



汽车先进技术译丛  
新能源汽车系列

 Springer

# 锂离子电池手册

## Handbuch Lithium-Ionen-Batterien

[德] 赖纳·科特豪尔 (Reiner Korthauer) 主编  
陈晨 廖帆 闫小峰 胡伟 余长松 译



汽车先进技术译丛 新能源汽车系列

# 锂离子电池手册

[德] 赖纳·科特豪尔 (Reiner Korthauer) 主编

陈 晨 廖 帆 闫小峰 胡 伟 余长松 译

机械工业出版社

本手册介绍的锂离子电池是一种非常重要的能量存储类型，并与各行各业密切相关。由于锂离子电池快速的能量转化能力、可分体式的安装、良好的可扩展性和广泛的使用范围（包括可移动设备领域和固定设备领域），使得锂离子电池在各个行业都发挥着重要作用。这本书不仅是一本详细描述锂离子电池技术方面的手册，还对电池生产、回收、标准化、电气和化学安全方面进行了阐述，这些内容对今后新能源系统的全面建立是非常有意义的。本书适合新能源电池产业技术人员、新能源汽车行业技术人员阅读使用，也可供大专院校相关专业师生阅读参考。

Translation from German language edition:

Handbuch Lithium – Ionen – Batterien

edited by Reiner Korthauer

Copyright © 2013 Springer – Verlag GmbH Berlin Heidelberg.

Springer Berlin Heidelberg is a part of Springer Science + Business Media .

All Rights Reserved.

版权所有，侵权必究。

This title is published in China by China Machine Press with license from Springer. This edition is authorized for sale in China only, excluding Hong Kong SAR, Macao SAR and Taiwan. Unauthorized export of this edition is a violation of the Copyright Act. Violation of this Law is subject to Civil and Criminal Penalties. 本书中文简体版由 Springer 授权机械工业出版社在中国境内（不包括香港、澳门特别行政区以及台湾地区）出版与发行。未经许可之出口，视为违反著作权法，将受法律之制裁。

北京市版权局著作权合同登记 图字：01 - 2016 - 3799。

## 图书在版编目(CIP)数据

锂离子电池手册/(德)赖纳·科特豪尔(Reiner Korthauer)主编；陈晨等译。—北京：机械工业出版社，2018.5

(汽车先进技术译丛·新能源汽车系列)

书名原文：Handbuch Lithium – Ionen – Batterien

ISBN 978-7-111-59536-6

I. ①锂… II. ①赖… ②陈… III. ①电动汽车 – 锂离子电池 – 手册  
IV. ①U469.72 - 62

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2018) 第 062166 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：孙鹏 责任编辑：孙鹏

责任校对：刘志文 封面设计：鞠杨

责任印制：常天培

涿州市京南印刷厂印刷

2018 年 5 月第 1 版第 1 次印刷

169mm×239mm · 21.5 印张 · 3 插页 · 430 千字

0001-2500 册

标准书号：ISBN 978-7-111-59536-6

定价：180.00 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

服务咨询热线：010 - 88361066

机工官网：[www.cmpbook.com](http://www.cmpbook.com)

读者购书热线：010 - 68326294

机工官博：[weibo.com/cmp1952](http://weibo.com/cmp1952)

010 - 88379203

金书网：[www.golden-book.com](http://www.golden-book.com)

封面无防伪标均为盗版

教育服务网：[www.cmpedu.com](http://www.cmpedu.com)

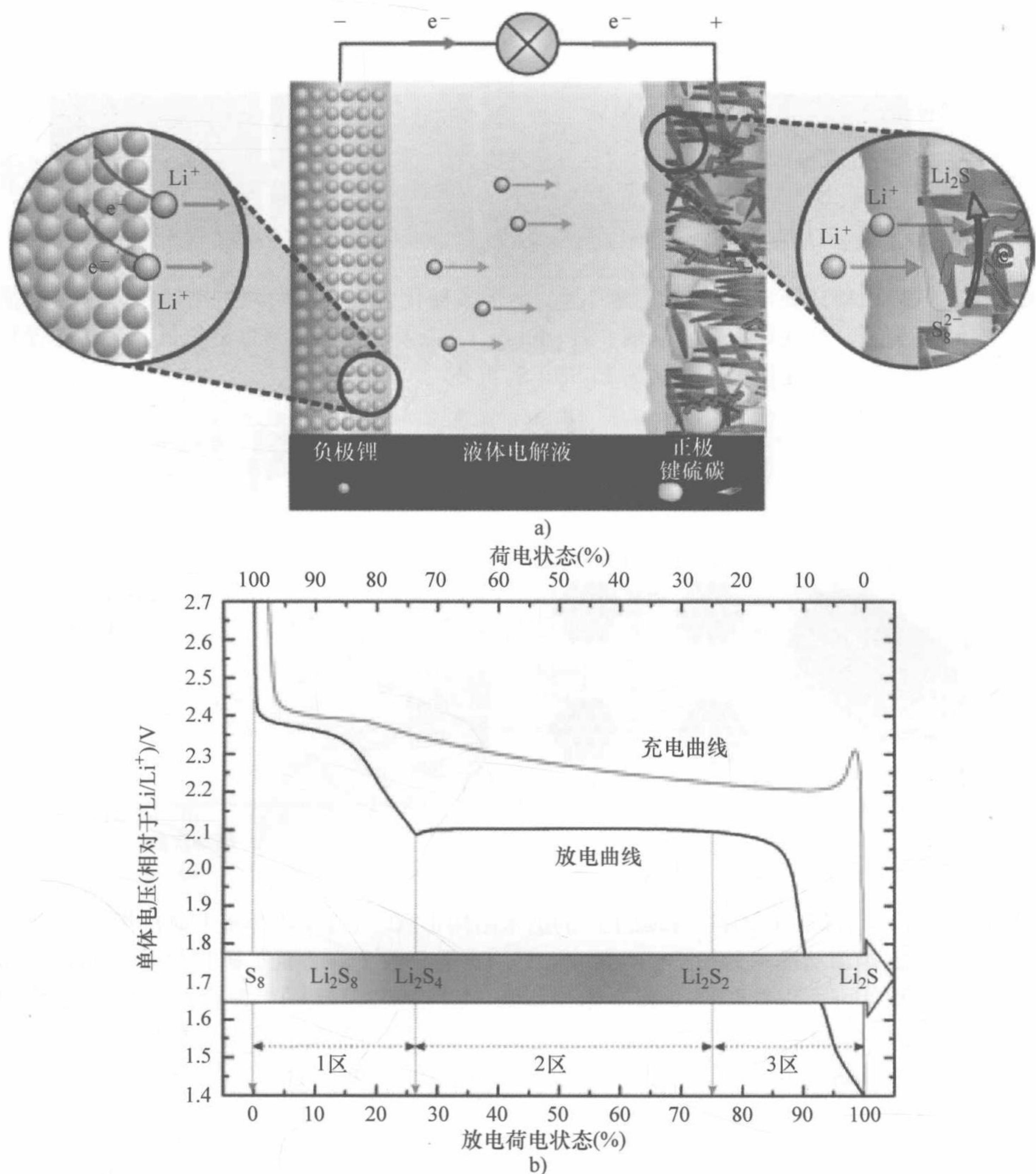


图 16.2 a) 锂硫单体的示意结构图。金属锂用作负极材料。正极由硫和碳的颗粒组成，通过键形成稳定机理 b) 锂硫单体经典电压曲线（放电曲线 / 充电曲线）

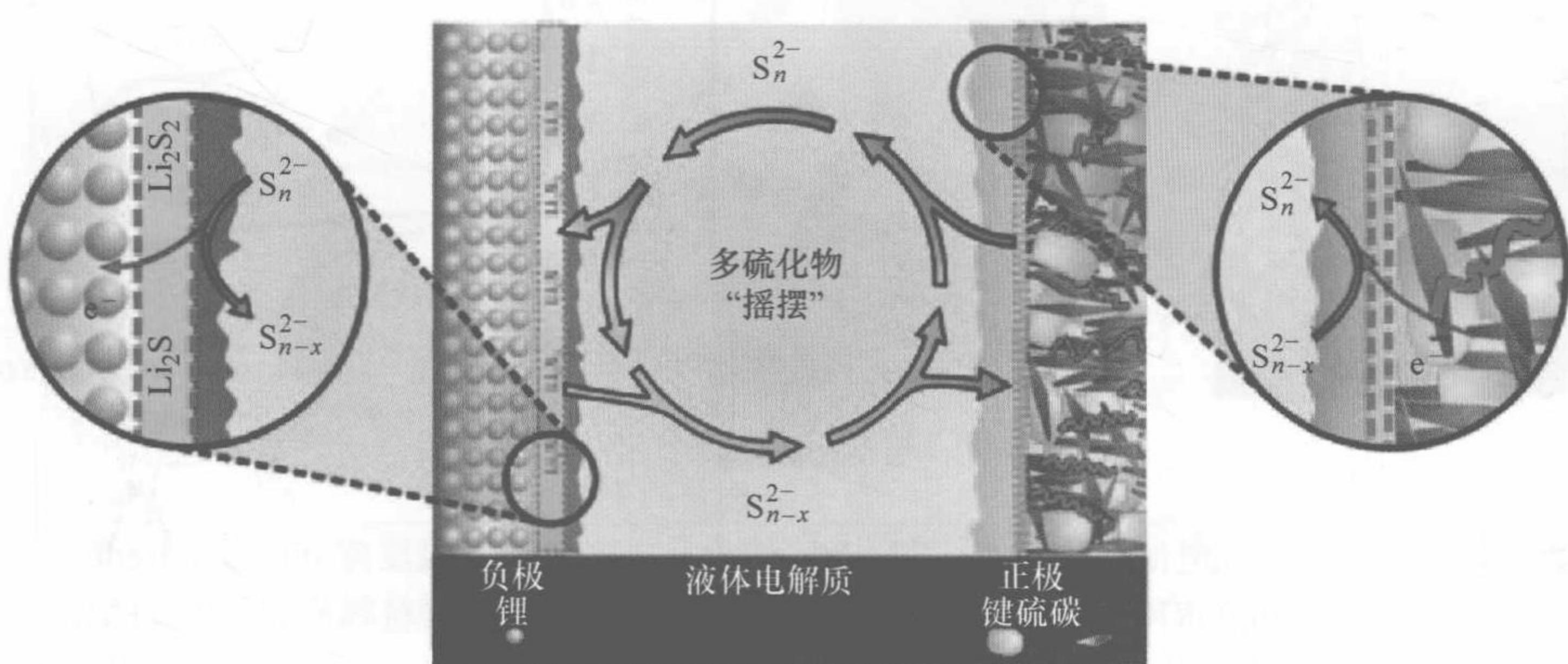


图 16.3 首先在一个玻璃盒中将锂硫电池放电。随着反应开始，正极中硫和锂形成可溶性硫化物，朝着负极扩散，详见 16.3 节摇摆机制

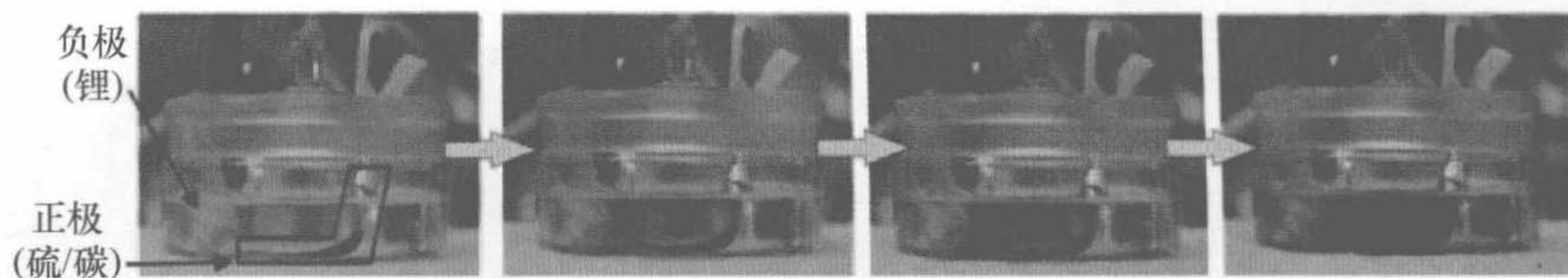


图 16.4 锂硫单体充电过程的摇摆机制。由于多硫化合物在电解液的溶解性，正极会损失硫，这就导致容量衰减（“Fading”），以及最终单体寿命的降低。在单体循环过程中产生在正负极表面的  $\text{Li}_2\text{S}/\text{Li}_2\text{S}_2$  沉积

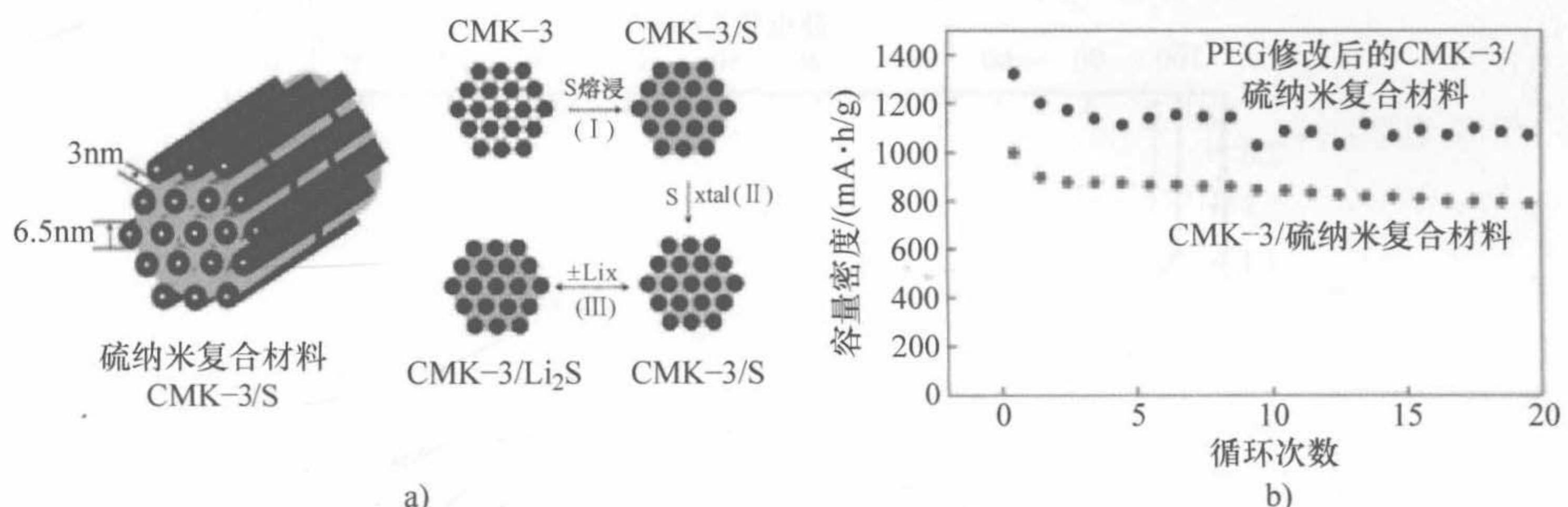


图 16.5 a) 介孔碳 (CMK3) 和硫生产的纳米结构正极。（I）液体硫和碳的熔浸。（II）硫冷却结晶（30% CMK-3/70% 硫，质量分数）。（III）碳提供足够的自由体积，可用以补偿产生  $\text{Li}_2\text{S}$  体积膨胀。b) CMK-3/ 硫纳米复合材料和 PEG 修改后的 CMK-3/ 硫纳米复合材料的循环稳定性。麦克米伦出版公司 (Macmillan Publishers Ltd) 转载并许可修改：Nature Materials [11]，copyright (2009)

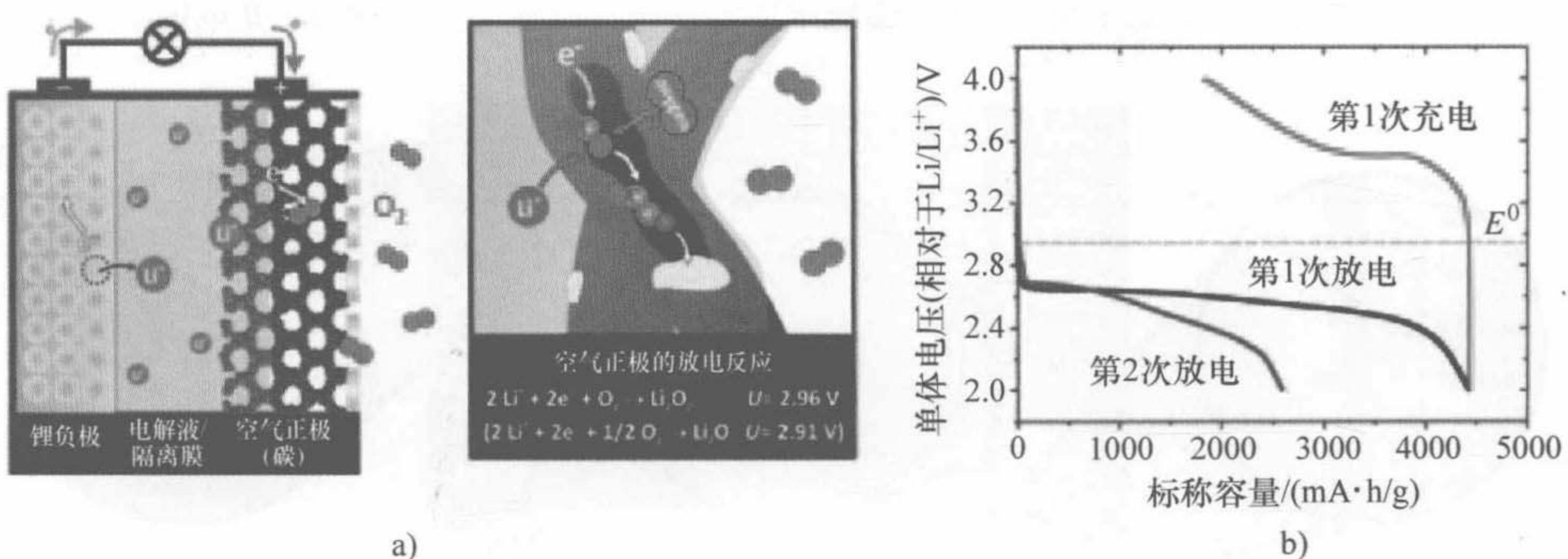


图 16.6 a) 锂空气电池结构示意图和  $\text{Li}_2\text{O}_2$  作为放电产物的电极反应 (Oxygen Reduction Reaction, ORR) b) 经典充放电曲线。标称容量所用碳材料质量。热力学计算得出的电压为  $E^\circ = 2.96\text{ V}$

# 序

1780 年，意大利的物理学家亚历山德罗·伏打伯爵（Alessandro Volta）第一次利用“伏打堆”生成了稳定电流。这是一种利用金属铜、锌和电解质构成的电池。他制作的“伏打堆”被公认为第一个通过可存储的电化学能源生成电流，而不是通过摩擦生电来生成电流的方式。到了 1802 年，化学家威廉·克鲁克香克（William Cruickshank）发明了槽电池。槽电池是首种进入量产的电池。从那时开始，电能的利用就与开发和使用电化学储能设备密不可分。今天，我们已经习以为常地将电池以不同的形式应用于各个领域，无论是小仪器还是大设备。

近年，在公共视线中能量存储技术日渐成为大家研究的中心。全球范围内，能源供应向可再生能源转换的意义日趋重大。德国决定到 2022 年完全从核能发电脱离出来。届时，电网的很大一部分电能将由可再生能源发电提供。这同时也意味着，人们需要有足够大容量的中间存储设备稳定电网才能有效利用这些大波动的能量。也就是说，集成的能源储存系统以及分布式智能网络的集成技术将发挥关键作用。到 2030 年，全球在这个领域的投资将超过 3000 亿欧元。

本手册介绍的锂离子电池是一种非常重要的能量存储类型，并与各行各业密切相关。由于锂离子电池快速的能量转化能力、可分体式的安装、良好的可扩展性和广泛的使用范围（在可移动设备领域和固定设备领域都广泛应用），使得锂离子电池在各个行业都发挥着重要作用。

锂离子电池被认为是未来电动汽车最重要的系统。特别是由于锂电池的高能量密度，也似乎只有锂电池能够让长续航里程的电动汽车成为可能。在这种事实情况下，电池的增值份额达到整车的 40%，我们有足够的理由对锂离子电池进行非常深入的研究，从而确保最大份额的利润空间和就业岗位。德国国家电动交通平台（NPE）的专家们于 2011 年在向德国总理默克尔的报告中提到德国在电池技术的研究上有大量的迫切需求。他们也认为，德国国内以及德国企业在电池单体、电池组以及在整个电池产业链的附加值建立上都能够实现全球技术领先地位，并提出一个双重战略的建议：优化现有解决方案和平行研究下一代的电池技术。

为了实现无排放出行，社会上各种形式的电动汽车都是一个重要里程碑。电动汽车不仅消耗“绿色电能”，同时也可以把“绿色电能”馈入电网，通过电动汽车的电池来平衡电网的能量。当电动汽车在运动状态下，电池提供能量输出让车辆运动。在车辆静止并连接电线的情况下就可以实现双向工作，当电网需要的时候，它们可以馈入一些电能来满足电网的迫切需要。

另外，固定应用环境下运行的锂离子电池是能源网络改造成功的一个关键组成

部分。德国研发工作者的首要目标是让德国成为在电化学领域领先的国家，与此同时在大规模生产安全和低成本的电池系统方面成为全球的引领者。

这本书不仅是一本详细描述锂离子电池技术方面的手册，还对电池生产、回收、标准化、电气和化学安全方面进行了阐述，这些内容对今后新能源系统的全面建立是非常有意义的。

孔翰宁

德国国家电动交通平台指导委员会行业主席

# 前　　言

没有电池的生活在当今世界是难以想象的。各种形式的电能储存早已经是当今日常生活中不可或缺的一部分。如果没有超过百年历史的电池技术作为支撑，笔记本电脑、智能手机和平板电脑等的成功都将不复存在。事实上，有很多种方法可以储存能源，但只有一种方式是消费者所期望的，那就是可反复充电的电池，并且放电和充电的工作只需要简单的操作就能够完成。严格意义上讲，电池并不是电能存储器，而是一种电化学能量的转换器。它的发展在过去几十年并非一帆风顺。

电池的历史，无论是作为初级或次级元件，现今也无法考证最初发明的来源。可以肯定的是，1800年前后由伏打（1745—1827）发明了“伏打堆”。约65年后，大约在1866年，由勒克朗谢（1839—1882）公布了一篇关于初级元件的专利，即所谓的勒克朗谢元件。该元件的阳极为锌，阴极为石墨，电解质为氯化铵，在阴极与电解质的交界面使用了二氧化锰涂层。随后，加斯纳（1855—1942）进一步优化了这套系统，最终由施密特（1868—1948）在1901年推出了第一款基于碳锌材料的干电池。

电池的进一步发展，无论是作为主要还是次要元素，一直以来都是比较缓慢的。在比能量和比功率的提升上没有出现很大的突破。然而，电池技术和化学特性不断发展：高循环稳定性，高安全性，完全免维修都是当今几乎所有电池系统的基本要求。

20世纪70年代初开始了一个新的时代。慕尼黑工业大学出现了一个全新的电池系统的想法，即用可逆的碱金属离子嵌入到阳极为碳和阴极为氧化物的锂电池。经历了数年发展后，索尼公司于1991年在交通领域推出了第一款商业化的锂电池。锂电池不断发展，特别是在新材料方面，它必然走向最终的成功。

如今我们正面临新的挑战：移动设备和能源供应（能量转换）的模式转变需要新的能量存储设备，它必须具备高性价比、安全、低维护成本、重量轻等特点。这些特点在某些方面相互矛盾也很难同时全部得到满足。这意味着，在研发以及在工业领域面临着巨大的压力，需要通过新技术的发展来接近这个目标。最近几年，在研发领域的活动的确有所增加，包括在大学和研究机构下所建立的新机构，但他们是否足够，还需要时间才能告诉我们答案。

这本《锂离子电池手册》为能量转换的这种模式转变的成功做出了小小的贡献。54位作者提交的33章，覆盖了一个很宽广的领域，在第一时间对锂离子电池所有相关领域进行了概述：电池单元的化学性质和结构、电池生产，以及在电池系统的应用层面大家最关心的几个主要问题：安全问题、运输问题和电池回收问题。

本手册分为五个部分。第一部分对各类采取电化学方式进行能量储存的电池系统进行了概述。第二部分完整地讲述了锂离子电池的情况，最重要的材料和电池单体的部件都进行了详细的介绍。这些部件包括阴极和阳极的化学材料，以及导电盐和电解质。电池系统由单个模组构成，每个模组又由多个电池单体与必要的机械组件、电气部件构成，这部分内容用了几章来描述。最后以热管理和电池管理系统共同来结束这个部分的讲述。第三部分讲述了电池的生产以及电池制造的设备，以及必要的检测方法。第四部分讲述了电池在其整个生命周期可能会导致的涉及运输、安全、循环利用等的问题。本手册的第五部分讲述了电池在不同领域——电动汽车领域和固定设备领域——的应用情况。

本手册是为想要了解现代电池技术或需求的读者提供指导。它对锂离子电池进行了非常详细的描述，介绍了 20 多年所面临的困难及所获取的知识和经验，给电池的使用者甚至在研发领域的新人介绍这项技术的巨大潜力和可能在研发过程中被卡住的地方。这本手册并非旨在将锂离子电池的诸多技术问题从专业上探索到一个很深的深度，而是在较高的技术水平上对这个产业的特征进行诠释的参考书。

最后，我想说感谢大家对这本书的完成做出的巨大贡献。特别是每个单独章节的所有作者，我的两个秘书 Diederich 女士和 Di Bella 女士以及施普林格出版社的 Hestermann - Beyerle 女士、Kollmar - Thoni 女士和 Stegner 女士。

愿所有使用这本《锂离子电池手册》的读者能从中获得很多重要的信息，给他们的日常工作和学习带来很多阅读的快乐。

赖纳·科特豪尔

法兰克福，2013 年 10 月

## 编 辑 的 话

本手册由德文版《Handbuch Lithium – Ionen – Batterien》翻译而来。这本书由来自德国产学研的 54 位专家共同编写，对涉及锂离子电池的结构、原理、开发、生产、管理、软件、安全、回收、应用等几乎所有方面都由从事相关工作的专家进行了深入浅出的描述，读者必能从中受益！

本书由原任职于德国博世公司、目前任国机智骏汽车有限公司副总裁的胡伟博士推荐，并提前翻译了文前的序、前言和目录，使编辑对本书内容有大致了解，在此特别表示感谢！本书由胡伟博士和任职于德国博世公司的陈晨先生、廖帆女士、闫小峰博士，以及正在德国攻读学位的余长松先生共同翻译。其中，陈晨先生翻译了 8~16 章，廖帆女士翻译了 21~30 章，闫小峰博士翻译了 1~3 章、第 7 章和 17~20 章，胡伟博士翻译了 31~33 章，余长松先生翻译了 4~6 章。他们认真细致而努力的工作，使本书能够高质量地顺利出版，对他们表示感谢！本书在翻译过程中另一位译者因家庭原因中途退出，闫小峰博士在时间极其紧张的情况下，高质量地完成了原分配给另一位译者的 17~20 章的翻译工作，特此致谢！

# 目 录

序

前言

编辑的话

## 第一部分 储能系统/电池系统概述

第1章 储能系统/电池系统概述 .....	3
-----------------------	---

## 第二部分 锂离子电池

第2章 锂离子电池概述 .....	11
第3章 材料和功能 .....	17
第4章 锂离子电池的正极材料 .....	25
第5章 锂离子电池的负极材料 .....	35
第6章 电解质和导电盐 .....	47
第7章 隔离膜 .....	59
第8章 锂离子电池系统的结构 .....	71
第9章 锂离子电池单体 .....	80
第10章 锂电池系统的密封和橡胶部件 .....	90
第11章 传感器和测量技术 .....	98
第12章 继电器、开关、线束和插接件 .....	105
第13章 电池热管理 .....	121
第14章 电池管理系统 .....	130
第15章 软件 .....	139
第16章 电池技术发展趋势 .....	146

## 第三部分 电池生产

第17章 锂离子电池单体的生产流程 .....	163
第18章 锂离子电池单体和电池的生产工艺 .....	176
第19章 电池单体生产工厂的建设 .....	185
第20章 生产制造过程中的检测方法 .....	194

## 第四部分 其他课题

第 21 章 锂离子电池开发、生产和回收的边缘领域 .....	205
第 22 章 锂离子电池开发和应用时的工作安全 .....	207
第 23 章 化学安全保护 .....	215
第 24 章 电气安全保护 .....	227
第 25 章 汽车的功能安全 .....	234
第 26 章 锂离子电池的功能和安全测试 .....	246
第 27 章 锂电池和锂离子电池的运输 .....	257
第 28 章 锂离子电池的回收 .....	265
第 29 章 电池系统生产专业人员的教育和培训 .....	274
第 30 章 锂离子电池安全和性能标准 .....	284

## 第五部分 电池应用

第 31 章 锂离子电池的应用范围 .....	295
第 32 章 电池系统在电动车辆上的应用需求 .....	303
第 33 章 电池系统在固定储能系统上的应用需求 .....	323

# **第一部分 储能系统/电池 系统概述**



# 第1章 储能系统/电池系统概述

Kai – Christian Möller

## 1.1 导言

电化学储能系统将会在未来变得越来越重要，无论是给变得越来越小，运算越来越快的移动通信和计算机提供移动电能，还是给电动工具和电动汽车提供电能，甚至为再生能源提供更大规模的能量储存系统，都会使用到电化学储能系统。本章给大家概括介绍当前最常用的电化学储能系统。首先介绍两种一次系统（一次系统就是不能或者有限可充电的系统）作为入门：一种是用于水溶性电解质的锌电池（阳极材料为锌），另一种是用于非水溶性电解质的锂电池（锂金属为阳性材料），其中还会涉及此类系统的可充电性问题。可充电电池的介绍涵盖从铅酸电池，到镍基或者是钠基的电池，再简短引申至锂离子电池。再加上关于氧化还原流电池和双层电容的介绍，读者会对和锂离子电池互相竞争和互相补充的技术种类有一个比较完整的概念。

## 1.2 一次系统

### 1.2.1 阳极为锌的电池单体

第一个具有技术意义的电池单体算是 1866 年给火车发电报和家用门铃提供电流的勒克朗谢（Leclanché）电池，它和当今继续发展起来的锌碳电池和碱性锰电池用的阳极材料相同，都是使用了锌金属。使用锌金属的一个重要原因是因为它的  $820 \text{ A} \cdot \text{h/kg}$  高电量密度，和在液态电解质里面的高负电压，它的电压为相对于标准

K.-C. Möller (✉)

Projektgruppe Elektrochemische Speicher, Fraunhofer Institut für Chemische Technologie,  
Parkring 6, 85748 Garching, Deutschland  
e-mail: kai-christian.moeller@ict.fraunhofer.de

氢电极 -0.76V。配上褐石（氧化锰， $MnO_2$ ）作为阴极材料，电池单体电压会达到 1.5V。此类电池目前广泛用在尤其是设备电池之内，由于此类电池单体的内阻高，所以它们不能耐强电流。

现在助听器里面主流使用的锌空气电池也是利用了锌的高电量密度的特性，搭配上扩散进入到电池单体里的空气中的氧气，可以实现  $450W \cdot h/kg$  的高能量密度。

只可惜锌金属离析性不佳，导致电化学充电性非常有限。虽然后来经历了长时间的研发努力，可是还是没有成功地将锌的离析性做进一步改善。电力燃料公司（Electrical Fuel Corp.）尝试用过另外一种方式，即把消耗掉的阳极材料通过物理替代方式进行交换，这种电池在 20 世纪 90 年代末在德国邮政的车队测试中被测试过。

## 1.2.2 阳级为锂金属的电池单体

锂是一种完美的阳极材料，它是非常轻的元素，具有  $3862A \cdot h/kg$  的高电量密度，还有相对于标准氢电极非常负的氧化还原电势 -3.05V，由此可以达到超过  $600W \cdot h/kg$  的能量密度。由于锂金属有很强的还原性，以至于不能使用液态电解质，而必须使用以有机溶剂为基础的电解质。和锂金属阳极材料相配的阴极材料有以下几种，绝大多数商业化的锂金属电池使用褐石作为阴极材料，这样的电极材料组合可以达到大约 3V 的电压。这类电池单体常被用于相机和钟表里。另外还有使用特殊阴极材料如氯化亚砜（译者注： $SOCl_2$ ）或二氧化硫（ $FeS_2$ ）的电池单体，被用于电子能量计数器、供暖费用分配器、医疗以及军用领域。有一种阴极材料为二硫化亚铁（ $FeS_2$ ）的新型系统，其电池单体电压为 1.5V，和设备电池的电压相匹配，作为功率更高、更高档的碱性电池替代电池，近几年来已经被应用在照相机和摄影机里。

含金属锂的电池单体一般来说属于不可以充电类的电池单体，因为和金属锌相似，电化学离析出来的锂的晶体结构不适合于再次充放电过程。不仅如此，通过枝晶生长而解析出来的锂会刺破隔离膜，甚至会和阴极接触形成短路，引起燃烧。正是由于此类问题，莫力能源公司（Moli Energy）在 20 世纪 80 年代后期召回其生产的可充电金属锂电池。从此以后业界对此类电池技术持怀疑态度。尽管如此，一家法国公司 Bolloré，还是成功地销售了近两千台汽车，其中使用了  $30kW \cdot h$  的锂金属聚合物电池，电池的阳极材料是金属锂，配上聚合物电解质聚氧乙烯（PEO），这种电解质对枝态结晶体的生长起到了抑制作用。

## 1.3 二次电池

### 1.3.1 铅酸蓄电池

铅酸蓄电池在当前所有重要的电池技术系统中属于最老的可充电蓄电系统。自

从19世纪中叶开始研究，铅酸电池一直不断地经历发展，直至如今的封闭式铅酸电池（阀控式密封铅酸蓄电池，Valve Regulated Lead Acid Batteries，简称VRLA）。铅酸电池使用了平行栏板作为极板，内含铅和二氧化铅作为活性材料，电解质为液态硫酸。铅酸电池的电压在水溶性电池系统中属于相对较高的，可达到约2V。

密封铅酸蓄电池无须维护，最新一代的技术里使用了固态电解质：在铅酸胶体电池里电解质通过添加硅酸（ $\text{SiO}_2$ ）被凝胶化，在AGM（Absorbent Glass Mat，玻璃纤维隔膜）电池中用玻璃丝棉隔膜吸附固定住电解质。

铅酸蓄电池由于铅的重量大（相当于 $259\text{A}\cdot\text{h}/\text{kg}$ ），只能达到 $30\sim40\text{W}\cdot\text{h}/\text{kg}$ 的比能量。虽然其全充全放循环（0—100%的电量）的循环稳定性不高，但是因为具备短时间内可以高电流放电的优良性能，铅酸蓄电池还是优先被用在汽车上作为起动电池。

铅酸蓄电池由于内阻增加而导致老化，老化的主要原因是由于铅的硫酸盐化，即活性物质转化为不导电的、粗大的结晶体硫酸铅（ $\text{PbSO}_4$ ），硫酸铅既会是正极上的，也会是负极上的反应产物。

由于生产成本低，回收性好，铅酸蓄电池到如今还能保持50%以上的电池市场占有率。

### 1.3.2 镍镉电池和镍氢电池

以镍为基础的蓄电池于1990年左右开始进入研发，当时的技术方案有镍铁蓄电池（美国爱迪生）和镍镉电池（瑞典W.Jungner）。这两种蓄电池都使用了氢氧化镍 $\text{NiO(OH)}$ 作为阴极材料和20%的氢氧化钾水溶液作为电解质。

镍铁蓄电池一直只是停留在小众市场的运用中，而镍镉电池则被持续开发，成为一种非常高效的电池系统。金属镉具有很高的比电量，其值为 $477\text{A}\cdot\text{h}/\text{kg}$ ，电池电压为1.2V，因此镍镉电池的比能量可达到 $60\text{W}\cdot\text{h}/\text{kg}$ 。

现代的镍镉、镍氢蓄电池是通过卷绕工艺把活性材料涂在很薄的导电薄膜或导电网格上再卷绕成形生产出来的。非常好的电流负载能力和优良的低温性能（工作温度甚至到 $-40^\circ\text{C}$ ）成就了此类电池出色的特性。

随着欧洲范围内限制使用金属镉，镍镉电池如今只允许在需要大电流的医疗、安全相关的领域以及电动车上使用。

三洋公司1990年把镍镉电池改良成镍氢电池并将其商业化，其中用能吸收氢的镍和稀土金属的合金来替代镉。自从投入市场以来，镍氢电池的比能量已经提高了3倍，达到当今的 $80\text{W}\cdot\text{h}/\text{kg}$ 。

镍镉和镍氢两种蓄电池内部都含有化学过充电和过放电保护机制，因此它们都适用于电池成组而无须复杂的电子设备。

自从镍氢电池在消费电子领域里被锂离子电池挤占市场后，如今绝大多数的镍氢电池用在了混合动力汽车上。