

## 锂离子电池基础科学问题 (XV) ——总结和展望

李泓

(中国科学院物理研究所, 北京 100190)

**摘要:** 自摇椅式可充放锂电池概念由 Armand M 等人在 1972 年提出, 锂离子电池的基础研究历经 43 年, 在材料体系、电化学反应机理、热力学、动力学、结构演化、表界面反应、安全性、力学行为等方面不断取得更为深入广泛的认识, 并最终推动锂离子电池技术发展和成功实现了商业化。锂离子电池面临着电池性能需要全面提升、应用领域需进一步拓宽的强劲需求, 因此要求基础研究能够提供创新的、更好的技术解决方案, 对锂离子电池材料复杂的构效关系能精确认识, 对于电池在制造和服役过程中的失效机制有全面的理解, 对各种控制策略的效果能提供可靠的科学依据。同时, 锂离子电池的发展也在促进着固态电化学、固态离子学、能源材料、能源物理、纳米科学等交叉基础学科的发展。作为“锂离子电池基础科学问题”讲座的最后一篇文章, 本文对锂离子电池基础研究的科学问题, 存在的难点、发展趋势进行了总结。

**关键词:** 锂离子电池; 基础科学问题

doi: 10.3969/j.issn.2095-4239.2015.03.011

中图分类号: O 646.21

文献标志码: A

文章编号: 2095-4239 (2015) 03-306-13

## Fundamental scientific aspects of lithium ion batteries (XV) ——Summary and outlook

LI Hong

(Institute of Physics, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100190, China)

**Abstract:** After the suggestion of “rocking chair rechargeable lithium battery” concept by Armand M at 1972, fundamental research on Li-ion batteries has passed 43 years. Deep and comprehensive understandings on materials, electrochemical reaction mechanism, thermodynamics and kinetics of lithium storage, structure evolution, surface and interface reactions, safety and mechanical properties have been achieved continuously, which promote the development of Li-ion batteries and lead to its commercialization. Currently, demandings on improving the performances and extending to broad applications are still very strong. Therefore, it is expected that basic research will be more helpful to provide better solutions, have more precise understandings on the relationship between properties and performances as well as the failure mechanism during fabrication and service, in addition to identify the effects of all creative strategies based on reliable scientific analysis. Moreover, the basic research on Li-ion batteries also enrich the knowledge of solid state electrochemistry, solid state ionics, energy materials, energy physics and nanoscience. As the last paper in this series, scientific problems, new tendency, difficulties, directions and tools for the fundamental research on lithium ion batteries are summarized briefly.

**Key words:** lithium-ion batteries; fundamental research

锂离子电池的基本概念, 始于 1972 年 Armand

等提出的摇椅式电池 (rocking chair battery)<sup>[1]</sup>, 正负极材料采用嵌入化合物 (intercalation compounds), 在充放电过程中,  $\text{Li}^+$  在正负极之间来回穿梭。正负极材料的研发, 是锂离子电池发展的关键, 5 位杰出的科学家在此方面做出了重要的开创性贡献, 如图 1 所示。SONY 公司的研究人员如

收稿日期: 2015-04-16; 修改稿日期: 2015-04-27。

基金项目: 国家自然科学基金杰出青年基金 (51325206) 和国家重点基础研究发展计划 (973) (2012CB932900) 项目。

作者简介: 李泓 (1971—), 男, 研究员, 研究方向为固体离子学与锂电池材料, E-mail: hli@iphy.ac.cn。

西美绪等在 1989 年寻找到了合适的正负极材料、电解质材料的组合，最终推动了以  $\text{LiCoO}_2$  作 Li 源正极、石油焦作负极、 $\text{LiPF}_6$  溶于丙烯碳酸酯 (PC)

和乙烯碳酸酯 (EC) 作电解液的可充放二次锂电池，并在 1991 年开始商业化生产，标志着锂离子电池时代的到来<sup>[2]</sup>。

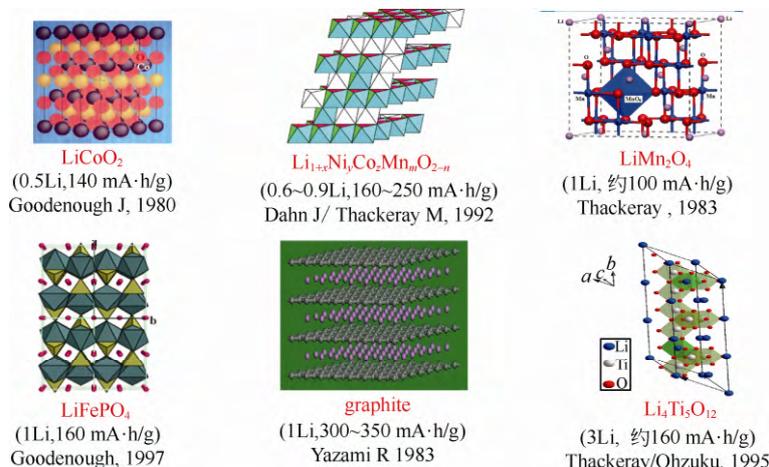


图 1 商业锂离子电池正负极材料的示意图、主要发明人、发明时间

Fig.1 Structure scheme of six commercial cathode and anode materials and its invention

按照正负极材料的应用和发展，锂离子电池的研发大体可以分为三代，见表 1。目前第三代电池在锂离子电池的全部市场中占有比例还较低，全部使用液态有机溶剂电解质。是否还存在第四代锂离子电池，目前尚不清楚。随着第三代锂离子电池的发展，电池充电电压的上限逐渐从 4.25 V 开始提升。针对不同的正极材料，充电电压从 4.35 V 一直提高到 4.9 V。针对 4.9 ~ 5 V 电压工作的正负极材料、电解质、隔膜、黏结剂、导电添加剂、集流体都需要进一步的研发。

表 1 以正负极材料为区分标准的锂离子电池代际划分

代 际	正 极	负 极	时 间
第一代	$\text{LiCoO}_2$	针状焦	1991—
第二代	$\text{LiMn}_2\text{O}_4$	天然石墨	1994—
	$\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$	人造石墨	
	$\text{LiFePO}_4$	钛酸锂	
第三代	高电压 $\text{LiCoO}_2$	软碳	2005—
	$\text{LiNi}_{x/2}\text{Co}_{y/3}\text{Mn}_{z/2}\text{O}_2$	硬碳	
	$\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$	$\text{SnCoC}$	
	$\text{LiFe}_{1-x}\text{Mn}_x\text{PO}_4$	$\text{SiO}_x$	
	$x\text{Li}_2\text{MnO}_3\text{-Li}(\text{NiCoMn})\text{O}_2$	Nano-Si/C	
	$\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$	Si-M 合金	

迄今为止，锂电池发表的 SCI 论文数量已经达到了 44000 篇以上 (关键词为 “lithium” 和

“batteries”, Web of Science 检索时间为 2015-4-14), 锂电池相关研究也频频出现在 *Nature* 和 *Science* 类杂志上，学术界对锂电池研究的深度、广度、复杂程度令人叹为观止。本文希望对锂离子电池基础研究的新的发展趋势、存在的难点、可能的发展方向、研究手段进行小结，同时展望可充放金属锂电池的发展趋势。

## 1 锂离子电池中涉及到的学科领域

作为一个电化学储能器件，锂离子电池是固态电化学与非水有机电化学的研究对象。锂离子电池中涉及到离子在固体电极、界面中的储存与运输，这是固体离子学的重要内容。锂离子电池中采用了金属、无机非金属、有机物、聚合物等多种材料，涉及到材料化学、固体化学、化学工程等领域。锂离子电池采用固体电极，也有用到固体电解质，因此也是固体物理研究的对象。图 2 小结了电池研究的内容和涉及学科。图 3 进一步展示了 Web of Science 对 2014 年锂电池研究的统计结果 (关键词为 “lithium” 和 “batteries”, Web of Science, 检索时间为 2015-4-14)。可以看出，锂电池研究涉及到 24 门一级或二级学科，从文章数量看，排在前 5 位的是化学、材料、电化学、能源、物理。过去一年多，每个关联学科发表的相关文章都在 1900 篇以上。



图2 电池材料器件与系统直接相关的学科内容

Fig.2 Related research fields of lithium batteries

字段：研究方向	记录数	占 9800 篇的比例
Chemistry	4741	48.378%
Materials Science	4175	45.602%
Electrochemistry	2783	28.398%
Energy Fuels	2267	23.133%
Physics	1961	20.010%
Science Technology Other Toplcs	1699	17.337%
Engineering	653	6.663%
Metallurgy Metallurgical Engineering	303	3.092%
Polymer Science	147	1.500%
Environmental Sciences Ecology	113	1.153%
Crystallography	92	0.939%
Mechanics	63	0.643%
Automation Control Systems	59	0.602%
Instruments Instrumentation	54	0.551%
Optics	50	0.510%
Thermodynamics	50	0.510%
Computer Science	30	0.306%
Nuclear Science Technology	17	0.173%
Spectroscopy	14	0.143%
Transportation	14	0.143%
Mathematics	11	0.112%
Telecommunications	11	0.112%
Biotechnology Applied Microbiology	9	0.092%
Biochemistry Molecular Biology	8	0.082%
Biophysics	8	0.082%

图3 Web of Science 统计锂电池 SCI 论文涉及学科结果

(关键词为“lithium”和“batteries”，2015-4-14 检索)

Fig.3 Account of SCI papers on lithium batteries:  
Research directions

从另一方面可以看出，锂电池的基础科学研究十分活跃，吸引了不同专业的学者，具体见图 4。从全世界发表锂电池研究论文的数量来看，前 10 名研究机构中，2 家来自新加坡，2 家来自美国，其余均来自中国的研究机构。前 25 名中，日本有京都大学，韩国有首尔国立大学、汉阳大学、韩国先进技术研究院三个机构。从国家的统计结果来看，中国发表了全部论文的 47%，美国发表占 19%，韩国占 10%，日本占 6%。

机构	篇数	占比
Chinese Acad Sci	616	6.286%
Cent S Univ	252	2.571%
Tsinghua Univ	228	2.327%
Nanyang Technol Univ	195	1.990%
Univ Sci Technol China	173	1.765%
Argonne Natl Lab	172	1.755%
Harbin Inst Technol	141	1.439%
Zhe Jiang Univ	139	1.418%
Univ Calif Berkekey	136	1.388%
Natl Univ Singapore	133	1.357%
Beijing Inst Technol	132	1.347%
Shandong Univ	123	1.255%
Shanghai Jiao Tong Univ	118	1.204%
Univ Chinese Acad Sci	114	1.163%
Seoul Natl Univ	113	1.153%
Univ Munster	110	1.122%
Tianjin Univ	109	1.112%
Fudan Univ	106	1.082%
Hanyang Univ	101	1.031%
Kyoto Univ	101	1.031%
Nankai Univ	98	1.000%
Univ Texas Austin	97	0.990%
Korea Adv Inst Sci Technol	96	0.980%
Xiamen Univ	91	0.929%
Soochow Univ	89	0.908%

图4 Web of Science 统计研究机构发表锂电池 SCI 论文结果

(关键词为“lithium”和“batteries”，2015-4-14 检索)

Fig.4 Account of SCI papers on lithium batteries:  
Contribution from institutions

目前公认，锂离子电池工业制造水平最先进的是日本和韩国。根据 Dewent Innovation Index 检索结果(图 5)，在锂电池发明专利申请方面，同期前 25 位中，日本公司或机构占据了 16 席，韩国三星和 LG 也占据了靠前的位置，中国除四川大学以外，过去一年半，没有其它中国企业或机构申请专利排名在前 25 位。这一统计结果说明日本与韩国的基础研究可能更多的进入到企业，相对较少发表基础科学研究的结果。

机构	篇数	占比
Toyota Jidosha Kk	41	3.239%
Toyoda Automatic Loom Works	35	2.765%
Samsung Sdi Co Ltd	33	2.607%
Bosch Gmbh Robert	32	2.528%
Lg Chem Ltd	21	1.659%
Basf Se	20	1.580%
Mitsubishi Paper Mills Ltd	17	1.343%
Sanyo Electric Co Ltd	16	1.264%
Hitachi Ltd	15	1.185%
Mitsubishi Chem Corp	14	1.106%
Nec Corp	11	0.869%
Nippon Zeon Kk	11	0.869%
Nippondenso Co Ltd	11	0.869%
Zeon Corp	11	0.869%
Dokuritsu Gyosei Hojin Sangyo Gijutsu So	10	0.790%
Solvay Sa	10	0.790%
Univ Sichuan	10	0.790%
Asahi Glass Co Ltd	9	0.711%
Sumitomo Metal Mining Co	9	0.711%
Christensen J F	8	0.632%
Commissariat Energie Atomique	8	0.632%
Nissan Motor Co Ltd	8	0.632%
Nitto Denko Corp	8	0.632%
Oceans King Lighting Sci& Technology Co	8	0.632%
Panasonic Corp	8	0.632%

图5 Dewent Innovation index 检索世界范围内锂电池专利申请结果

(关键词为“lithium”和“batteries”，检索时间为2014—2015-4-14)

Fig.5 Account of DII patents on lithium batteries

## 2 锂离子电池中基础科学问题讨论

锂离子电池中的基础科学问题主要包括材料体系、电化学反应机理、储锂过程热力学、动力学、结构演化、表界面反应、安全性、力学性质等，在本讲座系列文章中已分别阐述，在图2中也有所总结。本文强调锂离子电池基础研究相对于其它研究领域，特别是相对于经典溶液电化学的特色。

### 2.1 固态电化学

与经典的电化学研究体系采用惰性电极、电化学反应主要发生在界面和双电层不同，锂离子电池中的电极材料参与电化学反应时具有以下特点。

(1) 结构演化 在充放电过程中，表面、局部、体相晶体结构会发生演化，可能出现局部结构扭曲、新相、相分离、有序无序转化、断裂等。在不同的充放电速度下，可能会出现不稳定的亚稳态相结构。锂离子会从内部脱出或从外部进入，有时其它阳离子、阴离子、溶剂化阳离子也会进入负极或正极材料。

(2) 电荷转移 电极材料内部的某个或多个活性元素，通常是可变价过渡金属，有时也包括阴离

子，参与电荷转移，实现电荷补偿。电荷转移不仅仅发生在电极与电解质界面，有时会发生在电极内部；电荷转移在空间上未必是均匀分布，响应时间上有可能比典型液相电化学体系慢。

(3) 空间电荷层 锂离子电池电极材料包括半导体或绝缘体，在电极表面一般会覆盖固体电解质界面层，有时电池中采用固体电解质。因此在锂离子电池电极与电解质材料的固相区域有可能存在着空间电荷层，同时在液相区域有电化学双电层（浓电解质下的空间电荷层）。在充放电过程中，由于电场作用下锂离子要穿越界面嵌入脱出，因此会显著影响平衡态下的空间电荷层与双电层。

(4) 混合离子导体 固体电化学中研究电极或者是金属导体，或者是半导体。锂离子电池的电极材料要求电极同时是电子导体和离子导体。混合离子导体中，电子与离子的运输、储存过程伴随着复杂的相互作用，包括电子与电子、电子与晶格、电子与离子、电子与缺陷、离子与离子、离子与晶格、离子与缺陷等多种相互作用。

(5) 复杂反应产物 一般的溶液电化学产物为可溶物或沉积物。锂离子电池中，反应产物可以是与反应物同结构的连续固溶体，或是与反应物结构类似的另一相材料（如  $\text{LiFePO}_4$  转变为  $\text{FePO}_4$ ， $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  转变为  $\text{Li}_7\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ ），也可以是分解产物（如  $\text{MnO}$  嵌锂后转变为  $\text{Li}_2\text{O}$  与  $\text{Mn}$  的两相共存）。与此同时，有机溶剂与锂盐还容易分解组成与结构复杂的固体电解质层，覆盖在电极材料表面。

(6) 物理化学性质的变化 锂离子的嵌入会引起材料晶体结构的变化，电子的注入会引起材料电子结构的变化。大量研究表明，在充放电过程中，电极材料的能带结构、电子运输、离子运输特性、介电、磁性、应力、传热、光学等特性会发生明显的变化。通过对物性变化的测量，可以获得材料电子结构、晶体结构及其演化的信息，也可以根据物性随嵌脱锂变化的特点开发新的器件。

### 2.2 复杂的构效关系

实际应用的器件需要同时满足多项技术指标的要求，最终走向商业化应用的材料和器件，每一项指标应该能满足应用的最低要求，所有的设计都是为了避免出现各类问题。具体应用时突出若干主要的性能，寻求综合性能的平衡。

图6展示了采用液体电解质的锂离子电池电极材料需要考虑的构效关系。除了电极材料，在电池



图6 液态锂离子电池电极材料需要考虑的性质与性能之间的构效关系

Fig.6 Correlated factors of the properties and performances in Li-ion batteries

中,还需要考虑电极活性层内活性物质、导电添加剂、黏结剂的组成、比例、分布均匀性、极片的压实密度、电极孔隙率、颗粒之间的孔径大小、孔结构的连通性及其分布均匀性等。有时电极设计成梯度分布,从靠近电解液侧到集流体侧,可能有某种梯度分布或分层设计,这些结构特点也会影响电极的电化学特性。

锂离子电池中,除了正负极材料,还包括电解质材料、隔膜、集流体、封装材料、PTC等。每一种材料均存在各自的构效关系,不再一一赘述。

在锂离子电池的基础研究中,往往主要关注其中的少数构效关系。在应用时,则须尽可能全面地了解电池中各类材料及材料之间的构效关系,而电池中的构效关系往往呈现出复杂的多对多关系,且相互影响,有时呈现出非线性特点。这经常会导致基础研究看起来性能突出的新材料体系在实际应用中往往并不占优势,甚至无法使用,主要的原因是未对材料的性质与性能进行全面地考察,有一种或多种性能无法满足最低要求。经过43年的基础研究,仅有图1所示的6种正负极材料获得应用,可见锂离子电池研究开发的难度,主要的原因是满足各项性能要求,具有综合性能优势的材料难以寻找。而且材料发明之后需要仔细调整材料的多种物理化学性质,以期最后能够应用。除了理解复杂的多对多构效关系方面存在巨大的挑战,锂离子电池的基础科学研究方面,至少还有如下文提到的难点。

### 3 锂离子电池共性基础科学问题研究难点

Goodenough先生撰写了“Challenges for Rechargeable Li Batteries”的文章,讨论了锂电池中HOMO/LUMO、电位控制、SEI等问题<sup>[3]</sup>。本节从个人的理解角度,探讨了基础研究的难点。

#### 3.1 SEI膜

在本系列讲座中,讨论了锂离子电池中的SEI膜问题。SEI膜一般为无定形结构,通常包含 $\text{Li}_2\text{CO}_3$ 、 $\text{LiF}$ 、 $\text{LiOH}$ 、 $\text{ROLi}$ 、 $\text{ROCO}_2\text{Li}$ 、低聚物、高聚物、正极溶出物、杂质等组成。在电极中,覆盖在活性物质颗粒、导电添加剂、黏结剂的表面。SEI膜厚度可以从2nm到几微米,从靠近电解质侧到集流体侧往往分布不均,有时还沉积在隔膜上。SEI膜的组成与微观结构受电池中电极材料、电解质、电解质中添加剂与杂质、充放电制度、深度、温度、寿命的影响,不断发生演化。两种以上活性材料共存时,一种材料的SEI膜可能会受到另一种材料的SEI膜的影响。上述因素导致对SEI膜的定性与定量的表征非常困难。SEI膜的性质对多种电化性能有直接的影响,控制SEI膜的生长,使其致密、完全覆盖、厚度薄、充放电与高温储存中稳定、能适应正负极材料在充放电过程中的体积变化而不发生断裂、离子电导率高、电子绝缘且有一定的自我修复特点,是应用研究追求的目标。这方面的优化是建立在大量经验的基础上,现有的关于SEI膜研究的数据存在片面性、可靠性低的问题。SEI膜生长过程的理论模拟可以通过第一性原理计算判断反应路径和产物,通过Force Field及分子动力学模拟方法,获得溶剂分解、沉积的结果及动态演化。

#### 3.2 结构演化

锂离子电池正负极活性材料的结构包括体相和表面的晶体结构、结晶度、缺陷、形貌。在嵌脱锂过程中,晶格中锂与锂空位的比例不断变化,其在空间排布的无序或有序导致出现固溶体或新相。有时骨架阳离子与阴离子也会随着锂的嵌入脱出发生位移,导致晶格扭曲或新相产生。结构的演化,来自于锂的脱出或嵌入,首先发生在材料的表面。如果锂离子从颗粒表面向内部晶格扩散速率较慢,就会出现过渡态、表面与内部相不一致、局部相分离、

局部结构扭曲等现象。结构演化是动态过程，平衡态与非平衡态时结构可能不一致。结构演化涉及到相边界的产生和移动。相边界结构大多在原子到几个纳米尺度，因此研究起来较为困难。此外，类似石墨嵌锂产生的系列“阶”结构(staging)及不同阶之间的结构演化，其机制和动态过程在原子尺度还不清楚。有些电极材料的嵌锂与脱锂的反应过程还会出现不对称反应路径的现象，这既与热力学因素有关，也与不对称动力学因素有关。

目前的X射线衍射与中子衍射，主要获得平均结构演化的信息，新相的检出需要较高的结晶度和一定的体积分数(>1%~5%)。选区电子衍射可以获得纳米及亚微米区域的晶体结构信息，高分辨球差电镜可以获得表面与近表面区域的原子尺度的结构信息。NMR与EXAFS可以获得平均局域结构、局域配位的信息。在高功率锂离子电池研究中，了解非平衡态材料表面与体相结构的演化，对全面掌握电极材料性能衰减和性能改进具有重要的意义，也有相当的难度。此外，结构演化的理论计算目前主要还是在热力学，通过寻找优化的处于基态的弛豫结构，来判断不同嵌锂量时的平衡态结构。从一个相到另一个相，在原子尺度上理解离子和电子是如何通过扩散、重排、电荷转移实现相变过程的动态模拟，尚未能实现。

### 3.3 多尺度复杂体系输运

锂离子电池的电极是多孔粉末非均相电极，颗粒存在一定的尺寸分布、结晶取向，活性材料往往经过表面包覆处理，活性材料颗粒之间分布着导电添加剂，黏结剂在分子水平上粘接着活性颗粒、导电添加剂与集流体。颗粒之间吸附着电解液。电解液还原时会产生气体，吸附在颗粒上或滞留于颗粒孔隙间。电池的充放电过程，涉及到电子从集流体向电极层颗粒表面及内部的传输，离子从电解液相朝着电极层、活性颗粒内部传输。部分骨架离子也因为结构不稳定在骨架内迁移。离子的输运是原子尺度的迁移，电池的充放电是宏观尺度，因此，锂离子电池充放电过程中涉及到多尺度非均相介质中的混合电子离子输运，而且输运过程中还伴随着表面的电化学与化学的副反应及离子与电子的储存过程。目前的电学模拟已经基本能通过整合不同尺度的计算方法实现多尺度复杂输运过程的模拟，从而为电源管理软件的可靠性提供准确的科学基础。但是，实验上对于这一复杂体系，分别测到电子、

离子在各相中的输运特性，并且分离在空间中每相的动力学参数，仍然具有较大的挑战。在本征输运参数与宏观动力学方面建立起可靠的依赖关系并非易事。在基础研究中，经常看到根据材料的一两个动力学参数来预测该类材料甚至电池的充放电速率，缺乏严谨的科学依据。但需要指出的是，由于锂离子电池速率控制步骤一般是离子在固相中的扩散，因此根据该材料的化学扩散系数来判断该材料是否能够大倍率充放电，能够达到或接近理论容量，在仅受扩散控制时具有一定的可信度。

### 3.4 材料表面反应

SEI膜的形成是由于电极材料表面发生的电化学反应引起。电池在高温搁置时，正负极材料表面的SEI膜、氧化物包覆层以及过渡金属，可能会部分溶出到电解质中。过充时，正极表面可以发生电解质氧化分解反应，产生气体，形成正极表面的SEI膜(电镜照片有时不能直接观察到SEI膜，可能是正极表面的SEI膜不稳定，或者电学氧化分解产物不易沉积在正极颗粒表面)。负极表面可能析出金属锂。正负极材料在充放电过程和储存过程中，表面往往会出现与体相不一致的新相。此外，由于目前锂离子电池电解质中 $\text{LiPF}_6$ 遇到痕量水会产生 $\text{HF}$ ， $\text{HF}$ 会进攻正负极材料的表面，导致表面氧化物会逐渐转化为氟化物。除了正负极活性材料表面发生的反应，导电添加剂、集流体的表面反应也很重要。对上述表面反应及反应产物的定量检测识别与准确认识具有相当的难度。

### 3.5 高倍率问题

锂离子电池分为能量型与功率型，能量型电池往往无法高倍率充放电，而大量的应用十分渴望电池能够在10分钟以内完成100%或至少80%的充放电。电池的高倍率问题涉及电极过程动力学以及高倍率下材料结构稳定性、电池放热、安全性等。电池的倍率特性与电极材料本征的电子电导、电接触电阻、表观化学扩散系数、电极活性材料平均粒径大小、电极厚度、电解液电导率有关。调控上述特征，有望提高电池的充放电倍率。在锂离子电池中，电解质相的离子输运电阻往往远小于电极材料表面和内部的离子输运电阻。高倍率下，在电极活性材料表面形成很高的电场梯度和浓度梯度，导致活性材料表面结构易于被破坏，使得电池循环性降低。能否高倍率充放电有时不完全取决于动力学因素，而是决定于是否会造成显著的结构破坏。

锂离子电池石墨类负极材料,脱锂过程的化学扩散系数高于嵌锂扩散系数,锂离子电池表现出可以快放不能快充的非对称动力学特点。在高倍率下,不同电极材料充放电过程中电极反应动力学参数是否对称需要系统研究。

### 3.6 正负极材料的电压调控

提高电池能量密度的有效途径之一是提高电池的平均工作电压。因此希望正极材料嵌脱锂电压高,负极材料嵌脱锂电压尽可能接近或略高于金属锂沉积电位,这与材料的电子结构有关,而电子结构取决于晶体结构。

对于相转变反应和电子局域的体系,材料与电池的电压可以通过查找热力学手册或第一性原理计算获得反应物与产物吉布斯生成自由能,然后通过能斯特方程较为精确地估计,在本系列讲座( )介绍过。此类材料的嵌脱锂电位无法通过掺杂进行显著地调控,形成固溶体后对应的氧化还原电位会有微弱变化,如  $\text{Li}(\text{Fe}_{1/4}\text{Mn}_{1/4}\text{Co}_{1/4}\text{Ni}_{1/4})\text{PO}_4$ ,  $\text{Li}(\text{Fe}_{1/2}\text{Mn}_{1/2})\text{PO}_4$ , 可以理解为局域的电子相互作用引起。此类材料嵌脱锂的过程不会引起电极电位的变化,充放电曲线开路电压一般显示平台特征(如果没有明显的尺寸效应的话)典型的体系如相转变反应  $\text{MnO}$  负极、 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  负极、 $\text{LiFePO}_4$  正极等。

对于电子离域的体系,如层状嵌入氧化物,脱锂时电极电位连续变化,可以采用点阵气体模型、平均场和密度泛函(为了精确计算其内能,在选择势函数时需要考虑交换关联能,一般采用 LDA+U 或 GGA+U 来计算其内能变化)来模拟。此类材料在嵌脱锂时可以引起电位的大范围变化,典型的正极材料如富锂层状结构正极材料  $[\text{xLi}_2\text{MnO}_3\text{-yLi}(\text{NiCoMn})\text{O}_2]$ ,其嵌脱锂电位在 4.8 ~ 2.0 V。实际应用时希望电极电位连续但小范围变化,这与能带结构中价带顶的电子态密度分布(DOS)有关系,而DOS与材料中晶体场导致过渡金属d轨道能级分裂的范围以及电子之间的相互作用有关。目前似乎还未形成系统的理论,可以准确预测未知的此类材料的DOS特征,并根据这一特征寻找合适的正极材料,这还需要后续进一步研究,较好的办法是借助于高通量计算,但前提是能够确定计算方法可以准确描述离域材料的电子结构。为了提高正极材料能量密度,考虑到目前电解质允许的充电电位范围低于 4.3 V,较为理想的情况是正极材料在接近或低于 4.3 V 时脱嵌锂,放电电压保持不变,这样可以获得

高的能量密度。如前所述,相转变反应的材料可以不断脱出锂而不发生  $E_F$  价带顶降低的情况,符合这一要求的是  $\text{LiMnPO}_4$ , 但该材料的可逆容量为  $170\text{mA}\cdot\text{h/g}$ , 能量密度不高。

掺杂可以显著影响电极电位,但目前还没有特别明确的结论。一般认为电负性更强的氟离子部分取代氧会提高电位。离域电子结构的材料中,阳离子掺杂应该可以调控材料的电极电位。尽管已有大量的实验和理论的努力,由元素掺杂引起的电子结构的变化还缺乏规律性的认识,需要进一步总结和研究。此外,同一种材料,不同的晶体结构,电压也会有显著的差距,最典型的例子是  $\text{LiFeSO}_4\text{F}$ 。

提高电压可以使层状化合物脱除更多的锂,显著提高正极材料的容量。但一般电压高于 4.3 V 时,碳酸酯类电解液容易在正极材料表面发生氧化分解,产生气体;晶体结构中的氧可能会脱出。因此提高材料的充电电压,需要兼顾材料结构稳定性和电解质电化学窗口,导致问题更为复杂。

### 3.7 电荷有序

锂离子电池正负极材料在充放电的过程经历了电子注入或逸出,引起骨架中可转移电子的原子得失电子。如果一种原子在材料中存在不同的氧化态,则有可能出现有序分布的状态。嵌脱锂后电荷的有序或无序分布在电极材料中观察和研究的还较少。 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  材料中的所有 Ti 均为四价。当三个电子和锂离子迁入后,形成  $\text{Li}_7\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 。高分辨球差电镜下的电子能量损失谱研究发现,其中 2 个 Ti 处于四价( $\text{Ti}_a$  原子柱), 3 个 Ti 处于三价( $\text{Ti}_b$  原子柱),并且在空间中呈现出交替分布<sup>[4]</sup>。电荷有序会引起局部结构扭曲,典型的例子是  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  中的  $\text{Mn}^{3+}$  与  $\text{Mn}^{4+}$  的电荷有序。由于协同 Jahn-Teller 扭曲效应,在 283.5 K 出现尖晶石(Fd-3m)(无序态)向正交结构( $I_{41}amd$ )(电荷有序态)转变的现象,其原因是低温下出现电荷有序,引起局部结构周期性变化<sup>[5]</sup>。电荷有序出现的原因被认为与静电相互作用有关。电荷有序态或无序态对充放电过程的影响还不太清楚。

### 3.8 离子在固体运输中的驱动力

载流子运输的驱动力一般包括浓度梯度、电场梯度、温度梯度和对流,后两者较少出现在电池中。锂离子在电池中的传输包括在体相、表面、界面的传输。锂离子电池液体电解质一般为高浓度的电解质(约 1 mol/L),在电解质相中没有浓度梯度,离

子在电解质相中的驱动力是电场梯度。电场梯度作用在溶剂化的离子上，离子的输运服从欧姆定律。在固体电解质中，受结构因素的制约，在晶格内不会出现明显的浓度梯度；可以猜测，外电场作用在较大尺寸的固体电解质中时，晶格内的离子感受到的外电场较弱，很可能是电场作用在固体电解质的表面或界面，离子受电场梯度的作用，通过 Kick-off 机制，从一侧接力传递到另一侧。但有意思的是，一般通过可逆电极实验测到的固体电解质的离子电导率的  $I-V$  曲线服从欧姆定律，并没有出现复杂的情况。在电极材料中，有的电极是导体，内部是等势体，因此离子传输的驱动力主要也应发生在界面或表面，上述考虑还缺乏实验验证和理论推导。Joachim Maier 一直致力于用空间电荷层理论解释异质结固体中离子的输运，在实际体系的应用还相对较少。离子在电极或电解质材料中输运的微观机制、离子驱动力的微观作用机制，还存在一些未知的问题，相关的实验验证也比较缺乏。

### 3.9 寿命预测与失效分析

锂离子电池开始应用在电动汽车、规模储能、分布式储能、智能建筑上，这些应用需要较为准确的预测电池的寿命。相对简单的办法是精确的测定电池的容量、电压随着循环次数的衰减，然后外推制定循环次数后的容量；或者通过在高温、高倍率下测量电池的容量衰减速率，对比室温下的衰减速率，进行加速老化测试；或者把两者结合起来。寿命预测，还显著取决于电池的品质。高质量、一致性好、可靠性高的电池容易进行寿命预测。

锂离子电池的寿命衰减与多个因素有关。包括电极材料表面、内部晶体结构逐渐发生不可逆变化，有效化学组成钝化，颗粒出现裂纹，电子接触变差，电解液量减少，SEI 膜不断生长，极片从电极脱落，内部短路等。可以通过对电池的动力学参数（电压、电阻、容量、倍率等）测量获得电池动力学的信息，间接理解电池的失效机制，再通过多种测试手段，对材料、极片、电芯的物理、化学性质进行系统的分析，以便理解电池的失效。但是锂离子电池中的构效关系是多对多关系，物性测量的实验结果如何能唯一地解释某一种失效原因，需要大量的基础研究。随着动力电池、储能电池的发展，对于电池失效分析的研究将更加深入广泛。

### 3.10 材料的可控制备

锂离子电池中涉及到金属、半导体、绝缘体、

无机非金属、有机溶剂、锂盐、聚合物等多种形式的材料，为了兼顾热力学、动力学、稳定性、电极制造方面的性质要求，材料往往设计成复杂的核壳结构、多层结构、梯度结构等，并且需要由表及里控制元素、组分的组成，控制材料的结晶度、结晶取向，控制形貌、尺寸、孔结构。锂离子电池对杂质的控制尤其严格。为了降低成本，应该采用工序简单、可规模制备、易于工业放大的合成路线，选择最廉价合适的前驱体，制备过程尽量绿色环保低排放或无排放，实现原子经济。这就要求基础科学研究能够针对每类材料，发展出可控制备的方法，这经常是具有挑战性的问题，材料的质量品质不好实际上与对合成制备过程中的反应、变化过程没有充分的了解和精确的控制有关。

此外，目前第一性原理计算还无法准确预测含多种元素非整比化合物的物理化学性质，因此采用组合化学、高通量制备有助于加快研发速度。锂离子电池的材料研发已经引入了高通量制备，较为知名的例子包括 Jeff Dahn 课题组采用 64 通道组合化学的方法研制锡合金与硅合金负极以及 Wildcat 公司采用高通量方法优化三元材料。

此外，绿色化学、过程强化、制造全流程的数值模拟也逐渐开始引入到锂离子电池材料制备的研发和生产中。

## 4 锂离子电池基础研究发展趋势讨论

### 4.1 创新驱动

上述基础科学问题的深入研究的确引人入胜，有利于理解电池的行为，增加了大量新的知识。电池研究开发的最终还是获得应用，并且开发出更高、更快、更可靠、更安全的电池。改善电池电化学性能的关键是开发新的材料、新的材料体系组合、新的可逆储锂机制、新的材料改性办法。这方面的研究构成了锂离子电池基础研究的最活跃的部分。表 1 罗列出了第三代锂离子电池的正负极材料，再加上电池中其它各类电池材料，研究清楚每一种电池材料的物理化学性质、电化学性质、复杂的构效关系、材料之间的匹配行为，仍然需要大量的基础研究工作。

受体积膨胀因素的制约，硅负极材料的可逆容量在实际电池中远远无法达到理论容量，一般复合材料的比容量达到 450 ~ 600 mA·h/g。

为了提高电池的能量密度，有些学者提出了

“Beyond Li-ion batteries”、“Post-Li-ion batteries”的说法或口号，发展各类金属锂电池，如图7所示。其它电池的研究，如Mg、Al、Zn、Na电池的研究也逐渐活跃。从能量密度考虑，对于同一类电化学反应，锂体系的质量能量密度高于其它金属体系，Mg、Al的质量能量密度、体积能量密度也非常高，参见本系列文章( )。金属锂电池的发展，需要研究锂枝晶、孔洞的形成及界面与电解液的副反应，与之匹配的固体电解质、或固体电解质修饰层。

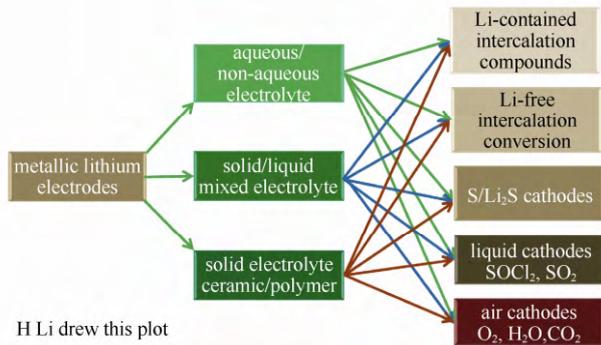


图7 可充放金属锂电池的种类  
Fig.7 Type of lithium batteries

从能量密度发展角度考虑，未来电池发展趋势是第三代锂离子电池、可充放金属锂电池、可充放锂硫电池及可充放锂空气电池，见图8。图8中的数据是根据热力学数据计算获得。从图8中可以看出，以金属锂为负极，嵌入化合物为正极的可充放金属锂电池体积能量密度最高。不考虑非活性物质，Li/H<sub>2</sub>O体系的质量能量密度最高。

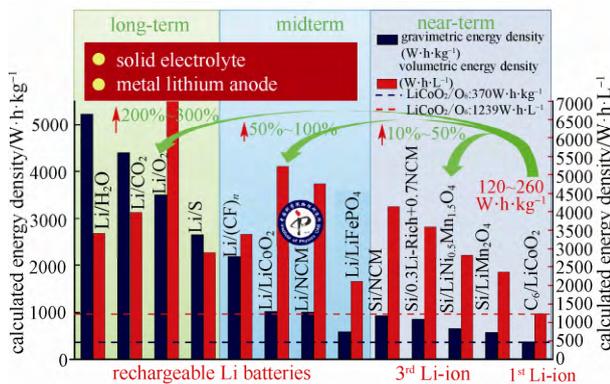


图8 可充放锂离子电池与金属锂电池的理论质量能量密度、体积能量密度和能量密度提升路线  
(高健协助绘制了本图)  
Fig.8 Summary of the energy densities of Li batteries

由于电池中非储能物质的存在，电池实际能量密度与理论能量密度还有显著差距，比例从10%~60%不等，不同的电池体系该比例不同<sup>[6]</sup>。电池中活性物质占的质量分数、体积分数越大，实际能量密度就越高。

采用金属锂电池，由于电解质、正极的不同，可以有多种设计。以锂空气电池为例，选择电解质、空气电极、金属锂负极、气体种类、电池形式、密封形式、温度中的一种要素组合，将会产生不同的锂空气电池，见图9。目前的基础研究主要对非水体系锂空气电池开展了大量研究。锂空气电池还有大量未知的问题和技术需要研究。

1.电解质	2. 空气电极	4. 气体	5. 电池结构
水系/酸碱	多孔碳基载体	O <sub>2</sub>	圆柱插芯
非水有机/添加剂	多孔金属载体	H <sub>2</sub> O	圆柱卷绕
离子液体	多孔导电氧化物	CO <sub>2</sub>	管式/微管式
非对称电解质	多孔导电氮化物	空气	钮扣式
聚合物固体电解质	多孔复合载体	其它气体	方型叠层
无机固体电解质	3. 金属锂负极	6. 密封形式	半液流
凝胶电解质	纯金属锂膜	密闭体系	双液流
聚合物无机电解质	锂合金薄膜	开口/纯氧罐	7. 工作温度
固液复合电解质	双面保护锂电极	开口/透氧膜	<60℃
多层电解质	锂单面修饰	完全开口	>60℃

图9 锂空气电池的设计要素考虑  
Fig.9 Possible component list in Li-air batteries

固态可充放金属锂电池、锂硫电池也有各自的设计体系要素，在此不再重复。每类金属锂电池基本相似的地方，主要是理解和控制金属锂与电解质的界面，电解质与正极的界面。图8并未列举所有的可能的可充放金属锂电池。如图7所示，正极有很多选择，最后哪些电池能获得商业应用，需要综合考虑技术指标体系是否能满足实际需求。

#### 4.2 指标驱动

电池技术的发展，某种程度上是不断提升技术指标的过程。

表2列举了6种电化学储能器件的技术指标，每种储能技术，由于材料体系与设计不同，技术指标有一定的范围，而且每种技术还在不断发展。因此实际考虑每类储能技术的指标，需要仔细地了解具体的电池体系及其发展现状，不能一概而论。从表2中看，锂离子电池的能量密度最高。从4.1节的讨论可以看出，锂离子电池与可充放金属锂电池

表 2 6 种电化学储能器件的技术指标体系对比

储能技术	比能量 /Wh·kg <sup>-1</sup>	比功率 /W·kg <sup>-1</sup>	循环寿命 /次数	单体电压 /V	服役寿命 /年	能量效率 /%	自放电率 /%·月 <sup>-1</sup>	库仑效率 /%	安全性 类	成本/ RMB(W·h) <sup>-1</sup>	工作温度 /
液态锂离子电池	90 ~ 260	100 ~ 20000	1000 ~ 2×10 <sup>4</sup>	3 ~ 4.5	5 ~ 15	90 ~ 95	<2	~95	中	1.5 ~ 10	-20 ~ 55
铅酸电池	35 ~ 55	75 ~ 300	500 ~ 5000	2.1	3 ~ 10	50 ~ 75	4 ~ 50	80	好	0.5 ~ 1	-40 ~ 60
镍氢电池	50 ~ 85	150 ~ 100	1000 ~ 3000	1.2	5 ~ 10	50 ~ 75	1 ~ 10	70	良	2 ~ 4	-20 ~ 60
超级电容器	5 ~ 15	1000 ~ 10 <sup>4</sup>	5000 ~ 10 <sup>5</sup>	1 ~ 3	5 ~ 15	95 ~ 99	>10	99%	好	40 ~ 120	-40 ~ 70
钒液流电池	20 ~ 40	50 ~ 140	5000~10 <sup>4</sup>	1.4	5 ~ 10	35 ~ 82	3 ~ 9	80%	好	6 ~ 20	10 ~ 40
钠硫电池	130 ~ 152	90 ~ 230	4000 ~ 5000	2.1	10 ~ 15	75 ~ 90	0	~90	良	1 ~ 3	300 ~ 350

的能量密度还有很大的提升空间。而能量密度的提高，意味着单位能量或功率的价格的下降，这些年锂离子电池价格几乎以每年 30% 的速度在往下降。

每种电池有其各自的技术特点，例如，镍氢电池目前循环性达到了 5000 次以上，且能在低温高倍率充放电。每种电池应该能找到最适合的目标应用。不同的储能技术针对相同的应用市场，则需要综合评价技术经济性指标。从技术发展的角度考虑，每种电池体系也应不断提升技术指标，拓宽应用范围。

单就锂电池而言，已经有很多的种类。在单一指标方面，各自显示了不同的特点，参考图 10。如何不断提高电池每一项的技术指标，如何从其它电池实现最高技术指标的技术途径中获得启发，是基础和应用技术开发研究的重要工作。

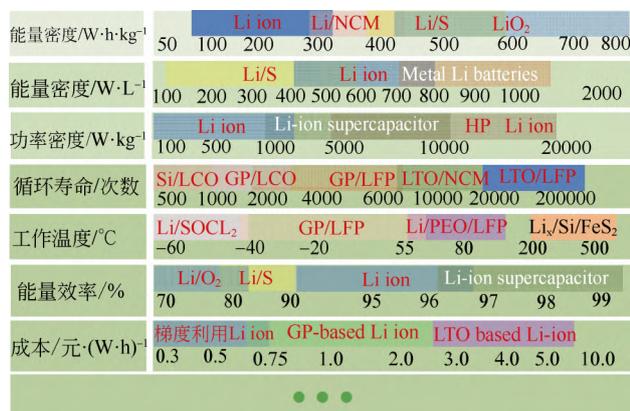


图 10 不同锂电池的指标水平

(HP Li ion 指高功率锂离子电池，目前水平是 20 kW/kg; LTO 只钛酸锂负极，GP 指石墨，NCM 指各类三元正极材料，LFP 指磷酸铁锂，LCO 指镍钴氧，这些指标水平可能会进一步提高)

电池技术水平的提高，是综合指标的提升。每一种需求，提出了不同的指标体系，如图 11 所示。

应用需求与电池技术的发展互动，不断提出更

高的要求。掌握最先进技术同时能控制好成本的企业，在市场上产品最有竞争力，拥有知识产权，拥有产品定价权。指标驱动可以说是对于锂离子电池与金属锂电池的研发人员技术开发最大的驱动力。为了提高电池性能，需要全面优化关键材料、改进电池设计、改进电池制造装备水平。《储能科学与技术》杂志在“锂电池基础科学问题”讲座本期刊载结束之后，计划通过专栏介绍的方式，邀请业内专家，针对锂离子电池全产业链的关键技术，逐一研讨。

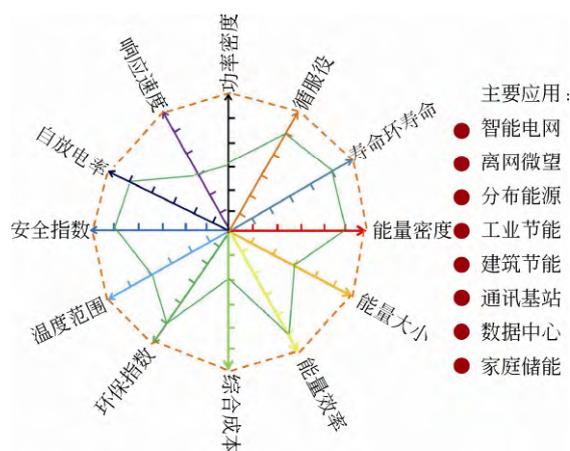


图 11 电池指标体系 12 臂蜘蛛图及在能源领域的应用

(图中连线没有实际意义)

Fig.11 Spider plot of the performances of the batteries

### 4.3 方法驱动

由于锂离子电池在人类社会、工业生产、国家安全方面的重要性与影响日益提升，而且存在着非常多的技术解决方案，使得传统上作为电学研究的一个子领域吸引了凝聚态物理、化学化工、电力电子、材料科学与技术、先进制造、尖端仪器、交通运输、先进能源等多个学科领域的科学家和工程人员的参与。最近 10 年，可以明显看到，锂离子电

池基础科学研究仪器水平不断提升,几乎各类先进科学仪器都在锂离子电池的研究中出现;针对锂离子电池的研究、制造也开发了许多专门的仪器设备。图12展示了不同空间分辨率的表征方法,发展原位与非原位的表征方法,提高检测技术的空间分辨率、时间分辨率、能量分辨率(化学信息和电子结构),获得三维空间的组成、结构、物理化学性质在锂离子电池充放电过程中的演化,通过综合分析测试平台系统分析电池特性成为最前沿的研究。但可想而知,随之到来的是数据量的急剧增长,这一过程中必然会产生对研究帮助不是特别大、特别重要的大量数据,导致有效信息的提取凝练更加困难,增加了研究的时间和人力成本。岳飞曾经说过:“运用之妙,存乎一心”。研究过程中,应该首先考虑简单设计,采用最快速最低成本的实验,发挥人的智慧和创造性,获得最有价值最直接相关的信息,而非通过难以企及、不易重复的实验手段来显示研究水平,偏离了研究的本来目的。



图12 不同空间分辨率的表征方法

Fig.12 Characterization techniques with different space resolution

在实验方法蓬勃发展的同时,理论计算也在不断前进。由于锂离子电池涉及到多尺度、多场、非均相、多相共存、动态演化的特点,因次模拟锂离子电池各个尺度的平衡态与非平衡态行为非常有挑战性,不同空间时间尺度的计算方法示意图13。理论上材料的基本性质可以在获得处于基态的弛豫结构后得以预测,在此基础上,逐渐往上,预测宏

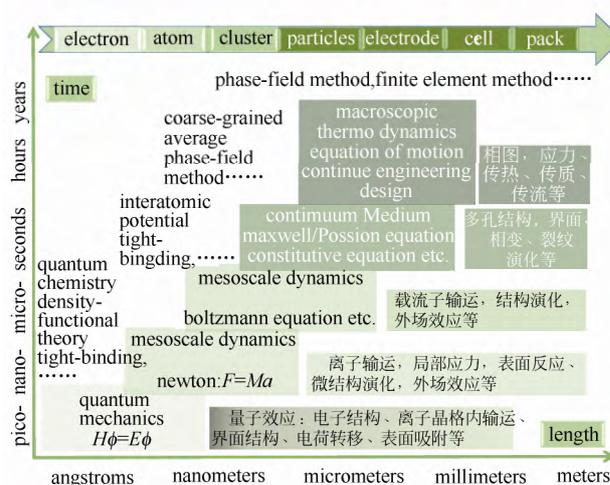


图13 不同空间时间尺度的计算方法示意图

(本图编辑获得施思齐、高健帮助)

Fig.13 Calculation at multiple scales for batteries

观体系的物理化学性质 模拟充放电过程中的行为。一方面,针对最基础的固体离子运输的问题,通过局域量子化、多体势、重整化群方法,解决非绝热近似下的涉及离子电子晶格复杂相互作用的问题;另一方面,引入相场、力场、有限元、连续介质力学等方法,模拟电极纳米尺度、微米尺度的反应、相变、运输、应力分布等问题。最近 ORNL 的科学家通过虚拟电池项目(VIBE),根据不同的模拟场景对锂电池的行为进行模拟预测,该模拟针对多孔三维结构,涉及到正负极、电解质、其它组成,模拟充放电、热交换、电化学反应、机械应力等物理响应。可以预见,结合实际测量的数据,对大批量生产、一致性较好的电池进行全寿命周期、各类工况、滥用条件下电池行为的模拟,更易于获得可靠的数据、模型、数据库、算法,从而为电池管理系统提供可靠的数据和方法。

现有的多尺度理论和数值模拟可以根据确定材料的数据对电池进行数值模拟,但对于新材料体系,经常很难通过理论模拟来准确判断该材料是否具有应用前景。而且如何寻找新材料也没有特别明确的规律。

为了加快开发新材料的速度,美国的学者提出采用高通量计算的办法来筛选材料,最早将其引入锂离子电池研究的是 MIT 的 Gerbrand Ceder, 他称之为材料基因组(material genome)方法。通过高

高通量计算,采取替代、掺杂等办法,在已有结构的基础上,创造新的材料。目前材料基因组的方法不局限于高通量计算,已经提出在全产业链中引入高通量方法,来加快电池材料与电芯开发的速度,提高制造过程中的控制精度、生产效率,见图14。



图14 全产业链高通量开发材料与电池技术的示意图

Fig.14 Material genome plot along all production chains

需要指出的是,高通量方法,或者说材料基因组方法,并不完全意味着理性设计。如果计算和制备时没有明确的思想,也有可能成为漫无目标的撒网捕鱼(Fishing without target, Tarascon J M, 2012, Gordon Conference)。有效的高通量方法,需要对电池的要求有全面深刻的了解,设计好约束条件,同时需要对具体的高通量方法的局限性有清楚地了解,否则可能事倍功半,成为花拳绣腿。

#### 4.4 需求驱动

在本系列讲座的第( )篇文章中,说明了电池的应用领域、方向正在不断扩展。实际上,电池在电子产品的应用已经几乎到了无所不在的状态。高温器件、低温器件、可穿戴电子、自供电器件、透明电子、微小机器、航空航天、机器人等技术领域对电池的技术参数提出了不同于消费电子、电动汽车、规模储能的要求,需要进一步开发新的材料和电芯技术。即使采用相似的正负极材料,由于技术指标不尽相同,也需要在材料体系的匹配、优化、电池设计方面进行创新研究。因此,针对各类需求开发性能不同的电池一直推动着电池技术的不断前进。

## 5 结 语

可充放锂电池的研究从金属锂电池开始,兴盛于锂离子电池,目前又似乎回到了可充放金属锂电

池,早期的电解质是PEO聚合物电解质,后来是碳酸酯类液态电解质,现在又回到聚合物固态电解质,看起来像是个轮回。但这一次,却不是以Moli公司在1989年的不幸爆炸结束,而是即将迎来新的电池革命。这一次有了新的工具,材料基因组、多尺度多场模拟方法,为选择新材料、深入准确理解和模拟电极过程提供了理论依据;球差电镜、nano-CT、各类原位实验技术可以实现原子尺度、三维结构的实时观察;数字化工厂为精确控制复杂材料和电池的制造、对电池产品全寿命周期跟踪监控提供了技术保证。有理由相信,持续广泛的锂电池的基础研究,将会不断带来更加令人兴奋、造福社会的新的电池技术。

总结目前锂离子电池的基础研究活动,可以用以下顺口溜总结:

创新原理,妙想奇思;  
深入理解,拨云见日;  
创新方法,纵横两极;  
纲举目张,归纳梳理;  
创新体系,构造范式;  
寻根究底,格物致理;  
创造纪录,追求极致;  
系统集成,服务社稷。

注:本文涉及的锂离子电池及锂电池基础研究的讨论,只是个人看法,受限于水平和视野,认识存在偏颇,没有能够覆盖锂离子电池基础研究的所有重要方面。与本文相关的详尽讨论,参见本系列文章。计划在2015年《中国物理》B,“锂电池中的物理问题”专辑中将进一步开展深入的讨论。欢迎专家、学者、学生以及对锂电池感兴趣的朋友来函交流,批评指正。在此特别感谢陈立泉、黄学杰两位老师的教诲和E01组、中国科学院物理研究所各位老师、同学十分有益的讨论及长期合作带来的知识和启发。

## 参 考 文 献

- [1] Armand M, Murphy D, Broadhead J, et al. Materials for Advanced Batteries[M]. New York: Plenum Press, 1980: 145.
- [2] Nishi Y. The development of lithium ion secondary batteries[J]. *Chemical Record*, 2001, 1(1): 406-413.
- [3] Goodenough J, Kim Y. Challenges for rechargeable Li batteries[J]. *Chem. Mater.*, 2010, 22: 587-603.
- [4] Lu Xia, Zhao Liang, He Xiaoqing, Xiao Ruijuan, Gu Lin, Hu Yongsheng, Li Hong, Wang Zhaoxiang, Duan Xiaofeng, Chen

- Liquan ,Maier Joachim ,Ikuhara Yuichi. Lithium storage in  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  spinel : The full static picture from electron microscopy[J]. *Adv. Mater.* , 2012 , 24 : 3233-3238.
- [5] Atsuo Yamada , Masahiro Tanaka. Jahn-Teller structural phase transition around 280K of  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ [J]. *Material Research Bulletin* , 1995 , 30 ( 6 ) : 715-721.
- [6] Zu Chenxi , Li Hong. Thermodynamic analysis on energy densities of batteries[J]. *Energy Environ. Sci.* , 2011 , 4 : 2614-2624.



## 锂离子电池 BMS 设计理论取得新进展

锂离子电池已广泛应用于电动汽车、储能工程等国家战略新兴产业，受到学术界和工业界的广泛关注。在“十三五”规划期间，我国继续将“新能源汽车”列为国家重点研发计划的重点专项课题，对新能源汽车专用动力电池提出更高的要求。低成本、高容量、长寿命和高安全性的锂离子电池设计与制造是新能源汽车对于下一代动力电池提出的基本目标。电池管理系统（BMS）是新能源汽车动力系统总成与大规模储能系统开发的重要环节，对电池的荷电状态（SOC）与健康状态（SOH）预测模型进行设计与构建，对于整个电池状态的控制，提高电池的使用寿命和系统能量密度，充分发挥电池的容量具有重要的意义。

目前 BMS 设计应用的 SOC 预测模型多采用开路电压法或电池内阻法，实用但精度较低，而对锂离子电池的健康状态（SOH）预测模型研究则相对缺乏，未有突破性的研究成果。最近，上海交通大学马紫峰研究小组在开展燃料电池、二氧化碳捕集与存储系统的多目标、不确定性设计理论研究的基础上( *Fuel Cells*, 2013,13(3): 321-335 ; *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2014, 53: 778-785 ; *Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems*, 2014, 135: 37-47 )，与中聚电池研究院和上海电化学能源器件工程技术研究中心合作，面向解决锂离子电池高安全、长寿命运行的电池管理系统难点和热点问题，将化工过程复杂系统的多目标、不确定性设计和操作优化理论应用于 BMS 设计理论研究中，建立了锂离子电池等效电路模型，在 MATLAB 软件上，开发了单体锂离子电池的 Simscape 仿真平台，实现模型参数辨识和动态仿真，首次提出一种基于非线性半无限规划（NSIP）的多项式开路电压模型，将开路电压（OCV）与 SOC 的单调性先验知识显式地融入建模过程，并提出了一种全局优化方法，可从原理上保证所建 OCV 模型满足单调性关系，有助于提升 SOC 预测的精度和稳定性( *Industry & Engineering Chemistry Research*, 2015, 54 (12): 3167-3174 )。还创新性地提出了一种多尺度高斯过程模型框架，它能解耦全局的容量衰减趋势以及局部的容量再生与波动，可同时实现锂离子电池 SOH 的短期和长期精确预测，为电池的荷电状态（SOC）估计和剩余可用寿命（RUL）预测奠定了坚实的理论和方法基础。运用所提出的方法对美国宇航局（NASA）艾姆斯卓越预测中心三款标准电池数据进行拟合，结果表明可自适应地解构锂离子电池的长期容量衰减、短期容量再生和波动等多种类型的趋势，极大地提高了模型的预测性能。此项研究发展的建模思想是一类普适性方法，作为一种纯数据驱动的建模方法，有助于克服现有机理模型方法参数校正困难、计算量大、难以实时在线应用等缺陷。相关研究成果已在线发表于美国化学工程学会会刊( *AIChE Journal*, 2015, doi:10.1002/aic.14760 )。

（来源：上海交通大学，网址：<http://www.sjtu.edu.cn>）