图解新型蓄电池技术基础

图解

革新型蓄電池のすべて

（日）小久见善八　西尾晃治　主编
曙光　李龙　金飞虎　王卫兵　译





机械工业出版社
CHINA MACHINE PRESS

需要全本请访问 www.ertongbook.com

■ 小久见 善八

1974年在京都大学大学研究院工程研究系完成博士课程。1976年11月～2009年3月在京都大学任助教、助理教授至教授，从事电池、燃料电池、电解等领域的教育和研究工作。自2009年4月起担任京都大学名誉教授、特任教授。担任新能源-产业技术综合开发机构（NEDO）的革新型蓄电池尖端科学基础研究基地计划主持人。2009年3月起任早稻田大学客座教授。

■ 西尾 晃治

1980年京都大学大学研究院工程研究系完成硕士课程。同年进入三洋电机株式会社工作至2006年1月，主要从事化学电池的研发工作，1996年获得工学博士学位。自2008年7月开始担任京都大学大学院工学研究科物质能量化学专攻特定教授（捐助讲座）。

图解新型蓄电池技术基础

（日）小久見善八　西尾晃治　主编
曙光　李龙　金飞虎　王卫兵　译

机 械 工 业 出 版 社

本书深入浅出地介绍了“高性能蓄电池的结构及新一代蓄电池的发展方向”。新型蓄电池跟传统蓄电池比起来，它有以下几个特点：第一，能量密度和电能密度高；第二，使用寿命长；第三，经济安全。本书以新型蓄电池的各个侧面为切入点，引进最新话题，采取图表解释法通俗易懂地加以介绍。本书共四章，内容为高性能蓄电池的结构及新一代蓄电池的发展方向、氧化还原液流电池、新型蓄电池材料开发、新型蓄电池制造技术的最新动向与回收以及安全评估技术。

本书适用于相关专业的中专生、非电专业的大专和大学生以及电子爱好者阅读。

Original Japanese edition
Zukai Kakushin-gata Chikudenchi no Subete
Supervised by Zenpachi Ogumi, Koji Nishio
Copyright © 2011 by Zenpachi Ogumi, Koji Nishio
Published by Ohmsha, Ltd.
This Chinese Language edition published by (China Machine Press)
Copyright © 2013
All rights reserved.
本书中文简体字版由机械工业出版社出版，未经出版者书面允许，本书的任何部分不得以任何方式复制或抄袭。版权所有，翻印必究。

本书版权登记号：图字 01-2012-2640 号
原文书名：图解　革新型蓄电池のすべて

图书在版编目（CIP）数据

图解新型蓄电池技术基础/（日）小久見善八，（日）西尾晃治主编；曙光等译. —北京：机械工业出版社，2013.11
ISBN 978-7-111-44246-2

Ⅰ.①图…　Ⅱ.①小…②西…③曙…　Ⅲ.①蓄电池－图解
Ⅳ.①TM912－64

中国版本图书馆 CIP 数据核字（2013）第 234172 号

机械工业出版社（北京市百万庄大街 22 号　邮政编码 100037）
策划编辑：张沪光　责任编辑：张沪光
版式设计：霍永明　责任校对：姜艳丽
责任印制：乔　宇
北京机工印刷厂印刷（三河市南杨庄国丰装订厂装订）
2014 年 1 月第 1 版第 1 次印刷
184mm×260mm · 15.25 印张 · 371 千字
0 001—3 000 册
标准书号：ISBN 978-7-111-44246-2
定价：59.90 元

凡购本书，如有缺页、倒页、脱页，由本社发行部调换

电话服务		网络服务	
社服务中心：	（010）88361066	教材网：	http://www.cmpedu.com
销售一部：	（010）68326294	机工官网：	http://www.cmpbook.com
销售二部：	（010）88379649	机工官博：	http://weibo.com/cmp1952
读者购书热线：	（010）88379203	**封面无防伪标均为盗版**	

译 者 序

随着人类社会对气候变暖和能源危机等问题的重视，对可充电的蓄电池（即二次电池）的研究和开发也受到越来越多的关注。蓄电池可储存能量并在需要时释放能量，这不仅可以作为未来混合动力汽车为代表的电动汽车能源使用，也可作为储存太阳能以及风力电能的电池，这对节能型社会意义重大。

欧姆社出版的《图解　革新型蓄電池**のすべて**》一书中，以当前最为热门的锂离子电池为核心，以图解的方式深入浅出的全面介绍了二次电池原理以及电池各组成材料和制作工艺等。

本书第 1 章首先介绍了二次电池基本结构和特点，并以几个代表性的二次电池的研究和开发现状和未来趋势，从而引出电池开发的基本技术路线。本书从电池开发所关注的比能量、比功率以及使用寿命和经济、安全等属性出发，在第 2 章就占主导地位的蓄电池的特点及基础进行解说，第 3 章重点介绍锂离子电池的正极、负极、电解质、绝缘材料的现状和发展方向，第 4 章总结了在锂离子电池制造技术中的主要项目。

书中各个章节分别由相应领域研究人员根据应用开发经验总结撰写而成，有很高的可读性和参考价值，可供电池研究开发人员作参考。也可作为对电池关联的相关领域工程技术人员作为了解电池开发状况的参考资料。

需要全本请访问 www.ertongbook.com

前　言

近来可充电式电池即二次电池(蓄电池)已开始引起人们的关注。蓄电池种类繁多,我们通常知道的有,用于汽车上的铅酸蓄电池和作为携带式电子设备电源使用的锂离子电池。此外,还有玩具、剃须刀和安全灯所使用的镍镉电池、用于储存电能的钠硫电池(NaS 电池)以及氧化还原液流电池、用于替代镉镍电池及混合动力汽车用的氢镍蓄电池(Ni－MH 蓄电池)等等。其中锂离子电池作为一种性能最高的蓄电池,于 1991 年开始用于日本商业领域。该电池的性能,尤其是比能量,即电池可持续使用的时间上,与以往的蓄电池相比要高出两倍以上,其后的性能也在不断地提高。锂离子电池对人们日常所使用的信息终端装置,如便携式电子设备等的飞速发展和扩大起到了推波助澜的作用。与此同时,其产量也在不断攀升。

蓄电池除了有以上诸项用途外,对我们人类社会正在面临的气候变暖和能源危机等问题的解决,也将起到相当大的作用。蓄电池可储存能量并在需要时释放能量,这一特点对于以混合动力汽车为代表的电动汽车和可调节式太阳电池以及风力发电的电能储存均能起到很大的作用。

本书第 2 章就占主导地位的蓄电池的特点及技术基础进行解说,第 3 章就用于锂离子电池的正极、负极、电解质、隔膜材料的现状和发展方向进行了说明,第 4 章总结了在锂离子电池制造技术中的主要项目。

我们对蓄电池的要求是比能量和比功率高、使用寿命长、经济安全。在这些方面显示出优良特性的被视作理想的蓄电池。为了达到这个目标,很重要的一点是要不断推进这方面的研发工作,但实际达成这一目标还是存在着很大的难度。为此,我们开始制造一些有特点的蓄电池,使其符合某种用途的需要。日本在蓄电池制造方面有着领先世界的水平,这完全归功于日本产业界的研究人员,在电池材料、生产设备、制造工艺等方面进行了扎实而不懈努力的结果。

随着人们对蓄电池期望的增加,对性能方面的要求也在提高,人们期待着能开发出超越目前锂离子电池性能的蓄电池。围绕着这一目标,在全世界范围内正在进行研发工作。

与以往的电池相比,锂离子电池的性能将在各方面都会有飞跃的发展。锂离子电池的革新是我们当前所面临的一个课题,即使在后锂离子电池被开发出来后,锂离子电池在今后二三十年里估计也很难会从市场上消失。如果本书在帮助大家理解锂离子电池的同时,也能对大家研究新型蓄电池有所启发,这将使我们感到不胜荣幸。

本书曾于2010 年4 月,由旧株式会社工业调查会以《图解　革新型蓄電池**のすべて**》作为书名出版,本次是由欧姆社对该书进行再版发行。

2011 年 10 月

京都大学名誉教授

小久見　善八

目　　录

译者序
前言
第 1 章　高性能蓄电池的结构及新一代蓄电池的发展方向 …… 1
1.1　总论——二次电池的开发现状和技术发展方向 …… 2
1.2　二次电池的种类和结构（原理、结构、特点、用途） …… 5
1.3　电池与燃料电池 …… 8
1.4　锂离子电池的种类与结构 …… 11
1.5　锂离子电池的课题与展望 …… 15
1.6　全固体锂离子聚合物电池及展望 …… 20
1.7　锂离子聚合物电池及展望 …… 24
1.8　大容量镍氢电池及展望 …… 28
第 2 章　具备发展潜能的各种蓄电池 …… 33
2.1　氧化还原液流电池 …… 34
2.2　锌-氯二次电池、锌-溴二次电池 …… 37
2.3　钠-硫（Na-S）二次电池 …… 40
2.4　钠-氯化镍二次电池（ZEBRA 电池） …… 43
2.5　各种各样的电动汽车 …… 46
2.6　有机自由基电池 …… 51
2.7　锂-空气二次电池 …… 55
2.8　锌-空气二次电池 …… 58
2.9　机械充电型与电解液循环型锌-空气二次电池 …… 62
2.10　钠离子电池 …… 66
第 3 章　新型蓄电池材料开发 …… 73
3.1　负极材料开发的最新动向 …… 74
3.1.1　碳系材料 …… 74
3.1.1.1　LiB 石墨负极材料 …… 74
3.1.1.2　碳系负极材料（纳米碳） …… 77
3.1.1.3　硬碳 …… 81
3.1.2　金属合金系负极材料 …… 84
3.1.3　氧化物系高电位负极材料 …… 90
3.1.4　负极材料转换 …… 94
3.1.5　氮化物系负极材料 …… 98
3.2　正极材料开发的最新趋势 …… 104
3.2.1　概论 …… 104
3.2.2　镍酸锂正极 …… 107

3.2.3 钴酸锂正极 …… 110
3.2.4 氧化铁（纳米规格）正极材料 …… 112
3.2.5 含硫聚合物正极电极 …… 118
3.3 电解质材料的开发现状与展望 …… 123
3.3.1 电解液材料 …… 123
3.3.2 离子液体 …… 127
3.3.3 聚合物电解质 …… 134
3.3.4 固体氧化物结晶电解质 …… 140
3.3.5 玻璃电解质 …… 144
3.3.6 安全的电解液 …… 148
3.3.7 电解液与安全性 …… 152
3.4 隔膜的开发现状和发展趋势——将芳纶隔膜用于锂离子电池 …… 156
3.5 其他电池材料 …… 160
3.5.1 粘结剂材料 …… 160
3.5.2 锂离子二次电池的层压外装材料 …… 165
3.5.3 碳素纤维材料 …… 177
第 4 章 新型蓄电池制造技术的最新动向与回收、安全评估技术 …… 181
4.1 薄膜锂离子二次电池的批量生产技术 …… 182
4.2 由于离散方式的差异而产生的电极材料的离散技术 …… 186
4.3 电极料浆制造和干燥的要点 …… 190
4.4 电极用微粒子的分级技术 …… 193
4.5 电极材料的表面改进技术 …… 198
4.6 电极用料浆连续生产技术 …… 202
4.7 电极涂敷技术 …… 206
4.8 电极涂敷技术——喷嘴涂敷 …… 210
4.9 电解液的注液 …… 214
4.10 运用激光对电池密封（封固）的技术 …… 219
4.11 锂离子二次电池的回收再利用技术 …… 223
4.12 锂离子二次电池的安全性评估 …… 227
4.13 关于正极材料的安全性实验 …… 231

作者一覧表

小久見　善八(主編)　(京都大学名誉教授)

西尾　晃治(主編)　(京都大学)

小林　　陽　(㈶電力中央研究所)

河野　通之　(エレクセル㈱)

堤　香津雄　((元)川崎重工業㈱)

太田　　璋　((元)パナソニック EV エナジー㈱)

岩佐　繁之　(日本電気㈱ (NEC))

岡田　重人　(九州大学)

福塚　友和　(京都大学)

安部　武志　(京都大学)

武田　保雄　(三重大学)

荻須　謙二　(戸田工業㈱)

米村　雅雄　(高エネルギー加速器研究機構)

菅野　了次　(東京工業大学)

上町　裕史　(㈱ポリチオン)

宇恵　誠　(三菱化学㈱)

高田　和典　(独物質・材料研究機構)

辰巳砂　昌弘　(大阪府立大学)

林　　晃敏　(大阪府立大学)

山木　準一　(九州大学)

成瀬　新二　(デュポン帝人アドバンスドペーパー㈱)

田中　公章　(日本ゼオン㈱)

奥下　正隆　(大日本印刷㈱)

外輪　千明　(昭和電工㈱)

鄒　　弘綱　(㈱アルバック)

神保　武人　(㈱アルバック)

金　　豊　(㈱アルバック)

小林　芳則　(吉田機械興業㈱)

脇坂　康尋　(日本ゼオン㈱)

秋山　　聡　(日清エンジニアリング㈱)

佐野　篤史　(TDK㈱)

大畠　　積　(プライミクス㈱)

竹原　秀麿　(児玉化学工業㈱)

綾部　守久　(旭化成㈱)

武輪　泰久　(㈲タクミ技研)

池田　剛司　(㈱レーザックス)

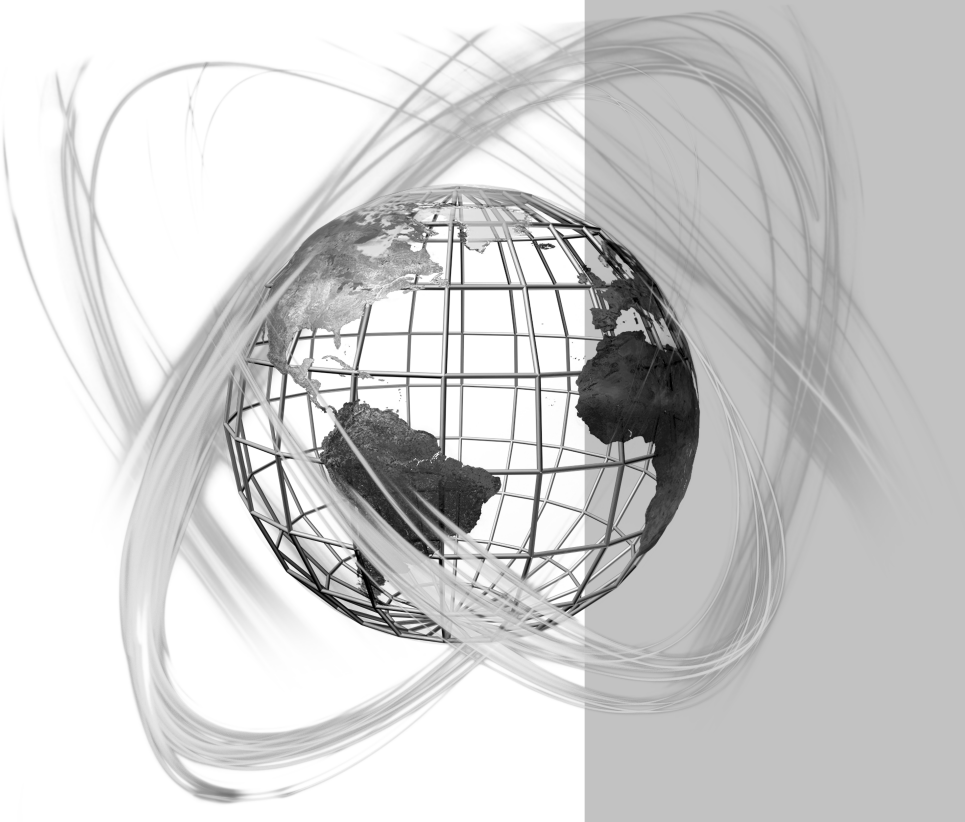
羽田　光明　(㈱レーザックス)

小坂　和巧　(㈱コスモ)

鳶島　真一　(群馬大学)

第 1 章

高性能蓄电池的结构及新一代蓄电池的发展方向



1.1 总论——二次电池的开发现状和技术发展方向

（日）京都大学名誉教授
小久見　善八

通过充电达到多次使用的二次电池（蓄电池）在近 20 年有了大幅度的进步。蓄电池种类繁多，即使是同一种类也会制造成大小各异、特性各异的电池。锂离子电池有着很高的性能，它被用于各种用途，但是，对用于电动汽车的锂离子二次电池来说，需要在其原有基础上进一步提高性能，同时也期待着能开发出超越锂离子电池极限的蓄电池。

二次电池作为一种无线、随时可以使用的便利电源，人们为此开发了一系列品种。如今，如图 1-1 所示的电池已被大量地生产出来，并投入到实际使用中。在这段二次电池研发历史中，20 世纪 90 年代已经被实际应用的氢镍蓄电池（即金属氢化物镍蓄电池，也被写作 Ni-MH 蓄电池）和锂离子电池对二次电池的发展带来了很大的转机。

近来，随着半导体集成电路的进步和低成本化的要求，无线电子设备也在不断发展，顾名思义，这些电子设备当然需要无线电源，为此人们期待着有高性能的电池问世。新型二次电池中的锂离子电池由于外形小、容量大，非常符合人们对无线电源的用途要求，为此生产量激增。而人们一旦习惯于使用小型可携带式设备，那么接下来势必会希望有更多的耗电量大的设备能实现无线化，这样就需要更大容量的二次电池，于是又再次推动了大容量锂离子电池的发展。

日本的二次电池产业的发展在二战以后不久就赶上并超越了国外水平。近几年在上述两种新型二次电池技术方面，日本已领先于世界并大量地投入到商品生产中，为此我们可以知道，日本在二次电池的研发方面已经处于领导世界潮流的地位。

现在我们所说的高性能二次电池指的几乎都是锂离子电池，该电池是于 1991 年由索尼公司开始生产销售的。

我们对二次电池的要求是：瞬间获取动力、可长时间供电（大高比能量）、可多次充电并可长期使用（使用寿命长）、安全、低成本。虽说锂离子电池性能极高，但是要想满足以上所说的所有优点也是很困难的，所以我们现在所生产的是符合某项用途必需的一项或几项特性的电池。如图 1-2 所示，正在生产的三类电池分别是：第一类，是符合便携式设备用所需要的高比能量用的电池（也可称作是“能量电池”）；第二类，是对电动工具或混合动力汽车供电意义重大的“动力用电池”；第三类，是符合储存电力要求的使用寿命长、可靠性高、成本低的“生活用电池”等等。

插入式混合动力汽车或只用电池作为动力的电动汽车所用的电池，往往对能量、动力、使用寿命及成本都有一定要求，可以说是技术上难度较大的电池。但是，使用电池来驱动汽车是新一代汽车的要求，所以在全球范围内已展开了激烈的竞争，而作为其发展关键的二次电池的研发活动也因此在世界各国蓬勃开展起来。在日本，如图 1-3 所示，经济产业省以此为目标，在研发领域投入了很大的力量。

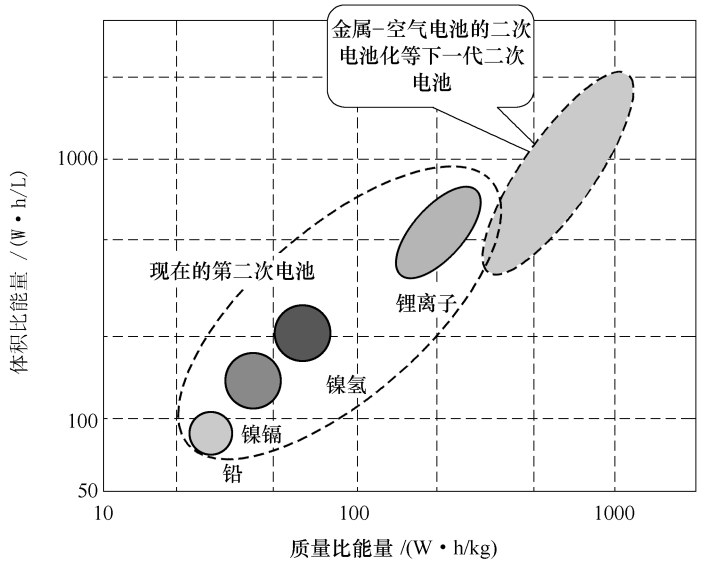


图 1-1　二次电池比能量比较

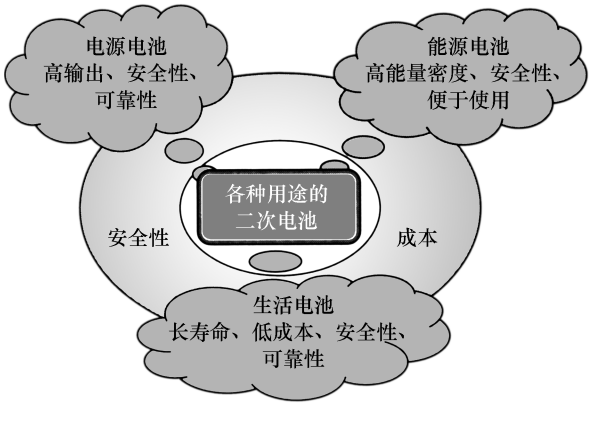


图 1-2　按照用途特性分类的二次电池

民用小型锂离子电池的生产，曾在 20 世纪 90 年代几乎为三洋电机、索尼、松下等日本企业所垄断，但随着锂离子电池优良的性能被越来越多的海外产业界人士所关注，尤其是在几个邻国，相关产业界人士努力开发，再加上日本技术的外流，使得该项技术水平不断提高，并开始了大规模生产，而日本在世界上的市场占有率则下降到原有水平的一半左右。

汽车领域和电能储存领域一旦被开拓，锂离子电池的产量将如图 1-4 所示必会出现飞跃发展。我们需要注意的是，2010 年锂离子电池开始用于混合动力电动汽车，这一年可以说是锂离子电池元年，以这一年为界，锂离子电池在世界上的产量预计会大量增加。但是要让电动汽车充一次电而能达到和现在汽油汽车行驶同样的距离，这需要二次电池的能源比能量达

到如图 1-3 所示，就有一个很大的飞跃。如果能把太阳电池或通过风力发电获取的电能储存到汽车电池中，这将会对世界环境和能源问题的解决做出巨大贡献。而对资源缺乏的日本来说，二次电池的技术尤显重要。

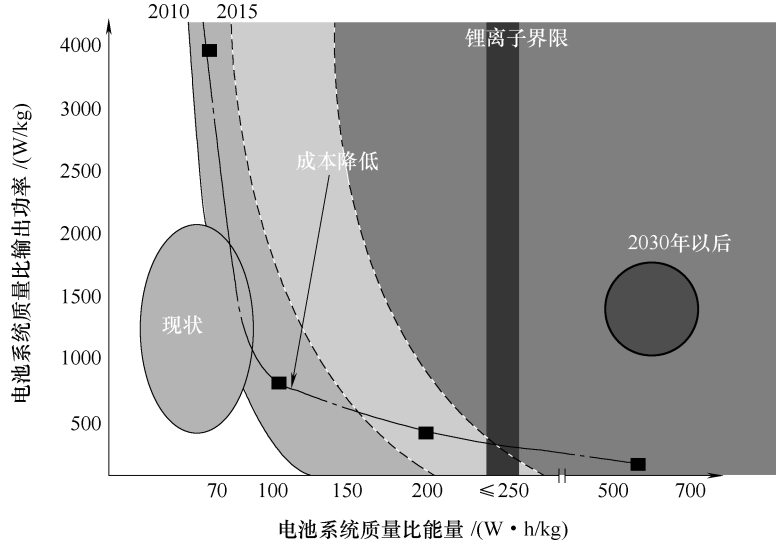


图 1-3　电动汽车用电池开发的方向

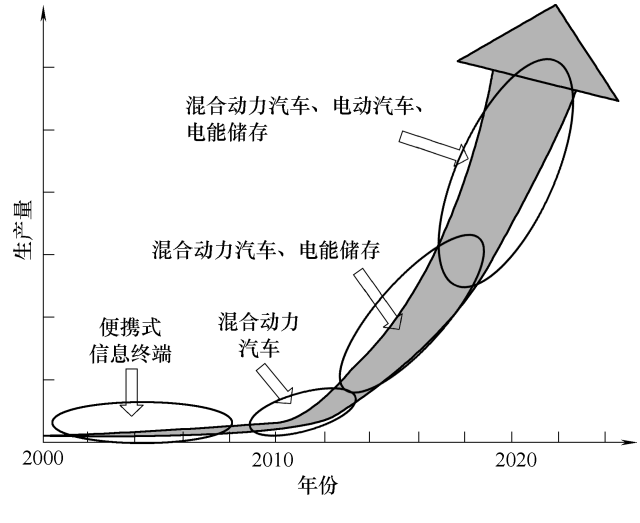


图 1-4　锂离子电池产量预测

1.2　二次电池的种类和构造（原理、结构、特点、用途）

（日）京都大学名誉教授
小久見　善八

电池是利用物质的氧化、还原反应的能量设备。把具有很强的氧化能力和还原能力的物质组合成为高电压的电池。蓄电池是便携式信息终端等不可缺少的部分，就该利用方式来说，如汽车用和可再生能量储存起来的储能用，还有在机器人、宇宙以及深海探测、医疗、福利等领域都被广泛利用。这些用途都会使蓄电池的研究向更高层次发展。

1. 历史与原理

伏打在 1800 年前发明了电池（伏打电堆）。这次发明被认为是电池使用的开始。比这更早的是在从巴格达近郊的遗迹中发现像是 2000 年前的电池的遗物。但这项技术并没有被流传下来。图 1-5 所示电池是利用具有氧化剂和还原剂的能量直接转化为电能的设备。让氧化剂和还原制剂的直接反应可以产生热量。对于电池反应来说，就是以散放热量的方式来放出电能（正确说法叫做吉布斯的自由能量）。

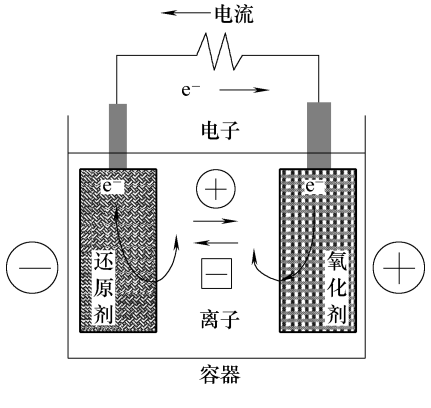


图 1-5　二次电池构造与放电反应
（充电反应为逆向）

电池中的氧化剂还原、还原剂氧化的反应进行过程，如图 1-5 所示，电解液中运动的离子与活运动于外部回路电子作为媒介，各自发生反应。通过运动于外部回路的电子流产生电流，输出电力的反应被称为电池的放电。

2. 电池的结构

电池是由图 1-6 所示的各种材料构成的。氧化剂和还原剂被分别称为正极活性物质、负极活性物质，因为活性物质的表面积越大，越容易发生反应，所以通常是使用粉末，用来收发活性物质和电子的导电材料被称作集电体。另外在活性物质的导电性比较低的场合，要添加辅助导电性的碳素粉末等，但又不参与反应的导电材料。将聚合物等粘结剂加于活性物质、导电材料的粉末中并涂于集电体上，这被称为合剂电体。

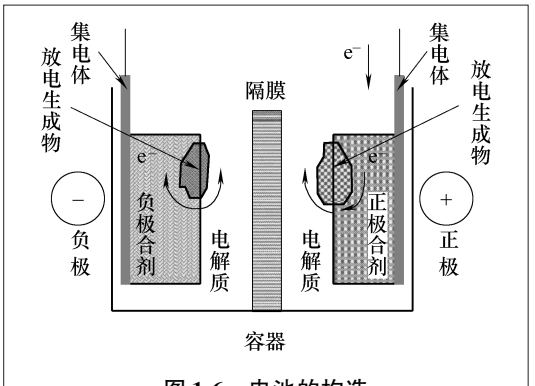


图 1-6　电池的构造

正极活性物质电位高容量大，负极活性物质电位低、容量大，电解质具有稳定的高

离子传导性，这些都是人们所希望达到的性能。

氧化剂和还原剂的充分反应，完成电池的作用，这就是一次性电池。然而，还原的氧化剂和氧化的还原剂被相反地投入电反应（这叫电分解）可以反复的是循环电池。这叫做充电反应。可以充电的电池就是二次电池。二次电池又被称为蓄电池。

3. 各种二次电池及其特征

现在广泛使用的二次电池有铅蓄电池、镍镉蓄电池（镍镉电池）、金属氢化物镍蓄电池（Ni-MH 蓄电池）、锂离子电池。

铅蓄电池的比能量比较低，功率（或容量）大价格便宜，但在充电状态下，自然反应使容量丧失（称之为自放电）。镍镉电池功率大，使用寿命比较长，但镉存在环境污染的问题。Ni-MH 蓄电池不使用镉，被用作镍镉电池的替代品来开发研究，功率也可以与镍镉电池接近。锂离子电池的比能量非常高，被作为便携式电子设备等的无线电源而广泛使用。提高安全性和耐久性以及降低成本是其研究的课题。

除了这些二次电池外，还有主要用在电能储存用的、采用固体电解质 β -氧化铝的、工作在 350℃附近的钠硫（NaS）电池，以及通过两种氧化还原液体在电极室内流通方式实现的氧化还原液流电池等。

4. 电池的用途

二次电池从伏打的发明开始到 19 世纪中期为止是唯一的电源，刚发明就用于电解等，这以后也在物理、化学实验中使用。后来，交流发电机的发明，电网的构建，使得电池的使用范围变小。如图 1-7 所示，手提灯用、汽车用、玩具用还有像应急灯那样的安全灯成为电池的主要用途。但高性能的 Ni-MH 蓄电池和锂离子电池的商品化使电池的用途扩大。在前面提到的汽车就是新的用途。此外，太阳能发电和风力发电等可再生能源的利用也可发出必要的电能。二次电池在发电方面的利用和用途被期待。另外如图 1-8 所示为宇宙开发、深海探测和医疗福利等最先进的科学技术，以及图 1-8 为穿戴式电池等的民生用途，也会被广泛地使用。

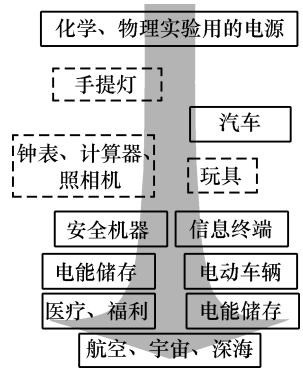


图 1-7　二次电池的用途变迁（虚线部分也会用一次性电池）

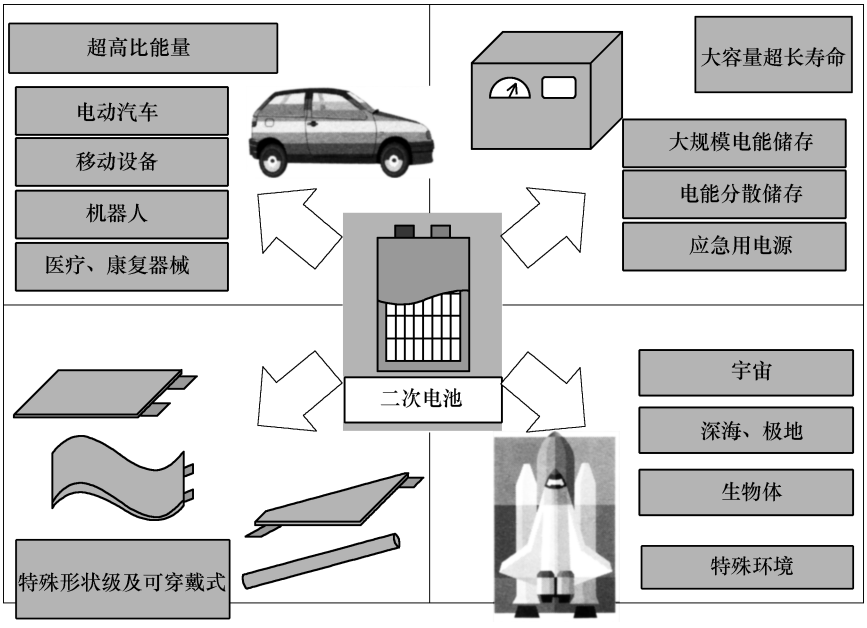

超高比能量
电动汽车
移动设备
机器人
医疗、康复器械
大容量超长寿命
大规模电能储存
电能分散储存
应急用电源
二次电池
宇宙
深海、极地
生物体
特殊环境
特殊形状级及可穿戴式

图 1-8　二次电池的未来