

吴宇平 戴晓兵 马军旗 程预江 编著

锂离子电池

——应用与实践



Chemical Industry Press

 化学工业出版社
材料科学与工程出版中心

(京) 新登字 039 号

图书在版编目 (CIP) 数据

锂离子电池——应用与实践/吴宇平等编著. —北京:
化学工业出版社, 2004.3
ISBN 7-5025-5266-9

I. 锂… II. 吴… III. 锂电池 IV. TM911

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2004) 第 019015 号

锂离子电池——应用与实践

吴宇平 戴晓兵 马军旗 程预江 编著

责任编辑: 朱 彤

责任校对: 洪雅姝

封面设计: 潘 峰

*

化学工业出版社 出版发行
材料科学与工程出版中心

(北京市朝阳区惠新里 3 号 邮政编码 100029)

发行电话: (010)64982530

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

*

新华书店北京发行所经销

聚鑫印刷有限责任公司印刷

三河市延风装订厂装订

开本 720 毫米×1000 毫米 1/16 印张 26 字数 518 千字

2004 年 4 月第 1 版 2004 年 4 月北京第 1 次印刷

ISBN 7-5025-5266-9/TQ·1936

定 价: 55.00 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

内 容 提 要

锂离子电池作为新兴的能源材料正处于蓬勃发展时期，进一步研究和开发锂离子电池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。本书在编写过程中力求达到基本概念清楚、思路清晰、内容全面、易于读者理解的要求。它对从事锂离子电池研究、开发和生产人员而言具有较高的参考价值 and 现实指导意义，本书也可以作为高等院校相关专业教师和学生的参考书。

谨以此书献给

中国电化学事业开拓者之一

吴浩青院士九十华诞

前 言

在国内外前辈和同行的支持、鼓励下，我们曾经出版了《锂离子二次电池》一书。由于篇幅所限，在该书中对有关锂离子电池的诸多方面不能较系统地涉及；再加上两年时间已过去，锂离子电池各方面的技术又有长足的发展。同时，原书在实际应用部分有待于加强。为了能给从事锂离子电池产业界的同行以更多的借鉴意义，很有必要编写一本新的专著。因此，通过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交流、合作，编写了本书。

本书主要讲述锂离子电池的原理、研究方法、负极材料（碳基负极材料和非碳基负极材料）、正极材料（氧化钴锂、氧化镍锂、氧化锰锂、钒的氧化物和其它正极材料）、电解质（液体电解质、固体电解质和凝胶电解质）、锂离子电池材料的最新制备方法以及锂离子电池的生产和检测、锂离子电池的充放电行为和锂离子电池的主要应用。在本书的最后一章讲述与锂离子电池有关的资源分布。本书有关内容较前一书在广度和深度上进行了相当大的拓展。

本书在编写过程中得到了国家“211”工程重点学科的支持；同时，还得到了张家港市国泰华荣化工新材料有限公司的独家赞助和支持，在此表示衷心感谢！中国科学院化学研究所的方世璧教授、李永军教授、唐晓辉高工以及书后附录中与锂离子电池有关的一些主要企业对本书的出版也给予很大的帮助和支持，在此表示由衷的谢意！

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大力的支持和帮助，并经常关心本书的写作进程。在这里对他们的辛勤工作表示深深的谢意和崇高的敬意！

最后感谢刘芳林女士在本书的编写过程中所做的编辑和整理工作。

由于时间关系，书中错误在所难免。敬请国内、国外同行多加指正。

编者

2004年3月

目 录

第 1 章 锂离子电池的发展	1
1.1 电池的发展过程及我国的电池发展简史	1
1.2 高性能电池的参数	2
1.3 锂离子电池的诞生过程	3
1.4 与电池有关的一些基本概念	5
1.5 锂离子电池的原理、发展及其特点	7
1.6 我国发展锂离子电池产业的必要性.....	10
1.7 锂离子电池的结构.....	11
1.8 本书内容说明.....	12
参考文献	13
第 2 章 锂离子电池主要材料的选择要求及其研究方法	14
2.1 负极材料的选择.....	14
2.2 正极材料的选择要求.....	14
2.3 电解质的选择要求.....	15
2.3.1 液体电解质.....	15
2.3.2 全固态电解质.....	16
2.3.3 凝胶型聚合物电解质的选择要求.....	17
2.4 锂离子电池材料的一些研究方法.....	17
2.4.1 X 射线衍射法.....	17
2.4.2 X 射线光电子能谱法.....	19
2.4.3 红外光谱和拉曼光谱.....	21
2.4.4 电镜法.....	25
2.4.5 比表面积测量.....	27
2.4.6 交流阻抗谱仪.....	27
2.4.7 循环伏安法.....	30
2.4.8 电化学石英晶体微量天平.....	32
2.4.9 热分析法.....	36
2.4.10 核磁共振法	38
参考文献	41

第3章 碳基负极材料	42
3.1 碳材料科学的发展简史	42
3.2 碳材料的一些性能	45
3.2.1 碳材料的结构	45
3.2.2 石墨晶体的拉曼光谱	47
3.2.3 碳材料的种类	48
3.2.4 碳化过程和石墨化过程	49
3.2.5 碳材料的表面结构	53
3.3 石墨化碳负极材料	54
3.3.1 锂在石墨中的插入行为	54
3.3.2 初期的石墨化负极材料	57
3.3.3 石墨化中间相碳微珠	57
3.3.4 石墨的电化学行为	61
3.3.5 石墨化碳纤维	64
3.3.6 其它石墨化碳材料	66
3.3.7 石墨化碳材料的一些通性	67
3.4 无定形碳材料	67
3.4.1 小分子裂解碳	67
3.4.2 聚合物裂解碳	68
3.4.3 低温处理其它碳前驱体	70
3.4.4 无定形碳材料的一些通性	72
3.4.5 锂在无定形碳材料中的储存机理	72
3.5 碳材料的改性	76
3.5.1 引入非金属	76
3.5.2 引入金属元素	77
3.5.3 表面处理	78
3.5.4 采用机械化学法	84
3.5.5 其它方法	85
3.6 其它碳负极材料	85
3.6.1 富勒烯	85
3.6.2 碳纳米管	87
3.7 碳负极材料与电解质之间的界面	91
3.8 国内部分工业产品介绍	93
参考文献	94
第4章 非碳基负极材料	97

4.1	氮化物	97
4.2	硅及硅化物	99
4.3	锡基氧化物和锡化物	101
4.3.1	氧化物的研究	102
4.3.2	复合氧化物	105
4.3.3	锡盐	107
4.3.4	其它锡化物	108
4.4	新型合金	109
4.4.1	锡基合金	109
4.4.2	硅基合金	114
4.4.3	锑基合金负极材料	115
4.4.4	其它合金	118
4.5	钛的氧化物	120
4.5.1	$\text{Li}_{4/3}\text{Ti}_{5/3}\text{O}_4$ 的结构和电化学性能	120
4.5.2	$\text{Li}_{4/3}\text{Ti}_{5/3}\text{O}_4$ 的改性	123
4.5.3	其它钛的化合物负极材料	124
4.6	纳米氧化物负极材料	125
4.7	其它负极材料	126
	参考文献	126
第5章	氧化钴锂正极材料	130
5.1	氧化钴锂的物理性能	130
5.2	氧化钴锂的制备方法	131
5.3	氧化钴锂的热稳定性	132
5.4	固相法制备氧化钴锂的电化学性能	133
5.5	喷雾干燥法制备氧化钴锂的电化学性能	134
5.6	溶胶-凝胶法制备氧化钴锂的电化学性能	134
5.7	氧化钴锂的改性	134
5.7.1	氧化钴锂的掺杂	135
5.7.2	氧化钴锂的包覆	137
5.8	其它方法制备的 LiCoO_2	138
5.9	氧化钴锂的回收制备	140
5.10	尖晶石型氧化钴锂	140
	参考文献	141
第6章	氧化镍锂正极材料	143

6.1	氧化镍锂的物理化学性能	143
6.2	氧化镍锂的固相反应制备	144
6.3	固相法制备的氧化镍锂的电化学性能	145
6.4	氧化镍锂的改性	147
6.4.1	溶胶-凝胶法制备的氧化镍锂	147
6.4.2	单一元素的掺杂	148
6.4.3	多种元素的掺杂	154
6.4.4	氧化镍锂的包覆	157
6.5	其它方法制备的 LiNiO_2	159
	参考文献	159
第7章	氧化锰锂正极材料	161
7.1	隧道结构的氧化物	161
7.2	层状结构的氧化锰锂	163
7.2.1	正交 LiMnO_2	163
7.2.2	层状 Li_2MnO_3	167
7.2.3	其它层状氧化锰锂化合物	168
7.3	尖晶石结构氧化锰锂	168
7.3.1	尖晶石 LiMn_2O_4 的结构和电化学性能	168
7.3.2	尖晶石 LiMn_2O_4 的通常制备	170
7.3.3	尖晶石 LiMn_2O_4 容量衰减原因	171
7.3.4	尖晶石 LiMn_2O_4 的改性	172
7.3.5	尖晶石 LiMn_2O_4 的机械化学法制备	184
7.3.6	尖晶石 LiMn_2O_4 的其它制备方法	185
7.4	尖晶石 $\text{Li}_4\text{Mn}_5\text{O}_{12}$	186
7.5	其它氧化锰锂正极材料	187
	参考文献	187
第8章	钒的氧化物及其它正极材料	191
8.1	钒的氧化物的种类	191
8.2	$\alpha\text{-V}_2\text{O}_5$ 及其锂化衍生物	191
8.2.1	五氧化二钒的制备	193
8.2.2	五氧化二钒的电化学性能	194
8.2.3	五氧化二钒的改性	196
8.2.4	五氧化二钒的锂化产物及其电化学性能	198
8.3	$\text{Li}_{1+x}\text{V}_3\text{O}_8$	199

8.3.1	$\text{Li}_{1+x}\text{V}_3\text{O}_8$ 的结构	199
8.3.2	$\text{Li}_{1+x}\text{V}_3\text{O}_8$ 的合成法	199
8.3.3	$\text{Li}_{1+x}\text{V}_3\text{O}_8$ 的电化学性能	200
8.3.4	$\text{Li}_{1.2}\text{V}_3\text{O}_8$	202
8.4	其它钒的氧化物	203
8.4.1	层状 $\text{Na}_{1+x}\text{V}_3\text{O}_8$	203
8.4.2	V_6O_{13}	203
8.4.3	$\text{Li}_6\text{V}_5\text{O}_{15}$	204
8.4.4	层状 LiVO_2	204
8.4.5	$\text{Li}_{0.6}\text{V}_{2-\delta}\text{O}_{4-\delta}$	204
8.4.6	尖晶石 $\text{Li}_x\text{V}_2\text{O}_4$	205
8.5	5 V 正极材料	206
8.5.1	尖晶石结构 $\text{LiMn}_{2-x}\text{M}_x\text{O}_4$ ($\text{M}=\text{Cr}, \text{Co}, \text{Ni}$ 和 Cu)	206
8.5.2	反尖晶石 $\text{V}[\text{LiM}]\text{O}_4$ [$\text{M} = \text{Ni}, \text{Co}$]	208
8.6	多原子阴离子正极材料	209
8.6.1	橄榄石结构 LiFePO_4	210
8.6.2	层状结构 VOPO_4	212
8.6.3	NASICON 的多原子阴离子正极材料	213
8.6.4	其它多原子阴离子正极材料	215
8.7	其它正极材料	217
8.7.1	铁的化合物	217
8.7.2	铁的其它化合物	218
	参考文献	219

第 9 章	非水液体电解质	222
9.1	一些有机溶剂的物理性能和影响电导率的因素	222
9.2	部分有机溶剂的制备和纯化	225
9.3	电解质锂盐	226
9.3.1	六氟磷酸锂 (LiPF_6)	227
9.3.2	有机电解质锂盐	229
9.4	电解液的离子导电性能	234
9.5	影响电池性能的几个因素	237
9.5.1	电化学窗口	237
9.5.2	与电极的反应	238
9.6	部分电解液体系对电极材料性能的影响	239
9.6.1	丙烯碳酸酯电解液体系	240

9.6.2	乙烯碳酸酯电解液体系	243
9.6.3	其它溶剂	246
9.7	有机电解液体系的其它研究	247
9.7.1	防止过充电	247
9.7.2	阻燃性电解液	248
9.7.3	改善 SEI 膜	249
9.7.4	减少酸含量	251
9.7.5	增加电导率	251
9.7.6	改善低温性能	252
9.8	部分电解液工业产品的性能	252
	参考文献	253
第 10 章	固体电解质	256
10.1	无机固体电解质	256
10.2	无机电解质的导电理论	257
10.3	晶体电解质	258
10.4	玻璃态电解质	260
10.4.1	氧化物玻璃态电解质	260
10.4.2	硫化物玻璃态电解质	262
10.4.3	玻璃体电解质的压实	266
10.5	熔融盐电解质	267
10.6	聚合物电解质的发展及分类	268
10.7	聚合物电解质的相结构	269
10.8	聚合物电解质的离子导电模型	271
10.9	聚氧化乙烯	273
10.9.1	与其它聚合物共混	275
10.9.2	形成共聚物	276
10.9.3	生成交联聚合物	279
10.9.4	形成枝状聚合物	281
10.9.5	改变掺杂盐	282
10.9.6	加入无机填料	283
10.9.7	增加主链的柔性	288
10.10	聚丙烯腈系聚合物电解质	291
10.11	聚甲基丙烯酸酯	291
10.12	单离子聚合物电解质	292
10.13	其它聚合物电解质	294

10.13.1	聚合物电解质之间的复合	294
10.13.2	有机-无机复合电解质	295
10.14	聚合物电解质其它方面的研究	297
10.14.1	聚合物电解质与电极界面的研究	297
10.14.2	新型聚合物体系的理论研究和探索	297
	参考文献	298
第 11 章	凝胶聚合物电解质	301
11.1	凝胶聚合物电解质的研究及其分类	301
11.2	PEO 基凝胶电解质	302
11.2.1	非交联 PEO 凝胶电解质	303
11.2.2	交联 PEO 凝胶电解质	305
11.3	PAN 基凝胶电解质	306
11.3.1	PAN 基凝胶电解质的作用机理和影响因素	306
11.3.2	聚丙烯腈共聚物的凝胶聚合物电解质	309
11.3.3	PAN 交联凝胶电解质	310
11.4	PMMA 基凝胶电解质	311
11.4.1	PMMA 基凝胶电解质的电化学性能	311
11.4.2	PMMA 基凝胶电解质的改性	312
11.5	含氟凝胶聚合物电解质	314
11.5.1	含氟聚合物的物理性能	314
11.5.2	含氟体系凝胶聚合物的制备及其电化学性能	318
11.5.3	含氟聚合物凝胶电解质的改性	319
11.6	其它类型的凝胶聚合物电解质	321
	参考文献	322
第 12 章	锂离子电池材料的最新制备技术	326
12.1	复合技术	326
12.1.1	负极材料	326
12.1.2	正极材料	328
12.2	纳米技术	330
12.2.1	负极材料	330
12.2.2	导电剂	331
12.3	涂层技术	332
12.3.1	LiCoO ₂	332
12.3.2	LiMn ₂ O ₄	333

12.3.3	V ₂ O ₅ 正极材料	334
12.3.4	5 V 正极材料	334
12.4	非经典技术	334
12.4.1	机械化学法	335
12.4.2	溶液氧化还原法	336
12.4.3	离子交换法	336
12.4.4	水热法	336
12.4.5	模板法	337
12.4.6	燃烧法	337
12.4.7	其它方法	338
	参考文献	339
第 13 章	锂离子电池的生产和检测	342
13.1	锂离子电池的构成	342
13.1.1	安全阀	342
13.1.2	正温度系数端子	343
13.1.3	隔膜	343
13.2	锂离子电池的生产流程	344
13.2.1	液体电解质锂离子电池的生产	344
13.2.2	聚合物锂离子电池的生产	348
13.2.3	微型锂离子电池的生产	349
13.2.4	大型锂离子电池的生产	354
13.3	锂离子电池的化成和分容、出厂检验和试验室锂离子电池的检测	356
13.3.1	锂离子电池的化成和分容	356
13.3.2	锂离子电池的出厂检验	357
13.3.3	试验室锂离子电池的检测	357
13.4	锂离子电池的安全检测	358
	参考文献	358
第 14 章	锂离子电池的充放电行为	360
14.1	锂离子电池的充放电方式	361
14.2	液体电解质锂离子电池的充放电行为	362
14.3	聚合物锂离子电池的充放电行为	365
14.4	全固态锂离子电池的充放电行为	367
14.5	大容量锂离子电池的充放电行为	368
14.6	微型锂离子电池	370

14.7 锂离子电池的使用	371
参考文献	371
第 15 章 锂离子电池的应用	373
15.1 锂离子电池在电子产品方面的应用	373
15.2 锂离子电池在交通工具方面的应用	374
15.2.1 现代汽车	374
15.2.2 电动车	374
15.3 锂离子电池在航空航天领域的应用	381
15.4 在军事方面的应用	382
15.5 微型机电系统和其它微型器件	382
15.6 锂离子电池在其它方面的应用	384
参考文献	385
第 16 章 我国与锂离子电池有关的主要资源情况及其分布	387
16.1 石墨资源	387
16.1.1 石墨的一些物理化学性能及其工业用途	387
16.1.2 石墨资源的种类	388
16.1.3 石墨矿床的类型	388
16.1.4 石墨矿床的主要工业指标	388
16.1.5 石墨矿石的物质组成和主要特征	389
16.1.6 石墨矿资源的分布	389
16.1.7 石墨产品的质量标准的	390
16.1.8 石墨矿的综合利用工艺	391
16.1.9 其它石墨产品	393
16.2 锂资源	393
16.2.1 锂的发现及用途	393
16.2.2 锂矿资源的种类及其分布	394
16.3 钴资源	395
16.3.1 钴的发现和用途	395
16.3.2 钴资源的种类和分布	395
16.4 镍资源	396
16.4.1 镍的性质和用途	396
16.4.2 镍资源的种类和分布	397
16.5 锰资源	397
16.5.1 锰的性质及其用途	397

16.5.2 锰矿资源的种类及分布.....	398
参考文献.....	398
附录 国内与锂离子电池有关的主要企业名录.....	399

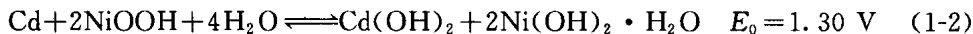
第 1 章 锂离子电池的发展

1.1 电池的发展过程及我国的电池发展简史

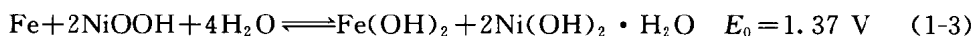
电池的发展史可以追溯到公元纪年左右，那时人们对电池有了原始认识，但是一直到 1800 年意大利人伏打 (Volt) 发明了人类历史上第一套电源装置，才使人们开始对电池原理有所了解，并使电池得到了应用。为了纪念伏特，人们将电压的单位定为伏特 (voltage)，从此开始了电池的历史^[1]。两个世纪过去了，电池发展经历了一系列的重大变革，如 1836 年诞生了丹尼尔电池。1839 年 Grove 提出空气电池原理。1859 年发明铅酸电池，1882 年实现其商品化，成为最先得到的应用的充电电池体系，其充放电过程的电极反应如下：



1868 年 Leclance 发明干电池 ($\text{Zn}/\text{ZnCl}_2\text{-NH}_4\text{Cl}/\text{MnO}_2$)，1888 年实现商品化。1883 年发明了氧化银电池。1899 年发明了镍-镉电池，1901 年发明了镍-铁电池。进入 20 世纪后，电池理论和技术一度处于停滞时期，但在第二次世界大战之后，随着一些基础研究在理论上取得突破及新型电极材料的开发和各种用电器具日新月异的发展，电池技术又进入快速发展时期。首先是为了适应重负荷用途的需要，发展了碱性锌锰电池。1951 年实现了镍-镉电池的密闭化。1958 年 Harris 提出了采用有机电解液作为锂一次电池的电解质，20 世纪 70 年代初期便实现了军用和民用。随后基于环保考虑，研究重点转向蓄电池。镍-镉电池在 20 世纪初实现商品化以后，在 20 世纪 80 年代得到迅速发展，其充放电过程的电极反应如下：



1901 年发明了镍-铁电池，其充放电过程的电极反应如下：



镍-铁电池于 20 世纪初进行了商品化，然而由于铁电极易腐蚀，放置时自放电快，再加上充放电效率低，氢的析出过电位低，在充电时易放出氢气，因此后来基本上没有成为商品，主要是镍-镉充电电池。最近因其优良的环保效果，经过改进又出现商品。

由于镉的毒性和镍-镉电池的记忆效应，被随之发展起来的 MH-Ni 电池部分取

代。其充放电过程的电极反应如下：



1990 年前后发明了锂离子电池。1991 年锂离子电池实现商品化。1995 年发明了聚合物锂离子电池（采用凝胶聚合物电解质为隔膜和电解质），1999 年开始商品化生产。

电池的应用也得到不断发展。例如 20 世纪 40 年代，电池的家用领域主要限于手电筒、收音机和汽车、摩托车的启动电源，而现代家庭除了上述各种消费电子产品外，还有 40~50 种其它典型的用途，如从闹钟、手表到 CD 唱机和移动电话等。除了室内应用外，还有其它许多应用，特别是大电池，例如医院、宾馆、超市、电话交换机等场合用的应急电源，电动工具如拖船、拖车、铲车、轮椅车、高尔夫球运动用车等动力电池、太阳板或风力发电站用电池，导弹、潜艇和鱼雷等军用电池。另外，还有可满足各种特殊要求的电池等。

目前的电池通常分为两类：一次电池或原电池；二次电池或充放电电池或蓄电池。前者基本上只能放电一次，放电结束后，不能再使用。后者则是放电结束后，可以进行充电，然后又可以进行放电，反复使用多次。它们可以制成各种大小或型号的电池，例如小型电池有手表或计算器用的约 $0.1 \text{ W} \cdot \text{h}$ 的电池，也有电站用于电网负荷调节的 $100 \text{ MW} \cdot \text{h}$ 的大型电池。电池市场也非常广大，例如 1991 年世界电池产值为 210 亿美元，其中 40% 为原电池，60% 为充放电电池。当然，其市场目前正在迅速发展。如日本在 1999 年的产值约为 80 亿美元，其中 25% 为原电池，75% 为充放电电池。

我国第一家电池厂于 1911 年诞生在上海。1921 年我国第一家专业铅蓄电池厂——上海蓄电池厂也建于上海。1941 年在延安中央军委三局所属电信材料厂开始生产锌锰干电池和修理铅酸蓄电池。1957 年组建机电部电材局化学电源研究室，1958 年成为我国第一个专业研究所即原一机部化学电源研究所（原电子工业部天津电源研究所）。1960 年我国第一家碱性蓄电池厂“风云器材厂”在河南省新乡正式验收投产。20 世纪 90 年代初，国家开始了“863”重点攻关，使 Ni-MH 电池的产业化得到了迅速发展。以后国家又开始了锂离子电池“863”重点攻关，希望借此能推动锂离子电池及其材料的国产化。

1.2 高性能电池的参数

一般而言，高性能电池应满足如下 20 项参数：

- ① 电池电压高，在放电区的大部分区域有着稳定的放电平台；
- ② 单位质量 ($\text{W} \cdot \text{h}/\text{kg}$) 或单位体积 ($\text{W} \cdot \text{h}/\text{dm}^3$) 的储能密度高；
- ③ 电池电阻低；