动力电池能量密度提升技术路线与全固态电池开发

俞会根　北京卫蓝新能源科技有限公司
hgyu@solidstatelion.com

慧聚卫蓝，先导固态
http://solidstatelion.com

目录|Contents

一 锂电池现状和趋势分析

二 国内外典型固态电池研发进展

三 卫蓝新能源研发进展

四 电动汽车及动力电池思考

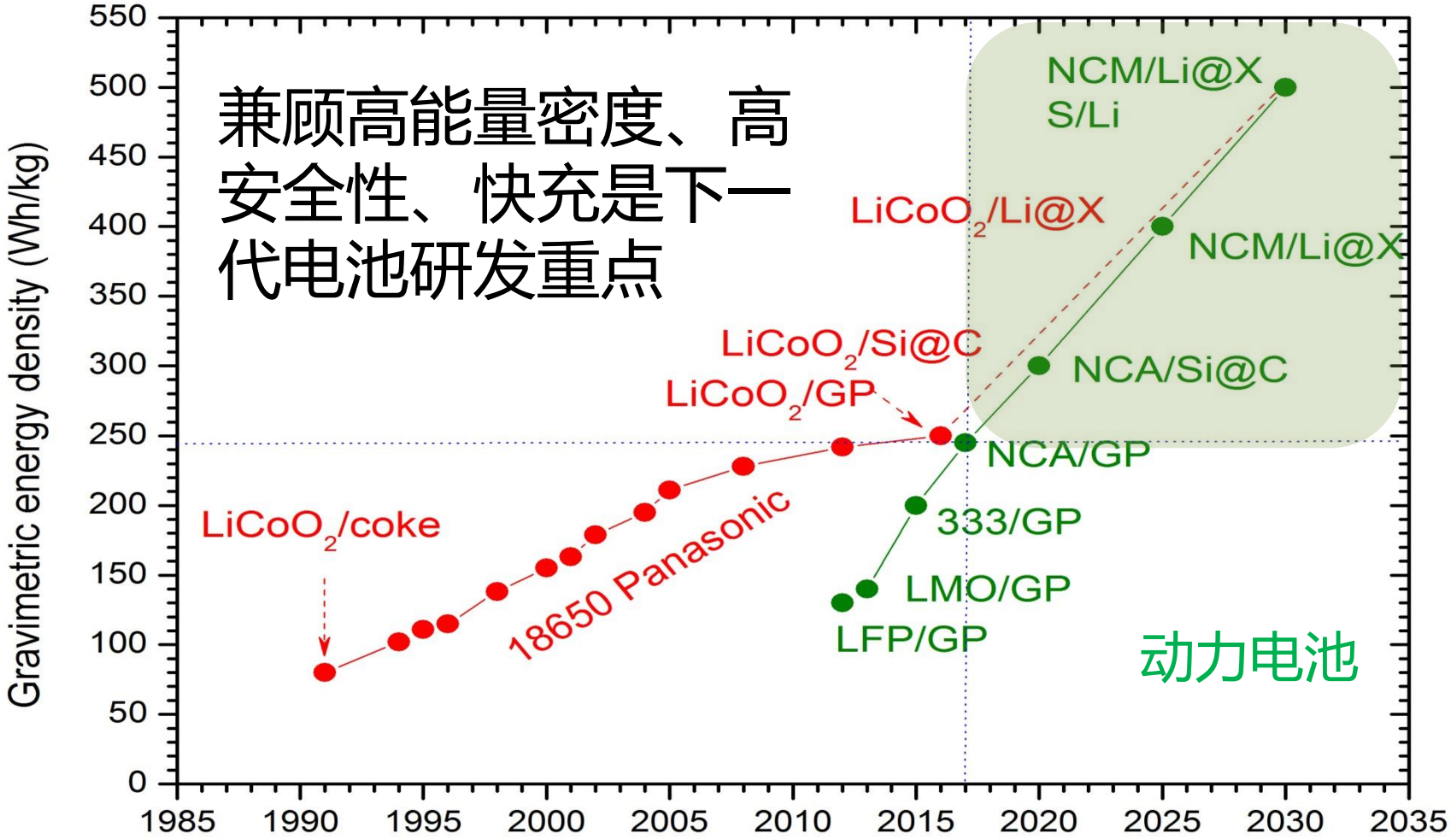
锂离子电池升级换代

H. Li	正极	负极	电解质	时间	应用
第一代	4.2V $LiCoO_2$	Coke	PC/DMC $LiPF_6$	1991-	消费电子
第二代	4.3 V $LiCoO_2$	NG AG $Li_4Ti_5O_{12}$	EC-DMC, $LiPF_6$	1994-	消费电子
	$LiMn_2O_4$,				电动汽车
	$LiNi_{1/3}Co_{1/3}Mn_{1/3}O_2$				储能
	$LiFePO_4$				电动工具
第三代	4.4-4.6 V $LiCoO_2$	Soft carbon Hard carbon SnCoC SiO_x Nano-Si/C	**EC-DMC-EMC, $LiPF_6$** + VC, FEC, BP, ES, PS, Silane, LiBOB, LiTFSI,LiFSI, Ionic liquid…	2014-	消费电子 电动工具 电动汽车 规模储能 家庭储能 航空航天 工业节能 国家安全
	$LiNi_{x\geq0.5}Co_yMn_zO_2$				
	$LiNi_{0.8}Co_{0.15}Al_{0.05}O_2$				
	$LiFe_{1-x}Mn_xPO_4$				
	xLi_2MnO_3- $Li(NiCoMn)O_2$				
	$LiNi_{0.5}Mn_{1.5}O_4$				

陶瓷涂布隔膜，预锂化，涂碳集流体，高温化成，热管理…

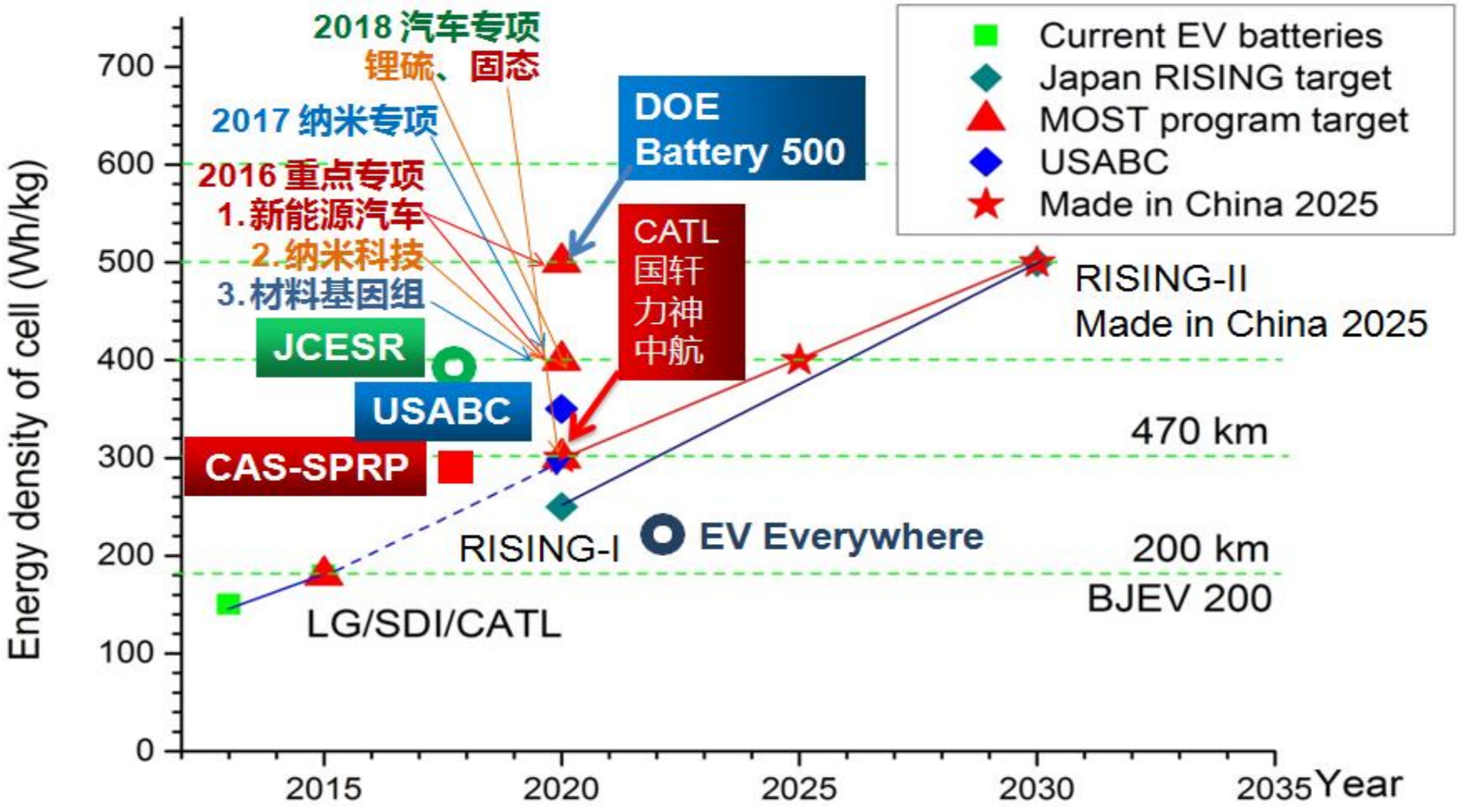
Fei Luo, Hong Li et al, JES, 2015 , 162, A2509

1990-2025锂离子电池能量密度发展路线及预测图



修改自 吴娇杨，刘品，胡勇胜，李泓，《储能科学与技术》，2016，5，443-453

中美日动力电池发展目标



工信部推荐的动力电池发展目标

4.4.1 EV 用动力电池（图 7－4－1）

	2020年	2025年	2030年
	能量型锂离子电池		新体系电池
总体目标	2020年达到： 比能量：单体350 W·h/kg 系统250 W·h/kg 能量密度：单体650 W·h/L 系统320 W·h/L 比功率：单体1000 W/kg 系统700 W/kg 寿命：单体4000次/10年 系统3000次/10年 成本：单体0.6元/W·h 系统1.0元/W·h 备注：电池寿命为全生命周期要求。	2025年达到： 比能量：单体400 W·h/kg 系统280 W·h/kg 能量密度：单体800 W·h/L 系统500 W·h/L 比功率：单体1000 W/kg 系统700 W/kg 寿命：单体4500次/12年 系统3500次/12年 成本：单体0.5元/W·h 系统0.9元/W·h 备注：电池寿命为全生命周期要求。	2030年达到： 比能量：单体500 W·h/kg 系统350W·h/kg 能量密度：单体1000 W·h/L 系统700 W·h/L 比功率：单体1000 W/kg 系统700 W/kg 寿命：单体5000次/15年 系统4000次/15年 成本：单体0.4元/W·h 系统0.8元/W·h 备注：电池寿命为全生命周期要求。
比能量的提升	基于现有高容量材料体系、优化电极结构、提高活性物质负载量	应用新型材料体系、提高电池工作效率	优化新型材料体系、使用新型电池结构
寿命的提升	开发长寿命正、负极材料，提升电解液纯度并开发添加剂，优化电极设计、优化生产工艺与环境控制	采用电极界面沉积、开发新体系锂盐、优化生产工艺与环境控制	引入固态电解质、优化固液界面
安全性的提升	新型隔膜、新型电解液、电极安全涂层、优化电池设计	新型隔膜、新型电解液、电极安全涂层、优化电池设计	固、液电解质结合技术，新型材料体系
成本控制	优化设计、提升制造水平	新材料应用、新制造工艺和装备	新型材料体系、新型制造工艺路线

图 7－4－1 EV 用动力电池技术路线图

《节能与新能源汽车技术路线图》2016.10

300Wh/kg以上动力电池技术路线小结

- 622, 811，NCA高镍
- 富锂锰基层状氧化物
- 高电压镍锰尖晶石

- 陶瓷涂布隔膜
- 离子导体涂层隔膜

- C@SiO
- C@nano-Si-C
- $C@SiO_{1-x}-C$

- 循环性
- 体积能量密度
- 膨胀、气胀
- 安全性
- 倍率特性
- 低、高温
- 自放电

材料掺杂包覆
极片改性
电解液改性
导电添加剂
化成工艺
N/P设计

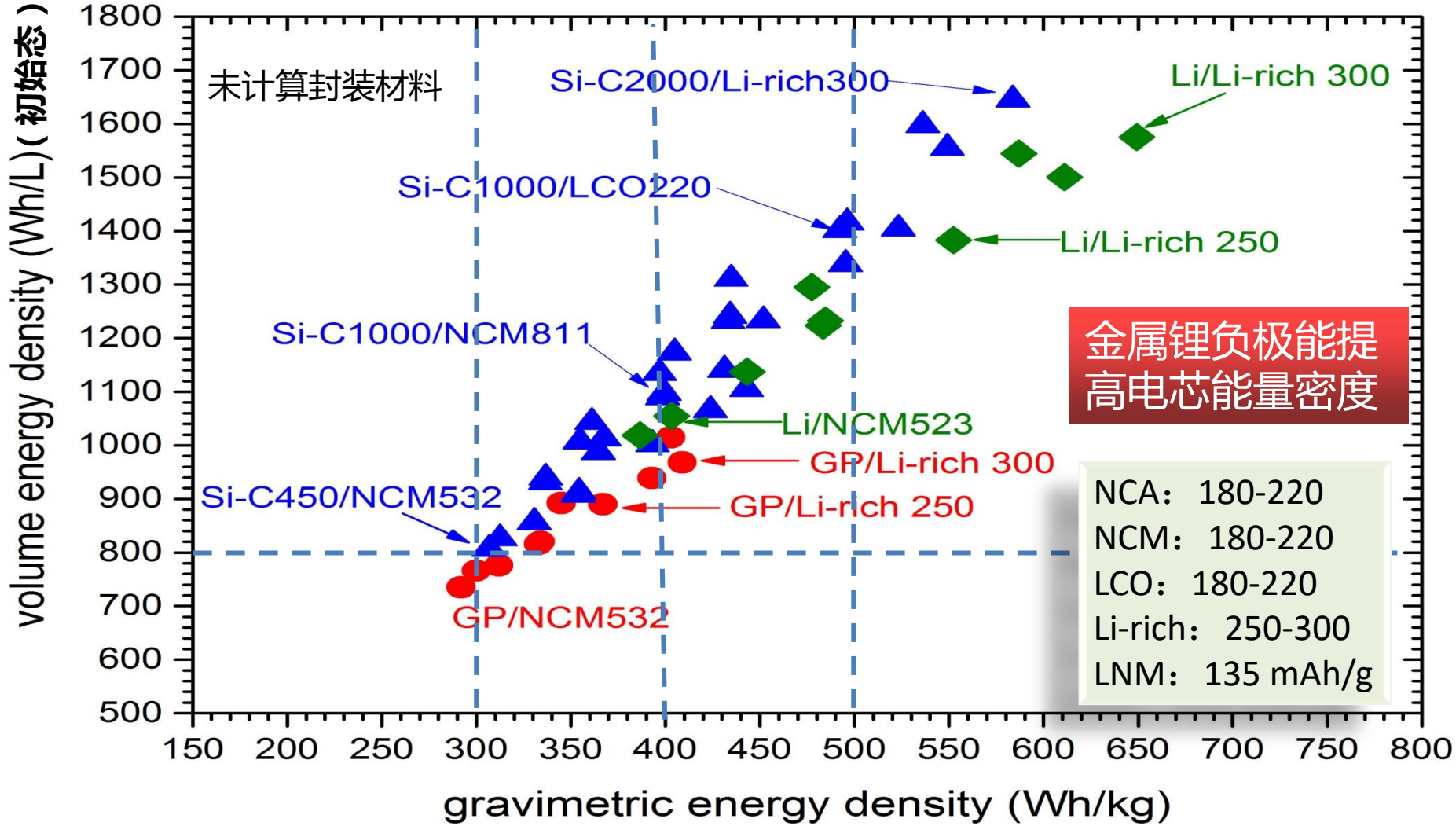
纳米结构材料
极片改性
粘接剂
电解液改性
导电添加剂
化成工艺
预锂化工艺

提升能量密度能否兼顾安全性、寿命、功率特性要求？

- 2016-2017承担300Wh/kg项目的企业技术路线均为纳米硅负极匹配高镍正极

圆柱 软包 铝壳

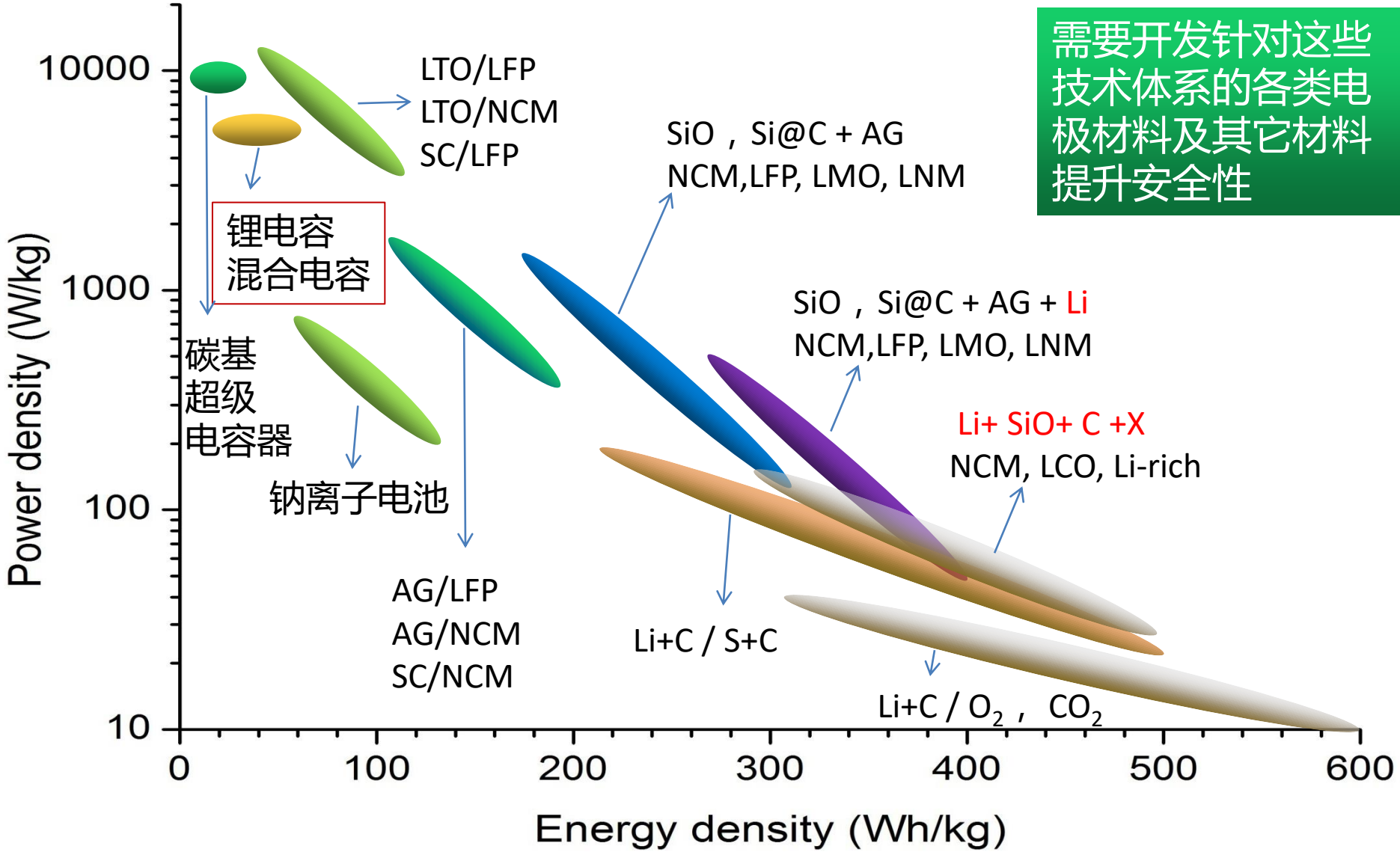
三种负极锂离子电池能量密度对比



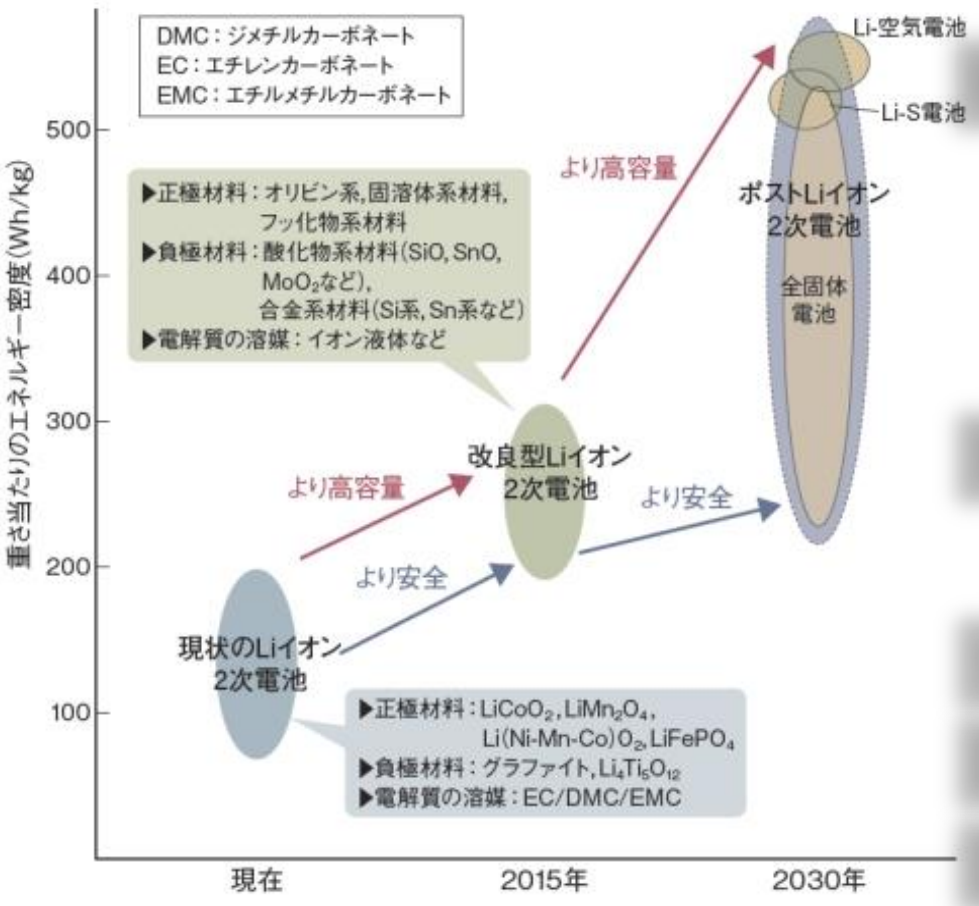
金属锂负极能提高电芯能量密度

NCA：180-220
NCM：180-220
LCO：180-220
Li-rich：250-300
LNM：135 mAh/g

目前动力电池电容体系及EP图



NEDO制定的电池研发路线图



锂离子电池

$LiCoO_2$, $LiMn_2O_4$
NCM, $LiFePO_4$
C, $Li_4Ti_5O_{12}$
$LiPF_6$, EC-DMC

2015-2020

第三代锂离子

NCA,811
LNM,LCO
/Nano-Si

2030年

全固态锂电池

固态锂硫电池

固态锂空电池

兼顾安全性和能量密度的解决思路

最新重磅消息

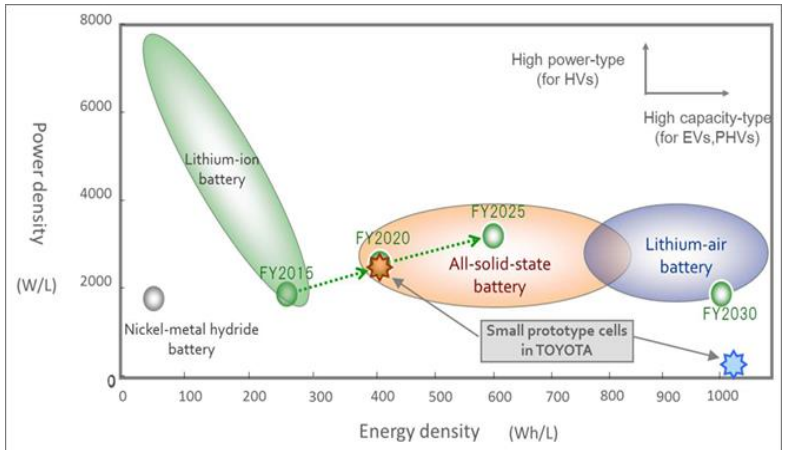


Figure 1. Ragone plots for various battery systems

- On July 25, 2017, Toyota said that by the year of 2022, it planned to sell cars equipped with solid-state batteries;
- A spokeswoman said that among emerging battery technologies, solid-state batteries are the closest to practical application in vehicles
- If the latest reports are accurate, Toyota's use of solid-state cells could be a first for any large global carmaker.

- Hitachi Zosen President Takashi Tanisho said the company can offer solid-state lithium-ion batteries that are on par with the liquid type in performance. “Solid-state batteries have many advantages,” because they’re more durable and can handle temperature changes better than those filled with liquid, he said.
- The manufacturer has already shipped samples of its new units to potential customers in the aerospace and automobile industries. It’s working with an undisclosed Japanese battery-maker and intends to start commercializing small-size batteries by 2020, Tanisho said.

固态金属锂电池具备的最大优点

可能没有液态电解质的热失控，
可能使用金属锂负极

有希望达到：
更高能量密度（> 350Wh/kg)
更安全（没有热失控）
更低成本 (<1元/Wh)

一 锂电池现状和趋势分析

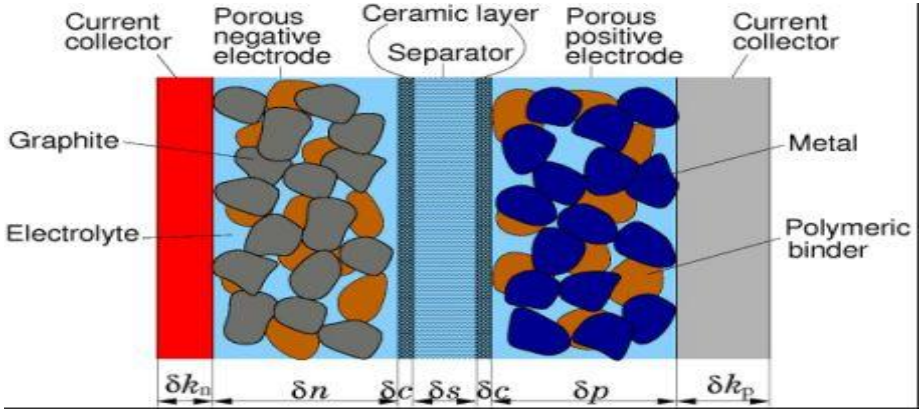
二 国内外典型固态电池研发进展

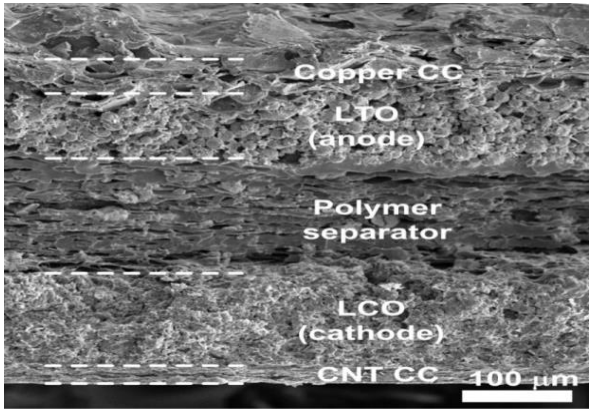
三 卫蓝新能源研发进展

四 电动汽车及动力电池思考

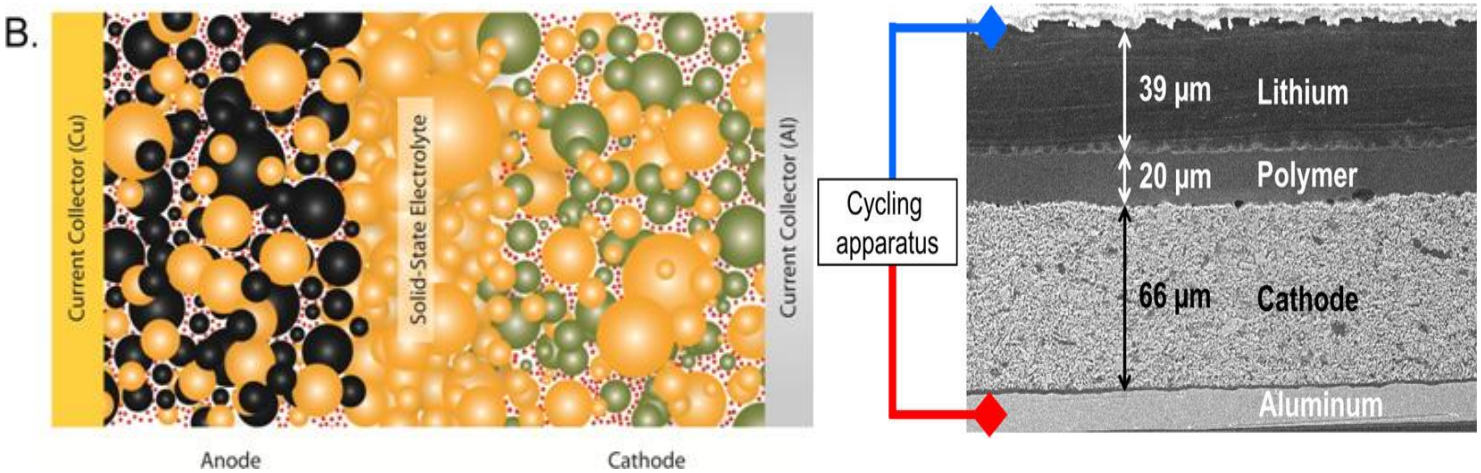
液态锂离子 @固态锂电池

液态





固态



看起来仅仅电解质发生了变化

固态电解质替换液态电解质带来的关键区别

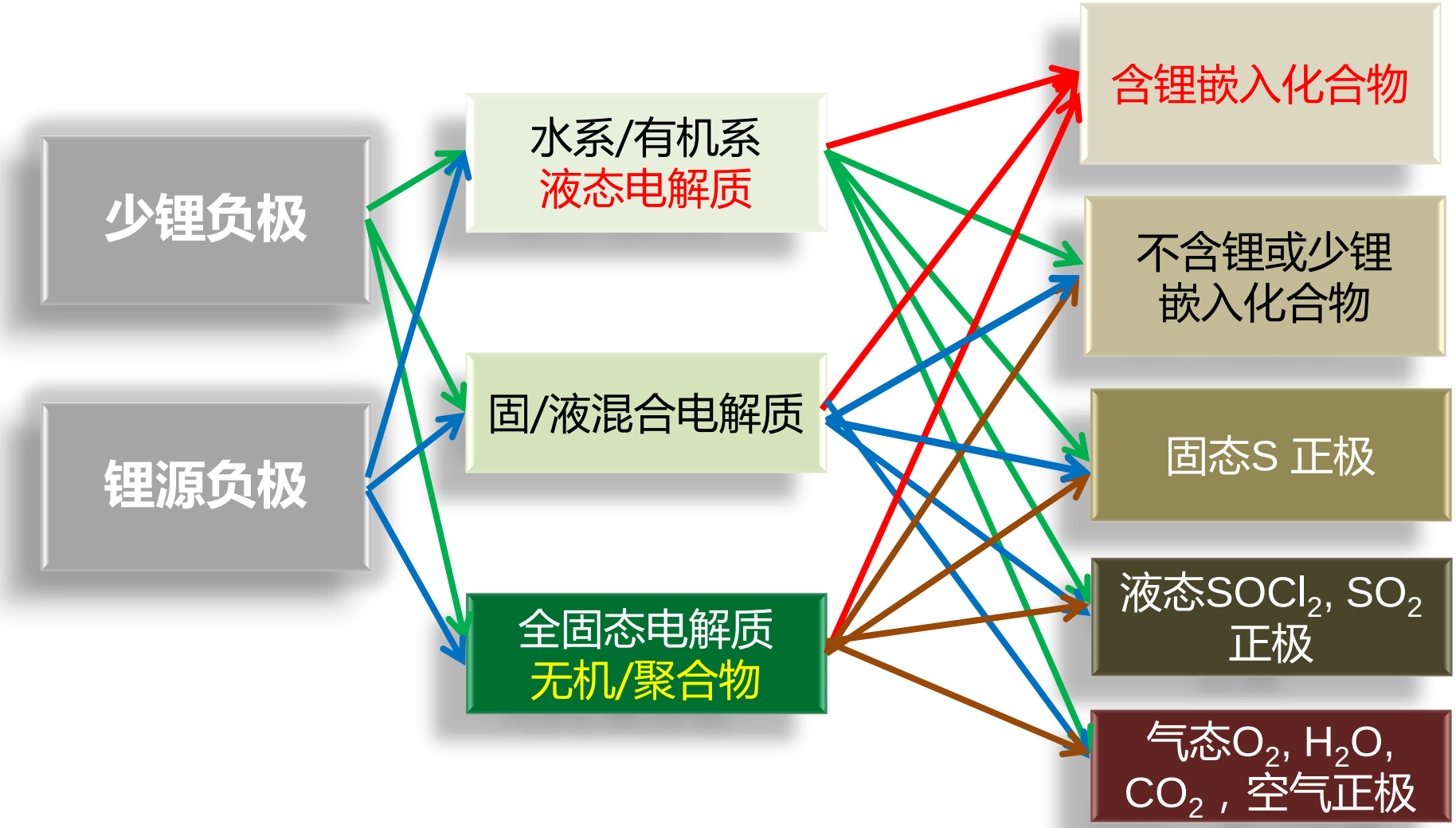
1. 液体电解质可以与活性颗粒保持较好接触，固体电解质较难实现；
2. 液体电解质容易适应正负极体积变化，固体电解质较难；
3. 金属锂可逆充放电出现了电沉积和电解，界面不稳定，容易内短路；
4. 负极可以作为锂源，正极可以不含或者含少量锂；
5. 液体电解质一般会在界面持续发生副反应，产生SEI膜，导致电池容量衰减，极化增大，持续产气；固态电解质界面反应有可能易于稳定，不易产气；
6. 固态电解质电池可以制造内串高电压电芯，液态电解质电芯内串会发生内部自放电

发展固态金属锂电池具备的优点总结

固态电池可能具备的性质	全固态锂电池可能具备的优点
有望抑制锂枝晶	可以使用金属锂负极--> 高能量密度，高安全性
不易燃烧、不易爆炸	安全性优于液态锂离子电池
无持续界面副反应	循环性好，更安全，内阻稳定，功率衰减慢
无电解液泄漏、干涸问题	服役寿命长，不易跳水
高温性能更好	车用、工业应用、安全性好；可以改变电池包设计
无气胀	电芯不易变形，寿命长
原材料纯度要求降低	材料成本降低，易于生产
正极选择面宽	可开发多种不同用途的电池
非活性物质体积质量减少	体积、质量能量密度高
电芯内部可串联	高电压电芯及模块、系统设计简化、易于灵活配组

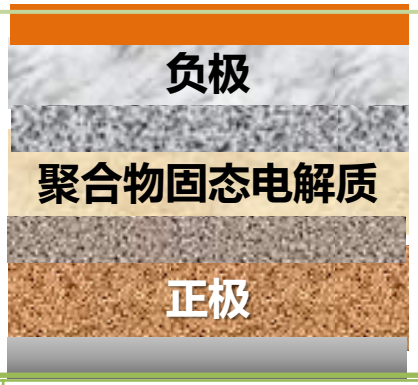
这些优点是否能体现目前还不完全清楚

负极含金属锂的电池体系

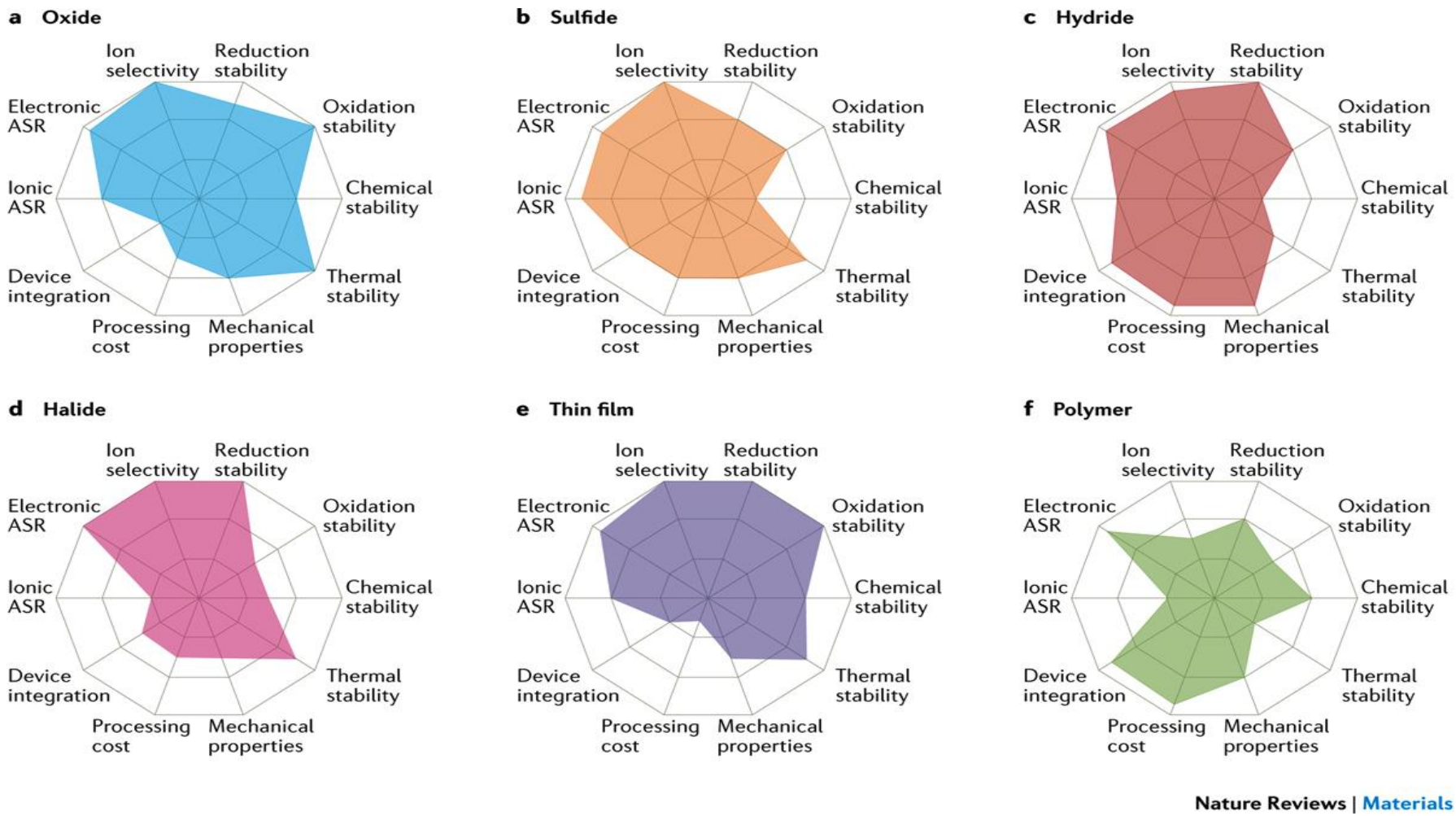


按电解质区分的固态锂电池技术路线对比

无锂正极对应负极：厚金属锂箔、锂膜、锂合金、复合材料、含锂嵌入化合物
锂源正极对应负极：薄金属锂箔、薄锂膜、锂合金、复合材料、多孔集流体

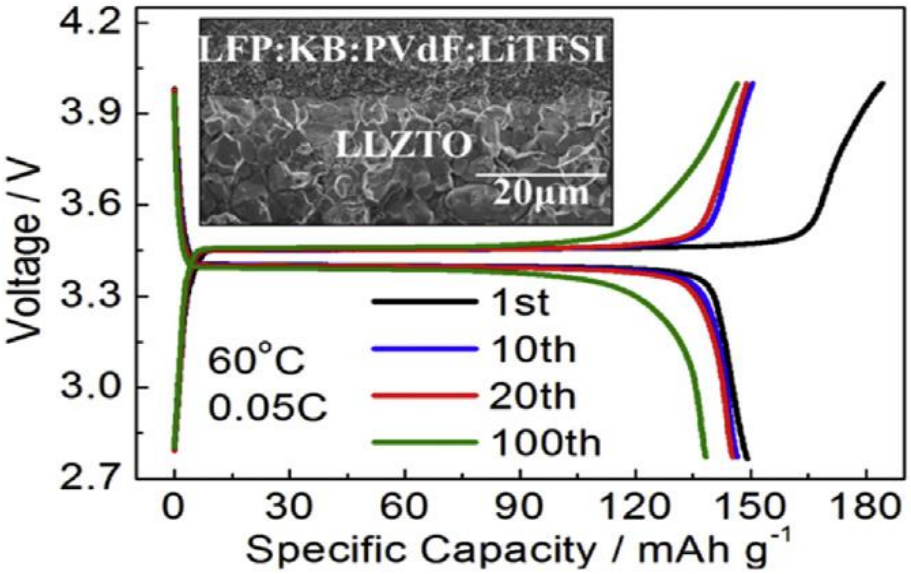
电池结构设计				
界面电阻	低	较低	高	较低
锂枝晶	生长，可以抑制	生长，可以抑制	不易生长	不易生长
界面副反应	有，可以自中断	有，可以自中断	有，可以自中断	有，可以自中断
正极设计	容易	较困难	困难	较困难
电位范围	5V困难	5V困难	5V有可能	5V有可能
低温性能	可以	困难	困难	困难
能量密度	较高	较高	较低，理论高	较低，理论高
加工性	容易	较容易	较困难	较困难
安全性	较好	较好	氧化物体系很好	较好

对电解质材料应用的评价



Manthiram, A. *et al.* (2016) Lithium battery chemistries enabled by solid-state electrolytes *Nat. Rev. Mater.* doi:10.1038/natrevmats.2016.103

氧化物电解质基固态电池的优缺点



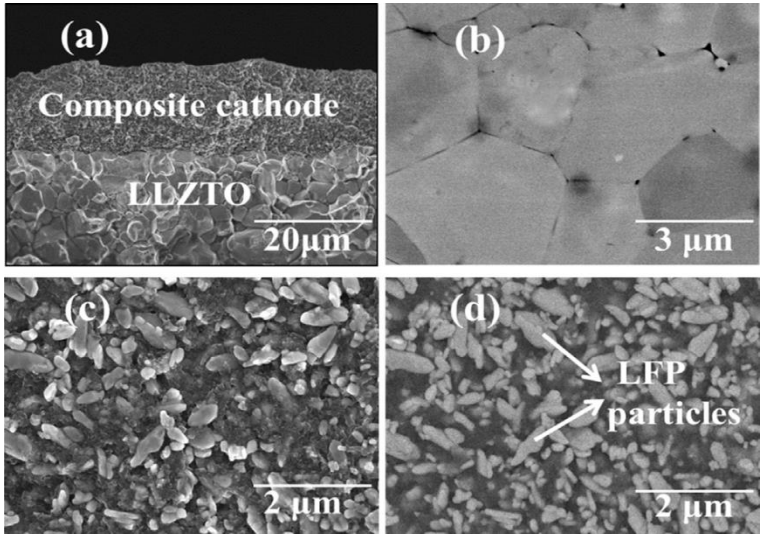


Fig. 1. (a) A typical scanning electron microscope (SEM) of the interface between the composite cathodes and the LLZTO electrolyte

2015-JPS-All solid state lithium batteries based on lamellar garnet-type ceramicelectrolytes

氧化物电解质基固态电池的基本特性：

概述：氧化物固体电解质主要包括石榴石结构的LLZO，NASICON结构的LAGP。LATP，钙钛矿结构的LLTO和LISICON结构的Li-Zn-Ge-O

优点：安全性高，可用于高电压正极体系，部分电解质对金属锂稳定

缺点：很难制备基于陶瓷片的电池，电解质与电极颗粒接触差

商业化进展：尚处于实验室基础研发阶段，没有量产和大容量电池产品测试报道

硫化物电解质基固态电池的优缺点

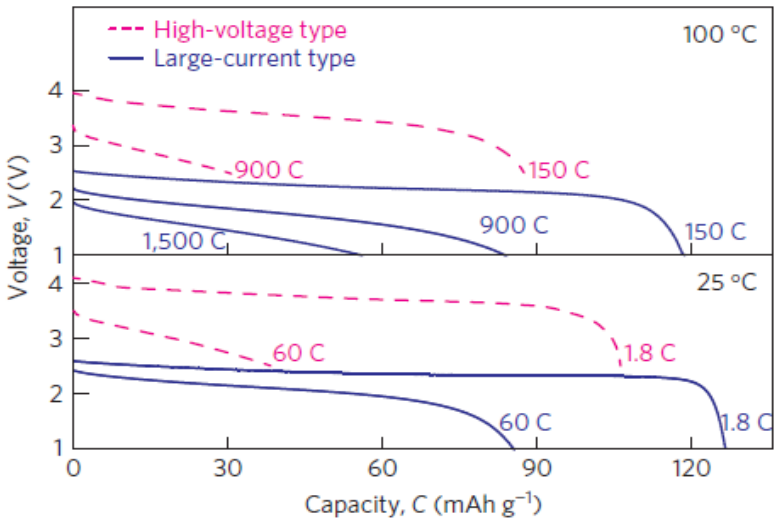


Figure 4 | Performance of the all-solid-state cells.

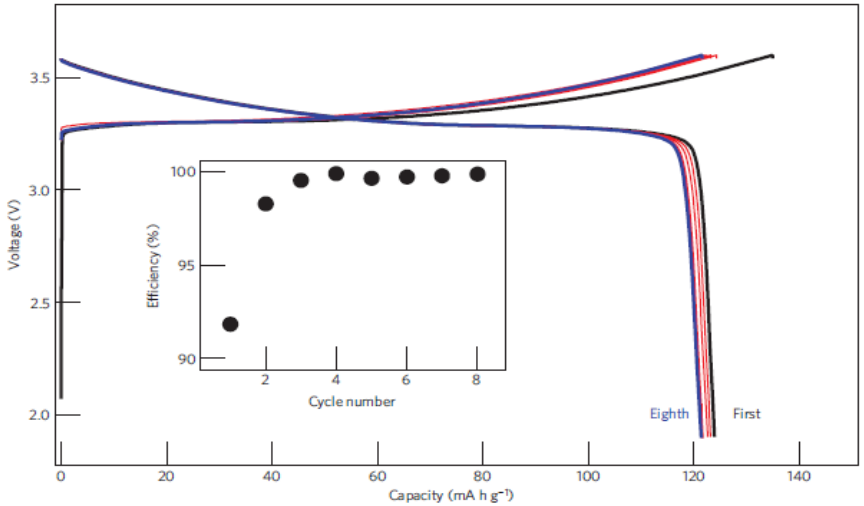


Figure 4 all-solid-state battery LiCoO2 cathode, a Li10GeP2S12 In metal anode

2016-nature energy- High-power all-solid-state batteries using sulfide superionic conductors；
2011-nature materials-A lithium superionic conductor

硫化物电解质基固态电池的基本特性：

概述：硫化物电解质基固态电池主要使用Li-P-S或者含有SI、过渡金属元素Ge及卤素Cl等构成固体电解质体系，负极使用Li及其合金Li-In等及LTO，正极选择面较广
优点：安全性较好，高温性能突出，高温功率特性优异，
缺点：制备与使用环境要求苛刻，需要外压，对金属锂及氧化物正极均不稳定
商业化进展：主要研发机构为日本丰田，实验室级别的电池可以做到高温1000次循环

薄膜固态电池的优缺点

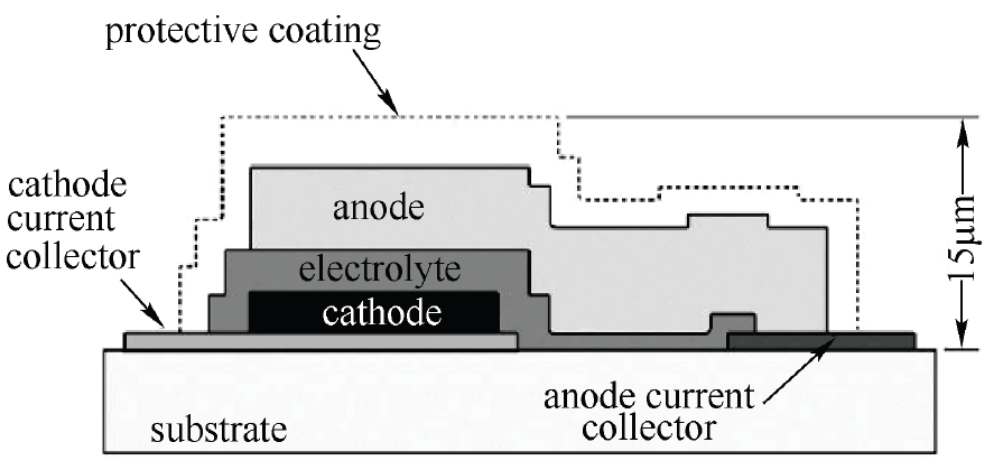


图15. LPON薄膜固态电池机构示意图

2014-ESSC-锂离子电池基础科学问题-全固态锂离子电池

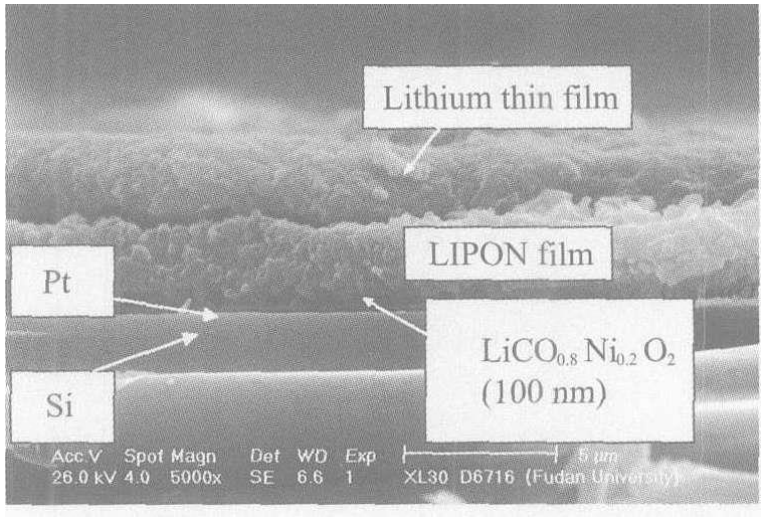


图4. Li/LPON/LiCoMO2固态薄膜电池SEM截面图像

2006-CJCP-基于$LiCoMO_2$薄膜的全固态薄膜锂电池_英文_李驰麟

薄膜固态电池的基本特性：

概述：目前的薄膜固态电池主要使用N掺杂Li_3PO_4，简称LiPON，正极选择面较广，负极为金属锂或无锂源负极

优点：安全性高、循环寿命长(>10 000次）、尺寸灵活、可设计性强

缺点：制备工艺复杂，成本高，单体电池容量较低（10uA-10mAh），应用领域受限，

商业化进展：尚未大规模应用，主要研发公司机构为美国Sakti3公司

聚合物固态电池的优缺点

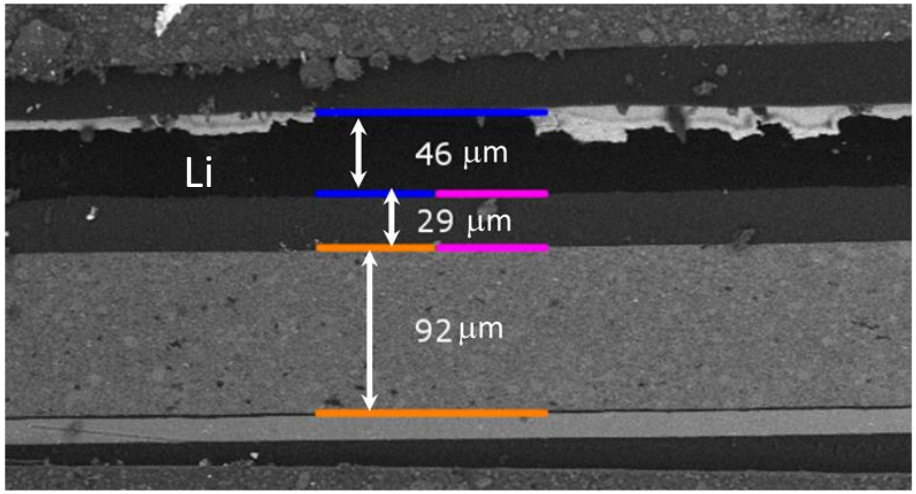


Figure 10. In situ cross section image of the LFP cross-section.

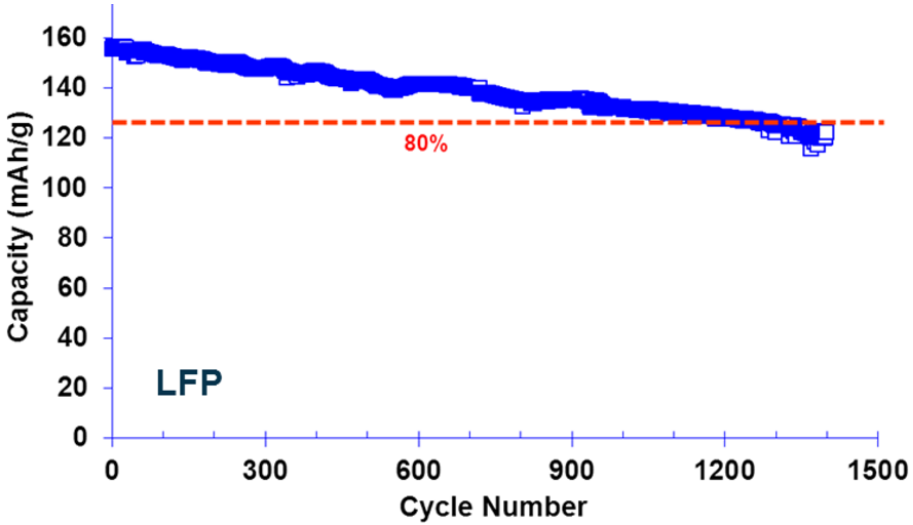


Figure 12. Cycle life of LFP polymer cells (cycles at C/3 charge and discharge rates/

聚合物固态电池的基本特性：

DOI: 10.1021/acs.nanolett.5b00326,Nano Lett. 2015, 15, 2671−2678

概述：目前较为成熟的聚合物固态电池主要使用PEO基聚合物电解质，正极使用LiFePO4，负极为金属锂，电池工作温度在60度-80度

优点：安全性较高、循环寿命长、单体电池能量密度较高（~200wh/kg），环境友好

缺点：工作温度较高，需要专门的热管理系统，成本较高，负极表面有磷酸盐保护层（成本极高），电池系统能量密度没有明显的优势（~130Wh/kg），功率密度较低

商业化进展：主要研发运营示范机构为法国博罗雷旗下的BatScap，3000辆示范

全固态锂电池的发展：欧洲

EV用全固体二次电池在海外陆续实用化

---------博洛雷公司的EV “Bluecar”配备Batscap生产的金属锂聚合物电池

（a）法国博洛雷（Bolloré）*的子公司——法国BatScap的全固体二次电池(LMP)

- 博洛雷公司的EV “Bluecar”配备了其子公司Batscap生产的金属锂聚合物电池（LMP），巴黎的汽车共享服务“Autolib”使用了约2900辆Bluecar
- 容量为30kWh，电池组能量密度为100Wh/kg
- 2019----2020年将扩大至1GWh
- 美国印第安纳波利斯计划在2015年启动的汽车共享服务“blue-Indy”采用的EV也配备了BatScap的LMP
- 2015年雷诺也将利用该LMP开发小型EV用电池，容量为20kWh

博洛雷于2011年12月开始利用自主开发的EV“Bluecar”，在法国巴黎及其郊外提供抵达目的地交还车辆的汽车共享服务“Autolib”。

Bluecar配备了30kWh的LMP和双电层电容器

固态电池的示范与应用

机构	正极	电解质	负极	技术指标	量产水平	支撑结构
BatScap	$LixV_3O_8$ $LiFePO_4$	干聚合物	金属锂	电池组的能量密度为100wh/kg，电池单元通过电池组加压	300MWh/年	法国 博洛雷
日本东北大学	碳碳复合	氢化物($LiBH_4$)	金属锂	离子电导率为$2*10^{-3}$S/cm [120° C]，Li-S电池的能量密度密度为700wh/L	$LiBH_4$与硫和锂的亲和性高，界的粘合性高，无需加压	JST
日本东北大学	$LiCoO_2$ $LiFePO_4$	固体化的离子液体	金属锂	单层电池单元经过1500次循环，容量没有明显衰减未发现锂枝晶	离子液体固化	无
USA Sakti3	未公布	陶瓷或磷类化合物	金属锂及合金	能量密度1162Wh/L，300Wh/kg 和 500Wh/kg 在研究中	采用PVD技术并通过计算机模拟优化和制造工艺的技术	JCESR、GM、伊藤忠技术风险公司、KV
USA Seeo	LiFePO4	干聚合物	金属锂	样品供货200Wh/kg的电池单元和130-150Wh/kg的电池组	卷对卷工艺的生产效率高，采用聚合物电解质	DOE 韩国SVI
三星日本研究所	NCM	硫化物(Li-P-S)	石墨	能量密度为175wh/kg，无需加压，在60° C下，循环300次容量保持率80%	利用与现有锂离子电池基本相同的制造工艺实现	无
日本电力中央研究院	NMC	干聚合物	石墨	强制破坏试验中未起火，单体电池无需加压可进行4000次循环	可靠性较高	NEDO
日本东京工业大学	未确定	硫化物(LGPS)	未确定	室温离子电导率$1.42*10^{-2}$S/cm	电解质离子电导率高低温性能较好	丰田、NEDO

全固态金属锂电池技术路线

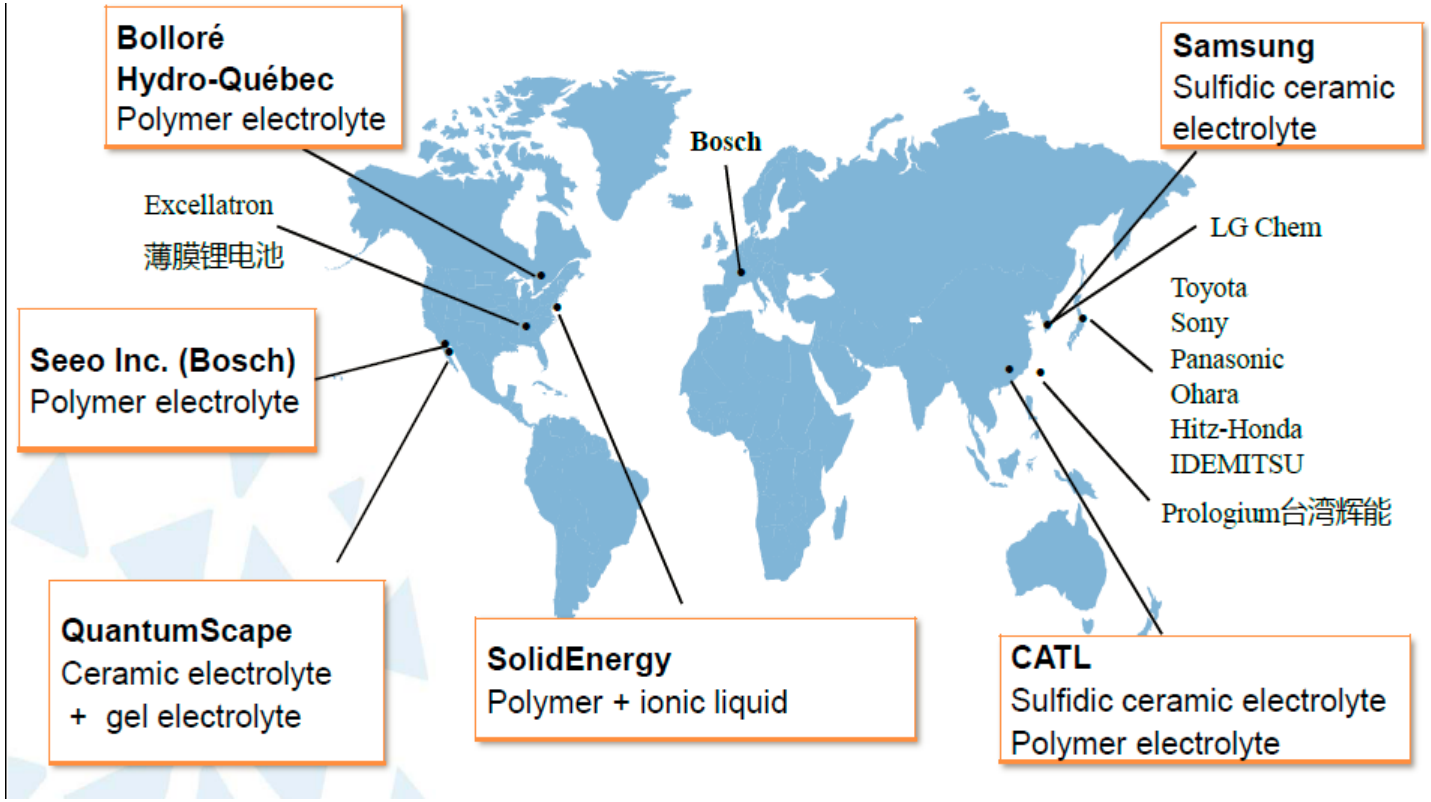
		材料体系	核心科学问题	技术问题
全固态锂电池	金属锂负极	金属锂	枝晶、孔洞	薄金属锂膜
		锂合金	循环稳定性	成分控制
		锂复合电极	循环结构稳定性	制膜与复合
		无锂源负极	离子传输	厚度、分布
	固体电解质	硫系电解质	离子电导、界面	成膜
		氧化物电解质	界面电阻	成膜、修饰
		聚合物电解质	晶界电阻	成膜、制管
		复合型电解质	电位窗口	薄膜
	正极	锂源正极	界面反应与电阻	界面修饰
		无锂源正极	界面反应与电阻	微结构控制
	封装材料	软包	密封性、极柱	封装
		金属壳	极柱	绝缘封装

中国固态锂电池研发团队

中国已形成多支贯穿产业链的固态金属锂电池研究队伍

针对消费电子、电动汽车、规模储能、国家安全

世界范围正在开发固态锂电池公司



Sakit3, Polyplus, SION， Schott， Corning， …

1. 基本都在小容量样品电芯阶段；
2. 聚合物、硫化物、固液混合为主流。

一 锂电池现状和趋势分析

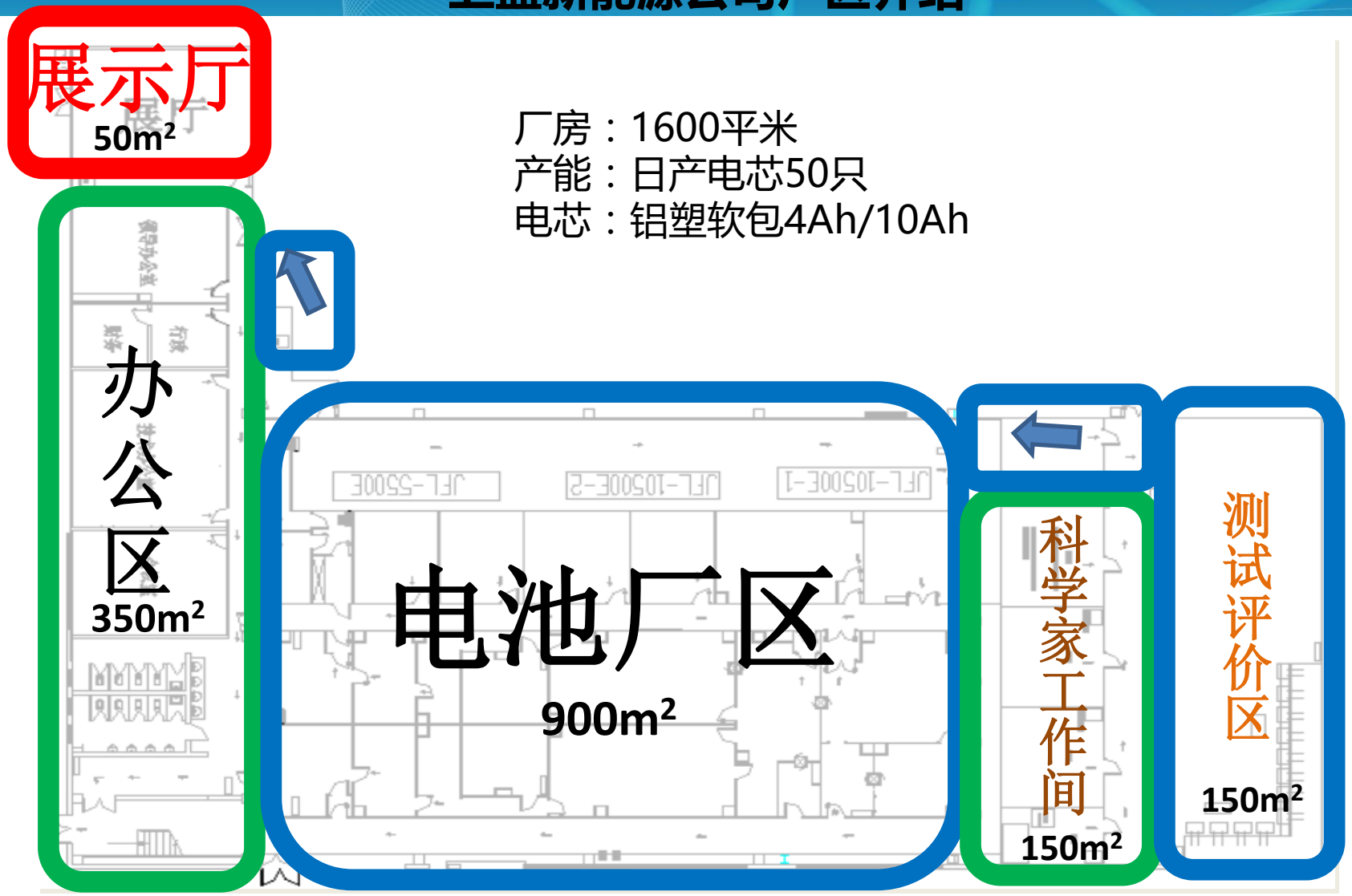
二 国内外典型固态电池研发进展

三 卫蓝新能源固态电池研发进展

四 电动汽车及动力电池思考

卫蓝新能源公司厂区介绍

厂房：1600平米
产能：日产电芯50只
电芯：铝塑软包4Ah/10Ah



卫蓝新能源公司运营情况介绍

目前，卫蓝新能源公司已初步建成固态锂电池试制生产线，具备了固态电池的研发、生产及测试验证能力

人力资源

卫蓝新能源公司目前**正式员工22人**，含行业专家2名，博士研究生以上学历8人，涉及电芯，机械、电子等诸多领域。

专利

完成专利申报7项

物理所待转入专利9项

试制能力

完成干房及生产线建设，验证设备已全部到位安装调试，初步具备固态电池研发试制能力及性能测试验证能力

生产干房

生产设备

卫蓝新能源建设进展

整洁舒适的办公区

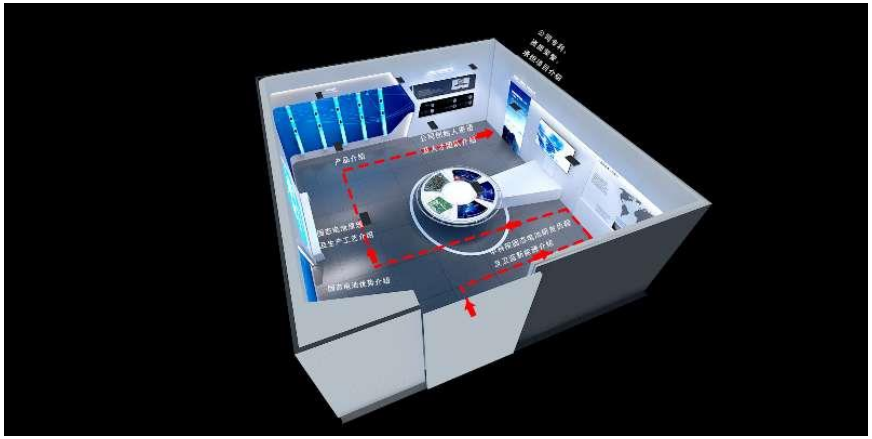
项目申报准备

2018新能源汽车试点专项：固态电池、锂硫电池

2018智能电网：固态电池

军民融合：石墨烯电池

卫蓝新能源公司展厅介绍



固态电池技术来源

Li_3N

LISiCON

$Li_{3+x}V_{1-x}T_xO_4$

Polymer 单Li^+导体

$Li_{1/2}La_{1/2}TiO_3$

第一性原理计算

PAN-LiTFSI

LiBOB/ Acetamide

ABF-STEM
Neutron， SPM
LBCO、LZPS，…

材料基因组
原位固态化
离子导体涂层隔膜
预锂化
复合金属锂
新化成工艺

1976 **1980** 1984 1991 2000 2008 2010 2012 2015

CAS “六五”、“七五”、“八五”
1987s 863计划 全固态锂电池
陈立泉首席

北京市科委
全固态锂电池项目
材料基因组方法

电动汽车
规模储能

消费电子、电动自行车

全固态锂电池 | 液态锂离子电池的黄金时代 | **固态锂电池**

对氧化物基聚合物固态电解质材料有了初步的认识
从应用的角度，应该如何选择技术路线？

固态电池研发进展

目前，公司制备的固态电池能量密度大于300Wh/kg，通过预锂化处理，电池循环寿命指标可达300~500次。

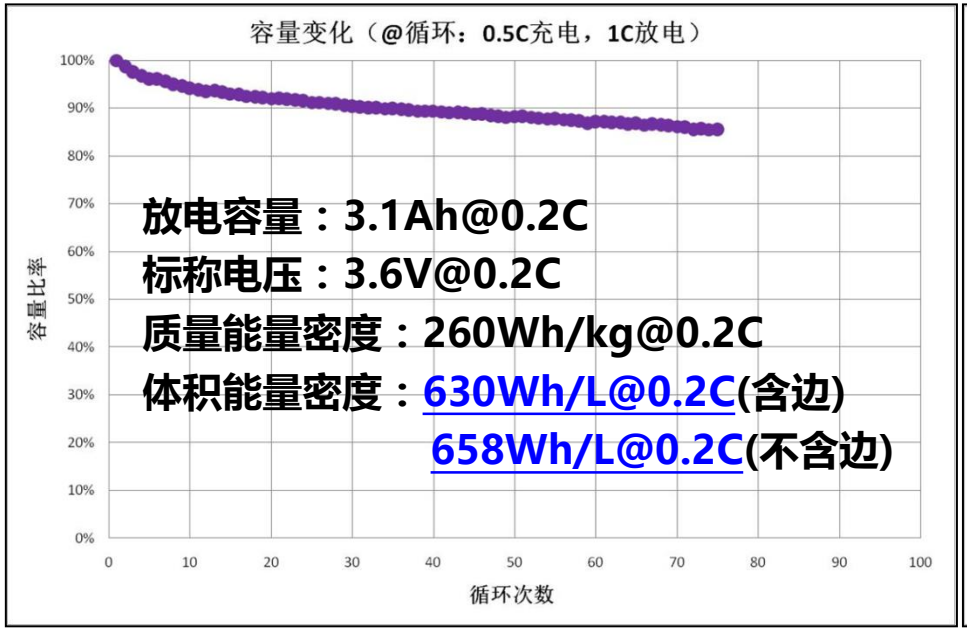


图 固态电池循环寿命曲线（预锂化前）

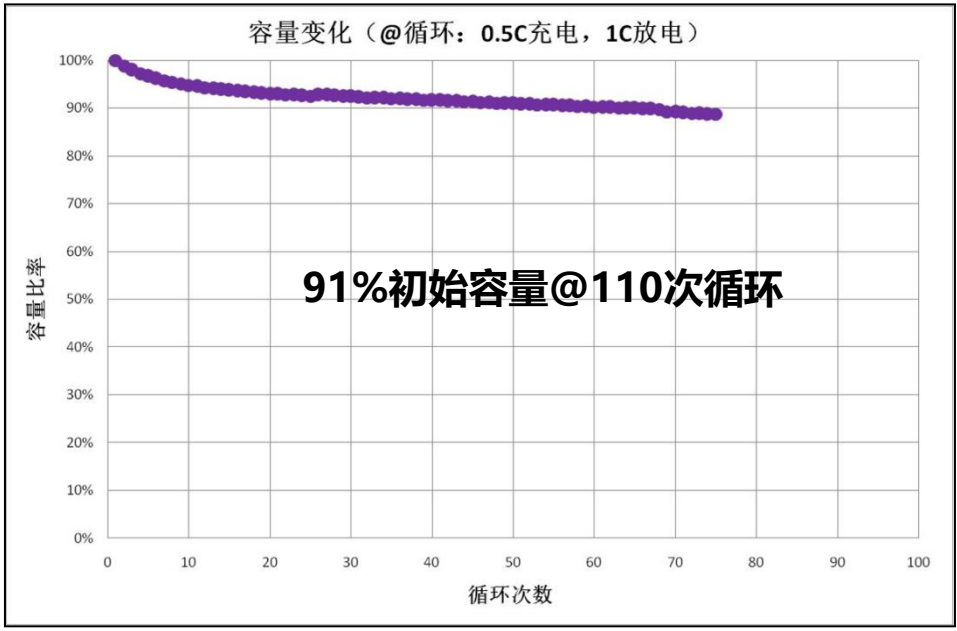
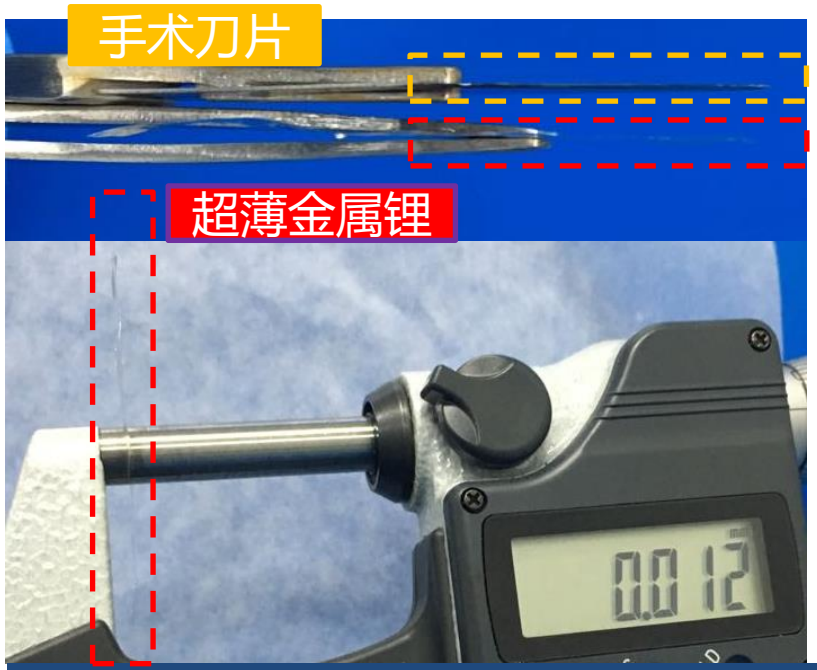
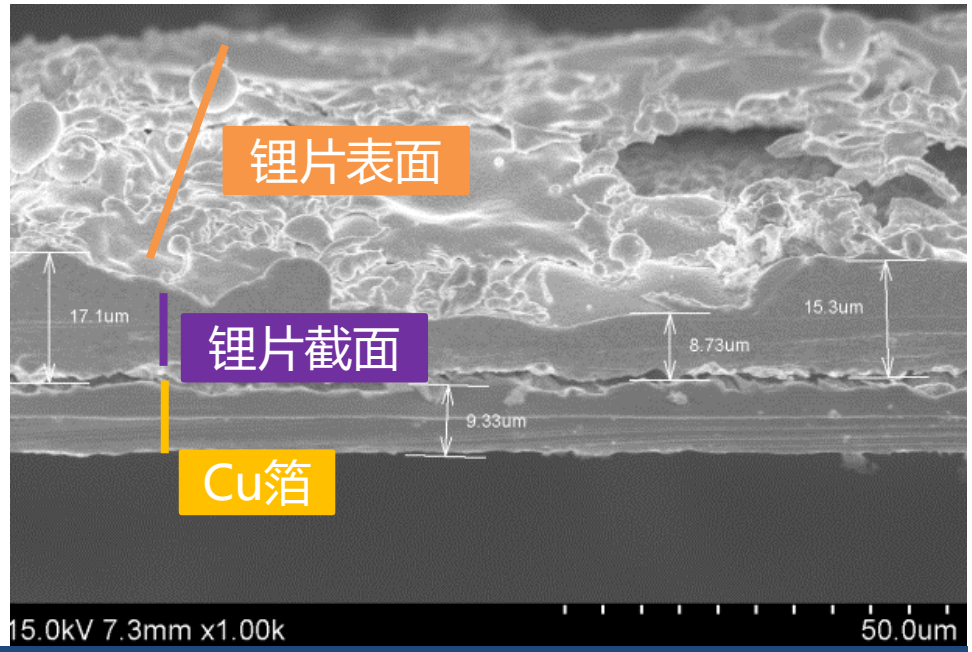


图 固态电池循环寿命曲线（预锂化后）

复合金属锂研发进展

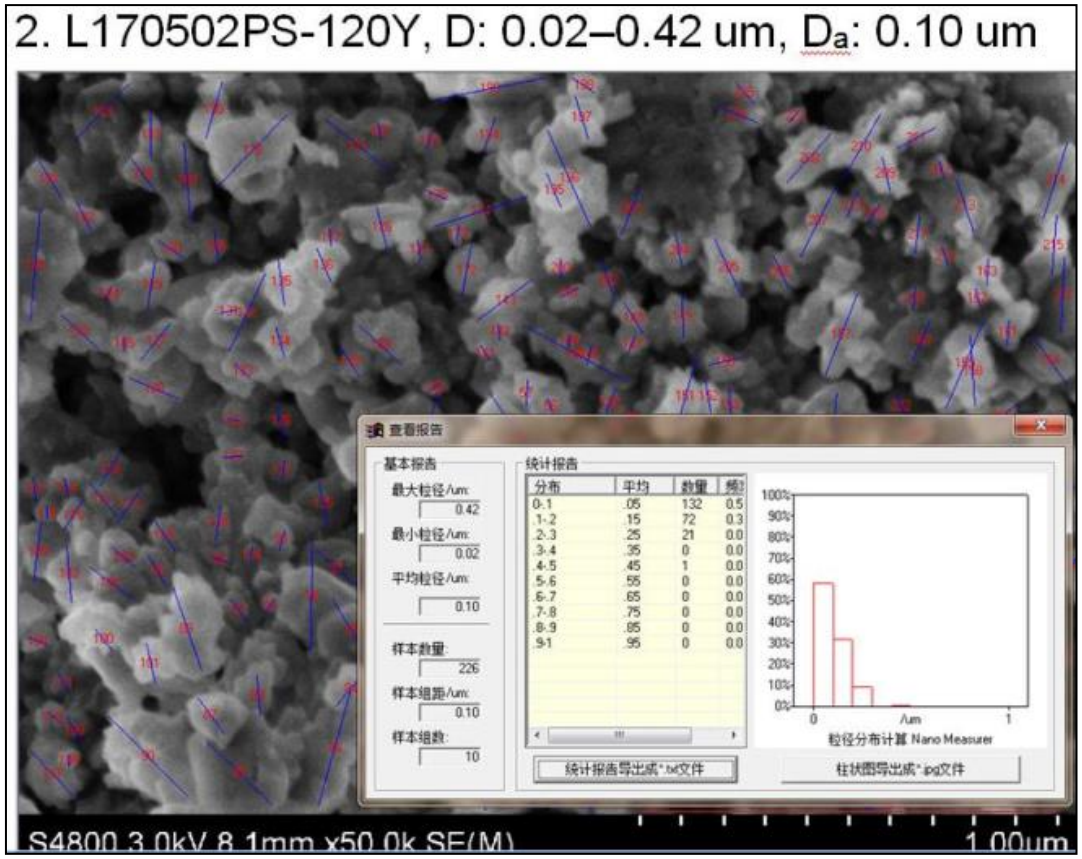
目前，卫蓝新能源已经完成**10~20um超薄金属锂小试线的技术研发**，这是当前300Wh/kg电芯研发成功的关键材料，也为未来全固态电池技术的实现奠定了坚实基础，基于此技术的卷对卷生产厂房正在建设过程中。





- 超薄金属锂可提高固态电池的体积和质量能量密度；
- 超薄金属锂不仅可用于下一代硅氧碳石墨负极体系；还可用于复合金属材料的制备。

固体电解质纳米化研发进展



◆ 通过半年的探索，卫蓝新能源**实现了公斤级固态电解质的制备**；

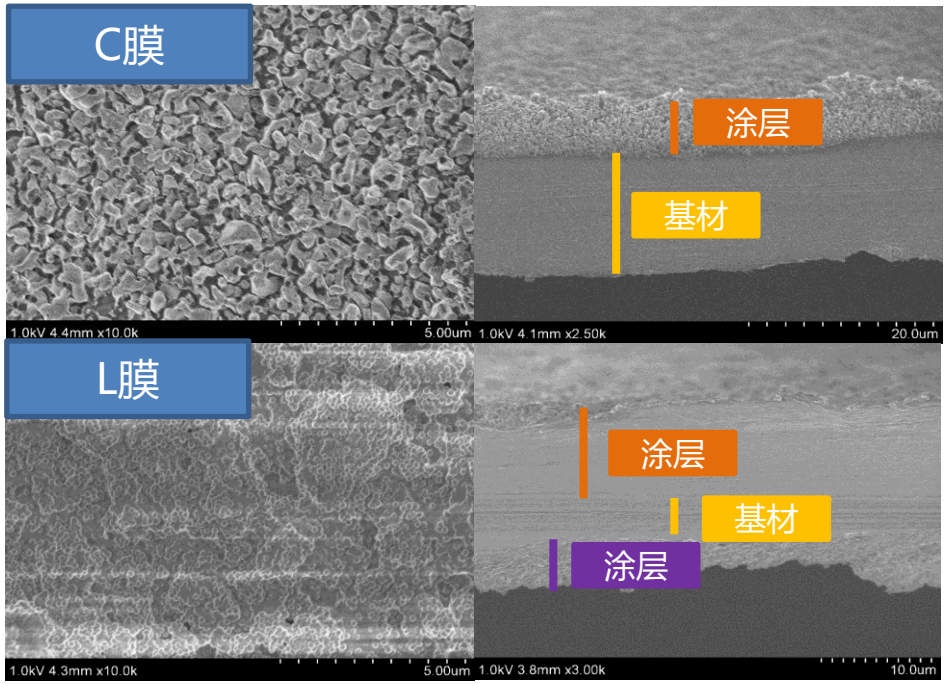
◆ 克服固态电解的空气不稳定性，通过对球磨机设备进行改装，保证了固体电解质在惰性气体下工作；

◆ 通过对球磨机的条件的摸索，探索合适的工艺，**实现了固态电解质D50=100nm的工艺**；

◆ **固态电解质纳米化的实现为陶瓷涂覆隔膜以及固态电池制备提供有力的支持**。

离子导体涂层隔膜

普通商用的离子电池隔膜，在电池中仅起到电子阻塞和离子导通的作用。卫蓝新能源经过一年的研发，制备了高性能的离子导电涂层隔膜，其在复合金属锂负极中可起到稳定复合金属锂的作用，有利于提升电池的循环稳定性。



全固态电池研发进展

目前，公司在固体电解质纳米化、离子导体涂层隔膜、全固态电池制备方法等方面取得了初步进展，也制备了全固态扣式电池样品，电池可以正常工作，但性能还有待进一步优化。

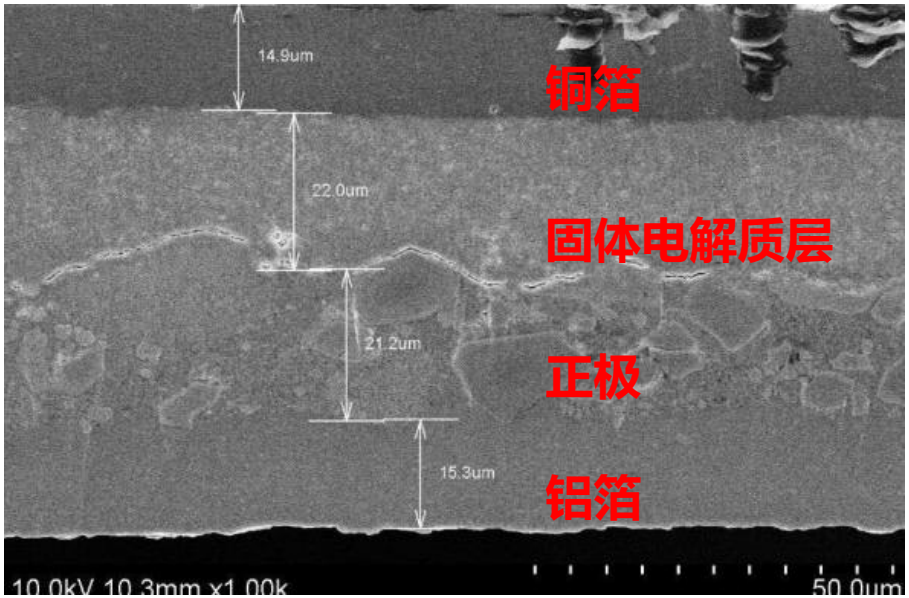


图 全固态电池截面SEM图

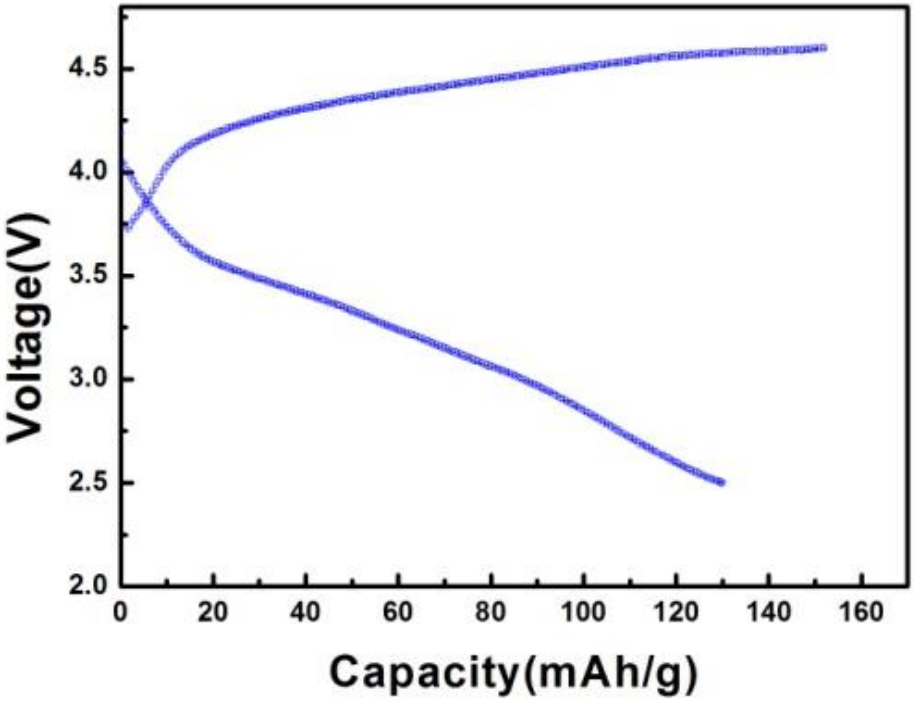
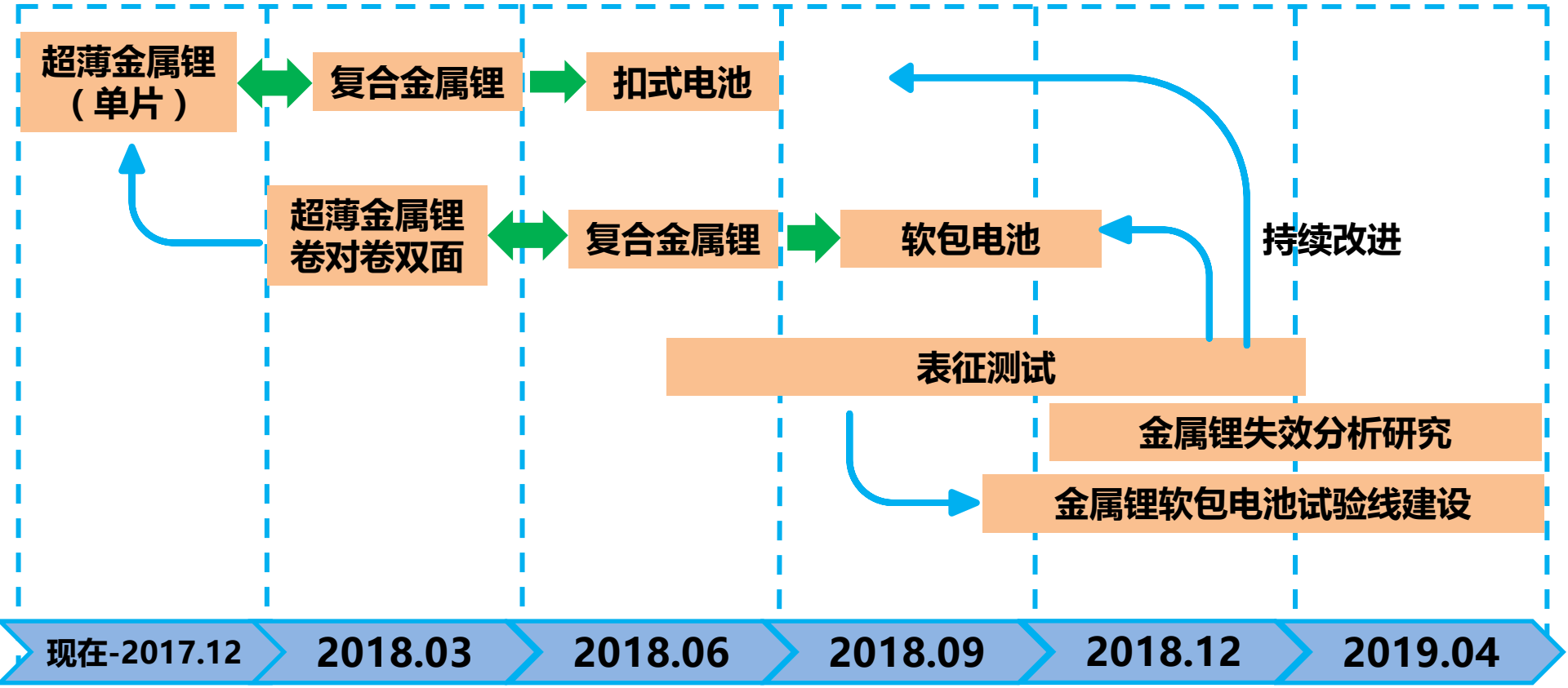


图 全固态电池截面充放电数据（0.1C，45℃）

卫蓝新能源固态电池实施进度表



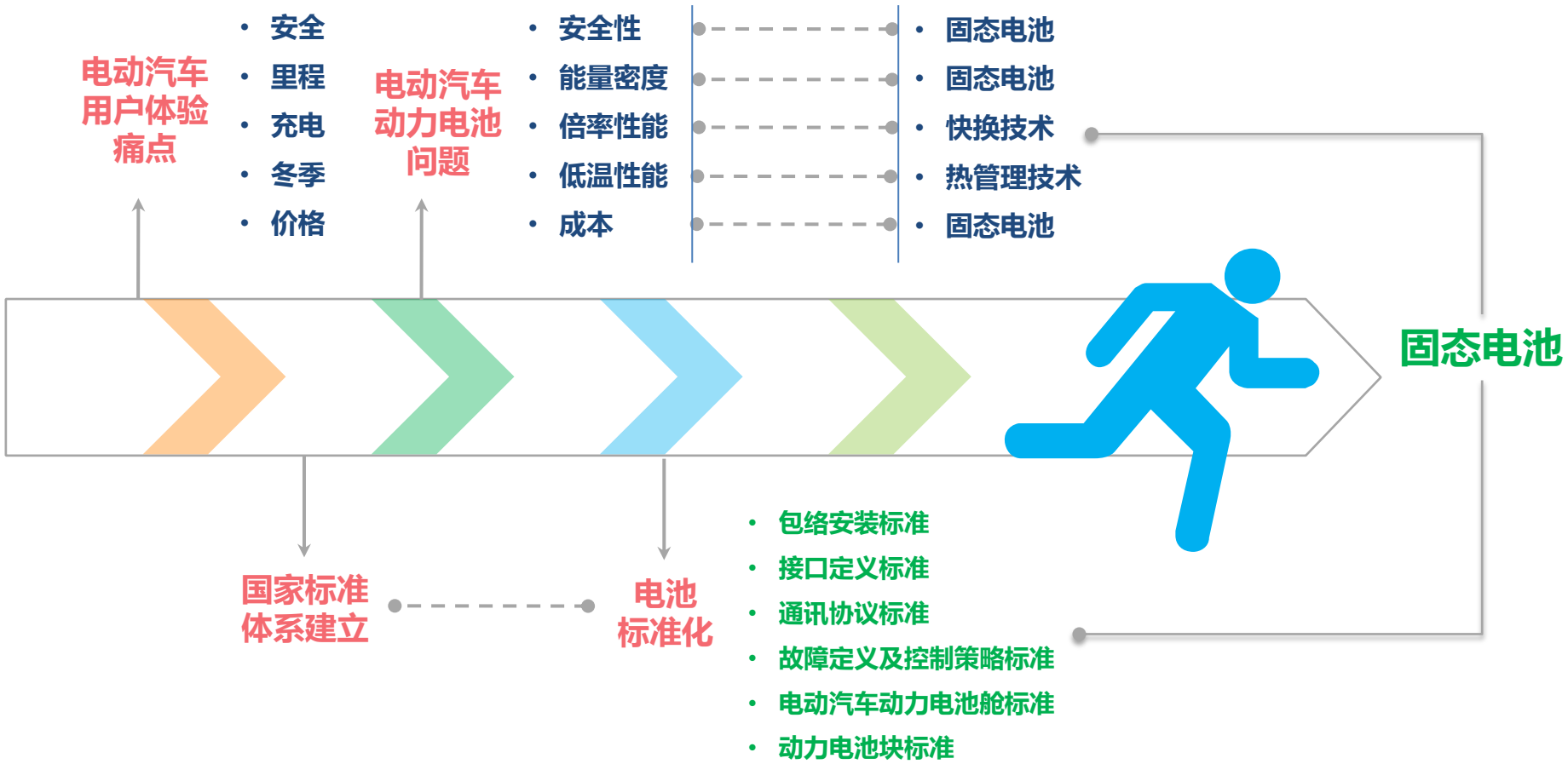
一 锂电池现状和趋势分析

二 国内外典型固态电池研发进展

三 卫蓝新能源固态电池研发进展

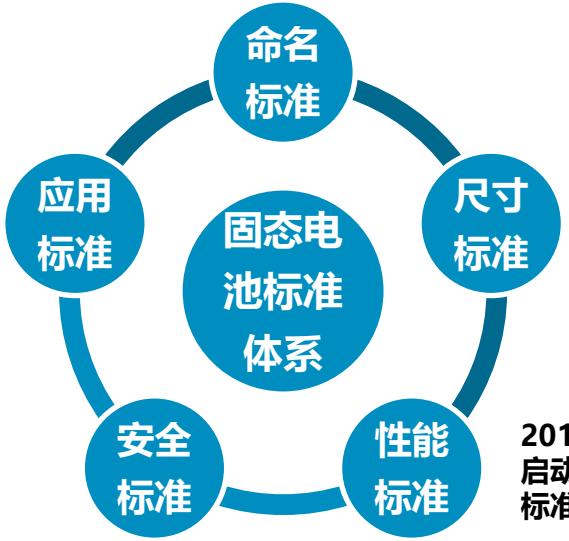
四 电动汽车及动力电池思考

基于标准化电池模块设计的电动汽车



基于标准化模块设计的动力电池全产业链

基于标准化模块设计的标准化体系建设



2017.10
完成固态电池命名国标编制

2017.12
启动固态电池尺寸标准制订工作

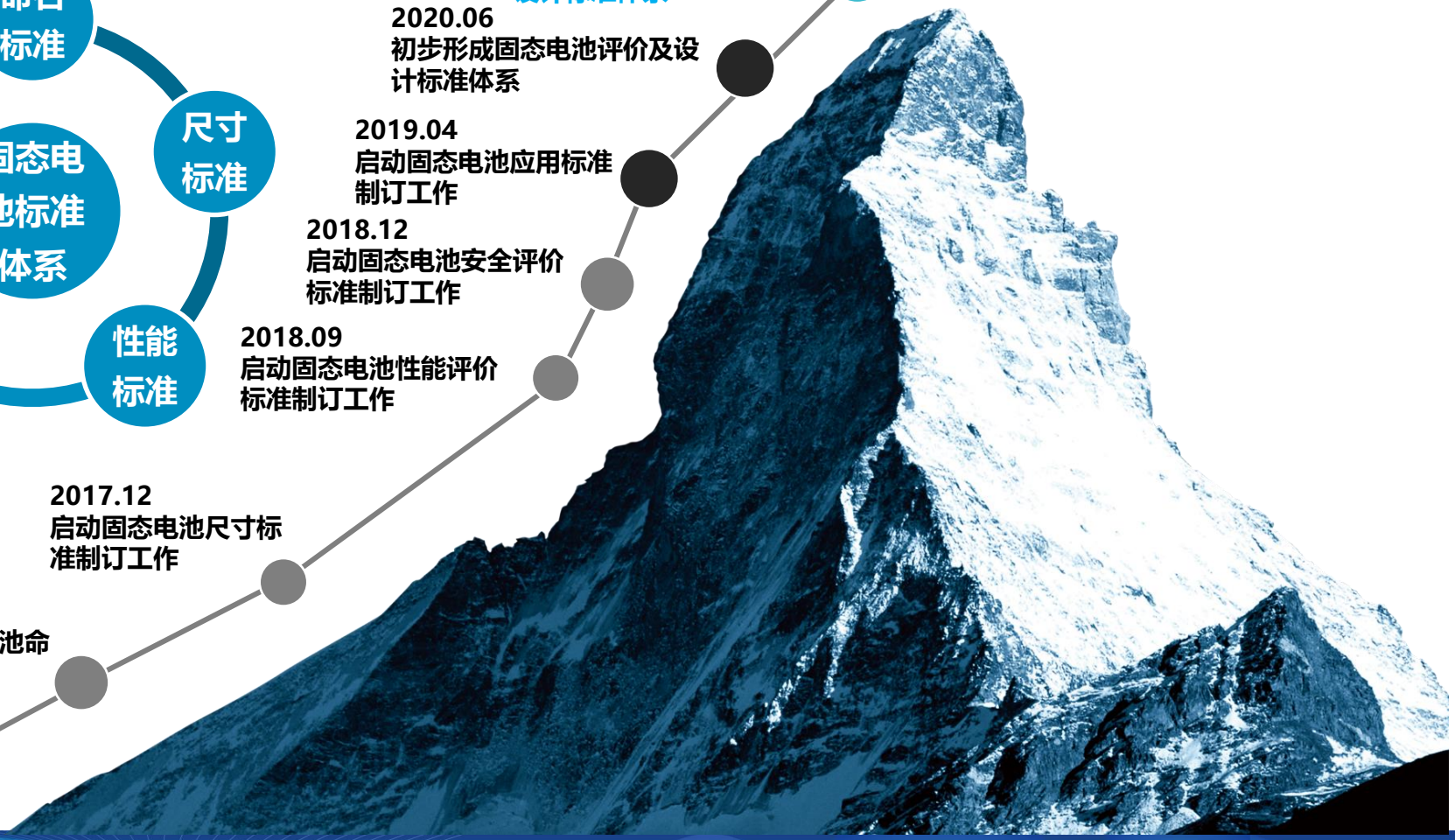
2018.09
启动固态电池性能评价标准制订工作

2018.12
启动固态电池安全评价标准制订工作

2019.04
启动固态电池应用标准制订工作

2020.06
初步形成固态电池评价及设计标准体系

2020~2025
形成完善的固态电池评价及设计标准体系



基于标准化模块设计的电动汽车

标准化电池模块
加油站加油时间≈换电站换电时间

① 短途“基本电量”和长途“租赁换电”模式的完美结合
② 全国统一的标准电池块和电动汽车标准电池舱设计，随时随地可租可换。
③ 智能计费结算系统，增强用户体验。

固态电池标准化模块是解决方案！

- 5kWh标准化电池块8L/15kg左右设计，可便利操作；
- 短途/家用基本配置降低一次性购车成本；
- 整车标准化电池舱设计，满电可提升整车续驶里程到600km以上；
- 标准化设计的整车使用/换电+换电站储能/峰谷电调节，有效提高电池使用占空比，充分利用闲时电网容量，降低电池全寿命周期成本。

实现标准电池仓的关键是标准化电池的定义及设计

基于整车底盘一体化设计的固态电池系统

采用固态电池系统，可大幅降低电池包厚度，保持人机优势，提高整车通过性。

液态电池系统：

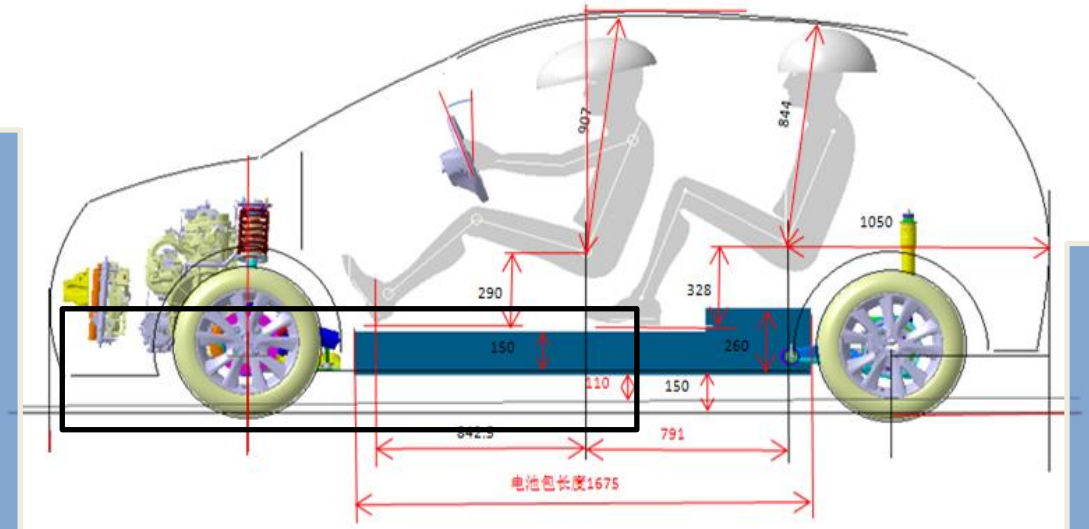
电池能量：52.5kWh

成组方式：3P96S

电芯容量：50Ah

电芯电压：3.65V

系统重量：≥435kg



固态电池系统：

电池能量：52.5kWh

成组方式：1P6S

电芯容量：150Ah

电芯电压：58.4V

系统重量：≤210kg

动力电池系统截面图

感谢聆听！

欢迎莅临指导

慧聚卫蓝，先导固态

http://solidstatelion.com