



非水系锂空气电池的正极材料和电解液研究进展

杨凤玉^{1,2} 张蕾蕾^{1,3} 徐吉静¹ 刘清朝^{1,4} 赵敏寿^{*2} 张新波^{*,1}

(¹ 中国科学院长春应用化学研究所, 稀土资源利用国家重点实验室, 长春 130022)

(² 燕山大学, 环境与化学工程学院, 秦皇岛 066004)

(³ 中国科学院大学, 北京 100049)

(⁴ 吉林大学, 材料科学与工程学院, 长春 130012)

摘要: 锂空气电池的能量密度是传统锂离子电池的 5~10 倍, 可与汽油相媲美。近几年来, 锂空气电池因此受到了人们的广泛关注。本文概述了锂空气电池正极材料和电解液的最新研究进展。从商业碳、具有特定形态的碳材料、催化剂、导电聚合物等几个方面阐述了正极材料; 从物质结构的角度, 简要介绍了锂空气电池中常用的酯类、醚类、砜类、胺类和离子液体等电解液。最后指出了目前锂空气电池存在的问题, 并对其进行了展望。

关键词: 锂空气电池; 正极材料; 催化剂; 电解液

中图分类号: TQ152; TM911 文献标识码: A 文章编号: 1001-4861(2013)08-1563-11

DOI: 10.3969/j.issn.1001-4861.2013.00.304

Progress of Cathode Material and Electrolyte in Non-aqueous Li-Air Battery

YANG Feng-Yu^{1,2} ZHANG Lei-Lei^{1,3} XU Ji-Jing¹

LIU Qing-Chao^{1,4} ZHAO Min-Shou^{*,2} ZHANG Xin-Bo^{*,1}

(¹State Key Laboratory of Rare Earth Resource Utilization, Changchun Institute of Applied Chemistry, Chinese Academy of Sciences, Changchun 130022, China)

(²School of Environment and Chemical Engineering, Yanshan University, Qinhuangdao, Hebei 066004, China)

(³University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China)

(⁴School of Materials Science and Engineering, Jilin University, Changchun 130012, China)

Abstract: A Li-air battery could provide much higher energy density than conventional lithium-ion battery, which is comparable to gasoline and, thus, many attentions have been paid to the Li-air battery in recent years. This paper summarizes the latest development of the cathode material and electrolyte in the non-aqueous Li-air battery. The cathode materials concern commercial carbon, artificial carbon with a defined morphology, catalyst and conducting polymer. Electrolytes concern widely used solvents including ester, ether, sulfone, amine and ionic liquid. Finally, the main problems in the non-aqueous Li-air battery have been pointed out and look forward to the future on non-aqueous Li-air battery.

Key words: Li-air battery; cathode material; catalyst; electrolyte

收稿日期: 2013-04-03。收修改稿日期: 2013-05-17。

中国科学院“百人计划”, 国家重点基础研究发展计划(No.2012CB215500), 国家自然科学基金(No.20921002, 21101147, 21203176)资助项目。

*通讯联系人。E-mail: xbzhang@ciac.jl.cn

0 引言

随着数码产品在人们生活中的广泛应用,对电源的要求也越来越高。目前普遍使用的锂离子电池,容量已接近其理论值,已经没有大幅度提升的空间,加之动力汽车的大力发展、化石燃料的储量有限及环境污染问题日益严峻,寻找新的电源体系显得尤为重要。近日,使用包覆的锂片作负极,研发出的水系可逆锂电池能量密度达到 $446 \text{ Wh} \cdot \text{kg}^{-1}$,比传统的锂离子电池高出 80%^[1]。除此之外,锂硫电池和锂空气电池也因其高能量密度而成为最具潜力的电源体系^[2]。锂空气电池则以能量密度高、环境友好、具有可逆性等优点显示出良好的应用前景^[3]。

锂空气电池主要由三部分组成:负极金属锂、电解液、正极材料^[4](如图 1)。根据电解液的种类,锂空气电池主要分为水系、非水系、混合体系^[5-6]和固体电解液体系^[7]4 个类别。其中以水系和非水系的研究最为普遍。水系锂空气电池的基本反应为:(1) $2\text{Li} + (1/2)\text{O}_2 + 2\text{H}^+ \rightarrow 2\text{Li}^+ + \text{H}_2\text{O}$ (酸性介质中);(2) $2\text{Li} + (1/2)\text{O}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow 2\text{LiOH}$ (碱性介质中)。水系锂空气电池的主要优点是在一定的放电容量范围内,放电产物 LiOH 在水溶液中可以溶解,不会对正极孔道结构造成堵塞,进而也不会带来产物堆积导致导电性差和体积膨胀等一系列问题^[8]。但目前关于水系锂空气电池离子导电率高且能与正负极相容的隔膜的研究还处于攻坚阶段。现有条件下,尚没有确切的证据证实水系锂空气电池正极反应是可逆的^[9]。相比而言,非水系锂空气电池是目前被证实最具电化学可逆性质的体系。此外,其理论比容量明显高于水系锂空气电池^[10],使非水系锂空气电池成为当下研究的热点。目前研究的非水系锂空气电池是基于 1996 年 Abraham 等首次报道的聚合物锂空气电池^[11]。其电池反应为(1) $2\text{Li}^+ + 2\text{e}^- + \text{O}_2 \rightleftharpoons (\text{Li}_2\text{O}_2)_{\text{solid}}$, $E_{\text{rev}} = 2.96 \text{ V}_{\text{Li}}$,或(2) $4\text{Li}^+ + 4\text{e}^- + \text{O}_2 \rightleftharpoons 2(\text{Li}_2\text{O})_{\text{solid}}$, $E_{\text{rev}} = 2.91 \text{ V}_{\text{Li}}$ ^[12-13]。不计算反应物氧气的质量的情况下,锂空气电池理论比能量高达 $11\,140 \text{ Wh} \cdot \text{kg}^{-1}$ 。计算反应物氧气的质量,如果放电产物是 Li_2O ,其理论值也达 $5\,200 \text{ Wh} \cdot \text{kg}^{-1}$;如果放电产物是 Li_2O_2 ,比能量是 $3\,400 \text{ Wh} \cdot \text{kg}^{-1}$ ^[14-15],远高于现有的锂离子、镍氢、铅酸等电池体系。随后,美国军事实验室 Read 教授课题组在锂空气电池放电机理、电极材料以及电解液组成方面做了大量工作,详细地研究了空气电极材料、电解液组成、氧分压和氧溶解能力对放电容量、倍率性能以及循环稳定性的影响^[16-17]。2006 年, Bruce 教授课题验证了锂空气电池反应的可逆性,实现了 50 次循环,比容量为 $600 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ ^[12]。这一重要结果使得锂空气二次电池研究开始受到各国研究人员的广泛关注。

经过近 20 年的研究,锂空气电池取得了很大

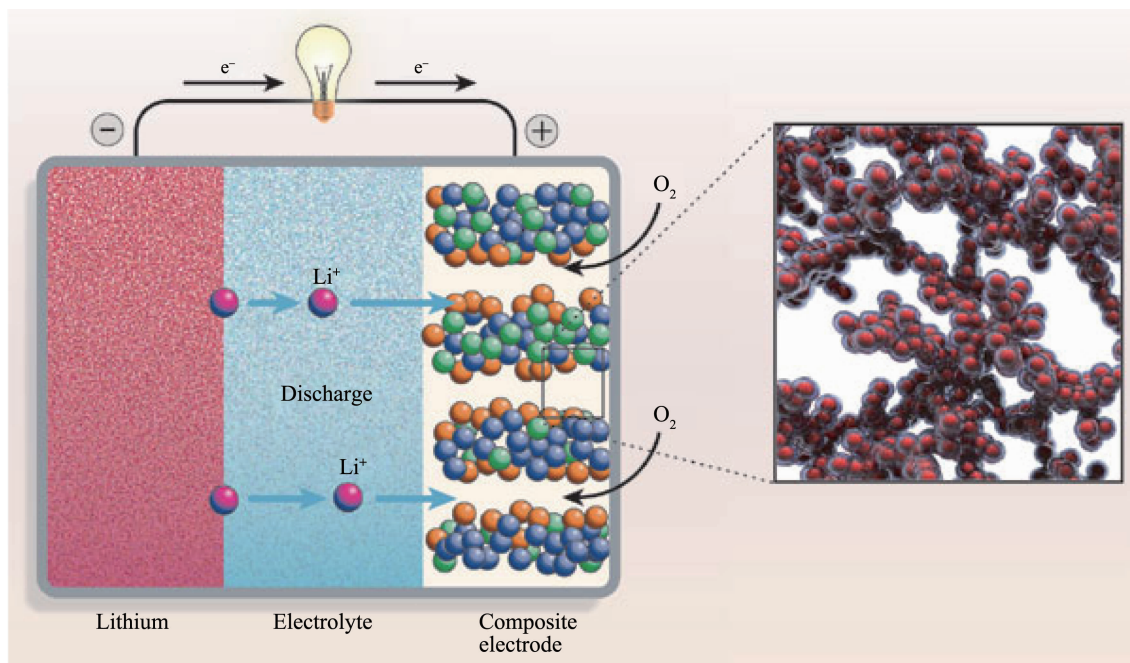


图 1 锂空气电池结构示意图

Fig.1 Schematic representation of a Li/O₂ battery

进展,人们对它的认识也越来越深入。然而锂空气电池还处于发展初期,无法正常循环及电解液分解等问题依然存在^[18]。本文将就正极材料和电解液的最新的研究进展予以综述。

1 正极材料

在锂空气电池中,正极部分是所有反应的主要发生区。由外界进入的氧气在此处和液态电解液接触并发生反应,生成固态的放电产物。空气电极既是气体的扩散通道,也是产物的存储空间,还是电子的传导载体^[19]。因此正极材料的选择至关重要。目前锂空气电池应用的正极材料主要包括碳材料、导电聚合物和催化剂。

1.1 碳材料

碳材料由于其导电性好、成本低、易于造孔、氧吸附力强和氧还原活性好^[20-21]等特点,是目前应用和研究最多的正极材料。包括各种商业碳和具有一定形态的介孔碳^[22-23]、碳纳米管^[24-25]、碳纤维^[26]、石墨烯^[27-28]等。碳材料的形貌、孔径、孔体积、比表面积和石墨化程度等对锂空气电池性能有很大的影响。

1.1.1 商业碳材料

Zhang 课题组系统的研究了多种商业碳材料的微结构和碳载量对锂空气电池性能的影响^[29]。他们发现科琴碳 EC600JD 具有最大的孔体积 $7.651 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ 和在 0.21 atm 的压力下具有最高的放电比容量 $851 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ 。大的孔体积既可以容纳大量气体,又增加了放电产物的存储空间,提供了更多的三相反应界面,因此有利于提高容量。随着电极碳载量的增加,电池的质量比容量逐渐降低,面积比

容量则增加到最大值后降低。碳材料的孔分布及孔大小也同样会影响电池的性能表现^[30]。商业碳材料通过合适的电极和电池设计可以取得非常好的电池性能。Bruno Scrosati 和 Yang-Kook Sun 课题组用商业 Super P 碳做正极材料,四乙二醇二甲醚(Tetraethylene glycol dimethyl ether, TEGDME)做电解液,在 $1 \text{ A} \cdot \text{g}^{-1}$ 的电流密度下,限制放电比容量到 $1\,000 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ 时,首次突破了 100 次循环。 $500 \text{ mA} \cdot \text{g}^{-1}$ 的电流密度下,限制放电比容量到 $5\,000 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ 时,依然能循环 30 次(图 2)。其能量密度高达 $13\,500 \text{ Wh} \cdot \text{kg}^{-1}$,是锂空气电池的巨大突破^[31]。

1.1.2 具有特定形态的碳材料

碳的结构(形貌、孔径、比表面积等)对锂空气电池的性能有很大影响,控制这些因素可以调控电池的性能。因此人们制备和研究了各种形态的碳材料,以填补商业材料的不足,提高锂空气电池的性能,如碳纤维、碳纳米管和石墨烯等。我们课题组基于碳孔道的利用效率低,反应物不能在正极的孔道内有效传输,以及在碳材料涂布过程中结构的破坏等问题,首次提出了石墨烯一体化空气电极(Free-standing hierarchically porous carbon, FHPC)的概念^[32]。采用原位溶胶凝胶法使氧化石墨烯和泡沫镍在温和的条件下成功构筑了泡沫镍石墨烯三维多孔结构(图 3(a))。这种泡沫镍和石墨烯原位复合形成的三维孔道结构,使锂-空气电池性能远优于之前报道的结果:在 $0.2 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ ($280 \text{ mA} \cdot \text{g}^{-1}$) 的电流密度下,电池首次放电比容量达 $11\,060 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$,特别是在 $2 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ ($2.8 \text{ A} \cdot \text{g}^{-1}$) 的大电流密度下,放电比容量仍能达到 $2\,020 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ (图 3(b)),表现出优异的

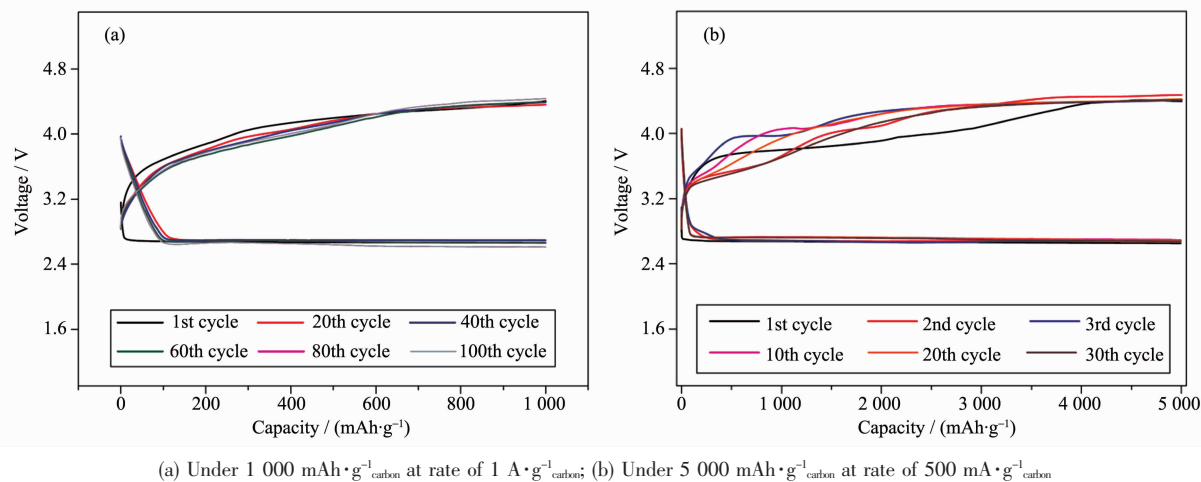


图2 以 Super P 碳为正极,TEGDME- LiCF_3SO_3 为电解液,不同电流密度限比容量的循环性能图

Fig.2 Cycling response of lithium/TEGDME- $\text{LiCF}_3\text{SO}_3/\text{O}_2$ battery

倍率性能。另外,此复合空气电极一次成型,优化了电池工艺,也保持了电极材料的三维结构。

韩国的 Kisuk Kang 课题组成功合成了网状碳纳米管纤维(图 4),并把它应用于锂空气电池中作为

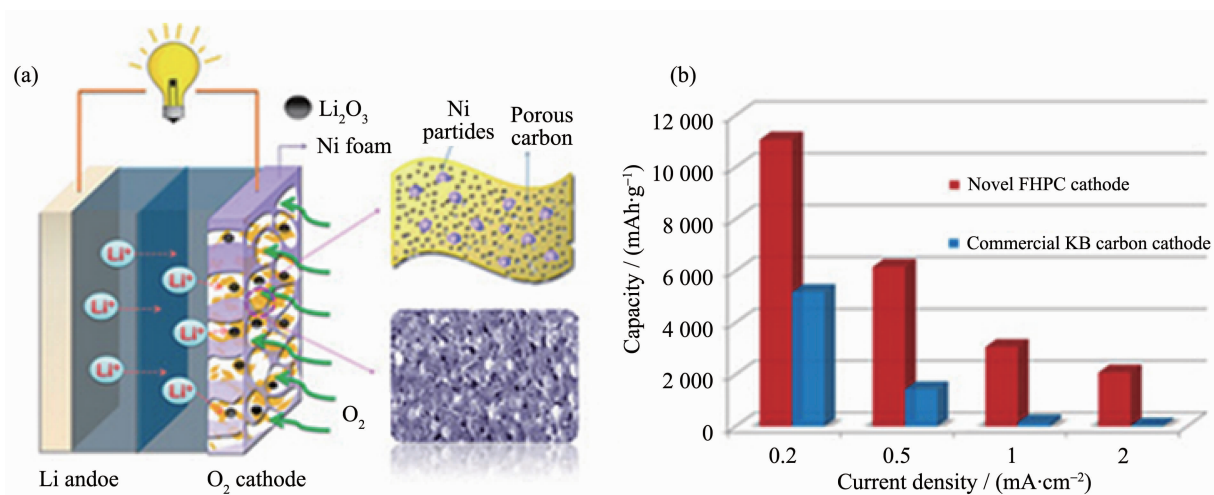


图 3 (a) 以 FHPC 为正极的锂空气电池结构;(b) 不同倍率下 FHPC 和商业碳 KB 的容量对比

Fig.3 (a) Structure of rechargeable Li-O₂ battery based on FHPC as oxygen electrode;
(b) Comparison of FHPC capacity with commercial KB carbon at different rates

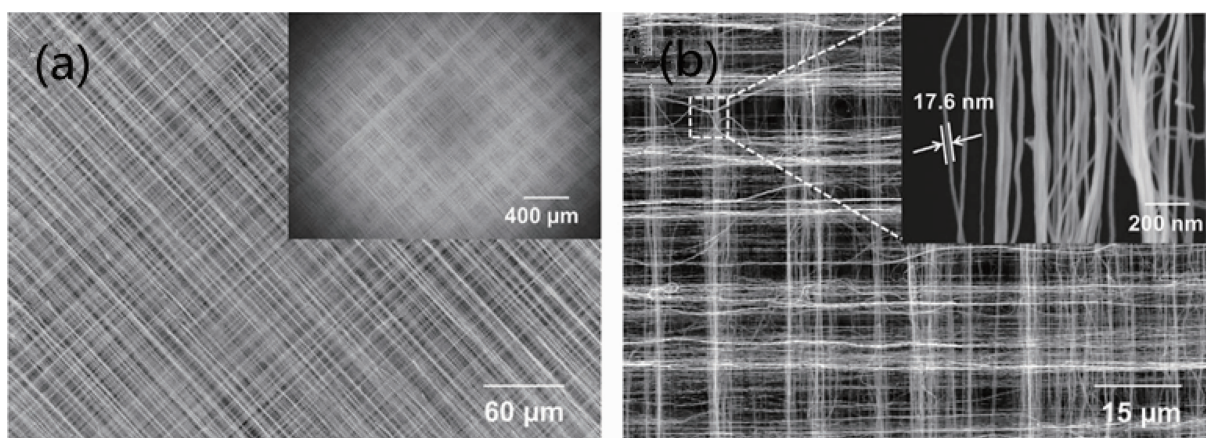


图 4 CNT 纤维在低分辨和高分辨的扫描电镜图

Fig.4 SEM images of CNT fibril at (a) low magnification (inset: large area image of air electrode) and (b) high magnification

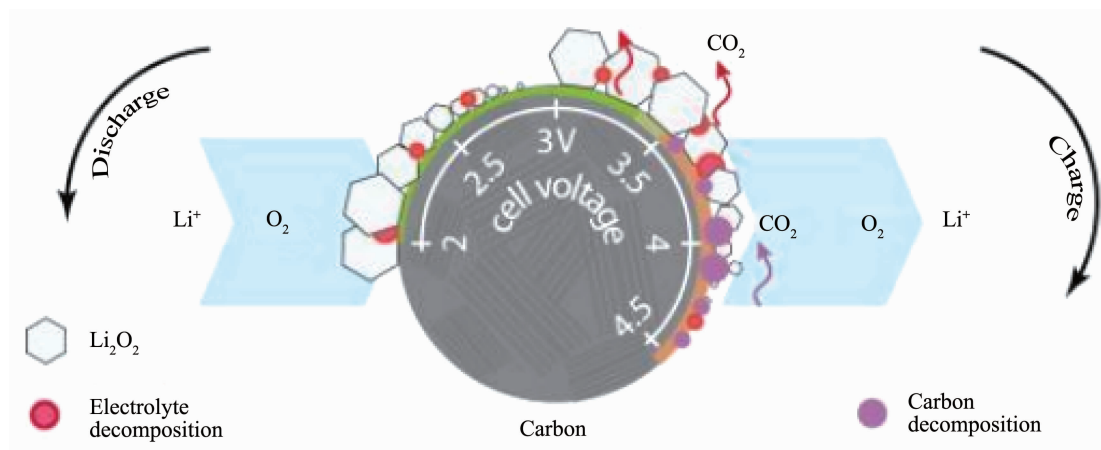


图 5 在不同电压和充放电过程中碳材料的分解情况

Fig.5 Illustration of carbon decomposition under different voltages during charge and discharge process

正极材料,使锂空气电池的循环性能和倍率性能有很大提高^[33]。该材料整体看上去像是一张网,能够看到明显的空隙,“网线”是由约 17.6 nm 粗的碳纤维组成,整体的孔道结构非常均匀。通过控制孔隙率,能够有效地控制产物的形成过程,防止孔道结构堵塞,使氧气源源不断的进入空气电极内,自由循环 20 次之后依然有 2 500 mAh·g⁻¹ 的比容量,实现了目前锂空气电池最长的自由循环。其倍率性能也彰显了很大的优势,在 1 000 mA·g⁻¹ 的电流密度下限制容量能稳定循环 80 次。

Bruce 等采用同位素标记,结合差分电化学质谱和红外光谱等分析方法,对碳材料的稳定性进行了研究^[34]。他们发现在 3.5 V 以下碳材料尤其是疏水的碳材料都是相对稳定的,充电到 3.5 V 以上碳材料就会氧化分解形成 Li₂CO₃。并且在充放电过程中碳材料还会促进电解液分解,产生 Li₂CO₃ 和羧酸锂。这些副产物在以后的循环中会不断的分解和形成,当充电电压小于 4 V 时, Li₂CO₃ 不会完全分解,在电极表面不断沉积,最终造成电极失活与容量下降。该研究结果突出了电解液和电极之间的协同作用,不能只考虑其中之一的分解。

1.2 导电聚合物

Wen 首次将导电聚合物聚吡咯引入锂空气电池中^[35],其合成的管状聚吡咯(tubular polypyrrole, TPPy) 具有稳定的三维结构,同时具有良好的导电性、化学和电化学稳定性、亲水特性等优点(图 6)。良好的亲水润湿性使纳米管结构保持通畅,氧气能够顺利进入电极内部,有利于正极反应的进行。该材料作为锂空气电池的正极,在 0.1 mA·cm⁻² 的电流密度放电时,比容量达 1 982.02 mAh·g⁻¹。循环 6 次容

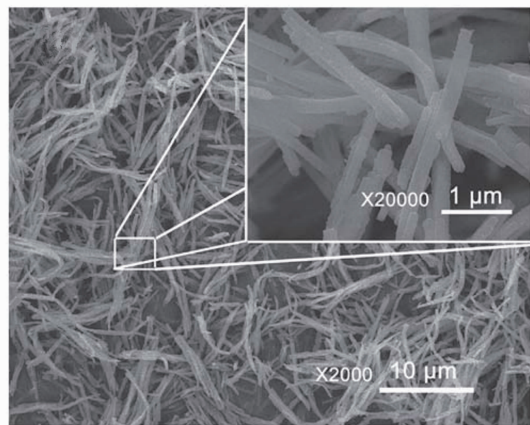


图 6 导电聚吡咯的扫描电镜图

Fig.6 SEM images of prepared TPPy

量依然保持在 1 900 mAh·g⁻¹,具有明显的优越性。

1.3 催化剂

制约锂空气电池发展的一大障碍是其过电位高。研究发现:在电极材料中添加某些催化剂可以克服这一缺点。基于这一想法,人们对不同类型催化剂做了大量的研究^[36],取得了很多成果^[37-38]。本文主要从以下 4 个方面简单介绍催化剂降低过电位的方式:(1) 物质特性,例如贵金属和金属氧化物等;(2) 缺陷和空位;(3) 晶体结构;(4) N 元素及官能团的引入。

1.3.1 物质特性

贵金属作为典型的催化剂^[39-42],不管是对氧还原还是氧析出反应,都有很好的催化效果。从目前的研究结果来看,Au 和 Pt 分别具有最优的氧还原和氧析出活性。Yang 通过在油胺中还原 H₂AuCl₄ 和 H₂PtCl₆,成功的制备了双功能催化活性的 PtAu 纳米粒子,从而有效的降低了过电位,使循环效率提高到了 77%^[40]。研究表明 Pd 和 MnO₂ 的复合物^[43-44]同时具有良好的氧还原和氧析出活性,大幅度的提高了循环效率,且放电产物中没有 Li₂CO₃,表明该催化剂主要促进了氧还原和氧析出的反应,而非电解液分解。

过渡金属氧化物及其复合氧化物在催化氧析出方面有很高的活性。我们课题组用简单的高锰酸钾和聚乙烯吡咯烷酮,通过一步水热法,合成了高长径比的 γ-MnOOH 纳米线 (γ-MnOOH nanowires, MNWs) 催化剂^[45]。该催化剂平均直径 60 nm,长度数十微米(图 7(a)),且结晶良好。该丝状结构随机堆积在一起,形成了散乱的网状结构,由此衍生的多级孔,为氧气的传输和产物沉积提供了大量的通道和反应位点。该催化剂使电池的放电电位升高了 30 mV,充电电位降低了 300 mV,且充电平台大部分维持在 3.8 V,达到了之前报道的 PtAu 合金的水平。同时,锂空气电池的循环性能和倍率性能都有明显提高(图 7(b))。其他的方法制备的锰氧化物及其与石墨烯或碳的复合物也有效地降低了过电位^[46-50]。此外,在锂空气电池中,钴的化合物也表现出一定的活性^[51]。

1.3.2 晶体结构和空位

Nazar 课题组用软模板法合成的介孔烧绿石结构(图 8)的 A₂B₂O_{7-δ}(δ=0.5; A=Pb, Bi; B=Ru) 催化剂使锂空气电池的性能有了大幅度提高^[52-53]。在 70 mA·g⁻¹ 的电流密度下实现了 10 030 mAh·g⁻¹ 的可逆循

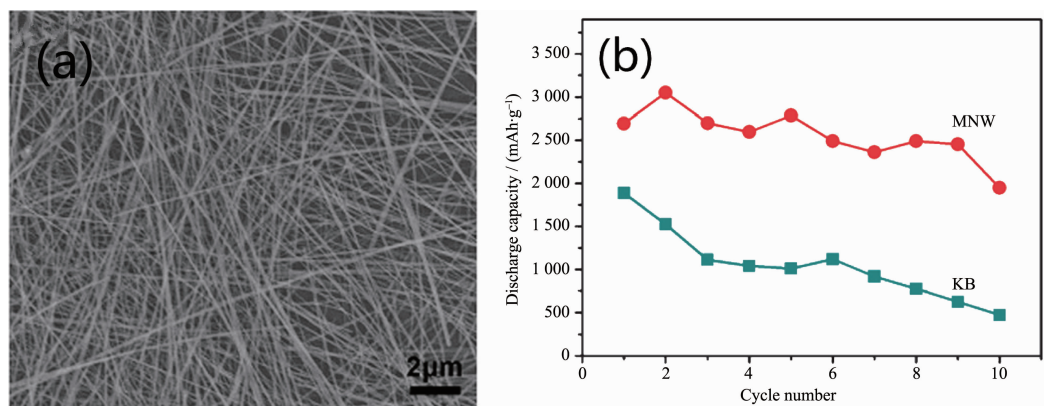


图 7 (a) MNWs 扫描电镜图;(b) 放电容量和循环圈数的变化图

Fig.7 (a) SEM image of the MNWs; (b) Variation of discharge capacity with cycle number at a current density of $0.05 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$

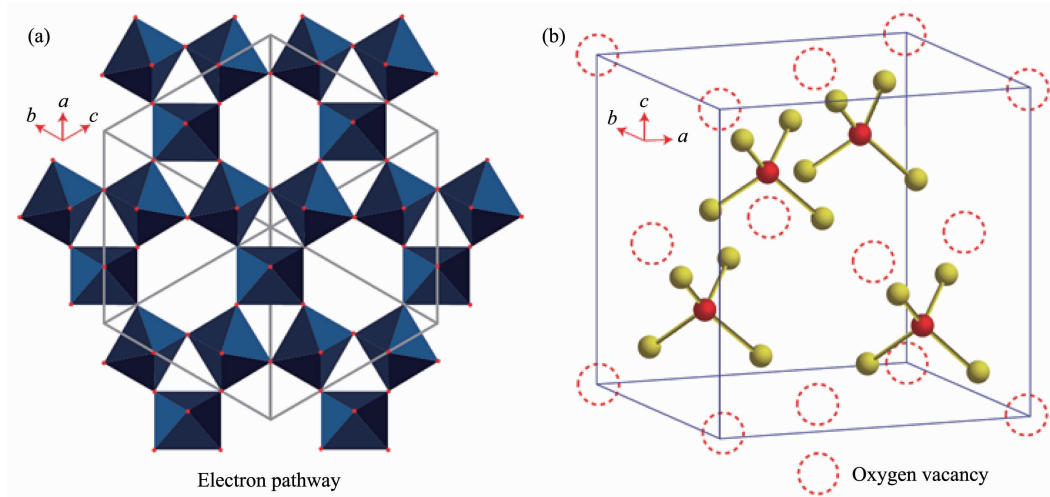


图 8 $\text{A}_2\text{B}_2\text{O}_{7-\delta}$ 烧绿石的结构示意图(a) 电子传输路径;(b) 氧空位

Fig.8 Structure of defect pyrochlore $\text{A}_2\text{B}_2\text{O}_{7-\delta}$ ($\delta=0.5$; A=Ph, Bi; B=Ru) (a) electron conduction paths; (b) oxygen vacancies

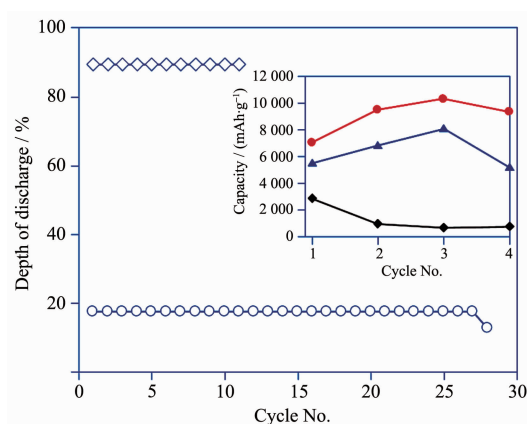


图 9 具有烧绿石结构的催化剂的多孔电极不同放电深度的循环性能图

Fig.9 Cycling performance of porous electrodes containing pyrochlore catalyst at a current density of $200 \text{ mA} \cdot \text{g}^{-1}$, when the depth of discharge is limited to different degrees

环,控制放电深度为 89%时,能循环 11 圈(图 9)。这是目前锂空气电池在大容量放电的前提下,实现的最优循环性能。同时该催化剂还可以降低充电电压,提高了能源利用效率。这些优异的性能主要归于以下几个原因:(1) 烧绿石的结构有很多氧缺陷暴露;(2) 介孔的存在,能够使氧气和电解液更好的扩散;(3) 良好的导电性。另外,该课题组还对催化剂具体的催化机理做了深度讨论,使催化作用的途径和方式更加明了。除烧绿石外,尖晶石型^[54]和钙钛矿型化合物^[55-57]在锂空气中也有很好的催化活性。

1.3.3 含 N 化合物

Liu 等用乙酸亚铁、BP2000 和 1,10-临菲咯啉合成了原子级分布的 Fe/N/C 复合物^[58](图 10(a))。该化合物大幅度地降低了锂空气电池的过电位,使大部分的充电平台在 3.5 V 左右。充电过程中产生的气体全部为 O_2 (图 10(b)),证明该催化剂更倾向于催

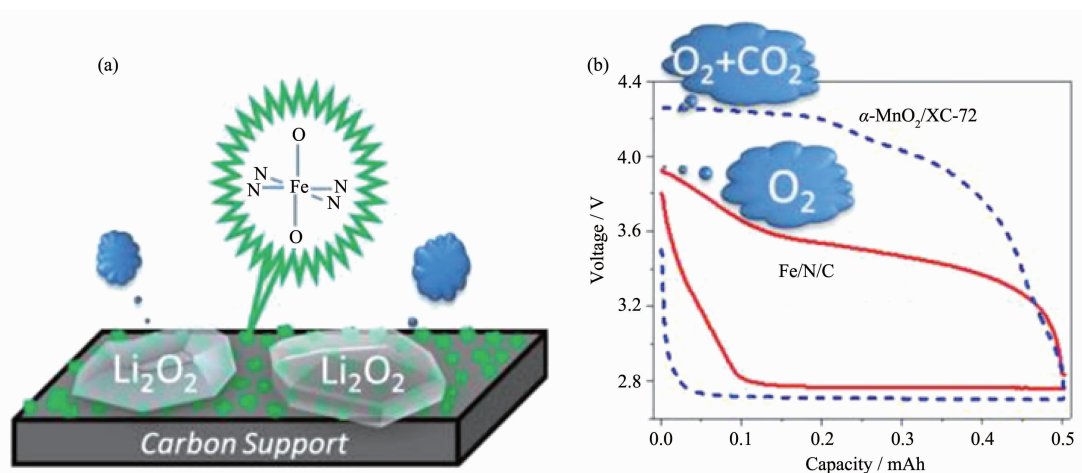


图 10 (a) 由 EDX, ICP 和 XAS 推断得出的 Fe/N/C 结构; (b) 以 α -MnO₂/XC-72 和 Fe/N/C 为正极充放电曲线

Fig.10 (a) Deduced structure of Fe/N/C composite; (b) Discharge/charge voltage profiles of Li-O₂ cells using α -MnO₂/XC-72 and Fe/N/C as cathode catalysts

化 Li₂O₂ 的分解, 而不是电解液的分解。这使电池的循环寿命得到了大幅度的提高。该催化剂具有贵金属同等甚至更优的催化性能, 为锂空气电池的产业化提供了可能。N 掺杂石墨烯片显示出很好的电催化活性^[59-61]。Cui 采用水热法合成的 MoN 和氮掺杂石墨烯的复合物作锂空气电池的正极, 有效地把放电电压的平台提高到 3.1 V, 显示出良好的氧还原活性^[62]。

1.3.4 缺陷

Nazar 课题组用硝酸浸滤 Na_{0.44}MnO₂ (图 11), 脱水热处理得到了大量可控的缺陷, 这些缺陷在高分辨的扫描电镜中可以清晰的看到。用该材料做锂空气电池的催化剂, 放电比容量增加到 11 000 mAh·g⁻¹, 充放电过电位明显降低^[63]。缺陷和空位在氧还原和氧析出中的作用显现出来, 这也为未来设计锂空气电池催化剂指明了一个新的方向。

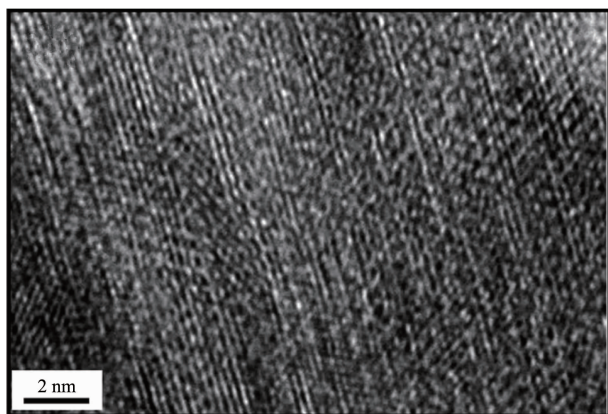


图 11 酸处理 Na_{0.44}MnO₂ 纳米线的高分辨透射电镜

Fig.11 HRTEM of acid-leached Na_{0.44}MnO₂ nanowires

目前被大家所认知的催化剂的催化方式分为两种: (1) 通过改变反应路径, 降低活化能达到催化反应目的; (2) 促进传质和电子的转移, 降低电池反应的极化, 从而减小过电位^[64-65]。相应的过程判断可以通过电化学测试得出, 但具体的催化机理还有待研究。

2 电解液

锂空气电池的电解液主要包含溶剂和电解质两部分。但目前溶剂的不稳定性是锂空气电池发展的一大瓶颈, 相关的研究也较多。电解液的溶解氧能力、氧扩散能力^[16-17]和给电子能力等对锂空气电池的放电容量、倍率性能和循环稳定性等都有影响^[66-67]。理想的电解液溶剂应具有以下特点: (1) 对 O₂ 稳定, 不与任何 O₂ 还原态物质反应; (2) 化学窗口宽, 能够承受较高的充电电压; (3) 能够稳定地和金属锂反应, 形成一种动态平衡; (4) 挥发度低、粘度低和氧溶解度高^[68-69]。

2.1 酯类电解液

在锂空气电池发展初期, 碳酸丙烯酯 (Propylene carbonate, PC)、碳酸乙烯酯 (Ethylene carbonate, EC) 和碳酸二甲酯 (Dimethyl carbonate, DMC) 等酯类体系因其具有沸点低、对锂盐有良好的溶解性和导电率高等优点而被广泛用作电解液溶剂^[70]。然而, 近期的研究发现酯类电解液在锂空气电池中可以与氧还原中间产物反应, 并伴随有 CO₂ 和 Li₂CO₃、CH₃COOLi 等有机锂盐的产生, 严重影响了电池的可逆性。并且, 早期研究的催化剂在酯基锂空气电

池中展现出的“催化活性”,是催化剂促进电解液分解而造成的假象^[71-73]。

2.2 醚类电解液

在酯类电解液被证实在电极反应过程中不稳定之后,人们将大部分目光转向了醚类电解液,醚类化合物与锂有很好的相容性,不与其发生反应。充电电压超过 4.5 V 以后依然能不被氧化,对 O_2 还原的过渡态产物相对稳定,且电池反应的主要产物为 Li_2O_2 。但是随着研究的深入,人们发现醚类电解液也是不稳定的。不管是链状还是环状醚类,放电过程中产生 Li_2O_2 的同时都会伴随着一些有机锂盐产生。随着循环的进行,电解液分解的越来越严重,放电产物中 Li_2O_2 的比例不断下降。有机锂盐不断沉积,最终导致电池的失败^[74-77]。

2.3 砜类电解液

作为电解液的溶剂二甲基亚砜(Dimethyl sulfoxide, DMSO)有以下几个优点:沸点低、粘度低、对氧气和锂盐有很好的溶解性、对 O_2 稳定^[78]。我们实验室首次采用 DMSO 作为锂空气电池的电解液,并获得了卓越的电池性能^[70]。用普通的商业 KB 做

正极电池的比容量可以达到 $9\,400\text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$,放电电压平台增加到 2.8 V,比目前常用的电解液平台都高。同样的放电倍率下,DMSO 基电池的放电比容量明显大于其他电解液。我们进一步采用一种特殊的氧化石墨烯衍生碳材料做正极,放电比容量增加到 $10\,600\text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$,充电电压降低到 3.7 V。限制一定放电深度到 $1\,000\text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$,以 $0.1\text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ 的电流密度放电,电池能够稳定实现 10 次循环(图 12)。Bruce 等人用 DMSO 做电解液,多孔金做正极,在循环 100 次之后容量保持 95%,99%的放电产物依然为 Li_2O_2 ,再一次显示出 DMSO 的稳定性^[79]。

我们课题组又研究了另外一种砜基化合物环丁砜(Tetramethylene sulfone, TMS)。首先,TMS 比 DMSO 的沸点高,不易挥发。其次,TMS 对 O_2 更加稳定,有更强的抗氧化能力。此外,和其他电解液相比 TMS 还具有毒性低、溶解性高、安全性高和电化学窗口更宽的优点。因此,TMS 显示出比 DMSO 更加优越的性能^[80]。

2.4 胺类电解液

胺类电解液具有同砜类电解液相似的物理性

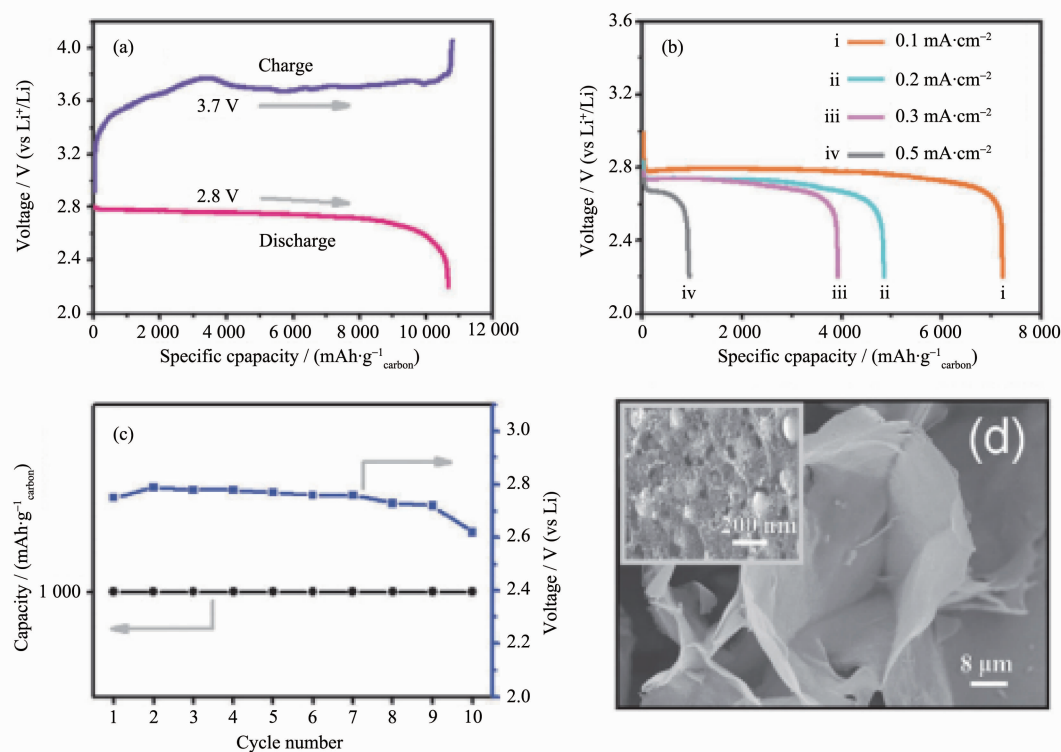


图 12 (a) 以新型氧化石墨烯衍生物为正极材料,DMSO 为电解液的充放电曲线;(b) 不同倍率下放电容量图;(c) 限容量的循环性能图;(d) 新型氧化石墨烯衍生物结构图

Fig.12 (a) Discharge and charge curves under $0.05\text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ and $202.65\text{ kPa } O_2$ pressure; (b) Rate capacities under different current densities; (c) Cycle performance by controlling discharge depth under $0.1\text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$; (d) Structure of novel graphene oxide-derived carbon cathode

质,但其对 O_2^- 具有更优的稳定性。Bruce 课题组采用二甲基甲酰胺 (*N,N*-Dimethylformamide, DMF) 做电解液,确定了首次循环的放电产物主要是 Li_2O_2 ,但随着循环的进行,电解液也会发生分解。第五次循环之后,放电产物中可以检测到大量的 Li_2CO_3 , HCO_2Li 和 CH_3CO_2Li 存在。充电过程中 Li_2CO_3 没有被完全氧化,而是不断地沉积,直至阻塞电极表面,导致容量降低^[81]。

胺类化合物与锂片的不相容性限制了该类电解液的使用。Walker 课题组首次在 *N,N*-二甲基乙酰胺 (*N,N*-Dimethylacetamide, DMA) 中添加 $LiNO_3$,使电解液与锂片形成了稳定的 SEI 膜,从而解决了不相容的问题。基于该电解液的电池在 $0.1\text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ 的电流密度下能够连续循环 2 000 h。充电电压控制到 4.2 V 时,有少量的 H_2 和 CO_2 产生。控制到 3.8 V 时,产生的气体中没有 CO_2 ,该结果显示胺类电解液良好的稳定性^[82]。

2.5 离子液体

离子液体具有良好的导电性、稳定的电化学窗口、不可燃性与热稳定性。但其粘度大,电极表面不能足够润湿,传质的阻力过大,因此到目前为止应用较少。Oesten 课题组通过对几种不同类型离子液体体系的研究发现,离子液体的放电平台电压在 2.0~2.5 V 范围内,低于常用的其他类别电解液^[83]。其中以咪唑基离子液体为电解液的锂空气电池表现出了最高的放电比容量,但充电过程显示出一定的分解;相反,吡咯烷基离子液体在充放电过程中都很稳定,但以该类离子液体为电解液的锂空气电池放电比容量仅为 $60\text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ 。粘度大,传质阻力大是其容量小的主要原因,改善离子液体的粘度是提高其性能的有效途径^[84-85]。

3 研究展望

锂空气电池能量密度高给人们带来了希望,越来越多的人不断投入这个有发展潜力的领域,锂空气电池的研究在近几年也有了很大的发展。影响锂空气电池性能的因素有很多,例如相对湿度、氧气分压^[86]、催化剂的选择、电解液的组成和电极结构等等^[87-90]。但正极材料的选择及结构的不合理和催化剂的催化效率低,以及电解液的不稳定成了限制锂空气电池发展的主要因素^[91-92]。目前,本领域迫切需要解决的难题表现为以下几个方面:(1) 寻找一种更稳定的电解液来支撑电池反应的可逆性^[93];(2) 自

由充放电测试模式下实现电池的可逆循环;(3) 寻求廉价高效电催化剂,提高电池的能量转换效率;(4) 有效解决或缓解产物 Li_2O_2 对孔道的堵塞及对催化剂表面的毒化;(5) 进一步探明电池反应及电催化机理。因此,在锂空气电池迈向实用化的道路上,任重而道远。

参考文献:

- [1] Wang X J, Hou Y Y, Zhu Y S, et al. *Sci. Rep.*, **2013**,**3**:1401-1405
- [2] Bruce P G, Freunberger S A, Hardwick L J, et al. *Nat. Mater.*, **2011**,**11**(1):19-29
- [3] Abraham K M. *ECS Trans.*, **2008**,**3**(42):67-71
- [4] Armand M, Tarascon J M. *Nature*, **2008**,**451**(7179):652-657
- [5] Zhang T, Zhou H. *Nat. Commun.*, **2013**,**4**:1817-1823
- [6] Li L J, Zhao X S, Fu Y Z, et al. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **2012**,**14**(37):12737-12740
- [7] Lu Y C, Crumlin E J, Veith G M, et al. *Sci. Rep.*, **2012**,**2**:715-720
- [8] Girishkumar G, McCloskey B, Luntz A, et al. *J. Phys. Chem. Lett.*, **2010**,**1**(14):2193-2203
- [9] Shao Y Y, Ding F, Xiao J, et al. *Adv. Funct. Mater.*, **2012**,**23**:987-1004
- [10] Ishihara T, Thapa A K, Hidaka Y, et al. *Electrochemistry*, **2012**,**80**(10):731-733
- [11] Abraham K M, Jiang Z. *J. Electrochem. Soc.*, **1996**,**143**(1):1-5
- [12] Ogasawara T, Débart A, Holzapfel M, et al. *J. Am. Chem. Soc.*, **2006**,**128**(4):1390-1393
- [13] Lu Y C, Xu Z C, Gasteiger H A, et al. *J. Am. Chem. Soc.*, **2010**,**132**(35):12170-12171
- [14] Peled E, Golodnitsky D, Mazor H, et al. *J. Power Sources*, **2011**,**196**(16):6835-6840
- [15] Zheng J P, Liang R Y, Hendrickson M, et al. *J. Electrochem. Soc.*, **2008**,**155**(6):A432-A437
- [16] Read J. *J. Electrochem. Soc.*, **2002**,**149**(9):A1190-A1195
- [17] Read J, Mutolo K, Ervin M, et al. *J. Electrochem. Soc.*, **2003**,**150**(10):A1351-A1356
- [18] Xiao J, Hu J, Wang D, et al. *J. Power Sources*, **2011**,**196**(13):5674-5678
- [19] WANG Fang(王芳), LIANG Chun-Sheng(梁春生), XU Da-Liang(徐大亮), et al. *J. Inorg. Mater.(Wuji Cailiao Xuebao)*, **2012**,**27**:1233-1242
- [20] Beattie S D, Manolescu D M, Blair S L. *J. Electrochem. Soc.*, **2009**,**156**(1):A44-A47
- [21] WU Wei(武威), TIAN Yan-Yan(田艳艳), GAO Jun(高军), et al. *Chin. J. Power Sources(Dianyuan Jishu)*, **2012**,**36**:581-

- 586
- [22] Kichambare P, Kumar J, Rodrigues S, et al. *J. Power Sources*, **2011**, **196**(6):3310-3316
- [23] Yang X H, He P, Xia Y Y. *Electrochem. Commun.*, **2009**, **11**(6):1127-1130
- [24] Nakanishi S, Mizuno F, Nobuhara K, et al. *Carbon*, **2012**, **50**(13):4794-4803
- [25] Zhang G Q, Zheng J P, Liang R, et al. *J. Electrochem. Soc.*, **2010**, **157**(8):A953-A956
- [26] Mitchell R R, Gallant B M, Thompson C V, et al. *Energy Environ. Sci.*, **2011**, **4**(8):2952-2958
- [27] Xiao J, Mei D H, Li X L, et al. *Nano Lett.*, **2011**, **11**(11):5071-5078
- [28] Li Y L, Wang J J, Li X F, et al. *Chem. Commun.*, **2011**, **47**(33):9438-9440
- [29] Xiao J, Wang D H, Xu W, et al. *J. Electrochem. Soc.*, **2010**, **157**(4):A487-A492
- [30] Ren X M, Zhang S S, Tran D T, et al. *J. Mater. Chem.*, **2011**, **21**(27):10118-10125
- [31] Jung H G, Hassoun J, Park J B, et al. *Nature Chem.*, **2012**, **4**:579-585
- [32] Wang Z L, Xu D, Xu J J, et al. *Adv. Funct. Mater.*, **2012**, **22**(17):3699-3705
- [33] Lim H D, Park K Y, Song H, et al. *Adv. Mater.*, **2013**, **25**:1348-1352
- [34] Ottakam Thotiyil M M, Freunberger S A, Peng Z Q, et al. *J. Am. Chem. Soc.*, **2012**, **135**(1):494-500
- [35] Cui Y M, Wen Z Y, Liang X, et al. *Energy Environ. Sci.*, **2012**, **5**:7893-7897
- [36] Shao Y Y, Park S, Xiao J, et al. *ACS Catal.*, **2012**, **2**(5):844-857
- [37] Lu Y C, Gasteiger H A, Parent M C, et al. *Electrochem. Solid-State Lett.*, **2010**, **13**(6):A69-A72
- [38] Cao R G, Lee J S, Liu M L, et al. *Adv. Energy Mater.*, **2012**, **2**(7):816-829
- [39] Cheng H, Scott K. *Appl. Catal. B*, **2011**, **108**:140-151
- [40] Lu Y C, Gasteiger H A, Shao-Horn Y. *J. Am. Chem. Soc.*, **2011**, **133**(47):19048-19051
- [41] Lu Y C, Kwabi D G, Yao K P C, et al. *Energy Environ. Sci.*, **2011**, **4**(8):2999-3007
- [42] Lu Y C, Gasteiger H A, Crumlin E, et al. *J. Electrochem. Soc.*, **2010**, **157**(9):A1016-A1025
- [43] Thapa A K, Saimen K, Ishihara T. *Electrochem. Solid-State Lett.*, **2010**, **13**(11):A165-A167
- [44] Thapa A K, Ishihara T. *J. Power Sources*, **2011**, **196**(16):7016-7020
- [45] Zhang L L, Zhang X B, Wang Z L, et al. *Chem. Commun.*, **2012**, **48**(61):7598-7600
- [46] Cao Y, Wei Z K, He J, et al. *Energy Environ. Sci.*, **2012**, **5**:9765-9768
- [47] Qin Y, Lu J, Du P, et al. *Energy Environ. Sci.*, **2013**, **6**:519-531
- [48] Park H W, Lee D U, Nazar L F, et al. *J. Electrochem. Soc.*, **2013**, **160**(2):A344-A350
- [49] Zhang L L, Wang Z L, Xu D, et al. *Chin. Sci. Bull.*, **2012**, **57**(32):4210-4214
- [50] Débart A, Paterson A J, Bao J, et al. *Angew. Chem.*, **2008**, **120**(24):4597-4600
- [51] Wang H L, Yang Y, Liang Y Y, et al. *Energy Environ. Sci.*, **2012**, **5**:7931-7935
- [52] Oh S H, Black R, Pomerantseva E, et al. *Nature Chem.*, **2012**, **4**(12):1004-1010
- [53] Oh S H, Nazar L F. *Adv. Energy Mater.*, **2012**, **2**(7):903-910
- [54] Wang L, Zhao X, Lu Y H, et al. *J. Electrochem. Soc.*, **2011**, **158**(12):A1379-A1382
- [55] Yang W, Salim J, Li S, et al. *J. Mater. Chem.*, **2012**, **22**:18902-18907
- [56] Suntivich J, Gasteiger H A, Yabuuchi N, et al. *Nature Chem.*, **2011**, **3**(7):546-550
- [57] Xu J J, Xu D, Wang Z L, et al. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2013**, **52**:3887-3890
- [58] Shui J L, Karan N K, Balasubramanian M, et al. *J. Am. Chem. Soc.*, **2012**, **134**(40):16654-16661
- [59] Li Y L, Wang J J, Li X F, et al. *Electrochem. Commun.*, **2012**, **18**:12-15
- [60] Lu Y, Wen Z Y, Jin J, et al. *J. Solid State Electrochem.*, **2012**, **16**:1863-1868
- [61] Sun Y Q, Chun L, Shi G Q. *J. Mater. Chem.*, **2012**, **22**:12810-12816
- [62] Dong S M, Chen X, Zhang K J, et al. *Chem. Commun.*, **2011**, **47**(40):11291-11293
- [63] Lee J H, Black R, Popov G, et al. *Energy Environ. Sci.*, **2012**, **5**:9558-9565
- [64] Black R, Lee J H, Adams B, et al. *Angew. Chem.*, **2013**, **125**(1):410-414
- [65] McCloskey B D, Scheffler R, Speidel A, et al. *J. Am. Chem. Soc.*, **2011**, **133**(45):18038-1804
- [66] FU Cheng-Hua(付承华), FEI Xin-Kun(费新坤). *Marine Electric & Electronic Technology(Chuandian Jishu)*, **2011**, **31**:23-27
- [67] GAO Yong(高勇), WANG Cheng(王诚), PU Wei-Hua(蒲薇华), et al. *Battery Bimonthly(Dianchi)*, **2011**, **41**:161-164
- [68] Black R, Adams B, Nazar L. *Adv. Energy Mater.*, **2012**, **2**(7):801-815
- [69] Christensen J, Albertus P, Sanchez-Carrera R S, et al. *J. Electrochem. Soc.*, **2011**, **159**(2):R1-R30

- [70] Xu D, Wang Z L, Xu J J, et al. *Chem. Commun.*, **2012**, **48** (55):6948-6950
- [71] Freunberger S A, Chen Y H, Peng Z Q, et al. *J. Am. Chem. Soc.*, **2011**, **133**(20):8040-8047
- [72] Wang H, Xie K. *Electrochim. Acta*, **2012**, **64**:29-34
- [73] McCloskey B D, Speidel A, Scheffler R, et al. *J. Phys. Chem. Lett.*, **2012**, **3**(8):997-1001
- [74] Freunberger S A, Chen Y H, Drewett N E, et al. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2011**, **50**(37):8609-8613
- [75] Lim H D, Park K Y, Gwon H, et al. *Chem. Commun.*, **2012**, **48**:8374-8376
- [76] McCloskey B D, Bethune D S, Shelby R M, et al. *J. Phys. Chem. Lett.*, **2011**, **2**(10):1161-1166
- [77] Read J. *J. Electrochem. Soc.*, **2006**, **153**(1):A96-A100
- [78] Trahan M J, Mukerjee S, Plichta E J, et al. *J. Electrochem. Soc.*, **2013**, **160**(2):A259-A267
- [79] Peng Z Q, Freunberger S A, Chen Y H, et al. *Science*, **2012**, **337**(6094):563-566
- [80] Xu D, Wang Z L, Xu J J, et al. *Chem. Commun.*, **2012**, **48** (95):11674
- [81] Chen Y H, Freunberger S A, Peng Z Q, et al. *J. Am. Chem. Soc.*, **2012**, **134**(18):7952-7957
- [82] Walker W, Giordani V, Uddin J, et al. *J. Am. Chem. Soc.*, **2013**, **135**(6):2076-2079
- [83] Garsuch B A, Badine D M, Leitner K, et al. *Z. Phys. Chem.*, **2012**, **226**(2):107-119
- [84] Goodenough J B, Kim Y. *Chem. Mater.*, **2009**, **22**(3):587-603
- [85] Allen C J, Hwang J, Kautz R, et al. *J. Phys. Chem. C*, **2012**, **116**(39):20755-20764
- [86] Yang X H, Xia Y Y. *J. Solid State Electrochem.*, **2010**, **14** (1):109-114
- [87] Zhang L L, Wang Z L, Xu D, et al. *Int. J. Smart Nano Mater.*, **2012**, **4**:27-46
- [88] Hardwick L J, Bruce P G. *Curr. Opin. Solid State Mater. Sci.*, **2012**, **16**(4):178-185
- [89] Zhang D, Fu Z H, Wei Z, et al. *J. Electrochem. Soc.*, **2010**, **157**(3):A362-A365
- [90] Padbury R, Zhang X. *J. Power Sources*, **2011**, **196**(10):4436-4444
- [91] Kraytsberg A, Ein-Eli Y. *J. Power Sources*, **2011**, **196** (3): 886-893
- [92] Andrei P, Zheng J, Hendrickson M, et al. *J. Electrochem. Soc.*, **2010**, **157**(12):A1287-A1295
- [93] ZHANG Ming(张明), XU Qiang(徐强), SANG Chun(桑椿), et al. *Chin. J. Power Sources(Dianyuan Jishu)*, **2012**, **36**:898-901