

电动汽车与锂离子电池*

黄学杰[†]

(中国科学院物理研究所 北京 100190)

2014-12-24收到

[†] email: xjhuang@iphy.ac.cn

DOI: 10.7693/wl20150101

Electric vehicles and Li-ion batteries

HUANG Xue-Jie[†]

(Institute of Physics, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100190, China)

摘要 文章简要介绍了混合动力汽车、插电式混合动力汽车、纯电动汽车和锂离子电池及其关键材料。发展电动汽车可以大幅度降低人们对石油的依赖和改善城市空气质量。锂离子电池性能优越,为电动汽车的发展提供了支撑。近期,新一代锂离子动力电池正极材料即将走向应用,可使电动汽车里程增加一倍,材料选择和电池设计及制造工艺与电池储存能量、寿命、安全等密切相关,尊道而重德,可做出“好”电池。

关键词 电动汽车, 锂离子电池, 阴极材料, 设计

Abstract This paper gives a general introduction on xEVs(HEV, PHEV and EV) and Li-ion batteries. Developing of xEVs will remarkably reduce the consumption of oils and improve the air quality in cities. Advanced Li-ion batteries supports the industrialization of xEVs. Cathode materials with high energy density, long cycling life and low cost is developing and the range per charge for EVs is expected to be doubled in few years. The energy, service life and safety of a battery are very much dependent on its materials choice and cell design. "Good" battery can be obtained with good understanding and good intention.

Keywords electric vehicles, Li-ion batteries, cathode materials, design

进入21世纪,不但要求人们注重节约能源,更重要的是人们的居住环境问题。我国原油对外依存度居高不下,燃油车辆尾气的排放污染又是未来大中城市大气污染的主要污染源,汽车产业发展也落后于发达国家,发展新能源汽车是中国国家战略的必然选择。锂离子电池具有比能量高、自放电低、寿命长等优点,是目前最具实用价值的电动汽车电池。电动汽车的发展需要更好的电池,材料和电池制造技术的进步正在为电动汽车产业的快速发展提供支撑。

* 中国科学院先导专项课题基金(批准号: XDA01020304)、国家高技术研究发展计划(批准号: 2012AA110201)资助项目

1 电动汽车

电动汽车并不是近几年才出现的事物,曾经作为汽车的主要品种,其历史可以追溯至100多年前。大发明家爱迪生(Thomas Edison)发明的铁镍蓄电池曾极大地推动了当时商用电动汽车的发展^[1]。1911年, Baker汽车公司生产了一款使用该电池的电动汽车(见图1),最高时速20多英里,续航里程100英里。到了1912年,美国就有3万多辆电动汽车在运行。但随着燃油发动机技术的进步,第一代电动汽车走入历史。

1970年代的石油危机让电动汽车拂去历史的



图1 爱迪生和他的汽车电池



图2 比亚迪的“秦”——插电式混合动力汽车(<http://www.bydauto.com.cn/car-360-qin.html>)

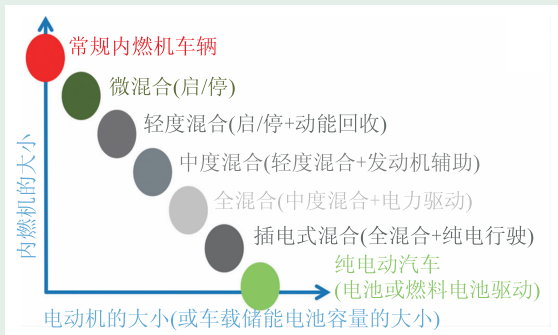


图3 美国能源部电动汽车族谱

尘埃。近年来，随着人们节能环保意识的提高，电池技术的研究成为热门。近代电动汽车的研究也是从单独依靠蓄电池供电的纯电动汽车开始的，前期由于动力电池的性能和价格还没有取得重大突破，混合动力电动汽车首先实现了商业化，至今仍然还是市场化的主力车型。它将现有内燃机与一定容量的高性能电池通过先进控制系统进行组合，使发动机维持在高效区运行并可以回收制动能量，节油并大幅度地减少污染物排放。根据混合程度分为轻度混合电动汽车、中度混合电动汽车和重度混合电动汽车。日本丰田公司开发的Prius即属于重度混合电动汽车，其节油最高可达40%，已累计销售600万辆以上。混合动力车的电池容量较小，不能用纯电模式行驶。为了更好地节油减排，人们增加了电池容量，这样可以使外插电式混合动力车的电池做得相对比较大，并且可以外部充电，以纯电模式做较长距离行驶。如单次使用，一般能达到50 km以上，在日常生活和工作中，可以当作一台纯电动车来使用，做到零排放和零油耗，电池电量将耗尽时，再以混合动力模式(以内燃机为主)行驶，并适时向电池充电，可以解决电动车驾驶者的“里程焦虑”问题，驾驶者易于接受，如比亚迪的“秦”即属于此类车型(见图2)，但仅在充电基础设施完备使充电变得方便时才能实现以电力驱动为主，因为它不充电仅靠加油也可具有同样的动力性能。美国能源部电动汽车族谱如图3所示，混合车辆用电驱动的比例越高，节油率越高。

要完全摆脱汽车对化石能源的依赖，还是要发展纯电动汽车。纯电动汽车的电池要求具有高比能量、长寿命、安全和低成本等一系列特性。锂离子电池技术的突破为电动汽车的商业化奠定了基础，锂离子电池首先应用于手机、电脑等消费类电子产品，汽车动力电池的发展相对慢一点。但电动汽车的发展对高性能动力电池要求极为迫切，甚至有特斯拉这样的公司已将笔记本电脑电池应用于大规模生产的电动汽车，但因此创新性的设计和营销方式，形成了巨大的影响力(图4)。



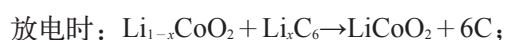
图4 特斯拉公司的 Model X 纯电动轿车(<http://www.tesla-motors.com/modelx>)

2 锂离子电池

在所有金属元素中, 锂具有最负的标准电极电位(-3.045 V vs. SHE , 即相对于标准氢电极为 -3.045 V), 且锂原子得失 1 mol 电子所需的质量最轻(原子量为 6.94 g/mol , 密度为 0.53 g/cm^3)。金属锂的理论比容量可达到 3860 Ah/kg , 而锌和铅分别只有 820 Ah/kg 和 260 Ah/kg 。因此, 以锂作为负极的电池具有电压高和理论能量密度高等特点。锂电池的研究历史可以追溯到20世纪50年代, 一次锂电池于70年代进入实用化, 包括 Li/MnO_2 电池、 Li/SO_2 电池、 Li/SOCl_2 电池和 Li/CF_n 电池等。为了实现能源的可持续性, 人们开始研究锂二次电池。Stanford大学团队于1970年代研究嵌入化学反应, 采用 TiS_2 作为正极, 以金属锂作为负极, 制成了嵌入式正极材料锂二次电池^[2], 由于金属锂的枝晶问题影响电池安全, 以加拿大Moli公司1990年电池产品发生安全事故为标志, 以金属锂为负极的二次电池技术研究进入低潮, 之后即进入锂离子电池时代。Armand等于1977年报道了锂石墨插层化合物等^[3], 至1980年基本形成了嵌入化合物作为锂离子电池电极的概念^[4], 同年, Goodenough等合成出层状嵌入化合物 LiMO_2 ($M=\text{Co}, \text{Ni}, \text{Mn}$), 并且发现其中的

锂离子可逆的脱嵌和嵌入^[5], 钴酸锂成为锂离子电池的第一代正极材料。1990年, 日本索尼公司开发出首个商业化的锂离子电池^[6], 全球开始兴起了锂离子电池研究的热潮。

锂离子电池工作原理见图5。电池负极一般是碳素材料, 正极是含锂的过渡金属氧化物 LiCoO_2 或 LiMn_2O_4 , LiFePO_4 等, 电解质是锂盐的有机溶液或聚合物。充电时, 正极中的锂离子脱离 LiCoO_2 或 LiMn_2O_4 晶体, 经过电解质嵌入碳材料负极; 放电时则相反。用 LiCoO_2 作正极活性物质的锂离子电池反应为:



锂离子电池具有工作电压高、重量轻、体积小、无记忆效应、自放电率低、循环寿命长等优点, 已广泛应用于移动电话、笔记本电脑、PDA等移动终端产品。纯电动汽车动力电池的容量决定了车辆的续航能力, 大电流放电能力决定车辆加速能力, 因此, 高比能量和大功率锂离子电池成为首选的电动汽车电池(见表1)。

锂离子电池正负极材料体系非常丰富(见图6)^[7], 高电位可逆释放锂离子的含锂化合物和低电位可逆储存锂离子的材料均可构成其正极和负极材料。

一部手机用的锂离子电池重约 20 g , 基本要求是发生安全事故的概率要小于百万分之一, 这也是社会公众所能接受的最低标准(实际情况比千万分之一还要小)。电脑电池比手机电池大5—10倍, 约 100 多克。混合动力汽车所用电池组重量为 $30—100\text{ kg}$, 纯电动小轿车则要用 $300—400\text{ kg}$ 重的蓄

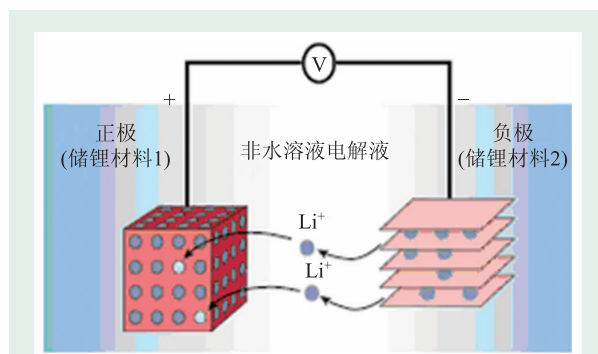


图5 锂离子电池工作原理示意图

表1 4种可充电电池特性比较

项目	铅蓄电池	镉镍电池	氢镍电池	锂离子电池
比能量/(Wh/kg)	25—40	40—50	70—90	150—240
电压(单只电芯)/V	2.0	1.2	1.2	3.2—4.5
循环寿命/次	300—400	500—1000	500—1000	1000—3000
记忆效应	没有	有	弱	完全没有
月荷电保持率/%	~85	~80	~80	92—96
成本	低	高	高	较高

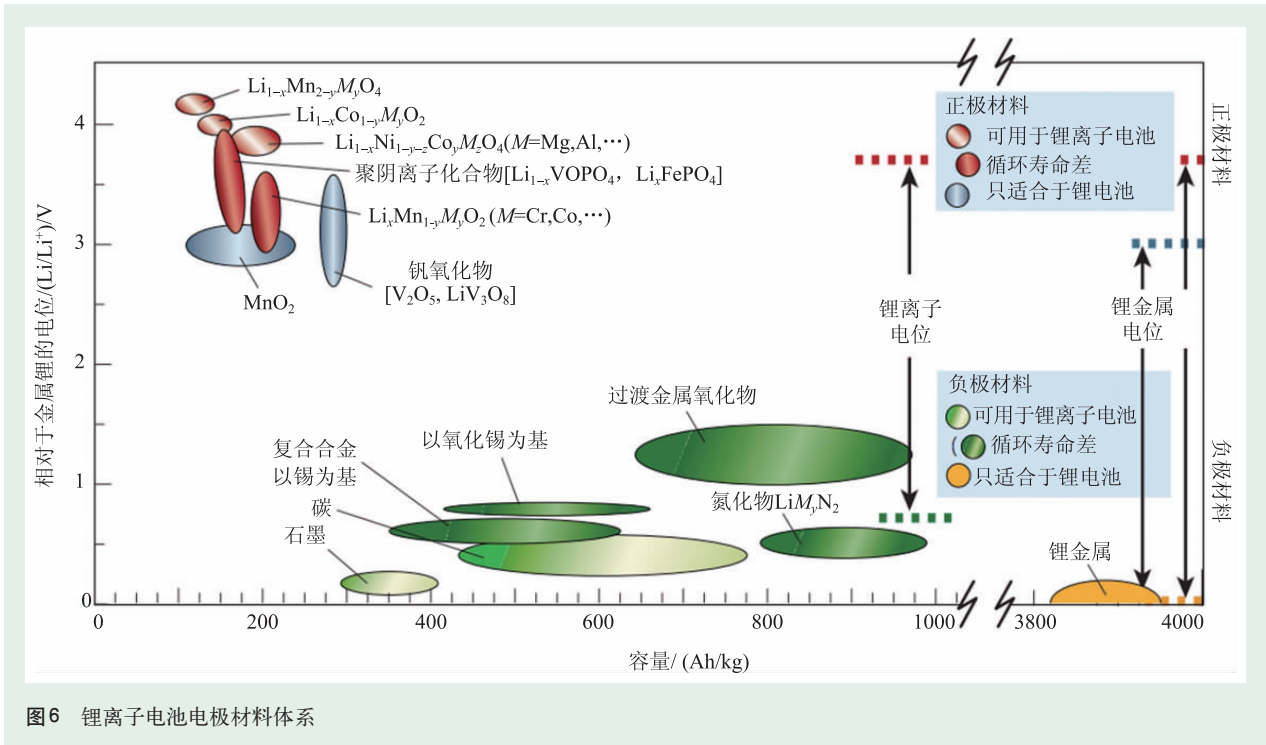


图6 锂离子电池电极材料体系

电池。如采用同样的材料和设计，一般情况下锂离子电池储存的总能量和其安全性是成反比的，随着电池容量的增加，电池体积也在增加，其散热性能变差，出安全事故的可能性将大幅度增加。汽车动力电池的寿命要求远高于手机和电脑电池，价格还不能高，一次使用的材料和设计需要更加注重安全、寿命和成本。

3 锂离子动力电池正极材料

正极材料不仅作为电极材料参与电池的化学反应，并且是锂离子的主要来源，对提高锂离子电池的能量密度和成本结构影响最大。钴酸锂正极

材料广泛应用于智能手机和平板电脑电池，但因成本和安全性问题不适用于汽车电池。可用于动力电池的正极材料包括改性锰酸锂、磷酸铁锂、高压锂镍锰尖晶石和三元材料(含富锂锰基层状材料)。

尖晶石结构的锰酸锂(LiMn₂O₄)^[8]具有三维锂离子扩散通道，原料成本比较低，生产工艺简单，热稳定性高，耐过充性好，放电电压平台高，安全性高。缺点是它理论容量比较低，循环过程中可能有锰元素的溶出，影响电池在高温环境中的寿命等，可在其表面包覆Al₂O₃，形成LiMn_{2-3x}Al_xO₄的固溶体，来改善LiMn₂O₄的高温循环性能和储存性能^[9]，适合于作为轻型电动车辆的低成本电池。

1997年，Goodenough 研究组提出了新一代

橄榄石结构的磷酸铁锂材料(LiFePO_4)^[10]。 LiFePO_4 充放电反应机理为两相反应($\text{LiFePO}_4/\text{FePO}_4$)，充放电平台非常平稳。 FePO_4 与 LiFePO_4 具有相同的空间群，在充电过程中，体积仅减小了6.81%。由于 $(\text{PO}_4)^{3-}$ 中强的P—O共价键的存在，其中的氧非常稳定，使用该材料的电池具有高安全性和长循环寿命，但 LiFePO_4 的电子电导仅达到 $10^{-9}\text{s}\cdot\text{cm}^{-1}$ ，锂离子扩散系数约为 $10^{-14}\text{cm}^2\cdot\text{s}^{-1}$ 。为提高其倍率性能，Armand等人^[11]提出通过在小尺寸的磷酸铁锂材料表面包覆碳来改善其电子电导，使该材料的实际应用成为可能。

对尖晶石 LiMn_2O_4 进行Ni掺杂至 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ ，充电到4.5 V时，源于 $\text{Mn}^{3+}/\text{Mn}^{4+}$ 的4.1 V平台几乎消失，但是整体容量相当小。Amine等使用X射线光电子能谱(XPS)进行测量，结果表明，在 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ 中，Ni和Mn的氧化态分别为+2和+4^[12]。Dahn等制备了一系列 $\text{LiNi}_x\text{Mn}_{2-x}\text{O}_4(0 < x < 0.5)$ 的样

品，把充放电范围提高到5.0 V，发现在4.7 V有容量，并展现了良好的循环性^[13]。其中， $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ 在充电过程中，Ni离子可以从+2价变到+4价，实现两电子的转移，它的工作电压为4.7 V(vs. Li/Li^+)，理论容量为148 mAh/g，理论能量密度达到695 Wh/kg，被视为很有应用前景的高电压正极材料。

然而，由于该种材料充电的截止电压一般为5 V，而锂离子电池常用电解液在高于4.5 V时会因为发生电化学氧化反应而分解。近期的研究工作表明，改进材料和电解液，可以使该材料在高电压区工作，具有优异的循环性能(见图7)^[14]。

锂离子动力电池正极材料性能见表2。目前锂离子电池正极材料容量最高的是富锂相层状正极材料，该材料可以看成是 $\text{Li}_2\text{MO}_3(\text{Li}[\text{Li}_{1/3}\text{M}_{2/3}]\text{O}_2)$ ， $M=\text{Mn}, \text{Ti}$ 等，空间群为C2/m)和 $\text{LiM}'\text{O}_2(M'=\text{Ni}, \text{Co}, \text{Mn}, \text{Cr}$ 等，空间群为R-3m)复合物。在4.5 V

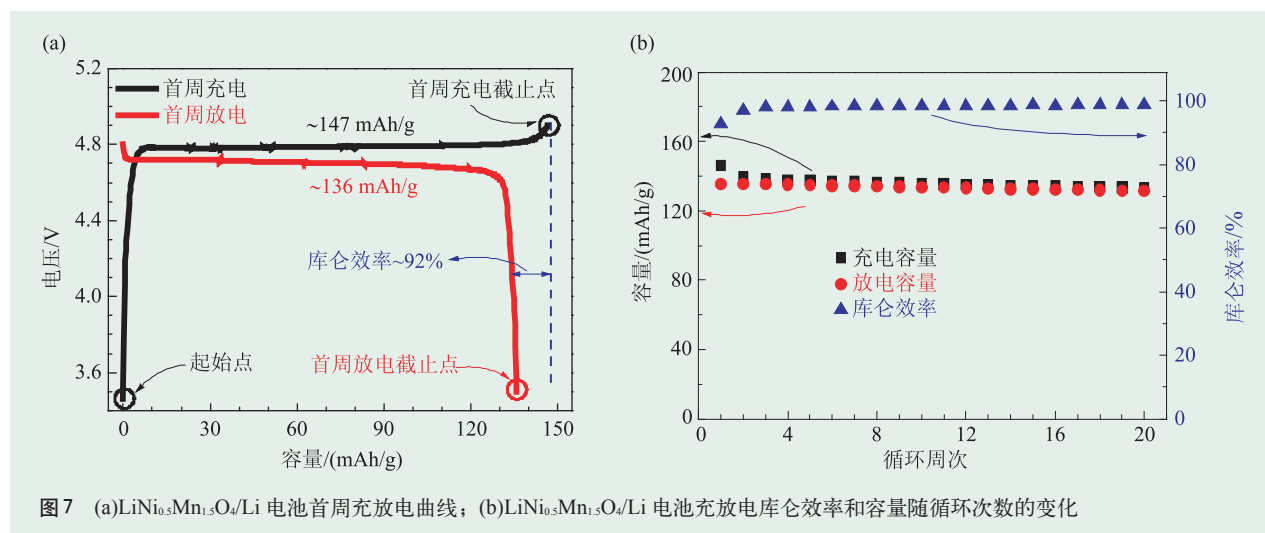


图7 (a) $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4/\text{Li}$ 电池首周充放电曲线；(b) $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4/\text{Li}$ 电池充放电库仑效率和容量随循环次数的变化

表2 动力电池正极材料性能

材料名称	相对于金属锂的平均电压/V	可用比容量/(Ah/kg)	正极材料比能量/(Wh/kg) (按相对于金属锂的平均电压计算)	与石墨负极结合电池 预期比能量/(Wh/kg)	安全性、成本和寿命预测
改性锰酸锂	4.0	110	440	140	安全性好，成本低，但高温环境寿命较短
磷酸铁锂	3.4	155	527	160	安全性最好，成本较低，寿命很长
三元材料	3.8	160	646	240	安全性偏低，成本较低，寿命较长
高压锂镍锰尖晶石	4.7	130	611	240	安全性高，成本较低，预期寿命较长
富锂锰基正极材料	3.6	270	972	280	成本较低，寿命问题待解决，需继续研究

表3 动力电池负极材料性能

材料名称	相对于金属锂的平均电压/V	可用比容量/(Ah/kg)	接受低温充电和快速充电能力	安全性、成本和寿命预测
石墨	0.2	330	较差	安全性较好, 成本低, 寿命较长
硬/软碳	0.4	260	较好	安全性好, 成本较低, 寿命很长, 主要用于HEV电池
钛酸锂	1.5	160	好	安全性好, 寿命很长, 可用于快充电池, 但会导致电池比能量降低和成本升高
合金负极	0.4	600	可能较好	成本较低, 寿命待定

附近, 通过电化学活化, 能够为该材料提供的可逆容量为200—300 mAh/g。一般认为该材料在首周充电时伴随着氧的缺失, 会导致材料表面结构发生变化, 形成大量的缺陷。这些表面缺陷的存在, 加剧了其电解液之间的副反应, 导致了首周较低的库仑效率^[15, 16]。人们正在通过掺杂、包覆、钝化等表面处理措施, 对这种材料进行改性, 以提高材料的库仑效率和容量保持率。

4 锂离子动力电池负极材料

可用于动力电池的负极材料有石墨、硬/软碳、钛酸锂以及合金负极材料(表3)。石墨材料是目前广泛应用的锂离子电池负极材料, 特点是性能稳定, 成本低, 寿命长。其不足之处是, 对于作为高功率电池的材料应用时, 大电流充电接受

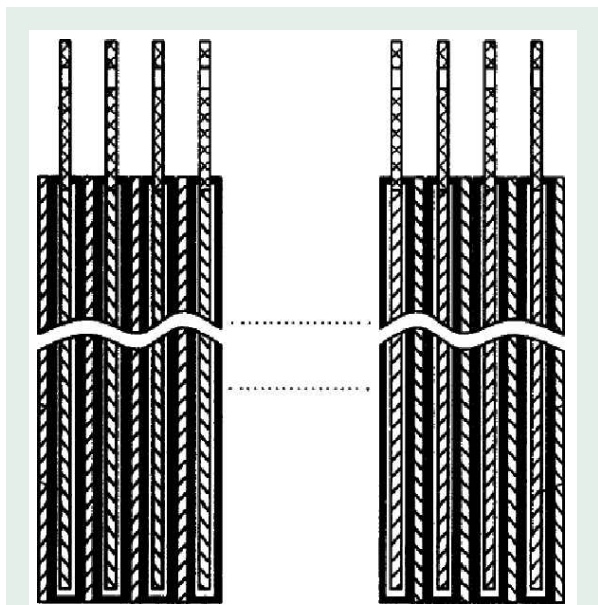
能力较弱; 对于作为能力型电池的材料应用时, 比容量则需要进一步提升。硬碳和软碳负极材料的大电流充电接受能力较高, 循环寿命长, 但实用比容量较低, 适用于制造高功率型电池。钛酸锂是接受大电流快速充电能力、安全性和寿命均最优的负极材料, 缺点是容量低, 制成电池的电压低, 比能量就更低, 适用于制造快速充电的电池。硅碳复合材料等负极被认为是下一代车用动力电池负极材料, 比容量可比石墨材料高一倍, 但因锂嵌入硅后体积膨胀, 导致其在电池中实际使用时循环寿命偏差的问题还需要解决。

随着电极材料技术的进步, 锂离子动力电池的比能量将接近提升一倍, 也就意味着下一代电动汽车一次充电的行驶里程可望增加一倍。

5 锂离子动力电池结构设计

锂离子电池是采用可嵌入锂的材料作负极, 含锂的化合物作正极, 聚丙烯/聚乙烯多孔膜作隔离层, 锂盐溶于有机溶剂作电解液的锂二次电池。锂化合物正极活性材料、碳黑等材料与粘接剂混和制浆, 涂覆在集流体铝箔上, 经烘干、辊压制成正极片; 石墨等碳负极材料涂覆在铜箔上, 采用与正极相同的方法制成负极片; 正、负极片之间插入微孔聚丙烯等薄隔膜作为隔离层, 卷绕或叠片成圆柱形或矩形, 装入电池壳, 经焊接引出电池正负极, 再加入电解质溶液, 化成、封口, 即成为单体电池。

锂离子动力电池单体的形状有圆柱、矩形金属壳(铝/钢)和矩形软包散装, 圆柱电池包括主要用于笔记本电脑的现在特斯拉汽车公司选用的18650圆柱电池和直径及长度更大的圆柱电池,

图8 电动袋式叠片电池结构^[17]

电芯通过卷绕方式制作。矩形电池一般容量较大，电芯通过卷绕、Z形叠片、卷绕+叠片、正极包膜叠片、叠片+卷绕等方式制作。软包电池电芯的制作方式与矩形金属壳电池相同。圆柱型电芯技术最成熟，制造成本较低，但大型圆柱电池的散热能力较差，故一般选用小圆柱电池。车用电池组容量大，电池数量多，管理系统较为复杂和昂贵。矩形电池中卷绕结构电池制作工艺较简单，但主要适合于软极片电池，采用磷酸铁锂和三元材料的电池均可用此方法。但尖晶石正极材料电池因极片硬而不能采用此方式制作。叠片式电池适应于各种材料体系，可靠性高，寿命比同型号卷绕电池长，通用 Volt 插电式混合动力汽车和日产 Leaf 纯电动汽车的电池均采用叠片工艺制造。电动袋式叠片电池结构见图 8。叠片工艺制造的电池过程复杂一些，但寿命比用相同材料体系扁形卷绕的电池长。

6 结束语

车用动力电池的容量与车辆一次充电的续驶里程相关，买车时消费者立即能感受到，但电池的寿命往往要很多年后才能反映出来，电池设计需基于对材料特性和应用需求的充分理解，要充分保证电池安全性和寿命的设计冗余，加之精良的工艺和装备以及严格的管理，才能做出好电池，如道德经所云“道生之、德畜之、物形之、器成之”。我想做好电动汽车也是同样的道理。

参考文献

- [1] Baker J B. Scientific American, 1911, CIV(2):30
- [2] Whittingham M S. Science, 1976, 192(4244): 1126
- [3] Armand M, Touzain P. Materils Science and Engineering, 1977, 31: 319
- [4] Armand M. Materials for Advanced Batteries. In: Proceeding of a NATO Symposium on Materials for Advanced Batteries. 1980, 145-161
- [5] Mizushima K, Jones P C, Wiseman P J *et al.* Mat. Res. Bull., 1980, 15: 783
- [6] Nagamura T, Tazawa K. Prog. Batteries. Sol. Cells, 1990, 9: 20
- [7] Tarascon J, Armand M. Nature, 2001, 414: 359
- [8] Thackeray M M, David W I F, Bruce P G *et al.* Mater. Res. Bull., 1983, 18: 461
- [9] Sun Y C, Ouyang C Y, Chen L Q *et al.* J. Electrochem. Soc., 2004, 151: A504
- [10] Padh A K, Nanjundaswamy K S, Goodenough J B. J. Electrochem. Soc., 1997, 144: 1188
- [11] Ravet N, Goodenough J B, Besner S *et al.* Electrochem. Soc. Meet. Abstr., 1999, 196: 127
- [12] Amine K, Tukamoto H, Yasuda H *et al.* J. Electrochem. Soc., 1996, 143: 1607
- [13] Zhong Q, Bonakdarpour A, Zhang M *et al.* J. Electrochem. Soc., 1997, 144: 205
- [14] Lin M X, Ben L B, Sun Y *et al.* Chemistry of Materials, in printing
- [15] Yang Q Y, Liu H, Murugan A V *et al.* J. Mater. Chem., 2009, 19: 4965
- [16] Jiang M, Key B, Meng Y S *et al.* Chem. Mater., 2009, 21: 2733
- [17] 黄学杰, 张继宏, 刘昌国. 中国专利, CN200520071106

Cryostats for Nanoscience

Micro-Spectroscopy



Ultra Low Vibrations
(3 - 5 nm)
Customized
Laboratory Systems
< 4 K to 800 K Operation



Photoluminescence
Microscope



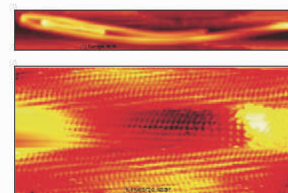
1.5 μm Center-to-Center Spacing
Quantum Dots on GaAs (111)
Optical image of resolved QD
array with cryocooler
operating

(courtesy of Prof E. Pelucchi)

Scanning Probe Microscopy (SPM)



Ultra-High Vacuum
Atomically Resolved Imaging
Nanoscience Applications



Lattice resolved image of CNT with ultra-
low vibration liquid helium free system
(courtesy of Prof G. Nazin)



Advanced Research
Systems

Email: ars@arscryo.com

www.arscryo.com