



MnO/氮掺杂石墨烯复合正极材料在锂空气电池中的高效催化性能研究

雷鸣¹, 曹勇², 林晓东¹, 杨续来², 蔡森荣¹, 袁汝明¹, 郑明森¹, 董全峰^{1*}

1. 厦门大学化学化工学院化学系, 固体表面国家重点实验室, 厦门 361005

2. 国轩高科动力能源有限公司, 合肥 230001

*通讯作者, E-mail: qfdong@xmu.edu.cn

收稿日期: 2016-12-06; 接受日期: 2017-01-04; 网络版发表日期: 2017-04-17

国家重点基础研究发展计划(编号: 2015CB251102)、国家自然科学基金(编号: U1305246, 21321062)和国家基础科学人才培养基金(编号: J1310024)资助项目

摘要 本文采用水热法制备了MnO/氮掺杂石墨烯复合材料. 作为非水锂空气电池的正极催化剂, 该复合材料表现出了优异的电化学性能以及循环稳定性. 在充放电电流密度为 0.05 mA cm^{-2} 时, 其能量效率高达84.6%, 远高于目前文献所报道的非贵金属催化剂的能量效率, 也超过了基于贵金属的催化剂. 其氧还原反应(ORR)和氧析出反应(OER)的过电势分别仅为0.11和0.41 V. 扫描电子显微镜(SEM)和透射电子显微镜(TEM)结果表明, 所制备的MnO纳米颗粒能够均匀地分散在氮掺杂石墨烯的表面. 密度泛函理论(DFT)计算揭示, MnO(100)面是主要的催化活性面, 其理论ORR和OER的过电势分别仅为0.21与0.24 V, 充放电电势差为0.45 V, 与实验结果0.52 V相当.

关键词 MnO, 氮掺杂石墨烯, 锂空气电池

1 引言

非水锂空气电池具有高达 3.5 kWh kg^{-1} (以 Li_2O_2 计算)的能量密度, 是目前商品化锂离子电池的5~10倍, 被认为是最具应用前景的下一代二次电池^[1]. 早在1976年, Littauer^[2]就提出了锂空气电池, 但是直到20世纪末才引起人们的广泛关注^[3,4]. 目前非水锂空气电池相关领域已经开展了大量的研究, 但在实际应用方面还存在较大困难, 这主要是因为非水锂空电池氧电极缓慢的电化学动力学导致的充放电能量效率低、倍率性能差以及循环稳定性差等^[5-8]. 因此, 如何获得高

性能的氧催化剂是非水锂空电池领域的研究重点.

目前, 多种材料都被证实具有较好的氧还原反应(ORR)催化活性^[9]. 各类金属或金属氧化物纳米颗粒(如 MnO_2 、 Co_3O_4 、 NiFe_2O_4 和 Fe_3O_4 等)与碳材料所形成的复合材料能够将ORR过程过电势降低到约为 $0.2 \text{ V}^{[10-19]}$. 但是, 即使在很低的电流密度下, 氧析出反应(OER)过程的过电势一直居高不下. 这主要是因为 Li_2O_2 导电性较差、不容易分解. 此外, 当氧电极电位较高时还会诱发其他更难分解的副产物形成, 从而降低电池的使用寿命和充放电效率^[20].

因此, 开发具有高OER活性的氧催化剂成为研究

引用格式: 雷鸣, 曹勇, 林晓东, 杨续来, 蔡森荣, 袁汝明, 郑明森, 董全峰. MnO/氮掺杂石墨烯复合正极材料在锂空气电池中的高效催化性能研究. 中国科学: 化学, 2017, 47: 663-670
Lei M, Cao Y, Lin X, Yang X, Cai S, Yuan R, Zheng M, Dong Q. MnO/Nitrogen-doped graphene composite cathode for high performance lithium oxygen batteries. *Sci Sin Chim*, 2017, 47: 663-670, doi: 10.1360/N032016-00220

热点和难点. 研究表明, 例如, Pd、Au、Ru等贵金属具有比较优异的OER催化性能^[21,22]. Peng等^[23]发现无需碳负载的多孔Au材料能够有效促进Li₂O₂的可逆生成与分解, 从而降低了OER的过电势. Lu等^[24]通过原子层沉积的方法将氧化铝包覆在基底碳材料的缺陷位上, 然后再在其表面上沉积Pd, 该Pd/C复合正极材料体现出了优异的电化学性能. Jian等^[25]在碳纳米管(CNT)的表面包覆上一层RuO₂颗粒, 由此而得到的具有核壳结构的CNT@RuO₂复合材料能够有效抑制Li₂CO₃等副产物的生成. 将该复合材料用于锂空气电池的正极催化剂, 其充放电能量效率高达79%, ORR和OER过电势分别为0.21和0.51 V. 但从经济和实用性角度考虑, 研究和开发高性能非贵金属氧催化材料更为重要. 此外, 除了非贵金属氧催化剂本身的性能之外, 催化剂自身的结构形貌对于非水系锂空气电池的性能也有着显著影响^[26-30]. 因此, 在催化剂的设计制备过程中, 组分调控和形貌构建也是重要环节.

氮掺杂石墨烯较其他碳纳米材料(Super P、科琴黑、活性炭和碳纳米管等)具有更大的比表面积, 更强的氧吸附能力和优异的ORR催化活性, 被广泛地作为锂空气电池氧催化剂的材料^[31,32], 但是其OER催化活性却很差. 一些非贵金属氧化物具有较好的OER催化性能, 因此, 可以考虑将非贵金属催化剂作为添加剂, 负载在较为廉价的氮掺杂石墨烯载体上, 最终结合两者优异的ORR和OER催化性能, 同时也降低了复合材料的生产成本. 在各类非金属催化剂中, 金属离子化合价较低的MnO更有利于氧活化, 并且材料价格低廉、环境友好, 是非水锂空气电池催化剂的较为理想的选择.

我们合成了MnO/氮掺杂石墨烯复合材料, 将其作为锂空气电池的正极催化剂, 在充放电电流密度为0.05 mA cm⁻²时, 其循环能量效率高达84.6%, 远高于目前文献所报道的非贵金属催化剂的能量效率, 也超过了基于贵金属的催化剂, 其ORR和OER过电势分别为0.11和0.41 V. 此外, 通过DFT计算发现, 化学计量比的MnO(100)表面是主要催化活性面, 其理论ORR和OER过电势分别仅为0.21与0.24 V, 与实验结果相一致.

2 实验部分

2.1 材料制备及表征

通过改进后的Hummer法制备氧化石墨烯(GO).

还原氧化石墨烯/聚吡咯(rGO/PPy)复合物通过将GO与吡咯(Py)在80℃水浴的温和条件下一步氧化还原生成. 将所得到的rGO/PPy复合物在1000℃条件下经过热处理而得到氮掺杂石墨烯. MnO/氮掺杂石墨烯复合材料的合成方法与氮掺杂石墨烯类似, 仅是在上述的GO和Py溶液中额外加入1:1的Mn(NO₃)₂和KMnO₄.

所制备材料的晶体学信息通过X射线衍射仪(XRD, Panalytical X-pert PRO, Philips Panalytical仪器公司, 荷兰)测得. 采用Cu K α 靶, 光波波长为0.154 nm, 扫描范围为10~80°. 制备样品的详细形貌通过场发射扫描电镜(FESEM, HITACHI S-4800, HITACHI, 日本)和透射电子显微镜(TEM, JEM-1400, JEOL, 日本)来表征. MnO/氮掺杂石墨烯复合材料的元素组成通过X射线光电子能谱分析(XPS)来确定, 所用仪器为Omicron光电子能谱仪(欧米克朗, 奥地利), 采用Al K α 靶, 操作条件为15 kV, 30 W, 600 μ m点径.

2.2 电化学性能测试

将MnO/氮掺杂石墨烯复合材料与Kynar2801(一种基于聚偏氟乙烯(PVDF)的共聚物)按照摩尔比为9:1调制成浆, 然后负载在泡沫镍载体上而制得正极. 样品的负载量约为1 mg cm⁻². 所构造的锂空气电池主要由电解液(1 mol L⁻¹ LiPF₆/四丁基六氟磷酸铵(TBAPF₆/环丁砜)、玻璃纤维隔膜、金属锂负极和上述所制备的正极组成. 上述所有材料均放置于80℃的烘箱中干燥过夜. 随后再将整个电池放置于自主改装的真空干燥器中, 充以1 atm氧气, 进行充放电测试. 充放电测试在新威高精度电池性能测试系统上完成.

2.3 计算方法

本文所采用的第一性原理计算使用的是基于密度泛函理论的维也纳从头算模拟程序包(VASP)^[33], 交换关联的相互作用是广义梯度近似(GGA)中的perdew-Burke-Ernzerhof(PBE)泛函^[34], 平面波截断能采用的是400 eV. 晶格常数和原子位置使用共轭梯度方法完全优化直到原子之间的力小于0.02 eV \AA^{-1} , 能量收敛的标准设置为10⁻⁴ eV, 采用3 \times 3 \times 1的Monkhorst-Pack k点网格去积分布里渊区. 对于MnO, 考虑到了自旋极化计算因素, 将MnO的磁性设置为反铁磁性. Mn、Li和O的核电子构型分别为3d⁴s、1s²s²p和2s²p. 除此之外, 当单纯地对过渡金属氧化物使用GGA方法时, 往往会高估其自由能, 同时也不能有效描述Mn 3d电子

的库仑排斥作用^[35,36]. 因此, 为了提高计算精度, 使用GGA+U方法来替代GGA, 对于MnO而言, $U-J=3.5\text{eV}$.

结合实验当中MnO/氮掺杂石墨烯复合材料所表征得到的XRD图谱(图1(a)), MnO颗粒主要暴露面为(100)和(111)面.

对于MnO (100)面, 构建了4层(2×2)超胞. 该表面的Mn和O原子比为1:1, 符合MnO晶体中的化学计量比(图2(a)). MnO (111)面既可以是Mn原子暴露也可以O原子暴露. 计算表明, Mn暴露面易被O₂氧化而生成O暴露面. 因此, 在计算表面反应过程中, 采用的是两个表面均被O原子覆盖的对称性模型(图2(b)). 在结构优化过程中, 将底部两层的原子的位置固定, 而上面两层原子和吸附分子允许自由运动. 为了避免层层之间的相互作用, 设置了大于10 Å的真空层.

由于氧气分子的基态为三重态, 直接采用PBE方法计算会引起较大误差. 采取气相中的H₂O和H₂作为参考态, 并结合气相反应 $\text{H}_2 + 1/2\text{O}_2 \rightarrow \text{H}_2\text{O}$ 来修正O₂分子的能量. 根据Hess原理, 计算得到O₂分子的能量为-10.10 eV(未修正O₂分子的能量为-9.85 eV).

Li⁺的能量也无法通过计算直接得到. 假设在外加电势为0时, 溶液当中的Li⁺和金属Li单质在溶液中达到了动态平衡, 即 $\text{Li}^+ + \text{e}^- = \text{Li}$, 此时该反应的平衡电势为0. 当处于非平衡状态时, 其 $\Delta G = nEF$. 因此, $\text{Li}^+ + \text{e}^-$ 的总能量等于金属Li的吉布斯自由能(G_{Li})减去电子e⁻的吉布斯自由能($G_{\text{e}} = -eU$).

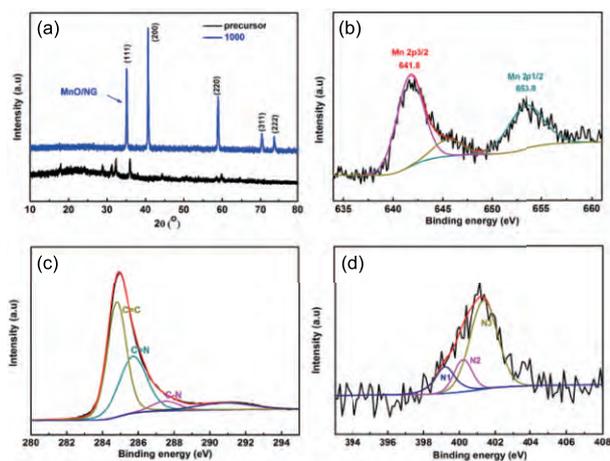


图1 (a) MnO/氮掺杂石墨烯及其前驱体的XRD图谱; MnO/氮掺杂石墨烯复合材料的Mn2p(b), C1s(c)和N1s(d)的XPS图谱(网络版彩图)

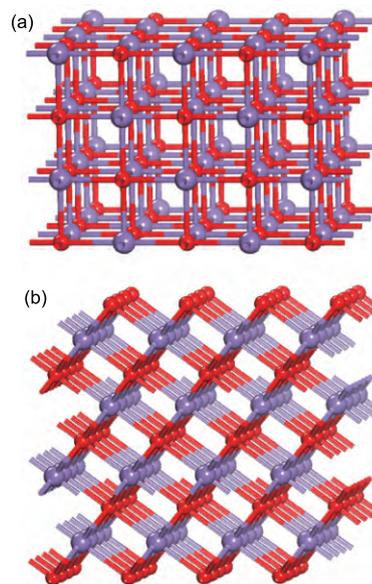


图2 MnO (100)面(a)和MnO (111)面(b)的示意图. 图中紫球表示Mn, 红球表示O(网络版彩图)

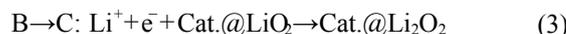
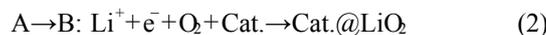
吸附能 E_{ads} 定义如下:

$$\Delta E_{\text{ads}} = E_{\text{slab/mole}} - E_{\text{slab}} - E_{\text{mole}} \quad (1)$$

式中, $E_{\text{slab/mole}}$ 是整个体系的能量, E_{slab} 是表面的能量, E_{mole} 是所吸附物种的能量. 当 ΔE_{ads} 为负值时, 则表示该物种可以吸附在基底表面上, 并且该值越负, 表示吸附作用越强. 反之亦然.

在该模拟计算体系中, 假定在实际放电反应过程中发生了以下3步反应:

(C→D是将两步反应合并到了一起)



充电反应过程为上述3步反应的逆过程. 此外, 每一步反应的物种组成以及电子数目等状态总结见表1.

在有关理论充放电的理论工作电势定义方面, 选取了Nørskov等^[37]所提出的方案: 在放电反应过程中, 能够持续保持各反应步骤的能量连续下降的最大电势为实际放电电势; 在充电反应过程当中, 能够持续保持各反应步骤的能量连续下降的最小电势即为实际充电电势. 基于此, 可以求得ORR和OER的过电势.

表 1 各反应的物种组成及电子数目

	态	组分	电子数	能量
A	O ₂	Cat., O ₂ , 4Li ⁺	4e ⁻	$E_A = E(\text{Cata.}) + E(\text{O}_2) + 4E(\text{Li}) - 4U$
B	Li ₂ O ₂	Cat.@Li ₂ O ₂ , 3Li ⁺	3e ⁻	$E_B = E(\text{Cata.}@Li_2O_2) + 3E(\text{Li}) - 3U$
C	Li ₂ O ₂	Cat.@Li ₂ O ₂ , 2Li ⁺	2e ⁻	$E_C = E(\text{Cata.}@Li_2O_2) + 2E(\text{Li}) - 2U$
D	(Li ₂ O) ₂	Cat.@(Li ₂ O) ₂	0e ⁻	$E_D = E(\text{Cata.}@(\text{Li}_2\text{O})_2)$

3 结果与讨论

图3为MnO/氮掺杂石墨烯复合材料的制备和催化过程示意图. 在合成过程中, 吡咯被GO氧化聚合生成聚吡咯的同时, 由Mn(NO₃)₂和KMnO₄反应生成的MnO_x也被嵌入到rGO的表面, 随后在1000℃下的N₂气氛中煅烧, 获得MnO/氮掺杂石墨烯复合材料. 由于MnO和氮掺杂石墨烯同时形成, MnO纳米颗粒可以均匀分散在氮掺杂石墨烯表面, 这样有利于Li₂O₂的可逆生成与分解.

图1(a)为MnO/氮掺杂石墨烯复合材料与其前驱体的XRD图谱. 通过谱图匹配, 表明前驱体在30°~40°的几个衍射峰主要来自于Mn₃O₄. MnO/氮掺杂石墨烯复合材料XRD谱图与MnO的特征衍射峰(34.95、40.58、58.73、70.20、73.82, JCPDS卡片序列号75-1090)一致, 这表明在煅烧过程中Mn₃O₄被rGO还原生成MnO. 值得注意的是, 多层石墨烯的特征衍射峰约出现在26°^[38], 但是在本材料XRD图谱中20°~30°的范围内没有观测到明显的衍射峰, 这表明石墨烯的表面均被MnO所覆盖, 有效地抑制了石墨烯层与层之间的堆积. 图1(b)是MnO/氮掺杂石墨烯复合材料的Mn 2p图谱, 其中Mn 2p_{3/2}和Mn 2p_{1/2}的结合能分别为641.8和653.8 eV^[39], 表明MnO/氮掺杂石墨烯复合材料中Mn是以Mn²⁺形式存在. 图1(c)是MnO/氮掺杂石墨烯复合材料的C 1s图谱, 结果表明, 在该复合材料中的碳有3种存在形式, 分别为石墨烯骨架中的sp² (C=C)碳(284.5 eV), sp² (C=N)碳(285.5 eV)和sp³ (C-N)碳(287.5 eV). 图1(d)是该复合材料的N 1s图谱, 图中的3个峰分别对应于吡啶型N (398.1~399.3 eV)、吡咯型N (399.8~401.2 eV)和石墨型N (401.1~402.7 eV)^[40].

图4给出了MnO/氮掺杂石墨烯复合材料和氮掺杂石墨烯的SEM图. 从图4(a, b) MnO/氮掺杂石墨烯复合材料的SEM图可知, MnO纳米颗粒能均匀地分散在氮掺杂石墨烯表面, 同时复合材料还保留了氮掺杂石墨烯的三维多孔结构(图4(c, d)). 这种结构具有大量彼此

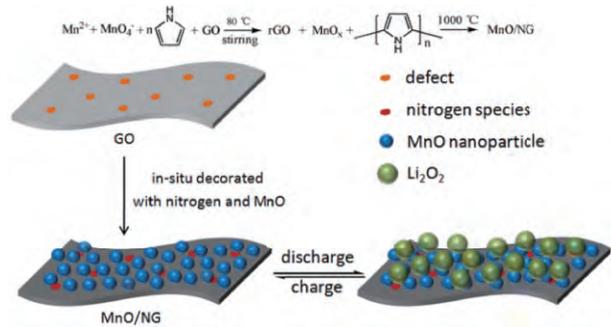


图 3 MnO/氮掺杂石墨烯复合材料的制备过程及其作为锂空气电池正极催化剂的作用机理(网络版彩图)

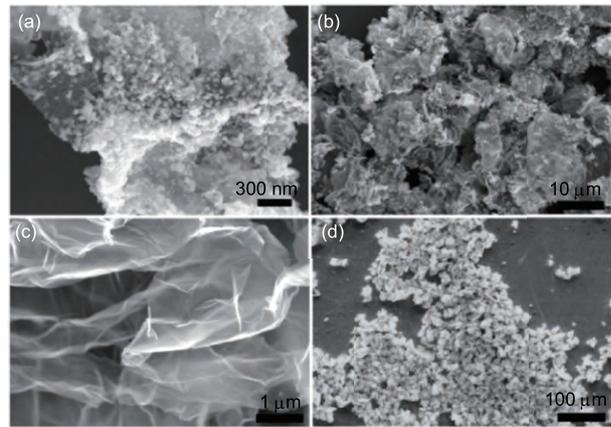


图 4 (a, b) MnO/氮掺杂石墨烯复合材料的SEM照片; (c, d) 氮掺杂石墨烯的SEM照片

相连的微孔, 能够容纳较多的Li₂O₂, 也有利于O₂的扩散, 从而有助于电化学反应的发生.

MnO/氮掺杂石墨烯复合材料作为正极的锂空气电池的电化学性能通过恒电流充放电的方法表征. 图5给出了放电容量截至0.4 mAh cm⁻²时, MnO/氮掺杂石墨烯复合材料和氮掺杂石墨烯的充放电曲线. 从图中放电曲线(ORR)可以看出, 两者在放电过程中表现出了比较接近的电化学性能, 在0.1 mA cm⁻²的充放电电流密度下, MnO/氮掺杂石墨烯复合材料和氮掺杂石

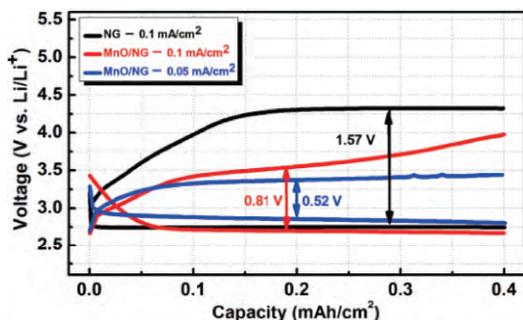


图5 MnO/氮掺杂石墨烯复合材料和氮掺杂石墨烯的充放电曲线对比(网络版彩图)

石墨烯的放电平台分别为2.73和2.77 V. 相较于MnO/氮掺杂石墨烯复合材料, 氮掺杂石墨烯的导电性能会更好些, 因而表现出略高于MnO/氮掺杂石墨烯复合材料的放电平台, MnO则主要在OER中发挥催化作用. 即在充电过程(OER)中, MnO/氮掺杂石墨烯复合材料的电化学性能较氮掺杂石墨烯而言则有明显提高. 在 0.1 mA cm^{-2} 的充放电电流密度下, MnO/氮掺杂石墨烯复合材料与氮掺杂石墨烯的充放电电位差分别为0.81和1.57 V. 据此所算得的能量效率分别为76%和64%. 当充放电电流密度降低到 0.05 mA cm^{-2} 时, MnO/氮掺杂石墨烯复合材料所体现的充电电位仅为3.3 V, 其充放电曲线的电位差更是低至0.52 V, 此时电池的能量效率高达84.5%. 总之, 该材料的催化活性要远高于目前文献所报道的其他非贵金属氧化物催化剂的性能(表2)^[16,41-43].

图6为MnO/氮掺杂石墨烯复合材料和氮掺杂石墨烯在充放电前后电极的SEM图片. 从中可以看出, 首圈放电后, 在MnO/氮掺杂石墨烯电极(图6(a)) and 氮掺杂石墨烯电极(图6(e))表面均有放电产物生成. 对于MnO/氮掺杂石墨烯电极, 无论是在第1圈还是第20圈, 电极表面产物在充电后基本被完全分解, 清晰地暴露出了原本MnO/氮掺杂石墨烯复合材料的结构(图6(b, d)).

d). 而对于氮掺杂石墨烯, 仅在首圈充电之后, 电极表面就堆积着一些较大尺寸的颗粒(图6(f)), 从而说明在充放电过程中生成了一些难以分解的副产物.

图7对比了MnO/氮掺杂石墨烯复合材料和氮掺杂石墨烯的循环性能. 结果表明, MnO/氮掺杂石墨烯复合材料具有更好的循环稳定性. MnO/氮掺杂石墨烯复合材料在前20圈中的充放电曲线能够很好地重合, 充放电电位分别保持在约3.5和2.7 V. 在20圈之后充电电位略有上升, 但是放电电位依然能够保持在2.7 V附近, 并且充电起始电位能够一直保持稳定不变, 显示出了较高的循环稳定性和可逆性. 与之相对应的是, 氮掺杂石墨烯电极的首圈充电电位就高达4.3 V, 且在第2

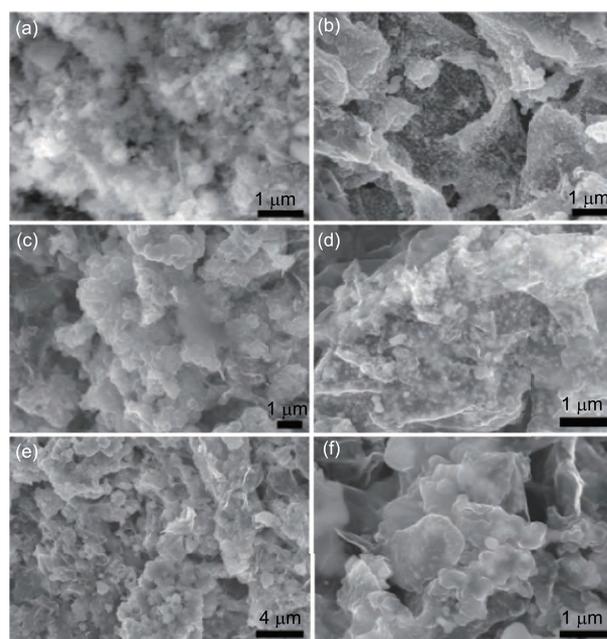


图6 首圈放电(a)和首圈充电(b)后, MnO/氮掺杂石墨烯复合材料电极的SEM照片; 第20圈放电(c)和第20圈充电(d)后, MnO/氮掺杂石墨烯复合材料电极的SEM照片; 首圈放电(e)和首圈充电(f)后, 氮掺杂石墨烯电极的SEM照片

表2 相关非贵金属氧化物催化剂的性能总结

催化剂	实验条件	ORR过电势(V)	OER过电势(V)	文献
MnO/氮掺杂石墨烯	0.1 mA cm^{-2}	0.27	0.54	本文
MnO ₂ /氮掺杂石墨烯	200 mA g^{-1}	0.21	0.89	[16]
Co ₃ O ₄ 纳米片	50 mA g^{-1}	0.26	0.94	[41]
MnO/碳纳米管	0.1 mA cm^{-2}	0.29	1.08	[42]
Fe ₂ O ₃ /石墨烯	0.1 mA cm^{-2}	0.28	1.11	[43]

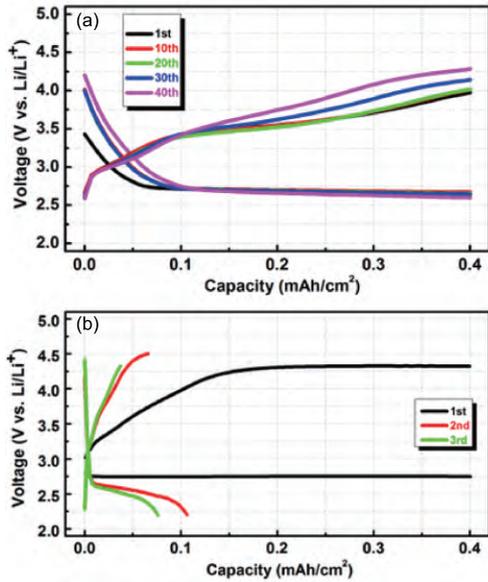


图7 控制相同容量 0.4 mAh cm^{-2} , MnO/氮掺杂石墨烯复合材料(a)和氮掺杂石墨烯(b)不同圈数充放电曲线(网络版点彩图)

圈后容量迅速衰减, 充电电位显著提升, 这与文献中所报道的碳材料的性能类似, 与不可逆副产物的形成有关^[44].

从以上讨论可知, MnO/氮掺杂石墨烯复合材料所表现出的更为优异的电化学性能应与MnO材料有关. 除此之外, 石墨烯中的掺杂氮也起到重要作用. 一方面, 氮的存在有利于MnO纳米颗粒的附着与固定, 使其不易从石墨烯表面脱附或在充放电反应中团聚; 另一方面, 掺杂氮元素具有孤对电子, 改变了材料表面电子结构, 有利于氧在电极上的氧化还原过程. 由XRD图谱(图1(a))可以看出, MnO颗粒的主要暴露面为(100)和(111)面(图1(a)). 究竟哪个表面在充放电过程中起主要作用呢? 为此, 本文还采用了DFT方法对比了MnO(100)和MnO(111)表面上的ORR和OER反应过程(图8). 表3对比了两个表面上计算得到的ORR和OER反应过电势.

根据图8和表1中所示各状态(A~D)的物种组成和

表3 各表面理论预测ORR和OER过电势(单位: V)

表面	U_{DC}	U_0	U_C	η_{ORR}	η_{OER}	$E_{ads}(\text{LiO}_2)$
MnO(100)	2.31	2.52	2.76	0.21	0.24	-1.67
MnO(111)	3.01	3.61	5.11	0.60	1.50	-4.47

电子数目, 可以计算得到各状态(A~D)的能量. 当其中涉及有电荷时, 该状态的能量与外界电势 U 相关. 当外加电势 $U=0$ 时, 可以发现从左到右能量依次降低, 即认为在该电势下ORR反应能自发进行; 当外加电势 U 为其平衡电势 $U_0=2.52 \text{ V}$ 时, A到C这两步能量依次降低, 但是C到D, 其能量为升高过程, 即该体系在实际的放电过程中不能对外提供 2.52 V 的放电电压, 而是存在着一定的过电势. 当电势低于平衡电势 2.52 V , 达到 2.31 V 时, 各状态(A~D)的能量达到一个临界状态(A和B的能量相等), 从左到右能量依次降低, 即此时 2.31 V 就是该体系的理论放电电压 U_{DC} ; 同理, 当电势高于平衡电势 2.52 V , 达到 2.76 V 时, 各状态(A~D)的能量达到临界状态(B和C的能量相等), 从右到左能量依次降低, 即此时 2.76 V 就是该体系的理论充电电压 U_C . 因此, 体系的放电过电势 $\eta_{ORR}=U_0-U_{DC}$; 充电过电势 $\eta_{OER}=U_C-U_0$. 对于MnO(100)面, η_{ORR} 为 0.21 V , η_{OER} 为 0.24 V . 同理, 对

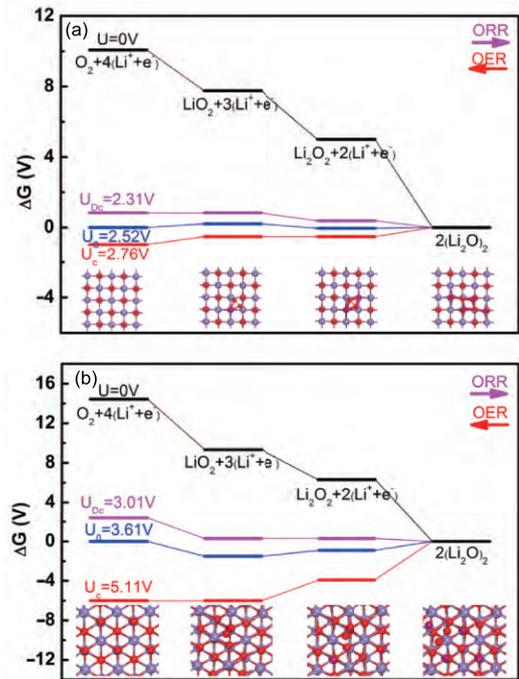


图8 MnO(100)面(a)和MnO(111)面(b)的充放电过程自由能垒图(网络版彩图)

于MnO (111)面, η_{ORR} 为0.60 V, η_{OER} 为1.50 V.

根据Sabatier原理, 催化剂表面与锂氧物种(如LiO₂、Li₂O₂和Li₂O等)放电产物之间的成键既不能太强也不能太弱. 对于MnO (111)表面, 每一个Li⁺与3个晶格氧存在着相互作用, 从而导致其吸附作用太强而被固定住, 因此其OER过电势高达1.50 V. 这表明, MnO (111)在第一圈放电后就已经被钝化了, 不能参与后续充放电过程. 因此, 在充电过程中释放该Li⁺将会变得十分困难, 造成OER过电势过高. 而对于MnO (100)面, 每一个Li⁺只与一个晶格氧相互作用, 其相互作用强度较为合适. 计算表明, MnO (100)面上OER和ORR的过电势分别仅有0.21和0.24 V, 具有很好的催化反应性能. 而且, 计算得到的充放电的电压差(0.45 V)与实验上在小电流密度条件下所测得的电压差(0.52 V)也非常接近(图5). 这表明该复合材料的高活性主要是来自

于高分散的MnO上暴露的(100)晶面.

4 结论

本文通过水热法制备得到MnO/氮掺杂石墨烯复合材料. 该材料作为Li-O₂电池氧电极催化剂, 在0.05 mA cm⁻²的充放电电流密度下, 其循环能量效率高达84.6%, 远高于目前文献所报道的非贵金属催化剂的能量效率, 充放电电势差仅为0.52 V. 此外, MnO/氮掺杂石墨烯复合材料还表现出了良好的循环稳定性, 在充放电循环25圈之后其充放电电压平台也依然能够保持不变. DFT计算结果表明, MnO/氮掺杂石墨烯良好的电化学性质与该复合材料所暴露的MnO (100)晶面有关. 计算所得的OER/ORR过电势与实验中观察到的结果基本一致.

参考文献

- Lu J, Li L, Park JB, Sun YK, Wu F, Amine K. *Chem Rev*, 2014, 114: 5611–5640
- Littauer EL, Tsai KC. *J Electrochem Soc*, 1976, 123: 964
- Dunn B, Kamath H, Tarascon JM. *Science*, 2011, 334: 928–935
- Bruce PG, Freunberger SA, Hardwick LJ, Tarascon JM. *Nat Mater*, 2011, 11: 19–29
- Crowther O, Meyer B, Morgan M, Salomon M. *J Power Sources*, 2011, 196: 1498–1502
- Padbury R, Zhang X. *J Power Sources*, 2011, 196: 4436–4444
- Girishkumar G, McCloskey B, Luntz AC, Swanson S, Wilcke W. *J Phys Chem Lett*, 2010, 1: 2193–2203
- Wang J, Li Y, Sun X. *Nano Energy*, 2013, 2: 443–467
- Shao Y, Park S, Xiao J, Zhang JG, Wang Y, Liu J. *ACS Catal*, 2012, 2: 844–857
- Xiao J, Mei D, Li X, Xu W, Wang D, Graff GL, Bennett WD, Nie Z, Saraf LV, Aksay IA, Liu J, Zhang JG. *Nano Lett*, 2011, 11: 5071–5078
- Cao Y, Wei Z, He J, Zang J, Zhang Q, Zheng M, Dong Q. *Energ Environ Sci*, 2012, 5: 9765
- Sun B, Wang B, Su D, Xiao L, Ahn H, Wang G. *Carbon*, 2012, 50: 727–733
- Zhang Z, Zhou G, Chen W, Lai Y, Li J. *ECS Electrochem Lett*, 2014, 3: A8–A10
- Qin Y, Lu J, Du P, Chen Z, Ren Y, Wu T, Miller JT, Wen J, Miller DJ, Zhang Z, Amine K. *Energ Environ Sci*, 2013, 6: 519
- Wang H, Yang Y, Liang Y, Zheng G, Li Y, Cui Y, Dai H. *Energ Environ Sci*, 2012, 5: 7931
- Cao Y, Cai SR, Fan SC, Hu WQ, Zheng MS, Dong QF. *Faraday Discuss*, 2014, 172: 215
- Cao Y, Zheng M, Cai S, Lin X, Yang C, Hu W, Dong Q. *J Mater Chem A*, 2014, 2: 18736–18741
- Zhang X, Wang XG, Xie Z, Zhou Z. *Green Energ Environ*, 2016, 1: 4–17
- Zhang X, Zhang X, Wang XG, Xie Z, Zhou Z. *J Mater Chem A*, 2016, 4: 9390–9393
- McCloskey BD, Scheffler R, Speidel A, Bethune DS, Shelby RM, Luntz AC. *J Am Chem Soc*, 2011, 133: 18038–18041
- Li F, Tang DM, Chen Y, Golberg D, Kitaura H, Zhang T, Yamada A, Zhou H. *Nano Lett*, 2013, 13: 4702–4707
- Jung HG, Jeong YS, Park JB, Sun YK, Scrosati B, Lee YJ. *ACS Nano*, 2013, 7: 3532–3539
- Peng Z, Freunberger SA, Chen Y, Bruce PG. *Science*, 2012, 337: 563–566
- Lu J, Cheng L, Lau KC, Tyo E, Luo X, Wen J, Miller D, Assary RS, Wang HH, Redfern P, Wu H, Park JB, Sun YK, Vajda S, Amine K, Curtiss LA. *Nat Commun*, 2014, 5: 4895
- Jian Z, Liu P, Li F, He P, Guo X, Chen M, Zhou H. *Angew Chem Int Ed*, 2014, 53: 442–446
- Wang ZL, Xu D, Xu JJ, Zhang LL, Zhang XB. *Adv Funct Mater*, 2012, 22: 3699–3705

- 27 Xu JJ, Xu D, Wang ZL, Wang HG, Zhang LL, Zhang XB. *Angew Chem Int Ed*, 2013, 52: 3887–3890
- 28 Wang ZL, Xu D, Xu JJ, Zhang XB. *Chem Soc Rev*, 2014, 43: 7746–7786
- 29 Xu JJ, Wang ZL, Xu D, Meng FZ, Zhang XB. *Energ Environ Sci*, 2014, 7: 2213
- 30 Xu JJ, Wang ZL, Xu D, Zhang LL, Zhang XB. *Nat Commun*, 2013, 4: 2438
- 31 Jing Y, Zhou Z. *ACS Catal*, 2015, 5: 4309–4317
- 32 Zhang Z, Bao J, He C, Chen Y, Wei J, Zhou Z. *Adv Funct Mater*, 2014, 24: 6826–6833
- 33 Kresse G, Furthmüller J. *Phys Rev B*, 1996, 54: 11169–11186
- 34 Perdew JP, Burke K, Ernzerhof M. *Phys Rev Lett*, 1996, 77: 3865–3868
- 35 Wang L, Maxisch T, Ceder G. *Phys Rev B*, 2006, 73: 195107
- 36 Zhang Y, Yang W. *Phys Rev Lett*, 1998, 80: 890
- 37 Hummelshøj JS, Luntz AC, Nørskov JK. *J Chem Phys*, 2013, 138: 034703
- 38 赵天宇, 杨程, 宋洪松. 材料工程, 2014, 9: 76–82
- 39 Xia Y, Xiao Z, Dou X, Huang H, Lu X, Yan R, Gan Y, Zhu W, Tu J, Zhang W, Tao X. *ACS Nano*, 2013, 7: 7083–7092
- 40 Wang H, Maiyalagan T, Wang X. *ACS Catal*, 2012, 2: 781–794
- 41 He M, Zhang P, Xu S, Yan X. *ACS Appl Mater Inter*, 2016, 8: 23713–23720
- 42 Luo WB, Chou SL, Wang JZ, Zhai YC, Liu HK. *Sci Rep*, 2015, 5: 8012
- 43 Feng N, Mu X, Zheng M, Wang C, Lin Z, Zhang X, Shi Y, He P, Zhou H. *Nanotechnology*, 2016, 27: 365402
- 44 Zhang W, Zhu J, Ang H, Zeng Y, Xiao N, Gao Y, Liu W, Hng HH, Yan Q. *Nanoscale*, 2013, 5: 9651–9658

MnO/Nitrogen-doped graphene composite cathode for high performance lithium oxygen batteries

Ming Lei¹, Yong Cao², Xiaodong Lin¹, Xulai Yang², Senrong Cai¹, Rumeng Yuan¹, Mingsen Zheng¹, Quanfeng Dong^{1*}

¹ State Key Laboratory of Physical Chemistry of Solid Surfaces, Department of Chemistry, College of Chemistry and Chemical Engineering, Xiamen University, Xiamen 361005, China

² GuoXuan High-Tech Power Energy Co. Ltd., Hefei 230001, China

*Corresponding author (email: qfdong@xmu.edu.cn)

Abstract: MnO/nitrogen-doped graphene (MnO/NG) composite cathode was fabricated by a facile one-pot method as cathode catalyst for non-aqueous lithium oxygen batteries. It exhibited superior electrochemical performance with higher round-trip efficiency and better cyclic stability. It showed a high round-trip efficiency of 84.6% at the current density of 0.05 mA cm⁻² with the discharge and charge overpotentials of 0.11 and 0.41 V, respectively. Through scanning electron microscopy, transmission electron microscopy and X-ray photoelectron spectroscopy, it was confirmed that MnO nanoparticles were homogeneously dispersed on NG surface. The density functional theory calculations demonstrated that the superior electrochemical performance of MnO/NG might be attribute to the exposure of stoichiometric MnO (100) surface, with the ORR and OER overpotential only to be 0.21 and 0.24 V, respectively. The discharging-charging voltage gap is 0.45 V, in good agreement with the experimental value of 0.52 V.

Keywords: MnO, nitrogen doped graphene, lithium oxygen battery

doi: 10.1360/N032016-00220