

锂离子电池用 磷酸铁锂正极材料

LiFePO₄ Cathode Material Used for Li-ion Battery

梁广川 等 编著



科学出版社

锂离子电池用 磷酸铁锂正极材料

**LiFePO₄ Cathode Material Used for
Li-ion Battery**

梁广川 等 编著



科学出版社

北京

内 容 简 介

目前,以磷酸铁锂电池为代表的新能源产业正在迅速发展,本书旨在促进磷酸铁锂产业的进步,并对从事本行业的科研人员及技术人员有所裨益。

书中介绍了磷酸铁锂材料的发现背景、应用历史和专利情况,并对材料的晶体结构、电化学模型进行了简介;详细介绍了磷酸铁锂材料制造所涉及的生产设备,并在此基础上,讨论了草酸亚铁法、碳热还原法、水热法制备磷酸铁锂材料的合成特点;特别介绍了磷酸铁锂材料的常规检验分析和特征分析方法,包括理论基础和实际测试曲线分析;同时,详细描述了磷酸铁锂电池制造技术,包括磷酸铁锂电池体系设计、电极制备、组装技术;此外,还对磷酸铁锂电池的应用领域进行了评述,并就其他具有应用潜力的正极材料研究成果进行了总结和展望。

本书可供从事磷酸铁锂材料生产和相关行业的科研及技术人员参考,也可供高等院校相关专业的研究生及高年级本科生阅读。

图书在版编目(CIP)数据

锂离子电池用磷酸铁锂正极材料=LiFePO₄ Cathode Material Used for Li-ion Battery/梁广川等编著. —北京:科学出版社,2013

ISBN 978-7-03-037788-3

I. 锂… II. 梁… III. 磷酸盐-锂电池-研究 IV. TM911

中国版本图书馆CIP数据核字(2013)第124070号

责任编辑:裴 育 唐保军 / 责任校对:鲁 素

责任印制:张 倩 / 封面设计:蓝正设计

科 学 出 版 社 出 版

北京东黄城根北街16号

邮政编码:100717

<http://www.sciencep.com>

源海印刷有限责任公司 印刷

科学出版社发行 各地新华书店经销

*

2013年6月第 一 版 开本:B5(720×1000)

2013年6月第一次印刷 印张:18 3/4

字数:364 000

定价:80.00元

(如有印装质量问题,我社负责调换)

前 言

2005年春,作者所在的课题组开始接触磷酸铁锂材料。当时,磷酸铁锂电池极高的安全性能引起了我们极大的兴趣。这些年来,课题组在这一领域进行了一些探索性的工作,对磷酸铁锂材料的基础性能研究、生产工艺和测试评价技术都有所涉猎,其中的一些心得体会,愿与大家分享。

客观地说,我国磷酸铁锂产业的发展速度是很快的。山东海霸公司于2005年就开始研发和制造磷酸铁锂电池。同年,天津力神电池公司也开始代工生产18650型磷酸铁锂电池。2006年,天津斯特兰成为国内第一家可以大批量提供磷酸铁锂材料的厂家。近年来,磷酸铁锂材料、电池的产业化进程明显加速。据统计,2012年仅中国就有不少于200家公司投入了磷酸铁锂材料的生产,而A123、Valence、德国南方化学、Phostech、韩国韩华等国外公司也正在努力进入中国市场,目前中国磷酸铁锂电池的产能是世界上最大的。2012年6月的深圳CIBF会议上,有近60家磷酸铁锂材料生产厂家参展,创造了世界范围内同一场展会上磷酸铁锂材料生产厂家参会最多的纪录。

磷酸铁锂行业的发展,在我国带动了一大批相关的产业群,包括原料(铁盐、磷酸盐、锂盐等)供应厂家、正极材料生产厂家、电池加工企业、电池的后续应用企业和产业群(如储能电站、电动公交车等)。目前,磷酸铁锂行业已经成为我国新能源产业的重要领域之一。据统计,2011年磷酸铁锂材料的销售量达到3000t左右,带动电池产值超过40亿元。

虽然磷酸铁锂行业正迅速发展,但目前还没有专门、系统介绍磷酸铁锂材料生产、检验及其在锂离子电池中应用的书籍。本书旨在填补这方面的空白,为从事磷酸铁锂材料生产和相关行业的科研人员及技术人员提供尽可能有用的资料,以促进我国磷酸铁锂行业的发展和腾飞。

本书是在总结作者课题组多年来从事的科学研究和产业化推广工作的基础上编写而成的。其中,除第9章由宗继月编写外,其余各章由梁广川编写,并由梁广川统一审稿、定稿。感谢崔旭轩、纪继坤、杜春花、朱志强、田铁静、张敬捧、崔军燕等为本书查询并提供了部分资料;同时感谢课题组历届研究生所做的卓有成效的研究和探索工作,以及课题组欧秀芹和王丽老师提供的部分资料。

感谢海特电子集团对本书出版的资助和大力支持。

本书从 2010 年即开始酝酿初稿,一直在补充和完善。由于磷酸铁锂行业还是一个新兴的行业,很多资讯只能从网络上获得,加之作者水平有限,书中难免存在不足之处,敬请国内外同行批评指正。

作者
2013 年 2 月

目 录

前言

第 1 章 绪论	1
1.1 电池发展历史	1
1.2 锂离子电池简介	4
1.2.1 锂离子电池工作原理	4
1.2.2 锂离子电池分类	5
1.2.3 锂离子电池应用领域	6
1.3 锂离子电池特点	7
1.3.1 锂离子电池材料的容量和电动势	7
1.3.2 锂离子电池的性能特点	9
1.4 锂离子电池中的主要材料	9
1.4.1 锂离子电池正极材料	10
1.4.2 锂离子电池负极材料	11
1.4.3 锂离子电池其他材料	16
1.5 本书的写作背景	21
1.6 本书的主要内容	23
参考文献	24
第 2 章 磷酸铁锂材料研究与发展历程	25
2.1 磷酸铁锂材料发展历程	25
2.1.1 磷酸铁锂材料简介	25
2.1.2 磷酸铁锂材料和电池的应用	26
2.1.3 磷酸铁锂上下游产业的发展	29
2.1.4 磷酸铁锂材料的改进	30
2.1.5 A123 公司发展历程	31
2.2 磷酸铁锂的专利情况	34
2.2.1 美国和加拿大专利情况	34
2.2.2 欧洲专利情况	37
2.2.3 国内专利情况	38
2.3 磷酸铁锂材料的结构和性能研究	41
2.3.1 磷酸铁锂材料的晶体结构	41

2.3.2 磷酸铁锂材料的碳包覆和掺杂效应	45
2.4 磷酸铁锂材料的电化学反应模型	46
参考文献	48
第3章 磷酸铁锂材料制造所用生产设备	50
3.1 生产设备要求	50
3.2 混料设备	51
3.3 干燥设备	55
3.4 烧结设备	58
3.5 粉碎设备	61
3.6 筛分设备	66
3.7 制氮机	68
3.8 包装设备	69
参考文献	70
第4章 草酸亚铁法制备磷酸铁锂材料	72
4.1 合成原理	72
4.2 主要合成原料	73
4.3 合成工艺	79
4.3.1 合成工艺特点	79
4.3.2 合成过程分析	80
4.4 合成材料的性能	85
4.4.1 扣式电池性能	85
4.4.2 材料的理化性能	86
4.4.3 电池性能	87
参考文献	91
第5章 碳热还原法制备磷酸铁锂材料	93
5.1 合成原理	93
5.2 主要合成原料	95
5.3 合成工艺	99
5.3.1 合成工艺特点	99
5.3.2 合成过程分析	100
5.4 合成材料的性能	106
5.4.1 扣式电池性能	106
5.4.2 材料的理化性能	108
5.4.3 电池性能	109
参考文献	115

第 6 章 水热法制备磷酸铁锂材料	116
6.1 合成原理	117
6.2 主要合成原料	118
6.3 合成工艺	121
6.3.1 合成工艺特点与研究近况	121
6.3.2 合成过程分析	124
6.4 合成材料的性能	127
6.4.1 扣式电池性能	127
6.4.2 材料的理化性能	130
6.4.3 电池性能	131
参考文献.....	134
第 7 章 磷酸铁锂材料的常规检验分析方法	136
7.1 磷酸铁锂材料化学成分分析检验方法	136
7.1.1 磷酸铁锂材料锂元素分析方法	136
7.1.2 磷酸铁锂材料铁元素检验方法	137
7.1.3 磷酸铁锂材料碳含量检验方法	138
7.1.4 磷酸铁锂材料磷元素分析方法	138
7.1.5 磷酸铁锂材料 pH 测试方法	139
7.1.6 磷酸铁锂材料水分测试方法	139
7.1.7 磷酸铁锂材料杂质元素检验方法	140
7.2 磷酸铁锂材料物理性能测试方法	142
7.2.1 磷酸铁锂材料振实密度检测方法	142
7.2.2 磷酸铁锂材料粒度分析与检验方法	143
7.2.3 磷酸铁锂材料比表面积检测原理与方法	145
7.2.4 磷酸铁锂材料电导率检验方法	146
7.3 磷酸铁锂材料电化学性能测试方法	148
7.3.1 实验室磷酸铁锂扣式电池制造方法	148
7.3.2 磷酸铁锂材料放电容量和首次充放电效率测试	149
7.3.3 磷酸铁锂材料循环性能	151
7.3.4 磷酸铁锂材料电化学性能判断指标	152
7.4 磷酸铁锂材料实际应用评价	154
7.4.1 磷酸铁锂材料制浆性能	154
7.4.2 磷酸铁锂材料浆料稳定评价方法	155
7.4.3 磷酸铁锂材料涂布加工性能	155
7.4.4 磷酸铁锂材料压实加工性能	156

7.4.5	磷酸铁锂材料实际容量发挥	157
7.4.6	磷酸铁锂材料倍率性能	157
7.4.7	磷酸铁锂材料自放电性能	158
7.4.8	磷酸铁锂材料低温放电性能	159
7.4.9	磷酸铁锂材料高温储存性能	160
7.4.10	磷酸铁锂材料在电池内稳定性能	161
	参考文献	163
第8章	磷酸铁锂材料其他特征性能分析	164
8.1	磷酸铁锂材料的电化学性能分析	164
8.1.1	磷酸铁锂材料的循环伏安法测量	164
8.1.2	磷酸铁锂材料的交流阻抗谱测量	167
8.2	磷酸铁锂材料的电子显微镜微观形貌分析	172
8.2.1	磷酸铁锂材料的扫描电子显微镜微观形貌分析	172
8.2.2	磷酸铁锂材料的透射电子显微镜微观形貌分析	174
8.3	磷酸铁锂材料的表面能	176
8.3.1	表面能测试原理	176
8.3.2	表面能测试数据分析	177
8.4	磷酸铁锂材料的铁溶解性测量	179
8.4.1	磷酸铁锂材料在常温水中的溶解性	179
8.4.2	磷酸铁锂材料在高温水中的溶解性	180
8.4.3	磷酸铁锂材料在高温电解液中的溶解性	181
8.5	磷酸铁锂材料的谱学特征	182
8.5.1	磷酸铁锂材料的红外光谱测量	182
8.5.2	磷酸铁锂材料的拉曼光谱分析	184
8.5.3	伏安极谱法测量不同价态铁含量	187
	参考文献	188
第9章	磷酸铁锂材料制造电池技术	189
9.1	磷酸铁锂电池体系设计规范	189
9.1.1	钢(铝)壳卷绕式锂离子电池设计规范	191
9.1.2	方形软包卷绕式锂离子电池设计规范	193
9.1.3	卷绕式聚合物锂离子电池设计规范	196
9.1.4	叠片式聚合物锂离子电池设计规范	200
9.2	磷酸铁锂材料浆料制备技术	204
9.2.1	物料烘烤	204
9.2.2	打胶	205

9.2.3 加入导电剂和磷酸铁锂	206
9.2.4 黏度调节	206
9.2.5 浆料消泡	207
9.2.6 浆料过滤	207
9.3 磷酸铁锂浆料的涂布	207
9.4 磷酸铁锂极片的辊压	209
9.5 化成与分容	211
9.6 后续举例	212
9.6.1 方形叠片式电池制造工艺	212
9.6.2 圆柱卷绕式 18650 电池制造工艺	213
参考文献	217
第 10 章 磷酸铁锂电池的主要应用领域	218
10.1 磷酸铁锂电池在电动交通工具方面的应用	219
10.1.1 我国对新能源汽车的政策	219
10.1.2 我国主要汽车厂家的发展规划	221
10.1.3 电动车辆用动力电源	224
10.1.4 启动电源	232
10.1.5 电动自行车	234
10.2 磷酸铁锂电池在储能电源领域的应用	235
10.2.1 磷酸铁锂储能电站经济性分析	236
10.2.2 风光发电系统储能	239
10.2.3 移动基站系统	243
10.3 磷酸铁锂电池在电动工具方面的应用	246
10.4 磷酸铁锂电池在其他方面的应用	247
参考文献	249
第 11 章 锂离子电池其他正极材料展望	252
11.1 磷酸钒锂正极材料	252
11.1.1 磷酸钒锂材料的结构	252
11.1.2 磷酸钒锂材料的电化学性能	253
11.1.3 磷酸钒锂材料的制备方法	254
11.1.4 磷酸钒锂材料的改性研究	257
11.1.5 我国发展磷酸钒锂正极材料的意义	259
11.2 磷酸锰锂正极材料	260
11.2.1 磷酸锰锂材料的结构	261
11.2.2 磷酸锰锂材料的性能研究	262

11.2.3	磷酸锰锂材料的制备方法	263
11.2.4	磷酸锰锂材料的改性研究	268
11.3	硅酸铁锂正极材料	270
11.3.1	硅酸铁锂材料的结构和基本性能	270
11.3.2	硅酸铁锂材料的合成	272
11.3.3	硅酸铁锂材料的改性研究	273
11.4	硼酸铁锂正极材料	276
11.5	富锂层状正极材料	278
11.5.1	富锂层状材料的基本性能	278
11.5.2	富锂层状材料的合成方法	281
11.5.3	富锂层状材料的改性研究	281
11.5.4	富锂层状材料的发展前景	284
11.6	正极材料后续展望	284
	参考文献	285

第 1 章 绪 论

1.1 电池发展历史

电池是电源的一种。电源一般分为物理电源和化学电源。物理电源包括太阳能发电装置、温差电发电装置、火力和水力发电机等；而化学电源是指能够将化学能直接转变为电能的发电装置，即一般意义上的化学电池，简称电池。一般电池由正极、负极、电解质、极耳、外壳等组成。其中，正、负极中含有的活性物质是电池能量的源泉，其可以通过氧化还原反应吸收或放出电子，通过电动势驱动对外做功。

电池可分为一次电池（也称为不可充电电池，原电池）和二次电池（可充电电池）。在放电过程中，由于自发电动势的作用，负极材料失去电子被氧化，正极材料得到电子被还原，最终达到放完电的状态（放电态）；在充电过程中，在外加电动势的驱动下，负极材料失去电子被氧化，正极材料得到电子被还原，最终达到充满电的状态（充电态）。

电池是人类科技发展的产物。历史上一次电池的出现较早。1800年，Volta（伏打）发明了世界上第一个电池。他用锌和铜组成电极对，插入硫酸溶液中实现了放电。1859年，Planté（普兰特）发明了可充电的铅酸电池，以金属铅和氧化铅作为电极材料，硫酸作为电解液，通过中间产物硫酸铅的生成和分解，实现了电池的充放电。铅酸电池到今天成为应用最广泛的二次电池体系，主要的电池结构依然保持着当年 Planté 提出的形式。到目前为止，二次电池体系已经经历了铅酸电池、镍镉电池、镍氢电池、锂离子电池四代的发展，电池性能不断提高，人类对电池体系的认识也在不断深化。目前，锂离子电池是效率和比能量最高的二次电池体系，代表了人类电池研究和技术的最高水平。

本书主要综述和讨论锂离子电池用的磷酸铁锂正极材料，因此有必要先回顾一下电池的发展历史。国内外电池发展历程如下^[1]：

1800年，Volta 发明世界上第一个电池，用锌和铜组成电极对，在硫酸溶液中实现了放电；

1802年，Cruikshank 设计了第一个便于生产制造的电池；

1859年，Planté 发明可充电铅酸电池，直到今天仍是世界上应用范围最广的二次电池体系；

1868年，Leclanché（勒克朗谢）开发出使用氯化铵电解液的勒克朗谢电池；

- 1881年, Thiebaut 取得干电池专利;
- 1888年, Gassner 开发出第一个干电池;
- 1890年, Edison(爱迪生)发明可充电的铁镍电池;
- 1896年, 在美国批量生产干电池;
- 1899年, Jungner 发明镍镉电池;
- 1910年, 可充电的铁镍电池商业化生产;
- 1911年, 我国建厂开始生产干电池和铅酸蓄电池;
- 1914年, Edison 发明碱性电池;
- 1934年, Schlecht 和 Akermann 发明镍镉电池烧结极板;
- 1947年, Neumann 开发出密封镍镉电池;
- 1949年, Urry(Energizer)开发出小型碱性电池;
- 1954年, Pearson、Fuller 和 Chapin 开发出太阳能电池;
- 1956年, Energizer 制造出第一个 9V 电池;
- 1956年, 我国建设第一个镍镉电池工厂(风云器材厂, 即 755 厂);
- 1960年前后, Carbide 商业化生产碱性电池, 我国开始研究碱性电池;
- 1970年前后, 出现免维护铅酸电池;
- 1970年前后, 一次锂电池实用化, 开发了锂-二氧化锰电池等产品;
- 1976年, Philips 公司的科学家发明镍氢电池;
- 1980年前后, 开发出稳定的、用于镍氢电池的合金;
- 1983年, 南开大学开始研究镍氢电池;
- 1987年, 我国改进镍镉电池工艺, 采用发泡镍, 电池容量提升 40%;
- 1987年, 我国商业化生产一次锂电池;
- 1989年, 我国镍氢电池研究列入国家计划;
- 1990年前后, 镍氢电池商业化生产;
- 1991年, Sony(索尼)公司可充电锂离子电池商业化生产;
- 1992年, Kordesch 等取得碱性充电电池专利;
- 1992年, Battery Technologies Inc. 生产碱性充电电池;
- 1995年, 我国镍氢电池商业化生产初具规模;
- 1997年, Goodenough 课题组报道磷酸铁锂材料用于锂离子电池;
- 1999年, 可充电锂聚合物电池商业化生产;
- 2000年, 我国锂离子电池商业化生产;
- 2003年, 钴酸锂电池开始大规模应用于手机等数码产品, 磷酸铁锂包覆碳技术出现;
- 2005年, 国内厂家开始制造磷酸铁锂动力电池;
- 2007年, 磷酸铁锂电池开始应用, 多家电池企业开始生产磷酸铁锂动力电池;

2008年,磷酸铁锂材料形成规模化生产;

2009年,新能源产业迅速发展,国家863计划支持建立万吨级磷酸铁锂材料生产线;

2010年,锂离子电池成为电动交通工具能源主体,产业规模迅速扩大;

2012年,磷酸铁锂材料列入国家新材料“十二五”发展规划,国家公布《节能与新能源汽车产业发展规划(2012—2020年)》。

从电池的发展历史看,进入20世纪后,由于内燃机的技术成熟和广泛应用,电池体系的重要性被降低,理论和技术一度处于停滞时期。但在第二次世界大战之后,电池技术又进入快速发展时期。首先是为了适应大功率、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封化。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年代初期实现了锂电池的军用和民用品开发。随后基于环保考虑,研究重点转向二次电池。镍镉电池在20世纪初实现商品化以后,在80年代得到迅速发展。但随着人们环保意识的日益增加,铅、镉等有毒金属的使用日益受到限制,因此需要寻找新的、可代替传统铅酸电池和镍镉电池的可充电电池。1990年前后发明了锂离子电池。1991年锂离子电池实现了商品化。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年开始了锂离子电池的大规模商品化。锂离子电池由于环保、无重金属污染、比能量高,成为有力的新能源竞争技术。

现代社会电池的使用范围已经由20世纪三四十年代的手电筒、收音机、汽车启动电源,发展到现在的成千上万种用途。小到电子表、CD机、移动电话、MP3、MP4、照相机、摄影机、各种遥控器、剃须刀、手电钻、儿童玩具等,大到医院、宾馆、超市、电话交换机、通信基站等场合的应急和备用电源,以及电动工具、拖船、拖车、铲车、轮椅车、高尔夫球运动车、电动自行车、电动汽车、风力发电站用电池,导弹、潜艇和鱼雷等军用电池等;此外,还有可以满足各种特殊要求的专用电池等。电池已经成为人类社会必不可少的能源载体。

我国第一家电池厂于1911年诞生于上海。1921年第一家专业铅蓄电池厂——上海蓄电池厂也建于上海。1941年在延安中央军委三局所属电信材料厂开始生产锌锰干电池和修理铅酸蓄电池。1957年组建机电部电材局化学电源研究室,1958年成为我国第一个专业研究所,即原一机部化学电源研究所(电子工业部天津电源研究所)。1960年我国第一家碱性蓄电池厂“风云器材厂”在河南新乡正式验收投产。20世纪90年代初,国家开始了863重点攻关项目,使镍氢电池的产业化得到了迅速发展。以后国家又开始了多项锂离子电池国家863科技攻关项目,希望能借此推动锂离子电池及其材料的国产化及大规模发展。

对于我国目前的电池工业而言,存在的主要问题是环境污染和资源浪费严重。由于我国电池工业的自动化、机械化程度不高,企业多为手工操作,导致生产过程

中污染严重,对工人身体危害大。干电池行业曾被人戏称为“污染企业”、“黑工业”。这些污染物主要有氧化锰粉、氧化汞、沥青烟、烟雾、石蜡烟气等,其中汞是最受关注的、有剧毒的重金属,极微量的汞就对人体有很大毒性。发达国家已于1994年起禁止有汞电池的生产和进口。目前我国很多厂家仍然生产含汞电池。铅酸电池行业的主要污染物有铅和氧化铅粉尘、酸雾及废酸等,其中铅也是毒性较大的重金属。慢性铅中毒主要表现在神经系统受损、肾功能障碍和贫血等。目前我国的铅酸蓄电池仍有较大比例为老式开口电池,使用中有冒气冒酸现象。镍镉电池所用原料多为粉状,也存在粉尘污染问题;而且镉的毒性较大,可以积累在肾脏和骨骼中,引起肾功能失调;另外,骨骼中钙被镉取代,会使骨骼软化,疼痛难忍。此外,碱雾、废酸也是重要的污染物。

废旧电池的弃用,浪费了大量的资源和材料。例如,对于干电池中的锌银电池、锌汞电池而言,我国基本上未加以回收利用。至于价值低的锌锰干电池回收利用效果更差。目前已经有企业从事锂离子电池回收工作,但还没有建立有效的回收体系,开工不足,效益不佳。

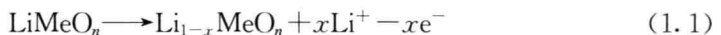
为了减少污染,保护环境,维护生态平衡以及保护地球上的有限资源,应当尽可能扩大资源种类,选用储量丰富的原料,利用有利于环保的资源。从以上角度考虑,锂离子电池应该是我大力发展的电池品种。

1.2 锂离子电池简介

1.2.1 锂离子电池工作原理

锂离子电池主要是由正极、负极、能传导锂离子的电解质及把正负极隔开的隔膜、外壳等组成。正极材料一般为钴酸锂(LiCoO_2)、镍酸锂(LiNiO_2)、锰酸锂(LiMn_2O_4)、三元材料($\text{LiCo}_x\text{Ni}_y\text{Mn}_{1-x-y}\text{O}_2$)等可逆脱嵌锂离子的化合物。电解质由锂盐(常见的锂盐有 LiClO_4 、 LiPF_6 、 LiBF_4 、 LiBOB 等)溶解在特定的溶剂(主要是碳酸乙烯酯(EC)、二乙基碳酸酯(DEC)、二甲基碳酸酯(DMC)、碳酸丙烯酯(PC)等按一定比例形成的混合物)中组成。隔膜材料一般是聚烯烃系树脂,常用的有单层或多层的聚丙烯(PP)和聚乙烯(PE)微孔膜,如Celgard 2300隔膜。负极一般采用能嵌入锂的石油焦炭、纯石墨和层状石墨混合碳等材料。以碳元素(C_6)材料为负极,过渡金属氧化物 LiMeO_n 为正极的锂离子电池,其反应如下。

充电时:



放电时:





充电时,锂离子从正极脱出,嵌入负极,放电时,锂离子则从负极脱出,嵌入正极,即在充放电过程中,锂离子在正、负极间嵌入脱出,往复运动,犹如来回摆动的摇椅,因此锂离子电池又称为“摇椅电池”。其工作原理可由图 1.1 形象地表示出来。

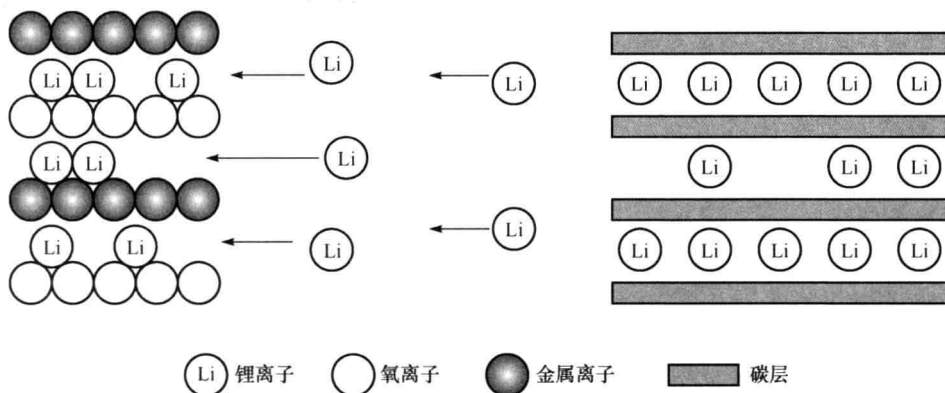


图 1.1 锂离子电池工作原理示意图

锂离子电池在正常充放电情况下,锂离子在层状结构的碳材料和氧化物晶体间或片层间的嵌入和脱出,一般只引起层间距的变化,而不会引起晶体结构的破坏。充放电的过程中,正、负极材料的化学结构基本不发生变化,因此从充放电反应的可逆性来讲,锂离子在电池材料中的嵌入和脱出是一个理想的反应过程。正是基于以上特点,锂离子电池在性能上比镍镉电池和镍氢电池更为优越。

1.2.2 锂离子电池分类

锂离子电池可以依据所用的正极材料、外观形状和尺寸、电芯制造方式、包装类型、应用特点等分别进行分类。

依据所用的正极材料不同,锂离子电池可以分为钴酸锂电池、锰酸锂电池、三元材料电池、磷酸铁锂电池等类型。

钴酸锂电池 标称电压 3.7V,工作电压范围 2.4~4.2V。钴酸锂电池结构稳定、比容量高、综合性能突出,但是其安全性差、成本高,主要用于中小型号电芯。近年来发展了高压钴酸锂材料,可以将电池的上限电压提高到 4.3V 或 4.35V,从而有效地提高电池的容量和能量密度。目前,钴酸锂电池是体积能量密度最高的电池,可以达到 550W·h/kg,是高档手机等电子产品电源的唯一选择。

锰酸锂电池 标称电压 3.8V,工作电压范围 2.5~4.2V。过充保护电压

4. $28\text{V} \pm 0.025\text{V}$, 过放保护电压 $2.5\text{V} \pm 0.1\text{V}$ 。锰酸锂电池成本低、安全性好,但锰酸锂材料本身不太稳定,容易分解产生气体发生鼓胀,其循环寿命衰减较快,寿命相对短,高温性差,主要用于低成本的大中型号电芯,用于制造动力电池。

三元材料电池 标称电压 3.6V , 工作电压范围 $2.75 \sim 4.2\text{V}$ 。过充保护电压 $4.28\text{V} \pm 0.025\text{V}$, 过放保护电压 $2.75\text{V} \pm 0.1\text{V}$ 。三元材料电池综合性能好,成本较钴酸锂低廉,安全性有所提高,可用于动力电池,在正极材料市场所占的份额逐年提升。采用三元材料的小型锂电池已经逐渐被市场所接受。三元材料还可与钴酸锂及锰酸锂掺混,用于钢壳、铝壳、软包、聚合物、圆柱锂离子电池,可大大降低电池成本,综合性能也得到一定的提升。目前,三元材料电池能量密度能够达到 $180\text{W} \cdot \text{h}/\text{kg}$ (26650 钢壳电池容量可达 $4600\text{mA} \cdot \text{h}$, 质量为 90g), 性价比上具有明显的优势。

磷酸铁锂电池 标称电压 3.2V , 工作电压范围 $2.5 \sim 3.75\text{V}$ 。过充保护电压 $3.75\text{V} \pm 0.025\text{V}$, 过放保护电压 $2.5\text{V} \pm 0.1\text{V}$ 。磷酸铁锂电池最大的优点是正极材料稳定不分解, 电池具有其他正极材料体系无法比拟的安全性。磷酸铁锂电池循环寿命长, 资源丰富, 环保性高。但磷酸铁锂电池放电平台低, 低温性差。

依据外观形状和尺寸, 锂离子电池可以分为: 圆柱电池和方形电池等。

依据电芯制造方式, 锂离子电池可以分为: 卷绕式电池(分圆柱卷绕和扁卷绕)、叠片电池等。

依据包装材料类型, 锂离子电池可以分为: 钢壳电池、铝壳电池、塑壳电池、软包装电池等。

依据应用特点, 锂离子电池可以分为: 高温电池、低温电池、功率型电池、容量型电池等。

依据电池的应用领域, 锂离子电池可以分为: 备用电池、动力电池、储能电池等。

1.2.3 锂离子电池应用领域

可以说, 自电池发明以来, 没有任何一种电池产品像锂离子电池这样迅速而广泛地得到使用。从计算机 CPU 用的时钟计时电源, 到汽车、潜艇用的大型锂离子电池组, 电池容量差达到 1000 万倍以上, 在日常生活、医疗设备、电动交通工具、储能电站、航空航天、军事等领域都有广泛的应用。

经过 10 多年的普及, 锂离子电池作为唯一的电源体系被手机、笔记本电脑等数码产品广泛采用。由于其具有高比能量, 还被广泛应用在电动工具、电动自行车、电动大巴、风力及太阳能储能电站、移动通信基站、矿灯电源、矿用救生舱电源、军用单兵电源、电台、卫星蓄电池等多个场合。据统计, 2011 年中国锂电池行业市场规模达到了 397 亿元, 同比增长 43%, 全年锂电池产量达到 29.7 亿颗, 同比增长 28.6%。锂电池业已成为国民经济重要的产业方向^[2]。