
高比能动力电池极速充电再创新纪录

作者：writer 来源：爱科学

本文原地址：<https://www.iikx.com/news/progress/20345.html>

本文仅供学习交流之用，版权归原作者所有，请勿用于商业用途！

高比能动力电池极速充电再创新纪录。近日，美国宾夕法尼亚州立大学王朝阳教授团队在锂离子电池快充技术上取得又一重大突破，采用双盐替换了传统的电解液体系，既提高了电解液的热稳定性，又极大降低了析锂风险。2022年10月12日，该文章以Fast charging of energy-dense lithium-ion batteries为题发表在国际顶级期刊Nature上。

背景介绍

目前采用高镍三元正极与石墨负极的商业化锂离子电池（LIB）能量密度已达到250~300Wh/kg，广泛应用于电动化交通领域。然而，里程焦虑和充电焦虑是公认的制约电动汽车大规模推广普及的核心原因。在当前锂价飞速上涨的背景下，通过装配大容量电池（如100kWh，续航>500km）降低续航里程焦虑不是有效的方法。十分钟快速补能既消除了里程焦虑又可以缩小电池包进而大大降低电池成本和原材料的消耗。析锂一直以来是限制快充的最大挑战，从机理上讲，析锂现象发生的根源在于以下三个过程之一受到阻碍：1）锂离子在电解液中的传输；2）锂离子在石墨负极表面的电化学反应；3）锂离子在石墨颗粒内部的固相扩散。因此，加快电池内部的传输过程和反应速率，即通过协同电池结构的颠覆、优化电池材料和热调控策略可以抑制析锂发生。

成果简介

近日，美国宾夕法尼亚州立大学王朝阳教授团队在锂离子电池快充技术上取得又一重大突破，采用双盐（0.6 M LiFSI +0.6 M LiPF₆）替换了传统的电解液体系（1 M LiPF₆），既提高了电解液的热稳定性，又极大降低了析锂风险，结合此前王朝阳团队速热以及非对称温度热调控（Asymmetric Temperature Modulation, ATM）的方法（即充电前加热至高温（~60℃）快速充电，室温放电），实现了高能量密度锂离子电池（265 Wh/kg）的快速充电（~10分钟充电~75% SOC），并能够稳定循环高达2000次以上。

核心内容

电池快充技术必须由3个指标同时衡量：1）充电时间；2）充入比能量；3）快充下的循环次数。图1比较了文献中所有快充技术对这3个准则的满足程度。针对电动车动力电池需求，美国能源部提出15min至少充入150Wh/kg比能量的要求（对应图1中左上角矩形区域），其理想目标是实现5min充入240Wh/kg的同时还可以超过2000个稳定循环。如图1中所示，位于左下角区域采用钛酸锂（LTO）负极的电池虽可以实现15C、3000循环，但其充入比能量小于100Wh/kg，不适用于车用领域高电池比能量的要求。另外，市场上电动汽车利用大电池进行闪充都属于左下角区。比如，用700公里续航的大电池来闪充200公里，只充了30%，相当于充入比能量才75 Wh/kg（30%的250

Wh/kg电池标定能量密度)。右上角为锂金属电池(LMB)区域,虽具有高比能量,但充电时间相对较长。目前只有石墨负极电池的发展最接近汽车快充的理想目标。为降低快充析锂的风险,不同文献采用了不同方法,如更换电解液、降低电极迂曲度或使用非对称温度热调控技术。

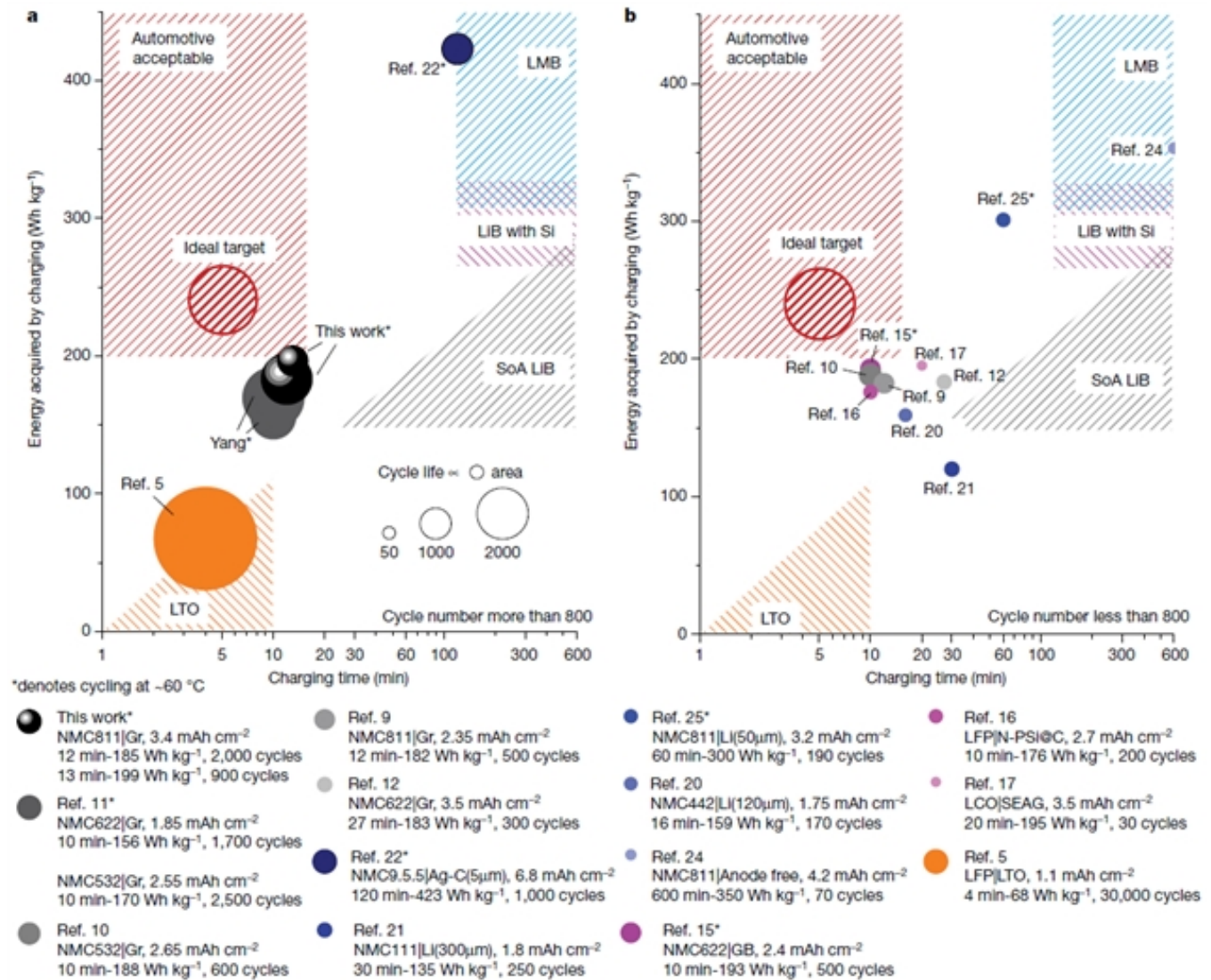


图1：不同电池在快充准则中分布情况。以充电时间为横坐标、充入比能量为纵坐标，圆圈大小代表在快充条件下的循环次数。a, 循环次数大于800圈的电池分布。b, 循环次数小于800圈的电池分布。

上述提到的非对称温度热调控方法(ATM)包含两点核心内容：一是将电池快速预热至60 甚至更高后再进行充电,温度的升高可以显著加快电池内部的传输过程和反应速率,从而避免了析锂;另一方面,电池仅在快速预热和极速充电过程处于60 高温,在其他应用条件下处于室温,而固态电解质界面膜(SEI)生长与暴露在高温的时间相关(图2a),通过ATM快充的方式降低了电池在高温下的时间,有效避免了高温对电池材料造成的老化。研究人员应用此方法,对面载量为 3.4 mAh/cm^2 和 4.2 mAh/cm^2 的电池进行快充时,即使将充电倍率降至2C(24分钟充电至80%),两款电池分别在~70和~420循环发生容量跳水(图2b, c)。这说明即使在60 的情况下,电

解液的传输性能也并不能满足快充需求。一是由于电解液的电导率和离子扩散率随温度的提升较少，在60℃时仅为20℃时的2倍左右；另一原因是电解液传输受限，即使在初始循环未析锂时，伴随电极老化以及电解液消耗，电池会在循环途中发生析锂，锂金属迅速与电解液反应，造成反应动力学的进一步衰减，最后诱发析锂导致容量跳水。

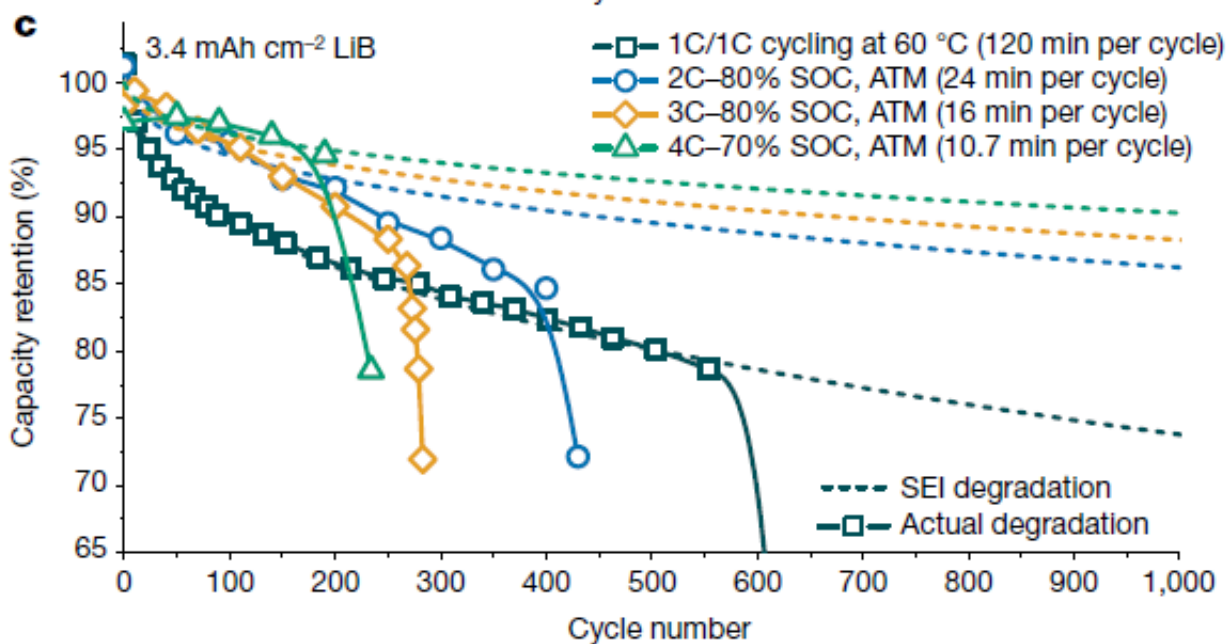
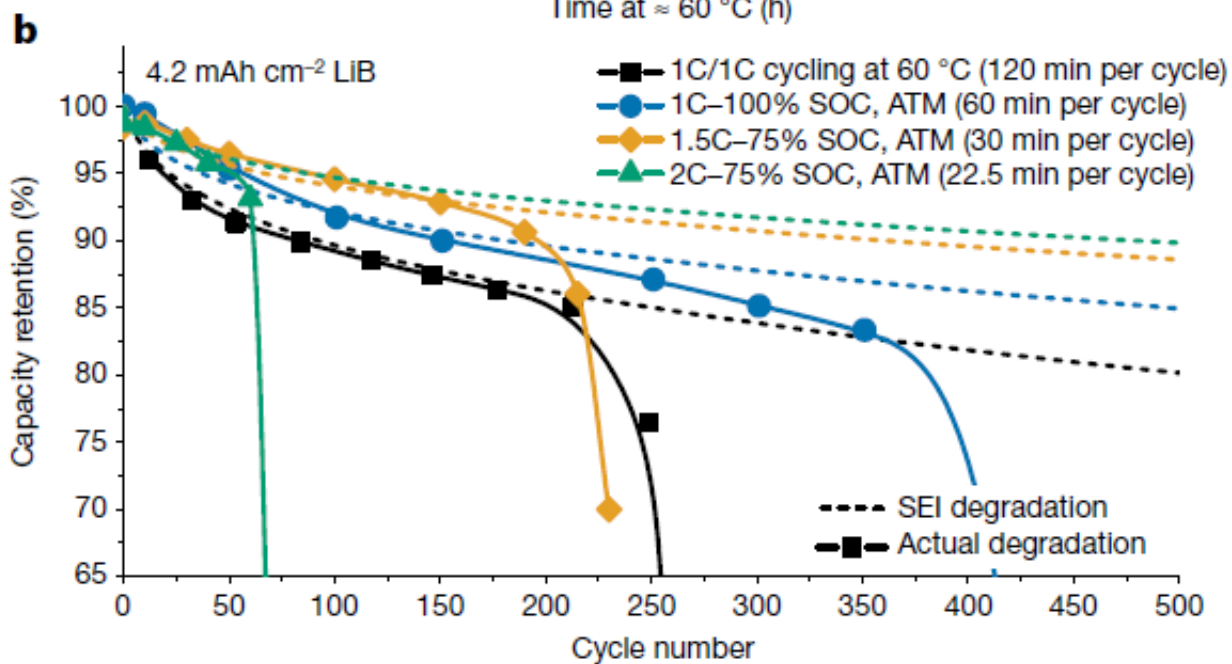
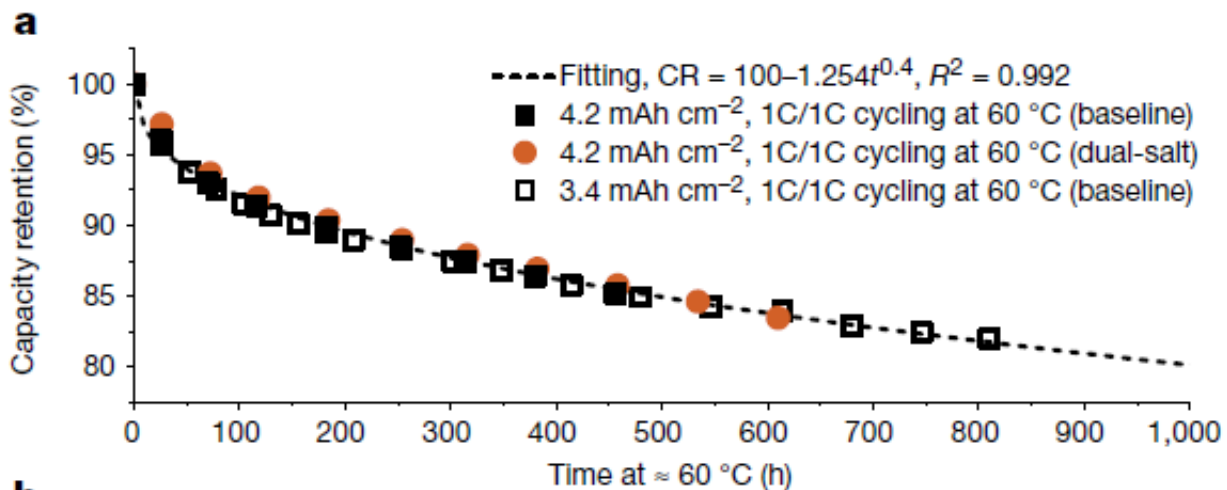


图2：非对称温度热调控方法下的高比能锂离子电池容量衰减曲线。a, 60 °C下1C充放电循环由于SEI增长引起的老化。b, 面载量为4.2 mAh/cm²的电池应用ATM分别以1C、1.5C、2C充电至100%、75%、75%SOC。c, 面载量为3.4 mAh/cm²、采用基样电解液的电池应用ATM分别以2C、3C、4C充电至80%、80%、70%SOC。b, c中实线为电池容量真实衰减曲线，虚线为a拟合计算出的仅由SEI增长引起的容量衰减曲线。

基于以上问题，王朝阳团队对电解液和电极结构设计进行了针对性改进，提高电池的离子传输性能。首先，采用双盐（0.6M LiFSI+0.6M LiPF₆）替换了传统的电解液体系（1M LiPF₆）；相比于LiPF₆，LiFSI有更高的锂离子迁移数（0.56 vs. 0.38），即在同样的倍率下，LiFSI可以降低电解液浓差极化，提高电极厚度方向嵌锂反应的均匀性，减小析锂风险。此外，LiFSI还具有更好的热稳定性，当结合ATM方法时，双盐电解液体系会更加优于传统电解液体系。其次，对于高比能石墨电极孔隙率从初始的0.26提升至0.35，虽然增加了电解液质量，造成2%的能量密度损失，但离子传输路径的曲折度大幅减少，带来离子传输速率~40%的提升。

研究人员将以上改进应用在面载量为3.4 mAh/cm²的锂离子电池上，并再次用ATM方法对电池进行快速充电。循环结果显示，当以4C CC CV的方式将改进后的电池在12分钟内充电至75%SOC时，电池寿命可以达到900循环以上；而当将快充容量降至70%SOC时，充电时间仅为11分钟，而电池寿命可达2000循环以上（图3b）。实验结果证明离子传输阻力是高比能锂离子电池快充的限制因素，结合ATM方法与电解液、电极结构协同优化，可以成功突破这一限制。

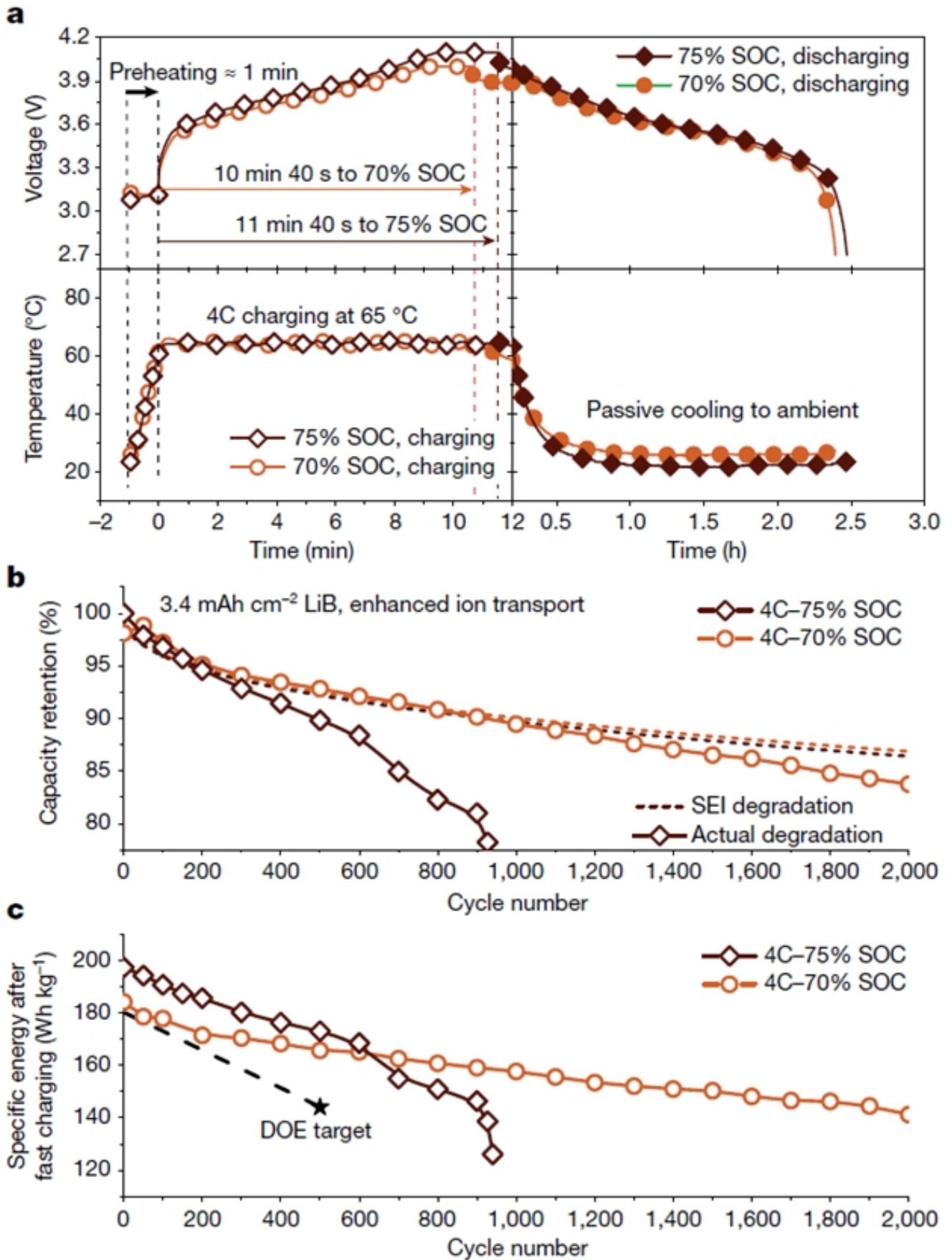


图3：通过采用双盐电解液体系、改进电极结构、应用ATM后的高比能锂离子电池快充性能。 a,

ATM方法下电池电压与温升曲线。b, 快充容量衰退曲线。c, 快充充入比容量。

最后为验证采用上述配方、结构和热调控策略下的电池冷却需求 and 安全性，研究人员针对电动汽车电池模组开展数值仿真，该模组由12个采用了双盐电解液体系以及高孔隙率电极的150Ah方形电芯单体串联而成，电芯之间无缝接触，模组上下两端为空气强制对流散热（图4a）。仿真结果表明在C/3放电时，需要11.6min将温度下降至40℃，与单个电池测试时的8min接近。因此，可靠性极高的风冷散热在采用ATM方法的电池模组中具备可行性。对于电池在65℃的高温安全性，由于电池本身置于高温下的时间很短，如在1000个快充循环下的高温总时间为167h，仅占一辆电动汽车12年使用寿命的0.167%，而且高温下167h由SEI增长引起的容量损失也远远小于20%的限值。因此相较于传统需要设计复杂流道、压缩电池空间，并且存在漏液隐患的液冷散热，仅采用上下风冷散热的热调控模组具有极高的可靠性和安全性。

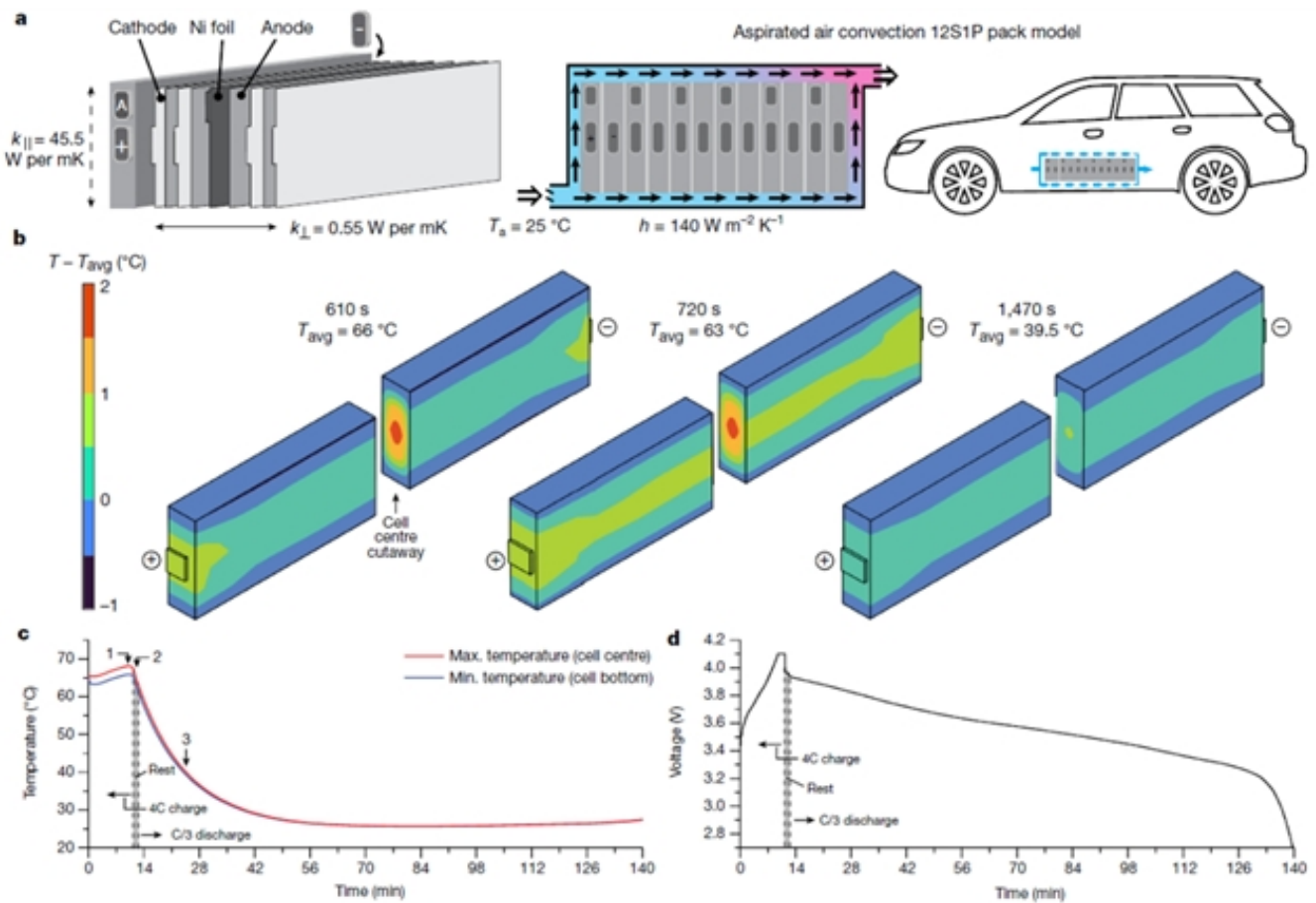


图4：150Ah方形电池电化学-热耦合仿真。a, 电池结构、模组形式以及强制空气对流换热条件。b, 150Ah电池单体4C充电C/3放电时，位置3的温度分布。c, 电池在充放电过程中最大与最低温度变化曲线。d, 电池电压充放电过程中的变化曲线。

综上所述，本文通过采用双盐电解液体系，提高电极孔隙率，以及应用非对称温度热调控快充技术，实现了265 Wh/kg高比能锂离子电池12分钟（或11分钟）极速充电至75%SOC（或70%SOC），且其稳定循环高达900次（或2000次）以上。同时应用ATM方法进行4C充电的电池模组在风冷散热系统中可以保证可靠性和安全性，为全固态CTP电池包的开发提供了安全有效的途径。另外

，通过结合电池材料和热调控结构协同设计，可以将ATM方法应用于下一代金属锂负极或硅负极等更广泛的电池材料体系。（来源：科学网）

相关论文信息：<https://doi.org/10.1038/s41586-022-05281-0>

作者：王朝阳等 来源：《自然》

更多 科学进展 请访问 <https://www.iikx.com/news/progress/>

本文版权归原作者所有，请勿用于商业用途，[爱科学iikx.com](https://www.iikx.com)转发