

编号:

哈尔滨工业大学

大一年度项目立项报告

项目名称: “碳”为观止——一种新型二氧化碳-锌电池

项目负责人: 张 卿 学号: 1190303407

联系电话: _ _ _ _ _ 电子邮箱: _

专业集群: 智能装备 辅导员: 胡云飞

指导教师: 孙飞 职称: 副教授

联系电话: _ _ _ _ _ 电子邮箱: _

院系及专业: 能源科学与工程学院 热能工程

哈尔滨工业大学基础学部制表
填表日期: 2019 年 10 月 15 日

一、项目团队成员（包括项目负责人、按顺序）

姓名	性别	所在专业集群	学号	联系电话	本人签字
张 卿	女	智能装备	1190303407		
尹邦鑫	男	智能装备	1190301916		
贾森垚	男	智能装备	1190303026		

二、指导教师意见

可实现安全、大规模的电化学储能器件开发是未来能源科学与技术的重要方向之一，水系电池相比于易燃的有机电解液具有明显的安全性优势；传统碳基能源开发利用过程 CO₂ 排放问题严重，相比于捕集与封存技术，CO₂ 的资源化利用无疑是技术理想。项目小组基于上述考虑，拟开展的水系 Zn-CO₂ 电池研究有望协同实现 CO₂ 的高值资源化利用以及电化学储能。通过项目研究，希望小组成员在对 Zn-CO₂ 电池基本原理认识的基础上，从电极材料设计到器件构筑提出创新思考，最终实现高效 Zn-CO₂ 电池的组装及性能验证。

签

名：

孙飞

年 月 日

三、项目专家组意见

批准经费：

元

组长签名：

（学部盖章）

年 月 日

四、立项报告

1.立项背景

1.1 项目研究背景及意义

二氧化碳是空气的组成成分之一，在地球形成之初和休伦冰期等阶段，它曾多次拯救地球，将地球生命从严寒中解救出来。但如今，向大气中排放的二氧化碳是重要的污染源。工业革命以来，短短 270 年间，二氧化碳浓度上升了 48%。现在，人类一年燃烧 91.4 亿吨有机碳，释放 335 亿吨二氧化碳^[1]。这不仅加剧了温室效应，还加剧了宝贵的碳资源流失。目前二氧化碳捕集后主要是地质封存与海洋封存，可能会对地质和海洋环境造成破坏，也有逸出的风险，同时也未实现二氧化碳的利用。因此，将二氧化碳转化为有机小分子，实现资源化利用是处理二氧化碳的理想途径。

化石燃料的大量使用造成二氧化碳排放与日俱增和气候严重恶化，同时其不可再生性也使未来的能源使用产生危机；电力负荷存在白天高峰和夜间低谷的周期性变化，负荷峰谷差往往达到发电的 30%~40%，使部分能量浪费，因此储能迫在眉睫。储能方式中，电化学储能对于增加能量密度，实现大规模清洁能源利用、转化和存储，支撑广域能源的调配有很大作用。为了满足人们日常生活中日益增长的能源需求，科学工作者正在努力改善电化学能量储存设备和转换技术，如锂离子电池等，不断提高储能体系的比能量和比功率。但锂离子电池等器件，使用易燃、有毒的有机电解液，制作成本高。因此，基于水系的锌离子电池基于低成本、环境友好、运行安全^[2]的特点有望成为大规模应用的储能系统。

那么可不可以将二氧化碳的资源化利用与水系锌离子电池结合起来呢？我们查阅资料后发现，金属-二氧化碳电池是一种将二氧化碳资源化利用的全新方法，它既能够捕捉二氧化碳，还可以作为清洁的储能装置，同时对金属二氧化碳电池的开发与研究也推动着电动汽车产业向更加经济、环保、可持续发展的方向发展。所以，我们小组把问题聚焦在这种电池。

进一步查阅文献，我们发现 2018 年中国科学院福建物质结构研究所王要兵团队初步发展了水系可逆锌-二氧化碳电池，该电池基于绿色环保的水系电解液，实现了对二氧化碳温室气体的高效可逆利用，且非固态放电产物使其具有良好的性能。文献指出双功能催化剂是锌-二氧化碳电池发展的关键问题。但其团队主要使用钯基、Ir@Au 等贵金属催化剂，不利于二氧化碳的吸附和扩散，降低了反应速率。针对这个问题，本项目提出向现有的以多孔碳为载体基复合材料为双功能催化剂，提高二氧化碳的吸附率，进而可以进一步做到提升锌-二氧化碳电池的性能。

1.2 研究项目构想的提出

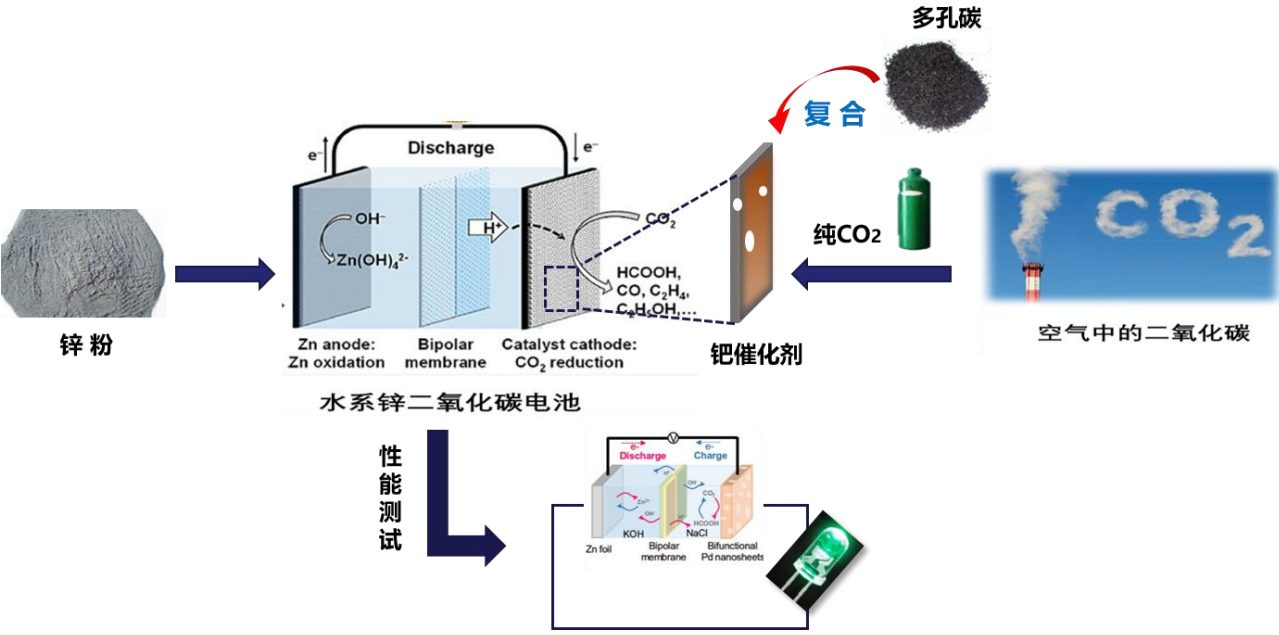


图 1 本项目技术构想提出

在项目研究中，我们往钋催化剂中掺入多孔碳，提高其对二氧化碳的吸附与扩散能力。然后制成电极。将其和锌粉组成的电极放在有隔膜的双电解液中。组装完成后，进行性能测试，并尝试点亮发光二极管。

2.项目研究内容及实施方案

2.1 项目研究内容

(一) 基于双功能催化剂多孔碳复合材料的电极制备

空气中既有氧气也有二氧化碳，而且我们知道氧气的得电子能力是要强于二氧化碳的，所以在正极材料上正常来说是氧气放电，而且实验表明正常条件下，二氧化碳的反应速率是很慢的。那么我们能不能找到一种**双功能催化剂**，来加快二氧化碳的反应呢？因此，本项目通过查询资料寻找到一种催化剂（Pb），放电时可将二氧化碳催化还原成甲酸等小分子，充电时发生析氧反应。此外，为了加大反应的效率和速率，本项目还计划将催化剂与正极碳基材料混合，如图二所示。

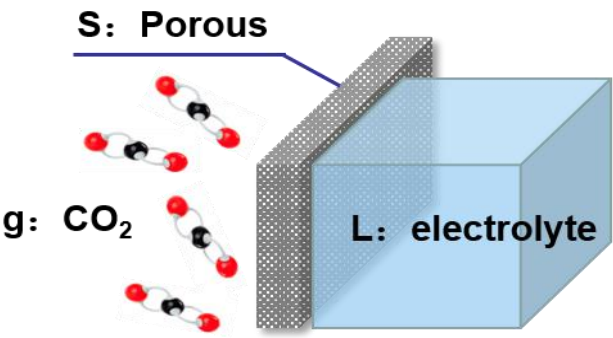


图 2 三相界面（小组同学绘制）

通过查询资料可知，目前制备复合阴极材料的方法可分为两大类，一为混合碳源与催化剂后直接高温碳化制备出复合多孔碳基材料；二为先高温碳化碳源得到多孔碳，再将其与催化剂均匀混合加热得到复合材料。**前者在高温条件下催化剂极可能会损伤甚至与碳源反应**，而后者则避免了这种可能，是让催化剂溶解后与多孔碳在加热条件下进行充分接触。但铅不溶于水和有机溶剂，只与部分酸反应后才溶解，针对于此，本项目提出直接混合铅粉与多孔碳来加热制备阴极材料。

（二） 锌-二氧化碳电池的组装

电池的关键点阴极材料有了之后就是电池的组装问题了，它的组装部件的各个数据需要通过进一步实验来确定，而且先辈们的研究告诉我们阳极极易损坏，因而电解液中还需加入一些物质，下文也有详细阐述。

（三） 锌-二氧化碳电池的测试

每一种新型电池的问世都避免不了基本性能的测试，本项目电池的测试主要包括电池的使用寿命、容量、电动势和内阻，电池基本信息确定下来后就能顺利“出生”并且申请“使用合格证”啦！

综合以上所述，本项目规划有三：**基于双功能多孔碳复合催化剂的电极制备，锌-二氧化碳电池的组装，以及锌-二氧化碳电池的测试。**

2.2 项目的实施

（一） 围绕研究内容一基于双功能多孔碳复合催化剂的电极制备

用机械将蔗糖进一步磨碎，再经过**硬模板法**以 SBA-15 为模板剂，然后经过氩气焙烧和 2M NaOH 溶液去除模板剂 SBA-15 等过程，得到**多孔碳材料**，再按一定比例将其与铅粉混合均匀，在惰性氩气气氛下缓慢加热并保温，在冷却至室温得到铅-多孔碳复合材料。采用 TEM 与 SEM 表征，N₂-低温物理吸附表征，XRD 与 XPS 表征研究复合材料的微观形貌，孔结构和催化剂的存在形式。

（二） 锌-二氧化碳电池的组装

阳极区电解液为 KOH 溶液，阴极区电解液为 KHCO₃ 溶液，阴极区和阳极区用阳离子膜隔开，最后用导线连接正负电极和一个二极管。（电池的各项最佳数据下文会予以测定）。整个电池充放电。

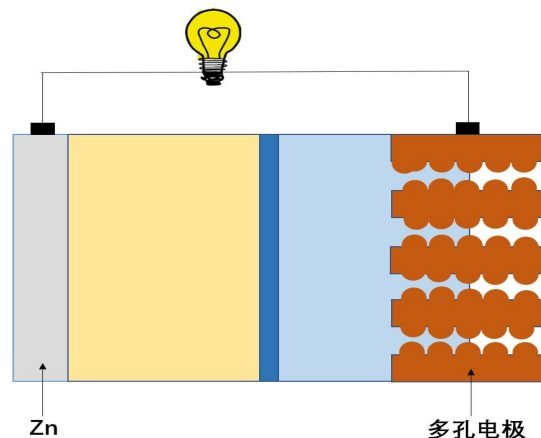


图3（小组同学绘制）

另外，实验表明阳极材料锌易钝化和形成枝晶，通过查阅资料及国内外研究表明，在电解液中加入一些有机添加剂可以有效抑制上述现象。因此，本项目选择在阳极电解液中加入少量的阴离子表面活性剂十二烷基硫酸钠（SDS）和酒石酸来延长锌电极的使用寿命。

首先测定不同电解液浓度，不同温度，不同催化剂用量作用下电池的效果，并进行比较，进而确定电池的具体数据，再制作出电池并进行性能测试。

（1）在 25℃下，测定不同电解液浓度的电池效果，进而确定最适浓度

分别配置 0.2, 0.5, 1.0, 1.5mol/L 的阴阳极电解液，并用其组装成四个锌-二氧化碳电池，连接一个二极管和毫安表（以下统称“测试电路”），进行四组实验，分别测定不同浓度下的电流大小（mA）和稳定放电时间（s），作比较，以容量为标准选出最适电解液浓度。

（2）在最适浓度下测定不同温度时电池效果，确定最适温度

以在上个实验中测出的最适浓度电解液组装出相同的四个锌-二氧化碳电池，连通测试电路，分别置于 5℃, 15℃, 25℃, 35℃下放电，测其稳定放电时的电流（mA）和稳定放电时间（s），作比较选出最适温度

（3）电解液浓度和温度均为最适时，确定最佳催化剂用量

按照多孔碳材料质量：铅粉质量值为 10, 20, 30, 50 的比例制备出四个阳极复合材料，按最适电解液浓度组装出锌-二氧化碳电池，并连通测试电路，将它们置于最适温度下放电，测其稳定放电时的电流（mA）和稳定放电时间（s），作比较选出最佳催化剂用量。

（三）围绕研究内容三锌-二氧化碳电池性能的测试

电池使用寿命的测定：让电池在一回路中不断充放电循环，绘制电池容量下降曲线图，估测其容量下降至 70%时的循环次数范围，视为使用寿命。

电池容量的测定：采用恒电流法，即在一个确定电阻回路中让电池放电，并记录时间。

$$\text{电池容量 (C)} = \text{恒流 } I * \text{放电时间 } T$$

电池电动势和内阻的测定：用一个电压表、一个电流表和一个滑动变阻器，测量出几组数据后作图即可确定电动势和内阻。

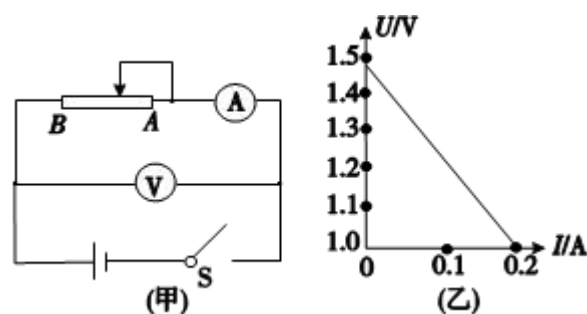


图 4

3.进度安排

时间安排	工作内容
2019 年 11 月至 2020 年 1 月	初步完成双功能多孔碳复合催化剂的电极制备
2020 年 1 月至 3 月	完成锌-二氧化碳电池的组装
2020 年 3 月至 6 月	进行电池性能测试，并根据结果优化方案

表 1

4.中期及结题预期目标

- (1) 中期目标：制备出复合多孔碳基材料，筛选出合适的双功能催化剂，确定其最适条件。
考核方式：提交中期进度报告，提交相关实验数据及测试的分析数据。
- (2) 结题目标：成功构建三相界面，制作出安全且使用寿命较长的水系锌-二氧化碳电池。
考核方式：结题答辩，提交结题报告。

5.经费使用计划

支出项	预计费用	预算说明
图书费购置	115	《能源化学进展》袁权主编
部分材料（蔗糖、NaOH、锌粉、KHCO ₃ 、KOH、双极膜等）	15+48+235+24+49+170=541	相关价格通过淘宝等网站确认
其他材料	144	实验过程中所需其他不确定材料
总计	800	

表 2

备注：实验推进过程中部分原料的提供以及获得样品、器件的性能测试可由导师所在实验室提供。

6.主要参考文献

- [1] TA 说.<https://baike.baidu.com/tashuo/browse>.2019.
- [2] 陈丽能, 晏梦雨, 梅志文, 麦立强.水系锌离子电池的研究进展.无机材料学报.2017 年 3 月, 第 3 期