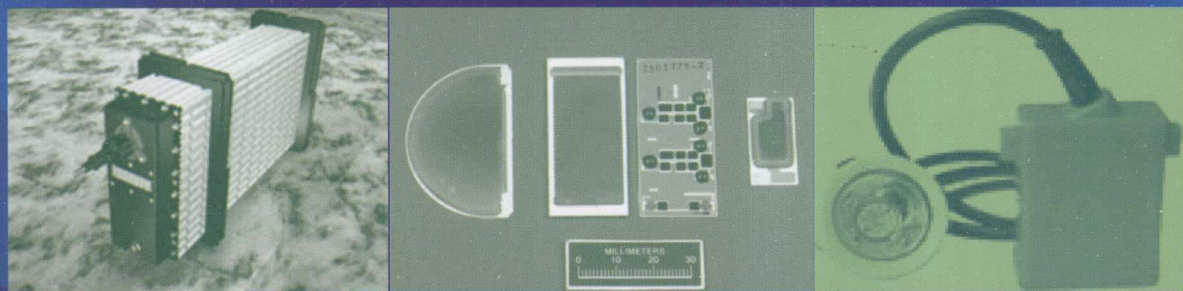


吴宇平 袁翔云 董超 段冀渊 编著

# 锂离子电池

## —— 应用与实践

第二版



化学工业出版社

吴宇平 袁翔云 董超 段冀渊 编著

# 锂离子電池

## ——应用与实践

第二版



化学工业出版社

·北京·

锂离子电池作为新型能源材料之一正处于蓬勃发展时期。本书主要讲述锂离子电池的原理、研究方法、负极材料（碳基负极材料和非碳基负极材料）、正极材料（氧化钴锂、氧化镍锂、氧化锰锂、钒的氧化物和其他正极材料）、电解质（液体电解质、固体电解质和凝胶电解质）、锂离子电池材料的最新制备方法以及锂离子电池的生产和检测、锂离子电池的充放电行为和锂离子电池的主要应用。全书许多内容反映了国际、国内的最新研究和生产成果，基本概念清楚、思路清晰、内容全面、易于读者理解。

本书对从事锂离子电池研究、开发和生产人员而言具有重要的参考价值 and 现实指导意义，本书也可以作为高等院校相关专业教师和学生的参考书。

### 图书在版编目 (CIP) 数据

锂离子电池——应用与实践 / 吴宇平等编著.  
2 版. —北京: 化学工业出版社, 2011.12  
ISBN 978-7-122-12421-0

I. 锂… II. 吴… III. 锂离子电池-研究  
IV. TM912

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2011) 第 196635 号

---

责任编辑: 朱 彤  
责任校对: 洪雅姝

文字编辑: 糜家铃  
装帧设计: 刘丽华

---

出版发行: 化学工业出版社 (北京市东城区青年湖南街 13 号 邮政编码 100011)

印 刷: 北京永鑫印刷有限责任公司

装 订: 三河市万龙印装有限公司

787mm×1092mm 1/16 印张 25 $\frac{3}{4}$  字数 714 千字 2012 年 1 月北京第 2 版第 1 次印刷

---

购书咨询: 010-64518888 (传真: 010-64519686) 售后服务: 010-64518899

网 址: <http://www.cip.com.cn>

凡购买本书, 如有缺损质量问题, 本社销售中心负责调换。

---

定 价: 78.00 元

版权所有 违者必究

## 第二版前言

2004年我国电化学开拓者之一吴浩青院士90华诞之时，我们出版了《锂离子电池——应用与实践》一书以庆祝。当时，吴先生说待到该书再版时，他来题序。然而，时间易逝，2010年我们敬爱的吴先生离我们而去。值吴先生离开我们一周年之际，再版此书，以表深切的思念！

在该书的第二版中，一方面丰富了原有的内容，补充了最新的一些资料，另一方面将第一版中的一些内容进行了删除和合并。国泰华荣化工有限公司的袁翔云、上海出入境检验检疫局的董超和段冀渊等人在实用方面提出了许多有价值的建议，并进行了一些编写和审定工作。

本书主要讲述锂离子电池的原理、研究方法、负极材料（碳基负极材料和非碳基负极材料）、正极材料〔氧化钴锂、氧化镍锂、氧化锰锂、磷酸（亚）铁锂、钒的氧化物和其他正极材料〕、电解质（液体电解质、固体电解质和凝胶电解质）、锂离子电池的生产和检测、锂离子电池的充放电行为、锂离子电池的应用和与锂离子电池有关的资源分布，在最后一章讲述了其他类型的锂二次电池。有关内容较第一版在广度和深度上做了相当大的拓展。第1章和第2章由唐伟、第3章和第4章由刘丽丽、第5章~第7章由白羽、第8章和第9章由侯宇扬、第10章由朱玉松、第11章和第12章由王旭炯、第13章和第14章由田舒、第15章和第16章由孙红、第17章由唐伟负责新文献的收集和整理工作以及本书的编写工作。

本书的出版得到了国家“973”项目（2007CB209702）、国际合作项目（2010DFA61770）和自然科学基金委（21073046）等的支持，在此表示感谢！

化学工业出版社对本书的出版给予大力的支持和帮助，并经常关心本书的写作进程，在此对他们的辛勤工作和关心表示深深的谢意和崇高的敬意！

最后，感谢刘芳林女士在本书的编写过程中做了许多有益的编辑和整理工作！

由于时间关系，书中疏漏与不足在所难免，敬请国内、国外同行多加指正。

编者  
2011年11月

# 第一版前言

在国内外前辈和同行的支持、鼓励下，我们曾经出版了《锂离子二次电池》一书。由于篇幅所限，在该书中对有关锂离子电池的诸多方面不能较系统地涉及；再加上两年时间已过去，锂离子电池各方面的技术又有长足的发展。同时，原书在实际应用部分有待于加强。为了能给从事锂离子电池产业界的同行以更多的借鉴意义，很有必要编写一本新的专著。因此，通过与国内在产业方面经验比较丰富的研究开发人员进行充分的交流、合作，编写了本书。

本书主要讲述锂离子电池的原理、研究方法、负极材料（碳基负极材料和非碳基负极材料）、正极材料（氧化钴锂、氧化镍锂、氧化锰锂、钒的氧化物和其他正极材料）、电解质（液体电解质、固体电解质和凝胶电解质）、锂离子电池材料的最新制备方法以及锂离子电池的生产和检测、锂离子电池的充放电行为和锂离子电池的主要应用。在本书的最后一章讲述与锂离子电池有关的资源分布。本书有关内容较前一书在广度和深度上进行了相当大的拓展。

本书在编写过程中得到了国家“211”工程重点学科的支持；同时，还得到了张家港市国泰华荣化工新材料有限公司的独家赞助和支持，在此表示衷心感谢！中国科学院化学研究所的方世璧教授、李永军教授、唐晓辉高工以及书后附录中与锂离子电池有关的一些主要企业对本书的出版也给予很大的帮助和支持，在此表示由衷的谢意！

化学工业出版社的编辑以及其他有关同志对本书的出版给予大力的支持和帮助，并经常关心本书的写作进程。在这里对他们的辛勤工作表示深深的谢意和崇高的敬意！最后感谢刘芳林女士在本书的编写过程中所做的编辑和整理工作。

由于时间关系，书中错误在所难免。敬请国内、国外同行多加指正。

编者  
2004年3月

<b>第 1 章</b>	<b>锂离子电池的发展</b>	1
1.1	电池的发展过程及我国的电池发展简史	1
1.2	高性能电池的参数	2
1.3	锂离子电池的诞生过程	2
1.4	与电池有关的一些基本概念	4
1.5	锂离子电池的原理、发展及其特点	6
1.6	我国发展锂离子电池产业的必要性	8
1.7	锂离子电池的结构	9
1.8	锂离子电池组的结构	9
1.9	本书内容说明	10
	参考文献	10
<b>第 2 章</b>	<b>锂离子电池主要材料的选择要求及其研究方法</b>	11
2.1	负极材料的选择要求	11
2.2	正极材料的选择要求	12
2.3	电解质的选择要求	12
2.3.1	液体电解质	12
2.3.2	全固态电解质	13
2.3.3	凝胶型聚合物电解质	13
2.4	锂离子电池材料的一些研究方法	14
2.4.1	X 射线衍射法	14
2.4.2	光电子能谱法 (XPS)	15
2.4.3	红外和拉曼光谱	17
2.4.4	电镜法	20
2.4.5	比表面积测量	21
2.4.6	交流阻抗谱仪	21
2.4.7	循环伏安法	23
2.4.8	电化学石英晶体微量天平	24
2.4.9	热分析法	27
2.4.10	核磁共振法	29
2.4.11	质谱法	31
2.4.12	激光粒径分布法	31
	参考文献	32
<b>第 3 章</b>	<b>碳基负极材料</b>	33
3.1	炭材料科学的发展简史	33

<b>3.2 炭材料的一些性能</b> .....	35
3.2.1 炭材料的结构.....	35
3.2.2 石墨晶体的拉曼光谱.....	36
3.2.3 炭材料的种类.....	37
3.2.4 炭化过程和石墨化过程.....	38
3.2.5 炭材料的表面结构.....	40
<b>3.3 石墨化炭负极材料</b> .....	42
3.3.1 锂在石墨中的插入行为.....	42
3.3.2 初期的石墨化负极材料.....	44
3.3.3 石墨化中间相炭微珠.....	44
3.3.4 石墨的电化学行为.....	46
3.3.5 石墨化碳纤维.....	49
3.3.6 其他石墨化炭材料.....	50
3.3.7 石墨化炭材料的一些通性.....	50
<b>3.4 无定形炭材料</b> .....	51
3.4.1 小分子裂解炭.....	51
3.4.2 聚合物裂解炭 (polymeric carbon) .....	51
3.4.3 低温处理其他炭前驱体.....	53
3.4.4 无定形炭材料的一些通性.....	54
3.4.5 锂在无定形炭材料中的储存机理.....	55
<b>3.5 炭材料的改性</b> .....	57
3.5.1 引入非金属元素.....	57
3.5.2 引入金属元素.....	58
3.5.3 表面处理.....	59
3.5.4 采用机械化学法.....	63
3.5.5 其他方法.....	63
<b>3.6 其他炭负极材料</b> .....	63
3.6.1 富勒烯.....	63
3.6.2 碳纳米管.....	65
<b>3.7 碳基复合负极材料</b> .....	67
3.7.1 碳与 Co、Sn 的复合物 .....	67
3.7.2 碳与硅的复合物.....	68
<b>3.8 炭负极材料与电解质之间的界面</b> .....	69
<b>3.9 国内部分工业产品介绍</b> .....	71
<b>参考文献</b> .....	71

## **第4章 非碳基负极材料** .....

<b>4.1 氮化物</b> .....	74
<b>4.2 硅及硅化物</b> .....	75
<b>4.3 锡基氧化物和锡化物</b> .....	77
4.3.1 氧化物的研究.....	77
4.3.2 复合氧化物.....	78

4.3.3	锡盐	80
4.3.4	其他锡化物	81
<b>4.4</b>	<b>新型合金</b>	<b>81</b>
4.4.1	锡基合金	82
4.4.2	硅基合金	84
4.4.3	锑基合金	85
4.4.4	其他合金	87
<b>4.5</b>	<b>钛的氧化物</b>	<b>89</b>
4.5.1	$\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 负极材料	89
4.5.2	二氧化钛负极材料	93
<b>4.6</b>	<b>纳米氧化物负极材料</b>	<b>96</b>
<b>4.7</b>	<b>其他负极材料</b>	<b>97</b>
<b>4.8</b>	<b>部分负极材料产品</b>	<b>99</b>
	参考文献	100

## **第5章 氧化钴锂正极材料** ..... 103

<b>5.1</b>	<b>氧化钴锂的物理性能</b>	<b>103</b>
<b>5.2</b>	<b>氧化钴锂的制备方法</b>	<b>104</b>
<b>5.3</b>	<b>氧化钴锂的热稳定性</b>	<b>105</b>
<b>5.4</b>	<b>固相法制备氧化钴锂的电化学性能</b>	<b>105</b>
<b>5.5</b>	<b>喷雾干燥法制备氧化钴锂的电化学性能</b>	<b>106</b>
<b>5.6</b>	<b>溶胶-凝胶法制备氧化钴锂的电化学性能</b>	<b>106</b>
<b>5.7</b>	<b>氧化钴锂的改性</b>	<b>106</b>
5.7.1	氧化钴锂的掺杂	107
5.7.2	氧化钴锂的包覆	108
<b>5.8</b>	<b>其他方法制备的 <math>\text{LiCoO}_2</math></b>	<b>109</b>
<b>5.9</b>	<b>氧化钴锂的回收制备</b>	<b>111</b>
<b>5.10</b>	<b>尖晶石型氧化钴锂</b>	<b>111</b>
<b>5.11</b>	<b>部分氧化钴锂工业产品的性能</b>	<b>112</b>
	参考文献	112

## **第6章 氧化镍锂正极材料** ..... 114

<b>6.1</b>	<b>氧化镍锂的物理化学性能</b>	<b>114</b>
<b>6.2</b>	<b>氧化镍锂的固相反应制备</b>	<b>115</b>
<b>6.3</b>	<b>固相法制备的氧化镍锂的电化学性能</b>	<b>116</b>
<b>6.4</b>	<b>氧化镍锂的改性</b>	<b>117</b>
6.4.1	溶胶-凝胶法制备的氧化镍锂	117
6.4.2	单一元素的掺杂	118
6.4.3	多种元素的掺杂	123
6.4.4	氧化镍锂的包覆	125
<b>6.5</b>	<b>其他方法制备的 <math>\text{LiNiO}_2</math></b>	<b>126</b>
<b>6.6</b>	<b>部分氧化镍锂工业产品的性能</b>	<b>127</b>



参考文献	128
------	-----

## 第7章 氧化锰锂正极材料 129

7.1 隧道结构的氧化物	129
7.2 层状结构的氧化锰锂	131
7.2.1 正交 $\text{LiMnO}_2$	131
7.2.2 层状 $\text{Li}_2\text{MnO}_3$	133
7.2.3 其他层状氧化锰锂化合物	135
7.3 Ni、Co、Mn 组成的三元正极材料	136
7.3.1 $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ 的结构	136
7.3.2 $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ 的电化学反应特征	136
7.3.3 合成方法对电化学性能的影响	137
7.3.4 $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ 的掺杂改性	138
7.3.5 $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ 的同系物	138
7.4 尖晶石结构氧化锰锂	139
7.4.1 尖晶石 $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ 的结构和电化学性能	139
7.4.2 尖晶石 $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ 的常规制备	141
7.4.3 尖晶石 $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ 的容量衰减原因	141
7.4.4 尖晶石 $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ 的改性	142
7.4.5 尖晶石 $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ 的机械化学法制备	150
7.4.6 尖晶石 $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ 的其他制备方法	150
7.5 尖晶石 $\text{Li}_4\text{Mn}_5\text{O}_{12}$	152
7.6 其他氧化锰锂正极材料	152
7.7 部分氧化锰锂工业产品的性能	153
7.7.1 $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ 工业产品	153
7.7.2 三元正极材料工业产品	153
参考文献	154

## 第8章 磷酸亚铁锂正极材料 156

8.1 $\text{LiFePO}_4$ 的结构	157
8.2 $\text{LiFePO}_4$ 的电化学性能	158
8.3 $\text{LiFePO}_4$ 的制备	158
8.3.1 固相法	158
8.3.2 碳热还原法	159
8.3.3 溶胶-凝胶法	159
8.3.4 模板法	159
8.3.5 其他制备方法	160
8.4 $\text{LiFePO}_4$ 的改性	160
8.4.1 $\text{LiFePO}_4$ 的碳包覆	160
8.4.2 $\text{LiFePO}_4$ 的掺杂	161
8.4.3 $\text{LiFePO}_4$ 的纳米化	165
8.4.4 $\text{LiFePO}_4$ 的其他表面改性	168

8.5 部分工业化产品的性能 .....	168
参考文献 .....	170

## 第9章 钒的氧化物及其他正极材料 .....

9.1 钒的氧化物 .....	172
9.1.1 $\alpha$ - $V_2O_5$ 及其锂化衍生物 .....	172
9.1.2 五氧化二钒的锂化产物及其电化学性能 .....	178
9.1.3 $Li_{1+x}V_3O_8$ .....	178
9.1.4 其他钒的氧化物 .....	182
9.2 5V 正极材料 .....	184
9.2.1 尖晶石结构 $LiMn_{2-x}M_xO_4$ (M=Cr、Co、Ni 和 Cu) .....	184
9.2.2 反尖晶石 $V[LiM]O_4$ (M=Ni 和 Co) .....	186
9.3 多原子阴离子正极材料 .....	187
9.3.1 层状结构的 $VOPO_4$ .....	187
9.3.2 NASICON 结构 .....	188
9.3.3 硅酸盐正极材料 .....	188
9.3.4 钛酸盐正极材料 .....	191
9.3.5 硫酸盐正极材料 .....	192
9.3.6 硼酸盐正极材料 .....	193
9.3.7 其他多原子阴离子正极材料 .....	194
9.4 其他正极材料 .....	195
9.4.1 铁的化合物 .....	195
9.4.2 钼的氧化物 .....	197
参考文献 .....	198

## 第10章 非水液体电解质 .....

10.1 一些有机溶剂的物理性能和影响电导率的因素 .....	200
10.2 部分有机溶剂的制备和纯化 .....	203
10.3 电解质锂盐 .....	204
10.3.1 六氟磷酸锂 ( $LiPF_6$ ) .....	205
10.3.2 双草酸硼酸锂 ( $LiBOB$ ) .....	206
10.3.3 草酸二氟硼酸锂 ( $LiDFBO$ ) .....	207
10.3.4 其他有机电解质锂盐 .....	208
10.4 电解液的离子导电性能 .....	212
10.5 影响电池性能的几个因素 .....	214
10.5.1 电化学窗口 .....	214
10.5.2 与电极的反应 .....	215
10.6 部分电解液体系对电极材料性能的影响 .....	216
10.6.1 丙烯碳酸酯电解液体系 .....	217
10.6.2 乙烯碳酸酯电解液体系 .....	219
10.6.3 其他溶剂 .....	221
10.7 有机电解液体系的其他研究 .....	221

10.7.1	防止过充电	222
10.7.2	阻燃性电解液	222
10.7.3	改善 SEI 膜	224
10.7.4	减少酸含量	225
10.7.5	增加电导率	225
10.7.6	改善低温性能	226
<b>10.8</b>	<b>离子液体</b>	226
10.8.1	离子液体的种类	227
10.8.2	离子液体的制备	228
10.8.3	离子液体的性质	229
10.8.4	离子液体的电化学行为	235
<b>10.9</b>	<b>部分电解液工业产品的性能</b>	238
	<b>参考文献</b>	239

## **第 11 章** 固体电解质 241

<b>11.1</b>	<b>无机固体电解质</b>	241
<b>11.2</b>	<b>无机电解质的导电理论</b>	242
<b>11.3</b>	<b>晶体电解质</b>	243
<b>11.4</b>	<b>玻璃态电解质</b>	244
11.4.1	氧化物玻璃态电解质	244
11.4.2	硫化物玻璃态电解质	247
11.4.3	玻璃体电解质的压实	251
<b>11.5</b>	<b>聚合物电解质的发展及分类</b>	252
<b>11.6</b>	<b>聚合物电解质的相结构</b>	253
<b>11.7</b>	<b>聚合物电解质的离子导电模型</b>	254
<b>11.8</b>	<b>聚环氧乙烯</b>	255
11.8.1	与其他聚合物共混	258
11.8.2	形成共聚物	259
11.8.3	生成交联聚合物	262
11.8.4	形成枝状聚合物	263
11.8.5	改变掺杂盐	264
11.8.6	加入无机填料	265
11.8.7	增加主链的柔性	268
<b>11.9</b>	<b>聚丙烯腈 (PAN) 系聚合物电解质</b>	270
<b>11.10</b>	<b>聚甲基丙烯酸酯 (PMMA)</b>	270
<b>11.11</b>	<b>单离子聚合物电解质</b>	271
<b>11.12</b>	<b>其他聚合物电解质</b>	273
11.12.1	聚合物电解质之间的复合	273
11.12.2	有机-无机复合电解质	274
<b>11.13</b>	<b>聚合物电解质其他方面的研究</b>	275
11.13.1	聚合物电解质与电极界面的研究	275
11.13.2	新型聚合物体系的理论研究和探索	276
	<b>参考文献</b>	276

<b>第 12 章</b>	<b>凝胶聚合物电解质</b> .....	279
<b>12.1</b>	<b>凝胶聚合物电解质的研究及其分类</b> .....	279
<b>12.2</b>	<b>PEO 基凝胶电解质</b> .....	280
12.2.1	非交联 PEO 凝胶电解质 .....	280
12.2.2	交联 PEO 凝胶电解质 .....	282
12.2.3	加入填料的凝胶聚合物电解质 .....	284
<b>12.3</b>	<b>PAN 基凝胶电解质</b> .....	285
12.3.1	PAN 基凝胶电解质的作用机理和影响因素 .....	285
12.3.2	聚丙烯腈共聚物的凝胶聚合物电解质 .....	287
12.3.3	PAN 交联凝胶电解质 .....	288
<b>12.4</b>	<b>PMMA 基凝胶电解质</b> .....	289
12.4.1	PMMA 基凝胶电解质的电化学性能 .....	289
12.4.2	PMMA 基凝胶电解质的改性 .....	290
<b>12.5</b>	<b>含氟凝胶聚合物电解质</b> .....	294
12.5.1	含氟聚合物的物理性能 .....	294
12.5.2	含氟体系凝胶聚合物的制备及其电化学性能 .....	298
12.5.3	含氟聚合物凝胶电解质的改性 .....	299
<b>12.6</b>	<b>其他类型的凝胶聚合物电解质</b> .....	301
<b>12.7</b>	<b>聚烯烃材料的改性</b> .....	302
12.7.1	表面涂覆聚合物 .....	302
12.7.2	表面接枝 .....	303
12.7.3	注入凝胶电解质 .....	303
	<b>参考文献</b> .....	304

<b>第 13 章</b>	<b>锂离子电池的生产和检测</b> .....	305
<b>13.1</b>	<b>锂离子电池的构成</b> .....	305
13.1.1	安全阀 .....	305
13.1.2	正温度系数端子 .....	306
13.1.3	隔膜 .....	306
<b>13.2</b>	<b>锂离子电池的生产流程</b> .....	307
13.2.1	液体电解质锂离子电池的生产 .....	308
13.2.2	聚合物锂离子电池的生产 .....	312
13.2.3	微型锂离子电池的生产 .....	313
13.2.4	大型锂离子电池的生产 .....	317
<b>13.3</b>	<b>锂离子电池的化成和分容、出厂检验和实验室锂离子电池的检测</b> .....	318
13.3.1	锂离子电池的化成和分容 .....	319
13.3.2	锂离子电池的出厂检验 .....	320
13.3.3	锂离子电池性能的检测 .....	320
	<b>参考文献</b> .....	322

<b>第 14 章</b>	<b>锂离子电池的充放电行为</b> .....	323
<b>14.1</b>	<b>锂离子电池的充放电方式</b> .....	324

14.2	液体电解质锂离子电池的充放电行为	325
14.3	聚合物锂离子电池的充放电行为	328
14.4	全固态锂离子电池的充放电行为	330
14.5	大容量锂离子电池的充放电行为	330
14.6	微型锂离子电池	332
14.7	锂离子电池的使用	333
	参考文献	333

## **第 15 章** 锂离子电池的应用 ..... 335

15.1	锂离子电池在电子产品方面的应用	335
15.2	锂离子电池在交通工具方面的应用	336
15.2.1	现代汽车	336
15.2.2	电动车	337
15.3	锂离子电池在航空航天领域的应用	343
15.4	锂离子电池在军事方面的应用	344
15.5	微型机电系统和其他微型器件	345
15.6	锂离子电池在储能方面的应用	346
15.6.1	太阳能和风能的储存	346
15.6.2	智能电网的建设	347
15.6.3	峰谷电的调节	348
15.7	锂离子电池在其他方面的应用	349
	参考文献	350

## **第 16 章** 与锂离子电池有关的主要资源情况及其分布 ..... 351

16.1	石墨资源	351
16.1.1	石墨的一些物理化学性能及其工业用途	351
16.1.2	石墨资源的种类	351
16.1.3	石墨矿床的类型	352
16.1.4	石墨矿床的主要工业指标	352
16.1.5	石墨矿石的物质组成和主要特征	352
16.1.6	石墨矿资源的分布	353
16.1.7	石墨产品的质量标准的	354
16.1.8	石墨资源的提纯	355
16.1.9	石墨矿的综合利用工艺	355
16.1.10	其他石墨产品	356
16.2	锂资源	356
16.2.1	锂的发现及用途	356
16.2.2	锂矿资源的种类及其分布	357
16.2.3	锂资源的提纯	358
16.3	钴资源	359
16.3.1	钴的发现和用途	359
16.3.2	钴资源的种类和分布	360

16.3.3	钴资源的提纯	361
<b>16.4</b>	<b>镍资源</b>	363
16.4.1	镍的发现和用途	363
16.4.2	镍资源的种类和分布	364
16.4.3	镍资源的提纯	365
<b>16.5</b>	<b>锰资源</b>	366
16.5.1	锰的发现及其用途	366
16.5.2	锰矿资源的种类及分布	367
16.5.3	锰资源的提纯	369
<b>16.6</b>	<b>铁矿资源的种类及分布</b>	370
16.6.1	铁矿资源的发现及用途	370
16.6.2	铁矿资源的种类	370
16.6.3	铁矿资源的分布	371
16.6.4	铁资源的提纯	372
	<b>参考文献</b>	372

## **第 17 章 其他类型锂二次电池** 373

<b>17.1</b>	<b>锂//硫电池</b>	373
17.1.1	硫正极的改性	374
17.1.2	锂负极的改性	378
<b>17.2</b>	<b>水锂电</b>	380
17.2.1	水锂电正极材料	381
17.2.2	水锂电负极材料	383
17.2.3	水锂电的性能	384
17.2.4	水锂电发展展望	385
<b>17.3</b>	<b>锂//聚合物自由基电池</b>	385
<b>17.4</b>	<b>有机电解液型锂//空气电池</b>	388
<b>17.5</b>	<b>混合型锂//空气电池</b>	391
17.5.1	混合型锂//空气电池电解质	391
17.5.2	混合型锂//空气电池正极材料	393
	<b>参考文献</b>	395

# ◆ 第1章

## 锂离子电池的发展

### 1.1 电池的发展过程及我国的电池发展简史

电池的发展史可以追溯到公元左右，那时人们就对电池有了原始的认识，但是一直到1800年，意大利人伏打（Volt）发明了人类历史上第一套电源装置，开始了电池原理的了解，并使电池得到了应用 [他也因此获得了伯爵的头衔；为了纪念他，将电压的单位定为伏特（voltage）]，从此开始了电池的历史。两个世纪过去了，电池发展经历了一系列的重大变革，如1836年诞生了丹尼尔电池；1839年 Grove 提出空气电池原理；1859年发明铅酸电池，1882年实现其商品化，成为了最先得到应用的充电电池体系，其充放电过程的电极反应如下：

铅酸电池 
$$\text{PbO}_2 + 2\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{Pb} \rightleftharpoons 2\text{PbSO}_4 + 2\text{H}_2\text{O} \quad (1-1)$$

1868年 Leclance 发明干电池（ $\text{Zn}/\text{ZnCl}_2\text{-NH}_4\text{Cl}/\text{MnO}_2$ ），1888年实现商品化。1883年发明了氧化银电池。1899年发明了镍-镉电池，1901年发明了镍-铁电池。进入20世纪后，电池理论和技术一度处于停滞时期，但在第二次世界大战之后，随着一些基础研究在理论上取得突破、新型电极材料的开发和各种用电器具日新月异的发展，电池技术又进入一个快速发展的时期。1917年发明了锌-空气电池；为了适应重负荷用途的需要，发展了碱性锌-锰电池。1951年实现了镍-镉电池的密闭化。1958年 Harris 提出了采用有机电解液作为锂一次电池的电解质，20世纪70年代初期便实现了军用和民用。1962年 Herbet 和 Ulam 提出采用硫材料作为电池器件的正极材料。后来基于环保考虑，研究重点转向蓄电池。镍-镉电池在20世纪初实现商品化以后，在20世纪80年代得到了迅速的发展，其充放电过程的电极反应如下：

$$\text{Cd} + 2\text{NiOOH} + 4\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{Cd}(\text{OH})_2 + 2\text{Ni}(\text{OH})_2 \cdot \text{H}_2\text{O} \quad E_0 = 1.30\text{V} \quad (1-2)$$

1901年发明了镍-铁电池，其充放电过程的电极反应如下：

$$\text{Fe} + 2\text{NiOOH} + 4\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{Fe}(\text{OH})_2 + 2\text{Ni}(\text{OH})_2 \cdot \text{H}_2\text{O} \quad E_0 = 1.37\text{V} \quad (1-3)$$

并也于20世纪初进行了商品化，然而由于铁电极易腐蚀，放置时自放电快，再加上充放电效率低，氢的析出过电位低，在充电时易放出氢气，因此后来基本上没有其商品了，主要是镍-镉充电电池。最近因其优良的环保效果，经过改进又有了商品。

由于镉的毒性和镍-镉电池的记忆效应，被随之发展起来的 MH-Ni 电池部分取代。其充放电过程的电极反应如下：

$$\text{M} + x\text{Ni}(\text{OH})_2 \rightleftharpoons \text{MH}_x + x\text{NiOOH} \quad E_0 = 1.30\text{V} \quad (1-4)$$



1990年前后，发明了锂离子电池。1991年，锂离子电池实现商品化，1994年发明水溶液可充锂电池（简称为水锂电），1995年发明了聚合物锂离子电池（采用凝胶聚合物电解质为隔膜和电解质），1999年进行商品化生产，2008年发明了以掺杂化合物为负极、嵌入化合物为正极的新型水锂电。2009年由于Lisicon陶瓷-玻璃膜的采用，日本研究人员发明了以金属锂为负极、空气为正极的充电式锂-空气电池，其中负极可以为聚合物电解质或有机电解液，正极为碱性水溶液体系。

电池的应用也得到了不断发展。例如20世纪40年代，电池的家用主要限于手电筒、收音机和汽车、摩托车的启动电源，而现代家庭则除了上述各种消费电子产品外，还有40~50种其他典型的用途，如从闹钟、手表到CD唱机和移动电话等。除了室用外，还有其他许多应用，特别是大电池，例如医院、宾馆、超市、电话交换机等场合用的应急电源，电动工具如拖船、拖车、铲车、轮椅车、高尔夫用车、电动汽车、混合动力车等用的动力电池，电网峰谷调节、电力储存用的储能电池，太阳板或风力发电站用电池、装备，导弹、潜艇和鱼雷等军用电池，还有满足各种特殊要求的电池等。

目前的电池通常分为两类：一次电池或原电池、二次电池或充放电电池或蓄电池。前者基本上只能放电一次，放电完后，不能再使用了。后者则是放电完了后，可以进行充电，然后又可以进行放电，反复使用多次。它们可以制成各种大小或型号的电池，例如小的有芯片、智能银行卡用的约几十微瓦·时的电池，大的有电站用于电网负荷调节的100MW·h的大型电池。其市场也非常广大，例如1991年世界电池产值为210亿美元，其中40%为原电池，60%为充放电电池。当然，其市场目前正在迅速发展。

20世纪90年代初，国家进行了“863”重点攻关，使Ni-MH电池的产业化得到了迅速的发展。在“十五”、“十一五”、“十二五”期间，我国科技部多次设立重大、重点等攻关项目，推动锂离子电池及其关键材料的产业化。目前我国在锂离子电池及其电极材料、电解液方面的产量均处于世界前三位。

## 1.2 高性能电池的参数

一般而言，高性能电池应满足如下20项参数：

①电池电压高，在放电区的大部分区域有着稳定的放电平台；②单位质量（ $W \cdot h/kg$ ）或体积（ $W \cdot h/dm^3$ ）的储能密度高；③电池电阻低；④单位质量（ $W/kg$ ）或体积（ $W/dm^3$ ）的输出峰功率大；⑤持续输出功率大；⑥工作温度范围宽；⑦搁置寿命长；⑧工作寿命长；⑨成本低；⑩使用可靠性高；⑪密封性好，耐液漏；⑫耐滥用；⑬在使用和事故调节下安全；⑭组成材料易得，且对环境影响小；⑮适宜于再生；⑯充放电效率高；⑰循环性能优越；⑱可进行快速充电；⑲可承受过充电和过放电；⑳不需要维护。

但是，对于实用电池而言，要满足上述全部20项高性能指标很难做到。但是，一些关键的参数，例如单位质量和体积的能量密度必须满足要求。对于锂离子电池而言，主要是满足质量和体积容量密度高、输出功率大、循环性能优良、放电区平稳、可进行快速充放电等一些要求。

## 1.3 锂离子电池的诞生过程

任何事物的诞生都有一定的背景。锂离子电池的产生同样也离不开这一点。20世纪60、70年代发生的石油危机迫使人们去寻找新的替代能源。由于金属锂在所有金属中最轻、氧化



还原电位最低、质量能量密度最大，因此锂电池成为了替代能源之一。在 20 世纪 70 年代初实现了锂原电池的商品化。锂原电池的种类比较多，其中常见的为  $\text{Li//MnO}_2$ 、 $\text{Li//CF}_x$  ( $x < 1$ )、 $\text{Li//SOCl}_2$ 。前两者主要是民用，后者主要是军用。与一般的原电池相比，它具有明显的优点：

- ① 电压高，传统的干电池一般为 1.5V，而锂原电池则可高达 3.9V；
- ② 比能量高，为传统锌负极电池的 2~5 倍；
- ③ 工作温度范围宽，锂原电池一般能在  $-40 \sim 70^\circ\text{C}$  下工作；
- ④ 比功率大，可以大电流放电；
- ⑤ 放电平稳，大多数锂一次电池具有平稳的放电曲线；
- ⑥ 储存时间长，预期可达 10 年。

因此在锂原电池的推动下，人们几乎在研究锂原电池的同时就开始可充放电的锂二次电池的研究。

随着人口的日益增加，而地球资源有限，因此迫使人们提高对资源的利用率，而采用充电电池是有效途径之一，从而推动了锂二次电池的研究和发展。

随着人们环保意识的日益增强，铅、镉等有毒金属的使用日益受到限制，因此需要寻找新的可替代传统铅酸电池和镍-镉电池的可充电电池。锂二次电池自然成为有力的候选者之一。

电子技术的不断发展推动各种电子产品向小型化发展，如便携电话、微型相机、笔记本电脑等的推广普及，而小型化发展必须伴随着电源的小型化。传统铅酸电池等的容量不高，因此也必须寻找新的电池体系。锂原电池的优点使锂二次电池成为强有力的候选者。

在 20 世纪 80 年代末以前，人们主要集中在以金属锂及其合金为负极的锂二次电池体系。但是锂在充电时候，由于金属锂电极表面的不均匀（凹凸不平）导致表面电位不均匀，从而造成锂的不均匀沉积。该不均匀沉积过程导致锂在一些部位沉积过快，产生树枝一样的结晶（枝晶）。当枝晶发展到一定程度时，一方面会发生折断，产生“死锂”，造成锂的不可逆；另一方面更严重的是，枝晶穿过隔膜，将正极与负极连接起来，结果产生短路，生成大量的热，使电池着火、甚至发生爆炸，从而带来严重的安全隐患。其中具有代表性的为 20 世纪 70 年代末 Exxon 公司研究的  $\text{Li//TiS}_2$  体系，充放电过程示意如下：



尽管 Exxon 公司未能将该锂二次电池体系实现商品化，但它对锂二次电池研究的推动作用是不可低估的。该种以金属锂或其合金为负极的锂二次电池之所以不能实现商品化，主要原因是循环寿命的问题没有得到根本解决，因为：

① 如上所述在充电过程中，锂的表面不可能非常均匀，因此不可能从根本上解决枝晶的生长问题，从而不能从根本上解决安全隐患；

② 金属锂比较活泼，很容易与非水液体电解质发生反应，产生高压，造成危险。

随后 1980 年 Goodenough 等提出了氧化钴锂 ( $\text{LiCoO}_2$ ) 作为锂充电电池的正极材料，揭开了锂离子电池的雏形，1985 年发现炭材料可以作为锂充电电池的负极材料，发明了锂离子电池，1986 年完成了锂离子电池的原形设计，并实现了  $\text{Li//MoS}_2$  充电电池的商品化，但是 1989 年  $\text{Li//MoS}_2$  充电电池发生起火事故完全导致该充电电池的终结，其主要原因还是在于没有真正解决安全性问题。“千呼万唤始出来”，人们终于在 20 世纪 80 年代末、90 年代初发现用具有石墨结构的炭材料取代金属锂负极，正极则用锂与过渡金属的复合氧化物如氧化钴锂，这样构成的充电电池体系可以成功地解决以金属锂或其合金为负极的锂二次电池存在的安全隐患，并且在能量密度上高于以前的充放电电池。同时由于金属锂与石墨化炭材料形成的插入化合物（intercalation compound） $\text{LiC}_6$  的电位与金属锂的电位相差不到 0.5V，因此电压损失不大。在充电过程中，锂插入到石墨的层状结构中，放电时从层状结构中跑出来，该过程可