

车载动力电池材料的发展趋势

董金平¹ 赖 鲜² 唐 蘅¹ 杨润丹¹

(1.中国科学院成都文献情报中心,成都 610041;2.中国科学院成都分院,成都 610041)

摘 要 近几年,全球新能源汽车受到了各国政府的大力扶持与推广,车载动力电池作为新能源汽车的核心部件之一备受关注。对车载动力电池的具体需求、动力电池常见正负极材料技术特征等作了梳理与总结,并提出了未来车载动力电池材料发展趋势。希望能给车载动力电池产业相关企业提供一定的参考。

关键词 新能源汽车,锂离子电池,电池材料

Development trend of battery material used by EVs

Dong Jinping¹ Lai Xian² Tang Heng¹ Yang Rundan¹

(1.Chengdu Library and Information Center,Chinese Academy of Sciences,Chengdu 610041;
2.Chengdu Branch,Chinese Academy of Sciences,Chengdu 610041)

Abstract In recent years, battery which is one of core components of new energy vehicles (EVs) attracted much attention due to the strong supports of governments around the world. The specific requirements of battery and the technical characteristics of common cathode/anode battery materials were summarized. Furthermore, the development trend of EVs battery materials was presented. Hope to give EVs battery related enterprises some references.

Key words new energy vehicle, lithium-ion battery, battery material

1990年,日本 Sony 公司提出了用石油焦为负极,钴酸锂(LiCoO_2)为正极, LiPF_6 溶于 EC 和 PC 的溶剂中为电解质的锂二次电池的专利(Sony Company, EP391281)。自此,锂离子电池(当今主要的能源储存装置)正式掀起了全球商业化进程。

1 新能源汽车的发展

随着世界能源危机的日趋严重,新能源汽车逐渐被全球所重视,各国都先后制定了各自的新能源汽车发展战略,如美国能源部发布的《电动车普及蓝图》(以下简称《蓝图》)、日本经济产业省发布的《Battery RM 2013》、德国发布的电驱动平台计划以及中国国务院发布的《中国制造 2025》等。

2009年7月1日,我国正式实施《新能源汽车生产企业及产品准入管理规则》,明确了新能源汽车的定义。2012年我国颁布的《节能与新能源汽车产业发展规划(2012—2020年)》,进一步明确新能源汽车是指采用新型动力系统,完全或主要依靠新型能源驱动的汽车。具体包括纯电动汽车(BEV)、插电式混合动力汽车(PHEV)及燃料电池汽车

(FCEV)。也就是说,当前我国所指的新能源汽车实际上就是电动汽车。

由于各国政府及产业界的共同努力,近5年全球 BEV 及 PHEV 的市场储量迅速增长,其总量在 2015 年达到了 126 万辆,接近 2014 年储量的两倍。从 2010 年开始,相比 PHEV, BEV 增长趋势已明显增速。到 2015 年,全球 80% 的 BEV 及 PHEV 分布在美国、中国、日本、荷兰和挪威 5 国。根据预测,到 2020 年全球 BEV 与 PHEV 总量将近 2000 万辆。

同时,以氢燃料为主的 FCEV(1kg 氢能驱使汽车约 100km)受制于氢能利用及燃料电池催化过程的技术瓶颈,截止到 2014 年,全球大约有 550 辆氢氧燃料电池乘用车、巴士及大型卡车。到 2020 年,根据各国规划,氢氧燃料电池汽车在欧洲、日本、韩国及美国将分别达到 35 万、10 万、5 万及 2 万辆,共计约 52 万辆^[1]。

2 车载动力电池技术特征

目前,根据新能源汽车对车载电池的使用需求(启停、能量回收及续航行驶等),所使用的车载动力

基金项目:中国科学院西部之光“青年学者”项目(Y6C0161001)

作者简介:董金平(1986-),男,博士,副研究员,研究方向为锂电池材料及产业技术情报。

电池主要为锂离子电池。锂离子电池因具有高电压、高质量能量密度、高功率密度、长循环寿命、无记忆效应、可高倍率充放电、低自放电率、较宽工作温度范围等优点而被广泛用于储能及动力电源领域。表 1 对比了锂离子电池与传统电源,如铅酸电池、镍氢电池的几项重要技术指标。

表 1 铅酸、镍氢及锂电池指标对比

指标	铅酸电池	镍氢电池	锂离子电池
比能量/(W·h·kg ⁻¹)	35~50	60~90	60~250 ^①
比功率/(W·kg ⁻¹)	150~350	500~1000	500~4000
单体电压/V	2	1.2	2~4.6 ^②
循环寿命/次	300~500	300~500	500~5000
记忆效应	无	有(弱)	无
自放电率/(%·月 ⁻¹)	5~20	20~30	5
成本	+	++	+++

注:①三元/钛酸锂体系的能量密度在 60~70W·h/kg 左右;

②磷酸铁锂/钛酸锂体系的电压为 2V 左右。

表 2 车载动力电池技术特征对比

类型	混合动力汽车			PHEV	BEV	FCEV
	微混	中混	全混			
特征	启停,有限的制动能量回收,无纯电动行驶模式	启停,制动能量回收,加速,无纯电动行驶模式	启停,制动能量回收,加速,较短纯电动行驶模式	启停,制动能量回收,纯电动行驶模式	制动能量回收,纯电动行驶模式	
电源电压/V	12	100~200	200~300	200~400	200~400	
电池容量/(kW·h)	0.3~1.5	<5	<5	3.5~12	40~90	
电池体系	铅酸/铅酸+超级电容器	镍氢/功率型锂电池/超级电容器	镍氢/功率型锂电池/超级电容器	锂离子电池(兼顾能量与功率型)	能量型锂离子电池	
电池循环 SOC/%	60~80	40~60	40~60	20~100	20~100	与全混或 PHEV 相同
电池寿命	铅酸电池 5 年; 30 万次循环	30 万次循环	30 万次循环	30 万次循环; 3000~5000 次深循环	3000 次深循环	
电池能量密度要求/(W·h·kg ⁻¹)	—	—	—	>100	>150	
10s 放电脉冲功率/kW	25	25	25	35~50	80	
10s 能量回收脉冲功率/kW	20	20	20	25~30	40	
冷启动功率(-30℃/2s)/kW	5	5	5	7	—	
充电功率/kW	—	—	—	1.4~2.8	5~10	
工作温度/℃	-30~53	-30~53	-30~53	-30~53	-40~85	

3 车载动力电池材料的发展

2013 年,日本经济产业省下属的新能源与工业技术开发组织发布了二次电池技术路线图。其中指出,到 2020 年前日本功率型电池能量密度达到 200W·h/kg,功率密度达到 2500W/kg,循环寿命 4000~6000 次,成本降至 0.2 美元/(W·h);同时能

近几年出现的燃料电池汽车采用燃料电池,如氢氧燃料电池(发电产物为水,无任何副产物排放)等作为能源,配合锂离子电池、超级电容器等储能装置一起运用到新能源汽车上,形成燃料电池汽车的动力总成。

表 2 详细列出了各类能源汽车对车载动力电池的技术要求^[2]。从表中可知,随着从传统内燃机汽车向混合动力汽车(按照最新的定义,该类车型不属于新能源汽车类)、PHEV、BEV 及 FCEV 过渡,对于电池能量密度、功率密度及使用寿命等要求都逐渐提高,动力电池技术的进步将是有效推进新能源汽车普及的前提条件。同时,需要指出的是,随着新能源汽车采用的锂离子电池能量密度不断提高,电池容量不断增加,电池的安全性成为首要的技术指标。目前,世界公认的对于车载动力电池技术要求排序为安全性、性能、寿命及成本。

量型电池能量密度达到 250W·h/kg,功率密度达到 1500W/kg,循环寿命达到 1000~1500 次,成本降至 0.2 美元/(W·h)。

2013 年,美国能源部能源效率与可再生能源办公室发布的《蓝图》指出,到 2022 年实现电池系统质量能量密度 250W·h/kg,体积能量密度 400W·h/L,功率密度 2000W/kg,成本 0.125 美元/(W·h)的目的

标。2016 年,奥巴马政府宣布计划 5 年内投入 5000 万美元来鼓励高能量密度的车载动力电池研发。同时,美国西北太平洋国家实验室领衔成立的“电池 500 共同体(Battery 500 Consortium)”计划研发一款能量密度为 $500\text{W}\cdot\text{h}/\text{kg}$ 的电池组,成本低于 100 美元/ $(\text{kW}\cdot\text{h})$ 。

2015 年,我国国务院正式发布了《中国制造 2025》,对我国制造业转型升级和跨越发展作了整体部署。其中指出,到 2020 年动力电池单体能量密度需达到 $300\text{W}\cdot\text{h}/\text{kg}$,单体成本在 1 元/ $(\text{W}\cdot\text{h})$ 以下,系统成本在 1.3 元/ $(\text{W}\cdot\text{h})$ 以下,电池寿命 10 年;到 2025 年动力电池单体能量密度需要达到 $400\text{W}\cdot\text{h}/\text{kg}$ 以上,电池单体成本降至 0.8 元/ $(\text{W}\cdot\text{h})$,电池系统成本降至 1 元/ $(\text{W}\cdot\text{h})$,电池寿命 10 年。

从各国制定的动力电池发展规划可看出,动力电池势必需要在保证安全性的基础上,向高能量密度、低成本方向发展,而这些指标的进步,往往需要整个产业链共同努力,如原材料端保证品质与价格的稳定;电极材料端保证材料在安全性、能量密度、功率密度、循环寿命等方面不断提高;电池端需要不断优化不同材料体系的电池组装结构设计^[3];PACK 端需要更加优化组合均衡电池单体以获取更高的成组性能指标;汽车组装端需要优化车载动力电池空间及整车设计等。

目前,不同材料体系的锂离子电池质量能量密度在 $60\sim 250\text{W}\cdot\text{h}/\text{kg}$ 左右,依靠锂离子电池材料及电池制造工艺技术的不断进步,锂离子电池质量能量密度以每年 7% 左右的速率提升^[4];功率型锂离子电池的功率密度能做到 $4000\text{W}/\text{kg}$ (见表 1)。同时,全球各研究机构与重要车载动力电池企业都在思考如何进一步提高电池能量密度等关键指标。然而,通过传统的方式(即电池中增加更多的活性物质)来提高电池能量密度的方法已经难以达到使用要求,必须研发出更高能量密度的电池材料体系才能符合当前市场的需求。

3.1 动力电池正极材料的发展

3.1.1 层状类

LiCoO_2 是由美国教授 Goodenough 报道并最先由 Sony 商业化应用的正极材料^[5]。其理论比容量为 $274\text{mA}\cdot\text{h}/\text{g}$,对锂工作电压 3.9V 左右,且循环寿命达 500 次以上。在实际充放电过程中受到结构稳定性的制约,1mol LiCoO_2 只能脱嵌 0.5mol 的锂原子,故实际比能量为 $140\text{mA}\cdot\text{h}/\text{g}$ 左右。虽然该材料具有造价高昂及容量发挥受限的缺点,但由于

其生产工艺简单、电化学性能稳定且开路电压较高,一直在锂电池正极材料中占据很大市场,特别是在便携式电子设备,如手机、PC、相机等领域。目前,已有企业正在通过包覆掺杂等方式开发高电压的 LiCoO_2 材料(充电截止电压越高,脱嵌锂越多,转移电荷越多,材料能量密度越高)。未来,高电压 LiCoO_2 的开发过程将面临更多挑战,如控制材料表面的失氧(失氧会引起后续安全隐患)、稳定材料的层状晶体结构、优化高电压电解液等。同时,为了充分发挥高电压 LiCoO_2 材料的高能量密度,在 LiCoO_2 电池制作端将需要进一步综合考虑电池结构设计,如选用强度更大、厚度更薄的隔膜,进一步优化面密度与压实密度,进一步优化电解液注入量等。随着固态电解质技术的迅速发展,有可能制备出高能量密度的全固态 LiCoO_2 电池,可以很大程度上解决 LiCoO_2 的安全性问题。

三元材料($\text{LiNi}_x\text{Co}_{1-x-y}\text{Mn}_y\text{O}_2$)^[6],即用 Ni、Co、Mn 替代 LiCoO_2 中的 Co 元素而获得的新型电极材料。三元材料中 Ni、Co、Mn 的比例可调,市场上常见的有 111、523、622、811 几种。该类材料对锂工作电压在 3.8V 左右,其可逆容量可以达到 $150\sim 190\text{mA}\cdot\text{h}/\text{g}$,且随着组成的变化倍率性、高温循环性及电池产气效应等都有较大的差异。如果用 Al 取代三元材料中的 Mn 元素,且 Ni、Co、Al 比例为 80:15:5 时,获得的是镍钴铝酸锂材料,其比容量可达到 $190\text{mA}\cdot\text{h}/\text{g}$,对锂工作电压约为 3.9V。这种材料能量密度高、低温性能好,但是高温性能差,以致安全性能差,同时该材料生产技术门槛较高,目前国内已有不少材料厂商研发并生产该材料。

三元材料因其能量密度高,已成为目前车载动力电池中主要的正极材料之一。松下、Blue Energy、PEVE、LG、三星及 SK 能源等电池企业已成功将其应用到了新能源汽车上,如 Tesla Model S、大众高尔夫 GTE PHEV、大众 Q5 混合动力、本田思域 PHEV、丰田普锐斯、现代 ix35 FCEV、起亚 K7 混合动力、宝马 X5 及 X6 插电式混合动力、奥迪 Q7 及北汽绅宝 EV200 等车型。同时,在经过一段时间的市场检验后,也逐渐暴露出该材料在安全性方面的劣势(相比 LiMn_2O_4 及 LiFePO_4 材料)。对于三元材料,市场一方面需要其具有更高的能量密度,即往高镍方向发展(Ni 含量越高,材料的比容量越高,如 811 体系);另一方面又需要其更加安全可靠,即抑制热失控(通过包覆等,防止材料在高压下失氧,同时电解液中加入阻燃剂等)。在未来动力电池正

极材料中,三元材料必将保持强有力的竞争地位。

3.1.2 尖晶石类

1983年, Thackeray等^[7]提出了一种沿用至今的正极材料,即尖晶石 LiMn_2O_4 。该材料的锂离子扩散系数大约为 $10^{-14} \sim 10^{-12} \text{ m}^2/\text{s}$ ^[8],其作为锂电池正极材料,理论容量为 $148 \text{ mA}\cdot\text{h/g}$,实际可逆容量为 $100 \sim 120 \text{ mA}\cdot\text{h/g}$,其对锂工作电压在 4.0 V 左右。

LiMn_2O_4 材料具有原料成本低、合成工艺简单、倍率性能和低温性能优越等优点,所以其作为动力电池的正极材料也具有一定优势。近年来, AESC、东芝、LEJ、日立及 LG 等电池企业已成功将其运用到了新能源汽车上,如日产 Leaf、本田飞度 EV、三菱混合动力、通用别克君越混合动力、通用雪佛兰迈锐宝混合动力、通用雪佛兰 Volt、现代 i10、起亚 K5 混合动力等车型。

目前, LiMn_2O_4 最主要的技术问题是由于 J-T 效应、Mn 离子歧化反应、材料表面缺陷等引起的高温循环差等。如何通过包覆稳定材料表面结构、通过阴阳离子掺杂抑制 J-T 效应等方法来提高材料的循环性,将是业界难题。同时该材料作为动力电池电极材料时容量一般为 $105 \text{ mA}\cdot\text{h/g}$ 左右,相比 LiCoO_2 、三元材料低了很多。将其与三元材料按一定比例混合,将是提高该材料体系能量密度的有效方法,如日产 Leaf 就是在 LiMn_2O_4 里面共混 11% 的镍钴铝酸锂;通用 Volt 也是在 LiMn_2O_4 中加入了 22% 的 Ni/Co/Mn 三元材料作为正极材料^[9]。

同时,国内有厂家生产的镍锰酸锂 ($\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$) 也属于尖晶石结构,但该材料受制于高压电解液而迟迟未能大规模走向市场。

3.1.3 橄榄石类

1997年,美国 Padhi等^[10]首次报道了 LiFePO_4 材料。该材料的理论比容量为 $170 \text{ mA}\cdot\text{h/g}$,相对锂的氧化还原电位在 3.45 V 。虽然该材料低温性能较差,且电压平台较低,但是由于 LiFePO_4 体系电

池在安全性能与循环寿命方面的显著优势,使其在电动车方面的应用快速展开。

LiFePO_4 最主要的问题是,材料端的生产一致性较差、能量密度有限。由于电池安全性问题重于电池能量密度、成本及寿命等,所以近年来,该材料仍能够占据一定的车载动力电池市场,如比亚迪几乎全部电动汽车均采用该材料作为车载动力电池的正极材料。

未来,随着人们对新能源汽车续航里程(即电池能量密度)、车载动力电池使用寿命等重要参数的要求不断提升,现有的车载动力电池正极材料面临着市场的洗礼,新一代的高能量三元材料(含镍钴铝酸锂)、富锂层状材料及磷酸铁锰锂材料等将逐渐迈入市场,同时高电压的尖晶石 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ 也极有可能随着电解液的匹配而出现在市场上。当然,如何在提升电池体系能量密度的同时保证电池安全性,也需要整个产业链共同解决(材料的优化、电解液优化,电池结构设计等方面)。

3.2 动力电池负极材料的发展

目前,市场上几乎所有的锂离子电池都采用石墨类负极材料,而且随着制备技术的进步,该材料的容量已接近其理论比容量 $372 \text{ mA}\cdot\text{h/g}$,同时材料的倍率性也在不断提升,该材料的性能提升空间已非常受限。如何开发出更高能量密度、更高体积能量密度、更高倍率性、更安全的锂离子电池负极材料也是科研界与工程界共同关注的焦点。

由表 3 可以看出,几种常见负极材料的性能对比^[11]。从比容量角度, Si 基材料 > 硬碳 > 石墨 > MCMB > 软碳 > $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$, 所以 Si 基负极材料是目前研发新一代高比容量负极材料的首选。但同时,可以看出在首周效率方面, $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ > 石墨 > MCMB > 软、硬碳 > Si 基材料,即高容量的 Si 基负极材料更容易消耗正极的锂,造成全电池可用比容量下降,而 Si 基材料中尤其是氧化亚硅(SiO)负极材料的首周效率更低(接近 80%)。值得注意的是,

表 3 常见负极材料性能对比

负极材料	比容量/($\text{mA}\cdot\text{h}\cdot\text{g}^{-1}$)	首周效率/%	压实密度/($\text{mg}\cdot\text{cm}^{-3}$)	工作电压/V	循环寿命/次	安全性	倍率性能
天然石墨	340~370	90~93	1.6~1.85	0.2	>1000	一般	+
人造石墨	310~370	90~96	1.5~1.8	0.2	>1500	良好	++
MCMB	280~340	90~94	1.5~1.7	0.2	>1000	良好	+++
软碳	200~300	80~88	1.0~1.2	0.5	>1000	良好	++++
硬碳	200~400	80~88	1.0~1.2	0.5	>1500	良好	++++
$\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$	160~170	99	1.8~2.0	1.5	>10000	优秀	+++++
Si 基材料	400~900	75~93	0.6~1.3	0.2	≈200	—	—

在所有负极材料中, $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 材料是被认为最安全且倍率性最好的一款材料, 常被用作高倍率、长寿命电池的负极材料, 但是该材料对锂电位高、容量有限, 进而导致钛酸锂系列电池能量密度偏低, 极大地限制了其应用。未来在对电池能量密度要求不高, 而对电池倍率性及安全性要求较高的场合将有 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 材料的用武之地。

Si 材料因其高的理论容量 ($\text{Li}_{22}\text{Si}_4$, $4200 \text{ mA}\cdot\text{h/g}$)、环境友好、储量丰富等特点而被认为是下一代高能量密度锂离子电池的负极材料, 但是 Si 基负极材料在电化学循环过程中的固体电解质膜 (SEI) 生长问题及硅颗粒 320% 的体积膨胀问题, 一直困扰着科研人员^[12]。目前世界范围内, 日本大阪钛业科技公司以及深圳贝特瑞生产的 SiO 在工业中能够小批量应用。同时值得关注的是, 近年来纳米碳硅复合材料, 因其纳米化的硅与碳均匀复合结构能较好的缓解循环过程中硅的体积膨胀, 而受到了业界广泛的关注, 世界上诸多大公司如韩国三星、LG 及深圳贝特瑞等企业, 都对碳硅复合材料进行了布局。

为了达到国家对于动力电池的发展规划, 在动力电池正极材料不断优化的过程中, 负极材料也需要做出大胆的创新突破。2016 年 4 月份, 特斯拉发布的 Model 3 系列电动车采用的即是硅碳负极材料, 电池能量密度已达 $300 \text{ W}\cdot\text{h/kg}$ ^[13]。

4 结语与展望

随着《中国制造 2025》的深度贯彻实施, 随着全球新能源汽车的大力推广与广泛普及, 未来新能源汽车车载动力电池势必将向着更安全、更高能量密度、更长使用寿命及更低成本方向发展。

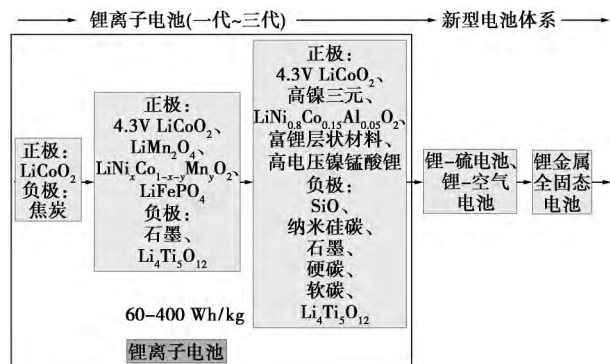


图 1 电池体系发展趋势

早在 2013 年, 中国科学院就部署了战略性纳米

产业制造技术先导科技专项, 旨在探索研发第三代锂电池产品、锂-空气电池、锂硫电池及全固态电池等(见图 1)。从 20 世纪 90 年代 Sony 推出的第一代锂电池产品开始, 到随后以 LiFePO_4 材料及三元材料等为正极材料的第二代锂电池, 人们将电池能量密度逐步提升到了 $150 \text{ W}\cdot\text{h/kg}$ 左右。然而, 市场的需求远高于锂电池所能达到的技术水平, 故人们不得不开始寻找下一代锂电池产品。目前看来, 以高容量的三元材料(含镍钴铝酸锂材料)、富锂层状材料、磷酸铁锰锂材料及高电压 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ 材料等为正极活性材料, 同时以 Si 基材料等为负极活性材料的电池体系极有可能满足我国 2020 年的动力电池发展目标。

参考文献

- [1] International Energy Agency. Technology roadmap hydrogen and fuel cells[R]. IEA, 2015.
- [2] 中国汽车技术研究中心等. 中国新能源汽车关键零部件产业发展现状[R]. 2013.
- [3] 黄学杰. 电动汽车与锂离子电池[J]. 物理, 2015, 44(1): 1-7.
- [4] 李泓. 发展下一代高能量密度动力电池[J]. 中科院院刊, 2016, 31(9): 1120-1127.
- [5] Mizushima K, Jones P C, Wiseman P J, et al. Li_xCoO_2 ($0 < x < 1$): a new cathode material for batteries of high energy density[J]. Materials Research Bulletin, 1980, 15(6): 783-789.
- [6] Liu Zhaolin. Synthesis and characterization of $\text{LiNi}_{1-x-y}\text{Co}_x\text{Mn}_y\text{O}_2$ as the cathode materials of secondary lithium batteries[J]. Journal of Power Sources, 1999, 81/82: 416-419.
- [7] Thackeray M M, David W I F, Bruce P G, et al. Lithium insertion into manganese spinels[J]. Materials Research Bulletin, 1983, 18(4): 461-472.
- [8] Chen L Q, Schoonman J. Polycrystalline, glassy and thin films of LiMn_2O_4 [J]. Solid State Ionics, 1993, 67(1/2): 17-23.
- [9] 丁玲. 锂离子电池正极材料发展综述[J]. 电源技术, 2015, 39(8): 1780-1800.
- [10] Padhi A K, Nanjundaswamy K S, Goodenough J B. Phosphoolivines as positive electrode materials for rechargeable lithium batteries[J]. J Electrochem Soc, 1997, 144(4): 1188-1194.
- [11] 陆浩等. 锂离子电池负极材料产业化技术进展[J]. 储能科学与技术, 2016, 5(2): 109-119.
- [12] Boukamp B A, Lesh G C, Huggins R A. All-solid lithium electrodes with mixed-conductor matrix[J]. Journal of the Electrochemical Society, 1981, 128(4): 725-729.
- [13] 特斯拉电池技术获重要突破硅碳负极技术受关注[EB/OL]. (2016-04-08). http://www.energystorage_journal.com/portal.php?mod=view&aid=12969

收稿日期: 2017-06-05

修稿日期: 2017-07-27