2019年诺贝尔化学奖得主是对锂离子电池研发卓越贡献者

# 锂电池未来会更精彩

近日,2019年诺贝尔化学奖 颁给了美国德州大学奥斯汀外始 约翰·古迪纳夫、美国纽·约斯 大学宾汉姆分校斯坦利·威威彰 和日本旭化成株式会社吉野彰 人,以表彰他们对锂高等电池是 发的卓越贡献。那么,理电池是 如何研发出来的?未来的发展将 会怎样?

#### 2 没有锂电池 就没有移动智能生活

我们早已生活在一个"可充电的世界",但真正带来电子设备便携化,开启了现代移动生活的则是锂电池。可以说,如果没有锂电池,就没有我们现在的移动智能生活。

锂电池因重量轻、可充电、功能强大且便携,被广泛应用于从手机到笔记本电脑等各个领域。它在全球范围内用于为便携式电子设备供电,我们使用这些便携式电子设备通讯、工作、学习和娱乐。

锂电池还促进了长续航电动汽车的开发以及来自可再生能源(例如太阳能和风能)的能量存储,为实现一个无线(可移动)、无化石燃料的社会打下基石。可以说,锂离子电池作为能源存储器件,彻底地改变了人类的生活。

此次诺贝尔化学奖授予三位锂 电领域的科学家,是对每一位为锂电 池从无到有、从实验室走向商业化做 出贡献的锂电从业者的认可,是对仍 在从事锂电研究和志在继续推动清 洁、便携社会发展的人们的激励。

## 2 石油危机 直接促成了锂电池研发

20世纪70年代,石油危机直接促成了锂电池研发。美国石油巨头埃克森公司判断,石油资源作为典型不可再生资源,将在不久之后面临枯竭,于是组建团队开发下一代替代石化燃料的能源技术。

而锂电池就是人们提出的新型电池之一。当时,供职于埃克森公司的斯坦利·威廷汉提出了一种全新的材料二硫化钛作为正极材料,可以在分子层间储存锂离子。当其与金属锂负极匹配时,电池电压高达2V。

然而,由于金属锂负极活性 高,带来极大安全风险,这种电池 并未获得推广。但科学家们并未放 弃探索,既然问题出在电极材料 上,或许替换电极就能解决问题。

当时在英国牛津大学的无机化 学实验室担任主任的古迪纳夫推 断,采用金属氧化物替代硫化物作 为正极,可以实现更高电压,改善 锂离子电池的性能。

1980年,古迪纳夫用钴酸锂作为电池正极,可将电池的电压提高到4V。钴酸锂的横空出世是锂离子电池领域的极大突破,它至今仍是便携式电池的主力正极材料。



## 2

## 20世纪90年代出现首个商用锂电池

但受制于金属锂负极的不稳定特性,当时锂离子电池的安全性仍是严重的问题。1985年,日本科学家吉野彰采用石油焦替换金属锂作为负极,用钴酸锂作为正极,发明了首个可用于商业的锂离子电池。1991年,日本索尼公司发布了首个商用锂离子电池。

经过30多年的发展,锂离子电池的 能量密度、成本和安全性取得了长足进 步,并深入到我们生活的方方面面。

在目前广泛使用的商用锂电池中, 锂离子在以特殊层状材料作为电池正负 极的"主人"家里,随意地来回"串 门",以完成电池充放电工作。

需要指出的是,虽然锂离子这个嵌入与脱嵌的"串门"过程,并不影响"主人"家里的物质结构,但整个过程仍是化学反应而非物理反应。

# 4

#### 锂电池还有很大发展空间

今年的诺贝尔化学奖授予锂电池领域,是对这个行业巨大的肯定和激励。 锂电池从诞生发展到应用推广,当下仍面临着诸多艰巨的挑战。

从1991年索尼公司商业化生产第一批锂离子电池至今,上述锂离子来回"串门"的"摇椅式电池"成了最有前途和发展最快的市场。但受制于锂离子电池原理的限制,现有体系的锂离子电池能量密度已经从每年7%的增长速率下降到2%,并正在逐渐逼近其理论极限。与

之相反,随着社会进步,人们对便携、清洁生活的需求更加强烈。

采用更少质量储存更多电量的电极材料,有望构筑能量密度更高的锂离子电池。金属锂的比容量高达 3860mAh/g,是构筑高比能电池的终极材料。但直接把金属锂作为电池负极材料使用的话,始终逃不开一个"跗骨之疽"——枝晶。面对这个造成锂电池安全隐患的"大敌",世界各国的科学家正在进行不懈努力。

# 5

## 应对锂电池安全的大敌"枝晶"

我们都知道,电池分为正极、负极和电解质,通过氧化还原反应来产生电流,放电时离子从负极流向正极,充电时从正极流向负极。对锂电池来说,放电时锂会被氧化成离子进入电解质最终抵达正极;重新充电时,这些锂离子会再沉积到锂金属负极的表面。

但是这种沉积往往不均匀,随着锂电池的频繁使用,锂金属表面会长出针状或树枝状的锂枝晶。枝晶生长得过长就会折断,不再参与反应,给电池体系带来不可逆的容量损失;最危险的是,长大的枝晶会刺破电池正负极之间的隔膜,造成短路,埋下电池过热自燃或爆炸的安全隐患。

锂电领域里,如何做到"鱼与熊掌

兼得"?如何通过提出新原理、新体系、新方法,实现能量密度更高、更安全、充电更快的储能过程?这些都是锂电领域未来面临的挑战。

在这样的形势下,涌现出了锂硫电池、锂空电池、钠离子电池等许多新体系电池。新材料的不断产生,也给这些新体系的发展带来了新机遇。



#### ■延伸阅读

## 我国锂电研究者 正在开展大量原创工作

中美日韩德英等国都制定了各自的电池发展战略,以期推动电池原理的创新以及核心技术的开发,支撑当代社会的可持续发展。我国锂电研究者们在国家和社会的支持下,围绕高效能量存储这个不变的"初心",持续开展科学研究。

目前锂电池领域主流研究方向仍聚焦在寻找更安全高效的负极材料。由笔者带领的清华大学研究团队从2013年开始,在金属锂负极形核和无枝晶生长领域开展了原创性的科学研究。

研究发现,在金属锂负极中添加具有亲锂性的掺氮碳骨架,让电池中游离的锂离子在充电初始,就像小蝌蚪找妈妈一样,优先奔向青蛙妈妈——掺氮位点,在电池中形成均匀分布的金属锂"小团体";在充电过程中,"小蝌蚪和青蛙妈妈"的"小团体"继续"抱团"。这种均匀沉积的行为可以避开以往形核少而产生的金属锂枝晶生长。

基于上述成果的论文 2017 年被化学领域顶级期刊《德国应用化学》选为封面,今年还入选了由北京市科学技术协会主办的"北京地区广受关注学术论文"评选活动。研究团队在上述能源化学机理的基础上,进一步设计了碳锂复合负极。的基础上,进一步设计了碳程复合负极。的技点,还表现出了优异的电化学性能,有效提升了金属锂负极的利用效率和安全的实用化探索思路和更广阔的应用前景。

除了锂电池之外,采用钠、钾、铝、锌等离子并研发其能源化学新原理,也有望提出具有独特性质的新型储能器件。除电化学储能之外,采用其他能源存储和转化方式以及新型能源载体,有望构筑具有颠覆性的储能技术,满足未来社会对于储能设备的新需求。

下一代解决能源存储与转化技术的突 破,已经在路上。

(作者系清华大学化学工程系教授、 "北京地区广受关注学术论文系列报告 会"化学学科报告人)

#### ■相关链接

## 锂资源分布

目前,全球范围内能够被开发利用的 锂矿床有两种,分别是盐湖卤水锂矿床和 伟晶岩锂矿床。

全球锂資源总量丰富,分布集中,主要分布在南美洲、澳大利亚和中国。据USGS数据,2017年全球锂资源储量约为1350万吨(金属锂),静态储采比超过370年,主要集中在智利(750万吨,占比48%)、中国(350万吨,21%)澳大利亚(270万吨,占比17%)、阿根廷(200万吨,占比13%),其他锂资源较丰富的国家包括美国、巴西、葡萄牙、津巴布韦。

# 我国锂资源的特点

1.锂矿床分布十分集中,盐湖卤水型 锂矿床主要分布在青藏高原和湖北;四川、江西、湖南、新疆四省的矿石锂资源 占到全国矿石锂资源的98.8%。

2.锂资源大多数以共伴生形式产出, 开采利用条件差,必须提高综合利用水平,才能实现资源利用最大化。

3. 我国锂资源品位低、储量大。

据《北京日报》等