

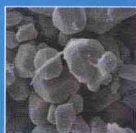
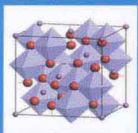
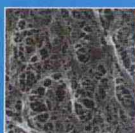
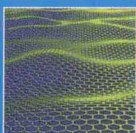
MRS 中国材料研究学会
CHINESE MATERIALS RESEARCH SOCIETY

组织编写

新材料丛书

动力电池材料

胡信国 王殿龙 戴长松 等编著



化学工业出版社

MRS 中国材料

新材料丛书

动力电池材料

胡信国 王殿龙 戴长松 等编著



化学工业出版社

· 北京 ·

本书从基本的新能源汽车讲起，全面介绍了新能源汽车与绿色环境、新能源汽车的心脏——动力电池、动力电池的类型、动力锂离子电池的材料、动力金属氢化物-镍电池材料、超级电池和铅碳电池材料、燃料电池材料的研究成果和未来发展趋势，集科学性、知识性和系统性于一体，可读性强，适合企业、科研、学校、商贸、咨询、媒体的相关人员参考学习。

图书在版编目（CIP）数据

动力电池材料 / 胡信国等编著. —北京：化学工业出版社，2013.4
（新材料丛书）
ISBN 978-7-122-16565-7

I. ①动… II. ①胡… III. ①燃料电池-材料
IV. ①TM911.4

中国版本图书馆CIP数据核字（2013）第030546号

责任编辑：刘丽宏
责任校对：战河红

文字编辑：向东
装帧设计：尹琳琳

出版发行：化学工业出版社（北京市东城区青年湖南街13号 邮政编码100011）
印刷：北京云浩印刷有限责任公司
710mm×1000mm 1/16 印张11 字数170千字 2013年7月北京第1版第1次印刷

购书咨询：010-64518888（传真：010-64519686） 售后服务：010-64518899
网 址：<http://www.cip.com.cn>
凡购买本书，如有缺损质量问题，本社销售中心负责调换。

定 价：49.00元

版权所有 违者必究

《新材料丛书》编委会

顾 问：师昌绪 李恒德 周 廉

主 任：黄伯云

委 员（按姓氏拼音排序）：

高瑞平 韩高荣 韩雅芳 李光宪 李元元

罗宏杰 邱 勇 屠海令 魏炳波 谢建新

徐 坚 杨 锐 姚 燕 周少雄 周 玉



新材料丛书

序

走进新材料世界

由中国材料研究学会与化学工业出版社联合编辑出版的《新材料丛书》与广大读者见面了。这是一套以介绍新材料的门类和品种、基础知识以及功能和应用为主要内容的普及性系列丛书。

材料是人类物质文明进步的阶梯。新材料是现代高新技术的基础和先导，任何一种高新技术的突破都必须以该领域的新材料技术突破为前提，而新材料的突破往往会引发人类划时代的变革，如20世纪60年代高纯硅半导体材料技术的突破，使人类进入信息化时代。

新材料量大面广，发展日新月异，不仅体现一个国家的综合国力和科技水平，还与人们的工作和生活息息相关。新材料创造美好生活。特别是在人类面临的资源、能源和环境问题日益紧迫的今天，可持续发展已成为全球共性的理念，新材料首当其冲，其地位和作用日益突出，而且是大有作为。

为了及时普及新材料技术知识，使广大读者了解新材料、走进新材料、参与新材料，特组织编撰这套《新材料丛书》。

参加撰写这套科普丛书的作者都是我国新材料领域的知名专家和学者，他们在新材料的各自领域耕耘数十春秋，有着一份和新材料难以割舍的感情，特别是出于对我国新材料发展的关心，出于对培养年轻一代的热情，欣然接受了各自的编写任务。对他们献身新材料科普事业的精神和积极贡献深表感谢。

《新材料丛书》编辑委员会

前言

全球交通运输的能源消费90%依靠石油，美国交通能源占石油消费的70%，我国也不例外。目前我国石油对外依存度已经接近60%，尤其是我国汽车制造业的快速发展和汽车保有量日益增加，我国的汽车年产量达到1800万辆以上，超过了汽车大国——美国，居世界第一。燃油车辆排放的尾气对城市空气带来了越来越严重的污染，世界各大城市汽车燃油排放的CO₂占城市空气污染的60%，成为环境污染的第一杀手，开发新能源汽车势在必行。

节能和新能源汽车包括油电混合动力汽车（HEV）、纯电动车（BEV）和燃料电池车（FCV）。目前电动汽车产业发展的瓶颈是动力电池，如果能有一种既安全可靠，又经济耐用，而且性价比能够和燃油汽车相当的动力电池，那么电动汽车将会受到人们的欢迎而快速普及，城市空气质量也将得到改善。我国发展电动汽车，不仅具有环境意义，而且可以降低对石油进口的依赖，对我国的能源安全还具有战略意义。

开发性能优异的动力电池，电池材料是基础。研制环境友好、原材料来源广泛、性能优异、价格低廉的动力电池材料，是广大电池工作者长期追求的目标。为了让初学者了解种类繁多的动力电池材料，我们编著了《动力电池材料》一书，希望对广大读者有所帮助，并起到抛砖引玉的作用。

本书共七章，简要叙述了新能源汽车与环境的关系，动力电池在电动汽车中的作用，介绍了四种动力电池的材料，其中有动力锂离子电池、动力金属氢化物-镍电池、超级电池和铅碳电池以及燃料电池所涉及正负极材料、电解液和隔膜材料。

编著者所在的哈尔滨工业大学已有50多年从事电化学与化学电源的教学、科研和技术转化为生产力的丰富经验，具有产、学、研密切结合的优良传统，有生产第一线的大量实践经历，根据自身的体会以及参考了大量国内外相关文献，进行了本书的编写。许多教师和研究人员参与工作，付出了心血。书中第

1章至第3章由胡信国编写，第4章由戴长松、王殿龙、伊廷锋（安徽工业大学）、杨培霞、杨春巍、张勇（郑州轻工业大学）、高昆（山西师范大学）、舒杰（宁波大学）编写，第5章由程新群编写，第6章由王殿龙编写，第7章由杜春雨、熊岳平、丁飞（天津18所）编写。全书由胡信国统一补充修改定稿。

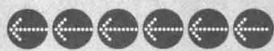
本书的编写得到了中国电池工业协会技术委员会等单位的帮助，在此深表感谢。对给予本书启示和参考的文献作者予以致谢。

动力电池材料涉及面广，又是正在蓬勃发展之中，编著者水平有限，难免挂一漏万，有疏漏和不妥之处，敬请专家和读者批评指正。

编著者



目录



第1章 新能源汽车与绿色环境 1

- 1.1 地球的石油能源 2
- 1.2 汽车与环境污染 3
- 1.3 “少吃油”和“不吃油”的汽车 5

第2章 新能源汽车的心脏——动力电池 7

- 2.1 动力电池在混合动力汽车中的作用 8
- 2.2 动力电池在纯电动汽车中的作用 14
- 2.3 新能源汽车对动力电池的要求 16

第3章 动力电池的类型 19

- 3.1 铅酸蓄电池和超级电池 22
- 3.2 金属氢化物-镍电池 23
- 3.3 锂离子电池 24
- 3.4 燃料电池 25

第4章 动力锂离子电池的材料 27

- 4.1 正极材料 28
 - 4.1.1 磷酸铁锂 28
 - 4.1.2 锰酸锂 33

4.1.3	三元材料	37
4.1.4	磷酸钒锂	40
4.1.5	硅酸盐类正极材料	43
4.1.6	锰基富锂层状正极材料	45
4.2	负极材料	46
4.2.1	碳材料	46
4.2.2	石墨材料	49
4.2.3	钛酸锂	51
4.2.4	其他新型负极材料	54
4.3	电解液	57
4.3.1	常用有机溶剂	57
4.3.2	有机电解质锂盐	59
4.3.3	有机电解质常用添加剂	62
4.3.4	有机电解质与电极材料的相容性	63
4.3.5	电解液组成与其理化参数之间的关系	65
4.4	隔膜材料	68
4.4.1	锂离子电池对隔膜材料的基本要求	68
4.4.2	隔膜材料的分类	71
4.4.3	锂离子动力电池对隔膜的特殊要求	74

5.1	氧化镍正极材料	76
5.1.1	镍电极的发展	76
5.1.2	氧化镍电极的充放电反应过程	78
5.1.3	氧化镍电极的添加剂	79
5.1.4	氧化镍电极材料的制备	80
5.2	贮氢合金负极材料	82

5.2.1	贮氢合金材料的发展	82
5.2.2	贮氢合金的吸氢过程	83
5.2.3	贮氢合金电极的电化学容量	85
5.2.4	贮氢合金的种类	86
5.2.5	贮氢合金材料的制造	87
5.2.6	贮氢合金电极的制造	89
5.2.7	贮氢合金材料的性能衰减	90
5.2.8	贮氢合金的表面处理技术	91
5.3	隔膜与电解液材料	92
5.3.1	隔膜材料	92
5.3.2	电解液	94

6.1	正极材料	97
6.1.1	正极板栅合金材料	97
6.1.2	正极活性物质	99
6.1.3	正极添加剂	101
6.2	负极材料	102
6.2.1	铅负极材料	102
6.2.2	碳材料	105
6.2.3	Pb-C 负极中碳材料的作用	110
6.3	电解液	113
6.3.1	电解液的质量要求	114
6.3.2	硫酸溶液的浓度	114
6.3.3	硫酸溶液的电导率	114
6.3.4	硫酸溶液的冰点	116
6.3.5	电解液添加剂	116

6.3.6	胶体电解质	117
6.4	隔板材料	118
6.4.1	超细玻璃纤维隔板	118
6.4.2	富液式混合纤维隔板	119

第7章

燃料电池材料

121

7.1	质子交换膜燃料电池材料	122
7.1.1	催化剂	122
7.1.2	催化剂载体	124
7.1.3	流场板	126
7.1.4	质子交换膜	128
7.1.5	膜电极组件	132
7.1.6	直接甲醇燃料电池	135
7.2	固体氧化物燃料电池材料	140
7.2.1	SOFC的结构特性	140
7.2.2	SOFC的固体电解质材料	141
7.2.3	阳极材料	144
7.2.4	阴极材料	147
7.2.5	连接体	152
7.3	锂-空气电池材料	153
7.3.1	电解质材料	154
7.3.2	空气电极材料	157
7.3.3	催化剂	158
7.3.4	氧气选择性膜	159

参考文献

161

第 1 章

新能源汽车与绿色环境





1.1 地球的石油能源

石油是地球上经过几百万年沉积下来的矿藏。古代希腊人把石油叫作petroleum，就是由petro（石）与leum（油）两个单词组成。最初人们从石油中提炼煤油，把副产品汽油倒掉不用。20世纪初美国汽车工业兴起之后，汽油才成了人类的宝贝，被大量使用于汽车、飞机以及其他交通运输工具中。

现在人们的衣食住行已经完全依赖石油作为主要能源。油气是优质能源和化工原料，自20世纪50年代起，在能源消耗总量中，油气始终占据首位，引起了生产方式的革命，创造了空前的文明成果，使世界进入了“石油时代”。今日世界的能源来源（如图1-1所示）中，石油和天然气占能源的57%。据美国《地理》杂志报道，全世界每天消耗石油8000万桶（每7桶约合1吨）。美国是最大的石油消费者，其次为日本、中国、俄国、德国与韩国。美国现在人均每天要消耗3加仑^①汽油，占世界人口5%的美国，消费世界石油的1/4。

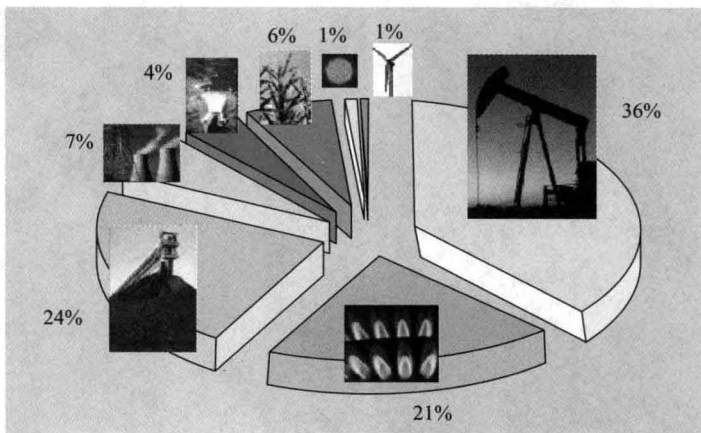


图1-1 世界能源来源（各种能源的百分比）

石油主要应用于汽车、飞机和其他交通运输工具中。此外，石油还是生产化纤与各种塑料制品的原料，几乎遍及社会经济与人民生活的每一个部门。凡是家庭内使用的物品，从汽车、家具、球类、服装、鞋子、玩具、文具到厨房用具，无不与汽油有关。甚至生产牛肉、饲养乳牛都需要汽油辅助。1900～2050年的150年间石油产量在全球范围内的趋势呈抛物线状，

① 1加仑=3.78541dm³。

到2025年达到顶点，然后就直线下降。从2015年开始，非石油能源开始逐渐上升，以替代石油。

近十年来，中国原油对外依存度呈现持续上升的趋势。2009年，中国原油资源的对外依存度首次突破50%的警戒线达到52.5%，2010年又进一步上升至54.5%。面临越来越严峻的石油资源环境，石油对经济的重要性也日趋凸显，石油不但是关系到国计民生的重要消费品，同时也是一个国家重要的战略物资，石油安全已成为事关国家安全的国之大计。在当今国际舞台上石油领域的竞争超出了纯商业的范围，已成为世界大国经济、军事、政治斗争的武器。

然而，地球上的石油资源毕竟是有限的，石油资源开采耗尽已经成为全世界共同的危机。现在全世界究竟有多少石油储藏量？已经探明的大概为11500亿桶。虽然这比前两年的估计数字增长了10%，但以目前的开采和使用速度计算，只够人类用41年。

对于石油的高度依赖和石油强烈危机感，在市场上直接反应为石油价格的持续猛涨。全球经济增长一个百分点，每天油耗要增加50万桶，而每桶原油价格上涨10美元，通货膨胀率就会升高0.5个百分点。石油的供应及其价格，都会对世界经济发展产生严重影响。人类为了延续生存和发展，必须寻求与开发新的能源。以日新月异的世界科技创造发明潜力而言，今后勘探出更多新的石油矿藏资源，与从其他物质中提炼取代石油的新能源、开发新能源都是应对石油危机的途径之一。

1.2 汽车与环境污染

国际汽车制造协会（OICA）公布的2010年全球汽车制造统计数据显示，2010年，全球汽车产量总计为7760万辆（包括各种车辆），比上年增长1600万辆，增幅达25%。其中，中国汽车产量为1826万辆，比上年增长32%，占全球当年汽车总产量的23.5%，2011年全球汽车产量为8010万辆，比2010年增长3%，创历史最高水平，其中中国则以1841.89万辆产量，成为世界最大的汽车生产国。截至2012年6月底，全国机动车保有量达2.33亿辆。其中，汽车1.14亿辆，摩托车1.03亿辆。预计2019年中国汽车保有量将超过美国。随着汽车拥有量的迅猛增长，汽车污染物的排放量和浓度也迅速增加，严重影响城市空气质量。北京等大型城市，机动车CO、NO_x、



HC（碳氢化合物）的排放分担率分别为88%、51%和49%，污染物浓度分担率更是高达92%、64%和51%；同时，机动车尾气中的氮氧化物和挥发性有机物在特定的气象条件下可在近地面生产臭氧，可能导致光化学烟雾污染，潜在健康危害比较大。汽车尾气排放已成为城市空气的第一大污染源，它也成为增长最快的温室气体排放源，燃油汽车消耗1升汽油，将排放出大约24升CO₂气体，汽车尾气排放中主要含有的一氧化碳、碳氢化合物、氮氧化物等有害气体严重影响人体健康。其中，一氧化碳与人体血液中的血红蛋白结合速度比氧气快250倍。即使仅吸入微量一氧化碳，也可能给人造成缺氧性伤害。轻者眩晕、头疼，重者脑细胞受到永久性损伤。由于汽车尾气多排放放在1.5米以下，儿童吸入量一般是成人的两倍以上，对儿童健康损害尤为严重。

汽车是造成空气污染的第一元凶，如图1-2所示，2007年欧洲的汽车已经超过3亿辆，到2015年将达到6亿辆，排放的CO₂将达到5亿吨。

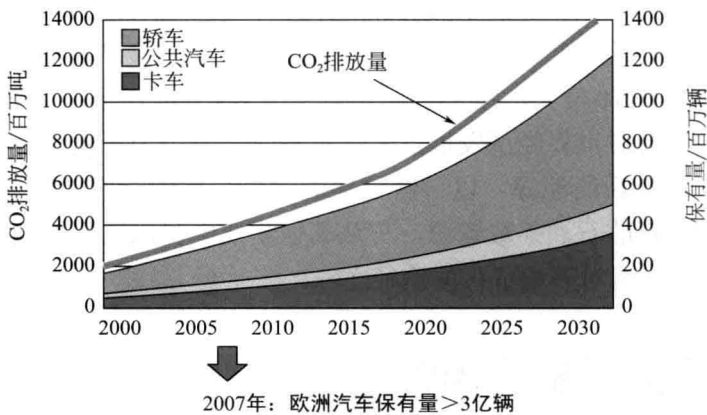


图1-2 汽车排放的CO₂

世界主要经济发达国家和地区目前就发展低碳经济达成共识：以经济发展模式由“高碳”向“低碳”转型为契机，通过市场机制下的经济手段推动低碳经济的发展，以减缓人类活动对气候的破坏，并逐渐达到一种互相适应的良性发展状态。

2004年，全球碳排放市场诞生。其交易方式是：按照《京都议定书》的规定，协议国家承诺在一定时期内实现一定的碳排放减排目标，各国再将自己的减排目标分配给国内不同的企业。当某国不能按期实现减排目标时，可以从拥有超额配额或排放许可证的国家（主要是发展中国家）购买

一定数量的配额或排放许可证以完成自己的减排目标。同样的，在一国内部，不能按期实现减排目标的企业也可以从拥有超额配额或排放许可证的企业那里购买一定数量的配额或排放许可证以完成自己的减排目标。

为此，大力发展新能源汽车，缓解机动车尾气排放对大气环境的污染已经成为国际共识。我国的各有关部门也加大力度，积极发展节能环保汽车。国家先后出台了《关于鼓励发展节能环保型小排量汽车的意见》、《汽车产业调整和振兴规划》，鼓励发展低油耗、节能环保型小排量和清洁能源汽车。财政部、税务总局出台了2009年年底以前购买的1.6升及以下排量乘用车购置税减半、对大排量乘用车提高消费税税率、对购置节能与新能源汽车给予一定补贴等政策。财政部在北京、上海等13个城市示范推广混合动力、纯电动和燃料电池等新能源汽车，并将逐步扩大示范推广范围。与此同时，提高新车排放控制标准，加快推动车用燃料品质升级。目前，全国已经全面实施机动车国家第三阶段污染物排放标准，北京市、上海市提前实施了机动车国家第四阶段污染物排放标准，自2013年2月1日起，北京市在全国率先开始执行第五阶段机动车排放标准。

1.3 “少吃油”和“不吃油”的汽车

石油危机与环境污染，加速了新能源汽车研究开发进程，使新能源汽车的市场得以快速增长。发展清洁代用燃料汽车，是实现降低汽车的有害排放，减少空气污染的有效途径。电动汽车具有清洁无空气污染、噪声低、结构简单等特点，混合动力电动汽车（HEV）使用代用燃料与电池混合动力，是高效、低污染的汽车，不但可以节省石油能源，而且可以较好地保护大气环境，所以要大力发展以电池为电源的电动汽车和混合动力电动汽车。我国已经公布了《节能与新能源汽车产业发展规划（2011—2020年）》，其销售目标如图1-3所示。

混合动力汽车（HEV），采用油电混合动力，是目前被人们所接受的环保节能的交通工具。现如今备受瞩目且最成熟的汽车环保技术——混合动力技术，早在汽车制造初期甚至更早时期就已经诞生了。1916年8月世界上第一辆油电混合动力汽车就已经问世（见图1-4）。

1665年，蒸汽动力马车的出现成为广义混合动力技术的雏形，并在1769年成为推动车辆行驶的成型技术。而人们正在致力研发的清洁能源之

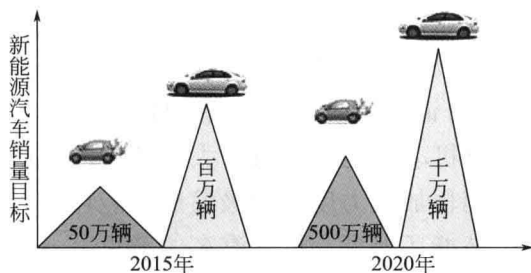
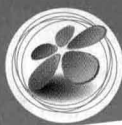


图1-3 新能源汽车销售目标和保有量



图1-4 世界上第一辆混合动力汽车

一的电能，世界上第一辆纯电动汽车诞生于1881年，由法国工程师古斯塔夫·特鲁夫发明，是一辆电动三轮车，用铅酸电池作动力。而在1873年，由英国人罗伯特·戴维森发明的用一次电池作动力的电动汽车，没有列入国际确认的记载，到1897年伦敦的电动出租车已经有了一定的电池续航能力。

真正意义的混合动力汽车由保时捷于1898年研发，电动机和内燃机组合提供动力，电池组安装在车轮驱动枢纽上，这辆车可以依靠电池动力行驶40英里^①。从1900年到1918年，比利时人、美国人均在油电混合动力方面做出实质性的创造。

之后40余年混合动力技术处于相对的空白期。经历了漫长的等待后，1969年混合动力再次重回历史舞台，应用在通用512汽车上。1973年的石油危机，让人们真正意识到：汽车，作为全球最大的能源消耗品之一，已经到了迫切需要为节能做出改变的时刻。

之后出现的1加仑汽油可跑75英里的欧宝GT混合动力车和1989年的奥迪2.3升混合动力车Audi Duo，都表明欧美车厂并未间断对环保节能的混合动力技术进行研发与改良。混合动力电动汽车车上装有两个以上动力源。而车载动力源有多种：蓄电池、燃料电池、太阳能电池、内燃机车的发电机组，当前混合动力电动汽车一般采用内燃机车发电机，再加上蓄电池的储存电量。

① 1英里=1.609千米。