锂离子电池基础知识

锂离子电池（Lithium-ion battery）是一种充电电池，它主要依靠锂离子在正极和负极之间移动来工作。锂离子电池使用一个嵌入的锂化合物作为一个电极材料。目前用作锂离子电池的正极材料主要常见的有：$LiCoO_2$、$LiMn_2O_4$、$LiNiO_2$及$LiFePO_4$。

这些锂离子电池与其发展产品是在消费电子领域常见的。它们是便携式电子设备中可充电电池最普遍的类型之一，具有高能量密度，无记忆效应，在不使用时只有缓慢电荷损失。除了消费类电子产品，越来越进步的锂离子电池也越来越普及，可用于军事，纯电动汽车和航空航天应用。例如，磷酸锂铁电池正在成为铅酸蓄电池的一种常见的替代蓄电池，在历史上铅酸蓄电池用于高尔夫球车和多用途车，但这种高效的新型电池已经能够突破旧有锂电池与铅酸电池的各种缺点，达成全面替代的目标。

此外，锂离子电池容易与下面两种电池概念混淆：

- 锂电池（Lithium battery）：虽然常常被用作为锂离子电池的简称，但严格意义的锂电池是锂原电池，内含纯态的锂金属，为一次性使用、不可充电。
- 锂离子聚合物电池（Lithium-ion polymer batteries，也常称为“锂聚合物电池”）：大致上其实也是锂离子电池，但是它做为一种普通锂离子电池的改进品，利用胶态或固态聚合物取代液态有机溶剂的可充电锂离子电池，其安全性较好不会爆发，且可以塑造各种不同形状的电芯，成为了现在的主流形式电池。

优点

- 高能量密度：因电极材料不同而不同，按质量计算，可达 150～200Wh/kg(540～720kJ/kg)；按体积计算，可达 250～530Wh/L(0.9～1.9kJ/cm^3)。
- 开路电压高：因电极材料不同而不同，可达 3.3～4.2V。
- 输出功率大：因电极材料不同而不同，可达 300～1500W/kg(@20 秒)。
- 无记忆效应:磷酸铁锂锂离子电池无记忆效应，电池在未放空电的情况下可随时充放电，使用维护简便。
- 低自放电：<5%～10%/月。智能锂离子电池由于有内建的监测电路，这个监测电路的工作电流甚至高于自放电电流。
- 工作温度范围宽：可在-20℃～60℃之间正常工作。
- 充、放电速度快

因此，锂离子电池广泛应用于消费电子产品、军用产品、航空产品等。

缺点

- 不耐受过放：过放电时（电压小于 3.0V 时放电），过量嵌入的锂离子会被固定于晶格中，无法再释放，导致寿命缩短，深度放电更可能使电池损坏。所以使用至极低电量是损伤电池的行为，但只要回充至高电压数次有可能再度活化电池的最大蓄电量。
- 不耐受过充：过充电时，电极脱嵌过多锂离子，又没有及时得到补充，长久可导致晶格坍塌，从而不可逆的降低了储电量。因而锂电池必须经常使用，避免保持满电状态和持续插上充电器接头，要定时适当的使内储的电子流动，保养电池长期的健康。
- 衰老怕热：与其它充电电池不同，锂离子电池会在使用循环中不可避免的自然缓慢衰退，就算是储放着不使用，容量也会减少，这其实与使用次数无关（除非是过度充放的循环导致的晶格损失，这样的衰老过程称之为损耗较为合适），而与温度有关。可能的机制是内阻逐渐升高，所以，在工作电流高的电子产品更容易体现热衰现象，另外也要避免外部气温所带来的影响。用钛酸锂取代石墨，似乎可以延长寿命。储存电池的温度与容量永久损失速度的关系如下：

损坏的手机锂电池

储存时的充电电量	储存温度 0℃	储存温度 25℃	储存温度 40℃	储存温度 60℃
40%～60%	2%/年	4%/年	15%/年	25%/年
100%	6%/年	20%/年	35%/年	80%/6 月

- 回收率：大约有 1%的出厂新品因种种原因需要回收。
- 需要多重保护机制：由于错误使用会减少寿命，甚至可能导致爆炸，所以，锂离子电池设计时一般都会增加了多种保护机制。
  - 保护电路：防止过充、过放、过载、过热。
  - 排气孔：避免电池内部压强过大。
  - 隔膜：有较高的抗穿刺强度，防止内部短路；在电池内部温度过高时还能融化，阻止锂离子通过，阻滞电池反应，升高内阻(至 2kΩ)。

  排气孔、隔膜一旦发动，将使电池永久失效。

  - 膨胀：当电池过度充电，过热,浸水，使用副厂充电器，或将其不当保存，进行不当使用皆有可能膨胀甚至爆炸。

种类

正极材料的选择决定了电池的容量、安全性和老化特性。其中钴特别提供了极佳的容量和老化特性，但与其他的材料相比，钴的安全性就差了些。

“$LiNiO_2$”（镍锂电池）、
“$LiNi_{0.8}Co_{0.2}O_2$”（镍钴锂电池）、
“$LiMn_2O_4$”（锰锂电池）、
“$LiNi_{0.3}Co_{0.3}Mn_{0.3}O_2$”（三元电池）
磷酸铁（LFP）锂电池

镍钴锂电池

镍钴锂电池是镍锂电池和钴锂电池的固溶体(综合体),兼具镍锂和钴锂的优点,一度被产业界认为是最有可能取代钴锂电池的新正极材料,但安全性还无法有更大突破。

因此，全球相关业者的主要发展集中在基于锰或磷酸铁的正极以提升其安全性，但提高安全性的代价是电池容量略有下降，且使电池的老化速度加快。

镍锂电池

锂镍电池的成本较低且电容量较高，不过，制作过程困难且材料性能的一致性和再现性差，最严重的是依然有安全性问题。

磷酸铁锂电池

磷酸铁锂电池则同时拥有钴锂、镍锂和锰锂的主要优点，但不含钴等贵重元素，原料价格低且磷、锂、铁存在于地球的资源含量丰富，不会有供料问题，而且，工作电压适中（3.2V）、电容量大（170mAh/g）、高放电功率、可快速充电且循环寿命长，在高温与高热环境下的稳定性高，是目前产业界认为较符合环保、安全和高性能要求的锂离子电池。

不过，磷酸铁（LFP）锂电池压实密度相对较低、低温性能欠佳，放电电压过于平稳造成难以估计余电量，并且正极材料存在专利争议。目前主要的 3 种技术和化合物分别由全球 3 家业者掌握，包括源自美国德州大学的 LiFePO4，以及另外两种 Nanophosphate 和 NanoCocystallineOlivine（NCO）。

充电过程

单一枚锂离子电池的充电过程分两阶段：

1. CC (constant current) 恒定电流充电：先以恒定电流充电，这样会使电池电压渐渐上升，直至电压到达一特定数值。此特定数值的电压视电池物料而定。

2. CV (constant voltage) 定电压充电：以固定电压向电池充电，这样充电电流会渐渐减小，直到电流小于某一程度后充电过程即完成。

多枚串联锂离子电池的充电方法较为复杂，分 3 个阶段：

1. CC (constant current) 恒定电流充电
2. 电量衡充 (blance charging)；减小个别电池的充电量，直至各电池的充电程度(电量状态) (SOC- state of charge)都衡等。
3. CV (constant voltage) 定电压充电

电化学

和所有化学电池一样，锂离子电池也由三个部分组成：正极、负极和电解质。习惯上，锂离子进入正极材料的过程叫“嵌入”，离开的过程叫“脱嵌”；锂离子进入负极材料的过程叫“插入”，离开的过程叫“脱插”。

正极半反应是：

$$\mathrm{Li_{1-x}CoO_2} + x\mathrm{Li^+} + x\mathrm{e^-} \leftrightarrows \mathrm{LiCoO_2}$$

负极半反应是：

$$x\mathrm{LiC_6} \leftrightarrows x\mathrm{Li^+} + x\mathrm{e^-} + x\mathrm{C_6}$$

总体反应有局限性。过放电 supersaturates 锂钴氧化物，导致产生的氧化锂，可能是由以下的不可逆反应：

$$\mathrm{Li^+} + \mathrm{e^-} + \mathrm{LiCoO_2} \rightarrow \mathrm{Li_2O} + \mathrm{CoO}$$

原理

锂离子电池中的电解液可以是凝胶体、聚合物（锂离子/锂聚合物电池）、或凝胶体与聚合物的混合物。因为目前尚未发现能够在室温条件下有效运送锂离子的聚合物，所以大多数的“塑胶封袋”锂离子/ 锂聚合物电池事实上都是结合凝胶体和聚合物的混合型电池。

正极或负极必须具有类似海绵的物理结构，以释放或接收锂离子。在放电时，锂离子从负极材料移出至电解液，再像水进入海绵一样地进入正极材料，这个过程被称为嵌入(Intercalation)。充电的过程则完全相反。

正极

- 正极材料：如上文所述，可选的正极材料很多，目前主流产品多采用锂铁磷酸盐。不同的正极材料对照：

正极材料	平均输出电压	能量密度
$LiCoO_2$	3.7 V	140 mAh/g
$Li_2Mn_2O_4$	3.7 V	100 mAh/g
$LiFePO_4$	3.3 V	100 mAh/g
Li_2FePO_4F	3.6 V	115 mAh/g

- 正极反应：放电时锂离子嵌入，充电时锂离子脱嵌。
  - 充电时：$LiFePO_4 \rightarrow Li_{1-x}FePO_4 + xLi^+ + xe^-$
  - 放电时：$Li_{1-x}FePO_4 + xLi^+ + xe^- \rightarrow LiFePO_4$

负极

- 负极材料：多采用石墨。新的研究发现钛酸盐可能是更好的材料。
- 负极反应：放电时锂离子脱插，充电时锂离子插入。
  - 充电时：$xLi^+ + xe^- + 6C \rightarrow Li_xC_6$
  - 放电时：$Li_xC_6 \rightarrow xLi^+ + xe^- + 6C$

电解质溶液

- 溶质：常采用锂盐，如高氯酸锂($LiClO_4$)、六氟磷酸锂($LiPF_6$)、四氟硼酸锂($LiBF_4$)。
- 溶剂：由于电池的工作电压远高于水的分解电压，因此锂离子电池常采用有机溶剂，如乙醚、乙烯碳酸酯、丙烯碳酸酯、二乙基碳酸酯等。有机溶剂常常在充电时破坏石墨的结构，导致其剥脱，并在其表面形成固体电解质膜(solid electrolyte interphase，SEI)导致电极钝化。有机溶剂还带来易燃、易爆等安全性问题。