

◆磷氟产业耦合与高端材料创制◆

水系锂离子电池正极材料研究进展

刘波, 张杰, 沈见冉, 贺豫娟, 李志祥, 马航

(云南云天化股份有限公司研究院, 云南昆明 650228)

[摘要] 水系锂离子电池因其安全性高、成本低和环境友好等优势, 成为替代有机系锂离子电池的理想选择。系统综述水系锂离子电池正极材料的最新研究进展, 重点分析 LiMn_2O_4 、 LiCoO_2 等氧化物材料, LiFePO_4 等磷酸盐材料, 普鲁士蓝类似物以及有机正极材料的结构特性、电化学性能及存在的问题。详细探讨形貌调控、元素掺杂和表面包覆等改性策略对材料性能的优化作用, 并介绍电解质界面调控和复合正极材料设计等协同优化方法。最后, 对水系锂离子电池正极材料的未来发展方向进行了展望。

[关键词] 水系锂离子电池; 正极材料; 结构性; 界面工程; 能量密度

[中图分类号] TM912 **[文献标志码]** A **[文章编号]** 2097-4566 (2026) 04-0057-08

Research progress on cathode materials for aqueous lithium-ion batteries

LIU Bo, ZHANG Jie, SHEN Jianran, HE Yujuan, LI Zhixiang, MA Hang

(Research Institute of Yunnan Yuntianhua Co., Ltd., Kunming 650228, China)

Abstract: Aqueous lithium-ion batteries have emerged as an ideal alternative to organic lithium-ion batteries due to their high safety, low cost, and environmental friendliness. The latest research progress in cathode materials for aqueous lithium-ion batteries is systematically reviewed, with a focus on analyzing the structural characteristics, electrochemical performance, and existing challenges of oxide materials such as LiMn_2O_4 and LiCoO_2 , phosphate materials like LiFePO_4 , Prussian blue analogs, and organic cathode materials. An in-depth discussion on the optimization effects of modification strategies—such as morphology control, elemental doping, and surface coating—on material performance is provided, while synergistic optimization methods like electrolyte interface regulation and composite cathode material design are also introduced. Finally, the future development directions of cathode materials for aqueous lithium-ion batteries are envisioned.

Key words: aqueous lithium-ion batteries; cathode materials; structural modification; interface engineering; energy density

0 引言

近年来, 随着电动汽车和各种电子产品快速发展, 对于储能装置的需求急速增长, 对于电池技术的要求也在不断提高。目前商业化的电池如镍氢电池、铅酸电池等都具有能量密度低的缺点, 并且还存在着镍氢电池价格昂贵、铅酸电池废弃物会对环境造成污染等缺点。相较于此, 锂离子电池因其超高的能量密度、长循环寿命以及高放电电压被认为是最有前景的储能器件之一。但是, 目前商业化的锂离子电池大多使用易燃、有毒的有机电解质, 不仅

增加了电池成本, 而且还降低了电池的安全性。直到LI等^[1]在1994年提出了水系锂离子电池的概念, 通过将有机系电解质替换为水系电解质, 这不仅极大地提高了锂离子的传输速率, 还增强了电池的安全性。自此以后, 安全、廉价的水系锂离子电池开始受到人们的关注, 经过大量研究者们积极的研究探索, 水系锂离子电池有了飞速的发展。

为了更直观地展示水系锂离子电池的优越性及其研究的必要性, 表1对比了水系锂离子电池与主流传统电池(包括镍氢电池、铅酸电池、钠离子电

收稿日期: 2025-11-12; 修回日期: 2025-12-06

作者简介: 刘波(1991—), 男, 山西朔州人, 工程师, 研究方向为新能源电解液及电池正极材料。

通信作者: 马航(1981—), 男, 云南昆明人, 博士, 正高级工程师, 云南云天化股份有限公司研究院首席科学家, 主要从事新能源、阻燃材料及精细磷、氟化工技术开发及应用。

基金项目: 云南省科技厅项目“正极材料前驱体磷酸铁规模化清洁生产技术开发”(202302AF080003)

池和有机系锂离子电池)的关键性能参数。这一对比凸显了水系锂离子电池在综合性能上的优势:它不仅解决了传统电池的能量密度瓶颈,还克服了安全性、成本和环境影响等核心缺陷,从而为下一代储能技术提供了更具可行性的解决方案。

表1 水系锂离子电池与主流传统电池的关键性能对比

Table 1 Comparison of key performances between aqueous lithium-ion batteries and mainstream traditional batteries

电池类型	能量密度/ (W·h·kg ⁻¹)	安全 性	成本	循环寿 命/次	环境 影响
镍氢电池 ^[2]	50~140	中等	高	500~2000	低污染
铅酸电池 ^[3]	40~50	中等	低	300~500	高污染
钠离子电池 ^[4]	100~160	高	低	2000~6000	低污染
有机系锂离子 子电池 ^[5] (磷酸铁锂) 250~280 (三元锂)	180~200	一般	中等	1500~3000	中等 污染
水系锂离子 电池 ^[6]	120~200(中高)	高	低	>2000	低污染

通过表1可以看出,水系锂离子电池在能量密度、安全性、成本、环境影响和循环寿命等多个维度实现了平衡,这凸显了其作为理想替代技术的必要性。基于上述背景和性能优势,本文首先介绍水系锂离子电池的工作原理及正极材料的分类,然后重点讨论近年来水系锂离子电池正极材料研究过程中存在的问题及改性方法,最后对水系锂离子电池未来的发展进行了展望。

1 水系锂离子电池工作原理

水系锂离子电池的工作原理和有机系锂离子电池一样(如图1所示),主要依靠锂离子在正负极间的移动,电池在充电时锂离子从正极脱出,通过电解质嵌入负极,放电时锂离子从负极脱出经电解质嵌入正极,形成一个完整的闭环。由于水系锂离子

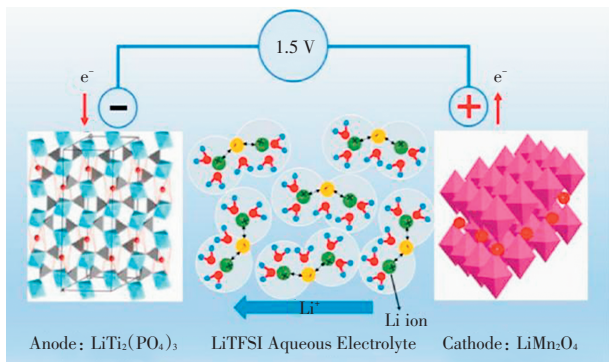


图1 水系锂离子电池工作原理示意^[7]

Fig. 1 Schematic diagram of working principle for aqueous lithium-ion batteries

子电池以水系溶液为电解质,在选择电极材料时要考虑水的电化学稳定窗口。从热力学来看,水的电化学稳定窗口为1.23 V,但是考虑到动力学,该电压可能会提高^[8],如果采用的电极材料的嵌锂电位超出水分解电压窗口,会发生水的电解反应。因此,选择合适锂离子嵌脱材料是决定水系锂离子电池性能的关键。

2 水系锂离子电池正极材料

水系锂离子电池正极材料通常由锂化合物组成,可以提供锂嵌入/脱出通道,并且正极材料应具备较高的能量密度和循环寿命。在选择正极材料时,由于水系电解液析氢、析氧反应,必须考虑电解液pH和电化学窗口的影响。图2展示了常见的电极材料锂离子嵌入电位及析氢、析氧电位和pH之间的关系。可以发现,锂离子嵌入电位在3~4 V的材料适合作为正极材料,目前研究比较广泛的正极材料有氧化物或者磷酸盐等,比如钴酸锂、锰酸锂、磷酸铁锂以及三元锂正极材料等。

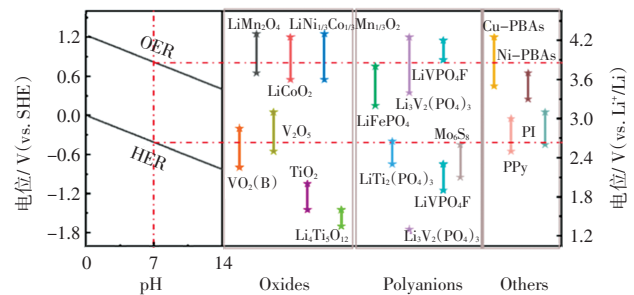


图2 析氢、析氧电位与pH的关系以及不同电极材料的锂离子嵌入电位^[9]

Fig. 2 Relationship between hydrogen/oxygen evolution potentials and pH, and lithium-ion intercalation potentials of different electrode materials

2.1 氧化物电极材料

2.1.1 LiMn₂O₄

LiMn₂O₄作为一种尖晶石过渡金属氧化物,具有适合锂离子嵌入/脱出的三维网络结构,并且其前驱体来源广泛、价格低,被广泛应用在水系锂离子电池正极材料中^[10-12]。但是LiMn₂O₄作为水系锂离子电池正极材料稳定性较差,会发生Jahn-Teller畸变,Jahn-Teller畸变主要发生在放电状态,立方LiMn₂O₄转变为四方LiMn₂O₄,导致不可逆的晶体结构变化及容量衰减。另外一个重要挑战是在高充电状态下会发生Mn的溶解,溶解机制为Mn³⁺发生歧化反应生成Mn²⁺和Mn⁴⁺,Mn²⁺可以溶解在水系电解质中,这不仅减少了活性物质的量,而且Mn²⁺可以

在浓度梯度/电场力下移动到负极石墨表面，阻碍锂离子嵌入石墨，同时也增加了负极的阻抗。

针对这两个问题，可以通过控制 LiMn_2O_4 的形貌结构来改善。TANG等^[13]以多壁碳纳米管为模板，制备了具有优选取向的 LiMn_2O_4 纳米管（制备过程如图3所示），将其作为水系锂离子电池正极进行电化学性能测试。结果显示，在600 C的充电速率下保留了53.9%的初始放电比容量，并且经过1 200次充放电循环后容量几乎没有衰减，这可能要归功于多孔管结构可以缓冲来自Jahn-Teller效应的应变和应力，使其表现出优异的循环性能。YAZDI等^[14]通过精确控制球磨时间来制备具有分级粒径结构的 LiMn_2O_4 ，通过构建分级粒径结构不仅可以增大电极材料与电解质溶液的接触面积，而且还可以提高锂离子扩散系数并具有赝电容效应，

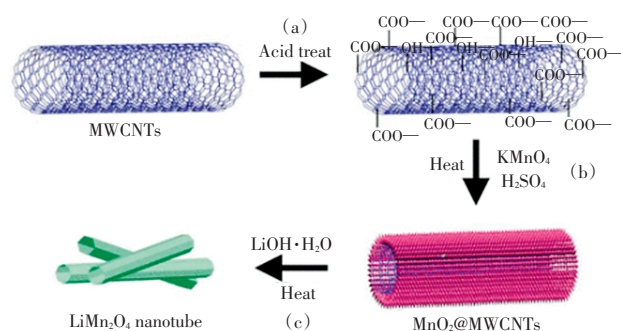


图3 LiMn_2O_4 纳米管制备过程

Fig. 3 Preparation process for LiMn_2O_4 nanotubes

赝电容贡献率高达94%。测试结果显示，在0.2 C下循环100次后产生124.1 $\text{mA}\cdot\text{h/g}$ 的高容量，在10 C下循环1 000次后达到89.3 $\text{mA}\cdot\text{h/g}$ ，且没有明显的容量衰减，表现出优异的电化学性能，该方法通过制备具有分级结构的过渡金属氧化物取得了不错的效果，为未来高性能水系锂离子电池正极材料的研究开辟了新的路径。

另外，还可通过元素掺杂或者在 LiMn_2O_4 表面包覆导电涂层来改善 LiMn_2O_4 作为水系锂离子电池正极材料的稳定性。YUAN等^[15]为了提高 LiMn_2O_4 的稳定性，通过固相反应合成了一系列掺Al的材料 $\text{LiAl}_x\text{Mn}_{2-x}\text{O}_4$ ($x=0, 0.05, 0.10, 0.15$)，测试结果表明， $\text{LiAl}_{0.1}\text{Mn}_{1.9}\text{O}_4$ 与 LiMn_2O_4 相比，循环稳定性明显改善，这是因为Al—O化学键的存在可以提高LMO晶格的稳定性，从而减少Mn的溶解并抑制Jahn-Teller效应。TRON等^[16]通过化学沉积法在 LiMn_2O_4 粉末上制备了均匀的 AlF_3 涂层。测试结果发现，当 AlF_3 添加量为2%时电化学性能最佳，在经过100次循环后容量保持率达90%，并且与原始的 LiMn_2O_4 材料相比倍率性能明显提高。电化学性能的改善要归功于 AlF_3 涂层阻断了活性物质与电解质溶液的接触，减少了Mn的溶解。PAVITHRA等^[17]对 LiMn_2O_4 掺杂Ni制备了 $\text{LiNi}_{0.2}\text{Mn}_{1.8}\text{O}_4$ ，然后采用 Al_2O_3 对其进行包覆，制备流程如图4所示，Ni掺杂显著减少电荷转移电阻和增加交换电流密度，而 Al_2O_3 涂层有效减少了Mn溶解并抑制Jahn-Teller效

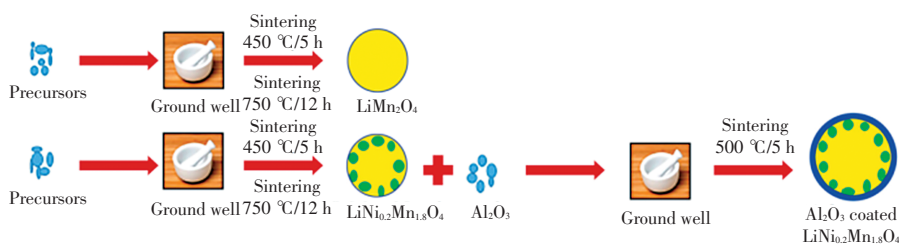


图4 LMO、LMNO和 Al_2O_3 包覆LMNO尖晶石的形成示意图

Fig. 4 Schematic diagram of formation process for LMO, LMNO, and Al_2O_3 -coated LMNO spinels

应，增强了循环稳定性。

2.1.2 LiCoO_2

LiCoO_2 为层状结构，为锂离子提供快速的二维扩散路径，具有高放电电压、材料结构稳定、容易制备等优点。自1995年就被用于锂离子电池正极材料^[18]，后面受到研究者的广泛关注。 LiCoO_2 作为水系锂离子电池正极材料也存在着一些问题，比如由于 LiCoO_2 为层状结构，锂离子只能在二维层面进行迁移，不利于电池快速充放电，另外，在充电

过程中，为了提供高容量锂离子会出现过度脱嵌现象，此时电极材料与电解质会发生析氧反应而引起结构畸变，进而影响电池的性能。许多研究者针对这些问题做了大量研究，通过对 LiCoO_2 进行结构设计来提高其电化学性能。

LIANG等^[19]通过水热法成功在碳布基底上生长出3D分级层状 LiCoO_2 纳米棒阵列，该材料的3D分级层状结构可以极大缩短锂离子的扩散路径。在饱和 Li_2SO_4 水性电解质 ($\text{pH}=10$) 中进行的电化学性

能测试结果显示, 该材料在 1 C 比容量高达 130 mA·h/g, 并且具有优异的倍率能力 (在 100 C 时 81 mA·h/g) 和出色的循环性能 (循环 1 000 次后容量保持率 88%)。MAN 等^[20] 在碳纳米管纤维上成功制备了多边形片状 LiCoO₂ 正极材料 (制备流程见图 5), 以 NaTi₂(PO₄)₃ 为负极, 饱和 Li₂SO₄ 溶液为电解液组装成全电池进行电化学性能测试。结果显示, 该电池容量为 45.24 mA·h/cm³, 能量密度为 67.86 mW·h/cm³, 展现了令人满意的电化学性能, 并且该电池具有良好的柔韧性, 经 3 000 次弯曲测试后容量保持率高达 94.74%, 该研究为可穿戴储能设备的研究设计提供了新的策略。TANG 等^[21] 通过溶胶-凝胶法在 550 °C 下制备了 LiCoO₂ 的结晶纳米颗粒, 在 0.5 mol/L Li₂SO₄ 的电解液中进行电化学测试, 结果表明, 在 7 C 下比容量为 143 mA·h/g, 在 70 C 下比容量仍高达 133 mA·h/g, 表现出出色的倍率性能, 并且经过 40 次充放电循环, 比容量几乎没有损失, 展现了优异的循环稳定性。

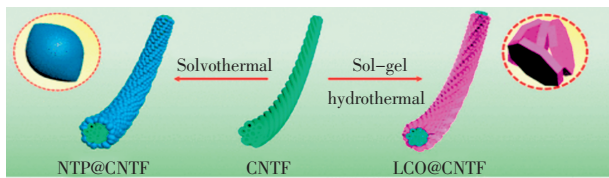


图 5 LCO@CNTF 制备流程示意图

Fig. 5 Schematic diagram of LCO@CNTF preparation process

还有研究者通过元素掺杂和包覆同样取得了不错的效果。KUNDURACI 等^[22] 通过元素掺杂制备了 LiNi_{1/3}Co_{1/3}Mn_{1/3}O₂ 电极材料, 以 LiV₃O₈ 为负极, 20 mol/L 盐水作为电解液, 测试结果显示, 正极和负极的最大锂化容量分别达到 145.8 mA·h/g 和 80 mA·h/g, 首次循环库伦效率高达 80%, 表现出优异的电化学性能。王高军等^[23] 通过化学氧化法在 LiCoO₂ 材料表面包覆聚苯胺 (PAn), 以活性炭为负极组装成扣式电池进行电化学性能测试, 结果显示, 经过 PAn 包覆之后的 LiCoO₂ 比容量比原始样品提高约 33%, 首次充放电效率由原来的 80% 提高 88% 以上; 循环性能测试发现, 原始样品 LiCoO₂ 经过 300 次循环后, 比容量衰减严重, 降低至原始容量的 84%, 而经过 PAn 包覆之后的样品在 1 000 次循环后比容量保持率仍高达 90%, 这要归因于其包覆层 PAn 避免了 LiCoO₂ 与 Li₂SO₄ 水溶液直接接触, 降低了 LiCoO₂ 溶解的可能性, 从而提高了电池的循环性能。

2.2 磷酸盐

磷酸盐正极材料 (LiMPO₄, 其中 M=Fe、Co、

Ni、Mn) 为典型的橄榄石结构, 这类材料具有价格便宜、安全环保、高温稳定等优点。但是它们有着共同的缺点是电子和离子导电性差, 这可能会导致在充放电时发生极化和严重的容量衰减, 解决这类问题的策略一般是通过形貌调控、包覆、掺杂等手段提高材料的导电性。

TRON 等^[24] 通过在 LiFePO₄ 表面涂覆 1% 的 AlF₃ 涂层来改善其电化学性能。测试结果显示, 该材料比容量高达 132 mA·h/g, 比原始样品提高 7.3%, 并且循环寿命也有了极大地提高, 经过 100 次循环后容量保持率由 82% 提高至 93%, 电化学性能的改善得益于 AlF₃ 涂层不仅可以降低电荷转移电阻, 促进锂离子扩散 (如图 6 所示), 而且提高了 LiFePO₄ 材料在水系电解液中的表面稳定性。HE 等^[25] 采用循环伏安法研究了 LiFePO₄ 在水性电解质中的循环稳定性。其研究发现电解质中的高 O₂ 水平加速了 LiFePO₄ 的容量衰减, 因此制备了碳包覆的 LiFePO₄, 并从电解质中去除了 O₂, 显著提高了电池的循环稳定性。MANJUNATHA 等^[26] 通过高温自生压力法制备了 LiFePO₄ 正极材料, 并且研究了水系电解质中的氢离子和锂离子的共嵌入现象, 结果显示, 氢离子在电解质浓度较低时会有部分嵌入电极材料, 而当电解质溶液浓度较高时, 主要以锂离子的嵌入/脱嵌为主, 该研究为改善质子嵌入现象提供了思路。

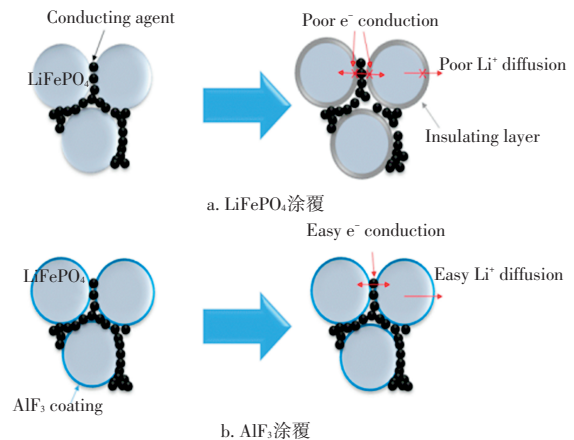


图 6 LiFePO₄ 和 AlF₃ 涂覆的 LiFePO₄ 在电解质水溶液中的反应机制示意图

Fig. 6 Schematic diagram of reaction mechanism for LiFePO₄ and AlF₃-coated LiFePO₄ in aqueous electrolyte solution

随着后面研究的不断深入, 水系电解质的电化学稳定窗口 (ESW) 逐渐提高, 比如盐包水电解质的出现, 可以将 ESW 提高至 3 V, 这使得许多研究者开始寻找更高电压平台的水系锂离子电池正极材

料, 于是LiMnPO₄、LiCoPO₄和LiNiPO₄等锂离子电池正极材料开始走入人们的视野^[27-29]。但是, 这些材料具有极差的导电性和循环稳定性。虽然已有研究者尝试通过掺杂和涂层的方式进行改性来提高其电化学性能, 但总体来看, 这些材料目前在水系锂离子电池领域尚未广泛应用^[30-32]。

2.3 普鲁士蓝类似物

普鲁士蓝类似物(PBAs)是一类具有开放式三维骨架结构的过渡金属有机配位材料, 可以用通式A_xM[R(CN)₆]_y来表示, 其中A为碱金属, M和R表示过渡金属, 图7为PBAs的晶体结构和离子嵌入/脱嵌示意图^[9]。由图7可以看出, 该材料为正八面体结构, 稳定性强, 并且具有丰富的三维通道, 非常适合锂离子的嵌入/脱出。WESSELLS等^[33]合成了六氰基高铁酸铜(CuHCF), 并将其用于水系锂离子电池, 在1 mol/L Li₂SO₄电解液中进行测试, CuHCF在小电流下拥有超过60 mA·h/g的比容量, 但是该材料的循环稳定性极差, 经过500次循环后容量保持率仅有35%。为改善CuHCF的循环性能, WESSELLS等^[34]通过共沉淀法将石墨烯(Gr)与CuHCF复合制备了CuHCF/Gr电极材料, 经过循环性能测试发现, 在17℃下经过40 000次充放电循环后容量保持率高达83%, 循环性能获得了极大的改善。这主要因为石墨烯具有良好的导电性和三维网状结构, 将其与CuHCF复合, 不仅缩短了离子扩散通道, 而且提高了电子的转移速率。该研究也为后续开发高性能PBAs水系锂离子电池材料提供了方向。

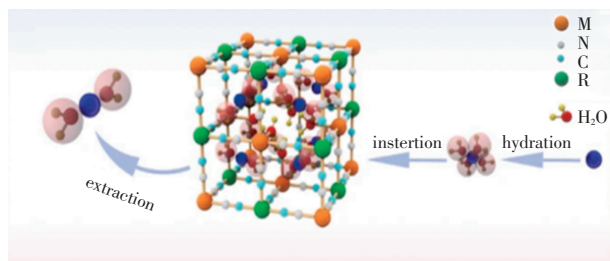


图7 PBAs的结构及离子嵌入/脱嵌示意图

Fig. 7 Schematic diagram of PBAs structure and ion intercalation/deintercalation

2.4 有机正极材料

水系锂离子电池正极材料中, 有机体系因资源丰富、结构可调、环境友好及高比容潜力备受关注, 典型材料如醌类、酰亚胺、腈类等, 依赖可逆氧化还原反应储锂。相较无机材料, 其不含重金属、低毒可降解, 适配绿色柔性电子。但受限于导

电性差、电解液溶解及体积比容低, 仍需通过结构优化与界面工程提升循环稳定性与实用性。

为突破有机正极材料溶解及电子传输效率低等瓶颈, 研究者从材料结构与复合工程两方面展开探索。YANG等^[35]通过对苯醌实施分子结构设计, 合成1,4-对苯醌基苯和1,3,5-间苯醌基苯, 有效解决了其在有机电解液中的溶解问题。该材料在醚类电解质中初始比容量达367 mA·h/g, 100次循环后容量保持率86%。熊嘉琪^[36]采用自由基聚合物聚三苯胺(PTPA)与碳纳米管(CNT)复合, 制备的PTPA/CNT正极材料在CNT质量分数10%时性能最优, 首次放电比容量为108.2 mA·h/g, 100次循环后容量保持率92.4%。另有学者通过构建共价有机框架(COF)结构提升性能, 如YAN等^[37]设计的四氨基苯醌基COF, 利用长程有序 π 共轭骨架增强电子传输并抑制活性物质溶出, 而苯胺融合醌类单元(TPAD)构建的TPAD-COF阴极(见图8), 凭借富含的亲水性NH-基团形成庞大氢键网络, 赋予固有高质子导电性(2.32×10⁻⁴ S/cm), 蒽醌单元的多重氧化还原活性中心进一步提升质子传输能力, 在1.2 mol/L H₂SO₄中展现多个可逆氧化还原对, 实现126 mA·h/g (0.2 A/g)的高可逆容量及优异循环稳定性(2 A/g下经1 000次循环后容量保持率为74%), 为长期稳定的高倍率水质子电池提供有效解决方案。

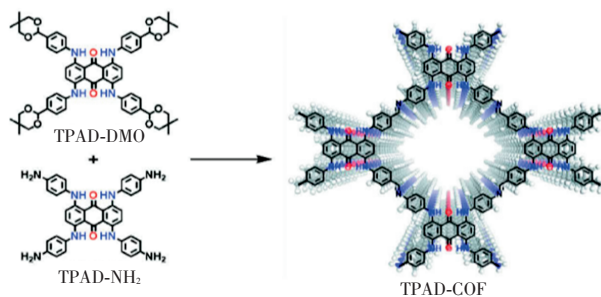


图8 TPAD-COF的合成

Fig. 8 Synthesis of TPAD-COF

此外, 分子结构调控是优化有机材料性能的关键, 引入吸电子基团^[38](如-F、-CN)可提高氧化还原电位以提升工作电压; 构建三维交联网络或扩展共轭结构则改善离子扩散动力学并增强结构完整性。水系电解质技术的进步, 特别是“盐包水”型电解液^[39], 使电化学稳定窗口扩展至3.0 V以上, 推动了高电位有机正极材料在水系锂离子电池中的应用, 初步展现出良好的充放电可逆性和抗质子干扰能力。然而, 有机材料仍面临氢离子竞争嵌

入、长期化学稳定性不足及能量密度受限等挑战。未来突破须开发新型不溶性大分子或聚合物体系，构筑多级复合结构以协同导电、限域与保护功能，并结合第一性原理计算与机器学习指导理性分子设计^[40]，最终实现高性能、长寿命、低成本的水系储能系统，为可持续能源存储提供支撑。

2.5 不同水系锂离子电池正极材料性能对比

水系锂离子电池正极材料因其在水基电解质中的稳定性要求而异，主要类型包括橄榄石型（如LiFePO₄）、尖晶石型（如LiMn₂O₄）、层状氧化物（如LiCoO₂）和聚阴离子化合物（如LiVPO₄F）。对比分析如下：LiFePO₄以高安全性（无热失控风险）和长循环寿命（> 2 000次）著称，但能量密

度较低，且电压窗口受限（< 3.5 V），适用于低成本场景；LiMn₂O₄倍率特性优异，成本较低，但比容量低，约120 mA·h/g，锰溶解导致循环衰减（约500次后比容量保留80%）；层状氧化物如LiCoO₂虽具高能量密度（比容量约150 mA·h/g），却易与水反应引发副反应（如析氧），安全性差且价格高昂；新兴聚阴离子材料（如LiVPO₄F）性能平衡（比容量约130 mA·h/g，电压约4 V），通过表面改性提升水稳定性（循环>1 000次），但制备复杂。因而，LiFePO₄和LiMn₂O₄因性价比和适应性更受青睐，而高性能材料需进一步改性以克服水分解挑战。

现将不同水系锂离子电池正极材料进行对比，结果见表2。

表2 不同水系锂离子电池正极材料性能比较

Table 2 Comparison of performance for different aqueous lithium-ion battery cathode materials

材料类型	代表化合物	比容量/(mA·h·g ⁻¹)	工作压力/V	循环稳定性	改性策略
尖晶石氧化物	LiMn ₂ O ₄ ^[14]	100 ~ 124	1.0 ~ 1.3	1 200次循环无衰减 (纳米管结构)	纳米结构设计(纳米管、分级粒径)、 Al/Ni掺杂、AlF ₃ /Al ₂ O ₃ 包覆
层状氧化物	LiCoO ₂ ^[19]	130 ~ 145	1.0 ~ 1.4	1 000次循环容量保持率88% (3D纳米棒)	3D纳米阵列构建、聚苯胺(PAn)包 覆、Ni/Mn共掺杂
橄榄石磷酸盐	LiFePO ₄ ^[24]	140	0.45 ~ 0.60	100次循环容量保持率93% (AlF ₃ 包覆)	碳包覆、AlF ₃ 涂层、电解质除氧
高压磷酸盐	LiMnPO ₄ /LiCoPO ₄ ^[38]	<100	>1.5	循环性差	掺杂/包覆
普鲁士蓝类似物	CuHCF/石墨烯复合 ^[33]	60 ~ 108	0.6 ~ 1.0	40 000次循环容量保持率83%	石墨烯复合增强导电性、 三维通道优化
有机材料	醌类/COF/聚合物 ^[35]	108 ~ 367	0.5 ~ 1.2	1 000次循环容量保持率74% (TPAD-COF)	分子设计(吸电子基团)、 CNT复合、COF框架构筑

3 水系锂离子电池性能协同优化

3.1 水系电解质界面调控与稳定性提升

近年来，水系电解质与电极界面的兼容性成为制约水系锂离子电池性能的核心瓶颈之一。传统水系电解液中，氢离子(H⁺)的竞争嵌入、金属离子溶解及析氢/析氧(HER/OER)副反应会导致界面阻抗增大和循环寿命衰减。针对这一问题，界面工程策略（如人工固态电解质界面膜(SEI)构建、电解液添加剂设计）成为研究热点。XU等^[41]为了清除电解液中的水分，抑制高温条件下LiPF₆的水解和正极材料中过渡金属(TM)的溶解，引入4,5-二氰基-2-三氟甲基-咪唑锂和LiPF₆双盐体系以提高热稳定性。近期，DONG等^[42]开发出“盐包水”(WIS)电解质，可将水性电解质的稳定性窗口从1.23 V扩展到3 V，并引发全球对水系电池的研究热潮，为高倍率水系电池提供了新思路。

3.2 新型复合正极材料与协同改性策略

为突破单一材料性能局限，多组分复合正极（如无机-有机杂化、异质结构设计）成为提升水系锂离子电池综合性能的有效途径。如LI等^[43]分层

α -MnO₂@La_xMn_{1-x}O_{2- δ} (α -MnO₂@LMO) 开发核壳纳米结构以提高可充电水系锌离子电池(AZIB)的电化学性能。在这种结构中，内部空心纳米管机械支撑外部La_xMn_{1-x}O_{2- δ} 纳米片，形成多孔、开放和坚固的电极结构。受益于独特的结构， α -MnO₂@LMO阴极表现出良好的初始比容量（最大值为240 mA·h/g）和循环稳定性。此外， α -MnO₂@LMO阴极在1 A/g下循环1 500次后比容量为115 mA·h/g，比容量保持率为90%。此外，PBAs与碳材料的复合也展现出潜力：HU等^[44]采用锌粉、中间碳和外铕层组成的类似高尔夫构造的复合材料，可有效增强Gibbs自由能，减轻阳极体积变化，从而实现稳定的Zn-Mn循环。作为概念验证，Zn-Mn全电池（与CNT@MnO₂）实现超长循环寿命，在2 A/g电流密度下循环116 000次后容量保持率高达94.6%。值得注意的是，高电荷密度的聚乙烯胺与碳量子点(CQDs)的协同改性^[45]，通过CQDs的表面缺陷工程调控电子结构，在8 mA/cm²的高电流密度下，PEI-CDots改性Li-S电池可提供3.3 mA·h/cm²的可逆比容量，在6.6 mg硫负载下，

在400次循环中,每个循环的容量衰减率仅为0.07%,为高电流密度水系电池奠定基础。

4 结语

本文从水系锂离子电池的原理、不同种类正极材料的优缺点以及改性方法出发,系统论述了近年来水系锂离子电池正极材料研究进展。水系锂离子电池与传统有机系锂离子电池相比,具有良好的安全性能、原料廉价、离子电导率高等诸多优势,是未来非常有前景的储能器件之一。但是目前水系锂离子电池正极材料还面临着一个严峻的挑战:在结构稳定性方面, LiMn_2O_4 易发生 Jahn-Teller 畸变和锰溶解, LiCoO_2 在高压下层状结构易坍塌,磷酸盐材料面临体积膨胀导致的颗粒破裂, PBAs 则因结晶水逸出引发框架塌陷。这些均源于循环过程中的相变和应力积累,引发容量衰减。界面调控上,副反应形成厚 SEI 层、金属离子溶解,以及 PBAs 中氰基基团与电解质反应,加速性能衰退。针对该问题,现有的手段一般是通过对正极材料进行结构设计、元素掺杂以及导电材料包覆等手段来改善电池电化学性能。

未来研究应聚焦三大路径:首先,结构稳定性提升需结合原子级设计,通过阳离子掺杂抑制相变和表面包覆,并发展纳米/多孔结构以分散应力。其次,界面调控重点在构建人工界面层,使用 LiF 或聚合物涂层及表面钝化技术,同时开发原位表征手段实时监测界面演化。最后,电解质优化方向为开发固态电解质以消除副反应,或添加功能性添加剂提升高压耐受性,并探索水性电解质适配 PBAs 以抑制水分子干扰。多尺度模拟和可持续材料设计将贯穿始终,推动这些材料向高安全、低成本、长寿命电池应用迈进。

[参考文献]

- [1] LI W, DAHN J R, WAINWRIGHT D S. Rechargeable lithium batteries with aqueous electrolytes [J]. *Science*, 1994, 264 (5162):1115-1118.
- [2] CHEN W, JIN Y, ZHAO J, et al. Nickel-hydrogen batteries for large-scale energy storage [J]. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 2018, 115(46):11694-11699.
- [3] 张彦琴,胡博,冯能莲,等.混合动力汽车铅酸电池模型和试验研究[J].北京工业大学学报,2011,37(12):1869-1873.
ZHANG Y Q, HU B, FENG N L, et al. Modeling and Test on HEV Lead-Acid Batteries [J]. *Journal of Beijing University of Technology*, 2011, 37(12):1869-1873.
- [4] PARK S, WANG Z L, CHOUDHARY K, et al. Obtaining $\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ by sodium extraction from single-phase $\text{Na}_x\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ ($1 < x < 3$) positive electrode materials [J]. *Nature Materials*, 2025, 24(2):234-242.
- [5] SCHMUCH R, WAGNER R, HÖRPEL G, et al. Performance and cost of materials for lithium-based rechargeable automotive batteries [J]. *Nature Energy*, 2018, 3(4): 267-278.
- [6] TANG M C, LIU Q, ZOU X H, et al. High-Energy-Density Aqueous Zinc-Ion Batteries: Recent Progress, Design Strategies, Challenges, and Perspectives [J]. *Advanced Materials*, 2025, 37 (48): 2501361.
- [7] WEN Y H, MA C Z, CHEN H L, et al. Stabilizing LiMn_2O_4 cathode in aqueous electrolyte with optimal concentration and components [J]. *Electrochimica Acta*, 2020, 362:137079.
- [8] MANALASTAS W, KUMAR S, VERMA V, et al. Water in Rechargeable Multivalent-ion Batteries: an Electrochemical Pandora's Box [J]. *ChemSusChem*, 2018, 12(2):379-396.
- [9] REN Z H, SHI X Y, WU Z S. Recent advancements and next of aqueous rechargeable lithium-ion batteries [J]. *Next Energy*, 2023, 1(4):100068.
- [10] SAIFUL I, FCRAIG A F. Lithium and sodium battery cathode materials: computational insights into voltage, diffusion and nanostructural properties [J]. *Chemical Society Reviews*, 2014, 43(1):185-204.
- [11] ZHAO J, SHI M, WU Y, et al. High electrochemical stability of octahedral LiMn_2O_4 cathode material in aqueous and organic lithium-ion batteries [J]. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 2022, 634:127932.
- [12] LIU L, TIAN F H, ZHOU M, et al. Aqueous rechargeable lithium battery based on polyaniline and LiMn_2O_4 with good cycling performance [J]. *Electrochimica Acta*, 2012, 70:360-364.
- [13] TANG W, HOU Y, WANG F, et al. LiMn_2O_4 Nanotube as Cathode Material of Second-Level Charge Capability for Aqueous Rechargeable Batterie [J]. *Nano Letters*, 2013, 13(5): 2036-2040.
- [14] YAZDI A Z, ZHI J, ZHOU M, et al. Hierarchical Design in LiMn_2O_4 Particles for Advanced Hybrid Aqueous Batteries [J]. *ACS Applied Energy Materials*, 2021, 4:7759-7766.
- [15] YUAN A, TIAN L, XU W, et al. Al-doped spinel $\text{LiAl}_{0.1}\text{Mn}_{1.9}\text{O}_4$ with improved high-rate cyclability in aqueous electrolyte [J]. *Journal of Power Sources*, 2010, 195(15):5032-5038.
- [16] TRON A, PARK Y D, MUN J. AlF_3 -coated LiMn_2O_4 as cathode material for aqueous rechargeable lithium battery with improved cycling stability [J]. *Journal of Power Sources*, 2016, 325: 360-364.
- [17] PAVITHRA S, SIVARAJ P, ARJUNAN P, et al. Surface modification and electrochemical performance of Al_2O_3 coated and Ni-doped spinel LiMn_2O_4 for aqueous rechargeable battery applications [J]. *Surf Eng Appl Electrochem*, 2020, 56:432-439.
- [18] 马兴辰,华允琪,陈梦康.水系锂离子电池电极材料研究进展 [J]. *船电技术*, 2023, 43(9):76-80.
MA X C, HUA Y Q, CHEN M K. Research advances in electrode materials for aqueous lithium-ion batteries [J]. *Marine Electric & Technology*, 2023, 43(9):76-80.
- [19] LIANG X, ZHANG Q H, ZHU X H, et al. 3D LiCoO_2 nanosheets assembled nanorod arrays via confined dissolution-recrystallization for advanced aqueous lithium-ion batteries [J]. *Nano Energy*, 2018, 56:463-472.

- [20] MAN P, HE B, ZHANG Q C, et al. High-Performance and Ultraflexible Aqueous Rechargeable Lithium-Ion Batteries Developed by Constructing All Binder-free Electrode Materials [J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2020, 12 (23) : 25700–25708.
- [21] TANG W, LIU L L, TIAN S, et al. Nano-LiCoO₂ as cathode material of large capacity and high rate capability for aqueous rechargeable lithium batteries [J]. *Electrochemistry Communications*, 2010, 12(11) : 1524–1526.
- [22] KUNDURACI M, CETIN S K, CAGLAYAN U, et al. Energy storage performance of LiV₃O₈/water-in-salt electrolyte/LiNi_{1/3}Co_{1/3}Mn_{1/3}O₂ cell for aqueous lithium-ion batteries [J]. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 2022, 908: 116118.
- [23] 王高军, 桂雨欣, IBINEWO M, 等. 导电聚合物包覆钴酸锂在水锂电池中的电化学性能 [J]. *绍兴文理学院学报(自然科学)*, 2019, 39(9) : 65–72.
- WANG G J, GUI Y X, IBINEWO M, et al. Electrochemical Performance of Conductive Polymer Coated Cobalt Oxide in Aqueous Lithium Batteries [J]. *Journal of Shaoxing University*, 2019, 39(9) : 65–72.
- [24] TRON A, JO Y N, OH S H, et al. Surface Modification of the LiFePO₄ Cathode for the Aqueous Rechargeable Lithium Ion Battery [J]. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2017, 9 (14) : 12391–12399.
- [25] HE P, LIU J L, CUI W J, et al. Investigation on capacity fading of LiFePO₄ in aqueous electrolyte [J]. *Electrochimica Acta*, 2011, 56(5) : 2351–2357.
- [26] MANJUNATHA H, VENKATESHA T V, SURESH G S. Electrochemical studies of LiMnPO₄ as aqueous rechargeable lithium-ion battery electrode [J]. *Journal of Solid State Electrochemistry*, 2012, 16(5) : 1941–1952.
- [27] MINAKSHI M, SINGH P, THURGATE S, et al. Electrochemical Behavior of Olivine-Type LiMnPO₄ in Aqueous Solutions [J]. *Electrochemical and Solid-State Letters*, 2006, 9(10) : A471.
- [28] MINAKSHI M, SINGH P, SHARMA N, et al. Lithium Extraction Insertion from/into LiCoPO₄ in Aqueous Batteries [J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2011, 50(4) : 1899–1905.
- [29] MINAKSHI M, SINGH P, APPADOO D, et al. Synthesis and characterization of olivine LiNiPO₄ for aqueous rechargeable battery [J]. *Electrochimica Acta*, 2011, 56(11) : 4356–4360.
- [30] MINAKSHI M, PANDEY A, BLACKFORD M, et al. Effect of TiS₂ Additive on LiMnPO₄ Cathode in Aqueous Solutions [J]. *Energy & Fuels*, 2010, 24(11) : 6193–6197.
- [31] MINAKSHI M, SHARMA N, RALPH D, et al. Synthesis and Characterization of Li (Co_{0.5}Ni_{0.5})PO₄ Cathode for Li-Ion Aqueous Battery Applications [J]. *Electrochemical and Solid-State Letters*, 2011, 14(6) : A86.
- [32] ZHAO M, HUANG G, ZHANG W, et al. Electrochemical Behaviors of LiMn_{1-x}Fe_xPO₄/C Cathode Materials in an Aqueous Electrolyte with/without Dissolved Oxygen [J]. *Energy & Fuels*, 2013, 27(2) : 1162–1167.
- [33] WESSELLS C D, PEDDADA S V, MCDOWELL M T, et al. The Effect of Insertion Species on Nanostructured Open Framework Hexacyanoferrate Battery Electrodes [J]. *Journal of the Electrochemical Society*, 2012, 159(2) : A98–A103.
- [34] WESSELLS C D, HUGGINS R A, CUI Y. Copper hexacyanoferrate battery electrodes with long cycle life and high power [J]. *Nature Communications*, 2011, 2(1) : 550.
- [35] YANG J X, XIONG P X, SHI Y Q, et al. Rational Molecular Design of Benzoquinone-Derived Cathode Materials for High-Performance Lithium-Ion Batteries [J]. *Advanced Functional Materials*, 2020, 30(15) : 1909597.
- [36] 熊嘉琪. 有机自由基聚合物的制备及其电化学性能研究 [D]. 武汉: 武汉理工大学, 2018: 13–26.
- XIONG J Q. Study on organic radical polymer and their electrochemical performance [D]. Wuhan: Wuhan University of Technology, 2018: 13–26.
- [37] YAN X, WANG F, SU X, et al. A Redox-Active Covalent Organic Framework with Highly Accessible Aniline-Fused Quinonoid Units Affords Efficient Proton Charge Storage [J]. *Advanced Materials*, 2023, 35(44) : 2305037.
- [38] BANDAS C, ORHA C, NICOLAESCU M, et al. 2D and 3D nanostructured metal oxide composites as promising materials for electrochemical energy storage techniques: Synthesis methods and properties [J]. *International Journal of Molecular Sciences*, 2024, 25(23) : 12521.
- [39] TAHIR M S, KAINAT I, GHAZANFAR H, et al. Flexible electrodes for high-performance energy storage: materials, conductivity optimization, and scalable fabrication [J]. *Nanoscale*, 2025, 17(31) : 18016–18048.
- [40] CHENG M Y, LIU H, TIAN Z C, et al. Amorphization of fused perylene diimide dimers for high-efficiency potassium-organic batteries [J]. *Journal of Materials Chemistry C*, 2024, 12(23) : 8551–8560.
- [41] XU C, RENAULT S, EBADI M, et al. LiTfD: A highly efficient additive for electrolyte stabilization in lithium-ion batteries [J]. *Chemistry of Materials*, 2017, 29(5) : 2254–2263.
- [42] DONG D J, ZHAO C X, ZHANG X Y, et al. Aqueous Electrolytes: From Salt in Water to Water in Salt and Beyond [J]. *Advanced Materials*, 2025, 37(46) : e2418700.
- [43] LI H, ZHOU X, LIU L, et al. Hierarchical α-MnO₂@La₃Mn_{1-x}O_{2-δ} core-shell nanostructure cathode for high-performance aqueous Zn-ion batteries [J]. *Ionics*, 2024, 30(7) : 4063–4073.
- [44] HU Q, WANG X R, CUI J Z, et al. A Three-Tiered Golf Anode towards Ultralong-Life Zn-Mn Aqueous Batteries [J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2025, 137 (10) : e202421217.
- [45] YIN H, CHEN W, LEI T, et al. Carbon quantum dots-modified interfacial interactions and ion conductivity for enhanced high current density performance in lithium-sulfur batteries [J]. *Advanced Energy Materials*, 2019, 9(7) : 1802955.