

锂电池发展简史

黄彦瑜[†]

(北京大学科学与社会研究中心 北京 100871)

摘要 由于具有很高的能量密度,锂金属在1958年被引入电池领域,1970年进入锂一次电池的商业研发阶段。自1990年以来,随着正极材料、负极材料与电解质的革新,可充放二次锂电池不断发展并实现商品化。如今锂电池技术仍在继续发展并将进一步改善人类生活。文章对40多年来锂电池技术发展历程进行了简单的回顾。

关键词 锂电池,嵌入化合物,综述,技术史

Brief history of the lithium battery

HUANG Yan-Yu[†]

(Center for Social Studies of Science, Peking University, Beijing 100871, China)

Abstract Lithium was introduced into the battery field in the 1950s due to its very high energy density. The first lithium batteries were developed in the 1970s, then rechargeable metal lithium batteries, Li-ion batteries, and polymer lithium batteries were successively developed. Since 1990 the latter two types have been commercialized successfully based on the invention of new cathode, anode and electrolyte materials. Lithium battery technologies are still being developed and will continue to improve the quality of our lives. This paper gives a brief introduction to the history of lithium batteries over the last 40 years.

Keywords lithium battery, intercalation compound, review, history of science

锂电池(Lithium Battery, 简写成LB)分为锂一次电池(又称锂原电池, Primary LB)与锂二次电池(又称锂可充电电池, Rechargeable LB)。锂原电池通常以金属锂或者锂合金为负极,用 MnO_2 , SOCl_2 , $(\text{CF})_n$ 等材料为正极。锂二次电池研发分为金属锂二次电池、锂离子电池与锂聚合物电池三个阶段。

锂原电池的研究开始于20世纪50年代,在70年代实现了军用与民用。后来基于环保与资源的考虑,研究重点转向可反复使用的二次电池。锂金属二次电池研究只比锂原电池晚了十年,它在80年代推出市场。但由于安全性等问题,除以色列Tadiran电池公司和加拿大的Hydro Quebec公司仍在研发外,锂金属二次电池发展基本处于停顿状态。

锂离子电池(Li-ion Battery, LIB)的设计贯彻了全新的电池概念。一般来讲,普通电池的工作原理大都基于“氧化-还原反应”,而锂离子电池原理除

“氧化-还原”以外,还基于电化学嵌入/脱嵌反应。在两极形成的电压降的驱动下,锂离子(Li^+)可以从电极材料提供的“空间”(如图1锂宿主1提供的“空穴”和锂宿主2提供的“夹层空间”)中“嵌入”或者“脱嵌”,在充放电过程中,锂离子在正负极间定向的移动,如图1所示^[1]。由于“嵌入与脱嵌”并没有造成电极材料晶格结构的变化,反应具有良好的可逆性。这让锂离子电池具有一般高能量密度可充电电池所不具备的高循环寿命。

事实上,这个概念早在上世纪80年代初就提出了,但概念的最终实现历时十年之久。1991年6月,日本索尼公司推出第一块商品化锂离子电池^[2],标志着电池工业的一次革命,有人甚至将它

2007-06-05 收到初稿 2007-07-03 收到修改稿

[†] Email: zarahuang@126.com

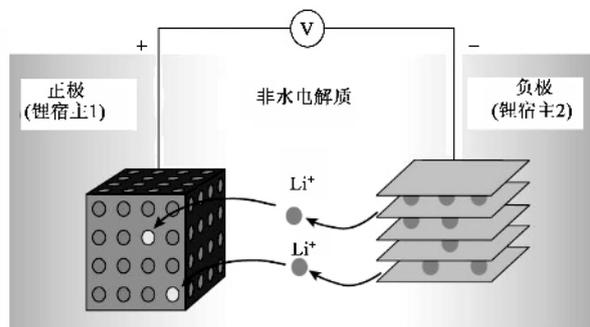


图1 锂离子电池原理示意图

同1940—1950年代晶体管取代电子管的半导体革命相提并论。

锂聚合物电池的发展先后经历“锂固体聚合物电解质电池”(Li SPE Battery)与“锂离子凝胶聚合物电解质电池”(Li-ion GPE Battery)两个阶段。后者在1994年出现,并在1999年实现商品化。锂电池的发展历程可以用图2来表示。

1 锂电池概念与锂原电池发展(1960—1970)

1960—1970年代的石油危机迫使人们去寻找新的替代能源,同时军事、航空、医药等领域也对电源提出新的要求。当时的电池已不能满足高能量密度电源的需要。由于在所有金属中锂比重很小($M = 6.94\text{g/mol}$, $\rho = 0.53\text{g/cm}^3$)、电极电势极低(-3.04V 相对标准氢电极),它是能量密度很大的金属,锂电池体系理论上能获得最大的能量密度,因此它顺理成章地进入了电池设计者的视野。

与其他碱金属相比较,锂金属在室温下与水反应速度比较慢,但要让锂金属应用在电池体系中,“非水电解质”的引入是关键的一步。

1.1 Li/CuCl₂ 体系:首次尝试

1958年,Harris提出采用有机电解质作为锂金属原电池的电解质^[3]。1962年,在波士顿召开的电化学学会秋季会议上,来自美国军方 Lockheed Missile and Space Co. 的 Chilton Jr. 和 Cook 提出“锂非水电解质体系”的设想^[4]。这可能是学术界第一篇有关锂电池概念的研究报告^[5],它第一次把活泼金属锂引入到电池设计中,锂电池的雏形由此诞生。

为了寻找高能量、长寿命的卫星能源,Chilton 与 Cook 着手新概念二次电池设计。他们设计的新

型电池使用锂金属作负极,Ag、Cu、Ni 等卤化物作正极,低熔点金属盐 LiCl-AlCl₃ 溶解在丙烯碳酸酯(PC)中作为电解液。虽然该电池存在的诸多问题使它仅停留在概念上,未能实现商品化,但 Chilton 与 Cook 的工作开启了锂电池研究的序幕。

“锂非水电解质体系”得到大多数电池设计者的认可,但多年摸索仍不能令 Ag、Cu、Ni 等卤化物的电化学性能达到要求。于是在寻找可用的正极材料时,欧洲、美国和日本的研究者沿着两条路径摸索前进:一是转向具有层状结构、后来被称作“嵌入化合物”(intercalation compound,简称 IC)的电极材料;二是转向以二氧化锰为代表的过渡金属氧化物。前者令“嵌入化合物”进入锂电池设计者的视野,为锂二次电池研发奠定了坚实的基础;后者直接导致日本三洋公司取得锂原电池商业制造的巨大成功,锂电池终于从概念变成了商品。

1.2 Li/(CF)_n 体系:初见端倪

1970年,日本松下电器公司与美国军方几乎同时独立合成出新型正极材料——碳氟化物。松下电器成功制备了分子表达式为(CF_x)_n ($0.5 \leq x \leq 1$)的结晶碳氟化物^[6],将它作为锂原电池正极。美国军方研究人员设计了(C_xF)_n ($x = 3.5-7.5$)无机锂盐+有机溶剂|Li(Metal)电化学体系^[7],拟用于太空探索。

虽然发明近乎同时做出,但比较两份专利文档可知,美国军方已经充分吸收了嵌入化合物的最新研究成果,明确使用这个术语来表达碳氟化物,而日本研究者并没有说明这一点。但是嵌入机理在当时依然是模糊的,直至美国学者 Whittingham 注意到电池实际电压与理论计算的差别,再次确认碳氟化合物就是 IC 时才把嵌入机理说明明白^[8]。

1973年,氟化碳锂原电池在松下电器实现量产,首次装置在渔船上^[9]。

氟化碳锂原电池发明是锂电池发展史上的大事,它的意义不仅在于实现锂电池的商品化本身,还在于它第一次将“嵌入化合物”引入到锂电池设计中。无论当初的发明者是否意识到,嵌入化合物的引入是锂电池发展史上具有里程碑意义的事件,后面将作详细讨论。

1.3 Li/MnO₂ 体系:收获成功

这时候,另辟蹊径的三洋公司在过渡金属氧化物电极材料取得突破,1975年,Li/MnO₂ 开发成功,

用在 CS-8176L 型计算器上。1977 年,有关该体系设计思路与电池性能的文章一连两期登载在日文杂志《电气化学与工业物理化学》上^[10]。1978 年,锂二氧化锰电池实现量产,三洋第一代锂电池进入市场。

1.4 Li/Ag₂V₄O₁₁ 体系 医用领域佼佼者

1975 年以后,各式各样的商品化锂原电池“粉墨登场”。1976 年,锂碘原电池^[11]出现。接着,许多用于医药领域的专用锂电池应运而生,其中锂银钒氧化物(Li/Ag₂V₄O₁₁)电池最为畅销,它占据植入式心脏设备用电池的大部分市场份额^[12]。这种电池由复合金属氧化物组成,放电时由于两种离子被还原,正极的储锂容量达到 300mAh/g^[13]。银的加入不但使电池体系的导电性大大增强,而且提高了容量利用率。Li/Ag₂V₄O₁₁ 体系是锂电池专用领域的一大突破,而二元体系(如 Ag₂V₄O₁₁ 两种氧化物体系)对提升电池容量的作用受到重视。

2 锂金属二次电池(1972—1984)

锂原电池的成功激起了二次电池的研究热潮。除 Exxon 等零星几家公司继续氟化碳的理论问题研究外,学术界的目光都集中在“如何使该电池反应变得可逆”这个问题上,锂二次电池的研究正式拉开了序幕。

当锂原电池由于其高能量密度迅速被应用到如手表、计算器以及可植入医学仪器等领域的时候,众多无机物与碱金属的反应显示出很好的可逆性。这些后来被确定为具有层状结构的化合物的发现,对锂二次电池的发展起到极为关键的作用。事实上,嵌入化合物化学、固体材料化学、固体离子学的发展,为锂二次电池正极材料的选择带来解决方案,从而使锂二次电池的研发迈出了决定性一步。

2.1 嵌入化合物 锂二次电池成功的关键

2.1.1 “嵌入”的首次尝试

60 年代末,有两个研究团队开始了“电化学嵌入反应”的研究。一个是贝尔实验室的 Broadhead 等人。他们将碘或硫嵌入到二元硫化物(如 NbS₂)的层间结构时发现,在放电深度低的情况下,反应具有良好的可逆性^[14,15]。另一个是斯坦福大学的 Armand 等人。他们发现一系列富电子的分子与离子可以嵌入到层状二硫化物的层间结构中,例如二硫

化钽(TaS₂)。除此以外,他们还研究了碱金属嵌入石墨晶格中的反应^[16],并指出石墨嵌碱金属的混合导体能够用在二次电池中^[12]。

2.1.2 “嵌入”的反应原理

20 世纪 60 年代,学术界对“嵌入化合物”理解还是模糊不清的,知道它与硫(或氧)族化合物有关,知道它具有电化学活性,知道它在电化学反应中的可逆性良好等。真正有关嵌入机理及其潜在应用的详细说明要到 1972 年,在以“离子在固体中快速迁移”为论题的学术会议上,Steel^[17]与 Armand^[18]等学者的报告奠定了“电化学嵌入”概念的理论基础。由于报告只登载在会议论文集中,当时并没有引起足够的重视。但是,固体化学家们对大批无机硫族化合物结构信息的掌握^[19,20]给“电化学嵌入”概念的实现提供了物质基础。当两股力量融合到一起时,立即结出累累硕果^[1]。

所谓“嵌入”,它描述的是“外来微粒可逆地插入薄片层宿主晶格结构而宿主结构保持不变”的过程^[21]。简单地说,“嵌入”有两个互动的“要素”,一是“宿主”,例如层状化合物,它能够提供“空间”让微粒进入;二是“外来的微粒”,它们必须能够符合一定要求,使得在“嵌入”与“脱嵌”的过程中,“宿主”的晶格结构保持不变。锂嵌入反应示意图见图 3。

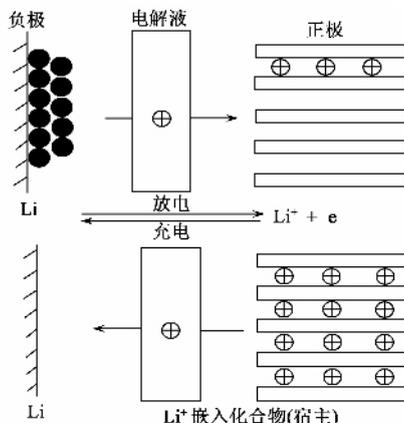
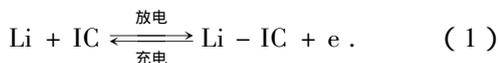


图 3 锂嵌入反应示意图

在电化学体系中发生的嵌入过程称为“电化学嵌入”,嵌入过程中充当宿主的化合物被称为嵌入化合物(IC)。在图 3 所示的电化学体系中,“互动”过程“氧化/还原”与“嵌入/脱嵌”是同时进行的。也就是说,放电时锂离子嵌入到宿主的晶格结构中(还原+嵌入),其相反的过程(氧化+脱嵌)使体系回复到原来的状态。这就是所谓的“拓扑电化学反应”。

应”：



2.1.3 一种可逆的电极

随着嵌入化合物化学研究的深入,在该类化合物中寻找具有应用价值的电极材料的目标逐渐清晰起来。研究在1970—1980年间取得长足进展,直接导致第一块商品化锂金属二次电池的诞生。

Exxon 公司研发人员继续斯坦福大学团队的研究,他们让水合碱金属离子 $\text{K}_x(\text{H}_2\text{O})$ 嵌入到二硫化钽 TaS_2 中,在分析生成化合物 $\text{K}_x(\text{H}_2\text{O})\text{-TaS}_2$ 时,研究人员发现它非常稳定,与对应的碳嵌入化合物 C_8K 相比较,它的表现更接近于盐而非金属的性质。同族的硫化物逐渐被证实具有相同特性,不但嵌入容量较高,化学性质稳定,而且在化学电池体系中反应可逆性良好。这一切都预示着:在层状二元硫化物中选出具有应用价值的材料作为锂二次电池的正极将是非常有可能的。最终二硫化钽(TiS_2)以其优良表现得到电池设计者的青睐。

二硫化钽受到关注并非偶然。首先,良好的层状结构(见图4)使锂离子能在层间快速迁移,嵌入反应速率较快。再者,半金属(semimetal)性质使其具有良好的导电性,因此电极中无需多添加导电添加剂,电化学性能即可发挥¹⁾。最后,在与锂的嵌入/脱嵌反应过程中,无新相生成也无成核现象发生,从而保障反应具有良好的可逆性(单相是反应可逆的重要条件)。

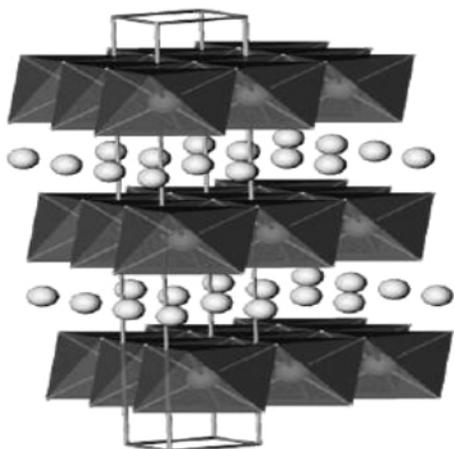


图4 二硫化钽嵌入化合物层状结构图^[12](锂离子嵌入到二硫化钽晶体结构层间)

但试验表明,锂的腐蚀与锂树枝状结晶(锂枝晶)形成,在负极引发了安全问题。如何解决这些问题,成为设计者们的新课题。

2.2 第一块锂二次电池诞生

Exxon 一直致力于锂金属二次电池的研究。1972年,他们设计了一种以 TiS_2 为正极、锂金属为负极、 LiClO_4 /二恶茂烷为电解液的电池体系(如图5所示)^[22-23]。实验表明, Li/TiS_2 电池的性能表现良好:与过量的锂金属阳极搭配, TiS_2 的稳定性能容许它深度循环接近1000次,每次循环损失低于0.05%^[12]。

这些研究成果公诸于众,很快说服了大批“听众”。但电池体系的循环效率却与理论值仍然相差甚远,实际电池寿命短、安全性能差等问题也接踵而来。充放电机理的研究表明,锂枝晶的生成是“罪魁祸首”。

充电过程中,由于金属锂电极表面凹凸不平,电沉积速率的差异造成不均匀沉积,导致树枝状锂晶体(如图5右侧所示)在负极生成。当枝晶生长到一定程度就会折断,产生“死锂”,造成锂的不可逆,使电池充放电实际容量降低。锂枝晶也有可能刺穿隔膜,将正极与负极连接起来,电池产生内短路。短路生成大量的热会令电池着火甚至发生爆炸。

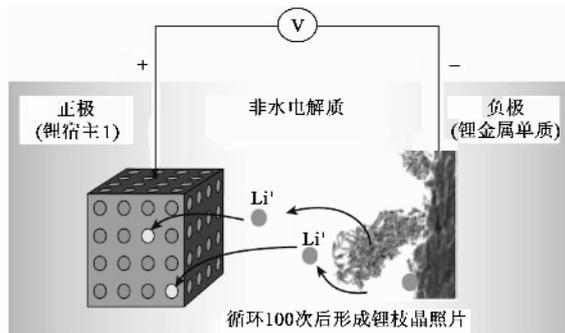


图5 锂金属蓄电池原理示意图^[1]

要解决锂枝晶的问题,研究人员首先想到用锂合金(如锂铝合金)作为替代电极^[24]。

70年代末,Exxon 的研究人员开始对锂铝合金电极进行研究,结果并不如人意。由于电极体积变化大、循环次数有限以及锂在合金中的扩散速率低(特别在室温下)等问题^[1],锂铝合金蓄电池只能在低放电深度和低放电率的扣式电池上,才能满足特定条件下的使用要求^[5]。1977—1979年,Exxon 推出扣式锂合金二次电池,用于手表和小型设备。

1979年,Exxon 在芝加哥的汽车电子展中也展示了以 TiS_2 为正极的大型锂单电池体系^[12],如图

1) 后续研究已经证实,加入任何添加剂都会对电池电化性能产生不利影响。

6 所示。尽管后来 Exxon 公司出于安全问题,未能将该锂二次电池体系实现商品化,但它对锂蓄电池研究的推动作用功不可没。

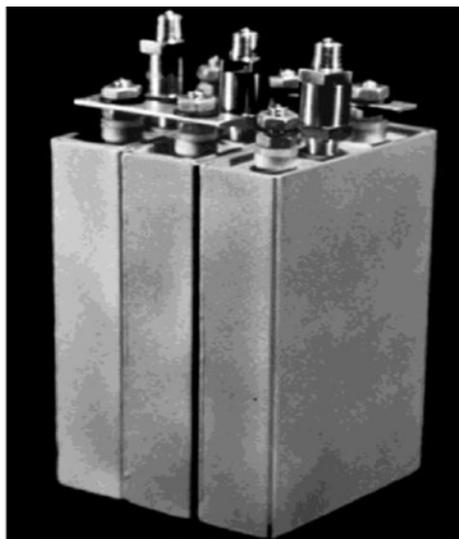


图6 1977年芝加哥车展上展出的LiTiS₂电池^[12]

80年代初期,电极材料与非水电解质界面研究取得突破性进展。1983年,Peled等人^[25]提出“固态电解质界面膜”(solid electrolyte interphase,简称SEI)模型。1985年,它的存在被扫描电镜照片所证实。“电极与电解质之间的界面性质是影响锂电池可逆性与循环寿命关键因素”的论断为研究所证实。

研究表明,电极表面发生的电化学反应是薄膜形成的原因,这层薄膜的性质(电极与电解质之间的界面性质)直接影响到锂电池的可逆性与循环寿命。SEI的发现以及它对锂电池可逆性与循环寿命的深刻蕴含对锂二次电池的开发非常关键。

正是因为了解到界面对于电池的重要性,20世纪80年代中,研究人员开始针对“界面”进行一系列的“改造”。首先寻找新电解液,试图以此来改变电极与电解质界面特性。所用的电解液包括(1)乙烯碳酸(EC)、丙烯碳酸(PC)等碳酸类溶液(2)醚类,像1,3-二氧戊环醚或3-MeTHF等。第二种方法是加入各种添加剂与净化剂,希望通过用电解液溶解锂枝晶来解决问题。第三种方法是利用各种机械加工手段,通过改变电极表面物理性质来抑制锂枝晶的生长。

80年代末期,经过一番努力,加拿大Moli能源公司研发的Li/Mo₂锂金属二次电池推向市场^[26],第一块商品化锂二次电池终于诞生^[5,27]。

2.3 锂二次电池研发的停顿

1989年,因为Li/Mo₂二次电池发生起火事故,除少数公司外,大部分企业都退出金属锂二次电池的开发。锂金属二次电池研发基本停顿^[28],关键原因还是没有从根本上解决安全问题。

然而,锂金属负极仍然具有后面研发成功的碳负极所无法比拟的优点,例如很高的比容量(3860mAh/g)。如今研究又有复苏的迹象。不少研究团体开始从电极/有机电解质相容性方面对其性能进行改善^[29]。甚至有学者认为,从长远的观点来看,金属锂二次电池将取代理离子电池成为最终的锂二次电池产品。

3 锂离子电池(1980—1990)

鉴于各种改良方案不奏效,锂金属二次电池研究停滞不前,研究人员选择了颠覆性方案。

第一种方案是抛弃锂金属,选择另一种嵌入化合物代替锂。这种概念的电池被形象地称为“摇椅式电池”(Rocking Chair Battery,简称RCB)。将这一概念产品化,花了足足十年的时间,最早到达成功彼岸的是日本索尼公司,他们把这项技术命名为“Li-ion”(锂离子技术)。

3.1 “摇椅式”电池概念

“摇椅式电池”是一种电池的设计概念,其创新之处在于:它用嵌入化合物代替了锂金属,电池两极都由嵌入化合物充当。这样,两边都有“空间”让锂离子嵌入,在充放电循环过程中,锂离子在正负电极来回“嵌入”与“脱嵌”(见图1),就像摇椅一样“摇摆”,因此得名。

最早提出“摇椅式”电池概念的是Armand。70年代初,Armand就开始研究石墨嵌入化合物^[30]。1977年,他为嵌锂石墨化合物申请专利时,指出该化合物可充当二次电池的电极材料。1980年,他提出“摇椅式电池概念”,让锂二次电池的正负两极均由嵌入化合物充当^[31]。同年,Scrosati等人^[32]也发表了基于两种无机嵌入化合物的锂二次电池的论文。

RCB令电池设计思路豁然开朗,但是要“概念”得以实现,必须跨越“三道障碍”:一是找到合适的嵌锂正极材料,二是找到适用的嵌锂负极材料,三是找到可以在负极表面形成稳定界面的电解液。

合适的正负极材料并不好找,传统的嵌入化合

物都不符合要求,这是因为:锂的电极电势极低,用另一种嵌入化合物代替金属锂,其电极电势一定会上升。要在正负极间形成一定电压降,并为了补偿负极电压升高造成电压损失,正极材料电压要足够高;另外,无论是锂合金还是嵌锂化合物,负极材料的电压要足够低。最后,这些正负极材料还要与匹配的电解质溶剂产生稳定的界面。这些障碍让RCB从概念变成现实足足花了10年的时间。

3.2 LiMO₂ 化合物研究进展

70年代末,嵌入化合物研究取得可喜的成就。贝尔实验室发现作为电极材料“氧化物能够提供更大容量以及更高电压”,氧化物代替二硫化物开始进入研究者的视野^[33]。由于M-O与M-S相比具有更显著的离子键特性,过渡金属氧化物具有更高的嵌入电压^[1]。层状金属氧化物具有更高的比容量和电压,在该体系中寻找合适的嵌入化合物,符合RCB对正极材料的要求。

过去,研究者们一直认为只有低维度材料才能够提供合适的结构框架,Murphy的研究揭示类似V₆O₁₃的氧化物一样具有优越的电化学特性^[33]。研究扩展了选材的范围,为后来尖晶石类嵌入化合物的研究奠定了基础。

在持续的努力下,研究人员找到Li_xMO₂(M代表Co,Ni,Mn)族化合物,它们具有与LiTiS₂类似的斜方六面体结构^[34,35](见图4),Li与过渡金属交替排列在变形的密堆积立方体阳离子晶格中,层状结构提供了二维空隙,使锂离子易于在其中嵌入与脱嵌。

Li_xCoO₂是Li_xMO₂化合物中最早报道的、目前最广泛应用的嵌入化合物。早在1980年,Mizushima和Goodenough就提出Li_xCoO₂或Li_xNiO₂可能的应用价值^[36],但由于当时主流观点认为高工作电压对有机电解质的稳定性没有好处,该工作没有得到足够的重视。后来许多工作围绕着解决Li_xCoO₂或Li_xNiO₂在有机电解液中不稳定的问题展开,最终导致碳酸酯类电解质的应用。于是Li_xCoO₂首先成为商业锂离子电池的正极材料。各种商业电池使用的正负极材料状况见表1。

表1 早期部分锂离子电池生产厂家的电极材料配合情况*

正极材料	负极材料	电池生产厂家
LiCoO ₂	焦炭	Sony
LiCoO ₂	石墨	松下电池、三洋电机、日立万盛、日本电池
LiNiO ₂	石墨	法国Safil、松下电池、三洋电机、日本电池

LiMn ₂ O ₄	石墨	日本 NEC、加拿大 Moli
LiCoO ₂	锡无定型氧化物	富士公司
LiNiO ₂	碳材料	Polystor

* 节选自翟秀静,高红(编).新型二次电池材料.沈阳:东北大学出版社,2003.12,表5-2.

Li_xNiO₂具有很高的比容量(185—210Ah/kg,4.1—4.2V),成本也比Li_xCoO₂低,但合成非常困难,容量衰减快,热稳定性低,未能在商用电池中如Li_xCoO₂一样广泛应用。

Li_xMnO₂具有的理论容量与钴镍的相仿

表2 石墨嵌锂化合物的研究历程

人物	事件和意义
Fredenhagen & Cadengach	合成了碱金属(K,Rb,Cs)石墨嵌入化合物
Rudoff 与 Hofmann	建议将GICs用于化学电源
Herold	合成了锂石墨嵌入化合物Li-GIC
Besenhard	多次电化学测试发现Li电化学嵌入到石墨中
Armand	第一次把Li-GIC作为锂二次电池的可逆电极

(285Ah/kg),但循环过程中Li_xMnO₂结构逐渐改变,分解成两相,循环性差^[37],无法作为电极材料之选。

尖晶石材料LiMn₂O₄由于它的成本低廉、热稳定性高、耐过充性能好、高操作电压的“四大特性”,对它的改性多年以来一直都是研究的热点^[38]。尖晶石材料的问题在于高温下循环性能差。许多国家的研究团队都在对LiMn₂O₄化合物进行掺杂、过锂化、表面处理等改性研究^[5]。经过多年的努力,以改性LiMn₂O₄作为正极材料,同时配合功能电解质的动力电池,已成功地进入电动自行车与混合动力汽车市场。

3.3 Li-GIC/Li-CIC 的重新发掘

碳材料作为固体化学的研究主题已经有很长的时间,但在LIB出现以前作为负极材料的嵌入化合物的研究并不多。

直至RCB概念提出以后,人们在寻找低电压的嵌入化合物时,Li-GIC才被重新提起。在有机溶剂中把石墨作为“宿主”嵌入锂实在令人难以置信,电池专家们无法想象当找到含有复杂锂盐的惰性有机电解质(如LiPF₆,LiBF₄,LiAsF₆)时,在碳材料表面形成的钝化膜(SEI)具有如此良好的稳定性。电极与电解质之间界面的稳定性保障了电池在经历1000多次循环反应之后,Li-GIC并无腐蚀。石墨嵌锂化合物作为负极材料的研究历程见表2。

当研究人员把RCB负极材料的“选票”投给Li-

GIC 或者 Li-CIC 的时候,RCB 的实现终于扫除了最后一个障碍。1990—1995 年,多个电池制造商都推出了与 RCB 概念对应的电池产品。最早是 1990 年 Nagaura 等^[39]以“Li-ion”(锂离子)命名的产品;接着是 1993 年 Bittihn 等^[40]提出的“Swing Electrode System”(摇摆电极体系)以及 1994 年 Sawai 等^[41]提出的“Shuttlecock”(穿梭往返之意)。虽然名字不同,实质上仍是 RCB 概念的应用技术。而最早将该技术商品化的是索尼公司。随后几间日本公司也宣布锂离子电池的商品化,包括 A&T Battery, Hitachi Maxwell, Mitsubishi 和 Sanyo。

4 锂聚合物电池(1978—1999)

除了抛弃金属锂电极的第一种方案之外,研发人员还做出了另一种选择,那就是抛弃液体电解质的第二种方案,选择离子导电聚合物电解质取代液体电解质。聚合物电解质同时还兼有液态锂离子电池中隔膜的作用。按照锂电池中应用的不同,它大致可以划分成两种类型(1)固体聚合物电解质,简称 SPEs;(2)凝胶聚合物电解质,简称 GPEs。

4.1 固体聚合物电解质电池

19 世纪末期,Warburg 发现一些固态化合物为纯离子导体。1975 年,Wright 等人发现聚氧化乙烯 PEO 能够溶解无机盐并且在室温下表现出离子导电性^[42]。1978 年,Armand 首次将这种聚合物电解质作为锂电池电解质研究^[43]。

当时,SPEs 首先引起锂金属二次电池研发者的兴趣,因为 SPE 电解质层可以做得很薄,电池可做成任意形状而且防漏,并且可防止锂枝晶的形成,改善电池的循环性能^[44]。

但在 Armand 最初提议之后的 20 年内,SPEs 在没有在锂电池应用上取得实质性的进展。离子导电率不高是 SPEs 无法克服的障碍。没有良好的离子导电率,研发者难以知道各种嵌入型电极材料与 SPEs 的电化学稳定性如何,也无法得知 SPEs 在电池实际循环中的表现如何^[45]。

后来的研究指出,离子导电率不是让 SPEs 止步不前的唯一原因。1994 年,Anderman 发表了有关 SPEs 在锂电池中的应用前景评论,从电池设计到电池工程各个方面提出担忧^[46]。研究认为,即使当 SPEs 在机械强度、离子导电率、界面阻抗等方面的障碍都完全解决之后,SPEs 要在锂电池领域广泛应

用,依然要面对电极表面化学的问题。对 SPEs 的发展,没有乐观的理由。

如今,虽然在材料科学与固态离子研究领域,学者们对 SPEs 的研究依然有浓厚的兴趣。但是 SPEs 在锂电池工业制造中要马上得到应用,还存在一定的困难。但是也不能对 SPEs 的未来作盖棺定论,因为在锂离子技术演变过程中,可能出现的电极材料革新也许会让 SPEs 大放异彩。

4.2 凝胶状聚合物电解质电池 GPEs

由于离子导电偏低,当研究者们对 SPEs 一筹莫展的时候,他们发现当多余的有机溶剂作为增塑剂添加到 SPE 电解质中时,原来的固体的 SPE 电解质变成了像“果冻”那样的凝胶状电解质 GPEs。GPEs 许多特性都从液体电解质那里继承过来,除了离子导电性以外,与正负电极材料相交界面的电化学稳定性、安全性、机械耐受性都比 SPEs 优良,电池过充电时的耐受性也比 SPEs 好。但由于聚合物在“凝胶状态”时的浓度不高,它机械强度不高,GPE 材料的空间稳定性比不上 SPE^[45]。

使用增塑剂来提高离子导电性的报道最早可能是由 Kelly 等人^[47]在 1984 年做出的。但在 GPEs 的研发历史进程中,Abraham 是其中的佼佼者。Abraham 一直从事与锂电池研发相关的电解质研究。早在 1980 年,他就已经开始着手锂二次电池的研发^[48],1990 年 Abraham 发表添加增塑剂的凝胶状电解质体系锂离子传导性能研究的论文^[49],将室温下锂离子传导性能提高到 $10^{-3} \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ ——在当时来讲,被认为是不可逾越的指标^[50]。

1994 年,Bellcore 公司 Tarascon 小组申请专利,率先提出使用具有离子导电性的聚合物作为电解质制造聚合物锂二次电池^[51]。1996 年,Tarascon 等人报道了 Bellcore/Telcordia 商品化 GPE 电池性能与制备工艺^[52]。因为电池壳是由两层或者三层塑料薄膜加一层铝箔制成的塑料软包装袋,因此该电池也被称为“软包装锂离子电池”。它的外形不同于通常的纽扣型、圆柱型、棱柱型电池,它具有“胶卷”

● 聚合物锂离子电池

似的外形(如图 7 所示),使用这样一种薄膜电池技术产品,可以不受电池限制,设计成各种各样的形状^[1]。

根据 Song 等人的观点,Bellcore 软包装电池的

重要意义在于工艺流程的创新,而不在于科学发现。事实上,Bellcore所使用的基于PVdF的GEP材料早在20多年前就被Feuillade等人^[53]和Tsuchide等人详细研究过^[54]。

1999年,锂离子聚合物电池正式投入商业化生产^[55],松下公司为首的8家公司均有产品推出,因此,1999年被日本人称为锂聚合物电池的元年。

事实上,除了Bellcore为代表的Li离子GPE电池以外,在决定采用GPEs作为锂电池的电解质之时,像Valence与Danionics等公司有在设计和制造Li金属GPE电池体系上作努力,但是锂金属与GPEs结合的体系从来没有在量产规模下实现商品化,因为锂金属枝晶的问题依然存在^[1]。

5 结论与展望

从1958年开始,经过了30多年的研发,终于迎来了锂离子二次电池的诞生。未来,锂电池将会朝着低成本、高能量、大功率、长寿命、微型化的方向发展。在这个过程中,除了制造工艺等的技术创新,最根本的还在于电池设计与电池材料的革新。电池中每一部件的技术突破都会带来电池性能的飞跃。

以LIB正极材料为例,无论是三维型的尖晶石材料,二维型的掺杂型层状化合物,还是含铁的硫、氧化物,研究的进展都使电池能量密度、安全性、功率密度得到不断提高。其中具有橄榄石结构的 LiMPO_4 ($M = \text{Fe}, \text{Ni}, \text{Mn}, \text{Co}$,代表材料为 LiFePO_4)由于其突出的安全性,在电动汽车领域的应用极具发展前途。

LiFePO_4 的研发始于1997年Goodenough等人的开创性的工作^[56]。由于 LiFePO_4 具有较稳定的氧化状态,安全性能好,高温性能好,同时又具有无毒、无污染、原材料来源广泛、价格便宜等优点, LiFePO_4 被认为是极有可能替代现有材料的新一代正极材料。以它为代表的磷酸盐正极材料预期有利于解决目前大容量锂离子电池安全性差等问题,使锂离子电池的应用空间进一步拓展。

但是 LiFePO_4 存在的关键问题在于电导率很低,不导电的材料如何能够做出正极材料?黄学杰等人用“算”的方法解决了这个问题。他们通过第一原理计算,发现通过掺杂和形成氧的空位能提高导电性。这样的理论发现为下一步的材料合成指明了方向。根据他们发展出来的独特合成方法,制备出可逆容量达到160A/kg的氧空位磷酸铁锂材料,

循环500次容量未见衰减。

从 LiFePO_4 研发的案例中,我们不仅看到基础科学研究对于推动技术研发所起的重要作用,也看到各个学科之间的协作、各项科技成果的集成对重大发明的重要性。未来可以预见,物理科学、材料科学等领域,将继续为锂电池的研发提供动力。

致谢 本文的写作得到中国科学院物理研究所黄学杰研究员的热情指导,在此表示衷心的感谢。

参 考 文 献

- [1] Tarascon J M, Armand M. *Nature*, 2001, 414 : 359
- [2] Nagaura T. 4th Int. Rechargeable Battery Seminar, 1990
- [3] 吴宇平等. 锂离子电池. 北京: 化学工业出版社, 2004. 1 [Wu Y P *et al.* Lithium ion battery. Beijing: Chemical Industry Press, 2004. 1 (in Chinese)]
- [4] Chilton Jr, Cook J E. In: Abstract, ECS Fall Meeting, Boston, 1962. 90-91
- [5] Broussely M, Biensan P, Simon B. *Electrochimica Acta*, 1999, 45 : 3
- [6] Watanabe N, Fukuba M. U. S. Patent 3536532, 1970
- [7] Braeuer K, Moyes K R. U. S. Patent 3514337, 1970
- [8] Whittingham M S. J. *Electrochem. Soc.*, 1975, 122 : 526
- [9] 森田昌行, 池田宏之助等编著. 次世代型リチウム二次電池. 東京: エヌ・テイ・エス, 2003, 5 [Morita M *et al.* eds. Next General Lithium Secondary Battery. Tokyo, 2003, 5 (in Japanese)]
- [10] Keda H, Saito T, Tamaru H. *Denki Kagaku*, 1977, 5 : 314
- [11] Mead *et al.* U. S. Patent 3937635, 1976
- [12] Whittingham M S. *Chem. Rev.*, 2004, 104 : 4271
- [13] Liang C C, Bolster M E, Murphy R M. U. S. Patent 4310609, 1982
- [14] Trumbore F A, Broadhead J, Putvinski T M. *Electrochem. Soc. Abstr.*, 1973, 2 : 61
- [15] Broadhead J, Trumbore F A. *Electrochem. Soc. Abstr.*, 1973, 1 : 178
- [16] Armand M. U. S. Patent 4041220, 1977
- [17] Steel B C H. Ed. Van Gool W. *Fast Ion Transport in Solid*. New York: North-Holland, 1973. 103-109
- [18] Armand M B. Ed. Van Gool W. *Fast Ion Transport in Solid*. New York: North-Holland, 1973. 665-673
- [19] Rouxel J, Danot M, Bichon M. *Bull. Soc. Chim.*, 1971, 11 : 3930
- [20] Di Salvo F J, Schwall R, Geballe T H *et al.* *Phys. Rev. Lett.*, 1971, 27 : 310
- [21] Whittingham M S, Allan J eds. *Intercalation Chemistry*. London: Academic Press, 1982. 1
- [22] Whittingham M S. U. S. Patent 4009052, 1977
- [23] Whittingham M S. *Science*, 1975, 192 : 1226
- [24] Rao B M L, Francis R W, Christopher H A. J. *Electrochem. Soc.*, 1977, 124 : 1490
- [25] Peled E. Ed. Gabano J P. *Lithium Batteries*. London: Academic Press, 1983. 43
- [26] Whittingham M S. *Electrochem. Soc. Abstr.*, 1975, 1 : 40
- [27] Adams W A, Donaidson G J, Stiles J A R. *Power Sources*, 1984, 10

- [28] 庄全超, 武山. 电源技术. 2004, 4 : 104 [Zhuang Q C , Wu S. Power Supply Technology , 2004 4 : 104 (in Chinese)]
- [29] Hass O , Cains J. Annu. Rep. Chem. Sect. C. , 1999 , 95 : 163
- [30] Armand M B. PhD thesis , Grenoble , 1978
- [31] Armand M B. Materials for Advanced Battery. New York : Plenum , 1980. 145
- [32] Lazzari M , Scrosati B. J. Electrochem. Soc. , 1980 , 127 : 773
- [33] Murphy D W , Christian P A. Science , 1979 , 205 : 651
- [34] Reimers J N , Dahn J R. J. Electrochem. Soc. , 1992 , 139 : 2091
- [35] Ohzuku T , Ueda A , Nagayama M *et al.* J. Electrochim. Acta. , 1993 , 38 : 1159
- [36] Mizushima K , Jones P C , Wiseman P J *et al.* Mater. Res. Bull. , 1980 , 17 : 785
- [37] Crognennec L , Deniard P , Brec R *et al.* Solid State Ionics , 1996 , 89 : 127
- [38] Yong Y X , Yoshio M. J. Electrochem. Soc. , 1997 , 144 : 4186
- [39] Nagauara T , Tozawa K. Prog. Batt. Solar Cells. , 1990 , 9 : 209
- [40] Bittihn R , Herr R , Hoge D. J. Power Sources , 1993 , 223 : 43
- [41] Sawai K , Iwakoshi Y , Ohzuku T. Solid State Ionics , 1994 , 69 : 273
- [42] Fenton D E , Parker J M , Wright P V. Polymer , 1973 , 14 : 589
- [43] Armand M B , Chabagno J M , Duclot M. The 2nd International Conference on Solid Electrolytes , St. Andrews , Scotland , 1978 , Abstract No. 65
- [44] Armand M B , Chabagno J M , Duclot M. Eds. Duclot M J , Vashishta P , Mundy J N , Shenoy G K , Fast Ion Transport in Solids. New York : North - Holland , 1979
- [45] Kang Xu. Chem. Rev. , 2004 , 104 : 4303
- [46] Anderman M. Solid State Ionics , 1994 , 69 : 336
- [47] Kelly I E , Owen J R , Steel B H. J. Power Sources , 1985 , 14 : 13 ; Interfacial Electrochem , 1984 , 168 : 467
- [48] Brummer S B , Abraham K M , Koch V R *et al.* Final Report , Contract 4503510 to Lawrence Berkeley Laboratory by EIC Laboratories , Inc. , 1980
- [49] Abraham K M , Alamgir M. J. Electrochem. Soc. , 1990 , 5
- [50] Eds. MacCallum J R , Vincent C A. Polymer Electrolyte Reviews. London : Elsevier Applied Science , 1987. 1
- [51] Gozdz A S , Scumutz C , Ntarascon J M. U. S. Patent 5296318 , 1994 3 : 2
- [52] Tarascon J M , Gozdz A S , Schmutz C *et al.* Solid State Ionics , 1996 , 86/88 : 49
- [53] Feuillade G , Perche P. J. Appl. Electrochem. , 1975 , 63 : 5
- [54] Tsuchida E , Ohno H , Tsunemi K. Electrochim. Acta , 1983 , 28 : 591
- [55] Yoshio Nishi. In : Proceedings of the 67th Symposium of the Electrochemical Society Japan. 2002 , 21
- [56] Padhi A K , Nanjundaswamy K S , Goodenough J B. J. Electrochem. Soc. , 1997 , 144 : 1188