高能量密度动力电池材料电化学

沈炎宾¹, 陈立桅^{1,2*}

1. 中国科学院苏州纳米技术与纳米仿生研究所, 国际实验室, 苏州 215123;

2. 上海交通大学物质科学原位中心, 化学化工学院, 上海 200240

* 联系人, E-mail: lwchen2008@sinano.ac.cn

汽车产业是国民经济的重要支柱产业. 我国的汽车市场销量在过去十几年中高速增长, 年销量连续 8 年世界第一, 仅 2018 年我国汽车销售就高达 2808.06 万辆(不含重型车辆), 占全球(9560 万辆)年销量的 29.37%. 但是, 我国汽车保有量水平离发达国家还有较大距离(2016 年我国汽车千人保有量 140 辆, 美国 797 辆, 日本 591 辆, 韩国 376 辆), 因此我国汽车消费市场未来还有很大的增长空间(中国汽车流通协会, 2018 年汽车消费报告, <http://www.199it.com/archives/818590.html>). 然而, 随着汽车保有量的增加, 由此而引起的能源与环境问题显得日益严重. 因此, 交通电动化成为未来发展的必然方向.

动力电池作为电动汽车的核心部件, 其能量密度决定了电动汽车的一次充电续航里程. 目前, 商用车用动力电池的单体电芯能量密度约为 260 Wh/kg, 对应电动车续航里程约 300 km, 远低于燃油车 700 km 以上的续航里程. 而且, 动力电池充电的时间通常要 1 h 以上, 充电站的分布也还不够密集, 电动车充电比不上燃油车加油的便捷. 因此, 电动车司机可能会遇到电池能量即将耗尽但却还未到达下一个充电站的情况, 从而产生“里程焦虑”, 这个问题严重影响了电动汽车的普及. 因此, 想要推广电动汽车就需要努力提高动力电池的能量密度, 提升续航里程. 《中国制造 2025》制定了动力电池发展路线图, 要求我国动力电池单体电芯能量密度 2020 年达到 300 Wh/kg, 2025 年达到 400 Wh/kg, 2030 年达到 500 Wh/kg(《中国制造 2025》, <http://www.gov.cn/zhuanti/2016/MadeinChina2025-plan/index.htm>). 然而, 这些目标远远超出了传统锂离子电池的理论极限(约 300 Wh/kg, 以石墨类碳材料为负极材料, 过渡金属锂氧化物为正极材料计算). 那么, 动力电池的能量密度该如何提升? 能量密度又是由什么决定的? 提升能量密度我们需要研究什么样的材料电化学, 需要突破哪些瓶颈技术呢?

1 电池能量密度提升的特点——台阶式

储能电池是能够实现化学能和电能相互转化的装置, 其能量密度是指单位电池质量或体积所能储存和释放的能量. 不同于集成电路容量的增长模式(遵循摩尔定律, 每隔 18 个月存储容量就增加 1 倍), 储能电池的能量密度提

陈立桅 中国科学院苏州纳米技术与纳米仿生研究所研究员. 1993 年获得中国科学技术大学学士学位; 1996 年获得北京大学硕士学位; 2001 年获得哈佛大学博士学位. 2008 年入选中国科学院“百人计划”; 2016 年获国家杰出青年科学基金资助; 2018 年入选“万人计划”创新领军人才. 研究方向为能源纳

米技术, 主要包括扫描探针技术的原创性研发和能源材料的研究, 特别是实际体系中的表、界面功能化成像, 锂电池正负极材料的研发以及机理研究.

升是台阶式的(图 1)^[1]. 由于储能电池是利用材料的氧化还原反应来储能和释放能量, 因此其能量密度的理论极限由发生氧化还原反应的活性材料决定, 取决于反应过程中单位活性材料能够提供的电子数量以及材料的氧化还原电压. 当电池的材料体系确定时, 电池的理论能量密度就已确定. 只有当出现新的材料体系时, 才可能实现电池能量密度的飞跃. 比如从铅酸电池到锂离子电池, 由于锂的质

图 1 二次电池能量密度的发展历史^[1]

Figure 1 History of development of secondary batteries in view of energy density^[1]

量密度远低于铅,且还原电势极低,因此锂电池的能量密度高于铅酸电池数倍,实现了台阶式的提升。

当然,由于电池需要通过使用辅助材料把电极材料的氧化反应和还原反应分隔开,使反应产生的电子能够有序定向迁移形成电流从而加以利用。因此,电池里面携带了很多非活性辅助材料,如隔膜、电解液、电极集流体、电极黏结剂和导电添加剂、电芯包装材料等,所以电池的实际能量密度通常比理论能量密度低很多。对同一个材料体系,通过电池设计和工艺改进提高活性物质的含量,也可以提高电池的实际能量密度,使其向理论能量密度靠近。不过,一般这种能量增长速度是比较慢的(每年3%~5%),比如铅酸电池,距离法国人普兰特 1859 年发明铅酸蓄电池已经有 150 年的今天,其能量密度才从最初的 25 Wh/kg 发展到现在的 50 Wh/kg。

锂金属具有最低的还原电位(-3.040 V vs. 标准氢电极),用金属锂做成的电池电压是其他电池(铅酸、镍氢、镍铬等)的几倍,而且锂原子虽然只有 3 个电子,但就有 1 个参与反应,电子转移比是 33%,具有很高的理论比容量(3860 mAh/g)^[2]。因此,自 20 世纪 50 年代研究者提出把金属锂用做储能电池材料后,锂金属电池的研究就受到了重视。20 世纪 70 年代,研究者以锂金属为负极, TiS₂ 为正极构建了第一款可充电金属锂电池^[3]。不过,锂金属具有极高的反应活性且易生长枝晶引发安全问题,因此锂金属二次电池的商业化推广没有成功。现代的锂离子电池是在锂金属电池的基础上发展起来的。二者的主要区别是锂离子电池正负极材料都采用可以使锂离子嵌入和脱出的骨架型材料,而锂电池使用锂金属作为负极。1991 年, Sony 报道了基于嵌入式材料体系(正极: 钴酸锂; 负极: 碳)的锂离子电池,标志着现代锂离子电池时期的开始^[4]。由于市场和资本的大力推动,1991 年至今,通过不断地改善电池的设计和生产工艺,提高电池中的活性物质含量,基于钴酸锂/碳负极体系的电池的能量密度已经由最初的 90 Wh/kg 提升到目前的 260 Wh/kg。由于锂离子电池具有能量密度高、循环寿命长、环境污染小、生产工艺成熟等特点,市场上的车用动力电池几乎都是锂离子电池。但是,目前锂离子电池的实际能量密度/理论能量密度值已经高于其他所有电池^[1,5],靠优化设计和工艺进一步提升其能量密度已经很难。因此,想要大幅提升动力电池的能量密度,实现电动汽车“无里程焦虑”的目标,需要寻找更高能量密度电池材料体系,并突破其技术瓶颈。那么,除了传统的钴酸锂/碳负极体系,嵌入式锂离子电池还有哪些更高能量密度的材料体系? 它们又存在什么需要克服的技术瓶颈? 基于其他工作原理的高能量密度材料体系又有哪些选择呢?

2 锂离子动力电池的材料体系

如今锂(离子)电池已经发展出较为丰富的材料体系。

根据电极材料与锂反应的不同机理,电极材料主要可分为嵌入式材料和合金化/转化型材料。嵌入式材料提供一个可以让锂离子可逆脱嵌的宿主网络结构,通常反应前后体积变化小。合金化/转化反应型材料与锂离子反应生成新的结构,通常产物的晶体结构和体积都与初始物差别很大。1859 年发明的铅酸二次电池,以及锂离子电池出现之前的镍铬电池、镍氢电池的工作机理都是基于转化反应。1972 年出现的锂金属电池也是基于转化反应。嵌入式材料体系的出现是锂离子电池的一个重大创新,极大地提高了锂离子电池的可逆性和安全性,直接促进了锂离子电池的商业化。

基于嵌入式材料的锂离子电池也被称为“摇椅式电池”,即在充放电过程中,锂离子穿梭于正负极之间,在正负极材料上循环脱出和嵌入,不在电极上电沉积成锂金属。该概念是由 Armand 在 20 世纪 70 年代提出的^[6],目的是为了克服锂金属电池负极反应可逆性差、循环库伦效率低和枝晶生长的问题。嵌入式锂离子材料可看作是用额外的材料给锂离子搭建一个有锂离子传输通道的晶格骨架,把锂原子逐个分别放置于晶格中,使其可以可逆地从晶格中脱嵌。这种骨架结构虽然引入了很多非活性的元素,大大降低了材料的能量密度,但是避免了锂金属的高反应活性带来的副反应,极大地提高了充放电反应的可逆性,也防止了电沉积产生锂枝晶引起电池短路发热的问题,使得锂离子电池具有良好的循环性能和稳定性。

目前的锂离子电池正极材料都是嵌入型材料,按结构主要可以分为三类: 应用最广的是具有六方层状结构的锂金属氧化物 LiMO₂(M=Ni, Co, Mn 等), 主要代表材料是钴酸锂(LiCoO₂, 简称 LCO)^[7]和掺杂态的镍酸锂(LiNi_xM_{1-x}O₂, 其中 M 为过渡金属元素的组合), 以及富锂锰基材料(xLi₂MnO₃·(1-x)LiMn_yM_{1-y}O₂, 简称 LR-NCM^[8], 其中 0<x<1, M 为过渡族金属或多种过渡金属元素组合)等。第二类正极材料具有 Fd3m 空间群的尖晶石结构, 典型代表是 4 V 级锰酸锂(LiMn₂O₄, 简称 LMO)^[9], 以及 5 V 级镍锰酸锂(LiNi_{1.5}Mn_{0.5}O₄, 简称 LNMO)^[10]。尖晶石锰酸锂理论容量较低为 148 mAh/g, 因具有三维锂离子扩散通道, 在日本是比较受欢迎的动力电池材料。该类材料的主要问题是循环性能较差, 一般认为 Mn³⁺会发生歧化反应溶解到电解液中, 引起电极材料与界面的衰变, 导致循环性能变差。第三类是聚阴离子结构的化合物, 典型代表是具有橄榄石结构的磷酸铁锂(LiFePO₄, 简称 LFP)、磷酸锰铁锂(LiFe_xMn_{1-x}PO₄)、磷酸钴锂(LiCoPO₄, 简称 LCP)等^[11,12]。这类材料一般结构稳定、循环性能、安全性能都比较好, 不过容量略低。磷酸铁锂的理论克容量是 170 mAh/g, 同时工作电压只有 3.4 V, 而且导电性差, 需要做成纳米颗粒造成低压实密度, 因此制备成电池其能量密度较小。

层状材料中, 钴酸锂是历史最悠久, 使用最广泛的。当全部的钴从+3 价变成+4 价, 对应着全部的锂脱出, 其理论比容量为 270 mAh/g。不过, 由于锂离子也是层状材料

骨架结构的主要支柱元素,通常情况下,钴酸锂中最多有50%的锂可以可逆脱嵌,对应 145 mAh/g 的容量.但是钴酸锂压实密度大,可达 4.7 g/cm^3 ,且循环性能好,因此其体积能量密度极高,即使钴的价格一直攀升,钴酸锂至今仍然是3C电池的主要正极材料.但是钴资源储量少,价格昂贵,不可能在车用动力电池市场大规模应用.

目前掺杂态的镍酸锂($\text{LiNi}_x\text{M}_{1-x}\text{O}_2$, 其中 M 为过渡金属元素的组合)材料较常见的掺杂元素有 Co, Mn, Al, Mg 等.其中,同时掺杂 Co/Mn 或 Co/Al 形成的三元镍钴锰酸锂($\text{LiNi}_x\text{Co}_y\text{Mn}_{1-x-y}\text{O}_2$, 简称 NCM)和三元镍钴铝酸锂($\text{LiNi}_x\text{Co}_y\text{Al}_{1-x-y}\text{O}_2$, 简称 NCA)是发展的比较成熟的材料^[14].层状三元材料综合了多种金属元素的优点和协同效应,具有放电比容量高、循环性能好、价格比钴酸锂低的优点,是目前最具发展前景的正极材料.根据镍钴锰的比例不同,层状 NCM 三元材料又可分为 111, 442, 523, 622, 811 等不同系列,其中 NCM111 和 NCM523 是目前市场份额最大的三元材料.为了更高的容量和更低的价格,未来三元材料会向高镍化和去钴化方向发展.在富锂锰基材料中,由于氧也参与变价贡献电子,使得该材料锂的脱出量大大提高,容量远高于常规层状材料.但是,富锂锰基材料结构复杂,且存在首次效率低、循环过程电压衰减等问题,离真正的大规模应用还有较长的路.高镍三元材料和富锂锰基材料的主要技术瓶颈将在下一部分详细讨论.

现有的实用锂离子电池嵌入型负极材料主要有石墨和钛酸锂($\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$, 简称 LTO)^[14].石墨的理论克容量为 372 mAh/g,氧化还原反应电位接近金属锂^[15],有良好的电化学性能,且储量丰富,价格便宜,是最早被大规模商业化的锂离子电池负极材料;其主要问题是低温嵌锂速度慢,容易出现表面析出锂金属的问题.目前石墨的比容量已经高于任何一个实用的锂离子正极材料,因此,在没有高比容量(>400 mAh/g)正极材料商业化之前,石墨将继续是锂离子电池最主要的负极材料.LTO 材料的主要优点是锂离子脱嵌过程体积零应变,因此循环稳定性极好;主要缺点是容量低,且嵌锂电压平台高(1.5 V vs. Li/Li^+),因此能量密度较低,一般不作为高能量密度电池的选择.

基于转化反应的锂电池材料体系大部分具有比嵌入式材料更高的能量密度,比如硫和氧气正极材料,以及硅和锂金属负极材料,都是下一代高能量密度电池的可能选择,但这些材料普遍存在正极导电性差、反应活性低、负极界面不稳定、反应前后体积变化大等问题,还有很多问题需要研究,也将在下一部分中讨论.

图2是以方形软包电池为例估算的不同正负极材料组合成电池的能量密度.结果表明,通过组合已经存在的正极和负极材料,可以获得能量密度 200~1000 Wh/kg 的锂(离子)电池体系,有望达成我国不同阶段的动力电池发展目标^[16].不过,这些高能量密度的材料体系发展还不够成熟,目前还无法大规模应用到电动汽车动力电池上.其中,

图2 (网络版彩色)不同电池材料体系的能量密度估算,以方形软包电池为例^[16]

Figure 2 (Color online) Gravimetric energy densities of prismatic pouch-cell with different cathode and anode materials^[16]

高镍三元材料和硅负极材料虽然已经实现产业化应用,但都还需要攻克技术瓶颈后才能大规模推广.富锂锰基材料的研究近几年有较大进展,已经开始实现商业化生产,但是其电化学性能还需要进一步改善.硫和氧气正极,以及金属锂负极都还存在具有挑战性的技术瓶颈,离实用化应用还有较长的距离.所以,这些材料体系是动力电池领域未来(短期或中长期)需要研究的主要对象.

3 未来材料与待研究的电化学

从材料的角度提高动力电池的能量密度需要使用具有更高比容量或氧化还原反应电势(负极电势更负,正极电势更正)的电极材料.目前正极材料的克容量低于负极,结构可设计性强,提高反应电势的空间也比较大,因此未来发展高能量密度正极可同时从提高容量和提高电压两方面着手.负极方面,锂负极的氧化还原反应电位已经是所有元素中最低的,大部分负极材料的嵌锂电位也都较低,负极电位的可调控空间较小,因此负极方面需要解决的主要问题是高容量的问题.

从目前发展的态势来看,短期和中期内比较有应用前景的高能量密度正极材料主要是高镍三元材料和富锂锰基材料,以及具有高反应电势的5 V尖晶石镍锰酸锂材料和5 V磷酸盐材料系列.而中长期目标将是具有极高容量的硫正极和氧气正极.

3.1 高镍三元层状正极材料

通常在 LiMO_2 (M=Ni, Co, Mn 等)材料中,过渡金属的价态是+3价,充电过程锂离子从正极脱出时,过渡金属失去电子转变为+4价,维持材料的电中性^[17].但是在 NCM 材

料中,为了达到系统能量最低,镍离子和锰离子的价电子在氧八面体晶体场中会进行重新分配.当材料中镍离子和锰离子比例相同时,会形成稳定的高自旋态 $\text{Mn}^{4+}(\text{t}_{2\text{g}}^3 \text{e}_{\text{g}}^0)$ 和镍离子 $\text{Ni}^{2+}(\text{t}_{2\text{g}}^6 \text{e}_{\text{g}}^2)$,钴离子则保持最稳定的低自旋态 $\text{Co}^{3+}(\text{t}_{2\text{g}}^6 \text{e}_{\text{g}}^0)$.当材料中的镍离子比锰离子多时,多出来的镍离子会形成 $\text{Ni}^{3+}(\text{t}_{2\text{g}}^6 \text{e}_{\text{g}}^1)$,体系中 $\text{Ni}^{2+}/\text{Ni}^{3+}$ 共存.因此,除了钴离子,三元材料中镍和锰离子的电子排布与 LiNiO_2 和 LiMnO_2 中的不一样,这样的改变使得 NCM 材料体系能量最低,结构最稳定.根据镍、钴、锰离子的 3d 轨道电子能级排布顺序,NCM 材料在充电过程中,先发生 Ni^{2+} 转化成 Ni^{3+} ,然后是 Ni^{3+} 转化成 Ni^{4+} ,在更高的电压下可能发生 Co^{3+} 到 Co^{4+} 的转化,而锰离子在整个过程中始终保持 Mn^{4+} 不变,起到稳定晶格结构的作用.由于镍是 NCM 材料的主要氧化还原反应元素,提高镍含量可以有效提高 NCM 的比容量,一般 NCM 中的 Ni 摩尔分数 ≥ 0.6 ,便可称为高镍 NCM 材料^[17-19].例如,在 1 mol NCM811 中含有 0.8 mol 镍,0.1 mol 钴和 0.1 mol 锰.其中 0.8 mol 镍离子中含有 0.1 mol Ni^{2+} 和 0.7 mol Ni^{3+} ,因此通过镍离子的变价可实现高达 90% 的锂脱嵌深度和 248 mAh/g 的比容量. LiNiO_2 掺杂 Co/Al 形成的 NCA($\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Mn}_{0.05}\text{O}_2$) 材料也是一个成功的材料.NCA 和 NMC811 容量相当,循环过程中过渡金属溶出和结构不可逆相变的程度更轻些,但颗粒开裂的情况会更严重.

虽然高镍 NMC 材料具有高比容量和低成本的特点,但其大量应用还需克服以下几个技术瓶颈:(1) 高镍 NCM 材料中 $\text{Li}^+/\text{Ni}^{2+}$ 阳离子混排严重,造成电化学性能变差.由于 Ni^{2+} (0.069 nm) 和 Li^+ (0.076 nm) 半径相近,二者很容易发生互占位造成阳离子混排,而体系中镍含量提高,就会带来更多的锂镍混排.阳离子混排造成的后果包括:首先,进入过渡金属层的 Li^+ 难以脱嵌,会降低材料的容量;其次, Li 层中的 Ni^{2+} 在充电时会被氧化成离子半径小的 Ni^{3+} 或 Ni^{4+} ,造成部分位置层间距变小,使得 Li^+ 的离子嵌入困难,带来循环容量的衰减.一般通过优化制备过程中的反应条件来降低 $\text{Li}^+/\text{Ni}^{2+}$ 混排比例.(2) 充放电过程材料体积变化大,造成晶粒在循环过程中开裂.由于 Ni^{2+} (0.069 nm), Ni^{3+} (0.056 nm) 和 Ni^{4+} (0.048 nm) 的离子半径差别达 30% 以上,因此,高镍材料在充放电过程中除了锂层层间距会发生变化,过渡金属层层间距也会随着镍离子价态的变化而变化.因此,充放电过程中,材料经历较大的应力变化,多次循环后容易出现破裂,从而加剧界面的反应,也可能造成活性材料失去电接触而失去电化学活性.晶粒开裂的问题通常通过材料的设计,比如材料掺杂、颗粒纳米化来改善.(3) 界面不稳定导致材料极化增大,循环衰减及热稳定性差.由于 Ni^{3+} 的价电子能级和 O^{2-} 的 2p 价电子能级有重叠,充电时,在 Ni^{3+} 失去电子转化成 Ni^{4+} 过程中, O^{2-} 往往也会失去电子,并从材料表层逃离到电解液中,导致表层的层状结构向尖晶石和惰性岩盐结构转变,阻碍锂离子的传输.

而且在高荷电状态下,材料表层大量强氧化性 Ni^{4+} 离子会和电解液发生反应放出热量和气体,降低电池的热稳定性.同时,反应还会消耗电解液和活性锂造成容量快速衰减,电解液的氧化产物沉积在材料表面形成沉积层也会增大电池的极化.界面不稳定问题通常通过表面包覆来改善.(4) 高镍 NCM 材料表面残碱(Li_2CO_3 和 LiOH 等杂质成分)含量高,使得其环境稳定性、加工性能以及电化学性能变差.高镍材料中更高的锂/镍混排使得材料烧结过程中有更多的锂剩余,且高镍材料中更多的 Ni^{3+} 会加剧催化 Li^+ 与空气中的 CO_2 , H_2O 反应,生成 Li_2CO_3 和 LiOH ,因此其表面残碱浓度高.表面残碱会使材料容易和空气中的水反应,降低环境稳定性,增加生产环境控制成本.表面残碱还会在电池正极浆料过程中和 PVDF 黏结剂反应,导致浆料不稳定,涂布困难,降低材料的加工性能.此外,表面残碱会和电解液反应产生沉积物和气体,增加电池阻抗的同时造成电池内压增加.在制备过程中,优化反应条件、降低 $\text{Li}^+/\text{Ni}^{2+}$ 混排比例、材料合成后进行水洗、材料表面保护都是提高镍 NCM 材料环境稳定性的方法.

由于 Co 的资源储量限制,未来层状三元材料也会向无钴化发展.Dahn 课题组^[22]近期研究比较了少量 Al, Mg, Mn 和 Co 元素掺杂 LiNiO_2 后的材料性能.结果表明:(1) 少量 Al, Mg 和 Mn 的掺杂可以有效抑制 LiNiO_2 在高电压下的结构相变,而 Co 掺杂没有起到正面作用.由于 Mn 的掺杂会带来更多的 $\text{Li}^+/\text{Ni}^{2+}$ 混排,因此 Al 和 Mg 的掺杂对结构稳定性最好;(2) Al 和 Mg 的掺杂还可大幅提高 LiNiO_2 材料的热稳定性,而 Mn 的效果一般,Co 没有任何效果;(3) Co 掺杂唯一的好处就是不会降低 LiNiO_2 材料的容量,而其他三个元素都会降低材料容量(Al 和 Mg 掺杂是因为减少了 Ni^{2+} 含量, Mn 掺杂是因为引起 $\text{Li}^+/\text{Ni}^{2+}$ 混排造成容量降低).根据这些结果,他们提出无钴高镍三元材料将会是未来一个可行的研究方向.综上,高镍层状材料的掺杂元素种类也还有进一步优化的空间.

3.2 富锂锰基正极材料

一般认为,LR-NCM 富锂锰基材料是具有单斜晶系 $C2/m$ 空间群的 Li_2MnO_3 和具有六方晶系 $R3m$ 空间群的 LiMO_2 组成的固溶体,其中 LiMO_2 电化学活性类似常规的层状 LiCoO_2 ,而通常 Li_2MnO_3 是不具备电化学活性的^[8].到目前为止,富锂锰基材料的结构还有争议. LiMO_2 层状材料的理论容量 < 285 mAh/g,但是富锂锰基材料的实际容量却超出了 300 mAh/g,对应的锂离子脱出量超出了 LiMO_2 层状组分中过渡金属元素的变价能力,一般认为材料中的氧也失去电子,参与了电荷补偿,贡献了容量.

由于容量高、成本低的优点,富锂锰基材料近年来备受关注.但是,富锂锰基材料的实际应用还有很多技术瓶颈需要克服,包括首次库伦效率低、循环过程中电压衰减快以及倍率性能差等缺点.经过科研工作者十多年的努力,

富锂锰基材料性能已经有了较大的提升,包括材料制备参数优化、材料组成和结构优化、表面包覆处理等。近期,北京大学夏定国课题组^[21]通过构筑一种具有 Li_2MnO_3 单层超结构的 O2 型 LiMO_2 富锂材料 $\text{Li}_{1.25}\text{Co}_{0.25}\text{Mn}_{0.50}\text{O}_2$, 得到了高达 400 mAh/g 的容量,平均电压为 3.4 V, 折算能量密度高达 1360 Wh/kg。同时,由于 O2 型单层 Li_2MnO_3 超结构色剂抑制了材料的结构相变,阻止了晶格氧的不可逆脱出,因此该材料还具有较高的首次效率和稳定的电压平台,使富锂锰基材料离实际应用又推进了一大步。目前国内已经有几家企业宣称可以量产富锂锰基材料,但其性能还需要等待市场的最终检验。

3.3 高电压正极

目前,锂离子电池正在使用的正极材料的反应电势基本都是处在 4 V(vs. Li/Li^+) 级别,也有 5 V 级别的高电压正极材料存在^[22]。但是,由于目前的非水有机电解液电化学稳定窗口通常低于 4.5 V, 5 V 正极材料的使用会带来有机电解液剧烈的氧化分解,因此,高电压材料的研究进展缓慢。5 V 正极材料主要有尖晶石结构的镍锰酸锂 ($\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$) 和橄榄石型结构材料系列 LiMPO_4 (M 是过渡金属元素)。镍锰酸锂材料的工作电压平台高达 4.7 V, 可逆容量达到 146 mAh/g, 相比于层状正极材料约 3.7 V 的工作电压,具有很大的优势,而且具有较稳定的循环性能。此外,尖晶石 LiMn_2O_4 中掺杂 V, Cr, Cu 和 Co 等过渡金属阳离子,也可以在 5 V 左右产生放电平台。对于橄榄石型结构材料系列 LiMPO_4 , 根据过渡金属电子结构的不同, LiMPO_4 材料的开路电压有很大差别,比如, LiFePO_4 的开路电压为 3.4 V, LiMnPO_4 为 4.1 V, LiCoPO_4 为 4.8 V, LiNiPO_4 为 5.1 V^[12]。

不过,这些高电压材料在目前的电解液体系里都存在界面不稳定、金属离子溶出和电解液的氧化分解的问题,因此,研究高电压正极材料的主要技术瓶颈是电解质材料耐氧化电位不够高。开发耐氧化的电解液和添加剂是使用高电压正极提高电池能量密度的关键。同时,如果有了高电压电解液,层状正极材料的容量和电压提升空间也是比较大的,比如 NCM622 材料在充电电压 4.3 V 时,容量约 175 mAh/g; 如果将充电电压提高到 4.5 和 4.7 V, 其容量可以达到 201 和 218 mAh/g。

3.4 基于转化反应的高容量正极材料

锂离子嵌入式正极材料的能量密度受限于晶格骨架结构,锂离子的脱出数量也受限于金属的变价能力,因此容量较低。未来超越嵌入反应锂离子电池正极材料体系将会是基于转化反应的材料体系,例如锂-硫、锂-氧电池中的硫和氧气正极。这部分内容将在后面详细讨论。

3.5 高容量硅负极材料

硅是目前理论容量最大的锂电池负极材料,锂在硅中

形成 $\text{Li}_{4.4}\text{Si}$ 合金时,比容量高达 4200 mAh/g, 远远高于石墨的理论容量(372 mAh/g), 且硅具有低嵌锂电位(0.4 V vs. Li/Li^+) 和低成本的优势^[23], 是最重要的锂合金材料。硅负极的主要技术瓶颈包括: (1) 充放电过程存在严重的体积变化(320%), 导致材料粉化, 和黏结剂失去接触, 从集流体上脱落失去电化学活性; (2) 表面持续与电解液反应造成容量的不可逆衰减; (3) 电子导电性差, 导致电池倍率性能差。目前, 研发人员主要通过硅的纳米化, 硅/多孔碳复合以及做成硅氧材料来抑制体积膨胀和改善硅材料的电学稳定性。硅的纳米化可以减弱体积变化带来的影响, 缩短锂离子的扩散路径, 提高材料的电学性能, 但是也会极大地降低材料的能量密度, 同时增加材料和电解液的反应导致更低的循环库伦效率。而硅/碳复合可以利用碳的良好电子导电性和柔韧性提高材料的导电性并缓冲体积膨胀。硅的氧化物(SiO_x) 在电池充电时, 与锂离子反应生成硅化锂和部分可逆的硅酸盐, 以及不可逆的氧化锂, 不可逆生成物部分可以缓冲材料体积变化及保护硅颗粒, 因此该材料具有较好的比容量(理论容量约 2000 mAh/g) 和循环性能, 且电压平台低, 成本低廉。虽然其首次库伦效率低, 但仍具有良好的应用前景。目前硅氧材料和硅/碳复合材料都已经被大批量应用在高能量密度电池的负极上(通常和石墨混用, 硅材料占比 1wt%~5wt%(重量百分比))。在石墨中加入约 5wt% 的硅/碳复合材料或硅氧材料, 可以把负极活性材料的克容量提高到 500 mAh/g, 对电池能量密度的提升有重要贡献。要进一步提高负极的容量就需要提高硅材料的用量, 硅带来的问题也会更加突出。

然而, 不管是纳米化硅、硅/碳、还是硅氧, 目前都没有彻底解决硅材料的体积膨胀和持续界面反应的问题。体积膨胀带来的容量衰减问题需要通过硅及复合材料结构和黏结剂的进一步优化设计来改善。具有高黏结强度和柔韧性的黏结剂可以有效缓冲硅材料的体积变化, 维持原有的电子网络, 同时防止活性材料从集流体上脱落, 对硅负极材料的容量稳定性起到重要作用。另外, 界面反应在循环的首圈就会消耗很多来自正极的活性锂, 造成库伦效率低, 这对电池的能量密度提升带来很大的问题。硅材料的界面反应问题一般通过在电解液中加入成膜添加剂来形成稳定的固态电解质中间相(solid electrolyte interphase, SEI), 以抑制电解液的进一步分解, 但由于硅材料体积膨胀大, 充放电过程中 SEI 很容易破裂, 引发电解液进一步分解。未来进一步提高硅材料的用量, 会造成负极首次库伦效率远低于正极的问题, 尤其是硅氧材料由于氧的引入生成了不可逆的硅酸盐, 加剧了锂离子的不可逆消耗, 首次库伦效率更低, 因此需要引进补锂技术, 以弥补首次界面反应消耗的来自正极的锂离子, 提高正极的利用率和电池的能量密度。

目前补锂技术还正在发展中, 补锂方式和补锂材料多种多样, 比如正极补锂、负极补锂、第三电极补锂, 但是

尚没有足够成熟和实用的技术出现. 由于补锂需要用到金属锂, 因此补锂过程最重要的是安全, 而且补锂工艺最好不会大幅增加电池制作的工艺复杂程度和制作成本, 比如可以匀浆时将补锂材料作为添加剂加入. 此外, 需要优化补锂过程短时间内形成的 SEI 膜的性能(可通过使用电解液成膜添加剂, 优化成膜条件等), 使其离子输运阻抗及组分均匀性和小电流化生成的膜相当. 以上三点都满足的条件下, 补锂技术就可以有效提高硅负极材料的首次库伦效率和界面稳定性, 从而提高电池的能量密度.

3.6 金属锂负极材料

金属锂比容量高达 3860 mAh/g, 又有极低的工作电位(-3.040 V vs. SHE), 作为负极材料不仅能够实现负极能量密度的最大化, 还可以和无锂正极搭配^[2], 制备高能量密度的锂-硫电池以及锂-氧气电池, 因此被誉为是一种“终极负极材料”, 是发展下一代高能量密度电池的关键材料. 早在 20 世纪 70 年代, 研究者就对金属锂负极做了很多研究, 并成功地把金属锂一次电池商业化. 由于金属锂二次电池安全事故频发, 至今金属锂二次电池的商业化仍未成功. 多年来的研究发现, 锂金属作为二次电池的负极材料主要存在几大问题(图 3): (1) 金属锂极易与电解液发生反应生成 SEI, 消耗电解液和金属锂, 造成库伦效率低, 循环寿命短; (2) 电化学沉积的金属锂密度低, 使得金属锂电极体积膨胀大造成 SEI 破裂, 导致新鲜金属锂不断被暴露, 并与电解液反应, 加剧库伦效率的降低; (3) 锂电化学沉积不均匀, 容易产生锂枝晶造成“死锂”堆积, 降低材料的循环效率, 同时锂枝晶也会导致电池发生内部短路引发热失控, 以及增大材料的比表面积, 带来安全隐患; (4) 金属锂与空气中的水、氧气、氮气反应, 故需要在氩气保护下操作, 且其易与有机溶剂反应, 无法用涂布的方法制备极片, 因此可加工性差.

近几年, 由于电动汽车储能市场的驱动, 高能量密度

图 3 (网络版彩色)金属锂负极存在的问题

Figure 3 (Color online) Summary of problems of lithium metal anode

的金属锂负极重新在全球范围内引起了广泛关注, 许多研究者在提高金属锂库伦效率和抑制枝晶生成方面成果颇丰. 在提高金属锂库伦效率方面, 研究者主要通过: (1) 在锂金属表面修饰人工 SEI 膜阻止反应物的入侵, 比如用离子导电材料在金属锂表面构建一层保护层, 但是一般这种包覆层比较厚, 会降低电池体系的能量密度, 锂离子电导率不高时会增加电池阻抗, 影响电池电化学性能的发挥; (2) 利用电解液成膜添加剂来改善锂的沉积/剥离, 以减少体积膨胀及生成性能好的 SEI, 减少锂金属腐蚀. 但是添加剂也会带来一系列问题, 比如 LiNO_3 有助于锂负极形成保护膜, 但因其是强氧化剂, 高温下容易引发安全问题; (3) 引入其他金属与金属锂形成锂合金负极, 以大幅降低金属锂的活性, 从而提高金属锂的界面稳定性. 但是, 与金属锂相比, 这类含锂负极通常电极电位变高、非活性物质占比增大, 会降低电池的能量密度. 在锂枝晶抑制方面主要是以下几类方法: (1) 用高比表面积的集流体(泡沫镍、石墨烯等)和金属复合, 通过增加反应界面的表面积来降低电极过程中锂离子沉积/剥离的电流密度, 从而提高金属锂的沉积/剥离均匀性, 抑制锂枝晶的生长; (2) 引入 N, P 等电子云密度较大的原子或金属离子, 来平均电场分布, 诱导金属锂均匀沉积; (3) 通过电解液添加剂调控生成离子性均匀的 SEI, 引导锂离子的均匀沉积/剥离, 抑制锂枝晶的生长.

尽管以上所述关于金属锂负极的研究成果众多, 但是目前还没有一种完美的解决方案可以同时突破金属锂的几大关键技术瓶颈, 在实际电池中发挥金属锂的高能量密度优势. 尤其是在存在更多易与金属锂发生副反应的物种的体系, 如锂-硫(Li-S)和锂-氧(Li-O_2)电池中, 提高锂金属负极的库伦效率更加具有挑战性. 此外, 实现金属锂在高能量密度电池中的实际应用还有几个问题需要解决: (1) 充分发挥金属锂的高能量密度优势, 需要控制负极和正极的容量比(n/p). 现有锂金属片的厚度大部分大于 200 μm , 相当于比克容量 $>40 \text{ mAh/cm}^2$, 而一般正极的涂布克容量是 3~5 mAh/cm^2 . 因此金属锂负极大量过量, 故负极有效能量密度大大降低. (2) 需要提高锂的空气稳定性和可操作性, 最好是金属锂负极片的制备工艺可以被现有锂离子电池生产线兼容, 以降低电池生产成本.

未来如果锂的可逆反应效率足够高, 沉积足够均匀, 则负极可以完全不使用锂材料, 让来自正极的锂离子在负极集流体上沉积成锂金属, 然后循环利用, 成为无负极(材料)金属锂电池, 可最大化地提高电池的能量密度.

3.7 高能量密度锂-硫、锂-氧电池

基于转化反应的 Li-S 电池和 Li-O_2 电池是下一代高能量密度电池的重要体系^[24,25], 二者均需以锂金属的可逆高效利用为前提. 锂-硫电池是以硫元素作为电池正极, 金属锂作为负极的一种锂电池. 在放电过程中, 金属锂失去电

子变成锂离子,通过电解液迁移到正极,与单质硫反应,生成多硫化锂然后逐步转化成硫化锂(Li_2S);在充电过程中,硫化锂发生电化学氧化,释放锂离子并转化为单质硫,锂离子迁移回负极沉积成金属锂.硫材料理论比容量极高(1675 mAh/g),若搭配锂金属负极(3680 mAh/g),当硫与锂完全反应生成硫化锂时,电池理论比能量高达 2600 Wh/kg ,远高于商业上广泛应用的锂离子电池($<300\text{ Wh/kg}$).此外,封闭的锂-硫电池系统与锂离子电池的制造工艺类似,产线转换简单,硫储量丰富,价格仅是钴酸锂的 1%,且硫易升华,比其他传统正极材料更易回收.因此,锂-硫电池相对于锂离子电池而言,拥有巨大的能量密度和成本优势,是一种非常有前景的下一代高能量密度二次电池.然而,由于以下几个技术瓶颈,发展高性能、长寿命的锂-硫电池也很具挑战性: (1) 正极活性材料充放电产物 $\text{S/Li}_2\text{S}$ 均是电子和离子绝缘体($5\times 10^{-30}\text{ S/cm}$, 25°C),导致其作为正极材料时的活性物质利用率低,倍率性能差;在充放电反应过程中,正极形成可溶性的锂多硫离子中间体会在正负极之间穿梭,降低电流利用效率,同时造成硫活性物质的流失,引起电池容量衰减. (2) 锂硫电池以金属锂为负极,因此同样面临前述金属锂负极在液态电解质中的所有问题,如与电解液的反应、“死锂”堆积、枝晶生长等;不仅如此,锂硫电池电解液中包含高浓度的多硫离子中间产物,还与金属锂有强烈的自发反应倾向,造成锂的快速腐蚀和消耗.为实现锂-硫电池的实际应用,国内外研究者做了大量的努力,主要集中在解决硫正极的用硫和固硫问题,即硫的导电性差以及多硫离子的“穿梭效应”的问题.提高硫的利用率主要依靠复合硫和其他导电材料,以及设计合理的电极结构来解决.抑制多硫离子的穿梭主要通过复合正极/隔膜,把多硫离子限制在正极一侧;或者通过负极表面包覆防止多硫离子对负极的腐蚀.目前锂-硫电池已经被尝试应用于特殊场合(如无人机),并取得了良好效果.相信经过科研人员坚持不懈的努力,其未来有望实现在电动车上的应用.

非质子型溶剂的锂-氧电池以空气中的氧气为正极,金属锂为负极,溶解了锂盐的非质子型溶剂为电解液.锂-氧电池放电时,金属锂在负极失去电子成为锂离子,通过电解液到达正极,与来自外电路的电子将氧气还原成 Li_2O_2 .充电过程中, Li_2O_2 在多孔正极载体被氧化,释放氧气,锂离子则在负极被还原成金属锂.非质子型锂-氧电池具有极高的能量密度(3458 Wh/kg ,以 Li_2O_2 为放电产物计算),是现有锂离子电池的 10 倍,且理论上成本低,被称为“终极”二次锂电池.锂-氧电池主要的技术瓶颈包括: (1) 氧气正极的氧化和还原反应活性低,极化大,能量转化效率低,需要开发高效的催化剂降低极化,而开发催化性能和循环性能超过贵金属的催化剂极具挑战性; (2) 氧气正极的氧化产物是固态 Li_2O_2 ,几乎不导电,其沉积在正极催化剂上会抑制后续反应的进行,影响比容量发挥,同时

带来极化电压大的问题,需要通过合理的正极结构和组成来解决; (3) 正极的多孔碳载体也存在被氧化和腐蚀的问题; (4) 金属锂负极本身的反应活性大和易长枝晶问题仍然存在,而且来自正极的氧(如果使用空气中的氧,还会引入水和二氧化碳)也会通过溶解在电解液中传输到负极端加剧金属锂的副反应,进一步降低其库伦效率.过去几十年,通过众多研究者的努力,在理解锂-氧气的反应机理和设计电极结构、催化材料和电解液等方面都有了较大进展,电池已经从最开始的容量低、反应完全不可逆,发展到现在有较高的能量密度且能够可逆循环近百次.但是,目前锂-氧气的能量转化效率、循环寿命、倍率性能等都离实际应用很远,因此,未来还有很长的路要走.

不管是锂-硫电池还是锂-氧气电池,二者的应用都需要依靠锂金属循环库伦效率的大幅提高,而发展固态电池技术就是提高锂金属循环稳定性的有效方法.

3.8 固态电池技术

使用固态电解质代替液态电解液可以很大程度上抑制电极的界面反应,提高电池的循环效率,同时固态电解质也比可燃的液态电解液更加安全,因此固态技术可以同时提升电池的能量密度和安全性^[26,27].固态电池技术适用于上述提到的所有电极材料体系,对液态体系里界面反应严重的材料体系,比如高镍正极、有锰溶出问题的含锰化合物、高电压正极材料、特别是使用锂金属负极的电池体系尤为重要.固态电池技术可以缓解高容量、高电压正极的过渡金属离子溶出和界面反应,以及负极的持续界面反应问题,大大提高电池的循环寿命.在锂-硫电池和锂-氧电池中,来自正极的可溶解多硫化物或氧会通过液态电解液传输到负极,加剧锂金属的腐蚀,使用固态技术能够有效阻止该现象,极大地提高金属锂的循环库伦效率.但是固态电池目前也存在巨大的技术瓶颈: (1) 固态电解质的离子电导率通常比液态电解质低 2 个数量级,开发出电导率接近液态电解液且加工性能良好的固态电解质是巨大的难题; (2) 固态电池中的固-固接触界面有很大的锂离子传导阻抗,尤其是固态电极材料内部的锂离子传输网络的构建具有挑战性.发展固态电池技术的主要工作就是开发高电导率的固态电解质材料,构建良好的电解质和电极固-固界面及正极内部的离子导电网络.

固态电解质主要有无机物、聚合物和无机/聚合物复合三大类^[26,28].经过研究者的不懈努力,目前已经有电导率超过 10^{-2} S/cm 的硫基电解质被报道,与液态电解液的电导率相当.无机氧化物陶瓷电导率也达到了 10^{-3} S/cm ,但是无机电解质一般比较脆,厚度比较大,锂离子传输路径长,电阻大.此外,无机固态电解质与活性材料之间的固-固接触也比较差,给锂离子的界面传输带来了大的阻抗.而聚合物电解质一般室温离子电导率低,同时电化学窗口也比较窄.有机/无机复合电解质目前看起来兼具无机电

解质和有机电解质的优点,未来有望开发出电导率和加工性能都良好的复合电解质。电极和电解质界面问题目前也有了较多的解决方案,比如在电极和电解质之间引入缓冲层。正极内部离子导电网络构建的有效解决方案比较少,通常通过在正极中加入液态电解液/塑晶电解质,或是混入无机陶瓷电解质以及聚合物电解质来提高构建正极内部的导离子通过问题。但是混入无机陶瓷不能解决固-固界面接触不良的问题,而且大量非活性的陶瓷会降低电极的能量密度,而聚合物电解质则有电导率低和电化学窗口窄的问题。这些问题影响了正极材料的克容量发挥,电池的倍率性以及正极的面容量设计。因此发展合适的构建正极内部离子导电网络的技术也是未来固态电池研究的关键。

由于短时间内固态电池技术估计难以取得较大的突破,因此,在正极和界面加入少量电解液,而负极侧使用锂金属与固态电解质接触的半固态电池可能会是通往全固态电池道路上的一个过渡技术。

3.9 其他高能量密度材料体系

除了锂(离子)电池材料体系,其他低成本的高能量密度电池体系也可能是未来动力电池的选择,尤其是金属空气电池和多价离子电池,比如锌-空气电池^[29]、镁离子电

池^[30]、铝离子电池等^[31]。

4 总结

超越目前锂离子电池能量密度的电池材料体系是存在的,但同时都伴随着科学问题、技术瓶颈和工程化应用的挑战,通过不断努力有望克服这些材料体系的问题以达成我国的动力电池发展目标。近期目标(2020年单体动力电池达到 300 Wh/kg)可以通过高镍三元正极搭配石墨掺杂硅碳负极来实现;中期目标(2025年达到 400 Wh/kg)有望通过富锂锰基正极搭配高容量 Si/C 负极来实现;远期目标(2030年达到 500 Wh/kg)有望通过锂-硫、锂-空气电池来实现。

当然,动力电池的开发除了要追求高能量密度以消除续航里程焦虑,也要兼顾其他性能,比如倍率性能、可靠性、循环性能、日历寿命、成本,尤其是安全性能。近几年,领域内竞相追求高能量密度,在未完全解决电极材料问题时,快速推出高能量密度动力电池,引发了许多电动汽车燃烧爆炸事件,引起了社会广泛关注,对电动汽车的发展造成了负面影响。因此,在未来的动力电池研发过程中,我们不能片面地追求能量密度,而是要兼顾电池的综合性能,在众多指标和成本之间找到一个产业化应用的平衡点,稳扎稳打地推动电动汽车的发展。

致谢 感谢国家自然科学基金(21625304, 21733012, 21773290)和国家重点研发计划(2016YFB0100102)资助。

推荐阅读文献

- 1 Zu C X, Li H. Thermodynamic analysis on energy densities of batteries. *Energy Environ Sci*, 2011, 4: 2614–2624
- 2 Lin D C, Liu Y Y, Cui Y. Reviving the lithium metal anode for high-energy batteries. *Nat Nanotechnol*, 2017, 12: 194–206
- 3 Whittingham M S. Electrical energy-storage and intercalation chemistry. *Science*, 1976, 192: 1126–1127
- 4 Nagaura T. *Progress in Batteries and Battery Materials*. ITE-JECS Press, OH, USA 1991. 218
- 5 Cao Y L, Li M, Lu J, et al. Bridging the academic and industrial metrics for next-generation practical batteries. *Nat Nanotechnol*, 2019, 14: 200–207
- 6 Murphy D W, Broadhead J. *Materials for Advanced Batteries*. New York: Plenum Press, 1980
- 7 Mizushima K, Jones P C, Wiseman P J, et al. Li_xCoO_2 : A new cathode material for batteries of high-energy density. *Mater Res Bull*, 1980, 15: 783–789
- 8 Zhang N, Li Y. Lithium-rich layered oxides as cathode materials: Structures, capacity origin mechanisms and modifications. *Prog Chem*, 2017, 29: 373–387
- 9 Thackeray M M, David W I F, Bruce P G, et al. Lithium insertion into manganese spinels. *Mater Res Bull*, 1983, 18: 461–472
- 10 Santhanam R, Rambabu B. Research progress in high voltage spinel $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ material. *J Power Sources*, 2010, 195: 5442–5451
- 11 Morgan D, Van Der Ven A, Ceder G. Li conductivity in Li_xMPO_4 (M = Mn, Fe, Co, Ni) olivine materials. *Electrochem Solid State Lett*, 2004, 7: A30–A32
- 12 Dimesso L, Forster C, Jaegermann W, et al. Developments in nanostructured LiMPO_4 (M = Fe, Co, Ni, Mn) composites based on three dimensional carbon architecture. *Chem Soc Rev*, 2012, 41: 5068–5080.
- 13 Nitta N, Wu F X, Lee J T, et al. Li-ion battery materials: Present and future. *Mater Today*, 2015, 18: 252–264
- 14 Yi T F, Jiang L J, Shu J, et al. Recent development and application of $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ as anode material of lithium ion battery. *J Phys Chem Solids*, 2010, 71: 1236–1242
- 15 Li B, Zheng J S, Zhang H Y, et al. Electrode materials, electrolytes, and challenges in nonaqueous lithium-ion capacitors. *Adv Mater*, 2018, 30: 1705670

- 16 Berg E J, Villevieille C, Streich D, et al. Rechargeable batteries: Grasping for the limits of chemistry. *J Electrochem Soc*, 2015, 162: A2468–A2475
- 17 Noh H J, Yoon S, Yoon C S, et al. Comparison of the structural and electrochemical properties of layered $\text{Li}(\text{Ni}_x\text{Co}_y\text{Mn}_z)\text{O}_2$ ($x=1/3, 0.5, 0.6, 0.7, 0.8$ and 0.85) cathode material for lithium-ion batteries. *J Power Sources*, 2013, 233: 121–130
- 18 Myung S T, Maglia F, Park K J, et al. Nickel-rich layered cathode materials for automotive lithium-ion batteries: Achievements and perspectives. *ACS Energy Lett*, 2017, 2: 196–223
- 19 Manthiram A, Knight J C, Myung S T, et al. Nickel-rich and lithium-rich layered oxide cathodes: progress and perspectives. *Adv Energy Mater*, 2016, 6: 1501010
- 20 Li H Y, Cormier M, Zhang N, et al. Is Cobalt needed in Ni-rich positive electrode materials for lithium ion batteries? *J Electrochem Soc*, 2019, 166: A429–A439
- 21 Zuo Y X, Li B A, Jiang N, et al. A high-capacity O2-type Li-rich cathode material with a single-layer Li_2MnO_3 superstructure. *Adv Mater*, 2018, 30: 1707255
- 22 Li W D, Song B H, Manthiram A. High-voltage positive electrode materials for lithium-ion batteries. *Chem Soc Rev*, 2017, 46: 3006–3059
- 23 Jin N, Su Z, Yue N, et al. Silicon-based anode materials for lithium-ion batteries. *Prog Chem*, 2015, 27: 1275–1290
- 24 Wang C Y, Xie Z J, Zhou Z. Lithium-air batteries: Challenges coexist with opportunities. *APL Mater*, 2019, 7: 040701
- 25 Peng H J, Huang J Q, Cheng X B, et al. Review on high-loading and high-energy lithium-sulfur batteries. *Adv Energy Mater*, 2017, 7: 1700260
- 26 Bachman J C, Muy S, Grimaud A, et al. Inorganic solid-state electrolytes for lithium batteries: mechanisms and properties governing ion conduction. *Chem Rev*, 2016, 116: 140–162
- 27 Sun C W, Liu J, Gong Y D, et al. Recent advances in all-solid-state rechargeable lithium batteries. *Nano Energy*, 2017, 33: 363–386
- 28 Jiang C, Li H Q, Wang C L. Recent progress in solid-state electrolytes for alkali-ion batteries. *Sci Bull*, 2017, 62: 1473–1490
- 29 Stock D, Dongmo S, Janek J, et al. Benchmarking anode concepts: The future of electrically rechargeable zinc-air batteries. *ACS Energy Lett*, 2019, 4: 1287–1300
- 30 Sun Y T, Liu X R, Jiang Y M, et al. Recent advances and challenges in divalent and multivalent metal electrodes for metal-air batteries. *J Mater Chem A*, 2019, 7: 18183–18208
- 31 Xie J, Zhang Q C. Recent progress in multivalent metal (Mg, Zn, Ca, and Al) and metal-ion rechargeable batteries with organic materials as promising electrodes. *Small*, 2019, 15: 1805061

Summary for “高能量密度动力电池材料电化学”

Materials electrochemistry for high energy density power batteries

Yanbin Shen¹ & Liwei Chen^{1,2*}

¹*i-Lab, CAS Center for Excellence in Nanoscience, Suzhou Institute of Nano-Tech and Nano-Bionics (SINANO), Chinese Academy of Sciences, Suzhou 215123, China;*

²*In-situ Center for Physical Sciences, School of Chemistry and Chemical Engineering, Shanghai Jiaotong University, Shanghai 200240, China*

* Corresponding author, E-mail: lwchen2008@sinano.ac.cn

On June 30th of 2019, China Association for Science and Technology announced the list of twenty questions that are considered either of guiding importance for frontiers of sciences or playing crucial roles in technological and industrial innovation. Among which the question 4 is “materials electrochemistry for high energy density power batteries”. This article is an interpretation of this question, including a basic overview of the current technology, industry and market of lithium ion battery for powering electric vehicles, the trends of future development, and where the scientific problems are.

Along with the rapid economic development in the last a few decades, the vehicle market in China has grown dramatically in recent years. The total number of vehicles in China is already exceeding 0.2 billion, which makes twenty percent of the total number in the world. And this number keeps increasing at a fast pace since the number of vehicle per capital in China is still much lower than those of developed countries (the average number of vehicles per thousand person at year 2016: China-140, USA-797, Japan-591, Korea-376). The huge number of vehicles in China consume a large amount of fuel oil (about 50% of the total fuel oil consumption of China every year are attributed to vehicles), which is prepared from petroleum, a scarce resource in China. Fossil fuel consumption also causes severe air pollution that threatens people's health and results in global environmental concerns considering the consequences arising from the excessive emission of Greenhouse Gases such as CO₂.

Development of electric vehicles (EVs) to replace fossil fuel consuming vehicles is a promising solution to tackle the fossil energy exhaustion, global warming, and environment pollution problems, realizing a low-carbon society, and is also an opportunity for China to develop the automobile industry. However, the energy density of the current power batteries used in the EVs is still much lower than that of the fossil energy, which causes the so-called “range anxiety” in EV drivers, hindering the mass-market penetration of EVs. Therefore, overcoming the “range anxiety” by developing higher energy density power batteries is a critical technological challenge for innovative revolution of the vehicle market.

Usually, driving ranges of at least 500 km are required for EVs to achieve wide customer acceptance. However, the state-of-the-art lithium-ion battery, which has the highest energy density among all mass-produced rechargeable battery systems, barely meets this requirement when battery safety and cycle lifetime are also concerned. Since the energy density of rechargeable batteries is in principle determined by the active anode and cathode materials, the development of new materials chemistry and electrochemistry is the central scientific task for the popularization of EVs. A survey of currently or potentially available active materials is thus helpful in making a technologically sound forecast of battery energy density as well as in setting up EV development roadmap.

In this paper, we briefly go through the materials electrochemistry for current and future active materials for lithium ion batteries and lithium metal batteries, thus including both intercalation and conversion reaction mechanisms, and assess the potential of these active materials in the coming decade to achieve energy density as high as 300 Wh/kg or even higher. The scientific questions and technological challenges that need to be addressed to achieve the goal are analyzed and emphasized. We hope this article will help the readers to unravel the complex power battery market, and potentially inspire researchers in the field to solve the “materials electrochemistry for high energy density power batteries” problem.

electric vehicles, power battery, high energy density, electrode materials, electrochemistry

doi: 10.1360/TB-2019-0517