

锂离子电池

高海春

(中国科学院青海盐湖研究所, 西宁 810008)

摘 要 在简述当前二次锂电池技术发展水平及存在的主要问题的基础上,着重介绍近几年出现的可充电技术,即“摇椅式”或“锂离子”电池.这种电池技术是以能可逆插入 Li^+ 离子的材料作负极而代替不安全的金属锂,正极则是另一种高电压插入化合物.这类电池具有高能量密度(是 $\text{Ni}-\text{Cd}$ 电池的2—3倍)和长的循环使用寿命,远比锂电池安全,自放电极低.国外已有商品并已用于蜂窝式移动电话及个人计算机中,国内开发研究正在积极进行.

关键词 电池 二次锂电池 锂离子电池 碳负极

近十多年来,人们对室温($-40\sim 70^\circ\text{C}$)二次锂电池的研究与开发倾注了极大的精力,因为它有高比容量和高电压,也有高的能量密度,这些性能吸引着人们去努力开发研究.特别是由于手提式电器设备诸如电话机、电视机、计算机、摄像机和电动车动力源的迫切需要,更刺激了高能量、高功率二次锂电池的开发进程.目前,非水(溶液)二次锂电池(AA型,即5[#])的工艺技术水平已达到比能量100—300wh/kg,能量密度约250—300wh/l.从容量讲应该说已能满足上述需要了.但时至今日,二次锂电池仍未商品化(据报仅Moli公司有 Li/MoS_2 AA型电池小量面市过),其主要原因是由于用金属锂作电极,电池安全性成问题,而且循环寿命较低(目前仅达200—300次充放循环).

安全问题的症结是金属锂与电解质的强反应性.从热力学观点讲,锂将与所有的材料起反应.它之所以可用在锂电池中是因为与电解质反应而在Li电极表面形成了一层较稳定的钝化膜.在二次锂电池开发前期,人们普遍是乐观的,认为安全问题能够很快解决,但几年后的实践证明,二次锂电池安全问题的解决远比预想的要困难.主要是随着电池的反复充放电,有高度分散且具有极高反应活性的金属锂粉在逐渐生成,而且有些锂粉与电解质反应变成钝化的与锂电极体分开的分散个体.虽然这种极为分散的超细锂粉并不一定会引起电池马上失效或发生危险,但如果电池被误用比如说短路或过充电,将会导致电池过热,那怕是局部过热,一旦锂电极熔化(180°C),表面钝化层消失,则电池壳穿孔和燃烧爆炸等事故就会发生.

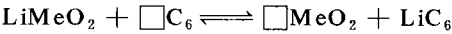
在锂电极面上有晶枝锂生长是另一个潜在的不安全因素.由于锂的钝化,随着电池充放电的反复进行,锂在负极上沉积时容易形成金属锂“刺”(晶枝).一方面晶枝的生长可能引起电池内阴阳(正负)极短路,因而导致电流过大或局部过热,严重时可能会使电解质分解或锂电极熔化;另一方面,晶枝生长和钝化膜形成也可能引起锂电极与其隔膜阻断,因而导致锂电极库仑

效率降低和循环寿命下降,所以二次锂电池循环寿命远远达不到正常使用水平(>1000 次).

二

继续努力解决安全工作一直在积极进行,比如用锂合金作负极,寻找新的性能好的电解质,使用小孔径、高孔隙度的池隔膜(或闭锁膜)以及采用过充一放电保护等等.

实际上,更先进的特别安全的技术早在十多年前就已提出了,即用低锂活性的材料代替锂作负极^[1-3],例如用能可逆插入锂离子的材料来作电池负极.当然这种负极材料对金属锂要有很低的工作电压,比如天然石墨.就是说,电池的正负极材料都是锂离子插入化合物.这种不使用金属锂的电池往往称为“摇椅式”电池或“羽毛球”电池,也称为“锂离子”电池.因为该电池在充放电过程中,Li⁺离子象“钟摆”或“羽毛球”一样在两个插入化合物(正负极)间来回移动.示意图见图 1.因为锂离子电池没有了锂电池中充放电时金属锂的沉积一剥离过程,完全避免了活性金属锂粉和晶枝锂造成的不安全问题.实际上,它的阳极(负极)相当于一个锂离子渗池,而阴极(正极)相当于锂离子源.如



电池在完全放电状态下组装,此时输出电压接近为 0V,不必担心短路造成的不可逆衰减.电极材料即使在湿空气中也是稳定的,所以对生产环境要求不太严格.电池在使用之前需充电(同 Ni—Cd 电池).这种锂离子电池具有能量密度高、使用寿命长和非常安全的优点,而且自放电低、放置寿命长.锂离子电池的输出电压由锂在用作电极的两个插入化合物中的插入电势差决定,所以两个电极材料的选择相当重要.图 2 所示为一些插入化合物的锂插入电势.

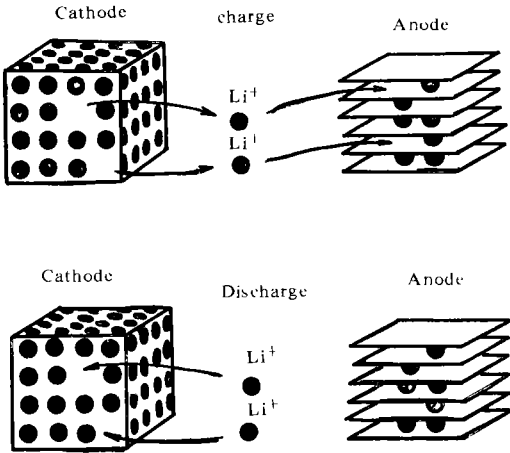


图 1 锂离子电池充放电示意图

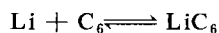
同用金属锂做电极的锂电池相比,锂离子电池有两个限制因素,即负极当量重量高和平均输出电压较低.所以必须要用强氧化性插入化合物,即可逆插入锂要在 4V 以上的化合物作正极,以保证电池的输出电压.同时,因为插入锂的碳负极对空气非常敏感,就更要求用这种高电压正极提供锂离子源,以便在全放电状态下组装电池.

作为锂离子电池负极应有下列关键性质,即

- a, 低当量重量;
- b, 与锂进行插入反应时自由能变化小, 并且这种插入是高可逆的;
- c, Li^+ 扩散系数大;
- d, 有较好的电子电导;
- e, 热稳定及与电解质有相容性, 容易制成适用电极.

碳对锂工作电压低, 有较好的 Li^+ 插入可逆性和高容量, 因此, 以碳为负极的锂离子电池将有较高的能量密度. 碳作为插入负极材料早在 1973 年就有人提出^[4], 但是真正注意它还是近几年的事. 有好多形式的碳适合作电池负极, 且性能与制造方法有关. 除天然石墨外, 其它如沥青焦、石油焦、煤焦以及蔗糖焦等都在研究之列. 除了粉状, 也可作成纤维、微珠等使用.

石墨理论插入容量是 $1\text{Li}/6\text{C}$:



即相当于 372mAh/g 的比容量. 如果这个容量全部达到, 则一个 C/LiCoO_2 电池有可能得到 $100\text{--}150\text{Wh/kg}$ 的比能量和 $250\text{--}400\text{Wh/l}$ 的能量密度. 当然实际上有许多因素影响 Li 在碳中的可逆插入效率, 如比表面积、真密度、结晶度以及表面基团的性质等等. 据称, Sony 公司已达到容量大于 300mAh/g . 无疑, 大量的工作还是集中在长循环寿命和高容量碳负极的开发研究上.

前已述及, 锂离子电池的高安全性和长使用寿命是以平均输出电压和能量密度为代价的, 所以所用的正极材料就必然是高电压的强氧化化合物. 迄今, 仅有三个化合物 LiCoO_2 、 LiNiO_2 和 LiMn_2O_4 满足这一需要 (见图 2). 这三个化合物对湿气不敏感, 因此可在环境气氛下操作. 三个化合物中, LiCoO_2 和 LiMn_2O_4 制备较简单, 而以 LiCoO_2 性能最好. 但 LiCoO_2 电池尽管理论容量可达 270mAh/g , 因不可逆损耗较大, 实际容量一般低于 120mAh/g , 而且 LiCoO_2 要比 LiMn_2O_4 和 LiNiO_2 贵得多. 一般制备的 LiNiO_2 由于结构紊乱或缺陷存在, 通常有很小或根本没有电化学活性, 甚至很小量的 Ni 、 Li 离子位置取代造成的结构无序都会影响它的工作电压、可充容量等电化学性质, 所以制备电池活性的 LiNiO_2 是比较困难的. 最近 T. Ohzuku 等研究了各种方法合成的 LiNiO_2 的电池性能. 他们认为 LiNiO_2 也是一个非常有希望的高压电池活性电极材料. 与层状结构 LiCoO_2 和 LiNiO_2 相比, 尖晶石结构的 LiMn_2O_4 具有下列优点: 容易制备 (较 LiNiO_2) 且价格较 Co 便宜; 虽然 LiNiO_2 和 LiCoO_2 的理论能量密度是 LiMn_2O_4 的 2 倍. 但实际上只有一半的 Li 可以迁移. 因此, LiMn_2O_4 实际上有与 LiNiO_2 和 LiCoO_2 大体相同的能量密度或者更高 (如用 $\text{Li}_2\text{Mn}_2\text{O}_4$); 毒性相当低, 而且由于 MnO_2 早已广泛用于一次电池中, 电池界对 MnO_2 的性能已熟悉. 另一个优点是, LiMn_2O_4 体系还可以插入额外的 Li , 形成空气中稳定的富锂尖晶石相 $\text{Li}_{1+x}\text{Mn}_2\text{O}_4$ ^[5,6], 过量的锂可用来补偿电池首次循环时碳负极的损耗, 从而降低正极质量而增加电池容量. 这一点对以碳作负极的锂离子电池非常重要, 因为碳电极第一次循环有 25% 的不可逆损耗.

高电压阴极 (正极, $4\text{--}4.5\text{V}_{\text{vs}}, \text{Li}^+/\text{Li}$) 的出现和使用, 对电解质也提出了新的要求. 要求电解质在电池充电电压下该是稳定的, 即氧化稳定性要达到 5V . 作为非水电解质的有机溶剂, 除了要求有大偶极距、高介电常数和低粘度外还要抗氧化. 从氧化稳定性上讲, 带某些电负性

基团,如 CN^- , CO_3^{2-} , RCOO^- 的化合物稳定性较高. 用 EC/MA 或 EC/PC/MA 混合溶剂已得到了高稳定和高电导的电解质.

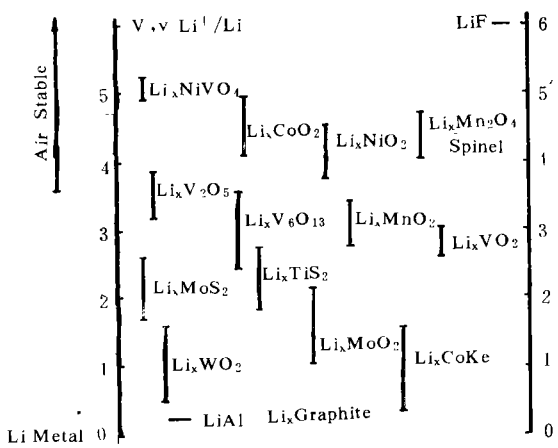
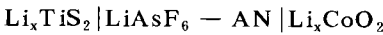


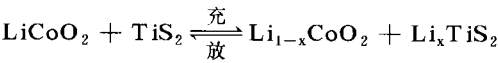
图 2 一些化合物的 Li 插入电势
(LiF 为非插入化合物,此处仅供参考)

就制备非水电解质用的锂盐而言,那些有大个阴离子和低晶格能的锂盐应该具有最好的电导率. 常用锂盐抗电化学氧化的稳定性顺序是 $\text{LiClO}_4 > \text{LiAsF}_6, \text{LiPF}_6, \text{LiBF}_4 > \text{LiCF}_3\text{SO}_3 > \text{LiAlCl}_4$.

E. J. Plichta 等报导了 1.52M LiAsF_6 的 CH_3CN 溶液电解质,室温电导率 $5.2 \times 10^{-2} \text{ S/cm}$. 用它组成 Li 离子电池



电池在放电状态下组装(开路电压 0.31V),然后在 1mA/cm^2 下充电到电压 2.3V (开路电压 2.1V). 充放电时电池总反应为



在 2mA/cm^2 下放电,电池能量密度 $\sim 78\text{wh/kg}$ (电极活性物). 该电池有非常好的放电特性,可在 20mA/cm^2 下放电^[7].

以高聚物为电解质的固态电池一直在积极研制中. 因为这种电池组装成本低,可以做成任意形状,比如蜂窝电话,智能信用卡上用的薄板形电池就要用这种电池. 高聚物电池的另一个吸引人的地方是它可以设计成双极板形式,从而进一步提高能量密度和功率密度. 近年,室温电导率 $\geq 10^{-3}\text{S/cm}$ 的高聚物电解质已有报导.

四

毫无疑问,近年来电池领域中最主要的进展就是这种锂离子电池的研制和开发成功. 1990 年日本 Sony 能源公司和加拿大 Moli 能源公司都已宣称锂离子电池商品化. 首先是 Sony 公司(AA,C,D[#])他们用的是层状插入化合物 LiCoO_2 正极,石油焦为负极,深放电循环寿命在 1000 次以上^[8]. AA 型电池比能量已达 100 wh/kg , 能量密度 $> 220\text{wh/l}$ (1992 年水平). 紧接着 moli 公司的 C/ LiNiO_2 电池也开发成功^[9]. 美国 Bellcore 公司也报导了他们的 C/ $\text{Li}_{1+x}\text{Mn}_2\text{O}_4$

电池. 据报, 他们的 AA 型样机电池能量密度 180wh/l, 比能量达 75wh/kg, 充分开发后将 >100wh/kg. 一个 C/EC+DEE-1M LiClO₄/LiMn₂O₄ 锂离子电池实验室循环试验表明, 2.5 mA/cm² 下 2300 次深放电时电池容量仍在 60% 以上. 这种 AA 型电池的安全检验及性能检测均已通过 (1990 年). 性能可与 Sony 的 C/LiCoO₂ 相比, 而且价格方面很有竞争力^[10].

实际上, 锂离子电池的实用化比原计划提前 3 年实现. 据报 1992 年日本东芝、索尼、三洋、松下、日立等公司都相继开发出锂离子电池. 1992 年索尼公司投资改善锂离子电池生产线, 使月产规模达到 50 万只, 后又增加到 100 万只. 东芝计划 1995 年达到月产 1000 万只规模, 确保市场占有率达 30% 以上. 这些公司的锂离子电池体积能量密度达 200-250 wh/l, 重量能量密度 90-115 wh/kg, 明后年增至 300 wh/l. 1994 年松下公司生产的锂离子电池能量密度高达 120 wh/kg, 可在 1 小时内快速充电, 月产 100 万只.

在很短时间内, 锂离子电池技术业已成熟并已达到市场化阶段, 有些已进入市场 (从 AA 型到 D 型), 说明这种新的可充电技术的日臻完善和市场驱动的强大作用. 一般讲, 这类锂离子电池能量密度通常是 Ni-Cd 和 Ni-MeH 电池的 2.5 倍和 1.5 倍以上. 循环寿命超过 1000 次. 应该说是最有希望的新型电源之一 (见表). 这也代表了小型可充电电池的最新发展工艺水平. 进一步的改进工作如寻找可逆插入量 >0.5Li/Me 的正极材料和电池组如双极板设计等开发工作也都在积极进行中.

表 AA 型 Li-ion 电池与 Ni-Cd 和 Ni-MeH 电池性能比较

	容量	平均电压	能量密度	循环寿命
Li-ion	28Ah/kg 60Ah/l	3.5~3.7V	100wh/kg 220wh/l	>1000
Ni-Cd	37Ah/kg 100Ah/l	1.2V	45wh/kg 130wh/l	>500
Ni-MeH	57Ah/kg 140Ah/l	1.2~1.25V	65-70wh/kg 170wh/l	500~1000

参 考 文 献

1 D. W. Wurphy, F. J. DiSalvo, J. N. Carides et al, Mater. Res. Bull., 1878, 13:1395.
2 M. Lazzari and B. Serosati, J. Electrochem. Soc., 1980, 127:773.
3 K. Mizushima, P. C. Jones, P. J. Wisemen et al, Mater. Res. Bull., 1980, 15:783.
4 M. B. Armand, Fast Ion Trasport in Solids, ed. by W. Van Gool, North Holland, Amsterdam, 1973, 665.
5 M. M. Thackeray, W. I. F. David, P. G. Bruce et al, Mater. Res. Bull., 1983, 18:461.
6 J. M. Tarascon, E. Wang, F. K. Shokoohi et al, J. Electrochem. Soc., 1991, 138:2864.
7 E. J. Plichta and W. K. Behl, J. Electrochem. Soc, 1993, 140:46.
8 T. Nagaura and K. Tozawa, Prog. Batt. and Solar Cells, 1990, 9:209.
9 J. R. Dahn, U. von Sacken, M. W. Tuzkow et al, J. Electrochem. Soc., 1991, 138:2207.
10 J. M. Taracon and D. Guyomard, J. Electrochem. Soc., 1992, 139:937.

Li—ion Rechargeable Battery

Gao Haichun

(Institute of Salt Lakes, Academia Sinica, Xining 810008)

ABSTRACT

In the present paper the author gave a brief view of development on lithium-ion cells which now represent the state-of-the-art in small-size ambient temperature rechargeable batteries.