

非水系电解液在锂空气电池中的研究进展

顾 洋, 李 雪, 曾晓苑

(昆明理工大学材料科学与工程学院, 锂离子电池及材料制备技术国家地方联合工程实验室,
云南省先进电池材料重点实验室, 云南 昆明 650093)

[摘 要] 近年来, 随着绿色能源的兴起, 锂空气电池以其高能量密度和绿色环保等特点, 成为了研究热点。其中, 采用非水电解液体系的锂空气电池的能量密度约为 11 420 Wh/kg, 几乎等同于汽油的能量密度, 这使得锂空气电池在电动汽车等方面具有极大的应用潜力。本文从碳酸酯基电解液、醚基电解液、含硫类电解液、基于离子液体的电解液、电解质盐类五个方面详细介绍了非水系电解液在锂空气电池中的应用。为后续非水系电解液在锂空气电池中的研究提供帮助。

[关键词] 锂空气电池; 电解质; 非水电解液

[中图分类号] TM911.41

[文献标志码] A

[文章编号] 1003-8884(2021)02-0009-04

DOI: 10.19611/j.cnki.cn11-2919/tg.2021.02.003

0 前言

目前, 已经有很多种类的电解液尝试用在锂空气电池中, 最初进行研究的是碳酸酯基电解液在锂空气中的应用, 但是, 有研究表明此类电解液不适合用于可充锂空气电池体系, 因为其易于分解以及会产生副产物 Li_2CO_3 等。如果锂空气电池想在实际应用中达到所需的循环寿命, 一个稳定的电解液体系是非常必要且至关重要的^[1-3]。本文详细归纳并总结了迄今为止非水电解液体系在锂空气电池的发展, 特别突出电解液的稳定性以及分解产生的副产物。也在这里说明了采用多种技术手段来研究电解液真正的稳定性是非常重要的。

1 非水系电解液在锂空气电池的研究进展

1.1 碳酸酯基电解液

锂空气电池一直被视为一种“超越锂离子电池”的技术, 所以最开始对锂空气电池的研究都是

基于锂离子电池中广泛使用的碳酸酯基电解液的基础上进行的^[4]。事实上, 由 Abraham 等人^[5]报道的第一个锂空气电池就是采用的是碳酸乙烯酯、碳酸丙烯酯、聚丙烯腈、LiPF₆ 以 40:40:12:8 的质量比制成的固体电解质。Read 等人^[6]在 2002 年研究了由不同碳酸酯制成的液体电解液在锂空气电池中的性能, 结果显示了电解液在决定锂空气电池性能方面的重要性。随后, 碳酸酯基电解液被广泛应用在锂空气电池中^[7], 直到很多研究团队通过多种技术手段证明了他们的不稳定性^[8-9]。第一个证明这个问题的是 Mizuno 等人, 他们采用 FTIR 发现基于碳酸酯基电解液的电池在单次放电下形成的放电产物, 实际上是 Li_2CO_3 以及烷基碳酸锂盐, 而非预期的 Li_2O_2 ^[10]。

通过研究三种电解质的气体逸出谱图可发现, 采用 DME 电解液的空气阴极主要检测到的是 O_2 的逸出, 这与期望的 Li_2O_2 分解反应相一致。而采用 EC/DMC 以及 PC/DME 的电解液体系的空气阴极主要检测到的是 CO_2 而非 O_2 。这些结果表明碳酸酯基电解液不适合应用在可充锂空气电池中。

1.2 醚基电解液

自从碳酸酯基电解液的不稳定性被证明后, 醚类电解液一直处于锂空气电池研究领域的最关注区域^[11-12], 尤其是乙二醇二甲醚 (DME) 以及四乙二醇二甲醚 (TEGDME)。2006 年, Read 等人采用 DME 与 1,3-dioxolane 以 1:1 的质量比混合作为电解

[收稿日期] 2020-12-29

[作者简介] 顾洋(1995-), 男, 黑龙江鸡西人, 硕士研究生, 研究方向为锂空气电池和锂-二氧化碳电池。

[通信作者] 曾晓苑(1988-), 副教授, 研究方向为金属-空气电池、金属-二氧化碳电池和电催化。E-mail: zengxi-aoyuan@kust.edu.cn

[基金项目] 国家自然科学基金项目(51904130, 21965017)

液^[13]。他们强调了这种电解液与碳酸酯基电解液相比具有更高的介电常数以及低粘度,同时也认为这种电解液的稳定性有所增强。

尽管醚类电解液与碳酸酯基电解液相比,稳定性有所增强,还是有研究报道指出通过气相色谱检测到短链醚类和醇类表明,TEGDME 电解液会在放电中出现降解^[14]。也有一些报道指出当有过量的氧存在的情况下,醚类电解液会出现自动氧化现象,这可能会导致电解液进一步与阴极组分,如粘结剂等,进行反应^[15]。

醚类电解液肯定是研究锂空电池运行中的基本过程的有用媒介,将来需要进一步的努力使它们以便能实现长时间循环。已经有研究表明,将 β -carbon 位功能化有助于稳定性的提升。同时,采用一些合适的催化剂降低充电电压,可以极大的减小醚类电解液副产物的产生,从而提高了循环稳定性能。

1.3 含硫类电解液

已有一些研究报道说明含有硫原子的电解液(如二甲基亚砜(DMSO)和环丁砜等)与醚基电解液相比有更高的稳定性,能够导致高容量以及稳定循环 100 圈以上^[16]。

Peng 组报道的一篇重要研究成果就是采用 DMSO 作为电解液溶剂的^[17]。他们采用 FTIR 和 Raman 研究了 Li_2O_2 在充放电中的形成和分解,以及几乎看不到的副产物。他们还采用 DEMS 来分析充放电过程中产生的气体,氧气的强烈信号可以解释为放电产物主要是 Li_2O_2 的形成和分解。上述结果表明,DMSO 是在纯金空气阴极存在的情况下保持稳定的电解液溶剂。然而,当研究者再次采用 FTIR 和 Raman 来分析在同样电解液中的碳材料空气阴极时,电解液出现明显的分解,甚至是在第一圈充放电时。这表明 DMSO 不是一种适合在碳基阴极上采用的电解液溶剂。

最近,Dan 等人研究了在碳基空气阴极体系里采用环丁砜类电解液^[18]。他们研究结果显示,环丁砜在一个较宽的电化学区间里都是比较稳定的,XRD 结果显示过氧化锂的主要的放电产物,但也有 LiOH 和 $\text{LiOH}\cdot\text{H}_2\text{O}$ 存在,同时也应该承认,这种分析不能解释任何无定形的副产物的形成,之后的研究中应需要更多的表征。此外,形成了 LiOH 类副产物即表示这也并不是一个稳定的电解液-阴极体系。此外,还有工作旨在进一步研究采用环丁砜电

解液的碳基阴极的长循环稳定性能。其中一篇报道指出 Ketjen black 碳阴极采用 1 M LiPF_6 /环丁砜电解液时,在限制容量为 1 000 mAh/g 的条件下进行充放电能走 110 个循环^[19]。近期有报道指出,当采用 1M LiTFSI /环丁砜电解液时,在限制容量为 1 000 mAh/g 的条件下,具有 800 个循环的优秀循环稳定性^[20]。但遗憾的是,这两篇报道都没有提到关于电解液稳定性以及循环过程中副产物的形成程度的研究。

根据这些文献报道,环丁砜显示出优秀的性能,是一个有希望在锂空中发展的电解液溶剂,但还需要进一步研究循环过程中电解液分解的程度,并确定在采用碳材料作为空气阴极时, Li_2O_2 是否能可逆的形成和分解。

1.4 基于离子液体的电解液

最近,Abraham 课题组^[21]报道了离子液体电解液中氧还原反应和氧析出反应的机理。基于这些研究,Zhang 等人^[22]研究了采用单壁碳纳米管(SWCNTs)和离子液体($[\text{C}_2\text{C}_1\text{im}][\text{NTf}_2]$)构成的交联网络凝胶来改善纯的单壁碳纳米管阴极的性能。与纯纳米管阴极相比,交联网络凝胶阴极显示出较大的提升了放电容量,这可能是由于改进了电子和锂离子的传输,更重要的是,交联网络结构有利于氧气的扩散。通过 XRD 研究表明放电后有 Li_2O_2 晶体生成,但并没有研究离子液体长期运行的稳定性。为了研究离子液体的稳定性,Cui 等人^[23]采用离子液体 PP13TFSI 与 LiClO_4 作为电解液,碳纳米管作为阴极,研究电池循环过程中 Li_2O_2 和 Li_2CO_3 的形成。通过结合 XPS 和 XRD 的分析结果,他们发现 Li_2O_2 晶体是这个体系首次放电后的主要放电产物,但首次充电后仍然有 Li_2CO_3 的累积。但是遗憾的是, Li_2CO_3 产生的来源在这篇报道中并没有给出,但它可以证明采用离子液体并不能解决 Li_2CO_3 生成的问题。

还有一部分工作研究了纯离子液体作为电解液溶剂或是离子液体与有机溶液一起作为电解液溶剂在锂空气电池中的应用^[24-25]。然而,一个稳定的离子液体-阴极体系仍然是一个悬而未决的问题,期待未来更进一步的研究。

1.5 电解质盐类

相比于很多工作都是在研究电解液溶剂在锂空气电池中的稳定性,只有少量的工作研究了电解质

盐类的稳定性以及其对锂空气电池的影响^[26-27]。

电解液是由电解质盐类和溶剂构成,所以二者单独的稳定性非常重要,二者结合在一起的稳定性也尤为重要。Nasybulin 等人系统的研究了电解质盐类的影响。他们在 TEGDME 溶剂中多种电解质盐如 LiTf、LiTFSI、LiPF₆、LiBF₄、LiBOB、LiClO₄ 等的性能与分解情况^[28]。通过 XRD 和 XPS 分析可知,首圈放电后, LiPF₆ 和 LiTFSI 都存在部分分解,生成了 LiF,而 LiClO₄ 要相对稳定一些。然而,当循环进行到一定程度,基于 LiClO₄ 基电解液的电池容量衰减得非常的快,而基于 LiTf、LiTFSI 和 LiPF₆ 的电解液的电池具有较高的电池容量保持率。

在一个相似的研究中,Elia 等人^[29] 比较了采用 TEGDME 为溶剂,不同锂盐如 LiPF₆, LiN(SO₂CF₃)₂, LiCF₃SO₃ 或 LiClO₄ 为溶质的电解液的性能。笔者发现,锂盐对放电和充电的电压影响较大。Li 等人^[30] 也研究了不同电解质盐的浓度也是影响电池循环性能的关键因素。

此外,研究不同电解液溶剂下(如醚类、DMSO 等)电解质盐的稳定性也是非常有用的,常见的电解质盐在不同的溶剂下,性能也有所不同^[24,31]。

2 总结与展望

若要将可充锂空气电池真正的投入使用,寻找一个稳定的电解液-电解质盐体系将是一个极大的难题。然而,电解液也不能单独拿出来考虑,电解质的稳定性也强烈的依赖于空气阴极。碳酸酯基电解液在锂空气电池中的应用已经被证明不可行,而采用醚基和 DMSO 基的电解液若与合适的阴极一起,其在锂空气中的稳定性还可以接受。目前,我们面临的挑战是寻找更稳定的电解液-阴极,促进 Li₂O₂ 的可逆形成和分解,同时减小副产物的产生。本文对非水电解液体系在锂空气电池中的研究进行了总结归纳,希望对后续的研究有所帮助。

[参考文献]

[1] Kwak W-J, Rosy, Sharon D, et al. Lithium-oxygen batteries and related systems: potential, status, and future[J]. Chemical Reviews, 2020, 120 (14):6626 - 6683.

[2] Balaish M, Kraysberg A, Ein-Eli Y. A critical review on lithium-air battery electrolytes [J]. Physical Chemistry Chemical Physics, 2014,16(7):2801 - 2822.

[3] Chen K, Yang D-Y, Huang G, et al. Lithium-Air Batteries: Air-Electrochemistry and Anode Stabilization[J]. Ac-

counts of Chemical Research, 2021.

[4] Chan C K, Peng H, Liu G, et al. High-performance lithium battery anodes using silicon nanowires [J]. Nature nanotechnology, 2008, 3 (1): 31 - 35.

[5] Abraham K, Jiang Z. A Polymer Electrolyte-Based Rechargeable Lithium/Oxygen Battery [J]. Journal of the Electrochemical Society, 1996, 143 (1): 1 - 5.

[6] Read J. Characterization of the lithium/oxygen organic electrolyte battery[J]. Journal of the Electrochemical Society, 2002, 149 (9): 1190 - 1195.

[7] Xu W, Xiao J, Wang D, et al. Effects of Nonaqueous Electrolytes on the Performance of Lithium/Air Batteries [J]. Journal of the Electrochemical Society, 2010, 157 (2): 219 - 224.

[8] Veith G M, Dudney N J, Howe J, et al. Spectroscopic Characterization of Solid Discharge Products in Li-Air Cells with Aprotic Carbonate Electrolytes [J]. The Journal of Physical Chemistry C, 2011, 115 (29): 14325 - 14333.

[9] Freunberger S A, Chen Y, Peng Z, et al. Reactions in the Rechargeable Lithium-O₂ Battery with Alkyl Carbonate Electrolytes[J]. Journal of the American Chemical Society, 2011, 133 (20): 8040 - 8047.

[10] Mizuno F, Nakanishi S, Kotani Y, et al. Rechargeable Li-Air Batteries with Carbonate-Based Liquid Electrolytes [J]. Electrochemistry, 2010, 78 (5): 403 - 405.

[11] Veith G M, Nanda J, Delmau L H, et al. Influence of Lithium Salts on the Discharge Chemistry of Li-Air Cells [J]. The journal of physical chemistry letters, 2012, 3 (10): 1242 - 1247.

[12] Freunberger S A, Chen Y, Drewett N E, et al. The Lithium-Oxygen Battery with Ether-Based Electrolytes [J]. Angewandte Chemie International Edition, 2011, 50 (37): 8609 - 8613.

[13] Read J. Ether-Based Electrolytes for the Lithium/Oxygen Organic Electrolyte Battery [J]. Journal of the Electrochemical Society, 2006, 153 (1): 96.

[14] Marinaro M, Theil S, Jörissen L, et al. New insights about the stability of lithium bis(trifluoromethane) sulfonimide-tetraglyme as electrolyte for Li-O₂ batteries [J]. Electrochimica Acta, 2013, 108 (0): 795 - 800.

[15] Younesi R, Hahlin M, Bjorefors F, et al. Li-O₂ Battery Degradation by Lithium Peroxide (Li₂O₂): A Model Study [J]. Chemistry of Materials, 2013, 25 (1): 77 - 84.

[16] Wang Y, Xing L, Li W, et al. Why Do Sulfone-Based Electrolytes Show Stability at High Voltages? Insight from Density Functional Theory [J]. The journal of physical chemistry letters, 2013, 4 (22): 3992 - 3999.

[17] Peng Z, Freunberger S A, Chen Y, et al. A Reversible

- and Higher-Rate Li-O₂ Battery[J]. *Science*, 2012, 337 (6094): 563–566.
- [18] Bryantsev V S, Giordani V, Walker W, et al. Predicting Solvent Stability in Aprotic Electrolyte Li-Air Batteries: Nucleophilic Substitution by the Superoxide Anion Radical ($O_2 \cdot^-$) [J]. *The Journal of Physical Chemistry A*, 2011, 115 (44): 12399–12409.
- [19] Liang C, Wang F, Xu Y, et al. A stable electrolyte makes a nonaqueous Li-O₂ battery truly rechargeable[J]. *New Journal of Chemistry*, 2013, 37 (8): 2568–2572.
- [20] Luo Z-K, Liang C-S, Wang F, et al. Optimizing Main Materials for a Lithium-Air Battery of High Cycle Life [J]. *Advanced Functional Materials*, 2014, 24 (14): 2101–2105.
- [21] 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]. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2012, 116 (39): 20755–20764.
- [22] 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[J]. *Angewandte Chemie-International Edition*, 2012, 51 (44): 11062–11067.
- [23] Cui Z H, Fan W G, Guo X X. Lithium-oxygen cells with ionic-liquid-based electrolytes and vertically aligned carbon nanotube cathodes [J]. *Journal of Power Sources*, 2013, 235 (0): 251–255.
- [24] Schwenke K U, Metzger M, Restle T, et al. The Influence of Water and Protons on Li₂O₂ Crystal Growth in Aprotic Li-O₂ Cells [J]. *Journal of the Electrochemical Society*, 2015, 162 (4): 573–584.
- [25] Mizuno F, Takechi K, Higashi S, et al. Cathode reaction mechanism of non-aqueous Li-O₂ batteries with highly oxygen radical stable electrolyte solvent [J]. *Journal of Power Sources*, 2013, 228 (0): 47–56.
- [26] Kang S, Mo Y, Ong S P, et al. A Facile Mechanism for Recharging Li₂O₂ in Li-O₂ Batteries [J]. *Chemistry of Materials*, 2013, 25 (16): 3328–3336.
- [27] Liu Y, Suo L, Lin H, et al. Novel approach for a high-energy-density Li-air battery: tri-dimensional growth of Li₂O₂ crystals tailored by electrolyte Li⁺ ion concentrations [J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2014, 2 (24): 9020.
- [28] Nasybulin E, Xu W, Engelhard M H, et al. Effects of Electrolyte Salts on the Performance of Li-O₂ Batteries[J]. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2013, 117 (6): 2635–2645.
- [29] Elia G A, Park J B, Sun Y K, et al. Role of the Lithium Salt in the Performance of Lithium-Oxygen Batteries: A Comparative Study [J]. *ChemElectroChem*, 2014, 1 (1): 47–50.
- [30] Li F J, Zhang T, Yamada Y, et al. Enhanced Cycling Performance of Li-O₂ Batteries by the Optimized Electrolyte Concentration of LiTFSA in Glymes [J]. *Advanced Energy Materials*, 2013, 3 (4): 532–538.
- [31] Xu C, Xu G, Zhang Y, et al. Bifunctional Redox Mediator Supported by an Anionic Surfactant for Long-Cycle Li-O₂ Batteries [J]. *Acs Energy Letters*, 2017: 2659–2666.

Research Progress of Non-aqueous Electrolyte in Li-O₂ Batteries

GU Yang, LI Xue, ZENG Xiao-yuan

Abstract: In recent years, with the rise of green energy, lithium-air batteries have become a research hotspot due to their high energy density and environmental protection characteristics. Among them, the energy density of a lithium-air battery using a non-aqueous electrolyte system is about 11 420 Wh/kg, which is almost equal to the energy density of gasoline, which makes lithium-air batteries have great application potential in electric vehicles and other aspects. This article introduces the application of non-aqueous electrolytes in lithium-air batteries from five aspects: carbonate-based electrolytes, ether-based electrolytes, sulfur-containing electrolytes, ionic liquid-based electrolytes, and electrolyte salts. Provide help for the follow-up study of non-aqueous electrolyte in lithium-air batteries.

Key words: Li-O₂ battery; electrolyte; non-aqueous electrolyte

