第9卷 第4期 盐湖研究 Vol. 9 No. 4
2001年 12月 JOURNAL OF SALT LAKE RESEARCH Dec. 2001

锂电池的发展与前景

闫俊美，杨金贤，贾永忠

（中国科学院青海盐湖研究所西安二部，陕西 西安 710043）

摘要：介绍了电池的发展过程，锂离子电池的正极材料和负极材料及电解质的发展概况以及当今锂离子电池发展所面临的问题和发展前景。

关键词：锂电池；发展；前景

中图分类号：TM912.9 **文献标识码**：A **文章编号**：1008-858X(2001)04-0058-06

1 概述

浩瀚几千年人类社会的发展史也是科学技术的进步史。今天进入了21世纪，人们在享受着人类文明成果的同时，却不得不面对人口膨胀、资源短缺、环境污染的现状。由于目前能源结构基本建构在石化燃料（石油、煤炭、天然气）的基础之上，这不仅造成了资源的耗竭也污染了环境。在能源的开发中，充分利用自然力如风力、潮汐力、太阳能等有着重要的意义。由于这些能源的作用不连续，要解决大规模利用这些自然力，需要有能量贮存器，而电能由于其清洁、安全和便利将在未来扮演着越来越重要的角色。无论经济发展的需求，还是现今信息时代、网络时代对高质量电能的渴求，价格低廉、使用期长的蓄电池，在未来以电能为基础的社会里起着举足轻重的作用。尤其二次电池不仅可以调节由于天气、时间等因素造成的用电量的不同，还可以存储光能、风能等产生的能量，并且随着环保电动汽车的广泛使用将会成为减少空气污染的重要步骤[1]，且二次电池的再次换代，可节省大量的矿产资源，具有明显的社会效益和经济效益，它特有的良好的可移动性和简便的供电方式是不可代替的。

1.1 电池的历史

电池的发展最早可以追溯到200年前。远在1800年意大利科学家伏打（Volta）研制成了伏打电池，这是世界上第一个能够实际应用的电池；1859年法国的科学家普兰特（Plante）发明了铅酸蓄电池[2]，这是世界上第一个可充电的电池。其后由于科学技术的进步和人们生活水平的提高，推动着原有各种化学电源的改进和新型化学电源的产生。50年代碱性锌—锰干电池问世，60年代燃料电池研制成功，70年代各种锂电池开发成功，80年代氢—镍蓄电池问世以及90年代出现锂离子电池，同时从电池的研究成功到规模化生产的周期缩短。过去锌-锰干电池从研制成功到规模化生产用了数十年的时间，而90年代初研制的锂离子二次电池仅用了2～3年的时间[3]。

1971年长寿命，高性能的Li—$(CF)_n$锂电池开发成功，并投入实际应用。1988年日本的锂一次电池的生产额就达到300亿日元[4]。90年代开发出可提供高达4V的单体电池电压，且比能量可达100—200W·h·kg^{-1}，甚至更高并可长期保存，且可在较广泛的温度范围内（－40°C～70°C）工作的锂电池。同时市场的需求量进一步扩大，锂一次电池已广泛应用于电子计算机、

收稿日期：2001-08-24
基金项目：青海省专家基金
作者简介：闫俊美（1975-），女，硕士研究生；杨金贤（1941-），女，研究员，硕士生导师.

(C)1994-2019 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

心脏起搏器、航标灯、以及鱼雷、潜艇、飞机、自动标注日期功能的照像机、卡片式收音机、电子记录本以及用作记忆一补充电源。锂一次电池虽然性能好，但价格昂贵且存在安全性能差、电压滞后和生产条件要求高的问题。

1964年国外就开始研究常温二次锂电池[5]。众所周知，锂是元素周期表金属中原子量最小(6.94)、比重量小(0.534g/cm^3，20°C)、电化学当量最小〔0.26g/(A·h)〕、电极电势最负(−3.045V)的金属[6]。锂作为负极的锂电池具有开路电压高(3V以上)，比功率高(超过200W·h·kg^{-1}和400W·h·L^{-1})，放电电压平稳，适用范围大和使用寿命长等特点。因此在各个领域，特别在尖端技术和国防工业中得到广泛的应用。虽然高活性的金属锂用于锂电池中可得较高的电池势能和较高的理论能量密度，但电极材料的活性越高，电极反应越不可逆；另外在电极充电过程中，金属锂会在锂负极上沉积，产生锂枝晶[7]，造成电池内部短路，使电池燃烧，甚至于爆炸[8]。从热力学角度看，在锂二次电池充电过程中沉积在锂负极上的高纯锂非常活泼，部分锂将会与电解质(或其中的杂质)反应，使锂二次电池的充放电效率很低，从而影响到电池的循环寿命。为解决这两大缺点，80年代初提出了两个方案：一是用高聚物固体电解质代替液体电解质，即所谓的全固态锂二次电池(这种电池并未从根本上消除锂枝晶生成的问题)；另是M.Armand提出的"RocKingchair rechargeable Battery"[6]。

1990年春日本索尼能源开发公司首先使用嵌锂负极材料取代原来的金属锂，避免了电极表面上形成锂枝晶的问题。研制成功一种工作电压达3.6V，质量比能量为78W·h·kg^{-1}，体积比能量为192W·h·L^{-1}，循环寿命达到1200次，月自放电率为12%的新型锂离子蓄电池[9]，并于1991年就迅速实现了商品化。后来加拿大莫里能源公司研制成功C/$LiNiO_2$锂离子蓄电池[10]。这两条使电池安全性和循环寿命得到重大突破的消息令全世界为之一震，使锂离子二次电池研究形成了全球性研究热潮，由于其不仅能保持锂一次电池的优点，而且有灵便、轻巧、循环寿命长、安全性能优、高的单电池电压及高能量密度等优良特性，同时它不含有毒重金属如镉、铅、汞等，对环境无污染，后处理费用低，可回收利用[11]，从而迅速成为当今及未来便携式电子产品的可再充电式电源的主要选择对象之一。

1.2　锂离子电池的前景

随着科技的进步，笔记本电脑，微型计算机，数字照像机，移动电话，医疗器械以及近地轨道的地球卫星和高轨道同步卫星等新型电子仪器设备的发展，对电池产业提出了更高的要求。低成本，高能量密度，高电压，轻型化，使用温度宽(−37°C～60°C)，且循环寿命长，安全性能好的全新的绿色电源成为人们研究的热点，而锂离子二次电池成为市场前景最光明，发展最快的新型蓄电池。仅以日本为例，1993年日本锂离子电池销售额为16亿日元，而到1994年激增为179亿日元，增加了11.2倍，到1995年又翻一番达到339亿日元，到1997年销售额就达到2亿美元，而且1996年锂离子电池的产值首次超过MH—Ni电池，1997年又超过镍镉电池，位居小型充电电池"三驾马车"(指锂离子电池，镍氢电池和镍镉电池)之首。1997年锂离子电池产值约占三种电池总产值的40.9%，而镍氢电池占22.6%，镍镉电池占36.5%，三种电池的增幅分别为45.9%、14.7%，和−4%[12]。预计到2000年日本年产量达到4.09亿只，销售额达1604亿日元[13]。

日本是名符其实的锂离子电池研究的中心。日本的锂电池储能技术研究协会(LIBES，Lithium Battery Storage Technology Research Association)资助了将近一亿两千万美元，并为此制定了详细的新阳光计划。直至1995年，全球锂离子电池为日本独家生产而且产品份额基本上为日本垄断的这种局面得以被打破。以1995年为例，全世界锂离子电池市场规模已扩大到385亿日元，而日本就达到339亿日元，占全世界的88.06%。现在美国、韩国、法国、德国、加拿大、中国等国重点发展了锂离子电池。这些非日本电池企业的发展已经开始对日本锂离子电池

(C)1994-2019 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved.　http://www.cnki.net

的生产和应用市场产生影响[13]。我国从70年代中期开始研制锂二次电池[14]，较早开展此项研究的单位有天津电源研究所和北京有色金属研究总院、厦门大学、复旦大学、武汉大学等，其中天津电源研究所和北京有色金属研究总院目前已能批量生产。除上述科研院所外，还有哈尔滨圣日电源公司、武汉力兴电源有限公司等已宣布有锂离子电池样品推出，并加紧发展，争取尽快形成规模。但就国内的技术水平而言，还相当落后，许多关键原材料还依赖进口，目前的研究大都还集中在锂离子聚合物电池方面。还未见报道负极材料，目前也没有形成稳定的原材料加工工业，国内的研究开发同世界先进国家相比，存在不少差距，锂离子电池在我国实现产业化仍面临许多障碍[15]，锂离子电池的研究和发展缺乏强有力的投入和统一的组织协调。

2 电极材料概述

锂离子电池的开发与研究主要集中在相关的活性材料，其活性材料主要包括锂离子电池的正极材料、负极材料和电解质体系。电池组成材料的性能和制备工艺很大程度上决定了锂离子电池性能（尤其是正极和负极材料尤为重要），所以锂离子电池的研究焦点是正负极材料的研究，下面对锂离子电池组成部分的研究状况做一简单介绍。

无论是正极材料或是负极材料都应该具备以下特征[1]：

1）在与锂离子的反应中有较大的可逆Gibbs能，这样可以减少由于极化造成的能量损耗，并且也可以保证具有较高的电化学容量；

2）锂离子在其中有较大的扩散系数，这样可以减少由于极化造成的能量损耗，并且也可以保证较快的充放电；

3）材料结构在充放电电压范围内的稳定性好，这样可以保证锂离子电池的循环寿命；

4）材料的放电电压平稳性好，这样有利于锂离子电池的广泛应用。

2.1 锂离子电池正极材料

锂离子电池的正极材料主要为：(1)嵌锂过渡金属氧化物。主要针对于锂镍氧体系、锂锰氧体系和钒氧化合物及其衍生物以取代成本较为昂贵的$LiCoO_2$，这类材料具有较高的化学电位，并且是具备拓扑化学反应特征的插层化合物，一般此类化合物为层状结构或尖晶石结构。(2)嵌锂金属硫化物Li_xMS_2(M：Mo、V、Ti、Fe)等。(3)其它，如钒酸盐系列、钛酸盐系列和磷酸盐系列[16]。

2.2 锂离子电池负极材料

锂离子电池作为一种新型的高能电池在性能上的提高仍有很大的空间，而碳材料性能的提高是其中的关键[17]。

在锂离子电池的发展过程中，研究的负极材料主要有四类：1是金属氧化物；2是金属硫化物；3是碳材料如天然石墨、石油焦炭、热解炭、碳纤维等；4是过渡金属锂氮化物[18]。

1973年就有人提出以碳作为嵌锂材料，但直到1990年索尼公司一石油焦炭作为负极，才使锂离子电池的研究进入实用化阶段。由于碳材料具有嵌锂电位低，来源丰富，价廉易得，无毒无污染的优点，从而掀起了世界范围的研究热潮。

2.3 锂离子电池电解质

在电解质的研究中，人们在寻找粘度更小、介电常数更大和稳定性更好的非水电解质，同时也在研究水电解质体系和高分子固体电解质。在高分子固体电解质的研究中也进行了复合材料的研究，从广义上讲，按电解质的不同可分为锂离子有机电解液电池和锂离子聚合物电池，前者使用液态电解质，而后者使用固态电解质。目前，日本的Sony、A&T Battery和Matsushita等生产厂家代表了国际锂离子有机电解液电池的技术水平，而在锂离子聚合物电池方面，则被美国的Bellcore公司等占领[15]。液态电解质主要采用锂盐和混合有机溶剂所组成的材料，如$LiClO_4$/PC(碳酸丙烯酯)+DME(二甲基

(C)1994-2019 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

乙二醇)、PC+DME+EC(碳酸乙烯酯)、EC+DEC(碳酸二乙酯)、$LiAsF_6$/EC+THF(四氢呋喃)等。有些专家认为,$LiClO_4$是强氧化剂,使用很不安全,PC在蓄电池中因反应性强,易进入碳夹层,用于锂离子电池也不可取。$LiPE_6$是适宜的用盐,1～2mol/L的$LiPF_6$/EC+DMC是目前公认的最佳电解液[19]。但由于$LiPF_6$制备相当复杂,价格昂贵,因此寻找低成本的适用电解质仍然是一项十分重要的课题。电解质的稳定性也是当前研究锂离子蓄电池的一个关键技术。作为固态电解质因具有良好的化学、电化学稳定性和粘弹性、加工性,无电解液的渗漏问题,并可以做成任意形,所以它更能满足便携式电子产品日益微型化的要求而成为锂离子固态电解质电池研究的热点和锂离子电池的一个重要分支。

3　锂离子电池的设计

锂离子电池的设计主要考虑以下三点:安全性、性能和成本。其中安全性最为重要。为了提高和确保液态锂离子电池的安全性,在电池内部通常采取4种安全措施[20]:

(1) PTC聚合物开关——一种正温度系数的聚合物热敏元件,当电池外短路或电流过大时,由于温度升高,电阻急剧增大,从而使通过电池的电流降低到安全的水平,同时可避免电池的意外损坏。

(2) 电流中断装置——电池过充放引起电池内压升高时,电流中断装置启动,使电流自动切断,电池停止过充放,防止电池内压不断升高。

(3) 防爆安全阀——电池停止充放电后其内压继续上升时,安全阀自动开启放气使电池内压降低,以避免电池内压过高引起爆炸。

以上3种安全装置通常被一一起设计安装在电池安全帽内。

(4)专用隔膜——用于隔离正负极仅允许锂离子通过,并且当电池发生异常引起隔膜温度过高时,隔膜孔隙收缩闭塞阻止锂离子通过,阻碍正负电极相互之间锂离子脱出/插入电化学过程的继续进行,对电流起热熔断作用。

生产电子设备的厂家在设计应用锂离子二次电池时应充分注意到以下几点[21]:

(1) 锂离子电池的大电流放电特性不理想,使用时对其放电电流应加以控制。

(2) 该类电池的充电控制方式为定电流、定电压方式,在设计充电线路时应予以考虑。

(3) 锂离子电池对过充电和过放电的耐受性差。

(4) 锂离子电池的价格比较高,现在还只用于"高档机型"的个人电脑和便携式通信设备等装置中。

美国交通部建立了一系列的检测规定。Underwriters Lab. (UL)和一工业专家组建立了UL1642标准,规定对锂离子电池进行机械性能、电子学性能和对环境的一系列检测,同时IEC(International lectrotechnical commission)二次电池专家也起草了一新标准,使之更适用锂离子电池的全面检测,包括一般状态下使用的安全检测和恶劣条件下或明显误用时的滥用(abuse)检测。安全性设计最关键应优先考虑锂离子电池系统的热稳定性。如果安全性或滥用检测不引起内热,那么电池肯定是安全的。当电池的尺寸增大时,电池表面积与体积的比减少,内部产生的热量大于向外的传热,因此对于大尺寸的电池出现了一系列的设计专利。

4　存在问题

锂离子电池目前存在的主要问题是快充放电性能差、价格高和过充放电保护问题。如何降低材料成本、改善电池的快充放电性能及生产工艺的最优化是关键问题。

锂离子电池存在的另一问题是过充放电保护。锂离子电池在过充或滥用的条件下,亦可能发生安全性的问题。因此为确保锂离子电池的安全性,必须用集成电子线路来保护,此法虽然有效,但增大了电池的成本和体积。这个问题尚需继续研究。

我国是个电池大国,而非电池强国。在对外贸易以及与世界化学电源领域的接触过程中,

(C)1994-2019 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved.　http://www.cnki.net

我们不得不痛苦地承认还存在着很大的差距。发达国家正在逐步把污染严重、劳动强度高的电池生产部分转向我国，并利用我们内部企业间的相互竞争，以极低的价格购买我们生产的电池。反过来，他们技术含量高，清洁无污染的电池品种又因我们无力生产而在中国市场获得高额利润，同时，他们通过对专利技术和知识产权等把握的技巧，使我们先进电池技术的研究生产举步维艰。有时，尤其在消息闭塞的情况下不得不付出很大的代价[22]。为了改变这一现状，我们必须以信息和技术来取胜，把握正确的方向，提高电池质量。进而提高产品的竞争力和价格，振兴我们的电池工业。国内锂电池的发展虽然受到资金短缺、国内工业化基础薄弱以及与电池配套的用电器市场自我开发不足等因素的限制，产业化速度与国外发达国家特别是日本相比，尚有一段距离，但目前的研制开发及产业化进程正在加快，现已有多家单位开展了锂离子电池的中试工作，并正在向产业化方向发展。

参考文献：

[1] 李阳兴，等. 锂离子电池的研究与开发. 第四届中国国际电池技术交流会/展览会论文集[C]，北京：1999：200-202.

[2] 周恒辉，等. 锂离子电池电极材料研究进展[J]. 化学进展，1998，10(1)：85-94.

[3] 宋文顺. 化学电源工艺学[M]. 北京：中国轻工业出版社，1998. 1-2.

[4] 马培华. 近年来锂电池的开发和应用[J]. 盐湖研究，1990，3：46-56.

[5] 高虹，等. 锂离子电池阴极材料Li_xNiO_2合成[J]. 功能材料，1998，29(5)：555-557.

[6] 张胜利，等. 锂离子电池的研究与发展[J]. 电池工业，1999，4(1)：26-28.

[7] Takehara Z and Kanamura K[J]. Electro Acta，1993，(38)：1-169.

[8] 赖琼钰，等. 摇椅锂离子二次电池及其嵌入式电极材料[J]. 化学研究与应用，1998，10(1)：21-26.

[9] 汪继强. 锂离子蓄电池技术进展及市场前景[J]. 电源技术，1996，20(4)：147-151，167.

[10] Dahn J. R，et al[J]. J. Electrochem. Soc.，1991，137，2207.

[11] 马千里，顾利霞. 锂电池的研究进展[J]. 材料导报，1999，13(6)：28-30.

[12] 尹大川，等. 锂离子电池正极负极材料研究进展[J]. 功能材料，1999，3(6)：591-594.

[13] 任学佑. 锂离子电池的新进展[J]. 电池，1997；27(4)：188-191.

[14] 任泽民. 国内外锂二次电池进展[J]. 电源技术，1992(3)：10-11.

[15] 闫建中，杨建立. 对我国锂离子电池(LIB)产业化的探究[A]. 第23届全国化学与物理电源学术会议论文集[C]. 河南：1998，360-361.

[16] 杨晓西，等. 锂离子电池及其材料的发展近况[J]. 华南理工大学学报(自然科学版)，1999，27(5)：52-58.

[17] 孙春文. 锂离子电池的研究进展[J]. 现代化工，1999，19(6)：12-14.

[18] Takahisa S，et al. Study of $Li_{3-x}M_xN$(M：Co，Ni or Cu) system for use asanode material in lithium rechargeable cells[J]. Solid State Ionics 86-88，1996，785-789.

[19] Min Topics，Currend Trend in Li-Ion Battery [J]. Techno Japan，1994，27(3)：58-60.

[20] 吴国良，等. 锂离子电池及其电极材料的研制[J]. 电池，1998，28(6)：258-262.

[21] 张达明，等. 锂离子二次电池[J]. 电源技术，1997，21(3)：134-135.

[22] 解晶莹，张全生. 化学电源的网上信息[J]. 电源技术，1998，22(6)：250-265.

(C)1994-2019 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

Development and Prospects of Lithium Battery

YAN Jun-mei, YANG Jin-xian, JIA Yong-Zhong

(*Xi'an branch, Institute of Salt Lakes, Chinese Academy of Sciences, Xi'an* 710043, *China*)

Abstract: The progress of Lithium battery, the development of researches on materials of lithium-ion battery for cathode、anode and electrolyte are introduced in this paper, at the same time lithium-ion existing problems is battery and prospects are also outlined.

Key words: Lithium battery; Development; Prospects

简讯

"青海盐湖资源综合利用技术研究开发中心"在中国科学院青海盐湖研究所挂牌成立

2001年9月28日上午,"青海盐湖资源综合利用技术研究开发中心"揭牌暨成立仪式在中国科学院青海盐湖研究所举行。

"青海盐湖资源综合利用技术研究开发中心"为青海省省级技术研究开发中心,该中心的成立,将充分利用现有技术基础,积极创造条件,根据优势互补,利益共享的原则,通过产学研联合,建立双边、多边技术协作机制,建成面向国内外开放式的盐湖资源综合利用技术研究开发中心,从而加速形成有利于技术创新和技术成果转化的有效运行机制,利用技术和人才优势,积极推进新技术、新产品的商业化、产业化,把"中心"建成为盐湖资源开发的技术创新源。

"青海盐湖资源综合利用技术研究开发中心"以市场为导向,以技术开发、创新和科技成果转化、扩散为宗旨,主要从事将具有市场前景和商业价值的科技成果进行后续的工程化研究及系统集成工作,着重开发使科技成果转化为适合规模生产的共性技术和关键技术,推动和加速科技成果的商品化、产业化,为企业生产技术改造、产品升级换代以及引进、消化、吸收国外先进技术提供技术支撑。

"青海盐湖资源综合利用技术研究开发中心"的主要任务是:针对中国盐湖资源开发中急需解决的钾盐回收和钾、镁、硼等共生资源的综合利用和高值开发的重大问题,持续不断地为规模生产提供成熟配套的技术工艺、技术装备和新产品。积极帮助盐化企业利用国内外先进技术;与企业相结合,进行引进技术的消化、吸收和创新。聚集、培养和培训高质量的工程、技术和管理人才,促进优秀人才的双向流动。积极承担国家、地方、行业的重大科技任务,以及企业、科研机构委托的工程技术以及设计和试验任务;为相关行业和企业的发展提供信息和技术咨询、技术经济评估等服务。利用自身的技术优势,积极推进新技术、新产品的商业化、产业化,推动高新技术产业的形成与发展。和开发盐湖资源技术先进的国家开展国际合作与交流,力争在技术、产品、市场、人才、管理等方面与国际接轨。

(供稿:宋粤华)

(C)1994-2019 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved.　http://www.cnki.net