

锂离子电池是现代电化学发展的成功范例。电解质作为锂离子电池的关键材料影响甚至决定着电池的比能量、寿命、安全性能、倍率充放电性能和高温性能等多种宏观电化学性质。本书集中反映了许多国际、国内有关锂离子电池电解质的最新研究成果,系统介绍了有机液体电解质、聚合物电解质、室温离子液体电解质、无机固体电解质和水系电解质用于锂离子电池的专门知识,明确了各类电解质体系的发展现状、存在问题和优化方法,集中展现了锂离子电池电解质研究的新理论、新应用和新动态。

本书的编著力求概念明确、思路清晰、内容全面、深入浅出,对从事锂离子电池与功能电解质的研发人员具有较高的参考价值和指导意义,也可供化学、化工、材料和环保等领域的研究人员以及相关专业的高等院校师生参考与学习。

图书在版编目 (CIP) 数据

锂离子电池电解质/郑洪河等编著. —北京:化学工业出版社, 2006.9
(化学电源技术丛书)
ISBN 978-7-5025-9448-0

I. 锂… II. 郑… III. 锂电池-电解质-研究
IV. TM911

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2006) 第 119186 号

化学电源技术丛书
锂离子电池电解质
郑洪河 等编著

责任编辑:成荣霞
责任校对:王素芹
封面设计:九九设计工作室

*

化学工业出版社出版发行
(北京市朝阳区惠新里 3 号 邮政编码 100029)

购书咨询:(010)64982530

(010)64918013

购书传真:(010)64982630

<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 19 $\frac{3}{4}$ 字数 392 千字

2007 年 1 月第 1 版 2007 年 1 月北京第 1 次印刷

ISBN 978-7-5025-9448-0

定 价: 49.00 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

锂离子电池是 20 世纪 90 年代出现的绿色高能电池，在能源化学与材料化学领域备受关注。电解质是锂离子电池的重要组成部分，不仅在正负极输送和传导电流，而且在很大程度上决定电池的工作机制，影响电池的比能量、安全性能、倍率充放电性能、循环寿命和生产成本等。综观锂离子电池的发展，电解质体系的革新为锂离子电池多样化做出了实质性的贡献，人们常根据电解质的类型把锂离子电池分为液体锂离子电池、聚合物锂离子电池和全固态锂离子电池，并用以满足不同的生产和生活实践。

基于锂离子电池电解质的重要性与多样性，与此相关的科学研究日益深入，涉及该领域的科学内容也不断丰富和完善，系统归纳和深入分析该领域的科学成果、总结电解质与电极材料相容性的规律无疑将为锂离子电池的持续发展提供有益的帮助。本书系统探讨了电解质对锂离子电池性能的影响，分述了有机液体电解质、聚合物电解质、室温离子液体电解质、无机固体电解质和水系电解质的制备方法、理化性质、与电极材料的相容性以及优化方法。可以作为研究生的学习和参考用书，同时对从事锂离子电池研究和开发的专业人员具有很好的参考价值和指导意义。

本书的主要工作是在国家自然科学基金（20573033、20273019、29973009）、河南省杰出青年科学基金（04120001100）、河南省高等学校杰出科研人才创新工程基金（2004KYCX011）和河南省高校新世纪优秀科研人才支持计划的支持下取得的，本书的出版得到了河南省教育厅和河南师范大学优秀学术专著出版基金的支持，在此一并表示衷心的感谢！

本书由郑洪河（撰写第 1 章、第 3 章、第 4 章、第 7 章、第 8 章和第 9 章）、轩小朋（撰写第 2 章）、张虎成（撰写第 5 章）、付延鲍（撰写第 6 章）编著，最后由郑洪河统稿、定稿。编著过程中，湖南大学徐仲榆教授、河南师范大学王键吉教授、厦门大学杨勇教授、《电池》杂志主编文力研究员、日本京都大学小久见善八教授和安部武志教授对本书的出版给予了极大的关心和热情的指导，在此表示真诚的感谢！

真诚感谢化学工业出版社相关编辑及其它有关同志对本书的关心和在本书编辑出版过程中付出的辛勤劳动！

尽管我们力图使该书达到高质量，但由于时间仓促，书中难免存在不足之处，敬请国内外同行批评指正。

编著者

2006 年 5 月

目 录

第 1 章 绪论	1
1.1 锂离子电池概述	1
1.1.1 锂离子电池的诞生与发展	1
1.1.2 锂离子电池的工作原理	3
1.1.3 锂离子电池的优势	4
1.2 锂离子电池的关键材料	6
1.2.1 正极材料	6
1.2.2 锂离子电池负极材料	8
1.2.3 隔膜材料	11
1.2.4 电解质材料	12
1.3 锂离子电池电解质概述	12
1.3.1 锂离子电池电解质的基本要求	13
1.3.2 锂离子电池电解质的分类	13
1.3.3 电解质对电池性能的影响	15
1.4 本书的主要内容	18
参考文献	18
第 2 章 有机液体电解质的理化性质	21
2.1 概述	21
2.2 有机溶剂	21
2.2.1 碳酸酯及其性质	22
2.2.2 羧酸酯类有机溶剂	28
2.2.3 醚类有机溶剂	29
2.2.4 含硫有机溶剂	30
2.2.5 锂离子电池电解液有机溶剂的发展趋势	31
2.3 锂盐	31
2.3.1 无机锂盐	32
2.3.2 有机锂盐	34
2.4 电解液中的杂质及其纯化	43
2.5 液体电解质应用过程中存在的问题	44
2.6 有机液体电解质的性质	44
2.6.1 电化学稳定性	44
2.6.2 传输性质	48
2.6.3 电解液的热稳定性	56
2.6.4 光谱性质	60
参考文献	65
第 3 章 有机液体电解质与电极材料的相容性	69

3.1 电解液与炭负极材料间的相容性	69
3.1.1 炭负极/电解液相容性的基本内涵	69
3.1.2 炭负极界面 SEI 膜机制	71
3.1.3 SEI 膜性质与炭负极/电解液的相容性	78
3.1.4 炭负极的性质对电极/电解液相容性的影响	79
3.1.5 电解液性质对电极/电解液相容性的影响	89
3.2 电解液与正极材料间的相容性	93
3.2.1 正极材料的表面膜机制	93
3.2.2 影响正极材料/电解液相容性的因素	97
3.2.3 改善正极材料与电解液相容性的方法	103
3.3 结论	112
参考文献	112
第 4 章 有机液体电解质的添加剂	116
4.1 成膜添加剂	116
4.1.1 炭负极表面成膜添加剂	116
4.1.2 炭负极成膜添加剂的分类介绍	117
4.2 导电添加剂	132
4.2.1 阳离子配体	133
4.2.2 阴离子配体	133
4.2.3 中性配体	134
4.3 阻燃添加剂	134
4.3.1 阻燃机理	135
4.3.2 阻燃添加剂的分类介绍	136
4.4 限压添加剂	139
4.4.1 氧化-还原电对添加剂	139
4.4.2 电聚合添加剂	143
4.4.3 气体发生添加剂	143
4.4.4 代表性限压添加剂的比较	144
4.5 多功能添加剂	144
参考文献	145
第 5 章 聚合物电解质基础	148
5.1 聚合物电解质的概述	148
5.1.1 聚合物电解质的特点和研究目的	148
5.1.2 聚合物电解质的发展历程和分类	149
5.2 固体聚合物电解质的组成与结构	151
5.2.1 形成聚合物电解质的基本条件	151
5.2.2 PEO-盐聚合物电解质的结构	156
5.2.3 PEO-盐聚合物电解质的相图	161
5.2.4 改性的 PEO-盐聚合物电解质	163
5.3 固态聚合物电解质的传输性质	168
5.3.1 离子在 PEO 中的传输机理	168

5.3.2	准热力学模型	170
5.3.3	逾渗模型	172
5.3.4	离子迁移数及测定方法	173
5.4	复合聚合物电解质	180
5.4.1	无机粒子-固态聚合物电解质复合物	180
5.4.2	其它类型的复合聚合物电解质	184
5.5	凝胶聚合物电解质	186
5.5.1	凝胶聚合物电解质的概念	186
5.5.2	增塑剂与聚合物	187
5.5.3	凝胶聚合物电解质的分类介绍	188
5.6	其它聚合物电解质体系	195
5.6.1	单离子导体	195
5.6.2	盐溶聚合物电解质	199
5.6.3	有序聚合物电解质	201
	参考文献	206
第 6 章	聚合物电解质在锂离子电池中的应用	211
6.1	锂离子电池聚合物电解质的制备技术	212
6.1.1	物理方法	212
6.1.2	化学方法	215
6.2	聚合物电解质电化学性能的评价方法	216
6.2.1	测试电池	216
6.2.2	聚合物电解质电导率的测试与评价	217
6.2.3	聚合物电解质锂的离子迁移数	220
6.2.4	聚合物电解质电化学稳定性	221
6.2.5	聚合物电解质与电极材料的界面相容性与稳定性研究	221
6.3	聚合物锂离子电池制备技术与性能	230
6.3.1	Bellcore 技术	231
6.3.2	SONY 技术	231
6.3.3	BEI 技术	232
6.3.4	Yuasa PLB 技术	233
6.3.5	Sanyo PLB 技术	234
6.4	小结	235
	参考文献	235
第 7 章	室温离子液体电解质	237
7.1	室温离子液体的分类	237
7.2	室温离子液体的研究进展	237
7.3	室温离子液体的制备方法	239
7.3.1	两步法合成室温离子液体	239
7.3.2	一步法合成室温离子液体	240
7.4	室温离子液体的理化性质	241
7.4.1	熔点	241

7.4.2	黏度	241
7.4.3	密度	242
7.4.4	电导率	243
7.4.5	溶解性	245
7.4.6	稳定性	245
7.5	室温离子液体在锂离子电池中的应用	247
7.5.1	咪唑类离子液体电解质在锂离子电池中的应用	247
7.5.2	季铵盐类室温离子液体电解质在锂离子电池中的应用	250
7.5.3	哌啶和吡咯类离子液体在锂离子电池中的应用	258
7.5.4	离子液体与聚合物复合电解质	259
7.6	小结	260
	参考文献	261
第8章	无机固体电解质	264
8.1	锂陶瓷电解质	264
8.1.1	锂陶瓷电解质的分类	264
8.1.2	锂陶瓷电解质的制备方法	264
8.1.3	不同结构的锂陶瓷电解质的分类介绍	267
8.1.4	锂陶瓷电解质在锂及锂离子电池中的应用	274
8.2	玻璃态锂无机固体电解质	275
8.2.1	玻璃态锂无机固体电解质的常用制备方法	275
8.2.2	玻璃态锂无机固体电解质的分类介绍	277
8.3	小结	285
	参考文献	286
第9章	水系电解质	290
9.1	水系电解质的优势与不足	290
9.2	水系锂离子电池电极材料的选择	291
9.3	水系锂离子电池的正极材料	292
9.3.1	尖晶石 LiMn_2O_4	292
9.3.2	其它过渡金属嵌锂氧化物	295
9.3.3	过渡金属氧化物	297
9.4	水系锂离子电池的负极材料	298
9.4.1	过渡金属嵌锂氧化物	298
9.4.2	储锂合金	298
9.4.3	金属氧化物	299
9.5	几种水系锂离子电池的电化学行为	300
9.6	小结	302
	参考文献	302

第1章 绪 论

1.1 锂离子电池概述

电源是人类发展史上最伟大的发明之一,1799年伏特发明电池,标志着化学电源的诞生。经过200多年的发展,化学电源的种类和数量不断增加,外形和设计不断更新,应用范围不断拓展,电池的世界精彩纷呈,化学电源已经成为现代生活不可缺少的动力源。特别是二次世界大战后,由于空间技术、移动通信、导弹、航空航天等领域的飞速发展,以及现代人们对能源危机、环境保护问题的日益关注,高能量密度的二次电池研究和开发引起了人们广泛的兴趣,并正在取得重要进展。

锂离子电池是20世纪90年代出现的绿色高能环保电池,具有工作电压高、比能量大、自放电小、循环寿命长、无记忆效应、可快速充放电和无环境污染等突出的优点,是摄像机、移动电话、笔记本电脑、便携式测量仪等电子装置小型轻量化的理想电源,也是未来电动汽车用理想的轻型高能动力源。因而锂离子电池在现代电化学中备受关注^[1~3]。

1.1.1 锂离子电池的诞生与发展

锂是所有单质中质量最小(相对原子质量 $M=6.94$,密度 $\rho=0.53\text{g/cm}^3$)和电极电位最低(对标准氢电极为 -3.04V)的金属,由锂组成的电池具有操作电压高、质量比容量高和比能量大等特点。20世纪70年代诞生了一次性锂电池,由于其能量高和充电倍率可变,迅速成为手表、计算器和可移植医疗器件的首选电源。但以金属锂为负极的锂二次电池在电化学循环过程中,由于锂离子在电极表面的不均匀溶出和沉积,使得锂阳极的形貌迅速变化。这种变化表现为两个方面:一是锂离子在电极表面的不均匀沉积导致锂在电极活性点位置的快速沉积,电极表面产生大量锂枝晶,持续生长的枝晶锂可以穿透电池隔膜与正极接触致使电池短路,引起电池大电流放电,同时产生大量的热,造成电池燃烧,甚至爆炸^[4]。二是电池放电过程中枝晶锂的不均匀溶出,枝晶锂在靠近基体部位的快速溶解使得锂枝晶与电极基体脱离,成为失去电化学活性的“死锂”。“死锂”的形成和发展一方面造成电极活性锂的减少,引起电极比容量的降低,同时高比表面、高化学活性的“死锂”也会给电池带来明显的安全隐患^[5,6]。

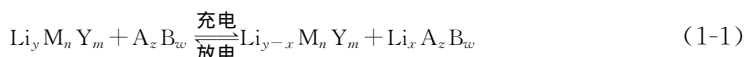
虽然通过优化电解液组成可以在一定程度上抑制电极过程中枝晶锂的形成和发展,例如,使用 $1\text{mol/L LiAsF}_6/1,3\text{-二氧戊烷(DOL)}$ 的有机液体电解质可以获得循环寿命300次以上的锂二次电池,1972年,Exxon公司致力于开发 TiS_2 作正极、金属锂作负极和 $1\text{mol/L LiClO}_4/\text{DOL}$ 有机液体电解质的锂二次电池,然而,实践证明要从根本上消除枝晶锂的生长问题几乎是不可能的。1989年加拿大Moli

公司锂二次电池的爆炸使人们明显丧失了对锂二次电池的信心和兴趣^[7]。

与此同时，致力于消除锂电池电化学循环过程中枝晶锂形成的另一条途径取得了重要进展。研究发现，碱金属离子可以在一定的电位条件下可逆地嵌入和脱出许多无机化合物的晶格中。这些无机物即所谓的宿主材料，大多为过渡金属氧化物或硫化物，晶格结构稳定并具有特殊的层状或隧道结构。通过电子得失，客体元素（如锂离子）可以嵌入或脱出宿主材料的晶格之中，形成的化合物被称为插层化合物。

碱金属离子的在一些宿主材料中可逆嵌、脱嵌现象的发现是高能量可充锂电池体系发展的基础，20 世纪 70 年代末，Whittingham 等^[8,9]发现过渡金属氧化物具有较高的能量和电压， TiS_2 、 MoS_2 和网状 V_6O_{13} 等材料具有理想的嵌、脱锂性能，至此，插层化合物和嵌层电极的研究取得了重大突破。

如果电池的正、负极分别使用适当的可以嵌、脱锂离子的宿主材料，那么整个电池的循环过程就是锂离子在两极间的嵌入和脱嵌过程，也就是锂离子从正极到负极或从负极到正极的定向迁移过程。这种利用活性离子的往返迁徙为工作原理的电池称摇椅电池。1980 年，Armand^[10]首次提出摇椅式电池构想，即用低嵌锂电位的 $\text{Li}_y\text{M}_n\text{Y}_m$ 层间化合物代替金属锂负极，配之以高插锂电位的化合物 A_zB_w 作正极。在这种电池中，由于锂是以离子态而不是金属态存在，电池电化学过程中没有金属锂的溶出和沉积，这就彻底解决了二次锂电池的枝晶问题，从原理上比金属锂电池安全。其充放电反应式如下：



据此，他设计了 LiWO_2 （或 $\text{Li}_6\text{Fe}_2\text{O}_3$ ）| LiClO_4/PC （碳酸丙烯酯）| TiS_2 （或 WO_3 ， NbS_2 ）锂离子摇椅电池。Scrosati 等^[11]以 LiWO_2 为负极材料， V_2O_5 、 TiS_2 等为正极材料，1mol/L LiClO_4/PC 为有机液体电解质，组装了这种摇椅式电池，并证实了摇椅式电池的可行性。与金属锂电池相比，这种摇椅式电池具有安全性好、充放电效率高和循环寿命长的优点，但电池比容量低， Li^+ 在正、负极的扩散速度慢，大电流充放电性能差，且制备工艺复杂，因而未能走向市场。

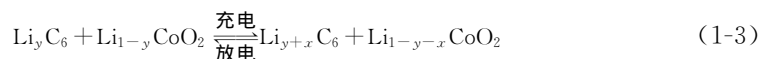
1987 年，Semkov 等^[12]报道了基于相同充放电机理的摇椅电池，该电池的电解质采用固体电解质——聚偶磷氮- LiCF_3SO_3 。由于这类电解质在低温和常温条件下电导率过低，这种电池只能在 $70\sim 90^\circ\text{C}$ 的环境下工作，开路电压为 $2.1\sim 2.2\text{V}$ ，并且只能进行低倍率充放电，未能引起人们广泛的注意。同年，Auborn 等^[13]组装了以高插电位的富锂材料 LiCoO_2 为正极材料， MoO_2 为负极材料，1mol/L LiPF_6/PC 为电解质的锂离子摇椅电池，其充放电反应式如下：



这种电池组装简单，但仍然存在着工作电压不高和锂离子在正负极之间的扩散速度慢的问题。

为了提高锂离子摇椅电池的工作电压,一方面需要采用嵌、脱锂电位较高的插层化合物作正极材料,由于 M—O 键的离子性比 M—S 键强,金属氧化物比硫化物的氧化态高(氧化物电位较高),于是,正极材料便从层状的过渡金属硫化物转移到层状的或者三维的过渡金属氧化物,Goodenough 等^[14]率先提出使用过渡金属嵌锂氧化物 LiMO_2 ($\text{M}=\text{Co}, \text{Ni}, \text{Mn}$) 作为电池正极材料,并展示了这些化合物在嵌、脱锂容量和嵌、脱锂电位两方面的优势,这类正极材料至今在锂离子摇椅电池中占有重要的地位。另一方面是要寻找和使用嵌、脱锂电位低而平稳的负极材料,事实上,这一问题长期以来一直是制约二次锂离子电池发展的主要障碍,因为没有嵌、脱锂电位低而平稳的负极材料,就无法大幅度提高电池的工作电压和比能量。在这种情况下,摇椅式电池的研究与开发曾一度陷入停滞不前的局面,尽管如此,这些开创性的工作无疑大大开阔了人们的视野,奠定了锂离子摇椅电池的地位,也拓展了人们对本领域研究和开发的思路。

1990 年,日本 Sony 能源公司把石油焦用作锂离子摇椅电池的负极材料,正极材料使用过渡金属的嵌锂氧化物 LiCoO_2 ,这种全新的组合大大降低了锂离子在负极的嵌脱电位,提高了电池的工作电压,成为电池发展史上的一个重要里程碑^[15]。其电池反应为:

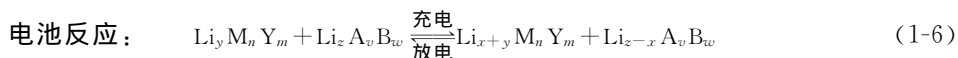
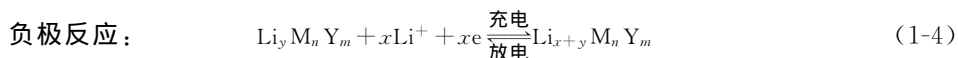


该电池除了采用富锂材料 LiCoO_2 作正极材料外,最突出的创新之处是首次提出了采用石油焦作负极材料。这一方面是因为锂离子与石墨化碳材料形成的石墨层间化合物 LiC_6 的电位非常接近金属锂的电位,以此作为电池负极材料组装的电池,其操作电压接近金属锂电池的电压。不仅如此,这种材料的嵌、脱锂容量高,造价低廉,而且没有毒性。他们把这种全新的组合称作锂离子电池,至此,锂离子电池这一全新的概念取代了先前的锂离子摇椅电池。同年,日本 Sony 公司和加拿大 Moli 公司几乎同时宣布了锂离子电池的商品化,其工作电压超过 3.6V (是碱体系可充电电压的 3 倍),质量能量密度高达 $120 \sim 150 \text{ W} \cdot \text{h/kg}$ (是常用的 Ni-Cd 电池的 2~3 倍)。随后, Dahn 等^[16]报道了组成为 $\text{Li}_y\text{C}_6 | \text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2/\text{EC}$ (碳酸乙烯酯)-DME (二甲氧基乙烷) $| \text{Li}_{1-y}\text{NiO}_2$ 的锂离子电池; Tarascon 和 Guyomard^[17]推出了组成为: $\text{Li}_y\text{C}_6 | \text{LiClO}_4/\text{EC} + \text{DME} | \text{Li}_{1-y}\text{Mn}_2\text{O}_4$ 的锂离子电池。从此,世界范围内掀起了锂离子电池的研究热潮,推动了锂离子电池工业的迅猛发展。

1.1.2 锂离子电池的工作原理

锂离子电池是指以两种不同的能够可逆嵌入和脱出锂离子的化合物分别作为电池的正极和负极的二次电池体系。在充电过程中, Li^+ 从正极化合物中脱出并嵌入负极的晶格之中,正极处于高电位的贫锂状态,负极则处于低电位的富锂状态;放电时, Li^+ 从负极脱出并插入正极,正极为富锂态。为保持电荷的平衡,充、放电过程中有相同数量的电子经外电路传递,与 Li^+ 一起在正负极间迁移,使正负极分

别发生氧化和还原反应，并保持一定的电位。若以 $\text{Li}_y\text{M}_n\text{Y}_m$ 表示负极材料， $\text{Li}_z\text{A}_v\text{B}_w$ 表示正极材料，则电极和电池反应式可分别表示为：



如果以石墨化结构的碳材料为负极，层状结构的富锂化合物 LiMO_2 ($\text{M}=\text{Co}$ 、 Ni 或 Mn 等) 为正极，电池反应为：

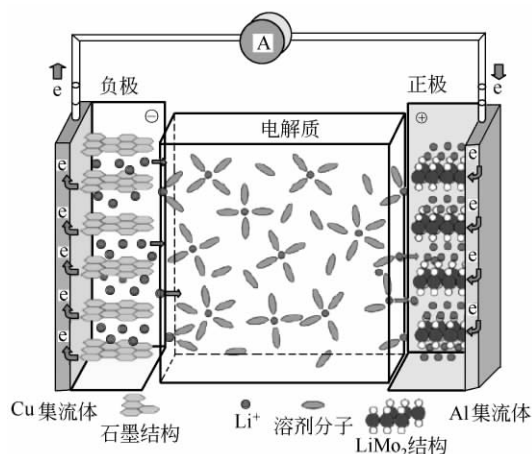
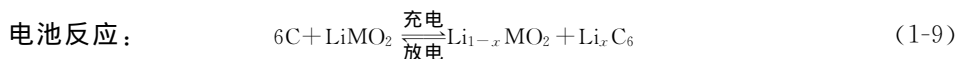
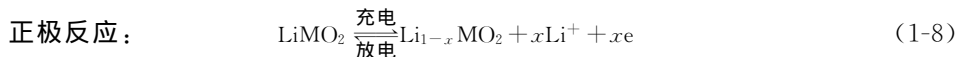
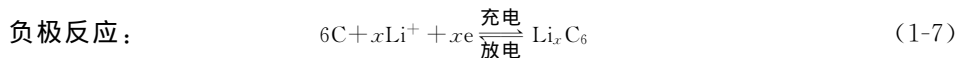


图 1-1 锂离子电池的充放电原理示意图^[18]

根据这一原理。锂离子电池的充放电原理示意图如图 1-1 所示。

由于电池在理想状况下（可逆电池反应）所能输出的最大有用功等于电池反应的 Gibbs 自由能变 ΔG ，因此，电池的最大输出功取决于电池正负极材料的选择，电池反应的 Gibbs 自由能变 ΔG 为 Li 在正负极间的化学势之差，由此，锂离子电池的电动势 E 可按下式计算：

$$E = -\Delta G / (nF) = (\mu_{\text{Li}}^{\text{负极}} - \mu_{\text{Li}}^{\text{正极}}) / F \quad (1-10)$$

其中， $\mu_{\text{Li}}^{\text{负极}}$ 和 $\mu_{\text{Li}}^{\text{正极}}$ 分别代表锂离子在负极和正极材料表面的化学势； F 为法拉第常数，即 96500C/mol 。由此可见，要获得较高的电池电动势，充分展示锂离子电池的优势，就必须选择合适的电极材料，提高锂离子在两电极间的化学势差。

1.1.3 锂离子电池的优势

虽然从理论上讲，任何一个氧化还原反应都可以设计成为电池，然而，由于许多实际问题的限制，现代生活中常用的二次电池主要有镉镍（Ni-Cd）电池、镍氢（Ni-MH）电池、铅酸（lead acid）电池、锂离子（Li-ion）电池、聚合物锂离子（Li-ion polymer）电池和可充碱性电池（reusable alkaline）等。这些二次电池的主要性能对比见表 1-1。可以看出，与其它二次电池相比，锂离子电池的优势主要表

表 1-1 常用二次电池的主要性能与指标对比

性能与指标	镉镍电池	镍氢电池	铅酸电池	锂离子电池	聚合物锂离子电池	可充碱性电池
商品化时间/年	1950	1990	1970	1991	1999	1992
质量比能量/(W·h/kg)	45~80	60~120	30~50	110~160	100~130	80(初次)
标称电压/V	1.25	1.25	2	3.6	3.6	1.5
循环寿命/次	1500	300~500	200~300	500~1000	300~500	50~80
快冲时间/h	1	3	10	3	3	2.5
抗过充性能	中	差	优	很差	差	中
自放电速率(每月)/%	20	30	5	10	≈10	0.3
内阻/ Ω	150(6V级)	250(6V级)	<100 (12V级)	200 (7.2V级)	250~300 (7.2V级)	200~2000 (6V级)
最大放电电流/C	20	5	5	>2	>2	0.5
最佳放电电流/C	1	0.5	0.2	1	1	0.2
操作温度	-40~60℃	-20~60℃	-20~60℃	-20~60℃	0~60℃	0~65℃
维护周期/月	1.5	2.5	4	免	免	免
记忆效应	有	有	无	无	无	无
对环境的影响	污染	污染	污染	无污染	无污染	污染
电池组造价/元	约 50 (7.2V级)	约 60 (7.2V级)	约 25 (6V级)	约 100 (7.2V级)	约 100 (7.2V级)	约 15 (9V级)

现在以下几个方面^[19]：

A. 工作电压高 一般在 3.6V 左右，有时甚至高达 4V 以上，远远高于其它二次电池，这也是锂离子电池最突出的优点之一。

B. 比能量大 虽然碳质材料代替金属锂使材料的质量比容量和体积比容量下降，但锂电池在实际应用中金属锂一般过量三倍以上，因此，其实际体积比能量并没有明显下降，且明显高于其它二次电池。

C. 自放电小 电池经首次充放电循环后，正负极均被不同程度地钝化，可以很好地防止电池自放电。

D. 循环寿命长 电池经最初的几次循环后，循环效率接近 100%，在 100% 放电深度 (DOD) 下的循环寿命可大于 500 次。

E. 无记忆效应 锂离子电池中使用的储锂电极材料的结构可逆性好，电化学循环过程中不产生记忆效应。

F. 安全性好 嵌锂化合物比金属锂稳定，电池电化学过程中既不会形成枝晶锂，也不会产生死锂，大大改善了电池的安全性能。

G. 无环境污染 电池中不含有 Pb、Cd、Hg 等有毒有害物质，且电池本身为高度封闭系统，不会对环境造成污染。

基于上述的优点，锂离子电池近年来得到了突飞猛进的发展，性能指标不断提高，负极材料已经由最初的石油焦发展到嵌、脱锂性能更加优异的中间相石墨微球和廉价易得的球状石墨材料；正极材料则由最初的 LiCoO_2 发展到最近的 LiCoO_2 、

LiNiO_2 和 LiMn_2O_4 并存, 并正在向多种复合过渡金属嵌锂氧化物和纳米氧化物过渡; 电解质已由单一的有机液体电解质迈入了液体电解质、聚合物电解质和固体电解质并存的局面。在此基础上, 锂离子电池正在向多样化、高性能、低成本和更安全的方向发展, 其应用领域也在逐步拓宽, 不仅在小型便携式电器方面挤压镍氢电池、镍铬电池的市场, 而且正在向大型铅酸电池挑战。

1.2 锂离子电池的关键材料

1.2.1 正极材料

正极材料的性能和价格等是制约锂离子电池进一步向高能量、长寿命和低成本发展的瓶颈。一般来说, 正极材料应满足以下几方面的要求^[20]: a. 嵌、脱锂电位高, 以保证电池较高的工作电压; b. 嵌、脱锂容量高, 以保证电池的高比容量和比能量; c. 在所要求的充放电电位范围内, 具有与电解质优良的相容性; d. 温和的电极过程动力学; e. 高度嵌、脱锂可逆性; f. 全锂化状态下在空气中稳定性好; g. 原料廉价易得; h. 制备工艺简单。目前, 生产实践和科学研究中已经涌现出多种锂离子电池正极材料, 按照材料的化学组成, 正极材料可分为过渡金属嵌锂氧化物、金属氧化物、金属硫化物和其它正极材料, 而商品化锂离子电池使用的只有过渡金属嵌锂氧化物。由于过渡金属嵌锂氧化物是目前商品化锂离子电池的正极材料, 这里重点介绍这种材料。

1.2.1.1 过渡金属嵌锂氧化物

LiCoO_2 是最早用于商品化锂离子电池的正极材料, 它属于 $\alpha\text{-NaFeO}_2$ 型结构, 工作电压范围为 $3.5\sim 4.2\text{V}$, 理论比容量为 $274\text{mA}\cdot\text{h/g}$, 正常充放电过程中锂的利用率为 $55\%\sim 60\%$ ^[21]。合成方法是将锂源 (如 Li_2CO_3) 和钴源 (如 CoCO_3) 按摩尔比 $1:1$ 混合, 在空气中于 $700\sim 850^\circ\text{C}$ 灼烧而成^[22]。为获得更加优良的电化学性能, 一般在其中添加少量 Ni 、 Al 、 In 等元素制得复合 LiCoO_2 。 LiCoO_2 的可逆性、放电容量、充放电效率、工作电压和稳定性等电化学性能均十分优良, 因此 LiCoO_2 作为锂离子电池的正极材料从 1990 年步入市场后, 一直处于垄断地位^[23]。但由于自然界中钴资源缺乏, LiCoO_2 的成本较高, 因此必须开发更廉价易得的材料, 这样就可以显著降低单体电池的造价。于是涌现出了 LiNiO_2 、 LiMn_2O_4 、 LiFePO_4 等多种过渡金属的嵌锂化合物^[24]。

LiNiO_2 是继 LiCoO_2 后研究较多的层状化合物, 镍与钴的性质相近, 价格比钴低廉, 工作电压范围为 $2.5\sim 4.1\text{V}$, 理论比容量为 $274\text{mA}\cdot\text{h/g}$, 实际最大容量高达 $200\text{mA}\cdot\text{h/g}$ 左右。这种材料对电解质组成不敏感, 不污染环境, 自放电率低, 不存在过充电和过放电的限制, 资源相对丰富且价格适宜, 是一种很有希望代替 LiCoO_2 的正极材料^[25], 法国 SAFT 公司和加拿大的 Moli 能源公司近年来一直使用 LiNiO_2 作为商品化锂离子电池的正极材料。 LiNiO_2 的合成一般是用锂盐和镍盐混合在 $700\sim 850^\circ\text{C}$ 经固态反应制备, 掺杂其它元素 (如 Co 、 Mn 、 Ga 等) 可进一步提高其电化学性能。尽管如此, LiNiO_2 的制备和存储问题十分突出, 工业制备

化学计量的 LiNiO_2 非常困难, 组成稍有变化, 其结构与电化学性能便产生明显差异。例如, 制备三方晶系的 LiNiO_2 时容易产生立方晶系的 LiNiO_2 , 而立方晶系的 LiNiO_2 无电化学活性^[26]。 LiNiO_2 在存储过程中易分解, 放置几个月后, 电化学性能明显改变^[27]。不仅如此, LiNiO_2 在电池中脱、嵌锂时形成 $\text{Li}_{1-x}\text{NiO}_2$ 可以在较高温度下释放出氧, 从而出现电池安全性问题。从这些方面来看, LiNiO_2 的实际应用还受到多方面的限制。

尖晶石型的 LiMn_2O_4 中 Mn_2O_4 骨架是一个有利于 Li^+ 扩散的四面体和八面体共面的三维网络^[28]。同 LiCoO_2 和 LiNiO_2 相比, 这种材料具有原料资源丰富, 易于制备, 成本低, 耐过充性和安全性好, 无环保问题, 嵌、脱锂电位高等突出的优点, 理论容量为 $148\text{mA} \cdot \text{h/g}$, 实际容量可以接近理论容量, 达到 $130 \sim 140\text{mA} \cdot \text{h/g}$ 。尖晶石 LiMn_2O_4 常用的合成方法有多步高温固相合成法、溶胶-凝胶法、沉淀法等。这种材料难以广泛用作锂离子电池正极材料不是因为其理论容量低, 而是因为其循环性能不佳, 特别是在较高温度下的容量衰退问题, 因此, 如何克服尖晶石 LiMn_2O_4 在电化学循环过程中的容量衰退现象是目前尖晶石 LiMn_2O_4 的研究焦点^[29]。这种现象不仅与尖晶石 LiMn_2O_4 自身的性质有关, 也与电解质的性质密切相关。

LiFePO_4 具有橄榄石型结构, 工作电压 3.4V , 理论比容量 $170\text{mA} \cdot \text{h/g}$, 循环性能优异, 充放电过程中电极的结构变化小, 是一种有发展前途的锂离子电池正极材料^[30], LiFePO_4 的主要制备方法是化学沉淀法和溶胶-凝胶法。但 LiFePO_4 的导电性能差, 锂离子在该电极材料中的扩散速度慢, 材料利用率低, 电极的倍率充放电性能差。 LiFePO_4 的纳米化可以缩短锂离子的扩散路径, 改善 LiFePO_4 电极的电化学性能, 但纳米 LiFePO_4 在电化学循环过程有严重的团聚现象, 循环性能不佳。

复合嵌锂化合物包括复合阳离子嵌锂化合物和复合阴离子嵌锂化合物, 这类材料种类繁多, 合成途径多样, 不易找到最佳的制备方法、最佳元素组合和组合物的最佳用量^[31,32]。目前, 最引起人们关注的是层状 $\text{Li}[\text{Co}_x\text{Ni}_{1-2x}\text{Mn}_x]\text{O}_2$ 固溶体, 这类材料首次放电容量达到 $160\text{mA} \cdot \text{h/g}$ 以上, 热稳定性好、造价低、循环性能优异, 产业化前景明朗, 已经引起了人们的广泛关注。

1.2.1.2 金属氧化物

几乎所有可变价金属的氧化物都具有一定的嵌、脱锂性质, 其中以 MnO_2 和 V_2O_5 最引人注目, 铁系氧化物的研究在近年来也有所发展。

MnO_2 原材料丰富、造价低、制备方法简单, 并具有优良的离子传导性和较高的嵌、脱锂电位, 深度放电容量大 (高达 $200\text{mA} \cdot \text{h/g}$ 左右), 在均相反应后期和异相反应过程中的电极极化程度小, 因而具有较大的发展潜力, 有望在锂离子电池中得到应用^[33]。 MnO_2 的主要制备方法有化学沉淀法、低温固相反应法和电化学方法等。 V_2O_5 具有层状结构, 嵌、脱锂电位约 3V (vs. Li/Li^+), 理论比容量高达 $442\text{mA} \cdot \text{h/g}$, 资源丰富、价格低廉, 具有广阔的开发前景^[34,35]。铁的氧化物

在原料价格和环境友好程度方面都有着明显的优势，其中类尖晶石结构的 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 、刚玉型结构的 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 和尖晶石结构的 Fe_3O_4 都可以用作锂离子电池的正极材料^[36]。尽管如此，由于所有的氧化物用作锂离子电池正极材料都存在明显的容量衰退，这种材料在近阶段还难以在商品化锂离子电池中得到应用。

1.2.1.3 金属硫化物

金属硫化物作为锂离子电池正极材料虽然具有能量密度高、造价低、无污染等优点，如 TiS_2 、 MoS_2 、 NiS 、 $\text{Ag}_4\text{Hf}_3\text{S}_8$ 和 CuS 等都具有良好的嵌、脱锂性能和循环性能^[37]，但这类材料的嵌、脱锂电位较金属氧化物低，在低温条件下的电化学反应速度慢，材料的倍率充放电性能不理想。虽然在 20 世纪 80 年代曾经一度引起了人们的关注，但近年来的研究进展缓慢。

1.2.1.4 其它正极材料

除上述锂离子电池正极材料之外，还有一些其它类型的材料在较高的电位区间内显示出良好的电化学嵌、脱锂性质。例如 $\beta\text{-FeOOH}$ 的首次放电容量高达 $250\text{mA} \cdot \text{h/g}$ 左右，表现出比 Fe_2O_3 或 Fe_3O_4 更加优越的嵌、脱锂性能；铁酸镍的首次放电容量高达 $600\text{mA} \cdot \text{h/g}$ ，经 100 次循环无明显的容量衰退。然而，这些材料的研究基础还十分薄弱，尚未引起人们的重视。

1.2.2 锂离子电池负极材料

用作锂离子电池的负极材料应满足以下要求：a. 嵌、脱锂电位低而平稳；b. 嵌、脱锂容量大；c. 首次循环过程的不可逆容量小；d. 电化学循环性能好；e. 嵌锂过程中尺寸和机械稳定性好；f. 在电解质溶液中稳定；g. 制备容易，造价低；h. 无环境污染。用作锂离子电池负极材料的种类繁多，根据主体相的化学组成可以分为无机非金属材料、金属材料、金属-非金属复合材料、金属氧化物和其它材料。由于石墨类碳材料是目前商品化锂离子电池的通用负极材料，这里重点介绍石墨类炭负极材料。

1.2.2.1 无机非金属类负极材料

用作锂离子电池负极的无机非金属负极材料主要是碳材料、硅材料以及其它不同非金属的复合材料。

碳材料主要包括石墨类碳材料和非石墨化碳材料。石墨类碳材料包括天然石墨、中间相石墨微球和碳纤维等，这些材料都具有典型石墨层面结构，是锂离子电池常用的负极材料，它们的结构示意图如图 1-2^[38] 所示。

从结构上讲，天然石墨或人工石墨具有典型的层状结构，理想的石墨层面间距约为 0.3354nm ，碳六元环的相邻原子间距为 0.1415nm ，按照石墨层面的堆积顺序，石墨有两种常见的微晶结构，一种是层面按照 ABCABC 堆积形成的具有菱面体对称的 (3R) 晶胞，属 $R3m$ 空间群，另一种是按 ABABAB 顺序排列形成的六方晶系 (2H)，属 $P6_3/mmc$ 空间群，如图 1-3 所示。

由于锂离子的半径为 0.078nm ，远小于石墨微晶的层面间距，因此，可用充电

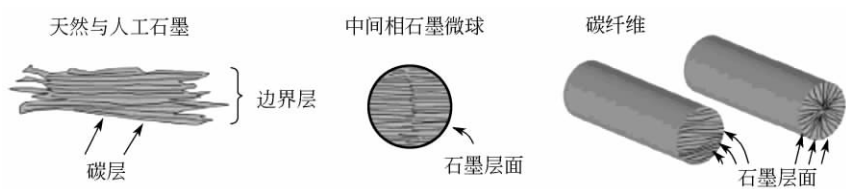


图 1-2 几种典型的锂离子电池负极用碳材料的结构示意图

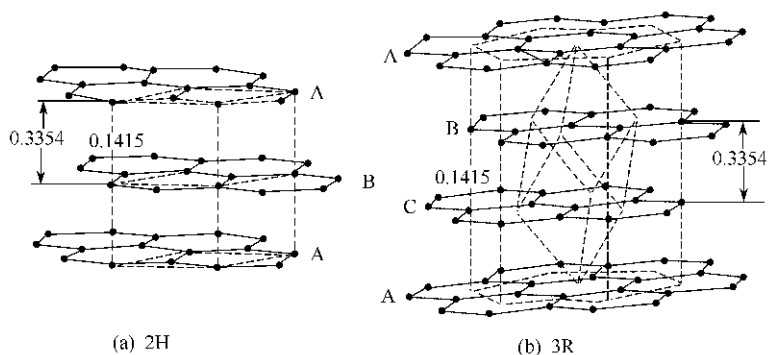


图 1-3 碳原子成六方柱形 (2H) 晶胞和菱形 (3R) 晶胞的层面堆积示意图

的方法使锂离子嵌入到石墨层间，分布在碳原子的六元环中间；也可以用放电的方法脱嵌锂离子。由于锂离子在石墨中的最大理论嵌入状态为锂离子分布在所有不相邻的六元环中间，如图 1-4 所示，Li 与 C 的化学计量比为 1:6，因此，石墨负极的理论容量 $C_0 = 372.22 \text{ mA} \cdot \text{h/g}$ 。

石墨类负极材料是商品化锂离子电池常用的负极材料。不仅结晶度和微观构造影响石墨材料用作锂离子电池负极材料的电化学性能，电解液的组成也在很大程度上影响其嵌锂容量、寿命和倍率充放电性能等。因此，石墨类负极材料的研究焦点主要有：不可逆容量损失的机理和抑制方法，石墨结构与电化学性能的关系和电解液体系的最优化等^[39~42]。

硅具有 $4200 \text{ mA} \cdot \text{h/g}$ 的超高理论嵌锂容量，是一类有发展前景的负极材料。然而，单质硅的首次不可逆容量特别高，循环性能差。碳可以与硅结合形成稳定的 C-Si 复合材料^[43]，使负极材料同时具有高容量、稳定性好和安全等突出的优点。制备优良 C-Si 复合材料的关键有两点：一是硅需要均匀地分布在碳基体中；二是硅的含量要适中，这方面的研究工作正在取得进展。

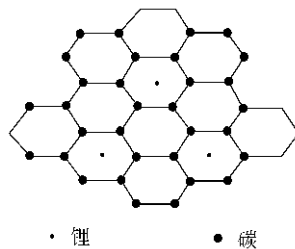


图 1-4 石墨嵌锂后 Li 在石墨层面上的分布

1.2.2.2 金属类负极材料

金属类负极材料主要包括金属单质和金属间化合物。这类材料都具有超高的嵌锂容量,但作为锂离子电池负极材料时会产生巨大的体积效应,即储存大量的锂时,体积可膨胀到原来的数倍,极大程度地造成电极粉化,材料的循环性能不佳。如单质 Sn 可以与锂形成 $\text{Li}_{22}\text{Sn}_5$ 高富锂合金,理论容量高达 $994\text{mA} \cdot \text{h/g}$ ^[44];铝的原子量小、重量轻,尽管每摩尔金属铝的嵌锂量 (2.5mol) 小于金属 Sn 的嵌锂量 (4.4mol),但其密度小,理论重量比容量高达 $2234\text{mA} \cdot \text{h/g}$ 。但金属单质目前还不具有直接用作锂离子电池负极材料的可行性^[45]。

金属间化合物一般为锡基纳米负极材料,选配原则多为“活性材料/非活性材料”型,也有一些“活性材料/活性材料”型。由于合金组分间有较强的互选性,合理的选配组分可以有效抑制纳米金属单质的“体积效应”,提高电极材料的循环性能,如 Ni_3Sn_4 合金、Sn-Ni 合金、Sn-Sb 合金、Sn-Cu-B 合金、 Ni_3Sn_2 合金、Al-Cu 合金、Al-Mn 合金^[46,47]等都具有很高的初始嵌锂容量,但首次充放电过程的不可逆容量损失过高,容量衰减快,其实际应用仍然受到很多限制。

1.2.2.3 金属-无机非金属复合负极材料

金属-无机非金属复合负极材料主要包括金属-碳复合物和金属-硅复合物等,这些材料在嵌锂容量、电极导电性和倍率充放电性能方面明显优于相应的单相材料。金属与碳的复合可以使材料兼有金属的高容量和碳材料的优良的循环性能,如金属与碳纳米管的复合材料不仅可以大幅度增加材料的嵌、脱锂容量,也可以利用金属与碳纳米管在充、放电过程中的协同效应改善电极的循环性能^[48]。金属-硅复合材料具有很高的嵌锂容量,但循环性能差。

1.2.2.4 金属氧化物

氧化物主要包括 Sn 和一些 3d-过渡金属的氧化物。其嵌锂过程分如下两步:



第一步,锂与金属氧化物反应生成金属单质与 Li_2O ;第二步,金属单质继续和锂反应生成合金。 Li_2O 的生成虽然造成巨大的不可逆容量损失,但也起到缓冲剂的作用,减少负极材料在充放电过程中的体积变化。这类材料突出的优点是可逆容量高、倍率充放电性能好,如 SnO_2 嵌入锂后可以形成 $\text{Li}_{4.4}\text{Sn}$ 高富锂合金,理论容量 $990\text{mA} \cdot \text{h/g}$ 。另外, Co_3O_4 、CoO、NiO、 TiO_2 、 Fe_2O_3 都是研究较多的金属氧化物负极材料^[49],但由于首次不可逆容量高、充放电电位平台不稳和显著的容量衰退现象,这类化合物在锂离子电池中的应用前景也不乐观。

1.2.2.5 其它负极材料

铁酸盐、硫化物、氮化物等也被用作锂离子电池的负极材料^[50,51]。铁酸盐一般为尖晶石型结构,譬如尖晶石 CoFe_2O_4 的最高放电容量达 $910\text{mA} \cdot \text{h/g}$,而且倍率充放电性能优良。 NiFe_2O_4 薄膜在 100 次循环内保持 $600\text{mA} \cdot \text{h/g}$ 的可逆容量。

金属硫化物如 WS_2 等在 20 世纪 70 年代便被用作锂离子电池嵌锂负极材料。氮化物的研究主要源于 Li_3N 的高离子导电性, Li_3N 与过渡金属元素 Cu、Co、Ni、Fe 复合可以得到层状结构的 $\text{Li}_{3-x}\text{M}_x\text{N}$, 这类化合物导电性能好, 用作锂离子电池负极材料时倍率充放电性能优异, 但循环性能差。

1.2.3 隔膜材料

隔膜是锂离子电池的重要组成部分, 能够在有效地阻止正负极之间连接的基础上减小正负极之间的距离, 降低电池的阻抗。锂离子电池对隔膜材料有着很高的要求, 首先要满足一般化学电源的基本要求^[52,53], 包括: a. 有一定的机械强度, 保证在电池变形条件下不破裂; b. 具有良好的离子透过能力, 以降低电池内阻; c. 优良电子绝缘性, 以保证电极间有效的隔离; d. 具备抗化学及电化学腐蚀的能力, 在电解液中稳定性好; e. 吸收电解液的能力强; f. 成本低, 适于大规模工业化生产; g. 杂质含量少, 性能均匀。除此之外, 还有一些特殊的要求: a. 膜的厚度必须很薄, 以减少电池的阻抗; b. 不吸收水分; c. 有特殊的热熔性, 当电池发生异常时, 隔膜能够在要求的温度条件下熔融, 关闭微孔, 变成离子绝缘体, 使电池断路。

锂离子电池的隔膜材料主要是多孔性聚烯烃, 如 Celgard 公司生产的聚丙烯隔膜和后来出现的聚乙烯膜以及乙烯与丙烯的共聚物等, 这些材料都具有较高的孔隙率、较低的电阻、较高的抗撕裂强度、较好的抗酸碱能力、良好的弹性及对非质子溶剂的保持能力^[54]。

锂离子电池隔膜的制备方法主要有两种, 即熔融拉伸 (MSCS) 和热致相分离 (TIPS)。MSCS 工艺相对简单, 且生产过程中无污染, 是世界上生产隔膜材料的主要方法。TIPS 法需要在生产过程中加入和脱除稀释剂, 生产成本高并伴随有二次污染。

决定隔膜性能的主要指标有隔膜的厚度、力学性能、孔隙率、透气率、孔径大小及其分布、热性能及自关闭性能等^[55]。隔膜越薄, 溶剂化锂离子穿越时遇到的阻力越小, 离子传导性越好, 阻抗越低。但隔膜太薄时, 其保液能力和电子绝缘性降低, 也会对电池性能产生不利的影响, 目前, 实际使用的隔膜的厚度通常在 $25\sim 35\mu\text{m}$ 。

锂离子电池对隔膜的力学性能也有较高的要求, 单轴拉伸制备的隔膜在力学性能上具有各向异性, 沿拉伸方向的强度约为 50N , 而垂直拉伸方向的强度仅为 5N 左右。双轴拉伸制备的隔膜在两个方向上的强度基本一致。多层隔膜在不同方向的强度均匀, 较适合作为锂离子电池隔膜。

提高隔膜的孔隙率可以降低隔膜对锂离子迁移的阻力, 孔隙率越大, 孔的曲率越小, 孔的贯通性越好, 锂离子的穿透能力越强, 但孔隙率的提高又会导致材料的力学性能和电子绝缘性下降, 甚至出现电极的活性物质穿越隔膜产生物理短路现象。因此, 大多数锂离子电池隔膜的孔隙率在 $40\%\sim 50\%$ 之间。

孔径的大小与孔隙率密切相关, 商品化隔膜的孔径一般在 $0.03\sim 0.12\mu\text{m}$ 之间, 且孔径分布较窄, 孔径大小均匀, 最大孔径与平均孔径分布差别不超过于 $0.01\mu\text{m}$ 。