

Views & Comments

多电子电池新体系关键技术与工程化发展

陈人杰^{a,b,c}, 吴锋^{a,b,c}^a Beijing Key Laboratory of Environmental Science and Engineering, School of Materials Science and Engineering, Beijing Institute of Technology, Beijing 100081, China^b Advanced Technology Research Institute (Jinan), Beijing Institute of Technology, Jinan 250300, China^c Collaborative Innovation Center of Electric Vehicles in Beijing, Beijing 100081, China

1. 引言——新型能源体系发展机遇

随着新一代网信、量子、微纳、大数据、人工智能等技术快速发展, 人类文明继电气化和信息化时代之后, 正在大步迈向智能化时代。以能源清洁化、交通电气化、电网智能化为标志的能源结构变革, 正在构建低碳、安全、高效的新型能源体系, 推动智能化时代发展, 为实现“碳达峰、碳中和”双碳目标搭建关键技术路径。

以国家能源战略需求为导向, 多电子电池新体系聚焦于下一代长续航、高安全致密储能技术[1], 通过发展新型电化学能量储存与多电子反应新机制, 构建多离子协同效应, 拓展多电子材料研究范畴[2-3], 实现电池能量密度的显著提升, 支持清洁能源行业高性能新型电池体系的变革发展。本文将对多电子电池新体系关键技术与实现路径进行系统阐述。

2. 理论——多电子电池体系新技术及当前挑战

2002年国家基础研究计划(973项目)支持的新型绿色二次电池基础项目中首次提出了多电子反应概念, 相较于早期水系锌锰电池和铅酸电池, 基于高铁酸盐的电极材料在一个电化学反应中可以提供三个电子转移, 获得较高的能量密度, 验证了多电子反应材料在未来电池领域

中应用的可行性。

电极材料的能量密度(E_D)可以通过拓展后的能斯特方程计算得到:

$$E_D = \frac{\Delta_r G^\ominus}{\sum M_i} = -\frac{nF\varepsilon}{\sum M_i} \quad (1)$$

式中, n 代表每摩尔反应的电子转移数; F 代表法拉第常数; ε 代表热力学平衡电压或电动势; $\sum M_i$ 代表反应物的摩尔质量或体积的总和; $\Delta_r G^\ominus$ 代表反应物的吉布斯生成能。

可以证实, 电极材料的高比能与参与反应的电子数直接相关。2016年笔者等系统梳理得到具备多电子反应特性的多电子元素周期表, 明晰了不同反应模式下的多电子反应规律[2]。2020年笔者等针对多电子反应过程中的热力学特性和动力学优化进行了系统论述: 面向不同的储能体系和电化学反应模式, 高比能电极材料可逆多电子反应特性的实现是创新突破的关键技术[3]。

经过近些年的不断努力, 团队提出的基于轻元素、多电子反应机制的新型电池体系以其更高的能量密度引起了人们的广泛关注, 如 Na^+ 、 K^+ 、 Mg^{2+} 、 Al^{3+} 等新型电荷载体, 特别是涉及阴离子(O^{2-} 、 S^{2-} 等)氧化还原的化学反应[4-5]。其中, 锂空气电池和锂硫电池有望实现比当前锂离子电池能量密度高2~10倍的突破[6]。根据对可行电池体系和先进储能材料能量密度的热力学计算, 这些多电

子电池体系的理论能量密度极限明显大于传统的单电子电池体系，特别地，由金属锂和具有高电负性且重量轻的转化/合金型电极组装的全电池具有成为高比能存储体系的巨大潜力[3]，是多电子电池实现工程化应用的重要技术方向之一。

然而，由于电极材料较差的动力学特性和稳定性，多电子电极材料的实际能量密度远低于理论能量密度。较低的电极/电解质界面导电性、润湿性限制了其动力学性能。此外，体积膨胀和颗粒粉碎直接制约其电化学反应动力学。从电池集成以及实际工程化应用角度分析，多电子电池体系在构筑电极/电解质界面化学兼容性、高载量活性物质稳定性以及高比能金属负极可靠性等方面面临巨大挑战。电解质与电极材料界面由于多尺度物理化学相互作用导致界面阻抗变高、金属枝晶、电池失效等问题；高载量电极是实现高比能电池的基础，同时带来电极极化严重、可逆比容量和循环性能显著降低；高活性金属负极与电解质之间不可逆副反应已成为限制多电子电池体系实现高比能和长循环性能的关键因素。除此之外，未来多电子电池体系从基础研究到形成工程化产品，还面临成本控制以及规模化生产等难题亟待解决。

3. 方法——多电子电池体系工程化发展的可行之道

3.1. 电极/电解质界面兼容性构筑

多电子电池体系主要由电极与电解质界面电化学反应以及载流子的迁移驱动，电极/电解质界面处电极润湿性、界面稳定性以及载流子跨界面迁移速率等因素，对于提高电池循环稳定性、延长电池使用寿命起到至关重要的作用。电极/电解质界面物理化学相互作用直接影响其电化学性能，循环过程中较差的机械稳定性导致界面副反应加剧，迟缓的离子迁移速率引起较高界面阻抗以及电池容量的迅速衰减等问题。另外，载流子在金属负极表面的不均匀沉积最终导致电池短路，从而导致电池失效。

针对以上问题，从负极方面考虑，利用磁控溅射[7]、原子层沉积技术[8]、电解质添加剂改性[9]等实验室手段构建高机械强度人工界面层，诱导载流子均匀沉积，抑制表面副反应。从大规模产业化发展角度考虑，高效、经济、环保型电极制造工艺，如化学气相沉积等方法，需要得到进一步的发展。从多电子正极材料方面考虑，通过异相组分间界面层设计等方法降低循环过程中材料内应力，构建均匀快速的离子传输通道，可以显著提高循环稳定性

[10]。此外，优化电解液利用率和正负电极容量（N/P）比值对于减缓多电子电极的副反应至关重要，可以减少电解液中的离子消耗，提高多电子电池体系的能量输出。

3.2. 高载量电极设计

通过厚电极设计可以有效提高活性物质负载量，获得高能量密度电池。研究发现，当电极厚度从25 μm （活性物质负载为8 $\text{mg}\cdot\text{cm}^{-2}$ ）提高到200 μm （活性物质负载为64 $\text{mg}\cdot\text{cm}^{-2}$ ）时，非活性材料比例从44%降到了12%，大大提高电极活性材料比例，有效提高电池能量密度[11]。然而，电极厚度提高的同时，离子传输距离也会随之增加，导致电化学反应动力学迟缓，损害了电池的倍率性能、循环寿命。另外，受传统浆料涂覆工艺限制，干燥过程中内应力的增大将极大破坏电极结构，因此对厚电极的实际应用提出了较大挑战。

为此，实验研究发现，通过外加磁场调控、定向冷冻干燥、3D打印技术等方法构建具有低孔隙迂曲度厚电极，可以有效提高电解液的润湿性及离子的传输速率，为厚电极的应用进程提供有价值的研究视角。通过3D集成式电极结构设计可以有效增强电极机械稳定性，增强电极电荷传输性能。未来规模化生产以及经济有效的厚电极制造工艺将是我们重点关注的问题。

3.3. 高稳定性金属负极构建

多电子新型金属阳极因其较高的理论比容量，被认为是下一代高比能电池体系的理想选择，但其在安全性和循环寿命方面仍然存在巨大挑战，较低库伦效率（CE）、不稳定固体电解质中间相（SEI）以及金属负极在循环过程中的枝晶生长、体积膨胀限制了它的产业化发展。

通过构建人工界面层、优化电极结构，提高多电子金属阳极与电解质之间的界面稳定性，降低电极局部电流密度，实现金属阳极上均匀的电化学剥离与沉积，有效缓冲由于体积变化对电池安全性造成的影响。另外，电解质的化学性质对多电子金属阳极的枝晶生长和稳定性有很大影响，通过优化电解质组分，构建金属阳离子自愈静电屏蔽[12]、靶向锚定[13]等机制，诱导金属离子在阳极表面均匀沉积，从根本上抑制锂枝晶的生成。然而，金属阳离子形核与生长还取决于电池的工作电流密度，在有限电流密度以及放电深度条件下，可以有效抑制金属枝晶的生成，提高电池循环性能。因此，未来多电子金属阳极的工程化应用还需要综合考虑电池体系的应用场景，根据应用需求通过电池管理系统调节电流密度、放电深度、放电时间等条件提高电池的综合性能（图1）。

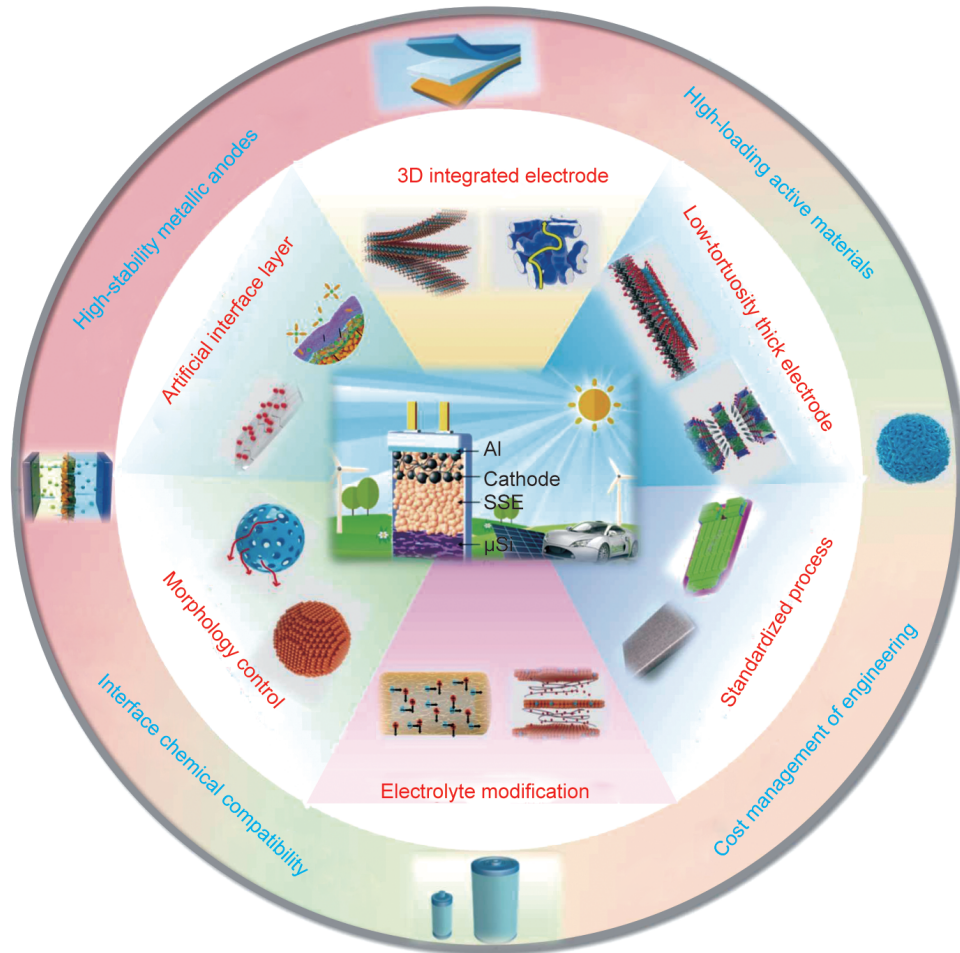


图1. 多电子电池体系工程化发展要素示意图[3]。

3.4. 规模化成本控制

在多电子电池体系工程化应用过程中，除了电池电学性能和安全性能，总体成本也扮演着重要的角色。在目前商业化锂离子电池中，由于石墨负极需要添加额外的导电剂、黏结剂等辅材，因此锂金属负极（成本为 $36 \text{ 美元} \cdot \text{kA}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$ ）的成本在理论上比石墨负极（成本为 $70 \text{ 美元} \cdot \text{kA}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$ ）更低[14]。另外，未来我们将理论能量密度更高的S、 O_2 等阴极材料应用于下一代高比能电池体系，将极大地降低总体成本[5]。对于规模化集成控制，未来我们还需要加快标准化建设，引导、鼓励企业与科研机构加强新体系电池标准的交流与合作，推进规模化生产新工艺、新设备、新产线，提高综合经济效益。

4. 讨论——多电子电池体系未来发展之路

基于插层反应阴离子氧化还原反应、转化反应、合金反应等多电子反应机制，越来越多的高能量密度电池体系被开发。特别地，阴离子氧化还原反应和转化反应

被认为是实现正极材料中多电子存储的可行途径[3]。将多电子阴极和阳极应用于未来先进电池技术，可以提供比商用锂离子电池更高的能量密度，其中，金属电极、硅和磷被认为是理想的阳极材料。基于阴离子氧化还原反应（ARR）的层状金属氧化物（TMO）具有工作电压高、循环寿命长等优点，可作为高能量密度电池体系的阴极材料。当这些阴极与合金化的硅或磷阳极组装在一起时，全电池可以在高工作电压下提供可观的能量密度，其中硅基负极由于其较高的理论比容量（ $4200 \text{ mA} \cdot \text{h} \cdot \text{g}^{-1}$ ），目前已经被广泛应用于商业化锂离子电池中，能量密度达到 $300 \text{ W} \cdot \text{h} \cdot \text{kg}^{-1}$ 。然而，其在电化学循环过程中仍然面临体积膨胀率大、导电性低、循环性能差等问题，可以通过碳包覆、纳米尺度硅、合金反应等方法解决。锂金属具有高比容量（ $3861 \text{ mA} \cdot \text{h} \cdot \text{g}^{-1}$ ）和超低的化学电势（ $-3.041 \text{ V vs 标准氢电极}$ ），如果将锂金属阳极应用于下一代多电子电池体系，实际能量密度将超过 $400 \text{ Wh} \cdot \text{kg}^{-1}$ ，满足不断增长的高能量密度、长循环寿命和低成本电池的需求。未来应用中还需要通过界面修饰、主体结构设

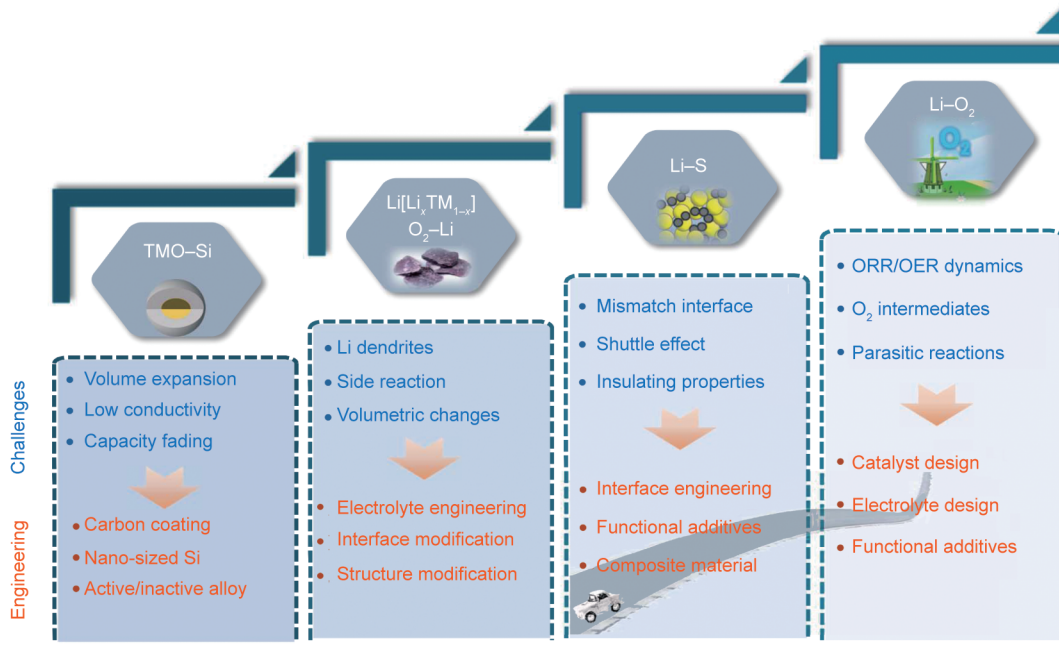


图2. 多电子电池体系未来发展示意图。

计等策略调节锂的沉积行为，抑制锂枝晶生成，减缓锂金属负极的失效。

基于阴离子氧化还原反应的富锂氧化物作为阴极材料，除了过渡金属阳离子，其阴离子在电化学反应过程中也参与多电子转移，因此，其容量高出传统锂离子电池正极材料（ LiCoO_2 、 $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ 和 LiFePO_4 等）将近一倍，是开发高能量密度锂离子电池的关键正极材料。硫分子在电化学反应时涉及16个电子的转移，可以提供 $1675 \text{ mA}\cdot\text{h}\cdot\text{g}^{-1}$ 的超高理论比容量[15]。锂硫电池、锂氧电池因具有超高能量密度（理论能量密度超过 $2600 \text{ W}\cdot\text{h}\cdot\text{kg}^{-1}$ ）和低成本等优势，越来越引起人们的关注，有望作为下一代储能技术得以应用（图2）[16]。

当前，锂硫电池、锂氧电池在工程化应用中面临界面不稳定、穿梭效应、导电性差等问题以及缓慢的氧化还原反应/析氧反应（ORR/OER）动力学、不稳定的 O_2 中间体以及寄生反应等挑战，需要通过界面工程、功能添加剂和催化剂设计来进一步优化电池体系。此外，基于固体电解质的多电子电池体系，通过锂金属负极与多电子正极材料匹配，具备其本身固有的高安全性和高能量密度特性，被认为是未来最具有发展前景的电池体系。然而，这些多电子反应通常在高工作电压条件下进行，因此，电极和电解质的不稳定性是一个重大挑战，未来仍需要针对电解质、溶剂化离子以及电解质界面问题等开展更多的探索研究。

5. 结论

面向未来电动交通工具的动力电源需求，多电子电池体系为开发以长续航、高安全、低成本为特征的新型电池技术开创了一条最有效的途径。通过采用轻元素、多电子反应体系构建高比能电池新体系，打破了单电子反应的思维定式，拓展了电池材料研究的视野，通过多变量协同效应，实现电池能量密度的显著提升，支持清洁能源行业高性能新型电池体系的变革发展。

致谢

特别感谢国家自然科学基金联合资助项目(U2130204)和北京高校卓越青年科学家计划项目(BJJW-ZYJH01201910007023)对此研究工作的支持。

References

- [1] Gao XP, Yang HX. Multi-electron reaction materials for high energy density batteries. *Energy Environ Sci* 2010;3(2):174–89.
- [2] Chen R, Luo R, Huang Y, Wu F, Li L. Advanced high energy density secondary batteries with multi-electron reaction materials. *Adv Sci* 2016;3(10):1600051.
- [3] Huang YX, Wu F, Chen RJ. Thermodynamic analysis and kinetic optimization of high-energy batteries based on multi-electron reactions. *Natl Sci Rev* 2020; 7(8):1367–86.
- [4] Larcher D, Tarascon JM. Towards greener and more sustainable batteries for electrical energy storage. *Nat Chem* 2015;7(1):19–29.
- [5] Bruce PG, Freunberger SA, Hardwick LJ, Tarascon JM. Li– O_2 and Li–S batteries with high energy storage. *Nat Mater* 2012;11(1):19–29.

- [6] Xin S, Chang Z, Zhang X, Guo YG. Progress of rechargeable lithium metal batteries based on conversion reactions. *Natl Sci Rev* 2017;4(1): 54–70.
- [7] Ma Y, Li L, Qian J, Qu W, Luo R, Wu F, et al. Materials and structure engineering by magnetron sputtering for advanced lithium batteries. *Energy Storage Mater* 2021;39:203–24.
- [8] Zhao Y, Amirmaleki M, Sun Q, Zhao C, Codirezzi A, Goncharova LV, et al. Natural SEI-inspired dual-protective layers via atomic/molecular layer deposition for long-life metallic lithium anode. *Matter* 2019;1(5):1215–31.
- [9] Huang J, Liu J, He J, Wu M, Qi S, Wang H, et al. Optimizing electrode/electrolyte interphases and Li-ion flux/solvation for lithium-metal batteries with quafunctional heptafluorobutyric anhydride. *Angew Chem Int Ed Engl* 2021; 60(38):20717–22.
- [10] Xiong P, Zhang F, Zhang X, Wang S, Liu H, Sun B, et al. Strain engineering of two-dimensional multilayered heterostructures for beyond-lithium-based rechargeable batteries. *Nat Commun* 2020;11:3297.
- [11] Kuang Y, Chen C, Kirsch D, Hu L. Thick electrode batteries: principles, opportunities, and challenges. *Adv Energy Mater* 2019;9(33):1901457.
- [12] Ding F, Xu Wu, Graff GL, Zhang J, Sushko ML, Chen X, et al. Dendrite-free Lithium deposition via self-healing electrostatic shield mechanism. *J Am Chem Soc* 2013;135(11):4450–6.
- [13] Zhou T, Zhao Y, El Kazzi M, Choi JW, Coskun A. Stable solid electrolyte interphase formation induced by monoquat-based anchoring in lithium metal batteries. *ACS Energy Lett* 2021;6(5):1711–8.
- [14] Xiang J, Yang L, Yuan L, Yuan K, Zhang Y, Huang Y, et al. Alkali-metal anodes: from lab to market. *Joule* 2019;3(10):2334–63.
- [15] Qi Y, Li QJ, Wu Y, Bao SJ, Li C, Chen Y, et al. A Fe₃N/carbon composite electrocatalyst for effective polysulfides regulation in room-temperature Na–S batteries. *Nat Commun* 2021;12(1):6347.
- [16] Gao H, Gallant BM. Advances in the chemistry and applications of alkalimetal–gas batteries. *Nat Rev Chem* 2020;4(11):566–83.