

锂空气电池的研究进展

王 芳^{1,2,3}, 梁春生^{1,2,3}, 徐大亮^{1,2,3}, 曹慧群^{1,2,3}, 孙宏元^{1,2,3}, 罗仲宽^{1,2,3}

(深圳大学 1. 化学与化工学院; 2. 能源与环境工程学院; 3. 深圳市新型锂离子电池与介孔材料重点实验室, 深圳 518060)

摘 要: 随着动力电池和电网储能等对高性能电池需求的增大, 具有超高比能量的锂空气电池受到了越来越多的关注. 为了开发出循环性能好、安全实用的锂空气电池, 各国研究者对相应的正极材料、电解质、催化剂和防水透氧膜等都做了大量的探索性工作, 并取得了一系列的进展. 其中, 找到稳定的电解质、设法减小放电产物的钝化, 对锂空气电池的真正可逆循环最为关键. 本文以惰性有机电解质体系的锂空气电池为主, 总结了近年来在空气正极、催化剂、电解质和防水透氧膜等方面的最新研究成果, 同时简单介绍了其它体系的锂空气电池, 并提出了对锂空气电池未来的努力和发展方向.

关 键 词: 锂空气电池; 正极材料; 电解质; 催化剂; 防水透氧膜; 综述

中图分类号: TQ152; TM911 **文献标识码:** A

Research Progress of Lithium-air Battery

WANG Fang^{1,2,3}, LIANG Chun-Sheng^{1,2,3}, XU Da-Liang^{1,2,3}, CAO Hui-Qun^{1,2,3}, SUN Hong-Yuan^{1,2,3},
LUO Zhong-Kuan^{1,2,3}

(1.College of Chemistry and Chemical Engineering, Shenzhen University, Shenzhen 518060, China; 2. College of Energy and Environmental Engineering, Shenzhen University, Shenzhen 518060, China; 3. Shenzhen Key Laboratory of New Lithium-ion Battery and Mesoporous Materials, Shenzhen University, Shenzhen 518060, China)

Abstract: With the increasing demand for high-performance battery by electric vehicle and the energy storage of power grid, the lithium-air battery with ultra-high specific energy has received more and more attention. To develop safe and practical lithium-air battery with good cycle performance, researchers have done plenty of exploratory work on the corresponding cathode materials, electrolyte, catalyst and waterproof oxygen permeation membrane, etc. Among all the work, finding stable electrolyte and minimizing discharge products' passivation are the most critical issues. In this paper, based on the aprotic electrolyte architecture, the latest researches on the mentioned respects of the lithium-air battery are reviewed. In addition, the general development of other three architectures is introduced. At last, the future challenges in development of lithium-air battery are proposed.

Key words: lithium-air battery; cathode materials; electrolyte; catalyst; water-proof oxygen permeation membrane; review

近几十年来, 以金属锂为基础的电池主导了高性能电池的发展. 金属锂的电化学容量虽然高达 3860 mAh/g, 但大部分锂离子电池正极材料的电化学容量只有 200 mAh/g 左右^[1], 锂离子电池的发展

极大地受到了其正极材料的制约. 与锂离子电池不同, 锂空气电池以金属锂为负极, 空气中的氧气作正极, 理论比能量达到 13000 Wh/kg, 与汽油相当 (如图 1 所示)^[2-3], 成为近年来的研究热点.

收稿日期: 2012-02-24; 收到修改稿日期: 2012-05-08

基金项目: 深圳市新型锂离子电池与介孔材料重点实验室基金(20110205); 深圳市科技研发资金(ZYA201106090033A) Shenzhen Key Laboratory of New Lithium-ion Battery and Mesoporous Materials (20110205); Shenzhen Science and Technology Fund (ZYA201106090033A)

作者简介: 王 芳(1973-), 女, 博士, 教授. E-mail: wfang7373@yahoo.com.cn

通讯作者: 罗仲宽, 教授. E-mail: luozhongkuan@126.com

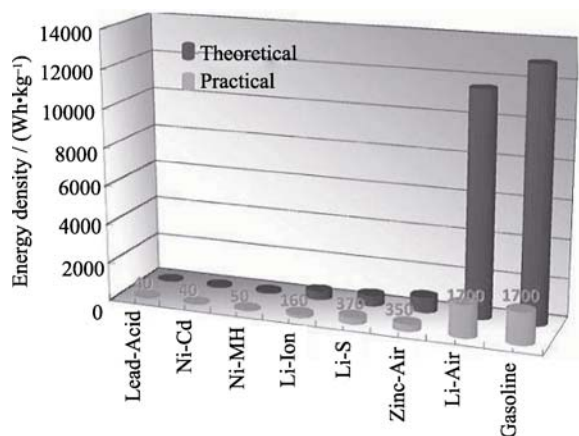


图 1 不同类型的可充电电池与汽油的比能量密度(Wh/kg)对比^[3]

Fig. 1 The gravimetric energy densities (Wh/kg) for various types of rechargeable batteries compared to gasoline^[3]

1996 年 Abraham 等^[4]首次报道了有机电解液体系的锂空气电池, 工作电压在 2.0~2.8 V 之间, 电池的能量密度达 250~350 Wh/kg, 远高于常规的锂离子电池体系. 2006 年, Bruce 首次报导了具有良好循环性能的锂空气电池, 实现 50 次循环后仍能保持 600 mAh/g 的容量^[5]. 至此, 锂空气电池作为新一代二次电池的研究空前高涨.

国际上关于锂空气电池的报道不断涌现, 美国、日本、英国、德国和韩国等正在大力研究锂空

气电池. 然而, 无论是用于电动汽车还是电网储能, 锂空气电池都需要经历很长的研发过程^[6]. 锂空气电池中的正负极材料、电解质、氧化还原催化剂和防水透氧膜等, 以及电极反应机理、电池的构造等方面, 还存在许多发展空间. 随着时间的推移, 研究者对锂空气电池的研究也更深更细.

1 锂空气电池的基本原理

锂空气电池的构造可归结为四种模型^[3]. 如图 2 所示, 其中三种构造采用液体电解质, 包括惰性有机电解质体系、水性电解质体系和混合体系, 另外一种构造是采用固态电解质的全固态电池.

目前大多数研究都是针对极性非质子电解质体系的. 在这类锂空气电池中, 锂负极与空气电极共同构成电池. 放电时, 锂离子从负极通过电解质传输到多孔碳构造的正极上与氧气结合, 生成的 Li_2O_2 停留在正极上. 同时, 电子流通过外电路从电池的负极传输到正极上. 与通常的锂离子电池正极材料相比, 作为锂空气电池的正极活性物质氧气由外界环境提供, 因此排除氧气后的理论能量密度达到 13 kWh/kg, 而采用低的平均电压得到的更实际的理论能量密度为 11140 Wh/kg(包括氧气的重量为 5.2 kWh/kg)^[4].

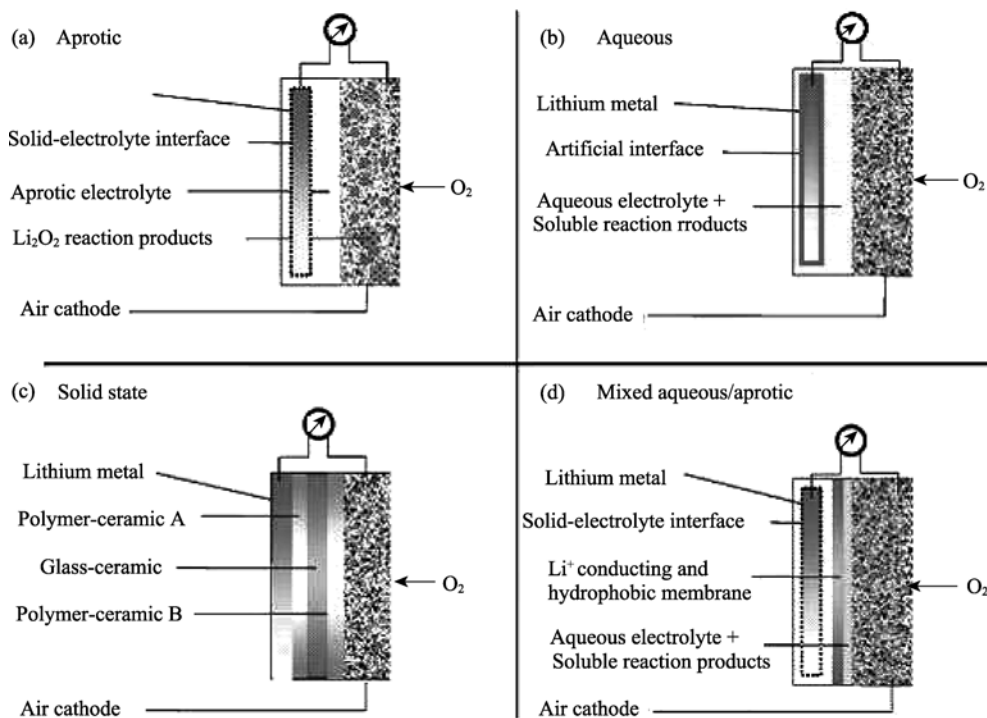


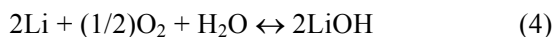
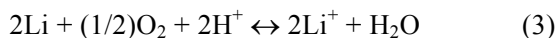
图 2 锂空气电池的四种构造(均以锂金属为负极)^[3]

Fig. 2 Four different architectures of Li-air batteries^[3], which all assume the use of lithium metal as the anode. The three liquid electrolyte architectures are aprotic (a), aqueous (b), and a mixed aprotic-aqueous system (d). In addition, a fully solid state architecture (c) is also given^[3]

对于惰性电解质体系(有机、离子液体)和全固态电解质体系, 电池反应为^[7]



对于水性(分酸性和碱性)电解质体系, 电池反应为^[7]



对于混合电解质体系的电池反应, 就要综合以上反应.

在惰性有机电解质中, 锂负极与电解质接触, 并在电极表面形成一层稳定的固态电解质介面膜(SEI), 以保护金属进一步与电解质反应. 正极材料使用多孔碳或多孔金属等作为 O_2 还原的电流传输体系和产物储存场所. 放电产物 Li_2O_2 和 Li_2O 均不溶解在有机电解液中, 只能在有氧负离子或过氧负离子的空气电极上沉积, 在阳极过量的情况下, 放电终止是由放电产物堵塞空气电极孔道所致^[3,7].

2 惰性有机电解质体系的锂空气电池

围绕锂空气电池的空气电极、催化剂、电解液、防水透氧膜等, 开展了诸多研究工作. 以下分类进行阐述.

2.1 锂空气电池的空气电极

2.1.1 空气电极的结构对锂空气电池性能影响

锂空气电池作为一种全新的电池体系, 在多孔空气电极上, 氧气在固-液-气三相界面还原成 O_2^{2-} 或 O^{2-} , 接着与电解液中的 Li^+ 结合产生 Li_2O_2 或 Li_2O . 由于两者均不溶于有机电解液, 放电产物只能在空气电极上沉积, 从而堵塞空气电极孔道, 导致放电终止. 锂空气电池的正极反应不仅传输大部分的电池能量, 而且大部分的电压降也发生在正极, 空气正极几乎承担了整個空气电池的电压降.

由此可见, 空气正极是影响锂空气电池性能的关键因素. 好的空气电极必须具有: (1)氧气扩散快; (2)好的电导性; (3)高比表面; (4)稳定的电极组成; (5)快的离子传导性^[3].

电极表面孔隙与电池容量密切相关. 电极反应发生时, 沉淀物阻塞的不是活性电荷转移中心, 而是阻塞电极表面孔隙. 电池容量与碳多孔材料的比表面积无关, 而与平均孔径和孔容积密切相关^[8-14]. 随着平均孔径和孔容积的增大, 放电时间和比容量随之增大. 而对电极材料的阻抗测试结果进一步证实了这个结论^[15]. Younesi 等^[8]发现多孔碳材料与粘结剂按照一定的比例混合后, 过多的粘结剂会阻塞空气电极的孔隙, 导致电池容量急剧下降.

Sandhu 等^[9]通过数学模拟提出, 电流密度越低, 电极的利用率就越高; 在给定的电流密度下, 电极的厚度减小, 电池的比电容就会极大地提高.

总之, 锂空气电池的空气电极材料, 不仅要保证氧气和锂离子的正常传输, 而且要保证不阻塞电极表面孔隙, 进而容纳更多的锂氧化物. 介孔碳材料和大孔碳材料能很好地满足以上要求^[10-12]. 因此有关空气电极材料的研究, 主要集中在多孔碳材料、碳纳米管、石墨烯等方面.

2.1.2 介孔碳黑及其复合材料多孔空气正极

商品碳黑如 Norit、Acetylene 和 Super P 等^[16], 可用作锂氧气电池的碳材料. 将碳负载氧化锰(MnO_x/C)用作锂空气电池正极^[16], 可得到比商品电解二氧化锰(EMD)电极要高的放电容量. 碳材料比表面积的不同会导致催化剂的分散、接触面积和催化活性的不同.

用介孔泡沫硅硬模板通过纳米构造的方式制得的介孔碳泡沫作正极, 能获得高于商品碳黑(Super P) 40%的放电容量^[17]. 这是由于介孔碳泡沫大的孔体积和超大的介孔结构, 能允许更多的锂氧化物在其中沉积.

将 KB 分别与 MnO_2 、 V_2O_5 和 CF_x 做成复合碳材料空气电极^[18], CF_x 高的理论容量、比容量和疏水性提高了基于纯活性炭的空气电极的电化学性能. 同时, 与 KB 的复合也提高了 CF_x 的电导率和利用率.

氮掺杂的碳(C-N)具有更高的比表面积、孔隙率和电催化活性, 能减小电荷转移的阻抗并能改善氧的还原反应, 也可显著地提高锂氧气电池性能^[19].

2.1.3 碳纳米管多孔空气正极

单壁碳纳米管/碳纳米纤维(SWNT/CNF)复合材料作锂空气电池的空气电极, 可大大地提高放电容量和循环性能^[20]. Zhang 等^[21]采用单壁碳纳米管(SWNT)/纳米纤维(CNF)混合巴基纸(Buckypaper)作空气电极. 当空气电极厚度为 $20\text{ }\mu\text{m}$ 、放电电流密度为 0.1 mA/cm^2 时, 得到的电池放电容量高达 2500 mAh/g , 同时发现空气电极的厚度和放电电流密度对放电容量影响极大.

N-CNTs(氮-碳纳米管)用作锂空气电池的正极, 能增大放电电容和提高充放电过程的可逆性^[22]. MnO_2/MWNT (二氧化锰/多壁碳纳米管)复合材料能够促进氧的还原反应和析氧反应, 充电电压降低为 3.8 V , 有效地提高了能量效率和循环性能^[23].

2.1.4 石墨烯空气电极

石墨烯是很多领域研究的热点, 而在锂空气电

池的应用,更有其突出的优越性.它不仅构成电池的正极材料,更表现出可观的催化活性. Tang 等^[24]在研究中发现,相比玻碳电极,还原石墨烯片薄层(rGSF)电极表现出大的背景电流.在 -0.8 V 时,在rGSFs上发生 O_2 还原的电荷迁移速率更快,rGSF实现了碳表面催化活性的提升.

Li 等^[25]将石墨烯纳米片(NGS)用作锂氧气电池正极材料,得到的电池放电容量为 8705.9 mAh/g . NGS 独特的结构形成了三维三相的电化学界面以及供电解质和 O_2 扩散的通道,这就增加了催化反应的效率.他们还发现,NSG 边缘的反应活位显著地提高了氧气还原反应的电催化活性.同样, Sun 等^[26]通过研究 NGS 作烷基碳酸酯电解质的锂空气电池的正极催化剂,发现 NGS 电极拥有比 Vulcan XC-72 碳电极更好的循环性能和更低的过电势,NGS 可以用作锂空气电池的一种高效的催化剂.石墨烯装载 CoMn_2O_4 尖晶石纳米颗粒对氧还原与析氧反应均有可观的催化活性^[27]. Dong 等^[28]合成了氮化钼/氮杂化石墨烯片(MoN/NGS),得到了较高的放电电压(约 3.1 V)和可观的比电容(1490 mAh/g ,计算基于碳+电催化剂).

Xiao 等^[29]用基于分层结构的功能化石墨烯(不含催化剂)做空气电极,得到的 Li-O_2 电池具有高达 15000 mAh/g 的电容容量.原因在于这种功能化的石墨烯具有特殊的缺陷和官能团,构成的电极具有独特的相互连通的有序多孔体系,不仅具有促进 O_2 快速扩散的微米级多孔通道,而且为 Li-O_2 反应提供反应空位的高密度纳米级气孔($2\sim 50\text{ nm}$),有利于形成孤立的纳米级 Li_2O_2 颗粒,从而防止空气电极的空气阻塞.

综上所述,锂空气电池的空气正极材料探索得比较广泛,主要朝着减少锂氧化物对空气正极的阻塞、减小电极阻抗、提高电极电导率和 O_2 的扩散速率等方面进行.由于放电产物的绝缘性和钝化^[30]带来的阻抗很大,使得充电过程的电压越来越高,以致威胁到电解质.因此在空气正极材料的研究中,进一步减小放电产物的钝化^[7]非常关键.

2.2 锂空气电池空气电极的催化剂

2.2.1 空气电极催化剂的作用

催化剂在锂空气电池中的应用,对放电电压的影响不大,其作用主要体现在^[31]:增加充电容量、增强循环性能、减小充电过电位^[16,32-33].

首先,在空气电极中,催化剂的存在形式和分布情况对空气电极多孔性的影响决定了孔的使用效率或锂氧化物的填充量大小,因而对电池的充电容

量和能量密度起决定作用^[34]. Andrei 等^[34]对空气电极中催化剂的梯度分布结构进行了模拟,得到的结果是催化剂均匀填充没有非均匀填充的效果好,所以可以考虑构造一种反应速率常数存在几个数量级的梯度的空气电极.

其次,催化剂对产物类型的影响,将会影响电池的循环可逆性.在空气电极上,放电产物 Li_2O_2 和 Li_2O 是共存的.反应(1)是可逆的,充电时, Li_2O_2 发生分解.反应(2)是不可逆的, Li_2O 是非电化学活性的. Li_2O 的积累导致了循环的衰减,而随着电解质和碳材料的不同 Li_2O_2 的含量在 $0\sim 100\%$ 范围内有所不同^[35]. Seriani 等^[36]研究表明,催化剂的不同可以控制 $\text{Li}_2\text{O}_2/\text{Li}_2\text{O}$ 的比例.应选择易于形成 Li_2O_2 而不是易于形成 Li_2O 的催化剂,且形成的 Li_2O_2 产物应轻质多孔,这样可以提高孔容积和放电容量^[37].

同时,催化剂的使用有可能减低充电过电位.不考虑 Li_2O 的电化学还原,无催化剂参与的锂空气电池的充电电压远远高于放电电压^[5,31-32,38],说明电池的充电过程不仅涉及过氧化锂的还原反应,而且涉及电解质的分解反应^[39-40].

在惰性有机电解质体系的锂空气电池中,常用的催化剂有金属氧化物及贵金属等.

2.2.2 金属氧化物催化剂

MnO_2 是锂空气电池中廉价高效的催化剂^[5,16]. Bruce 研究小组^[5]采用共混手段将商品电解二氧化锰(EMD)与碳多孔材料混合用于空气电极,可对 $\text{Li}^+/\text{Li}_2\text{O}_2$ 的氧化还原反应起到一定的催化作用.他们还系统研究了不同氧化物催化剂对电池性能的影响^[31], Fe_2O_3 具有最高的初始容量,但循环性能非常差, Fe_3O_4 、 CuO 、 CoFe_2O_4 则具有最大的容量保持率,而 Co_3O_4 催化剂不仅有较高的初始容量,同时也具有良好的容量保持率.

为了充分发挥氧化锰的活性,可采用一定的化学手段,制成碳载氧化锰(MnO_x/C)纳米催化剂^[16].经 $\text{KMnO}_4/\text{MnSO}_4$ 处理过程合成碳载氧化锰(MnO_x/C)纳米催化剂后,与简单混合 MnO_2 催化剂相比,电池的充电容量和循环性能可得到改善.此外, Ida 等^[41]用二维的氧化锰纳米片组装合成了卡-房形状的锰氧化物,也比 EMD 有着更高的催化活性.

Cui 等^[42]将 Co_3O_4 作催化剂,直接附着在泡沫镍集流体上构成 $\text{Co}_3\text{O}_4@\text{Ni}$ 空气电极,所得锂空气电池的放电和充电电压分别为 2.95 和 3.44 V ,比电容量为 4000 mAh/g ,循环性能也很好.这种设计的优势在于:①结构独特的空气电极有着大量的催化

活性位; ②放电产物与催化剂的紧密接触; ③放电产物沉淀/分解时对电极体积膨胀的有效控制; ④催化剂与集流体连接良好; ⑤开孔系统为反应物分子到达和离开催化剂提供了无限制的通道. 此外, 他们强调, Co_3O_4 的催化效应是否真的作用于含超氧根的中间产物或放电产物 Li_2O_2 , 还需进一步的实验验证.

2.2.3 贵金属催化剂

Yang 等^[32,38]发现, 在 PC:DME(体积比 1:2)电解液条件下, 与 Pt/C 和 Vulcan C 相比, Au/C 是最有效的放电反应(氧还原 ORR)催化剂($\text{Au/C} \gg \text{C} \gg \text{Pt/C}$). 而 Pt/C 是最有效的充电反应(Li_2O_2 氧化反应 OER)的催化剂. Pt 和 Au 催化剂表面的氧分子溶剂化能和氧分子的吸附强度的竞争能够极大地影响氧的还原反应方式^[38]. 在偏压下, 因为 Li_2O_2 导带中的反键 $\sigma^*(2p_z)$ 与金属(Au 和 Pt 催化剂)基板耦合很强, 而与 Li_2O_2 块体耦合很差, 不均衡的耦合作用使得锂空气电池充电过电压要高于其放电过电压^[43]. 在硫酸电解液中, Pt 催化剂上发生的氧还原反应的固有力学活性随着 Li^+ 浓度的增加而减小^[44].

Thapa 等^[45]发现, 在 EC:DEC(体积比 3:7)电解液条件下, 采用介孔 $\alpha\text{-MnO}_2/\text{Pd}$ 双功能催化剂对 Li 形成 Li_2O_2 或者 Li_2O 反应的正逆反应都有高的反应活性. 同样, 介孔 $\beta\text{-MnO}_2/\text{Pd}$ ^[47]的使用, 进一步使充放电能量效率达到 80.5%. 这源于 $\beta\text{-MnO}_2$ 的虫状孔结构, 比 $\alpha\text{-MnO}_2$ 的直孔结构更能容纳较多的放电产物. 在活性 Pd 的催化作用下, 电池的充放电效率和可逆性大大提高^[45-46]. 此外, 他们通过限制碳粘合剂的用量来防止 EC-DEC 电解质的分解, 因此放电产物包含 Li_2O_2 和 Li_2O , 而没有 Li_2CO_3 产生.

Cheng 等^[47]用 PC 作电解质溶剂, 对比了金属催化剂和金属氧化物催化剂. 金属钯的初次电容量大, 但是循环性能没有氧化钯好. 二氧化钯的循环性能也比金属钯的好, 二氧化锰的循环性能比 Pt 的好.

2.2.4 多元金属氧化物催化剂

Bruce 研究小组^[48]在以 PC 为电解液时, 注意到锂-金属氧化物有着高的表现 Li_2O 含量, 比如 $\text{Li}_5\text{FeO}_4(5\text{Li}_2\text{O} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3)$ 和 $\text{Li}_2\text{MnO}_3 \cdot \text{LiFeO}_2((\text{Li}_2\text{O} \cdot \text{MnO}_2) \cdot (\text{Li}_2\text{O} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3))$. 当将这些氧化物进行酸化移除 Li_2O 时, 能得到很好的电化学表现, 电池电容量和循环性能都相当不错, 这是因为所设计的电催化剂参与了 Li_2O 的脱嵌/重整反应. 他们还设想了开发能发生可逆的 Li_2O 的脱嵌和嵌入反应的

主体结构, 比如 $\alpha\text{-MnO}_2$ 能将 Li_2O 控制在主体结构间隙的空间内, 而且在移除 Li_2O 的过程中也不会发生像 Li_5FeO_4 、 LiFeO_2 或者 Li_2MnO_3 那样严重的结构变化. 这看起来像锂离子电池中的锂离子的嵌入和脱嵌反应. 在 PC:THF(质量比 1:1)电解液条件下, 多元金属氧化物 $\text{Ag}_2\text{Mn}_8\text{O}_{16}$ 能降低放电过电势, 并产生大的放电容量, 比 $\alpha\text{-MnO}_2$ 催化剂有更高的电化学反应速率系数^[49].

2.2.5 盐类催化剂

在以 KOH 为电解液的金属空气电池中, 四甲基苯基卟啉钴(CoTMPP)有很好的氧还原催化活性^[50]. Read 等^[50]研究还表明, 将热处理的金属苯二甲蓝复合物(铁铜-苯二甲蓝, FeCuPc)作非水性电解质丙烯碳酸酯-三(2, 2, 2-三氟)磷酸酯(PC-TFP)锂空气电池的氧还原反应催化剂, 不仅能加速 $\text{O}_2 + 2\text{Li}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Li}_2\text{O}_2$ 氧的二电子还原反应, 还能催化过氧化锂的分解反应^[51] $2\text{Li}_2\text{O}_2 \rightarrow 2\text{Li}_2\text{O} + \text{O}_2$.

由上可知, 在选择催化剂时, 不仅要考虑其对电极反应的催化作用, 同时要考虑其对副反应是否也有催化作用. 部分研究表明, 催化剂有可能只催化副反应^[30], 加速电解质的分解^[52]. 而且, 从动力学上来看, 在惰性有机电解质体系中, 伴随着 Li_2O_2 的生成与分解, O_2 和 O_2^{2-} 的 O-O 键可以不需断裂或重新形成, 因此氧还原催化剂的使用或许不再必要^[7].

2.3 锂空气电池的电解液

从目前研究来看, 锂空气电池用到的电解液主要为非水有机电解液. 采用非水电解液体系的空气电极与传统空气电极相比, 其电化学存在显著的不同. 以锌空气电池为例, 电池的反应是消耗锌和电解液的过程, 空气电极的构造为传统的稳定三相界面模型^[53]. 锂空气电池使用的是非水电解质, 很容易润湿空气电极的空隙而充满电极孔道, 而氧还原反应生成的 Li_2O_2 或 Li_2O 等并不溶于电解液中, 在长期的放电过程中, 空气的流通孔道也随之堵塞, 空气电极的构造更多的会是以液固两相的形式存在^[53] (如图 3). 基于以上模型, 只有溶解氧才参与在电解质与碳表面(或氧化物)电荷转移反应. 当电解质充满孔道时, 它向表面传输氧的能力至关重要. 电解质的参数, 如氧溶解性、氧扩散性是保证氧气充足的关键, 因此直接影响电池容量.

非水电解液中氧气溶解、扩散氧能力的不足导致在大电流密度下放电时电池性能的快速衰竭. 为此, 通常通过混合溶剂和适当的锂盐, 可以在一定程度上改善电池性能^[54].

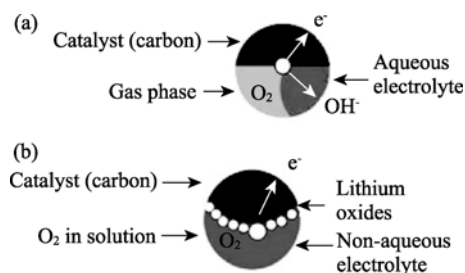


图 3 氧气催化还原的反应分区模型^[53]

Fig. 3 Models of the reaction zones for catalytic reduction of oxygen^[53].

(a) a "three-phase reaction zone" for aqueous electrolyte metal/air battery and (b) a "two-phase reaction zone" for non-aqueous electrolyte Li/air battery

氧气的扩散由充满气体的疏水孔隙控制, 而溶解氧和离子的传输由亲水性孔隙控制. 如充满气体的空隙被电解质完全充满, 则氧气扩散的速度将大大降低. 因此, 应该对电解质在气体流通孔道内的充满过程加以缓和, 使空气电极仍然在一定程度上保持三相界面. 采用高极性的电解质有利于减少碳电极的润湿, 从而缓和电解质对流通孔道的充满过程, 改善空气电池的性能. 在电解质的粘度、离子传导性和氧溶解性达到一定程度的时候, 其极性对空气电极的影响, 甚至超过以上因素的影响^[55].

Xu 研究小组^[55-60]对锂空气电池电解液进行了系统的研究. 锂空气电池的性能决定于由氧气、电解质、活性炭(催化剂)组成的三相区域的数目. 氧气在空穴中的扩散速率高出液相中扩散速率的几个数量级, 因此, 与电解质的其他性质如氧溶解性、粘度、离子传导性等相比, 电解质的极性是影响锂空气电池性能最重要的因素^[56]. 同样, 电解质的加入量对电池放电性能影响显著. 随着电解质加入量的变化, 会出现一个明显的容量最大值, 之后将逐渐减小^[56].

随着对电解质研究的深入, 近两年来对锂空气电池的放电产物和电极反应机理的研究也逐渐加强. Xu 研究小组^[58-60]对烷基碳酸酯电解质和基于多孔碳空气电极组成的锂氧气电池进行了不同方法的表征和分析. 结果发现, 这种锂氧气电池中主要放电产物是 Li_2CO_3 和 LiRCO_3 , 只有少量的 Li_2O_2 存在. 但无论放电深度如何, 不存在 Li_2O . 在 2.0V 时, Li_2CO_3 和 LiRCO_3 形成的机理可通过 LiO_2 亲核进攻烷基碳酸酯溶剂来解释. 电解质和空气电极表面之间的相互作用影响电解质的电化学窗口. 重复的充放电循环导致锂氧化物在碳电极表面逐渐堆积, 使其电子传导性逐渐消失. 同样, Bruce 等^[61]也发现, 锂氧气电池充电电压远高于放电电压, 还原(放电)

和氧化(充电)的反应途径不一样. 在含有烷基碳酸酯电解质的锂氧气电池中, 由于电解质的分解, 在放电过程中生成不可逆的 Li_2CO_3 、 $\text{C}_3\text{H}_6(\text{OCO}_2\text{Li})_2$ 、 $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{Li}$ 、 HCO_2Li 、 CO_2 和 H_2O 几种放电产物; 在充电过程中, 生成不可逆的 Li_2CO_3 、 $\text{C}_3\text{H}_6(\text{OCO}_2\text{Li})_2$ 、 $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{Li}$ 、 HCO_2Li . 而可逆的 Li_2O_2 产物没有产生. 由此得出, 有机碳酸酯不适合做锂氧气电池的电解质得出, 需要开发一种在充放电过程中不会导致不可逆副产物形成的稳定电解质^[60].

除了烷基碳酸酯外, 主要研究的还有 DME 等有机电解质. McCloskey 等^[62]用差分电化学质谱 (DEMS)、同位素标记、拉曼光谱等手段证实了使用纯 DME 作电解质的锂空气电池放电产物为 Li_2O_2 . Yang 等^[63]发现, 采用 DME 电解质的锂氧气电池, 其放电性能不受电解质中氧气传输的限制. XRD 显示放电产物是 Li_2O_2 , 没有发现 Li_2CO_3 和 LiOH . 但是, DME 的氧化电位比较低, 在充电过程中也会分解^[30,62,64]. 也有研究将 TEGDME^[7,64-65]、MeCN^[64,66]、DMSO^[64]、NMP^[7]、冠醚^[57]等用作锂空气电池电解质, 但是真正的可逆循环并没有建立.

另外一种引起较大关注的电解质体系是离子液体. Kuboki 等首次将离子液体用于锂空气电池^[67], 在低电流密度时放电效果不错, 但实际使用的电池对电流密度要求比较高. 后来 Ye 等^[68]、Yu 等^[69]、Giorgio 等^[70]也对离子液体用于锂空气电池进行了研究, 不过目前使用离子液体作电解质的锂空气电池的电流效率还不够高.

2.4 锂空气电池的防水透氧膜

目前对锂空气电池的研究大多数是在纯氧条件下进行的. 由于空气中的水分会与金属锂反应 ($2\text{H}_2\text{O} + 2\text{Li} = 2\text{LiOH} + \text{H}_2\uparrow$). 为了防止这一反应, Zhang 等^[14]使用可热封的防水透氧高分子膜, 开发了一种全封闭锂空气电池. 据他们计算, 假如锂空气电池的锂金属电极厚度为 0.5 mm, 同时 20% 的锂与水分反应会导致电池失效, 那么, 要使锂空气电池在空气中使用 5 天且锂与水分反应不到 20%, 就要求水蒸气的最大渗透速率必须小于 $3.23 \times 10^{-4} \text{ g}/(\text{m}^2 \cdot \text{s})$, 而对于 12.7 μm 厚的膜, 膜的水蒸气渗透速率必须小于 $1.4 \text{ g} \cdot \text{mm}/(\text{m}^2 \cdot \text{d})$; 假设放电产物 100% 是 Li_2O_2 , 那么, 为了维持电流密度在 $0.05 \text{ mA}/\text{cm}^2$, 膜的氧气扩散速率至少为 $1.08 \times 10^{-7} \text{ mol}/(\text{m}^2 \cdot \text{s})$.

Liu 等^[71-72]针对在外界空气中使用的锂空气电池, 分别开发了氧选择性膜和空气干燥膜. 前者可由氧选择性硅油负载到多孔金属片和 PTFE 薄膜等多孔载体而制成, 后者采用了硅质岩沸石和 PTFE

作为无机高分子疏水材料. Crowther 等^[73-74]发现由聚硅氧烷和丙烯酸聚硅氧烷共聚物做成的防水透氧膜对锂金属阳极明显的保护作用, 用涂特氟龙的玻璃纤维布做成的膜也有类似功能.

整体而言, 这些防水透氧膜能够很好地防止外界水汽的渗透, 从而避免了锂金属电极与水反应造成的腐蚀, 同时在放电电流密度比较低的情况下也可以满足氧的渗透速率. 但是实际使用中如果放电电流密度要求比较高的话, 防水透氧膜的透氧性(氧气选择性)则有待提高.

纵观各类研究, 可以发现, 对于惰性有机电解质体系的锂空气电池来说, 当务之急是找到能使其真正可逆循环的稳定电解液. 在充电电压较高的情况下, 电解质溶剂要有足够高的氧化电位才能抵抗分解. 同时, 电解质溶剂还要能抵抗 LiO_2 和 Li_2O_2 等的亲核进攻. 作者认为, 碳酸丁烯酯(BC)、 γ -丁内酯(GBL)和砜类等氧化电位比较高的电解质溶剂及稳定性较好的聚合物电解质、多孔凝胶电解质、单离子导体电解质、固态电解质、离子液体等惰性电解质潜力较大. 为得到真正可逆循环的锂空气电池, 电解质盐和溶剂的搭配, 以及不同性能(锂离子导电率、氧化电位、粘度、稳定性、极性、玻璃化转化温度、氧气溶解度、安全性等)的溶剂的混用, 也是值得重点探索的.

除采用惰性有机电解质体系的锂空气电池以外, 关于锂空气电池的构造, 还有三类, 即水性体系、全固态体系和混合体系(见图 2). 以下作简要介绍.

3 其它构造的锂空气电池

3.1 水性体系

为了克服非水电解质锂空气电池的弊端, 有关水性锂空气电池的研究也在同时进行. Zhang 等^[75-78]在锂片负极表面沉积 $\text{Li}_{1+x+y}\text{Ti}_{2-x}\text{Al}_x\text{Si}_y\text{P}_{3-y}\text{O}_{12}$ (LTAP) 固体玻璃陶瓷作为防水层, 二者中间插入固体聚合物电解质作为缓冲层, 构造了一类在水性介质中比较稳定的锂复合电极. 研究表明, 随着放电的加深, 水性电解质溶液中的 OH^- 浓度会增大, 而玻璃陶瓷 LTAP 在强酸、强碱溶液中不稳定^[76]. PEO- $\text{Li}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}-\text{BaTiO}_3$ 复合聚合物的存在可有效避免 LTAP 和锂金属之间的反应. 如以 HAc 溶液代替水作为电解质, LTAP 在由 HAc 饱和的 NaAc 溶液中离子传导性和相容性更强^[77]. 锂复合电极在 HAc-NaAc 溶液中有满意的阻抗性能和低的溶解沉积极化电势, 所构造的电池在 0.5 mA/cm^2 的电流密

度下, 有稳定的充放电性能. 理论计算的能量密度为 1478 Wh/kg^{-1} . 存在的问题是, 由于 HAc 溶液的挥发, HAc 的利用效率只有 33%.

3.2 全固态体系

Kumar 等^[79-80]研究了玻璃陶瓷类 $\text{Li}_{1+x}\text{Al}_x\text{Ge}_{2-x}(\text{PO}_4)_3$ ($x=0.5$)和聚合物陶瓷复合的固态电解质膜的性能, 并将两者用作锂空气电池的固态电解质. 聚合物陶瓷膜(PC)由聚氧化乙烯(PEO)、锂盐 $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{CF}_2\text{CF}_3)_2$ (LiBETI)与 Li_2O 或氮化硼(BN)制成. 玻璃陶瓷膜(GC)组成为 $18.5\text{Li}_2\text{O}: 6.07\text{Al}_2\text{O}_3: 37.05\text{GeO}_2: 37.05\text{P}_2\text{O}_5$ (LAGP). 锂负极和碳正极被 GC 膜和两层 PC 膜隔开, PC(Li_2O)与锂负极匹配, PC(BN)与碳正极匹配. 研究表明, PEO 与 Li_2O 复合的固态电解质膜能降低界面阻抗, 提高电导率, 有效的保护好锂负极. 在 $30\sim 105^\circ\text{C}$ 范围内, 电池呈现出极好的热稳定性和充放电性能. 在电流密度为 $0.05\sim 0.25 \text{ mA/cm}^2$, 充放电循环可达 40 次. 使用该电解质作为锂空气电池的固态电解质膜时, 电池的放电能量密度有望超过 1000 Wh/kg ^[80].

3.3 混合体系

日本的 Zhou 等^[81]发布了相关的电池的设计, 金属锂的负极使用有机电解液, 正极的空气电极使用水性电解液, 之间用锂超离子导体玻璃薄膜(LISICON)隔开以防止两种电解液发生混合, 而且能促进电池发生反应. 该电池结合了有机系和水系锂空气电池的优点, 放电反应生成的不是固体氧化锂, 而是易溶于水性电解液的氢氧化锂, 这样就不会引起空气极的碳孔堵塞. 作者构想的这种锂空气电池没电时也无需充电, 只需更换正极的水性电解液, 通过卡盒等方式更换负极的金属锂就可以连续使用. 如果从用过的水性电解液中回收空气极生成的氢氧化锂(LiOH), 很容易重新生成金属锂, 可作为燃料进行再利用. 之后, 他们还在有机电解液中加活性炭电容器电极对该体系进行了改进^[82].

4 总结与展望

锂空气电池具有超高的理论比能量, 引起了越来越多的关注. 对锂空气电池各个部分的深入研究, 使人们对它的认识越来越清晰, 从而将有可能在循环性能、比能量等方面取得突破. 为了迎接未来车用动力电池以及电网储能应用的挑战, 科研工作者的主要努力和发展方向如下:

1) 进一步探索锂空气电池的电化学过程和机理, 发展高效正极催化剂, 减小充电过电位, 加强氧化

还原反应的可逆性.

2) 进一步发展电解质体系. 好的电解质体系应该具有如下特征: 高的氧气传输能力和低挥发性; 高的 Li^+ 传导性和很低的粘度; 要避免电解质的氧化与分解; 能为锂负极提供氧(及 CO_2) 和水汽扩散的屏障, 并能保证锂金属负极的可循环性. 找到氧化电位较高、能抵抗放电产物亲核进攻的电解质很关键.

3) 发展多种孔结构体系的空气正极. 在保证充足的氧气和 Li^+ 能正常传输到活性电子传导表面的同时, 还要为锂氧化物提供足够的容纳空间, 并通过设计新式纳米结构电极和掺杂、加导电剂等手段设法提高锂氧化物的导电性, 从而得到高的充电容量、功率密度和循环性.

4) 发展能对空气中的水和二氧化碳进行过滤的高穿透性的氧气选择性空气交换膜(防水透氧膜), 以保证稳定性. 水性锂空气电池还要开发选择性高、离子传导快的阴离子(OH^- 或 Ac^-) 交换膜.

5) 发展流动性、环保型锂空气电池. 在电池外贮存锂氧化物, 提高容量, 同时对 Li 负极采取保护和密封措施, 保证电池的耐用和安全; 对锂空气电池做好回收利用.

参考文献:

- [1] Tarascon J M, Armand M. Issues and challenges facing rechargeable lithium batteries. *Nature*, 2001, **414**(6861): 359–367.
- [2] Beattie S D, Manolescu D M, Blair S L. High-capacity lithium–air cathodes. *J. Electrochem. Soc.*, 2009, **156**(1): A44–A47.
- [3] Girishkumar G, McCloskey B, Luntz A C, *et al.* Lithium-air battery: promise and challenges. *J. Phys. Chem. Lett.*, 2010, **1**(14): 2193–2203.
- [4] Abraham K M, Jiang Z. A Polymer electrolyte-based rechargeable lithium/oxygen battery. *J. Electrochem. Soc.*, 1996, **143**(1): 1–5.
- [5] Ogasawara T, Debart A, Bruce P G, *et al.* Rechargeable Li_2O_2 electrode for lithium batteries. *J. Am. Chem. Soc.*, 2006, **128**(4): 1390–1393.
- [6] Dunn B, Kamath H, Tarascon J M. Electrical energy storage for the grid: a battery of choices. *Science*, 2011, **334**(6058): 928–935.
- [7] Christensen J, Albertus P, Sanchez-Carrera R S, *et al.* A critical review of Li/air batteries. *J. Electrochem. Soc.*, 2012, **159**(2): R1–R30.
- [8] Younesi S R, Urbonaitė S, Björefors F, *et al.* Influence of the cathode porosity on the discharge performance of the lithium–oxygen battery. *J. Power Sources*, 2011, **196**(22): 9835–9838.
- [9] Sandhu S S, Fellner J P, Brutchin G W. Diffusion-limited model for a lithium/air battery with an organic electrolyte. *J. Power Sources*, 2007, **164**(1): 365–371.
- [10] Mirzaei M, Hal P J. Preparation of controlled porosity carbon aerogels for energy storage in rechargeable lithium oxygen batteries. *Electrochimica Acta*, 2009, **54**(28): 7444–7451.
- [11] Tran C, Yang X Q, Qu D Y. Investigation of the gas-diffusion-electrode used as lithium-air cathode in non-aqueous electrolyte and the importance of carbon material porosity. *J. Power Sources*, 2010, **195**(7): 2057–2063.
- [12] Zheng J P, Liang R Y, Hendrickson M, *et al.* Theoretical energy density of Li–air batteries. *J. Electrochem. Soc.*, 2008, **155**(6): A432–A437.
- [13] Xiao J, Wang D H, Xu W, *et al.* Optimization of air electrode for Li-air batteries. *J. Electrochem. Soc.*, 2010, **157**(4): A487–A492.
- [14] Zhang J G, Wang D Y, Xu W, *et al.* Ambient operation of Li/Air batteries. *J. Power Sources*, 2010, **195**(13): 4332–4337.
- [15] Eswaran M, Munichandraiah N, Scanlon L G. High capacity Li– O_2 cell and electrochemical impedance spectroscopy study. *Electrochem. Solid State Lett.*, 2010, **13**(9): A121–A124.
- [16] Cheng H, Scott K. Carbon-supported manganese oxide nanocatalysts for rechargeable lithium–air batteries. *J. Power Sources*, 2010, **195**(5): 1370–1374.
- [17] Yang X H, He P, Xia Y Y. Preparation of mesocellular carbon foam and its application for lithium/oxygen battery. *Electrochem. Commun.*, 2009, **11**(6): 1127–1130.
- [18] Xiao J, Xu W, Wang D Y, *et al.* Hybrid air-electrode for Li/Air batteries. *J. Electrochem. Soc.*, 2010, **157**(3): A294–A297.
- [19] 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, **96**(6): 3310–3316.
- [20] Zhang G Q, Zheng J P, Liang R, *et al.* $\alpha\text{-MnO}_2$ carbon nanotube carbon nanofiber composite catalytic air electrodes for rechargeable lithium-air batteries. *J. Electrochem. Soc.*, 2011, **158**(7): A822–A827.
- [21] Zhang G Q, Zheng J P, Liang R, *et al.* Lithium–air batteries using SWNTCNF buckypapers as air electrodes. *J. Electrochem. Soc.*, 2010, **157**(8): A953–A956.
- [22] Li Y L, Wang J J, Li X F, *et al.* Nitrogen-doped carbon nanotubes as cathode for lithium–air batteries. *Electrochem. Commun.*, 2011, **13**(7): 668–672.
- [23] Li J X, Wang N, Zhao Y, *et al.* MnO_2 nanoflakes coated on multi-walled carbon nanotubes for rechargeable lithium-air batteries. *Electrochem. Commun.*, 2011, **13**(7): 698–700.
- [24] Tang L H, Wang Y, Li Y M, *et al.* Preparation, structure, and electrochemical properties of reduced graphene sheet films. *Adv. Funct. Mater.*, 2009, **19**(17): 2782–2789.
- [25] Li Y L, Wang J J, Li X F, *et al.* Superior energy capacity of gra-

- phene nanosheets for a nonaqueous lithium-oxygen battery. *Chem. Commun.*, 2011, **47**(33): 9438–9440.
- [26] Sun B, Wang B, Su D W, *et al.* Graphene nanosheets as cathode catalysts for lithium-air batteries with an enhanced electrochemical performance. *Carbon*, 2012, **50**(2): 727–733.
- [27] Wang L, Zhao X, Lu Y H, *et al.* CoMn₂O₄ spinel nanoparticles grown on graphene as bifunctional catalyst for lithium-air batteries. *J. Electrochem. Soc.*, 2011, **158**(12): A1379–A1382.
- [28] Dong S M, Chen X, Zhang K J, *et al.* Molybdenum nitride based hybrid cathode for rechargeable lithium–O₂ batteries. *Chem. Commun.*, 2011, **47**(40): 11291–11293.
- [29] Xiao J, Mei D H, Li X L, *et al.* Hierarchically porous graphene as a lithium air battery electrode. *Nano Lett.*, 2011, **11**(11): 5071–5078.
- [30] McCloskey B D, Scheffler R, Speidel A, *et al.* On the efficacy of electrocatalysis in nonaqueous Li–O₂ batteries. *J. Am. Chem. Soc.*, 2011, **133**(45): 18038–18041.
- [31] Débart A, Bao J L, Bruce P G, *et al.* An O₂ cathode for rechargeable lithium batteries: the effect of a catalyst. *J. Power Sources*, 2007, **174**(2): 1177–1182.
- [32] Lu Y C, Gasteiger H A, Yang S H, *et al.* The influence of catalysts on discharge and charge voltages of rechargeable Li–oxygen batteries. *Electrochem. Solid State Lett.*, 2010, **13**(6): A69–A72.
- [33] Kraytsberg A, Ein-Eli Y. Review on Li–air batteries—opportunities, limitations and perspective. *J. Power Sources*, 2011, **196**(3): 886–893.
- [34] Andrei P, Zheng J P, Hendrickson M, *et al.* Some possible approaches for improving the energy density of Li-air batteries. *J. Electrochem. Soc.*, 2010, **157**(12): A1287–A1295.
- [35] Read J. Characterization of the lithium/oxygen organic electrode battery. *J. Electrochem. Soc.*, 2002, **149**(9): A1190–A1195.
- [36] Seriani N. Ab initio thermodynamics of lithium oxides from bulk phases to nanoparticles. *Nanotech.*, 2009, **20**(44): 1–7.
- [37] Lu Y C, Gasteiger H A, Crumlin E, *et al.* Electrocatalytic activity studies of select metal surfaces and implications in Li-air batteries. *J. Electrochem. Soc.*, 2010, **157**(9): A1016–A1025.
- [38] Lu Y C, Xu Z C, Gasteiger H A, *et al.* Platinum-gold nanoparticles a highly active bifunctional electrocatalyst for rechargeable lithium-air batteries. *J. Am. Chem. Soc.*, 2010, **132**(35): 12170–12171.
- [39] Arakawa M, Yamaki J. Anodic oxidation of propylene carbonate and ethylene carbonate on graphite electrodes. *J. Power Sources*, 1995, **54**(2): 250–254.
- [40] Kanamura K, Umegaki T, Ohashi M, *et al.* Oxidation of propylene carbonate containing LiBF₄ or LiPF₆ on LiCoO₂ thin film electrode for lithium batteries. *Electrochimica Acta*, 2001, **47**(3): 433–439.
- [41] Ida S, Thapa A K, Hidaka Y, *et al.* Manganese oxide with a card-house-like structure reassembled from nanosheets for rechargeable Li-air battery. *J. Power Sources*, 2012, **203**(7): 159–164.
- [42] Cui Y M, Wen Z Y, Liu Y. A free-standing-type design for cathodes of rechargeable Li–O₂ batteries. *Energy Environ. Sci.*, 2011, **4**(11): 4727–4734.
- [43] Chen J Z, Hummelshøj J S, Thygesen K S, *et al.* The role of transition metal interfaces on the electronic transport in lithium-air batteries. *Catalysis Today*, 2011, **165**(1): 2–9.
- [44] Liu H, Xing Y C. Influence of Li ions on the oxygen reduction reaction of platinum electrocatalyst. *Electrochem. Commun.*, 2011, **13**(6): 646–649.
- [45] Thapa A K, Ishihara T. Mesoporous α -MnO₂/Pd catalyst air electrode for rechargeable lithium–air battery. *J. Power Sources*, 2011, **196**(16): 7016–7020.
- [46] Thapa A K, Hidaka Y, Hagiwara H, *et al.* Mesoporous β -MnO₂ air electrode modified with Pd for rechargeability in lithium-Air battery. *J. Electrochem. Soc.*, 2011, **158**(12): A1483–A1489.
- [47] Cheng H, Scott K. Selection of oxygen reduction catalysts for rechargeable lithium–air batteries—Metal or oxide?. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2011, **108–109**(6): 140–151.
- [48] Trahey L, Johnson C S, Bruce P G, *et al.* Activated lithium-metal-oxides as catalytic electrodes for Li–O₂ cells. *Electrochem. Solid State Lett.*, 2011, **14**(5): A64–A66.
- [49] Zhang G Q, Hendrickson M, Plichta E J, *et al.* Preparation, characterization and electrochemical catalytic properties of hollandite Ag₂Mn₈O₁₆ for Li-air batteries. *J. Electrochem. Soc.*, 2012, **159**(3): A310–A314.
- [50] Zhu A L, Wang H J, Qu W, *et al.* Low temperature pyrolyzed cobalt tetramethoxy phenylporphyrin catalyst and its applications as an improved catalyst for metal air batteries. *J. Power Sources*, 2010, **195**(17): 5587–5595.
- [51] Zhang S S, Ren X M, Read J. Heat-treated metal phthalocyanine complex as an oxygen reduction catalyst for non-aqueous electrolyte Li/air batteries. *Electrochimica Acta*, 2011, **56**(12): 4544–4548.
- [52] Freunberger S A, Chen Y H, Bruce P G, *et al.* The lithium-oxygen battery with ether-based electrolytes. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2011, **50**(37): 8609–8613.
- [53] Zhang S S, Foster D, Read J. Discharge characteristic of a non-aqueous electrolyte Li/O₂ battery. *J. Power Sources*, 2010, **195**(4): 1235–1240.
- [54] Xu K. Nonaqueous liquid electrolytes for lithium-based rechargeable batteries. *Chem. Rev.*, 2004, **104**(10): 4303–4418.
- [55] 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**(10): A773–A779.
- [56] Xu W, Xiao J, Wang D Y, *et al.* Effects of nonaqueous electrolytes on the performance of lithium/air batteries. *J. Electrochem. Soc.*,

- 2010, **157(2)**: A219–A224.
- [57] Xu W, Xiao J, Zhang J G, *et al.* Crown ethers in nonaqueous electrolytes for lithium/air batteries. *Electrochem. Solid State Lett.*, 2010, **13(4)**: A48–A51.
- [58] Xu W, Viswanathan V V, Wang D Y, *et al.* Investigation on the charging process of Li_2O_2 -based air electrodes in $\text{Li}-\text{O}_2$ batteries with organic carbonate electrolytes. *J. Power Sources*, 2011, **196(8)**: 3894–3899.
- [59] Xiao J, Hu J Z, Xu W, *et al.* Investigation of the rechargeability of $\text{Li}-\text{O}_2$ batteries in non-aqueous electrolyte. *J. Power Sources*, 2011, **196(13)**: 5674–5678.
- [60] Xu W, Xu K, Viswanathan V V, *et al.* Reaction mechanisms for the limited reversibility of $\text{Li}-\text{O}_2$ chemistry in organic carbonate electrolytes. *J. Power Sources*, 2011, **196(22)**: 9631–9639.
- [61] Freunberger S A, Chen Y H, Bruce P G, *et al.* Reactions in the rechargeable lithium– O_2 battery with alkyl carbonate electrolytes. *J. Am. Chem. Soc.*, 2011, **133(20)**: 8040–8047.
- [62] McCloskey B D, Bethune D S, Luntz A C, *et al.* Solvents' critical role in nonaqueous lithium-oxygen battery electrochemistry. *J. Phys. Chem. Lett.*, 2011, **2(10)**: 1161–1166.
- [63] Lu Y C, Kwabi D G, Yang S H. The discharge rate capability of rechargeable $\text{Li}-\text{O}_2$ batteries. *Energy Environ. Sci.*, 2011, **4(8)**: 2999–3007.
- [64] Laoire C Ó, Plichta E J, Abraham K M, *et al.* Influence of nonaqueous solvents on the electrochemistry of oxygen in the rechargeable lithium-air battery. *J. Phys. Chem. C*, 2010, **114(19)**: 9178–9186.
- [65] Laoire C Ó, Plichta E J, Abraham K M, *et al.* Rechargeable lithium/TEGDME- LiPF_6/O_2 battery. *J. Electrochem. Soc.*, 2011, **158(3)**: A302–A308.
- [66] Peng Z Q, Freunberger S A, Bruce P G, *et al.* Oxygen reactions in a non-aqueous Li^+ electrolyte. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2011, **50(28)**: 6351–6355.
- [67] Kuboki T, Okuyama T, Ohsaki T, *et al.* Lithium-air batteries using hydrophobic room temperature ionic liquid electrolyte. *J. Power Sources*, 2005, **146(1/2)**: 766–769.
- [68] Ye H, Huang J, Xu J J, *et al.* Li Ion conducting polymer gel electrolytes based on ionic liquid/PVDF-HFP blends. *J. Electrochem. Soc.*, 2007, **154(11)**: A1048–A1057.
- [69] Zhang D, Li R S, Yu A S, *et al.* Novel composite polymer electrolyte for lithium air batteries. *J. Power Sources*, 2010, **195(4)**: 1202–1206.
- [70] Giorgio F D, Soavi F, Mastragostino M. Effect of lithium ions on oxygen reduction in ionic liquid-based electrolytes. *Electrochem. Commun.*, 2011, **13(10)**: 1090–1093.
- [71] Zhang J, Xu W, Liu W. Oxygen-selective immobilized liquid membranes for operation of lithium-air batteries in ambient air. *J. Power Sources*, 2010, **195(21)**: 7438–7444.
- [72] Zhang J, Xu W, Liu W, *et al.* Air dehydration membranes for nonaqueous lithium-air batteries. *J. Electrochem. Soc.*, 2010, **157(8)**: A940–A946.
- [73] Crowther O, Meyer B, Salomon M, *et al.* Primary Li-air cell development. *J. Power Sources*, 2011, **196(3)**: 1498–1502.
- [74] Crowther O, Keeny D, Moureau D M, *et al.* Electrolyte optimization for the primary lithium metal air battery using an oxygen selective membrane. *J. Power Sources*, 2012, **202(6)**: 347–351.
- [75] Imanishi N, Hasegawa S, Zhang T, *et al.* Lithium anode for lithium-air secondary batteries. *J. Power Sources*, 2008, **185(2)**: 1392–1397.
- [76] 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(12)**: A965–A969.
- [77] Zhang T, Imanishi N, Shimonishi Y, *et al.* stability of a water-table lithium metal anode for a lithium–air battery with acetic acid-water solutions. *J. Electrochem. Soc.*, 2010, **157(2)**: A214–A218.
- [78] Zhang T, Imanishi N, Shimonishi Y, *et al.* A novel high energy density rechargeable lithium-air battery. *Chem. Commun.*, 2010, **46(10)**: 1661–1663.
- [79] Kumar J, Kumar B. Development of membranes and a study of their interfaces for rechargeable lithium-air battery. *J. Power Sources*, 2009, **194(2)**: 1113–1119.
- [80] Kumar B, Kumar J, Leese R, *et al.* A solid-state, rechargeable, long cycle life lithium–Air Battery. *J. Electrochem. Soc.*, 2010, **157(1)**: A50–A54.
- [81] Wang Y G, Zhou H S. A lithium-air battery with a potential to continuously reduce O_2 from air for delivering energy. *J. Power Sources*, 2010, **195(1)**: 358–361.
- [82] Wang Y G, He P, Zhou H S. A lithium–air capacitor–battery based on a hybrid electrolyte. *Energy Environ. Sci.*, 2011, **4(12)**: 4994–4999.