

锂离子电池中的物理问题及其研究进展*

施思齐[†] 欧阳楚英 王兆翔

(中国科学院物理研究所 北京 100080)

摘要 锂离子电池作为一种性能优越的新型可充放电电池已经或将要在移动通信、手提式计算机和电动汽车等诸多领域获得广泛的应用. 然而与锂离子电池相关的物理问题却往往被人们忽视. 例如, 如何从本质上来提高正极材料的体相电子电导率, 而不是在正极活性物质中添加炭黑之类的电子导电材料. 文章将着重针对与锂离子电池相关的物理问题, 介绍近年来的主要进展, 以期待对锂离子电池有更深入的了解.

关键词 锂离子电池, 物理问题

Physical problems and developments of lithium ion batteries

SHI Si-Qi[†] OUYANG Chu-Ying WANG Zhao-Xiang

(Institute of Physics, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100080, China)

Abstract As a new type of rechargeable battery, the lithium ion battery has been or will be widely applied in many fields such as cellular telephones, laptop computers and electric vehicles. However, the physical problems related to lithium ion batteries are sometimes ignored, one of which is how to enhance the bulk electronic conductivity of the cathode material without adding any electrically conducting substance such as carbon black. In this paper we will describe, for the most part, recent developments with respect to the physical problems of lithium ion batteries.

Key words lithium ion batteries, physical problems

1 引言

锂离子电池是 1992 年才开始商品化的一种新型高能可充放电电池. 正负极都是可嵌入和脱嵌锂的化合物, 电解质是锂盐的有机溶剂. 与现有的可充放电电池(铅酸电池、镍镉电池和镍氢电池)相比, 具有以下优点:

(1) 工作电压高(3.6—4.2V), 相当于 3 节 Cd/Ni 或 MH/Ni 电池;

(2) 能量密度高, 目前能量密度可高达 170—180Wh/kg, 是 Cd/Ni 电池的 4 倍, MH/Ni 电池的 2 倍.

(3) 能量效率高, 锂离子电池为 96%, Cd/Ni 为 55%—75%, MH/Ni 为 55%—65%;

(4) 自放电小, 一般月自放电率小于 8%;

(5) 循环寿命长, 电池循环 1000 次仍可保持 80% 以上的初始容量;

(6) 无任何记忆效应;

(7) 不含重金属及有毒物质, 不污染环境, 是真正的绿色电源;

(8) 可以大电流充放, 可用于电动工具;

(9) 性能价格比高.

由于锂离子电池具有上述优越性能, 已经在移动通信和手提式计算机中获得广泛应用, 其市场占有率还在迅速增长.

* 国家重点基础研究发展计划(批准号 2002CB211802)资助项目, 国家自然科学基金(批准号 50272080)资助项目
2003-07-01 收到初稿 2003-12-22 修回

[†] 通讯联系人. E-mail: sqishi@yahoo.com

2 锂离子电池的基本原理及相关概念

目前商品化的锂离子电池采用 LiCoO_2 作正极, 碳材料作负极, LiPF_6 的碳酸乙烯酯(EC)、碳酸二乙酯(DEC)或碳酸二甲酯(DMC)溶液为电解液. 其工作原理如图 1 所示. 充电时, 锂离子从正极材料中脱出, 在电化学势梯度的驱使下经由电解液向负极迁移, 同时电子在外电路从正极流向负极, 到达负极后得到电子的锂离子接着向负极晶格中嵌入. 放电过程则与之相反.

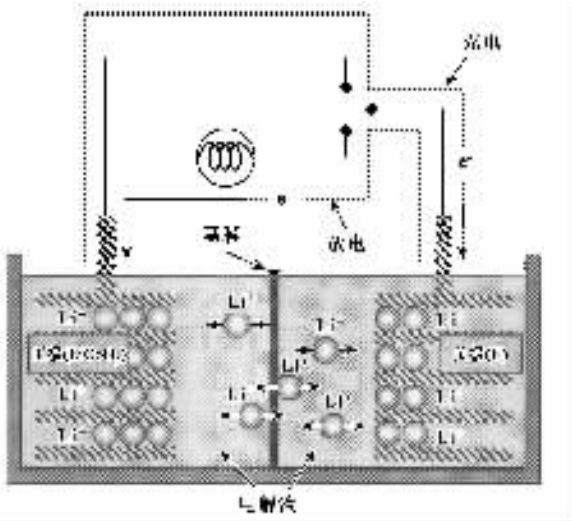


图 1 锂离子电池原理图

锂离子电池是一种化学电源, 人们自然会认为它与化学(特别是电化学)有着密切的关系. 实际上, 锂离子电池是物理学、材料科学和化学等学科研究的结晶. 然而, 对锂离子电池所涉及的物理问题, 诸如载流子传导、嵌入物理和相变等, 人们对它的认识还不够深入或是刚刚起步, 可以说是以 Ceder^[1] 于 1998 年在 Nature 杂志上发表的题为《使用第一性原理计算来指导锂离子电池正极材料的合成》的研究论文为分水岭. 就是从此开始, 人们越来越意识到深入理解这些物理问题对解决锂离子电池在实际应用中遇到的各种问题(诸如安全性、电子电导率等), 有着重要的指导意义.

另一方面, 自从 20 世纪 60 年代密度泛函理论(DFT)建立并在局域密度近似(LDA)下导出著名的 Kohn-Sham(KS)方程^[2,3]以来, 基于 DFT 的第一性原理一直是凝聚态物理领域计算电子结构及其特性最有力的工具. 近几年来, 第一性原理同分子动力学相结合, 在材料设计、合成、模拟计算和评价诸多

方面都有着明显的进展, 成为计算材料科学的重要基础和核心技术^[4]. 所有这些进展都为从理论上认识和理解锂离子电池中涉及到的物理问题创造了有利的条件, 进而反过来指导改进锂离子电池的性能, 扩大其应用范围.

为了更清楚、准确地理解锂离子电池的工作原理, 需要对其用到的下列基本概念有所了解.

(1) 电化学比容量: 单位质量或单位体积的电极活性物质所能嵌入或脱嵌的与锂离子数目相应的电量.

(2) 不可逆容量损失: 在充放电过程中, 电极的充放电效率低于 100%, 即充电与放电的电化学容量不相等, 损失的部分称为不可逆容量损失.

(3) 充放电倍率: 充放电倍率可定义为 $I = C/N$, 式中 C 为电池的额定电化学容量值, N 为放电小时数. 一个容量为 2Ah 的电池以 20 小时放电称为 0.1C. I 值的大小反映了电池充放电的快慢, 主要与电池内部各种电极过程的速率有关.

(4) 循环性: 即电极材料在反复的充放电过程中保持其电化学容量的能力. 电池的循环性的好坏与电极材料的结构稳定性、化学稳定性、热稳定性有关.

(5) 正负极: 一般地说, 在锂离子电池体系中, 定义放电时失电子的电极为负极, 也称为阳极. 放电时得电子的电极为正极, 也称为阴极. 当然, 在某些国家, 其阳极和阴极的定义与此正好相反.

3 锂离子电池中的若个重要物理问题

3.1 载流子输运

锂离子电池的正极和负极材料都是离子和电子的混合导体. 电解质(含隔膜)是离子导体, 对电子是绝缘的. 因此, 电子只能在正极和负极中运动. 负极材料(如石墨)的电导率一般都较高, 可以不予考虑. 正极材料通常是过渡金属氧化物, 电导率都较低, 不能满足电池的要求. 为了使电池能在 $1\text{mA}/\text{cm}^2$ 的电流密度下工作, 正极的电导率至少应为 10^{-2} — $10^{-1}\text{S}/\text{cm}$. 为此, 要在正极活性物质中添加电子导电材料. 但这不能从本质上提高材料的体相电子电导率. 有趣的是, 最近, 美国麻省理工学院(MIT)的研究小组^[5]和中国科学院物理研究所固态离子学实验室^[6], 分别从实验上和理论上证明了, 通过用高价离子(如 Cr^{3+} , Al^{3+} , Zr^{4+})掺杂替代少量的 Li^+ , 可以使正极材料 LiFePO_4 在常温下的

电子电导率提高 8 个数量级. 在低的充放电倍率下, 材料容量接近理论容量, 在电流密度为 $6000\text{mA}\cdot\text{g}^{-1}$ 时, 依然可以保持一定的容量, 且极化小. 因此可以作为高功率密度锂离子电池的正极材料. 一些研究小组通过使用其他元素替代正极材料中的过渡金属来提高电子电导率. 例如, $\text{LiMg}_y\text{Co}_{1-y}\text{O}_2$ ^[7,8] 和 $\text{LiAl}_y\text{Mn}_{2-y}\text{O}_4$ ^[9] 分别比 LiCoO_2 和 LiMn_2O_4 具有高得多的电子电导率.

表征离子输运性质的重要参数是化学扩散系数 D (cm^2/s). 对于常温下的不同嵌入化合物, 锂离子在其内部的扩散系数相差很大. 在正极材料 LiCoO_2 中, 扩散系数为 $5 \times 10^{-9} \sim 10^{-8} \text{cm}^2/\text{s}$ ^[10]; 在 LiNiO_2 中, 扩散系数为 $2 \times 10^{-7} \text{cm}^2/\text{s}$ ^[11]; 在 LiMn_2O_4 中, 扩散系数为 $10^{-9} \sim 10^{-11} \text{cm}^2/\text{s}$ ^[12]; 而 LiFePO_4 的扩散系数就更低, 仅为 $10^{-15} \text{cm}^2/\text{s}$ ^[13]. 对于碳负极材料, 在焦炭中, 锂的扩散系数为 $1 \times 10^{-8} \text{cm}^2/\text{s}$ ^[14]. 在天然石墨中, 扩散系数为 $10^{-9} \text{cm}^2/\text{s}$ ^[14]; 在石墨化轴向碳纤维中, 扩散系数为 $10^{-7} \sim 10^{-8} \text{cm}^2/\text{s}$ ^[14]. 可以看出, 正极中锂离子的扩散系数都比较低, 因而要求锂离子电池的电极片做得很薄, 一般为几十微米数量级. 美国的 MIT 小组^[15]对 Li_xCoO_2 的 Li^+ 扩散进行了第一原理研究, 导出了依赖于 Li^+ 局域环境的两种可能输运路径, 每种输运路径的活化势垒都强烈依赖于局域的锂-空位构形. 研究锂离子在电解质和电极/电解质界面的输运机制也一直是具有科学意义和应用价值的课题.

3.2 嵌入物理

在固体物理中, 嵌入是指可移动的客体粒子(分子、原子、离子)可逆地嵌入到具有合适尺寸的主体晶格中的网络空格点上. 在嵌入离子的同时, 要求主体晶格作电荷补偿, 以维持电中性. 电荷补偿可以由主体晶格能带结构的改变来实现, 电导率在嵌入前后会有变化. 近年来, 在研究负极材料的嵌锂过程和正极材料的脱锂过程方面已取得了许多进展. Meunier 等^[16]在使用分子动力学研究碳纳米管的嵌锂过程时, 发现锂是通过管壁上的拓扑学缺陷(至少是九元环)或纳米管的开口端进入管内的. Jouguelet 等^[17]发现碳纳米管随着锂的嵌入, 其电子电导率和费米能级都会逐渐升高. 根据第一性原理计算, Koudriachova 等^[18]提出了一个新的 TiO_2 嵌锂模型, 从而解释了实验中观察到的 LiTiO_2 新相. Wolverton 等^[19]研究了正极材料 LiCoO_2 脱锂过程电子结构的变化, 发现伴随着锂的脱出, 发生的电荷转移

不仅来自过渡金属 Co, 而且有相当一部分电荷来自氧(O). 这与传统的化学观点相反, 但已为 X 射线光电子能谱(XPS)^[20]和 X 射线吸收谱(XAS)^[21]实验所证实. 人们对石墨嵌锂过程研究较早. 石墨是一种非常有规则的层状化合物, 碳原子在层面内以共价键结合成六边形网面. 层与层之间以很弱的范德瓦耳斯力形成 ABABAB 或 ABCABC 的堆积. 锂与石墨形成的嵌入化合物是 LiC_6 , 是含锂最多的石墨嵌锂化合物, 当用它作锂离子电池的负极时, 其比容量是 372mAh/g . 这就限制了锂离子电池的比能量.

最近, 本实验室^[22]通过蔗糖溶液的水热脱水法成球以及碳化, 制得了具有完美的球形外观、光滑的表面和单分散的颗粒分布的球形硬碳材料(HCS), 其可逆嵌锂容量可达 500mAh/g 以上, 首次充放电效率已超过 80%, 循环性较好, 且倍率特性优异, 是高功率密度、高能量密度锂离子电池极具发展前景的一种负极材料.

3.3 相变

当 Li^+ 离子嵌入到石墨中时, 石墨会经历各种相变. 同样, Li^+ 离子嵌入到正极材料或从正极材料脱出时, 也可能伴随着相变. 从第一性原理出发, Ceder 等^[23]计算了 Li_xCoO_2 ($0 \leq x \leq 1$) 的相图, 发现当锂离子从正极材料脱出直到锂离子含量 $x = 0.5$ 时, 仍能维持 O3 形式的三方层状结构, 如果再继续脱锂, 即充到更高的电压, 直到 $x = 0.15$ 时, 就会转变为一种 H1-3 形式的结构相. 这些理论计算结果与实验完全一致^[24,25]. 值得注意的是, 这种相变过程是不可逆的. 然而, 我们的实验发现, 通过在 LiCoO_2 的表面包覆几个纳米厚的 Al_2O_3 层后, 在充电过程中虽然也会发生与未包覆时同样的相变, 但这时的相变完全可逆. 至于包覆后完全可逆的原因, 还有待进一步的研究.

另一方面, 在正极材料的制备过程中, 也会遇到相变. 对于 LiCoO_2 来说, 在升温过程中, 会有三方相到立方相的转变, 但此相变是可逆的, 因此, 合成温度对其电化学容量影响不大. 然而, 在 LiNiO_2 中, 情况却不一样, 常温时为三方相, 当温度高于 720°C 时转变为立方相, 这种相变是部分可逆的. 因此为了获得具有优良电化学性能的 LiNiO_2 , 合成温度应稍低于 720°C .

以上仅仅是作者熟悉的几个明显的例子, 说明锂离子电池与物理, 特别是凝聚态物理有着密切的关系, 实际上涉及的物理问题远不止这些.

参 考 文 献

- [1] Ceder G , Chiang Y -M , Sadoway D R *et al.* Nature (London) , 1998 , 392 : 694
- [2] Hohenberg P , Kohn W. Phys. Rev. , 1964 , 136 : B864
- [3] Kohn W , Sham L J. Phys. Rev. , 1965 , 140 : A1133
- [4] Dreizler R M , Gross E K U. Density Functional Theory. Berlin : Springer - Verlag , 1990 ;
Parr R G , Yang W. Density Functional Theory of Atoms and Molecules. New York : Oxford , 1989
- [5] Chung S -Y , Bloking J T , Chiang Y -M. Nature Materials , 2002 , 1 : 123
- [6] Shi S Q , Liu L J *et al.* Phys. Rev. , 2003 , 68 : 195108
- [7] Tukamoto H , West A R. J. Electrochem. Soc. , 1997 , 144 : 3164
- [8] Levasseur S , Menetrier M , Delmas C. Chem. Mater. , 2002 , 14 : 3584
- [9] Julien C , Ziolkiewicz S , Lemal M *et al.* Journal of Materials Chemistry , 2001 , 11 : 1837
- [10] Mizushima M , Jones P C , Wiseman P J *et al.* Solid State Ionics , 1981 , (3/4) : 171
- [11] Bruce P G *et al.* Solid State Ionics , 1992 , 57 : 353
- [12] Dickens P G , Reynolds G F. Solid State Ionics , 1981 , 5 : 53
- [13] Prosini P P , Lisi M , Zane D *et al.* Solid State Ionics , 2002 , 1485 : 45
- [14] Takimi N , Satoh A , Hara M *et al.* J. Electrochem. Soc. , 1995 , 142 : 371
- [15] Van der Ven A , Ceder G , Asta M *et al.* Phys. Rev. , 2001 , 64 : B184307
- [16] Meunier V , Kephart J , Rolang C *et al.* Phys. Rev. Lett. , 2002 , 88 : 075506
- [17] Jouguelet E , Mathis C , Petit P. Chemical Physical Letters , 2000 , 318 : 561
- [18] Koudriachova M V , Harrison N M *et al.* Phys. Rev. Lett. , 2001 , 86 : 1275
- [19] Wolverton C , Zunger A. Phys. Rev. Lett. , 1998 , 81 : 606
- [20] Wang Z X , Wu C , Liu L J *et al.* J. Electrochem. Soc. , 2002 , 149 : A466
- [21] Yoon W -S , Kim K -B , Kim M -K *et al.* J. Electrochem. Soc. , 2002 , 149 : A1305
- [22] Wang Q , Li H , Chen L Q *et al.* Carbon , 2001 , 39 : 2211
- [23] Van der Ven A , Aydinol M K , Ceder G. Phys. Rev. , 1998 , 58 : B2975
- [24] Reimers J N , Dahn J R. J. Electrochem. Soc. , 1992 , 139 : 2091
- [25] Ohzuku T , Ueda A. J. Electrochem. Soc. , 1994 , 141 : 2972

封 面 说 明

DNA 分子在疏水表面上的拉伸——分子梳技术

封面图显示了 DNA(脱氧核糖核酸)分子在疏水表面的拉伸排列过程.这里用的是一种被称为“分子梳”的技术:将 DNA 分子的一端粘结到一个疏水表面上,然后利用溶液与空气的界面在此疏水表面上的移动将 DNA 分子展开并拉直.通过这一手段,结合荧光显微技术,可以研究基因定位、DNA 复制及转录、DNA 与蛋白质的相互作用等问题.该图是中国科学院物理研究所软物质物理实验室(网址: <http://sm.iphy.ac.cn>)最近的实验结果,用分子梳技术直接观察到了 DNA 分子在拉伸力作用下的熔化现象.

(中国科学院物理研究所 王鹏业)

更 正

《物理》2004 年第 2 期第 137 页“定域内对称和规范场”一文有以下几处订正:

- (1) 140 页右栏第 1 行“电子电动力学”应为“量子电动力学”;
- (2) 140 页右栏第 8 行“质量纲的量”应为“质量量纲的量”;
- (3) 141 页左栏第 13 行“具体”应为“具有”;
- (4) 141 页左栏倒数第 2 行“欧氏里得”应为“欧几里得”.

以上错误特此更正并向读者致歉.

《物理》编辑部