

特约专栏

锂离子电池及相关材料进展

黄学杰

(中国科学院物理研究所, 北京 100190)

摘 要: 新能源技术对人类社会未来可持续发展至关重要, 锂离子电池可望大规模应用于电动汽车和太阳能、风能等清洁能源的储存。电动汽车电池还面临重量、体积、寿命、安全、成本和系统可靠性等诸方面的挑战。评述了钴酸锂、锰酸锂、三元材料和磷酸铁锂等正极材料; 石墨、钛酸锂等负极材料; 电解质材料和隔膜材料等的研究和应用, 重点介绍了正极材料的掺杂和表面修饰改性技术。并对电池技术的进步和新一代锂离子电池应用于电动车辆和智能电网的前景进行了展望。

关键词: 锂离子电池; 正极材料; 掺杂; 表面改性; 负极材料; 电解质; 隔膜

中图分类号: TM911.48 **文献标识码:** A **文章编号:** 1674-3962(2010)08-0046-07

Li-Ion Battery and Its Key Materials

HUANG Xuejie

(Institute of Physics, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100190, China)

Abstract: New energy technologies are critical to the realization of energy future that is compatible with sustainable development goal. Lithium ion battery has various combinations of cathode and anode materials. it is becoming the key enabling technology for electric vehicles and the large scale deployment of renewable energy sources such as wind and solar. The paper summarizes LiCoO_2 , LiMn_2O_4 , $\text{LiNi}_x\text{Co}_{1-x-y}\text{Mn}_y\text{O}_2$, LiFePO_4 , carbonaceous anode materials, $\text{LiTi}_5\text{O}_{12}$, electrolytes and separators. The doping and surface modification technologies for cathode materials are highlighted. New generation Li-ion batteries will be suitable for EVs and smart grid applications in the near future.

Key words: Li-ion battery; cathode material; doping; surface modification; anode materials; electrolyte; separator

1 前 言

自 1990 年代初日本 SONY 公司成功将锂离子电池实现商业化后, 锂离子电池在电子产品领域得到了广泛的应用。不同于传统蓄电池, 锂离子电池的材料体系非常丰富, 如正极材料有钴酸锂 (LiCoO_2)、锰酸锂 (LiMn_2O_4)、三元材料 ($\text{LiNi}_x\text{Co}_{1-x-y}\text{Mn}_y\text{O}_2$)、以及磷酸铁锂 (LiFePO_4) 等, 负极材料有石墨、硬碳、钛酸锂 ($\text{LiTi}_5\text{O}_{12}$) 等, 相关材料组合形成了丰富的锂离子电池系列产品。与其他传统蓄电池相比, 它的比能量高、大电流放电能力强、循环寿命长, 且储能效率可以达到 90% 以上, 这些特性决定了其在新能源汽车、电能质量调节及小型分布式电站方面将具有良好的应用前景。材料技术的进步是锂离子电池发展的基础, 本文将就锂离子电池正极材料、负极材料、电解液和隔膜材料进行评述, 并就车用和储能电池的现状和未来进行了评述和展望。

2 正极材料

2.1 几种正极材料

首先获得商业应用的锂离子电池正极材料是层状 LiCoO_2 , 由 Goodenough 小组于 1980 年首先报道^[1]。随后, 层状结构的 LiNiO_2 ^[2], $\text{LiNi}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_2$ ^[3-4], $\text{LiNi}_x\text{Co}_{1-2x}\text{Mn}_x\text{O}_2$ ^[4], 具有正尖晶石结构的 4 伏 LiMn_2O_4 ^[5], 橄榄石结构的 LiFePO_4 ^[6] 逐步走向应用。尖晶石结构的 LiMn_2O_4 由于具有较高的锂离子扩散系数和三维的锂离子通道而成为动力电池正极的一个选择。后来大量的研究使聚阴离子材料 LiFePO_4 成为动力电池正极的首选。

LiCoO_2 具有电化学性能稳定, 易于合成等优点, 目前仍是商品锂离子电池中应用量最大的正极材料, 对应的电池产品应用于各种小型电子设备, 如移动通讯、便携式录放设备、便携式电脑、数码照相机、摄像机等, 我国年产即达 6 000 t 以上。但由于采用该材料的电池安全性与耐过充性差, 加之 Co 的资源稀缺, 价格高, 所以难以成为大容量车用和储能锂离子电池正极材料。

近来, 三元材料因成本和性能优势已开始部分取代

LiCoO_2 , 如 $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ 就是这类三元材料的一种。成本较 LiCoO_2 低, 性能基本接近, 甚至在有些方面还优于 LiCoO_2 , 其比容量可以达到 $160 \text{ mA} \cdot \text{h/g}$ 以上, 安全性也相对更好, 可用于手机电池、动力电池等多种领域。由于三元材料随着 Ni, Co, Mn 三种元素比例的变化显示出不同的性能, 所以该类材料可以衍生出多种正极材料, 如 $\text{LiNi}_{0.4}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.4}\text{O}_2$, $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$, $\text{LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.3}\text{O}_2$ 等, 可以满足不同产品的需求, 目前我国三元材料年产量已达几千 t。

尖晶石型 $\text{Li}_x\text{Mn}_2\text{O}_4$ 成本更低, 热稳定性和抗过充电性能高于 LiCoO_2 和 $\text{LiNi}_x\text{Co}_{1-x-y}\text{Mn}_y\text{O}_2$, 具有三维隧道结构, 比层间化合物更利于 Li^+ 的嵌入与脱出, 适用于高功率动力电池。缺点是高温下循环性差, 贮存时容量衰减快。为了克服此缺点, 可利用其它一些金属离子部分代替 Mn, 减小材料表面积以降低颗粒与电解液的接触面积, 还可以利用尖晶石颗粒的表面修饰改性处理, 以及引入与电极兼容性更好的电解液等, 也可以同时采用多种改性方法, 使材料高温循环性能得到大幅度提高。日本目前的车用动力电池以 $\text{Li}_x\text{Mn}_2\text{O}_4$ 为主, 应用于从电动自行车到日产 Leaf, 三菱 i-MiEV 等多种车型。我国的 $\text{Li}_x\text{Mn}_2\text{O}_4$ 年产量超过 2 000 t, 主要用于低容量手机电池和电动自行车电池, 少量应用于汽车电池。

LiFePO_4 等磷酸盐聚阴离子化合物具有成本低、资源丰富、结构稳定性与热稳定性高、循环寿命长等优点, 使用热解碳对材料进行包覆并减小材料颗粒尺寸, 倍率性能可得到明显提高, 可作为高功率型电池用于各类电动车。Valence, Phostech, A123 等企业的 LiFePO_4 量产较早, 并且 Valence 和 A123 都在江苏建厂。我国 LiFePO_4 的 2009 年产量估计达到 800 t 以上, 台湾地区也有多家企业生产销售。该材料具有较高的理论比容量、优良的循环性能和安全性能, 业界一致看好 LiFePO_4 在车用电池领域的发展前景。目前该材料产业化技术尚未完全成熟, 材料性能和产品质量一致性问题正在提高的过程中, 而且发展很快。

2.2 正极材料的掺杂研究

掺杂是改变正极材料电化学性能的主要途径之一, 有多种元素如 $\text{Ni}^{[7-8]}$, $\text{Mn}^{[9-10]}$, $\text{Mg}^{[11-13]}$, $\text{Cr}^{[14]}$, $\text{Al}^{[15-16]}$ 等被应用于 LiCoO_2 的掺杂。Al 掺杂能够有效抑制 Co 在 4.5 V 时的溶解, 以及降低锂离子嵌入时 c 轴和 a 轴的变化。Ceder 等人^[15] 首先观察到在 $\text{LiCo}_{1-y}\text{Al}_y\text{O}_2$ 中随着 Al 的掺入, 脱嵌锂离子的电位升高现象, 这是由于 Al^{3+} 没有 3 d 轨道与氧轨道杂化造成的。而 $\text{Mg}^{[11-13]}$ 在 LiCoO_2 中的掺杂会提高材料的电子电导率, 但其高倍率充放电性能却没有相应的提高, 反而有所恶

化。C. Delmas 等人^[13] 认为 Mg 的掺杂会在 LiCoO_2 中产生了 Co^{4+} , 使在 Mg 离子周围具有了金属性的微区, 使材料电导率升高。而在锂离子脱出时, 由于导电性差的 $\text{Li}_x\text{Co}_{1-y}\text{Mg}_y\text{O}_2$ 区域的存在, 阻碍了 LiCoO_2 中金属性的出现以及锂离子的扩散, 从而使该材料的电导率没有随着锂离子的脱出而大幅度提高, 导致材料的倍率特性变差。

掺杂不仅可以提升材料的性能, 也曾导致新材料的发现, $\text{LiNi}_{1-y}\text{Co}_y\text{O}_2$ 材料的研究即开始于对 LiNiO_2 的体相掺杂。Saft 公司选用 $\text{LiNi}_{1-y}\text{Co}_y\text{O}_2$ 作为高比能量与高功率动力型锂离子电池的正极材料, 并通过 Al 掺杂大幅度提高了材料的安全性和寿命^[17], $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$ 正极与石墨负极组合的锂离子电池应用范围涵盖了通讯卫星到混合动力汽车等多种产品。

为了提高尖晶石 LiMn_2O_4 的高温循环与贮存性能, 用一些其它金属离子如 $\text{Co}^{[18]}$, $\text{Ni}^{[19]}$, Cr , Fe , $\text{Cu}^{[20]}$, $\text{Al}^{[21]}$ 等替代部分 Mn, 可以提高 LiMn_2O_4 的结构稳定性, 改善材料的循环性能。其中, 对尖晶石 LiMn_2O_4 电化学性能的改善最为有效的掺杂元素是 Al, $\text{Cr}^{[22-23]}$, 但 Cr 掺杂材料在充电时会形成剧毒的 Cr^{6+} , 不能实用。

较早报道对 LiFePO_4 的阳离子进行掺杂的是 Chung 等人^[24], 他们利用高价态的金属离子(不超过 1%, 原子分数)如 Zr, Ti, Al, W, Nb, Mg 代替 LiFePO_4 中的 Li^+ 进行体相掺杂, 据称可以将 LiFePO_4 的电子电导率提高到 $10^{-2} \text{ s} \cdot \text{cm}^{-1}$, 且使正极材料 LiFePO_4 的高倍率充放电性能得到很大改善, 但有很大的争议。Valence^[25] 利用碳热还原法合成的掺杂 Mg 的 $\text{LiFe}_{0.9}\text{Mg}_{0.1}\text{PO}_4$ 材料, 可逆容量达到 $151 \text{ mA} \cdot \text{h/g}$, 接近 $\text{LiFe}_{0.9}\text{Mg}_{0.1}\text{PO}_4$ 的理论比容量, 具有很好的结构稳定性。我们通过第一性原理计算和实验相结合对 LiFePO_4 的锂位和铁位掺杂元素进行了系统的研究^[26-27]。对锂位进行高价离子 Cr^{3+} 掺杂可明显提高材料的电子电导, 但由于磷酸铁锂中锂离子沿一维通道扩散, 锂位掺杂的高价锂离子将阻塞锂离子的扩散。对铁位掺锂的计算表明, 如果同时出现一个锂空位和铁空位, Li 在铁位从能量上讲更稳定, 锂只需要很低的能量(0.07 eV)就可以从锂位跃迁到铁位。而且由于铁位的锂是 +1 价的, 为了达到价态平衡, 跟它最近邻的一个铁会变成 +3 价, 这样相当于增加了载流子浓度, 从而提高材料的电子电导。而 +1 价的 Li 在铁位时, 对它近邻的 Li 位的锂的跃迁时的排斥会减小, 从而会降低离子跃迁的活化能。对铁位掺 Na 的计算也是同样的结果, Na 的掺入会导致三价铁的出现从而提高载流子浓度, 实验表明铁位掺钠可大幅度提高材料的电子电导。

除了 LiFePO_4 , LiMnPO_4 也是一种比较有实用意义的锂离子电池正极材料,其脱嵌锂电压在 4.1 V 左右,与目前商品化的锂离子电池所用的正极材料兼容。

尽管纯的 LiMnPO_4 脱嵌锂离子的可逆性较低,但掺杂 Fe 的 $\text{LiFe}_{1-x}\text{Mn}_x\text{PO}_4$ 具有比 LiMnPO_4 好得多的脱嵌锂离子性能,锂离子在 3.5 V 电压平台脱出时, Fe^{2+} 被氧化成 Fe^{3+} ,接着锂离子在 4.1 V 电压平台脱出时, Mn^{2+} 被氧化成 Mn^{3+} ,在充放电过程中 $\text{LiFe}_{1-x}\text{Mn}_x\text{PO}_4$ 的局部结构变化是完全可逆的,并且在 $0 \leq x \leq 1$ 的范围内, Mn^{3+} 的局部结构没有任何明显的变化^[28]。

2.3 正极材料的表面改性研究

人们在正极材料颗粒表面修饰改性方面进行了大量的研究,如对 LiCoO_2 , LiMn_2O_4 与 LiFePO_4 等几种主要正极材料都进行了尝试^[29-36]。尽管三种材料表面修饰的目的不同,但都在很大程度上解决了其主要缺点,提高了其电化学性能。如对 LiCoO_2 表面修饰主要是提高材料的可逆比容量,耐过充性与热稳定性。研究结果表明,使用 Al_2O_3 , MgO , TiO_2 , ZrO_2 , SnO_2 等^[37-41] 对 LiCoO_2 的表面修饰,都提高了材料高充电电压下的结构稳定性,可逆比容量达到 $180 \text{ mA} \cdot \text{h/g}$ 以上。

而尖晶石 LiMn_2O_4 的表面修饰主要是解决高温循环与贮存性能,我们采用 LiAlO_2 对其表面修饰^[42],不但提高了该材料高温下的循环性能,而且其倍率特性也得到了明显提高,尽管初始放电比容量有所降低。TG/DSC 研究结果表明, LiAlO_2 的前驱体在尖晶石 LiMn_2O_4 颗粒表面分解时生成产物迅速与 LiMn_2O_4 发生反应,生成表面固溶体 $\text{LiMn}_{2-x}\text{Al}_x\text{O}_4$,利用 XPS 测定出铝离子在尖晶石颗粒中的分布,推测出表面固溶体的厚度大约 12 nm。电化学测试结果表明,表面修饰改性处理显著提高了尖晶石样品的循环性能与高倍率充放电性能,尽管表面修饰改性尖晶石样品的初始放电比容量有所降低。而 DSC 测试结果表明,修饰改性可以进一步提高尖晶石材料的热稳定性。表面修饰改性尖晶石优异的循环性能,高倍率充放电性能以及良好的热稳定性非常适合于在车用锂离子动力电池中应用。

LiFePO_4 的致命缺点是电导率低,倍率性能差。通过使用无定形碳^[43] 对该材料进行修饰包覆可以有效地改善其高倍率充放电性能,这也是磷酸铁锂得以实现应用的一个关键技术。

3 负极材料

负极材料在锂离子电池中的作用是储锂,对锂电位较低并可以进行可逆脱嵌锂的材料均可以作为负极材料。但同时较低的电位会使材料在嵌锂之后的还原性较

强,具有较高的反应活性,通常在 0.8 V 以下会与电解液反应,生成 SEI 膜。石墨类材料由于生成的 SEI 膜稳定性较好,在充放电过程中变化较小,可以阻止电解液与石墨的进一步反应,因此仅表现为首周效率较低,但循环性能较好,因此被广泛地应用,目前商品化电池中使用的负极材料基本为石墨类材料。

在有机电解液体系中的合金化反应起源于 Dey 的工作^[44]。后来的研究表明,锂在常温下可以与 Al, Si, Sn 等多种金属发生电化学合金化反应,尽管这些材料具有容量高、原料广、曲线可以设计等优点,但其充放电过程中的体积和形貌变化太大,不但会消耗正极的锂源,并且负极材料本身会逐渐粉化并脱落,导致循环稳定性差对^[45]。合金类负极材料中改性的 Sn-Co-C 材料^[46-47] 曾经走向商业化,但没能成功,目前比较有应用前景的是硅负极材料^[48-49],该材料存在的主要问题是首次效率和体积膨胀,这使改性有较大难度。

另一类负极材料是相转变负极材料,包括金属氧化物^[50-51],氮化物^[52],硫化物^[53]和氟化物^[54-56],由于这一类材料发生的不是嵌入反应而是相转变反应,它们虽然具有很高的容量,但由于相转变反应涉及到阴离子的重排,因而动力学性能很差,极化很大,首周放电过程中材料一般会破碎为纳米无定形材料,这里面有一些科学问题值得研究,但应用的前景不大。

由于 SEI 膜的生成电位在 0.8 V 左右,而 SEI 在高温下分解可能会带来安全上的问题,寻找一种嵌锂电位在 1 V 左右的材料可能会有一定的意义。目前嵌锂电位在 1 V 左右的材料有 LiFeN_2 ^[57], LiTS_2 ^[58-59] 等材料。尖晶石结构的 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 的嵌锂电位在 1.5 V 左右^[60],这使它作负极的电压略高而作正极电压又太低。但由于该材料在嵌锂过程中体积变化基本为零,因此有很好的循环性,部分钛位被锂取代,使锂离子扩散的活化能大大降低,这使它的动力学性能也不错。就长寿命和高功率充电性能来讲,应用 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 负极材料的电池更有优势,锂嵌入脱出该材料前后的体积变化只有 0.2% 左右,几乎是一种零应变材料, $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 作为负极的电池除具有万次以上的长寿命、可快速充电等优点外,负极集流体可以采用铝代替铜,减少铜材料的用量。 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 电池的缺点是工作电压较低, $\text{Li}_x\text{Mn}_2\text{O}_4$ 正极与石墨负极组合,电池电压为 3.7 V,与钛酸锂组合,电池电压仅为 2.4 V,牺牲了电池的比能量优势,如东芝推出的 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 负极电池比能量一般在 $60 \text{ W} \cdot \text{h/kg}$ 左右,但该电池具有超长寿命(大于 10 000 次),优异的安全性,有接受大电流快速充电的能力以及优异的低温充放电性能,特别适合于储能电池应用,服务寿命可达 25

~30 年，与太阳能电池寿命相当，也适合于混合动力汽车，特别是需要快速充电的电动汽车和增程式电动汽车。

目前商品电池的负极活性材料以碳材料为主，除石墨化中间相碳微球(MCMB)等人造石墨外，改性天然石墨正在取得越来越多的市场占有率。至今碳负极材料的生产还是以日本与中国为主，约占 2008 年世界总量的 90%。我国拥有丰富的天然石墨矿产资源，在以天然石墨为主要原料的锂离子负极材料产业化方面有独特的优势。随着锂离子电池制造业向中国的转移，我国相应的负极材料产能在行业中所占比重将得到进一步提升，但目前产品主要集中在低成本石墨材料这一类，需要丰富适应不同用途电池的碳负极材料品种。硬碳、钛酸锂等汽车电池负极材料产业还未形成规模。

4 隔膜材料

隔膜在电池中的作用是将正极与负极材料隔开，容许离子通过而不能让电子通过。锂离子电池常用的隔膜材料有纤维纸或者无纺布以及合成树脂的多孔膜。当前，商品化的液态锂离子电池大多使用微孔聚烯烃隔膜，因为聚烯烃化合物在合理的成本范围内可以提供良好的机械性能和化学稳定性，而且具有高温自闭性能，更加确保了锂离子二次电池在日常使用上的安全性^[61]。锂离子电池厚度一般在 10 ~ 40 μm ，微孔尺寸在 50 ~ 250 nm，孔隙率在 35% 左右。从降低电池的内阻和提高比能量考虑，希望隔膜尽量薄，具有较高的孔隙率，还需要有较高的抗撕裂强度、良好的弹性及对非质子溶剂的保持性能。从安全的角度，希望隔膜具有热关闭特性，即电池温度高到一定程度时，隔膜微孔关闭，电池内阻快速上升，避免电池热失控。因此，隔膜的性能优劣影响电池安全性能、倍率特性、寿命等关键性能。

目前，世界上仅日本、美国能大规模生产锂离子电池隔膜，我国锂离子电池隔膜仍然主要依赖进口，仅新乡市格瑞恩新能源材料股份有限公司、佛山金辉高科光电材料有限公司等企业能生产单层膜，但与美、日产品相比，还存在质量均匀性和稳定性问题。目前国产隔膜主要用于低端手机电池。国产隔膜的市场化虽然已经推动了整个隔膜市场格局的改变，但尚处于起步阶段，只能生产单层膜，适用于车用动力电池的隔膜主要依赖进口。

5 电解液

电解质是锂离子电池的重要组成部分，其主要作用是在正负极间输送和传导锂离子，并且在很大程度上影

响电池的安全性能、循环寿命和生产成本等。锂离子电池电解质材料种类繁多，总体可分为液体电解质(简称电解液)、复合电解质和固体电解质。目前电池应用的电解液由电解质盐、溶剂、添加剂等 3 部分组成，它直接影响到电池的倍率特性、高低温特性、安全性、寿命等特性。

目前电解液的溶剂主要有碳酸二甲酯(DMC)、碳酸二乙酯(DEC)、碳酸丙烯酯(PC)、碳酸乙烯酯(EC)、碳酸甲乙酯(EMC)等几类。添加剂主要有双草酸硼酸锂(LiBOB)、碳酸亚乙烯酯(VC)和氟代碳酸乙烯酯(FEC)等。六氟磷酸锂(LiPF_6)是目前技术条件下成功商用的锂盐^[62]，但由于 LiPF_6 热稳定性和化学稳定性较差，对进一步提高动力和储能电池的安全性能和循环性能等有着不能忽视的阻碍作用，因此，研究开发新型电解质锂盐及功能添加剂已经成为近年来锂离子电池电解液领域的主要方向。与 LiPF_6 相比，双氟磺酰亚胺锂(LiFSI)具有稳定性高、低温性能优异、环境更友好等明显优点^[63]，有望成为新一代动力锂离子电池电解质用锂盐。

目前我国已有 10 多家企业生产锂离子电解液，主要从事溶剂提纯和电解液配制，而电解质盐还主要依靠进口。

6 电池技术发展现状和展望

锂离子电池技术近 20 年来连续快速发展，目前商品化的小型电池比能量已超过 200 $\text{W} \cdot \text{h/kg}$ ，动力电池比功率可达到 3 000 W/kg 以上。

日本在锂离子电池领域技术水平和产业规模均居于领先地位，三洋、索尼、松下、NEC 等著名公司都建有大规模锂离子电池生产线，而且大多数制造厂商都在利用各自的优势开拓锂离子动力电池新产品。日立、三菱、NEC 等公司生产的锰酸锂锂离子电池已批量应用于电动汽车和混合动力汽车。日本企业在笔记本电脑和电动工具用锂离子电池领域，具有垄断地位。韩国三星和 LG 建有大规模锂离子电池生产线，产品主要用于手机和笔记本电脑，也同时开发车用锂离子动力电池。美国 Johnson Controls 已和 SAFT 成立合资企业，专门生产车用锂离子动力电池。美国 A123 系统公司生产的磷酸铁锂电池已批量应用于电动工具，并应用于通用汽车正在开发的雪佛兰 VOLT 电动汽车。

我国的锂离子电池研究项目一直是“863”的重点项目，从移动电子设备用小型电池到车用动力电池一直得到重点支持。目前国内已有数家单位进行了小容量锂离子蓄电池的大批量规模化生产。前期采取低成本战略，

即通过降低设备投资成本,使用手动或半自动生产设备,降低材料成本和降低劳动力成本,大幅度降低了锂离子电池的生产成本,以价格优势在国际手机锂离子电池市场上形成了强大的竞争力,使我国和日韩一起,成为锂离子电池三大生产国之一。近两年,部分企业开始大规模引进国外圆柱型电池生产线,18650 型电池一致性得到明显提高,已有产品开始应用于笔记本电脑,电动工具用锂离子电池已实现规模化生产,正在逐步取代镍镉电池。

车用锂离子动力电池的发展趋势是:向大容量和高功率型发展,新正极材料,如锂镍钴氧化物、锂镍钴锰氧化物、锂锰氧化物和磷酸铁锂等得到快速发展。非碳负极材料,如氧化物、合金/碳复合材料等进入锂离子电池应用,新型电池电解液也将为电池带来更高的安全系数,这一切为锂离子电池进入车用提供了材料方面的准备。

预计到 2015 年和 2020 年我国车用和储能锂离子电池将达到如下目标(表 1,2),大规模应用于电动交通、智能电网等领域,进一步促进新能源产业的快速发展。

表 1 高能量车用电池技术指标
Table 1 Goals for Hi-Energy EV Li-ion Battery

	Present	Goal 2015	Goal 2020
Energy Density/ $W \cdot h \cdot kg^{-1}$	100	150	250
Working Temp/ $^{\circ}C$	-25 ~ 60	-25 ~ 60	-40 ~ 80
Cost/ $\text{¥} \cdot (W \cdot h)^{-1}$	3	2	1.5
Cycling life/Times	1 000	3 000	5 000
Safety	Good	Very Good	Excellent

表 2 电网储能电池技术指标
Table 2 Goal for Grid Energy Storage Li-ion Battery

	Present	Goal 2015	Goal 2020
Energy Density/ $W \cdot h \cdot kg^{-1}$	50	≥ 60	≥ 70
Working Temp/ $^{\circ}C$	-20 ~ 60	-20 ~ 80	-30 ~ 80
Cost/ $\text{¥} \cdot (W \cdot h)^{-1}$	3.5	2	1.5
Cycling life/Times	2 000	5 000	10 000
Safety	Good	Very Good	Excellent

应对电动汽车和智能电网等产业发展需求,目前锂离子电池行业正在和即将发生结构上的重大调整,动力和储能电池的产业化正伴随着材料、工艺和装备的重大革新开始起飞,除传统的钴基氧化物正极材料正在为成本更低和安全性好的锰基氧化物和磷酸盐材料取代外,用于小型电池的电极制备工艺也将会逐渐地被高效、低能耗和污染小的新工艺所取代,相应地材料制备技术、电池制造技术、工艺和装备也将不断地创新和深入发

展。大规模的产业发展对资源 and 环境也提出了挑战,发展锂离子电池回收处理技术以实现材料的循环使用也已成为一个紧迫的任务,锂离子电池及其关键材料研究任重道远。

参考文献 References

[1] Mizushima K, Jones P C, Wiseman P J, *et al.* Li_xCoO_2 ($0 < x < 1$): A New Cathode Material for Batteries of High Energy Density[J]. *Mater Res Bull*, 1980, 15: 783-789.

[2] Thomas M G S R, David W I F, Goodenough J B. Synthesis and Structural Characterization of the Normal Spinel $Li[Ni_2]O_4$ [J]. *Mater Res Bull*, 1985, 20: 1 137-1 146.

[3] Ohzuku T, Komor H I, Sawai K, *et al.* Preliminary Results on Synthesis and Characterization of $LiCo_{1-x}NiO_2$ ($0 \leq x \leq 0.5$) for 4-Volts Class of Rechargeable Lithium Cell [J]. *Chem Express*, 1990(5): 733-736.

[4] Ohzuku T, Makimura Y. Layered Lithium Insertion Material of $LiNi_{1/2}Mn_{1/2}O_2$: A Possible Alternative to $LiCoO_2$ for Advanced Lithium-Ion Batteries [J]. *Chemistry Letters*, 2001 (8), 744-745.

[5] Thackeray M M, David W I F, Bruce P G, *et al.* Lithium Insertion into Manganese Spinel [J]. *Mater Res Bull*, 1983, 18: 461-472.

[6] Padhi A K, Nanjundaswamy K S, Goodenough J B. Phospho-Olivines as Positive-Electrode Materials for Rechargeable Lithium Batteries[J]. *J Electrochem Soc*, 1997, 144: 1 188-1 194.

[7] Delmas C, Saadoun I, Rougier A. The Cycling Properties of the $Li_xNi_{1-y}Co_yO_2$ Electrode[J]. *J Power Sources*, 1993, 44: 595-602.

[8] Saadoun I, Delmas C. $LiNi_{1-y}Co_yO_2$ Positive Electrode Materials: Relationships between the Structure, Physical Properties and Electrochemical Behaviour[J]. *J Mater Chem*, 1996(6): 193-199.

[9] Stoyanova R, Zhecheva E, Zarkova L. Effect of Mn-Substitution for Co on the Crystal Structure and Acid Delithiation of $LiMn_yCo_{1-y}O_2$ Solid Solutions[J]. *Solid State Ionics*, 1994, 73(3-4): 233-240.

[10] Waki S, Dokko K, Itoh T, *et al.* High-Speed Voltammetry of Mn-Doped $LiCoO_2$ Using a Microelectrode Technique[J]. *J Solid State Electrochem*, 2000(4): 205-209.

[11] Tukamoto H, West A R. Electronic Conductivity of $LiCoO_2$ and Its Enhancement by Magnesium Doping[J]. *J Electrochem Soc*, 1997, 144: 3 164-3 168.

[12] Carewska M, Scaccia S, Arumugam S, *et al.* Electrical Conductivity and 6,7Li NMR Studies of $Li_{1+y}CoO_2$ [J]. *Solid State Ionics*, 1997, 93(3-4): 227-237.

[13] Levasseur S, Ménétrier M, Delmas C, *et al.* On the Dual Effect of Mg Doping in $LiCoO_2$ and $Li_{1+\delta}CoO_2$: Structural,

- Electronic Properties, and Li-7 MAS NMR Studies[J]. *Chem Mater*, 2002, 14: 3 584-3 590.
- [14] Jones C D W, Rossen E, Dahn J R. Structure and Electrochemistry of $\text{Li}_x\text{Cr}_y\text{Co}_{1-y}\text{O}_2$ [J]. *Solid State Ionics*, 1994, 68 (1-2): 65-69.
- [15] Ceder G, Chiang Y M, Sadoway D R, *et al.* Identification of Cathode Materials for Lithium Batteries Guided by First-Principles Calculations[J]. *Nature*, 1998, 392, 694-696. Myung S T, Kumagai N, Komaba S, *et al.* *Solid State Ionics*, 2001, 139: 47-56.
- [16] Nazri G A, Rougier A, Julien C. Electrochemical Performances of Layered $\text{LiM}_{1-y}\text{M}_y'\text{O}_2$ ($M = \text{Ni}, \text{Co}; M' = \text{Mg}, \text{Al}, \text{B}$) Oxides in Lithium Batteries[J]. *Solid State Ionics*, 2000, 135: 121-130.
- [17] Saft M, Chagnon G, Faugeras T, *et al.* Saft Lithium-Ion Energy and Power Storage Technology[J]. *J Power Sources*, 1999, 80: 180-189.
- [18] Banov B, Todorov Y, Trifonova A, *et al.* $\text{LiMn}_{2-x}\text{Co}_x\text{O}_4$ Cathode with Enhanced Cycleability [J]. *J Power Sources*, 1997, 68: 578-581.
- [19] Guohua L, Ikuta H, Uchida T, *et al.* The Spinel Phases $\text{LiM}_y\text{Mn}_{2-y}\text{O}_4$ ($M = \text{Co}, \text{Cr}, \text{Ni}$) as the Cathode for Rechargeable Lithium Batteries[J]. *J Electrochem Soc*, 1996, 143: 178-184.
- [20] Molenda J, Marzec J, Wierczek K S, *et al.* The Effect of 3d Substitutions in the Manganese Sublattice on the Charge Transport Mechanism and Electrochemical Properties of Manganese Spinel [J]. *Solid State Ionics*, 2004, 171: 215-227.
- [21] Capsoni D, Bini M, Chiodell G, *et al.* Jahn-Teller Transition in Al^{3+} Doped LiMn_2O_4 Spinel [J]. *Solid State Commun*, 2003, 126: 169-174.
- [22] Wu C, Wang Z X, Wu F, *et al.* Spectroscopic Studies on Cation-Doped Spinel LiMn_2O_4 for Lithium Ion Batteries[J]. *Solid State Ionics*, 2001, 144: 277-285.
- [23] Lee J H, Hong J K, Jang D H, *et al.* Degradation Mechanisms in Doped Spinel of $\text{LiM}_{0.05}\text{Mn}_{1.95}\text{O}_4$ ($M = \text{Li}, \text{B}, \text{Al}, \text{Co}$, and Ni) for Li Secondary Batteries[J]. *J Power Sources*, 2000, 89: 7-14.
- [24] Chung S Y, Bloking J T, and Chiang Y M. Electronically Conductive Phospho-Olivines as Lithium Storage Electrodes[J]. *Nature Materials*, 2002(1): 123-128.
- [25] Barker J, Saidi M Y, Swoyer J L. Lithium Iron(II) Phospho-Olivines Prepared by a Novel Carbothermal Reduction Method [J]. *Electrochem Solid State Lett*, 2003(6): A53-A55.
- [26] Shi S Q, Liu L J, Ouyang C Y, *et al.* Enhancement of Electronic Conductivity of LiFePO_4 by Cr Doping and Its Identification by First-Principles Calculations [J]. *Physical Review*, 2003, B68: 195 108-195 112.
- [27] Li H, Wang Z X, Chen L Q, *et al.* Research on Advanced Materials for Li-Ion Batteries[J]. *Adv Mater*, 2009, 21: 4 593-4 607.
- [28] Li G H, Kudo Y, Liu K Y, *et al.* Optimized $\text{LiMn}_y\text{Fe}_{1-y}\text{PO}_4$ as the Cathode for Lithium Batteries [J]. *J Electrochem Soc*, 2002, 149: A1 414-A1 418.
- [29] Kweon H J, Park D G. Surface Modification of $\text{LiSr}_{0.002}\text{Ni}_{0.9}\text{Co}_{0.1}\text{O}$ by Overcoating with a Magnesium Oxide [J]. *Electrochem Solid-State Lett*, 2000(3): 128-130.
- [30] Cho J, Kim Y J, Park B. LiCoO_2 Cathode Material that Does Not Show a Phase Transition from Hexagonal to Monoclinic Phase [J]. *J Electrochem Soc*, 2001, 148: A1 110-A1 115.
- [31] Cho J, Kim Y J, Park B. Novel LiCoO_2 Cathode Material with Al_2O_3 Coating for a Li Ion Cell [J]. *Chem Mater*, 2000, 12: 3 788-3 791.
- [32] Cho J, Kim C S, Yoo S I. Improvement of Structural Stability of LiCoO_2 Cathode during Electrochemical Cycling by Sol-Gel Coating of SnO_2 [J]. *Electrochem Solid-State Lett*, 2000(3): 362-365.
- [33] Cho J, Kim Y J, Park B. Effect of Al_2O_3 -Coated o- LiMnO_2 Cathodes Prepared at Various Temperatures on the 55 Degrees C Cycling Behavior [J]. *J Electrochem Soc*, 2002, 149: A127-A132.
- [34] Kannan A M, Manthiram A. Surface/Chemically Modified LiMn_2O_4 Cathodes for Lithium-Ion Batteries [J]. *Electrochem Solid-State Lett*, 2002(5): A164-A167.
- [35] Cho J, Kim G B, Lim H S, *et al.* Improvement of Structural Stability of LiMn_2O_4 Cathode Material on 55 Degrees C Cycling by Sol-Gel Coating of LiCoO_2 [J]. *Electrochem Solid-State Lett*, 1999(2): 607-609.
- [36] Herstedt M, Stjern Dahl M, Nyttén A, *et al.* Surface Chemistry of Carbon-Treated LiFePO_4 Particles for Li-Ion Battery Cathodes Studied by PES [J]. *Electrochem Solid-State Lett*, 2003(6): A202-A206.
- [37] Wang Z, Liu L, Chen L, *et al.* Structural and Electrochemical Characterizations of Surface-Modified LiCoO_2 Cathode Materials for Li-Ion Batteries [J]. *Solid State Ionics*, 2002, 148: 335-342.
- [38] Kannan A M, Rabenberg L, Manthiram A. High Capacity Surface-Modified LiCoO_2 Cathodes for Lithium-Ion Batteries [J]. *Electrochem Solid-State Lett*, 2003(6): A16-A18.
- [39] Chen Z H, Dahn J R. Effect of a ZrO_2 Coating on the Structure and Electrochemistry of Li_xCoO_2 when Cycled to 4.5 V [J]. *Electrochem Solid-State Lett*, 2002(5): A213-A216.
- [40] Liu L J, Wang Z X, Li H. *et al.* Al_2O_3 -Coated LiCoO_2 as Cathode Material for Lithium Ion Batteries [J]. *Solid State Ionics*, 2002, 152: 341-346.
- [41] Liu L J, Chen L Q, Huang X J, *et al.* Electrochemical and in Situ Synchrotron XRD Studies on Al_2O_3 -Coated LiCoO_2 Cathode Material [J]. *J Electrochem Soc*, 2004, 151: A1 344-A1 351.

- [42] Sun Y C, Wang Z X, Chen L Q, *et al.* Improved Electrochemical Performances of Surface-Modified Spinel LiMn_2O_4 for Long Cycle Life Lithium-Ion Batteries [J]. *Electrochem Soc*, 2003, 150: A1 294 – A1 298.
- [43] Ravet N, Chouinad Y, Magnan J F, *et al.* Electroactivity of Natural and Synthetic Triphylitem [J]. *J Power Sources*, 2001, 97 – 98: 503 – 507.
- [44] Dey A N. Electrochemical Alloying of Lithium in Organic Electrolytes [J]. *J Electrochem Soc*, 1971, 118: 1 547 – 1 549.
- [45] Beaulieu L Y, Eberman K W, Turner R L, *et al.* Colossal Reversible Volume Changes in Lithium Alloys [J]. *Electrochem Solid-State Lett*, 2001(4): A137 – A140.
- [46] Hassoun J, Ochal P, Panero S, *et al.* The Effect of $\text{CoSn}/\text{CoSn}_2$ Phase Ratio on the Electrochemical Behaviour of $\text{Sn}_{40}\text{Co}_{40}\text{C}_{20}$ Ternary Alloy Electrodes in Lithium Cells [J]. *J Power Sources*, 2008, 180: 568 – 575.
- [47] Hassoun J, Mulas G, Panero S, *et al.* Ternary Sn-Co-C Li-Ion Battery Electrode Material Prepared by High Energy Ball Milling [J]. *Electrochem Commun*, 2007(9): 2 075 – 2 081.
- [48] Li H, Huang X J, Chen L Q, *et al.* A High Capacity Nano-Si Composite Anode Material for Lithium Rechargeable Batteries [J]. *Electrochem Solid-State Lett*, 1999(2): 547 – 549.
- [49] Zhou G W, Li H, Sun H P, *et al.* Controlled Li Doping of Si Nanowires by Electrochemical Insertion Method [J]. *Appl Phys Lett*, 1999, 75: 2 447 – 2 449.
- [50] Grugeon S, Laruelle S, Herrera-Urbina R, *et al.* Particle Size Effects on the Electrochemical Performance of Copper Oxides toward Lithium [J]. *J Electrochem Soc*, 2001, 148: A285 – A292.
- [51] Poizat P, Laruelle S, Grugeon S, *et al.* Nano-Sized Transition-Metaloxides as Negative-Electrode Materials for Lithium-Ion Batteries [J]. *Nature*, 2000, 407: 496 – 498.
- [52] Pereira N, Balasubramanian M, Dupont L, *et al.* The Electrochemistry of Germanium Nitride with Lithium [J]. *J Electrochem Soc*, 2003, 150: A1 118 – A1 128.
- [53] Poizat P, Laruelle S, Grugeon S, *et al.* Rationalization of the Low-Potential Reactivity of 3d-Metal-Based Inorganic Compounds toward Li [J]. *J Electrochem Soc*, 2002, 149: A1 212 – A1 217.
- [54] Badway F, Cosandey F, Pereira N, *et al.* Carbon Metal Fluoride Nanocomposites-High-Capacity Reversible Metal Fluoride Conversion Materials as Rechargeable Positive Electrodes for Li Batteries [J]. *J Electrochem Soc*, 2003, 150: A1 318 – A1 327.
- [55] Badway F, Mansour A N, Pereira N, *et al.* Structure and Electrochemistry of Copper Fluoride Nanocomposites Utilizing Mixed Conducting Matrices [J]. *Chem Mater*, 2007, 19: 4 129 – 4 141.
- [56] Li H, Balaya P, Maier J. Li-Storage via Heterogeneous Reaction in Selected Binary Metal Fluorides and Oxides [J]. *J Electrochem Soc*, 2004, 151: A1 878 – A1 885.
- [57] Nishijima M, Takeda Y, Imanishi N, *et al.* Li Deintercalation and Astructural Change in the Lithium (Transition Metal Nitride) Li_3FeN_2 [J]. *J Solid State Chem*, 1994, 113: 205 – 210.
- [58] Umrigar C, Ellis D E, Wang D, *et al.* Band Structure, Intercalation, and Interlayer Interactions of Transition-Metal Dichalcogenides: TiS_2 and LiTiS_2 [J]. *Physical Review*, 1982, B26: 4 935 – 4 950.
- [59] Kim Y, Park K S, Song S H, *et al.* Access to $\text{M}^{3+}/\text{M}^{2+}$ Redox Couples in Layered LiMS_2 Sulfides ($\text{M} = \text{Ti}, \text{V}, \text{Cr}$) as Anodes for Li-Ion Battery [J]. *J Electrochem Soc*, 2009, 156: A703 – A708.
- [60] Colbow K M, Dahn J R, Haering R R, *et al.* Structure and Electrochemistry of the Spinel Oxides LiTi_2O_4 and $\text{Li}_{4/3}\text{Ti}_{5/3}\text{O}_4$ [J]. *J Power Sources*, 1989, 26: 397 – 402.
- [61] Yin Tingfeng(伊廷锋), Hu Xinguo(胡信国), Gao Kun(高昆). 锂离子电池隔膜的研究和发展现状 [J]. *Battery (电池)*, 2005(6): 468 – 470.
- [62] Xu K. Nonaqueous Liquid Electrolytes for Lithium-Based Rechargeable Batteries [J]. *Chemical Reviews*, 2004, 104: 4 303 – 4 418.
- [63] Michot C, Armand M, Sanchez J Y, *et al.* *Ionic Conducting Material Having Good Anticorrosive Properties*: USA, US5916475 [P]. 29 – Jun – 1999.

2010 IUMRS 国际材料教育论坛将在京召开

2010 IUMRS International Forum on Materials Education

会议地点: 北京 世纪金源大饭店 会议时间: 2010 年 9 月 28 日

主办单位: 中国材料研究学会

论坛主席: 周 廉 R. P. H. CHANG 柳百新

论坛联系人: 王 蕾 E-mail: lei-wang04@mails. tsinghua. edu. cn

