

上海硅酸盐所在高性能锂空气电池研究领域取得系列进展

高比能量锂空气电池是未来大容量纯电动汽车潜在的动力电源技术之一，然而由于充电动力学速率低限制了其实际性能的提升，导致其过电位高、循环性能差、电流密度低、电极材料不稳定、电解质分解等问题。发展廉价、高活性催化剂，提高反应速率是锂空气电池的研究热点。过去五年有超过900多篇相关论文，70多种催化剂被大量尝试，但研究工作缺乏设计和系统性。开展材料的设计与计算，将计算与实验结合，是快速推进锂空气电池研究的重要途径，并推动“材料基因组”发展。

中国科学院上海硅酸盐研究所研究员刘建军与温兆银合作，将理论计算与电化学实验验证结合，针对几种典型的过渡金属氧化物、碳化物、氮化物开展计算研究，建立了锂离子脱附与析氧反应势垒与催化剂的表面酸性相关规律的理论模型，预测了2.4-3.1 eV的表面酸性范围内催化剂的高活性，提出了 Co_3O_4 ， CoO ， Mo_2C ， TiC 以及 TiN 等几种高活性催化剂。通过 CoO 与 Co_3O_4 体系的过电位、循环寿命等电化学性能的对比性实验验证了所提出的理论模型与材料体系。研究成果发表于Journal of the American Chemical Society (10.1021/jacs.5b07792)。

温兆银带领的课题组设计和制备成功具有(111)面优先生长的 Co_3O_4 无支撑催化剂，并获得了优异的容量、极化等电化学性能，研究结果发表在Energy & Environmental Science (2011, 4, 4727)，刘建军带领的研究小组将第一性原理计算与热力学分析结合建立 $\text{O}_2/\text{Li}_2\text{O}_2/\text{Co}_3\text{O}_4$ 的三相界面模型，揭示了 Co_3O_4 (111)面具有高催化活性的机制，进一步验证了表面酸性与催化活性关系的理论预测。研究成果发表在美国化学学会的刊物ACS Catalysis (2015, 5, 73)上。

相关研究工作得到了国家自然科学基金重点与面上项目、中科院百人计划与重点部署等项目的支持。

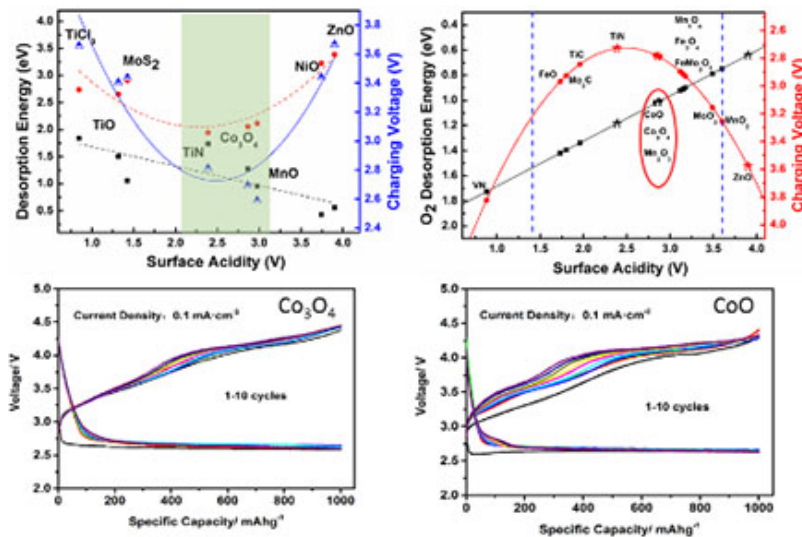


图1. 锂空气电池过电位-催化剂表面酸性的关系与催化剂预测(上), 及Co₃O₄与CoO体系的实验验证结果(下)。

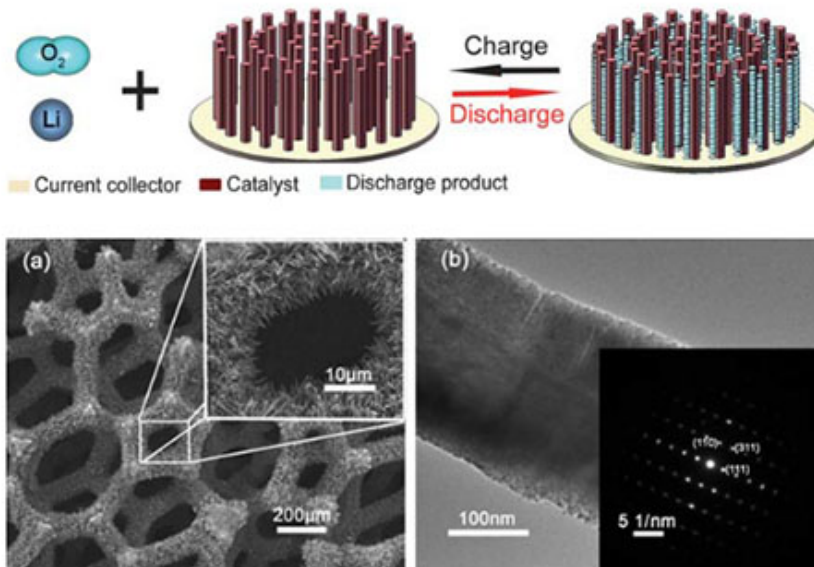


图2. 无支撑催化剂的设计及制备的Co₃O₄催化剂微结构

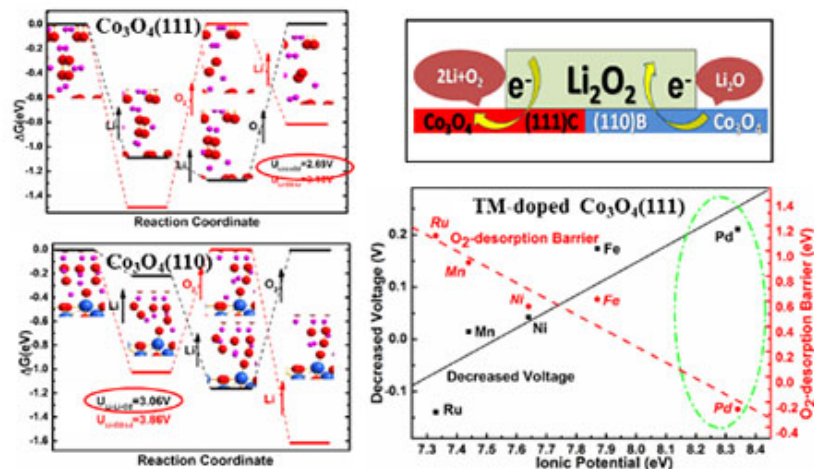


图3. 第一性原理热力学计算Co₃O₄ (111) 与 (110) 表面催化Li₂O₂分解机理, 晶面效应的电荷分析, 及过渡金属掺杂Co₃O₄ (111)的催化性能优化。

原文地址：<http://www.china-nengyuan.com/tech/84825.html>