

电动汽车用锂离子二次电池

其鲁 等 著



科学出版社
www.sciencep.com

电动汽车用锂离子二次电池

其鲁等著

科学出版社

北京

U469.72
Q099

内 容 简 介

本书针对当今节能和环保研究开发领域中最前沿的课题之一,即电动汽车用动力锂离子二次电池的研究和关键应用技术的开发,以过去十多年中积累的第一手实验数据为素材,在经过细致分析和归纳整理的基础上进行了系统和详细的描述。

本书共分4章,第1章以较大篇幅用化学和材料学方法讨论了各种电池材料的合成及其物理化学性质的测试和评价;第2章是多种动力电池的制作与电池的安全性和电化学性能等的研究与分析;第3章以动力电池的应用实例为主讨论了电池和BMS及充放电部件之间的关系和控制等,也包括了对2008年北京奥运会核心区进行了24小时服务的五十辆公交车用电池能源系统运行情况的分析。本书最后一章的内容是关于锂离子二次动力电池及其构成材料的分析方法和回收。

本书适合从事锂离子电池研究、开发和生产的企业、高等院校相关专业教师和学生使用。

图书在版编目(CIP)数据

电动汽车用锂离子二次电池/其鲁等著. —北京:科学出版社,2010
ISBN 978-7-03-025934-9

I. 电… II. 其… III. 电传动汽车-锂离子-蓄电池-研究
IV. U469.72

中国版本图书馆CIP数据核字(2009)第199130号

责任编辑:张析/责任校对:刘亚琦

责任印制:钱玉芬/封面设计:王浩

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>

双青印刷厂印刷

科学出版社发行 各地新华书店经销

*

2010年1月第一版 开本:B5(720×1000)

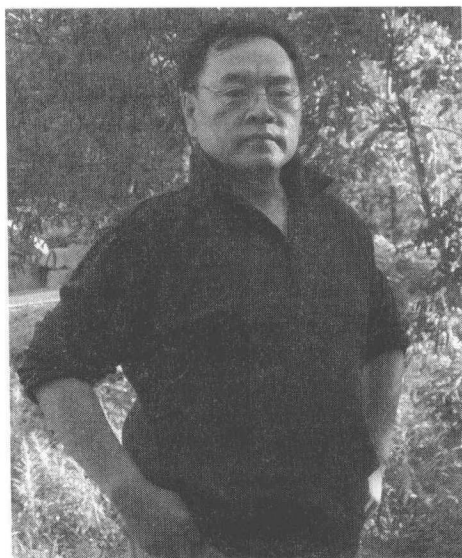
2010年1月第一次印刷 印张:15 1/4

印数:1—2 500 字数:289 000

定价:98.00元

(如有印装质量问题,我社负责调换)

作者简介



其鲁，蒙古族，北京大学教授、博士生导师。1977年考入内蒙古大学，1992年于日本东京大学获得理学博士学位，之后相继在日本的国立大学和化学材料公司从事教学和研究。2000年回国受聘于北京大学从事新材料及动力锂离子二次电池相关技术的研究开发与教学工作，同时还兼任中信国安集团公司副董事长、总工程师以及技术经济专家委员会主任等，开创了中信国安盟固利锂电池与材料等的研发与产业化。截至目前，已经完成了十余项国家和省部级科研项目，在国内外发表论文九十余篇，获得专利三十多项；最近五年获得2项国家科技进步二等奖、2项北京市科学技术一等奖、1项教育部科学技术一等奖和“科技奥运先进个人”等多项国家和省部级奖励，享受国务院特殊津贴。

其鲁长期坚持致力于将研究开发与产业发展紧密结合，取得了一系列具有自主知识产权的独特创新成果。自2000年回国以来，在创建了北京大学新能源材料与技术实验室和位于北京中关村的中信国安盟固利所属多家公司的基础上，开发出国内外首创高效率低耗能的锂电池正极材料及铝塑膜动力锂电池生产技术后，迅速实施了锂电池材料的产业化和动力锂电池的生产，其中钴酸锂材料的产业化结束了中国在此领域长期依赖进口的局面。作为与北京2008科技奥运相关的多项国家和省部级重大项目的负责人，在国际上率先研制出了一系列电动汽车用高性能动力锂电池的同时，还积极与国内外合作将动力锂电池应用于各种机动车辆上，并以2008年北京奥运会为开端成功地实现了世界首次大规模的纯电动公交车“零故障”运行。

序

(一)

该书以独特的题材，引领我细致地浏览了一座现代化的锂离子动力电池生产工厂，使读者对中信国安盟固利产品的特色有了较深的了解。作者在书中围绕生产技术对盟固利的大量研究成果首次做了全面的披露，不仅证明盟固利的产品生产工艺已经成熟，产品在几年间经受住了市场的考验，而且向同行们做了全面的技术交流。无疑，这对推动锰酸锂正极材料及大功率、高容量电池的生产将起到积极的作用，对迅速提升我国在动力型锂离子电池生产的主导地位有重要的意义。

自 2007 年以来，用锰酸锂正极材料制成的大功率高容量锂离子电池装配的纯电动大型公交车已在实验场地及北京市区的 121 路运行了 200 多万公里，并通过了交通部公路科学研究所公路试验中心对电动汽车按国内规定进行的严格的安全性检验。据此 2008 年北京奥运会选中了盟固利公司生产的锰酸锂动力电池，装配成五十余部纯电动大型公交车用于奥运会供各国运动员乘用。这本身不仅从一方面兑现了中国政府关于绿色奥运和科技奥运的承诺，也是对该动力电池的安全性、可靠性及电池寿命的认定。

连续 5 年多次严格的检测，使我们确认以锰酸锂为正极材料的动力锂离子电池的运行安全性是有保障的。

众所周知，生产尖晶石锰酸锂的原材料为二氧化锰（或锰的其他盐类）与氢氧化锂（或碳酸锂），欲使固体原料之间充分均匀混合，使之达到分子尺度水平的程度是极为困难的。传统方法是將反应物质充分机械搅拌混合，然后在高温下处理一段时间后取出，经粉碎后再进行高温处理，这样做无疑使得生产过程复杂化。

传统的固相、液相和其他方法都存在固有的局限性，或是不能得到理想的尖晶石结构锰酸锂，或是难于实现规模化生产。作者发明的高效节能合成方法即液相含浸法（liquate impregnation method），突破了传统合成复合金属氧化物的思路，使反应物在常温下就可达到类分子水平的混合，并大大缩短了高温合成的时间，其工艺简单，显著降低了能耗。与之相应的反应装置采用了先进的控制系统，可连续生产，故使尖晶石型锰酸锂形成了工业化规模生产。

该书还就液相含浸法与其他合成方法生产的正极材料做了系统的比较，诸如

产物的振实密度、比表面积、比容量、高低温循环性能、生产过程的能耗及生产周期等。重要的是用该法生产出的正极材料的电化学性能、循环寿命、高温稳定性及安全性极佳。

作者发明的这一新合成方法是对锂离子电池产业的一大贡献。

此外该书还就锂离子二次电池的其他正极材料、负极材料以及动力电池的特点、生产和应用做了全面的介绍。该书的信息量大，对电池的前沿工作及国内外的进展均给予了认真的、切实的介绍，是一本很值得细读的好书。

我深信该书的出版会对动力电池领域的科研与生产起到积极的推动作用。

(二)

电动汽车的概念及意义在今天有着特殊的内涵。首先，电动汽车的自载电源真正进入了市场，标志着电池能源技术的进步达到了一个新的阶段，这是人们向这个目标追求了近八十年才达到的。此外，面对石油紧缺、能源危机，机动车自载电源的模式使得人类对石油的依赖状况取得了重要的突破，机动车能源的多样化有了实现的可能（水力、风能、太阳能、潮汐能等通过能量转换，均可对电源进行充电）。同时，人们近半个世纪一直倡导的使用绿色能源、减少和消灭机动车运行时对环境造成污染的理想也具备了实现的可能。

什么样的电源才能使电动汽车真的运转起来呢？必须满足以下几个条件。

第一，作为电源的二次电池容量要高、重量要轻。如果一辆汽车搭载的电池总重量已经很大，那么它的有效负荷空间就不大了，电池所做的功大部分被车体及电池总重所消耗，就没有商业及实用意义。

第二，能源的寿命要长。电池的使用周期愈长，表明更新速度愈慢，平均单位年度用于更新电池的资金就低，也就是降低了运行成本。

第三，电池可长时间的工作在高放电电流强度下。无论是小汽车或是大公共汽车，在有负荷时要保持高速运行，电池就必须工作在大放电电流密度的状态下，此时电池必须保持正常工作，不能出现任何问题。

第四，电池的热稳定性要好。如上面谈到的电池工作在高放电电流强度下，由于电池内阻的存在，自然要发热（焦耳热），这时要求电池的内容物不燃、不爆，保证绝对安全。

最后一点就是电池价格要便宜。当用户自己投资购买电池时，他首先要计算在电池可使用周期内，汽车自身、电池及每天的电费消耗之总和，是否优于内燃机汽车的购车及燃油消耗之总和。若电动汽车可节约开支，则这个差值越大，电动汽车市场的占有率就会越高。如果国家在公益事业费用中，把用于治理大气污染和进行环境保护的部分资金，用于政策性支持电动汽车的发展，或由国家电力机构出资购买电池，租赁给电动汽车的用户，则既可大大提高电池的使用率，又

可大大降低电动汽车购买者的经济负担。就目前和长远来讲, 这未尝不是一条可行之路。

只有满足以上各点要求, 才能出现电动汽车市场的繁荣。

20 世纪 90 年代, 出现了第一个锂电池, 接近 4V 的工作电压, 使传统电池的工作电压翻了一番有余, 这一事实重新点燃研究和开发电动汽车的梦想之火。但人们很快就了解到, 以 Li-Co-O 体系化合物为正极材料的锂离子电池, 首要问题是使用的安全性遭到严重的挑战。但开发锂离子电池之门毕竟被打开, 其中 Li-Mn-O 体系化合物, 尤以尖晶石结构的 LiMn_2O_4 正极材料的出现, 再次点燃开发电动汽车及其新能源的希望之光。尖晶石结构的 LiMn_2O_4 化合物作为正极材料, 有它自身固有的特点。它的主体结构是由氧离子作规则面心立方密堆积而成, Li^+ 分布在 Mn、O 八面体周围的三维孔道中, 这种结构特别有利于 Li^+ 的嵌入及脱出。

人工合成非化学计量组成的尖晶石 $\text{Li}_{1+x}\text{Mn}_2\text{O}_4$ 为均一固相结构, 实验结果表明, 虽然经过上千次的大电流充放电, 电池的容量仍然保持在 80% 以上, 充其量是对局部结构产生较小的破坏。

化合物晶体骨架的牢固性、化合物本身对 Li^+ 的电化学可逆性及结构通道的通畅性等, 都为其具有良好的电化学性能提供了依据。其鲁博士对此做出了重要的贡献, 11 年前他在日本时就解决了一系列理论上和技术上的难题, 获得了若干个专利。他怀着一颗拳拳爱国之心, 在本世纪始, 举家回到中国, 报效养育他的祖国。更由于他把握方向、坚韧不拔、锲而不舍, 在工作中培育了一支年富力强、高水平的团队, 在国内首先完成了锰酸锂材料及锂离子动力电池生产工艺研究, 并建成全球第一个商品动力锂离子电池的工厂, 还让产品走出了国门。

长时间大电流放电, 电池工作要稳定, 必须克服极化现象, 否则电池就无法维持线性工作状态。有三个因素制约着电流工作状态, 一是集电体与正负极材料间的电子交换速度, 二是正负极材料内离子的迁移速度, 三是正负极之间电解质溶液中 Li^+ 的淌度。

因而, 除了该电极材料的电化学可逆性很好之外, 还要在工艺上创造条件, 使得以上几个因素同时得到满足。目前, 中信国安盟固利生产的以 LiMn_2O_4 为正极材料的高功率电池完全可保证在高放电强度 (数百安培) 下正常工作。

在正常条件下工作时, 正极材料寿命对电池的寿命有着重要的影响, 如前所述, 尖晶石型 LiMn_2O_4 的结构骨架很牢固, 而且由循环伏安曲线可知, 其电化学可逆性很好。因而, 尖晶石锰酸锂材料能经受住大电流充放电逾千次循环后, 仍保持 >80% 的电池容量, 从而保证了电池的使用寿命。

以尖晶石型结构 LiMn_2O_4 为正极材料的锂离子电池, 特别优于以 LiCoO_2 为正极的锂离子电池之处, 就是大电流工作时的安全性。经过数年来的实践和多次

检验,以 LiMn_2O_4 为正极材料的电池至今未出现过燃烧及爆炸现象,这是使锂离子电池真正能够担负起作为电动汽车动力源重任的真谛所在。

北方汽车质量监督检验鉴定试验所根据国家科技部 863 能源领域办公室颁布的《2003 年度 EV 用锂离子动力蓄电池性能测试规范》对 100Ah 动力电池进行了测试,外部短路、挤压、针刺、过充电、跌落、热箱试验均达标,无明火,不爆炸。

所以该电池的安全性是可以信赖的。获得这一通行证,对 LiMn_2O_4 材料的研发无疑起到助推的作用。由 LiMn_2O_4 衍生出的多种正极材料,表现出了不同的特性。希望将来能不断研发出新的正极材料,推动电动汽车行业的发展。

还要强调的是电池的价格问题。当前石油价格还未涨到不可承受的地步,人们的环保意识也并未达到一定高度,因此人们不会主动去购买价格偏高的电动汽车。所以,若无政府的政策性补贴,或在出台其他优惠办法之前,市场的占有率仍会低迷。当前可行的办法是国家拿出部分治理环境污染的资金与电力部门共同出资把全部电池买下来,对电动车用户包括公交车和私家车进行租赁,并代理充电,此举还可平衡城市电厂的峰谷负荷。电力公司实施优惠夜间谷底用电,既方便,投资也少。电厂还可以把使用寿命将至的电动汽车电池降级使用,达到物尽其用的目的。

此外,尚应加大对使用电动车意义的宣传,让人们从战略高度认识到节约石油能源、减少汽车尾气排放和保护大气环境的意义。从各个方面创造条件,加速电动汽车市场的培育,可以达到加速我国电动汽车产业发展的宏大目标。这样不但扶植了一个产业,而且缓解了石油的供应压力,并减低了汽车尾气的排放,可谓利国、利厂、利民一举三得。

电动汽车产业的发展牵涉到社会的方方面面,有技术层面的问题,也有经济层面的问题,更有国家政策方面的问题。不能等待所有条件均成熟后,再启动电动汽车的发展,只有在启动电动汽车产业发展的同时,去解决技术、经济、法规方面的相关问题,才能实现电动汽车产业的腾飞。

技术层面前景广阔,在发展道路上永远有一些等待突破的技术问题。如隔膜或取代物的生产以及新型正负极材料及电解质溶液的研发等,随着研究工作的深入与积累,在不远的将来都能得到解决。

希望其鲁博士率领的团队能在现有基础上不断取得新的进展,让我国在新的起点上发展电动汽车事业,并尽快步入世界前列。

魏继中

2009 年“五一”劳动节前夕
于南开大学西南村

前 言

在 2008 年北京奥运会即将开始前，我预感到一场大规模的电动汽车产业热潮很可能就要迅速到来，所以早早就组织团队开始了对过去几年大量研究结果和实验数据的分析与总结。顺利地完成了北京奥运会期间我们承担的数十辆零排放公交车用快速更换锰酸锂动力电池能源系统的研究开发等工作后，在对这些得到了整理的资料进行了适当处理的基础上，我和盟固利团队的几个主要成员在比较短的时间内完成了本书主要内容的撰写。由于国内外目前还看不到能够系统地讨论动力锂电池及其应用的书籍，而本书的章节也没有按照传统进行安排，因此为了使以实验数据为主的本书内容能够对读者们的学习或工作起到抛砖引玉的作用，下面首先简单地对本书的背景和内容做两点说明。

一、关于本书的背景

由于石油资源的不断减少以及由汽车尾气排放导致的大气污染持续加剧，20 世纪 90 年代以来电动汽车的研究开发始终是科技发达国家最热门的领域之一。然而，由于未能在电动汽车的关键技术，即车载储藏电能的二次电池技术方面取得突破性的进展，多年来人类驾驶不用石油、没有废气排放的电动汽车的梦想始终没有能够实现。

科技发达国家在过去的十多年中曾集中了大量的财力和人力试图开发各种各样的电池技术。北美的美国和加拿大尽管长期以来一直致力于发展以燃料电池为动力的节能环保汽车，但是由于成本居高不下，目前还看不出有大规模应用的可能。日本的丰田虽然在十年前就开发出了使用小容量镍氢电池的混合动力车，并在过去的十年中销售了约一百万辆，但由于节油和减排效果不明显而难于在全球推广。欧洲的法国在电动汽车方面也做了大量的工作，但是由于镍镉电池近年来被彻底禁止使用，使得已经发展了近万辆电动汽车的项目被迫搁浅。

20 世纪 90 年代初日本的索尼公司把携带电话和笔记本计算机用小型锂离子二次电池商品化后，该电池所具有的高能量密度和优越的充放电性能立即引起了人们极大的关注，很多人开始把研究电动汽车用二次电池的目光转向了锂离子二次电池。

2000 年，在中信集团公司和北京大学的大力支持下，盟固利关于动力锂电池方面的工作启动了。在短时间内完成了北京大学新能源材料与技术实验室和位于北京中关村科技园区盟固利研究开发中心（以下统称盟固利）的建设后，我和盟固利的团队于 2001 年在国内首先实现了小型锂电池关键材料钴酸锂的工业化

大规模生产，接着又于 2003 年开发出了国内外急需的尖晶石锰酸锂材料和大容量锰酸锂正极动力锂离子电池，并把该锂电池组迅速成功地应用到了试运行的北京 2008 年奥运电动公交车上。与此同时，为了全面的测试和评价电动汽车中电池的性能和适应性，2003 年盟固利在开始中小型电动汽车技术研究工作的同时，还积极参与了北京市 2008 年奥运公交车辆的研制工作。在经过了三年的电动公交车试运行后，2006 年底，北京奥运会组委会执行委员会根据两年多动力锂电池公交车成功试运行的结果，正式确定盟固利的锰酸锂正极动力锂离子二次电池为 2008 年奥运电动公交车的唯一指定产品。

2008 年秋天到来的时候，北京奥运会圆满结束了。通过八年的努力，盟固利团队圆满完成了奥运零排放公交车电池能源系统的研制和技术保障工作。北京在奥运会期间向全世界展示了锰酸锂动力电池等电动汽车关键技术所取得的成就，事实告诉人们奥运会期间北京在零排放的公交车上大规模成功地使用的锰酸锂动力电池能源系统，是在电动汽车关键技术上的重大突破。人们意识到动力锂电池是安全和可靠的，锰酸锂动力电池对推动全球节能环保电动汽车产业的发展将具有划时代的重要意义。因此，在北京奥运会结束不久，中国政府开始全面大规模实施由国家财政大力支持的、以锂电池能源系统为核心的电动汽车产业发展项目，盟固利接着又马不停蹄地开始参与更大规模的电动汽车推进计划。

今天，电动汽车已经成了人们讨论得最多的一个话题，大家都在期盼着电动汽车时代的到来，深受石油紧缺和汽车废气污染之害的人们渴望能尽快驾驶不用油、没有废气排放的电动汽车。

二、关于本书的内容

本书重点从电池的材料、电池、电池应用以及电动汽车等方面对盟固利过去大量的实验数据进行了分析及讨论。

动力锂电池正极材料的化学与物理特性对电池的安全性和稳定性有着重要的影响。通过简单的试验，人们已经了解到在充电状态下，具有尖晶石结构的锰酸锂与层状盐结构的钴酸锂相比较，热稳定性要好得多，因此我们在 2000 年就开始把动力电池的正极材料设定为具有尖晶石结构的锰酸锂，后来的大量记载于本书中的实验数据表明，这一选择是正确的。

多年来，合成具有热稳定和电化学性能稳定的尖晶石锰酸锂材料始终是国内外的一大难题。我们在了解各种合成方法的基础上，做了大量试验，并通过大量的数据分析找到了解决问题的办法。在合成过程中，考虑好以下两点是非常重要的。首先，锰是一个具有多种稳定价态的化学元素，有时候即使是反应条件的微小变化都可能导致得不到想要的可以进行稳定充放电的生成物质，因此在高温反应前使反应物质进行充分混合是极其重要的条件。还有一点是关于非计量化学的掺杂作用，尽管目前对其机理还不能给出一个完美的解释，但是一种以上化学元

素的掺杂效果对获得具有稳定充放电寿命的材料确实是非常明显的。

此外，我们在后续的工作中迅速地观察到，在模拟的各种极限安全试验的条件不断苛刻化后，依靠传统的电池结构无论如何也无法得到安全的动力电池。于是，通过大量和反复的试验，我们找到了如本书第2章中所描述的合理电池结构设计，解析清楚了一系列对电池的安全性和稳定性影响的重要因素。当然，就像在第3章中介绍的许多例子一样，如果不能在使用的过程中平衡好电池之间的能量，或处理好电池与周边部件的关系，出现热失控从而产生一些意想不到的燃烧等安全事故的概率也是比较大的。

本书第4章首先介绍的是我们关于测试和分析等方面的方法与技术。我们近年来陆续地主持了与动力锂电池正极材料有关的一些国家和行业标准的制订，最近又开始了动力电池系统行业标准的制订工作。考虑到今后资源的有效使用，我们在本章的最后部分中把我们在电池回收后再生使用方面展开的一些工作也作了相应的介绍。

尽管由书中给出的大量试验结果可以看出，在过去的近十年里我们做了不少开创性的工作，但我们清楚地意识到今后还有许多工作要做，需要更多的人不断从不同的角度解决好各种各样的问题，才可能使电动汽车的动力锂电池满足人们的需要，才能让电动汽车在比较短的时间内如同传统汽车那样舒适地驾驶和乘坐。

今后电动汽车的电池能源系统的发展方向是做得更小、更轻、更安全和更便宜，利用太阳能和风能等自然能源产生的电能来驱动电动汽车是我们今后工作的一个中长期目标。化学与材料学及其技术的不断进步将会在很大程度上有助于解决上述这些问题。

在过去的近十年中，盟固利在动力锂离子二次电池方面的工作得到了解放军总装备部、北京市科学技术委员会、经济和信息化委员会、内蒙古自治区人民政府、呼和浩特市人民政府、国家科学技术部及国家工业和信息化部等诸多项目资金的大力支持。

盟固利的团队能够在短时间内完成北京奥运项目等十多项科技项目，与中国中信集团公司前任董事长王军先生的信任和支持是分不开的。

参与了与本书内容有关的工作和本书部分内容撰写的人员有晨晖、江卫军、李卫、张敬华、郭营军、刘鑫、吴宁宁、雷向利、安富强、王剑、毛永志、刘正耀等。屈永科参与了本书的编辑工作。南开大学化学系原教授魏继中先生为本书内容的校正做了大量的工作。

本书毫无疑问是盟固利团队辛勤工作和智慧的结晶。

其 鲁

2009年5月21日

于丹麦哥本哈根

目 录

序

前言

第 1 章 动力锂离子二次电池材料	1
1.1 层状岩盐结构正极材料	1
1.2 尖晶石结构锰酸锂正极材料.....	31
1.3 天然石墨负极材料.....	41
1.4 非石墨类负极材料.....	49
1.5 电解质溶液.....	60
1.6 隔膜.....	68
参考文献	75
第 2 章 动力锂离子二次电池	78
2.1 选择动力锂离子电池的正负极材料.....	78
2.2 纯电动车用高能量动力电池.....	81
2.3 轻型电动车用动力锂离子二次电池.....	92
2.4 混合动力车用高功率锂离子二次电池.....	98
2.5 电动工具用高功率锂离子二次电池	109
参考文献.....	116
第 3 章 动力锂离子电池能源系统及其应用	118
3.1 电动汽车用动力锂电池能源系统介绍	118
3.2 盟固利首辆电动车及其动力锂电池能源系统	124
3.3 电动轿车及其锂离子电池能源系统	132
3.4 2008 年北京奥运会零排放公交车用动力锂电池系统	135
3.5 其他车载锂离子电池能源系统	147
3.6 动力锂离子电池在储藏自然能源发电和电网调峰等方面可能的 应用	154
参考文献.....	161
第 4 章 动力锂电池的分析测试与回收利用技术	163
4.1 电池材料物理化学性能的测试分析	163
4.2 动力锂离子二次电池的安全性评价	176
4.3 动力锂离子二次电池电化学性能的测试评价	183

4.4 锂离子电池的回收技术与方法	196
参考文献.....	200
附录一 中华人民共和国国家标准 (GB/T 20252—2006)	202
附录二 中华人民共和国有色金属行业标准 (YS/T 677—2008)	216

第 1 章 动力锂离子二次电池材料

以钴酸锂为正极材料的小型锂离子二次电池，是 20 世纪 90 年代初由日本的索尼公司首先实现商品化的一种大容量和高工作电压（4V）的可充电电池。与传统的二次电池如铅酸电池、镍氢电池以及镍镉电池等相比较，由于锂离子二次电池具有能量密度高（为传统二次电池的 2~3 倍），充放电循环使用性能十分优越（充放电次数大于一千次），没有记忆效应以及电池中的化学物质对地球环境友好等特点，十多年来锂电池的制造业发展迅猛，已经完全取代了手机和摄像机等携带型电子设备中的镍氢和镍镉电池。

然而，由于钴酸锂在充电状态下的热稳定性差，此外钴是一种稀有金属，因此锂电池易燃易爆的不安全性和昂贵的价格使得锂电池的使用范围有限。中信国安盟固利（简称盟固利）为了开发安全可靠且经济的新型动力锂电池，从锂电池的关键材料合成到电池过程的机理解析，从电池的结构技术到电池的成组和环境适应性等方面进行了大量的工作。本章主要介绍盟固利对动力锂离子二次电池（或简称动力锂电池）中正极材料、负极材料、电解质溶液以及隔膜的研究结果。

1.1 层状岩盐结构正极材料

1.1.1 钴酸锂 (LiCoO_2)

钴酸锂 (LiCoO_2) 虽然存在资源稀少以及热稳定性差等缺点，但由于其电化学性能稳定、生产工艺可靠性高，目前依然是小型锂离子二次电池中主要应用的正极材料。

由于 LiCoO_2 为 $\alpha\text{-NaFeO}_2$ 型结构的层状化合物，Li 和 Co 交替形成六面体的有序结构，在电池的充电和放电过程中，锂离子可以从 LiCoO_2 结构中脱出和嵌入。CoO₂ 层中 Co 和 O 键合作用强，锂离子在层间进行二维迁移较为容易，其扩散系数为 $10^{-9} \sim 10^{-7} \text{ cm}^2/\text{s}$ ，电导率为 10^{-3} S/cm ，因此这种材料的电子导电和离子导电性能均比较好。

LiCoO_2 的合成方法主要有固相反应法、溶胶凝胶法、水热法等。用不同方法合成的 LiCoO_2 材料在物理性能和电化学性能上存在着显著的差异。目前商品化 LiCoO_2 材料主要是通过高温固相反应法合成的。

下面我们将介绍近年来向市场推出 LiCoO_2 所用的两种合成方法。

1.1.1.1 钴酸锂的合成与性能研究

1) 合成方法

首先将电池级的碳酸锂 (Li_2CO_3 , 四川射洪) 和四氧化三钴 (Co_3O_4 , 比利时 UM) 用文献提到的方法^[1]处理, 然后把经干燥的混合物置于管炉中, 在 $700\sim 950^\circ\text{C}$ 下将混合物以动态旋转方式加热 30min, 然后缓慢冷却到室温即可得到生成物质 (ZCL2000)。用这样的方法所需的高温合成时间不到传统高温固相方法 (大多数方法耗时约 $10\sim 20\text{h}$) 的十分之一, 消耗的热能也少于传统方法的十分之一。此外, 由于该方法不需要粉碎步骤, 回收率几乎可以接近百分之百。下面的讨论中用盟固利生产的钴酸锂和同一时期用传统固相方法合成的钴酸锂材料的性能进行了对比。

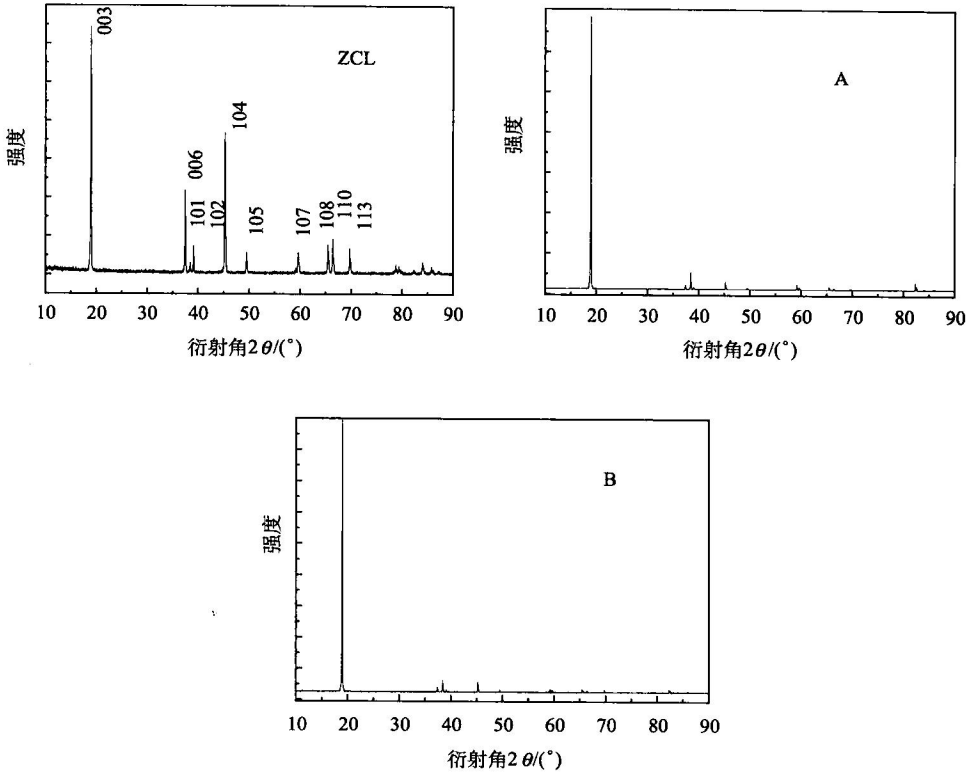
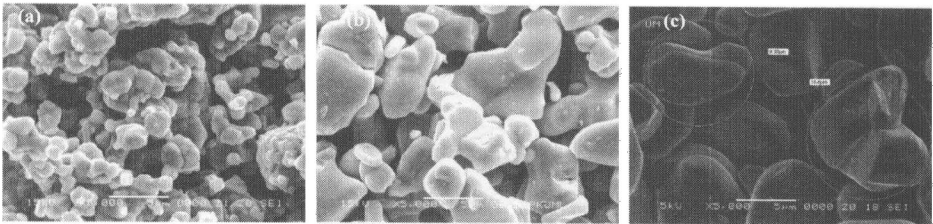
2) 分析测试

首先用 X 射线粉末衍射仪 (日本 Rigaku MultiFlex 型) 对生成物进行了物相结构分析 (XRD, 铜靶, 扫描速度 $4^\circ/\text{min}$, 扫描范围 $10^\circ\sim 90^\circ$)。表 1.1 为 LiCoO_2 晶胞参数及特征峰 (003) 与 (104) 的强度比。图 1.1 中是用盟固利新方法合成的 LiCoO_2 材料 ZCL2000 型和其他厂家用传统方法在 2003 年之前合成的 LiCoO_2 材料 (A 和 B) 的 XRD 谱图比较。根据 XRD 谱图衍射峰位置可知, 新方法合成的 ZCL 样品属于 $\alpha\text{-NaFeO}_2$ 型层状岩盐结构, (108) 与 (110) 峰及 (006) 与 (102) 峰明显分裂, 并且未观察到杂质相。由对比图 1.1 中 A、B 样品的谱图及表 1.1 可知, ZCL 样品 (003) 与 (104) 峰的强度比为 1.49, 符合标准图谱, 而对比样品 A、B 图谱中则特征峰强度比异常高, 明显的与标准图谱有差别。由下面要讨论的几种样品的电化学充放电稳定性比较可知, 具有 A 和 B 样品特征的电化学充放电稳定性随着充放电的进行, 会迅速衰减。

表 1.1 LiCoO_2 的晶胞参数及特征峰强度比

LiCoO ₂ 样品	晶胞参数			(003) / (104) 强度比值
	a/nm	c/nm	c/a	
ZCL	0.281347	1.404886	4.9934	1.49
A	0.281586	1.404929	4.9893	22.2
B	0.281593	1.404788	4.9887	32.3

用扫描电子显微镜 (SEM, JSM-5600LV 型, 日本 JEOL 公司) 观察了几种 LiCoO_2 样品的表面形貌。由图 1.2 的 SEM 图可以看出, ZCL 样品颗粒表面均匀光洁, 成簇状团聚; B 样品颗粒外形不规则, 且平均粒径大; A 样品的表面形貌类似 ZCL 样品, 但粒径明显较大。

图 1.1 不同方法合成的 LiCoO_2 正极材料的 XRD 图谱图 1.2 不同方法合成的 LiCoO_2 正极材料的 SEM 照片

(a) 样品 ZCL; (b) 样品 A; (c) 样品 B

3) 钴酸锂的电化学性能

采用模拟电池测试了材料的电化学性能。首先将 LiCoO_2 材料与导电石墨、乙炔黑、聚偏氟乙烯 (PVDF) 按 0.9 : 0.025 : 0.025 : 0.05 的质量比在 *N*-甲

基吡咯烷酮 (NMP) 溶剂中混合均匀, 然后涂在铝箔上制成正极片, 经干燥、辊压、烘干后待用。用金属锂为负极, 隔膜为日本宇部生产的 UP3025, 电解液采用 EC/DEC (乙烯碳酸酯/二乙烯碳酸酯, 体积比 1 : 1) 为溶剂, 其中锂盐 LiPF_6 浓度为 1.0mol/L。在氩气氛围的手套箱中组装成模拟电池后, 用日本 Bts-2004 检测仪进行恒流充放电、电化学性能测试分析, 测试的电压范围为 3.0~4.3V, 电流密度 1.00mA/cm²。

图 1.3 为三种 LiCoO_2 正极材料不同循环次数的充放电曲线。结果表明, ZCL2000 型样品的首次充电容量为 160.0mAh/g, 放电容量为 155.0mAh/g, 首次充放电效率高达 96.9%; B 样品虽然具有高的首次充电容量, 为 160.0mAh/g, 但是放电容量为 154.5mAh/g, 首次充放电效率为 93.6%; 而 A 样品不论充电容量还是放电容量都低于上述两种样品。从容量循环稳定性来看, ZCL2000 和 B 样品在 50 次循环后能保持初始容量的 95% 左右, 远远高于 A 样品的容量 (保持率 77.2%)。虽然 ZCL2000 型样品和 B 样品的放电容量及

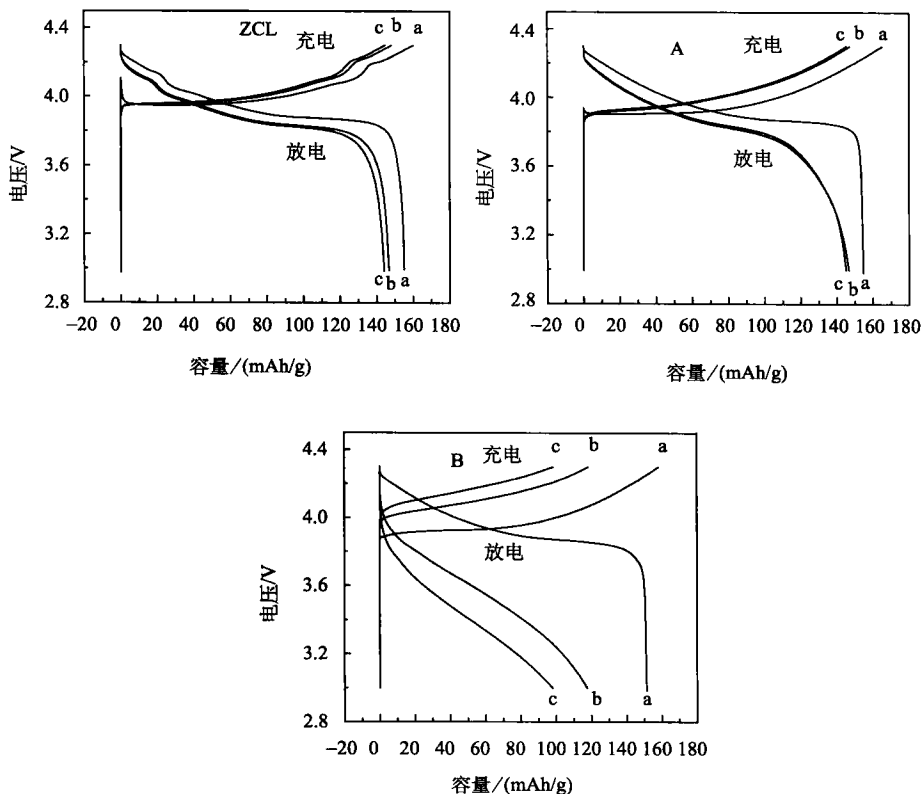


图 1.3 各 LiCoO_2 正极材料在不同循环次数时的充放电曲线
a. 第一次循环; b. 50 次循环; c. 100 次循环