

电池材料与应用系列

动力电池 技术与应用

胡信国 等编著

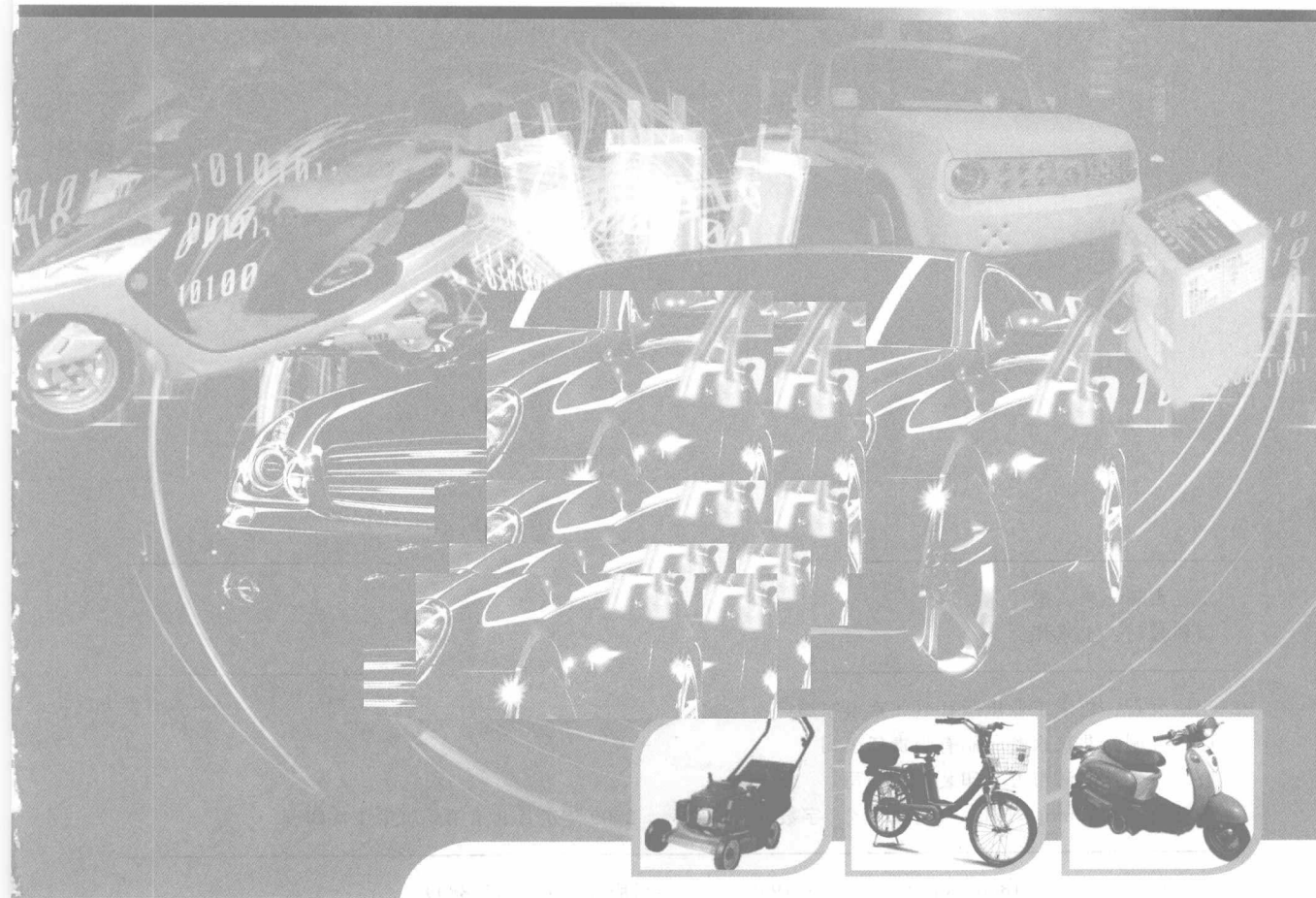


化学工业出版社

电池材料与应用系列

动力电池 技术与应用

胡信国 等编著



化学工业出版社

· 北京 ·

图书在版编目 (CIP) 数据

动力电池技术与应用/胡信国等编著. —北京: 化学工业出版社, 2009. 5

(电池材料与应用系列)

ISBN 978-7-122-05115-8

I. 动… II. 胡… III. 燃料电池 IV. TM911.4

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2009) 第 039260 号

责任编辑: 朱 彤

文字编辑: 王 琪

责任校对: 王素芹

装帧设计: 刘丽华

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: 北京永鑫印刷有限责任公司

装 订: 三河市万龙印装有限公司

787mm×1092mm 1/16 印张 18 $\frac{1}{2}$ 字数 523 千字 2009 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: 48.00 元

版权所有 违者必究

前 言

进入 21 世纪以来,能源危机和环境污染已经成为全球关注的两大焦点,过度开发和依赖石油化学资源,给人类自身带来了一系列问题。地球上的石油储藏量,按现在的消耗速度预测,未来 40 多年后,石油资源将面临枯竭。石油消耗最大的工业部门是交通运输,越是发达的国家,各种车辆,包括载人汽车、货运汽车等占石油总消耗量的比例越高。如美国,被称为汽车轮子上的国家,交通车辆的石油消耗量占本国总消耗量的 70% 以上。大量燃油车辆排放的汽车尾气碳氧化物、氮氧化物等严重污染了大气环境,地球的温室效应正在使人类生活的环境恶化,为此,世界各国都共同承诺了“节能减排”,其中一项极其重要的工作就是开发新能源汽车,包括电动车(EV)、油电混合动力的混合电动车(HEV)、太阳能为动力的汽车、生物化学燃料(如甲醇、乙醇等)替代汽油的汽车等。这些众多解决方案中,EV/HEV 是最受各国关注,也是最有希望商业化的方案。而实际上 HEV 已经大规模地成功应用。

电动车和混合电动车的瓶颈正是作为动力使用的蓄电池,如果有一种既安全可靠,又经济耐用的动力电池,其行驶单位里程的费用能够和现在的燃油费用相当,甚至更低,汽车的销售价格也 and 燃油汽车相当,那么人们可以预料,电动车和混合电动车定将在全球普及,石油的消耗量将大大下降,地球环境也将得到改善。

中国虽然在传统的内燃机汽车工业上落后于世界领先水平,但在电动车等新能源汽车领域,和发达国家处于同一条起跑线,借助成本和市场优势,中国有潜力和可能在全球电动车市场取得领先地位。中国发展电动车,将大幅度地减少温室气体排放,降低对石油进口的依赖,不仅有经济意义,而且具有重大战略意义。为了推动我国电动车行业的发展,帮助高校、企业进行研发,编著了《动力电池技术与应用》一书。

本书共 6 章,主要介绍了动力电池的研发历程和特点,还介绍了已经产业化和成为开发热点的五种动力电池的工作原理、电池材料、制造工艺技术和应用领域,其中有动力铅酸蓄电池、动力碱性蓄电池、动力锂离子蓄电池、锌-空气电池和燃料电池。

编著者所在的单位已有 50 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,根据自身的成果以及参考相关资料,进行了本书编写。许多教师和工程技术人员参与工作,付出了心血。第一章、第二章由胡信国编写,第三章由王殿龙、戴长松编写,第四章由戴长松、王殿龙、伊廷锋、陈猛、王修利和陈守平编写,其中 4.7 节由杨春巍、刘建生、张若昕编写,第五章由程新群编写,第六章由伊廷锋、杨春巍编写。全书由胡信国统一补充、修改和定稿。

本书得到了广州天赐高新材料股份有限公司、中国电池工业协会技术委员会等单位和浙江大学乔亦男教授的帮助,在此深表感谢。

动力电池的涉及面广,又正在蓬勃发展之中,受编著者水平所限,难免挂一漏万。若有疏漏和不妥之处,敬请专家和广大读者批评指正。

编著者

2009 年 5 月

目 录

第 1 章 动力电池概论		1
1.1 动力电池的发展历史	1	
1.1.1 引言	1	
1.1.2 动力电池的研发历史	2	
1.2 动力电池的类型与性能比较	3	
1.3 动力电池的市场	4	
1.3.1 电动自行车	4	
1.3.2 混合电动车	4	
1.4 动力电池的要求	5	
参考文献	6	
第 2 章 动力铅酸蓄电池		7
2.1 概述	7	
2.2 铅酸蓄电池的工作原理	8	
2.2.1 电极电势和电池电动势	8	
2.2.2 VRLA 蓄电池的充放电反应	9	
2.2.3 VRLA 蓄电池的负极反应机理	10	
2.2.4 VRLA 蓄电池的正极反应机理	10	
2.2.5 VRLA 蓄电池的副反应	11	
2.3 氧的复合反应(氧循环原理)——VRLA 蓄电池的关键技术	12	
2.4 动力铅酸蓄电池的板栅合金	14	
2.4.1 概述	14	
2.4.2 板栅合金对正极板性能的影响	15	
2.4.3 板栅合金对负极板性能的影响	15	
2.4.4 板栅材料的选择	15	
2.4.5 铅合金板栅	16	
2.4.6 轻型板栅	19	
2.4.7 泡沫铅板栅	21	
2.4.8 板栅的设计原则	23	
2.4.9 正极板栅/活性物质界面结构和性能	25	
2.5 动力铅酸蓄电池的活性物质	27	
2.5.1 正极活性物质二氧化铅	27	
2.5.2 负极活性物质海绵状金属铅	31	
2.6 动力铅酸蓄电池的电解液	35	
2.6.1 硫酸电解液	35	
2.6.2 硫酸的电导率	35	
2.6.3 硫酸的冰点	35	
2.6.4 电解液分层	36	
2.6.5 硫酸电解液的固定化	37	
2.6.6 电解液水损失	40	
2.6.7 电解液配方对高倍率 VRLA 蓄电池放电性能的影响	41	
2.7 动力铅酸蓄电池的隔板	42	
2.7.1 隔板的作用和要求	42	
2.7.2 VRLA 蓄电池的吸液式超细玻璃纤维隔板	43	
2.7.3 AGM 隔板的性能	44	
2.7.4 采用管式正极板的电池隔板	46	
2.7.5 不同使用情况下的电池隔板	47	
2.7.6 VRLA 蓄电池隔板的研究进展	48	
2.8 动力铅酸蓄电池的制造工艺	50	
2.8.1 工艺流程	50	
2.8.2 板栅制造	51	
2.8.3 铅粉制造	51	
2.8.4 铅膏的配制(和膏)	53	
2.8.5 涂板	56	
2.8.6 固化和干燥	57	
2.8.7 极板化成	58	
2.8.8 电池的装配	61	
2.9 动力铅酸蓄电池生产的一致性	64	
2.9.1 生极板的一致性	64	
2.9.2 化成极板的一致性	64	
2.9.3 电池电解液的一致性	65	
2.9.4 安全阀的一致性	65	
2.9.5 电池组装的一致性	66	

2.10 动力铅酸蓄电池的性能与检测	67	2.10.6 VRLA 蓄电池的早期容量损失 与深循环	75
2.10.1 电压	67	2.11 动力铅酸蓄电池的应用	76
2.10.2 充电特性	69	2.11.1 电动自行车	77
2.10.3 放电特性	69	2.11.2 电动牵引车	79
2.10.4 电池内阻	72	2.11.3 电动车和混合动力车	79
2.10.5 VRLA 蓄电池的荷电保持能力 与自放电	73	参考文献	85

第3章 动力碱性蓄电池

87

3.1 概述	87	3.4.4 动力 MH-Ni 蓄电池的制造 工艺	108
3.2 动力碱性蓄电池的类型	88	3.4.5 动力 MH-Ni 蓄电池的性能	109
3.3 动力 Cd-Ni 蓄电池	89	3.5 动力 Zn-Ni 蓄电池	112
3.3.1 动力 Cd-Ni 蓄电池的工作 原理	89	3.5.1 Zn-Ni 蓄电池的工作原理	113
3.3.2 动力 Cd-Ni 蓄电池的正极 材料	92	3.5.2 动力 Zn-Ni 蓄电池的制造 工艺	113
3.3.3 动力 Cd-Ni 蓄电池的负极 材料	95	3.5.3 动力 Zn-Ni 蓄电池的正极 材料	114
3.3.4 动力 Cd-Ni 蓄电池的制造 工艺	95	3.5.4 动力 Zn-Ni 蓄电池的负极 材料	114
3.3.5 动力 Cd-Ni 蓄电池的性能	98	3.5.5 动力 Zn-Ni 蓄电池的现状与 改进	114
3.4 动力 MH-Ni 蓄电池	100	3.6 动力碱性蓄电池的应用	116
3.4.1 MH-Ni 蓄电池的工作原理	100	3.6.1 动力 Cd-Ni 蓄电池的应用	117
3.4.2 动力 MH-Ni 蓄电池的集流体 材料	102	3.6.2 动力 MH-Ni 蓄电池的应用	118
3.4.3 动力 MH-Ni 蓄电池的负极 材料	105	参考文献	121

第4章 动力锂离子蓄电池

122

4.1 概述	122	4.4.8 防爆阀	128
4.2 锂离子蓄电池的工作原理	122	4.4.9 动力锂离子蓄电池安全性 检测项目	128
4.3 动力锂离子蓄电池的特点	123	4.5 动力锂离子蓄电池的正极材料	129
4.3.1 动力锂离子蓄电池的主要 优点	123	4.5.1 尖晶石锰酸锂	129
4.3.2 动力锂离子蓄电池的主要 缺点	124	4.5.2 镍钴锰三元材料	138
4.4 动力锂离子蓄电池的安全性	124	4.5.3 磷酸亚铁锂	141
4.4.1 正极活性物质热稳定性的 影响因素	124	4.5.4 磷酸钒锂	148
4.4.2 负极活性物质热稳定性的 影响因素	125	4.6 动力锂离子蓄电池的负极材料	155
4.4.3 黏结剂对电池热稳定性的 影响	126	4.6.1 碳基材料	156
4.4.4 电解液成分的热稳定性	127	4.6.2 钛酸锂	161
4.4.5 正、负极材料比	127	4.7 动力锂离子蓄电池的电解液	164
4.4.6 电池结构	127	4.7.1 动力锂离子蓄电池对电解质的 要求	164
4.4.7 选择热关闭性能好的隔膜	127	4.7.2 动力锂离子蓄电池用有机液体 电解质	165
		4.7.3 动力锂离子蓄电池用固体电 解质	183

4.8 动力锂离子蓄电池制造工艺	198	4.10.5 保护方法	213
4.8.1 动力锂离子蓄电池制造工艺		4.10.6 保护芯片	214
流程	198	4.10.7 保护板	219
4.8.2 正、负极片的制造	201	4.11 动力锂离子蓄电池的组装	219
4.8.3 电池的装配封装	205	4.12 动力锂离子蓄电池的管理	220
4.8.4 电池的化成与分容	206	4.12.1 充电技术	220
4.9 动力锂离子蓄电池的性能与检测	206	4.12.2 均衡方法	221
4.9.1 充放电性能	207	4.12.3 电池组管理	223
4.9.2 安全性	207	4.13 动力锂离子蓄电池的应用	225
4.9.3 自放电与储存性能	209	4.13.1 电动车、混合动力车和插电	
4.9.4 使用和维护	210	式混合动力汽车	225
4.10 动力锂离子蓄电池的保护电路	211	4.13.2 电动自行车	228
4.10.1 动力电池的特点	212	4.13.3 电动工具	229
4.10.2 电池组参数	212	4.13.4 后备电源	230
4.10.3 失效机理	213	4.13.5 航天和军事领域	231
4.10.4 监控电压的作用	213	参考文献	232

第5章 动力锌-空气电池 235

5.1 概述	235	池中的空气电极	240
5.2 锌-空气电池工作原理	237	5.4 动力锌-空气电池的锌电极	240
5.2.1 电池电动势	237	5.4.1 锌电极材料与添加剂	240
5.2.2 正极反应	237	5.4.2 锌电极的结构与制造	242
5.3 动力锌-空气电池的空气电极	238	5.5 动力锌-空气电池的再生	243
5.3.1 空气电极氧还原催化剂	238	5.6 动力锌-空气电池的应用	245
5.3.2 气体扩散电极	239	5.7 动力锌-空气电池的问题与	
5.3.3 空气电极的结构及制造	239	改进	248
5.3.4 电化学可充式锌-空气电		参考文献	249

第6章 燃料电池 250

6.1 概述	250	6.3.1 直接甲醇燃料电池的工作原	
6.1.1 燃料电池概述	250	理和特点	268
6.1.2 燃料电池的分类	250	6.3.2 直接甲醇燃料电池电催化剂	269
6.1.3 燃料电池的特点	251	6.3.3 DMFC用质子交换膜的渗透	
6.1.4 燃料电池的发展历史及现状	252	问题	275
6.2 质子交换膜燃料电池	253	6.3.4 直接甲醇燃料电池的制造	
6.2.1 燃料电池的结构及		工艺	277
工作原理	254	6.3.5 直接甲醇燃料电池商品化要解决	
6.2.2 双极板	255	的问题	278
6.2.3 催化剂	257	6.4 燃料电池的应用	279
6.2.4 质子交换膜	259	6.4.1 车载用燃料电池	279
6.2.5 膜电极三合一组件	262	6.4.2 其他动力用燃料电池	283
6.2.6 制造工艺	265	参考文献	286
6.3 直接甲醇燃料电池	267		

第1章 动力电池概论

1.1 动力电池的发展历史

1.1.1 引言

全球石油危机日益严重，全球的石油储量仅能供人类再使用约40年。但是石油消耗量的快速增长趋势仍没有得到缓解，世界石油消耗量统计与预测如图1-1所示。从美国石油消耗结构（图1-2）来看，美国汽车消耗的石油占总消耗量的60%，2004年全球汽车消耗8亿多吨汽油，占石油总消耗量的50%。汽车燃油排放大量的CO、NO_x等有害气体，严重地污染了人类的生存环境，目前全球汽车保有量约8亿辆，2005年中国汽车产量600万辆，到2010年汽车保有量也将达到7000万辆，高速发展的中国汽车业对世界环境和能源的影响越来越大。据统计，全球大气污染42%来源于交通车辆的污染，大城市的交通车辆更使大气污染的比例高达60%。为此，世界各国对发展电动车（electric vehicle, EV）和混合电动车（hybrid electric vehicle, HEV）高度重视，美国2002年推出了“Freedom Car & Vehicle Technology”计划；中国政府自2000年以来实施的“清洁汽车行动”，使电动自行车业有了巨大发展，电动车被列入了“863”计划，因此也加快了EV和HEV的研发进程。作为车载动力的动力电池的研发，成为EV和HEV发展的主要瓶颈。

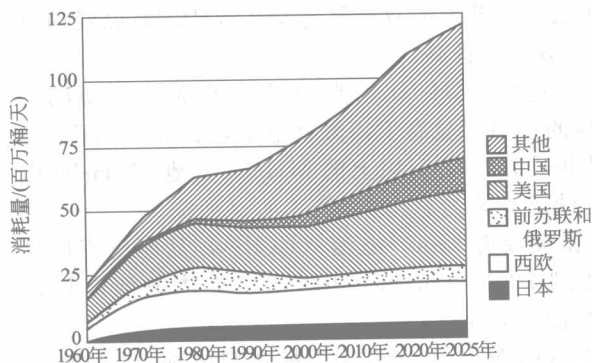


图 1-1 世界石油消耗量统计与预测

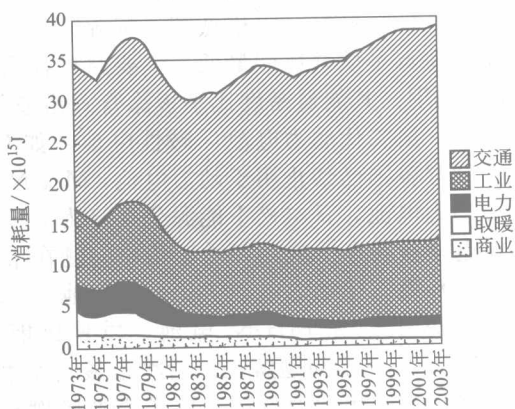


图 1-2 美国石油消耗结构

图 1-3 和图 1-4 分别为全球交通运输业和轻型车辆对石油需求情况。

从图 1-3、图 1-4 可以看出，全球交通车辆用石油的需求在迅速增长，特别是轻型车辆的石油需求增长是重点。可见，轻型车辆以电池作为动力代替燃油动力，可以大大减少石油的消耗，从而大大降低车辆燃油对环境的污染。动力电池的研发对解决能源和环境污染具有十分重要的意义，已经成为重点开发的项目。

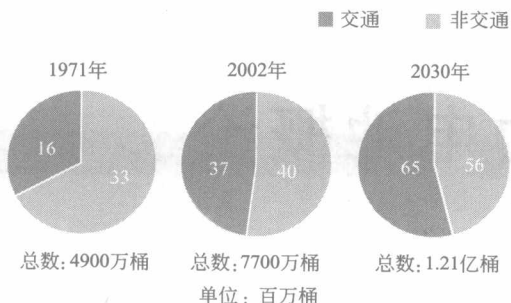


图 1-3 全球交通运输业的石油需求情况
(来源: IEA, 2004 年世界能源展望, Alliance Bernstein)

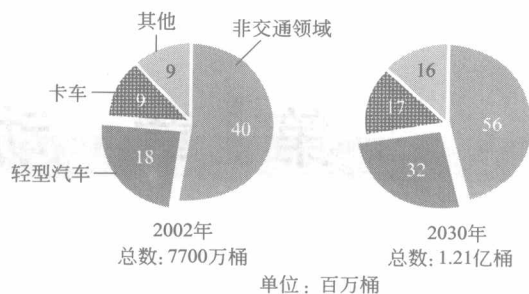


图 1-4 轻型车辆的石油需求情况
(来源: IEA, 2004 年世界能源展望, Alliance Bernstein)

1.1.2 动力电池的研发历史

1.1.2.1 动力电池的使用特点

- ① 高能量 (EV 用电池) 和高功率 (HEV 用电池)。
- ② 高能量密度。美国先进电池联合会 (USABC) 制定的电动车电池中长期目标, 质量比能量要达到 $80 \sim 100 \text{ W} \cdot \text{h}/\text{kg}$ (中期) 和 $200 \text{ W} \cdot \text{h}/\text{kg}$ (长期)。
- ③ 高倍率部分荷电状态下 (HRPSoC) 的循环使用 (HEV 用电池)。
- ④ 工作温度范围宽 ($-30 \sim 65^\circ\text{C}$)。
- ⑤ 使用寿命长, 要求 5~10 年。
- ⑥ 安全可靠。

1.1.2.2 动力电池的研发历史

根据动力电池的使用特点、要求、应用领域不同, 国内外动力电池的研发历史大致如下。

(1) 第一代动力电池 铅酸蓄电池, 主要是阀控式铅酸蓄电池 (VRLAB)。其优点是大电流放电性能良好, 价格低廉, 资源丰富, 电池回收率高, 在电动自行车、电动摩托车上广泛应用。缺点是质量比能量低, 主要原材料铅有污染。新开发的双极耳卷绕式 VRLAB 已经通过 HEV 试用, 其能量密度比平板涂膏式铅酸蓄电池有明显提高。

(2) 第二代动力电池 碱性电池, 如 Cd-Ni 电池、MH-Ni 电池。Cd-Ni 电池由于镉的污染, 欧盟各国已禁止用于动力电池, MH-Ni 电池的价格明显高于铅酸蓄电池, 目前是 HEV 的主要动力电池。日本松下能源公司已为 HEV 提供了 1000 万只以上的 MH-Ni 电池, MH-Ni 电池在电动自行车上应用, 由于价格问题在市场上缺乏竞争力。

(3) 第三代动力电池 Li-ion 电池 (LIB) 和聚合物 Li-ion 电池 (PLIB), 其能量密度高于 VRLA 电池和 MH-Ni 电池, 质量比能量达到 $200 \text{ W} \cdot \text{h}/\text{kg}$ (PLIB), 单体电池电压高 (3.6V), 其安全问题解决以后将是最具竞争力的动力电池。

(4) 第四代动力电池 质子交换膜燃料电池 (PEMFC) 和直接甲醇燃料电池 (DMFC), 其特点是无污染, 放电产物为 H_2O , 是真正的电化学发电装置。以 H_2 或甲醇作为燃料, O_2 为氧化剂, 直接转化为电能作为车载动力, 而前面所说的铅酸蓄电池、MH-Ni 电池和 Li-ion 电池均属于电能的转换和储能装置, 电池本身并不能发出电能, 必须对电池进行充电, 将电能转换成化学能, 在使用时再将化学能转变为电能作为车载动力。所以, 这类电池目前仍然要消耗由矿物燃料发出的电能。

燃料电池是车载动力的最经济、最环保的解决方案, 但是要实现商业化还有许多问题需要解决, 如价格昂贵、采用贵金属铂、铑作为催化剂、氢的储存运输、电池寿命的问题。为了解

决燃油为动力的汽车排放对环境的污染，以电池为动力的电动车和油电混合电动车成为世界各国研发的热点，其中动力电池的研发更是成败的关键。

美国先进电池联合会（USABC）制定了电动车电池研发的中长期目标，见表 1-1。

表 1-1 美国 USABC 电动车电池研发的中长期目标

参 数	中期目标	长期目标(至 2010 年)	参 数	中期目标	长期目标(至 2010 年)
体积比功率/(W/L)	250	600	循环寿命/次	600	1000
质量比功率/(W/kg)	150~200	400	价格/[美元/(kW·h)]	<150	<100
体积比能量/(W·h/L)	135	300	正常充电时间/h	<6	3~6
质量比能量/(W·h/kg)	80~100	200	工作温度/℃	-30~65	-40~85
使用寿命/年	5	10			

2002 年美国又推出“Freedom Car & Vehicle Technology”计划，HEV 用动力电池的质量比功率为 625W/kg。要实现这些目标仍要做出很大努力。

1.2 动力电池的类型与性能比较

目前可以作为车载动力的电池类型很多，主要有阀控式密封铅酸蓄电池（VRLAB）、Cd-Ni 电池、MH-Ni 电池、Li-ion 电池、聚合物 Li-ion 电池、Zn-Ni 电池、锌-空气电池、超级电容器、质子交换膜燃料电池（PEMFC）、直接甲醇燃料电池（DMFC）等，这些电池均有车载试验，其中有的已经商业化应用，有的离商业化应用还有比较长的距离。

各类动力电池的性能比较列于表 1-2。

表 1-2 各类动力电池的性能比较

电池类别	电压 /V	质量比能量 / (W·h/kg)	体积比能量 / (W·h/L)	记忆效应	循环寿命 ^① /次	价格 / [美元/(kW·h)]
VRLA	2.0	35	80	无	400	93~100
Cd-Ni	1.2	45	160	有	500~1000	1000
MH-Ni	1.2	70	240	有	500~800	1250
Li-ion	3.6	125	300	无	600~1000	2000
聚合物 Li-ion	3.6	200	300	无	600~1000	2500
Zn-Ni	1.65	75	180	无	300~500	
锌-空气		135	1000	无	可再生	

① 80% DOD 下的循环寿命。

各类动力电池的体积比能量和质量比能量比较示于图 1-5。

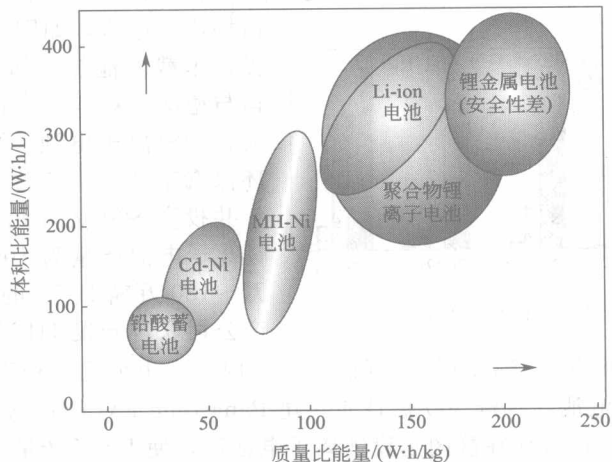


图 1-5 各类动力电池的体积比能量和质量比能量比较

1.3 动力电池的市场

1.3.1 电动自行车

电动自行车作为发展中国家人们的代步工具,近年来发展迅速,特别是中国。年产量由2000年的29万辆发展到2005年的1000万辆,年平均增长率达到174%。2006年产量近2000万辆(表1-3)。2005年中国电动自行车的保有量达到2500万辆。中国电动自行车的动力电池95%以上采用VRLA电池,少量应用MH-Ni电池和Li-ion电池。在发达国家,使用电动自行车是为了节省汽车的油耗,同时,电动自行车也可作为短距离的便捷交通工具或作为锻炼使用。如日本2004年的产量是100万辆,2005年增加到130万辆。

除中国以外,世界各国1997年生产电动自行车38.1万辆,到2005年达到200万辆,占世界总需求量的2%,美国克莱斯勒公司年销售电动自行车100万辆。

表 1-3 中国电动自行车的产量、保有量和配套电池数量、容量

年份	当年产量/万辆	电动自行车保有量/万辆	配套电池数量/万套	配套电池容量/ $\times 10^4 \text{ kW} \cdot \text{h}$
1998年	5.8	6	6	2.592
1999年	14.8	20.6	20.6	8.8992
2000年	29	49.6	49.6	21.4272
2001年	58	107.6	107.6	46.4832
2002年	165	272.6	272.6	117.7632
2003年	400	672.6	672.6	290.5632
2004年	675.7	1348.3	1348.3	582.4656
2005年	1209	2557.3	2557.3	1104.754
2006年	1950	4507.3	4507.3	1947.154
2007年	2138.2	6645.5	6645.5	2870.856

据国内权威机构预测,到2015年中国电动自行车的产值将达到1000亿元,其中配套电池160亿元,二级市场的替换电池达480亿元。这是一个巨大的电池市场。

1.3.2 混合动力车

世界各国将混合动力车(HEV)作为最现实的发展目标,并且已经大批量生产和销售,

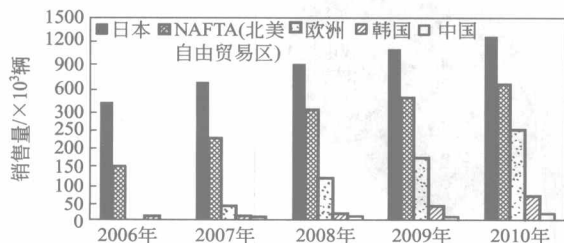


图 1-6 混合动力车的市场预测

市场增长迅速,如图1-6所示。全球出现了投资车载电池热,如2006年,日本三洋公司与德国大众汽车公司合作开发HEV专用大容量锂离子电池,预计2012年正式投入环保汽车使用。三洋公司2008年以后的8年共投资800亿日元,预计到2015年车用锂离子电池产量为1000万块/月,满足170万~180万辆HEV的需求。NEC公司与日产公司联合开发HEV/EV等环保汽车专用

锂离子电池,预计2009年投产,可供1万辆汽车使用。丰田公司与松下公司合作大幅度增产HEV等环保车型车载电池,投资300亿日元共建Panasonic EV Energy公司,增加车载MH-Ni电池产量,投资700亿日元在静冈建设锂离子电池厂,使HEV产量达到全球汽车总产量的1/10。预计到2015年全球混合动力车用电池的需求量将比2008年增加3倍,达到23亿美元。

中国也将发展 HEV 作为重要目标, 2005 年 10 月中国颁布了混合动力电动车方面的 6 项标准。引发了中国 HEV 研发热潮, 长春一汽、一汽大众、东风、上汽、长安、比亚迪、奇瑞、华普、沈阳金杯、厦门金龙等公司都投入了 HEV 研发, 2006 年有多款 HEV 下线。混合动力电动车可分为微型混合、轻度混合、中等混合及全混合。目前各类油电混合动力电动车所采用的动力电池类型列于表 1-4。

表 1-4 各类油电混合动力车的动力电池类型

项 目	微型混合	轻度混合	中等混合	全混合
电池类型	铅酸蓄电池	VRLA 电池	MH-Ni 电池、卷绕式 VRLA 电池	MH-Ni 电池、Li-ion 电池
电池电压/V	12	36	144	>200
电池容量/A·h	50~60	15~20	6~8	6

1.4 动力电池的要求

电动车完全以蓄电池作为驱动力, 行驶时无 CO、NO_x 等排放, 能量转换效率比燃油汽车高, 同时电动车还具有结构简单、运行费用较低等优点。但是, 纯电动车对车载动力蓄电池的要求比较高。车载动力蓄电池与目前广泛使用的内燃机汽车的启动蓄电池不同, 它是以中等电流长时间连续放电为主, 间或以大电流放电, 如启动、爬坡或加速时, 并且以深循环使用为主。电动自行车用蓄电池的工作状态也类似。目前制约电动车 (EV) 发展和大规模商业化应用的关键是动力蓄电池的开发。由于目前可使用的动力蓄电池具有价格高、一次充电后的行驶里程短、动力性能差等问题, 使电动车不被人们所接受。

混合动力车 (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。

1665 年, “蒸汽动力马车” 的出现成为广义混合动力技术的雏形, 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一的电能, 早在 1839 年便由苏格兰人罗伯特·安德森应用于“四轮马车”上, 电力汽车从此诞生。而到 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车由保时捷公司于 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 40mile^①。1900~1918 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 年战争引发的石油危机, 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 1US gal^② 汽油可行驶 75mile 的欧宝 GT 混合动力车和 1989 年的奥迪 2.3L 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。混合动力电动车上装有两个以上动力源, 当前一般采用内燃机和蓄电池驱动的电动机。

混合动力车的动力装置采用电动车串联式、并联式和串并联式的方式。两套动力和两套管理系统使混合动力车的价格较高、结构复杂、技术偏难。但是由于混合动力车可以大幅度地降低燃油消耗、减少汽车排放, 因此世界各国都在积极开展混合动力车的研究。混合动力车特别适合中国大城市交通普遍拥堵、汽车频繁制动的国情, 可以取得明显的节能治污效果。混合动

① 1mile=1.609km。

② 1US gal=3.78541dm³。

力车的开发,其关键仍然是动力电池。混合电动车中动力电池的工作状态(图1-7)与纯电动车不同,其特点是部分荷电状态下的循环使用,电池在使用寿命期间,这种浅循环将达到数万次。

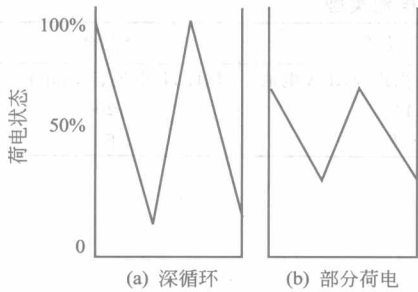


图 1-7 动力电池的两种工作状态

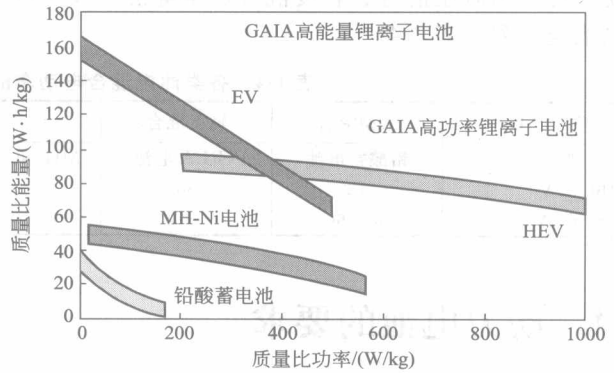


图 1-8 动力电池要求的质量比能量和质量比功率

根据以上 EV、HEV 中动力电池的工作状态分析,要满足 EV、HEV 的工作状态,动力电池应该有如下要求。

- ① 高的功率密度,如图 1-8 所示。
- ② 高的体积比能量和质量比能量。
- ③ 工作温度范围宽。
- ④ 高倍率放电部分荷电下(HRPSoC)的循环使用。
- ⑤ 深循环使用。
- ⑥ 使用寿命长。
- ⑦ 安全可靠。
- ⑧ 价格比较低。

参 考 文 献

- [1] Advanced vehicle technology analysis and evaluation activities. Annual progress report. 2007. U. S. Department.
- [2] Electric vehicle batteries R&D. Annual progress report. 2001. U. S. Department. Energy efficiency and renewable energy office of transportation.
- [3] Duvall M. Advanced batteries for electric-drive vehicle. Preprint report. Version16, March 25, 2003.
- [4] Ray Ridley. The future of the electric car. Report of Ridley Engineering Inc. 2006.
- [5] 胡信国. 动力电池研究进展. 南京: 2006 中国动力电池高层论坛论文集. 2006.

第2章 动力铅酸蓄电池

2.1 概述

蓄电池是一种电化学储能体系，其能量储存和释放是通过两个电极的电化学反应实现的，伴随着化学能与电能的相互转换。铅酸蓄电池是由法国物理学家 French Gaston Plante 于 1859 年发明的，是第一种商业化应用的可充电电池。现在，铅酸蓄电池被广泛用于汽车、机车、通信后备电源和不间断电源（UPS）系统等。以往的铅酸蓄电池是开口式的富液式电池，电池不能卧式放置，电解液需要经常加水加酸和调整酸的密度等复杂维护。

1957 年德国阳光公司（Sonnenschein）发明了胶体电解质技术；1971 年美国 Gates 公司发明了吸液式超细玻璃棉隔板（absorbent glass mat, AGM）技术，从实践上解决了电池内部氧气的复合循环问题，使铅酸蓄电池实现了 100 多年来的密封、不漏液的梦想，开创了铅酸蓄电池发展历史上一个新的里程碑。目前，作为车载动力的铅酸蓄电池大都是阀控式密封铅酸蓄电池。

阀控式铅酸蓄电池（valve regulated lead acid battery, VRLA 蓄电池，以下简称 VRLA 电池）具有以下特征：① VRLA 电池的内部与周围大气之间没有连续的气体交换通道；② VRLA 电池不能做到完全密封，而必须要安装一个阀，甚至在正常条件下，阀也会打开释放气体。

VRLA 电池不能做到完全密封的原因是不能完全避免氢气的产生，控制阀有时要打开，让少量的气体（主要是氢气）从 VRLA 电池中排出。否则，电池内部的压力将超过技术允许的限度。阀的开启与气体排出会导致水的损失，在使用期内这种水损失会使电池参数产生轻微的改变，但 VRLA 电池的失水速率可以保持很低，能够满足最初加入的电解液使用 10 年或者更长的时间。

回顾铅酸蓄电池 150 年（1859~2009 年）的发展历史，技术进步是铅酸蓄电池能够持续发展的动力。由于不断的技术进步才使铅酸蓄电池在与其他二次电池的竞争中生存和发展。人

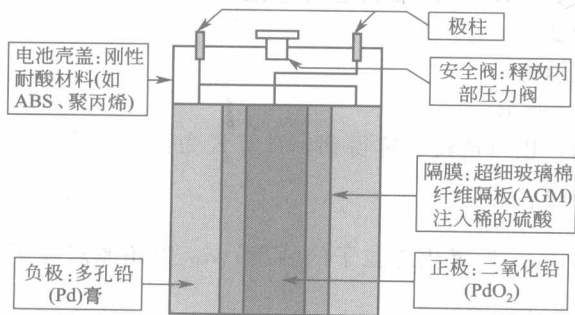


图 2-1 VRLA 电池的结构 (2V 单体)

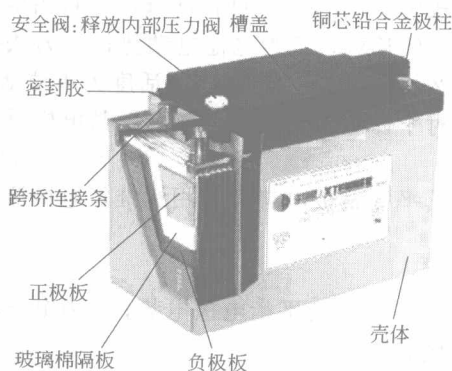


图 2-2 12V 动力 VRLA 电池的结构

们不能忘记下面的主要技术进步。

1881年 Faure 成功研制涂膏式极板, Swan 发明了板栅代替平板铅片, Sellon 成功研制 Pb-Sb 板栅合金并沿用至今; 1882年 Ttibe 和 Gladstone 提出了铅酸蓄电池电极反应的双极硫酸盐化理论; 1882年 Tudor 在卢森堡建立第一个铅酸蓄电池厂; 1890年 Phillipart 和 Woodward 发明了管式正极; 1935年 Haring 和 Thomas 成功研制 Pb-Ca 板栅合金; 1938年 A. Dassler 提出了气体复合原理, 为密封铅酸蓄电池奠定了理论基础。

近代铅酸蓄电池的技术突破当属阀控式密封铅酸蓄电池的发明与大规模商业化应用。VRLA 电池的结构 (2V 单体) 如图 2-1 所示, 12V 动力 VRLA 电池的结构如图 2-2 所示。

2.2 铅酸蓄电池的工作原理

2.2.1 电极电势和电池电动势

通常一个电极的电势有绝对电极电势与相对电极电势两种表示方法。

由于在电极-溶液界面形成了一定电荷分布, 从而也就产生了相间电势差, 这个电势差可以理解为该电极的绝对电极电势。到目前为止, 绝对电极电势是不可测的, 也是无法计算得到的。通常所说的某一电极的电极电势是该电极体系相对于另外一电极体系的相对电极电势, 也就是说需要引入一个参比电极。

相对电极电势的定义为: 把待测电极与标准氢电极 (standard hydrogen electrode, SHE) 组成无液接界电势的电池, 则此电池的开路电压即为待测电极的相对电极电势, 用 φ 表示。标准氢电极是待测电极的电极电势的比较基准, 规定在任何温度下, 标准氢电极的电极电势均为零。

由理论推导可知, 研究电极的相对电极电势的改变量等于绝对电极电势的改变量。因此, 虽然绝对电极电势不可测, 但绝对电极电势的改变量是可测的。

当通过一个可逆电池中的电流为零时, 电池两极的电势差称为电池的电动势, 用 E 表示。一个能自发进行的化学反应, 若反应在等温下可逆地进行, 则有:

$$\Delta G = -nFE \quad (2-1)$$

在标准状态下:

$$\Delta G^\ominus = -nFE^\ominus \quad (2-2)$$

式中, ΔG 为吉布斯 (Gibbs) 自由能的变化; ΔG^\ominus 为标准状态时吉布斯自由能的变化; n 为电子转移数; E 为电池电动势; F 为法拉第常数; E^\ominus 为标准状态时电池电动势。标准状态是指 25℃, 反应物和产物的活度为单位活度的状态。

对于任意给定的一个电极, 其电极反应可表示为:



其平衡电极电势可采用标准氢电极测量得到, 也可通过计算得到, 计算式为:

$$z_e = z^\ominus + \frac{RT}{zF} \ln \frac{a_O}{a_R} \quad (2-4)$$

式中, z_e 为平衡电极电势; z 为电子转移数; a_O 为氧化态粒子的活度; a_R 为还原态粒子的活度。

式(2-4)是著名的能斯特 (Nernst) 方程。它给出了电极的平衡电极电势与氧化态和还原态粒子的活度以及温度的关系。

2.2.2 VRLA 蓄电池的充放电反应

一个充电状态的 VRLA 电池为什么能释放出电能？和所有的电池一样，是由于正电的电势高，负电的电势低，当正、负极通过外电路连通时，带负电的电子会自发地从电势低的负极向电势高的正极流动，电子的定向流动形成电流，电流经过用电器做功，电能转化为机械能、热能等。而且正、负极的电势通过电极反应维持，产生持续的电流，如图 2-3 所示。

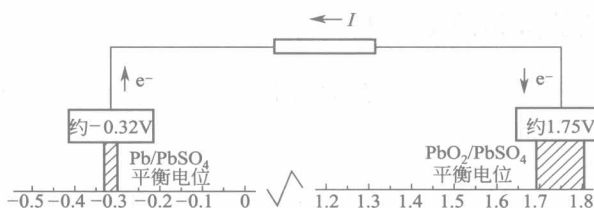
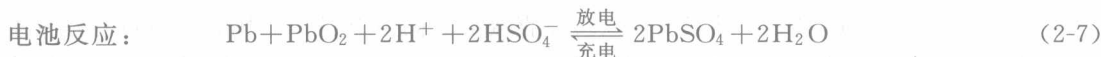
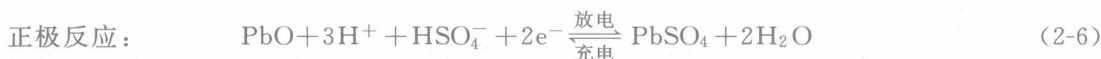


图 2-3 VRLA 电池的放电反应与正、负极电势 (vs. SHE)

铅酸蓄电池的两个电极反应如下。



由于放电时，正、负极都生成 PbSO₄，这就是 1882 年 Glandstone 和 Tribe 解释铅酸蓄电池成流反应的著名“双极硫酸盐化”理论，至今仍广为应用，图 2-4 为铅酸蓄电池的充、放电反应示意。

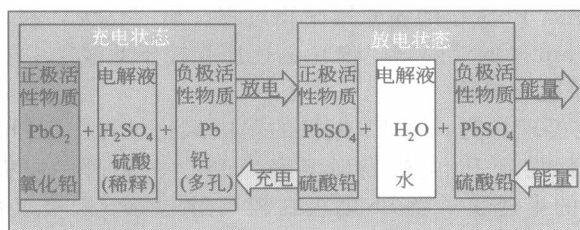


图 2-4 铅酸蓄电池的充、放电反应示意

根据式(2-5)得负极的平衡电极电势：

$$z_{\text{PbSO}_4/\text{Pb}} = z_{\text{PbSO}_4/\text{Pb}}^\ominus + \frac{RT}{2F} \ln \frac{a_{\text{H}^+}}{a_{\text{HSO}_4^-}} \quad z_{\text{PbSO}_4/\text{Pb}}^\ominus = -0.300\text{V} \quad (2-8)$$

根据式(2-6)得正极的平衡电极电势：

$$z_{\text{PbO}_2/\text{PbSO}_4} = z_{\text{PbO}_2/\text{PbSO}_4}^\ominus + \frac{RT}{2F} \ln \frac{a_{\text{H}^+}^3 a_{\text{HSO}_4^-}}{a_{\text{H}_2\text{O}}^2} \quad z_{\text{PbO}_2/\text{PbSO}_4}^\ominus = 1.655\text{V} \quad (2-9)$$

将式(2-9)、式(2-8)两式相减就等于电池的电动势 E ：

$$\begin{aligned} E &= z_{\text{PbO}_2/\text{PbSO}_4}^\ominus - z_{\text{PbSO}_4/\text{Pb}}^\ominus + \frac{RT}{2F} \ln \frac{a_{\text{H}^+}^3 a_{\text{HSO}_4^-}}{a_{\text{H}_2\text{O}}^2} - \frac{RT}{2F} \ln \frac{a_{\text{H}^+}}{a_{\text{HSO}_4^-}} \\ &= z_{\text{PbO}_2/\text{PbSO}_4}^\ominus - z_{\text{PbSO}_4/\text{Pb}}^\ominus + \frac{RT}{F} \ln \frac{a_{\text{H}^+} a_{\text{HSO}_4^-}}{a_{\text{H}_2\text{O}}} \end{aligned}$$

$$= z_{\text{PbO}_2/\text{PbSO}_4} \ominus - z_{\text{PbSO}_4/\text{Pb}} \ominus + \frac{RT}{F} \ln \frac{a_{\text{H}_2\text{SO}_4}}{a_{\text{H}_2\text{O}}} \quad (2-10)$$

由式(2-10)可以看出,除了影响 $z_{\text{PbO}_2/\text{PbSO}_4} \ominus$ 、 $z_{\text{PbSO}_4/\text{Pb}} \ominus$ 的一些因素影响电动势之外,电池的电动势随硫酸活度的增加而增大。

以上反应只是给出了 VRLA 电池充、放电反应的结果。事实上,在充、放电过程中,整个反应的过程要复杂得多,下面分别简单介绍正、负极的反应机理。

2.2.3 VRLA 蓄电池的负极反应机理

关于负极反应机理,不同的研究者得到的结果不同,可归纳出三个机理,其中溶解沉淀和固相反应机理得到比较一致的认可。

2.2.3.1 溶解沉淀机理

溶解沉淀机理认为,负极的放电过程是:当负极的电极电势超过 Pb/PbSO₄ 的平衡电极电势时,Pb 首先溶解为 Pb²⁺ 或可溶的质点 Pb(II),它们借助扩散方式离开电极表面,随即遇到 HSO₄⁻。当浓度超过 PbSO₄ 溶度积时,发生 PbSO₄ 沉淀(在扩散层内发生),形成 PbSO₄ 晶核,然后是 PbSO₄ 的三维生长。

充电时,PbSO₄ 需先溶解成 Pb²⁺ 和 SO₄²⁻,Pb²⁺ 接受外电路的电子还原为 Pb。

2.2.3.2 固相反应机理

固相反应机理认为,对于负极的放电反应,当放电电势超过某一数值时(超过固相成核过电势),发生固相反应,SO₄²⁻ 与 Pb 表面碰撞直接形成固态 PbSO₄。固相反应过程是发生在较高过电势下,PbSO₄ 的成核直接发生在铅表面上,随后 PbSO₄ 层以二维或三维方式生长,直到 Pb 表面上完全被 PbSO₄ 覆盖。

与溶解沉淀机理相比较,固相反应机理主要发生在较高过电势下,而溶解沉淀机理主要是在较低过电势下发生。

对于负极的充电过程,PbSO₄ 的还原属固相过程。研究认为,在 PbSO₄ 晶粒与其表层已还原的 Pb 晶粒之间有 5nm 厚的液膜,PbSO₄ 的还原受控于此液层中 Pb²⁺ 的扩散。

2.2.3.3 固相反应-溶解沉淀机理

固相反应-溶解沉淀机理认为,在 Pb 电极的阳极氧化过程中,PbSO₄ 的形成是固相反应的成核和生长过程同时伴随着 Pb 电极表面溶解为 Pb²⁺ 的过程。阳极氧化形成的 PbSO₄ 层是一个具有离子选择性的半透膜。当 Pb 电极在较高过电势下阳极氧化时,所形成的 PbSO₄ 层只允许 Pb²⁺ 以及半径更小的 H⁺ 和 OH⁻ 通过,而不允许 SO₄²⁻ 通过。Pb²⁺ 电迁移和扩散通过 PbSO₄ 微孔,与 HSO₄⁻ 或 SO₄²⁻ 相遇在电极表面,沉淀出 PbSO₄。

2.2.4 VRLA 蓄电池的正极反应机理

虽然许多学者对铅酸蓄电池正极的充、放电反应[式(2-6)]的过程进行了研究,但由于 PbSO₄/PbO₂ 电极是一种多相结构,正极在循环过程中的活性物质结构的变化、板栅的腐蚀等变得非常复杂,因此正极反应存在不同的机理。

2.2.4.1 胶体结构上的 PbO₂ 形成机理

PbSO₄/PbO₂ 电极的胶体结构理论认为,正极活性物质的最小单元为 PbO₂ 颗粒,而不是 PbO₂ 晶体,这种 PbO₂ 颗粒是由 α-PbO₂ 和 β-PbO₂ 晶体及周围的水化带组成的,如图 2-5 所示。而水化带是由 PbO(OH)₂ 构成的,具有链状结构,是一



图 2-5 正极活性物质的微观结构模型