

# 水能覆舟,亦能载舟

## 浅谈锂离子电池中的水

王诗童<sup>1</sup> 张中太<sup>2</sup> 唐子龙<sup>2,†</sup>

(1 麻省理工学院核科学与工程系 剑桥 02139)

(2 清华大学材料学院 北京 100084)

2020-05-21 收到

† email: tzl@tsinghua.edu.cn

DOI: 10.7693/wl20200707

《道德经》有云：“有无之相生也，难易之相成也，长短之相刑也，高下之相盈也，音声之相和也，先后之相随，恒也”，这说明人类很早就利用二元对立的事物来发现和认识世界。直到今天，这种思维模式依然在很多学科领域扮演着重要角色。

看似一个个势如水火的观点，事实上却是彼此依存、互相渗透的；看似一个个针锋相对的事物，其实又都指向了同一本质。如经济学上有主张政府干预的凯恩斯，就会有支持自由市场的哈耶克，而他们的理论在历史的更迭中丰富了整个现代经济学；物理学上有支持光是一种粒子的牛顿，就会有认为光是一种波的惠更斯，而波动说和粒子说的统一开启了现代物理学。就连理性客观的数学和主观感性的艺术到了一定高度后也会殊途同归——《米洛斯的维纳斯》、《蒙娜丽莎》、帕特农神庙、埃菲尔铁塔，甚至莫扎特奏鸣曲，它们主要结构比例的规律竟然是毕达哥拉斯学派的黄金分割和斐波那契螺旋线。其实科学与艺术只是山麓分开，山顶重逢。

水，作为这个地球上最特殊却又最常见的物质，也同样存在着很多二元对立的特点，接下来我们就从锂离子电池的角度，来看看“水能覆舟，亦能载舟”的二元论。我们知道锂离子电池是依靠锂离子在两个电极之间往返移动来工作的：充电时，锂离子从正极脱出，经过电解质嵌入负极；放电时则相反。几乎所有电池设计最后都归结到正极、负极及电解质材料的选择，它们决定了电池的储电能力、充电速度、使用寿命、安全性和价格。对于正负极之间用于离子传导的电解质，一般采用有机电解液，其中所含的电解质六氟磷酸锂(LiPF<sub>6</sub>)以及烷基锂碳酸盐均为遇水极易分解的物质，因此传统观念中锂离子电池电极材料都需要在高温下(>500 °C)除水，并在干燥无水环境下组装电池。而大部分这种在高温下制备的正极或负极材料的离子电导都不尽人意，这在很大程度上限制了电池容量和充电速度。常见的电极材料改性的方法有：使用高导电性材料包覆/复合、元素掺杂以及缩短离子的传输距离(纳米化)，但这些方法都是建立在电极材料不能含水的基础上的。从二元论的角度思考上述问题，我们不禁要问：水，在电池中真的一无是处吗？

从2005年我们首次报道了一维钛酸纳米材料的离子脱嵌现象<sup>[1, 2]</sup>至今，对H-Ti-O体系材料<sup>[3, 4]</sup>和Li-Ti-O体系材料<sup>[5, 6]</sup>进行了大量的探索，在研究过程中我们发现钛酸(H-Ti-O体系材料)经过氢氧化锂锂化后并低温热处理(<280 °C)得到的一系列钛酸氢锂材料Li<sub>1.81</sub>H<sub>0.19</sub>Ti<sub>2</sub>O<sub>5</sub>·H<sub>2</sub>O、Li<sub>1.25</sub>H<sub>1.63</sub>Ti<sub>2</sub>O<sub>5.44-δ</sub>和Li<sub>1.39</sub>H<sub>1.18</sub>Ti<sub>2</sub>O<sub>5.29-δ</sub>(Li-H-Ti-O体系材料)，比高温热

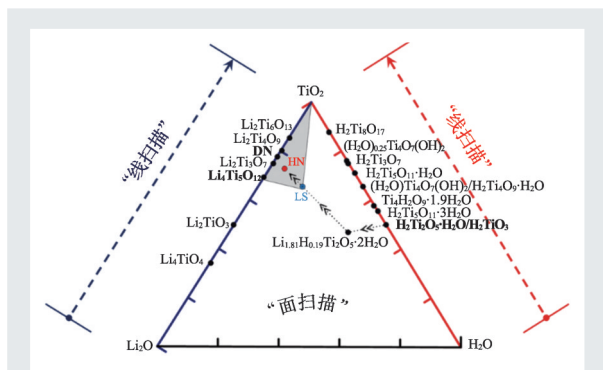


图1 Li-H-Ti-O体系材料相图和合成示意图

处理得到的 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ (Li-Ti-O体系材料)具有更加优异的电化学性能<sup>[7-9]</sup>。例如 $\text{Li}_{1.39}\text{H}_{1.18}\text{Ti}_2\text{O}_{5.29-\delta}$ 在高倍率下(100 s内完成充电)可获得高达 $115\text{ mA h g}^{-1}$ 的比容量,且在10000次循环后容量几乎零衰减<sup>[10]</sup>。这样的电池性能可以和当下性能最优异的 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 和 $\text{TiO}_2$ (包括改性后的 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 和 $\text{TiO}_2$ )相媲美。钛酸氢锂作为一种含氢的化合物,能够在有机电解液体系中实现数千次的稳定循环,这打破了人们对电池“怕水”的传统认知。

水的存在形式根据氢、氧元素之间键合能力的差异可分为自由水(吸附水)、结晶水、结构水等多种形式,这一实验结果说明了钛酸氢锂所含的氢组分能以非常稳定的形式存在于材料的结构中(比如结构水),不易脱出自由水与电解质发生反应;反之,如果材料中氢组分的存在形式不够稳定(比如自由水),那么容易脱除的自由水则会破坏电池的循环稳定性。更重要的是,材料中氢元素的电荷屏蔽作用、含水晶体结构的多样性、脱水过程中的相转变和微纳结构的构筑还可以从电极材料本质上提高离子传输动力学,进而解决了电极材料的一个重要痛点,也给电极材料的改性提供了全新的思路。

当我们意识到电池中并不是所有的水都是坏的,而一些水可以发挥好的作用时,那么研究者可以将水留在/引入到电池材料中安全的位置并发挥有益的作用,来合成更多具有超长寿命高倍率的Li-H-Ti-O体系材料,进而超越那些广为熟知的Li-Ti-O体系、Ti-O体系电极材料。Li-H-Ti-O新材料体系实际上将原来的Li-Ti-O体系和H-Ti-O体系的选材范围由“线扫描”扩展到了“面扫描”(图1),从而拓展了该材料体系选材和性能调整及优化的自由度。

上述Li-H-Ti-O系列材料的微观形貌是纳米尺寸的,虽然纳米电极材料具有短程离子扩散距离和快速反应动力学的优势,但是过高的比表面积使其在电极制备和循环过程中易发生颗粒团聚并与有机电解液发生严重副反应;而微米级电极材

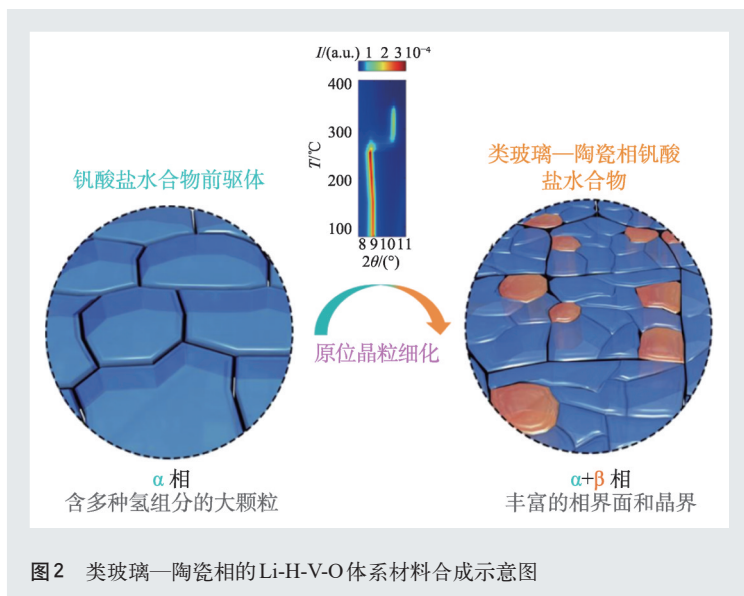


图2 类玻璃—陶瓷相的Li-H-V-O体系材料合成示意图

料虽然可以有效降低与电解液的界面接触,提高压实密度,但是其离子扩散能力通常无法满足短时间离子快速嵌入和脱出的要求。因此,设计一种具有快速离子通道和低比表面积微米级致密纳米晶材料可有效解决上述问题。作为一种高容量正极材料,钒基体系材料如氧化钒(V-O体系材料)和钒酸锂(Li-V-O体系材料),在锂离子电池以及高价离子电池(镁离子电池,铝离子电池)中受到广泛关注,但是其容量的发挥依然受限于较低的离子迁移能力。与Li-H-Ti-O体系材料类似,常见钒基电极材料的前驱体同样也是含水层状结构(但微观形貌是微米尺寸的),而如果可以精确控制材料中的水,在保证水不会从结构中脱除破坏循环性能的前提下又可提高材料的本征离子电导,那么制备长寿命高功率的微米级Li-H-V-O体系电极材料将成为可能。

近期, *Advanced Energy Materials* 杂志以封面形式报道了我们有关Li-H-V-O体系材料的研究成果<sup>[11]</sup>,验证了上述猜想。与传统自下而上合成纳米—微米材料的方法(如喷雾造粒、共沉淀自组装等)不同,我们采用了一种自上而下的微米—纳米材料合成策略——首先合成微米级钒酸盐前驱体,再通过低温相转变过程引入类玻璃—陶瓷相中间态,同时晶粒发生细化,从而得到微米级致密纳米晶的含水电极材料(图2)。这种Li-H-V-O体

系电极材料不仅可以发挥氢元素的电荷屏蔽作用并引入丰富的晶界/相界面,以增强锂离子的快速传输;还具有较小的比表面积,以减小与电解液之间的副反应。基于上述优势,该正极材料表现出优异的大倍率、高容量和长循环的电化学性能<sup>[12]</sup>。此外,我们还将该体系材料应用在对自由水更敏感和对快离子传输能力更依赖的镁离子电池和铝离子电池中,依然获得了性能的大幅提升。至此,我们把“水能覆舟,亦能载舟”的二元思维从Li-H-Ti-O体系材料成功拓展到了Li-H-Mn-O体系材料<sup>[13]</sup>和Li-H-V-O体系材料,很好地证明了水在质子惰性电解质电池中的本质性和普适性规律。

### 参考文献


- [1] Li J *et al.* *Electrochem. Commun.*, 2005, 7(1): 62  
 [2] Li J *et al.* *Chem. Mater.*, 2005, 17(23): 5848  
 [3] 张中太, 李俊荣, 唐子龙. 2006, 专利号: ZL031346863  
 [4] 唐子龙, 徐睿, 张中太 等. 2013, 专利号: ZL200910079508.4  
 [5] 唐子龙, 卢俊彪, 李俊荣 等. 2007, 专利号: ZL200410096699.2  
 [6] 唐子龙, 李俊荣, 张中太. 2007, 专利号: ZL200510080084.5  
 [7] 唐子龙, 徐睿, 张中太. 2013, 专利号: ZL200910086945.9  
 [8] 唐子龙, 王诗童, 张中太. 2017, 专利号: ZL201510155747.9  
 [9] Tang Z *et al.* 2019, US patent, 10347911  
 [10] Wang S *et al.* *Nat. Commun.*, 2017, 8(1): 627  
 [11] Li Y *et al.* *Adv. Energy Mater.*, 2020, 10(4): 2070013  
 [12] Li Y *et al.* *Adv. Energy Mater.*, 2019, 10(4): 1903411  
 [13] Jiang C *et al.* *J. Power Sources*, 2019, 413: 441

二元思维的核心绝不是非此即彼的黑白决策,而是以全面包容的灰度认知去看清世界的万事万物。正是认为事物总会有正反两面,给了我们站在电池“怕水”的对立面去探索科学的勇气和动力,才有了从不稳定的水会破坏电极材料的循环性能,到稳定的水不会破坏循环性能反而可以提高电池快速充放电能力的发现与创新。“水能覆舟,亦能载舟”天壤之别的本质可能只是氢原子和氧原子是否放对了位置,广义上的“水”本无差别。从钛基材料到钒基材料,从纳米尺寸到微米尺寸,从负极到正极,从锂离子电池到铝离子电池,让我们从电池的角度认识了一个多重性格又表里如一的“水”。


## 业界领先的量子计算模拟器+云平台


### Huawei Quantum Computing






#### 助力量子前沿技术开发

  
 量子电路模拟  
HiQ Circuit


  
 量子化学模拟  
HiQ Fermion

  
 量子脉冲模拟  
HiQ Pulse



更多模块将会  
持续上线和开源发布

构建万物互联的智能世界



华为HiQ官网  
<https://hiq.huaweicloud.com>