

锂-空气电池研究进展

郑明波, 邱旦峰, 庞欢, 潘力佳, 濮林, 施毅, 郑有焘

南京微结构国家实验室(筹); 南京大学电子科学与工程学院, 南京 210093

摘要 锂-空气电池是通过金属锂与空气中的 O_2 反应产生电能, 它的理论比容量高达 3828mAh/g, 在电动汽车等领域展现出重要的应用前景。本文综述了近年来锂-空气电池领域的最新研究进展, 对有机体系、有机-水混合体系与固态体系三类锂-空气电池的结构与原理进行了分析。总结了有机体系的多孔碳空气电极、催化剂、电解液等方面的研究工作。多孔碳的孔容是决定空气电极比容量最重要的结构参数, 具有高孔容的多孔碳可以为放电过程中生成的氧化锂提供更多的储存空间, 从而表现出高的比容量, 多孔碳的比表面积与平均孔径对比容量也有重要的影响; 合适的电催化剂可以有效的降低氧还原反应与析氧反应的过电压, 从而提高能量效率; 具有高极性、低黏度、低吸湿性、高溶解氧的电解液有利于改善电池的相关性能。总结了有机-水混合体系的隔膜、电解液等方面的研究工作。对有机相与水相电解液均具有良好抗化学腐蚀性的超级锂离子导通玻璃膜是目前有机-水混合体系研究的关键。总结了固态体系最新的研究进展。此外, 展望了锂-空气电池领域今后的发展方向。

关键词 锂-空气电池; 空气电极; 电解液

中图分类号 O646.21

文献标识码 A

doi 10.3981/j.issn.1000-7857.2011.14.011

The Progress of Studies of Lithium-air Batteries

ZHENG Mingbo, QIU Danfeng, PANG Huan, PAN Lijia, PU Lin, SHI Yi, ZHENG Youdou

Nanjing National Laboratory of Microstructures; School of Electronic Science and Engineering, Nanjing University,
Nanjing 210093, China

Abstract Lithium-air batteries, based on the reaction of lithium with oxygen from air, have very high theoretical specific capacity of 3828 mAh/g and have important potential applications for electric vehicles. This paper reviews the new progress of studies of lithium-air batteries. The structure and operation mechanism of the aprotic system, hybrid aprotic-aqueous system, and solid state system are analyzed. The air electrode, catalyst, and electrolyte of the aprotic system are discussed in detail. The pore volume of the porous carbon is an important structural parameter for the specific capacity of the air electrode. The porous carbon with a large pore volume would possess a high specific capacity because it can provide a large space for lithium oxides formed during the discharge process. The specific surface area and the average pore size of the porous carbon also affect the specific capacity. Appropriate catalysts can effectively reduce the overpotentials for the oxygen reduction reaction and the oxygen evolution reaction, and consequently, increase the energy efficiency of the battery. The electrolyte with high polarity, low viscosity, low moisture adsorption, and high oxygen solubility is preferable for the performance of the battery. The separator and the electrolyte of the hybrid aprotic-aqueous system are also discussed. The lithium super-ionic conductor glass film with good stability in both aprotic and aqueous electrolyte is very important for the hybrid aprotic-aqueous system. The recent development of the solid state system is commented, including the development direction of this field.

Keywords lithium-air batteries; air electrode; electrolyte

0 引言

随着全球环保意识的加强, 环保节能型汽车领域越来越

受关注。对于未来新能源汽车的发展, 需要高比能量的新电池体系发挥功用^[1]。高比容量金属-空气电池(如: 锌-空气、

收稿日期: 2011-02-14; 修回日期: 2011-04-28

基金项目: 中国博士后科学基金面上项目(20100471296), 江苏省博士后科研资助计划项目(1001003C)

作者简介: 郑明波, 博士后, 研究方向为多孔材料与纳米材料的制备及其在锂离子电池、锂-空气电池、超级电容器方面的应用研究, 电子信箱: zhengmingbo@nju.edu.cn; 施毅(通信作者), 教授, 研究方向为微纳电子新材料、器件和物理, 电子信箱: yshi@nju.edu.cn

充电时,电压增大至约 4.0V,充电过电压明显大于放电过电压,充放电过程中,该体系的能量效率仅为 65%^[6]。因此需要寻找优异的电催化剂来降低过电压从而提高能量效率。此外,该体系还存在一个重要的问题:由于 Li_2O_2 与 Li_2O 无法溶解于有机电解液中,氧化物将不断在多孔碳的孔道内沉积,这将阻止 O_2 的进入,并且不断沉积的氧化物会破坏多孔电极,这些都将严重影响电池的寿命^[6]。

目前,有机体系锂-空气电池的研究主要集中在多孔碳空气电极、催化剂以及电解液等方面。

1.1.1 多孔碳空气电极

空气电极通常由高比表面积的多孔碳组成(图 3)^[6]。多孔结构可以为 O_2 向碳-电解液界面的扩散提供气体传输通道, O_2 在空气电极内的扩散动力学将决定电池的性能。同时多孔结构可以为放电过程中形成的 Li_2O_2 提供存储空间,相关的证据表明,当碳材料的孔道完全被生成的 Li_2O_2 所填充,放电过程将会终止。此外,电解液是充放电过程中在正极与负极之间传输锂离子的唯一媒介,因此电解液在空气电极多孔孔道内的传输也将是决定锂-空气电池能量储存的另一重要参数。以上各方面都表明,多孔碳材料的微观结构将严重影响电池的性能。研究新型的多孔碳电极材料,从而改善空气电极的动力学,提高容量、能量及功率密度,并且改善体系的稳定性,已经成为该领域的研究热点。

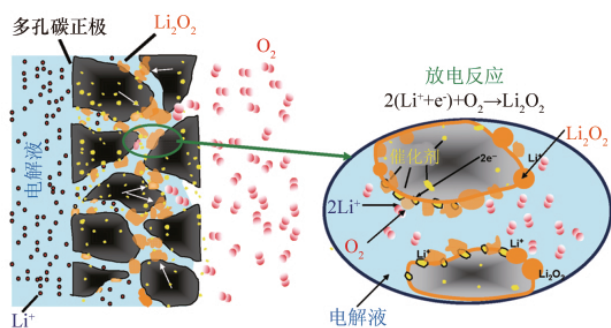


图 3 空气电极结构示意图

Fig. 3 Schematic diagram of air electrode

Mirzaeian 等^[14]利用碳酸钠为催化剂,通过间苯二酚与甲醛的聚合、碳化制备了多孔碳气凝胶,通过控制反应参数与条件对碳气凝胶的孔结构进行调控。进一步利用这些碳材料作为空气电极组装成锂-空气电池,系统研究了多孔碳材料的结构、孔容、孔径以及比表面积对放电容量与放电电压的影响。结果表明,所有样品中,具有最高孔容($2.195\text{cm}^3/\text{g}$)与大孔径(14.23nm)的碳材料具有最高的比容量(1290mAh/g ,放电电流密度 20mA/g)。最近,他们小组利用类似的方法制备了一系列多孔碳材料,并分别利用充放电与阻抗分析来研究锂-空气电池的电化学性能^[15]。充放电测试表明,随着碳材料介孔孔容的增加,储存容量增大,这表明介孔孔容是影响锂-空气电池性能的关键因素之一。利用孔容为 $3.146\text{cm}^3/\text{g}$ 、平均孔径为 17.37nm 的多孔碳,所组装空气电池的比容量达到

1682mAh/g (放电电流密度 20mA/g),放电电压为 2.73V 。电化学阻抗分析表明,多孔碳材料的孔容对阻抗谱的形状与阻抗大小有着重要的影响。对代表性电池进行的 20 次循环,实验表明,随着充放电的反复循环,锂-空气电池的内阻不断增加,同时循环寿命不断减小。他们分析认为,在充-放电过程中,随着放电产物不断地堵塞碳材料的孔道,电极的孔容以及氧气与锂离子在电极内的传输能力将会发生变化,从而导致电池阻抗的明显增加。这将导致动力学降低,同时极化增大,从而造成容量的衰减以及循环性能的下降。他们认为,通过设计具有合适孔结构与孔尺寸的碳电极,使其利于电解液与空气在多孔结构内的传输,从而降低内阻,对于空气电极至关重要。

Xia 研究小组^[16]利用多孔 SiO_2 作为硬模板制备了多孔碳泡沫,多孔碳泡沫具有二级介孔孔道结构(4.3nm 与 30.4nm)以及窄的孔尺寸分布。与多种商用碳材料相比,多孔碳泡沫具有更大的放电容量(2500mAh/g ,放电电流密度为 $0.1\text{mA}/\text{cm}^2$)。他们认为,多孔碳泡沫良好的性能是由于它的大孔容($1.45\text{cm}^3/\text{g}$)与非常大的介孔孔道可以为放电过程中锂氧化物的沉积提供更多的空间。

Zhang 等^[17]利用单壁碳纳米管与碳纤维制备的复合纸状多孔碳(BET 比表面积 $173\text{m}^2/\text{g}$,平均孔径 9.0nm)作为空气电极,电化学测试表明,纸状空气电极的厚度以及放电电流密度对放电容量有着重要的影响。在空气电极厚度为 $20\mu\text{m}$ 、放电电流密度为 $0.1\text{mA}/\text{cm}^2$ 时,放电容量高达 2500mAh/g 。而当空气电极厚度增加到 $220\mu\text{m}$ 时,放电容量降至 400mAh/g 。对于 $66\mu\text{m}$ 的空气电极,当放电电流密度从 $0.1\text{mA}/\text{cm}^2$ 增加到 $0.5\text{mA}/\text{cm}^2$ 时,其放电容量从 1600mAh/g 降至 340mAh/g 。对完全放电后电池的纸状空气电极进行 SEM 表征,结果表明,空气一侧的空间几乎完全被固体沉积物所填充,而膜一侧的空间则未被完全填充。

Zhang 研究小组^[18]系统研究了碳材料的微结构与负载量对于锂-空气电池性能的影响。他们发现单位质量碳的比容量与单位面积所负载碳的质量有着重要的联系,因此,他们将以上两参数合并为一——单位面积比容量(mAh/cm^2),利用该参数来最优化空气电极的性能。在电解液的量固定为 $100\mu\text{L}/\text{cell}$,碳的负载量为 $15.1\text{mg}/\text{cm}^2$ 时,得到最大的单位面积比容量 $13.1\text{mAh}/\text{cm}^2$ 。在此基础上增加或减少碳的量都会导致单位面积比容量的降低。此外,测试结果还表明,随着碳材料介孔孔容的增加,电极的容量增加。孔尺寸的均一性对于电池的性能也起着重要的作用。在碳的负载量与放电速率固定的情况下,随着电解液量的增加,电池容量明显增加。他们认为这是因为在空气电极内形成了额外的三相区域。在对电极与电解液参数进行最优化后,锂-空气电池在环境 O_2 压力下(0.21 标准大气压)进行测试,碳的容量高达 1756mAh/g 。

Tran 等^[19]研究了一系列高比表面积多孔碳的孔径分布与性能之间的关系。他们的研究发现,微孔孔道与部分的介孔孔道将会被放电起始阶段所形成的锂氧化物堵塞,这部分孔

的表面将无法再次通过空气与电解液,因此不再参与电化学反应。电极的容量由不会影响物质传输的大尺寸孔道内锂氧化物的量所决定。此外,多孔碳的平均孔径与容量之间有着非常好的线性关系,随着平均孔径的增大,比容量也不断增大。

Hayashi 等^[20]研究了不同种类的碳材料作为空气电极时的电化学性质。他们发现高比表面积的碳表现出大的放电容量(大于 700mAh/g),并且放电电容与比表面积之间大致成正比。高性能的碳具有类似的孔分布。此外,具有大量介孔孔道的碳材料具有更大的放电容量。

以上对多孔碳空气电极相关的研究表明,孔容(尤其是介孔孔容)是决定多孔碳空气电极性能最重要的结构参数,一般来说,碳材料的孔容越大,其比容量也越大,这主要是由于孔含量越高,存储锂氧化物的空间越大。此外,比表面积、孔径、电极厚度对放电容量也有重要的影响。

1.1.2 催化剂

在 O_2 还原反应过程中,催化剂的使用通常可以在很大程度上提高反应的效率。此外,有机体系锂-空气电池具有很高的过电压,因此需要寻找优异的电催化剂来降低过电压从而提高能量效率。

Bruce 研究小组发现,通过在碳空气电极中添加锰氧化物,电池充电时的电压可以被降低,从而减小了电池的过电压^[21]。随后,他们系统研究了不同氧化物催化剂对电池性能的影响^[22]。 Fe_2O_3 具有最高的初始容量(2700mAh/g,以碳的质量计算,电流密度 70mA/g),但循环性能非常差。 Fe_3O_4 、 CuO 与 $CoFe_2O_4$ 具有最大的容量保持率(6.67%每个循环)。所有样品中 Co_3O_4 不仅具有较高的初始容量(2000mAh/g),同时也具有良好的容量保持率(6.5%每个循环)。此外,相关的测试还表明,传统的 O_2 还原电催化剂 Pt 与金属钙钛矿 $Li_{0.8}Sr_{0.2}MnO_3$ 并不具有良好的催化效果。随后,他们课题组系统研究了不同结构锰氧化物(包括:块体 α - MnO_2 , 纳米线 α - MnO_2 , 块体 β - MnO_2 , 纳米线 β - MnO_2 , γ - MnO_2 , λ - MnO_2 , Mn_2O_3 , Mn_3O_4) 对锂-空气电池性能的影响^[23],所有样品中,纳米线 α - MnO_2 具有最好的性能(初始容量达 3000mAh/g,10 次循环后容量约 1500mAh/g,电流密度为 70mA/g,以碳的质量计算容量)。

Minowa 等^[24]研究了利用一系列多孔碳作为空气电极,所有碳材料中 Ketjen Black-EC600JD 表现出最高的放电容量(3000mAh/g,电流密度 0.05mA/cm²),但该材料的循环性能却非常差,3 次循环后已几乎没有容量。而当利用钙钛矿型的氧化物 $La_{0.6}Sr_{0.4}Fe_{0.6}Mn_{0.4}O_3$ 作为空气电极的催化剂时,循环性能有了明显改善,3 次循环后容量略小于第一次。

Shao-Horn Yang 研究小组^[25]利用碳负载贵金属纳米粒子作为空气电极催化剂,并取得了重要进展。他们利用商品化的 XC-72 碳材料为载体,分别负载 Au、Pt 纳米粒子(负载量为 40%),结果表明,Au/碳催化剂对于 ORR 反应有明显的活性,而 Pt/碳催化剂却对 OER 反应有着非常显著的活性。最近,他们研究小组^[26]又利用 XC-72 为载体负载 Pt-Au 合金纳

米粒子,电化学测试表明,合金催化剂对 ORR 与 OER 都有着非常明显的活性。在 ORR 过程中,PtAu/碳电池的放电电压始终比纯碳电池高 150—360mV,而在 OER 过程中,PtAu/碳的充电电压处于 3.4—3.8V 范围内(平均 3.6V),远低于纯碳的 4.5V。他们认为,合金纳米粒子表面的 Au 原子与 Pt 原子分别对 ORR 与 OER 动力学产生了作用,因此表现出双功能的催化活性。

最近,Ishihara 小组^[24]的研究表明,利用 Pd/MnO₂ 复合物作为空气电极催化剂可以明显地降低充电电压,电池的能量效率从 60%提高到 89%。他们分析认为,目前利用碳/MnO₂ 作为空气电极的电池,在放电过程中碳将被氧化,并进一步形成 Li_2CO_3 ,由于放电过程中 Li_2CO_3 的分解需要很高的电压(大于 4.2V),因此该电池体系具有很高的放电电压。此外,他们将 Pd/MnO₂ 包覆在乙炔黑上作为空气电极,电池的充电电压可以降低至 3.7V,并且电池具有稳定的容量(225mAh/g),经过 20 次充-放电循环后未有明显衰减。

综上,空气电极中,通过添加合适的氧化物催化剂,不仅可以提高电池的比容量,还可以较好的改善电池循环性能。此外,贵金属纳米粒子的使用,可以很好的改善 ORR 与 OER 过程的动力学,降低过电压,从而有效提高电池的能量效率。

1.1.3 电解液

电解液是充放电过程中在正极与负极之间传输锂离子的唯一媒介,并且空气电极中的 O_2 需要先溶于电解液中再进一步参与 ORR 反应。因此电解液是决定锂-空气电池能量储存的另一重要参数。

Read^[19]研究了电解液的性质对锂-空气电池性能的影响。他认为锂-空气电池电解液中溶解氧的量将决定电池的实际运转,氧气的传输速率将直接影响倍率性能与放电容量。他利用含有 4 种不同盐的醚类电解液来确定,随着盐的变化,电解液的性质(如:氧气溶解性、动力学黏度、离子电导率)如何改变,并且如何影响电池的倍率性能与放电容量。研究结果表明,在 0.5mA/cm² 时的放电容量仅由动力学黏度决定,而在 0.2 与 0.5mA/cm² 时的放电容量与氧气溶解性、动力学黏度、离子电导率之间没有相关性。此外,通过优化电解液的黏度,可以实现对倍率性能进行有效的改善。

Xu 研究小组^[25-27]在锂-空气电池有机电解液方面进行了系统的研究。他们对锂-空气电池(在环境气氛中进行运转)所使用非水电解液的选择与最优化进行了研究^[25]。他们的研究表明,为了使电解液成分的变化、放电过程中锂电极与水之间的反应减到最少,需要选择具有低挥发性与低吸湿性的有机溶剂。选择具有极高性的电解液也非常关键,这样可以降低碳基空气电极的吸湿与漏液,从而改善电池性能。相比于黏度、离子电导率及氧溶性,溶剂的极性更为重要。碳酸乙烯/碳酸丙烯(PC/EC)混合物是非常可行的溶剂系统,双三氟甲烷磺酰亚胺锂是非常好的盐。此外,电池的性能对 PC/EC 的比及盐的浓度并不是非常敏感。

他们还研究了非水电解液不同性质对于锂-空气电池性

能的影响^[26]。他们认为电池的性能由 O_2 、电解液、活性炭(带有催化剂)形成的三相区的数量所决定。氧气在空旷通道(与溶剂的极性密切相关)内的传输速率比其在液相电解液中传输速率高数个数量级。因此,与电解液其他性质(如:氧溶性、黏度、离子电导率)相比,电解液极性是决定锂-空气电池性能最重要的因素。电池内电解液的用量对于电池的放电性能也有重要的影响,合适的电解液用量可以得到最大的容量值。在电解液中添加三五氟苯基硼烷作为功能化的添加剂与助溶剂,可以帮助部分溶解放电过程中形成的 Li_2O 与 Li_2O_2 (通过与氧化物或过氧化物离子产生配位作用),这有利于提高放电容量。然而,这种添加也会大大降低接触角、增加电解液的黏度,因此又会相应地降低放电容量。

此外,他们还研究了冠醚对于非水电解液锂-空气电池放电性能的影响^[27]。少量的冠醚(质量分数<10%)会导致电池性能变差,在质量分数为 5% 时放电容量最小。而当含量增加到 15% 时,12-冠醚-4 与 15-冠醚-5 分别使电池容量增加 28% 与 16%。当冠醚质量分数在 10%-15% 范围内,15-冠醚-5 的电解液表现出最大的放电容量。然而,使用 18-冠醚-6 时,随着其在电解液中含量的增加,电池的性能不断变差。

Abraham 小组^[28]研究了溶剂对于非水电解液中 ORR 反应的影响,从而来阐明锂-空气电池氧电极反应过程的机制。他们利用 $TBAPF_6$ 与 $LiPF_6$ 两种溶质分别与 4 种具有不同电子给体数的溶剂(DMSO、MeCN、DME、TEFDME)进行配对,组成不同的电解液,他们发现溶剂与溶液的阳离子对还原产物的种类与再充电性能起到一定的作用。对于含有 TBA^+ 的溶液, O_2 还原是一个高度可逆的 $O_2/O_2^{\cdot-}$ 偶联(couple)单电子过程。对于含有 Li^+ 的电解液, O_2 还原过程以逐步形成 $O_2^{\cdot-}$ 、 O_2^{2-} 与 O_2^+ 产物的方式进行。在 Li^+ 存在时,这些反应是不可逆或准可逆的电化学过程,同时溶剂对于动力学、不同还原产物的可逆性有着重要的影响。对于 TBA^+ 的所有溶液中,单电子还原产物过氧化物($O_2^{\cdot-}$)的稳定性,可以利用 Pearson 的 HSAB 理论进行解释,通过该理论,软酸的 TBA^+ 可以与软碱的 $O_2^{\cdot-}$ 形成稳定的 $TBA^+—O_2^{\cdot-}$ 络合物。HSAB 理论与 Li^+ -(溶剂)_n 复合体相对稳定性的结合,可以解释 Li^+ 传导电解液(Li^+ -conducting electrolyte)中不同 O_2 还原产物的形成。他们还首次发现了, Li^+ 传导 DMSO 电解液中, O_2 向可长时间存在的过氧化物的可逆还原。他们的研究为可充电锂-空气电池有机电解液的选择提供了合理的途径。

2010 年, Yu 研究小组^[29]合成了疏水性离子液体- SiO_2 -PVdF-HFP 的聚合物复合电解液,并首次将其用于锂-空气电池。利用该复合物膜组装的锂-空气电池在环境气氛中测试时的放电容量高达 2800mAh/g(按照碳的质量计算,未使用 O_2 催化剂),而当利用纯离子液体作为电解液时,放电容量仅为 1500mAh/g。当使用 $\alpha-MnO_2$ 作为催化剂时,初始放电容量能够达到 4080mAh/g(按照碳的质量计算),而利用正极的总质量进行计算时,放电容量为 2040mAh/g。平坦的放电平台与高放电容量表明,这种聚合物复合电解液膜能够有效地防止水

气的渗入,从而很好的保护金属锂。

以上相关的研究表明,有机体系的电解液通常需要具备以下一些特点:① 具有高极性,这样可以降低碳基空气电极的吸湿与漏液;② 具有低的黏度,从而尽可能增大离子电导率;③ 尽可能低的吸湿性;④ 尽可能多的溶解氧。

1.1.4 空气脱水膜

目前,有机体系锂-空气电池的大部分研究工作都是在干燥的 O_2 或空气环境中进行测试,而实际空气中却含有大量的水,因此在空气进入空气电极之前需要进行脱水处理。商用化的金属-空气电池的空气电极往往会碾压上一层多孔的 PTFE 膜作为水的阻挡层。最近, Liu 研究小组^[30]通过一条新途径解决了非水体系锂-空气电池的水污染问题。他们使用一种新开发的大孔 Ni 片(50 μm 厚)作为载体,分别利用硅酸盐沸石与 PTFE 作为无机与聚合物防水材料,负载在大孔 Ni 载体上形成膜结构。这种空气脱水膜的使用,使得利用碳黑作为空气电极的锂-空气电池在环境空气中(20% 的相对湿度)能够运行 21d,在放电到 2V 的情况下,电池的比容量与比能量分别达到 1022mAh/g 与 2792Wh/kg(根据碳的质量计算)。配备有这种空气脱水膜的锂-空气电池在环境空气中(20% 的相对湿度)测试时,其性能远优于文献中在干燥空气盒中(1% 的相对湿度)进行测试的电池。

1.1.5 放电深度的影响

目前,有机体系锂-空气电池在完全放电的情况下循环性能都较差。相关小组研究了放电深度对循环性能的影响。Bruce 小组^[13]利用纳米线 $\alpha-MnO_2$ 作为催化剂,锂-空气电池初始容量为 3000mAh/g,10 次循环后容量约 1500mAh/g(电流密度为 70mA/g,以碳的质量计算容量)。在此基础上,他们研究了放电深度对循环性能的影响,在放电容量控制在 2000mAh/g 较浅的条件下,10 次循环后容量几乎没有衰减。Yu 研究小组^[31]利用 $\alpha-MnO_2$ 作为催化剂,锂-空气电池初始容量为 2300 mAh/g(以碳的质量计算容量),经过四次循环后,容量仅为 150mAh/g。通过控制放电深度(控制在 1000mAh/g),10 次循环后容量也几乎没有衰减。分析认为,在完全放电的情况下,生成的 Li_2O_2 完全堵塞多孔碳孔道,并且很可能会导致电极膨胀,从而对碳的骨架产生破坏,同时在放电的后期会出现明显的极化现象,这很可能是导致容量不断下降的主要原因。

1.2 有机-水混合体系

在有机-水混合体系中,金属锂电极一侧为有机电解液,空气电极一侧为水相电解液(见图 4)^[32]。该体系的总反应见表 1,通过反应可知,放电反应的产物具有很好的溶解性,因此不存在电极堵塞的问题。对于有机-水混合锂-空气电池,其最关键的问题在于要完全消除金属锂与 H_2O 、 O_2 之间的反应。为了防止锂与 H_2O 、 O_2 反应,在该体系中,核心问题之一就是寻找合适的有机相与水相的隔膜,该隔膜需要具有良好的室温 Li^+ 导通性,要能很好地阻止 H_2O 与 O_2 通过,对有机与水相电解液均具有极好的抗化学腐蚀性,此外还需具备高

的机械强度。目前,有机-水混合体系的相关研究工作主要使用超级锂离子导通玻璃膜 (Lithium Super-Ionic Conductor Glass Film,简称 LISICON^[32])作为隔膜。

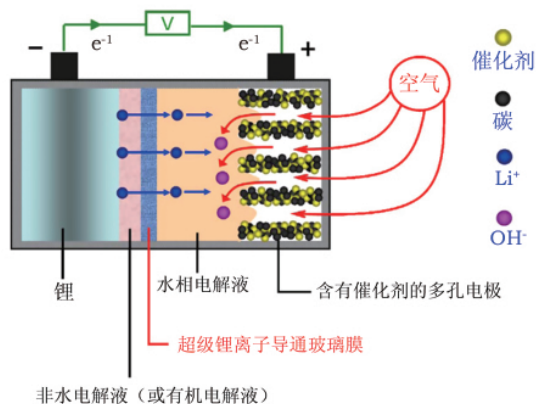


图4 有机-水混合体系锂-空气电池结构示意图

Fig. 4 Schematic diagram of hybrid aprotic-aqueous lithium-air batteries

2007年,PolyPlus Battery Company 申请了混合体系中对金属锂电极进行防护的专利^[33]。同一年,Kowalczk 等^[2]在IUPAC会议综述文章上也报道了类似的研究工作。这些工作为有机-水混合锂-空气电池的发展奠定了基础。此后,Imanishi 研究小组对 LISICON 膜在水相体系中的稳定性进行了较为系统的研究^[34-40],该小组的研究工作主要包括:①建立了Li⁺锂导通聚合物膜|LISICON膜|1mol/L LiCl|Pt为结构的锂-空气电池;②提高 LISICON 膜的稳定性;③优化锂导通聚合物膜。

首先,Imanishi 小组研究了 LISICON 膜在水溶液中的稳定性,并建立了以Li⁺锂导通聚合物膜|LISICON|1mol/L LiCl|Pt为结构的锂-空气电池^[34]。他们使用Li_{1-x-y}Ti_{2-x}Al_xSi_{3-y}O₁₂(LTAP,LTAP是一种抗水腐蚀、能快速导通Li⁺的玻璃陶瓷)作为 LISICON 隔膜,PEO₁₈Li(CF₃SO₂)₂N(PEO₁₈LiTFSI)锂导通聚合物作为负极区的电解液,而正极区采用水相电解液,组装成了锂-空气电池。研究表明,当LTAP直接与锂接触时,将发生反应,从而导致Li/LTAP/Li体系的内阻迅速增加。而Li/PEO₁₈LiTFSI/LTAP/PEO₁₈LiTFSI/Li体系在放置一个月后,其内阻(60℃下约为800Ω·cm²)未有明显变化。PEO₁₈LiTFSI膜作为保护膜有效抑制了LTAP与金属锂之间的反应。Li/PEO₁₈LiTFSI/LTAP/水相LiCl/Pt空气电池在60℃放置2个月,其开路电压稳定在3.7V。此外,电池在60℃、0.25mA/cm²电流密度下表现出良好的充放电性能。

在以上体系基础之上,他们在PEO₁₈LiTFSI聚合物内添加了BaTiO₃纳米粒子,BaTiO₃的添加可以显著的降低金属锂与聚合物电解液之间的界面电阻^[35]。Li/PEO₁₈LiTFSI-10wt% BaTiO₃/LTAP电极在60℃、1mol/L LiCl溶液中的总电阻为175Ω·cm²,并且放置一个月,没有明显变化。Li/PEO₁₈LiTFSI-10wt% BaTiO₃/LTAP/水相1mol/L LiCl/Pt空气电极具有稳定

的开路电位(3.8V),其开路电压与2Li+1/2O₂+H₂O=2LiOH电池反应计算值相同。电池在60℃、0.5mA/cm²电流密度下具有稳定、可逆的充放电性能。这表明Li/PEO₁₈LiTFSI-10wt% BaTiO₃/LTAP电极的锂氧化还原反应具有很好的可逆性。

文献[36]还在LTAP膜上溅射沉积一层LiPON(lithium ion conducting solid lithium phosphorous nitride)膜,研究了Li-Al/LiPON/LTAP/LiPON/Li-Al电池的稳定性与界面阻抗,结果表明LiPON膜可以防止LTAP与Li-Al合金反应。他们在25—80℃温度范围内测量了电池的阻抗,室温下阻抗约为8600Ω·cm²,而80℃下阻抗为360Ω·cm²。

文献[37]还研究了LTAP膜在不同水相溶液(LiNO₃、LiCl、LiOH、HCl)以及蒸馏水中的稳定性。结果表明,LTAP可以稳定存在于LiNO₃、LiCl水溶液中,在0.1mol/L的HCl与1mol/L的LiOH水溶液中不稳定,而在蒸馏水中,电导率缓慢增加。

文献[38]对酸性溶液中LTAP体系的相关性能也进行了系统的研究。他们首先研究了LTAP在醋酸与甲酸溶液中的稳定性^[38]。LTAP在100%的醋酸与甲酸中,50℃下放置4个月,XRD谱图没有明显变化,然而LTAP的电导率明显降低。此外,当LTAP浸泡于饱和甲酸的甲酸-水溶液中,其电导率没有明显变化,而当LTAP浸泡于饱和醋酸的醋酸-水溶液中,其电导率增加。循环伏安表明,醋酸在很高的电压下仍然稳定,而甲酸在水的分解电压下则会分解。醋酸溶液被认为是锂-空气电池空气电极中活性材料的一个很好候选。电池的反应可以被认为是:2Li+2CH₃COOH+1/2O₂=2CH₃COOLi+H₂O。根据锂与CH₃COOH的质量进行计算,该锂-空气电池体系的比能量为1477Wh/kg,所观察到的开路电压为3.69V。在此基础上,他们将Li/PEO₁₈LiTFSI/LTAP体系在HAc(90%体积分数)-H₂O(10%体积分数)-饱和LiAc溶液中浸泡1周,60℃下体系的总阻抗为360Ω·cm²。Li/PEO₁₈LiTFSI/LTAP/HAc-H₂O-LiAc/Pt空气电池,在1mA/cm²电流密度下,对于锂的分解与沉积,具有很低的极化^[39]。利用碳空气电极负载Pt所组装的空气电池表现出良好的充放电循环性能。充放电过程中,电池内30%的醋酸被不断地消耗并恢复。最近,他们课题组报道^[40],以上体系所组装的锂-空气电池的实际比能量达到779Wh/kg,是目前商品化石墨/LiCoO₂电池的两倍。

Zhou研究小组^[32]利用LISICON作为隔膜,将具有很高氧气扩散速率的多孔空气电极引入到有机-水混合体系中,发展出了Li|有机电解液|LISICON膜|10mL 1mol/L KOH|Mn₃O₄为结构的锂-空气电池,并详细研究了该电池体系的电化学性能,取得了重要突破。该体系中,使用廉价的Mn₃O₄代替Pt作为催化剂,利用Mn₃O₄/活性炭复合材料作为电池的空气电极,使用1mol/L的LiClO₄的EC/DMC溶液作为锂负极一侧的电解液,10mL碱性溶液(1mol/L KOH)作为空气电极的电解液。该电池可以连续放电500h,根据碳、胶粘剂以及催化剂的总重计算得空气电极的比容量达到50000mAh/g,是目前所有锂-空气电池报道的最高值。对该体系,Zhou研究小组还提出了通过回收LiOH溶液提炼金属锂,从而实现锂循环利用的

理念。此外,通过在空气电极一侧接上一额外的正极(钛网),可以实现电池的充-放电。在 $0.5\text{mA}/\text{cm}^2$ 电流密度下,该电池的放电电压约为 3.1V ,充电电压约为 3.8V ,充放电电压差约为 0.7V ,远小于有机体系的平台电压差^[41]。

最近,Zhou 研究小组^[42]利用金属 Cu 腐蚀的机制,通过 Cu 与 Cu_2O 之间的循环,来催化 O_2 还原反应。在含有空气的水溶液中,通常 Cu 将发生如下腐蚀反应: $2\text{Cu}+0.5\text{O}_2\rightarrow\text{Cu}_2\text{O}$,如果 Cu 表面生成的 Cu_2O 能够在外电路得到电子, Cu_2O 又将被还原成 Cu,反应为: $\text{Cu}_2\text{O}+\text{H}_2\text{O}+2\text{e}^-\rightarrow 2\text{Cu}+2\text{OH}^-$ 。以上两反应的总反应即为: $0.5\text{O}_2+\text{H}_2\text{O}+2\text{e}^-\rightarrow 2\text{OH}^-$,这就是 O_2 在 Cu 表面的电化学还原过程。利用该思路所组装的有机-水锂-空气电池可以在 2.6V 电压下进行长时间的放电。该思路为锂电池、燃料电池以及金属腐蚀领域提供了一个新的研究方向。

1.3 固态体系

固态电池一直是锂离子二次电池领域的一个研究热点。Kumar 等^[43]首次研究了固态、可充电、长循环寿命的锂-空气电池。该电池由金属锂作为负极,通过玻璃-陶瓷(GC)与聚合物-陶瓷材料碾压制备的高锂离子导通的固态电解液膜作为隔膜,高比表面积碳与离子导通的 GC 粉末混合所制备的固态复合材料为空气电极(图 5)。图中,电解液由 $\text{PC}(\text{Li}_2\text{O})$ 、GC、 $\text{PC}(\text{BN})$ 固态膜所组成。GC 膜由 $18.5\text{Li}_2\text{O}:6.07\text{Al}_2\text{O}_3:37.05\text{GeO}_2:37.05\text{P}_2\text{O}_5$ (物质的量比)混合并经过一定的高温热处理制备而成,GC 固体电解液膜具有很好的锂离子电导率(30°C 时大约为 $10^{-2}\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$)。 $\text{PC}(\text{Li}_2\text{O})$ 膜的组成为: $\text{PEO}:\text{LiBETI}(8.5:1)-(1\% \text{质量分数 Li}_2\text{O})$, $\text{PC}(\text{Li}_2\text{O})$ 膜的组成为: $\text{PEO}:\text{LiBETI}(8.5:1)-(1\% \text{质量分数 BN})$ 。 PC 膜可以降低电池的阻抗,增强负极上的电荷传输能力,并且可以将负极与 GC 膜进行很好的电化学连接。利用 Al 箔包覆在金属锂的表面,一方面可以保护锂,同时可以保证电池的阻抗稳定。相关的测试表明,电池在 $30-105^\circ\text{C}$ 温度范围内表现出极好的热稳定性与再充电性。在 $0.05-0.25\text{mA}/\text{cm}^2$ 的电流密度范围内,可以进行 40 次的充-放电循环。充放电过程中,电池具有低的极化,其充、放电电压可逆性较好,他们认为这对于涉及到 O_2 还原为 Li_2O_2 的移动型电池非常关键。他们认为,通过进一步系统的研究,锂-

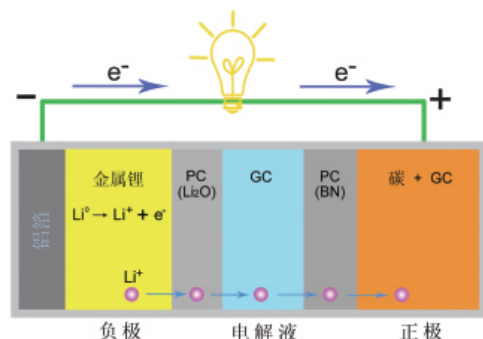


图 5 固态体系锂-空气电池结构示意图
Fig. 5 Schematic diagram of solid state lithium-air batteries

空气电池在实际应用时的比能量将可以超过 $1000\text{Wh}/\text{kg}$ 。最近,Kumar 研究小组^[44]利用氮掺杂的高比表面积碳作为固态锂-空气电池的正极,电化学测试结果表明,其放电容量是未进行氮掺杂的碳所组装电池的两倍。

2 展望

锂-空气电池具有质量轻、成本低的优点,在电动汽车等领域展现出重要的应用前景。目前,对于该领域的研究已经取得了一定的进展,已经开发出了有机体系、有机-水混合体系、固态体系三大类锂-空气电池,但该领域在工作机制、循环稳定性等方面的研究还都处于初始阶段,仍有很多需要迫切解决的关键问题。

对于有机体系,在多孔碳空气电极、催化剂、电解液等方面已经有了一定的认识,但该体系还存在一些重要的问题:

① 由于该体系放电过程中,氧化物不断在多孔碳的孔道内沉积会破坏多孔电极,因此该体系的循环性能还很不理想。寻找结构稳定的碳材料作为空气电极有望改善该体系的循环性能。石墨烯具有很高的理论比表面积、非常稳定的结构以及超强的导电性,同时也是优异的催化剂载体材料,因此在锂-空气电池正极材料方面具有良好的应用前景。② 有机体系锂-空气电池具有很高的过电压,因此首先需要理解该体系的电催化本质,同时需要寻找优异的电催化剂来降低过电压从而提高能量效率。开发对 ORR 与 OER 反应都具有明显催化效果的双功能纳米催化剂,是有效降低有机体系锂-空气电池充电与放电过电压一条很好的途径。金属合金纳米粒子^[23]与尖晶石型纳米材料^[45]将是双功能纳米催化剂的很好选择。③ 高比表面积、大孔容的多孔金由于其特殊的结构与性质,最近已被研究用在电催化剂材料^[46]与超级电容器载体材料^[47]。多孔金内部大量的孔道结构可以为反应产物提供储存空间,其孔道内表面可以负载不同的催化剂材料,同时金本身又是良好的催化剂材料,并且金又非常稳定,因此,在锂-空气电池空气电极方面具有很好的应用前景。④ 锂-空气电池需要直接使用空气中的 O_2 作为反应原料,而空气中的 H_2O 、 CO_2 、 N_2 等污染物对于有机体系存在着严重的破坏作用,因此需要开发高效的空气过滤膜来分离 O_2 。

有机-水混合体系目前的主要工作集中在 LISICON 膜的保护、高性能复合催化剂的开发、LISICON 膜电导率的提高以及空气电极优化设计等方面。LISICON 膜在强碱和酸性溶液中不稳定,因此选择弱碱电解液,或者寻求 LISICON 膜的替代隔膜将是可选择的方向。此外,该体系的功率密度较低,这主要源自 LISICON 低的离子电导率。优化 LISICON 成分,提高工作温度都是提高其离子电导从而改进电池功率性能的思路。

金属锂在循环过程中的枝晶问题一直制约着其实际使用。人造锂离子导通防护层的使用可以减少枝晶的形成,因此,高性能金属锂防护层的研发对于未来锂-空气电池的实际应用至关重要。此外,高容量锂离子电池合金负极材料

(如: $\text{Li}_{4.4}\text{Si}^{[48]}$ 、 $\text{Li}_{4.4}\text{Sn}^{[49]}$)的研究已取得了重要的进展,利用这类锂合金材料替代金属锂,与空气组装成电池,也可以解决金属锂的安全性问题。

综上,循环性能、能量效率、空气过滤膜、高性能的 LISI-CON 膜、金属锂的防护是锂-空气电池体系的关键科学问题。以上这些问题的解决,将会推动锂-空气电池走向实际的应用。

致谢 感谢日本国立产业技术综合研究所能源技术研究部门、南京大学“千人计划”特聘专家周豪慎教授与日本国立产业技术综合研究所能源技术研究部门的何平博士所给予的指导与帮助。

参考文献 (References)

- [1] Armand M, Tarascon J M. Building better batteries[J]. *Nature*, 2008, 451 (7179): 652-657.
- [2] Kowalczyk I, Read J, Salomon M. Li-air batteries: A classic example of limitations owing to solubilities [J]. *Pure and Applied Chemistry*, 2007, 79(5): 851-860.
- [3] Ellis B L, Lee K T, Nazar L F. Positive electrode materials for Li-ion and Li-batteries[J]. *Chemistry of Materials*, 2010, 22(3): 691-714.
- [4] Scrosati B, Garche J. Lithium batteries: Status, prospects and future[J]. *Journal of Power Sources*, 2010, 195(9): 2419-2430.
- [5] Wagner F T, Lakshmanan B, Mathias M F. Electrochemistry and the future of the automobile [J]. *The Journal of Physical Chemistry Letters*, 2010, 1(14): 2204-2219.
- [6] Girishkumar G, Mc Closkey B, Luntz A C, et al. Lithium-air battery: Promise and challenges [J]. *The Journal of Physical Chemistry Letters*, 2010, 1(14): 2193-2203.
- [7] Abraham K M, Jiang Z. A polymer electrolyte-based rechargeable lithium oxygen battery [J]. *Journal of the Electrochemical Society*, 1996, 143(1): 1-5.
- [8] Read J. Characterization of the lithium/oxygen organic electrolyte battery [J]. *Journal of the Electrochemical Society*, 2002, 149(9): A1190-A1195.
- [9] 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.
- [10] Read J. Ether-based electrolytes for the lithium/oxygen organic electrolyte battery [J]. *Journal of the Electrochemical Society*, 2006, 153 (1): A96-A100.
- [11] Ogasawara T, Débart A, Holzapfel M, et al. Rechargeable Li_2O_2 electrode for lithium batteries[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2006, 128(4): 1390-1393.
- [12] Débart 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.
- [13] Débart A, Paterson A J, Bao J, et al. $\alpha\text{-MnO}_2$ Nanowires: A catalyst for the O_2 electrode in rechargeable lithium batteries [J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2008, 47(24): 4521-4524.
- [14] Mirzaei M, Hall P J. Preparation of controlled porosity carbon aerogels for energy storage in rechargeable lithium oxygen batteries [J]. *Electrochimica Acta*, 2009, 54(28): 7444-7451.
- [15] Mirzaei M, Hall P J. Characterizing capacity loss of lithium oxygen batteries by impedance spectroscopy [J]. *Journal of Power Source*, 2010, 195(19): 6817-6824.
- [16] Yang X H, He P, Xia Y Y. Preparation of mesocellular carbon foam and its application for lithium/oxygen battery [J]. *Electrochemistry Communications*, 2009, 11(6): 1127-1130.
- [17] Zhang G Q, Zheng J P, Liang R, et al. Lithium-air batteries using SWNT/CNF buckypapers as air electrodes [J]. *Journal of the Electrochemical Society*, 2010, 157(8): A953-A956.
- [18] Xiao J, Wang D, Xu W, et al. Optimization of air electrode for Li/air batteries [J]. *Journal of the Electrochemical Society*, 2010, 157(4): A487-A492.
- [19] Tran C, Yang X Q, Qu D. Investigation of the gas-diffusion-electrode used as lithium/air cathode in non-aqueous electrolyte and the importance of carbon material porosity [J]. *Journal of Power Source*, 2010, 195(7): 2057-2063.
- [20] Hayashi M, Minowa H, Takahashi M, et al. Surface properties and electrochemical performance of carbon materials for air electrodes of lithium-air batteries[J]. *Electrochemistry*, 2010, 78(5): 325-328.
- [21] Minowa H, Hayashi M, Takahashi M, et al. Electrochemical properties of carbon materials and $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Fe}_{0.6}\text{Mn}_{0.4}\text{O}_3$ electrocatalysts for air electrodes of lithium-air secondary batteries[J]. *Electrochemistry*, 2010, 78(5): 353-356.
- [22] Lu Y C, Gasteiger H A, Parent M C, et al. The influence of catalysts on discharge and charge voltages of rechargeable Li oxygen batteries [J]. *Electrochemical and Solid-State Letters*, 2010, 13(6): A69-A72.
- [23] Lu Y C, Xu Z, 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.
- [24] Thapa A K, Saimen K, Ishihara T. Pd/ MnO_2 air electrode catalyst for rechargeable lithium/air battery [J]. *Electrochemical and Solid-State Letters*, 2010, 13(11): A165-A167.
- [25] Xu W, Xiao J, Zhang J, et al. Optimization of nonaqueous electrolytes for primary lithium/air batteries operated in ambient environment [J]. *Journal of the Electrochemical Society*, 2009, 156(10): A773-A779.
- [26] Xu W, Xiao J, Wang D, et al. Effects of nonaqueous electrolytes on the performance of lithium/air batteries [J]. *Journal of the Electrochemical Society*, 2010, 157(2): A219-A224.
- [27] Xu W, Xiao J, Wang D, et al. Crown ethers in nonaqueous electrolytes for lithium/air batteries [J]. *Electrochemical and Solid-State Letters*, 2010, 13(4): A48-A51.
- [28] Laroie C O, Mukerjee S, Abraham K M, et al. Influence of nonaqueous solvents on the electrochemistry of oxygen in the rechargeable lithium air battery [J]. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2010, 114(19): 9178-9186.
- [29] Zhang D, Li R, Huang T, et al. Novel composite polymer electrolyte for lithium air batteries[J]. *Journal of Power Sources*, 2010, 195(4): 1202-1206.
- [30] Zhang J, Xu W, Liu W. Oxygen-selective immobilized liquid membranes for operation of lithium-air batteries in ambient air [J]. *Journal of Power Sources*, 2010, 195(21): 7438-7444.
- [31] Zhang D, Fu Z, Wei Z, et al. Polarization of oxygen electrode in rechargeable lithium oxygen batteries [J]. *Journal of the Electrochemical Society*, 2010, 157(3): A362-A365.
- [32] Wang Y G, Zhou H S. A lithium-air battery with a potential to continuously reduce O_2 from air for delivering energy [J]. *Journal of Power Sources*, 2010, 195(1): 358-361.
- [33] Visco S J, Katz B D, Nimon Y S, et al. Protected active metal electrode and battery cell structures with non-aqueous interlayer architecture [P]. US Patent, 7 282 295, 2007-10-16.

- [34] Zhang T, Imanishi N, Hasegawa S, *et al.* Li/polymer electrolyte/water stable lithium-conducting glass ceramics composite for lithium-air secondary batteries with an aqueous electrolyte [J]. *Journal of the Electrochemical Society*, 2008, 155(12): 965-A969.
- [35] Zhang T, Imanishi N, Hasegawa S, *et al.* Water-stable lithium anode with the three-layer construction for aqueous lithium-air secondary batteries [J]. *Electrochemical and Solid-State Letters*, 2009, 12 (7): A132-A135.
- [36] Imanishi N, Hasegawa S, Zhang T, *et al.* Lithium anode for lithium-air secondary batteries [J]. *Journal of Power Sources*, 2008, 185 (2): 1392-1397.
- [37] Hasegawa S, Imanishi N, Zhang T, *et al.* Study on lithium/air secondary batteries-stability of NASICON-type lithium ion conducting glass-ceramics with water [J]. *Journal of Power Sources*, 2009, 189(1): 371-377.
- [38] Shimonishi Y, Zhang T, Johnson P, *et al.* A study on lithium/air secondary batteries-stability of NASICON-type glass ceramics in acid solutions[J]. *Journal of Power Sources*, 2010, 195(18): 6187-6191.
- [39] Zhang T, Imanishi N, Shimonishi Y, *et al.* Stability of a water-stable lithium metal anode for a lithium-air battery with acetic acid-water solutions [J]. *Journal of the Electrochemical Society*, 2010, 157 (2): A214-A218.
- [40] Zhang T, Imanishi N, Shimonishi Y, *et al.* A novel high energy density rechargeable lithium/air battery[J]. *Chemical Communications*, 2010, 46: 1661-1663.
- [41] Zhou H S, Wang Y G, Li H Q, *et al.* The development of a new type of rechargeable batteries based on hybrid electrolytes [J]. *ChemSusChem*, 2010, 3(9): 1009-1019.
- [42] Wang Y G, Zhou H S. A lithium-air fuel cell using copper to catalyze oxygen-reduction based on copper-corrosion mechanism [J]. *Chemical Communications*, 2010, 46: 6305-6307.
- [43] Kumar B, Kumar J, Leese R, *et al.* A solid-state, rechargeable, long cycle life lithium-air battery [J]. *Journal of the Electrochemical Society*, 2010, 157(1): A50-A54.
- [44] Kichambare P, Kumar J, Rodrigues S, *et al.* Electrochemical performance of highly mesoporous nitrogen doped carbon cathode in lithium-oxygen batteries[J]. *Journal of Power Sources*, 2011, 196(6): 3310-3316.
- [45] Cheng F, Shen J, Peng B, *et al.* Rapid room-temperature synthesis of nanocrystalline spinels as oxygen reduction and evolution electrocatalysts [J]. *Nature Chemistry*, 2011, 3(1): 79-84.
- [46] Wittstock A, Zielasek V, Biener J, *et al.* Nanoporous gold catalysts for selective gas-phase oxidative coupling of methanol at low temperature [J]. *Science*, 2010, 327(5963): 319-322.
- [47] Lang X, Hirata A, Fujita T, *et al.* Nanoporous metal/oxide hybrid electrodes for electrochemical supercapacitors[J]. *Nature Nanotechnology*, 2011, doi:10.1038/nnano.2011.13.
- [48] Magasinski A, Dixon P, Hertzberg B, *et al.* High-performance lithium-ion anodes using a hierarchical bottom-up approach [J]. *Nature Materials*, 2010, 9(4): 353-358.
- [49] Yu Y, Gu L, Zhu C, *et al.* Tin nanoparticles encapsulated in porous multichannel carbon microtubes: Preparation by single-nozzle electrospinning and application as anode material for high-performance Li-based batteries [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2009, 131(44): 15984-15985.

(责任编辑 岳臣)

·学术动态·



“第十一届全国生物无机化学学术会议”征文

由中国化学会主办的“第十一届全国生物无机化学学术会议”将于 2011 年 9 月 16—19 日在河北保定召开。

征文范围:无机物与生物大分子的相互作用;无机药物化学及其作用机制;金属蛋白与金属酶、细胞生物无机化学;生物矿化与仿生无机材料;纳米材料与生物效应;金属和小分子探针;稀土生物无机化学;环境生物无机化学;生物无机化学研究中新方法、新技术;生物无机化学理论或应用相关的其他研究。

通信地址:河北省保定五四东路 180 号(071002);联系电话:0312-5079386;电子信箱:scy@hbu.edu.cn。

会议网址:www.cbic2011.org/index.asp。