

doi:10.11918/j.issn.0367-6234.2015.10.007

四氧化三钴-铂/石墨烯锂空气电池阴极材料

顾大明¹, 杨丹丹¹, 李加展¹, 王 余¹, 于晨涛²

(1.哈尔滨工业大学 理学院, 150001 哈尔滨; 2.哈尔滨工业大学 航天学院, 150001 哈尔滨)

摘 要: 为提高锂空气电池的比容量, 采用微波辅助乙二醇还原法将 $\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 及氧化石墨还原为 Pt/石墨烯, 再将其与 Co_3O_4 混合均匀, 得到高效 Co_3O_4 -Pt/石墨烯锂空气电池复合阴极材料, 作为对比, 同时制备了 Co_3O_4 -石墨、 Co_3O_4 -石墨烯等阴极材料, 用其与金属锂阳极、 $\text{LiPF}_6/\text{EC-DMC-EMC}$ 电解液、PP/PE/PP 隔膜组装锂空气电池. 用 X 射线衍射 (XRD)、扫描电子显微镜 (SEM)、透射电子显微镜 (TEM)、X 射线能量散射能谱 (XEDS)、拉曼光谱 (Ram) 等方法对材料的微观形貌、组成及各组分在材料中的分散程度进行了表征, 对电池进行恒流充放电测试, 结果显示, Co_3O_4 -Pt/石墨烯阴极材料的比容量可超过 $8\,000\text{ mAh/g}$ (碳), 电池的放电平台高于 2.6 V , 其性能与另两种催化剂相比有较大提升. 物理表征和电化学测试结果表明: 催化剂的组成、制备工艺及各组分的分散度对电池的性能有重要影响.

关键词: 锂空气电池; 阴极材料; 催化剂; 比容量; 石墨烯

中图分类号: TM911.4 **文献标志码:** A **文章编号:** 0367-6234(2015)10-0035-05

Co_3O_4 -Pt/graphene as air cathode catalyst for lithium-air battery

GU Daming¹, YANG Dandan¹, LI Jiazhan¹, WANG Yu¹, YU Chentao²

(1.School of Science, Harbin Institute of Technology, 150001 Harbin, China;

2.School of Astronautics, Harbin Institute of Technology, 150001 Harbin, China)

Abstract: It is reported that the preparation of Co_3O_4 -Pt/graphene hybrid and its use as air cathode catalyst for enhanced specific capacity in Lithium-air battery. Co_3O_4 -Pt/graphene was synthesized by a two-step method. More specifically, Pt/graphene was prepared by microwave-assisted polyol process, and then it was mixed with Co_3O_4 uniformly to get highly efficient Co_3O_4 -Pt/graphene as air-cathode catalyst. Micromorphology, composition and compositional dispersion of the obtained hybrid catalyst were then characterized by X-ray diffraction (XRD), scanning electron microscopy (SEM), X-ray energy dispersive spectroscopy (XEDS), transmission electron microscopy (TEM), Raman Spectroscopy (Ram). Co_3O_4 -Pt/graphene air cathode catalyst was assembled with metal lithium anode, $\text{LiPF}_6/\text{EC-DMC-EMC}$ electrolyte, and PP/PE/PP to construct a lithium-air battery. The constant current charge-discharge tests of the lithium-air battery exhibit enhanced specific capacity: the discharge specific capacity reaches up to $8\,000\text{ mAh/g}$ and the voltage is above 2.6 V , which is superior to alternative cathode catalysts. The enhanced performance of lithium-air battery is attributed to the joint effect of preparation process, composition, and compositional dispersion.

Keywords: lithium-air battery; cathode materials; catalyst; specific capacity; graphene

锂空气电池是分别以氧气和金属锂为阴、阳极活性物质的一种新型绿色二次电池, 其理论比容量可以达到 $3\,861\text{ mAh/g}$ (不考虑氧气), 理论比能量达到 $11\,400\text{ Wh/kg}$ ^[1], 高于目前任何一种能量存储装置, 应用前景广阔. 1996 年, Abraham 等^[2]首次将

聚合物作为电解质引入锂空气电池, 其开路电压为 3.0 V 、工作电压为 $2.0\sim 2.8\text{ V}$ 、放电比能量为 $250\sim 350\text{ Wh/kg}$. 2006 年 Bruce 课题组^[3]以含有 1 mol/L LiPF_6 的碳酸丙烯酯为电解质、Super S 碳+电解二氧化锰+聚偏氟乙烯 (黏结剂) 为阴极活性物质, 组装的锂空气电池放电电压为 2.5 V , 首次放电比容量达到了 $1\,000\text{ mAh/g}$, 循环 50 次 (70 mA/g) 后比容量仍然可以达到 600 mAh/g , 这一研究进展使锂空气电池受到广泛关注. Co_3O_4 是具有应用前景的锂空气

收稿日期: 2014-06-06.

基金项目: 哈尔滨市优秀学科带头人专项资金 (2012RFXXG99).

作者简介: 顾大明 (1956—), 男, 教授, 博士生导师.

通信作者: 顾大明, gudaming@126.com.

电池双功能催化剂,对氧气的还原反应(放电)和析氧反应(充电)均具有较好的催化作用,既可以减小极化、降低电池的充电电压,又可以提高电池的放电平台^[4]。Debart 等^[5]以 Co_3O_4 做锂空气电池阴极催化剂,电池的比容量达到 2 000 mAh/g(碳),放电电压为 2.6 V 左右,但是随着反应的进行, Co_3O_4 对于氧气还原反应的催化作用会明显衰减。Lu 等^[6]用铂/碳做阴极催化剂,锂空气电池的比容量为 2 060 mAh/g,放电电压为 2.7 V,铂对氧气还原反应的催化作用比较稳定^[7],但是对析氧反应的催化活性较低,而且与 Co_3O_4 相比,铂的价格昂贵。由于锂空气电池阴极催化剂大部分为氧化物,导电性较差,因此需要加入导电性良好的催化剂载体,研究发现石墨烯做锂空气电池阴极催化剂载体相比于传统的 XC-72 具有较大的优势^[8-10],主要是由于石墨烯具有层状多孔结构,孔径大多数在 3.63 nm 左右,比表面积为 309 m^2/g ,而 XC-72 的孔径分布范围比较宽,比表面积为 240 m^2/g ,因此相比于 XC-72,石墨烯具有较均匀的孔径和较大的比表面积,既可以为氧气提供足够的扩散通道,又可以为放电产物提供附着点,而且石墨烯的边缘和缺陷处的电子处于部分激发状态^[11],利于放电产物的析出。本文用 Co_3O_4 -Pt/石墨烯做锂空气电池的阴极活性物质,拟结合 Co_3O_4 、Pt 和石墨烯各自的优点,以达到提高其催化活性和电池比容量,同时降低催化剂成本的目的。

1 实验

1.1 铂/石墨烯的制备

取 1 g 石墨(AR,先锋纳米科技)加入到 36 mL 浓硫酸溶液中,磁力搅拌 1 h,将 12 mL 发烟硝酸缓慢地加入到上述溶液中,待溶液冷却至室温后,缓慢加入 5 g 高锰酸钾,并在室温下搅拌 120 h。用 120 mL 超纯水稀释后,加入 6 mL 30% 的过氧化氢溶液,悬浮液变成亮黄色,过滤、洗涤多次,直至溶液 pH 呈中性,然后 50 $^{\circ}\text{C}$ 真空干燥 48 h,得到氧化石墨(GO)。

称取 10 mg 氧化石墨,加入到体积比为 4:1 的 60 mL 乙二醇(AR,天津市东丽区天大化学试剂厂)和异丙醇(AR,天津市东丽区天大化学试剂厂)混合液中,经超声分散 1 h、磁力搅拌 3 h 后形成均匀的悬浮液,量取 0.019 mol/L 的氯铂酸(AR,北京金属研究总院)乙二醇溶液 0.07 mL 加入到悬浮液中,磁力搅拌 2 h。然后用 1 mol/L 氢氧化钠乙二醇溶液调节 pH 至 11.7,将溶液置于微波炉中央、氩气保护下微波持续加热 55 s,待溶液温度降至室温后,用稀硝酸调节溶液 pH 至 3.0~4.0,待磁力搅拌 12 h

后,用大量 80 $^{\circ}\text{C}$ 超纯水洗涤、抽滤,然后置于干燥箱中 80 $^{\circ}\text{C}$ 真空干燥 4 h,待降至室温后得到铂/石墨烯(本实验做催化剂载体的是单层石墨烯与多层石墨的混合物,工艺简单且成本不高),取出催化剂研细、装瓶、储存于真空干燥器中备用。

1.2 Co_3O_4 -石墨烯阴极材料的制备

称取一定量的 Co_3O_4 -Pt(AR,天津市永大化学试剂开发中心)、石墨烯和黏结剂 PVDF(质量比 8:1:1),然后向其中加入适量有机溶剂 NMP(N-甲基吡咯烷酮),将混合物搅拌均匀,再将所得黏稠液体均匀涂于泡沫镍表面,80 $^{\circ}\text{C}$ 真空干燥 12 h,将干燥后的泡沫镍钎成直径为 14 mm 的圆形极片,置于 80 $^{\circ}\text{C}$ 的真空干燥箱中干燥备用。

1.3 Co_3O_4 -Pt/石墨烯阴极材料的制备

称取 Co_3O_4 、Pt/石墨烯和黏结剂 PVDF(质量比为 31:5:4),按照 Co_3O_4 -石墨烯阴极材料的制备方案制备 Co_3O_4 -Pt/石墨烯阴极材料。

1.4 电池的组装及性能测试

在阳极盖中依次放入锂片、电极隔膜、电解液、阴极片,然后盖上阴极外壳,组装过程在真空手套箱中完成,之后对电池进行充放电测试。

2 结果与分析

2.1 阴极材料及其催化剂的表征

2.1.1 阴极材料及其催化剂的 X 射线衍射分析

所制备的 3 种不同阴极材料及其催化剂 X 射线衍射图如图 1 所示。

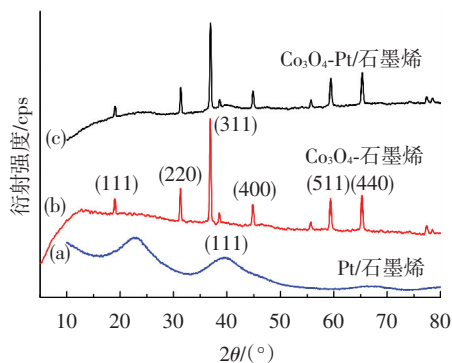


图 1 几种石墨烯基催化剂的 X 射线衍射图

由图 1(a)可以看出,2 θ 在 23 $^{\circ}$ 和 40 $^{\circ}$ 处存在强度较低的 2 个宽峰,分别对应的是石墨烯和 Pt 的特征衍射峰^[12],其中 40 $^{\circ}$ 处很弱的特征衍射峰对应的是 Pt 的(111)晶面,研究发现,Pt 的(111)晶面对于氧化还原反应具有更强的催化活性,由图 1 可以看出所制备的 Pt/石墨烯材料中 Pt 的(111)晶面的峰较强。图 1(b)、(c)中 2 θ 在 19 $^{\circ}$ 、31 $^{\circ}$ 、37 $^{\circ}$ 、45 $^{\circ}$ 、59 $^{\circ}$ 、65 $^{\circ}$ 处存在尖峰,分别对应 Co_3O_4 的(111)、(220)、(311)、(400)、(511)、(440)晶面的特征衍射峰,由

于 Co_3O_4 的质量分数多、峰型高且锐,相比之下,石墨烯和 Pt 的特征衍射峰强度很小。 Co_3O_4 是尖晶石结构的晶体,每个晶胞中 8 个 Co^{2+} 占据四面体的顶点, Co^{2+} 具有多相氧载体的作用,吸附氧分子后可使其形成 O_2^- ,对氧气的还原反应起到催化作用^[13]。Liang 等^[14]认为,石墨烯中大 π 键可使 Co_3O_4 中的氧原子的电子云密度增加,从而增加 Co_3O_4 的催化性能。根据纯金属单原子(OA)理论^[15],Pt 的电子结构为 $[\text{Xe}](5\text{d}_n)^{6.48}(5\text{d}_c)^{2.02}(6\text{s}_c)^{1.48}(6\text{s}_f)^{0.02}$,晶格结构为面心立方(fcc),锂空气电池放电过程中, $(5\text{d}_n)^{6.48}$ 轨道的电子容易失去,使得氧气得到电子后生成氧负离子,从而对氧还原起到催化作用。由于 Pt 原子在聚合成 Pt 颗粒时, $(5\text{d}_n)^{6.48}$ 轨道约有 0.5 个电子转移到 6 s 轨道,从而产生 5d^2 空轨道,在电池充电反应过程中,可以接受锂氧化物施授的电子,从而对电池的充电(锂氧化物分解)反应起到催化作用。

2.1.2 阴极材料及其催化剂形貌分析

1) 阴极材料及其催化剂的扫描电子显微镜图。所制备的阴极材料及其催化剂的扫描电子显微镜照片如图 2 所示。

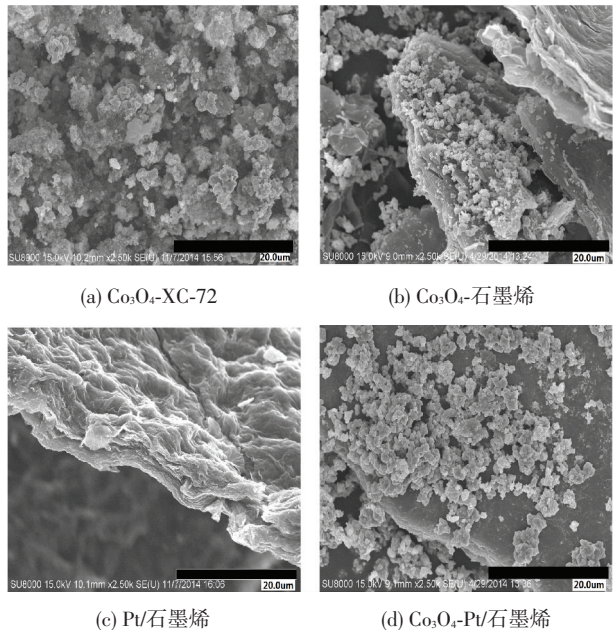


图 2 所制备催化剂的扫描电子显微镜照片

由图 2(a) Co_3O_4 -XC-72 的 SEM 图可以看出, Co_3O_4 与 XC-72 存在团聚现象, Co_3O_4 -XC-72 材料的孔隙率较小,放电产物容易堵塞氧气通道,不利于发挥 Co_3O_4 的催化作用,从而降低电池的放电程度;由图 2(b) Co_3O_4 -石墨烯的 SEM 图可以看出 Co_3O_4 颗粒均匀地沉积在石墨烯的表面,可以为电极反应提供更多的催化活性位,有利于发挥其催化作用,而且石墨烯层间空隙利于氧气的扩散和放电产物的附

着,从而增加其放电比容量。图 2(c) 为 Pt/石墨烯的 SEM 图,由该图可以看出 Pt 的负载量较少。图 2(d) 为 Co_3O_4 -Pt/石墨烯的 SEM 图,由该图可以看出 Co_3O_4 在 Pt/石墨烯表面分散比较均匀,结合图 4(元素面分布图)可以看出, Co_3O_4 和 Pt 的分散程度很高,有利于提升其催化性能。

2) 阴极材料及其催化剂的透射电子显微镜图。所制备的 Pt/石墨烯的透射电子显微镜照片如图 3 所示。由图 3 可以看出所制备的铂/石墨烯材料中铂粒子的粒径约为 2.5 nm 左右,并且分散非常均匀。催化剂粒径越小则其比表面积越大,电极反应的活性位点就越多,其催化活性越高。

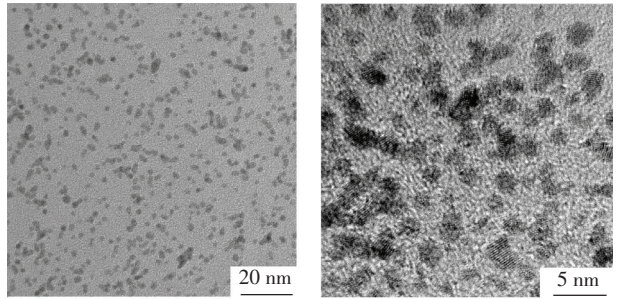


图 3 Pt/石墨烯催化剂的透射电子显微镜照片

2.1.3 阴极材料及其催化剂的 X 射线能量散射能谱分析

采用 X 射线能量散射能谱对不同石墨烯基催化剂进行元素面分布分析,如图 4 所示。由图 4 可以看出,所制备的样品中各组分(Co_3O_4 、Pt、石墨烯)分散比较均匀,说明所制备的阴极材料可以为电极反应提供更多、更均匀的催化活性位点,从而避免放电产物的堆积,减缓输氧通道被堵塞的速率,提高电池放电比容量。

2.1.4 阴极材料及其催化剂的拉曼光谱图

所制备的 Pt/石墨烯的拉曼光谱图如图 5 所示。由图 5 可以看出, Pt/石墨烯在拉曼位移为 $2\,624\text{ cm}^{-1}$ 处出现 2D 峰,该峰与单层石墨烯有关^[16],结合扫描电镜和透射电镜可以说明,所制备的石墨烯为单层与多层石墨烯的混合体。

2.2 电池的放电容量测试

以不同复合材料为阴极的锂空气电池的测试结果如图 6 所示。对比图 6(a)、(b)可以看出,以 Co_3O_4 -XC-72 为阴极材料的锂空气电池放电比容量为 $1\,900\text{ mAh/g(碳)}$,放电电压为 2.5 V 左右,而以 Co_3O_4 -石墨烯为阴极材料的锂空气电池放电比容量可以达到 $5\,200\text{ mAh/g}$,且 90% 以上容量的放电电压在 2.5 V 以上。实验结果表明,用石墨烯做载体,可以明显提高电池的放电比容量,说明石墨烯对电极反应起到了一定的促进作用。由图 6(c)可以看出,

以 Pt/石墨烯为阴极材料的锂空气电池放电比容量超过了 8 800 mAh/g,相比于以 Co₃O₄-石墨烯为阴极材料的电池具有较大的提高,这表明 Pt 对放电反应具有更好的催化作用,可以有效提高电池的比容量.由图 6(d)可以看出,以 Co₃O₄-Pt/石墨烯为阴极

材料的锂空气电池放电比容量可以达到 8 000 mAh/g,放电电压在 2.6 V 以上时容量可以超过 7 500 mAh/g(远远超过图 6(c)),而且在 2.6 V 以上的放电平台十分明显,由此可以看出该催化剂可以提高锂空气电池的比容量,有效提高放电平台.

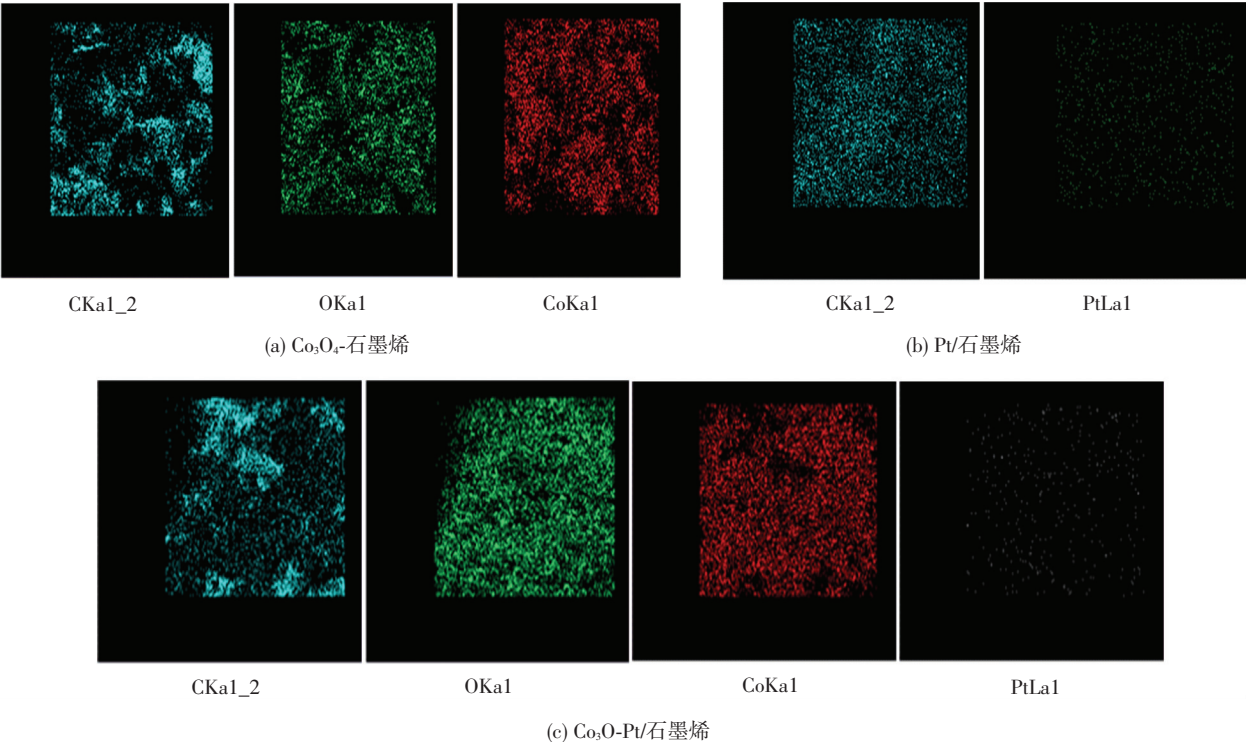


图 4 所制备阴极材料及其催化剂的元素面分布

3 结 论

1) 锂空气电池阴极催化剂的催化活性与其组分及各组分的分散程度有关,同时与其制备工艺有关.乙二醇-微波还原法可以制备高分散、高效 Co₃O₄-Pt/石墨烯阴极材料(比容量可以超过 8 000 mAh/g) .

2) 与传统的碳材料 XC-72 相比,用石墨烯做锂空气电池阴极催化剂的载体可有效提高电池的比容量.石墨烯特殊的多孔结构为阴极提供了良好的输氧通道和氧还原产物沉积的空间.

3) Pt 是一种高效的锂空气电池阴极催化剂,高分散的 Pt 有助于提高其催化活性.

4) Co₃O₄-Pt/石墨烯复合材料结合了各组分的优点,将其用作做电池阴极催化剂既可以提高电池的比容量,又可以提高放电电压.

参考文献

[1] 顾大明,张传明,顾硕,等. 锂-空气电池性能的影响因素及研究进展[J]. 化学学报, 2012, 70(2): 2115-2122.

[2] ABRAHAM K M, JIANG Z. A Polymer electrolyte-based

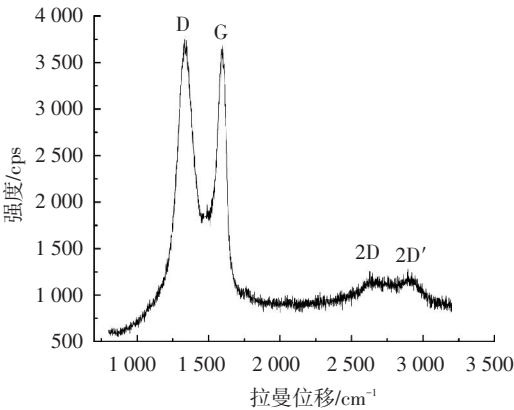


图 5 Pt/石墨烯催化剂的拉曼光谱图

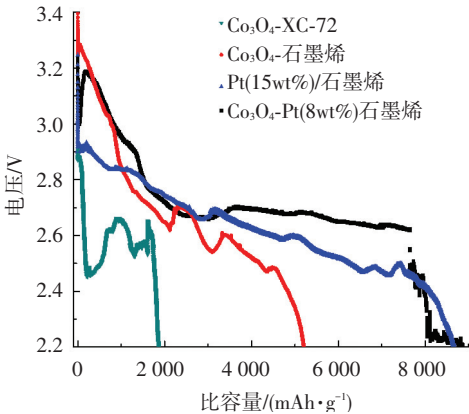


图 6 不同阴极材料的锂空气电池的比容量-电压曲线

- rechargeable lithium/oxygen battery [J]. Journal of the Electrochemical Society, 1996, 143(1): 1-5.
- [3] OGASAWARA T, DEBART A, HOLZAPFEL M, et al. Rechargeable Li_2O_2 electrode for lithium batteries [J]. Journal of the American Chemical Society, 2006, 128(4): 1390-1393.
- [4] WITTMAIER D, DANNER T, WAGNER N, et al. Screening and further investigations on promising bi-functional catalysts for metal-air batteries with an aqueous alkaline electrolyte[J]. Journal of Applied Electrochemistry, 2014, 44(1): 73-85.
- [5] DEBART A, BAO Jianli, ARMSTRONG G, et al. An O_2 cathode for rechargeable lithium batteries: the effect of a catalyst[J]. Journal of Power Sources, 2007, 174(2): 1177-1182.
- [6] LU Yichun, XU Zhichuan, GASTEIGER H A, et al. platinum-gold nanoparticles: a highly active bifunctional electrocatalyst for rechargeable lithium-air batteries [J]. Journal of the American Chemical Society, 2010, 132(35): 12170-12171.
- [7] KE Fusheng, SOLOMON B C, MA Shuguo, et al. Metal-carbon nanocomposites as the oxygen electrode for rechargeable lithium-air batteries[J]. Electrochimica Acta, 2012, 85: 444-449.
- [8] RAHMAN M A, WANG Xiaojian, WEN Cuie. A review of high energy density lithium-air battery technology [J]. Journal of Applied Electrochemistry, 2014, 44(1): 5-22.
- [9] YU Ling, SHEN Yue, HUANG Yunhui. Fe-N-C catalyst modified graphene sponge as a cathode material for lithium-oxygen battery [J]. Journal of Alloys and Compounds, 2014, 595(5): 185-191.
- [10] WANG Lixin, ARA M, WADUMESTHRIGE K, et al. Graphene nanosheet supported bifunctional catalyst for high cycle life Li-air batteries [J]. Journal of Power Sources, 2013, 234: 8-15.
- [11] SUN Bing, WANG Bei, SU Dawei, et al. Graphene nanosheets as cathode catalysts for lithium-air batteries with an enhanced electrochemical performance [J]. CARBON, 2012, 50(2): 727-733.
- [12] XU Zhiwei, YUE Mengyao, CHEN Lei, et al. A facile preparation of edge etching, porous and highly reactive graphene nanosheets via ozone treatment at a moderate temperature [J]. Chemical Engineering Journal, 2014, 240: 187-194.
- [13] 吴越. 催化化学[M]. 北京: 科学出版社, 1998.
- [14] LIANG Yongye, LI Yanguang, WANG Hailiang, et al. Co_3O_4 nanocrystals on graphene as a synergistic catalyst for oxygen reduction reaction[J]. Nature Materials, 2011, 10: 780-786.
- [15] 彭红建, 谢佑卿, 聂跃庄. 电催化剂 Pt 的电子结构和催化性能[J]. 中南大学学报, 2007, 38(1): 98-101.
- [16] HUANG Huajie, YANG Shubin, VAJTAI R, et al. Pt-Decorated 3D architectures built from graphene and graphitic carbon nitride nanosheets as efficient methanol oxidation catalysts [J]. Advanced Materials, 2014, 26(30): 5160-5165.

(编辑 张 红)