

# 后锂电池时代新型电池的开发与展望\*

周豪慎<sup>1, 2, 3, †</sup> 何平<sup>1, 3</sup> 王永刚<sup>1</sup> 李德<sup>1</sup>

(1 产业技术综合研究所 能源技术研究部门 筑波 305-8568 日本)

(2 东京大学工学院 东京 305-8568 日本)

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

**摘要** 石油、天然气等化石能源的枯竭及人类生存环境的进一步恶化,迫使人们寻求和开发清洁可再生能源和高效绿色的储能装置.传统的锂离子电池等已难以满足将来电动汽车等大规模使用的电器对于大容量蓄电装置的要求.文章综述了日本产业技术综合研究所周豪慎教授课题组近年来的研究成果,介绍了组合型电解液的概念及原理,并重点讨论了锂-铜电池和锂-空气电池等基于组合型电解液的后锂离子电池的设计方法和电化学性能.文章指出,组合电解液技术将是开发高能量电化学储能装置的重要思路和有效方法.

**关键词** 可再生能源,锂离子电池,组合型电解液,锂-空气电池

## The development and prospects of advanced batteries in the post-lithium battery era

ZHOU Hao-Shen<sup>1, 2, 3, †</sup> HE Ping<sup>1, 3</sup> WANG Yong-Gang<sup>1</sup> LI De<sup>1</sup>

(1 Energy Technology Research Institute, National Institute of Advanced Industrial Science and Technology, Tsukuba 305-8568, Japan,)

(2 College of Engineering, Tokyo University, Tokyo 305-8568, Japan)

(3 State key Laboratory of Solid State Microstructure, College of Modern Engineering and Applied science, Nanjing University, Nanjing 210093, China)

**Abstract** Due the limited supply of fossil fuels and environmental degradation arising from flue gas emissions, it is imperative to discover clean and sustainable energy, and to develop effective and green energy storage devices. Conventional lithium ion batteries cannot meet the requirements of future large scale electrical applications such as electrical automobiles which need higher energy density. We present here an overview of our recent work, beginning with an introduction to the concept and principle of hybrid electrolytes, and followed by a detailed discussion of the design and electrochemical performance of hybrid electrolyte-based post-lithium batteries such as Li-Cu and Li-air batteries. The hybrid electrolyte technology is considered to be a promising method to develop electrochemical high energy storage devices.

**Keywords** sustainable energy resources, lithium ion battery, hybrid electrolyte, lithium air battery

## 1 引言

### 1.1 二次电池发展概述

随着产业技术的高速发展,大量的CO<sub>2</sub>被排放到大气层中,导致了严重的地球“温室效应”.为解决地球温暖化问题,发展“低碳社会”已成为全球范围内的共识.能否实现“低碳社会”的关键——“电动汽

车”的开发引起了全世界的关注与竞争.“电动汽车”的核心在于“蓄电池”技术.回顾历史,“电动汽车”和“内燃机汽车”同时诞生于一百多年前的工业革命时代.经过一百多年的发展,“内燃机汽车”已成为现代产业的支撑,同时也成为人类生活必不可缺的一部

2011-12-17 收到

† 通讯联系人. Email: hs.zhou@aist.go.jp

分.然而,“电动汽车”迟迟未能走进实用产业市场,主要问题是受到“蓄电池”(二次电池)性能的制约.二次电池产业从最早的铅酸电池( $\text{PbO}_2/\text{Pb}$ )、镍镉电池( $\text{Ni}/\text{Cd}$ )、镍氢电池( $\text{Ni}/\text{MH}$ )发展到目前的锂离子电池,同样也走过了一百多年的历史.相对于信息产业所呈现的几何级数的跨越发展模式,电池的发展却是十分缓慢.如图1所示,一百多年来,电池的能量密度仅仅增长了约4倍.目前,能量密度最大的锂离子电池约为  $400\text{Wh}\cdot\text{kg}^{-1}$  (按活性物质的质量计算),考虑到包装、隔膜、集电体、电解液等的质量,则为  $120\text{—}140\text{Wh}\cdot\text{kg}^{-1}$ ;而汽油的平均能量密度约为  $13\text{kWh}\cdot\text{kg}^{-1}$ ,考虑到内燃机的工作效率及质量,汽油发动机可提供的能量密度应约为  $700\text{Wh}\cdot\text{kg}^{-1}$ .显然,锂离子电池的能量密度目前远低于汽油.今天,在高速增长的能源需求和不断恶化的地球环境压力下,点燃百年前“电动汽车”之梦时,人类也再次受到了二次电池能量密度不足的困扰.

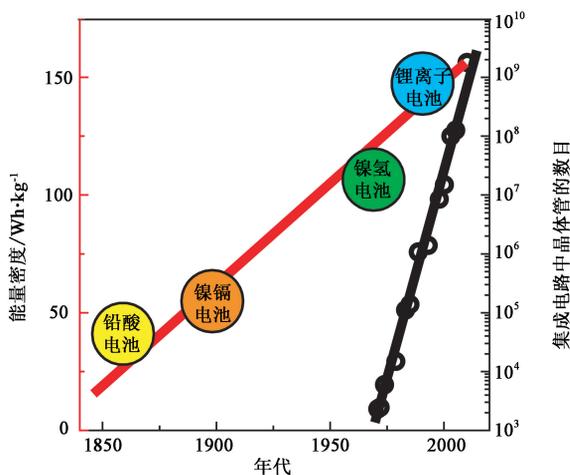


图1 蓄电池的发展历史

### 1.2 锂离子电池的广泛应用和存在的问题

锂离子电池的工作原理如图2所示,主要通过锂离子在正负极材料之间的摇曳来实现充放电过程能量的贮藏和释放.以石墨(负极)/ $\text{LiCoO}_2$ (正极)为例,充电时锂离子从层状  $\text{LiCoO}_2$  中脱出,插入负极石墨层中形成  $\text{LiC}_6$  结构;放电时,锂离子从  $\text{LiC}_6$  中脱出,插入  $\text{Li}_x\text{CoO}_2$  层中恢复  $\text{LiCoO}_2$  结构.相比其他所有二次电池,由于存在高电压、高能量密度等优点,锂离子电池已取代镍镉电池、镍氢电池,作为携带电器的电源,广泛应用于手机、笔记本电脑、数码相机等日常用品中.

今天,当锂离子电池被作为最佳候选者用作“电动汽车”的驱动电源时,却面临着许多亟待解决的问题,

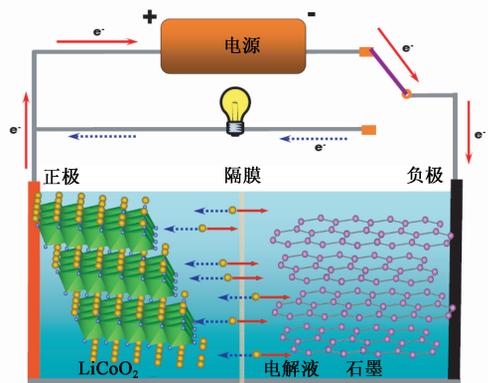


图2 锂离子电池的工作原理

题,主要有:(1)安全性有待改善;(2)能量密度的不足;(3)功率密度的改善.(1)和(3)的改善可以通过正负极活性物质组合的最佳选择和外部控制系统的优化来实现,而能量密度的最终解决却存在着巨大挑战.表1显示了目前日本锂离子电池的性能指标和到2030年以后接近内燃机汽车指标时所需性能的开发蓝图(该数据来自日本新能源产业技术开发机构(NEDO)的电动汽车开发蓝图)<sup>[1]</sup>.应该说,2030年“电动汽车”蓄电池功率指标的的实现,困难较小.而2030年“电动汽车”的能量密度的指标,对目前的锂离子电池来说,几乎是高不可攀.如表2所示,目前用于电动汽车的锂离子电池的能量密度为  $120\text{Wh}\cdot\text{kg}^{-1}$  左右;因其他国家开发的“电动汽车”的电池性能指标不详,仅根据日本产经新闻社提供的数据.表2列出了日本日产、三菱、富士重工三家公司所开发的“电动汽车”蓄电池的部分性能指标.其锂离子电池均使用Mn系活性物质作正极,碳系活性物质作负极,其中日产Leaf电动汽车的电池系统能量密度最大为  $140\text{Wh}\cdot\text{kg}^{-1}$ ,三菱的I-MIEV电动汽车电池系统能量密度为  $109\text{Wh}\cdot\text{kg}^{-1}$ ,富士重工电动汽车STELLA为双模电动汽车(PHEV),其能量密度设定较小,为  $89\text{Wh}\cdot\text{kg}^{-1}$ ,以便获得更高的功率密度.由此可知,目前“电动汽车”的电池系统的能量密度约  $110\text{Wh}\cdot\text{kg}^{-1}$ ,而汽油发动机可提供的平均能量密度为  $700\text{Wh}\cdot\text{kg}^{-1}$ .在现有的锂离子电池的概念上,到2030年以后,要实现  $700\text{Wh}\cdot\text{kg}^{-1}$  的目标有可能吗?

目前锂离子电池使用的负极主要有石墨(理论容量为  $372\text{mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ )、 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  (理论容量为  $170\text{mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ )等活性物质.部分大容量负极活性物质如Sn(理论容量为  $994\text{mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ )、Si(理论容量为  $4200\text{mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ )也受到了重视,并被广泛研究.有报道说,索尼公司和松下公司也曾分别部分地使用

表1 2008年制定的日本 NEDO 的电动汽车开发蓝图<sup>[1]</sup>

蓄电池的用途	2008年	2010年	2015年	2020年	2030年	2030年以后
功率密度重视型蓄电池	能量密度：70Wh/kg 功率密度：1800W/kg	70Wh/kg 2000W/kg	100Wh/kg 2000W/kg	200Wh/kg 2500W/kg		
插电式混合动力汽车用电池搭载（行走距离在2010年和2015年前后分别为15km和30km，电池利用率60%的场合）	行走距离：15km 搭载重量：36kg 容量：2.5kWh	15km 36kg 2.5kWh	30km 25kg 2.5kWh	30km 25kg 5kWh		
能量密度重视型蓄电池	能量密度：100Wh/kg 功率密度：400W/kg	100Wh/kg 1000W/kg	150Wh/kg 1200W/kg	250Wh/kg 1500W/kg	500Wh/kg 1000W/kg	700Wh/kg 1000W/kg
电动汽车的行走距离（电池搭载重量为80kg，电池利用率100%的场合）	行走距离：80km 搭载重量：80kg 容量：8kWh	80km 80kg 8kWh	120km 80kg 12kWh	200km 80kg 20kWh	480km 80kg 40kWh	670km 80kg 56kWh

表2 日产、三菱、富士重工三家公司所开发“电动汽车”的蓄电池的部分性能指标<sup>[2]</sup>

	Leaf (EV) (日产)	i-MiEV (EV) (三菱)	STELLA (PHEV) (富士重工)
电池	LIB (AESC)	LIB (LEJ)	LIB (AESC)
电池容量	24kWh	16kWh	9kWh
续航里程	>160km	160km	90km
能量密度	140Wh/kg	109Wh/kg	86Wh/kg
电压	3.7V	3.7V	3.6V
正极材料	Mn系	Mn系	Mn系
负极材料	石墨	石墨	无定形碳

Sn-C和 Si-C 合金于锂离子电池中. 如果金属锂的枝晶问题得到较好的控制, 具有巨大容量的金属锂也有望用于负极, 所以负极容量有可能在将来得到较大的提高. 然而, 锂离子电池的正极材料容量的提升空间却很小, 如  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  (理论容量为  $148\text{mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ )、 $\text{LiFePO}_4$  (理论容量为  $170\text{mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ ). 虽然 S 的理论容量较大为  $1500\text{mAh} \cdot \text{g}^{-1}$  左右, 然而其电位低, 导电性差, 在电解液中存在溶解问题等, 严重阻碍了它的实际应用. 唯一有望提高正极容量的是高电位的层状多元 Mn 系活性物质  $\text{LiNi}_x\text{Co}_y\text{Mn}_{1-x-y}\text{O}_2$ , 其容量有望达到  $280\text{mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ , 然而首圈不可逆容量的改善尚需要进一步的研究. 受正极活性物质容量的限制, 锂离子电池的能量密度能提高的空间已经不多, 一般以为它的极限值为  $250\text{--}300\text{Wh} \cdot \text{kg}^{-1}$ . 由此可知, 依靠锂离子电池来实现  $700\text{Wh} \cdot \text{kg}^{-1}$  的目标是不现实的, 因此只有通过开发下一代新型电池(后锂离子电池)才能实现 2030 年能量密度为  $700\text{Wh} \cdot \text{kg}^{-1}$  的目标.

## 2 提高电池体系能量密度的方法

### 2.1 单质正极活性物质的战略计划

如何开发后锂离子电池, 关键在于提高新型电

池正极活性物质的容量, 产业技术综合研究所能源技术研究部门的能源界面技术研究组(以下简称周课题组)提出了一个单质正极活性物质的战略计划<sup>[3]</sup>. 正极活性物质的单极能量密度理论值可用

$$E = V \cdot \frac{z \cdot F}{W} \quad (1)$$

来表示, 其中  $E$  是正极活性物质单极能量密度,  $V$  是电位,  $z$  是参加氧化还原反应的电子数,  $F$  是法拉第常数,  $W$  是使用的活性物质  $\text{LiM}_x\text{O}_y$  的分子量. 作为正极活性物质设计或探索的原则有: (1) 要求 1 个电子以上的多电子参加反应; (2) 高电位; (3) 活性物质  $\text{LiM}_x\text{O}_y$  的分子量较小. 能同时满足这三个条件的应是 2 电子反应的单质(元素)活性物质, 部分低电位的元素单质活性物质(如 Sn, Si, Li 等)已经作为大容量负极活性物质进行了广泛的研究. 作为战略开发, 是否有大容量单质能用于正极活性物质?

### 2.2 正极电极活性物质的选择方法

表 3 列出了部分单质材料的标准电极电位. 能够同时满足上面 3 个条件的只有单质 Cu 和  $\text{O}_2$ , Cu 为 2 电子反应, 电位较高, 为 3.4 V(相对于 Li/Li<sup>+</sup> 电位), 且 Cu 自身的容量可达到  $843\text{mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ . 而且 Cu 为金属, 氧化还原反应为表面  $\text{Cu} \rightarrow \text{Cu}^{2+}$  的溶解和  $\text{Cu}^{2+} \rightarrow \text{Cu}$  的析出反应, 不涉及离子在固体活性物质内部的扩散, 有利于通过高速充放电来达到高功率密度. 至于气相的  $\text{O}_2$ , 大量存在于空气中, 不必预先存入电池内部, 在反应时, 电池能像人类一样, 不断地从空气中呼吸氧气, 从而使得 Li-空气电池的理论值可以达到最大. 如果仅考虑负极活性物质, Li- $\text{O}_2$  电池的理论能量密度可达  $11140\text{Wh} \cdot \text{kg}^{-1}$ .

基于上述元素活性物质的战略设计, 从 2007—2010 年, 周课题组系统地展开了 Li-Cu 二次电池和 Li-空气电池的研究<sup>[4-6]</sup>. 该 Li-Cu 二次电池和

表3 部分单质材料的标准电极电位

标准电极电位(SHE)/V	
Li + e <sup>-</sup> ⇌ Li <sup>+</sup>	-3.05
Na ⇌ Na <sup>+</sup> + e <sup>-</sup>	-2.71
Mg ⇌ Mg <sup>2+</sup> + 2e <sup>-</sup>	-2.36
Ca ⇌ Ca <sup>2+</sup> + 2e <sup>-</sup>	-2.84
Al ⇌ Al <sup>3+</sup> + 3e <sup>-</sup>	-1.68
Mn ⇌ Mn <sup>2+</sup> + 2e <sup>-</sup>	-1.18
Fe ⇌ Fe <sup>2+</sup> + 2e <sup>-</sup>	-0.44
Co ⇌ Co <sup>2+</sup> + 2e <sup>-</sup>	-0.28
Ni ⇌ Ni <sup>2+</sup> + 2e <sup>-</sup>	-0.26
Cu ⇌ Cu <sup>2+</sup> + 2e <sup>-</sup>	0.34
Ag + e <sup>-</sup> ⇌ Ag <sup>+</sup>	0.799
O <sub>2</sub> + 2H <sub>2</sub> O + 4e <sup>-</sup> ⇌ 4OH <sup>-</sup>	1.223

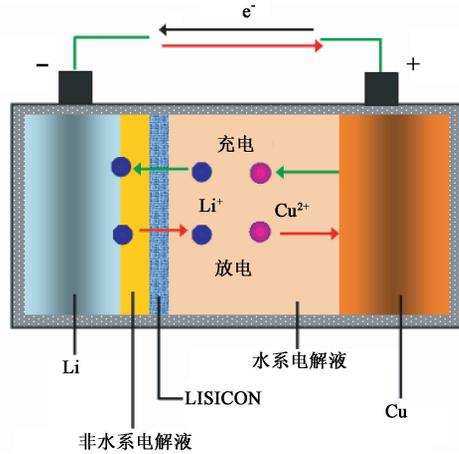


图3 锂-铜电池的工作原理以及结构示意图 (Reproduced with permission from Electrochem. Commun., 2009, 11:1834. Copyright 2009, Elsevier B. V. All rights reserved.)

Li-空气电池不仅具有大容量的特点,而且便于回收 Li<sup>+</sup> 离子,随着锂离子电池的大量利用,锂资源的回收格外重要.目前已探明的石油储量只能供全球使用 40—50 年<sup>[7]</sup>,而锂资源也只能供人类使用数百年便会枯竭<sup>[8]</sup>,这里还没有考虑消耗量的逐年增加.然而,如果将锂回收后再利用,这一问题便会彻底解决.在 Li-Cu 二次电池和 Li-空气电池中,通过电极反应 Li→Li<sup>+</sup>,金属锂离子存在于电解液中.利用电化学方法,可以从这些溶液中提炼出大量的金属锂.

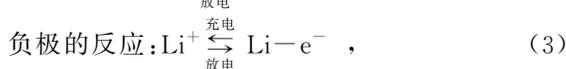
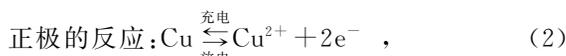
Li-空气电池中所生成的 Li<sup>+</sup> (或 LiOH)能够较方便的回收,再从回收后的 LiOH 中制取金属锂,作为燃料循环用于 Li-空气电池,从而产生新的概念“锂燃料电池”<sup>[6]</sup>.下面我们详细讨论 Li-Cu 二次电池、Li-空气电池和锂燃料电池的工作原理和充放电性能.

### 3 新型储能体系的研究开发

#### 3.1 锂-铜二次电池

如上所述,近期周课题组提出了水系/非水系组合电解液的概念,并依据此概念开发出一系列新型可充电电池.本节我们重点介绍近期报道的锂-铜可充电电池.

如图 3 所示,在锂-铜可充电电池中,有机(或非水)系电解液 (LiClO<sub>4</sub> EC/DEC) 和水系电解液 (2mol/L LiNO<sub>3</sub>) 被一片锂离子固体电解质陶瓷片 (LISICON) 隔开.金属铜片被放置于水系电解液中,并被用作正极活性材料.金属锂片置于有机电解液中,并被用作负极活性材料.在充放电的过程中,锂-铜电池的电极反应如下<sup>[4]</sup>:



在充电过程中,通过电解反应,金属铜被转化为铜离子,并溶解到水系电解液中.与此同时,水系电解液中的锂离子经过 LISICON 膜,扩散到有机系电解液中,并在金属锂表面沉积,形成金属锂.在放电过程中,水系电解液中已形成的铜离子被转化为金属铜,并沉积在金属铜电极的表面.同时,金属锂被氧化为锂离子,所形成的锂离子通过 LISICON 膜,从有机系电解液扩散到水系电解液.

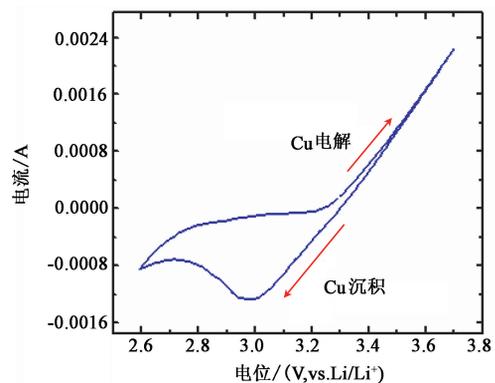


图4 锂-铜电池的循环伏安曲线 (Reproduced with permission from Electrochem. Commun., 2009, 11:1834. Copyright 2009, Elsevier B. V. All rights reserved.)

图 4 为锂-铜可充电电池的循环伏安曲线,扫描速度为 2mV/s, 电位扫描区间为 2.6—3.7V. 在正向扫描的过程中,电流的迅速增加对应着铜电解反应 (Cu → Cu<sup>2+</sup>). 在负向扫描的过程中,在 3V 左右形成了一个明显的还原峰,其对应着铜离子的沉积反应 (Cu<sup>2+</sup> → Cu). 图 5 为锂-铜电池的充放电曲线. 在测试中,锂-铜电池首先被充电 16 小时,充电电流为 1mA · cm<sup>-2</sup>. 在充电过程中,金属铜被电解

为铜离子,同时,水系电解液中的锂离子通过 LISICON 膜扩散到有机电解液中,并在负极沉积. 充电完成后,锂-铜电池再以不同的电流放电. 在放电过程中,水系电解液中的铜离子沉积为金属铜,同时在锂负极表面,一些金属锂通过电解反应被转化为锂离子. 如图 5 所示,随着放电电流的增加,锂-铜电池的放电电压逐步降低. 这主要是因为 LISICON 膜在室温下电导率仍然很低.

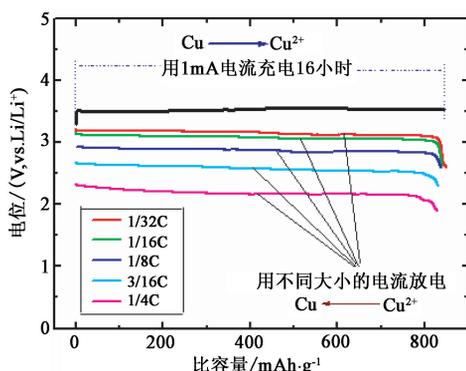


图 5 锂-铜电池的充放电曲线. 充电电流密度为  $1\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ , 充电时间为 16 小时. 放电电流密度分别是:  $0.5\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$  (1/32C,  $1\text{C}=16\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ , 放电终止电压为 2.6V);  $1\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$  (1/16C, 放电终止电压为 2.6V);  $2\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$  (1/8 C, 放电终止电压为 2.2V);  $4\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$  (1/4C, 放电终止电压为 1.9V) (Reproduced with permission from Electrochem. Commun., 2009, 11:1834. Copyright 2009, Elsevier B. V. All rights reserved.)

在图 5 中,锂-铜电池的放电容量为  $843\text{mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ . 然而,该容量的计算并不是基于铜片电极的质量. 我们仅仅考虑了在充电过程中转化为铜离子的金属铜的质量. 在充电过程中,转化为铜离子的金属铜的质量可以根据以下公式来计算:

$$m = \frac{I \times t \times M}{Z \times F} \quad (5)$$

其中  $I$  为充电电流(A),  $t$  为充电时间(s),  $M$  为金属铜的摩尔分子量(g),  $z$  的数值为 2,  $F$  为法拉第常数( $96485\text{C/mol}$ ). 根据(5)式可知,在 16 个小时的充电过程中,共有 18.96mg 的金属铜被转化为铜离子. 根据这一质量,我们计算了锂-铜电池的正极放电容量( $840\text{mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ ). 然而,这一容量仅仅是金属铜电极的理论容量. 在实际应用中,必须考虑水系电解液中的阴离子的质量和溶剂水的质量. 锂-铜电池的工作原理不同于传统的摇椅式可充电电池,电解液的浓度随着充放电的过程在不断变换. 在充电过程中,金属铜被逐步地转化为铜离子并溶解到水系电解液中,同时水系电解液中的锂离子从水系电解液扩散到有机电解液,并以金属锂的形式沉积在负极. 简言之,在充电过程中,锂-铜电池的水系电解

液中的锂离子浓度逐步降低,铜离子的浓度逐步升高,而阴离子( $\text{NO}_3^-$ )浓度则保持不变. 因此,锂-铜电池的水系电解液中必须包含足够的  $\text{LiNO}_3$ . 随着充电过程的不断进行,水系电解液中的  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$  的浓度不断增加,并达到饱和. 在  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$  达到饱和后,继续充电,将使充电产生的铜离子以  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$  沉淀的形式存在于水系电解液中. 因此,图 5 中锂-铜电池的正极放电容量也应该考虑水系电解液中阴离子的质量. 如果按充电过程中生成的  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$  的质量来计算锂-铜电池的正极容量,得到的结果仅为  $287\text{mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ . 值得注意的是,该计算容量  $287\text{mAh}\cdot\text{g}^{-1}$  并没有考虑水系电解液中溶剂水的质量. 在实际应用中,水系电解液中溶剂水的用量也将影响锂-铜电池的容量. 这一问题需要在我们后续的研究中进一步分析. 此外,我们也可以选取  $\text{LiCl}$  或  $\text{Li}_2\text{SO}_4$  水溶液作为锂-铜电池的水系电解液. 此时,锂-铜电池的正极放电容量可以简单地通过充电过程中生成的  $\text{CuCl}_2$  或  $\text{CuSO}_4$  的质量来计算. 例如,如果以  $\text{LiCl}$  为锂-铜电池的水系电解液时,正极的放电容量为  $400\text{mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ . 换言之,虽然锂-铜电池的正极的理论容量为  $843\text{mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ ,但是在其实际应用中,正极的真实容量会受水系电解液中的阴离子以及溶剂水的用量的影响. 图 6 为锂-铜电池的循环寿命. 因为在锂-铜电池中,正负极的反应都为金属的溶解和析出,不存在电极材料微观结构破坏的问题,所以该体系表现出良好的循环寿命.

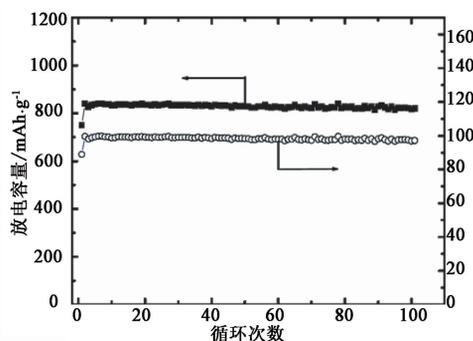


图 6 锂-铜可充电电池的循环寿命 (Reproduced with permission from Electrochem. Commun., 2009, 11:1834. Copyright 2009, Elsevier B. V. All rights reserved.)

综上所述,锂-铜电池是一种新型电池,其工作原理不同于传统的锂离子电池. 其特点可以总结为以下几点:(1)在该体系中,金属的溶解析出反应首次被用作锂电池的正极反应;(2)清洁能源可以用作金属铜的制备. 例如,可以通过太阳能从盐溶液中提取铜离子,并通过低温还原的方式制备金属铜. 而传统的锂电池正极材料则需要通过高温煅烧的方式

来合成,该过程造成了大量的能耗,并且导致了污染;(3)金属铜不仅可以作为正极活性物质,而且还可以作为电流集流体以及电池外包装物.根据其工作原理,锂-铜电池中的铜电极是可以回收利用的.如当锂-铜电池被使用破损后,其中的铜电极可以被重新利用;(4)金属铜电极具有大的理论容量,因此,其实际的理论容量具有很大的优化空间.此外,锂-铜电池也具有其固有的缺点.例如,其充电深度不容易控制以及其功率密度仍受到陶瓷状锂离子导体膜的限制等.

### 3.2 锂-空气电池

#### 3.2.1 有机体系锂-空气电池的特点及存在的问题

不同于锌-空气电池、铝-空气电池以及镁-空气电池等传统水系金属-空气电池,锂-空气电池作为一种新型金属-空气电池,采用具有最低电化学位位(-3.04V, vs. SHE)及最高电化当量(3860mAh·g<sup>-1</sup>)的金属锂作为负极,因此其具有极高的理论工作电压和理论能量密度.锂-空气电池的理论能量密度高达 11400Wh·kg<sup>-1</sup>,甚至高于甲醇燃料电池的能量密度(6098Wh·kg<sup>-1</sup>)<sup>[9]</sup>.此外,锂-空气电池结构简单,电极采用锂和碳材料,避免使用锂离子电池的钴酸锂等高成本电极材料,大大降低了电池的成本.另一方面,锂-空气电池采用对环境友好的材料,使得电极材料易于循环利用.

由于金属锂极易与水发生反应,并放出大量的热,因此人们首先将电解液的研究集中在非水电质上.K. M. Abraham 等人于 1996 年在《电化学会志》上报道了一种采用聚合物电解质的锂-空气电池<sup>[10]</sup>.该电池开路电压接近 3V,放电电压范围为 2.0—2.8V,采用以酞菁钴为催化剂的空气电极和聚丙烯(PAN)凝胶电解质.这种有机体系的锂-空气电池可勉强进行充放电循环,充电平台在 4.0V 左右,且在数圈内具有良好的库仑效率,比能量为 250—350Wh·kg<sup>-1</sup>.该文章认为锂空气电池的工作原理为



其中  $E^0$  为该反应的标准电动势.在后续研究中,Read 等人认为锂-空气电池还发生以下反应<sup>[11]</sup>:



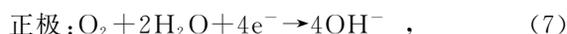
P. G. Bruce 等人在《美国化学会志》上报道了具有相对良好循环性的锂-空气电池,该电池采用电解二氧化锰作为催化剂,使用普通锂离子电池的有机电解液.循环 50 圈后容量保持在 600mAh·g<sup>-1</sup> 以上.作者认为,电池的工作机理是基于  $\text{Li}_2\text{O}_2$  的生成与分解,其理论能量密度为 3500Wh·kg<sup>-1</sup><sup>[12]</sup>.

有机系锂-空气电池采用有机电解液,有效地避免了金属锂被电解液腐蚀的问题,能获得比较高的库仑效率.但是,有机系锂-空气电池的放电机理完全不同于水系金属-空气电池,其氧化还原的产物不溶解在电解液中.无论生成的是  $\text{O}_2^{2-}$  还是  $\text{O}^{2-}$  离子,均不能溶解在电解液中, $\text{Li}_2\text{O}_2$  和  $\text{Li}_2\text{O}$  在生成  $\text{O}_2^{2-}$  或  $\text{O}^{2-}$  的活性位附近产生<sup>[11]</sup>.锂氧化物在空气电极孔道中生成,随着锂氧化物的逐渐增多,堵塞了氧气的传输通道,阻止了锂离子与氧气的反应,使得放电反应中止.因此,锂-空气电池的容量取决于空气电极中锂氧化物生成的量,而金属锂负极通常是过量的.丰田汽车公司的最新研究表明,有机电解液锂-空气电池在放电及充电时,主要的反应为有机电解液的分解,同样生成不溶于有机电解液的  $\text{Li}_2\text{CO}_3$ ,并且在使用时存在极大的危险<sup>[13]</sup>.

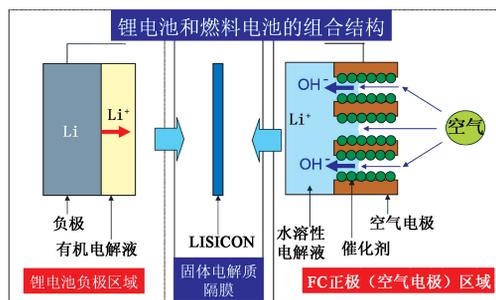
#### 3.2.2 解决方法

针对有机系锂-空气电池由于空气极堵塞导致容量衰减的问题,周课题组提出了有机-水组合电解液体系的概念<sup>[14]</sup>.该组合电解液体系由溶有锂盐的有机电解液、锂离子固体电解质陶瓷片(简称为 LISICON 膜)和锂盐的水溶液组成.利用该组合电解液装配出新型的锂-空气电池<sup>[5]</sup>,其结构如图 7 所示.这一设计综合了锂电池与燃料电池的特点,将锂电池中常见的金属锂作为负极置于有机电解液中,氢氧燃料电池中的多孔催化空气电极作为正极置于水溶液中;负极与 LISICON 膜之间隔有一层有机电解液膜,正极的两面分别连接锂盐的水溶液和大气;正极多孔催化电极采用  $\text{Mn}_3\text{O}_4/\text{C}$  复合材料作为催化剂.值得一提的是,该 LISICON 膜具有水稳定性以及一定的机械强度,它仅允许锂离子从其中通过.这一设计摒弃了以往水体系中金属铂催化溶解氧的正极设计<sup>[15,16]</sup>,采用多孔空气电极来得到大量持续氧气进入,以维持电化学反应的进行.

该组合电解液体系锂-空气电池放电时发生的电极反应过程如下:



放电时,金属锂转化为锂离子,并通过有机电解液和 LISICON 膜迁移至水溶液端;同时,空气中的氧分子在催化剂、水溶液及空气的三相界面被催化还原为氢氧根离子,该氢氧根离子在水溶液中与前者的锂离子结合成电池的反应产物氢氧化锂.不同于有机体系锂-空气电池的反应产物锂氧化物堵塞



Li|有机电解液|LISICON|1mol/L LiOH水溶液|Mn<sub>2</sub>O<sub>4</sub>催化剂+多孔质C

图7 基于组合电解液的锂-空气电池的结构示意图 (Reproduced with permission from *J. Power Sources*, 2010, 195: 358. Copyright 2009, Elsevier B. V. All rights reserved.)

空气电极, 氢氧化锂产物易溶于水中而不堵塞空气电极, 使得电池的放电过程能持续进行。

### 3.2.3 基于组合电解液的锂-空气电池的性能

如图8(a)所示, 通过恒电流放电测试可知, 该组合电解液锂-空气电池在碱性电解液中的开路电位约为3.2V, 在0.5mA·cm<sup>-2</sup>电流密度下, 该电池的放电平台为2.8V. 该锂-空气电池的催化电极放电比容量可达到50Ah·g<sup>-1</sup>. 这一数据远高于已报道的有机体系锂-空气电池中的电极容量<sup>[12, 17-19]</sup>. 这表明, 基于组合电解液的锂-空气电池可以持续地还原透过空气电极的氧气而提供超大容量. 在放电过程中, 作为电池反应产物的LiOH在水溶液中的浓度不断提高. 而LiOH溶解度较低(12.8g/100g H<sub>2</sub>O), 过量的溶剂水将限制整个电池的能量密度. 周课题组等认为, 该锂-空气电池可设计成可循环式的燃料电池, 以金属锂为燃料, LiOH为产物<sup>[5]</sup>. 如此可大大提高体系的能量密度. 有关内容将在下一节中介绍.

根据(8)式以及其理论工作电压(3.4V), 若不计算空气中氧气的质量, 这种基于组合电解液的锂-空气电池的理论能量密度可达到5695Wh·kg<sup>-1</sup>, 高于氢氧燃料电池(3660Wh·kg<sup>-1</sup>), 且与甲醇燃料电池接近(6226Wh·kg<sup>-1</sup>). 如图8(b)所示, 该新型锂-空气电池可进行充放电循环, 充电电压在4V以内, 可提供3V的放电工作电压<sup>[5]</sup>.

### 3.2.4 燃料的回收利用

对于一个电池系统优劣的评价, 除了考虑电池本身的电化学性能外, 还要考虑其价格因素以及其对环境的影响. 基于组合电解液系统的锂-空气电池, 采用廉价的过渡金属氧化物及碳材料复合催化剂, 大幅度地降低了成本. 如上节中提到的, 为了解决LiOH低溶解度以及产物回收等问题, 组合电解液锂-空气电池可作为以金属锂为燃料的燃料电池

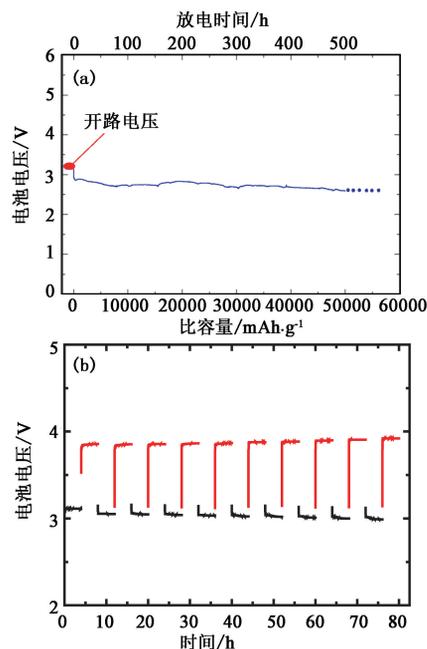


图8 基于组合电解液的锂-空气电池 (a) 恒电流长时间放电曲线 (Reproduced with permission from *J. Power Sources*, 2010, 195: 358. Copyright 2009, Elsevier B. V. All rights reserved.); (b) 充放电循环曲线 (Reproduced with permission from *Chemoschem*, 2010, 9: 1009. Copyright 2010, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim.)

使用. 作为燃料的锂是否能回收利用成为这一系统能否得到实际应用的关键. 周课题组最近提出一种电解液循环的锂-空气燃料电池, 其结构如图9所示<sup>[6]</sup>. 该体系分为能量转换及产物回收两个单元. 在能量转换单元中, 金属锂、氧气及水反应生成LiOH. 在阳离子交换膜的作用下, 产物LiOH集中在A室的水溶液中. 这里需要指出的是, 阳离子交换膜可以阻挡绝大多数的阴离子通过. 利用微型泵将A室的LiOH溶液引入产物回收单元, 经过蒸馏过程或吸附分离出固体LiOH及纯水. 纯水引回A室, LiOH可作为制备金属锂的原料. 通过引入水溶液循环装置, 能量转换单元A室的LiOH浓度可始终保持弱碱性. 这一设计既解决了LiOH低溶解度问题, 也保护了LISICON膜不受强碱溶液的腐蚀.

这种电解液循环式锂-空气电池突破了传统二次电池的框架, 形成了以金属锂为固体燃料并以空气中的氧气为氧化剂的新型燃料电池系统. 与传统的氢氧燃料电池相比, 这种锂-空气燃料电池有着自己独特的优势(如表4所示): 首先作为燃料的金属锂是固体, 易于储存和携带; 其次, 锂-空气燃料电池单节输出电压高, 理论电压可达到3.5V以上; 再者, 这种锂-空气燃料电池无需使用成本高昂的贵金属催化剂, 大大降低了成本; 最后, 相对于易燃

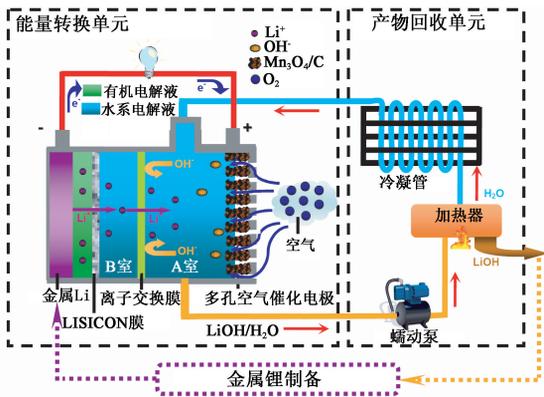


图9 可循环式锂-空气燃料电池结构示意图 (Reproduced with permission from *Electrochem. Commun.*, 2010, 12:1686. Copyright 2010, Published by Elsevier B. V.)

易爆的纯氢气,这种以固态金属锂为燃料的电池安全性大为提高。

表4 氢氧燃料电池与锂-空气电池特点的比较

	转移电子数	分子量	工作电压/V	储藏与携带	催化剂成本	安全性
氢气	2	2	1.22	难	很高	低
锂	1	7	3.5—4.25	易	低	较高

#### 4 组合电解液的优势及其应用

上面所述 Li-Cu 二次电池和 Li-空气电池有一共同点,即使用了组合电解液(=负极侧/有机电解液/固体电解质薄膜/水溶液电解液/正极侧)。组合电解液最大的特点有:(1)根据正极(或负极)活性物质的特点,选择适用于正极(或负极)一侧的最佳电解液,如用于 Li-Cu 二次电池及 Li-空气电池中负极一侧的为有机电解液,正极一侧的为水溶液电解液;(2)使用固体电解质薄膜来隔离不同的电解液,有选择地仅让锂离子通过,而阻止其他离子的通行;(3)不同于既往的电池,两种离子在不同的电解液中各自担负着自己的责任,如图3所示,例如在 Li-Cu二次电池的有机电解液和水溶液电解液中,相对应的锂离子和铜离子分别承担相应的输运责任。

基于组合电解液技术,周课题组除开发了 Li-Cu二次电池、Li-空气电池(含 Li-空气燃料电池)外,还开发了 Li-NiOOH 二次电池<sup>[20]</sup>、Li-AgO 二次电池<sup>[21]</sup>、Li-H<sub>2</sub>O<sup>[22]</sup> 电池以及 LiBH<sub>4</sub>-H<sub>2</sub>O<sub>2</sub><sup>[23]</sup> 电池。

同时必须指出,组合电解液尚存在许多问题亟待解决。首先,目前使用的固体电解质薄膜 LISICON 的锂离子电导率较低,室温(25℃)时仅为 10<sup>-4</sup> S/cm<sup>2</sup>;为降低内阻,必须将 LISICON 膜做得很薄,但这样会

降低其机械强度。如果固体电解质的锂离子电导率能提高到 10<sup>-3</sup> S/cm<sup>2</sup> 以上,利用组合电解液的新型电池的功率密度将会有较大的提升;其次,固体电解质的机械强度也有待提高,如碰撞后 LISICON 破碎可能会引起水系电解液流向负极,产生氢气,从而带来危险。所以,适合的固体电解质应为柔软的固体高分子膜,它既可以加工成很薄的膜,又可以防止破碎。然而,到目前为止,在强酸或强碱化学条件下,仅能让锂离子通过的固体高分子膜还没有开发成功。在将来,通过各领域科技工作者的努力,理想的固体电解质膜有望被开发出来。

#### 5 结束语

后锂离子电池是在锂离子电池的基础上,通过调整电池结构和电极活性物质而开发的先进大容量电池,它将在新型能源的能量储存和大规模用电器的动力支持等方面有广泛的应用前景。在此,我们介绍了其中基于组合电解液的新体系电池,例如 Li-Cu 二次电池、Li-空气电池等;该体系将正负极活性物质分开,从而可以合理选择能量密度较大的单质(或元素)活性物质,并对正负极活性物质组合进行优化,这种思路在镁电池、钠电池、全固态锂电池、多价正极材料电池中也受到了关注。

我们希望本文能够起到抛砖引玉的作用,让物理、电化学、材料、电池工程等领域的研究人员来关注后锂离子电池,共同开发新型电池。我们相信,为迎合时代对清洁能源之需求,后锂离子电池必将广泛应用于生产和生活的各个方面,从而降低现代社会对化石能源的依赖,逐步减少 CO<sub>2</sub> 的排放,改善全球生态环境。

#### 参考文献

[1] NEDO 次世代自动车用蓄電池技术开发 RoadMap, <http://www.nedo.go.jp>

[2] 日経エレクトロニクス, 日経 Automotive Technology, 日経ものづくり, 日経カイクロデバイス共同編集, 次世代電池, 2010, 日経 BP 出版社

[3] Zhou H S. Almaden Institute, 2009, <http://www.almaden.ibm.com/institute/2009/agenda.shtml>

[4] Wang Y G, Zhou H S. *Electrochemistry Communications*, 2009, 11 (9):1834

[5] Wang Y G, Zhou H S. *Journal of Power Sources*, 2010, 195 (1):358

[6] He P, Wang Y G, Zhou H S. *Electrochemistry Communications*, 2010, 12:1686

[7] Zegers P. *Journal of Power Sources*, 2006, 154 (2):497

- [ 8 ] Wadia C, Albertus P, Srinivasan V. *Journal of Power Sources*, 2011, 196 (3): 1593
- [ 9 ] Zheng J P, Liang R Y, Hendrickson M *et al.* *Journal of the Electrochemical Society*, 2008, 155(6): A432
- [10] Abraham K M, Jiang Z. *Journal of the Electrochemical Society*, 1996, 143(1): 1
- [11] Read J. *Journal of the Electrochemical Society*, 2002, 149(9): A1190
- [12] Ogasawara T, Debart A, Holzapfel M *et al.* *Journal of the American Chemical Society*, 2006, 128(4): 1390
- [13] Mizuno F, Nakanishi S, Kotani Y *et al.* *Electrochemistry*, 2010, 78(5): 403
- [14] Zhou H S, Wang Y G, Li H Q *et al.* *Chemsuschem*, 2010, 3 (9): 1009
- [15] Visco S J, Nimon E, Katz B D. 12th International Meeting on Lithium batteries. Japan(Nara), 2004
- [16] Zhang T, Imanishi N, Hasegawa S *et al.* *Journal of the Electrochemical Society*, 2008, 155 (12): A965
- [17] Debart A, Bao J, Armstrong G *et al.* *Journal of Power Sources*, 2007, 174(2): 1177
- [18] Debart A, Paterson A J, Bao J *et al.* *Angewandte Chemie – International Edition*, 2008, 47 (24): 4521
- [19] Yang X H, He P, Xia Y Y. *Electrochemistry Communications*, 2009, 11(6): 1127
- [20] Li H Q, Wang Y G, Na H T *et al.* *Journal of the American Chemical Society*, 2009, 131(42): 15098
- [21] Li H Q, Wang Y G, He P *et al.* *Chemical Communications*, 2010, 46(12): 2055
- [22] Wang Y G, Li H Q, He P *et al.* *Chemsuschem*, 2010, 3(5): 571
- [23] Wang Y G, He P, Zhou H S. *Energy & Environmental Science*, 2010, 3(10): 1515