

板栗壳状 CuCo_2O_4 的制备及其电催化性能研究

王章俊, 罗勇, 金超, 杨瑞枝

(苏州大学能源与材料创新研究院, 江苏苏州 215006)

摘要: 高效的双功能催化剂能够大幅提高金属空气电池的动力学过程。使用共沉淀法成功制备 CuCo_2O_4 尖晶石氧化物, 并通过扫描电子显微镜 (scanning electron microscope, SEM) 观测发现其具有板栗壳状结构, 这种结构能增加其表面电催化活性位点, 使其在旋转环盘电极 (rotating-ring-disk electrode, RRDE) 测试中表现出优秀的氧化还原反应 (oxygen reduction reaction, ORR) 和氧气析出反应 (oxygen evolution reaction, OER) 催化性能。

关键词: 二次能源; 能源储存和转化; 双功能催化剂; 尖晶石; 锂空气电池

中图分类号: TK01 **文献标识码:** A **文章编号:** 1674-2850(2017)18-2057-06

Synthesis and electrochemical catalytic performance of CuCo_2O_4 with chestnut shell structure

WANG Zhangjun, LUO Yong, JIN Chao, YANG Ruizhi

(Soochow Institute for Energy and Materials Innovations, Soochow University, Suzhou, Jiangsu 215006, China)

Abstract: Efficient bifunctional catalyst can sharply improve the dynamic process of metal-air battery. Herein, spinel oxide CuCo_2O_4 has been synthesized by coprecipitation method. The chestnut shell structure of the sample is observed by scanning electron microscope (SEM), of which the structure can increase surface electrochemical active sites. The rotating-ring-disk electrode (RRDE) results show that the as-prepared CuCo_2O_4 exhibits excellent oxygen reduction reaction (ORR) and oxygen evolution reaction (OER) catalytic activities.

Key words: secondary energy; energy storage and conversion; bifunctional catalysts; spinel; Li-air battery

0 引言

锂空气电池作为近期大热的一种能量储存与转化器件, 由于具有超高的理论能量密度 (不包含氧气质量时高达 $11\ 140\ \text{Wh/kg}$ ^[1])、低成本、可逆性和环保性等优点, 在各个领域都引起了广泛关注^[2-4]。近几年, 锂空气电池的研究进展迅速, 但是要想将其应用于实际生活中, 还有许多困难需要克服。目前, 锂空气电池主要面临的挑战为充放电倍率性能差、充电过程极化大、空气电极充放电循环性能差和负极金属锂腐蚀等^[5]。研究和开发同时对 ORR 和 OER 具有双功能催化效果的空气电极催化剂, 对锂空气电池性能的提升有重要作用。目前, 已报道的可以作为锂空气电池正极催化剂的材料主要分为 3 类: 贵金属^[6]、碳材料^[7]和金属氧化物催化剂^[8]。

基金项目: 江苏省自然科学基金 (BK20141199); 高等学校博士学科点专项科研基金 (20133201120005)

作者简介: 王章俊 (1995—), 男, 硕士研究生, 主要研究方向: 金属氧化物催化剂

通信联系人: 金超, 副教授, 主要研究方向: 燃料电池. E-mail: jinchao@suda.edu.cn

尖晶石型氧化物作为金属氧化物催化剂的典型代表之一, 由于其过渡族金属氧化还原对的存在及晶格中丰富的氧空位, 使其对 ORR 和 OER 过程均具有较好的催化活性, 并表现出优秀的电化学稳定性, 因此各课题组对这方面的研究也非常广泛^[9]。例如, 使用少量二价阳离子掺杂 Co_3O_4 立方结构中的部分 Co 元素, 以获得掺杂结构的尖晶石氧化物^[10]。在 ORR 和 OER 的催化过程中, O_2 的吸附与分解主要发生于界面接触区域^[11], 因此, 调整尖晶石氧化物的表面形态, 提高其比表面积, 可以增加催化材料的反应活性位点, 同时能够避免反应过程中出现粒子团聚的现象, 从而提升材料的电化学性能^[12]。

本研究使用共沉淀法制备具有尖晶石结构的 CuCo_2O_4 氧化物, 观察其组成结构和形貌, 并将其制备成电化学浆料, 使用旋转环盘电极测试其在碱性溶液中对 ORR 和 OER 的双功能催化作用。

1 实验

1.1 材料制备与表征

使用共沉淀法制备 CuCo_2O_4 尖晶石粉末。具体实验过程如下: 首先称取物质的量比为 1:2 的 $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 和 $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 溶解于去离子水中, 然后在溶液中加入氨水, 并保证 NH_4^+ 与溶液总金属离子的物质的量比为 1:20。充分搅拌均匀后静置 12 h, 获得棕黑色沉淀物, 然后用去离子水和酒精清洗干净后烘干, 研磨成细粉后在 500°C 管式炉中煅烧 5 h, 以获得最终具有尖晶石结构的 CuCo_2O_4 。

使用日本理学 D/max 2200PC 型 X 射线衍射仪对样品进行物相分析, Cu $K\alpha$ 射线, 管电压 40 kV, 电流 100 mA, 扫描速度 $6^\circ/\text{min}$, 扫描范围在 $20\sim 80^\circ$ 之间。使用日立公司 Hitachi S-4700 型扫描电子显微镜观察样品的微观形貌。使用美国麦克公司 TriStar II3020 型全自动比表面及孔径分析仪测试样品的 N_2 等温吸脱附曲线。

1.2 电极制备与测试

首先制备电极浆料。分别称取 5 mg 的 CuCo_2O_4 粉末样品和乙炔黑, 研磨均匀后转移至小型离心管中, 然后滴加 95 μL Nafion 溶液和 350 μL 无水乙醇, 均匀混合后超声分散 30 min 得到均匀浆料, 用移液枪吸取 7 μL 电极浆料滴加到环盘电极的玻璃碳电极上, 自然晒干制得工作电极。玻璃碳上催化剂的负载量为 $503 \mu\text{g}/\text{cm}^2$ 。

采用电化学系统 (AFMSRX 旋转装置, AFCBP1 双恒电位仪, 美国 Pine 公司), 利用 RRDE 技术研究催化剂的 ORR 和 OER 催化活性。采用标准三电极体系, 其中, 工作电极为负载有催化剂的环盘电极 (由 0.196 cm^2 的圆盘玻璃碳电极和 0.125 cm^2 的外围铂环电极组成), 参比电极为 Ag/AgCl 电极 (3 mol/L Cl^- , 0.2 V vs. NHE), 对电极为铂丝, 电解液为 0.1 mol/L KOH 溶液。在进行电化学测试之前, 首先向电解液中通入 30 min 的 N_2 , 以排除电解液中的溶解氧, 然后选择电压范围在 $-0.9\sim 0 \text{ V}$ 之间进行循环伏安 (cyclic voltammetry, CV) 测试, 扫描速度为 50 mV/s, 直至得到稳定的循环伏安曲线。

ORR 过程的 CV 测试是在 O_2 饱和的 0.1 mol/L KOH 溶液中进行的, 测试过程中保持 O_2 的通入量为 25 sccm (1 sccm=1 mL/min)。工作电极的电位扫描范围为 $-0.9\sim 0 \text{ V}$ (vs. Ag/AgCl), 扫描速度为 10 mV/s, 电极的旋转速度分别为 400, 900, 1 600, 2 500 r/min。在整个 RRDE 测试过程中, 环电位固定在 0.5 V (vs. Ag/AgCl), 用于氧化 ORR 过程中产生的 $\text{H}_2\text{O}_2/\text{HO}_2^-$ 。反应过程中的转移电子数 n 和中间产物的物质的量分数 HO_2^- (%) 可用下式计算^[13]:

$$n = 4 \times \frac{i_d}{i_d + (i_r / N)}, \quad (1)$$

$$\text{HO}_2^-(\%) = 100 \times \frac{2i_r / N}{i_d + (i_r / N)}, \quad (2)$$

其中, i_d 为盘电流密度; i_r 为环电流密度; N 为盘电极的收集系数 ($N=0.22$)。

对于 OER 测试反应, 电解液为 N_2 饱和的 0.1 mol/L KOH 溶液, 工作电极的电位扫描范围为 $0 \sim 1.0 \text{ V}$ (vs. Ag/AgCl), 扫描速度为 10 mV/s , 电极的旋转速度为 2500 r/min 。

2 结果与讨论

2.1 物相表征

图 1 为 CuCo_2O_4 样品在 500°C 管式炉中煅烧 5 h 后的 X 射线衍射 (X-ray diffraction, XRD) 图谱。由图 1 可以明显看出, 大部分衍射峰均非常符合尖晶石结构。Cu 部分掺杂 Co_3O_4 晶格后, 晶格整体结构并没有发生改变, 与 Co_3O_4 标准卡片 (PDF#65-3103) 完全符合, 只是出现了少量未变成尖晶石结构的 CuO 杂质。

图 2a~图 2c 为 CuCo_2O_4 样品的微观形貌图, 将其与图 2d 对比可以发现, 样品具有类似于板栗外壳状的结构。

其中图 2a 为比较完整的圆形板栗壳状, 而图 2b 为破碎的部分板栗壳状, 它们均由中心向外延伸出许多细长的针刺状结构。由图 2c (高分辨率) 更能明显地看出其表面的针刺结构。这种结构会使 O_2 很容易进入催化剂内部, 增强界面接触, 从而有助于提升材料的电化学性能。

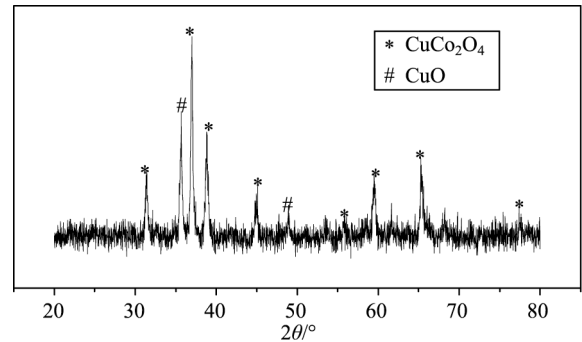


图 1 CuCo_2O_4 样品的 XRD 图谱

Fig. 1 XRD pattern of CuCo_2O_4 sample

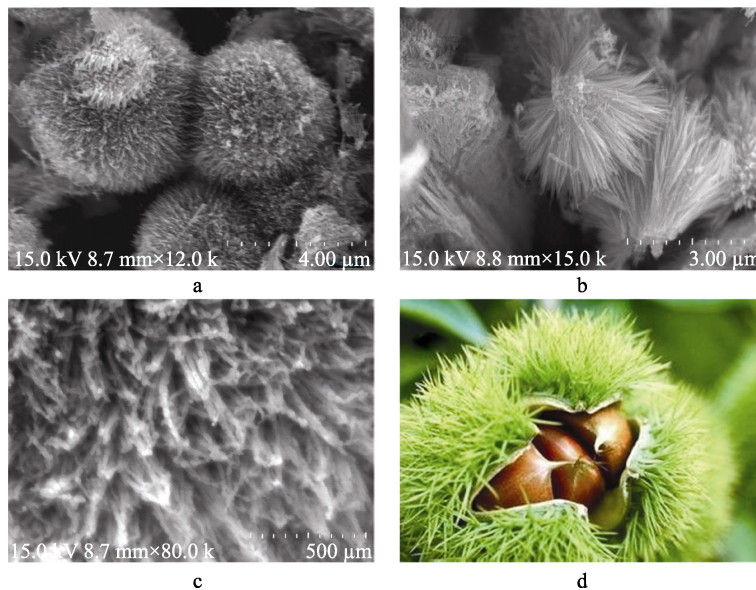


图 2 CuCo_2O_4 样品在不同放大倍率下的 SEM 图像和板栗图片

Fig. 2 SEM images of CuCo_2O_4 samples at different magnifications and chestnut image

a—完整的板栗壳形貌; b—破碎的部分板栗壳形貌; c—高分辨率下的表面形貌; d—板栗图片

a-Whole chestnut shell morphology; b-Part of broken chestnut shell morphology; c-Surface morphology at high resolution of CuCo_2O_4 sample; d-Chestnut image

图 3 展示了 CuCo_2O_4 粉末样品的比表面积测试结果。由图 3 可以看出, CuCo_2O_4 的 N_2 等温吸脱附曲线是一个含有磁滞回线的 IV 型等温线, 表明材料的孔径分布主要为介孔。经过计算得出, CuCo_2O_4 粉末样品的比表面积为 $55.4 \text{ m}^2/\text{g}$, 总孔容为 $0.19 \text{ m}^3/\text{g}$, 如此大的比表面积有利于在反应过程中提供更多的活性位点, 从而提升材料的催化性能。

2.2 催化性能表征

使用 RRDE 测试样品的盘电流密度曲线。

图 4a 和图 4b 分别为 CuCo_2O_4 样品、纯碳（乙炔黑）以及不同对比样品，包括商业 Pt/C（Pt 质量分数为 20%）和 RuO_2 ，分别在 O_2 饱和和 N_2 饱和的 0.1 mol/L KOH 溶液中的 ORR 和 OER 盘电流密度曲线的对比图。首先， CuCo_2O_4 催化剂在 N_2 饱和的 0.1 mol/L KOH 溶液中做了一组 ORR 性能的对比试验，但是由于 O_2 的缺乏，结果显示并没有明显的还原电流。如图 4a 所示，在 2 500 r/min 转速下， $-0.9 \sim 0$ V 电压之间， CuCo_2O_4 样品的极限扩散电流密度约为 -6.10 mA/cm^2 ，接近于商业 Pt/C，不过其 ORR 起始电位却低于 Pt/C。但不论是起始电位还是极限电流， CuCo_2O_4 电极都明显优于纯碳电极。而在 OER 催化性能方面，如图 4b 所示， CuCo_2O_4 样品在 1.0 V 下的 OER 极限扩散电流密度约为 25.67 mA/cm^2 ，明显高于 RuO_2 和纯碳电极，其起始电位也是几种材料中最低的，表明 CuCo_2O_4 是一种在各方面都比较优秀的双功能催化剂。

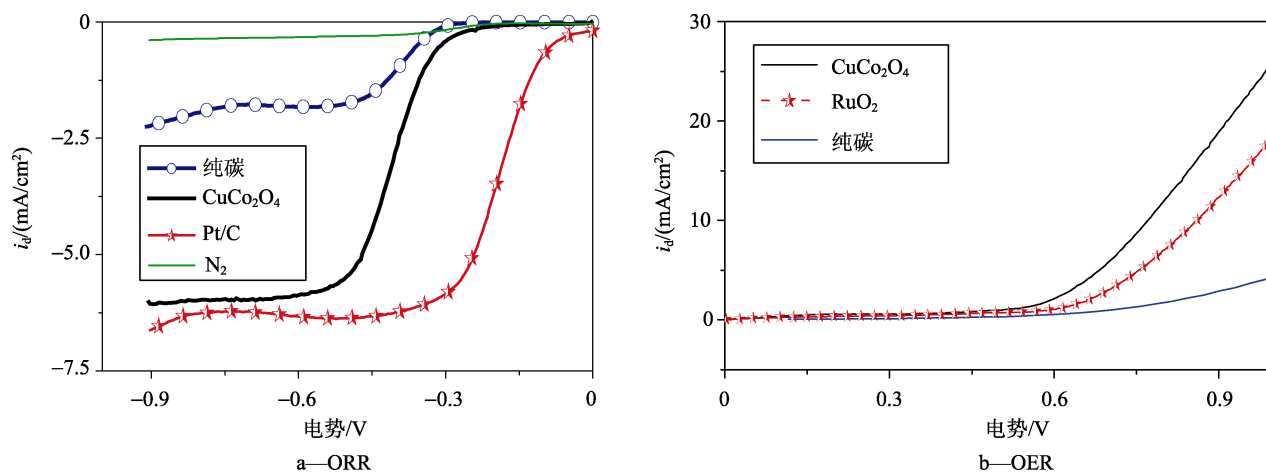


图 4 CuCo_2O_4 、商业 Pt/C（Pt 质量分数为 20%）、 RuO_2 及纯碳（乙炔黑）在 RRDE 下的盘电流密度曲线（转速为 2 500 r/min）

Fig. 4 Disk current density curves on RRDE for CuCo_2O_4 , commercial Pt/C (Pt mass fraction of 20%), RuO_2 and pure C (acetylene black) at 2 500 r/min

图 5a 和图 5b 详细给出了 CuCo_2O_4 样品在 400, 900, 1 600, 2 500 r/min 转速下的环电流曲线和盘电流曲线。通过这些数据计算得出样品在 ORR 过程中的转移电子数和中间产物的物质的量分数，如图 5c 和图 5d 所示，可以看出， CuCo_2O_4 样品的转移电子数大多在 3.8 以上，表明其还原反应非常接近 $4e^-$ 过程。

3 结论

利用共沉淀法制备的 CuCo_2O_4 尖晶石氧化物，具有板栗壳状的形貌结构，且分散均匀。这种结构具

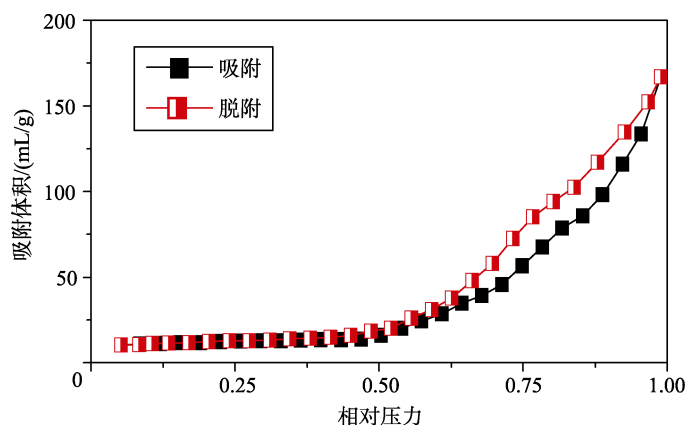


图 3 CuCo_2O_4 样品的 N_2 等温吸附脱附曲线

Fig. 3 N_2 isothermal adsorption-desorption curves of CuCo_2O_4 samples

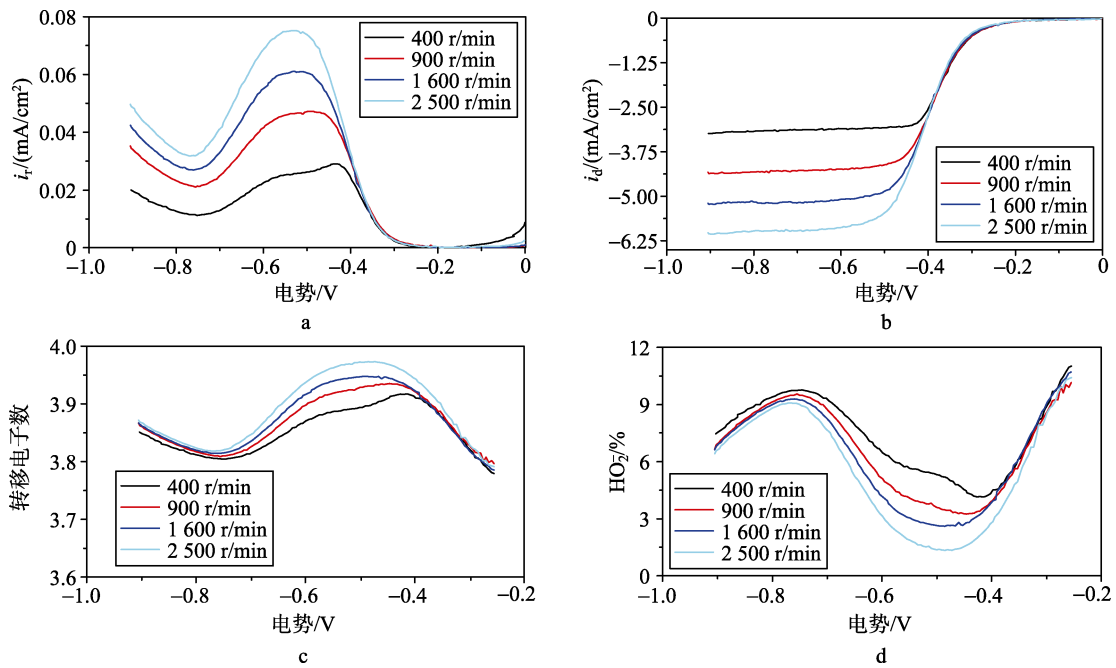


图5 CuCo₂O₄样品在O₂饱和的0.1 mol/L KOH溶液中不同转速下的电化学测试

Fig. 5 Electrochemical tests of CuCo₂O₄ samples in O₂ saturated 0.1 mol/L KOH at different speeds

a—环电流密度曲线; b—盘电流密度曲线; c—转移电子数; d—中间产物的物质的量分数

a-Ring current density curves; b-Disk current density curves; c-Electrons number; d-Amount of substance fraction of intermediate product

有发达的孔隙率和非常大的比表面积，能为电化学反应提供许多活性位点。而以其作为催化剂进行电化学测试的结果也表明，CuCo₂O₄样品对 ORR 和 OER 过程均有优秀的催化性能，是一种非常有应用潜力的锂空气电池双功能催化剂。

[参考文献] (References)

- [1] ABRAHAM K M, JIANG Z A. A polymer electrolyte-based rechargeable lithium/oxygen battery[J]. Journal of the Electrochemical Society, 1996, 143(1): 1-5.
- [2] YANG X H, XIA Y Y. The effect of oxygen pressures on the electrochemical profile of lithium/oxygen battery[J]. Journal of Solid State Electrochemistry, 2010, 14(1): 109.
- [3] SUNTIVICH J, MAY K J, GASTEIGER H A, et al. A perovskite oxide optimized for oxygen evolution catalysis from molecular orbital principles[J]. Science, 2011, 334(6061): 1383-1385.
- [4] LAOIRE C Ó, MUKERJEE S, PLICHTA E J, et al. Rechargeable lithium/TEGDME-LiPF₆/O₂ battery[J]. Journal of the Electrochemical Society, 2011, 158(3): A302-A308.
- [5] 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): 750-768.
- [6] BU L, ZHANG N, GUO S, et al. Biaxially strained PtPb/Pt core/shell nanoplate boosts oxygen reduction catalysis[J]. Science, 2016, 354(6318): 1410-1414.
- [7] ZHENG X J, CAO X C, LI X W, et al. Biomass lysine-derived nitrogen-doped carbon hollow cubes via a NaCl crystal template: an efficient bifunctional electrocatalyst for oxygen reduction and evolution reactions[J]. Nanoscale, 2017, 9: 1059-1067.

-
- [8] WANG Z J, ZHANG F, JIN C, et al. La_2O_3 -NCNTs hybrids *in-situ* derived from $\text{LaNi}_{0.9}\text{Fe}_{0.1}\text{O}_3$ -C composites as novel robust bifunctional oxygen electrocatalysts[J]. Carbon, 2017, 115: 261-270.
- [9] LI Y G, HASIN P, WU Y Y. $\text{Ni}_x\text{Co}_{3-x}\text{O}_4$ nanowire arrays for electrocatalytic oxygen evolution[J]. Advanced Materials, 2010, 22(17): 1926-1929.
- [10] HUNG T F, MOHAMED S G, SHEN C C, et al. Mesoporous ZnCo_2O_4 nanoflakes with bifunctional electrocatalytic activities toward efficiencies of rechargeable lithium-oxygen batteries in aprotic media[J]. Nanoscale, 2013, 5(24): 12115-12119.
- [11] ZHU H, ZHANG S, HUANG Y X, et al. Monodisperse $\text{M}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$ (M=Fe, Cu, Co, Mn) nanoparticles and their electrocatalysis for oxygen reduction reaction[J]. Nano Letters, 2013, 13(6): 2947-2951.
- [12] JIN C, LU F L, CAO X L, et al. Facile synthesis and excellent electrochemical properties of NiCo_2O_4 spinel nanowire arrays as a bifunctional catalyst for the oxygen reduction and evolution reaction[J]. Journal of Materials Chemistry A, 2013, 1(39): 12170-12177.
- [13] LUO Y, WANG Z J, FU Y, et al. *In situ* preparation of hollow Mo_2C -C hybrid microspheres as bifunctional electrocatalysts for oxygen reduction and evolution reactions[J]. Journal of Materials Chemistry A, 2016, 4(32): 12583-12590.