



电化学



·直播·

5月23日 14:00-17:00

# 《电化学》期刊公益大讲坛系列

## 第一期：锂离子电池专场

·  
报告  
嘉宾



艾新平 教授  
武汉大学



郭玉国 研究员  
中科院化学所



夏定国 教授  
北京大学

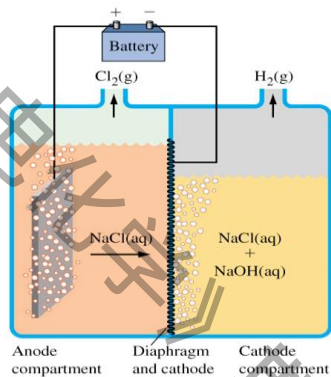
·  
主持  
人



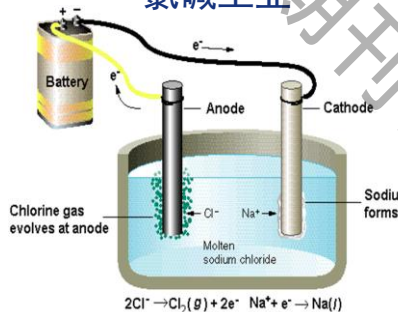
陈立桅 研究员  
苏州纳米所

# 电化学学科简介

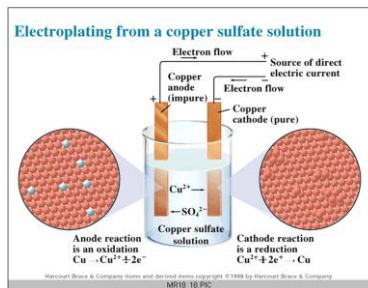
## 以大工业为基础的学科



氯碱工业



活泼金属和铝的冶炼



金属的精炼



电镀与电泳涂装



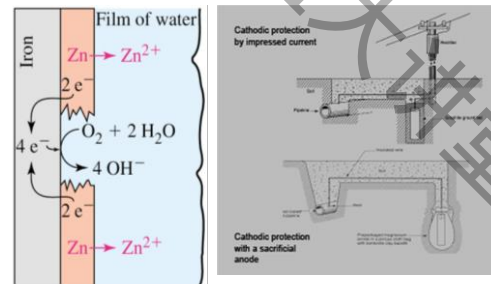
化学电源



电解抛光

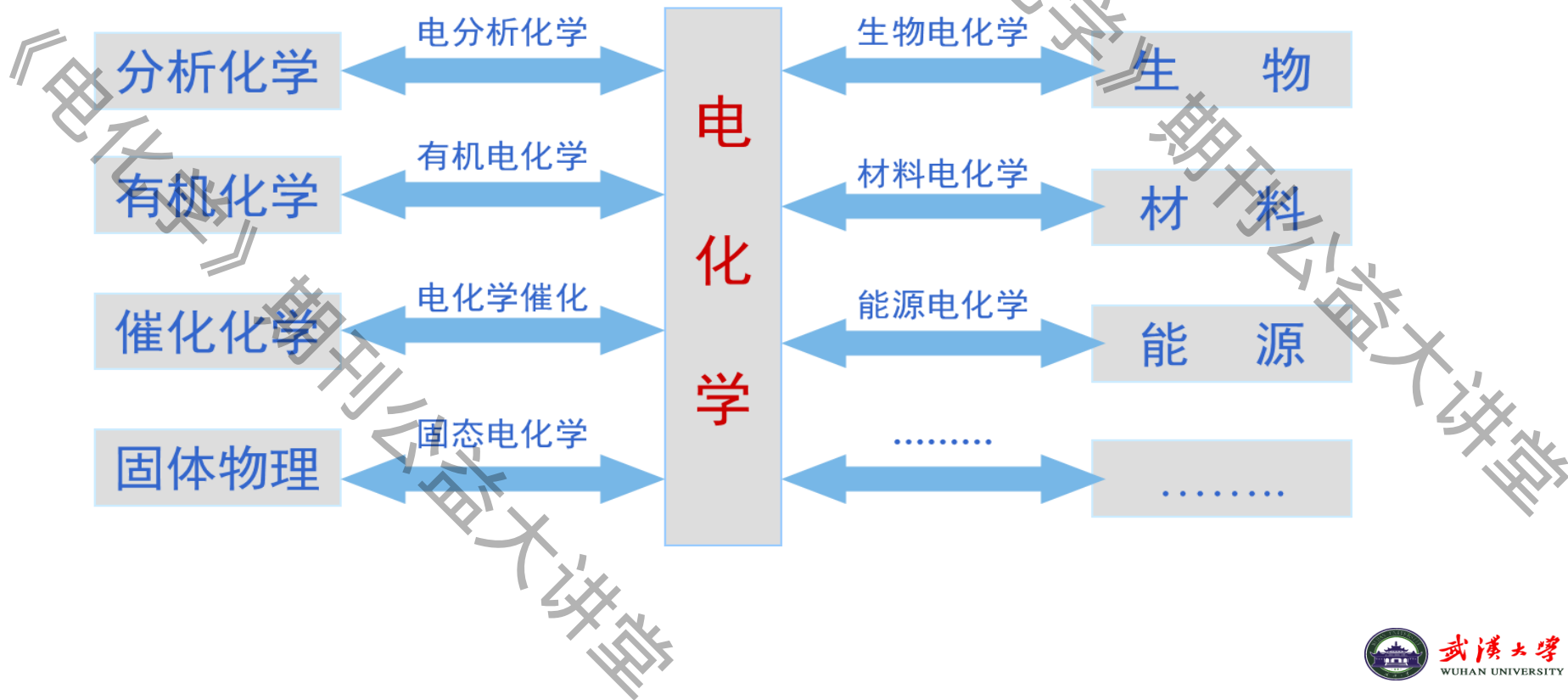


电化学传感



电化学防腐

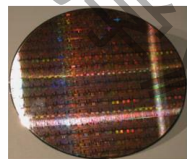
■ 横跨纯自然科学和应用自然科学, 与多学科交叉



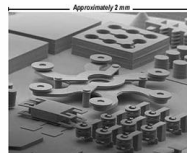
# 系列高技术产业发展的基础



航空发动机叶片  
电解加工和抛光



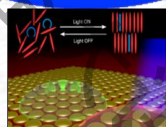
超大集成电路



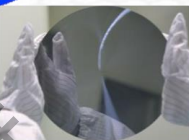
微纳机电系统



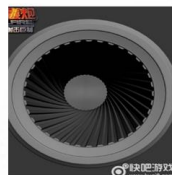
半导体器件



二元光学器件



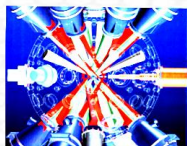
半导体晶圆抛光



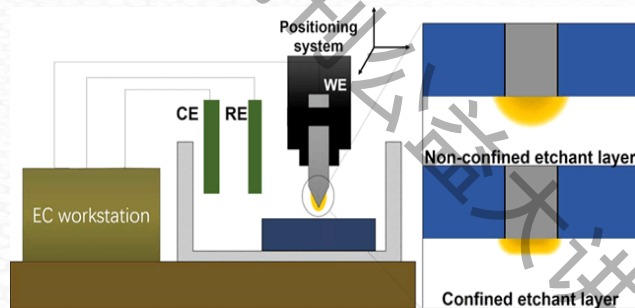
枪炮膛线加工



超大光学器件

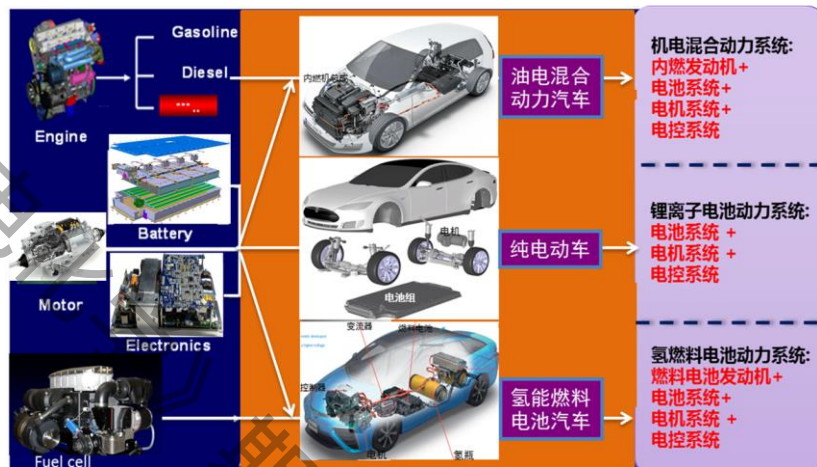


国家点火工程

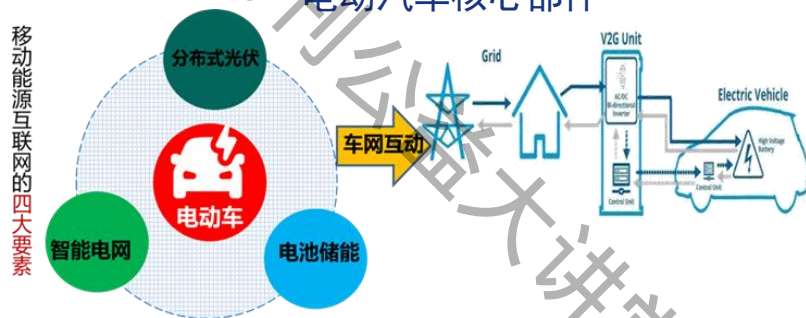




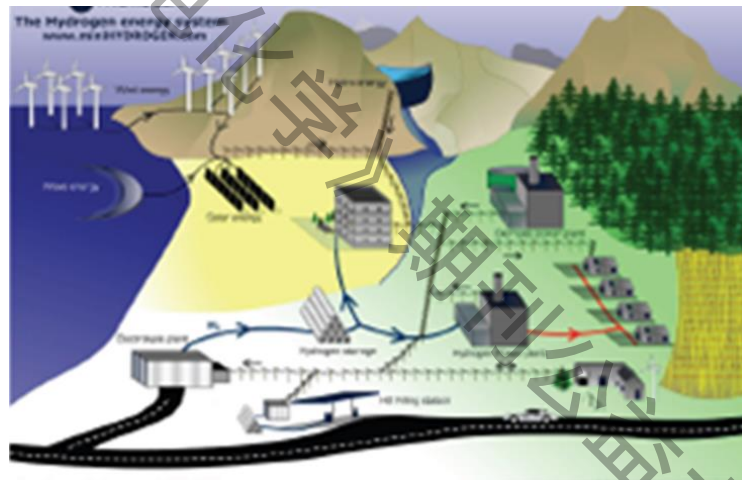
## 未来新能源结构的核心理念



电动汽车核心部件



(清华大学欧阳明高院士讲座图片)

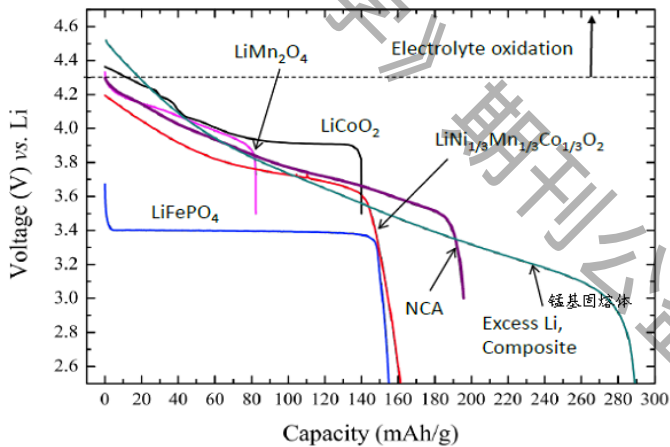
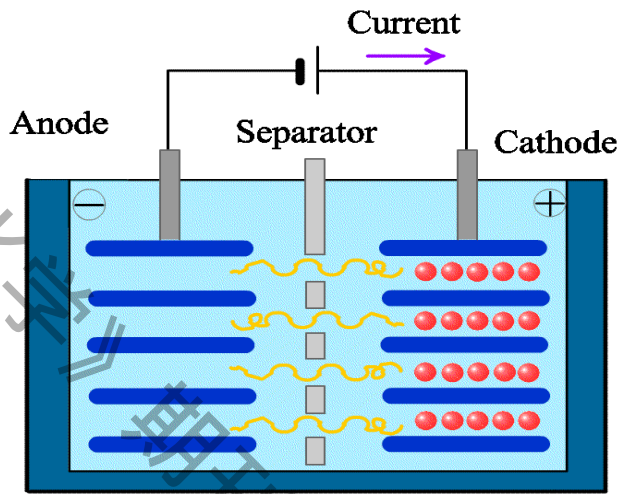


电解制氢和电化学储能电站—新能源利用的关键

构建智能电网和能源互联网的基础

期次	主题	负责人	主讲嘉宾		主持人	时间
第一期	锂离子电池	艾新平	郭玉国	夏定国	陈立桅	5月23日
第二期	燃料电池	邢 巍	章俊良	徐维林	葛君杰	5月30日
第三期	电化学制造	林昌健	李 明	詹东平	孙世刚	6月6日
第四期	现代电化学研究方法	蔡文斌	毛秉伟	彭章泉	蒋 昆	6月13日
第五期	电化学基础与发展	庄 林	陈胜利	程 俊	任 斌	6月20日

# 本期内容导引



负极：石墨

正极：钴酸锂 ( $\text{LiCoO}_2$ )，锰酸锂 ( $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ )，磷酸亚铁锂 ( $\text{LiFePO}_4$ )，三元氧化物 ( $\text{LiNi}_x\text{Co}_y\text{Mn}_{1-x-y}\text{O}_2$ )

电解液：1M  $\text{LiPF}_6/\text{EC}+\text{DMC}+\text{EMC}$  EC-乙烯碳酸酯, DMC-二甲基碳酸酯, EMC: 乙基甲基碳酸酯

隔膜: PE (聚乙烯微孔膜), PP (聚丙烯微孔膜), PE/PP/PE复合膜

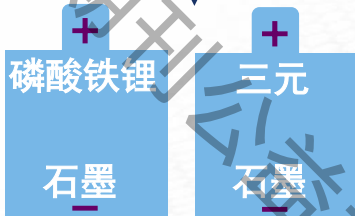


# 锂离子电池

动力电池领域



重量/体积比能量兼顾



应用问题 化学体系

储能产业



资源 成本 寿命



降成本 升寿命

3C电子产品



体积比能量



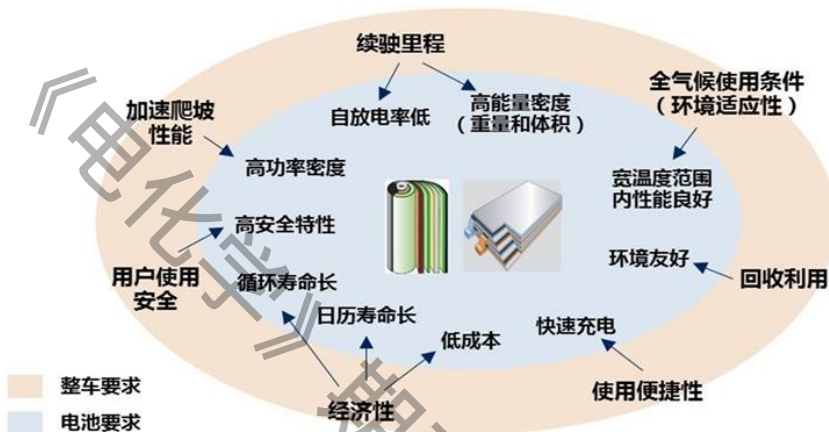
高电压钴酸锂

聚焦动力电池





# 动力电池最核心问题—安全性 比能量



**安全焦虑 里程焦虑**  
**成本焦虑 充电焦虑**  
**寿命焦虑 回收焦虑**

报告题目	主讲人	单位
动力电池安全性问题及改善技术	艾新平	武汉大学
硅基负极：从基础研究到产业应用	郭玉国研究员	中科院化学所
富锂正极材料的过去、现在与发展	夏定国教授	北京大学

# 动力电池安全性问题及改善技术

艾新平 / 武汉大学化学与分子科学学院

《电化学》期刊公益大讲堂

《电化学》期刊公益大讲堂

# 提 纲

- 1 动力电池安全性事故概述
- 2 安全性事故的成因分析
- 3 电池安全性改善途径与策略
- 4 总结与展望



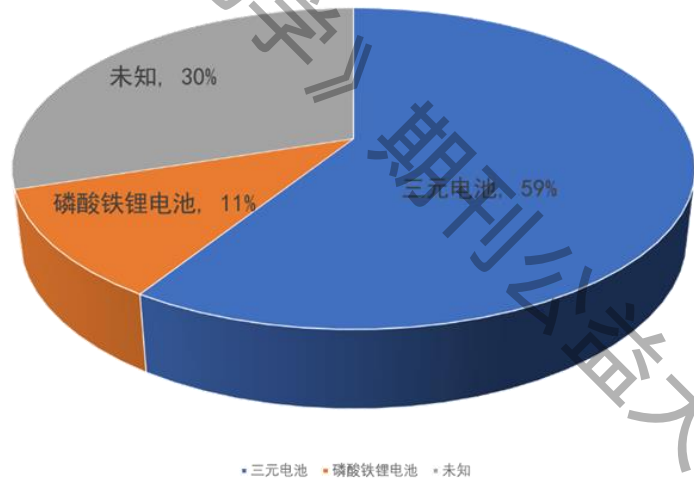
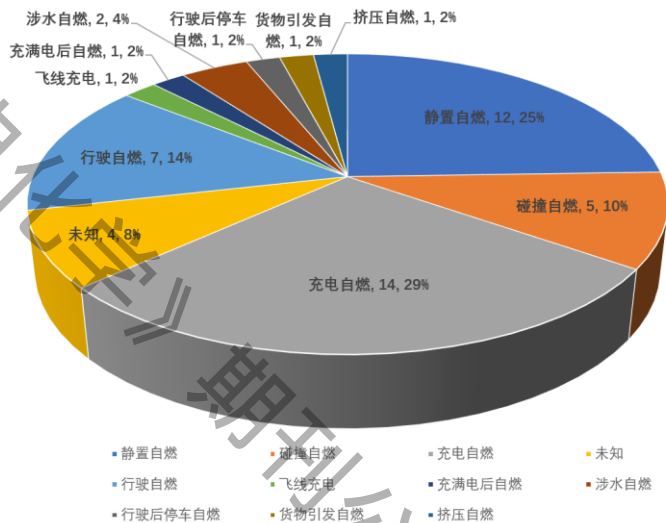
# 动力电池安全性事故概述

近年来因动力电池引发的电动汽车起火事故密集发生!





# 公开资料统计：我国境内2018年40余起，2019年5-8月79起电动汽车起火事故



按事故场景划分：充电过程中自燃事故占**29%**，静置和行驶中的自燃达到**39%**，涉水、碰撞、挤压等造成的事故**不到20%**，说明动力电池起火燃烧的主要原因是其自身，而非外在因素。

按照电池种类划分：确凿采用**三元电池的占59%**，采用**磷酸铁锂电池的占11%**，其它因报道不详而未知。由此可见，三元电池引发的安全事故占绝对主体。

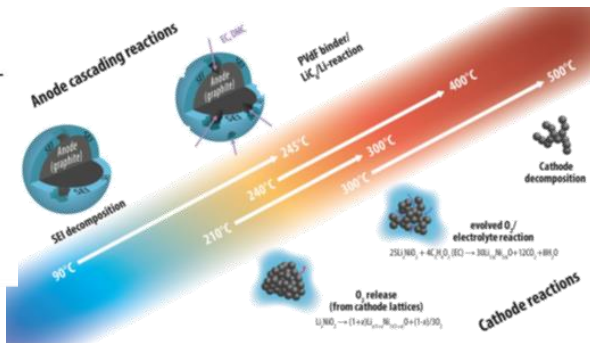
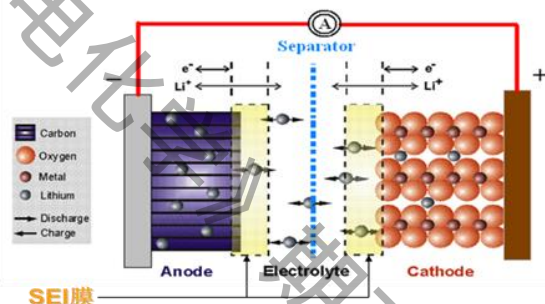
# 三元电池引起的储能电站:2018-2019年, 韩国共发生储能电站起火事件超20起:

序号	发生时间	地点	用途	电池
1	2018.5.2	韩国电力公社庆山变电站	调频	12*4MW
2	2018.6.2	韩国灵岩郡金井面火城山灵岩风力发电厂	储能	4MW/12MWh
3	2018.6.15	韩国群山市 太阳光电厂	储能	19MWh
4	2018.7.12	韩国海南郡 太阳光电厂	储能	3MWh
5	2018.7.21	韩国居昌郡 风力发电厂	储能	9.6MWh
6	2018.7.28	韩国世宗市 Asahi造纸厂	调峰	18MWh
7	2018.9.1	韩国永同郡太阳光电厂	储能	
8	2018.9.7	韩国泰安郡太阳光电厂	储能	
9	2018.9.14	韩国电力公社济州支社	调峰	
10	2018.10.1	韩国电力公社信用仁变电所	调频	
11	2018.11.12	韩国荣州市太阳光电厂	储能	1.5MWh
12	2018.11.12	韩国天安市太阳光电厂	储能	3MWh
13	2018.11.22	韩国居昌郡太阳光电厂	储能	4.1MWh
14	2018.11.22	韩国闻庆市太阳光电厂	储能	1.3MWh
15	2018.12.17	韩国堤川室水泥厂	调峰	
16	2018.12.22	韩国三涉市太阳光电厂	储能	
17	2019.1.14	韩国梁山市高丽制钢	调峰	
18	2019.1.14	韩国莞岛郡太阳光电厂	储能	
19	2019.1.15	韩国长水郡太阳光电厂	储能	
20	2019.1.21	韩国蔚山大成工业瓦斯		46.7MWh

2019.1.21  
韩国蔚山大成电池起火视频

# 电池安全性事故的成因分析

## ◆ 安全性事故的发生机制



### 主要放热副反应:

#### ■ 电解液与充电态负极的反应



#### ■ 充电态正极的热分解



#### ■ 电解液的剧烈氧化分解



#### ■ 电解液的热分解

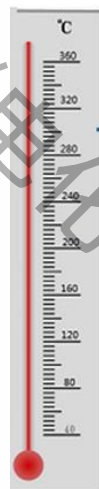


#### ■ 粘结剂与负极中锂的反应

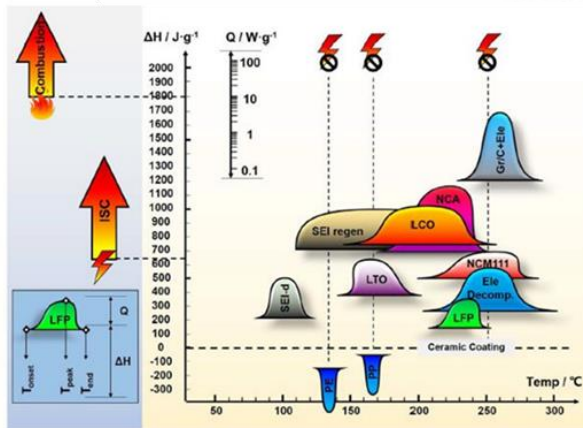
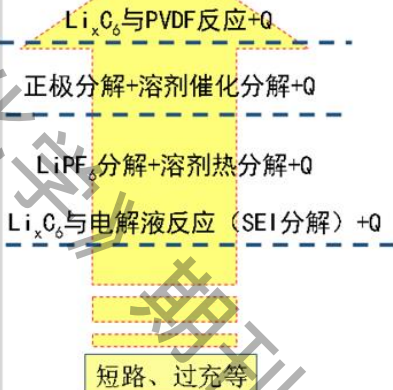


锂离子电池中存在许多潜在的放热副反应，电池温度过高或充电电压过高时易被触发

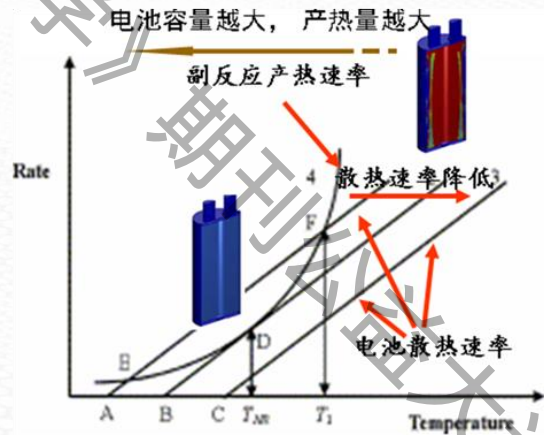




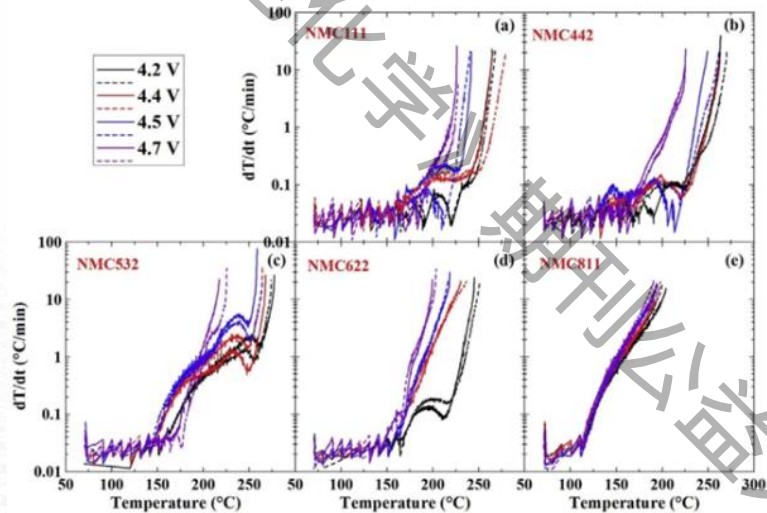
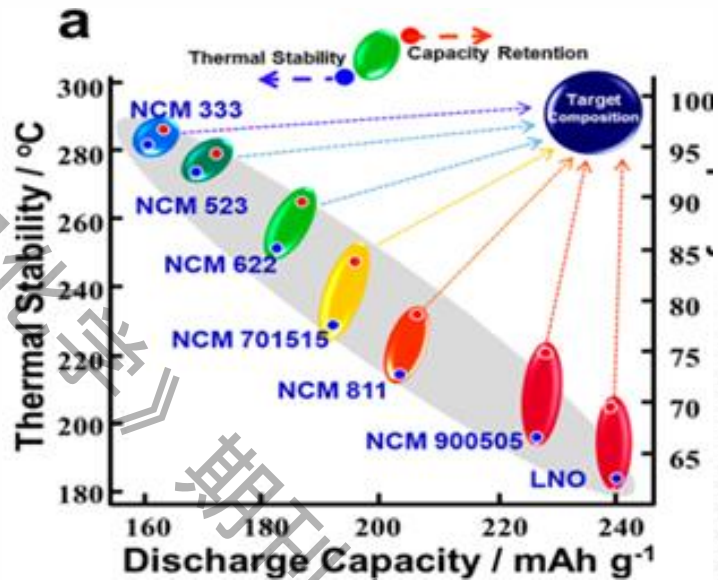
热失控 → 电池爆炸、燃烧



Feng X, Ouyang M, Liu X, et al. Energy Storage Materials, 10 (2018) 246-267





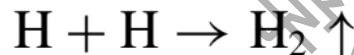
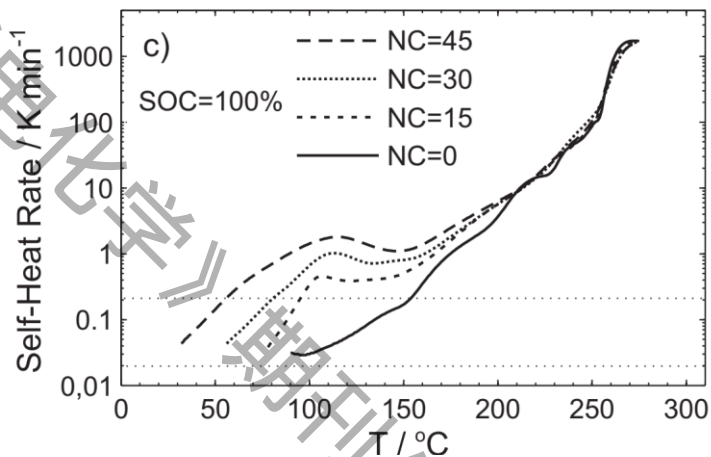


J.R. Dahn, et al, *Journal of Power Sources*, 2016, 327: 145-150

三元材料热稳定性随镍含量增加而急剧下降，高镍三元电池安全性更差

# 热失控机理研究的新进展：负极原子氢的复合放热有可能是重要诱因！

(俄罗斯罗斯托夫顿河国立技术大学电化学和氢能实验室, Galushkin等)



436 kJ/mole (hydrogen)

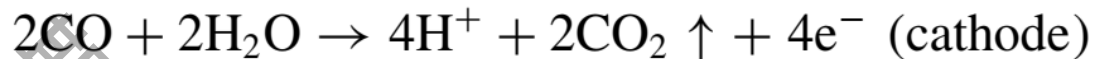
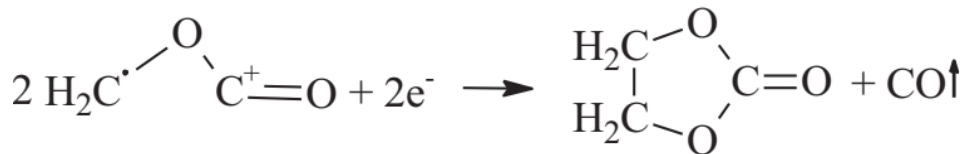
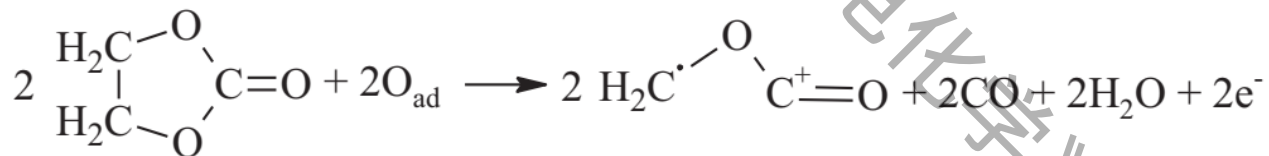


285.8 kJ/mole (hydrogen)

hydrogen burning in oxygen

Number of charge/discharge cycles	15			30			45		
SOC (%)	0	50	100	0	50	100	0	50	100
Amount of gas released (ml)	57.3	56.5	57.6	113.5	114.9	113.1	170.9	173.5	171.9
Amount of H <sub>2</sub> released (ml)	56.8	56.0	57.2	112.5	114.1	112.2	169.5	172.1	171.0
Energy of exothermic reaction (Eq. 3) (kJ)	1.11	1.09	1.11	2.19	2.22	2.18	3.30	3.35	3.33

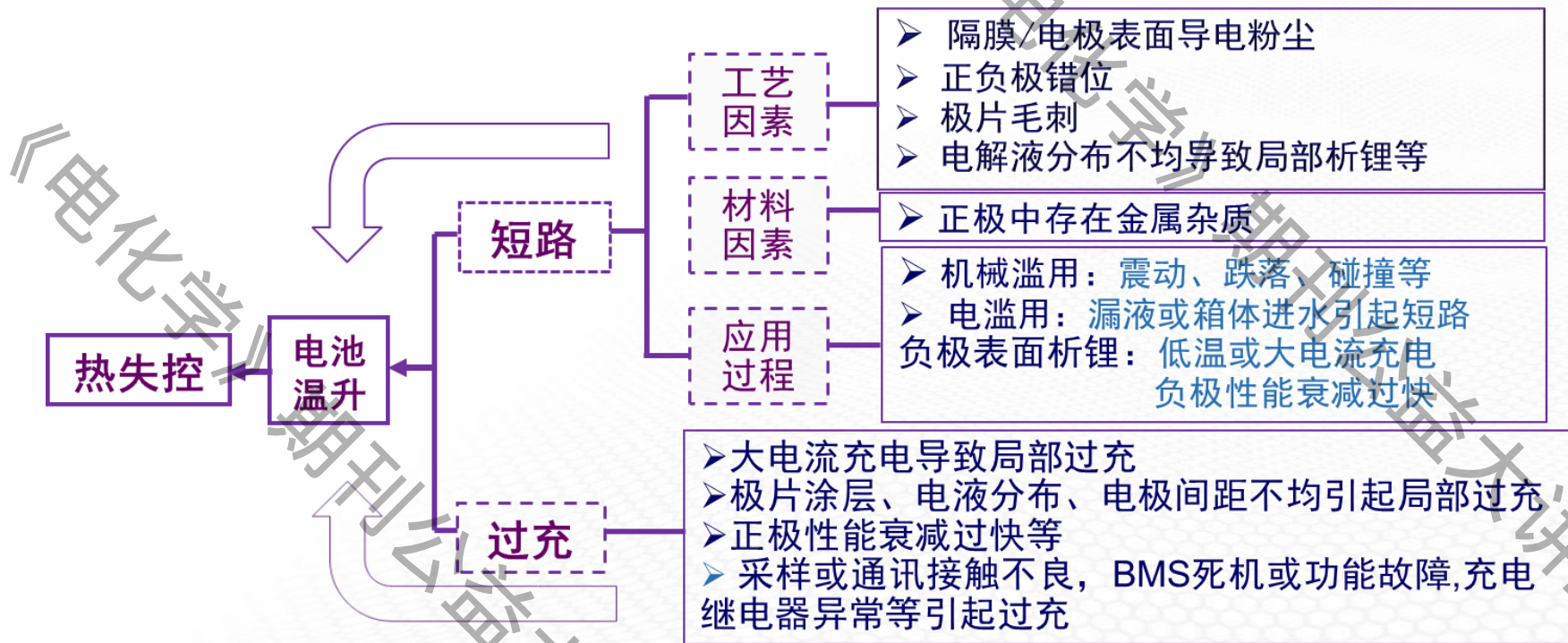
研究对象：18650 (2.2 Ah, Li(Ni<sub>0.5</sub>Co<sub>0.2</sub>Mn<sub>0.3</sub>)O<sub>2</sub>/Graphite)



**问题：**氢的产生和积累是否是普遍现象？氢的产生机制？

如何抑制氢产生和积累，如何消氢？

## ◆ 实际应用过程中安全性事故的成因：



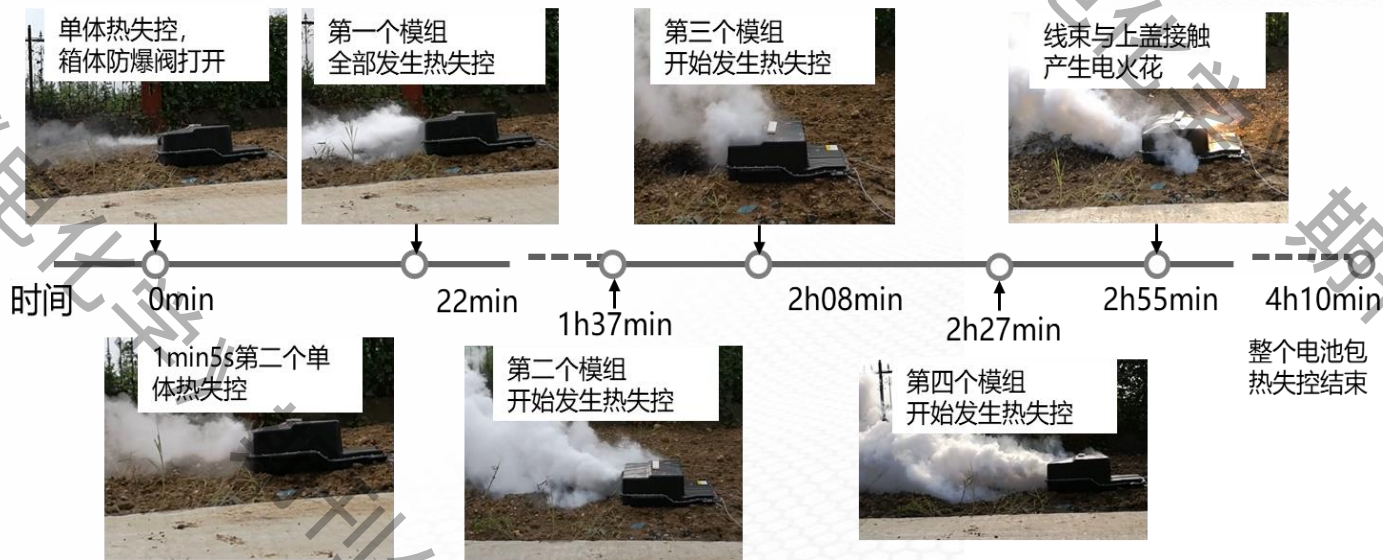
应用过程中短路和过充无法完全避免，电池在使用过程中一定存在安全隐患！



## 常见的安全隐患及成因

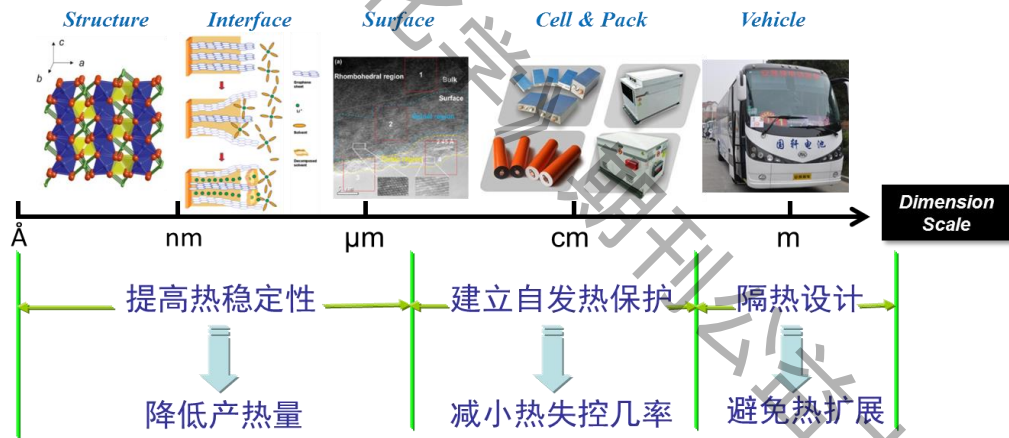
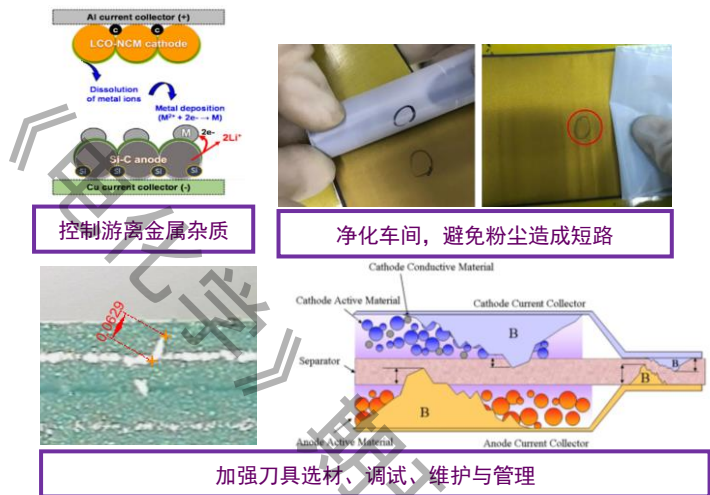
隐患	成因
电池短路	<p><b>外因：</b>绝缘受损；箱体或插件进水 震动、碰撞引起机械损伤 采样或通讯线路接触不良导致电池深度过放等</p> <p><b>内因：</b>电池漏液 工艺及材料因素导致的电池在使用过程中内短路 负极表面析锂（低温、大电流充电或负极衰退）</p>
电池过充	<p><b>外因：</b>BMS死机或功能故障 采样或通讯线路接触不良/故障 充电继电器异常等</p> <p><b>内因：</b>大电流充电导致的局部过充 极片涂层、电液分布不均引起的局部过充 正极性能衰减过快等</p>

# 安全性事故的发生/发展过程:



短路/过充 → 材料/界面副反应 → 单体热失控 → 模块热失控 → 系统热失控

# 电池安全性改善途径与策略



**制造层面**—重点加强来料、环境和工艺控制，防止内短路

**材料层面**—重点提高材料和界面的热稳定性，降低产热量

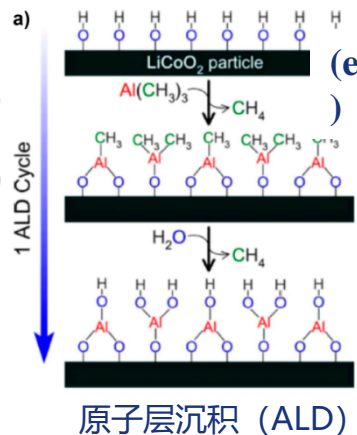
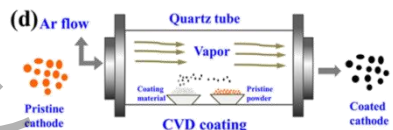
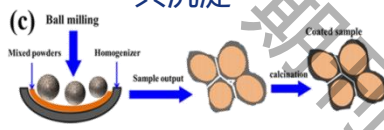
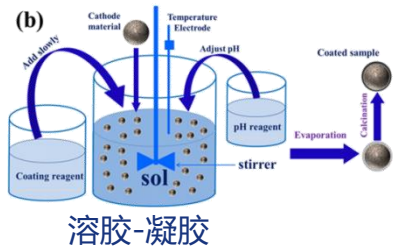
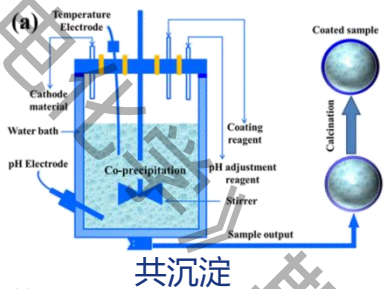
**单体层面**—优化热设计，发展自激发热保护技术，如PTC电极、新型热关闭隔膜等

**系统层面**—重点开展隔热设计，防止热扩展

**▲ 提高电池单体的本征安全性最为重要！**

# 提升材料和界面的热稳定性

**A. 表面包覆:** 在正极活性材料表面包覆热稳定的保护层, 减小活性材料和电解液的直接接触, 抑制界面放热副反应

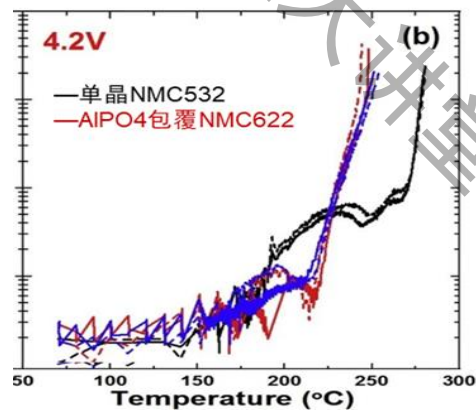
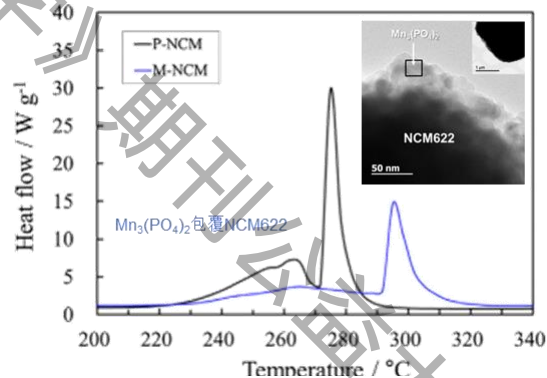


包覆物:

磷酸盐【 $\text{AlPO}_4$ 、 $\text{Co}_3(\text{PO}_4)_2$ 、 $\text{Mn}_3(\text{PO}_4)_2$  等】;

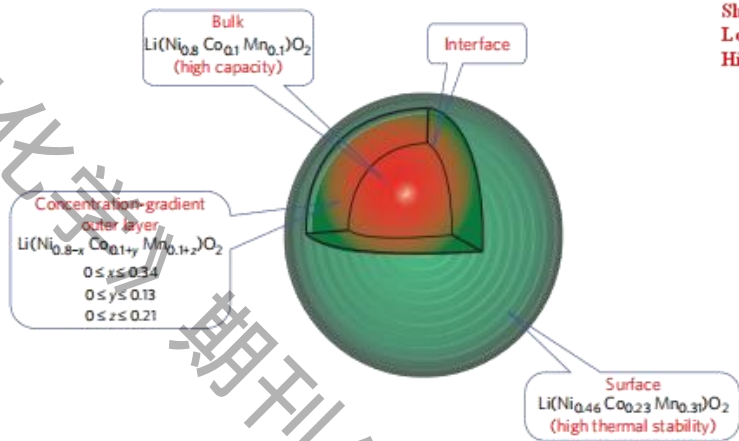
氧化物【 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{TiO}_2$ 、 $\text{ZrO}_2$ 、 $\text{ZnO}$ 、 $\text{SiO}_2$  等】; 氟化物【 $\text{AlF}_3$ 、 $\text{ZrF}_x$  等】

聚合物【聚吡咯 (PPy)、聚酰亚胺 (PI) 等】

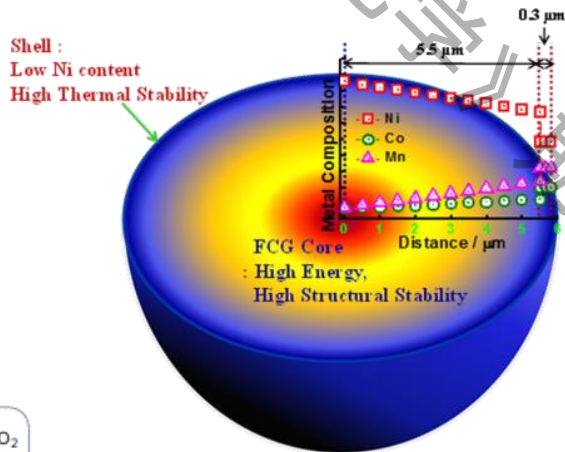




## B. 构建浓度梯度材料



浓度梯度壳核结构



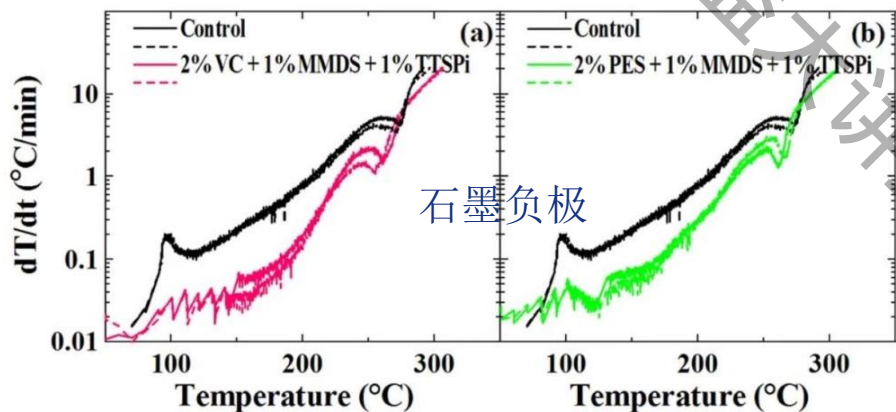
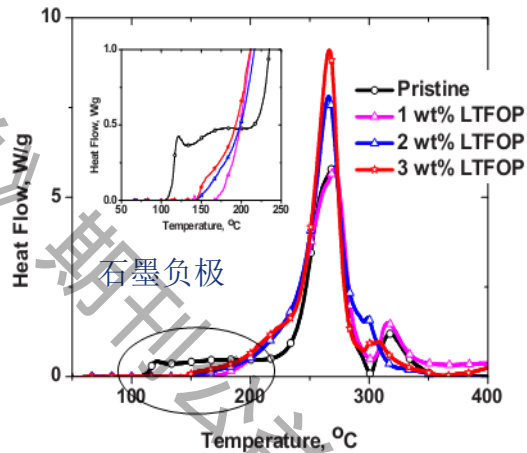
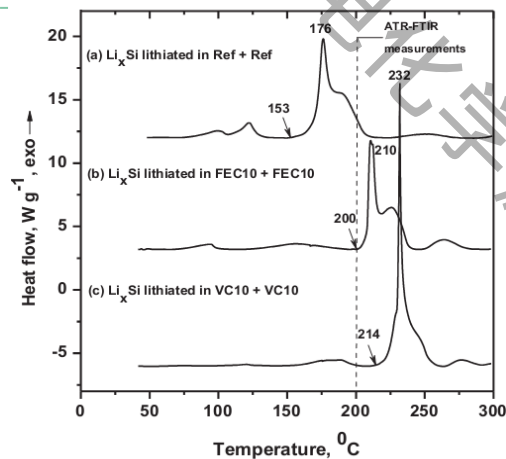
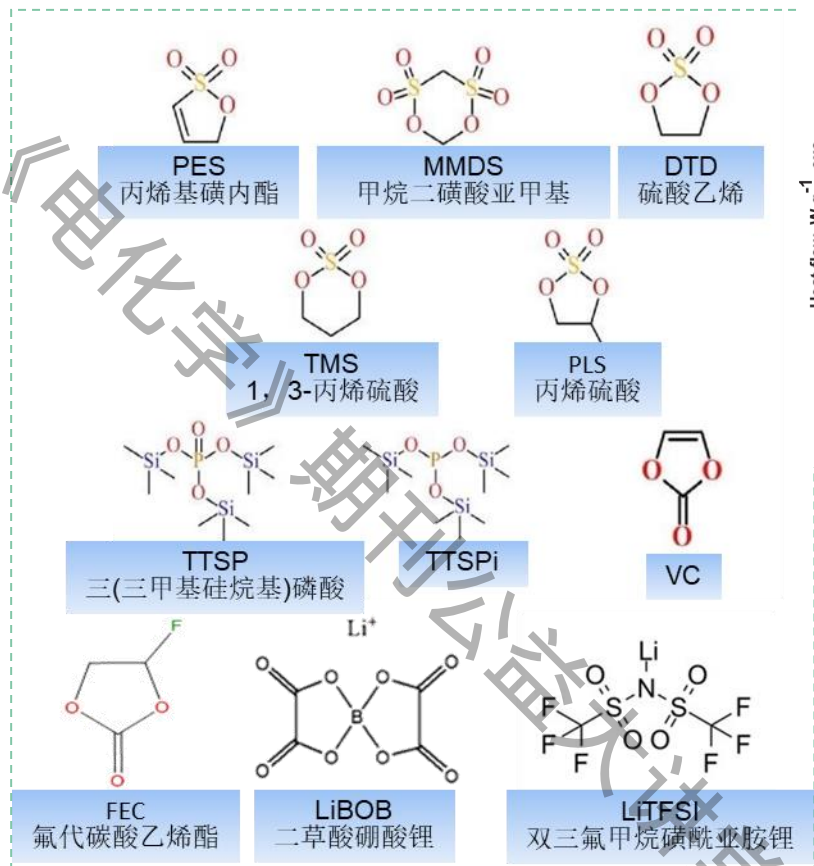
全浓度梯度核+薄壳

Sun Y K et al. Journal of the American Chemical Society, 2005, 127(38):13411-8.

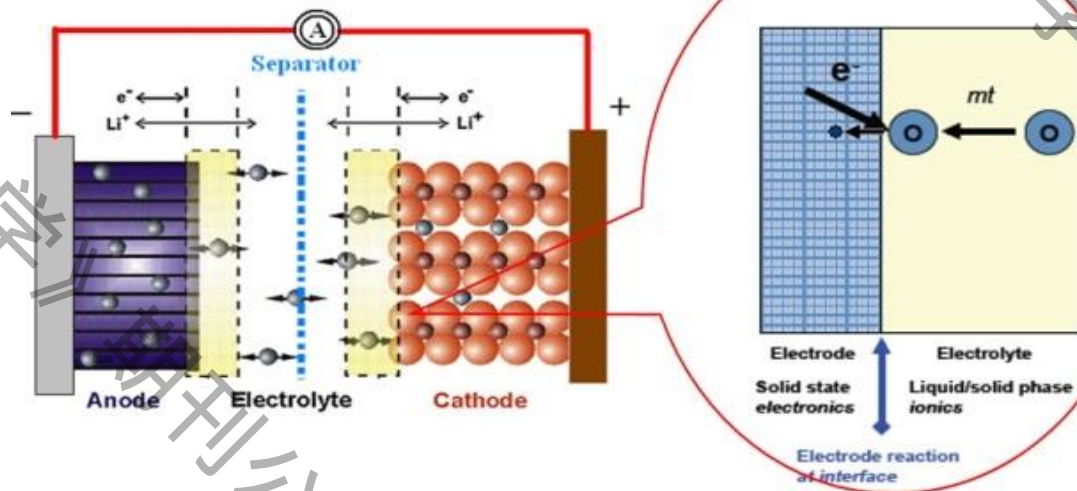
Sun Y K et al. Nature Materials, 2009, 8(4):320.

Noh H J et al. Chemistry of Materials, 2014, 26(20):5973-5979.

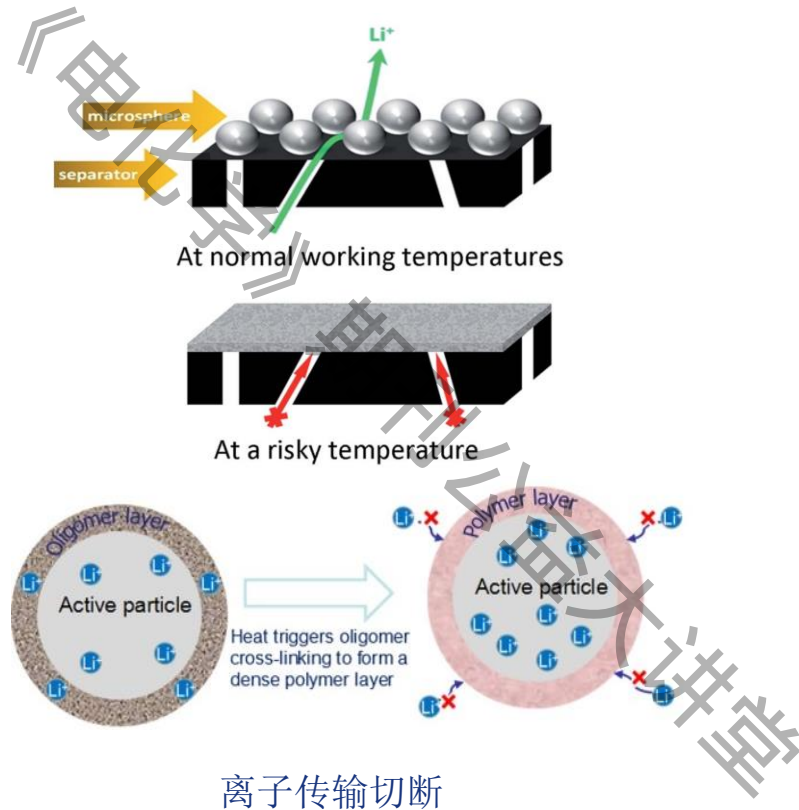
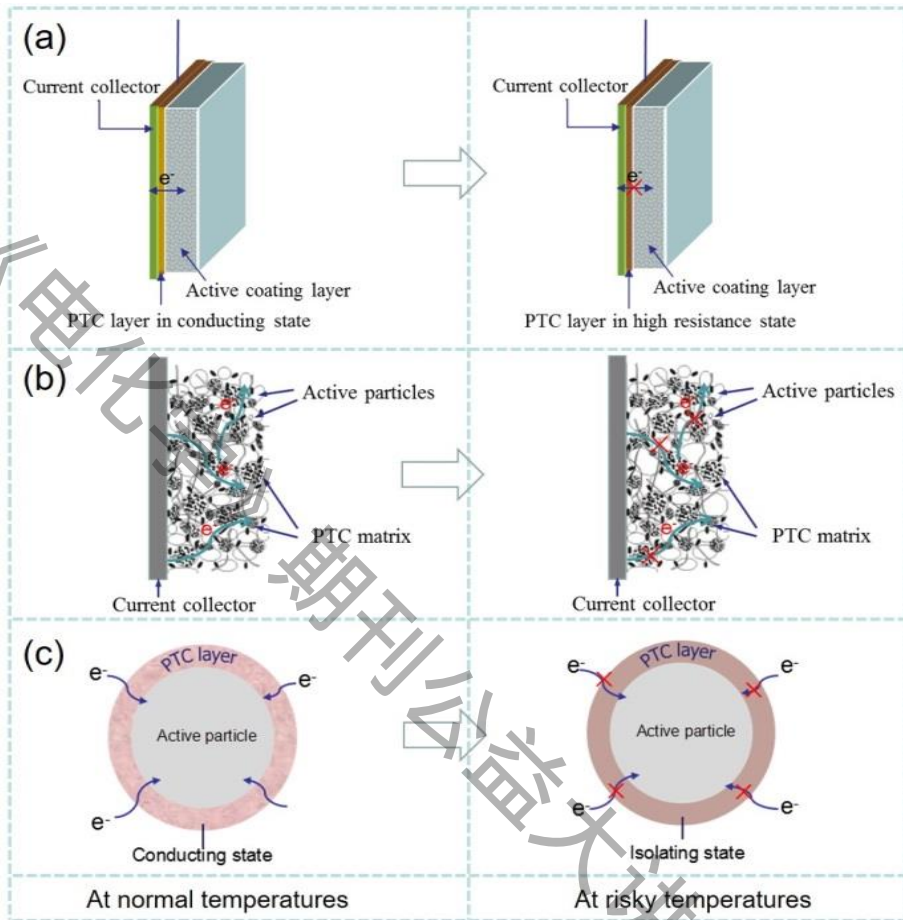
# C. 提高负极表面SEI膜热稳定性



## ■ 建立自激发热保护技术



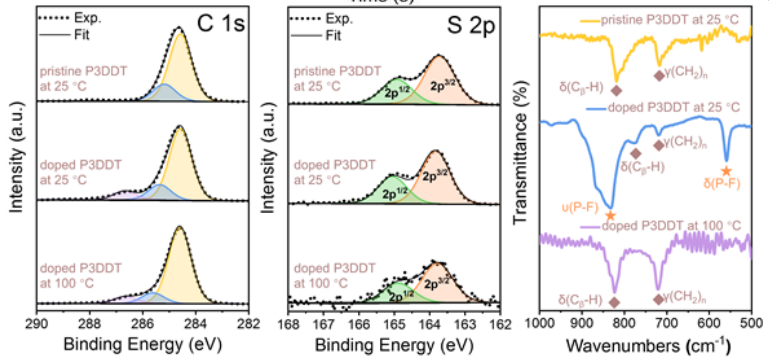
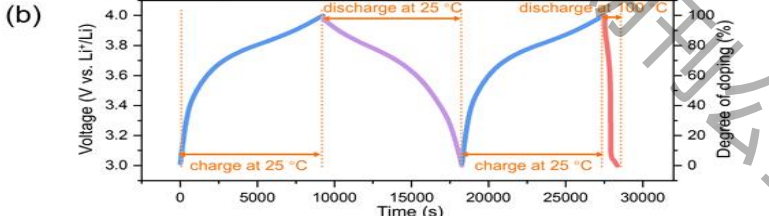
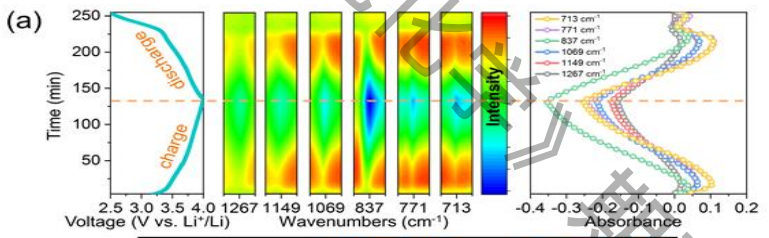
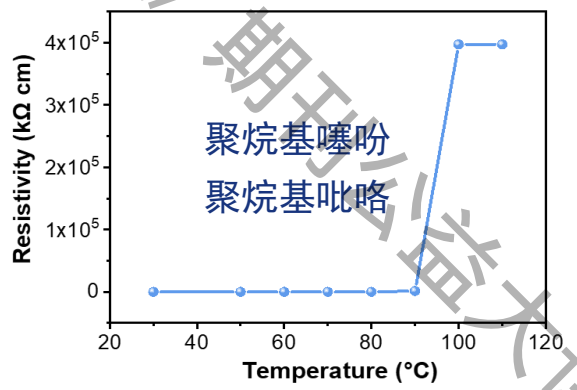
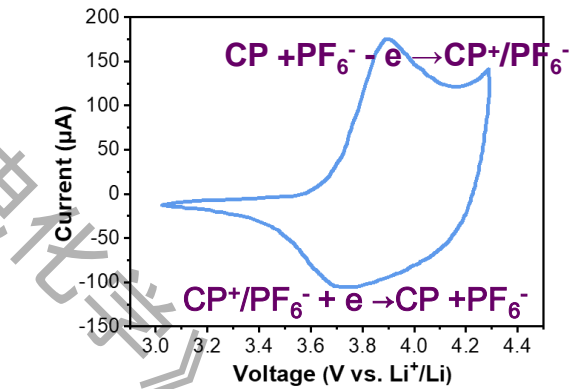
利用温度敏感材料切断危险温度下电极上的电子或离子传输，关闭电池反应



电子传输热切断：温度敏感电极（PTC电极）

*J. Mater. Chem. A*, 2016, 4, 11239–11246  
*RSC Advances*, 2015, 5, 172–176  
*Energy Environ. Sci.*, 2011, 4, 2845

# ➤ 基于导电聚合物的PTC电极

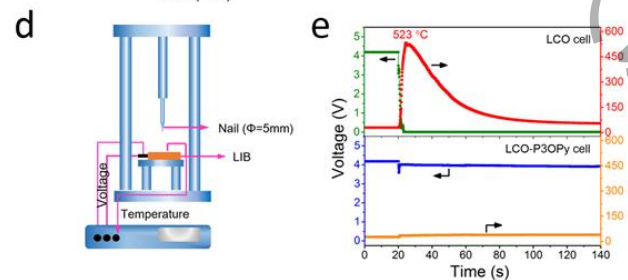
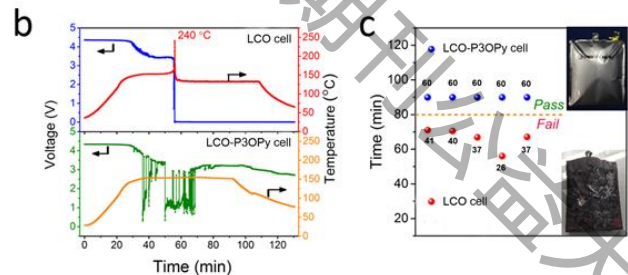
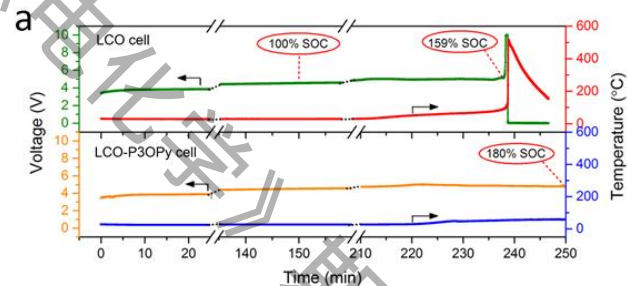
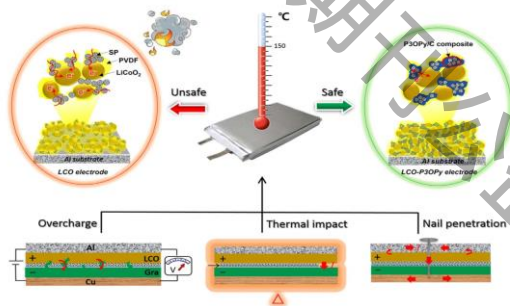
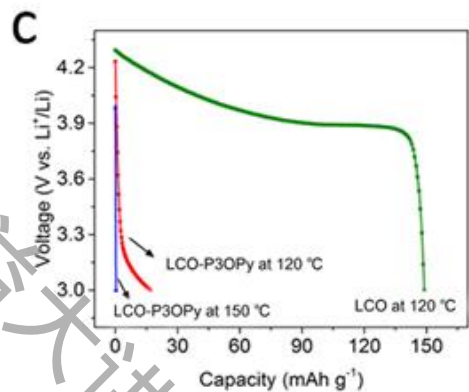
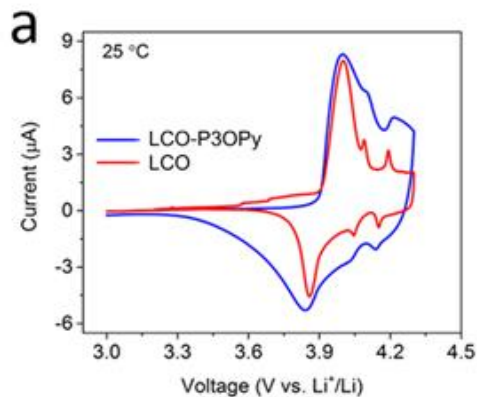
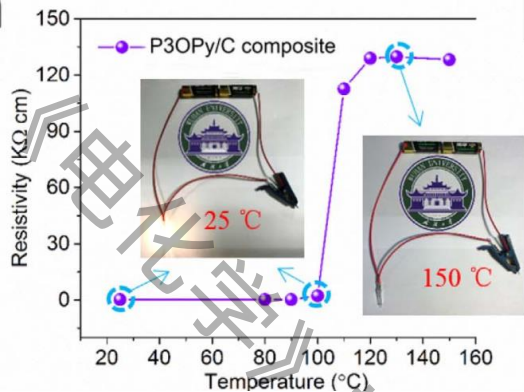


导电聚合物因热脱杂表现出PTC效应!

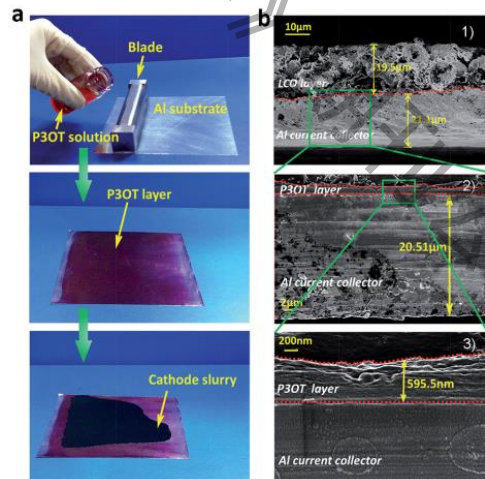
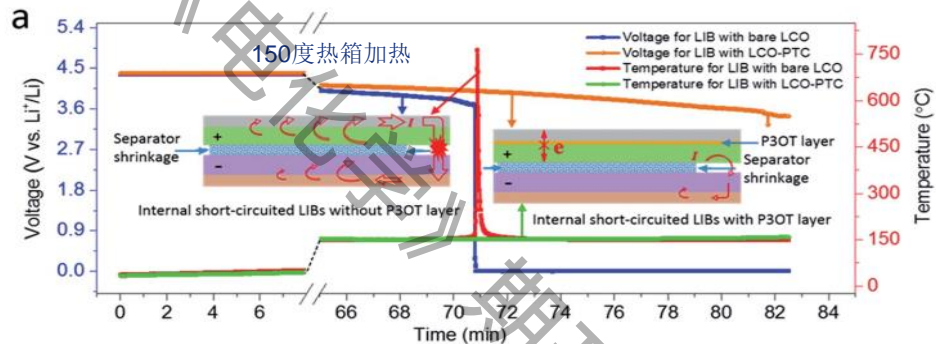
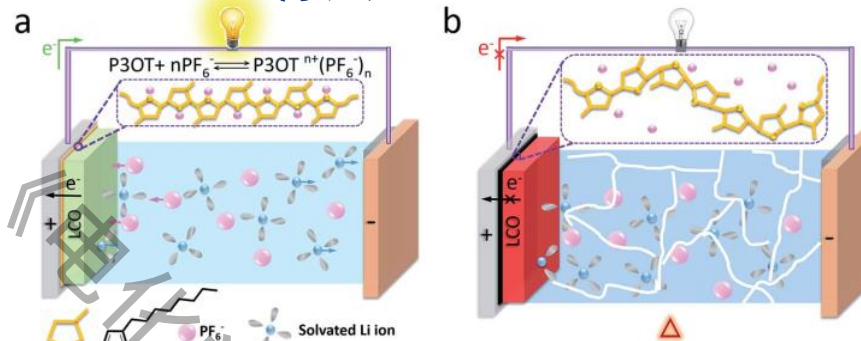
Hui Li, Xinping Ai\*, et al, Building a Thermal Shutdown Cathode for Li-Ion Batteries Using Temperature-Responsive Poly(3-dodecylthiophene), Energy Technology (2020). DOI: 10.1002/ente.202000365



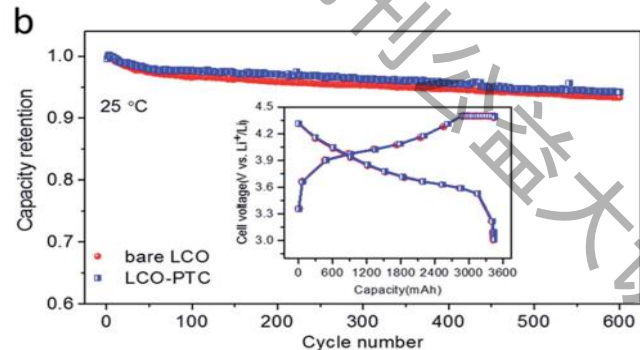
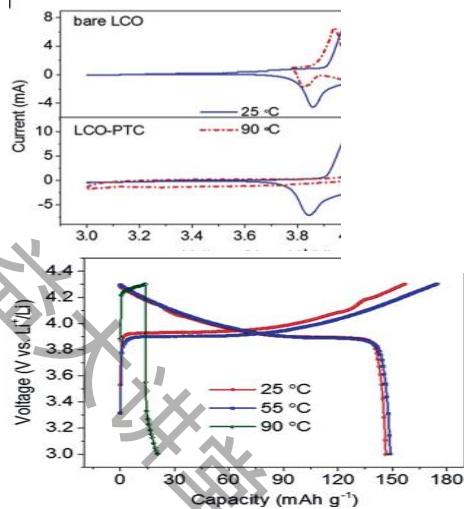
# P3OPy/C PTC导电剂



# P3OT PTC涂层

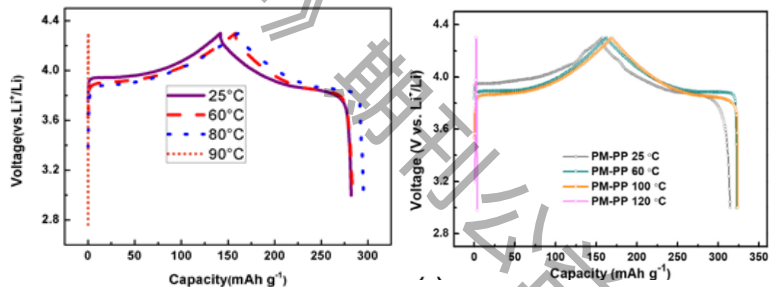
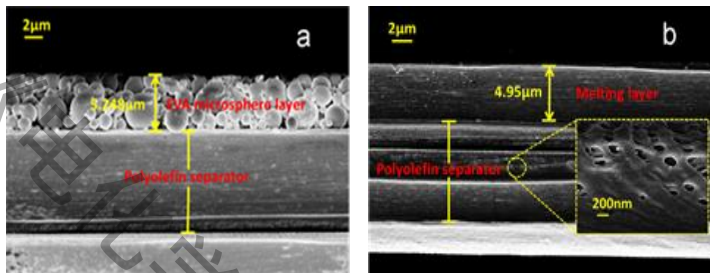


At abnormal temperatures



**问题：** 聚合物热响应速度？ 长期工作的稳定性？ 如何解决与电池工艺的兼容性？ 能否发展出可逆PTC材料？

# 基于微球修饰的热封闭隔膜

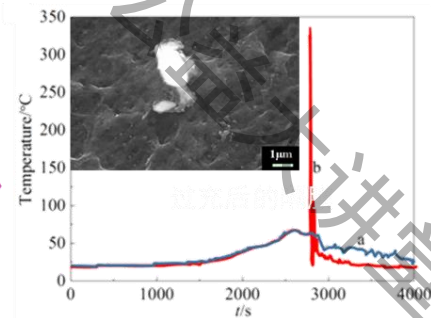
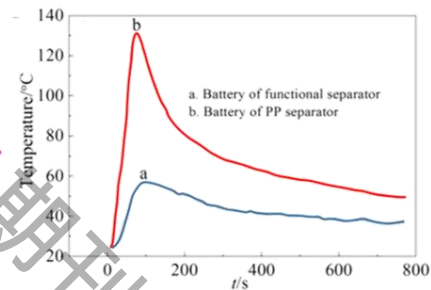


EVA微球修饰隔膜

LDPE微球修饰隔膜

	热封闭隔膜	普通隔膜
短路测试		
挤压测试		
过充测试		

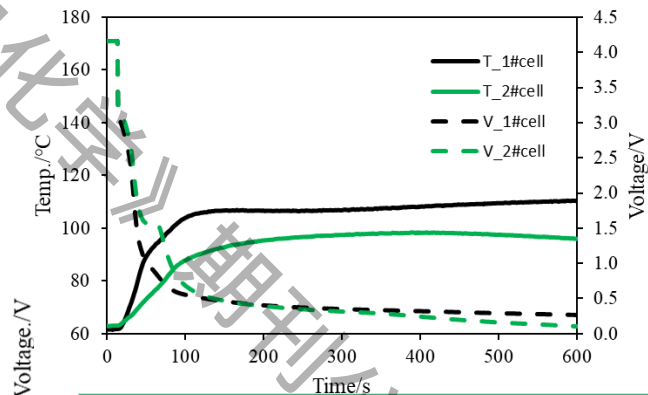
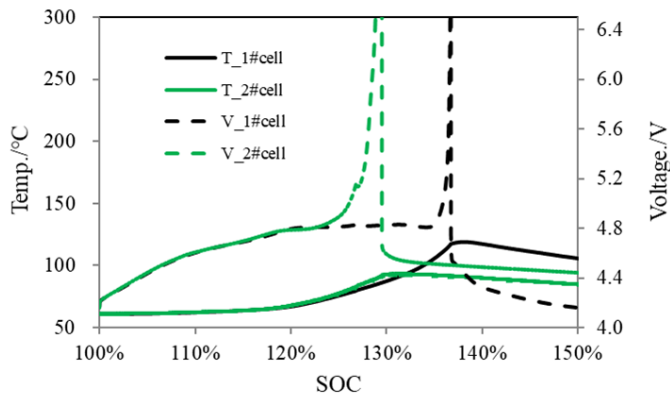
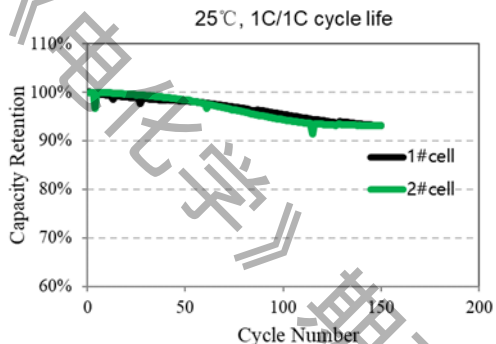
20Ah三元软包



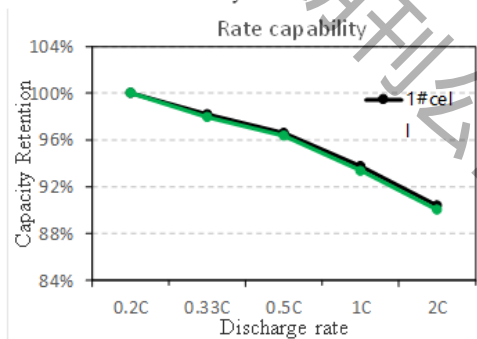
W. Ji, B. Jiang, F. Ai, H. Yang, X. Ai\*, RSC Advances, 2015, 5, 172–176  
 C. Zhang, H. Li, S Wang, Y Cao, H. Yang, X. Ai\*, Journal of Energy Chemistry 44 (2020) 33–40

# 微球修饰隔膜在高镍电池体系中的应用 (与CATL合作)

组别	电压/V	容量/Ah	阴极	阳极	隔离膜
1#	2.5~4.2	27	NCM811	石墨	参比隔膜
2#					修饰隔膜



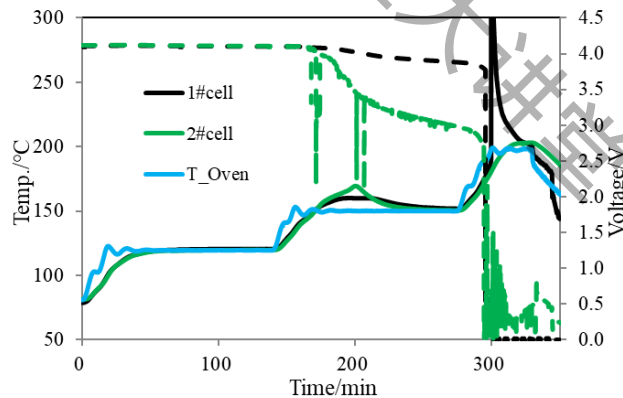
外短路—修饰隔膜电池的温升明显低于参考电池



常规性能完全不受影响

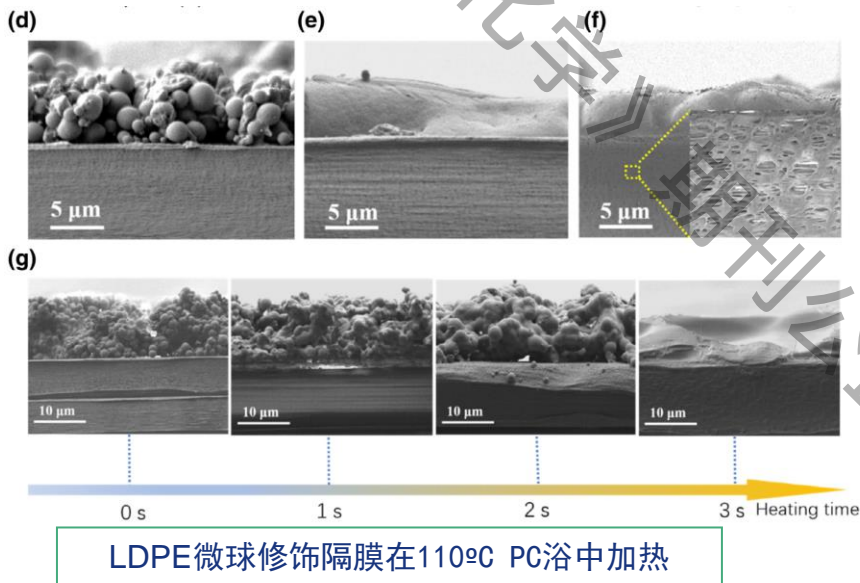
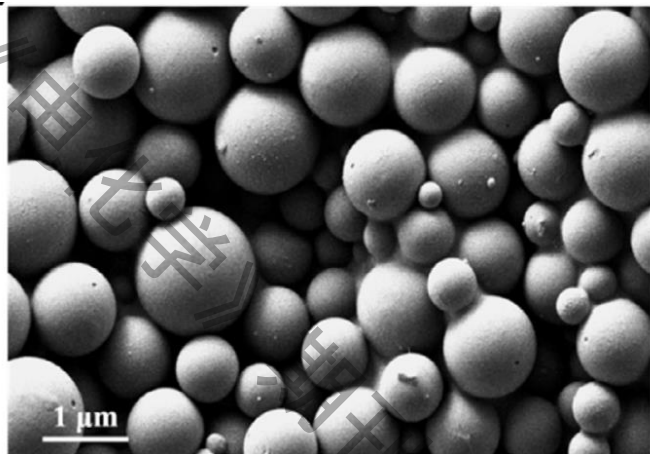
过充—微球修饰隔膜电池提前7%SOC到达 $2 \cdot U_{max}$ , 电池表面温度同比降低 $25^\circ\text{C}$

针刺—修饰隔膜电池没有发生热失控





微球热响应速度:



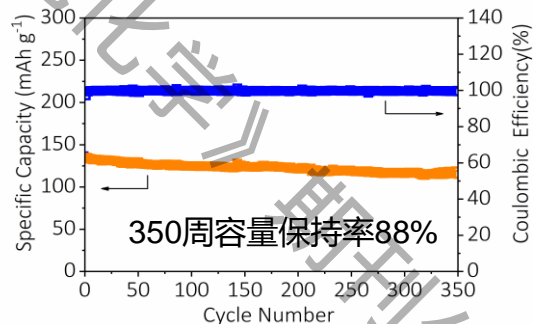
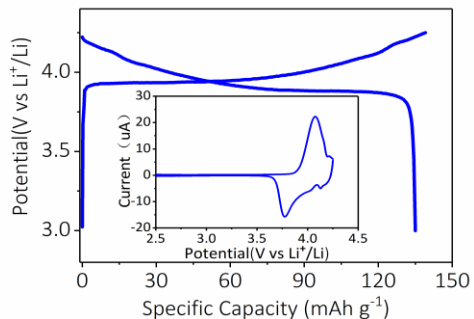
**问题：**如何解决与电池工艺的兼容性？高熔点隔膜基材（PI）？



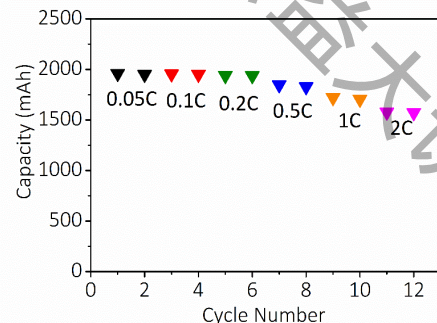
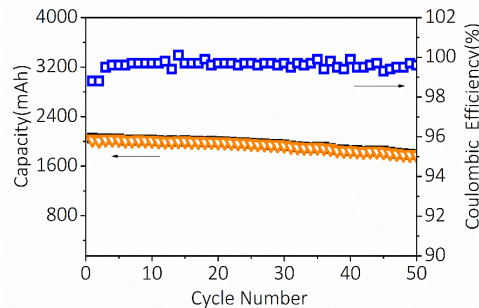
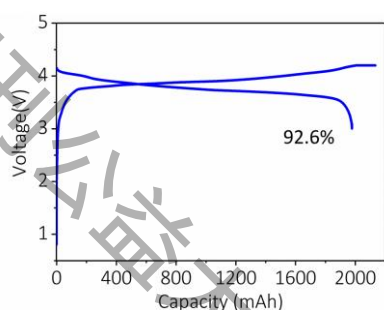
# 不燃性电解液



钴酸锂正极:



石墨/钴酸锂18650软包电池:



设计容量: 2000 mAh, 实际: 1982mAh; 50周容量保持率90%

# 电池安全性测试：

测试项目	1:2 LiFSI-TEP+FEC-LiBOB	碳酸酯
针刺	30K	3NG
短路	30K	3NG
挤压	30K	30K
重物冲击	30K	30K



常规电解液电池

针刺  
视频



磷酸酯电解液电池

**问题：**

与石墨电化学不兼容原因？  
改善电化学兼容的新方法？

# 总结与展望

- 安全性问题伴随电池比能量提高而变得愈加严重，但不应该由此否定动力电池技术路线和发展趋势
- 电池安全性是一个严重的技术挑战，但可控可防，正确面对并积极探索热失控防范技术，将有效促进动力电池技术进步和应用拓展
- 提高材料/界面热稳定性、开发单体自激发热保护技术以及系统热扩展防范方法，可有效改善电池系统的安全性，需要加强合作研究



《电化学》期刊公益大讲堂  
敬请各位批评指正!

Thank you!

