



离子液体在金属-空气电池中的应用研究进展

朱艳丽*, 郑晓頔, 焦清介

北京理工大学爆炸科学与技术国家重点实验室, 北京 100081

*通讯作者, E-mail: zhuyanli1999@bit.edu.cn

收稿日期: 2016-06-18; 接受日期: 2016-09-25; 网络版发表日期: 2016-11-29

国家自然科学基金(编号: 51304024)资助项目

摘要 金属-空气电池能量密度大、成本低、无污染、可循环利用, 是新能源汽车领域技术发展的重要方向。离子液体具有高的热稳定性、宽的电化学窗口、可以忽略的蒸气压、易于循环利用、无毒等优点, 成为金属-空气电池研究中崭新的液体介质。将离子液体作为电解液应用于金属-空气电池体系, 有望解决传统溶液体系存在的能量转化效率低、电解液干涸等技术难题, 是一种极具研究价值的绿色新工艺。常见的金属负极有锂、锌、镁、铝、钠和硅。本文综述了离子液体作为电解液在这6种金属-空气电池中的应用研究进展和面临的挑战, 并对其未来的发展方向进行了展望。

关键词 离子液体, 金属-空气电池, 电解液

1 引言

随着矿物能源日益枯竭和环境污染日益严重, 传统汽车工业正面临着前所未有的严峻挑战, 新能源汽车的开发和利用迫在眉睫。在各种新能源汽车中, 纯电动汽车因结构简单、振动及噪声低、无污染物排放等优点最具吸引力。纯电动汽车的核心能源是动力电池, 其性能好坏直接影响整车的总体表现。目前市场上已经应用的电动汽车多采用锂离子电池为动力源。然而, 该类电池存在能量密度较低, 汽车续航里程难以满足需求; 电池价格昂贵, 市场认可度较低; 采用的有机易燃电解液体系容易引发安全问题^[1]。因此, 开发安全、高效、价格低廉、清洁的电池产品无疑是十分迫切的。

金属-空气电池是以空气中的氧作为正极活性物

质, 金属作为负极活性物质, 氧气通过气体扩散电极到达气-固-液三相界面与金属发生电化学反应而放出电能。常见的负极有金属锂、锌、镁、铝、钠和硅, 表1为常见金属的理论电荷密度和能量密度(相对于氧)。从表1中可以看出, 金属-空气电池理论能量密度是锂离子电池(631 Wh kg^{-1})的1.5~20.9倍, 高的比能量, 为汽车的高续航能力提供保障; 高的比功率, 为汽车的速度和加速度提供保障。金属-空气电池中燃料来源于空气, 价格低廉, 对环境友好; 作为车用动力, 消耗的金属燃料可采用水能、风能、太阳能等可再生能源或低谷电集中还原, 实现再生循环, 有助于缓解环境污染和能源危机, 切实实行可持续发展。金属-空气电池是一种极具研究价值和巨大应用潜力的新型高能量化学电源^[1~4], 研究开发金属-空气电池产品已成为新能源汽车领域技术发展的重要方向。

引用格式: 朱艳丽, 郑晓頔, 焦清介. 离子液体在金属-空气电池中的应用研究进展. 中国科学: 化学, 2016, 46: 1292-1304
Zhu Y, Zheng X, Jiao Q. Application of ionic liquid in metal-air battery. *Sci Sin Chim*, 2016, 46: 1292-1304, doi: 10.1360/N032016-00133

表 1 金属还原电位和比容量^{a)}

金属	ρ (g cm ⁻³)	n	理论比容量		E^0 (V) vs. SHE	理论比能量密度 ^{b)}	
			(mAh cm ⁻³)	(mAh g ⁻¹)		(Wh dm ⁻³)	(Wh kg ⁻¹)
锂	0.53	1	2062	3860	-3.04	7050	13200
锌	7.14	2	5850	820	-0.76	6800	1350
镁	1.74	2	3830	2210	-2.37	10500	6050
钠	0.97	1	1120	1170	-2.71	3510	3630
铝	2.70	3	8040	3820	-1.66	16600	6150

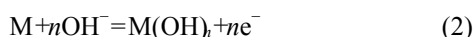
a) ρ 为密度, n 为每摩尔金属转移电子数, E^0 为标准电极电势; b) 不包含氧气质量

早在20世纪初期, 人们就提出了金属-空气电池的概念并在理论上进行了可行性研究. 金属-空气电池金属离子和氧气主要通过催化剂层微孔内的电解液传递至催化活性物表面, 进而经电化学反应形成放电产物. 因此, 电解液被认为是提高电池性能的关键影响因素之一^[5-10], 电解液的挥发性、极性、黏度、电导率以及溶解氧、运输氧的能力^[5,11]等对金属-空气电池的放电容量、循环性能、倍率性能等都有重大影响. 科研工作者历经约百年的研究, 采用的电解液主要有水溶液和有机溶液两种体系, 总结出这两种常规溶液体系中所涉及的电化学反应分别为式(1)~(3)和(4)~(6), 积累了丰富的有关金属-空气电池电解液体系的实验经验, 但遗憾的是, 迄今为止, 还没有一种金属-空气电池能真正实现大规模的市场化应用. 原因主要有: 常规溶液体系中存在的能量转化效率低, 金属阳极腐蚀严重, 导致阳极材料过度消耗和电池内部电学损耗增加; 电解液干涸, 一方面, 金属-空气电池自放电产生的热量会使电池温度升高, 另一方面, 半开放式的结构决定了部分电解液需要暴露在空气中, 导致电解液的蒸发. 因此, 为了规避常规溶液体系带来的固有缺陷, 寻求一种全新的介质从而实现金属-空气电池的工业应用是该领域科研工作者追求的目标.

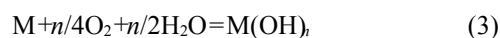
阴极反应:



阳极反应:



总反应:



阴极反应:



阳极反应:



总反应:



离子液体是指在室温或接近室温下(一般小于100℃)呈液态的、完全由阴阳离子所组成的盐, 也称为室温熔盐. 与传统溶液相比, 离子液体作为金属-空气电池电解液的优点主要体现在以下3点. (1) 大多数离子液体中不含质子, 金属阳极不存在析氢副反应和腐蚀问题, 可以提高阳极利用率和能量转化效率. 以色列科学技术研究院Ein-Eli课题组^[7]通过实验证实, 在硅-空气电池中使用EMI(HF)_{2.3}F (1-乙基-3-甲基咪唑低聚氢氟化物)离子液体作为电解液, 硅阳极的腐蚀速率和自放电速率几乎不可测, 该体系电池对环境适应能力强, 能在相当长的时间里保持平均工作电压1~1.2 V. 最近, 他们又探讨了金属铝在该电解液中的腐蚀行为, 线性极化实验表明, 在EMI(HF)_{2.3}F中, 金属铝相当稳定, 腐蚀电流可以忽略^[8]. Revel等^[9]在EMICl (1-乙基-3-甲基咪唑氯盐)/AlCl₃离子液体中也发现, 无论电解液是酸性、中性还是碱性, 与水溶液体系比较起来, 金属铝的腐蚀电流都大大降低. (2) 较高的热稳定性和可以忽略的蒸气压, 可以解决电解液干涸问题. 日本东芝公司的Kuboki等^[10]制备了5种咪唑类具有高电导率的离子液体, 并研究了温度对锂-空气电池放电性能的影响. 结果显示, 采用EMITFSI (TFSI⁻: 二(三氟甲基磺酰)亚胺)的锂-空气电池可以在100℃的温度下稳定工作, 不存在电解液干涸问题. (3) 较宽的电化学窗口, 可以在室温下得到比析氢反应电极电位更负的阴极金属, 如铝、镁等, 为活泼金属-空气二次电池的实现奠定基础. 本课题组通过前期实验证明, 在AlCl₃/BMIMCl (BMIM⁺: 1-丁基-3-甲基咪唑)离子液体

中能够实现铝的氧化和还原^[11,12]。2015年4月,美国斯坦福大学的Lin等^[13]在*Nature*上发表的文章也进一步证实了这个可能性。他们采用铝作为负极材料,石墨作为正极材料,AlCl₃/EMICl离子液体作为电解液,实现了可充电铝离子液体电池,解决了铝电池研究在材料上的瓶颈问题。该铝-石墨电池循环7500次后,容量几乎没有衰减,远超出普通锂电池的循环寿命。这一研究成果为铝-空气二次电池的实现提供了有力的科学依据。

另外,离子液体阴、阳离子的任意组合设计可以裁剪离子液体的宏观性能,良好的电导率、易于循环利用、无毒等优点使之成为铝-空气电池研究中崭新的液体介质^[14,15]。因此,将离子液体作为电解液用于金属-空气电池体系,将有望解决传统溶液体系中所存在的技术难题,是一种极具研究价值的绿色新工艺。

自2005年Kuboki课题组^[10]将离子液体应用到锂-空气电池中以来,在迄今10年的研究历程中,所能查找到的文献研究对象主要集中在锂-空气电池、非锂金属-空气电池(如锌、镁、硅、钠)和铝-空气电池(略有触及);涉及的离子液体有两类:疏水性和亲水性。本文将根据金属负极种类的不同,系统阐述离子液体在锂^[16-44]、锌^[45-54]、镁^[55-72]、铝^[7-9,73-81]、钠^[82-89]和硅^[90-94]等6种空气电池中的研究进展,总结目前所面临的挑战,并对未来的发展方向进行了展望。

2 金属-空气电池的研究进展

金属-空气电池的理想电解液应具备以下特点: (1) 高的化学和电化学稳定性,尤其是在氧自由基存在的情况下,对大多数物质呈化学惰性,且不与任何O₂还原态物质反应; (2) 电化学窗口宽,能够承受较大的充放电电压差; (3) 溶剂分子能够稳定地和金属发生反应,并形成一种动态平衡; (4) 挥发性小、黏度低且氧气溶解度和扩散系数高。离子液体具有可以忽略的蒸气压、较高的热稳定性、宽的电化学窗口等优点,可以弥补有机电解液不稳定、易挥发的缺点,能够承受较大的充放电电压差,结合可以接受的导电性,离子液体为金属-空气电池电解液系统提供了更多的可能。

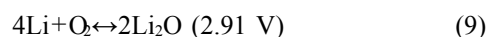
2.1 锂-空气电池

1977年,Littauer等^[16]最早提出了锂-空气电池的概

念,采用水系电解液,发生的主要反应见式(7)。



1996年,Abraham等^[17]构造了非水体系的可充电锂-空气电池,采用锂金属阳极、碳酸盐基的聚乙烯二氟化物(PVdF)凝胶电解质和碳基O₂阴极,可能发生两个反应(式(8), (9))^[18]。



锂-空气电池体系具有现有化学电池体系中最高的理论能量密度,达到13200 Wh kg⁻¹。

2005年,Kuboki课题组^[10]将离子液体应用到锂-空气电池。他们讨论了咪唑类的4种疏水性阴离子对锂-空气电池放电性能的影响,阴离子分别为TFSI⁻、BETI⁻(双(五氟酰胺-乙基砒))、NF⁻(九氟磺酸)和PF₆⁻(六氟磷酸盐)。实验结果表明,TFSI⁻阴离子体系的离子液体较其他阴离子类型更适合作为锂-空气电池的电解液,其中EMITFSI最有希望应用在锂-空气电池中。许多研究者的实验结果表明^[18-20],由于金属锂负极的腐蚀问题,环境中的微量水分也会对电池充放电循环过程产生显著的消极影响。因此,在锂-空气电池中主要应用的是疏水性离子液体,研究成果相对较多。

在Kuboki等^[10]对咪唑类离子液体研究的基础上,研究者基于疏水性离子液体在锂-空气电池中的应用开展了一系列研究,如清华大学蒲薇华等^[21]、美国东北大学的Abraham^[22]、复旦大学夏永姚等^[23]和余爱水等^[24],并进一步拓展了阳离子类型,包括吡咯^[22,25-29]、哌啶^[30]和季铵^[31],探讨了阳离子结构对锂-空气电池放电性能的影响。2015年,加拿大滑铁卢大学的Nazar课题组^[32]合成出一种新型的锂-乙醚衍生螯合离子液体[(DMDMB)₂Li]TFSI (DMDMB⁺: 2,3-二甲基-2,3-二甲氧基丁烷),并将其应用于锂-空气电池。实验结果表明,金属锂能在该离子液体中稳定存在,醚基团的引入能够稳定电解液中的超氧基。

太原理工大学的段东红课题组^[33]研究了吡咯、哌啶、季铵和咪唑类TFSI⁻基离子液体中氧的还原行为,实验结果表明,PYR₁₄TFSI(PYR₁₄⁺: *N*-甲基-*N*-丁基吡咯)离子液体中O₂/O₂⁻电子反应最接近可逆,咪唑类离子液体在氧还原电化学过程中不稳定,不适合做锂-空气电池电解液。该课题组认可的观点与Kuboki所得

到的结论不一致. 究其原因, 我们认为是金属-空气电池离子液体体系的相关研究才刚起步, 对该体系离子液体研究的种类和数量有限, 对体系内电极电化学反应认识不清楚. 因此, 开展不同离子液体体系内阳极氧化和阴极还原过程的基础研究是十分必要的.

随着锂-空气电池研究数量的相对增多和研究内容的进一步深入, 一种离子液体单独作为金属-空气电池电解液存在电导率相对较低、锂离子迁移数较低(<0.12)^[34]、锂盐溶解度较低等问题, 限制了金属-空气电池充放电速率^[35]. 混合离子液体的使用与其他溶剂的混合使用能较好地弥补其不足. Ara等^[36]选用体积比为80:20的BMIMTFSI+PYR₄TFSI混合离子液体作为锂-空气电池电解液. 与纯离子液体相比, 混合电解液的电化学阻抗(EIS)值降低, 金属电极极化减小; 测得电池容量达到330 mAh g⁻¹, 在电流密度0.1 mA cm⁻²条件下可以充放电循环50次. Khan等^[37]以二甲基亚砜(DMSO)为基, 分别混合5种疏水性离子液体BMIMBF₄、BMIMPF₆、BMIMTFSI、BMPyTFSI(BMPy⁺: 1-丁基-3-甲基吡啶)和BMPTFSI(BMP⁺: 1-丁基-1-甲基吡咯), 测量得到氧扩散系数较纯离子液体大, 氧溶解度较纯DMSO大, 超氧基团在复合离子液体电解液中能稳定存在.

离子液体与高聚物复合则可得到固体电解液, 将其应用到锂-空气电池中可以有效防止阳极金属锂被腐蚀, 同时能解决液体电解质挥发导致电池寿命缩短的问题, 适合制备长寿命电池. Ye等^[38]以聚亚乙烯基六氟丙烯(PVDF-HFP)为基, 复合PYR₄TFSI离子液体, 制得准固态的凝胶电解质, 可以轻松扩展电池尺寸, 从而应用到大型设备系统中. Zhang等^[39]将离子液体作为添加剂加入到陶瓷固体电解质中, 制备得到Li/PEO₁₈LiTFSI/LTAP/PEO₁₈LiTFSI/Li复合电解质应用到锂-空气电池中, 能减缓金属锂与陶瓷电解质的反应, 电池内阻在放置一个月之后没有明显变化. 通过在PEO₁₈LiTFSI中复合10 wt% BaTiO₃, 电解质稳定性进一步增强^[40]. Zhang等^[41]选取疏水性离子液体复合二氧化硅和聚偏氟乙烯-六氟丙烯制得薄膜电解质, 硅的添加创造了非晶相, 增加了导电性. 与纯离子液体相比, 复合电解质制备的空气电池放电比容量增加了50%, 在电流密度0.02 mA cm⁻²的条件下, 放电比容量为330 mAh g⁻¹, 如图1所示.

尽管离子液体基固体电解质稳定性较好, 对锂电

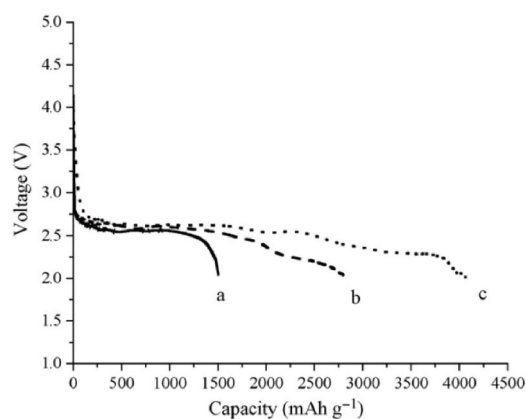


图1 室温下不同电解液中锂-空气电池放电曲线(放电电流: 0.02 mA cm⁻²). (a) LiTFSI-PMMITFSI (PMMI⁺: 2-甲基-3-丙基咪唑); (b) LiTFSI-PMMITFSI-silica-PVdF-HFP; (c) LiTFSI-PMMITFSI-silica-PVdF-HFP+MnO₂催化剂^[41]

极有保护作用, 但由于是固态, 所以“固-固”界面接触电阻比一般电解液大, 电池内部电学损耗较多, 随着充放电过程的进行, 固-固界面之间容易产生缝隙和电极孔隙堵塞^[42-44]. 因此, 如何解决界面接触电阻使其更适合于锂-空气电池的电解质, 是研究者需要致力解决的难题.

2.2 锌-空气电池

锌-空气电池反应标准电压1.65 V, 理论比能量可达1350 Wh kg⁻¹, 实际比能量约为200 Wh kg⁻¹, 是传统铅酸电池的5倍以上. 其反应原理为见式(10):



1879年, Maiche以锌片作为负极, 铂化的多孔炭作为空气正极, 氯化铵水溶液作为电解液, 制成了第一个中性锌-空气电池^[45]. 1932年, 将电解液从中性改为碱性, 从而减小了电池内阻, 提高了电解液导电能力, 有利于电池性能的提升^[46]. 离子液体作为电解质应用于锌-空气电池还处于初级研究阶段. 与水系电解液中氢氧根离子既参与阳极反应又参与阴极反应不同, 离子液体电解液系统中的反应取决于阴阳离子的性质.

2011年, Lee等^[47]将N-乙基-N-(3-二甲基氨基丙基碳二亚胺甲基碘化物)(EDC)离子液体引入到石墨烯纳米片中后, 在催化剂MnO₂的作用下, 锌-空气电池最高能量密度峰值能达到120 mW cm⁻². 2015年, Liu等^[48]研

究发现, 氧化锌溶解于MIMTfO (TfO^- : 三氟甲基磺酸) 的浓度可以达到 2.5 mol L^{-1} , 将其应用于锌-空气电池有望实现大电流密度放电. 离子液体阴阳离子结构对锌电化学过程也影响较大. Xu等^[49]和Deng等^[50]研究结果表明, 在 DCA^- -基(DCA^- : 二氰胺)离子液体中发生 $\text{Zn}/\text{Zn(II)}$ 还原反应的电位比在TFSI $^-$ -基离子液体中的电位更负, 预测 DCA^- -基离子液体作为锌-空气电池的电解液将具有较高的开路电位和能量密度. 离子液体作为电解液对金属锌电极好处良多, 实现了金属锌的氧化还原, 为锌-空气二次电池的实现奠定了基础.

研究人员发现, 添加剂(水和有机溶剂)的加入有利于离子液体电解液电导率的提高, 能够改变阳极表面微观结构从而优化锌-空气电池放电性能. Xu等^[51]选取BMPTFSI作为电解液, 2%添加剂(水)的加入使得锌-空气电池能承受的电流密度增大70%. 在此基础上, 他们进一步配制了离子液体混合电解液EMIDCA+水+DMSO(1:1.1:2.3). 实验结果表明, 锌电极的稳定性和可逆性较纯离子液体均有所改善^[52]. 2015年, Kar等^[53]研究了添加剂(水)对金属锌在3种季铵类疏水性离子液体($\text{N}_{22}(\text{20201})(\text{20201})\text{TFSI}$ 、 $\text{N}_{22}(\text{20201})(\text{20201})(\text{20201})\text{TFSI}$ 、 $\text{N}_{222}(\text{20201})\text{TFSI}$)中充放电行为特性的影响规律. 研究发现, 添

加剂(水)的存在能够降低沉积锌的反应活化能, 有利于充放电循环. 在 $0.1 \text{ M Zn(TFSI)}_2 + \text{N}_{22}(\text{20201})(\text{20201})(\text{20201})\text{TFSI} + 2.5 \text{ wt\% H}_2\text{O}$ 电解液中, 锌电极充放电循环稳定性最好, 如图2(a)所示, 锌电极充放电750次, 电压下降不明显; 如图2(b)所示, 在电流密度为 0.1 mA cm^{-2} 条件下, 循环充放电600次时, 放电曲线仍然保持平滑.

离子液体作为添加剂加入到传统水溶液电解液中来改善锌-空气电池性能的研究也略见报道. Xu等^[54]通过添加不同质量分数的EMIDCA离子液体到传统KOH电解液中, 以期在较快地电化学反应动力学的条件下调控锌电极的形貌, 如图3所示, 离子液体的添加有助于形成多孔的锌膜, 防止锌枝晶的生长.

将离子液体应用于锌-空气电池中, 可以减少锌枝晶的形成而出现刺穿隔膜引起短路的危险, 从而提高锌-空气电池安全性. 同时, 离子液体的使用实现了 $\text{Zn}/\text{Zn(II)}$ 氧化还原反应的可逆, 能够获得锌-空气二次电池.

2.3 镁-空气电池

镁-空气电池作为一种环境友好的高性能电源, 可以应用在移动电子设备电源、自主式潜航器电源、海

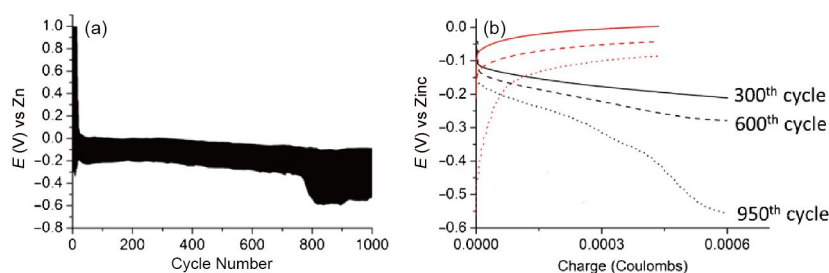


图2 (a) $0.1 \text{ M Zn(TFSI)}_2 + \text{N}_{22}(\text{20201})(\text{20201})(\text{20201})\text{TFSI} + 2.5 \text{ wt\% H}_2\text{O}$ 充放电1000次; (b) 在300、600和950次时电量-放电电压(黑色)和电量-充电电压(红色)曲线图(电流密度: 0.1 mA cm^{-2} , 充电时间: 10 min, 放电时间: 7.5 min)^[53] (网络版彩图)

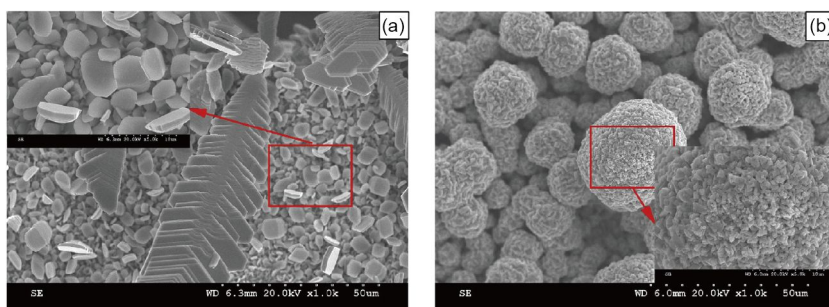
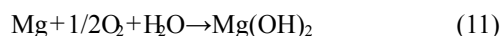
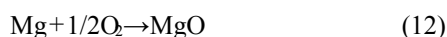


图3 电沉积锌SEM图(电流密度: 80 mA cm^{-2}). (a) $9 \text{ M KOH} + 5 \text{ wt\% ZnO}$; (b) $9 \text{ M KOH} + 5 \text{ wt\% ZnO} + 0.5 \text{ wt\% EMIDCA}$ ^[54] (网络版彩图)

洋水下仪器电源和备用电源等方面. 镁-空气电池理论比容量 2210 mAh g^{-1} . 根据所采用的电解质性质不同, 电池的反应机理也不同, 在水溶液体系中电池主要反应为:



在非水体系中电池反应则为:



早在20世纪60年代, 美国GE公司就对中性盐镁-空气电池进行了研究^[55]. 20世纪90年代, 美国Westinghouse公司研制出了海洋应用的海水电解质镁-空气电池^[56]. 近年来, 科研工作者致力于镁-空气电池的动力化研究. 韩国科技研究院能源研究中心近期研发出一款新型的镁-空气动力电池, 能使电动汽车在一块完整电池的驱动下, 行驶距离达800 km, 完成了全球首次镁-空气电池汽车的路面测试. 阻碍镁-空气电池容量、性能、效率进一步提升和应用进一步扩展的主要问题有镁合金负极的腐蚀、放电产物的惰性、较高的自放电速率、反应的不可逆性等. 解决这些问题的有效途径之一是水系电解液的更换, 如早期研究的替代电解液格氏RMgX (R为脂肪烃基或芳香烃基, X为卤素Cl、Br或I)或类似的有机试剂四氢呋喃(THF)等^[57,58], 但不稳定性制约着它们的广泛应用. 由于离子液体可以忽略的蒸气压、宽的电化学窗口等特点, 一些研究者希望通过离子液体的使用来改善电解液性能, 实现镁-空气电池的多次循环.

2005年, 上海交通大学的NuLi等^[59]在BMIBF₄+Mg(CF₃SO₃)₂ (CF₃SO₃⁻: 三氟甲磺酸)离子液体中实现了金属镁的沉积-溶解, 为镁二次电池的构建提供了数据支持. 随后, 他们探讨了镁电沉积基体种类^[60,61]和混合离子液体^[62]对金属镁沉积过程的影响. 与Pt、Ni和不锈钢基体相比较, 镁只能在Ag基底上形成镁膜, 实现沉积过程的可逆; 在混合离子液体BMIMBF₄+PP₁₃TFSI (PP₁₃⁺: *N*-甲基-*N*-丙基哌啶)中, 金属镁的起始沉积/溶出过电位低于单一离子液体体系, 且过电位随着BMIMBF₄含量的增加而降低, 在 $V_{\text{BMIMBF}_4}:V_{\text{PP}_{13}\text{TFSI}}=4:1$ 的混合体系中最低, 可逆循环超过200次, 如图4所示.

Endres课题组^[63]和马梅彦等^[64]探讨了离子液体阳

离子对镁电沉积过程的影响, 结果表明咪唑类离子液体因电化学窗口较窄而不适合作为三氟甲磺酸镁电沉积电解液, 吡咯阳离子因较宽的窗口而适合多种镁盐的电沉积. 少量有机添加剂, 如碳酸乙烯酯^[65]、乙二醇二甲醚^[66]的添加均提高了离子液体电解液的电导率, 有利于金属镁的沉积/溶解循环.

2011年, 澳大利亚莫纳什大学的Khoo等^[67-69]明确提出将离子液体应用到了镁-空气电池中, 以期稳定镁/电解液界面, 减少镁的腐蚀, 提高镁-空气电池性能, 并报道添加剂水的加入提高了离子液体电解液的电导率, 改变了阳极表面微观结构, 从而使得镁-空气电池放电性能得到优化, 如图5所示.

Jia等^[70]选取生物相容性胆碱硝酸盐离子液体嵌入高聚物壳聚糖作为电解质, 研制出总厚度约300 μm的镁-空气电池, 可以作为小型化植入医疗设备的驱动电源.

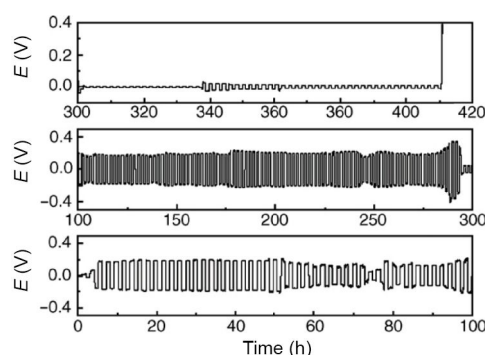


图4 在0.3 M Mg(CF₃SO₃)₂+BMIMBF₄+PP₁₃TFSI体系中镁沉积-溶解电压随时间变化图($V_{\text{BMIMBF}_4}:V_{\text{PP}_{13}\text{TFSI}}=4:1$)^[62]

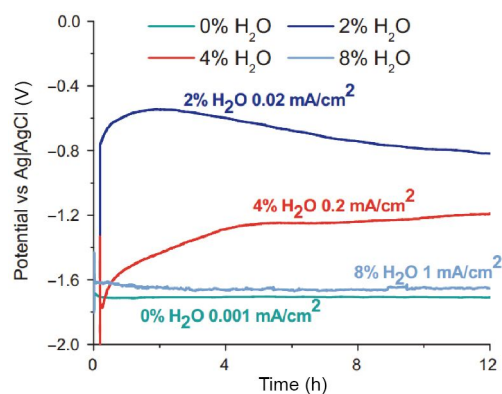


图5 在含水量分别为0、2 wt%、4 wt%和8 wt% H₂O的P_{6,6,14}Cl电解液中金属镁电极放电曲线^[69] (网络版彩图)

Yoshimoto等研究发现, 季铵阳离子与TFSI⁻[71]或FSI⁻[72] (FSI⁻: 三氟甲基磺酰亚胺)阴离子组成的离子液体加入格氏试剂(EtMgBr/THF)可以明显改善镁-空气电池循环, 减少电解液挥发, 电池库仑效率进一步提高。

离子液体作为镁-空气电池的电解液或添加剂, 能够延缓镁负极表面有害钝化膜的形成, 从而提高电池的整体性能。然而截至目前, 有关镁-空气电池离子液体体系文献报道的数量极其有限, 在镁-空气电池离子液体体系中, 最佳电解液体系尚不明确, 需要进一步较为深入的研究与探索。

2.4 铝-空气电池

铝与镁相似, 同等条件下镁-空气电池电压较高, 但铝-空气电池比能量较高, 如表1所示, 实际可达300~400 Wh kg⁻¹。

1962年, Zaromb[73]提出了铝-空气电池的概念并在理论上进行了可行性研究, 采用的电解液为碱性水溶液。1976年, 南斯拉夫贝尔格莱德大学的Despić等[74]将中性电解液运用到了铝-空气电池中, 并在1979年开展了以盐水或海水为电解液的铝-空气电池驱动电动汽车的研究[75]。科研工作者历经50余年的研究, 采用的电解液主要有碱性和中性两种水溶液体系[2,3]。氯铝酸盐离子液体是第一代用于铝氧化还原反应的离子液体[76-78], 且少量有机溶剂的加入有利于金属铝的氧化还原反应。Xia等[79]通过添加二氯甲烷(DCM)或1,2-二氯乙烷(DCE)到三乙胺盐酸盐(Et₃NHCl)/AlCl₃离子液体中, 测得由金属铝为阳极构成的电池放电容量为113.64 mAh g⁻¹, 相较于纯离子液体的85.23 mAh g⁻¹有了较为明显的提高。电池循环40次后, 仍有104.69 mAh g⁻¹, 循环稳定性良好。但由于氯铝酸盐离子液体吸湿性较强, 需要严格避免与空气中水分接触, 因此对铝电化学反应的离子液体类型进行了拓展, 阳离子有咪唑、吡咯和季磷, 阴离子主要包括BF₄⁻ (四氟硼酸盐)和TFSI⁻[76,80]。其中, 由于EMITFSI较低的黏度, 金属铝的峰值放电电流密度可以达到12 mA cm⁻²[76]。这些研究结果均表明, 离子液体的使用能够抑制金属铝电极的腐蚀, 促进反应产物铝离子的溶解。

离子液体应用于铝-空气电池中的报道出现在2014年, Ein-Eli课题组[7]在硅-空气电池研究的基础上, 致力于将亲水性EMI(HF)₂PF₆离子液体应用于铝-空气电

池中[8], 电池电流密度在1.5 mA cm⁻²的条件下持续放电, 放电容量达到140 mAh cm⁻², 如图6所示。文中提出了电池放电的总反应式, 但铝阳极和空气阴极的半电池反应目前还不清楚。另一篇有关铝-空气电池的报道来自于Revel等[9], 他们将EMICl/AlCl₃酸性电解液应用于铝-空气电池中, 实验测得电池电流密度能达到0.06 mA cm⁻², 平均电压为0.6~0.8 V。该研究工作进行了铝-空气电池充电实验, 如图7所示, 充电电压在2.4 V有一稳定的平台, 为铝-空气二次电池的实现提供了实验证明。但该文献未涉及电极电化学反应的过程研究, 同时指出由于空气电极较大的过电压使得AlCl₄⁻阴离子发生分解, 产生的氯气造成电池内部压力增加, 空气电极裂口, 且电解液体系中游离的F⁻、Cl⁻离子容易吸附在催化剂表面而不利于阴极反应的进行[81]。因此, 探索降低电极极化电压的途径、寻求更加稳定的离子液体体系是提高铝-空气电池性能的必经之路。

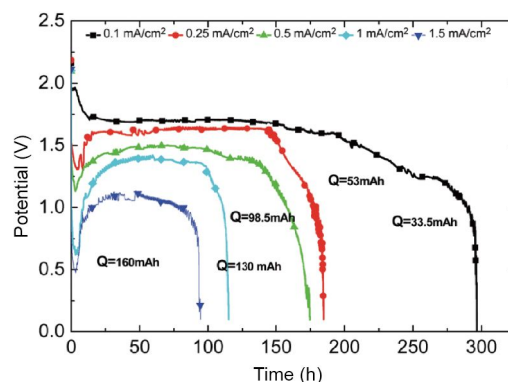


图6 不同电流密度下铝-空气电池放电曲线[8] (网络版彩图)

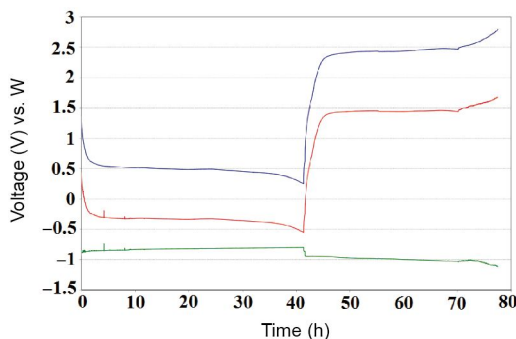


图7 铝-空气电池在600 µA cm⁻²电流密度下的充放电曲线 (钨电极为准参比电极, 蓝色曲线: 铝-空气电池电压; 红色曲线: 空气电极; 绿色曲线: 铝电极)[9] (网络版彩图)

2.5 钠-空气电池

钠元素作为仅次于锂的第二轻的金属元素,在地壳中丰度高达2.3%~2.8%。2011年,Peled等^[82]提出了一个新的概念,即用液态钠来代替金属锂阳极,并在高于钠熔点(97.8℃)的温度下研究了钠在聚合物电解质中的沉积溶解过程,证实了液体钠-氧电池的可行性。

钠在离子液体中氧化还原行为的研究主要集中在氯铝酸盐离子液体^[83-85],而进行钠-空气电池充放电行为研究的离子液体主要为TFSI⁻-基疏水性离子液体,所使用的阳离子分别为吡咯^[86]、咪唑^[87]和哌啶^[88]。在PYR₁₄TFSI+0.5 M NaCF₃SO₃+0.1 M Na₂SO₄电解液中^[86],金属钠表面形成的一层固体电解质界面膜(SEI)能有效防止金属钠的腐蚀,有利于钠-空气电池能量效率的提高。离子液体可以忽略的蒸气压使得钠-空气电池能够在105℃温度下工作,且熔融钠降低了表面张力,防止了枝晶的生长。然而在该研究中,钠-空气电池的放电产物未知,放电机理还不清楚。

Archer等^[87]研究了EMIMTFSI离子液体在钠-空气(CO₂和O₂混合气体)电池中的应用,并与有机溶液电解质进行了比较。实验结果表明,在放电电流为70 mA g⁻¹时,Na/0.75 M NaCF₃SO₃+EMIMTFSI/CO₂+O₂(40% CO₂)和Na/1 M NaClO₄+四乙二醇二甲醚/CO₂+O₂(63% CO₂)体系的放电容量分别为3500和2882 mAh g⁻¹。X射线衍射(XRD)和红外谱图分析结果表明,在离子液体体系中,放电产物主要为草酸钠,而在有机体系中,主要为碳酸钠和草酸钠。

近期,中国科学院上海陶瓷研究所Zhao和Guo^[88]将PP₁₃TFSI离子液体应用到钠-空气电池中。在放电电流密度为0.05 mA cm⁻²时,放电容量能达到约2730 mAh g⁻¹,如图8所示。借助XRD、拉曼和红外谱图分析,该团队提出了在PP₁₃TFSI-NaCF₃SO₃体系中放电过程的反应机理,如图9所示。固体放电产物约有38.5%为NaO₂,其余为碳酸钠、羧酸钠和氢氧化钠。

钠-空气电池的放电产物可以是超氧化钠(NaO₂)、过氧化钠(Na₂O₂)、Na₂O₂·2H₂O、氢氧化钠(NaOH)等^[83-89]。锂与钠具有相似的物理化学性质,但它们与氧之间的电化学反应却不同^[89]:放电产物LiO₂稳定差,而NaO₂却相当稳定。尽管在热力学上倾向于生成Na₂O₂,但动力学上更倾向于生成NaO₂^[89]。放电产物为NaO₂的钠-空气电池具有低过电势、高能量的特点,但热力学稳定性较差,形成机理尚不清楚。但钠与氧结

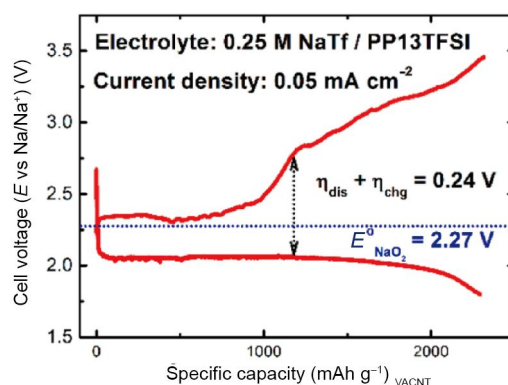


图8 (网络版彩图)在Na/PP₁₃TFSI-NaCF₃SO₃/O₂电池在0.05 mA cm⁻²放电电流密度下电池第一次充放电曲线(电压范围1.8~3.45 V,温度为60℃)^[88](网络版彩图)

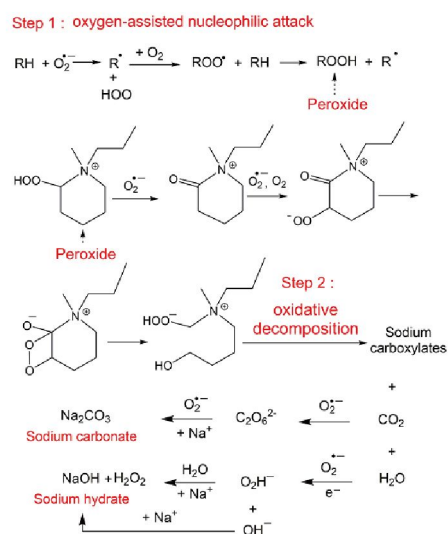


图9 在PP₁₃TFSI-NaCF₃SO₃体系中放电过程反应机理(其中第一步中RH代表PP₁₃⁺阳离子和在咪唑环旁α-碳上的氢)^[88](网络版彩图)

合形成过氧化物的反应可逆性大于锂与氧,所以钠-空气电池稳定性高,电压损失小,值得深入研究和开发。

2.6 硅-空气电池

硅-空气电池理论容量3822 mAh g⁻¹,与锂-空气电池理论容量(3860 mAh g⁻¹)大致相同。但与锂电极为不同,硅电极暴露在环境空气中是无毒无危险的,放电产物二氧化硅也是无毒且不需要经过特殊处理,所以半导体硅阳极材料安全性好、成本较锂低,有望运用于电动汽车领域。

硅-空气电池可以采用碱性电解液, 因为碱性电解液良好的离子导电性可使氧气顺利还原. 但该电解液体系也存在硅电极钝化、电池电压下降等问题^[90]. Ein-Eli课题组^[7]希望通过离子液体电解液的使用来解决硅电极钝化和自腐蚀的问题. 他们采用EMI(HF)_{2.3}F离子液体作为硅-空气电池电解液, 通过实验证实硅阳极的腐蚀速率和自放电速率几乎不可测, 并采用多种方法深入研究了硅-空气电池的放电机理, 提出了相比于空气电极, 硅电极界面阻抗较大, 是影响电池放电终止的主要原因^[91].

在以上研究的基础上, 该课题组试图通过在离子液体中添加少量水分^[92]或与聚合物复合制备成凝胶电解质^[93]来进一步优化硅-空气电池. 实验研究表明, 15 vol%水分的加入使得硅-空气电池放电产物SiO₂在空气电极上的积累减少, 从而使得电池放电容量从53.4 mAh cm⁻²提高到72.5 mAh cm⁻², 提升约40%. 凝胶电解质因具有安全性高、形状灵活、机械稳定等固体结构的优点, 将其应用于硅-空气电池将有助于提高硅-空气电池综合性能. 他们选取甲基丙烯酸羟乙酯的聚合物与EMI(HF)_{2.3}F混合, 测试表明, 当聚合物与离子液体摩尔比为7:3时, 在放电电流密度0.1 mAh cm⁻²的条件下, 放电电压超过0.6 V可持续850 h. 同样的离子液体复合2-羟甲基酯甲基丙烯酸(HEMA)聚合物基体得到的凝胶电解质, 其电化学窗口从纯离子液体的3.2拓宽到3.5 V, 电导率最大能达到0.023 S cm⁻¹, 有望应用到硅-空气电池中^[94].

目前, 在硅-空气电池中开展离子液体研究的对象主要为EMI(HF)_{2.3}F, 尽管解决了硅阳极腐蚀、自放电等问题, 但由于有氟离子的存在, 可能使得空气电极常用的MnO₂催化剂转变为MnF₂而失去催化活性, 造成催化剂中毒^[91]. 另外, 氟化物还存在化学安全和成本较高等问题, 因此, 拓宽硅-空气电池离子液体研究的种类是进行合适电解液筛选的首要工作.

3 结论与展望

近年来, 离子液体在催化、分离、电化学等方面应用越来越广泛, 作为一类非常规介质, 离子液体提供了全新的反应环境和过程强化方法, 有望在化学反应及工艺创新方面孕育新理论和新突破. 作为一种性能优异的电解液体系, 将其应用于金属-空气电池是实现安全、高效、价格低廉、清洁金属-电池产品生产

的重要研究方向.

将离子液体作为电解液应用于金属-空气电池中, 可以解决传统体系干涸的问题, 降低了金属阳极的腐蚀速率和自放电速率, 抑制枝晶的生长, 实现金属-空气电池的充放电过程^[95]. 然而要作为动力电池应用于电动汽车领域还面临着诸多难题: (1) 大多数离子液体中金属盐的溶解度较低、导电率低, 限制了电池充放电速率; (2) 大多数离子液体对氧气溶解度较低, 不利于电池比容量的进一步增加; (3) 较水溶液或有机溶液体系来说, 离子液体黏度较大, 电极表面不能足够润湿, 传质阻力和界面极化电压较大; (4) 尽管金属的氧化还原过程能够在大多数离子液体中进行, 且已经开始金属-空气电池的充放电实验研究, 但电池的充放电电压差较大, 极化较大, 能耗较高; (5) 大多数离子液体合成成本仍然较高, 造成金属-空气电池的制作成本也相应增加.

为解决上述存在的这些问题, 可以采取的措施如下: (1) 添加剂的使用. 在离子液体中, 微量添加剂的加入可以改变金属溶剂化结构, 增加金属盐的溶解度, 降低离子液体电解液黏度, 进而减小金属氧化还原过电压. (2) 双电解液体系的使用. 水系电解质中, 大多数金属-空气电池不可充电, 反应不可逆, 但该体系的放电电位高, 充放电循环效率高. 因此, 可以试图建立结合了两种电解质体系优点的水系-离子液体电解液, 将离子液体应用于金属负极, 水系电解液应用于空气电极的双电解液体系. (3) 有效催化体系的开发. 催化剂也是影响电池综合性能的关键因素之一. 尽管水溶液体系中金属-空气电池所采用的催化剂有7种类型^[96], 但是否适合离子液体体系目前还没有定论. 离子液体结构和性能的特殊性, 使得离子液体提供了金属-空气电池一种全新电解液体系. 因此, 探索并寻求合适的催化体系是离子液体在金属-空气电池中应用的关键步骤. (4) 仿真模拟方法的使用. 离子液体阳离子种类的多样化和任意组合的可设计性, 使得离子液体宏观性能可调, 通过仿真模拟提前预测其性质, 有选择性和针对性地开展应用基础研究, 实现时间和成本的最低化.

离子液体完全由阴、阳离子组合而成, 可以根据离子液体阴阳离子的单独属性来进行金属-空气电池电解液的筛选合成. 截至目前, 预测可以合成10⁹到10¹⁸种离子液体, 常用的离子液体阳离子有季铵、季磷、

咪唑、吡咯和吡啶, 阴离子有 AlCl_4^- 、 BF_4^- 、 PF_6^- 、 CF_3SO_3^- 、 TFSI^- 和 FSA^- (双(氟磺酰基)酰胺盐). 对阳离子来说, 咪唑类阳离子是许多传统离子液体的组分, 具有较低的熔点和较好的电化学稳定性^[97], 季铵阳离子较咪唑离子电化学窗口更宽^[98,99], 吡咯阳离子和 TFSI^- 阴离子组成的离子液体, 不仅电化学窗口可以媲美季铵阳离子组成的离子液体, 而且黏度更低、电导率更高^[100]. 对阴离子来说, 其选择对离子液体理化特性有较大影响^[101], 如离子液体在水中的溶解度主要取决于其阴离子的种类^[102], 由 PF_6^- 和 TFSI^- 阴离子构成的离子液体不溶于水, 由 Cl^- 和 DCA^- 阴离子组成的离子液体被称为亲水性离子液体. 目前, 由于对高稳定性、低吸湿性和疏水性的需求, TFSI^- 已经被广泛用于离子液体电解液的合成中^[103,104].

除了单独评估阳离子和阴离子的理化性质, 阴、

阳离子的有效结合有时可以得到性能优异的离子液体, 如季磷二氰胺中的 DCA^- 阴离子可以使离子液体黏度降低, 季磷阳离子可以在一定程度上补偿 DCA^- 离子稳定性差的缺陷, 从而保证离子液体具有较好的热化学稳定性^[105]. 根据实际应用需求, 进行离子液体分子结构的设计优化, 深入研究和认识离子液体体系的构效关系是开发金属-空气电池新工艺的核心和前提.

离子液体在金属-空气电池中的应用研究才刚刚起步, 取得的结果也仅局限于探索阶段和实验室经验的有限积累, 对工艺过程的认知尚不清晰, 对工业应用中的过程控制尚缺乏必要的理论指导, 因此, 开展详细的基础研究和过程的反馈与优化就显得尤为必要, 以期未来能够获得能量密度和功率密度高、循环稳定性和安全性好以及充放电效率与生产成本协调的金属-空气电池.

参考文献

- 1 陈天殷. 汽车电器, 2014, 12: 4-7
- 2 唐有根, 韩红涛, 卢彬彬. 铝-空气燃料电池的研究进展. In: CBIA, 2005 中国国际电池学术交流会. 北京, 2005
- 3 熊亚琪, 刘常青, 周敏嘉. 电池, 2014, 44: 116-118
- 4 周玉松, 齐艳玲, 王为. 电源技术, 2015, 39: 506-508
- 5 Rahman MA, Wang X, Wen C. *J Electrochem Soc*, 2013, 160: A1759-A1771
- 6 Cecchetto L, Salomon M, Scrosati B, Croce F. *J Power Sources*, 2012, 213: 233-238
- 7 Cohn G, Starosvetsky D, Hagiwara R, Macdonald DD, Ein-Eli Y. *Electrochem Commun*, 2009, 11: 1916-1918
- 8 Gelman D, Shvartsev B, Ein-Eli Y. *J Mater Chem A*, 2014, 2: 20237-20242
- 9 Revel R, Audichon T, Gonzalez S. *J Power Sources*, 2014, 272: 415-421
- 10 Kuboki T, Okuyama T, Ohsaki T, Takami N. *J Power Sources*, 2005, 146: 766-769
- 11 Yue G, Lu X, Zhu Y, Zhang X, Zhang S. *Chem Eng J*, 2009, 147: 79-86
- 12 Yue G, Zhang S, Zhu Y, Lu X, Li S, Li Z. *AIChE J*, 2009, 55: 783-796
- 13 Lin MC, Gong M, Lu B, Wu Y, Wang DY, Guan M, Angell M, Chen C, Yang J, Hwang BJ, Dai H. *Nature*, 2015, 520: 324-328
- 14 邓友全. 离子液体-性质、制备与应用. 北京: 中国石化出版社, 2006
- 15 张锁江, 徐春明, 吕兴梅, 周清. 离子液体与绿色化学. 北京: 科学出版社, 2009
- 16 Littauer EL, Momyer WR, Tsai KC. *J Power Sources*, 1977, 2: 163-176
- 17 Abraham KM, Jiang Z. Solid polymer electrolyte-based oxygen batteries. US Patent, 5510209, 1996-04-23
- 18 Aurbach D, Gofer Y, Ben-Zion M, Aped P. *J Electroanal Chem*, 1992, 339: 451-471
- 19 Aurbach D, Weissman I, Zaban A, Chusid O. *Electrochim Acta*, 1994, 39: 51-71
- 20 Takechi K, Shiga T, Asaoka T. *Chem Commun*, 2011, 47: 3463-3465
- 21 Cai K, Jiang H, Pu W. *Inter J Electrochem Sci*, 2014, 9: 390-397
- 22 Abraham KM. *J Electrochem Soc*, 2015, 162: A3021-A3031
- 23 Guo Z, Zhu G, Qiu Z, Wang Y, Xia Y. *Electrochem Commun*, 2012, 25: 26-29
- 24 卞朝庆, 曹了然, 余爱水. LiTFSI 乙酰胺型离子液体的合成及在锂-空气电池中的应用研究. In: 第十四次全国电化学会议. 扬州, 2007
- 25 Nakamoto H, Suzuki Y, Shiotsuki T, Mizuno F, Higashi S, Takechi K, Asaoka T, Nishikoori H, Iba H. *J Power Sources*, 2013, 243: 19-23
- 26 Elia GA, Hassoun J, Kwak WJ, Sun YK, Scrosati B, Mueller F, Bresser D, Passerini S, Oberhumer P, Tsiouvaras N, Reiter J. *Nano Lett*, 2014, 14: 6572-6577

- 27 孙彦波, 李瑜, 黄彦芳, 段东红, 郝晓刚, 刘世斌. 太原理工大学学报, 2014, 45: 85–91
- 28 Grande L, Paillard E, Kim GT, Monaco S, Passerini S. *IJMS*, 2014, 15: 8122–8137
- 29 Elia GA, Bresser D, Reiter J, Oberhumer P, Sun YK, Scrosati B, Passerini S, Hassoun J. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2015, 7: 22638–22643
- 30 Shen Y, Sun D, Yu L, Zhang W, Shang Y, Tang H, Wu J, Cao A, Huang Y. *Carbon*, 2013, 62: 288–295
- 31 冯金奎, 曹余良, 周文超, 艾新平, 杨汉西. 疏水性离子液体-碱性水凝胶作为锂空气电池复合电解质的研究. In: 第十三次全国电化学会议. 广州, 2005
- 32 Adams BD, Black R, Williams Z, Fernandes R, Cuisinier M, Berg EJ, Novak P, Murphy GK, Nazar LF. *Adv Energy Mater*, 2015, 5: 1400867
- 33 任文君, 卫慧凯, 李馨然, 段东红, 卫国强. 电源技术研究与设计, 2015, 39: 1482–1486
- 34 Zygadło-Monikowska E, Florjańczyk Z, Kubisa P, Biedroń T, Sadurski W, Puczyłowska A, Langwald N, Ostrowska J. *Int J Hydrogen Energy*, 2014, 39: 2943–2952
- 35 Soavi F, Monaco S, Mastragostino M. *J Power Sources*, 2013, 224: 115–119
- 36 Ara M, Meng T, Nazri GA, Salley SO, Simon Ng KY. *J Electrochem Soc*, 2014, 161: A1969–A1975
- 37 Khan A, Zhao C. *ACS Sustainable Chem Eng*, 2016, 4: 506–513
- 38 Ye H, Huang J, Xu JJ, Khalfan A, Greenbaum SG. *J Electrochem Soc*, 2007, 154: A1048
- 39 Zhang T, Imanishi N, Hasegawa S, Hirano A, Xie J, Takeda Y, Yamamoto O, Sammes N. *J Electrochem Soc*, 2008, 155: A965
- 40 Zhang T, Imanishi N, Hasegawa S, Hirano A, Xie J, Takeda Y, Yamamoto O, Sammes N. *Electrochem Solid-State Lett*, 2009, 12: A132
- 41 Zhang D, Li R, Huang T, Yu A. *J Power Sources*, 2010, 195: 1202–1206
- 42 Imanishi N, Hasegawa S, Zhang T, Hirano A, Takeda Y, Yamamoto O. *J Power Sources*, 2008, 185: 1392–1397
- 43 Hasegawa S, Imanishi N, Zhang T, Xie J, Hirano A, Takeda Y, Yamamoto O. *J Power Sources*, 2009, 189: 371–377
- 44 Shimonishi Y, Zhang T, Johnson P, Imanishi N, Hirano A, Takeda Y, Yamamoto O, Sammes N. *J Power Sources*, 2010, 195: 6187–6191
- 45 李国欣. 新型化学电源导论. 上海: 复旦大学出版社, 1992
- 46 俞翠兰, 吴家生. 电池工业, 2000, 6: 261–266
- 47 Lee JS, Lee T, Song HK, Cho J, Kim BS. *Energy Environ Sci*, 2011, 4: 4148–4154
- 48 Liu Z, El Abedin SZ, Endres F. *Electrochem Commun*, 2015, 58: 46–50
- 49 Xu M, Ivey DG, Xie Z, Qu W. *Electrochim Acta*, 2013, 89: 756–762
- 50 Deng MJ, Lin PC, Chang JK, Chen JM, Lu KT. *Electrochim Acta*, 2011, 56: 6071–6077
- 51 Xu M, Ivey DG, Xie Z, Qu W, Dy E. *Electrochim Acta*, 2013, 97: 289–295
- 52 Xu M, Ivey DG, Qu W, Xie Z. *J Power Sources*, 2014, 252: 327–332
- 53 Kar M, Winther-Jensen B, Armand M, Simons TJ, Winther-Jensen O, Forsyth M, MacFarlane DR. *Electrochim Acta*, 2016, 188: 461–471
- 54 Xu M, Ivey DG, Qu W, Xie Z, Dy E. *Ionic Liquids: Synthesis, Characterization and Applications*. New York: Nova Science Publishers, Inc., 2014. 99–123
- 55 Hamlen RP, Jerabek EC, Ruzzo JC, Siwek EG. *J Electrochem Soc*, 1969, 116: 1588–1592
- 56 Linden D, Reddy TB. *Handbook of Batteries*. 3rd Edition. New York: McGraw-Hill, 2001
- 57 Muldoon J, Bucur CB, Oliver AG, Zajicek J, Allred GD, Boggess WC. *Energy Environ Sci*, 2013, 6: 482–487
- 58 Aurbach D, Weissman I, Gofer Y, Levi E. *Chem Record*, 2003, 3: 61–73
- 59 NuLi Y, Yang J, Wu R. *Electrochem Commun*, 2005, 7: 1105–1110
- 60 NuLi Y, Yang J, Wang P. *Appl Surface Sci*, 2006, 252: 8086–8090
- 61 Feng Z, NuLi Y, Wang J, Yang J. *J Electrochem Soc*, 2006, 153: C689
- 62 Wang P, NuLi Y, Yang J, Feng Z. *Surface Coatings Tech*, 2006, 201: 3783–3787
- 63 Cheek GT, O’Grady WE, El Abedin SZ, Moustafa EM, Endres F. *J Electrochem Soc*, 2008, 155: D91
- 64 马梅彦, 左勇, 张海朗, 蔡迎军, 张锁江. 过程工程学报, 2011, 11: 209–214
- 65 努丽燕娜, 杜国栋, 冯真真, 沈佳妮, 杨军. 化学学报, 2008, 66: 175–180
- 66 Kitada A, Kang Y, Uchimoto Y, Murase K. *J Electrochem Soc*, 2014, 161: D102–D106
- 67 Yan Y, Khoo T, Pozo-Gonzalo C, Hollenkamp AF, Howlett PC, MacFarlane DR, Forsyth M. *J Electrochem Soc*, 2014, 161: A974–A980
- 68 Khoo T, Somers A, Torriero AAJ, MacFarlane DR, Howlett PC, Forsyth M. *Electrochim Acta*, 2013, 87: 701–708
- 69 Khoo T, Howlett PC, Tsagouria M, MacFarlane DR, Forsyth M. *Electrochim Acta*, 2011, 58: 583–588
- 70 Jia X, Yang Y, Wang C, Zhao C, Vijayaraghavan R, MacFarlane DR, Forsyth M, Wallace GG. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2014, 6: 21110–21117
- 71 Yoshimoto N, Matsumoto M, Egashira M, Morita M. *J Power Sources*, 2010, 195: 2096–2098
- 72 Kakibe T, Yoshimoto N, Egashira M, Morita M. *Electrochem Commun*, 2010, 12: 1630–1633
- 73 Zaromb S. *J Electrochem Soc*, 1962, 109: 1125–1130

- 74 Despić AR, Dražić DM, Purenović MM, Ciković N. *J Appl Electrochem*, 1976, 6: 527–542
- 75 Despic AR, Milanovic PD. *Rec Trav Inst Sci Techn Acad Ser Sci Arts*, 1979, 12: 1–18
- 76 Zein El Abedin S, Moustafa EM, Hempelmann R, Natter H, Endres F. *ChemPhysChem*, 2006, 7: 1535–1543
- 77 Moustafa EM, Zein El Abedin S, Shkurankov A, Zschippang E, Saad AY, Bund A, Endres F. *J Phys Chem B*, 2007, 111: 4693–4704
- 78 Endres F, Zein El Abedin S. *Phys Chem Chem Phys*, 2002, 4: 1649–1657
- 79 Xia S, Zhang XM, Huang K, Chen YL, Wu YT. *J Electroanal Chem*, 2015, 757: 167–175
- 80 Wang JM, Wang JB, Shao HB, Zeng XX, Zhang JQ, Cao CN. *Mater Corrosion*, 2009, 60: 977–981
- 81 Müller S, Holzer F, Desilvestro H, Haas O. *J Appl Electrochem*, 1996, 26: 1217–1223
- 82 Peled E, Golodnitsky D, Mazor H, Goor M, Avshalomov S. *J Power Sources*, 2011, 196: 6835–6840
- 83 Koronaios P, Osteryoung RA. *J Electrochem Soc*, 2001, 148: E483
- 84 Gray GE. *J Electrochem Soc*, 1996, 143: 3820
- 85 Lang CM, Kim K, Kohl PA. *Electrochim Acta*, 2006, 51: 3884–3889
- 86 Peled E, Golodnitsky D, Hadar R, Mazor H, Goor M, Burstein L. *J Power Sources*, 2013, 244: 771–776
- 87 Das SK, Xu S, Archer LA. *Electrochem Commun*, 2013, 27: 59–62
- 88 Zhao N, Guo X. *J Phys Chem C*, 2015, 119: 25319–25326
- 89 Hartmann P, Bender CL, Vračar M, Dürr AK, Garsuch A, Janek J, Adelhelm P. *Nat Mater*, 2013, 12: 228–232
- 90 Yamamoto O, Kanbara T, Ito S. Magnesium alloy battery. US Patent, 6265109 B1, 2001-07-24
- 91 Ocon JD, Kim JW, Abrenica GHA, Lee JK, Lee J. *Phys Chem Chem Phys*, 2014, 16: 22487–22494
- 92 Cohn G, Macdonald DD, Ein-Eli Y. *ChemSusChem*, 2011, 4: 1124–1129
- 93 Cohn G, Altberg A, Macdonald DD, Ein-Eli Y. *Electrochim Acta*, 2011, 58: 161–164
- 94 Tsuda T, Nohira T, Nakamori Y, Matsumoto K, Hagiwara R, Ito Y. *Solid State Ionics*, 2002, 149: 295–298
- 95 Zhang X, Wang XG, Xie Z, Zhou Z. *Green Energy Environ*, 2016, 1: 4–17
- 96 Wang ZL, Xu D, Xu JJ, Zhang XB. *Chem Soc Rev*, 2014, 43: 7746–7786
- 97 张锁江, 刘晓敏, 姚晓倩, 董海峰, 张香平. 中国科学: B辑, 2009, 10: 1134–1144
- 98 Quinn BM, Ding Z, Moulton R, Bard AJ. *Langmuir*, 2002, 18: 1734–1742
- 99 Murase K, Nitta K, Hirato T, Awakura Y. *J Appl Electrochem*, 2001, 31: 1089–1094
- 100 Deng MJ, Chen PY, Sun IW. *Electrochim Acta*, 2007, 53: 1931–1938
- 101 孙宁, 张锁江, 张香平, 李增喜. 过程工程学报, 2005, 5: 698–702
- 102 Seddon KR, Stark A, Torres MJ. *Pure Appl Chem*, 2000, 72: 2275–2287
- 103 Bonhote P, Dias A-P, Papageorgiou N, Kalyanasundaram K, Gratzel M. *Inorg Chem*, 1996, 35: 1168–1178
- 104 MacFarlane DR, Meakin P, Sun J, Amini N, Forsyth M. *J Phys Chem B*, 1999, 103: 4164–4170
- 105 Tsunashima K, Kodama S, Sugiya M, Kunugi Y. *Electrochim Acta*, 2010, 56: 762–766

Application of ionic liquid in metal-air battery

Yanli Zhu^{*}, Xiaodi Zheng, Qingjie Jiao

State Key Laboratory of Explosive Science and Technology, Beijing Institute of Technology, Beijing 100081, China

**Corresponding author (email: zhuyanli1999@bit.edu.cn)*

Abstract: Metal-air battery is an important direction in the field of electric vehicle technology development since it has high energy density, low cost, no pollution and can be recycled. Ionic liquid becomes a new kind of electrolytes in the field of metal-air battery since it has high thermal stability, wide electrochemical window, negligible vapor pressure and can be recycled easily. The problems existing in the traditional solution system such as the low energy conversion efficiency and electrolyte evaporation, are expected to be solved if the ionic liquids are used as electrolyte in metal-air battery. The common anodes of metal-air battery are lithium (Li), zinc (Zn), magnesium (Mg), aluminum (Al), sodium (Na) and silicon (Si). In this paper, progress and challenges in the application of ionic liquids as electrolyte in these six kinds of metal-air batteries and its future development direction are discussed.

Keywords: ionic liquids, metal-air batteries, electrolytes

doi: [10.1360/N032016-00133](https://doi.org/10.1360/N032016-00133)