

DOI: 10.13208/j.electrochem.191023

Artical ID:1006-3471(2019)05-0616-05

Cite this: *J. Electrochem.* 2019, 25(5): 616-620

Http://electrochem.xmu.edu.cn

改变我们生活和社会建设基础的锂电池

——诺奖背后波澜壮阔的研发竞争

赵金保*

(厦门大学化学化工学院, 固体表面物理化学国家重点实验室,
新能源汽车动力电源技术国家地方联合工程实验室, 福建 厦门 361005)

2019 年诺贝尔化学奖授予 John Goodenough、Stanley Whittingham 和吉野彰(Akira Yoshino), 以表彰他们对锂电池研究方面的贡献。锂电池, 特别是锂电池(lithium ion batteries, LIBs), 已深入我们社会的方方面面, 改变了我们的生活方式和社会基础建设, 因而这次得奖也是广大锂离子电池研究者期待已久的奖励。另外, 三位获奖者的研究经历也使今年的诺贝尔化学奖显得更加丰富多彩: 97 岁高龄的 Goodenough 教授的获奖, 刷新了诺奖最高龄获奖记录; 而 Whittingham 和吉野彰都是企业研究者出身, 前者曾在美国 Exxon 公司等就职 16 年, 后者则一直在日本旭化成株式会社工作, 他们获奖的研究成果也均是在企业工作期间获得的。

回顾锂电池, 特别是锂离子电池的研究开发历史, 离不开 1970 年代末的两个重要材料的发明(表 1)。其中一个导电高分子材料的发现: 1975 年, 筑波大学的白川英树用高浓度的 Ziegler-Natta 催化剂合成了高结晶度的聚乙炔^[1]; 1978 年, 他和美国物理学家 Heeger、美国电化学家 MacDiarmid 首次发现碘掺杂的聚乙炔具有金属导电的特性, 开辟了塑料电池的新领域^[2-3]; 2000 年, 三人因此荣获了当年的诺贝尔化学奖。另一个是钴酸锂(LiCoO₂)的发明^[4-5]。正是这两类材料的发现, 奠定了今天的锂离子电池的材料基础。而在进一步实现产业化的道路上, 其开发过程也充满了艰辛且竞争激烈。

1 三位获奖者的主要贡献

Goodenough、Whittingham 和吉野彰三位对锂电池的贡献是多方面的。图 1 是这三位科学家发

明的锂电池的示意图。Whittingham 的 Exxon 团队的最大贡献是最早发明了 2 V 级可充放电的锂金属二次电池^[6]。他们第一次采用锂离子可以嵌入脱出的材料(二硫化物、二硫化钼)作为电池的正极材料, 使锂金属二次电池成为可能(图 1A)。实际上, 1970 年代, Whittingham、Rouxuel、Murphy、Bessenhard 等开展的锂金属二次电池研究非常火热, 但这类正极材料由于不含锂, 必须用锂作为负极材料。1986 年, 加拿大的企业 Moli Energy 公司以硫化钼为正极材料, 以金属锂为负极实现了金属锂二次电池的商品化。当年风靡一时的“大哥大”手机就采用了这类电池。

Goodenough 及其团队的最大贡献是发明了具有高电压的层状材料 LiCoO₂ 并把其用作锂电池的正极材料, 完成了锂电池从 2 V 级到 4 V 级的飞跃, 能量密度大幅度提高(图 1B)。另外, 由于 LiCoO₂ 中含有锂元素, 为后来锂离子电池的发明提供了材料基础。Goodenough 教授对后来的锂离子电池发展贡献巨大, 他也是层状材料镍酸锂(LiNiO₂)^[7]、具有 Spinel 构造的锰酸锂(LiMn₂O₄)^[8]和聚阴离子材料磷酸铁锂(LiFePO₄)^[9]等现在广泛应用的锂离子电池正极材料的主要发明人, 在应用研究与基础研究方面业绩斐然。

吉野彰及其团队是锂离子电池的发明人(图 1C), 他们的创造性工作在研究初期发表的论文很少。1981 年, 吉野彰以 LiCoO₂ 作为正极材料, 聚乙炔作为负极材料, 环状碳酸丙烯酯为电解液溶剂, 通过将锂离子收纳到(嵌入)聚乙炔共轭构造中的方法, 解决了锂金属枝晶问题, 完成了现在的锂离

收稿日期: 2019-10-20, 修订日期: 2019-10-22 * 通讯作者, Tel: (86-592)2186935, E-mail: jbzha@xmu.edu.cn

表 1 锂电池关联的年表
Tab. 1 Chronology associated with lithium batteries

Year	Main inventions and discoveries
1958	W. S. Harris proposed non-aqueous primary lithium battery
1964	Kenichi Fukui won the Nobel Prize for Frontier Orbital Theory in 1981
1976	Whittingham et al. (Exxon) found that Li^+ could reversibly intercalate/extract into/from TS_2
1978	Shirakawa Hideaki et al. invented conductive polymer (polyacetylene) and won the Nobel Prize in 2000
1980	J. Goodenough et al. invented LiCoO_2
1981	Sanyo Denki Co. Ltd. invented lithium-carbon anode
1985	Yoshino Akira (Asahi Kasei Corp.) invented LIBs (LiCoO_2 /carbon material)
1986	Moli Energy (Canada) realized the commercialization of MoS_2/Li battery, but explosion of the cell happened
1991	Sony Corporation started mass production and commercialization of LIBs
1993	Bellcore (America) invented poly(vinylidene fluoride) (PVDF) gel electrolyte
1995	Hitachi Vehicle Energy (HVE) realized mass production and commercialization of LIBs for HEV

子二次电池的原型^[10]。然而,由于聚乙炔的比重较小,二次电池小型化困难,充放电效率低,且聚乙炔材料的构造不稳定,于是他们通过采用与聚乙炔具有同样“共轭电子构造”的碳材料,VGCF(vapor grown carbon fiber)为负极材料,于 1985 年终于完成现在的锂离子电池发明^[11-12]。在当时的技术条件下,非高度石墨化的“软碳”材料 VGCF 的使用是发明成功的一个关键。

吉野团队奠定了锂离子电池的关键技术基础。他们在旭化成公司申请的专利完成了锂离子电池的全部基础技术,包括确立了锂离子电池的电极制作技术,发现了能够承受 4 V 电压的铝箔集流体^[13]、薄型涂敷电极及其制造技术^[14]等;具有热关闭功能的聚乙烯多孔隔膜的使用^[15],保证了电池安全性;开发了 PCT(positive temperature coefficient)等安全机构、保护电路、充放电技术等实用化技术^[16]。

2 与诺奖擦肩而过的研究者

对锂离子电池的发明和产业化做出重要贡献的人很多,特别值得一提的是东芝研究开发中心的水岛公一和索尼公司的西美绪。

水岛公一是 LiCoO_2 的发明者之一。他在日本东京大学担任助教期间,主要从事金属氧化物的磁性研究工作。1977 年,因为研究遇到困境,他决定去英国留学,调节心情。在英国的合作导师正是当时刚从美国 MIT 的林肯实验室转职到英国牛津

大学的、大器晚成的 Goodenough 教授(1976 年)。当时全世界刚刚经过石油危机的洗礼,所以他们决定选择容易获取研究资金的可充放电的二次电池作为研究课题。基于长期在金属氧化物领域的研究经验,他们成功合成了钴和锂构成的锂金属氧化物钴酸锂,并发现该材料具有 4 V 高电位、其中的锂离子可以可逆地进行电化学脱嵌入等特性。水岛把该成果整理成论文后于 1979 年回到日本,并于 1982 年加入东芝公司。根据他自己的回忆,“没想到锂离子电池会实用”,所以放弃了锂电池的研究。

日本对水岛和吉野同时获奖寄予了很大的期望。他也因对锂离子电池的贡献,在 2016 年与吉野彰一起受到了日本物质材料研究机构的表彰。在诺奖公布后,水岛发表了如下评论,“锂离子电池的实用化,是各种各样的研究成果累积的结果。能够参与其中的一部分,作为共同研究者,我感到非常荣幸”。

另一位也是日本研究者,索尼公司的西美绪。他率领的索尼团队,在与旭化成、东芝、日立等日本有力企业的激烈竞争中脱颖而出,于 1991 年,在全世界率先实现了锂离子电池的商业化。他们开发的锂离子电池的产业化关键技术,包括耐高电压的 PVDF 粘结剂在正极上的使用、负极材料非晶碳(硬炭)的合成与应用、环状的碳酸乙烯酯

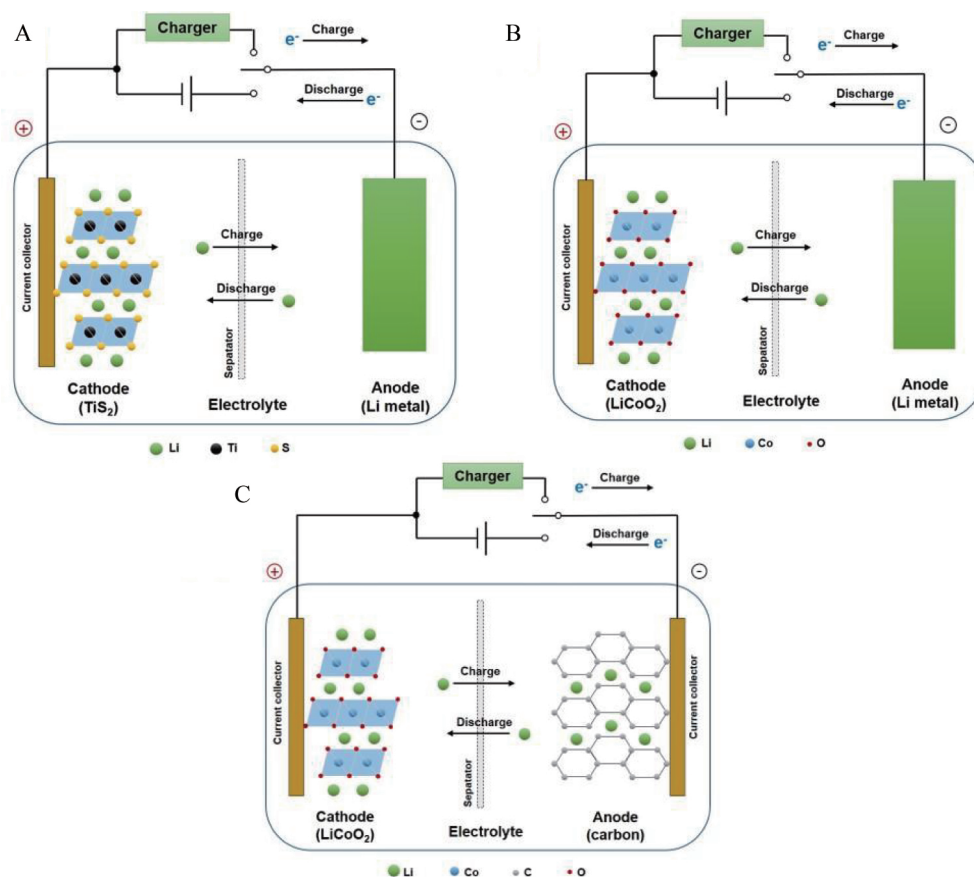


图 1 锂电池示意图. (A) Whittingham 等发明的 2 V 级锂电池. (B) Goodenough 等发明的 4 V 级锂电池. (C) 吉野彰发明的锂离子电池.

Fig. 1 Schematic diagram of lithium batteries. (A) 2 V Lithium battery invented by Whittingham et al. (B) 4 V lithium battery invented by Whittingham et al. (C) LIB invented by Akira Yoshino.

溶剂在电解液中的运用等都是早期锂离子电池商业化的关键. 索尼公司在电池保护回路、圆筒电池的构造、内嵌的安全保护机构、负极容量大于正极容量的电池设计等方面的众多发明和成果, 保证了锂离子电池的安全, 使其商业化成为可能. 现在全世界的锂离子电池都离不开、也绕不过索尼的专利技术. 领导并参与锂离子电池开发的该公司的西美绪也受到了很高的评价. 2014 年, 他与吉野、Goodenough 两位一起获得了美国工程学界最高奖项之一的查尔斯·斯塔克·德雷帕奖(Charles Stark Draper Prize), 该奖项也被称为“工学领域诺贝尔奖”.

3 对锂离子电池技术贡献巨大的日本公司

“锂离子电池”这个名字, 是索尼公司命名的. 为了便于该新型电池体系的推广, 索尼公司还放

弃了商标注册权, 以供全世界自由使用. 1990 年之前, 锂离子电池的专利不多, 授权专利更少, 且大都是日本公司申请的. 其真正大规模的开发始于 1990 年前后, 此时来自日本企业的专利也急剧增加. 在 2000 年以前, 除日本公司以外, 世界上几乎没有其他国家的企业生产锂离子电池. 锂离子电池与铅酸、镉镍等二次电池相比, 材料生产工艺更复杂、制造工艺更精细, 特别是前者工程的涂布工艺对设备和材料要求更高. 早期, 锂离子电池的主要制造企业都是日本磁带生产商, 如索尼、日立、东芝、松下和三洋等. 实际上, 目前我国锂电池行业的领军企业 ATL(东莞新能源)和 CATL(宁德时代新能源)也都有日本知名磁带厂商 TDK 公司的基因. 1990 年代, 日立、松下、三洋以及 GS-Yuasa 等企业在锂离子电池技术的开发竞争上变得愈发激烈. 这些公司在电池构造、电极构造、功能电解

液设计、正负极材料设计与制造、生产技术、生产工艺及设备制造等方面开始了全方位的发明创造,进一步完善了锂电池关联技术,形成了各具特色的核心竞争力。

另外,日本社会先进的材料技术、精细化工技术以及电子技术也为锂离子电池的产业化提供了物质基础。高结晶的高纯六氟磷酸锂、高纯碳酸酯类溶剂、正负极活性材料的合成技术、可溶解的 PVDF 及其衍生物、薄型铝箔和铜箔等锂离子电池必备材料应运而生,推动了锂电池的产业化。Goodenough 教授在发表诺奖感言时也专门提到,“把研究成果变成实际产品,需要进一步的努力,多亏了索尼人的努力,锂电池才被世人所熟知”,表达了对日本技术者的尊敬。

4 面向未来的高能电池技术的开发

轻便、高比能量的锂离子电池自 1991 年商业化以来,已成为现代电子产品不可或缺的部件,是手机、笔记本电脑、数码相机等设备的必备电源。同时,它也是丰田汽车“普锐斯”等混合动力汽车和以特斯拉为代表的纯电动车等清洁能源汽车的重要、可信赖的零部件和“心脏”。目前,全球锂电池市场规模约为 400 亿美元。今后随着新能源的利用、智能电网、人工智能等新兴产业的发展,到 2025 年可望达到 1000 亿美元。中国、日本、韩国目前是该领域的领导者。

回顾锂离子电池的发明和关联新技术发展,不难发现中国企业、学者的贡献甚微,几乎没有取得任何有显示度的、具有中国元素的发明和技术成果,我们产业的发展主要得力于锂离子电池专利保护期的失效。即使是现在,我们仍处于模仿和学习的过程中。笔者三十年来,很荣幸作为一个研究者、一名“企业战士”,亲身经历了从“塑料电池”的研究到“锂离子电池”技术的竞争开发工作,也有一些成果在实际电池中获得了大规模应用。在这期间,有 6 位关联的科学家荣获了诺贝尔奖,使笔者感到诺贝尔奖离我们这些平凡的研究人员并不遥远,他们的成果与贡献非常贴近社会。同时,也使笔者更真切感受了源头创新的重要性,这应该是我们今后要走的路。

面向未来的高能电池、新型电化学储能技术的开发竞争将在国际间展开,也将会更加激烈。我们中国科研技术人员如何在该领域取得一席之

位,如何走向自主创新,是一个重要课题。面对一个浮躁的社会、唯 SCI 论文的科学界,如何淡定,沉下心来做事,对年轻一代的科学人员是个极大挑战。Goodenough 等三位科学家的获奖成果,没有一篇文章发表在我们现在极力推崇的高影响因子期刊上,这里没有 Science 期刊和 Nature 期刊,有的只是普通专业期刊,有的甚至只体现在专利成果中,10 多年后才公开发表,这些非常值得我们社会和科学界的反思。

谨借此文祝贺三位荣获 2019 年度诺贝尔奖的同时,期待这个领域的下一个诺贝尔奖获得者是我们中国自己培养的科学家。

参考文献(References):

- [1] Shirakawa H, Louis E J, MacDiarmid A G, et al. Synthesis of electrically conducting organic polymers: halogen derivatives of polyacetylene, $(CH)_x$ [J]. Journal of the Chemical Society, Chemical Communications, 1977, 16: 578-580.
- [2] Nigrey P J, MacInnes D, Nairns D P, et al. Lightweight rechargeable storage batteries using Polyacetylene, $(CH)_x$ as the cathode-active Material[J]. Journal of the Electrochemical Society, 1981, 128(8): 1651-1654.
- [3] MacInnes D, Druy M A, Nigrey P J, et al. Organic batteries: reversible n-and p-type electrochemical doping of polyacetylene, $(CH)_x$ [J]. Journal of the Chemical Society, Chemical Communications, 1981, 7: 317-319.
- [4] Goodenough J B, Mizushima K, Wiseman P J. Electrochemical cell with new fast ion conductors[P]. Europe, EP17400B1, 1979.
- [5] 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.
- [6] Whittingham M S, Rechargeable battery with chalcogenide cathode: Canada, CA1021844A[P]. 1977-11-29.
- [7] Thomas M, David W I F, Goodenough J B, et al. Synthesis and structural characterization of the normal spinel $LiNi_2O_4$ [J]. Materials Research Bulletin, 1985, 20(10): 1137-1146.
- [8] 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.
- [9] 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.

- [10] 吉野彰, 实近健一. 二次電池: 日本, JP127669[P]. 1985-07-08.
- [11] 吉野彰, 实近健一, 中島孝之. 二次電池: 日本, JP1989293[P]. 1987-04-25.
- [12] Akira Y, Kenichi S, Takayuki N. Secondary Battery: U-nite States, US4668595[P]. 1987-05-26.
- [13] 吉野彰, 实近健一. 非水系二次電池: 日本, JP2128922 [P]. 1985-12-13.
- [14] 吉野彰, 四方雅彦. 二次電池: 日本, JP2668678[P]. 1988-05-25.
- [15] 吉野彰, 中西和彦, 小野晃. 防爆型二次電池: 日本, JP2642206[P]. 1991-09-04.
- [16] 吉野彰, 井上克彦. 安全素子付き二次電池: 日本, JP3035677[P]. 1993-03-26.