

鋰電池時代的到來 (上)

鋰電池應用在電動自行車上，將產生不可忽視的革新力量，會對產品高度同質化、品牌分散的市場帶來極大的震盪，最終改變市場的格局。本文是由鋰電池的生產廠家蘇州星恒電源有限公司副總經理／銷售總監馮笑所撰寫，剖析目前鋰電池的市場優勢與材料性能的深度講解，更闡述鋰電池的基本觀點，並加以剖析。

圖、文◎馮笑



鋰離子電池在手機和筆記型電腦領域的應用已非常普及，它給人們的生活帶來了巨大的便利。經過多年的醞釀，目前世界上動力鋰離子電池也陸續上市。在和多家大陸業內領先的電動車廠商交流以後，星恒對發展鋰電池的電動自行車更具有充分信心，原因有以下幾點：

1. 未來兩年內，作為核心部件的電池在重量和體積上的大幅度減輕，將影響到電動自行車的車型設計，改變中高端市場單一化、同質化的格局。
2. 2005 年，星恒委託台灣「全球觀市場調研機構」對蘇州、上海和杭州市場潛在和現有消費者的調查表明：知道鋰電池的消費者達到 53.33%；消費者對鋰電池的優點有非常明顯的認知：重量輕（50%）、壽命長（41.88%）、體積小（49.17%）。而且調查中說明：當鋰電池的電動自行車

車銷售價格落在人民幣 2,800 元以內的時候，將會有 19.89% 的受訪者願意購買鋰電池的車。

3. 調查還表明，當整車售價在人民幣 2,000 元以內時，有 81.33% 的受訪者將購買鋰電池的車。綜合對未來三年內鋰電池在性能、成本方面走勢的判斷，星恒認為 2008 年達到這一目標是完全有可能的。屆時，鋰電池的綜合使用成本將會低於鉛酸電池，鋰電池的市場份額將會超出星恒目前的估計，達到 30% 以上。
4. 2005 年出版的日英文版 Cycle Press《日本與世界的電動自行車》雜誌上，從封面到封底，全部被松下、普利司通、YAMAHA 的鋰電池車廣告所佔據。所發佈的新車型中，日本廠家發佈的鋰電池車型占了一半左右的篇幅。鋰電池的普及，在日本市場已經成為一個現實，而在中國市場，是一個將要發生的變化。

安全隱憂與市場優勢剖析

但是，小型鋰離子電池（如手機電池）燃燒和爆炸的事故，給人們心裏留下了

陰影，認為「鋰電池＝不安全」。很多業界的朋友關心這個問題，也提出了很多的疑問。作為鋰電池的生產廠家，星恒的基本觀點是：以目前的技術水平，只要選擇正確的材料體系，經過嚴格的設計和認證，在最終使用時不去蓄意破壞，鋰離子電池是非常安全的。

借此進行鋰電池的詳細解說，讓大家對該產品的安全問題有一個更客觀的認識。鋰電池應用在電動自行車上，將產生不可忽視的革新力量，會對產品高度同質化、品牌分散的市場帶來極大的振動，最終改變市場的格局。

在分析動力型鋰離子電池的安全性問題之前，要先瞭解鋰離子電池的性能特性和安全隱患的來源：

1. 鋰離子電池性能優勢簡析

- (1) 鋰是自然界最輕的金屬，在同樣的容量情況下，鋰電池的重量一般是鉛酸電池的 1/4、鎳 - 鎳電池的 1/2。
- (2) 鋰電池的平臺電壓是 3.7V，而鉛酸、鎳鎘電池的平臺電壓都只有 1.2V。因此組成相同瓦時的電池組時，鋰電池使用的串並聯數目會大大少於鉛酸、鎳鎘電池，使得電池的一致性能夠做得更好，壽命更長。
- (3) 鋰離子電池採用有機溶劑作電解液。因此，鋰離子電池往往具有寬廣的溫度使用範圍，一般為 $-20^{\circ}\text{C} \sim 60^{\circ}\text{C}$ ，尤其適合低溫使用。而水溶液電池（比如鉛酸、鎳鎘電池）在接近 0°C 時，因電解液流動性變差會導致電性能將大大降低。
- (4) 鋰離子電池不含重金屬元素（比如：鉛酸電池中的 Pb）和有毒元素（比如：鎘 - 鎳電池中的 Ge），不會對環

境造成污染，因而被稱為綠色電池。

除此之外，鋰離子電池的放電電壓平坦，無記憶效應，自放電小，迴圈壽命長，也是它強有力的優勢。

2. 鋰離子電池的安全隱患從何而來？

- (1) 鋰離子電池的核心元素：活潑的金屬元素 Li。

在化學家眼裏，鋰非常活潑，是一個頑皮小子。在非正常使用的情況下（如過充）， Li^+ 很可能在電池的負極得到電子，作為金屬鋰析出，並逐漸聚集成鋰枝晶，刺破隔膜，連通正負極，從而引起電池的內部短路。

- (2) 鋰離子電池的電解液：電導性差，可燃性、氧化還原性強的有機溶液。

鋰離子電池採用的是高抗壓，高沸點的有機電解液。但是有機溶液普遍具有電導性差的缺點（即電阻大）。在短路、過充、高溫等非正常使用條件下，鋰電池內部的溫度會升高，電解液可能分解成大量的氣體，會在密封的殼體內產生比較大的氣壓。一旦這種氣壓大到足以衝破電池的外殼，就會發生破裂，甚至導致燃燒或者爆炸。

3. 動力型鋰離子電池的安全性要求比一般的鋰離子電池更高

- (1) 大容量對安全性要求更高

一般手機上用的鋰電池，它的容量不會超過 4 個瓦時；而電動自行車上的電池往往是 200 — 400 個瓦時，是手機電池的幾十倍乃至上百倍。換句話說，在很小的體積內存儲的能量越多，那麼鋰離子的數目也就越多，電解液的量也越大，這將增大它的安全隱患。

- (2) 大功率放電對安全性要求更高

小型鋰電池主要運用在手機、數位相

機、筆記型電腦、MP3 等小電流的產品上；而動力型鋰離子電池卻是用在電力驅動車（包括：電動自行車、電動轎車、電動大巴）和設備上。在動力電源應用上，電壓和電流都比較大，所以對安全性的要求也就越高。

(3) 使用條件苛刻對安全性要求更高

動力型鋰離子電池通常使用在苛刻的條件下。比如：作為電動車用電源，它們工作在戶外，承受著環境溫度的變化對它的衝擊，同時還要接受顛簸和急停、加速等外在動力的考驗。

因此，動力型鋰離子電池的安全性問題比一般的鋰離子電池更突出，要求更高。如何解決這一問題，得從材料、結構、保護電路入手。最後再通過科學的檢測與權威的認證，如此才能把高效、安全的動力型鋰離子電池，交到客戶的手中。

鋰電池的安全性得先從材料入手

雖然鋰電池的保護電路已比較成熟，但對動力電池而言，要真正保證安全，必須選擇和原來小電池完全不同的材料，尤其是正極材料。

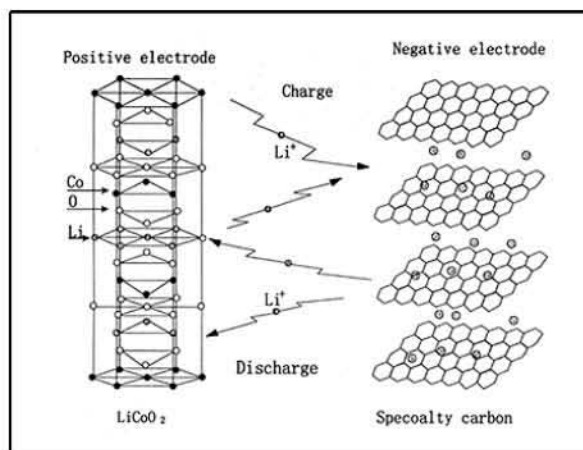
為何選擇錳酸鋰正極材料

鋰電池進入商用化已經有 15 年的歷史，在這個過程中，人們試驗過不少正極材料。目前，比較主流的正極材料有：鈷酸鋰（ LiCoO_2 ），錳酸鋰（ LiMn_2O_4 ）和磷酸鐵鋰（ LiFePO_4 ）。鈷酸鋰的容量比比較高，但安全性較差，所以適用於小型電池；而錳酸鋰的安全性較高，但容量比要比鈷酸鋰差，所以適用於中等容量的動力電池，在手機電池領域並不實用。

為什麼說錳酸鋰的安全性比較好呢？

A. 錳酸鋰正極材料耐過充性好

如圖 1-1 所示，鋰離子電池的充電過程是 Li^+ 從正極跑出來，通過電解液游到負極材料上，而放電的過程則相反。實驗證明，鈷酸鋰（ LiCoO_2 ）電池在正常充電結束後（即充電至截止電壓 4.2 V 左右）， LiCoO_2 正極材料中的 Li^+ 將還有剩餘。



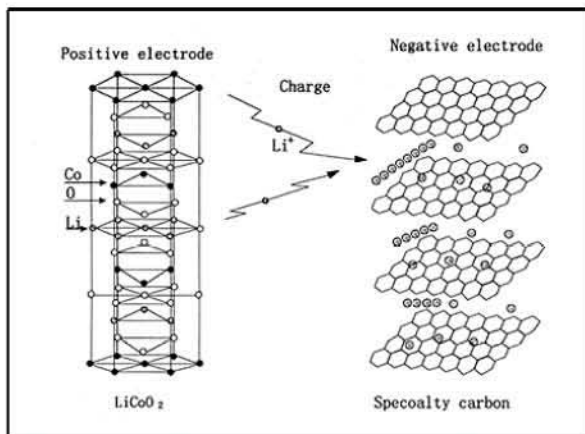
▲圖 1-1 鋰離子電池正常充放電的原理圖

可用以下的簡式表示： $\text{LiCoO}_2 \rightarrow 0.5\text{Li} + \text{Li}_{0.5}\text{CoO}_2$ （正常充電結束）。

此時如果充電電壓繼續升高，那麼 LiCoO_2 正極材料中的剩餘的 Li^+ 將會繼續脫嵌，游向負極，而此時負極材料中能容納 Li^+ 的位置已被填滿， Li^+ 只能以金屬的形式在其表面析出，聚結成鋰枝晶，埋下了使電池內部短路的安全隱患。（見圖 1-2）

而與之不同的是，錳酸鋰（ LiMn_2O_4 ）電池在正常充電結束後，所有的 Li^+ 都已經從正極嵌入了負極。反應式可寫作： $\text{LiMn}_2\text{O}_4 \rightarrow \text{Li} + 2\text{MnO}_2$ 。

此時，即使電池進入了過充狀態，正極材料已沒有 Li^+ 可以脫嵌，因此而



▲圖 1-2 LiCoO₂ 電池過充時，鋰枝晶的形成原理圖

完全避免了鋰枝晶的形成。和錳酸鋰（ LiMn_2O_4 ）一樣，磷酸鐵鋰（ LiFePO_4 ）也因此具有耐過充的性能。

B. 錳酸鋰正極材料的氧化性能弱

前面已經講過，鋰電池發生燃燒或者爆炸，往往是因為材料受熱以後發生氧化反應，導致大量氣體的產生。對正極材料而言，在一個臨界點的溫度下容易通過氧化反應而釋放大量的熱量，這個溫度被稱為氧化溫度。不同正極材料的氧化溫度比較如下：

表 1-1 各正極材料氧化溫度錶

	LiCoO_2	LiMn_2O_4	LiFePO_4
氧化溫度	150℃左右	250℃左右	>400℃

由上表可知鈷酸鋰（ LiCoO_2 ）電池的氧化溫度最低，即氧化性能最活潑。因此，以鈷酸鋰（ LiCoO_2 ）作為動力型鋰離子電池的正極材料，它的危險性是最高的。鈷酸鋰小功率電池，比如手機電池，尚且存在隱患，更不要說把它用在大功率動力型鋰離子電池上了。而錳酸鋰（ LiMn_2O_4 ）和磷酸鐵鋰（ LiFePO_4 ）則因氧化溫度高，而被視為安全的。

C. 錳酸鋰正極材料承受大電流、高電壓的能力強

(1) 可承受大電流

動力型鋰離子電池要求能夠高倍率充放電，即大電流、短時間充入／放出電能，其充放電倍率常常高達幾倍電容。大電流的產生將對電池電解液的耐熱、耐氧化性提出考驗；同時，也對正極材料能否承受大數量鋰離子的嵌入與脫嵌提出挑戰。電流越大則電池工作條件越殘酷！

(2) 耐高壓

高壓對鋰離子電池存在兩個嚴峻的考驗：其一，高電壓將引起有機電解液的分解，生成的大量氣體將危害電池的安全；其二，高電壓將導致正極材料中金屬 Li 的析出，電池又一安全隱患因而產生。因此，耐高壓越高則電池的安全性越有保障。

而錳酸鋰鋰離子電池能承受 3C / 10V 的過充條件。可參考以下具體試驗。

例如：動力型鋰離子電池的正常充電倍率為 0.2C，截止電壓一般為 4.2V。

對於容量 $C=10\text{Ah}$ 的鋰離子電池，以倍率 0.2C 充電，意味著充電電流 $I=0.2 \times 10=2\text{A}$ ，即電池以 2A 的電流充電至 4.2V。在這種情況下，以上四種材料都能夠承受。

我們可以加大充電倍率和截止充電電壓，即以更殘酷的條件來檢測它們的大電流放電的性能。

如：以 3C 的倍率過充至 10V。對於容量 $C=10\text{Ah}$ 的鋰離子電池，其充電電流 $I=3 \times 10=30\text{A}$ ，即電池以 30A 的大電流過充電至 10V。在這樣殘酷的條件下，仍然能通過測試，不起火、不爆炸

的正極材料就只剩下錳酸鋰 (LiMn_2O_4) 和磷酸鐵鋰 (LiFePO_4)。

結論：由上述綜合表現可知：鈷酸鋰 (LiCoO_2) 是極不適合用在動力型鋰離子電池領域的；磷酸鐵鋰 (LiFePO_4) 以其超大的容量和良好的安全性，在動力電池領域具有不小的潛力，但它的導電性能和電流倍率特性較差、功率不大，卻是致命弱點，同時磷酸鐵鋰電池生產時需摻大量活性炭，成本及體積吃虧；錳酸鋰 (LiMn_2O_4) 以其良好的安全性和優越的大容量、高功率性能，最適合用在電動車電池領域，但它的結構不穩定、迴圈性能差、高溫下容量損失大的缺點卻需要克服。

4. 錳酸鋰 (LiMn_2O_4) 的技術突破，

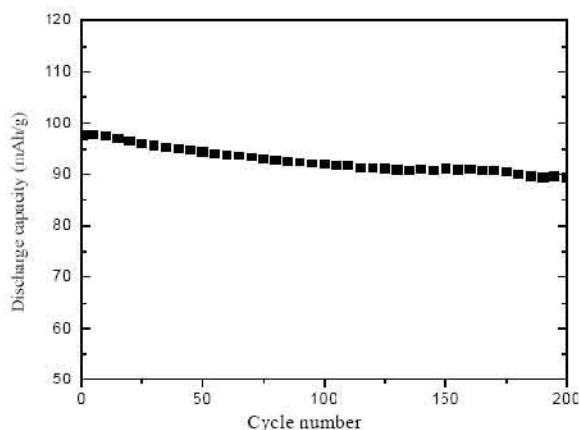
$\text{LiMn}_2\text{O}_4^*$ 的誕生

LiMn_2O_4 正極材料的缺點實在令人感到遺憾： LiMn_2O_4 在材料合成以及充放電過程中，會發生結構轉變，導致容量衰減快和充放電迴圈性能較差。尤其在溫度大於 55°C 時，衰減嚴重。

而星恒所開發的正極材料 $\text{LiMn}_2\text{O}_4^*$ 彌補了以上缺憾（專利號 01134448.2）。它以 LiAlO_2 修飾 LiMn_2O_4 表面，用固相反應的方法合成，具有標準正尖晶石結構。它的可逆容量達到 107mAh/g ， 55°C 迴圈 200 次後容量保持率大於 90%，這些參數優於國際同類產品。同時它還是大陸第一個可用於電動汽車用高功率鋰離子電池的材料，在「863」計劃電動汽車重大專項組織的統一測試中，功率達到 $1200\text{W}/\text{kg}$ ，安全性、迴圈、高低溫性能等測試全部通過，在「863」電動汽車重大專項中排名第一。

此圖表明表面修飾改性的尖晶石樣品在高溫 55°C 下仍具有良好的迴圈性能。

充放電迴圈 200 次後，容量保持率仍達到 90% 以上，顯示出優異的高溫迴圈穩定性與結構穩定性，可以滿足電動自行車用動力型鋰離子電池高溫環境下的使用要求。

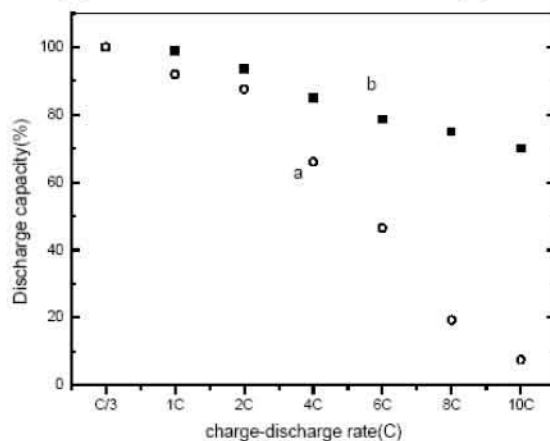


▲圖 1-3 為 55°C 時， $\text{LiMn}_2\text{O}_4^*$ 電池的容量迴圈衰減圖：橫軸：充放電迴圈次數；縱軸：放電容量。

倍率，幾乎接近 100%。

未修飾的尖晶石 LiMn_2O_4 ，在充放電電流低於 4C 倍率時，它的容量沒有明顯的降低。而充放電電流大於 4C 時，它的容量降低嚴重，當充放電倍率達到 10C 時，其放電比容量僅有 0.2C 時放電比容量的 10%。

表面修飾改性後的尖晶石 $\text{LiMn}_2\text{O}_4^*$



▲圖 1-4 為兩種錳酸鋰離子電池的倍率特性比較圖：橫軸：充放電倍率；縱軸：放電容量比率；a：普通的 LiMn_2O_4 ；b：表面修飾改性後的 $\text{LiMn}_2\text{O}_4^*$ 。

LiMn_2O_4 ，即使充放電電流達到 10C 時，其可逆比容量仍能夠達到 0.2C 時材料放電比容量的 70% 以上。表面修飾改性的尖晶石在高倍率充放電時，沒有對其結構造成破壞。

實驗還表明：尖晶石 LiMn_2O_4 顆粒表面修飾過程中形成的固溶體對電解液具有很強的惰性，降低了材料由於溫度升高引起的與電解液的氧化反應，並且使其具有更好的熱穩定性。

結論：經過 LiAlO_2 修飾其表面的尖晶石錳酸鋰（ LiMn_2O_4 ）不僅具有耐過充性更好，高倍率放電承受能力更強，安全性能更好的優點；而且還克服了一般的 LiMn_2O_4 所具有的諸多缺點。 LiAlO_2 修飾表面的錳酸鋰（ LiMn_2O_4 ）具有優異的迴圈性能，高倍率充放電性能以及良好的熱穩定性能，非常適合在動力型

大容量鋰離子電池中應用。

鋰離子電池的構成材料除了正極之外，主要的還有負極、隔膜、電解液等，他們的性能優劣與否也對電池的安全性起著至關重要的效果。（下期待續）

參考文獻

- 郭炳焜，徐敏，王先友，肖立新，鋰離子電池 [M]，中南大學出版社，2002。
- 郭紅兵，康雪雅，王天龍，韓英，電池新型正極材料 LiFePO_4 的發展現狀 [J]，中科院新疆理化技術研究所。

作者簡介



●蘇州星恒電源有限公司副總經理／銷售總監 馮英

1999年畢業於北京工業大學電腦系，獲學士學位。

2003年10月加入蘇州星恒，負責公司市場策劃、銷售規劃工作。兩年多來，馮英組建了一支優秀的銷售團隊，順利開展了大客戶拓展工作，為蘇州星恒在中國乃至全世界拓展了

銷售網路、建立良好的知名度奠定了基礎。

馮英先生1999年7月-2003年10月曾任職於聯想集團、聯想控股、聯想投資，從事IT業務和投資管理，期間積累了豐富的團隊管理經驗和營銷經驗，具備敏銳的判斷力和分析能力。