

# CoV 基电催化剂合成及锌-空电池性能研究

李卓, 周方玲, 王蕾\*, 付宏刚\*

(黑龙江大学 化学化工与材料学院 功能无机材料化学教育部重点实验室, 哈尔滨 150080)

**摘要:** 贵金属催化剂通常被认为是氧还原反应和氧析出反应缓慢的四电子转移机理的最佳电催化剂。但由于其成本高, 资源稀少且稳定性不足, 使大规模的商业化受到了限制。因此, 在同等催化性能条件下, 低成本且环境友好的非贵金属电催化剂将成为未来电催化剂工程的重点。以二氰二胺为碳源, 利用基团配位作用结合冷冻干燥策略, 经过碳化处理制备 CoV 碳纳米管复合材料(命名为 CoV-NC)。通过扫描电镜、X-射线衍射光谱、N<sub>2</sub> 吸附-脱附曲线等对样品进行形貌和结构表征。在 0.1 M KOH 电解液中, CoV-NC 催化剂的 ORR 起始电位为 0.931 V, 并具有较高的极限电流密度。在电流密度为 10 mA·cm<sup>-2</sup> 时, OER 电压仅为 1.63 V, 证明 CoV-NC 具有较好的 ORR 和 OER 催化活性。作为空气-正极材料组装成的一次锌-空电池, 在 5 mA·cm<sup>-2</sup> 电流密度下可连续放电 166 h, 性能优于商业 Pt/C 催化剂。

**关键词:** 氮掺杂碳; 过渡金属; 电催化剂; 氧还原反应; 锌-空电池

**中图分类号:** TM911.41

**文献标志码:** A

**文章编号:** 2095-008X(2021)03-0001-07

## Synthesis of carbon-based CoV electrocatalyst and its application in Zn-air battery devices

LI Zhuo, ZHOU Fang-Ling, WANG Lei\*, FU Hong-Gang\*

(Key Laboratory of Functional Inorganic Material Chemistry, School of Chemistry and Materials Science, Heilongjiang University, Harbin 150080, China)

**Abstract:** Precious metal catalysts are generally considered to be the best electrocatalysts for slow four-electron transfer mechanism in oxygen reduction and oxygen evolution reactions. However, its large-scale commercialization is limited due to its high cost, scarce resources and lack of stability. Therefore, under the same catalytic performance conditions, low cost and environmentally friendly non-noble metal electrocatalyst will become the focus of future electrocatalyst engineering. Dicyandiamine was used for carbon resource to prepare CoV-based carbon nanotube composites (named CoV-NC) by means of group coordination combined with freeze drying strategy and carbonization treatment. The morphology and structure of the sample was characterized by scanning electron microscopy (SEM), X-ray diffraction (XRD) and N<sub>2</sub> adsorption-desorption curve. In 0.1 M KOH electrolyte, the  $E_{\text{onset}}$  potential of CoV-NC catalyst for ORR is 0.931 V, and the limiting current density is higher. The OER voltage

收稿日期: 2021-06-10; 修订日期: 2021-07-12

基金项目: 国家自然科学基金面上项目(21771059); 黑龙江省优秀青年基金项目(YQ2019B007)

作者简介: 李卓(1998-), 男, 硕士研究生, 研究方向: 能源材料。E-mail: 13218113537@qq.com

\* 通讯作者: 王蕾(1985-), 女, 研究员, 博士, 博士研究生导师, 研究方向: 碳基能源存储与转换材料。E-mail: wanglei0525@hlju.edu.cn; 付宏刚(1962-), 男, 教授, 博士, 博士研究生导师, 研究方向: 能源催化材料。E-mail: fuhg@hlju.edu.cn

引文格式: 李卓, 周方玲, 王蕾, 等. CoV 基电催化剂合成及锌-空电池性能研究[J]. 黑龙江大学工程学报, 2021, 12(3): 1-7.

is only 1.63 V at the current density of  $10 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ , demonstrating that CoV-NC exhibits good catalytic activity of ORR and OER. As for an air-cathode material to assemble primary Zn-air battery, it can discharge continuously for 166 h at a current density of  $5 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ , which is much better than commercial Pt/C catalyst.

**Key words:** nitrogen-doped carbon; transition metal; electrocatalyst; oxygen reduction reaction; Zn-air battery

## 0 引 言

随着人类社会生产力的不断发展和提高,人们对能源的需求量不断增加。寻找、开发、利用可持续再生能源是人类科研任务的重点<sup>[1-3]</sup>。锌-空电池是目前在金属空气电池中的主要品类之一,与其他金属空气电池产品相比,锌-空电池又因具有较高的可靠性和比能量高、稳定充放电特点、自放电小、价格低廉、对于环境友好、寿命长、可逆性良好等优势,拥有良好的商业前景<sup>[4-8]</sup>。贵金属 Pt 基催化剂长期被认为是 ORR 缓慢的四电子转移机理的最佳电催化剂,但因其价格高昂,资源稀缺,不仅增加了成本,也不利于大规模的商业生产<sup>[9-12]</sup>。因此,主要研究重点集中在非金属催化剂上,并发现在碳材料中使用掺杂 N 原子的催化剂催化性能和稳定性较之 Pt/C 基催化剂更为有效。研究发现,在 N 掺杂碳材料中掺杂过渡金属(例如 Fe 和 Co)纳米颗粒的杂化催化剂对 ORR 表现出了更优异的活性<sup>[12-16]</sup>。

以二氰二胺为含氮碳源,基于基团配位作用引入 Co、V 金属物种。利用冷冻干燥的方法得到其前驱体,再经过高温煅烧得到 CoV-NC 的碳纳米管,然后对样品进行 SEM 和 XRD 表征分析,最后对其进行氧还原性能的测试并应用于锌-空电池的研究。经测试,发现所制备的 CoV-NC 催化剂具有优异的 ORR 和 OER 催化性能,同时以该材料为正极材料组装的锌-空电池也具有较长的放电时间,表现出良好的应用价值。

## 1 实验部分

### 1.1 仪器与试剂

仪器:CHI660 型电化学工作站(上海辰华仪器有限公司);Bruker D8 型 X 射线衍射仪(德国布鲁克公司);Hitachi S-4800 型扫描电子显微镜(日本日立公司)。

试剂:二氰二胺(AR)、偏钒酸铵(AR)、六水合氯化钴(AR)、Nafion(5%)、乙醇(AR)、氢氧化钾(AR)。

### 1.2 实验方法

#### 1.2.1 材料合成

在 100 mL 的烧杯中将 2.102 g 的二氰二胺加入 50 mL 的水溶解,溶解温度为  $38 \text{ }^\circ\text{C}$ ,充分搅拌。将 0.237 9 g 六水合氯化钴和 0.5 mmol 偏钒酸铵在 10 mL 水中溶解,溶解温度为  $50 \text{ }^\circ\text{C}$ ,充分搅拌。将样品缓慢滴加到溶解好的二氰二胺溶液中,搅拌 1 h,样品溶液呈橘红色。将搅拌好的样品冷冻干燥,得到样品前驱体,随后将其装于瓷舟,置于高温管式炉中,在  $800 \text{ }^\circ\text{C}$  的氮气气氛下进行碳化 2 h,升温的速率设定为  $5 \text{ }^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$ 。经过高温煅烧后,得到样品为 CoV-NC 碳纳米管,命名为 CoV-NC-800( $800 \text{ }^\circ\text{C}$ )。作为对比,又制备了在不同碳化温度下的样品,命名为 CoV-NC-700( $700 \text{ }^\circ\text{C}$ )和 CoV-NC-900( $900 \text{ }^\circ\text{C}$ )。

采用相同的制备方法,只加入 0.237 9 g 六水氯化钴得到 Co-NC 碳纳米管,命名为 Co-NC;同样,只加入 0.5 mmol 偏钒酸铵得到 V-NC 碳纳米管,命名为 V-NC。

#### 1.2.2 电化学性能测试

电化学测试采用三电极系统:玻碳环盘电极为工作电极,商用可逆氢电极为参比电极,铂电极为对

电极。玻碳旋转环盘电极的直径为 5.61 mm。工作电极修饰之前,用 50 nm 的  $\text{Al}_2\text{O}_3$  进行抛光,使用乙醇和超纯水反复进行超声清洗,最后用  $\text{N}_2$  吹干电极表面。对工作电极进行修饰:将 5 mg 催化剂与 1.5 mL 乙醇和 0.5 mL Nafion(0.5 wt · %)混合,超声处理 30 min,获得均匀的催化剂分散液。随后,将分散液涂覆于玻碳电极表面,并在红外灯下干燥,催化剂负载量为  $0.4 \text{ mg} \cdot \text{cm}^{-2}$ 。为了比较催化剂的电化学性能,采用同样的方法制备了商用 Pt/C(20 wt · %)催化剂分散液。

在 0 ~ 1.2 V 电位,  $\text{O}_2$  饱和的 0.1 M KOH 中测定了循环伏安(CV)和线性扫描伏安(LSV)。不同转速(400 ~ 2 500  $\text{r} \cdot \text{min}^{-1}$ )下,用扫描速率为  $5 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$  的旋转圆盘电极(RDE)对催化剂的 LSV 测量进行了研究。用 Koutecky-Levich(K-L)方程计算了 ORR 过程中的电子转移数  $n$ :

$$1/J = 1/J_L + 1/J_K = 1/(B\omega^{1/2}) + 1/J_K \quad (1)$$

$$B = 0.62nFC_0D_0^{2/3}V^{1/6} \quad (2)$$

采用 LSV 实验数据计算 ORR 过程中的  $n$  和过氧化氢的产量( $\text{H}_2\text{O}_2(\%)$ ):

$$\text{H}_2\text{O}_2(\%) = 200 \times \frac{I_r/N}{I_d + I_r/N} \quad (3)$$

$$n = 4 \times \frac{I_d}{I_d + I_r/N} \quad (4)$$

式中:  $I_r$  为环电流;  $I_d$  为盘电流;  $N$  为旋转环盘电极的收集系数,其值为 0.37。

制备 OER 工作电极同制备 ORR 工作电极,电位为 1 ~ 2 V,扫描速度为  $5 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$ 。

### 1.2.3 锌-空电池性能测试

采用自制的锌-空电池进行电池性能测试:将 2 cm × 2 cm 的自支撑碳纳米纤维膜直接作为空气阴极,抛光后的 3 cm × 7 cm 的锌片作为阳极,含有 0.2 M  $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COOH})_2$  的 6 M KOH 溶液作为电解液组装液态锌-空电池。电池的功率密度、一次放电和开路电压等性能均采用 Land-CT2001A 系统进行测试。

## 2 结果与讨论

### 2.1 材料组成和结构表征

CoV-NC-800、Co-NC 和 V-NC 扫描电子显微镜(SEM)对比谱图见图 1。由图 1(a)可见,CoV-NC-800 碳纳米管管比较均匀;由图 1(b)可见,CoV-NC-800 碳纳米管的尺寸  $d=100 \text{ nm}$  左右,呈竹节状;由对比样图 1(c)和图 1(d)可见,Co-NC 和 V-NC 以块体结构为主,且尺寸不均匀。

采用 XRD 对材料的组成进行了表征,见图 2(a)。由图 2(a)可见,Co-NC 催化剂的 XRD 光谱在  $2\theta = 44.2^\circ, 51.5^\circ, 75.9^\circ$  处显示出强的衍射峰,3 个明显的峰分别对应于金属 Co 的(111), (200)和(220)晶面。V-NC 样品在  $20^\circ \sim 30^\circ$  有一个宽的衍射峰,说明样品中含有无定形的碳。样品中未检测到 V 物种相关的峰,可能是因为 V 的含量很低。CoV-NC 催化剂的 XRD 图中显示出了 Co 和  $\text{Co}_3\text{O}_4$  的峰,说明 V 的加入有助于部分 Co 单质转化为  $\text{Co}_3\text{O}_4$ 。为了进一步确定材料的微观孔道结构,对样品进行了  $\text{N}_2$  吸附-脱附测定,见图 2(b)。由图 2(b)可见,所有样品的吸附等温线均为 IV 型曲线,具有明显的滞后环,表明其中存在大量介孔结构,与 SEM 图相对应。此外,CoV-NC 的比表面积为  $68.373 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ ,有利于  $\text{O}_2$  与活性位点的接触,提高传质速率。

### 2.2 材料的 XPS 表征

X 射线光电子能谱(XPS)(图 3)不仅可确定表面元素的组成,还可给出每种元素的化学和电子状态信息。由图 3(a)可见, C 1s 光谱中有 3 个峰,分别是 C-C ( $284.6 \text{ eV}$ )、C-N ( $285.8 \text{ eV}$ ) 和 C-C = O ( $289.1 \text{ eV}$ )。CN 键的存在和 C 1s 峰的明显不对称性证明了石墨碳网络中的杂原子掺杂。由图 3(b)可见,

Co 2p 光谱中有 2 个峰, 分别是 Co 2p<sub>3/2</sub> (780.2 eV) 和 Co 2p<sub>1/2</sub> (795.6 eV)。由图 3(c) 可见, V 2p 光谱中有 4 个峰, V<sup>3+</sup> 和 V<sup>4+</sup> 的含量分别为 515.8/516.9 和 523.7/524.7 eV。由图 3(d) 可见, 高分辨率 N 1s 光谱可分为 3 个分别位于 398.1、399.0 和 400.8 eV 的峰, 分别归因于吡啶 N、吡咯 N 和石墨 N。

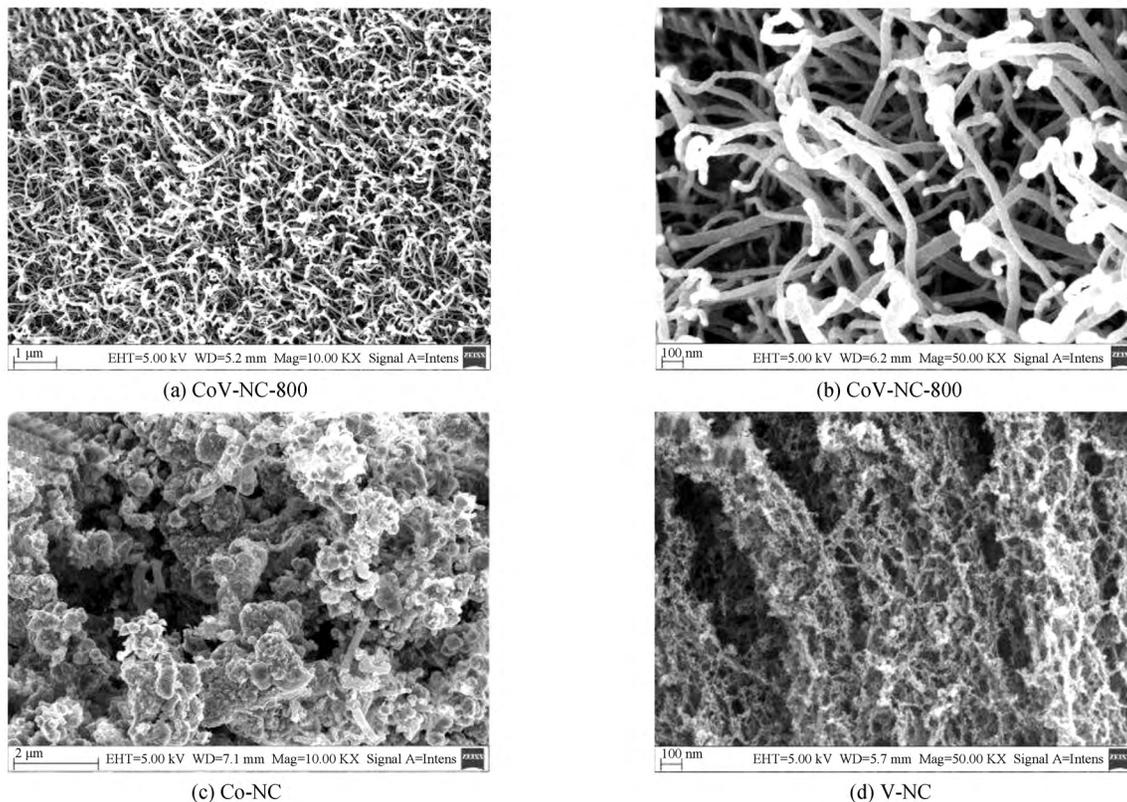


图 1 SEM 谱图

Fig. 1 SEM spectrum

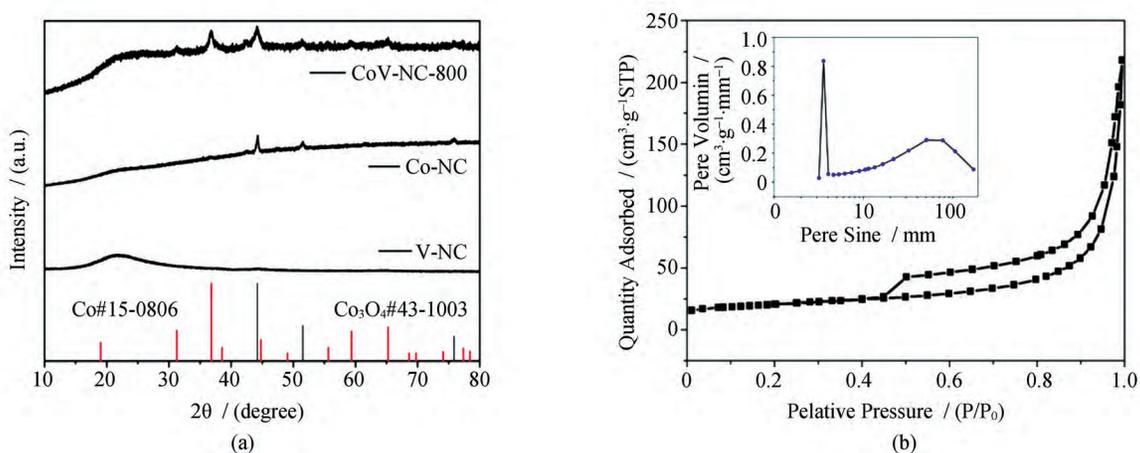


图 2 (a) CoV 催化剂的 XRD 图以及 Co 和 Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 的标准图谱; (b) N<sub>2</sub> 等温吸附—脱附曲线

Fig. 2 (a) XRD pattern of CoV catalysts and standard patterns of Co and Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>; (b) N<sub>2</sub> isotherm adsorption-desorption curve

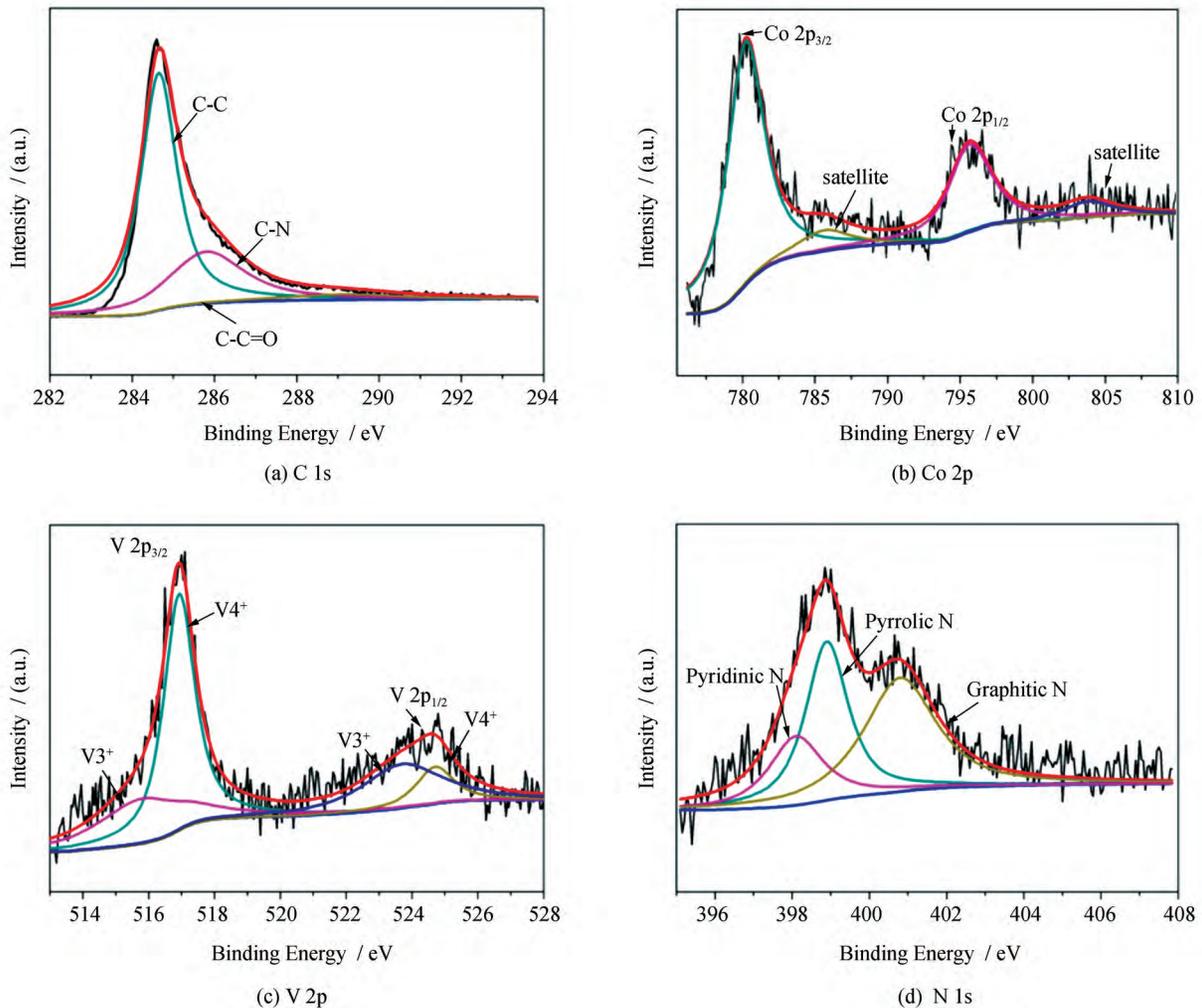


图3 高分辨率 XPS 光谱

Fig. 3 High-resolution XPS spectra

### 2.3 材料的电催化 ORR 和 OER 性能

采用旋转圆盘电极 (RDE) 和旋转环盘电极 (RRDE) 技术在  $O_2$  饱和的  $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  KOH 溶液中, 在  $1600 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$  条件下进行了 LSV 测试, 催化剂的起始电位 ( $E_{\text{onset}}$ ) 为  $0.931 \text{ V}$ 。不同煅烧温度下 CoV-NC 催化剂的 ORR 极化曲线进行比较, 见图 4。由图 4 可见,  $800 \text{ }^\circ\text{C}$  CoV-NC 半波电位 ( $E_{1/2}$ ) 为  $0.834 \text{ V}$ , 高于  $700 \text{ }^\circ\text{C}$  ( $0.829$ ) 和  $900 \text{ }^\circ\text{C}$  ( $0.794$ )。说明在  $800 \text{ }^\circ\text{C}$  下 CoV-NC 的 ORR 性能最好。CoV-NC-800 与不同对比样的 ORR、OER 极化曲线分别见图 5、图 6。由图 5 可见, 在  $800 \text{ }^\circ\text{C}$  下, CoV-NC 显示出了可与 Pt/C 催化剂相当的 ORR 活性, 半波电位 ( $E_{1/2}$ ) 为  $0.834 \text{ V}$ , 高于 Co-NC ( $0.768 \text{ V}$ ) 和 V-NC ( $0.826 \text{ V}$ ), 证实了 Co-NC 优异的 ORR 活性。由图 6 可见, 在  $800 \text{ }^\circ\text{C}$  下, CoV-NC 显示出了优良的 OER 催化性能。在  $10 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$  处, CoV-NC 电位为  $1.63 \text{ V}$ , 比 Co-NC ( $1.74 \text{ V}$ ) 和 V-NC ( $1.75 \text{ V}$ ) 均低, 证明了 Co-NC 优异的 OER 活性。

### 2.4 锌-空电池性能测试

为了检验所制备的催化剂在实际中的应用效果, 将其作为自支撑空气阴极组装锌-空电池, 进行一系列性能测试。恒电流放电曲线见图 7。由图 7 可见, CoV-NC-800 作为正极材料组装成的一次锌-空电池在  $5 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$  能连续放电  $166 \text{ h}$ , 比 Pt/C 的放电时间更长。

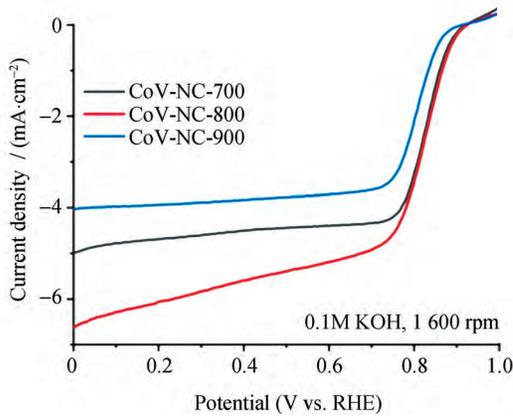


图4 不同煅烧温度下 CoV-NC 催化剂的 ORR 极化曲线  
 Fig. 4 ORR polarization curves of CoV-NC catalyst at different calcination temperatures

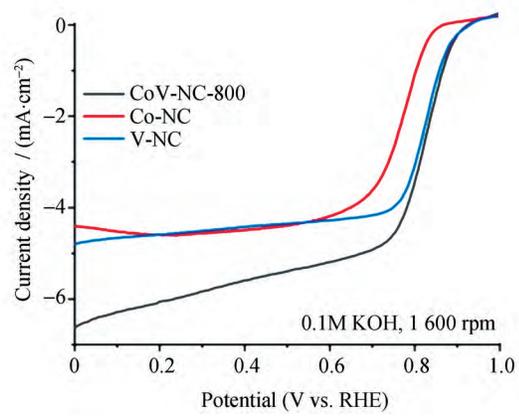


图5 CoV-NC-800 与不同对比样的 ORR 极化曲线  
 Fig. 5 ORR polarization curves of CoV-NC-800 catalyst at different calcination temperatures

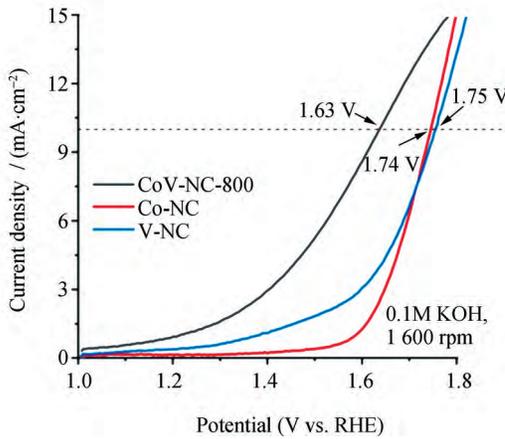


图6 CoV-NC-800 与不同对比样的 OER 极化曲线  
 Fig. 6 ORR polarization curves of CoV-NC-800 at different comparison amples

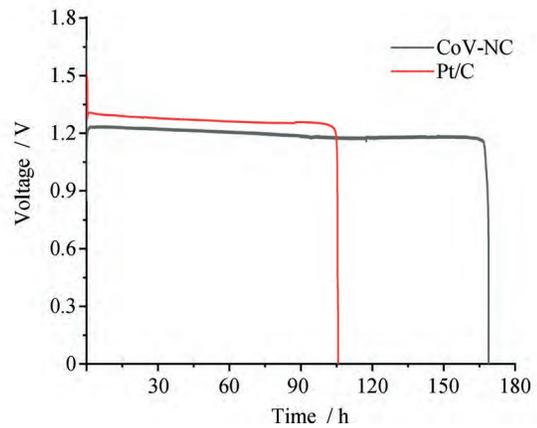


图7 5 mA · cm<sup>-2</sup> 电流密度下的 锌 - 空 电 池 放 电 测 试  
 Fig. 7 Discharge test of N-air battery under current density of 5 mA · cm<sup>-2</sup>

### 3 结 论

通过以二氰二胺作为含氮碳源，经过低温冷冻干燥得到催化剂前驱体，再经过高温煅烧得到 CoV-NC 碳纳米管，并且通过改变碳化的反应温度制备不同的催化剂 CoV-NC，最后将样品在碱性的体系下进行 ORR 电化学性能测试，来确定其 ORR 反应的起始电位、半波电位和极限电流密度。经过测试，发现所制备的 CoV-NC 具有较高的起始电位和较高的极限电流密度，相对于一般的可逆氢电极来说，其起始电位可达到 0.931 V，极限电流密度很大，并且 CoV-NC 催化剂在 10 mA · cm<sup>-2</sup> 处的电压为 1.63 V，比单金属催化剂电位均低。证明 CoV-NC 具有较好的 ORR 和 OER 催化活性。并且 CoV-NC 作为正极材料组装成的一次锌 - 空电池在 5 mA · cm<sup>-2</sup> 能连续放电 166 h，优于商业 Pt/C 催化剂，在能源器件领域具有广阔的应用空间。

## 参考文献:

- [1] Ma L, Chen S, Wang D, et al. Super-stretchable Zinc-air batteries based on an alkaline-tolerant dual network hydrogel electrolyte [J]. *Adv. Energy Mater*, 2019, 9: 1803046.
- [2] Chen X, Zhou Z, Karahan H E, et al. Recent advances in materials and design of electrochemically rechargeable Zinc-air batteries [J]. *Small*, 2018, 8: 1-29.
- [3] Stacy J, Regmi Y N, Leonard B, et al. The recent progress and future of oxygen reduction reaction catalysis : A review [J]. *Renew Sust. Energ. Rev.*, 2017, 6: 401-414.
- [4] Cui S H, Sun L P, Kong F H, et al. Carbon-coated  $\text{MnCo}_2\text{O}_4$  nanowire as bifunctional oxygen catalysts for rechargeable Zn-air batteries [J]. *Power Sources*, 2019, 8: 25-31.
- [5] Li M, Luo F, Zhang Q, et al. Rational construction of self-standing sulfur-doped  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  anodes with promoted energy storage capability for wearable aqueous rechargeable NiCo-Fe batteries [J]. *Adv. Energy Mater*, 2020, 7: 2001064.
- [6] Naoya A, Hideo I, Akira S, et al. Electrochemical and chemical treatment methods for enhancement of oxygen reduction reaction activity of Pt shell-Pd core structured catalyst [J]. *Electrochimica Acta*, 2017, 8: 146-153.
- [7] Yu L, Yu X Y, Lou X W D. The design and synthesis of hollow micro/nanostructures; Present and future trends [J]. *Adv. Mater*, 2018, 7: 1800939.
- [8] Li Z, Li M, Bian Z, et al. Design of highly stable and selective core/yolk shell nanocatalysts-A review [J]. *Appl. Catal. B*, 2016, 7: 324-341.
- [9] Burke M S, Enman L J, Batchelor A S, et al. Oxygen evolution reaction electrocatalysis on transition metal oxides and (oxy) hydroxides; Activity trends and design principles [J]. *Chem. Mater*, 2015, 2: 7549-7558.
- [10] Chitturi V R, Ara M, Fawaz W, et al. Enhanced lithium-oxygen battery performances with Pt subnanocluster decorated n-doped single-walled carbon nanotube cathodes [J]. *ACS Catal*, 2016, 6: 7088-7097.
- [11] Norskov J K, Rossmeisl J, Logadottir A, et al. Origin of the overpotential for oxygen reduction at a fuel cell cathode [J]. *Phys. Chem. B*, 2004, 4: 17886-17892.
- [12] Liang J, Jiao Y, Jaroniec V L, et al. Sulfur and nitrogen dual-doped mesoporous graphene electrocatalyst for oxygen reduction with synergistically enhanced performance [J]. *Angew Chem. Int. Ed.*, 2012, 5: 11496-11500.
- [13] Li M X, Xiong N, Zhou X, et al. Controllable fabrication of  $\text{Fe}_3\text{S}_4$  Nanocrystals and electrocatalytic hydrogen evolution properties [J]. *Journal of Engineering of Heilongjiang University*, 2020, 11(1): 41-47.
- [14] Zheng X, Cao X, Jin C, et al. N-, P-, and S-doped graphene-like carbon catalysts derived from onium salts enhanced oxygen chemisorption for Zn-air battery cathodes [J]. *Appl. Catal. B*, 2019, 4: 442-451.
- [15] Wang Z, Li B, Ge X, et al.  $\text{Co}@ \text{Co}_3\text{O}_4 @ \text{PPD}$  core@ Bishell nanoparticle-based composite as an efficient electrocatalyst for oxygen reduction reaction [J]. *Small*, 2016, 12: 2580-2587.
- [16] Gu P, Zheng M, Zhao Q, et al. Rechargeable Zn-air batteries: A promising way to green energy [J]. *Mater Chem.*, 2017, 5: 7651-7666.