

LILIZI DIANCHI
HUOXING DIANJI CAILIAO

锂离子电池 活性电极材料

徐艳辉 李德成 胡 博 等编著



化学工业出版社

锂离子电池 活性电极材料

徐艳辉 李德成 胡 博 等编著



化学工业出版社

· 北京 ·

锂离子电池性能的提高主要由正负极活性电极材料和电解液来决定。本书重点介绍活性电极材料。经过数十年的研究,有些活性电极材料没有获得实际应用而被淘汰;有些正在获得应用;还有一些潜在的活性电极材料为研究者所关注。本书从结构和电化学两个方面系统地介绍了锂离子电池材料,分析了被淘汰的材料未能应用的原因、为什么有些材料获得了产业化的机会、未来锂离子电池活性电极材料的出路在哪里以及如何从元素周期表探索新一代活性电极材料等。

本书适合高等学校电化学反应工程、电化学、应用电化学、材料化学、新能源材料与器件等相关专业本科生、研究生教学参考,也可作为企业相关科研人员的专业参考书。

图书在版编目(CIP)数据

锂离子电池活性电极材料/徐艳辉等编著. —北京:
化学工业出版社, 2017. 1
ISBN 978-7-122-28374-0

I. ①锂… II. ①徐… III. ①锂电池-电极-材料-研究 IV. ①TM911

中国版本图书馆CIP数据核字(2016)第255917号

责任编辑:李玉晖
责任校对:陈静

文字编辑:向东
装帧设计:关飞

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:三河市延风印装有限公司
710mm×1000mm 1/16 印张24 字数489千字 2017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: 68.00 元
京化广临字2016—19号

版权所有 违者必究

前言

锂离子电池、锂电池已成为主流化学电源，在微电子领域获得广泛应用，未来也会在电动车、电网调峰等领域获得更大规模的应用。锂离子电池活性电极材料的飞速发展使锂离子电池的技术进步做出巨大贡献。本书详细介绍了各种活性电极材料的电化学脱嵌锂行为，尽可能包含各种可能的脱/嵌锂（锂化/去锂）活性材料，针对每种活性电极材料做了分析和阐述，对其中存在的各种争论给出了作者的观点。

本书作者长期从事锂离子电池相关研究开发工作。编著者徐艳辉，浙江大学材料系博士毕业，从本科开始一直从事电化学方面的学习和研究，日本东北大学板谷实验室 COE 研究员、德国 Hamburg University of Applied Sciences 机械系洪堡学者、德国柏林 Fritz-Haber 研究所博士后、德国杜塞尔多夫钢铁研究所博士后，回国后在苏州大学从事电化学方面的教学和锂电池方面的科研工作。

本书编著者李德成，日本国立佐贺大学工学部博士毕业，神奈川大学高技术研究中心博士后，日本索尼公司能源事业本部第三研发部项目经理，日本神奈川大学工学研究所研究员，2009 年回苏州大学工作，长期从事能源材料研发工作。

本书编著者胡博，化学工程专业毕业，湖州创亚动力电池材料有限公司董事长。从事锂离子电池负极材料研究开发 20 余年，为国内最早从事锂离子电池负极材料产业化技术人员之一，从业锂离子电池行业以来一直服务于国内国际一流锂离子电池客户，对负极材料、电解液研发、生产制造及企业运营有较深入了解，积累了丰富的理论知识和实践经验。

本书编著者耿海龙，电化学反应工程专业毕业，山东齐星新材料科技有限公司总经理，主要从事锂离子电池正极材料的研究与产业化工作，积累了大量实际经验。

本书编著者杨瑞枝，中科院物理所博士毕业，先后在加拿

大 Dalhousie University 和美国 Stanford University 做博士后和研究员，主要从事锂-空气电池、锂离子电池和燃料电池研究。

本书基于五位编著者的科研与实践经验并总结国内外同行的文献报道写成，配以大量图、表，使学生、科研工作者更加容易理解、接受锂电池活性材料研究现状。

本书介绍了各种锂离子电池活性电极材料，并在最后做了总结，提出目前活性电极材料开发中存在的一些误区，以及本书作者的观点。本书共 24 章。第 1~9 章、第 13~19 章和第 22~24 章由徐艳辉编写，第 10、21 章由李德成、徐艳辉编写，第 11 章由杨瑞枝编写，第 12 章由耿海龙编写，第 20 章由胡博、徐艳辉编写，全书由徐艳辉统稿。

感谢朋友们（湖州创亚动力电池材料有限公司胡学平、王双才、郭雷、吕猛，山东齐星新材料科技有限公司王振伟、赵立平）有意义的讨论、建议；感谢陈桂敏、陈培雷、盛锁江、蔡陈楠、唐晓萱等学生的努力工作。本书写作得到国家自然科学基金（合同号 51272167、51572181）和苏州纳米科技协同创新中心的部分支持。本书写作得到了湖州创亚动力电池材料有限公司和山东齐星新材料科技有限公司的全力支持。在此一并致谢。

仓促之间成书，难免存在不足之处，请读者批评指正，如有任何问题，可与本书作者徐艳辉联系，地址：苏州市干将东路 333 号苏州大学本部物科楼 207，Email: xuyanhu@suda.edu.cn.

谨以此书致作者的家人，他们是徐艳辉家人鞠华博士、长女徐鞠霄萌、次女徐鞠涵钰；李德成家人刘爽女士、女儿李璐嘉、儿子李嘉越；胡博家人侯秀丽女士、女儿胡思媛；耿海龙家人刘博文博士、女儿耿睿欣；杨瑞枝家人罗荣飏先生。

编著者

2016 年 10 月

目录

1 概述 / 1

- 1.1 可再生能源利用和能量储存 1
- 1.2 锂离子电池历史 6
- 1.3 活性电极材料 19

2 橄榄石 (LiMPO_4) / 37

- 2.1 LiFePO_4 37
- 2.2 LiCoPO_4 45
- 2.3 LiMnPO_4 48
- 2.4 LiNiPO_4 51
- 2.5 多元橄榄石 53
- 2.6 FePO_4 55

3 硫酸盐系列 / 57

- 3.1 $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ 57
- 3.2 $\text{V}_2(\text{SO}_4)_3$ 64

4 Li_2MO_3 系列 / 67

- 4.1 Li_2IrO_3 68
- 4.2 Li_2PtO_3 69
- 4.3 Li_2MoO_3 69
- 4.4 Li_2RuO_3 71
- 4.5 Li_2MnO_3 72
- 4.6 Li_2ZrO_3 82
- 4.7 Li_2RhO_3 84

5 硫族化物 / 85

- 5.1 TiS_x 85

- 5.2 TaS_2 88
- 5.3 $\text{FeS}_2 + \text{FeS}$ 89
- 5.4 MoS_2 91
- 5.5 其他 94

6 硅酸盐 / 100

- 6.1 $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4$ 103
- 6.2 $\text{Li}_2\text{MnSiO}_4$ 108
- 6.3 $\text{Li}_2\text{CoSiO}_4$ 110

7 焦磷酸系列 / 112

- 7.1 $\text{Li}_2\text{MP}_2\text{O}_7$ 114
- 7.2 多电子传输反应物的设计 121

8 聚磷酸盐 / 123

- 8.1 $\text{M}_{0.5}\text{TiOPO}_4$ ($\text{M}=\text{Co}, \text{Fe}, \text{Ni}, \text{Cu}$) 123
- 8.2 $\text{Li}_3\text{M}_2(\text{PO}_4)_3$ 125
- 8.3 其他 137

9 氧化物 (正极) / 142

- 9.1 MoO_3 142
- 9.2 TiO_2 148
- 9.3 MnO_2 154
- 9.4 其他 156

10 LiMeO_2 系列 / 159

- 10.1 LiFeO_2 160
- 10.2 LiCrO_2 168

10.3	LiMoO ₂	169	18.2	电化学脱嵌锂	276
10.4	LiMnO ₂	171		19 氧化物 (负极) / 280	
10.5	LiNiO ₂	177	19.1	概况	280
10.6	LiCoO ₂	187	19.2	几种常见氧化物	289
10.7	富锂层状固溶体	198		20 碳负极 / 304	
10.8	NCA	202	20.1	基本特性	304
	11 VO_x 系列 / 205		20.2	菱形结构的作用	313
	12 Li-V-O-P 系列 / 213		20.3	SEI 层	314
	13 尖晶石系列 / 219		20.4	电化学	317
13.1	LiMn ₂ O ₄	219	20.5	性能改进	323
13.2	高压尖晶石	238		21 其他活性电极材料 / 327	
13.3	Li ₄ Mn ₅ O ₁₂	242	21.1	Li ₂ MPO ₄ F	327
13.4	Li-Ti-O 系列	247	21.2	LiFeBO ₃	330
	14 金属锂 / 252		21.3	其他	331
14.1	SEI	252		22 正极表面薄膜层 / 350	
14.2	枝晶	257		23 材料纳米化评述 / 357	
14.3	循环性能	258		24 总结 / 363	
	15 Si / 260		24.1	常见的研究误区	363
	16 Sn / 265		24.2	化学元素周期表的启示	367
	17 氮化物 / 269			参考文献 / 371	
	18 纳米碳结构 / 273				
18.1	结构	273			

1.1 可再生能源利用和能量储存

化学电源是储能中介，它将能量的产生和能量的使用串接起来，起着承上启下的作用，如图 1.1 所示。可再生能源产生的电属于“质量很差”的电，直接利用的可能性很小，并且产生时间和使用时间常常会错开，化学电源将电能产生和使用两个过程串接起来，是重要的中介。由化石燃料或者可再生能源产生的电能在使用之前以化学能形式储存在化学电源中，在需要的时候化学能转化成电能释放出来。

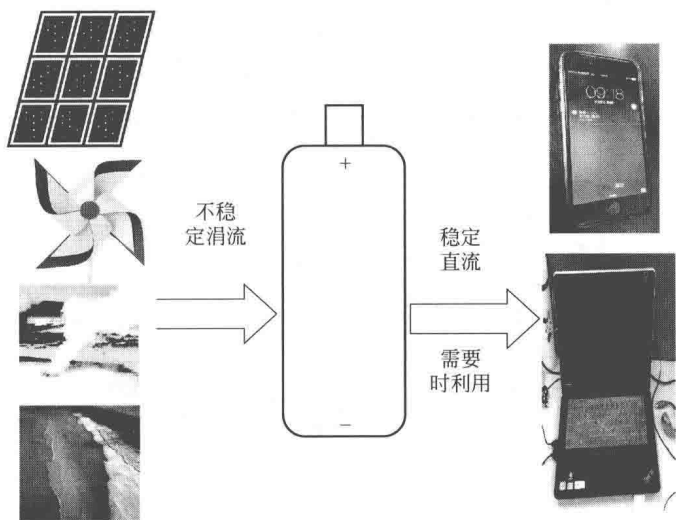


图 1.1 化学电源的“中介”功能示意

日常用电情况呈现周期变化，在用电峰谷，电网有多余电力，如图 1.2 所示，这部分多余的电需要被储存起来以节省能源，储能系统正可以胜任此项工作。据统计美国总电力的 10% 需要平峰处理，欧洲比例占 15%。

其他储能形式包括很多，如将水抽到高水位储存（PHS），压缩空气储存

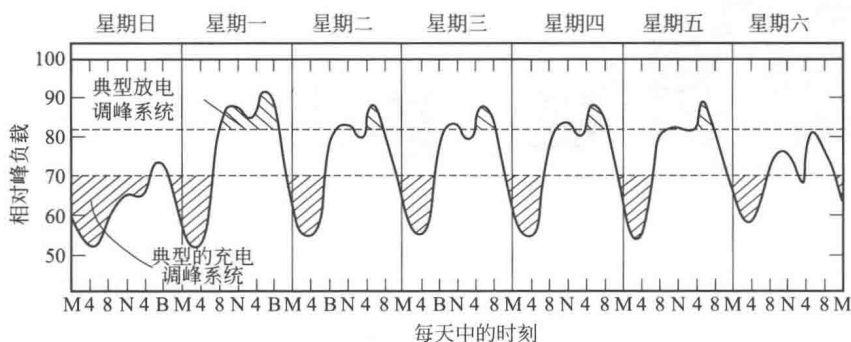


图 1.2 一周内电力消耗周期性变化示意图

(CAES), 超导磁能储存 (SMES) 等。各种储能形式的特性、资本成本对比, 如表 1.1 和表 1.2 所示, 其中 VRB 代表钒液流电池, ALTES 代表低温热能储存, CES 代表低温储能系统, HTTES 代表高温热能储存, PSB 代表多硫溴化物电池。

表 1.1 各种储能系统特性

系统	功率特性与放电时间		储存特性		资本成本		
	功率特性	放电时间	每日自放电	最佳储存周期	美元/千瓦	美元/千瓦时	美元/(每循环·千瓦时)
PHS	100~5000MW	1~24h	很小	数小时~数月	600~2000	5~100	0.1~1.4
CAES	5~300MW	1~24h	小	数小时~数月	400~800	2~50	2~4
铅酸电池	0~20MW	数秒~数小时	0.1%~0.3%	数分钟~数天	300~600	200~400	20~100
Ni-Cd 电池	0~40MW	数秒~数小时	0.2%~0.6%	数分钟~数天	500~1500	800~1500	20~100
Na ₂ S 电池	50kW~8MW	数秒~数小时	约 20%	数秒~数小时	1000~3000	300~500	8~20
Zebra 电池	0~300kW	数秒~数小时	约 15%	数秒~数小时	150~300	100~200	5~10
锂离子电池	0~100kW	数分~数小时	0.1%~0.3%	数分钟~数天	1200~4000	600~2500	15~100
燃料电池	0~50MW	数秒~24 小时	很小	数小时~数月	10000 以上	—	6000~20000
金属-空气电池	0~10kW	数秒~24 小时	很小	数小时~数月	100~250	10~60	—
VRB	30kW~3MW	数秒~10 小时	小	数小时~数月	600~1500	150~1000	5~80
Zn-Br	50kW~2MW	数秒~10 小时	小	数小时~数月	700~2500	150~1000	5~80
PSB	1~15MW	数秒~10 小时	小	数小时~数月	700~2500	150~1000	5~80

系统	功率特性与放电时间		储存特性		资本成本		
	功率特性	放电时间	每日自放电	最佳储存周期	美元/千瓦	美元/千瓦时	美元/(每循环·千瓦时)
太阳燃料	0~10MW	1~24 小时	很小	数小时~数月	—	—	—
SMES	100kW~10MW	微秒~8 秒	10%~15%	数分钟~数小时	200~300	1000~10000	—
飞轮	0~250kW	微秒~15 分钟	100%	数秒~数分钟	250~350	1000~5000	3~25
电容	0~50kW	微秒~60 分钟	40%	数秒~数小时	200~400	500~1000	—
超电容	0~300kW	微秒~60 分钟	20%~40%	数秒~数小时	100~300	300~2000	3~25
ALTES	0~5MW	1~8 小时	0.5%	数分钟~数天	—	20~50	—
CES	100kW~300MW	1~8 小时	0.5%~1.0%	数分钟~数天	200~300	3~30	2~20
HTTES	0~60MW	1~24 小时	0.05%~1.0%	数分钟~数月	—	30~60	2~4

表 1.2 各种储能系统的特征

系统	能量与功率密度				日历寿命 /年	循环寿命 /次	对环境的影响	
	W·h/kg	W/kg	W·h/L	W/L			影响	描述
PHS	0.5~1.5	—	—	0.5~1.5	40~60	—	—	毁林和绿地
CAES	30~60	—	3~6	0.5~2.0	20~40	—	—	燃烧气体
铅酸电池	30~50	75~300	50~80	10~400	5~15	500~1000	—	有毒残留
Ni-Cd	50~75	150~300	60~150	—	10~20	2000~2500	—	—
Na ₂ S	150~240	150~230	150~250	—	10~15	2500	—	—
Zebra	100~120	150~200	150~180	220~300	10~14	2500+	—	—
锂离子	75~200	150~315	200~500	—	5~15	1000~10000	—	—
燃料电池	800~10000	500+	500~3000	500+	5~15	1000+	—	化石燃料燃烧残留
金属-空气	150~3000	—	500~10000	—	—	100~300	小	少量残留
VRB	10~30	—	16~33	—	5~10	12000+	—	有毒残留
Zn-Br	30~50	—	30~60	—	5~10	2000+	—	—
PSB	—	—	—	—	10~15	—	—	—
太阳燃料	800~100000	—	500~10000	—	—	—	+	太阳能利用
SMES	0.5~5	500~2000	0.2~2.5	1000~4000	20+	100000+	—	强磁场
飞轮	10~30	400~1500	20~80	1000~2000	15	20000+	0	—
电容	0.05~5	100000	2~10	100000+	5	50000+	小	—
超电容	2.5~15	500~5000	—	100000+	20+	100000+	小	—
ALTES	80~120	—	80~120	—	10~20	—	小	—
CES	150~250	10~30	120~200	—	20~40	—	+	空气除污
HTTES	80~200	—	120~500	—	5~15	—	小	—

图 1.3 给出了各个系统的效率对比，锂离子电池、超电容和超导电磁储能系统的效率最高，在 90% 以上，目前常用的铅酸电池效率低于 80%。

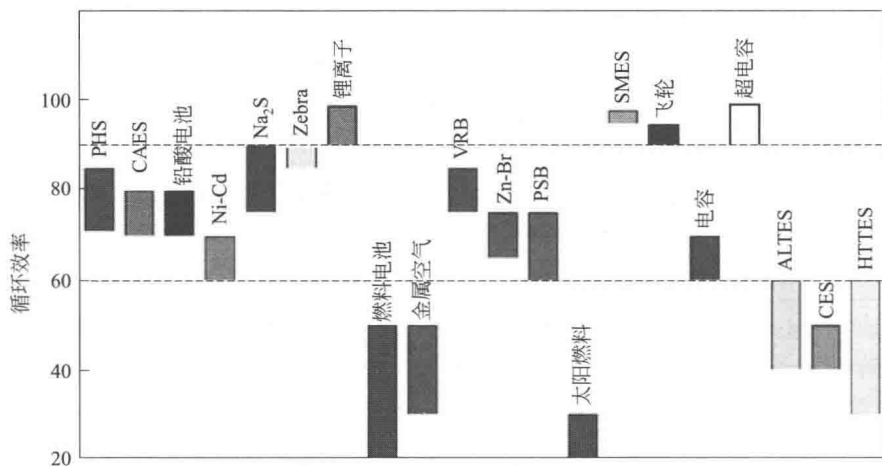


图 1.3 各种储能系统的效率

除了可再生能源来源，电能的另一个产生过程就是利用不可再生能源，也就是化石类能源，假设是煤发电，假设最初煤燃烧的能量为 100%，那么这 100% 的能量都到哪里去了呢？发电过程的效率是 38%，其余 62% 以热能形式最终进入大气层，电网传输过程中有 2% 损失，其余 36% 为用户所使用，如果用户单纯用于照明的话，转换成光的有 2%，其余 34% 以热形式散发。

地球温度变暖，主要罪魁祸首是 CO₂，世界各国对 CO₂ 的排放控制越来越重视。图 1.4 是各种发电技术伴随的 CO₂ 气体的排放量。各种形式的能源中，煤和

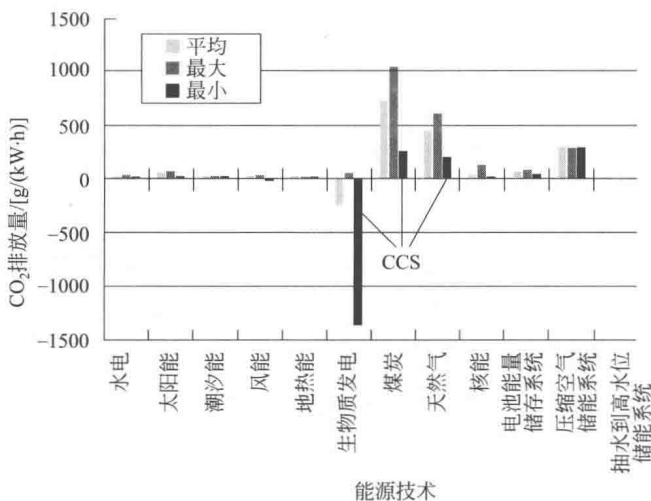


图 1.4 各种电力能源的 CO₂ 排放对比（考虑了 CO₂ 消耗）

天然气的 CO₂ 排放最明显，在可再生能源系列中，太阳能发电技术的 CO₂ 排放量是最大的，其 SO₂ 和 NO_x 的排放也最明显。图 1.5 和图 1.6 分别是各种发电技术伴随的 SO₂ 和 NO_x 排放量。

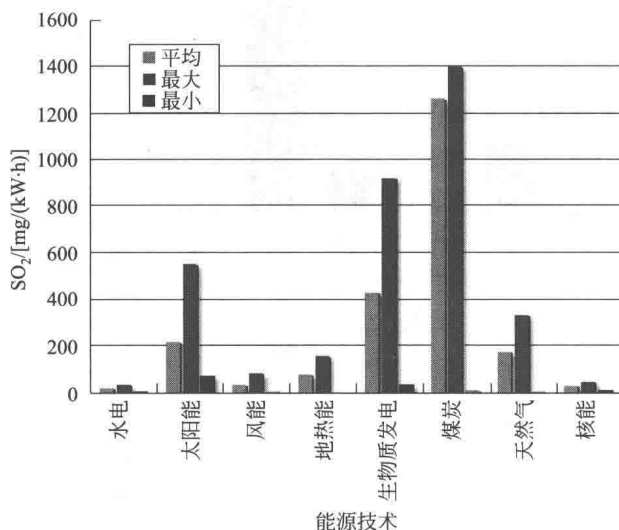


图 1.5 各种发电技术的 SO₂ 排放

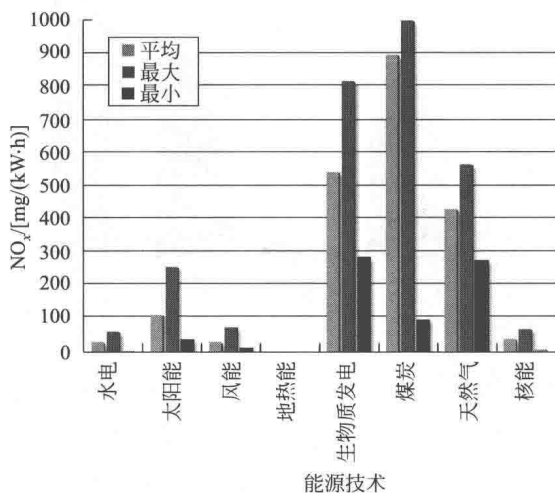


图 1.6 各种发电技术中 NO_x 的排放

从平均占地面积来看，生物质能发电模式使用土地面积最大，每年每兆瓦时的发电量需要 300~400m² 土地，太阳能为 8~10m²，核能发电为 6m² 稍多，天然气发电技术占地面积最小，不到 1m²，如图 1.7 所示，从这些数据来看，生物质能发电技术的实际应用可能性很低。

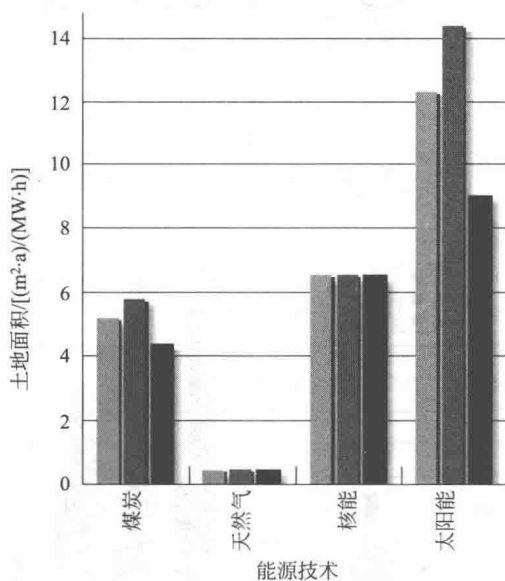
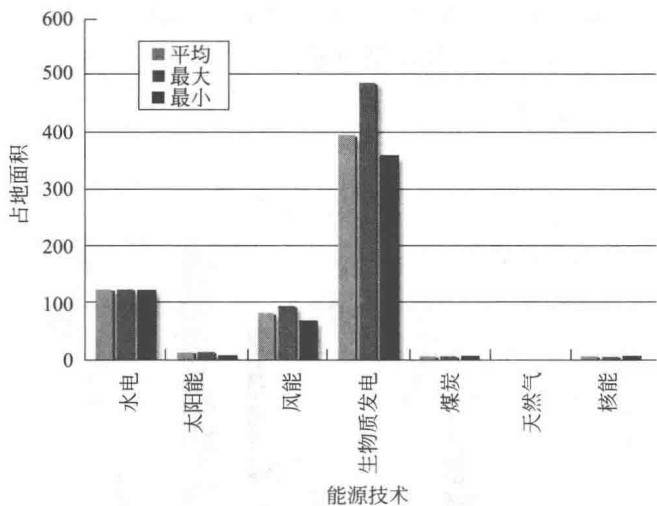


图 1.7 各种发电技术的占地情况 (下图为上图的局部放大)

保护环境，缓解温室效应，解决潜在的能源危机，主要有两种途径可供选择：节能和开发新型能源，从目前来看，节能技术更为重要，美国和西欧在这方面做得比较出色。美国 2012 年每 1 美元 GDP 消耗的能源仅相当于 1980 年时的 1/2，未见我国这方面的统计数据。

1.2 锂离子电池历史

电化学电源，通常称为化学电源，是将化学能转化成电能的装置；可充电电池

(英文为 rechargeable battery), 有时又称为二次电池 (英文为 secondary battery), 是可以将化学能转换成电能, 并在适当的条件下也可以将电能转化成化学能的装置。

最早的电化学研究是与生物电化学相关的, 一般认为电化学研究起源于意大利 Bologna 大学 Luigi Galvani (图 1.8) 以及意大利 Pavia 大学 Alessandro Volta (图 1.9) 的工作, 先后经过数种化学电源体系以后锂系列电池开始出现, 1991 年 Sony 公司实现锂离子电池产业化 (液态电解液), 锂聚合物电池在 1996 年出现, 2009 年 Cymbet 公司推出全固态锂电池。

这期间, 1802 年 Dr. William Cruickshank 设计了第一个批量生产的电池, 使用的是 Cu 和 Zn; 英国化学家 John F. Daniell 在 1836 年致力于解决 Volta 电池中的氢气析出问题, 1844 年 William Robert Grove 开发了新的电池体系, 电压几乎比 Daniell 的提高了两倍, 是将 PPt 和 Zn 浸入酸性溶液中构成的。1859 年法国 G. Plante 发明铅酸电池, 1866 年法国工程师 G. L. Leclanche 发明了以二氧化锰为正极、锌为负极、氯化铵为电解液的后来以他的名字命名的乐克朗谢电池, 即 Zn/MnO₂-C 电池。1899 年瑞典 W. Jungner 发明 Cd-Ni 电池, 两年后 Edison 提出用 Fe 代替 Cd, 这个时期的 Ni-Cd 和 Ni-Fe 电池都很昂贵, 因为材料制备难, 只是在后来 Shlecht、Ackermann 和 Neumann 进一步改进工艺与设计后, 才真正走向实用化。经过 Lewis Urry 等人的努力, 1959 年碱性 Zn-MnO₂ 电池走向实用化, 1970 年 Ni-H₂ 电池出现并最终在轨道卫星上获得应用, 1989 年 Ni-MH 电池走向市场化。



图 1.8 Luigi Galvani



图 1.9 Alessandro Volta

与传统的碱性二次电池比, 锂电池技术从发展到成熟经历的时间很短。锂是最轻的金属, 也是具有很高的标准还原电位的金属之一, 这两个性质使其具有诱人的能量意义, 理论比能量为 3860mA · h/g, 而锌为 820mA · h/g, 铅为 260mA · h/g, 由于其标准还原电位小于 -3.0V, 所以实际电池均采用非水电解质。

锂离子电池的优势在于:

① 高的工作电压，一般在 3.6~4.0V 范围，是 Ni-MH 电池的 3 倍，铅酸电池的 2 倍。

② 高比能量，比能量是 Ni-Cd 电池的 1.5 倍。

锂离子电池的大电流充放电能力不如 Ni-Cd 和 Ni-MH 电池，一般可以忍受 1C 的大电流充放电，运行温度在 -20~60℃ 范围，循环寿命超过 500 次，自放电速率为每月 8%~12%，搁置寿命长，记忆效应小于 Ni-MH 电池和 Ni-Cd 电池。锂电池安全性比较差。表 1.3 是锂离子电池体系与其他电池体系性能比较。

表 1.3 锂离子电池与其他电池体系性能比较

电池	电压/V	典型能量密度 /(W·h/kg, W·h/L)	5mm 厚度时 放电时间/h	1mm 厚度时 放电时间/min
Ni-Cd	1.2	40100	11.25	5.4
Ni-MH	1.2	90245	27.6	13.2
Ag-Zn	3.6	110220	24.75	11.9
锂离子电池	3.6	155400	45	21.6
锂聚合物电池	3.6	180380	42.75	20.4
薄膜锂离子电池	3.6	2501000	112.5	54

锂电池中一些早期的概念来自于日本科学家。典型的早期锂原电池是 Li-I₂ 电池，主要应用到心脏起搏器上，替代原来的 Zn-HgO 原电池，以解决该电池使用寿命短、氢气析出引起的密封不好的问题，如图 1.10 所示。

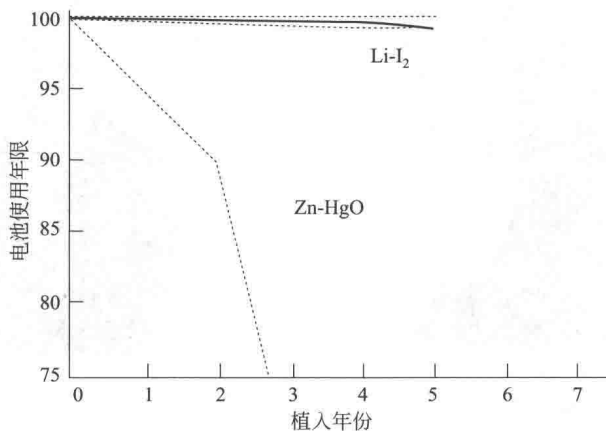


图 1.10 心脏起搏器用 Zn-HgO 和 Li-I₂ 电池的寿命对比

大致上，1973 年以前的都是原电池，电解液以 PC + LiClO₄ 为主，后来 Tadiran 开发了二氧环戊烷 (dioxolane) 基电解液，它可以在 110℃ 以上自发聚合，可增强安全性。电池体系包括：Li/CuF₂、Li/CuCl₂、Li/NiF₂、Li/CdF₂、Li/

Ni_3S_2 、 Li/CuS 、 $\text{Li}/\text{Ag}_2\text{CrO}_4$ 、 Li/MoO_3 、 Li/SO_2 、 $\text{Li}/(\text{CF})_n$ 、 $\text{Li}-\text{SOCl}_2$ 、 $\text{Li}-\text{SO}_2\text{Cl}_2$ 等, 后两者出色的超大电流放电能力使其可能适合鱼雷等武器系统。20 世纪 70 年代后期松下开发了 $\text{Li}/(\text{CF})_n$, 正极是白色绝缘憎水有机化合物, 工作电压 2.5V; 1972 年 Matsushita 报道 $\text{Li}/(\text{CF})_n$ 原电池, 同年 Moser 报道固体 $\text{Li}/\text{LiI}/\text{I}_2$ -PVP 电池, 1975 年报道热处理电解 MnO_2 作为原电池正极, Li/MnO_2 原电池开始挑战 $\text{Li}/(\text{CF})_n$ 电池。这些电池先后用于 LED 捕鱼浮标、照相机、记忆存储备用电源。

表 1.4 为 20 世纪 70 年代商业化的锂原电池。

表 1.4 20 世纪 70 年代商业化的锂原电池

正极	负极	电解液	电压/V	制造商	年份
$(\text{CF})_n$	Li	LiBF_4/GBL	2.6	Panasonic	1971
I_2 -PVP	Li	LiI	2.7	Wilson greatbatch	1972
Ag_2CrO_4	Li	LiClO_4/PC	3.0	SAFT	1973
SO_2	Li	$\text{LiBr}/\text{AN}-\text{SO}_2$	2.6	American Cyanamid	1974
SOCl_2	Li	$\text{LiAlCl}_4/\text{SOCl}_2$	3.5	GTE	1974
V_2O_5	Li	$\text{LiAsF}_6\text{-LiBF}_4/\text{MF}$	2.8	Honeywell	1975
CuS	Li	$\text{LiClO}_4/\text{DOL}-\text{DME}$	1.8	DuPont	1975
CuO	Li	$\text{LiClO}_4/\text{DOL}$	1.5	SAFT	1975
FeS_2	Li	$\text{LiCF}_3\text{SO}_3/\text{MOX}-\text{DOL}-\text{DME}$	1.6	Union Carbide	1976
MnO_2	Li	$\text{LiClO}_4/\text{PC}-\text{DME}$	2.8	Sanyo Electric	1976

20 世纪 70 年代和 80 年代相关领域的科学家大部分致力于无机阴极材料, 同时开发导电聚合物如聚丙烯腈 (PAN) 作为正极或者负极活性物质。除了聚并苯 (polyacene, PAS) 电池, 其他聚合物的缺点都是能量密度太低, 不适合大尺寸电池, 仅仅适合扣式电池。

20 世纪 70 年代早期开始尝试可充锂电池研究, 与 Ni-Zn 电池一样, 考察多年最终失败。锂金属电极的问题是枝晶、形状变化与海绵锂的形成。1985 年 Moli 能源公司宣布的可充 Li/MoS_2 电池, AA 型容量 $600\text{mA}\cdot\text{h}$, 工作电压 1.3~2.4V, 60mA 下循环寿命 250 次。同时期出现锂化 MnO_2/Li 可充电电池, AA 型容量 $750\text{mA}\cdot\text{h}$, 工作电压 2.5~3.4V。在 1987~1989 年间曾作为 NTT 移动电话电源使用, 后因安全问题退出市场。

表 1.5 为 20 世纪 80 年代开发的可充锂电池体系。

表 1.5 20 世纪 80 年代开发的可充锂电池体系

类型	负极	正极	电解液	制造商	年份
扣式	Li-Al	TiS_2	$\text{LiClO}_4/\text{DOL}$	Exxon	1978
	Li-BiPbSnCd	C	$\text{LiClO}_4/\text{PC}-\text{DME}$	Panasonic	1985
	Li-Al	PAN	$\text{LiBF}_4/\text{PC}-\text{DME}$	Bridestone	1987
	Li-Al	TiS_2	$\text{LiPF}_6/4\text{MeDOL}-\text{HMPA}$	Hitachi Maxwell	1988
	Li-LGH	V_2O_5	LiClO_4/PC	Toshiba	1988
	Li-PAS	PAS	LiBF_4/PC	Kanebo	1989
	Li-AlMn	Li, MnO_2	$\text{LiCF}_3\text{SO}_3/\text{EC}-\text{BC}-\text{DME}$	Sanyo Electric	1989

续表

类型	负极	正极	电解液	制造商	年份
圆柱	Li	TiS ₂	LiAsF ₆ /2MeTHF	EIC Lab.	1979
	Li	SO ₂	Li ₂ B ₁₀ Cl ₁₀ /SO ₂	Duracell	1981
	Li	MoS ₂	LiAsF ₆ /EC-PC	Moli Energy	1987
	Li	TiS ₂	LiAsF ₆ /2MeTHF	W R Grace	1987
	Li	NbSe ₃	LiAsF ₆ /PC-2MeTHF	AT&T Bell Lab.	1988
	Li	CuCl ₂ , SO ₂	LiAlCl ₄ /SO ₂	Altus	1989
	Li	LiMn ₃ O ₆	LiAsF ₆ /DOL-TBA	Tadiran	1989

以金属锂为负极的电池最终因为安全问题而失败。

锂离子电池中正极化学势比负极高，充电时，正极失去锂离子，作为阳极被氧化，放电时，正极接收锂离子，作为阴极被还原。一般，电解液是液态的，如果使用固体电解质，通常运行温度在 80℃ 以上，以保证足够高的锂离子传输速度。

得到实际应用最成功的负极是碳材料，早在 20 世纪 20 年代就知道了石墨或未石墨化的无序相碱金属石墨嵌入化合物，Herold 致力于 Li_xC_n 的研究，碳材料的最大嵌锂量为 Li:C=1:6，最大理论容量 372mA·h/g，首次充电伴随着 SEI 的形成，随后可以提供比金属锂好得多的循环稳定性。

1972 年，Exxon 采用 Whittingham 提出的 TiS₂ 阴极，循环性能见图 1.11，该材料的循环稳定性比较好。

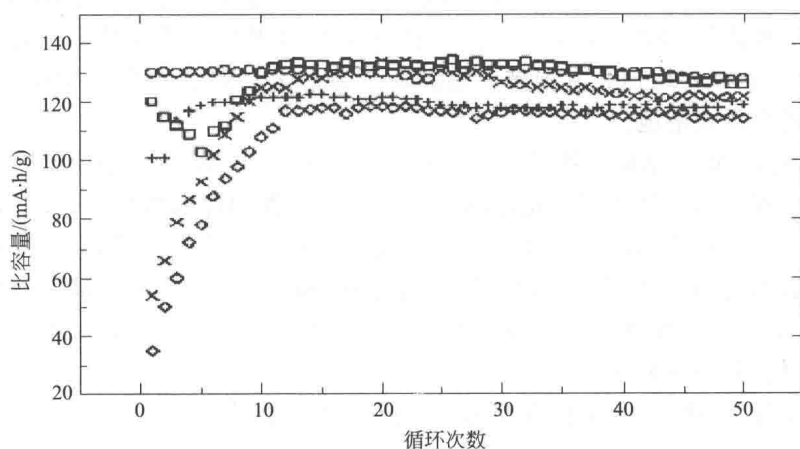


图 1.11 TiS₂ 循环性能

TiS₂ 的特点是质量轻，电子导电性好，在 Li_xTiS₂ (0<x<1) 组成范围内没有相变，工作电压偏低，在 2.0V，后来制备的一些扣式电池在手表中获得应用。V₂O₅ 的研究也有 30 多年的历史，具有层状结构，层间 V—O 键很弱，随着锂离子的嵌入，在 3V 以上先后形成 α、ε、δ 相，进一步嵌入锂后在 2.0V 以上形成 γ、ω 相。也有一些氧化钒的干凝胶、气凝胶的报道，但是还是存在着电压变化太大的现象。作为实用的锂离子电池正极材料，电压变化不能超过 0.5V。后来 Goodenough 发