

锂离子电池

郭炳焜 徐徽 王先友 肖立新 编著

中南大学出版社

封面设计：李星星

ISBN 7-81061-563-7



9 787810 615631 >

ISBN 7-81061-563-7/TM·007

定价：35.00 元

锂离子电池

郭炳焜 徐 徽 编著
王先友 肖立新

中南大学出版社

2002

锂离子电池

郭炳焜 徐 徽 编著
王先友 肖立新

责任编辑 李宗柏

出版发行 中南大学出版社

社址:长沙市麓山南路 邮编:410083

发行科电话:0731-8876770 传真:0731-8710482

电子邮件:csucbs @ public. cs. hn. cn

经 销 湖南省新华书店

印 装 长沙环境保护学校印刷厂

开 本 850×1168 1/32 印张 13.5 字数 334 千字

版 次 2002年5月第1版 2002年6月第1次印刷

书 号 ISBN 7-81061-563-7/TM·007

定 价 35.00 元

图书出现印装问题,请与经销商调换

内 容 简 介

本书论述了锂离子电池的工作原理、电极材料的结构和性能、锂离子电池的设计和制造技术。反映了锂离子电池理论研究和工艺技术的最新成果，书中收集了电池及电极材料制造的工艺技术参数和有参考价值的图表。该书是一本理论性较强，又结合锂离子电池生产实践的专著。

全书共分十章，包括锂离子电池概论，锂离子电池的理论基础，锂离子电池正负极材料的结构、性能和制造技术，电解液的特性，隔膜及粘结剂，液态锂离子电池和聚合物锂离子电池的结构和制造工艺，锂离子电池设计和电池性能检测技术。

本书可作为高等学校电化学专业本科生和研究生的选修课教材，也可作为化工、冶金工程、应用化学、材料化学专业本科生和研究生的参考书，此外，可供从事化学电源的工程技术人员和科研人员参考。

前 言

锂离子电池、金属氢化物-镍电池(MH-Ni)、无汞碱性锌-锰电池、燃料电池、太阳能电池等是 21 世纪理想的绿色环保电源。

锂离子电池分为液态锂离子电池(LIB)和聚合物锂离子电池(PLIB)。液态锂离子电池自 1990 年开发成功以来,由于它具有比能量高、工作电压高、应用温度范围宽、自放电率低、循环寿命长、无污染、安全性能好等独特的优势,现已广泛用作袖珍贵重家用电器如移动电话、便携式计算机、摄像机、照相机等的电源,并已在航空、航天、航海、人造卫星、小型医疗仪器及军用通讯设备领域中逐步替代传统的电池。

聚合物锂离子电池除具有液态锂离子电池的优点外,由于采用不流动电解质,还具有安全性能更好的优点,因此,可以制成任意形状和任意尺寸的超薄形电池,因而更适合作为微型电器的电源,应用范围更广。自 1999 年聚合物锂离子电池实现产业化以来,已部分替代液态锂离子电池。

锂离子电池的应用前景十分广阔,据统计,目前,仅移动电话使用的电池中锂离子电池就占 70% 以上,而中国的移动电话用户为全球第一,从 1998 年底的 4200 万用户激增到 2001 年底的 14480 万户,已占中国 12.76 亿人口的 11%,中国已成为全世界移动电话用户规模最大的国家,并且今后几年的用户还将继续扩大,这表明锂离子电池还有很大的潜在市场。随着高新技术的发展和人民生活水平的提高,锂离子电池制造技术的进步和电池成本的下降,又将大大加快现代移动通讯和家用电器的发展速度,并促进国防军工、电信技术的发展。可以预言,锂离子电池将成为 21 世纪人造卫星、宇宙飞船、潜艇、鱼雷、军用导弹、火箭、飞机等现代高

科技领域的重要化学电源之一。大容量、高功率的动力型锂离子电池将成为环保型电动汽车的理想电源。

本书在阐述锂离子电池的理论基础上,论述了锂离子电池的组成、相关电极材料的结构和性能、锂离子电池的设计和制造技术,介绍了锂离子电池的检测方法和维护常识,反映了锂离子电池的理论研究和工艺技术的最新成果。书中收集了很有参考价值的图表、工艺技术参数和试验数据。

全书共分10章,郭炳焜撰写第1,2,3,4章及附录,并负责全书统稿和加工修改;徐徽撰写第5,6章;王先友撰写第7,9,10章;肖立新撰写第8章。

本书是作者从事化学电源教学和科研的总结,在编写本书的过程中,作者参考了国外的有关专著和国内外大量的文献资料,查阅了自1995年以来,《电化学》、《电源技术》、《电池》、《电池工业》和1998年以来,《锂电池专讯》、《电池快讯》、《电池文摘》(内部资料)、《电池报导》(内部资料)等刊物上发表的专题文献,收集了自1995年以来,国内外召开的化学电源学术会议论文集中的锂离子电池专题技术资料,书中引用了参考文献中的部分内容、图表和数据,在此,特向书刊的作者表示诚挚的谢意。

本书是在中南大学出版社的鼓励和帮助下出版的。在本书的编写过程中,得到了许多专家、学者的支持和帮助,尹爱君博士提供了部分专题资料,毛长松副教授、杨松青教授、秦毅红教授、任风莲教授、陈文汨教授、石西昌博士等翻译了部分专题文献参考资料,作者对他们的关心和付出的辛勤劳动表示衷心的感谢。

由于作者水平有限,特别是锂离子电池的生产实践经验不足,书中难免会出现一些错误和不妥之处,敬请广大读者批评指正。

编著者

2002年4月

目 录

第 1 章 锂离子电池概论	(1)
1.1 锂离子电池的发展简史	(1)
1.2 锂离子电池性能	(4)
1.2.1 电池电动势	(5)
1.2.2 电池内阻	(5)
1.2.3 开路电压和工作电压	(6)
1.2.4 电池的容量与比容量	(7)
1.2.5 电池的能量和比能量	(9)
1.2.6 电池的功率和比功率.....	(10)
1.2.7 贮存性能和自放电.....	(11)
1.2.8 电池寿命.....	(11)
1.2.9 锂离子电池的性能.....	(12)
1.3 锂离子电池的应用前景.....	(17)
1.3.1 电池成本.....	(17)
1.3.2 电动汽车(EV, Electric Vehicle)用锂离子电池	(18)
1.3.3 锂离子电池发展前景.....	(32)
第 2 章 锂离子电池的理论基础	(34)
2.1 电池工作原理.....	(34)
2.2 锂离子电池特性.....	(36)
2.2.1 锂离子电池电动势.....	(38)
2.2.2 锂离子电池的开路电压 U_{oc}	(40)

2.2.3	输出功率	(41)
2.2.4	锂离子电池的内阻	(43)
2.2.5	电池放电曲线	(45)
2.3	正极材料的结构和性能	(47)
2.3.1	正极材料的热力学性质	(48)
2.3.2	正极材料特性	(52)
2.3.3	正极活性物质的结晶化学和电化学	(55)
2.4	碳材料的结构和性能	(76)
2.4.1	碳材料的结构	(76)
2.4.2	碳材料的结构缺陷	(80)
2.4.3	锂-石墨层间化合物	(81)
2.4.4	锂嵌入碳材料的电化学	(87)
第3章	正极材料	(93)
3.1	正极材料制备方法	(93)
3.1.1	高温固相合成法	(94)
3.1.2	低温合成法	(94)
3.2	LiCoO ₂ 合成	(94)
3.2.1	高温固相合成法	(95)
3.2.2	溶胶-凝胶法	(99)
3.3	LiNiO ₂ 合成	(99)
3.4	LiMnO ₂ 的合成	(101)
3.4.1	高温固相合成法	(101)
3.4.2	低温合成法	(101)
3.4.3	离子交换法	(102)
3.5	LiMn ₂ O ₄ 合成	(102)
3.5.1	高温固相合成法	(102)
3.5.2	低温合成法	(103)

3.6	正极材料改性	(106)
3.6.1	LiCoO ₂ 改性	(106)
3.6.2	LiNiO ₂ 改性	(111)
3.6.3	LiMn ₂ O ₄ 改性	(116)
3.6.4	锰结核	(135)
3.6.5	纳米 MnO ₂	(140)
第4章	负极材料	(145)
4.1	碳负极材料的发展	(145)
4.2	碳负极材料分类	(148)
4.2.1	石墨	(149)
4.2.2	软碳(Soft Corbon)	(153)
4.2.3	硬碳(Hard Carbon)	(156)
4.3	负极材料制备	(158)
4.3.1	石墨负极材料的制备	(158)
4.3.2	石墨电极的充放电性能	(159)
4.4	碳材料改性	(162)
4.4.1	碳材料结构改性	(163)
4.4.2	碳材料表面改性	(165)
4.4.3	复合碳材料	(166)
4.4.4	碳材料掺杂	(168)
4.5	改性碳材料的制备技术	(168)
4.5.1	石墨材料改性	(168)
4.5.2	石油焦热处理	(170)
4.5.3	热解沥青	(171)
4.5.4	酚醛树脂热处理	(171)
4.6	新型负极材料	(172)
4.6.1	氮化物	(172)

4.6.2	锡基负极材料	(176)
4.6.3	锂钛复合氧化物	(181)
4.6.4	纳米碳管	(184)
第5章	锂离子电池的电解液	(188)
5.1	有机电解液的性能要求	(189)
5.2	有机溶剂	(190)
5.2.1	有机溶剂的分类	(190)
5.2.2	常用的几种有机溶剂	(198)
5.3	电解质	(201)
5.3.1	无机阴离子盐	(201)
5.3.2	有机阴离子盐	(202)
5.4	电解液	(202)
5.4.1	电解液的电导率	(202)
5.4.2	电解液电导率的影响因素	(203)
5.5	电解液组成对电极性能的影响	(213)
5.5.1	电解液组成对负极性能的影响	(213)
5.5.2	电解液组成对正极性能的影响	(217)
5.6	电解液中的添加剂及作用	(220)
5.6.1	改善界面特性用添加剂	(220)
5.6.2	改善电解液导电能力用添加剂	(222)
5.6.3	过充电保护添加剂	(222)
5.7	常用有机溶剂的制备	(223)
5.7.1	环状碳酸酯(EC,PC)的合成	(223)
5.7.2	链状碳酸酯的合成	(223)
5.7.3	碳酸酯的精制	(224)
5.7.4	碳酸酯产品的性能	(227)
5.8	电解质 LiPF_6 盐的制备	(227)

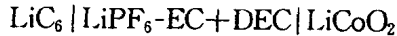
5.8.1	化学合成法	(227)
5.8.2	配合物法	(229)
5.8.3	溶液法	(230)
第6章	隔膜及粘结剂	(231)
6.1	隔膜	(231)
6.1.1	隔膜的分类	(231)
6.1.2	隔膜的性能	(234)
6.1.3	隔膜的性能评价	(235)
6.1.4	隔膜材料的制造技术	(246)
6.2	粘结剂	(249)
6.2.1	粘结剂的种类	(249)
6.2.2	锂离子电池用粘接剂	(250)
6.2.3	PVdF 粘结剂	(253)
第7章	锂离子电池结构和制造工艺	(259)
7.1	电池的结构	(259)
7.1.1	圆柱形锂离子电池的结构	(260)
7.1.2	方形锂离子电池结构	(260)
7.1.3	扣式锂离子电池结构	(262)
7.2	锂离子电池的制造	(264)
7.2.1	正极制造	(266)
7.2.2	极片浆料涂布	(273)
7.2.3	负极制造	(277)
7.3	电解液和隔膜	(280)
7.3.1	电解液	(280)
7.3.2	隔膜	(282)
7.4	电池装配	(283)
7.5	锂离子电池的化成与分选	(284)

7.5.1	锂离子电池的化成	(284)
7.5.2	锂离子电池的分选	(285)
第8章	聚合物锂离子电池	(291)
8.1	聚合物锂离子电池的发展	(291)
8.2	聚合物锂离子电池的命名与分类	(295)
8.3	聚合物锂离子电池的工作原理	(295)
8.4	聚合物锂离子电池的性能	(297)
8.5	聚合物电解质	(297)
8.5.1	聚合物电解质的发展	(297)
8.5.2	聚合物电解质的表征	(298)
8.6	聚合物电解质的分类	(307)
8.6.1	固体聚合物电解质(SPE)	(308)
8.6.2	凝胶聚合物电解质(GPE)	(311)
8.6.3	凝胶聚合物电解质的制备	(315)
8.7	聚合物锂离子电池的结构和制造工艺	(322)
8.7.1	聚合物锂离子电池的结构	(322)
8.7.2	聚合物锂离子电池制造工艺	(324)
8.8	电动车用聚合物锂电池	(329)
8.9	新型聚合物锂离子电池	(331)
8.9.1	TiS ₂ 为负极的聚合物锂离子电池	(331)
8.9.2	Dion 电池(Dion Plastic Battery)	(333)
8.9.3	聚合物正极材料的研究与开发	(335)
8.10	聚合物锂离子电池的发展前景	(338)
第9章	锂离子电池设计及性能检测技术	(340)
9.1	电池设计	(340)
9.1.1	电池设计基础	(340)
9.1.2	电池设计的基本步骤	(346)

9.1.3	锂离子电池设计举例	(349)
9.2	电池性能检测技术	(352)
9.2.1	电池的基本性能	(352)
9.2.2	锂离子电池性能检测标准(GB/T18287—2000)	(355)
9.2.3	充放电性能测试	(360)
9.2.4	电池容量的测定	(367)
9.2.5	电池寿命及检测技术	(369)
9.2.6	电池内阻、内压的测定.....	(372)
9.2.7	锂离子电池温度特性测定	(373)
9.2.8	自放电及贮存性能的测试	(376)
9.2.9	安全性能测试	(379)
第10章	锂离子电池的使用和维护	(383)
10.1	锂离子电池的特点.....	(383)
10.2	锂离子电池的正确使用方法.....	(383)
10.3	锂离子电池的充放电过程及其保护器.....	(384)
10.3.1	锂离子电池的电性能特性.....	(384)
10.3.2	锂离子电池的充电及充电器.....	(385)
附表1	标准氧化-还原电位 φ^\ominus (25℃)	(390)
附表2	参比电极	(392)
附表3	一些活性物质的电化当量和电压	(393)
附表4	不同温度下 H₂SO₄ 溶液的密度与质量分数对照表	(397)
附表5	氢氧化钾水溶液的密度和浓度 (20℃)	(399)
附表6	氢氧化钠水溶液的密度和浓度 (20℃)	(401)
附表7	符号表	(402)
参考文献	(403)

第 1 章 锂离子电池概论

锂离子电池目前有液态锂离子电池(LIB)和聚合物锂离子电池(PLIB)两类。其中,液态锂离子电池是指 Li^+ 嵌入化合物为正、负极的二次电池。正极采用锂化合物 LiCoO_2 , LiNiO_2 或 LiMn_2O_4 , 负极采用锂-碳层间化合物 Li_xC_6 。电解质为溶解有锂盐 LiPF_6 , LiAsF_6 等的有机溶液。典型的电池体系为



在充、放电过程中, Li^+ 在两个电极之间往返嵌入和脱嵌, 被形象地称为“摇椅电池”(Rocking Chair Batteries, 缩写为 RCB)。

聚合物锂离子电池的正极和负极与液态锂离子电池相同, 只是原来的液态电解质改为含有锂盐的凝胶聚合物电解质。目前, 正在研究和开发的电池正极也采用聚合物的聚合物锂离子电池。

锂离子电池由于工作电压高(3.6V, 是镉-镍、氢-镍电池的三倍)、体积小(比氢-镍电池小 30%)、质量轻(比氢-镍电池轻 50%)、比能量高($140\text{Wh} \cdot \text{kg}^{-1}$, 是镉-镍电池的 2~3 倍, 氢-镍电池的 1~2 倍)、无记忆效应、无污染、自放电小、循环寿命长, 是 21 世纪发展的理想能源。

1.1 锂离子电池的发展简史

锂电池和锂离子电池是 20 世纪开发成功的新型高能电池。

锂电池一般指锂一次电池和锂二次电池。这种电池的负极是金属锂, 正极用 MnO_2 , SOCl_2 , SO_2 , $(\text{CF}_3)_n$ 等。其中锂一次电池的研究始于 20 世纪 50 年代, 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、贮存寿命长等优点,已广泛应用于军事和民用小型电器中,如移动电话、便携式计算机、摄像机、照相机等,部分代替了传统电池。已实用化的锂电池有Li-MnO₂, Li-I₂, Li-CuO, Li-SOCl₂, Li-(CF_x)_n, Li-SO₂, Li-Ag₂CrO₄等。锂二次电池因安全性能尚未完全解决,目前仍处于实验研究阶段。

锂离子电池研究始于20世纪80年代,1990年日本Nagoura等人研制成以石油焦为负极、LiCoO₂为正极的锂离子二次电池:



同年,Moli和Sony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一种以聚糖醇热解碳(PFA)为负极的锂离子电池。

1993年,美国Bellcore(贝尔电讯公司)首先报导了采用PVdF工艺制造成聚合物锂离子电池(PLIB)。

国内生产聚合物锂离子电池的厂家也在20世纪90年代相继问世,1999年12月厦门宝龙工业有限公司、2000年7月广东惠州TCL金能电池有限公司先后投产。

据统计,全世界锂离子电池的产量增长速度很快,表1-1列出了历年锂离子电池的产量。

表 1-1 锂离子电池产量/亿只

年 份	1997	1998	1999	2000
液态锂离子电池(LIB)	1.98	2.80	4.0	4.3
聚合物锂离子电池(PLIB)			0.05	0.21
合 计	1.98	2.80	4.05	4.51

锂离子电池性能如表1-2。

表 1-2 锂离子电池性能

类型	方 型				圆 柱 形				
型 号	093448	063048	063067	103463	18650	18500	17670	17500	14500
容量 /(mA·h)	1000	600	900	1600	1500~1600	950	1300	900	550
内阻/mΩ	<60	<70	<60	<50	50~80			<70	
循环寿命/次	500	500	500	500	500(0.5C)			1000	
比能量 /(Wh·kg ⁻¹)					122	108		103	
质量/g	39	25	33	44	40	30	37	24	19
贮存特性 (1个月自放电)					10%	10%		10%	

聚合物锂离子电池容量比目前的液态锂离子电池容量大一些,且由于聚合物电池材料柔软,电池不漏液,易于制成超薄型和任意形状的电池。因此,聚合物锂离子电池是小型电器,如笔记本电脑、移动电话、摄像机、照相机等的理想电源。液态锂离子电池与聚合物锂离子电池性能如表 1-3。

表 1-3 锂离子电池性能比较

厂 家	型 号	C(容量) /(mA·h)	W'(比能量)/		m(质量) /g
			(Wh·kg ⁻¹)	(Wh·L ⁻¹)	
液态锂离子电池(LIB) (日本三洋公司)	UF463048P	500	135	300	14
聚合物锂离子电池(PLIB) (日本 Sony 公司)	UP38352	580	125	290	16

电动汽车、航天和储能等部门用的大容量锂离子电池正处于开发试验阶段。1995年 Sony 公司(Sony Energytec Corp.)试制的大型锂离子电池(100Ah)经 Nissan 公司(Nissan Motor Co)试