·人物评传·

古迪纳夫：名副其实的“锂离子电池之父”

Goodenough: A Scientist Credited with Inventing Lithium-ion Batteries

肖政伟 /XIAO Zhengwei

（昆明理工大学冶金与能源工程学院，云南昆明，650500）
(Faculty of Metallurgical and Energy Engineering, Kunming University of Science and Technology, Kunming, Yunnan, 650500)

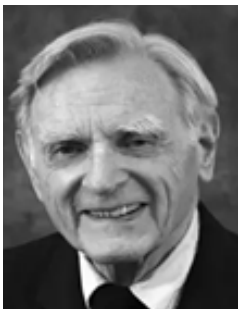
摘　要：古迪纳夫被誉为“锂离子电池之父”，可谓实至名归。他先后发明层状钴酸锂、尖晶石型锰酸锂、橄榄石型磷酸铁锂三种正极材料，使人类最终制取了实用的锂离子电池。古迪纳夫因此收获了诺贝尔化学奖。他发明的材料奠基了锂离子电池正极材料体系，引领相关领域已达四十余年。古迪纳夫对其它材料的研究也成绩斐然，是一位跨多领域科学家。

关键词：锂离子电池正极材料 层状钴酸锂 尖晶石型锰酸锂 橄榄石型磷酸铁锂

Abstract: J. B. Goodenough is rightly referred to as “the father of lithium-ion battery”. He invented layered $LiCoO_2$, spinel $LiMn_2O_4$ and olivine $LiFePO_4$ as cathode materials for practical lithium-ion batteries. For these contributions he was awarded the Nobel Prize in Chemistry. His inventions have laid the foundation for lithium-ion batteries cathode systems, prevailing in the related field for more than 40 years. J. B. Goodenough’s research into other materials has also been well-recognized, making him a scientist across multiple fields.

Key Words: Cathode material for lithium-ion batteries; Layered $LiCoO_2$; Spinel $LiMn_2O_4$; Olivine $LiFePO_4$

中图分类号：K815; TF826.3　　**文献标识码：**A　　DOI: 10.15994/j.1000–0763.2024.07.014



古迪纳夫

被誉为“锂离子电池之父”的约翰·班尼斯特·古迪纳夫（John Bannister Goodenough，1922–2023）生前为德克萨斯大学奥斯汀分校科克雷尔工程学院“弗吉尼亚·科克雷尔百年工程”（Virginia H. Cockrell Centennial Chair of Engineering）讲席教授。科克雷尔工程学院由原工程学院冠名而来，以表彰科克雷尔夫妇创办的基金会对学院价值巨大的遗赠。[1]古迪纳夫的教职以科克雷尔夫人冠名，系该学院少数讲席教授职位之一，享有崇高的荣誉和声望。

一、生平及研究概述

1922年，古迪纳夫出生于父母旅居的德国耶拿（Jena）。他在康涅狄格州的伍德布里奇（Woodbridge）度过了自己的童年。他常与狗为伴，享受着探索自然的乐趣，有时却因太过顽皮而受到母亲责罚。（[2]，p.11）少年古迪纳夫有强烈的不安全感，甚至一度害怕父母会随时遗弃他，随着年龄增长这种畏惧才慢慢

收稿日期：2023年8月24日
作者简介：肖政伟（1979–）男，湖南株洲人，昆明理工大学冶金与能源工程学院教师，研究方向为电化学能源材料。Email: 123361932@qq.com

消逝。（[2]，pp.12–13）由于阅读障碍，他不得不花费精力努力弥补这种缺陷。（[2]，p.12）他在一所私立语法学校完成小学学习。古迪纳夫在12岁时进入优质的寄宿学校格罗顿中学（Groton School），开始了崭新的生活。（[2]，p.13）中学时期的古迪纳夫生活独立，拥有更多的交际机会。他参与各种活动，克服了阅读障碍带来的种种问题，最后以优异的成绩毕业。（[2]，pp.17–21）

1940年，古迪纳夫进入耶鲁大学，修习文学、哲学、化学、数学等课程，获数学学士学位。（[2]，pp.26–28）英国哲学家怀特海的著作《科学与现代世界》让古迪纳夫深刻认知到物理是科学的基石，他决定如果有读研究生的机会他将学习物理。（[2]，p.28）1943–1946年，古迪纳夫应征入伍，在美国陆军航空队任气象兵，官至上尉。（[2]，p.34）战后他幸运地获得资助进入芝加哥大学物理系攻读研究生，师从物理学家齐纳（C. M. Zener）。（[2]，p.40）在1952年取得物理学博士学位后，古迪纳夫受聘于麻省理工学院林肯实验室，从事氧化物材料相关研究。[3]1976–1986年他出任牛津大学化学教授、无机化学实验室主任。[3]1986年，古迪纳夫回国后在德克萨斯大学奥斯汀分校工程学院任讲席教授，继续开展相关材料研究，[3]直至离世。

古迪纳夫是一位跨领域科学家，他在磁性材料、固体物理理论、储能材料和体系、超导体材料等领域耕耘近71载，取得了许多重要成果。他解决关键理论技术问题，助力用金属氧化物材料制备第一台数字计算机用随机存取存储器，[3]即电脑内存的前身。他扎根氧化物磁性材料，提出过渡金属化合物合并轨道排序概念，发展姜–泰勒（Jahn-Teller）效应理论。他制定材料磁超交换符号的规则，与日本科学家金森顺次郎（J. Kanamori）共同构建了材料磁性理论的古迪纳夫–金森法则。[3]他发明新型氧化物固体电解质，开辟了超离子导体材料研究的新领域。[3]，[4]他深耕全固态电池体系，取得系列重要研究成果。他热爱超导体材料研究，尤其在铜氧化物超导体领域成绩显著。[3]

古迪纳夫最闻名于世的成就当属锂离子电池正极材料。1979–1983年，他先后发明层状钴酸锂（$LiCoO_2$）和尖晶石型锰酸锂（$LiMn_2O_4$），突破了正极材料的电压和能量密度瓶颈，制备出电化学性能优异的锂二次电池。1996年他发明橄榄石型磷酸铁锂（$LiFePO_4$），确立三种正极材料体系并列和互补的格局。基于这些重大成果，古迪纳夫与为开发实用锂离子电池做出卓越贡献的另外两位科学家惠廷厄姆（M. S. Whittingham）、吉野彰（A. Yoshino）分享2019年诺贝尔化学奖。纵览锂离子电池的发展进程，古迪纳夫成功开发三种正极材料无疑是最具代表的关键性创新之一。他的发明引领正极材料研究已超四十年并继续占据着相关研究的主阵地，而他有关正极材料发明的研究历程和创新思考最值得回顾和探究。

二、正极材料的历史突破——层状钴酸锂

1. 古迪纳夫的创新思路

（1）研究背景

古迪纳夫构思锂二次电池正极材料的背景包括当时已经研究成型的高温Na/S电池和锂二次电池用固溶体电极材料。1968年，库默尔（J. T. Kummer）等报道了以二维钠离子导体$NaAl_{11}O_{17}$为电解质，以融熔的硫和钠为正负极的Na/S电池。[4]，[5]该电池比传统的水溶液电解液二次电池具有更高的能量密度，且没有固体电极充放电过程中生成新相时相界面移动性差的问题，但缺点是需要300℃的高温工作条件。[4]，[5]上世纪70年代初，人们逐渐把目光聚焦于开发具有锂离子脱嵌性能的正极材料，以制备锂二次电池取代锂一次电池。由于当时的思维囿于金属锂作负极，所研究的具有离子嵌入性能的材料主要是不含锂的金属化合物。[6]1976年，惠廷厄姆将TiS_2作为正极材料与金属锂负极搭配组装了可用的锂二次电池。[6]TiS_2正极在放电过程中形成Li_xTiS_2固溶体，避免了相界面移动的问题，但其缺点也十分明显。Li_xTiS_2/Li电池工作电压仅2.4V，限制了其能量密度。更糟糕的是锂负极在充放电过程中

产生的枝晶容易刺破隔膜，导致电池内部短路而爆炸或起火。（[2]，p.71）人们意识到开发具有更高工作电压的正极材料和安全性能好的负极材料成为突破实用锂二次电池技术的关键。此时身在牛津大学正享受学术自由的古迪纳夫开始了能源问题相关的研究。（[2]，p.70）

（2）创新思想

古迪纳夫发明层状氧化物正极材料的研究工作集中于1976–1979年。他最先给自己定下的研究题目是直接甲醇/空气燃料电池和水光电解。（[2]，p.70）虽然这些研究的进展并不理想，但所涉电化学领域将古迪纳夫的目光引向了锂二次电池，他把研究对象锁定为关键的正极材料。（[2]，p.71）古迪纳夫的成功在于他跳出了当时的层状材料探寻范畴，从硫化物转向氧化物的同时从不含锂化合物转向含锂化合物。其发明创新的思想源于四个方面。

其一，出于他对固体离子导体的认知和自身开创性研究，古迪纳夫得出锂离子在金属氧化物的氧密堆积结构中具有迁移性能的结论。[6] 古迪纳夫曾紧密追踪Na/S电池研究动态，他熟知$NaAl_{11}O_{17}$离子导体的性质，亲自研究了多种材料的离子传输性能。1976年，他和洪尧本（H. Y-P. Hong）等报导了一种钠离子快速传输的材料$Na_{1+x}Zr_2P_{3-x}Si_xO_{12}$（后被称为钠超离子导体）。[4] 由于具有三维钠离子传输通道，该材料的性能可媲美当时最好的钠离子导体$NaAl_{11}O_{17}$。[4] 此成果被视为超离子导体研究领域的重要发明。1978年，洪尧本报导了锂超离子导体$Li_{14}Zn(GeO_4)_4$。[7] 林肯实验室发明的这两种超离子导体均为金属氧化物，而从氧化物寻找锂离子导体的可行性成为古迪纳夫探寻正极材料的思想。这在他后来申请相关专利时将发明的系列氧化物正极材料统称为离子导体这一事实得到了印证。

其二，古迪纳夫寻求用氧化物替代硫化物作锂二次电池正极材料的想法亦源于他自身多年从事的氧化物材料研究经历。在林肯实验室期间，古迪纳夫对金属氧化物材料的化学组成与其结构和物理性质的内在相关性已有系统深入的研究。[3] 古迪纳夫谙悉氧化物与硫化物在物理性能上的差别及其用作正极材料的可取之处。O^{2-}: 2p的能级低于S^{2-}: 3p的能级，使得一些氧化物中的过渡金属离子能达到更高的氧化态，形成诸如Co^{4+}/Co^{3+}和Ni^{4+}/Ni^{3+}氧化还原电对，对应地对金属锂有更高的工作电压。[8] 与硫化物TiS_2不同，氧化物MO_2不具有层状结构，但引入锂离子能使氧化物中离子排成含有$[MO_2]_n$层的堆积结构。（[2]，p.72）含锂过渡金属氧化物具有一定的导电性契合用作电极材料的要求。惠廷厄姆发现锂离子能可逆嵌入和脱出TiS_2电极，形成Li_xTiS_2固溶体，为古迪纳夫探索含锂过渡金属氧化物的锂离子脱嵌性能的开创性研究提供了相似的案例。[6]

其三，1978年，他读到牛津大学一篇关于$LiMO_2$氧化物结构研究的本科生毕业论文，想到自己在五十年代的$Li_xNi_{1-x}O$材料研究。（[2]，p.72）早在1950年，科学家将锂离子可控引入NiO以改变其相关物理性能，引发了$Li_xM_{1-x}O$（M=Ni、Co、Mn）系列含锂氧化物的研究。[9] 锂离子的化合价恒为+1，过渡金属离子被锂离子部分取代后会形成+2和+3混合价态，使得氧化物的电阻率等物理性能随之改变，产生类似双交换作用现象。[9] 含锂氧化物$Li_xM_{1-x}O$中锂离子浓度变化带来金属M价态变化，与Li_xTiS_2电极中锂离子浓度变化产生的钛化合价变化类似。过渡金属离子高低价态共存形成的氧化还原电对是决定氧化物材料的对锂电压大小的因素。[8] 相关研究带来了$LiNiO_2$等层状氧化物的发现及其结构研究，古迪纳夫意识到含锂氧化物层状材料可能具有锂离子脱嵌的性能。[3]

其四，富榭（C. Fouassier）等发现Na_xCoO_2晶体为层状结构，钠离子嵌于由$[CoO_2]_n$构成的层之间，[10] 这种层间嵌钠的结构让古迪纳夫备受启发，在研究Na_xCoO_2的钠离子脱嵌性能后，他尝试用Li取代Na研究目标产物的性能。[11] 古迪纳夫发现Na_xCoO_2最高对钠电压接近4V，高于Li_xTiS_2/Li电池电压，但Na_xCoO_2仅在x约为0.65–0.75小范围内充放电时的对钠电压才差强人意。[10] 他将这种局限归因于钠离子在层状结构中的较高稳定性，于是他用锂离子取代钠离子，制备出具有层状结构的$LiCoO_2$。通过电

化学脱嵌锂研究，古迪纳夫发现了层状$LiCoO_2$用作锂二次电池正极材料的优异性能。[10]

总结而言，古迪纳夫基于自身的研究经历，汲取了离子导体、层状结构、固溶体等理念，思考并研究能否用氧化物替代硫化物，并通过锂离子改变和稳定氧化物结构，发明了具有锂离子传输性能的含锂层状氧化物正极材料。古迪纳夫意识到要使锂二次电池的工作电压最大化，须选用带有远低于Li^+/Li电对能级的M^{4+}/M^{3+}氧化还原电对的材料。他在林肯实验室长期的氧化物研究经历告诉自己Cr、Co、Ni的d能带氧化还原能级远低于锂的费米能级，可作为M来研究。[12]他指导团队成员水岛公一（K. Mizushima）等对这些过渡金属的含锂层状氧化物$LiMO_2$（M=Cr、Co、Ni）的锂离子脱嵌性能进行了系统的研究，最终成功发明系列锂二次电池正极材料。[12]

2. 层状氧化物正极材料专利

古迪纳夫团队对大量研究工作进行总结，发明了具有α-$NaCrO_2$层状结构，化学式为$A_xM_yO_2$的离子导体作化学电池电极材料。[13]A为碱金属Li、Na、K或其组合，M可以是原子序数23–28的单个过渡金属V、Cr、Mn、Fe、Co、Ni，也可以是多个过渡金属的组合。[13]按照一定比例组合多种过渡金属的构想也是后来发明性能更优化的层状材料衍生物的思想来源。当A为金属锂，M为过渡金属Co或Ni时，$A_xM_yO_2$材料表现出优良的锂离子传输性能。[13]特别是Li_xCoO_2材料的对锂电压达到4V，即使在较宽的x范围和较高电流密度下，材料也能表现出优良的循环性能和低过电压。[13]

1980年，古迪纳夫提交了上述研究成果的欧洲专利申请“离子导体及其制备方法”。专利内容包括：离子导体及其制备；离子导体用作化学电池固溶体电极；离子导体包括混合氧化物且具有α-$NaCrO_2$层状结构。[13]授权的欧洲专利说明书中专利名称变为“化学电池及其离子导体电极材料制备方法”。专利内容为：由固溶体电极及其之间的液态或固态电解质组成的化学电池；至少一个电极是具有指定组成和结构的离子导体；制备离子导体的方法。说明书强调了离子导体用作化学电池固溶体电极。[14]1980年，古迪纳夫提交此研究的美国专利申请“采用新型快离子导体电极的化学电池”，强调使用层状氧化物固溶体电极组装化学电池。[15]1981年，古迪纳夫递交美国专利分案“快离子导体”，申请保护系列离子导体的制备方法及其离子电化学脱出性能。[16]古迪纳夫在以上专利申请中把含锂层状氧化物称为离子导体，而不是亮眼的“高性能正极材料”，说明他最初对发明的材料的应用前景并没有十足的信心。

3. $LiCoO_2$正极材料

1980年，古迪纳夫团队对$LiCoO_2$的详细研究以论文发表在期刊《材料研究通报》（*Materials Research Bulletin*）上，论文题为“用于制取高能量密度电池的一种新正极材料 $Li_xCoO_2(0<x\leq1)$”（$Li_xCoO_2(0<x\leq1)$: A New Cathode Material for Batteries of High Energy Density）。[6]此时古迪纳夫不再使用离子导体这一称呼，而是直接指明$LiCoO_2$用作正极材料具有高能量密度的优点。Li_xCoO_2/Li电池的开路电压接近Li_xTiS_2/Li电池的两倍，理论能量密度达1.11kWh/kg；在较宽的x范围内，电池过电压低且在1mA/cm^2的电流密度下有良好的可逆循环性能。即使在4mA/cm^2的电流密度下，Li_xCoO_2电极在x为0.5–1的范围内可逆脱嵌时仍表现出低的过电位。[6]$LiCoO_2$克服了TiS_2的低电压缺点，极大提升了锂二次电池的电压和能量密度，被认为是开启锂离子电池商品化进程的重大发明：（1）第一个具有实用价值的含锂正极材料，可摆脱对金属锂负极的依赖；（2）证实锂离子在氧密堆积结构中的脱嵌性能，启发系列含锂氧化物正极材料的研究；（3）奠基实用且安全的锂离子电池的商品化；（4）锂离子电池与现有实用二次电池体系相比在电压和能量存放性能上有优势；（5）确立正极嵌锂/放电状态下的锂二次电池组装模式。[3]，[8]，[11]，[17]

古迪纳夫团队明显低估了此研究的突破性成就。他们自己认为研究仅有两重目的：（1）展示系列重过渡金属高价态氧化物的低温合成路径；（2）确定在1mA/cm^2的电流密度下层状金属氧化物是否有足够高的锂离子扩散能力以

保持高可逆电压。[6] 实际上，除了以上重要创新，他们在论文总结部分还就锂二次电池改进做了前瞻性的讨论和展望。他们认为Li_xCoO_2/Li电池开路电压达到4–5V，为进一步改变电池构成带来操作空间，使用替代负极材料的考虑成为可能。他们提出两个方案：（1）使用具有低逸出功的嵌入型化合物负极和液态电解液，如此电池开路电压会降低且充放电时电压变化范围增大；（2）采用具有高分解电压的固体电解质，实现更大范围的锂离子脱嵌，获取更高的电池能量密度。[6] 前者是对使用石油焦匹配$LiCoO_2$制成商品化锂离子电池的准确预测。后者这一展望引领了大量后继研究，即开发高电压$LiCoO_2$锂离子电池。

4. $LiCoO_2$/C锂离子电池

古迪纳夫成功发明$LiCoO_2$完成了开发实用锂离子电池的关键一环。锂二次电池的研究长期受锂一次电池研究的影响，人们把金属锂作为负极材料的不二选择。$LiCoO_2$与锂配对制成的电池也不能逃脱安全性低下这一致命缺点。此时与英国相隔欧亚大陆的日本，有一位科学家正为他探寻的锂二次电池负极材料找不到匹配的正极材料而发愁。吉野彰构想的负极材料不含有金属锂，但当时研发的正极材料是一系列不含锂的金属化合物，理论上无法构成锂离子电池体系。[17] 古迪纳夫的$LiCoO_2$研究论文引起了吉野彰的注意。1985年，吉野彰用气相生长炭纤维与$LiCoO_2$组装了实用的锂离子电池，电池具有体积小、重量轻、安全性能好的优点。[17]1991年，索尼公司推出$LiCoO_2$/C（石油焦）电池，实用锂离子电池商用化开始。[18]$LiCoO_2$成为当时仅有的商品化正极材料。

三、再接再厉的重大创新——尖晶石型锰酸锂

由于钴元素稀缺、价格昂贵、毒性比较大，使用$LiCoO_2$面临着高成本和环境污染问题。为了弥补这些缺点，古迪纳夫继续探索新的正极材料，此时一类具有尖晶石结构的材料进入了他的视野。（[2]，p.73）

1. 探索性研究

1981年，斯克罗沙廷（B. Scrosati）发现了尖晶石型Fe_3O_4的离子嵌入性能，显示该材料在能源存储领域的应用前景。古迪纳夫则对此持怀疑态度，因为根据他长年研究经验，尖晶石结构固溶体不能容纳额外的阳离子。（[2]，p.73）时逢南非科学和工业研究理事会（Council for Scientific and Industrial Research in South Africa）和古迪纳夫建立合作关系，萨克雷（M. M. Thackeray）从南非来到牛津，以博士后身份与古迪纳夫开展研究合作。[19] 由于萨克雷已经有Fe_3O_4嵌锂研究的经验，古迪纳夫团队迅速展开了对尖晶石型材料的相关研究。（[2]，p.73）他们用化学和电化学方法将锂离子嵌入Fe_3O_4和α-Fe_2O_3，获得$Li_xFe_3O_4$和$Li_xFe_2O_3$（$0<x<2$）产物。研究表明组成为$Li_{1.5}Fe_3O_4$的嵌锂产物中$[Fe_2]O_4$尖晶石框架结构没有被破坏，而α-Fe_2O_3的阴离子排列结构在嵌锂后从六方密堆积向立方密堆积转变。[20] 他们进而通过化学和电化学方法将锂离子嵌入另外一种尖晶石型材料Mn_3O_4，发现该材料中的$[Mn_2]O_4$尖晶石框架结构在锂离子嵌入后没有发生变化。锂离子嵌入后Mn_3O_4中的Mn^{3+}被还原为Mn^{2+}，$Li_xMn_3O_4$中四面体位Mn^{2+}被迁移至八面体空隙位，嵌入的锂离子则占据其它八面体空隙位。[21] 两种不同金属的尖晶石型氧化物不约而同地展示了锂离子嵌入时其尖晶石框架结构的稳定性能。

2. $LiMn_2O_4$嵌锂研究

上述研究结果改变了古迪纳夫自己先前关于尖晶石型材料离子嵌入性质的观点。欣闻尖晶石型Fe_3O_4和Mn_3O_4的嵌锂能力和特点，古迪纳夫非常兴奋：“如果是这样的话，我们必须研究诸如$LiMn_2O_4$这样的含锂尖晶石型材料。”[19] 他们研究了$LiMn_2O_4$/Li电池体系，发现$LiMn_2O_4$可以嵌锂至$Li_{2.2}Mn_2O_4$组成，嵌锂过程为两相反应，但尖晶石结构没有被破坏。当$0.1\leq x\leq 0.8$时，$Li_{1+x}Mn_2O_4$电极对锂电压为3V。[21] 尖晶石型$LiMn_2O_4$表现出优异的锂离子传输性能，[21] 其根本原因在于$[Mn_2]O_4$尖晶石框架可以为锂离子快速迁移提供畅通的三维空隙空间通道。[19] 基于上述研究，1985年古迪

纳夫团队取得“由具有立方密堆积框架结构的负极、固体电解质和正极组成的固态电池”专利权，该发明用含尖晶石结构单元$[B_2]X_4^{n-}$的框架结构材料作电池电极和电解质，典型材料为尖晶石型$LiMn_2O_4$。[22]

3. $LiMn_2O_4$正极材料

上述专利指出$LiMn_2O_4$可化学脱锂成$Li_{1-x}Mn_2O_4$，也有可能电化学脱锂从而实现$Li_{1-x}Mn_2O_4$至$Li_{1+x}Mn_2O_4$更大范围内锂离子容纳能力。[22]根据这一思想，古迪纳夫团队对$LiMn_2O_4$的电化学脱锂性能进行了深入研究，成果于1984年发表在《材料研究通报》期刊。[23]他们设计了摇椅式电池体系$LiMn_2O_4/LiMn_2O_4$，电化学反应后形成$Li_{1-x}Mn_2O_4/Li_{1+x}Mn_2O_4$，脱锂$Li_{1-x}Mn_2O_4$电极成为研究对象。结果发现$LiMn_2O_4$可以被电化学脱锂至$Li_{0.4}Mn_2O_4$，脱锂过程中材料为单相固溶体且保持尖晶石结构，电极脱锂过程中对锂电压为4V。[23]后继研究表明尖晶石型$Li_{1-x}Mn_2O_4$在$0\leq x\leq 0.8$范围内具有优良的锂离子可逆脱嵌性能，实际比容量接近120mAh/g，最终确立了$LiMn_2O_4$又一实用正极材料的地位。虽然古迪纳夫对$LiMn_2O_4$研究成果拥有无可争议的知识产权，但他却大方地把其发明专利权让给了南非的一家公司。[19]最初的日产混合动力车锂离子电池采用尖晶石型正极材料。（[2]，p.73）

四、古稀之年的重磅发明——橄榄石型磷酸铁锂

成功开发$LiCoO_2$和$LiMn_2O_4$后，古迪纳夫探寻正极材料的脚步没有停歇。他开始着手研究新型正极材料，目的是找到原料丰富、对环境友好的储能材料，以摆脱对金属Ni、Co、Mn的依赖。他把目光瞄向了廉价而无毒的金属铁，冀希望利用Fe^{3+}/Fe^{2+}氧化还原电对开发全新的正极材料。[24]由于$Li_xFe_3O_4$和$Li_xFe_2O_3$（$0<x<2$）的对锂电压约为2V，[20]不适合用作正极材料，古迪纳夫把铁基聚阴离子化合物定为研究对象。[24]

1. 聚阴离子材料研究

古迪纳夫对聚阴离子正极材料的研究可追溯到1985年底，[24]当时他在牛津大学想到了曾在林肯实验室研究的钠超离子导体$M_2(XO_4)_3$。[12]团队成员曼塞拉姆（A. Manthiram）初步探索了$Fe_2(MoO_4)_3$的化学锂嵌性能，他们在翌年9月到达奥斯汀后继续研究铁基聚阴离子化合物$Fe_2(XO_4)_3$（X=Mo、W）材料。[24]$Fe_2(MoO_4)_3$和$Fe_2(WO_4)_3$均具有框架结构，两种材料能在化学或电化学条件下可逆地脱嵌锂离子至$Li_2Fe_2(XO_4)_3$。两种材料的放电电压为3V，说明铁基聚阴离子化合物相比铁氧化物具有更高的对锂电压。[8]研究结果让古迪纳夫团队备受好奇，他们找到了如何提高基于Fe^{3+}/Fe^{2+}氧化还原电对的材料对锂电压的有效途径。[8]1989年，古迪纳夫团队研究了不同晶型$Fe_2(SO_4)_3$的嵌锂行为。其中单斜晶型$Fe_2(SO_4)_3$可嵌锂至$Li_2Fe_2(SO_4)_3$，嵌锂产物对锂电压达到3.6V，进一步提高了铁化合物的工作电压。[24]此后阿胡佳（G. Ahuja）接手曼塞拉姆继续研究聚阴离子材料。古迪纳夫指导他将研究对象扩展到磷酸盐，并将锂离子引入聚阴离子材料，研究了$LiTi_2(PO_4)_3$、$LiZrTi(PO_4)_3$、$NbTi(PO_4)_3$、$SbTi(PO_4)_3$等材料的化学嵌锂性能。[8]虽然这些基于Ti^{4+}/Ti^{3+}氧化还原电对的磷酸盐材料的对锂电压只有2–3V，但比起TiO_2的1.5V对锂电压还是高出不少。[8]

古迪纳夫把聚阴离子正极材料研究的接力棒最后递到了派迪（A. K. Padhi）等手里。他们系统考察了$M_2(XO_4)_3$系列含锂磷酸盐和不含锂硫酸盐聚阴离子材料，M包括Ti、V、Fe等过渡金属及其组合。研究发现这些材料能容纳不同数目的锂离子，锂离子嵌入时过渡金属化合价变化而达到电荷平衡，材料在$0\leq x\leq 5$范围内形成$Li_xM_2(XO_4)_3$。[12]，[25]锂离子在这种结构中的数目和占据的位置不会影响到材料的氧化还原电对的能级。[12]换句话说，这类材料的工作电压非常固定，在锂离子脱嵌时呈现一个数值稳定的电压平台。他们对基于$M_2(PO_4)_3$的其它含锂磷酸盐的锂离子电化学嵌入性能也进行了研究。其中，基于V^{4+}/V^{3+}电对的$Li_2NaV_2(PO_4)_3$对锂电压达3.8V，基于Fe^{3+}/Fe^{2+}电对的$Li_{2+x}FeTi(PO_4)_3$对锂电压达

2.8V。[26] 就这样，他们在系统研究钼酸盐、硫酸盐、磷酸盐等聚阴离子材料的基础上，最终在探索含锂磷酸盐的锂离子脱嵌性能时发现了橄榄石型$LiFePO_4$。[8] 他们又测定了多种磷酸盐、焦磷酸盐聚阴离子材料中Fe^{3+}/Fe^{2+}氧化还原电对的能级，发明了更多可用的正极材料$Li_3Fe_2(PO_4)_3$、$LiFeP_2O_7$、$Fe_4(P_2O_7)_3$，它们的对锂电压分别为2.8V、2.9V、3.1V。[12]

2. 聚阴离子正极材料专利

基于上述大量研究工作，古迪纳夫团队于1996年递交美国专利申请“可再充电锂电池用正极材料”，最终在1999年获得专利授权。[27] 该发明为可再充电碱金属离子电池特别是锂离子电池提供至少含聚阴离子PO_4^{3-}成分且具有规则的橄榄石型结构或者斜方六面体钠超离子导体结构的过渡金属化合物电极材料。橄榄石型正极材料化学式为$LiMPO_4$，M为第一行过渡金属阳离子，特别是Ti、Mn、Fe、Co、Ni或其某些组合。钠超离子型材料化学式为$Y_xM_2(PO_4)_3$（$0<x<5$），M为第一行过渡金属阳离子，Y为Li、Na。专利权利要求主要是橄榄石型正极材料的化学式、结构、成分等。[27] 2002年，专利分案获得授权，古迪纳夫将专利权要求扩展到钠超离子型混合聚阴离子正极材料如$Y_xM_2(PO_4)_y(SO_4)_{3-y}$（$0<x<5$，$0\le y\le 3$），M为过渡金属阳离子，Y为Li、Na或其组合。[28]

3. $LiFePO_4$正极材料

1997年，时年75岁的古迪纳夫在《电化学学会志》（*Journal of The Electrochemical Society*）期刊上发表题为“用作可再充电锂电池正极材料的橄榄石型磷酸盐”（Phospho-olivines as Positive-electrode Materials for Rechargeable Lithium Batteries）的论文，正式宣告橄榄石型$LiFePO_4$作为实用锂离子电池正极材料的重磅成果。[29] 该发明是古迪纳夫团队在1985–1996年期间十余年不懈努力的成果。$LiFePO_4$中锂、铁、磷酸根比例为1:1:1，没有其它多余的成分，是聚阴离子正极材料中的佼佼者，其电压、比容量、成本综合性能最优。由于聚阴离子材料结构稳定性极高，$LiFePO_4$中所有锂离子可以被脱出成相同结构的$FePO_4$，锂离子重新嵌入后复原成$LiFePO_4$。材料对锂电压为3.5V，比容量达170mAh/g。聚阴离子材料改变了层状结构和尖晶石型材料主导的正极材料研发，成为研究最热门的锂离子电池正极材料体系之一。[30] $LiFePO_4$锂离子电池已成为重要的电动车用动力电源。[18]

五、实至名归的“锂离子电池之父”

实用锂离子电池推出之前，移动设备使用的二次电池重量大、工作时间短，不便于携带。$LiCoO_2$/C电池出现后，小型化、高功率、便携式移动电源技术取得突破，手机、数码相机、笔记本电脑快速普及。[18]，[31] $LiCoO_2$、$LiMn_2O_4$、$LiFePO_4$及其衍生物性能各异，它们组装的储能器件功能互补、相得益彰，能在各种应用领域取得最大的电能存放效率和使用效益。[18]，[31] 大规模电能存储技术的诞生推动了（绿色）新能源产业的快速发展，锂离子电池因其能量密度优势而成为新能源发电电能规模存储装置，[18]，[31] 扮演着衔接新能源与用电设备和智能电网的关键角色。近年来电动汽车产业的高速发展也是锂离子电池性能逐步提升的结果。“促成无线革命和新能源时代”是对锂离子电池技术历史贡献的中肯评价。

古迪纳夫研究成果触发的相关正极材料研发热潮已达三十余年，其创新思想还将在未来数十年影响着探寻新材料的人们。他提出的$A_xM_yO_2$成为构建其它正极材料的原型，特别是“含锂”这一理念已成为锂离子电池正极材料发明的基本思想。由层状氧化物衍生的材料非常多，实用的正极材料有$LiNi_xCo_yMn_{1-x-y}O_2$、$LiNi_{1-y-z}Co_yAl_zO_2$系列。$LiMn_2O_4$的缺点是Mn的溶解，其主要衍生物是部分Mn被取代后的$LiMn_{2-x}M_xO_4$。[32] $LiFePO_4$的出现拓宽了人们寻求聚阴离子正极材料的视野。高电压正极材料$LiMnPO_4$（4.1V）、$LiCoPO_4$（4.8V）、$LiNiPO_4$（5.1V）的发现使得更多高电压锂离子电池的开发成为现实。[8] 其他聚阴离子正极材料如磷酸盐系列（$Li_2FeP_2O_7$、Li_2FePO_4F、$Li_3V_2(PO_4)_3$）、硫酸盐系列（$LiFeSO_4F$）、硅酸

盐系列（Li_2FeSiO_4）也被研究和报道。[30]

随着正极材料的全面研发，人们更深入地认识了正极材料的物理本质和锂离子脱嵌性能，越来越多实用的正极材料被商品化。目前产量最大的锂离子电池正极材料包括$LiNi_{1-x-y}Co_xMn_yO_2$、$LiCoO_2$、$LiFePO_4$、$LiNi_{1-y-z}Co_yAl_zO_2$、$LiMn_2O_4$。[32]这些研发和量产最多的正极材料均基于古迪纳夫发明的三种材料。除了用于锂离子电池开发，这些体系衍生的材料也是其他离子电池如钠离子电池等研发选用的离子存储材料。[8]，[18]锂离子电池的工作原理决定了正极材料是主导电池电压、功率密度、能量密度、循环寿命、安全性等核心性能的关键因素。以$LiCoO_2$、$LiMn_2O_4$、$LiFePO_4$为代表的三类材料体系仍然是最具实用价值的锂离子电池正极材料，至今还未发现第四种综合性能突出的材料。古迪纳夫是三种材料的共同发明者，其成就在锂离子电池领域可谓空前绝后，“锂离子电池之父”的赞誉的确是实至名归。

结　语

《自然·材料》（*Nature Materials*）期刊在以“一场逾期已久的盛会”（A Long-expected Party）为题的社论中写道：唯有古迪纳夫非凡的生命力让诺贝尔委员会免于难堪。[33]自锂离子电池技术大规模商用以来，人们认为古迪纳夫在该领域取得的突破性成果应该被授予诺贝尔奖，而这种期盼直到许多年后才成为现实。古迪纳夫以97岁高龄成为最年长的诺贝尔奖得主，在人类科技发展史上书写了沉重的一笔。古迪纳夫生前追逐科学创新的脚步从未停下，他近百岁时仍然坚守在他所热爱的研究领域的最前沿。他的研究历程展示的如何发现问题和解决问题的思维方式对启发创新性思考大有裨益。他善于思考、百折不挠、老骥伏枥的精神已成为科研界的共同财富，这种精神一直激励着追求科学真理的人们。[18]，[24]，[31]

［参 考 文 献］

[1]UT Cockrell School of Engineering. 'About the Cockrell Family'[EB/OL]. https://cockrell.utexas.edu/about/history/cockrell-family. 2018–06–01.

[2]Goodenough, J. B. *Witness to Grace*[M]. Baltimore: Publish America, 2008.

[3]Goodenough, J. B. 'Personal Journey into Solid State Chemistry'[J]. *Journal of Solid State Chemistry*, 2018, 271(3): 387–392.

[4]Goodenough, J. B., Hong, H. Y-P., Kafalas, J. A. 'Fast Na^+-ion Transport in Skeleton Structures'[J]. *Materials Research Bulletin*, 1976, 11(2): 203–220.

[5]Kummer, J. T., Weber, N. 'A Sodium-sulfur Secondary Battery'[J]. *SAE Transactions*, 1968, 76: 1003–1007.

[6]Mizushima, K., Jones, P. C., Wiseman, P. J., et al. 'Li_xCoO_2 ($0<x\leq1$): A New Cathode Material for Batteries of High Energy Density'[J]. *Materials Research Bulletin*, 1980, 15(6): 783–789.

[7]Hong, H. Y-P. 'Crystal Structure and Ionic Conductivity of $Li_{14}Zn(GeO_4)_4$ and Other New Li^+ Superionic Conductors'[J]. *Materials Research Bulletin*, 1978, 13(2): 117–124.

[8]Manthiram, A. 'A Reflection on Lithium-ion Battery Cathode Chemistry'[J]. *Nature Communications*, 2020, 11(1): 1–9.

[9]Johnston, W. D., Heikes, R. R. 'A Study of the $Li_xMn_{(1-x)}O$ System'[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 1956, 78(14): 3255–3260.

[10]Goodenough, J. B., Mizushima, K., Takeda, T. 'Solid-solution Oxides for Storage-battery Electrode'[J]. *Japanese Journal of Applied Physics*, 1980, 19(spl.3): 305–313.

[11]Reddy, M. V., Mauger, A., Julien, C. M., et al. 'Brief History of Early Lithium-battery Development'[J]. *Materials (Basel)*, 2020, 13(8): 1884.

[12]Goodenough, J. B. 'The Pathway to Discovering Practical Cathode Materials for the Rechargeable Li^+-ion Battery'[EB/OL]. https://www.nobelprize.org/uploads/2019/10/goodenough-lecture.pdf. 2019–12–08.

[13]Goodenough, J. B., Mizushima, K., Wiseman, P. J. 'Ion Conductor and Method of Making the Same'[P]. European Patent Application, 0017400 A1, 1980–10–15.

[14]Goodenough, J. B., Mizushima, K., Wiseman, P. J. 'Electrochemical Cell and Method of Making Ion Conductors for Said Cell'[P]. European Patent Specification, 0017400 B1, 1984–05–30.

[15]Goodenough, J. B., Mizushima, K. 'Electrochemical Cell with New Fast Ion Conductors'[P]. United States Patent, 4302518, 1981–11–24.

[16]Goodenough, J. B., Mizushima, K. 'Fast Ion

Conductors'[P]. United States Patent, 4357215, 1982–11–02.

[17] Yoshino, A. 'Brief History and Future of the Lithium-ion Battery'[EB/OL]. https://www.nobelprize.org/uploads/2019/10/yoshino-lecture.pdf. 2019–12–08.

[18] 黄云辉. 锂离子电池：20世纪最重要的发明之一[J]. 科学通报, 2019, 64（36）: 3811–3816.

[19] Thackeray, M. M. 'Exploiting the Spinel Structure for Li-ion Battery Application: A Tribute to John B. Goodenough'[J]. *Advanced Energy Materials*, 2021, 11(2): 2001117.

[20] Thackeray, M. M., David, W. I. F., Goodenough, J. B. 'Structural Characterization of the Lithiated Iron Oxides $Li_xFe_3O_4$ and $Li_xFe_2O_3$ ($0<x<2$)'[J]. *Materials Research Bulletin*, 1982, 17(6): 785–793.

[21] Thackeray, M. M., David, W. I. F., Bruce, P. G., et al. 'Lithium Insertion into Manganese Spinels'[J]. *Materials Research Bulletin*, 1983, 18(4): 461–472.

[22] Thackeray, M. M., Goodenough, J. B. 'Solid State Cell Wherein an Anode, Solid Electrolyte and Cathode Each Comprise a Cubic-close-packed Framework Structure'[P]. United States Patent, 4507371, 1985–03–26.

[23] Thackery, 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.

[24] Manthiram, A. 'Editors' Choice-A Fruitful Transition of John B. Goodenough from Oxford to the University of Texas at Austin'[J]. *Journal of The Electrochemical Society*, 2022, 169(3): 034520.

[25] Nanjundaswamy, K. S., Padhi, A. K., Goodenough, J. B., et al. 'Synthesis, Redox Potential Evaluation and Electrochemical Characteristics of NASICON-related-3D Framework Compounds'[J]. *Solid State Ionics*, 1996, 92(1–2): 1–10.

[26] Padhi, A. K., Nanjundaswamy, K. S., Masquelier, C., et al. 'Mapping of Transition Metal Redox Energies in Phosphates with NASICON Structure by Lithium Intercalation'[J]. *Journal of The Electrochemical Society*, 1997, 144(8): 2581–2586.

[27] Goodenough, J. B., Padhi, A. K., Nanjundaswamy, K. S., et al. 'Cathode Materials for Secondary (Rechargeable) Lithium Batteries'[P]. United States Patent, 5910382, 1999–06–08.

[28] Goodenough, J. B., Padhi, A. K., Nanjundaswamy, K. S., et al. 'Cathode Materials for Secondary (Rechargeable) Lithium Batteries'[P]. United States Patent, 6391493 B1, 2002–05–21.

[29] 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.

[30] Masquelier, C., Croguennec, L. 'Polyanionic (Phosphates, Silicates, Sulfates) Frameworks as Electrode Materials for Rechargeable Li (or Na) Batteries'[J]. *Chemical Reviews*, 2013, 113(8): 6552–6591.

[31] 黄云辉. 钴酸锂正极材料与锂离子电池的发展–2019年诺贝尔化学奖解读[J]. 电化学, 2019, 25（5）: 609–613.

[32] Thackeray, M. M., Amine, K. '$LiMn_2O_4$ Spinel and Substituted Cathodes'[J]. *Nature Energy*, 2021, 6(5): 566.

[33] Editorial. 'A Long-expected Party'[J]. *Nature Materials*, 2019, 18(12): 1265.

[责任编辑　王大明　柯遵科]