




中国工程院院士, 中国科学院物理研究所研究员

锂电池如何开动电动汽车走出国门

陈立泉

中国科学院物理研究所, 北京 100190

近年来中国汽车产业发展迅速,已成为世界上第一大汽车生产国和消费国。中国已成为世界最大石油净进口国,2014年石油对外依存度接近60%。大力发展电动汽车,用电代油,是保证中国能源安全的战略措施。

截至2015年6月,中国风电装机达1.05亿kW,光伏发电装机达3578万kW。2015年上半年全国风电弃风电量175亿kW·h,弃光电量约18亿kW·h。风电和光伏电都需要解决电能的储能问题,锂电汽车可成为移动储能系统。

据统计,中国主要大城市中大约80%的污染物来源于汽车排放的尾气。锂电汽车本身是零排放的,发展电动汽车可以大大减少有害气体排放。此次大众汽车“尾气事件”将给整个汽车行业带来变局,内燃机汽车成本会持续增加,可能有助于加速内燃机时代的终结。相反,由于锂电池价格不断下降、电动汽车成本降低,会使电动汽车的市场占有率快速攀升。

电动汽车的关键是锂离子电池。中国已形成比较完整的锂电产业链,在国际市场上已形成中日韩三足鼎立的格局。“十三五”期间中国电动汽车规划将继续坚持“纯电驱动”战略,开发电动汽车动力系统技术平台,超前研发下一代技术,完善电动汽车产业链。可以期待,中国电动汽车将继高铁之后,走向世界。

纯电动汽车是国家重点支持的发展方向,中国已成为电动汽车第一产销大国。新能源汽车正承载着国家汽车产业强国的梦想,在高速路上快速前行。“十三五”期间中国锂电产业如何布局?锂电池如何满足电动汽车开出国门的战略需求?

1 集成现有的技术和材料使锂离子动力电池能量密度翻番

目前商业锂离子电池中95%的负极材料为天然石墨与人造石墨,其可逆容量为320~360(mA·h)/g。正极材料主要包括LiCoO₂和其衍生固溶体LiNi_{1-x}Co_xMn₂O₂(NCM)、LiNi_{0.85}Co_{0.10}Al_{0.05}O₂(NCA)、LiMn₂O₄和LiFePO₄。这几种正极材料中,以LiCoO₂作为正极的锂离子电池的能量密度最高,用于消费电子的小型电池产品实际能量密度可达220(W·h)/kg,为理论能量密度370(W·h)/kg的59%。LiFePO₄作为正极的电池安全性、循环性最好,但能量密度较低。在电动汽车的示范阶段,安全性极为重要,对锂离子动力电池的安全性和循环性特别重视。因此,主流产品是用LiFePO₄作为正极,能量密度约为80~100(W·h)/kg,电动汽车充1次电的行驶距离为100~150 km。

随着商业化进程的加速,在提高安全性的同时,迫切需要延长纯电动汽车续航里程(200~300 km)。这就必须提高锂离子电池的能量密度,生产出下一代锂离子电池。提高锂离子电池能量密度的关键是采用高容量正极材料和负极材料。正极材料方面,其技术途径是采用工作电压高于3.6 V或者容量高于150(mA·h)/g的正极材料。负极材料应使用容量高于石墨的材料,如Si/C复合材料。

目前研究较多的几种正极材料包括高电压材料LiNi_{0.5}Mn_{1.5}O₄和LiMnFePO₄、镍基三元材料NCM和NCA、富锂相 x Li₂MnO₃(1- x)LiMO₂。负极材料中Si的理论储锂容量远高于石墨。硅负极材料一直是国际上竞争的焦点。1999年,中国科学院物理研究所在国际上率先提出纳米硅可作锂离子

电池负极材料并申报了专利。其后十几年间一直在作深入基础研究和产业化研究,形成了专利群。近期,用容量约为 $500 \text{ (mA}\cdot\text{h)/g}$ 的纳米 Si/C 复合材料作负极,高容量镍基复合材料或锰基富锂相材料作正极,锂离子电芯的能量密度有望提升到 $300 \text{ (W}\cdot\text{h)/kg}$ 。

2 提前布局全固态锂电池

锂离子电池虽然还有较大的发展空间。但是为了使能量密度提高到 $300 \text{ (W}\cdot\text{h)/kg}$ 以上,必须考虑金属锂电池。锂金属的容量约为 $4000 \text{ (mA}\cdot\text{h)/g}$,是石墨的 10 倍,由于它本身是锂源,正极可以不含锂,选择性就更多了。20 世纪七八十年代就曾研究过含液体电解质的金属锂电池,由于充放电循环过程中金属锂负极表面会产生锂枝晶,易引发安全事故。解决这一问题必须采用固体电解质。正因为如此,中国 1987 年启动的“863 计划”就有“全固态锂电池”专题,后因日本 SONY 公司在 1991 年宣布研制成功锂离子电池并实现产业化,全固态锂电池研究转入了低潮。

在当前形势下必须提前布局全固态锂电池,以期研制出能量密度高于 $300 \text{ (W}\cdot\text{h)/kg}$ 的全固态锂电池。由于不含可燃物液体电解质,电池的安全性会更好。在此基础上,能量密度更高的锂/硫和锂/空气电池所面临的问题也就更容易解决。

全固态锂电池被公认为是未来二次电池的重要发展方向。发展全固态锂电池的关键是研制出合适的固态电解质材料。它必须具备两个条件:一是室温下的锂离子电导率高(如 10^{-3} S/cm);二是它与电极之间形成好的界面。可以考虑的固体电解质材料有两类:无机固体电解质(ISE)和聚合物固体电解质(PSE)。

目前可以考虑的 ISE 有 4 种: $\text{Li}_{10}\text{GeP}_2\text{S}_{12}$ (LGPS)、 $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ (LLZO)、 $\text{La}_{1-x}\text{Li}_x\text{TiO}_3$ (LLTO)、 $\text{Li}_{1+x}\text{Al}_x\text{T}_{2-x}(\text{PO}_4)_3$ (LATP)。LGPS 的室温锂离子电导率最高,为 $1.2\times 10^{-2} \text{ S/cm}$ (27°C),但是与金属锂接触不稳定,而且容易吸潮产生 H_2S 。LLZO 掺杂后的 $\text{Li}_{6.75}\text{La}_5\text{Zr}_{1.75}\text{Ta}_{0.25}\text{O}_{12}$ 在 25°C 的离子电导率为 $8.7\times 10^{-4} \text{ S/cm}$,对金属锂稳定,电化学窗口宽,在空气中稳定性也好,是全固态锂电池最好的固体电解质材料。LLTO 的室温离子电导率高达 $1\times 10^{-3} \text{ S/cm}$,电化学窗口宽($>8 \text{ V}$),在干的和湿的空气中稳定。但是它的晶界电导率低($<10^{-5} \text{ S/cm}$),会与金属锂发生还原反应。LATP 室温下离子电导率为 $3\times 10^{-3} \text{ S/cm}$,在空气、水中稳定性好,但相对金属锂不稳定。

聚合物电解质(PSE)由聚合物(如聚醚、聚酯和聚胺等)和锂盐(如 LiClO_4 、 LiPF_6 、 LiBF_4 、 LiAsF_6 等)组成,容易加工;柔韧性好,可折叠;可制成大面积薄膜。常见的 PSE 有:聚环氧乙烷(PEO)、聚环氧丙烷(PPO)、聚丙烯腈(PAN)、聚甲基丙烯酸甲酯(PMMA)、聚偏氟乙烯(PVDF)等。PEO 基的聚合物电解质研究最早、最多,但室温电导率低,在 $60\sim 80^\circ\text{C}$ 之间 Li^+ 电导率可达 10^{-4} S/cm 。PAN 室温离子电导率较高,电化学稳定性好($<4.5 \text{ V}$),但成膜性较差。

这些固体电解质材料都经过了很长时间的研究,目前仍需要进行优化。为了加速全固态电池的研究和开发,可利用材料基因工程方法,通过高通量、多尺度的大范围计算和搜索,借助数据挖掘技术和方法,通过改性筛选出可能具有优异性能的新材料;进一步通过高通量制备与测试,更快找到高性能的固体电解质材料和正极材料;实验数据与计算数据汇集形成庞大数据库,借助材料信息学,深入理解离子扩散、储锂容量、电荷转移、结构演化等全固态锂电池中的基础科学问题,力争 5 年内实现全固态锂电池产业化。

3 争夺终极电池的知识产权

从长远考虑,动力电池的能量密度希望提升到 $500 \text{ (W}\cdot\text{h)/kg}$ 以上,需要出现新的变革性储能技术。理论计算表明,一些化学储能体系,如锂/硫电池($2654 \text{ (W}\cdot\text{h)/kg}$)和锂/空气电池($5217 \text{ (W}\cdot\text{h)/kg}$),其理论能量密度是现有锂离子电池理论能量密度($370 \text{ (W}\cdot\text{h)/kg}$)的 7~14 倍。

电动汽车的终极电池是什么?有人说氢氧燃料电池是终极电池,但它是一次电池,不是电化学可充电电池。而锂/硫电池和锂/空气电池是电化学可充的电池。其次,氢氧燃料电池的理论能量密度只有约 $3500 \text{ (W}\cdot\text{h)/kg}$ 。因此,锂/空气电池才是电动汽车的终极电池。

锂硫电池和锂空气电池都是金属锂电池,负极都是金属锂,正极活性物质是硫或氧气。可充放锂/硫电池的研究已经进行了 50 年,可充放锂/空气电池的研究也已经历了 16 年。由于目前大部分研究都用液体电解质,出现一些难以解决的问题。锂/硫电池放电时,正极反应产物多硫化物溶于液体电解质中,通过“穿梭”反应到达负极金属锂表面,使之失去活性,电池容量急剧衰减。锂/空气电池由于是开放系统,金属锂很难稳定。这两种很有前途的高能量密度锂电池都必须采用固体电解质。因此,提前布局全固态电池不仅是中期考虑,也是为更长期考虑。由于纳米结构电极、新电解质材料、锂表面处理技术的发展,锂/硫电池和锂/空气电池性能方面取得了显著进步,特别是锂/硫电池,应用的前景开始更加明朗。

无论是锂/硫电池,还是锂/空气电池,通过从原子到纳米尺度上对关键材料构效关系的深入研究,设计并验证高效稳定的纳微复合结构电极与电解质材料,将会是推动性能稳定、价格低廉、安全性好的高能量密度化学储能技术发展的必由之路。完全有理由相信,在不远的将来,能量密度超过 $500 \text{ (W}\cdot\text{h)/kg}$ 的锂/空气电池一定能使电动汽车的行驶里程与内燃机汽车相当。

目前中国的锂电企业在国际竞争中面临的形势十分严峻。只有合理的布局,密切的产学研合作,开展扎实系统的基础、应用和产业化研究,掌握全产业链的瓶颈技术和高附加值技术,积极完备的知识产权布局,才能在这场国际竞争中取胜,才能实现中国电动汽车走出国门的梦想。

(责任编辑 陈广仁)