

文章编号: 1003-7837(2000)01-0047-08

# 锂的新兴应用领域 ——锂离子二次电池材料

杨遇春<sup>1</sup>, 罗锐平<sup>2</sup>

(1. 北京有色金属研究总院, 北京 100088;

2. 广州有色金属研究院, 广东 广州 510651)

**摘要:** 综述了锂离子二次电池对材料的要求, 嵌锂阳极材料、嵌锂阴极化合物、含锂电解质的开发和生产现状, 世界锂离子二次电池主要生产厂家的规模, 在微电子和电动车中的应用潜力, 对碳酸锂的需求进行了预测。

**关键词:** 锂离子二次电池; 嵌锂阳极化合物; 嵌锂阴极化合物; 电解质

**中图分类号:** TM911.8 **文献标识码:** A

锂离子二次电池是锂电池的一个分支, 借嵌锂阴极代替金属锂阴极, 以安全可靠、能密度高(125Wh/kg, 为 Ni-Cd 电池的 2 倍, Ni-MH 电池的 1.5 倍)、工作电压高(3.6V)等工作性能为特点, 正获得高速发展<sup>[1]</sup>。近年来, 日本和美国等锂离子二次电池生产和消费大国都竞相开发新材料, 降低成本, 提高电池质量和拓展电池的应用领域, 已成趋势。本文就锂离子二次电池的主要材料、生产和应用作一综述。

## 1 锂离子二次电池的主要材料

### 1.1 材料的要求

开发锂离子二次电池必须考虑其制作成本、环保、电池设计、可靠性和市场要求, 其成败关键在很大程度上取决于材料。国外一些研究机构对有关材料提出的要求见表 1<sup>[2]</sup>。

### 1.2 阳极材料

锂离子二次电池的阳极材料采用碳质(焦炭或石墨)嵌入化合物。石墨、焦炭、碳纤维等都是低成本材料, 它们的层状结构有利于根据  $x\text{Li}^+ + 6\text{C} + xe^- \xrightleftharpoons[\text{放电}]{\text{充电}} \text{Li}_x\text{C}_6 (0 < x \leq 1)$  实现锂的嵌入和脱嵌。锂含量越高, 碳电极的电位越低。随着  $x$  值的增加, 电位逐渐接近金属锂的数值。在该电池体系内, 碳阳极与嵌入阴极相结合, 锂离子于电池循环过程  $\text{Li}_x\text{MA}_2 + 6\text{C} \xrightleftharpoons[\text{放电}]{\text{充电}}$

$\text{Li}_x\text{C}_6 + \text{MA}_2$  中,在两个基质材料之间“穿梭”或摇摆. 整个电化学过程实际上是  $x$  个锂离子在两个嵌入电极间的循环转移过程. 阳、阴极分别起锂阱和锂源的作用<sup>[3]</sup>.

表 1 锂离子二次电池对材料的要求  
Table 1 Material requirements of Li-ion rechargeable battery

电池性能	对材料的要求	备注
高容量	高容量电极材料	阳极性能优于 $\text{LiC}_6$
	高电压(电压恒定)	
	低的不可逆性	材料具相容性
	有效的体积利用率	高密度电极,避免用高表面粉体
	非活性物(如集流体)用量最少	
高比率充、放电	电解质具有高的离子电导率	
	电解质具有可供转移的 $\text{Li}^+$	阴离子不移动
	$\text{Li}^+$ 在电极材料内具有高度扩散率	建议用粒度小的材料
	电解质与隔膜都很薄	
寿命长	自放电率低	不大于 5%/月
	组分材料被腐蚀和分解程度低	电压稳定限宽( $\text{Li}/\text{Li}^+$ 达 5V)
循环寿命长	高度可逆的电化学反应稳定容量在 100 次以上,无相变,尺寸变化小	
安全	材料间的结合保持“安全”	避免使用金属锂及“不安全”的设计
	过充电和过放电防护	存在化学可逆反应
方便	接近室温的条件下工作,在 $-40\sim 85\text{ }^\circ\text{C}$ 下有极好的性能	
成本低	便宜的材料,加工技术成本低	可从商店购买
对环境影响小	最大限度地减少有毒物质的用量 易于循环再用	

第一代锂离子二次电池采用石油焦作碳阳极,其有效容量约为  $180\text{ Ah/kg}$  ( $x=0.5$ ),不足石墨电极容量( $372\text{ Ah/kg}$ ,  $x=1$ )的一半. 然而,在某些条件下(如高比率放电),石油焦可提供等价的容量. 理想的碳阳极是高度石墨化的碳素. 其层间距  $d_{002}$  在嵌锂后由  $0.335\text{ nm}$  增至  $0.37\text{ nm}$ ,形成  $\text{LiC}_6$ .  $\text{LiC}_6$  的理论容量是  $\text{N. Takami}$  等人于 1995 年提出的  $372\text{ Ah/kg}$ <sup>[2]</sup>. 此种石墨化碳阳极以具有最低的不可逆容量(小于总碳量的 10%)、低的表面积(小于  $5\text{ m}^2/\text{g}$ )和高的包封密度(大于  $2\text{ g/cm}^3$ )为最理想. 锂在碳纤维内的扩散常数一般为  $10^{-7}\sim 10^{-9}\text{ cm}^2/\text{s}$  ( $25\text{ }^\circ\text{C}$ ),对于高度石墨化的碳素,其扩散常数还会更高<sup>[2,4]</sup>. 为制备能嵌入大量锂离子的高容量阳极材料(这种材料对第一次放电循环的不可逆钝化最小),目前一般都采用低温(低于  $100\text{ }^\circ\text{C}$ )焙烧的方法,所用的聚合物前体(聚合前驱物)为聚对苯撑,其结构为高度无序.

还有一些研究人员开展了往碳内掺杂的研究<sup>[2]</sup>. 该文献报导说,掺入电子给予体(如磷)提

高了锂的嵌入容量. 电子接受体(如硼)具有增高放电电压的作用,同时也能提高容量.

碳阳极的行为受首次嵌锂不可逆副反应形成的钝化膜颇为明显的影响. 钝化膜虽不利于提高容量,但能防止电解质进一步分解,有利于保障电池的循环能力和稳定性. 实际上,表层钝化膜的存在,容许离子传递,保证了电化学过程的连续性,使电极的工作电压对金属锂而言保持在 0.25~0.01V 之间,因而与高电压的阴极材料结合,整个锂离子电池可在 3.6~3.8 V 的电压下工作.

总的来说,阳极材料正在向更高容量的碳质阳极发展. 以日本为例,除旭化成与东芝公司(A&T)和索尼(部分)外,几乎所有的厂家都使用石墨基阳极. 使用石墨碳阳极的放电容量可高达 372 Ah/kg,比石油焦阳极高得多.

阳极材料的另一个发展方向是使用非碳质阳极. 富士胶卷电池技术公司(Fujifilm celltec Co.)采用一种氧化锡玻璃为基的复合阳极. 其性能与过去用的锂合金相似,不象嵌入化合物,但它们的容量比传统的碳基阳极高得多,问题是循环寿命短,有待进一步研究解决<sup>[4,5]</sup>.

1.3 电解质

碳阳极涉及的另一个问题是它与电解质的相容性. 寻找一种既可减少碳阳极的钝化,又能在高于 4 V 下使电池体系稳定工作的电解质,是当前研制开发工作的一个方向.

目前虽然出现了以 5M LiNO<sub>3</sub> 水溶液为电解质的 LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub>/VO<sub>2</sub>(B)锂离子二次电池,但其扣式电池的平均电压只有 1.5 V,而以非水溶液为电解质的锂离子二次电池保持了电池电压高的特点,这对便携式电器的微型化和电动车的开发都极为重要,所以本文的叙述只涉及非水溶液电解质.

1.3.1 非水溶液电解质

非水溶液电解质通常以锂盐为溶质,以有机溶剂为溶剂(表 2)<sup>[2]</sup>. 但也有使用 SO<sub>2</sub>, POCl<sub>3</sub>, SOCl<sub>2</sub> 和 SO<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> 等无机物为溶剂的. 这类非水溶液溶质的锂盐有: LiCl, LiBr, LiI, LiBF<sub>4</sub>, LiPF<sub>6</sub>, LiAsF<sub>6</sub>, LiSbF<sub>6</sub>, LiAlCl<sub>4</sub>, LiGaCl<sub>4</sub>, LiClO<sub>4</sub>, LiCF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>, LiN(CF<sub>3</sub>SO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>, LiC(CF<sub>3</sub>SO<sub>2</sub>)<sub>3</sub> 和 LiCF<sub>3</sub>CO<sub>2</sub> 等<sup>[2]</sup>.

目前认为锂离子二次电池液体电解质的最佳组合是 1.0M LiPF<sub>6</sub> 的 PC-DME(V<sub>1</sub>:V<sub>2</sub>=50:50)溶液(DME 为二甲氧基乙烯)、EC-DMC 溶液(DMC 为碳酸二甲酯)或 EC-DEC 溶液(DEC 为碳酸二乙酯),以及 1.0M LiN(CF<sub>3</sub>SO<sub>2</sub>)<sub>2</sub> 的 PC-DME(V<sub>1</sub>:V<sub>2</sub>=50:50)溶液<sup>[2]</sup>. PC 为基的电解质可形成低沸点的混合溶剂,适用于非晶碳(如焦炭)阳极;以 EC 为基的电解质能保证以结晶碳(如石墨)作阳极的电池实现安全运作.

非水溶液电解质有待改善的问题之一是电导率低. 它的离子电导率比水溶液电解质的低两个数量级,而且在电池设计方面,包括电池在内整个电池必须呈薄型(0.1 mm). LiPF<sub>6</sub> 的成本高是其另一个缺点.

1.3.2 聚合物基固态电解质

液态电解质锂离子二次电池虽然在商业上取得很大成功,但未能解决电子器件微型化的问题,由于市场发展需要,开发实用的全固态的锂离子二次电池已成必要. 以往多数是将聚合物基体与非水溶液锂盐溶质一起溶入低沸点的溶剂,再经浇铸制成粘而脆的薄膜,但无法实用. 美国贝尔柯(Bellcore)公司选用亚乙烯基氟与六氧丙烯的共聚物(PVDF-HFP)作聚合物基质,并以其大量吸收的液体电解质为增塑剂,已加工出具有足够机械强度、能独立支撑的膜材,从而成功地制出实用的塑料锂离子二次电池<sup>[4]</sup>. 在该塑料电池的制作工艺中,六氟丙烯的存在对改善 PVFD 聚合物的溶胀能力起到关键作用. PVDF 均聚物完全不溶胀,加入 12%的

HFP 的碳酸酯溶液和 1M LiPF<sub>6</sub> 的 EC-DMC 溶液,所形成膜材的溶胀能力达到其自身体积的 60%。Bellcore 电池以 LiMn<sub>2</sub>O<sub>6</sub> 为阴极,石油焦为阳极,EC-DMC-1M LiPF<sub>6</sub> 为电解质和增塑剂,显示出极好的循环寿命(25℃时循环寿命达 2000 次以上,55℃时 800 次)及能密度(110 Wh/kg 或 280 Wh/L)。加之它在安全、形状可变、尺寸可以扩大等方面的优势,故有很大的发展潜力。但不足之处是在高温下自放电较为严重,有待今后解决。

表 2 锂离子二次电池所用的有机溶剂及其在 25℃时的物理性质

Table 2 Organic solvents used in Li-ion rechargeable battery and their physical propenties at 25℃								
溶剂	熔点 /℃	沸点 /℃	介电 常数	粘度 /cP	密度 /(g·cm <sup>-3</sup> )	偶极距 /10 <sup>-30</sup> Cm	DN <sup>1)</sup>	AN <sup>1)</sup>
碳酸次乙酯(EC)	39~40	248	89.6	1.85	1.3218	16.01	16.4	—
3-甲基-2- 唑烷酮	15.9	—	77.5	2.450	1.1702	—	—	—
碳酸丙烯酯(PC)	-49	241	64.4	2.53	1.19	17.38	15.1	18.3
二甲基亚砷(DMSO)	18.55	189.0	46.45	1.991	1.0955	13.21	29.8	19.3
Sulfolane	28.86	287.3	43.26	10.284	1.2619	15.68	14.8	19.2
乙二醇亚硫酸酯(EGS)	-11	173	39.6	2.056	1.4158	—	15.3	—
γ-丁内酯(GBL)	0.43	202	39.1	1.75	1.13	13.74	—	—
二甲替甲酰胺(DMF)	61	158	36.71	0.796	0.9443	12.88	26.6	16.0
乙腈(ACN)	-45.7	81.6	35.95	0.3409	0.7768	13.14	14.1	18.9
硝酸甲烷(NM)	-28.6	101.2	35.94	0.694	1.1312	11.67	2.7	20.5
N-甲基吡咯烷酮(NMP)	-24	204	32.0	1.666	1.0279	12.51	27.3	13.3
甲硫醚(DMS)	-141	126	22.5	0.7715	1.2073	9.67	—	—
甲酸甲酯(MF)	-99	31.50	8.5	0.3298	0.9741	5.90	—	—
四氢呋喃(THF)	-108.5	65.0	7.39	0.46	0.880	5.70	20.0	8.0
1,2-二甲氧基乙烷	-58	83.84	7.20	0.455	0.859	3.57	20	—
二氧戊环	-95	78	7.13	0.589	1.0600	—	—	—
2-甲基四氢呋喃(MTHF)	—	80	6.24	0.457	0.848	—	—	—
乙醚	-116.2	34.60	4.265	0.224	0.70768	3.94	19.2	3.9

注:1)DN,AN 分别为刘易斯(Lewis)酸碱概念中的电子给予体和接受体数目

1.4 阴极材料

自索尼公司采用 LiCoO<sub>2</sub> 作阴极首次推出锂离子商品电池以来,主要发现三种适用于高压二次电池系统的嵌锂化合物,即 LiMO<sub>2</sub> 型的层状氧化物——LiCoO<sub>2</sub> 和 LiNiO<sub>2</sub> 及三维尖晶型氧化物 LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub>(表 3)<sup>[2]</sup>。这三种阴极材料中,LiCoO<sub>2</sub> 和 LiNiO<sub>2</sub> 的工作性能受 Li<sup>+</sup> 和 M<sup>3+</sup> 离子的有序化影响十分强烈。LiCoO<sub>2</sub> 易于制得有序材料,而 LiNiO<sub>2</sub> 因镍倾向于形成 Ni<sup>2+</sup>,很难得到有序的、符合化学配比的材料。由于钴和镍价格高,且有一定毒性,因而 LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 成为最引人注目的阴极材料。LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 原料丰富,成本低、不污染环境是其优点,但因其相图复杂,合成较为困难。提高 LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 的工作性能,使之成为低成本阴极的主要途径,是在材料合成上有所创新,研究出新的合成方法。德州大学采用的方法是先用 KBH<sub>4</sub> 还原 KMnO<sub>4</sub>,并在低于 300℃ 的空气中焙烧得到稳态的 ε-MnO<sub>2</sub>(300℃ 时转变为稳定的 β-MnO<sub>2</sub>),制得的 MnO<sub>2</sub> 再与

过量  $\text{LiI}$  的乙腈溶液在室温下按  $\text{MnO}_2 + 0.56\text{LiI} \longrightarrow \text{Li}_{0.56}\text{MnO}_2 + 0.28\text{I}_2$  反应生成  $\text{Li}_{0.56}\text{MnO}_2$ ,接着再于  $550\sim 900\text{ }^\circ\text{C}$  进行焙烧,最后获得粒度介于  $200\sim 1000\text{ nm}$  的锂锰氧尖晶石  $\text{Li}_{1.08}\text{Mn}_{1.92}\text{O}_4 \pm \delta$ ( $550\text{ }^\circ\text{C}$  时粒度  $200\sim 400\text{ nm}$ ;  $850\text{ }^\circ\text{C}$  时增至  $750\sim 1000\text{ nm}$ ). 在  $700\text{ }^\circ\text{C}$  时合成的样品比容量最高. 加拿大莫利能源电池公司宣称,在其生产圆柱形锂离子二次电池中已使用尖晶石型锂锰氧阴极. 这表面该嵌锂化合物的合成已迈出了商品化的步伐.<sup>[6,7]</sup>

表 3 锂离子二次电池三种阴极材料性能比较

Table 3 Comparison in performance among three cathode materials for Li-ion rechargeable battery

阴极材料	$\text{LiCoO}_2$	$\text{LiNiO}_2$	$\text{LiMn}_2\text{O}_4$
理论比容量/( $\text{mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ )	274	274	148
实际比容量/( $\text{mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ )	$>140$	$>140$	$\sim 110$
阴极密度/( $\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$ )	5.16	4.78	4.28
工作电压/V	$3.0\sim 4.3$	$2.8\sim 4.1$	$3.5\sim 4.3$
循环能力	优	优	优
合成	容易	困难	困难
环保	含有毒的钴	含镍	无害
商品化	已商品化	未商品化	未商品化
成本	很高	中等	低

开发嵌锂阴极材料的另一个趋向是由锂钴氧阴极向锂镍钴氧阴极材料  $\text{Li}(\text{Ni},\text{Co})_2$  转化. 它不但性能好,而且成本有可能下降.

1994 年 G. T. Tey 等人称发现了一种新型的阴极  $\text{LiNiVO}_4$ ,它相对于金属锂的电压为  $4.8\text{ V}$ ,原则上可用于生产高压锂离子二次电池,但是因为没有能承受这种阴极高氧化势的电解质,迄今未见实用的报道.

2 生产态势

2.1 世界知名厂家(部分)的生产与发展

锂离子二次电池由日本索尼能源技术公司(Sony Energytech Inc.)于 1990 年 2 月率先引入电子消费市场(用于摄录一体机),从此开始了该类电池产业化进程,锂离子电池成为继  $\text{Ni-Cd}$ ,  $\text{Ni-MH}$  之后发展最快的电池. 1995 年日本的锂离子电池市场规模达 339 亿日元,占全世界总销售额的 88%,确立了日本厂家的该类电池生产中的主导地位(表 4)<sup>[8]</sup>. 目前,日本除为适应消费型电子市场需要不断拓展市场外,还积极从事电动车用锂离子二次电池的开发. 日本开发的目的是长寿命锂离子二次电池的能密度为  $120\text{ Wh/kg}$ ,循环寿命为 3500 次,能量转换率为 90%以上;质量能量密度为  $180\text{ Wh/kg}$ ,体积能量密度为  $360\text{ Wh/L}$ ,循环寿命 500 次,能量转换率 85%以上. 前者适用于家电电源,后者适用于汽车. 日本的这项计划分三个阶段进行. 第一阶段生产  $10\text{ Wh}$  的样品已完成;至 1998 年的第二阶段要求把电池样品的性能指标提高到  $100\text{ Wh}$ ;至 2001 年的第三阶段,主要提高  $100\text{ Wh}$  组件的可靠性.

表 4 世界知名锂离子二次电池厂家生产概况

Table 4 Production outlines of world known suppliers of Li-ion rechargeable battery

厂家	阳极	阴极	电池形状	电池规格 <sup>1)</sup> / mm	产能
索尼	焦炭、石墨	LiCoO <sub>2</sub>	圆柱	AA,14500,18650,20500,16630,	350 万只/月(1996)
			矩形	14×34×48 13×33×48	1000 万只/月(1997)
松下	石墨	LiCoO <sub>2</sub>	圆柱	17500,18650	批量生产
			矩形	8.3×40×48	200 万只/月(1996) 400 万只/月(1997)
三洋	石墨	LiCoO <sub>2</sub>	圆柱	18650,18500	批量生产
			矩形	8.1×22.5×48	300 万只/月(1996) 700 万只/月(1997)
A&T (旭化成与东芝公司)	焦炭	LiCoO <sub>2</sub>	圆柱	18650 17670	批量生产 250 万只/月(1996)
			矩形	8.6×34×48 6.3×30×48	320 万只/月(1997)
				14×34×48	
JS (Japan Storage)	—	—	矩形	8.3×4×49 6.4×22×46	100 万只/月(1996)
VARTA(德)	石墨	LiCoO <sub>2</sub>	不详	不详	生产线
SAFT(法)	焦炭	LiCoO <sub>2</sub>	圆柱	D	生产线
Rayovac	焦炭	LiCoO <sub>2</sub>	币式	1225,2335	生产线
			圆柱	AA,D	试产

注:1)该栏中除矩形电池规格的单位为 mm 外,其余为电池型号

据报导<sup>[5]</sup>,从 1997 年开始,日本厂家竞相扩大生产能力,使锂离子二次电池的生产上升到一个新台阶.索尼斥资 8850 万美元,计划到 1998 年将产量提高到 1500 万只/月.松下电池工业公司在 1997~1998 年将投资 500 亿日元扩大产量,达到月产 500 万只水平.日本电池公司 1996 年投资 30 亿日元扩大生产,使月产达到 60 万只.日本万胜公司投资 10 亿日元扩大生产.日本蓄电池公司将把其用于音频-视频装置及电话的方型锂离子电池的产量提高 70%,达月产 100 万只.

美国在这方面更着眼于电动车用锂离子二次电池的开发及全固态锂离子聚合物电池的开发与生产<sup>[5]</sup>.福特公司与美国电池协会及能源部签订了 138 万美元的合同,生产新一代汽车配套锂离子电池.法国萨福特公司(SAFT)开发不用钴的正极材料 Li<sub>x</sub>NiO<sub>2</sub>.德国 VARTA 在开发电动汽车大型锂离子电池,选用 LiMnO<sub>2</sub> 作正极.

2.2 中国锂电池的研究与生产概况<sup>[9,10]</sup>

近几年我国也开始锂电池的研究和生产.投入研制的单位有复旦大学、北京大学化学系、

天津电源技术研究所、中科院金属研究所、上海汇明电池厂等。研究的品种有  $\text{Li}/\text{MnO}_2$ ,  $\text{Li}/\text{HgO}$ ,  $\text{Li}/\text{FeS}_2$ ,  $\text{Li}/\text{LiClO}_4(\text{PC})/\text{PA}$ ,  $\text{Li}/\text{NbS}_2$ ,  $\text{Li}/\text{PAn}$ ,  $\text{Li}/\text{Ce}(\text{IO})_3$  等。生产单位和厂家有四川的国营建中化工公司电池厂、天津电源技术研究所、武汉长江电源厂、河南 755 厂、安阳电池厂、上海汇明电池厂、合肥电池厂、徐州无线电元件厂、广东珠海电池厂等。生产的品种有  $\text{Li}/\text{MnO}_2$ ,  $\text{Li}/\text{SO}_2$ ,  $\text{Li}/\text{SOCl}_2$  和  $\text{Li}/\text{I}_2$ , 其中  $\text{Li}/\text{MnO}_2$  占主要地位。生产的原材料有国内的, 但相当部分是从加拿大和美国进口。产品规格有扣式、筒式、方型、圆片型。四川国营建中化工公司电池厂的规模最大, 能生产 4 个系列 29 个型号的产品, 其生产能力共计 800 万只/a。目前, 我国锂离子电池研究和生产与国外相比还有差距, 现在投放市场的都是小容量电池。1996 年在国家计委的支持下, 着手大容量锂离子蓄电池的探索, 主要目的是用作电动车、航天与军事通讯等。据报导, 某单位对此已作了大量的基础研究, 在电动车的应用已作出了示范。试验证明, 电池的比能量、放电率、充放电循环寿命及密封性均可以满足美国 USABC 制订的电动车中期目标以及航空航天器所提出的基本要求。

### 2.3 展 望

2000 年前后, 日、美、欧将实现电动车用锂离子二次电池的商品化生产。在全固态锂离子聚合物电池方面, 美国除 Bellcore 公司外, 锂工艺公司已做到电池的性能与液态电解质锂离子二次电池相差无几的程度: 比能量 125 Wh/kg, 500 次循环和每月 5% 的自放电率。这种电池将在各类智能卡、笔记本电脑和移动电话中广泛使用<sup>[5]</sup>。全固态锂离子聚合物电池因不需要金属外壳, 电池形状和规格不受限制, 作为消费型电子产品的下一代电源, 将具有很大的发展前景。

我国的锂离子电池的研制工作虽然起步晚, 但经过几年来的探索研究, 在某些方面已接近国际水平<sup>[10-12]</sup>。在生产方面, 随着人民生活水平的提高, 电子产品使用的普及, 我国将为锂离子电池提供广阔的市场。因此, 开发锂离子电池的研究与生产是个诱人的项目。

据报导<sup>[13,14]</sup>, 目前全世界生产锂离子二次电池和锂电池每年消费的锂化学制品和金属锂的数量已接近锂消费总量的 10% (约 350 t)。以美国为例, 1996 年电池用锂为 180 t, 占其总消费的 7%, 鉴于锂离子二次电池销售年均增长大于 15%, 估计到 2002 年美国用于电池消费的锂将达 700 t/a。又如日本, 2000 年将生产 6 亿只电池, 按每生产 100 万只电池需碳酸锂 6.2 t 计, 6 亿只电池也将形成 3700 万 t 碳酸锂的市场。从这两个生产消费锂离子电池的大国可以预测, 全世界锂消费今后几年将有很大的增长。

## 3 结 语

生产锂离子二次电池的材料选择是根据其制作成本、环保、可靠性和市场的需要。阳极材料正向更高容量的碳质阳极发展; 非碳质阳极虽然容量高, 但充放电循环寿命短, 有待进一步研究。水溶液电解质在小型化的电池中应用电压低, 现在已以锂盐为溶质多种液体电解质组合的非水溶液作电解质是理想的选择; 聚合物基固态电解质有利于电池的小型化和形状设计, 很具发展潜力。适用于高电压下使用的阴极材料, 目前发现的主要有三种—— $\text{LiCoO}_2$ ,  $\text{LiNiO}_2$  和  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ 。因成本和环保问题,  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  成为最引人注目的阴极材料。

由于锂离子电池的发展, 为锂的应用开辟了一个新的领域。我国的锂资源丰富, 又是一个锂电池潜在的大市场, 这将促进我国锂工业的进一步发展。

## 参考文献:

- [1] 杨遇春. 二次锂电池进展[J]. 电池, 1993, (5): 230—233.
- [2] Doughty D H. Materials issues in lithium ion rechargeable battery technology[J]. SAMPE Journal, 1996, 32(2): 75—81.
- [3] Vincent C A. Recent developments in battery technology[J]. Chemistry & Industry, 1996, (18): 688—691.
- [4] Megahed S, Serosati. Rechargeable nonaqueous batteries[J]. Interface, 1995, Winter, 34—37.
- [5] Chen Chaopeng, Vreeke M S. Report of the electrolytic industries for the year 1996[J]. Journal of the Electrochemical Society, 1998, 145(10): 3684—3689.
- [6] Koksang R, Barker J, *et al.* Cathod materials for lithium rocking chair batteries[J]. Solid State Ionics, 1996, 84(1—2), 1—21.
- [7] Manthiram A. Electrode materials for rechargeable lithium batteries[J]. JOM, 1997, 49(3): 43—46.
- [8] Vincent C A, Scrosati B. Modern Batteries: An Introduction to Electrochemical Power Sources (2nd ed.) [M], London: Arnold, 1997, 2—30.
- [9] 员玺, 常启明. 世界锂工业的回顾与展望[J]. 新疆有色金属, 1996, (1): 1—20.
- [10] 冯熙康, 朱进朝, 陈益奎, *et al.* 电动车与航天用锂离子蓄电池的进展[J]. 电源技术, 1999, 23(3): 186—189.
- [11] 高虹, 翟玉春, 翟秀静, *et al.* 锂离子电池阴极材料  $\text{Li}_x\text{NiO}_2$  合成[J]. 功能材料, 1998, 29(5): 555—557.
- [12] 刘人敏, 罗江山, 王新波. 锂离子电池用活性正极材料  $\text{LiCo}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_2$  [J]. 中国有色金属学报, 1997, 7(3): 34—37.
- [13] Harben P W, Edward G H. The global lithium industry: A portrait of rapid flux[J]. JOM, 1997, 49(6): 21—22, 68.
- [14] Niclvolson P, Evans K. Evaluating new directions for the lithium market[J]. JOM, 1998, 50(5): 27—29.

## A developing application field of lithium—materials for Li-ion rechargeable battery

YANG Yu-chun<sup>1</sup>, LUO Rui-ping<sup>2</sup>

(1. *Generl Research Institute for Non-Ferrous Metals, Beijing 100088, China*; 2. *Guangzhou Research Institute of Non-Ferrous Metals, Guangzhou 510651, China*)

**Abstract:** In this paper, the material requirements of Li-ion rechargeable battery, the development and production status of the intercalated-Li anode material, the intercalated-Li cathode compound and Li-containing electrolytes, the world-leading producers of Li-ion rechargeable battery and its potential applications in microelectronics and electric automobiles are reviewed, and the market requirement for lithium carbonate is also forecasted.

**Key words:** Li-ion rechargeable battery; intercalated-Li anode compound; intercalated-Li cathode compound; eletrolyte