

锂离子电池过往与未来*

索鏊敏^{1,2,3} 李泓^{1,2,3,4,†}

- (1 中国科学院物理研究所 清洁能源实验室 北京 100190)
 (2 中国科学院大学材料与光电研究中心 北京 100049)
 (3 中国科学院物理研究所 长三角研究中心有限公司 溧阳 213300)
 (4 天目湖先进储能技术研究院有限公司 溧阳 213300)

2019-12-25收到

† email: hli@iphy.ac.cn

DOI: 10.7693/wl20200103

The past, present and future of lithium ion batteries

SUO Liu-Min^{1,2,3} LI Hong^{1,2,3,4,†}

- (1 Key Laboratory for Renewable Energy, Institute of Physics, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100190, China)
 (2 Center of Materials Science and Optoelectronics Engineering, University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China)
 (3 Yangtze River Delta Physics Research Center Co. Ltd, Institute of Physics, Chinese Academy of Sciences, Liyang 213300, China)
 (4 Tianmu Lake Institute of Advanced Energy Storage Technologies Co. Ltd, Liyang 213300, China)

摘要 2019年诺贝尔化学奖授予从事锂离子电池研究的三位杰出科学家，让锂离子电池这项技术成为社会大众视野焦点，也表明了锂离子电池在推动人类社会科学技术进步中所做出的贡献得到了科学界一致认可。文章结合三位获奖者的工作对锂离子电池的发明及其过往历史做一简单梳理和介绍，并在此基础上谈谈锂离子电池技术未来面临的机遇和存在的挑战。

关键词 锂电池，锂离子电池，诺贝尔化学奖

Abstract In 2019 the Nobel Prize in Chemistry was awarded to three scientists including John B. Goodenough, M. Stanley Whittingham, and Akira Yoshino, for the development of lithium-ion batteries. This shows that lithium ion batteries have been widely and highly recognized for their huge impact on human society. In this article we review the history of lithium ion batteries from their birth to the current commercial rechargeable versions, and further anticipate the new opportunities and challenges they face in the future.

Keywords lithium battery, lithium ion battery, Nobel Prize

1 锂离子电池原理

锂离子电池的工作原理与所有二次电化学电池的工作原理相同，即具有一定化学势差的正极

和负极通过可控氧化还原反应实现能量的可逆释放和存储。其蕴含的电化学过程本质可以认为是将化学反应中在一个化学位点同时发生的氧化还原转变为通过不同电荷输运载体实现在物理空间上有效分离，如采用电子绝缘的锂离子导体电解质实现内部的正电荷锂离子输运，而带负电的电

* 国家重点研发计划(批准号: 2018YFB0104400)、国家自然科学基金(批准号: 51872322)资助项目

子通过外部导线实现电流流通，即电子流经外部回路，锂离子流经内部回路。人们现在广泛使用的锂离子电池沿用了传统电化学电池的基本架构，电池核心工作部件主要包含正极、负极、电解液和隔膜4个部分，此外还包含其他非核心支持部件，如集流体、粘合剂、导电添加剂、电池引线极耳和封装材料等。与其他电化学电池不同之处在于，其使用锂离子作为能量传输介质并且电极为嵌入电化学储锂机制。如图1所示，以目前常用的钴酸锂/石墨型锂离子电池为例，在充放电过程中锂离子在层状晶体结构钴酸锂正极和层状晶体结构石墨负极可逆的嵌入和脱出，含锂的液体电解液提供物质运输媒介，外部电路提供电子回路从而有效驱动负荷装置工作。

2 锂离子电池的诞生

如图2所示，锂基电池最早可以追溯到上个世纪早期，1913年，美国麻省理工学院的Gilbert

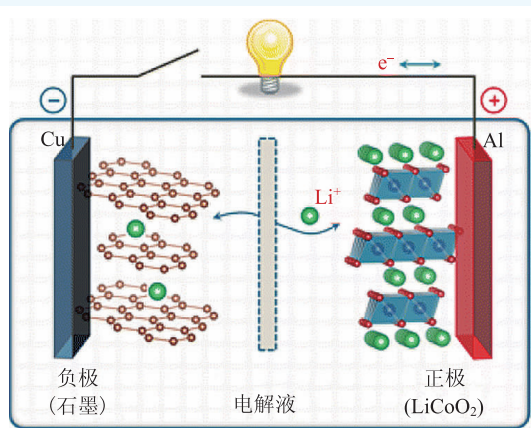


图1 锂离子电池工作原理^[1]



图2 锂电池发展简史

N. Lewis教授在美国化学学会会刊上发表“The potential of the lithium electrode”论文，首次系统阐述和测量金属锂电化学电位，被视为最早的系统研究锂金属电池的工作^[2]。但是由于金属锂化学性质十分活泼，导致其在空气和水中极其不稳定，从而使得随后几十年间锂基电化学电池并未引起人们重视，这种情况一直到20世纪60年代才开始有转机。1958年，美国加州大学伯克利分校的William S. Harris在其硕士论文“Electrochemical studies in cyclic esters”中提出采用有机环状碳酸酯作为锂金属电池的电解质为日后研究有机非水液态锂电池提供了一条全新的思路^[3]。此后的几十年间，基于有机液态电解液为基础的一次金属锂电池陆续被研究报道，1970年前后，美国航空航天局和日本松下公司研发出一种以氟化石墨作为正极匹配金属锂的一次电池，并成功实现商业化，从而使得锂电池首次走进了人们的视野^[4]。与此同时，借助一次金属锂电池的成功经验，在随后十几年间研究者努力尝试将金属锂电池二次化，即尝试将不可以充电的锂电池实现可逆充电。1965年，德国化学家Walter Rüdorff首次发现在一种层状结构的硫化物TiS₂中可以化学嵌入锂离子，这一重要结果立刻引起了正在尝试寻找可逆电化学储锂正极的科学家Stanley Whittingham的关注。1973年时任美国埃克斯石油公司科学家Stanley Whittingham经过一系列细致研究证明了这种层状结构的金属硫化物(TiS₂)可以在层间实现锂的电化学可逆储存，并以此为基础构建了一个金属锂二次可充电电池原型^[5, 6]。此后具有层状结构的其他化合物被陆续发现报道，并且以此为正极，金属锂为负极的金属锂二次电池

开始尝试商业化。1988年，加拿大的Moli Energy公司率先推出首款商业化的锂二次电池(Li/MoS₂)，引起产业界广泛关注。然而，尽管可逆锂电在原理上成功得到印证，但由于金属锂负极在不断循环中

容易生成树枝状的锂枝晶从而造成电池内部短路引发火灾爆炸。1989年该公司的电池产品由于出现起火爆炸事故，不得不采取大范围紧急召回。随后其他电池生产巨头索尼 Sony、三洋 Sanyo 和松下 Panasonic 也相继做出决定终止其二次金属锂电池的研究和开发，至此金属锂二次电池在商业化的道路上戛然而止。

尽管金属锂二次电池的首次商业化尝试以失败宣告告终，但这次尝试所产生的重要经验和想法以及丰富的实验结果，对日后锂离子电池成功研发具有重要科学参考价值和借鉴意义。延续嵌入式储存锂的概念，1980年在美国波士顿举办的一个学术会议上法国科学家 Michel Armand 教授首次提出能否同时使用具有嵌入式储存锂机制的正极和负极构建一种新型的二次锂电池体系，这种体系可以看成是锂离子在充放电过程中在正负极可逆的来回穿梭摇摆，故而被形象地命名为摇椅式电池(rocking chair battery)，锂离子电池由此开始在科学界酝酿，但值得指出的是，“锂离子电池”这个名称在当时并不存在^[7]。

与此同时，在新材料探索方面含锂的钴酸锂正极被发现。文章之前提及的金属锂二次电池，其构成主要是正极硫化物和负极金属锂搭配有机液体电解质，该类电池有一个重要特征就是正极不含有锂元素，因此需要含锂的负极与其匹配，这也是导致安全性事故的根本原因。1980年，时任牛津大学无机化学系教授的 John B. Goodenough 提出用一种含锂的金属氧化物来替代不含锂的金属硫化物作为锂电池正极，同时其具有更高的电压和化学稳定性。经过大量的研究和探索，他最终找到了具有层状结构的钴酸锂正极(LiCoO₂，放电电压：3.7 V，空气中稳定)，这一重要材料的发现为构建摇椅式锂

离子电池雏形提供了理想正极材料^[8]。时间到此，下一步需要做的事情也变得越来越清晰——寻找一种低电位的可逆电学存储锂离子的嵌入式负极化合物。最初科学家首先将目光聚焦在了同样具有层状结构的石墨碳材料，但是当时人们普遍采用一种环状碳酸酯溶剂碳酸丙烯酯(PC)的电解质，导致石墨很容易发生溶剂化的锂离子共嵌入，从而导致石墨结构破坏，无法使用。事情很快出现转机，1982年 Yazami 博士在聚合物电解质中首次证明在没有液体有机溶剂发生共嵌入的情况下，石墨是可以可逆实现电学储锂的，这一重要发现无疑对采用石墨碳负极作为锂离子电池负极技术路线的充分肯定^[9]。随后1983年，日本旭化成化学公司的科学家 Akira Yoshino 教授提出采用钴酸锂为正极，聚乙炔为负极的锂二次电池原型。但由于聚乙炔密度和容量较低且化学稳定性不好，随后 Akira Yoshino 教授开始寻找更多的碳基材料，在这个探索过程中他发现了一个非常有趣的现象，即某些具有特殊晶体结构的碳材料(气相沉积生长的碳纳米线)可以避免共嵌入且具有更高的容量，此后延续这个研究思路最终找到了石油焦负极并以此搭配钴酸锂正极构建出世界上第一块锂离子电池原型^[10]。在随后的几年间，Akira Yoshino 教授与索尼公司科学家 Nishi Yoshio 团队合作致力于开发出商业化的锂离子电池

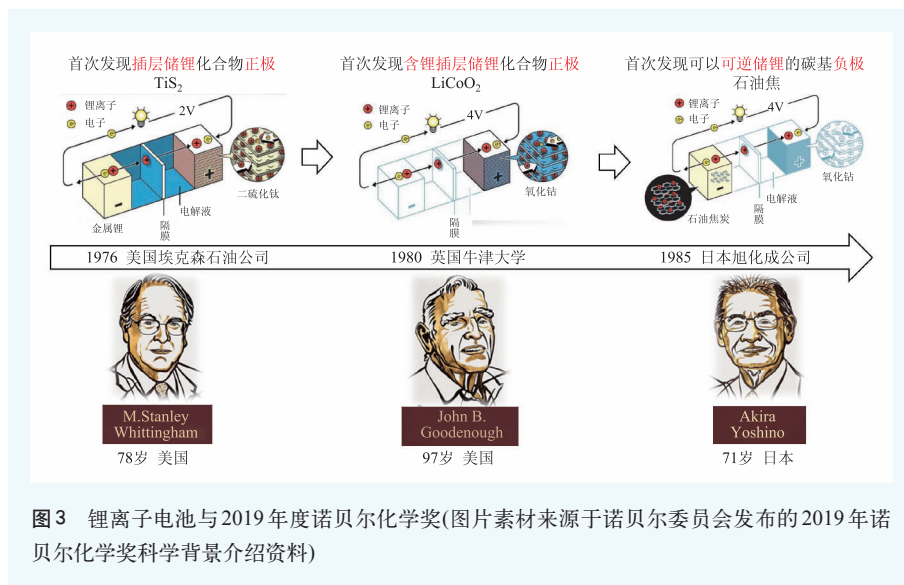


图3 锂离子电池与2019年度诺贝尔化学奖(图片素材来源于诺贝尔委员会发布的2019年诺贝尔化学奖科学背景介绍资料)

池，最终于1991年首批商业化的锂离子电池在索尼公司问世(正极: 钴酸锂, 负极: 石油焦, 电解液: $\text{LiPF}_6\text{-PC}$), 锂离子电池就此诞生, 并在随后的日子里锂离子电池不断进步, 商业化蓬勃发展直至今日^[11]。

3 诺贝尔化学奖与锂离子电池

2019年10月9日, 瑞典皇家科学院将2019年度诺贝尔化学奖授予美国德州大学奥斯汀分校 John B. Goodenough 教授、纽约州立大学宾汉姆顿分校 M. Stanley Whittingham 教授和日本化学家 Akira Yoshino, 以表彰其在锂离子电池的发展方面所做的巨大贡献(图3)。至此, 备受多年关注的锂电池获奖人选尘埃落定。在前一节介绍中可以清晰的看到上述三位科学家对锂离子电池所作出的巨大贡献, 在此仅对他们的获奖做一个简单的概括性描述。M. Stanley Whittingham 教授的贡献在于首次发现插层储锂化合物 TiS_2 , 并以此作为正极构建了金属锂二次电池原型。由于他的开创

性工作启发了后人基于层状结构寻找嵌入式储锂正极材料。John B. Goodenough 教授的贡献在于提出了世界上首个含锂嵌入是过渡金属氧化物钴酸锂, 为日后实现摇椅式锂离子电池的概念提供了实用化的正极。日本化学家 Akira Yoshino 教授贡献在于首次在有机液体电解液中实现了碳材料(石油焦)电化学可逆性, 并且以此为基础与索尼公司科学家合作完成了世界上第一个商业化的锂离子电池。

4 锂离子电池的辉煌成就

从锂离子电池诞生之日起, 锂离子电池凭借其自身具有的优势(高输出电压、高容量和稳定的嵌入式材料结构)迅速获得产业界和科研界高度关注。在随后的日子里, 锂离子电池相关新材料不断涌现, 关键装备和生产制造技术飞速发展, 锂离子电池的能量密度不断攀升, 性价比持续提高。1991年, 索尼公司第一批商业化锂离子电池能量密度相对较低(重量能量密度: 80 Wh/kg , 体积能量密度: 200 Wh/L), 到现在先进的高能量密度锂离子电池可以实现 300 Wh/kg 或 720 Wh/L , 在30年时间里重量能量密度和体积能量密度提升近4倍, 这在人类科技发展史上无疑是一个非凡的成就(图4(a))。借助锂电池关键核心材料和锂离子电池制造工艺不断优化, 锂离子电池性价比也在新材料、新技术和先进规模制造技术的共同推动下不断提高。早期锂离子电池价格十分昂贵, 因此基本上只有在高价值的通讯类电子产品中有所应用(大哥大手提电话和传呼机), 时至今日锂离子电池早已作为一种大众消费产品进入千家万户。以锂电池电动车动力电池系统价格为例, 根据彭博财经社报道2010年锂电池包的价格为 8145 元/kWh , 以此为参考, 假设一辆纯电动车动力系统为 50 kWh , 当时电动汽车动力电池成本总价在40万元以

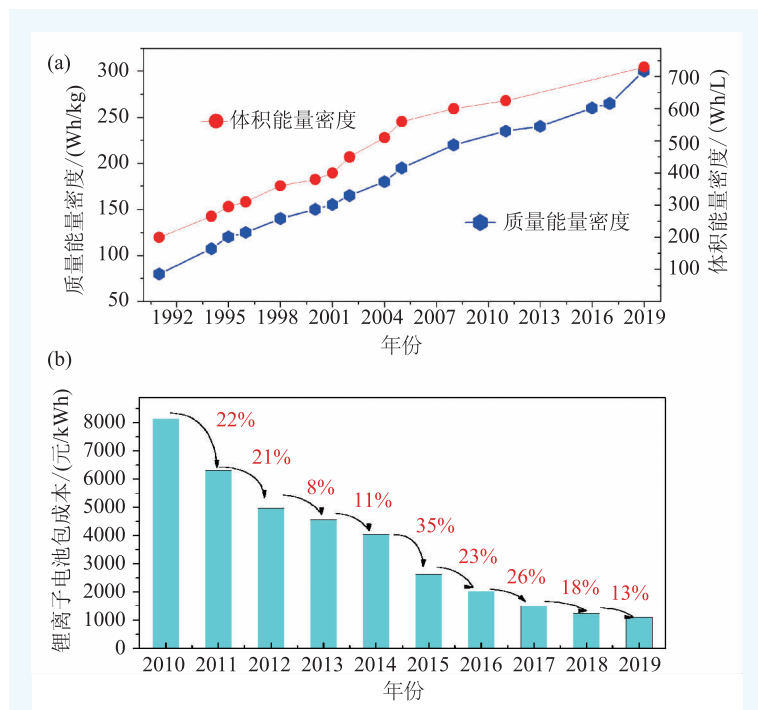


图4 锂离子电池能量密度(a)和价格历史趋势变化(b)(价格数据来源于彭博财经社公开数据)

上,这在当时无疑为汽车电动化应用构筑了很高的壁垒。然而令人惊喜的是在随后近10年间,锂离子动力电池的成本以平均18%幅度逐年下降,到2019年12月最新统计价格已经下降到了1106元/kWh,降幅高达86%,而价格大幅下降也从另外一个方面反映出锂电池技术所取得的巨大进步(图4(b))。如果说锂电池商业化初期还存在的几种电池技术并行的局面(镍氢电池、镍铬电池和铅酸电池等),到今天随着锂离子电池本身的能量密度不断攀升,价格不断下降,在大多数重要应用领域锂离子电池开始占据主导市场。

5 锂离子电池的机遇和挑战

锂离子电池从应用场景划分大致可以分为三大领域:3C类电子产品(计算机类、通信类和消费类电子),电动交通工具以及规模静态储能,由于应用场景不同,其对锂离子电池综合性能指标需求也存在较大差异,因此目前锂离子电池在不同应用领域的成熟度和市场占有率也不尽相同(图5)。总的而言,在3C电子产品领域锂离子电池几乎占据了全面市场,而在电动车交通工具方面,锂离子电池主导的动力电池市场不断扩大,目前在电动汽车应用领域已经处于主导地位,未来随着锂离子电池成本持续下降和性能的不断提高,电动汽车的性价比有望在2024年超越燃油汽车,从而实现汽车的全面电动化。除此之外,近几年电动交通工具开始不再局限在总系统能量需求相对较小的新能源电动车(1—100 kWh),而开始向系统能量在MWh级以上的电动船舶和电动轨道交通扩张,尽管目前电动船舶和电动轨道交通在经济性并没有优势,但在节能减排、绿色环保方面优势突出,因此在某些特殊领域和地域开始有了商业示范。2018年11月12日,由广船国际建造的全球首艘2000吨级新能源纯电动船在广州广船国际龙穴造船基地吊装下水,该船总长70.5 m,安装有重达26 t的超级电容+超大功率的

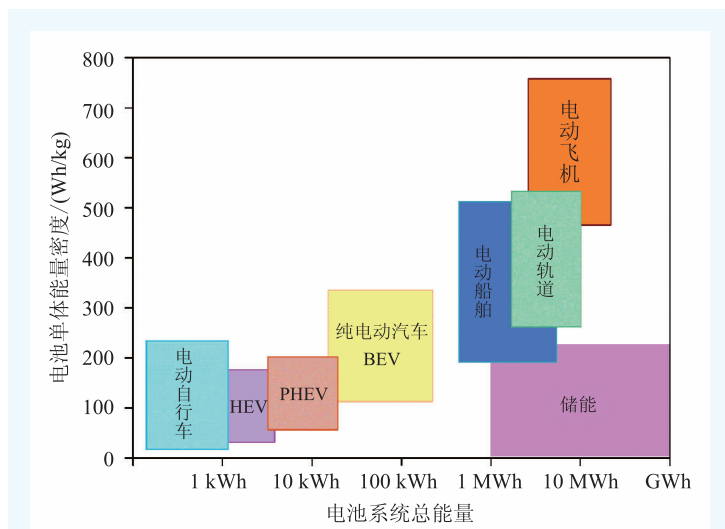


图5 不同应用场景对锂离子电池能量密度和系统规模的需求

锂电池,整船电池容量约为2.4 MWh,船舶在满载条件下,航速最高可达12.8 km/h,续航力可达80 km。近些年开始有了在电动飞机方面的初步尝试,但是由于飞机这种航空交通工具对自重要求极高,因此目前的锂电池能量密度还远远无法满足商用客机的要求。2019年12月澳大利亚Harbour Air航空公司的一架全电动DHC-2(DHC-2 de Havilland Beaver)水上飞机进行试飞,尽管受到动力电池能量密度和自重限制飞行只持续了不到15分钟,但确是全电动商业民航客机的首次飞行测验。初步估算未来如果想实现1000 km的支线客机的电动化,动力电池重量能量密度需要至少在现有的基础上再提高一倍(> 600 Wh/kg)。因此交通工具的全面电动化无疑在未来将是锂离子电池的巨大机遇,与此同时也是锂离子电池的巨大挑战,如何在现有基础上保持其他性能不降低的同时实现能量密度的大幅提高将是未来决定锂离子电池在动力电池领域发展的决定性关键因素。

锂离子电池除了在电动交通工具方面具有广阔的前景外,其未来大规模储能方面也存在巨大的应用潜力。随着我国能源转型的不断深入,有望实现能源供给安全可控、能源生产清洁低碳和能源消费高效环保的目标。我国将持续提高非化石可再生能源在我国一次能源总量中的占比,预计到2035年可再生能源将突破我国一次能源重量

的35%，而可再生能源中主要依托的风能和太阳能属于间歇式能源，需要高比例的储能装置与之搭配使用。从目前看未来，锂离子电池将会在大规模储能方面尤其是促进可再生能源消纳和分布式储能方面起到关键支撑作用；在调节电网频率和调峰方面也将起到重要作用，逐步降低我国对火力发电的依赖；此外，锂离子电池储能技术在用户侧储能可以实现更好的供需平衡调节。预计未来15年将会在规模储能领域孕育出一个100 GWh级的锂离子电池市场。届时借助先进的5G技术、人工智能和大数据以及区块链技术在能源方面的促进作用，我国将初步形成先进的智能电网，电动车将逐步从现有的无序充电到有序充电再到智能充电V2G，从而实现电动车与规模储能高效互动互补的新型能源供给模式(图6)。但是要实现这一美好景象的前提是需要开发出具有足够技术经济性、长寿命、安全性的锂离子电池体系，在动力电池方面考虑到未来实现车网互动的V2G技术，锂离子动力电池在循环寿命上需要继续提高，目前动力电池循环寿命普遍在1000周左右，未来如果将电动汽车作为移动储能装置，循环寿命需要提高到3000次以上，这对于高能量密度锂离子电池而言是一个不小的技术挑战。此外，在大规模静态储能方面，锂离子电池不但需

要满足高安全性的要求，而且需要具备比现有抽水蓄能技术更高性价比。因此如何开发出下一代安全、高能量密度和长寿命的动力电池以及安全、高效、低成本、大规模和长寿命的储能电池将是决定锂离子电池在相关动力电池和储能市场成功与否的关键。

目前商用化的锂离子电池由于采用了可燃的有机物作为液体电解质，其在电池滥用及发生事故导致热失控的情况下存在重大安全隐患，存在着起火爆炸现象。而这一现象又随着系统能量的增加，破坏力显著增加。未来如何开发出本质安全的锂离子电池将是决定锂离子电池发展的另外一个决定性因素，从目前全球范围研发方向看，采用固态电解质替代有机可燃液体电解质是未来锂离子电池发展的一个主流趋势，但如何解决固态替换液态电解质所带来的一系列科学和技术问题，仍需要一段较长时间的努力。

6 总结与展望

诺贝尔奖被认为是人类科学奖的最高桂冠，一项科学发现或技术发明被授予诺贝尔奖常常被视为全社会对该项科学成果对人类社会发展贡献的一次高度认可，从这层意义上讲，锂离子电池获得2019年度诺贝尔化学奖应该是众望所归。但是由于诺贝尔奖的获奖人数被严格限制在3名之内，这也使得很多对锂离子电池发展做出巨大贡献的科学家不能被计入在内，尤其是锂离子电池这种具有极高应用价值的科学技术和产品，其一步步成功离不开很多科学家和工程师所付出的巨大努力和贡献。因此在衷心祝贺上述三位获奖人的同时，也不应该忘记那些在锂离子电池历史上曾做出杰出贡献的其他著名科学家和工程师，例如固体中间相电解质膜(SEI)提出命名者 Emanuel Peled 教授^[12]，摇椅式电池概念、聚合物固态电解质以及磷酸铁锂纳米化—包碳技术的提出者 Michel

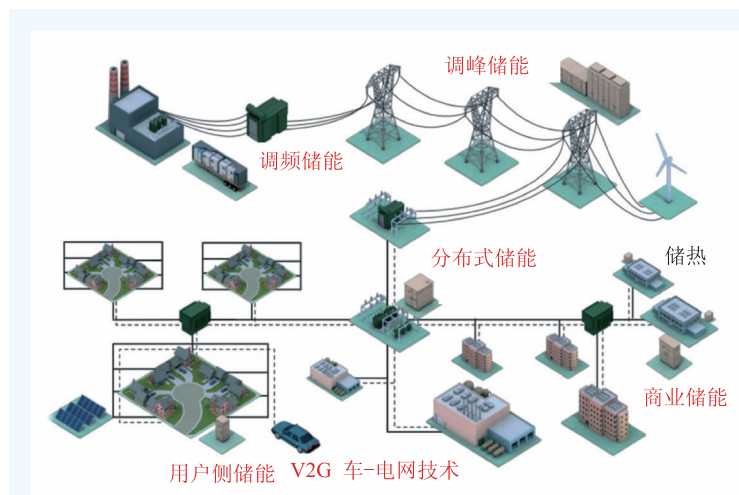


图6 新能源革命背景下未来锂离子电池在储能领域的应用前景(图片素材选自于国际可再生能源署(IRENA)研究报告: Electricity storage and renewables: costs and market to 2030)

Armand 教授^[13], 证明石墨可逆电化学嵌锂的 Rachid Yazami 博士^[9], 阐述碳酸乙烯酯(EC)代替碳酸丙烯酯(PC)作为石墨用电解质机理的 Jeff R. Dahn 教授^[14], 完成首个商用化锂离子电池并且是锂离子电池的命名者索尼公司科学家 Nichi Nagaura 和 Tozawa, 提出凝胶锂离子电池(Bellcore 技术)的法国科学家 J. M. Tarascon 教授, 以及发明其他实用化正极尖晶石型锰酸锂和三元层状正极的美国阿贡国家实验室 M. M. Thackeray 博士^[15]

和负极材料尖晶石型钛酸锂的日本科学家 Tsutomu Ohzuku 教授^[16]等等。2019 年度诺贝尔化学奖是对人类社会变革产生深刻影响的锂离子电池技术过往的一次最高肯定, 更是对未来锂离子电池技术的更高期许。相信未来随着锂离子电池技术不断进步, 锂离子电池会在更多领域得到广泛应用, 它的明天将更加辉煌。

参考文献

- [1] Goodenough J B, Kim Y. Chemistry of Materials, 2010, 22(3):587
- [2] Lewis G N, Keyes F G. Journal of the American Chemical Society, 1913, 35(4):340
- [3] Harris W S. Electrochemical studies in cyclic esters (thesis No. UCRL-8381), Univ. of California, 1958
- [4] Watanabe N, Fukuda M. Primary cell for electric batteries. US Patent: 3, 536, 532, 1970
- [5] Whittingham M S, Gamble F R. Materials Research Bulletin, 1975, 10(5):363
- [6] Whittingham M S. Science, 1976, 192(4244): 1126
- [7] Zhang H, Li C, Eshetu G G *et al.* Angewandte Chemie International Edition, 2020, 59:534
- [8] Mizushima K, Jones P C, Wiseman P J *et al.* Materials Research Bulletin, 1980, 15(6):783
- [9] Yazami R, Touzain P. Journal of Power Sources, 1983, 9(3):365
- [10] Yoshino A. Angewandte Chemie, 2012, 51(24):5798
- [11] Winter M, Barnett B, Xu K. Chemical Reviews, 2018, 118(23): 11433
- [12] Peled E. Journal of The Electrochemical Society, 1979, 126(12): 2047
- [13] Mauger A, Julien C M, Goodenough J B *et al.* Journal of The Electrochemical Society, 2020, 167:070507
- [14] Fong R, von Sacken U, Dahn J R. Journal of The Electrochemical Society, 1990, 137(7):2009
- [15] Thackeray M M, David W I F, Bruce P G *et al.* Materials Research Bulletin, 1983, 18(4):461
- [16] Ohzuku T, Ueda A, Yamamoto N. Journal of The Electrochemical Society, 1995, 142(5):1431

新书推荐

《惊艳一击——数理史上的绝妙证明》, 外语教学与研究出版社 2019 年 9 月出版, 由中国科学院物理研究所曹则贤研究员撰写, 系作者 2016 年出版的《一念非凡——科学巨擘是怎样炼成的》一书的姊妹篇。该书讲述历史上一些绝妙的数学、物理证明, 共涉及数学证明 18 篇、物理证明 12 篇, 包括尺规法作 17 边形、费马数 F_5 不是素数、五次代数方程没有有限根式代数解、黎曼猜想、费马大定理、六方密堆积、准晶是高维晶体的投影、速降线、电磁波的存在、反粒子的存在、引力弯曲光

线等诸多有趣且影响深远的问题的证明。当然, 数理不分家一直是作者宣扬的理念, 在本书各篇中都始终得到了或多或少的体现。本书关注待证明问题的起源以及证明的细节, 特别是努力恢复那些证明完成者在证明完成后拆除了的脚手架, 这有助于广大数学、物理爱好者深化对相关问题的理解。本书的特点是数学物理交融、浅沟深壑交错、注重思想源流、原始文献齐备, 适合高中以上智识水平的各层面数学、物理爱好者参考。

读者和编者

