

发展下一代高能量密度动力锂电池

——变革性纳米产业制造技术聚焦长续航动力锂电池项目研究进展*



李泓 郑杰允

中国科学院物理研究所长续航动力锂电池项目组 北京 100190

摘要 提高动力电池能量密度将延长电动汽车续航里程，对发展电动汽车技术具有重要意义。中科院在 2013 年底部署了战略性纳米产业制造技术聚焦战略性先导科技专项，旨在集中中科院优势单位，通过纳米技术研发与突破，积极探索第三代锂离子电池、固态锂电池、锂-硫电池和锂-空气电池等电池体系。文章分析了动力锂电池研究领域的国家需求，概述了国内外动力锂电池的研发现状，同时介绍了“长续航动力锂电池”项目的技术进展情况与管理实施情况。

关键词 动力锂电池，高能量密度，中国科学院战略性先导科技专项

DOI 10.16418/j.issn.1000-3045.2016.09.018

动力电池是电动汽车驱动能量的来源，直接关系到电动汽车的续航里程、安全性等问题，是发展电动汽车所需关注的核心部件之一。在环境污染、二氧化碳排放日益受关注的今天，推广电动汽车被认为能有效缓解上述问题，动力电池因而成为电池领域研究的热点。在诸多电池体系中，锂二次电池（以下简称“锂电池”）因具有比能量密度高、自放电率低、服役寿命长等综合性能的优势占据着目前电动汽车用电池的主要市场份额。而发展更高性能的锂电池是行业不断追求的目标。

锂电池的发展最早可追溯到 20 世纪 70 年代，首个锂电池由硫化钛为正极材料，金属锂作为负极材料，未大规模应用。经过科学家的努力，发现了一系列性能较优的正负极材料，并克服了多个科学及工程技术问题，最终由日本索尼公司在 1991 年成功将其商业化。之后锂电池凭借其性能优势迅速在消费类电子产品、电动工具、电动汽车、国防等领域使用。

锂电池领域的巨大发展前景吸引了世界各国的广泛关注。美国、日本、欧洲以及中国等分别在锂电池领域布局了相关研发计划及项目，旨在发展锂电池，占领锂电池技术制高点。也正是在各国政府的重视与支持下，锂电池研究取得了持续发展，并在人们生活中起

*资助项目：中科院变革性纳米产业制造技术聚焦战略性先导科技专项长续航动力锂电池（XDA09010000）

修改稿收到日期：2016 年 8 月 15 日

到越来越重要的作用。

1 国家战略需求

能源是国民经济重要的物质基础，也是人类赖以生存的基本条件。作为发展中大国，我国对能源的需求日益旺盛。建设稳定、经济、清洁、高效、安全的能源体系，对于经济社会可持续发展至关重要。大力发展电动汽车，既是有效应对能源和环境挑战，实现中国汽车产业可持续发展的必然选择，也是实现汽车产业跨越式发展的重要举措。根据我国制定的《节能与新能源汽车产业规划（2011—2020）》，纯电动汽车、混合动力汽车是未来发展的重要方向，动力电池为其中的关键技术^[1]。2015年，中国政府在《中国制造2025》提出“节能与新能源汽车”作为重点发展领域，建议加速开发下一代锂离子动力电池和新体系动力电池，并提出了动力电池单体能量密度中期达300 Wh/kg，远期达400 Wh/kg的目标^[2]。目前动力电池性能距离纯电动汽车及混合动力汽车对能量密度、充电速率、循环寿命、成本、安全性等方面要求还有显著差距。除此之外，战略新兴产业如先进消费电子、轨道交通、智能电网、分布式可再生能源、航空航天、机器人和国家安全等领域，迫切需要先进储能技术的支持。

2 国内外现状

目前锂电池主要应用于消费电子类产品，已开始出现在电动工具、电动自行车、混合动力汽车、纯电动汽车、小型电站储能、应急后备电源和国家安全等领域，未来还可能在可再生能源配套储能、离网家庭储能、航空航天、医疗电子以及其他工业应用领域获得大规模应用。自1991年商业化开始，经过20多年的努力，目前高能量密度锂电池的能量密度从90 Wh/kg提高至250 Wh/kg。过去20年电池能量密度每年提升7%左右，主要是通过技术进步，不断增加活性物质在电池中的占有比例来实现。高功率密度动力电池目前正极采用 LiMn_2O_4 、

$\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ （或者其他比例的三元正极材料）、 LiFePO_4 ，负极采用石墨。单体电芯的能量密度在120 Wh/kg—250 Wh/kg，功率密度最高可达4000 W/kg。实际应用时电池组的能量密度可以达到80 Wh/kg—200 Wh/kg，在所有储能体系中仍然是最高的。由于消费电子产品的飞速发展，纯电动汽车对延长续航里程的要求，迫切希望大幅度提升电池的能量密度。但在有限的电池空间填入更多的活性储能物质，进一步减少非活性物质的比例，从技术层面，已达到瓶颈。研发具有更高能量密度的新储能材料体系，是当今高能量密度电池发展面临的必然选择。

通过系统的热力学计算，锂电池体系在所有储能电池体系中具有最高的理论能量密度。通过过去10年的研究，目前在高能量密度锂电池方面，高容量Si负极为首选负极材料，高容量富锂相层状复合结构材料、高电压尖晶石Ni-Mn系材料、层状高镍三元（Ni-Co-Mn）系材料为较有希望的正极材料。理论预测，采用这些材料体系的动力锂电池的能量密度有望提升到200 Wh/kg—300 Wh/kg。虽然上述这些高能量密度材料已被广泛研究，但目前在满足所有指标要求方面仍然存在一些技术障碍，特别是循环性、倍率特性、充放电效率、安全性、体积变化。由于上述电池体系与现有成熟体系有一定相似性，成熟度相对较高，其研发可借鉴前期研究锂电池的经验。

为了发展纯电动汽车，期望电池能量密度最终达到500 Wh/kg以上。按照过去电池能量密度提升的速度（~7%/年），2060年左右才能达到此目标，显然需要加快研发新的变革性储能技术。通过理论计算，存在着一些化学储能体系，其理论能量密度将远高于现有成熟体系，如锂硫电池与锂空气电池。这两种电池体系都已经历了较长的研究历史，循环性较差的问题一直比较突出。虽然通过电极结构设计、电解液材料的发展等，电池性能方面已取得了长足的进步，然而和锂电池从材料到电芯的产业化技术成熟度相比，这两种新电池体系离商业化应用还存在较大的距离，需要长期的研发，这也

是未来储能电池研究竞争的焦点之一。此外，安全性是电池使用过程最重要也是最被关心的问题，目前高质量的手机电池出现安全问题的几率已经降至千万分之一，然而动力电池将多个（特斯拉电动车的电池数为7000节以上）单体电池组合后使用，其安全系数也将相应下降，动力电池一旦出现热失控，造成的破坏力巨大，这已经有多起惨痛的教训。发展极高安全性的动力锂电池是动力电池大规模应用的先决条件。含液体电解质的锂电池中放热反应涉及电解液在正极的氧化反应、在负极的还原反应、正极与负极的热分解、电解液热分解、内部微短路以及锂析出导致的化学反应等。对于不同材料体系，这些反应的发生条件、放热量、放热速率也不一样，同时还与非活性材料的散热能力、稳定性有关。电池安全性可以通过智能电源管理与保护电路来提高，但由于导致安全性的因素来自电芯内部，因此从材料特别是电解质入手是根本的解决之道。添加阻燃剂、采用阻燃或不燃有机溶剂、离子液体或混合离子液体的办法，都具有一定的效果，是短期内较好的选择，但并不能从根本上消除隐患。因此，采用聚合物电解质或无机电解质，发展全固态电解质锂电池是最终解决能量型动力电池安全性的根本办法。

3 “长续航动力锂电池”项目进展介绍

“长续航动力锂电池”项目依托于中科院“变革性纳米产业制造技术聚焦”战略性纳米先导科技专项。旨在研发高能量密度、高安全性锂电池以提高电动汽车续航里程，同时建立完善的锂电池劣化失效分析平台（图1）。根据上述宗旨，项目安排了3个研究课题：高能量密度锂离子电池、下一代金属锂电池和高水平失效分析平台。其中高能量密度锂离子电池课题研究参照现有锂电池研发生产工艺，采用新型关键材料，使模块能量密度达200 Wh/kg，综合性能优异。研究内容包括高容量富锂正极材料、高电压 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ 材料、硅碳负极材料、5V高安全性电解液、5V陶瓷涂层隔膜及高性能导

电添加剂。项目组通过“动态测评”集中优势材料，与不同公司合作研发，最终在苏州星恒及江西恒动组装动力电池。在此基础上，项目组还布局针对2020年应用需求的下一代高能量密度高安全性金属锂电池，此类电池的共同特点在于采用能量密度更高的金属锂作为负极，分别设置了锂硫电池、锂空电池及固态电池等研究内容，有望将电池模块能量密度提升至300 Wh/kg，兼具高安全性、长寿命、低自放电特性。此外，针对锂电池在使用过程中的劣化失效问题，建设面向用户的惰性气氛互联互通分析测试平台和真空互联平台，以满足动力电池研发、制造、服役过程中的原位、非原位全分析，提供高效与失效诊断分析。

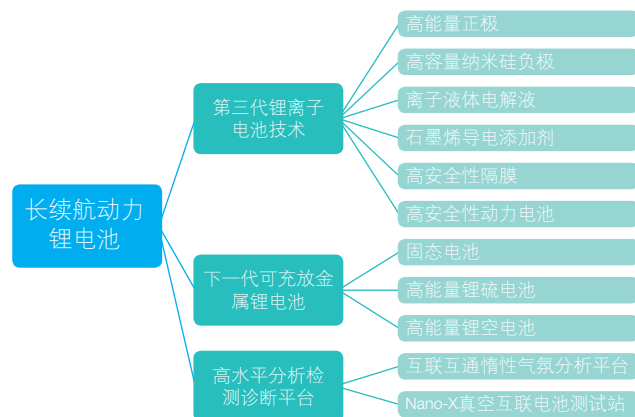


图1 长续航动力锂电池项目任务分解图

3.1 第三代锂离子电池

日本索尼公司在1991年推出了第一代商业化锂离子电池，以石墨为负极、以钴酸锂为正极。然而，由于钴酸锂的成本偏高，难以在动力电池领域大规模普及，所以钴酸锂逐渐被磷酸铁锂和三元正极所取代，一般这种电池的单体能量密度在130 Wh/kg—250 Wh/kg左右。第三代锂离子电池将现有锂离子电池的负极石墨碳材料更换为硅基负极，单体电池比能量有望达到300 Wh/kg—350 Wh/kg。2014年11月日立公司在日本电池讨论会，报道了高镍正极、硅合金负极的30 Ah锂离子电池达到了335 Wh/kg，通过进一步提高负极中硅基材料的含量，能量密度可达350 Wh/kg左右。近几年来，具有放电比

容量达 300 mAh/g 富锂锰基正极材料的出现,为研制出第三代具有 350 Wh/kg—400 Wh/kg 高能量密度锂电池带来了曙光。中科院宁波材料技术与工程所夏永高研究员及其团队^[3]联合中科院物理所李泓研究员团队以及其他合作者研制了一款软包锂离子电池,采用纳米硅碳材料作为负极、富锂材料作为正极、5V 电解液、耐高电压隔膜,得到单体锂电池容量为 24 Ah,其质量能量密度达到 374 Wh/kg,体积能量密度达到 577 Wh/L。

此外,项目组在材料研发方面也取得了重要进展,高容量硅负极材料已与江西紫宸科技有限公司建立战略合作关系,并在企业建设中试放大研究基地,已掌握 500 kg/批次规模化制备能力,研发的材料已进入企业产品供应链,被送往多家企业进行测试并有望在 2017 年导入产品;高容量富锂正极材料已进入中试阶段,成立了宁波富锂材料科技有限公司;电解液、隔膜等也已初步解决了在高电压材料体系中使用的稳定性问题,正在进行放大集成。

3.2 下一代可充放金属锂电池

金属锂电池的研发内容包括固体金属锂电池、锂硫电池和锂空电池^[3]。以下将分别叙述其进展。

3.2.1 固体金属锂电池

从长远考虑,虽然锂离子电池的能量密度有望达到 400 Wh/kg,但是采用金属锂负极电池能量密度会更高,而且金属锂负极的使用,有可能采用不含锂的正极材料,因此电池成本有望显著下降。需要指出的是,金属锂负极研究已经历时 50 余年,在非水电解质溶液中应用时主要面临的问题是在充放电过程中容易产生锂枝晶、粉化,导致循环性下降、内部短路、安全性降低,1989 年 Moli 公司就因为可充放金属锂电池的安全性而决定永远放弃金属锂电池。因此,金属锂负极的安全性、循环性是发展可充放金属锂电池必须认真面对的问题。目前看来,基于固态电解质的固态锂电池成为解决金属锂负极问题的较有希望的技术路线。

中科院青岛生物能源与过程所崔光磊研究员团队针对聚环氧乙烷(PEO)室温离子导电率较低、电位窗

口窄的瓶颈问题,从能提高离子电导率的分子结构出发,结合离子传输机理与动力学传输的多尺度机制,设计出一款新型固态聚合物电解质,该电解质室温电导率可达 4.3×10^{-4} S/cm,具有较宽的电化学窗口。在此基础上,该团队以“刚柔并济”的理念发展综合性能优异的复合聚合物固态电解质,并分别以三元材料和金属锂为正负极,组装了 8 Ah 大容量固态聚合物锂电池,能量密度达 240 Wh/kg,60℃条件下,0.2C、400 次循环后容量保持率大于 86%。该聚合物固态电池显示出了较好的安全性能,经 4 次针刺后,固态锂电池不起火、不爆炸,这是传统的液态锂电池所无法比拟的。

同时,中科院宁波材料技术与工程所许晓雄研究员团队采用复合型无机材料作为固体电解质,分别以过渡金属氧化物锂盐和金属锂为正负极,研制出 1 Ah—8 Ah 系列容量的固态电池单体。固态锂电池单体借助界面润湿剂的创新方法,有效提升了固态电池的循环寿命,该电池单体室温下的能量密度可达 240 Wh/kg,500 次循环后容量保持率大于 80%。此外,2 Ah 固态电池单体在 90℃温度、0.5C 倍率下都能够表现出良好的循环工作稳定性,从而清晰地展现了固态电池在高温环境下的安全特征。目前,该团队已研发出容量为 10 Ah 的固体电池,其性能正在测试中。

3.2.2 锂硫电池

中科院大连化学物理所陈剑研究员团队开发了纳米结构碳硫复合材料、高硫担载量硫正极极片和大容量锂硫电池技术。团队研制的额定容量 37 Ah 的锂硫电池单体室温质量比能量达到 566 Wh/kg,50℃测试质量比能量可达 616 Wh/kg,并通过了第三方的安全性测试,这也是迄今所见报道的额定容量和能量密度最高的锂硫电池。同时,该研究团队在锂硫电池成组技术方面也取得新进展,研制的 1 kWh 锂硫电池组经第三方测试能量密度达 330 Wh/kg。现在锂硫电池的难点在于循环次数还很低,这种高能量密度、大容量的锂硫电池单体的循环次数是 20—30 次。在实现锂硫电池大规模实际应用之前,仍需进一步攻克电池循环寿命、功率密度和安全性等技术瓶颈。

3.3 高水平分析测试平台建设

图2 互联互通惰性气氛材料综合测试分析平台示意图

4 “长续航动力锂电池”项目管理方法实施及成效介绍

4.1 动态测评管理办法介绍

项目组将根据研发进度制定每年的测评规则，参与单位结合各自的科研进度，为物理所或具有测试资质的第三方单位提供样品进行集中测试。测评过程本着公正、公平、统一的原则，对测试中各个环节进行多种形式的记录，使测试结果有据可查，并为项目筛选出最优样品。最后由测试单位为参与单位出具测试报告，作为其研发成果的依据和下一步研发的参考。根据测评以及监理组、总体组的讨论结果，能够满足年度技术指标要求、综合性能最优、最有希望实现技术转移转化的研发团队，将负责召集下一年该方向的课题或子课题的研究队伍、制定技术难点攻关路线和研发计划、拥有 80% 的经费支配权；其余团队，可因某项技术领先而被课题或子课题负责人召集进入核心研发团队，共同分享 80% 的经费，或作为培育团队分享 20% 的经费并保留参与下一年竞争的机会（图 3）。

4.2 动态测评管理方法的成效

（1）以竞争激励创新。集中测评的目的是激励创新和内部竞争，为集成全院优势力量提供公平测试及相互学习的平台。“竞争择优”不仅达到了集中资源、提高

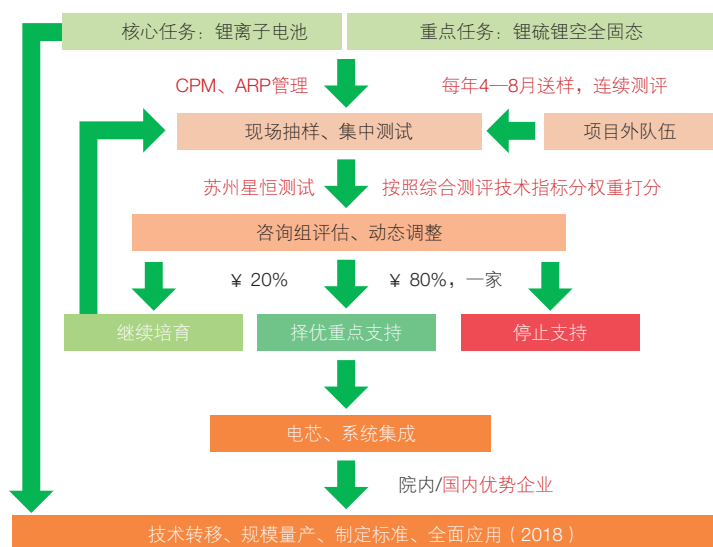


图3 综合测评流程图

资源利用效率的目的，而且使各承担单位和团队明确了先导项目的目标不是自由探索和发表不能指导应用技术的文章，而是要突破关键技术瓶颈、产生创新性电池技术。通过项目组与测评优胜单位负责人的沟通，大家已经认识到，在开放平台上的“竞争”能够有效激发各团队的创新潜力和研发技术的积极性。

（2）科学合理配置资源。在项目经费削减的大背景下，为了使经费得到更高效的配置，虽然测评最优团队将负责分配该方向80%的经费，但支配权不代表独享，任务负责人还需要根据研发的实际需求和项目指标要求灵活召集合作队伍和分配经费，一切以完成任务、解决瓶颈技术为目标，实现了资源配置与研发水平、成效的有机结合。

（3）促进产学研合作。为保证集中测评，各承担单位加紧制备和研发电池材料与电芯。测评也促使承担方对其应用导向、技术开发类项目、在短期内提供大量样品的综合实力进行深入的评估，客观上加速了各承担单位与企业的密切合作，有力促进了从实验室探索性研发模式向产学研密切合作、实现小试到中试产品开发模式的转变。

（4）材料性能不断提高。根据目前国内外研发进度和中科院研究进展情况，项目组已经实施了2014—2016年的动态测评，允许持续送样，测评过程中数据对

参与单位开放，便于其全方位了解测评进程。以2014年的锂硫电池测评为例，5月1日之前所有单位第一批样品送达并开始测量。在测评过程中，结合多方测试结果，允许各参与单位对自己的样品做进一步针对性改进，各团队在第一次测评后递交的第二批、第三批样品技术指标均有不同程度的提高。根据测评结果和测评规则，中科院大连化学物理所陈剑研究员团队成为此次测评电池性能得分最高单位，因而陈剑研究员成为项目2015年锂硫电池课题的负责人。

（5）产业化稳步推进。综合测评结果表明，目前锂离子电池各项材料研究进展顺利。高容量、高电压正极材料已完成大部分重要指标，正在进行材料放大制备，为投产做准备；硅负极材料已完成各项年度指标，并正在与江西紫宸公司（国内负极第二）合作进行中试基地建设，同时与深圳贝特瑞（国际负极第一）开展技术合作；为了加快材料在电池中技术的应用，已与宁德时代新能源科技有限公司、天津力神电池制造有限公司等签订合作协议，加速产业化推进，同时与德国BASF、韩国LG签署合作协议；电解液、隔膜在高电压应用、安全性保护方面已有所突破，并已根据实际情况重新制定技术研发路线并计划加大经费投入；所有优势材料将用于集成新型动力电池的研发。

5 结语

研发高能量密度动力电池，提高电动汽车续航里程在未来很长时间内将是行业研究的热点。基于本项目在高能量密度锂电池的研究进展及经验积累，开发300 Wh/kg以上的锂离子电池及锂电池是可行的。目前国家已经颁布了部分“十三五”规划指南，部署了一系列锂电池相关的科研项目，研究人员应抓住机遇，实现快速发展。中科院先导专项锂电池研发团队采用了大量纳米结构的电极材料、隔膜材料、导电添加剂，并在控制界面特性方面采用了多种纳米层修饰技术、电解液添加剂。但需要指出的是，上述研制的新型高能量密度原型电池

在循环性、倍率、高低温特性、自放电、电池形变、安全性方面、量产技术方面还需要显著提高、全面优化,仍需大量深入细致的研究工作。同时,竞争性“动态测评”方法提高了资料配置效率,加快了任务研发进度,为项目管理提供了新的思路。

参考文献

- 1 工信部,科技部. 节能与新能源汽车产业规划(2011—2020年), [2016-7-8]. <http://www.zaam.cn/policy/1392703905.html>
- 2 “中国制造2025”重点领域技术路线图. [2016-7-8]. <http://www.gvr.cn/html/nens/zlxz/201511/33573.html>
- 3 中国科学院战略先导专项长续航动力锂电池项目组. 中国科学院高能量密度锂电池研究进展快报. 储能科学与技术, 2016, 5(2): 172-176.

1 工信部, 科技部. 节能与新能源汽车产业规划(2011—2020

Development of Next Generation of High Energy Density Lithium Batteries for Electric Vehicle

Li Hong Zheng Jieyun

(CAS Research Group on High Energy Density Lithium Batteries for Electric Vehicle

Institute of Physics, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100190, China)

Abstract Increasing energy density of battery will dramatically extend the driving range of electric vehicles. Chinese Academy of Sciences (CAS) launched the “Strategic Priority Research Program of Industrial Nano-manufacturing Focus” at the November 15, 2013. In this program, the 3rd generation lithium-ion battery, solid-state metallic lithium battery, lithium-sulphur battery, and lithium-air battery have been investigated. This paper briefly introduces implementation process of this program. As the progress of this program, the CAS research group has carried out a number of achievements, including but not limit to: The mass and volume energy density of 24 Ah Li-ion single cell, with nano-silicon carbon material as negative electrode and lithium-rich material as positive electrode, is achieved as 374 Wh/kg and 577 Wh/L, respectively. The energy density of 8 Ah solid lithium battery using the polymer solid electrolyte at 60 °C is 240 Wh/kg, while the energy density of solid-state lithium battery based on the inorganic ceramic solid electrolyte is also 240 Wh/kg. The energy density of 37 Ah lithium-sulphur battery reaches 566 Wh/kg at room temperature and 616 Wh/kg at 50 °C. The energy density of 5 Ah lithium-air battery is 526 Wh/kg. We also introduce a competitive project management method which has been successfully operated from 2014. In addition, this paper outlines the domestic and international status of lithium batteries, analyzes the national strategic demands of the lithium batteries research field in China.

Keywords lithium batteries for EV, high energy density, CAS Strategic Priority Research Program

李泓 中科院物理所研究员, 北京凝聚态物理国家实验室副主任。中科院纳米先导专项“长续航动力锂电池”项目负责人; 国家杰出青年科学基金获得者, 入选“万人计划”领军人才, 国家“863”计划储能领域主题专家。主要研究领域包括: 高能量密度锂离子电池, 固态电池, 固体离子学。在国际上首次提出将纳米硅可作为锂离子电池负极材料, 首次提出锂/二氧化碳可充放电池, 解释了磷酸铁锂材料脱嵌锂过程“阶”结构的形成, 获得了硅负极材料界面膜三维成像等。相关结果发表SCI论文240余篇, 论文被他引11000余次, SCI的H因子为56; 申请专利80余项, 已授权40项。E-mail: hli@iphy.ac.cn

Li Hong Professor, Deputy Director of Beijing National Laboratory For Condensed Matter Physics. Professor Li is the chief scientist of project “Next Generation of High Energy Density Lithium Batteries for Electric Vehicle”, this project is attached to the “Strategic Priority Research Program of Industrial Nano-manufacturing Focus” launched by Chinese Academy of Sciences. His main contribution is the purpose of nano-Si anode in 1997 and rechargeable Li/CO₂ batteries as well as electrochemical agglomeration of nanosized alloy, reversible interfacial lithium storage, staging superstructure in delithiated LiFePO₄, 3D SEI structure on Si anode, systematic calculation on theoretical energy densities over 1 170 batteries. His current interests are high energy density lithium batteries, solid batteries and fundamental solid state ionic problems and new devices. He has published over 240 papers in peer-reviewed journals with over 11 000 times citation and the *H*-factor is 56. He has filed over 80 patents and 40 of them have been granted. He has delivered over 50 invited talks in international academic conferences. He serves as Principle Editor for *Solid State Ionics*, editorial board member for *Journal of Materiomics*, and *Energy Storage Science and Technology*. E-mail: hli@iphy.ac.cn

(相关图片请见彩插二)