

## 872.3Wh/kg！中南大学研发超级可充电Zn-Air电池

长久以来，续航里程是限制电动汽车发展的瓶颈，我们称之为里程焦虑。提高续航里程一方面要增大电池组的容量，但是更为重要的是提高电池的比能量，目前三元材料锂离子动力电池的重量比能量一般为200Wh/kg作用，随着技术的不断进步，有望在2020年推出比能量达到300Wh/kg的量产高比能动力电池，但是这仍然无法满足电动汽车未来发展的需求。关于下一代高比能动力电池的发展，目前有几种路线可供选择，一种是全固态锂金属电池，这是目前被广泛接受和认可的技术路线，美国的“Battery 500”计划就是旨在通过开发金属锂二次电池技术的实现电池组比能量达到500Wh/kg的目标，日本的固态电解质技术处于全球领先水平，其开发的硫化物电解质离子电导率甚至可以和液态电解质相媲美；另外一条技术路线就是金属-空气电池，例如目前主流的Li-空气和Na-空气电池，其理论比能量超过2000Wh/kg，远远高于锂离子动力电池。

近日，中南大学和国防科技大学的Qichen Wang利用N掺杂石墨烯材料NDGs-800作为空气电极催化剂制备了Zn-空气电池，利用氧化石墨烯GO大量的缺陷提高了O<sub>2</sub>在空气电极的催化效率，大幅提升了Zn-空气电池的性能，比能量高达872.3Wh/kg，在未来储能领域具有非常广阔的应用前景。

对于金属-

空气电池而言最为关键的就是空气电极的设计

，空气电极要兼具催化O<sub>2</sub>

还原和析氧反应，常

见的氧气电极多为贵金属（Pt）和稀土金

属氧化物等，但是它们很难兼顾O<sub>2</sub>

的还原和

析氧两个反应。于

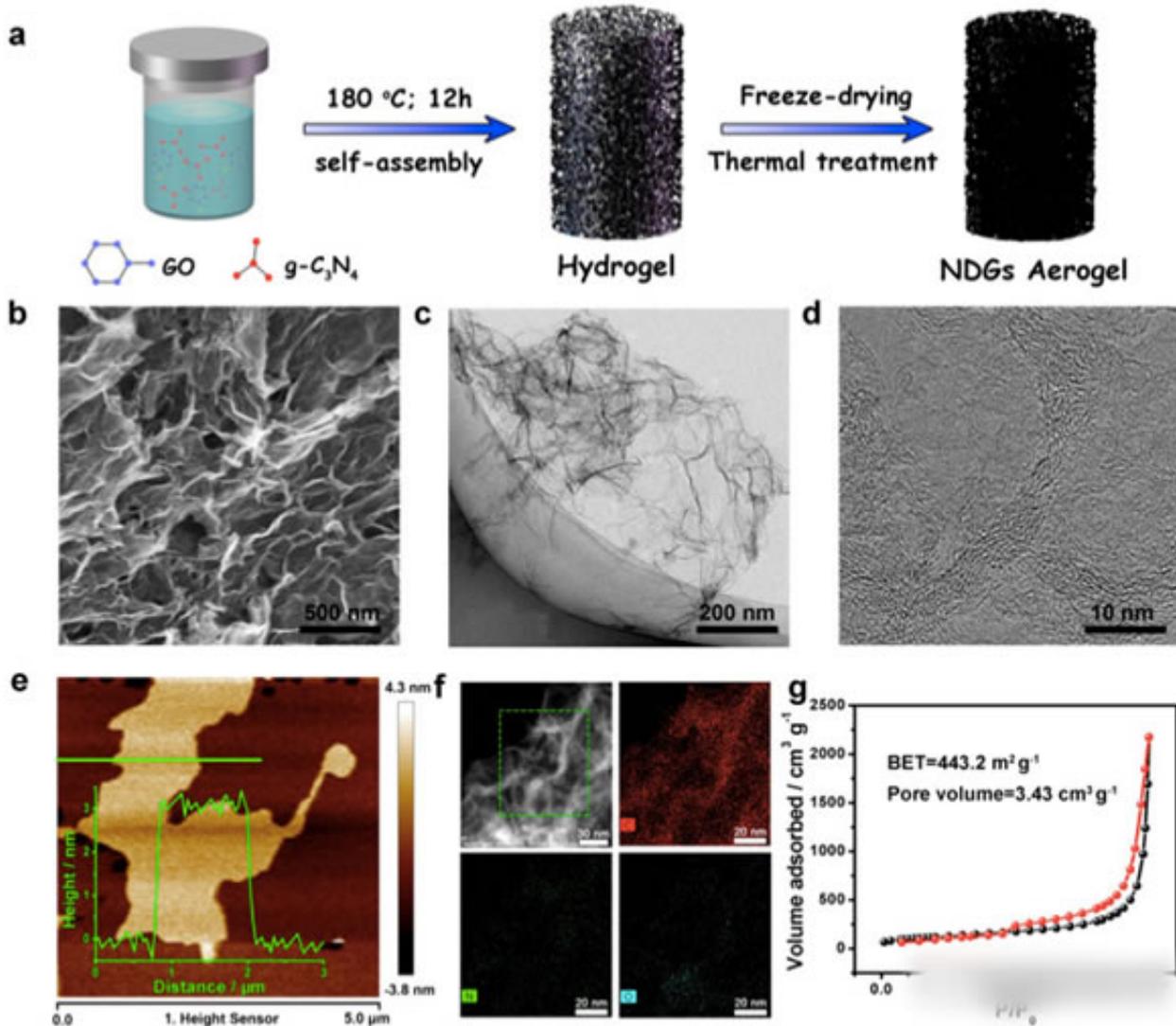
是人们由将视线注意到了碳电极，研

究表明碳材料内的缺陷和多孔结构能够为O<sub>2</sub>在电极中的还原和析氧提供众多的活性点位，从而提升金属-空气的电池性能。而氧化还原石墨烯恰好是这样一个非常好的选项，氧化还原石墨烯本身就具有非常多的缺陷，Qichen

Wang又通过N掺杂

手段在石墨烯内引入了更多的缺陷，

同时石墨烯巨大的比表面积和多孔结构也O<sub>2</sub>的还原和析氧提供了众多的活性点位，从而大幅提升了Zn-空气电池的性能。



N掺杂石墨烯的合成方法如上图a所示，首先将一定数量的 $g-C_3N_4$

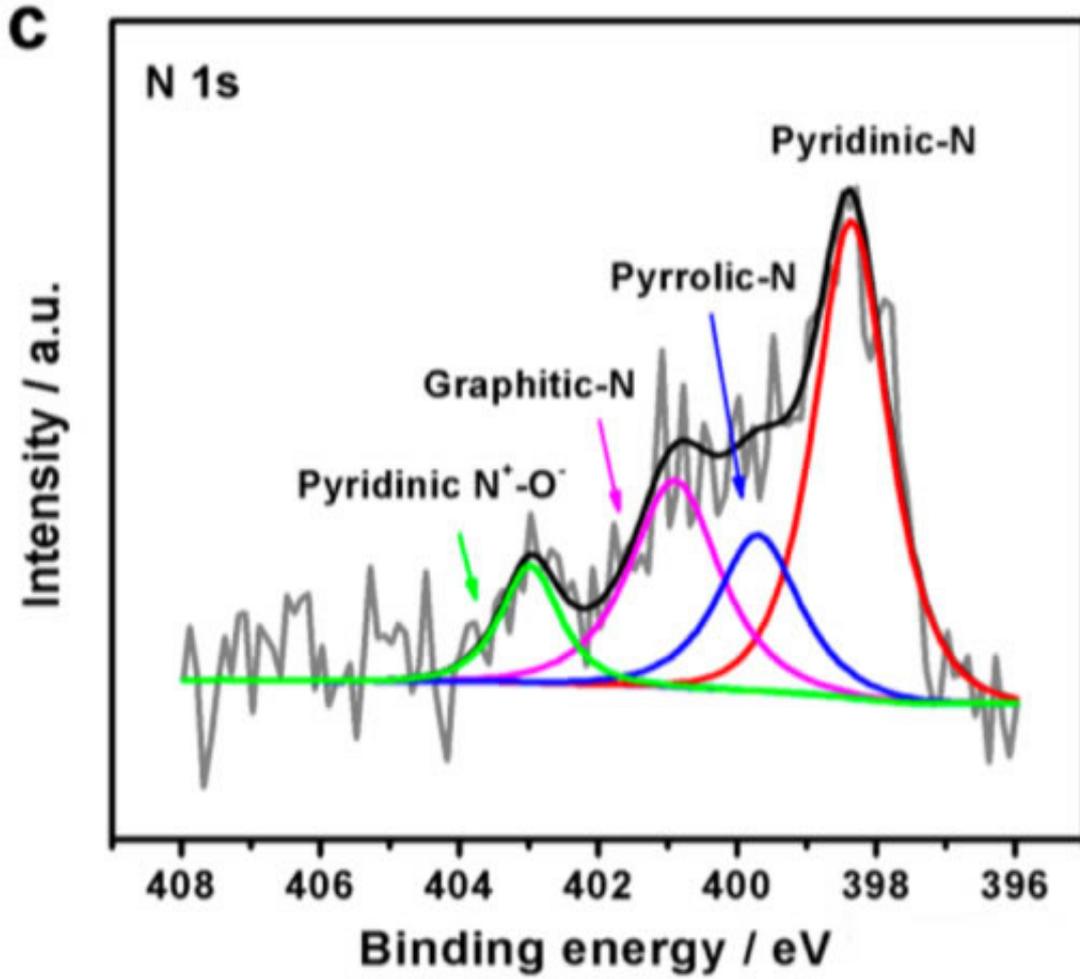
片加入到氧化石墨烯GO的水溶液之中，超声处理1h，然后将混合溶液在180 °C下水热处理12h，生成黑色的混合凝胶，然后冷冻干燥48h，除去 $H_2O$ 。干燥后的材料在管式炉中，在 $N_2$ 的保护下分别加热到600-900 °C，热处理3h，获得N掺杂的石墨烯材料NDGs-x（x代表处理温度）。

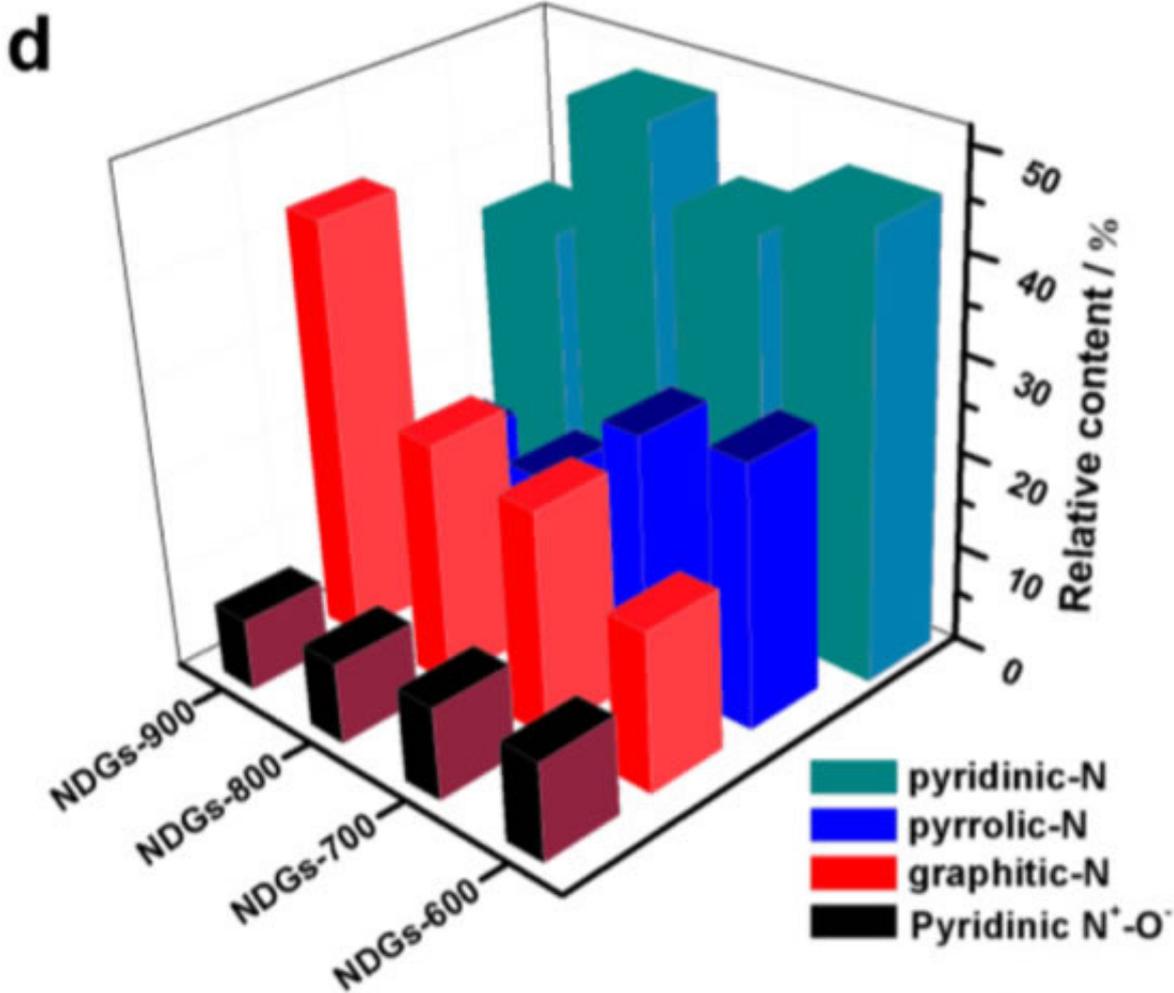
N掺杂石墨烯的结构如上图所示，从图b和c可以看到其具有开孔结构和典型的石墨烯特点，原子力显微镜（上图e）表明石墨烯的

厚度为3nm，大约由9层碳原子层

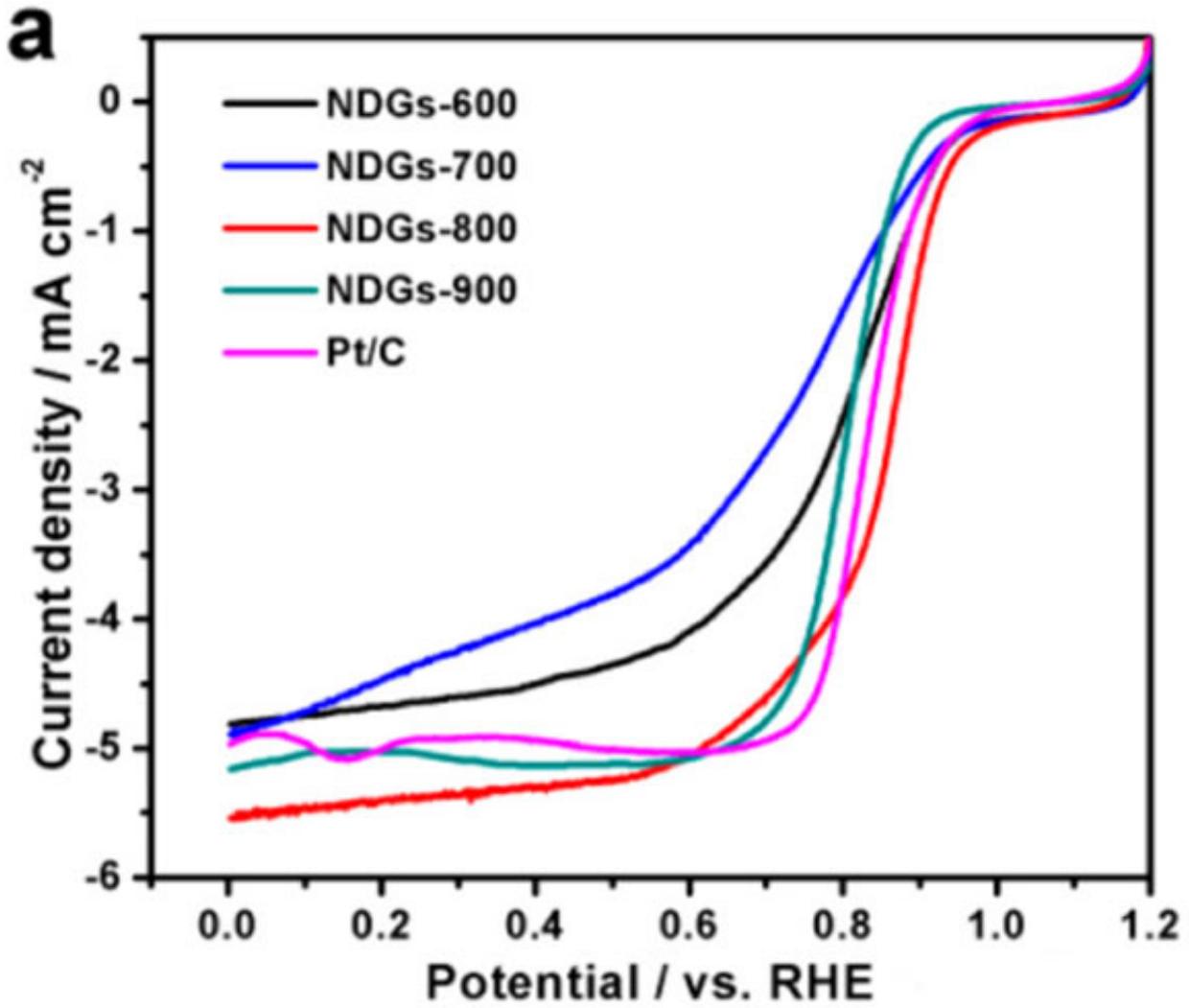
组成，同时该材料具有非常大的比表面积（ $443.2m^2/g$ ）和微孔体积比例（ $3.43cm^3/g$ ），能够为 $O_2$ 的还原和析氧反应提供大量的活性点。

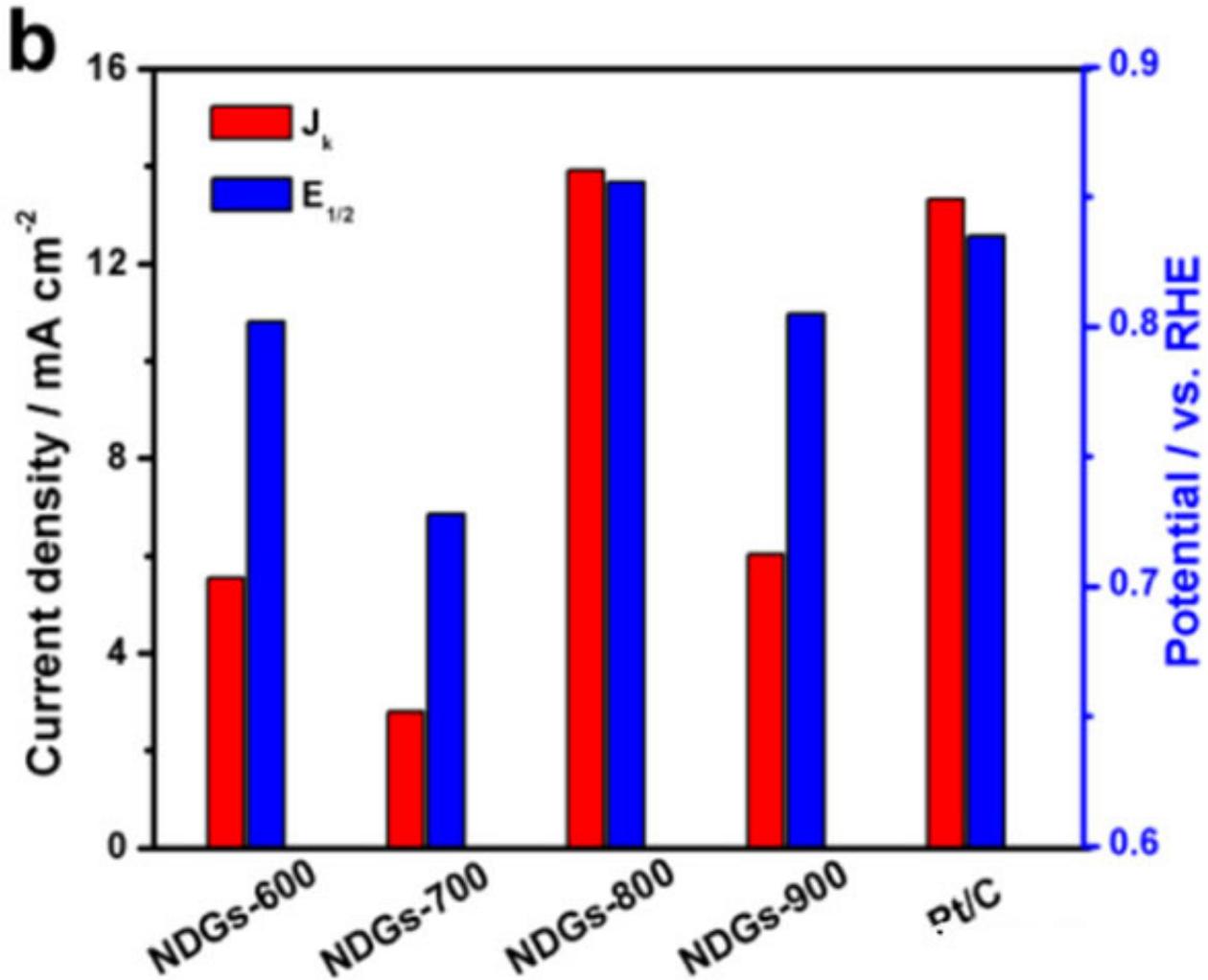
通过XPS研究显示N元素在氧化石墨烯中主要以三种形式存在分别为：吡啶N、吡咯N、石墨N和吡啶N+-O-，从下图d可以注意到在800 °C下烧结的NDGs-800材料的吡啶N含量最高，达到47.9%。如此高含量的吡啶N和氧化还原石墨烯GO内广泛存在的缺陷，显著的促进了催化 $O_2$ 的还原和析氧反应的效率。



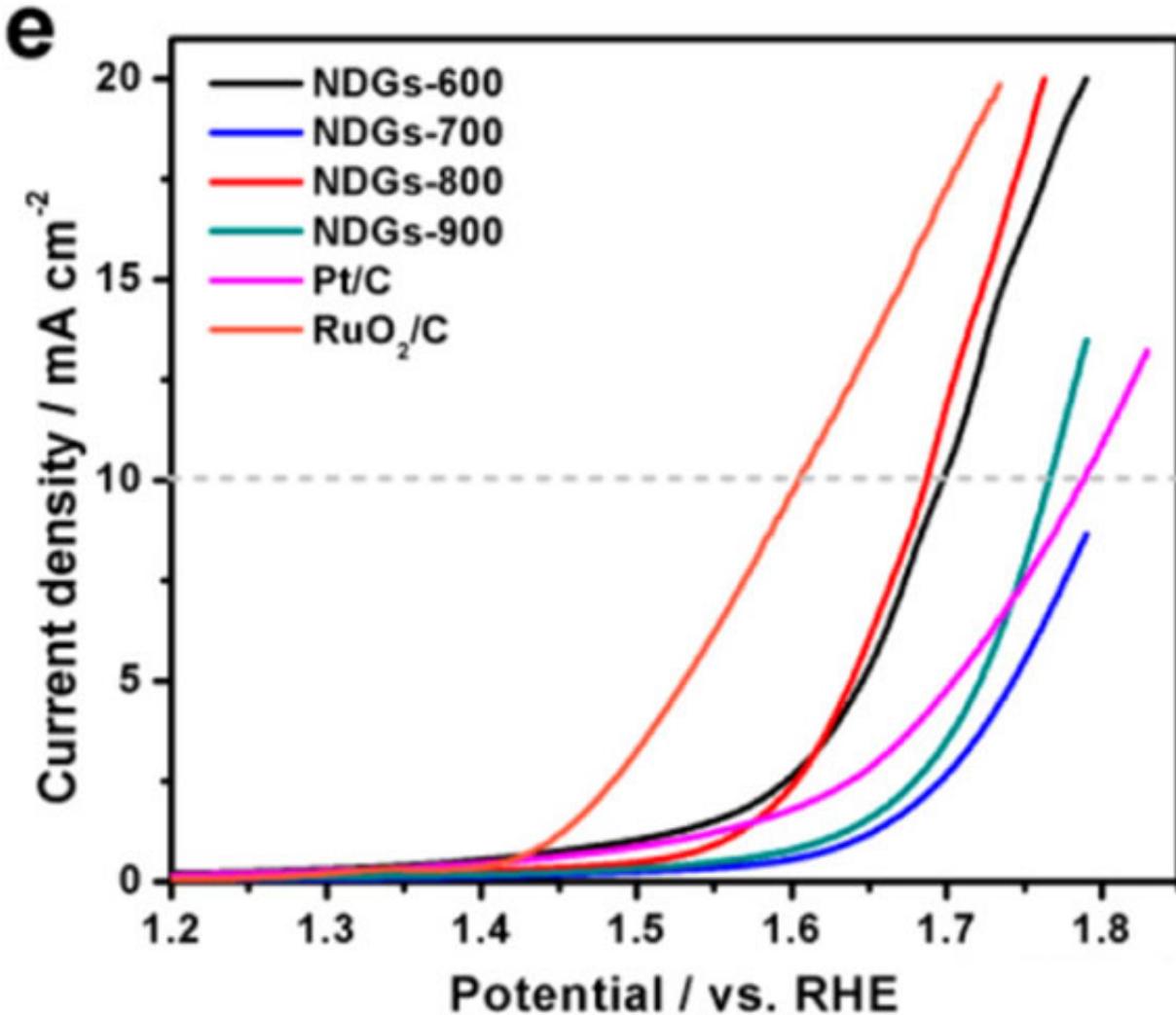


更多的反应活性点帮助N掺杂石墨烯NDGs材料获得了更好的反应活性，从下图a的线性电压扫描能够看到NDGs-800材料（红色曲线）表现出了非常高的催化O<sub>2</sub>还原反应活性，起始反应电压为0.95V，半波电压也达到0.85V，在0V的反应电流密度更是达到了5.6mA/cm<sup>2</sup>。从下图b我们可以注意到NDGs-800在0.8V的反应电流密度（13.91mA/cm<sup>2</sup>）甚至要高于Pt/C复合催化剂的反应电流密度（13.32mA/cm<sup>2</sup>）更是远远高于NDGs-900（6.03mA/cm<sup>2</sup>）、NDGs-600（5.55mA/cm<sup>2</sup>）和NDSs-700（2.80mA/cm<sup>2</sup>），这使得NDGs-800材料成为最佳的非金属反应催化剂。

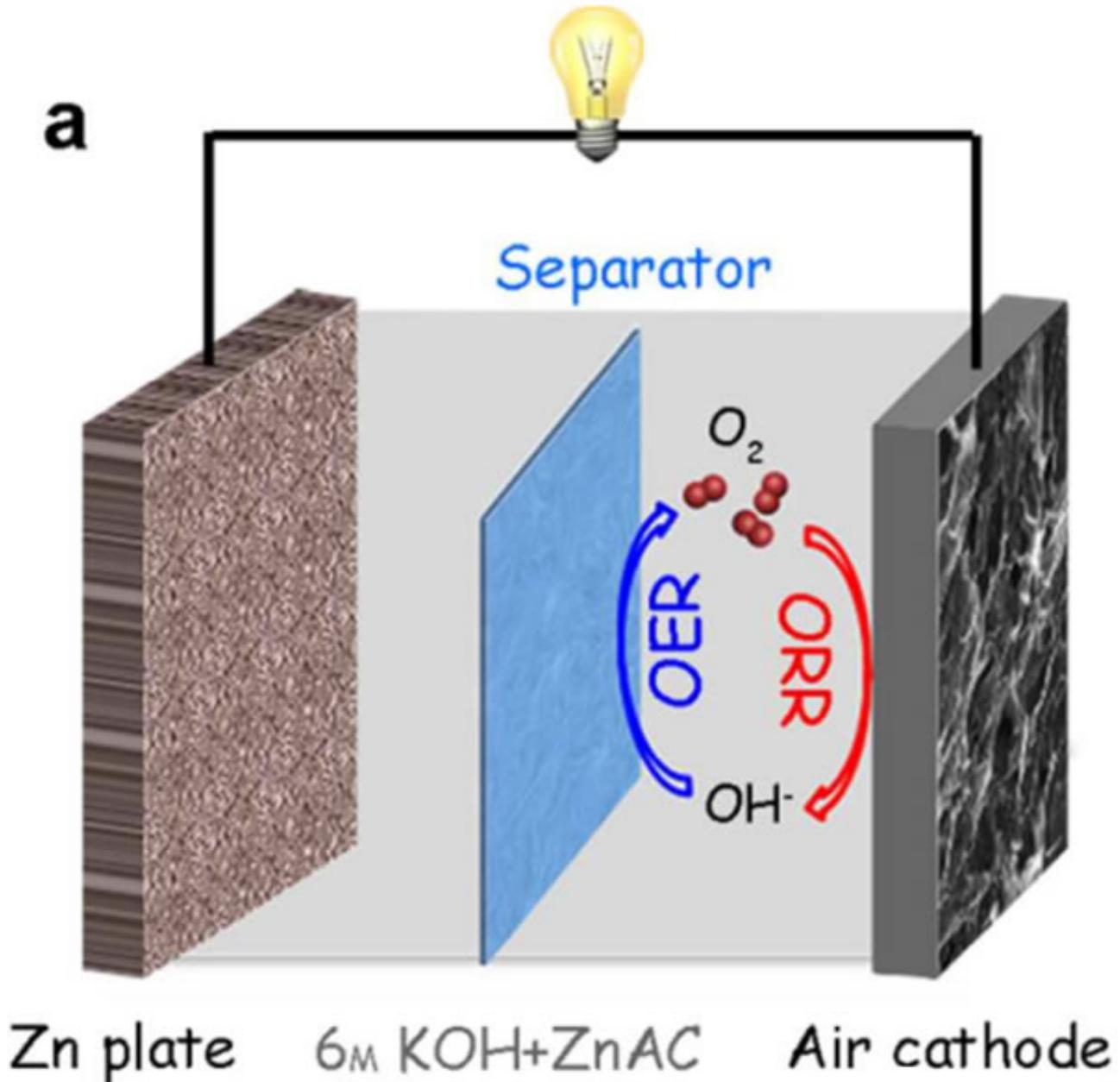




虽然NDGs-800催化O<sub>2</sub>还原反应的活性非常高，但是我们仍然需要考察NDGs-800催化析氧反应的活性，从下图我们能够看到，NDGs-800材料在10mA/cm<sup>2</sup>的电流密度下，析氧反应的过电势要比RuO<sub>2</sub>/C催化剂高375mV，表明NDGs-800材料的析氧反应催化效率不如RuO<sub>2</sub>/C催化剂，这是NDGs-800材料在后续的研究中需要改进的地方。



Qichen Wang采用NDGs-800材料组合了Zn-空气电池（结构如下图所示），该电池的开路电压为1.45V，功率密度为115.2mW/cm<sup>2</sup>，要好于Pt/C催化剂（1.43V，110.3mW/cm<sup>2</sup>），通过采用NDGs-800材料Zn负极的比容量达到750.8mAh/g（电流密度10mA/cm<sup>2</sup>），电池比能量达到872.3Wh/kg。该电池也表现出了非常优异的循环性能，在10mA/cm<sup>2</sup>的电流密度下，循环234次（每次循环20min）电池几乎没有衰减，要远远好于采用Pt/C+Ir/C催化剂的电池。



Qichen Wang开发的N掺杂石墨烯材料NDGs-800材料充分利用了氧化石墨烯GO中大量的缺陷，并通过N掺杂引入了更多的缺陷，为O<sub>2</sub>还原和析氧反应催化提供了大量的活性点，大大提高了催化效率，特别是在催化O<sub>2</sub>还原方面，其催化效率甚至要高于Pt/C电极，并且在充放电循环中也表现出了优异的稳定性，具有广阔的应用前景。但是NDGs-800催化析氧反应的活性仍然不如RuO<sub>2</sub>/C催化剂，这也是后续需要改进的地方。

原文地址：<http://www.china-nengyuan.com/tech/124239.html>