasuh, J. Electrochem. Soc. 142, 1041 (1995).

[0242] A. Oberlin and G. Terriere, Carbon, 13, 367 (1975).

[0243] J. Mering and J. Maire, J. Chim. Phys. Fr. 57, 803 (1960).

[0244] F. Tuinstra and J. L. Koenig J. Chem. Phys. 53, 1126 (1970).

[0245] N. Wada, P. J. Gaczi and S. A. Solin, J. Non-Cryst. Solids 35, 543 (1980).

[0246] R. Yazami and Y. Reynier, J. Power Sources, to be published (2005).

[0247] H. Kataoka, Y. Saito, O. Omae, J. Suzuki, K. Sekine, T. Kawamura and T. Takamura, Electrochem. and Solid-State Lett, 5, A10 (2002).

[0248] P. Papanek, M. Radosavljevic and J. E. Fischer, Chem. Mater. 8, 1519 (1996).

[0249] Y. Mori, T. Iriyama, T. Hashimoto, S. Yamazaki, F. Kawakami, H. Shiroki and T. Yamabe, J. Power Sources 56, 205 (1995).

[0250] M. Letellier, F. Chevallier, F. Béguin, E. Frackowiak, J-N. Rouzau, J. Phys. and Chem. of Solids 65, 245 (2004).

[0251] P. Papanek, W. A. Kamitakahara, P. Zhou and J. E. Fischer, J. Phys. Condens. Matter 13, 8287 (2001).

[0252] D. A. Stevens and J. R. Dahn, J. Electrochem. Soc. 148, A803 (2001).

[0253] G. Bathia, R. K. Aggarwal, N. Punjabi and O. P. Bahl, J. Mater. Science 32, 135 (1997).

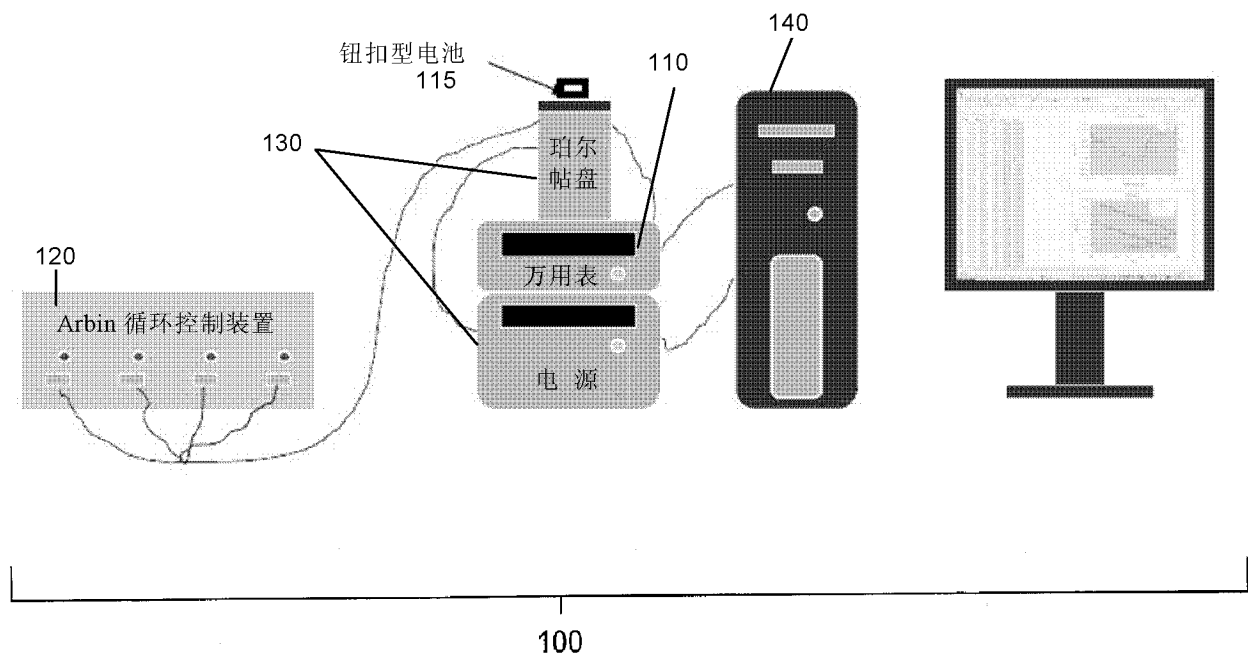


图 1

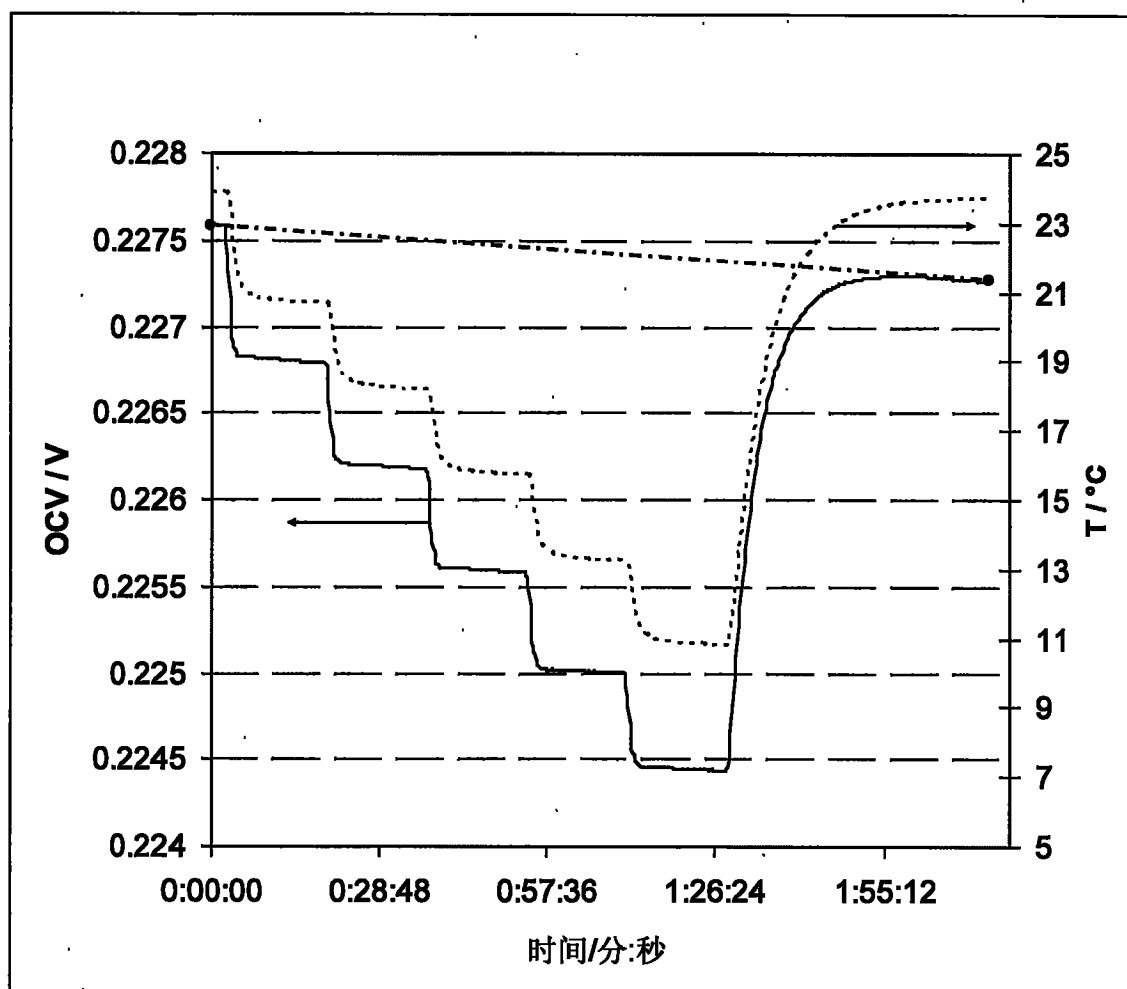


图 2A

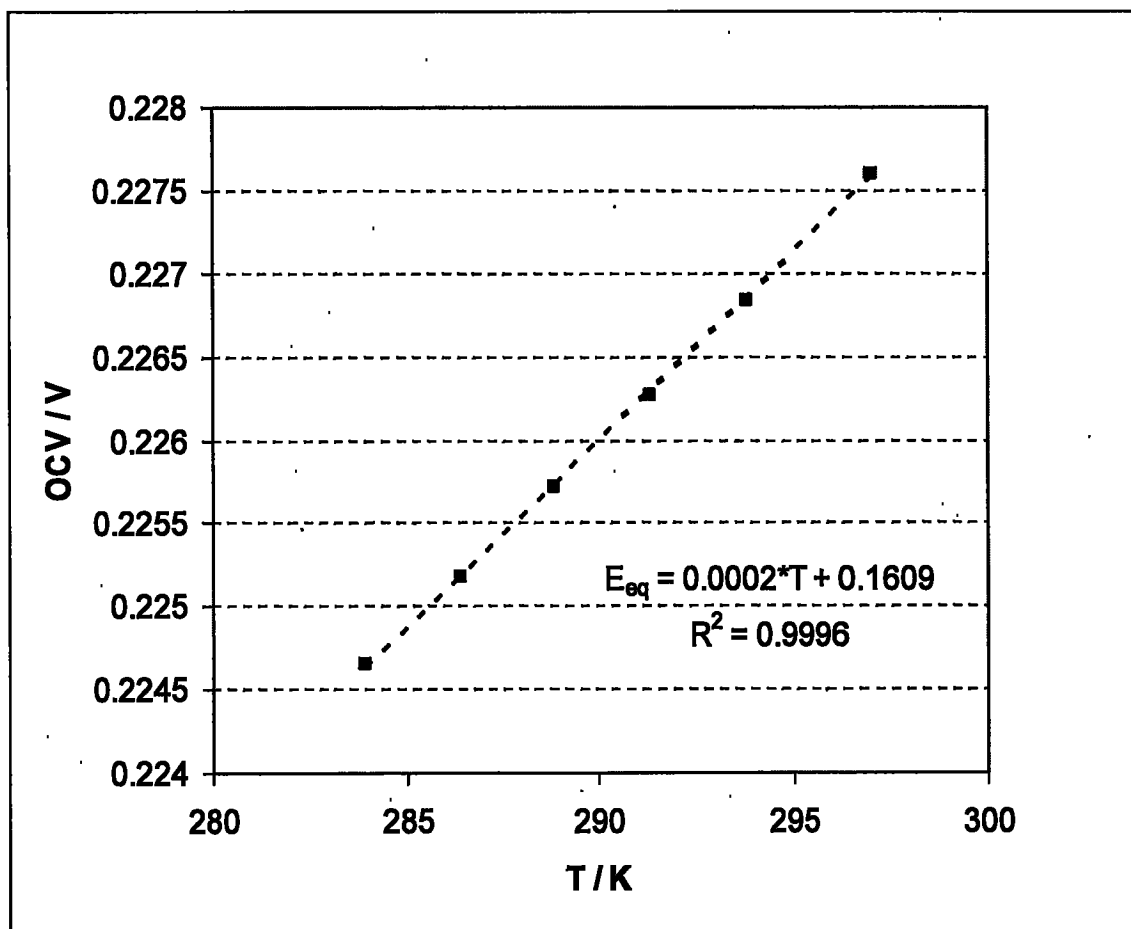


图 2B

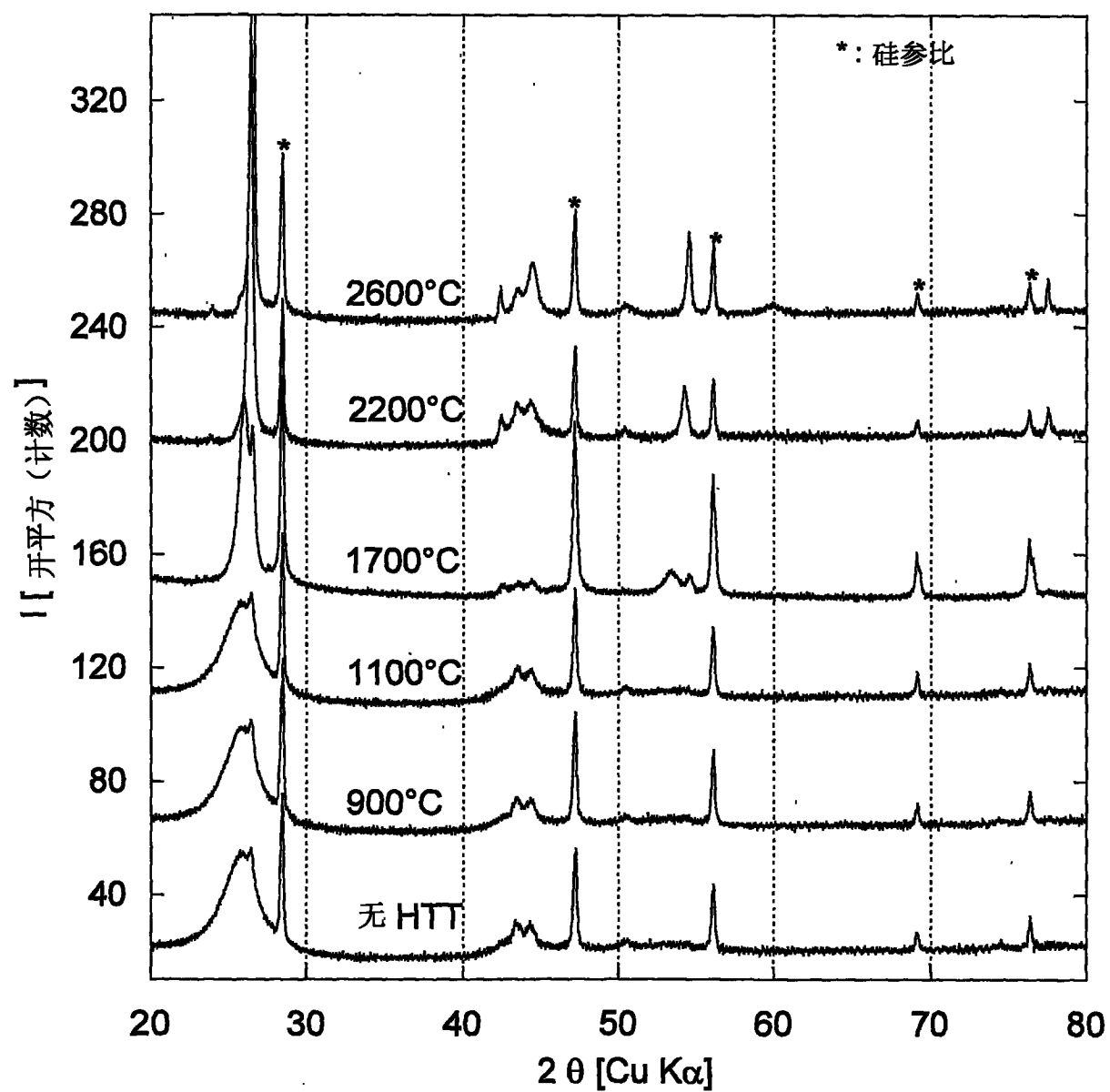


图 3

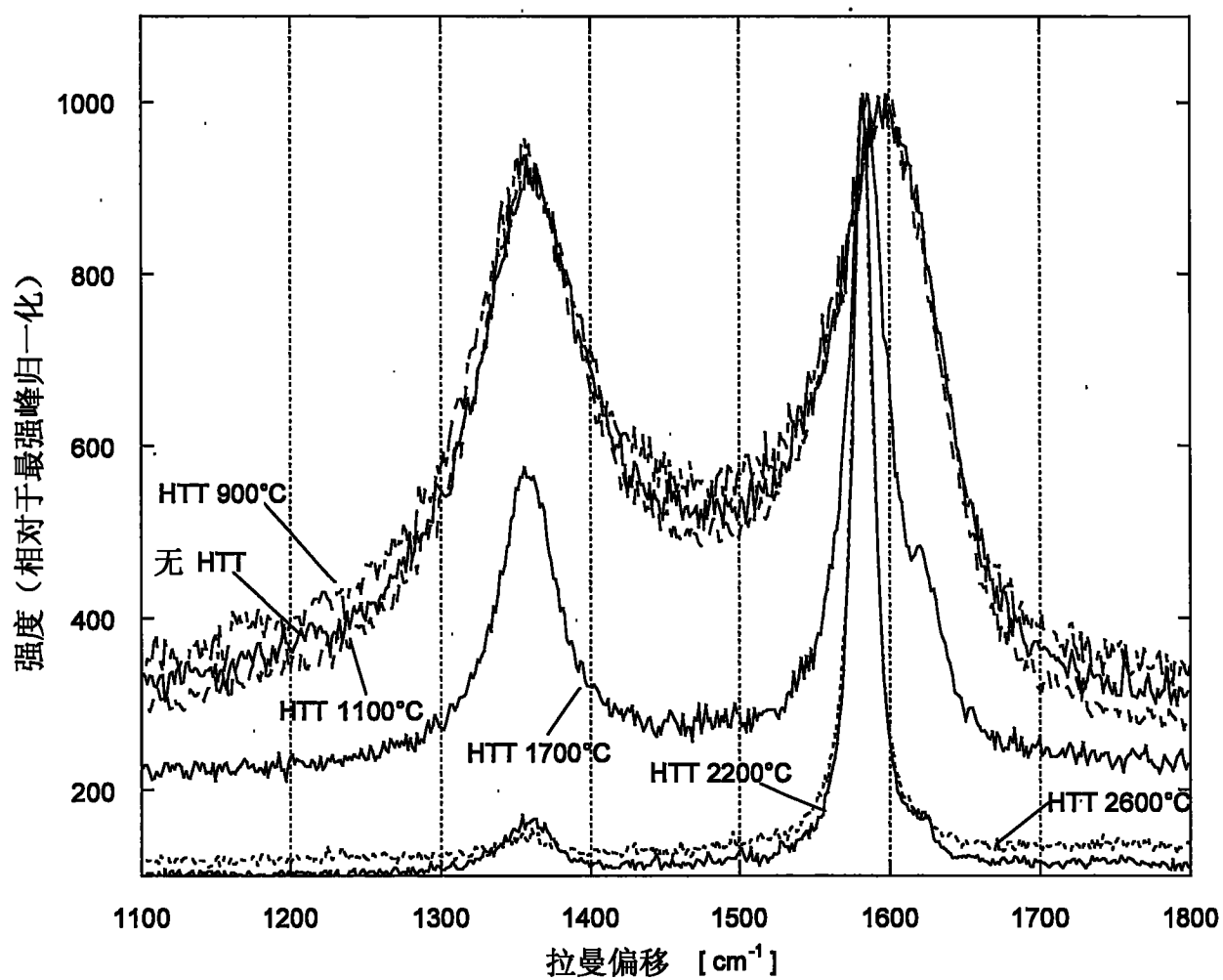


图 4

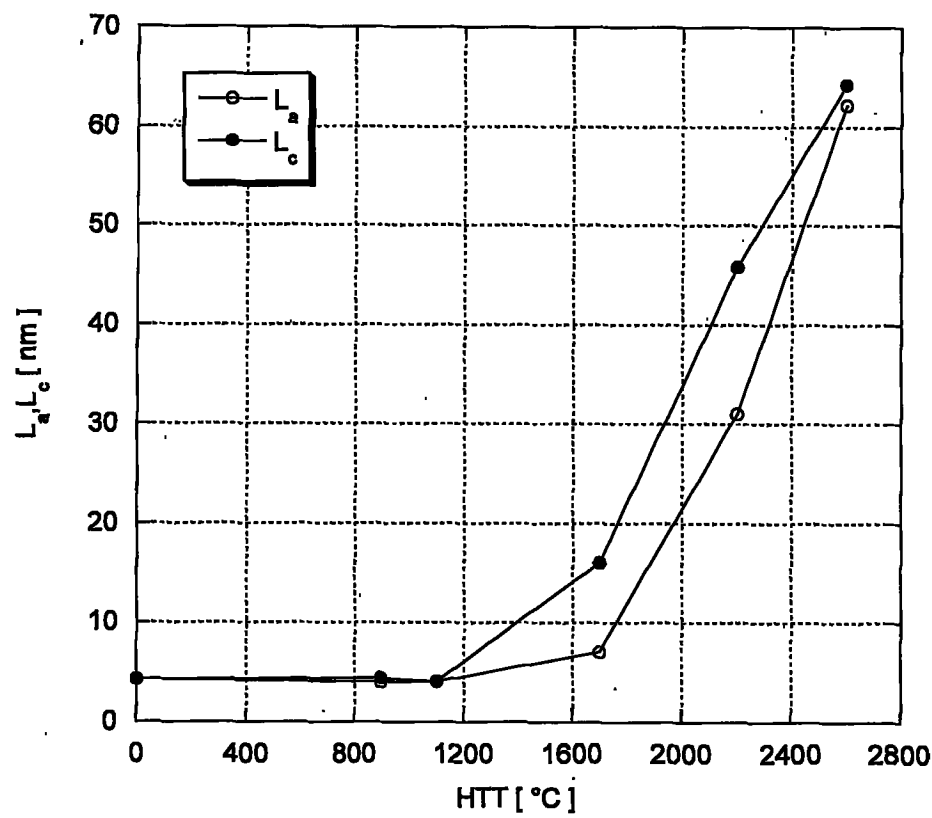


图 5

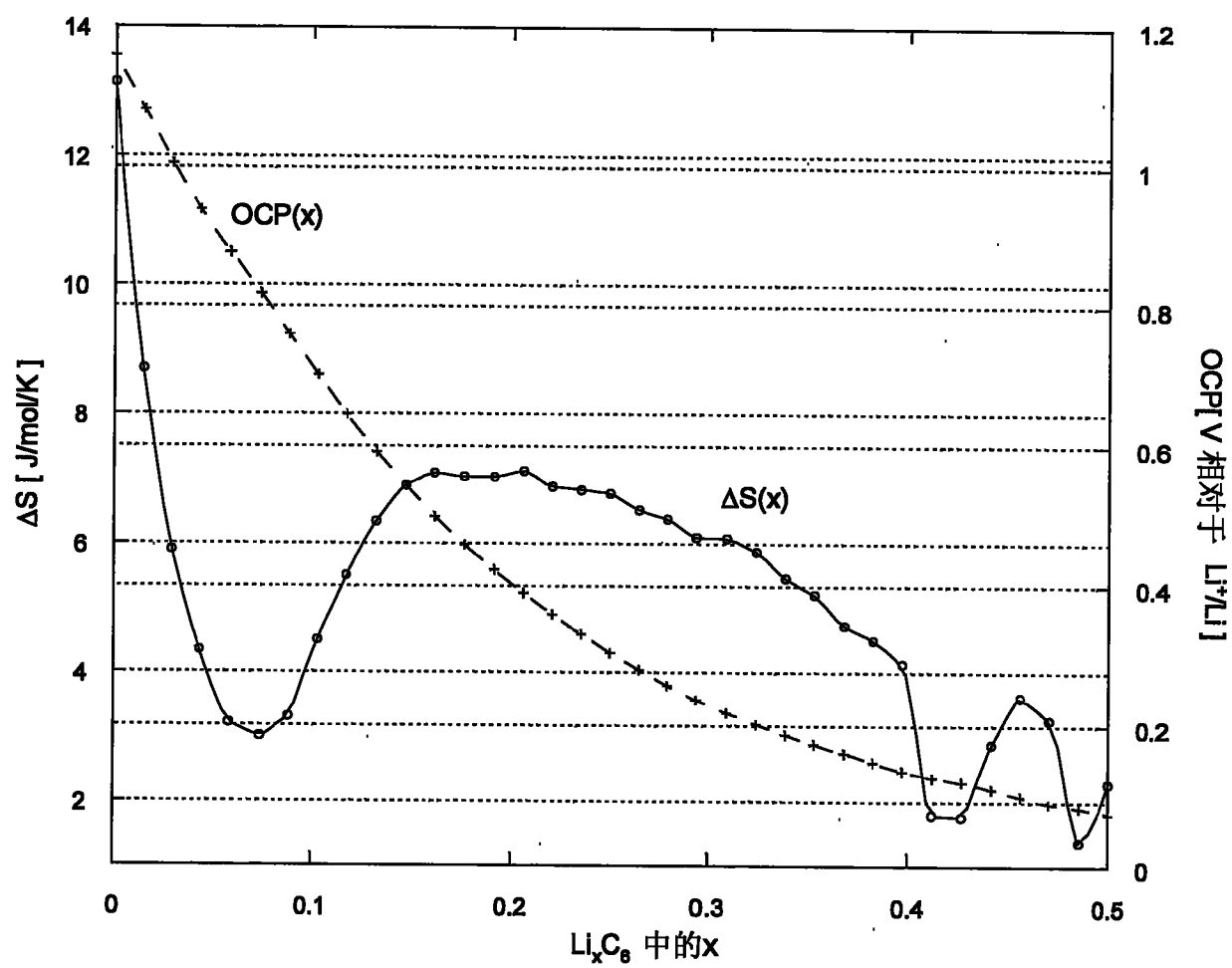


图 6

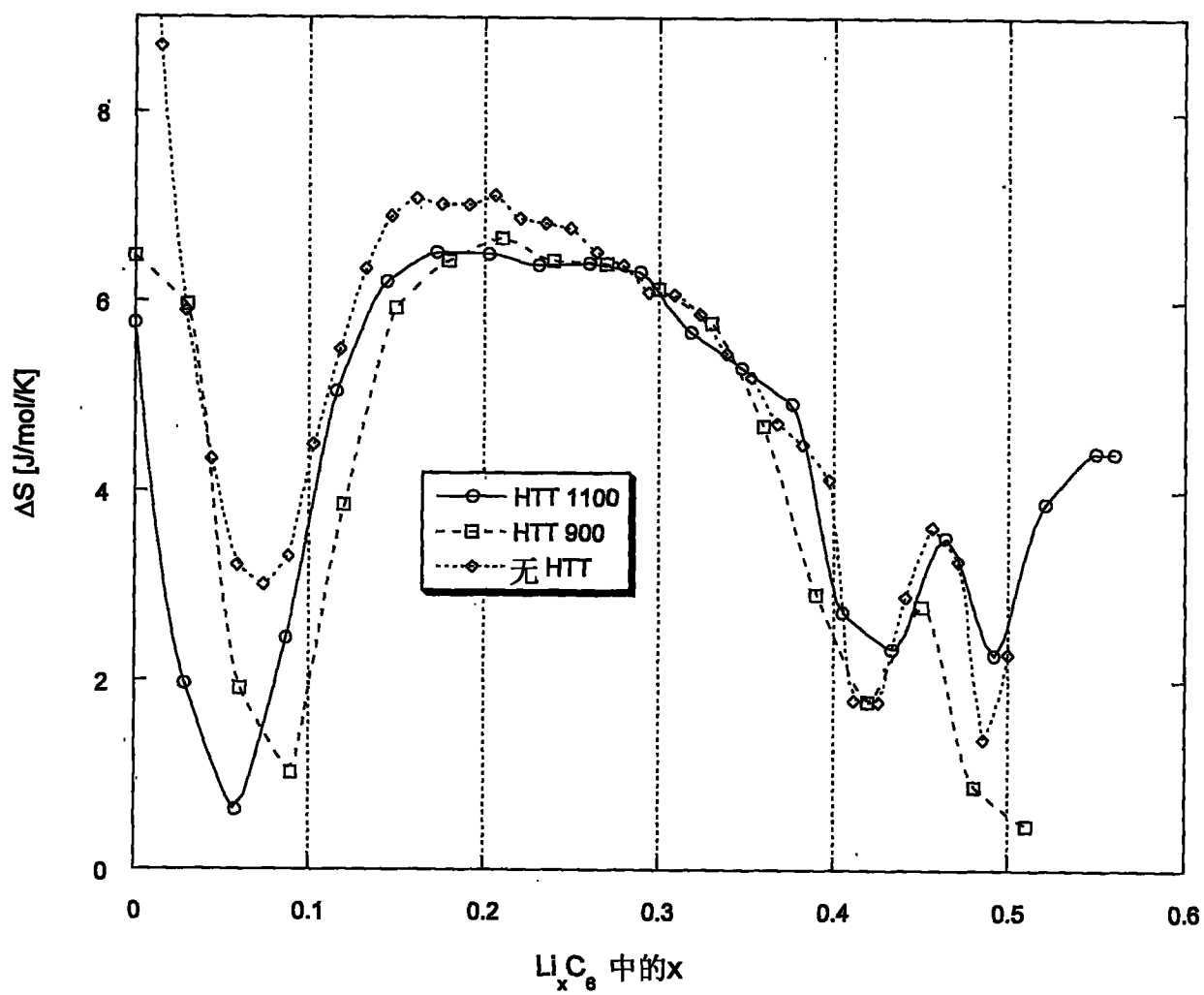


图 7

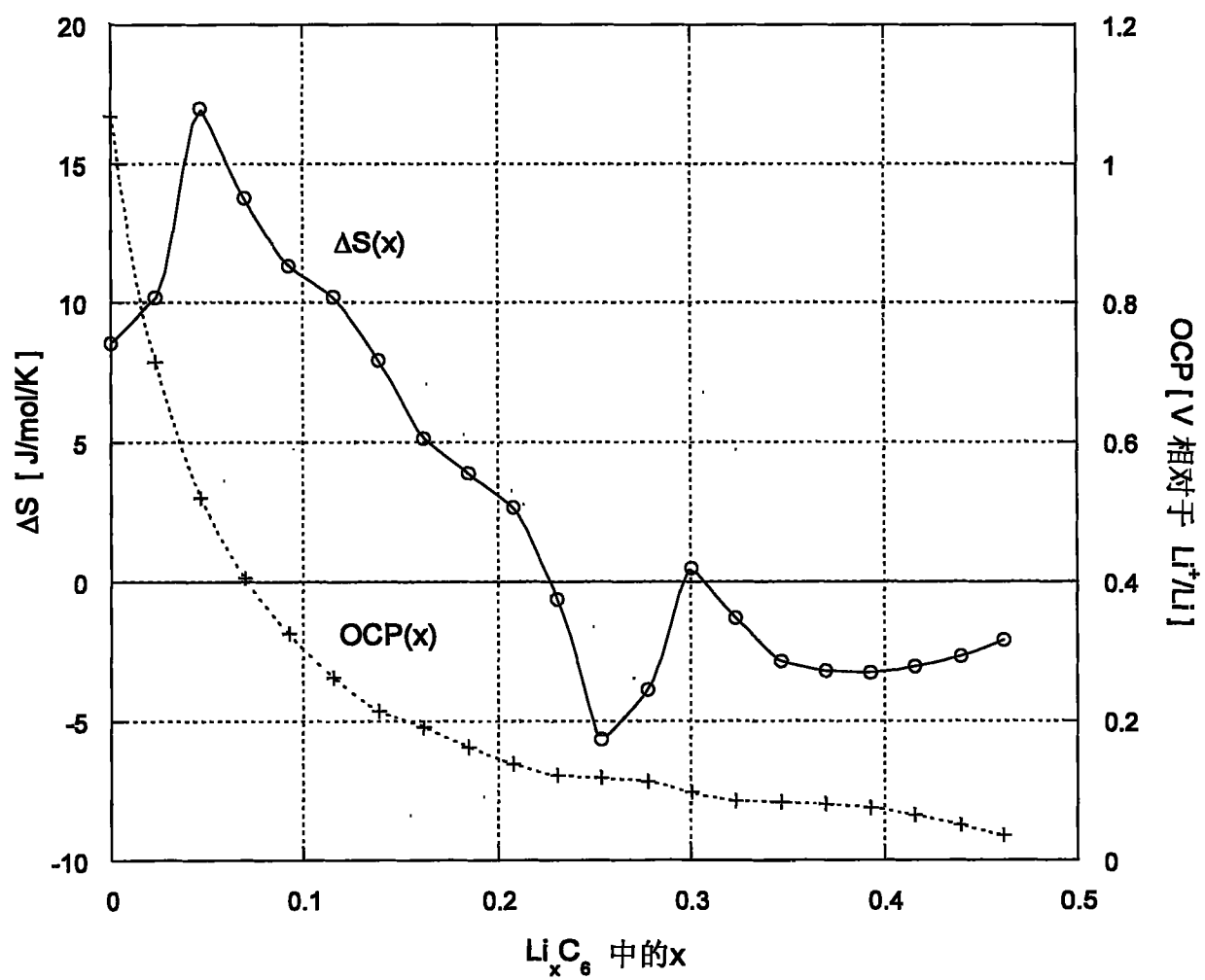


图 8

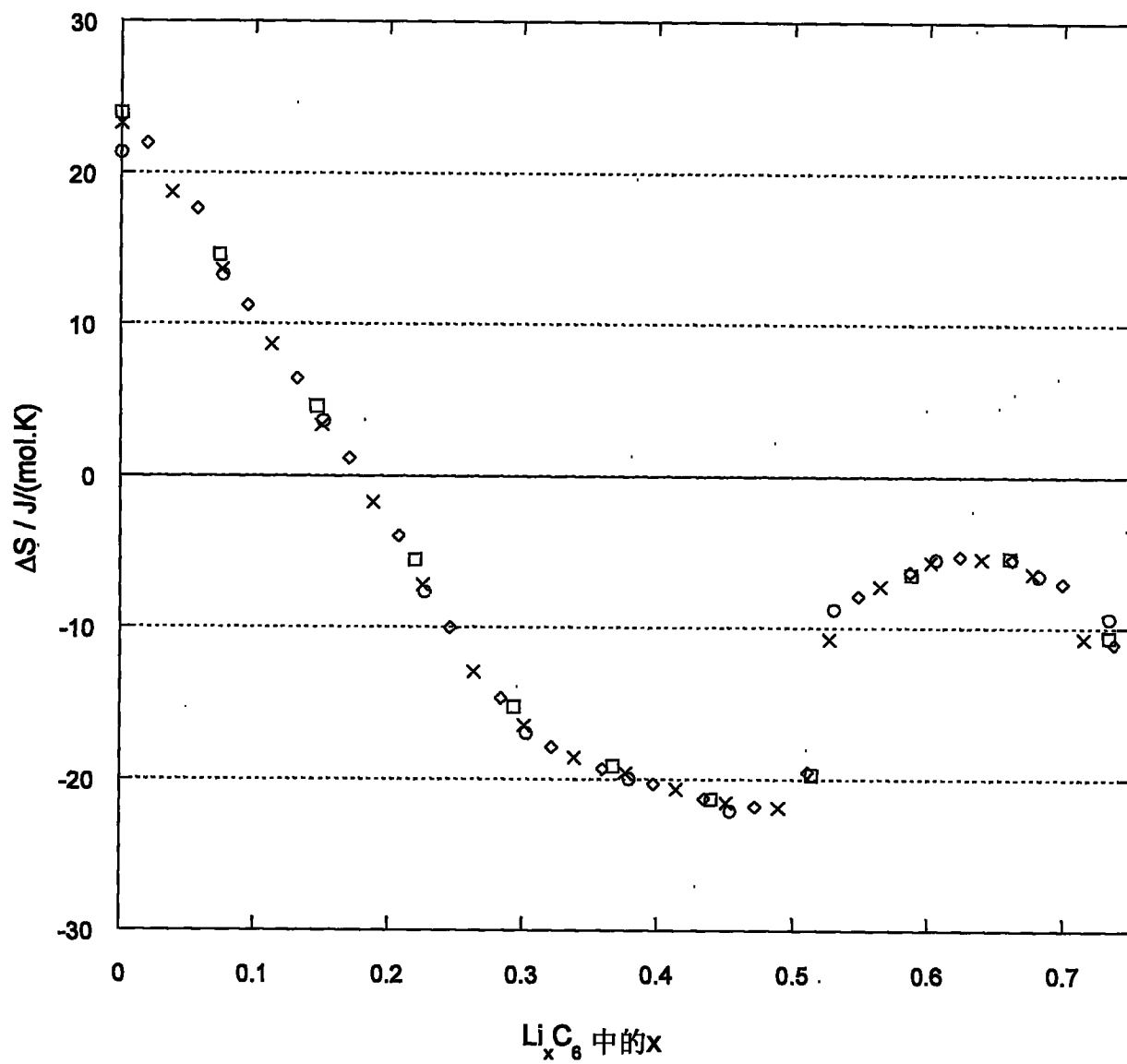


图 9

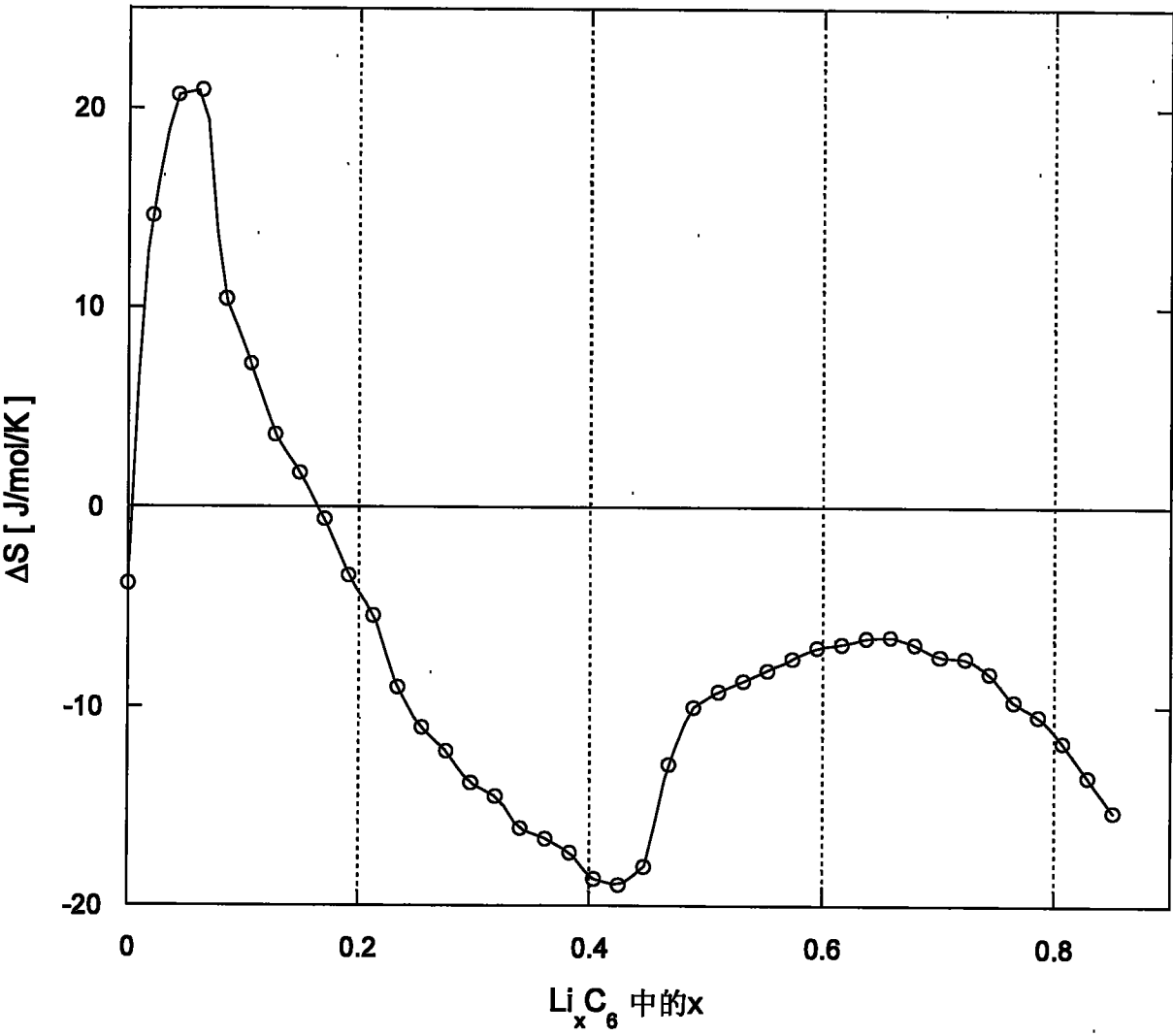


图 10

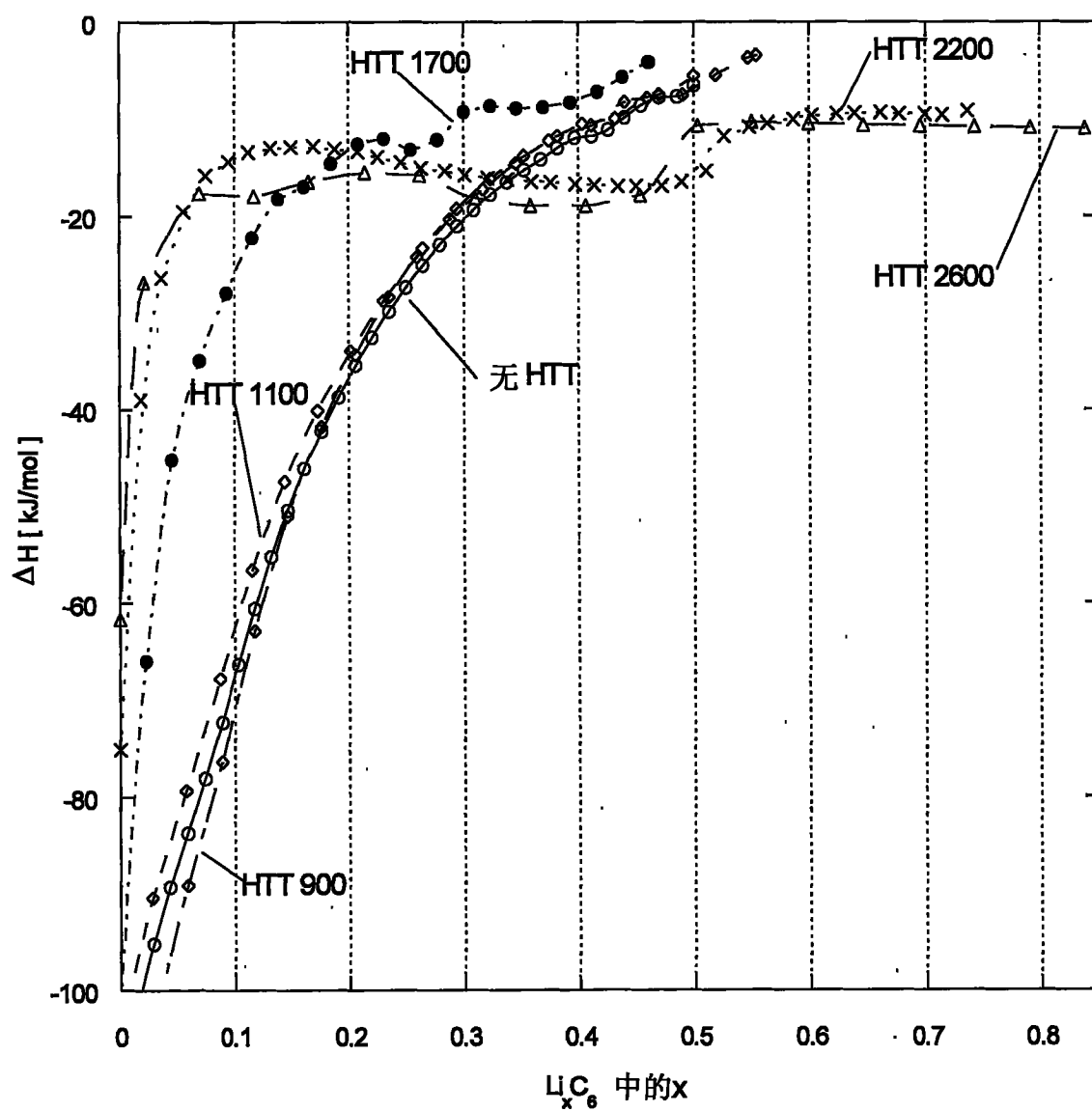


图 11

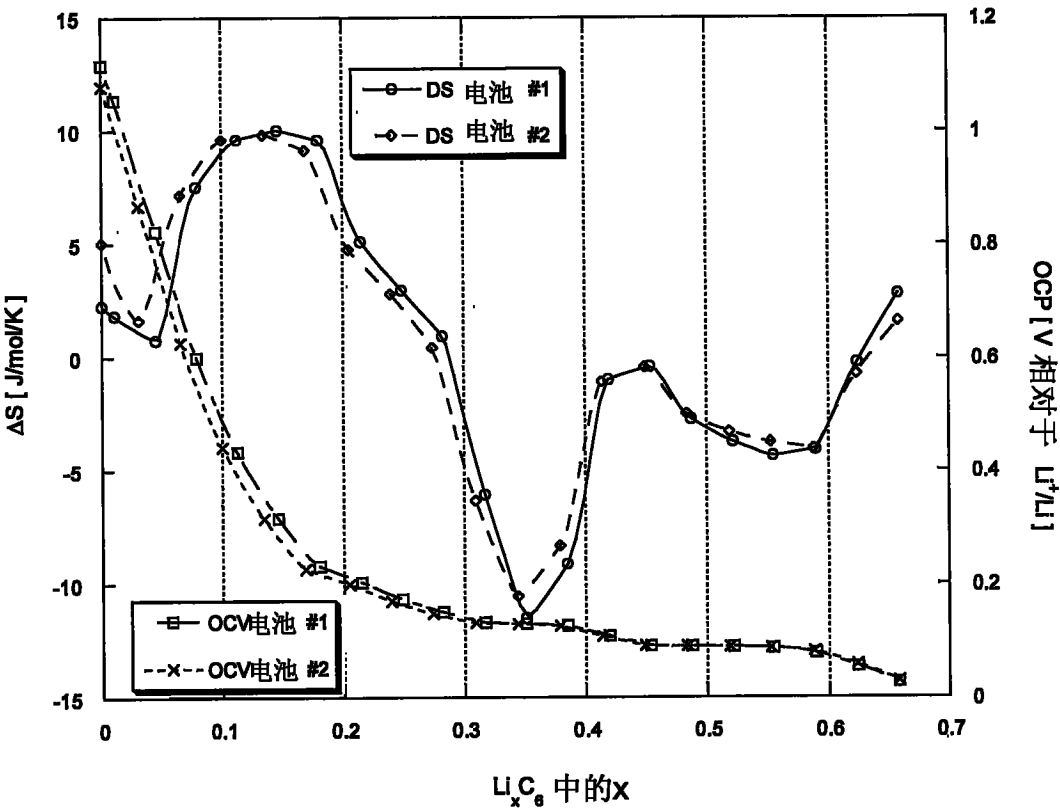


图 12

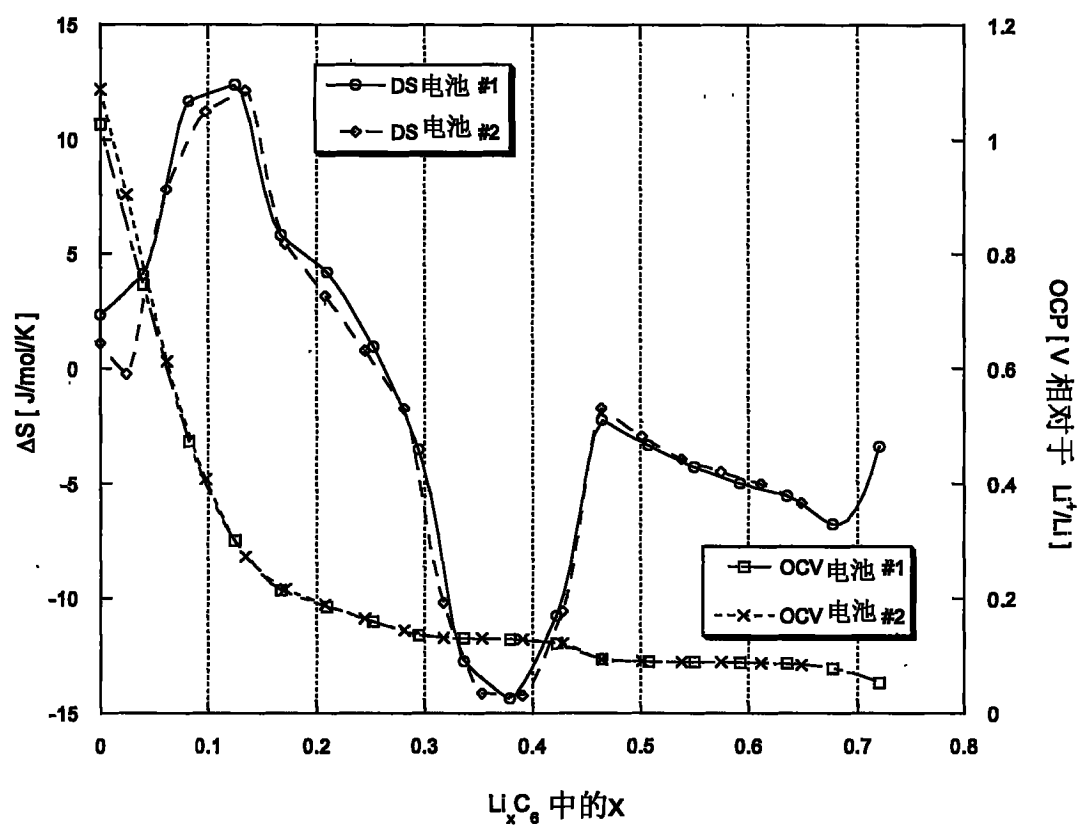


图 13

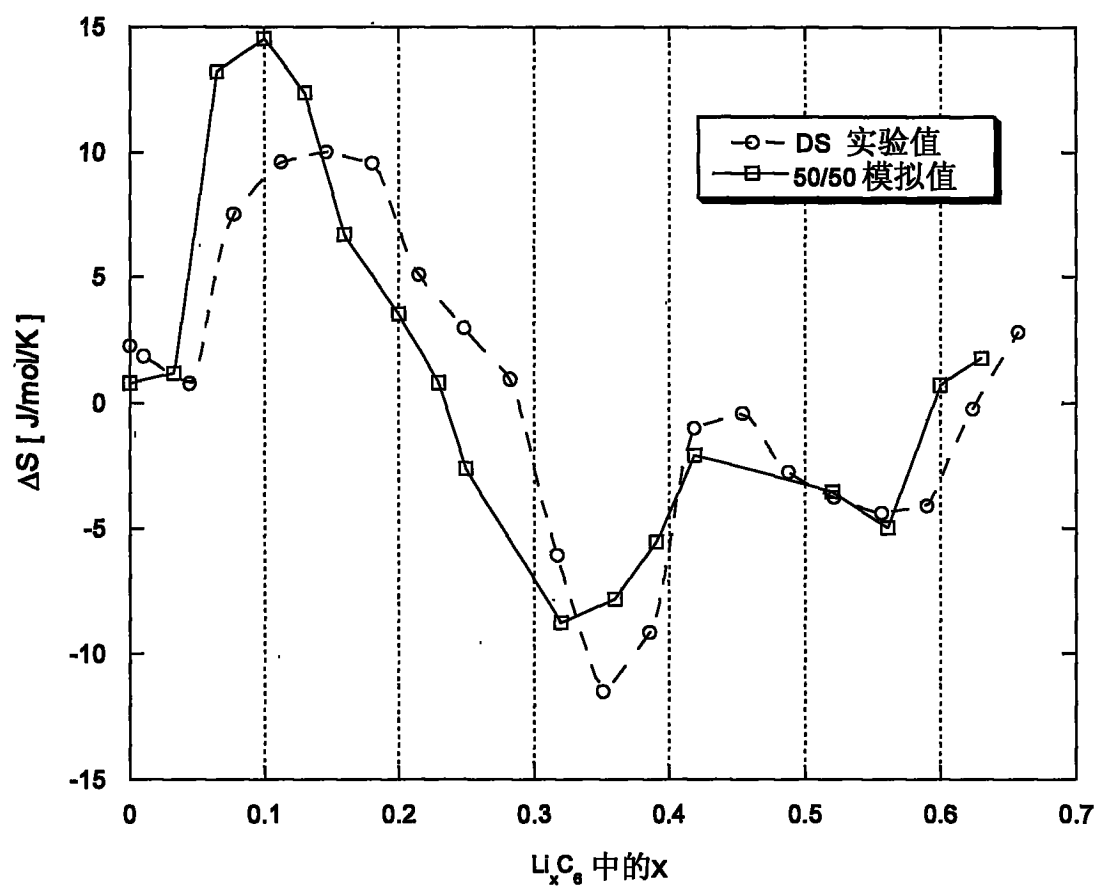


图 14

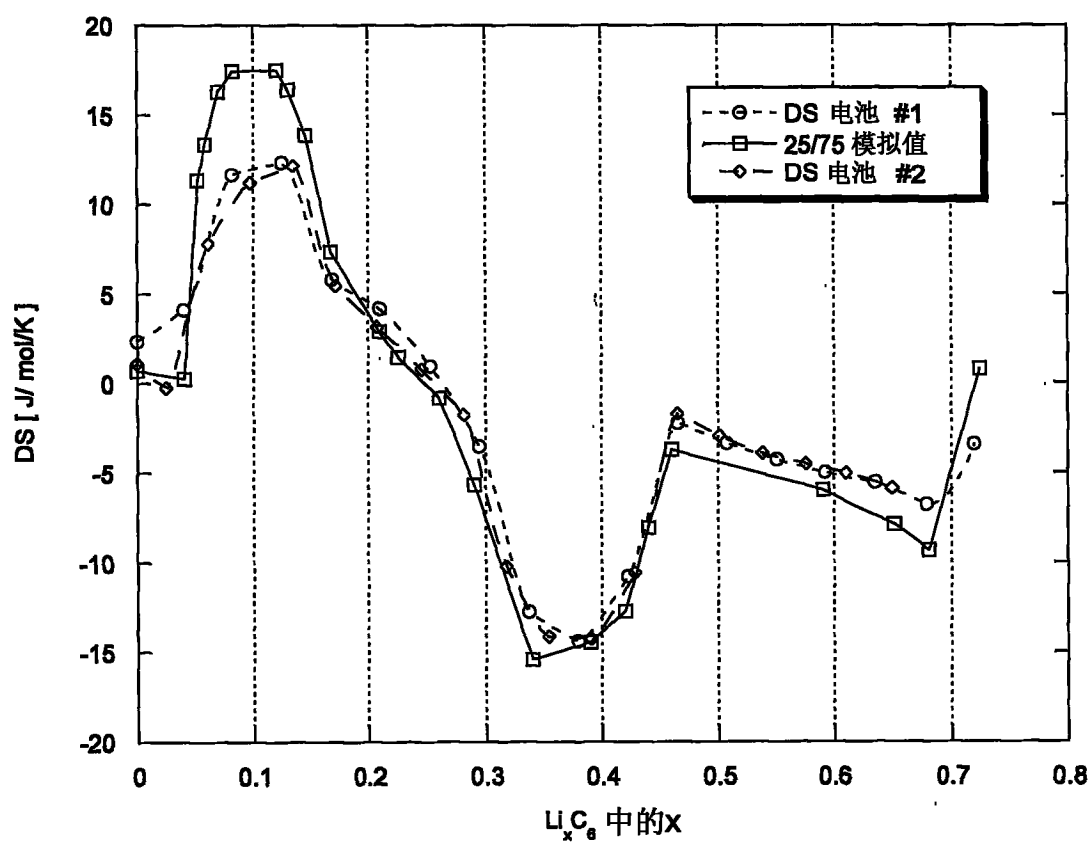


图 15

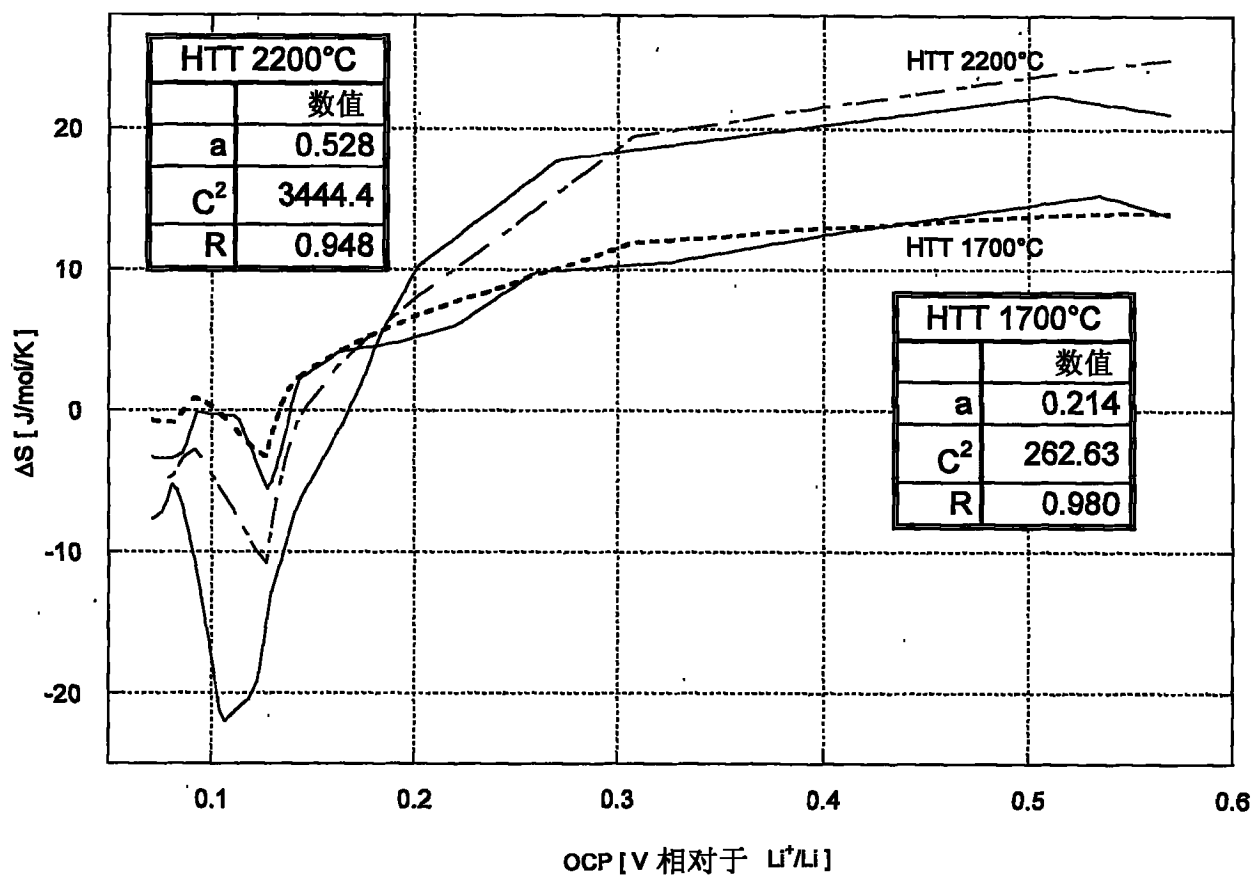
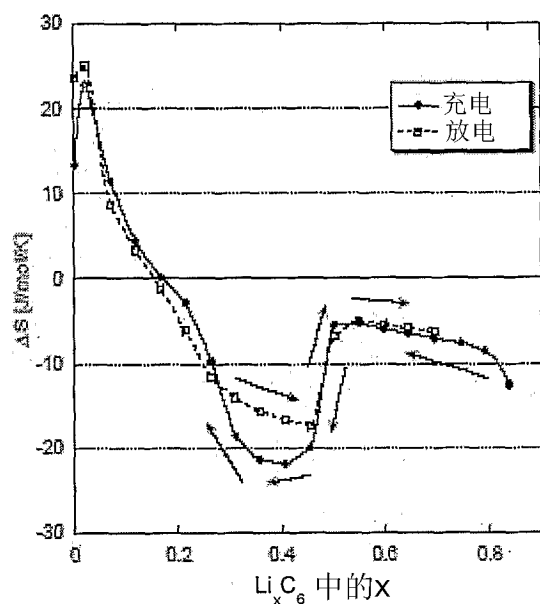
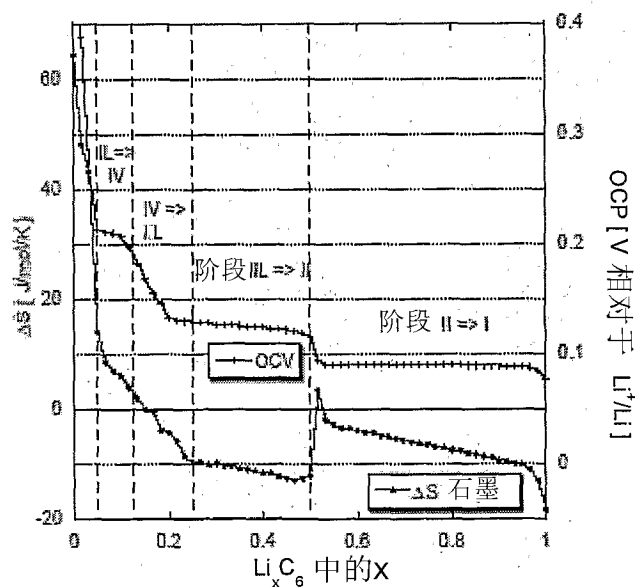


图 16



HTT2600°C的焦炭在放电和充电
过程中的锂嵌入过程的熵

图 17



插入过程中的插入熵和OCV

图 18

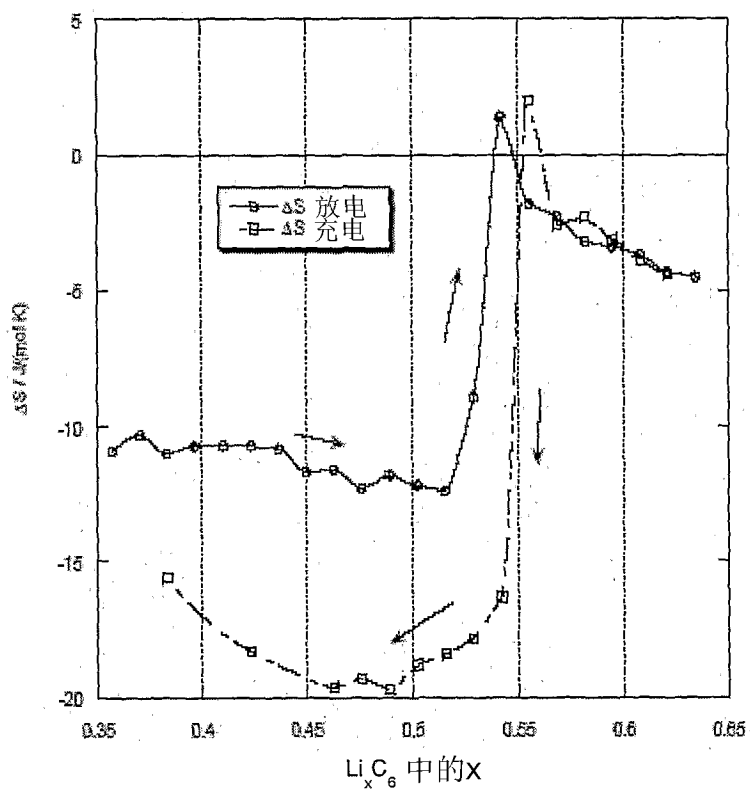


图 19

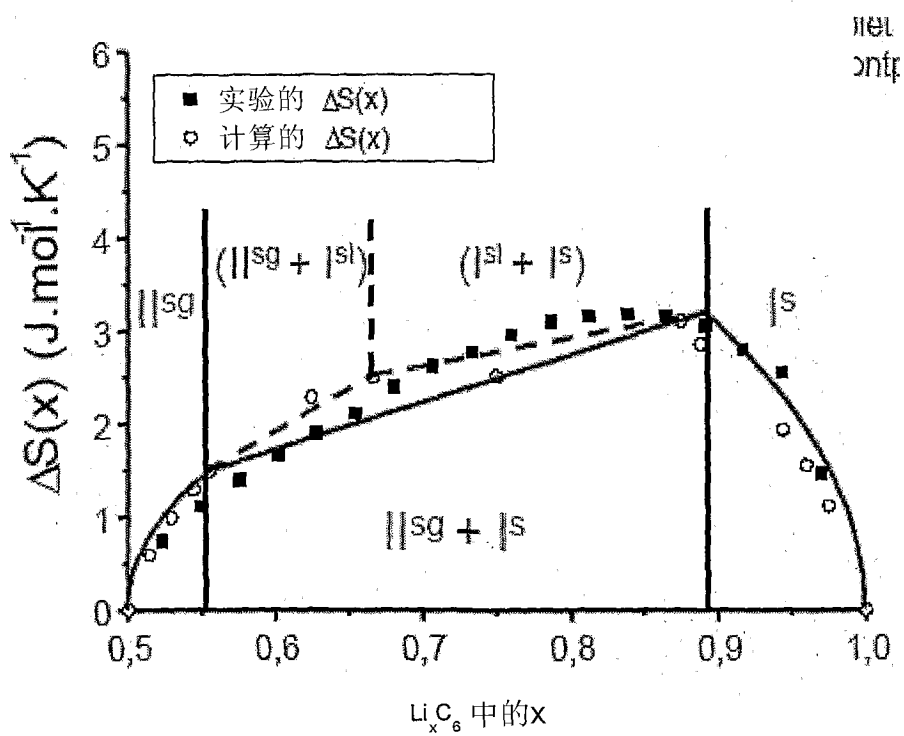


图 20

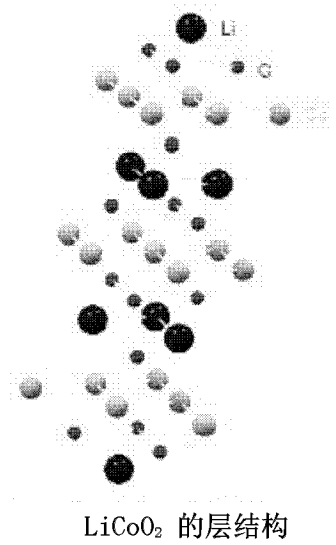


图 21

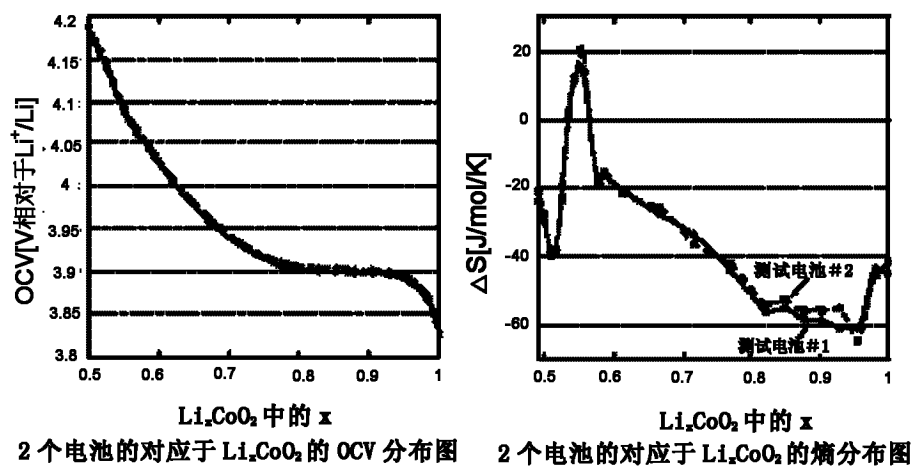


图 22

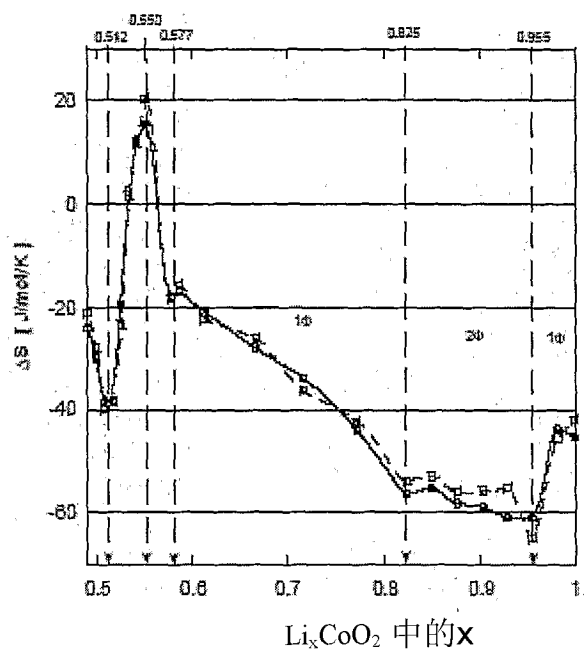


图 23

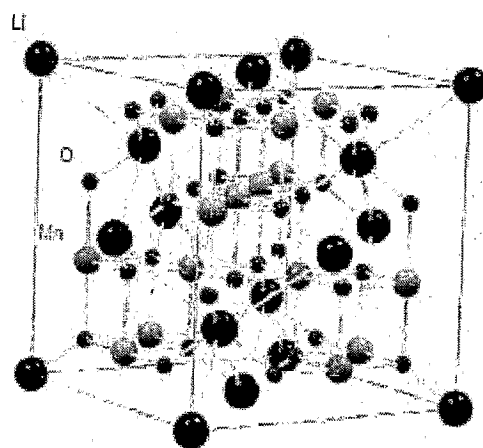
立方尖晶石结构的 LiMn_2O_4

图 24

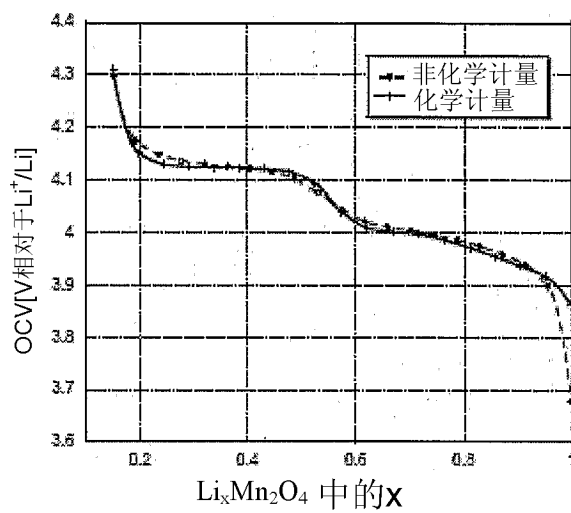


图 25A

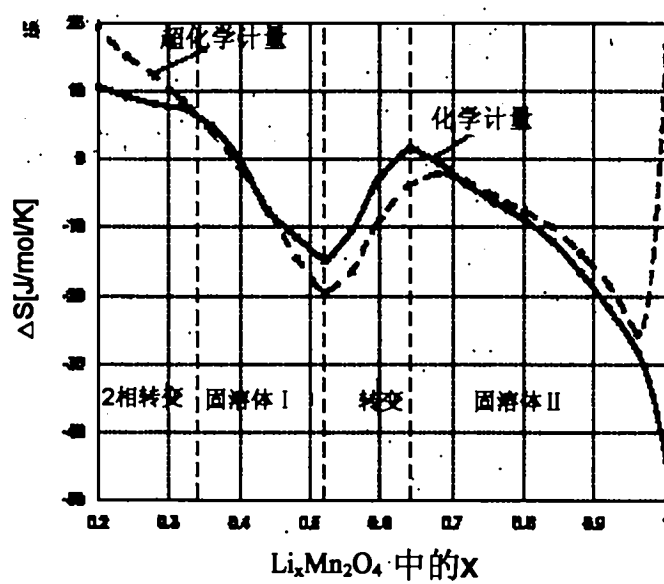


图 25B

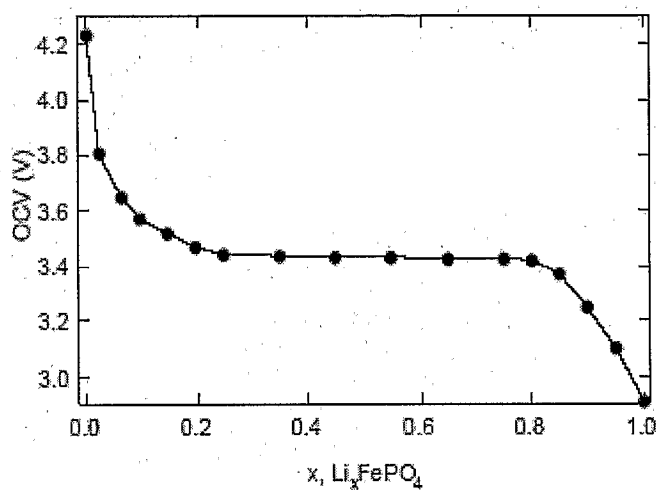


图 26A

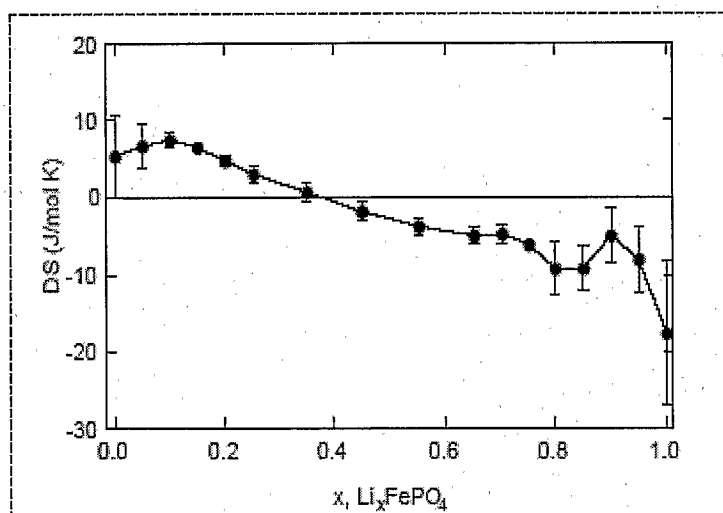


图 26B

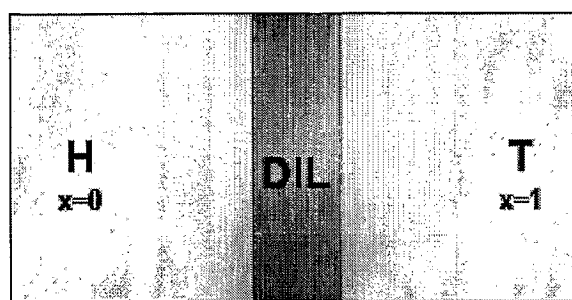


图 27

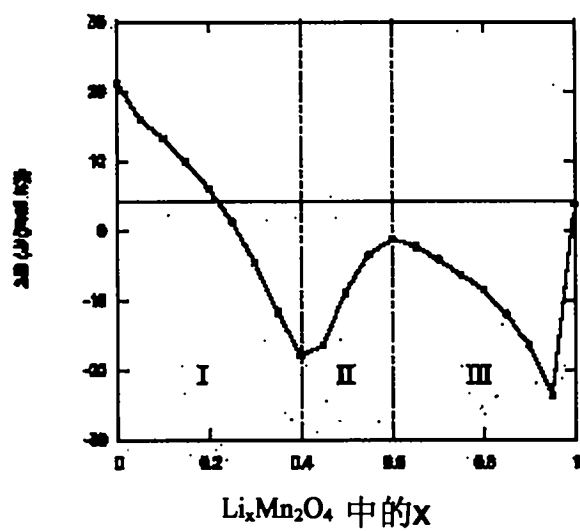


图 28

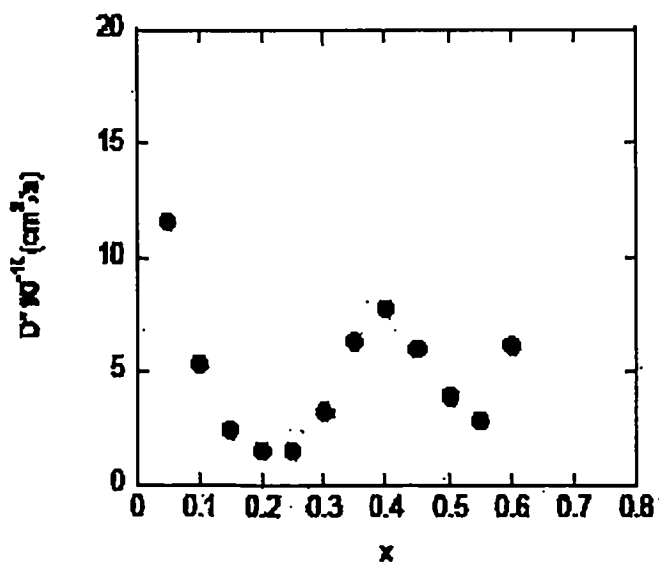


图 29

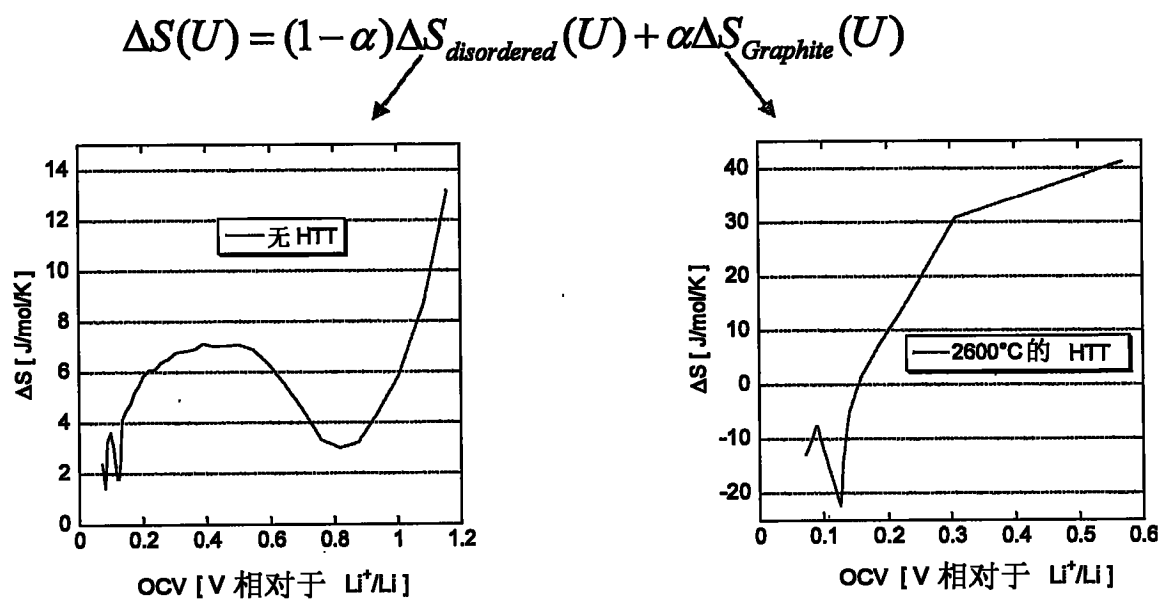
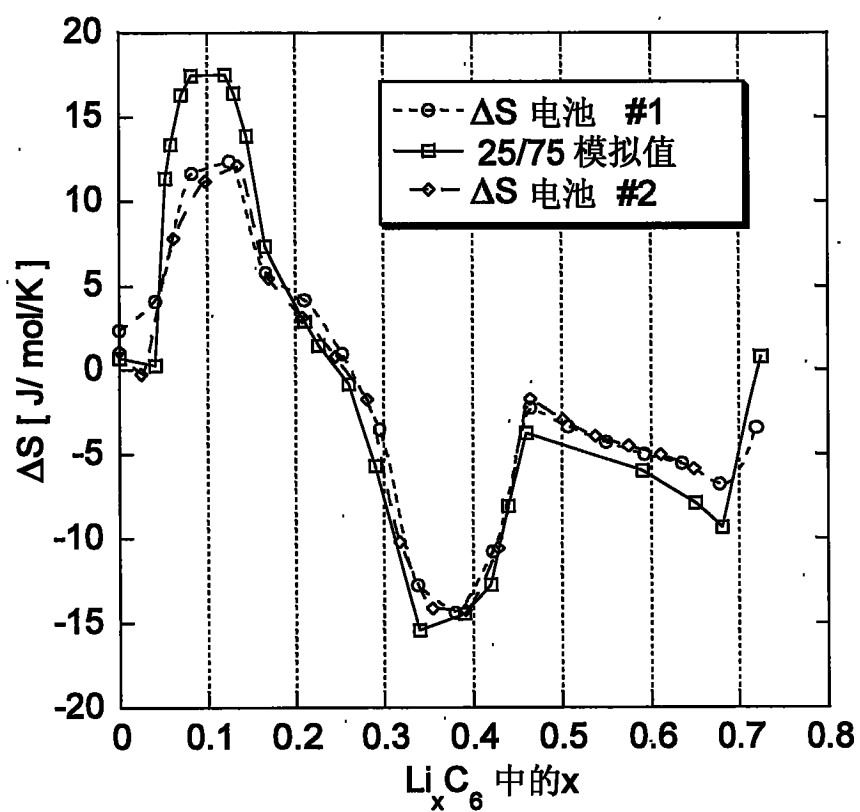


图 30



用25%的未经HTT的焦炭和75%的HTT2600°C
的焦炭制造的电池与模拟值相比较

图 31