

# 可充电锂离子电池的应用和研究进展

林 玮

(南京市栖霞中学, 江苏南京 210000)

**摘要:** 人们对便携式电子设备日益增长的需求推动了可再充电固态电池技术的发展。本文选择了对可充电锂离子电池系统展开研究。因为, 可充电锂离子电池系统能提供高能量密度, 灵活和轻便的设计, 并且寿命比同类电池技术更长。本文首先简要介绍了可充电锂离子电池的发展情况, 并在此基础上陈述了目前可充电锂离子电池的研究策略和实现技术。

**关键词:** 可充电锂离子电池; 便携式电子设备; 锂固体聚合物电解质; 可充电锂离子电池的结构

可充电锂离子电池作为便携设备、娱乐设备、计算设备和通讯设备的关键部件, 为当今信息、流动社会所必需。遗憾的是, 现有的这些电池技术理论(例如镍—镉、镍—金属氢化物或锂离子)的发展远远不能满足人们对高性能电池的需求。

## 一、早期的可充电锂离子电池

20世纪80年代以来, 人们进入了可充电锂离子电池作为电源供电的时代。最初使用基于锂金属作为电池阳极的原因是因为锂是最具正电性的电极( $-3.04V$ 与标准氢电极相比)以及最轻(重量 $M46.94g/mol$ , 和比重 $r40.53g/cm^3$ )的金属。可以理解, 正是因为锂所具备的特性, 该物质有利于实现高能量密度存储系统。也正因为锂所具备的高容量和可变放电率特性, 可充电锂离子电池得到飞速发展。人们能够从手表, 计算器或植入医疗设备等小容量

的可移动设备的电源部件上看到可充电锂离子电池的身影。

## 二、电化学插层可充电锂离子电池

大致在同一时期, 也就是1980年以后。很多无机化合物被证明能与碱金属发生可逆反应。这类材料, 被学术界命名为插层化合物。可以确认, 插层化合物的发现及其可逆反应特性的研究为高能可充电锂离子电池系统的突破性进展提供了可能。

1972年, 埃克森美孚开始研究以二硫化钛作为正极材料, 锂金属作为负极材料和锂二高氯酸盐作为电解质的电池技术。

1980年~1990年左右, 由Scrosati等人在实验室成功实现所谓的锂离子或摇椅技术。由于锂是以离子状态而不是金属状态存在的, 这就解决了枝晶问题。该技术的使用, 从一定程度上解决了可充电锂离子电池的安全性问题。需要强调的是, SONY公司于1990年代初商业化创作了 $C/LiCoO_2$ 摇椅电池。采用该技术的锂离子电池, 潜在电压超过 $3.6V$ (碱性系统的三倍), 重量能量密度高达 $120-150Whkg^{-1}$ (通常的镍—镉电池的两倍至三倍), 现今的大多数高性能便携式电子设备中都使用这种电池。

## 三、干燥聚合物电解质可充电锂离子电池

锂固体聚合物电解质(Li-SPE)电池用干燥的聚合物电解质替代液体电解质。但这种技术仅限于大型系统(电力牵引或备用电源), 而不适于便携式设备, 因为它的使用条件需要高达80摄氏度。之后不久, 有几个团队试图开发出锂混合聚合物电解质

[3]王威.4种辛辣蔬菜抗氧化活性的研究[J].食品与发酵工业, 2001(5): 123-126.

[4]勃拉特 AH.有机合成(第二集)(中译本)[M].北京:北京科学出版社, 1964, 321.

[5]严敏, 李崎, 顾国贤.利用DPPH自由基清除率评价啤酒内源性抗氧化能力[J].食品工业科技, 2005, 26(8): 82-83.

[6]徐清萍, 敖宗华, 陶文沂.恒顺香醋DPPH自由基清除活性成分研究[J].中国调味品, 2004(7): 19-23.

[7]Duong HQ, Hwang JS, Kiln III, Seong YS, Bae I.BML-275, an AMPK inhibitor, induces DNA damage, G2 / M arrest and apoptosis in human pancreatic can Cef cells.Int J Oncol, 20 12.

[8]Gordon T.The role of neurotrophic factors in nerve

regeneration.Neurosurg Focus 2009, 26(2): E3.

[9]Heaton MB, Mitchell JJ, Paiva M, Walker DW.Ethanol-induced alterations in the expression of neurotrophic factors in the developing rat central nervous system.Brain Res Dev Brain Res, 2000, 121(1): 97-107.

[10]Hoke A.Mechanisms of Disease: what factors limit the success of peripheral nerve regeneration in humans?Nat Clin Pract Neurol, 2006, 2(8): 448-454.

[10]Zhang F, Lu YF, Wu Q, Liu J, Shi JS.Resveratrol promotes neurotrophic factor release from astroglia.Exp Biol Med (Maywood), 2012, 237(8): 943-948.

(Li-HPE) 电池, 希望从聚合物电解质技术带来的优势中受益而消除使用锂金属产生的危害。遗憾的是, 受限于金属锂枝晶的安全隐患, 虽然有像 Valence 和 Danionics 这样的大公司参与开发这些聚合物电池, 但仍从未在工业规模上实现 HPE 系统。

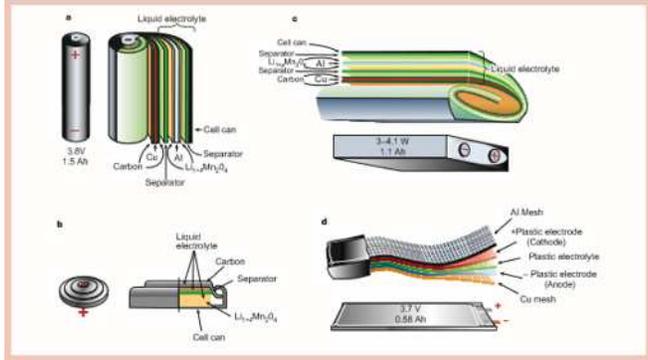


图 1 可充电锂离子 HPE 电池

Bellcore 等研究人员在液体锂离子系统中引入了高分子电解质。他们开发的第一个可靠实用的可充电锂离子 HPE 电池, 被称为塑料锂离子 (PLiON)。其与通常硬币、圆柱形电池结构或棱柱型电池结构 (如图 1 所示) 有很大不同。自九十年代末以来, 这种具有多功能性, 灵活性和亮度的薄膜电池技术已经在商业上开发, 并且在电子小型化的持续趋势中具有许多潜在的优点。

#### 四、可充电锂基电池的国内外研究现状与动态

第一个商业电池在 20 世纪 80 年代由松下推出; 这是基于 Wood 的金属 (Bi, Pb, Sn 和 Cd 的低熔点合金), 其循环性能随着放电深度的增加而下降。虽然在重量比容量方面具有吸引力, 但 Li 合金受到大的 Li 驱动体积波动 (高达 200%) 引起的循环性问题的影响而导致分解, 从而导致颗粒之间的电接触的损失。

富士将无定形锡复合氧化物 (ATCO) 作为负极的新型锂离子电池技术 (STALION) 进行商业化使用。这在约 0.5V 下可逆地与 Li 反应, 并且具有比石墨高两倍的比容量。ATCO 电极的原位 X 射线衍射研究得出的结论是, 这些复合材料中的 Li 反应机理是 Li 通过初始不可逆过程的氧化物分解形成紧密混合的  $Li_2O$  和金属 Sn, 随后进行 Li 合金化反应以形成嵌入  $Li_2O$  基体内的  $Li_{4.4}Sn$  的纳米体系。事后证明这一新技术并未获得市场认可。

在此基础上, 富士公司又提出利用过渡金属钒酸盐  $M-V-O$  的特殊性质 (即低电位的大容量) 可充电锂基电池实现技术。后来有几个团队, 如 Poizot 等人重新研究了锂金属氧化物的反应性质。令人惊讶的是, 他们发现了一个众所周知的锂电化学活性氧化物, 但这些与在过去 30 年的锂插入-脱出或锂合金的过程无关。

无论考虑的电池技术如何, 其性能 (例如, 电池电位、容量或能量密度) 的衡量与形成正极和负极的材料固有特性有关。循环周期和寿命依赖于电极和电解质之间的界面的性质, 而安全

性是电极材料和界面稳定性的一个体现。与成熟的电池技术相比, 如铅酸或镍-镉电池, 可充电锂基电池技术仍处于起步阶段, 在未来十年中有很大的改进余地。这种改进应来自电池化学和电池工程的变化。活性化学的进展归功于固态化学家在新插层电极的设计和制备中的创造力和创新。

#### 五、可充电锂基电池的结构和固态电解质

##### (一) 正极材料

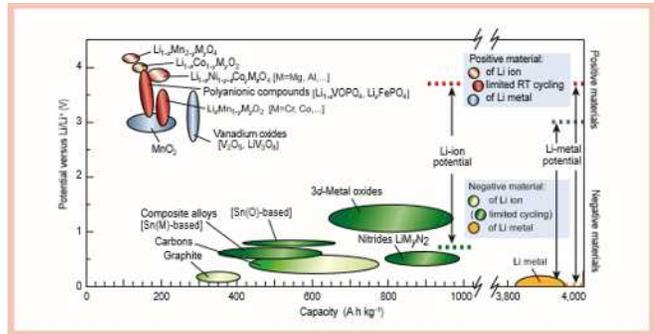


图 2 可充电锂金属的正极选择

正极的选择取决于我们是否处理可充电锂金属或锂离子电池 (图 2)。可充电可充电锂基电池, 由于利用金属锂为负极, 正极在电池组装之前不需要锂化。相反, 对于锂离子电池, 因为碳负极是空的 (没有 Li), 正极必须作为锂的来源, 因此需要使用在空气中性能稳定的锂基插层化合物来组装电池。虽然可充电  $Li-SPE$  电池主要使用无锂  $V_2O_5$  或其衍生物作为正极, 但  $LiCoO_2$  才是商业锂离子电池应用最为广泛的, 大约 4V 的脱嵌和插层锂。

最初, 层状  $LiNiO_2$  被纳入考虑, 因为  $LiNiO_2$  的比容量比  $LiCoO_2$  更高。但出于安全原因, 该想法被搁置, 因为有机电解质在塌陷的锂离子  $LiNiO_2$  结构发生放热氧化。脱锂的  $LiCoO_2$  比  $LiNiO_2$  对应物更具有热稳定性。因此, 在  $LiNi_{1-x}Co_xO_2$  中使用 Co 替代 Ni 材料, 为安全问题提供了部分解决方案。

虽然  $LiCoO_2$  超过 0.5 锂的可逆剥离是可行的, 但出于安全原因 (商业截止限制在 4.2V 左右) 商业应用的剥离被限制在该值。为了规避这些安全和容量问题, 人们研究了几个方法。其中由 Ni 或 Co ( $Al$ 、 $Ga$ 、 $Mg$  或  $Ti$ ) 的电化学惰性二价、三价或四价阳离子替代物成功地稳定了层状结构框架。这导致自称是安全材料  $LiMn_{2-x}Al_{4-y}F_yMg_{x/2}O_2$  的出现。

尖晶石  $LiMn_2O_4$ , 虽然容量比  $LiCoO_2$  少大约 10%, 但其在成本上具有优势, 被认为是“绿色” (即从材料来源丰富, 无毒) 材料。由于在高温下的循环和储存性能有限, 其应用已被推迟, 最近通过合成双重取代  $LiMn_{2-x}Al_xO_{4-y}F_y$  尖晶石以及通过改变它们的表面化学性质来克服这些使用障碍。

##### (二) 负极材料

由于众多的化学 (热处理) 或物理 (机械加工) 修饰, 碳负

极材料的电化学性能不断提高。与石墨的实际  $350\text{mAhg}^{-1}$  值比较(复合化合物  $\text{LiC}_6$  为  $372\text{mAhg}^{-1}$ )，可逆容量达到约  $450\text{mAhg}^{-1}$ 。同时，正在进行的研究工作主要集中在寻找碳替代品，希望寻找到的碳材料相比于  $\text{Li}/\text{Li}^+$  而言具有更大的容量和更积极的层间电压，以尽量减少任何高表面积镀锂在快速充电结束时的风险。

在各界科研工作者的努力下，锂过渡金属氮化物应运而生。这种化合物  $\text{Li}_{3-x}\text{Co}_x\text{N}$  拥有大的、稳定的可逆容量 ( $600\text{mAhg}^{-1}$ )，其拥有作为一种新的阳极材料的潜力。此外， $\text{Li}_{3-x}\text{Co}_x\text{N}$  的使用受到处理这种湿敏性负极的限制性制造要求的限制。

### (三) 聚合物和液体电解质

除了电极之外，通常是指包含盐和溶剂的溶液的电解质构成电池的第三关键部件。尽管电解质的作用通常被认为是微不足道的，但其选择实际上是至关重要的，而且是基于我们是处理聚合物或液体锂离子可充电电池的不同标准。例如，使用锂离子电池的高度氧化 ( $>4\text{V}$  对  $\text{Li}/\text{Li}^+$ ) 正极材料需要在热力学稳定性 ( $3.5\text{V}$ ) 之外良好运行的电解质组合。这就是为什么当时的人们忽视了正极材料的原因。但幸运的是，这种电解质稳定性是动态控制的，使得能够使用高达  $5.5\text{V}$  电位的非水系电解质。类似地，使用聚合物电解质而不是液体电解质，提高了与聚合物的电化学稳定性相关的进一步选择标准。有许多可用的液体溶剂，各自具有不同的介电常数和粘度，并且我们可以选择特定溶剂加强电解质的离子导电性。相比之下，只有几种  $\text{Li}$  基盐或聚合物可供选择，最常用的是基于聚环氧乙烷 (PEO)。旨在平衡这种不足的研究工作的结果，这决定了目前电解质的研究和开发水平。

### (四) 电极—电解质界面

通过选择性地使用适当的现有或新材料充当负极和正极，改善锂离子电池密度。然而，优化电极材料只是改进实际电池中的第一步。实际上，虽然电池的能力取决于电极的结构或电子行为，但是电池寿命不良主要是由电极—电解质界面发生的副反应造成的。因此，相对于改变液体或聚合物电解质介质的化学稳定性，掌握任何新的电极材料需要通过表面化学来控制电极—电解质界面，这与设计新材料一样重要。相比之下，与之具有同等关键作用的正极接口几年来几乎没有受到重视。其重要性被锂离子技术提升，其中高电压超过电解质氧化的电化学电阻，甚至会导致其催化驱动的分解。因此，控制电极表面以改变其对电解质分解的催化活性是至关重要的。为解决这个问题而开发的策略是通过使用化学或物理手段，采用无机或有机物涂层将电极颗粒封装。该概念成功应用于尖晶石  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ ，其基础是最小化与电解质直接接触的活性材料的表面积。涂层必须允许  $\text{Li}$  离子的自由扩散，并且绝缘性质必须足够薄以允许电子穿透。同样相关的是填料添加剂在聚合物电解质中的不可解释的作用，这显著降低了与  $\text{Li}$  接触的界面阻抗。

### (五) 固态电解质 (SPEs)

固态电解质 (SPEs) 是基于聚合物—盐络合物的离子传

导单相或(纳米)复合体系。其不存在添加剂、溶剂或液体电解质等液体组分。它们可以通过溶剂浇铸，热压，层压，挤出或甚至通过原位聚合来制备。把聚环氧乙烷及其共聚物作为 SPEs 的合适基质的研究已经进行多年。PEO 是其玻璃化转变温度  $T_g$  和熔点  $T_m$  分别在约  $-60^\circ\text{C}$  和  $65^\circ\text{C}$  附近的半结晶聚合物。其相对高的介电常数(在非晶相中  $\epsilon = 8$ ) 使其能够溶解锂盐。一般来说，盐的存在增加了聚合物无定形部分。在完全无定形的 PEO-盐体系的情况下可以增加  $10^{-5}\text{Scm}^{-1}$  电导率值。在基于 PEO 的电解质中形成(纳米)复合体系的分散可能是提高热稳定性，化学稳定性和机械稳定性的最有效方法，以减少结晶的倾向。在制备过程中，将许多微米级和纳米级的无机氧化物加入到聚合物中，包括绝缘  $\text{SiO}_2$ ， $\text{Al}_2\text{O}_3$  和  $\text{TiO}_2$ ，超导导电沸石，锂离子玻璃，以及近来的诸如  $\text{LiNbO}_3$  或  $\text{BaTiO}_3$  的压电陶瓷。另外填充剂也可以提高离子电导率。这种效应取决于填充粒子尺寸，其必须低于  $1\mu\text{m}$ 。几年前，LiBOB 已经用于制备 PEO 体系的 SPEs 部分，还有使用  $\text{Al}_2\text{O}_3$  的纳米复合体系。与此同时，也有学者开发了替代 PEO 制造固体聚合物电解质的聚合物。所有这些基质都含有环氧乙烷单元，包括聚乙二醇 (PEG)，聚环氧乙烷-甲基醚甲基丙烯酸酯 (PEOMA) 和聚乙二醇烷基丙烯酸酯，并且可以获得与 PEO-盐络合物相似的电导率。

最近，Ohno 提出了一种基于聚合离子液体的新型固体电解质。该固态电解质通过适当的 ILs 自由基聚合获得固态电解质。为了仅利用阳离子迁移率，两性离子液体也被认为是可聚合的靶。由此，人们研究出含有有机硼单元作为受体的新的聚合离子液体。相对于等摩尔含量的有机硼组合，LiTFSI 聚合物的电导率在  $50^\circ\text{C}$  温度下高达  $3 \times 10^{-3}\text{Scm}^{-1}$ ，传输数高达 0.87。因此在基于 L 膜的情况下，一些取代基的离子捕获明显比基于 PEO 的电解质更有效。

## 六、结语

消费者需要具有较大自主性的更薄、更轻、空间更有效和形状更柔软的电池。这种需求将继续为开发新的电池配置和新化学物质提供助力。在这次调研中，我们希望能够传达一个信息，即能源储存领域的发展速度可能比以往任何时候都要快。由现今最先进的锂离子技术提供的重量、尺寸和设计灵活性的优势，对于设计工程师致力于开发高效，经济的微型技术而言都是一个很好的例证。基于锂的电池化学相对较年轻，因此是一个令人兴奋的挑战领域。不仅固体化学领域，该方向的努力应该是高度多学科的，在有机和无机化学、物理、表面科学和腐蚀领域都有很强的根基。通过材料设计，我们可以期待能量密度的显著提高。虽然设计新材料可以是直观的或基于化学概念，但是将这些努力与能够对预期化合物进行带结构计算的理论家的努力相结合将是非常有益的。