

车用动力电池技术发展趋势分析

匡凤岐 乔志伟

北京汽车研究总院有限公司 北京 102600

【摘要】：2021年我国新能源汽车销量达292万辆，这标志着我国新能源汽车产业来到产业化加速发展的重要拐点。动力电池作为新能源汽车产业的重中之重，是汽车电动化的根和魂。动力电池占整车成本30%~40%，决定新能源整车企业的成本竞争；动力电池影响续航、充电、安全、衰减、低温性能等关键性能，是新能源汽车之间竞争的核心；动力电池更是我国汽车产业自主保障质量和安全命脉的关键。掌握动力电池技术更是对汽车品牌和资本市场起到巨大促进作用。工信部、发改委等中央部委已将“动力电池”列为新能源汽车行业重大共性关键技术。目前市场主流的液态锂离子电池的能量密度已达产业化上限，且存在低闪点、易燃烧、易爆炸等安全风险。为解决液态锂离子电池的缺陷，各国都在开展固态锂电池的前瞻研究。固态电池采用固态电解质，在安全性、能量密度等方面具有显著优势。因此，固态电池将成为下一代锂离子电池的重要发展方向。

【关键词】：动力电池；能量密度；离子电导率；固态电解质；界面

Development Trend Analysis of Automotive Power Battery Technology

Fengqi Kuang, Zhiwei Qiao

Beijing Automobile Research Institute Co. Ltd. Beijing 102600

Abstract: In 2021, the sales volume of new energy vehicles in China will reach 2.92 million, which marks an important inflection point for China's new energy vehicle industry to accelerate industrialization. As the most important part of new energy vehicle industry, power battery is the root and soul of vehicle electrification. Power battery accounts for 30%~40% of the vehicle cost, which determines the cost competition of new energy vehicle enterprises; The power battery affects the key performance such as endurance, charging, safety, attenuation and low temperature performance, and is the core of the competition between new energy vehicles. Power battery is the key to guarantee the quality and safety of China's auto industry. Mastering power battery technology is a huge boost to car brands and capital markets. The Ministry of Industry and Information Technology, the National Development and Reform Commission and other central ministries and commissions have listed "power battery" as a major common key technology in the new energy vehicle industry. At present, the energy density of the mainstream liquid lithium-ion battery in the market has reached the industrial upper limit, and there are low flash point, easy combustion, easy explosion and other safety risks. In order to solve the defect of liquid lithium-ion battery, all countries are developing prospective research on solid lithium battery. Solid state batteries use solid electrolyte, which has significant advantages in safety, energy density and other aspects. Therefore, solid-state battery will become an important development direction of the next generation of lithium-ion battery.

Keywords: Power battery; Energy density; Ionic conductivity; Solid electrolyte; Interface

1 基于国家战略、政策法规和消费者需求看，固态电池是未来发展趋势

2021年是新能源汽车产业发展的关键年，新能源汽车的市场占有率成指数级提升。从宏观数据看，2021年12月单月新能源汽车的渗透率超过20%，而前些年我们还保守地估计新能源汽车渗透率将在2025年达到20%。同时，“碳达峰、碳中和”趋势下发展新能源车已基本成为全球行业共识。新能源汽车在我国成为国家科技和产业发展的重要方向，也担负着保护国家能源安全、减少环境污染、支撑我国2030年前碳排放达到峰值，2060年前实现碳中和的重要使命。

早在2017年2月，工业和信息化部会同各相关部委联合印发了《促进汽车动力电池产业发展行动方案》，行动方案指出：到2020年，新型锂离子动力电池单体比能量超过300瓦

时/公斤，系统比能量力争达到260瓦时/公斤、成本降至1元/瓦时以下；到2025年，新体系动力电池技术取得突破性进展，单体比能量达500瓦时/公斤。目前，采用高镍正极和硅碳负极的液态电池可实现这一目标。当前面对2025年的目标各企业和科研院所正在大力推进中，蔚来汽车在2021年1月9日NIO Day上发布了150度准固态电池包，应用360瓦时/公斤能量密度的准固态电池，可使ET7实现在NEDC工况下1000公里的续航里程，并计划2022年四季度商用。

当前新能源汽车消费者关注的15项新能源汽车重点指标中（续航里程/动力性/安全/成本/充电/涉水/NVH/环保/EMC/热平衡/可靠耐久/控制性能等），有13项与动力电池相关。因此，动力电池成为新能源汽车差异化性能竞争的桥头堡。其中，决定新能源汽车核心竞争力的续航、安全、充电等3项指标与动

力电池强相关。续航对电池的要求是能量密度高；安全对电池的要求是解决液态电芯闪点低，诱发电池系统自然、爆炸的问题；充电对电池的要求是低温加热性能好、电芯充电倍率高。

目前市场主流销售的锂离子电池能量密度已经达到产业化上限，且容易引发低闪点、易泄露、易挥发、易起火等整车的的核心安全问题。全固态锂电池相比液态电池来说具有以下优势：

(1) 采用固态电解质替代液态电解质，固态电解质从根本上解决了液态电解质低闪点、易泄露、挥发、起火的问题，从本质上解决液态电解质的安全隐患。同时，解决液态电池因长期使用引起电解质干枯降低电池寿命的问题。(2) 液态电解质在 $<100^{\circ}\text{C}$ 温度下就会发生分解，释放热量并传导导致正负极材料、进而引发发热失控，而固态电解质可以在较宽的温度范围内保持热稳定，从电芯本征解决热稳定性问题，可以适应更宽的工作范围并保持较好工作状态；(3) 采用固态电解质可以有效地抑制锂枝晶的生长，解决液态电解质枝晶穿透隔膜的问题，在满足电池的安全需求的同时，也为锂金属负极的应用提供良好条件，使500瓦时/公斤的电芯能量密度实现成为可能；(4) 全固态电池电芯替代了液态电解质和隔膜，可以有效减少正负极材料之外的电芯材料占比，进一步提升能量密度，且优化电芯制造工艺。(5) 全固态电池由于电解质是固态的，可以在单个电芯内部先串联再成组，增加单电芯体积，减少电池结构件和成组复杂度，提升电池包的总体能量密度。因此，固态电池已成为下一代锂离子电池的重要发展方向。全世界主要发达国家和地区都投入了大量人力财力物力支持固态电池技术的研发，布局固态电池研发的企业已达50余家(辉能、丰田、三星SDI、宁德时代、Quantum Scape、Bolloré、IMEC、Solid power等)，并呈现出不断增长的趋势。在未来的10年至20年内，全固态电池将凭借其高能量密度、高安全、高可靠性成为高校院所、动力电池企业和汽车主机厂共同关注、竞争的焦点技术^[1]。

2 固态电池的技术优势

下面将围绕安全、能量密度、充电速度等几个维度，分别分析固态电池特性。

2.1 安全方面

液态电池导致新能源车起火的本质是热失控，一般过程是：电芯内部化学反应生热，液态电解质发生化学反应释放热量，材料进一步溶解生成高温高压气体，最终短路后热量快速聚集，导致热失控发生，并向其他单体蔓延，引发电芯、模组、电池包乃至整车其他部位起火。

全固态锂电池则采用可燃性差乃至不可燃的固体电解质取代液态电解质和隔膜，从而从电芯材料本征上解决了液态电解质低闪点、易热失控的问题，大幅提升动力电池的安全性，并使电池在更宽的温度范围内工作^[2,9]。

2.2 能量密度方面

液态电解质因耐压能力有限，且不能结合锂金属等高能量密度负极材料使用，故能量密度难以进一步提高，限制在300瓦时/公斤左右^[3]。而固态电解质可以结合锂金属负极应用，且能够耐受更高电压，可提高能量密度至400瓦时/公斤至500瓦时/公斤^[4]，使电芯能量密度实现质的进步；同时因固态电解质不流动、不挥发的特点，可以解决液态电池易泄露、挥发的问题，并可简化电池的成组结构，进一步从结构上提高电池包的能量密度^[9]。

2.3 充电速度

离子电导率高的固态电解质材料在结构上由可移动离子和不可移动离子等两套亚点阵组成。离子电导率高材料的本质因素是可移动离子具有的无序性。当温度升高时，无序可移动离子在不可移动离子中迁移。同时，离子电导率还取决于电芯材料中离子的半径、离子的极化率、键合类型和不可迁移离子结构特征等。因此，离子电导率与固态电解质的材料化学组成及材料物理结构有着很深层次的关系，材料的离子电导率应基于这些关联要素进行协同调优^[5]。

目前，无机晶体固态电解质材料主要有硫代锂离子超离子导体(Thio-LISICON)^[6]、NASICON型^[7]、石榴石型^[8]等，而室温下离子电导率一般并不高，比较好的典型代表有 $\text{Li}_{10}\text{GeP}_2\text{S}_{12}$ (LGPS)^[6]、 $\text{Li}_{1+x}\text{Al}_x\text{Ti}_{2-x}(\text{PO}_4)_3$ (LATP)^[7]、 $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ (LLZO)^[8]等。其中，LLZO这种材料被产业化应用在准固态电池的电解质材料中，将于2022年搭载车型上市。基于以上研究，以LGPS为代表的硫化物离子电导率($1.2 \times 10^{-2}\text{S/cm}$)具有较好的表现，超出了液态电解质的离子电导率(约 $1 \times 10^{-3}\text{S/cm}$)。

3 固态电池当前存在的问题

固态电池当前面临的主要问题是静态界面和动态界面等问题。

3.1 静态界面问题

液态电解质因其可以流动的特性，可以有效地填充电解质、隔膜与电极之间的空隙，进而形成良好的离子传输通道。而固态电池因电解质不能流动，引发电解质与正负极的物理接触性差，进而影响离子传输，形成电芯阻抗。烧结后的固态电解质表面存在杂质、缺陷、孔隙等不平整，通过辊压工艺降低电芯静态界面阻抗，这种工艺在截面上存在很多的点接触，不能彻底解决界面阻抗问题。静态界面阻抗不仅会影响电池导电性能，也会引发电芯工作过程中的锂金属不均匀沉积，进而降低电池寿命。

为此，业界通过打磨的方式平整固态电解质界面，从而降低界面阻抗。同时，进一步在固态电解质表面沉积一层氧化铝来降低锂金属负极和固态电解质之间的界面阻抗，提高电池性

能。

3.2 动态界面问题

在液态电池中,电芯在电化学充放电过程中的,锂离子在正负极之间,极易出现苔藓状、针状、树枝状等不均匀沉积,形成锂枝晶,这就是动态界面问题。

早期,研究人员认为固态电解质特有的机械强度可以规避液态电池锂枝晶的生长问题。科学家 Monroe 曾提出当固态电解质的剪切模量达到锂金属的两倍及以上时,可以有效抑制锂枝晶的生长。而最近的实验研究发现,大部分无机固态电解质在充放电过程中都出现了锂枝晶生长,甚至出现了锂枝晶穿透电解质的情况。究其原因,Sharafi 提出了临界电流密度的概念^[10]。固态电解质中存在临界电流密度,当实际电流密度超过临

界电流密度时,固态电解质内部的锂离子与电子结合,产生锂金属沉积,即锂枝晶。锂枝晶可以在这种情况下,迅速生长并能够穿透固态电解质,引发电池短路。这表明,固态电池电子导电率高在带来更高充电效率的同时,也会带来锂枝晶这种动态界面问题。因此,研究降低固态电解质的电子电导率显得同等重要。

4 未来关注方向

全固态电解质锂离子电池目前尚处于研发阶段或者 3C 产品阶段。目前,新能源领域的电池技术规划需关注半固态电池的能量密度进一步提升、低温性能的进一步改善、充放电倍率的优化及成本的降低。长期来看,需关注全固态电解质界面问题的突破,主要包括材料体系的掺杂和纯化、电解质的界面修饰、以及负极锂金属的合金化研究进展等。

参考文献:

- [1] 李泓,等.固态电池中的物理问题专题[J].物理学报,2020(22).
- [2] OHTA S, KOBAYASHI T, ASAOKA T. High lithium ionic conductivity in the garnet-type oxide $\text{Li}_{7-x}\text{La}_3(\text{Zr}_{2-x}\text{Nb}_x)\text{O}_{12}$ ($x=0-2$)[J]. Journal of Power Sources, 2011, 196(6): 3342-3345.
- [3] 刘彦龙.中国锂离子电池产业发展现状及市场发展趋势[J].电源技术,2019,43(02):181-187.
- [4] YAO X, LIU D, WANG C, et al. High-energy all-solid-state lithium batteries with ultralong cycle life [J]. Nano Letters, 2016, 16 (11): 7148-7154.
- [5] Zhang BK, Yang L Y, Li S N, Pan F. Progress of lithium-ion transport mechanism in solid-state electrolytes. J Electrochem., 2021, 27(3): 269-277.
- [6] Liu Z C, Fu W J, Payzant E A, Yu X, Wu Z L, Dudney N J, Kiggans J, Hong K L, Rondinone A J, Liang C D. Anomalous high ionic conductivity of nanoporous β - Li_3PS_4 [J]. J. Am. Chem. Soc., 2013, 135(3): 975-978.
- [7] Liu Q, Geng Z, Han C P, Fu Y Z, Li S, He Y B, Kang F Y, Li B H. Challenges and perspectives of garnet solid electrolytes for all solid-state lithium batteries [J]. J. Power Sources, 2018, 389: 120-134.
- [8] Chen Y, Rangasamy E, Liang C D, An K. Origin of high Li^+ conduction in doped $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ garnets [J]. Chem. Mat., 2015, 27(16): 5491-5494.
- [9] 余启鹏,等.全固态金属锂电池负极界面问题及解决策略[J].物理学报,2020(22).
- [10] Sharafi A, Meyer H M, Nanda J, Wolfenstine J, Sakamoto J 2016 J. Power Sources 302135.