

水系锂离子电池的研究进展

易金, 王永刚, 夏永姚*

复旦大学化学系, 上海市分子催化和功能材料重点实验室, 上海 200433

* 联系人, E-mail: yyxia@fudan.edu.cn

2013-07-22 收稿, 2013-09-29 接受

国家重点基础研究发展计划(2011CB935903)和国家杰出青年科学基金(20925312)资助

摘要 采用水电解质溶液的锂离子电池(简称水系锂离子电池)虽然能量密度较低,但可解决采用有毒、易燃有机溶剂电解液锂离子电池所涉及的安全性和高成本问题,同时有望克服现有水系可充电电池(如铅酸和镍氢电池)寿命短的瓶颈,作为智能电网用的储能电池具有很好的应用前景.本文综述了近年来水系锂离子电池在新型电池体系及相关电极材料的一些研究进展,对该领域所面临的挑战做了简单的讨论,并提出一些建设性的观点及可能的解决方案.此外,还对近两年发展起来的以金属锂为负极的水系电池体系(双液体系)做简单总结.

关键词

水系锂离子电池
正极
负极
嵌入化合物
金属锂负极

随着石油资源的不断消耗和环境污染的日益加剧,发展风能、太阳能等可再生能源及电动汽车已经成为全球性的课题,其关键的技术瓶颈之一是储能电池.目前锂离子电池多采用锂离子嵌入化合物为电极材料,并以无水且含锂离子的有机溶液为电解液.因为锂离子能够可逆地在电极活性物质中嵌入或脱出,且不破坏电极材料的晶体结构,其与传统的水系可充电电池相比,如铅酸、镍氢电池,表现出良好的循环寿命.另外,由于无水有机电解液具有更为宽的电位窗口,因此具有了更高的能量及功率密度.小型锂离子电池已广泛用在如手机、笔记本、数码相机等移动通讯设备上^[1].大型锂离子电池被认为最有希望成为电动汽车的动力电池及可再生能源的储能电池.然而,尽管有机系锂离子电池具有诸多优势,但其使用的有机溶剂不仅有毒而且易燃,如果使用不恰当,会带来很多安全性问题.此外生产成本也因无水操作环境而大大提高,这些不足大大限制了其在大型储能电池中的应用.针对上述问题,用水系电解液代替有机电解液被认为是最有前景的方法之一.水系电解液的离子电导率比有机系电解液高2个数量级,因此电池具有更高的功率密度.由于不需要无

水操作环境等苛刻条件,水系锂离子电池的生产成本大大降低.表1简单地比较了水系锂离子电池、有机锂离子电池、铅酸蓄电池和镍氢电池的能量密度、循环寿命、安全性和成本等.

1994年,Dahn研究组^[2]首次报道了用 VO_2 为负极, LiMn_2O_4 为正极,5 mol/L LiNO_3 为电解液的水系锂离子电池.随后,研究人员对水系锂离子电池开展了一系列的研究工作.本文对近年来水系锂离子电池的研究进展、存在的问题及未来发展趋势进行了概括总结.此外,还对近两年发展起来的以金属锂为负极的水系电池体系做了简单总结,并阐明其优缺点及面临的挑战.

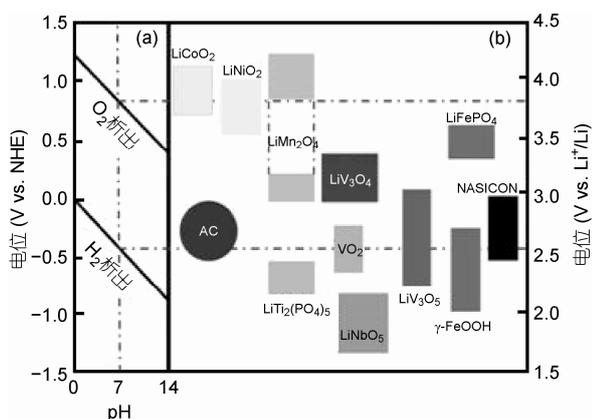
和有机电解液不同,水系电解液的电化学窗口较窄,在选择水系锂离子电池电极材料时要考虑水的分解(即析氧或析氢).图1显示了析氢/析氧电位与pH的关系及几种嵌入化合物的嵌入电位.考虑到析氧和析氢等因素的影响,相对于 Li/Li^+ ,嵌入电位在3~4 V的电极材料可用作水系锂离子电池的正极材料,如 LiCoO_2 , LiMn_2O_4 , $\text{LiNi}_x\text{Co}_{1-x}\text{O}_2$, LiFePO_4 等,嵌入电位在2~3 V的电极材料可用作负极材料.理论上来说,水系锂离子电池负极应选低电位的材料,

引用格式: 易金, 王永刚, 夏永姚. 水系锂离子电池的研究进展. 科学通报, 2013, 58: 3274-3286

Yi J, Wang Y G, Xia Y Y. An overview of aqueous lithium-ion batteries (in Chinese). Chin Sci Bull (Chin Ver), 2013, 58: 3274-3286, doi: 10.1360/972013-861

表 1 不同水系可充电电池体系的比较

	铅酸电池	镍氢电池	有机锂离子电池	水系锂离子电池
能量密度(Wh/kg)	30 ~ 40	50 ~ 80	120 ~ 180	30 ~ 50
循环寿命(次)	500	1000	2000	2000
安全性	好	好	较差	好
价格(元/Wh)	1.0	1.5	2	1.5

图 1 析氢/析氧电位与 pH 的关系(a)及不同电极材料的锂离子嵌入电位(b)^[29]

正极选高电位的材料,但受析氢/析氧电位区间的影响,电池的工作电压一般在 1.2 V 左右。

1 水系锂离子电池电极材料

1.1 正极材料

1994 年, Dahn 研究组^[2]首次报道了尖晶石 LiMn₂O₄ 可用作水系锂离子电池正极材料。随后, Wang 等人^[3]报道了用 LiMn₂O₄ 材料组装的水系锂离子电池 (Li₄Mn₅O₁₂/LiNO₃/LiMn₂O₄), 发现该电池的平均输出电压为 1~1.1 V 左右, 容量为 100 mAh/g。此外, Martin 研究组^[4]研究了纳米管状 LiMn₂O₄ 在 LiNO₃ 溶液中的电化学性能, 发现随着管壁厚度的降低, 其倍率能力提高, 最薄管壁的 LiMn₂O₄ 最高倍率可达 109 C。另外, 有研究表明 LiMn₂O₄ 薄膜在水溶液中是稳定的^[5], 锂离子穿过该界面锂离子传输所需要的活化能大概为 23~25 kJ/mol, 比在碳酸丙烯酯中的活化能低(50 kJ/mol), 可以实现锂离子在水溶液中快速的界面传输^[6]。Wang 等人^[7]通过研究 LiMn₂O₄ 在不同 pH 的水溶液中的电化学性能, 发现其性能和有机电解液体系中的性能类似, 而 Tian 等人^[8]也发现在不同浓度的 LiNO₃ 中, LiMn₂O₄ 在 5 mol/L LiNO₃ 水溶

液中比容量、倍率及循环稳定性表现最好。此外, 研究表明在水溶液中添加碳酸亚乙烯酯(VC), 发现 VC 添加剂可以提高 Li_{1.05}Cr_{0.10}Mn_{1.85}O₄ 在水溶液中的循环寿命^[9]。

除了上述尖晶石嵌入化合物, 层状嵌入化合物也可用作水系锂离子电池正极材料。我们课题组研究发现, LiCoO₂ 的电化学稳定性与 H⁺ 的浓度有很大关系。当 pH 小于 9 时, LiCoO₂ 是电化学不稳定的, 当 pH 大于 11 时则变得稳定^[10]。与层状 LiCoO₂ 的相似, LiNi_{1/3}Co_{1/3}Mn_{1/3}O₂ 在水溶液中的电化学性能与 pH 也有很大的关系(图 2)^[11]。另外, 由于锂离子有很强的水合作用, 层状脱锂态 LiNiO₂ (即 Li_{1-x}NiO₂) 在碱性水溶液可发生化学可逆的质子共嵌的电化学反应^[12]。而锂离子的浓度也会影响锂离子与质子共嵌的竞争反应, 研究发现 LiCoO₂ 在 pH 为 7 的 5 mol/L LiNO₃ 溶液具有良好的循环寿命^[13]。我们课题组通过第一性原理计算, 进一步分析了质子(即 H⁺)嵌入对 LiCoO₂ 在水系电解液中循环寿命衰减的作用机制(图 3)^[14]。研究结果表明, 嵌入的 H⁺ 并没有占据 O 八面体的中心空位, 而是和 O 形成了 O-H 键。换言之, 嵌入的 H⁺ 更倾向于呆在空位附近的位置, 不能可逆地脱出。这些嵌入的 H⁺ 明显阻碍了 Li⁺ 的扩散, 并导致 LiCoO₂ 放电终止电压的降低。在少量质子嵌入的情况下, LiCoO₂ 的锂离子嵌入/脱出行为并不会受到明显的影响。然而, 在反复的充放电过程中, 越来越多的 H⁺ 会嵌入进去, 在很大程度上限制锂离子的扩散, 从而导致了容量衰减。质子嵌入不仅取决于 pH, 与晶体结构也有很大的关系, 质子化作用在层状化合物中最易发生, 如 Li₂MnO₃ 和 LiCoO₂, 而在尖晶石 LiMn₂O₄ 和 LiV₃O₈ 中不容易发生, 由于会出现 Fe 和 P 聚阴离子的大量错位, 橄榄石型 LiFePO₄ 中则最不易发生^[15]。

除了上述正极材料, 橄榄石型 LiFePO₄ 也被视为可用作水系锂离子电池正极材料。2006 年, Manicham 等人^[16]首次报道 LiFePO₄ 在饱和 LiOH 水溶液中的电

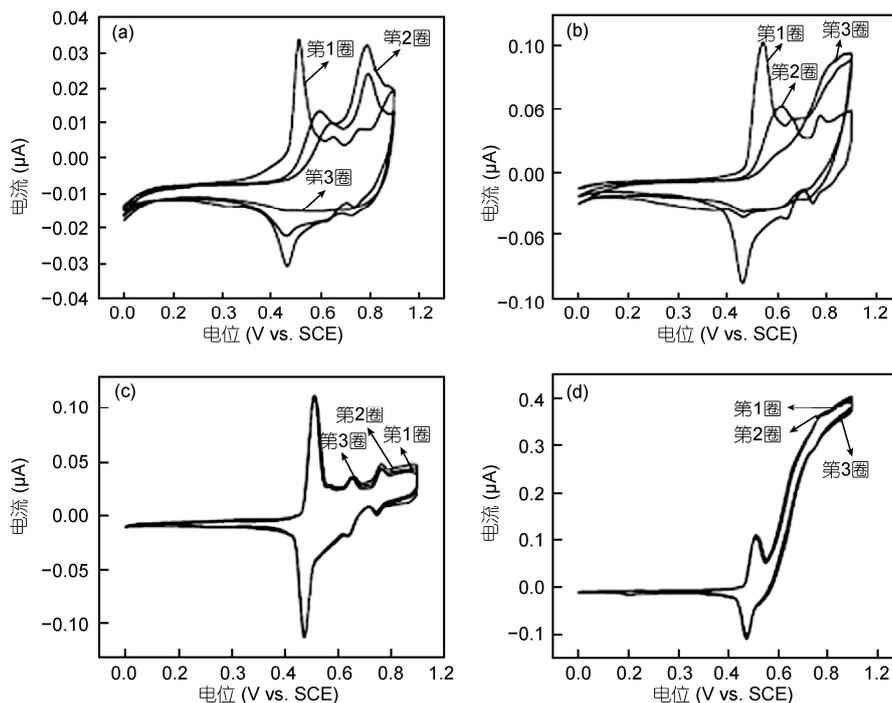


图2 LiCoO₂在不同 pH 值的 1 mol/L Li₂SO₄ 溶液中, 相对饱和甘汞电极在 0-1.1 V 电位区间的循环伏安图 (a) pH 7, (b) pH 9, (c) pH 11, (d) pH 13^[11]

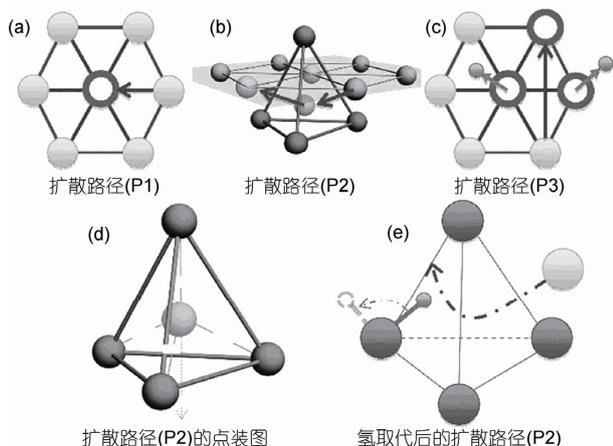


图3 锂离子在钴酸锂中的扩散路径^[14]

(a) 扩散路径(P1): 锂离子直接扩散到相邻的空位; (b) 扩散路径(P2): 相邻的空位形成了双空位; (c) 扩散路径(P3): 嵌入的氢离子占据了相邻的锂-空位, 锂离子必须越过氢离子的阻碍, 才能到达最近的空位; (d) 扩散路径(P2)的点装图; (e) 氢取代后的扩散路径(P2)

化学行为, 然而, 由于在碱性溶液中形成了 LiFePO₄ 和 Fe₂O₃ 的混合物, LiFePO₄ 的氧化还原反应是不完全可逆的. 随后 Li_{0.99}Nb_{0.001}FePO₄^[17], LiMn_{0.05}Ni_{0.05}-Fe_{0.9}PO₄^[18] 也受到广泛关注. 而 LiFePO₄ 薄膜在 1 mol/L LiNO₃ 溶液中却表现出与非水电解液相同的

电化学行为, 且在 1 mol/L LiNO₃ 溶液中界面阻抗减小, 有利于提高 LiFePO₄ 薄膜的利用率^[19]. 我们课题组研究了 LiFePO₄ 在不同 pH 和溶解氧浓度时的循环稳定性, 发现强碱性及高浓度的溶解氧都会加速 LiFePO₄ 寿命的衰减, 同时也证明 LiFePO₄ 寿命的衰减不仅是由化学不稳定造成的, 与电化学不稳定也有很大的关系. 通过化学气相沉积法进行碳包覆后, LiFePO₄ 的循环稳定性得到了很大的改善^[20]. 另外, 也有研究表明 CeO₂ 修饰后, LiFePO₄ 导电能力、氧化还原反应的可逆性和 D_{Li+} 都有所提高^[21].

1.2 负极材料

VO₂(B)作为水系锂离子电池负极材料, 首次被 Dahn 研究组^[2,22,23]报道, 但由于 V 的溶解使其容量迅速衰减, 进一步研究发现, 降低溶液的 pH, VO₂(B)的容量有所提高, 这可能是由于抑制了 VO₂(B)在电解液中的溶解. 通过设计合成规整的 C/VO₂(B)核壳结构, 可以避免 VO₂ 在循环过程的溶解进而提高循环稳定性^[24]. 除了 VO₂, LiV₃O₈ 同样也可以用作水系锂离子电池的负极材料, 而不引起水的分解^[25]. 然而, 与 VO₂ 类似, 由于 V 的溶解, 导致电解液的颜色变黄, LiV₃O₈ 的容量衰减也很快^[26]. 另外, 通过水热法合

成的 $\text{H}_2\text{V}_3\text{O}_8$ 单晶纳米线作为水系锂离子电池的负极水溶液中表现出高度可逆嵌脱锂和较好的循环稳定性^[27]。

除了上述钒系负极材料, 钛系聚阴离子化合物作为水系锂离子电池负极材料也受到广泛关注, 研究表明, 焦磷酸盐 TiP_2O_7 和 NASICON 型 $\text{LiTi}_2(\text{PO}_4)_3$ 在 5 mol/L LiNO_3 溶液中析氢峰电位分别低于 -0.6 和 -0.7 V, 析氢峰电位的偏移证明他们能够在水的稳定电位区间中应用(图 4)。然而, 由于水和氧气引起副反应的发生, 使 TiP_2O_7 和 $\text{LiTi}_2(\text{PO}_4)_3$ 的循环稳定性都比较差^[28]。随后的研究发现, 碳包覆是提高它们在水溶液中循环寿命的有效方法^[29]。

2 水系锂离子电池体系

2.1 $\text{VO}_2/\text{LiMn}_2\text{O}_4$

1994 年, Dahn 研究组^[2]首次报道了 VO_2 为负极,

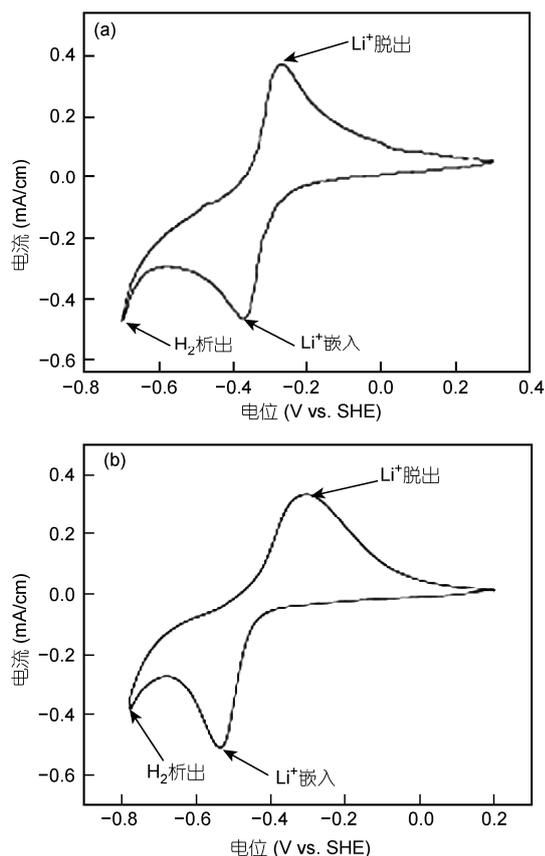


图 4 在 5 mol/L LiNO_3 溶液中 $\text{Hg}/\text{Hg}_2\text{Cl}_2$ 为参比电极 0.2 mV/s 扫速下(a) TiP_2O_7 在 0.3 ~ -0.7 V 和(b) $\text{LiTi}_2(\text{PO}_4)_3$ 在 0.2 ~ -0.8 V (相对于标准氢电极)的循环伏安曲线^[28]
(a)和(b)中-0.7 和-0.8 V 为析氢峰

LiMn_2O_4 为正极, 微碱性的 Li_2SO_4 溶液为电解液的水系锂离子电池, 其平均工作电压为 1.5 V, 比能量为 75 Wh/kg, 实际应用中这种电池的比能量接近 40 Wh/kg, 大于铅酸电池(30 Wh/kg), 与 Ni-Cd 电池相当, 但循环性能差。随后, Xie 研究组^[30]发现以水热法制备黑铁钒矿 VOOH , 进而制得 VO_2 为负极, LiMn_2O_4 为正极的水系锂离子电池仍显示非常差的循环寿命。水系锂离子电池循环寿命差可能是由于水的分解、电极材料在水溶液中的溶解和电极材料的结构变化所引起的, 而 $\text{VO}_2/\text{LiMn}_2\text{O}_4$ 体系衰减的主要原因是 VO_2 电极在水溶液中的溶解^[22,23]。

2.2 $\text{LiV}_3\text{O}_8/\text{LiNi}_{0.81}\text{Co}_{0.19}\text{O}_2$, $\text{LiV}_3\text{O}_8/\text{LiMn}_2\text{O}_4$, $\text{LiV}_3\text{O}_8/\text{LiCoO}_2$

2000 年, Toki 等人^[25]报道了 LiV_3O_8 为负极, $\text{LiNi}_{0.81}\text{Co}_{0.19}\text{O}_2$ 为正极的水系锂离子电池。该体系的平均工作电压为 1.5 V, 能量密度为 30~60 Wh/kg, 与商业化的铅酸电池相当。然而, 该电池的循环稳定性也较差, 100 次充放电循环后, 容量保持率只有 25%。通过 X 射线衍射研究发现多次循环后, LiV_3O_8 的晶体衍射发生了变化, 出现了 LiV_2O_5 , V_2O_5 的衍射峰, 同时 LiV_3O_8 的晶体衍射峰强度降低, 也表明 LiV_3O_8 的结晶性下降。而以 LiV_3O_8 和 LiMn_2O_4 等组成的水系锂离子电池虽显示出高的倍率能力, 但该体系仍表现出较差的循环稳定性^[31,32]。由于有效地降低了活性物质与电解液的接触而降低了钒的溶解, 以表面包覆的 $\text{Li}_x\text{V}_2\text{O}_5$ 为负极的水系锂离子电池($\text{LiMn}_2\text{O}_4/\text{Li}_x\text{V}_2\text{O}_5$ 或者 $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2/\text{Li}_x\text{V}_2\text{O}_5$)的循环稳定性显著提高了(图 5)^[33,34]。另外, 以 LiV_3O_8 为负极,

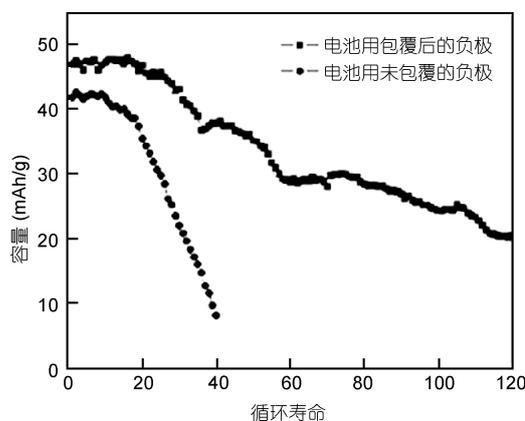


图 5 水系锂离子电池($\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2/\text{Li}_x\text{V}_2\text{O}_5$)在 0.2 C 1.8~0.5 V 时负极表面包覆与不包覆的循环特征图^[34]

LiCoO₂ 为正极, LiNO₃ 为电解液的水系锂离子电池, 也表现出 1.05 V 的平均工作电压, 55 mAh/g 的放电比容量, 100 次充放电循环后, 容量保持率为 36%^[35,36].

2.3 TiP₂O₇/LiMn₂O₄, LiTi₂(PO₄)₃/LiMn₂O₄

近年来, 由于较低的嵌脱锂电位, 焦磷酸 TiP₂O₇ 和 NASICON 型 LiTi₂(PO₄)₃ 也被用作水系锂离子电池负极材料, 并以 LiMn₂O₄ 为正极, LiNO₃ 为电解液组成水系锂离子电池, 其中 TiP₂O₇/LiNO₃/LiMn₂O₄ 水系锂离子电池的平均工作电压为 1.40 V, 放电比容量约 42 mAh/g, 而 LiTi₂(PO₄)₃/LiNO₃/LiMn₂O₄ 水系锂离子电池的平均工作电压为 1.50 V, 放电比容量约 45 mAh/g. 这两个体系的电池均具有平坦的充放电曲线, 使水系锂离子电池商业化应用成为可能, 但其实际给出的容量只有理论容量的 60%, 25 圈之后容量保持率只有 40%, 进一步研究表明 LiMn₂O₄ 在水溶液中是稳定的, 因此负极材料及充放电过程中新形成的物质的稳定性差是导致整个电池容量衰减的主要原因^[28]. 2007 年, 我们课题组^[37]报道了通过化学气相沉积法制备的碳包覆的高结晶度 NASICON 型 LiTi₂(PO₄)₃ 在有机和水系电解液中均具有良好的电化学性能, 尤其在水系电解液中显示出较好的循环稳定性(图 6), 与 LiMn₂O₄ 组成的水系锂离子电池平均工作电压为 1.5 V, 放电比容量约 40 mAh/g, 比能量为 60 Wh/kg (按正负极活性物质计算), 200 次充放电循环后, 容量保持率为 82%. 随后的报道也证明了碳包覆可以有效地提高 LiTi₂(PO₄)₃ 的循环稳定性^[38].

2.4 LiTi₂(PO₄)₃/LiFePO₄

以橄榄石 LiMn_{0.05}Ni_{0.05}Fe_{0.9}PO₄ 为正极, LiTi₂(PO₄)₃ 为负极, 饱和 Li₂SO₄ 为电解液的水系锂离子电池在 2009 年被 Okada 研究组^[18]报道, 研究发现该电池的倍率能力比有机体系还好. 然而, 该水系锂离子电池的循环寿命仍然较差. 最近, 我们课题组在深入研究电极材料在水系电解液中的稳定性后, 发现负极材料处于放电状态下可以与水和氧反应, 从而导致容量衰减(图 7). 通过消除电解液中的氧, 调整 pH 及使用碳包覆的电极材料, 使 LiTi₂(PO₄)₃/Li₂SO₄/LiFePO₄ 水系锂离子电池表现出优异的循环稳定性, 充放电 1000 圈后容量保持率在 90% 以上, 使其成为具有高安全、低成本、长寿命、合适能量密度的储能体系^[29].

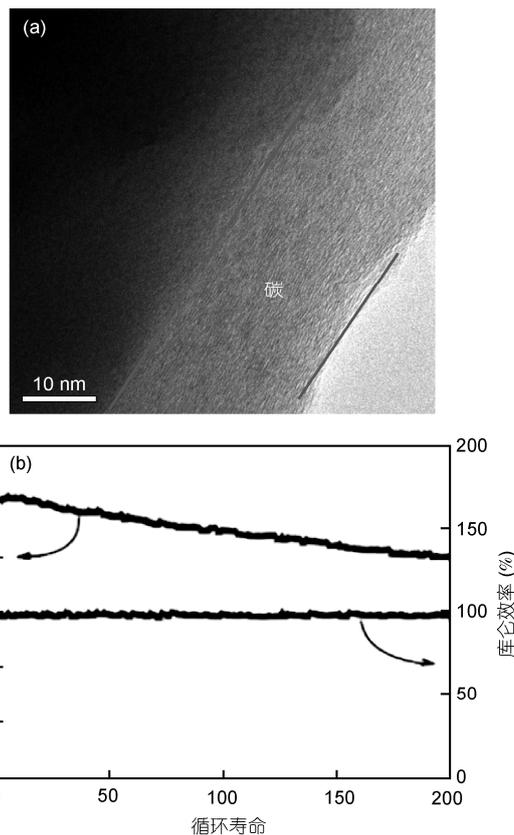


图 6 碳包覆 LiTi₂(PO₄)₃ 的 TEM 图(a)和 LiTi₂(PO₄)₃/LiMn₂O₄ 水系锂离子电池在 10 mA/cm, 0~1.85 V 的循环寿命图(b)^[37]

2.5 AC/LiMn₂O₄

碳材料作为负极材料已广泛用于有机系锂离子电池上, 而且在水溶液中具有非常好的稳定性. 我们课题组研究发现锂离子可通过在活性炭电极表面发生吸附/脱附反应来存储电荷, 也被称为电化学双层电容. 基于这种想法, 我们发展了一种以活性炭(AC)为负极, 锂离子嵌入化合物 LiMn₂O₄ 为正极, 中性 Li₂SO₄ 为电解液的混合型水系电化学超级电容器技术^[39]. 在充电过程中, 锂离子从正极脱出, 通过电解液, 到达负极形成双电层. 在放电过程中, 锂离子从负极脱出, 通过电解液, 到达正极发生嵌入反应. 在充放电的过程中, 锂离子从一极转移到另一极, 电解液主要起到离子导体的作用, 而没有消耗, 该工作原理类似于摇椅式电池的工作原理. 通过优化正/负电极的质量负荷比、工作电压窗口及电解液的 pH, 该体系出现一个从 0.8 到 1.8 V 的倾斜电位曲线及 35 Wh/kg 的比能量(按电极材料的活性物质质量计算), 10 C

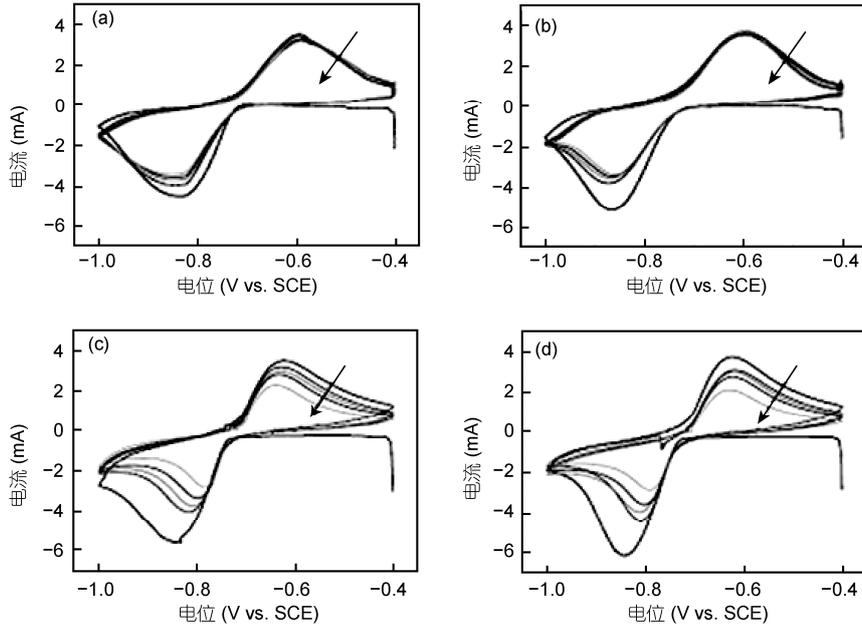


图 7 $\text{LiTi}_2(\text{PO}_4)_3$ 在不同状态下的循环伏安图^[29]

(a) 缺氧时 pH 7; (b) 缺氧时 pH 13; (c) 有氧存在时 pH 7; (d) 有氧存在时 pH 13

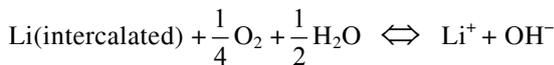
倍率下 20000 次循环容量损失小于 5%，显示了良好的循环稳定性(图 8)。

3 水系锂离子电池所面临的挑战及解决方案

在水系电解液体系中，嵌锂化合物的化学/电化学过程比在有机电解液中复杂得多，会发生许多副反应，如电极材料在水中溶解、电极材料与水或氧反应、质子与锂离子的共嵌问题、析氢/析氧反应等。所有的挑战在很大程度上都限制了水系锂离子电池的发展。

3.1 电极材料与 H_2O 或 O_2 之间的副反应

众所周知，当材料相对于 Li/Li^+ 大于 3.3 V 时基本上是稳定的^[22,23,40,41]。作为水系锂离子电池负极时，锂离子的嵌入电位相对于 Li/Li^+ 来说一般低于 3.3 V。由此，体系中存在的 H_2O 和 O_2 可能会氧化完全嵌锂的负极材料，特别是，在空气中组装的水系锂离子电池。相应地可能会发生以下的反应：



嵌锂化合物的电位 $V(x)$ 可以根据下面这个公式算出^[23,40,42]：

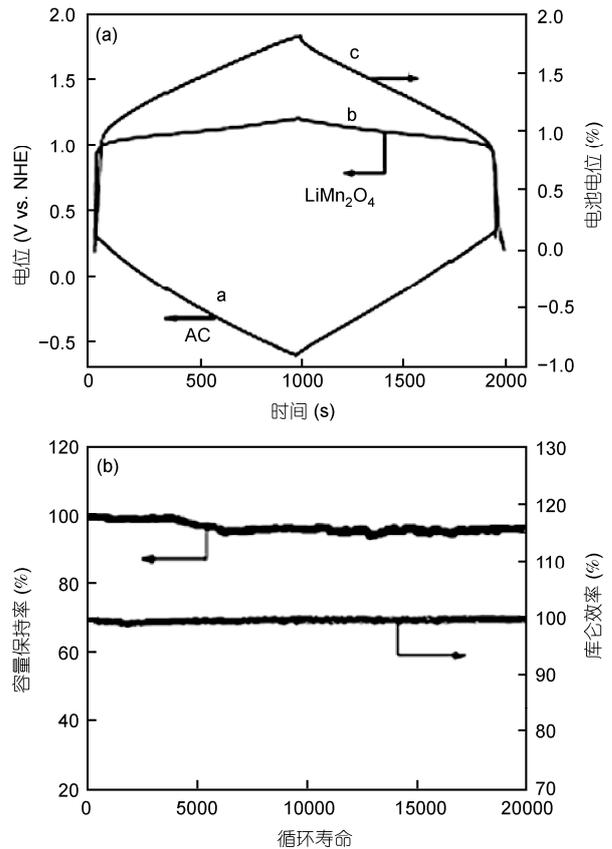


图 8 AC/ LiMn_2O_4 单电极及体系的充放电曲线(a)和 AC/ LiMn_2O_4 循环寿命图(b)^[39]

$$V(x) = \frac{1}{e} [u_{\text{Li}}^{\text{int}}(x) - u_{\text{Li}}^0], \quad (1)$$

其中 $u_{\text{Li}}^{\text{int}}$ 是嵌锂化合物嵌锂后的化学电位, u_{Li}^0 是金属锂的化学电位, e 是转移的电子量. 嵌锂化合物的电位 $V(x)$ 在一定 pH 下及 O_2 和 H_2O 存在下可以通过公式(2)计算得到:

$$V(x) = 4.268 - 0.059 \text{ pH (V)}. \quad (2)$$

根据式(2), 有氧气存在时, 不管电解液的 pH 为多少, 没有任何材料可以用作水系锂离子电池负极材料. 水系锂离子电池负极材料的嵌入电位相对 Li/Li^+ 一般低于 3.0 V, 而平衡电压在 pH 为 7 和 13 是 3.85 和 3.50 V. 这意味着, 理论上所有负极材料在还原状态时可被 O_2 和 H_2O 氧化, 而不发生电化学氧化还原过程. 因此, 除氧对水系锂离子电池是非常必要的^[29].

3.2 质子共嵌入反应

正极材料在水中一般都是稳定的. 然而, 由于质子(即 H^+)的半径比锂离子小, 在水溶液中质子可能与锂离子同时嵌入到电极材料中. 另外, 质子的嵌入跟晶体结构及溶液的 pH 有很大关系. 尖晶石 $\text{Li}_{1-x}\text{Mn}_2\text{O}_4$ 和橄榄石 $\text{Li}_{1-x}\text{FePO}_4$ 不会发生质子共嵌, 而脱锂的层状 $\text{Li}_{1-x}\text{CoO}_2$, $\text{Li}_{1-x}\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$ 等在 pH 小的电解液中深度脱锂的情况下晶格中会出现一定浓度的质子^[43,44]. 这个问题可以通过调解溶液的 pH 来控制质子嵌入的电位. 例如, 在 pH 大于 11 的溶液中 $\text{LiCo}_{1/3}\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ 及 pH 大于 9 的 LiCoO_2 中有可能发生质子共嵌^[11,14]. 值得注意的是, 在强碱溶液中, LiFePO_4 会发生分解, 但通过碳包覆可以减缓 LiFePO_4 的分解^[20,45].

3.3 析氢/析氧反应

从热力学角度来说, 水的电化学稳定窗口为 1.23 V, 考虑到动力学因素的影响, 电化学窗口可能扩大到 2 V. 例如, 铅酸电池的输出电压为 2.0 V. 析氢/析氧反应在水溶液中是一个需要考虑的重要因素, 因为在电解液分解之前, 电极材料的容量应该尽可能得到最大程度的利用. 然后, 考虑到正负极材料本身的嵌入电位, 在全充电过程中, 析氢/析氧副反应不可避免的要发生, 特别是, 析氢/析氧反应有可能改变电极附近的 pH, 影响活性物质的稳定性. 当然, 对于有机系锂离子电池, 在完全充电的过程中发生

电解液的分解也被广泛报道. 然而, 在有机电解液分解过程中活性材料的表面可以形成一个保护膜(SEI膜), 减少由分解反应带来的副反应. 然而, 水分解产生的是气体产物(O_2 或 H_2), 不能在活性材料的表面形成任何保护层. 因此非常有必要控制正负极材料的工作电位(充电深度). 此外, 采用水溶液添加剂也可以减少析氢/析氧反应带来的负面影响^[9].

3.4 电极材料在水中的溶解

某些电极材料易溶于水, 很大程度上限制了水系锂离子电池的循环能力. 值得注意的是, 溶解跟比表面积也有很大关系, 例如, 在低温条件下制备的 VO_2 , LiV_3O_8 , LiV_2O_5 等通常具有相对较大的表面积, 所以在水溶液中往往具有较强的溶解性. 因此, 电极材料应尽可能选比表面积小的材料. 另一方面, 全包覆技术也可以用来提高电极材料在水溶液中的稳定性^[29,33,34,37].

4 金属锂为负极的水系电池体系

金属锂负极在含水电解液中的应用在近两年引起了广泛的关注. 众所周知, 金属锂会直接和水发生剧烈的放热化学反应, 并释放大量的氢气. 因此, 金属锂只有被“锂离子导体陶瓷膜”保护后, 才能在水系电解液中应用(图 9). 如图 9 所示, 锂离子导体陶瓷膜能够有效地阻挡水分的通过, 进而避免了锂和

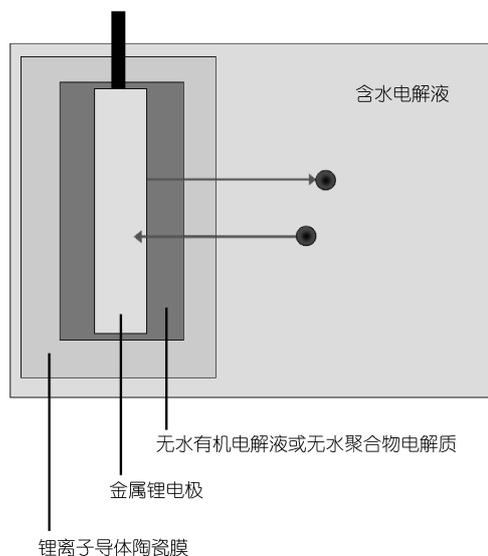


图9 锂离子导体陶瓷膜保护的金属锂负极的结构示意图

水的直接接触,但是这种陶瓷膜自身是一种锂离子导体膜,允许锂离子的自由通过.为了防止这种陶瓷膜被金属锂还原,其两者之间必须被无水(含锂离子)有机电解液或者无水(含锂离子)的聚合物电解质隔开.从理论上讲,被锂离子陶瓷膜保护后,金属锂负极能够在水系电解液中安全工作.因此,很多水系电解液中发生的氧化还原反应能够和金属锂的氧化还原反应($\text{Li} \rightarrow \text{Li}^+ + \text{e}^-$)结合构成新型的电池体系.但是,制备完全防水的玻璃状陶瓷膜仍面临着巨大的挑战.目前只有日本的玻璃公司 Ohara 研制出了这类产品,其基本组成为 $\text{Li}_{1+x+y}\text{Al}_x\text{Ti}_{2-x}\text{Si}_y\text{P}_{3-y}\text{O}_{12}$ (简称 LATSP).2007 年,美国 PolyPlus Battery Company 公司^[46]首先对“包裹了聚合物电解质及锂离子导体陶瓷膜(LATSP)的金属锂负极”申请了专利保护.随后,日本国立产业技术研究所和日本三重大学的科研工作者针对这类金属锂负极在水系电解液中的应用开展了一系列的研究,开发出多种新型的电池体系,并分析了这些电池的优缺点及面临的挑战.我们将简单介绍几种以金属锂为负极的水系电池体系.

4.1 锂-水电池体系

美国 PolyPlus Battery Company 公司^[46]发明了锂-海水电池(也称之为锂-水电池),并申请了相应的专利.这类电池采用锂离子导体陶瓷膜(LATSP)保护的金属锂为负极,直接以海水为电解质,同时海水中的 H_2O 被用作正极活性物质(如图 10 所示).放电时,金属锂被氧化成锂离子,并释放电子,锂离子通过导体

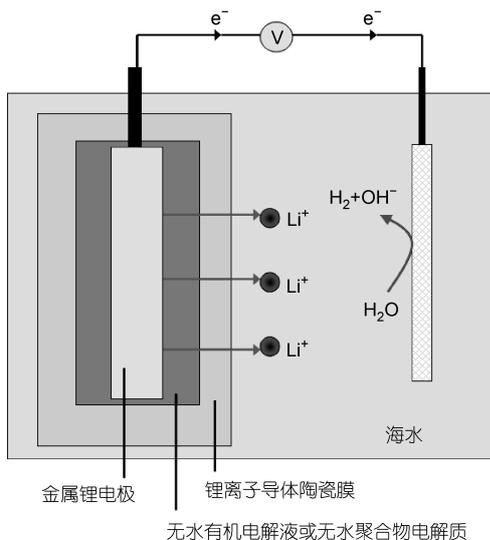
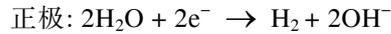
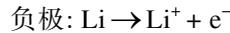


图 10 锂-海水电池的结构示意图^[50]

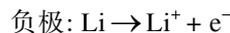
陶瓷膜扩散到水系电解液(即海水).与此同时,海水中的水分子在铂片电极上得到电子,被还原成氢气.这类电池的电极反应如下所示:



根据上述反应可知,正负极的理论容量分别为 3829 mAh/g (Li)和 1489 mAh/g(H_2O),因此该电池体系具有超高的能量密度.但是,在实际应用中,必须考虑到 LiOH 溶解度低的问题,因为随着放电时间的增加,水系电解液中 LiOH 的浓度逐步升高.此外,值得注意的是,这类锂-水电池的放电产物是氢气,是一种重要的燃料.周豪慎研究组^[47]针对锂-水电池的可控制氢开展了相关的研究.

4.2 锂-空气电池体系

目前基于无水有机电解液的锂-氧电池是电池领域研究的热点之一.这类电池采用金属锂为负极,含锂离子的无水有机溶液为电解液,干燥的纯氧为正极活性物质.放电时,氧气被还原为 O_2^{2-} ,并与电解液中的锂离子结合形成 Li_2O_2 沉淀.同时,金属锂负极被氧化成锂离子,并释电子.其充电过程与放电过程相反.虽然这类电池具有超高的理论能量密度,但在实际应用中仍面临多重限制.由于 Li_2O_2 不能溶解到有机电解液中,气体扩散电极将被逐步堵塞^[48].空气中的氧气并不能直接用作电极活性物质,因为空气中的水分会直接和金属锂负极发生化学反应.此外,氧气的中间还原产物也会和有机电解液反应,造成电解液分解^[49].更重要的是,金属锂负极在充放电过程会产生枝晶.针对这些问题,周豪慎研究组^[50]在 2009 年开发了“有水/无水双电解液体系的锂-空气电池”.在该电池中,水系电解液和非水系电解液通过一个锂离子导体陶瓷膜结合起来,其中水系电解液被用为空气电极的电解液,非水电解液被用为金属锂的电解液(图 11).放电过程中,氧气在水性电解液中被还原,金属锂在有机电解液中被氧化成锂离子,同时,锂离子可以通过锂离子导体陶瓷膜,从非水系电解液扩散到水系电解液.具体的电极反应如下所示:



正极: $\text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O} + 4\text{e}^- \rightarrow 4\text{OH}^-$ (采用碱性水系电解液)



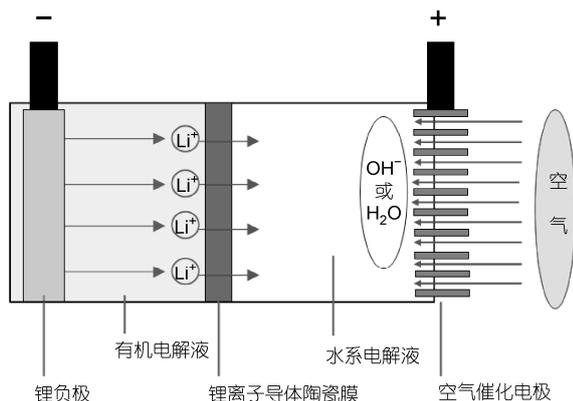


图 11 无水/有水双液锂-空气电池体系的结构示意图

通过陶瓷膜的保护，避免了氧气跟非水(或有机)电解液的直接接触，同时也防止了氧气和金属锂的反应。由于氧气在水溶液中的还原产物可以溶解，这种双液锂-空气电池能够像燃料电池一样实现持续放电。此外，锂和空气的结合使得该体系具有超大的理论能量密度。但是，该体系在放电过程中，水系电解液的 pH 会不断改变。目前，无水/有水双电解液体系的锂-空气电池获得了越来越多的关注。除此之外，Yamamoto 研究组^[51]也对上述锂-空气电池进行了深入的研究。

4.3 锂-铜电池体系

基于无水/有水双液锂-空气电池的基础上，周豪慎等人^[52]又开发了新型的锂-铜电池。如图 12 所示，在锂-铜可充电电池中，有机(或非水)系电解液(LiClO₄ + EC/DEC)和水系电解液(2 mol/L LiNO₃)被一片陶瓷状锂离子导体膜(LATSP)隔开。金属铜片被放置于水

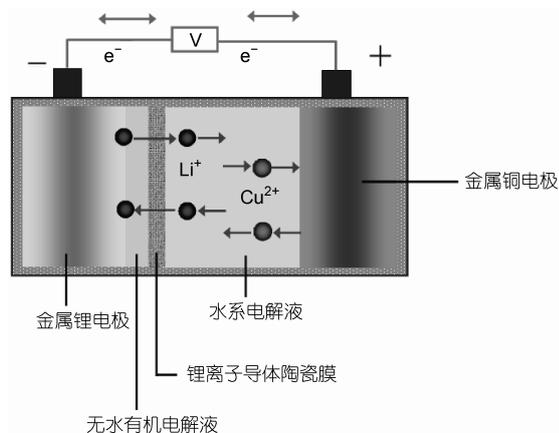
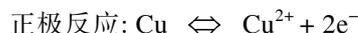
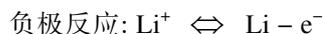


图 12 无水/有水双液锂-铜电池的结构示意图^[52]

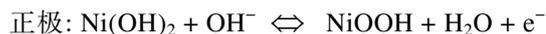
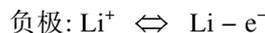
系电解液中，用作正极活性材料。金属锂片置于有机电解液中，用作负极活性材料。在充放电的过程中锂-铜电池的电极反应如下所示^[52]：



在放电过程中，水系电解液中已形成的铜离子被转化为金属铜，并沉积在金属铜电极的表面。同时，金属锂被氧化为锂离子，所形成的锂离子通过 LATSP 膜，从有机系电解液扩散到水系电解液。在充电过程中，通过电解反应，金属铜被转化为铜离子，并溶解到水系电解液中。于此同时，水系电解液中的锂离子经过 LATSP 膜，扩散到有机系电解液中，并在金属锂表面沉积，形成金属锂。金属铜的理论容量为 843 mAh/g，因此锂-铜电池也同样具备了超高的理论能量密度。但是，锂-铜电池的工作原理不同于传统的摇椅式可充电电池，电解液的浓度随着充放电过程在不断变化。在充电过程中，金属铜被逐步地转化为铜离子并溶解到水系电解液中，同时水系电解液中的锂离子从水系电解液扩散到有机电解液，并以金属锂的形式沉积在负极。简言之，在充电过程中，锂-铜电池的水系电解液中的锂离子浓度逐步降低，铜离子的浓度逐步增高，而阴离子(如 NO₃⁻, SO₄²⁻或 Cl⁻)浓度则保持不变。因此，锂-铜电池的水系电解液中必须包含足够的锂盐(如 LiNO₃, Li₂SO₄或 LiCl)。如果考虑这些锂盐的自身重量及其溶解度，锂-铜电池的能量密度将明显低于其理论能量密度。

4.4 锂-镍、锂-锰酸锂可充电电池

除了上述具有超大理论容量的新型电池体系以外，锂离子导体陶瓷膜保护的金属锂负极也可以与其他常规的水系电池正极结合构成新的电池体系。例如，周豪慎研究组^[53]曾报道了锂-镍电池体系。这种电池以锂离子陶瓷膜(LATSP)保护的金属锂为负极，以 Ni(OH)₂ 为正极，采用碱性的水系电解液。其电极反应方程式如下所示：



由于金属锂离子负极的使用，这类电池的工作电压明显高于传统的镍-氢可充电电池，并与传统的无水有机锂离子电池的工作电压接近。如此相仿，吴宇平课题组^[54]在近期设计开发了采用水系电解液的锂-锰酸锂电池。这种电池以锂离子陶瓷膜(LATSP)保护

的金属锂为负极, LiMn_2O_4 为正极, 采用中性含锂离子水系电解液. 由于 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 和 LiMn_2O_4 的理论容量仅为 298 和 148 mAh/g, 锂-镍及锂-锰酸锂水系电池的理论能量密度也只能和现有的无水锂电池或聚合物锂电池的能量密度相近. 但是, 锂-镍及锂-锰酸锂电池的结构和组成却比现有的无水锂电池或聚合物锂电池复杂得多, 其必须包括无水有机电解液(或无水聚合物电解质)、固体电解质(即锂离子导体陶瓷膜)以及水系电解液. 因此, 其实际的能量密度也将大打折扣. 换言之, 其不能被称之为水系电池. 针对上述体系, 周豪慎研究组给出的“有水/无水双电解质体系”较为合适.

5 金属锂负极在水系电解液中应用的机遇与挑战

将金属锂通过锂离子导体膜保护后, 应用于水系电解液是一个全新的研究领域, 其特征构成了“无水电解液-固体电解质-有水电解液”的组合形式, 打破了现有电池采用单一电解液的传统模式. 这一突破为我们开发新型电池体系提供了新的研究思路, 即可以根据各自电解液的特性选择合适的电极. 通过无水/有水双电解液的模式, H_2O 的析氢分解反应、水溶液中的金属离子沉积/溶解反应及水溶液中的 O_2 还原反应都能够被成功地与金属锂负极结合, 构成具有超大理论容量的新型电池体系. 然而, 金属锂在水系电解液中的应用仍处于非常初级的阶段, 仍有大量的学术研究需要继续, 其距离实际应用还十分遥远, 尤其是其超高的理论能量密度的计算往往只考虑了参与反应的电极活性物质的质量. 实际上, 电解液体系的复杂化在方便电池设计的同时, 也大大限制了电池实际工作时的能量密度. 例如, 在锂-水电池、无水/有水锂-空气电池、锂-铜电池和锂-镍电池中都涉及了电解液组成(pH 或电解液中盐浓度)随放电时间改变的问题. 此外, 用于保护金属锂的导体陶瓷膜在水溶液中的稳定性有待提高. Yamamoto 研究组^[55]的研究表明, 锂离子导体陶瓷膜(LATSP)在水溶液体系中不是长期稳定的, LATSP 中所含有的硅和铝会逐步溶解到水溶液中, 破坏陶瓷膜的完整性.

随着 pH 的改变, 这一现象将更加严重. 因此, 提升锂离子导体陶瓷膜的稳定性仍是个艰巨的课题. 此外, “无水电解液-固体电解质-有水电解液”的组合形式大大增加了体系的界面电阻. 此外, 阴阳离子在固体电解质两侧的聚集也会在电池体系内部形成局域电场, 这些都是电化学研究领域的新兴课题. 另一方面, 目前锂离子导体陶瓷膜(LATSP)的离子电导率仍远远低于现有的水系或者无水体系电解液, 这一问题大大限制了体系的功率密度. 最严重的问题在于锂离子导体陶瓷膜的机械强度, 一旦陶瓷膜破裂, 将面临着金属锂和水溶液直接接触的危险.

6 结论

近年来, 有限的石油储备和全球变暖的威胁给全球能源框架带来了更大的压力. 构建低碳社会成为一个世界性的话题. 毫无疑问, 未来的能源经济必须立足于一个绿色、廉价、可持续的能源供应. 大型的可充电电池也因此成为用来存储可持续能源的储能设备, 它与用在移动电子设备上的小型电池的要求不同, 必须具备高安全、低成本和长寿命的特点. 与有机电解液体系相比, 水系锂离子电池的能量密度虽然比较小, 但它高安全性和低成本的优点使其仍是最有希望的电池之一. 综合考虑商业化的水系电池的工作原理, 例如镍氢(Ni-MH)、镍镉(Ni-Cd)和铅酸电池(Pb-Acid), 可以发现没有哪个电池具有好的循环稳定性. 这并不奇怪, 因为在循环过程中, Ni-MH 易被粉化, 而 Pb-Acid 和 Ni-Cd 依赖于 Pb 和 Cd 溶解析出过程, 这也就意味着电极材料不能完全可逆. 水系锂离子电池采用了类似于有机系锂离子电池的“摇椅式”原理, 即锂离子可逆的嵌入到可接受锂离子的负极及从含锂的正极中脱出而不引起电极材料结构的变化. 通过选择合适的电极材料、电解液, 控制 pH 及优化电池组装工艺, 水系锂离子电池有望成为具有最长寿命的水系二次电池. 还应当指出的是, 水系锂离子电池到实现商业化应用仍有很长的路要走. 必须强调, 金属锂在水溶液中应用是一个新的研究领域, 具有很高的学术研究价值, 但是仍处于初级阶段, 其实际应用的可能性尚需详细的学术研究来合理判断.

参考文献

- 1 Armand M, Tarascon J M. Building better batteries. *Nature*, 2008, 451: 652–657
- 2 Li W, Dahn J R, Wainwright D. Rechargeable lithium batteries with aqueous-electrolytes. *Science*, 1994, 264: 1115–1118
- 3 Wang G X, Zhong S, Bradhurst D H, et al. Secondary aqueous lithium-ion batteries with spinel anodes and cathodes. *J Power Sources*, 1998, 74: 198–201
- 4 Li N C, Patrissi C J, Che G L, et al. Rate capabilities of nanostructured LiMn_2O_4 electrodes in aqueous electrolyte. *J Electrochem Soc*, 2000, 147: 2044–2049
- 5 Eftekhari A. Electrochemical behavior of thin-film LiMn_2O_4 electrode in aqueous media. *Electrochim Acta*, 2001, 47: 495–499
- 6 Nakayama N, Nozawa T, Iriyama Y, et al. Interfacial lithium-ion transfer at the LiMn_2O_4 thin film electrode/aqueous solution interface. *J Power Sources*, 2007, 174: 695–700
- 7 Wang P, Yang H, Yang H Q. Electrochemical behavior of Li-Mn spinel electrode material in aqueous solution. *J Power Sources*, 1996, 63: 275–278
- 8 Tian L, Yuan A B. Electrochemical performance of nanostructured spinel LiMn_2O_4 in different aqueous electrolytes. *J Power Sources*, 2009, 192: 693–697
- 9 Stojkovic I B, Cvjeticanin N D, Mentus S V. The improvement of the Li-ion insertion behaviour of $\text{Li}_{1.05}\text{Cr}_{0.10}\text{Mn}_{1.85}\text{O}_4$ in an aqueous medium upon addition of vinylene carbonate. *Electrochem Commun*, 2010, 12: 371–373
- 10 Wang Y G, Luo J Y, Wang C X, et al. Hybrid aqueous energy storage cells using activated carbon and lithium-ion intercalated compounds II. Comparison of LiMn_2O_4 , $\text{LiCo}_{1/3}\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$, and LiCoO_2 positive electrodes. *J Electrochem Soc*, 2006, 153: A1425–A1431
- 11 Wang Y G, Luo J Y, Wu W, et al. Hybrid aqueous energy storage cells using activated carbon and lithium-ion intercalated compounds III. Capacity fading mechanism of $\text{LiCo}_{1/3}\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ at different pH electrolyte solutions. *J Electrochem Soc*, 2007, 154: A228–A234
- 12 Rao M M, Jayalakshmi M, Schaf O, et al. Electrochemical behaviour of solid lithium nickelate (LiNiO_2) in an aqueous electrolyte system. *J Solid State Electrochem*, 1999, 4: 17–23
- 13 Ruffo R, Wessells C, Huggins R A, et al. Electrochemical behavior of LiCoO_2 as aqueous lithium-ion battery electrodes. *Electrochem Commun*, 2009, 11: 247–249
- 14 Gu X, Liu J L, Yang J H, et al. First-principles study of H^+ intercalation in layer-structured LiCoO_2 . *J Phy Chem C*, 2011, 115: 12672–12676
- 15 Benedek R, Thackeray M M, Walle A. Free energy for protonation reaction in lithium-ion battery cathode materials. *Chem Mater*, 2008, 20: 5485–5490
- 16 Manicham M, Singh P, Thurgate S, et al. Redox behavior and surface characterization of LiFePO_4 in lithium hydroxide electrolyte. *J Power Sources*, 2006, 158: 646–649
- 17 Mi C H, Zhang X G, Li H L. Electrochemical behaviors of solid LiFePO_4 and $\text{Li}_{0.99}\text{Nb}_{0.01}\text{FePO}_4$ in Li_2SO_4 aqueous electrolyte. *J Electroanal Chem*, 2007, 602: 245–254
- 18 Liu X H, Satio T, Doi T, et al. Electrochemical properties of rechargeable aqueous lithium ion batteries with an olivine-type cathode and a Nasicon-type anode. *J Power Sources*, 2009, 189: 706–710
- 19 Sauvage F, Laffont L, Tarascon J M, et al. Factors affecting the electrochemical reactivity vs. lithium of carbon-free LiFePO_4 thin films. *J Power Sources*, 2008, 175: 495–501
- 20 He P, Liu J L, Cui W J, et al. Investigation on capacity fading of LiFePO_4 in aqueous electrolyte. *Electrochim Acta*, 2011, 56: 2351–2357
- 21 Liu Y, Mi C H, Yuan C, et al. Improvement of electrochemical and thermal stability of LiFePO_4 cathode modified by CeO_2 . *J Electroanal Chem*, 2009, 628: 73–80
- 22 Li W, Dahn J R. Lithium-ion cells with aqueous-electrolytes. *J Electrochem Soc*, 1995, 142: 1742–1746
- 23 Zhang M J, Dahn J R. Electrochemical lithium intercalation in $\text{VO}_2(\text{B})$ in aqueous electrolytes. *J Electrochem Soc*, 1996, 143: 2730–2735
- 24 Wang F, Liu Y, Liu C Y. Hydrothermal synthesis of carbon/vanadium dioxide core-shell microspheres with good cycling performance in both organic and aqueous electrolytes. *Electrochim Acta*, 2010, 55: 2662–2666
- 25 Kohler J, Makihara H, Uegatio H, et al. LiV_3O_8 : Characterization as anode material for an aqueous rechargeable Li-ion battery system. *Electrochim Acta*, 2000, 46: 59–65
- 26 Caballero A, Morales J, Vargas O A. Electrochemical instability of LiV_3O_8 as an electrode material for aqueous rechargeable lithium batteries. *J Powre Sources*, 2010, 195: 4318–4321
- 27 Li H Q, Zhai T Y, He P, et al. Single-crystal $\text{H}_2\text{V}_3\text{O}_8$ nanowires: a competitive anode with large capacity for aqueous lithium-ion batteries. *J Mater Chem*, 2011, 21: 1780–1787

- 28 Wang H, Huang K L, Zeng Y Q, et al. 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. *Electrochim Acta*, 2007, 52: 3280–3285
- 29 Luo J Y, Cui W J, He P, et al. Raising the cycling stability of aqueous lithium-ion batteries by eliminating oxygen in the electrolyte. *Nature Chem*, 2010, 2: 760–765
- 30 Xu Y, Zheng L, Xie Y. From synthetic montroseite VOOH to topochemical paramontroseite VO_2 and their applications in aqueous lithium ion batteries. *Dalton Trans*, 2010, 39: 10729–10738
- 31 Zhao M S, Zheng Q Y, Wang F, et al. Electrochemical performance of high specific capacity of lithium-ion cell $\text{LiV}_3\text{O}_8/\text{LiMn}_2\text{O}_4$ with LiNO_3 aqueous solution electrolyte. *Electrochim Acta*, 2011, 56: 3781–3784
- 32 Cheng C, Li Z H, Zhan X Y, et al. A macaroni-like $\text{Li}_{1.2}\text{V}_3\text{O}_8$ nanomaterial with high capacity for aqueous rechargeable lithium batteries. *Electrochim Acta*, 2010, 55: 4627–4631
- 33 Wang H B, Zeng Y Q, Huang K L, et al. 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. *Electrochim Acta*, 2007, 52: 5102–5107
- 34 Wang H B, Huang K L, Zeng Y Q, et al. Stabilizing cyclability of an aqueous lithium-ion battery $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2/\text{Li}_x\text{V}_2\text{O}_5$ by polyaniline coating on the anode. *Electrochem Solid-State Lett*, 2007, 10: A199–A203
- 35 Wang G J, Fu L J, Zhao N H, et al. An aqueous rechargeable lithium battery with good cycling performance. *Angew Chem Int Ed*, 2007, 46: 295–297
- 36 Wang G J, Zhao N H, Yang L C, et al. Characteristics of an aqueous rechargeable lithium battery (ARLB). *Electrochim Acta*, 2007, 52: 4911–4915
- 37 Luo J Y, Xia Y Y. Aqueous lithium-ion battery $\text{LiTi}_2(\text{PO}_4)_3/\text{LiMn}_2\text{O}_4$ with high power and energy densities as well as superior cycling stability. *Adv Funct Mater*, 2007, 17: 3877–3884
- 38 Wessells C, Mantia F L, Deshazer H, et al. Synthesis and electrochemical performance of a lithium titanium phosphate anode for aqueous lithium-ion batteries. *J Electrochem Soc*, 2011, 158: A352–A355
- 39 Wang Y G, Xia Y Y. A new concept hybrid electrochemical supercapacitor: Carbon/ LiMn_2O_4 aqueous system. *Electrochem Commun*, 2005, 7: 1138–1142
- 40 Li W, McKinnon W R, Dahn J R. Lithium intercalation from aqueous-solutions. *J Electrochem Soc*, 1994, 141: 2310–2316
- 41 Dahn J R, Von Saken U, Juskow M W, et al. Rechargeable LiNiO_2 carbon cells. *J Electrochem Soc*, 1991, 138: 2207–2211
- 42 McKinnon W R, Haering R R. *Modern Aspects of Electrochemistry*. New York: Plenum Press, 1983
- 43 Choi J, Alvarez E, Arunkumar T, et al. Proton insertion into oxide cathode during chemical delithiation. *Electrochem Solid State Lett*, 2006, 9: A241–A244
- 44 Choi J, Manthiram A. Chemical and structural instabilities of lithium ion battery cathodes. *J Power Sources*, 2006, 159: 249–253
- 45 Yu D Y W, Donoue K, Kadohata T, et al. Impurities in LiFePO_4 and their influence on material characteristics. *J Electrochem Soc*, 2008, 155: A526–A530
- 46 Visco S J, Katz B D, Nimon Y S, et al. Protected active metal electrode and battery cell structures with non-aqueous interlayer architecture. US Patent: 7282295 B2
- 47 Wang Y G, Li H Q, He P, et al. Controllable hydrogen generation from water. *Chem Sus Chem*, 2010, 3: 571–574
- 48 Ogasawara T, Debart A, Holzapfel M, et al. Rechargeable Li_2O_2 electrode for lithium batteries. *J Am Chem Soc*, 2006, 128: 1390–1393
- 49 Freunberger S A, Chen Y H, Peng Z Q, et al. Reactions in the rechargeable lithium- O_2 battery with alkyl carbonate electrolytes. *J Am Chem Soc*, 2011, 133: 8040–8047
- 50 Wang Y G, Zhou H S. A lithium-air battery with a potential to continuously reduce O_2 from air for delivering energy. *J Power Sources*, 2010, 195: 358–361
- 51 Zhang T, Imanishi N, Shimonishi Y, et al. A novel high energy density rechargeable lithium/air battery. *Chem Commun*, 2010, 46: 1661–1663
- 52 Wang Y G, Zhou H S. A new type rechargeable lithium battery based on a Cu-cathode. *Electrochem Commun*, 2009, 11: 1834–1837
- 53 Li H Q, Wang Y G, Na H T, et al. Rechargeable Ni-Li battery integrated aqueous/nonaqueous system. *J Am Chem Soc*, 2009, 131: 15098–15099
- 54 Wang X J, Hou Y Y, Zhu Y S, et al. An aqueous rechargeable lithium battery using coated Li metal as anode. *Scient Rep*, 2013, doi: 10.1038/srep01401
- 55 Zhang T, Imanishi N, Hirano A, et al. Stability of Li/polymer electrolyte-ionic liquid composite/lithium conducting glass ceramics in an aqueous electrolyte. *Electrochem Solid-State Lett*, 2011, 14: A45–A48

An overview of aqueous lithium-ion batteries

YI Jin, WANG YongGang & XIA YongYao

Department of Chemistry; Shanghai Key Laboratory of Molecular Catalysis and Innovative Materials, Fudan University, Shanghai 200433, China

Although the lithium-ion battery using aqueous solution as electrolyte has low energy density, it may solve both the safety and large cost problems for lithium-ion batteries that use highly toxic and flammable organic solvents, and the poor cycling life associated with commercialized aqueous rechargeable batteries including lead-acid and nickel-metal hydride batteries, showing promising application in stationary power sources for smart grid. The present work reviews the latest advances in the exploration and development of battery systems and related materials. Also the main challenges in this field are briefly discussed and some constructive views and possible solutions are provided. On the other hand, present work also reviews the recent progress of the application of Li-metal anode, and analyzes its advantage, disadvantage and challenge.

aqueous lithium-ion battery, cathode, anode, intercalation compound, Li-metal anode

doi: 10.1360/972013-861