

锂离子电池还能用水做电解液？水系电解液锂离子电池全面解读

锂离子电池由于高电压和高能量密度的优势自上世纪90年代推出以来得到了广泛的认可，目前已经完全占领了整个消费电子市场，并且随着新能源汽车产业的发展，锂离子电池的应用领域也开始向动力电池拓展。传统的锂离子电池主要采用有机电解液，这主要是因为传统LCO/石墨体系锂离子电池电压较高，超过了水溶液电解质的稳定电压窗口，因此只能采用有机溶液电解质。近年来随着人们对动力电池安全性、环保性要求的提高，水溶液电解质又开始得到人们的重视。相比于有机电解液（主要是碳酸酯类电解液）水系电解液具有无毒无害、不可燃、成本低和对生产环境要求低等优点，同时最重要的一点是水系电解液的离子电导率要比有机电解液高2个数量级，极大改善了锂离子电池的倍率和快充性能，也使得超厚电极的应用称为了可能。

水系电解液锂离子电池的发展最早可以追溯到1994年，当时Dahn等人提出了负极采用VO₂，正极采用LiMn₂O₄的体系，理论上能量密度可达75Wh/kg，但是该体系水系锂离子电池的循环性能较差，此后为了提升水系锂离子电池的性能人们又对正负极材料、水系电解液等进行了众多的研究。近日上海复旦大学的Duan Bin（第一作者）和Yongyao Xia（通讯作者）等对水系锂离子电池的发展现状和面临的困难与挑战进行了全面的回顾。

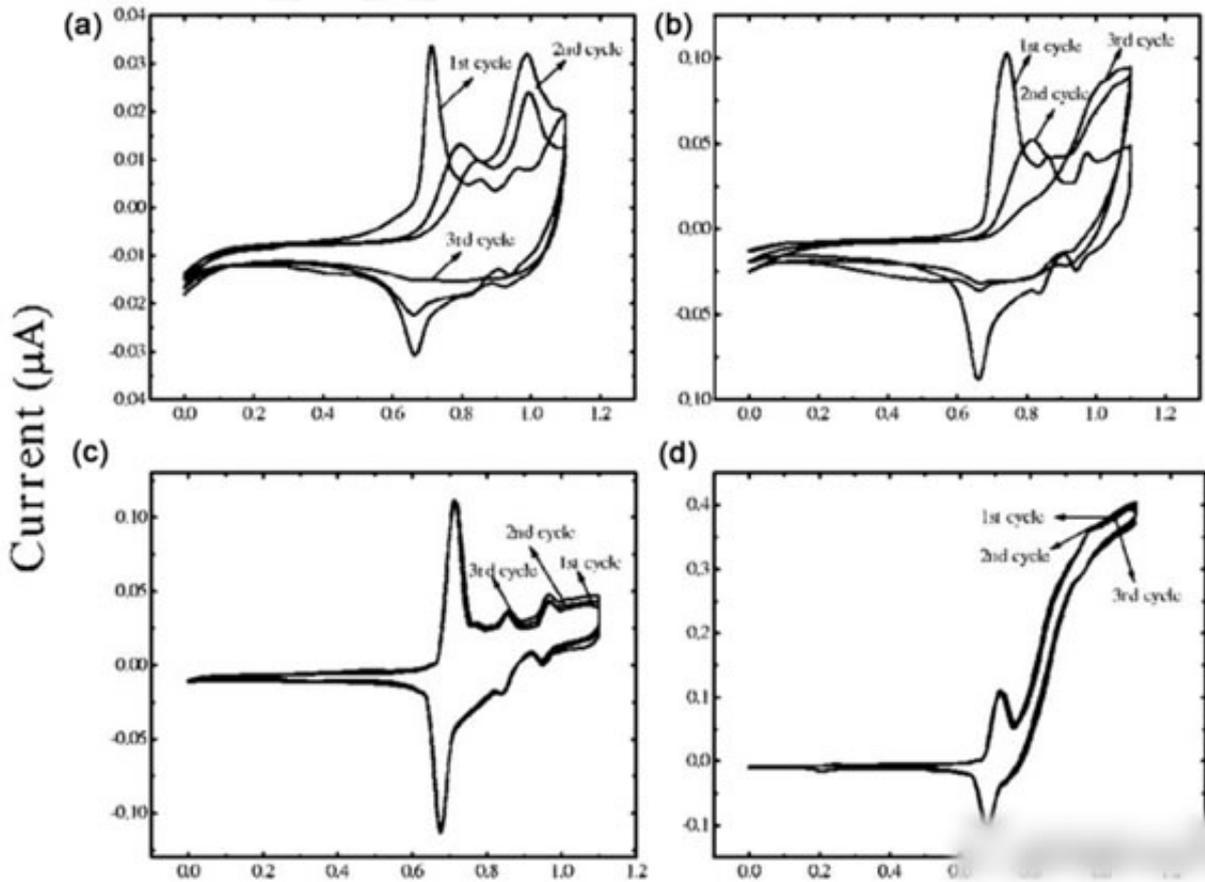
正极材料的选择

Mn基正极材料

经过多年的发展，LiMn₂O₄材料仍然是最常用的水系锂离子电池正极材料，其在6M LiNO₃溶液中比容量可达100mAh/g左右，电压平台在1-1.1V，研究表明LiNO₃的浓度也会对LMO材料的性能产生明显的影响，在5M的浓度下LMO材料的循环性能最佳，循环600次容量保持率达到71.2%，为了进一步提升LMO材料的循环性能Qu等人合成了多孔LiMn₂O₄材料，不仅大幅改善了倍率性能，还显著提升了循环性能（10000次循环，容量保持率为93%）。

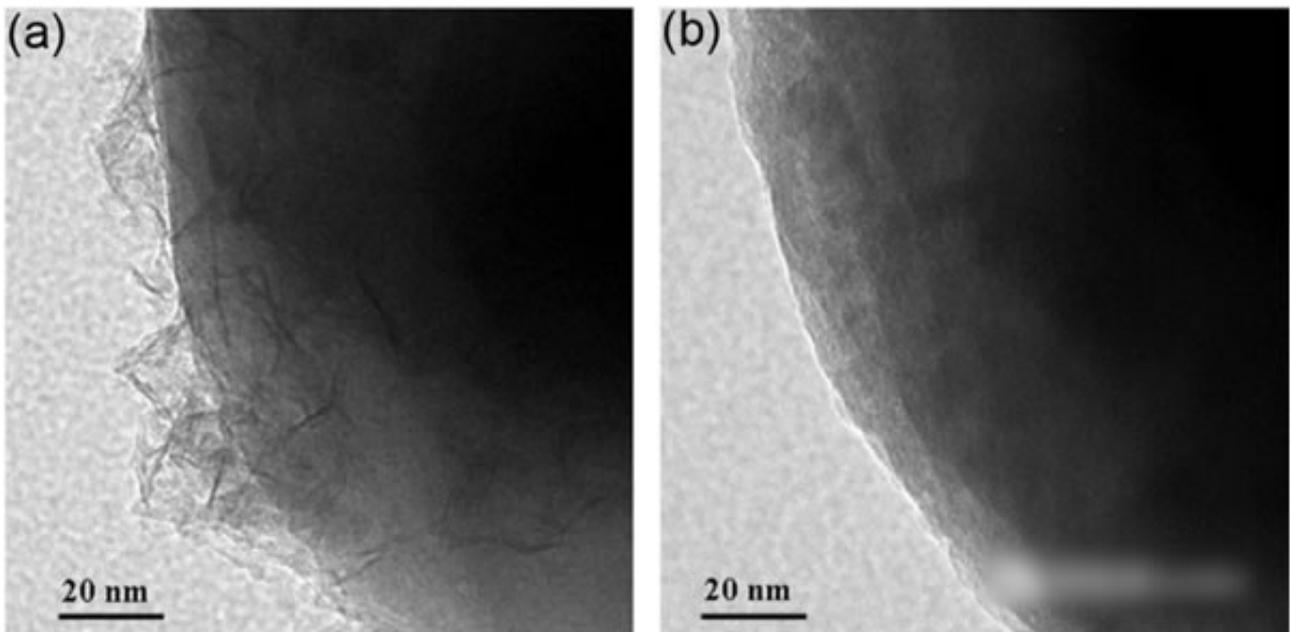
层状结构正极材料

层状结构正极材料是目前锂离子电池最常用的正极材料，例如LCO、NCA和NCM等，作为传统的正极材料，LCO也可用于水系锂离子电池中，WangY等人研究表明在1M Li₂SO₄溶液中，LCO材料的循环稳定性受到PH的影响很大，在PH小于9时LCO的电化学稳定性受到很大的影响，这可能是由于在较低的PH下会导致H⁺嵌入LCO材料中导致的，同为层状结构的NCM111材料也存在类似的问题，有研究显示采用高浓度的水溶液（如LiNO₃）也能够抑制H⁺的嵌入问题，从而提升LCO的循环性能。



聚阴离子化合物

传统的橄榄石结构正极材料LFP不仅能够用于传统的有机电解液体系，也能够用于水溶液电解液体系，但是LFP在LiOH溶液中的脱锂反应并不是完全可逆的，这主要是因为碱性环境（或者含有溶解O₂）会导致金属离子沉淀，脱水后最终生成LFP与Fe₃O₄混合物，表面碳包覆是提升LFP在水溶液中稳定性的有效方法。其他橄榄石结构材料例如LiMnPO₄和LiNiPO₄也都有应用于水系电解液中的报道。



普鲁士蓝类

普鲁士蓝类材料具有开放式的结构、较大的嵌入空间因此能够适应多种体积不同的阳离子，例如Li⁺、Na⁺、K⁺和NH₄⁺，是一种理想的水系正极材料的候选者，通过替换普鲁士蓝中的金属阳离子为不同的金属离子后能够改变Li⁺的嵌入电压，近年来也得到了较多的关注。

负极材料

钒氧化物

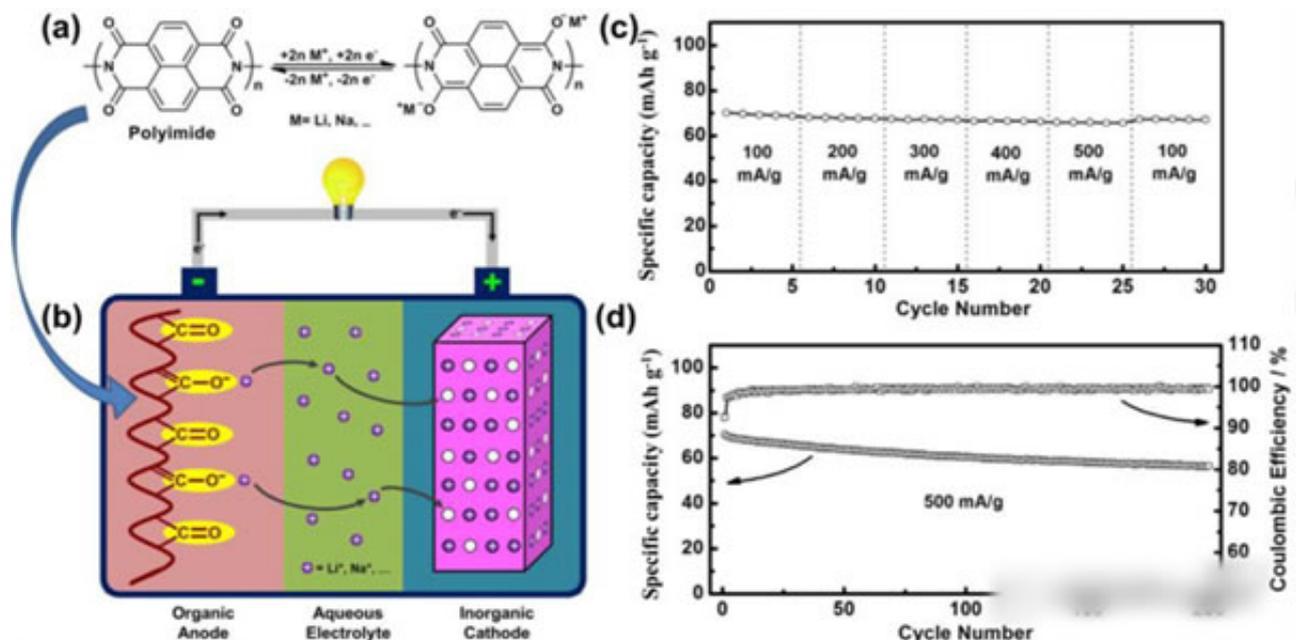
VO₂是最早被用作水系负极的材料，但是其循环性能非常差（仅仅25次左右），经过研究发现这主要是因为钒元素的溶解和水的分解造成的，其他的钒基负极材料还包括LiV₃O₈、Li_{0.3}V₂O₅等，但是同样面临的循环性能差的问题。通过碳表面包覆、导电聚合物包覆等手段能够减少钒元素的溶解，提升钒基负极材料的循环性能。

聚阴离子材料

聚阴离子材料电压平台稳定、结构稳定性好、Li⁺扩散速度快是一种理想的水系离子电池负极材料，Na超离子导体，如LiTi₂(PO₄)₃和TiP₂O₇是近年来研究的热点，但是由于其导电性差、界面副反应等因素导致其循环性能较差，为了克服这一问题Luo等人通过CVD方法在LiTi₂(PO₄)₃和TiP₂O₇表面均匀包覆了一层碳层，从而显著提升了材料的循环性能（200次循环容量保持率82%），通过消除电解液中的O₂、控制电解液PH等手段可以将LiTi₂(PO₄)₃/LiFePO₄进一步提升至1000次（6C倍率）容量保持率大于90%。表面碳包覆合元素掺杂也能够有效的提升Na超离子导体的倍率性能，例如通过Sn掺杂和碳包覆等手段制备的LiTi₂(PO₄)₃材料在4A/g的电流密度下可逆容量达到101.7mAh/g，循环1000次后仍然能够维持99.5mAh/g的容量发挥。

有机类负极材料和其他材料

有机类负极材料近年来也得到了广泛的关注，例如2008年Wu等人以LiMn₂O₄材料为正极，聚吡咯为负极材料制备了水系锂离子电池，在前22次循环中可逆容量没有明显的衰减，但是在这一体系中正极材料的容量发挥较低，仅为45mAh/g，当将聚吡咯替换为聚苯胺后，正极材料的容量发挥提升到了89.9mAh/g（循环150次后），采用聚酰亚胺（PI）作为负极，LCO作为正极也能够得到71mAh/g的容量发挥，并保持良好的循环寿命。



水系电解液

稀电解液和高浓度电解液

水对于各种类型的盐类都有非常好的溶解性，溶解后的离子会与水分子形成溶剂化的外壳结构，同时水溶液具有安全、无毒和高电导率的优势，是一种理想的锂离子电解液。但是水的电化学窗口较窄（分解电位1.23V），同时一些正负极材料与水溶液接触时不太稳定，会发生副反应。高浓度电解液是解决这一问题的有效方法，例如2015年Wang

等人采用LiTFSI作为锂盐制备了高浓度水系电解液 (>20mol/L)，使得水系电解液的稳定电压窗口提高到了3.0V，最近Wang等人还提出了不仅在有机电解液中能够形成SEI膜，水溶液电解液中也能够形成SEI膜，从而进一步降水溶液的稳定性提高到了4.0V以上，使得高电压水系锂离子电池的开发成为了可能。

水系锂离子电池由于安全、环保、低成本等因素得到了广泛的关注，但是水系锂离子电池在发展中仍然面临的许多挑战，例如能量密度偏低，这主要是因为水溶液的电化学窗口比较窄，因此导致大多数正负极材料在这一电化学窗口范围内难以充分发挥出全部容量，部分正负极材料在水溶液环境中存在金属元素溶解的问题，造成循环性能的下降，同时H⁺的嵌入问题也会影响水系锂离子电池的循环稳定性，这都是在后续的水系锂离子电池电解液开发中需要解决的问题。总的来看虽然水系锂离子电池目前在能量密度上还处于劣势，但是由于其安全、环保和高电导率等优势仍然在一些领域具有应用潜力，后续通过高容量正负极材料和耐高压水溶液电解液的开发，水系锂离子电池有望成为搅动新能源领域的一股新力量。

原文地址：<http://www.china-nengyuan.com/tech/131245.html>