

电动车锂离子电池的材料问题

陈立泉

(中国科学院物理研究所, 北京 100080)

[摘要] 简要介绍了我国电动车的开发现状, 指出了发展电动车的瓶颈是电池; 阐明了锂离子电池对发展电动车的作用, 特别强调目前的关键是研发适于电动车的锂离子电池材料; 简述了作者的实验室在电动车锂离子电池关键材料研究方面的最新进展。

[关键词] 电动车; 混合电动车; 锂离子电池; 电池材料

[中图分类号] U469.72⁺² **[文献标识码]** A **[文章编号]** 1009-1742(2002)11-0032-05

1 引言

2001年底, 我国正式启动了电动车专项课题, 从而开始了电动车研制的全国大会战。为什么要发展电动车呢?

我们知道, 能源和环境是人类面临的两个严峻问题。作为一种重要的运输工具, 汽车工业是许多国家的支柱产业。20世纪是以汽油为动力的社会, 然而, 石油的有限储量和汽车造成的严重污染是21世纪面临的紧迫问题, 已引起广泛关注。为实现低污染, 零排放, 世界上许多国家的政府和汽车制造商均投入大量资金进行电动车的研究与开发, 并取得了长足的进步^[1]。中国是一个经济正在高速发展的发展中国家, 全国约有1 000万辆汽车, 不到美国的1/10, 但汽车已成为城市的主要污染源, 且每年要花费大量外汇进口石油。降低汽车对环境的污染和节约能源已成为我们亟待解决的问题。

我国已加入WTO, 国外汽车正大举进入, 这对我国落后的汽车工业是极大的挑战。但是在电动车的研制和开发方面, 我们起步较早, 远在“八五”期间我们就开展了电动车攻关, 为电动车的大规模研究和开发积累了宝贵经验, 培养了一批技术

力量。可以说, 在电动车的研制和开发方面, 我们和国外发达国家的差距不是很大。发展电动车是我国汽车工业实现跨越式发展的一次难得的机遇。通过电动车专项的实施, 预期可将差距缩短到3~5年。

国内外正在研发的电动汽车有三种, 即: 完全以电池作为动力的电动车(BOEV)、内燃机为动力电池为辅助动力的混合式电动车(HEV)和燃料电池电动车(FCEV)。

BOEV行驶距离受电池容量的限制, 建充电站又增加了投资, 而且这种车的成本高, 是普通汽车的2~3倍, 如日本RAV4-EV的零售价为495万日元/辆, 而性能相近的汽车零售价只有200万日元/辆。电池的成本约占电动车成本的40%, 因此纯电动车很难在21世纪前期全面推广。将主要用于短距离特种用途车、出租车、固定路线公交车以及像奥运会场馆等特定用途。

燃料电池电动车被认为是未来的最终解决方案, 以质子交换膜氢氧燃料电池为动力, 燃料气是氢气, 与氧反应生成水, 将反应的化学能变成电能, 不排放任何污染物。目前尚有成本过高、氢气产生和储存问题、铂催化剂的有限储量等问题需要解决, 估计大量应用在2020年前后。

[收稿日期] 2002-07-01

[作者简介] 陈立泉(1940-), 男, 四川南充市人, 中国工程院院士, 中国科学院物理研究所研究员

HEV 是很快就可以产业化的车辆。又有串联型、并联型和混联型三种。丰田公司 Prius 是混联型 HEV，内燃机始终在最佳工况下工作，在加速时，以电力助动。正常行驶时，由内燃机推动，在减速时对电池充电。这种车辆排放的 NO_x 化物只有通常汽车的 10%， CO_2 排放量降低了 50%，售价比普通车贵约 30%，但油耗却可降低 50%。丰田公司以每月几千辆的规模在销售 Prius，供不应求。现在国际上各大公司均加速开发各种类型的 HEV。

我国电动车专项包括了这三大类电动车的研发，指标各不相同。BOEV 在“十五”末期要进行产品认证；混合电动车在“十五”期间要实现产业化；燃料电池电动车到“十五”末期，研制出示范样车，为进一步的研发和产业化奠定基础。

2 锂离子电池的关键作用

电动车成败的关键是电池。

电动车电池是可充电电池或称二次电池。目前普遍使用的二次电池有四种：铅酸电池、镍镉电池、镍氢电池和锂离子电池。小功率电池的基本性能列于表 1。

表 1 四种二次电池的基本性能

Table 1 General properties of the four types of secondary batteries

电池种类	工作电压 /V	比能量 /Wh·kg ⁻¹	比功率 /W·kg ⁻¹	循环寿命 /次
铅酸电池	2.0	30-40	150	300-500
镍镉电池	1.2	45-50	170	500
镍氢电池	1.2	70-80	250	>500
锂离子电池	3.6	120-150	300	1000

铅酸电池的最大缺点是比能量低、效率低和污染环境。但因其成熟程度高，价格最低，可以快速充电，因而在很长一段时间内在启动电源、不间断电源和低档电动自行车等领域仍会占有一定份额。

镍镉电池属于碱性电池，有记忆效应，而且镉是强致癌物质，对环境污染较重，正在受到新兴电池的挑战，但是它可以大电流充放电，而且工艺成熟，在未来一段时期内，在电动工具和特种动力电池应用中会占有一定份额。

镍氢电池也属于碱性电池，也有一定记忆效应，与镍镉电池相比，大电流充电性能略差；对环

境友好，比能量与比功率均较高，正处在上升发展的时期，小功率电池的工艺已相当成熟，但受到锂离子电池的挑战。大功率电池正在研究和开发，日本一些公司已用镍氢电池作为 HEV 的辅助电源。

锂离子电池是综合性能最好的电池。比能量和比功率均很高，不污染环境，自放电很少，小功率电池已经产业化；大功率电池正在研究和开发之中，目前价格偏高。

自从有了电池就提出了电动车，但由于铅酸电池的能量密度太低，电动车无法大量使用。铅酸电池的能量密度可达 40 Wh/kg，而内燃机的能量密度为 400 Wh/kg，是铅酸电池的十几倍。因此发展电动车的瓶颈是蓄电池。

从能量密度考虑，氢镍电池和锂离子电池有可能达到电动车的要求，特别是锂离子电池是电动车的理想电源。日本 SONY 公司与日产公司合作在 1996 年展示了用锂离子电池驱动的电动车，电池重 330 kg，重量能量密度 100 Wh/kg，体积能量密度 150 Wh/L。最大车速 120 km/h，充一次电最大行程为 200 km。与搭载相同重量的其它电池充一次电的行驶距离比较，Ni/MH 电池 140 km，铅酸电池 70 km，在行驶距离方面锂离子电池明显优于其他电池。

目前可用于电动车和混合动力车的主要有镍氢电池和锂离子电池。镍氢动力电池在日本等国已能批量生产，技术较成熟，比能量为 70 Wh/kg 左右，成本约为 USD 400/kWh，离美国先进电池联合体 (USABC) 要求的 USD 150/kWh 还有相当大的距离。由于大量使用稀土和氧化钴等材料，成本再降低的空间相当有限。锂离子动力电池比能量可达 120~150 Wh/kg，不仅比能量高于镍氢电池，而且短时间 (10 秒内) 的功率密度可高达 1 000 W/kg 以上，也优于镍氢电池。目前小功率锂离子电池单位能量的成本已接近镍氢电池，其成本降低空间还相当大。在未来几年里，动力型二次电池将是电池界竞争的焦点。可以预见，锂离子动力电池最终将成为动力电池市场上的主角。目前这两种电池在日本的情况是，镍氢动力电池比较成熟，锂离子动力电池尚在研发阶段。因此，日本野村综合研究所认为，2005 年前 HEV 以镍氢动力电池为主。2005 年以后锂离子电池将逐渐取代镍氢电池，成为 HEV 的首选电池。我国的情况是，这两种动力电池都处于研发阶段，我国动力型锂离子电池与日

本的差距也就2年左右,如果加大研发力度,完全能满足EV和HEV的要求和适应我国电动车专项的进展。

3 锂离子电池的关键是材料

电动车电池有三项基本要求:一要安全性好,二要成本低,三要性能好。在性能方面,BOEV要求能量密度要高,HEV和FCEV要求功率密度要高。

我国动力型锂离子电池的研究从1994年中科院物理所承担福特基金项目时即已开始。以中科院物理所作技术支撑的北京星恒电源有限公司已研制出容量为10~200 Ah的动力型锂离子电池。国内其他一些单位也宣称研制出动力型锂离子电池,甚至单体容量超过200 Ah。据我所知,他们所用的原材料和小功率锂离子电池完全是一样的,这只能是一种演示样品,实际意义不大。大容量电池(单体50Ah以上)的性能,尤其是安全性存在很大隐患,成本也较高,离产业化尚有很大距离。

目前的动力电池主要是作电动车用,而电动车的重点是混合动力车(HEV)。HEV电池应主要考虑以下三点:

3.1 安全性十分重要

一辆HEV的电池组容量是几kWh,这种大电池组,万一出现内部短路等安全事故,后果不堪设想。必须从原材料开始做到万无一失,比如,正极材料必须用 LiMn_2O_4 ,电池充电时,它晶格中的锂可以全部脱出,终端产物是稳定的 MnO_2 。而目前广泛使用 LiCoO_2 作正极材料,正常充电时晶格中的 Li^+ 只有一半被脱出,但过充电时,其晶格中剩余的 Li^+ 可全部脱出,使十分活泼的金属锂沉积在负极碳素材料的表面,而且脱锂后的终端产物是不稳定的 CoO_2 ,都会与电解液中的可燃有机溶剂发生副反应,带来安全问题。现在广泛使用的小功率电池的电解液含可燃的有机溶剂,为了提高安全性,必须研制有阻燃性的电解液。电池隔膜微孔也必须有受热后的自封闭机制,一旦因内部短路而温度过高,隔膜的微孔迅速关闭,以阻挡 Li^+ 通过,使电池内阻急剧增大,阻止电池反应继续进行,以免安全事故的发生。

3.2 成本必须低廉

目前锂离子电池的成本比铅酸电池高5~6倍,略高于镍氢电池,从所用的原材料看,还有很大的

降价空间。从成本考虑,正极材料也必须使用 LiMn_2O_4 ,钴不仅比锰贵几十倍,而且我国储量很少。最近,对 LiFePO_4 十分关注,它可能是更为廉价的正极材料。

3.3 电池性能特殊要求

HEV对电池的要求和EV对电池的要求大不一样,主要差别如表2所示:

表2 HEV和EV电池性能的差异

Table 2 Performance difference between the HEV and EV batteries

项目名称	HEV 电池性能要求	USABC 对 EV 电池性能要求
能量密度/ $\text{Wh}\cdot\text{kg}^{-1}$	60~70	100
功率密度/ $\text{W}\cdot\text{kg}^{-1}$	1000~1500	150~200
循环寿命/次	$(5\sim 15)\times 10^4$	600

用目前做小功率锂离子电池的材料不可能制备出性能符合HEV要求的电池,因其功率密度只有300~400 W/kg,而HEV要求1000~1500 W/kg。

综上所述,未来动力电池的关键材料必须满足HEV的要求。

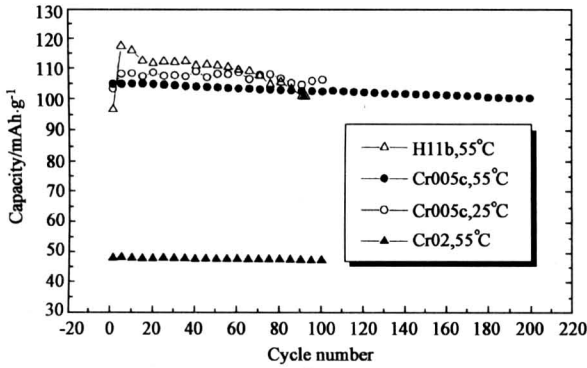
4 锂离子动力电池材料的研究进展

4.1 适用于HEV和EV的正极材料

随着对电动汽车和混合动力汽车研究工作的开展, LiMn_2O_4 以其能够承受大电流充放电的特性和价格低廉、污染小等优点而显现出优势。同时,相对于 LiCoO_2 , LiNiO_2 等其他主要的锂离子电池正极材料而言, LiMn_2O_4 还具有更高的安全性。虽然 LiMn_2O_4 在常温下具有较高的容量和良好的循环性,但相对于 LiCoO_2 而言,其容量衰减较快,在高温下尤其明显。由于EV和HEV在使用时的温升往往较高,改善 LiMn_2O_4 的高温性能是当务之急。

Cr掺杂改变了 $\text{Li}_x\text{Mn}_{2-y}\text{O}_4$ 中三价阳离子的d电子结构,并且使晶胞收缩,有效抑制了Jahn-Teller效应。研究表明,Cr掺杂的 $\text{LiCr}_{0.1}\text{Mn}_{1.9}\text{O}_4$ 在以 LiPF_6 为基的电解液体系里具有较强的抗锰溶损能力,其可逆容量在长期使用后没有显著的变化。图1是Cr掺杂尖晶石 $\text{Li}_x\text{Mn}_{2-y}\text{Cr}_z\text{O}_4$ 的容量与循环次数曲线^[2]。如图所示,样品Cr005c($z=0.10$)在55℃下的放电容量略低于25℃下的放电容量。与样品H11b相比, $\text{Li}_x\text{Mn}_{2-y}\text{Cr}_z\text{O}_4$ 的高温循

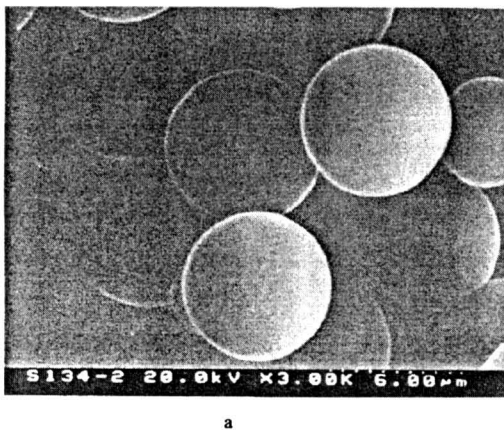
环性能有了显著的改善。Cr005c 在 55℃ 下的初始容量为 105 mAh/g，第 200 周的容量为 101 mAh/g，平均衰减速率仅为每周 0.02%，具有良好的实用潜力。



H11b 的 $z=0$ ，Cr005c 的 $z=0.1$ ，Cr02 的 $z=0.4$

图 1 Cr 掺杂对 LiMn_2O_4 55℃ 循环性的改善

Fig.1 Effect of Cr-addition on LiMn_2O_4 at 55℃



a

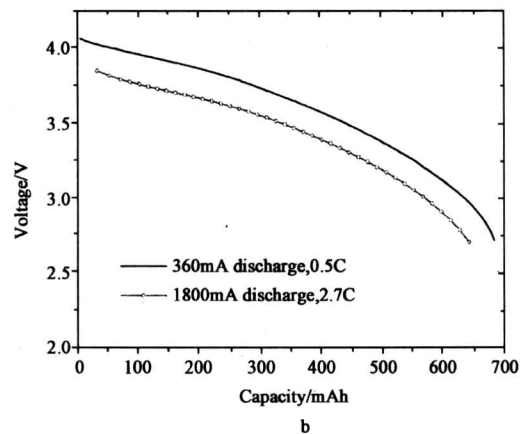
最近，又研制出镍掺杂和镍与钴混合掺杂的层状 LiMnO_2 ，其可逆容量和高温性能都优于 LiMn_2O_4 。特别是研制出 LiFePO_4 ，它的容量和 LiCoO_2 相近，对于锂离子动力电池，它的成本和安全性都很吸引人。

4.2 硬碳系负极材料

我们最近研制成功一种新型硬碳球负极材料，它的原料是十分便宜的食糖，制备工艺简单。它的粒径可以控制，从几个纳米到十几个微米。它的内部充满了纳米尺寸的孔隙，因此它的储锂容量很高，接近石墨的理论容量。更重要的是它能在大电流下工作，由图 2 可见，当放电电流增加 5 倍后，电池容量降低不到 10%。这是锂离子动力电池理想的负极材料。

4.3 具有自封闭机制的电池隔膜材料：

我们最近在实验室研制成功具有自封闭机制的



b

图 2 新型硬碳球 (a) 和耐大电流充放电特性 (b)

Fig.2 New type hard carbon ball (a) and the charge-discharge properties under heavy current (b)

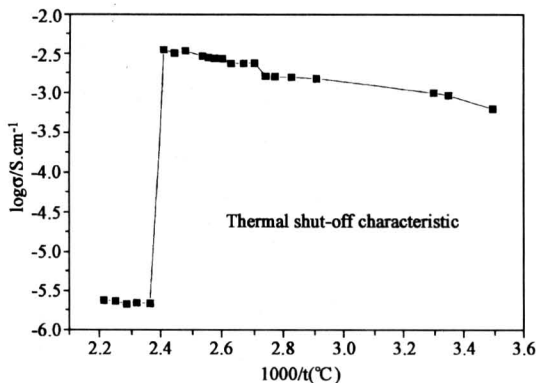


图 3 隔膜微孔封闭后电阻率与温度的关系

Fig.3 Relationship between resistivity and temperature after the diaphragm seal of millipore

电池隔膜^[3]，20℃ 的电导率为 $1.2 \times 10^{-3} \text{ S/m}$ ，在 15~150℃ 范围内其电导率随温度的升高而增加，符合阿累尼乌斯线性关系（图 3），但是当温度升高到 155℃ 时，其电导率突然降低了三个数量级，为 $3.6 \times 10^{-6} \text{ s/m}$ 。这很适合于作为锂离子动力电池的隔膜材料，目前正在进行中试，预期很快可以产业化。

4.4 具有阻燃性的电解质

我们发现尿素与三氟甲基磺酸酞亚铵锂 (LiTFSI) 混合后变成液体，其凝固点是 -31°C ，它在室温下的电导率很高，是一种电解质材料，但是它不含任何有机溶剂，而且尿素含氮，有阻燃作用^[4]。这给我们寻找不含有机溶剂并且有阻燃作

用的电解质提供了新的思路。

我们认为, 经过协作攻关, 短期内在锂离子动力电池关键材料研制方面会取得突破性进展, 并实现产业化, 以满足动力电池的研究和开发的需要。

参考文献

[1] Wehrey M C. Electric and Hybrid Vehicle Technology.

1999,(99):75

[2] Chuan Wu, Zhaoxing Wang, Feng Wu, et al. Solid State Ionics,2001,(277):144

[3] Xumei Ren, Hui Gu, Feng Wu, et al. Proceedings of the 7th Asian Conference on Solid State Ionics [C]. 2000

[4] Hongying Lian, Hong Li, Zhaoxing Wang, et al. J Phys Chem B, 2001,105

Lithium Batteries for Electric Vehicles

Chen Liquan

(*Institute of physics, CAS, Beijing 100080, China*)

[Abstract] After a brief introduction to the present situation of electric vehicle (EV) in China, it has been pointed out that the neck for developing EV is battery. The most important role played by Li-ion batteries in the development of EV has been evaluated. It has been pointed out that the key fact at the moment is to develop materials which can meet the requirements of Li-ion battery for EV. Some progresses obtained in the author's laboratory in this field have been reviewed.

[Key words] electric vehicle; hybrid electric vehicle; Li-ion battery; battery materials

欢迎订阅《建筑创作》杂志

(每月20日出版,国内订价20元/月,年订价240元/份)

《建筑创作》杂志由首都规划建设委员会办公室主管、北京市建筑设计研究院主办的北京市优秀科技期刊。本刊创刊于1989年,现已成为国内一些知名大中型建筑设计研究单位建筑师的“案头书”。尤其是近几年来,《建筑创作》以其办刊实力及不断强化的创新力在建筑设计行业内获得了广泛的知名度和影响力。刊物全部为彩色铜版纸印刷,装帧精美,制作优良,内容详实,图文并茂,本身就体现出一种设计理念,具有强烈的视觉冲击力。

《建筑创作》杂志已加入《中国学术期刊综合评价数据库》、《中国数字化期刊群》、北京市科委《北京科研条件网》等权威机构。

凡来本社订阅2003年期刊及推荐书籍者,享受9折优惠并免15%邮资

请将订款汇北京市西城区南礼士路62号 本刊发行部

电话:68011155-3478 传真:68034041