

锂-空气电池阴极催化剂研究概述

顾洋, 王朕, 吴宏坤, 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] 随着不可再生资源的日益枯竭和全球气候变暖问题的出现, 锂-空气电池以其超高的理论能量密度和绿色环保等特点, 成为满足当前大型储能装置需求的最佳候选者。在锂-空气电池的组成中, 空气阴极是电池性能提升的关键。因此, 本文以锂-空气电池的空气电极的结构为开端, 详细阐述了各种阴极催化剂在锂-空气电池的应用, 为今后锂-空气电池阴极催化剂的开发和利用提供了帮助。

[关键词] 锂-空气电池; 催化剂; 空气电极

[中图分类号] TM911.41; TF826.3

[文献标志码] B

[文章编号] 1003-8884(2021)01-0001-04

DOI: 10.19611/j.cnki.cn11-2919/tg.2021.01.001

0 前言

目前, 能源的供应主要来自煤、石油、天然气等化石燃料。这些能源是不可再生资源, 在大量使用中其储备亦日渐枯竭。此外, 这些传统能源在使用过程中会排放引起全球变暖等气候变化的温室气体, 其衍生的污染物也对环境造成了巨大的破坏。在这种情况下, 迫切需要开发高能量密度存储技术。因此, 研究人员将目光投向了具有高理论比能量密度的金属-空气电池^[1]。其中, 锂-空气电池以其超高比能量密度(约为 $11\ 400\ \text{Wh}\cdot\text{kg}^{-1}$)吸引了很多研究者对之进行大量研究工作, 其发展势头非常迅猛。在锂-空气电池中空气阴极是提升电池性能关键, 也是目前研究最广泛的一个大方向^[2]。因此, 本文对锂-空气电池阴极催化剂的发展进行了详细的归纳和总结, 为后续的研究工作提供帮助。

1 锂-空气电池阴极催化剂研究进展

1.1 锂-空气电池空气阴极结构

锂-空气电池采用的空气阴极主要由集流体、

气体扩散层、催化层组成。在多孔空气电极一侧, 氧气会在气-液-固三相界面发生还原反应, 生成 O^{2-} , 再与电解液中的 Li^+ 反应, 生成难溶的过氧化锂或氧化锂, 放电产物堆积在空气电极上, 堵塞阴极孔道, 阻断氧气传输, 导致了放电的终止。通过对锂-空气电池作用机理的分析可知, 空气阴极是影响电池性能的关键因素^[3]。空气阴极所采用的材料一般要具有良好的导电性和氧还原催化活性, 适当的孔径以及大的比表面也是必要的。总的来说, 一个性能优异的空气阴极应该要具备如下几条: (1) 高比表面, 适当的孔径; (2) 高离子传导率, 高电导率; (3) 充足的氧气扩散通道。

1.2 碳材料

在锂-空气电池中常用的碳材料主要可以分为活性碳材料(XC-72R、Super P、Ketjin black等)、特殊结构碳材料(石墨烯、碳纳米管、碳纳米纤维、多孔碳球等)和有机聚合物热解碳、树脂碳等。

经研究发现, 孔的结构以及空气阴极的构造是影响电池性能的关键。因此, 对于优化空气阴极的微结构, 人们做了很多的努力。石墨烯, 作为一种具有特殊结构的新型单原子层二维碳材料, 已经引起了人们的广泛关注^[4]。石墨烯有许多边缘位点和缺陷位点存在于表面上, 并且可以充当催化剂来促进某些化学转化过程^[5]。为了研究石墨烯的氧还原反应催化活性, Li等人^[6]首先在非水锂-空气电池空气阴极上采用石墨烯纳米片(GNSs)。基于GNSs的空气电极的放电容量高达 $8\ 700\ \text{mAh/g}$, 与

[收稿日期] 2020-12-16

[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: zengxiaoyuan@kust.edu.cn

[基金项目] 国家自然科学基金项目(51904130)

之相比,采用 BP-2000 碳粉的空气电极的放电容量只有 1 900 mAh/g,而采用 Vulcan XC-72 碳粉的空气电极的放电容量也仅为 1 050 mAh/g。尽管放电产物主要是碳酸锂和少量的过氧化锂,但这个研究结果也表明了具有独特形貌和结构的石墨烯纳米片对锂-空气电池是有利的。

除此之外,Kang 课题组精心设计了一款碳纳米纤维分层多孔电极,使得锂-空气电池的倍率性能和循环性能都有很大的提升^[7]。该电极是由交织的碳纳米纤维构成且孔结构可控,没有采用任何粘结剂,整个电极类似于网状的结构。这种独特的结构导致了电池的高循环稳定性以及前所未有的高倍率性能。在截止容量为 1 000 mAh/g 条件下,仍能稳定运行 60 个循环以上。

通过掺杂的方式将碳材料功能化也有利于有机电解液体系的氧还原反应。Kichambare 等^[8]报道了一种高比表面积的氮掺杂碳材料应用在固体电解质体系锂-空气电池。进行了氮掺杂的 Ketjenblack-Calgon 活性炭电极展示出的放电容量是未进行掺杂处理的活性炭的两倍,与初始活性炭相比,掺杂氮后的电极也对放电电压平台有所提升。Sun 等人^[9]证明了氮掺杂的碳纳米管的放电比容量是未掺杂碳纳米管的 1.5 倍。这些结果表明掺杂的方法有利于提升锂-空气电池的容量以及氧反应动力学。

1.3 非贵金属催化剂

过渡金属氧化物,包括氧化铁、四氧化三铁、氧化镍、氧化铜、四氧化三钴、铁酸钴等,已经被 Bruce 组引进作为锂-空气电池的催化剂^[10]。

其中,氧化铁显示出最高的初始放电容量,四氧化三铁、氧化铜和铁酸钴显示了最佳的容量保持率,同时考虑放电容量和容量保持率两个因素时,则是四氧化三钴的性能最佳^[11-12]。然而,这些结果的反应机理仍然不明确,还需要进一步深入的研究。

碳负载氧化钴也在锂-空气电池中有所应用。Nazar 的课题组^[13]就报道了一种在还原石墨烯氧化物上负载纳米晶体四氧化三钴($\text{Co}_3\text{O}_4/\text{RGO}$),并将此催化剂作为碳基氧电极薄膜的一部分,结果表明其极大的降低了氧析出过程的过电压(350 mV 以上),并提高了电池的循环稳定性。

金属氮碳(M-N_x/C)催化剂由 Abraham 课题组首先应用在了锂-空气电池中^[14]。在这项研究工作中,通过以聚合物为电解质的锂-空气电池中采用

一种热解生成的酞菁钴/碳催化剂,使得电池的放电电压平台增加了 0.35 V,充电过电压降低了 0.3 V。其后,也有相关研究报道了以 CuFePc 等双金属配合物作为氧还原催化剂用在锂-空气电池中^[15-16]。与原始碳催化剂相比,采用 CuFePc 配合物作为催化剂的锂-空气电池阴极催化剂具有更高的放电电压以及更好的大倍率性能。

1.4 贵金属催化剂

贵金属如 Au^[17]、Pd^[18]、Pt^[19]、Ag^[20]、Ru^[21] 以及贵金属合金^[22]等被广泛用作锂-空气电池阴极催化剂。

提高锂-空气电池充电效率的一个重大突破是 Shao-Horn 组报道的贵金属催化剂。他们证明了贵金属 Au 能提升放电过程的氧还原活性,Pt 能增强充电过程的氧析出活性。他们进一步证明了 Pt 和 Au 的合金可作为双功能的催化剂,将循环效率提升至 77%,Pt Au/C 的放电电压平台比 XC-72 碳粉高,而其充电平均电压仅为 3.6 V,比 XC-72 碳粉的充电电压低 900 mV。这个发现也使学者们对贵金属在锂-空气电池空气阴极中的应用产生了兴趣。他们还研究了在碳基材料上预先加入过氧化锂颗粒,通过添加不同的贵金属催化剂如 Au、Pt 或 Ru 等,来研究不同贵金属催化剂对充电过程的影响^[23]。应当指出的是,在他们的研究中采用的过氧化锂的形貌和表面化学状态可能与放电状态下生成的过氧化锂有所不同。他们的研究表明,Ru/C 和 Pt/C 电极显示出比 Au/C 电极更高的催化活性。

Pd 已经公认为一种高效的氧还原催化材料,鉴于此,Lu 等人^[24]研究了通过原子层沉积 Pd(结合 Al_2O_3 钝化层)在 Super P 碳基电极上来作为锂-空气电池阴极,考察其对充放电过程电压的影响。他们的研究表明,当单独添加 Al_2O_3 钝化层时,充电以及放电过程的过电压都有所增加,随后加入 Pd 粒子后,充电电压显著降低,从 4 V 以上降到 3.25 V 左右。采用 Au 为阴极催化剂时,通常是放电过程的过电压降低得比较多^[25],与此不同的是,采用 Pd 为阴极催化剂时,放电电压几乎与原始碳材料的放电电压相等。虽然作者证明了放电后环状过氧化锂晶体的存在,但 Pd 对充电电压的显著减少作用并没有清晰得到阐述,此外,作者声称 Al_2O_3 能够起到抑制电解液分解的作用,但并没有提供能够证明这一点的表征技术。

虽然这些贵金属进行大规模应用的话成本过高,但未来从贵金属或贵金属合金的研究上仍然能得到很多有用的信息。

1.5 无碳电极

最近,有很多研究工作是围绕构建无碳空气阴极的锂-空气电池来开展的,虽然这些材料不可避免的比碳密度大,导致质量比容量较低,但他们表现出到目前为止最有前景的稳定性,也许能成为真正的可充锂-空气电池空气阴极最有前景的催化剂。无碳阴极材料的主要难点是选取成本较低、重量较轻,并具有足够的孔隙容纳过氧化锂沉积的电化学活性材料^[26-27]。

第一个无碳阴极的构造由 Cui 等人提出,在泡沫镍基底上通过 CVD 的方法长出 Co_3O_4 纳米棒^[28]。阴极的电化学分析显示其充电电压显著降低,在 0.1 mA/cm^2 的电流密度下,呈现出 3.75 V 左右的充电平台。Peng 和 Bruce 等人报道了一种由多孔纳米金构成的无碳阴极。这份报告给出了对无碳电极的有利之处的明确阐述,并可以称为是第一个真正意义上的可充锂-空气电池体系,因为采用这样的无碳电极来规避电解液的分解,对其优异的电化学性能至关重要^[29]。

为了寻找一个成本更低的阴极材料,Thotiyil 等人研究了 TiC 基空气阴极^[30]。与 Au 相比,TiC 大大降低了成本且密度没有那么大,但表现出类似的 100 圈充放电循环稳定性。基于 DMSO 基电解液的 TiC 阴极能够提供 350 mAh/gTiC 可逆容量,以及证明了其可逆是基于过氧化锂的形成和分解。作者还强调其研究的 TiC 并非是优化过后的形貌,文中并没有吹嘘高比表面积、高孔隙率等,这表明基于 TiC 的空气阴极的性能还有很大的提升空间。

2 总结与展望

在全球的低碳绿色发展的倡导下,锂-空气电池凭借其高能量密度和绿色性,逐渐兴起。虽然锂-空气电池发展历史较短,但在近年来,人们在其机理等方面的研究已经取得了巨大突破。阴极催化剂对于锂-空气电池性能的提高起到了至关重要的作用。因此,本文介绍了锂-空气电池空气阴极的结构,并详细归纳总结了碳材料、非金属材料、金属材料、无碳材料在锂-空气电池空气阴极中的应用,为今后的锂-空气电池空气阴极的研究提供帮

助。也相信在大家不断的深入研究中,锂-空气电池能早日市场化,为绿色发展助力。

[参考文献]

- [1] Kang J-H, Lee J, Jung J-W, et al. Lithium-Air Batteries: Air-Breathing Challenges and Perspective [J]. ACS nano, 2020, 14(11): 14549-14578.
- [2] Wang H, Wang X, Li M, et al. Porous Materials Applied in Nonaqueous Li-O₂ Batteries: Status and Perspectives [J]. Advanced Materials, 2020, 32(44): 2002559.
- [3] Zhang P, Zhao Y, Zhang X, Functional and stability orientation synthesis of materials and structures in aprotic Li-O₂ batteries [J]. Chemical Society Reviews, 2018, 47(8): 2921-3004.
- [4] Ji L, Meduri P, Agubra V, et al. Graphene-Based Nanocomposites for Energy Storage [J]. Advanced Energy Materials, 2016, 6(16).
- [5] Ng S-W, Noor N, Zheng Z, Graphene-based two-dimensional Janus materials [J]. Npg Asia Materials, 2018, 10(4): 217-237.
- [6] Li Y, Wang J, Li X, et al. Superior energy capacity of graphene nanosheets for a nonaqueous lithium-oxygen battery [J]. Chemical Communications, 2011, 47(33): 9438-9440.
- [7] 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 [J]. Advanced Materials, 2013, 25(9): 1348-1352.
- [8] Kichambare P, Kumar J, Rodrigues S, et al. Electrochemical performance of highly mesoporous nitrogen doped carbon cathode in lithium-oxygen batteries [J]. Journal of Power Sources, 2011, 196(6): 3310-3316.
- [9] Li Y, Wang J, Li X, et al. Nitrogen-doped carbon nanotubes as cathode for lithium-air batteries [J]. Electrochemistry Communications, 2011, 13(7): 668-672.
- [10] Débart A, Bao J, Armstrong G, et al. An O₂ cathode for rechargeable lithium batteries: the effect of a catalyst [J]. Journal of Power Sources, 2007, 174(2): 1177-1182.
- [11] Yoon T H, Park Y J, Carbon nanotube/Co₃O₄ composite for air electrode of lithium-air battery [J]. Nanoscale Research Letters, 2012, 7: 1-4.
- [12] Zhang D, Wang B, Jiang Y, et al. Enhanced electrocatalytic performance of Co₃O₄/Ketjen-black cathodes for Li-O₂ batteries [J]. Journal of Alloys and Compounds, 2015, 653: 604-610.
- [13] Black R, Lee J H, Adams B, et al. The role of catalysts and peroxide oxidation in lithium-oxygen batteries [J]. Angewandte Chemie, 2013, 125(1): 410-414.
- [14] Abraham K, Jiang Z, A Polymer Electrolyte-Based Re-

- chargeable Lithium/Oxygen Battery [J]. *Journal of the Electrochemical Society*, 1996, 143(1): 1–5.
- [15] Ren X, Zhang S S, Tran D T, et al. Oxygen reduction reaction catalyst on lithium/air battery discharge performance [J]. *Journal of Materials Chemistry*, 2011, 21(27): 10118–10125.
- [16] Cao X, Sun Z, Zheng X, et al. MnCo₂O₄ decorated Magneli phase titanium oxide as a carbon-free cathode for Li-O₂ batteries [J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2017, 5(37): 19991–19996.
- [17] Tu F, Hu J, Xie J, et al. Au-decorated cracked carbon tube arrays as binder-free catalytic cathode enabling guided Li₂O₂ inner growth for high-performance Li-O₂ batteries [J]. *Advanced Functional Materials*, 2016, 26(42): 7725–7732.
- [18] Yadegari H, Norouzi Banis M, Lushington A, et al. A bifunctional solid state catalyst with enhanced cycling stability for Na and Li-O₂ cells: revealing the role of solid state catalysts [J]. *Energy & Environmental Science*, 2017, 10(1): 286–295.
- [19] Yang Y, Shi M, Zhou Q F, et al. Platinum nanoparticle-graphene hybrids synthesized by liquid phase pulsed laser ablation as cathode catalysts for Li-air batteries [J]. *Electrochemistry Communications*, 2012, 20: 11–14.
- [20] Kwak W-J, Jung H-G, Lee S-H, et al. Silver nanowires as catalytic cathodes for stabilizing lithium-oxygen batteries [J]. *Journal of Power Sources*, 2016, 311: 49–56.
- [21] Chen C, Xu S, Kuang Y, et al. Nature-inspired tri-pathway design enabling high-performance flexible Li-O₂ batteries [J]. *Advanced Energy Materials*, 2019, 9(9): 1802964.
- [22] Leng L, Li J, Zeng X, et al. Enhancing the cyclability of Li-O₂ batteries using PdM alloy nanoparticles anchored on nitrogen-doped reduced graphene as the cathode catalyst [J]. *Journal of Power Sources*, 2017, 337: 173–179.
- [23] Lu Y-C, Xu Z, Gasteiger H A, et al. Platinum-gold nanoparticles: a highly active bifunctional electrocatalyst for rechargeable lithium-air batteries [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2010, 132(35): 12170–12171.
- [24] Lu J, Lei Y, Lau K C, et al. A nanostructured cathode architecture for low charge overpotential in lithium-oxygen batteries [J]. *Nature Communications*, 2013, 4: 2383.
- [25] Lu Y-C, Kwabi D G, Yao K P C, et al. The discharge rate capability of rechargeable Li-O₂ batteries [J]. *Energy & Environmental Science*, 2011, 4(8): 2999–3007.
- [26] Kim B G, Jo C, Shin J, et al. Ordered mesoporous titanium nitride as a promising carbon-free cathode for aprotic lithium-oxygen batteries [J]. *ACS nano*, 2017, 11(2): 1736–1746.
- [27] Wu F, Zhang X, Zhao T, et al. Hierarchical mesoporous/macroporous Co₃O₄ ultrathin nanosheets as free-standing catalysts for rechargeable lithium-oxygen batteries [J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2015, 3(34): 17620–17626.
- [28] Cui Y, Wen Z, Liu Y. A free-standing-type design for cathodes of rechargeable Li-O₂ batteries [J]. *Energy & Environmental Science*, 2011, 4(11): 4727–4734.
- [29] Peng Z, Freunberger S A, Hardwick L J, et al. Oxygen Reactions in a Non-Aqueous Li⁺ Electrolyte [J]. *Angewandte Chemie-International Edition*, 2011, 50(28): 6351–6355.
- [30] MM O T, Freunberger S, Peng Z, et al. A stable cathode for the aprotic Li-O₂ battery [J]. *Nature Materials*, 2013, 12(11): 1050–1056.

Overview of Research on Cathode Catalysts for Li-O₂ Batteries

GU Yang, WANG Zhen, WU Hong-kun, ZENG Xiao-yuan

Abstract: With the increasing depletion of non-renewable resources and the emergence of global warming issues, Li-O₂ batteries have become the best candidate to meet the current needs of large-scale energy storage devices with their ultra-high theoretical energy density and green environmental protection. In the composition of Li-O₂ batteries, the air cathode is the key to improving battery performance. Therefore, this article starts with the structure of the air electrode of the Li-O₂ battery, and elaborates the application of various cathode catalysts in the Li-O₂ battery, which will provide help for the development and utilization of the cathode catalyst of the Li-O₂ battery in the future.

Key words: Li-O₂ battery; catalyst; air electrode

