

动力电池单体认知

任务一 动力电池构造及原理认知



图文
任务目标

任务导入

能源短缺和环境污染是目前汽车工业发展中所遇到的两大挑战。新能源汽车行业的发展受到高度重视,加大新能源汽车的研发和生产力度已经在全球范围内形成共识。近年来,各国政府相继将燃油车禁售提上议程。新能源汽车取代传统燃油汽车已成为必然趋势。

情境引入

动力电池是新能源汽车重要的高压组件之一,占新能源汽车总成本的40%左右,随着新能源汽车渗透率的逐步提升,动力电池发展空间广阔,预计2025年之后,动力电池市场规模将超万亿,未来5~10年将是动力电池的黄金发展时期。

任务分组

班 级		组 号		指导教师	
组 长		学 号			
组 员	姓名:	学号:		姓名:	学号:
	姓名:	学号:		姓名:	学号:
	姓名:	学号:		姓名:	学号:
	姓名:	学号:		姓名:	学号:

任务分工



获取信息

引导问题 1: 纯电动汽车的续航里程是广大车主非常关心的一个问题。查阅相关资料, 列举影响纯电动汽车续航里程的因素有哪些, 其中哪些因素与动力电池有关。

知识学习

电池

纯电动汽车常用的电能储存装置主要有蓄电池、燃料电池、超级电容和飞轮电池等, 其中以蓄电池应用最为广泛。将化学能转化成电能的装置叫化学电池, 一般简称为电池。

纯电动汽车的主要动力源为电能。动力电池(见图 1-1)作为纯电动汽车的储能核心, 其主要功用就是储存和释放电能, 电池储能的多少是影响纯电动汽车续航里程的主要因素之一。动力电池一般由动力电池模组、BMS、电池箱体以及辅助元件等四部分组成。提高动力电池功率密度、能量密度、使用寿命以及降低动力电池成本一直是纯电动汽车动力电池技术发展的关键问题。

GB/T 19596—2017《电动汽车术语》中明确动力电池的定义: 为电动汽车动力系统提供能量的蓄电池。



视频
电池定义及
分类

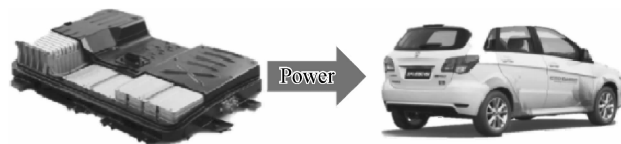


图 1-1 动力电池

获取信息

引导问题 2: 查阅相关资料, 初步了解电池的基本分类, 了解什么是化学电池、物理电池和生物电池。

化学电池:

物理电池:

生物电池:



知识学习

电池的分类

当前纯电动汽车搭载的电池主要为铅酸蓄电池、镍氢电池和锂电池。新能源汽车动力电池将按照“镍氢电池→锂电池→燃料电池”的技术路径发展。

电池一般分为化学电池、物理电池和生物电池,如图 1-2 所示。



视频
动力电池工作原理

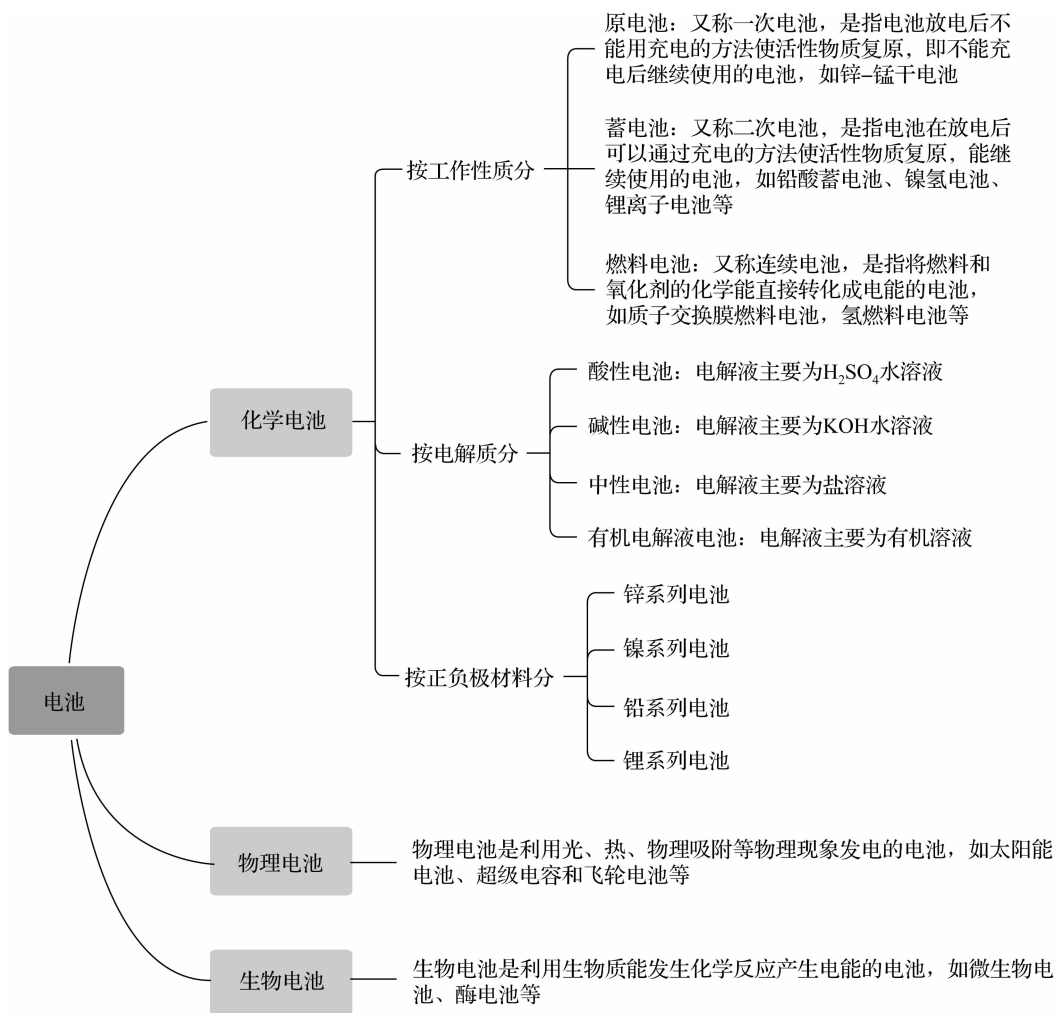


图 1-2 电池的类型

获取信息

引导问题 3: 通过前期的学习, 结合自己的生活经验, 分析一下电池主要有哪些性能指标。



知识学习

电池的性能指标

动力电池必须具备绿色环保、成本低、可靠性高、循环寿命长、比能量高和比功率大的特点。其性能指标主要包括电压、容量、内阻、能量、功率、输出效率、自放电率、放电倍率和使用寿命等。

1. 电压

电压分为端电压、开路电压、额定电压、充电终止电压和放电终止电压等。

(1)端电压。电池正极与负极之间的电位差。

(2)开路电压。电池没有负载时的端电压。

(3)额定电压。电池正常工作时的标准电压。

(4)充电终止电压。电池充满电时,极板活性物质已达到饱和状态,继续充电,电池电压不再升高,此时的电压称为充电终止电压。

(5)放电终止电压。电池放电终止时的电压值。

如果电池电压等于放电终止电压后继续放电,电池会形成深度放电,从而影响电池的寿命。

2. 容量

在一定的放电条件下,电池所能放出的电量称为容量,常用单位为 $A \cdot h$ 。电池的容量包括理论容量、实际容量、标称容量和额定容量。

(1)理论容量。理论容量是活性物质的质量按法拉第定律计算得到的最高理论值。

(2)实际容量。实际容量是电池在一定条件下所能输出的电量。它等于放电电流与放电时间的乘积,单位为 $A \cdot h$ 。

(3)标称容量。电池 $0.2 C$ 放电时的放电容量。

(4)额定容量。额定容量是根据国家标准,保证电流在一定的放电条件下,电池应放出的最低容量。

3. 内阻

电流流过电池内部受到的阻力称为内阻,它使电池电压降低。由于电池内阻的作用,电池放电时的端电压低于电动势和开路电压。

4. 能量

能量是指在一定放电策略下,电池所能输出的电能,单位是 $W \cdot h$ 或 $kW \cdot h$ 。能量是影响电动汽车续航里程的重要指标之一。

(1)理论能量。理论能量是电池的理论容量与额定电压的乘积,指在规定的放电条件下,电池输出的能量。

(2)实际能量。实际能量是电池实际容量与平均工作电压的乘积,是在一定条件下电池实际输出的能量。



(3)比能量。比能量是电池单位质量输出的电能,单位是 $W \cdot h/kg$ 。比能量反映了电池的质量水平,是评价动力电池能否满足电动汽车预定续航里程的重要指标。

(4)能量密度。能量密度是电池单位体积输出的电能,单位是 $W \cdot h/L$ 。

5. 功率

功率是指电池在一定放电策略下,单位时间内所输出能量的大小,单位为 W 或 kW 。电池的功率决定了电动汽车的加速性能和爬坡能力。

(1)比功率。比功率是评价电池能否满足电动汽车加速和爬坡能力的重要指标,单位为 W/kg 或 kW/kg 。

(2)功率密度。功率密度是电池单位体积输出的功率。

6. 输出效率

动力电池在充电时把电能转化为化学能储存起来,放电时则将化学能转化为电能释放。在这个过程中存在一定的能量损耗。通常用电池的容量效率和能量效率来表示输出效率。

(1)容量效率。电池放电时输出的容量与充电时输入的容量之比。

(2)能量效率。电池放电时输出的能量与充电时输入的能量之比。

7. 自放电率

在无负荷的状态下,电池自身会放电。自放电率是指电池在存放期间容量的下降率。

8. 放电倍率

放电倍率是指在规定时间内放出其额定容量所需要的电流值,它在数值上等于电池额定容量的倍数。

9. 使用寿命

使用寿命是指电池在规定条件下的有效寿命期限。电池的使用寿命包括使用期限和使用周期。使用期限是指电池可供使用的时间,包括电池的存放时间。使用周期是指电池可供重复使用的次数。

各类动力电池基本性能指标见表 1-1。

表 1-1 各类动力电池基本性能指标

电池类型	比能量/ $W \cdot h \cdot kg^{-1}$	比功率/ $W \cdot kg^{-1}$	循环寿命/次	单体电压/V
铅酸电池	30~45	200~300	400~600	2
镍镉电池	40~60	150~350	600~1 200	1.25
镍氢电池	60~80	550~1 350	800~1 000	1.25
锂离子电池	90~130	250~450	800~1 200	3.6



获取信息

引导问题 4: 蓄电池是电动汽车的主要动力源。查阅相关资料,了解铅酸蓄电池的分类与结构。

知识学习

铅酸蓄电池

1. 铅酸蓄电池的分类

车用铅酸蓄电池主要有三种类型:普通蓄电池、干式荷电铅酸蓄电池和免维护蓄电池。

(1)普通蓄电池。普通蓄电池的极板是由铅和铅的氧化物构成的,电解液是硫酸的水溶液。它的优点是电压稳定、价格便宜,缺点是比能量低、使用寿命短。

(2)干式荷电铅酸蓄电池。干式荷电铅酸蓄电池简称干荷蓄电池,这种蓄电池的负极板有较高的储电能力,在完全干燥状态下,能在两年内保存电量。

(3)免维护蓄电池。免维护蓄电池电解液的消耗量非常小,在使用寿命内基本不需要补充蒸馏水,具有耐震、耐高温、体积小、自放电小的特点。使用寿命一般为普通蓄电池的2~3倍。

2. 铅酸蓄电池的结构

车用12V蓄电池由6个电池单体串联而成,每个电池单体标称电压为2V,串联成12V电源向汽车用电设备供电。电池单体由一个正极板组和一个负极板组合而成。铅酸蓄电池主要由极板、隔板、电解液、电极和壳体等组成。

(1)极板。极板分为正极板和负极板两种。蓄电池的放电过程是依靠极板上的活性物质和电解液中的硫酸发生化学反应实现的。正极板上的活性物质是深棕色的二氧化铅(PbO_2),负极板上的活性物质是海绵状、青灰色的纯铅(Pb)。

(2)隔板。隔板由微孔橡胶、玻璃纤维等材料制成,其作用是防止正负极板短路,使电解液中的正负离子顺利通过,完成化学反应。隔板应具有孔径小、耐酸、化学稳定性好等特点。

(3)壳体。壳体一般由塑料和橡胶材料制成。蓄电池壳体应具有耐酸、耐热、耐震等特性。

(4)电解液。电解液的作用是使极板上的活性物质发生化学反应(溶解和电离)。它由纯净的硫酸与蒸馏水按一定的比例(一般为 1.84 g/cm^3 浓度的硫酸溶液)配制而成。



铅酸蓄电池结构如图 1-3 所示。

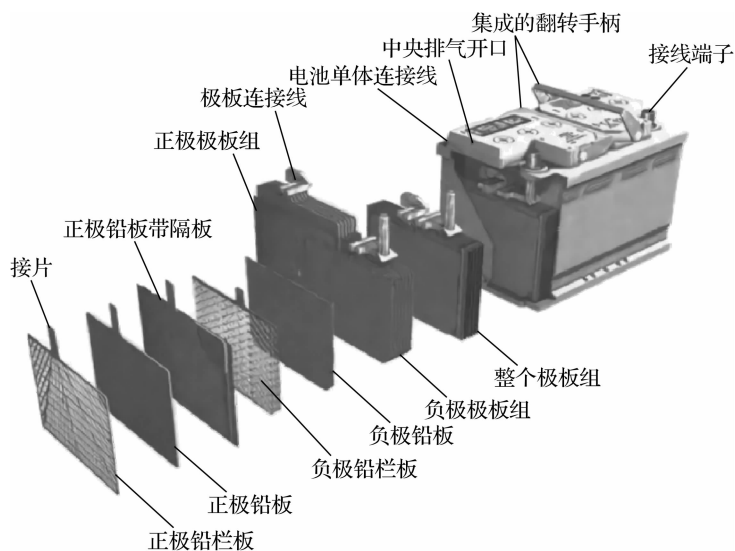


图 1-3 铅酸蓄电池结构

获取信息

引导问题 5: 查阅相关资料, 了解铅酸蓄电池是如何向汽车用电设备供电的。

知识学习

铅酸蓄电池的工作原理

1. 放电过程

蓄电池放电时, 把化学能转化为电能。

负极板上铅原子放出两个电子后, 生成的铅离子与电解液中的硫酸根离子反应, 在极板上生成难溶的硫酸铅。

正极板的铅离子得到来自负极的两个电子后, 与电解液中的硫酸根离子反应, 在极板上生成难溶的硫酸铅。正极板水解出的氧离子与电解液中的氢离子反应生成水。

电解液中存在的硫酸根离子和氢离子在电力场的作用下分别移向电池的正负极, 在电池内部形成电流回路, 蓄电池向外持续放电。

放电过程化学反应式为:





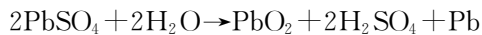
2. 充电过程

蓄电池充电时,通过外接电源使正负极板上的物质恢复活性,并把电能转化为化学能储存起来。

在外界电流的作用下,正极板上的硫酸铅被离解为铅离子和硫酸根离子。由于外电源不断从正极吸取电子,所以正极板附近游离的二价铅离子不断放出两个电子来补充,变成四价铅离子,并与水发生反应,最终在正极板上生成二氧化铅。

在外界电流的作用下,负极板上的硫酸铅被离解为铅离子和硫酸根离子,由于负极不断从外电源获得电子,所以负极板附近游离的铅离子变成铅原子,并以绒状铅附在负极板上。

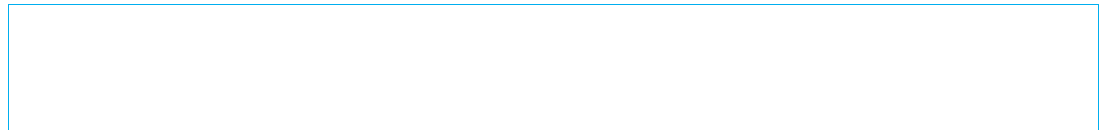
充电过程化学反应式为:



铅酸蓄电池具有价格低廉、放电性能良好、高低温性能稳定性好、效率高等优点。但铅酸蓄电池同时存在比能量低、寿命短、充电时间长、污染性强等不足。目前随着免维护铅酸蓄电池技术不断发展,铅酸蓄电池仍然是交通运输、军事国防等领域的重要电源装置。

获取信息

引导问题 6:第二种常见的蓄电池是镍系电池,包括镍氢电池、镍镉电池和镍锌电池。其中以镍氢电池最为常见。查阅相关资料,了解镍氢电池的结构和工作原理。



知识学习

镍氢电池

镍氢电池是 20 世纪 90 年代发展起来的蓄电池。它的正极活性物质主要由镍的化合物制成,负极活性物质主要由储氢合金制成,是一种碱性蓄电池。镍氢电池根据形状可分为方形镍氢电池和圆柱形镍氢电池,镍氢电池结构如图 1-4 所示。

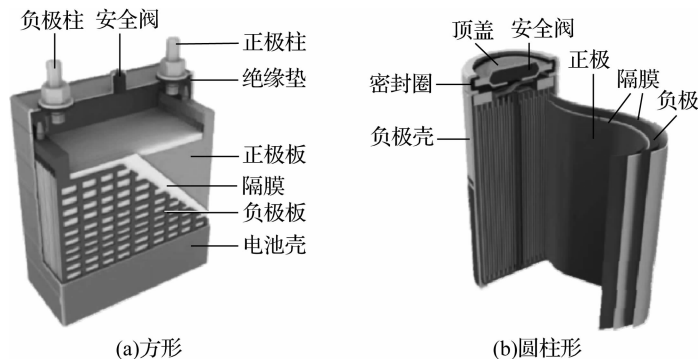


图 1-4 镍氢电池结构



表 1-2 镍氢电池各部件基本功能

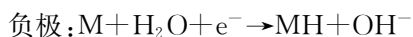
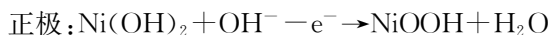
部 件	功 能
正负极柱	分别用于连接正负极板,是电池与外电路的连接点
安全阀	用于电池密封,当电池内部压力过大时安全阀开启,释放气体,降低电池内部压力,提高电池安全性
电池壳	电池反应容器,同时完成电池密封
绝缘垫	实现电池极柱与电池壳体之间的绝缘
正负电极	正极活性物质为氢氧化镍[Ni(OH) ₂],负极为储氢合金,常用 MH 表示
隔膜	隔离正负电极,储存电解液,提供离子通道,阻隔电池内部正负电极之间电子的通道
电解液	通常是氢氧化钾(KOH)和氢氧化锂(LiOH)水溶液

知识学习

镍氢电池的工作原理

1. 充电过程

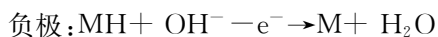
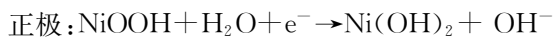
镍氢电池充电时正极上的 Ni(OH)₂ 转变为 NiO(OH)。负极析出的氢原子吸附在储氢合金表面,形成吸附态氢原子,然后再扩散到储氢合金内部,形成金属氢化物 MH。反应原理如下。



镍氢电池过充电时,正极上会析出氧,然后扩散到负极上发生反应化合为水。这样既保持了镍氢电池内压的恒定,同时又使电解液浓度不致发生根本性改变。

2. 放电过程

镍氢电池放电时, NiO(OH) 得到电子转变为 Ni(OH)₂, 金属氢化物内部的氢原子扩散到表面形成吸附态的氢原子,再发生电化学氧化反应生成水。反应原理如下。



镍氢电池过放电时,正极的 NiO(OH) 消耗殆尽,水被还原成 OH⁻ 和氢气。负极上储氢合金催化 OH⁻ 与氢气反应又生成水。这样电池总反应的净结果为零,同样也保持了电池体系的稳定。

镍氢电池负极储氢材料是一种能与氢反应生成金属氢化物的物质,主要是金属(或合金)储氢材料,因为氢几乎可以同周期表中的各种元素反应,生成各种氢化物或氢化合物。储氢材料是一种允许氢原子进入金属晶格基块的合金,主要包含钛、钒、锆等基本元素,辅以钴、锰等元素,经过加氢、粉碎、成形和烧结,制成负极板。储氢材料必须具备高度的反应可逆性,而且可逆循环的次数必须足够多。镍氢电池的优、缺点见表 1-3。

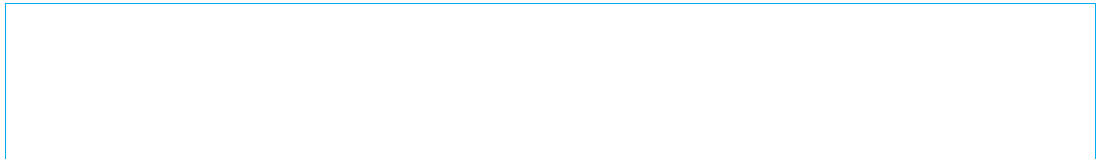


表 1-3 镍氢电池的优、缺点

优点	缺点
能量密度高,是镍镉电池的 1.5 倍	材料成本高
无记忆效应,循环寿命长	自放电速度大
可大电流放电,承受过充电过放电能力强	热效应明显
绿色环保,具有较高的回收价值	

获取信息

引导问题 7: 锂离子电池是目前应用最广泛、最有发展前景的蓄电池。查阅相关资料,了解锂离子电池的结构和工作原理。



知识学习

锂离子电池

锂离子电池是借助锂离子在电池正负极之间移动产生能量的一种蓄电池。锂离子电池是由锂电池发展而来的。锂离子电池使用锂合金金属氧化物作为正极材料,石墨作为负极材料,电池反应的容量可通过嵌入正极活性物质中的锂的量确定。锂离子蓄电池具有工作电压高、比能量高、循环寿命长等优点,被广泛应用于纯电动汽车中。锂离子电池组外观如图 1-5 所示。



视频
锂离子电池

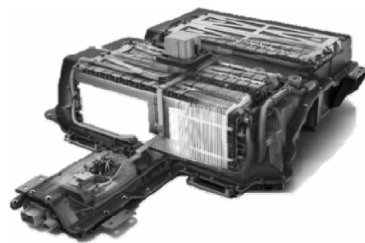


图 1-5 锂离子电池组外观

1. 锂离子电池的分类

根据正极材料不同,锂离子电池可分为钴酸锂锂离子电池、锰酸锂锂离子电池、磷酸铁锂锂离子电池和三元材料锂离子电池。各类锂离子电池性能比较见表 1-4。



表 1-4 各类锂离子电池性能比较

电池性能指标	各类电池性能比较
能量密度	磷酸铁锂锂离子电池 < 锰酸锂锂离子电池 < 钴酸锂锂离子电池 < 三元材料锂离子电池
安全稳定性	钴酸锂锂离子电池 < 三元材料锂离子电池 < 锰酸锂锂离子电池 < 磷酸铁锂锂离子电池
循环寿命	钴酸锂锂离子电池 < 锰酸锂锂离子电池 < 三元材料锂离子电池 < 磷酸铁锂锂离子电池

2. 锂离子电池的结构

常见的锂离子电池外形结构有圆柱形和棱柱形两种。主要由正极、负极、隔膜、电解液、外壳、顶盖和密封圈等部件组成,如图 1-6 所示。

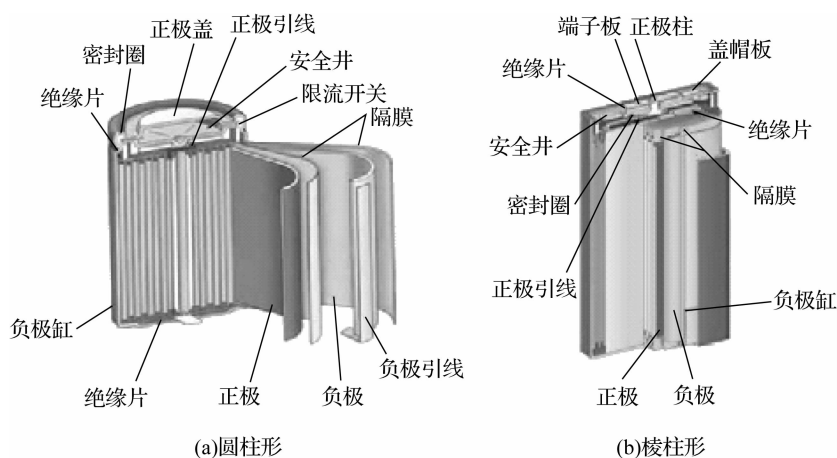


图 1-6 锂离子电池结构

- (1) 正极。正极的活性物质一般为锰酸锂、钴酸锂或镍钴锰酸锂。
 - (2) 隔膜。隔膜是经特殊处理成型的高分子薄膜,有微孔结构,可以允许锂离子自由通过,而电子不能通过。
 - (3) 负极。负极的活性物质为石墨,或近似石墨结构的碳-锂化合物。
 - (4) 电解液。电解液是溶解有六氟磷酸锂的碳酸酯类溶剂。聚合物锂离子电池则使用凝胶状电解液。
 - (5) 外壳。外壳主要有钢壳、铝壳、镀镍铁壳、铝塑膜等类型。
- 锂离子电池的优、缺点见表 1-5。

表 1-5 锂离子电池的优、缺点

优点	缺点
比能量高、工作电压高	成本高
自放电率低、充电效率高	必须有特殊的保护电路,以防止过充或过放
绿色环保	低温性能差,内阻大
循环寿命长	BMS 复杂



3. 锂离子电池的工作原理

锂离子电池的正极材料采用锂合金金属氧化物,负极采用锂-碳层间化合物,电解液为有机溶液。

锂离子电池充电时,正极脱出锂离子,进入电解液后运动至负极。负极的碳呈层状结构,有很多微孔,到达负极的锂离子就嵌入碳层的微孔中,负极处于富锂离子状态,嵌入负极的锂离子越多,充电容量越高。锂离子电池放电时,锂离子从负极脱出,通过电解质溶液和隔膜,嵌入正极材料的晶格中。在整个充放电过程中,锂离子通过电解质隔膜往返于正负极之间,因此锂离子电池被形象地称为“摇椅电池”。锂离子电池充放电原理如图 1-7 所示。

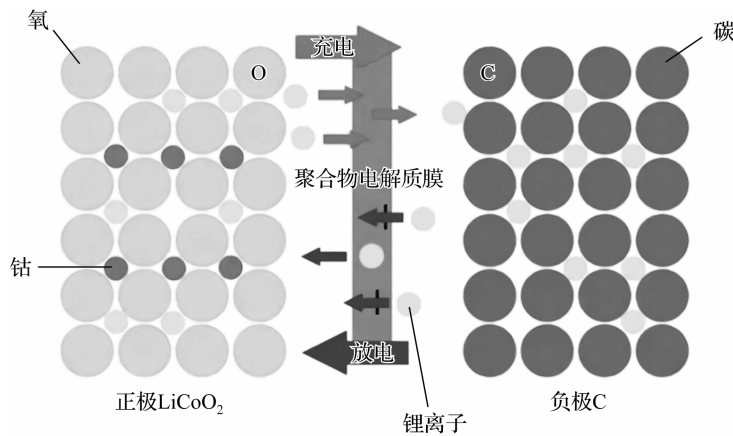
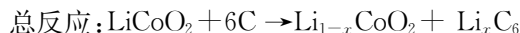
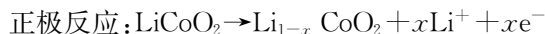


图 1-7 锂离子电池充放电原理

以钴酸锂(LiCoO_2)电池为例,其正极材料为钴酸锂,负极材料为石墨。正负极的化学反应式如下。



相比其他类型的蓄电池,锂离子电池由于其卓越的性能已成为纯电动汽车较为理想的动力电源。近年来,全世界范围内新能源汽车中搭载锂离子电池的比例不断升高,锂离子电池的市场空间广阔,搭载锂离子电池的车型性能表现也越来越得到大众认可。

锂离子电池在电动汽车领域优势明显,但由于其充放电温度较高,同时锂离子在工作过程中稳定性不够,所以提升锂离子电池的安全性是其未来重要的发展方向。

4. 锂离子电池的充放电特性

锂离子电池对充电终止电压的精度要求很高,一般误差不能超过额定值的 1%。如果终止电压过高,则会影响锂离子电池的使用寿命,甚至造成过充电现象,对电池造成永久性的损坏;如果终止电压过低,则会使充电不完全,电池的使用寿命变短。

1) 放电

锂离子电池的最大放电电流一般被限制在 2~3 C。更大的放电电流会使电池发热严



重,对电池的组成物质造成损坏,影响电池的使用寿命。同时,大电流放电时,由于电池的部分能量转换成热能,因此电池的放电容量将会降低。对于过放电的锂离子电池,在充电前需要进行预处理,即使用小电流充电,使电池内部被过放电的单元激活。

2) 充电

锂电池的充电率(充电电流)应根据电池生产厂的建议选用。一般锂电池充电电流设定在 $0.2\sim 1C$ 。电流越大,充电越快,同时电池热损失越大。在采用大电流对锂离子电池充电时,因充电过程中电池内部的电化学反应会产生热量,有一定的能量损失,所以锂电池的充电温度一般被限制在 $0\sim 60^{\circ}\text{C}$ 。如果电池温度过高,则会损坏电池并可能引起爆炸;如果电池温度过低,虽然不会造成安全方面的问题,但也很难将电池充满。由于充电过程中电池内部将有一部分热能产生,因此在大电流充电时,需要对电池进行温度检测,并且在超过设定充电温度时停止充电以保证安全。

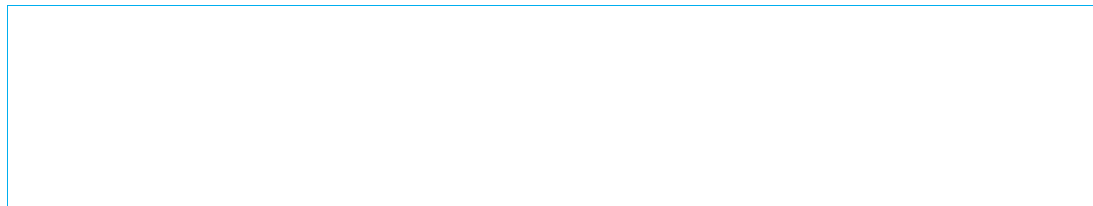
为了兼顾充电过程的安全性、快速性和电池使用的高效性,锂离子电池通常都采用恒流恒压充电方法,其充电过程可分为预充电、恒流充电和恒压充电三个阶段。



视频
动力电池温度
检测

获取信息

引导问题 8:宇通氢燃料电池客车成功完成 2022 年北京冬奥会服务任务,并获得广泛好评。冬奥会主办城市之一的张家口由于天气寒冷,所以在选购公交车辆时更加关注其低温性能,最终选择使用宇通氢燃料电池为冬奥会服务。查阅相关资料,了解燃料电池的基本结构和工作原理。



知识学习

燃料电池

燃料电池是一种以氢气、天然气、甲烷、煤气等气体为燃料,将燃料中的化学能直接转化为电能的一种发电装置。燃料电池高效、低污染,排放产物为二氧化碳和水。

一个单体燃料电池由正极、负极和电解质隔膜构成。它的发电原理与化学电源一样,电极提供电子转移的场所,正极催化燃料(氢气、甲烷等),负极催化氧化剂(氧气),电解质隔膜将负极和正极分开。离子在电解质内迁移,电子通过外电路做功并构成电流回路。



1. 燃料电池的分类

燃料电池的主要分类如图 1-8 所示。

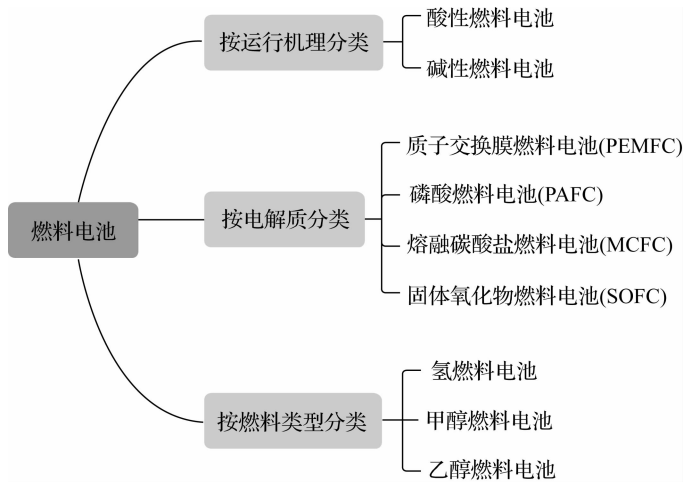


图 1-8 燃料电池的分类

质子交换膜燃料电池由于工作温度低、起动时间短、效率较高等优点,已经成为纯电动汽车的燃料电池的最佳选择。各类常见燃料电池的性能特点见表 1-6。

表 1-6 常见燃料电池的性能特点

种 类	碱性燃料电池	磷酸燃料电池	质子交换膜 燃料电池	熔融碳酸盐 燃料电池	固态氧化物 燃料电池
电解质	氢氧化钾溶液	磷酸溶液	质子交换膜	碱性碳酸盐	氧化锆陶瓷
稳定工作温度	70~200 ℃	150~200 ℃	80 ℃左右	600~800 ℃	650~1 000 ℃
燃料	氢气	氢气	氢气、甲醇、 天然气等	一氧化碳、氢气	一氧化碳、氢气
氧化剂	氧气	空气	氧气或空气	空气	空气
起动时间	很短	2~4 h	很短	大于 10 h	大于 10 h
优点	起动速度快, 效率高	对 CO 不敏感	起动快,比功率高, 工作温度低,寿命长	效率高,无须贵重 金属作为催化剂	效率高,无须贵重 金属作为催化剂
缺点	需用纯氧作氧 化剂,有腐蚀	效率低,有腐蚀	对 CO 敏感, 成本较高	工作温度较高,控制 复杂,有腐蚀	工作温度较高,控制 复杂,有腐蚀
应用领域	航天、军事	大型客车、 中小电厂	航天、军事、 电动汽车	大型电厂	大型电厂

2. 燃料电池的优、缺点

燃料电池不能通过充电的方法储存电能,只要稳定提供燃料就可以持续发电。燃料电池的优、缺点见表 1-7。



表 1-7 燃料电池的优、缺点

优点	缺点
节能、绿色环保	成本高
能量利用效率高	需配备辅助动力电池
无振动、噪声问题	结构复杂,整车布置难度大
寿命长	密封要求高、安全性差

3. 燃料电池工作原理

气体燃料(氢气、甲烷等)在正极催化剂的作用下发生氧化反应,产生阳离子,并释放电子。氧化物(通常为氧气)在负极催化剂的作用下发生还原反应,得到电子并产生阴离子。离子通过电解质运动到对应的另一个电极,生成反应物。与此同时,电子通过外电路由正极运动到负极,使整个反应过程达到平衡,外部用电设备就获得了燃料电池所提供的电能。

以氢燃料电池为例,其工作原理如图 1-9 所示。

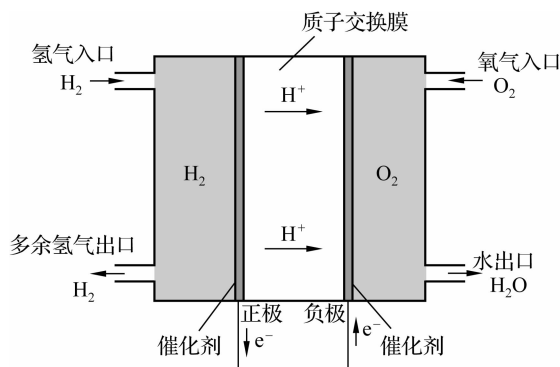


图 1-9 氢燃料电池的工作原理

氢气经过反应产生电能与水,可以实现真正的“零排放”。锂电池内部采用大量重金属,需要科学、严格的回收处理流程,否则会对环境产生污染。氢燃料电池能量密度高、重量轻,氢燃料电池车续航里程大,而锂电池能量储备密度相对偏低,且重量大。和锂电池化学层面防护相比,氢燃料电池需要预防的是氢气泄露,属于物理层面的防护。目前氢燃料电池使用成本高、技术不够成熟,氢气来源、安全使用、储氢站建设都是造成目前氢燃料电池尚未全面普及的重要原因。

4. 燃料电池与蓄电池的区别

燃料电池虽然也是通过活性物质(燃料及氧化剂)的电化学反应产生电能,但是它与普通化学蓄电池存在不同之处,主要有以下四点。

- (1)燃料电池通过电化学反应转换为电能的活性物质不在其内部,而是从其外部输入。
- (2)燃料电池放电过程所消耗的活性物质无须通过充电来还原,只需要向电池内不断地输入燃料及氧化剂,并将电化学反应产物及时排出即可持续提供电能。
- (3)燃料电池本体只决定电池的输出功率,而燃料电池能量的大小则取决于外部可输入的



燃料和氧化剂。因此,燃料电池的比能量可以很高,而续航里程主要取决于燃料的储备容量。

(4)燃料电池的内部结构和系统的控制比较复杂,尤其是放电控制不如普通化学蓄电池方便。

5. 燃料电池电动汽车关键技术

燃料电池电动汽车的核心是燃料电池堆,以氢燃料电池为例,除燃料电池堆外,还配备了氢气供给系统、氧气供给系统、气体加湿系统、水循环及反应物生成处理系统等,用以确保燃料电池堆正常工作。

1) 燃料电池系统

燃料电池堆的净输出功率、耐久性、低温起动性及成本等直接影响燃料电池电动汽车的性能和发展。降低燃料电池的成本、提高燃料电池的性能是燃料电池电动汽车研究的重要目标。

2) 车载储氢装置

燃料电池电动汽车大多以纯氢为燃料。车载储氢装置对燃料电池电动汽车的动力性及续航里程影响很大。常见的车载储氢装置有高压储氢瓶、低温液氢瓶及金属氢化物储氢装置三种。除液态储氢装置外,目前的车载储氢装置的质量储氢密度均较低,而液态储氢需要很低的温度条件,其成本和能耗都很高。如何有效地提高体积储氢密度和质量储氢密度,是车载储氢装置研究的重点。

3) 辅助蓄能装置

燃料电池电动汽车的辅助蓄能装置主要有蓄电池、超级电容和飞轮电池三种。对于作为燃料电池电动汽车的辅助储能装置的蓄电池来说,功率密度高、短时间大电流的充放电能力尤为重要。目前燃料电池电动汽车采用镍氢电池作为辅助储能装置的较多。锂离子电池由于具有比能量大、比功率高、自放电少、无记忆效应、循环特性好、可快速放电等特点,已被一些燃料电池电动汽车用作辅助蓄能装置。

4) 电机

电机用于产生驱动车轮转动的电磁转矩,其性能对燃料电池电动汽车的动力性和经济性影响极大。与工业用的电机相比,燃料电池电动汽车用的驱动电机在最大功率、最高转矩、工作效率、调速性能等方面均有较高的要求。目前燃料电池电动汽车上使用较多的主要是永磁无刷直流电机、交流异步电机、交流同步电机及开关磁阻电机等。研究与开发出功率更大、更高效且体积小、质量轻的电机并配以更先进可靠的电机控制技术,也是燃料电池电动汽车发展所要解决的关键技术之一。

5) 系统管理策略与电子控制技术

整车动力系统的优化设计、能量管理策略、整车热管理及整车电子控制(动力控制、能量管理、热管理及制动能量回馈),对燃料电池电动汽车的动力性、经济性也起到了关键的作用。因此,整车动力系统参数的选择与最优化设计、多动力源的能量管理策略与最优化控制、整车热管理的最优化控制、整车各控制系统的协调控制等,均是燃料电池电动汽车发展必须面对的关键课题。



评价反馈

1. 各组代表汇报展示成果,介绍任务的完成过程。
2. 学生进行自我评价,并将结果填入表 1-8 中。

表 1-8 学生自评表

姓 名	学 号	班 级	组 别
实训任务	动力电池构造及原理认知		
评价项目	评价标准		分 值 得 分
获取信息	掌握工作相关知识		10
进行决策	制定工作方案,方案合理可行		10
任务实施	做好个人防护、场地设备及材料工具的准备工作		10
	能正确认知电池分类及其性能指标		10
	能正确认知铅酸蓄电池结构,说出其工作原理		10
	能正确认知镍氢电池结构,说出其工作原理		10
	能正确认知锂离子电池结构,说出其工作原理		10
	能正确认知燃料电池结构,说出其工作原理		10
工作态度	态度端正、认真严谨、积极主动		5
工作质量	能按照工作方案操作,按计划完成工作任务		5
协调能力	与小组成员、同学之间能合作交流、协调工作		5
职业素养	能做到安全生产、文明施工、保护环境、爱护公共设施		5
合 计			100

总结与反思

(例如,学习过程中遇到什么问题→如何解决的/解决不了的原因→心得体会)

3. 学生以小组为单位,进行互评,并将互评结果填入表 1-9 中。

表 1-9 学生互评表

姓 名	学 号	班 级	组 别
实训任务	动力电池构造及原理认知		
评价项目	分 值	等 级	评价对象(组别)
			1 2 3 4 5 6 7 8
方案合理	20	优 良 中 差	
		20 18 16 15	
团队合作	10	优 良 中 差	
		10 8 7 5	



续表

评价项目	分 值	等 级				评价对象(组别)								
						1	2	3	4	5	6	7	8	
组织有序	10	优	良	中	差									
		10	8	7	5									
工作质量	20	优	良	中	差									
		20	18	16	15									
工作效率	10	优	良	中	差									
		10	8	7	5									
工作完整	10	优	良	中	差									
		10	8	7	5									
工作规范	10	优	良	中	差									
		10	8	7	5									
汇报展示	10	优	良	中	差									
		10	8	7	5									
合 计	100	各组得分												

4. 教师对学生工作过程与工作结果进行评价,并将评价结果填入表 1-10 中。

表 1-10 教师对学生评价表

姓 名	学 号	班 级	组 别			
实训任务	动力电池构造及原理认知					
评价项目	评价标准			分 值	得 分	
考勤(5%)	无无故迟到、早退、旷课现象			5		
工作过程 (80%)	获取信息	掌握工作相关知识			5	
	进行决策	制定工作方案,方案合理可行			5	
	任务实施	做好个人防护、场地设备及材料工具的准备工作			4	
		能正确认知电池分类及其性能指标			10	
		能正确认知铅酸蓄电池结构,说出其工作原理			10	
		能正确认知镍氢电池结构,说出其工作原理			10	
		能正确认知锂离子电池结构,说出其工作原理			10	
	能正确认知燃料电池结构,说出其工作原理			10		
	工作态度	态度端正、认真严谨、积极主动			4	
	工作质量	能按照工作方案操作,按计划完成工作任务			4	
协调能力	与小组成员、同学之间能合作交流、协调工作			4		
职业素养	安全生产、文明施工、保护环境、爱护公共设施			4		
项目成果 (15%)	工作完整	能按时完成工作任务的所有环节			5	
	工作规范	能在整个操作过程中规范操作,避免意外事故发生			5	
	汇报展示	能准确表达,汇报工作成果			5	
合 计				100		



5. 通过学生自评、小组互评和教师评价,计算学生综合评价得分并将结果填入表 1-11 中。

表 1-11 学生综合评价表

姓 名	学 号	班 级	组 别
综合评价	自评(20%)	小组互评(30%)	教师评价(50%)
综合评价	综合得分		
综合评语	(作业过程中存在的问题及改进建议)		
课后反思			

任务二 磷酸铁锂和三元锂电池构造与原理

任务导入

李先生在所在的城市限号政策发布后,得知新能源汽车不受限制,所以准备购买一辆新能源汽车作为交通工具。经朋友推荐,准备购买一辆特斯拉 Model 3,可是在 2022 款后轮驱动版和 2022 款全轮驱动版这两种配置中如何选择上犯了愁。



图文
任务目标

情境引入

Model 3 车型两种配置最大的区别是电机和电池的不同。前者搭载的是后置永磁同步电机和磷酸铁锂电池,后者搭载的是前置感应电机与后置永磁电机的双电机和三元锂电池。李先生最看重的是电池性能,因为他知道电动汽车动力电池在寒冷的天气会出现衰减。假设你是特斯拉 4S 店的销售顾问,此时需要你为李先生提供专业的信息与技术支持。

任务分组

班 级	组 号	指导教师
组 长	学 号	
组 员	姓名: 学号:	姓名: 学号:
	姓名: 学号:	姓名: 学号:
	姓名: 学号:	姓名: 学号:
	姓名: 学号:	姓名: 学号:



任务分工

获取信息

引导问题 1: 比亚迪新能源汽车车型搭载磷酸铁锂电池居多。江淮、荣威、欧拉、北汽等品牌搭载的动力电池也以磷酸铁锂电池为主。查阅相关资料, 简要了解一下磷酸铁锂电池。

知识学习



视频
磷酸铁锂电池

磷酸铁锂电池

锂离子电池的正极材料主要有钴酸锂、锰酸锂、镍酸锂、磷酸铁锂和三元材料等。其中磷酸铁锂电池是一种使用磷酸铁锂(LiFePO_4)作为正极材料, 碳作为负极材料的锂离子电池, 单体额定电压为 3.2 V。目前磷酸铁锂电池应用领域包括新能源汽车、5G 基站、重型卡车、电动船舶等领域, 其中新能源汽车领域应用占比最大。

磷酸铁锂电池外观如图 1-10 所示。

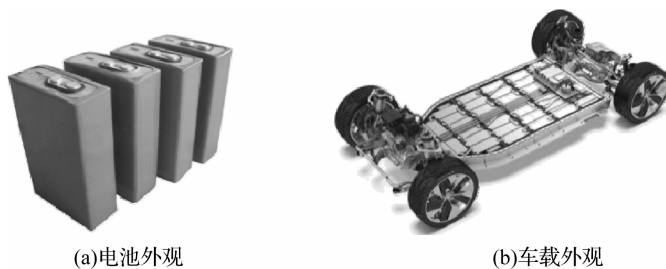


图 1-10 磷酸铁锂电池外观

1. 磷酸铁锂电池结构

磷酸铁锂电池一般由正极、负极、电解液、聚合物隔膜等部件组成。其结构如图 1-11 所示。

(1) 正极: 正极活性物质一般为磷酸铁锂(LiFePO_4)。

(2) 负极: 负极活性物质是由碳材料(多用石墨)与黏结剂的混合物再加上有机溶剂制成, 并涂覆在铜基体上, 呈薄层状分布。

(3) 电解液: 电解液一般是六氟磷酸锂(LiPF_6)加上有机溶剂配成。

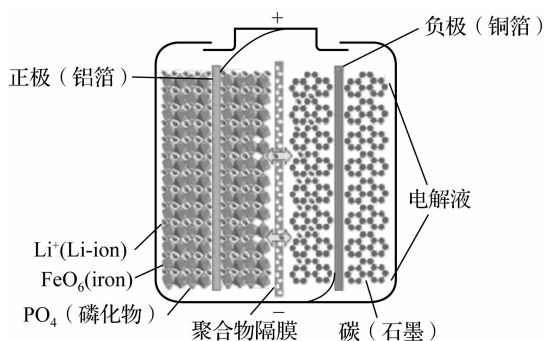


图 1-11 磷酸铁锂电池结构

(4)隔膜:隔膜的功能是隔离正负极,阻止电子穿过,同时允许锂离子通过,完成在电化学充放电过程中锂离子在正负极之间的快速传输。目前主要是聚乙烯(PE)或聚丙烯(PP)做隔膜。

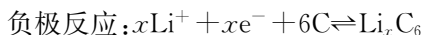
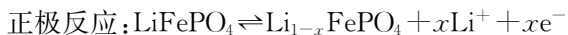
2. 磷酸铁锂电池工作原理

如图 1-11 所示,磷酸铁锂电池的正极是橄榄石结构,由铝箔与电池正极连接,中间是聚合物的隔膜,它把正极与负极隔开。锂离子可以通过聚合物隔膜,而电子不能通过。电池负极由碳(石墨)组成,由铜箔与电池的负极连接。电池内部充有电解液,电池由金属外壳密闭封装。

磷酸铁锂电池充电时,正极上磷酸铁锂晶体产生锂离子,在电场力的作用下,锂离子通过电解液穿过隔膜,进入电池负极,嵌入负极石墨晶体的微孔中。与此同时,电子经导电体流向正极的铝箔集电极,经电池正极柱、外电路、负极极柱流向电池负极的铜箔,再经导电体流到石墨负极,使负极电荷达到平衡。

磷酸铁锂电池放电时,嵌在负极石墨晶体微孔中的锂离子脱嵌出来,进入电解质,穿过隔膜后又运动回正极,重新嵌入磷酸铁锂的晶格内。返回正极的锂离子越多,放电容量就越高。与此同时,电子经导电体流向负极的铜箔集电极,经电池负极柱、外电路、正极极柱流向电池正极的铝箔,再经导电体流到磷酸铁锂正极,使正极电荷达到平衡。

磷酸铁锂电池化学反应方程式如下:



3. 磷酸铁锂电池的优势

(1)安全性高。搭载钴酸锂和锰酸锂电池的新能源汽车在强烈碰撞下会产生爆炸,可能对驾乘人员的生命安全构成威胁。而磷酸铁锂电池正极材料电化学性能比较稳定,磷酸铁锂晶体中的 P—O 键结构比较稳定,难以分解,并且不易释放氧气,即便电池在高温、过充、挤压、短路等特殊条件下,仍然具有较高的安全性。

(2)循环寿命长。磷酸铁锂电池 1 C 循环寿命普遍达 2 000 次,甚至达到 3 500 次以上,



高于三元电池 1 000 多次的循环寿命,而长寿命铅酸蓄电池的循环寿命仅为 300 次左右。磷酸铁锂电池循环 2 000 次,其容量还能维持在 80%以上。并且磷酸铁锂电池可大电流充放电,可以有效缩短纯电动汽车充电时间。

(3)高温性能好。锰酸锂和钴酸锂电池电热峰值为 200 °C 左右。而磷酸铁锂电池可以在 350~500 °C 范围内正常工作。

(4)无记忆效应。镍氢、镍镉电池存在记忆性,而磷酸铁锂电池无此现象,电池无论处于什么状态,可随充随用,无须先放完电再充电。

(5)绿色环保。磷酸铁锂电池正极材料中不含贵金属和稀有金属,所以磷酸铁锂电池绿色环保,无毒、无污染。另外,广泛的材料来源也让其材料成本更低,在价格上相比于其他锂离子电池更具优势。

(6)容量大。磷酸铁锂电池的能量密度大约是铅酸蓄电池的 3~4 倍,是镍镉电池的 2.5 倍。

4. 磷酸铁锂电池的劣势

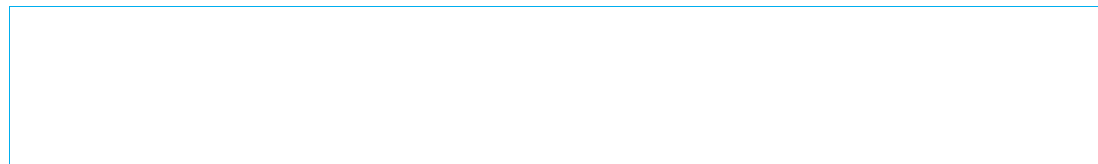
(1)产品一致性较差。虽然磷酸铁锂电池相比钴酸锂和锰酸锂电池在寿命上有着绝对的领先优势,但磷酸铁锂电池单体材料成分不均,生产过程不容易控制,导致磷酸铁锂电池成品率低。

(2)低温性能较差。低于 0 °C 时电池容量下降快,在低温下循环性能极差。

(3)等体积电池容量较低。等容量的磷酸铁锂电池的体积要大于钴酸锂等锂离子电池。对于锂离子电池来说振实密度的大小能够决定在相同容量下电池的体积大小,磷酸铁锂电池振实密度一般只能达到 0.8~1.3,这决定了它在小型电池(如手机电池等)中没有优势,所以磷酸铁锂电池的使用范围受到一定限制。

获取信息

引导问题 2:查阅相关资料,了解一下三元锂电池的基本结构和工作原理。



知识学习

三元锂电池

三元锂电池,全称为三元聚合物锂电池,是目前搭载新能源汽车最具发展前景的动力电池。三元锂电池使用三元材料——镍钴锰酸锂 $[\text{Li}(\text{NiCoMn})\text{O}_2]$ 作为正极,使用石墨材料作为负极。三元锂电池和其他类型锂电池相比,在相同的体积或重量下,三元锂电池的比能量和比功率更大。除此之外,在大倍率充电和耐低温等性能方面,三元锂电池也有较大优势。三元锂电池外观如图 1-12 所示。



视频
三元锂电池

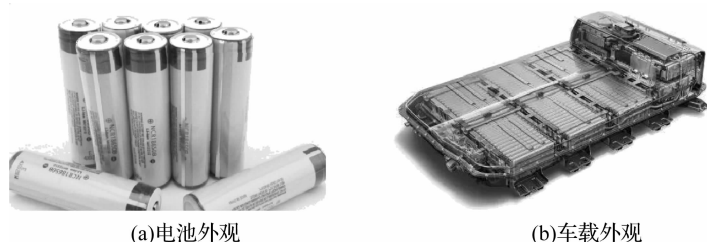


图 1-12 三元锂电池外观

三元锂电池正极材料是以镍盐、钴盐和锰盐为原料,其中镍钴锰的比例可以根据实际需要调整。三元锂电池正极各部分材料性能如图 1-13 所示。

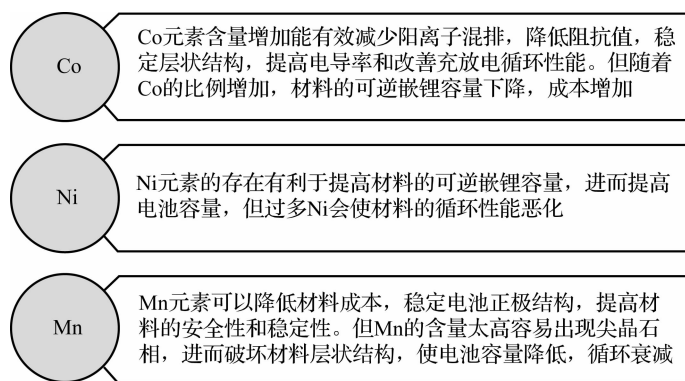


图 1-13 三元锂电池正极各部分材料性能

1. 三元锂电池的优势

(1)电压平台高。电压平台是表征电池能量密度的重要指标,决定着电池的基本效能和成本。电压平台越高,比容量越大。三元材料的电压平台明显比磷酸铁锂电池高,搭载电压平台比较高的三元锂电池的纯电动汽车续航里程更远。单节电池的额定电压已达到 3.7 V,在容量上已经超过其他锂离子电池电压水平。

(2)能量密度较高。电池的能量密度也就是电池平均单位体积或质量所释放出的电能。通过调节三元锂电池正极材料中钴、镍和锰三种金属元素的比例,三元锂电池能量密度基本可以达到 $180 \sim 200 \text{ W} \cdot \text{h}/\text{kg}$,甚至可超过 $240 \text{ W} \cdot \text{h}/\text{kg}$ 。而磷酸铁锂电池能量密度多在 $140 \text{ W} \cdot \text{h}/\text{kg}$ 左右。

(3)振实密度较高。振实密度是衡量活性材料的重要指标,三元材料的高振实密度可以增大电池的放电容量,减小内阻和损失,延长电池使用寿命。

(4)低温性能优良。三元锂电池在 $-20 \text{ }^\circ\text{C}$ 条件下可保持正常电池容量的 $70\% \sim 80\%$ 。此外三元锂电池具有良好的低温放电性能,在低温达 $-30 \text{ }^\circ\text{C}$ 时仍可使用,因此三元锂电池更适合在北方低温地区使用。

2. 三元锂电池的劣势

(1)制造成本高。由于三元锂电池中正极材料的钴元素是非常昂贵的稀有金属,且钴元



素在我国储量较少,加之三元锂电池的制造工艺相对严苛,使得三元锂电池的成本一直居高不下。

(2)有一定安全隐患。由于三元锂电池正极材料的镍元素具有比较活泼的化学性能,三元材料聚合物内部短路、正极材料遇水或遭受极端冲击后有可能产生明火。

(3)高温性能较差。三元锂电池大功率充放电后温度急剧升高,在高温下三元锂电池难以保证正常工作状态,高温性能较差。

(4)使用寿命相对较短。三元锂电池完全充放电循环 1 000 次左右后,三元锂电池的容量就基本衰减到了 60%左右。

三元锂电池在汽车动力电池领域得到了广泛的应用,其技术也是最具发展潜力的动力电池技术。随着三元锂电池技术的不断提升,辅以动力电池包内的其他关键技术和性能提升,如各种传感器、BMS、电池热管理技术等,三元锂电池必将在未来成为新能源汽车动力电池市场的主流。

获取信息

引导问题 3:查阅相关资料,对比一下磷酸铁锂电池和三元锂电池各有哪些优点和缺点。

知识学习

磷酸铁锂电池和三元锂电池对比

新能源汽车最核心的技术即为提供能量的动力电池,续航能力和充电速度则是制约电池技术发展的关键因素。锂离子电池因为能量密度高和循环寿命长得到广泛应用。2020 年以来上市的全新新能源汽车搭载的动力电池基本都是磷酸铁锂电池和三元锂电池,所以三元锂和磷酸铁锂已然成为新能源汽车动力电池两大主流技术方向。部分搭载磷酸铁锂电池和三元锂电池的车型见表 1-12。

表 1-12 部分搭载磷酸铁锂电池和三元锂电池的车型

电池类型	汽车品牌	搭载车型	电池配套企业
磷酸铁锂电池	宇通客车	纯电动城市客车(ZK6106BEVG6)	郑州深澜动力
	南京金龙	纯电动城市客车(NJL6123EV3)	亿纬锂能
	比亚迪	汉 EV	比亚迪
	上汽荣威	荣威 Ei5	上海捷新动力
	长安汽车	欧尚科尚 EV	国轩高科



续表

电池类型	汽车品牌	搭载车型	电池配套企业
三元锂电池	长城汽车	欧拉好猫 500 km 长续航版	宁德时代
	奇瑞汽车	艾瑞泽 5e	宁德时代
	北汽汽车	北汽 EU7	宁德时代
	吉利汽车	帝豪 GSe	宁德时代

众所周知,锂离子电池主要由正极、负极、隔膜和电解液四个部分组成,其中正极成本达到 30%,也是当前提升电池性能的关键所在。锂离子电池根据正极使用材料不同分为钛酸锂、钴酸锂、锰酸锂、磷酸铁锂、三元锂电池(镍钴锰或镍钴铝)五种。

新能源汽车动力电池性能指标一般可以从能量密度、循环寿命、充电速度、抗高低温和安全性五个维度评价,其中能量密度和安全性是最重要的两个方面。相比较而言,钛酸锂电池和锰酸锂电池因为能量密度太低被放弃,钴酸锂电池则因安全性太差遭到淘汰。磷酸铁锂电池和三元锂电池跻身动力电池主流市场,这两种动力电池在性能特点方面各有千秋,二者主要区别是能量密度与安全性的差异。能量密度关系到动力电池的续航能力,安全性也是动力电池最重要的指标之一。

磷酸铁锂电池和三元锂电池主要性能参数对比见表 1-13。

表 1-13 磷酸铁锂电池和三元锂电池主要性能参数对比

电池特性	磷酸铁锂电池	三元锂电池
单体额定电压/ V	3.2	3.7
单体能量密度/ ($W \cdot h \cdot kg^{-1}$)	>140	>200
循环寿命/次	3 000~4 000	1 200~1 500
耐高温/ $^{\circ}C$	600~800	200~300
耐低温	-20 $^{\circ}C$ 衰减 40%~50%	-20 $^{\circ}C$ 衰减 20%~30%

磷酸铁锂电池具有高安全性及长循环寿命的优点,可以满足对安全性要求更高、运营频率更高的商用车领域,而在对空间和重量要求更高的乘用车领域,高能量密度的三元锂电池可以实现更长的续航里程,更贴合个人消费者需求。

磷酸铁锂电池和三元锂电池各项技术性能指标对比如下。

1. 能量密度

磷酸铁锂的能量密度较低,一般情况下只有 140~160 $W \cdot h/kg$,仅少数车型通过技术革新使得动力电池能量密度达 180 $W \cdot h/kg$ 以上。而三元锂电池由于其电压较高的缘故,能量密度基本能达到 200~240 $W \cdot h/kg$,几乎是磷酸铁锂电池的 1.5 倍,这意味着更有利于制造出高续航版的新能源汽车。

2. 安全性

就动力电池正极材料本身而言,磷酸铁锂化合物中 P—O 键化学性质稳固,难以分解,



从而杜绝氧气的形成,避免后续安全问题连锁效应。磷酸铁锂化合物本身的分解温度在 600~800 °C,理论上磷酸铁锂电池安全性更高。而三元锂电池在发生“热失控”时,会释放氧气,从而进一步加剧反应,化合物本身分解温度在 200~300 °C。实验室测试环境下短路磷酸铁锂电池,基本不出现着火情况,三元锂电池则不然。所以搭载三元锂电池的车型,对其动力电池热管理系统提出较高的要求。对于整车电池包而言,通过 BMS 和热管理系统科学有效地对锂电池进行管理,一般三元锂电池均可在非常安全的状态下工作。

3. 温度适应性

磷酸铁锂电池在冬季-20 °C时衰减 40%~50%,因为正极材料(磷酸铁锂化合物)本身为绝缘体。三元锂电池在-20 °C条件下可保持正常电池容量的约 70%~80%。我国幅员辽阔,显然在冬季温度低、四季温差较大的北方更适合低温性能更佳的三元锂电池。

4. 充放电效率

三元锂电池充放电效率更高。锂电池充电是采用限流限压法,即在第一阶段做恒流充电,此时电流大、效率高。恒流充电达到一定电压后,进入第二阶段恒压充电,此时电流小、效率低。因此衡量二者充电效率就用恒流充电电量与电池总容量的比值,即为恒流比。实验数据表明,10 C 以下条件充电时二者区别不大,但在 20 C 充电时,三元锂电池的恒流比是 52.75%,磷酸铁锂电池的恒流比是 10.08%,前者是后者的 5 倍多。

5. 循环寿命

循环寿命方面,磷酸铁锂电池要优于三元锂电池。磷酸铁锂的循环寿命可达 3 000~4 000 次,相当于使用寿命长达 10 年左右。三元锂电池仅为 1 500~2 000 次,相当于使用寿命为 6 年左右。三元锂电池的理论寿命是 2 000 次,但基本上到 1 000 次循环时,其容量会衰减到 60%~70%,而磷酸铁锂电池经过相同循环周期,还可保持 85%以上的容量。

6. 成本

磷酸铁锂电池采用磷酸铁锂作为正极材料,不含任何稀有金属,故原材料生产成本较低。三元锂电池则因为采用稀有金属钴,所以三元锂电池成本相对较高。

总之,因为磷酸铁锂电池和三元锂电池的化学特性差异,所以两种电池适用于不同场景。对于消费者而言:

(1)磷酸铁锂电池的化学结构稳定,具有更长的充放电寿命,且价格更便宜,适合大部分对续航要求适中,但对电池循环寿命要求更高,以及对整车价格更敏感的消费者。对于代步车型、运营车型、商用车型,优先选择具有寿命、成本、安全性优势的磷酸铁锂电池。

(2)三元锂电池对用车环境多样,尤其是低温地区的车主较为友好,且充电速度会更快,续航更长,能量密度更高,适合经常长途自驾或对极限性能有要求的消费者。对于中、高端车型和追求差异化、品牌化的消费者,优先选择具有大容量、高能量密度、快充效率更高的三元锂电池。



评价反馈

1. 各组代表汇报展示成果,介绍任务的完成过程。
2. 学生进行自我评价,并将结果填入表 1-14 中。

表 1-14 学生自评表

姓 名	学 号	班 级	组 别
实训任务	磷酸铁锂和三元锂电池构造与原理		
评价项目	评价标准		分 值 得 分
获取信息	掌握工作相关知识		10
进行决策	制定工作方案,方案合理可行		10
任务实施	做好个人防护、场地设备及材料工具的准备工作		10
	能说明磷酸铁锂电池的结构和工作原理		10
	能列举出磷酸铁锂电池的优势和劣势		10
	能说明三元锂电池的结构和工作原理		10
	能说出几款分别搭载磷酸铁锂电池和三元锂电池的车型的基本特点		10
	能列举出磷酸铁锂电池和三元锂电池各性能对比		10
工作态度	态度端正、认真严谨、积极主动		5
工作质量	能按照工作方案操作,按计划完成工作任务		5
协调能力	与小组成员、同学之间能合作交流、协调工作		5
职业素养	能做到安全生产、文明施工、保护环境、爱护公共设施		5
合 计			100

总结与反思

(例如,学习过程中遇到什么问题→如何解决的/解决不了的原因→心得体会)

3. 学生以小组为单位,进行互评,并将互评结果填入表 1-15 中。

表 1-15 学生互评表

姓 名	学 号	班 级	组 别											
实训任务	磷酸铁锂和三元锂电池构造与原理													
评价项目	分 值	等 级				评价对象(组别)								
						1	2	3	4	5	6	7	8	
方案合理	20	优	良	中	差									
		20	18	16	15									
团队合作	10	优	良	中	差									
		10	8	7	5									



续表

评价项目	分 值	等 级				评价对象(组别)								
						1	2	3	4	5	6	7	8	
组织有序	10	优	良	中	差									
		10	8	7	5									
工作质量	20	优	良	中	差									
		20	18	16	15									
工作效率	10	优	良	中	差									
		10	8	7	5									
工作完整	10	优	良	中	差									
		10	8	7	5									
工作规范	10	优	良	中	差									
		10	8	7	5									
汇报展示	10	优	良	中	差									
		10	8	7	5									
合 计	100	各组得分												

4. 教师对学生工作过程与工作结果进行评价,并将评价结果填入表 1-16 中。

表 1-16 教师对学生评价表

姓 名	学 号	班 级	组 别	
实训任务	磷酸铁锂和三元锂电池构造与原理			
评价项目	评价标准		分 值	
考勤(5%)	无无故迟到、早退、旷课现象		5	
工作过程 (80%)	获取信息	掌握工作相关知识	5	
	进行决策	制定工作方案,方案合理可行	5	
	任务实施	能说明磷酸铁锂电池的结构和工作原理		10
		能列举磷酸铁锂电池的优势和劣势		10
		能说明三元锂电池的结构和工作原理		10
		能说出几款分别搭载磷酸铁锂电池和三元锂电池的车型的基本特点		10
		能列举出磷酸铁锂电池和三元锂电池各性能对比		10
	工作态度	态度端正、认真严谨、积极主动	5	
	工作质量	能按照工作方案操作,按计划完成工作任务	5	
	协调能力	与小组成员、同学之间能合作交流、协调工作	5	
职业素养	安全生产、文明施工、保护环境、爱护公共设施	5		
项目成果 (15%)	工作完整	能按时完成工作任务的所有环节	5	
	工作规范	能在整个操作过程中规范操作,避免意外事故发生	5	
	汇报展示	能准确表达,汇报工作成果	5	
合 计			100	



5. 通过学生自评、小组互评和教师评价,计算学生综合评价得分并将结果填入表 1-17 中。

表 1-17 学生综合评价表

姓 名	学 号	班 级	组 别
综合评价	自评(20%)	小组互评(30%)	教师评价(50%)
			综合得分
综合评语	(作业过程中存在的问题及改进建议)		
课后反思			

任务三 电池单体测量

任务导入

王先生一直没有了解过动力电池相关知识,一直将自己的比亚迪秦 EV 的动力电池包误认为是一块大电池。直至发觉动力电池性能下降,送至 4S 店维修时才发现自己一直都是不正确的。实际上,纯电动汽车使用的锂离子动力电池包其实也跟普通铅酸蓄电池一样,也是由若干块电池单体串联、并联后得到的。



图文
任务目标

情境引入

王先生想通过此次车辆的检测和维修,对自己的爱车有更多了解。假设你是比亚迪 4S 店的维修技师,此时需要你为王先生提供关于纯电动汽车动力电池单体的相关专业信息。

任务分组

班 级	组 号	指导教师
组 长	学 号	
组 员	姓名: 学号:	姓名: 学号:
	姓名: 学号:	姓名: 学号:
	姓名: 学号:	姓名: 学号:
	姓名: 学号:	姓名: 学号:



任务分工

获取信息

引导问题:通过前期的学习,查阅相关资料,了解锂电池单体的测量方法。

知识学习

电池单体测量

电池单体(cell)是组成电池组(batteries)和电池包(PACK)的最基本的元素,一般锂离子电池单体额定电压为3~4 V。

电池组是多个电池单体的集合,构成一个单一的物理模块,也就是电池模组,可以提供更高的电压和容量。

电池包一般是由多个电池模组组合而成的,包括BMS和电池热管理系统以及其他附属结构等。动力电池单体重要参数定义及测量计算方法如下。

1. 电池荷电状态

电池的荷电状态(SOC)是用来反映电池剩余容量状况的物理量,其数值定义为在环境温度为25℃的条件下电池剩余容量占电池容量的比值,即:

$$SOC = Q_c / G_T$$

其中 Q_c 为电池剩余的容量; G_T 为电池以恒定电流 I 放电时所具有的容量。

电池单体能放出的容量受电池放电率、放电电流、电池内部温度、自放电、充放电循环次数、电池老化等诸多因素的影响。动力电池的充放电过程是个复杂的电化学变化过程。动力电池剩余电量受到动力电池的基本特征参数(端电压、工作电流、温度、容量、内部压强、内阻和充放电循环次数)和动力电池的使用特性因素的影响。动力电池的剩余电量是影响电动汽车的续航里程和行驶性能的主要因素,准确的SOC估算可以提高电池的能量效率,延长电池的使用寿命,从而保证电动汽车更好的行驶,同时SOC也是作为电池充放电控制和电池均衡的重要依据。

目前关于电池组电量的研究,较简单的方法是将电池组等效为一个电池单体,通过测量电池组的电流、电压、内阻等外界参数,间接地测试电池的SOC值。应用过程中,为确保电



池组的使用安全和使用寿命,也常使用电池组中性能最差电池单体的 SOC 来定义电池组的 SOC。

目前,国内外对电池 SOC 估算的方法已经部分实现并运用到工程上,如安时法、开路电压法等。这些算法共同特点是易于实现,但是对实际工况中的内外界影响因素缺乏考虑,导致适应性差,难以满足 BMS 对估算精度高的要求。所以在考虑 SOC 受到多种因素影响后,一些较为复杂的算法被提出,如卡尔曼滤波算法、神经网络算法、模糊估计算法等,相比于之前的传统算法其计算量大,但精度更高,其中卡尔曼滤波算法在计算精度和适应性上都有很好的表现。

1) 安时法

安时法又被称为电流积分法,也是计算电池 SOC 的基础。假设当前电池 SOC 初始值为 SOC_0 ,在经过时间 t 的充电或放电后 SOC 为:

$$SOC = SOC_0 - \frac{1}{Q_0} \int_0^t i(t) dt$$

SOC 定义为电池的荷电状态,而电池荷电状态就是电池电流的积分,所以理论上讲安时法是最准确的。在电池实际工作中使用安时法计算 SOC,测量误差和噪声干扰因素会对测量结果造成影响,从而无法正确估算 SOC,同时电池的初始 SOC 值无法通过安时法得到。通常,安时法使用上次电池充放电保留的 SOC 值作为下次计算初始值,但这样会使 SOC 误差不断累积。所以实际工程上安时法一般作为其他算法的基础或结合其他算法来进行估算。

2) 开路电压法

锂离子电池的电动势与电池的 SOC 之间存在一定的函数关系,由此可以通过对开路电压进行测量从而得到电池的 SOC 值。要通过开路电压法得到电池电动势的准确值,首先需要电池静置一段时间,此时的开路电压值可以认为与其电动势数值相等,这样就可以得到电池电动势并以此得到电池的 SOC。开路电压法需要电池静置一段时间以消除电池电压、容量在外界因素影响下造成的误差,不适用于电池 SOC 的实时测量。另外,电池 SOC 在中间段开路电压变化很小,导致中间 SOC 测量及估算误差较大。

3) 卡尔曼滤波算法

卡尔曼滤波算法是利用前一时刻的状态估计值和当前时刻的观测值来获得动态系统当前时刻状态变量的最优估计,包括预报和分析两个步骤。

电动汽车用的电池组,可看作是由输入和输出组成的动态系统。首先建立系统的状态参数方程,再利用输出的校验作用,获得对系统包括荷电状态在内无法直接测量的内部参数估计。在电池等效电路模型或电化学模型的基础上,建立系统的状态方程和测量方程。根据电池组放电试验数据,应用卡尔曼滤波算法估计电池组的开路电压,实现对电池荷电状态的估计。其优点是能够根据采集到的电压电流计算,可以解决 SOC 初值估计不准和累计误差的问题;缺点是对电池模型依赖性很强,对系统处理器的速度要求较高。

2. 电池健康状态

电池健康状态(SOH)的标准定义是在标准条件下动力电池从充满状态以一定倍率放电



至截止电压所放出的容量与其所对应的标称容量(实际初始容量)的比值,该比值是电池健康状况的一种反映。简单来说,也就是电池使用一段时间后某些直接可测或间接计算得到的性能参数的实际值与标称值的比值,用来判断电池健康状况下降后的状态,衡量电池的健康程度,其实际表现在电池内部某些参数(如内阻、容量等)的变化上。常见的 SOH 估算方法有完全放电法、内阻法和电化学阻抗法。

1) 完全放电法

完全放电测试需要对电池进行一个完全的放电循环,然后将测出的放电容量与新电池的标称容量进行比较。这个方法是目前公认最可靠的方法,但是这种方法的缺点也很明显,需要电池离线测试和较长的测试时间,测试完之后需对电池重新充电。

2) 内阻法

通过建立内阻与 SOH 之间的关系来进行 SOH 估算,大量研究表明电池内阻和 SOH 之前存在一定的对应关系。随着电池使用时间的增长,电池的内阻会随之增加,电池的可用电量同时会不断减少,通过这点可以进行 SOH 估算。

3) 电化学阻抗法

电化学阻抗法较为复杂,通过对电池施加多个不同频率的正弦信号,然后根据模糊理论对已经采集的数据进行分析,从而获得此电池的特性,预测当前电池的性能。

3. 电池内阻

内阻是衡量电池性能的一个重要技术指标。正常情况下,内阻小的电池的大电流放电能力强,内阻大的电池放电能力弱。

电池的内阻(R)包括欧姆内阻(R_{Ω})和极化内阻(R_f)。对于锂离子电池来说,电池的欧姆内阻主要有锂离子通过电解质时受到阻力所形成的电阻、隔膜电阻、电解质电阻和集电体(铜铝箔电极)电阻等;极化内阻包括锂离子嵌入、脱嵌和离子扩散转移过程中的极化电阻、浓差极化电阻等。

$$R = R_{\Omega} + R_f$$

欧姆内阻服从欧姆定律,极化内阻不服从欧姆定律。不同类型的电池内阻不同。相同类型的电池,由于内部化学特性的不一致,内阻也不一样。另外,无论是欧姆内阻还是极化内阻都会随着电池使用条件的不同而变化。

目前对电池内阻的测量方法主要有直流测试法与交流测试法两种,分别对应测得电池的交流内阻和直流内阻。由于电池内阻很小,测直流内阻时由于电极容量极化,产生极化内阻,故无法测出其真实值,而测交流内阻可免除极化内阻的影响,得出真实的内阻值。

直流放电内阻测量法。测试设备让电池在短时间内通过一个较大的恒定直流电流(目前一般使用 40~80 A 的大电流),测量此时电池两端的电压变化,并按公式计算出当前的电池内阻。

此法控制得当精确度可以控制在 0.1% 以内,但也有明显的不足:只能测量大容量电池,小容量电池无法负荷如此大的电流;当电池通过大电流时,电池内部发生极化现象,产生极化内阻,所以测量时间必须很短,否则测出的内阻值误差很大。



交流内阻测试法。一般使用专门的测试仪器,其方法原理如下:利用电池等效于一个有源电阻的特点,给电池施加一个固定频率和固定电流大小的交流信号(目前一般使用 1 kHz 频率、50 mA 小电流),然后对其电压进行采样,经过整流、滤波等一系列处理后通过运放电路计算出该电池的内阻值。

交流内阻测试法有如下特点。

- (1)可以测量几乎所有的电池,包括小容量电池,且对电池本身不会有太大损坏。
- (2)精度可能受纹波/谐波电流干扰,对测量仪器电路的抗干扰能力要求高。
- (3)无法实时在线测量。

4. 动力电池自放电率测试

电池的自放电又称荷电保持能力,它是指在开路状态下,电池存储的电量在一定环境条件下的保持能力(或内部的自发反应而引起的化学能损失)。一般来说,自放电主要受电池制造工艺、材料、储存条件的影响。

通常电池储存温度越低,自放电率也越低,但也应注意温度过低或过高均有可能造成电池损坏无法使用。一般地说,常规电池要求储存温度范围为 $-20\sim 45\text{ }^{\circ}\text{C}$ 。电池充满电开路放置一段时间后,一定程度的自放电属于正常现象。锂离子电池的自放电率相对于其他类型电池来说还是微不足道的,且引起的容量损失大部分都可以恢复,这是由锂电池结构所决定的。但是在不适宜的环境温度下,锂电池的自放电率会对电池的使用寿命产生很大影响。同时,电池单体自放电的不一致性是影响电池组一致性的重要因素,自放电差别大,使用过程中电池的不一致性会较快体现出来。

5. 电池单体测量实操

1) 电池单体外观检查

电池单体的外观要正常,无破损、漏液、烧蚀等情况。进行实操前,如发现电池存在弯曲、断裂、渗漏、壳体脱落等现象,应及时更换。

2) 优利德 UT3500B 系列电池内阻测试仪

使用优利德 UT3500B 系列电池内阻测试仪检测电池单体的电压、内阻。优利德 UT3500B 系列电池内阻测试仪电压测量范围为 100 V 以内,电阻测试范围为 $0.0001\text{ m}\Omega\sim 3.2\text{ k}\Omega$ 。仪器具有高精度、高分辨率及超高速测量特性,适合各种电池的检测和分拣。优利德 UT3500B 系列电池内阻测试仪外观如图 1-14 所示。



视频
电池单体测量
方法



图 1-14 UT3500B 系列电池内阻测试仪外观



(1) 优利德 UT3500B 系列电池内阻测试仪功能接口及按键。优利德 UT3500B 系列电池内阻测试仪功能接口及按键说明如图 1-15 所示。

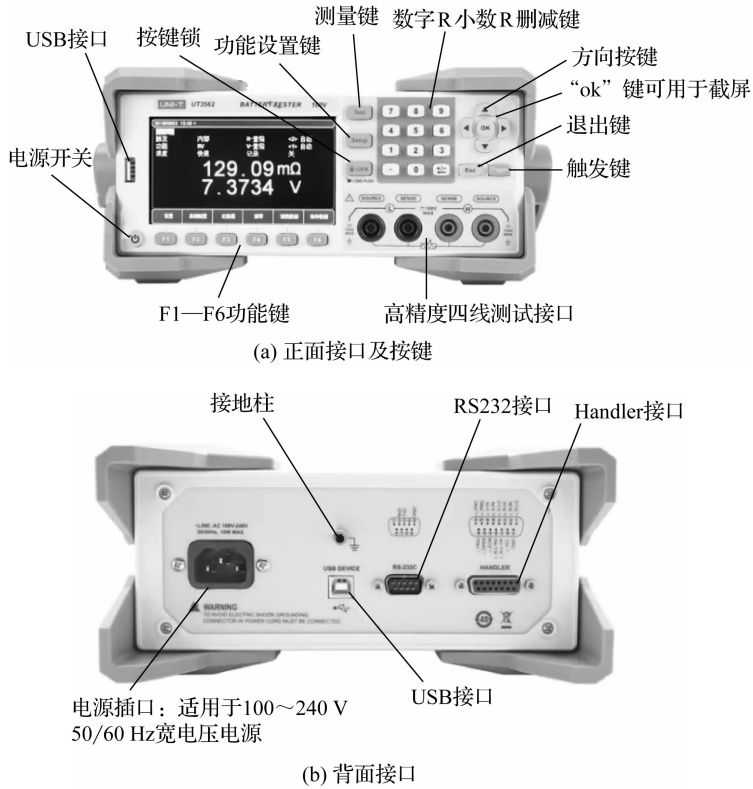


图 1-15 优利德 UT3500B 系列电池内阻测试仪功能接口及按键

(2) 产品配件。优利德 UT3500B 系列电池内阻测试仪产品配件主要包括皇冠探头测试棒、鳄鱼夹测试线和开尔文测试线,如图 1-16 所示。

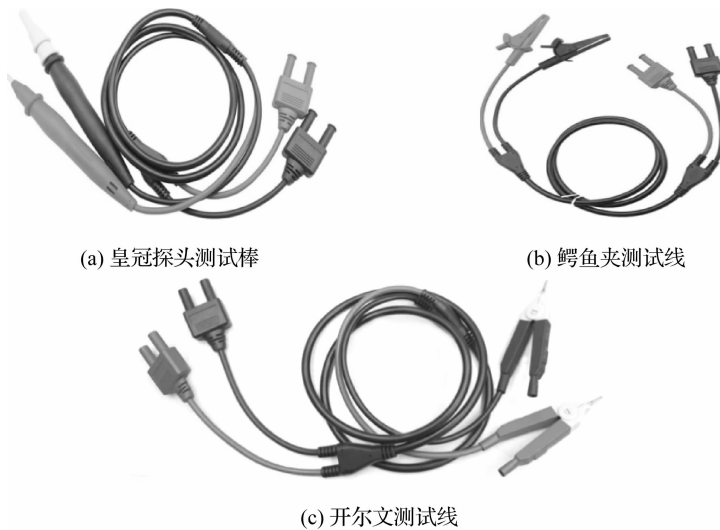


图 1-16 优利德 UT3500B 系列电池内阻测试仪产品配件



(3) 电池单体内阻及电压测量。

鳄鱼夹红黑测试线清零步骤:红黑鳄鱼夹前端较大齿之间相互啮合成直线状态后开始清零,如图 1-17 所示。

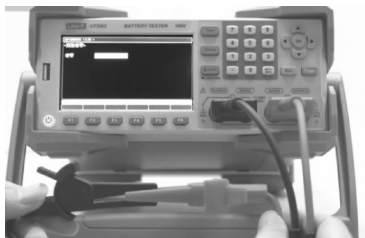


图 1-17 鳄鱼夹红黑测试线清零

皇冠探头测试棒清零步骤:按照图 1-18 所示位置放置测试棒,依次使中心探针和中心探针点接触,中心探针与外围探针点接触,外围探针和外围探针点接触开始清零。



图 1-18 皇冠探头测试棒清零

开尔文测试线清零步骤:将开尔文测试线的测试夹尖嘴交叉叠放开始清零,如图 1-19 所示。



图 1-19 开尔文测试线清零

内阻测试仪还可设置特设电压和内阻报警,同时可进行数据保存及运算功能,并能通过 USB 等接口与外部设备通信。

评价反馈

1. 各组代表汇报展示成果,介绍任务的完成过程。
2. 学生进行自我评价,并将结果填入表 1-18 中。



表 1-18 学生自评表

姓 名	学 号	班 级	组 别
实训任务	电池单体测量		
评价项目	评价标准		分 值 得 分
获取信息	掌握工作相关知识		10
进行决策	制定工作方案,方案合理可行		10
任务实施	做好个人防护、场地设备及材料工具的准备工作		10
	能正确认知电池单体相关内容		10
	能正确认知电池荷电状态相关内容		10
	能正确认知动力电池自放电率测试相关内容		10
	能正确认知电池单体测量相关内容		10
	能正确使用内阻测试仪测试电池内阻		10
工作态度	态度端正、认真严谨、积极主动		5
工作质量	能按照工作方案操作,按计划完成工作任务		5
协调能力	与小组成员、同学之间能合作交流、协调工作		5
职业素养	能做到安全生产、文明施工、保护环境、爱护公共设施		5
合 计			100

总结与反思

(例如,学习过程中遇到什么问题→如何解决的/解决不了的原因→心得体会)

3. 学生以小组为单位,进行互评,并将互评结果填入表 1-19 中。

表 1-19 学生互评表

姓 名	学 号	班 级	组 别										
实训任务	电池单体测量												
评价项目	分 值	等 级				评价对象(组别)							
						1	2	3	4	5	6	7	8
方案合理	20	优	良	中	差								
		20	18	16	15								
团队合作	10	优	良	中	差								
		10	8	7	5								
组织有序	10	优	良	中	差								
		10	8	7	5								
工作质量	20	优	良	中	差								
		20	18	16	15								



续表

评价项目	分 值	等 级				评价对象(组别)								
						1	2	3	4	5	6	7	8	
工作效率	10	优	良	中	差									
		10	8	7	5									
工作完整	10	优	良	中	差									
		10	8	7	5									
工作规范	10	优	良	中	差									
		10	8	7	5									
汇报展示	10	优	良	中	差									
		10	8	7	5									
合 计	100	各组得分												

4. 教师对学生工作过程与工作结果进行评价,并将评价结果填入表 1-20 中。

表 1-20 教师对学生评价表

姓 名	学 号	班 级	组 别	
实训任务	电池单体测量			
评价项目	评价标准		分 值 得 分	
考勤(5%)	无无故迟到、早退、旷课现象		5	
工作过程 (80%)	获取信息	掌握工作相关知识	5	
	进行决策	制定工作方案,方案合理可行	5	
	任务实施	做好个人防护、场地设备及材料工具的准备工作		4
		能正确认知电池单体相关内容		10
		能正确认知电池荷电状态相关内容		10
		能正确认知动力电池自放电率测试相关内容		10
		能正确认知电池单体测量相关内容		10
	能正确使用内阻测试仪测试电池内阻		10	
	工作态度	态度端正、认真严谨、积极主动	4	
	工作质量	能按照工作方案操作,按计划完成工作任务	4	
协调能力	与小组成员、同学之间能合作交流、协调工作	4		
职业素养	安全生产、文明施工、保护环境、爱护公共设施	4		
项目成果 (15%)	工作完整	能按时完成工作任务的所有环节	5	
	工作规范	能在整个操作过程中规范操作,避免意外事故发生	5	
	汇报展示	能准确表达,汇报工作成果	5	
合 计			100	



5. 通过学生自评、小组互评和教师评价,计算学生综合评价得分并将结果填入表 1-21 中。

表 1-21 学生综合评价表

姓 名	学 号	班 级	组 别
综合评价	自评(20%)	小组互评(30%)	教师评价(50%)
综合评语	(作业过程中存在的问题及改进建议)		
课后反思			

任务四 废旧动力电池处理



图文
任务目标

任务导入

自电池发明和使用以来,它给我们的生活带来了极大的便利,但是对于它的争议却从来没有停止过。废旧电池残留的有害物质,严重地污染了自然环境,也违背了创新、协调、绿色、开放、共享的新发展理念,所以对于旧电池进行统一回收处理是十分有必要的。

情境引入

电池种类繁多、应用范围广,加之近年来新能源汽车市场持续火热,动力电池制造、检修、更换以及报废需求持续升温。假设你是某动力电池回收企业技术人员,需要了解各类电池的材料、性能、污染性以及绿色环保的分类回收方法。

任务分组

班 级	组 号	指导教师
组 长	学 号	
组 员	姓名: 学号:	姓名: 学号:
	姓名: 学号:	姓名: 学号:
	姓名: 学号:	姓名: 学号:
	姓名: 学号:	姓名: 学号:



续表

任务分工

获取信息

引导问题 1: 查阅相关资料, 了解我国现阶段新能源汽车动力电池回收状况。

知识学习

废旧动力电池处理现状

新能源汽车是我国乃至全球的战略产业, 其结构的核心部件就是动力电池。新能源汽车动力电池以锂电池为主, 其中锂离子电池具有能量密度高、自放电率低以及不含有毒重金属等优点, 已成为新能源汽车行业聚焦的热点。随着各项政策助力新能源汽车产业, 我国新能源汽车产业快速发展, 动力电池市场迎来巨大增幅, 随之而来的动力电池回收再利用问题也越来越突出。

自 2006 年起, 我国锂电池产业每年都以 20%~30% 的速度快速增长, 其中以车用锂电池为主。目前我国已成为世界上最大的锂电池生产国和出口国。

对于纯电动汽车来说最重要的部件是动力电池包, 但是随着使用年限和充电次数的增加, 动力电池性能有一定的衰减。动力电池性能直接决定了续航里程和安全性能的表现。一般来说新能源汽车动力电池的容量低于初始容量的 80% 就认为动力电池寿命即将结束, 不能再使用在新能源汽车上。废旧动力电池的回收也是整个新能源汽车动力电池产业链中极为重要的一环, 目前我国每年累计报废处理的新能源汽车动力电池已超过 15 万吨。

虽然锂电池由于不含汞、镉、铅等有害重金属元素, 被称为“绿色电池”, 但其正负极材料以及电解液(六氟磷酸锂溶液)等物质也会对环境 and 生态系统造成一定污染。随着锂电池应用与日俱增, 回收锂电池中的铜、镍和钴等元素, 对减少环境污染、缓解稀有金属资源匮乏等问题, 具有重要的社会和经济意义。

知识学习

废旧动力电池处理方法

对于废旧的锂电池, 目前主要有两种处理方法。

(1) 梯次利用。从电动汽车上退役的锂电池, 在电池状态良好的情况下, 可用在发电站



储能、电网储能等相关领域作为电能储存载体,发挥剩余价值,可以延长电池的使用寿命。在新能源汽车上已经衰减到无法正常使用的电池,还可以在其他途径再次利用,还能降低电池生产成本。但是梯次利用的动力电池产品一致性差且剩余寿命及电池状态无法系统评估。

(2)拆解回收。锂电池正极材料主要有钴酸锂、锰酸锂、镍钴锰酸锂、磷酸铁锂等。用酸碱溶液浸出,再经过多种化工程序,对金属氧化物进行萃取。对动力电池进行放电和拆解,提炼原材料,特别是对镍、钴、锰、铜、铝、锂等电池主要金属元素的回收,能够规避原材料价格变动风险,实现电池材料的循环利用,有效降低电池生产制造成本。

针对废旧锂电池,目前我国鼓励先梯次利用、再拆解回收的动力电池回收方法,以充分发挥废旧电池的经济效益。但受制于动力电池一致性等性能影响,目前梯次利用的量相对较少。

目前,锂离子动力电池回收基本通过报废拆解实现。锂离子动力电池报废拆解的流程是:放电→拆解电池系统→拆解电池模组→电池包处理和材料提纯,从而实现从废旧锂电池向可再次利用的高纯锂盐和高纯过渡金属的转变。

锂电池回收的核心环节在于电池包处理和材料提取,将废旧锂电池中的金属元素提纯,生成可再次利用的锂电池所需的原材料。由于锂电池的金属材料一般存在于正极,所以废旧锂电池的拆解回收目前主要集中在对正极材料的回收上,下面介绍磷酸铁锂电池回收技术。

由于磷酸铁锂动力电池具有循环寿命长、安全性能好等优点,因此被广泛使用在各种电动汽车上。磷酸铁锂电池主要包括正极、负极、电解液和隔膜等部件。正极是通过将磷酸铁锂、导电剂、黏结剂和乙炔黑等按一定比例进行混合,再涂于铝箔上制成。负极则主要由活性炭材料和黏结剂混合后涂于铜箔上制成,电池中的电解液主要由有机溶剂和电解质锂盐组成,隔膜主要是聚烯烃微孔膜。

废旧磷酸铁锂电池经拆解后主要可以获得金属外壳、铝箔片、铜箔片、塑料隔膜。金属外壳和塑料隔膜被统一回收进行专业化处理,隔膜由于具有质量轻的特性通过风力摇床或浮选的方法可以将隔膜与电池其他材料进行有效分离。而铝箔片和铜箔片则通过不同的处理手段进行不同的资源化回收利用。

在对废旧磷酸铁锂电池电极进行处理前需要根据它内部的组成特性进行相应的前期预处理,主要包括对电池残余电量进行放电、电池拆解及金属外壳破碎等。在进行放电处理时,对不同种类的电池采用不同的处理方法。对金属元素含电量少的小型电池可以通过浸泡电解液短路的方法使电池失活。而对像动力电池这种中大型电池,因其残余电量可能比较大,通常是采用放电设备先进行放电处理,待电量耗尽后再对电池进行拆解。

目前对废旧磷酸铁锂动力电池的回收处理研究主要集中在磷酸铁锂正极上,在获得磷酸铁锂粉体前需要对正极片进行前期处理,一般采用有机溶剂溶解黏结剂、高温烧结、溶解电极片上铝箔等方法得到磷酸铁锂活性材料,然后对相关金属元素进行下一步处理。

常用废旧磷酸铁锂电池回收技术主要包括干法回收和湿法回收。

1. 干法回收

干法回收技术是一种物理方法,主要分为拆解法分选、破碎法等方法。干法回收将废电池外壳、电极片和隔膜进行分离,也可通过高温焚烧的方法对电极片进行处理,通过煅烧去



除有机黏结剂,使磷酸铁锂粉末与铝箔片分离,获得磷酸铁锂材料,电池中的挥发性化合物待其以蒸气形式挥发后,通过冷凝的方式对其进行收集。

干法回收工艺的优点是不会有其他的化学反应发生,同时工艺流程短;缺点是整个回收工艺对废电池的针对性不强,能耗高,电池中的有机溶剂燃烧后对环境有一定污染,一般作为金属分离回收的初步阶段与后续湿法回收配合使用,以提高回收效率。

(1)拆解分选法。磷酸铁锂电池中贵重金属比较少,因此小规模回收时主要先拆分电池单体得到正负电极,再破碎分选回收铜、铝及其他材料。

磷酸铁锂电池回收拆解分选工艺流程如图 1-20 所示。

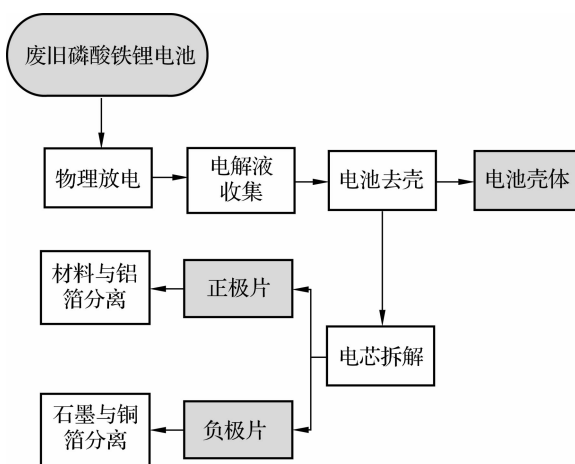


图 1-20 磷酸铁锂电池回收拆解分选工艺流程

(2)破碎回收法。由于磷酸铁锂动力电池电池单体的正负极拆解较为困难,所以对整个电池单体采用破碎和物料分选工艺较为方便。破碎回收法主要通过回收废旧磷酸铁锂电池中的铜和锂元素实现收益。磷酸铁锂电池破碎回收法工艺流程如图 1-21 所示。

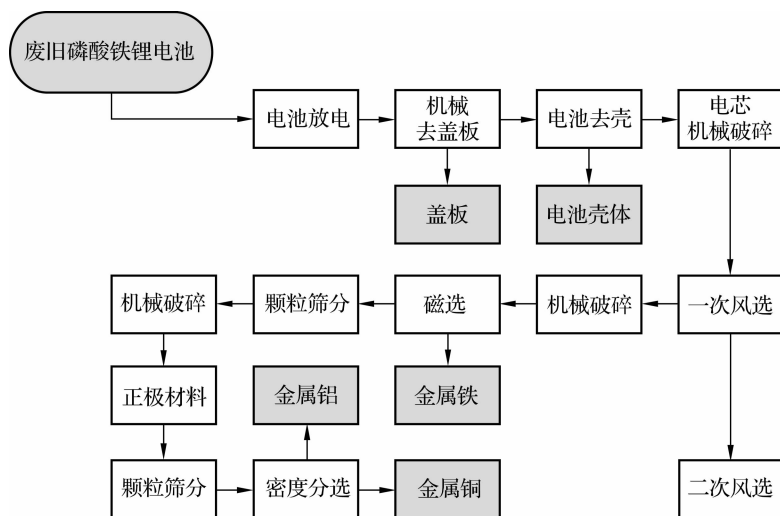


图 1-21 磷酸铁锂电池破碎回收法工艺流程



2. 湿法回收

湿法回收技术主要对从电池中拆解下来的正极进行煅烧、酸浸、碱溶解等工艺处理,使磷酸铁锂电池中的金属离子溶解,进一步利用沉淀、吸附、离子交换等方式将溶解到溶液中的金属离子以氧化物、盐等形式提取出来,反应过程中多使用硫酸、氢氧化钠和双氧水等作为试剂,可以有效回收废旧电池中的铁、铝和锂等金属。湿法回收工艺简单,设备要求较低,适合工业规模化生产,也是目前主流的废旧磷酸铁锂电池处理方法。

磷酸铁锂电池湿法回收以回收正极为主。采用湿法工艺回收磷酸铁锂电池正极时,首先要将铝箔与正极活性物质分离。方法一是采用碱液溶解铝箔,而活性物质不与碱液反应,可以通过过滤获得活性物质。方法二是用有机溶剂溶解剂聚偏氟乙烯(PVDF),使磷酸铁锂正极材料与铝箔脱离,得到的铝可以重新利用,而活性物质可进行后续处理,有机溶剂可经过蒸馏处理,实现其循环使用。

湿法回收主要包括浸出过程和萃取过程。浸出过程通过调整酸碱溶液的浓度和反应时间以及液固比等手段优化反应条件,在最优条件下使金属元素以离子形式浸出。浸出剂主要为无机酸,如硫酸、硝酸和盐酸等,也可用有机酸浸出。萃取过程则是利用合适的萃取剂对溶液中的锂进行萃取,最终获得目标金属。浸出液经过除杂、提纯、萃取后,分离并回收锂、铁等金属元素。锂元素一般以碳酸锂和磷酸锂的形式回收,而铁元素一般以磷酸铁和氢氧化铁的形式回收。

将氢氧化钠溶液加入废旧磷酸铁锂电池正极片中。溶液中的铁、锂元素会以沉淀形式析出。向干燥后的沉淀物中加入锂源、铁源和磷源并调节锂、铁、磷元素的比例,并向其中加入碳源进行球磨、干燥、煅烧,最终可以获得新的磷酸铁锂材料。

湿法回收技术处理废旧磷酸铁锂电池工艺相对复杂,但是采取该工艺的电池重要金属元素回收率可达90%以上。湿法回收技术具有较高的可行性,而且易于实现产业化和规模化。湿法回收整个过程置于惰性气体环境中进行,能耗较低,不会产生二次污染,是应用比较广泛的动力电池回收方法。磷酸铁锂电池湿法回收工艺流程如图1-22所示。

3. 其他回收技术

(1)生物浸出回收技术。生物浸出回收技术主要利用微生物浸出原理实现回收。微生物将整个体系中有用的组分转化成可溶性化合物,可选择性地溶解出来,再对溶液中有价金属的目标成分与杂质成分进行分离,最后可回收锂、铁等有价金属。

(2)电极修复技术。电极修复技术是将废旧电池中的电极材料处理分离出各有价金属后,直接用于新电极制作。一般利用盐酸将废旧磷酸铁锂电池正极片溶解后,向溶液中添加铁或锂,将溶液配成一定质量浓度的锂铁磷溶液。再进行选择性除杂并加入适量锂盐,调节溶液中各金属比例,经过一定特殊工艺后获得正极材料。

对于废旧磷酸铁锂电池回收技术来说,干法回收技术原理简单,对动力电池回收设备要求不高,但能耗偏高,且废旧电池中金属有效回收率较低,在回收过程中容易造成环境污染。

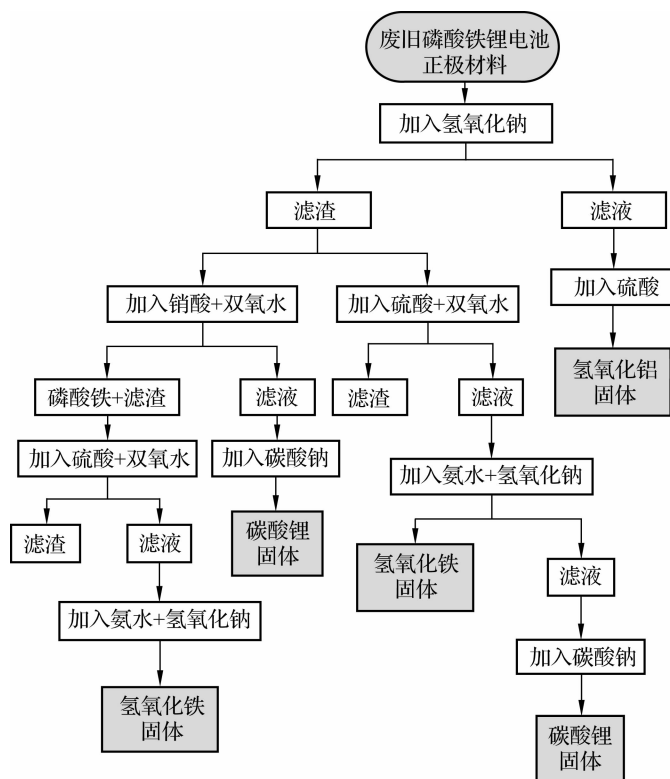


图 1-22 磷酸铁锂电池湿法回收工艺流程

湿法回收技术能够对废电池中的金属有针对性地进行定向回收,回收技术应用较为成熟,回收后金属纯度和有效回收率较高。湿法回收技术缺点是工艺流程长,且成本高,对动力电池回收设备要求高,一般不能对电池中的电解液等有机物质进行有效回收。

生物浸出回收技术、电极修复技术等其他回收技术处于尝试阶段,技术尚不成熟,对动力电池回收设备要求很高,回收花费周期长,工艺条件控制困难,回收率不高。

综合来看,目前我国废旧磷酸铁锂电池回收一般以湿法回收为主,未来可能会在生物浸出回收技术上实现一定的突破。未来回收技术也会通过结合多方面、多种方法的优化融合最终实现废旧磷酸铁锂电池有价金属材料的高效回收。

引导问题 2: 查阅相关资料,了解我国现阶段新能源汽车三元锂电池回收技术。

知识学习

废旧三元锂电池回收方法

在国家新能源汽车产业政策和市场需求的双重刺激下,大众对纯电动汽车续航里程有



着越来越高的要求,致使具有高能量密度的三元材料在动力电池领域获得了广泛应用。三元锂电池市场份额的快速增长也使得退役三元锂电池出现了爆发式增长。因此,三元锂电池电极材料回收已然成为动力电池行业新的关注热点。

车用三元锂电池循环寿命通常为六年左右,三元锂电池中的钴、锂、镍等金属都是较高价值的金属,具有很高的回收价值和必要性。因此,对退役后的三元锂电池进行回收再利用,将会产生可观的经济效益及社会效益。

与废旧磷酸铁锂电池回收技术类似,废旧三元锂电池回收技术主要分为火法回收和湿法回收两大类。

1) 火法回收

火法回收是直接采用高温处理的方法提取电极中的金属或金属氧化物,工艺简单,但回收材料纯度低,废旧电池中的电解液、黏结剂等有机物会由于高温反应产生有害气体,需要安装配套设施进行二次废气处理。

2) 湿法回收

湿法回收是先拆解电池外壳,破碎、筛分后获取电极材料,电极材料中的稀有金属在酸或生物溶液中浸取,再进行分离,获得各稀有金属相应的盐或氧化物。湿法回收操作和工艺条件要求较低,且金属回收率较高,产物杂质较少,绿色环保,回收产物可以直接进入新电极材料的生产环节,实现稀有金属材料的闭式循环,因此成为目前国内外的研究热点和发展方向。

废旧三元锂电池电极湿法回收流程主要包括前处理、预处理、浸取有价金属、分离提取有价金属等步骤。

(1)前处理。前处理是对废旧三元电池进行物理放电和拆解。废旧锂电池荷电状态参差不齐,会存在不同程度的电量残留。锂电池处于带电状态下,进行拆解比较容易发生自燃、短路、爆炸等危险现象,所以从安全性角度考虑,在进行电池拆解前,要对其进行充分放电。

目前,废旧电池放电有两种最普遍的方法:一是在充放电仪上进行物理放电,二是浸泡于一定浓度的盐溶液中放电。一般锂电池组由塑料壳包着,单体锂电池由金属外壳或铝塑膜包裹,充分放电后的电池组经过拆解分选出电池单体,电池单体再分选出电池外壳、电极、隔膜等。拆解目前以手工拆解为主,手工拆解回收的材料杂质少,回收产品纯度高,但是效率低、工作量大、危险性大。

(2)预处理。预处理是电极活性材料与集流体分离。电极不仅含有活性材料,还有导电碳、黏结剂和集流体等物质。电极需要经过预处理将活性材料与集流体分离,得到含有价金属的固体粉末,有利于后续的浸取。常用的预处理方法有热处理法、机械分离法、溶剂法和碱溶法。

热处理法是利用电极材料中每种物质分解温度的不同,通过高温使得黏结剂分解失效,活性物质从集流体上脱落。热处理法操作简单,能有效分离活性物质与集流体,且回收的活性物质中杂质少,纯净度高,适用于大规模的工业应用。由于热处理方法需要在高温条件下进行,能耗较高,且电极残留的有机溶剂经过高温会产生有害气体,需要加以特殊的装置净化处理。



机械分离法是利用组分的物理特征,如粒径尺寸、磁性质、密度等差异实现各组分的分离。由于锂电池结构复杂,化学成分组成包括多种金属、有机物、无机物,机械分离法难以实现各组分的高度分离,所以回收的产品杂质含量高,纯度低。

溶剂法是利用相似相溶的化学原理,采用与黏结剂具有相同极性的有机溶剂来溶解黏结剂,进而实现活性物质与集流体的分离。此外,溶剂法得到的活性物质纯度较高,利用回收金属重新组装的电池性能也相对优异,且溶剂法对材料的破坏性小,简化了分离过程,但一般使用的有机溶剂价格昂贵,毒性较大,对人体健康有害。

碱溶法主要是利用强碱选择性地集流体溶解,而电极材料中的 Li、Ni、Co 和 Mn 等有价金属基本不溶解,从而实现了集流体和活性物质的分离。碱溶法中高浓度的碱对环境和人身体都有害,且有较多的黏结剂和导电炭黑残留,影响后续的有价金属浸取。

(3)浸取有价金属。浸取有价金属是将退役的三元锂电池电极活性材料进行溶解,使得 Li、Co、Ni、Mn 等有价金属高效率地浸取在溶液里,是湿法回收技术的核心。

目前,针对三元材料有价金属浸取的主要方法是酸浸法和生物浸取法。在浸取液里添加适量的还原剂,可以有效地提高有价金属的浸取效率。还原剂[H_2O_2 、亚硫酸氢钠(NaHSO_3)、葡萄糖等]的主要作用是将固相中的 Co 和 Mn 还原成更容易溶解的 Co^{2+} 和 Mn^{2+} ,提高 Co 和 Mn 的浸取率。

酸浸法可以将大部分固态粉末的金属离子转移到酸溶液中,并能有效地与部分导电炭、黏结剂等残渣成分分离,为后续分离提纯提供原料液。酸浸法所使用的酸,分为无机酸和有机酸。无机酸能解离出氢离子(H^+),表现出较强的酸性,对 Li、Co、Mn、Ni 等金属具有较强的浸取效果。无机酸的浸取主要以盐酸、硫酸、硝酸等作为浸取剂,然后再处理酸浸液和残渣。无机酸来源广泛,价格便宜,但是容易产生氯气(Cl_2)、三氧化硫(SO_3)和氮氧化物(NO_x)等酸性气体,对环境和人身体健康造成潜在威胁。且无机酸的强酸性、强腐蚀性对生产设备要求较高,在一定程度上增加了回收成本。

有机酸浸取有价金属与无机酸相比,对使用的设备仪器腐蚀性较弱,过程产生的废液容易生物降解,对环境污染危害低,适合循环利用,且对有价金属也表现出优异的浸取能力。

近几年来,以甲酸、酒石酸、柠檬酸、苹果酸等有机酸作为浸取剂的湿法回收技术备受关注。有机酸与过渡金属结合形成络合物,由于本身有一定的还原性,在浸取反应中能促进正向反应作用。除了不同种类的酸浸取剂和还原剂对金属的浸取有重要影响,浸取剂的浓度、还原剂的用量、液固比、浸取的时间和温度也是影响金属浸取的重要因素。

此外,生物浸取技术是利用微生物菌的特殊选择性实现金属的浸取和溶解的。生物浸取具有耗酸量少、金属溶出率高、环境友好、操作条件温和等优点,逐渐应用于有价金属的回收。生物浸取是未来回收退役电池有价金属的潜力技术,但在较高金属溶解度的溶液中,菌群容易失活,浸取效率受到影响,因此生物浸取法只适用于低溶解度的金属溶液中。同时生物菌群需要培育的周期长,对环境要求苛刻,也在一定程度上限制了其在工业上的应用。所以还需要进一步改进菌种的培养方法,提高吸附金属离子的速度等手段,进一步提高金属离子的浸取速率。



(4)分离提取有价金属。分离提取有价金属是从浸取液中实现有价金属的分离提取的,目前主要有萃取法和沉淀法。

萃取法是一种或几种有机溶剂的混合物作为萃取剂,与目标金属离子形成配位络合物,再将配位络合物的金属离子转移到另一种有机溶剂中,进而实现对不同金属离子分离提纯。萃取法能耗较低、设备操作简单,分离效果较好,回收的金属纯度较高,但是萃取剂多为有毒有机溶剂,成本较高,分离过程复杂。对于含有 Li、Ni、Co、Mn 等金属的电池回收浸取液,常采用的萃取剂主要有三甲基磷酸、二磷酸等。

沉淀法是向浸取液中加入合适的沉淀剂,使得金属离子和沉淀剂形成难以溶解的化合物,从而实现金属的分离。经过酸浸取的 Ni、Co、Mn 电极材料,沉淀法可以实现金属离子的净化除杂和沉淀分离。沉淀法的步骤简单,成本较低,流程较短,金属离子回收效率较高,但是 Ni、Co、Mn 同为过渡金属,化学性质相近,容易出现共沉淀现象,导致产物纯度较低。因此,在沉淀过程中,选择合适的沉淀剂和控制沉淀条件很重要。目前通过沉淀法分离提取有价金属应用最为广泛。

废旧三元锂电池电极湿法回收工艺(沉淀法)流程如图 1-23 所示。

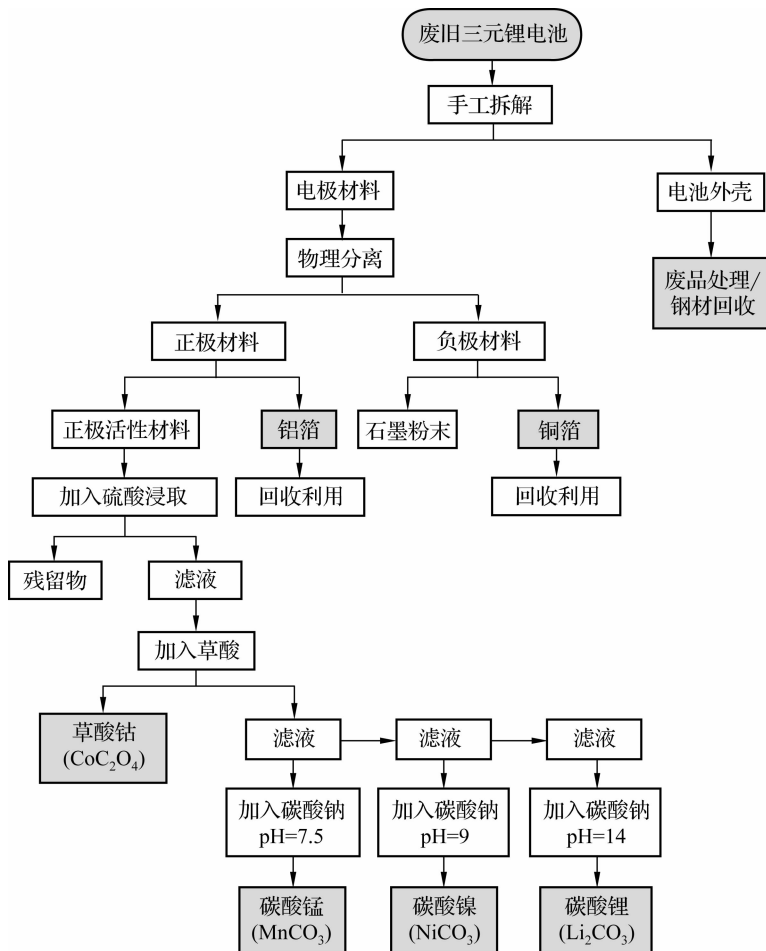


图 1-23 废旧三元锂电池电极湿法回收工艺(沉淀法)流程



评价反馈

1. 各组代表汇报展示成果,介绍任务的完成过程。
2. 学生进行自我评价,并将结果填入表 1-22 中。

表 1-22 学生自评表

姓 名	学 号	班 级	组 别
实训任务	废旧动力电池处理		
评价项目	评价标准		分 值 得 分
获取信息	掌握工作相关知识		10
进行决策	制定工作方案,方案合理可行		10
任务实施	做好个人防护、场地设备及材料工具的准备工作		10
	能说出废旧电池梯次利用和拆解回收两种回收方法的主要思路		10
	能列举出磷酸铁锂电池回收的主要方法		10
	能说明废旧三元锂电池回收方法		10
	能说出废旧三元锂电池火法回收和湿法回收的主要步骤		10
	能列举出废旧三元锂电池电极湿法回收(沉淀法)主要工艺		10
工作态度	态度端正、认真严谨、积极主动		5
工作质量	能按照工作方案操作,按计划完成工作任务		5
协调能力	与小组成员、同学之间能合作交流、协调工作		5
职业素养	能做到安全生产、文明施工、保护环境、爱护公共设施		5
合 计			100
总结与反思			

(例如,学习过程中遇到什么问题→如何解决的/解决不了的原因→心得体会)

3. 学生以小组为单位,进行互评,并将互评结果填入表 1-23 中。

表 1-23 学生互评表

姓 名	学 号	班 级	组 别
实训任务	废旧动力电池处理		
评价项目	分 值	等 级	评价对象(组别)
			1 2 3 4 5 6 7 8
方案合理	20	优 良 中 差	
		20 18 16 15	
团队合作	10	优 良 中 差	
		10 8 7 5	



续表

评价项目	分 值	等 级				评价对象(组别)								
						1	2	3	4	5	6	7	8	
组织有序	10	优	良	中	差									
		10	8	7	5									
工作质量	20	优	良	中	差									
		20	18	16	15									
工作效率	10	优	良	中	差									
		10	8	7	5									
工作完整	10	优	良	中	差									
		10	8	7	5									
工作规范	10	优	良	中	差									
		10	8	7	5									
汇报展示	10	优	良	中	差									
		10	8	7	5									
合 计	100	各组得分												

4. 教师对学生工作过程与工作结果进行评价,并将评价结果填入表 1-24 中。

表 1-24 教师对学生评价表

姓 名	学 号	班 级	组 别	
实训任务	废旧动力电池处理			
评价项目	评价标准		分 值	
考勤(5%)	无无故迟到、早退、旷课现象		5	
工作过程 (80%)	获取信息	掌握工作相关知识	5	
	进行决策	制定工作方案,方案合理可行	5	
	任务实施	能说明废旧电池梯次利用和拆解回收两种回收方法的主要思路		10
		能列举出磷酸铁锂电池回收的主要方法		10
		能说明废旧三元锂电池回收方法		10
		能说出废旧三元锂电池火法回收和湿法回收的主要步骤		10
		能列举出废旧三元锂电池电极湿法回收(沉淀法)主要工艺		10
	工作态度	态度端正、认真严谨、积极主动	5	
	工作质量	能按照工作方案操作,按计划完成工作任务	5	
	协调能力	与小组成员、同学之间能合作交流、协调工作	5	
职业素养	安全生产、文明施工、保护环境、爱护公共设施	5		
项目成果 (15%)	工作完整	能按时完成工作任务的所有环节	5	
	工作规范	能在整个操作过程中规范操作,避免意外事故发生	5	
	汇报展示	能准确表达,汇报工作成果	5	
合 计			100	



5. 通过学生自评、小组互评和教师评价,计算学生综合评价得分并将结果填入表 1-25 中。

表 1-25 学生综合评价表

姓 名	学 号	班 级	组 别
综合评价	自评(20%)	小组互评(30%)	教师评价(50%)
			综合得分
综合评语	(作业过程中存在的问题及改进建议)		
课后反思			