

锂-空气电池的时代会到来吗？

作者：李夏 剑桥大学

随着社会科技的发展，人们的衣食住行都离不开能源的支撑。从小物件如手机和笔记本电脑，到交通工具等，都已成为人们生活中不可或缺的一部分。原油等传统能源虽然有着高效的能量输出能力，但其对环境的不友好（如大量二氧化碳排放）等一系列缺点已经成为当今社会不能忽视的问题。而新型能源如太阳能，风能等，虽然有着巨大的潜能，但由于其使用对当时环境的依赖性较强，因此要胜任一些需要持续功能的电子设备（如汽车等）依然存在挑战。因而实

现这些的一个支撑力量就要依托于电子储能设备的改进了，也就是应用于不同领域，有着不同体型的电池了^[1, 2]。

就此近些年来科学家对电池进行了大量的研究，例如碱性电池（比如Fe/Ni电池和Zn/Mn电池）、传统的铅酸电池、锂硫电池，以及倍受关注的锂离子电池。相比其它电池，锂离子电池之所以能受到人们的青睐，是因为其具有比能量大、工作电压高、循环寿命长、自放电低，无记忆和绿色环保等等优点，广泛应用于手机和笔记本电脑等，也是下一代充电式混合动力车和电动车的理想之选。

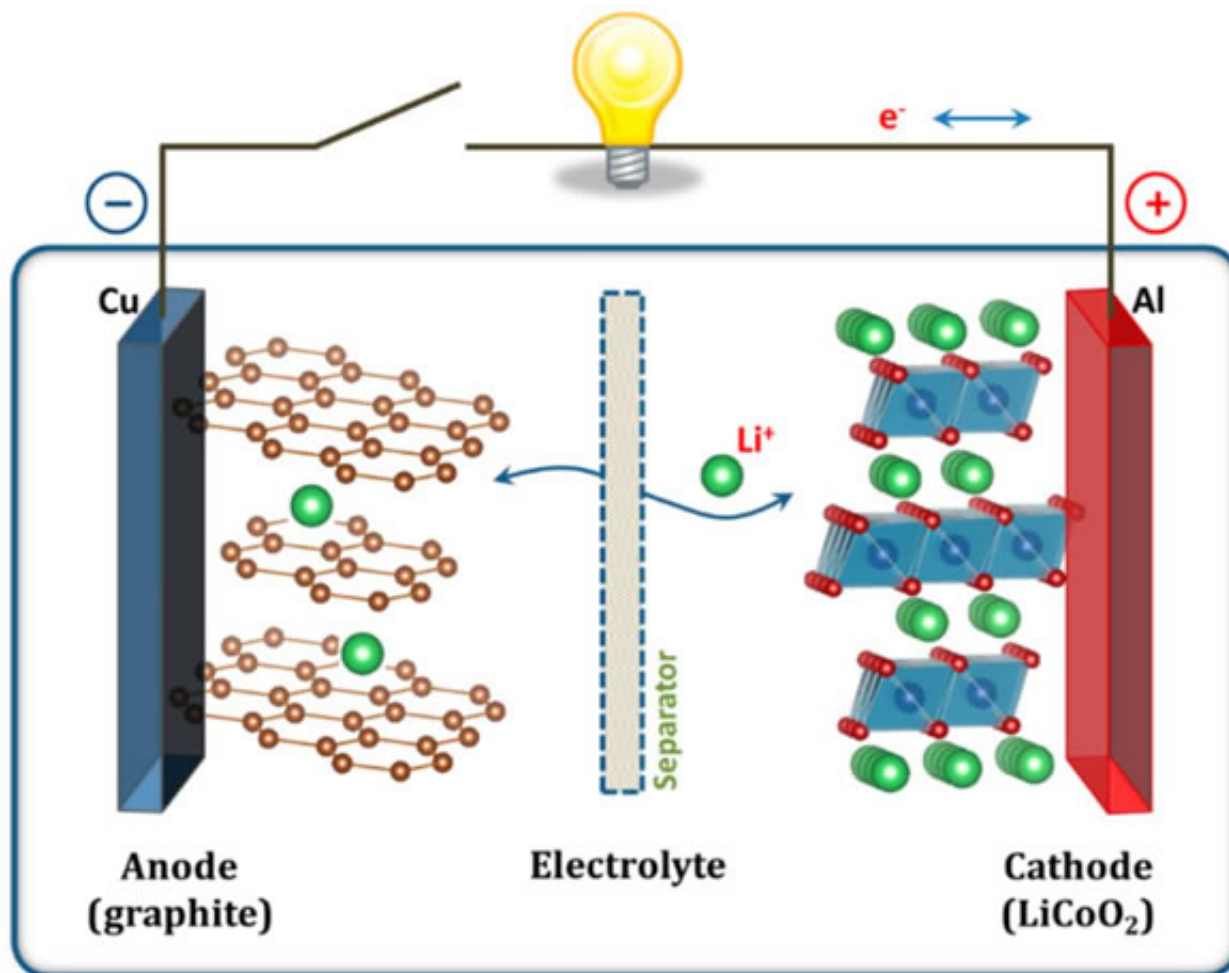
锂离子电池采用一种类似摇椅式的工作原理，充放电过程中Li⁺在正负极之间来回穿梭，从一边摇到另一边，往复循环，实现电池的充放电过程。由于各种电化学储能于材料体系与设计不同，技术指标亦有所差异。日本新能源产业技术综合开发机构（NEDO）的Li-EAD计划中设定了至2030年蓄电池达到700Wh/kg的高性能指标。目前，锂离子电池还不能达到的该目标，而锂-空气电池的理论计算能量密度可以达到12000Wh/Kg，超过了NEDO提出的指标。在我们详细阐述锂空气电池之前，我们先简要介绍一下锂离子电池。

锂离子电池的原理

锂离子电池由三部分部分组成：正极（通常是层状结构的钴酸锂及钴镍锰锂化合物、尖晶石结构的锰酸锂、橄榄石结构的磷酸铁锂），负极（通常为石墨层）和电解液；其中氧化还原反应发生于正负极，电解液作为传送离子迁移的介质。具体来讲，在放电过程中，锂离子在内部电场作用下通过电解液跑到正极，同时在负极跑掉的电子则通过外电路流向正极（具体反应是intercalation，

感兴趣的同学可以google^[3]

）。在电子从负极到正极的过程中的迁移会做功，这个功也就是用来支撑电子设备工作的能量了。顾名思义，充电的过程就是放电过程的逆过程。



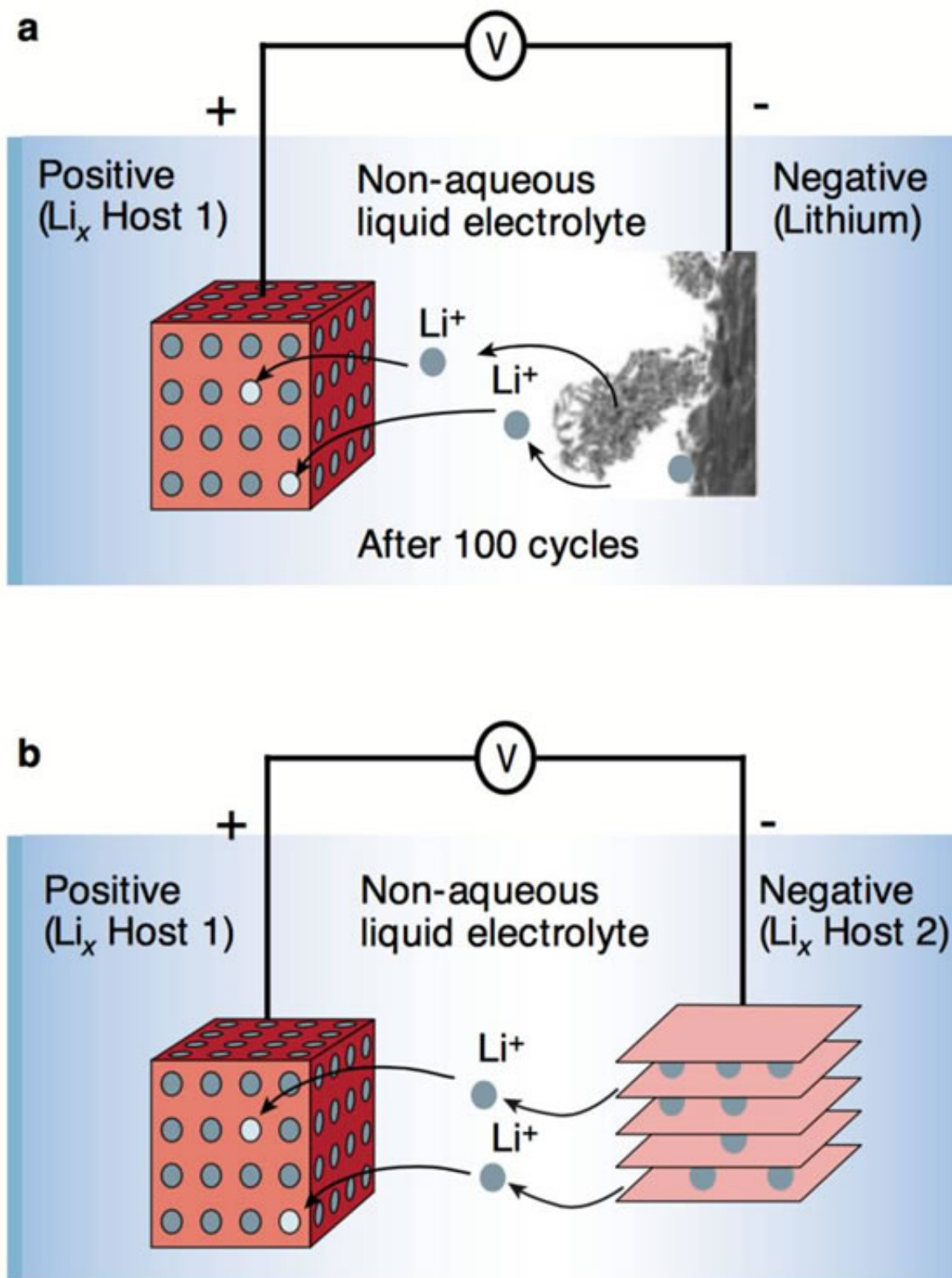
△图1：锂电池工作原理的示意图。（图片来源：[4]）

锂离子电池的主要限制

影响锂离子的因素有很多，比如温度、快速充放电、材料的理论容量和能量密度。其中能量密度和理论容量是限制锂离子电池的两个主要方面。这里我们先来说一个重要的概念——能量密度（Energy Density）。能量密度，也称比能量，书面解释是指在一定的空间或质量物质中储存能量的大小，通俗点说就是指单位体积或单位质量所包含的能量[5]。在电池行业，它通常用来比较单位重量的电池所储存的电量。比如现有商用电池中能量密度比较高的锂离子电池，其能量密度约500Wh/Kg，如前文所述，这样的能量密度不足以替代汽油（能量密度约13000Wh/Kg）用来实现汽车的纯电动化。

没有比较就没有伤害，传统锂离子电池能量密度（0.05-0.1kwh/Kg），只有车用汽油的能量密度（13kwh/Kg，雪佛兰沃蓝达^[6]）的1%不到！相对于传统能源如此低效的锂离子电池为什么又这么受到人们的青睐和认可呢？

这要从锂离子电池的结构讲起。细心的读者都注意到了，在图1中，正极和负极的画风好像不太一样。比如负极是一些框架而正极是一些片状蓝砖，不过这些不是重点，这只是作者想表示构成正负极的材料不同。但它们的共同点是绿豆般的锂离子都有序的排队。这是因为在锂离子通过电解液迁移到负极的过程中，会与一些早先到达的锂离子汇合。如果没有层状结构，这些先来后到的锂离子就会形成晶体结构，学术上叫做枝晶。这些晶体会迅速成长比并且联通正负极，使整个电池从内部短路。通俗的讲就像大家都要去停车，在入口处互不相让结果造成堵车大长队。而正负极的层状结构则起到了能够有序存放这些不同时间到来的锂离子的功能，好比停车位。因此有着有序层状结构的正负极对于可充电电池是不可或缺的（图2）。但正负极材料，以及电解液并不会在放点放电过程中给予能量。因此拖累了电池的整体能量密度。



△ 图2：锂电池的工作原理图：a. 锂金属电池；b. 锂离子电池。层状结构可以有序的存储锂离子，防止枝晶的形成。（图片来源：[7]）

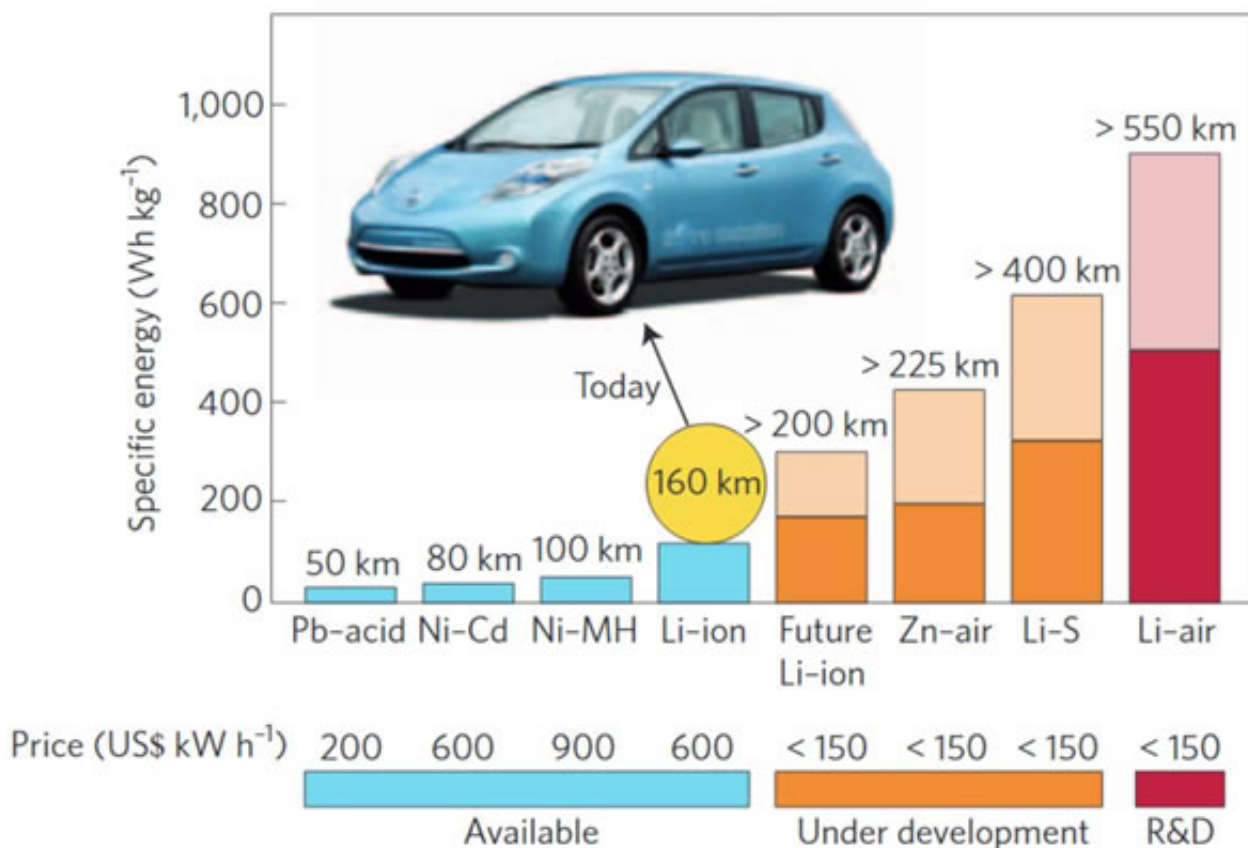
影响锂离子电池的另外一个主要的因素是电极材料本身的容量，值得注意的是，正极是锂离子电池的重要组成部分，其性能在很大程度上决定了电池的最终性能，许多锂离子电池的重大技术进步都与正极材料的技术提升密切相关。已知的能够投入实际应用的正极材料包括层状结构的钴酸锂及钴镍锰锂化合物、尖晶石结构的锰酸锂、橄榄石结构的

磷酸铁锂。

但是，随着全球电动汽车市场需求的日益增长，锂离子电池的发展受到了严重的阻碍，其发展瓶颈主要在于如何提升正极材料的充放电比容量，以满足高比能量、高充放电功率的要求。与现今商用的碳负极材料（实际比容量为330-360mAh/g）相比，已投入使用的正极材料的实际比容量值仅为120至250mAh/g之间，该数值依旧远远低于负极材料的容量；其相对较低的比容量/能量密度是目前正极材料的研究现状，正是制约着锂离子电池向前发展的首要因素。其次，正极材料的成本也是影响高容量锂离子电池开发的重要因素之一。一般地，制备正极材料需要大批量地使用稀有过渡金属元素（如钴、镍等）。一方面，钴、镍等金属资源在地球上的储量有限，不适合大规模地开采以及过度消费利用（与国家可持续发展战略背道而驰）；另一方面，使用稀有金属元素会抬升电池的制造成本，不利于未来高性能锂离子电池大规模普及化使用（例如，在储能电站等领域的实际应用）。此外，大量使用钴、镍、锰等重金属会对土壤、水源等环境产生较大的危害，并对人类及动植物的生命构成了严重威胁。

解决方案

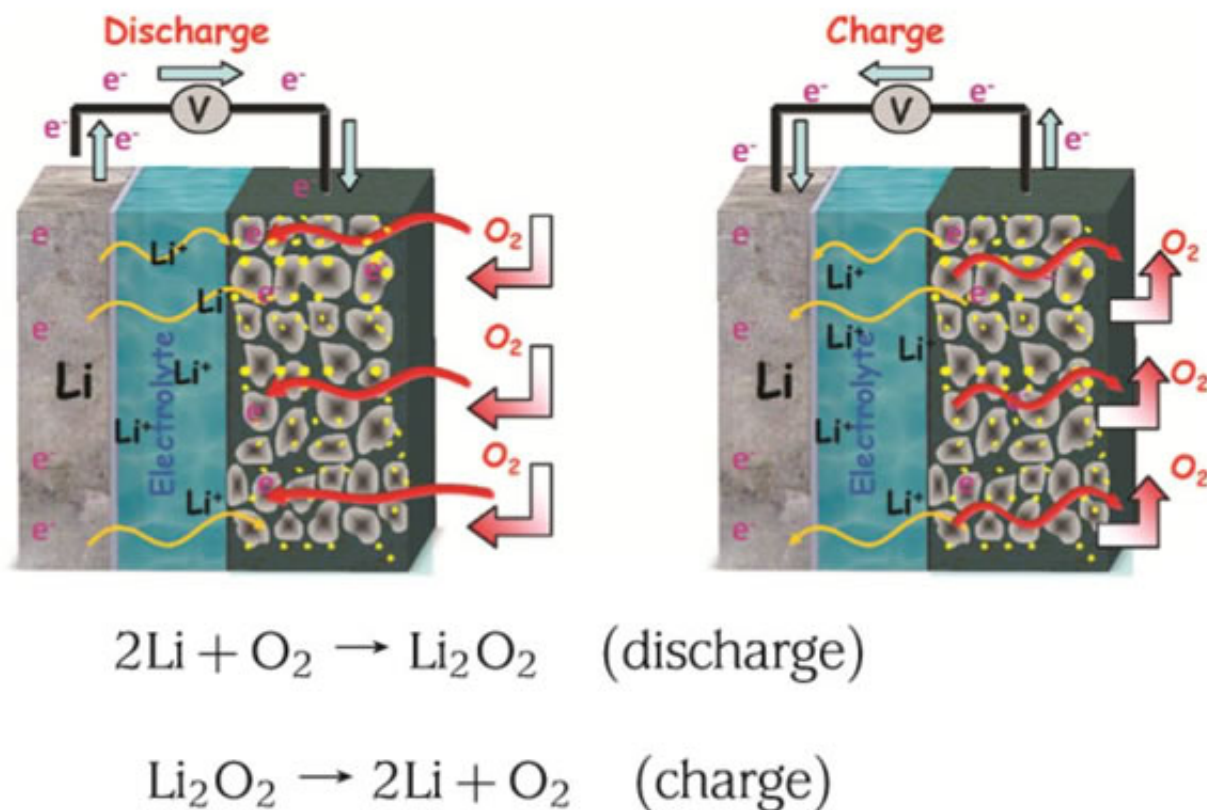
然而方法总比问题多，为了进一步提高可充电电池的能量密度，减轻电池重量就成了一个突破口。虽然暂时无法找到比金属锂具有更高能量质量比的材料，但我们可以给电池整体来一个减重瘦身，进而提高电池整体的能量密度。其中最具代表性的就是锂-空气电池了。锂-空气电池的理论计算能量密度可以达到12000Wh/Kg，这足以媲美汽油的超高能量密度，使其有望完全替代汽油，真正实现超长旅程的纯电动汽车^[9, 10]（图3）。



△ 图3：各类电池之间的对比。（图片来源：[11]）

什么是锂-空气电池？

简单点说，与传统锂离子电池以过渡金属氧化物作为正极材料不同，锂-空气电池是一种用金属锂作负极，以空气中的氧气作为正极反应物的电池。金属锂代替石墨作为负极的一个优点是金属锂（ 3860mA h g^{-1} ）^[12]有着将近10倍于石墨（ 372mA h g^{-1} ）^[13]的比容（Specific Capacity）。与所有的电池一样，锂-空气电池也是由基本的三部分组成：正极、负极、电解质，外电路由导线连接传导电子，内电路由电解质连通传递离子。其工作原理如图4所示^[9]：



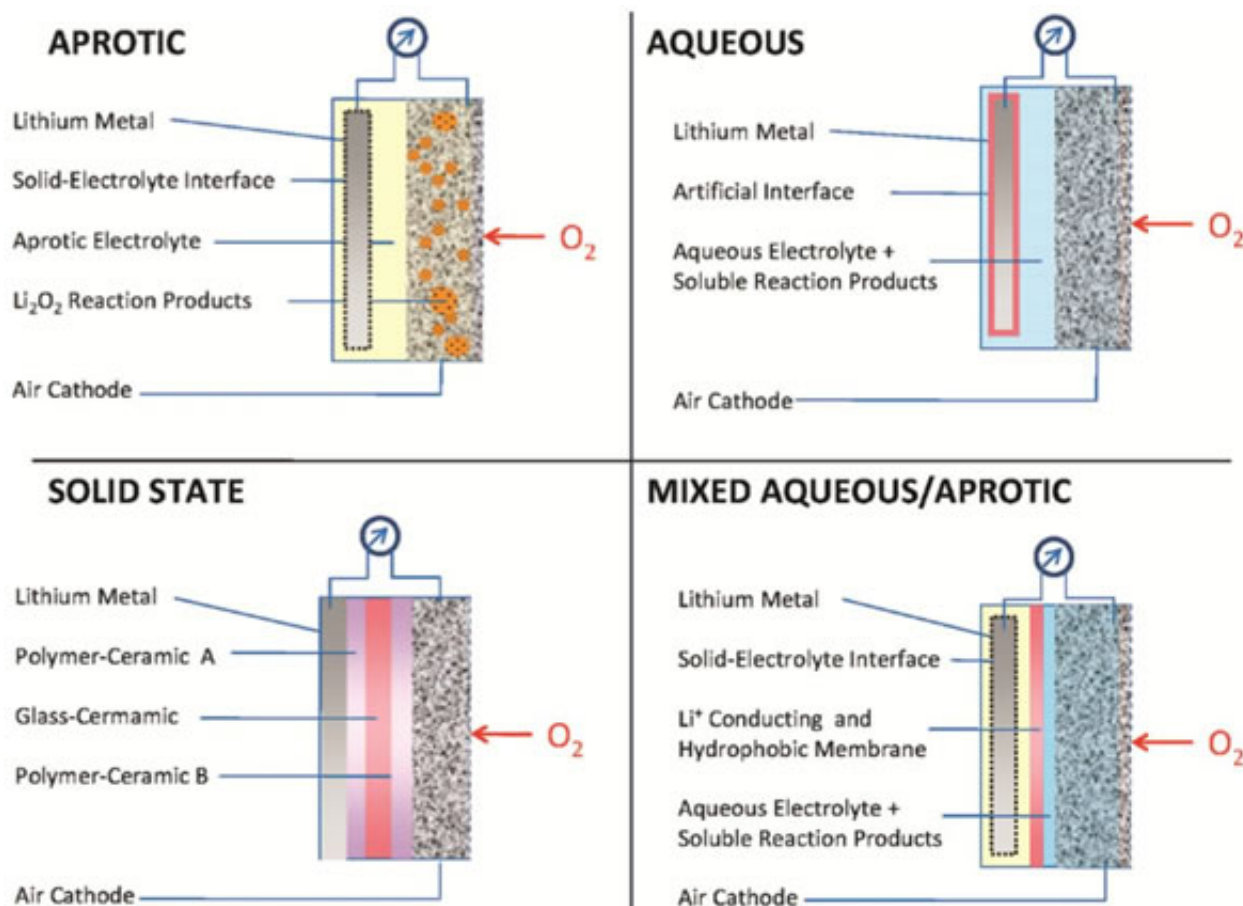
△ 图4：锂-空气电池工作原理示意图。（图片来源：[9]）

锂-空气电池以金属锂为负极，由碳基材料组成的多孔电极为正极。放电过程中，金属锂在负极失去电子成为锂离子，电子通过外电路到达多孔正极，将空气中的氧气还原，而锂离子穿过电解质到达多孔正极，与氧气和电子形成过氧化锂(Li_2O_2)（主要产物）。这一反应持续进行，电池便可以向负载提供能量。充电过程正好相反，在充电电压的作用下，放电过程中产生的放电产物首先多孔正极被氧化，重新放出氧气，锂离子则在负极被还原成金属锂。

由于负极材料是很轻的多孔碳材料，而氧气则从环境中取得，因此锂-空气电池的重量主要取决于正极材料和电解液了。减轻了附中的锂-空气电池因此相较于锂离子电池有了更高的能量密度。

锂-空气电池的分类

锂-空气电池的负极材料是金属锂、正极是能通过 O_2 的多孔碳基材料，我们通常根据电解质的不同将锂空气电池分为四类：非质子性锂-空气电池、水体系锂-空气电池、混合型锂-空气电池和固态锂-空气电池^[9, 10, 14]。



△ 图5：四种类型锂-空气电池结构示意图。（图片来源：[9]）

非质子锂-空气电池：

典型非质子锂-空气电池设计由一个金属锂阳极、一个添加催化剂粒子的多孔碳基材料阴极，以及溶解锂盐的非质子性溶剂电解质组成。常用的非质子电解质包括有机碳酸盐、醚、酯、锂盐溶剂等。非质子电解质是目前应用最多的电解质，优点是氧溶解度高、对锂腐蚀性小、电池结构简单、可操作性好，缺点是放电产物为固体，容易阻塞空气正极，且锂氧化物中只有 Li_2O_2 能在充电过程中分解，电池循环性能较差。

水体系锂-空气电池：

水体系锂-空气电池由锂金属阳极、水电解质和多孔碳阴极组成。水电解质结合了溶解在水中的锂盐。它避免了阴极堵塞问题，因为反应产物是水溶性的。与非质子溶剂相比，水设计具有较高的实际放电潜力。然而，锂金属与水有剧烈的反应，因此水的设计要求锂和电解液之间有一个固体电解质界面。

混合体系锂-空气电池：

水体系-非质子锂-空气电池或叫混合体系锂-空气电池，它的设计试图联合非质子和水体系电池设计的优点。混合设计的共同特征是一个由锂导电膜连接的两部分(一部分是水，一部分是aprotic)。当阴极与水面接触时，阳极与非质子端毗邻。锂导电陶瓷通常被用作连接两个电解质的薄膜。

固态锂-空气电池：

目前的固态锂-空气电池使用锂做负极，陶瓷、玻璃或玻璃陶瓷作为电解质，多孔碳作为正极。阳极和阴极通常由聚合物-陶瓷复合材料分离，在阳极上加强电荷转移，并将阴极与电解液结合在一起。聚合物陶瓷复合材料降低了整体阻抗。固态电池设计增强了安全性从而消除了点火破裂的可能性，但缺点是大多数玻璃陶瓷电解质的导电性低。

锂-空气电池的优势与缺陷？

锂-空气电池应用到汽车领域的理念，早于1970年就被提出，但受当时材料技术发展所限，一直未能深入研究，至今也尚未实现商业化应用。随着电动汽车产业的发展以及材料科学技术的提升，锂-空气电池也开始备受关注，原因之一是其理论比能

量很高。对锂和氧(空气中)进行配比

，理论上可以使电化学电池具有最高的能量^[15-17]

。事实上，非水体系锂空气电池的理论能量约12kWh/Kg，这相当于汽油的理论能量（13kWh/Kg），远远高出锌空气电池、锂离子电池、锂硫电池等（如图3所示）。而实践中，每块锂-空气电池的特定能量也达到了1.7kWh/kg，这比一块商业锂离子电池要大5倍，足以运行一辆2吨的全电动汽车(FEV)，只需使用60公斤的电池就可以行驶500公里^[5]。

锂-空气电池的另一个重大优势就是正极的活性物质氧气是直接来源于周围空气，因而是取之不尽用之不竭的，并且不需要储存在电池内部，这样既降低了成本又减轻了电池的重量，电池的能量密度完全取决于金属锂一侧。而在电池的充放电全过程中，不会产生对环境有害的物质，完全是零污染的绿色过程^[16]。

然而，细心的读者应该注意到了，在所谓的“（金属）锂-空气（氧气）电池”的工作环境下，实际起到功能作用的是空气中的氧气。因此，并非如名字般美好，锂-空气电池对工作环境还是有一定的要求。因此锂-

空气电池还有很多问题没有得到解决：大气中H₂O、CO₂

的影响所产生的副反应，放电生成物析出导致空气回路的堵塞，大的充放电过电压导致的催化剂问题，以及空气电极炭集流体的腐蚀等。更有研究表明大气中的氮气也不甘寂寞的参与进此反应。

同时，Li₂O₂析出反应的抑制直接关系到电池的放电容量，关于Li₂O₂析出的另一个问题是充电时过电压较大，这不仅关系到能量的转换效率，还会引起Li₂O₂析出载体炭的氧化等新问题^[17, 18]。

锂离子与氧气共存的环境下，碳材料的电位升高，生成碳酸锂，过高的电压有可能导致电解液分解，因此对空气电极有各种讨论。普遍认为，锂-空气电池正极的结构、组成和空气催化剂的催化活性对电池比容量与循环性能有重要的影响，如Bruce等研究小组报道α-MnO₂的纳米线与碳进行复合，具有高的可逆性[8-9]。

未来

随着石油、煤炭等能源的日渐匮乏以及环境污染的日益加重，发展高效清洁能源势在必行，而锂-空气电池优越的理论性能毋庸置疑会使其成为科研和商业应用领域关注的重点。目前各种类别的锂-空气电池都有各自的优缺点，无论是因液相电解液挥发还是多孔碳电极材料传导催化效能而影响到电池性能，锂-空气电池想要实现商业应用，找到具有竞争力的市场定位，都必须解决循环寿命、能量效率、空气过滤膜、金属锂防护等关键问题。相关领域的科研工作者们也在不断努力，共同推动锂-空气电池实现实际应用。与传统的金属空气电池相比，锂-空气电池具有更小的体积、更轻的重量、更高的工作电压、更高的比能特性，因而在军事、野外、电动汽车、水上等领域都有广阔的应用前景。

参考文献:

[1]An improved control method of battery energy storage system for hourly dispatch of photovoltaic power sources Energy Convers Manag, 73, 2013, pp. 256-270

[2]A review on separators for lithiumsulfur battery: Progress and prospects. Journal of Power Sources 331, 2016, pp 132-155

[3][https://en.wikipedia.org/wiki/Intercalation_\(chemistry\)](https://en.wikipedia.org/wiki/Intercalation_(chemistry))

[4]The Li-Ion Rechargeable Battery: A Perspective. J. Am. Chem. Soc., 2013, 135 (4), pp 1167 – 1176

[5]Wikipedia:Lithium – air battery.

[6]<https://www.aps.org/publications/apsnews/201208/backpage.cfm>

[7]Issues and challenges facing rechargeable lithium batteries. Nature 414, 359-367, 2001

- [8]Advanced zinc-air batteries based on high-performance hybrid electrocatalysts. NATURE COMMUNICATIONS (2013)
- [9]Lithium-Air Battery: Promise and Challenges. J. Phys. Chem. Lett. (2010) 1, 2193 – 2203
- [10]Rechargeable Li₂O₂ Electrode for Lithium Batteries. Journal of the American Chemical Society. (2006) 128 (4): 1390 – 1393.
- [11]Li – O₂ and Li – S batteries with high energy storage. Nature Materials 11, 19 – 29 (2012)
- [12]Lithium metal anodes for rechargeable batteries. Energy Environ. Sci. 2014, 7, 513
- [13]arxiv.org/ftp/arxiv/papers/1201/1201.2249.pdf
- [14]Limitations in Rechargeability of Li-O₂ Batteries and Possible Origins. J. Phys. Chem. Lett. 2012, 3, 3043 – 3047
- [15]Lithium-Air Batteries Promises and Challenges. Spring 2016 MECE6340, Materials for energy storage.
- [16]Materials challenges in rechargeable lithium-air batteries. Materials Research Society (2014).
- [17]Advances in understanding mechanisms underpinning lithium – air batteries. NATURE ENERGY. 2016
- [18]Making Li-Air Batteries Rechargeable: Material Challenges. Adv. Funct. Mater. 2013, 23, 987 – 1004

原文地址：<http://www.china-nengyuan.com/tech/111791.html>