

# 电动汽车动力电池技术研究进展

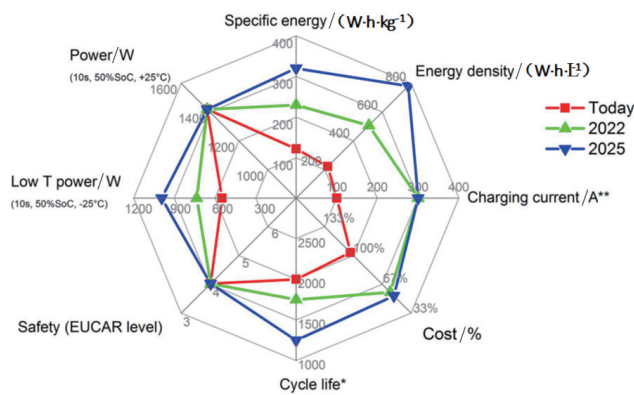
黄学杰

中国科学院物理研究所, 北京 100190

**摘要** 从锂离子电池材料技术、单体电池、电池系统等几个方面对锂离子动力电池的发展进行了评述。锰酸锂一般应用于轻型电动车辆,也可与三元材料混合提升新能源车用电池的安全性和倍率性能;磷酸铁锂适用于中等比能量要求的动力电池;三元材料通过材料、隔膜涂层和电池技术的改进提升安全性后适用于高比能量型电池;石墨负极目前仍然是广泛应用的负极材料,在碳负极材料中添加硅等高容量材料的努力仍在进行中,液体电解液在向高电压和宽工作温区方向发展;小圆柱电池、方形金属壳电池和软包电池各有特点,适应了多元化的电动汽车应用需求,国产制造设备技术水平持续提升,电池系统技术方面需要整车和电池方面合作努力以提升安全性和可靠性。锂离子动力电池是目前最具实用价值的动力电池,预期其比能量在不久的将来可提升至 300 (W·h)/kg,满足新能源汽车产业未来 10 年的发展需求。

**关键词** 电动汽车;锂离子电池;材料技术;电池系统

电动汽车的发展需要更好的电池,动力蓄电池的比能量、寿命、安全性和价格,对纯电驱动汽车的发展至关重要。图 1 列出了目前商用动力电池的技术水平和未来 10 年预期可达到的目标<sup>[1]</sup>,往往这些指标又是互相矛盾的,在实际产品设计中相关性能需要兼顾考虑。材料和电池制造技术的进步为电动汽车产业的快速发展提供支撑,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,在混合动力汽车、纯电动汽车和燃料电池汽车上均得到广泛应用。



\*设想未来汽车电池的总能量较高,因此循环寿命的要求可以降低

\*\*最大充电电流受制于充电基础设施的能力

图 1 现有动力电池的技术指标以及未来 10 年的发展目标

“十二五”期间,中国高功率型锂离子动力电池功率密度达到 4500 W/kg,高能量型磷酸铁锂动力电池能量密度达到

140 (W·h)/kg,三元/锰酸锂混合正极材料动力电池能量密度达到 180 (W·h)/kg,在系统集成技术和能力方面取得较大进展和突破,动力电池系统的比能量达到 100 (W·h)/kg 以上,锂离子动力电池产业化技术水平已经具备支撑电动汽车开展大规模商业化运行的技术和产业条件。

本文从锂离子电池材料技术、单体电池设计和制造技术、电池系统技术等几个方面,对电动汽车动力电池技术的研发予以评述。

## 1 锂离子电池材料技术

锂离子电池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。正极材料、负极材料、隔膜和电解液构成锂离子电池的四种关键材料(图 2)。锂离子电池正负极材料体系非常丰富<sup>[2]</sup>,高电位可逆释放锂离子的含锂化合

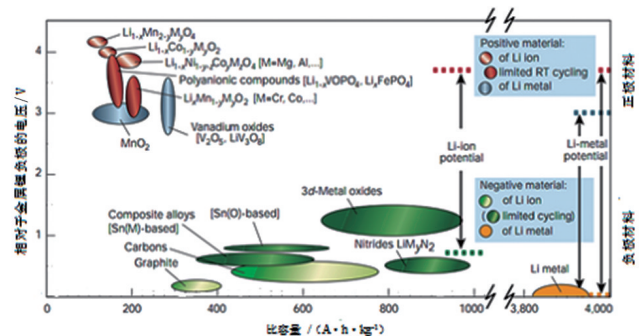


图 2 锂离子电池电极材料体系

收稿日期:2016-02-03;修回日期:2016-02-28

作者简介:黄学杰,研究员,研究方向为锂二次电池及其关键材料的研究开发和产业化,电子信箱: xjhuang@iphy.ac.cn

引用格式:黄学杰. 电动汽车动力电池技术研究进展[J]. 科技导报, 2016, 34(6): 28-31; doi: 10.3981/j.issn.1000-7857.2016.06.002

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。

随着掺杂和表面改进技术的发展以及电解液技术的进步,钴酸锂/石墨体系的充电电压提升至4.40 V,材料比容量可提升至200~210 (mA·h)/g<sup>[3]</sup>,加之其材料真密度和极片压实密度均是现有正极材料中最高的,可满足智能手机和平板电脑对高体积能量密度软包电池的需求。尖晶石结构的锰酸锂(LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub>)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问题,可在其表面包覆Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>形成LiMn<sub>2-x</sub>Al<sub>x</sub>O<sub>4</sub>的固溶体来改善LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub>的高温循环性能和储存性能<sup>[4]</sup>,适合作为轻型电动车辆的低成本电池。国内锰酸锂材料因行业竞争价格下降明显,主要满足移动电源、电动工具和电动自行车市场的需求,有向低端发展的趋势,高温循环性能有待进一步提升。NCM三元层状正极材料主要应用于动力型电池,除镍、钴、锰各占1/3的LiNi<sub>1/3</sub>Co<sub>1/3</sub>Mn<sub>1/3</sub>O<sub>2</sub>在动力电池中的应用较为成熟外<sup>[5]</sup>,较高容量的LiNi<sub>0.5</sub>Co<sub>0.2</sub>Mn<sub>0.3</sub>O<sub>2</sub>也已经进入批量应用。NCM三元材料一般与锰酸锂混合应用于电动车辆电池,以NCM为主要正极活性材料的单体电池的比能量可提升至180~200 (W·h)/kg,更高容量的富镍三元材料也在开发中,与锂镍钴氧(NCA)<sup>[6]</sup>相比是否具有优势尚不得而知,铝掺杂的锂镍钴氧最早由法国Saft公司开发应用于卫星电池,松下将其应用于笔记本电脑电池,其能量密度可接近高电压钴酸锂电池,近几年电动汽车厂商特斯拉将这种电脑电池用于驱动电动汽车,该材料也可以与锰酸锂混合用于制造车用动力电池,国内NCA前驱体已形成稳定产能,少数企业已完成NCA正极材料开发,处于产品推广过程中。磷酸铁锂电池安全性高、寿命长<sup>[7]</sup>,中国是当前全球主要的磷酸铁锂材料和电池生产地,目前纳米化的功率型材料和高密度的磷酸锰铁锂能量型材料的稳定性均得到较快的发展,逐步满足了国内市场需求和现阶段中国新能源汽车推广的需要,特别是客车和专用车辆应用方面,也应用于电力储能和通讯后备电源领域,高能量型和高功率型材料的性能趋于稳定,成本进一步降低。高电压尖晶石镍锰酸锂和高电压高比容量富锂锰基正极材料仍在研发之中。

可用于动力电池的负极材料有石墨、硬/软碳以及合金负极材料,石墨材料是目前广泛应用的锂离子电池负极材料,可逆容量达到360 (mA·h)/g,已至极限,中间相碳微球充电倍率性能优于天然石墨,但成本偏高,无定形硬碳或软碳可满足电池在较高倍率和较低温度应用的需求,开始走向应用,但主要是与石墨混合应用。钛酸锂负极材料具有最优的倍率性能和循环性能,特别是适合大电流充电应用,近年来通过表面改性和电解液匹配技术已基本解决电池胀气问题,可以应用于需要快速充电的电池,缺点是生产的电池比能量较低和成本较高。纳米硅在20世纪90年代即被提出可用于高容量负极<sup>[8]</sup>,通过掺少量纳米硅材料提升碳负极材料容量

至今仍是研发热点,可逆容量达到450 (mA·h)/g的添加少量纳米硅或硅氧化物的负极材料已开始进入小批量应用阶段,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出现偏差的问题还需要解决。

锂离子电池电解液一般以高介电常数的环状碳酸酯与低介电常数的线性碳酸酯混合作为有机溶剂<sup>[9]</sup>,以六氟磷酸锂作为溶质,随着电极材料的不断改善和更新,对与之匹配电解质的要求也越来越高。一般来说锂离子电池的电解质应该符合离子电导率高(10<sup>-3</sup>~10<sup>-2</sup> S/cm)、电子电导低、电化学窗口宽(0~5 V)、工作温度范围宽、热稳定性好(-40~60℃)等特性要求,除此之外,还有许多各种类别的添加剂,主要分为导电添加剂、成膜添加剂、升压添加剂、阻燃添加剂等。六氟磷酸锂及其它新型锂盐、溶剂提纯、电解液配制、功能添加剂技术持续进步,目前的发展方向是进一步提高其工作电压和改善电池高低温性能,安全型离子液体电解液和固体电解质正在研制中。

聚烯烃微孔膜以其优良的力学性能、良好电化学稳定性以及相对廉价的特点,是目前锂离子电池隔膜市场的主要品种<sup>[10]</sup>。包括聚乙烯(PE)单层膜、聚丙烯(PP)单层膜以及PP/PE/PP三层复合微孔膜。国内采用干法工艺生产的厂家较多,湿法工艺PE隔膜也已经有多家企业可以量产。隔膜陶瓷涂层技术得到了推广,耐高温和高电压的隔膜是未来的发展方向。

## 2 单体电池技术

至今锂离子电池的基本设计仍与SONY公司于1989年专利申请公布的相同<sup>[11]</sup>,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、负极片间插入微孔聚丙烯等薄隔膜作隔离层,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。单体的形状有圆柱、方形金属壳(铝/钢)和方形软包散装,圆柱电池原来主要用于笔记本电脑,现在特斯拉等公司选用的18650圆柱电池和直径和长度更大的圆柱电池,电芯通过卷绕方式制作。方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方形金属壳电池相同。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。方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应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。叠片工艺制造的电池过程复杂一些,但寿

命比相同材料体系扁形卷绕电池寿命长。至2015年,磷酸铁锂单体电池的比能量达到140(W·h)/kg,三元材料混合锰酸锂单体电池的比能量达到180(W·h)/kg,国际上采用NCA的小圆柱电池比能量达到240(W·h)/kg,未来几年锂离子单体电池的比能量将进一步提升,预期至2020年最高可达到300(W·h)/kg。

车用动力电池属于高端制造业,涉及的产业多,技术路线尚在变化之中,国外电池生产企业采用高效、全自动、人员非接触式生产方式,行业合作模式也发生变化,材料、单体电池和模块制造逐步形成更加明显分工。国外动力电池工艺装备水平在制浆技术及装备、涂布技术、组装生产线、制造过程在线检测技术等单项技术方面,在单元自动化、流程自动化、集成一体化、非接触生产方面,在制造控制及管理系统一体化、MES制造全过程管理等方面均处于领先地位。国内动力电池生产装备研制在2000年启动,中国科学院物理研究所及中国电子科技集团公司第十八研究所从国外引进中试设备,北京七星华创电子股份有限公司、中国科学院感光化学研究所等单位开始极片制造设备如涂布机、合浆机的研制,后随着日本平野、东丽大型涂布机的引进,通过与国外公司联合,多家企业已开发出达到国际先进水平的涂布设备,部分为国际电池生产企业应用,但涂布模头、控制泵、阀、涂层厚度测量、张力和纠偏控制等关键部件尚依赖于进口。大型电池装配自动化设备的研发始于2001年沈阳新松机器人自动化股份有限公司研制的Z型叠片机,2006年国产动力电池自动卷绕机出现,在卷绕变形控制、卷绕式叠片、无偏差组装等某些单项技术方面具备了较高的水准。但设备可靠性及效率方面尚有进一步提升空间。由于电动汽车对动力电池质量水平要求高、需求量巨大、价格竞争剧烈,选用先进的自动化设备是必然的选择,国内电池单体生产逐步从半自动中试向全自动大规模制造技术过渡,以满足高一一致性要求。

### 3 电池系统技术

从商品化的锂离子动力电池系统角度看,关键核心技术包括电池成组技术(集成电池配组、热管理、碰撞安全、电安全等)、电池管理系统(BMS)电磁兼容技术、信号的精确测量(如单体电压、电流等)技术、电池状态精确估计(如SOC、SOH、SOF等)、电池均衡控制技术等<sup>[12]</sup>。而BMS及电池系统的其他关键核心部件包括传感器、控制器、执行器等部件基本上由汽车电子技术强国(德、日、美)垄断。国内目前开始在相关领域开展研究,也获得相应的成果。部分企业已成功开发智能电表(体积紧凑,集成了电流、电压、绝缘及电量测量等),可以替代国外电流、电压、绝缘传感器。电池成组技术方面,由于集成了电池配组、热管理、碰撞安全、电安全等,技术复杂,目前国际汽车企业技术较为成熟。国内研究单位在BMS电磁兼容技术、信号的精确测量技术、电池状态精确估计、电池均衡控制技术等方面开展了较为深入研

究,电压测量精度达到0.5%,电流测量精度达到0.5%,温度测量精度达到1℃,SOC估算精度达到5%。国内目前开发的多数动力电池系统产品功能相对比较简单,虽具有基本的检测监控功能,但在数据采集的可靠性、SOE(剩余能量)的估算精度、热管理、均衡、安全管理等方面均需提升,核心元器件方面差距较大。

影响电动汽车推广应用的首要因素是锂离子动力电池的安全性和使用成本,除了电池本体的安全性、寿命及一致性进一步提升外,电池模块化技术、电池成组技术(集成电池配组、热管理、碰撞安全、电安全等)也与国外有较明显的差距。

电池电管理关键技术研发包括综合电池电化学模型、电气安全设计、电池状态估计、均衡管理、故障诊断与标定以及充电管理等方面。电池热管理关键技术及系统研发需根据电池组的结构设计和电池产热计算分析,研究不同热管理技术的散热均温效果,得到成本低、工艺简单、安全可靠性的电池热管理散热方案。根据实际应用场景选用风冷、液冷、热管制冷、半导体制冷和相变材料吸热等,电池结构轻量化需以电池系统及整车的相关结构为研究对象,考虑相互间的耦合特性,从结构设计优化与材料选型两个方面开展结构抗振、抗冲击和轻量化的集成优化设计关键技术研究工作。对零部件材料、结构设计、联接等设计方案进行优化,电池安全性方面需在电气安全、机械安全和热安全的基础上开展电池系统的安全性整体方案设计研究,针对电池系统开展故障诊断预测、热安全监测预警和防控关键技术。

### 4 结论

在未来相当长一段时间里,锂离子电池仍是最适用的电动汽车电池,进步是渐进的<sup>[13]</sup>,锂离子电池材料体系丰富,锰酸锂正极材料、三元体系正极材料、磷酸铁锂正极材料、复合碳负极材料、陶瓷涂层隔膜、电解质盐及功能电解液技术的发展支撑了电池技术的进步和产业发展。自“十五”以来,中国动力电池从无到有,锰酸锂动力电池广泛应用于轻型电动车辆和混合动力汽车,磷酸铁锂电池支撑了近几年电动汽车的示范运行和推广应用,三元正极材料在动力电池中的应用技术取得了积极进展,单体电池比能量从100(W·h)/kg左右提高到200(W·h)/kg左右,电池生产正从单元自动化向全自动化过渡。电池系统技术及应用中进步,安全性和可靠性将在未来几年得到进一步提升。

未来以下几方面的研发工作需要坚持和进一步加强:材料方面需继续改进磷酸铁锂、锰酸锂、三元材料、复合碳负极材料、钛酸锂、隔膜陶瓷涂层技术、功能型电解液等现有材料,研发高容量层状正极材料、高电压锂镍锰尖晶石正极材料正极材料及其产业化工艺技术;研发与高电压正极材料配套的耐高压电解液;研发耐高温和高电压的电池隔膜;研究硅基合金负极材料及其产业化工艺技术。动力电池设计和

制造方面需研发新型极片和电池结构,开发高速合浆新工艺和装备、精密涂布模头和控制系統、高精度涂层测厚系統、高速一体化电池芯制造系統、电池和电池组自动装备线和制造信息化系統(MES)等,开发出适合中国国情的自动化生产/测试的关键装备和信息化技术。动力电池系統技术方面需开展锂离子动力电池的寿命模型及模型影响参数的研究,电池成组方式特性研究,高效大容量锂离子电池组均衡策略研究,单体电池充放电热模型与成组电池包温度场分析和控制方法研究,成组电池优化快速充电方法研究。还需要加强动力电池系統的评价工作,建立动力电池评价體系,全面评价电动车用动力电池产业链的水平,包括针对材料、单体电池、电池模块、电池管理系统、电池系統热管理、电池安全监控、充电方法和充电器、电池组、生产工艺和设备、电池组综合成本、电池再次使用、回收工艺的可行性和回收方法的方便性等方面。

新能源汽车发展到当前阶段,动力电池系統应结合整车产品进行重新设计并根据未来车用动力电池的需求进行设计制造模式的升级,在动力电池基础材料、电池制造和系統技术全产业链上同时下功夫,提高产品质量,降低规模化生产成本,提升产业竞争力。

#### 参考文献(References)

- [1] Gallagher K G, Trask S E, Bauer C, et al. Optimizing areal capacities through understanding the limitations of lithium-ion electrodes[J]. Journal of the Electrochemical Society, 2016, 163 (2): A138-A149.
- [2] Tarascon J M, Armand M. Issues and challenges facing rechargeable lithium batteries[J]. Nature, 2001, 414(6861): 359-367.
- [3] Liu L, Wang Z, Li H, et al. Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-coated LiCoO<sub>2</sub> as cathode material for lithium ion batteries[J]. Solid State Ionics, 2002, 152: 341-346.
- [4] Sun Y, Wang Z, Chen L, et al. Improved electrochemical performances of surface-modified spinel LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub> for long cycle life Lithium-ion batteries[J]. Journal of the Electrochemical Society, 2003, 150(10): A1294-A1298.
- [5] Ohzuku T, Makimura Y. Layered Lithium insertion material of LiCo<sub>1/3</sub>Ni<sub>1/3</sub>Mn<sub>1/3</sub>O<sub>2</sub> for Lithium-ion batteries[J]. Chemistry Letters, 2001(7): 642-643.
- [6] Delmas C, Saadoun I. Electrochemical and physical properties of the Li<sub>x</sub>Ni<sub>1-x</sub>Co<sub>2</sub>O<sub>2</sub> phases[J]. Solid State Ionics, 1992, 53: 370-375.
- [7] Padhi A K, Nanjundaswamy K S, Goodenough J B D. Phospho-olivines as positive-electrode materials for rechargeable lithium batteries[J]. Journal of the electrochemical society, 1997, 144(4): 1188-1194.
- [8] Li H, Huang X, Chen L, et al. A high capacity nano Si composite anode material for lithium rechargeable batteries[J]. Electrochemical and Solid-State Letters, 1999, 2(11): 547-549.
- [9] Xu K. Nonaqueous liquid electrolytes for lithium-based rechargeable batteries[J]. Chemical Reviews, 2004, 104(10): 4303-4418.
- [10] Lee H, Yanilmaz M, Toprakci O, et al. A review of recent developments in membrane separators for rechargeable lithium-ion batteries [J]. Energy & Environmental Science, 2014, 7(12): 3857-3886.
- [11] Takayuki Y, Hisayuki K. Non-aqueous electrolyte secondary cell [P]. 1989, EP391281.
- [12] Lu L, Han X, Li J, et al. A review on the key issues for lithium-ion battery management in electric vehicles[J]. Journal of power sources, 2013, 226: 272-288.
- [13] Everts E. To the limits of lithium[J]. Nature, 2015, 526(7575): S93-S95.

## An overview of xEVs battery technologies

HUANG Xuejie

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

**Abstract** The materials, cell design, manufacturing and BMS technologies of Li-ion batteries are summarized. LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub> is widely used for light EVs and HEVs. It is also commonly used to mix with NCM for improving cell's safety and rate performance. LiFePO<sub>4</sub> shows very high stability and it is suitable for long life and safety batteries for PHEVs and other EVs which need batteries with medium energy density and long cycling life. NCM and NCA have higher specific capacity and they are used for high energy type cells with ceramic coating layers on separator and/or electrodes for improving safety. Graphite is almost the only anode for EV cells and the effort to add Si to carbonaceous anode material is continuing. Liquid electrolyte with higher charge cutting voltage and wide working temperature range is being developed. Small cylinder cells, large size prismatic metal can cells and soft pack cells co-exist for different designs of xEVs. Machines made in China for cell manufacturing grow quickly with improved technologies. Large efforts are still to be made from xEV side and cell side to improve safety and reliability of battery packs. Li-ion battery is the best candidate of electricity storage unit for xEVs at present and in the near future. Its energy density will reach 300 (W·h)/kg at cell level in the near future and will serve the new energy vehicles in the next decade.

**Keywords** electric vehicle; Li-ion battery; materials; battery system

(编辑 傅雪)