

LILIZI DIANCHI
ANQUANXING
YUANLI SHEJI YU CESHI

锂离子 电池安全性

——原理、设计与测试

杨德才◎著



电子科技大学出版社

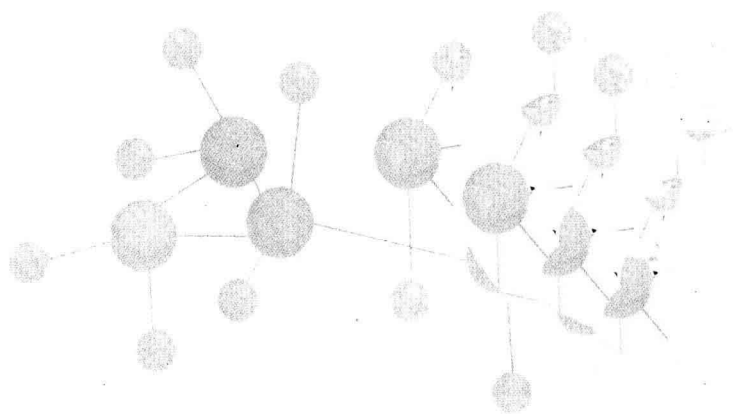


ANQUANXING
YUANLI SHEJI YU CESHI

锂离子 电池安全性

——原理、设计与测试

杨德才◎著



电子科技大学出版社

图书在版编目 (CIP) 数据

锂离子电池安全性: 原理、设计与测试 / 杨德才著.

—成都: 电子科技大学出版社, 2012. 5

ISBN 978-7-5647-1147-4

I. ①锂… II. ①杨… III. ①锂离子电池—安全性—研究 IV. ①TM912

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2012) 第 079085 号

内 容 提 要

随着锂离子电池在便携式设备、电动汽车、航空航天等领域广泛应用, 其安全性问题越来越突出。本书详细介绍了锂离子电池的安全性相关问题以及解决措施, 主要内容包括: 锂离子电池安全性的原理、安全性的影响因素、安全性的设计方法、安全性的测试技术、安全性的管理以及有关锂离子电池安全性研究的前沿技术。

本书适合于从事锂离子电池相关领域开发、研究、设计、生产的工程技术人员和电池使用维护人员阅读, 也可作为高等院校电化学专业、应用化学专业的教师、研究生和高年级学生的参考书。

锂离子电池安全性——原理、设计与测试

杨德才 著

出 版: 电子科技大学出版社 (成都市一环路东一段 159 号电子信息产业大厦 邮编: 610051)

策划编辑: 万晓桐

责任编辑: 万晓桐

主 页: www.uestcp.com.cn

电子邮件: uestcp@uestcp.com.cn

发 行: 新华书店经销

印 刷: 成都市新都华兴印务有限公司

成品尺寸: 185mm×260mm 印张 11 字数 262 千字

版 次: 2012 年 5 月第一版

印 次: 2012 年 5 月第一次印刷

书 号: ISBN 978-7-5647-1147-4

定 价: 28.00 元

■ 版权所有 侵权必究 ■

◆ 邮购本书请与本社发行部联系。电话: (028) 83202323, 83256027。

◆ 本书如有缺页、破损、装订错误, 请寄回印刷厂调换。

前 言

自从 20 世纪 90 年代锂离子电池实现商品化以来，锂离子电池以其高比能量和高电压等优点而成为移动通信、笔记本电脑等便携式电子产品的主要电源之一，而且动力锂离子电池正逐渐在汽车、航空航天等行业推广应用。然而，高容量及动力型锂离子电池商业化推广的主要制约因素是安全性问题，特别是在滥用条件下会导致着火、爆炸乃至人员受伤等事件发生。

目前，全球范围内锂离子电池的产量正逐年递增，锂离子电池尤其是锂离子动力电池的应用领域正逐渐扩大，但是锂离子电池的安全性问题始终是制约锂离子电池推广应用的瓶颈。

锂离子电池的安全性之所以备受关注，是由于其自身的特点所决定的。电池能量密度很高，具有高的输出电压，采用有机电解质体系，有机溶剂是碳氢化合物，在 4.6V 左右易发生氧化，并且溶剂易燃，若出现泄漏等情况，会引起电池着火，甚至燃烧、爆炸。再者，对于锂离子电池，过充电反应会使正极材料结构发生变化，使材料具有很强的氧化性，可能将电解液中溶剂氧化，并且这个过程是不可逆的，反应所引发的热量如果积累会引发热失控的危险。同时，锂离子电池在使用过程中还可能存在着金属锂析出的可能，因热失控导致的安全性问题会很严重。特别是容量越大的锂离子动力电池，其危险性也越大。

本书重点围绕锂离子电池安全性的一系列相关问题进行较为系统的论述，主要内容包括：锂离子电池安全性的基本原理、锂离子电池安全性的影响因素、锂离子电池安全性的设计方法、锂离子电池安全性的测试技术、锂离子安全性的管理系统等。

本书的编写是结合作者所在的科研团队从事锂离子电池安全性研究工作的基础上整理而得的，在写作过程中得到了电子科技大学空天科学技术研究院相关领导及同事们的关心与指导，在此表示真诚的感谢！此外还要感谢电子科技大学出版社的编辑在本书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、材料等多学科的概念和理论，限于作者的知识、能力，定有许多不足之处，敬请同行与读者指正。

作 者
2012 年 3 月

目 录

第 1 章 概述.....	1
1.1 锂离子电池的发展历史.....	1
1.2 锂离子电池原理.....	2
1.3 锂离子电池的主要参数.....	3
1.4 锂离子电池的特点.....	8
1.5 锂离子电池的分类.....	10
1.6 锂离子电池的制造.....	12
1.7 锂离子电池的应用.....	14
第 2 章 锂离子电池安全性原理.....	18
2.1 概述.....	18
2.2 锂离子电池的电化学原理.....	20
2.2.1 电极/溶液界面双电层和电位差.....	20
2.2.2 电极过程动力学.....	20
2.2.3 电池的电动势.....	21
2.2.4 电池的热效应.....	23
2.3 锂离子电池的材料学原理.....	24
2.3.1 正极材料.....	24
2.3.2 负极材料.....	32
2.3.3 隔膜材料.....	33
2.3.4 电解质材料.....	35
2.3.5 SEI 膜.....	36
2.4 锂离子电池安全性的机理.....	37
2.4.1 充放电特性.....	37
2.4.2 容量衰减机理.....	39
2.4.3 高温热反应机制.....	47
2.4.4 燃烧机理.....	52
2.4.5 爆炸机理.....	54

第 3 章 锂离子电池安全性的影响因素.....	56
3.1 概述.....	56
3.2 材料对锂离子电池安全性的影响.....	57
3.2.1 正极材料.....	57
3.2.2 负极材料.....	58
3.2.3 电解液.....	59
3.2.4 隔膜.....	59
3.2.5 SEI 膜.....	59
3.3 过充过放对安全性的影响.....	60
3.3.1 过充电引起的安全性问题.....	60
3.3.2 过放电引起的安全性问题.....	62
3.4 内部短路对安全性的影响.....	63
3.5 内部热生成对安全性的影响.....	64
3.6 循环次数对安全性的影响.....	67
3.7 制造工艺及制造过程与电池的安全性.....	67
3.8 使用环境对安全性的影响.....	68
第 4 章 锂离子电池安全性的设计方法.....	69
4.1 概述.....	69
4.2 锂离子电池材料方面的措施.....	70
4.2.1 电池材料的选择.....	70
4.2.2 加入过充保护剂.....	73
4.2.3 加入阻燃添加剂.....	75
4.2.4 热敏感添加剂.....	78
4.2.5 材料表面包覆.....	78
4.2.6 材料掺杂改性.....	79
4.2.7 隔膜防护.....	80
4.3 锂离子电池结构的设计.....	81
4.3.1 单体锂离子电池内的安全机构.....	81
4.3.2 防爆设计.....	81
4.3.3 防过充设计.....	82
4.3.4 防过放设计.....	84
4.3.5 电极设计.....	85
4.4 锂离子电池充电器的设计.....	85

4.5	改进安全性的其他保护措施.....	86
第 5 章	锂离子电池安全性的测试技术.....	88
5.1	概述.....	88
5.2	电池材料分析测试技术.....	88
5.2.1	X 射线衍射法.....	88
5.2.2	光谱法.....	89
5.2.3	电镜法.....	91
5.2.4	核磁共振法.....	92
5.3	电池反应机理测试技术.....	94
5.3.1	循环伏安法.....	94
5.3.2	交流阻抗法.....	96
5.3.3	电化学噪声测试技术.....	107
5.3.4	微电极技术.....	112
5.3.5	电化学石英晶体微天平.....	114
5.3.6	热与温度的测试技术.....	117
5.4	锂离子电池电化学性能测试.....	122
5.4.1	充电性能测试.....	122
5.4.2	放电性能测试.....	123
5.4.3	容量测试.....	124
5.4.4	高低温性能测试.....	125
5.4.5	能量和比能量测试.....	125
5.4.6	功率和比功率测试.....	126
5.4.7	储存性能及自放电测试.....	126
5.4.8	内阻测试.....	126
5.4.9	内压测试.....	127
5.4.10	寿命测试.....	128
5.5	锂离子电池安全性的综合测试.....	129
5.5.1	电性能测试.....	129
5.5.2	机械测试.....	130
5.5.3	热测试.....	130
5.5.4	环境测试.....	131
5.6	锂离子电池安全性测试的相关标准.....	131
5.6.1	国际标准.....	131
5.6.2	国内标准.....	133

5.6.3	其他相关规范.....	134
第 6 章	锂离子电池安全性的管理系统.....	135
6.1	概述.....	135
6.2	基本概念.....	136
6.3	电池管理系统的功能.....	138
6.3.1	参数检测.....	138
6.3.2	状态管理.....	139
6.3.3	其他功能.....	140
6.4	电池管理系统的设计.....	141
6.4.1	主要参数及模型.....	141
6.4.2	充、放电控制.....	145
6.4.3	荷电状态检测.....	148
6.4.4	温度管理.....	150
6.4.5	均衡.....	151
6.4.6	能量回收.....	152
6.4.7	热管理.....	152
6.4.8	电路保护.....	153
6.4.9	数据通信方式.....	154
6.4.10	实例.....	154
6.5	电池管理系统的发展趋势.....	157
参考文献	159

第1章 概述

1.1 锂离子电池的发展历史

锂离子电池的研究始于20世纪80年代,在这之前研制人员的注意力主要集中于以金属锂和锂合金作为负极的锂二次电池体系。但是这种采用金属锂和锂合金体系的二次电池在充电过程中由于锂的不均匀沉积而导致产生锂枝晶。当锂枝晶发展到一定程度时会发生折断现象造成锂的不可逆容量损失,同时锂枝晶有可能刺穿隔膜造成短路。当发生短路时电池会产生大量的热,使电池着火甚至爆炸,从而带来严重的安全性隐患。

1980年 Goodenough 等提出以钴酸锂作为锂二次电池的正极材料,1985年发现碳材料可以作为锂二次电池的负极材料,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,同年日本 SONY 和加拿大 Moli 两大公司宣称将推出以碳为负极的锂离子电池。1991年,日本 SONY 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,实现了锂离子电池的商品化。1993年,美国 Bellcore 公司首先报道了聚合物锂离子电池。

采用具有石墨层状结构的碳材料取代金属锂负极,正极采用锂与过渡金属的复合氧化物如 LiCoO_2 制成的锂离子电池,在充电过程中, Li^+ 与石墨化碳材料形成插入化合物 LiC_6 , 其与金属锂的电位相差小于 0.5V, 电压损失不大。充电时 Li^+ 嵌入石墨的层状结构中, 放电时 Li^+ 从层状结构中脱嵌, 可逆性好, 因此该电池体系循环性能优良。由于采用碳材料作为负极, 避免了使用活泼的金属锂, 从而避免了锂枝晶的生成, 一方面改善了电池的循环性能, 另一方面也提高了安全性。

锂离子电池由于具有工作电压高、能量密度大、循环寿命长、自放电率小、高低温放电性能好、无记忆效应等优良的性能,近年来得到飞速发展。随着新材料的出现和电池设计技术的改进,锂离子电池的应用范围不断拓展。民用领域已从信息产业(移动电话、PDA、笔记本电脑等)扩展到能源交通(电动汽车、电网调峰、太阳能、风能电站蓄电等)。而在国防军事领域,锂离子电池则涵盖了陆(单兵系统、陆军战车、军用通信设备)、海(潜艇、水下机器人)、空(无人侦察机)、天(卫星、飞船)等诸多兵种。锂离子电池技术已不是一项单纯的产业技术,它攸关信息产业和新能源产业的发展,更成为现代和未来军事装备不可缺少的重要能源。

1.2 锂离子电池原理

锂离子电池是指以锂离子嵌入化合物为正极材料电池的总称。常用的正极锂离子嵌入化合物为过渡金属氧化物，如 LiCoO_2 、 LiNiO_2 、 LiMn_2O_4 、 LiFePO_4 等。研究中的负极材料包括锂-碳层间化合物 Li_xC_6 、Sn 合金、Si 合金、 $\text{LiTi}_4\text{O}_{10}$ 等，其中中间相碳微球 (meso-carbon micro-beads, MCMB) 和改性石墨微粒应用得比较成功，在充电过程中，锂离子插入石墨的层状结构中，放电时从其中脱插。电解质为溶解了锂盐（如 LiPF_6 、 LiAsF_6 、 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。

锂离子电池的充放电过程，就是锂离子的嵌入和脱嵌过程，该过程同时伴随着与锂离子等物质的量电子的嵌入和脱嵌。正极习惯用嵌入和脱嵌表示，而负极习惯用插入或脱插表示。充放电过程中，锂离子在正负极之间往返嵌入-脱嵌和插入-脱插，被形象地称为“摇椅电池” (rocking chair batteries, RCB)。其工作原理如图 1-1 所示。

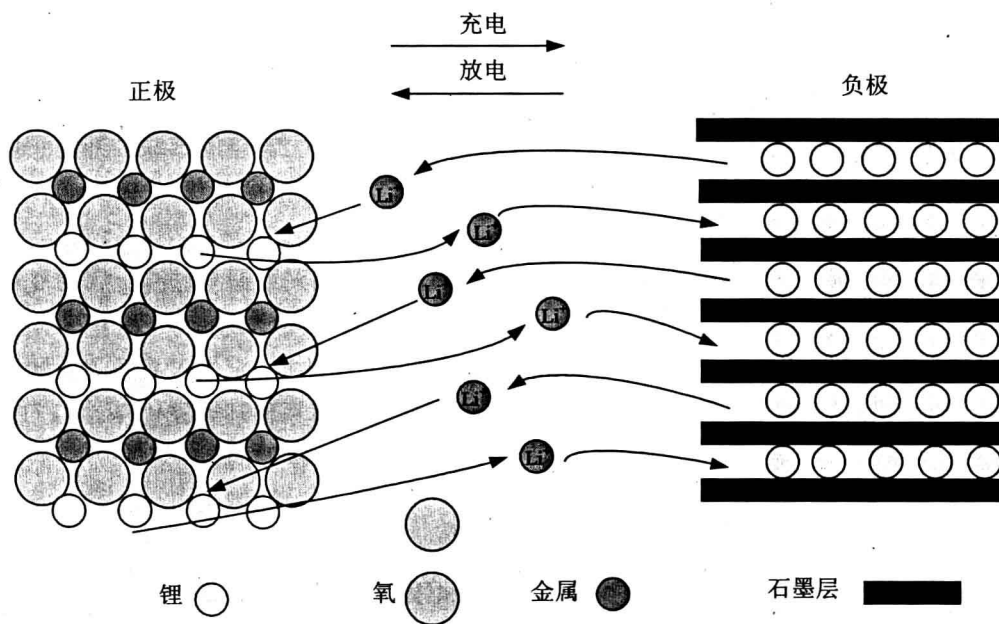
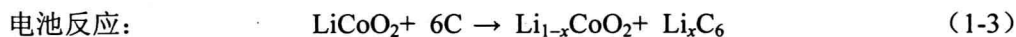
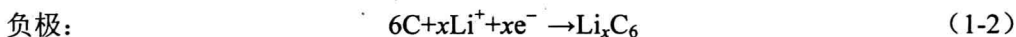
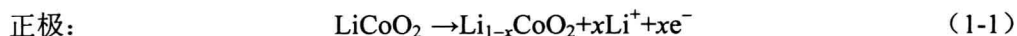


图 1-1 锂离子电池工作原理示意图

充电时，正极中的锂离子从钴酸锂等过渡金属氧化物的晶格中脱出，经过电解液这一桥梁嵌入碳素材料负极的层状结构中。正极材料的体积因锂离子的移出而发生变化，但本身的骨架结构维持不变，负极材料与锂离子发生嵌入反应或合金化反应。放电时，锂离子从碳素材料层间脱出，经过电解液到达正极并嵌入正极材料的晶格中，电极材料的结构得以复原，在循环过程中，正极材料是提供锂离子的源泉。

以石墨负极和 LiCoO_2 正极的锂离子电池为例，说明电池的工作原理。反应式(1-1)~

式(1-3)描述了LiCoO₂/C电池充电时锂离子从LiCoO₂脱出,嵌入石墨层间的反应过程,放电时与之相反。



锂离子二次电池实际上是一种锂离子浓差电池,充电时, Li⁺从正极脱出,经过电解质嵌入负极,负极处于富锂状态,正极处于贫锂状态,同时电子的补偿电荷从外电路供给到碳负极,以确保电荷的平衡。放电时则相反, Li⁺从负极脱出,经过电解液嵌入正极材料中,正极处于富锂状态。在正常充放电情况下,锂离子在层状结构的碳材料和层状结构氧化物的层间嵌入和脱出,一般只引起材料的层面间距变化,不破坏其晶体结构,在充放电过程中,负极材料的化学结构基本不变。因此,从充放电反应的可逆性看,锂离子电池反应是一种理想的可逆反应。由于充放电过程中,不存在金属锂的沉积和溶解过程,避免了锂枝晶的生成,极大地改善了电池的安全性和循环寿命,这也是锂离子电池比锂金属二次电池优越并取而代之的根本因素。

锂离子电池可以使用液体电解质和聚合物电解质。在使用有机电解液电解质的锂离子电池中,电极材料需要满足重要的两点。第一,电解液要能在石墨上形成稳定和有效的SEI膜,从而限制自放电,且允许Li⁺快速可逆的传输。第二,电解质的电化学窗口范围从0~4.3V(相对于Li/Li⁺电极而言),电解液的工作温度需要一定的范围。温度太高时,例如高于60℃时,锂离子电池工作将会出现问题:正极与电解质的副反应加快,同时碳表面的SEI膜变得不稳定。对于液体电解质,最关心的问题之一是其可燃性,在很多场合它已经成为电池的危险源。添加剂(阻燃剂)包括磷酸三乙脂和磷酸三甲脂以及其他含磷有机化合物,能降低可燃性。

1.3 锂离子电池的主要参数

锂离子电池的主要参数通常系指电性能、力学性能和储存性能参数。电性能包括电动势、开路电压、工作电压、内阻、充电电压、电容量、比能量(比功率)和寿命等。储存性能则主要取决于电池的自放电大小。性能参数有时还包括使用性能和经济成本。

(1) 电动势

电池的电动势,又称电池标准电压或理论电压,为电池断路时(没有电流流过外线路)正负两极之间的电位差。

$$E = \varphi^+ - \varphi^- \quad (1-4)$$

式中, E ——电池电动势;

φ^+ ——处于热力学平衡状态时正极的电极电位。

φ^- ——处于热力学平衡状态时负极的电极电位;

电池的电动势可以从电池体系热力学函数自由能的变化计算而得。体系在等温等压条件下发生变化时,吉布斯自由能的减小等于对外所做的最大膨胀功,若非膨胀功只有

电功，则

$$\Delta G_{T, p} = -nFE \quad (1-5)$$

式中， n 为电极在氧化还原过程中得失电子数； F 为法拉第常数，约为 $96\,485\text{C} \cdot \text{mol}^{-1}$ 或 $26.8\text{A} \cdot \text{h} \cdot \text{mol}^{-1}$ ，即因电极反应而生成的或溶解的物质的量和通过的电量与该物质的化学当量成正比，生成或溶解 1mol 的物质需要 $1F$ 的电量； E 为可逆电动势，即正负极电位差，如果参加反应的物质活度为 1，则 E 为可逆反应的标准电动势 E 。

当电池中的化学能以不可逆方式转化为电能时，两极间的电位差 E' 一定小于 E ，即

$$\Delta G_{T, p} < -nFE' \quad (1-6)$$

此式揭示了化学能转变为电能的最高限度，为改善电池性能提供了理论依据。

锂离子电池包含正极、负极和电解液，锂离子电池中负极是锂离子的来源，正极是锂离子的接收器，在理想的电池中，电解液中锂离子的迁移数应为 1。电动势由正负极锂之间的化学势之差决定。

(2) 电压

锂离子电池电压参数包括开路电压、终止电压、工作电压和充电电压等几种。

① 开路电压

开路电压 E_{ocv} 是外电路没有电流流过时电池正负极之间的电位差。一般开路电压小于电池电动势。

$$E_{ocv} = U + IR_s \quad (1-7)$$

式中， U ——正负电极之间的电压；

I ——工作电流；

R_s ——内阻；

E_{ocv} —— I 为 0 时的电压，开路电压。

电池的电动势是从热力学函数计算得到的，而电池的开路电压是实际测量得到的。

② 终止电压

电池在放电或充电时所规定的最低放电电压或最高充电电压。对于锂离子电池这种二次电池而言，终止电压是在既考虑到电池容量又考虑到循环稳定性的基础上确定的。在低温或大电流放电时，由于极化较为严重，为保证活性材料得到充分利用，一般其充电的终止电压会定得更宽一些。

③ 工作电压

工作电压又称放电电压或负荷电压，是指电流通过外电路时，电池电极间的电位差，为电池在操作过程中实际输出的电压，其大小随电流和放电程度在开路电压和终止电压之间的范围内变化。工作电压总是低于开路电压，因为电流流过电池内部时，必须克服极化电阻和欧姆内阻所造成的阻力。

工作电压： $U_{cc} = E_{ocv} - IR_i = E_{ocv} - I(R_\Omega + R_i)$

或 $U_{cc} = E_{ocv} - \eta^+ - \eta^- - IR_\Omega = \phi^+ - \phi^- - IR_\Omega$

式中， η^+ 为正极极化过电位； η^- 为负极极化过电位； ϕ^+ 为正极电位； ϕ^- 为负极电位； I 为工作电流。

电池的工作电压受放电制度影响，即放电时间、放电电流、环境温度、终止电压等

都影响电池的工作电压。

④ 充电电压

电池的充电电压, 仅对二次电池充电而言, 为充电时该二次电池的端电压。在恒电流充电场合, 充电电压随充电时间的延长逐渐增高。在恒电压充电场合, 充电电流随充电时间的延长很快减少。

对于某些电池, 为了保证电池能充足电, 并保护电池不过充或抑制气体析出, 规定了充电的终止电压。

(3) 电池内阻

电池的内阻是衡量电池性能的一个重要参数, 电池的内阻大, 会降低电池放电时的工作电压, 增加电池内部能量损耗, 从而加剧电池的发热。电池内阻大小主要受电池材料、制造工艺、电池结构等多种因素的影响。

电池内阻包括欧姆电阻 (R_{Ω}) 和极化电阻 (R_f) 两部分。

欧姆电阻由电极材料欧姆电阻、电解液欧姆电阻、隔膜电阻、集流体的电阻以及部件之间的接触电阻组成。当电极表面形成各种膜层, 如氧化膜(钝化膜)、沉积膜和吸附膜等, 也会产生欧姆电阻, 并可能成为电池欧姆电阻的主要部分, 这种现象在金属电极上容易发生。隔膜电阻是当电流流过电解液时, 隔膜有效微孔中电解液所产生的电阻 R_M :

$$R_M = \rho_s \cdot J \quad (1-8)$$

式中, ρ_s 为溶液比电阻; J 是与隔膜微孔结构有关的因素, 包括膜厚、孔率、孔径、孔的弯曲程度。

电解液的欧姆电阻主要与电解液的组成、浓度、温度有关。电极固相欧姆电阻包括活性物质颗粒间电阻、活性物质与骨架间接触电阻以及极耳、极柱的电阻总和。此外, R_{Ω} 还与电池的电化学体系、尺寸大小、结构和成型工艺有关。

极化电阻是指电化学反应时由于极化引起的电阻, 包括电化学极化和浓差极化引起的电阻。在不同的场合各种极化所起的作用不同, 因而所占的比重也不同, 这主要与电极材料的本性、电极的结构和制造工艺以及使用条件等有关。

为比较相同系列不同型号电池的内阻, 引入比电阻 (R'_i) 的概念, 即单位容量下电池的内阻

$$R'_i = \frac{R_i}{C} \quad (1-9)$$

式中, C 为电池容量 ($A \cdot h$)。

(4) 电容量

电池的电容量, 单位为库伦 (C) 或安时 ($A \cdot h$), 通常有以下几个术语:

① 理论容量

理论容量 (C_0) 是指根据参加电化学反应的活性物质电化当量数计算得到的电量。通常理论上 1 电化当量物质 (等于活性物质的原子量或分子量除以反应中的电子数) 将放出 1F 电量, 即 96 485C 或 26.8A · h。

$$C_0 = 26.8n \frac{m_0}{M} = \frac{1}{q} m_0 \quad (1-10)$$

式中, m_0 为活性物质完全反应的质量; M 为活性物质的摩尔质量; n 为电极反应得失电子数; q 为活性物质电化当量。

② 额定容量

额定容量是指在设计和生产电池时, 规定或保证在指定的放电条件下电池应该放出的最低限度的电量。

③ 实际容量

额定容量是指在一定的放电条件下, 即在一定的放电电流和温度下, 电池在终止电压前所能放出的电量。

电池的实际容量通常比额定容量大 10%~20%。

电池放电方法, 通常有恒电流放电、变电流放电和恒电阻放电等。其实际容量的计算如下。

$$\text{恒电流放电: } C = \int_0^t I dt = I \cdot t$$

$$\text{变电流放电: } C = \int_0^t I(t) dt$$

$$\text{恒电阻放电: } C = \int_0^t I(t) dt = \frac{1}{R} \int_0^T V(t) dt$$

式中, C ——放电容量, 单位 $A \cdot h$;

I ——放电电流, 单位 A ;

V ——放电电压, 单位 V ;

R ——放电电阻, 单位 Ω ;

t ——放电到终止电压的时间, 单位 (h) 。

电池容量的大小, 与正、负极上活性物质的数量和活性有关, 与电池的结构和制造工艺有关, 与电池的放电条件 (放电电流、放电温度等) 有关。

为了对不同电池进行比较, 引入比容量的概念。比容量是指单位质量或单位体积电池所给出的容量, 称质量比容量 C_m ($A \cdot h/kg$) 或体积比容量 C_v ($A \cdot h/L$)。

$$C_m = \frac{C}{m} \quad (1-11)$$

$$C_v = \frac{C}{V} \quad (1-12)$$

式中, m 为电池质量; V 为电池体积。

(5) 能量和比能量

电池的输出能量是指在一定的放电条件下电池所能做出的电功, 它等于电池的放电容量和电池平均工作电压的乘积。其单位常用瓦时 ($W \cdot h$) 表示。

① 理论能量

电池的放电过程处于平衡状态, 放电电压保持为电动势 (E) 数值, 且活性物质利用率为 100%, 在此条件下电池的输出能量为理论能量 (W_0), 是可逆电池在恒温恒压下所做的最大功 ($W_0 = C_0 E$)。

② 实际能量

电池放电时实际输出的能量。

$$W = CV_{av} \quad (1-13)$$

式中， W 为实际能量； V_{av} 为电池平均工作电压。

③ 比能量

电池的比能量有两种，一种是质量比能量，用瓦时/千克 ($W \cdot h \cdot kg^{-1}$) 表示，另一种是体积比能量，用瓦时/立方分米 ($W \cdot h \cdot dm^{-3}$) 表示。比能量的物理意义是电池为单位质量或单位体积时所具有的有效电能量，它是比较电池性能优劣的重要指标。比能量又分为理论比能量和实际比能量。

需注意的是，单体电池和电池组的比能量是不一样的，由于电池组合时总要有连接片、外部容器和内包装层，故电池组的比能量总是小于单体电池的比能量。

(6) 功率和比功率

电池的功率是指在一定放电条件下，电池在单位时间内所能输出的能量，单位为瓦 (W) 或千瓦 (kW)。电池的单位质量或单位体积的功率称为电池的比功率。比功率的单位是瓦/千克 ($W \cdot kg^{-1}$) 或瓦/立方分米 ($W \cdot dm^{-3}$)。如果一个电池的比功率较大，则表示在单位时间内，单位质量或单位体积中给出的能量较多，表示此电池能用较大的电流放电。电池的比功率也是评价电池性能优劣的重要指标之一。

(7) 放电电流

在谈到电池容量或能量时，必须指出放电电流大小或放电条件，通常用放电率表示。

放电率指放电的速率，常用“时率”和“倍率”表示。时率是指以放电时间 (h) 表示的放电速率，或是以一定的放电电流放完额定容量所需的小时数。例如，电池的额定容量为 $30A \cdot h$ ，以 $2A$ 电流放电，则时率为 $30A \cdot h / 2A = 15h$ ，称电池以 15 小时率放电。“倍率”指电池在规定时间内放出其额定容量时所输出的电流值，数值上等于额定容量的倍数，通常用 C 表示。例如，2“倍率放电”，即 $2C$ 放电，表示放电电流数值的 2 倍，若电池容量为 $3A \cdot h$ ，则放电电流应为 $2 \times 3 = 6A$ 。

(8) 库仑效率

库仑效率也叫充放电效率，用放电电量与充电电量的百分比表示，是表征二次电池充放电可逆性和决定电池寿命的重要参数。库仑效率的高低与电极的结构稳定性和电极/电解质界面的稳定性有关。电解质分解、界面钝化以及电极活性材料结构、形态和导电性的变化一般会降低库仑效率。

(9) 储存性能和自放电

开路状态下电池在一定条件下 (温度、湿度等) 储存时容量下降的现象叫做电池的自放电。自放电速率是单位时间内容量降低的百分数。

所谓储存性能，是指电池开路时，在一定条件下 (如温度、湿度等) 储存一定时间后自放电的大小。电池在储存期间，虽然没有放出电能量，但是在电池内部总是存在着自放电现象。

(10) 电池寿命

对于一次电池而言, 电池寿命主要是指搁置使用寿命, 即在没有负荷的条件下电池放置后达到所规定的性能指标所需的时间。自放电是影响电池寿命的重要因素, 此外, 电池寿命也与使用条件有关, 如温度、工作电流。对于锂离子电池这种二次电池来说, 除了搁置使用寿命外, 更重要的是充放电循环寿命。电池库仑效率的高低在很大程度上决定了二次电池的循环寿命。使循环寿命下降的因素很多, 在电极方面, 反复的充放电使电极活性表面积减小, 电流密度提高, 极化增大; 活性材料的结构发生变化; 活性颗粒的电接触变差, 甚至脱落; 电极材料(包括集流体)的腐蚀。在电解质溶液方面, 电解液或导电盐分解使导电率下降, 分解产物造成界面钝化。此外, 隔膜堵塞或损坏, 电池内部短路等也会缩短电池的寿命。

(11) 电池的安全性

为了保障电池在使用过程中安全可靠, 对电池的安全性要求较为严格, 尤其是动力电池。在实际应用之前, 电池必须通过全面的安全测试, 具体测试内容包括: 耐过充和过放能力的测试、短路测试、耐高温测试、针刺测试、抗腐蚀性测试等。

1.4 锂离子电池的特点

锂离子电池具有以下优点:

(1) 比能量和能量密度高

锂离子电池的优点表现在容量大、工作电压高。容量为同等镍镉蓄电池的两倍, 更能适应长时间地通信联络; 而通常的单体锂离子电池的电压为 3.6V, 是镍镉和镍氢电池的 3 倍。锂离子电池的实际质量比能量已经达到 $140\text{W}\cdot\text{h}/\text{kg}$, 体积比能量约为 $300\text{W}\cdot\text{h}/\text{L}$, 而常用的镍镉电池的质量比能量和体积比能量分别是 $40\text{W}\cdot\text{h}/\text{kg}$ 和 $125\text{W}\cdot\text{h}/\text{L}$, 镍氢电池的质量比能量和体积比能量分别是 $60\text{W}\cdot\text{h}/\text{kg}$ 和 $165\text{W}\cdot\text{h}/\text{L}$ 。

在质量比能量及体积比能量方面, 锂离子电池与其他电池的比较如图 1-2 所示。

(2) 自放电低, 荷电保持能力强

当环境温度为 $(20\pm 5)^\circ\text{C}$ 时, 在开路状态下储存 30 天后, 电池常温放电容量大于额定容量的 85%。

(3) 储存和循环寿命长

在优良的环境下, 可以储存 5 年以上。此外, 动力锂离子电池负极采用最多的是石墨, 在充放电过程中, Li^+ 不断地在正、负极材料中脱嵌, 避免了 Li 负极内部产生枝晶而引起的损坏。循环使用寿命可以达到 1000~2000 次。

(4) 环境污染低

锂离子电池中不含镉、铅和汞等有害物质, 对环境污染低。

(5) 没有记忆效应

可随时反复充、放电使用。这对于战时和紧急情况是非常重要的。

(6) 工作温度范围宽

锂离子电池通常在 $-20\sim 60^\circ\text{C}$ 的范围内正常工作, 但温度变化对其放电容量影响很大。

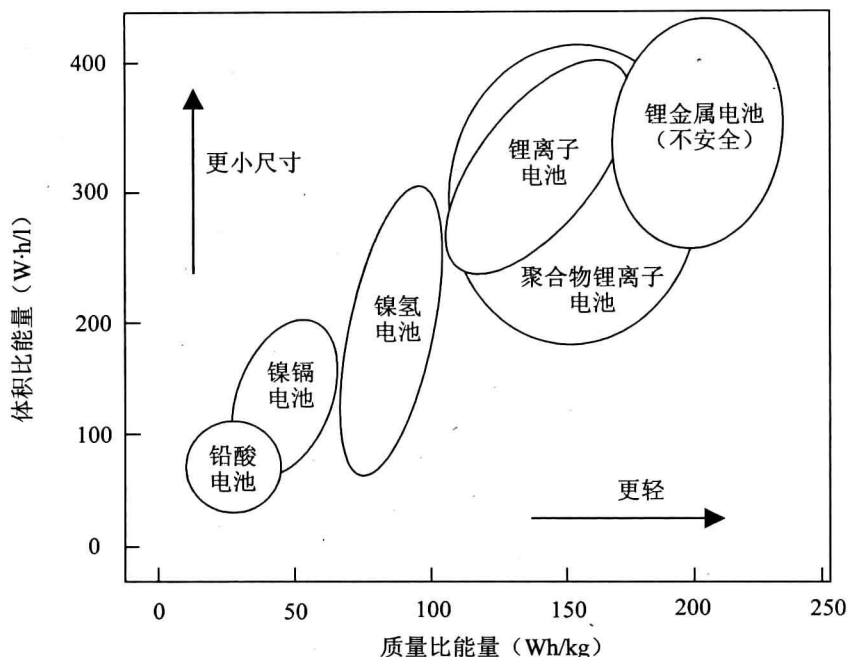


图 1-2 锂离子电池与其他电池在比能量方面的比较

(7) 大倍率性能较好

锂离子电池具有优良的大倍率充放电性能，其高温放电性能优于其他类型电池。

(8) 可小型化和做成超薄外形

通常锂离子电池的比能量可达镍镉电池的 2 倍以上，与同容量镍氢电池相比，体积可减小 30%，重量可降低 50%，有利于便携式电子设备小型轻量化。

锂离子电池与镍氢电池、镍镉电池主要性能对比见表 1-1。

表 1-1 锂离子电池与镍氢电池、镍镉电池主要性能比较

性 能	锂离子电池	镍氢电池	镍镉电池
工作电压 (V)	3.6	1.2	1.2
能量密度 ($W \cdot h \cdot kg^{-1}$)	100~160	65	50
比能量 ($W \cdot h \cdot L^{-1}$)	270~360	65	50
循环寿命 (次)	500~1000	300~700	300~600
自放电率 ($\% \cdot 月^{-1}$)	6~9	30~50	25~30
电池容量	高	中	低
高温性能	优	差	良
低温性能	差	优	优
记忆效应	无	无	有
电池重量	轻	重	重