

电动轿车用锂离子二次电池能源系统的制作及其 电化学性能

其 鲁^{1,*} 宋兆爽¹ 徐 华² 毛永志² 吴宁宁² 刘正耀²

¹ 北京大学化学与分子工程学院应用化学系, 新能源材料与技术实验室, 北京 100871;

² 中信国安盟固利新能源科技有限公司, 北京 102200)

摘要: 用具有尖晶石结构的 4 V 级锰酸锂为正极材料研制了 60Ah 的单体电池及 60AhX288V 电动汽轿车用能源系统, 研究了电池与能源系统的电化学特性和动力性能. 用该系统试制了电动轿车及其性能, 获得了令人满意的实验结果.

中图分类号: O646

关键词: 锰酸锂; 锂离子电池; 能源系统; 家用电动轿车

Electrochemical Performance of Lithium Ion Battery Power System for Electric Vehicles

QI Lu^{1,*} SONG Zhao-Shuang¹ XU Hua² MAO Yong-Zhi² WU Ning-Ning² LIU Zheng-Yao²

¹New Energy Materials and Technology Laboratory, Department of Applied Chemistry, College of Chemistry and Molecular

Engineering, Peking University, Beijing 100871, P. R. China; ²CITIC Guoan Mengguli New Energy Technology

Co. Ltd., Beijing 102200, P. R. China)

Abstract: 60Ah Lithium ion battery was prepared by using of spinel LiMn_2O_4 , and 60Ah288V portable power system were developed. The electrochemical performance and power characteristic of 60Ah288V power system were further studied. The home-used electric vehicles were prepared with such power system. Both the performance of battery and electric vehicle were tested and had got satisfying results.

Key Words: Spinel LiMn_2O_4 ; Lithium ion battery; Power system; Home-used electric vehicle

地球环境质量的不断恶化和能源的持续紧缺是当今人类面临最严重的两大问题. 近十多年来, 科技发达国家已投入了大量资金和人力研究开发节能环保的电动汽车技术, 试图解决或缓解这些与环境和能源有关的问题. 经过长期的努力, 人们现在清楚地认识到, 高能量密度的动力二次电池作为电动车三大关键技术之一, 其进展已经成为左右今后电动汽车的重要因素. 目前, 二次电池中比较成熟的有铅酸电池、镍氢电池、镍镉电池和锂离子二次电池, 应用比较广泛的是铅酸电池和镍氢及镍镉电池. 但是, 由于铅酸电池和镍氢及镍镉电池能量密度低, 电池内

存在有毒的重金属化学元素, 因此这些电池在电动汽车上无法得到普及应用. 具有尖晶石结构的锰酸锂正极锂离子二次电池能量密度达到 $120 \text{ Wh} \cdot \text{kg}^{-1}$ 以上, 是铅酸和镍氢及镍镉电池的 2 至 3 倍, 循环寿命是现行二次电池体系中最长的, 高达 1000 次以上. 另外, 锂离子电池内不含有毒的化学元素, 且回收技术简单, 越来越多的人把电动汽车用电池的未来寄托在了动力锂离子电池上.

近几年的一些报道表明, 人们在动力锂离子电池的研究开发方面已经取得了一些进展, 如日本蓄電池与三菱电气公司合作研制的小型锂离子电池已

*Corresponding author. Email: qilu@pku.edu.cn; Tel: +8610-62751000; Fax: +8610-62755290

用于三菱公司的样品电动车,法国的 SAFT 与雷诺等公司也于几年前就开始合作研制电动汽车.然而,根据报道的电池的电化学性能来看,国外的动力电池研究还是以层状盐结构的镍酸锂正极材料为核心,该类电池不仅存在安全性方面的隐患,而且电池的输出功率特性比较差.更重要的是,镍是一种紧缺的金属资源,因此很难确信这是一类能够满足今后市场需求的电动汽车用动力锂离子电池.此外,虽然近年来国内外在混合动力车方面做了大量的研究开发工作,但针对纯电动汽车做的工作甚少,尤其是几乎看不到使用大容量的锂电池在家用电动轿车所作的努力.

由于申请举办 2008 年奥运会的成功,北京在多年前就全面深入地展开了以锰酸锂为正极动力锂离子二次电池和奥运纯电动大客车的研发工作.为了探讨家用电动轿车的可行性,我们用自己合成的具有尖晶石结构的 4 V 锰酸锂材料为正极,首先制作了 60Ah 具有高功率特性的单体电池,又试制了车载能源系统,并搭载到国产家用轿车上的车体上进行了各种试验.

1 实验

用氢氧化锂和二氧化锰在 900 °C 的高温下合成了具有尖晶石结构的锰酸锂^[1].以天然石墨为负极,锰酸锂为正极材料制作了 60 Ah 铝塑膜包装锂离子二次电池及 60Ah288V 的能源系统,分析测试了电池的电化学性能.委托加工了电动汽车用 22 kW 电机和控制系统,将电机和控制系统与 60Ah288V 的系统组合后搭载到市售家用轿车的车体上后,试制了电动轿车.模拟多种电动汽车实际情况,在电动汽车运行状况下进行了电池电化学性能及其系统性能的测试与研究.

2 结果与讨论

考虑到电动轿车在动力特性等方面与公交车不同的特点,我们对电池的设计采用了与搭载于北京 2008 年奥运会公交车中的动力电池不同的思路.公交车在城市中行驶时速度多为 30–50 km·h⁻¹,在这种状况下搭载了 400Ah 电池能源系统的工作电流通常约为 0.5C 或更小,这样的电池工作状况是十分有利于电池使用寿命的.电动轿车的一个特点是除了在城市市区内与公交车相同路况下行驶外,还要考虑以 120 km·h⁻¹ 的速度在高速公路上频繁行驶

的情况.因此,家用电动轿车的电池储能系统除了具备大容量之外,还必须具有好的输出功率特性,以便在加速、爬坡甚至在高速公路上行驶时能够具备达到或超过目前燃油轿车的性能.基于以上种种原因,如何设计一种大容量且高功率特性的动力锂电池,就成为本课题最重要的内容之一.由于电动汽车的动力性能与车载锂电池的物理化学性能关系十分密切,而动力电池的电化学在很大程度上取决于电池的正极材料,所以我们首先从单体锂电池的正极材料及单体电池开始展开了研究.

图 1 中给出的是我们合成的 4 V 锰酸锂为正极材料的充放电曲线.其中 A 和 B 是高容量型电池用正极材料的充放电曲线, C 和 D 是高温型电池用正极材料的充放电曲线.在经过一系列的实验后,高温型锰酸锂被选作为本试验中动力电池的正极材料.由图中的曲线可以看出,选用的锰酸锂正极的电池有着近 4 V 的高放电电压和平缓的输出放电电压.铅酸电池(2 V)、镍镉(1.2 V)以及镍氢(1.2 V)二次电池是目前使用的二次电池,磷酸铁锂为正极材料的锂电池(3.1 V)被认为是今后有希望的一类新型锂离子二次电池.与这些低电压的二次电池相比较,我们制作的锰酸锂正极动力锂离子二次电池的一个明显的特点是工作电压高和能量密度高.这表明使用锰酸锂正极动力锂离子二次电池,不仅车载能源系统的体积和重量都相应的会减少三分之一至二分之一,使用电池的数量也会比其他电池能源系统减少三分之一至二分之一.

由上述讨论可以得出:一个高电压和高能量密度的移动电源体系,不仅可以使电动汽车的行驶距离增加,还可以使电池的管理系统简单化,电池能源

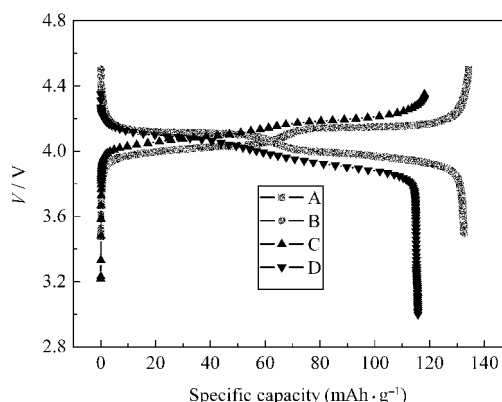


图 1 4 V 级尖晶石锰酸锂 LiMn_2O_4 的充放电曲线
Fig.1 Charge and discharge curves of spinel LiMn_2O_4 lithium as cathode; AB: at high capacity; CD: at high temperature

系统的安全性也由此可以增强了。

图 2 是石墨为负极, 锰酸锂为正极的动力电池在不同放电电流密度时电池电压的变化情况. 图 2 中电压的变化曲线表明, 随着电池放电电流密度的增加, 电压有一些下降, 容量也略有一些减少. 这是一个很有意思的实验结果, 因为由这些实验数据曲线可以看出, 锰酸锂动力电池即使是在电流密度增加十倍的情况下, 电池的电压下降也仅为 0.3 V 左右, 而容量的损失则少于 5%. 由该电池组成的能源系统搭载到车上后, 路况行驶测试结果表明, 在高速公路上加速时马达最大工作电流为 200 A, 在正常道路行驶时的工作电流约为 30A. 这一结果说明电动轿车动力电池工作电流的范围约为 0.5-3C, 而在正常路况下电池的工作电流约为 0.5C, 处在电池正常的工作范围中. 这是保证电动轿车正常行驶非常重要的一组参数, 也说明了我们在为电动轿车设计 60Ah 的大容量兼高功率性动力锂电池方案的合理性.

动力电池循环充放电电化学的稳定性直接关系到电动汽车的使用寿命. 几年来, 我们对锰酸锂正极电池的电化学稳定性作了详细的研究. 图 3 中给出了锰酸锂动力电池循环充放电稳定的实验结果. 为了深入研究锂电池工作过程中的反应机理, 我们采用石墨负极和氧化物负极进行了对比试验. 由图 2 的结果可以看出, 石墨负极的锰酸锂正极动力电池以 100% 的充放电深度在进行了 1000 次循环充放电后, 容量维持在了 80% 以上, 而以金属氧化物为负极的锰酸锂正极动力电池在同样充放电条件下容量的损失少于 5%. 由图中给出的实验结果可知, 即使是使用石墨负极的锰酸锂动力电池, 现在也完全

可以满足国内外电动汽车的要求, 因为美国电动汽车协会为纯电动汽车设定的技术攻关目标是行驶十万英里后电池储能系统的容量率减少 80%.

尽管我们研制出了电化学性能很稳定的动力电池, 但对其机理还有待进一步探讨. 在过去的十多年里, 人们曾经就锰酸锂的稳定性问题进行过大量的研究和讨论, 认为锰酸锂材料的安全性固然好, 但其稳定性问题目前还难以解决^[2], 有关锰酸锂动力电池的研究工作始终停滞在材料合成方法的研究和小型电池的研制方面, 尚未见到把锰酸锂动力电池应用到电动汽车上的报道. 几年来, 在经过大量的试验和详细的研究后, 我们研制出的锰酸锂正极动力电池不仅具有良好的安全性, 而且还有优越的循环充放电稳定性, 其中 100Ah 锰酸锂动力电池从 2004 年初开始被搭载到北京 2008 年奥运会试运行的电动公交车上进行运行试验. 三年多来取得了大量实验数据, 结果表明, 锰酸锂正极材料动力电池能源系统是完全可以搭载到电动车上作为动力电源来使用的.

动力锂电池的安全性是人们关心的另一个重要问题. 这是因为笔记本计算机和携带电话中使用的锂电池的正极材料在充电状态下容易释放出大量气体和热量而爆炸或着火. 在过去的十多年中, 曾有多个国家报道过不少有关锂电池爆炸或燃烧导致的事故, 2006 年日本索尼公司被迫召回近一千万块笔记本电脑电池的事件, 2007 年日本松下电池召回四千六百万块携带电话用锂电池的事件, 使锂电池的安全性问题再次成为人们关注的焦点. 目前, 人们已经比较清楚地了解到尖晶石结构的锰酸锂在充电状态下, 脱锂氧化物结构十分稳定, 用锰酸锂为正极材料

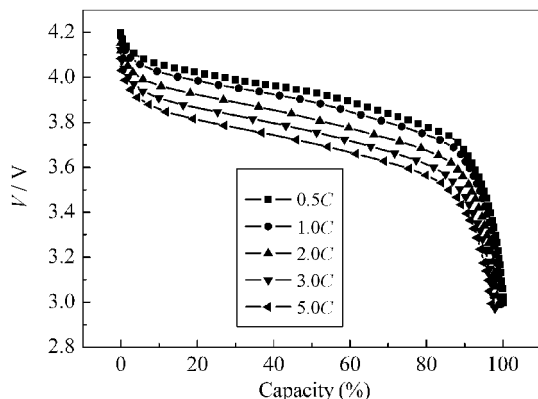


图 2 LiMn_2O_4 锂离子电池的倍率放电曲线

Fig.2 Rate discharge curves of LiMn_2O_4 based Li-ion battery

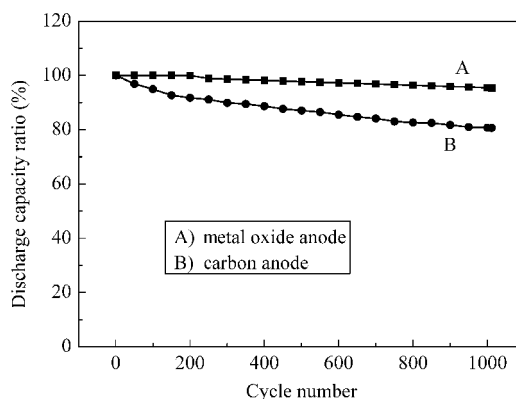


图 3 不同负极的锰酸锂正极锂电池的循环放电稳定性

Fig.3 Cycle performance of Li-ion batteries with different anodes

的锂电池的热稳定性和安全性要远远优于钴酸锂正极的二次电池. 但是, 由于大容量动力电池中储藏的电能是通常携带电话的几十倍或几百倍, 因此, 仅仅考虑使用热稳定的正极材料来解决电池的安全性问题显然是远远不够的. 可以说, 与钴酸锂体系的小型锂离子电池相比较, 是由于我们的锰酸锂动力锂离子电池独特结构设计^[3]和有效的电池管理系统, 才使得即使是 400Ah 和 400 V 的大容量动力电池系统, 其安全性也可以有效地得到保证^[4]. 但即使如此, 今后电池安全方面的工作依然是大量的, 尤其是需要花时间彻底解决由有机材料的隔膜和电解液导致的安全性问题.

图 4 是电动轿车工作的框架图. 由图 4 可知, 与传统的燃油汽车相比较, 尽管从外观来看, 电动汽车还没有什么变化, 但其结构已经与传统汽车有了本质的区别. 在电动汽车中, 高效率的二次电池能源取代了燃油, 马达代替了内燃机, 电子信息控制技术取代了机械的控制和操作. 简而言之, 电动汽车可以归纳为三大部分, 即以锂离子二次电池为主的能源系统, 以电动马达为主的驱动系统, 以及以电子技术为主的控制系统. 由试验车行车测试的实验结果来看, 仅就节能环保来看, 电动汽车电能的利用效率很高 (充进去的电能, 几乎 99.9% 的可以用来驱动车辆的运行). 与电动汽车相反, 由于燃油汽车内燃机的燃油效率低下, 燃料的大部分都转化成热量和废气排放到车体外了.

看来安全可靠的高能量密度二次电池终于使得电动汽车实用化成为可能了. 当然, 如图 4 所表示, 近年来电子信息技术的发展对电动汽车的动力能源部分与驱动系统部分的有机巧妙地结合起到了重要的作用. 随着电池技术和微电子技术的发展, 今后,

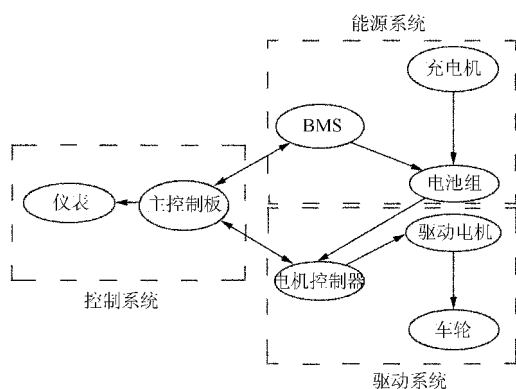


图 4 电动轿车工作原理图

Fig.4 Flow chart of control system



图 5 电动轿车外观照片

Fig.5 Picture of electric vehicle

驱动马达的轻量化将是影响电动汽车性能的又一个重要因素.

图 5 是我们用上述的电池能源系统开发的一辆电动轿车. 经测试, 该车的几个关键技术参数为: 加速到达 100 km 的时间为 15 s; 行驶 100 km 消耗的电能为十千瓦时. 这些数据说明该车的动力性能与同类燃油轿车相当, 但运行成本仅相当于燃油车的十分之一.

3 结论

由以上的工作和实验结果, 我们得出以下结论:

- (1) 用锰酸锂正极材料研制的动力电池具有良好的电化学性能, 优越的输出功率特性以及循环充电稳定性.
- (2) 研制的锰酸锂动力电池组成的动力能源系统的安全性完全可以满足家用电动轿车的使用.
- (3) 电动汽车没有废气排放, 不用石油, 是未来发展必需的一种节能环保技术产品;
- (4) 与手机和笔记本计算机等使用的锂电池中的钴不同, 地球上有着丰富的锰以及锂资源, 电动汽车会有良好的发展前景.

以上仅是我们阶段性的工作. 今后要做的事情还很多, 因为从电池本身来考虑, 现在电池负极碳材料的容量仅仅是锂金属的十分之一, 而电池的电解液最终应该由易燃的非质子性的有机液体向难燃的无机物过渡, 另外, 由于很有可能在近期内电池的隔膜和电池的结构技术会摆脱传统的方式, 因此, 随着技术的发展, 在今后一定时期内实现电池能量密度的翻番, 并使得电动汽车的安全性远远超过现在的燃油车不应该是人们的奢望了.

从最近陆续公开的一些电动汽车技术情报信息

来看,电动汽车时代的到来可能会比人们预计的要快一些.这是因为在西方科技发达国家,近年来在铅酸以及镍氢和镍镉二次电池基础上开发出的控制系统和驱动系统技术已经取得了进展,而安全高能量密度锂离子二次动力电池技术的突破,使得电动汽车整体技术的实用化由多年的等待成为了现实.鉴于传统的汽车产业在短期内即可以为电动汽车提供所需要的零部件,而不用油,没有废气排放,没有噪音的电动汽车或利用夜间多余的电力充电即可,或使用太阳能和风力发电设备产生的电能.因此随着三大电动汽车尖端技术的进步,在短时间内让人们接受电动汽车这一新型的节能环保产业是有可能的.

现在,全球对电池车的需求量已经明显增加了.尤其是在科技发达的西方国家,由于人们有足够高的环保意识,电动自行车、电动摩托车、电动船、轻型

电动汽车、公共场所的电动载人载货车等发展迅速.最近,在欧洲召开了 G8 会议后,全球性大规模节能减排运动已经开始.限制燃油车的废气排放是节能减排最重要的内容之一,包括中国在内的一些国家已经宣布要开始采取强制性措施.日本的通产省也宣称要用二十年左右的时间普及纯电动车.由于安全可靠的锂离子二次电池电动汽车技术是最切实可行的节能环保手段,因此预计上述的这些行动都会大大加速电动汽车产业的发展.

References

- 1 其 鲁, 2006 北京动力电池研讨会会议报告
- 2 Banov, B.; Vasilchina, H.; Trifonova, A.; Momechilov, A. Abstract No. 103, 13th Int. Meeting on Lithium Batteries, Biarritz, France, June 18–23, 2006
- 3 吴宁宁, 2006 北京动力电池研讨会会议报告
- 4 孙逢春, 2007 年北京动力电池研讨会会议报告