第二届国际先进电池电解质/隔膜论坛总结

中国化学与物理电源行业协会高级顾问，本次论坛主席 汪继强

在刚刚于11月11-13日在深圳举办的第二届**国际先进电池电解质/隔膜论坛闭幕式**上，会议主席做了一个简明小结，将本次会议的技术交流收获归纳为三个认知。它们是：认知1“锂离子电池市场保持增长、技术性能不断提升，推动了锂离子电池行业持续发展”；认知 2“锂离子电池电解质与隔膜对提升电池性能与安全越来越凸显出重要性”；认知 3“应该对全固态电解质及全固态电池的技术与试应用发展给予更多关注”。

现在试图再通过重新审视论坛报告与讨论的基础上，就上述三个认知给出更清晰的阐述和简评，以便为参会代表（或未参会同行）回顾或阅读论坛报告提供一点引导或启示作用，为推进“行业”的先进电池电解质与隔膜研究、生产以及推广应用提供一种持续的“正能量”-“知识/信息、思考、创新、再实践”。

1、锂离子电池市场保持增长、技术不断进步，推动锂离子电池行业持续发展！

1） 吕学隆先生的“市场与技术发展报告”表明，世界电池市场2014年达到761.2亿美元，其中原电池136.6亿美元；铅酸蓄电池425.4亿美元，锂离子电池165亿美元。其中，锂离子电池呈持续快速增长，预计未来几年锂离子电池年均增长率可保持在15%以上。目前手机等IT产品锂离子电池市场占67%，动力与储能上升至 33%。特别是由于中国政府支持和补贴，中国 2015 年电动车可望达到21万辆，相应锂离子动力电池产量为14,372MWh，增长达到40.2%。

2)“市场与技术发展报告”表明,为满足IT产品对电池能量密度提升要求，4.4V锂离子电池已经应用于三星、小米等IT产品，2016年可达到700Wh/L；要达到750Wh/L，则需要高电压LCO与Si基负极。2015年末4.45V韩国电池制造商已经有样品，而日本与韩国电池制造商持续发展4.45V和4.5V电池。除提升能量密度要求外，还提出缩短充电时间的要求。目前，1.5C/700Wh/L 在 30min中内充电75%已经实现。韩国继续推进2017年达到2C/720Wh/L。中国正在研制3C~6C铝塑封电池。

黄学杰博士的“十三五”电动车动力电池发展思路报告则进一步指出，我国锂离子动力电池在“十三五”计划中依然是发展重点，单体电池比能量要求达到300Wh/kg和电池系统比能量达到200Wh/kg等（如图1所示）。而相关材料或新材料体系的研究（包括新型电极材料、电解质、隔膜、功能添加剂等）与应用则是其中的关键之一。“十三五”动力电池发展计划将要求建立包含材料（新材料研究、材料表征、材料规模生产与检测等）；单体电池设计与评价（按照整车技

术性能要求的设计与检测验证等)；单体电池量产（中试技术、工艺设计、品质控制、设备开发、检测与生产设备自动化等)；模块与系统设计与评价（机械连接、电气安全、热流设计、电池管理等）以及车载配套设计与评价（充电/通讯、梯次利用、可靠性等）完整产业链概念的研究与制造体系。

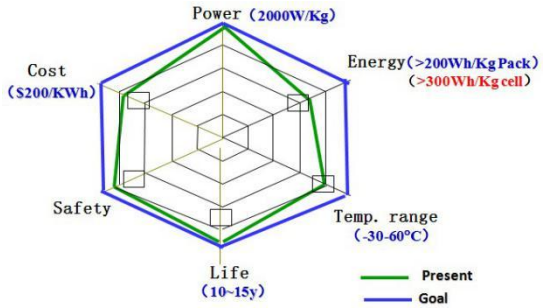


图 1 我国十三五电动汽车动力电池发展新目标（与现状对照）（摘自黄学杰报告）

3）锂离子电池增长极大地推动了材料产业与技术的发展，包括电解质与隔膜。2012 年电解质市场量是 47150MT，2015 年升至 76048 MT，增长量主要来自电动车电池剧增。2012 年隔膜市场量是 5.20 亿 ㎡/年, 2015 年则急升至 10.76 亿㎡/年, 增长率达到 39%。报告数据显示，在世界锂离子电池电解质与隔膜供应商中，中国已经有了显著位置，致使国内价格得到降低和稳定。

报告数据也显示出电解质添加剂和隔膜涂层是配合锂离子电池提升电压（提升能量密度）、维持寿命和保障安全的重要措施。这方面的研究与发展成果正是本次会议技术交流的重点，起到了推进电解质与隔膜新技术发展与应用的作用。

2、锂离子电池电解质和隔膜对提升电池性能与安全越来越凸显出重要性

1）本次会议上在电解质研究与应用技术交流和讨论中，重点围绕着功能电解质展开，功能电解质的功能基本上是由添加剂来决定的，因此对添加剂的选择是当今电解质研究发展的焦点所在。

①功能电解质分类

视添加剂之功能不同，可分为综合型(Comprehensive type 如 VC, FEC,LiTFSI 等)、高温型（High-tem type ，如 PS, BS, VEC, PC 等)、低温型（Low-tem type，如 LiFSI, EA, MA, ESI 等)、过充电型（Overcharge type，如产生气体/热来抑制过充电的 BP，E-one 采用和 CHB，Mitsubishi 采用以及 HTP 等；还有能关闭电子流的 Tetramethylphe nylenediamine, tricyanobenzene，以及 2,4 difluoroananisole，Sony 采用等)、高电压型(High-voltage type，如 FEC, DFEC, 等)以及阻燃型等。

视添加剂作用机理不同，又可分为成膜型和非成膜型两类。另外添加剂可以有固体、液体和气体三类。

②功能电解质是当今电化学与电池学术界最为活跃的研究主题之一

本次论坛的电解质报告基本上都涉及添加剂与功能电解质，其中尤以高电压功能电解质为焦点。这是因为通过提高正极材料电压已经成为实现电池比能量提高的一个直接路径（如图 2 所示）。然而，提高电压时，电池体系出现了一系列新问题，其中电解质的问题如图 3 示意所示：在正极界面氧化产气，且直接影响到循环寿命。

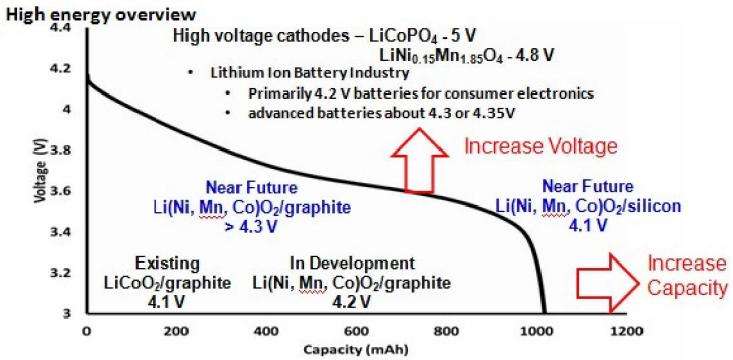


图 2 锂离子电池比能量提升路径（提高电压或/和提升比容量）示意图（摘自日本大金报告）

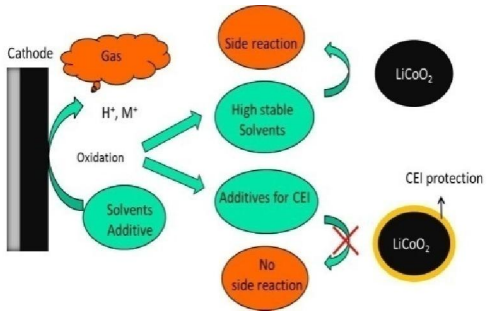


图 3 正极电压提升后遇到的问题分析示意图 （摘自 ATL 报告）

上述问题的解决方案是寻找更加稳定（不氧化）的溶剂或/和寻求正极/电解质界面的稳定方法–**通过选择添加剂来实现**。

厦门大学杨勇教授和中科院宁波材料所夏永高研究员等的报告都较详细的分析了添加剂的选择及其作用机理（如图 4 和图 5），值得细致阅读和思考。

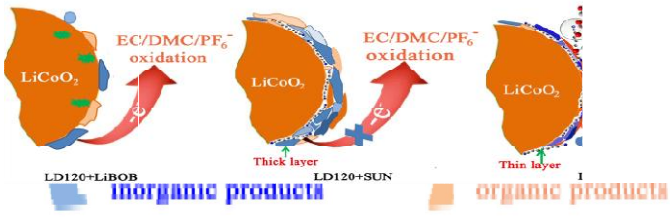


图 4 电解质添加剂在正极表面形成的薄膜图像示意图（摘自杨勇报告）

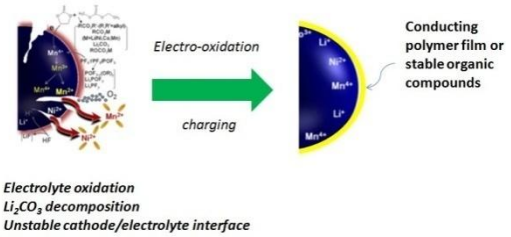


图 5 电解质添加剂在正极表面形成的聚合物薄膜图像示意图（摘自夏永高报告）

图 4 显示出 LD120+ LiBOB +SUN 形成了稳定的适当厚度与刚度的、CEI 产物。

在寻找功能添加剂中，本次论坛 ATL 的王耀辉博士（David Wang)将其老师 Jeff Dahn 教授一起推出的高精密电量测量方法（**UHPC**）用于添加剂效果评价，非常有意义。期望这一方法连同微量热仪方法等都能在今后测量锂离子电池循环过程中微小的寄生化学反应（不可逆）中得到应用，并借此评判添加剂的作用和效果。

刘兴江博士的报告指出，电解质对电池安全等也有重要影响，锂离子电池的安全性可以分为两个层次，**一是电池未被破坏**，但是有潜伏发生危险的可能，主要涉及到材料的热稳定性，材料热稳定性尤其正极材料的热稳定性与热失控密切相关；**二是电池已破坏**，易燃的电解液和电池内部产生的氧气或电池外部的氧气作用，可能发生燃烧甚至爆炸的危险。

因此，选择溶剂（如大金研究的含氟溶剂材料等）或阻燃添加剂在一定程度上，都是对电池极端情况发生有好处的。

③功能电解质已经成为供应商不断开发的产品，从而不断扩展其新产品范畴

本次论坛，国内外知名电解质企业，如我国张家港国泰华荣、深圳新宙邦和德国巴斯夫等都阐述了他们在新型功能电解质方面的进展，尤其是配合 HV 正极锂离子电池的电解质添加剂选择方面的进展。他们的产品基本上覆盖了前述功能添加剂的各类型功能电解质，包括综合类、高温类、高电压类、阻燃类、过充电类以及浸润类等。日本大金则是采用含氟溶剂的电解质，测试锂离子电池在高电压运行下的性能，可使 LCO 在 4.5V（相对金属锂的电压）下较稳定循环。同时国泰华荣与大金都采用含氟溶剂的电解质显示出 5V 尖晶石正极在 4.9V-3.0V 下循环稳定性的显著改善等。

特别提到的是美国 Wildcat Discovery Technologies 公司 提出的“高通量方法，**High Throughput Approach**”来合成与筛选及实验材料，可以做到“事半功倍”的效果。在本次论坛上他们以寻找适合启停电池用的高低温电解质为例，解决可承受高温储存与低温功率提升两大问题的电解质体系选择。报告给出的结果表明，他们采用 6000 个电池在一年内完成了实验（平行通道进行），将高温储存阻抗增加降低了 40%，使低温阻抗也降低了 40%。最后的电解质采用了新的溶剂和添

加剂满足宽广温度要求，电解质本身对 LT0 低温性能起到关键作用，而 SEI 膜的性质对于石墨和 LTO 都是重要的。采用高通量电池实验结果与大型电池是吻合一致的，因此，这种高通量方法非常值得关注。

④功能电解质已经在锂离子电池产品中得到应用，显示出重要价值

在锂离子电池厂家的 IT 锂离子电池能量密度不断提升的路线图上，采用提高 LCO 充电电压的技术路线得到普遍采纳。表 1 列出了 LCO 充电电压提高值对能量密度提升的贡献，显然这一变动就基本上能满足 IT 制造商对电池能量密度提升的要求。然而，除了正极材料本身的稳定性措施外，本次论坛重点交流的高电压功能电解质研究与发展是必须的，否则电池的寿命急速下降而失效。同样，在实现动力电池比能量提升时，高电压 5V 或提高电压的 NMC 类正极材料也是重点选择对象，此时更需要研究与发展出合适的高电压功能电解质，以在提升锂离子电池性能基础上、实现稳定循环寿命以及电池安全运行等要求。本次论坛几位电池制造商的报告充分显示了功能电解质应用于电池产品的效果与成果，如 BAK 采用 4.4VLCO 的聚合物电池产品，常温循环寿命可由无功能添加剂的 200 余次（80%）增至有高电压添加剂的 400 次以上（90%）；又如力神的 346974 聚合物电池产品采用含高电压添加剂的功能电解质，在 4.4V/3V 下比能量超过 650Wh/L，循环 600 次容量保持率>90%, 电池膨胀率<8%等。

表 1 提高 LCO 充电电压值与能量密度增加的关系

电压提升值，V	4.2	4.35	4.4	4.45
放电电压平台,V	3.7	3.8	3.85	3.9
比容量，mAh/g	147	162	171	179
压缩密度，g/cc	4.0			
正极材料比能量，%	100	113	121	128

（表中数据摘自 BAK 报告）

2)本次论坛上在隔膜研究与应用技术交流和专题讨论中，重点围绕着隔膜涂层（含复合陶瓷隔膜）技术展开，涂层材料主要有陶瓷材料和有机物材料，涂覆（或复合）隔膜乃是当今隔膜应用发展的焦点所在

① 隔膜涂层在电池中的显著作用

综合论坛上包括张正铭博士在内的几乎所有隔膜涂层报告内容，不难看出隔膜表面采用涂覆层可以带来明显的好处，首先是提高了隔膜的热稳定性，如陶瓷涂覆后隔膜高温 180℃形体保持仍然良好，可避免隔膜收缩造成内部短路，使电池安全性显著提升；其次是提高隔膜对电解液的浸润性，有利于电池内阻降低、放电功率提升；再有是可阻止或降低隔膜氧化，有利于配合高电压正极的操作以

及延长电池循环寿命等；

② 隔膜涂层材料的选择—以 PE 或 PP 微孔膜为基体材料

报告给出以下四类涂覆层材料，如图 6 所示。

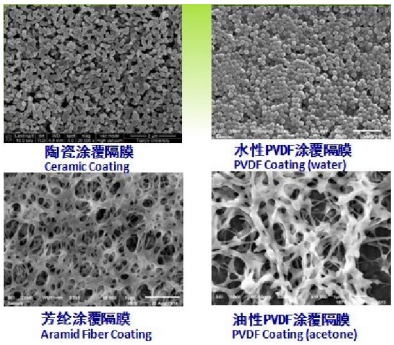


图 6 隔膜涂覆层材料类型微结构特征图（摘自沧州明珠报告）

注：陶瓷材料包括 Al_2O_3、AlO(OH)、SiO_2、TiO_2、MgO、CaO 等。

③ 陶瓷涂层隔膜已经逐步在电池产品中推广应用

表 2 列出了国外几家电池制造商采用隔膜涂层技术的情况。

表 2 日本与韩国大型电池公司采用隔膜涂层技术情况一览表

公司	方法	基体	涂层材料
松下	Coating in-house	Single Wet Single/Tri Dry	Alumina coating (HRL)
	Coating in-house	Single Wet Single/Tri Dry	TiO2
	Purchase the coated separator		Aramid(Sumitomo)
日立	Coating in-house	Single/Tri Dry	Boehmite
三星	Coating in-house		SFL
LG	Purchase the coated separator		Ceramic(SK, Asahi)
	Coating in-house	Single Dry	SRS
	In-house	PEWet	
三星动力电池	Coating in electrode	Cu foil	SFL
丰田	Coating in electrode	Cu foil	(HRL)

我国大型电池公司大多也开始在产品中采用涂层隔膜（如图 7 所示），典型的例子是氧化铝涂覆（3 微米）隔膜已经用于**苹果的 iPad Mini** 铝塑封锂离子电池。

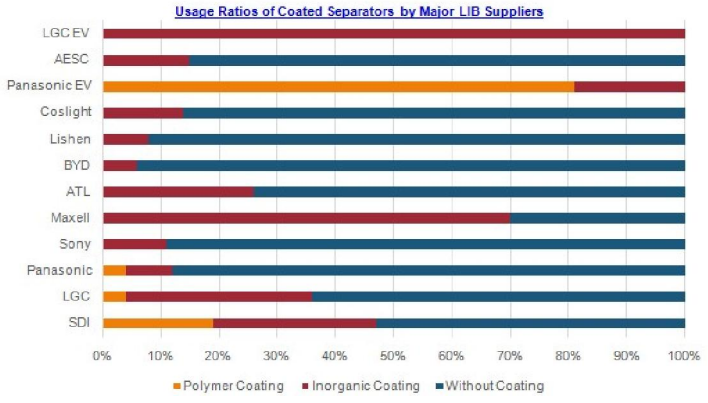


图 7 各国大型电池企业采用和未采用涂层隔膜的比例图（取自吕学隆报告）

在本次论坛中，中航锂电介绍了自行开发的隔膜涂层技术，并在动力电池上开始应用，其中特别突出的是安全性显著提升。分析表明，基于涂层技术可以在较薄的隔膜上实施，由此对采用更薄的基体膜，留出更大的电极空间变成可能，因此该技术将继续得到发展与扩展应用。只是电池可以选择的涂层材料具有多样性（无机物或有机聚合物）以及制造涂层的可选择性（可以采购，也可以在公司内制造）。同时，还可以在电极上实施涂层取代隔膜上的涂层，或二者兼而有之。

④ 两种不同基材或涂层材料的陶瓷隔膜介绍

本次论坛上，德国 **Litarion** 公司一直采用 PET 无纺布基体制造填充有陶瓷 Al_2O_3 的隔膜，如图 8 所示。这种隔膜早期在中国推广过，但是没有取得实际应用进展。目前这种隔膜及其电极被用于他们与一家电动汽车公司（*Electrovaya*）合资的电池公司所制造的动力电池，再由 *Electrovaya* 制造成动力电池包，供电动车辆采用。其 40 Ah 电池以 1C 充放电，100% DOD 下可达到 9000 次，容量保持在 30Ah；单体电池能通过 180℃烘箱以及针刺实验，没有安全问题发生。

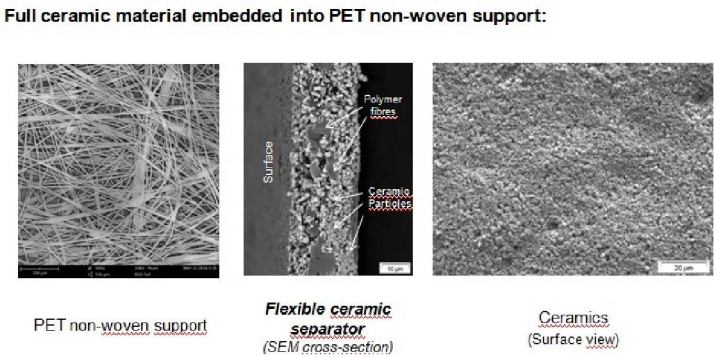


图 8 德国制造的无纺布上填充 Al2O3 的隔膜微结构图（取自 Jörg Reim 博士报告）

美国 Optodot 公司介绍了一种复合了 AlOOH 的隔膜（已拥有系列专利），与 Al_2O_3 相比，AlOOH 具有密度低等优势。报告并进一步展望了其技术持续发展的前景，如图 9 所示。即由左向右发展，实现全陶瓷隔膜，再实现隔膜与电极一体化。采用该类型隔膜制造的 5Ah 铝塑封电池循环 1000 次（1C 充放电）尚无明显容量损失，放电倍率特性有改善，安全性能显著提升等。

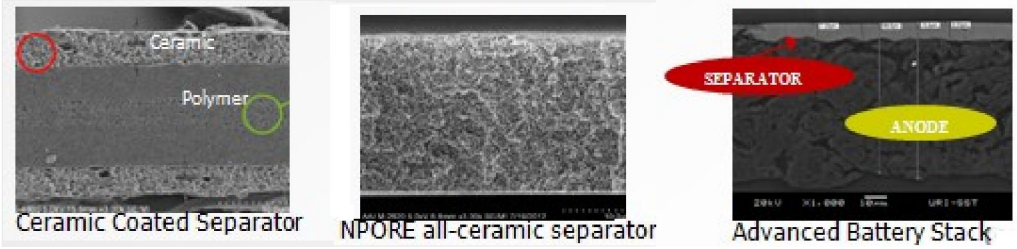


图 9 美国 Optodot 的复合 AlOOH 隔膜及其发展设想示意图（取自 Optodot 公司报告）

⑤ 我国自主开发的高速涂膜设备已经用于国内厂家的隔膜涂覆层制备过程，典型设备如图 10 所示。

图 10 我国自主开发的典型高速陶瓷隔膜涂布机照片（取自嘉拓公司报告）

3、应该对全固态电解质及全固态电池的技术与应用发展给予更多关注

本次论坛新设立了固体电解质与全固态电池分会，特别邀请了著名聚合物电解质开创人法国 Michel Armand 教授作了报告。他清楚阐明了聚合物电解质及固态聚合物锂电池的研究与发展思路以及他们的基本实践。此外虽然只安排了三位中国学者的研究报告，但却代表了从综合到专题、**从聚合物到无机物，再到无机物/聚合物混合固体电解质**研究以及电池初步演示的各个层面，给所有不熟悉这一领域的电池工作者一个很好的入门启示。

1）固体电解质分类及其基本性质（电导率、离子迁移率）比较

本届论坛的报告展示出两类固体电解质，即无机盐电解质和聚合物电解质，其典型材料的结构如图 11 所示（并与无机盐/有机溶剂电解质比较），而相应的电导率数据如图 12 所示。

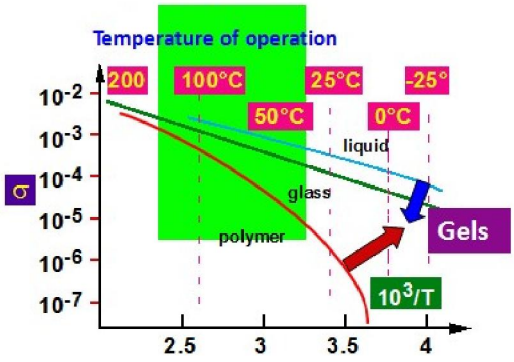


图 11 无机盐固体电解质、聚合物固体电解质、有机液体电解质结构图（取自 Armand 报告）

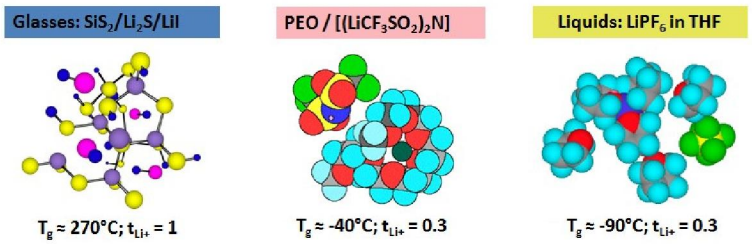


图 12 典型无机盐固体电解质（glass）、有机聚合物电解质（polymer）和有机液体电解质的电导率与温度关系图（取自 Armand 报告）

由图 12 可以看出，有机液体（liquid）、无机盐（glass）和聚合物（polymer）电解质的室温（25℃）电导率分别约为 $5x10^{-4}$ Scm^{-1}、$3x10^{-4}$ Scm^{-1} 和 $4x10^{-6}$ Scm^{-1}，但是若到 100℃下，三者的数值差别显著缩小，其中聚合物电解质的电导率显著升高至 5x10-4Scm^{-1}。因此，在制备聚合物电池时必须考虑选择较高的工作温度，以提升其导电率。

由图 11 看出，聚合物电解质的锂离子迁移率（t_{Li+}）仅为 0.3，虽然与同图的液体有机电解质类同，但是在固态下，这一数值对锂离子的传递影响极大。因此除了继续寻找更高电导率的聚合物电解质外，还期待 $t_{Li+}=1$ 的电解质构型。

① 聚合物电解质研究进展简析

不断的研究表明，在 PEO 基体上接上其它构型有机物后，可以得到 $t_{Li+}=1$ 的电解质，如图 13 所示。

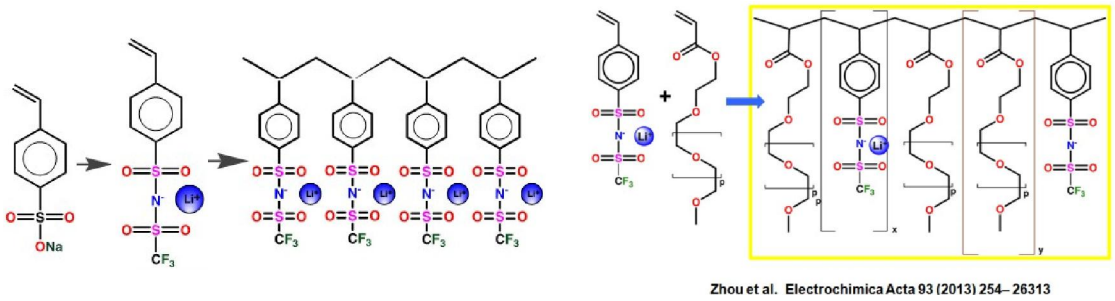


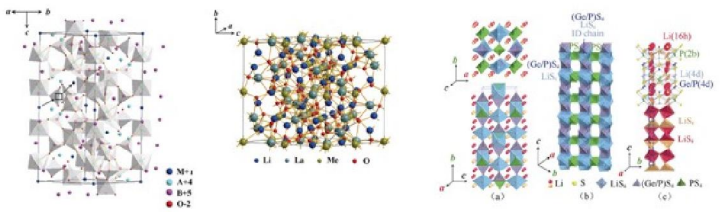
图 13 典型的具有 $t_{Li+}=1$ 的聚合物电解质构型图

（取自 Armand 报告，左图称之为第一代 $t_{Li+}=1$ 的聚合物电解质，右图的结果是我国学者所发表）

Armand 报告中还提到两个 $t_{Li+}=1$ 的聚合物电解质构型，其中一个构型称之为 Gyroidal bi-continuous phase 的 Block polymer；另一个是 2015 年刚发表文献公布的，简称 NP。采用 15 微米的这种固体电解质膜，制成的 Li/Al_2O_3 NP/$LiFePO_4$ 的电池，在 70℃下，可以 C/5 稳定充放电。

② 无机盐固体电解质研究进展简析

无机盐固体电解质基本上分为氧化物类（包括 NASICON 和石榴石构型两个体系）与硫化物类，其构型如图 14 所示，相关典型化合物的电导率与温度关系如图 15 所示。其优缺点分析比较列入表 2 中。



NASICON　　石榴石型　　$Li_{10}GeP_2S_{12}$框架结构与锂离子通道

图 14 三种无机盐固体电解质的结构图（取自金永成报告）

表 2 三种无机盐固体电解质优缺点比较

		优点	缺点
氧化物体系	石榴石型	电化学窗口宽，容易制备	在低电势下容易被还原导致锂离子传导率降低
	NASICON 型	电化学窗口宽，稳定	晶界锂离子传导率小
硫化物体系		电导率高，容易制备	易与水分反应而分解

（取自金永成报告，略作改动）

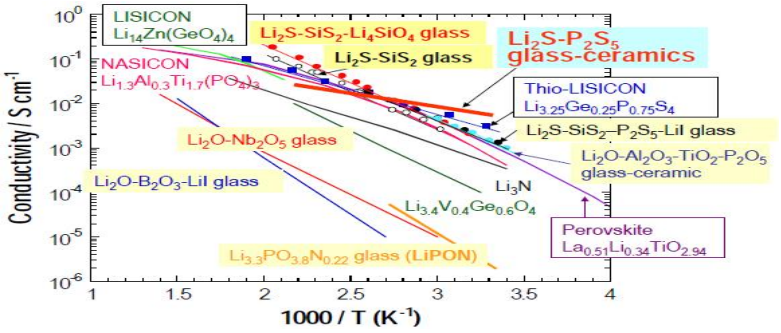


图 14 典型无机物电解质的电导率与温度的关系曲线（取自丁飞报告）

显然，无机盐电解质的室温电导率明显高于聚合物电解质，25℃下的电导率最高值可超过 $10^{-3}Scm^{-1}$。从电导率数值来看，更有利于研制室温工作的全固态电池。

2）全固态电池研究进展

① 第一代金属锂/聚合物电解质动力电池的技术、性能简析

Armand 报告中给出了锂聚合物电极对结构示意图，如图 15 所示。

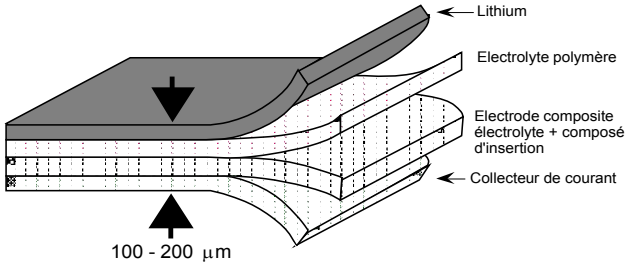


图 15 锂聚合物电极对结构示意图（取自 Armand 报告）

由图可以看出，整个电极对厚度（含聚合物电解质与集流体）只有 100-200 微米，也就是说超薄型电极、电解质与集流体设计与加工是该电池的基本特征。这也正是利用空间增加极群，大大提升电极总面积，让电极的实际电流密度尽量降低，从而降低由于电解质电导率低带来的极化问题。再加上工作温度选择在 60-80℃，显著提升了电导，也促使金属锂中放电时的锂离子更容易迁移等。在报告中还特别给了一个计算数据，即采用锂比采用石墨负极还经济（石墨+Cu 等，

5 美元/m^2;金属锂，1 美元/m^2）。

图 16 显示出这种电池的循环寿命数据，已经可以接近 1500 次，正极比容量从约 158mAh/g 降低至约 120mAh/g。

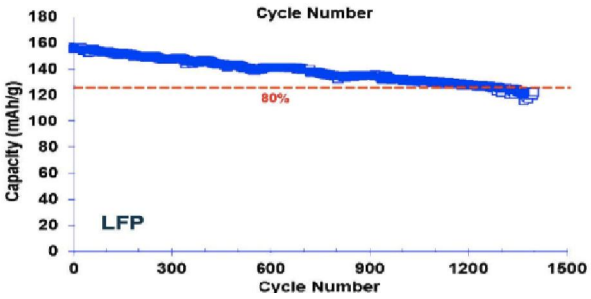


图 16，Li/SPE/LFP 电池的循环特性（取自 Armand 报告）

② 无机盐电解质全固态电池研究与应用进展

本次论坛的三篇报告都涉及到室温无机盐电解质或聚合物/无机盐复合全固态电池的创新研究，可喜之处是这些研究单位都开发出各自的样品，并成功进行了演示。归纳起来，研究无机盐固体电解质全固态电池的关键问题如图 17 所示。

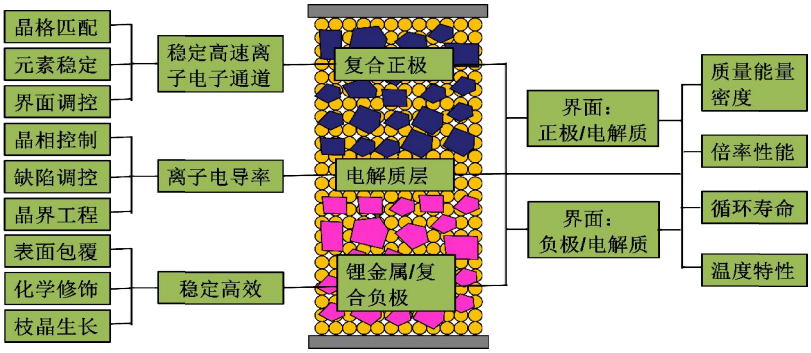


图 17 无机盐电解质全固态锂电池的关键问题剖析

（取自郭向欣报告）

由图 17 可以看出，无机盐固体电解质全固态要解决两大问题，即材料与电解质制备问题，首先是高电导率、高稳定性电介质材料；二是两个电极与电解质层的界面问题。事实上界面问题是电化学与电池研究者最大的难题所在（刚性交界面？）。丰田的一篇报告（Battery2014）曾对自己几年这方面研究做了详细分析，包括通过表面涂覆层解决高电位正极与电解质的相容性；合适的方法制备出最薄的电解质层薄膜，并具有一定柔性；合适的方法制备出无空隙的带有均匀混合电解质的电极等。

报告显示，中国科学院青岛生物能源与过程所、天津电源研究所与上海硅所都开展了固体电解质的研究，并在各自发展的电解质材料基础上，研制出全固态电池演示样品，显示出一定的性能特征。如中科院青岛生物能源与过程所开发出 10Ah 聚合物电解质固态金属锂电池（NCM），60℃下循环 1000 次；中科院上海硅酸盐所研究出立方 LLZO 固态电解质，室温电导率达到 1.6×10^{-3} S cm^{-1}。开发

出的 Li/LLZTO/$LiCoO_2$ 样品电池在室温下显示了优良的循环特性；制备出 PEO-LLZTO 复合柔性电解质膜，应用于制备出 3-4Ah 电池，已循环了 200 次。天津电源研究所开发出 Gel-LAGP 复合电解质，制备出 LCO 电池，100 次循环，比容量仍保持在 140mAh/g。而无机盐电解质 Li-In/LCO 全固态电池样品也显示出较好的充放电特征。

图 18 是丰田报道的无机盐电解质全固态电池在小型电动三轮车上的演示照片。

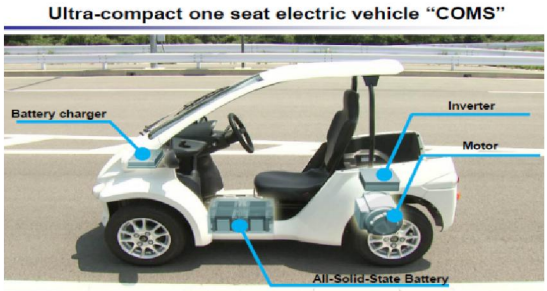


图 18 丰田采用全固态电池的示范小型电动三轮车照片

（取自丰田报告-“Battery 2014”）

在 Armand 博士的报告中特别引出，法国已经将金属锂/聚合物电解质/LFP 电池用于城市电动轿车，一次充电行驶约 200km。同时，从本次论坛的几篇报告以及专题讨论来看，大家一致认为在进一步发展更高高比能量电池时，固体电解质是最终实现安全电池的技术途径（如示意图 19 所示，**期待未来所有电池走向全固体化！**）。因此，对固态电解质与全固态电池确实已经非常值得我们予以特别关注与发展。

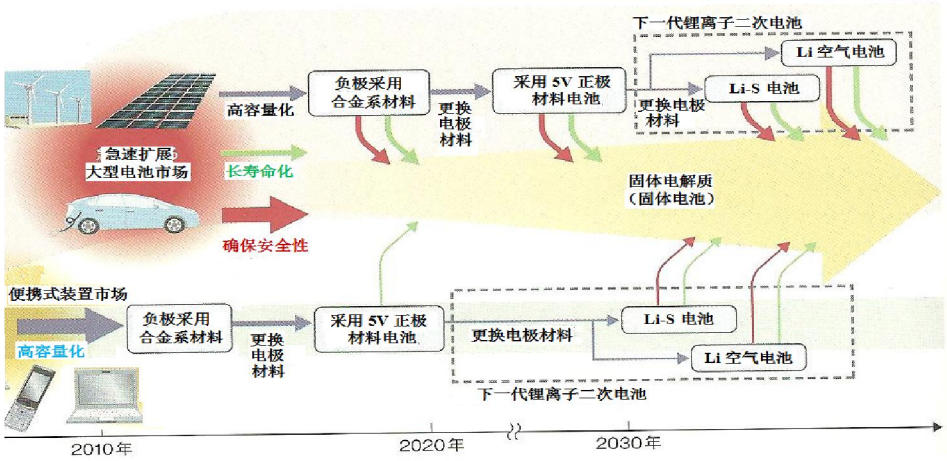


图 19 高比能量、安全型电池技术发展路线示意图

（取自日本“新一代电池”专著，经中文编辑）

本届论坛上，日本著名电解质研究学者芳尾教授因故未能抵达，但是由他学生宣读了报告。该报告深度分析了功能添加剂对一个实用化锂离子电池产品至关

重要性，并明确指出采用石墨负极上的SEI膜稳定性极为重要，但却易于损伤。因此，选择合适的功能添加剂，促使石墨负极上的SEI膜在循环中相对稳定是一项重要工作。**他建议必须配套选择两种添加剂组合与候选石墨进行至少3个月的验证试验，然后将这种组合与正极放在一起，验证与正极的适应性等**。

本届论坛，BYD不仅为会议代表提供了一次技术访问的机会，并且公司技术总监刘伟平在论坛上做了一个有深度的基础研究报告，详细阐述了LFP锂离子电池在高温下循环衰退机理，实验中采用了一系列先进仪器手段，揭示了两个电极循环过程的变化（组分、表面形貌、结构等）。这使我们看出，我国大型锂离子电池企业十分重视基础研究，并展现了实力（包括建立先进的研究设施与创新的研究人才队伍等）和已经取得的成果，为扎扎实实推进“实现中国电池制造强国梦”而不懈努力。

（注：本总结仅供参考，发现文中错误与不当之处请指正）

2015年12月13日