

立方相碳化钛在锂空电池中的电化学行为

Electrochemical behavior of cubic titanium

carbide for lithium-air batteries

秦振海, 黄 昊, 吴爱民, 陈明珠, 杨影影, 姚 曼
(大连理工大学 材料科学与工程学院 三束材料改性
教育部重点实验室, 辽宁 大连 116024)

QIN Zhen-hai, HUANG Hao, WU Ai-min, CHEN Ming-zhu,
YANG Ying-ying, YAO Man
(Key Laboratory of Materials Modification by Laser, Ion and
Electron Beams (Ministry of Education), School of Materials
Science and Engineering, Dalian University of Technology,
Dalian 116024, Liaoning, China)

摘要: 采用直流电弧等离子体法在甲烷和氩气混合气氛下原位合成碳化钛(TiC)纳米颗粒。X 射线衍射、透射电子显微镜等物理表征结果显示 TiC 纳米颗粒粒径约为 40~90 nm 的立方体结构。循环伏安(CV)测试表明, TiC 纳米颗粒兼具高效的氧还原和氧析出双效催化活性, 可有效弥补炭材料氧析出催化活性较弱的缺陷。恒流充放电测试结果表明, 相对于普通炭材料(导电炭黑, Super-P), TiC 纳米颗粒催化剂可将锂空电池充电过电势降低 280mV; 在电流密度(i_{sp})为 $50\text{mA} \cdot \text{g}^{-1}$ 时, 首次放电比容量达 $1267\text{mAh} \cdot \text{g}^{-1}$; 即使在较高的电流密度 $150\text{mA} \cdot \text{g}^{-1}$ 下, 比容量仍保持在 $778\text{mAh} \cdot \text{g}^{-1}$, 体现了良好的倍率性能。在电流密度为 $100\text{mA} \cdot \text{g}^{-1}$ 、限定比容量为 $500\text{mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ 下, 稳定循环 10 次。通过 XRD、红外、扫描电镜表征可知, 在 TiC 纳米颗粒的双效催化作用下, Li_2O_2 的生成与分解具有良好的可逆性, 有效避免了大量反应副产物积累的问题, 进而提高锂空电池的电化学性能。

关键词: 锂空电池; 碳化钛纳米颗粒; 氧还原反应; 氧析出反应; 过电势

doi: 10.11868/j.issn.1001-4381.2017.001447

中图分类号: O646 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-4381(2019)02-0034-08

Abstract: Titanium carbide(TiC)nanoparticles were synthesized *in situ* by direct current(DC)arc-discharge method under the mixture of methane and argon gas atmosphere. The physical characterization including X-ray diffraction(XRD)and transmission electron microscope(TEM)show that TiC nanoparticles have cubic structure with grain sizes of 40-90nm. Cyclic voltammetry(CV)measurement indicates that TiC nanoparticles are efficient bi-functional catalysts toward both oxygen reduction reaction (ORR)and oxygen evolution reaction (OER)for Li-O₂ batteries, which can effectively compensate for the weak catalytic activity of OER of carbon materials. The results of galvanostatic charge-discharge measurement present that the TiC nanoparticles can reduce the charge-overpotential by 280mV compared to general carbon materials(Super-P), and the TiC electrode delivers an initial discharge capacity of $1267\text{mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ at $50\text{mA} \cdot \text{g}^{-1}$. Even at a high current density of $150\text{mA} \cdot \text{g}^{-1}$, the discharge capacity still maintains $778\text{mAh} \cdot \text{g}^{-1}$, indicating excellent rate performance of lithium-air batteries with TiC nanoparticles as catalysts. The TiC electrode displays 10 cycles at a fixed capacity of $500\text{mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ and at a current density of $100\text{mA} \cdot \text{g}^{-1}$. The characterization of XRD, Fourier transform infrared (FT-IR)and scanning electron microscopy(SEM)show that the formation and decomposition of Li_2O_2 have great reversibility under the bi-functional catalysis of TiC nanoparticles, which can significantly alleviate the accumulation of undesired byproducts, and eventually improve the electrochemical performance of Li-air batteries.

Key words: lithium-air battery; titanium carbide nanoparticle; oxygen reduction reaction; oxygen evolution reaction; overpotential

锂离子电池是目前使用最广泛的储能系统,但是锂离子电池能量密度通常都限制在 $250\text{Wh} \cdot \text{kg}^{-1}$ 以下,它不能满足耗电量日益增加的各种电子设备的需求,也远低于电动汽车动力电池对高比能量的要求^[1-2],因此,开发新型高比能量、可循环使用的清洁电池体系迫在眉睫。锂空电池拥有超高比能量($2 \sim 3\text{kWh} \cdot \text{kg}^{-1}$),是锂离子电池的 5~10 倍,可与汽油相媲美,完全能满足各种电子设备的需求,并被认为是更有希望在电动汽车中应用的能源体系^[2-5]。然而,锂空电池距实际应用仍有很大的距离,存在很多问题需要解决,如:循环寿命短,循环效率低,倍率性能较差。这些问题主要是由空气正极上发生的不可逆反应引起的^[6]。在正极反应 $\text{Li}_2\text{O}_2 \rightarrow 2\text{Li}^+ + \text{O}_2 + 2\text{e}^-$ 中,由于放电产物的分解需要较多的能量,所以锂空电池的充电电压就比较高,造成电解液和正极材料分解严重,导致锂空电池较差的循环效率和循环寿命^[6-8]。而开发出具有高效氧析出催化活性的正极催化剂是解决该问题的关键所在。

炭材料作为锂空电池正极催化剂,由于其低成本、低密度、良好的导电性而被广泛研究^[9-10]。通常,炭材料具有良好的氧还原反应(ORR)催化性能,但是,氧析出反应(OER)催化性能却相对很弱^[11-12],这就导致充放电过程中反应的不可逆,造成锂空电池较差的循环效率和循环寿命^[13-14]。贵金属及其合金如 Au, Pt, Ru 等拥有优良的氧析出催化性能,但是它们的密度比较大,会导致锂空电池的比容量很小,而且它们储量有限、价格高昂,因此难于实现实际应用^[15-16]。对于金属氧化物催化剂的研究也很多,多种金属氧化物已被证实对 ORR, OER 均有效,并且其来源广泛,价格低廉,比较适合实际应用,但是它们的导电性普遍不好^[17-18]。

TiC 作为过渡金属化合物,拥有优良的导电性和化学稳定性,更重要的是它拥有可与贵金属相媲美的 OER 催化性能^[13,19]。直流电弧等离子体法,属于一种物理气相沉积法,具有反应核心区域温度高、反应腔室内温度梯度大、合成纳米粉体纯度高、产出率高且工艺参数可控等优点,广泛用于各种纳米粉体的制备^[20-21]。

本工作采用直流电弧等离子体法合成 TiC 纳米颗粒,将其作为锂空电池正极催化剂。该催化剂能显著提高锂空电池倍率性能,减缓充放电过程中有害副产物的积累,是一种兼具 ORR 和 OER 催化性能的双效催化剂。

1 实验

1.1 直流电弧等离子体法制备 TiC 纳米颗粒

在直流电弧等离子体纳米粉体制备设备内,将纯

度为 99.99% 的金属钛块作为负极,钨棒作为正极。封闭腔体,用真空泵抽至 10^{-3}Pa 。随后,通入 0.01MPa 甲烷和 0.02MPa 氩气作为反应气体。引弧并保持电流为 90A,使钛块在该电弧下蒸发 15min。生成粉体沉积在腔体内壁,2h 后,通入 0.025MPa 空气钝化 12h,所得粉体即为 TiC 纳米颗粒。

1.2 材料表征

采用 PANalytical Empyrean 型 X 射线衍射仪(XRD)研究样品的结构和物相,操作条件: $\text{CuK}\alpha$ ($\lambda = 0.154\text{nm}$) 为辐射光源,管压 50kV,管流 140mA。使用 Tecnai² 20 S-TWIN 型高分辨透射电镜(TEM,加速电压为 200kV)和 S-4800 型场发射扫描电子显微镜(SEM)对样品的形貌进行分析。利用 NEX-US EU-RO 型红外光谱仪(FT-IR)研究化学键振动类型。

1.3 线性扫描伏安法(LSV)测试

采用线性扫描伏安法(LSV)测试 TiC 纳米颗粒的电化学性能,所用仪器为 CHI760E 电化学工作站和旋转圆盘电极(BAS, RRDE-3A)体系。测试采用三电极体系,其中工作电极为负载了催化剂层的玻碳电极(GC, $\phi 3\text{mm}$),对电极为 $10\text{mm} \times 10\text{mm}$ 的铂片电极,参比电极为饱和甘汞电极(SCE)。

催化剂层的制备:取 6mg TiC 纳米颗粒,加入 1mL 无水乙醇和 $100\mu\text{L}$ 质量分数为 5% 的 Nafion 溶液配制催化剂悬浊液,超声分散 60min 后用微量进样器吸取 $10\mu\text{L}$ 滴在玻碳电极表面,室温晾干得到分散均匀的催化剂层。Pt/C 催化剂层的制备采用同样方法。

测试所用溶液体系为氧饱和的 0.1mol/L KOH 溶液,扫描速率为 $5\text{mV} \cdot \text{s}^{-1}$ 。测试前,向溶液中通入 60mL/min 的氮气 1h,随后通入 60mL/min 的氧气 1h。为了保持氧饱和状态,测试过程中始终保持 30mL/min 的氧气通量。根据 $E_{\text{vs RHE}} = E_{\text{vs SCE}} + 0.0591\text{pH} + 0.241$,实验中所有的电极电位已换算为可逆氢电极电位(RHE)。

1.4 锂空电池组装与电化学测试

TiC 正极制备:将所制 TiC 纳米颗粒与导电炭黑(Super-P)、黏结剂(聚偏氟乙烯, PVDF)按质量比 3:6:1 均匀混合。加入适量 N-甲基吡咯烷酮(NMP)溶液研磨 30min 以上,之后将浆料均匀涂覆在 TGP-H-060 碳纸上。将其在真空干燥箱中, 110°C 下干燥 12h,之后制成直径为 14mm 的正极片待用。SP 正极由质量比为 9:1 的 Super-P 和 PVDF 构成,制备采用上述相同的步骤。正极片上涂覆物质的负载量为 $0.4 \sim 0.7\text{mg} \cdot \text{cm}^{-2}$ 。锂空电池的组装在有氩气保护的手套箱中进行。以所制电极为正极,锂片为负极,

1mol·L⁻¹LiTFSI(双三氟甲烷磺酰亚胺锂)/TEDG-ME(四乙二醇二甲醚)为电解液,使用玻璃纤维隔膜(GF/D, Whatman)组装成CR2032型纽扣电池,电池壳的正极处有19个直径为1mm、能使氧气扩散进入的小孔。组装好的锂空电池在手套箱中静置24h后进行电化学测试,所有电化学测试均是在1.01325×10⁵Pa的纯氧中进行。采用LAND CT2001A电池测试系统对电池进行恒流充放电测试和倍率性能测试,充放电电压范围为2.0~4.5V(vs Li/Li⁺)。采用CHI 660E电化学工作站对电池进行循环伏安测试,电压区间为2.0~4.5V(vs Li/Li⁺),扫描速率为0.5mV·s⁻¹。锂空电池的比容量基于TiC纳米颗粒与Super P的质量之和计算。

1.5 放电产物Li₂O₂的检测

首先,将锂空电池由开路电压恒流放电(100mA·g⁻¹)至2.0V。之后,在手套箱中将该电池拆开,取出TiC空气正极片。用DMC(碳酸二甲酯)溶剂清洗该

正极片,并在真空干燥箱中常温下保持3h。接着对该电极片进行XRD,FTIR,SEM测试。对放电前和充电后空气正极的检测也采用同样的方法。

2 结果与讨论

2.1 形貌与结构

图1为所制备TiC纳米颗粒的TEM照片和XRD图。由图1(a)可明显观察到TiC纳米颗粒呈现立方体结构,粒径约40~90nm。通过图1(b)测量其晶格间距约为0.22nm,对应TiC的(200)晶面。图1(c)为其XRD图,可看出所制备纳米粒子衍射峰与TiC标准谱图(PDF No. 32-1383)完全一致,说明产物为单一相的TiC。在图中可看出2θ=35.9°,41.7°,60.5°,72.4°和76.1°分别对应TiC的(111),(200),(220),(311)和(222)晶面衍射峰,峰形规整尖锐,说明材料晶化程度良好。

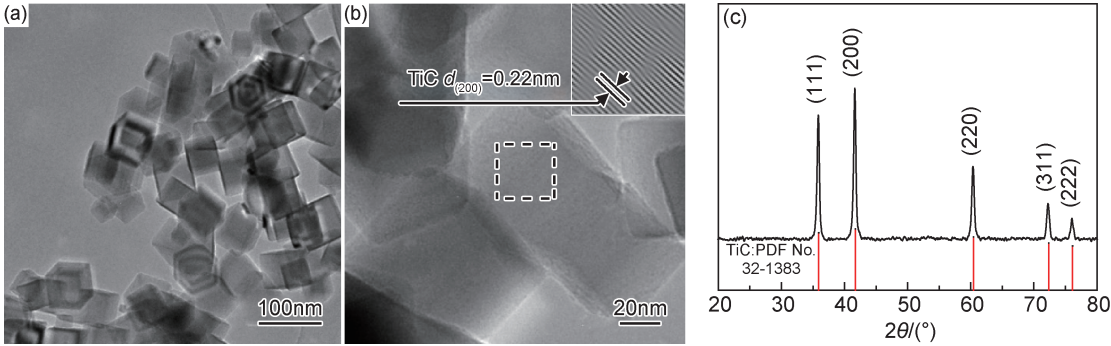


图1 TiC纳米颗粒的结构表征图 (a),(b)TEM照片;(c)XRD图
Fig.1 Structural characterization of TiC nanoparticles (a),(b)TEM images;(c)XRD pattern

2.2 ORR与OER催化活性

采用旋转圆盘电极(RDE)方法测试TiC纳米颗粒的ORR及OER催化活性。图2是TiC纳米颗粒在扫描速率为5mV·s⁻¹、转速为400~2025r/min时的ORR线性扫描伏安曲线(LSV)。如图2所示,TiC的ORR电流密度的绝对值随转速增大而增加。图3是根据TiC的ORR极化曲线所得Koutecky-Levich(K-L)曲线,TiC在电位为0.35,0.40,0.45,0.50V时均具有良好的线性关系,且斜率基本一致。氧分子电子转移数根据K-L方程计算:

1/j = 1/j_k + 1/(Bω^{1/2}) (1)

式中:j为测试电流密度;j_k是极限电流密度;ω为旋转角速度(ω=2πN,N为转速)。

B = 0.62nF(D_{O₂})^{2/3}ν^{-1/6}C_{O₂} (2)

式中:n是每还原一个氧分子的电子转移数量;F为法

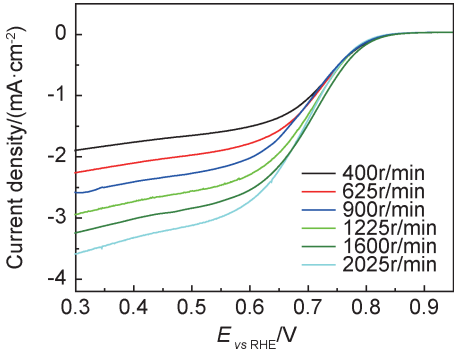


图2 TiC催化剂的ORR极化曲线
Fig.2 ORR polarization curves of the TiC catalyst

拉第常数(96485C·mol⁻¹);D_{O₂}为氧气在电解质中的扩散系数(1.86×10⁻⁵cm²·s⁻¹);ν为KOH的动力黏度(1.009×10⁻²cm²·s⁻¹);C_{O₂}为在电解质中的氧气浓度(1.21×10⁻³mol·L⁻¹)。

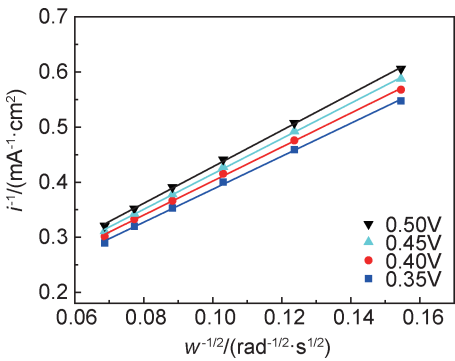


图 3 TiC 催化剂 Koutecky-Levich 曲线
Fig. 3 Koutecky-Levich plots of the TiC catalyst based on ORR polarization curves

根据 K-L 方程计算得出, TiC 催化剂在电势为 0.35~0.50V 时氧分子的电子转移数在 2.8~3.1 之间,如图 4 所示,说明 TiC 的 ORR 过程是以二电子和四电子混合反应进行的。图 5 是玻碳(GC)、商业 Pt/C 和 TiC 催化剂在转速为 2025r/min 时的 OER 极化曲线,以此来分析 TiC 的 OER 催化活性。由图 5 可知, TiC 的 OER 响应电流密度明显高于 Pt/C 和 GC, 且增加速率最快,说明 TiC 本身具有更强的 OER 催化活性。

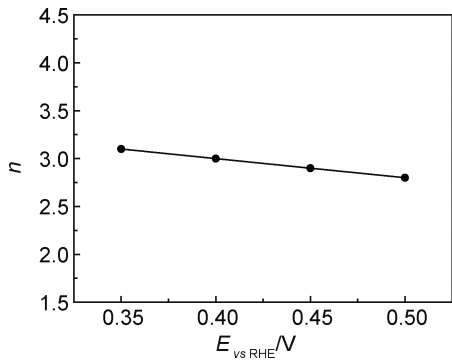


图 4 根据图 3 计算得出的电子转移数 n
Fig. 4 Number of electrons transferred in the reduction calculated by fig. 3

2.3 锂空电池电化学性能

图 6(a)分别是 SP、TiC 纳米颗粒电极在电流密度为 100mA · g⁻¹下的首次充放电曲线图。如图所示, 放电时, 二者的放电平台和放电比容量都很接近, 都取得了约 1000mAh · g⁻¹ 的比容量, 说明二者都具有良好的 ORR 催化活性。而在充电过程中, TiC 电极的充电电压比 SP 电极降低约 280mV, 说明 TiC 纳米颗粒具有更强的 OER 催化活性。这对于锂空电池电化学性能的提升至关重要: 降低充电过电势可以减缓过高电压造成的电解液、正极材料的分解问题, 进而改善锂

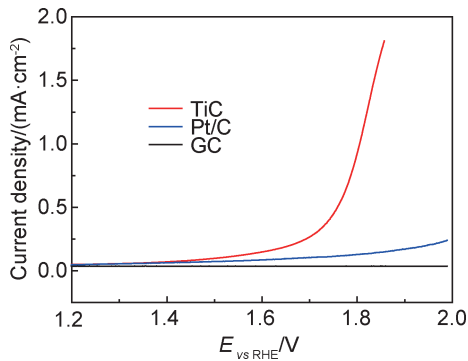


图 5 玻碳(GC)、Pt/C 和 TiC 催化剂的 OER 极化曲线
Fig. 5 OER polarization curves of glassy carbon(GC), Pt/C and TiC catalyst

空电池的循环效率和循环寿命^[22-25]。TiC 和 SP 电极电化学性能的对比表明, TiC 纳米颗粒的加入促进了 OER 过程, 进而降低锂空电池充电过电势。

图 6(b)是 TiC 电极在电流密度为 50, 100, 150mA · g⁻¹ 下的首次充放电曲线。电流密度为 50mA · g⁻¹ 时, 锂空电池放电比容量达到 1267mAh · g⁻¹; 当增大充放电电流密度时, 锂空电池的充放电平台基本不变, 即使将电流密度扩大 3 倍至 150mA · g⁻¹, 也取得了 778mAh · g⁻¹ 的比容量, 体现了 TiC 纳米颗粒作为催化剂时锂空电池优良的倍率性能。

采用定容充放电的方式研究 TiC 电极的循环稳定性, 这是目前对锂空电池研究中广泛使用的一种方法^[26-28]。图 6(c)是 TiC 电极在电流密度为 100mA · g⁻¹、比容量为 500mAh · g⁻¹ 时的循环曲线图。如图所示, 循环过程中总的趋势是: 随着循环次数的增加, 充电过电势持续上升, 说明电池性能不断衰减。TiC 电极经过 10 次循环之后, 电池因极化严重充放电终止。锂空电池循环终止的主要原因可能为: (1) 锂空电池经过多次充放电循环后, 电解液、正极炭材料的分解加剧, 产生副产物 (Li₂CO₃, HCO₂Li, CH₃CO₂Li 等), 导致锂空电池极化严重^[29-31]; (2) 充放电循环过程中, 负极锂金属始终处于富氧环境中, 锂金属的自氧化也会使电池循环寿命衰减^[32-33]。图 6(d)是 6(c)对应的能量效率变化图。如图所示, TiC 电极的能量效率基本保持在 60% 左右, 其中, 第 2 次循环效率为 45%, 它可能是由测试环境的波动引起; 而第 10 次循环效率的明显降低是 TiC 电极发生极化所导致, 与图 6(c)中的结果一致。

2.4 TiC 纳米颗粒催化机理研究

图 7 分别是 TiC 电极与 SP 电极在 0.5mV · s⁻¹ 下的循环伏安(CV)曲线, 扫描范围为 2.0~4.5V。对于 TiC 电极, 首次负向扫描时, 在大约 2.65V 处出现

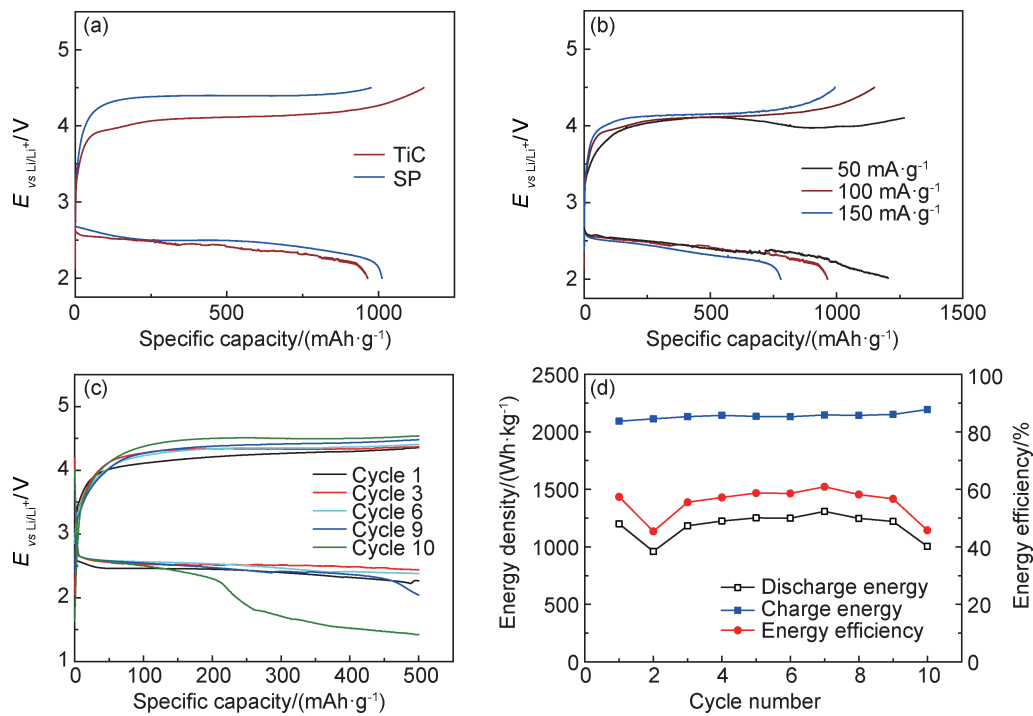


图 6 TiC 纳米颗粒电极的电化学性能表征

(a)SP 电极与 TiC 电极的首次充放电曲线;(b)TiC 电极首次充放电曲线图;(c)TiC 电极的循环曲线图;(d)TiC 电极的能量效率图
Fig. 6 Electrochemical performance obtained with TiC nanoparticles electrodes
(a)discharge-charge curves obtained with SP and TiC nanoparticles electrodes;(b)discharge-recharge curves of TiC nanoparticles electrodes;
(c)cycle curves of the TiC electrode;(d)energy efficiency of the TiC electrode

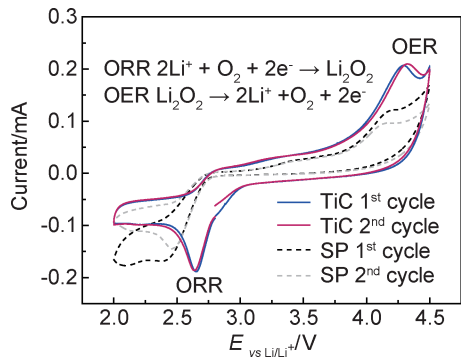


图 7 TiC 电极的循环伏安曲线图

Fig. 7 Cyclic voltammogram of TiC nanoparticles electrode

很强的还原峰,该峰位对应氧还原反应(ORR): $2Li^+ + O_2 + 2e^- \rightarrow Li_2O_2$,说明 TiC 纳米粒子具有优良的氧还原催化性能;当正向扫描时,在约 4.25 V 处出现明显的氧化峰,该峰位对应氧析出反应(OER): $Li_2O_2 \rightarrow 2Li^+ + O_2 + 2e^-$,说明 TiC 纳米粒子同时兼具优良的氧析出催化性能。第二次扫描时,CV 曲线基本未发生变化,表明 TiC 纳米颗粒作为锂空电池催化剂时, Li_2O_2 的生成与分解反应具有良好的可逆性^[7],能有效避免大量反应副产物积累的问题。而 SP 电极的氧化峰明显比 TiC 弱,这与 SP 本身较弱的 OER 催化活性相一致;并且在第二次扫描时,SP 电极的氧化峰和

还原峰均明显减弱,说明 SP 催化活性已经开始下降。

图 8 是 TiC 纳米颗粒在锂空电池中的催化机理。如图所示,放电对应氧还原反应(ORR),是 Li_2O_2 的生成过程:氧气首先通过多孔正极通道扩散并吸附在 TiC 纳米颗粒表面,在 TiC 纳米粒子 ORR 催化作用下被还原成 O_2^{2-} ; O_2^{2-} 再与 Li^+ 结合形成 Li_2O_2 ,随着放电的进行, Li_2O_2 不断沉积在 TiC 纳米颗粒表面,直至完全覆盖 TiC 催化活性位点,放电终止。而充电对

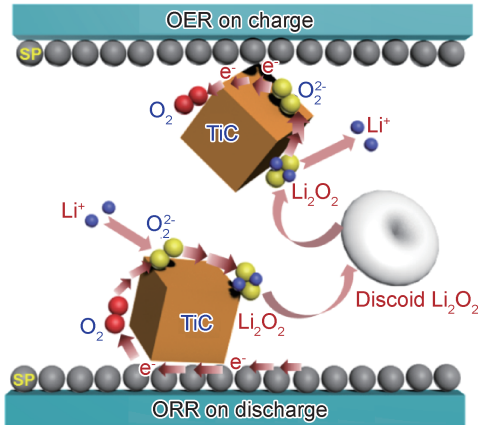


图 8 TiC 纳米颗粒在锂空电池中的催化机理图

Fig. 8 Schematic diagram of the TiC nanoparticles catalyst mechanism in Li-O₂ cell

应氧析出反应(OER),是 Li_2O_2 的分解过程:覆盖在 TiC 纳米粒子表面的 Li_2O_2 在外加电压和 TiC OER 催化作用下首先分解为 Li^+ 和 O_2^{2-} , O_2^{2-} 再进一步被氧化为氧气释放出来,直至放电产物 Li_2O_2 完全分解^[34-36]。整个充放电过程可用化学式表示如下^[19,37]:

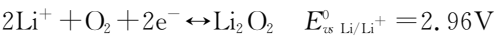


图 9 是不同充放电状态下 TiC 正极的 XRD,FT-

IR 图。如图 9(a)所示,经首次放电后,在 $2\theta=32.9^\circ$, 35.0° 和 64.1° 处出现 Li_2O_2 标准峰(PDF No. 09-0355),没有检测到其余反应副产物。而再充电之后,正极片上 Li_2O_2 的这些特征峰完全消失,与初始电极片基本相同,说明 Li_2O_2 已经完全分解。这一结果说明以 TiC 纳米颗粒作正极催化剂时,锂空电池的充放电过程具有优良的可逆性。同时也证明了图 8 中所提出的 TiC 纳米颗粒的催化机理。

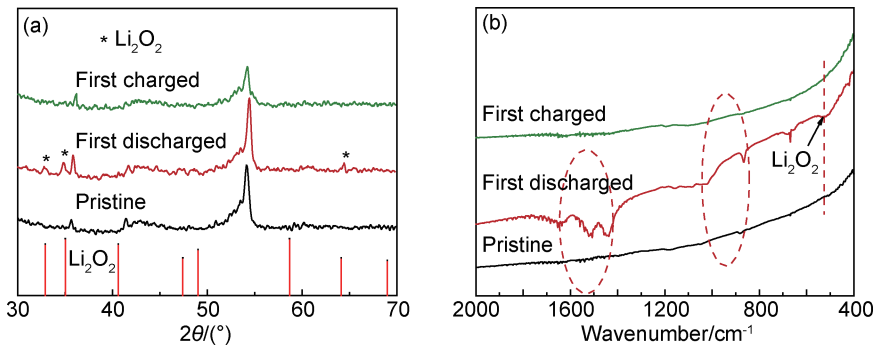


图 9 TiC 电极在初始、首次放电和首次充电状态下的物理表征 (a)XRD 图;(b)FT-IR 图

Fig. 9 Physical characterization of TiC electrodes at the pristine, first discharged, and first charged states (a)XRD patterns; (b)FT-IR spectra

FT-IR 图进一步证实了 TiC 正极在充放电过程中的变化。由图 9(b)可知,放电后,在约 550cm^{-1} 的位置处出现 Li_2O_2 的特征峰,充电后该峰完全消失。另外,放电后,在大约 $900, 1550\text{cm}^{-1}$ 处出现的峰可能是 HCO_2Li , $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{Li}$, Li_2CO_3 这些放电副产物引起的,主要原因是电解液的部分分解导致,这说明广泛使用的电解液 LiTFSI/TEDGME 并不是完全稳定的^[38-39]。但是,经充电后, HCO_2Li , $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{Li}$, Li_2CO_3

这些物质的特征峰也完全消失,说明这些副产物在充电过程中也是可以分解的^[5,40]。

为了更加直观地认识 TiC 正极在充放电过程中的变化,采用场发射扫描电子显微镜(SEM)对 TiC 正极片的形貌进行分析。图 10(a)是 TiC 正极片的原始形貌,可以观察到 TiC 纳米颗粒和导电剂 Super P、黏结剂 PVDF 均匀混合在一起。图 10(b)是放电之后 TiC 正极片的形貌, TiC 电极表面出现放电产物

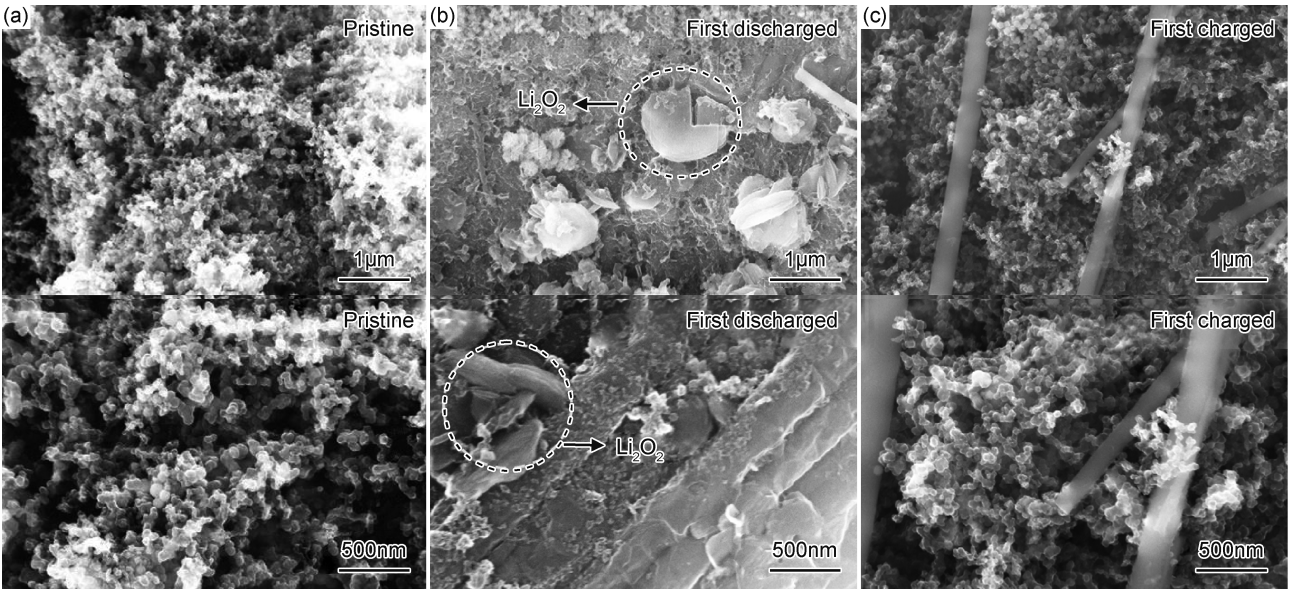


图 10 TiC 正极在不同状态下的 SEM 照片 (a)初始状态;(b)首次放电;(c)首次充电

Fig. 10 SEM images of TiC nanoparticles cathodes (a)pristine; (b)first discharged; (c)first charged

Li_2O_2 , 该放电产物 Li_2O_2 呈尺寸大约为 800nm 的圆片状结构。图 10(c)对应的是再充电之后 TiC 正极的形貌, 可以看出片状 Li_2O_2 完全消失, 正极片基本恢复到原始状态。以 TiC 纳米颗粒作锂空电池催化剂时, Li_2O_2 的生成与分解反应具有很好的可逆性, 有效避免了大量反应副产物积累的问题。

3 结论

(1) 采用直流电弧等离子体法, 在 CH_4 和 Ar 气氛下合成 TiC 纳米颗粒, 颗粒呈粒径约 40~90nm 的立方体结构。TiC 纳米颗粒兼具高效的氧还原和氧析出双效催化活性, 可有效弥补炭材料氧析出催化活性较弱的缺陷。

(2) 相对于普通炭材料(导电炭黑, Super-P), TiC 纳米颗粒催化剂可将锂空电池充电过电势降低 280mV, 并具有良好的倍率性能: 在电流密度为 $50\text{mA} \cdot \text{g}^{-1}$ 时, 首次放电比容量达 $1267\text{mAh} \cdot \text{g}^{-1}$; 将电流密度扩大 3 倍, 比容量仍保持在 $778\text{mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ 。在电流密度为 $100\text{mA} \cdot \text{g}^{-1}$ 、限定比容量为 $500\text{mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ 下, 锂空电池稳定循环 10 次。

(3) 在 TiC 纳米颗粒的双效催化作用下, Li_2O_2 的生成与分解具有良好的可逆性, 有效避免了大量反应副产物积累的问题, 进而提高锂空电池的电化学性能。

参考文献

- [1] 袁琦, 邹正光, 万振东, 等. 锂离子电池正极材料铁掺杂 V_6O_{13} 的制备及电化学性能[J]. 材料工程, 2018, 46(1):106-113.
- YUAN Q, ZOU Z G, WAN Z D, et al. Synthesis and electrochemical properties of Fe-doped V_6O_{13} as cathode material for lithium-ion battery[J]. Journal of Materials and Engineering, 2018, 46(1):106-113.
- [2] BRUCE P G, FREUNBERGER S A, HARDWICK L J, et al. Li-O₂ and Li-S batteries with high energy storage[J]. Nature Materials, 2012, 11(1):19-29.
- [3] 吴爱明, 夏国锋, 沈水云, 等. 非水系锂-空气电池研究进展[J]. 物理化学学报, 2016, 32(8):1866-1879.
- WU A M, XIA G F, SHEN S Y, et al. Recent progress in non-aqueous lithium-air batteries[J]. Acta Physico-Chimica Sinica, 2016, 32(8):1866-1879.
- [4] LEE J, TAI KIM S, CAO R, et al. Metal-air batteries: Metal-air batteries with high energy density: Li-air versus Zn-air[J]. Advanced Energy Materials, 2011, 1(1):34-50.
- [5] GUO Z, ZHOU D, LIU H, et al. Synthesis of ruthenium oxide coated ordered mesoporous carbon nanofiber arrays as a catalyst for lithium oxygen battery[J]. Journal of Power Sources, 2015, 276:181-188.
- [6] KIM B G, KIM H J, BACK S, et al. Improved reversibility in

lithium-oxygen battery: understanding elementary reactions and surface charge engineering of metal alloy catalyst[J]. Scientific Reports, 2014, 4:4225.

- [7] SUN B, MUNROE P, WANG G. Ruthenium nanocrystals as cathode catalysts for lithium-oxygen batteries with a superior performance[J]. Scientific Reports, 2013, 3:2247.
- [8] CHEN M, JIANG X, YANG H, et al. Performance improvement of air electrode for Li/air batteries by hydrophobicity adjustment[J]. Journal of Materials Chemistry A, 2015, 3(22):11874-11879.
- [9] 李鹏, 孙彦平. 非水系二次锂-氧电池正极[J]. 化学进展, 2012, 24(12):2457-2471.
- LI P, SUN Y P. Positive electrodes of non-aqueous rechargeable lithium-oxygen batteries[J]. Progress in Chemistry, 2012, 24(12):2457-2471.
- [10] LI Q, CAO R, CHO J, et al. Nanostructured carbon-based cathode catalysts for nonaqueous lithium-oxygen batteries[J]. Physical Chemistry Chemical Physics, 2014, 16(27):13568-13582.
- [11] GUO Z, ZHOU D, DONG X, et al. Ordered hierarchical mesoporous/macroporous carbon: a high-performance catalyst for rechargeable Li-O₂ batteries[J]. Advanced Materials, 2013, 25(39):5668-5672.
- [12] DÉBART A, BAO J, ARMSTRONG G, et al. An O₂ cathode for rechargeable lithium batteries: the effect of a catalyst[J]. Journal of Power Sources, 2007, 174(2):1177-1182.
- [13] THOTIYL M, FREUNBERGER S A, PENG Z, et al. A stable cathode for the aprotic Li-O₂ battery[J]. Nature Materials, 2013, 12(11):1050-1056.
- [14] KIM J, LEE J, TAK Y. Relationship between carbon corrosion and positive electrode potential in a proton-exchange membrane fuel cell during start/stop operation[J]. Journal of Power Sources, 2009, 192(2):674-678.
- [15] PENG Z, FREUNBERGER S A, CHEN Y, et al. A reversible and higher-rate Li-O₂ battery[J]. Science, 2012, 337(6094):563-566.
- [16] PARK I, KIM T, PARK H, et al. Preparation and electrochemical properties of Pt-Ru/Mn₃O₄/C bifunctional catalysts for lithium-air secondary battery[J]. Journal of Nanoscience & Nanotechnology, 2016, 16(10):10453-10458.
- [17] KONINCK M D, MARSAN B. Mn_xCu_xCoO used as bifunctional electrocatalyst in alkaline medium[J]. Electrochimica Acta, 2008, 53(23):7012-7021.
- [18] LI C, HAN X, CHENG F, et al. Phase and composition controllable synthesis of cobalt manganese spinel nanoparticles towards efficient oxygen electrocatalysis[J]. Nature Communications, 2015, 6:7345.
- [19] QIU F, HE P, JIANG J, et al. Ordered mesoporous TiC-C composites as cathode materials for Li-O₂ batteries[J]. Chemical Communications, 2016, 52(13):2713-2716.
- [20] 甘小荣, 薛方红, 黄昊, 等. SiC/C 纳米复合材料的制备与性能表征[J]. 材料工程, 2014(2):75-80.
- GAN X R, XUE F H, HUANG H, et al. Preparation and char-

- acterization of SiC/C nano-composites[J]. *Journal of Materials Engineering*, 2014(2):75-80.
- [21] 周远良, 赛义德, 张黎, 等. 树脂基 Fe 纳米粒子及碳纤维复合吸波平板的制备与性能[J]. *材料工程*, 2018, 46 (3):41-47.
ZHOU Y L, SHAH S, ZHANG L, et al. Preparation and performance of resin-based Fe nanoparticles/carbon fibers microwave absorbing composite plates[J]. *Journal of Materials Engineering*, 2018, 46 (3):41-47.
- [22] XU J, XU D, WANG Z, et al. Synthesis of perovskite-based porous $\text{La}_{0.75}\text{Sr}_{0.25}\text{MnO}_3$ nanotubes as a highly efficient electrocatalyst for rechargeable lithium-oxygen batteries [J]. *Angewandte Chemie*, 2013, 52(14):3887-3890.
- [23] CHEN J, HUMMELSHØJ J S, THYGESEN K S, et al. The role of transition metal interfaces on the electronic transport in lithium-air batteries[J]. *Catalysis Today*, 2011, 165(1):2-9.
- [24] ZHANG T, IMANISHI N, SHIMONISHI Y, et al. A novel high energy density rechargeable lithium/air battery[J]. *Chemical Communications*, 2010, 46(10):1661-1663.
- [25] KALUBARME R S, JADHAV H S, NGO D T, et al. Simple synthesis of highly catalytic carbon-free MnCo_2O_4 @Ni as an oxygen electrode for rechargeable Li-O₂ batteries with long-term stability[J]. *Scientific Reports*, 2015, 5:13266.
- [26] PENG S, HU Y, LI L, et al. Controlled synthesis of porous spinel cobaltite core-shell microspheres as high-performance catalysts for rechargeable Li-O₂ batteries[J]. *Nano Energy*, 2015, 13:718-726.
- [27] WANG C, ZHAO Y, LIU J, et al. Highly hierarchical porous structures constructed from NiO nanosheets act as Li ion and O₂ pathways in long cycle life, rechargeable Li-O₂ batteries [J]. *Chemical Communications*, 2016, 52(79):11772-11774.
- [28] DONG S, CHEN X, ZHANG K, et al. Molybdenum nitride based hybrid cathode for rechargeable lithium-O₂ batteries[J]. *Chemical Communications*, 2011, 47(40):11291-11293.
- [29] McCLOSKEY B D, BETHUNE D S, SHELBY R M, et al. Solvents' critical role in nonaqueous lithium-oxygen battery electrochemistry[J]. *Journal of Physical Chemistry Letters*, 2011, 2 (10):1161-1166.
- [30] McCLOSKEY B D, VALERY A, LUNTZ A C, et al. Combining accurate O₂ and Li₂O₂ assays to separate discharge and charge stability limitations in nonaqueous Li-O₂ batteries [J]. *Journal of Physical Chemistry Letters*, 2013, 4(17):2989-2993.
- [31] THOTIYL M M O, FREUNBERGER S A, PENG Z, et al. The carbon electrode in nonaqueous Li-O₂ cells [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2016, 135(1):494-500.
- [32] SHUI J L, OKASINSKI J S, KENESEI P, et al. Reversibility of anodic lithium in rechargeable lithium-oxygen batteries [J]. *Nature Communications*, 2013, 4(4):2255.
- [33] ASSARY R S, LU J, DU P, et al. The effect of oxygen crossover on the anode of a Li-O₂ battery using an ether-solvent; insights from experimental and computational studies [J]. *ChemSuschem*, 2013, 6(1):51-55.
- [34] SU D, DOU S, WANG G. Gold nanocrystals with variable index facets as highly effective cathode catalysts for lithium-oxygen batteries [J]. *NPG Asia Materials*, 2015, 7(1):e155.
- [35] CAO R, LEE J, LIU M, et al. Non-precious catalysts: recent progress in non-precious catalysts for metal-air batteries [J]. *Advanced Energy Materials*, 2012, 2(7):816-829.
- [36] LEE C K, PARK Y J. Polyimide-wrapped carbon nanotube electrodes for long cycle Li-air batteries [J]. *Chemical Communications*, 2015, 51(7):1210-1213.
- [37] ZHANG S S, FOSTER D, READ J. Discharge characteristic of a non-aqueous electrolyte Li/O₂ battery [J]. *Journal of Power Sources*, 2010, 195(4):1235-1240.
- [38] BALAISH M, KRAYTSBERG A, EIN-ELI Y. A critical review on lithium-air battery electrolytes [J]. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2014, 16(7):2801-2822.
- [39] CHEN Y, FREUNBERGER S A, PENG Z, et al. Charging a Li-O₂ battery using a redox mediator [J]. *Nature Chemistry*, 2013, 5(6):489-494.
- [40] ZHANG T, ZHOU H. A reversible long-life lithium-air battery in ambient air [J]. *Nature Communications*, 2013, 4(5):1817.

基金项目:中央高校基本科研业务费重点实验室专项经费(DUT17ZD101);
国家自然科学基金(51171033,21233010);常州工业支撑计划(CE20160022)

收稿日期:2017-11-23;修订日期:2018-05-10

通讯作者:黄昊(1974—),男,教授,博士,现从事纳米材料制备与表征、
纳米结构控制、电极高密度储能等方面的研究,联系地址:辽宁省大连市
甘井子区凌工路 2 号大连理工大学材料学院(116024),E-mail:
huanghao@dlut.edu.cn

(本文责编:解 宏)