

专 论

浅析 2019 年诺贝尔化学奖与 锂离子电池中的物理问题

焦 遥 王 达 李亚捷 施思齐 (上海大学材料科学与工程学院 上海 200444)

摘 要 锂离子电池作为一种性能优越的新型可充放电池已经在移动通信、手提式计算机和电动汽车等诸多领域获得广泛的应用。2019 年诺贝尔化学奖的揭晓,让更多除了科研工作者之外的人对其产生了浓厚的兴趣。本文介绍锂离子电池的基本原理,并着重阐述与其相关的若干物理问题以及近年来的主要进展。

关键词 锂离子电池 物理问题

文章编号 1002-0748(2020)7-0002

中图分类号 G633·7

文献标识码 B

1 引言

自 1991 年商用锂离子电池问世以来,我们的生活已然发生了翻天覆地的变化。锂离子电池有多重要?小到每天都使用的手机、电脑,大到无人机,甚至电动汽车,它们背后都靠锂离子电池在支撑。毫无疑问,锂离子电池绝对是近三十年最重要的发明之一,2019 年诺贝尔化学奖对在该领域有突出贡献的三位科学家的表彰更是证实了这一点。在优秀科学家灿若繁星的锂离子电池圈内脱颖而出的三位科学家分别是斯坦利·惠廷汉姆(Stanley Whittingham)、约翰·巴尼斯特·古迪纳夫(John B. Goodenough)和吉野彰(Yoshino Akira)。惠廷汉姆是嵌入原理的提出者,1970 年利用 $\text{Li}-\text{TiS}_2$ 体系制备成了首个锂离子二次电池。但这种电池仅初具雏形,在电压及安全性方面都存在极大问题。1980 年,古迪纳夫发现了 LiCoO_2 ,该正极材料不仅提高了锂离子电池的电压,还极大地保证了电池的稳定性及安全性。如今已经 97 岁高龄的老爷爷仍然在科研道路上“赛跑”。继钴酸锂后,这位不老的传奇又发现了锰酸锂及磷酸铁锂两种正极材料,这三次飞跃式突破彻底让锂离子电池迎来曙光。最后一位获奖者吉野彰则让锂离子电池走进了普通大众的生活。1983 年,吉野彰开发了聚乙炔负极,并结合钴酸锂正极制备了第一个可充电锂离子电池原型。在 1985 年,他又发

现可容纳锂离子的焦炭比金属锂更适用于负极,开发出了接近商用的锂离子电池。吉野彰的锂电池突破了以往镍氢电池的技术限制,开启了移动电子设备的革命。极高的安全性、稳定的能量输出以及合理的价格,使得锂离子电池于 1991 年由 SONY 首次商业化。这三位科学家分别对嵌入原理、正极和负极材料的贡献让锂离子电池这一神奇的能源大放异彩。

本文主要介绍锂离子电池的基本原理以及其中涉及的相关概念,另外介绍在锂离子电池中的一些物理问题和原理以及最新的研究进展,希望通过此文能让各位教师对锂离子电池有更深入的了解。

2 锂离子电池的基本原理

在高中的课本上有关于原电池原理的介绍,其主要涉及的是氧化-还原反应,而锂离子电池工作原理除氧化-还原反应之外,还基于嵌入/脱出反应。如图 1 所示,当对电池进行充电时,正极的含锂化合物有锂离子脱出,锂离子经过电解液运动到负极。负极的碳材料呈层状结构,它有许多微孔,到达负极的锂离子嵌入到碳层的微孔中,电子则通过外电路从正极到负极进行电荷补偿。当对电池进行放电时,嵌在负极的锂离子脱出,又运回到正极。回到正极的锂离子越多,放电容量越高。我们通常所说的电池容量指的就是放电容量。

锂离子电池是一种化学电源,人们自然会认为

* 基金项目: 本文是上海市教委重点课题项目及国家优秀青年科学基金项目(项目编号: 51622207)的研究成果。

通讯作者: 施思齐。

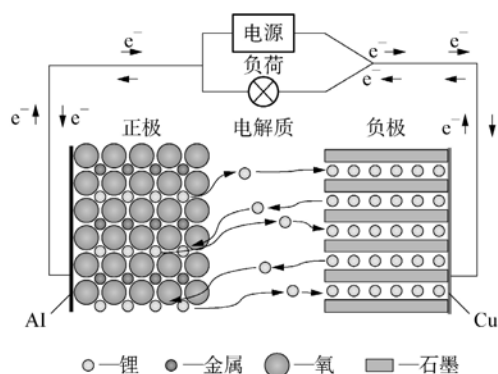


图 1 锂离子电池工作示意图

它与化学（特别是电化学）有着密切的关系。实际上，锂离子电池是物理学、材料科学和化学等学科研究的结晶。随着表征手段（如原位 XRD、高分辨扫描电镜、核磁共振、原子力显微镜等）的丰富以及理论计算（如第一性原理、分子动力学、相场等）的不断进步，我们对诸如载流子传导、嵌入物理和相变等问题的认识也逐渐深入。当然了，还是有许多乌云笼罩在锂电这片天空，等待人们继续挖掘它的奥秘。

3 锂离子电池中的若干个重要物理问题

3.1 嵌入物理

嵌入/脱出反应是一类特殊的固态反应，在这类反应中，客体物质（如锂离子电池中的 Li^+ ）可以在主体基质（如钴酸锂正极和石墨负极）中可逆地嵌入和脱出，而主体基质的晶格结构基本保持不变。以惠廷汉姆为代表的研究者清晰地阐明了嵌入/脱出类材料与转化类材料接收锂离子的根本不同，以及二者对电池充放电可逆性的重要影响，这深刻影响了后面正极材料的设计。在负极中， Li 与石墨的结合也是基于这种嵌入/脱出反应，嵌入的 Li 可以插入在层状石墨的中间形成不同的“阶”结构，阶数即指锂层之间所隔的碳层数目。随着嵌入反应的进行，基体材料的电子结构会发生变化，从而影响其电导率等性能。早在 1991 年，Dahn^[1] 就研究了有机电解质体系 Li 在石墨中嵌入过程的结构变化，发现其形成了一系列插层化合物，随着锂离子的嵌入其结构从四阶逐渐递减发生相变最后变成一阶的 LiC_6 。从四阶变成两阶我们可以想象是在四阶中插入一层锂。但是四阶变成三阶呢？关于阶结构的转换问题其原子图像至今也不是很清楚，十分值得深入研究。

3.2 载流子运输

在中学课程中，必定会讲到电路中电子的移动。在前文中我们提到，锂离子电池中不仅存在电子的

运输，同时还有离子的运输。近年来为了解决锂离子电池安全性及能量密度等问题，许多研究者开始研究固态电池，而其中最关键的则是固态电解质的研究。我们可以很容易想象离子在液态电解质中扩散就像鱼儿在海里穿梭（在有机电解质中的 Li^+ 扩散这样比喻可能也不太妥当），但是离子在固态电解质中又是如何运输的呢？

从微观上看，在一定温度下，粒子在凝聚态物质的平衡位置存在着随机跳跃。如果存在一定的驱动力，这些粒子将偏离原来的平衡位置，在宏观上向某一方向进行扩散。离子在晶体中扩散的机制主要包括 Schottky 类型的空位传输机制以及 Frenkel 类型的间隙位传输机制^[2]。在实际情况中，传输机制更为复杂。这里以 LGPS ($\text{Li}_{10}\text{GeP}_2\text{S}_{12}$) 为例，简单介绍在该材料中的离子运输。2011 年 Kamaya^[3] 等人报道了一种新发现的锂快离子导体 LGPS，其室温离子电导率高达 12 mS/cm ，甚至可和液态电解质匹敌。Kamaya 不仅报道了 LGPS 可观的离子导电性以及其晶体结构，还发现其扩散为各向异性。在这之后，Mo^[4] 等人通过 AIMD（第一性原理分子动力学）对 LGPS 进行研究，发现沿 c 轴通道的平均势垒为 0.17 eV ，沿 ab 平面的平均势垒为 0.28 eV 。2012 年，Xu^[5] 等人发现了更为有趣的现象。由于通道中 Li 原子之间的库仑斥力较大，它们并不是通过最近邻的位置一个个进行跳跃，而是 Li^+ 从一个位点跳入下一个位点时，下一个位点临近的 Li^+ 因为库仑斥力紧接着进行跳跃，这也称为协同迁移。同年，Adams^[6] 等人进行了分子动力学研究，并预测了 LGPS 中存在额外的 Li 位点，这些位点不仅改变了 Li 在 c 通道中的占有率，而且改变了 Li^+ 在 ab 面的扩散机制。2013 年，Kuhn 等人通过单晶 X 射线衍射（XRD）在实验上证实了额外位点的存在。额外位点的发现给 Li 离子运输机制开辟了更多的可能性。

3.3 能量密度和电压

高电压和高容量是锂电池的永恒追求。表述锂离子电池储能大小的参数是能量密度，即单位密度或者所能释放的能量，在数值上大约相当于电压与锂电池容量的乘积，其表达式为 $ED = nFE^0/\Sigma M$ ，其中 n 和 E^0 分别指电池反应的电子转移数和电动势， F 为法拉第常数， ΣM 是参与电池反应的活性物质的所有质量之和^[7]。通过公式我们可以发现，这里的变量仅仅只有三个。为了实现更高的能量密度，可以从以下三个角度入手：（1）提高插层反应中

（下转第 7 页）

表 5 物理质疑能力评价框架

层次	物理质疑能力的具体表现
水平 1	知道高中教材中介绍的科学家们曾提出过的质疑及其推动相关理论的发展;知道在物理学的发展历程中,任何新概念的提出和新理论的创立,都是科学家在对前人的结论提出质疑的基础上进行的
水平 2	对在教师、课本或网络中提出的一些观点或结论不盲目轻信,具有检测物理情景中知识、观点、结论等信息是否恰当、是否科学的意识;能逐渐表现出不满足于教师或是课本对物理事物的描述和解释,哪怕是专家权威的观点、结论,也有进行检验评估的强烈意识
水平 3	能对教师、课本或网络中描述的一些观点、结论提出质疑;能够判断物理情境中知识、观点、结论等信息的陷阱或漏洞;能对观察到的物理现象提出质疑。但缺乏分析过程,没有理论依据
水平 4	对于教师、课本或网络中提出的一些观点或结论,能运用已掌握的知识、相关理论、生活经验等单一角度进行简单分析推理形成依据,对已有的观点、结论提出质疑;能揭示物理现象与原有理论的矛盾;能够洞察到物理情境中知识、观点、结论等信息的不合理之处,根据事实证据提出质疑
水平 5	能综合运用已掌握的知识、相关理论或生活经验等进行分析,能从已有结论的形成条件、过程以及结论自身等不同的角度对物理情景进行检验评估,进而提出质疑或自己的见解

3 结语

通过对物理质疑能力水平层级关系的划分,以及具体行为表现的建构,意在为测评物理质疑能力搭建一个系统可行的框架。另外希望利用 ECD 理

(上接第 3 页)

可用于插入/脱出离子的最大数目;(2)提高正极的电压;(3)降低材料的质量。而高电压不仅可以带来更高的能量密度,还能提高电池的输出功率等其他性能,因此研究者们一直都在为找到高电压的正极材料而努力。电池的电压是由正极(阴极)和负极(阳极)之间的电势之差决定。这意味着正极的电势应当尽量高,而负极应当尽量低。从电子结构角度来看,正极需要高氧化态以及低能的能带。换句话说,正极中具有氧化还原活性的金属离子的价带能量越低电压则越高^[8]。因此电压调控的问题变成了金属离子的选择问题。如果把正极材料比喻成一块蛋糕,金属离子可能只是上面的奶油,而阴离子则是这块蛋糕的内核。第一块锂离子电池正极材料为 TiS_2 ,受 S 元素的影响,硫化物类的正极电压始终不能突破 2.5 V。基于以上对电子结构的理解,古迪纳夫以氧替代硫,提出了氧化物正极材料。其电压突破了当时的极限,达到了 4 V,让锂离子电池性能得到了飞跃,直到现在这些氧化物材料仍然十分实用。

论设计的物理质疑能力评价模型,能成为科学核心素养测量设计的一个应用研究案例。

参考文献

- [1] 张勇. 物理教学中学生质疑意识的发展现状及思考[J]. 中学物理教学参考, 2016(18).
- [2] 续佩君. 物理能力测量研究[M]. 南宁: 广西教育出版社, 1996. 12.
- [3] 杨小洋. 中学生提问能力发展及与其阅读理解能力关系的研究[D]. 北京: 北京师范大学, 2003: 5, 7.
- [4] 中华人民共和国教育部. 普通高中物理课程标准[S]. 北京: 人民教育出版社, 2018. 1.
- [5] NRC. A framework for K - 12 science education: Practices, crosscutting concepts, and core ideas [M]. National Academies Press, 2012.
- [6] 美国科学促进协会. 科学素养的基准[M]. 中国科学技术协会, 评. 北京: 科学普及出版社, 2001.
- [7] 郭玉英, 张玉峰, 姚建欣. 物理学科能力及其表现研究[J]. 教育学报, 2016, 12(04): 57—63.
- [8] 叶兵, 孙德生. 初中物理核心素养与关键能力的研究及测评实践[J]. 物理教学, 2017, 39(12): 39—43.
- [9] 袁建林, 刘红云. 核心素养测量: 理论依据与实践指向[J]. 教育研究, 2017, 38(07): 21—28+36.
- [10] Mislevy R J, et al. A Brief Introduction to Evidence-centered Design [J]. ETS Research Report Series, 2003(1).
- [11] 柏毅, 吕泽恩. 美国教育评估系统的 ECD 模型[J]. 教育测量与评价(理论版), 2016(01): 35—39.
- [12] 田世昆, 胡卫平. 物理思维论[M]. 南宁: 广西教育出版社, 1996. 12.

4 结论

以上这些问题仅仅是锂离子电池领域中基本科学问题的冰山一角。通过以上简单的介绍,可以明显感受到锂离子电池中的机理除物理以外还有化学、计算机等学科问题。作为多学科交叉的领域,仅仅从一个视角去看问题显然不够全面及深刻,在教学中,我们也应当鼓励学生从多个学科的角度去分析问题。

参考文献

- [1] Dahn J. Physical Review B, 1991, 44(17): 9170.
- [2] Mehrer H. Diffusion in Solids; Fundamentals, Methods, Materials, Diffusion-Controlled Processes [M]. Berlin: Springer Press, 2010.
- [3] Kamaya, N. et al. Nat. Mater, 2011, 10(9): 682—686.
- [4] Mo Y., Ong S. P., Ceder G. Chem. Mater, 2012, 24(1): 15—17.
- [5] Xu M., Ding J., Ma E. Phys. Lett, 2012, 101(3): 031901.
- [6] Adams S., Prasada Rao R. J. Mater. Chem, 2012, 22(16): 7687.
- [7] 彭佳悦, 祖晨曦, 李泓. 锂电池基础科学问题(I)——化学储能电池理论能量密度的估算[J]. 储能科学与技术, 2013, 2(01): 55—62.
- [8] Manthiram. Nat Commun, 2020(11): 1550.