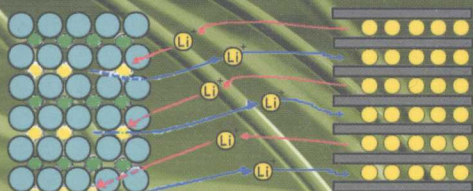


化学电源技术丛书

# 锂离子电池原理 与关键技术

黄可龙 王兆翔 刘素琴 编著

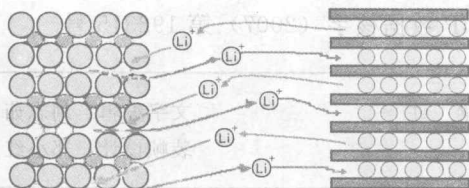


化学工业出版社

化学电源技术丛书

# 锂离子电池原理 与关键技术

黄可龙 王兆翔 刘素琴 编著



出版发行：化学工业出版社（北京东城区青年湖南路13号 邮政编码100011）  
印 装：北京中彩印刷有限公司  
750mm×1000mm 1/16 印张23 2 字数480千字 2008年2月北京第1版第1次印刷

邮 寄 部 010-6418888（传真）010-6419886  
定 单 部 010-6418888  
网 址：http://www.cip.com.cn

 化学工业出版社

· 北 京 ·

定 价：49.00元

责任编辑：李海英

本书是《化学电源技术丛书》的一个分册。书中介绍了锂元素的物理化学性质；锂离子电池的基本概念与组装技术；正极材料的微观组成与电化学性能；负极材料、电解液、电极材料的研究方法以及锂离子电池的应用与展望。本书汇集了国内外研究者的最新科技成果与相关技术，体现了锂离子电池当今发展和研究的趋势，是化学、物理、材料等学科的基础理论研究与应用技术的前沿集成反映。

本书适合于高等学校、科研院所、相关企业从事化学电源研发的科研人员、管理工作者和生产技术人员等，同时可作为相关专业的师生学习参考用书。

#### 图书在版编目 (CIP) 数据

锂离子电池原理与关键技术/黄可龙, 王兆翔, 刘素琴  
编著. —北京: 化学工业出版社, 2007. 12  
(化学电源技术丛书)  
ISBN 978-7-122-01672-0

I. 锂… II. ①黄…②王…③刘… III. 锂电池  
IV. TM911

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2007) 第 192315 号

责任编辑: 成荣霞 梁虹  
责任校对: 李林

文字编辑: 刘志茹 孙凤英  
装帧设计: 郑小红

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)

印装: 北京云浩印刷有限责任公司

720mm×1000mm 1/16 印张 23½ 字数 469 千字 2008 年 2 月北京第 1 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: 49.00 元

版权所有 违者必究

## 《化学电源技术丛书》编委会

名誉主任 陈立泉

主 任 黄可龙

副 主 任 江志裕 马紫峰

委 员 (按姓氏汉语拼音排序)

付延鲍 郭炳焜 郭自强 何建平 黄可龙

江志裕 李文良 马紫峰 唐有根 王久林

王力臻 王先友 小泽昭弥 解晶莹 轩小鹏

杨 军 杨 立 袁国辉 张虎成 郑洪河

# 序

化学电源又称电化学电池，是一种直接把化学能转变成低压直流电能的装置。太极图是各种化学电源很好的示意图（见图1），最外的圆圈是电池壳；阴阳鱼是两个电极，白色是阳极，黑色是阴极；它们之间的“S”是电解质隔膜；阴阳鱼头上的两个圆点是电极引线。用导线将电极引线和外电路联结起来，就有电流通过（放电），从而获得电能。放电到一定程度后，有的电池可用充电的方法使活性物质恢复，从而得到再生，又可反复使用，称为蓄电池（或二次电池）；有的电池不能充电复原，则称为原电池（或一次电池）。化学电源具有使用方便，性能可靠，便于携带，容量、电流和电压可在相当大的范围内任意组合等许多优点。在通讯、计算机、家用电器和电动工具等方面以及军用和民用等各个领域都得到了广泛的应用。



图1 电池示意图（太极图）

到了21世纪，化学电源与能源的关系越来越密切。能源与人类社会生存和发展密切相关。持续发展是全人类的共同愿望与奋斗目标。矿物能源会很快枯竭，这是大家的共识。我国是能源短缺的国家，石油储量不足世界的2%，仅够再用40余年；即使是占我国目前能源构成70%的煤，也只够用100余年。我国的能源形势十分严峻，能源安全将面临严重挑战。矿物燃料燃烧时，要放出 $\text{SO}_2$ 、 $\text{CO}$ 、 $\text{CO}_2$ 、 $\text{NO}_x$ 等对环境有害物质，随着能源消耗量的增长， $\text{CO}_2$ 释放量在快速增加，是地球气候变暖的重要原因，对生态环境造成严重的破坏，危及人类的生存。21世纪，解决日趋短缺的能源问题和日益严重的环境污染，是对科学技术界的挑战，也是对电化学的挑战，各种高能电池和燃料电池在未来的人类社会中将发挥它应有的作用。为了以电代替石油，并降低城市污染，发展电动车是当务之急，而电动车的关键是电池。现有的可充电池有铅酸电池、镉镍电池（ $\text{Cd/Ni}$ ）、金属氢化物镍电池（ $\text{MH/Ni}$ ）和锂离子电池四种。储能电池有两方面的意义，一是更有效地利用现有能源；另一方面是开发利用新能源，电网的负载有高峰和低谷之分，有效储存和利用低谷电，对于能源短缺的中国，太重要了。储存低谷电有多种方案，用电

池储能是最可取的。当前正大力发展太阳能和风能等新能源，由于太阳能和风能都是间隙能源，有风（有太阳）才有电，对于广大农村和社区，用电池来储能，构建分散能源，是最好的解决方案。

正因为化学电源在国民经济中起着越来越重要的作用，我国化学电源工业发展十分迅速。目前，国内每年生产各种型号的化学电源约 120 亿只，占世界电池产量的 1/3，为世界电池生产第一大国。我国已经成为世界上电池的主要出口国，锌锰电池绝大部分出口；镍氢电池一半以上出口；铅酸电池，特别是小型铅酸电池出口量增长很大；锂离子电池的世界市场已呈日、中、韩三足鼎立之势。

我国是电池生产大国，但不是电池研究开发强国。化学电源面临难得的大发展机遇和严峻挑战，走创新之路是唯一选择。但是，目前国内图书市场上尚缺乏系统论述各类化学电源技术和应用方面的书籍，这套《化学电源技术丛书》（以下简称《丛书》）就是在这种形势下编辑出版的。《丛书》从化学电源发展趋势和国家持续发展的需求出发，选择了一些近年来发展迅速且备受广大科研工作者和工程技术人员广泛关注的重要研究领域，力求突出重要的学术意义和实用价值。既介绍这些电池的共性原理和技术，也对各类电池的原理、现状和发展趋势进行了专题论述；既对相关材料的研究开发情况有详细叙述，也对化学电源的测试原理和方法有详细介绍。《丛书》共有 9 个分册，分别为《化学电源设计》、《化学电源概论》、《锂离子电池原理与关键技术》、《锂离子电池电解质》、《电化学电容器》、《锌锰电池》、《镍氢电池》、《省铅长寿命电池》、《化学电源测试原理与技术》。相信《丛书》的出版将对科研单位研究人员、高校相关专业的师生、电池应用人员、企业技术人员有所裨益。更希望《丛书》的出版，能够推动和促进我国化学电源的研究、开发以及化学电源工业的快速发展。

中国科学院物理研究所研究员

陈立泉

中国科学院院士

2006 年 6 月

# 前 言

自 1958 年美国加州大学的一名研究生提出了锂、钠等活泼金属做电池负极的设想后,人们开始了对锂电池的研究。当锂电极被碳材料代替时,即开始了锂离子电池的工业化革命。锂离子电池的研究始于 1990 年日本 Nagoura 等人研制成以石油焦为负极,以钴酸锂为正极的锂离子电池;同年日本 Sony 和加拿大 Moli 两大电池公司宣称将推出以碳为负极的锂离子电池;1991 年,日本索尼能源技术公司与电池部联合开发了以聚糖醇热解碳(PFA)为负极的锂离子电池;1993 年,美国 Bellcore 公司首先报道了聚合物锂离子电池。

与其他充电电池相比,锂离子电池具有电压高、比能量高、充放电寿命长、无记忆效应、对环境污染小、快速充电、自放电率低等优点。作为一类重要的化学电池,锂离子电池由手机、笔记本电脑、数码相机及便捷式小型电器所用电池和潜艇、航天、航空领域所用电池,逐步走向电动汽车动力领域。在全球能源与环境问题越来越严峻的情况下,交通工具纷纷改用储能电池为主要动力源,锂离子电池被认为是大容量、大功率电池的理想之选。

近年来,锂离子电池中正负极活性材料、功能电解液的研究和开发应用,在国际上相当活跃,并已取得很大进展。低成本、高性能、大功率、长寿命、高安全、环境友好是锂离子电池的发展方向。锂离子电池是一类不断更新的电池体系,涉及物理学和化学的许多新的研究成果,将会对锂离子电池产业产生重大影响。本书的编写过程正值锂离子电池的发展处于一个崭新局面时期,新的电极材料与功能电解液体系促使研究方向与领域不断拓展与深入,其研究数据与新成果层出不穷。本书荟萃了国内外许多研究者多年的心血;反映出锂离子电池作为储能体系的重要组成部分,不断地从一个阶段发展到新的高度;也是锂离子电池最新科研成果的集中表现。

在本书的编写过程中,笔者的研究生们做了大量的文献收集、图表绘制、数据整理等方面的工作,他们是:唐联兴、王海波、黄承焕、唐爱东、李世采、张戈、龚本利、杨赛、李永坤、方东、赵薇、史晓虎等。在此,对他们的工作表示感谢!

此外,我们特别要感谢化学工业出版社的相关编辑在本书的编写过程中所给予的帮助和支持!

由于锂离子电池涉及化学、物理、材料等学科的概念和理论,是基础研究与应用技术的前沿反映与集成。限于作者的知识、能力,疏漏与不足之处在所难免,敬请同行与读者不吝赐教。

编 者

2008 年 1 月

# 目 录

第 1 章 锂元素的物理、化学性质 .....	1
参考文献 .....	5
第 2 章 锂离子电池的基本概念与组装技术 .....	6
2.1 锂离子电池的工作原理和特点 .....	6
2.1.1 工作原理 .....	6
2.1.2 锂离子电池的主要特点 .....	8
2.2 锂离子电池的电化学性能 .....	10
2.2.1 锂离子电池的电动势 .....	10
2.2.2 电池开路电压 .....	11
2.3 锂离子电池的类型 .....	12
2.4 锂离子电池的设计 .....	15
2.4.1 电池设计的一般程序 .....	16
2.4.2 电池设计的要求 .....	16
2.4.3 电池性能设计 .....	17
2.4.4 AA 型锂离子电池的结构设计 .....	19
2.4.5 电池保护电路设计 .....	19
2.4.6 锂离子电池监控器 .....	22
2.4.7 锂离子电池体系热变化与控制 .....	23
2.5 锂离子电池的基本组成及关键材料 .....	26
2.5.1 电极材料 .....	26
2.5.2 电池组装工艺与技术 .....	50
参考文献 .....	58
第 3 章 正极材料 .....	60
3.1 正极材料的微观结构 .....	60
3.1.1 $\text{LiCoO}_2$ 材料 .....	60
3.1.2 $\text{LiNiO}_2$ 材料 .....	61
3.1.3 $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ 材料 .....	63
3.1.4 磷酸体系化合物 .....	65
3.2 正极材料的分类及电化学性能 .....	65
3.2.1 层状锂钴氧化物 .....	66
3.2.2 层状锂镍氧化物 .....	67
3.2.3 尖晶石型氧化物 .....	69
3.2.4 复合层状氧化物 .....	75
3.2.5 其他层状氧化物 .....	89
3.2.6 层状二硫化物正极材料 .....	90



3.2.7	三硫族化物及相关材料	94
3.2.8	磷酸盐体系	94
3.2.9	有机导电聚合物材料	101
3.3	正极材料的制备方法	103
3.3.1	溶剂热法合成	103
3.3.2	高温反应法	110
3.3.3	溶胶-凝胶法	113
3.3.4	低温固相反应法	117
3.3.5	电化学合成法	119
3.3.6	机械化学活化法	122
	参考文献	124
<b>第4章</b>	<b>负极材料</b>	<b>130</b>
4.1	负极材料的发展	130
4.1.1	金属锂及其合金	130
4.1.2	碳材料	132
4.1.3	氧化物负极材料	133
4.1.4	其他负极材料	134
4.1.5	复合负极材料	134
4.2	负极材料的特点及分类	135
4.2.1	负极材料的特点	135
4.2.2	负极材料的分类	135
4.3	晶体材料和非晶化合物	136
4.3.1	石墨类碳材料	137
4.3.2	无定形碳材料	156
4.3.3	碳材料性能的改进方法	163
4.3.4	锡基材料	170
4.3.5	硅基材料	174
4.3.6	合金材料	178
4.3.7	复合物材料	183
4.3.8	过渡金属氧化物	185
4.3.9	其他	186
4.4	纳米电极材料	187
4.4.1	碳纳米材料	188
4.4.2	纳米金属及纳米合金	192
4.4.3	纳米氧化物	193
4.5	其他类型材料	194
4.5.1	锂金属氮化物	194
4.5.2	锂钛复合氧化物 $\text{Li}_{4/3}\text{Ti}_{5/3}\text{O}_4$	196
4.6	膜电极材料	200

4.6.1	薄膜电极材料的制备方法	201
4.6.2	薄膜电极材料的分类	203
	参考文献	206
<b>第5章</b>	<b>电解质</b>	<b>212</b>
5.1	液体电解质	212
5.2	电解质锂盐	215
5.2.1	C 中心原子的锂盐	216
5.2.2	N 中心原子的锂盐	216
5.2.3	B 中心原子的锂盐	216
5.2.4	Al 中心原子的锂盐	217
5.2.5	离子液体/室温熔融盐电解质	218
5.2.6	电解质的热稳定性	223
5.2.7	电解质分解	224
5.2.8	固体电解质界面 (SEI) 膜	232
5.2.9	电解液对正、负电极集流体的表面腐蚀	234
5.2.10	电解液对正、负电极材料的表面腐蚀	237
5.2.11	功能添加剂	240
5.2.12	隔膜	251
5.3	无机固体电解质	251
5.3.1	固体电解质	252
5.3.2	LiX 材料	253
5.3.3	Li <sub>3</sub> N 及其同系物	255
5.3.4	含氧酸盐	255
5.3.5	薄膜固体电解质	257
5.4	聚合物电解质	259
5.4.1	纯固态聚合物电解质	263
5.4.2	凝胶型聚合物电解质	266
5.4.3	增塑剂在凝胶型聚合物中的作用	268
5.4.4	聚合物电解质	276
5.4.5	纳米陶瓷复合聚合物电解质	279
5.4.6	结晶性聚合物电解质中的离子传导	284
5.4.7	电化学与界面稳定性	288
	参考文献	288
<b>第6章</b>	<b>电极材料研究方法</b>	<b>297</b>
6.1	研究方法简介	297
6.1.1	X 射线及其基本性质	297
6.1.2	红外光谱研究	302
6.1.3	拉曼 (Raman) 光谱研究	304
6.1.4	锂离子扩散	305

6.1.5	电化学阻抗技术	308
6.1.6	热力学函数与电池电动势	308
6.2	电极材料的微观结构研究	309
6.2.1	化学计量尖晶石 $\text{Li}_{1+\delta}\text{Mn}_{2-\delta}\text{O}_4$ ( $0 \leq \delta \leq 0.33$ )	310
6.2.2	层状结构 Li-Mn-O	313
6.3	离子分布式	314
6.3.1	$\text{LiCr}_x\text{Mn}_{2-x}\text{O}_{4-y}\text{A}_y$ 离子分布式及容量计算	314
6.3.2	$\text{Mn}_3\text{O}_4$ 离子分布式与晶格常数计算	316
6.4	动力学、热力学和相平衡研究	316
6.4.1	动力学	316
6.4.2	热力学	320
6.4.3	电极电位与电极反应	322
6.4.4	三元 Li-M-O 体系的热力学	325
6.4.5	Li-M-X-O 四元系统的热力学	326
6.5	交流阻抗谱法在材料中的研究	329
6.5.1	负极材料的研究	329
6.5.2	正极材料的研究	331
6.6	锂离子嵌脱的交流阻抗模型	333
6.7	高温电化学研究方法	335
6.7.1	尖晶石 $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ 高温研究	335
6.7.2	改进方法	337
	参考文献	338
<b>第7章 锂离子电池的应用与展望</b>		<b>340</b>
7.1	电子产品方面的应用	341
7.2	交通工具方面的应用	342
7.2.1	电动自行车	342
7.2.2	电动汽车	344
7.3	在国防军事方面的应用	351
7.4	在航空航天方面的应用	355
7.4.1	在航空领域中的应用	355
7.4.2	在航天领域中的应用	356
7.5	在储能方面的应用	357
7.6	在其他方面的应用	359
7.6.1	电动工具	359
7.6.2	矿产和石油开采	359
7.6.3	医学和微型机电系统	360
7.7	展望	360
	参考文献	360

## 第1章 锂元素的物理、化学性质

锂元素的英文名为 Lithium，化学符号 Li，其处于元素周期表的 s 区，碱金属；原子序数 3；相对原子质量 6.941(2)。锂金属在 298K 时为固态，其颜色为银白或灰色。在空气中，锂很快失去光泽。

锂为第一周期元素，含一个价电子 ( $1s^2 2s^1$ )，固态时其密度约为水的一半。锂元素的原子半径 (经验值) 为 145pm，原子半径 (计算值) 167pm，共价半径 (经验值) 134pm，范德华半径 182pm，离子半径 68pm。锂元素的化学性质见表 1-1。

表 1-1 锂元素的化学性质

元素	电子构型	金属半径 /nm	离子化焓/(kJ/mol)		熔点/℃	沸点/℃	$E^\ominus$ /V	$-\Delta H_{\text{diss}}^\ominus$ / (kJ/mol)
			1 级	2 级/ $\times 10^{-3}$				
Li	[He]2s	0.152	520.1	7.296	180.5	1326	-3.02	108.0

① 反应式  $\text{Li}^+(\text{aq}) + \text{e} = \text{Li}(\text{s})$ 。

② 双原子分子  $\text{Li}_2$  的离解能。

由于锂元素只有一个价电子，所以在紧密堆积晶胞中它的结合能很弱。锂金属很软，熔点低，故锂钠合金可作原子核反应堆制冷剂。

锂的熔点、硬度高于其他碱金属，其导电性则较弱。锂的化学性质与其他碱金属化学性质变化规律不一致。锂的标准电极电势  $E^\ominus(\text{Li}^+/\text{Li})$  在同族元素中非常低，这与  $\text{Li}^+(\text{g})$  的水合热较大有关。锂在空气中燃烧时能与氮气直接作用生成氮化物，这是由于它的离子半径小，因而对晶格能有较大贡献的缘故。锂在岩石圈中含量很低，主要存在于一些硅酸盐中。锂的密度只有  $0.53\text{g}/\text{cm}^3$ ，在碱金属中锂具有最高的熔点和沸点以及最长的液程范围，具有超常的高比热容。这些特性使其在热交换中成为优异的制冷剂。然而锂的腐蚀性比其他液态金属要强，它常被用作还原、脱硫、铜以及铜合金的除气剂等。

由于锂外层电子的低离子化焓，锂离子呈球形和低极性，故锂元素呈 +1 价。与二价的镁离子相比较，一价的锂离子的离子半径特别小，因此具有特别高的电荷半径比。相比其他第一主族的元素，锂的化合物性质很反常，与镁化合物的性质类似。这些异常的特性是因为其带有低电荷阴离子的锂盐高的晶格能而特别稳定，而对于高电荷、高价的阴离子的盐相对不稳定。如氢化锂的热稳定性比其他碱金属的要高， $\text{LiH}$  在  $900^\circ\text{C}$  时是稳定的， $\text{LiOH}$  相比其他氢氧化物是较难溶的，氢氧化锂在红热时分解； $\text{Li}_2\text{CO}_3$  不稳定，容易分解为  $\text{Li}_2\text{O}$  和  $\text{CO}_2$ 。锂盐的溶解性和镁盐类似。 $\text{LiF}$  是微溶的 ( $18^\circ\text{C}$  时， $0.17\text{g}/100\text{g}\cdot\text{水}$ )，可从氟化铵溶液中沉淀出

来； $\text{Li}_3\text{PO}_4$ 难溶于水； $\text{LiCl}$ 、 $\text{LiBr}$ 、 $\text{LiI}$ 尤其是 $\text{LiClO}_4$ 可溶于乙醇、丙酮和乙酸乙酯中， $\text{LiCl}$ 可溶于吡啶中。 $\text{LiClO}_4$ 高的溶解性归结于锂离子的强溶解性。高浓度的 $\text{LiBr}$ 可溶解纤维素。与其他碱金属的硫酸盐不同， $\text{Li}_2\text{SO}_4$ 不形成同晶化合物。

金属锂高的电极电势显示了它在电池上的应用前景。比如正极为锂片，负极为复合过渡金属氧化物材料组成的锂离子二次电池。

在第一主族元素中，与其他物质（除氮气外）反应的活性，从锂到铯依次升高。锂的活性通常是最低的，如锂与水在 $25^\circ\text{C}$ 下才反应，而钠反应剧烈，钾与水发生燃烧，铷和铯存在爆炸式的反应；与液溴的反应，锂和钠反应缓和，而其他碱金属则剧烈反应。锂不能取代 $\text{C}_6\text{H}_5\text{C}\equiv\text{CH}$ 中的弱酸性氢，而其他碱金属可以取代。

锂与同族元素一个基本的化学差别是与氧气的反应。当碱金属置于空气或氧气中燃烧时，锂生成 $\text{Li}_2\text{O}$ ，还有 $\text{Li}_2\text{O}_2$ 存在，而其他碱金属氧化物（ $\text{M}_2\text{O}$ ）则进一步反应，生成过氧化物 $\text{M}_2\text{O}_2$ 和（ $\text{K}$ 、 $\text{Rb}$ 和 $\text{Cs}$ ）超氧化物 $\text{MO}_2$ 。锂在过量的氧气中燃烧时并不生成过氧化物，而生成正常氧化物。

锂能与氮直接化合生成氮化物，锂和氮气反应生成红宝石色的晶体 $\text{Li}_3\text{N}$ （镁与氮气生成 $\text{Mg}_3\text{N}_2$ ）；在 $25^\circ\text{C}$ 时反应缓慢，在 $400^\circ\text{C}$ 时反应很快。利用该反应，锂和镁均可用来在混合气体中除去氮气。与碳共热时，锂和钠反应生成 $\text{Li}_2\text{C}_2$ 和 $\text{Na}_2\text{C}_2$ 。重碱金属亦可以与碳反应，但生成非计量比间隙化合物，这是碱金属原子进入薄层石墨中碳原子间隙而致。

锂与水反应均较缓慢。锂的氢氧化物都是中强碱，溶解度不大，在加热时可分别分解为氧化锂。锂的某些盐类，如氟化物、碳酸盐、磷酸盐均难溶于水。它们的碳酸盐在加热下均能分解为相应的氧化物和二氧化碳。锂的氯化物均能溶于有机溶剂中，表现出共价特性。

锂和胺、醚、羧酸、醇等形成一系列的化合物。在众多的锂化合物中，锂的配位数为 $3\sim 7$ 。

锂的热力学数据如表 1-2 所示。

表 1-2 金属锂的某些热力学数据

状态	$\Delta H_f^\ominus$ /(kJ/mol)	$\Delta G_f^\ominus$ /(kJ/mol)	$\Delta S^\ominus$ /[J/(K·mol)]	$\Delta C_p$ /[J/(K·mol)]	$\Delta H_{298.15}^\ominus - H_0^\ominus$ /(kJ/mol)
固态	0	0	$29.12 \pm 0.20$	24.8	$4.632 \pm 0.040$
气态	$159.3 \pm 1.0$	126.6	$138.782 \pm 0.010$	20.8	$6.197 \pm 0.001$
气态( $\text{Li}_2$ )	215.9	174.4	197.0	36.1	

锂的晶体结构的有关数据见表 1-3。

在 $298\text{K}$ （ $25^\circ\text{C}$ ）条件下锂金属的体心立方结构（ $bcc$ ）是最稳定，通常情况下，所有第一主族（碱金属）元素都是基于 $bcc$ 结构； $\text{Li-Li}$ 原子间的最短距离为 $304\text{pm}$ ，锂金属的半径为 $145\text{pm}$ ，说明锂原子间比钾原子间的距离要小。在 $bcc$ 晶胞中，每个锂原子被最邻近的八个锂原子所包围，如图 1-1 所示。

表 1-3 锂的晶体结构的有关数据

空间群	Im-3m(空间群序号:229)					
结构	bcc(体心立方)					
晶胞参数	a/pm	b/pm	c/pm	$\alpha/(\circ)$	$\beta/(\circ)$	$\gamma/(\circ)$
	351	351	351	90.0	90.0	90.0

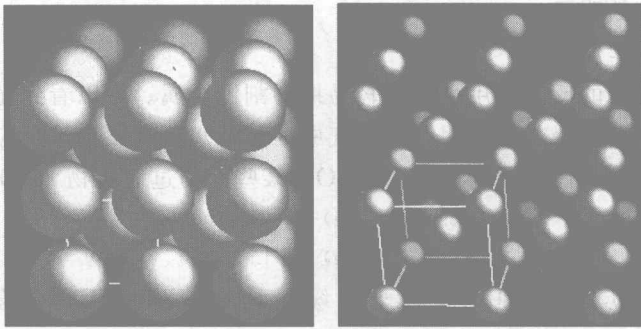


图 1-1 锂金属的体心立方结构 (bcc) 示意

锂的最大用途在于其可提供一种新型能源。如锂的几种同位素 ${}^6_3\text{Li}$ 、 ${}^7_3\text{Li}$ 在核反应中很容易被中子轰击而“裂变”产生另一种物质氘，这类反应是用高速粒子（如质子、中子等）或用简单的原子核（如氘核、氦核）去轰击一种原子核，导致核反应，例如：



这个反应表示用中子轰击 ${}^6_3\text{Li}$ 生成氘和氦。

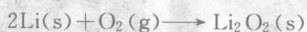
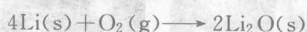
氘在热核聚变反应中能放出非常巨大的能量。锂在核聚变或核裂变反应堆中作堆心冷剂，如在氘-氘核聚变反应中产生的能量 80% 以上以中子动能形式释放；锂的熔点低，沸点高，热容量及热传导系数大，所以将液态锂在反应堆堆心吸收中子能，然后循环通过热交换器，使其中的水变成蒸汽，推动涡轮发电机发电；另外在中子照射锂时有氘生成，在不断增殖氘的过程中，锂是必不可少的热核反应堆燃料。通常所说的氢弹爆炸即是这种核聚变反应。据计算：1kg 锂具有的能量，大约相当于两万吨优质煤炭，至少可以发出 340 万千瓦时的电力，一座 100 万千瓦的发电站，一年也不过消耗 5t 锂。

碱土金属镁的密度为  $1.74\text{g}/\text{cm}^3$ ，约为金属铝密度的  $2/3$ 。由镁和锂制成的镁锂合金，当锂含量达 20% 时，其密度仅为  $1.2\text{g}/\text{cm}^3$ ，成为最轻的合金；当锂含量超过 5% 时，能析出  $\beta$  相而形成  $(\alpha+\beta)$  两相共存组织；锂含量超过 11% 时，镁锂合金变成单一的相，因而改善了镁锂合金的塑性加工性能。向镁锂合金中添加第三种元素（如 Al、Cu、Zn、Ag 或 Ce、La、Nd、Y 等稀土元素），不仅细化了合金组织，而且大幅度提高了室温抗拉强度及延伸率，并且在一定的变形条件下出现高温塑性。

金属锂是合成制药的催化剂和中间体，如合成维生素 A、维生素 B、维生素 D、肾上腺皮质激素、抗组织胺药等。在临床上多用锂化合物，如碳酸锂、醋酸锂、酒石酸锂、草酸锂、柠檬酸锂、溴化锂、碘化锂、环烷酸锂、尿酸锂等，其中以碳酸锂为主。因为碳酸锂在一般条件下稳定，易于保存，制备也较容易，其中的锂含量较高，口服吸收较快且完全。如前所述，制成一种添加抗抑郁药的复方锂盐对躁狂抑郁症疗效明显。

锂的某些化学反应如下。

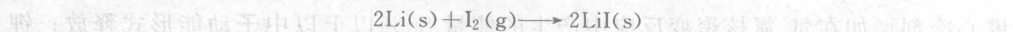
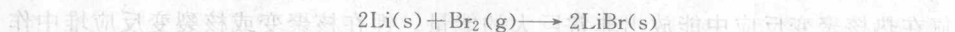
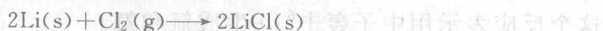
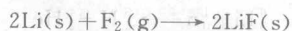
(1) 锂与空气的反应 用小刀可轻易地切割锂金属。可以看到光亮的有银色光泽的表面但很快会变得灰暗，因其与空气中的氧及水蒸气发生了反应。锂在空气中点燃时，主要产物是白色锂的氧化物  $\text{Li}_2\text{O}$ 。某些锂的过氧化物  $\text{Li}_2\text{O}_2$  也是白色的。



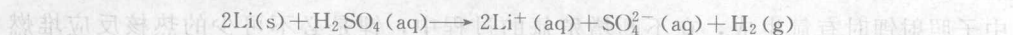
(2) 锂与水反应 锂金属可与水缓慢地反应生成无色的氢氧化锂溶液 ( $\text{LiOH}$ ) 及氢气 ( $\text{H}_2$ )，得到的溶液是碱性的。因为生成氢氧化物，所以反应是放热的。如前所述，反应的速度慢于钠与水的反应。



(3) 锂与卤素反应 锂金属可以与所有的卤素反应生成卤化锂。所以，它可与  $\text{F}_2$ 、 $\text{Cl}_2$ 、 $\text{Br}_2$  及  $\text{I}_2$  等反应依次生成一价的氟化锂 ( $\text{LiF}$ )、氯化锂 ( $\text{LiCl}$ )、溴化锂 ( $\text{LiBr}$ ) 及碘化锂 ( $\text{LiI}$ )。反应式如下。



(4) 锂与酸反应 锂金属易溶于稀硫酸，形成的溶液含水及水化的一价锂离子、硫酸根离子及有氢气产生，如与硫酸反应。



(5) 锂与碱反应 锂金属与水缓慢反应生成无色的氢氧化锂溶液及氢气 ( $\text{H}_2$ )。当溶液变为碱性时反应亦会继续进行。随着反应的进行，氢氧化物浓度升高。

锂是最轻的金属，具有高电极电位和高电化学当量，其电化学比能量密度也相当高。锂的这些独特的物理化学性质，决定了其重要作用。锂化合物用作高能电池的正极材料性能显著，如用于充电的锂二次电池，如锂- $\text{MnO}_2$ 、锂- $\text{Mn}_2\text{O}_4$  和锂- $\text{CoO}_2$  电池正极材料等。这类电池寿命长、功率大、能量高，并可在低温下使用，在国防上已应用于弹道导弹，并将用于电动汽车等民用领域； $\text{LiCl-KCl}$  体系和铝锂合金- $\text{FeS}$  体系亦用作生产电解液的大容量电池；氢氧化锂用作  $\text{Ni-Cd}$  等碱性电池用的电解质氢氧化钾添加剂。

20 世纪 90 年代初, 日本 Sony 能源开发公司和加拿大 Moli 能源公司分别研制成功了新型的锂离子蓄电池, 不仅性能良好, 而且对环境无污染。随着信息技术、手持式机械和电动汽车的迅猛发展, 对高效能电源的需求急剧增长, 锂电池已成为目前发展最为迅速的领域之一。由于锂离子电池的比能量密度和比功率密度均为镍镉电池的 4 倍以上, 近年来, 锂离子二次电池以年均 20% 的速度迅速发展。美国最近开发成功的新型聚合物锂离子电池具有体积小、安全可靠的特点, 其价格仅为现锂离子电池的 1/5。目前正在开发重量比能量密度为  $180\text{W} \cdot \text{h}/\text{kg}$ , 体积比能量密度为  $360\text{W} \cdot \text{h}/\text{L}$ , 充放电次数大于 500 次的高能量密度二次锂电池, 将用于电动汽车。预计在本世纪前十年左右, 用于锂电池的碳酸锂将超过 2 万吨。与此同时, 以锂盐作为电解质的熔融碳酸盐燃料电池, 可望成为继磷酸盐型燃料电池后的第二代燃料电池, 其发展引人注目。

### 参 考 文 献

- [1] Albert Cotton F., Geoffrey Wilkinson, Murillo Carlos A., Manfred Bochmann. *Advanced Inorganic Chemistry* (sixth edition), 1999.
- [2] Mook K, Seppelt K. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 1989, 28: 1676.
- [3] Addison C C. *The Chemistry of Liquid Alkali Metals*. New York: Wiley, 1984.
- [4] Greenwood N N, Earnshaw, A. *Chemistry of the Elements*. 2nd edition. Oxford, UK: Butterworth Heinemann, 1997.
- [5] Douglas B., McDaniel D H., Alexander J J. *Concepts and models of Inorganic Chemistry*. 2nd edition. New York, USA: John Wiley & Sons, 1983.
- [6] Shriver D F, Atkins, P W., Langford C H., *Inorganic Chemistry*. 3rd edition. Oxford, UK: Oxford University Press, 1999.
- [7] Huheey J E., Keiter E A., Keiter R L. *Inorganic Chemistry: Principles of Structure and Reactivity*, 4th edition, New York, USA: Harper Collins, 1993.
- [8] 刘仁辅. 生产低铁锂辉石的工艺流程及特点. *矿产综合利用*, 1989 (6): 20-23.
- [9] 冯安生. 锂矿物的资源、加工和应用. *矿产保护和利用*, 1993, (3): 39-46.
- [10] 汪镜亮. 锂矿物的综合利用. *矿产综合利用*, 1992, (5): 19-26.



## 第2章 锂离子电池的基本 概念与组装技术

### 2.1 锂离子电池的工作原理和特点

锂电池的研究历史可以追溯到20世纪50年代,于70年代进入实用化,因其具有比能量高、电池电压高、工作温度范围宽、储存寿命长等优点,已广泛应用于军事和民用小型电器中,如便携式计算机、摄录机一体化、照相机、电动工具等。锂离子电池则是在锂电池的基础上发展起来的一类新型电池。锂离子电池与锂电池在原理上的相同之处是:两种电池都采用了一种能使锂离子嵌入和脱出的金属氧化物或硫化物作为正极,采用一种有机溶剂-无机盐体系作为电解质。不同之处是:在锂离子电池中采用可使锂离子嵌入和脱出的碳材料代替纯锂作为负极。锂电池的负极(阳极)采用金属锂,在充电过程中,金属锂会在锂负极上沉积,产生枝晶锂。枝晶锂可能穿透隔膜,造成电池内部短路,以致发生爆炸。为克服锂电池的这种不足,提高电池的安全可靠性,于是锂离子电池应运而生。

纯粹意义上的锂离子电池研究始于20世纪80年代末,1990年日本Nagoura等人研制成以石油焦为负极、以钴酸锂为正极的锂离子二次电池。锂离子电池自20世纪90年代问世以来迅猛发展,目前已在小型二次电池市场中占据了最大的份额,另外日本索尼公司和法国SAFT公司还开发了电动汽车用锂离子电池。

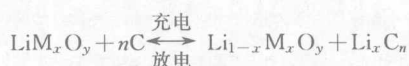
#### 2.1.1 工作原理

锂离子电池是指其中的 $\text{Li}^+$ 嵌入和脱逸正负极材料的一种可充放电的高能电池。其正极一般采用插锂化合物,如 $\text{LiCoO}_2$ 、 $\text{LiNiO}_2$ 、 $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ 等,负极采用锂-碳层间化合物 $\text{Li}_x\text{C}_6$ ,电解质为溶解了锂盐(如 $\text{LiPF}_6$ 、 $\text{LiAsF}_6$ 、 $\text{LiClO}_4$ 等)的有机溶剂。溶剂主要有碳酸乙烯酯(EC)、碳酸丙烯酯(PC)、碳酸二甲酯(DMC)和氯碳酸酯(CIMC)等。在充电过程中, $\text{Li}^+$ 在两个电极之间往返脱嵌,被形象地称为“摇椅电池”(rocking chair batteries,缩写为RCB),如图2-1所示。

锂离子电池的化学表达式为:



其电池反应则为:



锂离子二次电池实际上是一种锂离子浓差电池,充电时, $\text{Li}^+$ 从正极脱出,经过电解质嵌入到负极,负极处于富锂状态,正极处于贫锂状态,同时电子的补偿电