

调控KOH电解液浓度实现-110℃下运行的锌空电池

作者：writer 来源：科学网

本文原地址：<https://www.iikx.com/news/progress/20902.html>

本文仅供学习交流之用，版权归原作者所有，请勿用于商业用途！

调控KOH电解液浓度实现-110℃下运行的锌空电池。北京时间2022年11月18日，Chem期刊在线发表了香港城市大学材料科学与工程系支春义教授团队的最新研究成果，题为Aqueous rechargeable zinc air batteries operated at -110℃。

课题组发现采用合适浓度的KOH电解液，可以将锌空电池的操作电压拓展到低至-110℃。论文通讯作者为支春义教授，同时担任Nano Research Energy(<https://www.sciopen.com/journal/2790-8119>)创刊主编。

电能存储和转换在社会和经济可持续发展中发挥着至关重要的作用。人类活动日益多样化对能源系统在极端条件下，特别是在高纬度和深海等超低温条件下的运行提出了要求。基于碱性水系电解质的锌空气电池(ZABs)，以金属锌和空气为电极，由于其理论能量密度高、成本低、安全性高等优点，在大规模能量转换系统中引起了广泛关注。此外，极地考察、天文观测、石油勘探、高空无人机、航空航天、寒冷地区的日常使用等特定应用需求的增加，对ZABs的超低温性能提出了更高的要求。然而，水系电解质的液态温度范围窄且正极的氧还原反应(ORR)和析氧反应(OER)本质上的缓慢动力学阻碍了ZABs在超低温下工作的发展。因此，针对维持ZABs在超低温下的高电化学性能，致力于开发防冻电解质和耐超低温电催化剂是必要的。

水系电解质的冷冻过程是基于由大量氢键(HBs)形成驱动的从无序水到有序冰的相变。到目前为止，通常有三种防冻电解质设计策略，包括添加剂、水凝胶和盐包水(WIS)。乙二醇、甘油和乙腈等防冻添加剂经常被应用在多种水系电池中去有效地降低其电解质的凝固点。然而，大多数添加剂只能在中性条件下使用。由于其不能稳定存在于高腐蚀的环境中，它们在碱性电解液中是不适用的。同样的问题也存在于基于水凝胶的低温电解质中，很少有耐强碱水凝胶可用于ZAB应用。WIS策略利用盐中的离子与偶极水分子发生静电相互作用来打破原有的HBs，可有效地降低电解质的凝固点。然而，由于溶质选择有限，这种策略实际上不适用于ZABs。由于碱性防冻电解液的上述限制，目前ZABs实现的最低工作温度仅为-40℃。

同时，在超低温下，由于离子和电荷转移速率降低以及电极材料的电子电导率降低，固有缓慢的ORR和OER反应的动力学进一步恶化。在这种情况下，设计可以克服这些问题的有效电催化剂使ZABs在超低温下能正常工作是必不可少的。传统上，过渡金属氮碳材料(M-N-Cs)作为商业Pt/C和IrO₂的替代品用于催化室温下的ORR和OER已被广泛研究。然而，对其在超低温下的双功能催化性能的研究仍然不足。

近日，香港城市大学的支春义教授发现随着KOH浓度的增加，受HBs破裂的影响KOH的凝固点首先降低，而随着其浓度的进一步增加，受增强的离子相互作用力的影响KOH的凝固点随之升

高。由此规律发现当KOH电解质浓度为8 M时表现出最低凝固点，低至-120 °C，在-110 °C下仍表现出35 mS cm⁻¹的高离子电导率。此外，研究组开发了一种高效的含铁钴氮的多孔碳电催化剂(FeCo-PC)，用于超低温下催化ORR和OER反应，并研究了该电催化剂与商业Pt/C和IrO₂相比随温度变化的催化性能。开发的FeCo-PC在超低温下的催化性能保持优异，这归因于该催化剂固有的高表面积及其在低温下增强的电子电导率。受益于开发的电解质和催化剂，所设计的ZABs在超低温下表现出高耐受性甚至能在低至-110 °C的超低温下工作以及在-70 °C下表现出前所未有的电池性能，获得最大功率密度为61.3 mW cm⁻²，容量为627.9 mAh g⁻¹，循环约140 h。

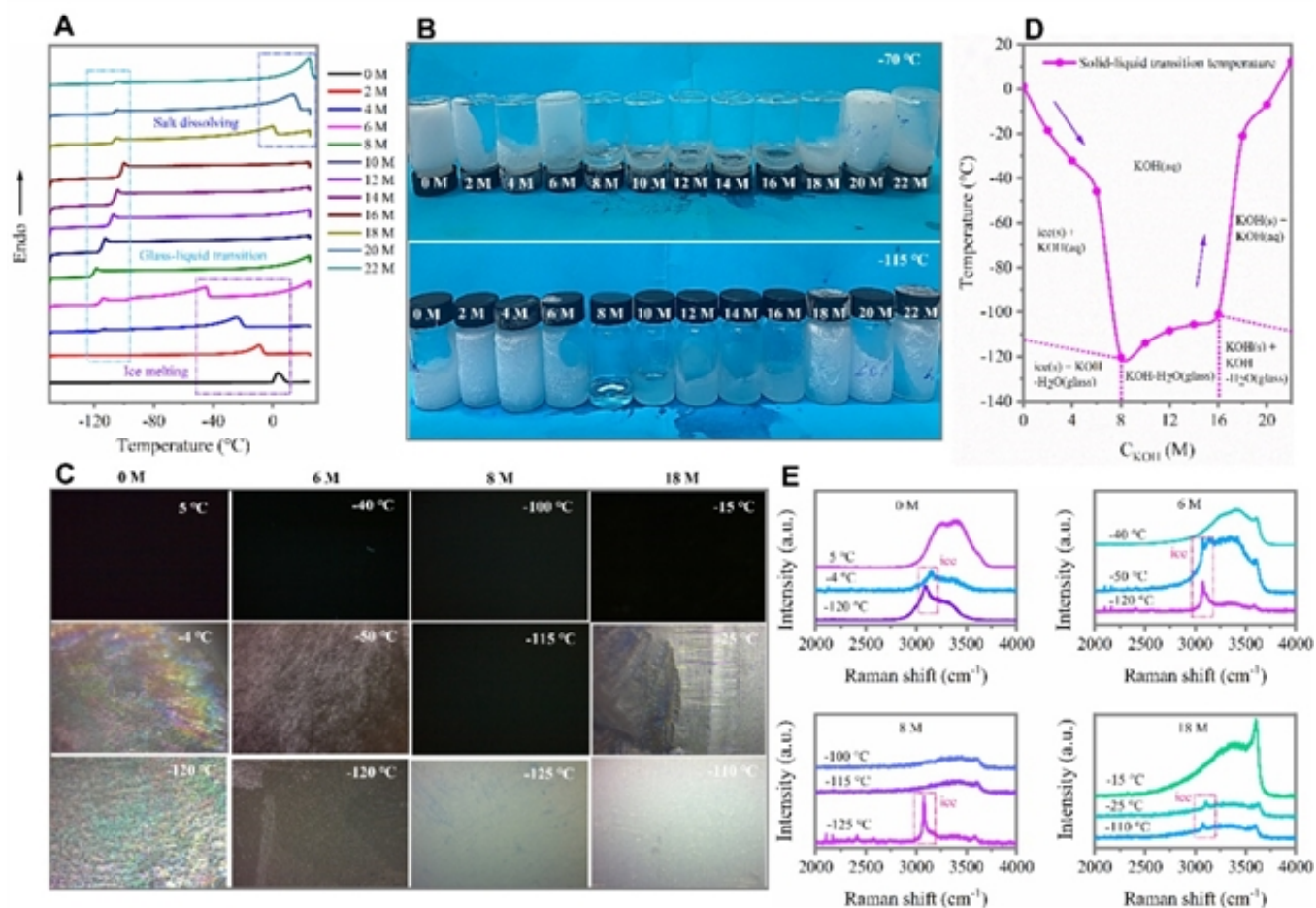


图1：不同浓度的KOH电解质的超低温性能。

通过差示扫描量热法、原位偏光显微镜和原位拉曼光谱发现和证实了传统KOH水溶液的浓度与其凝固点存在着不寻常的依赖关系。KOH水溶液的凝固点随着其浓度从0 M增加到8 M时先降低，然后由于发生不同的液固相转变而随着其浓度的进一步增加而开始升高。这一发现表明，KOH水溶液并没有完全遵循关于凝固点和浓度依赖于依数性质的传统原理。由此，研究组引申出不同浓度KOH溶液的固液转变的主导温度以及不同温度和浓度下KOH溶液的相组成图，如图1D所示。

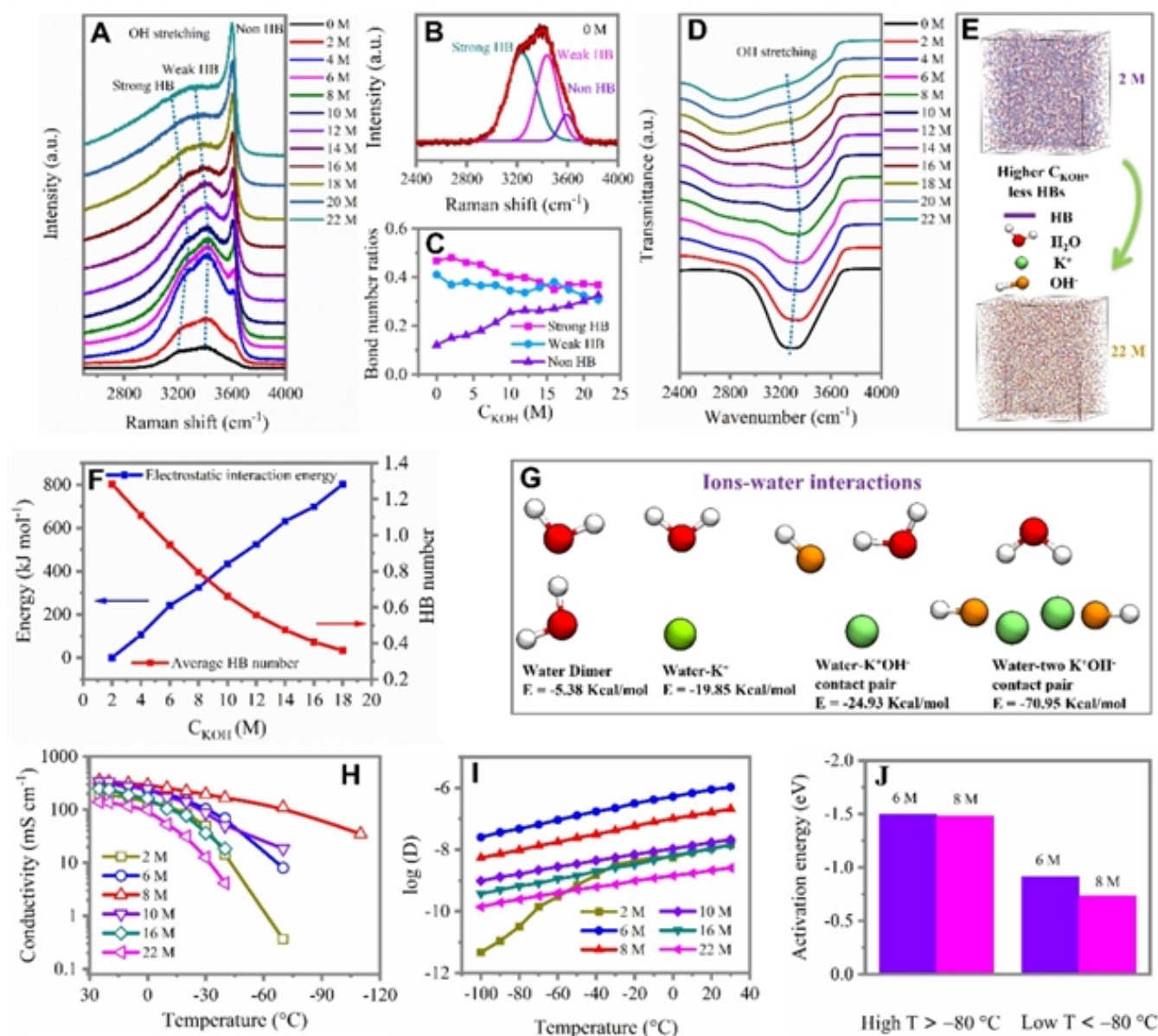


图2：不同浓度的KOH电解质的结构性质和温度依赖性离子电导率。

通过拉曼、红外光谱表征、分子动力学模拟以及密度泛函理论计算证实KOH电解质的浓度和凝固点之间的依赖性是由HB数量、HB强度和离子相互作用变化的协同效应决定的。当KOH电解质的浓度从0 M增加到22 M时，HBs数量减少，当其浓度从0 M增加到8 M时，HB强度先减弱，当其浓度从10 M增加到22 M时，HB强度逐渐增强。此外，随着KOH电解质的浓度从0 M增加到22 M时，静电相互作用势能增加，表明离子相互作用增强。因此，HB数量的减少、HB强度增强和离子相互作用的增加共同影响了KOH电解质的浓度与凝固点之间的依赖性。在8 M左右，具有合适的低HB数量、HB强度和离子相互作用导致最低凝固点。

此外，研究组还探究了不同浓度的KOH电解质的温度依赖性离子电导率，发现8 M KOH电解质的电导率随温度变化最小，即使在超低温下也能实现高离子电导率。

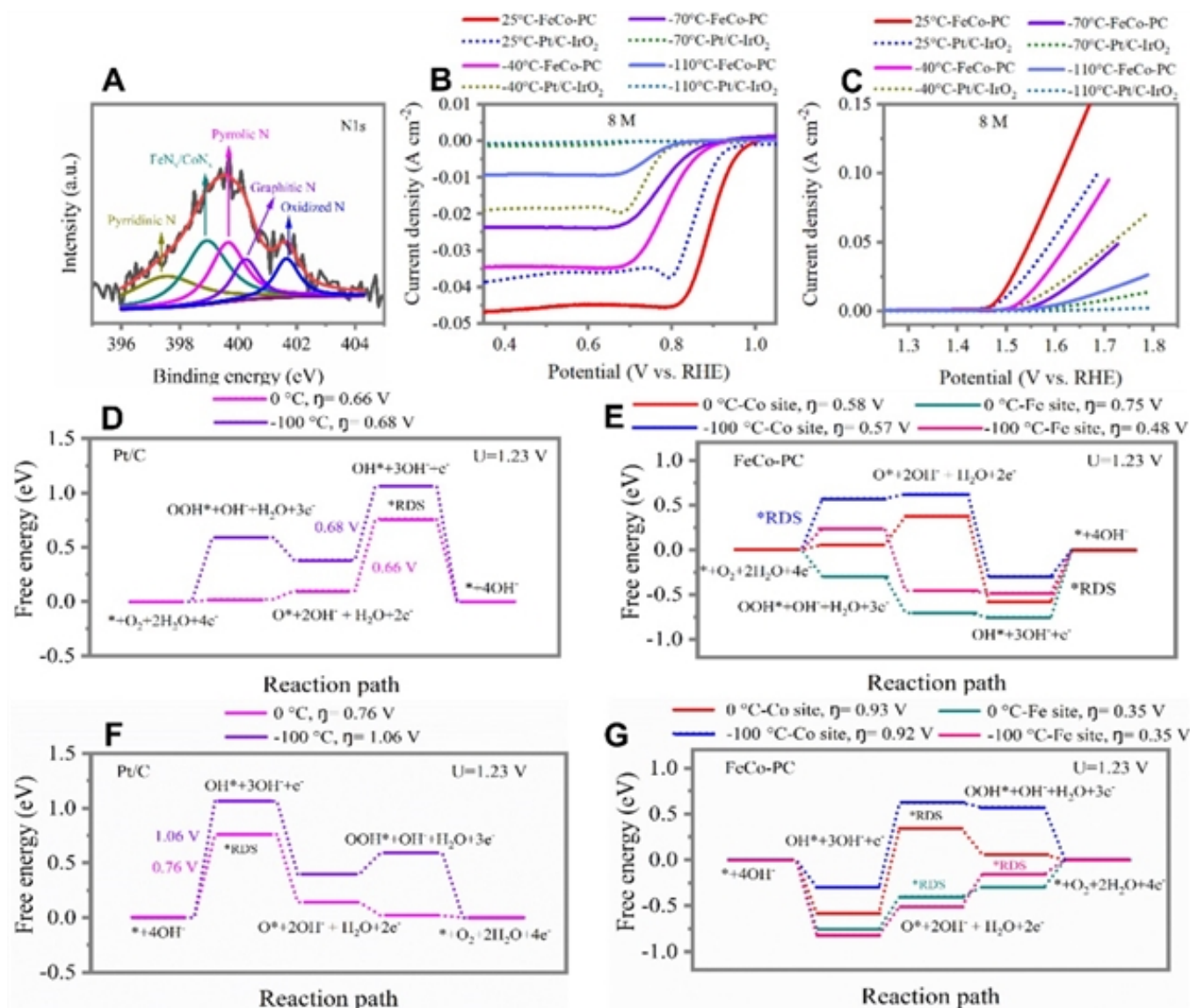


图3：FeCo-PC电催化剂的表征及其在不同温度下的催化活性。

为了评估不同温度对不同电催化剂催化ORR和OER反应的影响，在25、-40、-70和-110 °C的温度下，研究组利用线性扫描伏安法测量他们开发的FeCo-PC电催化剂和商业Pt/C-IrO₂电催化剂在氧气饱和的8 M KOH电解质中的催化活性。结合实验与计算的结果表明，研究组开发的FeCo-PC电催化剂在超低温条件下具有比商业Pt/C-IrO₂更好的双功能ORR和OER催化性能。且其最低的工作温度比在已报告的低温电催化剂中要低。

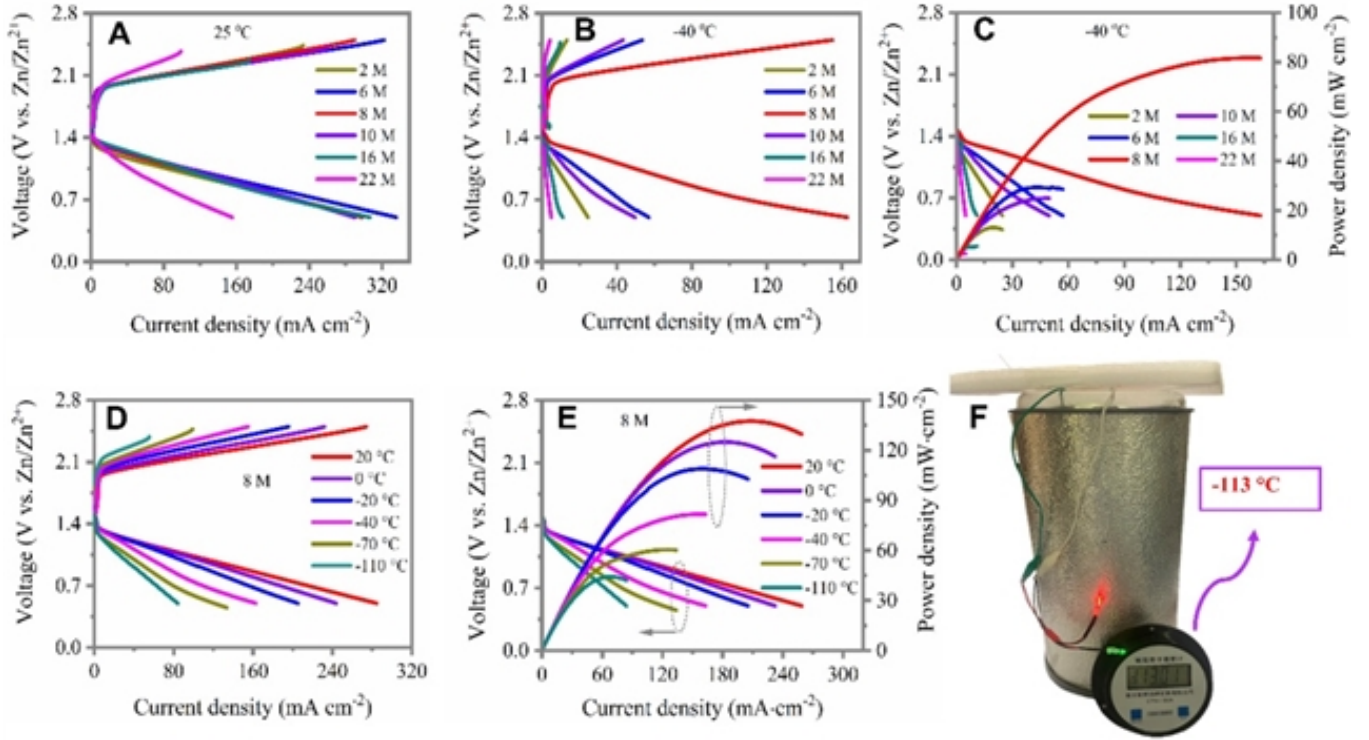


图4：基于FeCo-PC电催化剂与不同浓度KOH电解质的ZABs的温度依赖性电化学性能。

通过测试利用不同浓度KOH电解质的ZABs在不同温度下的电池性能，尽管使用8 M KOH的ZAB的电池性能会随着温度的降低而下降，但最大功率密度保持率在-40 °C时保持在~65%，在-70 °C时保持在45%，即使在-110 °C仍保持在32%。表明利用8 M KOH电解质的ZAB性能随温度的变化小。

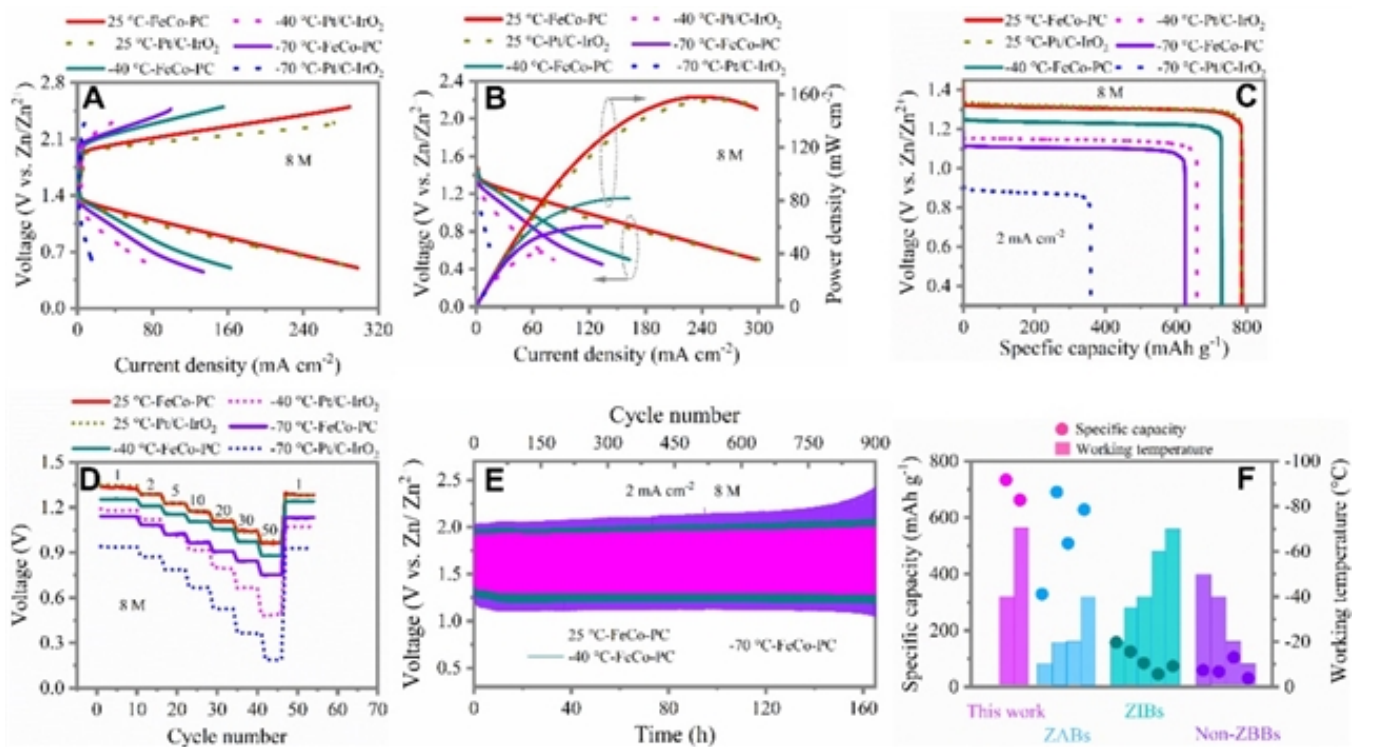


图5：基于8 M KOH电解质分别与FeCo-PC和商用Pt/C-IrO₂作为电催化剂的ZABs在不同温度下的电化学性能的比较。

作为比较，研究组还评估了使用商业Pt/C-IrO₂作为电催化剂的ZAB随温度变化的电池性能。得益于8 M KOH的超低凝固点和高离子电导率以及FeCo-PC双功能电催化剂的超低温耐受性，所开发的ZAB可以承受低至-110 °C的超低工作温度。并在-70 °C下表现出前所未有的电池性能。这项工作在深入理解传统KOH电解质的防冻性能和设计低温电催化剂方面取得了显著进展，将促进ZABs在显著增强其环境适应性方面的发展。(来源：科学网)

相关论文信息：<https://doi.org/10.1016/j.chempr.2022.10.028>

作者：支春义等 来源：《化学》

更多 科学进展 请访问 <https://www.iikx.com/news/progress/>

本文版权归原作者所有，请勿用于商业用途，[爱科学iikx.com](https://www.iikx.com)转发