

二次电池储能的电化学基础与发展前沿

李鸿义 教授

重庆大学 国家镁合金材料工程技术研究中心

2022-11-03





目录 CONTENTS

1. 二次电池的基本原理与分类

2. 二次电池的关键指标与测量方法

3. 典型二次电池——锂二次电池

4. 锂二次电池的发展前沿

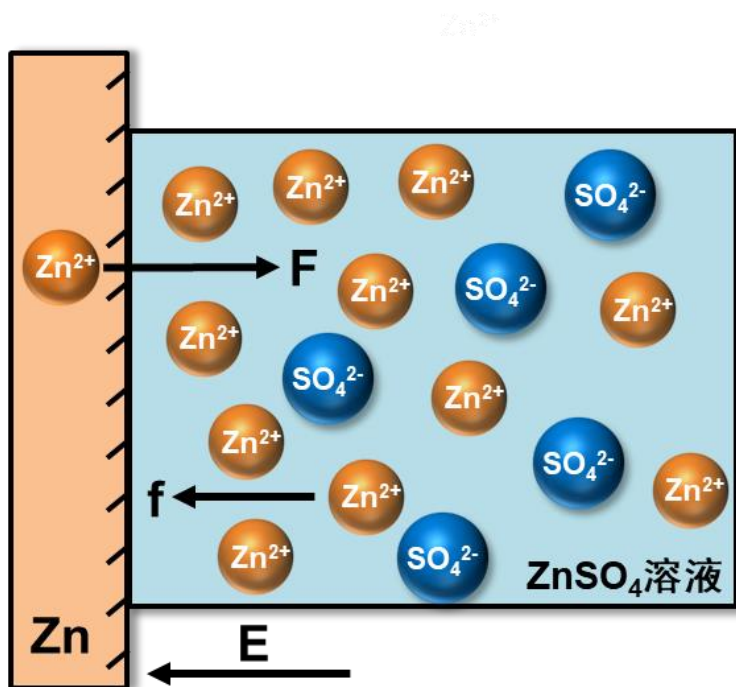
5. 锌离子电池的原理与发展现状

6. 钠离子电池的原理与发展现状

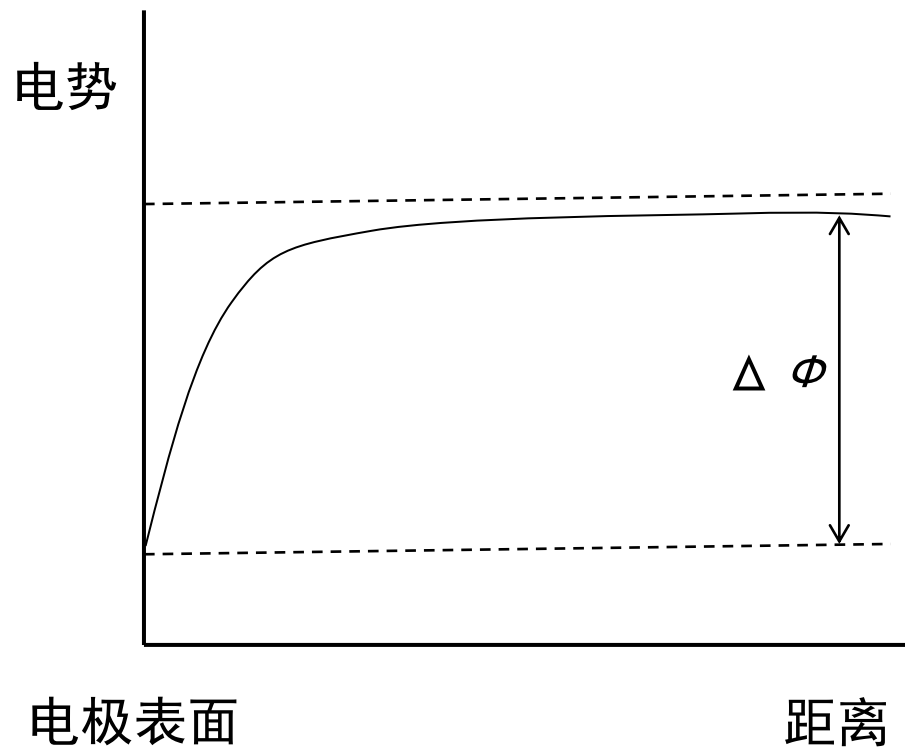
7. 镁二次电池的原理与发展现状

8. 结论与展望

1.1 电极与电极电势

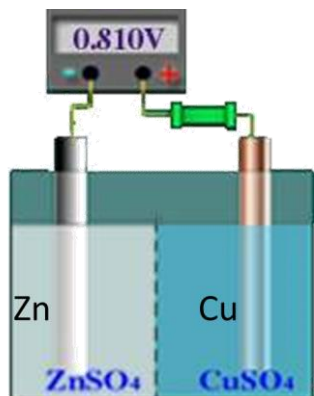


Zn电极插入ZnSO₄溶液



金属表面与溶液本体之间的
电势差即为**电极-溶液界面电势**

1.2 原电池与电解池

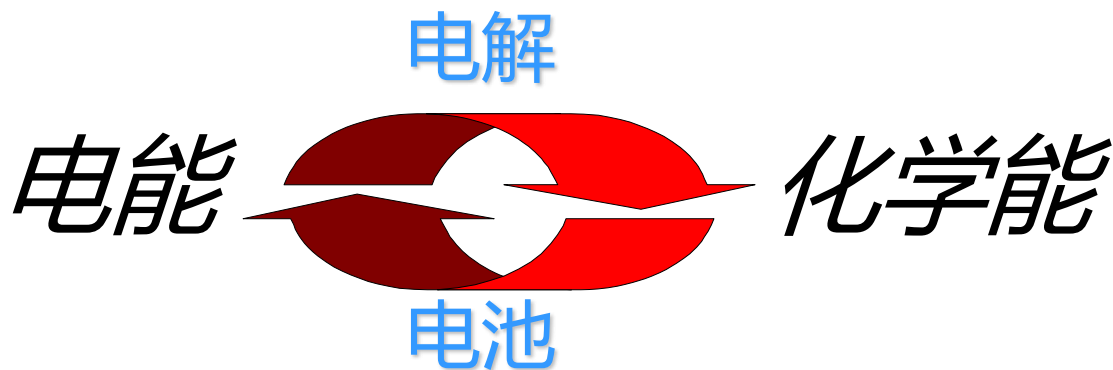


丹尼尔电池

原电池

- 定义：把化学能转变为电能的装置
- 形成条件：正极电极电势 > 负极电极电势，电池电动势 > 0
- 正极：向外给出正电荷，自身发生还原反应 (cathode)
- 负极：向外给出负电荷，自身发生氧化反应 (anode)

将电能转变为化学能的装置称为电解池



阳极 (anode) : 氧化反应

阴极 (cathode) : 还原反应

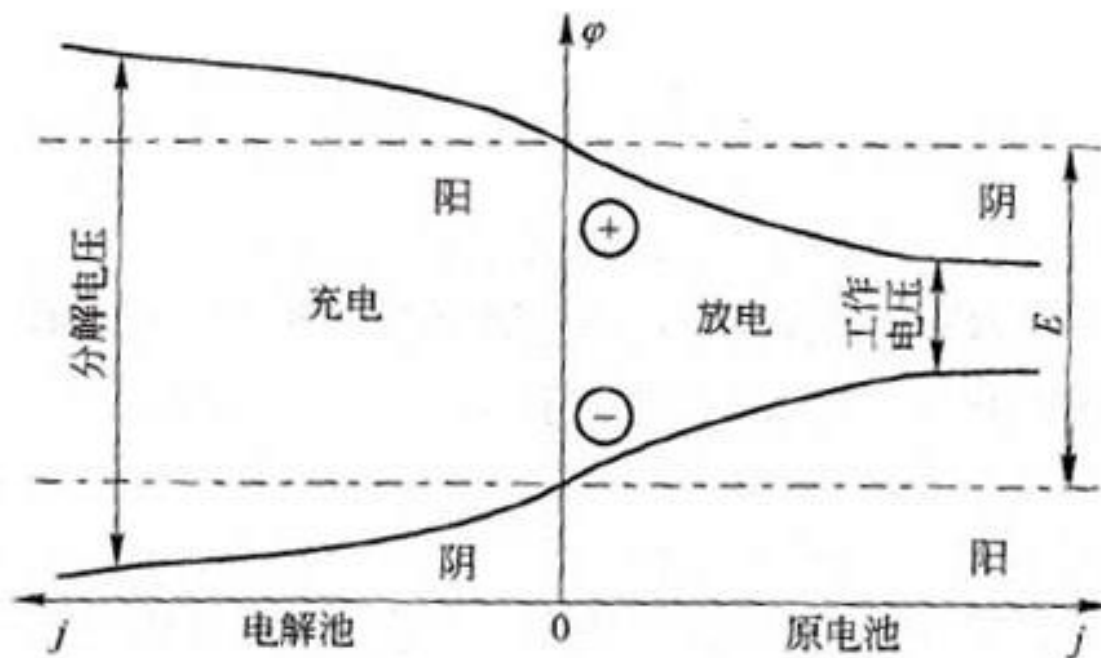
原电池与电解池的互变是二次电池的电化学原型

1.2 原电池与电解池

超电势 度量电极电势偏离平衡电极电势的程度

定义电极超电势 $\eta = |\varphi - \varphi_e|$

极化曲线



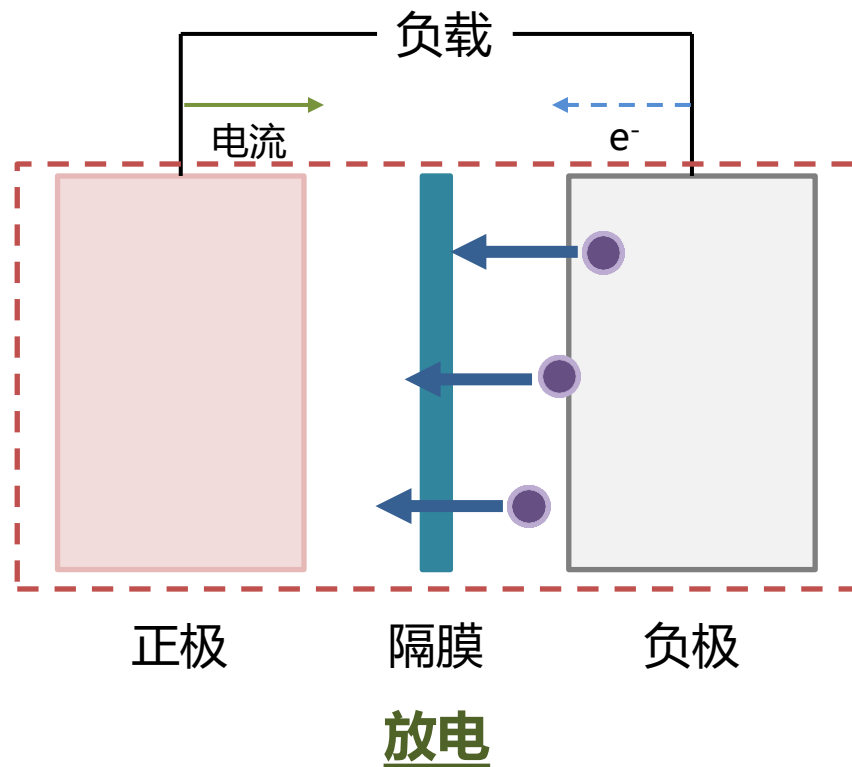
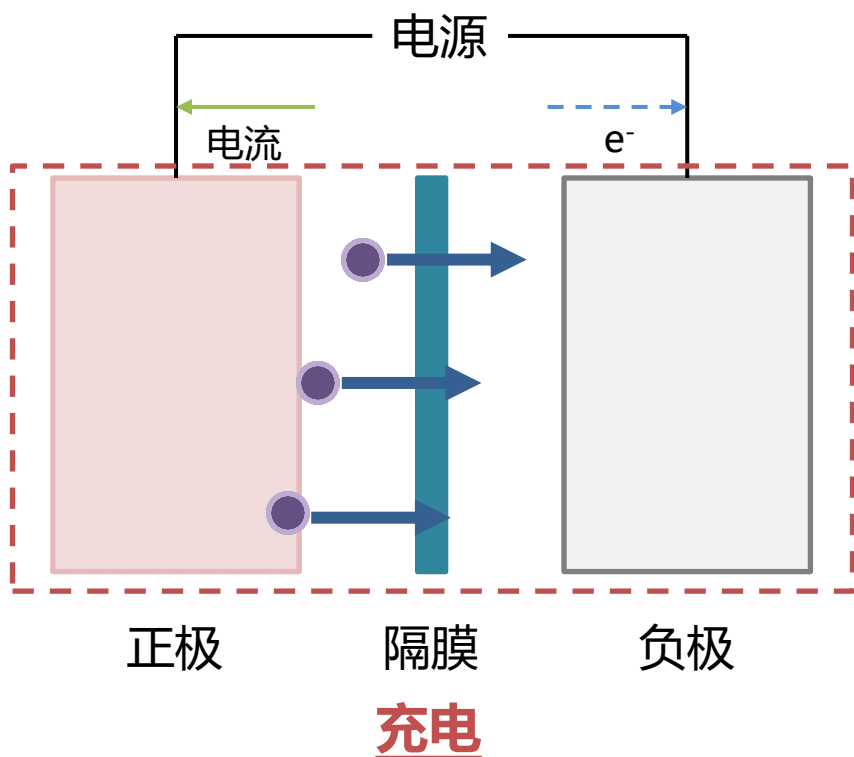
1.3 二次电池的工作原理

➤ 组成： 正极、隔膜、负极、电解液、外壳共同构成

➤ 工作原理

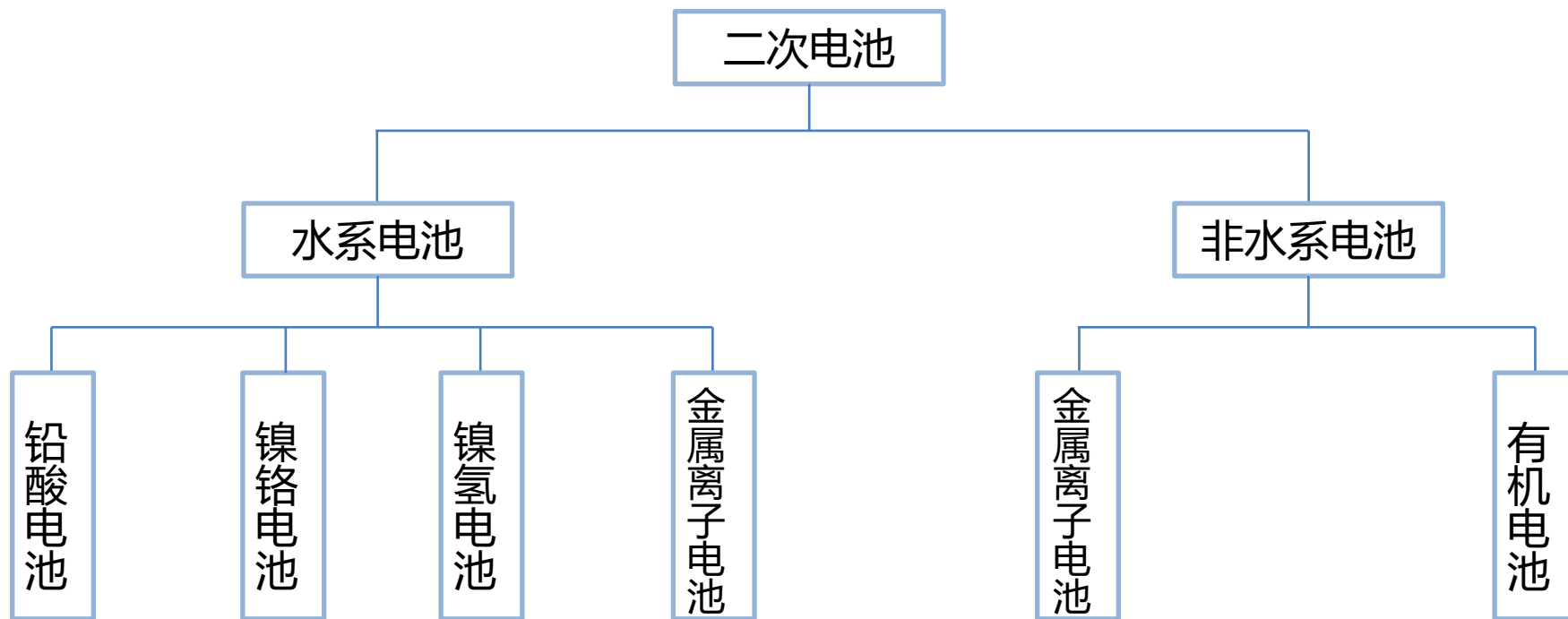
- 充电：负极得电子，还原反应，
电流由负极流向正极

- 放电：负极失电子，发生氧化反应，
电流由正极流向负极

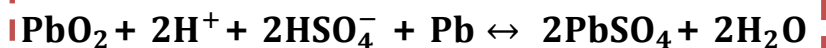


1.4 二次电池的分类

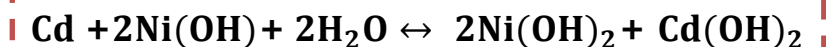
➤ 二次电池（蓄电池/可充电电池）



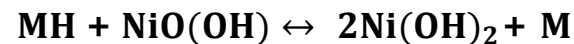
铅酸电池：



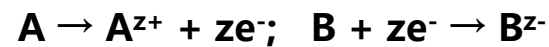
镍铬电池：



镍氢电池：



金属离子电池：



1.4.1 铅酸电池

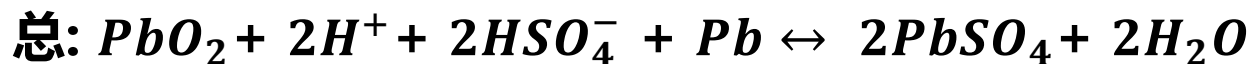
电池组成

负极	电解液	正极
Pb	H ₂ SO ₄	PbO ₂

用途

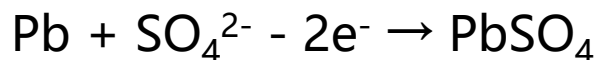
汽车、小型电动机车的启动电源；
飞机、坦克拖拉机等设备照明电源

电极反应

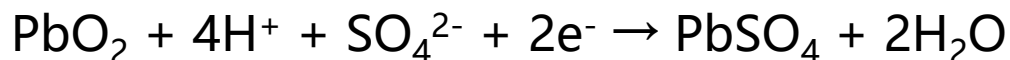


放电

铅板负极:

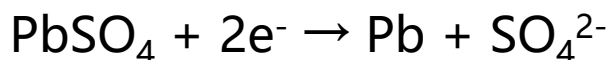


二氧化铅正极:

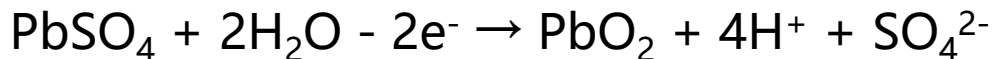


充电

铅板负极:



二氧化铅正极:



1.4.2 镍镉电池

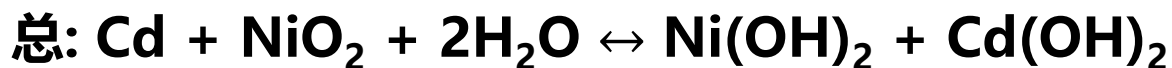
电池组成

负极	电解液	正极
Cd	NaOH	NiO ₂

用途

电动工具、剃须器等便携式电器；
无绳电话、电动玩具等。

电极反应

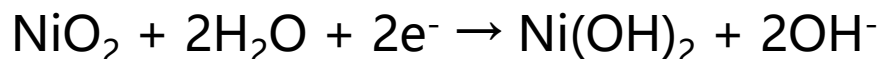


放电

金属镉负极:

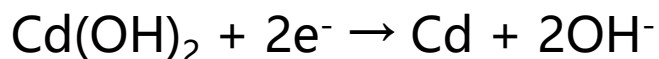


二氧化镍正极:

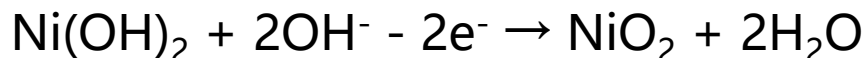


充电

金属镉负极:



二氧化镍正极:



1.4.3 镍氢电池

镍氢电池发展



20世纪60年代末

发现储氢合金



1974年

储氢合金开始作为二次电池负极



1987年

试生产镍氢合金

1990年

镍氢电池商业化



~至今

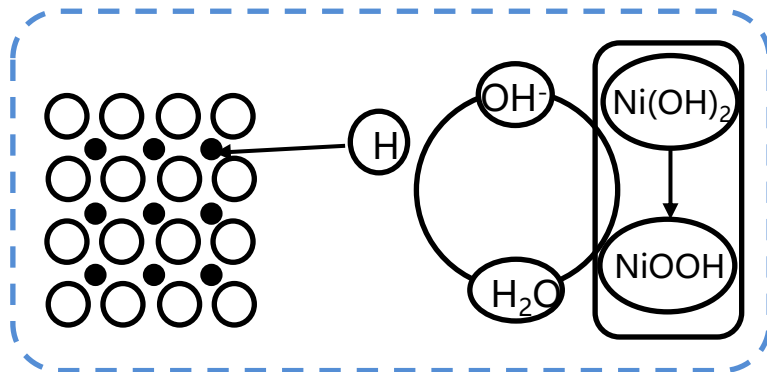
镍氢电池回收研究



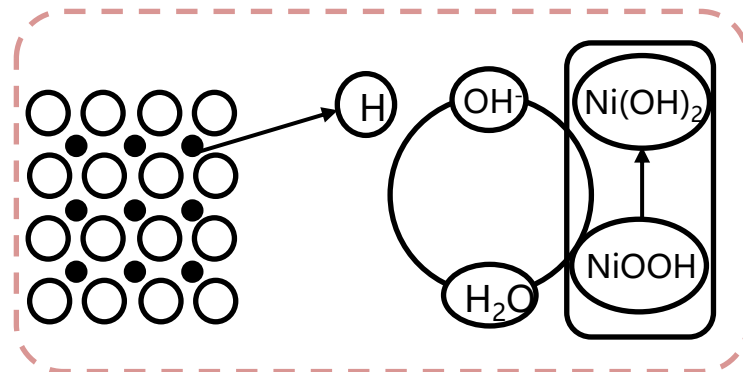
工作原理

正极材料：球型 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ ；负极材料-储氢合金(MH)

充电

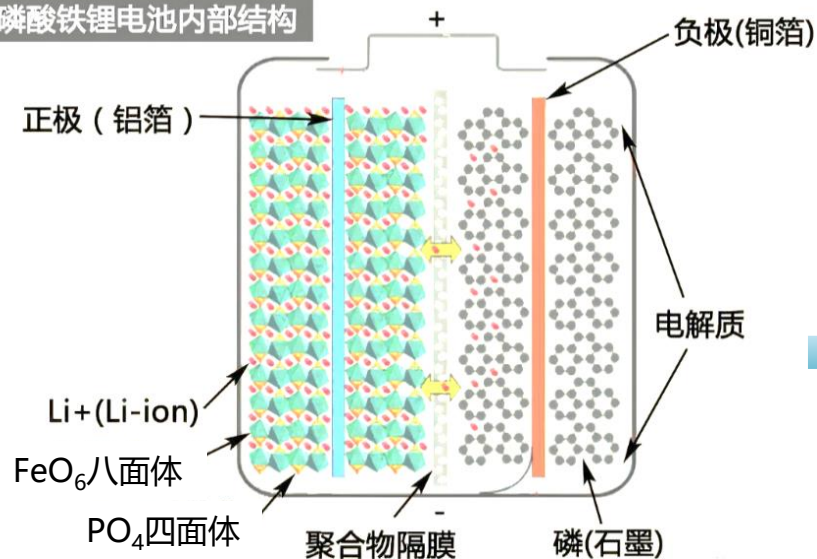


放电

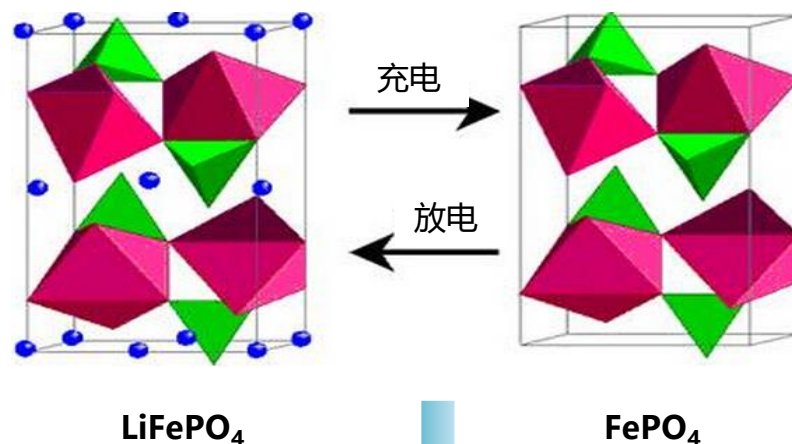


1.4.4 锂离子电池

磷酸铁锂电池内部结构



以 LiFePO_4 正极为例:

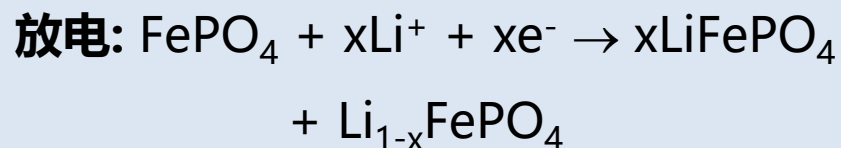
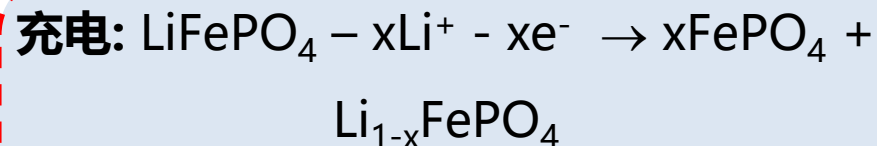


Li^+ 运动方向:

充电: 正极 $\rightarrow$ 电解液 $\rightarrow$ 负极;

放电: 负极 $\rightarrow$ 电解液 $\rightarrow$ 正极;

‘摇椅式电池’



1.5 二次电池性能对比

常见二次电池性能比较

电池体系	组成			环保性能	电池电压 (V)	能量密度		充电循环	自放电率
	负极	电解液	正极			Wh/kg	Wh/L		
锂离子电池	碳	LiPF ₆	LiMn ₂ O ₄ 或 LiCoO ₂	绿色环保	3.6	130-150	350-400	≥500	8%
铅酸电池	Pb	H ₂ SO ₄	PbO ₂	铅污染严重	2.0	30-50	50-80	300-500	20%
镍镉电池	Cd	KOH	NiOOH	镉污染严重	1.2	50-60	130-150	400-600	25%
镍氢电池	储氢材料	KOH	NiOOH	环保	1.2	60-70	190-200	≥500	10%



02

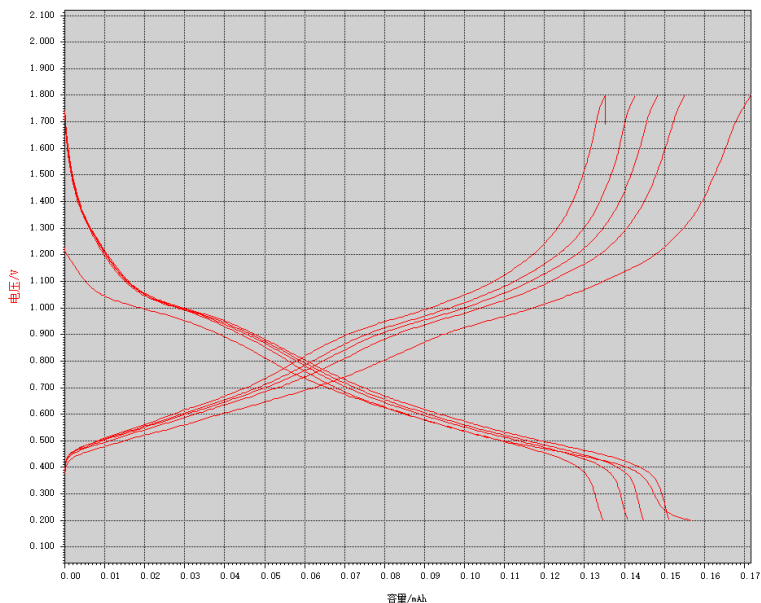
二次電池的關鍵指標及測量方法

2.1 二次电池的主要性能参数

电池容量

电池的容量由电池内活性物质数量决定，单位用毫安时(mAh)或安时(Ah)表示：

$$1 \text{ Ah} = 1000 \text{ mAh} = 3600 \text{ C}$$



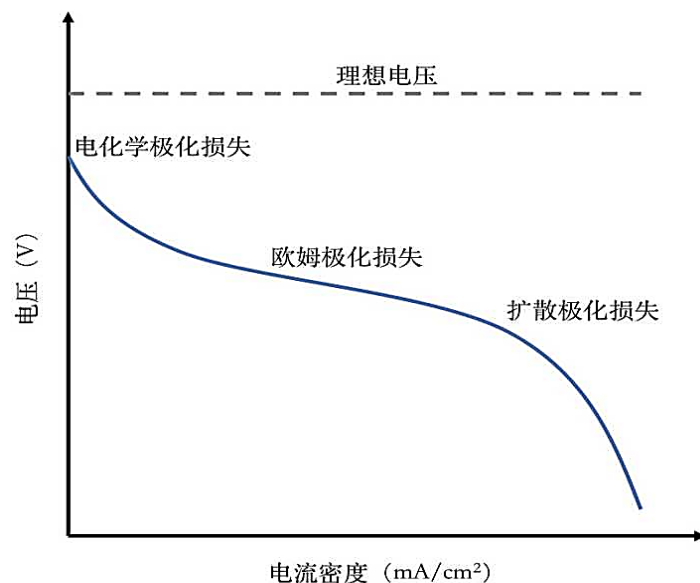
开路电压与工作电压

开路电压：电池在非工作状态（无电流）下正负极间电势差；

工作电压（端电压）：电池在工作（有电流）状态下正负极间电势差；

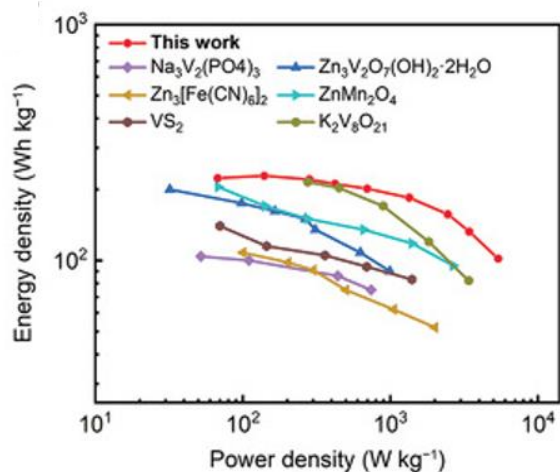
电池内阻

锂电池在工作时，电流流过电池内部所受到的阻力，分为**欧姆内阻**和**极化内阻**。

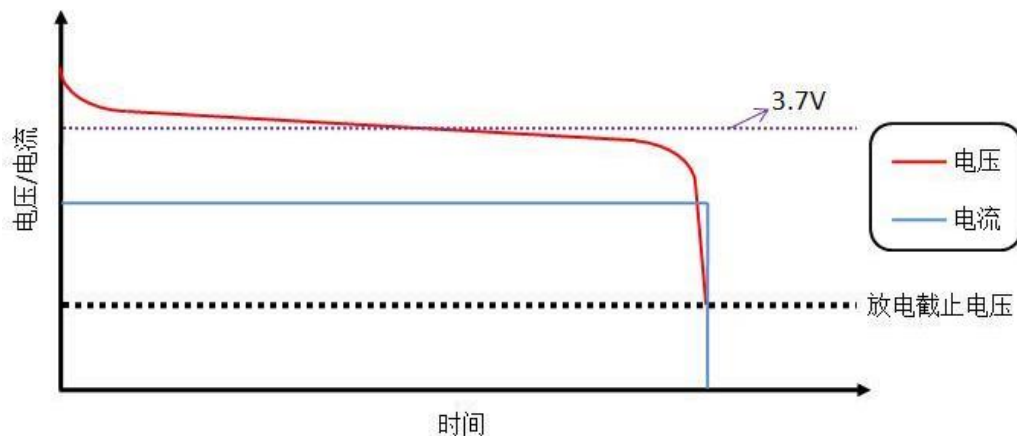


2.1 二次电池的主要性能参数

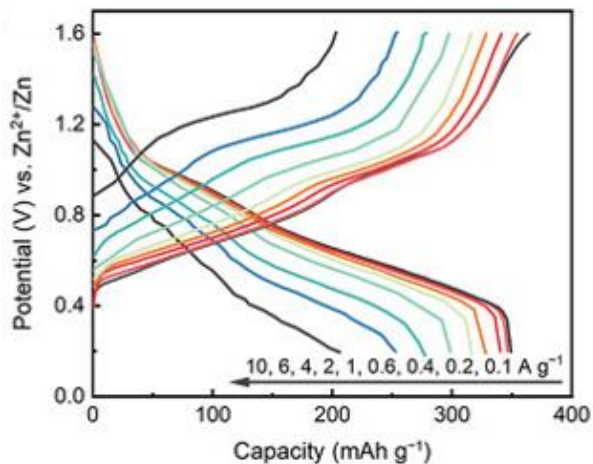
能量密度&功率密度



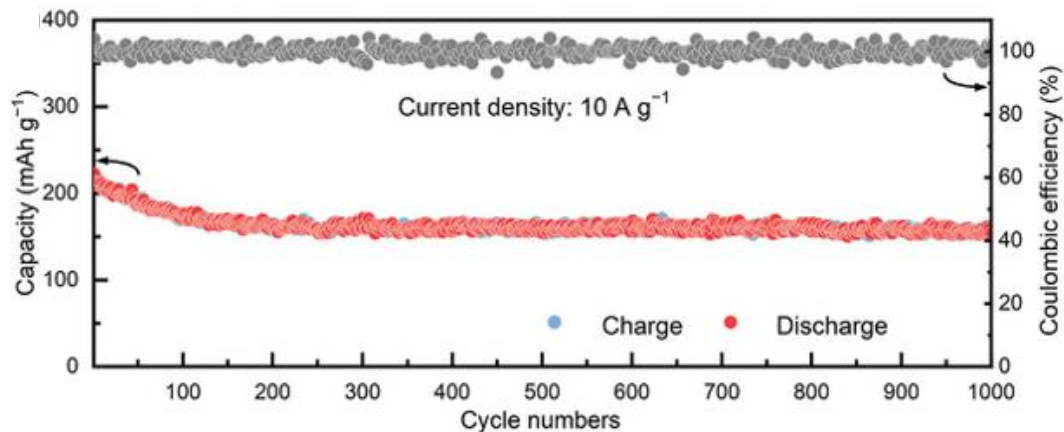
截至电压



倍率性能



循环寿命

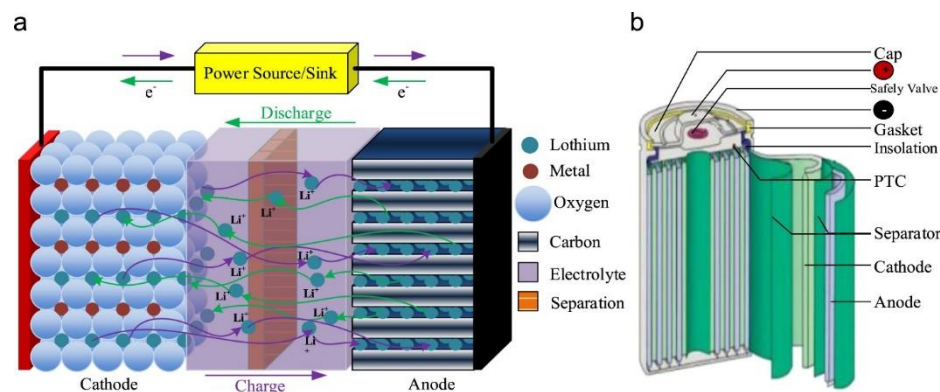


2.1 二次电池的主要性能参数

电极过程动力学参数

序号	参数名称
1	离子在电解质中的迁移电阻 (R_{sol})
2	离子在电极电解质界面传输电阻 ($R_{i\text{corporateion}}$)
3	电荷转移电阻 (R_{ct})
4	离子在电解质中的扩散电阻 ($Z_{diffusion}$)
5	离子在表面膜中的输运电阻和电容 (R_{film}, C_{film})
6	离子在电极表面的吸附电阻和电容 (R_{ad}, C_{ad})
7	双电层电容 (C_{dl})
8	空间电荷电容 (C_{sc})

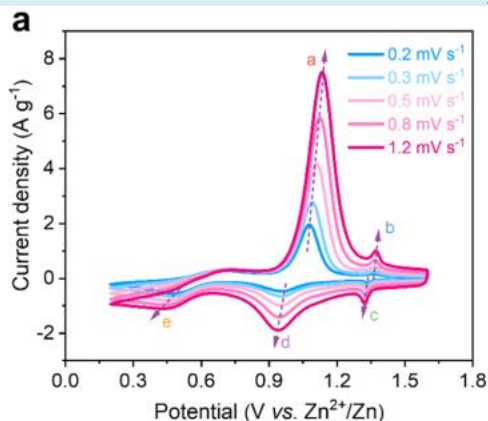
锂离子电池电极过程



- 1、**电化学反应过程**：电极/溶液界面得到或失去电子，即电荷转移过程；
- 2、**传质过程**：电极中离子/分子的迁移，扩散和对流过程；
- 3、**电子传导**：电解质中阴阳离子，气相反应物/产物吸脱附；新相成核长大；吸放热等过程。

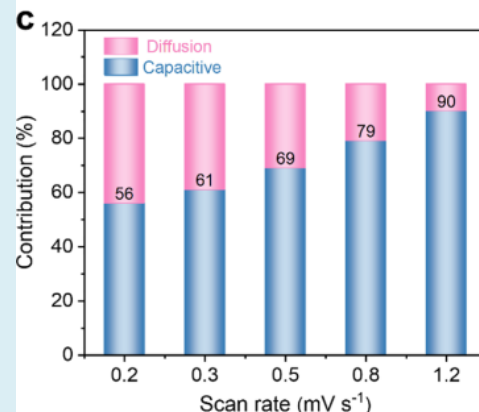
2.2 电化学性能的测量方法

循环伏安法 (CV)

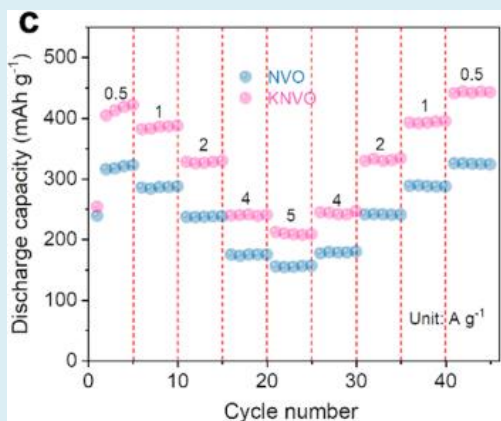


可逆性观察;
判断反应机理;
电极参数测量等

仪器: 电化学工作站

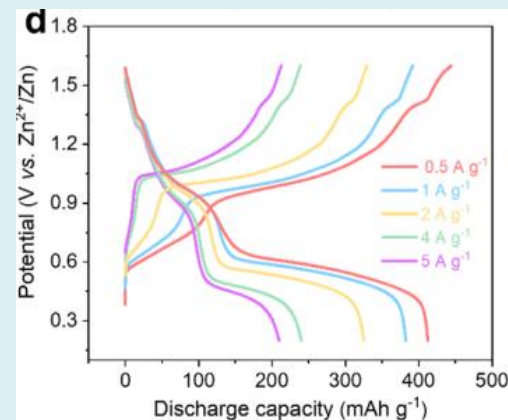


恒电流充放电



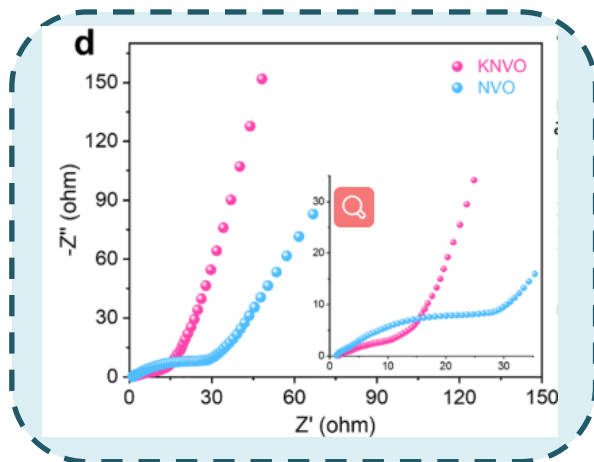
获得电极比容量,
能量密度等参数;
记录参数变化趋势;

仪器: 新威/蓝电/电化学工作站



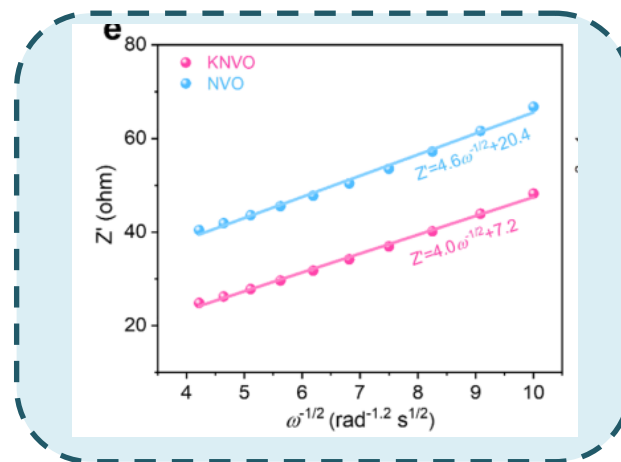
2.2 电化学性能的测量方法

交流阻抗谱 (EIS)

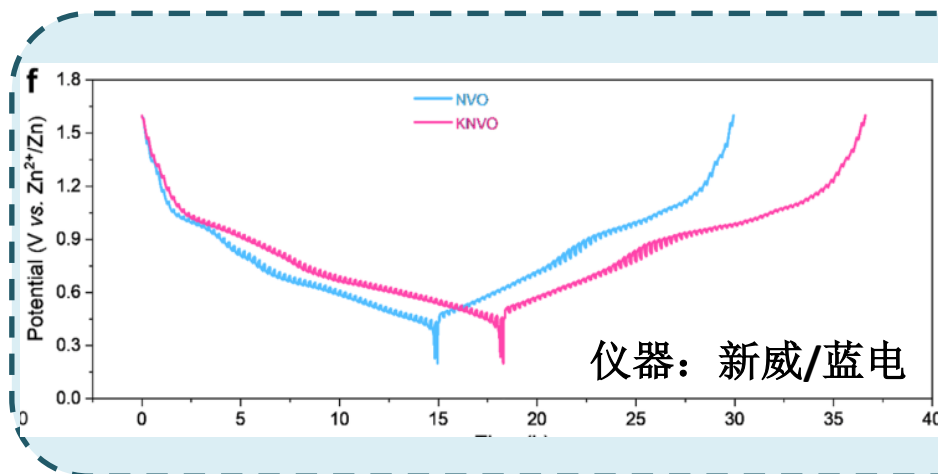


研究电极过程动力学及表面现象

仪器：电化学工作站

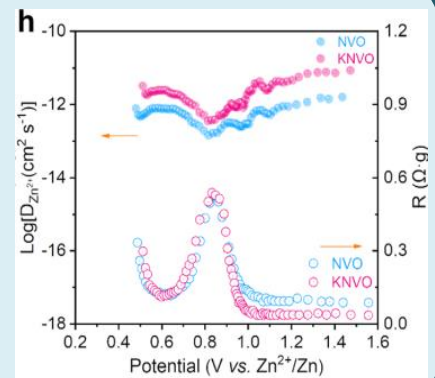


恒电流间歇滴定法 (GITT)



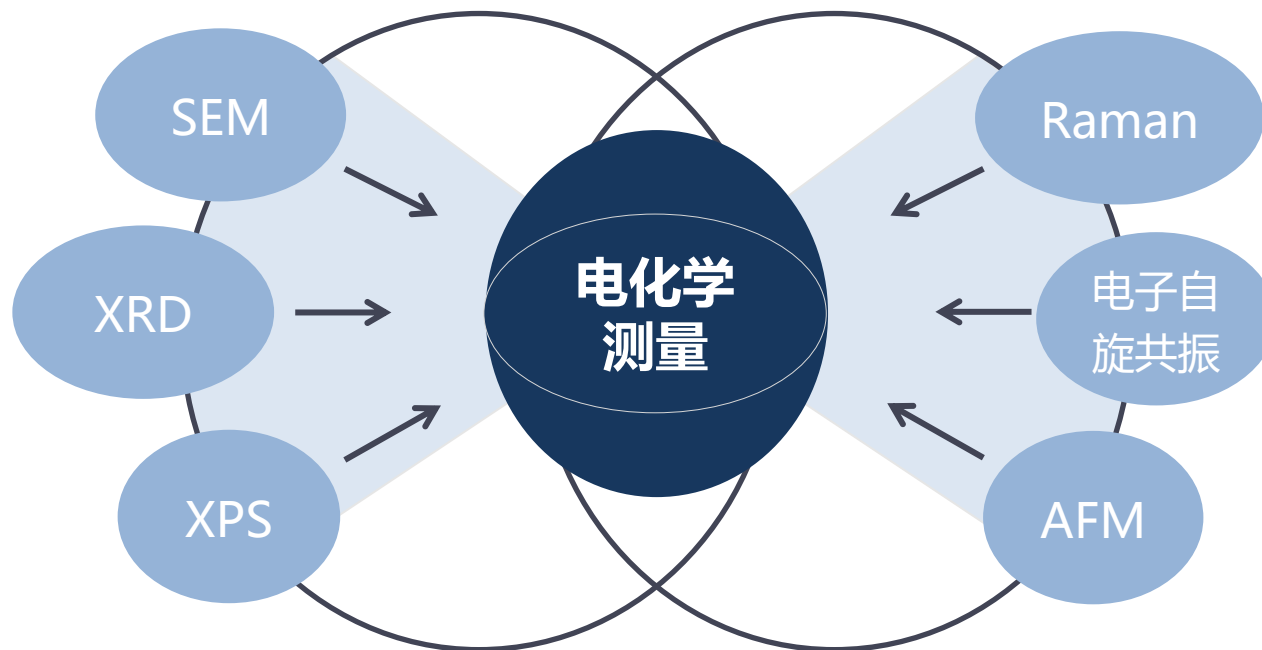
仪器：新威/蓝电

离子在电极中的扩散系数



2.3 电化学测量与其他技术的结合

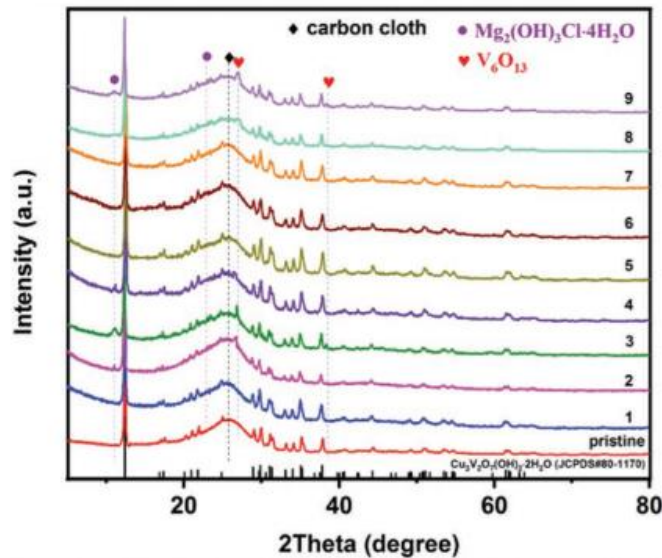
与其他技术的结合



以揭示电极材料在电化学反应过程中形貌、晶体结构、化学性质等变化

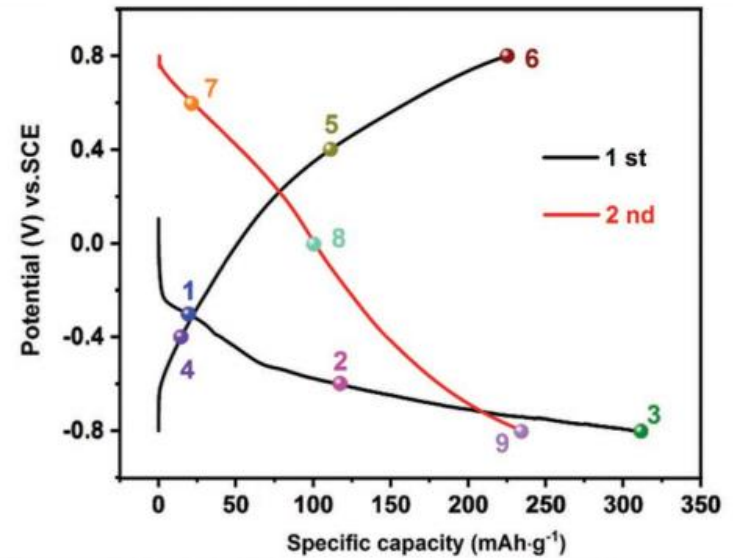
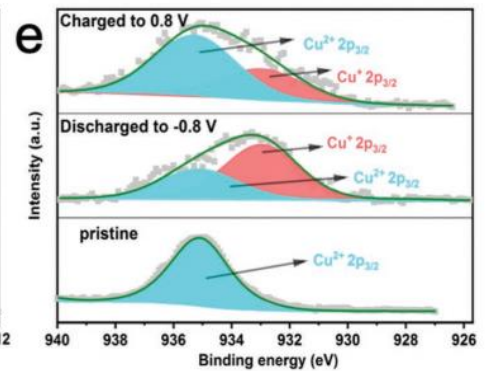
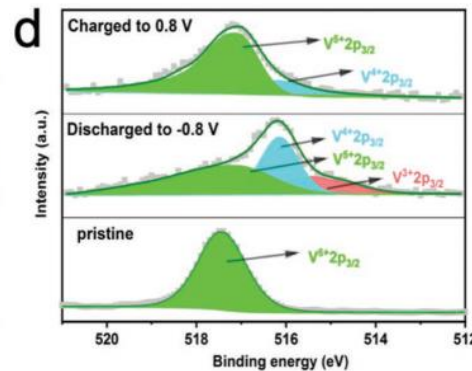
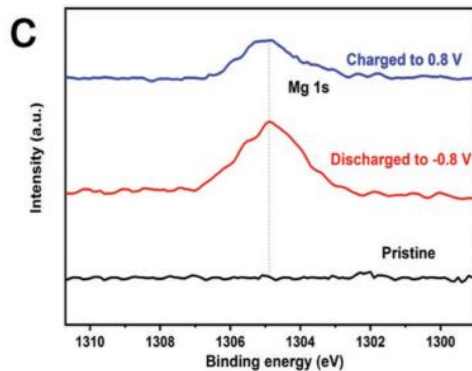
2.3.1 非原位表征实例

非原位XRD



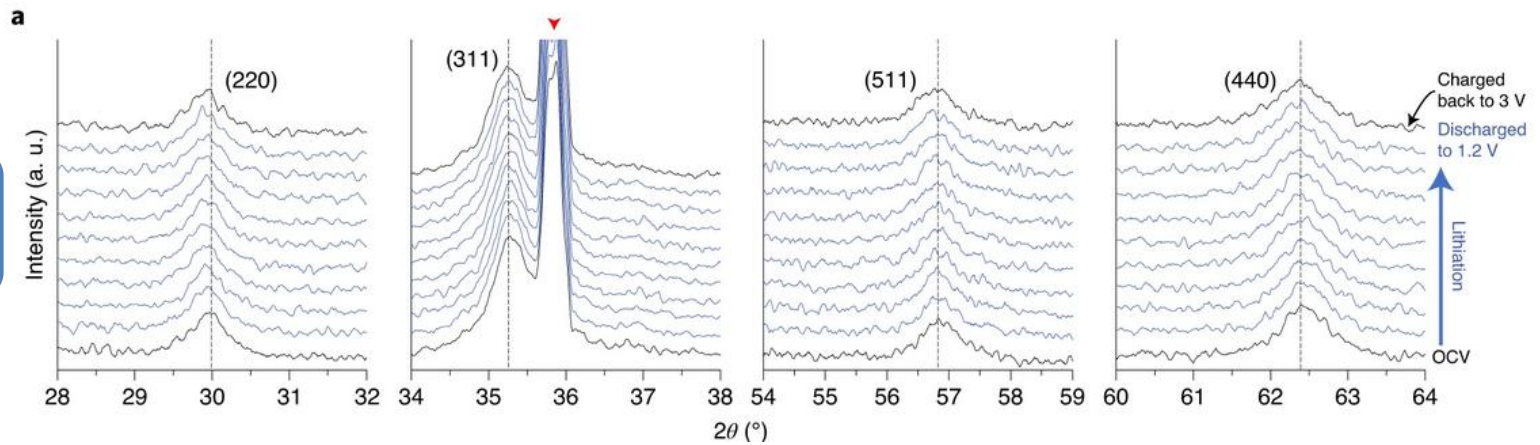
观测电极材料充放电过程中晶体结构变化

非原位XPS



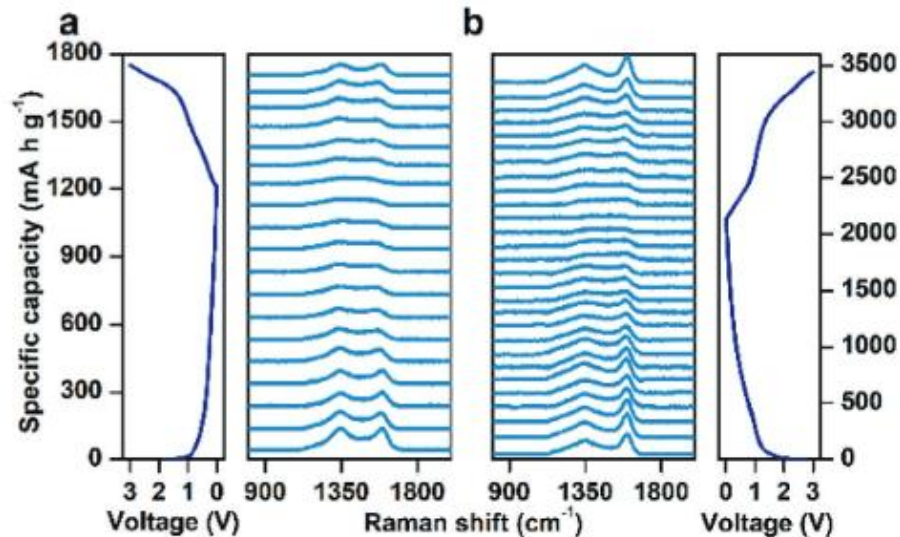
2.3.2 原位表征实例

原位XRD



观测电极材料充
放电过程中晶体
结构变化

原位
Raman





03

典型二次電池——鋰二次電池

3.1 锂二次电池

锂二次电池的产生

1970, 埃克森公司 M. S. Whittingham教授

首次组装

层状石墨

负极

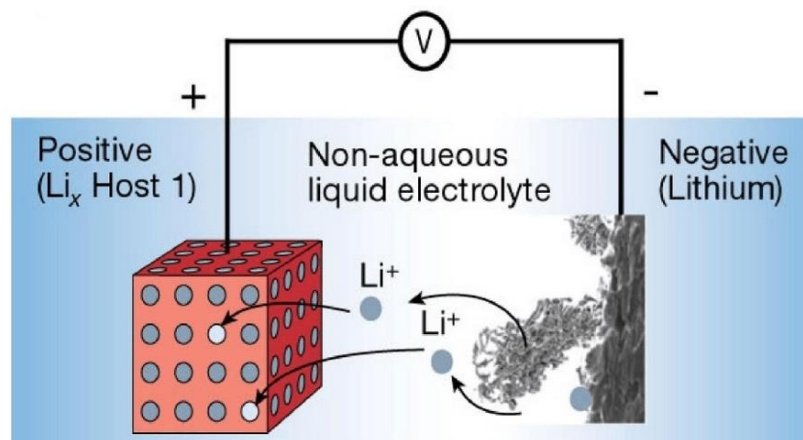
锂二次
电池

高达3.6 V

电压

比能量

120-150 Wh/ kg,
为普通镍铬电池的2-3倍

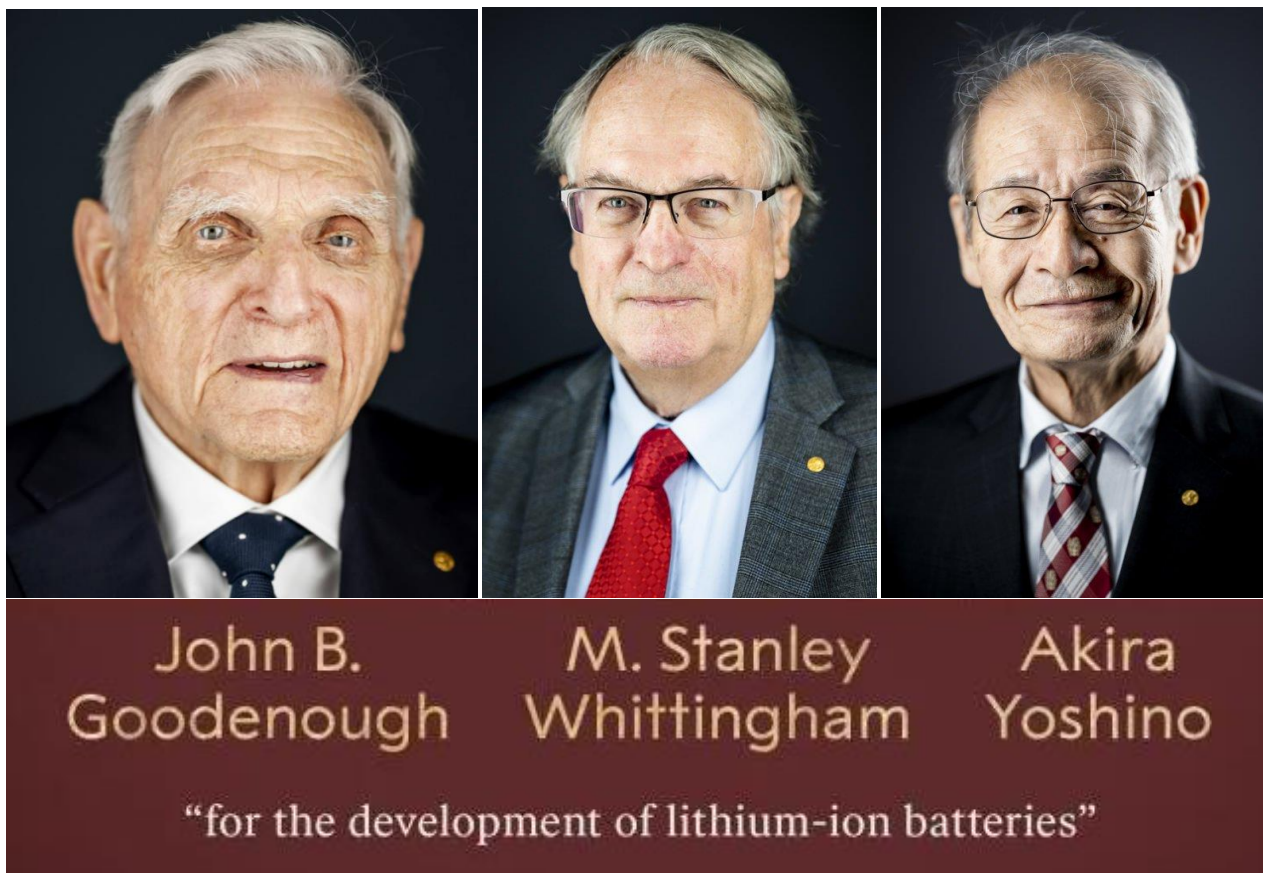


After 100 cycles

在商业化一次电池的同时，人们发现许多层状无机硫族化合物可以同碱金属发生可逆反应，这样的化合物称为嵌入化合物。在嵌入化合物基础上，诞生了锂二次电池。1970年埃克森公司利用Li-TiS₂体系，制成了首个锂电池，但由于锂枝晶所产生的严重安全隐患而未能成功实现商品化。

3.1 锂二次电池

2019年诺贝尔化学奖获得者



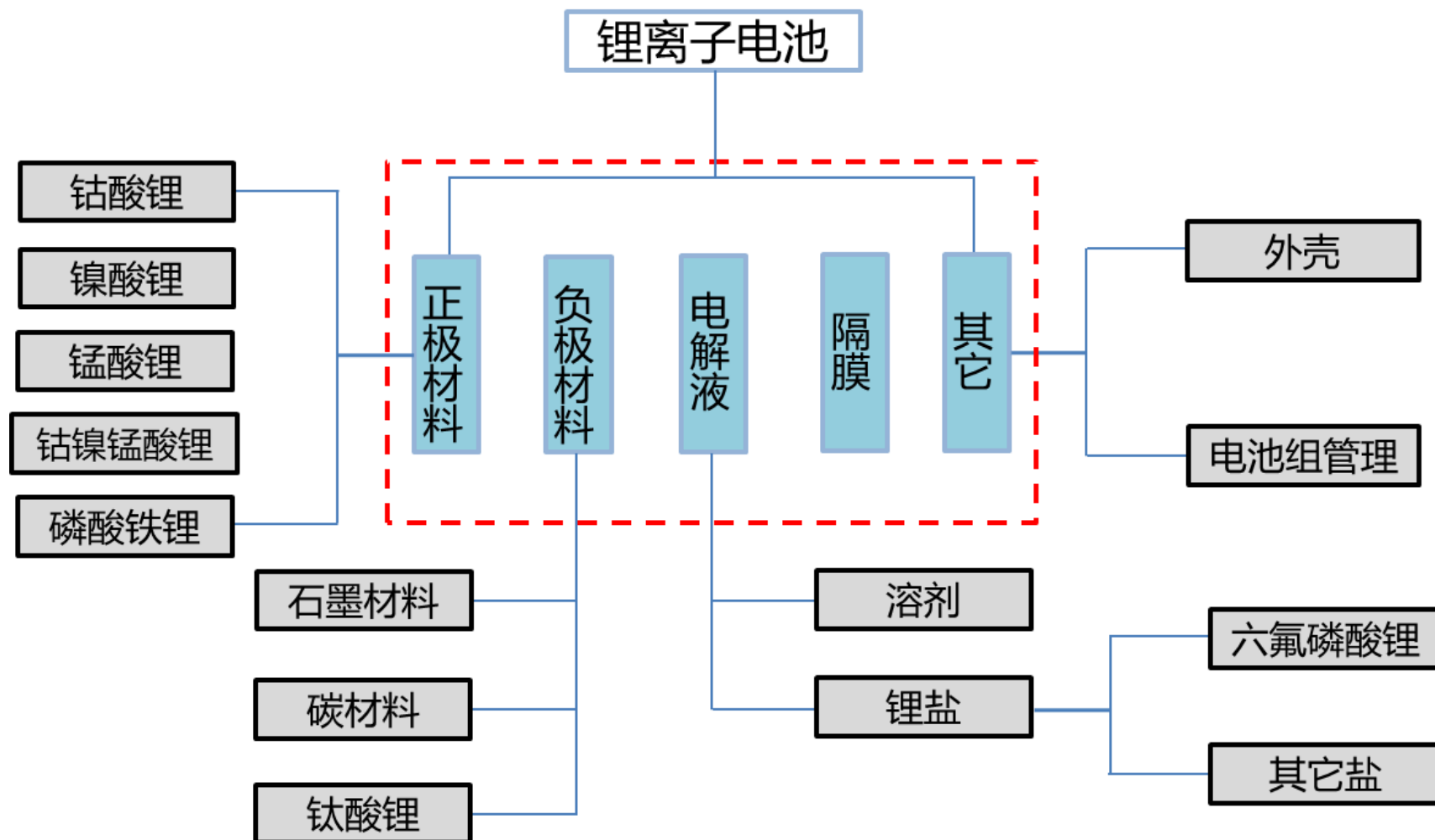
层状 LiCoO_2 正极
(1980年)

Li//TiS_2 锂金属电池
(1976年)

石油焦负极
(1985年)

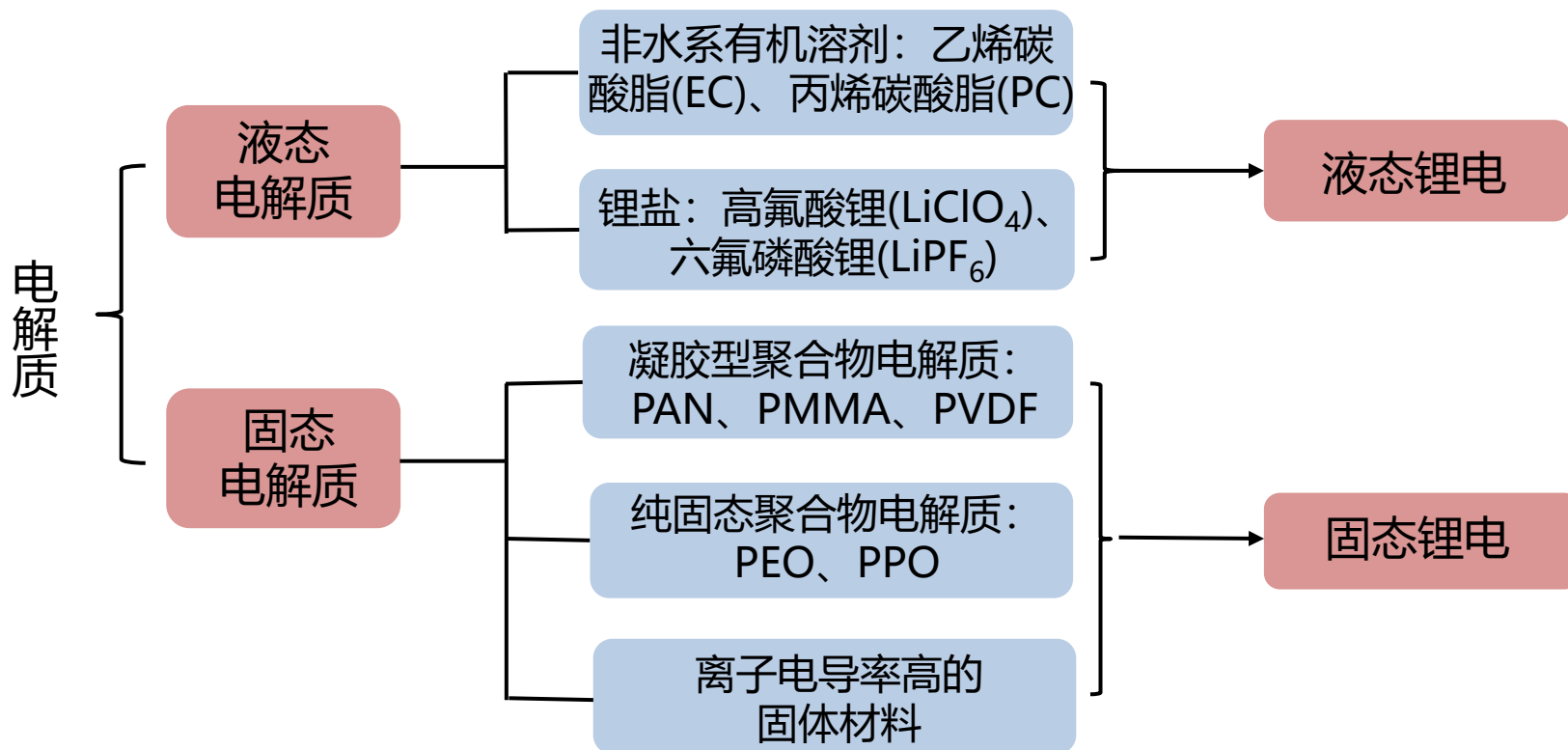
3.2 锂离子电池的构成

锂离子电池各部分构成



3.3 锂离子电池的类型

按电解质种类



3.3 锂离子电池的类型

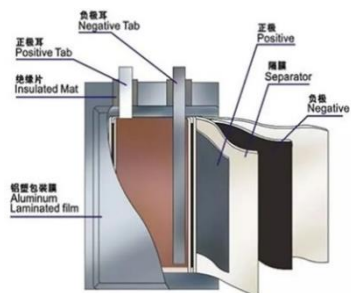
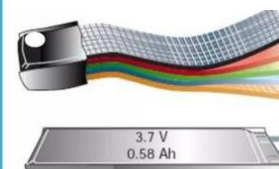
电池类型

圆柱型

方型

纽扣型

薄膜型



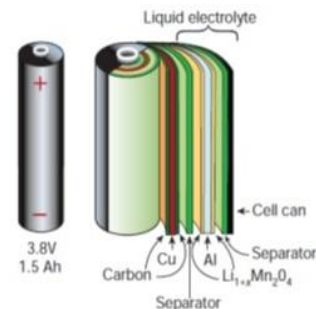
通常为软包形式
形状可塑性强

聚合物

锂离子
二次电池

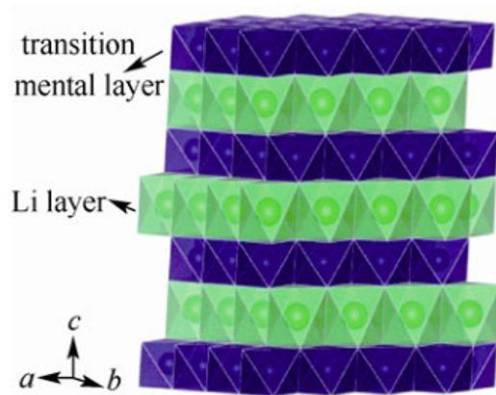
液态

圆柱或方形

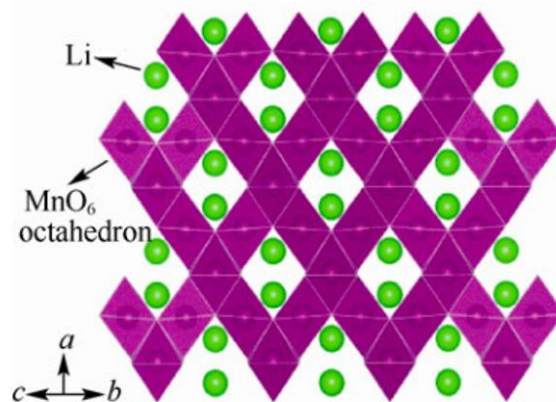


3.4 锂离子电池正极材料

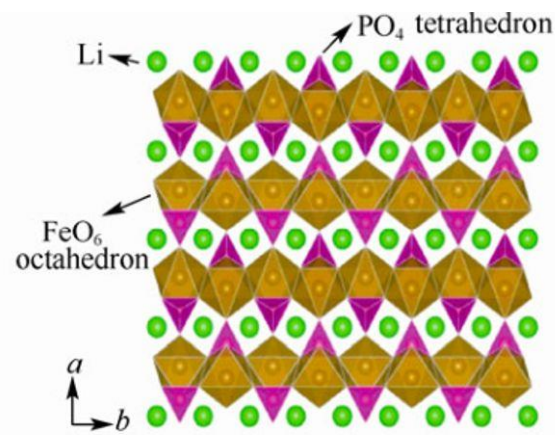
典型锂离子电池正极材料



(a) LiCoO_2



(b) LiMn_2O_4



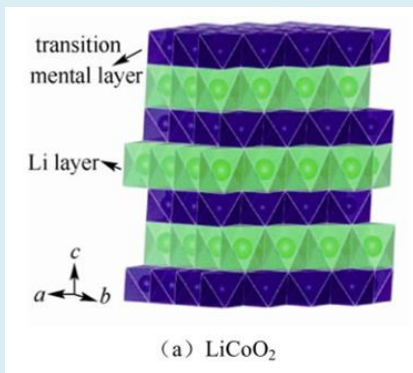
(c) LiFePO_4

常见锂离子电池正极材料的性能对比

材料	理论比容量 (mAh g ⁻¹)	实际比容量 (mAh g ⁻¹)	导电率 (S/cm)	锂离子扩散系数 (cm ² /s)	电压平台 (V)
LiCoO_2	275	160	10^{-3}	$\sim 10^{-9}$	3.7 V
LiMn_2O_4	148	110	10^{-6}	$\sim 10^{-10}$	3.8 V
LiFePO_4	170	160	10^{-9}	$\sim 10^{-14}$	3.3 V

3.4.1 层状正极材料——LiCoO₂

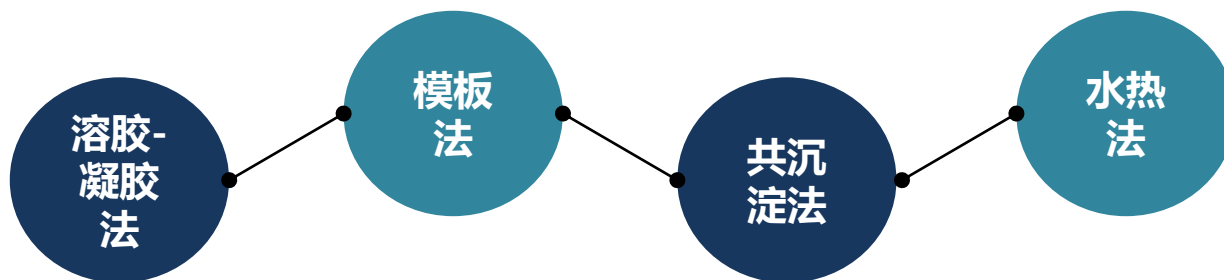
结构优势



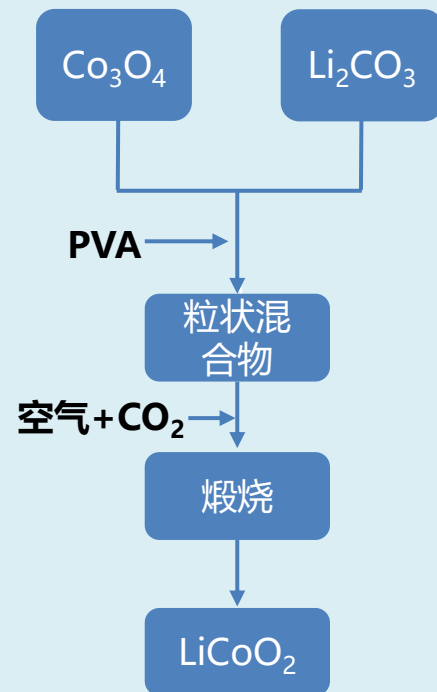
理想的离子扩散系数: $\sim 10^{-9} \text{ cm}^2/\text{s}$
层状LiCoO₂中Co-O键结合作用强, 充放电过程中Li易于在层间迁移;

较高电子电导率: $\sim 10^{-3} \text{ S/cm}$
共棱CoO₆八面体分布使得Co与Co之间以Co-O-Co形式发生相互作用

其他合成方法

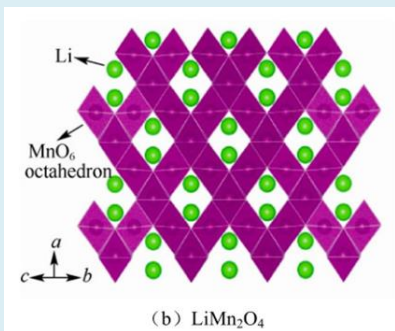


常见固相法合成:



3.4.2 尖晶石结构正极材料—— LiMn_2O_4

结构优势



四面体和八面体通过共面共边相互连接，锂离子扩散系数为 $\sim 10^{-10} \text{ cm}^2/\text{s}$

尖晶石型晶体结构，氧原子呈立方密堆积，**理论比容量**：148 mAh g^{-1} ，**实际比容量**：110 mAh g^{-1}

反应原理



常见固相法合成：

碳酸锂

锰氧化物

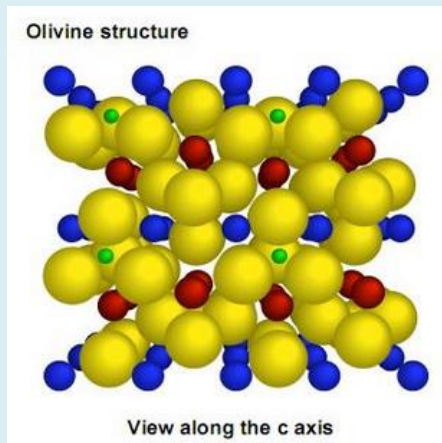
均匀混合

煅烧

LiMn_2O_4

3.4.3 橄榄石结构正极材料—— LiFePO_4

结构优势



Fe与Li分别位于氧原子八面体中心位置，形成 FeO_6 和 LiO_6 八面体；

P占据氧原子四面体位置，形成 PO_4 四面体；

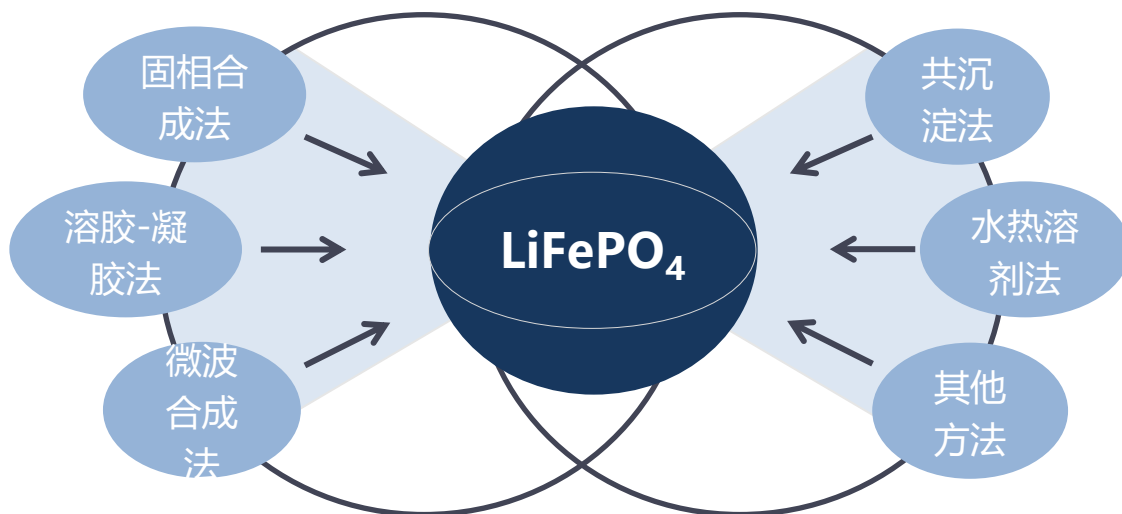
FeO_6 八面体通过共氧形成 FeO_x 层，层间 LiO_6 八面体经氧原子形成与C轴平行的 Li^+ 连续直线链

Li形成二维扩散运动

缺点

- PO_4 四面体位于 FeO_6 层间，一定程度上限制了 Li^+ 扩散运动；
- 相较于共棱 MO_6 八面体，共点连接的 FeO_6 电子传导率相对较低。

合成方法

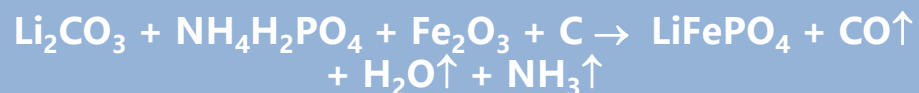


3.4.3 橄榄石结构正极材料——LiFePO₄

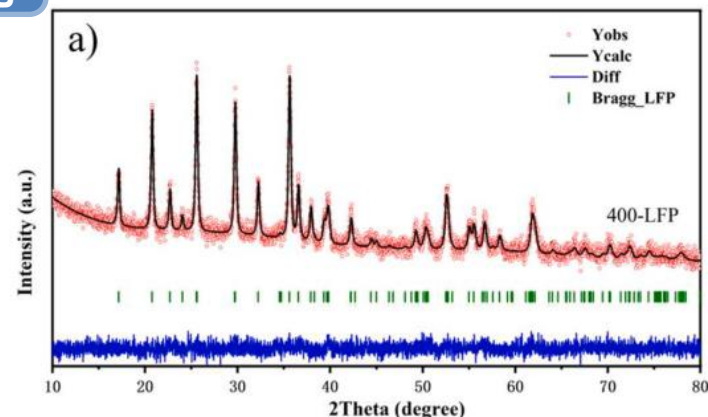
固相合成法

锂源：碳酸锂、氢氧化锂 铁盐：氧化亚铁、醋酸亚铁等

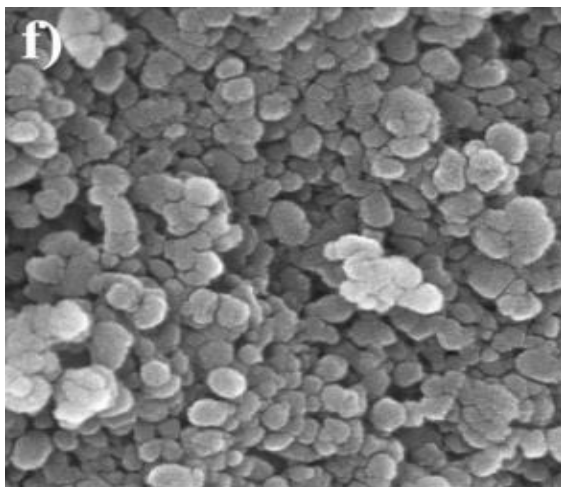
磷酸根：磷酸二氢铵等



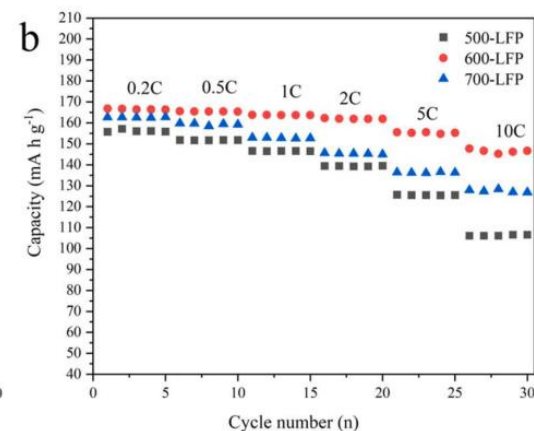
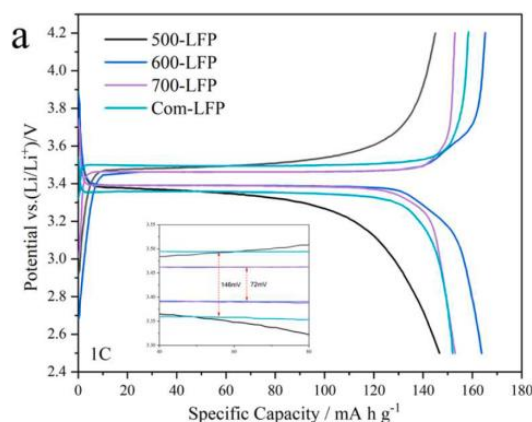
物相结构



形貌

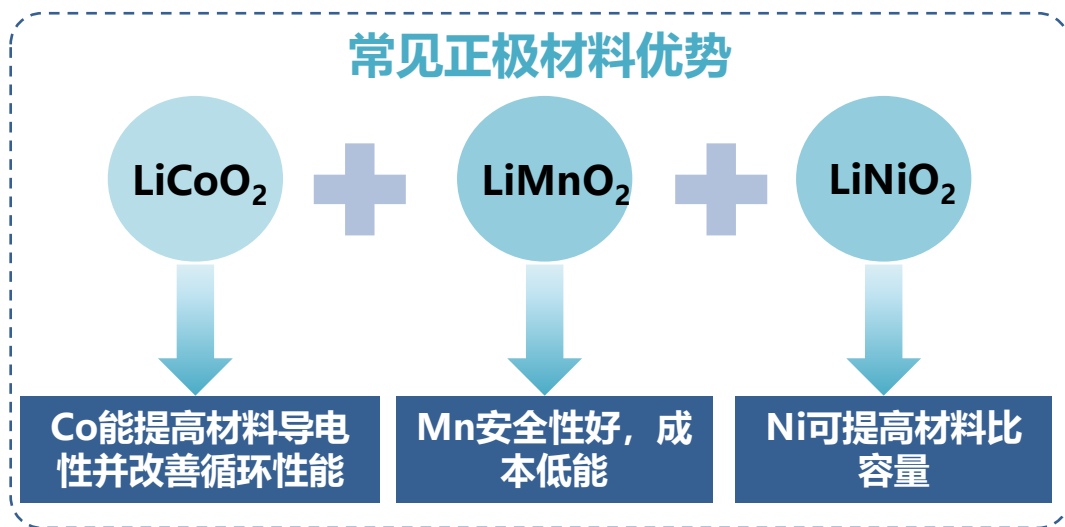


对应性能



3.4.4 锂离子电池三元正极材料

常见正极材料优势



三元正极- $\text{LiNi}_{1-x-y}\text{Co}_y\text{Mn}_x\text{O}_2$

- 结构稳定
- 高容量
- 理想离子电导率

Ni-Mn等量型

—— 结构稳定

$\text{LiNi}_{0.3}\text{Co}_{0.3}\text{Mn}_{0.3}\text{O}_2$ —— (111型)

$\text{LiNi}_{0.4}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.4}\text{O}_4$ —— (424型)

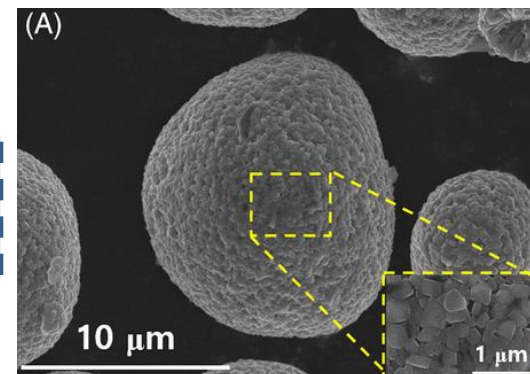
富镍型

—— 高容量

$\text{LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.3}\text{O}_2$ —— (523型)

$\text{LiNi}_{0.6}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.2}\text{O}_2$ —— (622型)

$\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_2$ —— (811型)



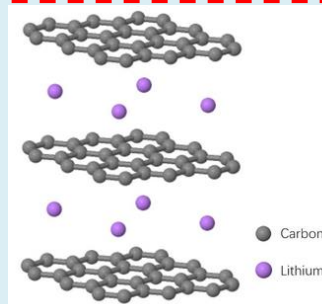
3.5 锂离子电池负极材料

1 碳基负极

纳米结构碳

石墨烯

无定形碳



库伦效率高
氧化还原电位低
体积变化较大且
层间距较小

2 锆基负极

3 金属锂负极



晶体结构: BCC

离子半径: $0.76 \text{ \AA}$

标准电极电位: -3.04 V vs. SHE

高理论比容量: 3860 mAh g^{-1}

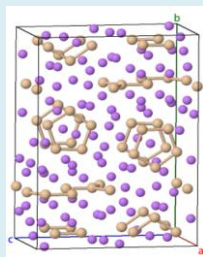
高电压

高能量密度

锂枝晶生长严重

4 钛酸锂负极

5 硅基负极



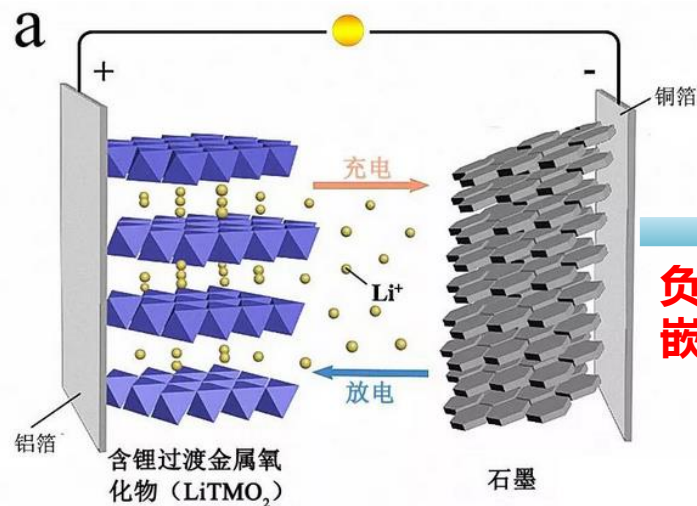
纳米硅独特尺寸效应
及表面效应

低成本
脱锂电位低 ($< 0.5 \text{ V vs. Li/Li}^+$)

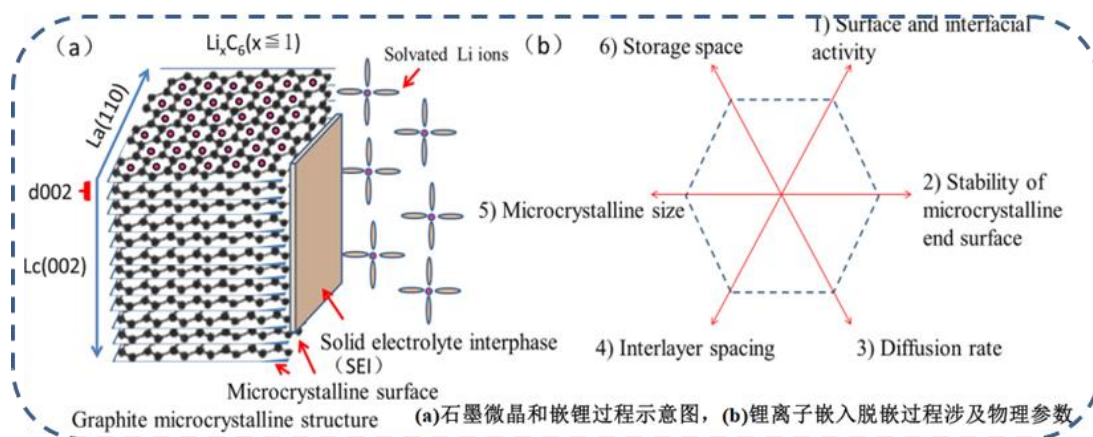
易团聚

3.5 锂离子电池负极材料

储能机理 (以石墨为例)



负极
嵌锂



负极材料在锂离子电池中的作用

正极 $\text{LiCoO}_2 \leftrightarrow \text{Li}_{1-x}\text{CoO}_2 + \text{Li}^+ + x\text{e}^-$

负极 $6\text{C} + \text{Li}^+ + x\text{e}^- \leftrightarrow \text{Li}_x\text{C}_6$

总 $\text{LiCoO}_2 \leftrightarrow \text{Li}_{1-x}\text{CoO}_2 + \text{Li}_x\text{C}_6$

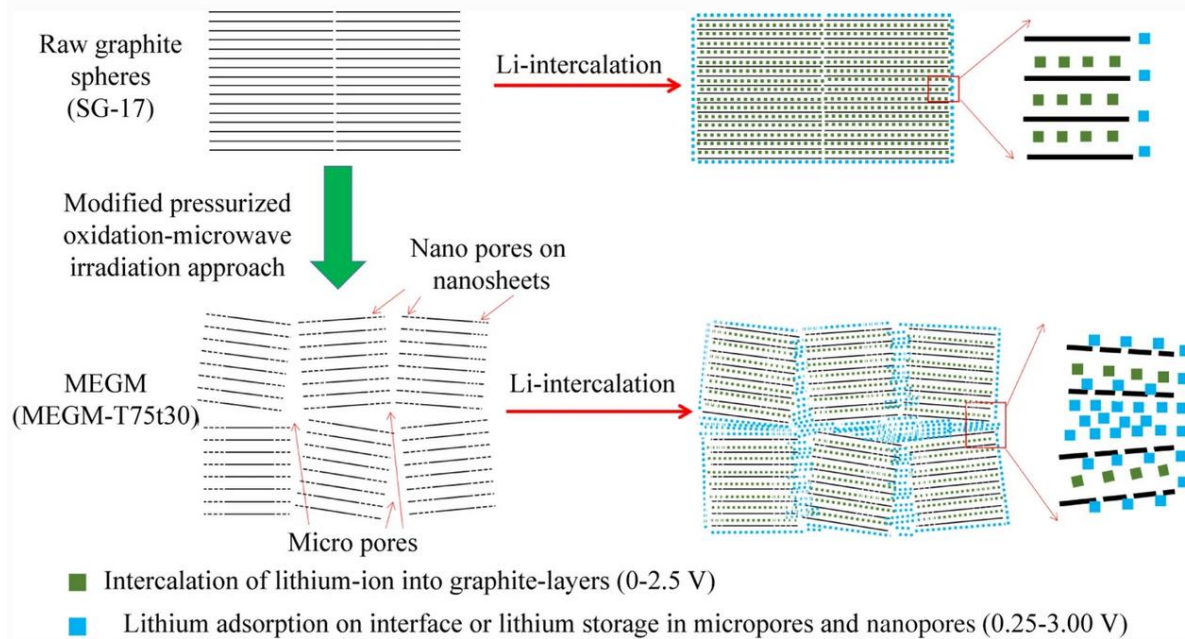
提高锂离子性能

存储锂离子

实现锂离子嵌入脱出

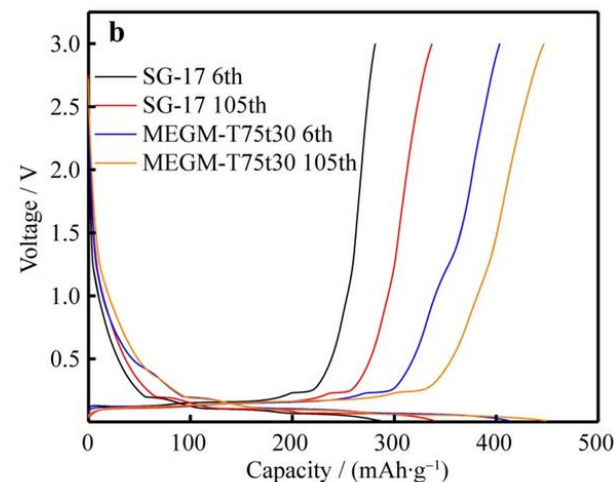
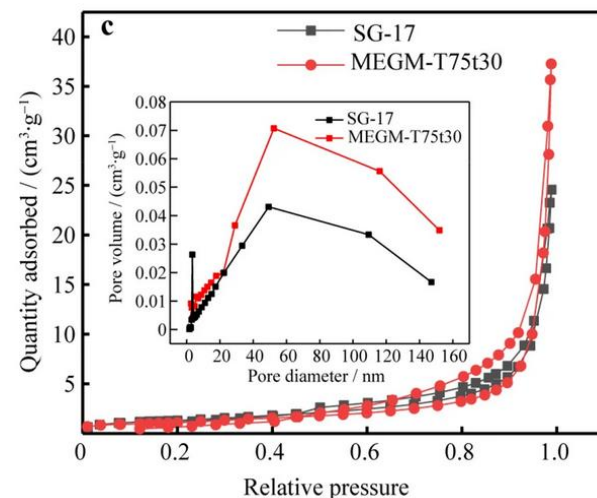
3.5 负极材料改性

加压氧化结合微波处理合成膨胀石墨



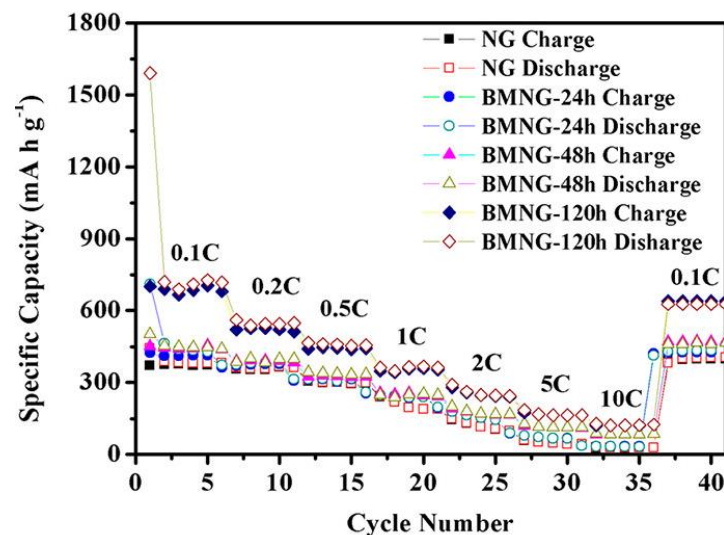
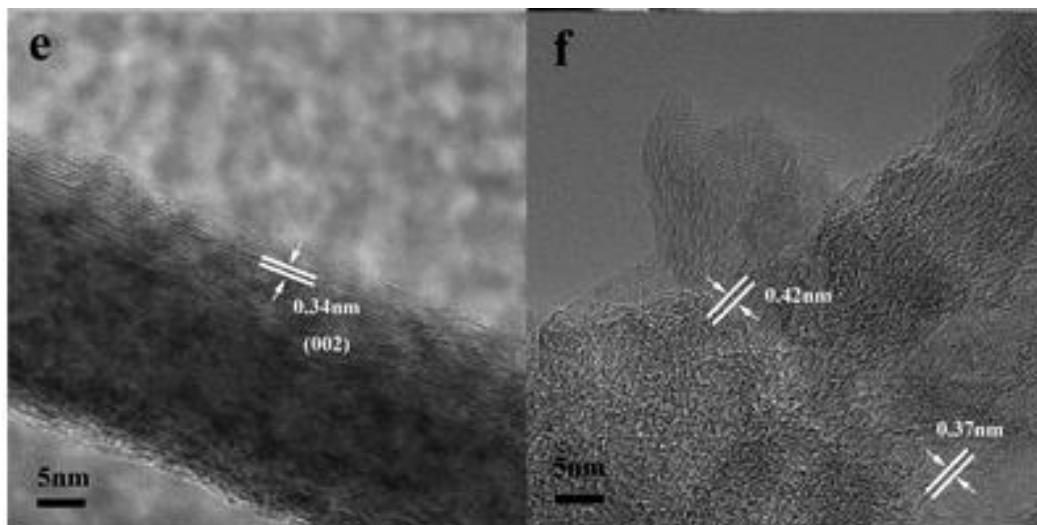
经过温和膨胀处理后，
MEGM-T75t30的层间距和
微孔数量增加

活性位点增大，
可逆比容量增加



3.5 负极材料改性

不同球磨时间对石墨负极性能的影响



随着球磨时间增加，石墨平均尺寸和厚度减小，且伴随着层间距的增加（由0.34 nm增大至0.37 甚至0.42 nm）

结构稳定，离子电导率增大，展现了优异的倍率性能

3.5 锂离子电池负极材料

常见锂离子电池负极材料的性能对比

材料	密度 (g/cm ³)	嵌锂相	理论比容量 (mAh g ⁻¹)	体积变化 (%)	脱嵌锂电位 (V)
Li	0.53	Li	3862	100	0
C	2.25	Li _x C ₆	372	12	0.05
Li ₄ T ₅ O ₁₂	3.5	Li ₇ T ₅ O ₁₂	175	1	1.6
Si	2.3	Li _{4.4} Si	4200	420	0.4
Sn	7.3	Li _{4.4} Sn	994	260	0.6
Sb	6.7	Li ₃ Sb	660	200	0.9

3.6 锂离子电池电解质

有机电解质



电解质应具备的性能

高锂离子电导率

高电化学稳定性

良好的电极兼容性

宽电压范围

安全性

3.6.1 锂离子电池电解质分类

聚合物电解质

全固态聚合物电解质

常见聚合物基体：

PEO（聚环氧乙烷）

PPO（聚环氧丙烷）

PMMA（聚甲基丙烯酸甲酯）

PAN（聚丙烯腈）

PVDF（聚偏氟乙烯）

要求

- 具有给电子能力较强的原子或原子团
- 适当配位中心距，与阳离子成多重键，溶解度较好
- 聚合物分子有益于阳离子移动

无机固体电解质

锂陶电解质

三维离子导体

二维离子导体

一维离子导体

导电性

特点

- 具有电导率高、耐高温、可加工性等优势；
- 但机械强度较差、电极接触界面阻抗较大且电化学窗口较窄

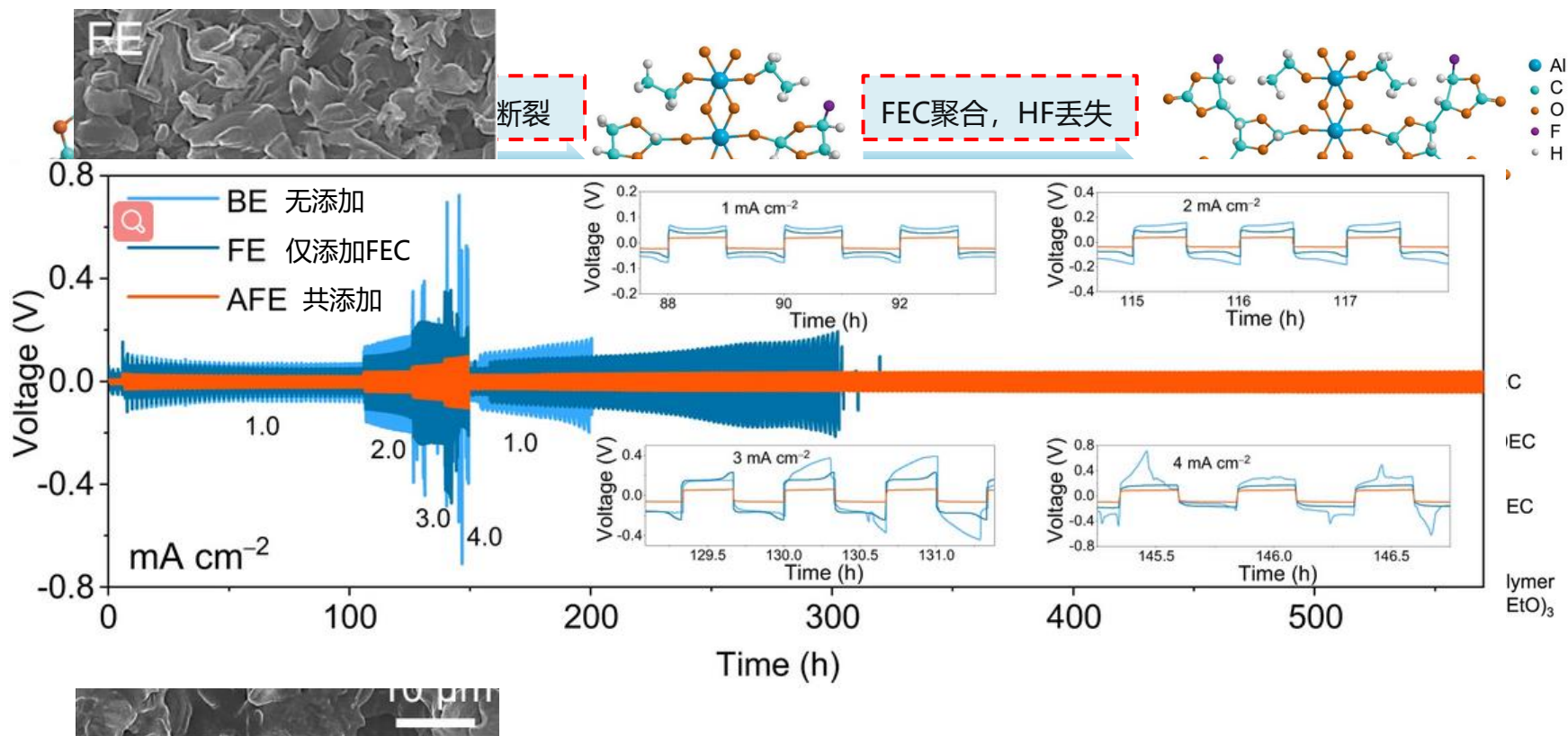
玻璃态锂无机电解质

特点

离子电导率较低

3.6.2 锂离子电池电解质改性

LiPF₆中FEC 与Al(EtO)₃添加剂协同作用提升正负极稳定性



3.7 锂离子电池的性能保护

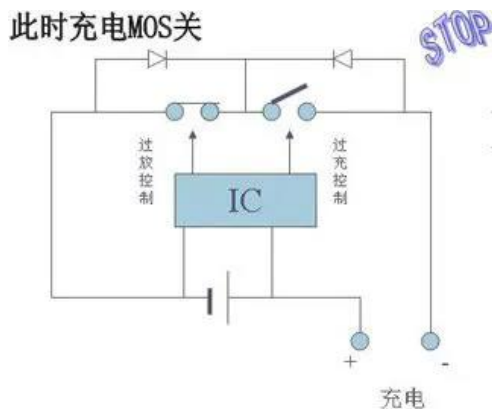
过度充放电

锂离子电池**过度充放电**会对正负极造成永久性的损坏。



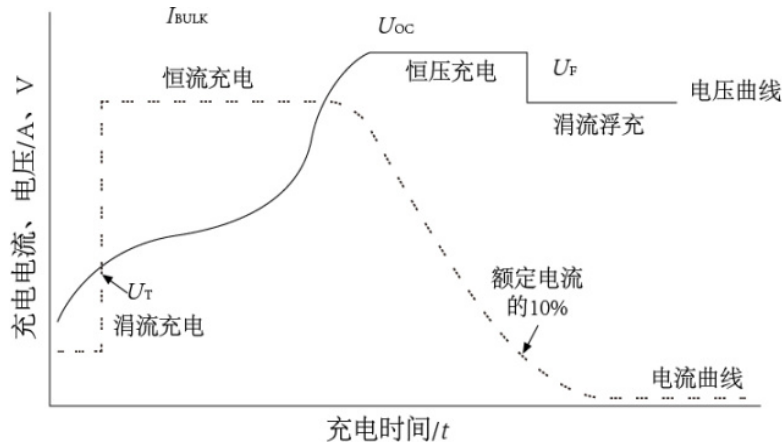
电路保护

过充:



恒压恒流充电

为消除电池内部极化的限制，锂离子电池的充电过程分为两个阶段，**恒流快充阶段**和**恒压快充阶段**。



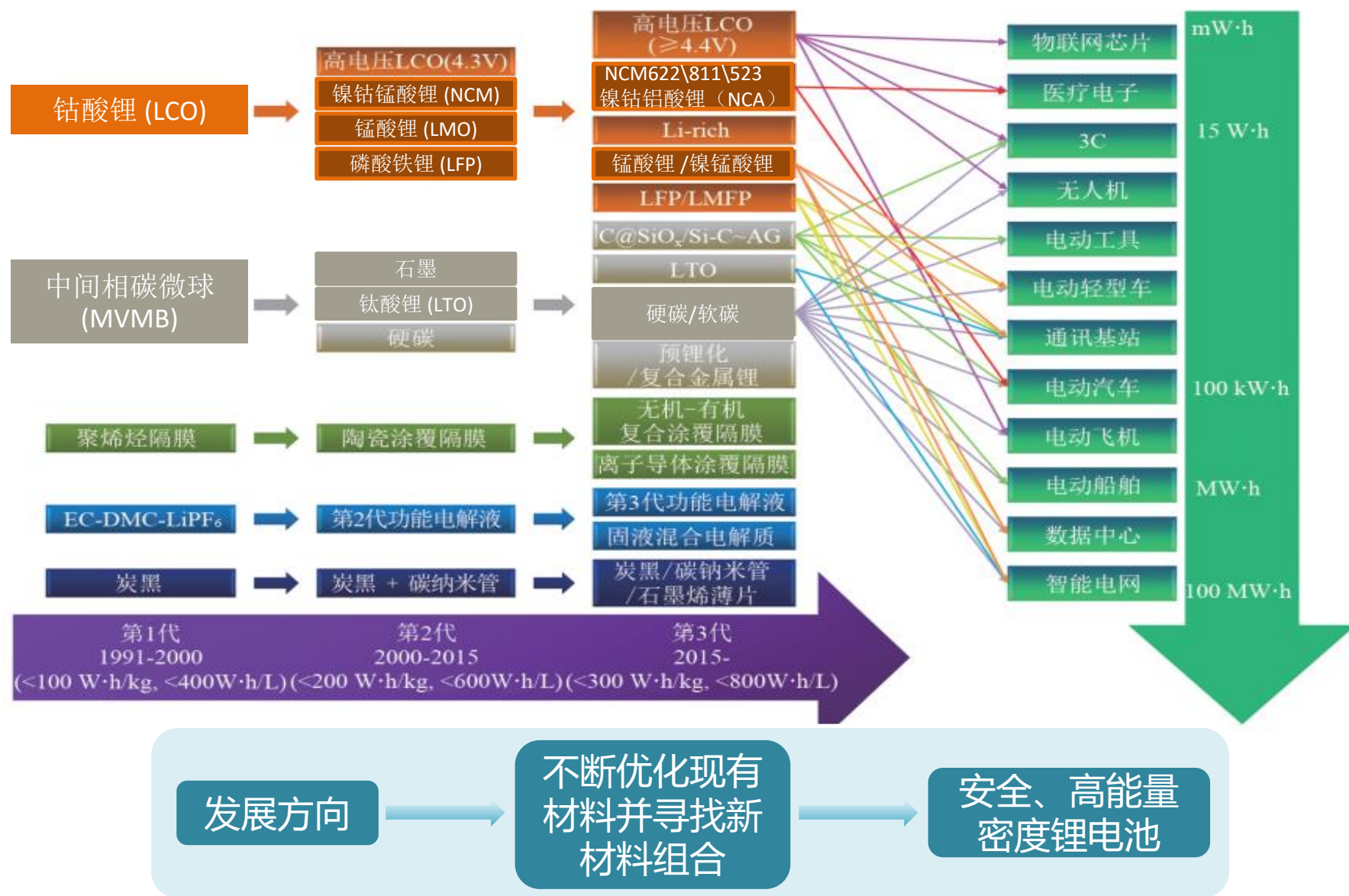
锂离子电池恒流恒压充电曲线



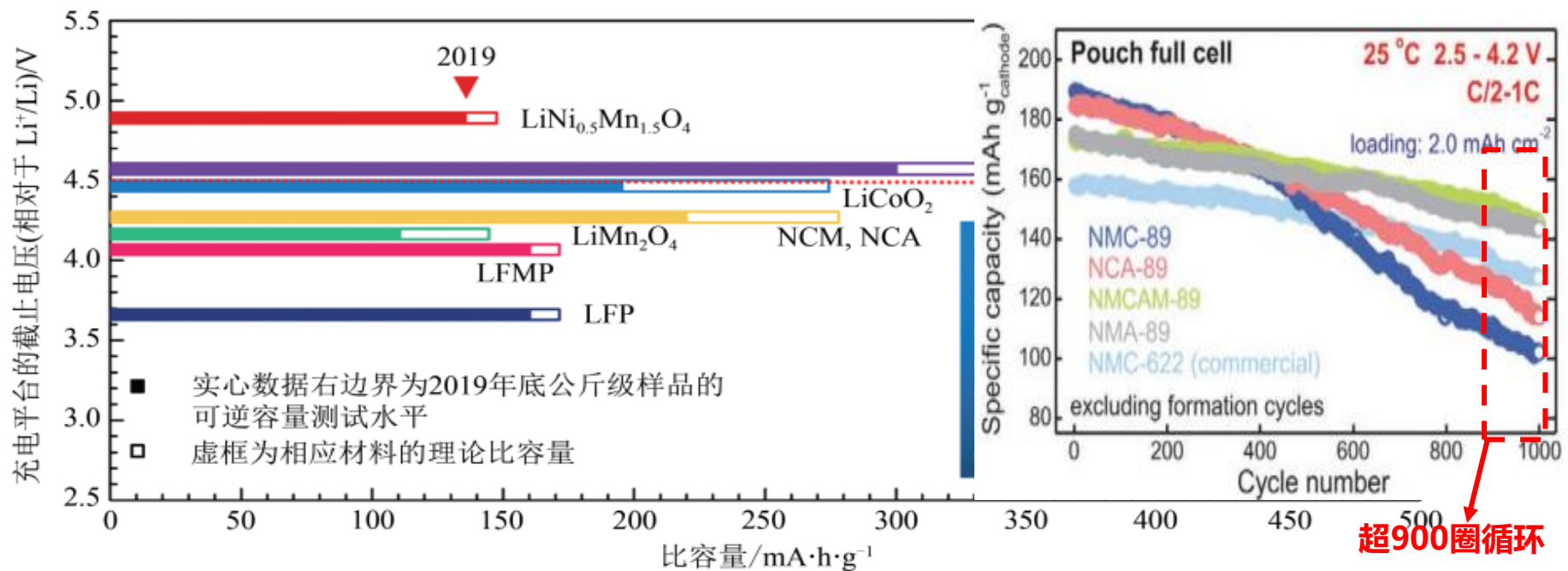
04

锂二次电池的发展前沿

4.1 锂二次电池的发展现状



4.1.1 锂二次电池的正极材料



正极材料	实际克容量 ($\text{mAh} \cdot \text{g}^{-1}$)	理论克容量 ($\text{mAh} \cdot \text{g}^{-1}$)	平均电压 (V)	质量比能量 ($\text{Wh} \cdot \text{kg}^{-1}$)	体积比能量 ($\text{Wh} \cdot \text{L}^{-1}$)
钴酸锂 (LCO)	190	274	4.0	760	3192
镍钴锰酸锂 (NCM)	180	273~285	3.8	684	2531
镍钴铝酸锂 (NCA)	210	273~285	3.7	777	2875
$\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4\text{S}$	135	147	4.75	641	2053

4.1.2 锂二次电池的负极材料

负极材料发展现状

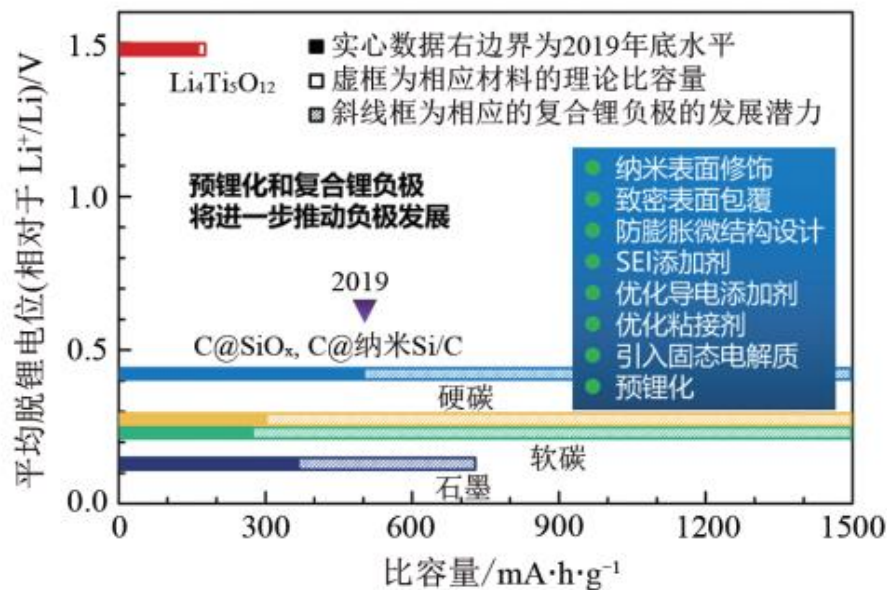


图7 典型负极材料的现有水平和发展潜力

商业化负极发展趋势

碳材料

- 通过预锂化形成安全高能复合锂负极

硅碳负极

- 提高比容量
- 控制体积膨胀

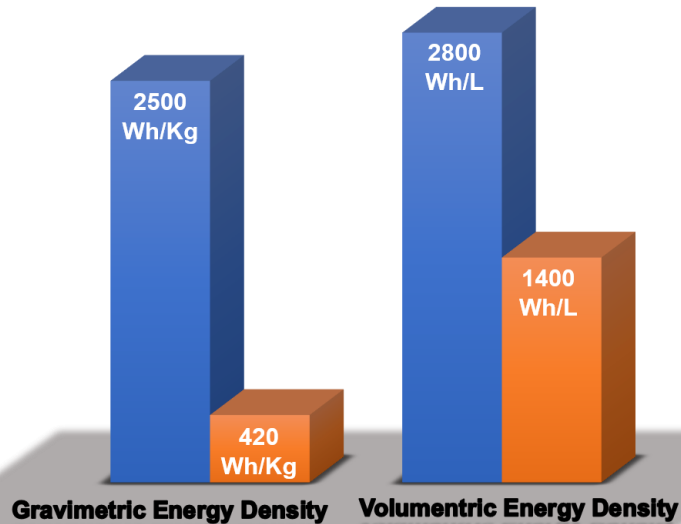
金属锂

- 降低金属锂反应活性,
- 控制体积变化

4.2 锂-硫电池的优势

Energy Density

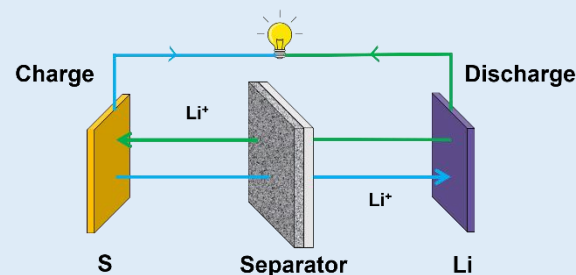
■ Lithium-sulfur battery ■ Lithium-ion battery



- 高理论容量: 1675 mAh g^{-1}
- 高能量密度: 2600 Wh kg^{-1}
- 硫资源丰富
- 环境友好

4.2.1 锂-硫电池的基本原理

- 正极：硫或含硫化合物
- 负极：锂或储锂材料



锂硫电池电化学反应原理



Discharge: $\text{S}_8 + 16\text{Li} \rightarrow 8\text{Li}_2\text{S}$

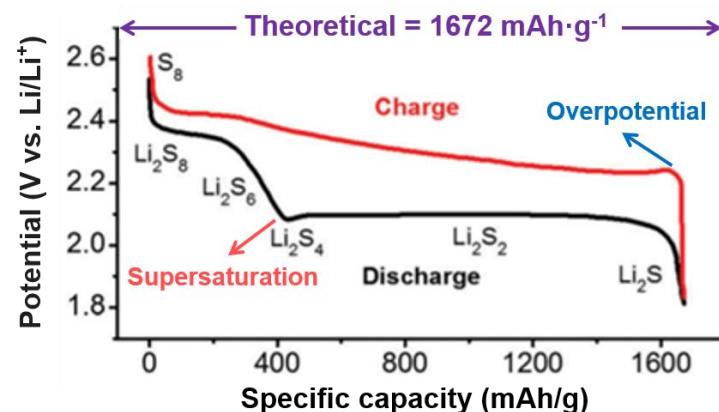
Negative electrode: $\text{Li} \rightarrow \text{Li}^+ + \text{e}^-$

Positive electrode: $\text{S}_8 + 16\text{Li}^+ + 16\text{e}^- \rightarrow 8\text{Li}_2\text{S}$

Charge: $8\text{Li}_2\text{S} \rightarrow \text{S}_8 + 16\text{Li}$

Negative electrode: $\text{Li}^+ + \text{e}^- \rightarrow \text{Li}$

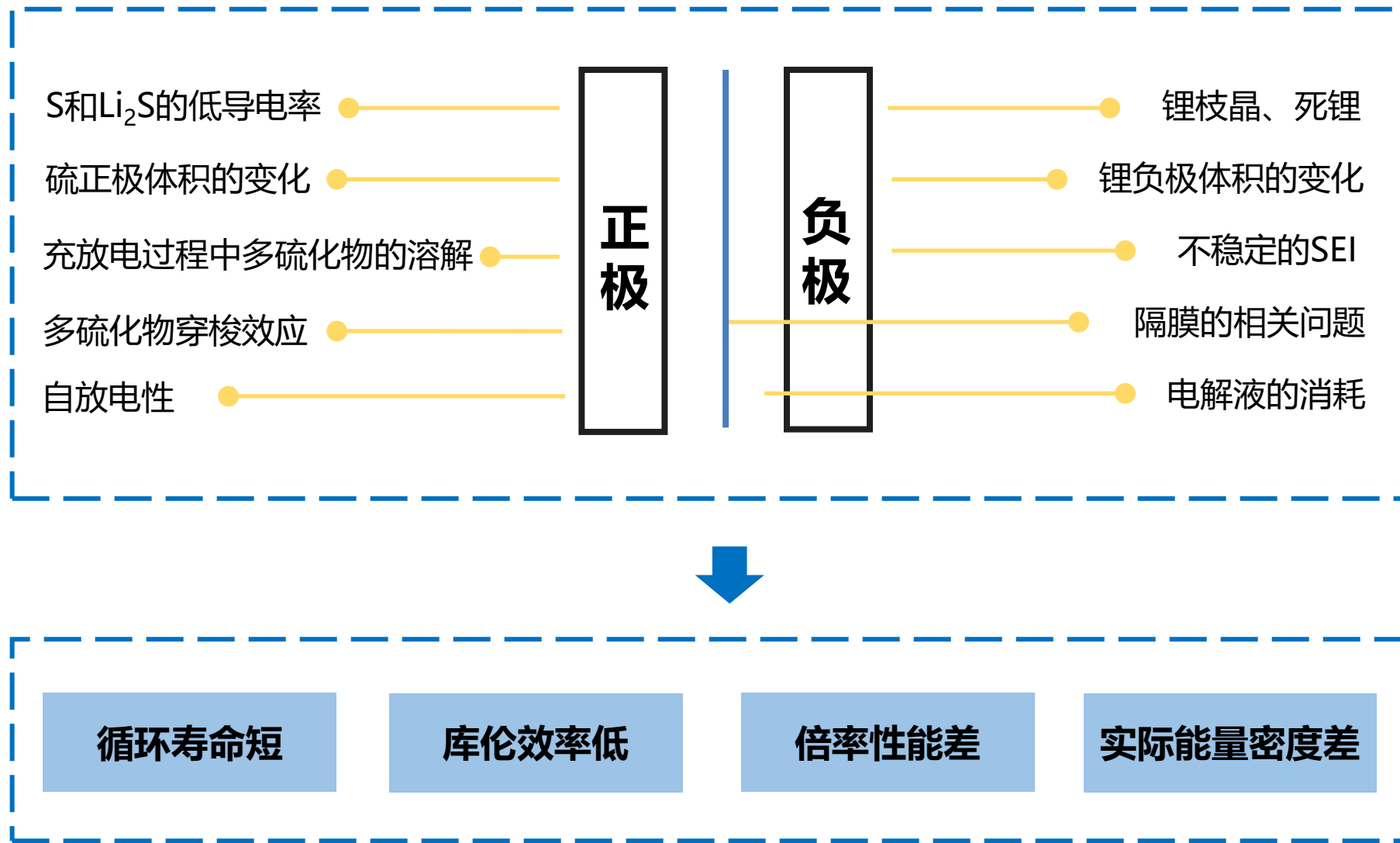
Positive electrode: $8\text{Li}_2\text{S} \rightarrow \text{S}_8 + 16\text{Li}^+ + 16\text{e}^-$



反应过程涉及电子和Li⁺传递的多相多步骤反应，其化学反应逐渐减慢。

固-液-固

4.2.2 锂-硫电池存在的主要问题



4.2.3 硫正极：(1)硫-多孔碳材料

常用
碳材料

微孔碳

介孔碳

分级介孔碳

碳黑

空心碳球

至少满足
一种要求

含有/固定
活性材料

抑制/束缚可溶
的多硫化物

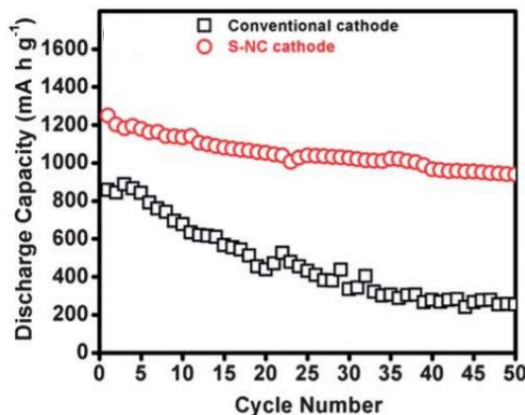
加速
电荷传输

吸收/引导
液体电解质

提高
性能

改善放电容量

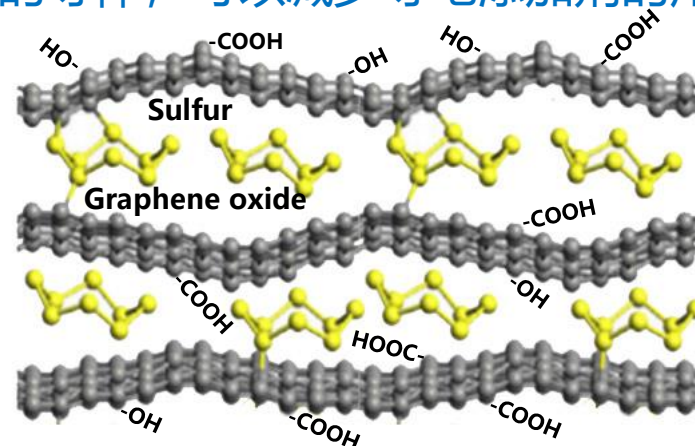
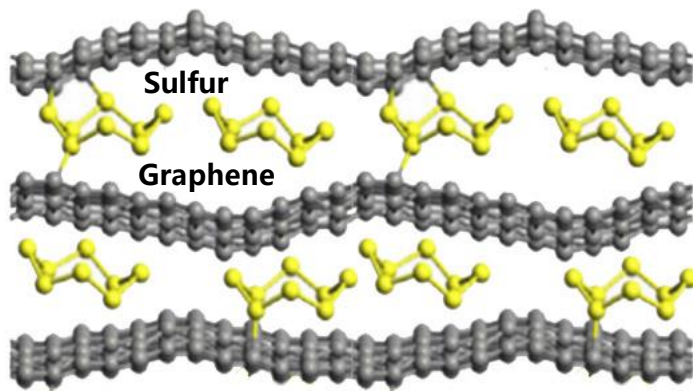
改善循环性能



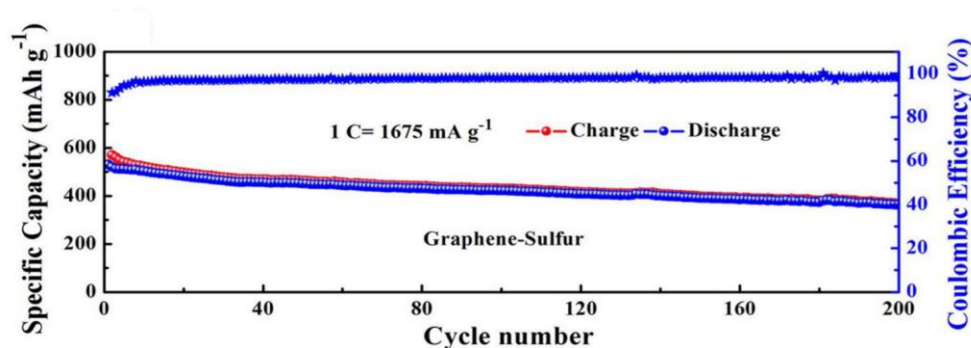
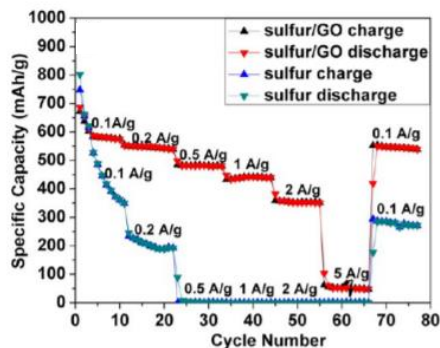
- 初始放电容量由812 mAh g⁻¹增加至1264 mAh g⁻¹
- S-NC复合物极大的提高了循环稳定性

4.2.3 硫正极: (2)硫-氧化石墨烯/石墨烯材料

- 框架可作为支撑框架储存硫, 出色的电子传导性、高机械强度和柔韧性
- 与氧化石墨烯相反, 石墨烯是一种良好的导体, 可以减少导电添加剂的用量



改善电化学反应性和稳定性

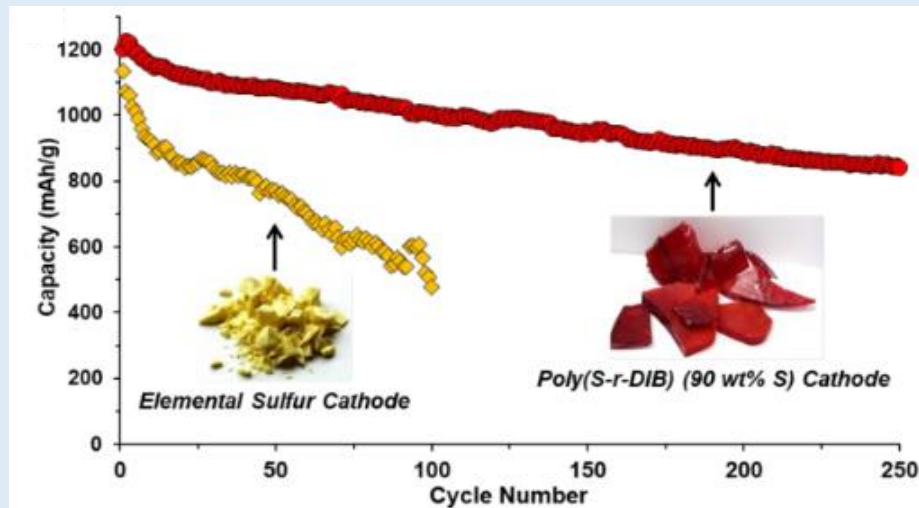


4.2.3 硫正极: (3)硫-聚合物杂化材料

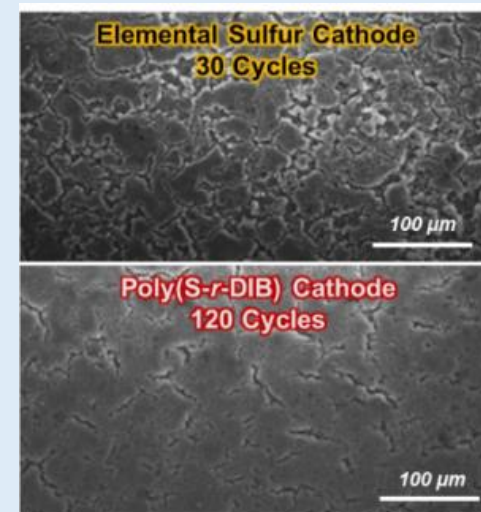
硫-聚吡咯 硫-聚苯胺 硫-聚丙烯腈 硫-其他聚合物



减少多硫化物的溶解和穿梭效应
提高电子导电性

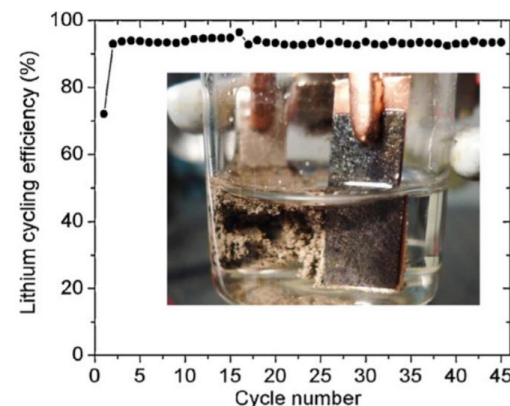
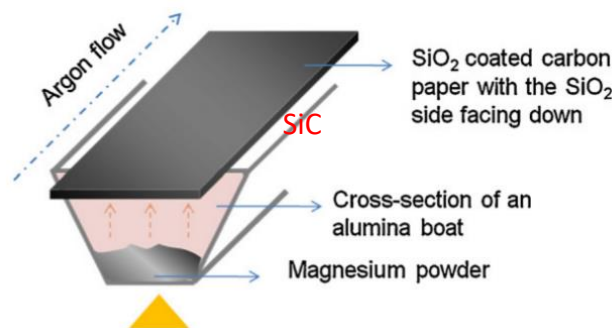


控制硫-聚合物复合材料的形态



4.2.4 锂硫电池的锂负极

锂枝晶的抑制



预制SEI膜

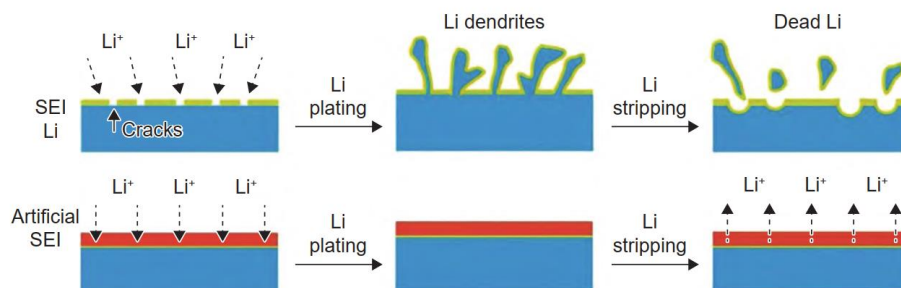


图 10 纯锂和 Cu₃N+丁苯橡胶人工 SEI 镀层行为示意图^[109]

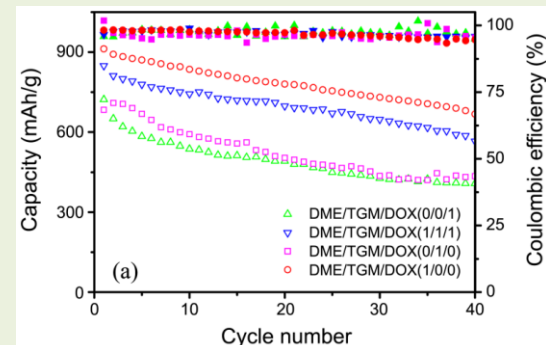
- 预制的SEI膜在锂硫电池循环过程中具有稳定的化学性质
- 优异的锂离子传导性，电子绝缘性

4.2.5 锂硫电池的电解液

液体电解质

二丁醚 (DBE) 能有效避免多硫化物的溶解

避免容量衰减



固体电解质

- 仅发生从S₈到Li₂S过程的固-固单相还原，可抑制副反应极化
- 较高的燃点，不易在内部发生短路、泄漏，表现出更高的安全性
- 固态聚合物电解质机械稳定性高，与锂金属形成的界面稳定且可抑制锂枝晶的形成

4.2.6 锂-硫电池的隔膜

存在问题

多硫化锂容易产生穿梭效应

锂离子通过效率低

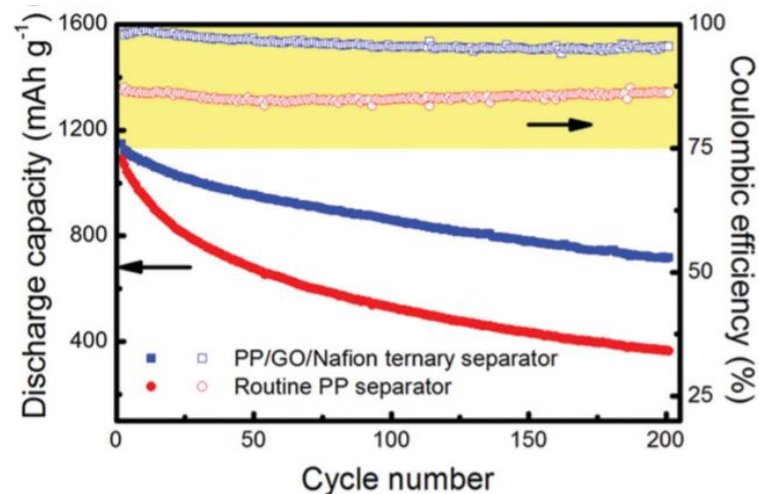
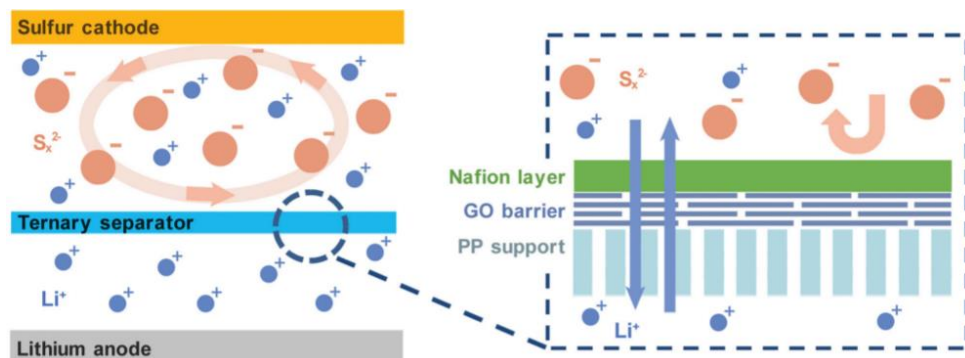
氧化还原反应不彻底

解决方案

隔膜表面添加涂层在增加离子选择性

涂层，引入介孔碳夹层

改善隔膜与电解液的浸润性降低电池内阻



4.3 锂-空电池

- 负极：金属锂 → 电池能量密度取决于金属锂一侧
- 正极：空气中的氧气 → 取之不尽用之不竭，不需要存储于电池内部

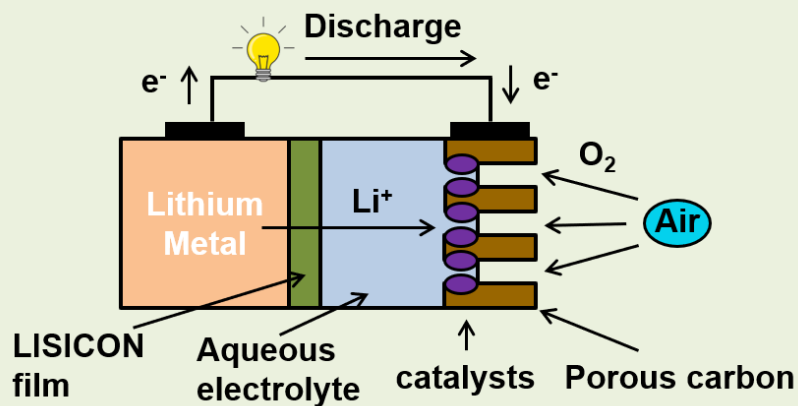
金属/空气电池	理论开路电压 (V)	理论比能 (kWh/kg, 含空气)	理论比能 (kWh/kg, 不含空气)
Li/O ₂	2.91	5.210	11.140
Na/O ₂	1.94	1.677	2.260
Ca/O ₂	3.12	2.990	4.180
Mg/O ₂	2.93	2.789	6.462
Zn/O ₂	1.65	1.090	1.350

锂空电池的理论能量密度为13200 Wh kg⁻¹，可与汽油相媲美

有望完全取代汽油，真正实现纯电动汽车

4.3.1 锂-空电池分类

水系电解质



正极: $O_2 + 2H_2O + 4e^- \rightarrow 4OH^-$

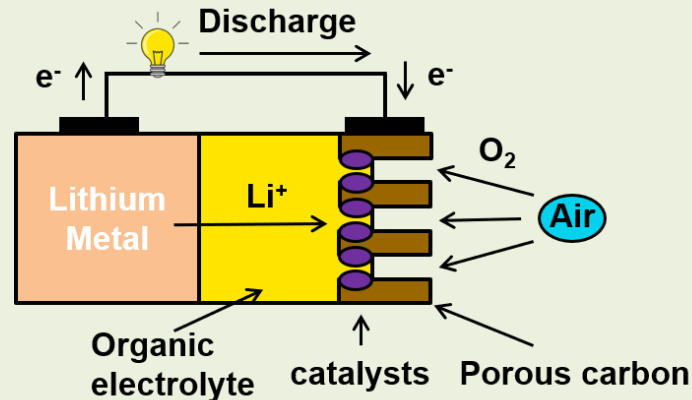
负极: $Li \rightarrow Li^+ + e^-$

电池总反应: $4Li + O_2 + 2H_2O \rightarrow 4LiOH$



存在锂负极与水性电解液发生反应的问题

有机电解质



正极: $2Li^+ + O_2 + 2e^- \rightarrow 2Li_2O_2$

负极: $Li \rightarrow Li^+ + e^-$

电池总反应: $2Li + O_2 \rightarrow 2Li_2O_2$



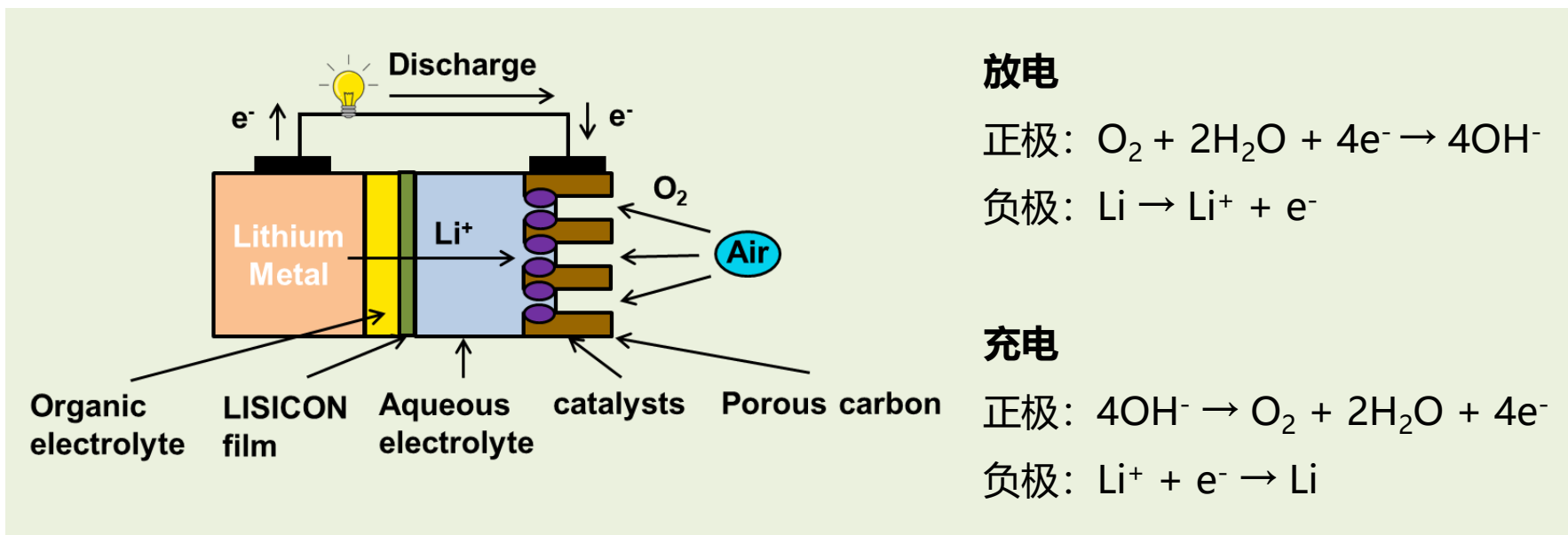
Li_2O_2 难溶于有机电解液中从而在负极表面沉积
阻止 O_2 进入, 导致放电终止

空气电极是提高锂-空电池放电容量的关键因素

4.3.1 锂-空电池分类

双性电解质

- 负极（金属锂）采用有机电解液
- 正极（空气）采用水性电解质
- 两极用固态电解质隔开



- 只通过锂离子的固态电解质可防止两电解液发生混合
- 该电池通过放电反应生成易溶于水性电解液的氢氧化锂（LiOH），这样就不会引起空气极的碳孔堵塞

4.3.2 空气电极：(1)多孔碳材料

碳材料优势：

易制备性

高导电性

结构可调

$\text{Li}_2\text{O}_2/\text{Li}_2\text{O}$ 等放电产物会攻击碳材料，增大充电极化，降低库伦效率和循环寿命

因此良好的碳结构是有效提高正极性能的方法之一

Samples	Super p	XC-72	AC	CNT	Graphite	Ball milled graphite	MCF-C
Specific capacity (mAh g^{-1})	1736	762	414	583	560	1136	2500
Surface area ($\text{m}^2 \text{g}^{-1}$)	62	250	2100	40	6	480	824
Pore diameter (nm)	50	2	2	10	-	-	30

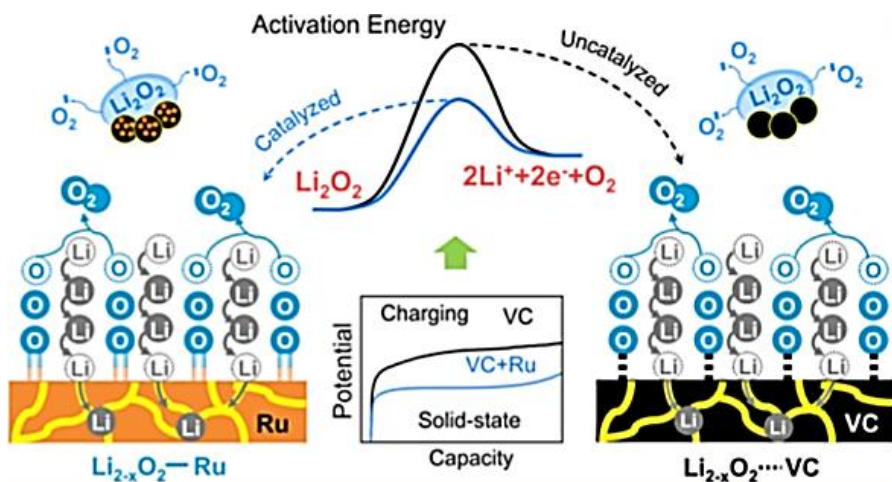
影响锂空电池性能因素：

- 比表面积越大，性能越好
- 与比表面积相比，介孔大小对性能的影响更大
 - ❑ 介孔所占比例越高，性能越好
 - ❑ 介孔单位体积越大，比容量越高
 - ❑ 孔隙体积相近时，均一孔径分布的碳材料比容量更高

4.3.2 空气电极：(2) 固态催化剂

种类

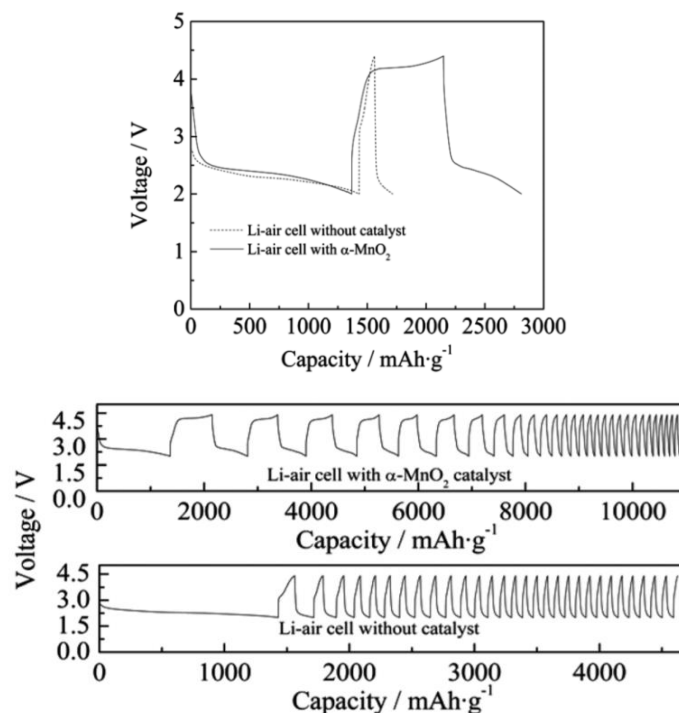
- 贵金属 (Pt、Au)
- 过金属氧化物 (MnO_2 、 Co_3O_4)
- 其他金属化合物 (如TiC、 MoS_2)



- 可降低氧化还原和氧析出反应过程中
- 反应物/中间体的结合能，增强传质动力学

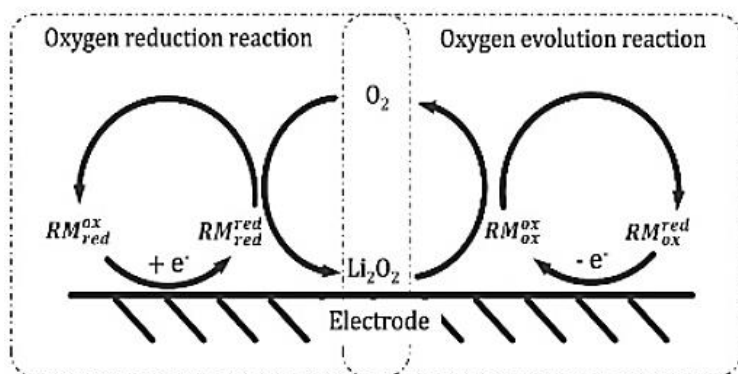
性能提升

- $\alpha\text{-MnO}_2$ 和放电产物 LiO_2 反应生 Li_2MnO_3
 - Li_2MnO_3 为生成和分解可逆
- 因此提高充电容量和循环性能



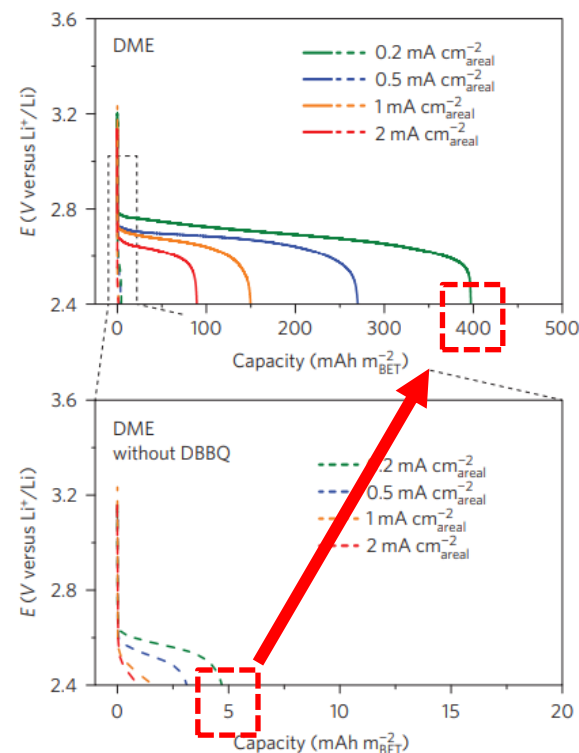
4.3.2 空气电极: (3) 液态催化剂

- 液体催化剂(RM)可溶解于电解液中, 作为电子介质在电极与活性物质之间传递电子
- 即允许 Li_2O_2 的生成和氧化发生在溶液中



- 有效降低极化电压、提升反应速率
- 缓解电极表面钝化和孔道堵塞

- 2,5-二叔丁基-1,4-苯醌(DBBQ)可溶
- DBBQ在传递电子之余可形成稳定中间体
- 提升80-100倍电池容量



4.3.3 锂-空电池的负极

- **主要难题:**

- 锂枝晶、死锂、固-液界面处的副反应
- 活性氧和其他杂质 (CO_2 、 N_2 、 H_2O 、液相催化剂等) 穿梭效应引起的副反应

- **未来发展方向:**

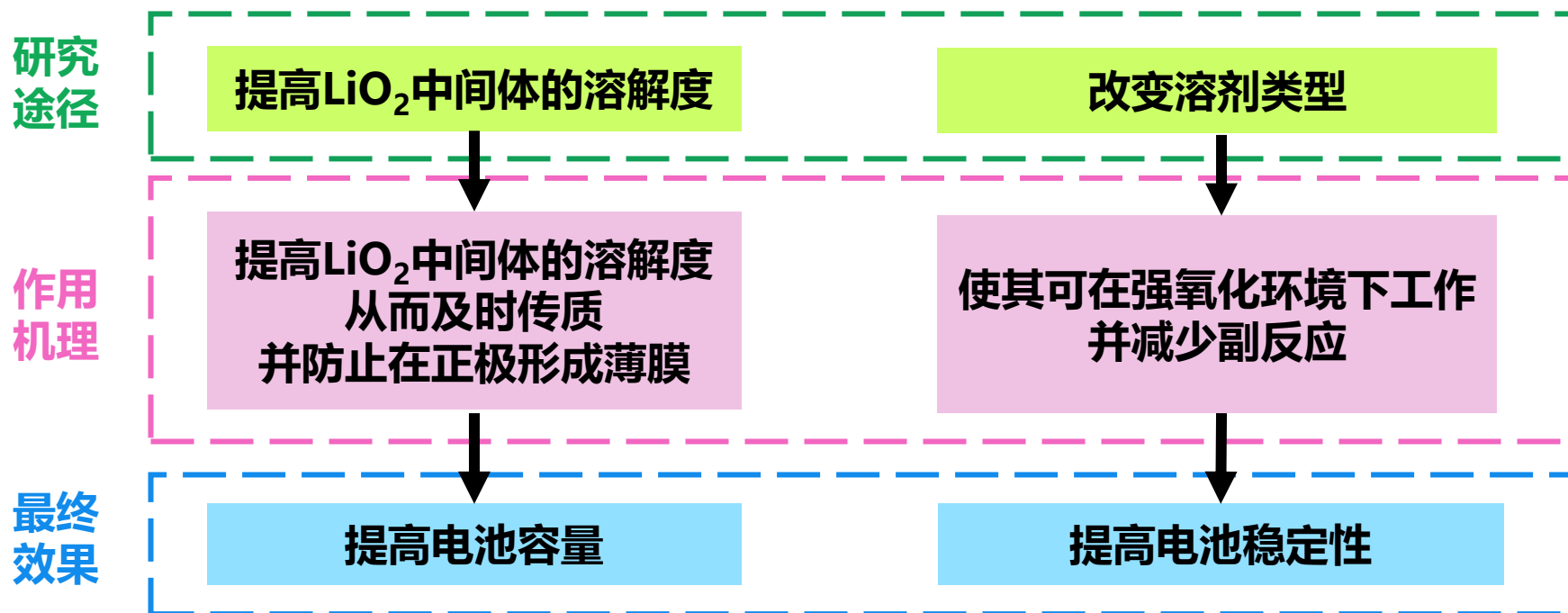
- 人为构建稳定的固体电解液界面层 (SEI) , 隔绝副反应发生的场所
- 降低电解液的活性 (超浓电解液、离子液体、固态电解质)
- 制备具有选择透过性的隔膜, 根除 “穿梭效应”
- 调控锂金属/集流体的结构从而避免形貌和体积的变化

4.3.4 锂-空电池的电解液

• 非水性电解液基本要求:

- 在充放电过程中, 具有较高的稳定性
- 具有高的氧气溶解性和氧气扩散系数
- 具有低的吸水性和挥发性
- 具有高得离子传导性
- 具有合适的接触角 (电解液与碳表面)

• 电解液的研究思路



4.4 锂二次电池的局限性

➤ 安全性：锂枝晶问题无法避免，引发爆炸



➤ 锂资源全球短缺，我国Ni、Co资源依赖进口



05

鋅離子電池的原理與發展現狀

5.1 水系锌离子电池的优势

高安全性

使用中性、廉价的水系电解质而非易燃、昂贵的有机电解质或强酸性/碱性电解质，在降低储能成本的同时，增强了电池使用过程中的安全性。(即使破损暴露在空气中也不会发生自燃，具有更好的环境稳定性)

高离子导电率

水系电解液的离子导电率($\sim 1 \text{ S cm}^{-1}$)比有机电解液 ($1 \times 10^{-2} \sim 1 \times 10^3 \text{ S cm}^{-1}$)高几个数量级，可以降低电池电阻,保证电荷的顺畅传输，非常有利于高功率密度充放电。

低成本

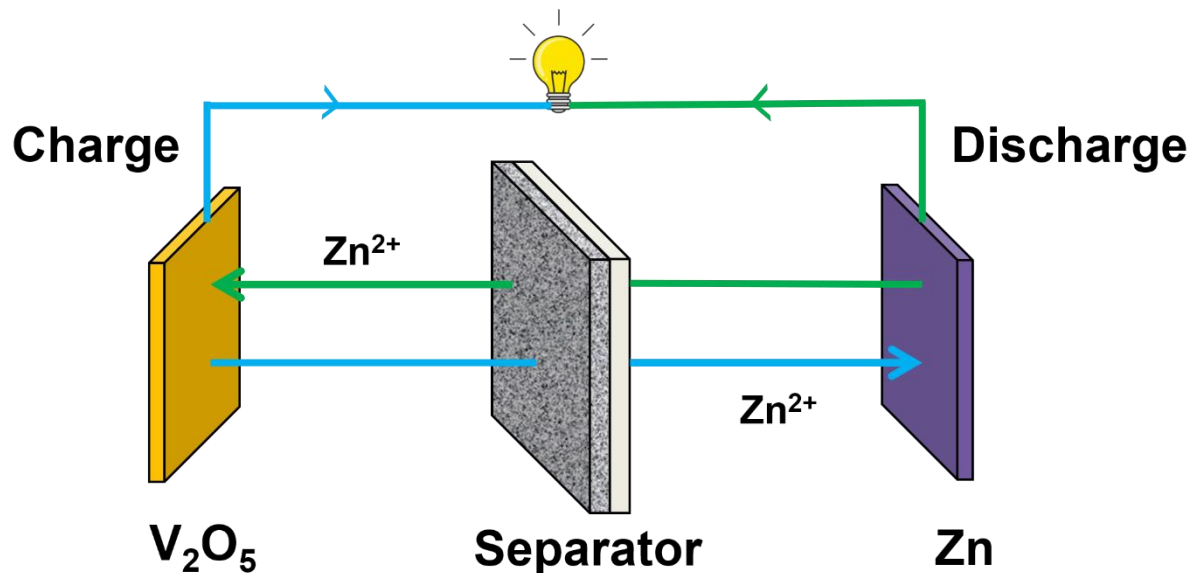
ZIBs所用电极和电解质材料价格便宜，储量高，不与水/氧发生化学反应（在水/空气中稳定性好），不易腐蚀，对电池装配线的要求标准低，可以进一步节约电池生产线建设与电池制造成本。

高功率密度 高能量密度

Zn负极在水系电解液里具有较低的氧化还原电位（相对于标准氢电极（SHE）为 -0.763V ），可以获得较高的工作电压和能量密度；具有相对较高的析氢过电位，在水中能够表现出优于其他多价金属负极的稳定性;具有比其他多价金属负极电池更大的电压窗口（ $\sim 2\text{V}$ ）；多价离子反应有利于电池功率密度和能量密度的提升，理论容量高达 820 mAh g^{-1} (5855 mAh cm^{-3})。

5.2 水系锌离子电池的组成与原理

- 正极：层状钒系材料或大隧道锰系化合物
- 负极：金属锌片
- 电解液：含锌离子的硝酸锌、硫酸锌或氯化锌水溶液
- 隔膜：玻璃纤维隔膜

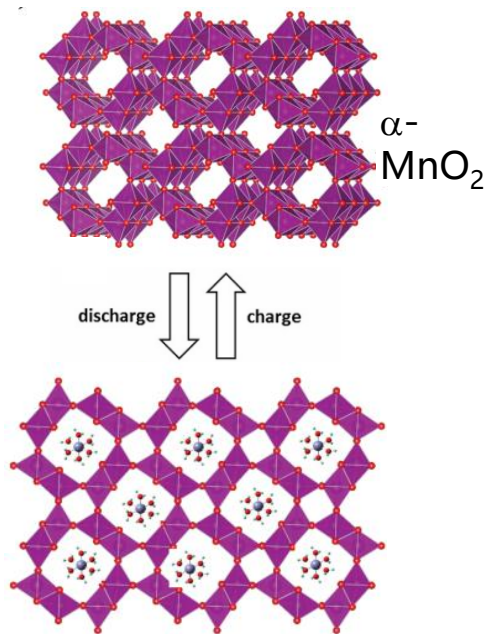


➤ 正极： $V_2O_5 + xZn^{2+} + 2xe^- \leftrightarrow Zn_xV_2O_5$ ➤ 负极： $Zn \leftrightarrow Zn^{2+} + 2e^-$

➤ 电极总反应方程式： $V_2O_5 + xZn \leftrightarrow Zn_xV_2O_5$

5.3 水系锌离子电池的储锌机理

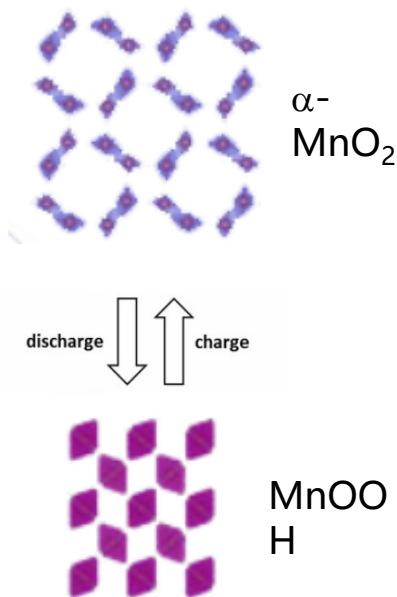
Zn²⁺嵌入/脱出机制



正极：
 $\text{Zn}^{2+} + 2\text{e}^- + 2\alpha\text{-MnO}_2 \leftrightarrow \text{ZnMn}_2\text{O}_4$

负极：
 $\text{Zn} \leftrightarrow \text{Zn}^{2+} + 2\text{e}^-$

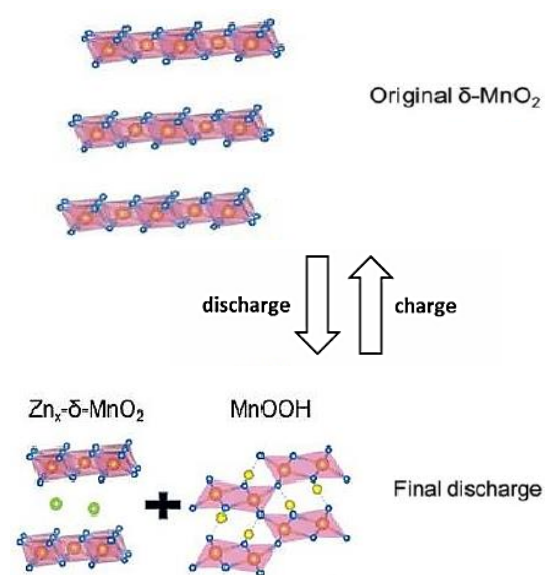
化学转化机制



正极：
 $\alpha\text{-MnO}_2 + \text{H}^+ + \text{e}^- \leftrightarrow \text{MnOOH}$
 $\text{Zn}^{2+} + \text{OH}^- \leftrightarrow \text{Zn}(\text{OH})_2$

负极：
 $\text{Zn} \leftrightarrow \text{Zn}^{2+} + 2\text{e}^-$

H⁺/Zn²⁺共同嵌入/脱出机制



正极：
 $\text{MnO}_2 + \text{H}^+ + \text{e}^- \leftrightarrow \text{MnOOH}$
 $x\text{Zn}^{2+} + \text{MnO}_2 + 2x\text{e}^- \leftrightarrow \text{Zn}_x\text{Mn}_2\text{O}_4$

负极：
 $\text{Zn} \leftrightarrow \text{Zn}^{2+} + 2\text{e}^-$

5.4 水系锌离子电池的正极材料

锌离子电池正极材料是实现电池高倍率、高容量目标的关键因素

正极材料分类

- 锰基化合物：以 MnO_2 最具代表性，具有低毒性、高电压、高比容量和低成本的特点
 - 隧道型 MnO_2 ： $\alpha\text{-MnO}_2$ 、 $\beta\text{-MnO}_2$ 、 $\gamma\text{-MnO}_2$ 、 R-MnO_2 、 T-MnO_2
 - 层状型 MnO_2 ： $\delta\text{-MnO}_2$
 - 尖晶石型 MnO_2 ： $\lambda\text{-MnO}_2$
- 钒基化合物：以 V_2O_5 最具代表性，其稳定的层状骨架和预嵌入的结构水分子有利于锌离子的快速扩散，丰富的氧化价态提供了良好的倍率性能
- 普鲁士蓝类似物：是一种常见的MOF材料，其开放的结构非常适合锌离子的嵌入和脱出
- 其他材料

5.4 水系锌离子电池的正极材料

水系锌离子电池正极材料面临的问题

锰基化合物

- 锰氧化物导电性差
- 离子反复脱嵌导致结构变化、容量下降
- Mn^{2+} 溶解于电解液，寿命有限

钒基化合物

- 结构稳定性差
- 电化学反应动力学缓慢
- 工作电位低 ($\sim 0.8\text{V}$)
- 能量密度低

正极材料面临的问题

普鲁士蓝类似物

- 比容量较低
- 水在充放电时不稳定

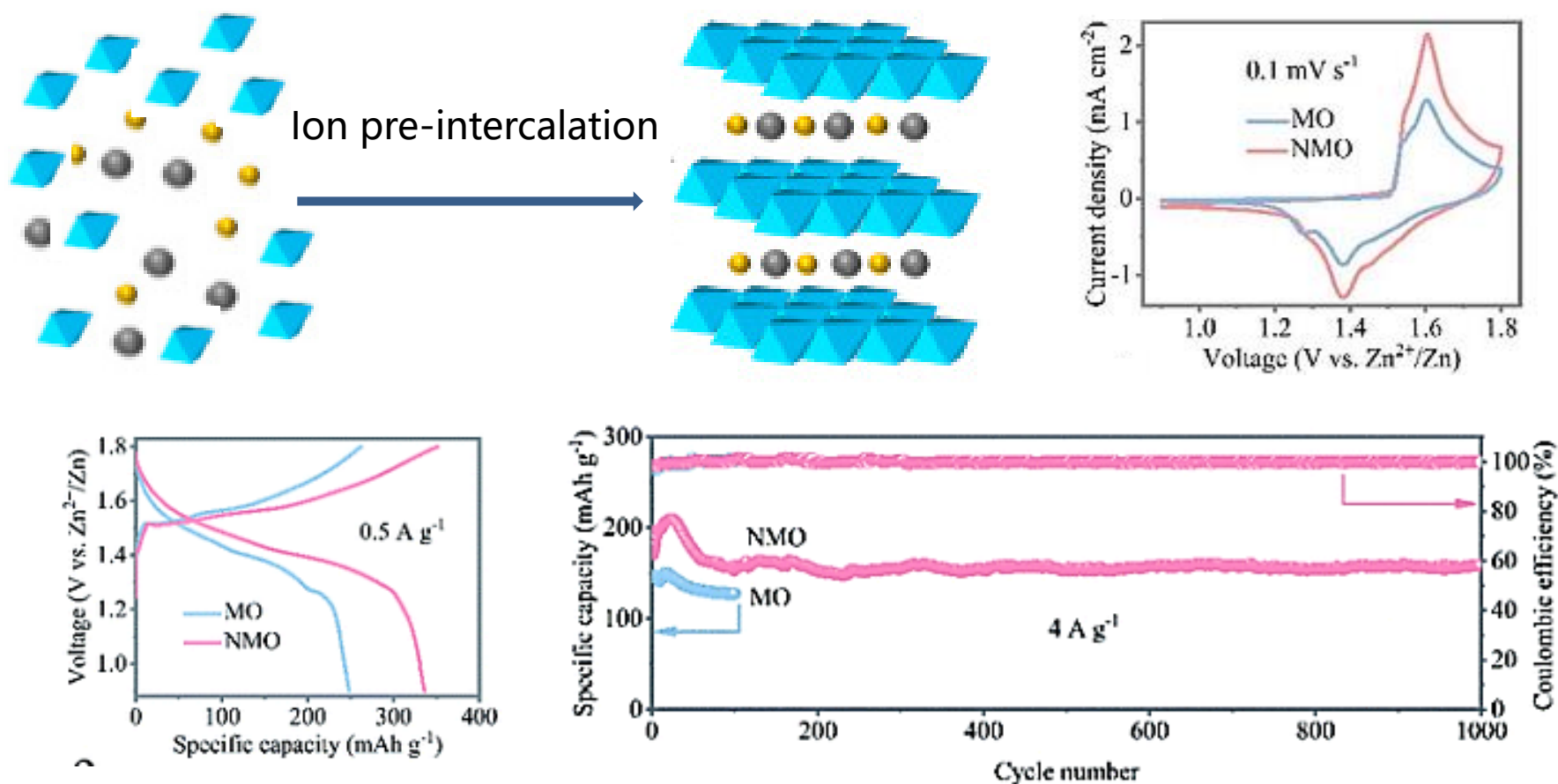
其他材料

- 制备工艺繁琐
- 所需材料要求较高

5.4.1 水系锌离子电池正极材料：锰基氧化物

针对锰氧化物充放电过程中**结构易坍塌**的缺点：

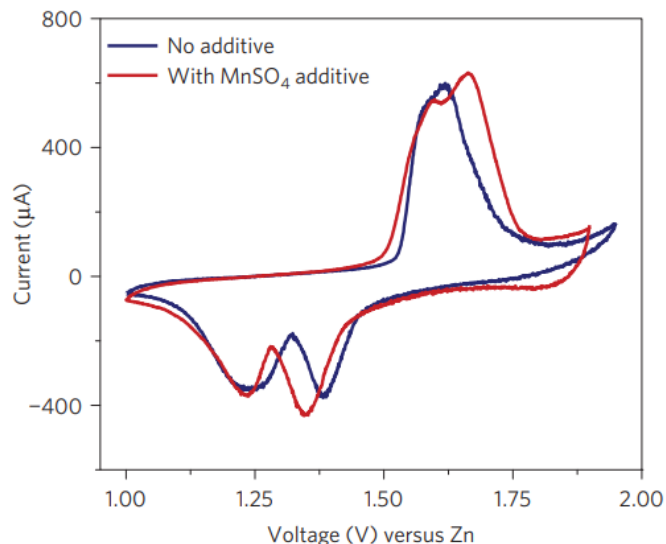
引入金属离子 (Na^+ 、 K^+ 、 Ca^{2+} 、 Zn^{2+} 等) 和结构水可提高**结构稳定性**



5.4.1 水系锌离子电池正极材料：锰基氧化物

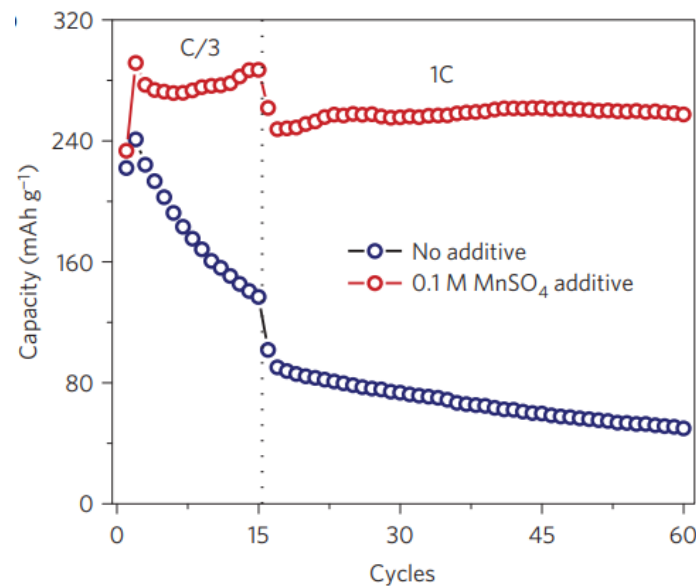
针对锰氧化物中 Mn^{2+} 易溶解的缺点：

通过调控偏中性电解液中Mn元素的溶解平衡（预先在锌盐电解质中加入二价锰盐）



抑制Mn元素
歧化溶解

防止锰氧化物的
结构坍塌



5.4.1 水系锌离子电池正极材料：锰基氧化物

针对锰氧化物**导电性差**的缺点，改性思路为：

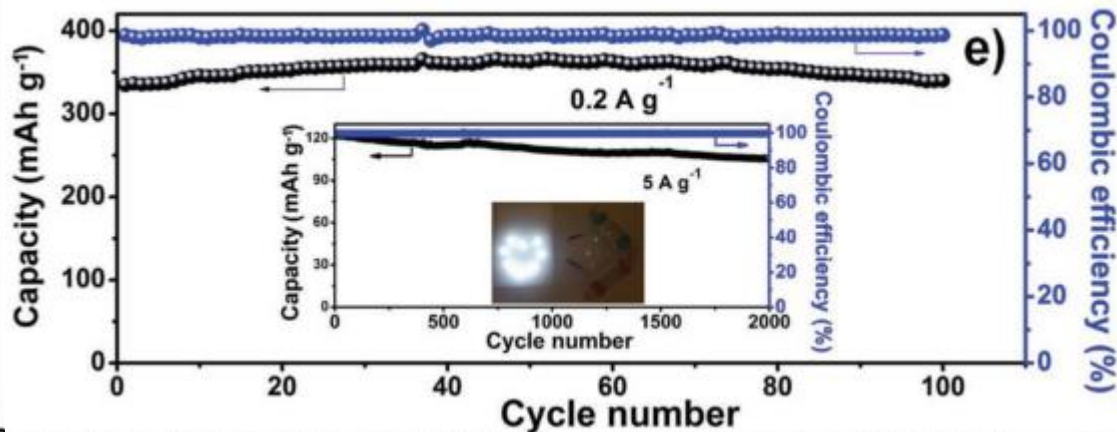
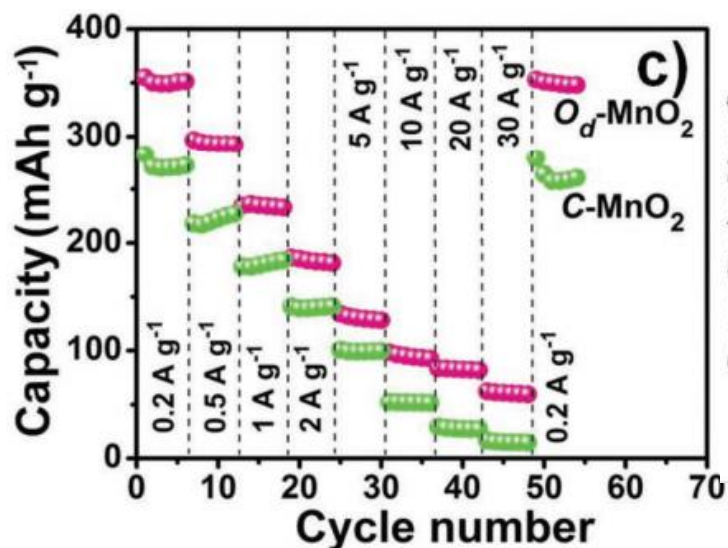
□ 与其他导电物质复合改善导电性能

改性正极材料导电性能物质分为**碳基材料集流体**和**导电聚合物**

- 导电集流体主要有：碳纳米管（CNTs）、还原氧化石墨烯（rGO）、碳布（CC）、碳纤维等
- 导电聚合物主要有：聚苯胺（PANI）、聚吡咯（PPy）

□ 构造缺陷提升导电性能

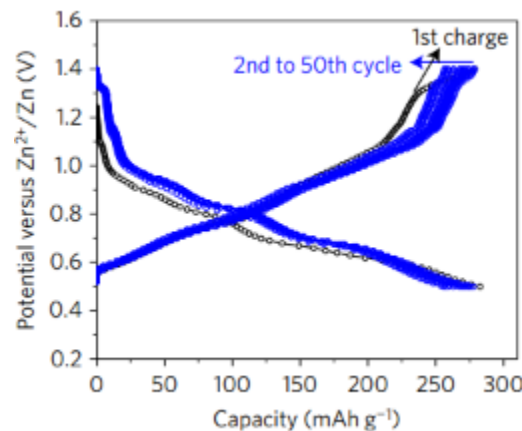
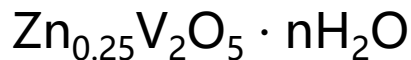
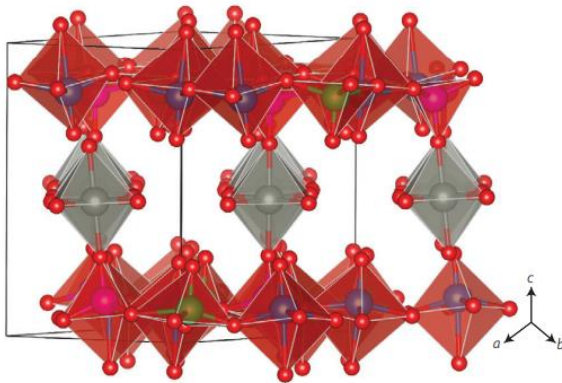
根据引入缺陷位点的不同，分为**氧缺陷**和**阳离子缺陷**



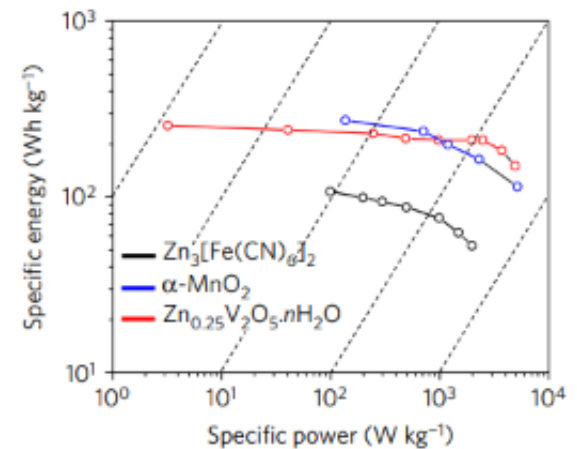
5.4.2 水系锌离子电池正极材料：钒氧化物

为了提高钒氧化物电化学性能，主要的改性方法：

- 插入金属离子、有机分子或水分子等客体离子
- 制备本征混合价态钒氧化物
- 引入氧空位
- 与导电碳基材料复合
- 纳米结构改性



300 mA g^{-1} 282 mAh g^{-1}
平均工作电压 $\sim 0.9 \text{ V}$



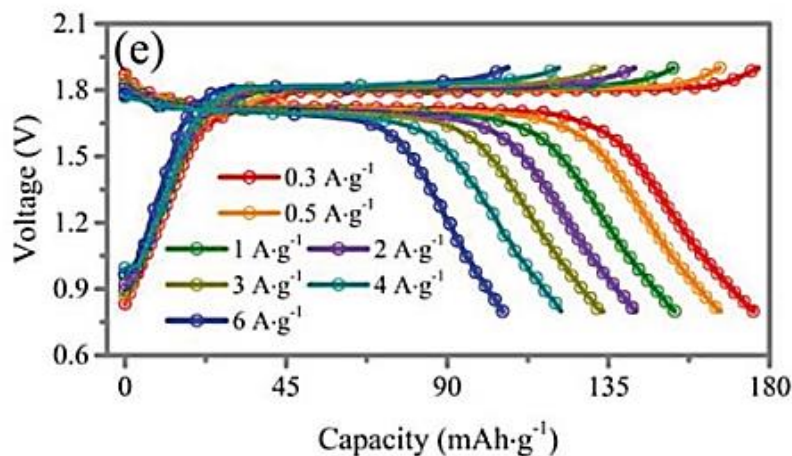
能量密度 250 Wh kg^{-1}

5.4.3 水系锌离子电池正极材料：普鲁士蓝

针对提升普鲁士蓝容量及循环稳定性，改性策略多围绕Fe展开

➤ 向体系中加入可与Fe协同作用且具有电化学活性的金属离子

Zn // CoFe(CN)₆

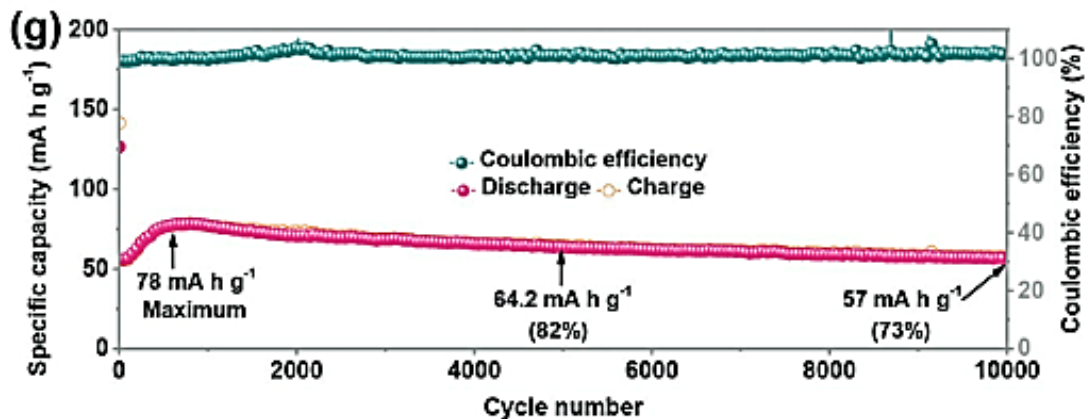


高达1.75 V的放电平台

0.3 A g⁻¹, 173 mAh g⁻¹
是未改性六氰化铁的3倍

➤ 改变Fe的配位情况：与氰基中 N 配位的高自旋的 Fe 和与氰基中 C 配位的低自旋 Fe

通过高电压扫描削弱了Fe-C 配位从而激活低自旋 Fe，显著提高了FeHCF 的循环寿命



5000 次循环下
82%容量保持率

10000 次循环下
73%的容量保持率

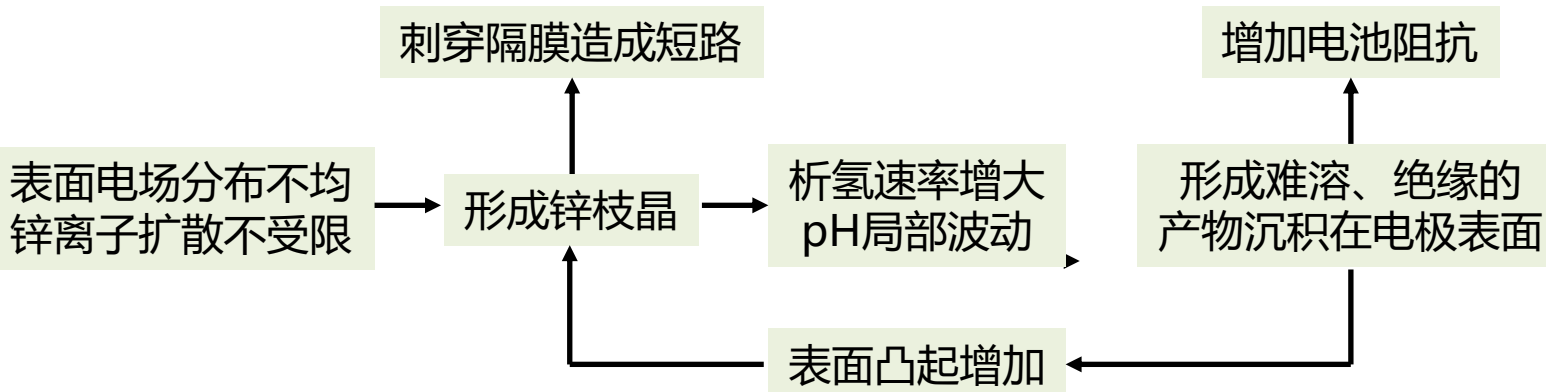
5.5 水系锌离子电池的负极材料

锌金属

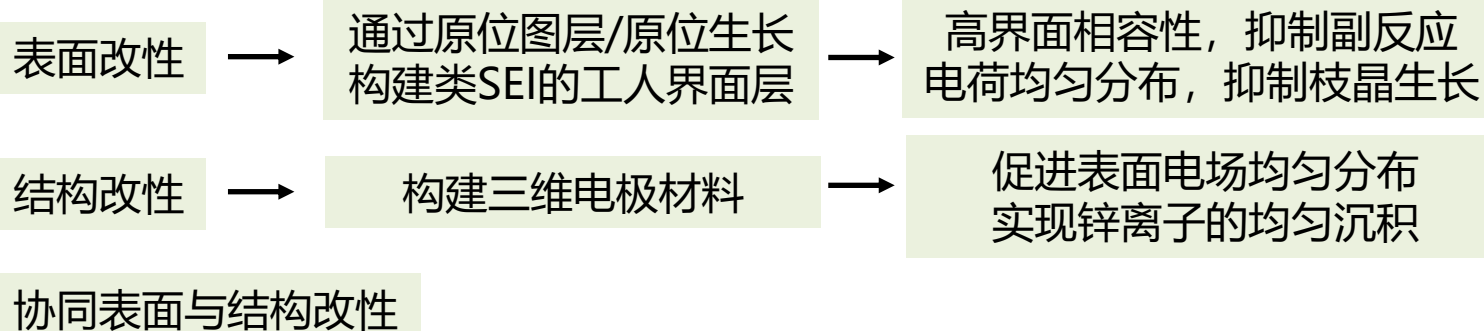
理论容量高 820 mAh g^{-1}
电化学点位低 -0.762 V vs. SHE
资源丰富、环境友好
优异的安全性

水系可充电电池的理想负极材料

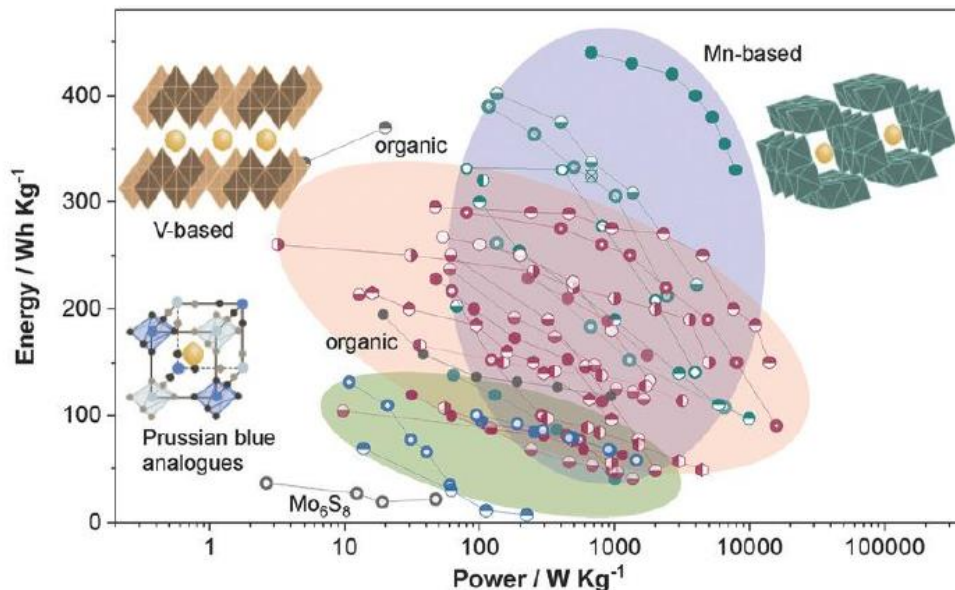
挑战



策略



5.5 水系锌离子电池的困境



- 最大能量密度: $\sim 430 \text{ Wh kg}^{-1}$

锰基材料: $\alpha\text{-MnO}_2$

- 最大功率密度: $\sim 20 \text{ kW kg}^{-1}$

钒基材料: $\text{Na}_2\text{V}_6\text{O}_{16} \cdot n\text{H}_2\text{O}$

锌负极的钝化如何长时间有效抑制?

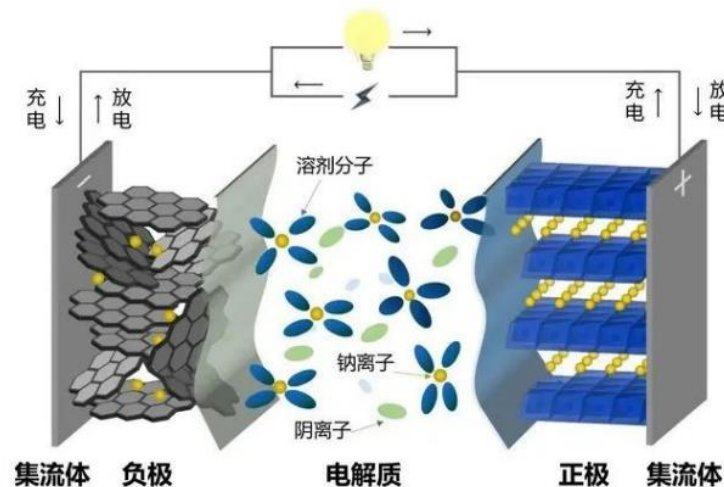


06

钠离子电池的原理与发展现状

6.1 钠离子电池的工作原理

负极：
钠金属、碳材料



正极：
含钠化合物

与锂离子工作原理相似，充电时， Na^+ 从正极脱嵌，经过电解质嵌入负极，放电时则相反

钠资源丰富

成本低廉

安全性高

循环稳定性高



钠电可以与锂电形成互补，并且可以逐渐取代铅酸电池
在大规模储能和交通工具上大展宏图

6.2 钠离子电池的正极材料

正极材料分类

- **过渡金属氧化物**：通式为 Na_xTMO_2 （TM为过渡金属元素），TM层由TM与周围四个氧形成的 TMO_6 八面体构成， TMO_6 与 NaO_6 碱金属层交替排布形成层状结构

根据结构划分为
 - 隧道状氧化物
 - 层状氧化物
- **普鲁士蓝化合物**：化学式为 $\text{Na}_x\text{TM}[\text{Fe}(\text{CN})_6]_{1-y}\text{X}_y \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ($0 \leq x \leq 2$, $0 \leq y < 1$)，其中TM代表过渡金属如Mn、Ni、Fe、Co、V、Cu、Zn等，X代表空位。

大的三维框架结构提供了良好的倍率性能
- **聚阴离子化合物**：正磷酸盐、焦磷酸盐、钠超离子导体（NASICON）、硫酸盐、硅酸盐和硼酸盐
- **有机化合物**：聚合物、羰基化合物、席夫碱化合物和偶氮化合物

6.2 钠离子电池的正极材料

面临的问题

过渡金属氧化物

- 不可逆相变
- 空气稳定性较差
- 电化学性能不足

普鲁士蓝化合物

- 制备反应速率快导致材料缺陷多且结晶性差
- 结合水的存在导致比容量低且在有机体系中产生负面影响
- 空气中 Fe^{2+} 易氧化成 Fe^{3+} ，阻碍钠离子迁移

聚阴离子化合物

- 电化学活性弱
- 循环稳定性差

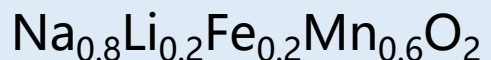
有机化合物

- 电导率低
- 易溶于有机电解质

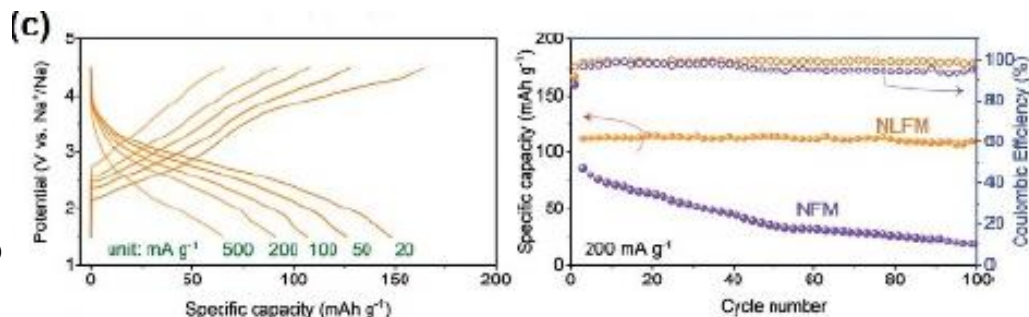
6.2 钠离子电池的正极材料

➤ 过渡金属氧化物

层状氧化物相较隧道状氧化物具有**更高的理论比容量**，**制备方法简单**，**过渡金属组分和晶体结构设计较为灵活**，被认为是最有可能商业化的钠离子电池正极材料之一。



- 可逆比容量 165 $\text{mAh}\cdot\text{g}^{-1}$
- 高容量保持率 2C 100圈 98.3%



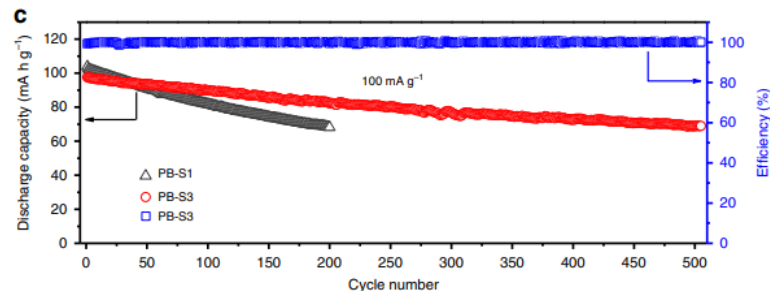
➤ 布鲁士蓝化合物

采用**共沉淀法**制备的具有**菱方结构**的普鲁士蓝类化合物适合作为钠离子电池正极材料。

添加络合剂可以有效降低沉淀反应速率，以**减少缺陷、提高结晶度**。



- 初始库伦效率 97.4%
- 高容量保持率 1C 500圈 71%
- 缓慢沉淀过程提升了结构稳定性



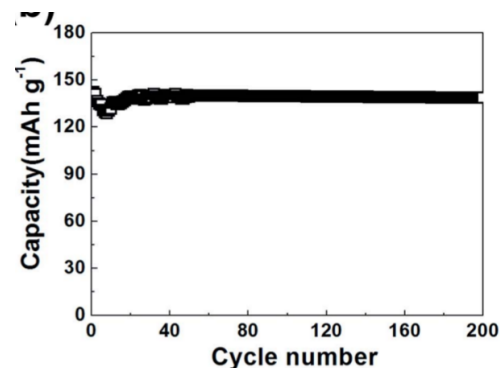
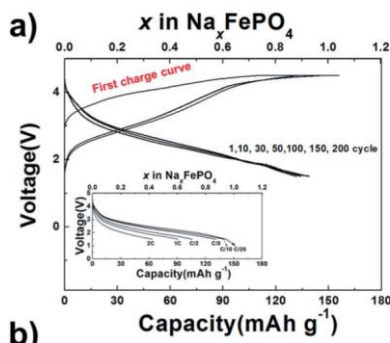
6.2 钠离子电池的正极材料

➤ 聚阴离子化合物

- 比容量低
- 工作电压低
- 循环稳定性差

解决方案

- 纳米化处理
- 提高氧化还原电位

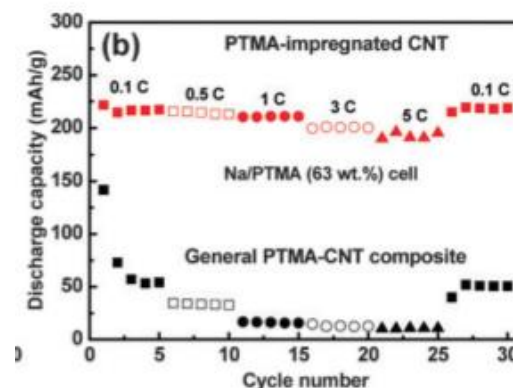
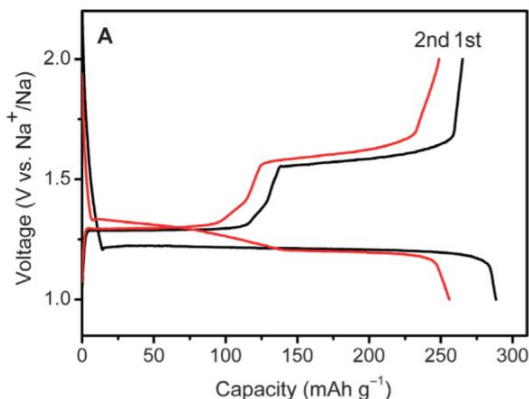


➤ 有机化合物

针对有机化合物易溶解于电解质的问题

- 可防止正极材料溶解物扩散的复合隔膜

- 对可溶性正极材料进行碳包覆



6.3 钠离子电池的负极材料

根据储钠机制
负极材料分类

- **嵌入型负极**：碳基材料：石墨化碳、非石墨化碳
钛基化合物： TiO_2 、 $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ 、 $\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$
 - 脱嵌钠过程中材料体积变化小，结构稳定
- **转化型负极**：金属氧化物、硫化物、硒化物和磷化物
 - 脱嵌钠过程中发生相变反应，伴随多电子转移
 - 理论容量比嵌入型负极材料高2~3倍
- **合金型负极**：能够和钠发生合金化反应的材料，包括硅、锗、锡、磷、锑、铋等
 - 钠化电压低于1 V
- **有机化合物负极**：有机小分子化合物、高分子聚合物和生物分子化合物

6.3 钠离子电池的负极材料

➤ 嵌入型负极——石墨

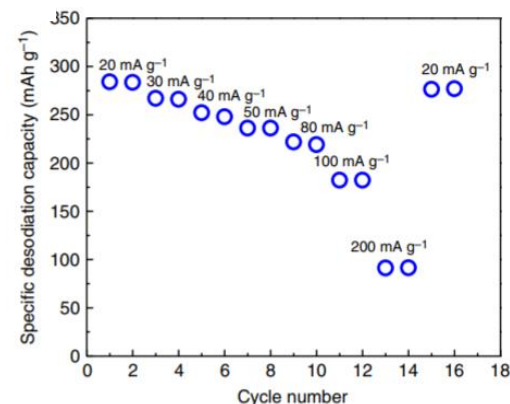
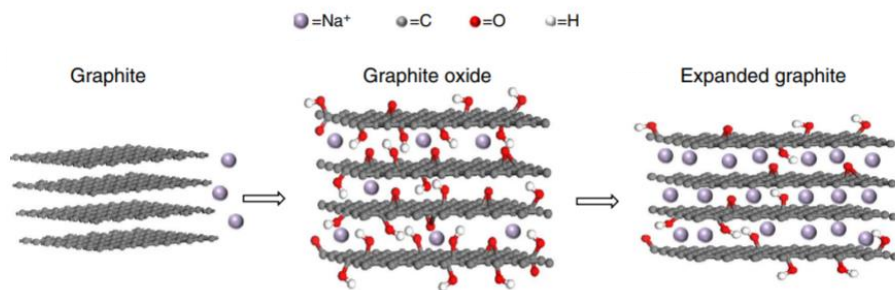
石墨层间范德华力的作用
使钠离子很难嵌入石墨层间

导致

钠离子很难嵌入石墨层间
几乎无储钠容量

解决方案

- 扩大石墨层间距获得膨胀石墨
- 将石墨剥离成石墨烯片层
- 溶剂-钠离子共嵌入



➤ 嵌入型负极——TiO₂

差的电子导电性
导致可逆储钠容量低

解决方案

- 结构纳米化
- 表面碳包覆
- 缺陷调控

6.3 钠离子电池的负极材料

➤ 转化型负极——金属氧化物

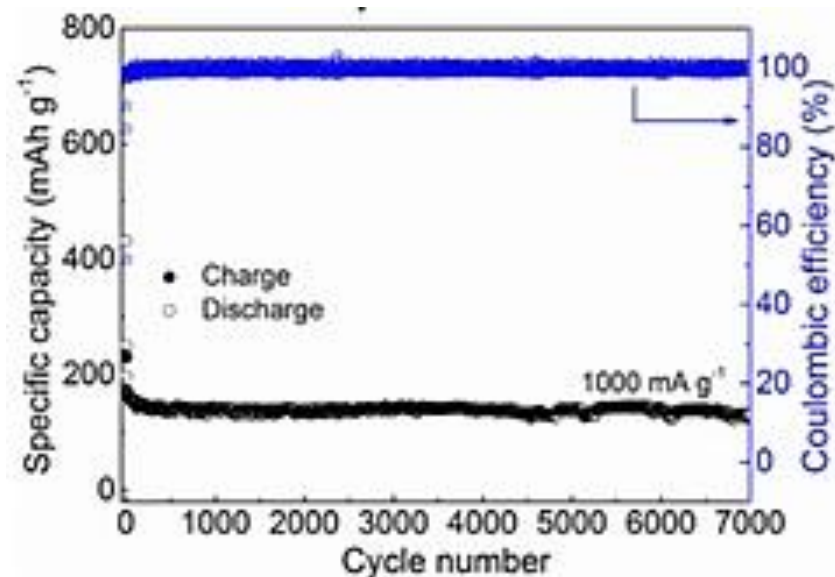
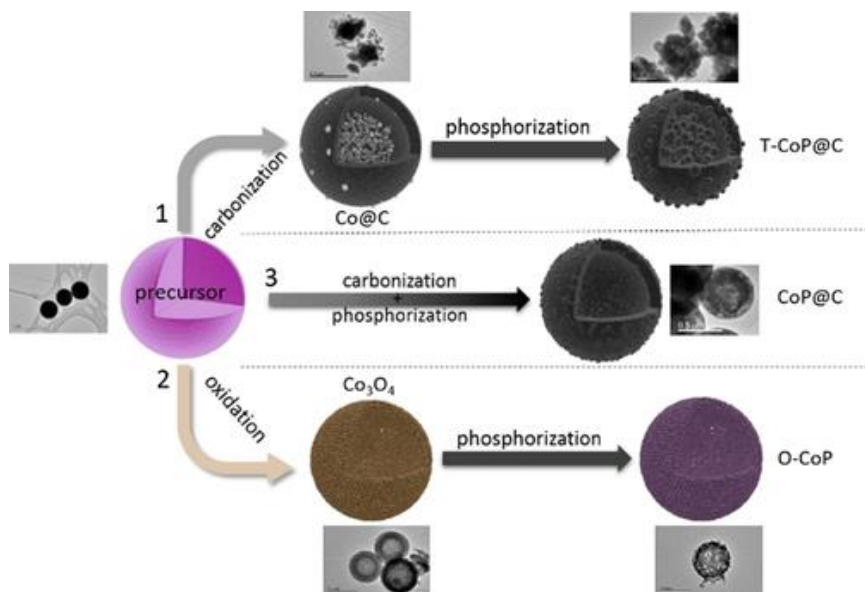
导电性差，不利于电子传输
严重的体积效应易引起粉化和团聚现象

导致

首次不可逆容量大,循环稳定性差

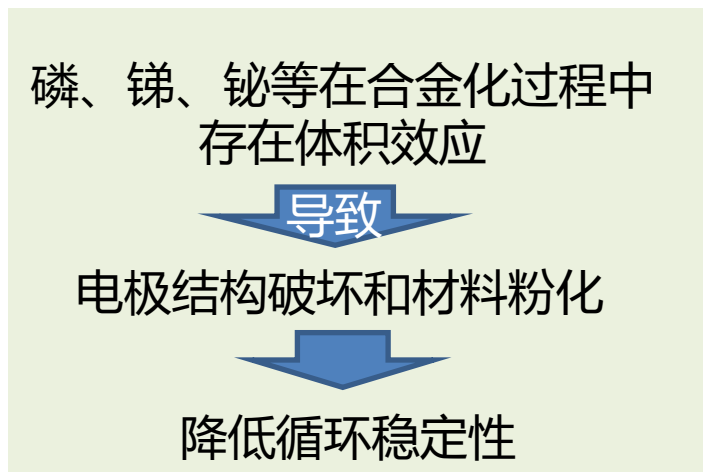
解决方案

表面碳包覆



6.3 钠离子电池的负极材料

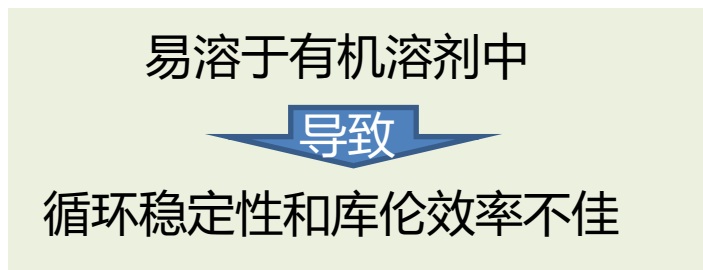
➤ 合金型负极



解决方案
→

碳包覆技术

➤ 有机化合物型负极

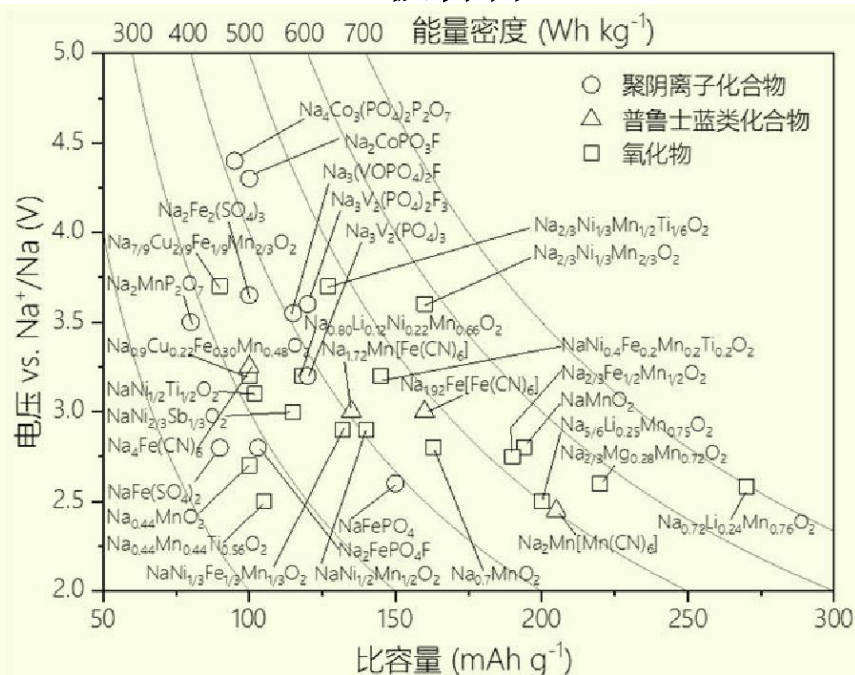


解决方案
→

对有机分子进行
结构调控和表面包覆

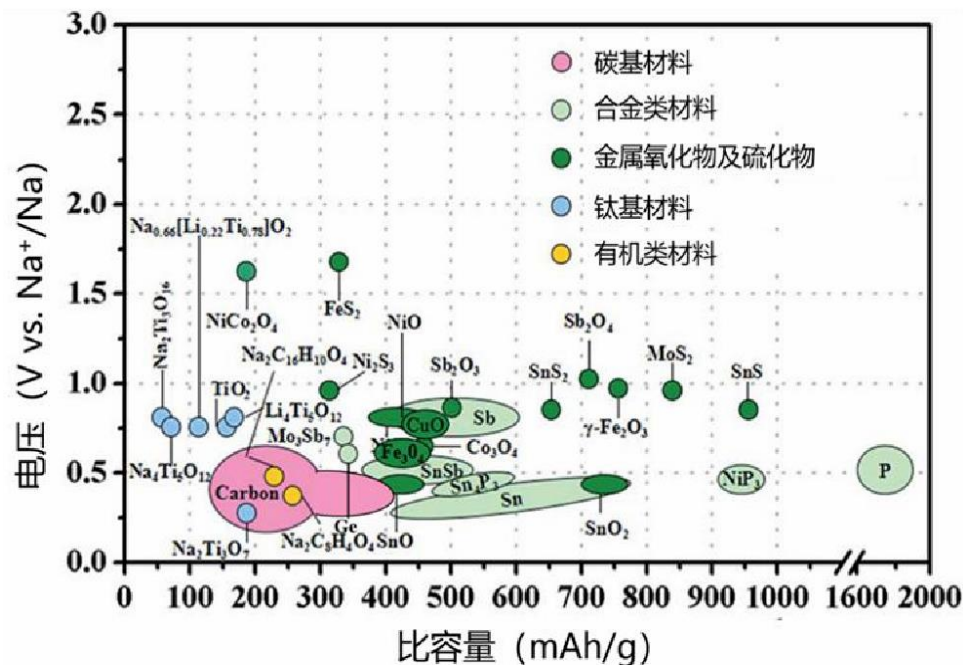
6.4 钠离子电池的发展现状总结

正极材料



- 氧化物类电极材料在比容量和能量密度中占有绝对优势
- 最大能量密度约 700 Wh kg^{-1}
- 最大比容量约 170 mAh g^{-1}
- 聚阴离子化合物通常具有较高电压

负极材料



- ❑ 金属氧化物及硫化物具备高电压、高比容量的特性。
- ❑ 最大电压可达~1.7 V (V vs. Na⁺/Na)
- ❑ 最大比容量可达约1800 mAh g⁻¹



07

镁二次电池的原理与发展现状

7.1 镁二次电池的优势

镁电池优点

- ◆ 镁电池相对安全：熔沸点较高并且不容易长尖锐的镁枝晶，不易发生爆炸等危险；
- ◆ 镁资源丰富，成本只有锂的1/25-50，可以使用几千年；
- ◆ Mg^{2+} (0.86 Å) 与 Li^{+} (0.9 Å) 相似的离子半径，可传输两个电子，体积能量密度高。

- ✓ 镁电池已确定为欧盟项目（E - MAGIC，欧洲10 个科研机构参与；
- ✓ 美国能源部也开始安排项目，支持一批著名研究单位介入研究。

《日本经济新闻》：
镁电池可能会成为电池领域的
颠覆者；万亿美元市场。

7.2 镁二次电池的原理

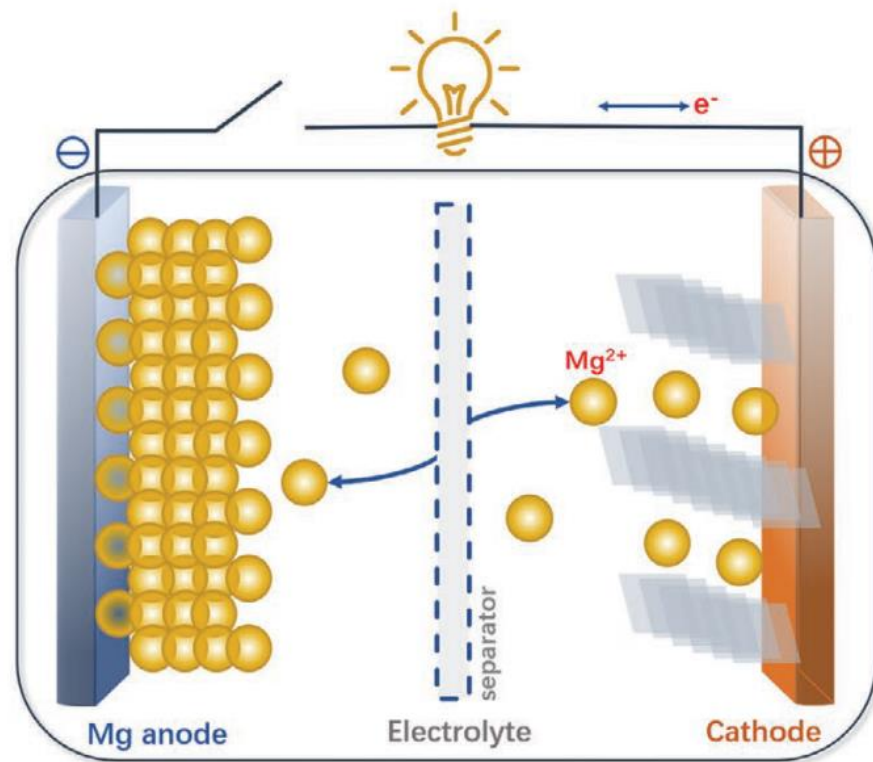
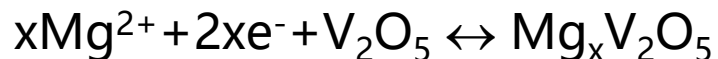
- 镁离子电池工作原理与锂离子电池相近

正极：能可逆脱嵌镁离子的化合物

负极：金属镁、镁合金、碳、高分子等

- 充电时镁离子从正极脱嵌，通过电解质和隔膜，嵌入到负极中
- 放电则相反

- 五氧化二钒正极的电极反应：



镁作为可充电电池负极，与铅酸和镍铬电池相比，可提供很高的能量密度

7.3 镁二次电池面临的挑战

镁电池正极（高电荷密度的二价离子）

- Mg^{2+} 与正极材料之间强的静电引力导致的
- 扩散动力学缓慢
- 难以实现可逆的嵌入和脱出
- 低容量和循环稳定性差

镁电池负极

- 高面容量镁沉积/溶出循环失效
- 镁溶出过程机理有待探究

电解液

- 有机电解液致镁负极钝化
- 沉积溶解过电位大，库伦效率低

7.4 镁二次电池的负极材料

镁离子电池负极材料要求：镁离子可以可逆的沉积溶解、电极电位低

负极
分类

➤ 金属镁

➤ 镁合金

□ Sb

□ Bi

□ Sn

➤ 有机聚合物

➤ 无机嵌入材料

□ 石墨

□ 石油焦

□ 乙炔黑

□ 碳纤维

□ 微珠碳

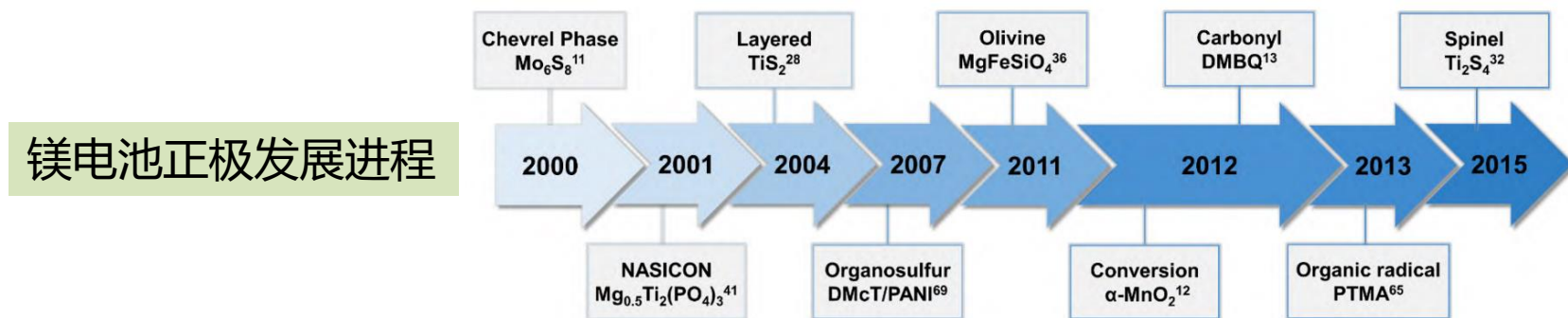
➤ 无机转化材料 □ $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$

7.5 镁二次电池的电解液

电解液分类

- 熔融盐体系
 - 离子液体
 - 高温熔盐
- 液态电解质
 - 有机系
 - 格林试剂
 - 硼基电解质
 - 有机卤代铝酸镁基电解质
 - 酚盐或醇盐基电解质
 - 非亲核电解质
 - 水系
 - 氯化镁水溶液
 - 硫酸镁水溶液
 - 硝酸镁水溶液
 - 三氟甲磺酸镁水溶液
 - 双(三氟甲基磺酰基)酰亚胺镁
- 固态电解质
 - 无机固态电解质
 - 聚合物电解质

7.6 镁二次电池的正极材料



正极分类

➤ 嵌入型正极

❑ 过渡金属硫化物：

- Chevrel phase化合物
- 层状化合物

❑ 过渡金属氧化物

- 氧化钒
- 氧化钼
- 氧化钛

❑ 聚阴离子化合物

- 磷酸盐
- 硅酸盐

➤ 转化型正极

❑ MnO_2 ： $\alpha\text{-MnO}_2$ 、 $\delta\text{-MnO}_2$

❑ 硫族化物： CuS 、 Cu_2Se

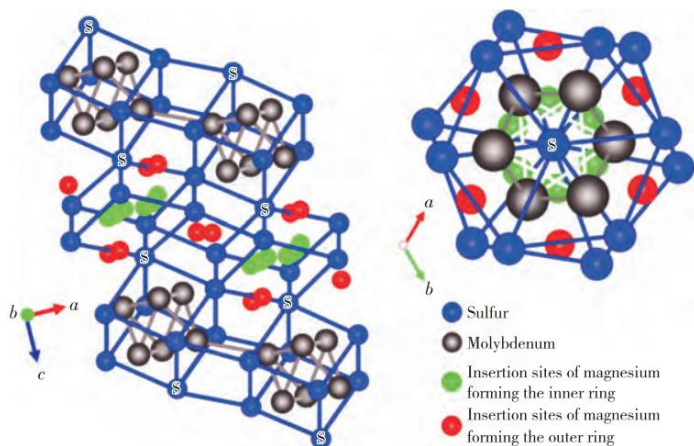
❑ 氯化物

❑ 有机复合物

➤ 水共嵌入型正极

7.6.1 镁二次电池正极材料：嵌入型

➤ 嵌入型-过渡金属硫化物-Mo₆S₈

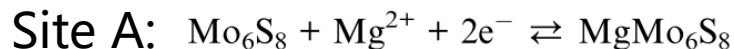


- Mo₆S₈是一种典型的Cheverel相插层材料
- 其晶体结构是由Mo₆S₈块体堆叠而成，六个钼原子在八个各硫原子构成的立方体内形成八面体，Mg²⁺则嵌入在Mo₆S₈块体间占据两个主要的间隙位置。

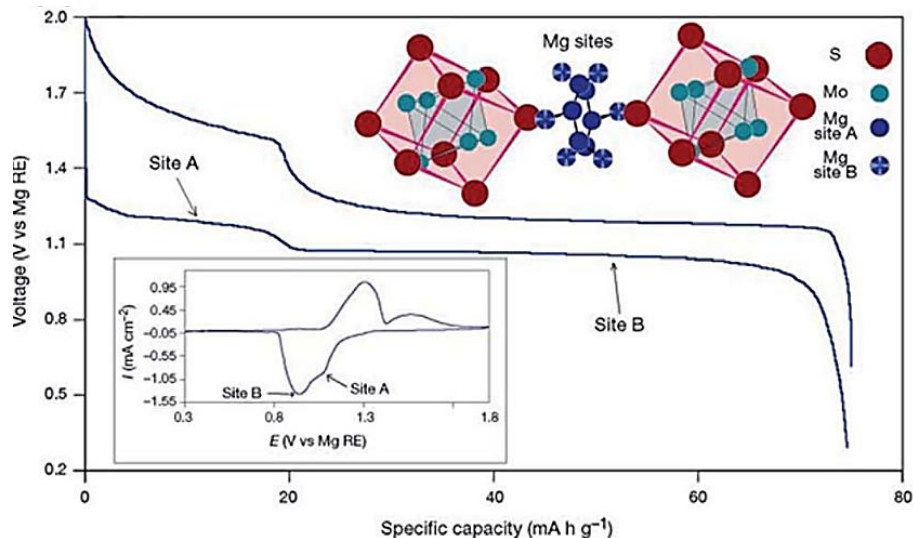
Cheverel相在室温下具有高导电性和Mg²⁺嵌入的高效性



第一种受到广泛关注的正极材料



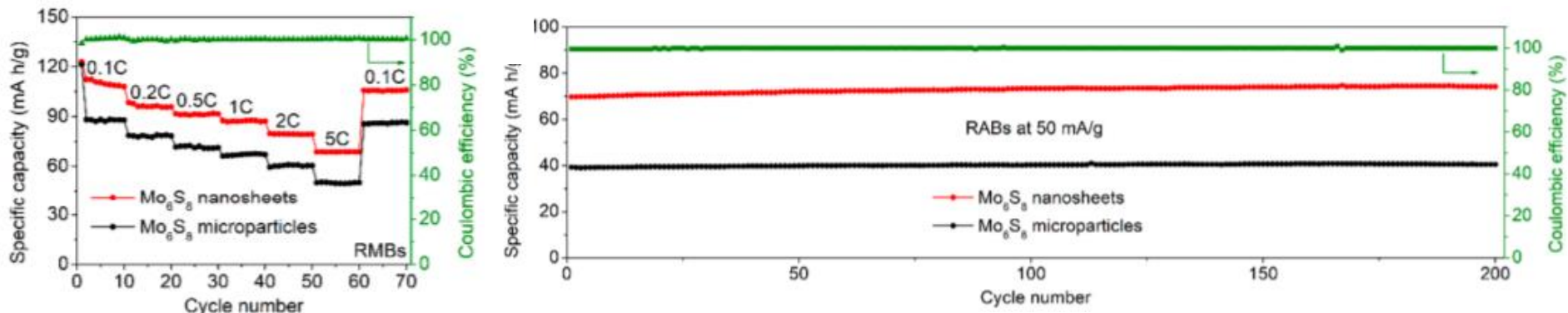
但容量较低



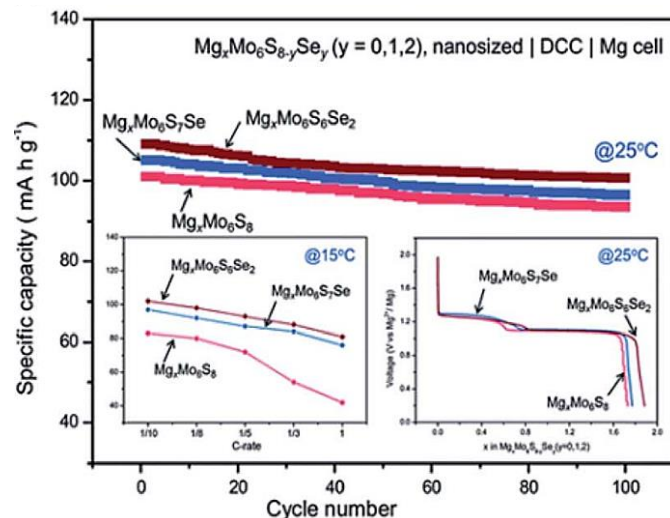
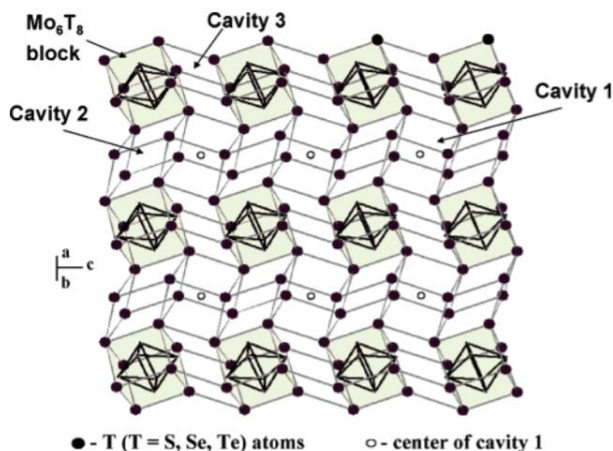
7.6.1 镁二次电池正极材料：嵌入型

➤ 嵌入型-过渡金属硫化物- Mo_6S_8

□ Mo_6S_8 纳米化可缩短 Mg^{2+} 的扩散路径，提高电化学性能



□ Mo_6S_8 的结构修饰：Se 的部分取代提高 Mg^{2+} 的迁移率



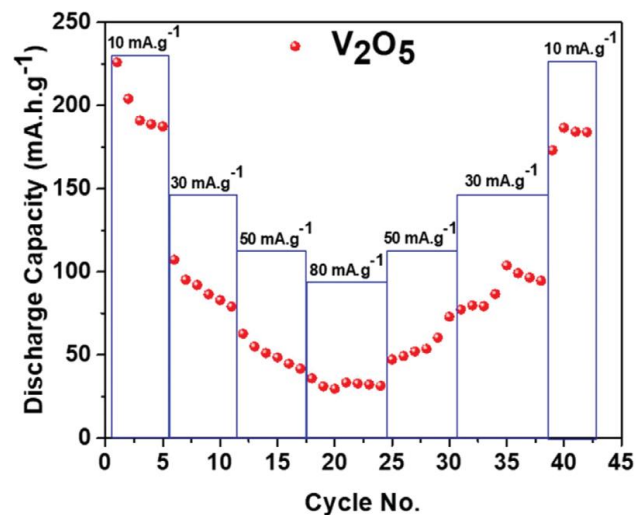
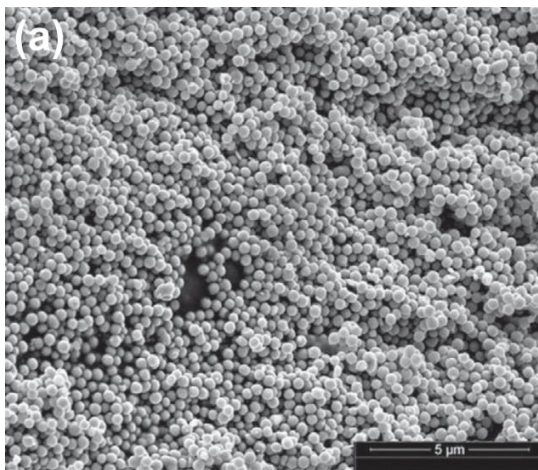
7.6.1 镁二次电池正极材料：嵌入型

➤ 嵌入型-过渡金属氧化物

低导电性和缓慢的扩散动力学因素是限制过渡金属氧化物在镁电池中应用的主要难题

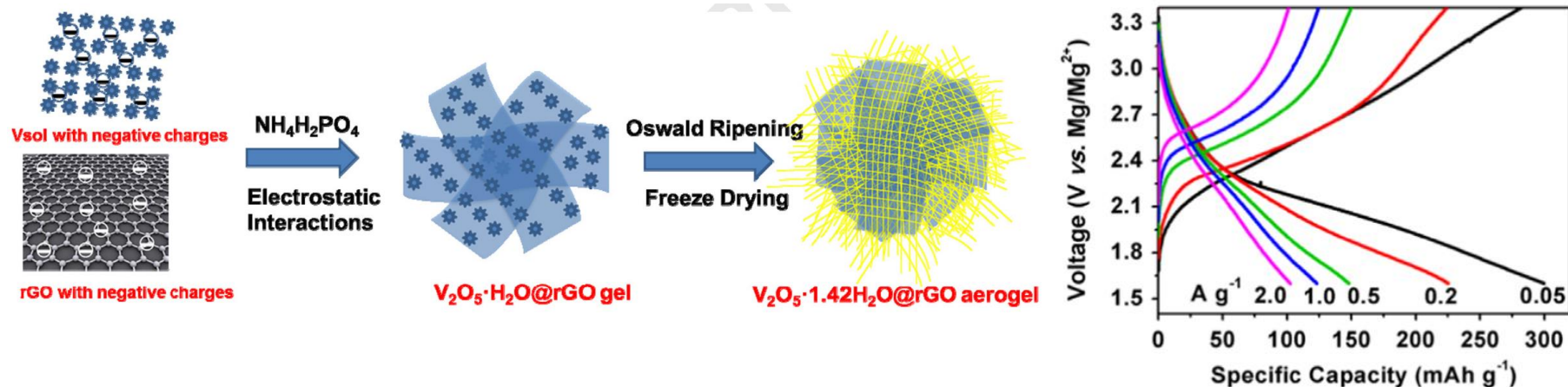
- 解决策略
- 构建各种形貌，材料纳米化
 - 高导电性的改性
 - 非晶化
 - 增大层间距（离子、分子预嵌入）

□ 构建形貌均一纳米化结构缩短 Mg^{2+} 的扩散路径



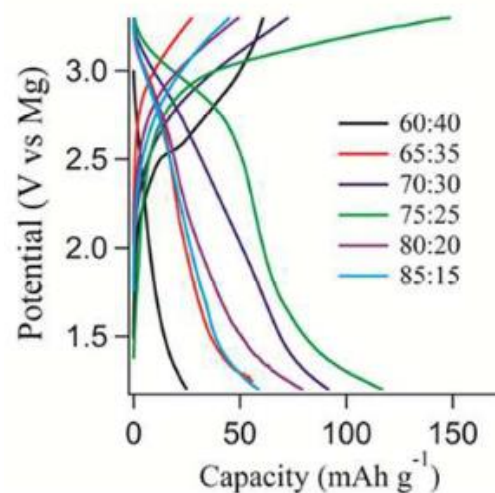
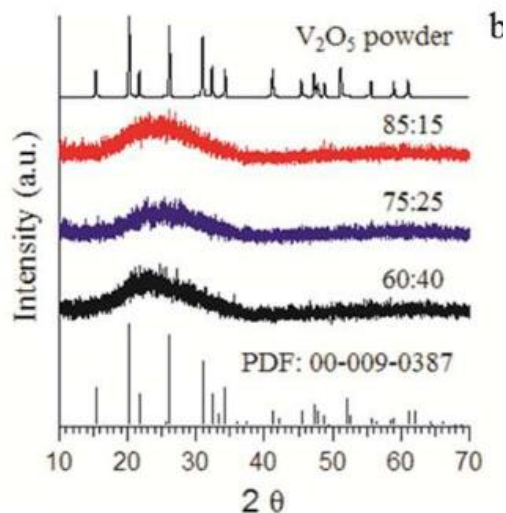
7.6.1 镁二次电池正极材料：嵌入型

□ 高导电性的改性和层间结构水提升电极材料的容量



□ 非晶化提供快速的 Mg^{2+} 扩散速率

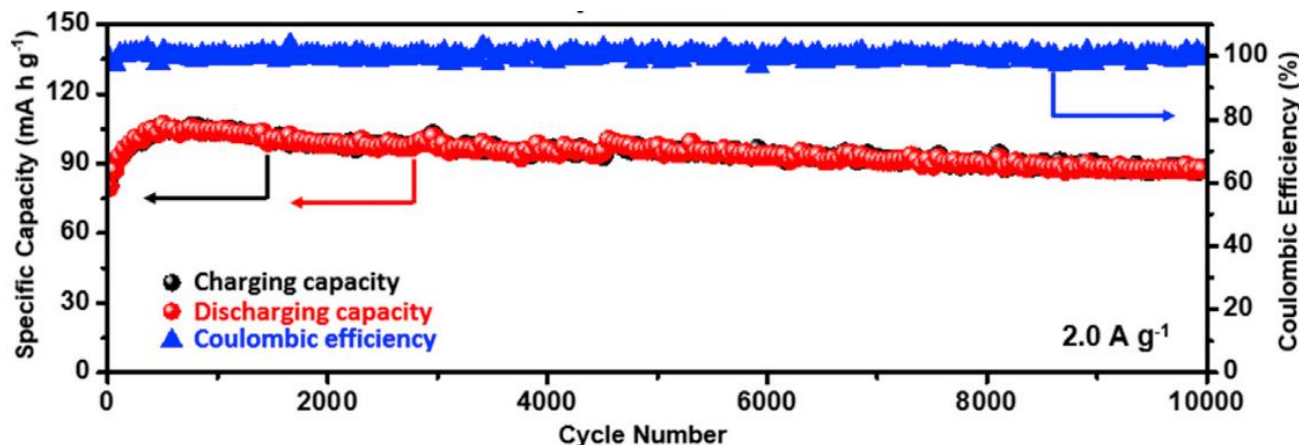
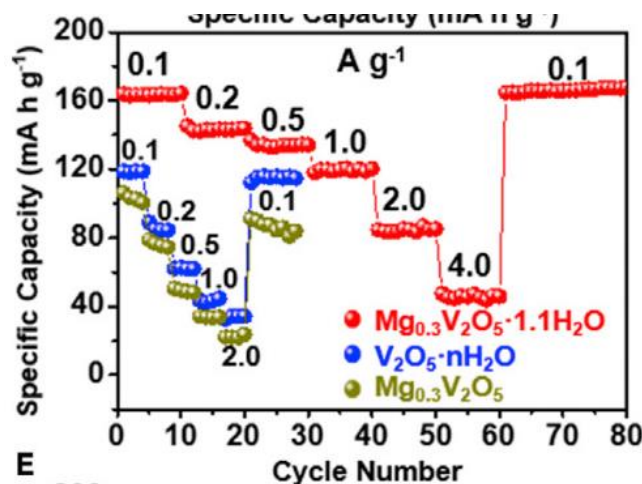
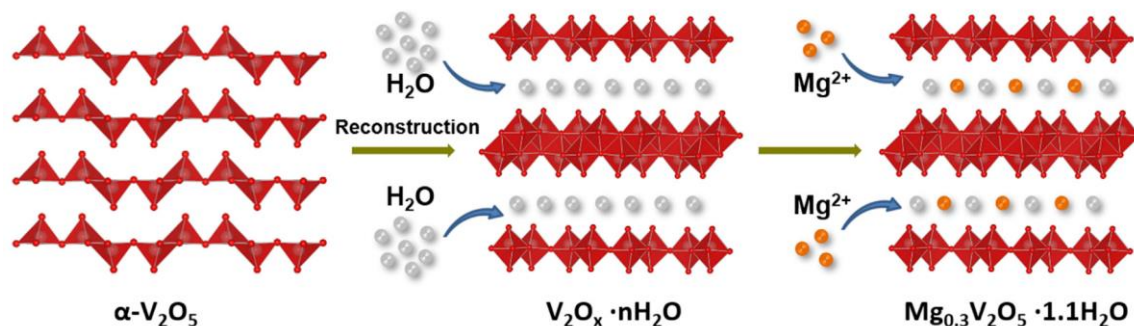
Nano Energy, 2015, 18, 265-272.



Chem. Commun., 2015, 86, 15657.

7.6.1 镁二次电池正极材料：嵌入型

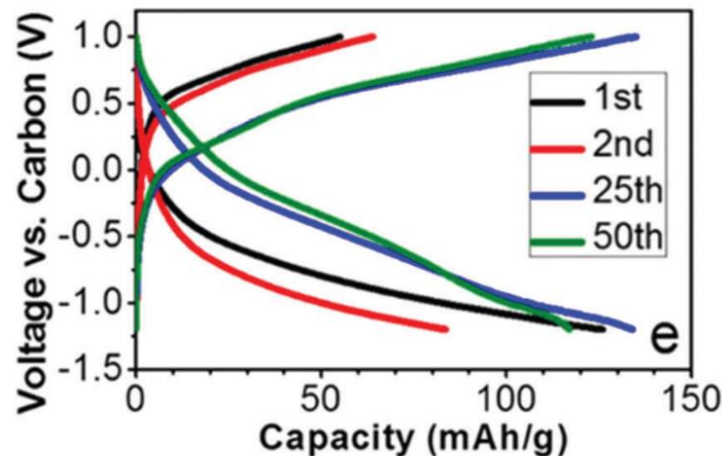
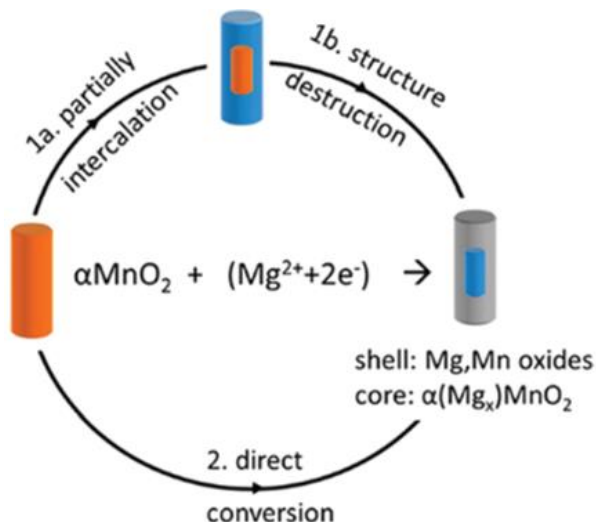
□ 离子或分子的预嵌入增强结构稳定性



1000圈循环
容量保持率近80%

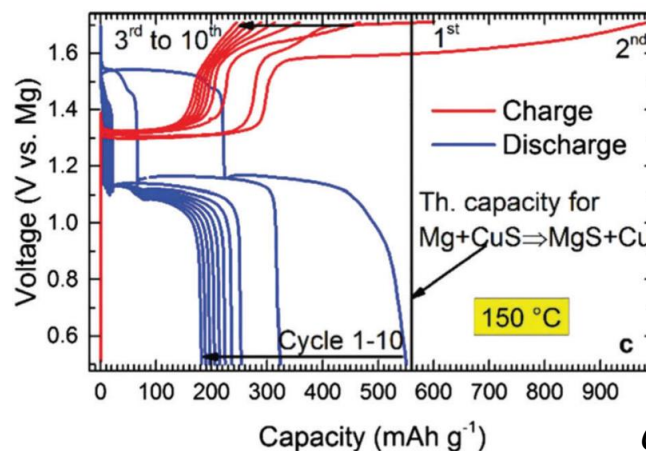
7.6.2 镁二次电池正极材料：转化型

➤ 转化型-MnO₂



Chem. Mater., 2016, 28, 534–542.

➤ 转化型-CuS

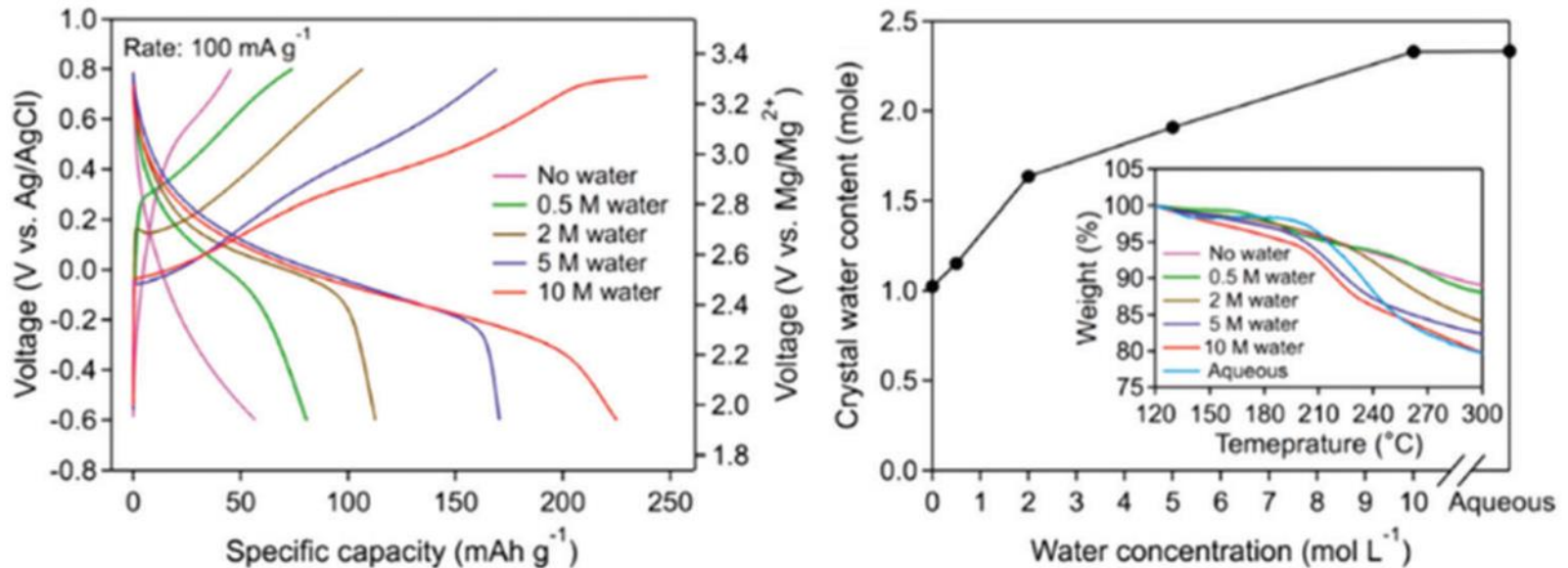


Chem. Commun., 2016, 52, 12458–12461.

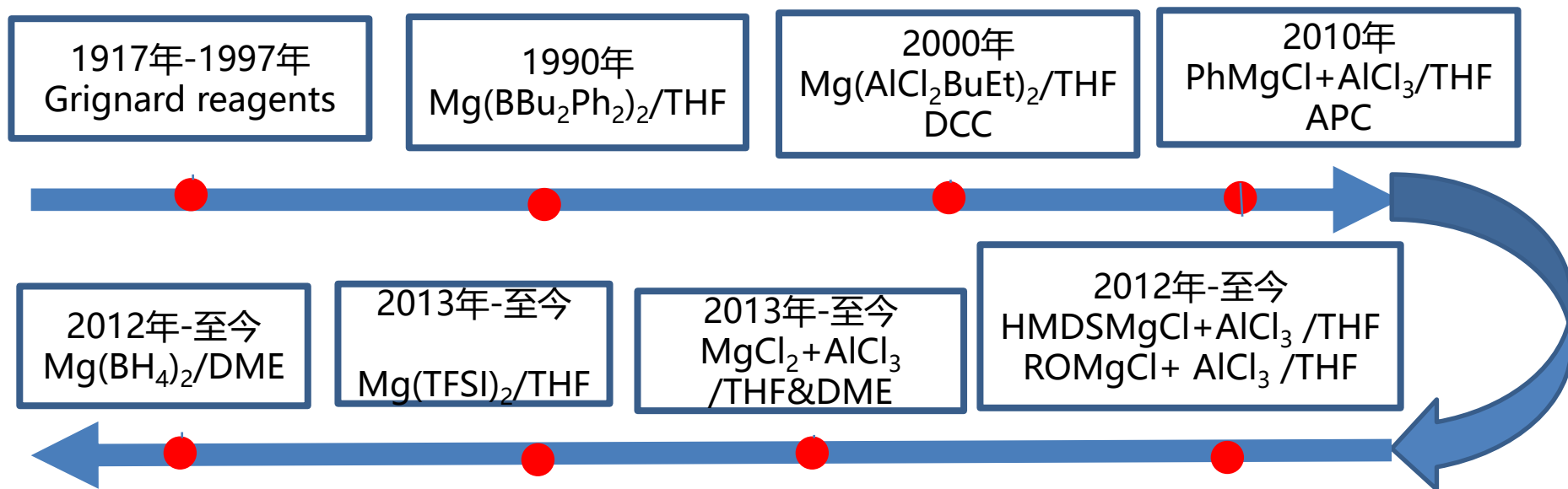
7.6.3 镁二次电池正极材料：水共嵌入型

➤ 水共嵌入型

有机电解质中的微量水可以与 Mg^{2+} 共插入，提高容量



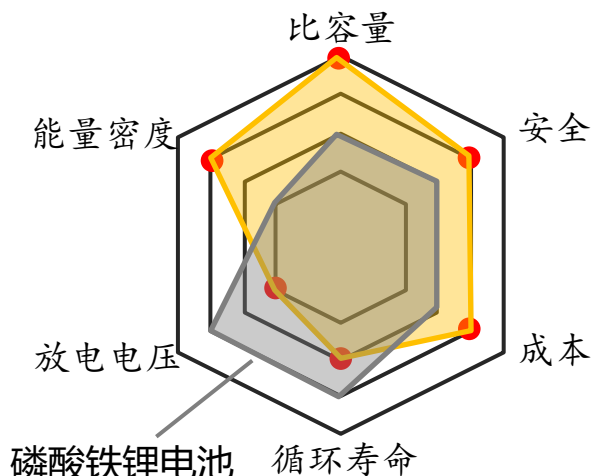
7.7 镁二次电池的发展现状总结



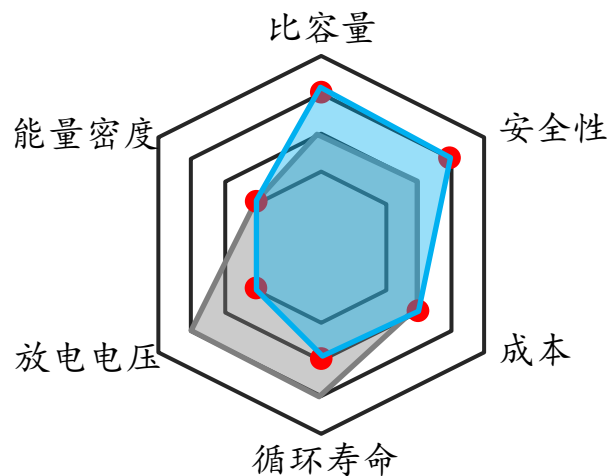
- ◆ 1990年，Gregory等人首次组装镁二次电池。
- ◆ 2000年，Aurbach等人开发了 $\text{Mg}(\text{AlCl}_2\text{BuEt}_2)/\text{THF}$ 为电解液(DCC)，展现出较好好的阳极稳定性(大于2.0 V vs. Mg)，循环周期大于500次。
- ◆ 2010年，Aurbach等人开发了一种全苯基复杂电解液(APC)，其展现出高达3.0V (vs. Mg)稳定电压。
- ◆ 2020年，重庆大学研发了一种全新的低成本全无机盐型电解液MLCH。具有高的电导率 (3.98mS/cm) 和稳定性 (500h极化电位基本不变)。

7.7 镁二次电池的发展现状总结

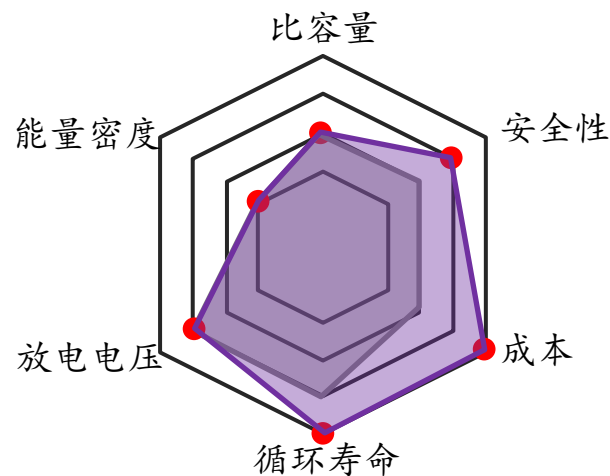
重庆大学的进展情况



高能量镁硫电池



高倍率镁-硫化物电池



高电压镁-普鲁士蓝电池

性能参数	单质硫	硫化铜	普鲁士蓝	磷酸铁锂
比容量 (mAh/g)	~1200	~400	~130	170
能量密度 (Wh/Kg)	300~400	~150	180~200	150~180
放电电压 (V)	1.2	1.0	3.0	3.4
循环寿命 (次)	1000-3000	1000-3000	5000	2000-3000
预估成本 (¥/Wh)	0.5	0.5	0.4	0.6
安全性	高	高	高	一般

7.7 镁二次电池的发展现状总结

重庆大学

电池体系	计算所得能量密度 ($Wh\ kg^{-1}$) 仅考虑负极与正极材料	预估实际工业能量 密度 ($Wh\ kg^{-1}$)
镁-普鲁士蓝电池	473.5	180~200
Mg-S 电池	785	300~400
Mg-CuS 电池	369	150~180
Mg-VO ₂ 电池	427.9	180~200
石墨-磷酸铁锂电池	397	150~180
Mg-Mg _{0.15} MnO ₂ 电池	380 (412)	150-180

马里兰大学

7.7 镁二次电池的发展现状总结

重庆大学因开发出世界首批镁二次电池软包电芯，电池性能世界领先，获得了2022年国际镁协“未来技术奖”和2021年国际镁科学技术产品创新奖。



重大新闻网 CQU NEWS

搜索新闻

首页 综合新闻 教学科研 招生就业 交流合作 校园生活 媒体重大 通知

新闻网 综合新闻 正文

重庆大学“镁电池”荣获2022年国际“镁未来技术奖”

来源：材料学院新闻宣传中心

日期：2022-09-03

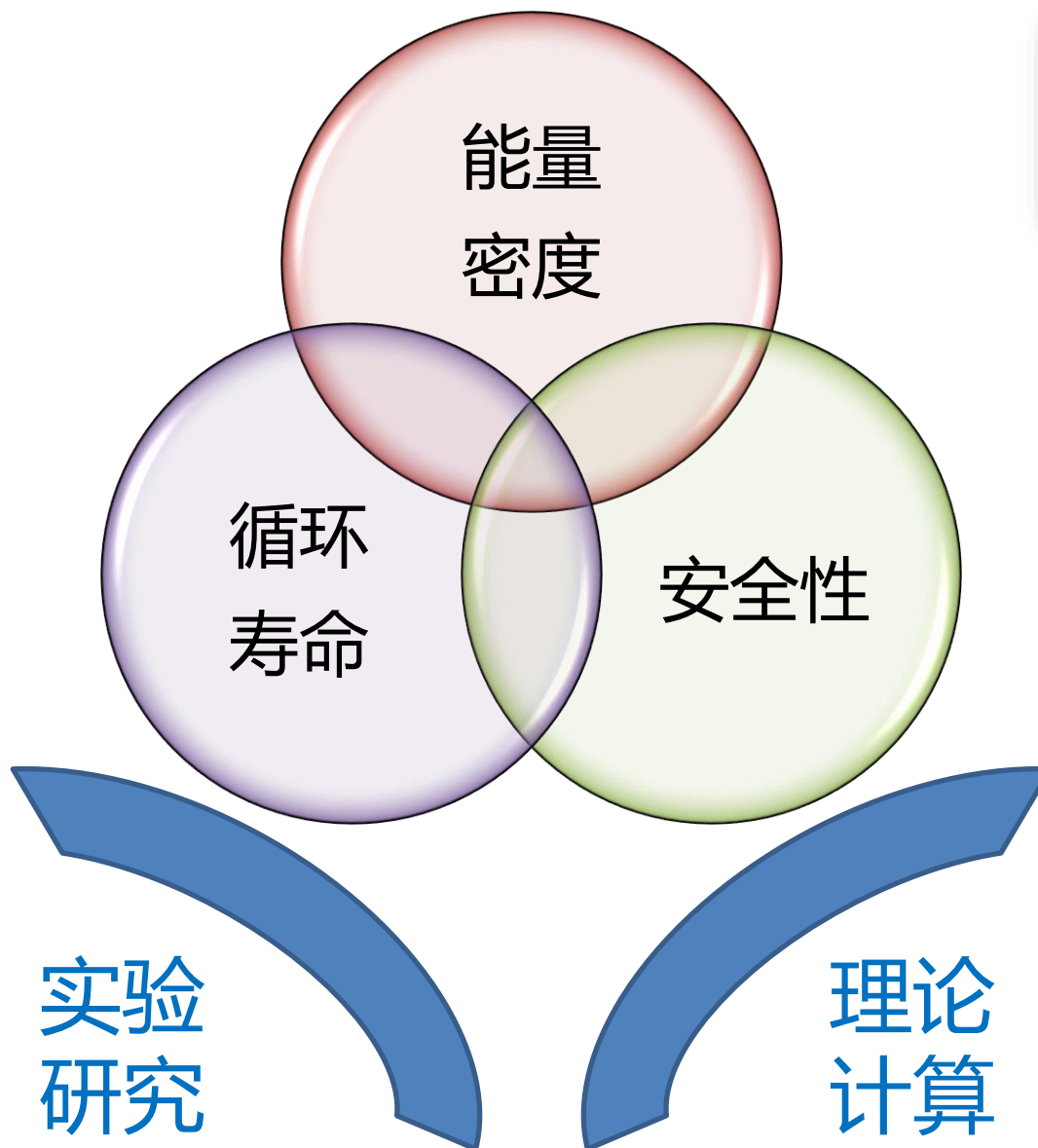
摘要

8月30日，在西班牙巴塞罗那举行的第79届世界镁业大会上，国际镁协评奖委员会宣布，重庆大学国家镁合金材料工程技术研究中心联合广东国研、广东省科学院等单位合作完成的“镁离子电池”项目荣获2022年国际“镁未来技术奖”。这是全球镁行业唯一的“未来技术奖”。



08

结论与展望



[Review]

doi: 10.3866/PKU.WHXB202208008

www.whxb.pku.edu.cn

Research Progress on Key Materials and Technologies for Secondary Batteries

Junda Huang^{1,44}, Yuhui Zhu², Yu Feng¹, Yehu Han⁴, Zhenyi Gu⁵, Rixin Liu⁶, Dongyue Yang⁷, Kai Chen⁷, Xiangyu Zhang⁸, Wei Sun¹, Sen Xin^{2,*}, Yan Yu⁴, Haijun Yu⁹, Xu Zhang⁹, Le Yu⁸, Hua Wang¹⁰, Xinhua Liu¹¹, Yongzhu Fu¹², Guojie Li¹³, Xinglong Wu¹⁴, Canliang Ma¹⁵, Fei Wang¹⁶, Long Chen¹⁷, Guangmin Zhou¹⁸, Sisi Wu¹⁹, Zhongguang Lu¹⁹, Xiuting Li²⁰, Jilei Liu²¹, Peng Gao²¹, Xiao Liang²², Zhi Chang²³, Hualin Ye²⁴, Yanguang Li²⁴, Liang Zhou²⁵, Ya You²⁵, Peng-Fei Wang²⁶, Chao Yang²⁵, Jinping Liu²⁵, Meiling Sun²⁷, Minglei Mao²⁸, Hao Chen²⁹, Shaoqing Zhang²⁹, Gang Huang⁷, Dingshan Yu³⁰, Jiantie Xu³¹, Shenglin Xiong³², Jintao Zhang³², Ying Wang³³, Yurong Ren³⁴, Chunpeng Yang³⁵, Yunhan Xu³⁵, Yanan Chen³⁶, Yunhua Xu³⁶, Zifeng Chen³⁶, Xiangwen Gao³⁷, Shengda D. Pu³⁷, Shaohua Guo⁶, Qiang Li³⁸, Xiaoyu Cao³⁹, Jun Ming⁷, Xinpeng Pi⁴⁰, Chaofan Liang⁴⁰, Long Qie⁴⁰, Junxiong Wang¹⁸, Shuhong Jiao⁴, Yu Yao⁴, Chenglin Yan⁴¹, Dong Zhou¹⁸, Baohua Li¹⁸, Xinwen Peng⁴², Chong Chen⁴³, Yongbing Tang⁴³, Qiaobao Zhang³, Qi Liu⁴⁵, Jincan Ren⁴⁵, Yanbing He¹⁸, Xiaoge Hao⁴⁵, Kai Xi⁴⁷, Libao Chen⁴⁸, Jianmin Ma^{1,*}

二次电池研究进展

黄俊达^{1,44}, 朱宇辉², 冯煜¹, 韩叶虎⁴, 谷振一⁵, 刘日鑫⁶, 杨冬月⁷, 陈凯⁷, 张相禹⁸, 孙威¹, 辛森^{2,*}, 余彦⁴, 尉海军⁹, 张旭⁹, 于乐⁹, 王华¹⁰, 刘新华¹¹, 付永柱¹², 李国杰¹³, 吴兴隆¹⁴, 马灿良¹⁵, 王飞¹⁶, 陈龙¹⁷, 周光敏¹⁸, 吴思思¹⁹, 卢周广¹⁹, 李秀婷²⁰, 刘继磊²¹, 高鹏²¹, 梁宵²², 常智²³, 叶华林²⁴,

李彦光²⁴, 周亮²⁵, 尤雅²⁵, 王鹏飞²⁶, 杨超²⁵, 刘金平²⁵, 孙美玲²⁷, 毛明磊²⁸, 陈浩²⁹, 张山青²⁹, 黄岗⁷, 余丁山³⁰, 徐建铁³¹, 熊胜林³², 张进涛³², 王莹³³, 任玉荣³⁴, 杨春鹏³⁵, 徐韵涵³⁵, 陈亚楠³⁶, 许运华³⁶, 陈子峰³⁶, 杲祥文³⁷, 浦圣达³⁷, 郭少华⁶, 李强³⁸, 曹晓雨³⁹, 明军⁷, 皮欣朋⁴⁰, 梁超凡⁴⁰, 伽龙⁴⁰, 王俊雄¹⁸, 焦淑红⁴, 姚雨⁴, 晏成林⁴¹, 周栋¹⁸, 李宝华¹⁸, 彭新文⁴², 陈冲⁴³, 唐永炳⁴³, 张桥保³, 刘奇⁴⁵, 任金梨⁴⁵, 贺艳兵¹⁸, 郝晓鸽⁴⁶, 郝凯⁴⁷, 陈立宝⁴⁸, 马建民^{1,*}

谢 谢！

欢迎大家到重庆大学交流、合作！

重庆雨后夜景

