改性隔膜抑制锂氧电池氧化还原介质穿梭的探究

摘要:

锂氧电池是一种高能量密度和低成本的电池,适用于电动汽车和便携式设备,且 环保性强。但其循环寿命短和副反应问题严重,尤其是由单线态氧等活性氧引起的反 应,影响电池性能。为了解决这一问题,氧化还原介质 (RMs) 来优化充放电过程,延 长电池寿命。然而,RMs 的穿梭效应会引发与锂阳极的副反应,导致电池性能下降。 本文提出了一种使用生物质炭改性隔膜的策略,以抑制氧化还原介质的穿梭效应。我 们采用廉价的鸭毛作为生物质炭原料,制备出纤维状纳米碳材料 (DFC),并将其涂覆 在商业聚丙烯隔膜上。实验结果表明,所制备的 DFC 改性隔膜有效抑制了氧化还原 介质的穿梭效应,显著降低了锂氧电池的充电过电势,提高了放电容量和循环稳定性。 该隔膜具有成本低、绿色环保的特点,展现了良好的应用前景。

关键词:氧化还原介质,生物质隔膜,锂氧电池

Mechanism of Enzymatic Biodegradation of Microplastic PET ABSTRACT:

Lithium-oxygen batteries are a type of high-energy-density and low-cost battery, making them suitable for applications in electric vehicles and portable devices, while also being environmentally friendly. However, these batteries suffer from short cycle life and severe side reaction issues, particularly those induced by reactive oxygen species such as singlet oxygen, which adversely affect battery performance. To address this challenge, redox mediators (RMs) are utilized to optimize the charge-discharge process and extend battery lifespan. Nevertheless, the shuttling effect of RMs can provoke side reactions with the lithium anode, leading to decreased battery performance. This paper presents a strategy utilizing biomass carbon-modified separators to suppress the shuttling effect of redox mediators. We employed low-cost duck feathers as the biomass carbon precursor to fabricate a fibrous nanocarbon material (DFC), which was subsequently coated onto a commercial polypropylene separator. Experimental results demonstrate that the DFC-modified separator effectively mitigates the shuttling effect of redox mediators, significantly reducing the overpotential during charging and enhancing discharge capacity and cycling stability. The separator exhibits low cost and eco-friendly characteristics, indicating promising application prospects.

KEY WORDS: Redox Mediator, Biomass Separator, Lithium-oxygen Battery

目 录

| 引言4 | |
|-----------|-------------------|
| 第1章 锂 | 氧电池的结构、工作原理与穿梭效应5 |
| 第 1.1 节 | 基本结构与工作原理5 |
| 第 1.2 节 | 氧化还原介质与穿梭效应7 |
| 第1.3节 | 生物质炭抑制介质穿梭8 |
| 第2章 实验部分9 | |
| 第 2.1 节 | 实验设计9 |
| 第 2.2 节 | 测试方法10 |
| 第3章 结 | 果与讨论11 |
| 第 3.1 节 | DFC 热重分析11 |
| 第 3.2 节 | 生物质炭 SEM 表征11 |
| 第 3.3 节 | 电化学测试13 |
| 结 论 | |
| 参考文献17 | |

现代电化学领域最令人印象深刻的科学和应用成就是锂离子电池(LIBs),它今 天为我们大多数的移动电子设备提供动力。然而,在电子产品和新能源汽车产业迅速 发展的今天,传统锂离子电池的能量密度已接近理论极限,很难满足日益增长的能源 需求。在"后锂离子电池"时代,金属-空气电池获得了最多的关注。其中,锂氧电池凭 借其 3500 Wh·kg⁻¹ 的超高理论能量密度,被视为二次电池领域的圣杯,同时其也是下 一代储能装置的有力候选者^[1]。但是,锂氧电池的主要放电产物 Li₂O₂ 导电性较差, 且在电解液中的溶解度较低,仅能在阴极表面紧密沉积,因此会在阴极表面形成一层 钝化的 Li₂O₂ 薄膜。这层不导电薄膜不仅损害了锂氧电池的放电容量和循环寿命,而 且在充电过程中,离电极表面较远的 Li₂O₂ 不易被分解,导致较大的充电过电势,这 必然造成电极和电解液的寄生反应^[2,3]。

为解决以上问题,人们开发了氧化还原介质(RM)添加剂作为锂氧电池的可溶性催化剂。在放电时,放电氧化还原介质(RMd)首先被还原为 RMd,并进一步在溶液中还原氧气,生成 Li₂O₂,使得放电产物沉积在远离电极表面的地方,从而提高了电池的放电容量。在充电时,充电氧化还原介质(RMc)首先被氧化为 RMc⁺,然后扩散到放电产物处,氧化分解 Li₂O₂,生成锂离子和氧气。RMc 的使用解决了远离电极表面的 Li₂O₂ 不易分解的问题,同时 RMc 与 Li₂O₂ 之间的湿接触充分利用了反应活性位点,这些都显著降低了电池的充电过电势,提高了能量效率^[4-6]。2013年,Chen 等^[7]将四硫富瓦烯(TTF)作为 RMc 加入到电解液中,从而降低了锂氧电池的充电过电位,提高的倍率性能和循环稳定性。这是 RM 在锂氧电池中的首次使用。后来又相继出现了作为 RMc 的 2,2,6,6-四甲基哌啶氧化物(TEMPO)^[8]和作为 RMd 的 2,5 二叔丁基-1,4-苯醌(DBBQ)^[9]。2017年,Gao等^[10]同时将 TEMPO 和 DBBQ 加入到锂氧电池的电解液中,最终电池以较低的过电势(<1 V vs. Li⁺/Li)在大放电容量(2 mAh·cm⁻²)下实现了 50 圈的稳定循环。RM 的设计与使用以成为了锂氧电池研究中的重要课题之一^[11]。

然而, RM 的使用也带来了一些负面影响,其中最主要的问题就是 RM 的穿梭 效应。RM_d 和 RM_c⁺ 具有强氧化性,容易穿梭到阳极与锂金属发生反应,造成的锂 降解和其他副反应,从而严重影响电池的性能。因此,抑制氧化还原介质向锂阳极的 穿梭至关重要。迄今为止,常见的解决策略有:使用固体电解质^[12,13]、设计锚定 RM

的正极材料^[14]和应用改性隔膜。与前两个策略相比,隔膜改性策略更加多样,且具有 较好的可调节性,因此应用最广泛。作为抑制 RM 穿梭的改性隔膜应当具备选择渗 透性、高孔隙率、高离子电导率、良好化学稳定性等性质。例如,Qiao 等^[15]设计了一 种基于金属-有机框架(MOF)的隔膜,这种隔膜具有窄孔径窗口,可以作为分子筛 来抑制 RM 的穿梭。使用 MOF 基隔膜的锂氧电池在高电流密度(1000 mA·g⁻¹)下 展示了延长的循环寿命(100 个循环,5000 mAh·g⁻¹),并且具有较低的充电过电位。 除此之外,还有超薄氧化石墨烯(GO)隔膜^[16]、MXene 改性隔膜^[17]、Nafion 功能 化隔膜^[18]、无孔聚氨酯(PU)隔膜^[19]等。但上述改性隔膜制造成本较高、工艺较为 复杂,且生产过程可能会对环境造成污染。

在此,我们设计了一种生物质炭改性隔膜用于抑制锂氧电池中氧化还原介质的穿 梭效应。我们采用廉价的鸭毛作为生物质炭原料,将其清洗、干燥后,放入管式炉中 预氧化定形,并在自然降温后进行炭化处理,得到纤维状纳米碳材料(DFC)。然后 将其研磨收集,涂覆到商业的 PP 隔膜上,制得了生物质 DFC 改性隔膜。通过扫描 电子显微镜(SEM)的分析,我们观察到具有纤维结构的导电炭层平坦而均匀地分布 在隔膜表面,形成了覆盖整个隔膜表面的结构,制得的生物质炭改性隔膜具有窄的孔 径窗口,能够有效地抑制氧化还原介质的穿梭。使用 TEMPO 和 DBBQ 分别作为 RM_c 和 RM_d,很好地改善了锂氧电池中过电势高、可逆性低的问题,提高了电池的 放电容量和循环寿命,而且该改性隔膜成本低廉、绿色环保,符合可持续性发展的理 念。本研究为构建更可靠、高性能的电池系统奠定了基础,有望推动清洁能源领域的 进一步发展。

第1章 锂氧电池的结构、工作原理与穿梭效应

第1.1节 基本结构与工作原理

目前锂氧电池主要由锂片负极、氧气正极和电解液组成。电池结构如图 1 所示, 正极活性物质为 O₂。在放电时 Li 发生氧化生成 Li⁺并与正极还原态氧中间体生成最 终产物 Li₂O₂。



图1 锂氧电池示意图[20]

根据电解液的种类, 锂氧电池可以分为非水系、水系、混合和全固态锂氧电池 4 种, 如图 2 所示。目前研究最为深入和系统的是非水系锂氧电池体系, 除特殊情况说 明, 本文对于锂氧电池的描述和实验研究均立足于非水系体系展开。



图 2 不同类型氧电池结示图:^[21](a) 非水系有机电解液, (b) 水系电解液, (c)混合型电解 液, (d) 全固态电解质

在非水系电解液体系中,放电时,负极金属锂被氧化生成 Li⁺和电子,电子通过外部电路迁移,Li⁺由于电位梯度穿过隔膜和电解液迁移到正极,正极氧气被还原生成Li₂O₂,将化学能转化为电能;充电时,放电产物发生分解,生成锂和氧气,同时储存了电能^[22]。充放电过程正负极反应如下。

负极反应: Li→Li⁺+e⁻

正极反应: $2Li^+ + 2e^- + O_2 \rightarrow Li_2O_2$

总反应:: 2Li + O₂ → LiO₂ (2.96 V)

第1.2节 氧化还原介质与穿梭效应

由于锂氧电池的主要放电产物 Li₂O₂ 的绝缘特性,存在一些内在问题严重阻碍了 实际成果的实现;其中两个问题尤为紧迫:(1)在放电过程中,阴极上钝化的 Li₂O₂ 膜 的形成导致电池的寿命短,容量低;(2)充电后,Li₂O₂ 的分解需要高过电位,这必然 导致电极和电解质的寄生降解。为解决这两类问题,引入了一种双介质策略来克服上 述固有缺陷。

氧化还原介质(Redox mediator)可分为还原介质(Reduction mediator, rRM)和氧化 介体(Oxidation mediator, oRM)。近年来,通过将直接表面电化学反应与 Li₂O₂ 的形成 /分解解耦,合理地引入了双介质策略来克服上述固有缺陷:

(1)放电过程还原介质(rRM)代替氧,首先进行还原得到 rRM-并携带电子进一步还原溶液中的氧^[23]。基于 Li₂O₂ 的形成途径,极大地扩展了放电容量。

 $2rRM + 2e^{-} \rightarrow 2rRM^{-}$

 $2Li^+ + 2rRM^- + O_2 \rightarrow Li_2O_2 + rRM$

(2)充电过程氧化介质(oRM)代替 Li₂O₂ 与各种催化阴极之间的刚性固-固接触, RM (oRM)首先被氧化为 oRM⁺,并与 Li₂O₂ 颗粒湿接触,从而最大限度地提高了可用 的反应位点^[24]。基于 Li₂O₂ 的分解途径大大降低了电荷电位。

 $20RM - 2e^- \rightarrow 20RM^+$

 $Li_2O_2 + oRM^+ \rightarrow 2Li^+ + O_2 + 2oRM$

受益于可溶 RM 物种平衡电位的调整, RM 成为电子载体, 电化学反应不再受 Li₂O₂ 的绝缘和不溶性的束缚, 说明双介质策略是一个有应用前景的锂氧电池系统可

持续循环的合理设计。

氧化还原介体虽然在均相催化方面具有巨大的优势,但是其本身也存在一系列问题,包括自身的不稳定、穿梭效应和催化电解液分解^[25]等。本文主要讨论 RM 的穿梭效应问题。RMs 能有效提高锂氧电池的放电容量,加速 Li₂O₂ 的分解反应。然而,与 阴极上的固体电催化剂不同,由于可溶性 RMs 在非水电解质中迁移到阳极,因此不可避免地会发生 RMs 与锂金属阳极之间的自发副反应,即所谓的穿梭效应^[26](图 2.1a)。因此,电催化剂被消耗,锂阳极被腐蚀,影响电池的放电/充电过程,导致电池的电化 学性能下降^[27,28]。



图 3 (a) 锂氧电池的 RM 穿梭效应示意图 (b) 抑制穿梭效应的若干策略^[26]

第1.3节 生物质炭抑制介质穿梭

近年来,生物质作为一种可再生能源可根据需求生产热能和电力,在可持续的收 集方式下更具二氧化碳中和的潜力,因此得到了广泛应用。生物质的转化过程涵盖生 物化学、物理化学和热化学等^[29]多个方面。对于热化学过程,则在高温条件下促使生 物质发生转化,包括但不限于热解、燃烧、气化、水热液化和水热碳化。

热解被认为是将生物质更清洁地转化为生物能源的最有用的热化学技术之一。热 解是指在无外部氧化剂的条件下,碳质材料在通常温度范围为 300-600℃ 内的热降解 过程。热解过程的产物包括炭(固体)、永久气体和热解液(室温下的液体),通常 被称为生物油或热解^[29]。生物质热解动力学是表征生物质在热分解反应过程中反应温 度、反应时间等参数对物料或反应产物转化率的影响的一个十分重要的特性。动力学 特性直接关系到生物质热化学利用。通过动力学分析可深入地了解反应过程或机理还可预测反应速率以及反应的难易程度。



图 4 生物质炭隔膜改抑制锂氧电池氧化还原介质穿梭

第2章 实验部分

第2.1节 实验设计

1.生物质预处理

取适量鸭毛使用超纯水清洗干净后置于 60℃ 烘箱中干燥 24h。将上述鸭毛置于 管式炉中进行预氧化定形处理,使其在保护气氛氮气下交联,交联温度 220℃,升温 速率 3℃/min,并在 220℃下保温 2h,然后进行炭化处理,在 220℃升温至 450℃,升 温速率为 3℃/min,在 450℃下的保温时间为 1h,保温后自然降温至 50℃将材料取出, 获得纤维状碳纳米材料,并对其进行研磨处理收集备用。

2.生物质炭表征

对处理好的生物质鸭毛炭材料进行扫描电镜(SEM)表征,使用高能电子束扫描 样品表面,捕捉被电子散射或发射出的信号,从而生成样品表面的高分辨率图像。利 用其观察所得的碳纳米材料即 DFC 的纤维结构。

3.涂附 DFC 改性隔膜

将上述制备所得的纤维状碳纳米材料与导电剂乙炔黑、粘结剂聚偏二氟乙烯进行 混合,混合时间为24h,溶解在溶剂N,N-二甲基甲酰胺(DMF)溶液中得到分散均匀的 浆料: 胶原基纤维状炭-羟基磷灰石纳米复合材料与导电剂乙炔黑(AB)、粘结剂聚偏二氟乙烯(PVDF)的质量比为 4:4:2,使得最终所得浆料中聚偏二氟乙烯的质量浓度为 2wt%。

将上述制备所得的分散均匀浆料用涂布器涂覆在商业的 PP 隔膜表面,所用涂覆器高度为 120μm。将所得涂覆后的隔膜转移至真空干燥烘箱中干燥,以除去多余的溶剂,干燥温度为 60℃,干燥时间为 24h,并利用裁片机将其裁成直径为 16mm 的小圆片。并对鸭毛炭改性隔膜进行 SEM 分析。

4.锂氧电池组装

本实验均使用模具电池,实验前进行电池及其零件清洗,清洗后自然晾干后备用。 将实验所需正极、隔膜等与电池均放入手套箱小仓中抽充准备电池组装,电池组装按 照锂片、隔膜、正极及电解液顺序组装,组装结束取出连接气袋注入氧气,电池组装 完毕。

第 2.2 节 测试方法

热重分析(TG):利用热重分析仪在过程控制温和的保护气氛下测量样品的重量和 重量变化率随温度的变化关系。用于确定样品的分解和材料的稳定性。根据所得温度 /时间的曲线(TG 曲线)热重微分曲线(DTG 曲线)等测试分析热解动力学行为,对热解 条件进行优化,对 DFC 的热稳定性进行分析。

扫描电镜(SEM):使用高能电子束扫描样品表面,捕捉被电子散射或发射出的 信号,从而生成样品表面的高分辨率图像。利用其观察所得的碳纳米材料即 DFC 的 纤维结构。

充放电测试:对材料的容量、库仑效率、过电位、倍率特性、循环特性、高低温 特性、电压曲线特征等多种特性进行测试。对充放电循环测试曲线的展现为充放电行 为随时间的变化图、性能参数(如充放电容量、库仑效率等)随循环周次的变化图以 及某些周次充放电行为的叠加图。根据性能参数循环图,对电池充放电容量、库仑效 率变化进行直观判断,对电池循环性能以及可能存在容量"跳水"、电池析锂等情况进 行分析判断。组装后的锂氧电池在循环过程中会存在一定的衰减情况,对电池容量衰 减率随循环周次变化的分析可对材料性能、电池循环寿命和放电性能评估和保障电池 的正常运行进一步分析。

第3章 结果与讨论

第 3.1 节 DFC 热重分析

在不同升温速率下热解的 DFC 在低于 70℃ 时都有轻微失重,这是由于 DFC 表面的水分和小分子脱除造成的;在温度为 150℃~220℃时 DFC 出现缓慢失重,主要是由反应过程中产生的积炭燃烧造成的;当温度高于 220℃时,DFC 迅速失重,是由于鸭毛炭本身的燃烧造成的。在温度高于 450℃时,TG 曲线趋于平缓,这是由于随着热解温度的升高,鸭毛中的挥发性物质会逐渐释放,形成生物油和热解气,而残留下来的固体部分则转化为 DFC。当鸭毛中的挥发性物质基本释放完毕后,其质量损失减少,导致 TG 曲线趋于平缓,最终形成不变的曲线。对比不同升温速率下的 TG 曲线 5℃/min 的升温速率下的曲线较为平缓,因此选择 5℃/min 的升温速率。



图 5 DFC 热重分析曲线

第 3.2 节 生物质炭 SEM 表征

1、DFC 的 SEM 分析

如图 6 所示为 450°C碳化条件 DFC 的 SEM 图,图中可以看出 DFC 具有纤维结构,符合我们的预期结果。可以观察到样品表面存在窄的孔径窗口。这些窄孔径窗口可能是由生物质碳形成的微观结构所致,其大小和分布可能受到涂覆过程的控制。这些窄孔径窗口的存在表明样品具有潜在的抑制介质穿梭的能力。



图 6 450°C碳化条件 DFC 的 SEM 图

2、DFC 隔膜的 SEM 分析

如图 7 所示为 DFC 改性隔膜的截面和表面的 SEM 图。在隔膜表面的 SEM 图 像中,可以观察到导电碳层的平坦而均匀的分布,形成了覆盖整个隔膜表面的结构。应用在隔膜上后,鸭毛碳的纤维结构被导电碳所包覆,微孔结构与纤维结构结合使得 改性隔膜应用于电池中能够更好的进行离子传输和长程导电^[30]。



图 7 DFC 改性隔膜的截面和表面的 SEM 图

第3.3节 电化学测试

使用 TEMPO 作为氧化还原介质,通过循环伏安法(CV)和恒流充放电(GCPL) 技术,对 PP 隔膜和涂布有 DFC 的隔膜的充放电性能进行测试。且比较了 Li-O2 电 池中 PP 和 DFC 的放电容量与库仑效率。在前面所述的条件下制备的 DFC 用于制备 改性隔膜并应用于锂氧电池中,结果如图 8(a)(b) 所示,尽管 PP 与 DFC 的第一圈的 充放电曲线有明显的穿梭现象,但是在后续循环过程中如图 (c) (d) DFC 具有更高的 充电容量和库伦效率,因此可以得出结论: DFC 改性隔膜对锂氧电池中氧化还原介质 穿梭有抑制作用。

(a) (b)

(c)

(d)

图 8 TEMPO 作为 RM 作用于 Li-O₂ 电池中(a) PP 和(b) DFC 的充放电曲线; TEMPO 作 为 RM 作用于 Li-O₂ 电池中 PP 和 DFC 的(c) 放电容量, (d) 库仑效率

为了评估 PP-DFC 隔膜对 DBBQ 穿梭的抑制作用,我们单独装配了较为简单的无 PP-DFC 隔膜保护和带有 PP-DFC 隔膜保护的 Li-DBBQ 电池(无 O₂)。对此 Li-DBBQ

电池,我们针对放电的氧化还原介质穿梭的特点进行了开路电压测试,如图 9(a)。无 PP-DFC 的电池的开路电压明显较低,这是由于穿梭过去的 DBBQ 与 Li 反应生成的 DBBQLi 扩散回到正极,使得正极中的 DBBQ 与 DBBQLi 浓度之比例下降,根据能 斯特方程,这将导致电位下降。而在 PP-DFC 的电池中,开路电压较高,与常见的不 含 DBBQ 的电池放电后的开路电压无异,表明 PP-DFC 抑制了 DBBQ 的穿梭。放电 至 2V,DFC 改性隔膜下的电池具有更高的放电容量。



图 9 DFC 在 DBBQ 电解液中的(a) OCV; (b) 放电至 2V 情况

在证实了 DFC 改性隔膜隔膜可以分别抑制 TEMPO 和 DBBQ 的穿梭之后,我们 把二者结合起来组成双介导的 Li-O₂ 电池,测试 DFC 改性隔膜的保护对两种氧化还原 介质的工作性能的影响。我们对双介导 Li-O₂ 电池进行了长循环测试。

如图 10 (c,d) 展示了两种电池循环的电压-容量关系图,使用 DFC 改性隔膜的电池的充放电曲线在第十六圈开始衰减,在第十七圈衰减到接近 0.23mAh,而仅使用 PP 的电池的充放电曲线从第一圈开始衰减,第十圈就已经衰减到接近 0.23mAh。有 PP-DFC 保护的电池持续地放电输出 2.5 V 左右的电压,而无 DFC 保护的电池,过电位变大了。由于充电、放电的氧化还原介质都能持续地稳定起作用,有 PP-DFC 保护的电池实现了稳定、高效的循环。



图 10 (a, b)为 PP 和 PP-DFC 电池的 V-T 曲线; (c, d)PP 和 PP-DFC 的充放电曲线

如图 11 (a) 所示,带 DFC 隔膜保护的电池放电容量明显大于普通 PP 隔膜的电池。因为 DFC 隔膜能够有效抑制氧化还原介质在电解液中的穿梭效应,减少了副反应的发生,从而提高了电池的放电效率和容量。而结合图(b)(c)可知有 DFC 保护的放电平均电压较高、充电平均电压较低,相比于纯 PP 过电压小,表明 DFC 隔膜通过抑制氧化还原介质的穿梭效应,减少了副反应,使得电池的能量效率得以提升,整体性能更加优异。



图 11 (a)放电容量; (b)放电平均电压; (d)充电平均电压在 PP 和 PP-DFC 的 Li-O2 电池对比

结 论

本研究以自然界中储量丰富、成本低廉的生物质材料为原料,符合绿色发展理念 并促进了可持续性发展。通过创新性地使用从鸭毛中获得的纤维状纳米碳材料(DFC) 对聚丙烯隔膜进行改性,成功制备了一种改性隔膜并应用于锂氧电池中。该改性隔膜 显著提高了电导率,促进了离子的传输,进而有效抑制了氧化还原介质的穿梭效应, 降低了电池的充电过电势,提高了放电容量与循环稳定性。实验结果表明,这种基于 生物质炭的改性隔膜为解决锂氧电池中存在的高过电势、低可逆性等问题提供了简便、 环保且经济可行的解决方案,对提升锂氧电池这一超高理论能量密度储能装置的电化 学性能具有重要意义,同时为我国电池能源领域的发展做出了贡献。

这一研究展示了生物质材料在储能领域中的广阔应用前景,同时也为高效、稳定 的锂氧电池设计提供了新的思路。在未来,进一步优化该材料的微观结构和电化学性 能,将有助于进一步提升锂氧电池的整体性能。

参考文献

- Chen H, Yang D, Huang G, *et al.* Progress on Liquid Organic Electrolytes of Li-O₂ Batteries[J]. Acta Physico Chimica Sinica, 2023, 0(0): 2305059.
- [2] Lu Y C, Gallant B M, Kwabi D G, et al. Lithium-oxygen batteries: bridging mechanistic understanding and battery performance[J]. Energy & Environmental Science, 2013, 6(3): 750.
- [3] Luntz A C, McCloskey B D. Nonaqueous Li–Air Batteries: A Status Report[J]. Chemical Reviews, 2014, 114(23): 11721-11750.
- [4] Lim H, Song H, Kim J, *et al.* Superior Rechargeability and Efficiency of Lithium–Oxygen Batteries: Hierarchical Air Electrode Architecture Combined with a Soluble Catalyst[J]. Angewandte Chemie International Edition, 2014, 53(15): 3926-3931.
- [5] Kundu D, Black R, Adams B, et al. A Highly Active Low Voltage Redox Mediator for Enhanced Rechargeability of Lithium–Oxygen Batteries[J]. ACS Central Science, 2015, 1(9): 510-515.
- [6] Kwak W J, Hirshberg D, Sharon D, et al. Li–O₂ cells with LiBr as an electrolyte and a redox mediator[J]. Energy & Environmental Science, 2016, 9(7): 2334-2345.
- [7] 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.
- [8] Bergner B J, Schürmann A, Peppler K, *et al.* TEMPO: A Mobile Catalyst for Rechargeable Li-O₂ Batteries[J]. Journal of the American Chemical Society, 2014, 136(42): 15054-15064.
- [9] Gao X, Chen Y, Johnson L, *et al.* Promoting solution phase discharge in Li–O₂ batteries containing weakly solvating electrolyte solutions[J]. Nature Materials, 2016, 15(8): 882-888.
- [10] Gao X W, Chen Y H, Johnson L R, et al. A rechargeable lithium–oxygen battery with dual mediators stabilizing the carbon cathode[J]. Nature Energy, 2017, 2: 17118.
- [11] Zhang C, Dandu N, Rastegar S, et al. A Comparative Study of Redox Mediators for Improved Performance of Li–Oxygen Batteries[J]. Advanced Energy Materials, 2020, 10(27): 2000201.
- [12] Kwak W, Jung H, Aurbach D, et al. Optimized Bicompartment Two Solution Cells for Effective and Stable Operation of Li–O₂ Batteries[J]. Advanced Energy Materials, 2017, 7(21): 1701232.
- [13] Bergner B J, Busche M R, Pinedo R, et al. How To Improve Capacity and Cycling Stability for Next Generation Li–O₂ Batteries: Approach with a Solid Electrolyte and Elevated Redox Mediator Concentrations[J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2016, 8(12): 7756-7765.
- [14] 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.
- [15] Qiao Y, He Y, Wu S, et al. MOF-Based Separator in an Li–O₂ Battery: An Effective Strategy to Restrain the Shuttling of Dual Redox Mediators[J]. ACS Energy Letters, 2018, 3(2): 463-468.

- [16] Park S H, Lee T H, Lee Y J, et al. Graphene Oxide Sieving Membrane for Improved Cycle Life in High-Efficiency Redox-Mediated Li-O₂ batteries[J]. Small, 2018, 14(34): 1801456.
- [17] Shi L, Li Z, Li Y, *et al.* Suppressing Redox Shuttle with MXene-Modified Separators for Li–O₂ Batteries[J]. ACS Appl. Mater. Interfaces, 2021.
- [18] Chen Z F, Lin X, Xia H, et al. A functionalized membrane for lithium–oxygen batteries to suppress the shuttle effect of redox mediators[J]. Journal of Materials Chemistry A, 2019, 7(23): 14260-14270.
- [19] Kim B G, Kim J, Min J, et al. A Moisture- and Oxygen-Impermeable Separator for Aprotic Li-O₂ Batteries[J]. Advanced Functional Materials, 2016, 26(11): 1747-1756.
- [20] Chen H, Yang D, Huang G, et al. Progress on liquid organic electrolytes of Li-O₂ Batteries[J]. Acta Physico-Chimica Sinica, 2024, 40 :2305059.
- [21] Tan P, Jiang H R, Zhu X B, *et al*. Advances and challenges in lithium-air batteries[J]. Applied Energy, 2017, 204: 780-806.
- [22] Li Y, Wang X, Dong S, et al. Recent Advances in non-aqueous electrolyte for rechargeable Li-O₂ batteries[J]. Advanced Energy Materials, 2016, 6(18): 1600751.
- [23] Sun D, Shen Y, Zhang W, et al. A solution-phase bifunctional catalyst for lithium–oxygen batteries[J]. Journal of the American Chemical Society, 2014, 136(25): 8941-8946.
- [24] Kwak W J, Hirshberg D, Sharon D, et al. Li–O2 cells with LiBr as an electrolyte and a redox mediator[J]. Energy & Environmental Science, 2016, 9(7): 2334-2345.
- [25] 熊琦. 锂-空气电池电解液的设计及其性能和机理研究[D]. 吉林大学, 2022.
- [26] Wu X, Yu W, Wen K, et al. Strategies to suppress the shuttle effect of redox mediators in lithiumoxygen batteries[J]. Journal of Energy Chemistry, 2021, 60: 135-149.
- [27] Zhang S, Wang G, Jin J, et al. Coupling solid and soluble catalysts toward stable Li anode for highperformance Li–O2 batteries[J]. Energy Storage Materials, 2020, 28: 342-349.
- [28] Lin Y, Martinez-Martinez C, Kim J W, et al. Shuttling induced starvation of redox mediators in high areal capacity rechargeable lithium-oxygen batteries[J]. Journal of the Electrochemical Society, 2020, 167(8): 080522.
- [29] Basu P .Biomass Gasification, Pyrolysis and Torrefaction[J].biomass gasification pyrolysis & torrefaction,2010
- [30] Yamamoto O, Hirai Y, Ohnishi R, et al. Microporous Polyethylene and Cellulose Composite Separators for Reversible Lithium Electrode in Lithium Rechargeable Batteries[J]. Batteries & Supercaps, e202400472.