

锂离子电池的原理与应用

尤明旭 宋春啸 杨宗昌 王宇锋

(北京大学化学与分子工程学院 2004 级 3 班 北京 100871)

摘要 简要综述了锂离子电池的发展历程,原理,应用及前景,侧重于基本原理以及与生活密切相关的应用。

关键字 锂离子电池 电池应用

自从 1958 年美国加州大学的一位研究生提出了锂,钠等活泼金属做电池负极的设想后,人类开始了对锂电池的研究。而从 1971 年日本松下公司的福田雅太郎发明锂氟化碳电池并使锂电池实现应用化商品化开始,锂电池便以其**比能量**[1]高,电池电压高,工作温度范围宽,储存寿命长等优点,广泛应用军事和民用小型电器中,如移动电话,便携式计算机,摄像机,照相机等。我们先简单介绍一下锂电池:

锂电池是一类以金属锂或含锂物质作负极的化学电源的总称。由于锂的标准电极电位很负(相对标准氢电极电位为-3.05V)而且**理论比容量**[2]高达 3.88Ah/g。因此,与常规电池相比,具有电压高(3V 左右),比能量大 200 - 450Wh/kg)等特点。已实用化的锂电池有 Li - MnO₂, Li-I₂, Li - CuO, Li - SOCl₂, Li - (CF_x)_n, Li - SO₂, Li - Ag₂CrO₄ 等。而当这里的锂电极用碳代替时,便成了最新式的锂离子蓄电池。

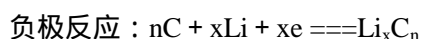
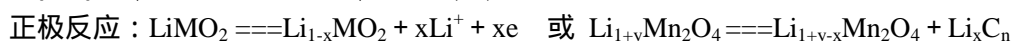
锂离子电池的研究始于 20 世纪 80 年代。1990 年日本 Nagoura 等人研制成以石油焦为负极,以 LiCoO₂ 为正极的锂离子电池:LiC₆|LiClO₄-PC + EC|LiCoO₂。同年, Moli 和 sony 两大电池公司宣称将推出以碳为负极的锂离子电池。1991 年,日本索尼能源技术公司与电池部联合开发了一种以聚糖醇热解碳(PFA)为负极的锂离子电池。1993 年,美国 Bellcore(贝尔电讯公司)首先报导了采用 PVDF 工艺制造成聚合物锂离子电池(PLIB)。

下面我们具体了解一下锂离子电池的工作原理

锂离子电池目前有液态锂离子电池(LIB)和聚合物锂离子电池(PLIB)两类。其中,液态锂离子电池是指以 Li⁺ 嵌入化合物为正负极的二次电池。正极采用锂离子化合物 LiCoO₂, LiNiO₂ 或 LiMn₂O₄, 负极采用锂-碳层间化合物 Li_xC₆ 电解质为溶解有锂盐的 LiPF₆, LiAsF₆ 等有机溶剂。

聚合物锂电池的正极和负极与液态锂离子电池相同。只是原来得液态电解质改为含有锂盐的凝胶聚合物电解质。而目前主要开发的就是这种。

当锂离子电池工作时,它的电化学表达式为



(式中 M 为 Co, Ni, Fe, W 等;正极化合物有:LiCoO₂, LiNiO₂, LiMn₂O₄, LiFeO₂, LiWO₂ 等,负极化合物有 Li_xC₆, TiS₂, WO₃, NbS₂, V₂O₅ 等)

锂离子电池实际上是一种锂离子浓差电池,正负两极由两种锂离子嵌入化合物组成。充电时, Li⁺ 从正极脱嵌经过电解质嵌入负极,负极处于富锂态,正极处于贫锂态,同时电子的补偿电荷从外电路供给到碳负极,保证负极的电荷平衡,放电时则相反, Li⁺ 从负极脱嵌,经电解质嵌入正极(这种循环被形象的称为摇椅式机制)。在正常的充放电情况下,锂离子在层状结

构的碳材料和层状结构氧化物层间嵌入嵌出，因为过渡金属氧化物 LiCoO_2 ， LiNiO_2 中低自旋配合物多，晶格体积小，在锂离子嵌入脱嵌时，晶格膨胀收缩性小，结晶结构稳定，因此循环性能好，而且充放电过程中，负极材料化学结构基本不变，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过程。

而这里为了提高电池的性能，对电池的各部分也提出了相应的要求，对正极而言，应符合：

- (1) 相对锂的电极电位高，材料组成不随电位变化，离子导电率和电子导电率高，有利于降低电池内阻
- (2) 锂离子嵌入脱嵌可逆性好，伴随反应的体积变化小，锂离子扩散速度快，以便获得良好的循环特性和大电流特性。
- (3) 与有机电解质和粘结剂接触性能好，热稳定性好，有利于延长电池寿命和提高安全性能。

而锂离子电池能有较高的电压，也和它的正极材料有很大关系。因为锂离子电池负极常用相对于锂 0—1V 的碳负极，因此要获得 3V 以上的电压，必须使用 4V 级 (vsLi^+/Li) 正极材料，而通过嵌入过程中吉布斯自由能变化的计算可知，正极电位与晶格能、离子化能、离子的溶剂化能有关。其中晶格能影响较大，因此，电池电压主要由正极结晶结构决定。(因本论文介绍锂离子电池基本原理，具体计算不作深入探讨) 而尖晶石结构和层状结构的化合物一般电位较高，故常用作正极材料。常见的尖晶石结构如： LiMn_2O_4 ，层状结构有： LiCoO_2 。

对负极而言，应符合：(1)：锂贮存量高，(2)：锂在碳中的嵌入脱嵌反应快，即锂离子在固相的扩散系数大，在电极 - 电解液界面的移动阻抗小。(3)：锂离子在电极材料中的存在状态稳定。(4)：在电池的充放电循环中，碳负极材料体积变化小。(5) 电子导电性高。(6) 碳材料在电解液中不溶解。

负极材料的选择对电池的性能也有很大的影响。而最常用的是石墨电极，因为石墨导电性好。结晶度较高，具有良好的层状结构。适合锂的嵌入--脱嵌。而且它的插锂电位低且平坦，可为锂离子电池提供高的平稳的工作电压。大致为：0.00--0.20v 之间 (vsLi^+/Li)

对有机电解液而言，要求：

- (1) 离子电导率高
- (2) 电化学稳定的电位范围宽：必须有 0—5V 的电化学稳定窗口。
- (3) 热稳定好，使用温度范围宽。
- (4) 化学性能能够稳定，与电池内集电流体和活性物质不发生化学反应
- (5) 安全低毒，最好能生物降解。

对高电压下不分解的有机溶剂和电解质的研究是锂离子电池开发的关键。由于水理论分解电位只有 1.23V 即使考虑氢或氧的过电位，以水为溶剂的电解液体系电池电压最高也只有 2V 左右 (如铅酸电池) 锂离子电池电压高达 3 - 4V。传统水溶液体系显然已经不再适应电池需要。所以必须采用非水电解液体系作为锂离子电池的电解液，而锂离子电池用的电解液电导率一般只有 0.01Scm^{-1} 。是铅酸电池或碱性电池电导率的几分之一，故电解液的研究成为锂离子电池开发的关键。而目前适合做锂离子电池导电盐的仅有 LiBF_4 ， LiPF_6 ， LiAsF_6 等几种，而一些有机阴离子锂盐，如 LiCF_3SO_3 等有可能成为新一代电解质，但目前尚未进入应用阶段。

并且锂离子电池中也需要隔膜，使电池的正，负极分隔开来，防止两极接触而短路，此外隔膜还具有能使电解质离子通过的性能，隔膜材质是不导电的，其物理化学性质对电池性能有很大影响，对锂离子电池系列，需要耐有机溶剂的隔膜材料一般采用高强度薄膜化的聚烯烃多孔膜。

由于使用电导率低的有机电解液，因而要求电极面积大，而且电池装配已采用卷式结构，电池性能的提高不仅对电极材料提出了新的要求，而且对电极制造过程中使用的粘接剂也提出了新要求。

了解了锂离子电池的原理之后,下面我们来看一下锂离子电池的应用:锂离子电池的一个应用方向是电动汽车。进入 20 世纪 80 年代,由于工业的发展,汽车产量巨增,大气污染成分的 63%来自燃油汽车,为了根治汽车尾气对环境造成的污染,电动汽车。及电动汽车用电池的开发研究成为国内外汽车行业发展的新热点,而目前电动汽车商品化的难题主要是电池性能满足下了要求,而且价格高,体积大,质量大,而锂离子电池由于具有比能量高,自放电小,循环寿命长,无记忆效应和对环境污染小等优点,成为 USABC[3]实现中期目标的电动汽车动力电池之一,1997 年 7 月,美国试验的 Nissan Altra EV 配备了 song LA 4LB (94Ah, 28.8V, 90WHkg⁻¹, 30 kg) 锂离子电池,并于 1998 年推向加州市场,1997 年 10 月,法国推出了欧洲第一辆使用锂离子电池的电动汽车 Peugeot 106EV。目前,在锂离子动力电池研究方面领先的厂商有日本 Song 德国 Varta 和法国 Saft,而未来,具更高能量的聚合物锂离子电池 (PLIB) 将成为远期目标的电动车用锂离子电池。

而锂离子电池的主要的应用领域为便携工电器,如手机、笔记本电脑。目前,移动电话和笔记本电脑两个领域的液态锂离子电池 (LIB) 用量已占全世界锂离子电池市场的 90%,1999 年,全世界的移动电话有 42%使用 LIB 电池,笔记本电脑有 67%使用 LIB 电池,据估算,到 2010 年,移动电话和笔记本电脑所用的电池中 LIB 电池和 PLIB 电池将会占有 71%的市场,中国 1999 年底,已有移动电话用户 4600 万人,占全国人口的 4%,手机拥有量名列世界第三位,到 2001 年,中国拥有手机的数量已占全国人口的 10%,而发达国家移动电话用户已达 30%,可见,中国具有巨大的锂离子电池潜在市场,2001 年,全球锂电池用量已达 6.65 亿只,其中,诺基亚、摩托罗拉、爱立信三大厂商共销售锂电池 2.1 亿只,日本锂电池产值,目前仍占全球的 90%以上,日本三洋、松下、索尼是世界前三名的生产厂家,可以说,随着手机和笔记本电脑的普及,锂离子电池已经与我们实现了零距离,而我们越来越关心的是如何判断电池性能的好坏,及如何去保养电池,下面简单谈一下这两个问题:

电池性能一般通过以下几个方面来评价。

(1) 容量:容量是指在一定放电条件下,可以从电池获得的电量,即电流对时间的积分,一般用 mAh 或 Ah 来表示,它直接影响电池的最大工作电流和工作时间。

(2) 放电特性和内阻:放电特性是指电池在一定的放电制度下,其工作压的平稳性,电压平台的高低以及电流放电性能等,它表明电池带负载能力。

(3) 贮存性能:贮存一段时间后,电池会因某些因素的影响使性能发生变化,导致电池自放电,电解液泄漏,电池短路等。

(4) 循环寿命:指二次电池按照一定的制度进行充放电,性能衰减到某一程度时的循环次数。

(5) 内压和耐过充电性能:如果电池内部压力达不到平衡或平衡压力过高,就会使限位装置开启而引起电池泄气或漏液,从而导致电池失效,如果限压装置失败,则有可能引起电池壳体开裂或爆炸。

国际上规定了非常严格的标准,一只合格的锂离子电池在安全性能上应满足以下条件:

- (1) 短路:不起火,不爆炸
- (2) 过充电:不起火、不爆炸
- (3) 热箱试验:不起火,不爆炸 (150 恒温 10min)
- (4) 针刺:不爆炸 (用 3 mm 针穿透电池)
- (5) 平板冲击:不起火,不爆炸 (10 kg 角物自 1m 高处砸向电池)
- (6) 焚烧:不爆炸 (煤气火焰烧烤电池)

通过下表与镉镍、MH-Ni 电池性能的对比我们可以看到锂离子电池拥有更好的性能表 锂离子电池与镉镍、MH-Ni 电池性能对比

技术参数	镉镍电池	MH-Ni 电池	锂离子电池
工作电压/V	1.2	1.2	3.6
质量比能量/(Wh·kg ⁻¹)	50	65	90
体积比能量/(Wh·l ⁻¹)	150	200	280
充放电寿命/次	500	500	1000
-20 工作性能(25 是 100%)	30	25	60
能量保持性能(每月保持%)	72	80	90
充电速率 C	1	1	1

最后，我们来谈一下如何去正确使用锂离子电池。

- 1、新电池充电方法：电池出厂后，已充电到约 50%的容量，新购的电池可直接使用，电池第 1 次用完后充足电再用，第 2 次用完后充足电，这样连续三次后，电池可达到最佳使用状态。
- 2、防止过放电：单体电池电压降到 3V 以下，即为过放电，电池不用时，应将电池充电到保有 20%的容量，再进行防潮包装保存，3—6 个月检测电压一次，并进行充电，保证电池电位在安全值 3V 以上范围内。
- 3、电池充电必须使用专用充电器。
- 4、远离高温(高于 60)低温(-20)环境，不要接近火源，防止剧烈振动和撞击，不能随意拆卸电池，决不能用榔头敲打新旧的电池。
- 5、参照你以上的使用的说明书，它全给你提供更加详细的使用说明。

锂离子电池，作为一种绿色环保电源，正以其独特魅力，影响着我们的世界，在初步了解它的原理后，我们将来要做的是更好的研究和利用它，我们相信，未来的锂离子电池在我们手中将会取得更加丰硕的成果，

小贴士

- [1]比能量：单位质量或单位体积的电池所给出的能量，称质量比能量或体积比能量，也称能量密度。
- [2]比容量：单位质量或单位体积电池在一定放电条件下，放出的电量。
- [3]USABC: 1991 年 1 月美国福特，通用，克莱斯勒三大汽车公司成立先进电池联合会 (USAdvanced Battery Consortium)

参考文献

- [1]郭炳焜、徐徽等《锂离子电池》长沙 中南大学出版社 2002
- [2]陈景贵 《化学与物理能源——信息装备的动力之源》北京 国防工业出版社 1999. 9
- [3]吕鸣祥等编著 《化学电源》天津 天津大学出版社 1992