

DOI: 10.13208/j.electrochem.150750

Artical ID:1006-3471(2015)05-0412-13

Cite this: *J. Electrochem.* 2015, 21(5): 412-424

Http://electrochem.xmu.edu.cn

# 电化学储能基本问题综述

李 泓<sup>1\*</sup>, 吕迎春<sup>2</sup>

(1. 中国科学院物理研究所, 中国 北京 100190; 2. 上海大学材料基因组工程研究院, 中国 上海 200444)

**摘要:** 储能是能源、信息、交通、医疗、航空航天、先进制造、先进装备、国家安全等领域的关键支撑技术. 电化学储能技术应用广泛, 不断发展. 本文小结了电化学储能技术中的储能原理、技术指标、技术成熟度. 从基础科学的角度, 主要以锂离子电池为例, 简述了电化学储能器件中非传统电化学问题, 包括热力学、动力学、尺寸效应、非对称体系、非对称充放电反应路径、表面现象、混合离子输运、固态电池等. 最后, 对未来的电化学储能技术的发展提出了个人的理解.

**关键词:** 电化学储能; 技术指标; 技术成熟度; 非传统电化学

**中图分类号:** O646

**文献标识码:** A

不同能量形式之间的相互转换, 一直是科学与技术研究的重要内容. 能量是质量时空分布可能变化程度的度量, 以多种不同的形式存在, 可以通过物理效应或化学反应而相互转化<sup>[1]</sup>, 参见图 1. 其中, 电化学储能器件是化学能与电能之间的转换器件.

化学能转换为电能, 典型的例子包括化石燃料发电, 该过程需要经过化学能到热能, 热能到机械能, 最后转化为电能, 一般发电效率低于 40%. 采用燃气轮机与蒸汽轮机热电联供后, 综合能量

效率可以达到 85 ~ 90%. 燃料电池可以将化学能直接转换为电能, 是电化学能量转换器件. 参与电化学反应的燃料是可被氧化的物质, 如氢、CO、甲烷、碳氢化合物、煤等, 氧化剂为氧气或空气. 燃料电池按照电解质区分包括碱性、固体氧化物、熔融碳酸盐、磷酸盐、质子交换膜等五种, 一般燃料电池电效率为 40 ~ 60%. 质子交换膜燃料电池已被广泛应用于燃料电池汽车. 固体氧化物燃料电池 (Solid Oxide Fuel Cell, SOFC) 采用热电联供后, 综合能量效率可以达到 85%<sup>[2]</sup>, 其中更有经济价值的电的部份占比较高. SOFC 器件目前主要用于家庭供能和数据中心供能, 在日本、韩国、美国、澳大利亚、瑞士等已有小规模应用示范.

电能产生化学能包括直接电解水或通过电产生其它储能物质. 电能来源可以是太阳能、风能、核能、水电等零排放的能源. 由于氢是能量的载体, 可以作为燃料电池的燃料使用, 或直接燃烧使用. 这样, 通过可再生能源与新能源电解水制氢就成为重要的清洁能源技术. 但目前推广该技术受制于电解水的能量效率, 以及氢的规模储存、运输、利用的经济性较低, 推广该技术将取决于综合经济性、环境及社会效益.

化学能与电能之间直接可逆转换的器件包括二次电池、超级电容器. 间接转换的器件包括电解水与燃料电池组合而成的系统, 参见图 2.

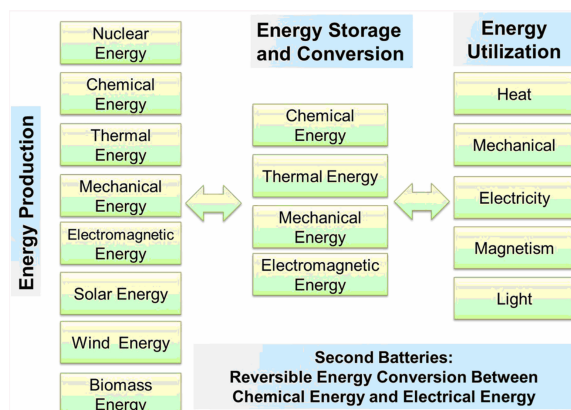


图 1 多种形式的能量转换、储存、利用示意图

Fig. 1 A scheme of conversion, storage and utilization among various types of energy

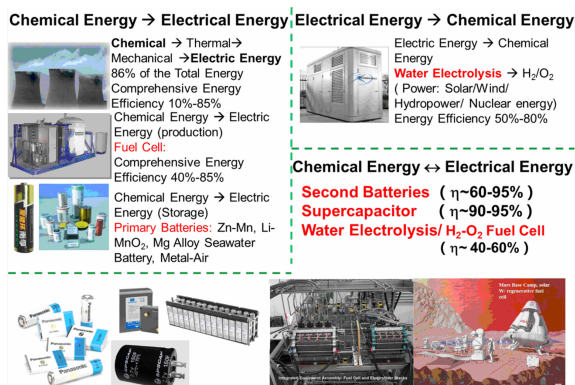


图2 化学能与电能之间的相互转换

Fig. 2 Conversion between chemical energy and electrical energy

需要说明的是,在化学能与电能可逆转换的过程中,也可以同时伴随着其它形式的能量转换和释放,例如产生热、光、力、磁等(参考图1),相关研究带来了新的科学研究方向。

从单位质量或体积储存的能量密度的角度考虑,化学能储存的能量密度仅次于核能,高于其它能量储存形式。从能量储存与释放的速率看,电磁储能、机械储能具有更快的储存和释放速率。不同形式之间的能量转换与储存具有不同的特点,不同应用一般需要针对性地选择适合的能量储存方式。本文将重点小结电化学储能的基本原理、技术特点、技术现状、应用领域以及相关的科学问题。

## 1 电化学储能原理

当两种材料的电化学势(费米能级)存在差异时,理论上可以构建由这两种材料组成的电化学储能器件。以锂离子电池为例,电化学储能器件与抽水蓄能电站的工作原理有类似之处。抽水蓄能电站储存能量的大小与水位落差及水库容量有关,发电过程中水位落差、库容量不断发生变化。发电功率与水流速率、水轮机组的最大允许功率有关。抽水蓄能电站中,能量的载体是可流动的水。锂离子电池的能量密度取决于正负极之间的电压和正负极的可逆储锂容量。电压由正负极电化学势的差值决定,可以随着充放电发生变化。电池容量与材料中储存锂的量有关,也可以随着充放电发生变化。功率密度主要与锂离子在正极与负极之间允许传输的最大速率有关。锂离子电池中,能量的载体是可移动的锂离子与电子。

具体而言,电池中电极材料的内能是离子键、

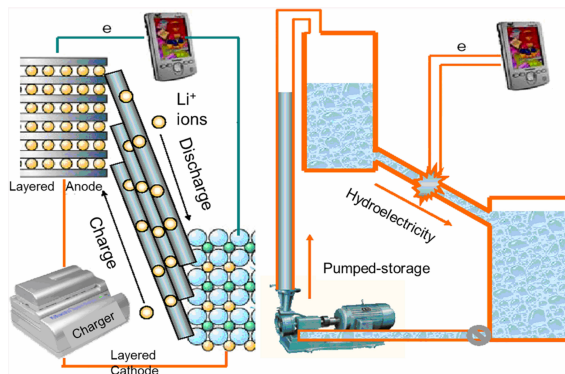


图3 锂离子电池与抽水蓄能电站工作原理对比

Fig. 3 Comparison in the operating principles of Li-ion batteries and pumped storage station

共价键、金属键、范德华力、氢键等原子、分子间的相互作用力形成的化学势能。在标准状态下,每一种材料都有特定的吉布斯生成能。对于一个能经历氧化还原过程的电化学反应(1),如果已知所有反应物与产物的标准吉布斯生成能,则可以计算出该反应的吉布斯自由能  $\Delta_r G$ ,如公式(2)所示:



$$\Delta_r G = \gamma \Delta_f G_C + \delta \Delta_f G_D - \alpha \Delta_f G_A - \beta \Delta_f G_B \quad (2)$$

关于吉布斯自由能的热力学基本公式为:

$$\Delta G = \Delta U + P\Delta V + V\Delta P - T\Delta S - S\Delta T \quad (3)$$

其中, $U$ 为内能, $P$ 为压强, $V$ 为体积, $S$ 为熵, $T$ 为温度。对于吸放热( $Q$ )与做功( $W$ ),有:

$$Q = T\Delta S, \Delta U = Q - W \quad (4)$$

因此:

$$\Delta G = Q - W + P\Delta V + V\Delta P - T\Delta S - S\Delta T \quad (5)$$

$$= -W + P\Delta V + V\Delta P - S\Delta T \quad (6)$$

在恒压、恒容、恒温条件下,

$$\Delta G = -W \quad (7)$$

只有电功时,

$$\Delta G = -QE = -nF\varepsilon \quad (8)$$

$Q$ 为电量, $E$ 为电压, $n$ 为每摩尔电化学反应转移的电子数, $F$ 为法拉第常数, $nF$ 为电量, $\varepsilon$ 为热力学平衡电压。公式(8)为能斯特(Nernst)方程。因此,已知反应吉布斯自由能的情况下,电化学反应的热力学平衡电压可以通过以下公式(9)计算:

$$\varepsilon = -\Delta_r G/nF = -\sum \Delta_f G_i/nF \quad (9)$$

在电化学教科书中,可以通过查找正、负极材料氧化还原电对的标准电极电位来估算一个电池的电压,其原理与通过公式(9)计算是一致的,公式(9)更严格,在此不再赘述。

由于  $\Delta_r G = \Delta H - T\Delta S$  (10)

因此, 电池的温度系数, 即电池平衡电压与温度的微分斜率等于该电池的熵变值:

$\partial \varepsilon / \partial T = \Delta S$  (11)

一般获得材料的标准吉布斯生成能是通过热力学手册查找, 是基于体相材料测量的数据而来. 在实际电化学反应体系中, 任何实际材料的吉布斯生成能都有可能偏离理想的体相生成能  $\Delta_f G_i$  (bulk), 实际材料的吉布斯自由能需要包括缺陷能  $\Delta_f G_i$  (defect) 的贡献:

$\Delta_f G_i = \Delta_f G_i$  (bulk) +  $\Delta_f G_i$  (defect) (12)

缺陷能包括表面能、界面能等, 实际材料的吉布斯生成能应按照公式(12)计算. 在材料的结构中包含较高比例的无序结构时, 体相的吉布斯自由能由于化学键的涨落也会发生变化, 即公式(12)的第1项也会不同于理想结构的材料. 一个实际电化学反应体系的热力学平衡电压, 一般会偏离根据热力学手册中结晶度较高的材料的体相热力学数值计算出来的结果, 这一点对于固相反应来说是普遍现象, 偏差大小与缺陷结构有关.

对于一个电化学储能器件而言, 即便在充电、放电过程中反应物和产物的化学组成一致, 但由于材料结构发生的不可逆或不对称的变化导致充电过程测量的开路电压与放电过程测量的开路电

压有可能不重合<sup>[3-8]</sup>, 这种现象称之为热力学导致的电压滞后. 恒定电流下充放电曲线的电压滞后既有可能包括热力学因素, 也包括后续介绍的动力学因素.

电化学储能的过程中, 电子和离子将同时注入或吸附到电极的体相、界面、表面或者兼而有之. 这一过程从对化学键及结构演化的影响来看, 存在着多种可能. 图4给出了8种可能的可逆储锂机制<sup>[9]</sup>, 包括嵌入脱出、相转变、相分离、可逆化学成键断键、表面吸脱附、自由基、电沉积溶解(包括欠电位沉积, 图4中仅给出了欠电位沉积)、界面储存. 需要说明的是, 图4中还遗漏了氧化还原电对在液相可逆转换的液流电池储能机制. 这9种可逆储锂机制应该不局限于锂电池, 对于其它电池体系也是适用的.

对于一个电化学反应体系而言, 热力学上都是应该是可逆的. 但从动力学考虑, 一些反应的逆反应很难发生, 这就导致有些电化学体系不能充电或者难以高度可逆的充放电. 形成了不能充放电的一次电池和可以充放电的二次电池(亦称可充放电电池、蓄电池). 锂电池包括了一次锂电池和二次锂电池, Broussely 很好地总结了其发展历史, 参考图5.

从目前的发展趋势和应用需求看, 二次电池

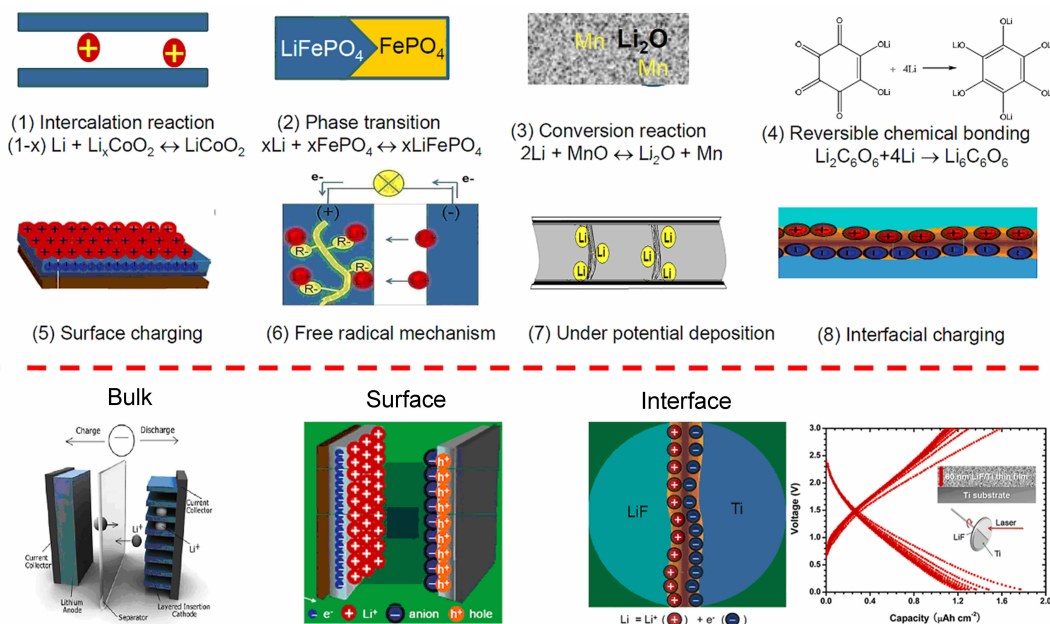


图4 锂电池中8种可逆储锂机制图示<sup>[9]</sup>

Fig. 4 Schematic representations for eight types of reversible lithium storage mechanisms<sup>[9]</sup>



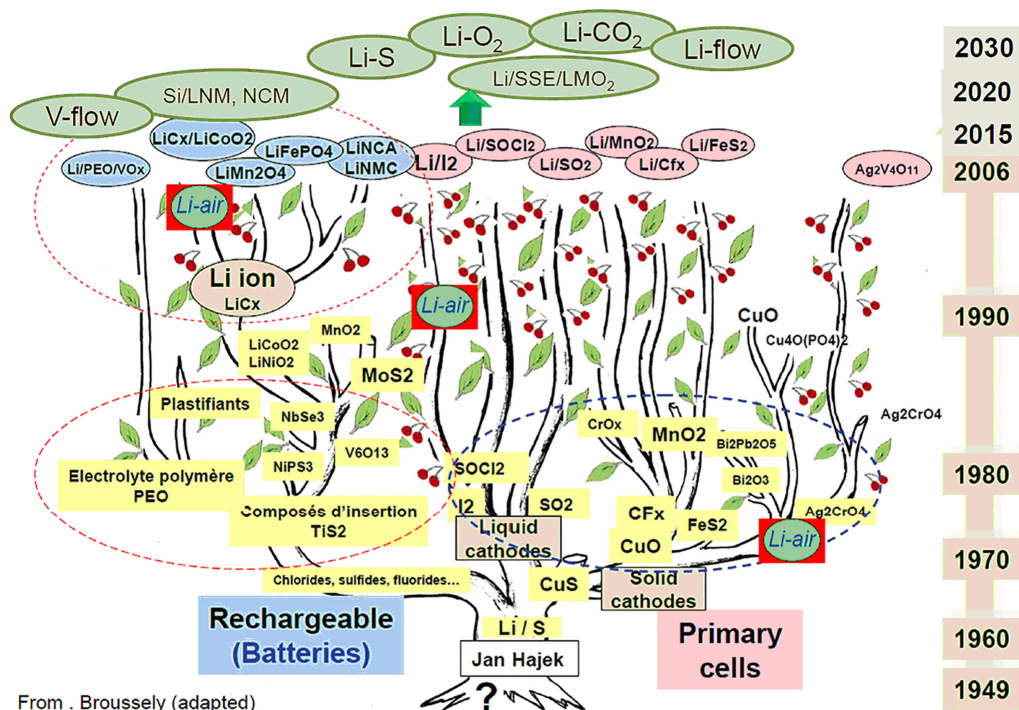


图 5 锂电池的发展历史树(2015 年之后的内容是作者新增的,原图由 SAFT 科学家 Broussely M 绘制)

Fig. 5 History tree of Li batteries (Data after 2015 was added by this author, others are taken from the original figure drawn by Broussely M, SAFT)

逐渐替代一次电池。在已经研究的一次锂电池中,金属锂作为负极,正极可以不含锂。多数一次锂电池的能量密度高于目前的锂离子电池。近年来,研究一次锂电池的可逆充放电特性,逐渐引起关注。借助于目前对电极材料微观结构的调控手段以及先进的结构表征和理论模拟手段,有望将过去广泛研究和应用的一次电池二次化。例如,把  $\text{SOCl}_2$ 、 $\text{SO}_2$ 、 $\text{MnO}_2$ 、 $\text{FeS}_2$ 、 $\text{CrO}_x$  甚至  $(\text{CF}_x)_n$ , 发展成为可充放锂电池的正极。目前,公开报道的结果相对于现有锂离子电池,可逆性较差或不可逆,尚需大量深入的研究。除了一次电池二次化的研究,通过理论计算,实际上存在着多种新的材料体系组合<sup>[9]</sup>。但需要特别强调的是,只有综合技术指标优异,能够满足具体需求的电化学体系最后才能够获得应用,这也是理论上存在着大量的电化学储能体系,但实际广泛使用的种类并不多的主要原因。

## 2 电化学储能器件技术现状

由于规模储能、电动汽车等应用需求的拉动,电化学储能器件的市场规模以接近每年 20~30% 的速度在不断提高.与此同时,每一种电化学储能技术通过材料、结构设计、制造能力的进步也都在

不断提高性能.即便是研究历史超过 156 年的铅酸电池,也不断推出创新性的技术,例如长寿命的铅碳电池.表 1 列举了 6 种广泛使用的电化学储能器件的技术指标(表中数据为当前数据,由于每种储能技术在不断发展,且包含不同材料体系和电池设计,表中指标不能完全准确反映具体某一类型的电化学储能器件的指标体系,仅供参考).

不同的电化学储能器件具有各自的技术特点。目前,铅酸电池主要应用于汽车启停电源、电动自行车、储备电源、通讯基站等;液态锂离子电池主要应用于消费电子、电动汽车、电动工具、规模储能、航空航天等方面;镍氢电池主要应用于玩具、混合动力汽车、规模储能方面;超级电容器应用于电动大巴、轨道交通、能量回收、电能质量调控等方面;钠硫电池、全钒液流电池主要应用在规模储能方面。

电化学储能器件发展的标志之一是不断提高技术水平. 表 2 展示了单一技术指标方面, 不同电化学储能器件目前所能达到的最高水平. 在 Ah 级以上电芯方面, 目前, 采用富镍正极、硅负极的锂离子电池的能量密度最高为  $330 \text{ Wh} \cdot \text{kg}^{-1}$ . 由日立



表 1 六种典型电化学储能器件的性能对照表  
Tab. 1 Performances of various electrochemical energy storage devices

Batteries	Energy density/ (Wh·kg <sup>-1</sup> )	Power density/ (W·kg <sup>-1</sup> )	Cycle life/Cycle	Cell voltage/ V	Life time/ Year	Energy efficien- cy/%	Self-dis- charge rate/ (%·month <sup>-1</sup> )	Coulombic efficiency/ %	Safety	Price/ (¥·Wh <sup>-1</sup> )	Tempera- ture/°C
Li-ion batteries	90~330	100~ 20000	1000~ 2×10 <sup>4</sup>	3~4.5	5~15	90~95	< 2	~95	Middle	1.5~10	~20~55
Lead-acid batteries	35~55	75~300	500~5000	2.1	3~10	50~75	4~50	80	Good	0.5~1	~40~60
Ni-MH batteries	50~85	150~1000	1000~3000	1.2	5~10	50~75	1~10	70	Good	2~4	~20~60
Super capacitor	5~30	1000~10 <sup>4</sup>	5000~10 <sup>5</sup>	1~3	5~15	95~99	>10	99%	Good	40~120	~40~70
Vanadium redox flow	25~40	50~140	5000~10 <sup>4</sup>	1.4	5~10	65~82	3~9	80%	Good	6~20	15~40
Sodi- um-sulfur	130~150	90~230	4000~5000	2.1	10~15	75~90	0	~90	Good	1~3	300~350

化学公司在 2014 年 11 月报道. 采用三元正极材料的金属锂电池的能量密度接近 400 Wh·kg<sup>-1</sup> (SEEO 公司数据), 锂硫电池的能量密度达到 500 Wh·kg<sup>-1</sup> 以上 (中国科学院大连化学物理研究所研制, 科学院物理所测试数据), 锂氧气电池也超过了 500 Wh·kg<sup>-1</sup> (中国科学长春应用化学研究所研制, 科学院物理所测试数据). 锂离子电池的体积能量密度目前可以达到 650 Wh·L<sup>-1</sup>, 采用金属锂的固态电池的能量密度有望达到 1000 Wh·L<sup>-1</sup> 以上 (Sakti3 公开报道数据为 1143 Wh·L<sup>-1</sup>). 目前, 锂离子电池的功率密度已经达到了 20 kW·kg<sup>-1</sup> (SAFT 产品). 钛酸锂/磷酸铁锂为电极材料的锂离子电池循环寿命超过了 10000 次, 东芝公司的数据超过了 20 万次. 在工作温度方面, 锂亚硫酰氯电池可以在 -60 °C 工作, 液态金属电池可以在 500 °C 工作. 实际上采用全陶瓷材料的 SOFC 可以在 1000 °C 工作, 理论上固态电化学储能器件也应该可以在该温度下工作, 目前报道的固态电池一般工作温度在室温至 200 °C. 在储能单体的能量转换效率方面, 超级电容器可以达到 98%, 锂离子电池可以达到 90 ~ 95%. 目前, 锂空、锂硫、液流、铅酸、镍氢、钠硫电池的能量转换效率还不够高, 在一定程度上影响其在大规模储能方面的应用, 需要进一步提升. 它山之石, 可以攻玉, 提升每一种电化学储能器件的技术指标, 可以参考其它器件的设计理念, 采用新的材料, 新的结构设计.

电化学储能器件从提出概念, 到最后应用是一个漫长的过程. 从刚开始追求单一技术指标, 到最后针对具体的应用需求, 需要不断平衡各项设计, 提高技术成熟度 (Technology Ready Level, TRL). 表 3 给出了本文作者理解的电化学储能器件的技术成熟度, 供参考.

从提出关键材料体系, 到相关电池获得大规模应用, 一般而言需要 18 年. 不改变电池结构, 只替换个别材料, 从 TRL5 发展到 TRL9, 完成全面的制造、测试、评估、验证等, 满足实际应用需求乐观估计应该至少也需要 3 年. 表 4 列出了多种电化学储能体系按照表 3 定义的 TRL 技术状态, 其它储能技术也同时列在此表作为参考. 表 4 中, 第 3 代锂离子电池指采用高电压钴酸锂、镍锰尖晶石、镍钴铝、富锂锰基、磷酸铁锰为正极, 采用混合硅材料作为负极, 采用高电压电解液, 高安全性高电压隔膜的锂离子电池; 其它液流电池指锂液流电池、单室液流电池、半固态液流电池; 新型铅酸电池指铅碳电池; 混合超级电容器包括非对称电化学电容器、锂离子电容器; 新能源电解水指采用可再生能源、核能等电解水.

为加快技术转移转换速度, 美国提出了在全链条研发的各个环节引入高通量计算、模拟、制造、表征及大数据分析技术, 称之为“材料基因组” (Material Genome Initiative, MGI) 方法, 其中就包括电极材料与电解质材料的高通量计算, 值得借鉴.

表 2 电化学储能器件技术指标水平对照表

Tab. 2 Performance record of various electrochemical energy storage devices

Energy density/(Wh·kg <sup>-1</sup> )	Li ion   Li/NCM   Li/S   Li/O <sub>2</sub>									
	50	100	200	300	400	500	600	700	800	
Energy density/(W·L <sup>-1</sup> )	Li-S				Li ion				Li solid	
	100	200	300	400	500	600	700	800	900	1000 2000
Power density/(W·kg <sup>-1</sup> )	HE-Li ion			Super capacitor				HP-Li ion		
	100	500	1000	5000			10000		20000	
Cycle life/Cycle	GP/LCO			GP/NCM		GP/LFP		LTO/LFP	Super capacitor	
	500	1000	2000	4000		6000	10000	20000	200000	1M
Temperature/°C	Li/SOCl <sub>2</sub>			GP/LFP		Li/PEO/LFP			Liquid metal	
	-60 °C		-40 °C	-20 °C		55 °C	80 °C	200 °C		500 °C
Energy efficiency/%	RFVB			Na-S		Li-ion		Supercapacitor		
	60	70		80	90	95		98	100	
Price/( ¥·Wh <sup>-1</sup> )	Pb-acid			Li-ion		Redox flow		Supercapacitor		
	0.3	0.5	0.75	1.0	2.0	5.0	10.0	20.0		

表 3 电化学储能器件研发过程的技术成熟度定义

Tab. 3 Technology ready level (TRL) for developing electrochemical energy storage devices

TRL	Period	Features for electrochemical energy storage	Time/Year
TRL1	Principle	Propose a new electrochemical energy storage system	1~18
TRL2	Prototype	Prototype cell or capacitor using primary materials	1~2
TRL3	Performances test	Electrochemical property test; Optimization of the primary materials; Mechanism research	1~5
TRL4	Components test	Confirming and optimizing the materials system; Fabricating small or standard sized device	1~2
TRL5	Complete test	Materials meet the performance requirement; Lab-test for the full cell	0.5~1
TRL6	Simulation in environment	Pilot production of materials and cells; Module test; Finalize the material and design	0.5~2
TRL7	True environment	Scale up materials and cells; System level test; Batteries to customers	0.5~2
TRL8	Mass production	Mass production of materials, cell, module, system, and equipment; applications	0.5~3
TRL9	Commercial application	Application and extension, service, maintenance, increase market share, recycling	1~5

一项电化学储能技术走向应用，除了需要不断提高技术成熟度，在大规模应用时，还需要完善产业链。图 6 以锂离子电池为例，展示了锂离子电池的产业链。包括原材料、关键材料、电芯、模块与系统集成、应用、梯级利用和回收、诊断测试分析以及上述各个环节的工业制造装备。目前，我国在锂离子电池、铅酸电池、镍氢电池方面已经形成了较为完整的产业链。电池产品的先进性主要决定于材料、电芯、系统与制造装备的控制水平。我国电池产业的国产装备在高精度、自动化、信息化方

面，相对于日韩、德国企业开发的装备还有一定的距离，需要尽快赶上。此外，我国上述 3 种电化学储能技术的产业链虽然完整，但产业集中度低，相当多企业面临的生存压力较大，不得不追求短期利益，难以集聚高水平人才队伍来发展核心技术和提高长期竞争力。目前，多数企业可持续发展能力较弱，标准化不完善，研发产品对电化学储能技术发展的影响力弱，持续推出新产品的能力较弱，在国际上缺乏定价权，面临着被市场淘汰的风险。目前，我国在超级电容器、液流电池、钠硫电池以

表 4 当前不同电化学储能技术的技术成熟度状态

Tab. 4 Current TRL of various electrochemical energy storage devices and other energy storage technologies

Energy Storage Classification	Technology Ready Level	TRL1	TRL2	TRL3	TRL4	TRL5	TRL6	TRL7	TRL8	TRL9
Chemical Energy Storage	Li-ion Batteries									
	3 <sup>rd</sup> Li-ion Batteries <sup>1</sup>									
	Li-S Batteries									
	Inorganic Solid State Lithium Batteries									
	Polymer Solid State Lithium Batteries									
	Li-Air Batteries									
	Aqueous Li-ion Batteries									
	Vanadium Redox Flow									
	Zn-Ni Redox Flow									
	Other Redox Flow <sup>2</sup>									
	Na-S Batteries									
	Na-NiCl <sub>2</sub> Batteries									
	Na-ion Batteries									
	Liquid Metal Batteries									
	Ni-MH Batteries									
	Lead-acid Batteries									
	New Lead-acid Batteries <sup>3</sup>									
	Electric Double-layer Supercapacitors									
	Hybrid Supercapacitors <sup>4</sup>									
Physical Energy Storage	Compressed-Air									
	Supercritical compresses Air									
	Flywheel Energy Storage									
	Superconducting Magnetic Storage									
	Pumped-storage Hydroelectricity									
	Variable Speed Pumped-storage Hydroelectricity									
Heat Storage	Molten Salt Heat Storage									
	Phase Change Heat Storage									
Hydrogen Energy	Water Electrolysis using New Energy <sup>5</sup>									

及表 4 中 TRL 较低的储能技术方面，尚未形成完善的产业链，需要显著加强。

3 电化学储能器件中的非传统电化学简述

各类实际应用的电化学储能体系与以液相反应为主的传统电化学体系，既有相似性又有一定的区别。其发展过程既是传统电化学理论的应用和实践，同时也是传统电化学理论的完善和丰富的过程。表 5 以锂离子电池体系为例，比较了传统电化学体系与目前电池体系的区别和联系。在经典液态电化学体系中，电极是惰性的，不参与电化学反应，是电子的良导体；而在锂离子电池中，正负两电极都要参与电极反应，并且电极活性材料不一定是电子的良导体，如  $\text{LiFePO}_4$ 、S 等，可通过导电添加剂和在电极内形成电子导电网络传输电子。尽管电化学反应的驱动力相同，但其发生电荷转移的场所却不一定相同，在传统液态电化学体系中，电荷转移发生在固液界面，而在锂离子电池中，由于电极本身参与电化学反应，其电荷转移同时在电极内部和固液界面发生。在固液界面（电极

/电解质界面）其电荷分布也不同，在液态电化学体系中其分布符合双电层理论；而在锂离子电池中，还要同时考虑电极活性材料内部的空间电荷层的影响，并且其界面分布是动态演化的；在锂离子电池中，其电极/电解质界面还可以是固-固界面，如全固态电池。在经典液态电化学体系中，其传质过程只发生在液相中，扩散过程符合 Fick 定律；在锂离子电池中其传质过程同时在液相和固相中发生，固体内部载流子的浓度梯度未必能均匀、线性分布，因此在应用 Fick 定律是需要注意特殊的边界条件。锂离子电池的反应扩散系统 (Reaction-Diffusion System, RDS) 包含了固相扩散、相变以及界面等经典电化学体系不包含的内容，其电极电位及反应产物也较经典电化学体系复杂。以下将分别论述非传统电化学体系的一些问题。

3.1 非对称电化学储能体系

正极、负极的储能机制一致的被称为对称电化学储能器件，例如锂离子电池，碳基电化学双层电容器。前者正负极的储锂机制均为嵌入化学反应机制，后者为表面双电层吸脱附储能机制。还存在着很多非对称电化学储能体系，例如采用金



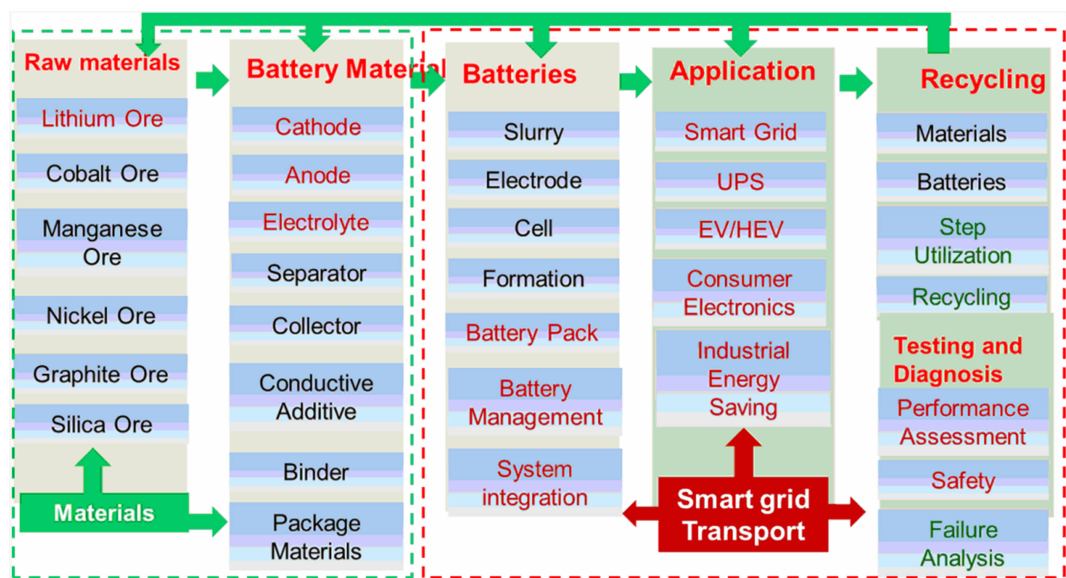


图 6 锂离子电池的产业链示意图

Fig. 6 Scheme of production chain of Li-ion batteries

表 5 经典液态电化学体系与锂离子电池体系的比较

Tab. 5 The comparison between classical liquid electrochemical system and Li-ion battery system

	Traditional liquid electrochemistry system	Li-ion batteries system
Electrode	Inertia, stabilized, conductor	Reactive, nonconductor included
Charge Transfer	Solid-liquid interface	Bulk, solid-liquid interface
Electrode/Electrlyte Interface	Electrochemical double layer Solid-liquid interface	EDL+ space charge layer, dynamic evolution, solid-solid interface, solid-liquid interface
Mass Transfer	Liquid, Fick's law Concentration gradient	Carrier concentration in solid is influenced by structure
RDS	Mass/charge transfer	Solid state diffusion, phase transition, interface
Potential	Nernst equation satisfied Drop at double layer	Basically meet, influenced by defect Energy, drop at EDL/SCL
Product	Liquid, gas	Solid, Liquid, Gas
Driving Force	Concentration gradient, potential gradient	Concentration gradient, potential gradient

属锂作为负极，嵌入化合物作为正极的可充放金属锂电池，负极为金属锂的溶解和沉积，正极为嵌入化学反应；锂离子电池电容器，负极为活性炭，基于电容行为储能，正极为锰酸锂，基于嵌入化学储能。既然如前所述，存在 9 种以上的可逆储能机制，应该可以发展出各类非对称电化学储能体系。非对称体系其正负极的动力学、界面可能出现较大差异，目前还缺乏系统的比较研究工作。

3.2 非对称动力学与反应路径

尽管一些电池材料的充放电产物是确定并

且一致的，但其在恒流充放电的电压曲线并不重合。图 7 展示了锂空气电池的恒电流间隙滴定技术 (Galvanostatic Intermittent Titration Technique, GITT) 曲线，可以看出，放电过程和充电过程测量的开路电压基本一致，但恒流时的充放电截止电压差异很大<sup>[10]</sup>，这与反应产物的输运特性、产物状态、结构等有关。表面新相的形成，也会导致非对称行为，例如，在  $\text{LiNi}_{1/3}\text{Fe}_y\text{O}_2$  充放电过程中，当更多的 Li 嵌入时，由于锂离子的扩散限制，会在  $\text{Li}_x\text{Ni}_{1/3}\text{Fe}_y\text{O}_2$  的表面形成  $\text{Li}_{x>1}\text{Ni}_{1/3}\text{Fe}_y\text{O}_2$  的富锂区

域,阻碍锂离子向颗粒内部的扩散,并因此形成大的电压滞后<sup>[11]</sup>,表现为充放电曲线的不对称,类似现象也存在于其它层状化合物中<sup>[12]</sup>.

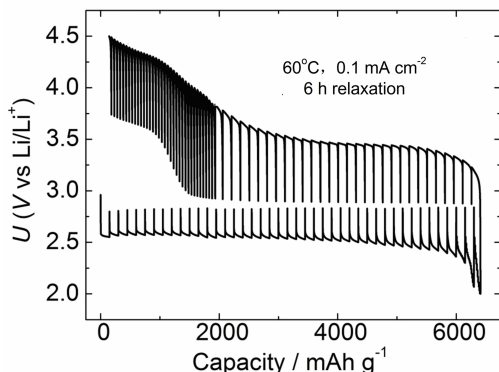


图 7 锂空气电池的 GITT 曲线:电压滞后现象与平衡电压<sup>[10]</sup>

Fig. 7 The GITT curve showing the voltage hysteresis and equilibrium voltages<sup>[10]</sup>

造成充放电电压曲线不对称的因素还包括非对称的反应路径.一般表现为其在充/放电的某个反应中要经过一个中间相,而在对应的另一过程中则不经过该中间相过程.该过程既可能是由于热力学因素引起,也可能由动力学因素引起.如钠离子电池负极材料  $\text{Na}_2\text{C}_6\text{H}_2\text{O}_4$  在首周放电过程中嵌入两个 Na,生成  $\text{Na}_4\text{C}_6\text{H}_2\text{O}_4$ ,而在首周放电过程中,两个 Na 并不同时脱出,其首先脱出 1 个 Na,生成  $\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_2\text{O}_4$ ,随后再脱出第 2 个 Na,生成  $\text{Na}_2\text{C}_6\text{H}_2\text{O}_4$ <sup>[8,13]</sup>,如图 8 所示.  $\epsilon\text{-VOPO}_4$  在放电过程中先生成  $\text{LiVOPO}_4$ ,后转变为  $\text{Li}_2\text{VOPO}_4$ ,但由于  $\text{Li}_2\text{VOPO}_4$  转变为  $\text{LiVOPO}_4$  的动力学性能较差,在充电过程中,  $\text{Li}_2\text{VOPO}_4$  相会跳过  $\text{LiVOPO}_4$  相直接转变为  $\text{VOPO}_4$ <sup>[14]</sup>.非对称反应路径会导致电池能量转换效率降低,哪些体系会出现非对称反应路径,值得深入系统地研究.

### 3.3 尺寸效应

离子在介质中输运的最短时间与扩散距离的平方成正比,与扩散系数成反比,  $t = L^2/2D$  (其中  $t$ 、 $L$  和  $D$  分别指扩散时间、扩散距离和扩散系数).当电极材料的尺寸降到纳米以后,锂离子和电子在纳米材料中的扩散路径大大缩短,有可能使得一些电化学反应活性较低的材料在纳米尺度上呈现

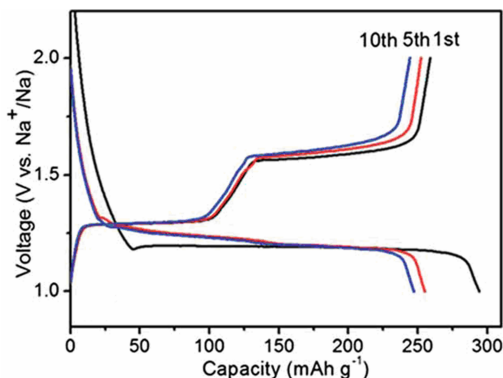


图 8  $\text{Na}_2\text{C}_6\text{H}_2\text{O}_4/\text{CNT}$  的首周、第 5 周及第 10 周充放电曲线<sup>[13]</sup>

Fig. 8 The 1st, 5th and 10th discharge/charge curves of  $\text{Na}_2\text{C}_6\text{H}_2\text{O}_4/\text{CNT}$  nanocomposite electrode<sup>[13]</sup>

出高的反应活性.同时,由于纳米材料具有小的绝对体积,使得锂离子在嵌入和脱出过程中,材料的结构形变和应变比较小,这样有利于提高材料的循环性能.例如,由于锂离子在金红石二氧化钛中的扩散受动力学限制( $ab$  面上极低的扩散系数,  $D_{ab} \gg 10^{-15} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ ),近似为一维( $c$  方向)扩散,通常人们认为金红石  $\text{TiO}_2$  对储锂没有活性.当尺寸缩小至几纳米时,金红石  $\text{TiO}_2$  储锂表现出优异的循环性能和高倍率充放电性能<sup>[15]</sup>.活性提高和高倍率充放电性能改善的原因是由于材料尺寸变小带来的锂离子扩散路径缩短,特别是  $ab$  面方向上扩散路径的大大变短,进而引起的材料利用率的提高.根据关系式  $t = L^2/2D$  (适用于一维扩散)和锂在金红石  $\text{TiO}_2$  中  $ab$  面方向上的扩散系数 ( $D_{ab} \gg 10^{-15} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ ),当颗粒  $ab$  面半径为  $0.1 \mu\text{m}$  时,平均扩散时间为 12 h,而当该尺寸降低到 5 nm 时,平均扩散时间只需 2 分钟.另外,随着颗粒尺寸降低,还有助于释放锂嵌入和脱嵌过程中产生的应力,进而大幅度改善材料的循环性能.此类尺寸效应广泛存在于锂离子电池、钠离子电池<sup>[16]</sup>以及镁离子电池<sup>[17-18]</sup>等电化学储能器件中.

在电化学储能器件实际应用中,由于纳米材料具有高的比表面积,在电极和电解液的界面加剧了副反应的发生,尺寸的减小并不一定直接带来良好的动力学性能.如纳米的  $\text{LiCoO}_2$  具有较高的活性,在电解液中浸泡过程中直接与有机电解质溶液发生化学反应,形成不利于电子、离子输运的固体电解质膜(Solid Electrolyte Interface, SEI 膜),

因此循环性很差,而微米  $\text{LiCoO}_2$  则表现出良好的高倍率电化学性能<sup>[19-20]</sup>。

电化学储能器件中的尺寸效应包括两类,一种是由于尺寸减小带来的非本征的响应,例如前述的扩散路径变短引起的扩散时间变短的效应,称之为表观尺寸效应 (Trivial Size Effect)。还有一类是由于尺寸减小引起的表面能、结构的变化,材料的基本特性,例如扩散系数、生成能发生了变化,称之为真实尺寸效应 (True Size Effect)。电化学储能器件中,这两种效应带来的影响是不一样的,需要对比研究。

对于采用液体电解质的电化学储能器件,为了利用纳米材料的尺寸效应,同时提高其稳定性,必须设计动力学稳定的纳微复合结构材料,这已成为目前液态电池体系研究的热点。

### 3.4 SEI 膜

锂离子电池是一个多相体系,不仅包含了电极、电解质、集流体、隔膜等结构,还包含了在充放电过程中形成的固体电解质层等。当有机溶剂或锂盐的 LUMO(最低未占据分子轨道)低于负极的 Fermi 能级时,或当 HOMO(最高占据分子轨道)高于正极的 Fermi 能级时,溶剂或锂盐在电极表面被还原或氧化,产生的物质中不能溶解的部分将沉积覆盖在负极或正极表面上,形成 SEI 膜<sup>[21]</sup>。在电池充放电过程中锂离子在正负极之间的脱嵌要穿过 SEI 膜,因此,SEI 膜的性质对锂离子电池充放电效率、能量效率、能量密度、功率密度、循环性、服役寿命、安全性、自放电等特性具有重要的影响。由于 SEI 膜的结构为纳米尺度,局部组成和结构不均匀,组成成分复杂,影响组成与结构的因素众多,导致在产品设计时对电极材料界面特性的控制主要依据大量的实验。新的表面修饰方法、更稳定的多功能表面修饰材料、更高效的添加剂预计在未来的几年内仍然是锂离子电池技术发展的核心<sup>[22-23]</sup>。采用高通量的办法加速界面问题的研究将成为发展趋势。

### 3.5 混合离子输运

由于电中性的要求,充放电过程中锂离子电池电极材料中的锂离子和电子会同时发生嵌入或脱出反应。这就要求电极材料同时具有较高的锂离子电导和电子电导,Wagner 首先对混合离子输运进行了解释<sup>[24]</sup>,认为其输运过程是由电场及化学

势共同驱动的。锂离子与电子之间存在着相互作用,混合离子导体中离子的输运会受到电子输运特性的影响。这方面已有一些基础研究,但在实际设计材料时,往往通过掺杂、修饰来直接改进材料的电子、离子输运特性。

材料的电子电导率较低时可以通过表面修饰来改善。最有效的例子是  $\text{LiFePO}_4$  的碳包覆。小尺寸有利于离子及电子的输运,如纳米尺寸的  $\text{LiFePO}_4$  展现出良好的动力学性能。在相同电压下,小尺寸的  $\text{Li}_x\text{CoO}_2$  晶粒中的锂离子也更加容易脱嵌,且具有更快的迁移速度<sup>[22]</sup>。但是纳米  $\text{LiCoO}_2$  具有较高的活性,可以直接与有机电解质溶液发生化学反应,形成不利于电子、离子输运的 SEI 膜。因此,在实际电极材料设计时,要兼顾界面反应对混合输运的影响。纳米微米复合材料,有望同时兼顾表面结构的稳定和具有良好的混合离子输运性质,例如通过高电化学惰性和高电子电导的材料对具有连通纳米孔的介孔材料的孔道壁进行修饰并保证孔通道的畅通,可同时实现锂离子和电子能够在孔通道中高效输运,形成一个在纳米尺度上连续的离子和电子的混合导电网络<sup>[23]</sup>。材料的结构缺陷也会影响电极材料的离子及电子传输过程。 $\text{Li}_x\text{CoO}_2$  晶粒中靠近晶界处的锂离子比远离晶界处(晶粒内部)的锂离子更加容易在电场作用下发生迁移<sup>[22]</sup>。调控电极材料混合离子输运性能的方法还包括掺杂等。关于混合输运问题的详细讨论,后续将单独撰写文章论述。

### 3.6 固态电池

目前,商用锂离子电池一般采用含有易燃有机溶剂的液体电解质,在极端条件下可能发生热失控,进而导致起火爆炸,存在着安全隐患。近年来,大容量锂离子电池在电动汽车、飞机辅助电源方面相继出现了严重的安全事故。发展全固态锂电池是提升锂电池安全性的可行技术途径之一<sup>[24]</sup>。固体电解质具有宽的电化学窗口,可以拓宽电池材料选择范围,使用更高电压的正极材料(如  $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ , 层状富锂正极材料等)可以提高锂电池的工作电压和能量密度。全固态电池具有更安全、寿命更长、功率输出更高的特点。由于全固态电池不使用液体,还可以简化外壳与电池组装工艺,提高能量密度。

目前,应用的全固态电池按电解质的种类可



以分为两类(图 9):聚合物全固态电池和无机全固态电池. 因为聚合物材料具有质轻、黏弹性好、易成膜、电化学及化学稳定性好、锂离子迁移数高等许多优点而获得较快的发展, 已经在电动汽车上使用. 无机全固态电池具有更高的能量和功率密度, 近年来也获得了较快的发展, 日本丰田汽车公司提出了不断改进的技术方案.

全固态锂电池的大规模应用还需要解决一些科学与技术问题, 包括: 开发能在宽温度范围内使用, 兼顾高电导率与电化学稳定性的固体电解质材料; 正极/电解质形成的固-固界面的优化; 相关材料与电池的设计与规模化制造技术. 其中固-固界面问题是全固态电池走向应用的关键问题, 其包括电解质相与电极相界面间离子输运电阻的问题、固体电解质与电极材料的稳定性问题以及界面应力问题. 目前, 发展的添加微量液体电解质的固态电池体系或许可以在安全性和复杂的界面问题中寻找平衡, 为固态电池的发展提供一个新的方向.

4 总 结

图 10 列出了未来电化学储能技术的发展方向及其相应的可能技术方案. 目前锂离子电池的发展朝着更高能量密度、更高功率密度、更长循环寿命以及更高安全性方向发展. 为了获得更高的能量密度, 需要电极材料具有更高的比容量和更

高的工作电压. 在正极材料方面, 美国阿贡实验室和加拿大 Dahn 提出的纳米复合物或固溶体类层状结构富锂正极材料( $x\text{Li}_2\text{MnO}_3 \cdot y\text{LiMO}_2$  ( $\text{M} = \text{Ni}, \text{Co}, \text{Mn}, \text{Fe}, \text{Cr}$ )) 可以获得大于  $250 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$  的比容量<sup>[27-28]</sup>, 但其存在工作电位范围宽, 循环过程中能量密度、功率密度、电压衰减, 倍率特性不突出, 有效的体积能量密度的优势不明显, 能量效率不高等主要问题. 通过对材料进行表面修饰、掺杂、形成梯度结构、核壳结构, 改善电解质、集流体、导电添加剂、隔膜、粘接剂的电化学稳定性, 调整化成工艺, 富锂正极的电化学性能正逐步得到改善. 尖晶石  $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$  材料具有接近 4.7 V 的高电压而获得广泛的关注, 寻找合适的电解液是  $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$  材料获得应用的关键. 在负极材料方面, 最有吸引力的是纳米硅负极及金属锂负极. 纳米硅负极具有高比容量和低的电压, 其主要问题是高容量带来的显著的体积膨胀, 在电池工艺上带来较大的挑战, 目前以限制电极容量的办法开始小范围应用. 相对而言, 金属锂负极的体积膨胀限制不突出, 但金属锂存在锂枝晶及与电解质副反应严重等问题, 金属锂的保护及固态电解质的使用是其获得应用的关键. 此外, 采用新的设计, 减轻非活性材料的重量也是获得高能量密度的重要途径. 在高功率密度电池的开发上, 纳米材料、薄电极、3D 集流体以及新的材料体系获得了广泛



图 9 全固态锂电池的分类及特点  
Fig. 9 The classification and property of solid state batteries

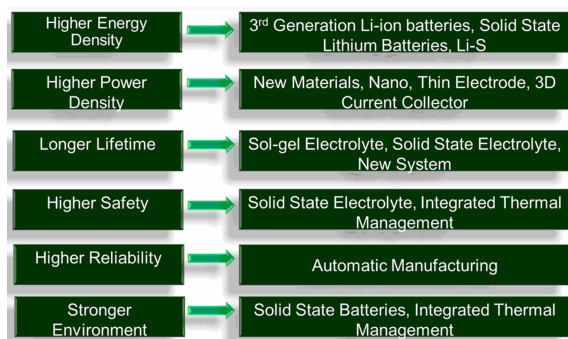


图 10 电化学储能技术的发展趋势

Fig. 10 Future trend of electrochemical energy storage technologies

的研究和关注. 现阶段, 最有可能获得应用的高功率密度正负极材料分别是纳米  $\text{LiFePO}_4$  和  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ , 其组成的全电池能量密度略低. 目前影响锂离子电池循环寿命和安全性的主要因素为液态电解液, 因此对电池循环寿命和安全性的改善主要集中在电解质的改进上. 使用凝胶电解质或全固体电解质可以明显提高电池的循环性和安全性. 有效的综合热管理系统也是提高锂离子电池尤其是锂离子电池组安全性的重要因素. 在工业上, 更高的可靠性还依赖于高度自动化的制造流程, 以获得更高的一致性. 目前, 随着锂离子电池的推广, 其应用领域也不断扩展. 固态电池和综合热管理是其下一步要重点考虑的问题. 此外, 一些特殊的应用场合, 如可穿戴设备等对锂离子电池提出了柔性、透明等要求, 这也是电化学储能器件发展的重要方向.

## 参考文献(References):

[1] 聂玉昕.《中国大百科全书》74卷(第二版)物理学 词条: 能量[M]. 中国大百科全书出版社, 2009-07: 352-353.

[2] Singhal S C, Kendall K, authors. Han M F(韩敏芳), Jiang X F(蒋先锋), translators. High temperature solid oxide fuel cells: Fundamentals, design and application[M]. Science Press(科学出版社), 2007.

[3] Zhong K, Zhang B, Luo S, et al. Investigation on porous  $\text{MnO}$  microsphere anode for lithium, ion batteries[J]. Journal of Power Sources, 2011, 196(16): 6802-6808.

[4] Lyu Y, Zhao N, Hu E, et al. Probing reversible multi-electron transfer and structure evolution of  $\text{Li}_{12}\text{Cr}_{0.4}\text{Mn}_{0.4}\text{O}_2$  cathode material for Li-ion batteries in a voltage range of 1.0-4.8 V[J]. Chemistry of Materials, 2015, 27(15): 5238-5252.

[5] Zu C X, Li H. Thermodynamic analysis on energy densities of batteries[J]. Energy & Environmental Science, 2011, 4(8): 2614-2624.

[6] Cui Z, Guo X, Li H. Improved electrochemical properties of  $\text{MnO}$  thin film anodes by elevated deposition temperatures: Study of conversion reactions[J]. Electrochimica Acta, 2013, 89: 229-238.

[7] Delmer O, Balaya P, Kienle L, et al. Enhanced potential of amorphous electrode materials: Case study of  $\text{RuO}_2$  [J]. Advanced Materials, 2008, 20(3): 501-505.

[8] Wu X Y, Jin S F, Zhang Z Z, et al. Unravelling the storage mechanism in organic carbonyl electrodes for sodium-ion batteries[J]. Science Advances, 2015, 1(8): e1500330.

[9] Zheng H(郑浩), Gao J(高健), Wang S F(王少飞), et al. Fundamental scientific aspects of lithium batteries (VI)- Ionic transport in solids [J]. Energy Storage Science and Technology(储能科学与技术), 2013, 2(6): 620-635.

[10] Cui Z H, Guo X X, Li H. Equilibrium voltage and overpotential variation of nonaqueous  $\text{Li-O}_2$  batteries using the galvanostatic intermittent titration technique[J]. Energy & Environmental Science, 2015, 8(1): 182-187.

[11] Mueller-Neuhaus J R, Dunlap R A, Dahn J R. Understanding irreversible capacity in  $\text{Li}_x\text{Ni}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_2$  cathode materials [J]. Journal of The Electrochemical Society, 2000, 147(10): 3598-3605.

[12] Johnson C S, Kim J-S, Jeremy Kropf A, et al. The role of  $\text{Li}_2\text{MO}_2$  structures ( $\text{M} = \text{metal ion}$ ) in the electrochemistry of  $x\text{LiMn}_{0.5}\text{Ni}_{0.5}\text{O}_2 \cdot (1-x)\text{Li}_2\text{TiO}_3$  electrodes for lithium-ion batteries[J]. Electrochemistry Communications, 2002, 4(6): 492-498.

[13] Wu X Y, Ma J, Ma Q D, et al. A spray drying approach for the synthesis of a  $\text{Na}_2\text{C}_6\text{H}_2\text{O}_4/\text{CNT}$  nanocomposite anode for sodium-ion batteries[J]. Journal of Materials Chemistry A, 2015, 3(25): 13193-13197.

[14] Chen Z, Chen Q, Chen L, et al. Electrochemical behavior of nanostructured  $\epsilon\text{-VOPO}_4$  over two redox plateaus[J]. Journal of The Electrochemical Society, 2013, 160(10): A1777-A1780.

[15] Hu Y S, Kienle L, Guo Y G, et al. High lithium electroactivity of nanometer-sized rutile  $\text{TiO}_2$ [J]. Advanced Materials, 2006, 18(11): 1421-1426.

[16] Yu X, Pan H, Wan W, et al. A size-dependent sodium storage mechanism in  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  investigated by a novel characterization technique combining *in situ* X-ray diffraction and chemical sodiation[J]. Nano Letters, 2013, 13(10): 4721-4727.

[17] Wu N, Lyu Y C, Xiao R J, et al. A highly reversible, low-strain Mg-ion insertion anode material for rechargeable Mg-ion batteries[J]. NPG Asia Materials, 2014, 6:

- e120.
- [18] Wu N, Yang Z Z, Yao H R, et al. Improving the electrochemical performance of the  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  electrode in a rechargeable magnesium battery by lithium-magnesium Co-intercalation[J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2015, 54(19): 5757-5761.
- [19] Liu N, Li H, Wang Z, et al. Origin of solid electrolyte interphase on nanosized  $\text{LiCoO}_2$ [J]. *Electrochemical and Solid-State Letters*, 2006, 9(7): A328-A331.
- [20] Wang Z, Chen L. Solvent storage-induced structural degradation of  $\text{LiCoO}_2$  for lithium ion batteries[J]. *Journal of Power Sources*, 2005, 146(1/2): 254-258.
- [21] Goodenough J B, Kim Y. Challenges for rechargeable Li batteries[J]. *Chemistry of Materials*, 2010, 22(3): 587-603.
- [22] LI H(李泓). Fundamental scientific aspects of lithium ion batteries (XV) - Summary and outlook[J]. *Energy Storage Science and Technology (储能科学与技术)*, 2015, 4(3): 306-318.
- [23] Li W J(李文俊), Chu G(褚赓), LI H(李泓), et al. Fundamental scientific aspects of lithium batteries (XII)-Characterization techniques[J]. *Energy Storage Science and Technology(储能科学与技术)*, 2014, 3(6): 642-667.
- [24] Ma C(马臻), Lyu Y C(吕迎春), LI H(李泓). Fundamental scientific aspects of lithium batteries (VII)-Positive electrode materials[J]. *Energy Storage Science and Technology(储能科学与技术)*, 2014, 3(1): 53-65.
- [25] Gao J(高健). Fundamental scientific aspects of lithium batteries (IV) - Phase transition and phase diagram(2)[J]. *Energy Storage Science and Technology*, 2013, 2(3): 250-266.
- [26] Gao J(高健), Lyu Y C(吕迎春), Li H(李泓). Fundamental scientific aspects of lithium batteries (III)-Phase transition and phase diagram[J]. *Energy Storage Science and Technology*, 2013, 2(3): 250-266.
- [27] Lu Z H, Beaulieu L Y, Donabarger R A, et al. Synthesis, structure, and electrochemical behavior of  $\text{LiNi}_x\text{Li}_{1/3-2x/3}\text{Mn}_{2/3-x/3}\text{O}_2$ [J]. *Journal of The Electrochemical Society*, 2002, 149(6): A778-A791.
- [28] Kim J S, Johnson C S, Thackeray M M. Layered  $x\text{LiMO}_2$ -(1-x) $\text{Li}_2\text{MO}_3$  electrodes for lithium batteries: A study of  $0.95\text{LiMn}_{0.5}\text{Ni}_{0.5}\text{O}_2 \cdot 0.05\text{Li}_2\text{TiO}_3$ [J]. *Electrochemistry Communications*, 2002, 4(3): 205-209.

## A Review on Electrochemical Energy Storage

LI Hong<sup>1\*</sup>, LYU Ying-chun<sup>2</sup>

(1. *Institute of Physics, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100190, China;*

2. *Materials Genome Institute, Shanghai University, Shanghai 200444, China)*

**Abstract:** Energy storage is a critical supporting technology in many fields such as energy, information, transportation, and healthcare, aerospace, advanced manufacture, advanced equipment, national security. Electrochemical energy storage technique has been widely applied and is developing continuously. In this article, the energy storage mechanism, technical indicators and technology ready level in electrochemical energy storage are summarized. Mainly based on lithium ion batteries, untraditional electrochemical issues in electrochemical energy storage devices are described from the perspective of fundamental science. These issues deal mainly with thermodynamics, kinetics, size effect, asymmetric system, asymmetric reaction path, surface phenomenon, hybrid ion transportation, and solid state battery. Finally, some suggestions concerning future developments in electrochemical energy storage technology are provided.

**Key words:** electrochemical energy storage; fundamental problems; technological ready level; solid state electrochemistry