

DOI: 10.13208/j.electrochem.191114

Artical ID:1006-3471(2019)05-0609-05

Cite this: *J. Electrochem.* 2019, 25(5): 609-613

Http://electrochem.xmu.edu.cn

钴酸锂正极材料与锂离子电池的发展 ——2019 年诺贝尔化学奖解读

黄云辉*

(华中科技大学材料科学与工程学院, 湖北 武汉 430074)

摘要: 2019 年诺贝尔化学奖授予了 John B. Goodenough、M. Stanley Whittingham 和 Akira Yoshino 三位对锂离子电池的发展做出了重要贡献的科学家. 钴酸锂等正极材料的发现助推了锂离子电池商业化的进程, 对电池的性能起着决定性的作用. 本文回顾了 John B. Goodenough 教授发现钴酸锂的历史, 对钴酸锂的进一步发展及应用进行了梳理, 同时对他发现另两种正极材料锰酸锂和磷酸铁锂进行了阐述.

关键词: 2019 年诺贝尔化学奖; 锂离子电池; 正极材料; 钴酸锂

美国德克萨斯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·惠廷厄姆(M. Stanley Whittingham)和日本旭化成公司的吉野彰(Akira Yoshino)三位科学家, 由于对锂离子电池的发展做出了重要贡献而荣膺 2019 年诺贝尔化学奖. 1975 年 Whittingham 等以二硫化钛(TiS_2)为正极和金属锂为负极首次成功制备了二次锂电池, 获得了 2 V 的工作电压以及较低的容量衰减率^[1-3]; 1980 年 Goodenough 等首先报道了具有层状结构的氧化物钴酸锂(LiCoO_2)这一新的锂离子电池正极材料, 以金属锂为负极, 可以产生高达 4 伏的电压^[4-5]; 1985 年 Yoshino 等发现热处理的石油焦材料可反复脱嵌锂离子并呈现较低的电位(~ 0.5 V), 以之为负极配以钴酸锂正极构筑了新型二次锂电池, 可获得较高的能量密度, 并首次将其命名为锂离子电池^[6-7]. 在上述发现的基础上, 索尼公司于 1991 年制备出了第一个商用锂离子电池, 从此揭开了锂离子电池大规模商用的序幕, 并不断地改变着人类的生活. 其中, 钴酸锂正极材料的发现大大加速了锂离子电池商用的进程, 并为其进一步发展以及在新能源汽车和规模储能领域的应用奠定了基础.

1 嵌入型电极材料的发现

人们较早使用的可充电二次电池体系主要包括铅酸电池、镍镉电池和镍氢电池, 它们都是基于

水系电解液条件下在正负极发生氧化还原电化学反应的机制, 工作电压和能量密度均不高. 人们期待开发出工作电压和能量密度更高的可充电二次电池新体系. 锂是元素周期表中的第 3 号元素, 也是最轻的金属元素, 具有很低的还原电位, 基于锂离子嵌入和脱出机制的二次电池有望实现上述目标.

嵌入型材料的概念始于上世纪 70 年代初期, 即将活性物质通过电化学的方法嵌入到具有电子导电性的材料中. 具有代表性的工作之一是美国 Gamble 等在 1971 年发现过渡金属硫化物超导材料(如 NbS_2 、 TaS_2 等)可嵌入多种有机或无机小分子^[8], 并且嵌入分子的不同会导致超导临界温度(T_c)的相应变化, 但当时他们并没有把这类嵌入材料作为电极材料来研究. 1974 年, Whittingham 研究了水和碱金属在 TaS_2 进行插层, 发现插层反应具有可逆性^[9], 并进而在 1975 年开发了以 TiS_2 为嵌锂正极、金属锂为负极的二次锂电池^[1-3].

2 钴酸锂的发现

上世纪 80 年代之前已有的嵌入式正极材料电位均较低, 以金属锂为负极, 所构筑的电池输出电压低, 要获得高的能量密度, 必须寻找具有高电压的正极材料, 钴酸锂(LiCoO_2)材料因此应运而生. 1980 年, Goodenough 教授在牛津大学的研究组首次报道了钴酸锂正极材料^[4], 钴酸锂的专利于 1979

年申请、1982 年获得授权^[5]. Goodenough 教授长期从事凝聚态物理领域的研究工作,特别是对钙钛矿等氧化物体系的结构及其磁电和超导性能有着深入的研究,他基于材料结构以及能带和价带理论,提出采用氧化物替代硫化物可实现对锂离子的嵌入.此前对锂离子固态电解质的研究可知, Li^+ 可在密排的氧原子间自由移动,而在 LiCoO_2 的层状有序岩石晶体结构中,氧阴离子通过面心立方最密堆积形成骨架, Li^+ 和 Co 位于晶格的八面体配位,交替占据(111)晶面, Li^+ 可在其中可逆地嵌入和脱出(见图 1 所示).在 Li_xCoO_2 ($0.067 \leq x \leq 1$) 材料中,锂的可逆脱嵌量很大,对应的理论比能量密度达到 $1100 \text{ Wh} \cdot \text{kg}^{-1}$;以 LiBF_4 的丙烯碳酸酯溶液为电解液, $\text{Li}_x\text{CoO}_2/\text{Li}$ 电池的开路电压为 $4 \sim 5 \text{ V}$,为 TiS_2/Li 电池的 2 倍多,对应于 $\text{Co}^{4+}/\text{Co}^{3+}$ 的氧化还原反应.在 Goodenough 等的首次报道中,他们认为 LiCoO_2 相比于其它层状金属氧化物 LiMO_2 ($\text{M} = \text{V}, \text{Cr}, \text{Ni}, \text{Fe}$),层间距离更大,低自旋的 $\text{Co}^{4+}/\text{Co}^{3+}$ 氧化还原对对电子具有更高的亲和性从而使得氧对钴的极化更强,如果能够找到合适的负极,以 LiCoO_2 为正极的二次电池完全可实现实际应用,并且进一步指出 LiCoO_2 正极的性能也会受一些非本征因素的影响,如颗粒大小、电极孔隙以及制备方法.在随后工作中^[10],他们详细研究了 Li_xCoO_2 中 Li 的含量 x 对开路电压和 $\text{Li}_x\text{CoO}_2/\text{Li}$ 电池电压的影响.

在 Goodenough 报道了 LiCoO_2 正极材料之后的很长一段时间内, LiCoO_2 并没有引起广泛关注,主要原因是采用金属锂负极由于锂枝晶的生长而存在安全隐患,当时并不适合商业应用.寻找合适的负极材料迫在眉睫,当时不少研究组都在致力

这方面的研发.例如,Yazami 等发现石墨化碳材料可以可逆地嵌入锂,开放电压为 $V_{\infty} = 0.2 \text{ V}$ (相对 Li^+/Li 电位),而且在低倍率下无锂枝晶生成^[11].1985 年 Yoshino 等发现热处理的石油焦材料可反复脱嵌锂离子并呈现较低的电位($\sim 0.5 \text{ V}$),是能够与钴酸锂正极相匹配的理想负极材料,他们所构筑的新型二次锂电池被正式命名为“锂离子电池”^[6-7].

有趣的是,在此期间,Goodenough 在牛津大学的研究组继续开展氧化物类正极材料的研究.1982 年,他们通过 XRD 数据发现,在尖晶石氧化物 Fe_3O_4 中,采用 Li 取代八面体位置上的 Fe 可形成含 $[\text{Fe}_2]\text{O}_4$ 框架的岩石结构^[12];1983 年,Goodenough 进而提出含 $[\text{Mn}_2]\text{O}_4$ 框架的尖晶石 LiMn_2O_4 化合物用作正极的可能性,这类结构具有一个三维的间隙,有助于锂离子的移动.他们研究了 Mn_3O_4 的锂化,发现 LiMn_2O_4 用作正极时,充放电过程中会发生 Jahn-Teller 效应即结构畸变,晶体结构发生明显的从立方晶系向四方晶系的相变^[13];通过电化学实验他们进一步证实 Li 能从 LiMn_2O_4 中脱出形成单相 $\text{Li}_{1-x}\text{Mn}_2\text{O}_4$ ($0 < x < 0.60$),而当 $x > 0.60$ 时发生的则是电化学反应而不是锂的脱出,在保持 $[\text{Mn}_2]\text{O}_4$ 尖晶石框架不变的情况下, Li 脱嵌能在 $\text{Li}_{0.4}\text{Mn}_2\text{O}_4$ 和 LiMn_2O_4 之间循环^[14].尖晶石 LiMn_2O_4 正极材料目前已广泛地应用于低成本锂离子电池,它的发现虽看似 LiCoO_2 发现过程中的一段插曲,但无疑是 Goodenough 教授对锂离子电池发展的另一重要贡献.

非常幸运的是,有了研究工作者们前期打下的基础,日本 Sony 公司终于在 1991 年成功制备出了第一只商用锂离子电池,他们将钴酸锂用作

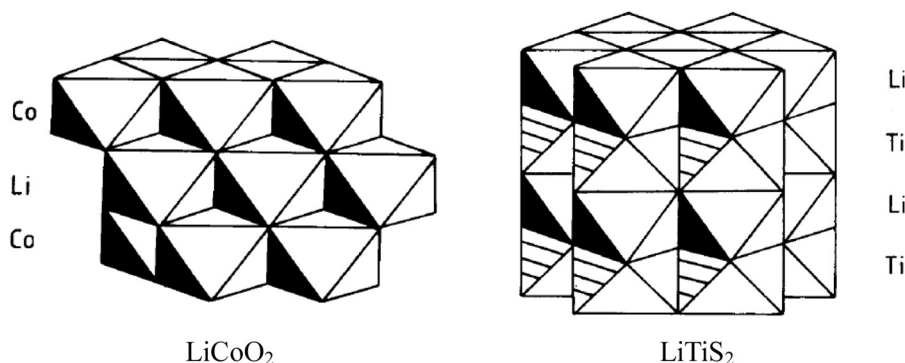
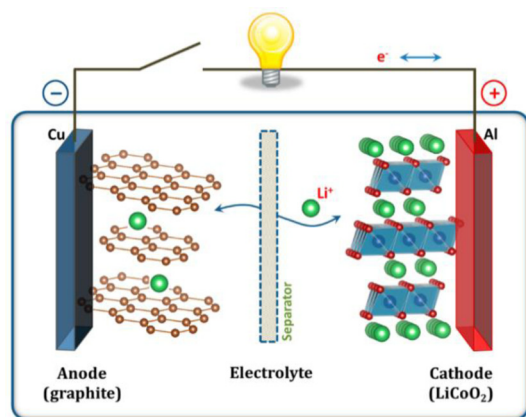


图 1 钴酸锂和钛硫酸锂的结构示意图^[4]

Fig. 1 Schematic structure diagrams of LiCoO_2 and LiTiS_2 ^[4]

图 2 首只商用锂离子电池示意图^[15]Fig. 2 Schematic of the first commercial lithium-ion battery^[15]

正极、石墨用作负极,其结构见图 2 所示。从此之后,锂离子电池逐渐走进了人们的生活,而且发挥着越来越重要的作用,同时 LiCoO_2 正极材料也越来越受到学术界和产业界的高度关注。

3 钴酸锂的深入研究和开发

随着 LiCoO_2 正极材料的发现及商用,人们对它开展了越来越深入的研究同时也有了越来越深刻的了解。1992 年,加拿大 Dahn 研究组^[16]首先通过原位 X 射线衍射,对 LiCoO_2 在充放电过程中的结构变化进行解析,发现在脱出 0.5 个 Li 之后,材料会发生六方晶系到单斜晶系的转变。1994 年,日本 Ohzuku 等^[17]研究发现, LiCoO_2 在充电至 4.5 V 时存在两个单斜相的转变,第一相变出现在脱锂 50%附近,第二相变出现在充电至 4.5 V 附近,为六方晶系向单斜晶系变化,使晶体结构沿 c 轴方向剧烈收缩,导致材料性能劣变。1996 年,法国 Tarascon 研究组^[18]探索了 LiCoO_2 极限脱锂量,将 LiCoO_2 中的 Li 全部脱出后材料可能的结构为 O1 相的 CoO_2 ,认为脱锂后的 CoO_2 能够再次嵌锂转变为六方结构。1997 年,美国 Ceder 研究组^[19]利用第一性原理计算对脱锂量高于 50%的 LiCoO_2 结构进行了研究,发现从 O3 型六方相、到 H1-3 的过渡相、再到 O1 相的转变过程,在 O1 结构中, Li 层的氧八面体与 Co 层的氧八面体是共面的,而在 O3 结构中,这两种八面体是共棱的, H1-3 结构则刚好介于两者之间,是共面结构与共棱结构的交替排布。这些基础研究成果,为更好地理解 LiCoO_2 的脱嵌锂机制以及性能的优化起了重要的作用。

钴酸锂存在的主要问题是,在充电电压高于

4.25 V 时,电池的循环性能变差,这与 LiCoO_2 脱去 0.5 个 Li 后由六方相转变为单斜相有关,相变引起巨大的体积变化,导致材料颗粒粉化,加剧界表面的副反应,同时正极中的氧会参与电荷转移,造成氧气的析出。因此,理解相变过程与性能之间的构效关系,对改进 LiCoO_2 在高电压下的循环稳定性十分关键。

针对 LiCoO_2 的改性已有大量的文献报道,主要包括阳离子掺杂、材料包覆以及对电解液、隔膜等进行配套改性等。例如,对 LiCoO_2 进行 Mg 的掺杂可提高其电子电导,降低电池内阻,在一定程度上改善循环性能^[20],其它阳离子掺杂还包括 Al、Ti 等元素;2000 年 Cho 等首次使用 Al_2O_3 对 LiCoO_2 进行包覆,可有效稳定 LiCoO_2 的结构从而改善循环性能^[21]。如果 LiCoO_2 的工作电压从通常的 4.2 V 上升至 4.4 V,比容量则可从 145 提升到 $172 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$,能量密度增加 18%左右,但必须避免结构的变化。最近,中国科学院物理研究所李泓和禹习谦等通过微量 Ti-Mg-Al 共掺杂实现了 LiCoO_2 在 4.6 V 高电压下的稳定循环^[22]。他们发现, Mg 和 Al 掺杂进入 LiCoO_2 晶格,可抑制高电压充放电时出现的结构相变,而 Ti 则倾向于在材料表面掺杂,有利于调节周边氧原子在脱锂状态下的电荷分布从而有效降低其氧化活性。

LiCoO_2 作为最早实现商用的锂离子电池正极材料,具有高的电压和高的能量密度,已广泛应用于小型消费类电池中,特别是智能手机、平板电脑等数码类产品。随着全球数码产品的不断普及和升级,尤其是智能手机, LiCoO_2 的市场需求持续增长,每年增长率达 10%。近年来新能源汽车快速发展,对正极材料的市场需求急剧增加,同时对能量密度的要求也越来越高,常规 LiCoO_2 体系的发展已较成熟,容量发挥已趋于极致,采用比容量更高的由 LiCoO_2 衍生而来的多元(如三元)正极材料 $\text{LiCO}_x\text{Ni}_y\text{M}_{1-x-y}\text{O}_2$ ($\text{M} = \text{Mn}, \text{Al}, 0 < x, y < 1$),同时提升其工作电压和材料的压实密度是很好的解决方案之一。2018 年全球正极材料的总出货量已达 27.5 万吨,其中 LiCoO_2 及其衍生的三元正极材料总量就达 20 万吨,市场需求旺盛,这对正极材料的发展尤其是面向高能量密度电池的三元正极材料迎来了前所未有的机遇,但循环稳定性、安全性能等技术瓶颈必须有更好的突破,特别是安全性。

Goodenough 教授一直非常关注电池的安全。

他在德克萨斯大学奥斯汀分校的研究组于 1997 年报道了具有橄榄石结构的磷酸铁锂(LiFePO_4)正极材料^[23],结构非常稳定,充放电时体积变化很小,循环性能和安全性能在目前锂离子电池所有正极材料中几乎是最突出的;他们在 1999 年授权的专利中把这类橄榄石结构的正极材料,延伸至组成为 LiMPO_4 (M 为 Fe、Mn、Ni、Ti 中的至少一种)的化合物以及它们与负极和电解液构成的二次电池体系^[24]. LiFePO_4 原材料来源广泛,价格低廉且无污染,自它发现之日起就引起了人们的广泛关注,并在短时间内实现了商业应用,尤其是在当前电动汽车和规模储能领域^[25]. 近年来,他带领团队致力于安全性能更好的固态电池以及固态电解质的研究开发^[26-29]. 在这里仍以钴酸锂电池为例,2016 年他们采用 LiCoO_2 作为正极、Au 修饰的金属 Li 为负极、石榴石型 $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ (LLZO)为固态电解质,构筑了全固态锂离子电池,通过 Co 在 LLZO 中掺杂,改善了 LLZO 与 LiCoO_2 之间的界面稳定性,提高了循环性能.

4 结 语

正极材料是锂离子电池的核心和关键,目前广泛使用的层状岩石结构的 LiCoO_2 及其衍生的三元正极材料、尖晶石结构的 LiMn_2O_4 以及橄榄石结构的 LiFePO_4 ,无一例外地都是由 Goodenough 教授带领团队研发首创,这不能不说是一个奇迹,也印证了他对锂离子电池的发展所做出的巨大贡献. Goodenough 教授本科所学专业为数学、研究生期间学的是物理,是位二战老兵,研究过气象,后曾长期从事凝聚态物理方面的研究工作,在超导和磁电阻材料领域取得过骄人的成就,在麻省理工学院林肯实验室工作时,他为开发第一个随机存取存储器(RAM, random-access memory)做出了重要贡献,提出了确定物质磁性超交换的 Goodenough-Kanamori 规则,发展了 Jahn-Teller 效应结构畸变理论. 1976 年开始他在英国牛津大学转行做储能材料与器件研究,凭着扎实的凝聚态物理和物质结构的基础,相继发现 LiCoO_2 和 LiMn_2O_4 这两类里程碑式的锂离子电池正极材料;1997 年在他 75 岁时又继而发现了 LiFePO_4 这一类更稳定更安全的正极材料;而且老当益壮,在 90 岁之后仍然致力于全固态锂离子电池的研发;在 97 岁高龄时荣获诺贝尔化学奖,堪称人生传奇.

LiCoO_2 等正极材料的发现加快了锂离子电池

的发展进程,也改变了人类的生活方式,特别是智能电子产品、新能源汽车、太阳能和风能等的规模储能,将继续促进现代社会的进步;市场的需求、社会的呼唤也将进一步推动以锂离子电池为代表电化学器件朝着能量密度更高、循环寿命更长、安全性能更好、价格更低的方向不断向前发展.

参考文献(References):

- [1] Whittingham M S. Batterie à base de chalcogénures[J]. Belgian patent, 1975 (819672).
- [2] Whittingham M S, Gamble Jr F R. The lithium intercalates of the transition metal dichalcogenides[J]. Materials research bulletin, 1975, 10(5): 363-371.
- [3] Whittingham M S. Electrical energy storage and intercalation chemistry[J]. Science 1976, 192(4244): 1126-1127.
- [4] Mizushima K, Jones P C, Wiseman P J, et al. Li_xCoO_2 ($0 < x < 1$): A new cathode material for batteries of high energy density[J]. Materials Research Bulletin, 1980, 15(6): 783-789.
- [5] Goodenough J B, Mizushima K. Fast ion conductors: U.S. Patent 4,357,215[P]. 1982-11-2.
- [6] Yoshino A, Sanechika K, Nakajima T. Japanese Patent, 198929 3[P], 1985.
- [7] Yoshino A, Sanechika K, Nakajima T. Secondary battery: U.S. Patent, 4,668,595[P]. 1987-5-26.
- [8] Gamble F R, Osiecki J H, Cais M, et al. Intercalation complexes of Lewis bases and layered sulfides: a large class of new superconductors[J]. Science, 1971, 174(4008): 493-497.
- [9] Whittingham M S. The hydrated intercalation complexes of the layered disulfides[J]. Materials Research Bulletin, 1974, 9(12): 1681-1689.
- [10] Mizushima K, Jones P C, Wiseman P J, et al. Li_xCoO_2 ($0 < x < 1$): A new cathode material for batteries of high energy density[J]. Solid State Ionics, 1981, 3: 171-174.
- [11] Yazami R, Touzain P. A reversible graphite-lithium negative electrode for electrochemical generators[J]. Journal of Power Sources, 1983, 9(3): 365-371.
- [12] Thackeray M M, David W I F, Goodenough J B. Structural characterization of the lithiated iron oxides $\text{Li}_x\text{Fe}_3\text{O}_4$ and $\text{Li}_x\text{Fe}_2\text{O}_3$ ($0 < x < 2$)[J]. Materials Research Bulletin, 1982, 17(6): 785-793.
- [13] Thackeray M M, David W I F, Bruce P G, et al. Lithium insertion into manganese spinels[J]. Materials Research Bulletin, 1983, 18(4): 461-472.
- [14] Thackeray M M, Johnson P J, De Picciotto L A, et al. Electrochemical extraction of lithium from LiMn_2O_4 [J].

- Materials Research Bulletin, 1984, 19(2): 179-187.
- [15] Goodenough J B, Park K S. The Li-ion rechargeable battery: a perspective[J]. Journal of the American Chemical Society, 2013, 135(4): 1167-1176.
- [16] Reimers J N, Dahn J R. Electrochemical and *in situ* X-ray diffraction studies of lithium intercalation in Li_xCoO_2 [J]. Journal of the Electrochemical Society, 1992, 139 (8): 2091-2097.
- [17] Ohzuku T, Ueda A. Solid-state redox reactions of LiCoO_2 (R3m) for 4 volt secondary lithium cells[J]. Journal of the Electrochemical Society, 1994, 141(11): 2972-2977.
- [18] Amatucci G G, Tarascon J M, Klein L C. CoO_2 , the end member of the Li_xCoO_2 solid solution[J]. Journal of the Electrochemical Society, 1996, 143(3): 1114-1123.
- [19] Van der Ven A, Aydinol M K, Ceder G. First-principles evidence for stage ordering in Li_xCoO_2 [J]. Journal of the Electrochemical Society, 1998, 145(6): 2149-2155.
- [20] Tukamoto H, West A R. Electronic conductivity of LiCoO_2 and its enhancement by magnesium doping [J]. Journal of the Electrochemical Society, 1997, 144 (9): 3164-3168.
- [21] Cho J, Kim Y J, Park B. Novel LiCoO_2 cathode material with Al_2O_3 coating for a Li ion cell[J]. Chemistry of Materials, 2000, 12(12): 3788-3791.
- [22] Zhang J N, Li Q, Ouyang C, et al. Trace doping of multiple elements enables stable battery cycling of LiCoO_2 at 4.6 V[J]. Nature Energy, 2019, 4(7): 594-603.
- [23] Padhi A K, Nanjundaswamy K S, Goodenough J B. Phospho-olivines as positive-electrode materials for rechargeable lithium batteries[J]. Journal of the Electrochemical Society, 1997, 144(4): 1188-1194.
- [24] Goodenough J B, Padhi A K, Nanjundaswamy K S, et al. US Patent 5910382, 1999[P]. Ravet, N.
- [25] Yuan L X, Wang Z H, Zhang W X, et al. Development and challenges of LiFePO_4 cathode material for lithium-ion batteries[J]. Energy & Environmental Science, 2011, 4(2): 269-284.
- [26] Li Y T, Chen X, Dolocan A, et al. Garnet electrolyte with an ultralow interfacial resistance for Li-metal batteries[J]. Journal of the American Chemical Society, 2018, 140 (20): 6448-6455.
- [27] Zhou W D, Wang Z X, Pu Y, et al. Double-layer polymer electrolyte for high-voltage all-solid-state rechargeable batteries[J]. Advanced Materials, 2019, 31(4): 1805574.
- [28] Xu H, Chien P H, Shi J, et al. High-performance all-solid-state batteries enabled by salt bonding to perovskite in poly(ethylene oxide)[J]. Proceedings of the National Academy of Sciences, 2019, 116(38): 18815-18821.
- [29] Park K, Yu B C, Jung J W, et al. Electrochemical nature of the cathode interface for a solid-state lithium-ion battery: interface between LiCoO_2 and garnet- $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ [J]. Chemistry of Materials, 2016, 28(21): 8051-8059.