

聚合物锂离子电池

POLYMER LITHIUM ION BATTERIES

吴宇平 张汉平 吴 锋 李朝晖 编著



化学工业出版社

TM911

9

2007

聚合物锂离子电池

POLYMER LITHIUM ION BATTERIES

吴宇平 张汉平 吴 锋 李朝晖 编著



化学工业出版社

· 北京 ·

聚合物锂离子电池作为新兴的动力源,正处于蓬勃发展时期,进一步研究和开发对发展与能源密切相关的各项产业具有非常重要的意义。本书的许多内容反映了国际、国内的最新研究和生产成果。本书基本概念清楚,思路清晰,内容全面,易于读者理解。

本书对从事锂离子电池和聚合物锂离子电池研究、开发和生产人员而言,具有较高的参考价值和实践指导意义,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

聚合物锂离子电池/吴宇平等编著. —北京:化学工业出版社, 2006. 10
ISBN 978-7-5025-9568-5

I. 聚… II. 吴… III. 高聚物-锂电池
IV. TM911

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2006) 第 128722 号

聚合物锂离子电池

吴宇平 张汉平 吴 锋 李朝晖 编著

责任编辑:朱 彤

文字编辑:管景岩

责任校对:周梦华

封面设计:张 辉

*

化学工业出版社出版发行

(北京市东城区青年湖南街 13 号 邮政编码 100011)

购书咨询:(010)64518888

购书传真:(010)64519686

售后服务:(010)64518899

<http://www.cip.com.cn>

*

新华书店北京发行所经销

大厂聚鑫印刷有限责任公司印刷

三河市延风装订厂装订

开本 720mm×1000mm 1/16 印张 22 1/4 字数 432 千字

2007 年 1 月第 1 版 2007 年 1 月北京第 1 次印刷

ISBN 978 7-5025 9568 5

定 价:46.00 元

版权所有 违者必究

该书如有缺页、倒页、脱页者,本社发行部负责退换

前言

在国内外前辈和同行的大力支持、鼓励下，我们曾经出版了《锂离子二次电池》、《锂离子电池——应用与实践》两本专著。然而随着技术的发展，诞生的聚合物锂离子电池又有了长足的发展，因此很有必要编写一本新的专著，让国内同行，尤其是产业界人士，更多地了解国际上在该方面的发展动向。为此，我们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合作，并在国内外同行的大力支持下，编写了本专著。

本专著主要讲述聚合物锂离子电池的发展，聚合物电解质，正极材料，负极材料，聚合物锂离子电池的生产、检测、充放电行为及其应用。其中聚合物电解质包括全固态聚合物电解质和凝胶聚合物电解质，正极材料包括实用正极材料和其它正极材料，负极材料包括实用负极材料和其它负极材料。

本书的出版得到了国家自然科学基金委、上海市科委、上海市科技出版基金委的支持。另外，书后附录中与锂离子电池有关的主要企业对本书出版也给予了很大的帮助和支持，在此表示衷心感谢。感谢德国洪堡基金委（Kind donations from Humboldt Foundation are greatly appreciated）的支持。国内外有关专家和技术人员（按姓氏字母顺序排列）如 H. Abiko, H. Desilvestro, 董全峰, W. Farnham, G. Fey, R. Friedlein, D. Golodnitsky, J. T. Lee, B. Y. Liaw, L. Kavan, T. L. Kulova, H. Maleki, P. Novak, H. Ota, B. Ravdel, D. Shu, P. Stroeve, T. Takamura, R. Thirunakaran, C. S. Wang 和朱江等给予了大力支持和帮助，在此深表谢意。

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了大力支持和帮助，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，感谢刘浩、赵娜红、高杰、张涛等，他们在本书的编写过程中做了许多有益的校对工作。

由于时间关系，书中错误在所难免，敬请国内外同行多加指正。

编者

2006年10月

目 录

1 聚合物锂离子电池的发展	1
1.1 锂离子电池的诞生及其原理	1
1.2 锂离子电池的优缺点及其发展	4
1.2.1 锂离子电池的优点	4
1.2.2 锂离子电池的缺点	5
1.2.3 锂离子电池的发展	5
1.3 聚合物锂离子电池的诞生、原理及其特点	6
1.3.1 聚合物锂离子电池的诞生和原理	6
1.3.2 聚合物锂离子电池的特点	7
1.4 聚合物锂离子电池的发展及其种类	7
1.5 聚合物锂离子电池的结构	8
1.6 金属锂聚合物电池	8
1.7 本书内容说明	9
参考文献	10
2 全固态聚合物电解质	11
2.1 聚合物电解质的发展及分类	11
2.2 聚合物电解质的相结构	12
2.3 聚合物电解质的离子导电模型	14
2.4 聚氧化乙烯	15
2.4.1 与其它聚合物共混	18
2.4.2 形成共聚物	18
2.4.3 生成交联聚合物	23
2.4.4 形成枝状聚合物	26
2.4.5 改变掺杂盐	27
2.4.6 加入无机填料	28
2.4.7 加入有机增强剂	36
2.4.8 增加主链的柔性	37

2.4.9 其它方法	40
2.5 单离子聚合物电解质	40
2.6 其它聚合物电解质	45
2.6.1 聚合物电解质之间的复合	45
2.6.2 有机-无机复合电解质	46
2.6.3 其它聚合物电解质	48
2.7 熔融盐电解质	50
2.8 聚合物电解质与电极的界面	53
参考文献	55
3 凝胶聚合物电解质	59
3.1 凝胶聚合物电解质的研究及其分类	59
3.2 凝胶聚合物电解质中常用的增塑剂及其电化学性能	60
3.2.1 支持电解质锂盐	60
3.2.2 增塑剂的选择要求	63
3.2.3 增塑剂体系的其它性能改进	65
3.3 PEO 基凝胶电解质	70
3.3.1 非交联 PEO 凝胶电解质	71
3.3.2 交联 PEO 凝胶电解质	73
3.3.3 加入填料的凝胶聚合物电解质	75
3.4 PAN 基凝胶电解质	77
3.4.1 PAN 基凝胶电解质的作用机理和影响因素	77
3.4.2 聚丙烯腈共聚物的凝胶聚合物电解质	79
3.4.3 PAN 交联凝胶电解质	80
3.5 PMMA 基凝胶电解质	80
3.5.1 PMMA 基凝胶电解质的电化学性能	81
3.5.2 PMMA 基凝胶电解质的改性	82
3.6 含氟凝胶聚合物电解质	87
3.6.1 含氟聚合物的物理性能	87
3.6.2 含氟体系凝胶聚合物的制备及其电化学性能	89
3.6.3 含氟聚合物凝胶电解质的改性	91
3.7 其它类型的凝胶聚合物电解质	94
3.8 凝胶聚合物电解质的制备	97
参考文献	100
4 实用正极材料	104

4.1 实用正极材料的种类	104
4.2 氧化钴锂正极材料	104
4.2.1 氧化钴锂的热稳定性	106
4.2.2 氧化钴锂的电化学性能	106
4.2.3 氧化钴锂的改性	108
4.2.4 其它方法制备的 LiCoO_2	114
4.3 氧化镍锂正极材料	115
4.3.1 氧化镍锂的物理化学性能	115
4.3.2 固相反应制备的氧化镍锂及其电化学性能	116
4.3.3 氧化镍锂的改性	117
4.3.4 其它方法制备的氧化镍锂	124
4.4 尖晶石氧化锰锂 LiMn_2O_4 正极材料	125
4.4.1 尖晶石 LiMn_2O_4 的结构和电化学性能	125
4.4.2 尖晶石 LiMn_2O_4 的制备	126
4.4.3 尖晶石 LiMn_2O_4 容量衰减原因	127
4.4.4 尖晶石 LiMn_2O_4 的改性	128
4.4.5 尖晶石 LiMn_2O_4 的其它制备方法	136
4.5 LiFePO_4 正极材料	137
4.5.1 LiFePO_4 的一些物理化学性能	137
4.5.2 LiFePO_4 的热性能	138
4.5.3 LiFePO_4 的改性	139
4.5.4 采用其它方法	142
4.6 三元复合正极材料	143
4.6.1 $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ 的结构	143
4.6.2 $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ 的电化学反应特征	144
4.6.3 合成方法对电化学性能的影响	145
4.6.4 $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ 的掺杂改性	146
4.6.5 $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ 的同系物	148
4.7 正极材料的表面膜	149
4.8 部分工业产品及其性能	151
4.8.1 部分工业氧化钴锂产品及其性能	151
4.8.2 部分工业氧化镍锂产品及其性能	151
4.8.3 其它工业正极产品	152
参考文献	153
5 其它正极材料的研究	160

5.1 钒氧化物的种类	160
5.2 α - V_2O_5 及其锂化衍生物	160
5.2.1 五氧化二钒的制备	160
5.2.2 五氧化二钒的电化学性能	161
5.2.3 五氧化二钒的改性	164
5.2.4 五氧化二钒的表面膜	166
5.2.5 五氧化二钒的锂化产物及其电化学性能	166
5.3 $Li_{1+x}V_3O_8$	167
5.3.1 $Li_{1+x}V_3O_8$ 的合成方法	168
5.3.2 $Li_{1+x}V_3O_8$ 的电化学性能	168
5.3.3 $Li_{1.2}V_3O_8$	170
5.4 其它钒氧化物	171
5.5 正交 $LiMnO_2$	172
5.5.1 正交 $LiMnO_2$ 的结构	172
5.5.2 正交 $LiMnO_2$ 的制备方法	174
5.5.3 正交 $LiMnO_2$ 的电化学性能	174
5.5.4 正交 $LiMnO_2$ 性能的改善	175
5.6 5V 正极材料	182
5.6.1 尖晶石结构 $LiMn_{2-x}M_xO_4$	182
5.6.2 尖晶石结构 $LiMn_{2-x}Cr_xO_4$	183
5.6.3 尖晶石结构 $LiMn_{2-x}Fe_xO_4$	183
5.6.4 尖晶石结构 $LiMn_{2-x}Co_xO_4$	183
5.6.5 尖晶石结构 $LiMn_{2-x}Ni_xO_4$	184
5.6.6 尖晶石结构 $LiMn_{2-x}Cu_xO_4$	190
5.6.7 反尖晶石 $V[LiM]O_4$ ($M = Ni, Co$)	190
5.6.8 其它 5V 化合物	192
5.7 多原子阴离子正极材料	193
5.7.1 层状结构 $VOPO_4$ 及其锂化物	193
5.7.2 NASICON 的多原子阴离子正极材料	195
5.7.3 其它多原子阴离子正极材料	196
5.8 其它正极材料	198
参考文献	199
6 实用负极材料	203
6.1 负极材料的研究	203

6.2 碳材料的一些基本性能	203
6.2.1 碳材料的结构	203
6.2.2 石墨晶体的拉曼光谱	204
6.2.3 碳材料的种类	205
6.2.4 碳化过程和石墨化过程	205
6.2.5 碳材料的表面结构	206
6.3 石墨化碳负极材料	207
6.3.1 石墨化中间相碳微珠	207
6.3.2 石墨	212
6.3.3 石墨化碳纤维	215
6.3.4 其它石墨化碳材料	217
6.4 石墨化碳负极材料的一些通性	217
6.5 石墨化碳负极材料的改性	219
6.5.1 引入非金属	219
6.5.2 引入金属元素	220
6.5.3 表面处理	221
6.5.4 采用机械化学法	227
6.5.5 其它方法	228
6.6 碳负极材料表面的 SEI 膜	229
6.7 负极材料在锂离子电池中的热效应	232
6.8 碳负极材料在使用过程中的一些注意事项	233
6.8.1 导电剂的影响	233
6.8.2 黏合剂的影响	234
6.8.3 其它因素的影响	236
6.9 比表面积的影响	239
6.10 部分工业产品及其性能	239
参考文献	241
7 其它负极材料的研究	244
7.1 其它负极材料的种类	244
7.2 无定形碳负极材料	244
7.2.1 小分子裂解碳	244
7.2.2 聚合物裂解碳	245
7.2.3 低温处理其它碳前驱体	246
7.2.4 无定形碳材料的一些通性	247

7.2.5 锂在无定形碳材料中的储存机理	248
7.2.6 无定形碳材料的改性	249
7.3 氮化物	252
7.4 硅及其复合物	254
7.5 锡基氧化物和锡化物	259
7.5.1 氧化物的研究	259
7.5.2 复合氧化物	261
7.5.3 锡盐	263
7.5.4 其它锡化物	263
7.6 新型合金	264
7.6.1 硅基合金	265
7.6.2 锡基合金	266
7.6.3 锑基合金负极材料	272
7.6.4 其它合金	274
7.7 钛的氧化物	276
7.7.1 $\text{Li}_{4/3}\text{Ti}_{5/3}\text{O}_4$ 的结构和电化学性能	276
7.7.2 $\text{Li}_{4/3}\text{Ti}_{5/3}\text{O}_4$ 的改性	277
7.7.3 其它钛化合物负极材料	281
7.8 纳米氧化物负极材料	282
7.9 碳纳米管	284
7.9.1 多壁碳纳米管	285
7.9.2 单壁碳纳米管	286
7.10 其它负极材料	287
7.11 金属锂	289
参考文献	291
8 聚合物锂离子电池的生产和检测	297
8.1 聚合物锂离子电池的构成	297
8.2 聚合物锂离子电池的生产流程	297
8.2.1 聚合物锂离子电池的生产	297
8.2.2 大型聚合物锂离子电池的生产	302
8.2.3 金属锂聚合物电池的生产	305
8.3 聚合物锂离子电池的化成和分容、出厂检验 和实验室聚合物锂离子电池的检测	305
8.3.1 聚合物锂离子电池的化成和分容	306

8.3.2 聚合物锂离子电池的出厂检验	307
8.3.3 实验室聚合物锂离子电池的检测	307
8.4 聚合物锂离子电池的安全检测	308
参考文献	308
9 聚合物锂离子电池的充放电行为	310
9.1 聚合物锂离子电池的充放电方式	310
9.2 聚合物锂离子电池的充放电行为	313
9.3 金属锂聚合物电池的充放电行为	322
9.4 大容量聚合物锂离子电池的充放电行为	323
参考文献	324
10 聚合物锂离子电池的应用	326
10.1 电子产品	326
10.2 交通工具	328
10.2.1 现代汽车	328
10.2.2 电动自行车	328
10.2.3 纯电动汽车	329
10.2.4 混合动力汽车	334
10.3 航空航天	335
10.4 军事	336
10.5 其它	337
10.5.1 医疗	337
10.5.2 电力储存系统	339
10.5.3 其它方面	340
参考文献	340
附录 国内与聚合物锂离子电池有关的一些主要企业名录	342



聚合物锂离子电池的发展

1.1 锂离子电池的诞生及其原理

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^[1]。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（见表 1-1），其中常见的为 $\text{Li} // \text{MnO}_2$ 、 $\text{Li} // \text{CF}_x$ ($x < 1$)、 $\text{Li} // \text{SOCl}_2$ 。前两者主要是民用，后者主要是军用。与一般的原电池相比，它具有以下明显的优点。

表 1-1 部分锂原电池及其电化学性能

电 解 液	正 极	电 池 反 应	电压/V	放电曲线
无机电解液	SO_2	$2\text{Li} + 2\text{SO}_2 \longrightarrow \text{Li}_2\text{S}_2\text{O}_4$	3.1	很平稳
	SOCl_2	$4\text{Li} + 2\text{SOCl}_2 \longrightarrow 4\text{LiCl} + \text{S} + \text{SO}_2$	3.6	
	SO_2Cl_2	$2\text{Li} + \text{SO}_2\text{Cl}_2 \longrightarrow 2\text{LiCl} + \text{SO}_2$	3.9	平稳
有机电解液	MnO_2	$\text{Li} + \text{MnO}_2 \longrightarrow \text{LiMnO}_2$	3.0	较平稳
	$(\text{CF}_4)_n$	$n\text{xLi} + (\text{CF}_4)_n \longrightarrow \text{nxLiF} + n\text{C}$	3.1	较平稳
	Bi_2O_3	$6\text{Li} + \text{Bi}_2\text{O}_3 \longrightarrow 3\text{Li}_2\text{O} + 2\text{Bi}$	2.0	较平稳
	FeS_2	$4\text{Li} + \text{FeS}_2 \longrightarrow 2\text{Li}_2\text{S} + \text{Fe}$	1.8	双坪阶
	CuO	$2\text{Li} + \text{CuO} \longrightarrow \text{Li}_2\text{CuO}$	2.35	开始电压降大
	Ag_2CrO_4	$2\text{Li} + \text{Ag}_2\text{CrO}_4 \longrightarrow \text{Li}_2\text{CrO}_4 + 2\text{Ag}$	3.35	双坪阶
	V_2O_5	$\text{Li} + \text{V}_2\text{O}_5 \longrightarrow \text{LiV}_2\text{O}_5$	3.6	双坪阶

- 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 以上。
- 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 -40~70℃ 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。

⑤ 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锂二次电池的研究。

随着人口的日益增加, 截至 2006 年 2 月 25 日, 全球人口已经达到了 65 亿, 预计到 2012 年 10 月 18 日将达到 70 亿, 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了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。但是在充电的时候, 由于金属锂电极表面的不均匀(凹凸不平)导致表面电位分布不均匀, 从而造成锂不均匀沉积。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”, 造成不可逆的锂; 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。其中具有代表性的是 20 世纪 70 年代末 Exxon 公司研究的 $\text{Li} // \text{TiS}_2$ 体系。尽管 Exxon 公司未能将该锂二次电池体系实现商品化, 但是它大大推动了锂二次电池的研究和发展。后来加拿大成立了 Moli 公司, 该公司的正极材料为 MoS_2 , 负极为金属锂。尽管该公司初期取得了良好的经济效益, 但是 1989 年的一起爆炸事件导致该公司破产, 后来被日本企业收购。这些公司之所以没有能够取得根本性的市场胜利, 是由于没有根本解决以金属锂或其合金为负极的锂二次电池的循环寿命和安全问题, 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。

1980 年, Goodenough 等提出以氧化钴锂 (LiCoO_2) 为正极材料的锂充电电池, 揭开了锂离子电池的雏形。1985 年发现碳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。20 世纪 80 年代末、90 年代初, Moli 公司和 Sony 公司发现用具有石墨结构的碳材料取代金属锂负极, 正极则采用锂与过渡金属的复合氧化物如氧化钴锂 (LiCoO_2)。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

墨化碳材料形成的插入化合物（intercalation compound） LiC_6 的电位与金属锂的电位相差不到 0.5V，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，该过程可逆性很好，组成的锂二次电池体系循环性能非常优良。另外，碳材料便宜，没有毒性，且处于放电状态时在空气中比较稳定，避免活泼金属锂的使用和枝晶的产生，明显改善了循环寿命，从根本上解决了安全问题。因此在 1991 年，该二次电池就实现了商品化。

按照经典的电化学命名规则，充电电池的命名应该是正极在前、负极在后，这样该电池体系应该命名为“氧化钴锂-石墨充电电池”。但是这对于普通老百姓而言，不容易记，因此应该有一个简单的名字。由于充放电过程是通过锂离子的移动实现的，日本人便以此为理由，命名为“lithium ion battery”，因此我国便将其称为“锂离子电池”。对于该电池体系的命名而言，不应该求全责备，因为单从名字上不可能对其性质有所了解，但是该命名从另外一种意义上反映了知识的原创性。在中国，电池界和普通老百姓更是将“锂离子电池”简称为“锂电”。在本书中，还是称为锂离子电池。

锂离子电池的充放电原理（以石墨为负极、层状复合氧化物为正极为例）也可以简示如图 1-1。

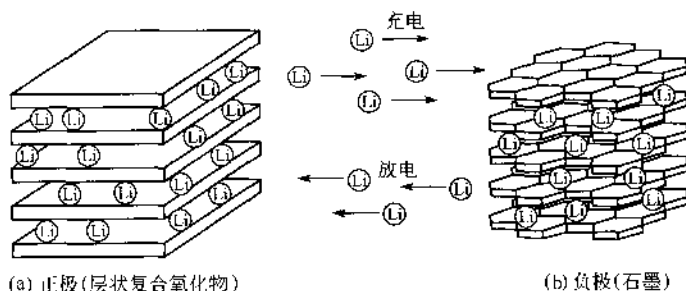
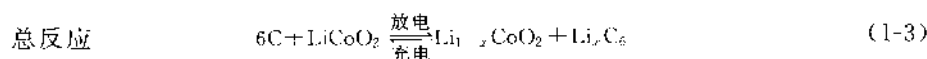
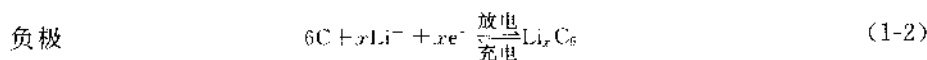
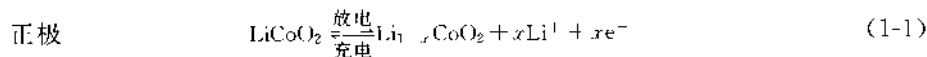


图 1-1 锂离子电池的充放电原理示意图

电极反应如下：



在正极中（以 LiCoO_2 为例）， Li^+ 和 Co^{3+} 各自位于立方紧密堆积氧层中交替的八面体位置。充电时，锂离子从八面体位置发生脱嵌，释放一个电子， Co^{3+} 氧化为 Co^{4+} ；放电时，锂离子嵌入到八面体位置，得到一个电子， Co^{4+} 还原为 Co^{3+} 。而在负极中，当锂插入到石墨结构中后，石墨结构与此同时得到一

个电子。电子位于石墨的墨片（graphene）分子平面上，与锂离子之间发生一定的静电作用，因此锂在负极中的原子大小比在正极中要大。在多种有关锂离子电池工作原理示意图中，图 1-1 也可以作为一个比较客观的简单示意图。在“锂离子电池”命名以前，也有人将该种类型的锂二次电池称为“摇椅电池”，认为锂在正极和负极之间来回摆动，事实上，该称呼只是一种形象的说明，而不是真实的反映，因此该称呼在 1994 年以后就基本上不采用了。

1.2 锂离子电池的优缺点及其发展

锂离子电池自其原形诞生以来，随着技术的不断进步，其性能较以前有了明显提高。就目前的化学二次电源来看，它具有无可替代的作用。下面对其一些优点和缺点进行简单的说明。

1.2.1 锂离子电池的优点

锂离子电池具有以下优点。

① 能量密度高，其体积能量密度和质量能量密度分别可达 $450\text{W} \cdot \text{h}/\text{dm}^3$ 和 $150\text{W} \cdot \text{h}/\text{kg}$ ，而且还在不断提高。例如，对于圆柱形 18650 锂离子电池而言，比能量密度、比功率密度等自 1999 年以来得到了明显提高，如图 1-2 所示。最高的质量能量密度达到 $193\text{W} \cdot \text{h}/\text{kg}$ ，比 1999 年报道的高 90%，只比美国能源部的长期目标 $200\text{W} \cdot \text{h}/\text{kg}$ 低 5%（Annex V, The International Energy Agency Implementing Agreement for Electric Vehicle Technologies and Programs, Outlook Document, 1996~1997.16）。电池的能量密度自 1999 年来提高了 2 倍，比美国能源部的长期目标 $300\text{W} \cdot \text{h}/\text{dm}^3$ 高约 70%^[2]。

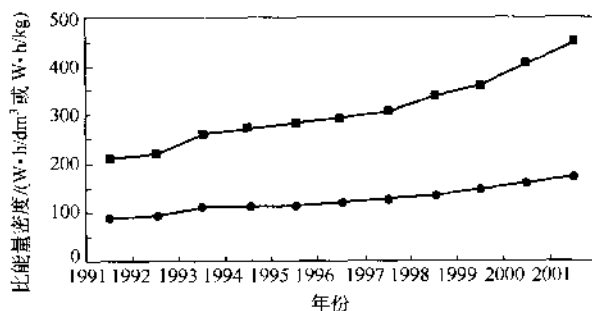


图 1-2 18650 型锂离子电池的能量密度发展趋势

● 质量比能量；■ 体积比能量

② 平均输出电压高（约 3.6V），为 Ni-Cd、Ni-MH 电池的 3 倍。

③ 输出功率大。

- ④ 自放电小，每月 10% 以下，不到 Ni-Cd、Ni-MH 的一半。
- ⑤ 没有 Ni-Cd、Ni-MH 电池一样的记忆效应，循环性能优越。
- ⑥ 可快速充放电，1C 充电时容量可达标称容量的 80% 以上。
- ⑦ 充电效率高，第 1 次循环后基本上为 100%。

⑧ 工作温度范围宽， $-30 \sim +45^{\circ}\text{C}$ ，随着电解质和正极的改进，期望能拓宽到 $-40 \sim +70^{\circ}\text{C}$ ，低温有可能拓展到 -60°C 。

- ⑨ 残留容量的测试比较方便。
- ⑩ 无需维修。
- ⑪ 对环境较为“友好”，称为绿色电池。

⑫ 使用寿命长，100% DOD 充放电可达 900 次以上（图 1-3）^[3]；当采用浅深度（30% DOD）充放电时，循环次数已经超过了 5000 次。

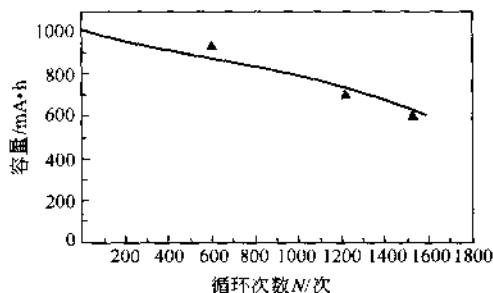


图 1-3 锂离子电池在 100% DOD 进行充放电的循环性能

1.2.2 锂离子电池的缺点

当然，锂离子电池也有一些不足之处：

- ① 成本高，主要是正极材料 LiCoO_2 的价格高，随着正极技术的不断发展，可以采用 LiMn_2O_4 、 LiFePO_4 等为正极，从而有望大大降低锂离子电池的成本；
- ② 必须有特殊的保护电路，以防止过充或过放；
- ③ 与普通电池的相容性差，因为一般要在用 3 节普通电池（3.6V）的情况下才能用锂离子电池进行替代。

同其优点相比，这些缺点不成为主要问题，特别是用于一些高科技、高附加值产品中，因此应用范围非常广泛。

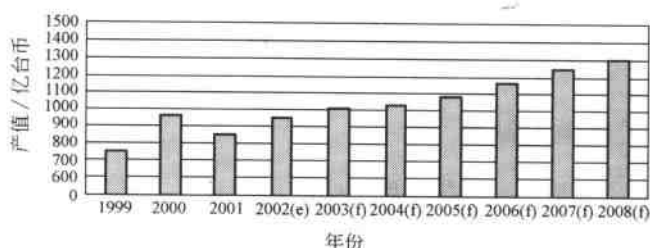
1.2.3 锂离子电池的发展

表 1-2 为锂离子电池的发展情况。我国从 1997 年起开始锂离子电池的产业化研制和开发，2000 年左右基本上研究开发成功。2001 年起为我国锂离子电池的迅速发展和扩张时期。图 1-4 为全球锂离子电池产值和产量随时间的发展趋势。目前中国的锂离子电池生产处于“战国”时代，产品质量参差不齐，有高档、中档、低档产品，甚至不合格产品也流入市场。随着市场规律不断起作用和国家标准不断强制实施，不合格产品和低档产品将逐渐退出市场，取而代之的是中、高档产品。估计 2010 年以后的竞争将是中、日、韩三国争雄的局面。

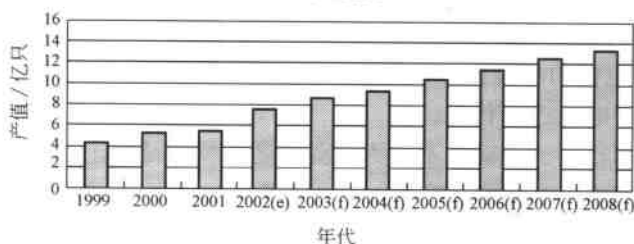
表 1-2 锂离子电池的发展情况

年 份	电池组成的发展		体 系
	负 极	正 极	
20 世纪 80 年代	Li 的嵌入物(LiWO_2) Li 的碳化物(LiC_{12}) (焦炭)	放过电的正极 (LiCoO_2 、 LiNiO_2) 锰的氧化物 ($\text{Li}_x\text{Mn}_2\text{O}_4$)	$\text{Li}/\text{LE}/\text{LiCoO}_2$
1990	Li 的碳化物(LiC_6) (石墨)	尖晶石氧化锰锂 (LiMn_2O_4)	$\text{C}/\text{LE}/\text{LiCoO}_2$ $\text{C}/\text{LE}/\text{LiMn}_2\text{O}_4$
1994	无定形碳		
1995		氧化镍锂	日本开始锂离子电池的大规模投产
1997	锡的氧化物	橄榄石型 LiFePO_4	我国企业正式开始研制
1998	新型合金		
2000	纳米氧化物负极		我国生产出锂离子电池
2002		实用型 LiFePO_4	$\text{C}/\text{电解质}/\text{LiFePO}_4$

注: LE 为液体电解质。



(a) 市场规模



(b) 数量变化

图 1-4 全球锂离子电池产值和产量随时间的发展趋势

e 表示预期；f 表示推测

1.3 聚合物锂离子电池的诞生、原理及其特点

1.3.1 聚合物锂离子电池的诞生和原理

聚合物锂离子电池在 1994 年诞生，当时是采用凝胶型聚合物电解质，其原