

锂空气电池

高性能催化剂的制备与应用

LI KONGQI DIANCHI
GAOXINGNENG CUIHUAJI DE
ZHIBEI YU YINGYONG

曾晓苑 著

 冶金工业出版社
www.cnmip.com.cn

锂空气电池高性能催化剂 的制备与应用

曾晓苑 著

北 京
冶 金 工 业 出 版 社
2019

内 容 简 介

锂空气电池作为一种拥有超高理论比能量密度的新型电池体系,在电动汽车领域具有良好的应用前景,近年来受到国内外研究者的广泛关注。本书系统地介绍了锂空气电池的分类、基本原理和主要面临的关键科学问题,重点讨论了催化剂在锂空气电池中的最新研究进展,并总结了科研实践中围绕锂空气电池催化剂取得的一些成果。

本书可供从事新型电池研发、锂空气电池研究、催化剂的电催化性能研究等方面的科技人员参考,也可供新能源材料与器件相关专业的本科院校师生参考。

图书在版编目(CIP)数据

锂空气电池高性能催化剂的制备与应用/曾晓苑著. —北京:冶金工业出版社, 2019. 4

ISBN 978-7-5024-8049-3

I. ①锂… II. ①曾… III. ①锂电池—金属—空气电池—催化剂—制备 IV. ①TM911

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2019) 第 049268 号

出 版 人 谭学余

地 址 北京市东城区嵩祝院北巷 39 号 邮编 100009 电话 (010)64027926

网 址 [www. cnmp. com. cn](http://www.cnmp. com. cn) 电子信箱 yjcb@cnmp. com. cn

责任编辑 常国平 李培禄 美术编辑 彭子赫 版式设计 禹蕊

责任校对 石静 责任印制 牛晓波

ISBN 978-7-5024-8049-3

冶金工业出版社出版发行;各地新华书店经销;三河市双峰印刷装订有限公司印刷
2019 年 4 月第 1 版, 2019 年 4 月第 1 次印刷

787mm×1092mm 1/16; 13 印张; 310 千字; 197 页

59.00 元

冶金工业出版社 投稿电话 (010)64027932 投稿信箱 tougao@cnmp. com. cn

冶金工业出版社营销中心 电话 (010)64044283 传真 (010)64027893

冶金工业出版社天猫旗舰店 yjgycbs. tmall. com

(本书如有印装质量问题,本社营销中心负责退换)

前 言

由于锂空气电池具有超高理论能量密度、低污染、零排放等特点，其在电动汽车方面具有良好的应用前景，因而吸引了全球众多研究者的关注，近年来研究工作也取得了一些突破性的进展。然而，要实现这种电池的实际应用，仍然有许多关键问题亟待解决。例如，充放电库仑效率较低、倍率充放电性能较差、循环稳定性较差等。这些问题都可以归因于锂空气电池在充放电过程中的氧析出反应与氧还原反应过于缓慢的动力学。引入高效的电催化剂可以有效地加速氧还原反应和氧析出反应的反应速率，从而降低电池充放电过程中的过电势，提升电池的比能量效率和充放电性能。因此，制备高效电催化剂是发展锂空气电池的关键所在。

事实上，目前国内外关于锂空气电池的研究大多集中在空气电极催化剂及空气电极方面。本书主要围绕锂空气电池原理、构造、国内外研究进展以及目前所面临的关键科学问题进行详细阐述，重点针对锂空气电池高性能催化剂的制备和应用进行介绍，详细地介绍了几种高性能催化剂材料的制备过程、性能表征及应用结果。本书根据作者多年来的科研和技术实践，并查阅了国内外大量参考文献，结合锂空气电池技术的新发展撰写而成。

本书在出版过程中得到了云南省应用基础研究计划（2017FD091）和昆明理工大学高层次人才建设项目的赞助和支持，在此表示衷心感谢！本书在撰写过程中得到华南理工大学廖世军教授、冷利民博士、昆明理工大学张英杰教授、徐明丽教授、董鹏副教授、李雪副教授、肖杰博士、韩丽娜博士及章艳佳同学的大力支持与帮助，在此表示由衷的谢意！

由于作者水平有限，写作过程中难免有一些疏漏和不当之处，敬请国内外同行批评指正。

作 者
2018 年 12 月于昆明

目 录

1 绪论	1
1.1 引言	1
1.2 锂空气电池的概述	3
1.3 锂空气电池的基本结构和工作原理	5
1.3.1 水系电解液体系锂空气电池	5
1.3.2 有机电解液体系锂空气电池	7
1.3.3 水-有机混合电解液体系锂空气电池	10
1.3.4 全固态体系锂空气电池	11
1.4 锂空气电池空气电极催化剂的研究进展	12
1.4.1 空气电极结构	12
1.4.2 碳材料	12
1.4.3 非贵金属催化剂	18
1.4.4 贵金属催化剂	28
1.4.5 钙钛矿型复合氧化物催化剂	35
1.4.6 可溶解类催化剂 (soluble electrocatalyst)	38
1.4.7 无碳电极 (Carbon free)	42
1.4.8 过氧化锂在阴极上的形成与形貌	45
1.5 锂空气电池电解液的研究进展	47
1.5.1 碳酸酯基电解液	47
1.5.2 醚基电解液	47
1.5.3 含硫类电解液	48
1.5.4 基于离子液体的电解液	50
1.5.5 电解质盐类	50
1.6 锂空气电池负极及疏水透气膜的研究进展	51
1.6.1 锂金属负极	51
1.6.2 锂硅合金负极	54
1.6.3 疏水透气膜	56
1.7 锂空气电池中存在的问题和挑战	56
1.8 锂空气电池材料材料表征和测试方法简介	57
1.8.1 X射线粉末衍射 (XRD)	57
1.8.2 扫描电子显微镜 (SEM) 和透射电子显微镜 (TEM)	58
1.8.3 X射线光电子能谱 (XPS)	58

1.8.4	氮气吸脱附分析 (BET)	59
1.8.5	拉曼光谱 (Raman) 和傅里叶红外光谱 (FTIR)	59
1.8.6	热重-差热分析 (TGA-DSC)	60
1.8.7	三电极体系测试氧还原和氧析出催化活性与电池的循环伏安测试	60
1.8.8	电池的交流阻抗测试和充放电测试	60
	参考文献	61
2	还原氧化石墨烯负载贵金属催化剂的制备及其锂空气电池性能研究	76
2.1	研究背景	76
2.2	试验方法及装置	77
2.2.1	材料的制备	77
2.2.2	材料的表征	77
2.2.3	电化学性能测试	77
2.3	催化剂的表征及电化学性能研究	79
2.3.1	催化剂的结构表征	79
2.3.2	催化剂的形貌表征	80
2.3.3	催化剂的电化学性能研究	82
2.4	小结	85
	参考文献	86
3	多元掺杂石墨烯负载钨纳米粒子双功能催化剂的制备及其锂空气电池性能研究	89
3.1	研究背景	89
3.2	试验方法及装置	90
3.2.1	材料的制备	90
3.2.2	材料的表征	91
3.2.3	电化学性能测试	91
3.3	催化剂的表征及电化学性能研究	92
3.3.1	催化剂的结构表征	92
3.3.2	催化剂的形貌表征	95
3.3.3	催化剂的电化学性能研究	95
3.4	小结	102
	参考文献	103
4	钴氮掺杂石墨烯负载铈氧化物纳米粒子催化剂的制备及其锂空气电池性能研究	105
4.1	研究背景	105
4.2	试验方法及装置	106
4.2.1	材料的制备	106
4.2.2	材料的表征	107
4.2.3	电化学性能测试	107

4.3 催化剂的表征及电化学性能研究	107
4.3.1 催化剂的结构表征	107
4.3.2 催化剂的形貌表征	109
4.3.3 催化剂的电化学性能研究	112
4.4 小结	116
参考文献	116
5 氮掺杂石墨烯原位负载 PdM (M=Fe, Co, Ni) 合金纳米颗粒催化剂的制备及其 锂空气电池性能研究	119
5.1 研究背景	119
5.2 试验方法及装置	120
5.2.1 材料的制备	120
5.2.2 材料的表征	120
5.2.3 电化学性能测试	121
5.3 催化剂的表征及电化学性能研究	122
5.3.1 催化剂的形貌和结构表征	122
5.3.2 催化剂的电化学性能研究	126
5.4 小结	130
参考文献	131
6 三维掺氮石墨烯原位生长 ZIF67 催化剂的制备及其锂空气电池性能研究	134
6.1 研究背景	134
6.2 试验方法及装置	135
6.2.1 材料的制备	135
6.2.2 材料的表征	135
6.2.3 电化学性能测试	135
6.3 催化剂的表征及电化学性能研究	136
6.3.1 催化剂的形貌和结构表征	136
6.3.2 催化剂的电化学性能研究	142
6.4 小结	148
参考文献	149
7 氮掺杂石墨烯原位负载尖晶石锰酸锂纳米颗粒催化剂的制备及其锂空气电池 性能研究	151
7.1 研究背景	151
7.2 试验方法及装置	152
7.2.1 材料的制备	152
7.2.2 材料的表征	152
7.2.3 电化学性能测试	152
7.3 催化剂的表征及电化学性能研究	153

7.3.1 催化剂的形貌和结构表征	153
7.3.2 催化剂的电化学性能研究	157
7.4 小结	162
参考文献	163
8 生物质衍生多元掺杂类石墨烯催化剂的制备及其作为锂空气电池催化剂的研究 ...	166
8.1 研究背景	166
8.2 试验方法及装置	167
8.2.1 材料的制备	167
8.2.2 材料的表征	167
8.2.3 电化学性能测试	168
8.3 催化剂的表征及电化学性能研究	168
8.3.1 催化剂的形貌和结构表征	168
8.3.2 催化剂的电化学性能研究	170
8.4 小结	177
参考文献	178
9 氮掺杂纳米管负载二氧化铈纳米粒子催化剂的制备及其锂空气电池性能研究	181
9.1 研究背景	181
9.2 试验方法及装置	182
9.2.1 材料的制备	182
9.2.2 材料的表征	183
9.2.3 电化学性能测试	183
9.3 催化剂的表征及电化学性能研究	183
9.3.1 催化剂的形貌和结构表征	183
9.3.2 催化剂的电化学性能研究	187
9.4 小结	194
参考文献	195

1 绪 论

1.1 引言

随着工业化生产和科技高速发展，人类对于能源的需求越来越迫切，能源在人们生活中扮演着日趋重要的角色。能源和环境是 21 世纪最重要的两大问题，全球对能源的需求在快速以及持续地增加。根据相关研究预测，人们对一次能源的需求在未来 15 年内将增加一倍以上，能源的短缺将成为一个日趋严峻的问题。然而，现阶段的能源供给有 80% 是来自于化石燃料，如煤炭、石油、天然气等。这些传统能源使用过程中会排放引起全球变暖等气候变化的温室气体，而其衍生产生的污染物对环境造成了巨大的破坏，严重地影响了人们的生活品质，并且更为严重的是，这些能源还是不可永久使用的不可再生资源，在大量使用中其储备亦日渐枯竭。因此，绿色环保的可再生新能源被认为是一种有前景的可减少对化石燃料依赖的解决方案。然而可再生能源如太阳能、风能、潮汐能等产生的绿色电力会受到地理因素以及气候原因的限制，不能便捷地应用于日常生活之中。因此，人们把研究目光投向了大规模的能量存储装置，来应对各种地理以及气候因素变化，使可再生资源能更好地服务于生活。

在各种不同的电存储技术中，二次可再充电电池被认为是一种最有效、简单、可靠的系统，它可以直接地将电能转化为化学能，或反之亦然，通过可逆电化学反应将化学能转化为电能。二次可再充电电池的发展经历了铅酸电池、镍镉电池、镍氢电池、锂离子电池这四个阶段。每个阶段都较之前一个阶段都有很大的进步，二次可再充电电池的发展历程见图 1-1。

可充锂离子电池由于其高能量密度、高效率（大于 90%）、长循环寿命（大于 5000 圈循环）、低自放电、无污染以及无记忆效应等优点而得到了人们的高度关注，1992 年日本 SONY 公司率先将其研制的以 LiCoO_2 为正极材料、非石墨化碳为负极材料的锂离子电池商业化。从此，锂离子电池便以极快的增长率迅猛发展起来。如今的电池生产企业中，锂离子电池也是占主导地位的。

锂离子电池实际上是一个锂离子浓差电池，在充放电过程中，锂离子在正负极之间可逆地嵌入脱出。人们也形象地把锂离子电池称为“摇椅电池”（rocking-chair cell），摇椅的两端为电池的正负极，锂离子就像是在摇椅两端做来回运动。锂离子电池负极采用的是嵌锂材料，而锂电池负极采用的是金属锂。锂电池会因为充放电过程中金属锂的析出形成锂枝晶刺破隔膜导致电池短路，相比之下，锂离子电池就要安全得多。锂电池和锂离子电池的工作原理如图 1-2 所示。

然而，锂离子电池的容量受到正极材料的限制，其能量密度的理论值为 $400\text{W} \cdot \text{h/kg}$ ，远远不能满足可再生能源大型蓄电设备的高能量需求，亦不能满足电动汽车较长行驶里程的要求。这使得锂离子电池应用在电动汽车以及电网储能上具有很大的局限性。常规的嵌

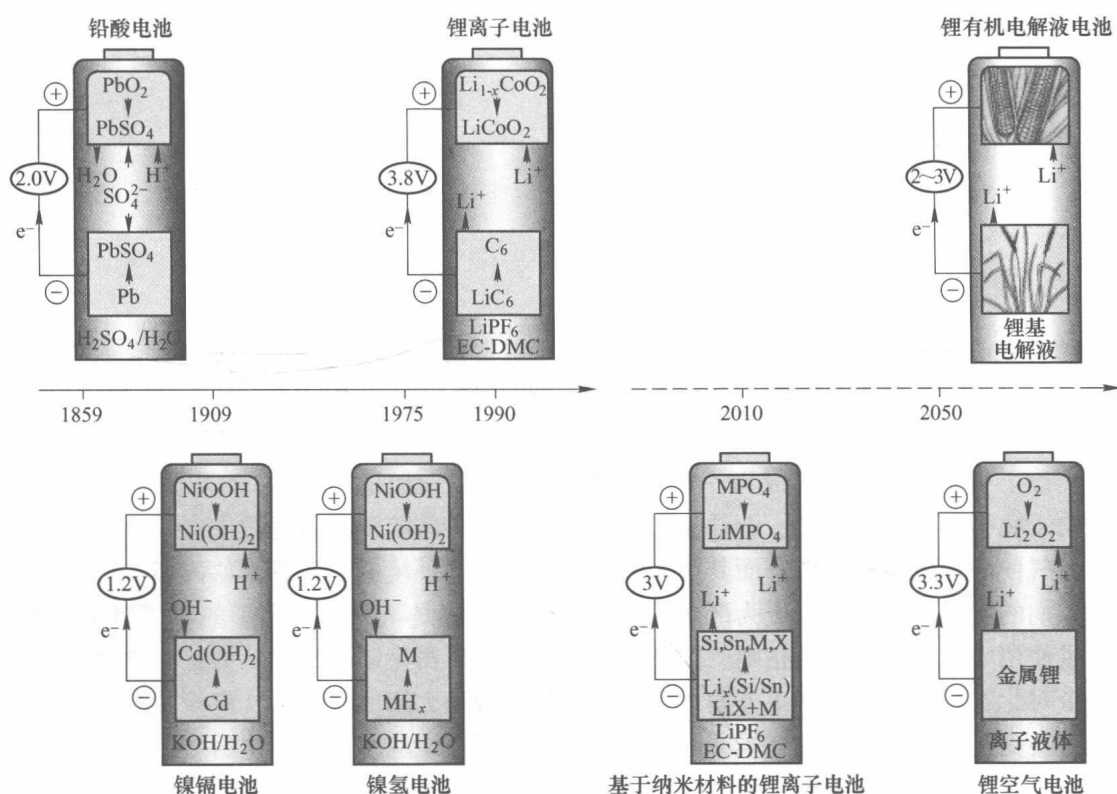


图 1-1 二次可充电电池的发展历程^[1]

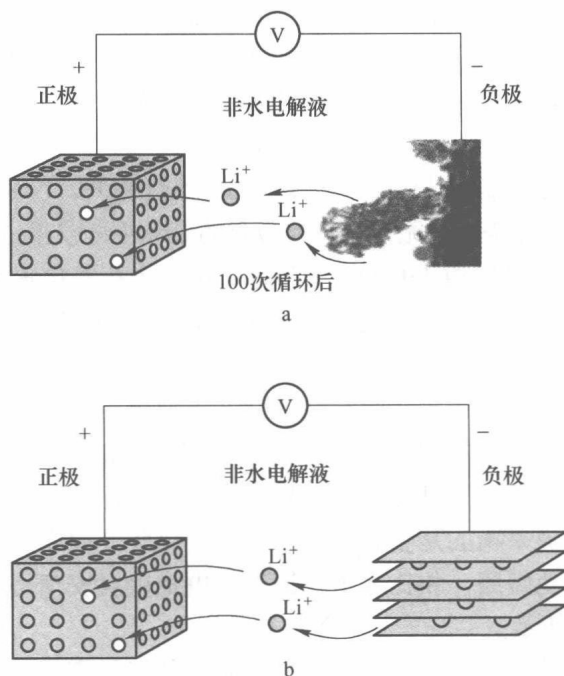


图 1-2 锂电池 (a) 和锂离子电池 (b) 的工作原理图^[1]

入反应机理限制了锂离子电池的能量密度。在这种情况下，迫切需要开发高能量密度存储技术。研究人员将目光投向了具有超高理论比能量的金属空气电池。金属空气电池通过金属与空气中的氧气之间发生氧化还原反应来产生电能。由于其阴极的活性物质来自周围的空气，不需要存储在电池里面，所以金属空气电池的理论比能量密度都非常的高，通常在 $1000\text{W} \cdot \text{h/kg}$ 以上。

锌空气电池已经研究了许多年，锌空气电池的理论比能量密度可达到 $1084\text{W} \cdot \text{h/kg}$ 。锌空气电池具有很多优点，如放电电压平台平坦、安全性能高、成本较低并且具有较长的保质期。最近，也有很多研究者针对锂空气电池做了很多的工作，由于锂是最轻的金属元素，按锂电极计算其理论放电比容量高达 $3860\text{mA} \cdot \text{h/g}$ ，比传统的锂离子电池的理论比容量高出一个数量级。而采用非水电解质体系的锂空气电池的能量密度约为 $11420\text{W} \cdot \text{h/kg}$ ，几乎等同于汽油的能量密度，这使得锂空气电池成为最有前景应用在电动汽车上的技术，具有极大的应用潜力。毫无疑问，锂空气电池是潜在的下一代储能装置，将带来电池体系的新变革。

1.2 锂空气电池的概述

第一个真正的金属空气电池是在 1879 年由梅奇 (Maiche) 采用镀铂碳作为电极制得的^[2]。1932 年，海斯等人研制出碱性锌空气电池，这种电池的能量密度较高，但输出功率较低，一般应用于航标灯电源以及铁路上的信号灯电源。20 世纪 50 年代末期，燃料电池迅速发展起来，同时也带动了金属空气电池的探索和发展。在 1975 年前后，金属空气电池发展迅速，尤其是在加拿大 Aluminum Power 等公司倡导下，锌空气电池已经开展应用。到了 1995 年，以色列 ElectficFuel 公司首次在电动车上应用锌空气电池，使得金属空气电池进入实用化阶段。近年来，金属空气电池在多项关键技术方面发展迅猛，其中的锌空气电池、镁空气电池、铝空气电池等都已经各个领域有了应用产品。锂空气电池虽然还没有实现应用，但其超高比能量密度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，而金属空气电池前期的各项研究技术也为锂空气电池的发展提供了很多有利的基础资料。

目前，石油占世界一次能源总来源的 34%。它的使用排放大量二氧化碳，占了总的二氧化碳排放量的 40%，而石油开采也是地缘政治不稳定的重要原因。由于大多数的石油被用于汽车和轻型卡车，所以设计一种电气化道路交通系统已经成为全社会共同的目标。混合动力电动汽车已经出现，而人们最终的目标是纯电动汽车的大规模应用。道路交通系统完全电气化的主要技术障碍是目前电池的容量有限，这也严重限制了电动汽车的实际应用。锂空气电池的概念就是在这种背景下，为了解决电动汽车应用的关键障碍而提出来的，锂空气电池的概念最早是由 Littauer 等人在 1976 年提出的^[3]，早期的金属空气电池采用的是水系电解液，金属锂在水溶液电解质体系中的腐蚀问题非常严重，使得电池的自放电率高，库仑效率低，安全性也存在很大的问题。因此，早期针对锂空气电池的研究都是在降低金属锂的腐蚀问题上，如通过添加抑制剂来抑制锂金属的氧化反应，或是采用水活性较低的饱和氯化锂溶液作为电解液来抑制锂金属的腐蚀^[4,5]。这些研究工作都没有彻底地解决锂金属的安全问题，当电池出现意外撞击或位置颠倒等情况时，水和锂金属会发生剧烈的反应，导致极大的安全隐患。由于金属锂过于活泼，易与水发生剧烈反应的性

质，导致当时锂空气电池受到较少关注。

1996 年，美国 K. M. Abraham 教授课题组首次报道了一种新型的锂空气电池^[6]，他们采用聚丙烯腈作为基底的聚合物电解质来制备锂空气电池，电池的开路电压可达 3.05V，放电平台在 2.5V 左右，在 0.1mA/cm² 的电流密度下，放电容量可高达 1410mA · h/g，远高于已知锂离子电池体系的理论容量。但随后的 10 年里，锂空气电池的研究并没有引起人们的关注，这方面的报道也非常少见，直到 2006 年，英国圣安德鲁斯大学 P. G. Bruce 教授课题组^[7]证明了锂空气电池的可逆性，他们采用 XRD 分析发现了过氧化锂的存在，同时其制备的采用碳酸酯基电解液的锂空气电池能够进行 50 次充放电循环，且容量仍能保持 600mA · h/g_{carbon}，这就证明了锂空气电池是二次电池。并且相对于其他的电池体系，锂空气电池理论上具有最高的比能量密度（见表 1-1），将其应用在电动汽车上，理论上其一次充电行驶的里程就能够达到 800km，可以与汽油相媲美。锂空气电池在电动汽车储能方面的良好应用前景导致其近几年来引起了人们的密切关注。

表 1-1 各种类型的可充电电池相比于汽油的近似能量密度^[8]

类 型	理论能量密度/W · h · kg ⁻¹	实际容量密度 /W · h · kg ⁻¹
铅酸电池	小于 2000	40
镍镉电池	小于 2000	40
镍氢电池	小于 2000	50
锂离子电池	小于 2000	160
锌空气电池	小于 2000	350
锂硫电池	小于 2000	370
锂空气电池	约 11680	1700
石油	大于 12000	1700

近几年来，锂空气电池的研究受到了各国政府、学术界和工业领域的广泛重视，已经获得了日本政府 NEDO, Rising 项目（300 亿日元）、美国政府 DOE, EIH 项目（1.2 亿美元）、中国政府“973”项目（1500 万人民币）的国家重点研究项目的资助。而国际上诸多大型企业也对二次锂空气电池表现出极大的兴趣。丰田汽车公司是最早一批开展锂空气电池研发的公司，该公司于 2013 年宣布与宝马汽车公司一起共同进行锂空气电池的研发。而 IBM 公司早在 2012 年就与日本的 Asahi Kasei 和 Central Glass 公司共同合作设立了“Battery 500 Project”项目（图 1-3），该项目的目标是开发一款能够推动电动汽车单次充电运行 500 英里的锂空气电池，希望能在 2030 年前将其投入市场。因此，锂空气电池研究开启了继二次锂离子电池之后的“后锂离子二次电池充电技术”的新时代。国外开展锂空气电池研究领域较早的课题组有：英国圣安德鲁斯大学的 Peter G. Bruce 教授课题组、美国阿贡国家实验室的 Larry A. Curtiss 教授课题组和 Khalil Amine 教授课题组、美国麻省理工学院的 Yang Shao-Horn 教授课题组、加拿大西安大略大学的 Xueliang Sun 教授课题组、加拿大滑铁卢大学的 Linda F. Nazar 课题组、韩国汉阳大学的 Yang-Kook Sun 教授课题组等。国内也有较多课题组开展了关于锂空气电池的研究，主要有中科院长春应用化学研究所的张新波教授课题组、中科院上海硅酸盐研究所的温兆银教授课题组、哈尔滨工

业大学的孙克宁教授课题组、南京大学现代工程与应用科学学院的周豪慎教授课题组、南开大学的陈军院士课题组和周震教授课题组、复旦大学的余爱水教授课题组、华南理工大学的廖世军教授课题组等。

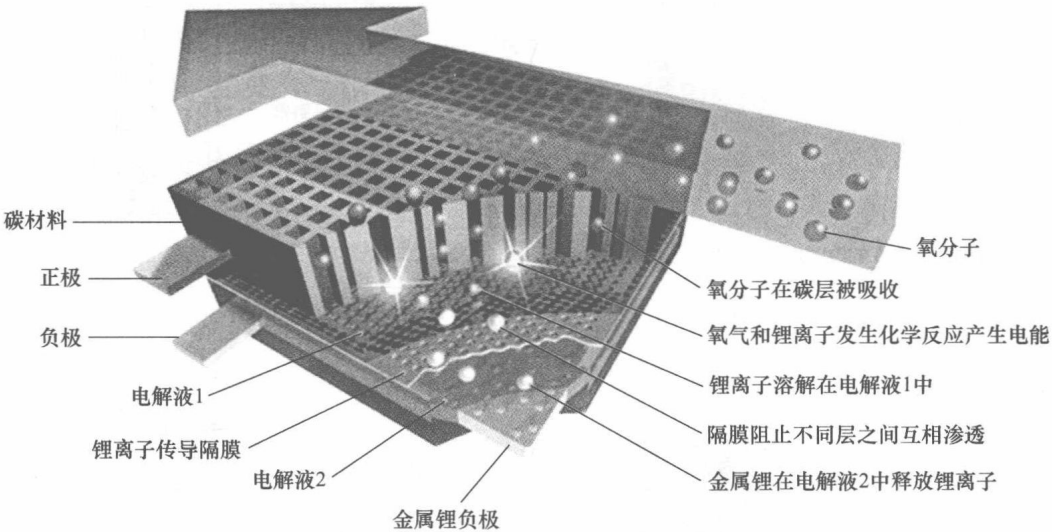


图 1-3 IBM 公司电池 500 项目示意图

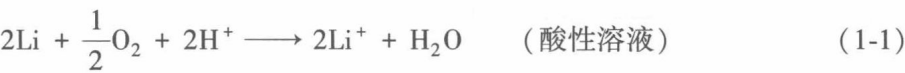
1.3 锂空气电池的基本结构和工作原理

锂空气电池主要由金属锂负极、电解质以及负载催化剂的空气阴极构成。目前，锂空气电池的体系结构主要可以分为四大类，根据其电解质的不同加以区分。如图 1-4 所示，锂空气电池可分为以下四类：

- (1) 水系电解液体系锂空气电池；
- (2) 有机电解液体系锂空气电池；
- (3) 水-有机混合电解液体系锂空气电池；
- (4) 全固态体系锂空气电池。

1.3.1 水系电解液体系锂空气电池

水系电解液体系锂空气电池是最早提出的锂空气电池体系，在 1976 年由 Littauer 等人^[3]提出。该电池采用水溶液电解液体系作为电解液，负极为金属锂，正极活性物质为空气中的氧气。在水性电解液锂空中，电池的反应机理为：



水系电解液体系锂空气电池的结构如图 1-5 所示。放电时，氧气通过空气电极的孔道传输，在空气电极表面发生氧化还原反应，得到电子还原成 OH⁻，再与电解液中的 Li⁺ 发生反应，生成能够在水系电解液中溶解的 LiOH。

水系电解液体系锂空气电池具有很多优点，首先，采用水系电解液成本较低，且安全

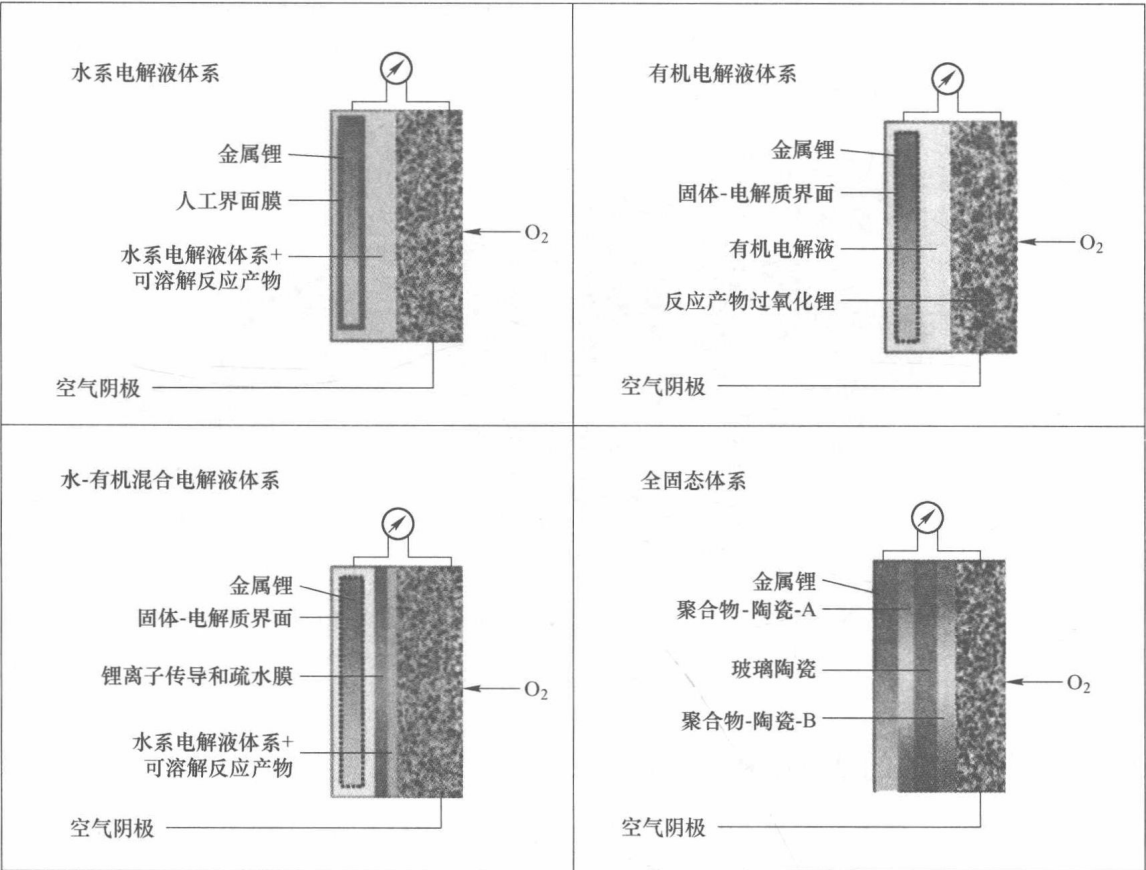


图 1-4 不同类型锂空气电池的结构示意图^[9]

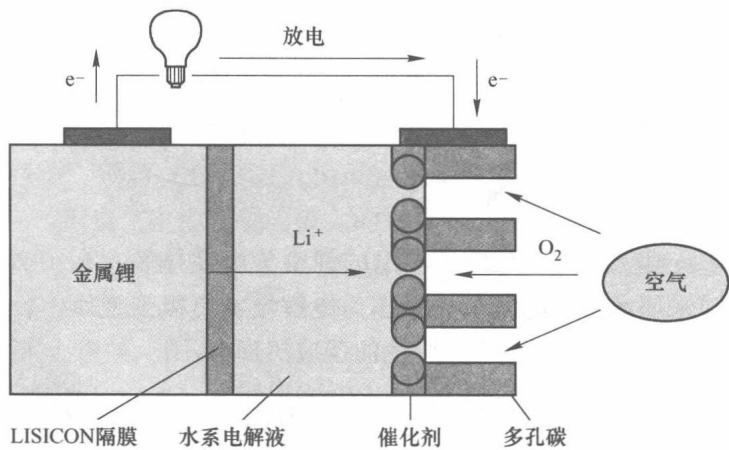


图 1-5 水系电解液体系锂空气电池结构示意图^[10]

系数高，能够在开放体系下运行；其次，电池的开路电压也较高，充放电效率高，电极极化较低；而与有机电解液体系锂空气电池相比，水系电解液体系锂空气电池生成的放电产物为能溶于水系电解液的氢氧化锂，解决了放电产物堆积导致空气电极堵塞而引起电池放电终止的问题。

但水系电解液体系锂空气电池也面临着很多的问题, 由于金属锂极易与水溶液发生反应, 其在水系电解液体系中的腐蚀问题非常严重, 使得电池的自放电率高, 库仑效率低, 安全性也存在很大的问题。水系电解液体系锂空气电池常用的固体电解质陶瓷隔膜在室下的电导率也较低, 且在强酸强碱环境下并不稳定, 而电池的开路电压虽然高, 但实际的工作电压不到 2V。这些问题都限制了水系电解液体系锂空气电池的发展, 人们又把目光投向了有机电解液体系锂空气电池。

1.3.2 有机电解液体系锂空气电池

有机电解液体系锂空气电池的结构如图 1-6 所示。在有机电解液体系锂空气电池中, 通常采用多孔碳作为正极, 既有利于气体的传输又有利于放电后产物的存储, 负极采用金属锂。其放电机理可以理解为氧气进入到电池中, 在空气电极表面得到电子还原为 O_2^- , 再与电解液中的锂离子结合, 生成难溶的过氧化锂或者可能是氧化锂, 这些放电产物会堆积在空气电极上, 逐渐地堵塞空气电极的孔道, 覆盖活性位点, 导致整个电池性能的衰减。

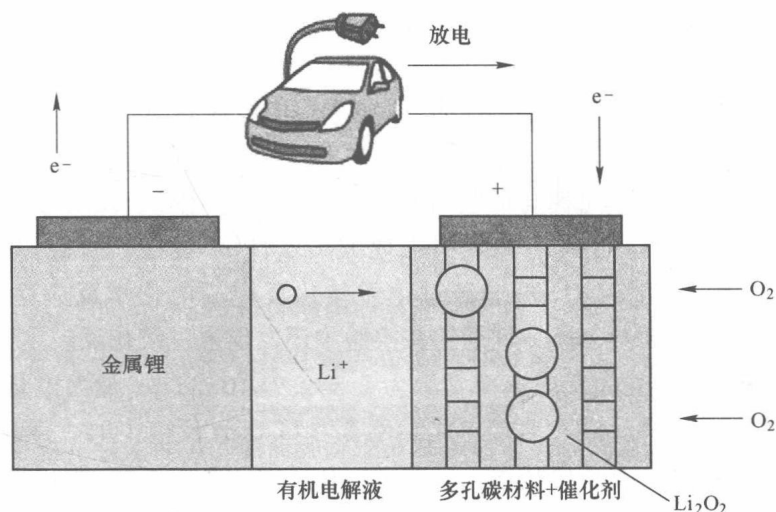
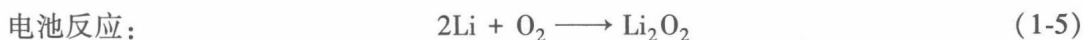
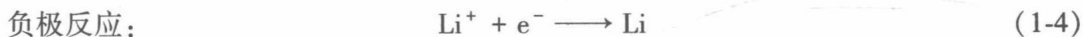
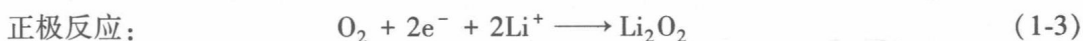


图 1-6 有机电解液体系锂空气电池^[11]

目前, 得到大多数研究者认可的有机电解液体系锂空气电池的电极反应机理为^[6,12]:



其中, 放电产物是以如下路径生成的:



当放电达到一定深度时, 放电产物中也会出现 Li_2O , 反应的途径如下:

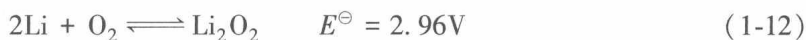


Li_2O 在充电过程中的可逆性较差, 会导致电池循环恶化, 所以 Li_2O_2 才是保证电池可

逆性的放电产物，其充电过程发生的反应为：



有机电解液体系锂空气电池中发生的总反应可归纳为^[9]：



根据如上锂空气电池的反应历程可知空气电极材料并不作为活性物质参与电化学反应，而仅作为过氧化锂的生成和分解反应的催化场所，这一点与氢氧燃料电池正极表面的氧气还原生成水的过程类似。然而，锂空气电池与传统氢氧燃料电池不同之处在于燃料电池放电生成的水可及时地排出体系之外，使得燃料电池可以连续工作，而锂空气电池反应发生在“多孔电极材料/电解液/催化剂”三相界面处，随着放电反应的持续进行，生成的不溶性放电产物过氧化锂逐渐覆盖并填满整个多孔阴极材料的孔道，减小催化剂与氧气及电解液的接触面积，降低电极的电子电导率并堵塞氧气和锂离子的输运通道，最终导致放电反应终止。此外，由于受诸多物理、化学因素的影响，催化电极上实际进行的电化学反应过程要复杂得多，并未完全按照期望的可逆反应进行。

针对锂空气电池氧还原过程的研究中，英国 P. G. Bruce 教授课题组^[13]通过循环伏安法及采用原位表面增强拉曼光谱技术检测 Au 电极与电解液界面中物质变化，发现在非水电解液体系中溶解的氧分子首先吸附在催化剂材料表面得电子还原成超氧自由基 O_2^- （反应 1-6），生成的超氧自由基迅速与扩散到电极表面的 Li^+ 发生化合反应生成超氧化锂（反应 1-7），实验和量子化学计算结果表明生成的 LiO_2 极不稳定，只能以中间过渡态存在^[14]。因此，中间过渡态 LiO_2 可能经过化学歧化反应或电化学反应途径形成稳定的 Li_2O_2 还原反应产物。同时，Bruce 课题组在实验中还发现通过歧化反应生成的 Li_2O_2 （反应 1-8）属于一级反应产物，反应速率常数为 $k = 2.9 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ ，然而电化学反应在低电压下（ $<1.8\text{V vs. Li/Li}^+$ ）， LiO_2 直接电化学还原为 Li_2O_2 （反应 1-9）。美国 IBM Almaden 研究中心的 Luntz 等人^[15]利用电化学微分质谱（DEMS）发现在充放电电压低于 4.0V 时，参与电化学反应电子数与电池充放电过程消耗或产生氧气的摩尔量之比接近 2，而反应 1-9 中计算得到为 1，否认在电化学反应过程中 LiO_2 物质存在。美国阿贡国家实验室的 Khalil Amine 教授课题组^[16]以活性炭为空气阴极在低温条件（ $T = 100\text{K}$ ）下对放电过程进行 Raman 测试检测到 LiO_2 的存在，最近 Khalil Amine 教授课题组还采用高能 X 射线衍射、原位 DEMS 及 Raman 表征技术对负载 Ir 纳米颗粒的还原石墨烯材料进行分析，发现放电产物主要为 LiO_2 ，DEMS 结果表明电化学反应电子数与氧气摩尔量之比为 1，证实锂空气电池放电过程中存在反应 1-9，即放电过程中存在 LiO_2 物质^[17]。意大利 Bruno Scrosati 教授课题组^[18]采用 PCGA（恒电流电位循环加速测试）研究了 PEO 基固体电解质氧还原反应机理，与 P. G. Bruce 结果不同之处在于电化学还原反应生成的 Li_2O_2 能进一步发生还原反应生成 Li_2O （反应 1-10）。二者所得出的机理不同之处在于所采用的电解质不同，P. G. Bruce 采用乙腈作为电解液溶剂，而 Scrosati 采用固态 PEO 作为电解质减少了液体溶剂在氧还原过程中所带来的影响干扰。美国 K. M. Abraham 教授课题组^[19]已经发现溶剂种类会影响到 LiO_2 的还原反应速率，从而推测出在不同电解液溶剂体系中 LiO_2 以何种方式转化形成 Li_2O_2 。由此可见，不同电解液溶剂体系，氧还原发生途径不同，其还原反应机

理还有待进一步研究。值得考虑的是, Scrosati 推测得到形成 Li_2O 的反应机理却一直未得到实验产物的证明。K. M. Abraham 教授还发现在四乙二醇二甲醚 (TEGDME) 电解液溶剂中进行放电, 采用 XRD 测试放电产物发现, 当放电截止电压高于 2.0V 时电极表面未出现 Li_2O , 当继续放电至 1.0V 时, 在 $2\theta = 33^\circ$ 附近出现了 Li_2O 特征衍射峰^[20], 这是已知唯一直接检测到放电产物中存在 Li_2O 的文献。

针对锂空气电池氧析出过程的研究中, 氧析出反应主要研究氧还原产物 Li_2O_2 的分解反应, P. G. Bruce 课题组认为 Li_2O_2 的分解反应为 Li_2O_2 直接得到 $2e^-$, 一步电化学氧化分解为 Li^+ 和 O_2 (反应 1-11), 反应过程中未出现中间过渡态 LiO_2 , P. G. Bruce 采用商业 Li_2O_2 制备电极在 LiPF_6/PC 电解液中进行充电反应, 检测其分解产物发现为 PC 溶剂的分解产物, 说明氧析出反应并未按照氧还原反应可逆进行, 可能存在某种氧析出途径。在 Li_2O_2 电极进行循环伏安测试发现氧化过程中出现了多个氧化峰, 说明其氧化过程并非为基元反应, 氧析出反应可能涉及多个反应步骤。Gerbrand Ceder 教授采用密度泛函理论计算得出 Li_2O_2 首先失去 Li^+ 变成 LiO_2 (快速步骤反应 1-14), LiO_2 继续氧化释放出 O_2 (慢步骤反应 1-15), 推测出 Li_2O_2 的氧化分解步骤如下^[21]:



这一推测明显与 P. G. Bruce 提出的机理矛盾, 按照 P. G. Bruce 的实验检测结果并未出现 LiO_2 中间过渡态产物, 因此, 此机理还有待验证。氧还原产物 Li_2O_2 为电子绝缘体, 若按照如上 OER 反应机理, Li_2O_2 如何传导电子将是影响氧析出反应发生的一个重要因素。美国麻省理工 Yang Shao-Horn 教授课题组对氧还原产物 Li_2O_2 进行 X 射线吸收边带结构分析 (XANES), 发现生成的 Li_2O_2 存在锂空位等结构缺陷^[22]。最近, 量子化学理论计算 Li_2O_2 结构表明, 氧还原反应生成的 Li_2O_2 颗粒具有高稳定性的非计量化学表面结构, 这些非计量化学结构表明呈现出了表面锂空位或缺陷造成的表面富氧状态, 其具有半导体特性可以传导电子。总之, 氧还原反应及氧析出反应涉及复杂的反应途径, 其机理尚未完全弄清, 氧还原形成的 Li_2O_2 颗粒表面存在缺陷可增加其导电性, 有必要进行深入研究探讨其表面缺陷的形成原因。

有效降低充电过程能量损失一直以来都是锂空气电池研究的重要目标。迄今为止, 对于锂空气电池充电氧析出过程存在两种不同的观点, 一种观点认为锂空气电池充电过程中表现出非常低的充电过电势, 充电反应过程不需要催化剂的加入来改善催化动力学反应。例如, Luntz 教授课题组研究报道 Vulcan Carbon (VC) 碳材料基锂空气电池充电电压范围在 3.0~4.0V, 当加入催化剂后并没有提高电池的氧析出反应动力学^[23]。另一种观点认为碳基材料表面氧析出反应通常表现出较高的充电过电势 (>1000mV), 若加入部分催化剂能明显降低充电过电势。研究者们将不同类型催化剂与商业过氧化锂粉末进行混合制备氧气电极, 考察了不同催化剂对过氧化锂的氧化分解作用并进行了系统研究。该实验设计排除了因不同放电产物结构及副产物对锂空气电池充电过电势的干扰影响。美国麻省理工学院 Yang Shao-Horn 教授课题组研究发现 Pt 和 Ru 能明显提高商业过氧化锂的电化学氧化反应动力学, VC 和 Au/C 仅当充电电压高于 4.0V 时表现出相同的过氧化锂催化活性, 相比而言, Pt/VC 和 Ru/VC 能明显降低过氧化锂催化分解电压 (<3.5V Li), 其催化活性约