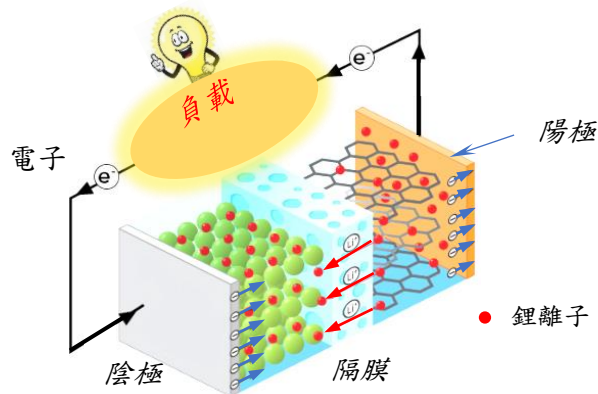


## 淺談汽車蓄電池的發展 (第二部份)

### 鋰離子電池

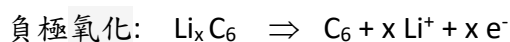
它與鎳基電池的結構和操作原理類似，鋰離子電池也是由正極板、負極板、隔膜和電解液組成。與負載通電時，通過活性物質的氧化還原化學反應將化學能轉化為電能，及與外部電源通電時補充能量。鋰離子儲存在可插層的層狀金屬氧化物材料陰極和石墨基陽極中。鋰離子可以根據電池的運行狀態在電極之間穿梭，其運動過程中產生的自由電子成為電池的電能放電。電解液不僅是鋰離子通過隔膜往返於電極的載體，亦形成有效的界面，有利於電池的循環壽命、容量衰減、電化學性能和安全性。

當電池放電時，鋰離子從陽極釋放出來並在內部轉移到陰極，陽極氧化過程產生的自由電子通過外電路到達陰極進行還原過程。充電時發生反向動作。電池放電時離子和電子的運動，如圖六所示。

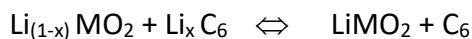


圖六：電池放電時鋰離子和電子的移動情況<sup>3</sup>

放電時各電極簡化的半反應如下：



因此，負電極在放電（正向）和充電（反向）時的整體反應如下：



電池製造商在各個方面作出了巨大的努力以提高電池的性能以配合電動汽車的需要。尤其是電池的比能量，它是電動汽車電池的重要指標。化學系統被發現是電池比能量不足的主要因素，而電極是發生化學反應的地方。化學系統是電池比能量不足的主要因素，其發生化學反應的地方是電極。除了電池尺寸和結構優化外，新材料系統的採用也是提高電池性能的主要方法。

被應用於鋰離子電池正極材料種類繁多，而且各有優點和缺點，當中包括有鈷酸鋰（LCO）、鎳錳鈷鋰（NMC）、錳酸鋰（LMO）、鎳鈷鋁鋰（NCA）、磷酸鐵鋰（LFP）以及這些元素混合而成的物質。鈷酸鋰是一種較成熟的消費類電子材料，但由於結構不穩定，並不適用於電動汽車；然而

其他材料由於資源相對較豐富、晶體結構穩定、及成本較低等優點而廣為平治集團 (Mercedes-Benz Group)、大眾 (Volkswagen)、特斯拉(Tesla)、日產(Nissan)、比亞迪 (BYD) 等汽車製造商採用。

磷酸鐵鋰 是一種非層狀正極材料，由於其磷酸鹽四面體單元的鍵能強，因此具有出色的循環壽命、增強的安全性以及高熱和電化學穩定性等特性。鐵資源雖然較豐富，原料價格低廉，但其比能量較差，為 190 Wh/kg，電子電導率低，因此需要較高的成本。無論是碳塗層或金屬摻雜到電極上都可以增強表面和結構導電性，這可提供一些空間使比能量在短期內進一步提高達到 250 Wh/kg。磷酸鐵鋰能量密度較低，但高安全性和較短的充電時間的特性，非常適合重負荷應用，公共交通和標準里程的汽車，如比亞迪 (BYD) 的-e6、特斯拉 (Tesla) 出產的 Model 3 和 Model Y 等。

錳酸鋰 是另一種非層狀正極材料，與層狀過渡金屬氧化物(例如鎳鈷鋁鋰、鎳錳鈷鋰)相比，它沒有鈷，所以可減輕重量。三維脊柱結構為鋰離子亦提供了較高速率的擴散途徑。錳酸鋰類似於磷酸鐵鋰，但其應用受限於低電能容量和短壽命；錳在電解液循環時溶解導致的結構不穩定是主要原因。當錳酸鋰正極材料與 70% 的鎳錳鈷鋰混合時，可以更低的成本同時提高壽命和容量。這種錳酸鋰/鎳錳鈷鋰複合材料已被用於許多電動汽車，如 BMW i3、Nissan Leaf 等。

層狀的鎳錳鈷鋰 陰極結合了鎳、錳酸鋰和鈷酸鋰，可同時發揮它們優點。它具有錳的低內阻、鎳的高能量容量及降低晶格中鈷含量以降低成本，但這些元素的重量卻對性能有很大影響。含鎳量越高，比能量和比容量越高，但熱穩定性和壽命會變差；錳能夠形成尖晶石結構以降低電阻，但會降低電池的比能量；昂貴的鈷可提高電導率，以提高輸出率。為了獲得理想的能量輸出，已開發了各種配方以降低鈷和提高鎳的含量，NMC-811 是典型的例子，因為它具有良好的電化學性能，儘管結構不穩定而導致過熱的安全風險。多家電池製造商如 CATL、LG Chem 和 SK Innovation 等已開始生產 NMC-811；中國在 2019 年的新能源汽車補貼政策亦包括了積極的鼓勵措施以倡議採用。

鎳鈷鋁鋰 是另一種層狀原型正極材料，可替代結構不穩定的鋰鎳氧化物。它可以通過增加鎳和減少鈷的相對比例以提高比能量和降低成本。優化後的鎳鈷鋁鋰(例如 NCA-80)與 NMC-811 的特性相若，具有更高的容量、合理的比能量和更長的使用壽命等理想性能。鋁離子可減輕相變的發生，增強了電池的熱穩定性，並通過其較強的鋁氧鍵以提高電壓。當電池在高溫或電壓水平下工作，活性物質表面形成的氧化鎳結構和陰極界面的高電阻會導致更快的功率和容量衰減。鎳鈷鋁鋰技術的比能量有望使電池單元在短期內達到 300 Wh/kg 的水平。

特斯拉於 2006 年將其一款的 Roadster 商業化，使用帶有鎳鈷鋁鋰陰極的圓柱形 Panasonic 18650 鋰離子電池，並不斷向高階類型發展，例如 2170 和 4680。該技術主要用於特斯拉 Model S 和 Model X。開發單晶高鎳量的陰極可能是滿足電動汽車需求的發展方向。

鋰離子電池的比能量不僅取決於在正極上影響放電電壓和容量的活性儲能材料，而且與高電能量、低電位和高安全性的負極有關。焦採用炭的電池在開發階段時，電池性能受限於高脫嵌電位和低容量。石墨和尖晶石鈦酸鋰 (LTO) 是目前市場上採用的成熟材料。

在石墨負極上，碳原子呈六方環狀排列，並在石墨晶格結構的每一層上無限延伸。儘管石墨具有缺陷和微晶聚集，實際的石墨結構通常很複雜，但層狀結構卻有利於鋰離子在邊緣面上的操作。優化的電解液和穩定的固體電解液界面使電池具有理想的可逆存儲容量。石墨的尺寸穩定性、比能量適中、成本低成為負極的最佳選擇。

尖晶石鈦酸鋰因其高脫鋰電位、零應變特性和快速的鋰離子擴散係數，在安全性、循環壽命和功率容量方面遠超石墨負極。因此，鈦酸鋰是應用於電池的替代材料，儘管它的容量只有石墨的一半。事實上，商品插層材料因其特定的化學組成和結構而性能表現各異，沒有一種可以完全替代另一種。在正極材料未取得突破前，市場對材料的選擇是基於不同應用情況下對各項性能指標的妥協。

除了一些成熟的材料外，矽是一種適合替代石墨的負極材料。矽提供了大約 4.2 Ah/g 的高理論容量、僅為鈦酸鋰的 25% 的較低電位以及豐富的資源。然而，在固體電解液界面上的鋰化引致嚴重的結構變形和加劇了容量的損失，尤其在初始階段，這需較昂貴成本以減輕耗損。當採用矽含量低於 10% 的矽碳複合材料以替代矽時，性能改善卻有限，但成本降低則有利商業化。Panasonic 已將這種複合材料應用於 2015 款 Tesla Model S 和 2017 款 Tesla 3 的陽極上。

鋰金屬負極具有較高的理論比容量，高達 3.86 Ah/g，幾乎是石墨的 10 倍，在電池單元層面比能量提高了 35%。除了較低的循環壽命之外，安全問題限制了金屬鋰負極的應用，因為在負極表面形成的枝晶，這些不均勻生長的枝晶刺穿隔膜導致短路，從而降低容量，限制循環壽命，並導致熱失控。

## 鈉離子蓄電池

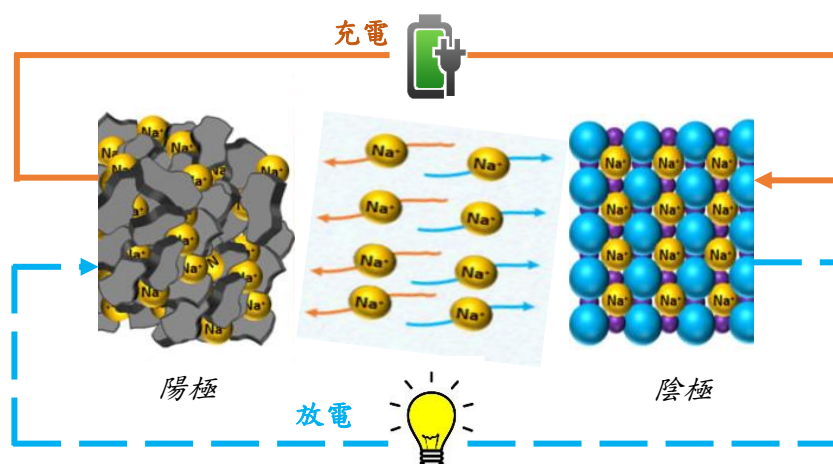
自電動車面世以來，鋰離子電池作為牽引動力的來源和一直主導著電動汽車行業，而鈉離子電池在不久的將來將成為鋰離子電池外的另一種重要的電力來源。約半個世紀前，鈉離子電池也曾是電動車的蓄電池選擇之一，但由於其比能量低和循環壽命短的缺點而被放棄進一步研究。儘管如此，鋰的成本、安全性和可持續性限制了鋰離子電池的進一步發展，這導致了對鈉離子電池應用在車輛的研究重新開始。再加上鈉離子電池具較寬的工作溫度範圍、不易燃特性，豐富的鈉天然資源、成本更低和對環境影響較輕也是主要誘因。

鈉離子電池的電池單元的基本結構和工作原理與鋰離子電池非常相似，在電解液的幫助下使離子穿梭於兩電極，但電池單元電壓僅約為 2.4V 左右。其中，鈉化合物代替鋰化合物，而鈉離子成為電荷載體。鈉離子電池的電池單元中主要元件包括：

- (1) 陰極上的物質是通過插層反應機制以儲存鈉離子。層狀過渡金屬氧化物、聚陰離子、或普魯士藍及其類似物料是主要的選擇材料。當採用無陽極的鈉離子電池設計時，減輕了的電池單元質量便可加入更多的正極材料，以產生較高而穩定的比能量；
- (2) 作為氧化電極的陽極，在氧化過程中釋放電子，並通過外部電路將電子轉移到陰極。它的性能對電池的安全性、充電速度、容量和工作壽命有影響。普遍採用由非石墨化和非晶碳結構的無序碳材料，一般稱為硬碳，以組成；

- (3) 約二十微米的高機械和化學穩定性聚丙烯隔板可防止電極之間的直接接觸，它塗有聚偏二氟乙烯以獲得更高的孔隙率、潤濕性、和離子傳導性，亦有加入陶瓷以增強耐熱性能；
- (4) 非液化性的電解液是溶解於碳酸二甲酯、碳酸乙烯酯等非質子溶劑的六氟磷酸鈉。

電池單元充電時，陰極的電子被外部電能從外電路遷移到陽極，陰極的鈉離子被釋放到電解液中，通過吸附和插層反應機制轉移並儲存在陽極中，導致電池單元電極間之電位差增加。當用電負載取代了外電路中的充電器時，鈉離子和電子在電極之間的運動方向逆轉。氧化反應和還原反應分別在陽極和陰極發生，如圖七所示。



圖七：電池單元的基本操作，鈉離子穿梭於電極之間<sup>4</sup>

鈉離子電池仍處於發展階段，至 2022 年底，市場上 SIB 的比能量和循環壽命已分別達到 145Wh/kg 及 4500。它的電極材料仍不斷優化，以提升其主要性能，無論如何，這蓄電池類型將在未來幾年內應用於電動汽車上，而它亦已被固定設備廣泛採用多時。

### 理想的電池性能

蓄電池	鉛酸	鎳基		鋰離子			
種類	VRLA	NiCd	NiMH	LFP	NCA	NMC	LMO
標稱電池電壓 [V]	2	1.2	1.2	3.2	3.6	3.6	3.7
比能量 [Wh/kg]	30 - 50	50 - 75	60 - 120	90 - 120	200 - 260	150 - 220	100 - 150
循環壽命 (初始容量的 80%)	500 - 1000	2000 - 2500	700 - 1000	2000	500	1000 - 2000	300 - 700
自放電率 [%/月]	3 - 6	15 - 20	30	4 - 5 (充滿電後的前 24 小時內增加 5%)			
毒性	高	很高	相對較低	低	中等	中等	相對較低

表一：各種電池類型的主要規格匯總



當電池被應用於電動車的儲能裝置時，必須滿足許多嚴格的要求才能成為理想選擇。然而，許多電池類型可以滿足甚至超越某幾個關鍵要求，但不能同時地平均擁有其餘方面的優點，甚至不合格，因此限制了市場的接受程度。選擇關鍵要求在於包括但不限於 (1) 高比能量以實現長行駛里程，(2) 高比功率以實現高加速度，(3) 短充電時間以延長服務，(4) 低價格以降低成本，(5) 長工作壽命以降低運行成本，(6) 高度保護相關持份者的安全，(7) 寬操作溫度範圍以滿足全球不同的氣候，以及 (8) 採用無毒材料以保護環境。

表一粗略地總結了各種電池類型的規格。電池的性能和製造工藝仍不斷改進，表中引用的數據僅作為概念性的參考。

## **高壓蓄電池的操作安全**

無論是那類型電池類型如何，都必須安全地使用和處理高壓電池組。電池管理系統控制充電及放電功率，防止工作溫度異常，最終導致熱失控和自燃，相關問題也曾錄得多宗事故。車輛系統的電源鎖定和電氣隔離證明、為技術人員配備適當的防護設備、及工作場所的設置，應在操作維護或維修活動之前做妥。

當電池外殼被拆除或施加過大的外力時，電池單元很易發生短路，引起觸電或造成嚴重灼傷、重傷、甚或死亡。此外，電池在高溫度、劇烈的衝擊，及過度充電、過度放電、短路等操作不當的情況下，都會導致電池單元熱失控。從電池逸出的氣體是易燃的，會刺激眼睛、鼻子和喉嚨。不慎接觸溢出的氣體或液體，須用水清洗或漱口，並立即求醫。萬一發生火災，只有在環境適合滅火的情況下，使用大量的水以冷卻電池並防止蔓延。處理事故時始終穿戴適當的防護設備。若發現用水滅火無效時，建議讓電池自行燒毀。

當電池達到使用期限時，須由授權的化學廢物收集商處理回收，切勿隨意丟棄，以防止對人類和環境造成危害。

## **結論**

蓄電池對傳統車輛的各輔助系統操作十分重要，亦是現代電動車輛的主要元件。不同的蓄電池類型正不斷地發展，以滿足各種車輛類型的電力需求；它們皆為電化學電池，通過氧化還原反應以產生電能。蓄電池的比能量、能量密度、循環壽命、再充電時間、安全性、成本、和對環境的影響是主要的性能指標。

鉛酸蓄電池是傳統的電池類型，已經在車輛上使用了超過一個世紀，它相對較低的比能量和循環壽命限制了它的應用，僅適合在非電力驅動車輛上使用。半個世紀前開發了閥控式鉛酸蓄電池後，鉛酸蓄電池的性能得到了提升，以滿足現代汽車附加功能的電力需求。吸收性玻璃墊鉛酸蓄電池和凝膠鉛酸蓄電池是典型的例子，其另類的隔板可保留大量的電解液，以避免電解液自由流動，防止洩漏及減少電解液層化和氣體的產生等現象，此可提升蓄電池的比能量和循環壽命，並具有免維護功能。

鎳基蓄電池可提供更高的比能量和循環壽命，但其電池單元電壓低於鉛酸電池單元。通過對多個電池單元的複合連接，可得到合適大小的蓄電池組及所需的功率輸出。鎳可以與不同的陽極材料一起工作，其中的金屬氫化物是最理想的選擇。儘管鎳氫蓄電池需要定期維護其較高的自放電率，但由於在比能量、循環壽命、耐濫用性、和環境影響等性能較理想，適合應用於混合動力汽車。

鋰離子電池活性材料上發生的氧化還原反應，實現了化學能和電能的轉換。層狀或非層狀金屬氧化物陰極材料，例如 鈷酸錳 (NMC)、鎳鈷鋁氧化物 (NCA)、磷酸鐵鋰 (LFP)、鋰錳酸鋰 (LMO) 或它們的複合材料，和陽極材料，例如石墨或尖晶石鈦酸鋰 (LTO)，可在過程中嵌入鋰離子。跟鎳基電池相比，它具有更低的自放電率、更高的電池電壓和比能量等優點，被電動汽車廣泛採用。電極材料是提高電池性能的主要因素之一。正極材料影響放電電壓和容量，而負極材料主要影響能量容量和安全性。然而，沒有單一的解決方案。各種材料在某些方面有優點，但在另一方面也有不足。

鈉離子電池的工作原理與鋰離子電池類似，工作時鈉離子在電極之間穿梭。它具有較寬的工作溫度範圍、安全、容易取得、成本低、不損害環境等優點，但比能量低室礙了它在電動汽車上的應用。鈉離子電池的應用處於發展階段，基於天然資源豐富、成本低廉等因素，待比能量進一步提高後，鈉離子電池將可廣泛應用於電動汽車。

除了結構和尺寸之外，開發新電極材料是提高電池性能的主要方法。由於現有類型的動力電池俱未能滿足比能量、安全性等理想要求，電動汽車電池的性能仍有優化空間。

由於可充電電池的電壓頗高，其儲能系統運作和維護的安全性必須高度重視。防止電池單元熱失控的發生對於避免電池著火很重要。當電池著火無法撲滅，可讓它自行燃燒。老化的電池不能隨便丟棄，只能由授權的收集者處理。

~ 全篇完 ~

照片來源

3. [interfaces.che.wisc.edu](http://interfaces.che.wisc.edu)
4. [cicenergigune.com](http://cicenergigune.com)

撰文：謝穎蓀（特許工程師）

香港汽車工業學會 - 專業訓練及發展組

二零二三年八月