

認識新一代電池材料：鋰金屬

金屬中心 MII 產業分析師 林偉凱

一、概論

鋰是筆記型電腦和手機電池主要原料，但鋰更具潛力的價值是製作油電混合車和電動車的電池。在石油日漸稀少的未來，鋰可能終結石油時代，成為能源界的新寵兒，因此本文將以鋰電池做為鋰資源的潛力應用項目，來做介紹分析。

二、鋰的性質

鋰的密度非常小，僅有 0.534g/cm^3 ，為非氣態單質中最小的一個。因為鋰原子半徑小，故其比起其他的鹼金屬，壓縮性最小，硬度最大，熔點最高。鋰可以很容易的與除鐵以外的任意一種金屬熔合。金屬鋰的化學性質十分活潑，在一定條件下，能與除稀有氣體外的大部分金屬與非金屬反應，但不像其他的鹼金屬那樣容易。鋰能同鹵素發生反應生成鹵化鋰。常溫下，在除去二氧化碳的乾燥空氣中幾乎不與氧氣反應，但在 100°C 以上能與氧生成氧化鋰，發生燃燒，呈藍色火焰，但是其蒸汽火焰呈深紅色，反應如同點燃的鎂條一樣，十分激烈、危險；儘管它不如其他鹼金屬那樣容易燃燒，但是它燃燒起來的猛烈程度卻是其他鹼金屬所無法比的，就如同鎂燃燒比鈉燃燒更激烈一樣。鋰與碳在高溫下生成碳化鋰。鋰在熔點附近，很容易與氫反應，形成氫化鋰。鋰可以與水較快地發生作用，但是反應並不特別劇烈，不燃燒，也不熔化，其原因是它的熔點、著火點較高，且因生成物 LiOH 溶解度較小 (20°C : $12.3\sim 12.8\text{g}/100\text{gH}_2\text{O}$)，易附著在鋰的表面阻礙反應繼續進行。

三、鋰電池概述

鋰電池是一種以鋰金屬或鋰合金為負極材料，使用非水電解質溶液的一次電池，與可充電電池鋰離子電池跟鋰離子聚合物電池是不一樣的。鋰電池的發明者是愛迪生。

由於鋰金屬的化學特性非常活潑，使得鋰金屬的加工、保存、使用，對環境要求非常高。所以，鋰電池長期沒有得到應用。隨著二十世紀末微電子技術的發展，小型化的設備日益增多，對電源提出了很高的要求。鋰電池才隨之進入了大規模的實用階段。

鋰電池的原理乃鋰電池中的電解液可以是凝膠體、聚合物(鋰離子/鋰聚合物電池)、或凝膠體與聚合物的混合物。因為目前尚未發現能夠在室溫條件下有效運送鋰離子的聚合物，所以大多數的鋰電池事實上都是結合凝膠體和聚合物的混合型電池。正極或負極必須具有類似海綿的物理結構，以釋放或接收鋰離子。在充電時，鋰離子從負極材料移出至電解液，再像水進入海綿一樣地進入正極材料，這個過程被稱為嵌入(Intercalation)。放電的過程則完全相反。

鋰電池自 1991 年問世以來，因其優越的性能，得以迅速取代鎳鎘電池(Nickel Cadmium Battery)及鎳氫電池(Nickel Metal Hydride Battery)於可攜式電子產品的市場地位，目前在筆記型電腦(NB)、手機等的搭載率已達九成以上。鋰電池和所有充電電池一樣，都有一個正極材料和一個負極材料，正極材料是通常是鋰鈷氧(LiCoO_2)，而負極材料則有很多種，最常見的石墨(碳)。在充電時鋰鈷氧中的鋰離子會游過中間的電解質，附著在負極上，而放電時則是相反，從負極的碳游回鋰鈷氧這一側如【圖 1】。

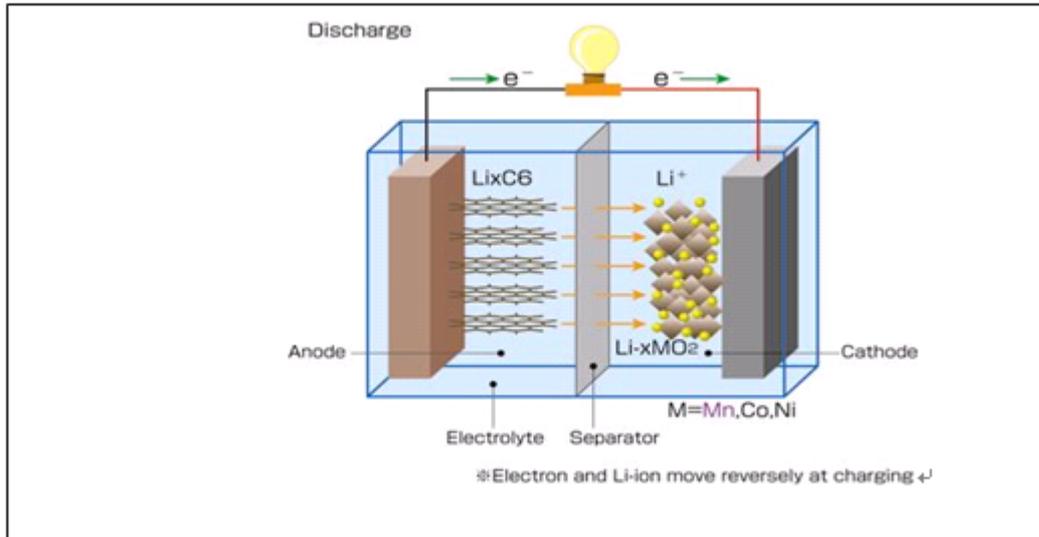


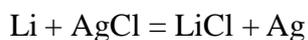
圖 1 鋰電池結構

資料來源：維基百科

四、鋰電池優缺點

因為鋰的原子量很小，只有 $6.9\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$ ，因此用鋰作陽極的電池具有很高的能量密度。鋰也能夠製造低於室溫或高溫下使用的電池。低於室溫的電池，通常使用有機溶劑作為電解質，其中添加一些無機鹽增加導電性，常用無機鹽包括高氯酸鋰、六氟磷酸鋰、六氟砷酸鋰和硫化鋰等。二次鋰電池中正極材料也為含鋰化合物，如鋰鈷氧化物、鋰鎳氧化物、鋰錳氧化物、鋰鐵氧化物等等，以及其化合物。二次鋰電池中負極材料，也與鋰的作用明顯。

電池陽極是鋰，陰極常用金屬氯化物。例如鋰-氯化銀電池的電池反應為：



高溫下的電池，通常使用熔融的無機鹽作為電解質，因此必須在該鹽的熔點以上方可使用。例如： $2\text{Li} + \text{Cl}_2 = 2\text{LiCl}$

鋰電池產業發展 20 多年來一直集中在電子產業為主，鮮少應用在市場經濟規模更大的儲能和動力電池(瞬間需要較大電流)市場，這市場涵蓋純電動車、油電混合車、中大型 UPS、太陽能、大型儲能電池、電動手工具、電動摩托車、電動自行車、航太設備與飛機用電池等領域。

主要原因之一是過去鋰電池採用的鋰鈷正極材料(LiCoO₂，就是現在最常見的鋰電池)，無法應用在需要大電流、高電壓、高扭力以及要耐受穿刺、衝撞和高溫、低溫等條件等特殊環境，更重要的是，因無法滿足人們對安全的絕對要求而飽受詬病。鋰電池危安新聞事件層出不窮，在 1995 年早期鋰電池推廣時期，蘋果(Apple)公司測試筆記型電腦時，就發生鋰電池爆炸事件，2006 年，Dell 的筆記型電腦電池爆炸意外，召回由日本新力(Sony)生產的數百萬顆鋰電池。大大小小鋰電池爆炸事件後，安全問題將成為業者在開發過程中，更重視的關鍵設計。

五、鋰電池種類

鋰電池包括鋰離子電池(Lithium Ion Battery)及鋰高分子電池(Lithium Polymer Battery)兩大類，所使用的原材料主要為：正極材料、負極材料、電解液、隔離膜及罐體等，其中又以正極材料及負極材料對於提高鋰電池電容量密度和低價化影響最大，故最為關鍵，因此也是全球各大廠商致力開發研究的重點如【表 1】。

表 1 鋰電池材料

| | |
|------|---------|
| 材料種類 | 鋰離子電池 |
| 正極材料 | 鋰氧化物 |
| 負極材料 | 碳材 |
| 電解液 | 有機電解液 |
| 隔離膜 | 聚烯類微多孔膜 |
| 罐體 | 鍍鎳低碳鋼、鋁 |

資料來源：金屬中心 ITIS 計畫整理(2012)

鋰電池可依正極材料的不同，分為鋰鈷電池(LiCoO₂)、鋰錳電池(LiMnO₂)、鋰鎳電池(LiNiO₂)及磷酸鋰鐵電池(LiFePO₄)。目前鋰鈷系正極材料仍是主流，其

結構穩定性佳、能量密度高，主要應用在小型電池領域，但未來可能朝向 LiCoNi1-XO₂ 發展，除了可以提高電池電容量外，並能降低電池材料成本，並透過增加鎳、錳等元素進一步達到安全性、電容量以及成本的要求，主要正極材料特性的比較如【表 2】所示。

表 2 鋰電池種類及特性

| 電池種類 | 鋰鈷電池 | 鋰鎳電池 | 鋰錳電池 | 磷酸鋰鐵電池 |
|------------|--------------------|--------------------|----------------------------------|---------------------|
| | LiCoO ₂ | LiNiO ₂ | LiMn ₂ O ₄ | LiFePO ₄ |
| 平均工作電壓 (V) | 3.7 | 2.5~3.7 | 3~4 | 3.4 |
| 特 性 | 已有長時間使用 | 電容量高 但安全性較差 | 安全 穩定性佳 | 安全 穩定性佳 |
| 應用領域 | 手持式裝置 電子產品 | 少量應用 | 手工具 | 車輛 |
| 缺 點 | 使用的情況 已得到驗證 | 合成不易 | 電容量較低 | 電容量較低 |
| | 鈷金屬價格較高 | 安全性疑慮 | | 材料目前燒結困難 故成本較高 |
| | | | | 部份市場 有專用問題 |

資料來源：金屬中心 ITIS 計畫整理(2012)

六、未來發展趨勢

(一)、鋰鈷電池將受關鍵的材料鈷(Co)的影響

近年在石油高漲的情形下，核能發電成為各國的電力發展策略，因此使的鈷的價格也居高不下。由於鈷為戰略金屬，全球蘊藏量不到千萬噸、年產量僅 4 萬噸左右，數量有限，因此鈷(Co)是影響電池性能中最關鍵的成本材料，使得鋰

鈷電池成本受到限制。因此，鋰電池自商品化上市以來，電池業界無不為追求更高的電容量密度和更低的成本，持續開發各式新型替代性正極材料，主要包括鋰鈷氧化物(LiCoO₂)、鋰鎳氧化物(LiNiO₂)、鋰鈷鎳氧化物(LiCoNi_{1-X}O₂)、鋰錳氧化物(LiMn₂O₄)、鋰鐵磷酸鹽(LiFePO₄，磷酸鋰鐵)等。

(二)、正極材料研究重點轉向更高安全性的材料開發

正極材料研究重點轉向更高安全性的材料開發，鋰錳氧化物(LiMn₂O₄)電容量雖然較低，但熱安全性較高，適合應用在強調高功率性能及安全考量的中大型鋰電池或動力電池(High Power Battery)；至於新世代鋰電池正極材料磷酸鋰鐵(LiFePO₄)，相較於鋰錳氧化物(LiMn₂O₄)具有更高的熱穩定性，不會有爆炸或過熱等安全問題，適合應用在強調高功率、對電容量要求較低的動力電池或大型電池。在成本考量上，錳、鐵在地殼含量豐富、價格相對低廉，比鋰鈷氧化物更具優勢，使得 LiFePO₄ 和 LiMn₂O₄ 在高功率鋰電池市場的應用，將有不錯的發展空間。

(三)、磷酸鋰鐵材料在電動車市場潛力龐大

電動車市場的龐大潛力，讓不少電池相關業者積極投入，且也都在近年進行擴廠規劃，目前各項正極材料中，最受到看好的就是磷酸鋰鐵材料，此材料具有材料充足、高熱穩定性以及材料結構穩定性佳的優點，所以備受看好，目前包括歐美、我國廠商以及中國大陸廠商都積極投入。

參考資料

- 1、 J. L. Dye ,J. Chem. Educ., 54(6) ,332(1977) 。
- 2、 劉翊綸、任德厚《無機化學叢書》第一卷 北京：科學出版社 289-354 頁 1984 年 。

- 3、 「Gmelins Handbueh der anorganische Chemie」, Lithium Ergazungs. band. System-Nummor 20. Verlag Chemie 1960。
- 4、奧斯特羅什科等 曾華琬譯《理的化學與工藝學》北京：中國工業出版社 1965年。
- 5、申洋文、王積濤主編《化合物詞典》，上海辭書出版社，2002，周公度主編《化學辭典》，化學工業出版社，2003.6。
- 6、Eur Oncology, 6(1):3-5. The Neurogenic Component of Cutaneous Toxicities Induced by Chemotherapy – New Solutions, 2010。
- 7、U.S. Geological Survey, Mineral Commodity Summaries, 2012。