

锂空气电池空气电极 LiCoO_2 电催化性能研究

高 军, 武 巍, 田艳艳, 杨 勇*

(厦门大学 固体表面物理化学国家重点实验室, 化学化工学院, 福建 厦门 361005)

摘要: 自设计建立锂空气电池实验装置, 研究以掺入 LiCoO_2 作为电催化剂的空气正极的电化学性能及其放电前后催化剂结构的变化. 循环伏安、XRD 及充放电测试等表明, LiCoO_2 能够很大程度地改善空气电极的放电性能. 尤其是在放电前, 将掺有 LiCoO_2 的空气正极充电至 4.1 V, 此时 LiCoO_2 的 Co 元素呈现较高的价态 ($\text{Co}^{3+}/\text{Co}^{4+}$), 催化作用因此更加显著.

关键词: 锂空气电池; LiCoO_2 催化剂; 催化效应

中图分类号: TM911.41

文献标识码: A

锂空气电池的概念最早是由 Lockheed 研究人员于 1976 年提出^[1]. 它是以金属锂为负极, 空气 (或氧气) 作正极和碱性水溶液作电解液组成的一种金属-空气电池. 此种电池锂负极会在水性电解液中发生剧烈的反应. 1996 年, Abraham 和 Jiang 提出了聚合物电解质/有机电解液体系的锂空气电池^[2], 解决了锂负极与水反应的困扰, 但又带来了新的难题: 由于放电产物 Li_2O_2 或 Li_2O 不溶于有机电解液, 使得电池放电过程中, 空气电极逐渐被放电产物堵塞, 导致正极失效, 电池放电终止, 这也是目前制约锂空气电池发展的主要因素^[3].

锂空气电池具有非常高的理论能量密度^[4], 而且其正极活性物质——氧乃是从空气中扩散到正极 (空气电极) 表面并发生还原的, 不需要储存设备. 正因为这个突出的优势, 锂空气电池受到越来越多的研究和关注. 但由于放电产物——锂氧化物会堵塞氧气扩散通道, 放电容量受到很大的限制, 因此实际被应用的锂空气电池远远没有达到理论上的容量.

空气电极是锂空气电池重要组成部分, 也是许多研究者的研究重点. 一般而言, 它属于气体扩散电极, 作为正极活性物质的空气中氧 (气) 以扩散方式进入空气电极, 并在电极的气-液-固三相界面发生还原反应. 该空气电极主要由透气层、集流体和催化层构成^[5], 其微观形貌、孔径、孔体积、比

表面积、电极的厚度以及导电性等因素对电池的放电容量都有很大的影响^[6].

在空气电极中混入催化剂是提高锂空气电池放电性能常用的一种方法, 其中以 MnO_2 催化剂最为常见^[7]. 也有研究者将 Au、Pt、CuFe 等金属或合金微粒混入空气电极, 对氧的还原起到了一定的催化作用^[8-9]. 此外, 使用一些具有正极活性的物质 (如 S、 CF_x 、 V_2O_5 等) 掺入空气电极, 也能够起到催化作用^[10-11]. 但就作者所知, 至今未见以 LiCoO_2 作空气电极催化剂的报道.

1 实验部分

1.1 空气电极的制备

将 Super P、 LiCoO_2 和 PTFE 乳液 (质量浓度 60%) 按 55:30:15 (by mass) 配比, 球磨制浆. 烘干, 再加入适量乙醇制成泥团状, 经滚压机碾压成片, 切成 $\phi = 2$ cm 的圆片. 压在 $\phi = 3$ cm 的圆形泡沫镍集流体中心, 干燥后待用. 不含 LiCoO_2 的电极制作方法与此相同.

1.2 模拟电池装置

模拟电池实验装置如图 1 所示. 该装置分为正极盖、电解池和负极盖 3 部分, 正极盖上留有气体通孔, 以便氧气接触空气电极. 空气电极被夹在正极盖和电解池之间, 并与正极集流体 (引线) 接触. 空气电极于空气一侧贴有隔液透气膜 (美国

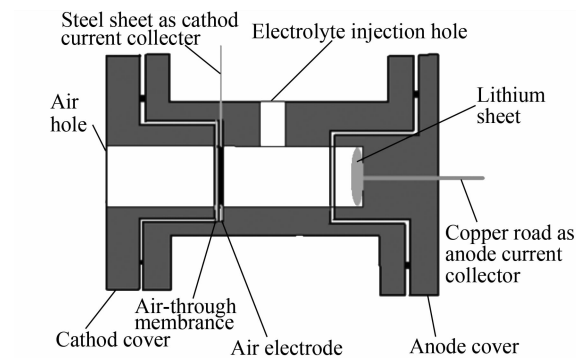


图 1 锂空气电池实验装置示意
Fig. 1 The experimental set-up for lithium-air battery

唐纳森公司), 可使空气透过, 而且能阻止电解液从电池内漏出. 电解池有一内腔用来储存电解液 ($1\text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{LiPF}_6 + \text{EC/DMC}$), 其上端中间有一注液孔, 以便于注入电解液. 负极盖处有一铜棒穿入, 主要作用是固定锂片和充当锂负极集流体. 这 3 部分均由螺栓固定, 并用 O 圈密封.

在充满 Ar 气的除氧除水手套箱 (MBRAUN, LabMater100, Germany) 中装配电池. 将装好的锂空气模拟电池置于带有外接引线、充满干燥纯氧气 ($1.013 \times 10^5 \text{ Pa}$) 的密封罐中.

1.3 电化学性能测试与电极结构表征

使用 CT2001A 型电池测试仪 (武汉 LAND) 做电池的恒电流充放电实验. 方法是从开路电位放电至 1.5 V ; 如果需要充电, 电位充至 4.1 V .

循环伏安 (CV) 测试使用 VersaSTAT MC 多通道恒电位/恒电流仪 (美国 Princeton). 电位区间 $1.5 \sim 4.1\text{ V}$, 扫描速率为 $0.1\text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$.

XRD 测试使用 Panalytical X'Pert 型粉末 X 射线衍射仪 (荷兰 Philip), 步进扫描, 每步 0.6° , 步长 0.0167° , 每步停留 15 s , 扫描范围 $10^\circ \sim 80^\circ$.

2 结果与讨论

2.1 含 LiCoO_2 的复合空气电极放电性能

将含有一定量 LiCoO_2 的复合空气电极首先以 0.1 C (按 LiCoO_2 容量, 即 $27.4\text{ mA} \cdot \text{g}^{-1}$ 计算) 恒流充电到 4.1 V , 再以 $0.5\text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ 的电流密度放电至 1.5 V . 放电比容量 (以碳作为电极活性物质计算) 达到 $958\text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ (图 2a). 但如电池未经预先充电, 而是直接在 $0.5\text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ 下放电, 放电比容量仍有 $731\text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ (图 2b). 而对不含催

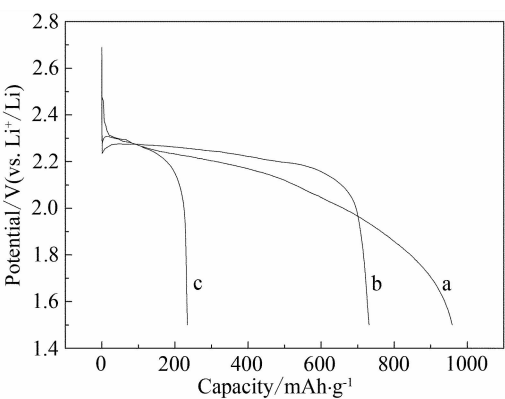


图 2 含有 (a,b) 和不含 (c) LiCoO_2 催化剂的空气电极放电曲线

Fig. 2 The discharge curves of air electrodes with (a,b) and without (c) adding LiCoO_2 as electrocatalysts

化剂的电极片, 在同样的电流密度下放电, 放电比容量仅达到 $231\text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ (图 2c). 可见 LiCoO_2 对锂空气电池有很强的催化活性, 大大改善了电池的 electrochemical performance. 特别是复合电极中的 LiCoO_2 经过充电后, 由于 Co 的价态升高, 催化作用更加明显.

图 3 给出上述模拟电池在隔绝氧气 (置于氩气气氛的密封罐中), 其他相同实验条件下的充放电曲线. 如图所示, 放电比容量 (以碳作为电极活性物质计算) 仅有 $20\text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$. 对比图 2 数据, 可以看出, 在没有氧气存在的情况下, 以少量的 LiCoO_2 作为催化剂时, 该复合电极的放电容量十分有限. 由此表明, 空气电极中掺入 LiCoO_2 而使容量得以提高, 主要原因并非是 LiCoO_2 能够作为锂离子电池的活性物质而提供的放电容量, 其原因即在 LiCoO_2 对氧还原反应具有相当高的催化作用.

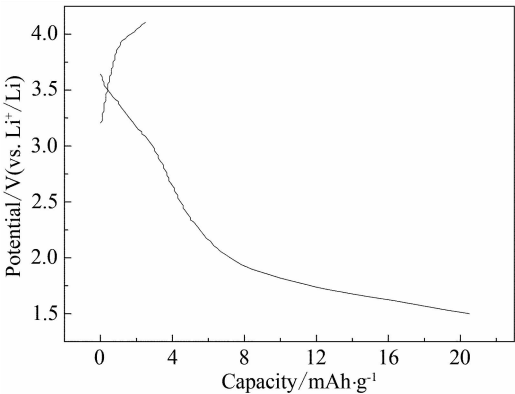


图 3 含 LiCoO_2 复合空气电极在氩气气氛中充放电曲线
Fig. 3 The charge and discharge curves of composite air electrode containing LiCoO_2 under Ar atmosphere

2.2 循环伏安测试

以碳空气电极片(含和不含催化剂)为工作电极,两锂片分别作辅助电极和参比电极,构成的三电极体系在 1.013×10^5 Pa O_2 气氛中作循环伏安测试,结果如图 4 所示. 图中,表示纯碳空气电极的 CV 曲线 a(先正扫至 4.1 V,而后负扫至 1.5 V)没有出现明显的氧化峰,表明在此电位区间并无电活性物质发生氧化反应;但在 2.15 V 处有一还原峰,对应于氧电化学还原生成锂氧化合物的过程,正与实际锂氧电池放电平台相对应. 曲线 b 代表碳空气电极(不含催化剂,先负扫至 1.5 V,而后正扫至 4.1 V)的 CV 扫描,其于 2.15 V 处出现一个氧还原峰;在 3.2 V 和 3.4 V 处观察到 2 个氧化峰,此乃氧还原产物锂氧化物再氧化产生的.

曲线 c 给出以含有 $LiCoO_2$ 的复合碳空气电极为工作电极,在同一扫速和电位区间内(扫描方向同 a)的测试结果. 可见,在 3.8 V 处有一氧化峰(该峰曲线 a 和 b 均无),对应于 $LiCoO_2$ 的电化学氧化;负向扫描,在 2.2 V 处显示的氧还原峰与曲线 a 和 b 的 2.15 V 相比,有所正移. 说明 $LiCoO_2$ 的掺入可以降低氧电化学还原的活化能,从而减小氧还原极化. 此外,图中曲线 c 的还原峰电流比之 a、b 的都大许多,也证实了 $LiCoO_2$ 在复合空气电极中起着很好的催化作用.

2.3 XRD 测试

图 5 给出新制备含有 $LiCoO_2$ 的复合碳空气电极未经和经过充电/放电测试时的极片的 XRD 图

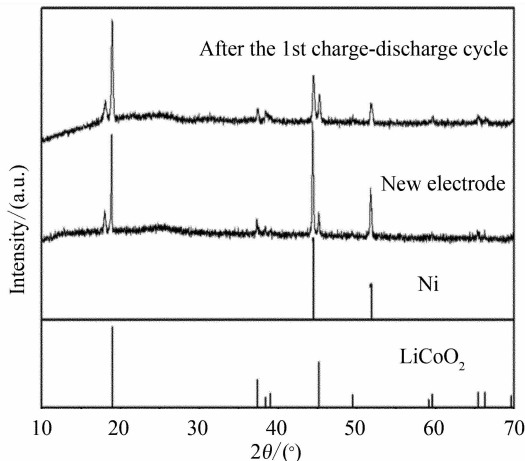


图 5 复合空气电极首次充/放电前后极片 XRD 图谱(以集流体 Ni 与 $LiCoO_2$ 的衍射图作参照)

Fig. 5 The XRD patterns of the composite air electrodes before and after the 1st charge-discharge test (the standard XRD patterns for Ni and $LiCoO_2$ are included as references)

谱. 图中,出现的镍峰是电极集流体中的镍产生的. 可以看出,复合空气电极充放电前后的 $LiCoO_2$ 晶体结构没有明显变化,说明 $LiCoO_2$ 的加入对电极的结构并没有很大影响,仅是起到催化剂的作用.

3 结 论

在锂空气电池空气电极中掺入 $LiCoO_2$ 作为催化剂能够显著改善该电极的放电性能. 虽然, $LiCoO_2$ 本身也具有一定的电化学活性,但在复合空气电极中,由于钴本身具有高氧化态(+3),当

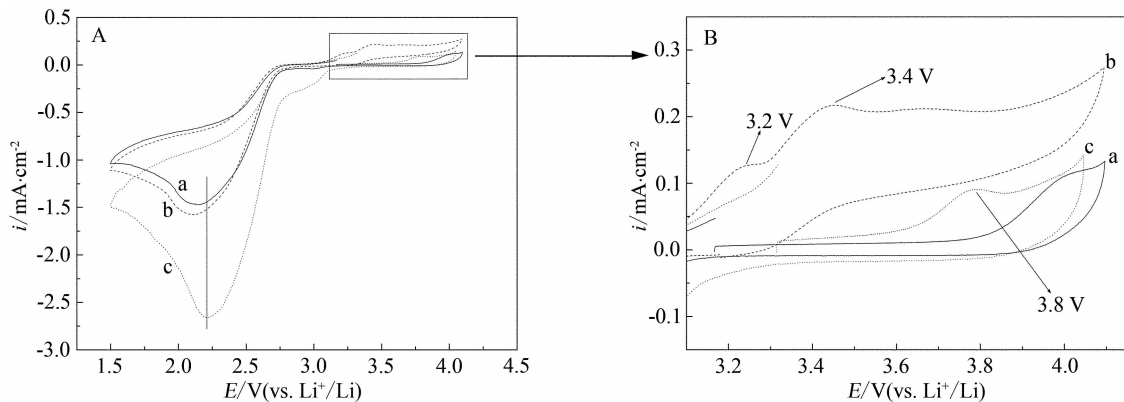


图 4 不含(a,b)和含有(c) $LiCoO_2$ 催化剂的空气电极 CV 曲线(扫描速率 $0.1 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$)

Fig. 4 CV curves of the air electrodes without (a,b) and with (c) adding $LiCoO_2$ as electrocatalysts(scan rate: $0.1 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$)

充电过程进入至高电位时,部分 Co^{3+} 离子还会氧化至 Co^{4+} ,高价钴离子的存在对氧还原必能进一步起到很好的催化作用。

参考文献(References):

- [1] Littauer E L, Tsai K C. Anodic behavior of lithium in aqueous electrolytes [J]. Journal of the Electrochemical Society, 1976, 123(6): 771-776.
- [2] Abraham K M, Jiang Z. A polymer electrolyte-based rechargeable lithium/oxygen battery [J]. Journal of the Electrochemical Society, 1996, 143(1): 1-5.
- [3] Read J, Mutolo K, Ervin M, et al. Oxygen transport properties of organic electrolytes and performance of lithium/oxygen battery [J]. Journal of the Electrochemical Society, 2003, 150(10): A1351-A1356.
- [4] Endo M, Kim C, Nishimura K, et al. Recent development of carbon materials for Li ion batteries [J]. Carbon, 2000, 38(2): 183-197.
- [5] Fang Z Q, Hu M, Liu W X, et al. Preparation and electrochemical property of three-phase gas-diffusion oxygen electrodes for metal air battery [J]. Electrochimica Acta, 2006, 51(26): 5654-5659.
- [6] Read J. Characterization of the lithium/oxygen organic electrolyte battery [J]. Journal of the Electrochemical Society, 2002, 149(9): A1190-A1195.
- [7] Debart A, Bao J, Armstrong G, et al. An O_2 cathode for rechargeable lithium batteries: The effect of a catalyst [J]. Journal of Power Sources, 2007, 174(2): 1177-1182.
- [8] Lu Y C, Xu Z C, 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.
- [9] Ren X M, Zhang S S, Tranand D T, et al. Oxygen reduction reaction catalyst on lithium/air battery discharge performance [J]. Journal of Materials Chemistry, 2011, 21(27): 10118-10125.
- [10] Zhang S S, Foster D, Read J. A high energy density lithium/sulfur-oxygen hybrid battery [J]. Journal of Power Sources, 2010, 195(11): 3684-3688.
- [11] Xiao J, Xu W, Wang D Y, et al. Hybrid air-electrode for Li/air batteries [J]. Journal of the Electrochemical Society, 2010, 157(3): A294-A297.

The Electrocatalytic Study of LiCoO_2 in Air Electrode for Lithium-Air Battery

GAO Jun, WU Wei, TIAN Yan-yan, YANG Yong*

(State Key Lab of Physical Chemistry of Solid Surface, College of Chemistry and Chemical Engineering, Xiamen University, Xiamen 361005, Fujian, China)

Abstract: The LiCoO_2 has been investigated as a new electrocatalyst for air electrodes using homemade lithium-air battery. The electrochemical performance and structural changes of the LiCoO_2 based composite air electrodes have been studied. The results of CV, XRD and charge-discharge tests show that the composite air electrodes composed of LiCoO_2 can greatly improve the discharge performance of lithium-air batteries. In particular when the composite air electrodes are charged to 4.1 V before further discharging, the obvious catalytic effects of LiCoO_2 are attributed to higher valence state of the Co element in LiCoO_2 , especially at charged state.

Key words: lithium air batteries; LiCoO_2 catalyst; catalytic effects