

抽签结果:

第十二周 周二 赵海雷教授 《新能源材料研究的必要性》

新能源材料

——锂离子二次电池的应用及发展状况

姓名: 赵朝阳

学号: B20170427

邮箱: 2199474541@qq.com

学院: 国家材料服役安全中心

新能源材料——锂离子二次电池的应用及发展状况

赵朝阳¹⁾

1) 北京科技大学……国家材料服役安全科学中心, 北京 100083

✉通信作者, E-mail:2199474541@qq.com

摘 要 本文介绍了锂离子电池的历史及发展历程、大小规模的锂离子电池的应用现状、锂离子电池的优缺点以及当前锂离子电池最新的研究进展。最后提出了锂离子电池可能的未来发展方向。

关键词 新能源材料; 锂离子二次电池; 锂离子电池负极材料

分类号 UNKNOWN

Material genome project overview

ZHAO Zhaoyang¹⁾

1) National Center for Material Service Safety, University of Science and Technology Beijing, Beijing 100083, China

✉Corresponding author, E-mail:2199474541@qq.com

ABSTRACT

This paper introduces the history and development of Li-ion batteries, the current situation of the application of large and small scale Li-ion batteries, the advantages and disadvantages of Li-ion batteries and the latest research progress of Li-ion batteries. Finally, the future development of Li-ion battery is proposed.

KEY WORDS new energy material; Li-ion secondary battery; Li-ion battery anode material

1 引言

科技的发展、人类生活质量的提高; 石油资源面临危机、地球生态环境日益恶化, 形成了新型二次电池及相关材料领域的科技和产业快速发展的双重社会背景。一方面, 是信息科技和信息产业的日新月异, 移动电话、笔记本电脑、形形色色的便携式电器层出不穷; 另一方面, 大气污染、地球石油储量不足百年的警示, 使得人类针对不同用途寻找新型绿色能源的需求已迫在眉睫。电动助力车、电动汽车正悄然地改变着人类生存条件, 衣、食、住、行中的内容。上述移动型高科技器件的开发和产业化, 高度依赖着比能量高、可移动、资源节约型、能反复使用、不污染环境的绿色能源储备装置。而太阳能、风能利用技术的日渐成熟使得人们看到了替代矿物燃料的希望, 但是, 这两种新能源技术也需要绿色能源储备技术的支撑。市场的迫切需求, 使新型二次电池应运而生。其中, 锂离子电池(包括锂离子聚合物电池)作为最新型的二次电池, 由于其优越的性能而备受青睐。锂离子电池产业蓬勃发展, 研究开发日新月异, 应用领域不断扩展^[1]。

2 锂离子电池的发展历程

锂离子电池的研究最早始于 20 世纪 60~70 年代的石油危机, 当时主要集中在以金属锂及其合金为负极的锂二次电池体系上。1980 年法国科学家 M.Armand 提出锂的石墨嵌入化合物可以作为锂二次电池的负极, 引起了人们的关注。就在同一年, 美国学者 Goodenough 合成出嵌入化合物 LiTO_2 ($T=\text{Co}, \text{Ni}, \text{Mn}$), 并且发现其中的锂离子可以可逆的脱嵌和嵌入。这样, 经过近 20 年的探索, 用具有石墨结构的碳材料取代金属锂负极, 正极则用锂与过渡金属的复合氧化物, 终于在 20 世纪 80 年代末至 90 年代初诞生了锂离子电池。其发展过程见表 1-1^[1]。

表 1-1 锂离子电池的发展历程

Table 1-1 Development history of Li-ion batteries

年份	电池材料的发展			体系
	负极	正极	电解质	
1970	金属锂 锂合金	过渡金属硫化物 (TiS_2 、 MoS_2) 过渡金属氧化物 (V_2O_5) 液体正极 ($\text{Li}_x\text{Mn}_2\text{O}_4$)	液体有机电解质 固体无机电解质 (Li_3N)	LiPLEPTIS_2 LiPSO_2
1980	Li 的嵌入物 (LiWO_2) Li 的碳化物 (LiC_{12})	聚合物正极 FeS_2 正极 硒化物 (NeSe_3)	聚合物电解质 增塑的聚合物电解质	LiP 聚合物二次电池 LiPLEPMoS_2 LiPLEPNbSe_3 LiPLEPLiCoO_2 $\text{LiPPEPV}_2\text{O}_5$, V_6O_{13} LiPLEPMnO_2
1990	Li 的碳化物 (LiC_6 、石墨)	尖晶石氧化锰锂 (LiMn_2O_4)		CPLEPLiCoO_2 CPLEPLiMnO_4
1994	无定形碳			
1995		氧化镍锂	PVDF 凝胶电解质	凝胶锂离子电池
1997	锡的氧化物			
1998	新型合金			

说明：LE 为液体电解质；PE 为聚合物电解质。

3 锂离子电池的应用现状

3.1 小型锂离子电池的应用状况

锂离子电池自从 90 年代初开发成功以来，由于其具有上述优点，成为目前综合性能最好的电池体系。锂离子电池的产量和销售额始终保持高速的增长，目前已经在民用领域得到广泛的应用，比如移动电话、笔记本电脑、摄像机、数码相机等。同时，随着锂离子电池技术的发展，锂离子电池的应用领域逐渐扩大，目前电动汽车、航天和储能等方面所需的大容量锂离子电池也在竞相开发中。由于小型锂离子电池的生产技术相对成熟，各种有关锂离子电池的新技术往往首先应用于小型锂离子电池。

3.2 大型动力锂离子电池的应用状况

由于本文前面所谈到的能源和环境的原因，发展大型动力电池已经成为许多国家的政府、大型企业、大学、研究机构所考虑的重要问题。就目前而言，当务之急是解决车辆的能源消耗和新能源的能量储备。大型动力锂离子电池技术的逐渐成熟，使得解决这两项问题成为可能。

4 锂离子电池的优缺点

4.1 锂离子电池的优点

(1)工作电压高，锂离子电池的工作电压在 3.6V，是镍镉和镍氢电池工作电压的 3 倍。在许多小型电子产品上，一节电池即可满足使用要求；

(2)比能量高，锂离子电池比能量目前已达 150Wh/kg，是镍镉电池的 3 倍，镍氢电池的 1.5 倍；

(3)循环寿命长，目前锂离子电池循环寿命已达 1000 次以上，在低放电深度下可达几次，超过了其他几种二次电池；

(4)自放电小，锂离子电池月自放电率仅为 6%~8%，远低于镍镉电池(25%~30%)及镍氢电池(15%~20%)；

(5)无记忆效应，可以根据要求随时充电，而不会降低电池性能；

(6)对环境无污染，锂离子电池中不存在有害物质，是名副其实的绿色环保电池。

4.2 锂离子电池的缺点

(1) 成本高, 主要是正极材料 LiCoO_2 的价格高; 但按单位瓦时的价格来计算, 已经低于镍氢电池, 与镍镉电池持平, 只是还高于铅酸电池;

(2) 必须有特殊的保护电路, 以防止过充;

(3) 与普通电池的相容性差, 因为一般要在用 3 节普通电池的情况下才能用锂离子电池替代。

(4) 安全性。锂离子电池使用的安全性来自多个方面, 用户对电池的要求、电池本身的安全性指标以及电池系统的集成均对电池安全性产生重要影响。要从根本上降低隐患、提高电池系统安全就必须从电池的设计、生产、检测和使用上整体考量, 而不仅仅归因于电池本身或其关键材料^[2]。

5 锂离子电池最新的研究进展

5.1 锂离子电池新型负极材料的研究进展

锂离子电池新型负极材料是近年来二次电池的研究热点, 开发一种高能量密度、长使用寿命的新型负极材料是广大科研工作者的目标。主要从改性方法方面综述了锡基、硅基和钛酸锂新型负极材料的研究现状^[3]。

(1) 锡基材料

锡基材料价格便宜, 导电性好, 无毒副作用, 加工性能好, Sn 和 Li 可以形成储锂量很高的 $\text{Li}_{22}\text{Sn}_4$, 理论比容量可以达到 994mAh/g, 因此作为锂离子电池负极材料具有巨大潜力, 一经提出就受到了广大研究者的关注。应用于锂离子电池的锡基负极材料主要有锡、锡基氧化物及其合金。但是锡基材料作为电极材料在嵌锂/脱锂过程中体积膨胀率高, 经过十几次循环就会因为体积变化造成电极材料粉化脱落, 电池容量大幅下降, 严重阻碍了其商业化应用。如何抑制锡基材料在充放电过程中的体积膨胀, 提高电极电化学活性和充放电过程中的稳定性, 是锡基材料应用的关键。

(2) 硅基材料

硅具有 4200mAh/g 的超高理论容量, 是目前已知具有最高理论比容量的负极材料, 同时硅储量丰富, 价格低廉, 因而被视为最具开发价值的新型负极材料。但是硅在嵌锂脱锂过程中体积变化率达 300%以上, 致使硅材料循环性能很差且具有很大的不可逆容量。加上硅本身是半导体材料, 必须提高其导电性能才能应用于电池中。硅基材料的改性方法很多, 常见的有纳米化、多孔结构化和复合化等。

(3) 钛酸锂材料

钛酸锂具有尖晶石结构, 结构稳定, 与锡基和硅基材料不同, 钛酸锂比容量并不高, 理论比容量约 175mAh/g。但其具有较高的放电平台(1.55V vs. Li^+/Li), 可以避免锂枝晶的产生, 在使用过程中安全性高。同时钛酸锂在锂离子嵌入/脱嵌过程中体积变化很小, 是一种“零应变”材料, 能够避免材料在充放电过程中由于体积变化导致的结构破坏, 具有良好的耐过充、过放特点。但是钛酸锂本身电导率低, 锂离子在材料中嵌入/脱嵌过程中迁移速率慢, 大电流充放电过程中极化严重, 限制了其电化学性能的发挥。

5.2 锂离子电池新型正极材料的研究进展

在目前商品化的锂离子电池正极材料中。应用最广泛、最为成熟的正极材料为钴酸锂 (LiCoO_2)。虽然 LiCoO_2 的理论克容量为 275mAh/g, 但其在 4.2V 工作截止电压下的可逆克容量仅为 140mAh/g 左右, 相对较低。提高 LiCoO_2 的充电截止电压 (即高于 4.2V), 容易使其发生结构破坏, 热稳定性变差, 导致电池的循环性能变差, 并带来很大的安全隐患。此外, LiCoO_2 中的钴属于稀有金属, 资源紧缺, 因而成本较高, 而且其对环境有破坏作用。因此, 寻找低成本、高能量密度、安全性好的非钴或低钴正极材料成为锂电正极材料的一个发展方向, 如 $\text{LiNi}_x\text{Mn}_y\text{Co}_z\text{O}_2$ 等。在层状结构的 $\text{LiNi}_x\text{Mn}_y\text{Co}_z\text{O}_2$ 中, Ni 能够提升材料的容量, Mn 能够降低材料的价格, Co 的存在是能够稳定材料中 Li-Ni-Mn 搭建的浸提框架结构。随着研究的进一步深入, 发现通过合成方法优化在 Li-Ni-Mn 框架结构中不在掺杂 Co, 材料依然能够稳定存在为 $\text{LiNi}_x\text{Mn}_{1-x}\text{O}_2$ 。例如, 申请号为 201210532234.1 和 200510024462.8 的中国专利申请所公开的锂镍锰氧复合材料。但是普遍认为, $\text{LiNi}_x\text{Mn}_{1-x}\text{O}_2$ 中, x 的值不宜大于 0.5, 否则会因为 Li 与 Ni 在晶格中出现混杂造成结构不稳定, 导致

较大的不可逆容量损失和较差的循环性能。而且现有技术中，对于 x 大于 0.5 的锂镍锰氧的合成还没有提出很好的方法^[4]。

6 结语

随着消费电子类产品的更新换代、新能源汽车产业的蓬勃发展、智能电网的迅速推广以及其它技术领域对高性能电池的旺盛需求，锂离子电池产业必将在未来 10~20 年持续高速发展。这为我国锂离子电池负极材料产业的发展提供了很大的机遇，但同时也提出了更高的要求。

虽然新负极材料的开发存在着许多困难和挑战，但针对各类应用和新技术要求，尽快研发成功针对下一代高能量密度锂离子电池、高功率密度锂离子电池、长寿命储能锂离子电池应用的负极材料已经是势在必行，既是企业提升核心竞争力、扩大市场份额的唯一选择，也是研究人员体现创新研究价值的真正舞台^[5]。

参 考 文 献

- [1] 安平, 其鲁. 锂离子二次电池的应用和发展[J]. 北京大学学报(自然科学版), 2006, 42(s1):1-7.
- [2] 罗贞礼. 聚焦锂电安全 助力新能源产业可持续发展——2013(第八届)北京动力锂离子电池技术及产业发展国际论坛成功举办[J]. 新材料产业, 2013(10):1-3.
- [3] 郑延辉, 王明阳, 张芬丽,等. 锂离子电池新型负极材料的研究进展[J]. 河南化工, 2017, 34(9).
- [4] 刘志航, 赵孝连. 锂离子电池正极材料:, CN103456946A[P]. 2013.
- [5] 陆浩, 刘柏男, 褚赓,等. 锂离子电池负极材料产业化技术进展[J]. 储能科学与技术, 2016, 5(2):109-119.