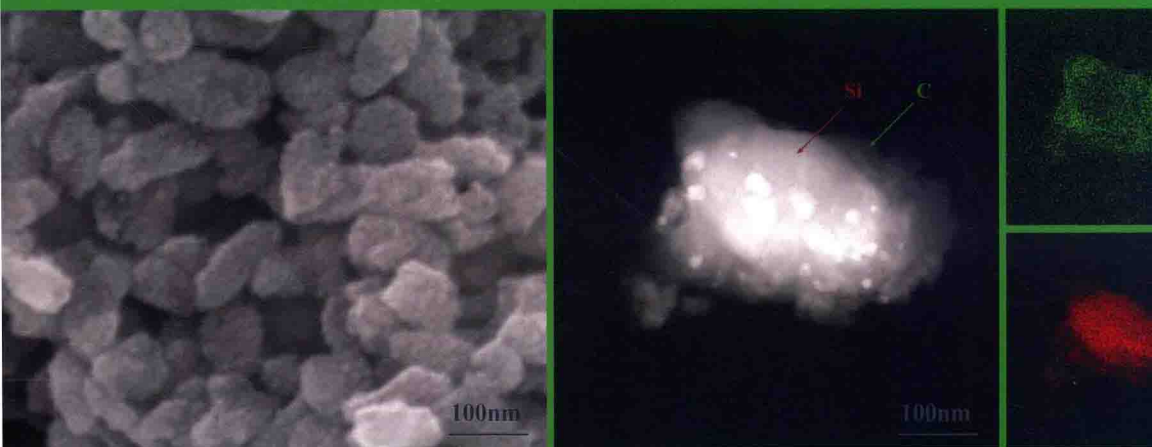


Nano-Silicon and Silicon-Carbon Anode
Materials for Lithium Ion Batteries

锂离子电池用纳米硅 及硅碳负极材料

■ 罗学涛 刘应宽 甘传海 著



锂离子电池用纳米硅 及硅碳负极材料

罗学涛 刘应宽 甘传海 著

北 京
冶 金 工 业 出 版 社
2020

内 容 提 要

本书系统介绍电子束制备物理气相沉积硅的机理,从数值模拟角度提出氩气调控制备气相沉积硅的技术,分析气态硅迁移、沉积行为及气相沉积硅的微观结构,并通过研磨法制备纳米硅-氧化硅颗粒。在此基础上,利用自组装法制备了纳米硅-碳负极材料及硅-碳/石墨负极材料,分析其微观结构和物化状态,通过循环测试分析了电化学性能,并阐明硅烷偶联剂对纳米硅-碳负极材料微观结构和电化学性能的影响。从微观结构和物相变化角度论述纳米硅-碳负极材料嵌脱锂稳定性,阐明了纳米硅颗粒与碳层的破坏、 $\text{Li}_{15}\text{Si}_4$ 合金生长的电极电位以及对嵌脱锂稳定性的影响。

本书可供材料科学与工程、冶金工程、材料化学、能源材料与器件、应用化学等专业的科研人员及高校教师阅读,可以作为新能源新材料及锂离子电池企业技术人员引进或技术改造的参考资料,也可作有关专业研究生或大学生的参考书。

图书在版编目(CIP)数据

锂离子电池用纳米硅及硅碳负极材料/罗学涛,刘应宽,甘传海著. —北京:冶金工业出版社,2020.8

ISBN 978-7-5024-8569-6

I. ①锂… II. ①罗… ②刘… ③甘… III. ①锂离子电池—纳米材料 IV. ①TM912

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2020) 第 165202 号

出 版 人 陈玉千

地 址 北京市东城区嵩祝院北巷 39 号 邮编 100009 电话 (010)64027926

网 址 www.cnmp.com.cn 电子信箱 yjcb@cnmp.com.cn

责任编辑 刘小峰 曾 媛 美术编辑 郑小利 版式设计 孙跃红

责任校对 王永欣 责任印制 李玉山

ISBN 978-7-5024-8569-6

冶金工业出版社出版发行;各地新华书店经销;北京博海升彩色印刷有限公司印刷
2020 年 8 月第 1 版,2020 年 8 月第 1 次印刷

169mm×239mm;14.5 印张;284 千字;222 页

99.00 元

冶金工业出版社 投稿电话 (010)64027932 投稿信箱 tougao@cnmp.com.cn

冶金工业出版社营销中心 电话 (010)64044283 传真 (010)64027893

冶金工业出版社天猫旗舰店 yjgycbs.tmall.com

(本书如有印装质量问题,本社营销中心负责退换)

序 言

目前，锂离子电池已广泛应用于新能源汽车、电子信息等国民经济各个领域。电动汽车、储能装置、人工智能等新型领域对锂离子电池提出了更高能量密度和更高安全性的要求，以磷酸铁锂和钴酸锂为正极、石墨为负极的主流电极材料已无法满足高性能锂离子电池的要求。随着高比容量、高电压 NCM、NCA 等新型三元正极材料技术的突破，亟待研制出与之相匹配的负极材料。由于硅作为负极具有最高理论比容量，因此纳米硅-碳复合负极材料被认为最有希望应用于高性能锂离子电池的负极材料。

市场上商业应用的锂离子负极材料是以石墨为主的碳质材料且研究相对成熟。厦门大学罗学涛教授研究团队与宁夏东梦能源股份有限公司刘应宽董事长进行了长期的产学研合作，对纳米硅材料和硅碳复合负极材料进行了深入研究和产品开发，并取得了技术突破。本书从锂离子电池负极材料专业角度，系统阐述了纳米硅及硅-碳负极材料的制备原理、方法，提出适合于工业化生产的纳米硅和纳米硅-碳负极材料制备新技术。特别是使用电子束精炼制备太阳能级多晶硅过程产生的副产物多孔纳米硅，通过机械研磨和树脂复合自组装成硅-碳负极材料，独具特色。该技术使得低成本、工业化制备纳米硅以及纳米硅-碳负极材料成为可能，填补了国内外无法低成本且大规模工业化生产纳米硅-碳负极材料的空白。

本书兼具深入的理论分析和详细的制备技术案例。相信本书的出版能够促进纳米硅-碳负极材料在高性能锂离子电池的应用，提升电池制备企业的技术水平，推动我国锂离子电池的行业发展。

何多鹏 院士

2020年8月9日

前 言

近年来,新能源汽车、储能装置、人工智能等行业对锂离子电池能量密度和使用安全性提出越来越高的要求。新型纳米硅-碳复合负极材料匹配三元正极材料构成的锂离子电池,被认为是最有希望实现能量密度大于 $300\text{W} \cdot \text{h/kg}$ 的负极材料。然而,纳米硅制备、硅碳材料复合技术,以及纳米硅-碳负极材料在充放电过程的电化学现象等尚需深入研究。这些问题没有得到完全解决,将影响到纳米硅-碳负极材料在锂离子电池的大规模市场化应用。

基于学术研究与产业化实际需求,厦门大学罗学涛教授研究团队与宁夏东梦能源股份有限公司刘应宽董事长(教授级高工)进行了多年紧密的产学研合作,开展了课题“用于负极材料的纳米硅粉制备及产业化应用技术研究”和宁夏回族自治区东西部科技合作项目“EDM 法制备晶体硅延伸技术的研究”,取得了制造技术和性能验证等各方面的突破。本书结合国内外硅-碳负极材料的先进技术现状,基于产学研合作项目的研究成果和甘传海博士论文《基于物理气相沉积纳米晶硅的锂离子电池负极材料研究》,对当前锂离子电池发展的趋势、纳米硅-碳负极材料前瞻性工作进行了深入剖析,对研究团队的相关工作进行深入总结。

本书共分8章,第1章对锂离子电池发展历史作简要回顾,分析了当前锂离子电池发展趋势以及市场应用情况;第2章介绍了锂离子电池基本构造、嵌/脱锂机理以及硅基负极材料在锂离子电池中的应用;第3章介绍了制备纳米硅-碳负极材料的常用方法;第4章阐述了电子束熔炼蒸发技术制备物理气相沉积纳米晶

硅；第5章阐述了机械研磨物理气相沉积纳米晶硅制备硅纳米颗粒；第6章阐述了核壳结构纳米硅-碳负极材料在充放电过程微观结构和物相变化特点，探究其嵌脱锂稳定性；第7章阐述了自组合法制备纳米硅-碳负极材料及其电化学性能；第8章阐述了自组合法制备纳米硅-碳/石墨负极材料及其电化学性能，特别是 $\text{Li}_{15}\text{Si}_4$ 合金对电化学性能的影响。

学术界和产业界关于锂电池方面的书籍可谓汗牛充栋，本书具有鲜明的特色：一是专业性非常强。全书只专注于纳米硅-碳负极材料制备、表征分析以及在锂电池的电化学性能研究；二是重点阐述了电子束蒸发与机械研磨组合工艺制备硅纳米颗粒，提出了低成本、大规模制备纳米硅的新技术。本书可作为从事电池研究的科研工作者的参考书，也可作为高校研究生教材。希望本书的出版能够对纳米硅工业化制备、纳米硅-碳负极材料制备以及锂离子电池技术的发展起到积极的促进作用。

本书在撰写过程中引用了一部分书籍、研究报告以及学术论文等的图表和数据（见各章节参考文献），特向有关作者表示感谢。宁夏东梦能源股份有限公司的温卫东总经理对书稿提出建设性意见和生产现场条件支持，陈方明主管和刘邦技术员给予了工艺指导；博士后温书涛在试验模拟仿真方面做了大量工作。在此一并表示感谢！

由于作者水平所限，书中难免存在错误和不足，欢迎广大读者批评指正。

罗学涛 刘应宽 甘传海

2020年3月30日

目 录

1 绪论	1
1.1 电池发展简史	1
1.2 锂离子电池的发展趋势	4
1.2.1 锂元素	4
1.2.2 锂离子电池的发展历史	6
1.2.3 锂离子电池发展趋势	10
1.3 锂离子电池应用及市场	18
1.3.1 锂离子电池的应用	18
1.3.2 锂离子电池的市场	19
1.3.3 应用领域市场发展趋势	21
参考文献	22
2 锂离子电池组成及硅基负极材料	25
2.1 锂离子电池	25
2.1.1 锂离子电池的基本构造	25
2.1.2 锂离子电池正/负极活性物质	26
2.1.3 锂离子电池电解质	28
2.1.4 锂离子电池隔膜	29
2.1.5 锂离子电池嵌/脱锂机理及能量密度	29
2.2 纳米硅制备常用方法	32
2.3 自组装制备纳米硅-碳负极材料	34
2.4 纳米硅基负极材料在锂离子电池的应用	35
2.4.1 纳米硅负极	36
2.4.2 纳米硅-金属合金负极	37
2.4.3 纳米硅-聚合物负极	37
2.4.4 纳米硅-MXene 负极	40
2.4.5 纳米硅-碳材料负极	44
2.4.6 纳米硅-硅化合物-碳材料负极	49

参考文献	55
3 纳米硅-碳负极材料制备常用方法	62
3.1 引言	62
3.2 化学合成法	63
3.2.1 蛋黄结构硅-碳负极材料制备	63
3.2.2 微米尺寸石榴状硅-碳负极材料制备	65
3.2.3 石墨烯包覆的硅-碳负极材料制备	71
3.2.4 空心多孔双球硅-碳负极材料制备	77
3.2.5 三明治结构硅-碳负极材料制备	80
3.2.6 钉扎结构硅-碳负极材料制备	85
3.3 气相沉积法	89
3.3.1 碳化硅保护的硅-碳负极材料制备	89
3.3.2 硅包覆碳结构的硅-碳负极材料制备	92
3.3.3 石墨-硅-碳负极材料制备	93
3.4 自组装法	96
3.4.1 三明治结构硅-碳-石墨烯负极材料制备	96
3.4.2 核壳结构硅-碳负极材料制备	99
3.4.3 卷轴结构硅-碳负极材料制备	105
3.4.4 硅-碳-石墨微米球负极材料制备	108
3.4.5 三明治结构硅-石墨-碳负极材料制备	110
3.4.6 氧化硅-碳-石墨负极材料制备	114
参考文献	116
4 电子束蒸发制备物理气相沉积硅	119
4.1 引言	119
4.2 纳米硅的制备设备及工艺	119
4.3 氩气调控气态硅迁移的数值模拟模型	121
4.3.1 模型描述	121
4.3.2 氩气流体动力学	122
4.3.3 硅蒸发	122
4.4 气态硅迁移和凝固及氩气调控规律	124
4.4.1 物理气相沉积纳米晶硅微观结构	124
4.4.2 气态硅迁移行为分析	127
4.4.3 物理气相沉积纳米晶硅分布规律	129

4.4.4 氩气调控气态硅迁移路径	131
4.5 物理气相沉积硅收集装置	138
4.5.1 硅蒸气冷凝罩	139
4.5.2 水冷系统	141
4.5.3 悬挂结构	141
参考文献	142
5 纳米硅-氧化硅颗粒的制备方法	143
5.1 引言	143
5.2 机械研磨制备纳米硅基本原理	144
5.2.1 颗粒断裂物理学	144
5.2.2 颗粒的破碎与能耗学说	145
5.2.3 粉体干燥	146
5.3 硅纳米颗粒的粒径与微观状态	149
5.3.1 水对硅颗粒研磨的促进作用	149
5.3.2 乙醇对硅颗粒研磨的促进作用	151
5.3.3 硅纳米颗粒粒径分布	153
5.3.4 硅纳米颗粒微观结构与化学状态	156
参考文献	158
6 纳米硅-碳负极材料嵌/脱锂过程中结构稳定性	160
6.1 引言	160
6.2 负极材料制备及半电池组装	161
6.2.1 纳米硅-碳负极材料制备	161
6.2.2 空心纳米碳球的制备	162
6.2.3 半电池组装	163
6.2.4 检测与表征	163
6.3 锂离子扩散过程的数值模拟方法	163
6.3.1 锂离子浓度和电极电位分布	163
6.3.2 初始和边界条件	164
6.3.3 几何形貌和网格划分	164
6.4 纳米硅-碳负极材料的电学性能及结构稳定性	164
6.4.1 纳米硅-碳负极材料在首圈循环后的微观结构及性能	164
6.4.2 首圈嵌锂过程 $\text{Li}_{15}\text{Si}_4$ 合金生长对应的电极电位	169
6.4.3 锂离子在局部位位置聚集对 $\text{Li}_{15}\text{Si}_4$ 合金形成的影响	172

6.5 纳米硅-碳负极材料电池容量衰减分析	176
参考文献	177
7 纳米硅-碳负极材料制备与电化学性能	179
7.1 引言	179
7.2 纳米硅-碳负极材料制备及半电池组装	180
7.2.1 纳米硅-碳负极材料制备	180
7.2.2 半电池组装	180
7.2.3 检测与表征	181
7.3 纳米硅-碳负极材料微观结构及电学性能	181
7.3.1 纳米硅-碳负极材料微观结构	181
7.3.2 纳米硅-碳负极电化学性能	186
7.4 硅烷偶联剂对纳米硅-碳负极电化学性能的影响	191
参考文献	193
8 纳米硅-碳/石墨负极材料制备与电化学性能	195
8.1 引言	195
8.2 纳米硅-碳/石墨负极材料制备及电池组装	196
8.2.1 纳米硅-碳/石墨负极材料制备	196
8.2.2 半电池组装	197
8.2.3 全电池组装	198
8.2.4 表征与测试	198
8.3 纳米硅-碳/石墨负极材料微观结构及电学性能	198
8.3.1 纳米硅-碳/石墨负极材料微观结构	198
8.3.2 纳米硅-碳/石墨负极材料的电化学性能	204
8.3.3 硅纳米颗粒尺寸对 $\text{Li}_{15}\text{Si}_4$ 合金脱锂可逆性的影响	210
8.4 纳米硅-碳/石墨负极材料在实际锂离子电池中的应用	214
8.4.1 提高活性物质负载量	215
8.4.2 纳米硅-碳/石墨负极在全电池初步探索	218
参考文献	220

1 绪 论

电池在国民经济社会中扮演着举足轻重的作用。小到手机及各种电子产品，大到汽车甚至航空航天飞机，都能看到它的身影^[1,2]。传统化石能源的相对短缺危机以及使用过程产生的环境污染问题，促使人们考虑以电池作为汽车的动力能源；传统的燃油发动机，由于具有机械联动滞后性，不适合用于自动驾驶汽车，而电池作为汽车动力不存在这一缺点，所以自动驾驶、人工智能等新兴技术的使用也促进了电池的商业化使用。

2019 年的诺贝尔化学奖颁发给了锂电池领域的 Goodenough、Whittingham 和 Yoshino 三位教授，以表彰他们的贡献，这也表明电池对社会作用之大。可以预见，电池将在工业和生活方方面面发挥越来越重要的作用^[3]。

电池的发展已经经历了 200 余年历史。1771 年意大利生理学家、解剖学家 Galvani 发现蛙腿肌肉接触金属刀片时会发生痉挛，1800 年意大利化学家 Vota 发明了电堆，1866 年法国工程师 Leclanché 发明了 Zn-MnO_2 一次电池。从宇宙大爆炸初期形成锂元素，到 1821 年 Brande 使用 Vota 电堆的电化学方式对氧化锂进行处理，可重复制备单质锂，宣告了单质锂的问世，再到 1991 年日本索尼公司推出商用锂离子电池，都在续写电池的传奇。

丘吉尔曾说：“一个人若想对未来看得足够远，那他就必须向过去看得足够远。”我们通过回顾历史，理清锂电池的发展脉络，看当下锂电池发展趋势和市场化应用情况，展望未来。从事锂电池研究的学者可能常常困惑于为什么跟半导体等电子芯片行业相比，锂电池的发展速度如此之慢。回顾历史，我们发现锂电池的每一步发展都充满了艰辛，想找到一种可行材料好比大海捞针。研究者苦行僧似的研究不一定换取半点进展。

然而，从电池的起源到现在大规模商业应用，我们也可以发现正是学者前赴后继着这种看似徒劳的研究，才不断拓宽了人们对锂电池的认识，促成了某种适合于锂电池的材料，最终将锂电池的发展推向了另一个高度。我们相信锂电池以后的发展之路也仍是这样充满艰辛且徒劳，积累到临界点之后，突破到新的高度。

1.1 电池发展简史

根据是否可以重复充放电，电池可分为一次电池和二次电池。一次电池不可

重复充放电，而二次电池可以多次重复充放电。根据电极材料的不同，电池可分为镍铬电池、铅酸电池、锂电池等。根据所用电解质是否为水系，电池可分为水系电池和非水系电池。如果电解质为固态，称为固态电池。根据实际需要，电池可以分为很多类别，不胜枚举。

然而，电池发展到如今琳琅满目的品种，经历了漫长的过程。

任何事物都不是突然出现的，而且事物在引起人们注意之前往往经历了缓慢变化的过程，电池发展也不例外。电池的发展，最早可以追溯到公元初年左右，那时的人类对电池有了原始又朦胧的认识^[4]。由于科学技术以及生产力的落后，在后来长达十几个世纪的历史长河中，人类对电池一直停留在那种原始而又朦胧的认识，毫无进展。一直到 18 世纪下半叶，随着科学认识的不断积累和工业技术的发展，特别是电化学学科的发展，电池终于迎来了快速发展阶段。

1771 年，意大利生理学家、解剖学家 Galvani 发现蛙腿肌肉接触金属刀片时会发生痉挛。他于 1791 年发表了实验结果，这标志着电化学（和电生理学）的诞生。

1800 年，意大利化学家 Vota 发明了电堆，如图 1-1 所示。它的构造很简单，即锌（Zn）和银（Ag）作为基本组元，简单的堆叠，同时用盐水润湿的纸张将基本组元隔开。这是第一个真正意义上的电池原型。现在各式各样的电池虽然构造更加复杂，但是本质构造仍然和 Vota 发明的电堆相同。

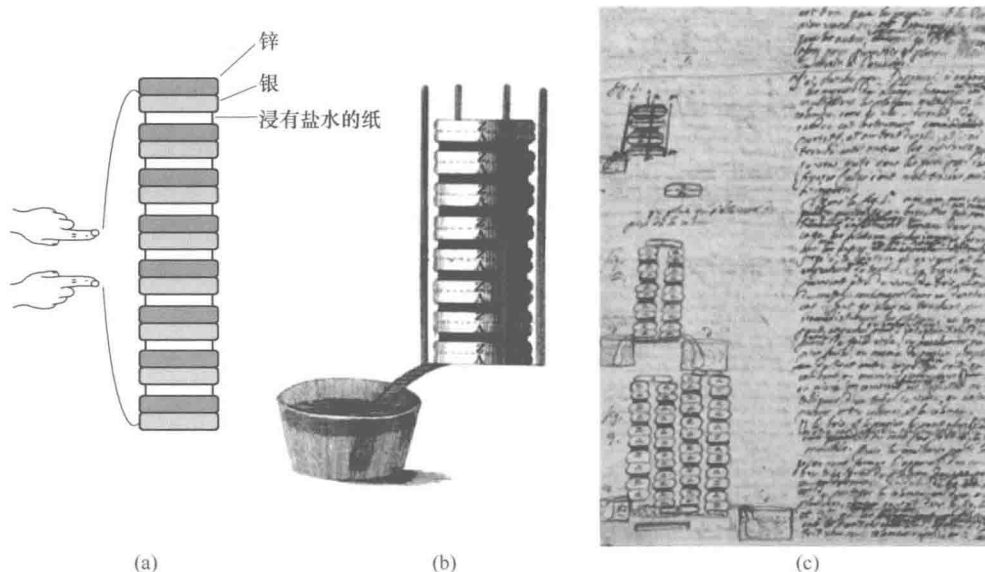


图 1-1 Vota 电堆示意图 (a)、Vota 电堆 (b) 以及 Vota 讲述电堆的手稿 (c)^[5]

1802 年，德国物理学家 Ritter 发明了 H_2-O_2 二次电池。

Volta 发明了电堆之后的 30 年左右的时间,虽然电池没有取得持续发展,但是科学家对电化学的探索没有中断。这些电化学的探索为后来电池的发展奠定了理论基础。例如,1800 年,英国化学家 Carlisle 和 Nicolson 通过电解的方式成功将水分解为氢气和氧气。但是最早水的电解实验是 1789 年由两名荷兰科学家完成的,当时的电力来自于摩擦生电。1805 年,意大利化学家 Brugnatelli 进行了第一次电沉积,电沉积是在外加电流作用下溶液的金属离子在阴极上还原沉积为金属,即金属从其化合物水溶液中沉积到阴极表面。这个发现奠定了电镀的理论基础。1806 年,英国化学家 Davy 再一次进行了电解水实验。他发现在电解以后,正极的水可以使石蕊试纸变红,说明产生了酸性物质;而负极可以使石蕊试纸变蓝,说明产生了碱性物质。1807 年, Davy 用电解氢氧化钾和氢氧化钠的方法得到了钾和钠金属单质。随后,他又制出了钙、钡、镁、铯等金属物质。

1832 年,电池的发展迎来了里程碑式的壮举,英国科学家 Faraday 基于其电解实验阐述了 Faraday 电解定律,这个定律适用于一切电极反应的氧化还原过程,是电化学反应中的基本定量定律。该理论至今是电池科学的重要定理之一。

1836 年,英国科学家 Daniell 改良“Vota 电堆”,他将锌置于硫酸锌溶液中,将铜置于硫酸铜溶液中,并用盐桥或离子膜等方法将两电解质溶液连接的一种原电池。这种电池解决了电池极化问题,使电池电压趋于稳定,因此这种电池又称丹尼尔电池。

1839 年,英国科学家 Grove 提出了燃料电池的设计原理,该燃料电池利用氢和氧的化合反应。

1854 年,德国物理学家 Sinsteden 发明了铅酸二次电池。

1859 年,法国物理学家 Planté 对铅酸二次电池进行改进,获得了性能更加优异的商用铅酸电池,至今还在市场上应用。

1866 年,法国工程师 Leclanché 发明了 Zn-MnO_2 一次电池。

1887 年,英国人 Helleisen 发明了最早的干电池,干电池的电解液为糊状,不会溢漏,便于携带,最后该种电池发展成电池的一大家族。

1888 年,德国科学家 Nernst 提出了原电池的电动势理论,随后他提出了能斯特方程。

1890 年,美国发明家 Edison 发明可充电的铁镍电池。

1899 年,瑞士工程师 Jungner 发明镍镉二次电池。

1914 年,美国发明家 Edison 发明碱性电池。

1938 年, Rüdorff 和 Hofmann 发明水系离子传导的二次电池。

20 世纪 60 年代,锂金属电池被发明。

1976 年, Philips Research 的科学家发明镍氢电池。

20 世纪 80 年代,以 Armand 和 Goodenough 为代表的科学家发明了非水系二

次锂离子电池。

20 世纪 90 年代（1991 年，Yoshino）日本索尼公司推出商用锂离子电池。

1999 年，可充电锂聚合物电池商业化生产。

电池发展的重要节点如图 1-2 所示。电池的发展已有 200 余年历程，不管是从科学探索本身而言，还是工业技术发展所需的角度来看，可以预见的是电池的发展仍然会持续不断。

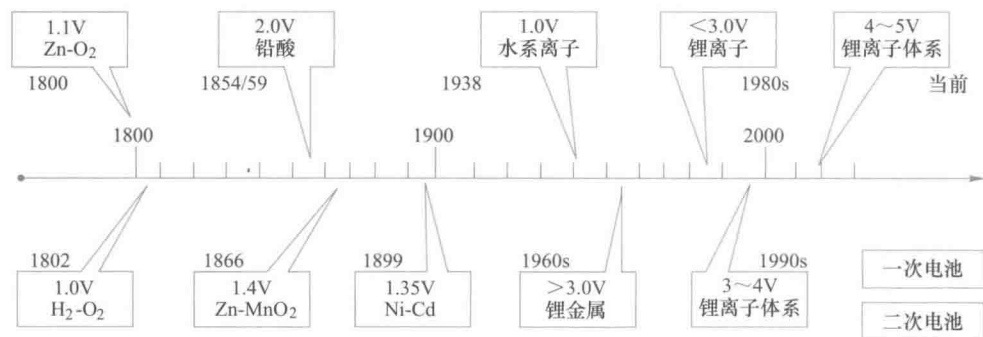


图 1-2 电池发展重要突破时间轴^[6]

1.2 锂离子电池的发展趋势

1.2.1 锂元素

如图 1-3 (a) 所示，锂元素在大概 137 亿年前的宇宙大爆炸初期，经核反应合成的方式形成^[7]。锂元素虽然与氢、氦一起作为最原始的三种元素，但是人类对锂元素的认识一直很缺乏。如图 1-3 (b) 所示，锂元素在地球的储量不仅远低于氢和氦元素，也远低于其他大多数重元素^[8]。地球上的锂元素不仅储量相对较少，而且分布很不均匀，大多数锂矿以盐湖的形式分布在南美洲的智利、玻利维亚和阿根廷，如图 1-3 (c) 所示。

1817 年，年轻的瑞典化学家 Arfwedsen 在叶长石矿物中 ($\text{LiAlSi}_4\text{O}_{10}$) 发现了一种新的碱性盐。与酸反应时，该碱性盐比氢氧化钾和氢氧化钠等碱性物质更加消耗酸。由于锂是在矿物石头中被首次发现的，他的导师，即瑞典化学家 Berzelius，根据希腊语“石头 (lithos)”的发音，将其命名为 lithion。由于它很活泼，Berzelius 建议把它称为 lithium (锂)。Lithium 的叫法最早可追溯到 1818 年 Berzelius 在给学术期刊编辑写的信件，如图 1-4 所示。

自锂元素被发现之后，人们就试图从矿物质中提取出单质锂。然而，锂的化学性质极其活泼，所以任何方式提取单质锂都面临巨大的挑战。Arfwedsen^[11]与合作者尝试了各种化学方法制备单质锂，均告失败。1818 年，Davy 使用 Vota 电

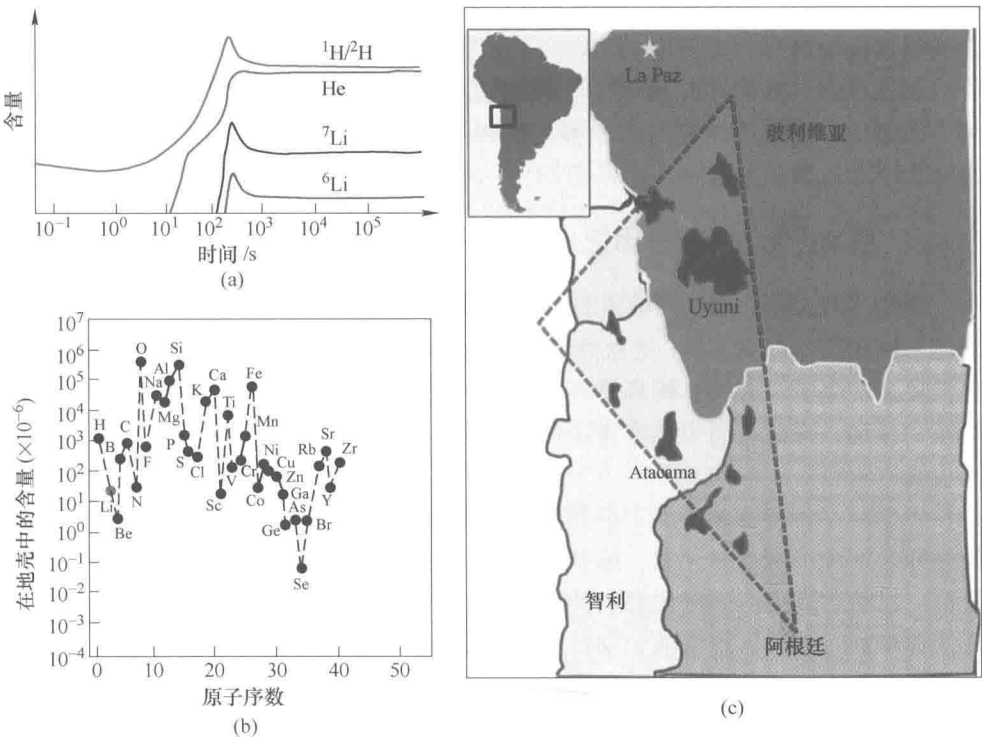


图 1-3 宇宙形成初期核合成锂 (a)、锂和其他元素在地球的相对丰度 (b) 以及南美洲智利、玻利维亚和阿根廷锂储量的“锂三角” (c)^[9]

Herr August Arfwedson, ein junger sehr verdienstvoller Chemiker, der seit einem Jahre in meinem Laboratorium arbeitet, fand bei einer Analyse des Petalits von Uto's Eisengrube, einen alkalischen Erderde. Wir haben es Lithion genannt, um dadurch auf seine erste Entdeckung im Mineralreich anzuspielen, da die beiden anderen erst in der organischen Natur entdeckt wurden. Sein Radical wird dann Lithium genannt werden. Wenn Herr

图 1-4 1818 年 Berzelius 在给学术期刊编辑写的信件首次提到 Lithium^[10]

堆这种电化学的方式加热碳酸锂，但也没有得到单质锂。

1821 年，Brande 使用 Vota 电堆的电化学方式对氧化锂进行处理，可重复制备单质锂，宣告了单质锂的问世。至此，锂的命运紧紧地与电化学联系在一起。

1855 年，本生和马奇森采用电解熔化氯化锂的方法得到金属锂单质，而工业化制锂是在 1893 年由根莎提出的。实际上，由于锂的化学活性，直到今天，

单质锂也是通过电解熔融态锂盐的方式制备。这个方法要消耗大量的电能，每炼一吨锂就耗电高达六七万度。

锂在它问世后的 100 多年中，最初主要作为药物用以治疗痛风、哮喘、抑郁、宿醉等，后来逐渐成为医学界的灵丹妙药^[12]。锂也被制备成石灰碱，成为很多食物和饮料的添加剂。

1.2.2 锂离子电池的发展历史

作为 3 号元素，自然界存在的锂由两种稳定的同位素⁶Li 和⁷Li 组成，因此锂的相对原子质量只有 6.9。这就意味着在质量相同时，金属锂比其他活泼金属能提供更多的电子。此外，锂离子半径小，因此锂离子比其他大的离子更容易在电解液中移动，充放电时可以实现正负极间的有效、快速迁移，从而使整个电化学反应得以进行。

锂金属尽管有很多优点，但是制造锂电池还有很多需要克服的困难。首先，锂是非常活泼的碱金属元素，能和水、氧气反应，而且常温下它就能与氮气发生反应。这就导致金属锂的保存、使用或是加工都比其他金属要复杂得多，对环境要求非常高。所以，锂电池长期没有得到应用。随着科学家的攻关，锂电池的技术障碍一个个突破，锂电池渐渐也登上了舞台，锂电池随之进入了大规模的实用阶段。

将锂与电池联系在一起，最早可能要追溯到 1908 年的 Edison^[9]，他当时申请的镍铁电池专利提到氢氧化锂添加到电解质中能够使得容量增加 10%，而且循环更加稳定。尽管后来他承认并不知道氢氧化锂的添加对电池性能有没有作用，但确实是将氢氧化锂添加到电解质中，误打误撞发挥了作用。

严谨地说，第一次将锂元素应用在电化学是在锂被发现将近 100 年之后的 Lewis 和 Keyes 精确地测量了锂金属对标准甘汞电极的电极电位，即 3.3044V^[13]。可见，元素周期表中的任何元素的电极电位都比锂的更负，这也是现代锂电池的理论基础。

美国国防部和 NASA 的科学家从 20 世纪 50 年代开始着手系统性地研究高能量密度电池^[10]。开始时，他们以金属氟化物、金属硫化物金属氧化物为正极、锂金属为负极进行重点研究。然而，他们遇到了锂枝晶、不可逆容量过高等问题，这类电池遇到的问题还包括反应物在每一圈循环过程都经历晶体结构的破坏与重组，所以电池性能均不理想。当然，这些研究成果后来衍生得到现在的一次电池，具有一定的小众市场^[14]。

可充电锂电池真正的突破始于 20 世纪 70 年代 Huggins^[9]在“主体-客体”化学研究的基础上对层状材料的探索。层状材料的空隙或者隧道能够容纳不同的客体。Whittingham 和 Armand 两人的科研团队也在同时期对此进行研究。1972 年，