



# 高安全性和可靠性 先进电池材料研究进展

吴 锋

北京理工大学

2016年11月 北京

电动汽车已逐渐进入了人们的生活，在北京、上海、深圳等城市的街道上放眼望去，总能看到各式各样的电动汽车，一些停车场也都出现了充电桩和正在充电的电动汽车。不限号、摇号得率高已成为北京、上海等地购买电动汽车的诱惑。经历了几起几落、几落几起的电动汽车，由于电池技术的进步，在全球迎来了前所未有的发展。

一时间，新型电池成为人们关注的话题和金融投资界青睐的对象，也不乏被人炒作，引起各界的躁动。



随着人们对电动汽车续驶里程等要求的不断提高，目前几乎把所有压力和希望都放在了动力电池上，一方面突显了电池的重要，一方面一些产业化指标也有待斟酌。

在新颁布的国家规划中**均将提升电池能量密度作为关键指标：**

《节能与新能源汽车国家规划（2012—2020）》

**2020年：**

- ①动力电池模块的质量密度达到**300Wh/kg**以上；
- ② 成本降至1.5元/瓦时以下。

《中国制造2025》

- ① **2020年**：单体电池的能量密度达到**300Wh/kg**。
- ② **2025年**达到**400Wh/kg**。
- ③ **2030年**达到**500Wh/kg**。

“十三五”新能源汽车重点  
专项  
(2016-2020)

- ①产业化的锂离子电池的能量密度达到**300 Wh/kg**以上，成本降至0.8元/Wh以下。
- ②新体系电池的能量密度达到**500 Wh/kg**以上。

# 我国动力电池的发展一波三折



北京理工大学  
BEIJING INSTITUTE OF TECHNOLOGY

2015年，我国有9个车型进入全球销量前20位。

2015年以来，得益于电动汽车的高速增长，我国动力电池生产企业产品供不应求。而产能的扩大，也带来了成本的下降，动力电池企业盈利情况得到好转。2014年我国动力电池产量和销售量约占全球1/3。2015年，比亚迪、CATL、国轩、力神等8家企业跻身全球动力电池出货量前十五强；我国锂电行业关键材料已基本实现国产化。

伴随着电池企业扩大产能，竞争的加剧也将带来电池价格的下降，企业盈利的难度也将加大；今后面临的问题是如何避免低水平重复建设、全面提高电池生产与系统集成及控制的能力。

2016年，“骗补”之事，沸沸扬扬，工信部组织调查，财政部暂停补贴的发放，整车厂欠账电池厂，电池厂欠账材料厂……整个产业链进入一个恶性循环中，许多刚刚开始盈利的电池企业变成了债主，又陷入了“杨白劳逼死黄世仁”的险境！



# 背景需求

在追求锂二次电池**高比能**的同时，也带来潜在的**化学不稳定性**，电池的安全可靠性成为国际关注的热点和难题。



手机电池爆炸



笔记本电脑电池燃爆



电动汽车燃烧爆炸事故



空运中锂离子电池燃烧事故



电池穿刺测试燃爆视频

2016年1月-8月北京、深圳、上海、珠海、南京等地先后发生了**14起**纯电动和混合动力客车的燃烧事故。

2016年8月，三星Note 7开售，之后不断爆出电池起火事故，已受到国际航空公司的密切关注与限制，目前已大批量召回。



电动客车燃烧



爆炸后的三星Note 7



Note 7 充电爆炸而导致汽车焚毁

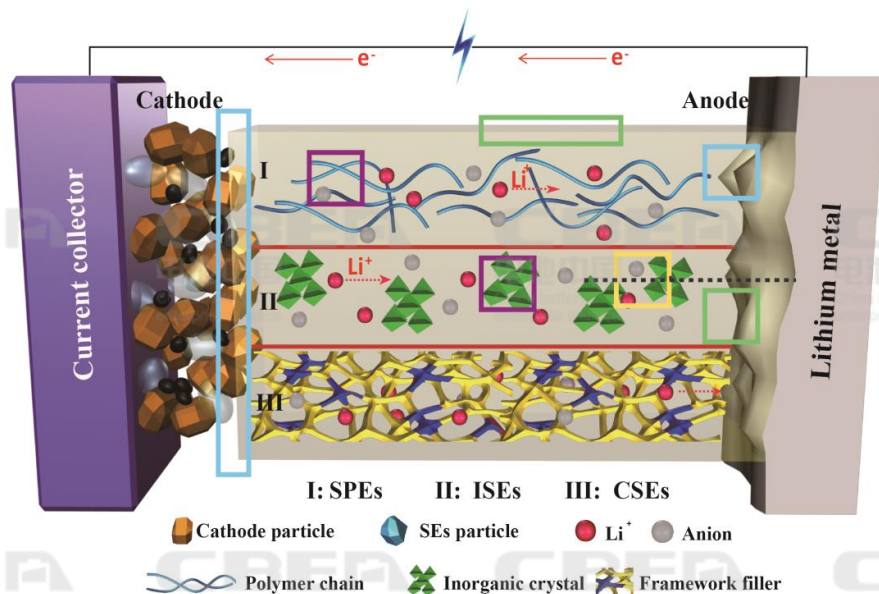
# 研究思路

**从调节和切断电极反应等基元步骤和关键材料入手，提高单体电池的安全性；通过探究电池的安全阈值边界，提高电池系统安全性。**





# 安全可靠电解质材料研究



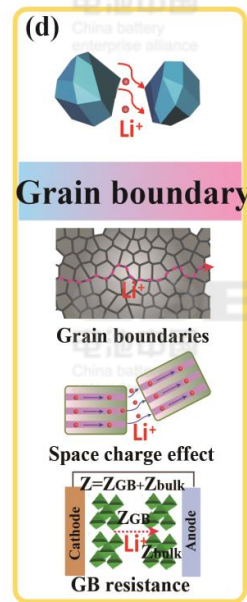
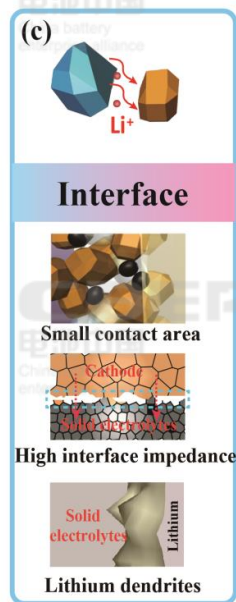
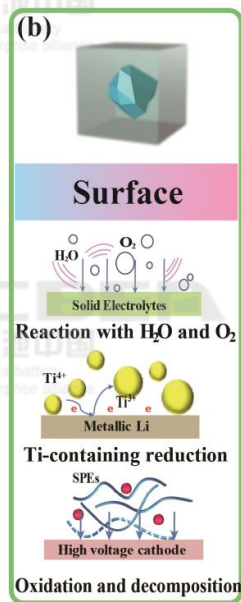
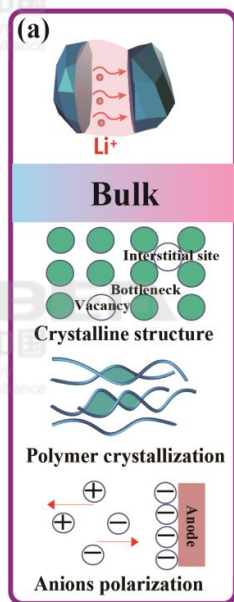
研究  
难点

导电性问题

安全性问题

稳定性问题

界面问题





# 安全可靠型电解质材料研究

- 围绕改善电池安全性、增强电化学性能和实现柔性化；
- 重点开展材料体相、表面、界面及晶界四个方面的研究；
- 柔性化技术与电池新体系固态电解质材料的研究探索。

*Mater. Horiz.*, 2016, DOI: 10.1039/c6mh00218h





# 安全可靠型电解质材料研究

## 热失控反应

## 碳酸酯类溶剂

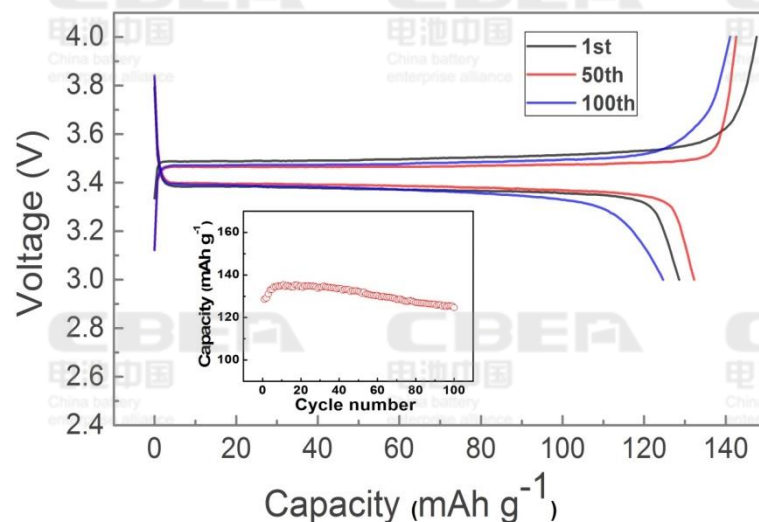
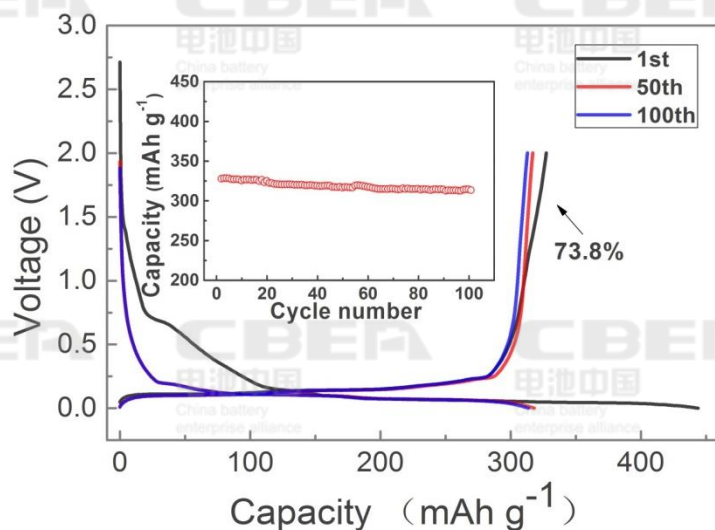
温度范围/°C	化学反应	热量/Jg <sup>-1</sup>	说明
110~150	$\text{Li}_x\text{C}_6$ +电解质	350	钝化膜破裂
130~180	PE隔膜熔化	-190	吸热
180~500	$\text{Li}_{0.3}\text{NiO}_2$ 与电解质的分解	600	释氧温度 $T \approx 200^\circ\text{C}$
220~500	$\text{Li}_{0.45}\text{CoO}_2$ 与电解质的分解	450	释氧温度 $T \approx 230^\circ\text{C}$
150~300	$\text{Li}_{0.1}\text{MnO}_4$ 与电解质的分解	450	释氧温度 $T \approx 300^\circ\text{C}$
130~220	溶剂与 $\text{LiPF}_6$	250	能量较低
240~350	$\text{Li}_x\text{C}_6$ 与PVdF	1500	剧烈的链增长
660	铝的熔化	-395	吸热

电池发生安全事故主要是由**热失控反应**引起的，其中一系列电解液参与的热分解反应导致电池最终燃爆。**提高电池安全性首先从电解质材料入手**，通过在电解质中加入**阻燃添加剂**，引入**离子液体**，采用**固态电解质**这三个技术手段调节和切断电池的热失控反应。



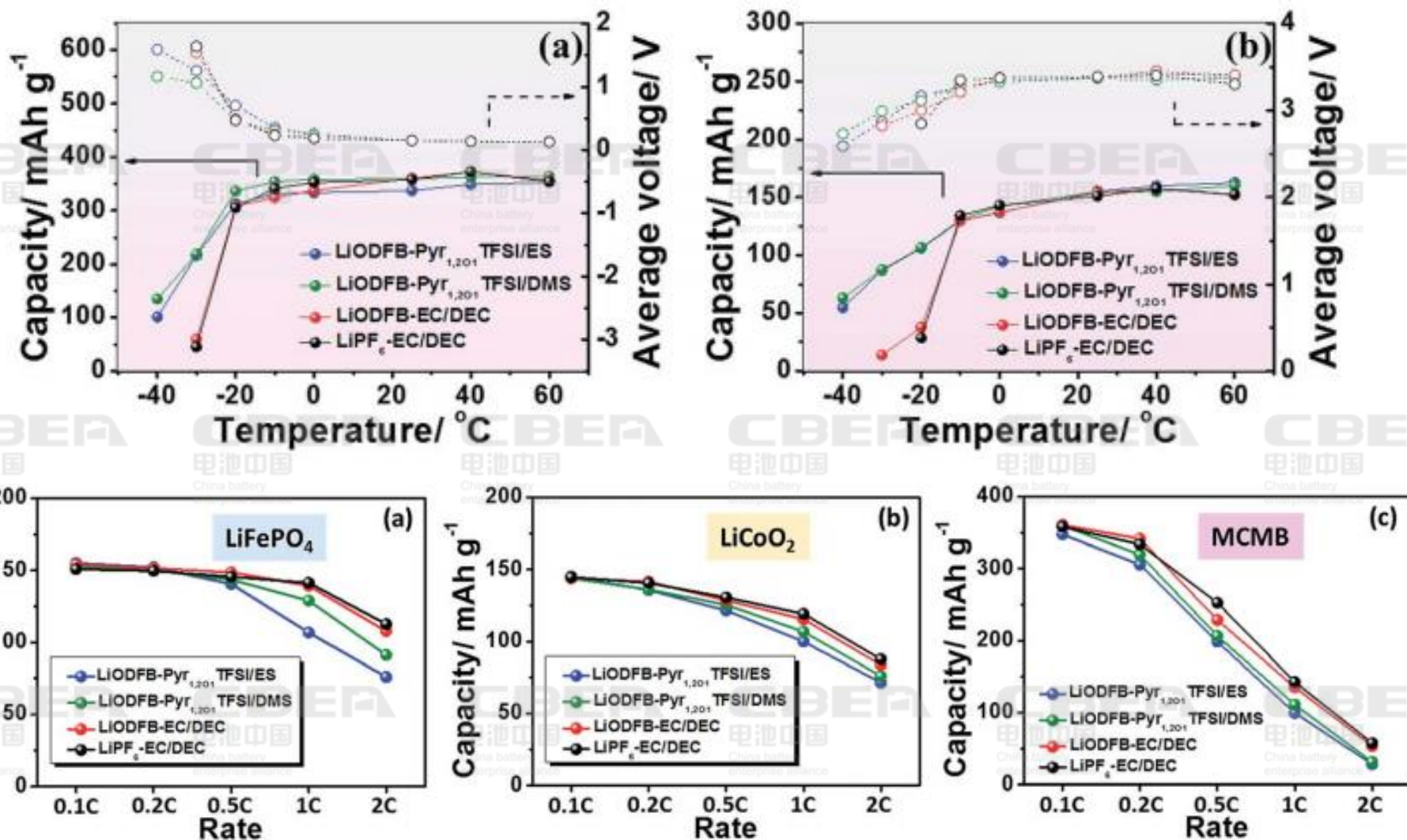
# 安全可靠型电解质材料研究进展

通过在电解质中加入**阻燃添加剂**，研制出电化学窗口宽达**4.8V**的**不燃电解液**，可以大幅减少失控后释放的能量总量，即使面对正极材料高温下析出的活性氧，其被氧化的速度和放热速度也明显减缓；该电解质与正、负极兼容性良好，电池通过了针刺、挤压、过充等安全性测试，表现出良好的安全特性。





# 安全可靠型电解质材料研究进展



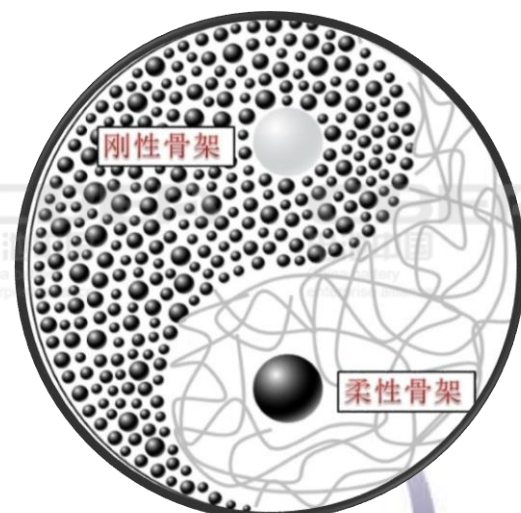
加入亚硫酸酯添加剂的电解质体系展现出更好的宽温带性能，可使锂离子电池在-40 °C to 60 °C温度范围内使用，显著提高了电池的温度适应性和可靠性。



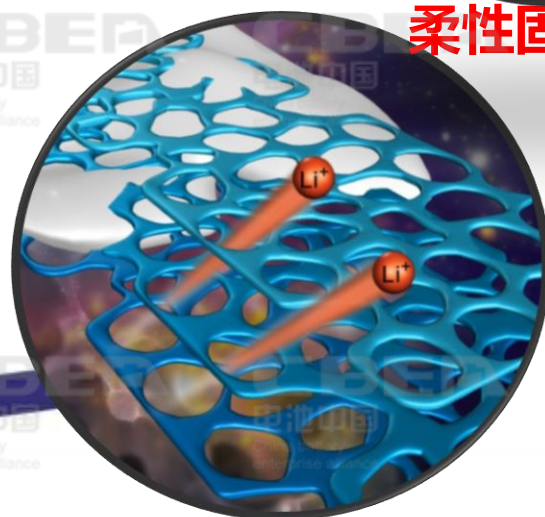
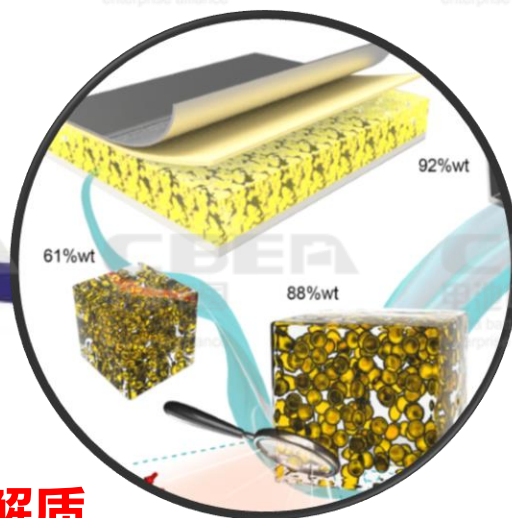
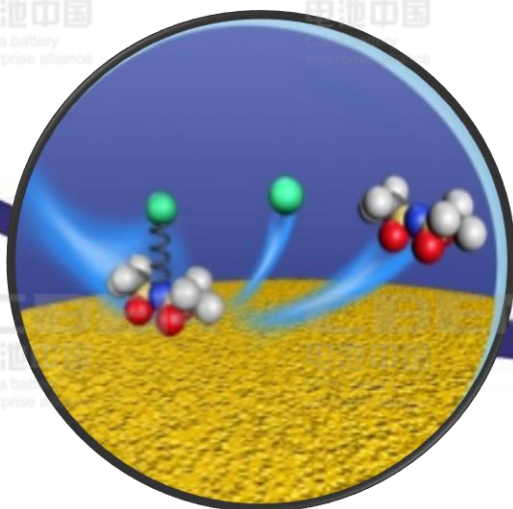


# 安全可靠型电解质材料研究进展

采用不可燃的无机骨架将离子液体固态化



柔性固态化电解质



有机修饰的Si基离子凝胶电解质

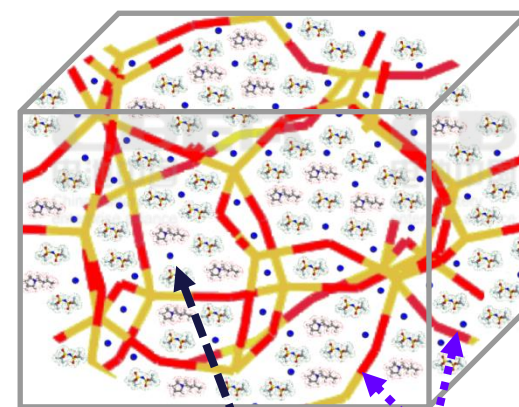
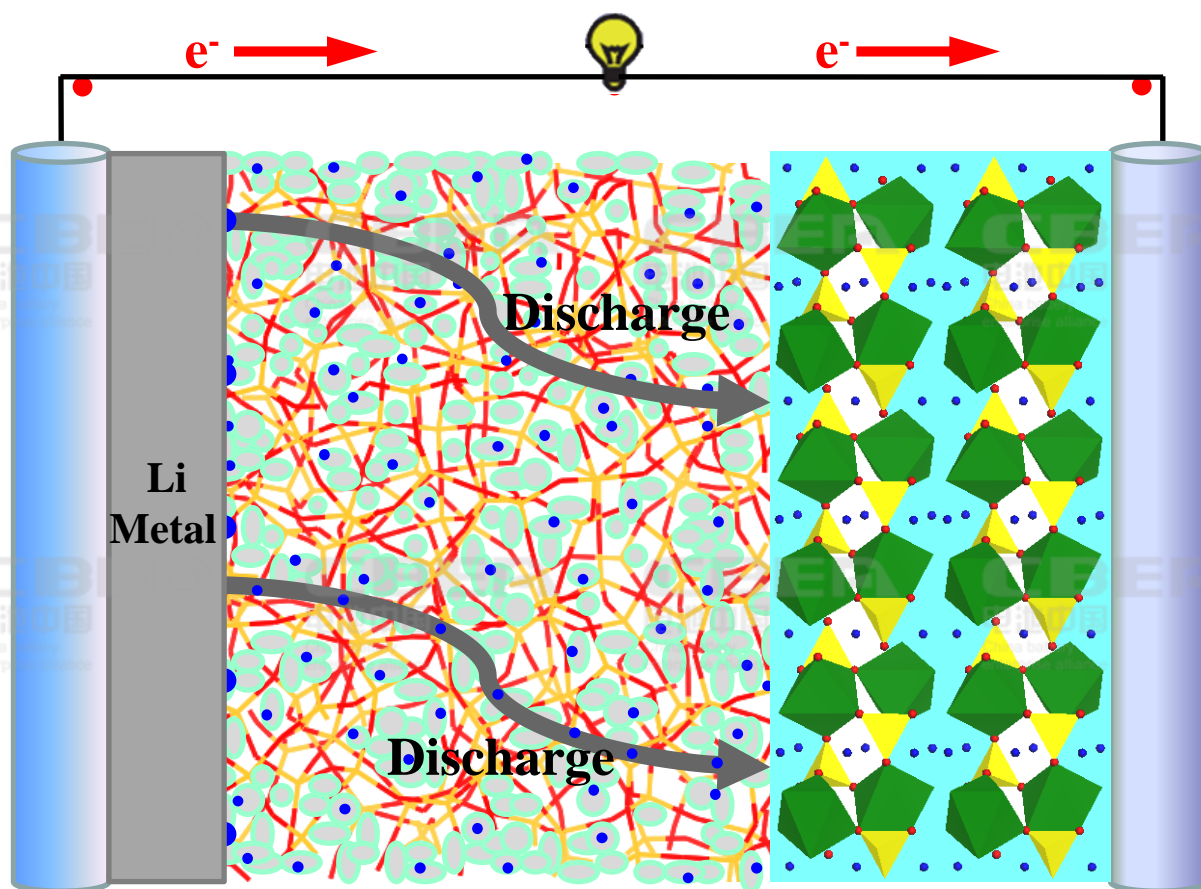
长寿命高倍率固态化电解质

自适应纳米交联基固态化电解质

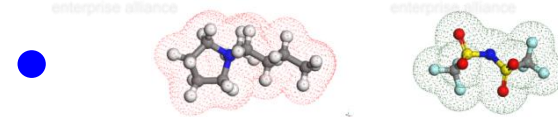


# 安全可靠型电解质材料研究进展

采用原位自组装技术制备出介孔 $\text{SiO}_2$ 复合离子液体的固态化复合电解质。该复合电解质具有高的离子电导率( $10^{-3} \text{ S/cm}$ )。



Average pore size  $D=7\text{nm}$   $\text{SiO}_2$  walls



Li Cation BMP Cation TFSI Anion

*Adv. Mater.*, 2011, 23, 5081.

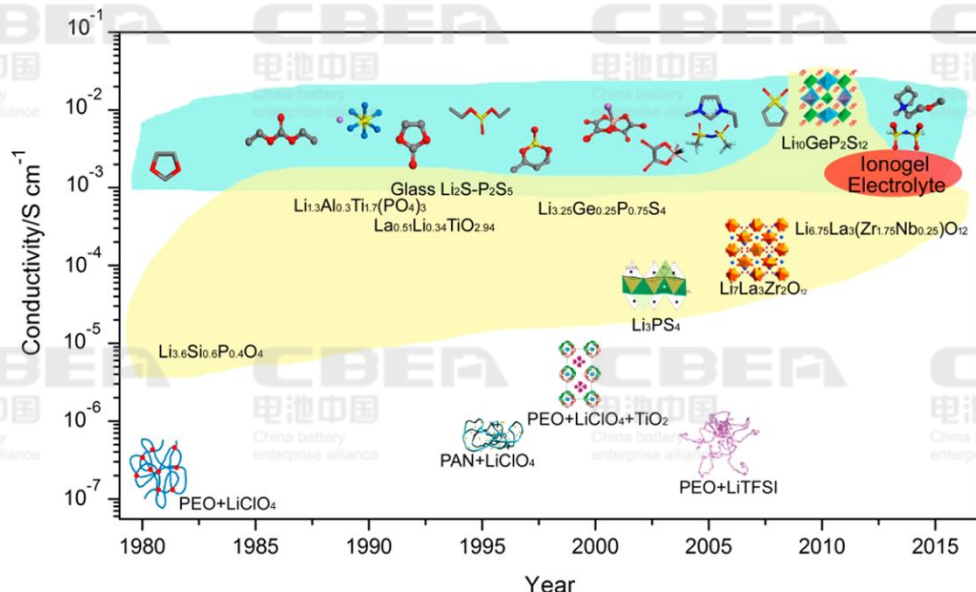
Li Anode  $\text{Li}^+$  conducting solid-state electrolyte  $\text{LiFePO}_4$  Cathode





# 安全可靠电解质材料研究进展

研制出**新型纳米交联基固态电解质**，其同时具有**高室温电导率**，**宽电化学窗口**和**不可燃性**。



■ 既具有**固态**的外形，又具有**液态**的离子传导性，电导率大于 **$10^{-3} \text{ S cm}^{-1}$** ，可满足电池应用的要求。

■ 具有**自适应**的特性，随着离子液体离子尺寸的增加，电解质内部离子传输的平均孔径逐渐增大，具有**自我调节孔径尺寸**的功能。

Sample	Sample compositions (in relative molar ratios)				ILE composition	$\sigma(\text{Sm/cm}^{-1})$	Ea(eV)	Characteristic
	TBT	TEOS	HCOOH	ILE				
TiSE-1	1	0	8.7	1.25	0.6M LiTFSI/[Py13][TFSI]	2.93	0.12	opaque
TiSE-2	1	0	8.7	1.25	1.0M LiTFSI/[Py13][TFSI]	2.52	0.15	opaque
TiSE-3	1	0	8.7	1.25	1.0M LiTFSI/[Py14][TFSI]	2.26	0.16	opaque
TiSE-4	1	0	8.7	1.25	1.0M LiTFSI/[PP13][TFSI]	1.41	0.19	opaque
TiSE-5	1	0	8.7	1.25	1.0M LiTFSI/[PP14][TFSI]	0.96	0.21	opaque
SiSE-6	0	1	8.7	1.5	1.0M LiTFSI/[BMI][TFSI]	3.13	0.22	transparent
SiSE-7	0	1	8.7	1.5	0.6M LiTFSI/[Py14][TFSI]	1.20	0.24	transparent

# 安全可靠电解质材料研究进展



北京理工大学  
BEIJING INSTITUTE OF TECHNOLOGY

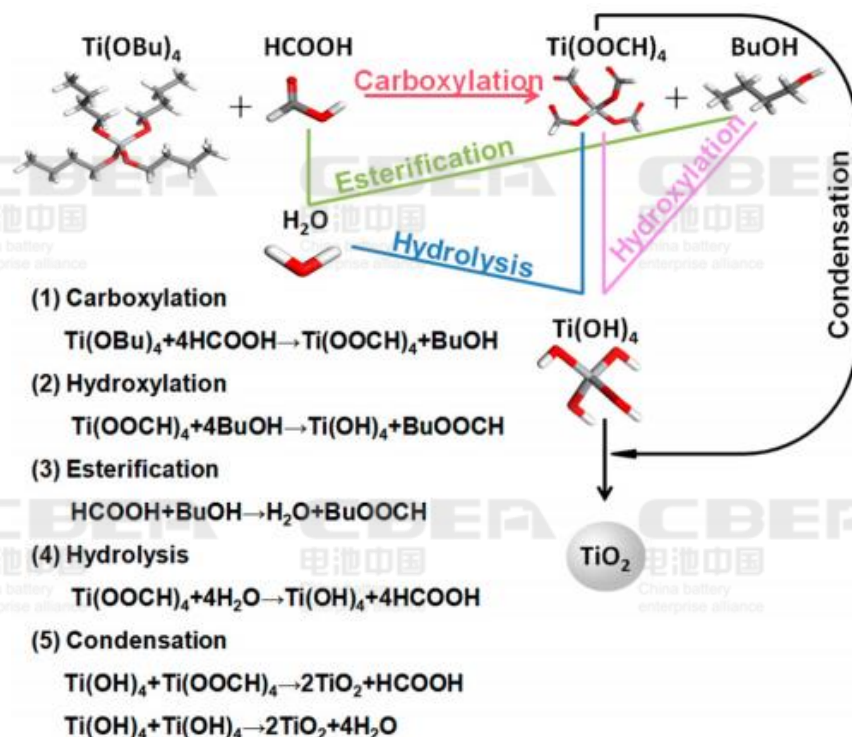
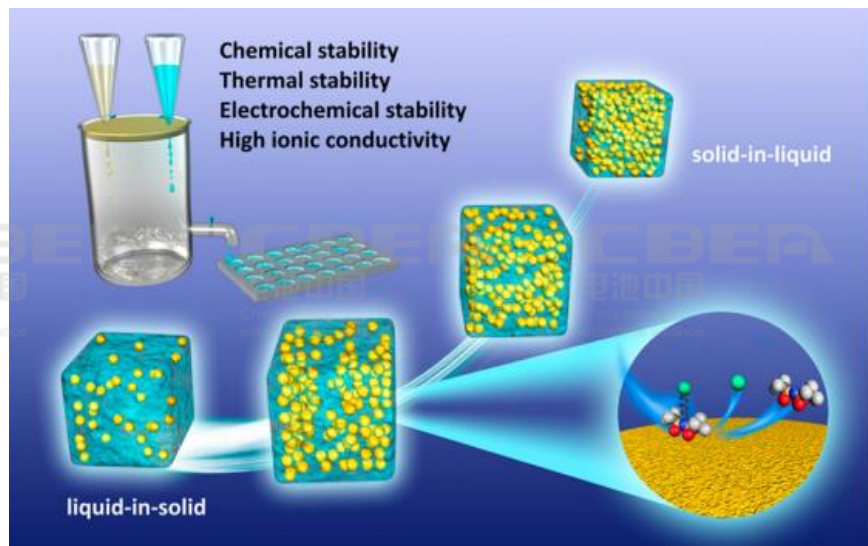
将离子液体固定在无机骨架中，形成离子凝胶固态电解质，将其原位覆盖在电极表面，所制备的锂离子电池，具有良好的电化学相容性。



Solid-in liquid

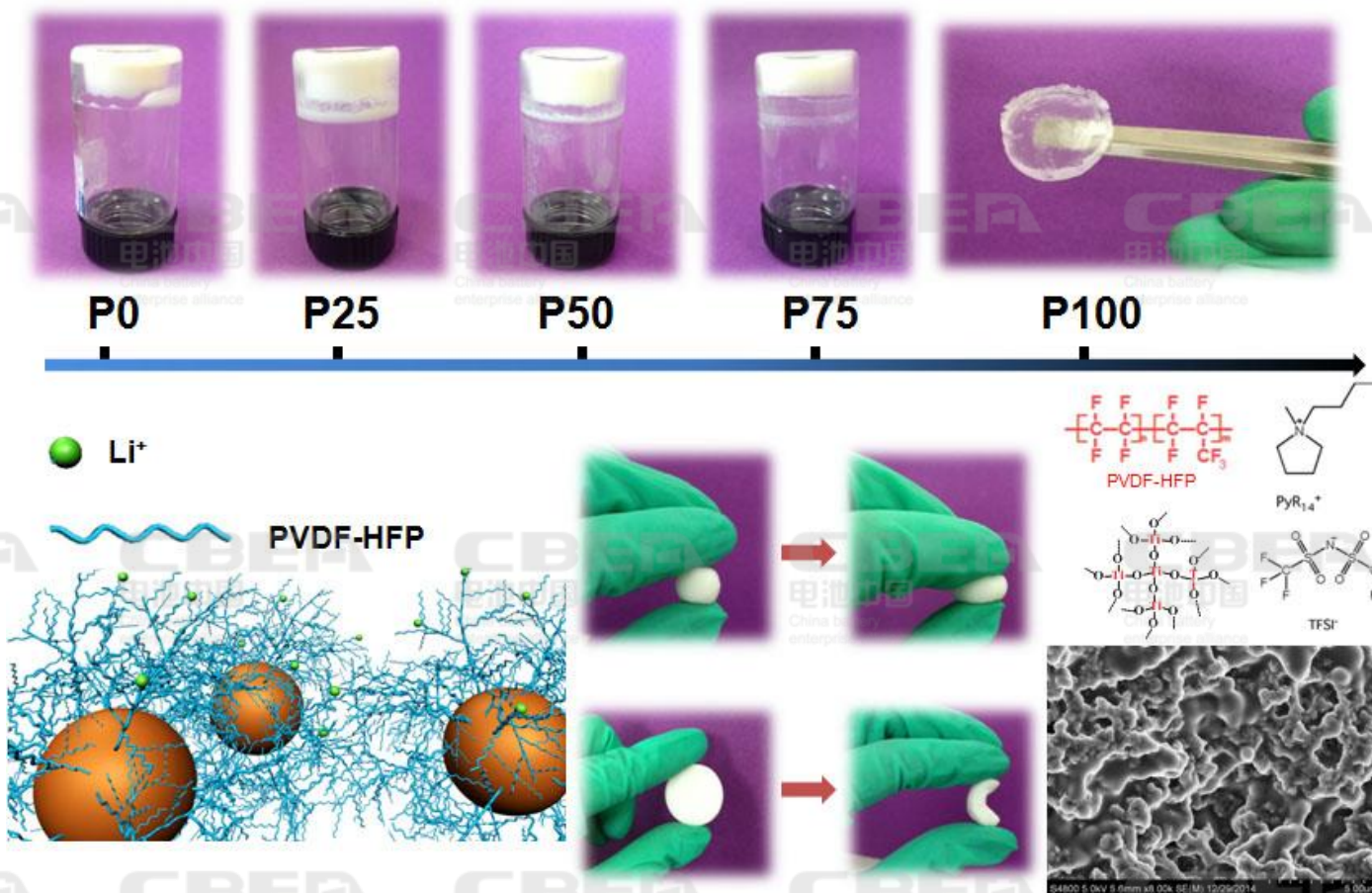
Ionic Liquid content

Liquid-in-solid





# 安全可靠型电解质材料研究进展



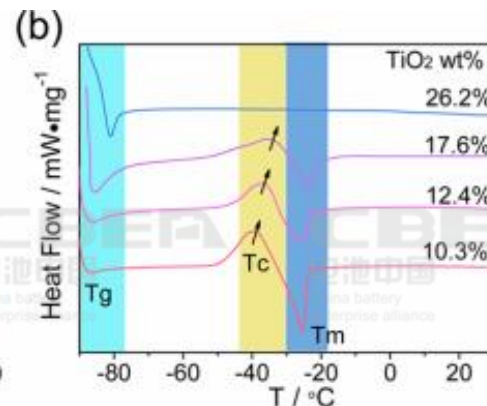
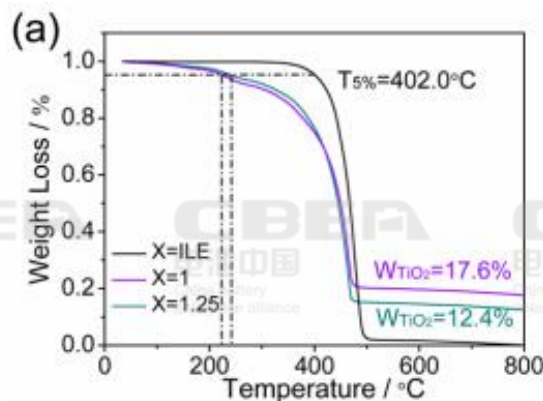
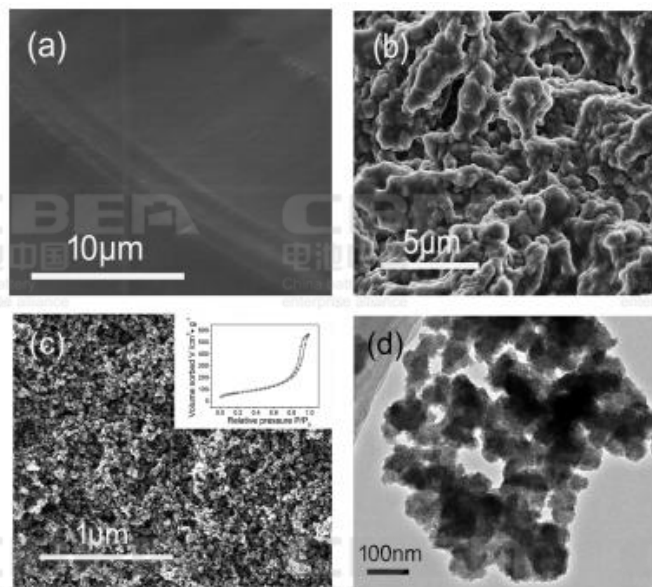
该离子凝胶固态电解质具有高的离子电导率 ( $25^{\circ}\text{C}$ ,  $7.4 \times 10^{-3} \text{ S cm}^{-1}$ )、宽的电化学稳定窗口 (氧化电位大于  $5.5\text{V}$ )、良好的热稳定性、可塑性和较高的机械强度, 具有柔性, 在挤压变形和弯曲变形下无裂纹产生, 可设计制备成各种形状和尺寸。



# 安全可靠型电解质材料研究进展



北京理工大学  
BEIJING INSTITUTE OF TECHNOLOGY



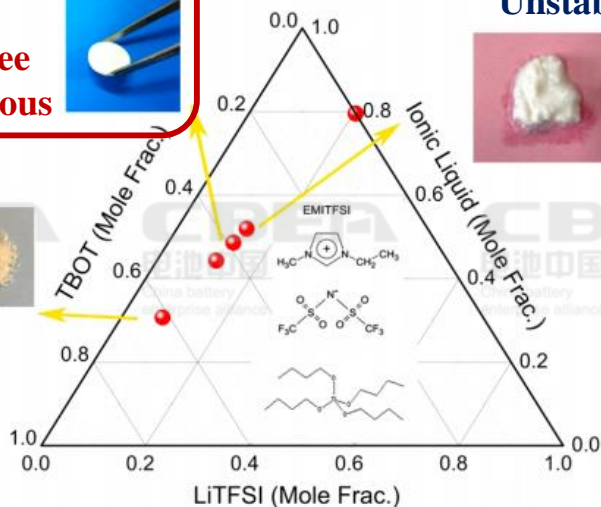
(c)



No exuding  
Stable  
Crack free  
homogeneous

Liquid-like  
Unstable

Rigid  
Brittle



该电解质材料无机骨架形成三维、连续的纳米结构离子传输通道。

不易燃的离子液体和无机骨架显著提高了电解质的安全性。

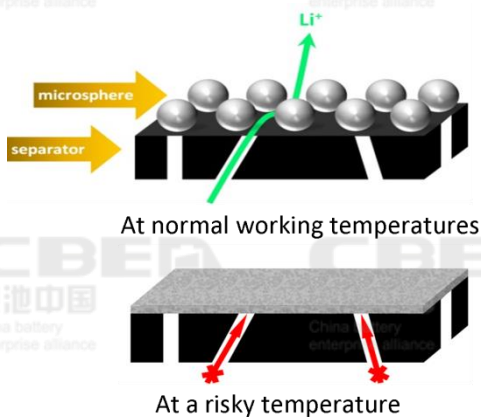
最适比例：[EMI][TFSI]/TBOT=1.25

Chem. Mater. 2016, 28, 848–856

**电极材料：**采用表面修饰方法，通过包覆温度敏感层，有效防止电池热失控。

**陶瓷隔膜技术：**采用陶瓷隔膜表面修饰技术，可提高电池的使用安全性，降低电池的内部短路率。

**高温热封闭隔膜：**在常温下表现出正常的离子电导性；在高温时，能够迅速封闭离子通道，及时切断电池反应，防止电池热失控。



温度热封闭隔膜

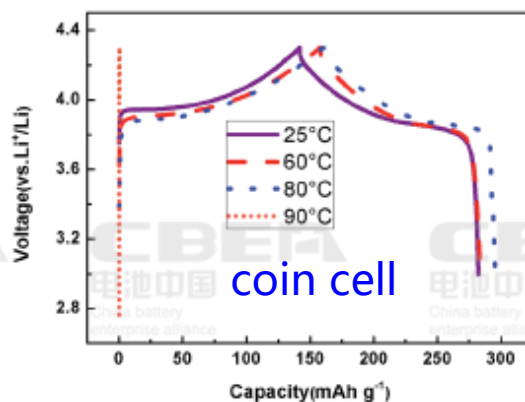


Fig. 5 Charge/discharge curves of  $\text{LiCoO}_2/\text{Li}$  coin cells using EVA-coated separator at various temperatures.

短路	测试前	测试后
试制 软包装		



# 安全阈值边界的识别与控制

安全问题不仅源于单体电池内部的失控反应，也取决于电池系统的匹配。电池安全阈值边界的识别、控制与互联网 + 智能电池，可在保证基元反应安全性的同时，多角度确保电池系统的安全运行。

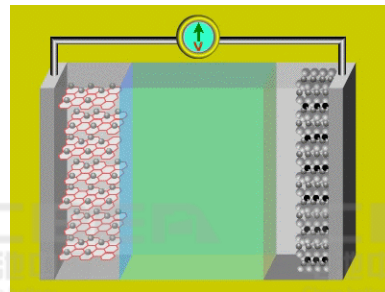
安全性  
电池材料

安全性  
基元反应

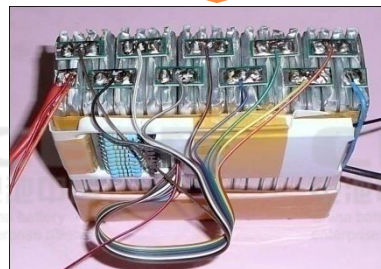
系统安全  
阈值边界



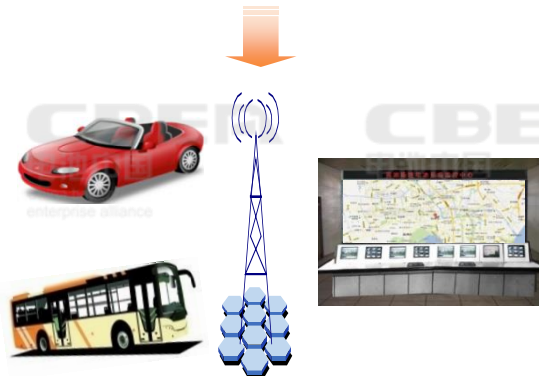
北京理工大学  
BEIJING INSTITUTE OF TECHNOLOGY



基元反应控制



模块安全组合



互联网 + 智能电池

# 组合电池的远程实时监控系统

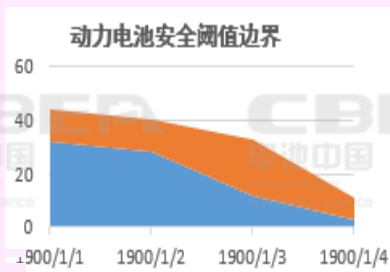


北京理工大学  
BEIJING INSTITUTE OF TECHNOLOGY

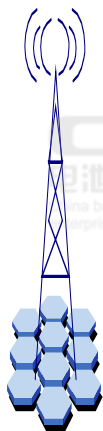
通过对电池系统相关参数安全阈值边界的识别与控制，建立了工况条件下电池组健康度的评价模型，确定电池系统的安全工作范围，实时根据测量参数对电池组进行健康度评价，并基于“互联网+”，研制出具有实时监测与控制的车载组合电池安全性测试系统。



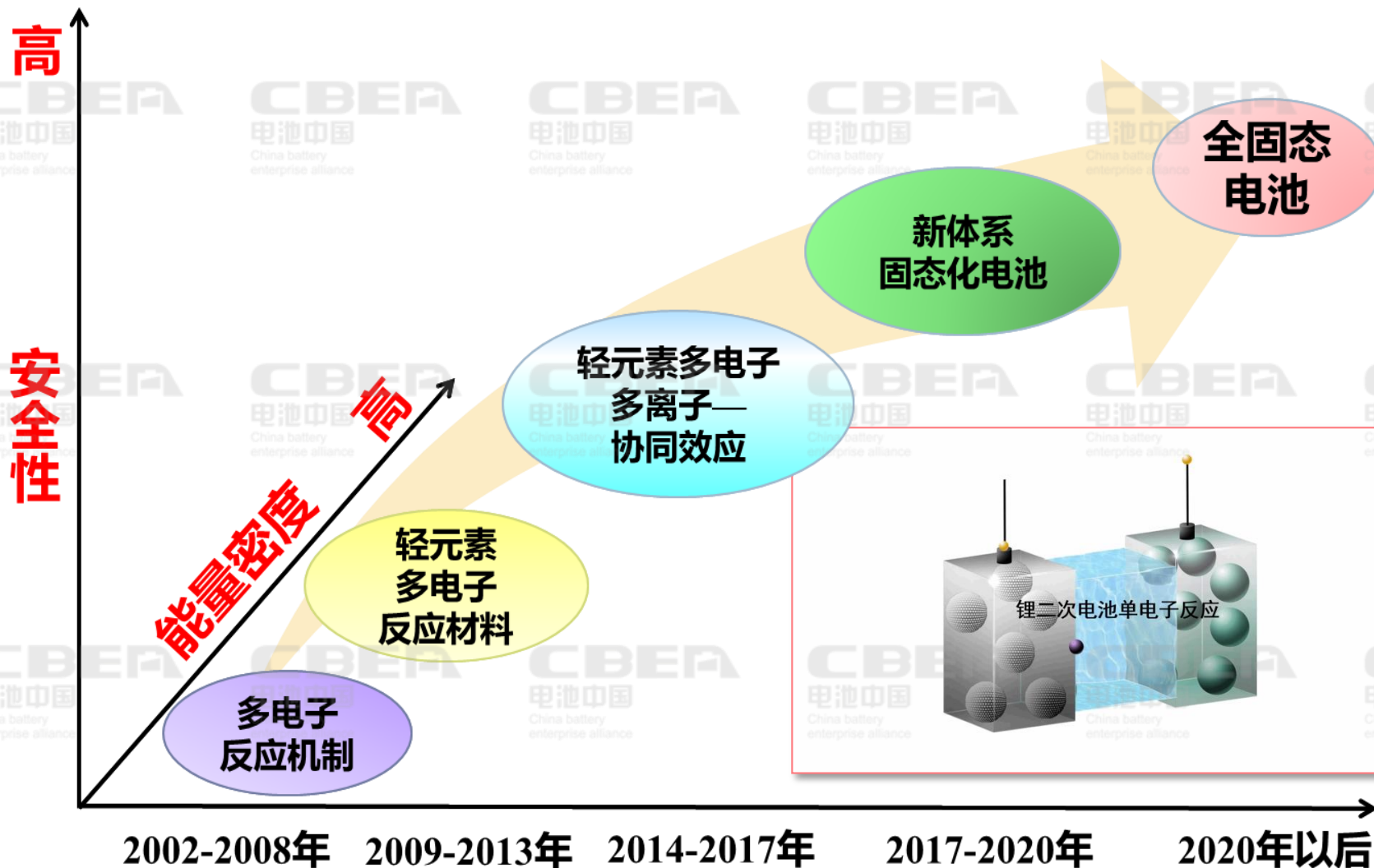
BMS是具有“安全阈值”分析与控制的电池管理系统。并实施基本控制。



监控中心



# 高比能二次电池新体系发展路线





北京理工大学  
BEIJING INSTITUTE OF TECHNOLOGY

# 项目团队



北京理工大学



中科院物理所



武汉大学



厦门大学



清华大学



南开大学



吉林大学



国家高技术绿色材料发展中心





北京理工大学  
BEIJING INSTITUTE OF TECHNOLOGY



谢谢！

