

锂离子电池技术 研究进展与应用

[意] 詹弗兰科·皮斯托亚 (Gianfranco Pistoia) 著
赵瑞瑞 余乐 常毅 陈红雨 译



Lithium-Ion Batteries Advances and Applications



化学工业出版社

Lithium-Ion Batteries

Advances and Applications

锂离子电池技术

研究进展与应用

[意] 詹弗兰科·皮斯托亚 (Gianfranco Pistoia) 著

赵瑞瑞 余乐 常毅 陈红雨 译



化学工业出版社

· 北京 ·

本书共有 25 章,涵盖了从材料到应用,再到回收等锂离子电池相关的全部内容。书中详细介绍了锂离子电池正负极材料、电解液以及功能添加剂、隔膜等相关组件的研究背景,以及近些年来研究进展和发展趋势。并重点评述了将锂离子电池应用于消费电子、电动汽车以及大型固定应用中时,如何实现不同的性能以及电子选项要求。本书还从原理上详细分析了锂离子电池的安全性以及回收等问题,并对锂离子电池未来可用性以及发展趋势进行了评估和说明。

本书可作为锂离子电池相关企业以及高校、科研院所相关科研人员的参考书籍,亦可作为新能源相关专业、材料相关专业等本科生以及研究生的教材。

图书在版编目 (CIP) 数据

锂离子电池技术——研究进展与应用/[意] 詹费兰科·皮斯托亚 (Gianfranco Pistoia) 著; 赵瑞瑞等译. —北京: 化学工业出版社, 2016. 2

书名原文: Lithium-Ion Batteries: Advances and Applications

ISBN 978-7-122-27582-0

I. ①锂… II. ①詹… ②赵… III. ①锂离子电池-研究 IV. ①TM912

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2016) 第 157029 号

Lithium-Ion Batteries: Advances and Applications, 1st edition/by Gianfranco Pistoia

ISBN 978-0-444-59513-3

Copyright © 2014 Elsevier B. V. All rights reserved.

Authorized simplified Chinese translation edition of English Edition jointly published by Chemical Industry Press and Elsevier (Singapore) Pte Ltd, 3 Killiney Road, # 08-01 Winsland House I, Singapore 239519.

Copyright © 2016 by Chemical Industry Press.

All rights reserved.

Published in China by Chemical Industry Press under special arrangement with Elsevier (Singapore) Pte Ltd. This edition is authorized for sale in China only, excluding Hong Kong SAR, Macao 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.

本书中文简体字翻译版由 Elsevier (Singapore) Pte Ltd. 授予化学工业出版社在中国大陆地区 (不包括香港特别行政区、台湾及澳门) 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。

本书封底贴有 Elsevier 防伪标签, 无标签者不得销售。

北京市版权局著作权合同登记号: 01-2015-3947

责任编辑: 成荣霞

文字编辑: 刘志茹

责任校对: 王素芹

装帧设计: 王晓宇

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: 三河市胜利装订厂

787mm×1092mm 1/16 印张 28¼ 彩插 4 字数 737 千字 2017 年 1 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: 188.00 元

版权所有 违者必究

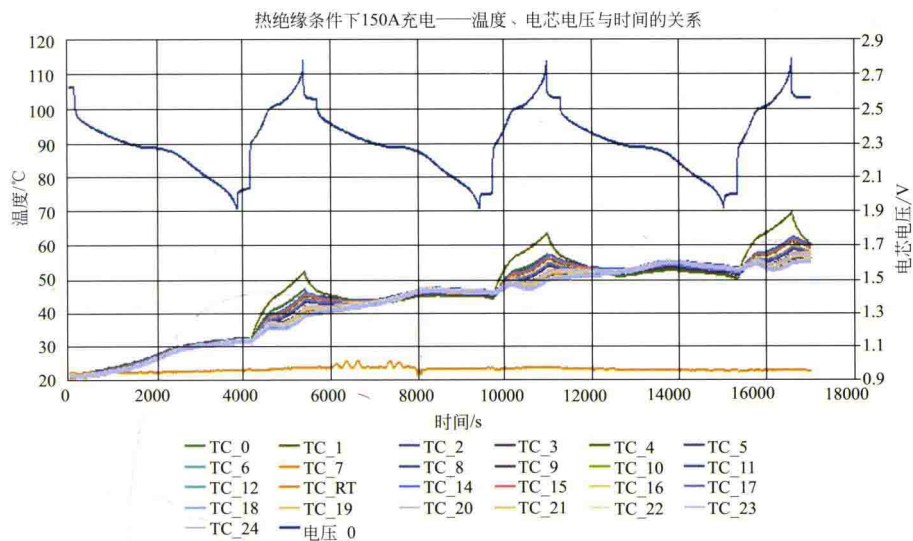


图 3.3 50A · h 电芯在 3C 下重复充电的热响应

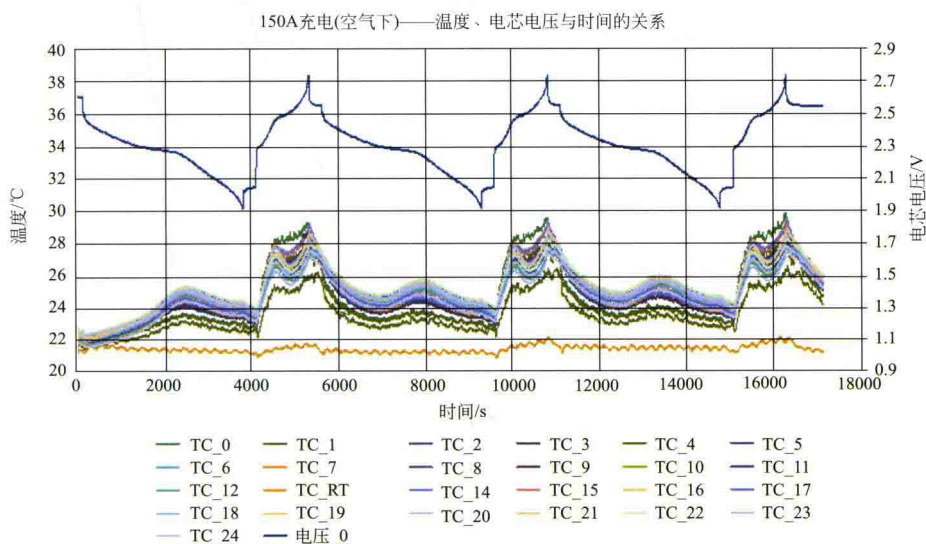


图 3.4 暴露在空气中的 50A · h 电芯在 3C (150A) 下循环充电的热响应

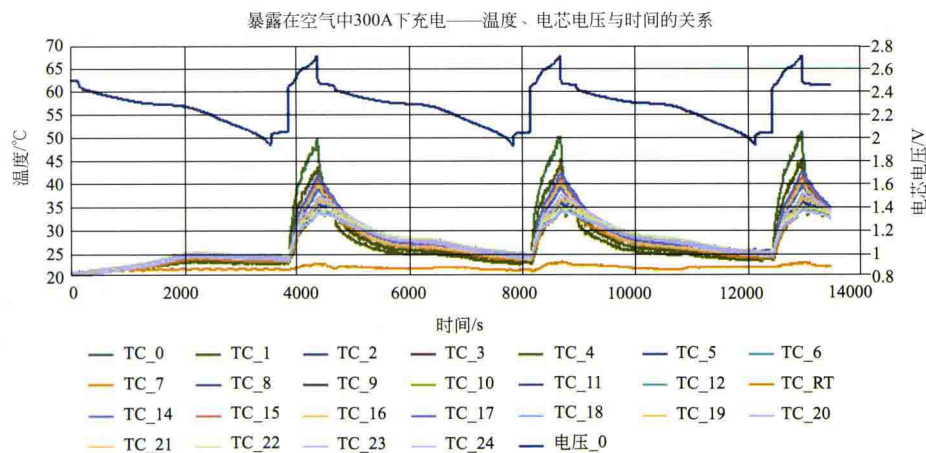


图 3.5 暴露在空气中的 50A · h 电芯在 6C (300A) 下循环充电的热响应

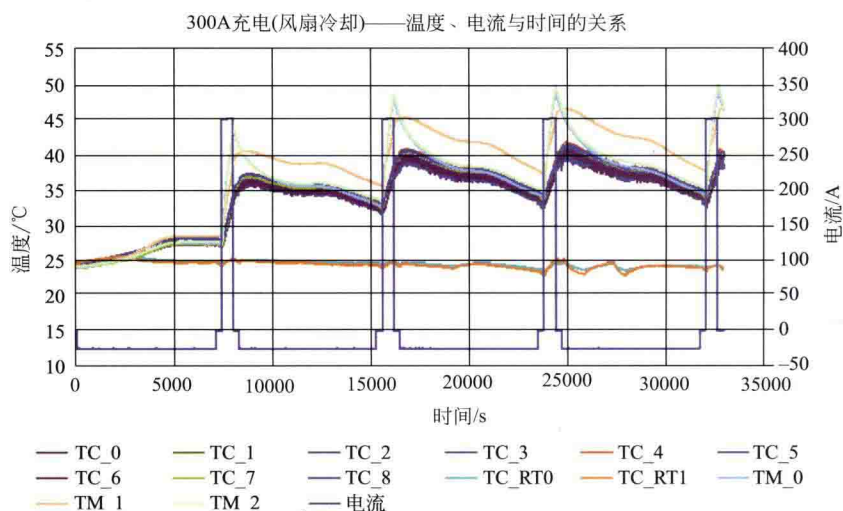


图 3.8 24V 模块在重复 6C, C/2 循环时的温度分布

图 6.7 17kW · h, 60kW PHEV40 放电曲线的等高线在 50%SOC 下其 OCV 为 3.6V, 正极材料成本为 \$30/kg, 负极材料成本为 \$20/kg。这里的质量容量是呈比例的, 假设石墨作为负极 (2.2g/cm³) 以及锂过渡金属氧化物为正极 (4.6g/cm³), 它们都有 33% 的孔隙度以传递电解液

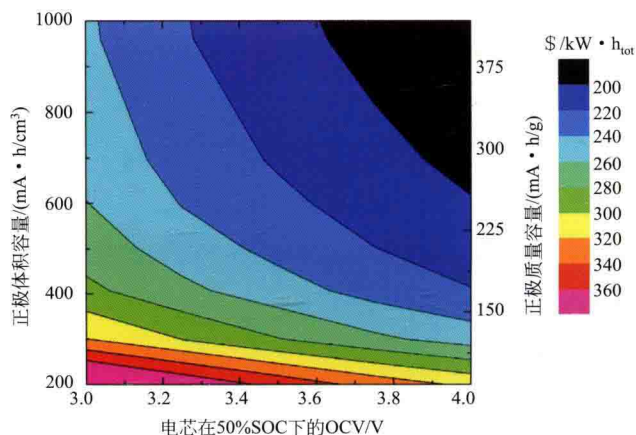
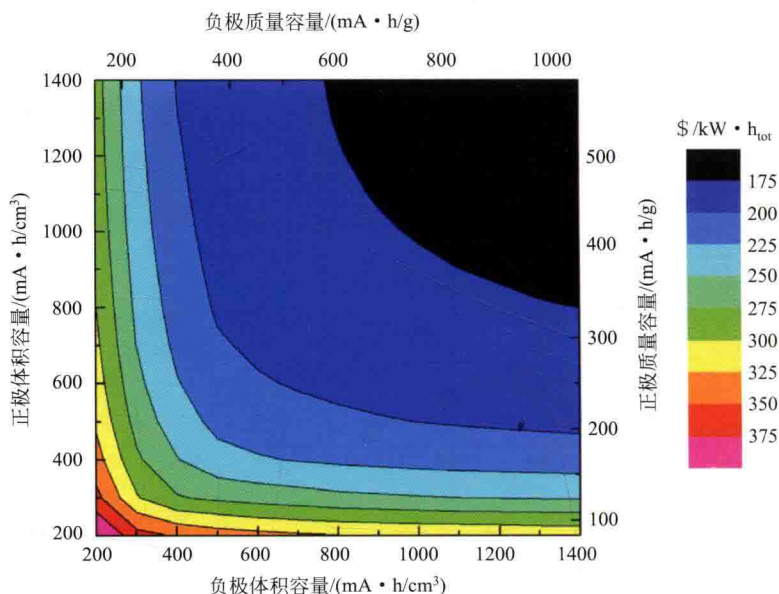


图 6.8 60kW, 17kW · h PHEV40 电池电芯电压和正极材料体积容量在能量单价上的权衡

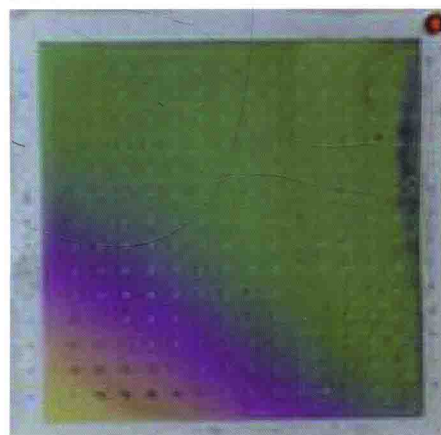


图 12.4 浓度梯度薄膜 LiO_{0.5}-LaO_{1.5}-TiO₂ 采用 HT-PVD 技术沉积在 Si/SiO₂/TiO₂/Pt 衬底上的照片

图 12.9 沿 $\text{LiCoO}_2/\text{Li}_7\text{P}_3\text{S}_{11}$ 界面的 EDX 线分析结果
(a) 无改性层; (b) 有改性层

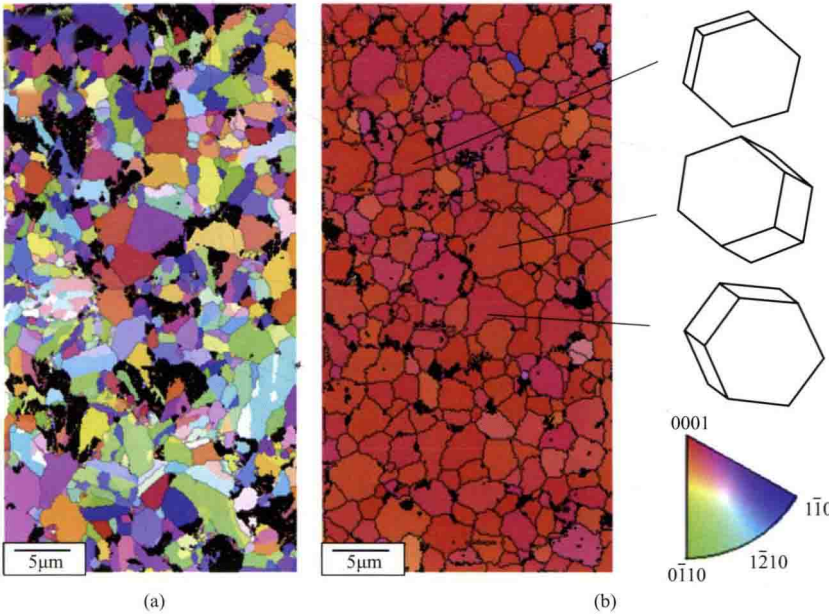
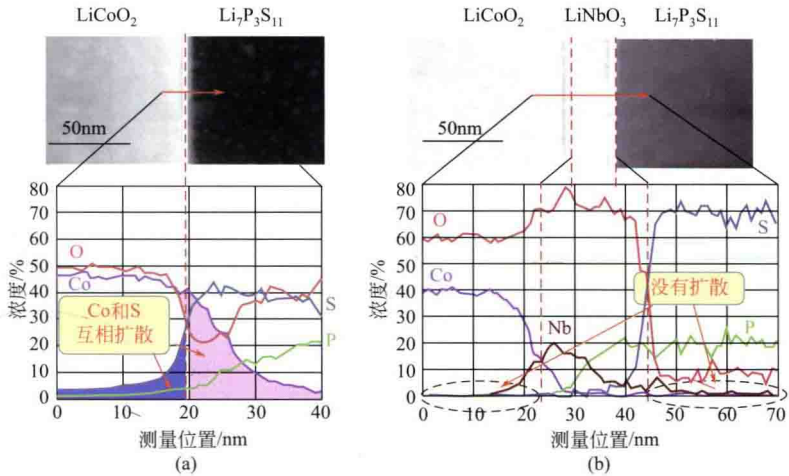


图 12.15 LiCoO_2 活性物质的 EBSD 图
(a) 有强磁场定向控制;
(b) 无强磁场定向控制

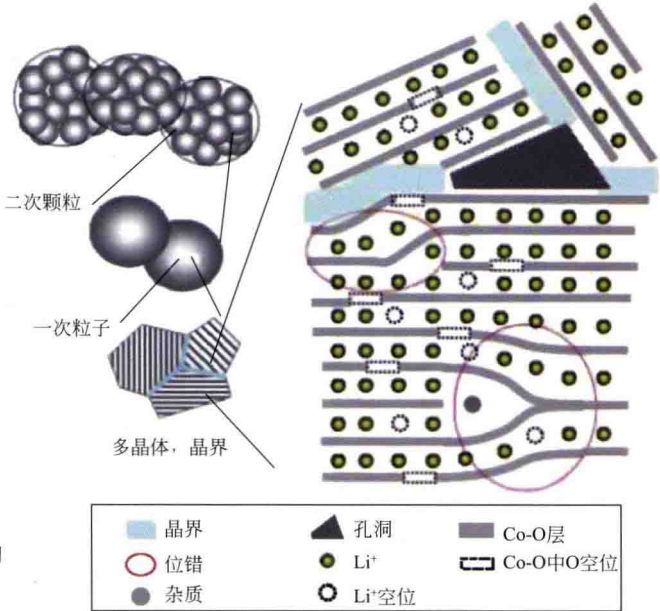


图 12.16 层状结构活性物质的分级图像

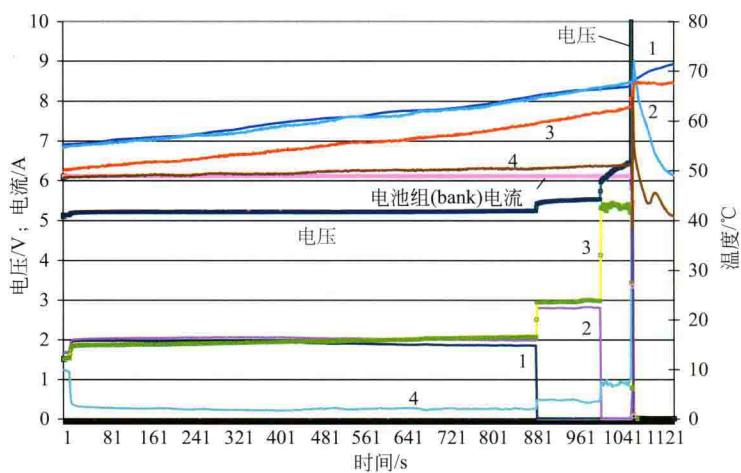


图 17.9 索尼 4P (bank) 锂离子电芯采用 6A 电流、48V 限压进行过充测试

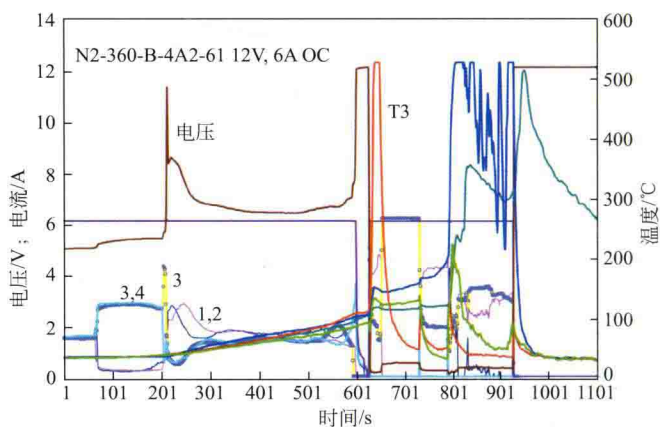


图 17.11 4P 结构索尼锂离子电池的过充测试 (6A, 12V 限压)

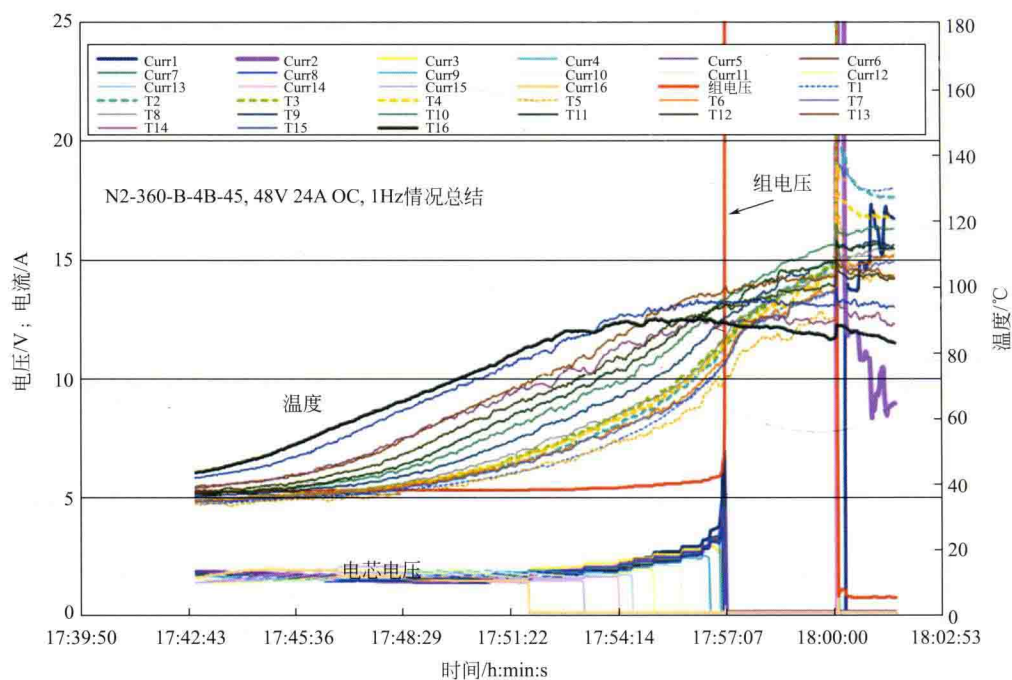


图 17.15 16P 结构电池 (24A 过充测试, 48V 限压)

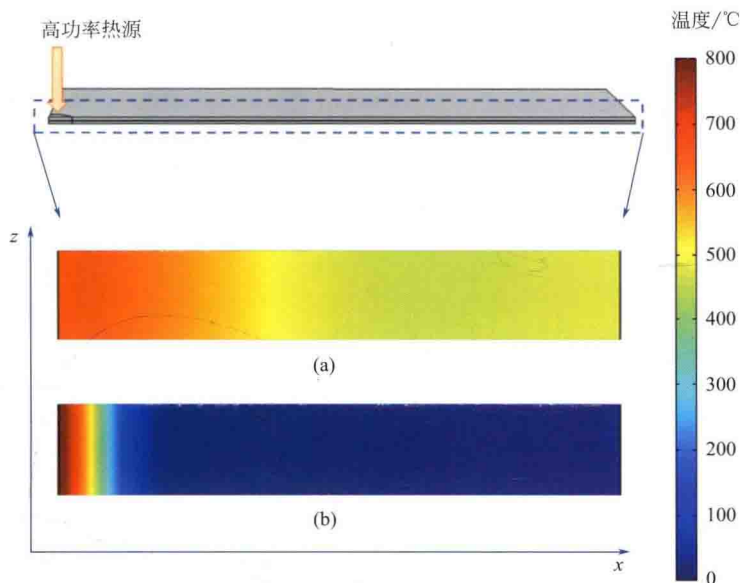


图 18.15 热导率对阳极蔓延的影响

采用两个热导率数值来进行对比，即 (a) $10\text{W}/(\text{m}\cdot\text{K})$ 和 (b) $0.3\text{W}/(\text{m}\cdot\text{K})$ ，热曲线清晰显示低热导率能够更好地控制蔓延，避免热失控

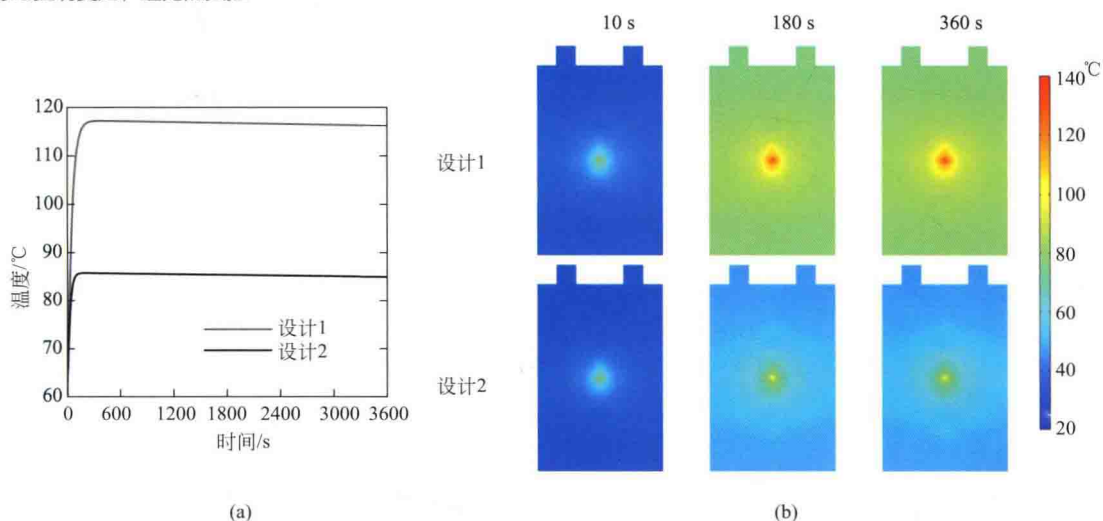


图 18.17 (a) 两种大型电芯设计短路时热响应对比和 (b) 两种电芯设计发生阴极 - 阳极内部短路后在 10s、180s 以及 360s 的温度控制曲线

两种设计的模拟都是在 80%SOC 情况下进行的

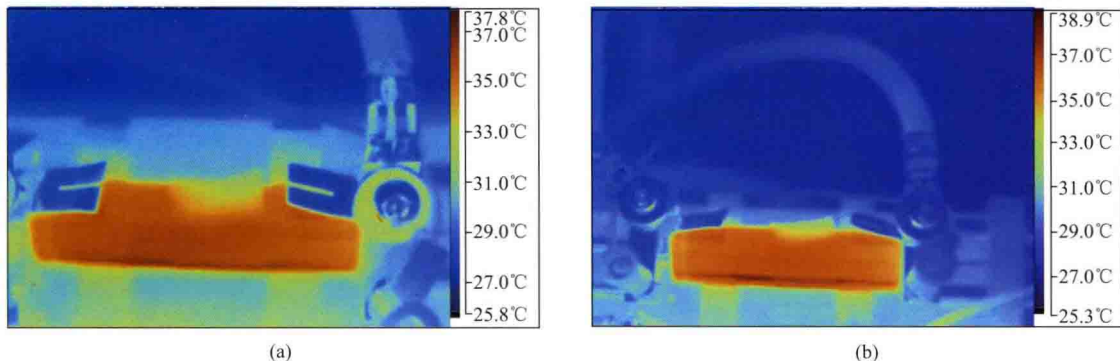


图 19.5 $\text{LiPF}_6/\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 18650 型电池在 50°C 条件下放电的热红外曲线^[170]

(a) 部分放电到 1.2V；(b) 全放电到 1.0V

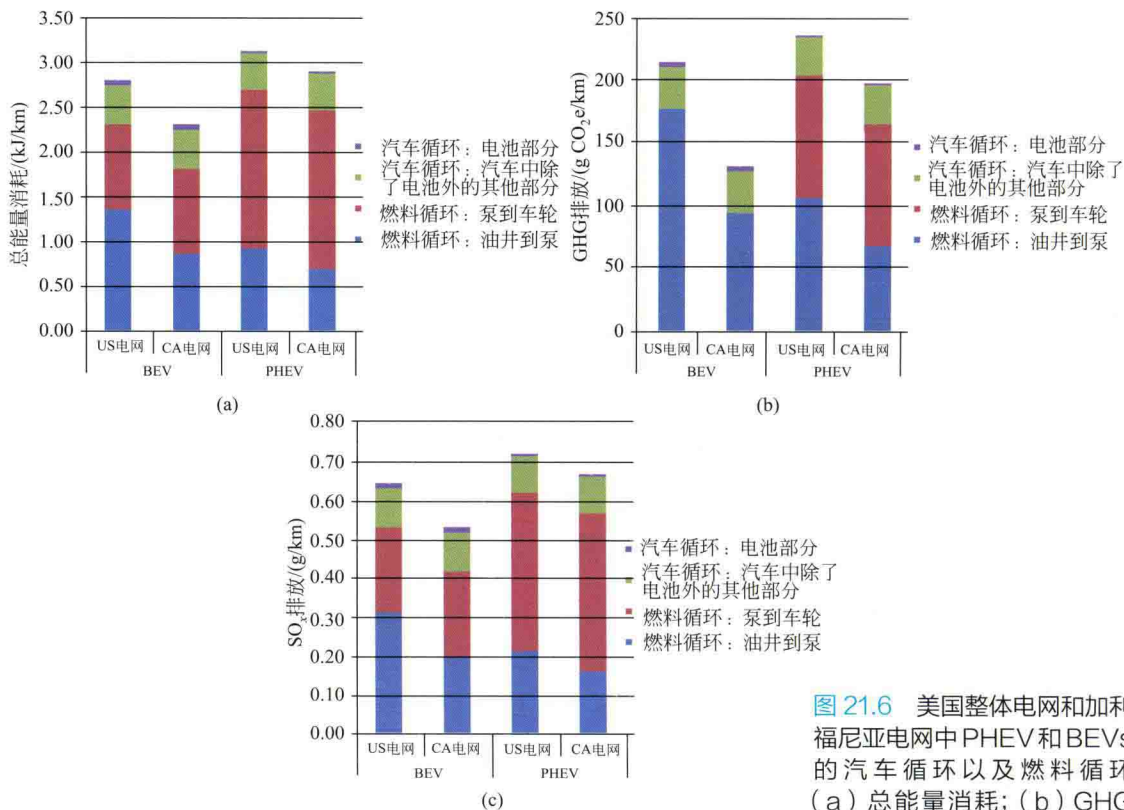


图 21.6 美国整体电网和加利福尼亚电网中PHEV和BEVs的汽车循环以及燃料循环 (a) 总能量消耗; (b) GHG 排放以及 (c) SO_x 排放

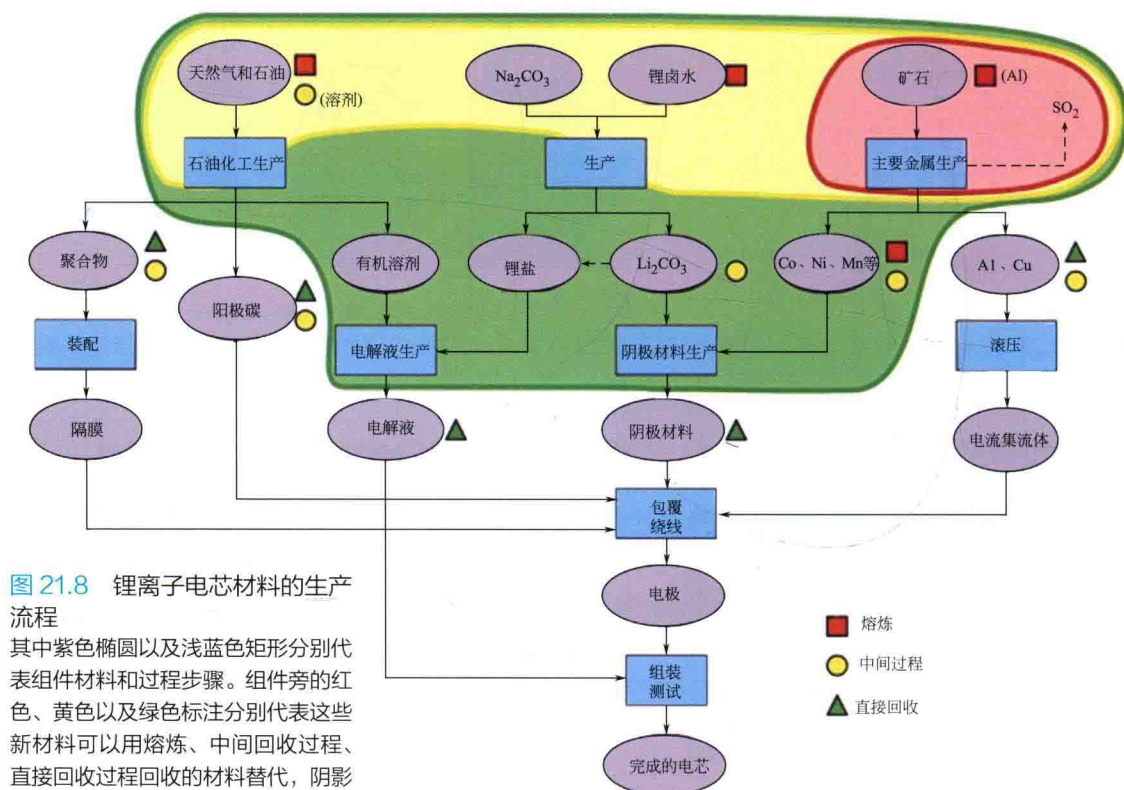


图 21.8 锂离子电池芯材料的生产流程
其中紫色椭圆以及浅蓝色矩形分别代表组件材料和过程步骤。组件旁的红色、黄色以及绿色标注分别代表这些新材料可以用熔炼、中间回收过程、直接回收过程回收的材料替代，阴影部分环绕的部分是指这些步骤可以在备选流中避免的步骤

表 22.3 根据提取难易和国家稳定性而分类的锂储备（单位：吨）

国家	WGI	沉积类型	[20] ^①	[24] ^②	[19]
美国	1.19	卤水	1168920	38000	
智利	1.18	卤水	7099000	7500000	6800000
以色列	0.52	卤水	900000		
芬兰	1.85	结晶花岗岩	6400		13000
加拿大	1.62	结晶花岗岩	187200		151000
澳大利亚	1.59	结晶花岗岩	169650	970000	190000
奥地利	1.56	结晶花岗岩	50000		113000
美国	1.19	结晶花岗岩	1567500		
葡萄牙	0.96	结晶花岗岩	5000	10000	10000
西班牙	0.89	结晶花岗岩			72000
纳米比亚	0.30	结晶花岗岩	5750		
巴西	0.14	结晶花岗岩	42500	64000	50000
阿根廷	-0.27	卤水	1354500	850000	6000000
中国	-0.58	卤水	1777770	3500000	5400000
玻利维亚	-0.55	卤水	2475000		5500000
马里	-0.43	结晶花岗岩	13000		
中国	-0.58	结晶花岗岩	615000		
俄罗斯	-0.75	结晶花岗岩	580000		81000
津巴布韦	-1.58	结晶花岗岩	28350	23000	
刚果	-1.66	结晶花岗岩	1150000		
易提取储备（卤水）	>0	卤水	9167920	7538000	6800000
难提取储备（矿物）	>0	结晶花岗岩	2034000	1044000	599000
危险国家的储备	≤0	卤水和结晶花岗岩	7999370	4373000	16981000
世界		卤水和结晶花岗岩	19195540	12955000	24380000

① 储备量是根据给定的资源数据计算而来，并假设回收率为 45%（卤水）和 50%（结晶花岗岩）。

② 美国地质勘探局只给出了目前生产国的储备数据。

注：根据 WGI 得到政府绩效：WGI>0（稳定国家）；WGI≤0（危险国家）。使用不同颜色来区分稳定国家中易提取的储备（白色），稳定国家难提取的储备（浅灰色），以及危险国家的储备（深灰色）。

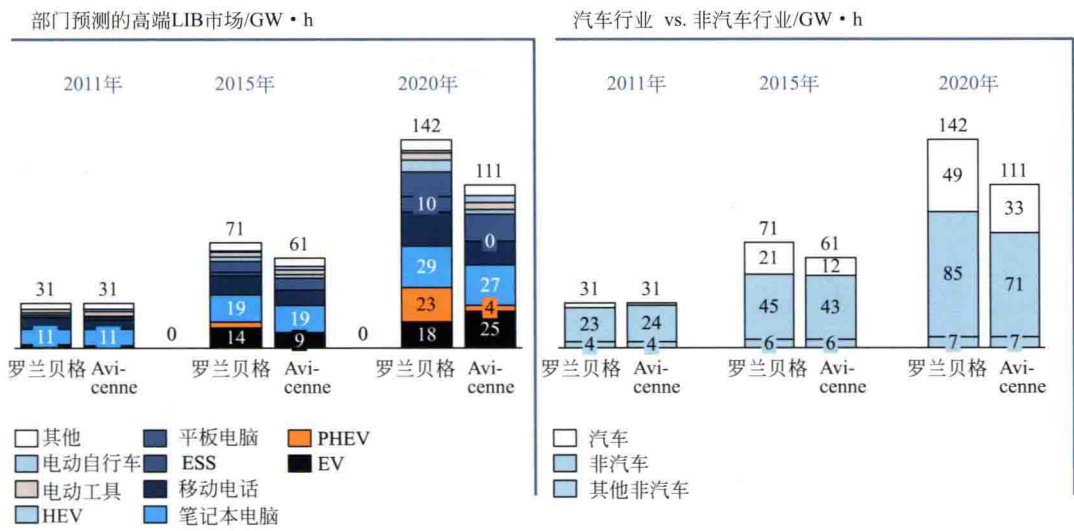


图 24.1 相关部门对高端锂离子电池市场的预测（2011~2020 年）^[1,2]
资料来源：罗兰贝格，LIB 价值链（2012 年）；Avicenne，锂离子电池部门市场研究（2012 年）

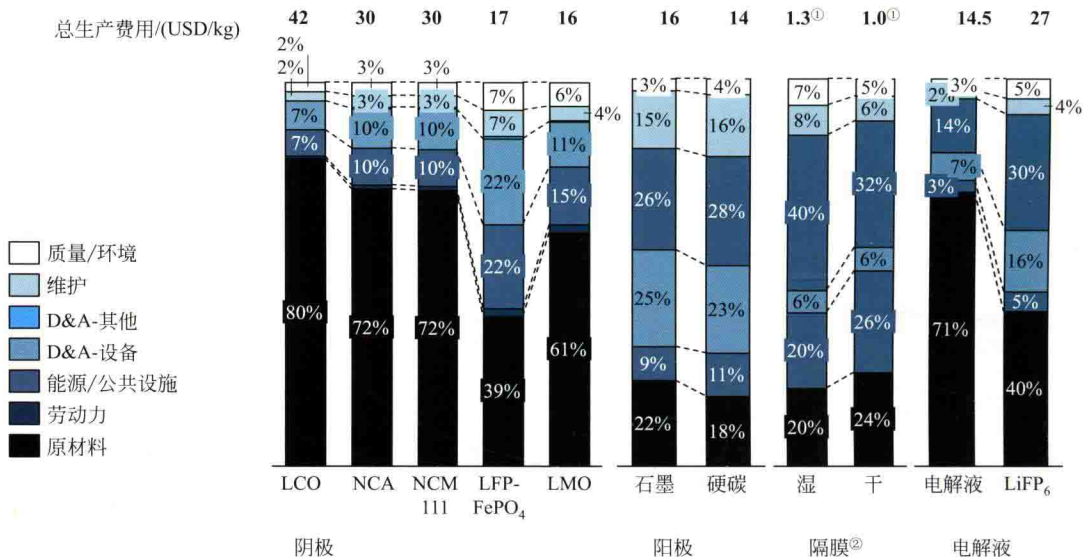


图 24.7 不同材料的成本结构 (总生产成本) (USD/kg), 2011^[1]

资料来源: 罗兰贝格, LIB 价值链 (2012)

① USD/m²; ② 包括外包的隔膜原材料价格

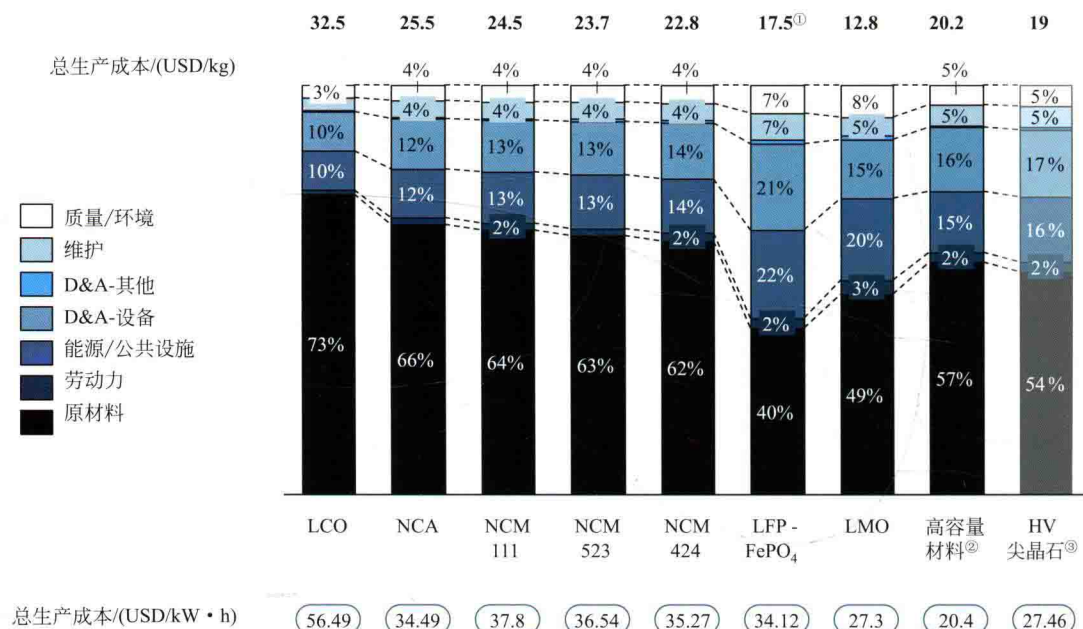


图 24.8 阴极材料的总生产成本 [USD/kg]——2015 年预计成本结构^[1]

资料来源: 罗兰贝格, LIB 价值链 (2012)

① 高质量差异; ② 到 2015 年可用; ③ 到 2020 年可用

本书贡献者

Monzer Al Sakka

Vrije Universiteit Brussel, ETEC-MOBI, Brussel, Belgium

Aadil Benmayza

Department of Chemical and Biological Engineering, Center for Electrochemical Science and Engineering, Illinois Institute of Technology, Chicago, IL, USA

Wolfgang Bernhart

Roland Berger Strategy Consultants GmbH, Stuttgart, Germany

Yannick Borthomieu

Saft, Defence and Space Division, Poitiers Cedex, France

Aviva Brecher

U.S. Department of Transportation (USDOT) Research and Innovative Technology Administration (RITA), Volpe National Transportation Systems Center, Cambridge, MA, USA

Andrew Burke

Institute of Transportation Studies, University of California-Davis, Davis, CA, USA

Aimée Dallaire

Institut de Recherche d'Hydro-Québec, Varennes, QC, Canada

Alessandro Dell'Era

DME—Department of Mechanics and Energy, "Guglielmo Marconi" University, Rome, Italy

Joel Dubé

Institut de Recherche d'Hydro-Québec, Varennes, QC, Canada

Jennifer B. Dunn

Systems Assessment Section, Argonne National Laboratory, Argonne, IL, USA

Ulrich Eberle

Hydrogen & Electric Propulsion Research Strategy, GM Alternative Propulsion Center, Adam Opel AG, Rüsselsheim, HESSE, Germany

Weifeng Fang

Celgard LLC, Charlotte, NC, USA

Daniel D. Friel

Leyden Energy, Fremont, CA, USA

Linda L. Gaines

Center for Transportation Research, Argonne National Laboratory, Argonne, IL, USA

Kevin G. Gallagher

Chemical and Sciences Division, Argonne National Laboratory, Argonne, IL, USA

Karen Galoustov

Institut de Recherche d'Hydro-Québec, Varennes, QC, Canada

Hamid Gualous

LUSAC, Université de Caen Basse Normandie, Rue Louis Aragon, Cherbourg-Octeville, France

Abdelbast Guerfi

Institut de Recherche d'Hydro-Québec, Varennes, QC, Canada

Hideaki Horie

Institute of Industrial Science, The University of Tokyo, Komaba Meguro-ku, Tokyo, Japan
and Nissan Research Center, Nissan Motor Co., Ltd., Japan

Nicholas S. Hudak

Advanced Power Sources Research & Development, Sandia National Laboratories,
Albuquerque, NM, USA

Hideki Iba

Toyota Motor Corporation, Susono, Shizuoka, Japan

Judith Jeevarajan

2101 NASA PKWY, Power Systems Branch, NASA Johnson Space Center, Houston, TX, USA

Christian M. Julien

Laboratoire de Physicochimie des Electrolytes, Colloïdes et Sciences Analytiques (PECSA),
Université Pierre et Marie Curie-Paris 6, Paris, France

Kenza Maher

TUM Create, Singapore, Singapore

Roland Matthé

Global Battery Systems, Gme Electrical Systems, Infotainment & Electrification, Adam Opel
Ag, Rüsselsheim, HESSE, Germany

Alain Mauger

Institut de Minéralogie et de Physique des Milieux Condensés (IMPMC), Université Pierre et
Marie Curie-Paris 6, Paris, France

Fuminori Mizuno

Toyota Research Institute of North America, Ann Arbor, MI, USA

Paul A. Nelson

Chemical and Sciences Division, Argonne National Laboratory, Argonne, IL, USA

Yoshio Nishi

Sony's Former Executive Vice President, Wakabadai, Asahi-ku, Yokohama, Kanagawa, Japan

Noshin Omar

Vrije Universiteit Brussel, ETEC-MOBI, Brussel, Belgium

Fabio Orecchini

SEM—Energy and Mobility Systems, CIRPS Interuniversity Research Centre for Sustainable
Development, Sapienza University of Rome, Rome, Italy; DME—Department of Mechanics
and Energy, "Guglielmo Marconi" University, Rome, Italy

Jai Prakash

Department of Chemical and Biological Engineering, Center for Electrochemical Science and
Engineering, Illinois Institute of Technology, Chicago, IL, USA

Premanand Ramadass

Celgard LLC, Charlotte, NC, USA

Mayandi Ramanathan

Department of Chemical and Biological Engineering, Center for Electrochemical Science and
Engineering, Illinois Institute of Technology, Chicago, IL, USA

Lukas Rohr

Department PV Off-Grid Solutions and Battery System Technology, Fraunhofer Institute for Solar Energy Systems, Freiburg, Germany

Ahmadou Samba

LUSAC, Université de Caen Basse Normandie, Rue Louis Aragon, Cherbourg-Octeville, France

Adriano Santiangeli

DME—Department of Mechanics and Energy, "Guglielmo Marconi" University, Rome, Italy

Peter Van den Bossche

Vrije Universiteit Brussel, ETEC-MOBI, Brussel, Belgium

Joeri Van Mierlo

Vrije Universiteit Brussel, ETEC-MOBI, Brussel, Belgium

Matthias Vetter

Department PV Off-Grid Solutions and Battery System Technology, Fraunhofer Institute for Solar Energy Systems, Freiburg, Germany

Andrea Vezzini

Institute for Energy and Mobility Research, Bern University of Applied Sciences, Biel, Switzerland

John Warner

Magna E-Car Systems, Sales & Business Development, Auburn Hills, MI, USA

Marcel Weil

Karlsruher Institute of Technology (KIT), Institute of Technology Assessment and Systems Analysis (ITAS), Karlsruhe, Germany; Helmholtz Institute Ulm for Electrochemical Energy Storage, Eggenstein-Leopoldshafen, Germany

Chihiro Yada

Toyota Motor Europe NV/SA, Zaventem, Belgium

Jun-ichi Yamaki

Office of Society-Academia Collaboration for Innovation, Kyoto University, Center for Advanced Science and Innovation, Gokasho, Uji, Japan

Rachid Yazami

Nanyang Technological University, School of Materials Science and Engineering, Energy Research Institute (ERIAN), Singapore, Singapore; TUM Create, Singapore, Singapore

Akira Yoshino

Yoshino Laboratory, Asahi Kasei Corp., 2-1, Samejima, Fuji-shi, Shizuoka, Japan

Karim Zaghib

Institut de Recherche d'Hydro-Québec, Varennes, QC, Canada

Zhengming (John) Zhang

Celgard LLC, Charlotte, NC, USA

Saskia Ziemann

Karlsruher Institute of Technology (KIT), Institute of Technology Assessment and Systems Analysis (ITAS), Karlsruhe, Germany

译 者 序

如果将 1991 年作为锂离子电池真正意义上的诞生年份，迄今为止，它才刚满 25 岁。这相当于一个人大学毕业的年纪，非常年轻，富有朝气，饱含着在社会上大有作为一场的激情和活力。事实上，我们也可以看到，这款年轻的电池在它短短二十多年的生命里，发展速度之迅，应用范围之广，远超其他电池类型。

目前看来，发展锂离子电池是一条不得不为之的道路。从国计民生的角度看，采用电动化以减少石油资源的消耗是大势所趋，而在当前的电池技术中，锂离子电池的重要地位尚难以替代；从环境保护的角度看，利用电池技术以减少温室气体的排放是走可持续发展道路的必要环节；从消费者的角度来说，消费电池产品的日益精巧化、功能化以及对电池日益增加的要求使得其他电池类型只能望而却步。

我们并不是想表达锂离子电池是完美的一款电池。事实上，它远远说不上完美，甚至还相差很远。正如书中所述：正极材料、负极材料以及电解液之间在彼此匹配以实现电池高容量高电压上正遭遇着瓶颈；电池的成本迟迟难以下降；回收工作开展不到位或者难以继续；而间或发生的电池安全问题也不时地在电池发展道路上鸣响警钟。锂离子电池还有很长的路要走，而且还会更加艰难。

本书内容非常丰富，每一章都是相关领域世界级专家的宝贵经验。它涵盖了从电池开发之初到现在，与锂离子电池组件、电子选项、电池应用、成本分析、回收等相关的几乎全部内容。书中有作者自己的开发经验，也有基于数据进行的前景分析和评估。这些经验以及分析可以为我们的学习以及研发道路提供翔实的基础和前行的明灯。

本书的完成与广州天赐高新材料股份有限公司以及广州能源检验研究院和广州能源检验研究院提供的支持和帮助密切相关，在此特别表示感谢。

此外，本书在翻译过程中得到卢东亮、陈占军、邹丽娅、仝鹏阳、张荣博以及吴雨蒙等教师和研究生的帮助，在此一并表示感谢。

本书知识面广泛，由于译者水平有限，在翻译过程中难免出现词语不妥甚至用词有误的情况，不足与不妥之处望读者批评指正。

译 者

2016 年 6 月 11 日 广州



FOREWORD 前言

锂离子电池的研究始于 20 世纪 80 年代,首个商业化的锂离子电池出现于 1991 年。最早的锂离子电池大部分技术发展侧重于便携电子设备,之后制备出的电池性能便倾向于满足大中型设备,如电动汽车和储能系统(第 1 章)。的确,正是由于新型电极材料如钛酸锂的使用,才使得锂离子电池可以满足上述提及应用所需要的大倍率(到 6C)充放电的要求(第 3 章)。纳米结构使得钛酸盐以及磷酸铁锂等廉价但电导率较低的材料得以运用在锂离子电池体系中,并得到商业化。同时,纳米结构也扩展到了碳以及碳基纳米复合物材料的研究上(第 4 章)。

当然,锂离子电池更多的商业化应用不仅取决于它们的性能,也同样受到价格的影响。第 6 章主要介绍了锂离子电池生产过程价格产生的来源,降低它们的途径以及未来锂离子电池会降低到何种程度,并提出了一个可以直接统计电池生产成本的模型,采用该模型可以模拟出电池关键部分的价格细节,为电动汽车选用电池时提供一个特别的参考。

虽然受到价格以及使用范围等因素的影响,汽车电动化的过程却从未间断。第 7 章介绍了驱使汽车电动化的相关管理以及市场趋势,并涉及混合动力以及电动汽车用锂离子电池设计上的考虑因素,同时也分析了锂离子电池的测试要求及其工业标准发展现状。Voltec 汽车如雪佛兰·沃兰达,欧宝·安培拉(第 8 章)具有续航里程长的特点:它们在车辆负载电池能量充足时可作为电动汽车使用,一旦电池能量耗尽,内燃机便充当能量转换器驱使汽车继续前行。

第 9 章介绍了先进的锂离子电池在不同的公共汽车中应用的概况,主要讨论了电池安全性、价格、可靠性、实用性以及相关维护问题。本章也提及了锂离子电池在公共汽车中大规模应用的经验总结以及面临的挑战,并陈述了未来锂离子电池性能方面的改进、预测,以及在电池与汽车整合应用时遗留的挑战。而在第 10 章中,几乎总结了目前市面上所有的或即将商业化的混合动力以及纯电动汽车的性能特点,在汽车分类上,主要考虑了其动力系统电动化的程度。

基于太阳能、风能等可再生能源需要在不同的时间段内进行储存,从几秒到几个月不等。如第 13 章所述,锂离子电池技术特别适合应用在这项领域,并可以作为分散光伏电池系统解决办法,本章也展示了相关的模拟研究结果。

从 21 世纪初期开始,大型的锂离子电池也开始应用于地球卫星中(第 14 章),锂离子电池使火箭和卫星在质量和使用寿命上都颇为受益。

大中型锂离子电池需要的电池管理系统(BMS)的相关内容也在第 15 章中有所体现,在该章中,对比了不同 BMS 的结构以及它们针对不同电池系统型号所体现的优势。

当锂离子电池被组装进电池组时,可以设置电子选项,这一点将在第 16 章进行讨论。测试、监控、计算、通信和控制等功能不仅可以应用于智能手机所用的单体电池,也适用于千瓦时级的大型电池堆。针对摄像机和手机,一些用于监控和控制功能的简单的、安全可靠的组件被首次开发出来。而在笔记本电脑和手提电脑中,则可以安装一些更为先进的耗能装置,这些装置具有测量、通信以及计算等功能。最近,适用于电动工具和电动自行车的大电流装备也越来越普遍。而适用于电动汽车以及混合动力汽车的高电压系统的组件也被开发

出来。

本书也特别关注电池安全问题。商业化的锂离子电池通常应用于动力便携设备，但是它们也能够组装成大型电池组应用于地面上的（电动汽车），空中的甚至水下的设备上。第 17 章提供了有关商业化的锂离子电池安全性的测试数据，并提出了一些当电池应用于大型电池结构中时，有关安全设计上的建议。第 18 章主要从电池单体以及系统层面关注锂离子电池安全问题，并用实际测试数据解释了电池在滥用条件下的耐受测试。此外，锂离子电池发生的内部短路问题以及锂沉积问题及其对应的电池失效机理也在本章进行了讨论。第 19 章中展示了目前电池组件的最佳安全水平，也列出了一些尚未商业化电池的测试结果，这些电池在没有 BMS 辅助的条件下通过了所有的安全测试。

本书同样提到了锂离子电池对环境的影响以及它们的回收问题。第 21 章主要针对动力锂离子电池生产对环境的影响，并讨论了如何通过回收来减弱这一影响。对回收的材料（正极、铝、铜）进行重新使用可以大大减少能量损耗的生命周期，最高可达 50%。是否存在足够的锂资源以供锂离子电池生产使用以及电池回收能增加未来锂储量几成等这些问题，都在第 22 章有所讨论。一份研究锂储量与需求的报告显示：即使从能源政策的角度预测，近些年来也并不存在锂缺乏的问题。但是一旦过了 2050 年，这种情况就会改变。届时一些局势稳定国家的容易开采的锂储量将会大幅下降。

在第 23 章中，将会展示电池组件的价格，也会讨论回收所涉及的经济、环境以及管理方面的问题。此外，欧洲以及美国的几大回收企业所针对锂离子电池回收采用的技术也会在这一章讨论到。

随着应用在汽车上的大型锂离子电池价格从 2015 年的大约 250 美元或者更高在十年内进一步降低到 180~200 美元内，在容量更高的电池材料且电池生产技术进步的驱动下，电池生产商以及材料加工商的利润也能实现有限的增长。更高利润的压力、对产品研发的需求和生产过程的创新，会使得锂离子电池工业在未来迎来大规模的整合（第 24 章）。

Gianfranco Pistoia

于意大利罗马

Gianfranco.pistoia0@alice.it