

2020-08-28

## A Review of Electrochemical Energy Storage Researches in the Past 22 Years

Yu-sheng YANG

*Research Institute of Chemical Defense, Beijing 100191, China; yangyush32@126.com*

---

### Recommended Citation

Yu-sheng YANG. A Review of Electrochemical Energy Storage Researches in the Past 22 Years[J]. *Journal of Electrochemistry*, 2020 , 26(4): 443-463.

DOI: 10.13208/j.electrochem.200441

Available at: <https://jelectrochem.xmu.edu.cn/journal/vol26/iss4/9>

This Review is brought to you for free and open access by Journal of Electrochemistry. It has been accepted for inclusion in Journal of Electrochemistry by an authorized editor of Journal of Electrochemistry.

DOI: 10.13208/j.electrochem.200441

Cite this: *J. Electrochem.* 2020, 26(4): 443-463

Article ID:1006-3471(2020)04-0443-21

Http://electrochem.xmu.edu.cn

# 电化学储能研究 22 年回顾

杨裕生\*

(防化研究院,北京 100191)

**摘要:** 本文回顾了 22 年来作者的电化学储能研究活动,共分三个部分. 第一部分叙述高比能量、高比功率储能器件研究,包括锂硫电池研究(硫复合正极材料、锂硫电池制作、锂硼合金作为锂硫电池负极、硫-锂离子电池新体系)、超级电容器研究(超级活性炭、以酚醛树脂为原料制备电容炭、碳纳米管阵列中寄生准电容储能材料、氧化镍干凝胶准电容储能材料、归纳出电容炭材料的性能要求、电容器研制、确定“第四类”超级电容器)、锂离子电池研究(锂离子电池与可再生燃料电池的对决、双变价元素正极材料、磷酸钴锂正极材料、高功率锂离子电池的制作). 第二部分叙述规模储能电池研究,包括液流电池新体系研究(蓄电与电化学合成的双功能液流电池、全金属化合物单液流电池、有机化合物正极的单液流电池)、致力于振兴铅酸电池(推广铅蓄电池新技术、铅炭电池的研究、铅酸电池新型板栅的研究)、储能电池(站)的经济效益计算方法. 第三部分叙述电动汽车发展路线研究,包括氢能燃料电池电动汽车、纯电动汽车与混合动力汽车、对我国电动汽车发展路线的建议、力争电动汽车补贴的合理化、坚守电动汽车“节能减排”宗旨、提出“发电直驱电动车”. 最后的结束语谈了三点感悟.

**关键词:** 电化学储能; 锂硫电池; 超级电容器; 锂离子电池; 液流电池; 铅酸电池; 电动汽车

**中图分类号:** O646

**文献标识码:** A

1990 年我从核试验基地科技委主任岗位任期届满调回北京,到防化研究院任研究员,1995 年当选中国工程院院士. 1996 年发起“中国士兵系统”,军内多家单位积极响应,得到军委领导认可. 在 1997 年的技术论证中,“300 Wh·kg<sup>-1</sup> 的高能电池研制”因难度大、周期太长找遍全国无人愿意承当,我不得不请示领导自己来做,认真“当小学生”. 经过一番调研计算后,得出只有锂-硫电池有可能达到这一水平,于是选定这当时还是“行人稀少的小路”向高峰冲击,这是我完成的第一个“作业”,时年 66 岁.

在上级支持下,1998 年组成了电池研究课题三人小组,初步解决了人、房、钱的“三无”问题. 2003 年成立“军用化学电源研究与发展中心”,总装备部科技委主任朱光亚院士题词祝贺. 后来,成立了有博士十余人的化学电源研究室. 我们始终坚持鼓励创新、求实严谨、团结合作、学术民主的传统. 研究内容从锂-硫电池扩展到储能电池的众多方面,完成了国家和军内的大量科研课题,为军

队培养了博士生和博士后十余名,还与在京的高校联合培养博士生、硕士生共 70 余名. 2007 年率先在国内开发出 300 Wh·kg<sup>-1</sup> 的高能锂硫二次电池;研究了超级电容器及其炭材料;着重军用特色的锂离子电池研发;提出多个液流电池新体系;在国内倡导铅炭电池的发展,促进铅炭电池产业的形成.

本文主要回顾 22 年来的电源研究活动,不涉及军事应用问题.

## 1 高比能量、高比功率储能器件研究

### 1.1 锂硫电池研究

#### 1.1.1 硫复合正极材料

我们最初参考文献用金属钠还原二硫化碳合成多硫化碳(CS<sub>x</sub>, 1999),检验了我们的实验和测试能力. 继而合成了多硫代环戊二烯、多硫代苯,当硫/碳原子比为 1:1 时,理论比容量为 609 mAh·g<sup>-1</sup>,如增加其中的硫含量,首放比容量可提高到 800 ~ 1000 mAh·g<sup>-1</sup>. 但是,双硫或多硫键在放电时断开,生成的小分子溶解于电解液,可逆比容量只有 300

收稿日期: 2020-04-13, 修订日期: 2020-06-10 \* 通讯作者, Tel: (86)13693525450, E-mail: yangyush32@126.com

国家 863 计划项目(No. 2007AA03Z223, No. 2001AA501134, No. 2012AA052003)、国家自然科学基金项目(No. 20573135)、北京市科技计划项目“超级活性炭环保生产的中试技术研究”等资助

$\text{mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ . 还有, 它们的导电性也差. 为此, 我们提出“主链导电、侧链储能”有机高分子硫化物的构想<sup>[1]</sup>, 先后合成了多硫代聚苯胺、多硫代聚苯撑、多硫化碳炔, 结构式见图 1. 前二者的硫/碳原子比较低, 比容量较低, 而且衰减较快. 多硫化碳炔的硫/碳原子比较高, 当硫/碳原子比为 1:1 时, 理论比容量达  $609 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ . 以聚偏氯乙烯为原料, 经加热脱除两分子氯化氢成碳炔, 再硫化而成目标物. 上述多篇论文在第十一届全国电化学学会(2001 年, 南京)集体亮相, 初露头角.

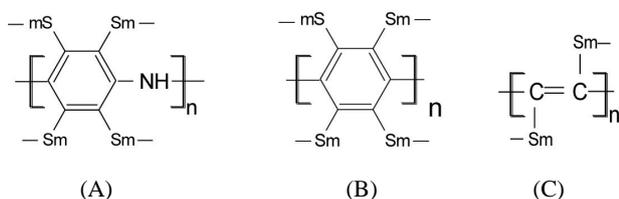


图 1 (A) 多硫代聚苯胺;(B)多硫代聚苯撑;(C)多硫化碳炔的结构式<sup>[1]</sup>

Fig. 1 Structure formulae of (A) polyaniline polysulfide, (B) poly(p-phenylene) polysulfide and (C) carbyne polysulfide<sup>[1]</sup>

在 高 分 子 中 进 行 的 这 些 有 机 化 学 反 应 很 难 达 到 完 全 的 程 度, 而 且 在 聚 偏 氯 乙 烯 热 解 过 程 中 生 成 的 中 间 产 物 碳 炔 易 于 发 生 交 联, 纵 然 采 取 多 种 措 施, 产 物 的 可 逆 比 容 量 与 理 论 值 仍 有 差 距. 为 此, 研 究 重 点 转 到 单 质 硫. 针 对 单 质 硫 及 放 电 产 物 多 硫 离 子 溶 解 于 电 解 液 引 起 一 系 列 问 题, 我 们 提 出 了 碳 硫 复 合 正 极 材 料“炭 孔 藏 硫, 多 式 储 能”的 对 策: 将 硫 填 充 于 介 孔 炭 中, 炭 起 到 导 电、对 多 硫 离 子 的 限 域 及 吸 附、减 缓 放 电 产 物 的 体 积 膨 胀 等 的 综 合 作 用, 见 图 2. 还 将 部 分 硫 与 炭 在 共 热 下 化 合 成“硬 炭”, 得 到 以 嵌 锂 机 制 在  $1.8 \text{ V}$  至  $1 \text{ V}$  间 附 加 的 约  $350 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$  放 电 容 量. 此 例 说 明, 多 种 储 能 机 制 共 存 可 以 提 高 材 料 的 比 容 量.

我 们 在 全 国 第 14 次 电 化 学 会(扬 州)上 首 次 公 开 了 介 孔 炭 材 料 与 硫 的 复 合 技 术<sup>[2]</sup>, 比 Nazar 的 文 章<sup>[3]</sup>早 了 2 年. 此 后, 国 内 外 大 批 学 者 利 用 多 种 微 孔 碳、中 孔 碳、分 级 孔 碳、空 心 碳 球、空 心 碳 纤 维、碳 纳 米 管 等 具 有 一 定 孔 容 的 炭, 合 成 此 类 炭 孔 藏 硫 的 复 合 正 极 材 料<sup>[4]</sup>.

多 孔 炭 材 料 虽 然 有 助 于 改 善 多 硫 离 子 穿 梭、

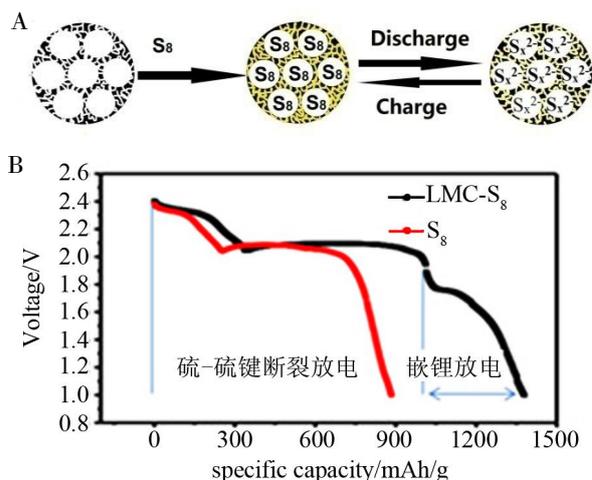


图 2 碳硫复合材料的充放电示意图(A)和放电曲线(B)<sup>[2]</sup>

Fig. 2 (A) Charge-discharge sketch and (B) discharge curves of carbon sulfur composite<sup>[2]</sup>

电 极 形 体 稳 定 性、电 池 寿 命 等 问 题, 但 还 不 足 以 完 全 解 决. 多 硫 离 子 从 炭 孔 中 向 孔 外 扩 散, 充 电 时 硫 不 能 全 部 返 回 孔 中 而 在 多 孔 炭 粒 和 导 电 剂 的 外 表 沉 积, 几 次 充 放 电 循 环 后 正 极 的 电 子 通 道 和 离 子 通 道 均 逐 渐 被 阻 断, 电 池 比 能 量 迅 速 下 降. 而 且, 为 了 提 高 电 池 比 能 量, 必 须 提 高 正 极 片 单 位 面 积 的 载 硫 量, 但 是 正 极 越 厚、载 硫 量 越 多, 电 子 通 道 和 离 子 通 道 被 阻 断 的 越 快, 活 性 物 质 硫 的 利 用 率 下 降 越 快, 显 示 比 能 量 和 寿 命 的 严 重 对 立. 这 也 是 许 多 作 者 复 合 正 极 很 薄 时 电 极 的 比 容 量 很 高、寿 命 较 长、能 出 好 文 章, 却 无 法 做 出 高 比 能 电 池 的 原 因.

对 此, 王 安 邦、王 维 坤 博 士 创 新 地 研 究 出 有 3 层 结 构 的 网 络 核 壳 正 极 材 料, 其 代 表 为  $\text{C-PANI-S@PANI}$ <sup>[5]</sup>, 见 图 3. 该 材 料 在 载 硫  $6 \text{ mg}\cdot\text{cm}^{-2}$  条 件 下,  $0.2\text{C}$  充 放 电, 容 量 为  $1100 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ , 循 环 100 周 保 持 76%. 接 着, 他 们 又 将 过 渡 金 属 化 合 物 引 入 内 核 和 外 包 覆 层 中, 提 高 其 界 面 亲 疏 性 及 反 应 活 性. 并 对 壳 层 的 结 构 进 行 了 优 化 设 计, 以 保 证 锂 离 子 的 畅 通. 所 得 材 料 含 硫 量 为 88wt.%, 振 实 密 度 为  $0.5 \text{ g}\cdot\text{mL}^{-1}$ , 电 子 电 导 为  $0.18 \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$ . 装 成 软 包 装 电 池, 极 片 载 硫 为  $4.2 \text{ mg}\cdot\text{cm}^{-2}$ , 极 片 含 硫 75wt.%, 电 解 液 与 硫 的 比 例 为 3.3:1, 在  $0.1\text{C}$  充 电、 $0.2\text{C}$  放 电 时, 首 放 容 量 为  $1150 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ , 循 环 65 周 保 持 80%. 在  $0.4\text{C}$  充 放 电 时, 放 电 比 容 量 达 到  $1100 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ . 材 料 表 现 出 良 好 的 循 环 稳 定 性 和 倍 率 性 能.

### 1.1.2 锂硫电池制作

由 余 仲 宝 博 士 领 头, 集 成 电 解 质、电 池 制 作 等

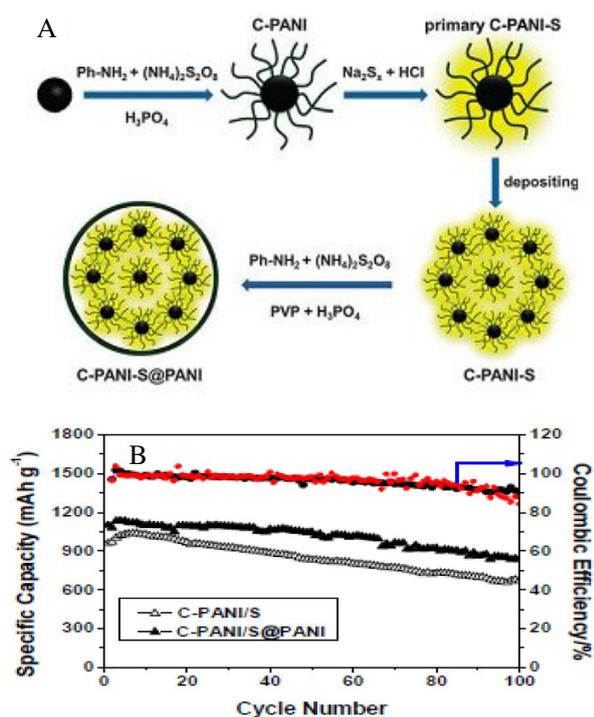


图3 C-PANI-S@PANI的合成路线(A)和循环曲线(B)<sup>[5]</sup>

Fig. 3 (A) Synthesis scheme and (B) cycle curves of C-PANI-S@PANI composite<sup>[5]</sup>

方面的已有研究成果,2007年研制成软包装、比能量 $300 \text{ Wh} \cdot \text{kg}^{-1}$  锂硫电池(基于全电池计算,下同),达到了预定十年的指标.此电池过充、过放和短路时不爆炸、不燃烧, $0^\circ\text{C}$  放电容量达到常温容量的90%以上, $-20^\circ\text{C}$  时的容量达常温容量的40%,月自放电率在2%~2.5%之间.这些是国内最早公开报道的锂硫软包装电池数据.

主要源于正极材料工作的进展,由王安邦博士领头研制的软包装锂硫电池水平不断提高.能量型电池的比能量达到 $500 \text{ Wh} \cdot \text{kg}^{-1}$ ,寿命20次,可以在某些特定的场所使用.寿命型电池的寿命大于100次,比能量达到 $330 \text{ Wh} \cdot \text{kg}^{-1}$ ,也有其特色.当然,这些只能算作阶段性的成果,离“后锂离子电池”、“下一代电池”等用于电动汽车的要求还有很长的路要走,因为要解决比功率、高安全、长寿命、比能量相互之间的严重矛盾,决非短期之功.

### 1.1.3 锂硼合金作为锂硫电池负极

锂硫电池的正极作为研究重点已有多多年,进展显著.而锂负极成为技术短板,逐渐成为同行的攻关重点,主要需解决生成的锂枝晶引起的短路与安全问题、锂的粉化引起的容量衰减问题、锂表

面积小引起的充放电倍率不高的问题以及负极体积变化幅度大的问题.

国内外研究人员尝试从多种途径解决问题,如应用成膜添加剂、构建锂表面非原位SEI膜、应用高盐浓度电解液、引入三维骨架,或者兼用上述方法等,均在一定程度上缓解了枝晶的产生,锂的循环稳定性也有些提高,但与根本解决锂负极问题差距尚远.

王维坤博士等以锂硼合金作为锂硫电池负极材料<sup>[6]</sup>,利用其组分 $\text{Li}_7\text{B}_6$ 良好的导电性作合金中金属锂的载体,增加负极的比表面、降低电流密度,改善锂表面SEI膜的性能,缓解了金属锂易长枝晶、粉化的问题,提高了安全性<sup>[7]</sup>.经50次充放电循环,锂硼合金表面的光洁平整性远高于纯锂和锂铝合金,见图4.

其后,国内又有清华大学<sup>[8]</sup>和中船重工集团武汉船用电力推进装置研究所<sup>[9]</sup>两家,用同样来源的锂硼合金作锂硫电池的负极,得到类似的良好结果.可见,应用锂硼合金或其它合金<sup>[10]</sup>,研究其作用机制并优化其效果,是锂硫电池负极的重要出路,也是提高其它锂电池性能的新机遇,应予以重视.

### 1.1.4 硫-锂离子电池新体系

以单质硫为正极的锂硫电池,电解液如不能溶解单质硫及其大量的放电产物,电池就不能放电.再加上负极金属锂粉化消耗电解液,以致锂硫电池中电解液要占到电池总重的50%,使比能量大打折扣.

有机硫化物的电位(对锂)不到锂离子电池正极的60%,可是它的可用比容量却是锂离子电池正极的3~4倍,在一些重量比能量要求高而体积比能量要求不高的场合,含硫正极材料有用武之地.我们综合锂硫电池和锂离子电池的优点,探索了两种硫-锂离子电池新体系,企图提高电池的安全性和循环稳定性.

第一个体系的正极是硫代碳炔<sup>[11]</sup>,负极为 $\text{Sn}/\text{C}/\text{Li}$ 的复合电极,其锡寄生于介孔炭中,预置金属锂作为首次放电的锂源.此体系在首次充放电后金属锂耗尽,电池按锂离子电池模式运行,锡作为此锂离子电池的负极活性物质在充电时与锂形成合金.前文曾说我们研究过硫化碳炔,在不溶性硫正极材料方面开了个头.这次为避免制备过程中聚偏氯乙烯热解生成的中间产物碳炔发生交联和硫原子在聚合物中的渗透困难,锂硫电池课题

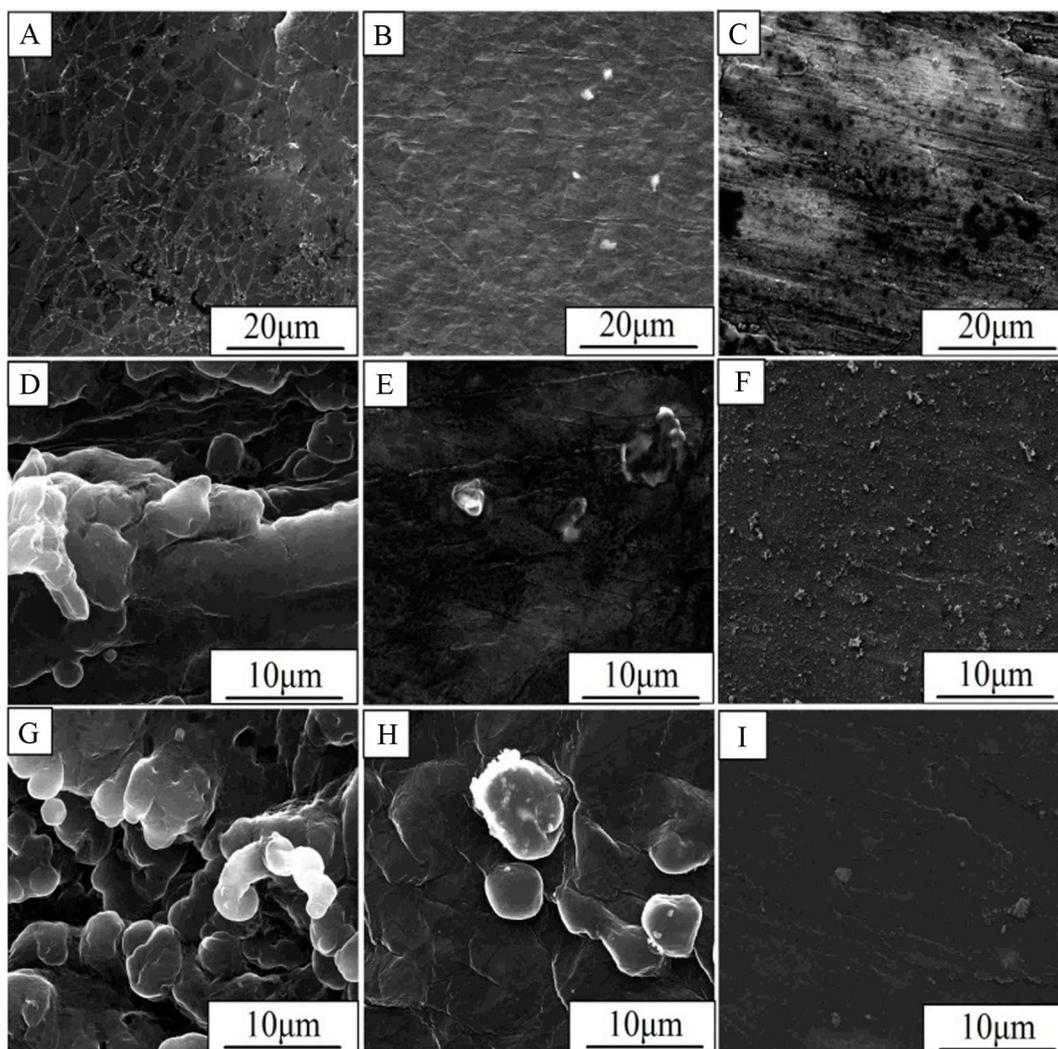


图 4 金属锂(A)、Li-Al 合金(B)、Li-B 合金(C)原始形貌 SEM 图像;金属锂(D)、Li-Al 合金(E)、Li-B 合金(F)在不含硫电解液中 50 次循环后的 SEM 图像;金属锂(G)、Li-Al 合金(H)、Li-B 合金(I)在含硫电解液中 50 次循环后的 SEM 图像<sup>[7]</sup>

Fig. 4 SEM images of Li metal (A), Li-Al alloy (B) and Li-B alloy (C) with no treatment; SEM images of Li metal (D), Li-Al alloy (E) and Li-B alloy (F) in electrolyte without polysulfides after 50 cycles; SEM images of Li metal (G), Li-Al alloy (H) and Li-B alloy (I) in electrolyte with polysulfides after 50 cycles<sup>[7]</sup>

组改用短链氯代烷作原料,提高了此正极材料的比容量. 负极选用的炭孔容在  $1.5 \sim 2.3 \text{ mL} \cdot \text{g}^{-1}$  之间,可以容纳的锡量大;电极材料的体积比容量高,且电极可以做厚;碳孔限制纳米锡颗粒的聚集,寿命长;锡在孔中涨缩,电极体积稳定;电解液与孔道中活性物质的接触面积大. 硫化碳炔-Sn/C/Li 硫-锂离子电池的循环性能见图 5.

第二个体系的负极为  $\text{SiO}_2/\text{C}/\text{Li}$  复合电极,正极是硫代聚丙烯腈 SPAN<sup>[12]</sup>. SPAN 是本世纪初上海的王久林等首先合成的正极材料<sup>[13]</sup>. 接着,清华大学将其比容量做到将近  $800 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ . 此材料具

有循环寿命长、可用锂离子电池的廉价电解液两大优点. 但是它存在两个问题,一是与金属锂配对的电池放电电压仅约  $1.85 \text{ V}$ ,二是实际比容量超出其约 42% 含硫量的理论值  $700 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ ,在国内外提出的硫代聚丙烯腈几种储能机制中都回避了此问题. 我们通过在硫中掺入硒提高了电位,电池电压提高到  $1.9 \text{ V}$  以上,对第一个问题有所弥补<sup>[14]</sup>. 对于实际比容量高于理论值的原因,我们推测是除了硫-硫键断裂外,硫化聚丙烯腈链中有的双键在放电时打开成单键而放能. 于是,金朝庆博士等用固体核磁共振法对比测试了原始、首次放电后

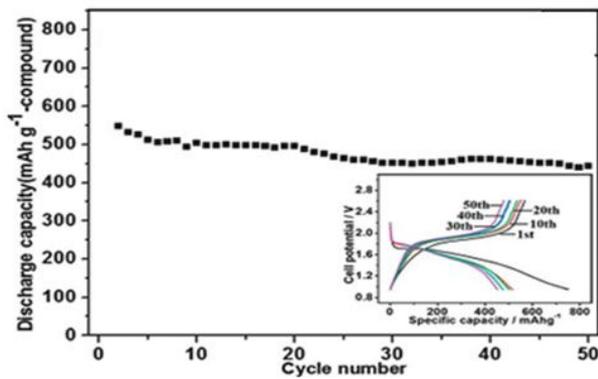


图 5 硫化碳炔-Sn/C/Li 硫-锂离子电池的循环性能<sup>[11]</sup>  
 Fig. 5 Cycle performance of carbyne polysulfide-Sn/C/Li sulfur/lithium-ion battery<sup>[11]</sup>

及再充电后的样品,证实了放电中有双键打开的推测,从而在国内外硫化聚丙烯腈充放电机制的众说纷纭中提出了我们合理解释的模型<sup>[15]</sup>,见图 6. 此项工作与华东师范大学胡炳文课题组合作完成. 此项结果也再次表明,类似“炭孔藏硫,多式储能”那样,开发同时具备多种储能机制的新电极材料,是提高比容量的一种途径,值得继续探索.

### 1.2 超级电容器研究

超级电容器又称电化学电容器. 我们研究超级电容器起始于 1999 年的一家民营企业的支持,

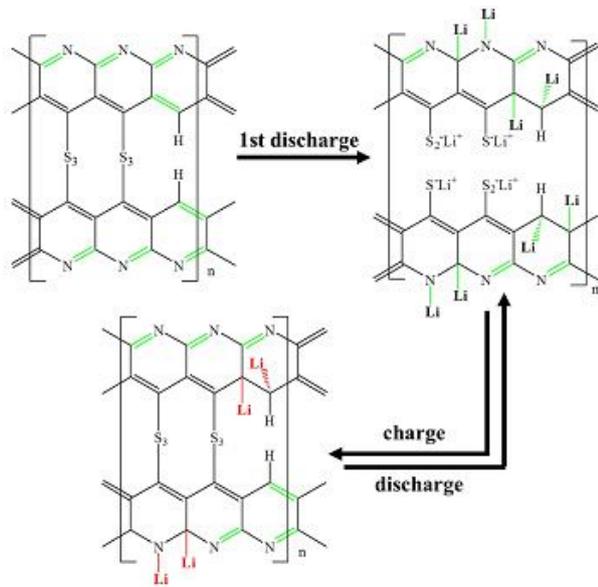


图 6 PAN 正极材料循环过程中的电化学反应机理模型<sup>[15]</sup>  
 Fig. 6 The electrochemical reaction mechanism scheme of the SPAN cathode during cycling<sup>[15]</sup>

双方都看好这类储能器件的良好前景. 在此基础上,本世纪又承担军内超级电容器项目、国家 863 电动车专项中的电动车起动超级电容器、国家 863 纳米专项中高性能超级电容器用纳米材料与技术等课题.

#### 1.2.1 超级活性炭

简单地说,电容炭的比电容与其比表面成正比. 我院在化学防护用高比表面活性炭(防毒炭)的研究方面有深厚的基础,要求调控孔结构这一点也与电容炭有相似之处. 但是,超级电容器要求炭的比表面能够达到  $2000 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ (俗称超级活性炭)和高电导率和高纯度,这是防毒炭所不需的. 于是我们采取多种方法,选用多种原料,探索了高性能电容炭材料的制备,研究其与不同超级电容器性能的关联.

已知用氢氧化钾活化石油焦可得高比表面活性炭,碱/焦比是 5:1,一吨焦可得约半吨产品. 即一吨产品仅氢氧化钾的成本就 10 万元. 徐斌博士用廉价的氢氧化钠活化杏仁壳<sup>[16]</sup>,碳炭比可降至约 3:1,活化温度低,比表面积高达  $3100 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ ,总孔容积为  $1.77 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ ,其中中孔占 20%,将其用作电化学电容器的电极材料,比容量可达  $336 \text{ F} \cdot \text{g}^{-1}$ (在 KOH 电解液体系中),大电流性能良好. 接着他又利用民企的简易条件完成了放大活化试验,解决了大量炭的除杂问题,并生产出为完成国家 863 计划电容器制作所需的活性炭.

在实验室研究的基础上,我们申请到北京市科技计划项目的经费支持,由张文峰博士等设计,并建成了一条年产 10 吨的超级活性炭的环保型碱活化制备连续式中试线,见图 7. 这是国内首次实现连续式工艺的碱活化规模化制备活性炭的技



图 7 碱活化制备活性炭连续式中试线  
 Fig. 7 Photograph showing a pilot line for continuous scale production of activated carbon by alkali activation

表 1 电容炭产品性能对比

Tab. 1 Performance comparison of carbon samples for supercapacitor

	Moisture/%	Ash/%	Tap density/ (g·mL <sup>-1</sup> )	Specific surface area/ (m <sup>2</sup> ·g <sup>-1</sup> )	Carbon content/%	Specific capacitance in water system/ (F·g <sup>-1</sup> )	Specific capacitance in organic system/ (F·g <sup>-1</sup> )	Mesopore ratio/%	Average diameter/nm
Our sample	0.90	0.28	0.42	2508	99.68	254	148	19.4	1.73
Sample from Japan	1.08	0.27	0.41	2201	99.73	247	140	15.3	1.84
Sample from Korea	2.40	0.31	0.40	2432	99.57	267	154	18.9	1.74

术,填补了国内技术空白,相比之前国内广泛使用的单釜间歇式碱活化技术生产效率大幅提高,使碱活化制备活性炭的成本大大降低. 2011 年该技术转让给了我国著名的储能碳材料企业. 最近十年间有多家国内企业借鉴该技术建成了连续式活化生产设备.

利用该中试线生产的碱活化超级活性炭供给南都公司批量生产了我国第一批商品铅炭电池,并用此铅炭电池建成大小储能电站 20 余座,包括在德国建立了电网大型调频-储能电站. 产品性能全面媲美日韩等国际先进水平,对比见表 1.

### 1.2.2 以酚醛树脂为原料制备电容炭

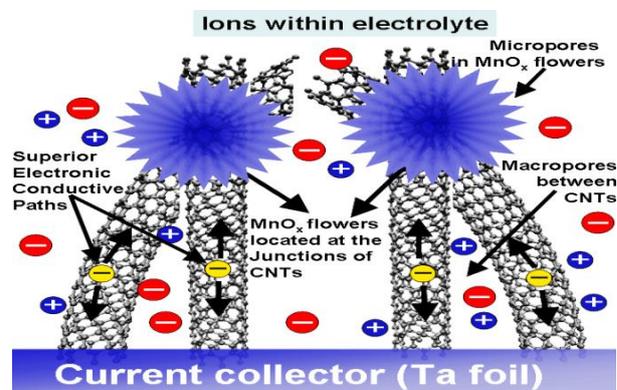
玻态炭有很高的电导率,是电容炭的追求;所用原料酚醛树脂的纯度高,产品可不必洗涤而直接使用. 但是它非常致密,只能活化其很薄的表层,故材料整体的比容量很低;而且玻态炭的制作过程中升温、降温的速度极低,能耗高. 文越华博士<sup>[17-19]</sup>采取微粒酚醛树脂为原料,只交联固化其表层. 破碎后,未固化的内层成为“粘合剂”,固化的表层作为“填料”,于是加热炭化时不再融并收缩成致密的“死疙瘩”,而成为高渗透性的多孔材料,可快速升温炭化、活化. 制得的炭材料纯度高,不需洗杂质;比表面 1900 m<sup>2</sup>·g<sup>-1</sup>,比容量 220 F·g<sup>-1</sup>,电导率超过 10 S·cm<sup>-1</sup>,电极的密度高达 0.73 g·cm<sup>-3</sup>. 获得了“玻态炭的材质、活性炭的结构”、可直接用作电极的片材,我们称之为“纳米孔玻态炭”.

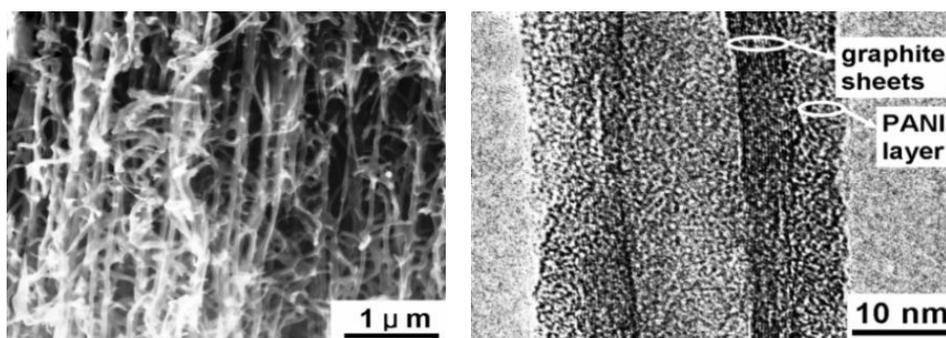
为简化制作工艺,我们提出酚醛树脂炭化的多重造孔技术,在树脂固化时,以水、铵盐等为软模板预制孔<sup>[20]</sup>,或以碳酸钠等为硬模板在炭化时保留孔<sup>[21]</sup>. 活化时氧化气体渗透快,活化过程大为缩短,颗粒表面烧蚀减少,比文献报道的收率提高一

倍以上. 如使用硬模板,有后期洗涤的必要,但碳酸钠等首先是“内在的”活化剂,可以高效地活化,缩短时间,减少外层烧蚀,提高收率.

### 1.2.3 碳纳米管阵列中寄生准电容储能材料

碳纳米管阵列有长/径比很大的介孔空隙,电导率高. 博士生张浩将它直接生长在金属集流体上,做成无粘合剂的超级电容器电极,可使其内阻更低. 为提高其比容量,他还将准电容储能材料寄生于其介孔空隙,做成混合型正极材料,见图 8. 寄生 MnO<sub>2</sub> 时, MnO<sub>2</sub> 主要沉积在碳纳米管的交叉处,比电容 199 F·g<sup>-1</sup>, 密度 1.53 g·cm<sup>-3</sup>, 体积比容量 305 F·cm<sup>-3</sup>, 77 A·g<sup>-1</sup> 电流密度下比电容 101 F·g<sup>-1</sup>, 保持率 50.8%; 2 万次循环衰减仅 3%. 寄生聚苯胺时,聚苯胺沉积在碳纳米管的外表面上,见图 9. 比电容达 1030 F·g<sup>-1</sup>, 118 A·g<sup>-1</sup> 电流密度下放电容量保持率达 95%, 5000 次循环衰减 5.5%. 张浩的博士学位论文<sup>[22]</sup>获评全国优秀博士论文,在防化研究

图 8 沉积 MnO<sub>2</sub> 的碳纳米管阵列示意图<sup>[22]</sup>Fig. 8 Schematic diagram of carbon nanotube arrays with MnO<sub>2</sub> deposition<sup>[22]</sup>

图9 沉积聚苯胺的碳纳米管阵列的显微照片<sup>[21]</sup>Fig. 9 Micrographs of carbon nanotube arrays with polyaniline deposition<sup>[21]</sup>

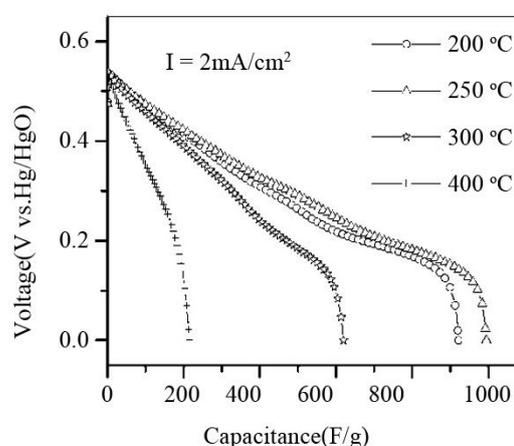
院是头一份,给他记二等功一次。

#### 1.2.4 归纳出电容炭材料的性能要求

电容炭的各项性能指标都希望越高越好,我们归纳出性能要求“六高”。但是它们是相互冲突的,“此长彼消”,必须根据不同电容器的不同要求,在“六高”中折衷优化,求得最佳效果。在大量实验数据的基础上,我们归纳出电容炭材料性能的最低要求<sup>[23]</sup>:1)高比表面, $> 1000 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ ;2)高中孔孔容, $> 0.2 \text{ mL} \cdot \text{g}^{-1}$ ;3)高电导率, $> 2 \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$ ;4)高堆积比重, $> 0.3 \text{ g} \cdot \text{mL}^{-1}$ ;5)高纯度,灰份 $< 0.1\%$ ;6)高性价比,最初售价不高于进口同规格产品的70%。在电容器的制作中,还要求电容炭“一好、一少”,即浸润性好、析气少。这两项与炭表面的官能团有关,需通过在一定的气氛中高温处理调节之。可以用12个字概括炭材料的博大精深:千变万化,奥妙无穷,神通广大。

#### 1.2.5 氧化镍干凝胶准电容储能材料

博士生程杰以创新的溶胶-凝胶法制备出功率、寿命等性能超群的 $\text{C}/\text{Ni}(\text{OH})_2$ 干凝胶正极材料。该材料比表面积在 $160 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ 以上,具有丰富中孔。 $250^\circ\text{C}$ 处理的干凝胶氧化镍具有最高的比电容,达到 $694 \text{ F} \cdot \text{g}^{-1}$ (电流密度约 $60 \text{ mA} \cdot \text{g}^{-1}$ , $7 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  KOH水溶液, $0.55 \sim 0.00\text{V}$ (vs. Hg/HgO,下同)。掺杂钴可明显提高氧化镍干凝胶的倍率性能,比容量达 $904 \text{ F} \cdot \text{g}^{-1}$ 。在制备干凝胶的前驱体溶液中加入高导电碳黑,比电容量进一步提高到 $988 \text{ F} \cdot \text{g}^{-1}$ ,见图10。结合XRD、SEM等测试方法,明确了氧化镍干凝胶材料的电容储能机理。用该材料装配成的混合型电容器具有远高于双电层电容器的比能量。程杰的博士学位论文<sup>[24]</sup>获评全军优秀博士论文,防化研究院给他记三等功一次。

图10 氧化镍干凝胶的放电曲线<sup>[24]</sup>Fig. 10 Discharge curves of nickel oxide xerogels<sup>[24]</sup>

#### 1.2.6 电容器研制

为了完成所承担课题的指标,2003年用本实验室技术生产的电容炭试制了多种超级电容器,见图11、12,其中由曹高萍博士领头完成的“十五”国家高技术发展计划(863计划)电动汽车重大专项第一批立项课题:电动客车超级电容器——水体系双电层电容器项目,研制的电容器模组总重350公斤,用去自产的超极活性炭200公斤。此外,还有烧结平板式电容器、软平板式电容器、卷绕式电容器和叠层式高压电池电容器等。当时国内生产超级电容器的企业仅有少数几家,我们的电容器技术达到了国内先进水平。

#### 1.2.7 确定“第四类”超级电容器

过去,国外专家认为,超级电容器按电极的储能机制划分为双电层电容器、赝电容器和混合电容器三类。随着使用的需求和技术的发展,出现了



图 11 863 电动客车超级电容器(左)及 C/C 双电层电容器(右)

Fig. 11 Supercapacitors used for electric bus in 863 program (left) and C/C double electric layer capacitors (right)



图 12 C/NiOOH 混合电容器(左)及多种小型超级电容器(右)

Fig. 12 C/NiOOH hybrid capacitors (left) and various small super capacitors (right)

在电容器电极中添加电池电极材料(即体相的氧化还原机制,不是单纯的赝电容)的新产品,大幅度提高了比能量.这类产品的寿命可以有几万次,又有电池望尘莫及的比功率,电极的组分和比例范围很宽阔,用途更是广泛;而且由于比能量大幅度提高,产品的价格也比电容器大为下降.我们将其列为超级电容器的第四类提交中国超级电容产业联盟理事会,经认真讨论同意(见表 2),定义为“电容器的电极中加入电池材料”.此分类不仅有学术意义,更重要的是为有意识地研究特殊性能的新型电容器开拓一片新天地,已被中国超级电容产业联盟纳入行业标准.

### 1.3 锂离子电池研究

#### 1.3.1 锂离子电池与可再生燃料电池的对决

所谓“可再生燃料电池”,是一种储能系统,美国提出它是为了用作空间电源.2004年,我曾在一个内部会的报告中,论证了此系统结构复杂,可靠性低,寿命不长,尤其是能量转换效率低,白天光伏发电 10 度电,夜间只用到 3 度.2006 年 10 月 9 日在我《科学时报》发表题为“‘氢经济’论的降温与

电动车的发展”的文章,其末段也首次公开指出了此问题.

但是,2006 年,我国临近空间飞行器研制项目仍组织了两家燃料电池研究单位并肩跟随美国的储能技术路线.2007 年,我们指出问题的第二天被邀以锂离子电池方案参加比赛,余仲宝博士领头与苏州星恒合作一年,储能装置的比能量达到预期结果.对方的可再生燃料电池比能量也同样达标,但为了弥补系统放电效能过低的缺陷,则需多装光伏电池板 800 kg.如此增重,飞行器就飞不起来,于是采用了锂离子电池方案升空,两种储能系统的“对决”终于尘埃落定,余仲宝博士、邱景义博士两次参加现场飞行,圆满完成电源保障任务.此项目获部门科技进步二等奖.

美国的科技发达,水平总体领先全球,该学的我们应该努力学.但是,不可亦步亦趋盲目跟随,尤其是在项目论证中有些人以美国做法作为可行性的依据,是十分不可取的.为了给可再生燃料电池热降温,2008 年公开发表了我的文章<sup>[25]</sup>.

最近几年,三北地区的“弃风、弃光”问题突

表 2 超级电容器的分类  
Tab. 2 Classification of supercapacitors

Classification of capacitors	I	II	III	IV	
Name of capacitor	Electric double layer capacitor	Pseudocapacitor	Hybrid capacitor	Battery type supercapacitor	
				A	B
Energy storage mechanism of the first electrode	Electric double layer	Pseudocapacitance	Electric double layer	Electric double layer	Electric double layer + Redox reaction
Energy storage mechanism of the second electrode	Electric double layer	Pseudocapacitance	Pseudocapacitance	Electric double layer + Redox reaction	Electric double layer + Redox reaction

出,利用三北地区的“弃风、弃光”电解水制氢,再将氢气输送到经济发达地区用燃料电池发电的声浪此起彼伏.本质上讲,这是可再生燃料电池的翻版,而且存在远距离输送氢气的技术问题和经济效益问题.如果任其发展,13 年前的那场储能技术对决,还将再度上演,而且规模要大得多,劳民伤财就不是几十人、几百万元了!

### 1.3.2 双变价元素正极材料

目前的锂离子电池正极材料,每分子只含一个锂原子和一个变价的过渡金属原子,充电时除磷酸铁锂可能接近脱去一个锂离子外,其它材料为保持晶格的稳定远达不到如此高比例,因此比容量难以充分利用.我们设想,如果每分子有 2 个变价元素,则比容量将会显著提高.为此我们提出了钒酸铁  $\text{FeVO}_4$  及  $\text{Fe}_2\text{V}_4\text{O}_{13}$ ,其设想的反应是  $\text{FeVO}_4 + 2\text{Li}^+ + 2\text{e} = \text{Li}_2\text{FeVO}_4$ ,经 2 个锂离子的嵌脱,晶型可能发生两次改变,材料难以获得良好的可逆性.我们索性将材料制成无定形态<sup>[26]</sup>,并将其固限在纳米炭孔中以长时间维持无定形态<sup>[27]</sup>.此材料的首放比容量为  $249 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ (相当于 1.4 个电子),从第 30 周循环后比容量基本保持稳定,第 40 周为  $228 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ ,明显优于无定形  $\text{FeVO}_4$  及  $\text{FeVO}_4+10\% \text{C}$ (乙炔黑)的混合物,见图 13. 司玉昌的博士学位论文被评为总装备部优秀博士论文,回武警部队后申请得二等科技进步奖.

### 1.3.3 磷酸钴锂正极材料

$\text{LiCoPO}_4$  具有结构稳定,电压高,比能量高,安全性好等优点.缺点是锂离子迁移率低,电压高使电解液易分解.

采取的对策是对  $\text{LiCoPO}_4$  材料掺杂锰和原位

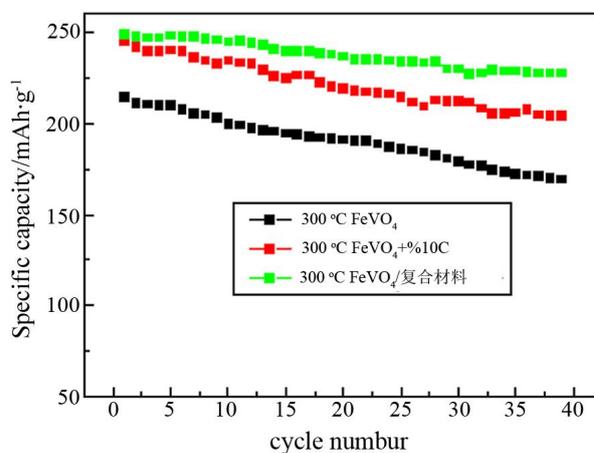


图 13 无定形  $\text{FeVO}_4$  及  $\text{FeVO}_4/\text{C}$  复合材料的循环性能<sup>[27]</sup>  
Fig. 13 Cycle performance of amorphous  $\text{FeVO}_4$  and  $\text{FeVO}_4/\text{C}$  composite<sup>[27]</sup>

包覆  $\text{Li}_3\text{PO}_4$ ,提高了性能,1C 100 次循环,容量保持率达到 90%,2 C 500 次保持率为 64.6%<sup>[28]</sup>,见图 14.

### 1.3.4 高功率锂离子电池的制作

余仲宝、邱景义博士设计、制成可 100 C 放电的磷酸铁锂电池,采取的重要措施之一是采用了全极耳结构(电池涂布时,一侧预留不涂覆活性物质的侧边作为极片的全极耳,电芯卷绕后,将正负极集流片与正负极全极耳焊接到一起,再将正负极集流片与正负极极柱相连),有力地降低了电池内阻,全极耳电芯见图 15.

## 2 规模储能电池研究

以太阳能为源头的风能、光能等可再生能源发电是未来能源的主力,我国正以世界第一的速度发展.但这类能源有间断性、不稳定性,必须以

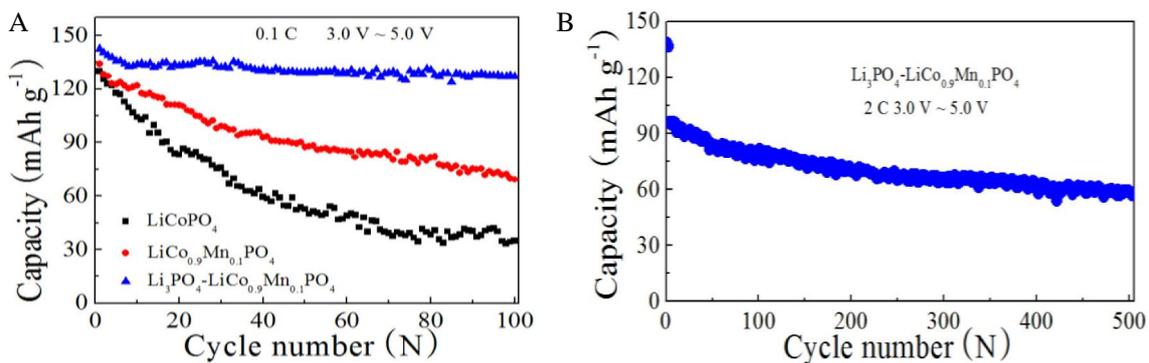


图 14 (A) LiCoPO<sub>4</sub>、LiCo<sub>0.9</sub>Mn<sub>0.1</sub>PO<sub>4</sub> and Li<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>-LiCo<sub>0.9</sub>Mn<sub>0.1</sub>PO<sub>4</sub> 电极 0.1C 下 100 次循环曲线; (B) Li<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>-LiCo<sub>0.9</sub>Mn<sub>0.1</sub>PO<sub>4</sub> 电极 2 C 下 500 次循环曲线<sup>[28]</sup>

Fig. 14 Cycling performances of (A) LiCoPO<sub>4</sub>、LiCo<sub>0.9</sub>Mn<sub>0.1</sub>PO<sub>4</sub> and Li<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>-LiCo<sub>0.9</sub>Mn<sub>0.1</sub>PO<sub>4</sub> cathodes at the current rate of 0.1 C and (B) Li<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>-LiCo<sub>0.9</sub>Mn<sub>0.1</sub>PO<sub>4</sub> cathode at the current rate of 2 C



图 15 全极耳磷酸铁锂电芯照片  
Fig. 15 Image of LFP battery core

规模储能配合才能高效率利用和安全可靠运行。抽水蓄能技术已很成熟,但能量转换效率欠高,受地理条件限制,造价已攀升至 7000 元/千瓦;规模化学储能技术已有用武之地,而且发展前景广阔。此外,美军装备碳纤维弹用作破坏大电网的武器,同时美空军基地建造全钒液流电池作为雷达的备用电源,舞矛举盾,我们应认真应对。

规模化学储能的主要特点是储能电池的总容量大,已有百 MWh 级规模,向抽水蓄能的百万 kW×6 小时看齐已为时不远。所以必须十分强调“安全第一”。就在我们提出“安全第一”口号一年之后,日本连烧两座钠硫电池电站,电池内部有燃料钠,有助燃剂硫,所以极难灭火。

对于固定位置的规模化学储能电池,不必持

有“比能量高才是高技术”的片面观念,而是应该要求高安全、高寿命、高效、低成本。其实,储能电池要真能做到这“三高一低”是很难的,要坚持走很长的探索之路。由此出发点,我们确定着重研究液流电池和铅酸电池。韩国近两年来烧了 20 多座锂离子电池电站,更加坚定了我们的信念。虽然韩国政府关于火灾的调查结果认为主要起因并非三元锂电池,但不可否认的是,大火燃烧的是电池中的有机电解液,蔓延的大火令电站严重损坏,甚至发生爆炸。

## 2.1 液流电池新体系研究

液流电池是可以大规模储能的设施,其运行方式与电化工厂类似,也都是“高耗能”企业,所不同的是其产品是电能而非化工品。我们的研究重点是探索新的液流电池体系,包括三个方面。

### 2.1.1 蓄电与电化学合成的双功能液流电池

电子是化工电合成的“干净试剂”,可在温和的条件下简捷地合成纯度高、附加值高的产品,特别是有机产品。在有机电化学中,在正极氧化有机原料成产品的同时,通常将负极副产品氢气放空。我们提出“电化学合成-蓄电双功能液流电池”,它不产生氢气,而是生产还原性副产物,与空气电极就地发电,从而降低高耗能有机化工企业的电能消耗。此思路得到国家自然科学基金的支持,文越华博士带着此课题到大连化物所做博士后研究,得到张华民研究员的大力支持,并在他指导下实现了酸性介质中的双功能液流体系。

在酸性介质进行电合成中,负极用三价钒的

溶液. 当正极溶液中的有机原料(如乙二醛<sup>[29]</sup>或 L-胱氨酸<sup>[30]</sup>)被氧化为产物(乙醛酸或 L-磺基丙氨酸)时, 负极溶液的三价钒还原为二价, 反应为:

正极:  $[\text{OC}]_{\text{RE}} - e \rightarrow [\text{OC}]_{\text{OX}} + \text{H}^+$  ( $\text{H}^+$  通过膜扩散去负极)

负极:  $\text{V}^{3+} + e \rightarrow \text{V}^{2+}$  (以  $\text{H}^+$  维持负极溶液的电荷平衡)

$[\text{OC}]_{\text{RE}}$ —可氧化的有机化合物原料,  $[\text{OC}]_{\text{OX}}$ —已被氧化的有机产物.

将负极溶液的二价钒与空气电极组成电池, 就可放出电能, 反应为:

正极:  $\text{O}_2 + 4e + 4\text{H}^+ \rightarrow 2\text{H}_2\text{O}$  (平衡电荷所需的  $\text{H}^+$  由负极扩散来)

负极:  $\text{V}^{2+} - e \rightarrow \text{V}^{3+}$

一份电能, 生产、蓄电双重利用, 回收能量 50% 以上, 可以显著增加利益.

接着, 程杰博士参加碱性介质的体系研究. 该体系中进行电合成时, 负极用锌酸盐的溶液<sup>[31]</sup>. 当正极溶液中的有机原料(如丙醇)被氧化为产物(丙酸)时, 负极溶液的锌酸根还原为金属锌沉积在负极板上; 将负极板上沉积的金属锌与空气电极组成锌-空电池, 也可回收约 50% 的电能.

### 2.1.2 全金属化合物单液流电池

通常液流电池中有两个流动的电解液, 电池结构复杂, 正极氧化还原电位高的要用昂贵的全氟磺酸质子交换膜, 还存在两个电解液交叉污染问题. 英国学者 Pletcher 提出单液流铅酸电池, 不需隔膜, 以甲基磺酸铅为电解质, 充电时在正、负极分别沉积出二氧化铅和金属铅<sup>[32]</sup>. 我们则研究了廉价的四氟硼酸铅电解质<sup>[33]</sup>, 但是观察到铅的沉积过电位太高, 尤其是正极, 致使能量转换效率不高, 从规模蓄电的经济效益衡量, 这是“致命伤”.

程杰在我们鼓励奇思妙想的“学术沙龙”中, 提出了碱性介质的锌镍单液流电池新体系, 获得大家认可, 并申请到总装备部的“奇思妙想基金”. 该体系的正极为氧化镍电极, 充、放电时锌在负极上沉积、溶解, 电池能量转换效率达 80% 以上<sup>[34]</sup>. 传统的液流电池都是采用类似燃料电池模块的内部串联结构, 扩大规模时则用若干个模块并联, 即“内串外并”. 但与燃料电池中的氢气和氧气是绝缘体不同, 液流电池模块中串联的电池处于不同电压, 而流过它们的导电性良好的电解液是共同的, 于是在各电池间的电解液中产生“旁路电流”,

即有严重的漏电流. 因此, 我们在锌镍单液流新体系中改用“内并外串”, 以提高能量转换效率. 电池的研发进入工程化阶段, 建成了 300 Ah 单体的小型生产线. 文章发表后, 纽约城市大学跟随开发, 而且采用的也是“内并外串”.

锌镍单液流电池的优点是结构简单, 容易维护, 不足之处是由于镍价上升太快, 电池成本高而竞争力下降, 这是始料不及的.

### 2.1.3 有机化合物正极的单液流电池

有机化合物的原料取之不尽, 用之不竭, 可说是没有资源限制.

徐艳在博士学位论文<sup>[35]</sup>中研究了两类单液流电池新体系: 一类体系是不溶的酚醌作正极、负极是可溶的金属化合物; 另一类体系是可溶酚醌为正极、不溶金属化合物为负极. 她的博士学位论文被评为 2009 年全军优秀博士论文, 并获全国优秀博士论文提名, 立三等功一次.

第一类单液流电池新体系以四氯苯醌为正极, 利用 4 个取代氯原子提高苯醌的电位; 负极为镉的沉积-溶解. 在酸性水溶液中, 正极不溶于水; 充放电循环 100 次未见衰减, 库仑效率和能量效率分别达到 99% 和 82%. 镉虽然有毒, 但与分散使用的镍镉电池的镉不同, 作为集中使用的液流电池电极, 犹如核反应堆中的铀那样管控起来, 应该不会污染环境.

第二种单液流电池新体系的负极用铅-硫酸铅电极, 虽然它的比容量较低, 但在固定场合使用的规模储能电池中, 它的成熟、廉价、安全等性能, 使它成为一个优良的负极. 我们研究了两种有机正极材料: 邻苯二酚-3,5-二磺酸钠(钛铁试剂)和磺基对苯二酚. 在  $3 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  硫酸中, 两种水溶性有机物作为正极活性物质, 电化学可逆性良好, 充放电平稳, 库仑效率在 95% 以上, 能量效率达到 85% 左右. 邻苯二酚-3,5-二磺酸钠的氧化还原过程文献上未见过报道, 奇异的实验结果在例行的汇报会上经不同专长的博士们讨论, 为博士生打开了新思路, 最后经实验圆满验证. 这也是我们发扬学术民主、集智攻关的许多事件中的一例.

## 2.2 致力于振兴铅酸电池

铅酸电池经历 160 年发展已臻成熟, 在蓄电总量中曾占绝对优势地位, 只是在其它新电池开拓了新用途后, 铅酸电池所占份额不断下降, 但绝对量仍有增长. 保加利亚 Pavlov 院士一生坚持研

究铅酸电池,特别是在负极中加入碳材料改善电池性能,先后研究了石墨、乙炔黑的导电机理(1997),活性炭的双电层电容机制(2003),孔隙储液和促进离子传输及炭外表面可以作为铅沉积载体(2009),并形成了“铅炭电池”,解决了负极活性物的硫酸盐化问题,延长了铅酸电池的寿命若干倍.其他国家的学者和铅酸电池企业在铅酸电池技术发展上也不断作出了很多贡献,生产工艺和电池性能不断进步.2009年奥巴马任美国总统不久就发布了资助包括铅炭电池和超级电池在内的电源及其材料的支持计划.

形成鲜明对比的是,铅酸电池在中国被扣上“古老-落后-污染”的帽子,某些官员因血铅事件十分头痛而对铅酸电池极尽打压之能事,有些学者为申请锂离子电池研究经费也以铅酸电池的“污染”作陪衬而造成了“专业”的舆论,铅酸电池的技术研究在国内多年得不到支持,技术队伍严重流失,技术水平停滞而与国外的差距不断拉大,十分可惜.

### 2.2.1 推广铅蓄电池新技术

我们以中国工程院能源与矿业工程学部和中国电池工业协会的名义联合主办“全国铅蓄电池新技术研讨会”2010年4月25日首届研讨会在南京举行,组织了铅炭电池、超级电池、废电池干法及湿法处置、泡沫炭等新技术、新材料等学术报告,汇集了铅酸电池的优点和在各行各业的重要作用.我在题为“用新技术武装铅酸电池为我国科学发展做出更大贡献”的闭幕词中,提出铅酸电池“加力、摘帽、延寿”(即提高性能、消除污染、延长寿命)的三个努力方向(见[纵论]第144-145页).此后,全国铅蓄电池新技术研讨会每两年举行一届,参会人数由300人逐届增加至700余人,推动了新技术的发展和应用.

首届会后,防化研究院与浙江南都紧密合作研究铅炭电池,分别负责活性炭和电池的研制.双方约定,我们每月提供一批炭样,不等对方电池数据出来又提供下一批样品,我和曹高萍、张浩博士坚持每季度必到杭州讨论一次;经两年不间断的“交叉接力”,活性炭研制并优选成功,铅炭电池工艺完善并进入小批量生产.实践证明,这样的合作方式是很有效的.同期,哈工大与长兴超威等多家企业合作,四川、山东等地企业也行动起来研究.

铅酸电池新技术、新设备开始在我国企业发

展、普及.特别重要的是工信部消费品司牵头、联合环保部等有关部门大力整顿该行业,明确企业合格标准,组织专家按标准检查、验收,将涉铅企业从3000家削减到约300家,整个行业大为改观.

2014年工信部将铅炭电池列入“强基工程”,资助南都、双登两家各约2000万建设铅炭电池生产能力.2016-2017年的一年半时间内工信部、发改委等部委发文,将铅炭电池列入了四个发展计划.这些都是铅酸电池行业久违多年后的“喜事”.

### 2.2.2 铅炭电池的机制研究

在大力推动铅炭电池研发、生产的同时,在Pavlov院士的研究基础上,我们深入研究活性炭材料在铅炭电池中的作用机制<sup>[36]</sup>,观察到多孔炭表面不同官能团(应该主要是孔内的表面)对铅炭电池负极析氢有很大的不同,为改善材料和电池指明了方向.

研究了铅在活性炭的孔中沉积<sup>[37]</sup>,并首次用球差校正透射电镜观察到炭孔中沉积了原子簇状铅.这说明,在活性炭的孔内表面积远大于其颗粒的外表面的情况下,内表面不仅是形成双电层电容的场所,而且沉积铅的储能容量贡献更大.

结合前人的研究,我们总结了活性炭在铅炭电池中的作用机制<sup>[38]</sup>:1)活性炭增强负极导电性——减小负极电阻;2)建立双电层电容储能——平缓大电流冲击;3)活性炭孔中储存电解液——就近收储、提供电解质;4)活性炭孔内、孔外均沉积纳米铅——孔内表面积大,反应活性高,可提供大电流;5)活性炭的膨胀剂作用——缓冲体积变化稳定电极结构.这些机制的综合,减轻了负极极化和硫酸盐化.

活性炭的电导率和中孔结构对铅炭电池十分重要.为此,近几年我们在张家港博威新能源材料研究所研制成碳气凝胶制备新工艺,既保持了美国利弗摩尔实验室材料的优点(产品纯度高、电导率高;不需洗杂质),又排除了其工艺繁杂的缺点——取消乙醇(丙酮)置换水,省掉CO<sub>2</sub>超临界干燥两道工序.碳气凝胶电导率10 S·cm<sup>-1</sup>,比表面900 m<sup>2</sup>·g<sup>-1</sup>;孔径5~100 nm任意可控,性能完全可以与美国商品媲美,而价格只有其一半.

### 2.2.3 铅酸电池新型板栅的研究

铅酸电池的板栅可占到电池重量的三分之一,研究新板栅,减轻其重量,可以提升电池比能,降低成本.我们研究成石墨/聚合物复合板栅<sup>[39]</sup>.还

研制成塑料-铅复合板栅,对1000 Ah电池的正板栅,每片可减少用铅量300 g;2 V1000 Ah铅炭电池可少用铅量9 kg;100万kWh电池厂可节省铅量4500吨,价值7000万元,电池比能量提高20%以上,从而可降低价格,提高竞争力<sup>[40]</sup>。

### 2.3 储能电池(站)的经济效益计算方法

储能是一个新型商业行为,要能盈利、不能亏本。因此必须对储能电池(站)的经济效益进行计算,以便客观的比较各种储能技术,并对选定的电池的经营前景有一个基本的估计。我们将影响经济效益的7个因素归纳在一个公式中,提出储能电池经济效益评价标准——以杨-曹-程三姓命名的YCC指数<sup>[41]</sup>。

$$YCC = \frac{\text{电价}_{\text{出}} - \frac{\text{电价}_{\text{进}}}{\text{能量转换效率}}}{\frac{\text{输出 1kWh 的初投资}}{\text{循环寿命} \times \text{充放深度}} + \text{输出 1kWh 的运营成本}}$$

$YCC > 1$ ,表示储能企业盈利; $YCC=1$ 为储能企业的毛利率

此式指出电池影响储能经济效益评价的有四项性能指标,特别值得关注的是,循环寿命与充放电深度的乘积是联合影响YCC指数的一个因素。众所周知,各种电池的循环寿命与充放电深度是相互矛盾的。为求得效益的最大化,应找出所用电池此两者乘积的极大值范围,电池储能运行应尽量选在此充放电深度范围内。

## 3 电动汽车发展路线研究

“十五”期间(2001-2005),国家科教领导小组批准实施“国家电动汽车科技重大专项”。“专项”提出电动汽车“三纵三横”研发布局,即以燃料电池汽车、混合动力汽车、纯电动汽车为“三纵”,实际上是提出了一个包含了当时所有的电动汽车品种的发展路线。在2005年的该专项总结中提出“展望”：“到2010年,以混合动力和多种燃料为主体的新能源动力系统车辆将开始出现产业化高潮,2015年起以多种能源为基础的氢燃料将逐步上升,燃料电池汽车将进入成熟期,逐步进入商业化运营;纯电动汽车将在特定的区域和特定用途车辆上得到推广。”

这个“展望”实际上是为“十一五”和“十二五”的发展定了基调:混合动力车最先产业化,燃料电池汽车将逐步进入商业化运营,对纯电动汽车给了两个“特定”。这个展望也随着人事变动,成为后

来国家科技部电动汽车发展的基本指导思想。

我国由传统汽车专家主导电动汽车发展,按燃油车的模式发展电动汽车很是自然,而不顾电池的特点也就不足为怪。于是,强求500公里以上的续航里程,而不顾电池比能量比汽油低几十倍;片面强调纯电动车取代燃油车,而不顾我国电网的电主要来自排放严重的燃煤;将补贴与续驶里程挂钩,诱导多装电池,而不顾电池多装会引起耗电多,排放加重;对电池的研发和比能量提高是十分精细的过程缺乏认识,而不顾电池需经足够考验就上车使用,安全问题频频发生。

电化学工作者对电池有较深的理解,懂得如何充分发挥电池的长处,知道怎样尽量避开电池的短处,从用好电池(保持其安全、长寿命、节能等)出发,对电动汽车发展路线能够提出合乎实际的中肯意见,也是我们应该发挥专业知识作用之处。这些年来,我不厌其烦地发表了许多坚持电动汽车节能减排宗旨的文章和演讲,提出了电动汽车发展路线的建议,论证了应该减少补贴,分析了补贴和积分与纯电动里程挂钩背离了节能减排初心。2017年以前的文章和演讲已经收录两本文集中:在2012年出版的《纵论电动汽车和化学蓄电》<sup>[42]</sup>(简称[纵论]),在2017年出版的《续论电动汽车和化学蓄电》<sup>[43]</sup>(简称[续论])。

### 3.1 氢能燃料电池电动汽车

2000年我和北京、天津的四位教授一起,将中国科学院和高校两系统共九个单位及防化研究院撮合成一个团队申请到国家973计划“氢能的规模制备、储运及相关燃料电池的基础研究”项目,并作为项目专家组的专家参加了全过程。谢自立博士参加储氢课题,承担碳纳米管储氢研究,最后用精确的实验数据证实碳纳米管储氢量不超过0.5%,否定了此前美国学者12%储氢量的结果,平息了一场碳纳米管储氢研究的国际热潮。

2005年项目通过科技部组织的专家验收时,我由一个“氢能热心人”转变为“氢能客观者”——真正认识了氢能规模应用的复杂性、高耗费、长期性、局限性;也完全改变了对燃料电池电动汽车的过分乐观态度,深感它远水不解近渴。从这时起,我开始关注电动汽车的发展问题。

2006年6月,我起草、联合10位两院院士上书温家宝总理“关于我国燃料电池汽车事业发展的信”(见[纵论]第19-21页),论证了“按照我国的

经济实力和工业技术水平,在近期和中期内不能依靠氢能和燃料电池车解决交通运输的排放和能源问题”,建议“十一五”“863”计划投入十几亿的“节能与新能源汽车”重大项目中,“经费安排不要再以氢燃料电池为主了.氢燃料电池的研究要作长期的打算,细水长流,切切实实地解决关键材料和关键科学技术问题,特别是将提高环境适应性、提高可靠性、大幅度延长寿命和研究低成本材料及另部件作为重点,而不要急于‘汽车换代’,更不要急于打算扩大批量生产”。

《科学时报》2006年10月9日发表我的文章“‘氢经济’论的降温与电动车的发展——也谈中国燃料电池电动汽车驶向何方?”(见[纵论]第22-25页).2006年11月3日在武汉举行的第七届全国氢能学术会议上,查全性院士和我相继作报告,不约而同地强调燃料电池电动汽车的发展要稳步打牢基础,不可操之过急。

《科学时报》2006年12月6日发表我的文章“解读‘863’计划电动汽车(一期)指南”(见[纵论]第29-31页),针对铂资源十分匮乏、不足以支持燃料电池的大发展,提出“应该集中目标研究非铂催化剂这一基础性难题”,并首次指出:“说白了,燃料电池汽车只是增程式纯电驱动方式中的一种”,应该先做好燃料电池而不必大量做燃料电池车,“未来全新的、不用铂作催化剂的燃料电池研制成功后,研制真正有生命力的燃料电池轿车、客车,就是水到渠成的事”。

十五年过去了,我国的经济实力和工业技术水平虽有了很大提升,但燃料电池的基础问题并未解决好,高纯氢气的低碳廉价规模制备技术仍未明确,长距离运输电解氢更使氢能远离节能减排的初衷.我国燃料电池电动车现在仍应只在少数有高纯副产氢的城市或特殊场合(如冬运会)进行少量车辆的示范运行,远未达到商业化阶段.但是在特高补贴诱发下,2019年一年内生产了三千多辆燃料电池电动汽车,其燃料电池有不少关键材料及零部件用的仍是进口货;价款好几十亿(含补贴约20亿)全由国家财政支付,且其利润中相当大的部分喂肥了外商.惜哉!

### 3.2 纯电动汽车与混合动力汽车

“十一五”国家科技部实施的“节能与新能源汽车”重大项目计划,经费支持重点仍在指望2010年“出现产业化高潮”的混合动力车辆和2015年

“进入商业化运营”的燃料电池汽车,但次序发生了变化.在“十五”电动汽车重大专项中燃料电池电动汽车被置于优先发展地位,而“十一五”节能与新能源汽车重大专项中,混合动力技术的份量超过了燃料电池技术.财政部预拨2009年补助资金近10亿元支持推广节能与新能源汽车4700多辆,其中混合动力客车2329辆,混合动力轿车1310辆,各类纯电动车近1000辆、燃料电池车200多辆.可以看出,补助车辆中混合动力车占了77%.可见,“十一五”期间我国电动汽车的鼓励重点是混合动力车。

混合动力车中节油率最高的是以日本丰田“普锐斯”为代表的全混合车,其技术受严密的专利保护,尤其是其中节油关键部件行星齿轮箱(用以混合内燃机动力与电动机动力)设计复杂、加工要求很高,当时连普通减速齿轮箱都做不好的我国机械设计加工水平下,要绕开日本专利技术来发展自己的混合电动汽车,对于吃惯合资现成技术饭的中国汽车界是难以想象的.于是,2007年2月14日我在《经济日报》发表文章“大力发展纯电动汽车”(见[纵论]第3-4页),其要点有四:1、详细分析了纯电动汽车优点明显,呼吁支持电池的发展;2、首次提出,电动车电池应以安全为第一位,其次才是比能量、寿命、价格等其它因素所形成的综合性能;3、城市内使用的轿车可主要使用以磷酸铁锂为正极的锂离子动力电池,蓄电15kW,行驶150公里;4、按照既有燃油车的指标(续驶里程、加速到100公里/小时所需时间、最高速度等)全面要求城市内使用的电动汽车,既不合理,也无必要.此后我多次表达这些观点。

2010年1月全国政协教科文卫体委员会邀请国务院所属七部委举行“推进新能源汽车产业发展座谈会”.2010年3月28日《科学时报》发表了记者刘丹整理对我的访谈记录(见[纵论]57-61页,“杨裕生,争议电动汽车技术路径”),其中记叙了各部委的发言要点:国家发改委将电池动力汽车和插入式混合动力汽车(Plug-in EV)纳入新能源汽车范畴,而界定油-电混合动力汽车(HEV)属于节能汽车,2010年“首先组织实施好经国务院批准同意的进一步扩大节能与新能源汽车推广试点,通过财政提供补贴,培育私人使用节能与新能源汽车,其中重点应放在新能源汽车上”.科技部则明确“一是确立‘纯电驱动’的技术转型方向;二是坚持

‘三纵三横’的研发布局;三是实施‘两头挤’的产业化推进战略,即优先发展‘纯电驱动’的小型乘用车和大中型公共客车;逐步推动中高档乘用车由混合动力、插电式电动汽车,向新一代纯电动车及燃料电池方向发展”。工信部的意见是“混合动力汽车,是传统汽车技术升级的重要方案,是近中期市场竞争的重点产品”,“宜从微混合(BSG)、中混合(ISG)、逐步向全混合推进产业化,2015年前力争微混合(BSG)成为汽车标准配置”。财政部直接针对补贴:“依据新能源汽车与同类传统汽车的基础差价确定补贴标准,使补贴后新能源汽车实际售价接近传统汽车,拉动市场需求”。国资委强调“坚持以市场为导向,充分发挥企业作为研发、制造与投资主体的作用,国资委尊重企业的选择,并给予必要的组织和协调”。可见,上述部委的电动车发展路线观点各有不同,其中工信部的混合动力汽车为重点、微混-中混-全混逐步推进的意见,我认为最不可取。

2010年2月,杨裕生、陈清泉、陈立泉、郑绵平四院士联名给温家宝总理写信:“关于我国电动汽车的技术发展路线的建议”,全文11000字(后应邀发表于《新材料产业》2010年3月刊,见[纵论]44-56页),分析了纯电动汽车应该成为我国的战略选择,纯电动车应优先发展微型、小型车;提出发展电动车要更新三个旧观念:观念一,“以燃油车的指标要求纯电动车”;观念二,“纯电动车要做就做中档以上的”;观念三,“铅酸电池太古老,不能列入电动汽车发展计划”。最后建议五条:

1)建议我国发展新能源汽车应该大力发展纯电动汽车,实现跨越式发展。

2)建议优先发展微、小型纯电动轿车,指标不和燃油车攀比,里程不追求长(100~150 km即可),速度不追求高(50~60 km·h<sup>-1</sup>就行)。

3)建议国家设立动力锂离子电池研发专项,投入20亿元,集全国优势用5年时间全面提升我国动力锂离子电池的生产技术水平,完善锂离子电池产业链。

4)建议将汽车用燃料电池技术研究转向以非贵金属催化剂为核心的基础性攻关,以大幅降低成本和资源可供为核心,提高燃料电池动力系统的实用可能性。

5)发展电动汽车是系统工程,要做到三好:好的产品、好的基础设施、好的商业模式(组建电动汽

车运营公司,从事与电动汽车相关基础设施的建设、管理和运营;实行电池租赁,车主买车不买电池,而向运营公司租赁/换用电池,只需支付电费和适当的服务费)。

2010-2011年间,混合电动客车的几次民间比赛的测试结果都说明节油率只有15%~16%,于是声势下跌。而其真正“退位”则起始于2012年中几度推迟出台的《节能与新能源汽车产业发展规划(2012-2020年)》,插电式混合动力车取代了它的位置。2015年发布的补贴政策将混合动力汽车列为节油车类而不再给补贴,使它与电动汽车绝了缘。科技部的“三纵”也更换为纯电动汽车、插电式混合动力车和燃料电池车。从此,纯电动车成为发展重点,遗憾的是高补贴过分支持了长里程车。

### 3.3 对我国电动汽车发展路线的建议

我最初见识的增程式电动车是2008年北京科凌电动汽车公司研制的两辆客车,用的是铅酸电池与超级电容器并联的组合电源,行驶前先充电,行驶中电量剩下一半左右时车上发电系统发电给组合电源充电,此后通过控制系统调节使用电源和发电系统的电能,维持电池处于内阻最低、寿命长的半充电态,节油率将近50%。为了与简单的在纯电动车上加装发电机、电池多、两者不能互补的增程式(如宝马i3,加装增程器时加价15%)相区别,我们曾将这种车上、车下都充电的车叫做“双充式”;在后来按技术进展进行分代时,将他们分别称为第一代和第二代增程式,但电力示意图上看不出区别,见图16。

第二代增程式电动汽车技术优化了发电机-电池电力系统,发动机的排量可减小至约为相同重

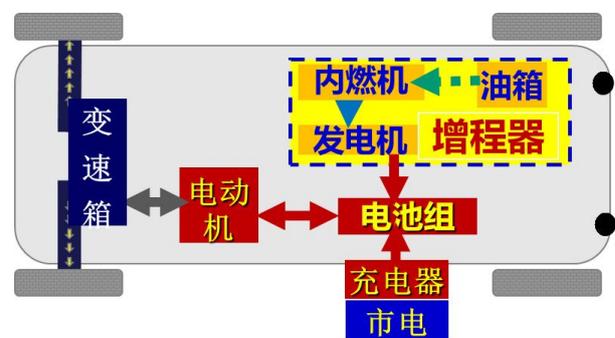


图 16 第一、二代增程式电动车动力原理示意图

Fig. 16 Power principle sketch of the first and second generations extended range electric vehicles

量燃油车的一半,并选定转速在热效率最高的区域工作.电池约为纯电动车的三分之一,车价大降,而且电池不会过充、过放,既安全、寿命又长,节油率可达 50%以上,是很节能减排的车.在 2011 在给温总理的信中作了推介(见[纵论]第 51 页),并指明此车“传到车轴上的动力是完全由电动机提供,故可划入纯电动汽车类”.不过,由于这种车还是要用油,所以当时说它“是一种过渡型电动汽车”.几经呼吁,国家 863 计划于 2010 年和 2011 年先后支持了增程式电动轿车和客车的研究.

“十一五”期间在与电动汽车不同发展观念交流、交锋中,我从用好和善待电池出发,坚持真正节能减排的宗旨和安全第一的原则,2010 年整理思路提出我国电动汽车应走的路线建议:“我国发展新能源汽车产业应优先发展纯电动汽车,发展路线和产业化推进战略应是:大力发展“纯电驱动”的微型、低速、短程乘用车为突破口,逐步提高水平;以增程式“纯电驱动”的大中型公共客车和中高档乘用车为主要过渡车种;打牢基础,向新一代纯电动车方向跨越式发展.”(见[纵论]第 59 页)

此后,我在多次文章和演讲中介绍此路线,还一再专题强调发展微型、低速、短程乘用车,不要过分追求长里程(见[纵论]第三部分电动汽车的发展路线;[续论]第三部分发展微型电动车).我认为,在我国电网以煤电为主的情况下,里程过长的车必然是增加二氧化碳排放的车,有悖于发展电动汽车的节能减排宗旨.换句话说,电动汽车的节能减排不是单纯认为“不用油”或“替代燃油车”就好,而是要算全过程节能减排的账.微型车重量更轻,耗电更少,是真节能减排车.电动车做小,所有矛盾都容易解决.现在有上亿骑电动自行车和摩托车的百姓,要求遮风挡雨代步工具的人越来越多;中国应大力发展普及车,满足广大用户需求.

大中型车需要高功率的动力,纯电动化必然要用许多电池,于是引发出纯电动车的“里程、安全、充电、价格、后续电池”著名五大焦虑.增程式电动车可以完美地解除纯电动车的五大焦虑.但是,《节能与新能源汽车产业发展规划(2012-2020 年)》却未提增程式,这就是我 10 年来一而再、再而三呼吁发展增程式的原因(见[纵论]第三部分及[续论]第二部分电动汽车的发展路线).聊可欣慰的是,在补贴政策调整时将增程式“含”进于插电式中,给予同等补贴.

近几年,国产纤维素酶技术过关,使年产 7 亿吨的秸秆有可能经济可行地转化为乙醇,再加上不与粮食争地的甜高粱制乙醇技术的开发,将来车上发电机可以烧乙醇发电而不用石油产品;电池用的电也可来自太阳能.所以可以预料,全部使用太阳能的增程式将很节能减排,是未来电动汽车的主力,而不再是过渡性车种.于是,我将我国电动汽车发展路线简化为:“大力发展微型纯电动车为突破口,大中型车以纯电驱动的增程式为主”.

### 3.4 力争电动汽车补贴的合理化

2013 年 4 月至 2014 年 12 月间,我在《中国科学报》及多次会议共发表 11 篇文章和演讲(见[续论],第 3-35 页),对我国在“十二五”期间执行的世界最高补贴力度的效果和存在问题进行跟踪观察分析,指出过高补贴对电动汽车发展带来的不良后果.2014 年 1 月还给马凯副总理写过一封信(见[续论],第 26 页),建议改革现行的电动汽车的高补贴政策,规定在各企业总销量中电动汽车所占的比重要逐年增加,以减免税的方式补给用户而不该补给企业,要放手让企业自主研发有销路的电动车,包括鼓励民营企业发展小型低速短程车等.

2014 年 12 月 2 日《中国科学报》刊登我的文章“以改革促进电动汽车的发展——写在《十三五计划》制定时”,(见[续论],第 33 页)建议改革补贴政策,政府提出“十三五”要求汽车企业逐年提高电动汽车在其总生产销售产品中的比例额度,同时执行奖惩办法,实行“超额有奖,以奖代补,以惩促产”,促使企业主动谋划生产价格合理、有销路的电动汽车,而避免他们“瞄准政府高额补贴搞生产”.

2015 年 1 月四部委发布《2016-2020 年新能源汽车推广应用财政支持政策(征求意见稿)》,只补不罚,而且将补贴标准定得很高,逐年退坡也很慢,2017 年比 2016 年降低 10%,2019 年比 2017 年降低 10%.按此标准和 2020 年电动汽车保有量 500 万辆的目标,我估算出“十三五”期间国家财政的补贴将高达 4829 亿人民币,还不包括地方配套.于是 1 月 22 日我提交了“对补助标准的补充和修改意见”(见[续论]第 36-39 页),建议降低补贴、加快退坡(每年降 20%,五年降完),并估算出“十三五”期间国家的补贴仍将达 2420 亿(只降低补贴)或 1260 亿人民币(降低补贴+加快退坡).

2015 年 4 月 29 日财政部等四部委发布《关于

2016-2020年新能源汽车推广应用财政支持政策的通知》。《通知》只部分采纳了我的建议,稍微加快了补贴降低的速度,规定2017年、2018年的补贴标准比2016年降低20%,2019年、2020年的补贴标准比2016年降低40%。我按“通知”的规定估算,“十三五”期间国家的补贴仍将高达3898亿人民币。为此,我与田昭武、陈清泉等19位两院院士联名上书,由中国工程院于2015年7月9日呈送党中央、国务院,题目为“关于控制电动汽车补贴总额,明确企业开发责任的建议”(见[续论]第47-53页),分析了补贴过高和退坡过慢的负面作用,提出三条建议:1)国务院为“十三五”电动汽车补贴总额设定一个“上限”。2)明确各汽车生产企业的责任,完善政策措施;改革措施归结为:适当补贴,责任指标,超额有奖,以罚促产。3)继续对电动汽车技术的创新发展加强支持。

相关部委对院士建议未作回应。不幸,《通知》发布半年后爆发了电动汽车全行业性的大规模骗补丑闻,涉及金额90多亿元,与俗语“重赏之下必有勇夫”相对应,“重补之下多出骗子”。

在《通知》执行中,补贴金额与纯电动里程挂上了钩。我在多次文章和报告中指出,这将鼓励车上多装电池、快装高比能电池,不符合电池的善用方式和研发规律,其后果是汽车负重行驶背离节能减排宗旨,还增加不安全风险。2016年1月23-24日的“中国电动汽车百人”会上我预测:“今年电池事故或高发,补贴政策应退坡”(见[续论],第62页),并指出:“蓄电池是一个含能器件,都有不同程度的危险性。选用电池要将高安全性放在首位,宁愿牺牲一些比能量”。接着,在2016年中又不断呼吁改革补贴金额与纯电动里程挂钩的政策,但无效果;反而在补贴总体退坡下,单独给2018年起的长里程电动车增加补贴,致使新研制的高比能电池未经考验就上车急于拿高补贴,终于继2017年频发电动汽车烧车之后,又发生了2018-2019年大量的烧车事件。痛哉!

但是,有的汽车专家却认为电动汽车的烧车比例低于燃油车,为电动汽车的频发烧车找个自我粉饰的垫背——他们自欺欺人地掩盖了车龄不在同一水平上进行对比的背景:电动汽车全是新车、燃油车多数是已使用多年的老车。

### 3.5 坚守电动汽车“节能减排”宗旨

国家发展电动汽车的目的是节能(油)减排,能

否节能(油)减排是衡量电动汽车方针、政策、技术路线的根本准绳。我提出的电动汽车发展路线“大力发展微小型纯电动车为突破口,大中型车以纯电驱动的增程式为主”,真正能够落实节能(油)减排的宗旨。在后来的各部委的政策调整中都可见到这些意见和建议的影子,所提的发展路线也逐渐被实践认同、被行业接受,其中包括电动汽车“三纵”路线的制定者,他在2017的“中国电动汽车百人会”上的说法是:“增程式车是插电式车的发展”;到2018年的“中国电动汽车百人会”大会上则提出“我们的混合动力,也会把重点更多的放到增程式等更高效率的混合动力方向”。稍后他又明确“三纵”将是纯电动车、增程式车、燃料电池车,又再前进了一步。现在大多数汽车企业已将增程式列为自己的开发新车种,为适应补贴不久取消之后的新阶段作准备。

关于积分制,2016年8月21日“中国电动汽车百人会”2016夏季论坛(郑州)上我发表题为“我国的电动汽车积分制要能够推动节油又减排”的演讲(见[续论]第196-199页),指出美国加州积分制存在的5条局限性,我国的积分制要将减少用电、减轻二氧化碳排放和积分挂钩,鼓励企业生产能效高又排放少的车,并提出十条具体意见。

2016年9月22日工信部公布《企业平均燃料消耗量与新能源汽车积分并行管理暂行办法(征求意见稿)》,没有采纳我的意见,而将积分与纯电动里程挂钩,鼓励高耗电、高排放。对此我于10月6日给工信部作了详细而具体的回应:“对新能源汽车积分制的意见及往来信件”(见[续论]第200-210页)。接着又在《中国汽车报》2016年11月14日第2版发表文章“电动汽车积分制应推动既节油又减排”(见[续论]第220-229页),指出“将新能源乘用车单车型分值根据纯电续航里程确定,这是不可取的”,主要理由是这样的积分制不利于节能减排。遗憾的是,发布的积分制正式文件仍未采纳我的意见。不过,在2019年底的积分制修改版(征求意见稿)中,正积分与纯电动里程的挂钩已在松动,而将积分增加了节能的因素,总算是前进了一步。

2019年8月31日的天津泰达论坛,我受邀作了题为“当前电动汽车及动力电池产业的发展”的演讲,从发展电动汽车的宗旨出发,分析、评价了各种车辆节能减排的水平,归结为:“长里程纯电动车不节能减排,燃料电池电动车难节能减排,插

电式电动车假节能减排, 微小型电动车真节能减排, 增程式电动车很节能减排”。会上反响热烈; 当天网上广为传播, 绝大多数读者点赞, 也有极个别人反对。毫不为奇, 出发点不同, 利益立场不同, 节能减排意识不同, 电动汽车发展路线的分歧还将继续存在。但望电动汽车政策的制定者们不忘节能减排的宗旨。我也深信, 节能减排观念普及时, 将是电动汽车路线归正日。

电池作为电动汽车核心部件的位置不会变, 不断提高电池性能的努力目标不会变。电化学工作者的任务不只是做电池, 而要在电动汽车发展中不断与汽车专家们交流、交锋, 力促用好电池达到节能减排的最佳效果。任重道远, 决不能置身于度外。

### 3.6 提出“发电直驱电动车”

第二代增程式电动车的增程器发电充给电池, 电池给电动机供电, 电流几乎全部流过电池组, 有美中不足之处: 1) 电池充电-放电过程中能量有损耗; 2) 电池用量虽比纯电动车少, 但因功率要满足最高车速要求, 电池的用量仍有纯电动车的约 40%, 使车价仍高于燃油车; 3) 电池较多, 重量较大, 有减重节能潜力; 4) 电池始终高负荷工作, 寿命受影响。

我从“用好电池、节能减排最大化”出发, 提出“发电直驱电动车”(见[续论]第 240 页)。与第二代增程式不同, 车上发电机发的电不必经过电池而直接驱动电动机, 其优点是: 1) 交流电直驱可减免电池充电-放电 10% 能量损耗; 2) 电池用量可再减少, 车重大减轻, 再降电耗; 3) 电池的大电流工作机会少, 寿命延长; 4) 电池用量少, 车的成本进一步降低; 再算上高节油率, 车辆全寿命的总费用可远低于同级别燃油车的水平, 其动力原理见图 17。电池的作用有四: 1) 车辆启动或较短距离的纯电池驱动行驶; 2) 回收刹车的动能; 3) 吸纳低速行驶时发电机的多余电能; 4) 超车或高速行驶时给发电机功率“助一臂之力”。可见, 电池的用量虽然不大(例如, 约为纯电动车的 1/5), 却在关键时刻对节能减排起了十分关键的作用。我们称它为第三代增程式电动车技术, 交给了家乡的一家电动汽车公司申请了专利<sup>[44]</sup>。

## 4 结束语

三点感悟:

1) 我从化学工程专业改到分析化学, 再转到

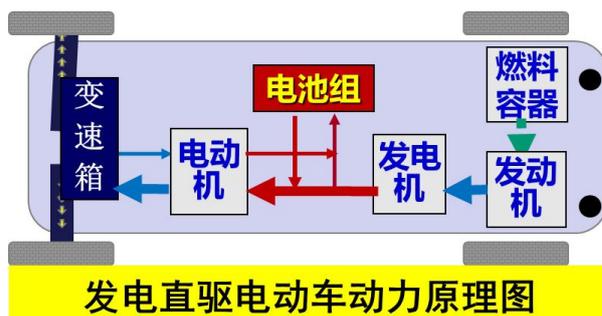


图 17 发电直驱电动车动力原理示意图

Fig. 17 Power principle sketch of direct drive electric vehicles

核试验, 又安排到化学防护岗位, 各次变动中有的工作有点相关性, 有的弯子转的有点大, 但都是服从组织安排的行为, 理当圆满完成。只有最后这次干上应用电化学是我主动请缨, 要解决的又是个大难题, 专业的距离也不小, 且已年近古稀, 以致有些亲友不理解。实际上, 这次是形势逼迫所致, 是“逼上梁山”。人是要逼的, 要自己逼自己, 逼一逼可能多出点力。

2) “科技是第一生产力”。科技要成为第一生产力必须经过艰苦的转化。我们也曾注意尽量不为出文章而出文章, 也曾努力不将工作停留在文章这一步, 和企业结合转化成果, 但是, 由于多种因素, 实际效果并不令人满意。所以, 我 82 岁申请退休(但继续培养博士生), 和部队转业的老同志们一起创业, 从头研发实用性强、廉价的新电池、新材料, 力争转化为生产力, 目标产业化, 为国民经济发展做点贡献。实践告诉我, 这样的事做起来要比出文章难。但是, 再难也该尽力去做。五年来, 在朋友们和各方面支持下, 战友的工作正在进展中, 相信坚持下去是会有结果的。

3) 电池的用途越来越广, 重要性越来越大, 技术水平越来越高, 从业的人数越来越多, 经费注入力度越来越强, 一派欣欣向荣的大好形势。与此同时, 政府部门对电池的发展和应用也越来越重视, 政策文件一个接一个下达。当然主要是国民经济发展的需要, 但也难免有些其它因素, 再加上专业知识的局限性, 提出些过高、过急的要求, 超出电池作为精细产品应有的发展规律, 产生了一些不必要的副作用。科技人员应该本着对国家负责的态度, 冷静镇定地想问题, 实事求是地讲真话, 不必担心人微言轻不管用, 不用顾虑忠言逆耳得罪

人,但望能有微小作用,求得心灵的安宁。

## 致谢

22年内和我朝夕相处、共同奋斗的有曹高萍、王安邦、余仲宝、王维坤、程杰、文越华、徐斌、张文峰、张浩、邱景义、金朝庆、明海、徐艳、谢自立、赵鹏程等诸位博士,他们工作勤奋,责任心强,对军用化学电源研究室的建设作出了重要贡献;他们通过持之以恒的努力,练就了很强的创新意识和能力,专业水平不断提高,许多同志已是本领域公认的专家。他们对我自始至终的大力支持和融洽合作,是我电化学知识和业务能力有所进步的重要因素,我感谢他们、铭记在心。最后,我要诚挚地感谢各级领导的一贯支持,衷心感谢电化学界老中青朋友们的多年热情指教帮助!还要感谢在完成本文中协助收集素材及整理图表和文献目录的王维坤、文越华、张文峰、张浩、曹高萍、王安邦、邱景义、王跃等诸位博士。

## 参考文献(References):

- [1] Wang Y K(王维坤). Study on organic polysulfides-the novel cathode materials for lithium batteries[D]. Research Institute of Chemical Defense(防化研究院), 2003.
- [2] Wang Y S(王维坤), Yu Z B(余仲宝), Wang A B(王安邦), et al. Research progress and ideas of lithium sulfur battery [C]/The 14th National Electrochemical Conference, Yangzhou, China, 2007: H-002.
- [3] Ji X, Lee K T, Nazar L F. A highly ordered nanostructured carbon-sulphur cathode for lithium-sulphur batteries[J]. Nature Materials, 2009, 8(6): 500-506.
- [4] Wang Y K(王维坤), Wang A B(王安邦), Jin Z Q(金朝庆), et al. Development and strategy for cathode materials of advanced lithium sulfur batteries[J]. Energy Storage Science and Technology(储能科学与技术), 2017, 6(3): 1-15.
- [5] Wang M J, Wang W K, Wang A B, et al. A multi-core-shell structured composite cathode material with a conductive polymer network for Li-S batteries[J]. Chemical Communication, 2013, 49: 10263-10265.
- [6] Duan B C, Wang W K, Zhao H L, et al. Li-B alloy as anode material for lithium/sulfur battery[J]. ECS Electrochemistry Letters, 2013, 2(6): A47-A51.
- [7] Liu R J(刘荣江). Study on performance of the electrodes for lithium sulfur secondary battery[D]. University of Science and Technology Beijing(北京科技大学), 2012.
- [8] Cheng X B, Peng H J, Huang J Q, et al. Dendrite-free nanostructured anode: entrapment of lithium in a 3D fibrous matrix for ultra-stable lithium-sulfur batteries[J]. Small, 2014, 10(21): 4257-4263.
- [9] Liu Q, Zhou S S, Tang C, et al. Li-B alloy as an anode material for stable and long life lithium metal batteries[J]. Energies, 2018, 11(10): 2512.
- [10] Liu S S, Yang J, Yin L C, et al. Lithium-rich  $\text{Li}_{2.6}\text{BMg}_{0.05}$  alloy as an alternative anode to metallic lithium for rechargeable lithium batteries[J]. Electrochimica Acta, 2011, 56(24): 8900-8905.
- [11] Duan B C, Wang W K, Wang A B, et al. A new lithium secondary battery system: the sulfur/lithium-ion battery [J]. Journal of Materials Chemistry A, 2014, 2(2): 308-314.
- [12] Shi L, Liu Y G, Wang W K, Wang A, et al. High-safety lithium-ion sulfur battery with sulfurized polyacrylonitrile cathode, prelithiated  $\text{SiO}_2/\text{C}$  anode and carbonate-based electrolyte[J]. Journal of Alloys & Compounds, 2017, 723: 974-982.
- [13] Wang J L, Yang J, Xie J Y, et al. A novel conductive polymer-sulfur composite cathode material for rechargeable lithium batteries[J]. Advanced Materials, 2002, 14 (13/14): 963-965.
- [14] Wang K, Guan Y P, Jin Z Q, et al.  $\text{Te}_{0.045}\text{S}_{0.955}$ -PAN composite with high average discharge voltage for Li-S battery[J]. Journal of Energy Chemistry, 2019 39: 249-255.
- [15] Jin Z Q, Liu Y G, Wang W K, et al. A new insight into the lithium storage mechanism of sulfurized polyacrylonitrile with no soluble intermediates[J]. Energy storage materials, 2018, 14: 272-278.
- [16] Xu B(徐斌), Cao G P(曹高萍), Yang Y S(杨裕生), et al. Preparation of high specific capacity carbon electrode materials from apricot shell for electrochemical capacitors [C]/The 11th National Electrochemical Conference, Nanjing, China, 2001.
- [17] Wen Y H(文越华), Cao G P(曹高萍), Cheng J(程杰), et al. Nanoporous glassy carbon — A new electrode material for supercapacitors I. Effect of curing temperature on its structure and properties[J]. New Carbon Materials(新型炭材料), 2003, 18(3): 219-224.
- [18] Wen Y H, Cao G P, Yang Y S. Studies on nanoporous glassy carbon as a new electrochemical capacitor material[J]. Journal of Power Sources, 2005, 148: 121-128.
- [19] Wen Y H, Cao G P, Cheng J, et al. Correlation of capacitance with the pore structure for nanoporous glassy carbon electrodes[J]. Journal of The Electrochemical Society, 2005, 152(9): A1770-A1775.
- [20] Zhang J L, Zhang W F, Zhang H, et al. Facile preparation of water soluble phenol formaldehyde resin-derived activated carbon by  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  activation for high performance

- supercapacitors[J]. *Materials Letters*, 2017, 206: 67-70.
- [21] Zhang J L, Zhang W F, Han M F, et al. Synthesis of nitrogen-doped polymeric resin-derived porous carbon for high performance supercapacitors[J]. *Microporous and Mesoporous Materials*, 2018, 270: 204-210.
- [22] Zhang H(张浩). Preparation and performance of carbon nanotube array and carbon nanotube array-based composite electrodes for electrochemical capacitors[D]. Research Institute of Chemical Defense(防化研究院), 2008.
- [23] Yang Y S(杨裕生), Cao G P(曹高萍). Adjustment to properties of porous carbon for electrochemical capacitors[J]. *Battery Bimonthly(电池)*, 2006, 36(1): 34-36.
- [24] Cheng J(程杰). Studies of the electrochemical capacitors based on activated carbons and Ni(OH)<sub>2</sub> xerogels[D]. Research Institute of Chemical Defense(防化研究院), 2006.
- [25] 杨裕生. 关于可再生氢-氧燃料电池的议论[J]. *化学与物理电源系统*, 2008, 5: 4-7.
- [26] Si Y C, Zhao L, Yu Z B, et al. A novel amorphous Fe<sub>2</sub>V<sub>4</sub>O<sub>13</sub> as cathode material for lithium secondary batteries[J]. *Materials Letters*, 2012, 72: 145-147.
- [27] Si Y C(司玉昌). Research on cathode materials containing V and Fe oxides with double valence changes for lithium secondary batteries[D]. Research Institute of Chemical Defense(防化研究院), 2013.
- [28] Wang Y(王跃). Preparation and improvement of electrochemical performance of LiCoPO<sub>4</sub> as high voltage cathode material[D]. University of Science and Technology Beijing(北京科技大学), 2018.
- [29] Wen Y H, Cheng J, Ma P H, Yang Y S. Bifunctional redox flow battery-1 V(III)/V(II) - glyoxal(O<sub>2</sub>) system[J]. *Electrochimica Acta*, 2008, 53(9): 3514-3522.
- [30] Wen Y H, Cheng J, Xun Y, et al. Bifunctional redox flow battery-2. V(III)/V(II)-L-cystine(O<sub>2</sub>) system[J]. *Electrochimica Acta*, 2008, 53(20): 6018-6023.
- [31] Wen Y H, Cheng J, Ning S Q, et al. Preliminary study on zinc-air battery using zinc regeneration electrolysis with propanol oxidation as a counter electrode reaction[J]. *Journal of Power Sources*, 2009, 188(1): 301-307.
- [32] Pletcher D, Wills R. A novel flow battery: A lead acid battery based on an electrolyte with soluble lead(II)[J]. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2004, 6(8): 1779-1785.
- [33] Liu D Y(刘东阳), Cheng J(程杰), Pan J Q(潘军青), et al. Studies on the all-lead flow batteries in HBF<sub>4</sub> solution[J]. *Acta Physico - Chimica Sinica(物理化学学报)*, 2011, 27(11): 2571-2576.
- [34] Cheng J, Zhang L, Yang Y S, et al. Preliminary study of single flow zinc-nickel battery[J]. *Electrochemistry Communications*, 2007, 9(11): 2639-2642.
- [35] Xu Y(徐艳). Study of the novel hydroquinone/quinone flow batteries[D]. Research Institute of Chemical Defense(防化研究院), 2010.
- [36] Wang L Y, Zhang H, Cao G P, et al. Effect of activated carbon surface functional groups on nano-lead electrodeposition and hydrogen evolution and its applications in lead-carbon batteries[J]. *Electrochimica Acta*, 2015, 186: 654-663.
- [37] Wang L Y, Zhang W F, Gu L, et al. Tracking the morphology evolution of nano-lead electrodeposits on the internal surface of porous carbon and its influence on lead-carbon batteries[J]. *Electrochimica Acta*, 2016, 222: 376-384.
- [38] Wang L Y, Zhang H, Zhang W F, et al. A new nano lead-doped mesoporous carbon composite as negative electrode additives for ultralong-cyclability lead-carbon batteries[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2018, 337: 201-209.
- [39] Zhang S K, Zhang H, Cheng J, et al. Novel polymer-graphite composite grid as a negative current collector for lead-acid batteries[J]. *Journal of Power Sources*, 2016, 334: 31-38.
- [40] Yang Y S(杨裕生). Grid of lead acid battery and lead acid battery[P]. Patent number: ZL201921251389.1(中国).
- [41] Yang Y S(杨裕生), Cheng J(程杰), Cao G P(曹高萍). A gauge for direct economic benefits of energy storage devices[J]. *Battery Bimonthly(电池)*, 2011, 41(1): 19-21.
- [42] Yang Y S(杨裕生). Discussion on electric vehicles and electrochemical energy storage[M]. Science Press(科学出版社), 2012.
- [43] Yang Y S(杨裕生). Re-discussion on electric vehicles and electrochemical energy storage[M]. Science Press(科学出版社), 2017.
- [44] Yang Y S(杨裕生). An energy-saving electric vehicle driven directly by electric power generation[P]. Patent number: 2017107099346(中国).

## A Review of Electrochemical Energy Storage Researches in the Past 22 Years

YANG Yu-sheng\*

(*Research Institute of Chemical Defense, Beijing 100191, China*)

**Abstract:** In this paper, research activities from my groups in the field of electrochemical energy storage are reviewed for the past 22 years, which is divided into three sections. The first section describes the researches related to high specific energy and high specific power energy storage devices, including lithium sulfur batteries (sulfur composite cathode material, lithium sulfur battery fabrication, lithium boron alloy as lithium sulfur battery anodes, and sulfur lithium-ion battery new system), supercapacitors (super activated carbon, capacitive carbon prepared from phenolic resin, carbon nanotube array parasitic pseudo-capacitive energy storage materials, necessary properties of capacitive carbons, nickel hydroxide xerogels pseudo-capacitive energy storage materials, the development of capacitors, and the determination of “the fourth type” supercapacitors), and lithium-ion batteries (the confrontation between lithium-ion batteries and renewable fuel cells, the cathode material of dual variable-valency elements, lithium cobalt phosphate cathode materials, and high-power lithium-ion batteries). The second section describes the researches linked to a large-scale energy storage battery, including new systems of flow battery (dual function flow battery of energy storage and electrochemical synthesis, all metal compounds single flow battery, and organic compound positive electrode single flow battery), revitalizing lead-acid batteries (promoting new technology of lead-acid batteries, lead-carbon battery and new grid of lead-acid battery), and economic benefit calculation method of energy storage battery (station). The third section describes the research roadmaps in the development of electric vehicles including hydrogen fuel cell electric vehicles and pure electric vehicles and hybrid electric vehicles, the suggestions in the development of electric vehicles in China, striving for the rationalization of subsidies for electric vehicles, adhering to the purpose of “energy saving and emission reduction” of electric vehicles, and putting forward “direct drive electric vehicles for power generation”. Three opinions based on my experiences are provided at the end of this paper.

**Key words:** electrochemical energy storage; lithium sulfur battery; supercapacitor; lithium-ion battery; flow battery; lead-acid battery; electric vehicles