

# 高性能非水性体系锂空气电池研究进展

王 芳, 李豪君, 刘 东, 陈 静, 徐扬海, 梁春生, 罗仲宽

(深圳大学, 广东 深圳 518060)

**摘 要:** 随着清洁能源革命的到来, 以电能代替燃气驱动汽车行驶的方式已渐渐进入人们的视野。目前电动汽车使用的锂离子电池受制于其理论比能量较低, 其连续行驶距离远低于内燃机动力汽车所能达到的距离。与锂离子电池不同, 锂空气电池具有极高的理论比能量, 有望取代锂离子电池成为电动汽车行业的核心技术。故本文综述了近几年锂空气电池在反应机理、非水性电解液和空气正极 3 个方面的最新研究进展, 并展望了其未来的发展趋势。

**关键词:** 锂空气电池; 机理; 电解液; 空气正极; 研究进展; 发展趋势

中图分类号: O69

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2015)08-2074-07

近年来, 以金属锂为基础的电池主导了高性能电池的发展, 新型锂离子电池在便携电子设备和电动汽车上已得到广泛运用。但就动力电池而言, 锂离子电池体系的理论比能量 (~200 Wh/kg)<sup>[1]</sup> 远低于汽油在内燃机中燃烧的比能量平均值 (~700 Wh/kg), 难以满足电动汽车长距离行驶的要求, 限制了电动汽车的大规模运用<sup>[2,3]</sup>。

与锂离子电池不同, 锂空气电池以氧气作为正极的活性物质, 不仅节约了成本, 而且大大降低了电池的总质量, 增加了电池的比容量和比能量。另外, 就所有的金属-空气电池而言, 锂空气电池具有最大的理论比能量<sup>[4]</sup>。锂空气动力电池单次充电可行驶距离最远可达 800 km, 远远超过其他的动力电池所能达到的行驶距离<sup>[5]</sup>。如果锂空气电池最终研发成功并商业化, 将对电动汽车的长距离驱驰及电能存储领域产生革命性影响。

虽然非水性体系锂空气电池(后文简称为“非水锂空电池”)的概念和原型早在 1996 年就已由 Abraham 等<sup>[6]</sup>提出, 但直到 2006 年, 才由 Burce 等<sup>[7]</sup>用实验证明了非水锂空电池的可充电性, 使之成为了当今电能储存领域的研究热点。目前非水锂空电池还处在发展初期, 要实现其商业化仍有许多关键问题亟待解决, 如非水性电解液的分解<sup>[8]</sup>和空气电极的极化<sup>[9]</sup>等。故本文将就非水锂空电池在反应机理、电解液和空气电极等方面的最新研究进展予以综述。

## 1 非水锂空电池基本原理

非水锂空电池主要由锂负极、非水性电解液和多孔正极构成(如图 1)<sup>[10]</sup>。简单来说, 电池放电时,

即发生氧还原反应(ORR), Li 失去电子形成 Li<sup>+</sup>, O<sub>2</sub> 与 Li<sup>+</sup> 在多孔正极中结合成 Li<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 或 Li<sub>2</sub>O 并储存其微孔中; 充电时, 即氧释放反应(OER), 为上述反应的逆过程。

### 1.1 ORR 反应机理

目前 ORR 反应机理理论建立在 Peng 等<sup>[11]</sup>和 Laoire 等<sup>[12, 13]</sup>的研究基础之上, 非水锂空电池在放电过程中的主要反应历程为:



在放电过程中, 式(4)和(5)是目标反应, 式(2)产生的中间产物 LiO<sub>2</sub> 极不稳定, 迅速歧化生成

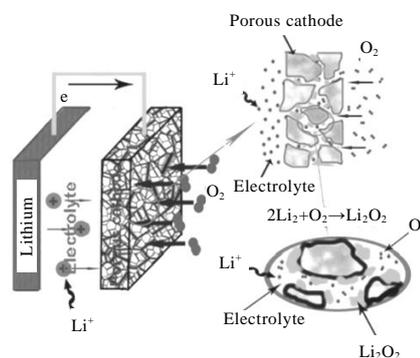


图 1 非水性体系锂空气电池结构

Fig.1 Structure of non-aqueous lithium-air battery

收稿日期: 2014-08-19

基金项目: 深圳市科技计划项目资助 (JCYJ20130329102936684)

作者简介: 王 芳, 女, 1973 年生, 博士, 教授, 深圳大学化学与化工学院, 深圳市新型锂离子电池与介孔材料重点实验室, 广东 深圳 518060, 电话: 0755-26558125, E-mail: wangfsz@szu.edu.cn

$\text{Li}_2\text{O}_2$  和  $\text{O}_2$ 。Allen 等<sup>[14]</sup>利用硬软酸碱理论 (HSAB) 理论较为全面地解释了非水锂空电池中 ORR 的反应机理。根据 HSAB 理论, 软-软、硬-硬化合物较为稳定。而  $\text{Li}^+$  为硬酸,  $\text{O}_2^-$  为软碱, 两者结合生成的  $\text{LiO}_2^-$  (硬-软化合物) 极不稳定, 迅速歧化生成  $\text{Li}_2\text{O}_2$  和  $\text{O}_2$ 。该研究利用循环伏安法 (CV) 与 HSAB 理论阐述的 ORR 反应机理与 Peng 等<sup>[11]</sup>和 Laoire 等<sup>[12, 13]</sup>的研究结论相吻合。

## 1.2 OER 反应机理

Peng 等<sup>[11]</sup>和 Laoire 等<sup>[15]</sup>均发现, OER 反应中  $\text{Li}_2\text{O}_2$  和  $\text{Li}_2\text{O}$  的分解均没有经过中间产物  $\text{LiO}_2^-$  的过渡, 而是直接分解成  $\text{Li}^+$  和  $\text{O}_2$ 。

但是, 随着对 OER 反应不断深入研究发现, 非水锂空电池的放电过程并非如此简单。Lu 等<sup>[16]</sup>的研究将 OER 过程分为 2 个阶段, 分别为产物亚纳米层的去锂反应和内部的  $\text{Li}_2\text{O}_2$  的直接分解。与 Lu 等<sup>[16]</sup>的观点一致, Zhai 等<sup>[17]</sup>利用大面积的碳正极对 OER 的两阶段反应机理进行了进一步细化, 利用表面增强拉曼散射 (SERS) 和 X 射线衍射 (XRD) 等多种表征手段对充放电产物进行细致的分阶段分析, 发现放电产物为类似  $\text{LiO}_2^-$  的物种和  $\text{Li}_2\text{O}_2$  的混合物, 且随着电流密度的增大, 相应类似  $\text{LiO}_2^-$  物种的比例也增大。

Kang 等<sup>[18]</sup>利用密度泛函理论 (DFT) 和从头计算法对 OER 过程进行理论计算与解释。在充电过程中化学计量化合物  $\text{Li}_2\text{O}_2$  以及  $\text{Li}_2\text{O}$  并非通过简单的一步分解成  $\text{Li}^+$  和  $\text{O}_2$ , 而是通过局部的去锂反应生成一系列的非化学计量化合物  $\text{Li}_{2-x}\text{O}_2$ 。他们发现, 在  $\text{Li}_2\text{O}_2$  表面层去锂产生 Li 空位所需的能量仅约为 0.1~0.3 eV, Li 空位容易产生, 使得非化学计量化合物  $\text{Li}_{2-x}\text{O}_2$  表现出良好的导电性。随着  $x$  值的不断增大,  $\text{Li}_{2-x}\text{O}_2$  变得越来越不稳定, 直接生成  $\text{O}_2$  或是溶解于非水电解液当中 (如图 2)<sup>[18]</sup>。

综上所述, 由于放电过程中  $\text{Li}_{2-x}\text{O}_2$ 、 $\text{O}_2^{2-}$  和  $\text{O}_2^-$  等中间产物的存在, 使得锂空气电池的电化学过程异常复杂。另外, 空气正极反应涉及气-液-固三相, 而三相区域的边界取决于电子传输网络与电解液中的反应物和氧化还原催化剂之间的即时接触, 且电解液的

组成和稳定性不同, 以及正极材料性质的不同, 正极反应的机理可能也会不同。因此, 要实现非水锂空电池反应机理在理论上的完善仍需进行更加深入的探索与研究。

## 2 非水锂空电池电解液

非水锂空电池的电解液主要由非水溶剂和锂盐组成, 是充放电过程中电池两极间传输  $\text{Li}^+$  的唯一媒介, 并且  $\text{O}_2$  需要先溶解于电解液, 才能进一步参与 ORR 过程, 因此, 性能优异的电解液是电池稳定运行和高效能量输出的保障。

### 2.1 非水锂空电池电解液的性质要求

非水锂空电池的电极反应实质上发生在  $\text{O}_2$ 、电解液和正组成的固-液-气三相界面当中<sup>[19]</sup>, 这就要求非水性电解液对正极应具备一定的润湿性, 保证能提供足够多的三相界面供反应进行<sup>[20]</sup>。然而, 放电产物  $\text{Li}_2\text{O}_2$  和  $\text{Li}_2\text{O}$  均难溶于非水电解液, 易在正极孔隙中沉积, 导致  $\text{O}_2$  进入电极的“通道”堵塞, 电极反应所需的  $\text{O}_2$  供给不足, 故放电逐渐终止, 这是目前普遍认可的非水锂空电池容量较小的原因, 也是制约锂空气电池发展的主要瓶颈。

根据非水电解液的作用机理, 除了应具备高离子导电率、高介电常数和宽电化学窗口等要求外, 应用于锂空气电池的电解液还应具备其特殊要求: (1) 对  $\text{O}_2$  和  $\text{O}_2^-$  具有足够的化学和电化学稳定性; (2) 较低的蒸气压; (3) 具有一定的  $\text{O}_2$  溶解度和扩散速率, 以保证电池的放电效率。

### 2.2 非水电解液溶剂

目前应用于非水锂空电池中的电解液溶剂主要有碳酸酯类、酰胺类、醚类、砜类等。早期的研究表明, 碳酸酯类电解液对  $\text{O}_2^-$  极其不稳定, 在充放电过程中极易分解<sup>[21]</sup>; 醚类电解液虽然对  $\text{O}_2^-$  非常稳定, 但是在  $\text{O}_2$  的环境中极易发生自氧化现象, 产生一系列的副产物<sup>[22]</sup>。而酰胺类和砜类溶剂, 则表现出了较好的稳定性。

#### 2.2.1 酰胺类溶剂

Bryantsev 等<sup>[23-25]</sup>利用 DFT 和泊松-波尔兹曼方程计算了多种质子惰性溶剂对  $\text{O}_2^-$  的稳定性, 计算结果显示, 当溶剂的反应能垒  $\Delta G_{\text{act}} < 20 \text{ kcal/mol}$  时, 易遭受  $\text{O}_2^-$  的亲核攻击, 而当  $\Delta G_{\text{act}} > 24 \text{ kcal/mol}$  时溶剂具有较好的稳定性。利用 CV 和气相色谱质谱联用仪 (GCMS) 分别测试溶剂在短时间和长时间内对  $\text{O}_2^-$  的稳定性, 研究表明, 直链酰胺类溶剂不仅对  $\text{O}_2^-$  很稳定, 且在  $\text{O}_2$  存在下也不会发生自氧化, 对正极来说是兼容性极佳

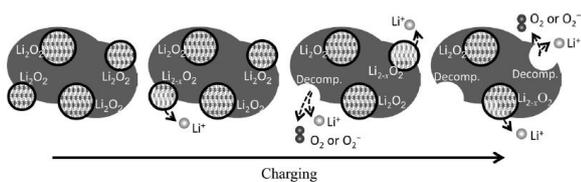


图 2 充电过程中  $\text{Li}_2\text{O}_2$  的分解

Fig.2 Decomposition of  $\text{Li}_2\text{O}_2$  during charging

的良溶剂（但是酰胺类溶剂会与锂发生反应）。

为了避免酰胺类溶剂与锂负极发生反应，Chen 等<sup>[26]</sup>利用磷酸铁锂（ $\text{LiFePO}_4$ ）作为负极，研究了 N, N-二甲基甲酰胺（DMF）等酰胺类溶剂的稳定性，随着循环次数的增加，该电解液发生了分解，他们认为溶剂的分解是遭受  $\text{O}_2^-$  的攻击所致。但是 Bryantsev 等<sup>[25]</sup>根据 DFT 计算结果则认为该结论存在偏差，发生较多副反应的原因也许并不在于  $\text{O}_2^-$  对溶剂的亲核攻击，而是电解液溶剂长时间暴露在高电压环境中引起的（以  $\text{LiFePO}_4$  为负极的电压较高，为  $3.5 \text{ V}$ <sup>[27]</sup>）。

针对这个问题，Walker 等<sup>[28]</sup>先利用  $\text{LiNO}_3$  对锂负极进行预处理（ $2\text{Li} + \text{LiNO}_3 \rightarrow \text{Li}_2\text{O} + \text{LiNO}_2$ ），使锂片的表面形成一层 SEI 膜（ $\text{Li}_2\text{O}$ ），以起到保护锂负极的作用。以  $\text{LiNO}_3/\text{DMA}$  作为电解液研究电极反应，SEI 膜所造成的界面阻力基本可以忽略，在  $1 \text{ mA}/\text{cm}^2$  的电流密度下进行充放电，其循环超过了 80 圈，反应中产生的主要气体为  $\text{O}_2$ ，只含有微量的  $\text{CO}_2$  和  $\text{H}_2$ ，说明副反应虽然不能完全消除，但已大大减少，说明 Chen 等<sup>[26]</sup>的观点确实存在一定程度的偏差。

因为  $\text{LiNO}_3$  作为添加剂会形成可溶性的  $\text{LiNO}_2$ <sup>[29]</sup>，将对电池性能产生一定影响。Bryantsev 等<sup>[30]</sup>以含氟酰胺类代替  $\text{LiNO}_3$  作为添加剂保护锂负极，N, N-二甲基三氟乙酰胺（DMTFA）易在锂表面发生脱氟反应生成  $\text{LiF}$  薄膜，以起到保护锂负极的作用。以 DMA 和 DMTFA 按 98:2 比例混合设计的电解液系统表现出较低的电化学阻抗和良好的循环性能。

### 2.2.2 砜类溶剂

为了寻找稳定的电解液溶剂，Xu 等<sup>[31]</sup>对二甲亚砜（DMSO）进行了研究，DMSO 不但具有较低的挥发性和黏度，且  $\text{O}_2$  扩散能力和离子导电性都较强，符合锂空气电池的使用要求。当以 Ketjen Black 碳粉（KB）作为正极，DMSO 为电解液溶剂时，该电池产生的比容量达到了  $9400 \text{ mAh}/\text{g}$ ，砜类溶剂在提升比容量的能力方面明显优于酯类和醚类溶剂。除此之外，相比于其他溶剂，以 DMSO 作为电解液溶剂的锂空气电池能达到最高的放电电压  $2.8 \text{ V}$ <sup>[31]</sup>。随着对 DMSO 研究的深入开展，Younesi 等<sup>[32]</sup>和 Mozzhukhina 等<sup>[33]</sup>研究得出  $\text{O}_2^-$ 、 $\text{Li}_2\text{O}_2$  与 DMSO 会缓慢发生反应，生成一系列的副产物，副产物沉积在  $\text{Li}_2\text{O}_2$  的表面，使得电极极化问题更加严重，故 DMSO 并非锂空电池中电解液溶剂的最佳选择。

为了克服 DMSO 存在的问题，环丁砜（TMS）被引入了锂空气电池的研究。另外，相比于 DMSO，TMS 具有更低的挥发性，且电化学性能更加稳定。对比碳

酸丙烯酯（PC）、四乙二醇二甲醚（TEGDME）、DMF、DMSO 和 TMS 的电化学性能，TMS 不仅具有最宽的电化学窗口，且其稳定性最高，在电压超过  $4.5 \text{ V}$  时才产生分解<sup>[34]</sup>。Luo 等<sup>[35]</sup>通过利用 TMS 作为电解液溶剂，并以  $\text{Li}_2\text{O}_2\text{-KB}$  作为空气正极制备出的锂空气电池循环次数超过了 800 次，表现出了极佳的稳定性和循环性。

### 2.3 非水电解液锂盐

锂空气电池电解液的另外一个重要组成部分为锂盐。Nasybulin 等<sup>[36]</sup>和 Elia 等<sup>[37]</sup>研究了多种锂盐在 TEGDME 中的电化学性能，其中二(三氟甲磺酰)亚胺锂（LiTFSI）和三氟甲磺酸锂（LiTf）在电池比容量和稳定性方面都表现出显著的优越性，以 LiTFSI 为锂盐的电池具有最大的比容量，而以 LiTf 为锂盐的电池则表现出最低的过电压。

## 3 非水锂空电池正极

非水锂空电池的正极一般由多孔基体和黏结剂组成。正极中的固-气-液三相界面是所有反应主要的发生区，直接影响着电池的容量、充放电电压和库伦效率，因此，锂空气电池正极材料选择与制备至关重要。

### 3.1 空气正极基体

非水锂空电池的正极基体呈多孔状，不仅担负着电子传导的作用，其微孔还是  $\text{O}_2$  的传质通道和放电产物的贮存空间。目前所用的正极基体可分为碳基体和非碳基体。

#### 3.1.1 碳基体

多孔碳基体是目前使用最多的正极基体，虽然基体表面是电池运行时反应发生的“场所”，但电池容量的大小更大程度上取决于其孔径和孔容量<sup>[38]</sup>。当多孔基体具有合适的孔径时，电池的放电比容量和孔容量的大小成近似的正相关性<sup>[38,39]</sup>。另外，Kang 等<sup>[40]</sup>研究发现，最合适的孔径分布为介孔-大孔混合存在，其中介孔有利于反应产物的沉积，而大孔则不容易堵塞将有助于氧气的高效传输。

碳纳米管（CNTs）和石墨烯（GNS）在正极基体中的运用也非常广泛。Li<sup>[41]</sup>等利用 KOH 腐蚀 CNTs 使其产生开裂，局部形成了类似石墨烯的表面形貌（CCNTs），使得比表面积和孔容量都得到了一定的提升。Wang 等<sup>[42]</sup>在相同条件下对比了以 KB 和 GNS 为正极的锂空气电池的电池性能，结果显示，GNS 凭借其超高的电导率使充电电压降低至  $3.9 \text{ V}$ ，电流效率则提升到了 72%。由此可见，GNS 对锂空气电池的充放电过程具有较强的催化作用。除此之外，现今有许

多研究通过制备能够满足锂空气电池反应结构条件的碳基体<sup>[43,44]</sup>来实现电池性能的提升。如 Li 等<sup>[44]</sup>制备了一种微米级别的蜂窝状的碳材料 (MHC), MHC 在制成电极的过程当中, 基本不存在类似于 KB 的团聚现象, 使其具有较高的 O<sub>2</sub> 传质效率。另外, 得益于 MHC 更加合理的孔径分布, 也促使电池的比容量产生了较大的提升。

虽然碳基体在锂空气电池方面的运用如此普遍, 但是碳基体在放电过程中容易极化, 随着反应的进行, 放电产物在微孔中不断沉积, 使得 O<sub>2</sub> 的传输“通道”逐渐变窄, 大大降低了传质速率, 最后, 放电产物逐渐包覆碳基体, 使得电极严重极化, 当放电产物完全堵塞微孔, 放电终止<sup>[45]</sup>。碳基体的极化造成过电压升高, 当电压超过 3.5 V 时会导致碳基体发生分解, 产生 Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 等副产物<sup>[46]</sup>。

故为了避免碳基体的分解, 一方面应寻求碳基体的替代品, 使其在高电压下依然能稳定存在; 另一方面, 可以利用催化剂削弱电极的极化, 使其充电电压能够稳定在 3.5 V 以下。

### 3.1.2 非碳多孔基体

为了避免碳基体分解产生的干扰, Peng 等<sup>[47]</sup>用多孔金代替碳材料作为锂空气电池的基体。多孔金非常稳定, 避免了正极基体在充放电过程中发生分解, 不仅使电池过电势明显降低, 而且循环性能得到显著地提升。但是多孔金的成本高, 且密度大, 不利于商业化的大量生产。Thotiyil 等<sup>[48]</sup>利用碳化钛 (TiC) 作为多孔金的替代品作为正极基体构成电池, 循环 100 次后仍具有 98% 的容量保持率。Cui 等<sup>[49]</sup>则是直接将催化剂 Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 沉积在泡沫镍集流体上, 构筑一种“自由站立型”的空气电极结构, Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 纳米棒之间形成了有效的孔隙, 用以提供 O<sub>2</sub> 传输的通道和贮存反应产生的 Li<sub>2</sub>O<sub>2</sub>。该电极避免了碳基体的分解, 同时 Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 具有比碳基体更加良好的催化性能。

### 3.2 黏结剂

黏结剂主要作用是黏结多孔正极和集流体, 避免多孔正极中的颗粒扩散到电解液中。因黏结剂可能同时与正极基体、催化剂、O<sub>2</sub> 和电解液相互接触, 故黏结剂是否稳定对电池的性能有重要影响。聚偏氟乙烯 (PVDF) 最常用的粘合剂, PVDF 在充放电的过程中会与 O<sub>2</sub><sup>-</sup> 反应, 产生脱氢氟酸反应, 并进一步生成 LiF 和 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 继续反应产生副产物 LiOH 和 H<sub>2</sub>O<sup>[50]</sup>。Cui 等<sup>[51]</sup>将聚吡咯 (PPy) 作为黏结剂运用到非水锂空气电池中, PPy 突出特点在于具有一定的导电性, 不仅可以加速正极中电子的转移, 而且有利于 Li<sup>+</sup> 在正极

中的嵌入与输出。

## 4 催化剂

### 4.1 过渡金属及其氧化物

过渡金属及其氧化物是最早使用在锂空气电池中的催化剂, 直到现在依然热度不减, 原因在于其较低的成本和良好的催化性能。

Thapa 等<sup>[52]</sup>对 MnO<sub>2</sub> 的催化性能做了系统的研究, 单一的 MnO<sub>2</sub> 并不能达到良好的催化效果, 必须辅之于其他催化剂, 他们利用有机无机复合的方法制备出复合型的 b-MnO<sub>2</sub>/Pd 催化剂, 成功地将充电电压抑制在了 3.58 V。除了 MnO<sub>2</sub>, 催化剂 Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 也引起了许多研究者的注意<sup>[53,54]</sup>, 但单纯地将 Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 和碳基体进行简单地混合并不能达到理想的结果, 因为催化剂容易遭到碳基体的包覆, 与反应物的接触面被切断, 无法发挥催化作用。故 Lim 等<sup>[53]</sup>通过化学手段制备出复合催化剂 Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/GNS, 使得 Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 均匀分散到石墨烯表面上而不产生聚集, 避免了 KB 包覆催化剂现象的产生, 使得催化效果更加明显。

Xu 等<sup>[55]</sup>用钙钛矿型的 La<sub>0.75</sub>Sr<sub>0.25</sub>MnO<sub>3</sub> 纳米管 (PNT-LSM) 作为催化剂和 KB 混合, 通过比较 PNT-LSM/KB 和 KB 作为正极的锂空气电池的充放电性能得出, 在电流密度为 0.025 mA/cm<sup>2</sup> 条件下测试, PNT-LSM/KB 的充放电电压稳定在 2.8~4.1 V, 且前 5 次的循环的比容量稳定在 9000~11000 mAh/g 之间, 而 KB 为正极的电池比容量则迅速衰减到 2313 mAh/g。

### 4.2 氮掺杂催化

Li 等<sup>[56,57]</sup>发现 CNTs 掺杂氮元素之后其放电比容量增大到了原来的 1.5 倍, 而将氮的掺杂运用在 GNS 上, 其放电比容量也增大了 40%, 说明氮的掺杂对锂空气电池具有一定的催化作用。

为了研究氮掺杂的催化机理, Mi 等<sup>[58]</sup>利用多种表征方法观察 CNTs 和 N-CNTs 在充放电过程中的具体变化, 推导出氮掺杂的催化原理, CNTs 中氮元素的掺杂主要催化 ORR 反应, 表现在以下 3 个方面: (1) N 掺杂的 CNTs 具有类似石墨的空间结构, 且额外的核外电子的存在有利于提高 CNTs 的导电性; (2) 在 N 的附近产生了更多的成核位置, 有利于 Li<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 的生产; (3) CNTs 具有特殊的一维结构, 不容易使产物发生聚集, 从而提高了其表面利用率。

### 4.3 贵金属催化剂

Xu 等<sup>[59]</sup>通过构建蜂窝状多层结构的钯 (Pd) 修饰的中空球形碳 (P-HSC) 作为锂空气电池的正极活性物质, 彻底改变了 Li<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 的形成时的堆积情况。由于催化剂的作用, Li<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 产生后呈片状堆积, 有效地抑

制了活性表面的丧失,在电流密度为 300 mA/g,限制放电深度为 1000 mAh/g 时,其循环达到了 213 次。而在没有催化剂的条件下,  $\text{Li}_2\text{O}_2$  呈圆盘状堆积,丧失了大量的活性表面,导致电池性能不佳。

钌 (Ru) 运用在非水锂空电池方面也表现出了极佳的催化活性。Sun 等<sup>[60]</sup>利用表面活性剂辅助法制备了 Ru-CB (活性碳 CB 为 Super P 碳) 催化剂,首次充电电压低至 3.17 V,在 200 mA/g 的电流密度,比容量 1000 mAh/g 下循环了 150 次。而 Byon 等<sup>[61]</sup>用二氧化钌 ( $\text{RuO}_2$ ) 纳米球作为催化剂,  $\text{RuO}_2$  的添加改变了  $\text{Li}_2\text{O}_2$  的结晶情况,  $\text{RuO}_2$  对  $\text{O}_2^-$  的吸引力使得 ( $\text{Li}-\text{O}_2^*-\text{Li}$ ) 之间的键能减弱,促使  $\text{Li}_2\text{O}_2$  趋向于无定形态,并具有晶体缺陷,使得  $\text{Li}_2\text{O}_2$  的分解所需的能量更少,反应速率更快从而降低了充电的电压。

#### 4.4 可溶性催化剂

为了提升催化剂的利用率,Chen 等<sup>[62]</sup>利用四硫富瓦烯 (TTF) 作为催化剂,该催化剂的特别之处在于它不再是与基体混合使用,而是将其溶于电解液中发生催化作用,避免了催化剂被基体包覆难以发挥功效的现象。在 1 mA/cm<sup>2</sup> 的电流密度,300 mA/g<sub>gold</sub> 的放电深度下,循环次数达到了 100 次,并且其充电电压不超过 3.7 V,极大地减小的电极的极化。

Lim 等<sup>[63]</sup>利用可溶性的 LiI 作为氧化还原介质 (RM),其作用机理是在充电过程中 I<sup>-</sup> 先氧化成 I<sub>3</sub><sup>-</sup> 或 I<sub>2</sub>,随后 I<sub>2</sub> 与  $\text{Li}_2\text{O}_2$  反应 ( $\text{I}_2 + \text{Li}_2\text{O}_2 \rightarrow 2\text{Li}^+ + 2\text{I}^- + \text{O}_2$ )。该研究得出以 CNTs+RM 为空气电极,在放电深度为 1000 mAh/g 时循环达到了 900 次。因其充电电压很低,甚至在电流密度为 6000 mA/g 下其充电电压依然低于 3.5 V,远没达到电解液和碳基体分解的电压,从而大大减少了副反应的产生,但是产物中依然发现有 LiOH 和  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  生成,说明副反应依然存在。

## 5 总结与展望

锂空气电池具有超高的理论比能量,若能将这种新型高比能量电池实用化,将有助于缓解人类目前面临的环境污染和能源危机问题。虽然近年来国内外专家学者对锂空气电池的反应机理、非水性电解液和空气正极的研究取得了非常不错的进展,但是依然存在以下几个重要的科学问题:

1) 锂空气电池中的 ORR 和 OER 过程仍然没有完全得到证实,如何在复杂的反应过程中研究其具体的机理是锂空气电池研究方面的一大挑战;

2) 目前研究的非水性电解液都存在一定程度的分解问题,如何避免电解液分解和提升电解液和锂盐、空气正极以及反应产物之间的兼容性仍然是今后锂空

气电池的研究重点;

3) 空气正极中较为严重的极化问题没有得到根本解决。如何制备出比表面积、孔径、孔容量以及稳定性俱佳的多孔基体仍需进一步研究。而廉价高效的双功能催化剂也有待进一步的开发。

#### 参考文献 References

- [1] Nemanick E J, Hickey R P. *Journal of Power Sources*[J], 2014, 252: 248
- [2] Duan Bochao(段博超), Wang Weikun(王维坤), Zhao Hailei(赵海雷) et al. *Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2012, 41(2): 93
- [3] Liu Ling(刘伶), Zhang Naiqing(张乃庆), Sun Kening(孙克宁) et al. *Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2010, 39(5): 936
- [4] Zhang M, Xu Q, Sang L et al. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*[J], 2014, 24(1): 164
- [5] Zhao N, Li C, and Guo X. *Energy Technology*[J], 2014, 2(4): 317
- [6] Abraham K, Jiang Z. *Journal of the Electrochemical Society*[J], 1996, 143(1): 1
- [7] Ogasawara T, D'Arbort A, Holzapfel M et al. *Journal of the American Chemical Society*[J], 2006, 128(4): 1390
- [8] Lu J, Amine K. *Energies*[J], 2013, 6(11): 6016
- [9] Zhang L L, Wang Z L, Xu D et al. *International Journal of Smart and Nano Materials*[J], 2013, 4(1): 27
- [10] Wang J, Li Y, Sun X. *Nano Energy*[J], 2013, 2(4): 443
- [11] Peng Z, Freunberger S A, Hardwick L J et al. *Angewandte Chemie. International Edition in English*[J], 2011, 50(28): 6351
- [12] Laoire C O, Mukerjee S, Abraham K et al. *The Journal of Physical Chemistry C*[J], 2009, 113(46): 20 127
- [13] Laoire C O, Mukerjee S, Abraham K et al. *The Journal of Physical Chemistry C*[J], 2010, 114(19): 9178
- [14] Allen C J, Hwang J, Kautz R et al. *The Journal of Physical Chemistry C*[J], 2012, 116(39): 20755
- [15] Laoire C O, Mukerjee S, Plichta E J et al. *Journal of the Electrochemical Society*[J], 2011, 158(3): A302
- [16] Lu Y C, Shao Horn Y. *The Journal of Physical Chemistry Letters*[J], 2013, 4(1): 93
- [17] Zhai D, Wang H H, Yang J et al. *J Am Chem Soc*[J], 2013, 135(41): 15364
- [18] Kang S, Mo Y, Ong S P et al. *Chemistry of Materials*[J], 2013, 25(16): 3328
- [19] Tran C, Yang X Q, Qu D. *Journal of Power Sources*[J], 2010,

- 195(7): 2057
- [20] Bardenhagen I, Dreher W, Fenske D *et al.* *Carbon*[J], 2014, 68: 542
- [21] Younesi R, Hahlin M, Björefors F *et al.* *Chemistry of Materials*[J], 2013, 25(1): 77
- [22] Freunberger S A, Chen Y, Drewett N E *et al.* *Angewandte Chemie International Edition in English*[J], 2011, 50(37): 8609
- [23] Bryantsev V S, Faglioni F. *J Phys Chem A*[J], 2012, 116(26): 7128
- [24] Bryantsev V S, Giordani V, Walker W *et al.* *J Phys Chem A*[J], 2011, 115(44): 12 399
- [25] Bryantsev V S, Uddin J, Giordani V *et al.* *Journal of the Electrochemical Society*[J], 2012, 160(1): A160
- [26] Chen Y, Freunberger S A, Peng Z *et al.* *J Am Chem Soc*[J], 2012, 134(18): 7952
- [27] Liu Hongquan(刘洪权), Zhen Tiantian(郑田田), Guo Qianying(郭倩颖) *et al.* *Rare Metal Materials and Engineering(稀有金属材料与工程)*[J], 2012, 41(4): 748
- [28] Walker W, Giordani V, Uddin J *et al.* *Journal of the American Chemical Society*[J], 2013, 135(6): 2076
- [29] Bryantsev V S, Uddin J, Giordani V *et al.* *J Am Chem Soc*[J], 2014
- [30] Bryantsev V S, Giordani V, Walker W *et al.* *The Journal of Physical Chemistry C*[J], 2013, 117(23): 11 977
- [31] Xu D, Wang Z L, Xu J J *et al.* *Chem Commun (Camb)*[J], 2012, 48(55): 6948
- [32] Younesi R, Norby P, Vegge T. *ECS Electrochemistry Letters*[J], 2014, 3(3): A15
- [33] Mozzhukhina N, Méndez De Leo L P, Calvo E J. *The Journal of Physical Chemistry C*[J], 2013, 117(36): 18 375
- [34] Xu D, Wang Z L, Xu J J *et al.* *Chem Commun (Camb)*[J], 2012, 48(95): 11 674
- [35] Luo Z K, Liang C S, Wang F *et al.* *Advanced Functional Materials* [J], 2014, 24(14): 2101
- [36] Nasybulin E, Xu W, Engelhard M H *et al.* *The Journal of Physical Chemistry C*[J], 2013, 117(6): 2635
- [37] Elia G A, Park J B, Sun Y K *et al.* *Chem Electro Chem*[J], 2014, 1(1): 47
- [38] Zhang Y, Zhang H, Li J *et al.* *Journal of Power Sources*[J], 2013, 240: 390
- [39] Ma S B, Lee D J, Røev V *et al.* *Journal of Power Sources*[J], 2013, 244: 494
- [40] Kang J, Li O L, Saito N. *Journal of Power Sources*[J], 2014, 261: 156
- [41] Li J, Peng B, Zhou G *et al.* *ECS Electrochemistry Letters*[J], 2012, 2(2): A25
- [42] Wang L, Ara M, Wadumesthrige K *et al.* *Journal of Power Sources*[J], 2013, 234: 8
- [43] Lim H D, Song H, Gwon H *et al.* *Energy & Environmental Science*[J], 2013, 6(12): 3570
- [44] Li J, Zhang H, Zhang Y *et al.* *Nanoscale*[J], 2013, 5(11): 4647
- [45] Wang Y, Cho S C. *Journal of the Electrochemical Society*[J], 2013, 160(10): A1847
- [46] Ottakam Thotiyl M M, Freunberger S A, Peng Z *et al.* *J Am Chem Soc*[J], 2013, 135(1): 494
- [47] Peng Z, Freunberger S A, Chen Y *et al.* *Science*[J], 2012, 337(6094): 563
- [48] Thotiyl M M O, Freunberger S A, Peng Z *et al.* *Nature Materials*[J], 2013
- [49] Cui Y, Wen Z, Liu Y. *Energy & Environmental Science*[J], 2011, 4(11): 4727
- [50] Nasybulin E, Xu W, Engelhard M H *et al.* *Journal of Power Sources*[J], 2013, 243: 899
- [51] Cui Y, Wen Z, Lu Y *et al.* *Journal of Power Sources*[J], 2013, 244: 614
- [52] Thapa A K, Pandit B, Paudel H S *et al.* *Electrochimica Acta*[J], 2014, 127: 410
- [53] Lim H D, Gwon H, Kim H *et al.* *Electrochimica Acta*[J], 2013, 90: 63
- [54] Park C S, Kim K S, Park Y J. *Journal of Power Sources*[J], 2013, 244: 72
- [55] Xu J J, Xu D, Wang Z L *et al.* *Angewandte Chemie. International Edition in English*[J], 2013, 52(14): 3887
- [56] Li Y, Wang J, Li X *et al.* *Electrochemistry Communications*[J], 2011, 13(7): 668
- [57] Li Y, Wang J, Li X *et al.* *Electrochemistry Communications*[J], 2012, 18: 12
- [58] Mi R, Liu H, Wang H *et al.* *Carbon*[J], 2014, 67: 744
- [59] Xu J J, Wang Z L, Xu D *et al.* *Nat Commun*[J], 2013, 4: 2438
- [60] Sun B, Munroe P, Wang G. *Sci Rep*[J], 2013, 3: 2247
- [61] Yilmaz E, Yogi C, Yamanaka K *et al.* *Nano Lett*[J], 2013, 13(10): 4679
- [62] Chen Y, Freunberger S A, Peng Z *et al.* *Nat Chem*[J], 2013, 5(6): 489
- [63] Lim H D, Song H, Kim J *et al.* *Angewandte Chemie, International Edition in English*[J], 2014, 15(53): 3926

## Research Progress on High Performance Non-aqueous Lithium-air Batteries

Wang Fang, Li Haojun, Liu Dong, Chen Jing, Xu Yanghai, Liang Chunsheng, Luo Zhongkuan  
(Shenzhen University, Shenzhen 518060, China)

**Abstract:** With the coming of the Clean Energy Revolution, using electric energy to power cars instead of gasoline has gradually come into the view of the public. Currently, electric cars employ lithium ion battery, but, limited by its theoretical specific energy, the endurance of these cars is far less than cars with internal combustion engines. Lithium-air battery, different from lithium ion battery, enjoys very high theoretical specific energy and is looking to replace lithium ion battery and becomes the core technology of electric car industry. Therefore, this paper summarizes the latest research and development of lithium-air battery in reaction mechanism, non-aqueous electrolyte, and air electrode, and gets a view of its future development.

**Key words:** specific energy; lithium-air battery; air electrode; electrolyte; the latest research; future development

---

Corresponding author: Wang Fang, Ph. D., Professor, Key Laboratory of New Lithium-ion Batteries and Mesoporous Materials, School of Chemistry and Chemical Engineering, Shenzhen University, Shenzhen 518060, P. R. China, Tel: 0086-755-26558125, E-mail: wangfsz@szu.edu.cn