

## 钛酸锂电池技术及钛酸锂电池与磷酸铁锂电池的优劣比较

钛酸锂电池优势：超高安全性（不易燃不易爆）、超长寿命、高低温工作范围宽（ $-40\sim 65^{\circ}\text{C}$ ）、高功率；另外，钛酸锂负极的集流体是铝，而非昂贵的铜。

钛酸锂电池劣势：1. 钛酸锂电池电压低（正极三元，负极钛酸锂，单体电池电压 2.3V），能量密度低，目前钛酸锂电池能量密度最高也只能达到约 90 wh/kg，而磷酸铁锂电池一般能达到 120 wh/kg, 三元锂电池已经达到 200 wh/kg。2. 钛酸锂电池价格高（生产成本高，湿度控制要求高），每瓦时 9 元左右，与磷酸铁锂电池、三元锂电池每瓦时 2 元左右的差距也是很大的。3. 钛酸锂吸水性强，电池制作的环境要求高、生产工艺要做相应的更新、新工艺需要投资必要的设备与更高要求的湿度控制（电池生产厂需要被指导如何正确生产钛酸锂电池）、以及钛酸锂电池的应用市场尚未充分打开（需要让市场用户及政策制定者充分了解钛酸锂系统的优势）

# 银隆软包电池 LTP20 技术参数

|                    |                                            |
|--------------------|--------------------------------------------|
| 软包钛酸锂20Ah动力电池LTP20 |                                            |
| 项目                 | 参数                                         |
| 类型                 | 钛酸锂电池                                      |
| 外观尺寸               | ( 厚 ) 85 mm * ( 宽 ) 200 mm * ( 高 ) 235 mm  |
| 倍率                 | 10C                                        |
| 额定容量               | 20Ah                                       |
| 安全性                | 高                                          |
| 额定电压               | 2.3V                                       |
| 内阻                 | ≤2mΩ                                       |
| 工作温度范围             | -50~60℃                                    |
| 高温性能               | 55℃下，0.5C容量高于额定容量的98%                      |
| 低温性能               | -20℃，0.3C充电容量高于额定容量的90%，<br>放电容量高于额定容量的70% |
| 标准充放循环寿命           | 30000次循环后容量≥初始容量的80%                       |

**钛酸锂电池技术整理的资料如下：**

**一、钛酸锂电池技术在国内外的发展状况** 自从锂离子电池在 1991 年产业化以来，电池的负极材料一直是石墨（包括人造及天然石墨）在一统天下。钛酸锂作为新型锂离子电池的负极材料由于其多项优异的性能而受到重视开始于 20 世纪 90 年代后期。比如钛酸锂材料在锂离子的镶嵌及脱嵌过程中晶体结构能够保持高度的稳定性，晶格常数变化很小（体积变化 $< 1\%$ ）。这个“零应变”电极材料极大地延长了钛酸锂电池的循环寿命。钛酸锂具有尖晶石结构所特有的三维锂离子扩散通道，具有功率特性优异和高低温性能佳等优点。与碳负极材料相比，钛酸锂的电位高（比金属锂的电位高 1.55V），这就导致通常在电解液与碳负极表面上生长的固液层（SEI）在钛酸锂表面基本上不形成。更重要的是在正常电池使用的电压范围内锂枝晶在钛酸锂表面上难以生成。这就在很大程度上消除了由锂枝晶在电池内部形成短路的可能性。所以钛酸锂为负极的锂离子电池的安全性是目前笔者见到的各种类型的锂离子电池中最高的。业内人士大多数都听说过由钛酸锂取代石墨作为锂电负极材料的锂电循环寿命可达数十万次，远高于常见的传统锂离子电池，仅循环几千次就寿终正寝了。

由于多数专业锂电人士从来没有真正动手制作过钛酸锂电池产品，或者只是做过几次遇到困难（如胀气）就草草

收场。所以他们没能静下心来仔细思考一下，为什么大部分制作完美的传统锂离子电池通常只能完成 1 千~2 千次充放电循环寿命？传统锂离子电池循环寿命短的根本原因中是否源于其中的某一个基本组件 - 石墨负极难堪重负呢？一旦将石墨负极替换成尖晶石型钛酸锂负极之后，基本相同的锂离子电池化学体系就能循环到几万乃至几十万次。另外，在很多人津津乐道地谈论钛酸锂电池的能量密度偏低时，却忽略了一个简单而重要的事实：那就是钛酸锂电池超长的循环寿命、不同凡响的安全性、优异的功率特性以及良好的经济性。这些特性却将会是成就目前正在崛起的大规模锂电储能产业的重要基石。

近 10 多年来，国内外对钛酸锂电池技术的研究可谓是风起云涌。其产业链可分为钛酸锂材料制备、钛酸锂电池生产与钛酸锂电池系统的集成及其在电动车及储能市场的应用。

**1. 钛酸锂材料** 国际上对钛酸锂材料研究及产业化方面比较领先的有美国奥钛纳米科技公司（以下简称“美国奥钛”）、日本石原产业株式会社（简称“石原产业”）、英国庄信万丰公司（简称“庄信万丰”）等。其中美国奥钛生产的钛酸锂材料无论在倍率、安全性、长寿命及高低温等方面性能优异。但是由于生产方法过于冗长精细导致生产成本偏高，使其在商业化推广上难度较大。石原产业是亚洲最大

的钛白粉制造商之一，公司在日本、新加坡、台湾均有生产基地。石原产业充分利用其充沛的原材料资源，以湿法工艺成功地开发了多款低成本、高倍率、不同颗粒度的钛酸锂产品。其性能相似的产品在价格比较美国奥钛的钛酸锂材料有较大的优势，但比中国国内的产品则稍逊一筹。庄信万丰接手了原德国南方化学公司拥有的磷酸铁锂等材料，但在钛酸锂材料的研发与生产方面投入不足，产品质量难以稳定。

国内在钛酸锂材料量产方面已有多家，如四川兴能新材料有限公司（简称“四川兴能”）、河北银隆新能源有限公司（简称“河北银隆”）、湖州微宏动力有限公司（简称“湖州微宏”）、深圳贝特瑞新能源材料股份有限公司（简称“深圳贝特瑞”）、湖南杉杉新材料有限公司（简称“湖南杉杉”）以及安徽和深圳周边的多家规模较小的钛酸锂生产厂家。

四川兴能是一家专业生产钛酸锂材料的厂家，年产能达3 000t，钛酸锂生产工艺具有客户适应性和稳定性，可在不改变现有生产线和设备的情况下灵活调整，生产出适合不同客户要求的钛酸锂，并保持产品技术指标的稳定。兴能依靠上游的锂矿与钛矿资源，可实现从原矿到最终材料的协同生产，由此可实现钛酸锂产品性能提升和成本降低，避免原料市场波动带来的影响。

河北银隆于2011年完成了对美国奥钛纳米科技公司53.6%的股权的收购从而成为国内少有的一家同时拥有钛酸

锂材料制备、电池生产、钛酸锂电动汽车、储能系统、调频调峰等应用的多项核心技术与 30 多项专利的企业。目前北方奥钛纳米技术有限公司(简称“北方奥钛”)的钛酸锂材料年产能 100t 并为北方奥钛和河北银隆提供高品质的纳米级钛酸锂。根据市场需求,该产线将于 2015 年完成扩产至年产能 3 000t 纳米钛酸锂材料。河北银隆新能源还与日本石原产业株式会社就新型钛酸锂材料的研发开展了战略合作,材料的成本将随着其产量的增加而下降,未来几年内有望接近目前石墨负极材料的成本价格。

湖州微宏是目前在国内业界推广钛酸锂电池技术和其它快充类电池最成功的企业之一。湖州微宏生产的钛酸锂材料主要用于自己生产的钛酸锂电池产品。湖州微宏钛酸锂电池产品在国内外市场不断扩大也对钛酸锂技术在电动车及储能市场上的应用起到了良好的示范作用。

深圳贝特瑞是目前世界上最大的锂电碳负极供应商。公司具有强大的研发团队,也是钛酸锂行业标准的起草者之一。深圳贝特瑞强大的销售网络也将在钛酸锂市场销售中占尽先机,已经推出碳包覆钛酸锂和无碳包覆钛酸锂的 2 款产品。然而,目前钛酸锂材料并非贝特瑞的主打产品。在钛酸锂电池市场尚未全面铺开的情况下,公司还没有在钛酸锂材料的生产上制定长远的计划。

国内其他钛酸锂材料生产或相关的厂家还有湖南杉杉、

安徽天康股份有限公司（简称“安徽天康”）、合肥国轩高科动力能源有限公司、中盐红四方股份有限公司、安徽威力能源新材料有限公司、苏州智创电能储存科技有限公司、盐光科技（嘉兴）有限公司、深圳天骄科技有限公司、深圳金科特种材料有限公司、东莞深泓实业有限公司、天津巴莫科技股份有限公司、河北强能锂电科技股份有限公司、黑龙江远方新能源科技开发有限公司、锦州朋大钛白粉制造有限公司等企业。

**2. 钛酸锂电池及其在电动车和储能方面的应用** 国际上能够批量生产钛酸锂电池的厂家并不多，主要以美国奥钛纳米技术公司与日本东芝集团为代表。钛酸锂电池的应用市场主要有电动车（巴士、轨道交通等）、储能市场（调频、电网质量、风场等）及工业应用（港口机械、叉车等）。

美国奥钛的钛酸锂电池制造方面有其独特的核心技术，在国际上大规格钛酸锂电池制造方面仍处于领先地位，并已解决了所谓的“胀气”问题。目前其第 4 代 65 Ah 单体钛酸锂电池已用于储能系统，在 65 C 循环上万次仍无明显的容量衰减。在钛酸锂电池系统应用方面，奥钛为美国加州提供的 Proterra 混合电动巴士已于 2008 年投入运行至今。其燃油经济性指标为 106.4 kg/L 远高于普通柴油发电机的 23.8 kg/L。公司为夏威夷自然能源所的 10.5 MW 风力发电场提供了 1 MW 的存储系统并与当地电网的并网，同时提供为期 3

年的技术支持服务。此钛酸锂电池储能系统主要用于调控可再生能源的电压波动，并将机组的负荷变化率控制在 1 MW/min 以内。奥钛还为美国能源企业 AES 提供的 2 套用于电网调频能量存储系统分别从 2009 年 5 月和 2010 年 4 月开始运行至今。奥钛的 1 MW 大容量高功率储能机组是目前在美国电网（PJM，ILP）中唯一得到 2 年多实地商业运作和性能质量检验通过的大容量钛酸锂电池产品。储能系统循环次数超过 500 000 次，充放电总电量超过 3 300 MWh，系统容量损失小于 2%，且功率并没有明显的衰减。

日本东芝批量生产以“SCiB”为品牌的钛酸锂电池。其中 3.2 Ah、10 Ah 及 20 Ah 铝壳方形电池主要用于电动摩托、电动汽车及汽车启停电池。SCiB 电池有着快速充电和长寿命的优势，10 min 即可充电 90%以上，反复充放电 3 000 次电量容量衰减不足 10%，已经批量应用于“EV--neo”电动摩托车上。在储能方面，东芝借日本新阳光计划之东风正在将钛酸锂电池应用到大规模储能电站及家庭储能系统。另一家日本企业村田已开发了采用 5V 镍锰酸锂为正极的新型钛酸锂电池。其电压差为 3.2 V，能量密度可达到 130 Wh/kg，超过了目前磷酸铁锂电池的水平。

国内在钛酸锂电池生产方面已有多家，如湖州微宏、河北银隆、天津市捷威动力工业有限公司（简称“天津捷威”）、四川兴能、中信国安盟固利电源技术有限公司（简称“中信



国安盟固利”）、湖南杉杉及安徽和深圳周边的多家规模较小的钛酸锂电池生产厂家。湖州微宏自 2006 年成立以来一直致力于钛酸锂技术开发。公司对其钛酸锂电池生产需要的钛酸锂材料、隔膜、电解液以及正极材料进行了垂直整合。近年来为了适应市场需求,湖州微宏具备了日产 8 万只 10 Ah 的钛酸锂电池产品的产能以及 2 倍于的钛酸锂电池的多元正极锂电池产品的产能。截至 2014 年底,湖州微宏的 10 min 快速充电电池系统已装备了超过 3 000 辆混合动力为主的电动大巴,主要销往英国、荷兰及中国重庆等地。在储能市场方面,湖州微宏分别在美国的佛蒙特州及中国重庆安装了用于电网调频及电网需求管理的 LpTOTM 钛酸锂电池储能系统。

河北银隆目前量产的钛酸锂电池产品有 20 Ah 和 65 Ah 软包电池以及 25 Ah、30 Ah 和 55 Ah 圆柱电池,性能指标已达到美国奥钛生产的钛酸锂电池。电池 100% DOD 的循环次数超过 16 000 次,10 % DOD 则达到 160 万次。这几款电池均已通过北方汽车质量监督检验鉴定试验所(201 所)的第 3 方检测。在应用方面,银隆新型纯电动公交车使用了圆柱形、寿命长、充放电快的钛酸锂电池,续航里程可达 30~80 km,快速充电只需 6~10 min,也可用夜间谷电慢充 30~60 min 充满。该系列车型已经成功地投放于广东湛江、河北邯郸、石家庄等地公交系统。银隆专为北京公交设计开发的仿古铛铛车于 2014 年 9 月投入商业化运营。该车还被指定

为北京 APEC 会议的官方指定用车。在储能市场，银隆分别与国家电网和南方电网合作承担了储能方面的 863 国家项目，为张北风光储输示范站和深圳宝清电池储能站分别提供了 2 个 2 MWh 和一个 600 kWh 钛酸锂系统的部分模块、电池箱设计以及系统解决方案。

天津捷威得到了美国奥钛的钛酸锂电池生产技术转让，并结合自己多年来在聚合物软包动力电池生产方面的技术积累而独居特色。公司成功地突破了胀气难题，已具备批量生产大规格单体钛酸锂电池的技术及能力，电池容量达到 60 Ah，累计出货量为 2 000 万 Ah。该电池可以承受 10 C 以上连续充放电，寿命达到 2 万次以上，温度范围为-40~60℃。主要应用于快充大巴和调频的储能电站。

四川兴能采用改性钛酸锂为负极量产了以 20 Ah LTO/NCM 软包电池产品以及锰泰龙系列新型钛酸锂电池产品。其在 10 C 的倍率充电与放电分别为：90%与 73%。其 5 C 充放电经上万次循环容量未见明显衰减。除此之外，天津大学推出了 400Ah 磷 LFP/LTO 圆柱形锂离子电池，中信国安盟固利、湖南杉杉及安徽天康等公司均有小批量的钛酸锂电池产品的生产。

### **三、钛酸锂电池技术开发难点及其发展方向**

钛酸锂技术的适用市场是混合电动车、特殊工业应用及储能应用如调频及电网电压支撑等。这些市场在全世界尚处于

**起步阶段，谁执牛耳尚未可知。钛酸锂技术有望成为这些市场中的佼佼者。**

中国人口基数占全世界约 1/5。由于人口众多，中国的电动车、储能及工业应用市场是一个让许多国家的跨国公司所垂涎的巨大市场。近年来中国对电动车及储能产业的发展高度重视，各类国家鼓励政策纷纷出台。中国产的钛酸锂电池系统在重庆及欧洲的混合电动大巴、张北的风光储示范站及深圳宝清储能电站已有了几年的商业化应用数据积累。另外，我国锂电产业链的上下游早已成气候，除了完备的电池材料供应与设备制造能力之外，锂电池产品的生产能力也与日、韩 2 国三分天下。这就使得我国的锂电生产厂家从传统锂电生产转型到钛酸锂电池产品生产具备了先天的条件。我国在钛酸锂材料生产方面早已有了像四川兴能、河北银隆、湖州微宏等既有实力、又有经验的企业。在钛酸锂电池生产方面脱颖而出的代表企业有湖州微宏、河北银隆、天津捷威等。这些企业都已经在国内外电动车及储能市场初步建立了自己的销售渠道。尤其值得指出的是河北银隆拥有从材料生产到电池制作及系统集成一系列专有技术与知识产权，目前中国锂电界尚属少见的拥有自主知识产权的生产厂家。

## **2. 钛酸锂材料、电池及电池组制作的瓶颈**

既然钛酸锂电池技术有诸多其他锂电无法比拟的优越性，

那为何至今为止在中国能源行业乃至世界能源领域应用寥寥呢？原因有以下 3 个方面。

### 钛酸锂材料生产

钛酸锂材料的生产从原则上说并不复杂。但要用作锂离子电池的负极材料，不但需要讲究材料具有合适的比表面积、粒度、密度和电化学性能等，还必须能够适应于大规模锂电池的生产工艺。钛酸锂材料在很多传统锂电生产线上无法正常生产的原因之一就是材料的 pH 为 11 或 12，吸湿性极强。这就使得钛酸锂材料在电池制作的前段工艺如配料、搅拌、涂布、滚压时随地点、气候、季节的不同而材料的吸潮量也不同，最终导致产品胀气、质量失控。

### 钛酸锂电池制作

在事实上，将常规锂离子电池生产线直接用来生产钛酸锂电池产品并不像仅仅把石墨换成钛酸锂材料那样简单。因为钛酸锂材料对湿度的要求比常规锂离子电池生产要高得多。为了控制湿度，有些制备工艺需要做相应的调整以适应钛酸锂电池产品生产的特殊要求。另外，有些生产设备也需要做相应的改进。如果有条件的话，最好能专门为钛酸锂电池产品重新设计一条结构紧凑、体积小巧、全封闭式的自动化生产线。

### 钛酸锂电池组

与常规锂离子电池不同，目前国内外生产的钛酸锂电池在

成组投入应用一段时期后常会看到软包的单体电池内有微量的气体产生。这些气体与新鲜电池化成时产生的气体不同。前者能够通过电池生产工艺来去除。但后者则是在电池使用过程中产生的，或者说在目前的工艺条件下很难避免。以软包电池为例，一般钛酸锂电池组是靠两端结实的夹板压力来保持电池极片之间的均匀接触以维持电流密度的均一性，无论产气与否。过多的气体产生显然会影响其性能发挥。这时东芝的铝壳钛酸锂电池就显示出其优越性了，硬壳可以将少量气体保持在电池内而不产生过大的形变。然而，铝壳电池做大之后（如 50 Ah）硬体外壳抵御气压的功效也就减弱了。

另外，由于钛酸锂电池技术的优越性之一是其高功率性能。虽然电池本身可以承受大电流充放电，但厚的单体电池仍然不适于高功率应用因为电池太厚会造成大电流产生的热量难以散发。所以对大功率钛酸锂电池来说，尺寸大而薄的软包电池结构仍不失为一个合理的选择。

### 3. 钛酸锂技术的今后发展方向

在当前中国政府大力倡导开发新能源及其相关产业的大环境下，如何推动钛酸锂电池技术及其在电动车和储能市场上的应用对中国钛酸锂电池产业而言是机不可失，时不再来。对于国内的河北银隆、湖州微宏、四川兴能、深圳贝特瑞等拥有一部分自主知识产权的优势及销售渠道的企业应该是得天独厚的机会。很多人没有意识到中国在钛酸锂技术方面

的知识产权优势是目前以磷酸铁锂电池为主的所谓“主流化学”所不具备的。**开发高容量高电位正极材料**（如 NCA 或镍锰酸锂）以提高钛酸锂电池的能量密度是赶超日韩的一步妙棋。当然，同时必须对整个锂离子电池化学体系进行研究，如**高电位电解液和抗氧化隔膜**等课题研究。中国锂电行业开发钛酸锂电池技术的努力将会得到正在崛起的电动车、储能及工业应用市场可观的回报。