

一、锂离子电池简介

锂离子电池是一种二次电池，俗称“锂电”，其发展最早始于十九世纪60~70年代的世界石油危机时期，在1990年由日本Sony能源公司和意大利Moli能源公司率先开发出以碳材料为负极、以钴酸锂为正极的锂离子电池。这种电池分别用能够可逆地嵌入与脱嵌锂离子的化合物作为正负电极材料，依靠锂离子在正负极之间的转移来完成电池充放电工作，因其独特的机理而被形象地称为“摇椅式电池”。

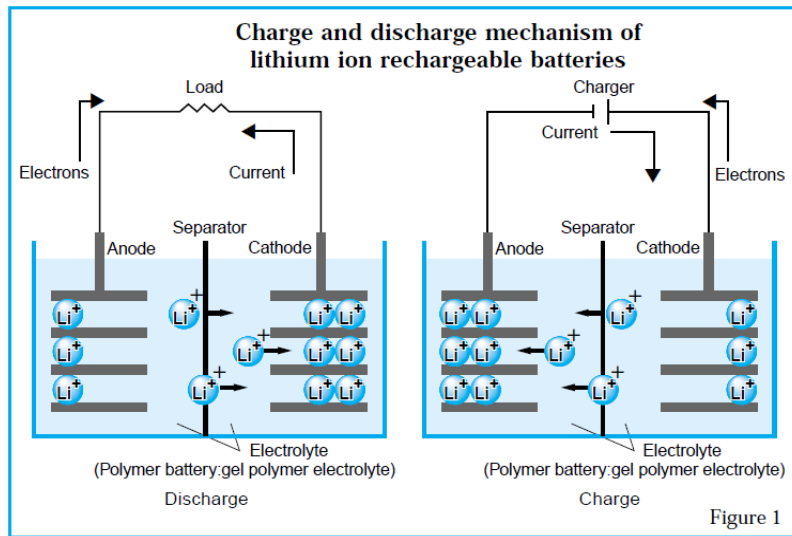


图1 锂离子电池工作原理

为了满足便携电子设备小型化、轻量化发展需求，锂离子电池自大规模商用化以来，凭借其放电电压高、能量密度高和循环寿命长等优势，近年来逐渐取代了铅酸、镍镉、镍氢等传统二次电池，担负着电子设备用小型二次电池的主要角色。随着市场的多元化，使其市场容纳量越来越扩大，而且期待其大规模应用于电动汽车、储能电站等用途方面，其应用领域主要有以下三个方面：

(1) 便携电源

作为用电器上的便携式电源已被广泛的应用于摄像机、录音机、随身听、移动电话、笔记本电脑、便携式测量仪器、小型医疗仪器、机器人等小型轻量化电子装置以及电动玩具、电动剃须刀、小手电等日用电器中，正在逐步地替代传统电源。这些小型用电器的品种在不断的出现、用户在不断地增加，有专家认为：锂离子电池技术将成为21世纪具有战略意义的军、民两用技术。

(2) 动力电源

随着世界能源紧张、传统能源（油、煤）使用所造成的环境污染

加重，而急需“环保型能源”代替；于是，太阳能、风能、潮汐能的开发相继问世，这些清洁能源有一个共同特点，即为其动力来源在时间上不连续，因而必须在其高峰期将所产生的电能储存下来，以便低峰时使用。因此大容量的二次电池便成为清洁能源的重要组件；大容量的二次电池也成为电动汽车的理想动力源，并且在航空、航天、航海中有广泛的用处。

(3) 军用电源

战争由机械化→自动化→信息化→向信息中心战的方向发展，军用电源的便携性、功率性能、能量密度、使用寿命、可靠性等方面，是军事通讯设备、观察与侦察设备、制导兵器、军用计算机及模拟演练系统所用电源必须的要求。目前，锂离子电池除了用在军事通讯外，也用在一些武器系统中，如：美国、德国、英国研制的单兵系统中、日本正在建造电动潜艇中均采用了锂离子电池。

作为军用电池，除其环境适应性有苛刻的要求外，还要有尽可能简单地进行后勤补给。锂离子电池及其向前发展的产品在军事应用方面具有无可比拟的优越性。

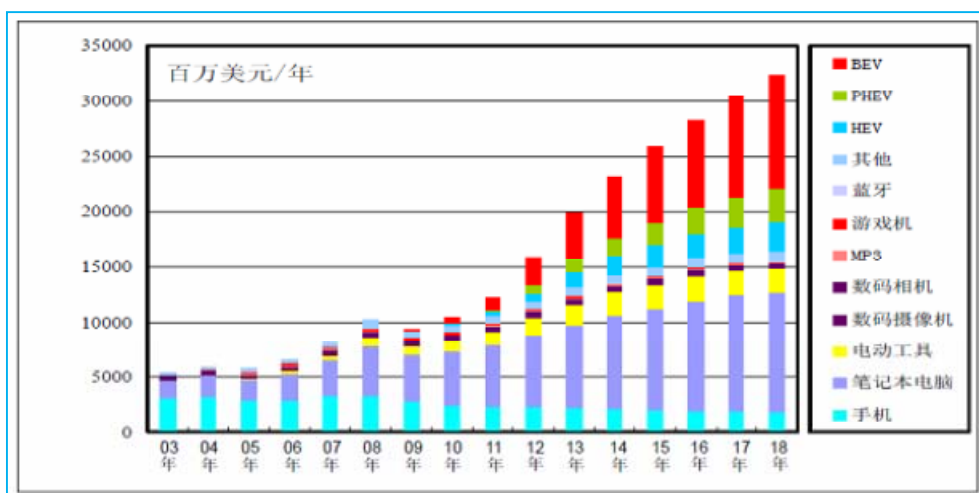


图2 全球锂电池产值增长趋势 (来源于IIT)

二、锂离子电池正极材料

锂离子电池的输入输出性能主要取决于电池内部材料的结构和性能。这些电池内部材料包括负极材料、电解质、隔膜和正极材料等。其中正负极材料的选择和质量直接决定了电化学体系特性与电池性能。因此高性能、高安全的正负极材料的研究一直是锂离子电池行业发展的重点。负极材料一般选用碳材料，目前的发展比较成熟。正极材料是锂电池中最为关键的原材料，它决定了电池的安全性能和电池

能否大型化，应该说是锂离子电池正极材料的发展引领了锂离子电池的发展。

衡量锂离子电池正极材料的好坏，主要从以下几个方面进行评估：

(1) 正极材料应有较高的氧化还原电位，从而使电池有较高的输出电压；

(2) 正极材料的可逆放电比容量与材料堆积密度，以获得电池的高容量；

(3) 在锂离子嵌入/脱嵌过程中，正极材料的结构稳定性，以保证电池良好的循环性能；

(4) 正极材料应有较高的电导率，以满足电池的快速充放电需求；

(5) 电池使用安全与抗滥用性能；

(6) 价格便宜，对环境无污染。

目前正在使用和开发的锂电池正极材料中，以过渡金属氧化物所表现出的性能最佳，主要有：层状盐结构的钴酸锂、镍钴酸锂、镍锰钴三元材料，尖晶石型的锰酸锂，橄榄石型的磷酸铁锂等。中国目前正极材料主要包括钴酸锂、三元材料、锰酸锂和磷酸铁锂。钴酸锂依然是国内小型锂电领域正极材料的主力，三元材料和锰酸锂主要在小型锂电中应用，在电动自行车和电动工具中也有部分使用；磷酸铁锂目前主要使用在电动工具和电动汽车领域。下面将几种常见的正极材料的主要特点介绍如下：

1、钴酸锂 LiCoO_2

钴酸锂属于 $\alpha\text{-NaFeO}_2$ 型层状岩盐结构，由于具有生产工艺简单和电化学性能稳定等优势，最先实现商品化。钴酸锂具有放电电压高、充放电电压平稳、比能量高等优点，在小型消费品电池领域中具有重要应用。

钴酸锂正极材料的缺点：价格昂贵，钴资源短缺，有放射性，不利于环保；电池正极实际利用比容量仅为其理论容量的 274mAh/g 的50%左右；钴酸锂的循环寿命较低，一般只有500次左右；钴酸锂的抗过充电性能较差，轻微过充即可引起电池循环寿命迅速降低，不适合用于电池组；剧烈过充可能发生锂枝晶短路、引起安全事故。

2、三元材料NMC

近几年来，多元过渡金属复合型层状正极材料发展迅速，尤其是含有钴镍锰三种元素的复合氧化物材料，可用通式表示为

$\text{LiMn}_x\text{Ni}_y\text{Co}_z\text{O}_2$ 。一方面是由于钴酸锂价格高导致的，另一方面国际市场的需求，在小型低功率电池和大功率动力电池上都有应用。由于中国企业越来越多的参与国际市场竞争，国际锂电企业的材料选择也直接影响到国内企业的选择。

此种材料综合了钴酸锂、镍酸锂和锰酸锂三类材料的优点，形成了 $\text{LiCoO}_2/\text{LiNiO}_2/\text{LiMnO}_2$ 三相的共熔体系，且其综合性能优于任一的单组合化合物，存在明显的三元协同效应。此类固溶体材料通常具有 200mAh/g 左右的放电容量，主要工作电压区间在 $2.5\sim 4.6\text{V}$ 之间，在充放电过程中，能保持层状结构的特征，避免了层状 LiMnO_2 结构向尖晶石结构的转变。

与钴酸锂正极材料比较，具有价格优势，同时在循环稳定性、热稳定性和安全性能上有所改善，具有广阔的市场前景。但该种材料的原料之一——钴的价格波动大，对钴酸锂的价格影响较大。钴处于价格高位时，三元材料价格较钴酸锂低，具有较强的市场竞争力；但钴处于价格低位时，三元材料相较于钴酸锂的优势就大大减小。随着性能更加优异的磷酸铁锂的技术开发，三元材料也被认为是磷酸铁锂大规模生产前的过渡材料。

3、尖晶石锰酸锂 LiMn_2O_4

与钴酸锂和镍酸锂相比，锰酸锂具有原料锰的资源丰富、价格低廉及无毒性等优点。层状锰酸锂 LiMnO_2 用作锂离子电池正极材料的缺点是虽然容量很高，但在高温下不稳定，而且在充放电过程中易向尖晶石结构转变，导致容量衰减过快。

经过多年的研究，尖晶石型锰酸锂 LiMn_2O_4 材料的性能得到了较大的改善。其理论容量为 148mAh/g ，实际容量为 $90\sim 120\text{mAh/g}$ 。工作电压范围为 $3\sim 4\text{V}$ 。该正极材料的主要优点为：锰资源丰富、价格便宜，安全性高，比较容易制备。缺点是理论容量不高；材料在电解质中会缓慢溶解，即与电解质的相容性不太好；在深度充放电的过程中，材料容易发生晶格畸变，造成电池容量迅速衰减，特别是在较高温度下使用时更是如此。

国内已有多数企业已经开始稳定批量地使用锰酸锂。锰酸锂主要与钴酸锂掺混使用于低端的钢壳电池上，或者单独用于动力电池。目前国内锰酸锂企业包括大型的正极材料生产企业都在积极的开发高温循环改善的锰酸锂材料。

4、磷酸铁锂LiFePO₄

随着动力电池的发展，国内厂家大多倾向于采用磷酸铁锂材料。该材料具有橄榄石晶体结构，是近年来研究的热门锂离子电池正极材料之一。其理论容量为170 mAh/g，其实际容量可达160 mAh/g。工作电压范围为3.4V左右。与以上介绍的正极材料相比，LiFePO₄具有优异的结构稳定性、优异的安全可靠性，环保并且价格低廉。由于LiFePO₄与FePO₄结构相似，锂离子脱出/嵌入后，晶体结构几乎不发生重排。基于以上原因，LiFePO₄在大型锂离子电池方面有非常好的应用前景。但由于磷酸铁锂电子电导率、离子扩散系数低，需要经过掺杂、碳包覆、纳米化等技术手段以获得较理想的电化学性能，因而材料生产技术门槛很高，大多数生产厂商在批量生产时产品的均一性、批次稳定性难以保证。

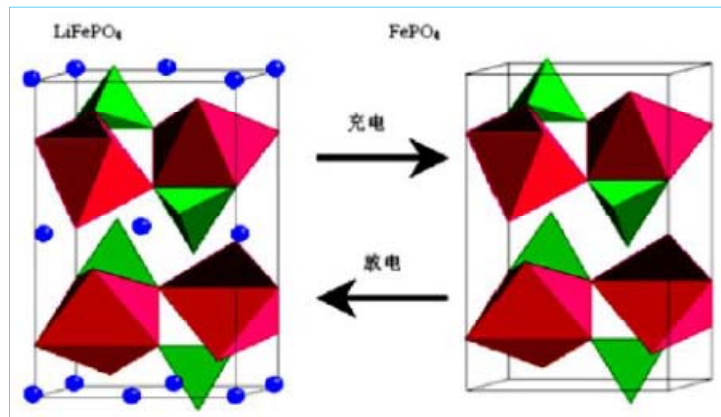


图3 磷酸铁锂充放电结构变化示意图

三、磷酸铁锂正极材料的优势

橄榄石型的磷酸铁锂(LiFePO₄)是高能动力电池的最佳新型正极材料。其主要优点表现在：

(1) 能解决LiCoO₂及其它现有正极材料不能解决的安全问题：由于采用磷酸根取代了氧，在滥用条件下不会有氧气析出，所以安全性能显著提高。磷酸铁锂放热峰值温度可达350℃—500℃，且产热量小，而锰酸锂和钴酸锂在200℃左右即发生较强烈的放热。

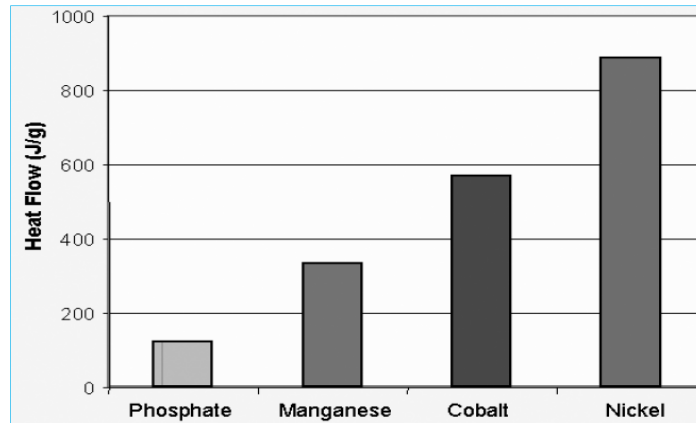


图4 差热分析测试产热量对比

- (2) 原料来源广泛，价格低廉：铁元素在地壳中含量十分丰富，仅次于氧、硅、铝三种元素。
- (3) 无毒、无污染，是真正的绿色能源。
- (4) 充放电电压易控制，SOC/DOD使用范围宽，循环寿命长，特别适用于电池组。

几种正极材料的电池性能比较：

	钴酸锂	三元	锰酸锂	磷酸铁锂
工作电压(V)	3.6	3.7	3.8	3.4
比容量(mAh/g)	140	170	110	160
能量密度	较高	较高	较低	较低
循环寿命(次)	≈500	>500	>1000	>2000
价格	高	较高	低	较低
安全性	较差	中等	良好	优异
应用领域	小电池	小电池（主） /小型动力电池	动力电池 （主）/小电 池	动力电池/超 大容量电池

	优点	缺点
钴酸锂	工作电压高； 充放电电压平稳； 比能量高； 生产工艺简单。	价格昂贵； 抗过充电性能差； 循环寿命较低； 有污染性。
锰酸锂	锰资源丰富，价格较低； 安全性高； 较容易制备。	充放电过程中结构会逐渐改变，导致容量衰减，寿命降低； 较高工作温度下会溶解。

三元材料	电化学性能稳定； 放电电压范围宽； 比能量高； 循环性能好。	价格随钴的价格上下浮动大； 有污染性； 制作用金属材料钴稀缺。
磷酸铁锂	最环保，铁资源丰富； 循环寿命最长，电池放电深度 利用范围宽； 高温稳定性好，安全性最好。	本征电导率低，低温性能差； 电池能量密度一般； 掺杂、包覆的合成工艺，生产技术 门槛高、批次稳定性较差。

四、军用电池企业Saft的选择——磷酸铁锂

法国企业Saft是世界领先的先进高科技工业电池的设计开发及制造商。Saft在镍镉电池（工业、大型交通、专业电子、运输领域应用）、高性能一次性锂电池和锂离子电池系统（广泛应用于民用、军事等许多终端市场）的设计、开发和生产方面位于全球领先地位。此外，Saft还是锂离子卫星电池的世界级专家，同时为清洁能源交通工具以及可再生能源存储的新科技领域提供锂离子电池。



Saft的锂离子电池包括NCA正极和磷酸铁锂正极两个系列。其NCA电池开始于1990年代后期，与其它锂离子电池正极材料相比，NCA具有能量密度上的优势。其高温电池（NCA正极）能够在 $>100^{\circ}\text{C}$ 的环境下反复使用200次以上， 125°C 浮充、脉冲放电条件下使用1个月，主要用于石油钻井和其他高温环境。

Saft的磷酸铁锂电池“Super-Phosphate”于2009年开发完成，主要有10Ah、25Ah的高功率型和45Ah高能量型的圆柱形电池，可满足-50℃~+60℃的放电温度环境。

以下为10Ah磷酸铁锂电池的产品数据：

