锂离子电池的研究与发展

# 一、锂离子电池技术的发展历史

## 1 锂原电池

美国航空航天航空局(NASA)及世界上其它一些研究机构是最早从事锂原电池研究的，他们努力的结果使锂原电池在1970年初实现了商品化。这种锂原电池采用金属锂，正极活性物质采用二氧化锰和氟化炭等材料。与传统的原电池相比，这种锂离子电池的放电容量高数倍，而且其电动势在3V以上，可用作特殊需求的长寿命电池或高电压电池。

上述使用金属锂作活性负极物质的一次锂电池已顺利实现了商品化，但锂离子蓄电池的开发且遇到了非常大的困难，最大的困难是金属锂负极存在很大的问题。这是由于在充电反应中过程中会产生枝晶锂（纤维状结晶），这种现象会导致蓄电池产生两个致命的缺陷，第一个缺陷是对电池特性的影响，那就是以纤维状沉积的金属锂会以100%的效率放电，由此导致电池充放电循环困难，并引起电池的循环寿命和贮存等性能的下降，第二个缺陷就是枝晶通过充放电的循环反复形成，枝晶锂可能穿透隔膜，造成电池内部短路，从而发生爆炸。为了解决这些问题，虽然采用了锂合金来替代金属锂，并改进了电解质，但这些努力的结果仍无法使锂蓄电池实现商品化生产。

## 2 液体锂离子电池

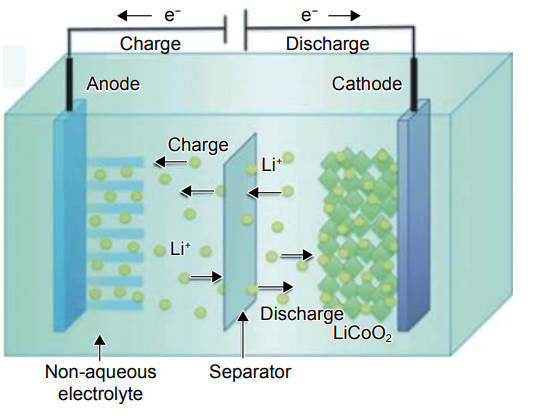
为了克服锂原电池的以上的不足，提高电池的安全可靠性，1980年，Armand率先提出了RCB概念，锂蓄电池负极不再采用金属锂，而是正负极均采用能让锂离子自由脱嵌的活性物质。从此以后，锂电池得到了迅猛的发展。1990年日本的索尼(Sony)公司率先研制成功锂离子电池，它是把锂离子嵌入碳中形成负极，取代传统锂原电池的金属锂或锂合金作负极。1992年，锂离子蓄电池实现商品化，1999年，聚合物锂离子电池实现商品化。

## 3 聚合物锂离子电池

聚合物锂离子电池是一种全新结构的锂离子电池。聚合物锂离子电池的出现是锂离子电池发展历史上的一个重大突破。聚合物锂离子电池在电池结构和电池制造工艺上都与液态锂离子电池有着根本的区别：首先，这种电池的电解质是以固态或胶体的形式存在的，没有自由液体，因而加工性和可靠性大大提高，不需要金属外壳，可以制成全塑包装，减轻重量。其次，电解质可以同塑料电极叠合，使高能量与长寿命结合起来，并且形状和大小可调，使用范围和销路将大大拓宽，适用的范围大大增加。再者，由于电解液被聚合物中的网络所捕捉，均匀地分散在分子结构中，因而电池的安全性也大大地提高。

# 二、锂离子电池的原理

锂离子电池的结构与工作原理：所谓锂离子电池是指分别用二个能可逆地嵌入与脱嵌锂离子的化合物作为正负极构成的二次电池。人们将这种靠锂离子在正负极之间的转移来完成电池充放电工作的，独特机理的锂离子电池形象地称为“摇椅式电池”，俗称“锂电”。



图表 1锂离子电池的工作原理

以石墨作为负极、LiCoO2为正极的电池为例，其工作机理如图1。当该电池处于充电过程时，电池的正极附近有大量的锂离子产生，产生的锂离子经过电解液到达负极的同时嵌入到负极的碳层中（研究结果表明，碳层中嵌入锂离子数量的多少决定了充电容量的高低）。与充电过程相反的是，当电池处于放电过程时（即我们使用电池的过程），锂离子会从负极碳层中逐渐脱出，经过电解液回到正极材料（与之相对应，回正极材料的锂离子数量的多少决定了放电容量的高低）

# 三、锂离子电池的构成和装置

一般包括：正极(positive)、负极(negative)、电解质(electrolyte)、隔膜(separator)、正极引线(positivelead)、负极引线(negativeplate)、中心端子、绝缘材料(insulator)、安全阀(safetyvent)、密封圈(gasket)、PTC正温度控制端子、电池壳。一般大家较关心正极、负极、电解质。

锂离子电池正极材料在充放电过程中主要作用是参与正负极之间的电化学反应和作为电池的锂离子来源，除此之外，正极材料在锂离子电池的总成本中占40%以上，这些条件都决定了正极材料的性能会直接影响电池的各项指标性能，因此作为锂离子二次电池重要组成部分的正极材料在选取上应该满足以下条件：如制备工艺简单、实际放电比容量大、充放电循环寿命长、电池工作电压高、使用过程中安全性好等。目前使用的锂离子电池正极材料一般为含锂的化合物，而且要求在反应过程中能够允许锂离子的反复嵌入与脱出。

锂离子电池负极材料也是锂离子电池的重要主要组成部分，目前已经商业化的负极材料主要是碳材料和尖晶石结构的钛酸锂。碳材料的理论比容量为372mAh·g-1，其实际比容量大概在300mAh·g-1，这类材料基本可以满足电子产品、存储电池、动力电池等要求；钛酸锂的理论比容量为175mAh·g-1，实际比容量可达到160mAh·g-1，由钛酸锂为负极组成的锂离子电池的电化学性能，较碳负极组成的锂离子电池而言更为优异，主要体现在电池充放电过程中的循环稳定性和安全性能上，这类材料基本能够满足目前生活中所要求的高功率密度以及优秀的循环寿命。

电解液作为锂离子电池五大组成部分之一，其主要作用是作为一个离子电子传输通道在正极材料和负极材料之间传输锂离子和导电，因此电解液也被认为是锂离子电池中不可或缺的一部分。电池电解液一般以高纯有机溶液作为溶剂，加入特定的电解质锂盐和必要的添加剂混合配制而成。对于目前锂离子电池电解液而言，它主要是采用无水有机混合溶剂EC/DMC/EMC和商业化应用的锂盐LiPF6，再加上少量添加剂配制而成，这种体系的电解液电化学稳定性好，离子导电率高。

锂离子电池隔膜是位于电池内部正负极之间防止两级基础而发生短路的一种高分子聚合物薄膜。该薄膜在充放电过程中长期浸泡在具有腐蚀性的电解液中，因此锂离子电池的隔膜在选取上有着一定的严格要求，如具有较好的化学稳定性，不与电解液、正极材料、负极材料发生反应；同时还要求该隔膜对电解质中离子运动的阻力小，能够使正极负极材料中的某些离子顺利嵌入嵌出。

锂离子电池集流体也是电池中至关重要的一部分，其功能主要是将电池活性物质材料制备成极片。锂离子正极材料的集流体一般为铝箔，负极材料的集流体一般为铜箔，铝箔（或铜箔）的作用主要是放电过程中电池材料产生的电流聚集起来对外输出。因此电极极片在制作的过程中需要将活性材料制备成具有粘性的浆料均匀的涂覆在集流体上，并且保证活性材料在集流体上粘附牢固、不易脱落。

# 四、锂离子电池技术的应用

1 电动车的应用

目前我国的电动车大部分还是采用的铅酸电池作为动力。则电池的本身质量就有十几公斤。如果采用锂离子电池，电池的质量只有约3公斤。所以，锂离子电池代替电动自行车的铅酸电池是必然趋势，这样电动车的轻快、便捷、安全、廉价将会受到越来越多人士的欢迎。2 电动汽车的应用

对我国而言，汽车污染日益严重，尾气、噪音等对环境的破坏到了必须加以控制和治理的程度，特别是在一些人口稠密、交通拥挤的大中城市情况变得更加严重。因此，新一代的锂离子电池因其无污染、少污染、能源多样化的特征在电动汽车行业得到了大力的发展，所以锂离子电池的应用是解决目前状况的又一良策。3 航空航天的应用 由于锂离子电池具有很强的优势，航天组织也将锂离子电池应用于航天任务中。目前锂离子电池在航空领域的主要作用是为发射和飞行中的校正、地面操作提供支持;同时有利于提高一次电池的功效并支持夜间作业。4 其它方面的应用 小到从电子表手表、CD唱机、移动电话、MP3、MP4、照相机、摄影机、各种遥控器、剔须刀、手枪钻、儿童玩具等。大到从医院、宾馆、超市、电话交换机等场合的应急电源，电动工具都在广泛的使用锂离子电池。5 航天军工方面的应用 军工兵器、机器人、AGV、轨道交通、医疗电子、应急后备、勘探测绘、商用金融、仪器仪表、消费电子等领域都有锂离子电池在发挥巨大作用。

# 五、锂离子电池优势和不足

## 1 锂离子电池优缺点

锂离子电池具有以下优点：

（1） 电压高，单体电池的工作电压高达3.6-3.9V，是Ni-Cd、Ni-H电池的3倍

（2） 比能量大，目前能达到的实际比能量为100-125Wh/kg和240-300Wh/L(2倍于Ni-Cd，1.5倍于Ni-MH),未来随着技术发展,比能量可高达150Wh/kg和400Wh/L

（3） 循环寿命长,一般均可达到500次以上,甚至1000次以上.对于小电流放电的电器,电池的使用期限将倍增电器的竞争力.

（4） 安全性能好,无公害,无记忆效应.作为Li-ion前身的锂电池,因金属锂易形成枝晶发生短路,缩减了其应用领域：Li-ion中不含镉、铅、汞等对环境有污染的元素：部分工艺(如烧结式)的Ni-Cd电池存在的一大弊病为“记忆效应”，严重束缚电池的使用，但Li-ion根本不存在这方面的问题。

（5） 自放电小，室温下充满电的Li-ion储存1个月后的自放电率为10%左右，大大低于Ni-Cd的25-30%，Ni、MH的30-35%。

（6） 可快速充放电，1C充电是容量可以达到标称容量的80%以上。

（7） 工作温度范围高，工作温度为-25~45℃，随着电解质和正极的改进，期望能扩宽到-40~70℃。

## 2 锂离子电池的缺点

（1） 电池成本较高，主要表现在正极材料 LiCoO2 的价格高 (Co 的资源较少)，电解质体系提纯困难。

（2） 不能大电流放电，由于有机电解质体系等原因，电池内阻相对

其他类电池大。故要求较小的放电电流密度，一般放电电流在 0.5C 以下， 只适合于中小电流的电器使用。

（3） 需要保护线路控制 。

# 六、锂离子电池的发展方向

## 1 全固态锂离子电池

下一代锂离子电池应是全固态锂离子电池，贺教授在OFweek2015我国锂电技术产业研讨会上引用我国工程院陈立泉院士的话说到，假如现在还不布局全固态锂离子电池，将会错失发展时机。锂硫、锂空电池成为研究热点，但其产业化难度较高。其实假如业内将全固态锂离子电池问题攻克了，再去做锂硫、锂空电池，相关技术难题会迎刃而解。

全固态锂离子电池是一种使用固体电极和固体电解液的锂离子电池。固态电池一般功率密度较低，能量密度较高。由于固态电池的功率重量比较高，所以它是电动汽车很理想的电池。

除安全性较传统锂离子电池优越外，全固态锂离子电池还有一个很大的优势，就是充放电循环寿命很长，最长可达45000次，并保存95%的初始容量，这点可让其它种类电池望尘莫及。

## 2 锂-空气电池

锂-空气电池的优势在于其巨大的理论储能能力，它是迄今为止，能量密度最大的储能器件，和汽油相当。

1) 继续研发更加稳定的电解液体系，减少因电解液分解导致的副产物积累;同时，电解液添加剂将成为稳定体系、提高性能的有效方法。

2) 继续深入理解锂空气电池的反应机理，这关于如何选择电解液体系，正/负极材料都有很好的指导用途。

3) 研究、改善锂空气电池正极材料，进一步降低过电压平台，提高充放电效率，这是锂空气电池推向市场化应用的一个重要因素。

## 3 石墨烯电池

石墨烯因其独特的结构和优异的导电导热性能而成为锂离子电池研究和关注的热点。石墨烯以及石墨烯复合电极在锂离子电池的比容量、电压特性、内阻、充放电性能、循环性能、倍率性能等电化学性能方面已经表现出了优异的特性, 但目前及未来,石墨烯以及石墨烯复合材料用于锂离子电池的研究还有待进一步地深入。今后石墨烯应用于锂离子电池的研究可从制备工艺的角度去探索和优化,从作用机理的角度去进一步地分析与探讨,尽可能发挥出石墨烯的独特结构和导电作用。