



Springer

锂空气电池

The Lithium Air Battery:
Fundamentals

(日) 今西诚之 (Nobuyuki Imanishi)

(美) 艾伦·C. 伦兹 (Alan C. Luntz) 等著

(英) 彼得·G. 布鲁斯 (Peter G. Bruce)

解晶莹 郭向欣 孙毅 等译



化学工业出版社

锂空气电池

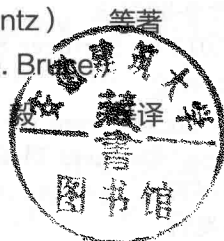
The Lithium Air Battery: Fundamentals

(日) 今西诚之 (Nobuyuki Imanishi)

(美) 艾伦·C. 伦兹 (Alan C. Luntz)

(英) 彼得·G. 布鲁斯 (Peter G. Bruce)

解晶莹 郭向欣 孙



化学工业出版社

· 北京 ·

本书从反应机理、组件结构和器件设计等多方面,对锂空气电池进行了详细介绍和全面论述。每章的编著者都是本领域的前沿研究者,他们结合自身丰富的研究和工作经验,为读者提供了翔实的锂空气电池基础理论知识。全书既可视为一个整体,亦可每章单独成文,为从事锂空气电池及化学电源的科技研发工作者提供实用性参考。

图书在版编目(CIP)数据

锂空气电池/(日)今西诚之(Nobuyuki Imanishi),
(美)艾伦·C. 伦兹(Alan C. Luntz), (英)彼得·G. 布鲁斯(Peter G. Bruce)等著;解晶莹,郭向欣,孙毅等译.
北京:化学工业出版社,2017.4

书名原文:The Lithium Air Battery: Fundamentals
ISBN 978-7-122-29100-4

I. ①锂… II. ①今… ②艾… ③彼… ④解… ⑤郭…
⑥孙… III. ①锂电池 IV. ①TM911

中国版本图书馆CIP数据核字(2017)第031072号

The Lithium Air Battery: Fundamentals, 1st edition/by
Nobuyuki Imanishi, Alan C. Luntz, Peter G. Bruce (Eds)
ISBN 978-1-4899-8061-8

Copyright © 2014 by Springer Science+Business Media New York.
All rights reserved.

Authorized translation from the English language edition published by
Springer Science+Business Media New York.

本书中文简体字版由 Springer Science+Business Media, LLC. 授权化学工业出版社独家出版发行。

未经许可,不得以任何方式复制或抄袭本书的任何部分,违者必究。

北京市版权局著作权合同登记号:01-2017-0601

责任编辑:成荣霞
责任校对:王素芹

文字编辑:孙凤英
装帧设计:王晓宇

出版发行:化学工业出版社(北京市东城区青年湖南街13号 邮政编码100011)
印 装:三河市航远印刷有限公司

710mm×1000mm 1/16 印张17½ 彩插2 字数331千字 2017年8月北京第1版第1次印刷

购书咨询:010-64518888(传真:010-64519686) 售后服务:010-64518899

网 址: <http://www.cip.com.cn>

凡购买本书,如有缺损质量问题,本社销售中心负责调换。

定 价:98.00元

版权所有 违者必究

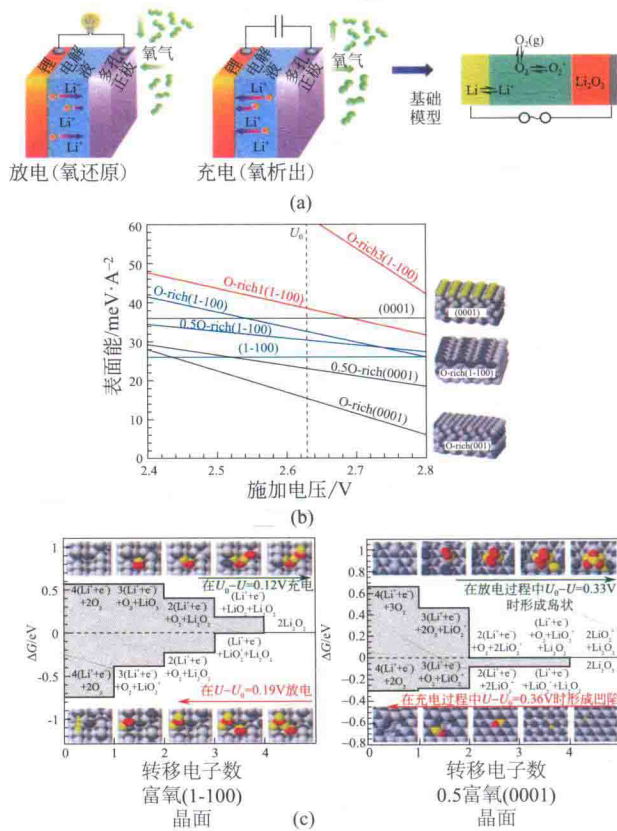


图 5-1 (a) Hummelshøj 等近似得到的锂空气电池 ORR 和 OER 过程的基本模型^[24]。(b) 低能 Li₂O₂ 的表面电势图和 (c) 富氧 Li₂O₂ (1-100) 晶面和 0.5 富氧 (0001) 晶面的放电和充电的自由能热力学步骤^[24]。转载得到了文献 [24] 的许可, 版权 (2013) 归 AIP Publishing LLC 所有

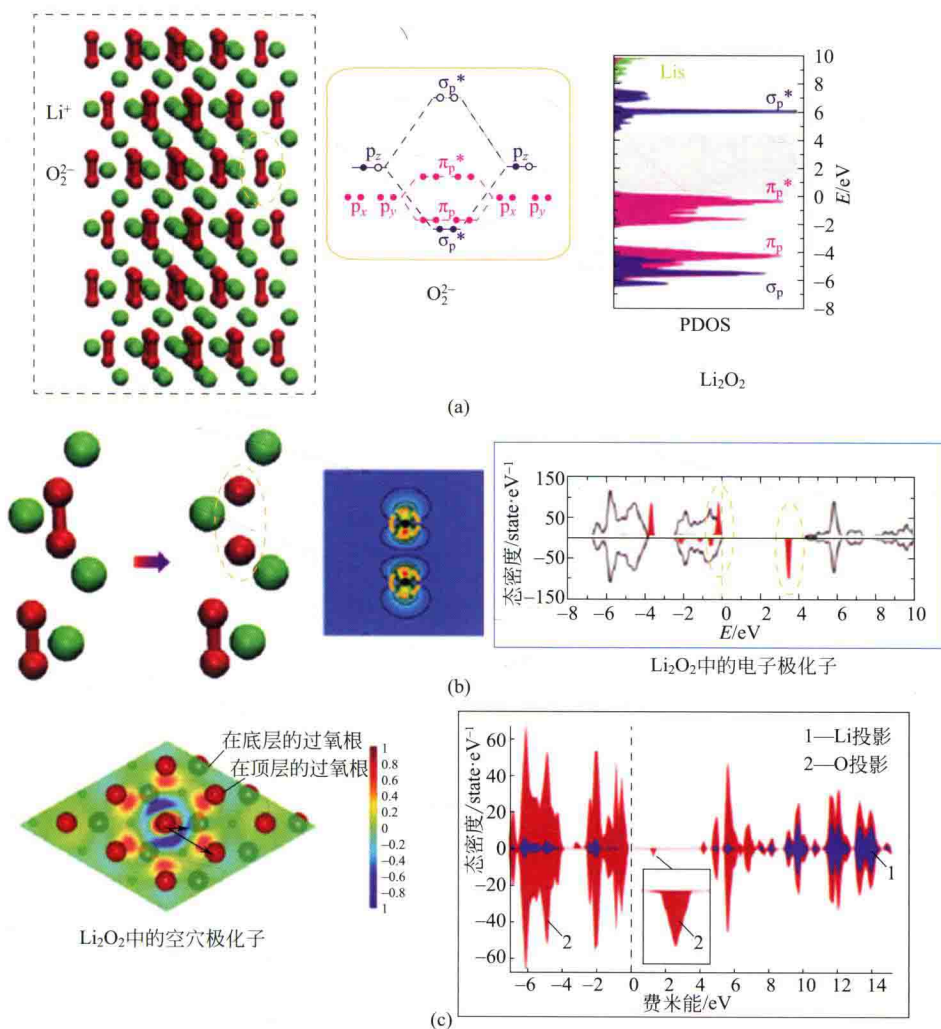


图 5-2 (a) Li_2O_2 晶格中 Li^+ 和 O_2^{2-} 的排列、采用 DFT-HSE 方法计算得到的电子态密度 (DOS) 以及孤立的 O_2^{2-} 的分子轨道示意图; (b) Kang 等人报道的 Li_2O_2 晶格中由于增加一个电子形成的电子极化子以及其局域电子态^[29]; (c) Ong 等人报道的 Li_2O_2 晶格中由于减少一个电子形成的电子空穴极化子^[29,35]。转载得到了文献 [29, 35] 的许可, 版权归 American Physical Society 所有

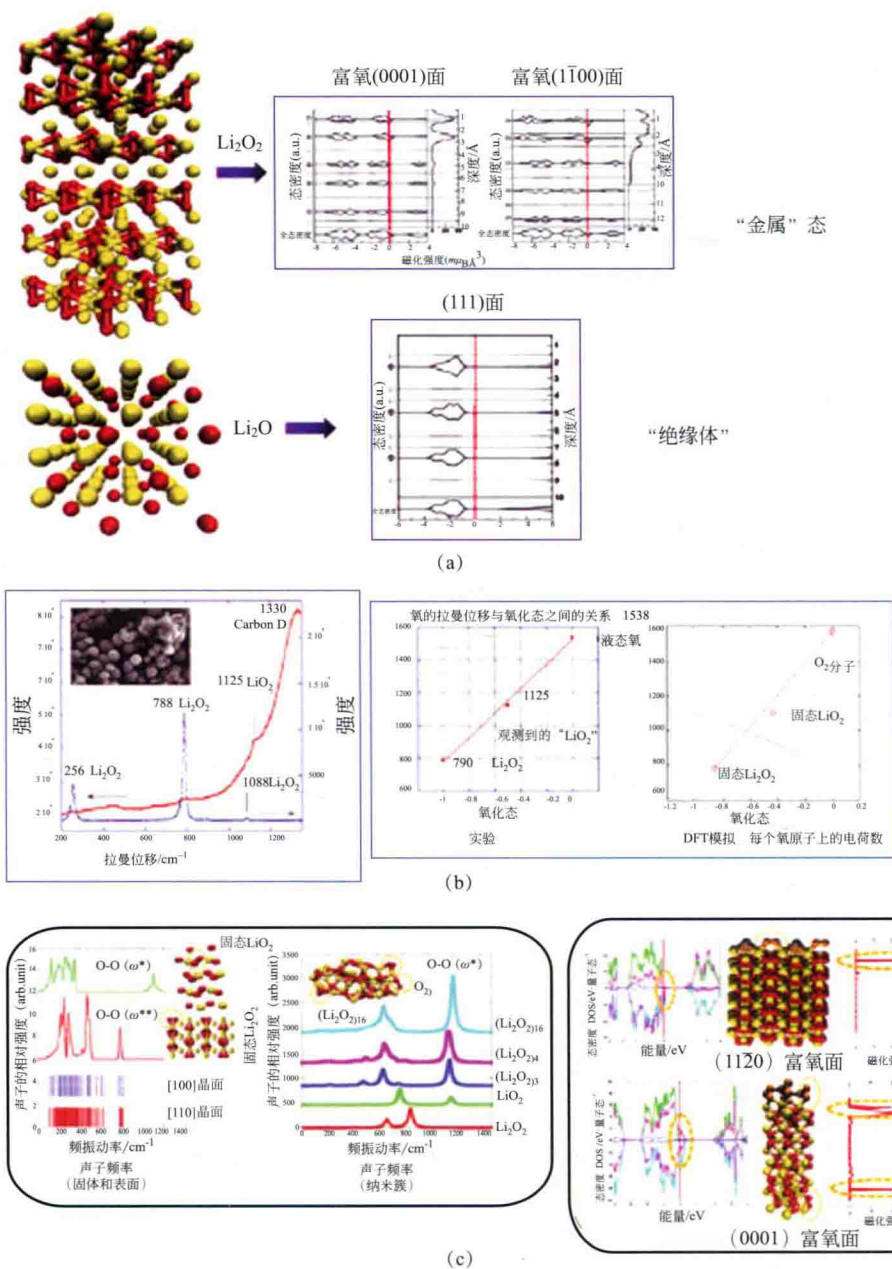


图 5-3 (a) Radin 等人报道的 Li₂O₂ 和 Li₂O 表面不同的电子特征^[27]。(b)、(c) Yang 等人报道的过氧化物和超氧化物的拉曼谱图和 DFT 声子振动频率，以及锂空气电池放电产物富氧 Li₂O₂ 中引起磁矩的非饱和和自旋态^[13]

序

PREFACE

从长远考虑,需要出现新的变革性储能技术,使二次电池的能量密度提升到 $500 \text{ W} \cdot \text{h} \cdot \text{kg}^{-1}$ 以上。只有锂空气电池才能满足这种要求。

电动汽车终极电池是什么?有人说是氢氧燃料电池。但人们更多的是将它看作发电装置,不是电化学可充电电池;而锂空气电池是电化学可充的电池。同时,氢氧燃料电池的理论能量密度约为 $3500 \text{ W} \cdot \text{h} \cdot \text{kg}^{-1}$;而锂空气电池的理论能量密度是 $5217 \text{ W} \cdot \text{h} \cdot \text{kg}^{-1}$,远高于氢氧燃料电池。因此,锂空气电池才是电动汽车的终极电池。

锂空气的概念是1974年提出的,可充锂空气电池1996年才提出来,研究的时间只有短短二十几年,还有很多理论和工程问题需要解决。极化大,循环性差是比较突出的问题。

锂空气电池是金属锂电池,它的负极是金属锂,正极活性物质是氧气。目前大部分研究都使用液体电解质,但由于锂空气电池是开放系统,金属锂很难稳定,又出现了一些新的问题。因此,采用固体电解质是必须考虑的方向。

近年来由于纳米结构电极、新电解质材料、锂表面处理技术的发展,锂空气电池性能方面已取得了显著进步,应用的前景开始更加明朗。

通过从原子到纳米尺度对关键材料构效关系的深入研究、设计,并验证高效稳定的纳微复合结构电极与电解质材料,将是推动性能稳定、价格低廉、安全性好的高能量密度化学储能技术发展的必由之路。完全有理由相信,在不远的将来,能量密度超过 $500 \text{ W} \cdot \text{h} \cdot \text{kg}^{-1}$ 的可充锂空气电池一定能使电动汽车的行驶里程与内燃机汽车相当。

本书介绍了锂空气电池的发展历程,讲述了锂空气电池原理、不同电解液体系(有机体系、水系、固态电解质体系)的反应机理、技术水平和亟需解决的科学问题。总结了空气电极反应动力学过程,特别是氧还原/氧析出的反应动力学和 Li_2O_2 的生长与溶解机制。介绍了金属锂保护技术和几种重要的固体电解质材料的电学性质及其在全固态锂空气可充电电池中的应用。不仅讨论了第一性原理计

算在锂空气电池研究中的最新进展，还介绍了全固态锂空气电池的电化学特性和实用化设计。

本书是一本关于锂空气可充电电池的综合参考书，提供了丰富、系统的锂空气电池专业知识，适用于从事可充电电池研究、开发和应用的科研人员、工程师和技术管理人员，也可作为高等学校高年级学生和研究生参考用书。

陈立泉

(中国工程院院士)

译者的话

新能源技术的逐渐普及,使电动运输领域得到了快速发展。目前动力电池市场的需求日益高涨,旨在替代锂离子电池的下一代高能电池技术层出不穷,而锂空气电池在诸多电化学储能体系中具有最高的理论能量密度。20世纪70年代,锂空气电池的概念被首次提出。1996年,被首次应用于二次电池的使用中,这再一次掀起了该领域的研究热潮。随之而来的是,对锂空气电池电极反应机理,电解质、电极等结构组件的探索和研究逐步深入。本书对锂空气电池的基本原理进行了详细阐述,并对这个领域的前沿研究成果进行了细致总结。

本书从水系和非水系两大类锂空气电池体系出发,先详细总结了两大类体系所具有的特点、各自的电极反应机理以及所面临的关键问题,随后对全固态锂空气电池与一次锂空气电池的基本原理和实用化设计进行了介绍,最后关注了电池整体系统的设计问题。本书各章节均由领域内的国际著名学者执笔,内容丰富翔实,并收录有大量的锂空气电池专业知识,可供锂空气电池和化学电源的初学者以及该领域的科技研发工作者参考阅读。

为了向读者介绍锂空气电池的研究工作和进展,我们将本书译成中文。解晶莹负责组织全书的翻译工作,并与孙毅核校全书翻译稿。本书第1章由范武刚翻译,第2章由崔忠慧翻译,第3章由黄诗婷、赵宁和罗广生翻译,第4章由娄沛莉翻译,第5章由杜付明翻译。以上章节由崔忠慧和郭向欣校译并整理成稿。第6章由刘雯、张懋慧翻译,第7章及前言由孙毅、张熠霄翻译,第8章由戴扬、杨炜婧翻译,第9、第11章由毛亚、郭瑞翻译,第10章由罗英、王婷翻译。在整个翻译及出版过程中,我们得到了上海空间电源研究所和上海市动力与储能电池系统工程研究中心的大力支持。在此,我们对他们的无私帮助表示深深的感谢。

本书涉及的研究领域和知识面较广,在翻译过程中,我们力求正确贴切,但由于水平和时间的限制,在译文中难免存在不当和误译之处,恳请广大读者批评指正。

译者

前言

FOREWORD

21 世纪, 能源存储问题是人类社会所面临的最大挑战之一。可以预见, 随着人口的增长和地区工业化的发展, 世界对能源的需求将不可逆转地增加 (从现在到 2040 年将上升 56%)。因此, 核能和可再生燃料发电将在以煤、石油和天然气为主的发电领域占据越来越重要的地位。在能源需求增长的大背景下, 采用可再生能源能够降低 CO_2 的排放并减缓气候变化。而可再生能源的使用也改变了人们对能源存储的要求。储能设备的发展与传统能源的使用息息相关, 而最终的储能设备必须能够适应新能源发电过程中所产生的间歇性电能, 并在用户需要时进行供给。虽然从时间尺度而言电化学储能并不会立即应用在电网中, 但是在电气化运输领域其应该具有无可替代的作用并且已经开始崭露头角。目前, 具有足够能量密度的储能单元在成本、安全性和寿命方面仍存在的问题是阻碍电动汽车大规模市场化的瓶颈。

为了满足储能的要求, 需要有一系列的解决方案, 这其中就包括了锂离子电池的应用。索尼公司在 1991 年成功实现了锂离子电池的商品化。相对于当时其他的储能体系, 锂离子电池凭借其自身高能量密度的特性, 在过去的二十年中引领了便携式电子产品的变革, 而其自身通过缓慢的发展而具备了更高的能量密度。目前锂离子电池已经在电动汽车中得到应用, 并且将成为该领域今后多年的研究热点。然而, 若要消费者真正大规模地接受电动汽车, 就必须超越目前锂离子电池的储能极限, 采用一种具有更高能量密度的储能体系。这已经成为现阶段研究人员的共识。因此, 探索能量密度高于锂离子电池的可充电电池体系变得十分重要。相应的选择实际上十分有限, 而其中就包含了锌空气电池和锂硫体系电池。在此基础上, 将锂金属负极和氧气正极相结合, 就可以得到理论能量密度最高的电池, 即锂空气电池。

将氧气作为电池正极反应物并非新的想法, 如一次锌空气电池在几十年前就已经开始使用。对锂空气电池的探索始于 20 世纪 70 年代, 特别值得注意的是 Abraham 在 1996 年所做出的开创性工作。如今, 对能源的改善性需求使得研究者们对可充电锂空气电池的兴趣愈加浓厚。但是任何有潜力的技术在实用化的转化过程中都需要攻克相当大的障碍。譬如先前的锂离子电池, 在研发初期许多研究者根本不相信可充电的锂离子电池能够商业化。与之类似, 对二次锂空气电池

早期原型的研究结果表明，在电池中实际发生的反应过程并非是最初研究者所制定的机理过程。由此所能得到的明确结论是，对电池运行时所发生的化学和电化学过程的根本理解必不可少。而只有获得了这些知识才能够使得锂空气电池的商业化具备可能性。本书的编著者们都是活跃在锂空气电池前沿领域的研究者，关注电池内部所发生的反应过程并致力于克服在此过程中所面临的困难。研究结果对电解液的作用、电极的稳定性、电极反应的机理以及反应产物的形貌等内容进行了论述，阐明了固体电解质、锂保护电极的使用和正极气体的处理问题。正是该领域中值得关注的重点发展方向，让我们认为目前是编写本书的恰当时机。当然，即便该项目已经取得了显著的进展，但仍有非常多的问题还有待探索，以明晰锂空气电池背后的科学奥秘，而这也决定了这项技术最终是否可行。

Nobuyuki Imanishi 于日本津市

Alan C. Luntz 于美国加利福尼亚

Peter G. Bruce 于英国圣安德鲁斯

著者名单

- Paul Albertus** 博世研究与技术中心, 美国加利福尼亚州帕洛阿尔托市
- Fanny Bardé** 丰田汽车欧洲公司先进技术一系, 比利时扎芬特姆市
- Peter G. Bruce** 圣安德鲁斯大学化学学院, 英国法夫郡圣安德鲁斯市
- Thomas J. Carney** 麻省理工学院材料科学与工程系, 美国麻省剑桥市
- Maria K. Y. Chan** 阿贡国家实验室纳米尺度材料中心, 美国伊利诺伊州莱蒙特市
- Yuhui Chen** 圣安德鲁斯大学化学学院, 英国法夫郡圣安德鲁斯市
- Jake Christensen** 博世研究与技术中心, 美国加利福尼亚州帕洛阿尔托市
- Larry A. Curtiss** 阿贡国家实验室材料科学部, 美国伊利诺伊州莱蒙特市; 阿贡国家实验室纳米尺度材料中心, 美国伊利诺伊州莱蒙特市
- Stefan A. Freunberger** 格拉茨技术大学材料化学与技术研究所锂离子电池
Christian Doppler 实验室, 奥地利格拉茨市
- Betar M. Gallant** 麻省理工学院机械工程系, 美国麻省剑桥市
- Nikolay Goncharenko** PolyPlus 电池公司, 美国加利福尼亚州伯克利市
- S. Gowda** IBM 公司 Almaden 研究中心, 美国加利福尼亚州圣何塞市
- Jeffrey P. Greeley** 普渡大学化学工程学院, 美国伊利诺伊州西拉法叶市
- Mary Hendrickson** 美国陆军通信与电子研究、开发和工程中心, 美国马里兰州阿伯丁市
- H. Horn** IBM 公司 Almaden 研究中心, 美国加利福尼亚州圣何塞市
- Nobuyuki Imanishi** 三重大学化学系, 日本津市
- Lutgard De Jonghe** PolyPlus 电池公司, 美国加利福尼亚州伯克利市
- B. Kumar** 戴顿大学研究所能源技术与材料部化学电源组, 美国俄亥俄州戴顿市; 戴顿大学机械与航空航天工程系, 美国俄亥俄州戴顿市
- J. Kumar** 戴顿大学研究所能源技术与材料部化学电源组, 美国俄亥俄州戴顿市
- David G. Kwabi** 麻省理工学院机械工程系, 美国麻省剑桥市
- Kah Chun Lau** 阿贡国家实验室材料科学部, 美国伊利诺伊州莱蒙特市
- Timm Lohmann** 博世研究与技术中心, 美国加利福尼亚州帕洛阿尔托市
- Yi-Chun Lu** 麻省理工学院机械工程系, 美国麻省剑桥市
- A. C. Luntz** IBM 公司 Almaden 研究中心, 美国加利福尼亚州圣何塞市; SLAC

国家加速器实验室 SUNCAT 中心, 美国加利福尼亚州门洛帕克市

B. D. McCloskey IBM 公司 Almaden 研究中心, 美国加利福尼亚州圣何塞市

Robert R. Mitchell 麻省理工学院材料科学与工程系, 美国麻省剑桥市

Fuminori Mizuno 丰田汽车公司电池研究部, 日本静冈县裾野市; 丰田北美研究所材料研究部, 美国密歇根州安娜堡市

Vitaliy Nimon PolyPlus 电池公司, 美国加利福尼亚州伯克利市

Eugene Nimon PolyPlus 电池公司, 美国加利福尼亚州伯克利市

Alexei Petrov PolyPlus 电池公司, 美国加利福尼亚州伯克利市

Edward Plichta 美国陆军通信与电子研究、开发和工程中心, 美国马里兰州阿伯丁市

Kirill Pridatko PolyPlus 电池公司, 美国加利福尼亚州伯克利市

Yang Shao-Horn 麻省理工学院机械工程系, 美国麻省剑桥市; 麻省理工学院材料科学与工程系, 美国麻省剑桥市

Philippe Stevens 法国电力公司 Les Renardières 研发部

Kensuke Takechi 丰田中央研究所先进电池实验室, 日本爱知县长久手市

Carl V. Thompson 麻省理工学院材料科学与工程系, 美国麻省剑桥市

Gwenaëlle Toussaint 法国电力公司 Les Renardières 研发部

Steven J. Visco PolyPlus 电池公司, 美国加利福尼亚州伯克利市

V. Viswanathan SLAC 国家加速器实验室 SUNCAT 中心, 美国加利福尼亚州门洛帕克市; 斯坦福大学机械工程系, 美国加利福尼亚州斯坦福市

Jie Xiao 西北太平洋国家实验室, 美国华盛顿州里奇兰市

Wu Xu 西北太平洋国家实验室, 美国华盛顿州里奇兰市

Osamu Yamamoto 三重大学化学系工学院, 日本三重县津市

Ji-Guang Zhang 西北太平洋国家实验室, 美国华盛顿州里奇兰市

目录

CONTENTS

第1章 绪论	001
1.1 锂空气电池的能量密度	001
1.2 锂空气电池的发展	007
1.3 锂空气电池的关键问题和应用前景	013
参考文献	017
第2章 非水电解液	019
2.1 引言	019
2.2 有机强酸酯类电解液	020
2.3 稳定电解液	025
2.3.1 醚类	029
2.3.2 离子液体	031
2.3.3 酰氨基类	034
2.3.4 砜类	039
2.3.5 二甲基亚砜类	041
2.3.6 锂盐电解质	045
2.4 电解液的稳定性	047
2.5 小结与展望	048
参考文献	049
第3章 有机体系锂空气电池中的正极电化学过程	053
3.1 引言	053
3.2 基于碳阴极的锂空气电池电化学过程	057
3.2.1 恒流充放电过程	057
3.2.2 放电-充电电化学过程	063
3.3 电解液稳定性	065
3.3.1 DEMS 稳定性	065
3.3.2 循环性能	070

3.3.3 关于电解液稳定性的理论	072
3.4 正极稳定性	075
3.5 空气中的污染物对锂空气电池的影响	078
3.5.1 H_2O 的影响	078
3.5.2 CO_2 的影响	079
3.5.3 选择性透氧层的前景	080
3.6 基础电化学	082
3.6.1 机理	082
3.6.2 动力学过电势	088
3.6.3 第一性原理过电势	090
3.6.4 电催化作用	092
3.7 电荷传输限制	093
3.7.1 Li_2O_2 电荷传输的实验研究	094
3.7.2 电荷传输的理论模型	096
3.7.3 极化子的电荷传输	098
3.7.4 Li_2O_2 电荷传输问题	099
3.8 小结和展望	100
参考文献	101

第4章 锂空气电池中氧的还原/析出反应动力学过程及产物 105

4.1 可充电锂空气电池的能量密度、功率密度及其所面临的挑战	105
4.2 锂空气电池放电过程动力学及放电产物	110
4.2.1 碳电极上的氧还原反应动力学	110
4.2.2 小倍率、低过电势下放电反应产物	112
4.2.3 大倍率、高过电势条件下的放电产物	116
4.3 锂空气电池中放电态正极的表面化学	118
4.3.1 与 Li_2O_2 形貌相关的表面化学	118
4.3.2 Li_2O_2 和碳之间的化学反应	119
4.3.3 Li_2O_2 与醚类电解液的化学反应	123
4.3.4 固态锂空气电池的原位 APXPS 研究	125
4.4 放电产物形貌和其表面化学性质对 Li_2O_2 氧化的影响	127
4.5 高过电势下充电制约因素的原位 TEM 研究	133
4.6 小结和展望	134
参考文献	135

第 5 章 原子理论和第一性原理: 锂空气电池的计算研究	139
5. 1 引言	139
5. 2 Li_2O_2 性质	140
5. 2. 1 过电势	140
5. 2. 2 电子电导率	143
5. 3 电催化剂	147
5. 3. 1 碳	147
5. 3. 2 贵金属	148
5. 3. 3 过渡金属氧化物	148
5. 4 电解液	150
5. 5 小结与展望	150
参考文献	151
第 6 章 基于锂保护电极的锂空气电池	155
6. 1 引言	155
6. 2 金属-空气电池的前景与问题	155
6. 3 锂空气电池: 水系与非水系	156
6. 3. 1 非水体系锂空气电池	158
6. 3. 2 水系锂空气电池	163
6. 4 小结与展望	170
参考文献	172
第 7 章 水系锂空气电池的空气电极	174
7. 1 引言	174
7. 2 正极电化学反应	175
7. 3 充/放电过程中的空气电极	176
7. 3. 1 放电反应	176
7. 3. 2 充电反应	176
7. 4 电解液的影响	178
7. 4. 1 充电反应	178
7. 4. 2 放电反应	180
7. 4. 3 CO_2 的影响	180
7. 4. 4 放电产物的影响	180
7. 4. 5 水分管理	181
7. 5 复合空气电极	182
7. 6 小结与展望	183
参考文献	183

第 8 章 水系锂空气电池的固体电解质	185
8.1 引言	185
8.2 NASICON 类水中稳定锂离子固体电解质: LATP	186
8.3 石榴石型水溶液稳定锂离子导体固体电解质: $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$	191
8.4 锂离子固体电解质薄片的制备	194
8.5 水系可充电锂空气电池性能	197
参考文献	201
第 9 章 全固态锂空气二次电池	203
9.1 引言	203
9.2 全固态电池	204
9.3 电池材料	204
9.3.1 负极	205
9.4 电解质(膜)	205
9.5 氧气电极(正极)	206
9.5.1 电化学催化	206
9.5.2 LAGP 的电催化性能	207
9.6 电池反应和开路电压	209
9.7 电池设计	211
9.8 密封电池的电化学性能	212
9.8.1 能量效率	212
9.8.2 循环性能	212
9.8.3 温度的影响	213
9.8.4 库伦效率(CE)	215
9.9 小结与展望	216
参考文献	216
第 10 章 一次锂空气电池	218
10.1 引言	218
10.2 空气电极	222
10.2.1 不同碳材料的比表面积和孔隙比	223
10.2.2 微观结构	226
10.2.3 表面修饰(能量密度/功率密度)	229
10.3 电解液	231
10.3.1 非水系液态电解液	233