

Application of Lithium Titanate Battery in Industrialization of Urban Transit Electric Vehicles

Yongxiang Liu, Xingzhe Hou, Linxia Li, Quan Zhou, Ke Zheng

Chongqing Electric Power Research Institute, Chongqing
Email: yongxiangliu@gmail.com

Received: Jan. 14th, 2014; revised: Feb. 20th, 2014; accepted: Mar. 9th, 2014

Copyright © 2014 by authors and Hans Publishers Inc.

This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY).

<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>



Open Access

Abstract

The great interest for lithium titanate battery with features of long life and safety has grown in recent years. Lithium titanate material particles ranging from dozens to hundreds nanometer in diameter were prepared using solid phase synthesis method; voltage of the charge and discharge platform was 1.57 V. Using lithium titanate as battery cathode and ternary materials as anode, tests were made under different charge-discharge rates, zoom time and high temperature respectively, indicating that the battery offers higher performance. This battery has been put into large-scale application in Chongqing, and typical operating conditions, charging current, recharging time and energy consumption level were tested, proving that lithium titanate battery has a promising market prospect of application in industrialization of urban transit electric vehicles.

Keywords

Lithium Titanate, Prepare, Test, Industrialization of Electric Vehicles

钛酸锂电池在城市公交电动产业化中的应用

刘永相, 侯兴哲, 李林霞, 周 全, 郑 可

重庆市电力公司电力科学研究院, 重庆
Email: yongxiangliu@gmail.com

收稿日期: 2014年1月14日; 修回日期: 2014年2月20日; 录用日期: 2014年3月9日

摘要

近年来,钛酸锂电池由于具有长寿命、安全的特点而引起人们极大的兴趣。用固相合成法合成的钛酸锂材料颗粒在几十到几百纳米之间,电池的充放电平台电压为1.57 V;采用钛酸锂作为电池负极,采用三元材料为正极制造的电池,在不同充放电倍率、大倍率和高温条件下分别做了测试,发现电池具有较高的性能;电池首次在重庆得到大规模应用,测试了电池的典型工况、充电电流、充电时间与能耗水平,证明钛酸锂负极电池可应用与城市公交电动化中具有较高的市场前景。

关键词

钛酸锂, 制备, 测试, 电动产业化

1. 引言

随着便携式电子设备、混合动力车、电动汽车以及空间技术等迅猛发展,二次电池在比容量、循环寿命、安全性等方面提出了更高的要求。改进和提高电池的电化学性能可从电极材料等方面入手[1]。

近年来,钛酸锂($\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$)作为安全、长寿命电负极材料的应用受到了广泛地关注。 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 为白色物质,不导电,在空气中能稳定存在。 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 为尖晶石结构,空间群为Fd3m,其中 O^{2-} 离子构成FCC点阵,位于32e的位置,部分 Li^+ 位于8a的四面体间隙中,同时部分 Li^+ 和 Ti^{4+} 位于16d的八面体间隙中,其结构式可写为 $[\text{Li}]_{8a}[\text{Li}_{1/3}\text{Ti}_{5/3}]_{16d}[\text{O}_4]_{32e}$,晶格常数为0.8364 nm。

$\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 相对于锂电极的电位为1.55 V,高的平衡电位,避免了金属锂的沉积,并且其平台容量超过总容量的85%,充电结束时电位迅速上升,这可用于指示终止充电,避免了过充电,因此其安全性比碳负极材料高;在 Li^+ 嵌入或脱出过程中,晶型不发生变化,体积变化小于1%,因此被称为“零应变材料”,这具有重要意义,能够避免充放电循环中由于电极材料的来回伸缩而导致结构的破坏,从而提高电极的循环性能和使用寿命,减少了随循环次数增加而带来比容量大幅度的衰减,使 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 具有比碳负极更优良的循环性能。在25℃下, $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 的化学扩散系数为 $2 \times 10^{-8} \text{ cm}^2/\text{s}$,比碳负极材料中的扩散系数大一个数量级,高的扩散系数使得该负极材料可以快速、多循环充放电。同时, $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 还具有抗过充性能好、热稳定性性能好和安全性能好等优点,在电动汽车、混合动力汽车和储能电池等领域有广泛的应用。本文采用固相合成法制备了钛酸锂样品并进行了测试,并对在重庆快速充电公交的应用情况做了应用。

2. 钛酸锂材料的合成与测试结果

按一定的 $n\text{Li}:n\text{Ti}$ 称取 Li_2CO_3 和 TiO_2 ,然后称取一定量的石墨微粉,放入球磨罐中球磨2 h,取出放入刚玉坩锅,压紧,置于氩气气氛保护的管式炉中,升温到600℃,保温6 h,再升温到设定温度,保温一段时间,然后自然冷却得到灰白色产物,过230目的筛,保存于干燥器中备用。

按 $a(\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}):b(\text{乙炔碳黑}):c[\text{粘结剂(PVDF)}]$ 为82:10:8分别称取,用溶剂(NMP)调浆,然后涂布于铜箔上烘干,碾压后裁剪成直径为8.5 mm的正极片。以直径为8.5 mm、厚度为0.5 mm的电池级锂片作负极,以1 mol/L LiPF_6 的DMC + DEC + EC溶液为电解液,采用钮扣式电池模具,在充有高纯氩气的手套箱中装配。用KYKY扫描电镜测试仪对样品进行形貌测定。在室温下,恒流充放电测试在可充电池性能检测设备上测试完成。

从图1与图2,可以看出,制备的钛酸锂材料呈球形颗粒,其直径在几十到几百纳米左右,从图2

可以刊出，直径基本趋向一致，但同时在图 2 右上角可以看出，有成片板结的、未完全反应充分的材料。

图 3 是用电池测试仪测试的钛酸锂负极材料电池的充放电性能曲线，可以看到，钛酸锂电池的

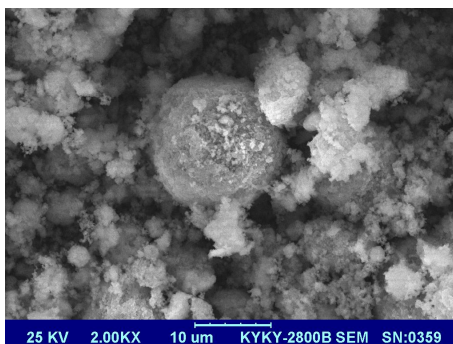


Figure 1. Test of lithium titanate material morphology on 2000 scanning electron microscopy
图 1. 2000 倍扫描电镜测试钛酸锂材料形貌 1

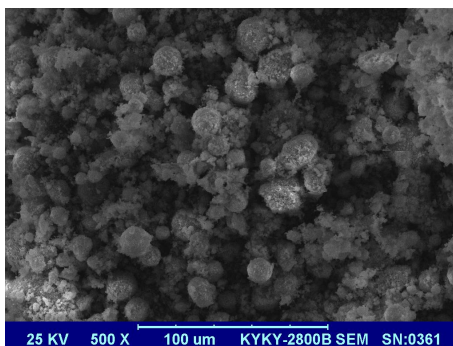


Figure 2. Test of lithium titanate material morphology on 500 scanning electron microscopy
图 2. 500 倍扫描电镜测试钛酸锂材料形貌 2

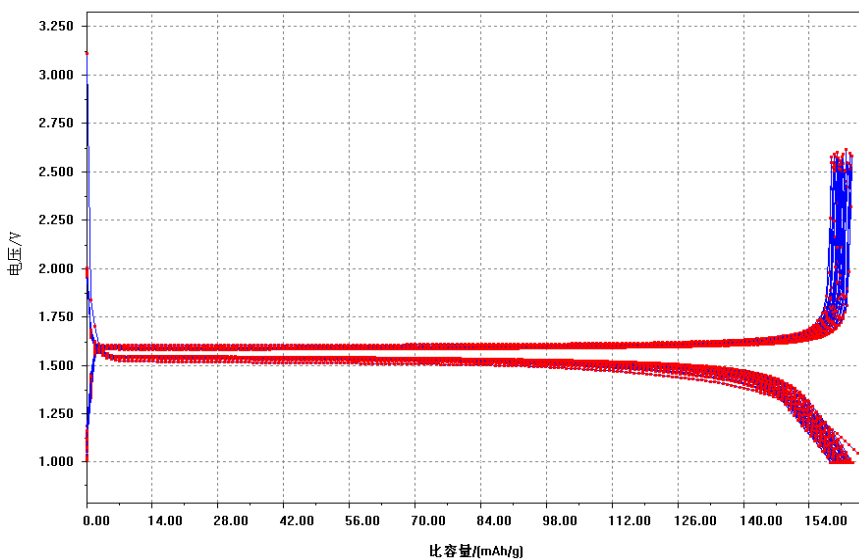


Figure 3. The charge discharge performance test of lithium titanate battery cathode material
图 3. 测试钛酸锂负极材料电池的充放电性能

平台电压为 1.57 V，与文献报道的 1.55 V 基本一致，且 1.57 V 平台电压容量占电池容量的 87%，在充电或放电结束阶段，电压出现陡升或陡降，可以利用此特性来指示充放电结束。另一方面，从图中可见，在经过多次充放电循环后，其曲线基本重合，表明电池的循环特性较好，重复度高，寿命高。

3. 钛酸锂负极电池的制备与性能测试

从图 2 可以看到，钛酸锂电池平台电压为 1.55 V 左右，具有较高的平台电压，利用制备的钛酸锂材料作为锂电池负极，采用三元材料作为锂电池正极。在室温下，恒流充放电测试在可充电池性能检测设备上测试完成。

3.1. 不同充放电倍率测试钛酸锂负极材料电池性能

采用 1C~8C 的不同放电倍率和 2C~8C 的不同充电倍率，利用恒流充放电测试平台测试装配好的钛酸锂电池。

从图 4 和图 5 可以看出，不同倍率下充放电曲线略有不同，倍率越大，电池包容量略有下降，从图中分析，6C 充放电容量为 1C 充放电容量的 85%左右。

3.2. 常温大倍率循环寿命

纯电动大巴如果要进行十分钟快速充电，充电倍率大约是 6C；而运行中的放电倍率通常在 1C~2C。

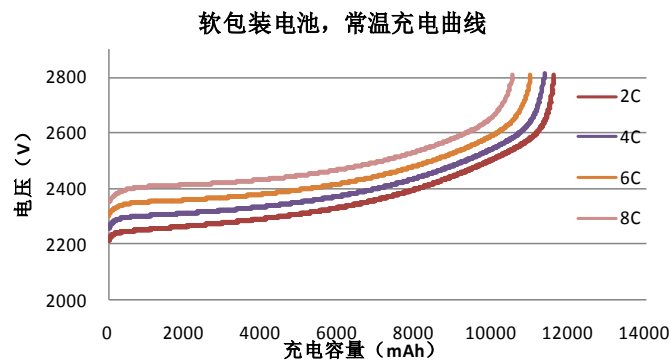


Figure 4. Different magnification charging curve at the normal temperature

图 4. 常温不同倍率充电曲线

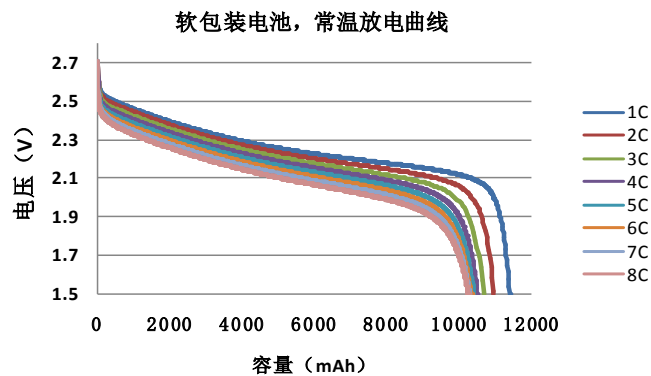


Figure 5. Different magnification discharging curve at the normal temperature

图 5. 常温不同倍率放电曲线

插电式大巴的放电倍率大约在 2C~4C。因此在测试时，通常选择 6C 充放电，一方面比较接近实际使用工况，另一方面可缩短测试时间。

图 6 可看出。电池在 6C 充放电条件下，循环 20,000 次后容量仍保持 80% 以上，其寿命为常规磷酸铁锂电池寿命的 10 倍左右。

3.3. 高温加速老化测试

电池的老化、析气等现象，随着温度的升高而显著加速。在高温下测试能够在较短时间内了解电池的衰减情况，此特征可分析重庆高温天气对电池寿命的影响。

图 7 可看出，电池即使在高温下大倍率循环，也表现出了良好的稳定性。循环 1000 周后，容量仍未出现衰减迹象。

4. 钛酸锂负极电池在城市公交的应用

钛酸锂快充电池特别适合固定路线，短距离多次往返的城市公交客车应用场合。在公交巴士的起点、终点或者转乘交叉点站场建设充电站，利用公交巴士在起点或终点站场休息的时间间隔，进行快速充电；公交巴士通常只需配置 50 kWh 左右的电池组，可满足单程或者一次往返的续驶需要。以一辆往返 25 公里，每天往返 8 趟的电动大巴为例，快充电池的方案和常规纯电动客车比较见表 1。

从表 1 可以看到，采用快充技术的方案，车辆所配置电池组容量只有原来的 1/7，电池的一次购置成

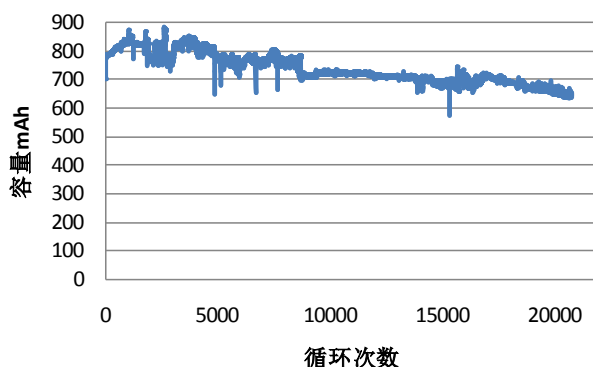


Figure 6. Test of charge and discharge cycle life on 6C ratio
图 6. 6C 倍率测试电池充放电寿命

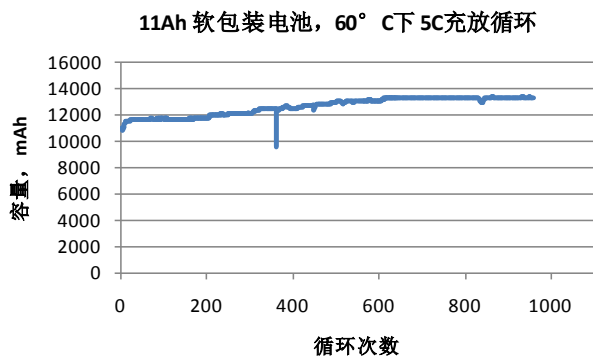


Figure 7. Test of charge and discharge cycle life on high temperature
图 7. 高温条件下测试钛酸锂电池充放电寿命

本减少了 60 万之多，整车重量也大大降低了 2 吨以上。因此对于公交客车来说，是非常有吸引力的一个解决方案。

重庆市在今年 3 月份开通了 609 路公交车，在全国率先开始试运行 6 辆快速充电的纯电动公交车[2]。该线路往返一次约 24 公里，每辆车每天运行 8 圈。车辆由重庆恒通制造；配备了由微宏动力系统(湖州)公司制造的 60 kWh 快速充电电池，重量约 1.6 吨。位于线路终点建设了快速充电站，配备一台 400 kW 的充电机，车辆到达终点后，工作人员将两只充电枪插入公交车的充电口，充电电流约 500 A(每只充电枪过流 250 A)，只需 10 分钟左右把电池的电量从 40% 充到 100% 左右，充入约 40 kWh 的能量，而后公交车即可再次投入运行(图 8)。

运行数据分析

1) 运行时典型电池工况

现场采集了纯电动大巴在公交线路上的运行数据。图 9 是电池组的充放电电流，负电流值是能量回馈时对电池的充电电流。从图 9 可看到，峰值放电电流 300 A~350 A，约 3C；平均放电电流仅约 1C；而回馈的充电电流基本在 1C。相比较充电时的 500 A，快充大巴的特点是充电时电流大，运行时电流小。

2) 充电电流

Table 1. The difference of normal and fast charging

表 1. 常规充电和快速充电方式比较

	快充方案	常规电动客车
线路往返长度		25 公里
每天运行距离		200 公里
每公里耗电量		1.2 kWh
每次往返耗电		30 kWh
全天累计耗电		240 kWh
电池组容量	47 kWh	375 kWh
电池重量	1 吨	3.5 吨
电池成本	约 60 万	约 120 万
预期寿命	>5 年	约 3 年
充电时间	10 分钟	5 小时，夜间

说明：1) 由于常规电动汽车所配电池较重，每公里能耗实际比表中的数据更高一些；2) 电池每次放电下限到 20%，实际可使用 20%~100% 的区间；而在寿命期内衰减 20%。因此得到初始配置的容量值。



Figure 8. Chongqing Hengtong fast charging bus and the power-charging connector

图 8. 重庆恒通快速充电客车及充电接口

钛酸锂电池的典型充电电流可由图 10 得到确认。充电机功率 400 kW，恒流充电电流 480 A，到达截止电压后，自动降低电流继续充电，最后充电电流下降到 100 A。典型的充电曲线见图 10，本例中总共经历了 9 分钟。

3) 充电时间

选取了其中一辆车，对从 5 月初到 12 月中旬的运行数据，绘制成图 11。车辆每次回到终点即进行充电。每次充入的电量和充电时间随车辆载客多少、空调开启与否变化不等。总体来看，充电时间绝大

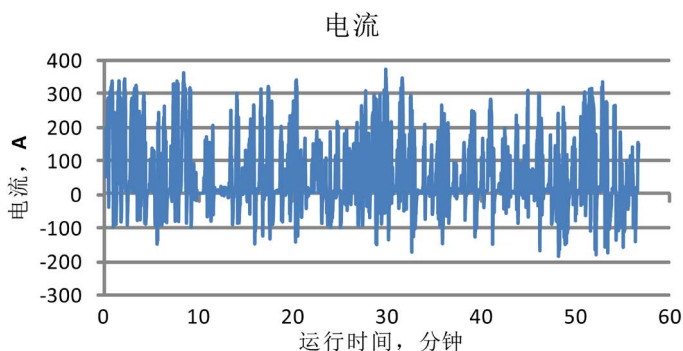


Figure 9. Typical operating conditions of lithium titanate cathode battery
图 9. 钛酸锂负极电池典型运行工况

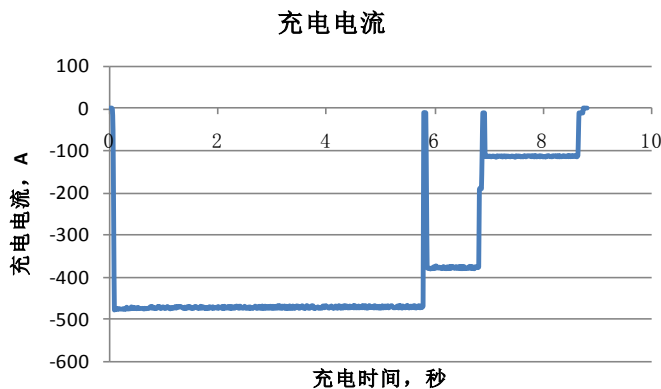


Figure 10. Typical charging current curve of lithium titanate battery
图 10. 钛酸锂电池典型充电电流曲线

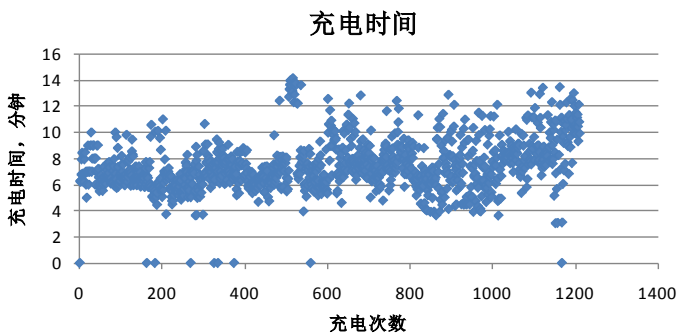


Figure 11. Charging time analysis of lithium titanate batteries
图 11. 钛酸锂电池充电时间分析

部分在 4~12 分钟之间。

4) 车辆运行的能耗

装备了钛酸锂电池的电动大巴每公里电能消耗情况见图 12。可以看到,在重庆上下坡较多的路况下,能耗大体约为 0.8~1.5 kWh/km, 最高接近 2 kWh/km。随着空调开启、载客量增大, 能耗也相应增大。

5) 季节变化的温度波动

高温对于锂离子电池的寿命有较大的影响。高温下, 电池材料的老化、电解液的分解等不利影响都会大大加速。因此在系统设计时, 要对电池组进行良好的热管理, 以延长电池的寿命。本示范车辆从 4 月底开始, 从图 13 数据可以看到, 在 8 个月时间里经历了夏季最高 42°C、冬季最低 5°C 的气温变化。在此期间, 电池箱内的最高温度达到 55°C, 最低温度基本在 20°C 以上。

5. 钛酸锂负极快充电池在城市公交电动化应用中的未来远景

在电动汽车的推广过程中, 一直存在先有蛋还是先有鸡的矛盾。国家电网和南方电网积极响应国家号召, 率先通过大笔的投资来构建充电网络, 以图打破这个僵局。但是在电动汽车尚未得到充分应用的情况下, 充电站在建成的初期是很难实现运营收入的。

新出现的快充技术, 为我们重新构想城市交通电动化提供了新的视角: 首先基于城市的公交网络,

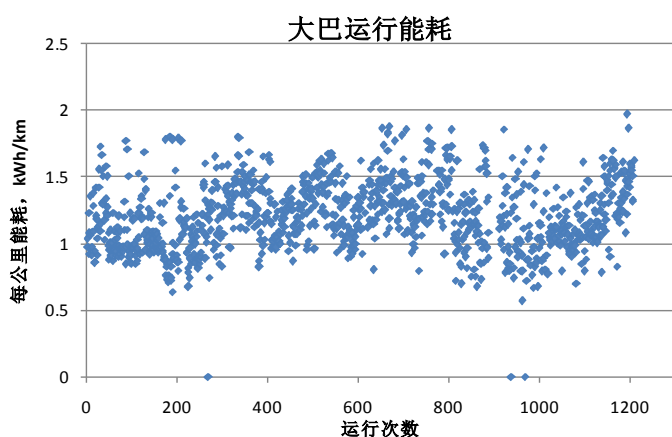


Figure 12. Energy consumption analysis of lithium titanate battery bus

图 12. 钛酸锂电池大巴车辆运行能耗分析

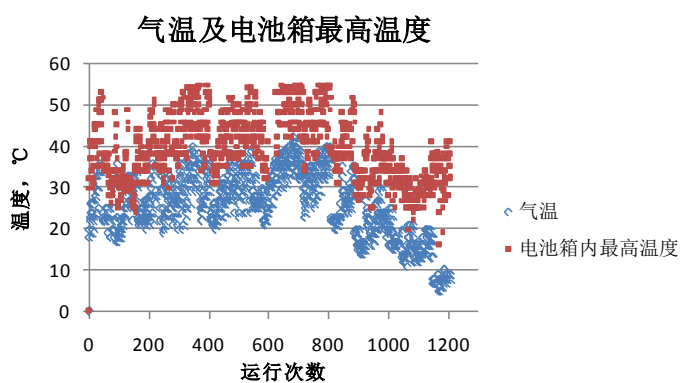


Figure 13. Analysis of battery box temperature under different air temperature

图 13. 不同气温条件下电池箱体温度分析

建设快速充电站，每一个充电站在建成的同时都能够通过给公交车充电获得可观的营业收入，大大提高了投资收益；随后，随着充电站网络沿着公交线路在城市全面覆盖，几年后，遍布全城的充电网络将为电动乘用车的发展提供最有力的推动。

快速充电电池技术为城市公交提供了一个迄今为止最优的解决方案，基于此方案建设的充电站则具有更高的投资收益。因此笔者有理由相信，这一技术的应用必将更有力地推动城市交通电动化的历程。

参考文献 (References)

- [1] 李明, 刘昊, 等 (2009) 尖晶石钛酸锂及其在锂离子动力电池中的应用. *新材料产业*, **3**, 15-18.
- [2] 刘永相, 侯兴哲, 等 (2011) 快速充电技术应用于城市公共交通电动化应用. *智能电网*, **1**, 28-31.