

# 全固态锂电池的开发现状

邓隐北, 汪幸胜, 夏秀兰

科邦新能源科技有限公司

**摘要:** 全固态电池是以固态电解质取代传统液体有机电解质的大容量新一代电池, 由于其能量密度高和使用寿命长而愈益引人注目。现研发前景较好并形成主流的为LiPON电解质和硫化物玻璃态等高导电率无机固态电解质。此外, 在结晶质中, 又开发了超过非结晶高离子导电性 $\text{Li}_{3.25}\text{Ge}_{0.25}\text{P}_{0.75}\text{S}_4$ 的和 $\text{Li}_2\text{S}-\text{P}_2\text{S}_5$ 固态电解质, 已展示出世界最高的离子导电率(高达 $2.2 \sim 3.2 \times 10^{-3} \text{S/cm}$ )。全固态Li电池在高安全性、长寿命化的新能源汽车动力电池, 高可靠性的智能电网蓄能电池, 以及超微超薄、柔性电池等领域, 具有明显的优越性。

**关键词:** 全固态电池, 固态电解质, 离子导电率, 能量密度, 可靠性, 长寿命化

## 1 前言

以固态电解质取代传统液体有机电解质, 采用固态电解质的大容量新一代电池, 即所谓全固态电池, 由于其在能量密度提高的同时, 还可确保安全性和实现长寿命化。因此, 正引起越来越多的重视和关注。

电池的主要组成部分包括蓄能的正极和负极, 以及正、负极之间传递导电离子的电解质。从而, 为实现锂电池全固态化的关键是固态电解质。目前, 从高等院校、科研机构, 甚至在企业中, 都在热衷于研制全固态化锂电池。早在上世纪90年代, 锂离子电池诞生、普及, 并处于全固态锂电池研发的关键时期, 当时的固态电解质主流是高分子电解质, 一般称为聚合物(polymer)电解质或凝胶电解质。

高分子电解质中, 锂离子的移动, 受侧链的链段运动所支配, 可期望的离子导电率为 $10^{-4} \text{S/cm}$ 左右。由于导电性高、电池输入、输出电流密度大而提倡的凝胶电解质, 浸渍了高分子的有机溶剂作为可塑剂(增韧剂), 因而提高了离子的运动能力, 可以说, 有机溶剂电解质, 性质依旧不变仅将其形状固态化而已。凝胶电解质也是一种重要的聚合物电解质体系, 但这是由聚合物电解质吸附电解液、离子液体或其它小分子溶剂形成的, 严格讲, 还不能算作全固态电解质。

与此相应, 现在研究的主流则为无机材料的, 无机固体电解质体系庞大。按照其物质结构可分为晶体型和非晶体型(玻璃态)两种, 其中晶体型电解质主要包括钙钛矿类(perovskite), 结晶锂超离子导体类(LISICON)、钠超离子导体类(NASICON)以及层状 $\text{Li}_3\text{N}$ 类; 非晶体型固体电解质主要包括氧化物玻璃态和硫化物玻璃态以及

LiPON类。目前研发前景较好的主要有LiPON电解质和硫化物玻璃态电解质两类。硫化物电解质是导电率高的一类固态电解质, 室温下可达 $10^{-4} \sim 10^{-3} \text{S/cm}$ , 且电化学窗口(electric-chemical-window)达5V以上, 一直是学术界及产业界关注的重点。

另一方面, 针对全固态化电池最近期待高的是: 具有与有机溶剂电解质性质不同的无机固态电解质。在此情况下, 个人(专用)电脑及移动电话等民生用品上使用的锂离子电池, 作为混合式电动汽车(HEV)的电源及配置于电力系统的储能装置等, 均期望这种无机固态电解质能在电池应用技术中发挥较大作用。

## 2 全固态化的优点

车载用途等需要大型锂电池, 可以说使用固态电解质能提高电池的能量密度。电池的能量密度取决于电极的活性物质。不论是液体电解质还是固体电解质, 对相同电极活性物质、仅使用相同的量, 其有限的能量密度应该是不变的。的确, 电池的理论能量密度, 按照电极活性物质的电化当量与电极的电位来计算。但是, 理论能量密度与实际电池能量密度是不同的, 尤其对于大型的锂电池, 其差别较大。

电池一旦大型化, 不但电解质的量、也即有机溶剂的量增大, 而且, 电池的散热劣化易导致电池温度上升。为此, 使用有机溶剂电解质的场合, 难以实现发挥电池构件潜能极限的电池设计。因安全机构的件数增加, 电池的能量密度也将降低。此外, 在大型电池中, 长寿命的确保也是一个大的课题。移动电话及笔记本电脑因多为2~3年的更替期, 最

好能具有与电池相应的寿命。但是,大型电池,例如汽车上用的电池,必须有10年的耐用年数,为防止充电深度浅等导致的电池劣化,需要讲究这方面的防患措施。鉴于这一现状下的车载用电池,其能量密度往往是不能满足实际需要的。

易挥发易燃易爆的有机电解液是引起锂离子电池安全问题的主要因素,采用固体电解质代替电解液发展全固态锂离子电池是解决电池安全问题的根本途径,将锂电池全固态化的最大优点,就是藉取代用于电解质的有机溶剂,大幅度提高了电池的安全性。而且,与液体电解质不同的传输特性,确保了电池长寿命化的效果。

在氧化能力高的正极和还原能力高的负极组合一起,能产生高电压的锂离子电池中,作为副反应的电解质分解反应容易进行,由此也易导致电池性能的降低。固态时锂的扩散速度(离子导电率)较液态电解质高,为持续进行分解反应,必须连续供给电极表面的反应因子。但在固态电解质中的扩散因子仅仅是锂离子,与分解反应有关的反应因子,没有及时的供给电极表面,因此,能抑制全固态化的副反应,也能实现电池的长寿命化。

此外,在车载用电池等之中,将电池串联连接,能产生高的电压。因此,出现了引人注目的电池设计—双极性(bipolar)电极。图1所示为4个电池串联连接的例子。4对正极、负极,各自独立的装入电池外壳内串联连

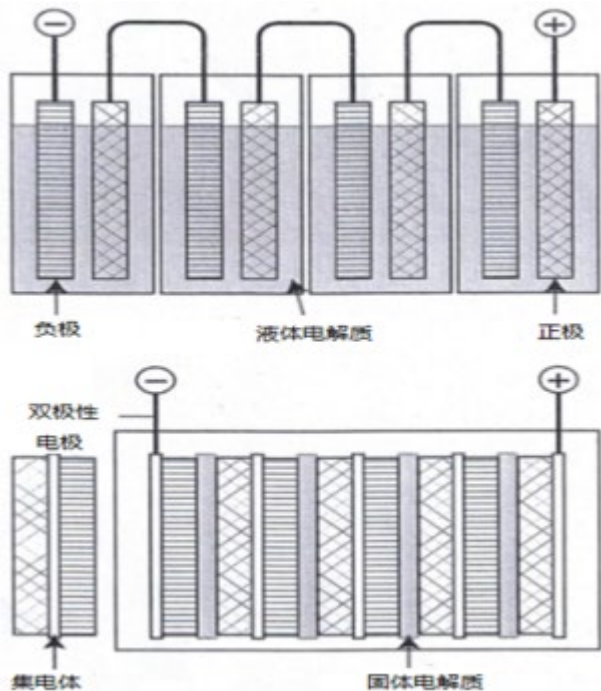


图1 采用双极性电极与固体电解质的积层电池概念图

接。如果将4对电极装在一个壳体内,例如,从右边的正极与从右边第二个电池的负极,不仅外部引出线,通过液体电解质也会形成联通状态。这样,具有这些正、负极的电池处于与外部短路相同的状态,电极之间进行放电反应。积层电池不能正常工作与此对应,在电解质固态化场合下,能构成如图1下边那样的结构,集电体的两面形成正极与负极,称之为双极性电极,仅将双极性电极与电解质交互叠积就可产生高的电压,构成这种高电压的积层电池。其结构极为简单,构件的件数减少,有利于提高能量密度。

### 3 固态电解质的发展及全固态锂电池的开发动向

这一全固态化给电池带来了众多的优点,不言而喻,为此必须有高性能的固体电解质。如图2所示,是从1977年到2005年离子导电率的发展历程。由单晶 $\text{Li}_3\text{N}$ 的 $1.2 \times 10^{-3} \text{ S/cm}$ 到 $70 \text{ Li}_2\text{S}-30 \text{ P}_2\text{S}_6$ 的 $3.2 \times 10^{-3} \text{ S/cm}$ ,提高了2.5倍左右。这里也涉及到其间开发的由多个固体电解质组成的全固态锂电池,其性能在逐渐地提升。这就说明,要求固体电解质的性能不只限于简单的提高离子的导电率。

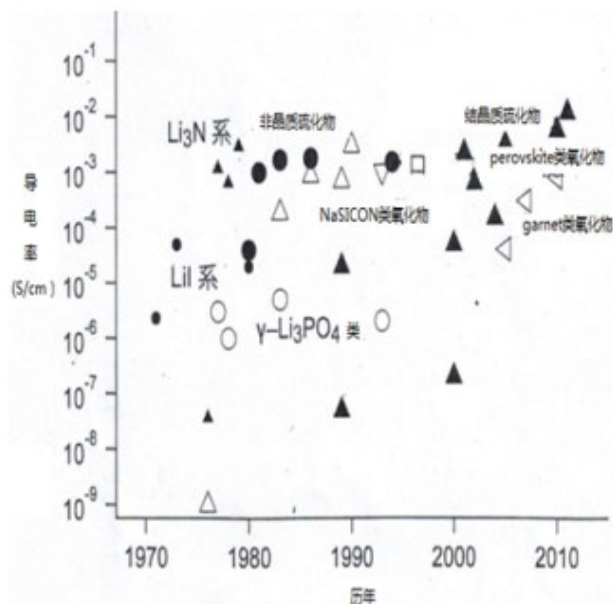


图2 锂离子导电性固态电解质中离子导电率的发展历程

电解质相对于电子而言必须是绝缘体,首先有氮化锂( $\text{Li}_3\text{N}$ )和碘化锂( $\text{LiI}$ )等单纯的化合物。人为设计的固

态电解质作为绝缘体的代表有氧化物的陶瓷,或是极其自然的绝缘体,最初对令人瞩目的 $\gamma$ - $\text{Li}_3\text{PO}_4$ 型结构氧化物,进行了研究,其离子导电率限于 $10^{-6}$  S/cm左右,因此,提出了薄膜化的电池系列方案,以补偿其低的导电率。但是,对于这一材料的系统研究明确后,按照离子导电率的组成及晶格大小的依赖性等,得到了提高离子导电率的设计方针。基于此在1990年以后,具有NASICON类结构的氧化物( $\Delta$ )和钙钛矿类(perovskite)氧化物( $\nabla$ ),相继达到了 $10^{-3}$  S/cm的导电率。

具有NASICON类结构和perovskite类结构的固态电解质样式繁多,所示 $10^{-3}$  S/cm导电率的只限于含钛的固态电解质,但钛是易接受还原的元素,不能与还原能力高的金属锂和石墨负极直接接触,故限制了电池的电压。而且,在这些固态电解质中,虽相应于晶格中离子移动的阻抗小,作为电解质层制作多晶的烧结体时,锂离子的移动在粒子间不能产生大的阻抗成分。这是制作晶界电阻(grain boundary resistance)高的电池所必须解决的课题。当然,提高烧结温度可以降低晶界电阻。但固态电解质存在与电极活性物质接触的状态,该状态下暴露于高温会促进固态电解质与电极活性物质之间的相互扩散,也即,由于固态电解质与电极活性物质的反应,会促进异相的产生,这一不期望的异相,当然,也是降低电池性能的原因。

另一方面,2000年以后开始研究的garnet(石榴石)类氧化物,起初的离子导电率不过是 $10^{-5}$  S/cm左右,藉与熔融锂的接触,甚至不产生电解质的还原。在较低的烧结温度下,能得到晶界电阻小的烧结体。NASICON类氧化物和perovskite类氧化物中不具备这些特征,因而变成了促进导电率提高的动力。目前,已达到的导电率为 $8 \times 10^{-5}$  S/cm。

所谓garnet类氧化物尽管有望作为候补,但氧化物的固态电解质中,具有比得上原有锂离子电池性能的全固态锂电池结构迄今尚无。另一方面,硫化物离子的极化率高,比较氧化物离子有很大的阴离子,也就是硫化物中的晶格对锂离子的束缚力小,容易形成离子传导路径的作用空间。为此,硫化物中较早实现了高的导电率。图2中如符号表示的非晶质硫化物,也即硫化(物)玻璃的离子导电性,1981年在 $\text{LiI-Li}_2\text{S-P}_2\text{S}_5$ 中约达到 $10^{-3}$  S/cm,除了这么高的离子导电性以外,硫化物固体电解质是晶格的柔软物质,为制作晶界电阻小的电解质层不需要

烧结过程。也即仅在室温下加压成型则可制作电池。这就是除薄膜电池以外,多数全固态锂电池将硫化物作为固态电解质的理由。另外从构成电池的原因上,硫化物固态电解质的开发过程中,为提高电池的性能,一直进行着各种各样的积极研发。例如1981年以后公布的硫化物玻璃的离子导电率:1986年的 $\text{LiI-Li}_2\text{S-SiS}_2$ 为 $1.8 \times 10^{-3}$  S/cm,1994年公布的 $\text{Li}_3\text{PO}_4\text{-S-SiS}_2$ 为 $1.5 \times 10^{-3}$  S/cm。进一步在2000年以后,结晶质的固态电解质中,开发了超过非晶质材料的高离子导电性的电解质。其中还有结晶质的 $\text{Li}_{3.25}\text{Ge}_{0.25}\text{P}_{0.75}\text{S}_4$ 的导电率为 $2.2 \times 10^{-3}$  S/cm、 $\text{Li}_2\text{S-P}_2\text{S}_5$ 结晶化玻璃的导电率为 $3.2 \times 10^{-3}$  S/cm。这样的导电率提高尽管大部分电池达不到,但其间却一直在推进全固态锂电池性能的提高。

开发初期的非晶质硫化物固态电解质是包含碘化锂(Li I)的电解质,而硫化物玻璃则是:在形成玻璃骨骼的硫化物上,加之赋予锂离子导电性的硫化锂,这一拟似二元系列中的离子导电率为 $10^{-4}$  S/cm左右,因碘化物离子与硫化物离子并列的具有极化率高的阴离子,故硫化物玻璃中引入了Li I的微畴(micro domain),提高离子导电率可达到 $10^{-3}$  S/cm左右。除了高的导电率以外,要求电解质的性能之一是广阔的电位范围内的稳定性,但这样一种含Li I的固态电解质,由于碘化物离子的氧化电位,能稳定存在的电位范围是狭窄的,故不能使用4V级的正极。实际上,与这些固态电解质共同使用的正极材料是二硫化钛等3V以下的电位。解决这一问题的固态电解质为 $\text{Li}_3\text{PO}_4\text{-Li}_2\text{S-SiS}_2$ ,提出了采用这一固态电解质与4V级钴(Cobalt)酸锂的全固态电池方案。

另一方面,针对负极而言,这一固态电解质遇到的问题:与引起硅元素还原反应的石墨等低电位负极的相容性不具备。不含碘化物离子、且不含容易还原的4族元素 $\text{Li}_2\text{-P}_2\text{S}_5$ 结晶化玻璃中,最初实现了4V正极与碳素负极组合的全固态锂离子电池,据报导,能比得上现行的锂离子电池的性能。

#### 4 结束语

日本开发的 $\text{Li}_{3.25}\text{Ge}_{0.25}\text{P}_{0.75}\text{S}_4$ 与 $\text{Li}_2\text{-P}_2\text{S}_5$ (结)晶化玻璃,展示出世界最高的离子导电率,其中,这些导电率虽比有机溶剂的电解质的值低,因为仅Li离子为载电体,但