



锂-空气电池关键材料研究进展

杨凤玉^{①②†}, 刘清朝^{①④†}, 徐吉静^①, 吴中^{①③}, 蒋引珊^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

† 同等贡献

* 联系人, E-mail: zhaoms@ysu.edu.cn; xbzhang@ciac.ac.cn

2013-06-21 收稿, 2013-07-22 接受

国家自然科学基金(20921002, 21101147, 21203176)、中国科学院“百人计划”和国家重点基础研究发展计划(2012CB215500)资助

摘要 锂-空气二次电池具有高出锂离子电池 5~10 倍的理论比能量, 因而有望成为下一代高性能化学电源. 本文简要介绍了 4 种锂-空气电池的结构与发展, 认为其中非水系锂-空气电池最具发展潜力, 进而阐述了非水系锂-空气电池的反应机理; 介绍了空气电极中的碳材料、非碳材料和催化剂, 以及电解液的发展概况. 同时指出, 发展一种稳定的电解液、设计合理的非碳正极以及研发高性能催化剂将是科研工作者所面临的重大挑战.

关键词

锂-空气电池
机理
空气电极
催化剂
电解液

随着社会经济的发展, 能源和环境问题越来越引起人们的关注, 寻找环境友好可持续发展的能源技术已成为科学家的首要任务之一. 近年来, 锂离子电池已经广泛应用于社会各领域. 然而嵌入与脱出式的正极材料的固有性能严重地制约了其比能量的提高, 远远不能满足新能源汽车的动力源和清洁能源储能的要求. 相比较而言, 用空气电极替代锂离子电池的正极, 反应物 O_2 可以从周围的空气中获得, 从而使锂-空气电池理论比能量高达 11140 Wh/kg(不计算反应物氧气的质量), 这可以和目前广泛使用的石油相媲美. 1976 年, Littauer 等人^[1]首次提出锂-空气电池, 但随后一段时间发展缓慢, 直到 1996 年, Abraham 等人^[2]引入非水系电解液, 才使锂-空气电池进入了快速发展时期. 负极锂片腐蚀的问题得到了大幅度改善, 充放电电压平台得到了提高, 从而使锂-空气电池的优点得到很好的展示. 锂-空气电池以其高能量密度、可逆性良好和环境友好等特点成为最具发展潜力的储能电池之一^[3], 在最近的 20 年受到

了人们的广泛关注, 并取得了重大进展^[4,5]. 下面将简要介绍 4 种主要的锂-空气电池的结构、发展现状及存在的问题. 非水系锂-空气电池被认为是电化学可逆性最好的电池体系^[6,7], 因而也得到了最多的关注. 本文将对非水系锂-空气电池的反应机理、空气电极和电解液予以详细综述, 并指出该领域将来发展的方向.

1 锂-空气电池种类

目前锂-空气电池主要由锂片负极、空气正极和电解液组成^[8]. 根据电解液的种类, 锂-空气电池可以分为非水系、水系、有机-水混合和全固态锂-空气电池 4 种^[9,10], 如图 1 所示.

1.1 非水系锂-空气电池

目前研究的非水系锂-空气电池基于 1996 年 Abraham 等人^[2]报道的聚合物锂-空气电池. 其电池反应为 (1) $2Li^+ + 2e^- + O_2 \leftrightarrow (Li_2O_2)_{solid}$, $E_{rev} = 2.96$ V vs. Li/

引用格式: 杨凤玉, 刘清朝, 徐吉静, 等. 锂-空气电池关键材料研究进展. 科学通报, 2013, 58: 3199-3212

Yang F Y, Liu Q C, Xu J J, et al. Development of key materials in non-aqueous Li-air battery (in Chinese). Chin Sci Bull (Chin Ver), 2013, 58: 3199-3212, doi: 10.1360/972013-733

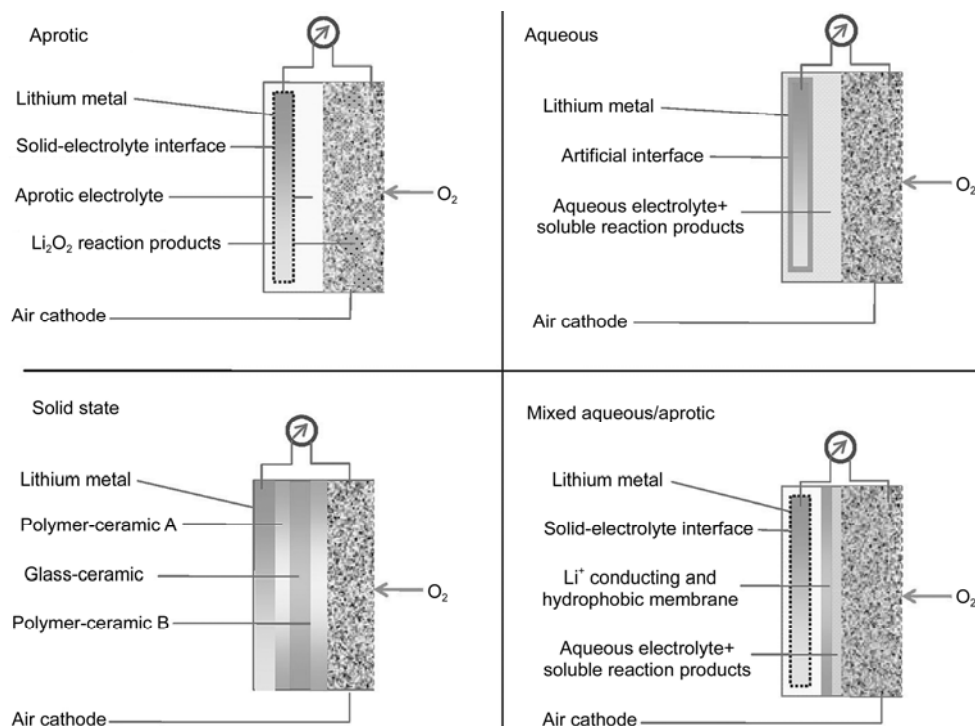


图 1 4 种锂-空气电池结构示意图

Reprinted from [9] with permission from American Chemical Society

Li^+ 或 (2) $4\text{Li}^+ + 4\text{e}^- + \text{O}_2 \leftrightarrow 2(\text{Li}_2\text{O})_{\text{solid}}$, $E_{\text{rev}} = 2.91 \text{ V vs. Li/Li}^+$. 如果不计反应物氧气的质量, 锂-空气电池理论比能量高达 $11140 \text{ Wh/kg}^{[11,12]}$, 远高于现有电池体系. 随后, Read 课题组^[13]在锂-空气电池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、溶解氧能力和氧分压对放电容量、倍率性能以及循环稳定性的影响^[14,15]. 2006 年, Ogasawara 等人^[7]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 mAh/g . 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. 然而, 锂-空气电池还处于发展初期, 电解液不稳定、实际能量密度低、倍率性能及循环性能差等问题依然是本领域严峻的挑战^[16-18].

1.2 水系锂-空气电池

水系锂-空气电池的基本反应为:

(1) 负极: $\text{Li} \leftrightarrow \text{Li}^+ + \text{e}^-$

(2) 正极: 碱性电解液 $\text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O} + 4\text{e}^- \leftrightarrow 4\text{OH}^-$
($E^0 = 3.43 \text{ V vs. Li/Li}^+$)

酸性电解液 $\text{O}_2 + 4\text{e}^- + 4\text{H}^+ \leftrightarrow 2\text{H}_2\text{O}$ ($E^0 = 4.26 \text{ V vs. Li/Li}^+$)

众所周知, 金属锂和水发生剧烈的化学反应, 严重制约了研究的进展. 直至 Ohara Inc. 合成了一种超级锂离子玻璃纤维 ($\text{Li}_{1+x+y}\text{Al}_x\text{Ti}_{2-x}\text{Si}_y\text{P}_{3-y}\text{O}_{12}$, 简称 LATP)^[19,20], 才出现崭新的局面. 这种玻璃纤维不仅有相对较高的锂离子导电率, 而且可以阻止水的渗透, 从而使得水系锂-空气电池成为了可能. 然而, 这种材料与金属锂直接接触会带来一系列的副反应, 稳定性差. 针对这一技术难点, Visco 等人^[21]首次在金属锂和玻璃纤维(lithium super-ionic conductor glass film, LISICON)之间沉积一层固态界面膜将锂片保护起来, 从而使该问题得到了解决. 尽管之前关于 LATP 的研究使得水系锂-空气电池已经在一定范围内取得了阶段性的成果, 但 LATP 本身的特性仍然限制了水系锂-空气电池的进一步发展. 首先, LATP 的耐酸耐碱性差, 即使在中性溶液中, LATP 仍然会发生一定程度的腐蚀, 严重地影响了水系锂-空气电池的循环性能. 其次, LATP 相对有限的离子导电率, 限制了水系锂-空气电池负极的倍率性能. 因此, 优化玻璃纤维的组成及其合成工艺依然是水系锂-空气电池的一大技术难点^[22].

水系锂-空气电池的放电产物是 LiOH , 由于

LiOH 在水溶液中可以溶解, 因此不会对正极孔道结构造成堵塞. 但随着放电产物的增加, LiOH 会因过饱和而析出, 析出的 LiOH 沉积在正极表面, 对空气孔道造成阻塞, 从而减小了相应的活性面积, 不利于反应的持续进行^[19]. 目前, 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^[10].

1.3 有机-水混合锂-空气电池

在有机-水混合体系中, 金属锂电极一侧为有机电解液, 空气电极一侧为水相电解液^[5]. 2007 年, PolyPlus Battery Company 首次申请了混合体系中金属锂电极防护的专利^[23]. 同年, Kowalczyk 等人在 IUPAC 会议上的综述文章也报道了相关的研究工作^[24], 这些工作为有机-水混合锂-空气电池的发展奠定了基础. 该类有机-水混合锂-空气电池结合了水系和非水系锂-空气电池的优点, 有效地缓解了非水系锂-空气电池中产物 Li_2O_2 对正极结构阻塞的问题. 目前, 有机-水混合体系的相关研究工作主要使用超级锂离子玻璃膜 LISICON. 为了防止有机-水混合锂-空气电池中金属锂和水、 CO_2 之间的反应, 寻找能够同时与水相和有机相均有较好相容性的隔膜成为本领域的关键问题. 用于混合锂-空气电池的理想隔膜应具备以下特点: (1) 具有高的机械强度; (2) 具有与水系和非水系电解液较好的相容性; (3) 良好的 Li^+ 导通性; (4) 可以有效地阻止水和 CO_2 的通过.

1.4 全固态锂-空气电池

全固态锂-空气电池首先由 Kumar 等人^[25,26]提出, 正极是碳与玻璃纤维粉末的复合物, 负极是金属锂, 电解液是由两种聚合物和玻璃纤维膜构成的三明治结构的固态电解液. 用固态电解液取代有机电解液具有多方面的优点: (1) 固态电解液具有较宽的电化学窗口; (2) 固态电解液的使用降低了电池的可燃性, 提高了电池的安全性; (3) 固态电解液容易得到稳定的用于电池反应的固-液-气三相界面^[27,28]. 但全固态锂-空气电池也有其本身的局限性. 一方面, 全固态锂-空气电池对温度的依赖性强. 温度对电池的导电性和充放电过程的动力学都有重大的影响, 升高温度可以有效地改善倍率性能和减小电极反应过电位, 但同时副反应的发生也会加剧. 另一方面, 界面接触电阻也是限制其性能提高的一大障碍. 与此同时, 放电产物和正极碳材料反应产生的 Li_2CO_3 也会增加电

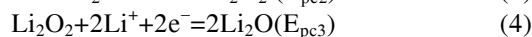
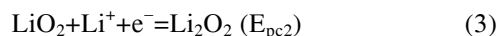
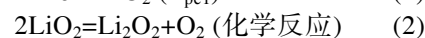
池整体电阻, 不利于其电池性能的提高. 针对这一问题, 在 Kumar 研究组^[29]提出的全固态锂-空气电池的基础上, Zhou 研究组^[30~33]进一步将全固态锂-空气电池进行了发展. 他们在正极和玻璃纤维膜之间没有使用聚合物电解液, 而是使用热压的方法使二者结合起来, 这种方法有效地减小了界面电阻, 从而电池的性能也得到了优化.

2 反应机理

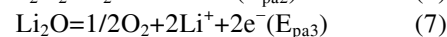
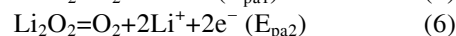
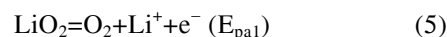
目前锂-空气电池的性能得到了很大的提高, 但其所发生的本质电化学反应过程尚未达成共识. 相关的课题组^[34~37]在锂-空气电池的氧还原和氧析出的机理方面进行了深入的研究. 随着反应机理的深入研究, 探明限制锂-空气电池性能的关键因素, 有利于进一步优化正极材料的设计、合成以及电解液的优化选择^[38~41].

为了阐明非水系锂-空气电池的原理, Laoire 等人^[42]以玻碳电极为工作电极, 以 0.1 mol/L LiPF_6 的二甲基亚砜(dimethyl sulfoxide, DMSO)溶液为电解液, 对不同电化学窗口下的氧化还原反应进行了测试(图 2). 研究发现, 在设置的负扫电压从 2.6 V 变化到 1.3 V 的过程中, 阳极氧化峰 Epa_1 消失, 阳极氧化峰 Epa_2 在负扫电压设置为 2.4 V 时达到最强, 阳极氧化峰 Epa_3 在负扫起始电压为 1.3 V 时显现明显. 根据这一循环伏安曲线得出的 Tafel 曲线分为两部分, 其中斜率为 120 mV/dec 的部分是典型的单电子转移反应, 另一斜率为 220 mV/dec 的部分是发生了第二步还原反应. 综上所述, 非水系锂-空气电池的氧还原和氧析出过程可以总结如下:

正极



负极



McCloskey 等人^[43]结合循环伏安法和差分电化学质谱法(DEMS)分析研究了锂-空气电池发生反应的机理和充放电过程中的动力学过电位. McCloskey 等人的研究中正极材料是碳, 电解液是含 1.0 mol/L 双三氟甲烷磺酰亚胺锂(lithium bis(trifluoromethanesulfonyl)

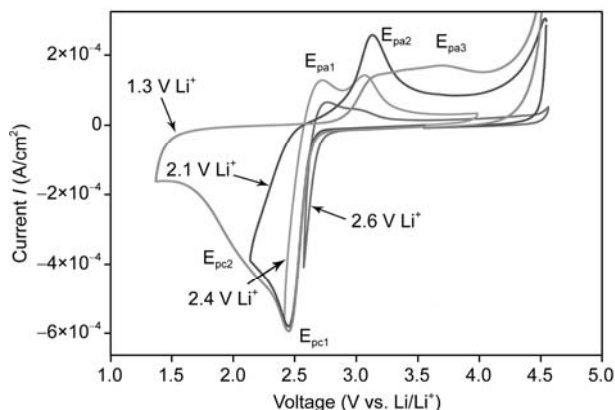


图2 氧气在 0.1 mol/L LiPF₆/DMSO 电解液中氧还原的循环伏安图

Reprinted from [42] with permission from American Chemical Society

imide, LiTFSI)的乙二醇二甲醚(ethylene glycol dimethyl ether, DME)溶液. 当放电电压和充电电压都被控制在 4 V 以下时, 每产生或消耗 1 个氧气分子, 都转移 2 个电子, 在充放电过程中没有看到稳定的 LiO₂(1e⁻/O₂)或是 Li₂O(4e⁻/O₂), 间接表明了在该电化学过程中形成或消耗的热力学和动力学都稳定的产物是 Li₂O₂(图 3). 当充电电压大于 4 V 时, 其转移电子数大于 2, 这可能是来自于电解液的分解. 排除其他可能产生过电位的因素, 氧还原与氧析出的动力学过电位只有 0.2 V, 由此可得出其理论上的电流效率可以达到 85%.

电解液使用不同的溶质和溶剂, 对氧还原和氧析出的动力学也会有一定的影响. Laoire 等人^[44]通过

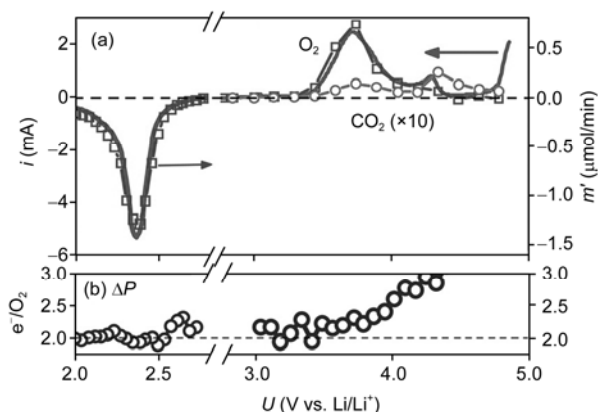


图3 DEMS 电池在 0.5 mV/s 扫速下测得的线性扫描伏安 (a) 实线是电流, 点线是 DEMS 测得的 O₂ 和 CO₂; (b) 根据电流和参与反应的 O₂ 摩尔数计算得出的反应过程中转移电子数. Reprinted from [43] with permission from American Chemical Society

对不同的溶质以及溶剂的研究, 发现电解质阳离子和溶剂对反应的可逆性和放电产物的种类具有决定性的作用. 一方面, 对电解质阳离子而言, 当电解液中电解质阳离子为四丁基胺阳离子(tetrabutylammmonium cation, TBA⁺)时, O₂ 被还原产生 O₂⁻, 进行的是可逆的单电子转移反应. 而当电解液中电解质阳离子为 Li⁺时, O₂ 逐步被还原成 O₂⁻, O₂²⁻ 和 O²⁻, 这些过程都是不可逆或是准可逆的电化学反应. 另一方面, 对溶剂而言, 不同的溶剂将会导致氧还原过程不同的放电产物的形成, 这一结果可以通过 Pearson 的软硬酸碱理论和 Li⁺-溶剂复合物的相对稳定性来解释. 溶剂的给电子能力越强, 形成的 [Li⁺(溶剂)_n-O₂] 复合物就越稳定, 有利于 LiO₂ 的形成. 对于给电子能力低的溶剂, O₂ 会快速分解或经历非常快的电化学过程被还原成 O₂⁻, 更有利于 Li₂O₂ 的形成.

3 空气电极

基于锂-空气电池的作用机理, 空气电极材料一般需要具有良好的导电性和氧还原特性. 另外, 适当的孔径也会对其性能有积极的提升作用. 目前锂-空气电池所用空气电极材料主要分为碳材料和非碳材料, 如图 4 所示. 碳材料是目前应用最为广泛的空气电极材料. 非碳材料可分为金属氧化物和贵金属材料. 除此之外, 在现有的空气电极材料中加入少量的催化剂将有效地降低过电位, 有利于大幅度提高能量转换效率. 下文将主要就碳材料、非碳材料和催化剂进行阐述.

3.1 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等特点, 是目前应用和研究最多的正极材料^[45-48]. 随着人们对锂-空气电池的认识, 具备不同孔道结构的碳材料不断被合成出来.

研究表明, 具有不同等级孔道结构的碳材料具有更优的电池性能^[49,50]. 小孔为反应提供活性位点, 大孔为气体及电解液的传质提供通道, 同时也是反应产物储存场所, 从而保障反应的顺利进行^[51,52]. 所以碳电极结构的设计越来越得到人们的广泛关注^[53]. Xiao 等人^[54]利用微乳液法合成的多级孔功能化石墨烯, 如图 5 所示. 该多级孔道结构非常利于传质过程的进行, 满足了锂-空气电池正极材料的基本要求, 表现出良好的氧还原性能及较高的放电容量(15000 mAh/g).

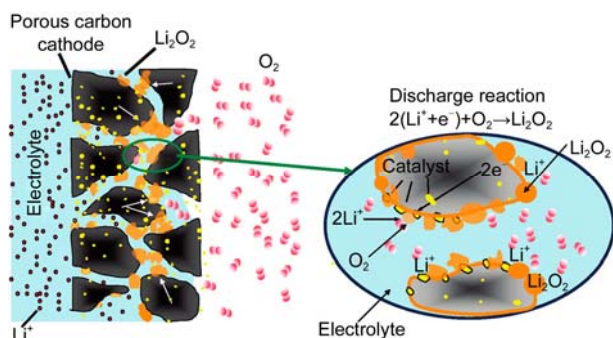


图4 空气电极结构示意图

Reprinted from [9] with permission from American Chemical Society

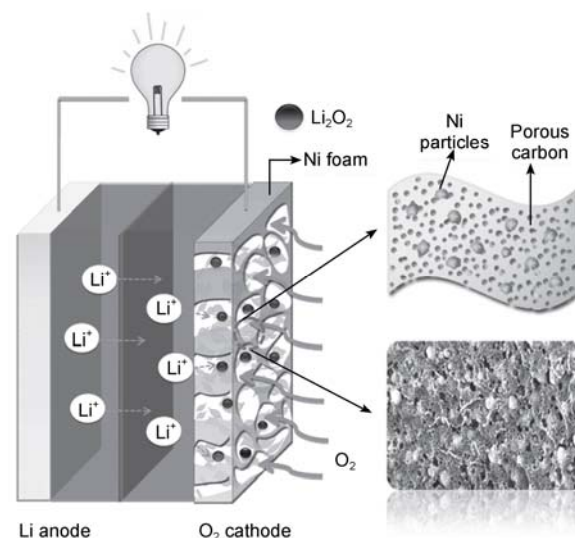


图6 自支撑三维多孔石墨烯(FHPC)空气电极

Reprinted from [55] with permission from Wiley

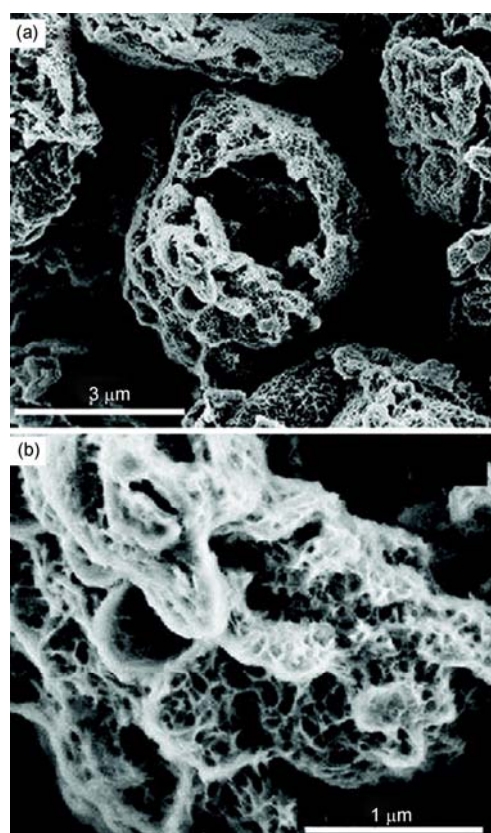


图5 双孔道石墨烯空气电极扫描电子显微镜图片

Reprinted from [54] with permission from American Chemical Society

同样，Wang 等人^[55]首次提出了石墨烯一体化空气电极的概念，成功地在泡沫镍基体中构筑了自支撑三维多孔石墨烯(FHPC)空气电极，如图 6。泡沫镍结合多孔石墨烯形成的三维孔道结构，使得所制备的锂-空气电池的性能远优于报道的结果，电池比容量达 11060 mAh/g，特别是其倍率性能，在 2.8 A/g 的大电流密度下，比容量仍高达 2020 mAh/g。另外，此复

合空气电极一次成型，省去了复杂的粉末电极制备过程，克服了传统电极活性物质附着性差和添加黏结剂之后导电性差的缺点，提高电池可靠性和性能均一性。

最近，Lim 等人^[56]使用化学气相沉积法合成了网状碳纳米管，如图 7。这种大孔网格结构的设计便于气体及电解液的传输同时也为放电产物 Li_2O_2 的沉积提供了足够的空间。因而这种电极结构拥有良好的倍率性能及循环性能。测试结果表明，控制电压 (2.0~4.7 V)、在电流密度为 2 A/g 的电流密度下，充放 20 次依然能维持 2500 mAh/g 左右的容量，这样优异的性能在目前所报道的结果中是最好的。

除了对碳材料孔道结构的优化之外，碳材料三相界面的构筑也有利于电池整体性能的提升。Zhang 等人^[57]通过离子液体 $[\text{C}_2\text{C}_1\text{im}][\text{NTf}_2]$ 和碳纳米管进行复合获得新型的碳纳米管/离子液体凝胶(CNG)复合空气电极，如图 8 所示。在这种电极中，离子液体和碳管分别为电极提供了良好的离子导体和电子导体。由于这种电极整体上对电解液是疏水的，这也就为反应提供更多的碳管-氧气-电解液三相界面。基于该纳米复合空气电极的特殊结构，锂-空气电池获得高达 2440 Wh/kg 比能量和 1660 W/kg 的比功率。最近其课题组^[58]采用同样的空气正极，通过对电池结构进行调整，使所制备的锂-空气电池在空气气氛下实现稳定的 100 次循环。

尽管碳材料作为空气电极已经得到人们的广泛

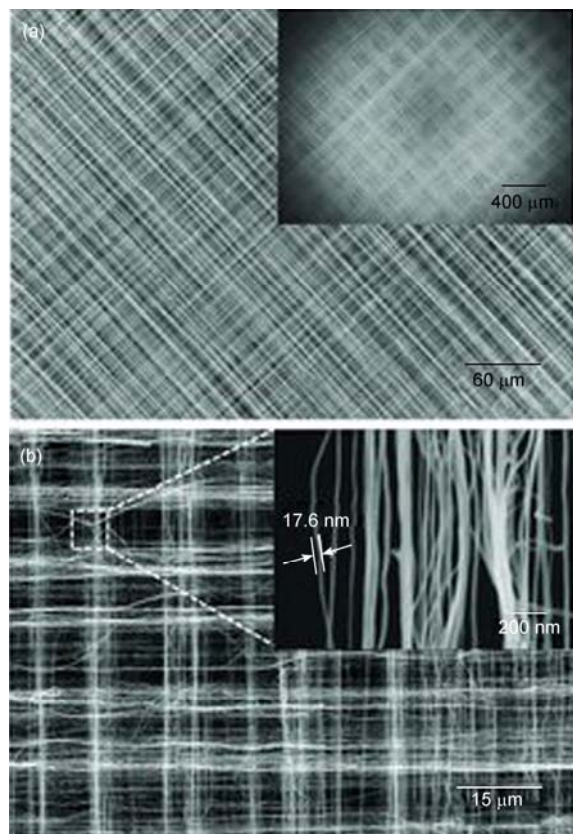
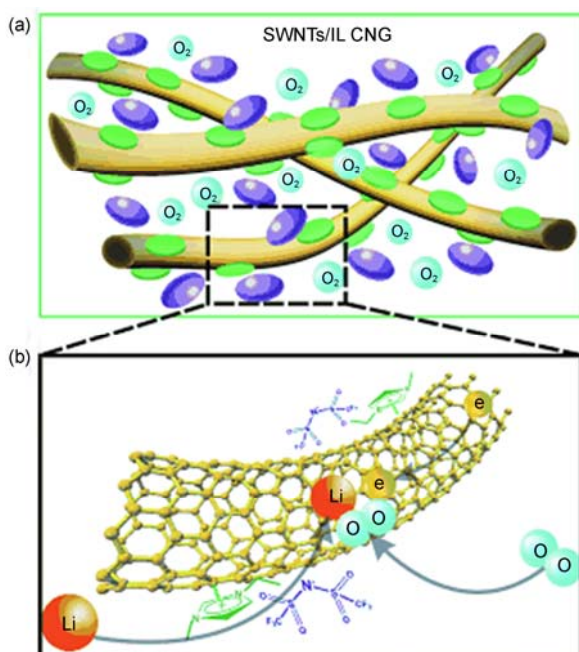


图 7 碳纳米管空气电极

Reprinted from [56] with permission from Wiley

图 8 碳纳米管-[C₂C₄im][NTf₂]交联凝胶电极

Reprinted from [57] with permission from Wiley

认可,但是碳基电极依然存在诸多问题,例如电极界面碳酸盐沉积问题、碳的不稳定性及碳和放电产物 Li_2O_2 的相互作用等. McCloskey 等人^[59]对碳基空气电极界面碳酸盐问题进行了研究,如图 9. 通过 X 射线光电子能谱分析(XPS),同位素标记外加 DEMS 等表征手段表明,在放电过程中会在碳- Li_2O_2 界面形成一层碳酸盐. 由于 Li_2O_2 在碳表面以介稳态的形式存在,会和碳进行放热反应:



这种在碳表面生成的反应产物是有限的,主要是因为形成的界面碳酸盐阻止了碳和 Li_2O_2 的进一步接触,这点已被证明^[60]. 这种界面碳酸盐现象在碳基电极上是非常常见的. 碳基空气电极中,在彻底解决锂-空气电池循环问题之前,界面碳酸盐问题是我们必须要面对并且要最终解决的.

Thotiyil 等人^[60]对碳基材料的稳定性及其对放电产物和电解液的影响做了深入的研究. 结果表明,当电压低于 3.5 V 时,碳基电极是相对稳定的. 通过对疏水和亲水两种碳的稳定性测试表明,疏水碳材料要优于亲水碳材料. 亲水碳催化电解液的分解能力较疏水碳更强. 这也给我们对碳基材料的选择提供了一个很好的依据. 然而在实际电池中,碳和电解液的相互作用是相当复杂的,还需要进一步的研究.

3.2 非碳材料

非碳材料主要包括金属氧化物及贵金属基材料. 目前碳材料作为空气电极面临着不稳定、与电解液及反应产物相互作用等问题,这些问题尚没有得到有效的解决. 而非碳材料作为空气电极恰恰可以避免碳材料作为空气电极所带来的诸多副反应. 在现阶段,有关非碳电极材料的研究还较少,但其突出的特性使得非碳空气电极有可能会逐渐取代碳空气电极成为今后研究的热点.

金属氧化物的形貌易于控制,可根据所用空气电极的需要采用化学或者电化学的合成方法对其形貌进行调控. Cui 等人^[61]通过化学方法在泡沫镍上制备了 Co_3O_4 纳米棒阵列一体化空气电极. 在此电极上,直径约为 200 nm 的 Co_3O_4 纳米棒均匀地分布于泡沫镍表面. Co_3O_4 不仅自身作为空气电极材料而且其又可以同时充当着催化剂的角色. 相互独立的 Co_3O_4 纳米棒之间有足够的空间和孔道供反应产物的沉积及

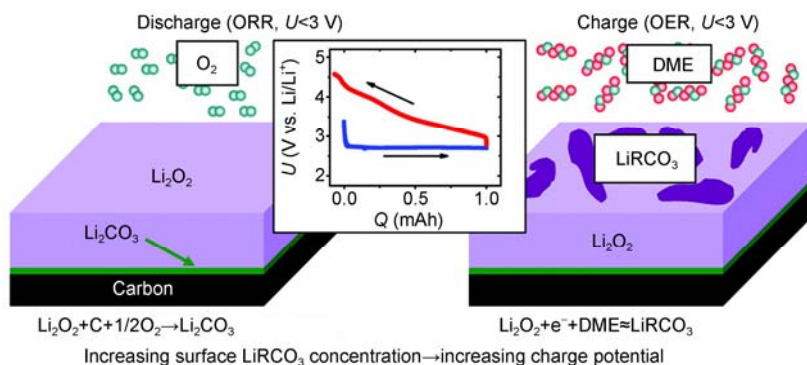


图9 界面碳酸盐形成示意图

Reprinted from [59] with permission from American Chemical Society

氧气和电解液的传输。具有此结构的一体化空气电极表现出较高的放电电压及较低的充电电压。但金属氧化物普遍存在导电性差的问题，这一缺点限制了其在空气电极中的应用。大量的研究表明，通过表面导电物质的沉积^[62]、加氢处理^[63]等方法可以提高其导电性以解决这一问题。

贵金属基空气电极如金电极，具有良好的催化活性及优良的导电性能，并且孔道结构易于设计，以满足为放电产物提供存储空间；而且其较好的稳定性在很大程度上抑制了副反应的发生，基于这一特点，人们对体系中的电解液及其作用机理进行深入的研究^[64,65]。Peng 等人^[66]基于金电极电池体系对 DMSO/LiClO₄ 电解液进行了电化学测试。通过对测试电压进行微量调整，首次使锂-空气电池达到了真正的可逆循环，100 次后依然能维持 95% 以上的比容量，如图 10 所示。该体系如此优异的电化学性能得益于金电极以及所用电解液良好的稳定性。

3.3 催化剂

目前锂-空气电池的氧还原和氧析出过程中过电

位偏高，严重地限制了锂-空气电池的进一步发展。大量的研究表明，催化剂的加入可以有效地降低锂-空气电池电极反应过电位，进而改善电池的容量、能量利用效率、倍率性能及循环稳定性等^[67]。目前应用较为广泛的催化剂可以分为以下几类：金属氧化物^[68-77]、金属氮化物^[78]、贵金属及其合金^[79]和非贵金属合金^[80]。

Débart 等人^[81]系统地研究了不同金属氧化物对电池催化性能的影响。Fe₂O₃ 具有高的初始比容量 (2700 mAh/g(carbon))，但循环性能差；CuO, CoFe₂O₄ 等初始比容量较低，但容量保持率高(每个循环的比容量降低约为 6.67%)；Co₃O₄ 则同时具有较高的初始比容量(2000 mAh/g(carbon))和较好的容量保持率(每个循环的比容量约降低 6.5%)。该课题组对不同结构及形貌的锰氧化物(α-MnO₂, γ-MnO₂, β-MnO₂, λ-MnO₂)进行系统地研究^[82]，结果显示 α-MnO₂ 纳米线具有最好的催化性能。

Xu 等人^[83]首次可控合成了多孔纳米管钙钛矿复合氧化物作为催化剂，如图 11 所示。这种多孔纳米管状结构不仅有利于增加催化剂的活性位点，同时

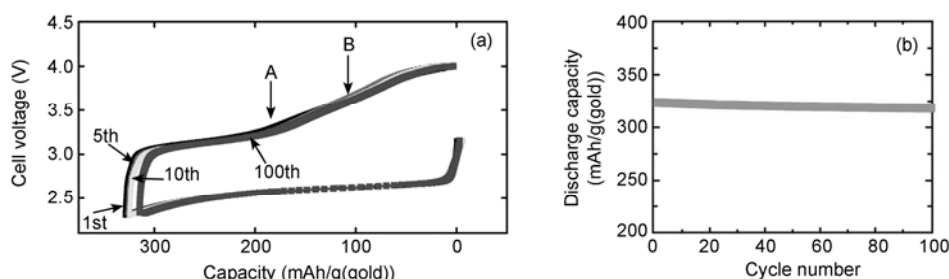


图10 金空气电极的充放电曲线(a)和循环性能(b)

Reprinted from [66] with permission from Science

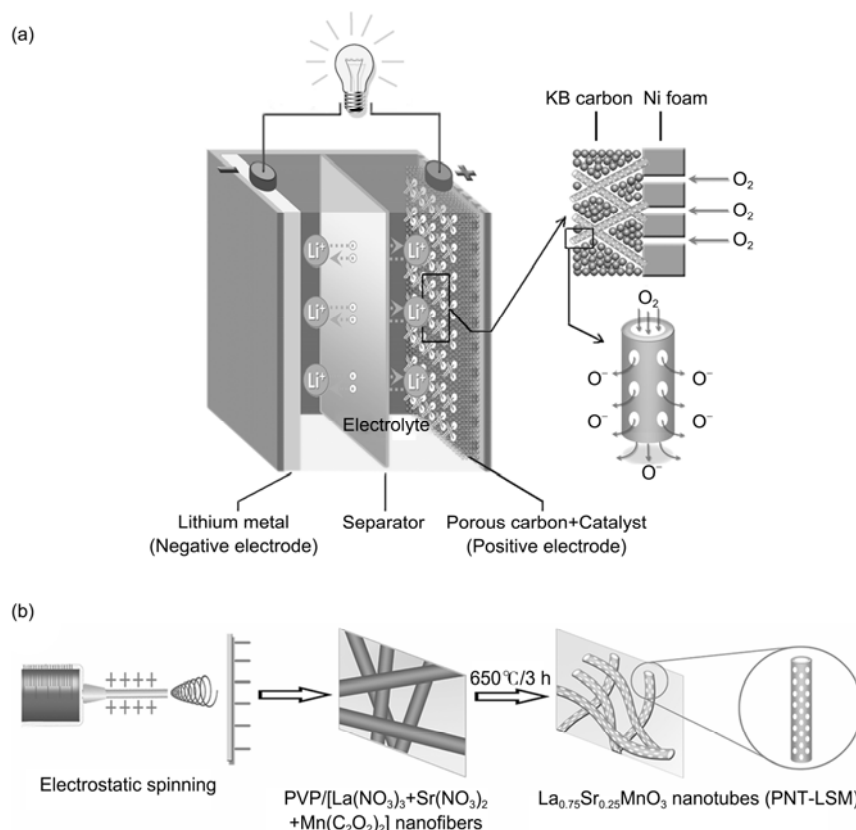


图 11 含钙钛矿催化剂锂-空气电池的结构(a)和催化剂的合成路线(b)

Reprinted from [83] with permission from Wiley

也可以合理调控空气正负极的孔道结构,进而有利于反应物的传质.得益于该催化剂的添加,锂-空气电池首次实现了比容量高于 10000 mAh/g 时的可逆循环;当限制比容量为 1000 mAh/g 时,电池的循环寿命可达到本领域最长的 125 次,几乎是纯商业碳(43 次)的 3 倍.

贵金属由于其良好的导电性及优越的催化活性已经在燃料电池中得到广泛应用^[84]. Lu 等人^[85]研究了不同贵金属在锂-空气电池中的催化性能.结果显示, Au 对于氧还原反应具有较好的催化活性,而 Pt 对氧析出反应具有较高的催化活性.受此启发,该课题组合成了 PtAu/C 双功能催化剂^[86].基于此催化剂的锂-空气电池,放电电压平台较纯碳电极提高了约 150~360 mV,充电电压降至约 3.6 V,远低于纯碳的 4.5 V.

Oh 等人^[87]成功合成烧绿石结构的复合氧化物 ($A_2B_2O_6O'_{1-\delta}$),此结构氧化物表现出较高的比容量 (>10000 mAh/g)及较好的容量保持率:循环 3 次后,

依然能够保持 8000 mAh/g 以上的比容量,此外其氧析出活性也有了较大的提高.后来,该课题组^[88]用同样结构的材料对过氧化锂的形成机制进行了阐述,这也是目前过氧化锂形成的一种公认的机制.

目前锂-空气电池催化剂的催化机理以及其具体作用还有待研究. Black 等人^[89]提出另一种不同于以往的电催化机制.通过对复合催化剂 Co_3O_4 /还原氧化石墨烯(rGO)进行的催化作用进行了研究.提出该催化剂的加入促进了中间产物的移动、催化动力学和降低反应中间产物移动势垒.其机理解释为:此复合催化剂相对于碳相有更少的悬空键,更容易释放放电反应的中间产物 Li_xO_2 ,更有利于传质的进行.

另有文献报道,反应产物 Li_2O_2 在不同晶面有着不同的氧化电位,晶面指数越低,相对应的氧化电位也就越低^[90].因此,当反应产物 Li_2O_2 沿着低晶面指数方向生长,可以有效地降低氧析出(OER)的过电位.寻找催化 Li_2O_2 沿指定方向生长的催化剂也是未来催化剂发展的一个方向.

4 电解液

锂-空气电池的电解液主要包括溶剂、电解质锂盐和添加剂三部分。目前电解液的不稳定性是锂-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、氧扩散能力和给电子能力^[42]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^[91]。理想的电解液应具有以下特点^[92]: (1) 化学和电化学稳定性高, 能够承受较高的充电电压; (2) 对 O_2 稳定, 且不与任何 O_2 还原态物质反应; (3) 和金属锂有较好的相容性; (4) 氧溶解度高、挥发度低和黏度低; (5) 价格低廉。

4.1 溶剂

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)等酯类溶剂因其具有沸点低、对锂盐有良好的溶解性和导电率高等优点而被广泛使用^[93]。然而, 近期的研究发现酯类溶剂在电化学反应的过程中是不稳定的, 并有一系列副产物产生, 严重影响了电池的可逆性^[94-96]。鉴于此, 在之后的研究中, 人们将大部分目光转向了电化学窗口宽的醚类溶剂。最初的研究发现醚类化合物与金属锂有很好的相容性, 对氧气还原的各种过渡态产物相对稳定, 且可以确定其主要产物是 Li_2O_2 , 这一系列结果表明了醚类溶剂的优越性^[97-100]。但是更加深入的研究发现醚类溶剂的稳定性也是相对的^[101]。随着循环的进行, 溶剂的分解越来越严重, 伴随着有机锂盐的不断沉积, 从而导致放电产物中 Li_2O_2 所占的比例不断下降。

为进一步探索新型锂-空气电池电解液溶剂, 我们课题组^[93,102]首次将 DMSO 用于锂-空气电池中, 成功获得了较高的充放电容量, 且发现电化学性能与正极材料与结构密切相关。Peng 等人^[66]进一步以 DMSO 为电解液, 以多孔金为正极, 其电池反应在循环 100 次之后的放电产物 Li_2O_2 的量依然超过 99%, 这一结果进一步证实了 DMSO 的稳定性。最新的研究结果进一步表明, DMSO 在锂-空气电池中具有广阔的应用前景^[103]。

此外, 离子液体因其具有良好的导电性、稳定的电化学窗口、不可燃性与热稳定性等特点, 也备受关注。但由于其黏度大、电极表面不能足够润湿、传质

的阻力过大的问题, 因此到目前为止研究较少^[104-106]。

4.2 锂盐

作为电解液必不可少的组成部分, 锂盐应在所选的溶剂中有一定的溶解度, 以支持 Li^+ 的快速运输。同时与溶剂、放电产物及中间态产物和电池的其他部分具有较好的相容性^[107]。通过比较放电之后正极残留负离子的元素比例的方法对锂盐进行研究发现, $LiBF_4$ 、 $LiPF_6$ 和三氟甲基磺酸亚胺锂($LiTFS$ A)都有分解。相比较而言, $LiClO_4$ 较为稳定^[108], 然而, Shao 课题组^[18]进一步研究发现在氧气充足的条件下 $LiClO_4$ 也是不稳定的。在目前报道的研究中 $LiCF_3SO_3$ 较为稳定且性能优异^[109]。

4.3 添加剂

添加剂是一类加入少量就能明显改善电池整体性能的化合物^[110,111]。添加剂应在电解液中稳定存在且在整个电化学过程中不分解。目前添加剂的主要功能是增加 Li_2O_2 和 O_2 在电解液中的溶解度, 促进 Li_2O_2 的生成与分解, 从而达到优化电池性能的目的。最近, Chen 等人^[65]将四硫富瓦烯(TTF)成功地添加到 DMSO 的电解液中, 大幅度提高了锂-空气电池的整体性能。其在 1 mA/cm^2 的电流密度下, 不仅实现了在 3.5 V 左右充放电的可逆过程, 而且实现了 100 次的可逆循环, 同时保持充电电位基本没有变化, 如图 12 所示。这一添加剂的使用为锂-空气电池的发展提供了新的思路。

5 展望

尽管近几年来, 锂-空气电池取得了一些重要的进展, 但它还处于发展初期^[112]。目前所选择的电解液, 都有一定程度的副反应发生。有些电化学窗口稳定的电解液, 在放电产物 Li_2O_2 存在的情况下, 也可能引发一系列不确定的副反应。一些贵金属等催化剂在一定电位下也会催化电解液的分解, 除此之外, 有机溶剂的溶氧能力对锂-空气电池的放电容量和倍率性能也有很大影响。对于锂-空气电池, 选择和设计一种稳定的有机电解液溶剂至关重要。目前关于锂-空气电池反应的机理还不是很明确, 速控步骤还没有确定^[113,114]。这就需要更多更高端的表征手段来确定其中详细的反应步骤进而认识其反应机理, 这为实现锂-空气电池真正可逆循环及为以后的实用化

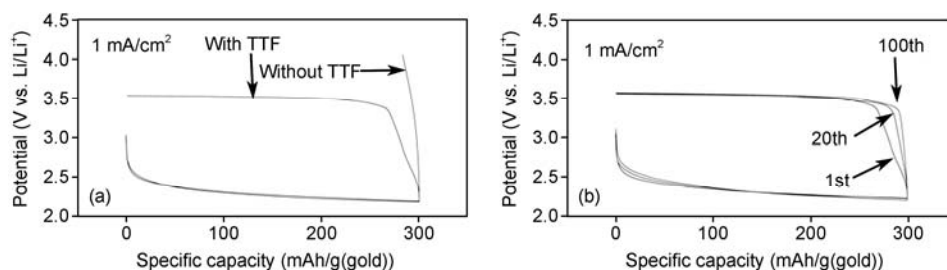


图 12 在 1 mA/cm^2 的电流密度下, 加 TTF 与不加 TTF 的充放电曲线(a)和加入 TTF 添加剂之后循环稳定性图(b)

Reprinted from [65] with permission from Nature Publishing Group

提供理论导向。

碳材料目前广泛被用作锂-空气电池的正极材料^[115,116], 但 Thotiyil 等人^[60]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 Li_2CO_3 , 并且在充放电过程中碳材料还会促进电解液分解, 产生 Li_2CO_3 和羧酸锂, 这些副产物会不断沉积, 最终使电池失效。一种可能解决该问题的途径就是非碳的正极材料, 该类非碳材料需要满足以下几个特点: (1) 高导电性; (2) 无论是充电还是放电过程, 都不能催化电解液溶剂分解; (3) 在高的充电电压下和放电过程中对 O_2 的各种还原态都稳定; (4) 有一定的氧还原与氧析出活性; (5) 具有一定的刚性, 在 Li_2O_2 的沉积和分解过程中结构不易被破坏; (6) 在工作的电化学窗口内与

Li^+ 不反应。发展价廉、轻质、多孔且具有良好的导电性及稳定性的空气电极材料是未来发展的终极目标。

高过电位是限制锂-空气电池发展的又一大瓶颈, 催化剂被视为降低电化学反应过程的活化能或是促进电化学电子传递的促进剂, 进而大幅度地降低锂-空气电池中的过电位, 目前提出的催化机理并没有达到共识, 且种类有限。更加廉价易合成的催化剂还有待发展。

目前锂-空气电池存在很多问题, 需要逐步解决。首先要解决的是提高电解液的稳定性及循环效率。空气中水分和 CO_2 会对电池体系造成污染, 防水膜的发展是非常急需的。在这之后, 由于金属锂片易爆炸和产生枝晶等潜在安全问题, 也可能被其他材料取代而解决。

参考文献

- Littauer E L, Tsai K C. Anodic behavior of lithium in aqueous electrolytes I. Transient passivation. *J Electrochem Soc*, 1976, 123: 771-776
- Abraham K, Jiang Z. A polymer electrolyte-based rechargeable lithium/oxygen battery. *J Electrochem Soc*, 1996, 143: 1-5
- Abraham K. A brief history of non-aqueous metal-air batteries. *ECS Trans*, 2008, 3: 67-71
- Zhang L L, Wang Z L, Xu D, et al. The development and challenges of rechargeable non-aqueous lithium-air batteries. *Int J Smart Nano Mater*, 2013, 4: 27-46
- Black R, Adams B, Nazar L F. Non-aqueous and hybrid Li-O_2 Batteries. *Adv Energy Mater*, 2012, 2: 801-815
- Walker W, Giordani V, Uddin J, et al. A rechargeable Li-O_2 battery using a lithium nitrate/*N*, *N*-dimethylacetamide electrolyte. *J Am Chem Soc*, 2013, 135: 2076-2079
- Ogasawara T, Débart A, Holzapfel M, et al. Rechargeable Li_2O_2 electrode for lithium batteries. *J Am Chem Soc*, 2006, 128: 1390-1393
- Armand M, Tarascon J M. Building better batteries. *Nature*, 2008, 451: 652-657
- Girishkumar G, McCloskey B, Luntz A, et al. Lithium-air battery: Promise and challenges. *J Phys Chem Lett*, 2010, 1: 2193-2203
- Bruce P G, Freunberger S A, Hardwick L J, et al. Li-O_2 and Li-S batteries with high energy storage. *Nat Mater*, 2011, 11: 19-29
- Peled E, Golodnitsky D, Mazor H, et al. Parameter analysis of a practical lithium-and sodium-air electric vehicle battery. *J Power Sources*, 2011, 196: 6835-6840
- Zheng J, Liang R, Hendrickson M, et al. Theoretical energy density of Li-air batteries. *J Electrochem Soc*, 2008, 155: A432-A437
- Zhang S S, Foster D, Read J. Discharge characteristic of a non-aqueous electrolyte Li/O_2 battery. *J Power Sources*, 2010, 195: 1235-1240
- Read J. Characterization of the lithium/oxygen organic electrolyte battery. *J Electrochem Soc*, 2002, 149: A1190-A1195

- 15 Read J, Mutolo K, Ervin M, et al. Oxygen transport properties of organic electrolytes and performance of lithium/oxygen battery. *J Electrochem Soc*, 2003, 150: A1351–A1356
- 16 Xiao J, Hu J, Wang D, et al. Investigation of the rechargeability of Li-O₂ batteries in non-aqueous electrolyte. *J Power Sources*, 2011, 196: 5674–5678
- 17 Padbury R, Zhang X. Lithium-oxygen batteries-limiting factors that affect performance. *J Power Sources*, 2011, 196: 4436–4444
- 18 Hardwick L J, Bruce P G. The pursuit of rechargeable non-aqueous lithium-oxygen battery cathodes. *Curr Opin Solid State Mater Sci*, 2012, 16: 178–185
- 19 Shao Y, Ding F, Xiao J, et al. Making Li-air batteries rechargeable: material challenges. *Adv Funct Mater*, 2012, 23: 987–1004
- 20 Lee J S, Tai Kim S, Cao R, et al. Metal-air batteries with high energy density: Li-air versus Zn-air. *Adv Energy Mater*, 2011, 1: 34–50
- 21 Visco S J, Nimon E, De Jonghe L C, et al. IMLB 12 Meeting, Nara, Japan, 2004. Abs. 396
- 22 Zhang T, Imanishi N, Hirano A, et al. Stability of Li/polymer electrolyte-ionic liquid composite/lithium conducting glass ceramics in an aqueous electrolyte. *Electrochem Solid-State Lett*, 2011, 14: A45–A48
- 23 Visco S J, Katz B D, Nimon Y S, et al. Protected active metal electrode and battery cell structures with non-aqueous interlayer architecture. *US Patent*, 7, 282, 295. 2007-10-16
- 24 刘春娜. 锂/空气电池研究最新进展. *电源技术*, 2011, 35: 633–635
- 25 Kumar B, Kumar J, Leese R, et al. A solid-state, rechargeable, long cycle life lithium-air battery. *J Electrochem Soc*, 2010, 157: A50–A54
- 26 Kumar J, Kumar B. Development of membranes and a study of their interfaces for rechargeable lithium-air battery. *J Power Sources*, 2009, 194: 1113–1119
- 27 Kichambare P, Rodrigues S, Kumar J. Mesoporous nitrogen-doped carbon-glass ceramic cathodes for solid-state lithium-oxygen batteries. *ACS Appl Mat Interfaces*, 2011, 4: 49–52
- 28 Li F, Kitaura H, Zhou H. The pursuit of rechargeable solid-state Li-air batteries. *Energy Environ Sci*, 2013, doi: 10.1039/C3EE40702K
- 29 Kumar B, Kumar J. Cathodes for solid-state lithium-oxygen cells: Roles of NASICON glass-ceramics. *J Electrochem Soc*, 2010, 157: A611–A616
- 30 Zhang T, Imanishi N, Hasegawa S, et al. Li/polymer electrolyte/water stable lithium-conducting glass ceramics composite for lithium-air secondary batteries with an aqueous electrolyte. *J Electrochem Soc*, 2008, 155: A965–A969
- 31 Wang Y, Zhou H. To draw an air electrode of a Li-air battery by pencil. *Energy Environ Sci*, 2011, 4: 1704–1707
- 32 Kitaura H, Zhou H. Electrochemical performance and reaction mechanism of all-solid-state lithium-air batteries composed of lithium, Li_{1+x}Al₃Ge_{2–y}(PO₄)₃ solid electrolyte and carbon nanotube air electrode. *Energy Environ Sci*, 2012, 5: 9077–9084
- 33 Kitaura H, Zhou H. Electrochemical performance of solid-state lithium-air batteries using carbon nanotube catalyst in the air electrode. *Adv Energy Mater*, 2012, 2: 889–894
- 34 Bryantsev V S. Calculation of solvation free energies of Li⁺ and O^{2–} ions and neutral lithium-oxygen compounds in acetonitrile using mixed cluster/continuum models. *Theor Chem Acc*, 2012, 131: 1–11
- 35 Harding J R, Lu Y C, Tsukada Y, et al. Evidence of catalyzed oxidation of Li₂O₂ for rechargeable Li-air battery applications. *Phys Chem Chem Phys*, 2012, 14: 10540–10546
- 36 Giordani V, Freunberger S A, Bruce P G, et al. H₂O₂ decomposition reaction as selecting tool for catalysts in Li-O₂ cells. *Electrochem Solid-State Lett*, 2010, 13: A180–A183
- 37 Lu Y C, Gallant B M, Kwabi D G, et al. Lithium-oxygen batteries: Bridging mechanistic understanding and battery performance. *Energy Environ Sci*, 2013, 6: 750–768
- 38 Xu W, Viswanathan V V, Wang D, et al. Investigation on the charging process of Li₂O₂-based air electrodes in Li-O₂ batteries with organic carbonate electrolytes. *J Power Sources*, 2011, 196: 3894–3899
- 39 Zhang D, Fu Z, Wei Z, et al. Polarization of oxygen electrode in rechargeable lithium oxygen batteries. *J Electrochem Soc*, 2010, 157: A362–A365
- 40 Lu Y C, Shao H Y. Probing the reaction kinetics of the charge reactions of nonaqueous Li-O₂ batteries. *J Phys Chem Lett*, 2013, 4: 93–99
- 41 Younesi R, Hahlin M, Björefors F, et al. Li-O₂ battery degradation by lithium peroxide (Li₂O₂): A model study. *Chem Mater*, 2013, 25: 77–84
- 42 Laoire C O, Mukerjee S, Abraham K, et al. Influence of nonaqueous solvents on the electrochemistry of oxygen in the rechargeable lithium-air battery. *J Phys Chem C*, 2010, 114: 9178–9186
- 43 McCloskey B D, Scheffler R, Speidel A, et al. On the mechanism of nonaqueous Li-O₂ electrochemistry on C and its kinetic overpotentials: Some implications for Li-air batteries. *The J Phys Chem C*, 2012, 116: 23897–23905
- 44 Laoire C O, Mukerjee S, Abraham K, et al. Elucidating the mechanism of oxygen reduction for lithium-air battery applications. *J Phys Chem C*, 2009, 113: 20127–20134

- 45 Yang X H, He P, Xia Y Y. Preparation of mesocellular carbon foam and its application for lithium/oxygen battery. *Electrochem Commun*, 2009, 11: 1127–1130
- 46 Mirzaeian M, Hall P J. Preparation of controlled porosity carbon aerogels for energy storage in rechargeable lithium oxygen batteries. *Electrochim Acta*, 2009, 54: 7444–7451
- 47 Kichambare P, Kumar J, Rodrigues S, et al. Electrochemical performance of highly mesoporous nitrogen doped carbon cathode in lithium-oxygen batteries. *J Power Sources*, 2011, 196: 3310–3316
- 48 Nakanishi S, Mizuno F, Nobuhara K, et al. Influence of the carbon surface on cathode deposits in non-aqueous Li-O₂ batteries. *Carbon*, 2012, 50: 4794–4803
- 49 Xiao J, Wang D, Xu W, et al. Optimization of air electrode for Li/air batteries. *J Electrochem Soc*, 2010, 157: A487–A492
- 50 Beattie S D, Manolescu D M, Blair S L. High-capacity lithium-air cathodes. *J Electrochem Soc*, 2009, 156: A44–A47
- 51 Kuboki T, Okuyama T, Ohsaki T, et al. Lithium-air batteries using hydrophobic room temperature ionic liquid electrolyte. *J Power Sources*, 2005, 146: 766–769
- 52 Mirzaeian M, Hall P J. Characterizing capacity loss of lithium oxygen batteries by impedance spectroscopy. *J Power Sources*, 2010, 195: 6817–6824
- 53 Mitchell R R, Gallant B M, Thompson C V, et al. All-carbon-nanofiber electrodes for high-energy rechargeable Li-O₂ batteries. *Energy Environ Sci*, 2011, 4: 2952–2958
- 54 Xiao J, Mei D, Li X, et al. Hierarchically porous graphene as a lithium-air battery electrode. *Nano Lett*, 2011, 11: 5071–5078
- 55 Wang Z L, Xu D, Xu J J, et al. Graphene oxide gel-derived, free-standing, hierarchically porous carbon for high-capacity and high-rate rechargeable Li-O₂ batteries. *Adv Funct Mater*, 2012, 22: 3699–3705
- 56 Lim H D, Park K Y, Song H, et al. Enhanced power and rechargeability of a Li-O₂ battery based on a hierarchical-fibril CNT electrode. *Adv Mater*, 2013, 25: 1348–1352
- 57 Zhang T, Zhou H. From Li-O₂ to Li-air batteries: Carbon nanotubes/ionic liquid gels with a tricontinuous passage of electrons, ions, and oxygen. *Angew Chem Int Ed*, 2012, 51: 11062–11067
- 58 Zhang T, Zhou H. A reversible long-life lithium-air battery in ambient air. *Nat Commun*, 2013, 4: 1817–1823
- 59 McCloskey B, Speidel A, Scheffler R, et al. Twin problems of interfacial carbonate formation in nonaqueous Li-O₂ batteries. *J Phys Chem Lett*, 2012, 3: 997–1001
- 60 Thotiyl M M O, Freunberger S A, Peng Z, et al. The carbon electrode in nonaqueous Li-O₂ cells. *J Am Chem Soc*, 2013, 135: 494–500
- 61 Cui Y, Wen Z, Liu Y. A free-standing-type design for cathodes of rechargeable Li-O₂ batteries. *Energy Environ Sci*, 2011, 4: 4727–4734
- 62 Cheng H, Lu Z G, Deng J Q, et al. A facile method to improve the high rate capability of Co₃O₄ nanowire array electrodes. *Nano Res*, 2010, 3: 895–901
- 63 Lu X, Yu M, Wang G, et al. H-TiO₂@MnO₂/H-TiO₂@C core-shell nanowires for high performance and flexible asymmetric supercapacitors. *Adv Mater*, 2013, 25: 267–272
- 64 Chen Y, Freunberger S A, Peng Z, et al. Li-O₂ battery with a dimethylformamide electrolyte. *J Am Chem Soc*, 2012, 134: 7952–7957
- 65 Chen Y, Freunberger S A, Peng Z, et al. Charging a Li-O₂ battery using a redox mediator. *Nat Mater*, 2013, 5: 489–494
- 66 Peng Z, Stefan A, Freunberger S A, et al. A reversible and higher-rate Li-O₂ battery. *Science*, 2012, 337: 563–566
- 67 Jung H G, Hassoun J, Park J B, et al. An improved high-performance lithium-air battery. *Nat Chem*, 2012, 4: 579–585
- 68 Zhang G Q, Zheng J P, Liang R, et al. α -MnO₂/carbon nanotube/carbon nanofiber composite catalytic air electrodes for rechargeable lithium-air batteries. *J Electrochem Soc*, 2011, 158: A822–A827
- 69 Zhang L L, Zhang X B, Wang Z L, et al. High aspect ratio gamma-MnOOH nanowires for high performance rechargeable nonaqueous lithium-oxygen batteries. *Chem Commun*, 2012, 48: 7598–7600
- 70 Zhang L L, Wang Z L, Xu D, et al. α -MnO₂ hollow clews for rechargeable Li-air batteries with improved cyclability. *Chin Sci Bull*, 2012, 57: 4210–4214
- 71 Ishihara T, Thapa A K, Hidaka Y, et al. Rechargeable lithium-air battery using mesoporous Co₃O₄ modified with Pd for air electrode. *Electrochemistry*, 2012, 80: 731–733
- 72 Wang L, Zhao X, Lu Y, et al. CoMn₂O₄ spinel nanoparticles grown on graphene as bifunctional catalyst for lithium-air batteries. *J Electrochem Soc*, 2011, 158: A1379–A1382
- 73 Minowa H, Hayashi M, Takahashi M, et al. Electrochemical properties of carbon materials and La_{0.6}Sr_{0.4}Fe_{0.6}Mn_{0.4}O₃ electrocatalysts for air electrodes of lithium-air secondary batteries. *Electrochemistry*, 2010, 78: 353–356
- 74 Fu Z, Lin X, Huang T, et al. Nano-sized La_{0.8}Sr_{0.2}MnO₃ as oxygen reduction catalyst in nonaqueous Li/O₂ batteries. *J Solid State Electrochem*, 2011, 16: 1447–1452
- 75 Zhang L, Zhang S, Zhang K, et al. Mesoporous NiCo₂O₄ nanoflakes as electrocatalysts for rechargeable Li-O₂ batteries. *Chem Commun*, 2013, 49: 3540–3542

- 76 Lee J H, Black R, Popov G, et al. The role of vacancies and defects in $\text{Na}_{0.44}\text{MnO}_2$ nanowire catalysts for lithium-oxygen batteries. *Energy Environ Sci*, 2012, 5: 9558–9565
- 77 Wang H, Yang Y, Liang Y, et al. Rechargeable Li- O_2 batteries with a covalently coupled MnCo_2O_4 -graphene hybrid as an oxygen cathode catalyst. *Energy Environ Sci*, 2012, 5: 7931–7935
- 78 Dong S, Chen X, Zhang K, et al. Molybdenum nitride based hybrid cathode for rechargeable lithium- O_2 batteries. *Chem Commun*, 2011, 47: 11291–11293
- 79 Thapa A K, Ishihara T. Mesoporous $\alpha\text{-MnO}_2/\text{Pd}$ catalyst air electrode for rechargeable lithium-air battery. *J Power Sources*, 2011, 196: 7016–7020
- 80 Ren X, Zhang S S, Tran D T, et al. Oxygen reduction reaction catalyst on lithium/air battery discharge performance. *J Mater Chem*, 2011, 21: 10118–10125
- 81 Débart A, Bao J, Armstrong G, et al. An O_2 cathode for rechargeable lithium batteries: The effect of a catalyst. *J Power Sources*, 2007, 174: 1177–1182
- 82 Débart A, Paterson A J, Bao J, et al. $\alpha\text{-MnO}_2$ nanowires: A catalyst for the O_2 electrode in rechargeable lithium batteries. *Angew Chem Int Ed*, 2008, 120: 4597–4600
- 83 Xu J J, Xu D, Wang Z L, et al. Synthesis of perovskite-based porous $\text{La}_{0.75}\text{Sr}_{0.25}\text{MnO}_3$ nanotubes as a highly efficient electrocatalyst for rechargeable lithium-oxygen batteries. *Angew Chem Int Ed*, 2013, 52: 3887–3890
- 84 Gasteiger H A, Kocha S S, Sompalli B, et al. Activity benchmarks and requirements for Pt, Pt-alloy, and non-Pt oxygen reduction catalysts for PEMFCs. *Appl Catal B*, 2005, 56: 9–35
- 85 Lu Y C, Gasteiger H A, Parent M C, et al. The influence of catalysts on discharge and charge voltages of rechargeable Li-oxygen batteries. *Solid-State Lett Electrochem*, 2010, 13: A69–A72
- 86 Lu Y C, Xu Z, Gasteiger H A, et al. Platinum-gold nanoparticles: A highly active bifunctional electrocatalyst for rechargeable lithium-air batteries. *J Am Chem Soc*, 2010, 132: 12170–12171
- 87 Oh S H, Nazar L F. Oxide catalysts for rechargeable high-capacity Li- O_2 batteries. *Adv Energy Mater*, 2012, 2: 903–910
- 88 Oh S H, Black R, Pomerantseva E, et al. Synthesis of a metallic mesoporous pyrochlore as a catalyst for lithium- O_2 batteries. *Nat Chem*, 2012, 4: 1004–1010
- 89 Black R, Lee J H, Adams B, et al. The role of catalysts and peroxide oxidation in lithium-oxygen batteries. *Angew Chem Int Ed*, 2013, 125: 410–414
- 90 Mo Y, Ong S P, Ceder G. First-principles study of the oxygen evolution reaction of lithium peroxide in the lithium-air battery. *Phys Rev B*, 2011, 84: 205446–205454
- 91 Xu W, Xiao J, Zhang J, et al. Optimization of nonaqueous electrolytes for primary lithium/air batteries operated in ambient environment. *J Electrochem Soc*, 2009, 156: A773–A779
- 92 Christensen J, Albertus P, Sanchez Carrera R S, et al. A critical review of Li/air batteries. *J Electrochem Soc*, 2011, 159: R1–R30
- 93 Xu D, Wang Z L, Xu J J, et al. Novel DMSO-based electrolyte for high performance rechargeable Li- O_2 batteries. *Chem Commun*, 2012, 48: 6948–6950
- 94 Freunberger S A, Chen Y, Peng Z, et al. Reactions in the rechargeable lithium- O_2 battery with alkyl carbonate electrolytes. *J Am Chem Soc*, 2011, 133: 8040–8047
- 95 Wang H, Xie K. Investigation of oxygen reduction chemistry in ether and carbonate based electrolytes for Li- O_2 batteries. *Electrochim Acta*, 2012, 64: 29–34
- 96 McCloskey B, Bethune D, Shelby R, et al. Limitations in rechargeability of Li- O_2 batteries and possible origins. *J Phys Chem Lett*, 2012, 3: 3043–3047
- 97 Freunberger S A, Chen Y, Drewett N E, et al. The lithium-oxygen battery with ether-based electrolytes. *Angew Chem Int Ed*, 2011, 50: 8609–8613
- 98 Lim H D, Park K Y, Gwon H, et al. The potential for long-term operation of a lithium-oxygen battery using a non-carbonate-based electrolyte. *Chem Commun*, 2012, 48: 8374–8376
- 99 McCloskey B, Bethune D, Shelby R, et al. Solvents' critical role in nonaqueous lithium-oxygen battery electrochemistry. *J Phys Chem Lett*, 2011, 2: 1161–1166
- 100 Read J. Ether-based electrolytes for the lithium/oxygen organic electrolyte battery. *J Electrochem Soc*, 2006, 153: A96–A100
- 101 Ryan K R, Trahey L, Ingram B J, et al. Limited stability of ether-based solvents in lithium-oxygen batteries. *J Phys Chem C*, 2012, 116: 19724–19728
- 102 Xu D, Wang Z L, Xu J J, et al. A stable sulfone based electrolyte for high performance rechargeable Li- O_2 batteries. *Chem Commun*, 2012, 48: 11674–11676

- 103 Trahan M J, Mukerjee S, Plichta E J, et al. Studies of Li-air cells utilizing dimethyl sulfoxide-based electrolyte. *J Electrochem Soc*, 2013, 160: A259–A267
- 104 Garsuch A, Badine D M, Leitner K, et al. Investigation of various ionic liquids and catalyst materials for lithium-oxygen batteries. *Z Phys Chem*, 2012, 226: 107–119
- 105 Goodenough J B, Kim Y. Challenges for rechargeable Li batteries. *Chem Mater*, 2009, 22: 587–603
- 106 Allen C J, Hwang J, Kautz R, et al. Oxygen reduction reactions in ionic liquids and the formulation of a general ORR mechanism for Li-Air batteries. *J Phys Chem C*, 2012, 116: 20755–20764
- 107 Li F, Zhang T, Zhou H. Challenges of non-aqueous Li-O₂ batteries: Electrolytes, catalysts, and anodes. *Energy Environ Sci*, 2013, 6: 1125–1141
- 108 Veith G M, Nanda J, Delmau L H, et al. Influence of lithium salts on the discharge chemistry of Li-Air cells. *J Phys Chem C*, 2012, 3: 1242–1247
- 109 Li F, Zhang T, Yamada Y, et al. Enhanced cycling performance of Li-O₂ batteries by the optimized electrolyte concentration of LiTFSA in glymes. *Adv Energy Mater*, 2013, 3: 532–538
- 110 Xu W, Xiao J, Wang D, et al. Crown ethers in nonaqueous electrolytes for lithium/air batteries. *Electrochem Solid-State Lett*, 2010, 13: A48–A51
- 111 Wang Y, Zheng D, Yang X Q, et al. High rate oxygen reduction in non-aqueous electrolytes with the addition of perfluorinated additives. *Energy Environ Sci*, 2011, 4: 3697–3702
- 112 Xu W, Hu J, Engelhard M H, et al. The stability of organic solvents and carbon electrode in nonaqueous Li-O₂ batteries. *J Power Sources*, 2012, 215: 240–247
- 113 Lim H, Yilmaz E, Byon H R. Real-time XRD studies of Li-O₂ electrochemical reaction in nonaqueous lithium-oxygen battery. *J Phys Chem Lett*, 2012, 3: 3210–3215
- 114 Jung H G, Kim H S, Park J B, et al. A transmission electron microscopy study of the electrochemical process of lithium-oxygen cells. *Nano Lett*, 2012, 12: 4333–4335
- 115 Williford R E, Zhang J G. Air electrode design for sustained high power operation of Li/air batteries. *J Power Sources*, 2009, 194: 1164–1170
- 116 Crowther O, Meyer B, Morgan M, et al. Primary Li-air cell development. *J Power Sources*, 2011, 196: 1498–1502

Development of key materials in non-aqueous Li-air battery

YANG FengYu^{1,2}, LIU QingChao^{1,4}, XU JiJing¹, WU Zhong^{1,3}, JIANG YinShan⁴, ZHAO MinShou² & ZHANG XinBo¹

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

² School of Environment and Chemical Engineering, Yanshan University, Qinhuangdao 066004, China;

³ University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China;

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

Due to the 5–10 times the theoretical specific-energy of lithium-ion battery, the lithium-air battery is expected to be next-generation electrochemical-power source with high performance. The structure and development of four different kinds of lithium-air battery is introduced briefly. We believe the non-aqueous electrolyte system will play a great role in this field, and reaction mechanism of non-aqueous lithium-air battery, oxygen cathode materials including carbon, non-carbon materials and catalysts applied in current lithium-air battery, and advancement of electrolyte are discussed in detail. Furthermore, we look forward to the future development in lithium-air battery and believe the great challenge confronting the scientific researchers is to find a stable electrolyte, design a reasonable non-carbon cathode, and discover an effective catalyst.

Li-air battery, mechanism, air electrode, catalyst, electrolyte

doi: 10.1360/972013-733