SCIENTIA SINICA Chimica

chemcn.scichina.com



专题论述 能源物理化学发展战略专题

锂离子动力电池及其关键材料的发展趋势

刘波1.2. 张鹏2,3. 赵金保1,2,3,4*

1. 厦门大学化学化工学院, 厦门 361005

2. 新能源汽车动力电源技术国家地方联合工程实验室; 厦门大学, 厦门 361005

3. 厦门大学能源学院, 厦门 361102

4. 固体表面物理化学国家重点实验室; 厦门大学, 厦门 361005

*通讯作者, E-mail: jbzhao@xmu.edu.cn

收稿日期: 2017-03-20; 接受日期: 2017-09-15; 网络版发表日期: 2017-11-23 国家自然科学基金委员会-中国科学院学科发展战略研究联合资助项目(编号: L1322008)资助

摘要 进一步提高电池的能量密度是动力电池发展的主题和趋势,而关键材料是其基础.本文从锂离子动力电池正、负极材料,隔膜及电解液等几个方面,对锂离子动力电池关键材料的发展趋势进行评述.开发高电压、高容量的正极新材料成为动力锂离子电池比能量大幅度提升的主要途径;负极材料将继续朝低成本、高比能量、高安全性的方向发展,硅基负极材料将全面替代其他负极材料成为行业共识.此外,本文还对锂离子动力电池正极、负极材料等的选择及匹配技术、动力电池安全性、电池制造工艺等的关键技术进行了简要分析,并提出了锂离子动力电池研究中应予以关注的基础科学问题.

关键词 锂离子动力电池,关键材料,关键技术,基础科学问题

1 引言

发展新能源汽车被广泛认为是有效应对能源与 环境挑战的重要战略举措.此外,对我国而言,发展新 能源汽车是我国从"汽车大国"迈向"汽车强国"的必 由之路^[1].近年来,新能源汽车产销量呈现井喷式增 长,全球保有量已超过130万辆,已进入到规模产业化 的阶段.我国也在2015年超过美国成为全球最大的新 能源汽车产销国.以动力电池作为部分或全部动力的 电动汽车,因具有高效节能和非现场排放的显著优势, 是当前新能源汽车发展的主攻方向.为了满足电动汽 车跑得更远、跑得更快、更加安全便捷的需求,进一 步提高比能量和比功率、延长使用寿命和缩短充电 时间、提升安全性和可靠性以及降低成本是动力电 池技术发展的主题和趋势.

近日,由中国汽车工程学会公布的《节能与新能源 汽车技术路线图》为我国的动力电池技术绘制了发展 蓝图.该路线图提出,到2020年,纯电动汽车动力电池单 体比能量达到350 W h/kg,2025年达到400 W h/kg,2030 年则要达到500 W h/kg;近中期在优化现有体系锂离 子动力电池技术满足新能源汽车规模化发展需求的 同时,以开发新型锂离子动力电池为重点,提升其安全 性、一致性和寿命等关键技术,同步开展新体系动力 电池的前瞻性研发;中远期在持续优化提升新型锂离 子动力电池的同时,重点研发新体系动力电池,显著 提升能量密度、大幅降低成本、实现新体系动力电

引用格式: Liu B, Zhao J. Development trends of lithium ion batteries and their key materials for electric vehicles. Sci Sin Chim, 2018, 48: 18–30, doi: 10.1360/N032017-00052

池实用化和规模化应用.由此可见,在未来相当长的时间内,锂离子电池仍将是动力电池的主流产品.锂 离子电池具有比能量高、循环寿命长、环境友好、 可以兼具良好的能量密度和功率密度等优点,是目前 综合性能最好的动力电池,已被广泛应用于各类电动 汽车中^[2-7].

本文简要介绍了锂离子动力电池的产业技术发 展概况,并从锂离子动力电池正、负极材料,隔膜及 电解液等几个方面,对锂离子动力电池关键材料的发 展趋势进行评述.本文还对锂离子动力电池正、负极 材料的选择及匹配技术、动力电池安全性、电池制 造工艺等关键技术进行了简要分析,并提出了锂离子 动力电池研究中应予以关注的基础科学问题.

2 锂离子动力电池产业技术发展概况

从产业发展情况来看,目前世界知名的电动汽车 动力电池制造商包括日本松下、车辆能源供应公司 (AESC)、韩国LG化学和三星SDI等都在积极推进高 比能量动力锂离子电池的研发工作.综合来看,日本 锂电池产业的技术路线是从锰酸锂(LMO)到镍钴锰酸 锂三元(NCM)材料.例如,松下的动力电池技术路线 早期采取锰酸锂,目前则发展镍钴锰酸锂三元、镍钴 铝酸锂(NCA)作为正极材料,其动力电池主要搭载在 特斯拉等车型上.韩国企业以锰酸锂材料为基础,如 LG化学早期采用锰酸锂作为正极材料,应用于雪佛兰 Volt车型,近年来三星SDI和LG化学已经全面转向镍 钴锰酸锂三元材料(表1)^[8].目前国内主流动力锂电池 厂商,如比亚迪等仍以磷酸铁锂为主,磷酸铁锂电池 在得到了大规模普及应用的同时,其能量密度从2007 年的90 W h/kg提高到目前的140 W h/kg.然而,由于磷 酸铁锂电池能量密度提升空间有限,随着对动力电池 能量密度要求的大幅提升,国内动力电池厂商技术路 线向镍钴锰三元、镍钴铝或其混合材料的转换趋势 明显(表2).

3 锂离子动力电池关键材料的发展趋势

锂离子电池采用高电位可逆存储和释放锂离子 的含锂化合物作正极,低电位可逆嵌入和脱出锂离子 的材料作负极,可传导锂离子的电子绝缘层作为隔膜, 锂盐溶于有机溶剂作为电解液,如图1所示.正极材 料、负极材料、隔膜和电解液构成锂离子电池的4种 关键材料.

3.1 正极材料

锰酸锂(LMO)的优势是原料成本低、合成工艺简

表1 国外主流电池公司量产的动力电池产品相关信息^[8]

公司名称	材料体系		
	正极	负极	一 应用领域
松下(三洋电机)	镍钴铝酸锂	石墨	EV (Tesla为主) PHEV (丰田Prins)
车辆能源供应公司(AESC)	尖晶石锰酸锂为主,混合镍钴铝酸锂	石墨	EV (日产Leaf)
		硬碳	HEV (日产FUGA、CIMA)
LG化学	尖晶石锰酸锂为主,混合镍 钴锰酸锂三元	石墨为主, 混合硬碳	PHEV (通用Volt)
	镍钴锰酸锂三元为主,混合 尖晶石锰酸锂	石墨	EV (雷诺ZOE)
	镍钴锰酸锂三元 石墨		EV
三星SDI	尖晶石锰酸锂为主, 混合镍 钴锰酸锂三元	- デ 昭	PHEV (宝马i3)
	镍钴锰酸锂三元为主,混合 尖晶石锰酸锂	口室	EV (菲亚特500)
	镍钴锰酸锂三元	石墨为主,少量硅	EV
东芝	镍钴锰酸锂三元 钛酸锂		EV (三菱i-MiEV); PHEV
日本锂动力公司(LEJ)	本锂动力公司(LEJ) 尖晶石锰酸锂为主,混合镍 钴锰酸锂三元		EV

公司名称	2016年动力电池销量	车用动力电池技术路线	配套车企	
比亚迪	7.1 GW h	已确定在插混乘用车产品上使用镍钴锰 酸锂三元电池;其他新能源车型继续使用 磷酸铁锂电池;均采用方型电池	比亚迪	
CATL (宁德新能源)	6.8 GW h	已确定在电动乘用车上使用镍钴锰酸锂 三元电池,其他新能源车继续使用磷酸 铁锂电池;均只采用方型电池	宝马、金杯等	
沃特玛	3.2 GW h	目前关注开发圆柱形磷酸铁锂技术	五洲龙等	
国轩高科	2.4 GW h	以方型磷酸铁锂电池为主,但己开发出方型 镍钴锰酸锂三元/锰酸锂系动力电池技术	安凯客车、江淮汽车等	
天津力神	1.8 GW h	磷酸铁锂电池选择方型,镍钴锰酸锂三元电池 选择圆柱型.已开发出18650型NCA电池技术	五洲龙、宇通等	

表 2 国内部分动力电池公司2016年销量及技术路线^[9,10]



图1 锂离子电池原理示意图(网络版彩图)

单、热稳定性好、倍率性能和低温性能优越,但由于存在Jahn-Teller效应及钝化层的形成、Mn的溶解和电解液在高电位下分解等问题,其高温循环与储存性能差.通过优化导电剂含量、纯化电解液、控制材料比表面^[11]以及表面修饰^[12]改善LMO材料的高温及储存性能是目前研究中较为常见且有效的改性方法.

磷酸铁锂(LFP)正极材料有着良好的热稳定性和 循环性能,这得益于结构中的磷酸基聚阴离子对整个 材料的框架具有稳定的作用.同时磷酸铁锂原料成本 低、对环境相对友好,因而使得LFP成为目前电动汽 车动力电池中的主流材料^[12~16].但由于锂离子在橄榄 石结构中的迁移是通过一维通道进行的,LFP材料存 在着导电性较差、锂离子扩散系数低等缺点.从材料 制备角度来说,LFP的合成反应涉及复杂的多相反应, 因此很难保证反应的一致性,这是由其化学反应热力 学上的根本性原因所决定的^[16]. 磷酸铁锂的改进主要 集中在表面包覆、离子掺杂和材料纳米化三个方面. 合成工艺的优化和生产过程自动化是提高LFP批次稳 定性的基本解决方法.不过,由于磷酸铁锂材料电压平 台较低(约3.4 V),使得磷酸铁锂电池的能量密度偏低, 这一缺点限制了其在长续航小型乘用车领域的应用.

镍钴锰三元(NCM)或多元材料优势在于成本适 中、比容量较高,材料中镍钴锰比例可在一定范围内 调整,并具有不同性能.目前国外量产应用的动力锂 电正极材料也主要集中在镍钴锰酸锂三元或多元材 料,但仍然存在一些亟需解决的问题,包括电子导电率 低、大倍率稳定性差、高电压循环稳定性差、阳离子 混排(尤其是富镍三元)、高低温性能差、安全性能差 等^[17].另外,由于三元正极材料安全性能较差,采用合 适的安全机制如陶瓷隔膜材料也已成为行业共识^[18].

考虑到安全性等问题,通过改进工艺(如减少电 极壳的重量等)来提高电池能量密度的空间有限.为 了进一步提高动力锂离子电池的能量密度,开发高电 压、高容量的正极新材料成为动力锂离子电池比能 量大幅度提升的主要途径(图2)^[19,20].

3.1.1 高电压正极材料

开发可以输出更高电压的正极材料是提高材料 能量密度的重要途径之一.此外,高电压的另一显著 优势是在电池组装成组时,只需要使用比较少的单体 电池串联就能达到额定的输出电压,可以简化电池组 的控制单元.目前主流的高电压正极材料是尖晶石过 渡金属掺杂的LiM_xMn_{2-x}O₄ (M=Co、Cr、Ni、Fe、Cu





图2 比较各种类型的高电压、高容量正极材料的体积能 量密度、功率、循环性、成本和热稳定性的雷达图^[20](网 络版彩图)

等), 最典型的材料是LiNi0.5Mn1.5O4, 虽然其比容量仅有 146 mA h/g, 但由于工作电压可达到4.7 V, 能量密度可 达到686 W h/kg^[20,21]. 本课题组^[22]以板栗壳状的MnO₂ 为锰源,通过浸渍方法合成了由纳米级的多面体聚集 而成微米球状的尖晶石镍锰酸锂(LNMO)材料,该结 构对电解液的浸入和锂离子的嵌入和脱出十分有利, 且可以适应材料在充放电过程中的体积变化,减小 材料颗粒之间的张力.该研究还发现.含有微量Mn³⁺ 的LNMO电化学性能更优,充放电循环80圈后放电比 容量还能保持在107 mA h/g, 容量保持率接近100%. LiNi₀₅Mn₁₅O₄的比容量衰减制约了它的商业化进程, 其原因多与活性材料以及集流体与电解液之间的相 互作用相关,由于电解液在高电位下的不稳定性,如传 统碳酸酯类电解液会在4.5 V电压以上氧化分解,使得 锂离子电池在高电压充放电下发生气胀,循环性能变 差.因此,高电压正极材料需要解决电解液匹配问题. 解决上述问题的方法包括以下3个方面.(1)材料表面 包覆^[23~25]和掺杂^[26~28].例如,Kim等^[28]近期通过表面4 价Ti取代得到LiNi0.5Mn1.2Ti0.3O4材料,透射电子显微镜 显示材料表面形成了坚固的钝化层,因此减少了界面 副反应, 30℃下全电池实验结果表明在4.85 V截止电 压,200个循环后,容量保持率提高了约75%.然而,单 独的表面涂层/掺杂似乎不能提供长期的循环稳定性 (如≥500个循环),在应用中必须考虑与其他策略相结 合. (2) 使用电解液添加剂或其他新型电解质组合^[29-31]. 如图3所示, Yamada课题组^[31]利用简单的LiFSA/DMC (1:1.1, 摩尔比)电解液体系实现了LiNi_{0.5}Mn_{1.5}O₄/石墨 全电池在40℃温度下循环100次后容量保持90%, 尽 管高度浓缩的系统的离子电导率降低了一个数量级 (30℃时为约1.1 mS/cm), 但依然保持了与使用商业碳 酸酯电解液体系相当的倍率性能. (3) 使用具有离子 选择透过性的隔膜^[32-35]. 已经证明使用电化学活性的 Li_{4+x}Ti₅O₁₂膜^[32]以及锂化Nafion膜与商业PP膜的复合 隔膜^[33]能够极大地改善LiNi_{0.5}Mn_{1.5}O₄的循环寿命.

此外,一些由LiNi_{0.5} $Mn_{1.5}O_4$ 衍生的新型尖晶石结构高电压材料如LiTiMnO₄^[36]、LiCoMnO₄^[37,38]等,以及橄榄石结构磷酸盐/氟磷酸盐也被广泛研究,如LiCoPO₄^[39]、LiNiPO₄^[40]、LiVPO₄F^[41]等^[42].

3.1.2 高容量正极材料

由于锂离子电池负极材料的比容量远高于正极 材料,因此正极材料对全电池的能量密度影响更大. 通过简单的计算可知,在现有的水平上,如果将正极 材料的比容量翻倍,就能够使全电池的能量密度提高 57%.而负极材料的比容量即使增加到现有的10倍,全 电池的能量密度也只能提高47%^[43].

镍钴锰三元材料中,Ni为主要活性元素,一般来说, 活性金属成分含量越高,材料容量就越大.低镍多元材 料如NCM111、NCM523等能量密度较低,该类材料体 系所能达到的动力电池能量密度为120~180 W h/kg, 无 法满足更高的能量密度要求, 高容量正极材料的一个 发展方向就是发展高镍三元或多元体系. 高镍多元体 系中, 镍含量在80%以上的多元材料(NCA或NCM811) 能量密度优势明显,用这些材料制作的电池匹配适宜 的高容量负极和电解液后能量密度可达到300 W h/kg 以上[44] 但是高镍多元材料较差的循环稳定性、热稳 定性和储存性能极大地限制了其应用. 一般认为当镍 的含量过高时,会引起Ni²⁺占据Li⁺位置,造成阳离子混 排,阻碍了Li⁺的嵌入与脱出,从而导致容量降低^[20,45,46]. 另外,材料表面与空气和电解液易发生副反应、高温 条件下材料的结构稳定性差和表面催化活性较大也 被认为是导致容量衰减的重要原因[20,45,47]. 解决上述 问题的方法有如下3种.(1)对材料进行有效的表面包 覆或体相掺杂^[48~50].例如,最近Chae等^[50]利用湿化学 法在NCM811表面包覆了一层N.N-二甲基吡咯磺酸盐, 有效地阻隔了材料与电解液界面,抑制了电解液在高



图3 具有良好电化学稳定性的用于高电压LiNi_{0.5}Mn_{1.5}O₄材料的LiFSA/DMC电解液体系.(a) LiFSA/DMC混合电解液中的 组分结构示意图;(b) 两种不同配比情况下, 溶剂分子典型平衡轨迹的DFT-MD模拟;(c) 铝电极在LiFSA/DMC混合电解液中 的高电压稳定性;(d) 全电池在40°C, C/5倍率下的循环性能^[31](网络版彩图)

镍三元材料表面的催化分解,1C倍率下前50圈的平均库仑效率达99.8%,容量保持率高达97.1%.(2)开发具有浓度梯度的高镍三元体系^[51-55].Sun课题组^[53-55]采用共沉淀方法制备了具有双斜率浓度梯度三元材料,如图4所示,这种材料的内部具有更高含量的镍,有利于高容量的获得和保持,外层有更高含量的锰,有利于循环稳定性和热稳定性的提升.通过Al掺杂,具有浓度梯度的LiNi_{0.61}Co_{0.12}Mn_{0.27}O₂在经过3000次循环后, 其容量保持率从65%大幅度提高到84%.(3)开发与高容量正极材料相适应的电解液添加剂或新型电解液体系^[56-58].

目前高镍多元材料量产技术主要掌握在日韩少数企业手中,如日本的住友、户田,韩国的三星SDI、 LG、GS等.根据不同的应用领域,材料的镍含量在 78~90 mol%,克容量集中在190~210 mA h/g.各公司正 尝试将其应用于电动汽车领域,其中尤以特斯拉采用 的镍钴铝(NCA)受到广泛瞩目.需要指出的是,NCA 和NCM811两种材料在容量、生产工艺等方面具有很 多相似性,松下18650电池正极采用NCA正极,电池能 量密度约为250 W h/kg,但NCA材料因存在铝元素分 布不均、粒度难以长大等问题,主要应用于圆柱电池 领域,圆柱型电池在在电池管理系统方面需要的技术 与成本较高.

除此之外,基于Li₂MnO₃的高比容量(200~300 mA h/g)富锂正极材料*z*Li₂MnO₃·(1-*z*)LiMO₂(0<*z*<1,M=Mn_{0.5}Ni_{0.5}、Mn_xNi_yCo_(1-x-y),0<*x*,*y*<1,0<*x*+*y*<1)也是研究热点.该材料被认为是Li₂MnO₃与LiCo_xNi_yMn_{1-x-y}O₂的复合物,二者在结构上都类似于 α-NaFeO₂的层状结构,在结构上不能完全将Li₂MnO₃与LiCo_xNi_yMn_{1-x-y}O₂区分开来,因而被称为固溶体 富锂层状材料.Li₂MnO₃的理论容量虽然高达458 mA h/g^[59],但在电化学性能方面,富锂层状材料首次 库仑效率低、电压变化区间很大、充放电机理研究 不够明确,需要进一步技术改进才能投入实用^[60].

3.2 负极材料

锂离子电池负极材料分为碳材料和非碳材料两 大类.其中碳材料又分为石墨和无定形碳,如天然石



图 4 Al掺杂的具有双斜率浓度梯度三元材料LiNi_{0.61}Co_{0.12}Mn_{0.27}O₂^[54,55]. (a) TEM EDS元素分析成像; (b) TEM 线性元素扫描 分析; (c) Al掺杂和无掺杂的三元材料循环性能对比 (网络版彩图)

墨、人造石墨、中间相碳微球、软炭(如焦炭)和一些 硬炭等;其他非碳负极材料有氮化物、硅基材料、锡 基材料、钛基材料、合金材料等^[61].负极材料将继续 朝低成本、高比能量、高安全性的方向发展,石墨类 材料(包括人造石墨、天然石墨及中间相碳微球)仍然 是当前锂离子动力电池的主流选择;近到中期,硅基 等新型大容量负极材料将逐步成熟,以钛酸锂为代表 的高功率密度、高安全性负极材料在混合动力电动 车等领域的应用也将更加广泛.中远期,硅基负极材 料将全面替代其他负极材料已成为行业共识.

硅基负极材料被认为是可大幅度提升锂电池 能量密度的最佳选择之一,其理论比容量可以达到 4000 mA h/g以上^[62,63],与高容量正极材料匹配后,单体 电池理论比能量可以达到843 W h/kg,但硅负极材料 在充放电过程中存在巨大的体积膨胀收缩效应,会导 致电极粉化降低首次库仑效率并引起容量衰减^[64-67]. 研究者尝试了多种方法解决该问题.(1)制备纳米结构 的材料,纳米材料在体积变化上相对较小,且具有更小 的离子扩散路径和较高的嵌/脱锂性能,包括纳米硅颗 粒^[68-70]、纳米线/管^[71-74]、纳米薄膜/片^[75-77]等.(2) 在 硅材料中引入其他金属或非金属形成复合材料,引入 的组分可以缓冲硅的体积变化,常见的复合材料包括 硅碳复合材料^[78-82]、硅-金属复合材料等^[83-85]. Cui课 题组^[81]通过先后在硅纳米颗粒表面包覆二氧化硅和 碳层,再将二氧化硅层刻蚀之后得到蛋黄蛋壳结构的 硅碳复合材料,如图5所示,并利用原位透射电镜研究 了碳壳与硅核之间的空隙对材料稳定性及电化学性 能的影响.由于蛋黄蛋壳的结构在硅和碳层之间预留 了充足的空间,使硅在嵌锂膨胀的时候不破坏外层的 碳层,从而稳定材料的结构并得到稳定的SEI膜,在此 基础上,通过对碳包覆之后的纳米颗粒进行二次造粒, 在大颗粒的表面再包覆碳膜,最后刻蚀制备出类石榴 的结构[82],复合材料尺寸的增大减小了材料的比表面 积,提高了材料的稳定性,材料的1000周循环容量保 持率由74%提高到97%,如图5所示。(3)选用具有不同 柔性、界面性质的黏结剂,提高黏结作用^[86~88];最近, Choi等^[88]通过形成酯键使传统黏结剂聚丙烯酸PAA与 多聚轮烷环组分PR交联结合得到具有特殊结构的双 组分PR-PAA黏结剂,如图6所示,很大程度上提高了 硅负极在充放电过程中的稳定性. (4) 采用体积变化 相对缓和的非晶态硅材料,如多孔硅材料等^[89,90].

应用方面,日立Maxell宣布已成功将硅基负极材



图 5 具有蛋黄蛋壳的结构的硅碳复合锂离子电池负极材料^[81,82]. (a) 蛋黄蛋壳的结构合成示意图及TEM图; (b) 类石榴的结构合成示意图; (c) 硅纳米粒子、蛋黄蛋壳结构硅碳复合材料、类石榴结构硅碳复合材料的循环性能对比 (网络版彩图)

料应用于高能量密度的小型电池;日本GS汤浅公司则 已推出硅基负极材料锂电池,并成功应用在三菱汽车 上;特斯拉则宣称通过在人造石墨中加入10%的硅基 材料,已在其最新车型Model 3上采用硅碳复合材料作 为动力电池负极材料.

3.3 电解液

高安全性、高环境适应性是锂离子动力电池对 电解液的基本要求.随着电极材料的不断改善和更 新,对与之匹配的电解液的要求也越来越高.由于开 发新型电解液体系难度极大,碳酸酯类有机溶剂配伍 六氟磷酸锂盐的常规电解液体系在未来相当长一段 时间内依然是动力电池的主流选择.在此情形下,针 对不同用途的动力电池和不同特性的电极材料,优化 溶剂配比、开发功能电解液添加剂就显得尤为重要. 例如,通过调整溶剂配比含量和添加特殊锂盐可以改 善动力电池的高低温性能;加入防过充添加剂、阻燃 添加剂可以使电池在过充电、短路、高温、针刺和 热冲击等滥用条件下的安全性能得以大大提高;通过 提纯溶剂、加入正极成膜添加剂可以在一定程度上 满足高电压材料的充放电需求;通过加入SEI膜成膜 添加剂调控SEI膜的组成与结构,可以实现延长电池 寿命^[91]. 近年来,随着Kim等^[92]第一次成功地将丁二 腈(SN)作为电解液添加剂来提高石墨/LiCoO2电池的 热稳定性,以丁二腈(SN)和己二腈(ADN)^[93]等为代表 的二腈类添加剂因其与正极表面金属原子极强的络 合力并能很好地抑制电解液氧化分解和过渡金属溶 出的优点,已经成为学术界和工业界普遍认可的一类 高电压添加剂. 而以1,3-丙烷磺酸内酯(PS^[94]和1,3-丙 烯磺酸内酯(PES)^[95]等为代表的另一类高电压添加剂, 即正极成膜添加剂,则是通过在正极表面优先发生氧 化反应并在正极表面形成一层致密的钝化膜,从而达 到阻止电解液和正极活性物质接触、抑制电解液在 高电压下氧化分解的效果.目前,高低温功能电解液 的开发相对成熟,动力电池的环境适应性问题基本解 决,进一步提高电池的能量密度和安全性是电解液研 发的首要问题,中远期,锂离子动力电池电解液材料 的发展趋势将主要集中在新型溶剂与新型锂盐、离 子液体、添加剂等方面,凝胶电解质与固态电解质也 是未来发展的方向. 而以固态电解质为关键特征之一





图 6 SiMP负极PR-PAA黏结剂的应力释放机理^[88]. (a) 减 小提起物体用力的滑轮机理; (b) PR-PAA黏结剂用于缓解因 硅颗粒充放电过程中体积变化而产生应力的示意图; (c) 充 放电过程中PAA-SiMP电极破碎和生成SEI膜的示意图 (网 络版彩图)

的全固态电池在安全性、寿命、能量密度及系统集成技术等都具有潜在的优异特性,也是未来动力电池和储能电池领域发展的重要方向^[96].

3.4 隔膜

目前,商品化锂离子动力电池中使用的隔膜材料 主要是微孔的聚烯烃类薄膜,如聚乙烯(polyethylene, PE)、聚丙烯(polypropylene, PP)的单层或多层复合膜. 聚烯烃类隔膜材料由于其制造工艺成熟、化学稳定 性高、可加工性强等优点在一段时间内仍然是商品 化隔膜材料的主流,尤其是PE的热闭孔温度对抑制电 池中某些副反应的发生及阻止热失控具有重要意义. 发展基于聚烯烃(尤其是聚乙烯)隔膜的高性能改性隔 膜材料(如无机陶瓷改性隔膜、聚合物改性隔膜等), 进一步提高隔膜的安全特性和电化学特性仍将是隔 膜材料研发的重点^[18].最近,本课题组^[97]通过使用耐高温的聚酰亚胺做黏结剂将纳米Al₂O₃涂覆在商业PE隔膜单层表面将隔膜的热稳定性提高到了160℃.本课题组^[98]还在前期开发的SiO₂陶瓷隔膜的基础上,在其表面和孔径间原位聚合包覆上一层耐高温的聚多巴胺保护层,如图7所示,使隔膜在230℃高温下处理30 min,不但不收缩并且保持良好的机械性能,可以有效保障电池安全.l'Abee课题组^[99]以耐热性的聚醚酰亚胺树脂为基材,将其用NMP加热溶解后重新浇铸成膜,得到的聚醚酰亚胺隔膜,其热稳定性可达到220℃.随着锂离子电池在电动汽车等领域的应用,建立隔膜构造、隔膜孔径尺度与分布的有效调控方法,以及引入电化学活性基团等使聚烯烃隔膜多功能化,将是隔膜发展的重要方向.针对耐热聚合物隔膜等的研发及产业化工作也将得到大力推进.

综上所述, 锂离子动力电池关键材料的发展趋势 将如图8所示, 正极材料向高电压、高容量的趋势发 展; 负极则以发展硅碳复合材料为主, 通过发展新型 黏结剂和SEI膜调控技术使得硅碳复合负极材料真正 走向实际应用; 电解液近期内将以发展高电压电解液 和高环境适应性电解液材料为主, 中远期则将以固态 电解质材料为发展目标; 多种材料复合且结构可控的 隔膜材料将是锂离子动力电池隔膜的重点发展方向.

4 锂离子动力电池的关键技术和基础科学 问题

4.1 锂离子动力电池的关键技术

锂离子动力电池是一个复杂的系统,单一部件、 材料或组分的优化未必对电池整体性能的改善有突 出效果^[100].发展面向电动汽车的高比能量、低成本、 长寿命、安全性高的动力电池,需对锂离子动力电池 体系的关键技术予以重点关注,解决在最终应用过程 中影响性能的制约因素.

4.1.1 正极、负极材料等的选择及匹配技术

锂离子动力电池的寿命、安全性和成本等基本 性能很大程度上取决于其电极材料体系的选择和匹 配.因此如何选择高比能量、长寿命、高安全、低成 本的材料体系是当前锂离子动力电池的重要技术.

4.1.2 动力电池安全性

安全性是决定动力电池能否装车应用的先决条件.



图 7 包覆上耐高温聚多巴胺保护层的SiO₂陶瓷隔膜^[98]. (a) 隔膜结构及合成示意图; (b) 隔膜形貌表征; (c) 隔膜热收缩性能 对比(网络版彩图)



图8 锂离子动力电池关键材料技术现状及发展趋势总结(网络版彩图)

随着锂离子电池能量密度的逐步提升,电池安全性问题无疑将更加突出.导致锂离子电池安全性事故发生的根本原因是热失控,放热副反应释放大量的热及有机小分子气体,引起电池内部温度和压力的急剧上升; 而温度的急剧上升反过来又会呈指数性加速副反应, 产生更大量的热,使电池进入无法控制的热失控状态, 导致电池终发生爆炸或燃烧^[101,102].高比能的NCM和 NCA三元正极、锰基固熔体正极均较LFP材料的热稳 定性差,使人们在发展高能量密度动力电池的同时不 得不更加关注安全问题^[103].解决电池安全性问题至少 需要从两方面着手:(1)防止短路和过充,以降低电池 热失控的引发几率;(2)发展高灵敏性的热控制技术, 阻止电池热失控的发生^[104].

4.1.3 电池制造工艺

随着动力电池应用的不断加深,单体电池向着大型化、易于成组的方向发展.在这一过程中,单体电池的制造技术尤为重要.提高产品一致性,从而使电池成组后的安全性、寿命更高,使其制造成本更低将是未来锂离子电池制造工艺的发展方向.(1)开发生产设备高效自动化技术,研发高速连续合浆、涂布、辊切制片、卷绕/叠片等技术,可以降低生产成本;(2)开展自动测量及闭环控制技术研发,提高电池生产过程测量技术水平,实现全过程实时动态质量检测,实现工序内以及全线质量闭环控制,保证产品一致性、可靠性;(3)建立自动化物流技术开发,实现工序间物料自动转运,减少人工干预;(4)开展智能化生产控制技术研发,综合运用信息控制、通讯、多媒体等技术,开发有效的生产过程自动化控制及制造执行系统,最大程度地提高生产效率,降低人工成本.

4.2 锂离子动力电池的基础科学问题

4.2.1 研究电极反应过程、反应动力学、界面调 控等基础科学问题

目前,元素掺杂、包覆等方法被广泛应用于材料 改性,但究其原因往往"知其然不知其所以然",如LFP 可以通过异价锂位掺杂显著提高电子导电性,但其究 竟是晶格掺杂还是通过表面渗透还存在争议.另外, 一般认为LFP较低的电子导电性和离子扩散特性是导致倍率特性不佳的主要原因,但研究表明,锂离子在电极/电解液界面的传输也是影响LFP倍率特性的重要因素.通过改善界面的离子传输特性,可以获得更好的倍率特性.因此深入研究电极上的表面电化学反应的机理,尤其是关于SEI膜的形成、性质以及电极与电解液的相互作用等,可以明确材料的结构演化机制和性能改善策略,为材料及电池性能的改善提供理论指导^[6].

4.2.2 发展电极表界面的原位表征方法

锂离子电池电极材料的性能主要取决于其组成 及结构.通过原位表征技术系统研究材料的组成-结 构-性能间构效关系对深入了解电极材料的反应机理, 优化材料组成与结构以提高其性能及指导高性能新 材料开发与应用均有十分重要意义^[105,106].例如,原位 Raman光谱可以通过晶格(如金属-氧配位结构)振动实 时检测材料的结构变化,为找寻材料结构劣化原因提 供帮助^[107-109].同步辐射技术不仅可通过研究电极材 料中原子周围化学环境,获取电极材料中组成元素的 氧化态、局域结构、近邻配位原子等信息,还可原位 获得电池充放电过程电极材料的结构演化、过渡金 属离子氧化态以及局域结构变化等信息,精确揭示电 池反应机理^[110,111];固体核磁共振谱(NMR)则可提供固 态材料的局域结构信息,得到离子扩散相关的动力学 信息^[112,113].

5 结论

锂离子动力电池是目前最具实用价值的动力电 池,近几年在产业化方面发展迅速,有力地支撑了电动 汽车产业的发展.然而,锂离子动力电池仍然存在许 多有待解决的应用问题,特别是续航能力、安全性、 环境适应性和成本,需要在动力电池基础材料、电池 制造和系统技术全产业链上同时进行研究.可以预期 相关技术将在近年内取得长足进步并实现规模应用. 随着电动汽车的快速发展,锂离子动力电池将迎来爆 发增长的黄金期.

参考文献

1 http://news.xinhuanet.com/2014-05/24/c_1110843312.htm

- 2 Winter M, Brodd RJ. Chem Rev, 2004, 104: 4245-4270
- 3 Tarascon JM, Armand M. Nature, 2001, 414: 359-367
- 4 Whittingham MS. Chem Rev, 2004, 104: 4271-4302
- 5 Armand M, Tarascon JM. Nature, 2008, 451: 652-657
- 6 李泓. 储能科学与技术, 2015, 4: 306-318
- 7 艾新平,杨汉西.中国科学:化学, 2014, 44: 1150-1158; Ai XP, Yang HS. Sci Sin Chim, 2014, 44: 1150-1158
- 8 肖成伟, 汪继强. 科技导报, 2016, 34: 74-83
- 9 墨柯. 新材料产业, 2016, 9: 10-17
- 10 http://libattery.ofweek.com/2017-08/ART-36001-8420-30159603.html
- 11 赛喜雅勒图, 胡华胜, 夏永高, 肖锋, 刘兆平. 科学通报, 2013, 58: 3350-3356
- 12 Jeong M, Lee MJ, Cho J, Lee S. Adv Energy Mater, 2015, 5: 1500440
- 13 Chung SY, Bloking JT, Chiang YM. Nat Mater, 2002, 1: 123-128
- 14 Kang B, Ceder G. Nature, 2009, 458: 190-193
- 15 Wang Y, He P, Zhou H. Energy Environ Sci, 2011, 4: 805-817
- 16 Kobayashi G, Nishimura S, Park MS, Kanno R, Yashima M, Ida T, Yamada A. Adv Funct Mater, 2009, 19: 395-403
- 17 Zaghib K, Goodenough JB, Mauger A, Julien C. J Power Sources, 2009, 194: 1021-1023
- 18 张鹏, 石川, 杨娉婷, 陈丽肖, 赵金保. 科学通报, 2013, 58: 3124-3131
- 19 Thackeray MM, Wolverton C, Isaacs ED. Energy Environ Sci, 2012, 5: 7854–7863
- 20 Li W, Song B, Manthiram A. Chem Soc Rev, 2017, 46: 3006-3059
- 21 王静,吴比赫,林伟庆,赵金保. 厦门大学学报(自然科学版), 2014, 54: 630-642
- 22 Wang J, Lin W, Wu B, Zhao J. J Mater Chem A, 2014, 2: 16434–16442
- 23 Wang J, Yao S, Lin W, Wu B, He X, Li J, Zhao J. J Power Sources, 2015, 280: 114-124
- 24 Chong J, Xun S, Song X, Liu G, Battaglia VS. Nano Energy, 2013, 2: 283-293
- 25 Gabrielli G, Axmann P, Diemant T, Behm RJ, Wohlfahrt-Mehrens M. ChemSusChem, 2016, 9: 1670–1679
- 26 Li SR, Chen CH, Dahn JR. J Electrochem Soc, 2013, 160: A2166-A2175
- 27 Kiziltas-Yavuz N, Bhaskar A, Dixon D, Yavuz M, Nikolowski K, Lu L, Eichel RA, Ehrenberg H. J Power Sources, 2014, 267: 533-541
- 28 Kim JH, Pieczonka NPW, Lu P, Liu Z, Qiao R, Yang W, Tessema MM, Sun YK, Powell BR. Adv Mater Interf, 2015, 2: 1500109
- 29 Choi NS, Han JG, Ha SY, Park I, Back CK. RSC Adv, 2015, 5: 2732–2748
- 30 Qian J, Henderson WA, Xu W, Bhattacharya P, Engelhard M, Borodin O, Zhang JG. Nat Commun, 2015, 6: 6362
- 31 Wang J, Yamada Y, Sodeyama K, Chiang CH, Tateyama Y, Yamada A. Nat Commun, 2016, 7: 12032
- 32 Leitner KW, Wolf H, Garsuch A, Chesneau F, Schulz-Dobrick M. J Power Sources, 2013, 244: 548–551
- 33 Shi J, Xia Y, Yuan Z, Hu H, Li X, Jiang H, Zhang H, Liu Z. J Mater Chem A, 2015, 3: 7006–7013
- 34 Zhao J, Zhang J, Hu P, Ma J, Wang X, Yue L, Xu G, Qin B, Liu Z, Zhou X, Cui G. Electrochim Acta, 2016, 188: 23–30
- 35 Cai Z, Liu Y, Liu S, Li L, Zhang Y. Energy Environ Sci, 2012, 5: 5690-5693
- 36 Wang S, Yang J, Wu X, Li Y, Gong Z, Wen W, Lin M, Yang J, Yang Y. J Power Sources, 2014, 245: 570–578
- 37 Kawai H, Nagata M, Kageyama H, Tukamoto H, West AR. Electrochim Acta, 1999, 45: 315–327
- 38 Huang X, Lin M, Tong Q, Li X, Ruan Y, Yang Y. J Power Sources, 2012, 202: 352–356
- 39 Li HH, Jin J, Wei JP, Zhou Z, Yan J. Electrochem Commun, 2009, 11: 95–98
- 40 Dimesso L, Spanheimer C, Jaegermann W. Mater Res Bull, 2013, 48: 559-565
- 41 Lin YC, Wen B, Wiaderek KM, Sallis S, Liu H, Lapidus SH, Borkiewicz OJ, Quackenbush NF, Chernova NA, Karki K, Omenya F, Chupas PJ, Piper LFJ, Whittingham MS, Chapman KW, Ong SP. *Chem Mater*, 2016, 28: 1794–1805
- 42 张昌春, 王启岁. 材料导报, 2014, 28: 216-221
- 43 Tarascon JM. Philos Trans R Soc A, 2010, 368: 3227-3241
- 44 陈鹏, 肖冠, 廖世军. 化工进展, 2016, 35: 166-174
- 45 李想, 葛武杰, 王昊, 瞿美臻. 无机材料学报, 2017, 32: 113-121
- 46 Cho DH, Jo CH, Cho W, Kim YJ, Yashiro H, Sun YK, Myung ST. J Electrochem Soc, 2014, 161: A920–A926
- 47 Pieczonka NPW, Liu Z, Lu P, Olson KL, Moote J, Powell BR, Kim JH. J Phys Chem C, 2013, 117: 15947–15957
- 48 Song B, Li W, Oh SM, Manthiram A. ACS Appl Mater Interf, 2017, 9: 9718–9725
- 49 Park MH, Noh M, Lee S, Ko M, Chae S, Sim S, Choi S, Kim H, Nam H, Park S, Cho J. Nano Lett, 2014, 14: 4083–4089
- 50 Chae BJ, Yim T. J Power Sources, 2017, 360: 480-487

- 51 Huang Z, Gao J, He X, Li J, Jiang C. J Power Sources, 2012, 202: 284–290
- 52 杜柯,黄金龙,胡国荣,彭忠东,曹燕冰,谭潮溥,王伟刚.无机化学学报,2013,29:1031-1036
- 53 Sun YK, Myung ST, Park BC, Prakash J, Belharouak I, Amine K. Nat Mater, 2009, 8: 320-324
- 54 Lee JH, Yoon CS, Hwang JY, Kim SJ, Maglia F, Lamp P, Myung ST, Sun YK. Energy Environ Sci, 2016, 9: 2152–2158
- 55 Kim UH, Lee EJ, Yoon CS, Myung ST, Sun YK. Adv Energy Mater, 2016, 6: 1601417
- 56 Xu K. Chem Rev, 2014, 114: 11503–11618
- 57 Haregewoin AM, Wotango AS, Hwang BJ. Energy Environ Sci, 2016, 9: 1955–1988
- 58 Xia J, Dahn JR. J Power Sources, 2016, 324: 704-711
- 59 Johnson CS, Li N, Lefief C, Thackeray MM. Electrochem Commun, 2007, 9: 787-795
- 60 Gao J, Manthiram A. J Power Sources, 2009, 191: 644-647
- 61 陆浩, 刘柏男, 褚赓, 郑杰允, 罗飞, 邱新平, 李辉, 刘芳, 冯苏宁, 陈卫, 李泓, 陈立泉. 储能科学与技术, 2016, 5: 109-119
- 62 Goward GR, Taylor NJ, Souza DCS, Nazar LF. J Alloys Compd, 2001, 329: 82-91
- 63 陈丁琼,杨阳,李秋丽,赵金保. 电化学, 2016, 22: 489-498
- 64 Goldman JL, Long BR, Gewirth AA, Nuzzo RG. Adv Funct Mater, 2011, 21: 2412–2422
- 65 Liu XH, Zhong L, Huang S, Mao SX, Zhu T, Huang JY. ACS Nano, 2012, 6: 1522–1531
- 66 Ryu I, Choi JW, Cui Y, Nix WD. J Mech Phys Solids, 2011, 59: 1717–1730
- 67 Li H, Huang XJ, Chen LQ. Solid State Ion, 2000, 135: 181-191
- 68 Ding X, Liu XX, Huang Y, Zhang X, Zhao Q, Xiang X, Li G, He P, Wen Z, Li J, Huang Y. Nano Energy, 2016, 27: 647–657
- 69 Li Y, Yan K, Lee HW, Lu Z, Liu N, Cui Y. Nat Energy, 2016, 1: 15029
- 70 Ko M, Chae S, Ma J, Kim N, Lee HW, Cui Y, Cho J. Nat Energy, 2016, 1: 16113
- 71 Ge M, Rong J, Fang X, Zhou C. Nano Lett, 2012, 12: 2318–2323
- 72 Bogart TD, Oka D, Lu X, Gu M, Wang C, Korgel BA. ACS Nano, 2014, 8: 915-922
- 73 Yoo JK, Kim J, Jung YS, Kang K. Adv Mater, 2012, 24: 5452-5456
- 74 Wu H, Chan G, Choi JW, Ryu I, Yao Y, McDowell MT, Lee SW, Jackson A, Yang Y, Hu L, Cui Y. Nat Nanotech, 2012, 7: 310–315
- 75 He Y, Yu X, Wang Y, Li H, Huang X. Adv Mater, 2011, 23: 4938–4941
- 76 Li B, Yao F, Bae JJ, Chang J, Zamfir MR, Le DT, Pham DT, Yue H, Lee YH. Sci Rep, 2015, 5: 7659
- 77 Ryu J, Hong D, Choi S, Park S. ACS Nano, 2016, 10: 2843–2851
- 78 Ng SH, Wang J, Wexler D, Konstantinov K, Guo ZP, Liu HK. Angew Chem Int Ed, 2006, 45: 6896-6899
- 79 Feng X, Yang J, Bie Y, Wang J, Nuli Y, Lu W. Nanoscale, 2014, 6: 12532-12539
- 80 Chen D, Liao W, Yang Y, Zhao J. J Power Sources, 2016, 315: 236-241
- 81 Liu N, Wu H, McDowell MT, Yao Y, Wang C, Cui Y. Nano Lett, 2012, 12: 3315-3321
- 82 Liu N, Lu Z, Zhao J, McDowell MT, Lee HW, Zhao W, Cui Y. Nat Nanotech, 2014, 9: 187-192
- 83 Polat DB, Keles O, Amine K. J Power Sources, 2014, 270: 238-247
- 84 Polat DB, Levent Eryılmaz O, Chen Z, Keles O, Amine K. Nano Energ, 2015, 13: 781–789
- 85 Loka C, Yu HT, Lee KS, Cho JS. J Power Sources, 2013, 244: 259-265
- 86 Kovalenko I, Zdyrko B, Magasinski A, Hertzberg B, Milicev Z, Burtovyy R, Luzinov I, Yushin G. Science, 2011, 334: 75–79
- 87 Liu J, Zhang Q, Zhang T, Li JT, Huang L, Sun SG. Adv Funct Mater, 2015, 25: 3599–3605
- 88 Choi S, Kwon TW, Coskun A, Choi JW. Science, 2017, 357: 279-283
- 89 Kim H, Han B, Choo J, Cho J. Angew Chem Int Ed, 2008, 47: 10151-10154
- 90 Yu Y, Gu L, Zhu C, Tsukimoto S, van Aken PA, Maier J. Adv Mater, 2010, 22: 2247–2250
- 91 李放放,陈仕谋.储能科学与技术,2016,5:436-442
- 92 Kim YS, Kim TH, Lee H, Song HK. Energy Environ Sci, 2011, 4: 4038-4045
- 93 Duncan H, Salem N, Abu-Lebdeh Y. J Electrochem Soc, 2013, 160: A838-A848
- 94 Xu M, Li W, Lucht BL. J Power Sources, 2009, 193: 804-809
- 95 Li B, Wang Y, Rong H, Wang Y, Liu J, Xing L, Xu M, Li W. J Mater Chem A, 2013, 1: 12954
- 96 许晓雄, 邱志军, 官亦标, 黄祯, 金翼. 储能科学与技术, 2013, 2: 331-341
- 97 Shi C, Dai J, Shen X, Peng L, Li C, Wang X, Zhang P, Zhao J. J Membrane Sci, 2016, 517: 91–99
- 98 Dai J, Shi C, Li C, Shen X, Peng L, Wu D, Sun D, Zhang P, Zhao J. Energy Environ Sci, 2016, 9: 3252–3261
- 99 l'Abee R, DaRosa F, Armstrong MJ, Hantel MM, Mourzagh D. J Power Sources, 2017, 345: 202–211
- 100 黄学杰. 科技导报, 2016, 334: 28-31

- 101 Balakrishnan PG, Ramesh R, Prem Kumar T. J Power Sources, 2006, 155: 401-414
- 102 吴凯,张耀,曾毓群,杨军.化学进展,2011,23:401-409
- 103 谢潇怡, 王莉, 何向明, 张明轩, 李建军. 储能科学与技术, 2017, 6: 43-51
- 104 夏兰,李素丽,艾新平,杨汉西.化学进展,2011,23:328-335
- 105 李文俊,郑杰允,谷林,李泓. 电化学, 2015, 21: 99-114
- 106 Lu J, Wu T, Amine K. Nat Energy, 2017, 2: 17011
- 107 Stancovski V, Badilescu S. J Appl Electrochem, 2014, 44: 23-43
- 108 Huang JX, Li B, Liu B, Liu BJ, Zhao JB, Ren B. J Power Sources, 2016, 310: 85-90
- 109 Yamanaka T, Nakagawa H, Tsubouchi S, Domi Y, Doi T, Abe T, Ogumi Z. ChemSusChem, 2017, 10: 855-861
- 110 Nam KW, Bak SM, Hu E, Yu X, Zhou Y, Wang X, Wu L, Zhu Y, Chung KY, Yang XQ. Adv Funct Mater, 2013, 23: 1047–1063
- 111 Lv D, Bai J, Zhang P, Wu S, Li Y, Wen W, Jiang Z, Mi J, Zhu Z, Yang Y. Chem Mater, 2013, 25: 2014–2020
- 112 Bhattacharyya R, Key B, Chen H, Best AS, Hollenkamp AF, Grey CP. Nat Mater, 2010, 9: 504–510
- Peng C, Ning GH, Su J, Zhong G, Tang W, Tian B, Su C, Yu D, Zu L, Yang J, Ng MF, Hu YS, Yang Y, Armand M, Loh KP. *Nat Energy*, 2017, 2: 17074

Development trends of lithium ion batteries and their key materials for electric vehicles

Bo Liu^{1,2}, Peng Zhang^{2,3}, Jinbao Zhao^{1,2,3,4*}

¹ College of Chemistry and Chemical Engineering, Xiamen University, Xiamen 361005, China

² State-Province Joint Engineering Laboratory of Power Source Technology, Xiamen University, Xiamen 361005, China

³ College of Energy, Xiamen University, Xiamen 361102, China

⁴ State Key Laboratory of Physical Chemistry of Solid Surfaces, Xiamen University, Xiamen 361005, China

*Corresponding author (email: jbzhao@xmu.edu.cn)

Abstract: Further improving the energy density of batteries is the development theme and trend of lithium ion batteries for vehicle, and key materials lay the foundation for better batteries. This review covers scientific challenges and development trends for Li-ion batteries and their key materials, such as cathode, anode, electrolytes and separator. Developing novel cathode materials with high voltage and high capacity has become the main approach to increase the specific energy of lithium ion batteries. The anode materials will continuously develop towards low cost, high specific energy and high safety, and it becomes a consensus that silicon-based composites are very promising anode materials for boosting the energy density of lithium-ion batteries. In addition, this review analyzes the key technologies of lithium ion batteries, such as the materials selection and matching, battery safety and battery manufacturing process, and puts forward the fundamental scientific problems should be concerned in the study of lithium ion battery.

Keywords: lithium ion battery, key materials, key technologies, fundamental scientific problems

doi: 10.1360/N032017-00052