

基于有机电解液的锂空气电池研究进展

蒋颀^a 刘晓飞^a 赵世勇^b 何平^{*,a} 周豪慎^{*,a}

(^a 南京大学现代工程与应用科学学院 固体微结构物理国家重点实验室 南京 210093)

(^b 张家港市国泰华荣化工新材料有限公司 张家港 215634)

摘要 随着化石燃料的逐渐消耗和城市环境污染的日益严重,纯电动和混合动力汽车的开发使用越来越受到人们的重视。受到锂离子电池能量密度的限制,目前电动汽车的连续行驶距离仍远低于内燃机动力汽车。作为新一代电动车供能设备,基于有机电解液的锂空气电池由于结构相对简单,理论能量密度极高,成本低廉,已成为学术界的研究热点。本文从反应机理、电解液、空气电极以及金属锂负极等四个方面入手,详细介绍了近年来锂空气电池的重要研究进展以及在基础研究方面存在的科学问题,指出了该体系面临的挑战和今后的重要研究方向。

关键词 锂空气电池; 反应机理; 电解液; 空气电极; 催化剂

Research Progress of Organic Electrolyte Based Lithium-Air Batteries

Jiang, Jie^a Liu, Xiaofei^a Zhao, Shiyong^b He, Ping^{*,a} Zhou, Haoshen^{*,a}

(^a College of Engineering and Applied Science, National Laboratory of Solid State Microstructures, Nanjing University, Nanjing 210093)

(^b Zhangjiagang Guotai-Huarong New Chemical Materials Co., Ltd, Zhangjiagang 215634)

Abstract With the gradual depletion of fossil fuels and the increasingly serious urban environmental pollution, the development of pure electric vehicles (PEVs) and hybrid electric vehicles (HEVs) has gained more and more attention. The electric vehicles of state-of-the-art Li-ion batteries have been able to drive for more than 140 km per charge, however, it is still far behind the 700 km range of a gasoline-powered vehicle. Due to its environmental friendship, low cost and the high theoretical energy density, which is 5~8 times as much as that of Li-ion batteries and comparable to gasoline vehicles, the lithium-air batteries have become the research hotspot of academia. The Li-air battery based on organic electrolyte has a relatively simple structure, and usually consists of a lithium metal anode, liquid organic electrolyte and a porous carbon or carbon-supported with catalyst air electrode, which is similar to Li-ion batteries, except that the air electrode is exposed to air. Much advance has been achieved in all respects in recent years. The paper introduced the main research progress made on organic electrolyte-based Li-air batteries, which would be illustrated from four perspectives: the reaction mechanisms, electrolyte, air electrode and lithium metal anode. Even so, major technological problems remain and restrict its practical application in the future. These problems include: the lack of fundamental reaction mechanisms, the instability of the electrolytes, the high reactivity of the lithium metal anode, low round-trip efficiency and poor cyclic performance. In addition, a carbon-free cathode may be needed, as a result of the decomposition of carbon and the reaction between the discharge product Li_2O_2 and carbon. In summary, the research and development of the Li-air batteries are still at its initial stages and great efforts should be spent. Based on this, the authors focused on the review of scientific problems of Li-air batteries in basic research, and pointed out the challenges and development direction of this system.

Keywords Li-air batteries; reaction mechanisms; electrolyte; air electrode; catalyst

1 引言

目前,锂离子电池不仅广泛用于手机、笔记本电脑等便携式电子产品,而且作为电动车、混合动力汽车储能装置的应用也越来越多。由日本日产公司生产的最新聆风(Leaf)电动汽车用锂离子电池系统能量密度已达140 Wh/kg。但是,这仍远低于汽油在内燃机中燃烧的能量密度平均值(高达700 Wh/kg)。所以,就动力电池而

言,锂离子电池体系的能量密度仍然较低,不能满足电动汽车长距离行驶的要求,限制了电动汽车的大规模应用。

锂空气电池由于负极金属锂具有很高的理论比容量(3862 mAh/g)和最低的电化学电位(-3.04 V vs. SHE)^[1],因而具有极高的能量密度,其理论值可达3505 Wh/kg(按产物 Li_2O_2 的质量计算)^[2],远远高于锂离子电池的能量密度^[3~5],也高于汽油内燃机的实际能量密度。

* E-mail: pinghe@nju.edu.cn & hszhou@nju.edu.cn; Tel.: 025-83593783

Received October 21, 2013; published March 20, 2014.

Project supported by the Natural Science Foundation of Jiangsu Province (No. BK2012309) and Specialized Research Fund for the Doctoral Program of Higher Education of China (No. 20120091120022).

项目受江苏省自然科学基金(No. BK2012309)和高等学校博士学科点专项科研基金(No. 20120091120022)资助。

此外,作为锂空气电池正极活性物质的氧气,可以从空气中直接获取,大幅降低了电池的成本.因此,锂空气电池被认为是极具发展前景的电动汽车用供能装置.

2 锂空气电池分类

如图 1 所示,根据电解液的不同,锂空气电池可以分为三类,即有机电解液型,有机-水组合电解液型以及全固态电解质型.1996 年,Abraham 和 Jiang^[6]在《电化学会志》上首次报道了有机体系的锂空气电池.该体系以金属锂为负极,聚丙烯腈凝胶为电解质,多孔碳负载钛菁钴催化剂为正极,电池的能量密度可达 250~350 Wh/kg,远高于现有的锂离子电池体系.但是,由于其电化学性能不甚理想,仅能在初始阶段保持较好的充放电效率和容量,所以在当时并没有引起足够的重视.2006 年, Bruce 研究小组^[7]用现有的锂离子电池碳酸酯类电解液代替聚合物电解质,以廉价的 MnO_2 为催化剂,人为地在碳电极中嵌入 Li_2O_2 ,得到了电化学性能良好的锂空气电池.自此,锂空气电池开始受到广泛关注.

为了解决放电产物 Li_2O_2 堵塞空气电极孔道造成电池放电终止的问题,周豪慎课题组首先提出并发展了有机-水组合电解液型锂空气电池.2010 年,该小组^[8]以 1 mol/L 的 $\text{LiClO}_4/\text{EC}+\text{DMC}$ (高氯酸锂/碳酸乙烯酯+碳酸二甲酯)溶液和 LiOH 溶液分别作为有机和水相电解液,中间以 LISICON 膜隔开,以廉价的 Mn_3O_4 作为催化剂,开发出如图 1(b)所示的组合电解液型锂空气电池.研究表明,该电池可以连续放电 500 h 以上,比容量高达 50000 mAh/g(基于电极总质量).该体系的稳定性受到 LISICON 膜的影响,并且放电产物 LiOH 较低的溶解度也限制了电池的能量密度.为了解决这一问题,该小组利用阳离子交换膜将水相电解液分隔成两室,靠近 LISICON 膜一室用 LiNO_3 溶液,靠近空气电极一室用 LiOH 溶液,利用该装置可以富集和回收放电产物 LiOH .这一设计可以有效防止 OH^- 对 LISICON 膜的腐蚀,同时提高锂空气电池的能量密度.该设计中,金属锂可作为“燃料”使用,并有望通过 LiOH 的回收实现

循环利用,因此又被成为“锂空气燃料电池”^[9].该课题组还进一步研究了温度、水相电解液酸碱度和催化剂等对有机-水组合电解液型锂空气电池电化学性能的影响^[10~14],获得了一系列有意义的结果.

基于有机电解液的不稳定和易燃特点,周豪慎课题组还开发了全固态电解质型锂空气电池,如图 1(c)所示.该小组采用 $\text{Li}_{1+x+y}\text{Al}_x(\text{Ti,Ge})_{2-x}\text{Si}_y\text{P}_{3-y}\text{O}_{12}$ (LATP)作为无机固态陶瓷电解质(CE),在金属锂负极和固体电解质之间引入聚合物电解质(PE)以避免 CE 和金属锂的直接反应,CE 粉末和碳纳米管按一定比例混合制备空气电极,获得的固态锂空气电池可逆容量可达 400 mAh/g,并能实现稳定的循环^[15].随后,该小组采用 $\text{Li}_{1+x}\text{Al}_y\text{Ge}_{2-y}(\text{PO}_4)_3$ (LAGP)代替 LATP,该材料可以与金属锂直接接触,从而降低了电池的极化效应^[16].

在三种类型的锂空气电池中,有机电解液型锂空气电池结构相对简单,符合经典的摇椅式结构,理论能量密度最高,体系最为稳定,因而倍受关注.本文将从反应机理、电解液、空气电极和金属锂负极等几个方面综述近年来国内外关于有机电解液型锂空气电池的研究进展以及在基础研究方面存在的科学问题,指出该体系面临的挑战和今后的重要研究方向.

3 反应机理

有机电解液型锂空气电池通常由金属锂负极、含可溶性锂盐的有机电解液和空气电极组成,如图 1(a)所示.锂空气电池的充放电原理和锂离子电池有所不同.锂离子电池通常由层状复合氧化物正极、含可溶性锂盐的有机电解液和石墨负极构成.充电时,锂离子从正极层状复合氧化物中脱嵌,经电解液传递,嵌入至石墨的层状结构,放电时反之.锂空气电池放电时负极金属锂失去电子成为锂离子,正极上氧气得到电子和锂离子结合形成过氧化锂(Li_2O_2)或氧化锂(Li_2O).充电时发生上述反应的逆反应.锂空气电池的总反应可用以下方程式表示.

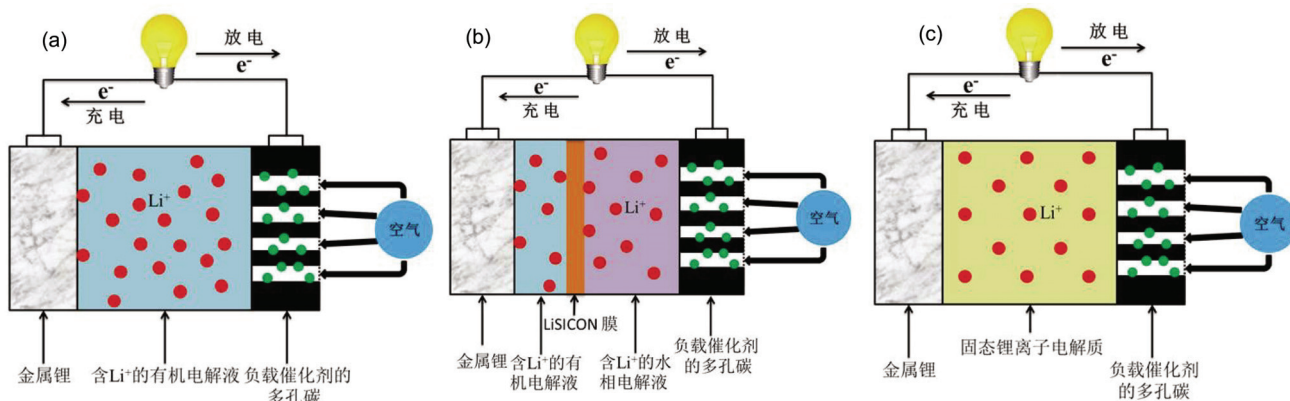
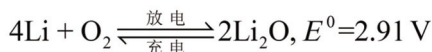
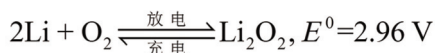
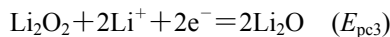
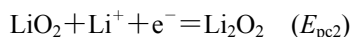
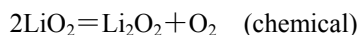
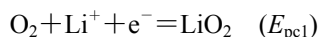


图 1 三类锂空气电池的示意图: (a)有机电解液型; (b)有机-水组合电解液型; (c)全固态电解质型

Figure 1 Schematic of three types of Lithium-air Batteries: (a) Non-aqueous; (b) Hybrid; (c) Solid state electrolytes



实验证明, 锂空气电池在放电过程中会生成超氧自由基 O_2^- [17,18]. Peng 等 [17] 以 0.1 mol/L LiTfSA/CH₃CN (双三氟甲基磺酰亚胺锂/乙腈) 为电解液, 通过表面增强拉曼光谱(SERS)证实 LiO_2 是反应的中间产物. Laoire 等 [18] 以 0.1 mol/L LiPF₆/DMSO (六氟磷酸锂/二甲亚砜) 为电解液, 如图 2 所示, 通过循环伏安法(CVs)发现了三个氧化峰, 认为锂空气电池的氧气还原反应(ORR)可以用如下方程式表达:



而氧气析出反应(OER)如下所示:

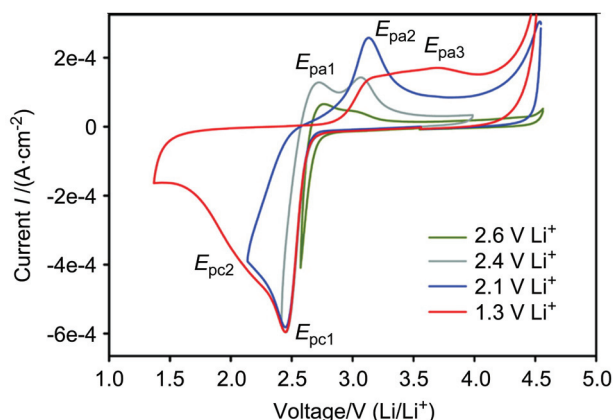
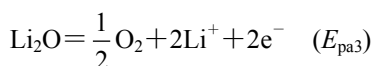


图 2 在不同电位窗口下氧气还原的循环伏安图 [18]

Figure 2 Cyclic voltammograms for the reduction of oxygen at various potential windows [18]

但是这一机理仍然存在争议, McCloskey 等 [19] 以 1.0 mol/L 的 LiTfSA/DME (乙二醇二甲醚) 为电解液, 利用微分电化学质谱仪(DEMS)发现锂空气电池的放电过程只发生氧气的两电子还原, 即只有 Li_2O_2 生成. 不可否认, 超氧自由基的存在, 使得锂空气电池的电化学过程复杂化, 而锂空气电池反应机理的阐明, 对提升其性能起着至关重要的作用.

另外, 清楚充放电过程中 Li_2O_2 的形成和分解对阐明锂空气电池工作机理有重要意义. Sun 等 [20] 利用透射电子显微镜(TEM)追踪不同充放电阶段产物的形貌变化, 如图 3 所示, 在放电过程中生成的 Li_2O_2 呈中空结构的纳米球形, 在充电过程中 Li_2O_2 球形粒子破裂, 粒径

逐渐减小. 而 Byon 等 [21] 通过电化学原子力显微镜(EC-AFM)原位观察 Li_2O_2 的形成和分解过程. 实验结果表明, 在氧气还原过程, 空气电极高定向热解石墨边缘会首先生成纳米片, 这些纳米片将最终形成 Li_2O_2 膜, Li_2O_2 膜会在氧气析出过程分解, 分解电位和 Li_2O_2 膜的厚度有关.

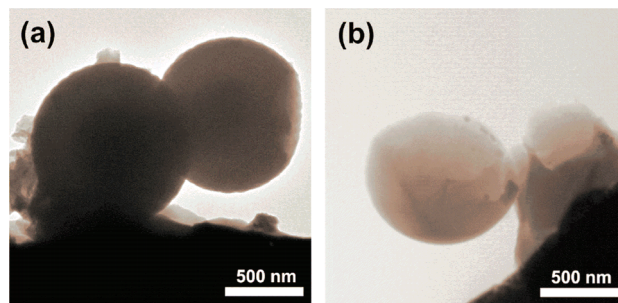


图 3 过氧化锂粒子的 TEM 图: (a)放电结束; (b)部分充电 [20]

Figure 3 TEM images of Li_2O_2 particles: (a) fully discharged; (b) a partial recharge [20]

锂空气电池的机理研究表明, 就正极来说, 电极材料并不作为活性物质参与电化学反应, 仅作为催化剂支持 Li_2O_2 的生成和分解. 这一点与氢氧燃料电池正极表面的氧气还原生成水的过程相似, 而与锂离子电池正极材料的电化学反应完全不同. 锂离子电池的容量取决于所含电极材料的质量, 而锂空气电池的容量与正极材料质量并无直接关联. 另一方面, 锂空气电池与氢氧燃料电池的不同在于: 燃料电池放电产物(水)可以及时的排出体系之外, 使得燃料电池可以连续不间断工作, 而锂空气电池产物 Li_2O_2 储存在正极多孔电极内, 减小正极催化剂与氧气和电解液的接触面积, 降低正极的电子电导, 堵塞氧气和锂离子的输运通道, 最终导致反应终止.

4 电解液

锂空气电池中电解液担负着传导电极间锂离子的作用, 性能优异的电解液是电池稳定运行和高能量输出的保障. 电解液一般由高纯度的有机溶剂和电解质锂盐按一定比例配制而成.

碳酸酯类电解液(EC, PC 等)在锂离子电池上取得的成功, 使得其也成为早期锂空气电池的电解液. 但是, 和锂离子电池不同, 锂空气电池的空气电极直接暴露在空气(或者氧气)中, 放电过程生成 O_2^- 等活性物质, 使得碳酸酯类电解液极易分解. 2010 年 Mizuno 等 [22] 研究证实, 碳酸酯类电解液在 O_2^- 的环境中容易分解生成 Li_2CO_3 和其他的烷基碳酸盐 $[\text{RO}-(\text{C}=\text{O})-\text{O}Li]$, 而不是期待的反应产物 Li_2O_2 . Bruce 研究小组综合利用 X 射线衍射(XRD)、核磁共振(NMR)、傅里叶变换红外光谱(FTIR)、表面增强拉曼光谱(SERS)、质谱仪(MS)等表征手段, 系统地研究了碳酸酯类、醚类和酰胺类电解液的性能 [23-25]. 研究结果表明, 碳酸酯类、醚类和酰胺类电

解液均不能支持电池充放电反应的稳定进行,都存在一定程度的电解液分解,该研究小组还根据反应产物提出了可能的分解机理.需要指出的是,这里并没有考虑到锂盐、催化剂、放电深度等对溶剂的影响.

因此,锂空气电池电解液除了需满足锂离子电池的要求(高离子电导率,高介电常数,宽电化学窗口等)外,还需满足:(1)在氧气氛围下,尤其是 O_2^- 存在下有足够的化学和电化学稳定性;(2)有一定的氧气溶解度和扩散速率,以保证锂空气电池的倍率性能;(3)较低的蒸汽压.锂空气电池不像锂离子电池封装在密闭的体系内,较低的蒸汽压能够保证电解液在电池工作时不易挥发.

2012年, Sun 和 Scrosati 研究小组^[26]利用 $LiCF_3SO_3/G4$ (三氟甲基磺酸锂/四乙二醇二甲醚,物质的量比为1:4)作为电解液,通过容量控制的方法,可以得到循环稳定、性能优异、比容量高达 5000 mAh/g 的锂空气电池.通过飞行时间二次离子质谱仪(TOF-SIMS)并没有发现 Li_2CO_3 的存在. Bruce 研究小组^[27]用 0.1 mol/L 的 $LiClO_4/DMSO$ 作为电解液,纳米多孔金电极作为空气电极,如图 4 所示,组装锂空气电池的充放电容量几乎不衰减,100 圈后容量仍保持 95%. FTIR、SERS、NMR、

DEMS 等表征手段表明,放电后只有微量的 Li_2CO_3 和 HCO_2Li 生成,但是在充电阶段皆能可逆分解.需要指出的是,金属锂可以和 DMSO 直接反应,所以实验之前金属锂已经用 0.1 mol/L 的 $LiClO_4/PC$ 进行了钝化处理.最近,该小组^[28]又在 1 mol/L 的 $LiClO_4/DMSO$ 电解液里加入了氧化还原介体四硫富瓦烯分子(TTF).在充电过程中, TTF 会在空气电极表面被氧化成 TTF^+ , TTF^+ 进一步将氧化放电产物 Li_2O_2 , 自身被还原成 TTF. 如图 5 所示, TTF 的加入,可以有效氧化电子导电性很差的 Li_2O_2 , 从而实现在更高电流密度下的充电反应, 并且循环可达 100 圈. 该实验采用充电的 $LiFePO_4$ 代替金属锂片作为锂空气电池负极, 避免了由于金属锂的高活性引发的副反应, 有利于电池循环性能的提高. Addison 等^[29]首次用 1 mol/L $LiNO_3/DMA(N,N$ -二甲基乙酰胺)作为电解液, 所得锂空气电池可以在 0.1 mA/cm² 电流密度下工作超过 2000 h, 循环达到 80 圈. 实验证明, 充电阶段只有 O_2 放出, 即只发生 Li_2O_2 的分解.

此外, 电解液的性能不仅与溶剂有关, 也与电解液浓度有关. 周豪慎课题组^[30]研究了不同浓度的 $LiTfSA-G3$ (三乙二醇二甲醚)和 $LiTfSA-G4$ 作为电解液的锂空气电

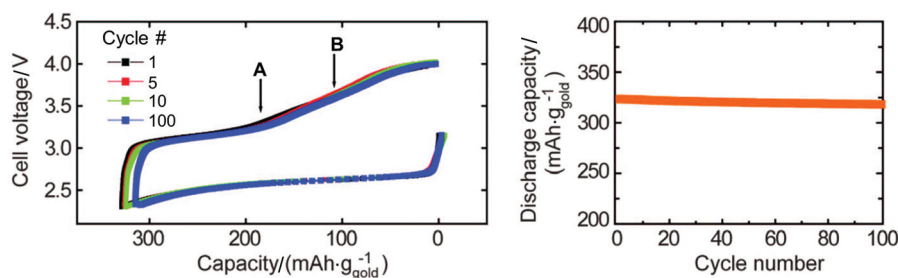


图 4 锂空气电池的充放电曲线和循环性能曲线^[27]

Figure 4 Discharge-recharge curves and cycling profile for a Li-air batteries^[27]

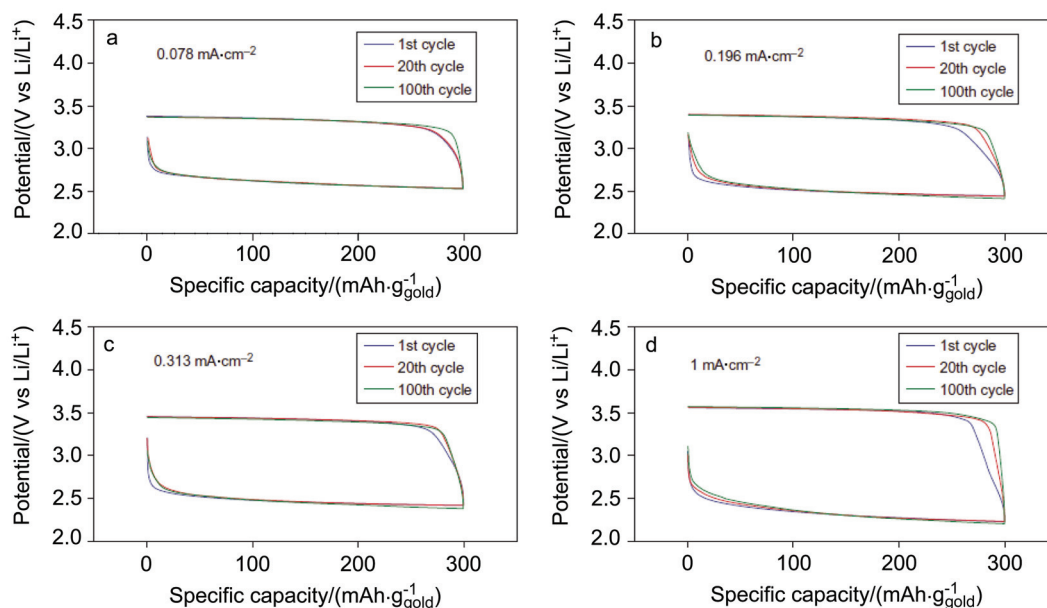


图 5 在不同电流密度下含 TTF 的锂空气电池的循环稳定性^[28]

Figure 5 Cycling stability of Li-air batteries with TTF at different current densities^[28]

池的电化学性能, 实验结果表明, 当 LiTFSa 和 G3、G4 的物质的量比均为 1:5 时, 电池的循环性能最佳。

如图 4 和图 5 所示, Bruce 研究小组分别采用了电压控制法和容量控制法进行充放电实验。对于锂空气电池来说, 控制电压的放电实验即全放电过程, 可以获得最大的放电容量, 即空气电极中会产生最大量的 Li_2O_2 。一方面, Li_2O_2 的电子导电性很差, 大量 Li_2O_2 的生成会增大电极的阻抗, 从而引起充电电压极化增大。另一方面, 大量的 Li_2O_2 会严重堵塞空气电极内部的孔道, 甚至破坏电极的微观结构, 导致电池循环性能恶化。因此, 利用控制电压法进行锂空气电池的全充全放实验, 对于空气电极的结构稳定性和催化活性都是很大的挑战。Bruce 研究小组采用电压控制法进行的充放电实验可以实现上百圈循环, 这主要得益于纳米多孔金电极相对刚性的结构, 尚佳的催化活性和良好的导电性。

与上述电压控制法不同, 容量控制法限制了电池的放电深度, 生成 Li_2O_2 的数量相对较少, 有利于获得良好的循环性能和储能效率。Bruce 研究小组^[31]用 $\alpha\text{-MnO}_2$ 纳米线作为空气电极的催化剂, 分别在电压控制和容量控制下研究了电池前十圈的循环性能。结果表明, 电压控制实验中电池容量衰减很快, 而容量控制实验可以获得很好的循环性能。可见, 不同的测试方法对锂空气电池的电化学性能影响重大。

近年来电解液的研究已经取得了一些进展, 但电解液分解的问题还没有得到完善解决。电解液的分解产物 Li_2CO_3 在循环过程中逐渐积累, 堵塞了空气电极的孔道, 增大了电极极化, 严重影响了电池的循环性能。稳定的有机电解液, 不仅需要电化学窗口宽, 在高电位下不分解, 更要能抵抗 O_2^- 等活性物质的攻击。在锂空气电池的实际运行中, 电解液的环境将更加复杂, 还需考虑空气电极的材料、微观结构、催化剂等对电解液性能的影响。同时, 稳定性较好的凝胶电解质和无机固体电解质也具有重要的研究意义和应用前景。总之, 寻找适合的电解液是阐明锂空气电池工作机理和提升其性能的前提, 也是眼下锂空气电池研究的首要任务。

5 空气电极

有机电解液型锂空气电池的空气电极通常包含催化层和防水透气层。催化层用来提供锂离子、电子、氧气的三维传输通道和反应的活性位置, 并且为放电产物提供储存空间。防水透气层的作用是让氧气在其中有足够的透过速率, 阻止或延缓 H_2O 、 CO_2 等其他气体渗透进电池内部, 从而保证电池的正常运行。必须强调的是, 在干燥的纯氧环境下运行的锂空气电池, 空气电极一般只包含催化层。放电产物在空气电极里的沉积阻止了后续 O_2 和 Li^+ 的进入, 是导致电池极化增大的主要原因, 因此空气电极是锂空气电池获得高比能量的决定性因素。

5.1 催化层

目前催化层主要是多孔碳材料负载催化剂。首先, 碳的比表面积较大, 可以负载更多的催化剂, 提供足够的活性位置; 其次, 碳的多孔结构可以为放电产物提供储存空间; 再者, 碳材料本身也具有一定的催化活性。此外, 碳材料的结构优化有利于锂空气电池性能的提升。夏永姚课题组^[32]以介孔泡沫硅为硬模板制备具有大量介孔的泡沫碳, 应用于锂空气电池空气电极, 实验结果表明, 与 Super P 炭黑相比, 介孔结构的碳能存储更多的放电产物, 从而提高了锂空气电池的比容量。

最近, Bruce 等^[33]研究发现, 在电压小于 3.5 V 时, 碳材料比较稳定, 当充电电压高于 3.5 V 时, 碳材料会被氧化生成 Li_2CO_3 , 而且碳材料会促进电解液(G4 和 DMSO)的分解。Shao-horn 组^[34]研究了以 DME 为电解液、不含粘结剂垂直排列的碳纳米管为空气电极的锂空气电池, 通过 X 射线吸收近边结构(XANES)发现, 在碳纳米管和 Li_2O_2 的界面上有 Li_2CO_3 , 但是在 Li_2O_2 接触电解液的部分并未发现, 由此推断空气电极的碳会和 Li_2O_2 或者其他放电中间产物反应。虽然生成的 Li_2CO_3 会在首圈充电后分解, 但是通过选区电子衍射(SAED)和 TEM 发现, Li_2CO_3 会在循环过程中积累, 导致电池性能下降。如图 6 所示, 周豪慎课题组^[35]也提出了碳材料有可能在电池运行中发生的一系列副反应。

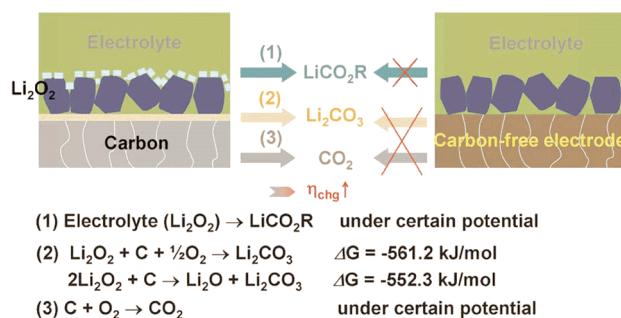


图 6 在锂空气电池电极和电解液界面上可能发生的反应^[35]

Figure 6 Possible reactions in the interfaces between the cathode and electrolyte in Li-air batteries^[35]

催化剂的重要性显而易见。有机电解液型锂空气电池的放电电压在 2.7 V 左右, 而充电电压高达 4.0~4.5 V, 电池的充放电效率小于 70%, 远低于锂离子电池。采用合适的催化剂, 能有效降低充放电的过电压, 提高能量利用率。锂空气电池放电的过电压远小于充电过电压, 而且碳具有一定的氧气还原催化性能, 故催化剂的作用主要体现在充电阶段, 即氧气析出过程。目前来说, 锂空气电池的催化剂大致可分为碳材料、贵金属、过渡金属氧化物以及其他金属化合物。

5.1.1 碳材料

炭黑, 诸如 Super P、Ketjen black、Vulcan XC-72 等, 电子导电性好, 比表面积大, 孔隙率高, 具有良好的催化活性。另外, 碳纳米管和石墨烯由于优异的性能

也有希望成为锂空气电池的空气电极. Shao-Horn 等^[36]利用化学气相沉积(CVD)方法在多孔氧化铝衬底上沉积碳纳米纤维作为空气电极, 锂空气电池的能量密度可达 2500 Wh/kg, 功率达 100 W/kg(基于碳和 Li_2O_2 的总质量). Cui 等^[37]利用管状结构的亲水纳米聚吡咯制成的空气电极, 具有大量的氧气传输通道和反应位置, 大大提升了锂空气电池的容量、循环效率、稳定性和倍率性能. 二维结构的石墨烯具有较高的电子导电率和极高的比表面积, 而且较多的边缘和缺陷位置有助于电化学反应的发生. 周豪慎课题组^[38]首次利用不含金属的石墨烯纳米片作为组合电解液型锂空气电池的空气电极, 所得电池的放电电压接近于 Pt 作为催化剂的电池. Xiao 等^[39]用基于分层结构的功能化石墨烯作空气电极, 锂空气电池比容量高达 15000 mAh/g.

5.1.2 贵金属

贵金属易吸附反应物, 具有较高的催化活性和选择性, 且抗氧化、耐腐蚀, 很早就被用作各类反应的催化剂, 其中铂及铂基材料已经被广泛用作燃料电池阴极氧气还原催化剂. 由于锂空气电池有着与燃料电池阴极类似的氧气还原反应, 贵金属也被用作锂空气电池的催化剂. Shao-Horn 组^[40]研究了金和铂作为催化剂时电池的电化学性能, 实验结果表明, Au 和 Pt 分别有利于氧气还原反应和氧气析出反应, Pt 作为催化剂时, 在 250 mA/g 的电流密度下, 充电电压能有效降至 3.8 V. 而多孔碳负载 Pt-Au 合金纳米粒子作催化层的锂空气电池的充电电压只有 3.4~3.8 V, 充电过电压大大降低^[41]. 该小组^[42]进一步研究了不同贵金属的催化活性, 结果显示对氧气还原的催化活性依次为 $\text{Pd} > \text{Pt} > \text{Ru} \approx \text{Au}$. 最近, Jung 等^[43]利用还原氧化石墨烯分别负载钌(Ru)和水合氧化钌($\text{RuO}_2 \cdot 0.64\text{H}_2\text{O}$)作锂空气电池的催化层, 如图 7 所示, 在 500 mA/g 的电流密度下充电电压降低至 3.7 V 和 3.9 V.

5.1.3 过渡金属氧化物

虽然贵金属具有较高的催化活性和稳定性, 但是由于贵金属资源匮乏, 价格昂贵, 必然会大大提高锂空气电池的成本. 而过渡金属氧化物由于其相对低廉的价格, 良好的催化活性, 有望成为贵金属催化剂的替代品. 2007 年, Bruce 等^[44]综合研究了贵金属 Pt、钙钛矿型 $\text{Li}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{MnO}_3$ 和不同过渡金属氧化物作为催化剂对锂空气电池性能的影响. 研究结果表明, Fe_3O_4 , CuO 和 CoFe_2O_4 作为催化剂时电池有相当好的容量保持率, 而 Co_3O_4 作为催化剂时既能提高比容量, 又能改善电池的循环性能. 虽然当时使用的仍是碳酸酯类电解液, 即电池运行中伴随着电解液的分解, 但是实验结果依旧有着重要的借鉴意义.

Nazar 等^[45]利用还原的氧化石墨烯负载纳米颗粒 Co_3O_4 和 Ketjen black 炭黑 3:7 混合作为催化层, 140 mA/g 电流密度下能有效降低充电电压至 3.5~3.75 V,

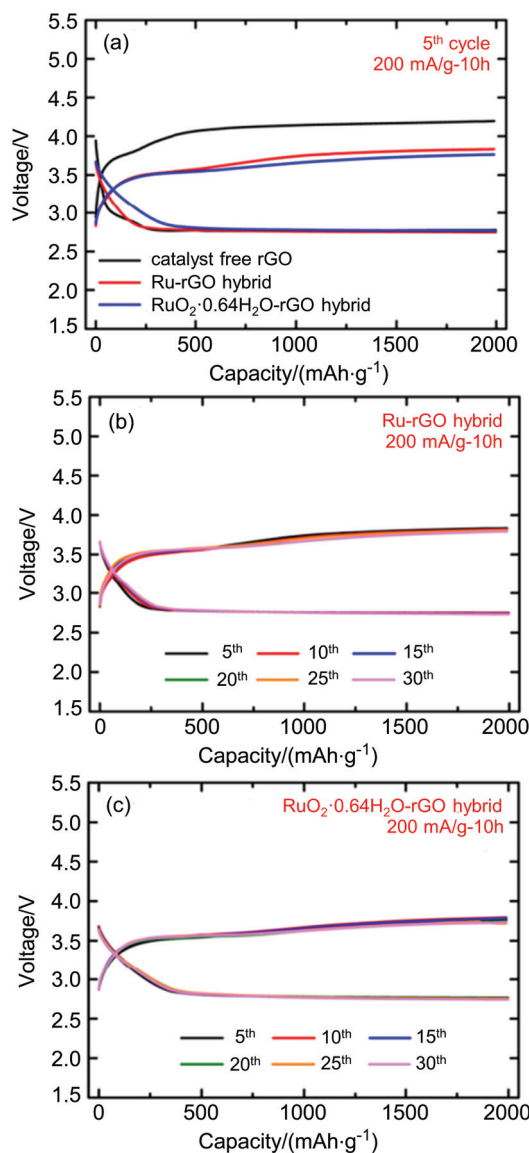


图 7 在 200 mA/g 电流密度下含不同催化剂锂空气电池的充放电曲线^[43]

Figure 7 Discharge-charge curves of Li-air batteries with different catalysts at a current density of 200 mA/g^[43]

比 Ketjen black 炭黑低 400 mV. 最近张新波课题组^[46]合成了多孔纳米管结构的 $\text{La}_{0.75}\text{Sr}_{0.25}\text{MnO}_3$ (PNT-LSM) 作为锂空气电池的催化剂, 如图 8 所示, PNT-LSM 能够有效降低充电过电压, 提高充放电效率, 并且 PNT-LSM 的中空孔道结构有利于提高电池容量, 改善电池倍率性能和循环性能.

5.1.4 其他金属化合物

除上述几种催化剂外, 一些其他金属化合物, 像金属氮化物, 作为锂空气电池催化剂的研究也取得了重大进展. Shui 等^[47]将合成的在原子尺度上分布均匀的 Fe/N/C 复合材料作为锂空气电池的催化层, 如图 9 所示, 和 $\alpha\text{-MnO}_2/\text{XC-72}$ 炭黑作为催化层相比, Fe/N/C 复合材料显示了更好的催化性能. 含 Fe/N/C 复合材料的

锂空气电池不仅放电电压升高, 充电电压也远小于含 $\alpha\text{-MnO}_2/\text{XC-72}$ 炭黑的电池. 而且, $\text{Fe}/\text{N}/\text{C}$ 复合材料作催化层时, 在充电过程只有 O_2 析出, 而 $\alpha\text{-MnO}_2/\text{XC-72}$ 炭黑除 O_2 外, 同时有 CO_2 析出, 这就意味着电池运行过程存在电解液的分解. 周豪慎课题组^[48]利用 Vulcan XC-72 炭黑负载 TiN 纳米颗粒作为锂空气电池的催化层, 在 50 mA/g 的电流密度下, 氧气析出反应的初始电位只有 2.9 V, 充放电间的过电压仅 1.05 V, 远小于碳负载微米颗粒的 TiN 和纯碳, 显示了良好的双功能催化活性.

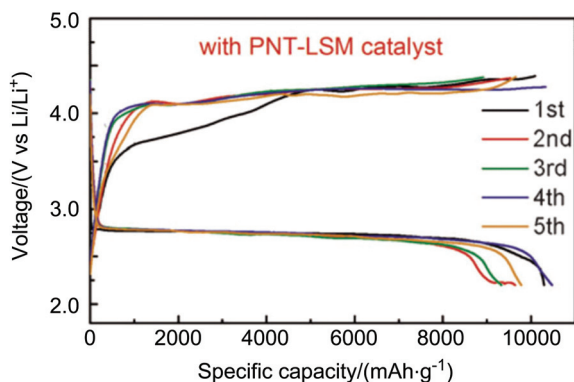


图 8 0.025 mA/cm² 电流密度下 PNT-LSM 作催化剂的锂空气电池充放电曲线^[46]

Figure 8 Discharge-charge curves of Li-air batteries using PNT-LSM catalyst at a current density of 0.025 mA/cm²^[46]

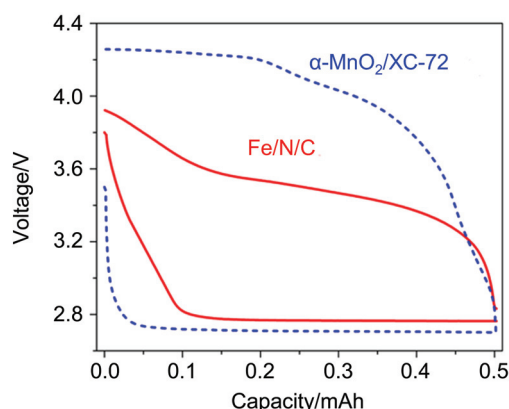


图 9 $\alpha\text{-MnO}_2/\text{XC-72}$ 和 $\text{Fe}/\text{N}/\text{C}$ 作电极催化时锂空气电池的充放电曲线^[47]

Figure 9 Discharge-charge curves of Li-air batteries using $\alpha\text{-MnO}_2/\text{XC-72}$ and $\text{Fe}/\text{N}/\text{C}$ as cathode catalysts^[47]

综上所述, 学术界对锂空气电池催化剂进行了大量研究, 已经尝试了多种不同材料, 然而, 催化剂的工作原理和作用仍不明朗. McCloskey 等^[49]研究了 Vulcan XC-72 炭黑负载不同催化剂作为锂空气电池催化层的作用, 研究结果显示, 虽然 $\text{Pt}/\text{XC-72}$ 炭黑具有更高的放电电压和更低的充电电压, 但是这主要源于电解液的分解, 因为只有充电起始阶段释放出少量 O_2 , 主要的分解产物是 CO_2 . XC-72 , $\text{Au}/\text{XC-72}$, $\text{MnO}_2/\text{XC-72}$ 三者作催化层时, Li_2O_2 分解的起始电位几乎一致, 且充电曲线类似, 和 XC-72 相比, Au 、 MnO_2 并没有显示出良好的催化

活性. 因此, 关于催化剂的机理和作用, 学术界依然存在争议. 高效的双功能催化剂, 不仅要能提高电池容量, 更要能降低充放电电压, 提高能量利用率.

由于锂空气电池的空气电极和聚合物电解质膜燃料电池类似^[50], 空气电极均发生氧气的还原反应, 因此早期锂空气电池的催化剂研究借鉴了不少燃料电池的研究成果. 但是, 氧气还原的具体过程不尽相同, 燃料电池中氧气发生四电子还原, 氧分子间的化学键断裂, 锂空气电池的产物如果是 Li_2O_2 的话, 只发生一电子或者两电子还原, 氧分子间的化学键并不断裂. 另外, 生成的 Li_2O_2 会沉积在空气电极的孔道内, 随着放电的进行, Li_2O_2 将逐渐覆盖住催化剂, 从而导致催化剂失去活性. 燃料电池的产物可以及时排出, 催化剂能够连续发挥作用. 因此, 燃料电池常用的催化剂并不完全适用于锂空气电池. 另一方面, 锂空气电池催化剂的研究还需考虑催化剂颗粒的大小、在碳材料表面的分布情况以及催化剂与电解液相容性等的影响. 催化剂工作机理的阐明, 有助于科研工作者寻找高效的双功能性催化剂.

5.2 防水透气膜

如前所述, 锂空气电池的正极活性物质氧气并不储存在电池内, 而是直接从空气中获取. 但是, 空气中的其他成分, 譬如 H_2O 和 CO_2 , 对锂空气电池的性能有显著影响. H_2O 会和负极金属锂反应生成 H_2 , 从而带来严重的安全问题, 而 CO_2 会与正极的放电产物 Li_2O_2 反应, 生成难分解的 Li_2CO_3 , 从而堵塞氧气传输通道, 严重影响电池的性能. 为了避免 H_2O 、 CO_2 等气体的干扰, 目前往往在干燥的纯氧环境内进行电池性能的研究. 严格来说, 该体系可以暂时称为“锂氧气电池”. 但是, 在未来锂空气电池的实际应用中, 并不可能为电池专门配置氧气罐, 因为此举会严重降低锂空气电池的能量密度. 该体系的最终目标是能够在空气环境中工作, 而且已有研究小组开始研究电池在空气环境下运行的性能. 周豪慎课题组^[51]利用固态电解质和凝胶电极, 在空气环境下实现了锂空气电池的稳定循环(100 圈), 并根据产物提出了充放电过程中经历的反应历程. Lim 等^[52]研究了 CO_2 对锂空气电池性能的影响, 阐述不同电解液下锂-氧气/二氧化碳电池的反应机理. 因此, 虽然目前还只是处于“锂氧气电池”的研究阶段, 但是“锂空气电池”是未来的发展趋势和应用方向. 若要实现“锂氧气电池”向“锂空气电池”的跨越, 开发性能优异的防水透气膜是关键.

Zhang 课题组^[53]采用一种可热封的聚合物薄膜作为防水透气膜, 应用于锂空气电池. 在氧气分压为 0.21, 相对湿度为 20%的环境下, 锂空气电池可以工作超过一个月, 并且比能量可达 362 Wh/kg(基于电池的总质量). Crowther 等^[54]用聚四氟乙烯包覆的玻璃纤维膜(TCFC)作为氧气选择性膜, 研究结果表明, TCFC 能够提供足够的氧气透过速率, 可以满足电池在 0.2 mA/cm² 电流密

度下的充放电, 而超过 40 天在空气氛围下的测试显示, 仅有 2% 的电解液挥发, 负极金属锂的过电位仅增加 13~24 mV, 且光亮如新, 有效阻止了水分进入电池内部. 余爱水课题组^[55]将通过质子掺杂的方法合成、具有良好导电性能的聚苯胺(PAN)作为防水透气膜. 在 20% 的相对湿度、0.1 mA/cm² 电流密度下, 可以得到放电比容量达 3241 mAh/g 的锂空气电池. 周豪慎课题组^[56]用难挥发、疏水性好、电化学窗口宽的离子液体代替了传统的有机电解液, 单壁碳纳米管在离子液体中交联形成网络结构的凝胶作为催化层, 提供了电子、离子和氧气的三维通道, 在催化层和碳纸集流体间加入疏水扩散层, 如图 10 所示, 锂空气电池在空气环境下运行的比容量高达 10730 mAh/g, 并且有效消除了水汽的影响, 为锂-氧气电池向锂-空气电池的转变提供了重要研究思路.

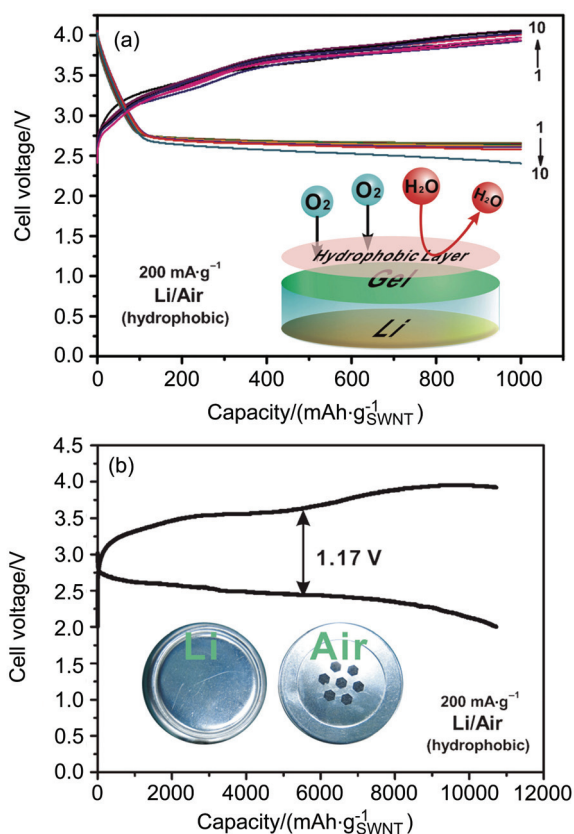


图 10 (a) 空气环境下含疏水层的锂空气电池的循环性能; (b) 2.0 至 4.0 V 电压区间的锂空气电池充放电曲线^[56]

Figure 10 (a) Cyclic performance of the Li-air batteries with a hydrophobic layer in ambient air; (b) The discharge-charge curves of the Li-air batteries, potential window from 2.0 to 4.0 V^[56]

现有的防水透气膜在一定程度上能够阻止空气中的水汽向电池内部渗透, 并且能够保证锂空气电池在比较低的电流密度下进行循环测试. 但是, 若要实现防水透气膜的实用化, 还需从以下几方面提高: (1) 高的氧气选择性. 在空气环境下运行, 防水透气膜必须能够阻挡

住 H₂O, CO₂, N₂ 等杂质气体的进入, 而只能允许氧气透过; (2) 高的氧气透过速率. 为满足锂空气电池在大电流密度下的充放电, 作为反应物质的氧气在防水透气膜中必须有足够的透过速率; (3) 高的电子导电率. 常用的聚四氟乙烯(PTFE)膜电子导电率低, 增加了电池的极化, 影响了电化学性能; (4) 减缓电解液挥发. 毕竟锂空气电池是在“半开放”的体系下运行, 一般的有机电解液极易挥发, 而电解液的减少意味着电池性能的降低和寿命的衰减. 最后, 防水透气膜的稳定性和耐久性也有待验证和提升.

6 金属锂负极

目前锂空气电池的负极大多数还是用金属锂片. 金属锂负极的引入, 一方面由于其质轻、电位低, 提高了锂空气电池的能量密度, 另一方面锂的高活性也带来了严重的安全隐患. 金属锂表面锂离子传导速率的差异, 或者表面锂离子浓度的不同、锂表面的不均匀(像缺陷, 晶界等), 会导致在充电过程中锂的不均匀沉积, 有些地方会产生树枝一样的结晶(枝晶). 当枝晶生长到一定程度会发生折断, 造成不可逆的“死锂”(dead lithium), 更严重的是, 枝晶会穿过隔膜, 引起电池短路, 产生大量的热, 从而导致电池着火, 甚至爆炸.

近期, 如图 11 所示, Sun 和 Scrosati 研究小组^[57]用锂-硅合金代替了传统的金属锂片作为锂空气电池的负极, 辅以 LiCF₃SO₃-G4 电解液和 Super P 炭黑空气电极, 得到了循环性能良好的锂空气电池. 这是首次将锂-硅合金应用于锂空气电池的负极, 而且电池放电电压大概在 2.4 V, 估算能量密度可达 980 Wh/kg, 高于现在商业化的 LiCoO₂ 为正极、石墨为负极的锂离子电池的 384 Wh/kg.

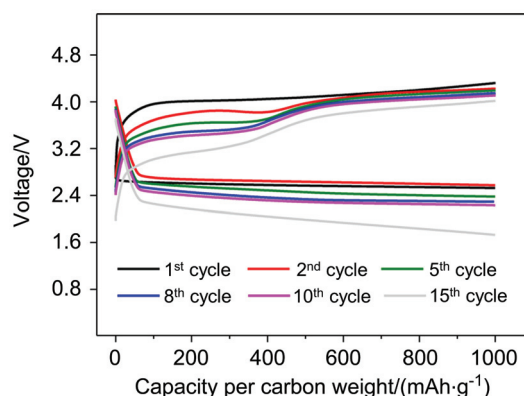


图 11 锂化硅-碳复合材料作负极的锂空气电池循环性能^[57]

Figure 11 Cyclic performance of the lithiated-silicon/carbon-oxygen batteries^[57]

目前金属锂负极的研究成果大多数基于锂电池和锂硫电池领域. Amine 研究小组^[58]研究了锂空气电池工作过程中负极金属锂表面的变化. 封闭体系下金属锂和乙醚反应的产物是 CH₃OLi, CH₃Li 和聚合物膜. 而有氧

气存在的情况下,金属锂表面会发生不同的分解反应,生成 LiOH 和碳酸盐等副产物.由此可见,在半开放的锂空气电池中,金属锂片表面发生的反应更加复杂.总体而言,在氧气甚至空气氛围下,锂空气电池金属锂负极在循环过程中的变化还缺乏系统研究.此外,金属锂的低利用率也是限制锂负极应用的一大问题.和锂离子电池电极材料在充放电过程中发生锂离子的脱嵌与嵌入不同,锂空气电池负极发生的是金属锂的溶解和形成,故而利用率较低.实验中负极金属锂通常是过量,而这样会降低能量密度,增加电池成本.因此,在实际锂空气电池的设计中,需要寻求提高金属锂利用率的方法.

总之,引入保护膜或者钝化膜抑制金属锂枝晶的生长,或者寻找其他大容量的负极材料(比如锂合金)代替金属锂,将是锂空气电池走向实际应用的前提.

7 总结与展望

锂空气电池由于其高能量密度、低成本以及环境友好等优势越来越受到世界的关注,在电动车、混合动力汽车等领域展示出了广阔的应用前景.近年来,关于锂空气电池的研究在各方面均取得了重要进展,但是依然存在以下几方面的重要科学问题:

首先,锂空气电池的氧气还原和析出过程还不明确. O_2 、 O_2^- 、 LiO_2 、 Li_2O_2 等活性物质的存在增加了产物表征的难度,电解液和碳材料的不稳定也会对产物成分的分析造成干扰.在线测试可以实时追踪充放电过程物质的变化,多种测试手段的联用则能提高产物表征的准确性,从而有助于锂空气电池工作机理的阐明.

其次,超氧自由基引发电解液分解的难题还没有得到完善解决.研发一种挥发性低、稳定性好、氧气溶解度高、锂离子和氧气扩散速率快的有机电解液势在必行.与有机电解液相比,凝胶电解质和固体电解质稳定性好、工作温度范围广、不挥发,能有效防止金属锂被腐蚀,若能大幅提高锂离子传导速率,凝胶电解质和固体电解质必将得到广泛应用.

第三,尚没有综合性能优异的锂空气电池催化剂.空气电极催化材料应具备以下几个特点:良好的双功能催化活性、高孔隙率和大比表面积、高电子电导率、较低的原材料和制备成本.目前贵金属显示出了良好的催化活性,但是昂贵的价格限制了贵金属催化剂的实际应用.除寻找廉价的替代催化材料外,减小贵金属催化剂颗粒的直径,提高颗粒在载体表面的均匀分布,从而降低贵金属的用量^[59],也是锂空气电池催化剂未来的发展方向.

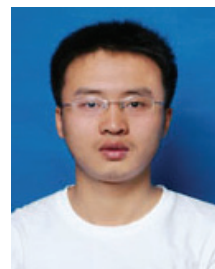
第四,空气电极中的碳材料在高电压下不稳定,且会与 Li_2O_2 反应生成难分解的 Li_2CO_3 ,严重影响电池性能.解决该问题的途径包括:在碳材料表面形成稳定的包覆层,有效阻止 Li_2O_2 、电解液与碳的接触,从而起到

保护碳的作用;寻找电子导电率高、密度低、化学和电化学稳定性好、比表面积大、孔隙率高的新型电极材料.碳化物和氮化物有望成为锂空气电池空气电极的候选材料^[60].

最后,负极金属锂的高活泼性和枝晶生长无法避免,因此而导致的安全隐患是锂空气电池实用化进程中必须优先考虑的问题.一方面,详细研究金属锂枝晶生长的微观机制,通过调节金属锂形貌和引入添加剂等手段抑制锂枝晶生长;另一方面,制备基于稳定固体电解质的全固态锂空气电池,或者引入比容量高、低电位的富锂合金是从根本上解决这一问题的有效途径.

虽然锂空气电池的研究仍处于初级阶段,许多问题亟待解决,但是我们相信,通过各个领域科研工作者的努力奋斗和精诚合作,锂空气电池必将从理论走向实际,从研究走向应用,最终广泛应用于生产和生活的各个方面.

作者简介



蒋颀, 南京大学现代工程与应用科学学院 2013 级博士研究生, 研究方向: 锂空气电池.



何平, 理学博士, 南京大学现代工程与应用科学学院副教授、硕士生导师. 主要研究领域为功能材料电化学与储能器件, 包括动力型锂离子电池, 锂空气电池及电化学超级电容器. 近年来在 *Nat. Chem.*, *Angew. Chemie*, *Energy Environ. Sci.*, *Chem. Commun.*, *J. Mater. Chem.*, *J. Electrochem. Soc.*, *Electrochem. Commun.* 等能源材料及电化学领域的权威刊物发表论文 30 余篇, 发表文章共被他引 700 余次, H 因子 16, 撰写 Springer 出版社出版的能源材料专著《Eco- and Renewable Energy Materials》一章节. 获得日本专利 2 项, 中国专利 2 项. 2009 年获得吴浩青电化学奖. 现主持国家重大科学研究计划项目子课题, 江苏省自然科学基金, 教育部博士点基金, 国家重点实验室自主课题和企业项目等.



周豪慎, 工学博士, 南京大学现代工程与应用科学学院教授、博导, 中组部千人计划教授, 教育部长江讲座教授, 日本产业技术综合研究所首席科学家(兼), 东京大学工学院客座教授。长期从事能源材料及器件, 特别在开发锂空气电池、锂离子电池, 染料敏化太阳能电池, 超级电容器方面做了大量原创性的工作。作为项目负责人, 主持国家重大科学研究计划项目(首席科学家)、国家自然科学基金面上项目等中国项目, 在化学、材料及能源领域权威学术刊物如 *Nature Materials*, *Nature Communications*, *Angew Chemie*, *JACS*, *Adv. Mater.*, *Nano Lett.*, *ACS Nano*, *Adv. Funct. Mater.*, *Adv. Energy Mater.*, *Energy Environment Sci.* 等刊物上发表研究论文超过250篇, 发表文章他引超9000次, H因子52。

References

- [1] Xu, K.; von Cresce, A. *J. Mater. Chem.* **2011**, *21*, 9849.
- [2] Bruce, P. G.; Freunberger, S. A.; Hardwick, L. J.; Tarascon, J.-M. *Nat. Mater.* **2012**, *11*, 19.
- [3] Gu, D.-M.; Zhang, C.-M.; Gu, S.; Zhang, Y.; Wang, Y.; Qiang, L.-S. *Acta Chim. Sinica* **2012**, *70*, 2115. (顾大明, 张传明, 顾硕, 张音, 王余, 强亮生, 化学学报, **2012**, *70*, 2115.)
- [4] Gu, D.-M.; Wang, Y.; Gu, S.; Zhang, C.-M.; Yang, D.-D. *Acta Chim. Sinica* **2013**, *71*, 1354. (顾大明, 王余, 顾硕, 张传明, 杨丹丹, 化学学报, **2013**, *71*, 1354.)
- [5] Wang, F.; Liang, C.-S.; Xu, D.-L.; Cao, H.-Q.; Sun, H.-Y.; Luo, Z.-K. *J. Inorg. Mater.* **2012**, *27*, 1233. (王芳, 梁春生, 徐大亮, 曹慧群, 孙宏元, 罗仲宽, 无机材料学报, **2012**, *27*, 1233.)
- [6] Abraham, K.; Jiang, Z. *J. Electrochem. Soc.* **1996**, *143*, 1.
- [7] Ogasawara, T.; Débart, A.; Holzapfel, M.; Novák, P.; Bruce, P. G. *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 1390.
- [8] Wang, Y.-G.; Zhou, H.-S. *J. Power Sources* **2010**, *195*, 358.
- [9] He, P.; Wang, Y.-G.; Zhou, H.-S. *Electrochem. Commun.* **2010**, *12*, 1686.
- [10] He, P.; Wang, Y.-G.; Zhou, H.-S. *J. Power Sources* **2011**, *196*, 5611.
- [11] Zhou, H.-S.; Wang, Y.-G.; Li, H.-Q.; He, P. *ChemSusChem* **2010**, *3*, 1009.
- [12] Wang, Y.-G.; Zhou, H.-S. *Chem. Commun.* **2010**, *46*, 6305.
- [13] He, P.; Wang, Y.-G.; Zhou, H.-S. *Chem. Commun.* **2011**, *47*, 10701.
- [14] Wang, Y.-R.; Ohnishi, R.; Yoo, E.; He, P.; Kubota, J.; Domen, K.; Zhou, H.-S. *J. Mater. Chem.* **2012**, *22*, 15549.
- [15] Kitaura, H.; Zhou, H.-S. *Adv. Energy Mater.* **2012**, *2*, 889.
- [16] Kitaura, H.; Zhou, H.-S. *Energy Environ. Sci.* **2012**, *5*, 9077.
- [17] Peng, Z.-Q.; Freunberger, S. A.; Hardwick, L. J.; Chen, Y.-H.; Giordani, V.; Bardé, F.; Novák, P.; Graham, D.; Tarascon, J.; Bruce, P. G. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2011**, *50*, 6351.
- [18] Laroire, C. O.; Mukerjee, S.; Abraham, K.; Plichta, E. J.; Hendrickson, M. A. *J. Phys. Chem. C* **2010**, *114*, 9178.
- [19] McCloskey, B. D.; Scheffler, R.; Speidel, A.; Girishkumar, G.; Luntz, A. C. *J. Phys. Chem. C* **2012**, *116*, 23897.
- [20] Jung, H.-G.; Kim, H.-S.; Park, J.-B.; Oh, I.-H.; Hassoun, J.; Yoon, C. S.; Scrosati, B.; Sun, Y.-K. *Nano Lett.* **2012**, *12*, 4333.
- [21] Wen, R.; Hong, M.; Byon, H. R. *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 10870.
- [22] Mizuno, F.; Nakanishi, S.; Kotani, Y.; Yokoishi, S.; Iba, H. *Electrochemistry* **2010**, *78*, 403.
- [23] Freunberger, S. A.; Chen, Y.-H.; Peng, Z.-Q.; Griffin, J. M.; Hardwick, L. J.; Bardé, F.; Novák, P.; Bruce, P. G. *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 8040.
- [24] Freunberger, S. A.; Chen, Y.-H.; Drewett, N. E.; Hardwick, L. J.; Bardé, F.; Bruce, P. G. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2011**, *50*, 8609.
- [25] Chen, Y.-H.; Freunberger, S. A.; Peng, Z.-Q.; Bardé, F.; Bruce, P. G. *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 7952.
- [26] Jung, H.-G.; Hassoun, J.; Park, J.-B.; Sun, Y.-K.; Scrosati, B. *Nat. Chem.* **2012**, *4*, 579.
- [27] Peng, Z. Q.; Freunberger, S. A.; Chen, Y.-H.; Bruce, P. G. *Science* **2012**, *337*, 563.
- [28] Chen, Y.-H.; Freunberger, S. A.; Peng, Z.-Q.; Fontaine, O.; Bruce, P. G. *Nat. Chem.* **2013**, *5*, 489.
- [29] Walker, W.; Giordani, V.; Uddin, J.; Bryantsev, V. S.; Chase, G. V.; Addison, D. *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 2076.
- [30] Li, F.-J.; Zhang, T.; Yamada, Y.; Yamada, A.; Zhou, H.-S. *Adv. Energy Mater.* **2013**, *3*, 532.
- [31] Débart, A.; Paterson, A. J.; Bao, J.-L.; Bruce, P. G. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2008**, *120*, 4597.
- [32] Yang, X.-H.; He, P.; Xia, Y.-Y. *Electrochem. Commun.* **2009**, *11*, 1127.
- [33] Ottakam Thotiyl, M. M.; Freunberger, S. A.; Peng, Z.-Q.; Bruce, P. G. *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 494.
- [34] Gallant, B. M.; Mitchell, R. R.; Kwabi, D. G.; Zhou, J.-G.; Zuin, L.; Thompson, C. V.; Shao-Horn, Y. *J. Phys. Chem. C* **2012**, *116*, 20800.
- [35] Li, F.-J.; Zhang, T.; Zhou, H.-S. *Energy Environ. Sci.* **2013**, *6*, 1125.
- [36] Mitchell, R. R.; Gallant, B. M.; Thompson, C. V.; Shao-Horn, Y. *Energy Environ. Sci.* **2011**, *4*, 2952.
- [37] Cui, Y.-M.; Wen, Z.-Y.; Liang, X.; Lu, Y.; Jin, J.; Wu, M.-F.; Wu, X.-W. *Energy Environ. Sci.* **2012**, *5*, 7893.
- [38] Yoo, E.; Zhou, H.-S. *ACS Nano* **2011**, *5*, 3020.
- [39] Xiao, J.; Mei, D.-H.; Li, X.-L.; Xu, W.; Wang, D.-Y.; Graff, G. L.; Bennett, W. D.; Nie, Z.-M.; Saraf, L. V.; Aksay, I. A. *Nano Lett.* **2011**, *11*, 5071.
- [40] Lu, Y.-C.; Gasteiger, H. A.; Parent, M. C.; Chiloyan, V.; Shao-Horn, Y. *Electrochem. Solid-State Lett.* **2010**, *13*, A69.
- [41] Lu, Y.-C.; Xu, Z.-C.; Gasteiger, H. A.; Chen, S.; Hamad-Schifferli, K.; Shao-Horn, Y. *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 12170.
- [42] Lu, Y.-C.; Gasteiger, H. A.; Shao-Horn, Y. *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 19048.
- [43] Jung, H.-G.; Jeong, Y. S.; Park, J.-B.; Sun, Y.-K.; Scrosati, B.; Lee, Y. J. *ACS Nano* **2013**, *7*, 3532.
- [44] Débart, A.; Bao, J.-L.; Armstrong, G.; Bruce, P. G. *J. Power Sources* **2007**, *174*, 1177.
- [45] Black, R.; Lee, J. H.; Adams, B.; Mims, C. A.; Nazar, L. F. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2013**, *125*, 410.
- [46] Xu, J.-J.; Xu, D.; Wang, Z.-L.; Wang, H.-G.; Zhang, L.-L.; Zhang, X.-B. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2013**, *125*, 3979.
- [47] Shui, J.-L.; Karan, N. K.; Balasubramanian, M.; Li, S.-Y.; Liu, D.-J. *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 16654.
- [48] Li, F.-J.; Ohnishi, R.; Yamada, Y.; Kubota, J.; Domen, K.; Yamada, A.; Zhou, H.-S. *Chem. Commun.* **2013**, *49*, 1175.
- [49] McCloskey, B. D.; Scheffler, R.; Speidel, A.; Bethune, D. S.; Shelby, R. M.; Luntz, A. *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 18038.
- [50] Girishkumar, G.; McCloskey, B.; Luntz, A.; Swanson, S.; Wilcke, W. *J. Phys. Chem. Lett.* **2010**, *1*, 2193.
- [51] Zhang, T.; Zhou, H.-S. *Nat. Commun.* **2013**, *4*, 1817.
- [52] Lim, H.-K.; Lim, H.-D.; Park, K.-Y.; Seo, D.-H.; Gwon, H.; Hong, J.; Goddard, W. A.; Kim, H.; Kang, K. *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 9733.
- [53] Zhang, J.-G.; Wang, D.-Y.; Xu, W.; Xiao, J.; Williford, R. E. *J. Power Sources* **2010**, *195*, 4332.
- [54] Crowther, O.; Keeney, D.; Moureau, D. M.; Meyer, B.; Salomon, M.; Hendrickson, M. *J. Power Sources* **2012**, *202*, 347.
- [55] Fu, Z.-H.; Wei, Z.; Lin, X.-J.; Huang, T.; Yu, A.-S. *Electrochim. Acta* **2012**, *78*, 195.
- [56] Zhang, T.; Zhou, H.-S. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2012**, *124*, 11224.
- [57] Hassoun, J.; Jung, H.-G.; Lee, D.-J.; Park, J.-B.; Amine, K.; Sun, Y.-K.; Scrosati, B. *Nano Lett.* **2012**, *12*, 5775.
- [58] Assary, R. S.; Lu, J.; Du, P.; Luo, X.-Y.; Zhang, X.-Y.; Ren, Y.; Curtiss, L. A.; Amine, K. *ChemSusChem* **2013**, *6*, 51.
- [59] Cheng, F.-Y.; Chen, J. *Acta Chim. Sinica* **2013**, *71*, 473. (程方益, 陈军, 化学学报, **2013**, *71*, 473.)
- [60] Thotiyl, M. M. O.; Freunberger, S. A.; Peng, Z.-Q.; Chen, Y.-H.; Liu, Z.; Bruce, P. G. *Nat. Mater.* **2013**, *12*, 1050.

(Cheng, B.)