

## Views &amp; Comments

## 电池安全——从锂离子电池到固态电池

禹习谦<sup>a,b</sup>, 陈汝颂<sup>a,b</sup>, 甘露雨<sup>a,b</sup>, 李泓<sup>a,b</sup>, 陈立泉<sup>a,b</sup><sup>a</sup> Institute of Physics, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100190, China<sup>b</sup> Center of Materials Science and Optoelectronics Engineering, University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China

## 1. 引言

迄今为止, 锂离子电池 (LIB) 的应用已经从传统的消费电子产品扩展到电动汽车 (EV)、储能、特殊领域和其他应用场景。锂离子电池的产能迅速增长, 从2011年的26 GW·h到2021年的747 GW·h, 其中76%来自中国[1]。锂离子电池在能量密度、功率密度、安全、成本等方面的性能也在提高, 以满足不同应用场景的严格需求。锂离子电池技术的快速发展和市场的不断扩张给电池安全带来了巨大的压力, 一旦发生电池相关事故, 预计将受到公众的广泛关注。近年来, 人们对与电池相关的事故 (特别是在电动汽车和储能等新兴应用中) 的关注一直在增加。此外, 随着电池容量的增加, 这类事故的规模显著扩大。电池相关事故的影响可能严重降低消费者在某些领域应用的信心。因此, 促进电池安全对于使锂离子电池在各个应用领域的广泛渗透和电池行业的可持续发展至关重要[2]。

研究人员和工程师从固有安全、被动安全和主动安全的角度提出了许多方法来处理锂离子电池的安全问题; 在这些方法中, 固态电池 (SSB) 的发展在涵盖所有三种安全策略方面具有巨大的潜力。SSB采用更稳定的固态电解质来取代传统锂离子电池中的挥发性和易燃液体电解质。从理论上讲, 使用固态电解质有望提高电池的能量密度和其他性能指标, 同时将电池的安全性保持在一定的水平

[3]。到目前为止, 在世界范围内开发SSB已经做出了巨大的努力。欧洲、日本、美国 and 韩国已经启动了支持SSB研发的国家项目, 包括欧洲的电池2030+、日本的RIS-ING3和Solid-EV、美国的电池500和韩国的K-电池2030。不同类型的SSB, 如硫化物、氧化物、薄膜和聚合物基电池, 正在同时开发[3–6]。加强与SSB安全性相关的基础科学研究和应用研究, 对于促进SSB技术的成熟, 最终建立市场非常重要。本文将对近年来发生的与锂离子电池相关的事故进行分析, 描述这些事故的特点, 并讨论当前提高锂离子电池安全性的策略。此外, 还将讨论在材料、电池和系统级别上具有固有安全、被动安全和主动安全策略的电池设计中使用SSB的新机会。

## 2. 电池相关事故简析

以电动汽车电池为例, 从事故时间、电池系统类型、事故类型、区域等方面对与电池相关的事故进行了分析。其基本信息汇总如图1所示。

(1) 时间: 从历年相关事故数量来看, 电池相关事故并没有随着电动汽车保有量的快速增加而急剧增加, 说明电池技术和制造质量水平取得了显著进步。大多数与电池相关的事故发生在6月、7月和8月, 这说明高温条件是导致电池安全恶化的一个重要因素。

(2) 电池系统：使用  $\text{LiNi}_x\text{Mn}_y\text{Co}_z\text{O}_2$  ( $x + y + z = 1$ ; NMC) 作为阴极的 LIB 在电池相关事故中的比例明显高于使用磷酸铁锂 ( $\text{LiFePO}_4$ , LFP) 作为阴极的 LIB，这表明能量密度与安全性之间存在统计学相关性，即电池的能量密度越高，其安全风险越高。在 LIB 中，能量密度与安全性的矛盾是因为，当更多的能量储存在电极材料的化学键中时，化学稳定性较差。

(3) 事故类型：在电池充电、汽车驾驶、电池滥用（如碰撞）期间，甚至当电池处于静态状态时，都可能发生与电池相关的事故。这类事故很少是由于汽车碰撞；在大多数公众所知的事故中，冒烟、起火或爆炸的发生都没有表面原因。这一看似不可预测的特征，不同于使用内燃机的传统汽车的安全相关行为，被公众称为所谓的“电动汽车自燃”，使消费者对电动汽车的安全感到焦虑。

(4) 地区：只有杭州、深圳、西安、上海、北京、重庆和武汉等城市报道了三起以上的电池相关事故。这与这些城市中的电动汽车保有量大有关。

基于以上分析，可以发现：① 电池相关事故的发生有一定的概率，可能受到各种因素的影响，如电池本身、热管理系统、充电设备和操作环境，其中高温环境的影响较大；② “非碰撞自燃”的存在抑制了消费者对电动汽车的信心；③ 在报告数据中，能量密度高的 NMC 电池比  $\text{LiFePO}_4$  电池发生事故的概率更大，表明较高的能量密度会降低电池的安全性。

### 3. 提高电池安全性的最先进的策略

目前，提高电池安全性的解决方案可分为以下三类。

#### 3.1. 提高电池的固有安全性

电池的固有安全是指电池本身的安全性[7]，它直接

决定了电池相关事故发生的概率。许多因素会影响电池的固有安全，包括电池中使用的材料（即 NMC 或 LFP）、电池设计[即隔膜的厚度、阳极和阴极的容量比（N/P 比）]、制造质量水平（即杂质控制、制造精度）、电池的一致性和可靠性。以下策略可以用来提高电池的固有安全性：

- 提高生产质量水平：良好的生产和制造质量是电池安全的基础。在过去的几十年里，电池生产技术和设备得到了快速发展。目前，主要电池制造商可以将产品合格率控制在较高水平。下一代高能密度电池对制造的要求更高。因此，智能制造和工业 4.0 是主要电池制造商关注的重点。

- 提高电池材料的稳定性：即使实现了高水平的制造质量，高能量密度的 NMC 电池的内在安全性能也明显不如 LFP 电池，开发高能量密度和高安全性的锂离子电池仍然是一个挑战[8]。对于高能密度电池，材料和电池层面的主要解决方案如下：① 可以优化表面涂层、掺杂、组分和结构设计，以提高阴极材料在高温下的结构稳定性。近年来，在阴极表面涂覆具有高离子电导率的固体电解质已经受到了广泛的关注，并被证明有潜力解决氧化物阴极材料的固有氧释放问题。② 不易燃溶剂和阻燃添加剂可以用来提高电解质的热稳定性和减少热失控规模。③ 可以控制形成过程，并可以设计人工固体电解质中间相（SEI）界面来提高 SEI 的热稳定性，从而提高电池在高温下的耐久性。④ 可以开发出理论上具有更高安全性的新型电池系统，如 SSB 和水系电池。然而，新技术在电池工业领域的应用往往需要数年甚至几十年的时间和精力，而这些系统仍在开发之中。

#### 3.2. 保证电池安全的被动策略

被动安全的主要思想是使电池始终保持在一个安全范围内，并通过冗余设计将电池热失控的影响控制在一个较

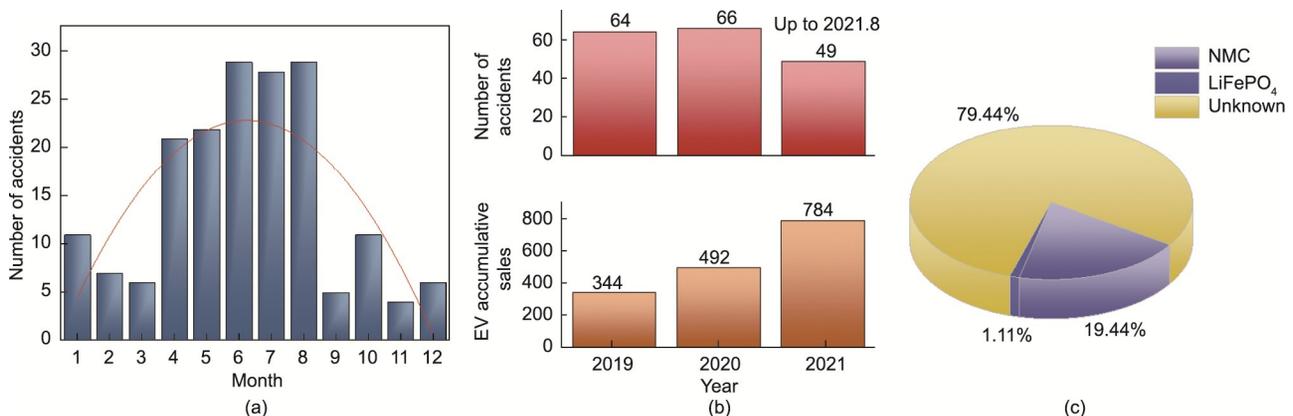


图1. 2019年1月至2021年8月期间涉及电动汽车的火灾事故分析。(a) 每月电动汽车火灾事故数；(b) 每年电动汽车火灾事故数和电动汽车数量；(c) 不同类型锂离子电池造成事故的比例。

小范围内，而不影响整个系统的正常运行。目前，被动安全主要是通过电池系统的热管理来实现，重点是散热、保温、隔热[9]。

- 散热：为了保证电池的温度不超过正常工作温度的上限，电池内产生的热量（特别是在大功率工作时）应立即散热。风冷和水冷在早期取代自然冷却，可以大大提高电池的冷却效率。

- 保温/预热：除了在高温下的安全风险外，当电池在低温下运行时，镀锂和局部过充电也是关键问题，大大降低了电池的固有安全性。因此，当电池在低温下运行时，需要进行预热，以确保电池高于临界温度。目前，预热的主要方法是使用安装在电池组底部的加热膜来加热电池。更高效和更少能耗的加热方法，如电池自加热、相变加热或热泵加热正在开发中。

- 隔热：隔热是被动安全的另一个重要方面。隔热的核心思想是减少电池热失控的影响，防止单个电池的热失控引起热量扩散，防止电池的热失控进一步发展为电池系统的燃烧和爆炸。这是目前电动汽车企业实现电动汽车终身不燃烧的最有效的核心手段。具体的策略包括在电池之间使用隔热材料、蜂窝结构的设计，以及隔热材料的模块化。最终的目标是确保单个电池的热失控不会触发电池系统内的热失控传播，从而导致电动汽车起火。

### 3.3. 保证电池安全的主动策略

主动安全的核心思想是使用内置或外部传感器监测电池中与安全问题相关的特征标志，并在电池即将失去热量控制之前发出警告，从而使系统及时停止工作。主动安全可以通过大数据和“小数据”的帮助来实现。大数据的理念是构建一个云平台，实时监控每个电池系统的工作状态，并提前识别异常电池。目前使用的云平台的主要功能是识别单个电池的电压与所有电池的整体平均电压之间的偏差，从而挑出异常电池，发出早期预警。中国最具代表性的云平台是由北京理工大学建立的国家新能源汽车监测和管理平台，其框架是基于香农熵算法[10]构建的。

但是，由于硬件和软件的局限性，目前云平台所能处理的数据仅限于电压信号，并且由于实时采样率较低（每30 s采取一个数据），很难识别电压信号的变化率。因此，早期预警是大数据平台的主要目的。“小数据”，即电压、电流、电阻、温度和信号变化率的数值，在预警过程中起着重要作用。由于热失控不可避免地伴随着特征反应，某些特征参数及其变化速率可以作为电池热失控发生的预警。最典型的参数是温度和电压信号。当电池的温度、电

压和电阻低于临界值时，或者当这些参数的变化率高于临界值时，电池系统会发出热失控报警。最近有研究表明，电池在热失控的早期阶段会释放出特征气体[11]，因此这些特征气体的含量或变化率以及电池内的压力可以作为电池热失控的报警信号。一个很好的例子是郑州大学开发的储能发电站氢预警系统，它可以在热失控发生前10 min对电池热失控进行预警[12]。

## 4. SSB的安全特性和使用机会

SSB的形式因其材料系统和电池设计而不同。SSB有望大大提高电池系统的固有安全性，并扩大被动和主动安全策略的设计空间。正在开发的SSB根据其所应用的电解质可分为四种类型：聚合物基、薄膜基、硫化物基和氧化物基SSB。图2总结了它们的典型化学成分、特性和改进策略。我们将从如图3所示的材料、电池和系统的三个方面来讨论SSB在提高电池安全性方面可能具有的优势。

### 4.1. 材料层面

#### 4.1.1. 降低系统的整体热力学能

由于固体电解质的热力学稳定性高于液体电解质，因此SSB在高温下不会发生剧烈的化学反应。当其他主要成分相同，只考虑各成分在空气中回到最稳定状态后释放的能量时，增加固体电解质含量，减少液体电解质含量，将降低整个电池系统完全热失控所释放的总能量，缩小整体事故危害的规模。

#### 4.1.2. 提高热稳定性

由于固体电解质不太可能参与燃烧反应，可以显著提高SSB界面的稳定性[13]，从而提高自发反应和热失控阈值温度，拓宽SSB的安全边界。导致多相界面稳定性提高的主要原因是固体电解质涂层或原位形成导致了稳定的SEI和阴极-固态电解质间相（CEI），这可能会延迟电池的初始自放热温度[14]。对于全固态电池（ASSB），电极和电解质界面可能具有更高的热稳定性。Chen等[15]最近的研究表明，即使对于锂金属阳极，氧化物电解质和锂阳极之间的初始反应温度也高于250 °C，这远远高于液体电解质和锂阳极之间的初始反应温度（一般为60~120 °C）。这一发现表明，虽然高温下热失控可能无法完全避免，但金属锂在SSB中比在液体锂离子中具有更好的安全性能。

Type	Chemistry	Characteristics	Developers	Improvement strategies
Polymer	Li PEO-LiFSI LiFePO <sub>4</sub> , V <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	<ul style="list-style-type: none"> <li>● Easy to process</li> <li>● Operates at 60–80 °C</li> <li>● Prone to short-circuit</li> <li>● &lt;4.0 V</li> </ul>	SEEO, USA; Bollere, France	<ul style="list-style-type: none"> <li>● Multi-layer separator</li> <li>● Composite electrolyte</li> <li>● Surface modification on electrode</li> </ul>
Thin film	Li LiPON LCO, LNM	<ul style="list-style-type: none"> <li>● Long cycle</li> <li>● Adapts to high voltage cathode</li> <li>● Low energy density</li> <li>● High cost</li> </ul>	Oak Ridge National Laboratory, USA; Sakit3, USA	<ul style="list-style-type: none"> <li>● Roll-to-roll process</li> <li>● Surface modification on electrode</li> </ul>
Sulfide	Li, graphite ... LPS, LPSCI ... LCO, NMC ...	<ul style="list-style-type: none"> <li>● High Li<sup>+</sup> conductivity</li> <li>● High voltage cathode</li> <li>● Contact deterioration</li> <li>● Sensitive to air</li> <li>● Hard for manufacturing</li> </ul>	Toyota, Japan; Hitachi, Japan; Samsung, Republic of Korea; NIMTE, China ...	<ul style="list-style-type: none"> <li>● Doping</li> <li>● Composite electrolyte</li> <li>● Liquid phase coating</li> <li>● Surface modification</li> <li>● Dry electrode process</li> </ul>
Oxide	Li LLZO, NASICON ... LiFePO <sub>4</sub> , LCO, NMC ...	<ul style="list-style-type: none"> <li>● Stable at high voltage</li> <li>● High thermal stability</li> <li>● Prone to fracture</li> <li>● High interface resistance</li> <li>● Hard for manufacturing</li> </ul>	Ohara, Japan; Mie Univ., Japan; Julich, Germany ...	<ul style="list-style-type: none"> <li>● Composite electrolyte</li> <li>● Gel interphase</li> <li>● Solid electrolyte coating on cathode</li> <li>● Amorphous oxide film</li> </ul>

图2. 不同固体电解质作用下SSB的开发进展。PEO-LiFSI: 聚环氧乙烷溶解Li[N(SO<sub>2</sub>F)<sub>2</sub>]; LiPON: 氮磷锂; LCO: LiCoO<sub>2</sub>; LNM: LiNi<sub>0.5</sub>Mn<sub>1.5</sub>O<sub>4</sub>; LPS: Li<sub>3</sub>PS<sub>4</sub>; LPSCI: Li<sub>6</sub>PS<sub>3</sub>Cl; LLZO: Li<sub>7</sub>La<sub>3</sub>Zr<sub>2</sub>O<sub>12</sub>; NASICON: 钠超离子导体, 包括Li<sub>1.3</sub>Al<sub>0.3</sub>Ti<sub>1.7</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>和Li<sub>1.5</sub>Al<sub>0.5</sub>Ge<sub>1.5</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>; NIMTE: 中国科学院宁波材料技术与工程研究所; Julich: 德国朱利希研究中心。

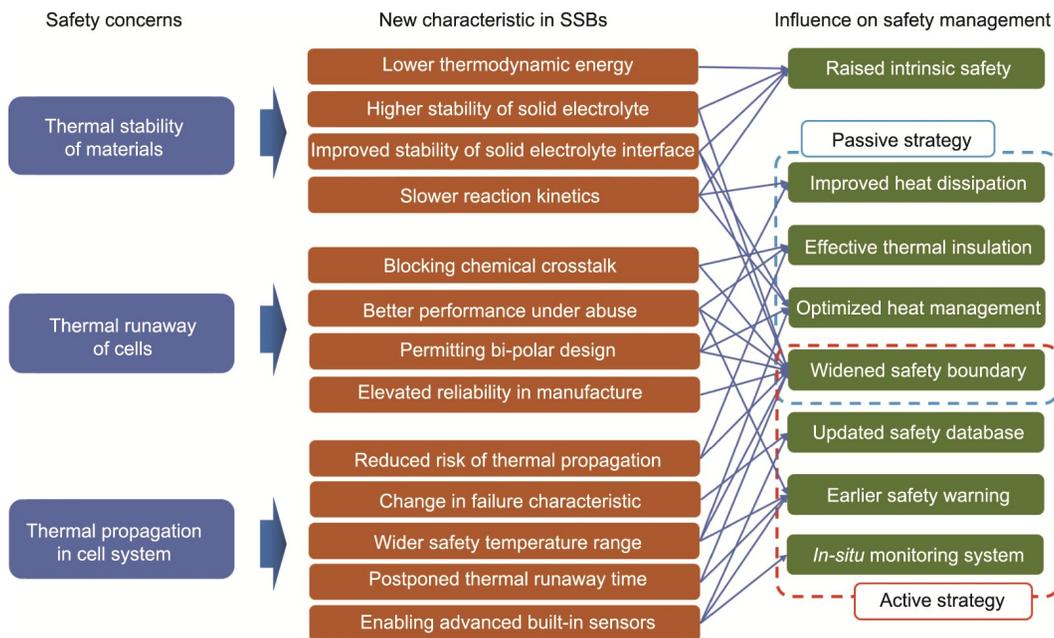


图3. 材料、电池和系统级别的材料和电池设计的变化为SSB的电池安全设计策略提供了新的机会。

#### 4.1.3. 延缓反应动力学

由于大多数固体电解质在锂阳极下是稳定的, 因此即使SEI已经分解, 电极和固体电解质之间的反应也不会继续发生。此外, 在电极材料上的固体电解质涂层也可以防止自发的表面反应。最近的研究表明, SSB中固体电解质可能减缓电极材料和电解质的反应[16], 从而可能会延迟电池系统的温度升高, 避免加速放热反应到热失控, 并提

供一个更长的电池安全警告响应时间。

#### 4.2. 电池层面

##### 4.2.1. 阻断阴极和阳极之间的化学串扰

由于固体电解质致密, 通过合理的电池设计可以延迟或阻止阴极释放的氧气或阳极产生的氢气的扩散, 从而避免电池内部的化学串扰, 提高SSB的固有安全特性。

#### 4.2.2. 提高耐热滥用的耐久性

基于上述材料层面的分析，固体电解质的引入可以有效提高SSB耐热滥用的能力，预计热箱试验的安全温度可超过200 °C。固体电解质的电化学稳定性窗口有利于提高其抗电滥用特性。由于隔膜（固体电解质或涂有固体电解质的隔膜）的高强度，当电池发生机械损伤时，可以避免严重的内部短路，提高抗机械滥用的特性。此外，固体电解质对锂金属的高稳定性可以有效降低快速充电过程中镀锂的风险，避免使用液体电解质的锂电池发生严重的热失控[17]。

#### 4.2.3. 启用双极式设计

双极式设计要求电解质的流动性有限，以避免自放电；因此，它们只能在SSB中实现。双极电池可能有更好的安全性，因为它们运行过程中产生更少的热量，从而减少了施加在热管理系统上的压力，促进了更大电池的设计。此外，电池串联组装在双极式电池中，因此当SSB遇到电气和机械滥用（如快速充电和碰撞引起的短路）时，可以大大降低安全风险[18]。

#### 4.2.4. 提高制造的可靠性

由于SSB具有较高的整体电学、热学和机械强度，它们对电极的退化、过充和过放电、锂金属枝晶的产生以及杂质引起的短路具有较高的安全耐受性，这可以降低电池制造缺陷造成的事故风险，提高制造可靠性。

### 4.3. 系统层面

#### 4.3.1. 减少电池系统中的热失控扩散

由于SSB不含或含有有限数量的液体电解质，因此电池系统中不会产生大量的可燃气体，从而避免外燃，减少电池热失控中热量扩散的风险。此外，SSB相对较慢、较低地产生热量，有利于防止电池间的热失控传播，有效

地保证了电池系统的整体安全。

#### 4.3.2. 被动安全:增加热管理冗余

由于SSB具有较高的热力学稳定性，因此可以扩展系统的安全工作温度范围。此外，界面副反应自释放热可能会降低，双极式电池的设计可以减少电池系统的热量产生，从而更容易实现高效散热。另外，由于不会发生可燃气体泄漏，预计可以提高绝缘设计的效率和系统的完整性。

#### 4.3.3. 主动安全:延长预警时间

由于SSB的热故障升温速率较低，电池系统从发生异常状态，检测到异常温度、电压和力学信号到完成热失控可能会经历较长的时间，因此预警系统可能具有较长的响应时间。

#### 4.3.4. 主动安全:启用高级感知器警告系统

内置的传感器不适合液体锂离子电池，因为液体有机电解质通常对传感器具有腐蚀性。这个问题将在SSB中得到解决，从而实现电池系统的终身高精度现场状态监测。

## 5. 结论

综上所述，尽管锂离子电池技术还在不断进步，各种安全策略的应用显著提高了电池的安全性和可靠性，但液体电解质仍然是进一步提高锂离子电池的能量密度和安全性的瓶颈。理论上，SSB具有显著提高固有安全性的潜力，从而减少了对被动安全和主动安全措施的需要，如图4所示。随着先进的双极式电池设计和锂金属阳极的应用，SSB是实现高能量密度和高安全性的一种可行的技术途径。目前，固体电解质的电导率可以满足电池应用的基本要求。关键的瓶颈是固体电解质和电极界面在许多方面（即化学、电化学、机械）的稳定性，以及电池的整体制

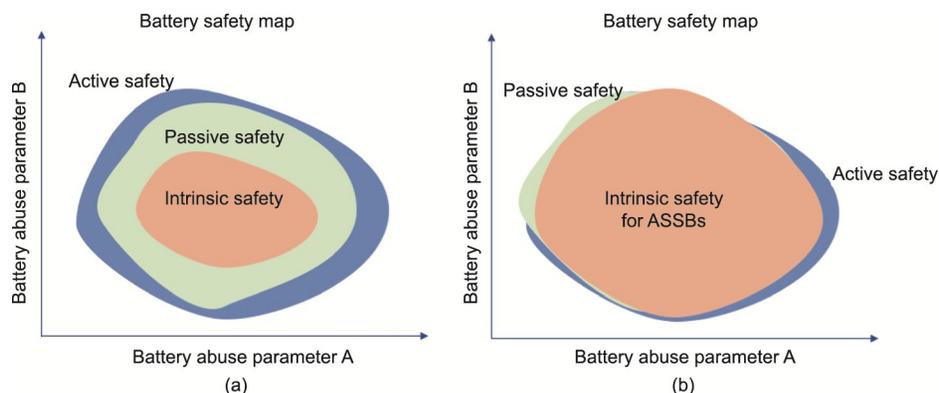


图4. 从LIB (a) 移动到SSB (b) 时，固有安全、被动安全和主动安全的变化。

造，仍需要巨大的突破。一种可能的途径是通过逐渐减少电池中液体电解质的比例（即通过原位聚合混合固液电池），从锂离子电池逐渐过渡到SSB，并最终得到ASSB。该技术路线的可行性已得到部分验证；例如，北京威狮新能源技术有限公司已成功实现了混合固液电池（ $360 \text{ W} \cdot \text{h} \cdot \text{kg}^{-1}$ ）批量生产。这些电池将在今年年底前安装在电动汽车上。然而，由于各种技术路线仍在竞争，必须综合研究其安全失效行为和机理，以确定切实可行的SSB技术路线，在实际批量生产的早期积累足够的科学知识，确定安全特性，并设计相应的保护和预警措施，这将有助于推到SSB的快速应用。

## 致谢

感谢中国工程院战略性研究咨询项目(2022-XZ-15)资助。

## References

- [1] Federal Consortium for Advanced Batteries. National blueprint for lithium batteries 2021 – 2030. Washington, DC: Federal Consortium for Advanced Batteries; 2021.
- [2] Feng X, Ren D, He X, Ouyang M. Mitigating thermal runaway of lithium-ion batteries. *Joule* 2020;4(4):743–70.
- [3] Manthiram A, Yu XW, Wang SF. Lithium battery chemistries enabled by solidstate electrolytes. *Nat Rev Mater* 2017;2(4):16103.
- [4] Kim MJ, Choi IH, Jo SC, Kim BG, Ha YC, Lee SM, et al. A novel strategy to overcome the hurdle for commercial all-solid-state batteries via low-cost synthesis of sulfide solid electrolytes. *Small Methods* 2021;5(11):2100793.
- [5] Clement B, Lyu M, Kulkarni ES, Lin T, Hu Y, Lockett V, et al. Recent advances in printed thin-film batteries. *Engineering* 2022;13:238–61.
- [6] Li Y, Gao Z, Hu F, Lin X, Wei Y, Peng J, et al. Advanced characterization techniques for interface in all-solid-state batteries. *Small Methods* 2020;4(9):2000111.
- [7] Maleki H, Deng G, Anani A, Howard J. Thermal stability studies of Li-ion cells and components. *J Electrochem Soc* 1999;146(9):3224–9.
- [8] Wang H, Du Z, Rui X, Wang S, Jin C, He L, et al. A comparative analysis on thermal runaway behavior of  $\text{Li}(\text{Ni}_x\text{Co}_y\text{Mn}_z)\text{O}_2$  battery with different nickel contents at cell and module level. *J Hazard Mater* 2020;393:122361.
- [9] Feng X, Ouyang M, Liu X, Lu L, Xia Y, He X. Thermal runaway mechanism of lithium ion battery for electric vehicles: a review. *Energy Storage Mater* 2018;10:246–67.
- [10] Yao L, Wang ZP, Ma J. Fault detection of the connection of lithium-ion power batteries based on entropy for electric vehicles. *J Power Sources* 2015;293:548–61.
- [11] Abraham DP, Roth EP, Kostecki R, McCarthy K, MacLaren S, Doughty DH. Diagnostic examination of thermally abused high-power lithium-ion cells. *J Power Sources* 2006;161(1):648–57.
- [12] Jin Y, Zheng Z, Wei D, Jiang X, Lu H, Sun L, et al. Detection of micro-scale Li dendrite via  $\text{H}_2$  gas capture for early safety warning. *Joule* 2020;4(8):1714–29.
- [13] Richards WD, Miara LJ, Wang Y, Kim JC, Ceder G. Interface stability in solidstate batteries. *Chem Mater* 2016;28(1):266–73.
- [14] Wang Y, Zhang Q, Xue ZC, Yang L, Wang J, Meng F, et al. An in situ formed surface coating layer enabling  $\text{LiCoO}_2$  with stable 4.6 V high-voltage cycle performances. *Adv Energy Mater* 2020;10(28):2001413.
- [15] Chen R, Nolan AM, Lu J, Wang J, Yu X, Mo Y, et al. The thermal stability of lithium solid electrolytes with metallic lithium. *Joule* 2020;4(4):812–21.
- [16] Wang J, Chen R, Yang L, Zan M, Chen P, Li Y, et al. Raising the intrinsic safety of layered oxide cathodes by surface re-lithiation with LLZTO garnet-type solid electrolytes. *Adv Mater* 2022;34(19):2200655.
- [17] Li Y, Feng X, Ren D, Ouyang M, Lu L, Han X. Thermal runaway triggered by plated lithium on the anode after fast charging. *ACS Appl Mater Interfaces* 2019;11(50):46839–50.
- [18] Jung KN, Shin HS, Park MS, Lee JW. Solid-state lithium batteries: bipolar design, fabrication, and electrochemistry. *ChemElectroChem* 2019; 6(15):3842–59.