

水溶液锂离子电池电极材料的发展概况

杨绍斌, 蒋 娜

(辽宁工程技术大学材料科学与工程系, 阜新 123000)

摘要 通过对水溶液锂离子电池电极材料的制备方法、结构、电化学性能、充放电过程等方面的论述,总结了近年来水溶液锂离子电池电极材料的研究状况,并对存在的问题进行了分析。探讨了采用不同化合物、不同制备方法和改性方法来提高其比容量和循环稳定性的可能性。

关键词 锂离子电池 水溶液 电极材料 进展

中图分类号: TM53 文献标识码: A

Development of Electrode Material for Aqueous Li-Ion Battery

YANG Shaobin, JIANG Na

(Materials Science and Engineering, Liaoning Technical University, Fuxin 123000)

Abstract Through the description of their preparation processes, structure, electrochemistry performance, charge-discharge, the recent development of electrode material used for aqueous Li-ion batteries is reviewed, and the problems are analyzed. Especially, the different compounds, preparation methods and modifications to improve the reversible capacity and cycle property are discussed in detail.

Key words Li-ion battery, aqueous solution, electrode material, progress

锂离子电池是目前应用最广泛的二次电池,一般以锂化合物作为负极材料,有机电解质为电解液。然而,有机电解质导电性差,成本高,生存条件要求高,尤其是存在易燃、易爆的安全隐患,限制了其使用范围。对此,人们结合传统水溶液电池容易制取、成本低的优点,在理论上提出了水溶液锂离子电池的概念^[1-3]。水溶液锂离子电池作为一类新型的二次电池,使用水溶液电解液代替有机电解质,消除了因有机电解质与电极材料反应形成枝晶可能造成的燃烧、爆炸等安全隐患,在低电压电池如铅酸电池、碱锰电池等领域的应用有很大的竞争潜力^[4]。

1991年 W.Li 等^[2]提出了只要 Li 能紧紧束缚在基质材料(约为 3.2 ± 0.2)就不会与水反应生成 LiOH 和 H₂,因此,水溶液锂离子电池的关键在于选用合适的电极材料。目前,文献报道的水溶液锂离子电池正极材料主要有 LiMnO₄、LiNi_{1-x}CoO₂、LiFePO₄等,负极材料主要有钒化物、磷酸盐类和锰氧化物等。本文对各种电极材料在水溶液锂离子电池中的电化学行为进行了综述。

1 正极材料

1.1 锰系氧化物

尖晶石型锂锰氧化物 LiMn₂O₄、Li₂Mn₄MO₉、Li₄Mn₅O₁₂中锂锰原子比至少为 0.5,很有希望成为水溶液锂离子电池的正极材料。1994年 W.Li 等^[2]在理论上考虑了化合物在碱性水溶液中的稳定性,并用实验加以证实。他们首先在碱性 LiOH 水溶液中用嵌锂 LiMn₂O₄制备了 Li₂Mn₂O₄,从而打破了以往认为 Li₂Mn₂O₄(vs.Li 的电压为 2.9V),不能在水溶液中稳定存在的看法。这种制备方法的关键是使用 Li⁺ 浓度高、

材料在非水溶液锂离子电池中能量高、可逆性好,可以作为锂离子电池的正极材料。与 Li 组成电池的电压在 2.3~3.5V 之间的锂过渡金属氧化物可以在 1mol/L LiOH 水溶液中稳定存在。

1996年 Wang Pei 等^[5]对尖晶石 LiMn₂O₄在不同 pH 值水溶液中的电化学性质进行了研究。他们考虑了在水溶液中两个重要问题: 锂的嵌脱反应是否是水溶液中的主要反应; 当电池过充时,氧的逸出会产生什么样的影响。他们测试了 LiMn₂O₄在不同 pH 值的 LiNO₃水溶液中的电化学性质的变化,结果发现该材料在水溶液中的充放电机理与有机电解质中的相似,包括两个阶段: 相对于 SCE 电压为 0.98V 时发生了两相反应; 相对于 SCE 电压为 0.77V 时发生了均相反应。但 LiMn₂O₄在 pH 值 2~5 之间的 LiNO₃/HNO₃溶液中可以循环约 20 次,随后容量就会迅速衰减,对此还没有找出原因。此外,他们对组装的电池在 pH 值为 2.0 和 5.0 的电解液中进行了充放电循环实验,在 10 次循环以内性能良好,平均电压为 1.4V,比容量为 70~80 mAh/g LiMn₂O₄,比能量为 100~110Wh/kg。

孙巍伟等^[6]使用 SEM、XRD、UV-VIS 研究了在 γ -MnO₂ 制备过程中表面形态的变化及在强碱性和中性电解液中的稳定性。实验表明: γ -MnO₂ 在室温下强碱性(9mol/L KOH)中是稳定的; 在高于 50 时晶型则转化为 MnO₂; 但在中性溶液中均稳定存在。接着他们研究了 γ -MnO₂ 及掺铋、钡的 γ -MnO₂ 在 5mol/L LiNO₃ 水溶液中的放电性能,得出 MnO₂ 在中性溶液中的恒流放电曲线有 3 个明显的放电平台,放电机理与 γ -MnO₂ 在有机电解质中的放电机理相似,嵌入 γ -MnO₂ 晶格的离子为 Li⁺ 而不是 H⁺。循环伏安测试表明放电的可逆

性差,经过掺杂后样品 LiNO_3 中的循环性能有一定的改善。

1.2 LiFePO_4

LiFePO_4 作为一种新型的锂离子电池正极材料,具有锂离子在其中能可逆地嵌入/脱出、结构稳定性好、工作电压适中 $0.4\text{V}(\text{vs. NHE})$ 、价格低廉、环境友好、循环寿命长等优点。因此 LiFePO_4 作为水溶液锂离子电池正极材料具有良好的应用前景。黄克龙等^[7-9]采用循环伏安法对 LiFePO_4 在硝酸锂水溶液中的电化学反应进行了研究,并通过 XRD 测试对材料循环过程中结构的变化情况进行了表征。为了考察析氧副反应对电极材料性能的影响,他们首先在正常的稳定电压区间 $0.2 \sim 1.2\text{V}(\text{vs. SCE})$ 进行循环伏安扫描,实验结果表明: LiFePO_4 在 0.431V 和 0.261V 附近存在一对氧化还原峰,氧化还原电位差为 0.17V ,这说明在饱和硝酸锂溶液中锂离子能在磷酸铁锂材料中可逆地嵌入/脱出。在 $-0.2 \sim 1.5\text{V}(\text{vs. SCE})$ 电压区间进行循环伏安扫描发现,过充后曲线的峰值电流与过充前相比略有减小,但曲线的形状变化不大。他们认为,峰值减小的原因是由于在析氧过程中可能存在的溶液分子或离子进入材料的晶体结构中所造成的容量损失,同时可能存在 LiFePO_4 溶解于电解液中。他们利用循环伏安法估算出锂离子在 LiFePO_4 中的扩散系数为 $(1.8 \sim 4.4) \times 10^{-11}\text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$;并通过循环伏安曲线计算出初始放电比容量为 75.3mAh/g 。在以 0.5mV/s 的扫描速度循环扫描 50 次后,材料的容量保持率为 47.6% 。恒电位间隙滴定测试和交流阻抗谱表明,锂离子在 LiFePO_4 中的扩散系数在相变初期达到最小值,可见相变过程会导致材料一维通道扭曲,阻碍锂离子的扩散。

2 负极材料

2.1 锰氧化物

W.Li 等^[3]以 LiMn_2O_4 为正极, $?\text{-Li}_{0.36}\text{Mn}_2\text{O}_4$ 为负极, 5mol/L LiNO_3 水溶液为电解液组装电池,并测试其电性能。实验结果表明,这种水溶液锂离子电池的工作电压为 0.8V ,以 1.0mA 的电流放电可以持续 10h 以上,比能量为 40Wh/kg 。他们认为,虽然这种电池能量密度较低,但是对以锰系氧化物作为正负极组成水溶液电池的研究方向起了很好的提示作用。

G.X.Wang 等^[8]在此基础上以 $\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ 和 MnCO_3 为原料,在 380°C 保温 24h 合成了 $\text{Li}_2\text{Mn}_4\text{O}_9$ 或 $\text{Li}_4\text{Mn}_5\text{O}_{12}$ 。XRD 测试结果表明这两种物质都有一种缺陷的尖晶石结构,其独特的三维隧道有利于锂离子的嵌入和脱出,使材料在充放电时的体积量改变减小。他们分别以 $\text{Li}_2\text{Mn}_4\text{O}_9$ 和 $\text{Li}_4\text{Mn}_5\text{O}_{12}$ 为负极, LiMn_2O_4 为正极组装电池,电解液为 6mol/L LiNO_3 溶液(向其中加入 0.0015mol/L OH^- 抑制氢气与氧气副反应的发生)。电性能测试结果表明,这种水溶液锂离子电池的工作电压为 1.1V ,可逆容量为 100mAh/g ,首次循环容量保持率只有 10% ,第二次循环有所增加,大约为 50% ,但整个充放电过程中都伴有 H_2 的析出。他们认为这可能与低温下合成的 $\text{Li}_2\text{Mn}_4\text{O}_9$ 和 $\text{Li}_4\text{Mn}_5\text{O}_{12}$ 结构的不稳定性有关。

2.2 钒氧化物

钒氧化物是最早被应用于水溶液锂电负极材料中的物质。1994 年 W.Li 等^[9]以 VO_2 为负极, LiMn_2O_4 为正极,碱性水溶液为电解质组装了一种水溶液锂离子电池并进行电性能测试。实验结果表明,这种电池的工作电压为 1.5V ,可逆容量为 75mAh/g ,并且可以在 1V 电压下稳定循环 20 次。与非水电解质锂离子电池相比,这种水溶液锂离子电池虽然具有成本较低且安全性能好等优势,但由于水溶液锂电池的工作电压必须限制在水的稳定区间内(大约 1.3V ,而非水电解质为 $3 \sim 4\text{V}$),因此它的理论能量密度相对较低。

Joachim Kohler 等^[10]以 V_2O_5 为原料,在 650°C 高温的反应条件下用固相法合成了 LiV_3O_8 并进行了性能测试。循环伏安测试结果表明, LiV_3O_8 在水溶液中的嵌锂电位为 $-0.35\text{V}(\text{vs N.H.E.})$,脱锂电位为 $+0.1\text{V}(\text{vs N.H.E.})$,正好在水的稳定区间内。接着他们以 $\text{LiNi}_{0.81}\text{Co}_{0.19}\text{O}_2$ 为正极, LiV_3O_8 为负极, $1\text{mol/L Li}_2\text{SO}_4$ 溶液为电解液组装电池并进行性能测试。结果表明,这种水溶液锂离子电池的工作电压为 $1 \sim 1.2\text{V}$,可逆容量为 45mAh/g (以正负极重量之和为基准)仅为其理论容量的 $15\% \sim 30\%$,30 次循环后容量保持率为 70% 。XRD 测试结果表明,这种新型水溶液锂离子电池容量衰减主要是由于循环过程中负极材料内部晶体结构遭到破坏。G.J.Wang 等^[11]在此基础上对以钒系材料为负极的水溶液锂离子电池的电性能进行了更深入的探讨。他们以 LiV_3O_8 为负极, LiCoO_2 为正极,饱和硝酸锂中性溶液为电解液组装水溶液锂离子电池,并进行电性能测试。实验结果表明,这种新型水溶液锂离子电池的平均工作电压为 1.05V ,可逆容量为 55mAh/g ,并在电池充放电过程中能显示出较好的循环性能。

Haibo.Wang 等^[12]为了减少 V_2O_5 在循环过程中容量的衰减,采用包覆技术在材料表面包覆了一层 ppy(聚吡咯)。实验结果表明 ppy 能有效地在 V_2O_5 表面形成保护膜,阻止其与电解液直接接触,从而减少由于其在循环过程中材料晶体结构的破坏和在电解液中的溶解所造成的可逆容量损失。电性能测试结果表明,包覆后的 V_2O_5 负极材料 40 在次循环后容量保持率仍可为 86% ,60 次循环后为 82% (表面没有包覆的 V_2O_5 40 次循环后容量保持率仅为 8%)。这说明包覆使 V_2O_5 这种负极材料在水溶液中的电学性能有了明显的提高。将这种新型电极材料与 LiMn_2O_4 分别作为电池的负极和正极, 5mol/L LiNO_3 溶液为电解液组装成电池并进行电性能测试,实验结果表明这种水溶液锂离子电池的工作电压为 1.15V ,可逆容量为 43mAh/g 。

2.3 磷酸盐类

具有 3D 框架结构的磷酸盐类化合物,由于其循环稳定性好,锂离子在其中扩散系数高,生产成本低且方法简单等优点,已被广泛应用于锂离子电池正极材料中,但是将其作为负极材料研究的报道还很少。Haibo.Wang 等^[13]以 TiO_2 、 $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ 和 LiH_2PO_4 等为原料,采用高温固相反应法合成了 TiP_2O_7 和 $\text{LiTi}_2(\text{PO}_4)_3$,并将其作为一种水溶液锂离子电池的负极材料进行了研究。他们首先用循环伏安法测试了两种材料的嵌锂脱锂电位,发现其嵌脱锂电位均在水的化学稳定

区间内,并以 LiMn_2O_4 为正极, TiP_2O_7 和 $\text{LiTi}_2(\text{PO}_4)_3$ 分别为负极, 5mol/L LiNO_3 溶液为电解液组成的电池进行了电性能测试。实验结果表明, $\text{TiP}_2\text{O}_7/\text{LiMn}_2\text{O}_4$ 电池的工作电压为 1.4V , 可逆容量为 42mAh/g ; $\text{LiTi}_2(\text{PO}_4)_3/\text{LiMn}_2\text{O}_4$ 电池的工作电压为 1.5V , 可逆容量为 45mAh/g 。通过 XRD 测试对比材料充放电前后结构的改变发现, 5 次循环后两种负极材料的特征峰峰强都有所减弱, 25 次循环后开始有新物相的衍射峰出现; 虽然两种电池都具有平坦的充放电曲线, 但是由于其可逆容量只是理论容量的 6%, 因此他们认为, 在以后的研究过程中更多的努力需要用在提高其可逆容量上。

4 结语

水溶液锂离子电池借鉴了当今得到广泛研究的锂离子电池的机理, 以其自身安全性高、成本低的优点, 弥补了非水溶液锂离子电池的不足, 虽然离实际运用还有一段距离, 但随着研究的进一步深入, 必定有更加广阔的发展空间。

参考文献

- Li W, McKinnon W R, Dahn J R. Lithium intercalation from aqueous solutions [J]. *Electrochem Soc*, 1994, 141(9): 2310
- Li W, Dahn J R. Lithium-ion cells with aqueous electrolytes [J]. *Electrochem Soc*, 1995, 142(6): 1742
- Wu L, Dahn J R, Wainwright D S. Rechargeable lithium batteries with aqueous electrolytes [J]. *Science*, 1994, 264: 1115
- Zhang M J, Dahn J R. *Electrochem Soc* 1996, 143(9): 2730
- Wang Pei, Yang Hui. Electrochemical behavior of Li-Mn spinel electrode materials in aqueous solution [J]. *Power Sources*, 1996, 63(2): 275
- 孙巍伟, 夏熙. MnO_2 在不同电解质水溶液中的稳定性[J]. *电池*, 2000, 30: 53
- Huang Kelong, Yang Sai. Kinetics of electrode processes of LiFePO_4 in saturated lithium nitrate solution [J]. *Acta Phys Chim Sin*, 2007, 23: 129
- Yang Sai, Huang Kelong. Study on cyclic voltammetry of LiFePO_4 in aqueous electrolyte [J]. *Chinese J Power Source*, 2007, 5: 386
- Yang Sai, Huang Kelong. Lithiation behavior of LiFePO_4 in saturated lithium nitrate solution [J]. *Chinese J Inorganic Chemistry*, 2007, 1: 141
- Wang G X, Zhong S. Secondary aqueous lithium-ion batteries with spinel anodes and cathodes [J]. *J Power Sources*, 1998, 74: 198
- Li W, Dahn J R D. *Wainwright Science*, 1994, 26: 11
- Joachim Kohler. LiV_3O_8 : characterization as anode material for an aqueous rechargeable Li-ion battery system [J]. *Electrochimica Acta*, 2000, 59
- Wang G J, Zhao N H, Yang L C. Characteristics of an aqueous rechargeable lithium battery [J]. *Electrochimica Acta*, 2007, 52: 4911
- Wang Haibo, Huang Kelong, Liu Suqin. Improvement of cycle performance of lithium ion cell $\text{LiMn}_2\text{O}_4/\text{Li}_x\text{V}_2\text{O}_5$ with aqueous solution electrolyte by polypyrrole coating on anode [J]. *Electrochimica Acta*, 2007, 52: 5102
- Wang Haibo, Huang Kelong. Electrochemical properties of TiP_2O_7 and $\text{LiTi}_2(\text{PO}_4)_3$ as anode material for lithium ion battery with aqueous solution electrolyte [J]. *Electrochimica Acta*, 2007, 52: 3280