

锂离子电池改变世界

——2019年诺贝尔化学奖成果简析

陈立泉

中国科学院物理研究所, 北京 100190

摘要 2019年, 诺贝尔化学奖授予锂离子电池领域的3位科学家——John B. Goodenough、M. Stanley Whittingham与Akira Yoshino。探讨了锂离子电池的重要作用, 介绍了锂离子电池的研发历史以及在中国的研究与产业化历程, 展望了锂离子电池未来的发展方向。

关键词 锂离子电池; 储能; 诺贝尔化学奖

2019年诺贝尔化学奖颁给了美国德州大学奥斯汀分校的约翰·古迪纳夫(John B. Goodenough)、美国纽约州立大学宾汉姆顿分校的斯坦利·威廷汉(M. Stanley Whittingham)和日本旭化成株式会社的吉野彰(Akira Yoshino)3人, 以表彰他们对锂离子电池研发的卓越贡献。

锂离子电池能量密度高、寿命长、没有记忆效应, 已广泛用于手机、笔记本电脑以及众多与人们生活密切相关的消费电子领域。它向智能化的设备提供能源, 更重要的是, 使电动汽车、电动船舶和电动飞机的发展成为可能。不仅如此, 它还能大规模储存太阳能、风能和电网的低谷电, 创建一个无化石燃料的社会。它已经全面渗入人类的生活。锂离子电池的这些重要作用, 正是此次诺贝尔化学奖的意义所在。

从锂电池早期概念的提出到商业化, 再到不断发展, 大量的科学家、工程师都做出了贡献。这次诺贝尔化学奖也是对从事锂离子电池研究、开

发和产业化的人们的激励。

1 锂离子电池的研发历史

20世纪70年代, 石油危机直接促成了锂电池的研发。1972年, 完成斯坦福大学博士后研究(合作教授是著名的R. Huggins)的Whittingham加入了埃克森(Exxon)公司, 研究具有层状结构过渡金属的硫化物, 以期发现新的超导材料。他虽未发现超导体, 却意外发现了 Li^+ 可以嵌入 TiS_2 , 于是用它作为锂电池的正极材料, 用Li作负极, 构成一种全新的可充电电池, 电压高达2.5 V。1976年, 他在《Science》期刊发表了文章, 并申报了欧洲和美国专利。他将插层反应的概念应用到锂电池中, 创新思路是: TiS_2 是层状结构材料, 由Ti和S构成的层间由弱的范德瓦耳斯力联系, Li^+ 能嵌入 TiS_2 层间, 形成层间化合物 Li_xTiS_2 , 其组成x在0~1间连续变化。电池放电时, 负极的一部分Li变成 Li^+ , 向正极

收稿日期: 2010-11-01; 修回日期: 2019-11-25

作者简介: 陈立泉, 研究员, 中国工程院院士, 研究方向为纳米离子学、新能源材料及其应用, 电子信箱: lqchen@iphy.ac.cn

引用格式: 陈立泉. 锂离子电池改变世界——2019年诺贝尔化学奖成果简析[J]. 科技导报, 2019, 37(24): 36-40; doi:10.3981/j.issn.1000-7857.2019.24.005

运动并插入正极层间;充电时, Li^+ 离开正极,又回到负极。这样就可以实现多次反复充放电。然而,随着充放电次数的增加,电池容量越来越小,可能原因是正极材料结构稳定性较差。更严重的是,很快发现在充放电过程中负极表面出现锂枝晶的生长,甚至与正极接触形成短路,带来安全风险。他提出的这种嵌入反应(intercalation reaction),无疑成为锂离子电池成功商业化的基石。

Goodenough认为,金属氧化物的稳定性比金属硫化物更好。1980年,他发现以 LiCoO_2 为代表的含锂层状氧化物可以作为锂离子电池正极材料,在自身层状化学结构稳定的前提下,可以向负极输送近一半的 Li^+ 。这是一个重要突破,表明可以不需要金属锂负极提供 Li^+ 。

就职于日本旭化成公司的吉野彰在得知Goodenough的研究结果后,于1985年利用聚乙炔作负极,钴酸锂作正极,发明了锂离子电池的原型。但是聚乙炔在空气中的稳定性差,所以,在1986年又采用VGCF(一种碳纤维)作负极,研制出具有实用意义的锂离子电池样品。

1991年,索尼(SONY)公司宣布实现锂离子电池量产。正极是 LiCoO_2 ,负极是石油焦。至此,打开了锂离子电池商业化的大门。

2 中国锂离子电池的研究和产业化过程

2018年,中国有6个锂离子电池企业位居动力电池世界市场占有率前十,其中宁德时代新能源科技有限公司(CATL)以37.23%稳居第1,日本松下排名第2,市场占有率只有21.54%。

2.1 中国锂离子电池的研究

中国研究锂电池的时间并不算晚,就在Whittingham研制出 Li/TiS_2 电池的1976年底,笔者作为访问学者被中国科学院选派去德国马普协会固体研究所A. Rabenau教授实验室进修,当时他们正忙于研究一种超离子导体—— Li_3N ,据说可用来制作汽车的动力电池。笔者敏锐地改变了研究方向,瞄准了固体离子学,开始研究可用作固体锂电池电解

质的超离子导体。当时,此领域中的著名专家美国斯坦福大学的R. Huggins教授正在实验室作学术休假,而且在他实验室完成博士后研究的W. Weppner博士(前几年发现了新的固体电解材料钴酸镧锂)也刚到实验室工作。在他们的影响下,笔者很快融入锂电池研究领域。

1978年,笔者回国后,在中国科学院各级领导的大力支持下,中国科学院物理研究所设立了中国第1个固体离子学实验室。“六五”时期(1981—1985年)和“七五”时期(1986—1990年),锂离子导体研究都是中国科学院的重大项目。1987年,中国启动了863计划,将聚合物锂电池作为重点课题,笔者担任项目总负责人,组织了全国11个单位参与锂电池关键材料研究。在1991年,日本索尼公司宣布锂离子电池实现产业化后,我们承担了中国科学院的“八五”(1991—1995年)重点项目“锂离子电池研究”。1994—2000年,又承担了福特-中国研究与发展基金的车用锂离子电池研究。

1994年,在企业家的经费和人力支持下,开始研制圆柱型锂离子电池。1996年1月,该项研究成果通过了中国科学院组织的专家鉴定,电池性能达到国际先进水平。在此基础上,以我们的技术以及国产设备和国产原材料为主,建成了中国第1条锂离子电池中试生产线,并开始了锂离子电池产业化工作。

上述这些项目为锂离子电池研究、开发和产业化提供了知识、技术和人才储备,为中国锂离子电池的发展奠定了重要基础,特别是培养了一批从基础研究到产业化的人才队伍,使中国锂离子电池的整体水平步入国际先进行列。

2.2 中国锂离子电池的产业化

中国早期的锂离子电池商业化极大地得益于20世纪90年代期间累计的经验,自制设备的广泛使用大大降低了锂离子电池的价格。这些努力快速促进了中国锂离子电池产业跃居于世界前3位。

Goodenough发现了普遍使用的正极材料 LiCoO_2 和 LiFeO_4 ,但是两种材料都有缺点。通过理论和实验相结合,我们对其进行了改性并申报了专利。这对中国锂离子电池的顺利发展至关重要。

基本概念的提出对电池性能的改进和技术的创新起到了关键推动作用,并获得高度的评价和肯定。

LiCoO₂的理论比容量为 274 mAh/g,但在实际应用中,当充电至 4.2 V 时,只有 0.5 mol 的 Li⁺参与反应,比容量只有 140 mAh/g 左右。当充电电压高于 4.2 V 时,虽然有更多的 Li⁺被脱出,但此时的 LiCoO₂在有机电解质溶液中不稳定,随着充放电循环的进行,比容量迅速下降。理论计算阐明了 LiCoO₂和其他层状正极材料在高电压下稳定性差的原因,发现提高稳定性的一种简单方法是表面包覆,计算和实验结果表明,γ-Al₂O₃是一种比较好的包覆材料。在 LiCoO₂的表面包覆重量百分比为 0.5% 的 γ-Al₂O₃(厚度大约为 5 nm)可以稳定 LiCoO₂颗粒的表面结构,提高材料热稳定性和电化学稳定性。当充电电压高达 4.5 V 时,比容量达到 196 mAh/g,随着循环的继续进行,放电比容量几乎保持不变。

LiFePO₄的理论比容量可达 170 mAh/g,因其价格低廉、结构稳定且对环境友好等优点而成为很受欢迎的正极材料。然而,它的电子电导率很低,几乎是绝缘体。M. Armand 教授研究发现,在 LiFePO₄颗粒表面包覆导电碳层,形成复合正极材料 LiFePO₄/C,低倍率充放容量可以达到理论比容量的 90%,但体积能量密度受到影响。通过第一性原理计算,预测可以通过掺杂 Cr 来改变 LiFePO₄的能带结构。实验结果显示,在 LiFePO₄中添加 1%~3% 的 Cr 可以使其室温电子电导率提高 10⁷~10⁸ 数量级,然而,电化学性能却变差了。第一性原理分子动力学模拟表明, Li⁺在 LiFePO₄中的传输是一维的, Cr 掺杂阻挡了一维传输通道。进而提出,可通过在 Fe 位掺杂 Na 来避免这一现象。最终实验结果证实,仅仅在 Fe 位掺杂 1% 的 Na,其电子电导率就可提高 10⁸ 数量级,同时提高了充放电倍率性能。这一重要结果表明理论与实验结合的重要性。

推广电动汽车的一大障碍是续航里程太短,为此要求提高锂离子动力电池的能量密度。科技部要求,2020 年动力锂离子的能量密度必须达到 300 Wh/kg。为实现这一目标,就要使用 Si/C 负极。早在 1997 年,我们的研究团队就在国际上首

先开展了用纳米 Si 作负极的研究并申报了专利。历经 20 余年的研发,从原理上阐明了硅基负极材料在充放电过程中的锂离子存储、体积形变、表面反应机理等,为 Si/C 负极材料的理性设计提供指导。2010 年,中国科学院物理研究所启动纳米 Si/C 负极材料产业化研究。目前,基于中国科学院物理研究所知识产权的江苏溧阳天目先导电池材料科技有限公司生产的硅负极材料已通过多家优势电芯企业的测评,形成了稳定供货。

CATL 是 2011 年才成立的,它的前身是 1999 年成立的新能源科技集团(ATL)。ATL 能否成立与中国科学院有密切关系。当时中国科学院成立了与成果产业化相关的中科集团公司。笔者以中科集团董事长特别顾问的身份参与了能否成立 ATL 的相关讨论,认为可以利用现有技术成立公司,但公司的发展只能依靠自己。其后又为公司培养了专业人才,CATL 总裁曾毓群就是典型代表。

CATL 成立前夕,中国锂离子电池世界市场占有率低于韩、日。当时笔者作了“中国锂电如何突围”的报告,引起大家关注。CATL 董事长张毓捷先生坚定地说:“中国锂电突围从 CATL 开始!”CATL 与中国科学院物理研究所和国内其他研究单位合作,利用和调动产业链的积极性,采用国内优势企业的设备和原材料,着重电池技术的研究和开发,公司领导拥有“不畏浮云遮望眼”的睿智,员工表现出“三千越甲可吞吴”的拼搏精神,使得锂离子电池的质量快速提高,产能迅速扩张。只用了 4 年时间,产品的市场占有率就超越了韩国和日本,实现了突围。

3 锂电池未来的发展方向

过去十几年,中国锂离子电池产业发生了巨大变化,形成了上中下游比较完整的产业集群,生产出了与电动汽车发展进程相匹配的锂离子动力电池,积极推动了新能源汽车的发展。中国动力锂离子电池市场占有率已世界第一,从而带动中国成为世界第一电动汽车产销国。总体而言,锂离子电池在电动汽车中的应用是成功的,存在一些问题也不

足为奇。

相关的科研人员和工程师们,正努力让目前的锂离子电池能量密度更高、使用寿命更长以及成本更低。比如用Si/C负极材料配以高镍三元材料,可使电芯能量密度提高到300 Wh/kg。采用CTP工艺,可以进一步提高电池系统的能量密度并降低成本。总之,用各种创新的方法提升和优化锂离子电池的性能,以满足电动汽车厂家的要求,减轻国家补贴退坡对电动汽车市场的影响。

1) 动力电池应解决两个问题。

动力电池应解决的主要问题有两个:一是续航时间较短,二是安全事故时有发生。这两个问题是锂离子电池相关的科研人员和工程师们长期的主要任务,国家应从政策和财力上大力支持。为了使电池的能量密度进一步提升到300 Wh/kg以上,必须考虑以金属Li为负极的金属锂电池。锂金属的容量约是4000 mAh/g,是石墨的10倍,由于它本身是锂源,正极可以不含Li,选择性就更多了。Li/S电池和Li/空气电池都是金属锂电池,能量密度有希望提升到500 Wh/kg以上。实际上,这又回到Whittingham原来的思路去了,只不过不能再液体电解质,因为它容易燃烧,甚至爆炸。从安全角度考虑,必须使用固体电解质。国际纯粹与应用化学联盟也已将固态电池列为化学领域十大新兴技术的第3位。这是锂电池发展的新方向。

2) 大力研发固态电池。

为了争夺领先地位,世界各国都在大力研究固态电池,不过尚处在实验室探索和初步商业化阶段。1987年,科技部启动的第1个“863”计划就把固态电池(储能材料专题1)列为重大专题。1989年,我们实验室研制出100 cm²的软包装固态锂电池并演示了收录两用机。

2014年,笔者提出,为了实现中国锂电池产业由并跑到领跑的转变,必须大力研究和开发固态电池,要从材料研究、生产到应用,再到电芯设计、制造以及设备全产业链数字化,缩短研发周期,争取5年实现产业化。5年过去了,目前中国已经成立了以北京卫蓝新能源科技有限公司为代表的5~6家固态电池公司,以便及时、快速实现从研究成果

到产业化的转变。

固态锂电池的关键是开发一种适用的固态电解质材料,它必须至少满足两个条件:首先,要有较高的室温离子电导率($\sim 10^{-3}$ S/cm);其次,与正、负极要形成稳定的界面。固体电解质材料有两类:一类是无机材料,另一类是聚合物。这两类可用的材料都不多,室温离子电导率较高的无机或有机固体电解质材料都只有5~6种,但是任何一种都不能完全满足需要。通过研发陶瓷/聚合物复合材料,可以发挥各自的优点,制备出较为理想的固体电解质材料,以基本满足固态锂电池的所有需求。

3) 寻找新的固体电解质和正极材料。

1976年,Goodenough与洪尧本发现了钠的超离子导体 $\text{Na}_{1+x}\text{Zr}_2\text{Si}_2\text{P}_{3-x}\text{O}_{12}$,后被命名为NASICON。1978年,他们合成了新的锂离子导体锗酸锌锂 $\text{Li}_4\text{Zn}(\text{GeO}_4)_4$,被称为锂的超离子导体(Lithium superionic conductor),简称LISICON,引起世界各国科学家的广泛关注,并相继开展研究。我们也开展了系统研究,包括相关系、单晶生长、电学性能、离子输运特性和稳定性等。研究表明,锗酸锌锂的室温锂离子电导率并不高,不是一种好的室温锂离子导体。它是由 Zn_2GeO_4 溶入 Li_4GeO_4 后形成的固溶体,将 Li_4GeO_4 的高温相以固溶体的形式稳定到了室温。这是锗酸锌锂具有较高离子电导率的原因。我们把这一设想推广到其他体系,发现了 $\text{Li}_{3+x}\text{V}_{1-x}\text{T}_x\text{O}_4$ ($\text{T}=\text{Ge}$ 或 V),室温离子电导率可达 $2 \times 10^{-5} \sim 4 \times 10^{-5}$ S/cm。

Goodenough目前依然宝刀不老,还在进行固态电池材料的研究。

寻找新的固体电解质材料和正极材料对于我们争夺战略制高点是十分重要的。我们需要通过“材料基因组工程”,包括高通量、多尺度计算与筛选、数据挖掘技术和方法来鉴别合适的材料体系,从而加快这一进程。实验和计算形成的大数据以及材料信息学有助于对离子扩散、储锂能力、电荷转移、结构演化等基本科学问题的理解。我们实验室已经取得可喜的进展。在快离子导体的开发方面,利用不同精度结合的高通量材料计算方法,发现氧掺杂能有效改善 $\beta\text{-Li}_3\text{PS}_4$ 的稳定性和离子电

导率,进而提出了设计“多种阴离子共存的固体电解质”的思想,获得了一种全新的氧硫化物固体电解质 LiAlSO ,作为锂电池固体电解质的备选材料。根据费米能级调控的思想,设计了一种新的高容量正极材料——掺硼氟化石墨 $\text{B}_{0.5}\text{C}_{0.5}\text{F}$ 。该正极材料容量接近 400 mAh/g ,相对于锂的电压大约为 3.5 V 。计算研究表明,该材料具有稳定的结构和良好的电子导电率,可实现 Li^+ 或 Na^+ 在该体系中的脱/嵌循环。

4) 积极研究新的储能技术。

由于风能、太阳能和水能等可再生能源的开发利用,规模储能正在快速兴起。 Li 属于稀有金属,不具备资源优势。锂离子电池很难同时满足电动汽车和储能的需求。要积极研究新的储能技术,抢

占储能科技的制高点,还须研发其他可充电池,比如钠离子电池、锌离子电池和铝离子电池等。由于钠储量丰富,可利用锂离子电池生产经验和技術,容易实现低成本生产,可能成为下一代储能电池。我们实验室的钠离子电池研究和产业化取得很大进展,用自主研发的材料研制出了能量密度高达 140 Wh/kg 的电池并实现了中试。2018年,首次演示了钠离子电池驱动的低速电动车。2019年,又演示了世界首座 100 kWh 钠离子电池储能电站。现已成立中科海钠科技有限公司,实现从基础研究向产业化的迈进。

锂电池已经对人类生活带来了很大的变化,将来必在交通电气化、能源低碳化和设备智能化的社会中起更重要的作用。锂电池正不断改变世界!

Lithium-ion battery can change the world

CHEN Liquan

Institute of Physics, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100190, China

Abstract The Nobel Prize in Chemistry 2019 was awarded to John B. Goodenough, Stanley Whittingham and Akira Yoshino, three scientists in the field of lithium-ion battery. This paper points out the important role of the lithium-ion battery, and reviews the development history and the research and industrialization processes in China. Finally, the key points for the future development of the lithium-ion batteries are pointed out.

Keywords lithium-ion battery; energy storage; Nobel Prize in Chemistry ●



(责任编辑 王丽娜)