

# 新型清洁能源技术： 化学和太阳能电池新技术

---

陈玉华◎ 主编

XINXING QINGJIE NENGYUAN JISHU  
HUAXUE HE TAIYANGNENG DIANCHI XIN JISHU



知识产权出版社

全国百佳图书出版单位

# 新型清洁能源技术： 化学和太阳能电池新技术

陈玉华◎主编



知识产权出版社

全国百佳图书出版单位

## 图书在版编目 (CIP) 数据

新型清洁能源技术：化学和太阳能电池新技术/陈玉华主编.

—北京：知识产权出版社，2019.1

ISBN 978-7-5130-5941-1

I. ①新… II. ①陈… III. ①化学电池②太阳能电池

IV. ①O646.21②TM914.4

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2018)第 242931 号

## 内容提要

本书介绍了清洁能源领域中的新型化学和太阳能电池新技术，包括超级电容电池、水系锂离子电池、锂硫电池、固体锂电池、金属空气电池、液流电池、燃料电池、石墨烯电池和铜钢镓硒薄膜太阳能电池，基于近年来国内外的专利和非专利文献，综合分析了相关电池的技术发展信息，根据已有的原理和技术路线，对上述几种电池的发展进行了总结并预测了未来的发展方向。

责任编辑：黄清明 李 瑾

责任印制：孙婷婷

## 新型清洁能源技术：化学和太阳能电池新技术

陈玉华 主编

出版发行：知识产权出版社有限责任公司

社 址：北京市海淀区气象路 50 号院

责编电话：010-82000860 转 8392

发行电话：010-82000860 转 8101/8102

印 刷：北京虎彩文化传播有限公司

开 本：787mm×1092mm 1/16

版 次：2019 年 1 月第 1 版

字 数：360 千字

ISBN 978-7-5130-5941-1

网 址：<http://www.ipph.cn>

邮 编：100081

责编邮箱：[lijin.cn@163.com](mailto:lijin.cn@163.com)

发行传真：010-82000893/82005070/82000270

经 销：各大网上书店、新华书店及相关专业书店

印 张：16.75

印 次：2019 年 1 月第 1 次印刷

定 价：78.00 元

出版权专有 侵权必究

如有印装质量问题，本社负责调换。

## 编委会

主 编：陈玉华

副主编：姚宏颖 崔海波

执笔人：（排名不分前后）

徐国祥 朱 科 周文娟

张 跃 张瑞雪 焦永涵

付花荣 见 姬

# 序

“美丽”一词在党的十九大报告中格外引人注目，社会主义现代化奋斗目标新增了“美丽”，再次从国家层面释放出一个信号，那就是加强生态文明建设，保护地球美好家园，“绿水青山就是金山银山”。

目前地球环境的破坏在很大程度上来源于汽车尾气的排放，而新能源汽车尤其是电动汽车成为未来汽车的发展方向。电动汽车目前未能完全取代燃油汽车，其中一个重要原因在于电池技术未能突破瓶颈。

电池技术领域是一个交叉技术领域，涉及电学、化学、机械、工程热物理等多个领域。近年来，随着消费类电池产品特别是电动交通领域的爆发式发展，电池技术得到了不断的发展和突破，各种新型电池技术不断出现，专利申请和科技文献均呈现较快的增长。同时，电池领域也是一个细分的技术领域，虽然电池的基本原理不变，但随着电池种类的不断丰富，不同电池技术在材料、结构、制备方法上千差万别。相比于国内一般研究人员，专利审查员在日常审查过程中对上述各种电池技术均有涉及，并且在不同技术的横向比较上也较为熟悉。因此，本书对近年来电池领域的新技术进行了总结，一方面提高了电池领域的专利审查能力，另一方面也为社会上相关研究人员提供了技术参考。

国家知识产权局专利局专利审查协作北京中心长期致力于为社会提供优质的审查服务，在此基础上，不断丰富和企业、高校、科研院所等创新主体的交流方式和交流内容。本书是2017年由北京中心审业部组织、电学部具体负责的一项重要工作，充分利用中心在电池领域的人力资源，对电池领域的新技术进行分门别类的分析、总结和预测，其中既包括新型化学电源，如超级电容电池、水系锂离子电池、锂硫电池、固体锂电池、金属空气电池、液流电池、燃料电池、石墨烯电池，也包括热门物理电源如铜铟镓硒薄膜太阳能电池。

本书的出版提高了北京中心在社会服务上的服务水平，对电池领域的创新主体的研究人员具有一定的参考价值，希望可以为电池行业的发展提供绵薄之力。

# 前 言

化学电池和太阳能电池属于清洁能源领域的重要电池技术，在国民生活中得到了广泛的应用，例如电动汽车、消费类电子产品等。电池技术在过去的三十年得到了长足的发展，电池行业也成为我国相对优势发展的产业，目前产业规模和从业人员、公司、高校、科研院所的数量在国际上均处于前列。但是也应当看到，目前的电池技术发展到了一个瓶颈，并不能够很好地满足社会的不断发展的需求，电池技术有待进一步突破。

近年来，国内外研究学者、企业在电池技术上不断尝试，提出了多种电池新技术，本书就是针对上述电池新技术，选择部分进行编写，试图从中发现未来电池发展的突破方向，为国内研究人员提供一个整体上的视野。

本书主要归纳和概述了超级电容电池、水系锂离子电池、锂硫电池、固体锂电池、金属空气电池、液流电池、燃料电池、石墨烯电池和铜铟镓硒薄膜太阳能电池，从电池的正负极材料、电解液、隔膜、电池结构和制备工艺入手，参考了国内外专利文献和非专利文献，分析了相关材料及制备方法，并结合已有的电池技术概述了电池的发展思路，预测了未来的发展方向。

本书共包括十章，各部分的完成人员如下：

第1章由徐国祥完成；第2、3章由焦永涵完成；第4章由周文娟完成；第5章由徐国祥完成；第6章由见姬完成；第7章由付花荣完成；第8章第8.1节、8.2节由焦永涵完成，第8.3节、8.4节由朱科完成；第9章第9.1节、9.2节由徐国祥完成，第9.3节、9.4节由张瑞雪完成；第10章由张跃完成。

由于水平有限，书中错误在所难免，敬请国内外专家指正。

编 者

2018年7月

# 目 录

第 1 章 新型化学与物理电源的发展趋势 .....	(1)
1.1 超级电容电池 .....	(2)
1.2 水系锂离子电池 .....	(3)
1.3 锂硫电池 .....	(4)
1.4 固体锂电池 .....	(5)
1.5 金属空气电池 .....	(6)
1.6 液流电池 .....	(6)
1.7 燃料电池新技术 .....	(7)
1.8 石墨烯电池 .....	(8)
1.9 铜铟镓硒薄膜太阳能电池 .....	(9)
参考文献 .....	(10)
第 2 章 超级电容电池 .....	(11)
2.1 超级电容电池概述 .....	(11)
2.2 理论基础 .....	(12)
2.2.1 锂离子脱嵌储能 .....	(12)
2.2.2 双电层电容储能 .....	(12)
2.2.3 兼具锂离子脱嵌和双电层电容的储能原理 .....	(13)
2.2.4 超级电容电池的分类 .....	(13)
2.3 正极材料 .....	(14)
2.3.1 活性炭 .....	(14)
2.3.2 石墨烯 .....	(15)
2.3.3 脱嵌锂正极材料 .....	(15)

## ■ 新型清洁能源技术：化学和太阳能电池新技术

2.4	负极材料	(16)
2.4.1	中间相炭微球	(16)
2.4.2	三维孔炭材料	(17)
2.4.3	$\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 材料	(17)
2.5	电解液	(18)
2.6	总结与展望	(18)
	参考文献	(19)
第3章	水系锂离子电池	(22)
3.1	水系锂离子电池概述	(22)
3.2	水溶液可充锂电池的理论基础	(23)
3.3	正极材料	(24)
3.3.1	层状锂钴氧化物	(24)
3.3.2	尖晶石型锂锰氧化物	(24)
3.3.3	橄榄石型磷酸铁锂	(25)
3.4	负极材料	(26)
3.4.1	钒酸锂	(26)
3.4.2	$\text{LiV}_3\text{O}_8$ 的掺杂改性	(27)
3.4.3	聚阴离子型化合物 $\text{LiTi}_2(\text{PO}_4)_3$	(28)
3.5	电解液	(28)
3.5.1	电解液的浓度	(28)
3.5.2	电解液中溶解氧的影响	(29)
3.5.3	电解液的 pH	(29)
3.5.4	电解液的添加剂	(30)
3.6	总结与展望	(30)
	参考文献	(31)
第4章	锂硫电池	(33)
4.1	锂硫电池概述	(33)
4.1.1	锂硫电池的基本原理	(33)
4.1.2	锂硫电池的优缺点	(34)



4.2 正极 .....	(36)
4.2.1 硫/碳复合 .....	(36)
4.2.2 硫/聚合物复合 .....	(38)
4.2.3 硫/纳米金属氧化物复合材料 .....	(40)
4.2.4 硫/金属复合 .....	(40)
4.2.5 多重复合及掺杂 .....	(41)
4.3 负极 .....	(43)
4.3.1 金属锂 .....	(43)
4.3.2 其他负极材料 .....	(45)
4.4 隔膜 .....	(45)
4.4.1 高分子聚合物隔膜 .....	(46)
4.4.2 无机物隔膜 .....	(46)
4.4.3 复合隔膜 .....	(47)
4.5 电解液 .....	(47)
4.5.1 有机电解液 .....	(47)
4.5.2 聚合物电解质 .....	(48)
4.5.3 无机固体电解质 .....	(48)
4.6 总结与展望 .....	(49)
参考文献 .....	(50)
<b>第5章 固体锂电池 .....</b>	<b>(59)</b>
5.1 固体锂电池概述 .....	(59)
5.1.1 锂电池研究历史 .....	(60)
5.1.2 锂电池工作原理 .....	(60)
5.1.3 固体锂电池研究情况 .....	(61)
5.2 负极材料 .....	(63)
5.2.1 金属及复合材料 .....	(63)
5.2.2 氮化物 .....	(64)
5.2.3 氧化物 .....	(64)
5.3 正极材料 .....	(65)

## ■ 新型清洁能源技术：化学和太阳能电池新技术

5.3.1 锂金属氧化物 .....	(65)
5.3.2 金属硫化物 .....	(66)
5.3.3 钒氧化物 .....	(66)
5.3.4 正极材料的表面包覆 .....	(67)
5.4 固体电解质材料 .....	(68)
5.4.1 无机固体电解质 .....	(68)
5.4.2 固体聚合物电解质 .....	(76)
5.4.3 固体电解质材料比较 .....	(81)
5.5 总结与展望 .....	(81)
参考文献 .....	(84)
<b>第6章 金属空气电池</b> .....	<b>(89)</b>
6.1 金属空气电池概论 .....	(89)
6.2 锂空气电池 .....	(91)
6.2.1 锂空气电池概况 .....	(91)
6.2.2 锂空气电池反应机理 .....	(91)
6.2.3 锂负极 .....	(92)
6.2.4 锂空气电池电解质 .....	(93)
6.3 铝空气电池 .....	(94)
6.3.1 铝空气电池的概况和工作原理 .....	(94)
6.3.2 铝阳极的研究进展 .....	(95)
6.4 锌空气电池 .....	(99)
6.4.1 锌空气电池概述及工作原理 .....	(99)
6.4.2 锌空气电池负极材料的研究 .....	(100)
6.4.3 锌电极添加剂 .....	(102)
6.5 镁空气电池 .....	(104)
6.5.1 镁空气电池的结构 .....	(104)
6.5.2 镁阳极的研究进展 .....	(104)
6.6 空气电极 .....	(109)
6.7 总结与展望 .....	(110)

参考文献 .....	(110)
<b>第 7 章 液流电池 .....</b>	<b>(116)</b>
7.1 全钒液流电池 .....	(117)
7.1.1 全钒液流电池概述 .....	(117)
7.1.2 全钒液流电池特点 .....	(118)
7.1.3 全钒液流电池的新进展 .....	(118)
7.2 锂离子液流电池 .....	(125)
7.2.1 锂离子液流电池非专利进展 .....	(126)
7.2.2 锂离子液流电池专利进展 .....	(129)
7.3 锌溴液流电池 .....	(130)
7.4 锌铈液流电池 .....	(133)
7.4.1 正极半电池反应的研究 .....	(133)
7.4.2 负极半电池反应研究 .....	(133)
7.4.3 隔膜 .....	(134)
7.5 锌镍液流电池 .....	(134)
7.6 铅液流电池 .....	(135)
7.7 铁铬液流电池 .....	(136)
7.8 多硫化钠/溴液流电池 .....	(136)
7.9 总结与展望 .....	(137)
参考文献 .....	(138)
<b>第 8 章 燃料电池新技术 .....</b>	<b>(144)</b>
8.1 燃料电池概述 .....	(144)
8.1.1 原理 .....	(145)
8.1.2 分类 .....	(145)
8.1.3 应用 .....	(146)
8.2 膜电极 .....	(146)
8.2.1 概述 .....	(146)
8.2.2 自增湿 .....	(147)
8.2.3 有序化 .....	(153)

## ■ 新型清洁能源技术：化学和太阳能电池新技术

8.3 电催化剂	(160)
8.3.1 概述	(160)
8.3.2 低铂核壳结构催化剂	(161)
8.3.3 非铂催化剂	(170)
8.4 总结与展望	(172)
参考文献	(173)
<b>第9章 石墨烯电池</b>	<b>(183)</b>
9.1 石墨烯概述	(183)
9.1.1 石墨烯的组成、结构	(183)
9.1.2 石墨烯的性质	(184)
9.2 石墨烯的制备方法	(184)
9.2.1 化学气相沉积法	(184)
9.2.2 氧化还原法	(185)
9.2.3 SiC 外延生长法	(186)
9.2.4 气相/液相剥离法	(186)
9.2.5 机械剥离法	(187)
9.2.6 有机转化法	(187)
9.2.7 电化学剥离法	(187)
9.2.8 光束照射法	(188)
9.2.9 切碳纳米管法	(188)
9.2.10 溶剂插层法	(189)
9.2.11 其他方法	(189)
9.3 石墨烯在锂离子电池中的应用	(191)
9.3.1 石墨烯在正极材料中的应用	(192)
9.3.2 石墨烯在负极材料中的应用	(199)
9.3.3 石墨烯在导电剂中的应用	(211)
9.3.4 石墨烯在集流体中的应用	(214)
9.4 总结与展望	(217)
参考文献	(218)

第 10 章 铜铟镓硒薄膜太阳能电池 .....	(227)
10.1 铜铟镓硒薄膜太阳能电池概述 .....	(227)
10.1.1 太阳辐射 .....	(227)
10.1.2 太阳能电池基本原理 .....	(227)
10.1.3 太阳能电池的分类 .....	(229)
10.1.4 CIGS 太阳能电池的发展历史 .....	(230)
10.2 衬底 .....	(231)
10.2.1 刚性衬底 .....	(232)
10.2.2 柔性衬底 .....	(232)
10.3 阻挡层 .....	(234)
10.3.1 阻挡层材料 .....	(234)
10.3.2 制备方法 .....	(235)
10.4 背电极 .....	(235)
10.4.1 背电极材料 .....	(235)
10.4.2 制备方法 .....	(236)
10.5 吸收层 .....	(236)
10.5.1 吸收层制备方法 .....	(236)
10.5.2 吸收层结构 .....	(241)
10.6 缓冲层 .....	(242)
10.6.1 缓冲层材料 .....	(242)
10.6.2 制备方法 .....	(242)
10.7 窗口层 .....	(243)
10.7.1 窗口层材料 .....	(243)
10.7.2 窗口层结构 .....	(243)
10.8 总结与展望 .....	(244)
参考文献 .....	(246)

# 第 1 章 新型化学与物理电源的发展趋势

近年来，发展清洁能源已经成为全世界的共识。值得注意的是，中国近年来在清洁能源领域取得的成绩有目共睹。从 2005 年到 2016 年，中国的非化石能源年增长 10% 以上。到 2016 年年底，中国可再生能源累计发电装机容量占全部发电装机的 3 成以上；此外，从 2015 年起，中国连续两年保持新能源汽车产销和保有量全球第一。中国未来还将大量发展低碳清洁能源，重视能源转型，并积极开展国际合作。

在 2015 年 5 月 19 日发布的《中国制造 2025》是中国政府实施制造强国战略第一个十年的行动纲领。围绕实现制造强国的战略目标，《中国制造 2025》明确了五大工程和十大领域。其中，在五大工程中，“绿色制造工程”和“高端装备创新工程”都与新能源领域的发展密不可分：“绿色制造工程”要求开展重大节能环保、资源综合利用、再制造、低碳技术产业化示范……制定绿色产品、绿色工厂、绿色园区、绿色企业标准体系，开展绿色评价。到 2020 年，建成千家绿色示范工厂和百家绿色示范园区，部分重化工行业能源资源消耗出现拐点，重点行业主要污染物排放强度下降 20%。到 2025 年，制造业绿色发展和主要产品单耗达到世界先进水平，绿色制造体系基本建立。“高端装备创新工程”更明确要求组织实施包括节能与新能源汽车在内的一批创新和产业化专项、重大工程。开发一批标志性、带动性强的重点产品和重大装备，提升自主设计水平和系统集成能力，突破共性关键技术与工程化、产业化瓶颈，组织开展应用试点和示范，提高创新发展能力和国际竞争力，抢占竞争制高点。

由此可见，我国政府已充分意识到发展新型能源在未来的重要性，不同于一二十年前主要在移动通信与办公领域提供能量续航的要求，当前基于可持续发展与工业智能化等战略目标的实现，对作为非化石类能源的物理与化学电源在能量密度、功率密度、安全性、环境适应性、制造成本等方面提出了更为严苛的技术要求；而同时也为这一学科的发展带来了新的机遇。

本书正是在这样的背景下所诞生，编写组希望通过对目前物理与化学电源热点研究领域进行介绍与梳理，较为全面地从反应机理、材料特点、研究现状乃至知识产权保护状态等方面来撰写本书。

根据撰写顺序，本书将先后介绍超级电容电池、水系锂离子电池、锂硫电池、固体锂电池、金属空气电池、液流电池、燃料电池新技术、石墨烯电池以及铜铟镓硒薄膜太阳能电池。

### 1.1 超级电容电池

超级电容器又称为电化学电容器或双电层电容器。超级电容器与普通电容器在原理和结构上类似，都是由正极、负极和电解液三部分构成。二者的差别在于，超级电容器一般使用具有高比表面积的活性炭作为电极材料，其比表面积远大于普通电容器。

对电容器充电时，正极材料中将逐步积累正电荷，而负极材料中将逐步积累负电荷。同时，受电极上所积累电荷的静电吸引力的作用，电解液中的负离子将吸附在正极材料表面，而正离子将吸附在负极材料表面。所吸附离子的电荷与电极上的电荷大小相等、符号相反，分别形成双电层。本体溶液仍然是电中性的，但离子浓度相应下降，同时正负极间形成电势差。断开外电源后，双电层可以继续稳定存在。

依此双电层机制，电容器可以用于将外电源输入的电功转化为静电能的形式储存。放电过程与充电时相反，电极上储存的电荷将经过负载后中和掉，同时将所储存的静电能转化为电功；电极表面吸附的离子也重新回到溶液中。

锂离子电池是一种可充电电池。在充放电过程中， $\text{Li}^+$  在两个电极之间往返嵌入和脱嵌：对电池充电时，正极电势逐渐升高，负极电势逐渐下降，在正负极间电势差的作用下，正极材料发生氧化反应，同时  $\text{Li}^+$  从正极脱嵌，经过电解液后嵌入负极，同时负极材料发生还原反应，负极处于富锂状态；放电时则相反，正极材料发生还原反应，负极材料发生氧化反应，同时， $\text{Li}^+$  从负极脱嵌，重新嵌入到正极中。

依此电化学机制，锂离子电池充电时将电功转化为化学能的形式储存，放电时再将所储存的化学能转化为电能。这里电解液只起导通  $\text{Li}^+$  的作用，充放电时本体溶液的离子浓度几乎没有变化<sup>[1]</sup>。

超级电容电池的提出，由于结合了超级电容器的快速充放电特点和典型锂离子电池高能量密度的优势，有希望能够在能量部件/体系中同时实现高功率密度和高能量密度两方面的需求，从而克服目前在电容器原件和锂离子电池单元上各自存在的指标瓶颈。

锂离子电池的储能机理在本领域为广大技术人员所共知，基于锂离子在正负极材料中的嵌入/脱出，实现能量的释放与储存，但由于材料自身的结构特点与对应的充放电机理导致电池内部存在的欧姆极化和扩散极化的不可避免，难以在高能量密度的优势之上实现疾速充放电的超高功率密度。

超级电容器的发展使人们确认储能器件能够实现大电流充放电的技术要求，更看到了解决同时实现高能量密度与超高功率密度技术障碍的希望。

本书将在第 2 章对超级电容电池进行详细介绍。该章首先进行了超级电容电池的概述，作者按照锂离子电池+超级电容器的构思介绍了两者的特点以使读者更易于理解超级电容电池的设计思想，对其命名方式、构成要素的结合方式、材料技术要求等

内容进行阐述。随后就电池工作的理论基础进行了分析,与概述部分相对应,对理论基础方面的介绍集中于使读者能够基于锂离子电池的充放电储能机理与超级电容器的工作原理而非常容易过渡到超级电容电池的电极反应形式,并由此划分出合理的超级电容电池分类。在此基础上,对超级电容电池的正极材料、负极材料、电解液组分分别进行分析,对正极材料的介绍集中于活性炭、石墨烯以及脱嵌锂材料;对负极材料的介绍以中间相碳微球、三维孔炭材料和钛酸锂材料为主;在电解液部分则按照水系、有机电解液两大类进行介绍。并最终对超级电容电池的未来发展方向、应用潜力等进行了预测与展望。

## 1.2 水系锂离子电池

1994年《科学》(*Science*)上首次报道了一种使用水溶液电解质的锂离子电池,水系锂离子电池具有价格低廉、无环境污染、安全性能高、高功率等优点,这种电池将来可望用于风力、太阳能发电等能量储存、智能电网峰谷调荷和短距离的电动公交车等,但受循环性差等制约一直无法投入实际应用。

大型的可充电电池也由此有望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应用前景的电池之一。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),可以发现上述类别电池不具有令人满意的循环稳定性。这是因为在循环过程中,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,即锂离子可逆地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<sup>[2]</sup>。

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)。考虑到析氧和析氢等因素的影响,相对于Li/Li<sup>+</sup>,嵌入电位在3~4V的电极材料可用作水系锂离子电池的正极材料,如LiCoO<sub>2</sub>、LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub>、LiNi<sub>x</sub>Co<sub>1-x</sub>O<sub>2</sub>、LiFePO<sub>4</sub>,嵌入电位在2~3V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,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1.2V左右。

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



## ■ 新型清洁能源技术：化学和太阳能电池新技术

池的发展。

水系离子电池与传统（锂）离子电池最大的区别就是把易燃易爆的有机电解液从有机项改成水系电解液。但基于水的分解电压上限，与有机电解液离子电池相比较，能量密度和功率密度这两个特性会有所牺牲。虽然如此，水系锂离子电池在非便携式、非移动式化学电源领域的应用仍具有巨大前景。例如对于比较严苛地追求电池安全性、循环、成本以及可持续性的情况，水系离子电池是一个非常有潜力的发展方向。其在材料的选择上具有非常低的成本，在电池工艺上也可以低成本生产，电池材料具有可观的回收价值。目前水系离子电池产业化的进程还比较滞后。

水系离子电池的电解液为水基的，而溶剂水超过 1.23 V 就要分解，无法像锂离子电池一样做到 3.7 V 或者更高的电压。本书所要介绍和讨论的并非目前已经成熟产业化的铅酸电池、镍氢电池等这些电解液或者为酸性或者为碱性的水系电池，而是以中性水溶液作为电解液的离子电池。由此也可以发现：水系离子电池的技术要求，必须要在水的电化学窗口范围内寻找适于应用的具有电化学循环能力的正负极电极对。

本书将在第 3 章对水系锂离子电池做详细介绍。首先在概述部分对水系锂离子电池和传统有机电解液电池中的不同电解液特性进行了比较；然后对水溶液锂离子电池的理论基础进行了阐述；在对电极材料的分析中，首先以层状锂钴氧化物、尖晶石型锂锰氧化物和橄榄石型磷酸铁锂这三类为代表介绍了水系锂离子电池正极活性材料，然后就钒酸锂、 $\text{LiV}_3\text{O}_8$  的掺杂改性和聚阴离子型化合物  $\text{LiTi}_2(\text{PO}_4)_3$  分析了水系锂离子电池负极活性材料的技术特点；在电池电解液方面，就电解液浓度、溶解氧、pH 以及添加剂对水系锂离子电池电解液性能的影响做出了阐述；最终，笔者对水系锂离子电池的应用潜力、技术发展需要克服的问题等内容进行了展望。

### 1.3 锂硫电池

移动互联网时代的来临，电子设备小型化以及电动自行车、电动汽车、大型储能电站大规模发展和应用，对锂离子二次电池提出了更高比容量的要求。在锂离子二次电池体系中，相对于负极材料（如石墨和硅负极材料的理论比容量分别为  $372 \text{ mA} \cdot \text{h/g}$ 、 $4\,200 \text{ mA} \cdot \text{h/g}$ ），低比容量的正极材料（ $\text{LiFePO}_4$  和  $\text{LiCoO}_2$  理论比容量分别为  $170 \text{ mA} \cdot \text{h/g}$ 、 $274 \text{ mA} \cdot \text{h/g}$ ）一直是制约其发展的主要因素。因此，开发一种比容量高、循环寿命长、安全性能高的正极材料尤为重要。作为正极材料，单质硫具有最高的理论比容量，是一种非常具有应用前景的正极材料<sup>[3]</sup>。

锂硫电池从广泛意义上讲是将金属锂作为电池负极、将单质硫作为电池正极的一种化学电源，可被认为是锂电池的一种，本领域中对锂硫电池的科学从未停止，究其原因就在于其正极活性物质的比容量高达  $1\,675 \text{ mA} \cdot \text{h/g}$ ，远远高于商业上广泛应用的如钴酸锂电池的容量。在如此惊人的容量密度下，硫本身又是一种价格低廉的