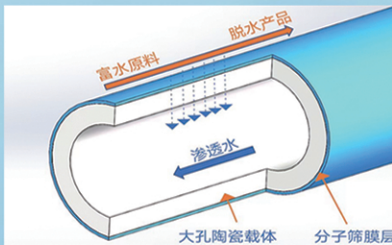
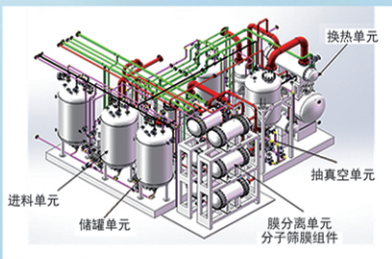




浙江汇甬新材料有限公司

微波合成第二代脱水膜



收率高、能耗低、连续脱水、无需再生

在如下领域的有机物脱水精制已有工业化应用

锂电池电解液溶剂及NMP生产、回收
BDO产业链、煤化工、石油化工精细化学品
制药行业、溶媒回收、燃料乙醇、超纯溶剂

广泛适用于醇类、醚类、酯类、酮类、苯系物、卤代烃的脱水精制



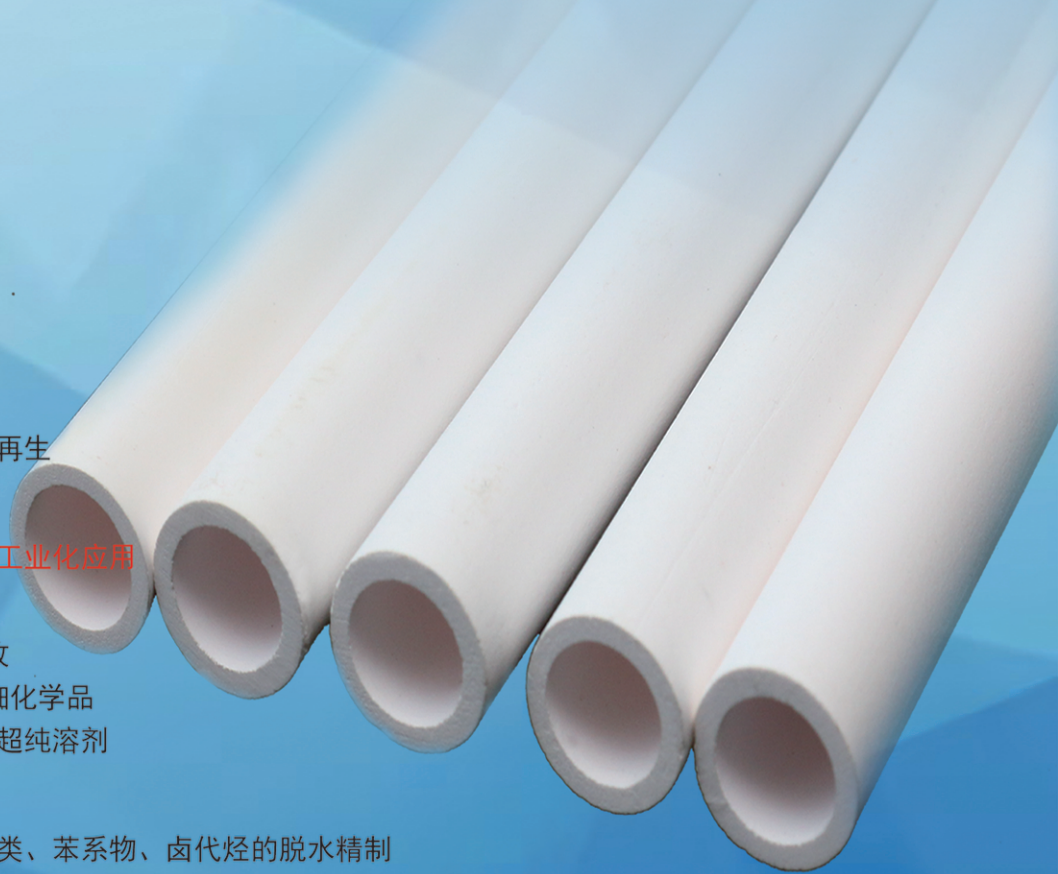
网址: www.hymater.com

固定电话: 0574-87648996

电话: 13396592011

地址: 浙江省宁波市江北高新园区庆丰路联东U谷国际港56号楼

国家自然科学基金二等奖 成果转化
IChemE全球 创新产品冠军
微波分子筛膜 脱水性能遥遥领先
共沸体系、热敏体系、含水有机物脱水精制换代技术



全固态锂空气电池的调控策略

刁坤兰, 杜婧羽, 占晓, 张道海*

(贵州民族大学 化学工程学院, 贵州 贵阳 550025)

摘要: 锂空气电池具有高能量密度和低还原电位, 是一种绿色储能电池, 其应用范围广泛。由于传统的有机电解液存在可燃、易分解、易形成锂枝晶以及易形成阻碍 O₂ 扩散的钝化层等问题, 所以需开发固态电解质来提高锂空气电池的各项性能。该文介绍了锂空气电池的构建及工作机制, 综述了经典全固态锂空气电池的调控策略, 包括正极调控策略和电解质调控策略, 同时对正极/电解质一体化设计策略进行了概述, 最后对锂空气电池的固体电解质、界面修饰 (即电解质与电极界面阻力的改善) 和空气正极设计的优化等发展方向进行了展望。

关键词: 锂空气电池; 锂氧气电池; 正极调控; 固态电解质; 界面调控

中图分类号: TM911.41 **文献标识码:** A **文章编号:** 1003-5214 (2025) 02-0244-12

Regulation strategy of all-solid lithium-air batteries

DIAO Kunlan, DU Jingyu, ZHAN Xiao, ZHANG Daohai*

(College of Chemical Engineering, Guizhou Minzu University, Guiyang 550025, Guizhou, China)

Abstract: Lithium-air batteries, with high energy density and low reduction potential, are a green energy storage batteries and have a wide range of applications. Due to the problems of flammability, decomposition, formation of lithium dendrites and formation of a passivation layer that hinders diffusion of O₂ associated with the traditional organic electrolyte, development of solid electrolytes is necessary in order to improve the performance of lithium-air batteries. Herein, the construction and working mechanism of lithium-air batteries were introduced. The regulation strategies of classic all-solid-state lithium-air battery, including cathode control strategy and electrolyte control strategy, were then summarized, while the integrated design strategy of cathode/electrolyte was also reviewed. Finally, the development direction of solid electrolytes, interface modification (improvement of electrolyte and electrode interface resistance) and the optimization on air cathode design of lithium-air batteries was discussed.

Key words: lithium-air batteries; lithium-oxygen batteries; cathode control; solid electrolytes; interface regulation

随着现代能源需求的增加, 迫切需要发展成本低廉、环境友好和安全的新型储能技术。而电池作为高效的储能材料, 能够实现电能与化学能的转化与存储, 具有清洁、高效、安全等优点。目前, 以锂离子电池为代表的储能体系已十分成熟, 而相较于锂离子电池, 锂空气电池因其成本较低、无有毒有

害物质、具有良好的环保性和较高的能量密度而受到人们的广泛关注^[1]。全固态锂空气电池 (ASSLAB) 的研究可追溯到 1996 年 (图 1), ABRAHAM 等^[2]将聚丙烯腈 (PAN) 基聚合物电解质与碳复合正极和锂金属负极组装而成。此工作是在实验室中使用固态电解质 (SSE) 的第 1 步。2015 年, BALAISH 等^[3]

收稿日期: 2024-01-28; 定用日期: 2024-03-18; DOI: 10.13550/j.jxhg.20240099

基金项目: 国家自然科学基金项目 (52163001); 贵州民族大学科研平台资助项目 (GZMUGCZX[2021]01); 贵州省省级科技计划项目 (黔科合平台人才-CXTD[2021]005、黔科合平台人才-GCC[2022]010-1); 贵州省高等学校绿色化学与资源环境创新团队项目 (黔教技[2022]13 号); 贵阳市专家工作站项目 (ZJGZZ2021-07)

作者简介: 刁坤兰 (2001—), 女, 硕士生, E-mail: 2190877521@qq.com。联系人: 张道海 (1981—), 男, 博士, 研究员, E-mail: zhangdaohai6235@163.com。

比较了基于固体聚合物电解质 (SPE) 的 Li-O₂ 电池与基于乙二醇二甲醚 (Glyme) 的 Li-O₂ 电池的性能, 结果表明, 前者放电电压比后者高出 80 mV, 最显著的是, 前者充电电压比后者降低了 400 mV, 聚环氧乙烷 (PEO) 基 Li-O₂ 电池有望取代液体电池。2020 年, WANG 等^[4]采用热诱导相分离 (TIPS) 技术, 成功地制备了可调孔隙度塑料晶体电解质 (PCE)。结果表明, 基于该孔隙率可调 PCE 基 ASSLAB 电池具有较高的比容量 (5963 mA·h/g)、良好的倍率能力和稳定的循环寿命, 在 32 °C 下可循环 130 次。这种新颖的设计可能为 ASSLAB 开辟一条新的路径。最近, LI 等^[5]将开发的具有一维离子迁移通道的有机分子多孔固体葫芦[7]尿素 (CB[7]) 作为固态 Li-O₂ 电池的 SSE。利用 Li⁺ 传导的一维离子迁移通道, CB[7] 基 SSE 实现了高离子电导率 (25 °C 时为 2.45×10^{-4} S/cm)。此外, CB[7] 基 SSE 还表现出 0~4.65 V 的宽电化学稳定性窗口以及高热稳定性和化学稳定性, 并实现了稳定的 Li⁺ 电镀/剥离 (在 0.3 mA/cm² 下稳定运行超过 1000 h)。因此, CB[7] 基 SSE 赋予固态 Li-O₂ 电池优异的倍率性能和长期

的充/放电稳定性 (长达 500 h)。CB[7] 基 SSE 的这种设计为稳定高效的固态 Li-O₂ 电池的实际应用铺平了道路。

鉴于空气中的多组分, 锂空气电池可分为锂氧气电池^[6-8]、锂二氧化碳电池^[9-11]、锂氮气电池^[12]等, 本文主要讨论其中能量密度最高的锂氧气电池。锂氧气电池中的 O₂ 是理想的活性氧化还原材料, 锂氧气电池的能量密度是普通锂离子电池的 2 倍^[13]。但锂空气电池也存在许多问题, 限制了其商品化, 如传统的有机液态电解质存在可燃、易分解、易形成锂枝晶以及易形成阻碍 O₂ 扩散的钝化层等问题; 活性成分如果通过液态电解质转移到锂金属负极上, 还会形成有毒有害的副产物^[14-16], 对锂空气电池的安全性和稳定性造成极大的威胁。而 SSE 因具有不可燃性和高抗氧化性, 对提高锂空气电池的安全性和循环稳定性具有重要意义, 所以开发 SSE 是锂空气电池研究中的重要部分。本文对 ASSLAB 的正极调控和电解质调控及正极/电解质一体化设计策略进行概述, 为未来的锂空气电池系统的性能设计和发展方向提供意见。

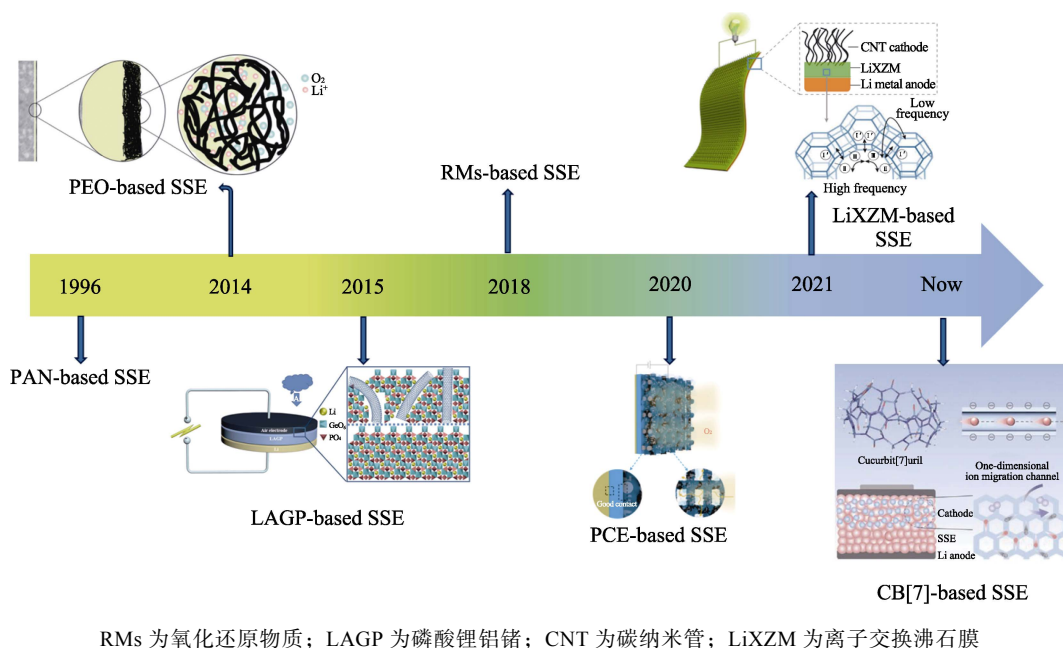


图 1 锂-空气电池用 SSE 发展的历史概述^[2-5,17-18]

Fig. 1 Historical overview of development of solid electrolytes for lithium-air batteries^[2-5,17-18]

1 锂空气电池的构建

锂空气电池可按其所使用的电解质类型分为水系、有机体系、混合体系和全固态体系^[19]。要使锂空气电池进入实际应用, 则必须保证其稳定、安全、循环耐用性和适用性。其中, 使用水系电解质的锂空气电池的研究报道较少, 该电池具有高的理论

比容量, 放电生成物为溶于水的 LiOH, 电解液廉价且不燃, 但其需在金属锂表面包覆一层对 H₂O 稳定的耐水型固体电解质膜, 避免其与 H₂O 发生剧烈反应。此外, 水系电解质与有机电解质具有同样的缺陷, 如锂枝晶生成、CO₂ 浸入等问题, 严重影响了电池的循环性能和安全性, 阻碍其商业化应用和发展^[19-20]。而对于使用混合体系电解质的锂空气电池

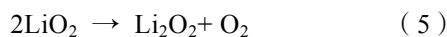
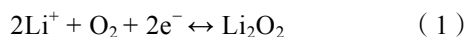
来说,其放电产物大多是可溶的,可以避免孔隙堵塞,降低正极极化。但在较高的 pH 下,放电产物 LiOH 在室温水溶液中的溶解度受限,导致类似于非水锂空气电池的堵塞现象。而 SSE 可以保护负极(通常是锂金属)免受空气中有害气体(水、CO₂等)的侵蚀,且具有优异的机械强度,可降低枝晶刺穿的风险^[21]。因此,开发 ASSLAB 具有很强的竞争力^[20-21]。

1.1 ASSLAB 的构造

经典的 ASSLAB 由锂负极、SSE、固态正极和催化剂组成^[22]。得益于锂金属具有较高的比容量(3860 mA·h/g)和较低的氧化还原电位(-3.04 V),以锂为负极使锂空气电池具有较高的比容量^[23];常用的电解质可分为陶瓷和聚合物电解质,两者均具有较高的安全性^[21-22];使用多孔碳或非碳材料作为正极载体负载催化剂,催化剂可加快电极附近的化学反应速率,提高电池效率^[24-26]。

1.2 ASSLAB 的工作机制

为了排除其他杂质气体的影响,目前大多数锂空气电池都是在纯 O₂ 环境中使用 Li₂O₂ 的简单动力学模型进行放电和充电的。在电池放电期间发生氧还原反应(ORR),O₂ 被还原为 O₂⁻,与 Li⁺结合形成 Li₂O₂;在电池充电期间发生氧析出反应(OER),Li₂O₂ 又分解为 Li⁺和 O₂(图 2)^[24,26]。Li₂O₂ 的形成机制可分为溶液生长和表面生长 2 类^[27],见式(1)~(5)。



在初始放电期间,2 种机制中溶解的 O₂ 均被还原为 O₂⁻,之后与 Li⁺结合生成中间产物 LiO₂。在高供体数(DN)的电解质中,有利于 Li⁺的溶剂化,中间产物 LiO₂ 分解成 Li⁺和 O₂⁻,通过溶液生长机制歧化成为 Li₂O₂ 和 O₂[式(4)];在低 DN 的电解质中,中间产物 LiO₂ 通过表面生长歧化成 Li₂O₂[式(5)]^[28-29]。

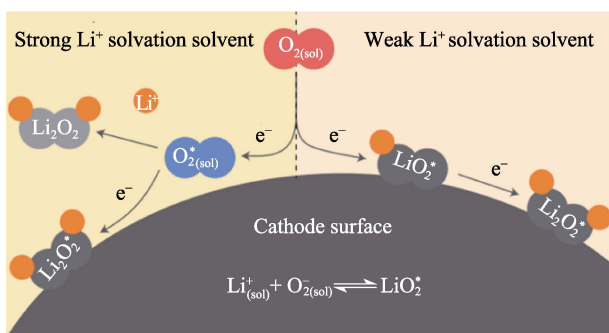


图 2 锂氧电池工作机制示意图^[24]

Fig. 2 Schematic diagram of lithium-oxygen battery working^[24]

2 正极调控策略

近年来,对锂空气电池的研究越来越多。虽然 ASSLAB 具有较多优点,但也存在许多缺点,如由于正极材料的催化活性不足导致的 ORR 和 OER 过程缓慢,进而造成循环效率差、倍率性能低、往返能效低等问题。此外,金属锂负极也存在许多安全隐患:其电化学活性较高,在充放电过程中容易造成锂枝晶的形成和生长,导致库仑效率低、循环寿命短等问题^[30-32]。以上问题已成为锂空气电池进一步发展的瓶颈。因此,在大规模投入使用前,迫切需要开发一种新型、有效的方法来改善以上问题。

按锂空气电池的构造,从正极调控来说,虽然 O₂ 还原为 Li₂O₂ 提供了高理论能量密度,但是 Li₂O₂ 形成和分解的高过电势使得电压滞后增大,导致往返效率低,甚至是电池故障^[32]。因此,如何加快 ORR 和 OER 的反应动力学、降低过电势和提高往返效率等,已引起广泛的关注。针对这些“症状”的各种“治疗”方法已经被开发出来,常用的是添加催化剂和外场辅助。添加的催化剂有金属有机框架(MOF)衍生催化剂、颗粒堆积催化剂、3D 负载催化剂、空心结构催化剂、纤维组装催化剂等多种正极催化剂^[30,32-33]。最近,具有完全暴露原子表面和极高催化活性的单原子催化剂(SACs)成为促进放电产物形成与分解和减少枝晶生长的有效策略,其可降低过电势,提高电池的容量,增强电池的循环稳定性等,从而提高了电池的电化学性能^[30];外场辅助法可在极低过电势下有效地促进放电产物的形成和分解,主要分为光辅助、力辅助、磁辅助、热辅助和声辅助^[31-33],其中光辅助可有效降低锂空气电池的过电势,成为外场辅助的首要选择。

2.1 SACs 法

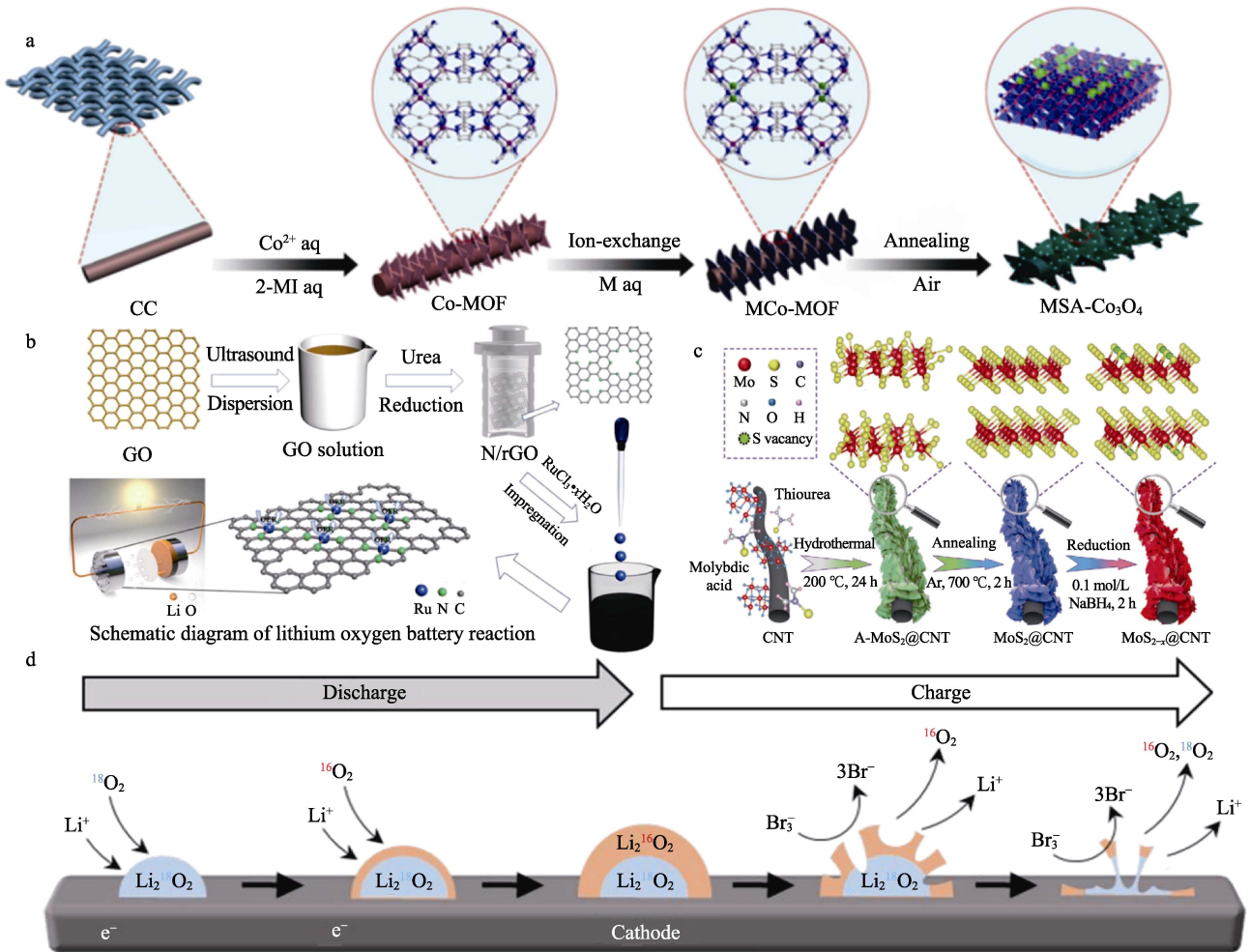
2.1.1 高催化活性

具有优异的催化性能和独特原子结构的 SACs 是锂空气电池的理想催化剂^[34]。SACs 的粒度决定其催化效率,金属的表面自由能随着催化剂粒度的减小而急剧增加,活性位点和载体之间的相互作用越强,催化剂的活性越高。当金属以单个原子的形式固定在载体上时,其表面自由能最大,催化剂活性最高^[35]。

LIAN 等^[36]合成了一系列生长在碳布(CC)上负载 SACs 的 Co₃O₄ 纳米片(图 3a) MSA-Co₃O₄/CC, M=Ti、V、Cr、Mn、Fe、Ni、Cu、Zn),并将其用于锂氧空气电池正极,掺杂不同金属原子的 Co₃O₄ 纳米片对锂氧空气电池产生不同的影响。其中,催化活性最高和最低的分别是 NiSA-Co₃O₄/CC 正极和 VSA-Co₃O₄/CC 正极,比较其性能发现,掺杂金属原子活

性位点的活性差异导致了催化活性的差异, 而引起催化活性改变的主要因素为活性位点上的自由能路径以及掺杂金属原子与 LiO_2 和 Li_2O_2 之间的相互作用。此外, LIU 等^[37]通过简单的浸渍法制备单原子 Ru 锚定的 N 掺杂还原氧化石墨烯 (rGO) 纳米片 (图 3b) (Ru-N/rGO)。在 100 mA/g 电流密度下, 放电比容量可达 13500 mA·h/g。同时, 装配 Ru-N/

rGO 电极的锂氧气电池在 500 mA/g 电流密度下可循环使用 100 次, 且容量不衰减。Ru-N/rGO 中 Ru 原子和 N 杂原子缺陷的协同效应为 Li_2O_2 的生长和分解提供了有效的催化活性位点, 加速了锂氧气电池的 ORR 和 OER 的反应动力学。与不含 Ru 原子的纯 N-rGO 相比, Ru-N/rGO 具有更高的放电比容量、更低的过电势和更好的倍率性能。



2-MI 为二甲基咪唑; M 为金属阳离子 (Ti、V、Cr、Mn、Fe、Ni、Cu 和 Zn); A-MoS_{2-x}@CNT 为非晶态 MoS₂ 修饰 CNT; GO 为氧化石墨烯

图 3 MSA-Co₃O₄/CC 合成工艺示意图 (a)^[36]; Ru-N/rGO 的制备过程示意图 (b)^[37]; MoS_{2-x}@CNT 的合成示意图 (c)^[41]; 阴极上 Li₂O₂ 生长和分解示意图 (d)^[44]

Fig. 3 Schematic diagram of MSA-Co₃O₄/CC synthesis process (a)^[36]; Schematic illustration of fabrication procedure of Ru-N/rGO (b)^[37]; Schematic diagram of synthetic procedure of MoS_{2-x}@CNT (c)^[41]; Schematic diagram of growth and decomposition of Li₂O₂ on the cathode (d)^[44]

2.1.2 高稳定性

当金属粒子的分散度达到单原子尺寸时, SACs 的比表面积急剧增大、金属表面自由能增加、稳定性差, 反应时易发生团聚形成大的团簇, 导致催化剂失活。而空位缺陷锚定策略、空间限域策略、配位设计策略等被认为是合成稳定 SACs 的有效方法^[38]。LIANG 等^[39]通过微孔捕集将钴配体引入碳分子筛 (CMS) 中, 由于 CMS 的限制效应, 可以获

得高度分散的 Co 单原子位点。Co-CMS 显示出优异的 ORR 催化性能, 其充放电电压间隙较低, 为 0.77 V, 功率密度为 219 mW/cm², 同时 Co-CMS 的三维高度有序中孔有利于传质。因此, Co-CMS 在锂氧气电池设备上显示出优异的电池性能。此外, LI 等^[40]将单原子 Co 与 N 掺杂空心碳球组合 (CoSAs-NHCS) 作为正极固体催化剂, 使用 LiBr 作为氧化还原介质, 以改善锂氧气电池的性能。Co 单原子和

LiBr 在锂氧气电池中的协同催化可以将 Li_2O_2 分解后直接沉积在单个 Co 原子上, 赋予锂氧气电池优异的电化学性能, 具有 0.69 V 的超低过电势, 在 200 mA/g 电流密度下, 可实现 250 次超长循环, 容量极限为 400 mA·h/g。LI 等^[41]将有缺陷的 MoS_2 纳米薄片均匀地涂覆在 3D 碳纳米管 (CNT) 上 (图 3c), 发现 $\text{MoS}_{2-x}\text{@CNT}$ 正极表现出优异的充放电比容量、良好的倍率性能和稳定的循环性能, 在 200 mA/g 电流密度下实现了 19989/17605 mA·h/g 的放/充电比容量, 在 1000 mA/g 电流密度下实现了超过 666 次的循环, 容量极限为 500 mA·h/g, 提供了优异的双功能催化活性, 提高了锂氧气电池的 ORR 和 OER 的反应速率。

2.1.3 调节放电产物沉积形貌和行为

锂空气电池在常温常压下的放电产物为 Li_2O_2 , 不溶性的 Li_2O_2 在多孔正极中的积聚是限制锂空气电池电化学性能和循环稳定性的主要原因^[42]。研究发现, RMs 是一种电化学活性物质, 可促进锂氧气电池中的 ORR 和 OER, 其氧化分解放电产物为 Li_2O_2 , 是解决放电产物沉积的有效方法^[43]。

DOU 等^[44]发现, 四硫富瓦烯 (TTF) 为非质子锂氧气电池有效的 RMs。充电后, TTF 在电极表面氧化为 TTF^+ , 随后 TTF^+ 氧化固体 Li_2O_2 产物, 然后恢复到初始中性状态。TTF 可以在较低的电位下有效地分解 Li_2O_2 且不产生副反应, 往返效率显著提高, 可稳定循环达 100 次。此外, NISHIOKA 等^[43]采用 Br^-/Br_3 耦合作为 RMs 组装锂氧气电池, 确定了与充放电反应相关的反应界面。研究发现, Li_2O_2 的还原生长和氧化分解都在 Li_2O_2 /电解质界面处进行 (图 3d), 放电后期形成的 Li_2O_2 会在较低电位下优先氧化, 即使在没有 RMs 的类似系统中也观察到了等效结果, 表明在 Li_2O_2 /电解质界面处进行充放电反应具有一定的普遍性。

RMs 虽然表现出优异的催化性能, 但仅限于理想状态下, 而许多实验测试已经证实, 电化学过程中产生的 RMs 会扩散到负极一侧, 产生寄生反应, 使负极受到腐蚀, 导致电池劣化。因此, 实现放电产物氧化分解, 获得循环寿命长、能效高、电化学反应高度可逆的高性能锂氧气电池, 是今后研究的重点^[45]。

2.2 外场辅助法

2.2.1 光辅助

通过有效降低锂氧气电池中的过电势, 光催化锂氧气电池系统已成为未来的发展方向。最近提出的光辅助策略是提高电池往返效率的有效途径, 还可通过光生电子和空穴来提高放电电压、降低充电电压^[46]。但充电过程中高电势的光生空穴使电解质劣化, 产生副反应, 使循环稳定性降低。LIU 等^[47]

利用 *p* 型聚合物半导体聚三噻吩 (pTTh) 成功制备了 pTTh 光电极, 利用 pTTh 光催化剂和 LiI 氧化还原介质之间的协同作用, 随着光电压的补偿, 锂氧气电池的放电电压增加; 在照明下充电时, 具有高电势的光生空穴可将 I⁻ 氧化为 I₃, 从而分解 Li_2O_2 , 降低充电电压, 在放电电压为 3.10 V、充电电压为 3.19 V 时, 电池的往返效率达到 97%, 电池可稳定运行长达 150 次而不会增加极化。LI 等^[48]构建了一个具有含氧空位的 $\text{Ag}/\text{Bi}_2\text{MoO}_6$ 混合正极光催化锂氧气电池, 该电池可以将 Li_2O_2 从整个紫外到可见光区域调节为非晶形态来实现快速离子传输动力学。合理的电极结构确保了宽带波长的光吸收和利用效率, 这是一种调节 Li_2O_2 本身不良的离子和电子传输最简单有效的方法, 使锂氧气电池的循环往返效率为 93.8%, 500 h 内电池电量保留率为 70%。

2.2.2 力辅助

绝缘和不溶性放电产物 Li_2O_2 的存在造成缓慢的反应动力学和严重的寄生反应, 阻碍了锂空气电池的实际应用。ZHANG 等^[49]利用低温溶剂热硫化法, 将 MOF 衍生的 ZnCo_2S_4 纳米片阵列制备为有效正极, 在硫化过程中形成具有中空结构的 ZnCo_2S_4 纳米片, 提供了更多的催化位点, 并减轻了重复放电/充电过程中的应力, 而 MOF 的三维多孔结构缩短了 Li^+ 和 O_2 在电解质中的传输路径。此外, 由于 Zn 的引入, ZnCo_2S_4 表面暴露了更多的 Co^{3+} , 显著提高了电池正极的双功能催化活性, 受益于双功能催化性能, ZnCo_2S_4 正极在 100 mA/g 电流密度下表现出 9505 mA·h/g 的极高初始放电比容量和 90 次长循环寿命。

2.2.3 磁辅助

在充/放电过程中, 由于 Li_2O_2 的不溶性和绝缘特性以及由电解质和电极组成的三相界面的不稳定性, 反应平台将大大偏离理论热力学电压^[50-51]。光辅助锂氧气电池具有低过电势, 但其光生电子和空穴的快速重组仍是光辅助锂氧气电池面临的一个挑战。WANG 等^[52]将磁场引入光辅助锂氧气电池系统中, 将 NiO/FNi (图 4a) 作为一体化的双功能光电正极, 结合磁场和光电转换功能, 可以有效地调节电池内部电子和锂离子的输运以及氧化还原反应, 该电池在光磁场下充电电压为 2.73 V, 能量效率高达 96.7%, 循环稳定性好。说明在光照条件下, 光生电子和空穴可有效改善 ORR 和 OER 动力学。这一工作为开发具有磁场和其他外场作用的高性能能量器件提供了参考。

YANG 等^[53]合成了顺磁性 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, 将其作为光和磁场协同辅助锂氧气电池的催化剂。由于磁场的作用, 有效地分离了光辅助锂氧气电池中的光生电

子和空穴, 分别促进了 ORR 和 OER 过程, 提高了电池性能。 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 光磁场协同辅助锂氧气电池具有 3.47 V 的高放电平台、3.57 V 的低充电平台和 97.2% 的超高往返效率。

2.2.4 热辅助

锂氧气电池缓慢的 ORR 和 OER 过程阻碍了动力学的运动。LI 等^[54]引入了等离子体银正极来促进 ORR 和 OER 动力学, 这是由于强局部表面等离子体共振 (LSPR), 使银纳米结构 LSPR 激发的高能电子和空穴促进了 ORR 和 OER 动力学, 与商用 Pt/C 相比, 在 2.96 V 以上连续放电 146 h, 锂氧气电池的能效提高 23% 以上, 同时, 产生的球形 Li_2O_2 可有效地促进 Li_2O_2 的可逆形成和分解。研究表明,

在二聚体的顶点、边缘和间隙处的“热点”进行局部场增强, 可以充分提高太阳吸收效率, 增加电子-空穴对的产生速率, 获得更强的光电流, 从而提高锂氧气电池的 ORR 和 OER 动力学。ZHENG 等^[55]提出, 银纳米颗粒 (Ag-NPs) 的局域表面 LSPR 诱导的等离子体热和热电子效应 (图 4b) 可以同时增强 ORR、OER 的反应动力学, 等离子体热效应通过降低反应活化能及提高放电产物的选择性来减轻不利的副反应, 加速 Li^+ 转移, 大大地提高了 Ag-NPs 的催化性能。值得注意的是, 通过加速 ORR 和 OER, 放电电压显著提高到 3.2174 V, 超过了热力学极限 2.9600 V, 充电电压降低到 3.2487 V (过电位 0.0331 V), 往返效率高达 99%。

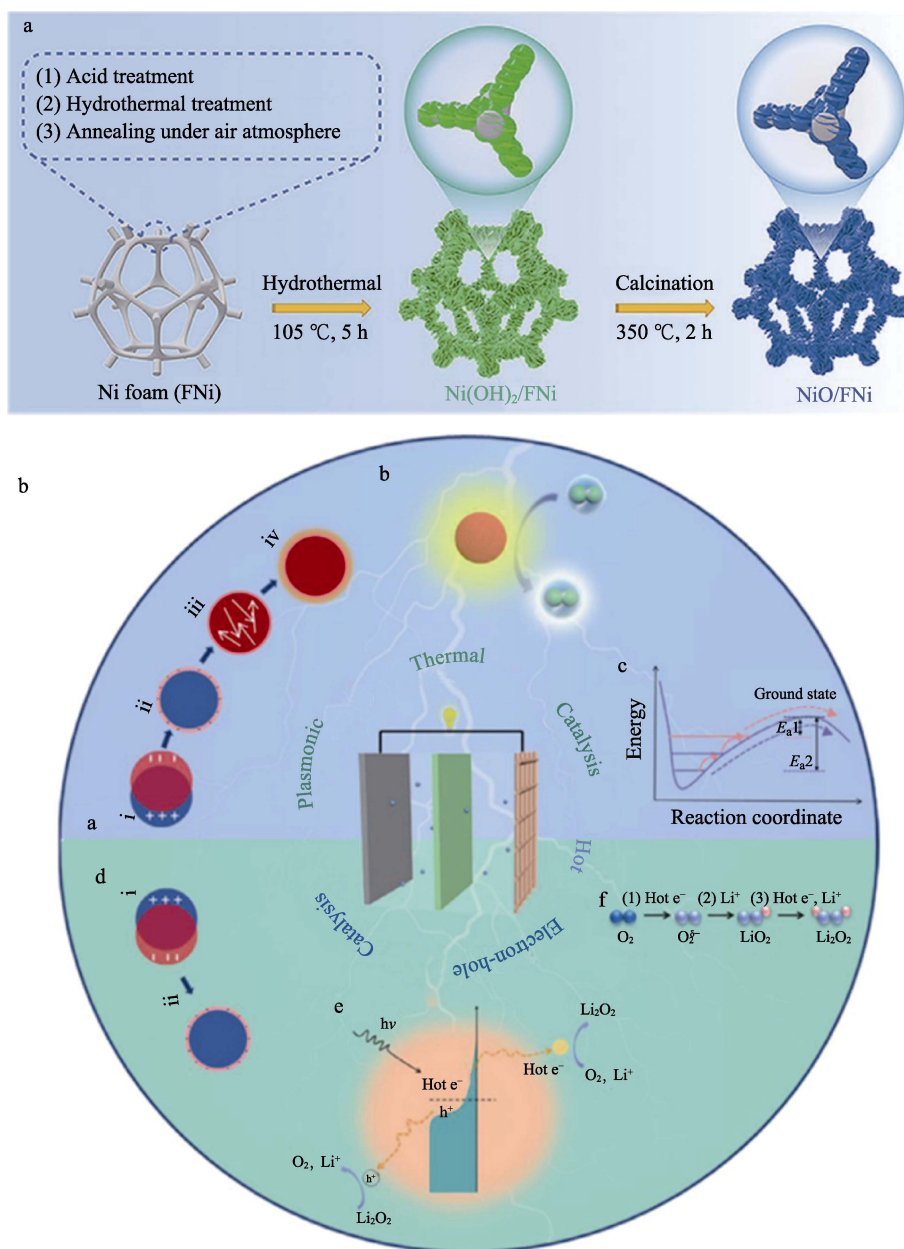


图 4 NiO/FNi 正极的合成示意图 (a)^[52]; LSPR 的光激发和随后的弛豫过程示意图 (b)^[55]

Fig. 4 Schematic diagram of synthesis of NiO/FNi cathode (a)^[52]; Sketches of photoexcitation and subsequent relaxation processes of LSPR (b)^[55]

2.2.5 声辅助

外场辅助的主要机制是通过改变电化学反应的外部环境来刺激电化学反应的快速反应动力学。声场也被证实对碱性金属电池的性能有积极影响,有望改善锂氧气电池充放电反应的传质过程,降低浓度极化和过电势,增强循环稳定性。ZHANG 等^[56]提出了超声辅助提高锂氧气电池性能的方法,在电流密度为 800 mA/g、比容量为 400 mA·h/g 的条件下,采用功率为 675 W 的超声充电工艺,电池的最佳充电过电势仅为 0.883 V。此外,在上述超声条件下,每 20 次对电池进行间歇超声充电,电池的循环寿命可延长至 321 次,而正常充电的电池只能循环 67 次。表明电池超声充电可以强化传质过程,降低浓度极化,从而加快 OER 反应动力学,促进放电产物 Li_2O_2 的快速分解,最终降低电池过电势,提高循环性能。

3 电解质调控策略

在锂空气电池的组件中,电池的电解液是最容易变质的,因为它与所有的锂氧气电池组件直接接触。在放电过程中,电解液易受到正极上的反应性还原产物(即 O_2^- 、 LiO_2 和 Li_2O_2)的亲核攻击,循环过程中易受到负极上反应性锂金属的攻击;电解液分解的副产物在充电过程中使电池电压显著升高,促进电解液的氧化分解;电池内部副反应的发生导致产物在正极上累积,使电池在短暂的循环后失效^[57-58]。因此,开发高度稳定和优化的电解质是实现可持续、可充电锂氧气电池商业前景的重要前提。由于 SSE 的高剪切模量和致密结构可阻断负极上锂枝晶的形成,以提高电池长期循环的安全性,因此,不易燃且致密的 SSE 是锂空气电池中液体电解质的替代品。此外,由于有机溶剂的沸点和闪点较低,液态电解质在高温(>80 °C)下不稳定。因此,为锂空气电池开发先进的 SSE 是未来努力的方向。目前,已报道的 SSE 可分为聚合物电解质、无机固体电解质和多孔材料基电解质等^[59]。

3.1 聚合物电解质

有机 SSE 成本低、制备工艺简单、材料延展性好,但存在温度范围窄、机械结构稳定性差等缺点。其中,锂空气电池的有机 SSE 可分为凝胶聚合物、干聚合物和复合聚合物等。

由于锂氧气电池的循环稳定性差,锂枝晶的形成会损失容量、生长会穿透隔膜使电池短路,导致热失控甚至爆炸事故^[60]。因此,AMICI 等^[61]制备了复合凝胶聚合物电解质(CGPE),该电解质由高度交联的聚合物基质组成,含有基于糊精(NS)的纳米聚合物,并用液体电解质活化。聚合物基体的交

联增强了其机械性能,从而有效地减少了锂枝晶的生长。此外,NS 的存在可阻止 O_2 渗透和跨接至负极以及负极钝化。总之,与传统电池相比,用 CGPE 组装的电池显示出 5.05 mA·h/cm² 的全容量和更高的循环稳定性。

在锂氧气电池中使用聚合物电解质可以有效地解决有机易燃液体电解液引起的安全问题。YU 等^[62]通过简单的流延和真空干燥法合成了不含液体电解质的独立锂离子传导超干聚合物电解质(UDPE)。UDPE 可显著抵抗 O_2 的渗透和锂枝晶的穿透,还可以减轻由于电解液降解引起的副反应,并且在 UDPE 和锂金属之间形成稳定的含 LiF 的固体电解质界面。基于 UDPE 的无催化剂固态锂氧气电池在 0.4 mA/cm² 高电流密度下的循环寿命比使用传统电解液的锂氧气电池提高了 2 倍以上。

由于典型的高容量正极(Li_2O_2)和负极(锂金属)的活性材料在空气中稳定性差,在空气中实现高能量密度的非水锂氧气电池仍面临着巨大的挑战。LEI 等^[63]构建了一种锂氧气电池,该电池将由聚环氧乙烷(PEO)/磷酸铝钛锂(LATP)/蜡的复合层保护的锂负极耦合到基于 LiOH 的正极。受保护的锂在空气和水中较为稳定,并允许在环境空气下,在非水电解质中进行可逆的无枝晶锂剥离/电镀。

3.2 无机固体电解质

无机固体电解质系统主要包括石榴石型、钙钛矿型、NASICON 型、硫化物型。无机固体电解质可以在较宽的温度范围内保持结构高度稳定^[64]。其中石榴石型材料的通式为 $\text{A}_3\text{B}_2\text{Si}_3\text{O}_{12}$,A 阳离子和 B 阳离子分别是八配位和六配位,典型的石榴石型材料有 $\text{Li}_{5.5}\text{La}_3\text{M}_{1.75}\text{B}_{0.25}\text{O}_{12}$ (M=Nb 或 Ta; B=In 或 Zr)、 $\text{Li}_5\text{La}_3\text{M}_2\text{O}_{12}$ (M=Nb 或 Ta) 和 $\text{Li}_6\text{A}\text{La}_2\text{M}_2\text{O}_{12}$ (A=Ca、Sr 或 Ba; M=Nb 或 Ta) 等,因其宽电化学窗口、高导电性和对锂金属优异的稳定性而引起广泛的研究。PING 等^[65]研究了固态电池中的可逆短路行为,发现石榴石基电池中形成的短路可以消失,电池可以在放电或休息一段时间后恢复正常。采用原位中子深度剖面法定量测量锂离子迁移率,有助于预测和确认石榴石基电池短路的可逆性质。

典型的钙钛矿 SSE 是 $\text{Li}_{3x}\text{La}_{2/3-x}\text{TiO}_3$,其具有高电导率和高催化活性,可作为 SSE 的优异材料。CONG 等^[66]提出了一种出溶工艺,通过简单控制 H_2 退火温度来调整出溶纳米颗粒的组成,对 $\text{La}_{0.8}\text{Fe}_{0.9}\text{Co}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$ (LFCO) 进行退火处理,获得了 CoFe 合金和 Co 金属共修饰的钙钛矿(图 5)。由于共修饰钙钛矿具有双出溶纳米颗粒的性质,即 CoFe

合金的高容量和 Co 金属的高稳定性, 以其为正极催化剂的锂氧气电池, 放电比容量为 6549.7 mA·h/g, 循

环使用 215 次无明显退化, 显示出最佳的循环性能、较高的放电比容量和较低的过电势。

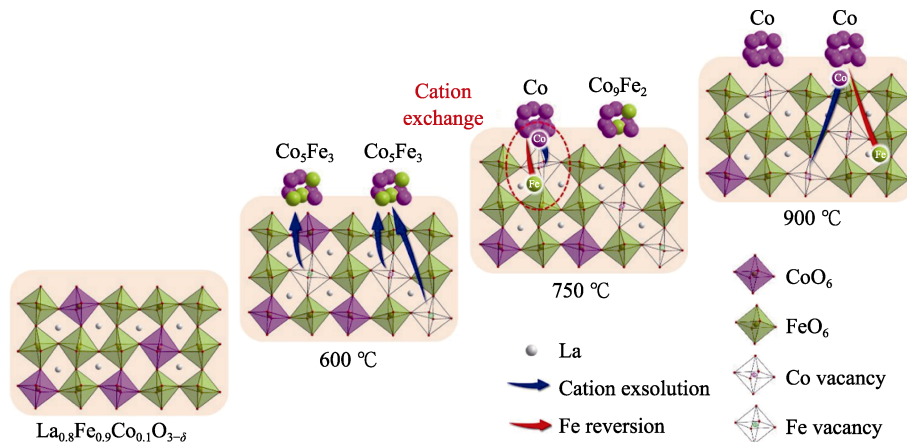


图 5 CoFe 合金和 Co 金属共修饰的钙钛矿的合成过程示意图^[66]

Fig. 5 Schematic diagram of synthesis process of co-modified perovskites of CoFe alloys and Co metals^[66]

NASICON 型材料的通式为 $\text{Na}_{1+x}\text{Zr}_2\text{Si}_x\text{P}_{3-x}\text{O}_{12}$, 其 SSE 和锂金属负极之间界面的不稳定性是限制 NASICON 型离子导体在电池中应用的关键因素。GAO 等^[67]通过熔融 Li_2OHBr 的快速固化, 向其中引入富锂反钙钛矿 (LiRAP), Li_2OHBr 离子导体作为 NASICON 型 SSE 的 $\text{Li}_{1.5}\text{Al}_{0.5}\text{Ge}_{1.5}(\text{PO}_4)_3$ (LAGP) 的保护层, 可防止 LAGP 和锂金属之间直接接触引起的不良反应。与纯 LAGP 相比, 具有 Li_2OHBr 保护层的 Li/Li 对称电池表现出长期的循环稳定性, 经过 40 次循环后, 含 Li_2OHBr 层的 $\text{LiFePO}_4/\text{Li ASSE}$ 的放电比容量仍为 96.3 mA·h/g。

最早开始研究的金属硫化物型电解质是 $\text{Li}_2\text{S}-\text{SiS}_2$ 系统, 因其成本低、稳定性好、结构和性能可调而受到广泛关注, 但其存在电导率低和催化活性差等缺点^[68]。TIAN 等^[69]提出, $\text{CuCo}_2\text{S}_4/\text{CoS}_{1.097}$ 多金属硫化物作为锂氧气电池中氧电极反应的有效电催化剂, 通过双水热法制备了 CuCo_2S_4 和 $\text{CoS}_{1.097}$ 。由于异质结中形成的内置电场优化了活性位点的电子结构, 反应中间体的良好吸附和快速电荷转移发生在界面, 使得 $\text{CuCo}_2\text{S}_4/\text{CoS}_{1.097}$ 对锂氧气电池中的氧化还原反应具有良好的催化性能, 表现出 26727.8 mA·h/g 的高比容量和在 100 mA/g 下超过 267 次循环的出色耐久性, 延长了使用寿命。

3.3 多孔材料基电解质

多孔材料是一种特殊的网状材料, 具有柱状、扁平边界互连或封闭的孔。特殊的多孔结构和多样的成分使多孔材料具有高比表面积、尺寸效应、大孔隙体积、结构稳定性和可调节的孔隙结构等优点, 这些优点不仅为设计快速离子导电材料提供了一个有前途的结构平台, 而且为操纵其物理化学和

电化学性能提供了巨大的机会, 在制造高性能 SSE 方面显示出巨大的潜力, 并已成为近年来新兴的研究方向。此外, 上述多孔材料的优异结构和性能与锂空气电池的性能密切相关。因此, 合理设计新型多孔材料, 提高锂空气电池的整体性, 是非常有必要的^[70-71]。目前, 典型的多孔材料, 如分子筛、共价有机框架 (COF)、金属有机框架 (MOF)、本征微孔聚合物 (PIM) 等, 由于其优异的特性已被广泛用于锂氧气电池^[70-72]。

3.3.1 分子筛基

优化具有孔隙体积的正极结构以容纳更多的放电产物, 是提高电池使用寿命、增加放电容量的常见方法。沸石是一种环境友好型分子筛, CHI 等^[18]合成了一种高度稳定、集成、灵活的 ASSE, 其用锂离子交换沸石 X (LiX) 和沸石膜 (LiXZM) 作为 SSE, 具有高离子电导率、低导电性和对空气及锂负极组分的优异稳定性。该电解质采用原位组装策略, 将铸态锂作为负极, 碳纳米管作为正极集成在一起, 由于沸石具有较高的化学稳定性, 可有效抑制电解质因受到锂或空气的影响而产生的退化, 在空气中具有高容量、高倍率和长循环寿命, 在 500 和 1000 mA·h/g 下稳定运行超过 149 次循环, 性能优于使用有机电解质的锂空气电池。此外, CHANG 等^[73]制备了一种独特的沸石筛分电解质, 其主要由强配位溶剂分子 (碳酸乙烯酯) 组成。结果表明, 该电解质能够显著抑制有害电解质溶剂的分解问题。用制备的沸石筛电解质组装的高压 NCM-811/Li 半电池显示出显著增强的电解质/电极界面和抗氧化稳定性。更重要的是, 沸石筛电解质是可回收的, 可持续地用于制造 NCM-811/Li 袋电

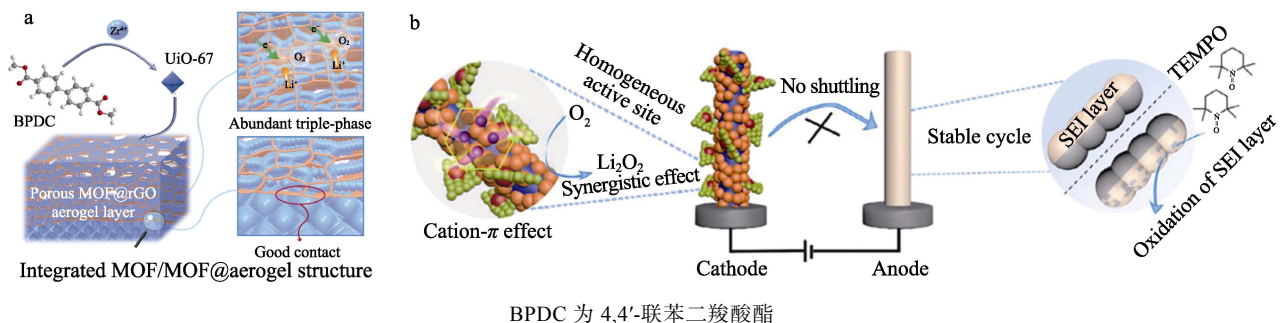
池,可提供超稳定的充电能力(半电池超过 1000 次循环,软包电池超过 300 次循环)。

3.3.2 COF 基

COF 是结构有序、高度结晶、具有较大的比表面积与体积比的多孔材料,完全由轻元素(B、O、N 和 C)组成,可以通过强共价键将各种有机建筑单元整合成扩展的二维和三维周期结构,其 COF 基 SSE 具有与传统 SSE 相当的优良电化学性能,具有巨大的应用潜力和商业化价值^[74]。HE 等^[75]在锂(COF-Li)上原位制备出一层 COF 层,以抑制锂枝晶的生长,并减轻锂负极上的副反应。COF 具有周期性和均匀的孔隙率,可选择性地筛选锂离子,并诱导均匀的锂沉积,防止锂枝晶生长,避免有机电解质与 Li 电极直接接触,减少电解质的消耗。在工作电池中,无锂枝晶沉积提高了 COF-Li 金属负极的电化学性能,并表现出超过 13200 h 的卓越循环寿命,在 10 mA/cm² 的高电流密度下,过电势仅为 16 mV,面积比容量达 10 mA·h/cm²。

3.3.3 MOF 基

MOF 材料是一类由金属离子/簇(也称为二级建筑单元,SBUs)和有机配体组装而成的多孔晶体无机-有机材料,因此,它兼具无机材料和有机材料的特性,即孔隙率高、比表面积大、SBUs 和不饱和金属位点的空间分布均匀、结构与功能可调控等优点,在储能和转换装置中有广阔的应用前景^[76]。



BPDC 为 4,4'-联苯二羧酸酯

图 6 基于 MOF 的固态 Li-O₂ 电池示意图 (a)^[77]; ZnO@C@PPy-TEMPO 的工作原理示意图 (b)^[78]

Fig. 6 Schematic diagram of MOF-based solid-state Li-O₂ battery (a)^[77]; Schematic illustration of working principle of ZnO@C@PPy-TEMPO (b)^[78]

4 正极/电解质一体化设计策略

固体电解质和正极之间的连续结构不仅可以为锂离子提供不间断的传输通道,而且可以促进界面处的电荷转移,降低界面阻抗。YU 等^[79]将交联聚合物网络甲基丙烯酸酯改性明胶/二甲基丙烯酸酯聚乙二醇(GelMA/PEGDA)通过简单的 UV 固化,用作正极黏合剂和聚合物电解质。由于集成正极凝胶聚合物电解质(GPE)中的连续组成和交联网络,界面接触显著改善,界面处的电荷转移高于非集成

WANG 等^[77]合成了一种高度稳定的固态锂氧气电池(图 6a),将锂离子传导的 UiO-67(UiO-67-Li) MOF 用作 SSE,并使用 UiO-67-Li@还原氧化石墨烯(rGO)气凝胶集成为 SSE。MOF@rGO 气凝胶包含一个刚性且致密的 SSE 层和一个多孔的 Li⁺/e⁻ 导体 SSE,实现了无枝晶锂负极和低界面电阻,满足了固态锂氧气电池的要求,具有 0.8 V 的低过电位、高容量、优越的倍率性能和优异的循环寿命(高达 115 次循环)。

3.3.4 PIM 基

PIM 是近年来发展的一类具有高透过性及合理选择性的高分子材料,具有出色的成膜能力、高比表面积、电化学稳定性;此外,其多孔结构可引导锂助熔剂获得均匀的沉积,其强大的机械强度结合可抑制枝晶生长。使用具有固有微孔性的 PIM 是抑制枝晶生长的可行且坚固的界面层。WANG 等^[78]将吡咯单体修饰的 2,2,6,6-四甲基哌啶氧化物(Py-TEMPO)锚定在三维多孔自支撑 ZnO@C/泡沫镍(NF)导电基底上,以获得 ZnO@C@PPy-TEMPO 材料,将其直接用于锂氧气电池正极(图 6b)。固定化 TEMPO 可以提高放电产物的分解效率,抑制锂负极保护的穿梭效应,显著提高了含 RMs 的锂氧气电池的电化学性能,具有 6.9 mA·h/cm² 的高放电比容量和 0.6 V 的低过电势,与电解质中的哌啶醇氧化物(4-OHTEMPO)相似。

结构。基于集成 LiFePO₄ 正极 GPE 的硬币电池显示出较低的界面阻抗、较小的极化和优异的循环稳定性,200 次循环后容量保持率为 91.4%,远高于非集成电池的容量保持率(80.9%)。此外,LI 等^[80]通过在 3D SiO₂ 纳米纤维(NFs)框架上支撑正极材料和聚合物电解质,设计出一种以 3D SiO₂-NFs 膜为支撑骨架的集成正极-电解质结构(ICES)(图 7)。在一体化结构中,陶瓷框架使正极与电解液牢固接触,并作为聚合物电解液的三维陶瓷填料和多孔正极的基质,降低了界面阻力,提高了聚合物电解液的导

离子能力,增加了正极侧的反应位点。使全固态锂氧气电池 (ASSLOB) 提供高放电容量和 145 次循环的长寿命,在 60 °C 下循环比容量为 1000 mA·h/g,远

优于传统的固态锂氧气电池 (50 个周期),为高性能、柔性、安全的 ASSLOB 的设计和开发提供了新的思路 and 方向。

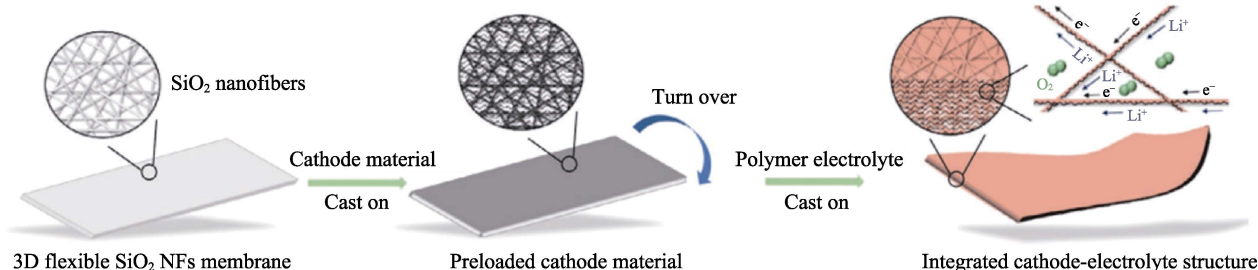


图 7 以 3D SiO₂-NFs 膜为支撑骨架的 ICES 制备工艺示意图^[80]

Fig. 7 Schematic of preparation process of ICES with 3D SiO₂-NFs membrane as supporting framework^[80]

5 结束语与展望

ASSLAB 是一个复杂的系统,包括负极、正极、电解质和催化剂,每个部件都是决定整体电化学性能的关键。尽管 ASSLAB 是很有前景的超高比容量电池体系,但作为新兴的储能系统,其商业化仍面临着挑战,主要是对 SSE、界面修饰和空气正极设计的优化。为了应对这些挑战,并提高 ASSLAB 的性能,可从以下几方面开展相关研究:

(1) SSE 作为 ASSLAB 的基石,需要满足电化学窗口宽、对空气稳定性好、离子电导率高、界面润湿性好等条件。除了陶瓷和聚合物电解质外,分子筛、COF、MOF 和 PIM 等新型材料也可用于开发高性能、安全的 ASSLAB。总之,探索具有超高导电性和稳定性的新材料,并将这些具有不同优点的电解质材料进行复合,对于高性能 SSE 的设计至关重要。

(2) ASSLAB 之所以表现出性能迅速下降,循环稳定性差,功率密度低等问题,大多是因为电解质与电极界面的问题。而改善界面阻力的策略可从以下入手:①确保均匀的物理接触,优化空气正极,设计离子和电子导体之间的均匀接触,减少界面数量;②提高滞动力学,即提高 SSE 的离子电导率;③提高机械强度,采用具有低弹性模量的固体电解质,可减少电极上活性材料的破碎面积,改善电解质与电极之间的接触条件。

(3) ASSLAB 的正极设计仍有待优化,可采用构建一体化正极结构、添加催化剂等策略,进一步提高 ASSLAB 的电化学性能和降低界面电阻。

总之,ASSLAB 的改进是一个多目标优化的过程,此过程不可避免地会面临许多难题。ASSLAB 在能源领域具有良好的前景,其潜力和创新将在未来的研究和应用中得到进一步的挖掘和实现。

参考文献:

- [1] CHEN K, YANG D Y, HUANG G, *et al.* Lithium-air batteries: Air-electrochemistry and anode stabilization[J]. *Accounts of Chemical Research*, 2021, 54(3): 632-641.
- [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] BALAISH M, PELED E, GOLODNITSKY D, *et al.* Liquid-free lithium-oxygen batteries[J]. *Angewandte Chemie*, 2015, 127(2): 446-450.
- [4] WANG J, HUANG G, CHEN K, *et al.* An adjustable-porosity plastic crystal electrolyte enables high-performance all-solid-state lithium-oxygen batteries[J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2020, 59(24): 9382-9387.
- [5] LI J X, GUAN D H, WANG X X, *et al.* Highly stable organic molecular porous solid electrolyte with one-dimensional ion migration channel for solid-state lithium-oxygen battery[J]. *Advanced Materials*, 2024, 36(23): e2312661.
- [6] LI D W, LANG X Y, GUO Y, *et al.* A photo-assisted electrocatalyst coupled with superoxide suppression for high performance Li-O₂ batteries[J]. *Nano Energy*, 2021, 85: 105966.
- [7] WEN Y X, DING S J, MA C C, *et al.* *In situ* TEM visualization of Ag catalysis in Li-O₂ nanobatteries[J]. *Nano Research*, 2023, 16(5): 6833-6839.
- [8] ZHAO W, LI X M, YIN R, *et al.* Urchin-like NiO-NiCo₂O₄ heterostructure microsphere catalysts for enhanced rechargeable non-aqueous Li-O₂ batteries[J]. *Nanoscale*, 2019, 11(1): 50-59.
- [9] CHEN J, CHEN X Y, LIU Y, *et al.* Recent progress of transition metal-based catalysts as cathodes in O₂/H₂O-involved and pure Li-CO₂ batteries[J]. *Energy & Environmental Science*, 2023, 16(3): 792-829.
- [10] LIU X L, LU R H, LIU Q, *et al.* Reaction mechanisms and activities of dual-metal sites for Li-CO₂ batteries: The first-principle investigation[J]. *Applied Surface Science*, 2023, 616: 156493.
- [11] SONG L N, ZHENG L J, WANG X X, *et al.* Unraveling the mechanism of field-induced Li⁺ concentration for improved kinetics in rechargeable Li-CO₂ batteries[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2022, 14(47): 52907-52917.
- [12] MA X, LI J, ZHOU H J, *et al.* Continuous ammonia synthesis using Ru nanoparticles based on Li-N₂ battery[J]. *Materials Today Energy*, 2022, 29: 101113.
- [13] GUAN D H, WANG X X, LI M L, *et al.* Light/electricity energy conversion and storage for a hierarchical porous In₂S₃@CNT/SS cathode towards a flexible Li-CO₂ battery[J]. *Angewandte Chemie*

- International Edition, 2020, 59(44): 19518-19524.
- [14] DING P P, LIN Z Y, GUO X W, *et al.* Polymer electrolytes and interfaces in solid-state lithium metal batteries[J]. *Materials Today*, 2021, 51: 449-474.
- [15] YU X W, MANTHIRAM A. A review of composite polymer-ceramic electrolytes for lithium batteries[J]. *Energy Storage Materials*, 2021, 34: 282-300.
- [16] YANG H (杨浩), SUN J L (孙静澜), LI W B (李文斌). Preparation and performance of LATP solid electrolyte of lithium oxygen battery[J]. *Fine Chemicals (精细化工)*, 2018, 35(5): 819-823.
- [17] LIU Y, LI B, KITAURA H, *et al.* Fabrication and performance of all-solid-state Li-air battery with SWCNTs/LAGP cathode[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2015, 7(31): 17307-17310.
- [18] CHI X W, LI M L, DI J C, *et al.* A highly stable and flexible zeolite electrolyte solid-state Li-air battery[J]. *Nature*, 2021, 592(7855): 551-557.
- [19] LUO Z F (骆志甫). Exploration and research on high-performance lithium air batteries[D]. Beijing: University of Chinese Academy of Sciences (中国科学院大学), 2020.
- [20] ZHANG W (张炜), LI B B (李彬彬), ZHENG H C (郑恒持), *et al.* Research progress of lithium air batteries[C]//China Shipbuilding Engineering Society (中国造船工程学会), 2022: 8.
- [21] SONG J C (宋洁尘), XIA Q (夏青), XU Y X (徐宇兴), *et al.* Research progress and challenges of all-solid lithium-ion batteries[J]. *Chemical Industry and Engineering Progress (化工进展)*, 2021, 40(9): 5045-5060.
- [22] SONG L N, ZHANG W, WANG Y, *et al.* Tuning lithium-peroxide formation and decomposition routes with single-atom catalysts for lithium-oxygen batteries[J]. *Nature Communications*, 2020, 11(1): 2191.
- [23] CAO R F (曹任飞). Preparation and electrochemical properties of key materials of lithium air batteries[D]. Changchun: Changchun University of Technology (长春理工大学), 2023.
- [24] DING Y, LI Y, WU Z S. Recent advances and challenges in the design of Li-air batteries oriented solid-state electrolytes[J]. *Battery Energy*, 2023, 2(2): 20220014.
- [25] LIU L, ZHANG D C, XU X J, *et al.* Challenges and development of composite solid electrolytes for all-solid-state lithium batteries[J]. *Chemical Research in Chinese Universities*, 2021, 37(2): 210-231.
- [26] YU J T, HU Y, MA X Y, *et al.* A highly conductive and stable hybrid solid electrolyte for high voltage lithium metal batteries[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2022, 10(24): 12842-12855.
- [27] LIU T, ZHAO S Y, XIONG Q, *et al.* Reversible discharge products in Li-air batteries[J]. *Advanced Materials*, 2023, 35(20): 2208925.
- [28] HU A J, LYU W Q, LEI T Y, *et al.* Heterostructured NiS₂/ZnIn₂S₄ realizing toroid-like Li₂O₂ deposition in lithium-oxygen batteries with low-donor-number solvents[J]. *ACS Nano*, 2020, 14(3): 3490-3499.
- [29] WANG H F, WANG X X, LI M L, *et al.* Porous materials applied in nonaqueous Li-O₂ batteries: Status and perspectives[J]. *Advanced Materials*, 2020, 32(44): 2002559.
- [30] BAI T S, LI D P, XIAO S Y, *et al.* Recent progress on single atom catalysts for lithium-air battery applications[J]. *Energy & Environmental Science*, 2023, 16: 1431-1465.
- [31] ZHOU T, WANG H, WANG Y, *et al.* Stabilizing lattice oxygen in slightly Li-enriched nickel oxide cathodes toward high-energy batteries[J]. *Chem*, 2022, 8(10): 2817-2830.
- [32] OUYANG H, MIN S, YI J, *et al.* Tuning composite solid-state electrolyte interface to improve the electrochemical performance of lithium-oxygen battery[J]. *Green Energy & Environment*, 2023, 8(4): 1195-1204.
- [33] ZHANG P, WANG Z X, WANG P, *et al.* Heteroatom doping-induced defected Co₃O₄ electrode for high-performance lithium oxygen battery[J]. *ACS Applied Energy Materials*, 2022, 5(3): 3359-3368.
- [34] HAN J X, BAO H L, WANG J Q, *et al.* 3D N-doped ordered mesoporous carbon supported single-atom Fe-NC catalysts with superior performance for oxygen reduction reaction and zinc-air battery[J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2021, 280: 119411.
- [35] HE H, WANG H H, LIU J, *et al.* Research progress and application of single-atom catalysts: A review[J]. *Molecules*, 2021, 26(21): 6501.
- [36] LIAN Z, LU Y C, MA S Y, *et al.* Metal atom-doped Co₃O₄ nanosheets for Li-O₂ battery catalyst: Study on the difference of catalytic activity[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2022, 445: 136852.
- [37] LIU W Y, SU Q M, YU L T, *et al.* Understanding reaction mechanism of oxygen evolution reaction using Ru single atoms as catalyst for Li-O₂ battery[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2021, 886: 161189.
- [38] XU Z C, ZHANG Q C, HUANG Z M, *et al.* Multifunctional design of single-atom catalysts for multistep reactions[J]. *Science China Chemistry*, 2023, 66(5): 1241-1260.
- [39] LIANG S, ZOU L C, ZHENG L J, *et al.* Highly stable Co single atom confined in hierarchical carbon molecular sieve as efficient electrocatalysts in metal-air batteries[J]. *Advanced Energy Materials*, 2022, 12(11): 2103097.
- [40] LI D Y, XU K M, ZHU M G, *et al.* Synergistic catalysis by single-atom catalysts and redox mediator to improve lithium-oxygen batteries performance[J]. *Small*, 2021, 17(38): 2101620.
- [41] LI D Y, ZHAO L L, XIA Q, *et al.* Activating MoS₂ nanoflakes via sulfur defect engineering wrapped on CNTs for stable and efficient Li-O₂ batteries[J]. *Advanced Functional Materials*, 2022, 32(8): 2108153.
- [42] WANG Y H, HAO L, BAI M L. Effect of CO₂-induced side reactions on the deposition in the non-aqueous Li-air batteries[J]. *Journal of Solid State Electrochemistry*, 2021, 25(10/11): 2571-2585.
- [43] NISHIOKA K, MORIMOTO K, KUSUMOTO T, *et al.* Isotopic depth profiling of discharge products identifies reactive interfaces in an aprotic Li-O₂ battery with a redox mediator[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2021, 143(19): 7394-7401.
- [44] DOU Y Y, XIE Z J, WEI Y J, *et al.* Redox mediators for high-performance lithium-oxygen batteries[J]. *National Science Review*, 2022, 9(4): nwac040.
- [45] WU X B, YU W, WEN K H, *et al.* Strategies to suppress the shuttle effect of redox mediators in lithium-oxygen batteries[J]. *Journal of Energy Chemistry*, 2021, 60: 135-149.
- [46] ZENG Q, LAI Y Q, JIANG L X, *et al.* Integrated photorechargeable energy storage system: Next-generation power source driving the future[J]. *Advanced Energy Materials*, 2020, 10(14): 1903930.
- [47] LIU W W, YANG Y T, HU X, *et al.* Light-assisted Li-O₂ batteries with lowered bias voltages by redox mediators[J]. *Small*, 2022, 18(27): 2200334.
- [48] LI F, LI M L, WANG H F, *et al.* Oxygen vacancy-mediated growth of amorphous discharge products toward an ultrawide band light-assisted Li-O₂ batteries[J]. *Advanced Materials*, 2022, 34(10): 2107826.
- [49] ZHANG P, HUI X B, WANG H Y, *et al.* Porous hollow ZnCo₂S₄ nanosheet arrays derived from metal-organic framework as efficient cathode for lithium oxygen batteries[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2021, 860: 157656.
- [50] XIA H, XIE Q F, TIAN Y H, *et al.* High-efficient CoPt/activated functional carbon catalyst for Li-O₂ batteries[J]. *Nano Energy*, 2021, 84: 105877.
- [51] SHEN K, XU X J, TANG Y P. Recent progress of magnetic field application in lithium-based batteries[J]. *Nano energy*, 2022, 92: 106703.
- [52] WANG X X, GUAN D H, LI F, *et al.* Magnetic and optical field multi-assisted Li-O₂ batteries with ultrahigh energy efficiency and cycle stability[J]. *Advanced Materials*, 2022, 34(2): 2104792.

- [53] YANG D M, SUN G R, WANG X R, *et al.* α -Fe₂O₃ nanospindles as an efficient catalyst for optical and magnetic fields co-assisted Li-O₂ cells[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2023, 474: 145712.
- [54] LI F, ZHENG L J, WANG X X, *et al.* Driving oxygen electrochemistry in lithium-oxygen battery by local surface plasmon resonance[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2021, 13(22): 26123-26133.
- [55] ZHENG L J, LI F, SONG L N, *et al.* Localized surface plasmon resonance enhanced electrochemical kinetics and product selectivity in aprotic Li-O₂ batteries[J]. *Energy Storage Materials*, 2021, 42: 618-627.
- [56] ZHANG J L, ZHOU Z K, WANG Y, *et al.* Ultrasonic-assisted enhancement of lithium-oxygen battery[J]. *Nano energy*, 2022, 102: 107655.
- [57] FANG M M, CHEN J N, CHEN B Y, *et al.* Salt-solvent synchro-constructed robust electrolyte-electrode interphase for high-voltage lithium metal batteries[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2022, 10(37): 19903-19913.
- [58] GU Z, XIN X, YANG J, *et al.* Bilayer nasicon/polymer hybrid electrolyte for stable solid-state Li-O₂ batteries[J]. *ACS Applied Energy Materials*, 2022, 5(7): 9149-9157.
- [59] QIN K Q, HOLGUIN K, MOHAMMADIROUBARI M, *et al.* Strategies in structure and electrolyte design for high-performance lithium metal batteries[J]. *Advanced Functional Materials*, 2021, 31(15): 2009694.
- [60] ZHAO C T, SUN Q, LUO J, *et al.* 3D porous garnet/gel polymer hybrid electrolyte for safe solid-state Li-O₂ batteries with long lifetimes[J]. *Chemistry of Materials*, 2020, 32(23): 10113-10119.
- [61] AMICI J, TORCHIO C, VERSACI D, *et al.* Nanosponge-based composite gel polymer electrolyte for safer Li-O₂ batteries[J]. *Polymers*, 2021, 13(10): 1625.
- [62] YU W, XUE C J, HU B K, *et al.* Oxygen-and dendrite-resistant ultra-dry polymer electrolytes for solid-state Li-O₂ batteries[J]. *Energy Storage Materials*, 2020, 27: 244-251.
- [63] LEI J, GAO Z Y, TANG L B, *et al.* Coupling water-proof Li anodes with LiOH-based cathodes enables highly rechargeable lithium-air batteries operating in ambient air[J]. *Advanced Science*, 2022, 9(4): 2103760.
- [64] YU T W, YANG X F, YANG R, *et al.* Progress and perspectives on typical inorganic solid-state electrolytes[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2021, 885: 161013.
- [65] PING W W, WANG C W, LIN Z W, *et al.* Reversible short-circuit behaviors in garnet-based solid-state batteries[J]. *Advanced Energy Materials*, 2020, 10(25): 2000702.
- [66] CONG Y G, GENG Z B, ZHU Q, *et al.* Cation-exchange-induced metal and alloy dual-exsolution in perovskite ferrite oxides boosting the performance of Li-O₂ battery[J]. *Angewandte Chemie*, 2021, 133(43): 23568-23575.
- [67] GAO L, ZHAO R, HAN S B, *et al.* Antiperovskite ionic conductor layer for stabilizing the interface of nasicon solid electrolyte against Li metal in all-solid-state batteries[J]. *Batteries & Supercaps*, 2021, 4(9): 1491-1498.
- [68] LIANG R X, SHU C Z, HU A J, *et al.* Tuning the electronic band structure of mott-schottky heterojunctions modified with surface sulfur vacancy achieves an oxygen electrode with high catalytic activity for lithium-oxygen batteries[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2020, 8(22): 11337-11345.
- [69] TIAN G L, REN L F, XU H Y, *et al.* Metal sulfide heterojunction with tunable interfacial electronic structure as an efficient catalyst for lithium-oxygen batteries[J]. *Science China Materials*, 2023, 66(4): 1341-1351.
- [70] LIU T (刘通). Preparation of key materials of lithium air batteries and their application in flexible devices[D]. Hefei: University of Science and Technology of China (中国科学技术大学), 2019.
- [71] YIN H X (尹回香). Preparation of porous materials and their application in lithium air batteries[D]. Qingdao: Qingdao University of Science and Technology (青岛科技大学), 2022.
- [72] LIU X L, YANG X Y, WANG H L, *et al.* A robust redox-active hydrogen-bonded organic framework for rechargeable batteries[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2022, 10(4): 1808-1814.
- [73] CHANG Z, QIAO Y, YANG H J, *et al.* Sustainable lithium-metal battery achieved by a safe electrolyte based on recyclable and low-cost molecular sieve[J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2021, 60(28): 15572-15581.
- [74] WU Q Y (吴沁宇), WANG S (王帅), MA Z Y (马子洋), *et al.* Progress in the application of COFs structure in lithium-ion battery anode material[J]. *Fine Chemicals (精细化工)*, 2023, 40(10): 2138-2148.
- [75] HE J R, BHARGAV A, MANTHIRAM A. Covalent organic framework as an efficient protection layer for a stable lithium-metal anode[J]. *Angewandte Chemie*, 2022, 61(18): e202116586.
- [76] ZHAO R, WU Y X, LIANG Z B, *et al.* Metal-organic frameworks for solid-state electrolytes[J]. *Energy & Environmental Science*, 2020, 13(8): 2386-2403.
- [77] WANG X X, CHI X W, LI M L, *et al.* Metal-organic frameworks derived electrolytes build multiple wetting interfaces for integrated solid-state lithium-oxygen battery[J]. *Advanced Functional Materials*, 2022, 32(30): 2113235.
- [78] WANG Y, SONG L N, WANG Y F, *et al.* A tempo-grafted multi-functional cathode with strong anchoring ability towards redox mediators for high energy efficiency Li-O₂ batteries[J]. *Energy Storage Materials*, 2022, 45: 191-200.
- [79] YU F, ZHAO L Z, ZHANG H B, *et al.* Cathode/gel polymer electrolyte integration design based on continuous composition and preparation technique for high performance lithium ion batteries[J]. *RSC Advances*, 2021, 11(7): 3854-3862.
- [80] LI C L, HUANG G, YU Y, *et al.* Three birds with one stone: An integrated cathode- electrolyte structure for high-performance solid-state lithium-oxygen batteries[J]. *Small*, 2022, 18(17): 2107833.