

固态电池关键制造工艺综述

赵宇龙, 孙旭东

中国汽车工程学会 北京 100176

摘要: 全固态电池已成为各国角逐的热点技术, 行业共识的发展路线是继续提升电极和电解质材料的综合性能, 设计新型集流体/电极/电解质复合结构, 发展新型制造工艺和装备, 逐步推进电池制造技术, 并在未来5~10年实现全固态电池的产业化。从聚合物及复合电解质、氧化物电解质和硫化物电解质三个方面分别阐述了固态电池的关键制造工艺, 提出了未来全固态锂金属电池电芯在生产工艺上需重点解决的问题。

关键词: 全固态电池; 固液混合电池; 电解质膜; 锂金属

锂离子电池具有高比能量、长寿命的特点, 已成为电动汽车动力电池的主流选择。目前的锂离子电池采用有机溶剂电解液, 最高比能量已达到 $300\text{W} \cdot \text{h}/\text{kg}$, 但更高比能量与高安全性的矛盾不易解决, 比能量继续提升的空间有限。

全固态锂电池以无机固态电解质完全替代有机电解液, 可大幅度提升电池的安全性能, 还可兼容无法在液态电池中使用的高比能量正负极材料, 理论上固态电池比能量可达到现有锂离子电池的2~3倍。

全固态电池完全使用固体传输锂离子, 电池内部体积效应以及固体电解质之间存在的固-固界面问题限制了其动力学性能。对于全固态电池而言, 已有的锂离子电池材料、结构和制造工艺装备可继续沿用的不多, 需要突破电极、电解质、界面工程及封装等技术, 使得目前全固态电池的研究挑战难度很大。

多数固态电池初创企业退而求其次, 通过在全固态电池内部添加部分电解液来改善界面做成半固态电池。通过减少电池内部液态电解质的含量可在一定程

度上提升电池比能量和安全性, 其制备方法大部分沿用传统锂离子电池工艺与装备技术。

固态电池产业布局

目前, 全固态电池已成为各国角逐的热点技术, 日本、美国、韩国等均在近5年内加大研发投入力度, 行业共识的发展路线是继续提升电极和电解质材料的综合性能, 设计新型集流体/电极/电解质复合结构, 发展新型制造工艺和装备, 逐步推进电池制造技术, 并在未来5~10年实现全固态电池的产业化。

日本方面, 丰田汽车联合日立造船、日本电子等多家企业和高校研究机构开展基于硫化物固态电池为核心的研究, 目前丰田在固态电池领域研究已持续近10年, 预计其产品推出时间为2022~2025年。丰田表示, 虽然固态电池技术的应用前景乐观, 但仍需时间进行深入研究和工艺摸索。2022年4月8日, 日产汽车公布了全固态电池叠层电池试制设备(见图1)。日产的目标是到2028年推出配备全固态电池的电动汽车,

并计划到2024年在横滨工厂建立一条试验线,以实现电池的批量生产。日产将利用新发布的样机生产设备研究在中试线上量产试产使用的材料、设计和制造工艺。



图1 日产公布的固态电池生产设备

美国方面, Solid Power、Seeo、Sakti3、QuantumScape、Infinite Power Solutions和24M等多家固态电池公司已获得数十亿美元支持,现阶段均未量产固态电池实际产品。目前,美国公布的固态电池研究方向涵盖所有固态电池技术路线,各公司研究进展和具体技术路线还未明确。

韩国方面,三星公司发明了一种提高全固态电池寿命和安全性的方法,采用固态电解质和使用银碳(Ag-C)复合层作为阳极,可将三元正极电池能量密度提高到 $900\text{W}\cdot\text{h/L}$,在2023年四季度实现20Ah的试制电芯,2027年开始量产全固态电池,其目标是做到 $900\text{W}\cdot\text{h/L}$ 。LG公司在固态领域同时开发基于聚合物和基于硫化物的产品,引入了差异化的材料和工艺创新技术,例如NCMA(添加铝的四元电池)和Long Cell,与现有技术相比,能量密度提高了16%,行驶里程提高了至少20%。

中国方面,近年来已有多家半固态电池初创公司成立,其中卫蓝新能源、清陶能源、赣锋锂业及台湾辉能等公司已分别开发出半固态电池样品,中科院物理所、宁波材料所、上海硅酸盐所、中电十八所及多所高校研究的全固态电池尚在实验室研发中。尽管日

本、美国、韩国在全固态电池方面研发和产业布局比较早,但中国因为选择了固液混合电池的路线而率先实现固态电池的规模量产。

从电解质材料来划分,固态电池分为聚合物全固态电池、氧化物全固态电池和硫化物全固态电池。在产业层面,在聚合物领域布局的主要企业和机构包括:博世/Seeo、Ionic Materials、Medtronic及Blue Solutions/Bolloré等。在氧化物领域布局的主要企业和机构包括:卫蓝新能源、台湾辉能、清陶能源、TDK、NGK Insulators、Fujitsu、Murata、Hitachi、Toshiba、QuantumScape及Dyson/Sakti3等。在硫化物领域布局的主要企业和机构包括:丰田、松下、出光兴产、宁德时代、中科院物理所、卫蓝新能源、中科院宁波材料所、浙江锋锂、日立造船、LG化学及PolyPlus等。

固态电池关键制造工艺

电解质成膜工艺是固态电池制造中的关键工艺,通过几十年的研究,在材料开发方面,不同类型的固态电解质(聚合物、氧化物、硫化物等)已经能够被成功地合成制备出来。同时,学术界和产业界在此过程中也积累了一批拥有固态电解质开发及测试表征能力的团队。本文主要从聚合物及复合电解质、氧化物电解质和硫化物电解质来分别阐述固态电池关键制造工艺。

1. 聚合物固态电池制造工艺

聚合物电解质层可通过干法或湿法制备,电芯组装通过电极和电解质间的卷对卷复合实现;干法和湿法都非常成熟,易于制造大电芯;易于制备出双极内串电芯,从而提升单体电池电压。但也有以下缺点:成膜均一性难以控制;难以兼容高电压正极材料,导致能量密度不高;电池只能在高温下工作。

1) 亚琛工业大学研究机构PEM(以下简称亚琛PEM)聚合物固态电池制备工艺。具体方法是将正极和固态电池电解质材料的制备平行进行,通过高温熔化和返混挤出的过程形成正极和电解质浆料,两种浆料通过一起挤出的方式,分别叠加在正极集流体材料上,再将金属锂压制成浆料后涂布在电解质材料的表面,形成集流体-正极材料-固态电解质锂负极的混合多

层电芯，通过辊压法，把多层电芯压实。

正极和电解质材料制备。将正极或电解质颗粒/粉体倒入漏斗中，通过汽缸加热，将粉体加热成熔化物，通过双螺杆挤出机的返混作用，将其混合为同质熔化物并挤出。要求给料的粒径等参数需要严格筛选，挤出机的压力、温度和转速要严格控制。熔体均一性好，黏度适当，聚体数量和大小适当（见图2）。

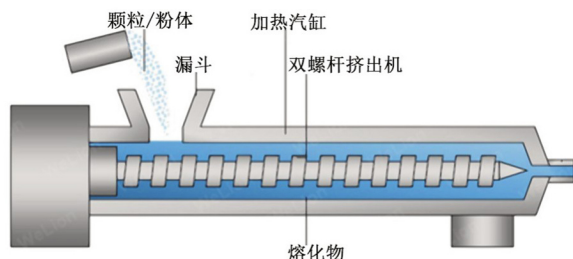


图2 物料挤出设备

在挤出机连接点处分别通入混合好的正极和电解质物料，通过压力挤出，将正极和电解质黏合在一起，将正极集流体材料黏合在正极侧，通过卷压机压实。要求调整正极和电解质的厚度，调整温度、压力、转速，以保证均一性；薄膜厚度、层宽和层间粘接强度，需要针对具体材料确定温度，以保证黏度和流动性（见图3）。

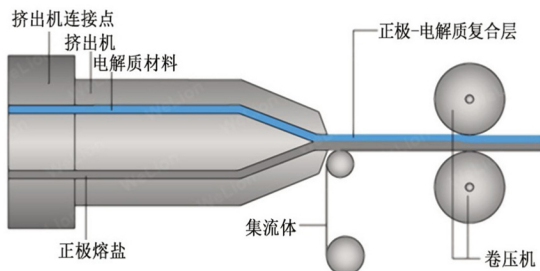


图3 正极、电解质和集流体卷压示意

负极锂箔制备。将金属锂灌入挤出机腔体中，通过压力机挤出，形成柱状金属锂，通过挤压机形成锂箔。要求调整挤出速度和腔体温度，调整压力、转速和润滑油量，以保证锂箔均一性（见图4）。

单体电芯制备。将负极锂箔铺在集流体-正极-电解质复合膜上（混合固液电池可考虑加电解液），通过卷压机将电芯压实（见图5）。

组装和化成。将制备好的极片用激光裁剪成固定尺寸；依照不同的需求，将极片按串并联的方式叠放

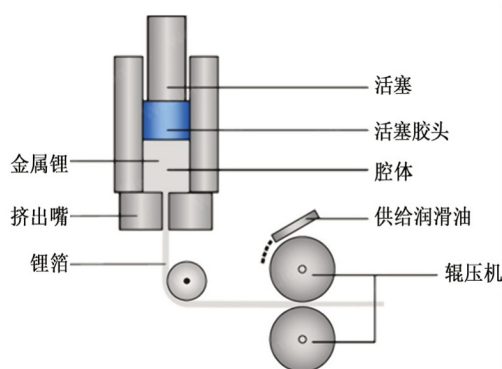


图4 锂箔制备

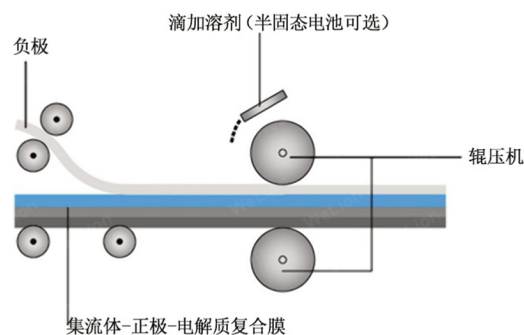


图5 电芯制备

在一起；对叠放好的极片进行压实和封装；经过化成和老化工序后，通过测试和评级，完成电芯制造。

2) 清陶（昆山）新能源科技有限公司（以下简称清陶能源），采用高速分散手段，聚合物夹层作为“离子导电黏合剂”，通过改变浆料的浓度、浸渍时间、热处理温度、保温时间及升降温速度实现无机颗粒在聚合物骨架上的均匀连续分布。采用斜线、蛇形凹版辊微凹版印刷工艺，自主开发微凹辊工艺参数，实现微米级的均匀涂布。拥有粉体、浆料、电解质涂覆等完整工序，拥有完整的隔膜涂层发明专利保护体系。在复合电解质制备的基础上，开发了卷对卷制备复合电解质的新技术，可实现低张力、厚度小于 $20\mu\text{m}$ 、幅宽大于 500mm 的复合固态电解质涂层卷对卷连续生产，年产能可达 1000万m^2 （见图6）。

3) 青岛大学郭向欣研究团队，在固态电解质膜产业化方面，开发了基于原位聚合的界面精准调控技术和卷对卷式制备技术（见图7），可实现基于氧化物固体电解质的柔性固态电解质复合膜的连续制备。提出采用层层涂布法，构筑了基于大载量正极和多级复合电解质膜的高能量密度固态锂电池。

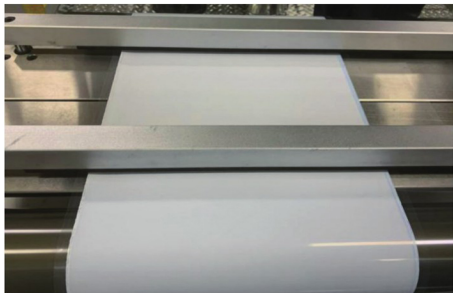


图6 清陶能源固态电解质膜卷对卷连续生产

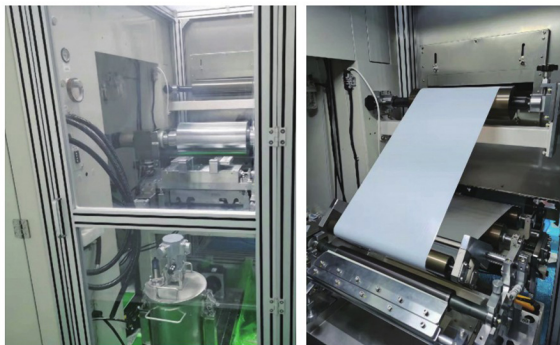


图7 郭向欣团队氧化物固体电解质基复合固态电解质膜卷对卷连续制造装备

4) 北京理工大学陈人杰团队提出通过稳定电解质的热应力，来保证锂离子均匀沉积的界面优化设计思路。通过原位溶胶-凝胶法将无机 Al_2O_3 颗粒与离子液体电解质LiTFSI/Py13TFSI引入PEO聚合物基体中，制备得到一种新型柔性双网络复合聚合物电解质。

2.氧化物固态电池制造工艺

氧化物固体电解质具有相对较高的离子电导率和较稳定的化学特性，制备对环境要求不苛刻，易于大规模生产和应用。

1) 亚琛PEM氧化物固态电池制备工艺。工艺方法为：正极和固态电池电解质材料的制备通过球磨的方式进行；使用高频溅射法，将电解质材料溅射到正极材料表面；将复合好的正极-电解质材料进行高温烧结；通过电子束蒸发法将负极分布到电解质材料上（见图8）。

但这些烧结过程都是在高温下进行的，需要消耗大量的能量并且成本较高。2016年，宾夕法尼亚州立大学Randall课题组从大自然结晶致密的现象中得到了启发（比如：珍珠在水溶液中的形成过程，食盐、糖在潮湿环境中的结晶现象），利用水溶液形式的中间

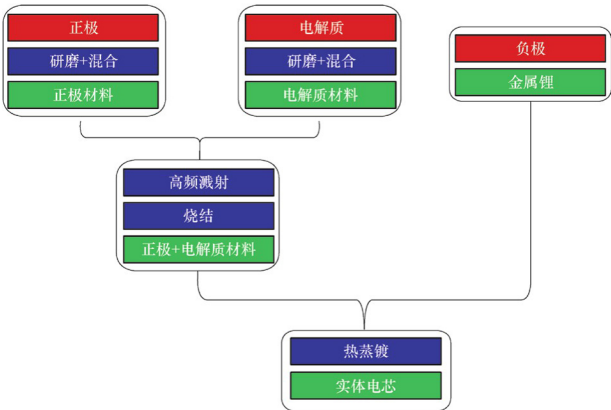


图8 亚琛PEM氧化物固态电池制备工艺

液相（水、醋酸溶液、碱溶液等），实现了陶瓷材料在室温到300℃的低温烧结，并且命名这种突破性的烧结方法为冷烧结技术。

2) 浙江锋锂新能源科技有限公司（以下简称浙江锋锂）在氧化物固体电解质材料领域形成了NASICON型LATP材料和Garnet型LLZO（锂镧锆氧）材料两大产品体系，在2021年进行新型固体电解质材料基础研究、LATP及LLZO性能提升和批量工程技术开发，巩固与加强公司的核心技术，储备具有前瞻性的新产品和新技术，推进固体电解质材料的产业化。LATP产品可以以粉料、浆料和致密陶瓷片的形式向客户供货，形成了批量交付能力（见图9）。



图9 浙江锋锂年产百吨级固体电解质材料中试生产线

3) 清陶能源在纳米级LLZO研发方面实力雄厚，拥有完全自主知识产权，并具有LLZO量产能力（见图10）。产线布局有高能纳米球磨机、高精度喷雾干燥机和高真空气氛炉，可将前驱体研磨至100nm细度，同时控制颗粒的大小比例，实现产品受热均匀、均一性高的效果。2021年另外投入了一条新产线，窑炉出粉后，可以自动进行装钵二烧、粉碎工序也可以进行气流粉碎，提高自动化的同时，年产能可在原产线的基础上可增加至250t。



图10 苏州清陶固态电解质粉体生产线

4) 青岛大学郭向欣团队揭示LLZO体相结构与表面缺陷影响离子传输的关键机理，获得高性能粉体的批量化制备技术；发现晶界补锂结合了气氛热压的先进制备方法；将渗流理论运用到有机/无机复合电解质中，制备出性能优异的柔性固态电解质膜；提出并采用固体电解质方案制备兼具高能量密度和高安全性的固态锂电池。

在氧化物固体电解质粉体材料（LLZO，LATP，LLTO等）产业化方面，2021年建成年产10t级的中试产线（见图11），已经为固态电池领头企业和多家研发机构稳定供货。

5) 中国科学院上海硅酸盐研究所温兆银团队，基于混合溶剂介质体系的纳米固体电解质粉体技术，建立了年产15t LLZO、LAGP、LATP、Na-NASICON及Na-β"-氧化铝等氧化物电解质粉体的量化制造平台（见图12），实现了连续化。通过表面改性的纳米电解质陶瓷粉体，可实现在复合电解质中的均匀分散以及作为改性层应用于固态电池的界面改性和涂膜，开发了可连续化的陶瓷膜制备技术。



图11 郭向欣团队氧化物固体电解质材料中试产线及批量制备的粉体



a) 粉体球磨系统



b) 粉体合成系统



c) 高温热处理

图12 温兆银团队氧化物固体电解质制造设备

3.硫化物固态电池制造工艺

硫化物固态电解质具有超高的离子电导率和良好的机械性质，易于构筑完全不含电解液的全固态锂电池。但其空气稳定性差、合成工艺复杂、生产率低且生产成本低，极大地阻碍了硫化物电解质的大规模应用。硫化物电解质正处于快速发展阶段，但是当前硫化物的相关专利有60%以上被丰田申请，因此需要不断探索全新的解决方案和思路，以推动硫化物固体电解质的发展。

1) 中国科学院物理研究所吴凡研究员课题组提出了一种全新的策略：以空气稳定的氧化物为原料，在空气环境中用一步气相法合成硫化物电解质，完全摆脱了手套箱，从而实现硫化物固态电解质全制备过程空气稳定，且大幅简化制备步骤，打破了产量的限制，助力空气稳定的硫化物电解质的大规模生产。进一步通过调整掺杂元素及浓度（50种组合），一步法制备的空气稳定硫化物离子电导率可达2.45mS/cm，是迄今为止所有报道的湿空气稳定和可恢复的锂离子硫化物电解质中最高的。与传统固相法步骤多、耗时、

成本高、产量低及应用受限等缺点相比，一步气相法合成工艺具有用时少、成本低、产量大及应用范围广等优点。

2) 国机集团桂林电科院朱凌云团队完成锂硫磷、锂硫磷氯及锂硅磷硫氯等多种硫化物系固体电解质粉末批量制备工艺研究。其最新研发的硫化物固体电解质粉末薄膜样品的锂离子传导率接近日本产品的技术水平，已批量供给美国通用汽车公司技术中心、中国一汽、中科院、清华大学、厦门大学、浙江大学及燕山大学等企业、科研单位及高校。团队作为第一起草单位组织起草了《动力电池薄膜离子电导率的测试方法》（NB/T 10827-2021）和《车用动力电池回收利用电芯绝缘性能及容量评定方法》（NB/T 10826-2021）两个国家能源行业标准的制定工作。

国内固态电池及工艺专利

截止到2022年4月20日，有关固态电池的工艺或方法中文专利文献目前共有1412项（见图13），其中，中国专利1383项，发明授权专利375项，发明专利

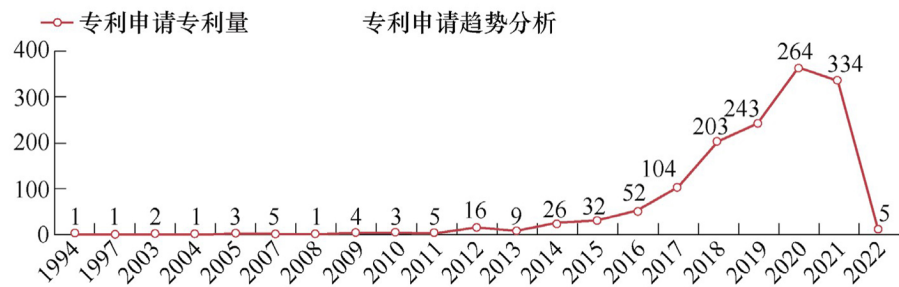


图13 固态电池及工艺专利

990项；世界知识产权组织专利29项。从2014年开始，专利申请数量大幅增加，2020年达到最多，2021年略有下降。排名前10位的申请人分别为蜂巢能源科技有限公司、现代自动车株式会社、浙江锋锂新能源科技有限公司、哈尔滨工业大学、株式会社LG化学、起亚自动车株式会社、中国电子科技集团公司第十八研究所、中南大学、昆山宝创新能源科技有限公司和清陶（昆山）能源发展有限公司等（见图14）。

蜂巢能源近期公开了《一种电解质膜及其制备方法和电池》专利，介绍了一种电解质膜及其制备方法和电池。具体方法是：将可纤维化聚合物粉末和固态

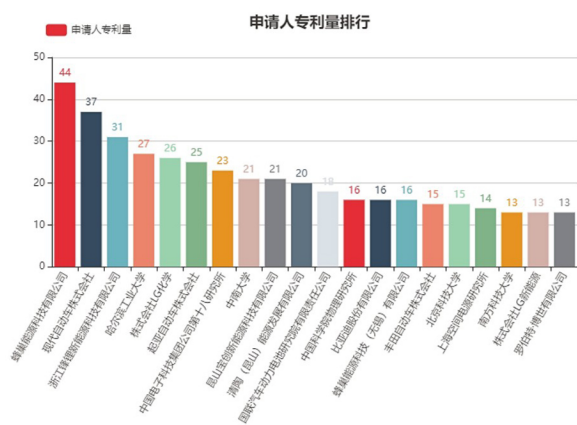


图14 固态电池及工艺专利申请人排名

电解质作为材料主体高速剪切混合，高速剪切的速度 $\geq 1000\text{r/min}$ ，得到混合料；对所述混合料进行热压处理，至预设厚度，得到电解质膜。这种电解质膜干法制备方法是通过将可纤维化的聚合物高速剪切搅拌，在剪切作用力下聚合物拉丝纤维化，再经过热压成膜，纤维化的聚合物在热压成膜过程中随意搭接，形成具有丰富孔隙的聚合物网络，固态电解质分散黏结在该聚合物网络中，得到电解质膜（见图15）。

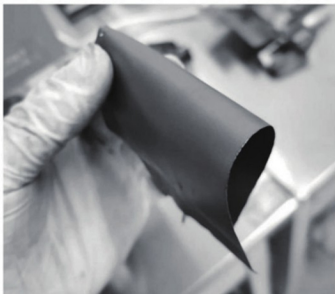


图15 固态电解质膜

重点企业技术和产业跟踪

目前，全固态锂金属电池在原材料开发、电芯设计、生产工艺、智能制造及系统测试等环节还面临着诸多突出难题，还没有任何一种固态电解质能够满足全固态锂金属电池的所有要求，也没有任何一家机构宣称已成功制造出商用规模的全固态锂金属电池。全固态锂金属电池的工程化还处在萌芽阶段。电极、电芯没有成熟的量产设备，电芯集成方案、应用方案不成熟。对全生命周期全固态电池安全性的认识不全面，测试和评价不完备，没有形成标准体系。全固态电池的量产和商业化需要一定时间来加深认识、优化材料、提高电池的设计和工程能力，从而逐步走向商业化应用。部分生产基地情况见表1。

1.卫蓝新能源

卫蓝新能源对外的产品手册里高能量密度固态电池能量密度达到 $270\text{W}\cdot\text{h/kg}$ ，循环寿命1500次；高安

表1 部分固态电池生产基地

投资主体	基地（项目）名称	地点	规模	投产时间
卫蓝新能源	中试线+小动力基地	江苏溧阳	投资1.6亿元，产能 $0.2\text{GW}\cdot\text{h}$	2020年8月
	总部研发基地+汽车动力基地	北京	投资35亿元，产能 $8\text{GW}\cdot\text{h}$	2024年
	汽车动力基地	浙江湖州	投资8亿元，产能 $2\text{GW}\cdot\text{h}$	2022年下半年
	储能+汽车动力基地	山东淄博	投资80亿元， $20\text{GW}\cdot\text{h}$	2022年底
清陶能源	宜春清陶动力固态锂电池项目	江西宜春	投资5.5亿元，产能 $1\text{GW}\cdot\text{h}$	—
	清陶新能源固态锂电池（ $10\text{GW}\cdot\text{h}$ ）产业化项目	江苏昆山	投资50亿元，产能 $10\text{GW}\cdot\text{h}$	2024年
台湾辉能	辉能科技大陆区总部及全球产业基地	杭州青山湖科技城	投资380亿元， $2\text{GW}\cdot\text{h}$ 、 $5\text{GW}\cdot\text{h}$ 固态锂陶瓷电池芯产业化项目	—
	—	台湾省	$1\text{GW}\cdot\text{h}$	2022年
神州巨电新能源	$10\text{GW}\cdot\text{h}$ 固态电池项目	辽宁省朝阳市	60亿元， $10\text{GW}\cdot\text{h}$	—

全动力固态电池能量密度达到 $270\text{W}\cdot\text{h/kg}$ ，循环寿命1300次。开发了能量密度为 $360\text{W}\cdot\text{h/kg}$ 的固液混合动力电池，该电池也能通过针刺、过充、挤压等安全性测试，满足电动汽车的要求（见图16）。卫蓝新能源与蔚来汽车合作，在ET7车型上开始量产应用单次充电

可行驶1000km、电池包容量达到 $150\text{kW}\cdot\text{h}$ 、单体能量密度 $360\text{W}\cdot\text{h/kg}$ 的基于原位固态化的混合固液电解质电池。估计到2022底量产。还开发了包括 400Wh/kg 的混合固液电池，以及能通过枪击实验的创新的电芯和模组的综合解决方案（见图17）。

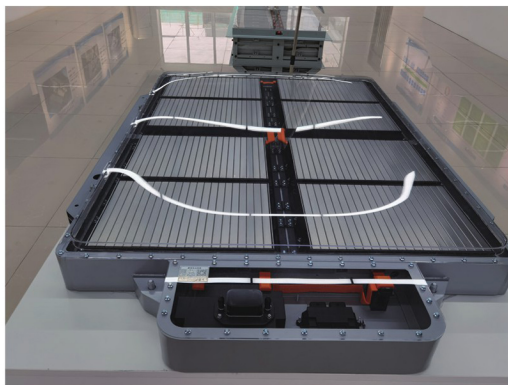


图16 固液混合动力电池包

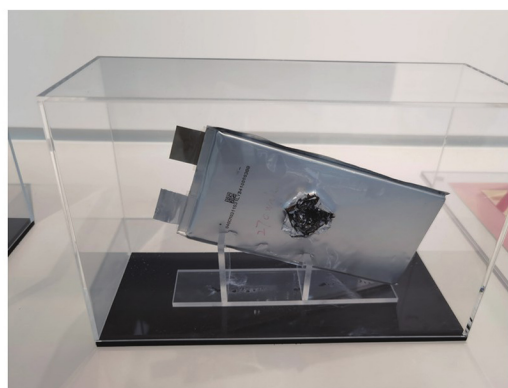


图17 通过枪击试验的混合固液电芯

目前的重点是针对高比能的电池，进一步优化和开发新的正极材料、负极材料、电解质材料、预锂化材料、超级黏结剂、导电添加剂以及新一代的金属沉积的集流体，同时开发新的前段、中段和后段的工艺，以及实施智能化工厂，形成下一代的工业4.0级的固态锂离子电池产业链。

2. 浙江锋锂

浙江锋锂基于高镍三元硅碳负极的混合固液电池已经达到量产阶段，其42Ah的电池单体能量密度可达 $260\text{W} \cdot \text{h/kg}$ ，功率型（可2C充放）达 $240\text{W} \cdot \text{h/kg}$ ，并通过了针刺、挤压、过充、短路及加热等安全检测。

在工信部发布的《免征车辆购置税的新能源汽车车型目录》（第51批）中，搭载浙江锋锂混合固液电池东风风神E70登录目录，获得免税许可，成为国内首款获得免税许可的固态电池乘用车。首批50辆东风风神E70固态电池车已完成交付，投放于江西、广东、浙江和江苏4个省份。

3. 清陶能源

清陶（昆山）能源发展股份有限公司现已建成“新能源材料→固态锂电池→自动化装备→锂电池资源综合利用→科研成果孵化→产业投资”的完整产业生态链，与多家主流车企建立了长期合作关系。公开的产品目录里590电芯模组能量密度为 $230\text{W} \cdot \text{h/kg}$ 。清陶QT-360高能量密度产品在国家机动车产品质量监督检验中心（上海）完成国家强检认证测试。该产品电池单体实测放容量（1/3C）超过116Ah，能量密度为 $368\text{W} \cdot \text{h/kg}$ 。

4. 台湾辉能

台湾辉能科技成立于2006年，是全球首家量产固态锂陶瓷电池的电池公司。辉能科技的自动化中试生产线已为全球汽车制造商提供了近8000个固态电池样品电芯，用于测试和模组开发。2022年1月，辉能科技和梅赛德斯-奔驰集团达成共同开发动力电池池的技术合作协议。奔驰对辉能科技进行了数百万欧元的投资，并在辉能科技董事会占据一席。同时，奔驰还将帮助辉能科技在欧洲建立生产制造厂，新工厂最快将于2022年年底建成。

结语

全固态锂金属电池的产业化道路任重而道远。近期，日本、韩国、美国几家公司（如丰田、三星、Quantumscape, Solid Power等）发布了全固态锂金属电池的产业化进展和未来计划，让国内同仁感受到了一定压力，国内的全固态锂金属电池工程化及产业化推进迫在眉睫。

未来全固态锂金属电池电芯在生产工艺上应着重解决如下问题：电解质膜电导率、电解质膜机械强度、正极活性物质含量、正极面容量及量产工艺等。在智能制造上需解决如下问题：干电极技术与设备，固体电解质膜量产技术与设备，热复合技术与设备，以及组装及测试设备等。

（本文中固体电解质工艺参考了青岛大学郭向欣教授的《2021年固态电解质技术进展》，亚琛PEM工艺来自网络公开资料，在此表示感谢） **AUTO1950**