



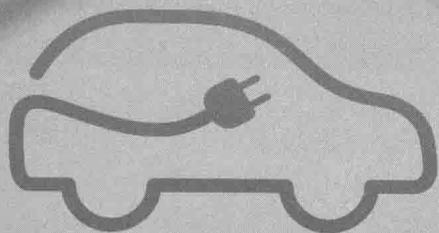
电动汽车 动力电池梯次利用 与回收技术

周志敏 纪爱华 编

DIANDONG QICHE
DONGLI DIANCHI TICI LIYONG
YU HUI SHOU JISHU



化学工业出版社



电动汽车 动力电池梯次利用 与回收技术

周志敏 纪爱华 编



化学工业出版社

· 北京 ·

本书结合国内电动汽车动力电池技术的发展及最新应用技术,在概述了电动汽车动力电池的发展、分类、特点、技术现状、发展趋势的基础上,系统地讲述了电动汽车动力电池梯次利用技术、电动汽车动力电池回收模式及市场、电动汽车镍氢动力电池回收技术、电动汽车铅酸动力电池回收技术、电动汽车锂动力电池回收技术等内容。本书题材新颖实用,内容丰富,深入浅出,文字通俗易懂,具有很高的实用价值。

本书可供从事电动汽车动力电池梯次利用、拆解回收利用的工程技术人员及管理人员阅读,也可供从事电动汽车动力电池梯次利用、回收利用培训及高等院校、职业技术学院相关专业的师生参考。

图书在版编目 (CIP) 数据

电动汽车动力电池梯次利用与回收技术/周志敏,纪爱华编. —北京:化学工业出版社,2019.2

ISBN 978-7-122-33547-0

I. ①电… II. ①周…②纪… III. ①电动汽车-蓄电池-回收技术-研究 IV. ①U469.720.3

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2018) 第 303325 号

责任编辑:辛田

文字编辑:冯国庆

责任校对:张雨彤

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 装:三河市延风印装有限公司

787mm×1092mm 1/16 印张10 $\frac{3}{4}$ 字数261千字 2019年2月北京第1版第1次印刷

购书咨询:010-64518888

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:78.00 元

版权所有 违者必究

电动汽车的发展包括电动汽车以及动力系统的研究和开发，其动力系统是指动力电池。电动汽车动力电池作为电动汽车动力源泉，也是一直制约电动汽车发展的关键因素。动力电池的研发、管理、维护及回收将直接影响电动汽车产业的发展。电动汽车动力电池的生命周期包括生产、使用、报废、分解以及再利用，电动汽车动力电池的回收利用指将使用过的动力电池回收后通过梯次利用或拆解提炼稀有金属的方式进行再次利用。

电动汽车动力电池梯次利用主要针对动力电池容量降低到无法满足新能源汽车的使用要求，但是动力电池本身没有报废，仍可以通过别的途径继续使用，比如应用于电池储能领域；拆解回收主要针对动力电池容量损耗严重，无法继续使用，只有通过拆解的方式回收有利用价值的资源，比如钴、镍等稀有金属。目前市场上退役动力电池回收方式主要以拆解为主，一方面由于退役动力电池梯次利用需要相关的技术积累和相关的实验验证，目前还很不成熟，仍在探索之中；另一方面由于退役的动力电池量还较少，梯次利用形成规模有一定难度。

电动汽车动力电池回收利用是促进和支撑电动汽车发展的重要一环，电动汽车的发展将带动退役动力电池回收利用产业的发展；退役动力电池回收利用产业的发展将有力保障电动汽车产业的健康发展，这种相辅相成的互为依赖的关系，有效指引了电动汽车产业及退役动力电池回收利用产业的发展方向。

随着电动汽车的普及，电动汽车动力电池回收利用产业必将成为汽车工业和能源产业发展的重点。在我国，电动汽车动力电池回收利用产业的发展是必然的，政府出台各项政策助力电动汽车动力电池回收利用产业的发展。在电动汽车动力电池回收利用产业在发展中，应考虑业务运营模式，建设相应的电动汽车动力电池信息库，引入集中式的信息管理平台，是发展电动汽车动力电池回收利用产业的重要环节。待在全国范围内建成电动汽车动力电池回收利用网络后，全国的电动汽车动力电池回收利用产业将联网运营，以此可推动电动汽车动力电池回收利用产业的发展。

本书结合我国电动汽车的发展趋势及动力电池技术的发展，以电动汽车动力电池的梯次利用与拆解回收利用技术为核心内容。在编写过程中，在尽量做到有针对性和实用性的基础上，力求做到通俗易懂和结合实际，使得从事电动汽车动力电池的梯次利用与拆解回收利用

的技术人员及管理人员从中获益，读者可以以此为“桥梁”，系统地全面了解和掌握电动汽车动力电池的梯次利用与拆解回收利用的最新应用技术。

本书由周志敏、纪爱华编，提供资料的有周纪海、纪达奇、刘建秀、顾发娥、刘淑芬、纪和平、纪达安、陈爱华等。本书在编写过程中，无论从资料的收集还是技术信息交流，都得到了国内外的专业学者和同行及电动汽车动力电池制造商的大力支持，在此表示衷心的感谢。

由于笔者水平有限，书中难免有不足之处，敬请读者批评指正。

编者

第1章 概述..... 1

- 1.1 电动汽车动力电池分类及技术现状..... 1
 - 1.1.1 动力电池的发展历程及分类..... 1
 - 1.1.2 电动汽车动力电池技术现状及充放电特性..... 5
- 1.2 电动汽车对动力电池的要求及发展趋势..... 9
 - 1.2.1 电动汽车对动力电池的要求及关键技术指标..... 9
 - 1.2.2 电动汽车动力电池的发展趋势 12

第2章 电动汽车退役动力电池梯次利用技术 30

- 2.1 梯次利用定义及退役动力电池的目标市场 30
 - 2.1.1 梯次利用定义及退役动力电池梯次利用的意义 30
 - 2.1.2 退役动力电池的特性及目标市场 33
- 2.2 退役动力电池梯次利用的储能市场及产业链 36
 - 2.2.1 退役动力电池梯次利用的储能市场和储能系统 36
 - 2.2.2 退役动力电池梯次利用的产业链 39
- 2.3 退役动力电池梯次利用面临的主要问题及技术难点 42
 - 2.3.1 退役动力电池梯次利用面临的主要问题 42
 - 2.3.2 退役动力电池梯次利用的技术难点 48

第3章 电动汽车废旧动力电池回收技术 55

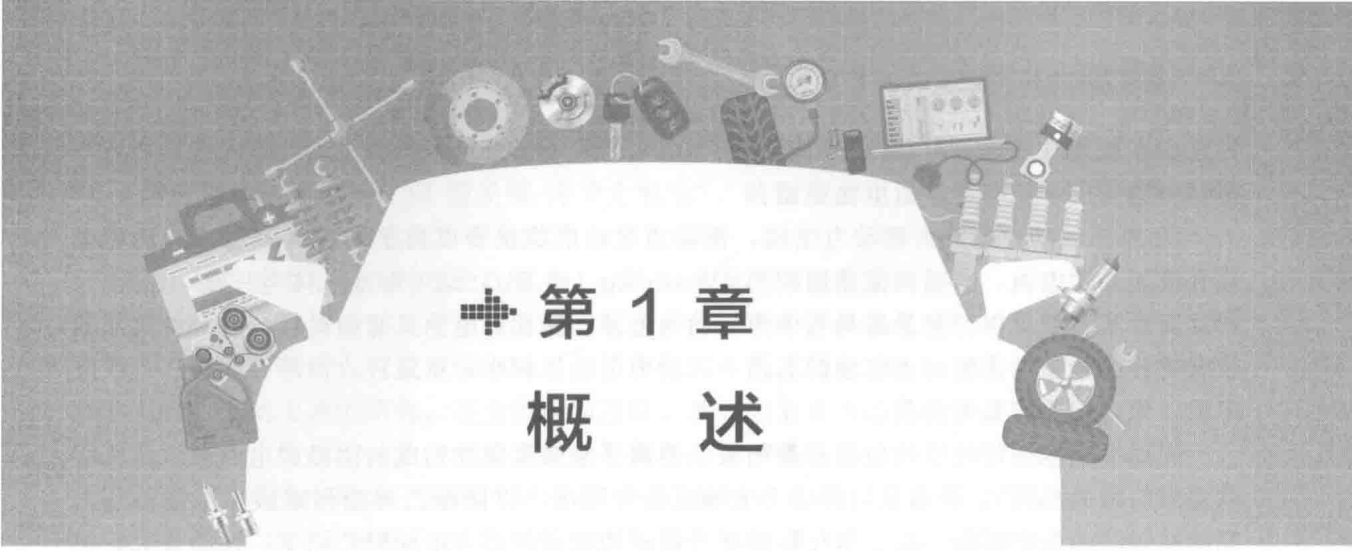
- 3.1 废旧动力电池回收的意义及国家政策 55
 - 3.1.1 废旧动力电池拆解回收的定义及回收中的资源 55
 - 3.1.2 废旧动力电池回收的意义及国家政策 57
- 3.2 废旧动力电池回收产业面临的问题及痛点 62
 - 3.2.1 废旧动力电池回收产业面临的问题 62
 - 3.2.2 废旧动力电池回收产业的痛点 65
- 3.3 废旧动力电池拆解回收规模化的瓶颈及市场规范 67

3.3.1	废旧动力电池拆解回收模式及规模化的瓶颈	67
3.3.2	废旧动力电池拆解回收的市场规范	69
3.4	废旧动力电池回收技术路线	71
3.4.1	废旧动力电池的资源化技术	71
3.4.2	废旧动力电池回收工艺	72
3.4.3	国外废旧动力电池回收公司的工艺及经验	76
第4章 废旧镍氢动力电池资源化技术		79
4.1	镍氢电池的工作原理及分类	79
4.1.1	镍氢电池的工作原理及结构	79
4.1.2	镍氢电池的分类及特点	81
4.2	镍氢动力电池组及电动汽车镍氢电池动力系统	83
4.2.1	镍氢动力电池的结构特性及镍氢动力电池组	83
4.2.2	电动汽车镍氢电池动力系统	86
4.3	废旧镍氢动力电池回收技术	89
4.3.1	废旧镍氢动力电池的危害及资源	89
4.3.2	废旧镍氢动力电池回收处理方法	92
第5章 废旧铅酸动力电池资源化技术		100
5.1	阀控密封式铅酸电池的工作原理与充放电过程	100
5.1.1	阀控密封式铅酸电池的工作原理及结构	100
5.1.2	阀控密封式铅酸电池的氧循环原理及充放电过程	101
5.2	废旧铅酸动力电池的有效回收	104
5.2.1	废旧铅酸动力电池回收的必要性及市场	104
5.2.2	废旧铅酸动力电池的回收模式	106
5.2.3	国内外废旧铅酸动力电池回收现状及再生铅厂建设	108
5.3	废旧铅酸动力电池处理的工艺流程及环保回收工艺	115
5.3.1	废旧铅酸动力电池处理的工艺流程及拆解	115
5.3.2	废旧铅酸动力电池的环保回收工艺	117
5.3.3	废旧铅酸动力电池资源再生过程污染源分析	119
第6章 废旧锂动力电池资源化技术		127
6.1	锂离子电池结构及优缺点	127
6.1.1	锂离子电池工作原理及结构	127
6.1.2	锂离子电池的优缺点	130
6.2	锂离子电池构成材料及锂动力电池模块和成组技术	131

6.2.1	锂离子电池构成材料·····	131
6.2.2	锂动力电池模块和成组技术·····	137
6.3	锂动力电池回收技术·····	141
6.3.1	锂动力电池回收的意义及产物·····	141
6.3.2	三元材料锂动力电池的回收技术·····	144
6.3.3	磷酸铁锂动力电池的回收技术·····	147

附录	动力电池术语·····	153
----	-------------	-----

参考文献	·····	162
------	-------	-----



第 1 章 概 述

1.1 电动汽车动力电池分类及技术现状

1.1.1 动力电池的发展历程及分类

1.1.1.1 动力电池的发展历程

动力电池是纯电动汽车驱动能量的唯一来源，直接关系到电动汽车的动力性能、续航能力和安全性。从纯电动汽车成本构成看，动力电池系统占据了新能源汽车成本的 30%~50%。动力电池技术一直影响着电动汽车实用化的进程。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 第一代动力电池为铅酸动力电池，主要是阀控密封式铅酸动力电池，其优点是大电流放电性能良好，价格低廉、资源丰富、回收率高，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阀控密封式铅酸动力电池已经通过混合动力汽车试用，其能量密度比平板涂膏式铅酸动力电池有明显提高。阀控式密封铅酸动力电池一度成为重要的车用动力电池，应用在众多欧洲和美国汽车公司开发的电动汽车（Electric Vehicle, EV）和混合动力汽车（Hybrid Electric Vehicle, HEV）上，但新一代铅酸动力电池的比能量和循环次数仍存在严重的限制。未来使用铅酸动力电池来驱动在高速公路上行驶的电动汽车是不实际的，但价格优势使其在轻度混合或者短途行驶的电动汽车（如观光车）中仍占一席之地。

② 第二代动力电池为碱性动力电池，如镍镉动力电池、镍氢动力电池。镍镉电池因存在镉污染问题，欧盟各国已禁用于动力电池，镍氢动力电池的性价比明显比铅酸动力电池高，是目前 HEV 的主要动力电池。镍氢动力电池具有良好的耐过充、过放能力，不存在重金属污染问题，而且在工作过程中不会出现电解液增减现象，可以实现密封设计、免维护。与铅酸动力电池和镍镉动力电池相比，镍氢动力电池具有较高的比能量、比功率及循环寿命。

镍氢动力电池的记忆效应不是很明显，而且随着充放电循环的进行，储氢合金逐渐失去催化能力，镍氢动力电池的内压会逐渐升高，影响到其使用。此外，镍金属昂贵的价格，也

导致成本较高。目前,电动汽车用镍氢动力电池已实现了批量生产和使用,是混合动力汽车研制中应用最多的车载动力电池类型。

③ 第三代动力电池为锂动力电池,锂动力电池的能量密度高于阀控式密封铅酸动力电池和镍氢动力电池,质量比能量达到 $200\text{W}\cdot\text{h}/\text{kg}$ (PLIB),动力电池单体电压高 (3.6V),待其安全问题解决以后将是最具竞争力的动力电池。锂动力电池具有相对较高的工作电压和较大的比能量,是镍氢动力电池的3倍。锂动力电池体积小,重量轻,循环寿命长,自放电率低,无记忆效应且无污染。

锂动力电池的传统结构包括石墨阳极、锂离子金属氧化物构成的阴极和电解液(有机溶剂溶解的锂盐溶液)。最常见的锂动力电池以炭为阳极,以碳酸乙烯酯和碳酸二甲酯溶解六氟磷酸锂溶液为电解液,以二氧化锰酸锂为阴极构成的锂动力电池轻巧结实,比能量大,单体电压约为3.7V。

电动汽车用锂动力电池是在一次性锂动力电池基础上发展起来的,是目前纯电动车用动力电池研发的主要方向。锂动力电池是继镍氢动力电池之后,最受研发机构和汽车厂商青睐的具有潜力的车载动力电池。在锂动力电池中,磷酸锂动力电池的比能量、比功率以及运行电压相对较低,在大型纯电动汽车应用方面钴酸锂和锰酸锂动力电池等更具优势。

④ 第四代动力电池为质子交换膜燃料电池和直接甲醇燃料电池,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。燃料电池是一种将存在于燃料与氧化剂中的化学能直接转化为电能的发电装置。燃料和空气分别送进燃料电池,电就被生产出来。它从外表上看有正负极和电解质等,像一个动力电池,但实质上它不能“储电”,而是一个“发电厂”。

燃料电池是一种使用燃料进行化学反应产生电能的装置,所用燃料包括纯氢气、甲醇、乙醇、天然气以及现在使用最广泛的汽油。按电解质的种类不同,燃料电池可分为碱性燃料电池、磷酸燃料电池、熔融碳酸盐燃料电池、固体氧化物燃料电池、质子交换膜燃料电池等。在燃料电池中,磷酸燃料电池、质子交换膜燃料电池可以冷启动和快启动,也可以作为移动电源,满足特殊情况的使用要求,更加具有竞争力。最常见的是以氢气为燃料的质子交换膜燃料电池,由于燃料价格便宜,无化学危险,对环境无污染,发电后产生纯水和热,这是目前其他所有动力电池无法做到的。质子交换膜燃料电池以纯氢为燃料,以空气为氧化剂,不经历热机过程,不受热力循环限制,因此能量的转换效率高,是普通内燃机热效率的2~3倍。

阀控式密封铅酸动力电池、镍氢动力电池和锂动力电池均属于电能转换和储能装置,动力电池本身并不能发出电能,必须对动力电池进行充电,将电能转换成化学能,使用时再将化学能转变为电能作为车载动力,所以这类动力电池目前仍然要消耗矿物燃料发出的电能。燃料电池是车载动力最经济、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,氢的储存运输等问题。

1.1.1.2 电动汽车动力电池分类

新能源汽车动力电池可以分为动力电池和燃料电池两大类,动力电池用于纯电动汽车(EV),混合动力电动汽车(HEV)及插电式混合动力电动汽车(Plug in Hybrid Electric Vehicle, PHEV);燃料电池专用于燃料电池汽车(Fuel Cell Vehicles, FCV)。

① 适用于纯电动汽车的动力电池，可以归类为铅酸动力电池、镍基动力电池（镍-氢及镍-金属氢化物动力电池、镍-镉及镍-锌动力电池）、钠基动力电池（钠-硫动力电池和钠-氯化镍动力电池）、锂动力电池、空气动力电池等类型。

在仅装备动力电池的纯电动汽车中，动力电池是汽车驱动系统的唯一动力源。而在装备传统发动机（或燃料电池）与动力电池的混合动力汽车中，动力电池既可扮演汽车驱动系统主要动力源的角色，也可充当辅助动力源的角色。在低速和启动时，动力电池扮演的是汽车驱动系统主要动力源的角色；在全负荷加速时，动力电池充当的是辅助动力源的角色；在正常行驶或减速、制动时，动力电池充当的是储存能量的角色。

目前，锂动力电池处于高速发展阶段，在诸如日产 Leaf、丰田普锐斯 plug-in、特斯拉 ModelS、通用 Volt、福特 FocusEV 以及宝马 i3 等新能源汽车上都采用锂动力电池。此外，锂资源较为丰富，价格也不贵，可以说在纯电动汽车动力电池中，锂动力电池是目前最被市场看好的动力电池。

铅酸动力电池、镍氢动力电池、锂动力电池和锂聚合物动力电池的比能量、比功率、安全性等基本性能的比较如图 1-1 所示。通过比较可以发现，目前这几种动力电池技术仍然没有一种能够占据每个方面性能都有优势的地位。这说明目前在电动汽车应用领域出现这些不同种类动力电池共存情况的原因，也是各种动力电池技术在不同程度上存在的缺陷导致电动汽车的发展受到制约，而未大规模产业化的原因。

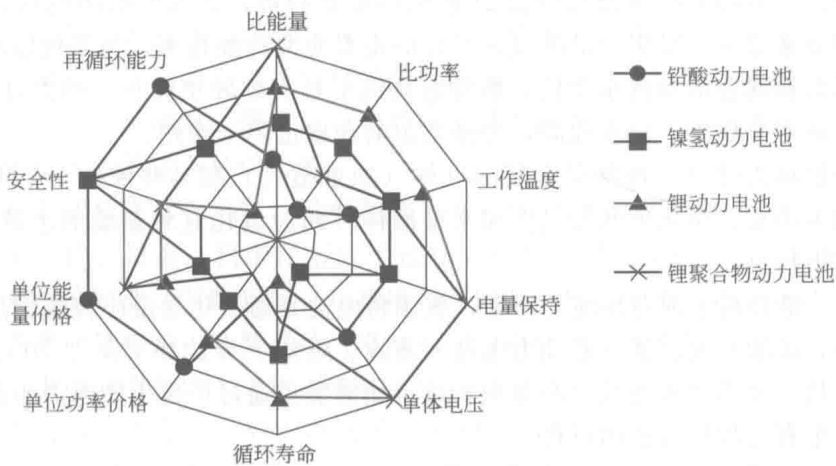


图 1-1 新能源汽车电池的性能比较

由图 1-1 可以看出，在目前市场上的动力电池中，锂动力电池除在价格 and 安全性方面处于劣势以外，其他方面均处于绝对领先地位，有进一步研发和大规模应用的前景。

② 燃料电池，又称“连续电池”，可以把燃料电池看成是一种需要电能时，将反应物从外部输入燃料电池内，就能长期不断地进行放电的一类电池。专用于电动汽车的燃料电池，可以分为碱性燃料电池（Alkaline Fuel Cell, AFC）、磷酸燃料电池（Phosphoric Acid Fuel Cell, PAFC）、熔融碳酸盐燃料电池（Molten Carbonate Fuel Cell, MCFC）、固体氧化物燃料电池（Solid Oxide Fuel Cell, SOFC）、质子交换膜燃料电池（Proton Exchange Membrane Fuel Cell, PEMFC）、直接甲醇燃料电池（Direct Methanol Fuel Cell, DMFC）等类型。目前，质子交换膜燃料电池在燃料电池汽车中的应用较多，是未来新能源汽车燃料电池领域极具竞争力的燃料电池类型。

燃料电池由阳极、阴极、电解质和隔膜构成，燃料在阳极氧化，氧化剂在阴极还原。如果在阳极（即外电路的负极，也可称燃料极）上连续供给气态燃料（氢气），而在阴极（即外电路的正极，也可称空气极）上连续供给氧气（或空气），就可以在电极上连续发生电化学反应，并产生电流。由此可见，燃料电池与常规动力电池不同，它的燃料和氧化剂不是储存在电池内，而是储存在电池外部的储罐中。当它工作（输出电流并做功）时，需要不间断地向电池内输入燃料和氧化剂并同时排出反应产物。因此，从工作方式上看，它类似于常规的汽油发电机或柴油发电机。由于燃料电池工作时要连续不断地向电池内送入燃料和氧化剂，所以燃料电池使用的燃料和氧化剂均为流体（气体或液体）。

燃料电池阳极的作用是为燃料和电解液提供公共界面，并对燃料的氧化产生催化作用，同时把反应中产生的电子传输到外电路或者先传输到集流板后再向外电路传输。阴极（氧电极）的作用是为氧和电解液提供公共界面，对氧的还原产生催化作用，从外电路向氧电极的反应部位传输电子。由于电极上发生的反应大多为多相界面反应，为提高反应速率，电极一般采用多孔材料并涂有电催化剂。

电解质的作用是输送燃料电极和氧电极在电极反应中所产生的离子，并能阻止电极间直接传递电子。隔膜的作用是传导离子、阻止电子在电极间直接传递和分隔氧化剂与还原剂，因此隔膜必须是抗电解质腐蚀和绝缘的物质，并具有良好耐润湿性。

燃料电池具有比能量高、使用寿命长、维护工作量少以及能连续大功率供电等优点。将燃料电池作为汽车的动力已被公认为是 21 世纪的必然趋势，是人们提出的后石油时代解决移动动力源的方案之一，是实现低碳减排目标的重要能源转换技术。与其他以动力电池为动力的纯电动汽车及混合动力汽车比较，燃料电池汽车具有续航里程长、动力性能高等优点。但是燃料电池的寿命较短、成本较高，另外氢源的获取也是个难题。

最常用的燃料为纯氢、各种富含氢的气体（如重整气）和某些液体（如甲醇水溶液），常用的氧化剂为纯氧、净化空气等气体和某些液体（如过氧化氢和硝酸的水溶液等）。氢燃料电池具有以下特点。

a. 无污染。氢燃料电池对环境无污染，氢燃料电池是通过化学反应释放能量，而不是采用燃烧（汽油、柴油）或储能（蓄动力电池）方式。燃烧会释放如 CO_x 、 NO_x 、 SO_x 气体和粉尘等污染物。氢燃料电池只会产生水和热。如果氢是通过可再生能源产生的，整个循环就是彻底不产生有害物质排放的过程。

b. 无噪声。氢燃料电池运行安静，噪声大约只有 55dB，相当于人们正常交谈的水平。

c. 高效率。氢燃料电池的发电效率可以达到 50% 以上，这是由氢燃料电池的转换性质决定的，直接将化学能转换为电能，不需要经过热能和机械能（发电机）中间变换。

氢燃料电池车的优势毋庸置疑，劣势也显而易见。随着科技的进步，曾经困扰氢燃料电池发展的诸如安全性、氢燃料的储存技术等问题已经逐步攻克并不断完善，然而成本问题依然是阻碍氢燃料电池车发展的最大瓶颈。氢燃料电池的成本是普通汽油机的 100 倍，这个价格是市场难以承受的。另外加氢站需要一整套氢能源生产和运输网络作为支撑，而世界上绝大多数国家没有意愿和空间去大力发展一种不常用能源的体系。尤其氢能源的转化率较低，且在能源生产中会造成污染。另外，加氢站本身的建设要求与成本极高，需要专门的低温设备来满足能源存储需要。

1.1.2 电动汽车动力电池技术现状及充放电特性

1.1.2.1 电动汽车动力电池技术现状

电动汽车的动力电池是影响电动汽车发展的关键因素之一，目前，新能源汽车的动力电池多采用锂动力电池，其体积小、重量轻、工作电压高（约为镍氢动力电池、铅酸动力电池、镉动力电池的3倍）、寿命长、循环次数多、无记忆效应、自放电率低、无污染以及安全性能好。锂动力电池主要包括锰酸锂动力电池、磷酸铁锂动力电池和三元材料锂动力电池，而后两者的寿命更长、安全性能更高。

不同种类动力电池具有不同的充电特性，最佳充电率在0.2~2.0C之间变化。在动力电池系统额定电压相同的情况下，最高充电电压因动力电池种类、结构型式不同而有一定的差别。对于不同种类的动力电池，充电方法及充电控制策略也不同，应根据动力电池特性采用不同的充电方法。

不同运行模式的电动汽车对充电时间提出了不同的要求，而充电时间的不同需要不同的充电方式来满足。在电动汽车对充电时间要求不高的情况下，可在停运时间利用电力低谷进行常规充电，以延长电动汽车的续航里程；在充电时间较为紧迫的情况下，需要采用快速充电或动力电池组快速更换的方式及时实现电能补充。

动力电池充放电工作效率会受到充电场所及其他环境条件的影响，尤其是受环境温度的影响较明显。在常温下，动力电池充电接受能力较强，随着环境温度的降低，其充电接受能力逐渐降低。因此，随环境温度降低，充电站功率需求将增加。因而，建设充电站时应尽可能保证其环境不受人造温度条件的影响。

从技术及产业的角度综合来看，日本在动力电池技术方面依旧领先，韩国在市场份额上超越日本占据第一位。目前，我国已形成了包括关键原材料（正极、负极、隔膜、电解液等）生产、动力电池制造、系统集成、示范应用、回收利用、生产装备、基础研发等在内的完善的动力电池产业链体系，掌握了动力电池的配方设计、结构设计和制造工艺技术，生产线逐步从半自动中试向全自动大规模制造技术过渡。

我国在动力电池技术方面，动力电池单体和模块虽然通过了GB/T 31485安全性的要求，但动力电池系统的安全性有待进一步验证和提升。关键材料基本实现了国产化，单体技术与国外基本处于同一水平。在动力电池产品均匀一致性、系统集成技术、生产自动化程度等方面还需加紧追赶。

动力电池的种类不同，其充电特性也有较大差异，主要表现在最大可接受充电电流、最高充电电压、充/放电率、充/放电终止电压、循环寿命、荷电保持能力等参数上。充电电流越大、充电电压越高，则单机充电机的功率需求就越大。锂动力电池的充电特性主要受充电电流、健康状态（State of Health, SOH）、动力电池荷电状态（State of Charge, SOC）和循环次数等的影响。电动汽车用锂动力电池类型和参数见表1-1。

表 1-1 电动汽车用锂动力电池类型和参数

参数	锰酸锂动力电池	磷酸锂动力电池
动力电池平台电压/V	3.6	3.3

续表

参数	锰酸锂电池	磷酸锂电池
充电终止电压/V	3.7~4.2	3.6~3.9
放电终止电压/V	2.75	2.5~2.8
能量密度	高	低
成本	高	低
循环充电次数/次	300~500	1000~2000

(1) 铅酸动力电池 铅酸动力电池是应用最为广泛的动力电池，如图 1-2 所示。铅酸动力电池以氧化铅为正极板，以海绵铅为负极板，硫酸水溶液作为电解液，充放电过程依靠极板上活性物质和电解液发生化学反应来实现。铅酸动力电池主要的优点是电压稳定、价格便宜，但同时也存在着比能低、使用寿命短和日常维护频繁等问题。在国内，铅酸动力电池在国内的低速电动汽车上的应用最为普遍。铅酸动力电池有 2V、4V、6V、8V、12V 和 24V 等系列，容量为 200~3000mA·h。铅酸动力电池的放电时长可以用下式粗略计算。

$$\text{放电时长} = \frac{\text{额定容量} \times \text{放电容量倍率} \times [1 + \text{温度系数} \times (\text{环境温度} - 25)]}{\text{放电电流}}$$

铅酸动力电池虽然价格低廉，但续航能力比较低。所以，电动汽车完全由铅酸动力电池来提供能源并不是太合适。



图 1-2 铅酸动力电池

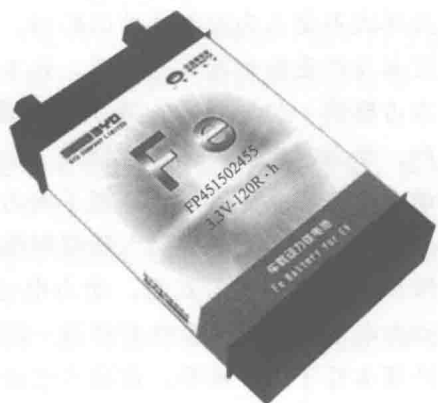


图 1-3 磷酸铁锰锂动力电池

(2) 磷酸铁锰锂动力电池 比亚迪最新研究的磷酸铁锰锂动力电池如图 1-3 所示，磷酸铁锰锂动力电池是在磷酸铁锂路线下的改进型，称为磷酸铁锰锂动力电池是因为在材料里面添加了锰元素。磷酸铁锰锂动力电池突破了传统的磷酸铁锂动力电池的能量密度限制，达到了三元材料水平，而在成本控制上比普通的磷酸铁锂动力电池更加优秀，而且已经应用在了比亚迪电动汽车上，在续航能力上比现在的磷酸铁锂动力电池更加持久。

(3) 磷酸铁锂动力电池 磷酸铁锂动力电池如图 1-4 所示，磷酸铁锂动力电池的放电效率较高，倍率放电情况下充放电效率可达到 90% 以上（铅酸动力电池大约为 80%）。在各类动力电池中，磷酸铁锂动力电池的安全性也高于其他的动力电池，理论寿命可以达到 7~8

年,实际使用寿命为3~5年,性能价格比理论上为铅酸动力电池的4倍以上。磷酸铁锂动力电池的缺点是价格高于其他类型的动力电池,而且容量较小,续行里程短。

(4) 钴酸锂动力电池 特斯拉生产的电动汽车采用了松下公司提供的NCA系列(镍钴铝体系)18650钴酸锂动力电池,单个动力电池容量为3100mA·h。特斯拉电动汽车采用了动力电池组的战略,85kW·h的MODELS动力电池单元一共运用了8142个18650钴酸锂动力电池,将这些动力电池以砖、片的方式逐一平均分配,最终组成一个动力电池组,动力电池组位于车身底板,如图1-5所示。

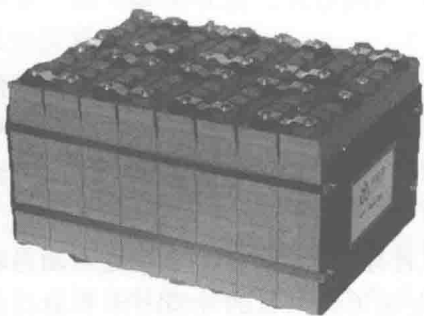


图 1-4 磷酸铁锂动力电池



图 1-5 钴酸锂动力电池

钴酸锂动力电池具有结构稳定、容量比高、综合性能突出的特点,但是其安全性差而且成本非常高,主要用于中小型号电芯,标称电压为3.7V。特斯拉把这样的动力电池组合到一起,安全性就成为一个很需要关注的问题,特斯拉在动力电池组内设置的保险装置分布到每一节18650钴酸锂动力电池,每一节18650钴酸锂动力电池两端均设有熔丝,当动力电池出现过热或电流过大时,熔丝会熔断,以此避免因某个动力电池出现异常情况(过热或电流过大)时影响到整个动力电池组。虽然钴酸锂动力电池本身存在着安全缺陷,但是经特斯拉组合后期其安全性得以提高。显然,这样的解决方案还是很适合在纯电动汽车上发展。

钴酸锂动力电池相对于其他动力电池来说续航里程、总容量要高,如果钴酸锂动力电池的安全性再提高一点,那么其在电动汽车上的应用会更广。

1.1.2.2 动力电池组充放电特性

动力电池组中的各动力电池单体之间的差异总是存在的,以容量为例,其差异性永不会趋于消失,而是逐步恶化的。动力电池组中流过同样电流,相对而言,容量大者总是处于小电流浅充浅放、趋于容量衰减缓慢、寿命延长,而容量小者总是处于大电流过充过放、趋于容量衰减加快、寿命缩短,两者之间性能参数差异越来越大,形成正反馈特性,小容量的动力电池将提前失效,导致动力电池组的寿命缩短。

(1) 充电 目前,动力电池组充电主要采用的是限压限流法,初期恒流(CC)充电,动力电池接受能力最强,主要为吸热反应,但温度过低时,材料活性降低,可能提前进入恒流阶段,因此在北方冬天低温时,充电前把动力电池预热可以改善充电效果。随着充电过程不断进行,极化作用加强,温升加剧,伴随析气,电极过电位增高,电压上升,当荷电达到70%~80%时,达到最高充电限制电压,转入恒压(CV)阶段。

理论上,动力电池组并不存在客观的过充电压阈值,若理解为析气、升温就意味着过充,则在恒流阶段末期总是发生不同程度的过充,温升达到40~50℃,壳体容易发生形变,

部分逸出气体还可以复合,另一些就作为不可逆反应的结果,损失了容量,这可以看作电流强度超出动力电池接受能力。在恒压阶段,有的称涓流充电,大约花费30%的时间充入10%的电量,电流强度减小,析气、温升不再增加,并反方向变化。

(2) 过充电 上述充电过程考虑动力电池组总电压或平均电压控制,由于动力电池单体电压的不一致性,有的动力电池单体相对动力电池组内其他动力电池单体已经进入过充电阶段。过充电时,若在恒流阶段发生,由于电流强度大,电压、温升、内压持续升高,以4V锂动力电池为例,电压达到4.5V时,温升40℃,塑料壳体变硬;电压达到4.6V时,温升可达60℃,塑料壳体形变明显并不可恢复,若继续过充,气阀打开、温升继续升高、不可逆反应加剧。

在恒压阶段,电流强度较小,过充症状不如恒流阶段显著。只要温升、内压过高,就伴随副反应,动力电池容量就会减少,而副反应具有惯性,发展到一定程度,可能在充电中,也可能在充电结束后的短时间里,使动力电池内部物质燃烧,导致动力电池报废。过充电将加速动力电池容量衰减,导致动力电池失效。

(3) 放电 动力电池组在恒流放电时,放电初始电压若有陡然跌落,则主要是由动力电池欧姆电阻造成的,动力电池的欧姆电阻包括连接动力电池单体电极的导线电阻和触点电阻。动力电池组的电压经过一段时间以后,到达新的电化学平衡,进入放电平台期,电压变化不明显,放热反应加欧姆电阻释热使动力电池温升较高。动力电池组的放电电压曲线近似动力电池单体放电曲线,持续放电,电压曲线进入马尾下降阶段,极化阻抗增大,输出效率降低,热耗增大,接近终止电压时停止放电。

(4) 过放电 在动力电池组放电过程中,动力电池组内的动力电池单体必有相对的过放电情况。在放电后期,电压接近马尾曲线,动力电池组中动力电池单体容量是正态分布,电压分布很复杂,容量最小的动力电池单体电压跌落最早、最快,若这时其他动力电池单体电压降低不是很明显,小容量动力电池单体电压跌落情况被掩盖,将造成小容量动力电池单体被过度放电。

在容量小的动力电池单体放电进入马尾曲线以后,若电流持续较大,电压迅速降低,并很快反向,这时动力电池单体被反方向充电,或称被动放电,活性物质结构被破坏,过一段时间,动力电池单体活性材料接近全部丧失,等效为一个无源电阻,电压为负值,数值上等于反充电流在等效电阻上产生的压降。停止放电后,原动力电池单体电动势消失,电压不能恢复,因此,一次反充电足以使动力电池单体报废。在动力电池组中动力电池单体过放容易发生,不易控制,控制器采用的限压限流办法都不起有效作用,动力电池组输出功率的变化产生的欧姆、极化电压波动足以掩盖动力电池单体电压跌落信号,使动力电池组的电压监视失去意义。

(5) 经济速度与续驶里程 传统汽车以经济速度行驶耗油最省,用百千米耗油量评价,经济速度由发动机效率、动力传动效率和摩擦力决定。电动汽车也有经济速度,由动力电池组使用效率、电动机和控制器效率、摩擦阻力决定。经济速度与动力电池组内阻有直接关系,在一定范围内变化。以经济速度行驶,电动汽车能达到最大的续驶里程。续驶里程可以考察动力电池组的能量供给能力,经济速度反映了动力电池组功率提供能力,电动汽车希望动力电池组能提供大容量和高功率。

(6) 加速与爬坡 电动汽车在加速和爬坡时需要动力电池组输出大功率,此时动力电池组要大电流放电,导致电压跌落幅度也大,输出效率下降,欧姆损耗增大;另外,电压下降

也会导致电动机效率降低,工作条件恶劣,可能发生过强度放电,即超出动力电池组电流输出能力,此时动力电池组处于过载使用。避免动力电池组过载的措施如下。

- ① 使用功率较大的动力电池组。
- ② 限电压、电流、功率或其组合限制电动汽车行驶。
- ③ 平稳行使,限制加速度。

(7) 刹车制动与逆变 只要加速度为负值,传动机构就可以带动发电机发电,回馈电能可以给动力电池组充电,将机械动能转化为化学能存储于动力电池组,瞬间逆变功率与输出功率属同一数量级,取决于发电电动机逆变效率,加速时有过强度放电,逆变时就有可能存在过强度充电。

过充电和过放电对动力电池组的损害都是致命的,不同之处仅在于过充电产生大量气体、易自燃和爆炸、表象剧烈;过放电外观变化和缓,但失效速率却极快,在正常使用中都应严格避免出现对动力电池组过充电和过放电。

相同原材料、同批次的动力电池单体,其容量、内阻、寿命等性能参数符合正态分布并且离散程度有限;在相同的电流激励条件下,动力电池单体电压变化过程的一致性渐进逼近其他性能参数的一致性,其中最重要的参数是荷电程度。动力电池若未曾历经过充电、过放电的损害,在其寿命期里不容易提前失效,可以推断,如果在充放电过程中通过能量变换的办法,实施动力电池组中动力电池单体电压的均衡控制,使动力电池单体电压趋于一致,那么动力电池单体的相对荷电程度也趋于一致,可以实现同时充足电,也同时放空电,进而,动力电池组的寿命应接近于动力电池单体的平均寿命。

1.2 电动汽车对动力电池的要求及发展趋势

1.2.1 电动汽车对动力电池的要求及关键技术指标

1.2.1.1 电动汽车对动力电池的要求

据美国高新动力电池开发联合体(The United States Advanced Battery Consortium, USABC)为电动汽车用动力电池制定的开发目标来看,目前所开发的各类电动汽车用动力电池,与中期目标相比,都还有一定的距离,尚有大量的工作要做,作为电动汽车用动力电池应满足以下要求。

① 高比能量(它关系到一次充电可行使的距离)。动力电池容量有限,未能实现突破。目前市场上使用的电动汽车一次充电后的续驶里程一般为100~300km,并且这还需要保持适当的行驶速度及具有良好的动力电池调节系统才能得到保证,而绝大多数电动汽车在一般行驶环境下续驶里程只有50~100km。

② 大功率(它涉及电动汽车的加速特性和爬坡能力)。

③ 循环寿命长(它涉及流动成本)。目前,实际应用的动力电池组的循环寿命短,普通动力电池充放电次数仅为300~400次,即使性能良好的动力电池充放电次数也不过700~900次,按每年充放电200次计算,一个动力电池的寿命最多为4年,与燃油汽车的寿命相比太短。