

[Article]

doi: 10.3866/PKU.WHXB201705231

www.whxb.pku.edu.cn

锂氧电池双功能还原石墨烯-LaFeO₃ 复合纳米催化剂的制备及性能

张晓茹¹ 许跃峰¹ 沈守宇¹ 陈媛¹ 黄令¹ 李君涛² 孙世刚^{1,*}¹ 固体表面物理化学国家重点实验室, 厦门大学化学化工学院化学系, 厦门 361005;² 厦门大学能源学院, 厦门 361005)

摘要: 制备具有氧还原(ORR)与氧释放(OER)双功能催化活性的特殊孔道结构电催化剂是锂氧电池研究的挑战之一。本文以氧化石墨烯、硝酸铁、硝酸镧、柠檬酸为原料, 结合溶胶凝胶和水热合成方法, 制备出还原氧化石墨烯(RGO)与铁酸镧(LaFeO₃)复合的双功能催化剂(RGO-LaFeO₃)。X射线衍射(XRD)、傅里叶变换红外(FTIR)光谱和Raman光谱分析结果确认该复合催化剂由纯相钙钛矿结构LaFeO₃和还原氧化石墨烯组成, 扫描电子显微镜(SEM)观察到LaFeO₃纳米颗粒均匀地负载在RGO片层表面。锂氧电池测试结果指出, 相对于LaFeO₃纳米粒子(NP-LaFeO₃), RGO-LaFeO₃催化剂具有更好的ORR和OER催化活性, 归因于RGO特殊的三维导电多孔结构与LaFeO₃纳米粒子的协同催化作用。以RGO-LaFeO₃作为阴极催化剂的锂氧电池在限1000 mAh·g⁻¹比容量、100 mA·g⁻¹电流密度条件下, 可实现36周稳定的充放电循环, 展示出良好的应用前景。

关键词: RGO-LaFeO₃; 双功能催化剂; ORR; OER; 锂氧电池; 溶胶凝胶法; 水热法

中图分类号: O646

Reduced Graphene Oxide-LaFeO₃ Composite Nanomaterials as Bifunctional Catalyst for Rechargeable Lithium-Oxygen Batteries

ZHANG Xiao-Ru¹ XU Yue-Feng¹ SHEN Shou-Yu¹ CHEN Yuan¹
HUANG Ling¹ LI Jun-Tao² SUN Shi-Gang^{1,*}

¹State Key Laboratory of Physical Chemistry of Solid Surfaces, Department of Chemistry, College of Chemistry and Chemical Engineering, Xiamen University, Xiamen 361005, Fujian Province, P. R. China; ²College of Energy, Xiamen University, Xiamen 361005, Fujian Province, P. R. China)

Abstract: Development of electrocatalysts is one of the challenges in the development of the lithium-oxygen battery, especially the synthesis of catalysts with special pore structures and excellent bifunctional catalytic performance for both the oxygen reduction reaction (ORR) and the oxygen evolution reaction (OER). In this article, a reduced graphene oxide-LaFeO₃ (RGO-LaFeO₃) nanocomposite electrocatalyst was synthesized by combining sol-gel and hydrothermal methods and using graphene oxide, lanthanum nitrate, ferric nitrate, and citric acid as raw materials. The prepared samples were characterized by X-ray diffraction, Fourier transform infrared spectroscopy, Raman spectroscopy, and scanning electron microscopy. The results confirmed that the RGO-LaFeO₃ was composed of pure phase LaFeO₃ with a perovskite structure and RGO and that the LaFeO₃ nanoparticles were loaded uniformly on the RGO layer surface. In comparison with a LaFeO₃ nanoparticle (NP-LaFeO₃) catalyst, RGO-LaFeO₃

Received: February 17, 2017; Revised: May 15, 2017; Published online: May 23, 2017.

*Corresponding author. Email: sgsun@xmu.edu.cn; Tel: +86-592-2180181.

The project was supported by the National Natural Science Foundation of China (21621091) and the National Key Research and Development Program of China (2016YFB0100202).

国家自然科学基金(21621091)和国家重点研发计划(2016YFB0100202)资助项目

© Editorial office of Acta Physico-Chimica Sinica

exhibited superior activity for both the ORR and the OER when it served as the cathode of a lithium-oxygen battery. The higher catalytic activity of the RGO-LaFeO₃ is attributed to the synergistic effect of the special three-dimensional electronic conductive structure of RGO and the intrinsic catalytic property of LaFeO₃. It was shown that the lithium-oxygen battery with the RGO-LaFeO₃ cathode can be cycled stably up to 36 reversible cycles under conditions of a limit discharge depth of 1000 mAh·g⁻¹ and a 100 mA·g⁻¹ current density for charge-discharge. The study illustrates that the RGO-LaFeO₃ bifunctional electrocatalyst is a promising candidate for the cathode in lithium-oxygen batteries.

Key Words: RGO-LaFeO₃; Bifunctional catalyst; ORR; OER; Li-O₂ battery; Sol-gel; Hydrothermal

1 引言

新能源汽车的快速发展对高能量密度的能量转换与存储体系提出了更高的要求。在现有的能量转换与存储体系中,目前应用最广泛的是锂离子电池,它的理论比能量较低,难以满足电动车对长续航里程的需求¹。锂空气电池基于非水反应机理并使用轻金属锂作负极,理论比能量密度高达3505 Wh·kg⁻¹(基于Li₂O₂的质量),是锂离子电池存储能量的5-10倍,吸引了广泛的关注。

非水体系锂氧电池的基本化学反应为2Li + O₂ ↔ Li₂O₂。由于Li₂O₂的导电性差且难以溶解在非水电解液中,因而只能大量沉积在氧气电极上,导致氧气孔道逐步堵塞,使电池的比容量、循环稳定性以及功率容量等性能受到限制^{2,3}。因此,设计有利于反应物沉积和质量传输的优化电极结构,制备同时具有ORR和OER催化活性的电催化剂是锂氧电池的挑战之一⁴⁻⁷。

目前,用于锂氧电池阴极电催化剂主要有碳材料⁸⁻¹¹,贵金属¹²⁻¹⁴,金属氧化物¹⁵⁻¹⁷,过渡金属碳化物¹⁸等。在诸多电催化剂材料中,ABO₃钙钛矿型混合金属氧化物因其电化学稳定性高、离子/电子导电性好、价格低廉、结构易于调控等优点受到关注。钙钛矿材料独特的缺陷结构和氧空位通道,可提供大量的反应活性位点,是一种潜在兼具ORR和OER双功能催化剂。近期报道的多级孔La_{0.5}Sr_{0.5}CoO_{3-x}¹⁹, La_{0.75}Sr_{0.25}MnO₃纳米管²⁰, 三维大孔LaFeO₃²¹等不同形貌和组成的钙钛矿型结构的锂氧电池阴极催化剂,均表现出ORR和OER双功能催化活性和良好的充放电循环稳定性。然而,这类小尺寸和特殊孔结构的钙钛矿类材料主要通过静电纺丝和硬模板法制备,静电纺丝得到的产物量相对较低,硬模板法也存在实验过程复杂、成本高的缺陷。此外,这些钙钛矿氧化物材料内部的电子导电性较差²²,而不导电放电产物Li₂O₂的生成也会加大电极的钝化,从而在很大程度上抑制了材料的电催化性能。

本文利用石墨烯的模板剂作用和电子良导体的性质,结合溶胶凝胶与水热合成的方法,在还原氧化石墨烯片层表面均匀负载LaFeO₃纳米粒子,制备出具有三维导电多孔结构的RGO-LaFeO₃复合纳米催化剂。其特殊的孔结构可以有效促进O₂传输、Li⁺扩散和电解质浸润,从而显著提高了锂氧电池在充放电过程中的能量效率和循环稳定性。

2 实验部分

2.1 实验试剂

所有试剂均为分析纯。天然鳞片石墨,四乙二醇二甲醚(TEGDME),三氟甲基磺酸锂(LiCF₃SO₃),N-甲基吡咯烷酮(NMP)均购自Alfa Aesar试剂公司;九水合硝酸铁(Fe(NO₃)₃·9H₂O),水合硝酸镧(La(NO₃)₃·nH₂O),一水合柠檬酸(C₆H₈O₇·H₂O)和高锰酸钾(KMnO₄)购自国药集团化学试剂有限公司;30%过氧化氢,氨水均购自广州市金华大化学试剂有限公司。

2.2 催化剂制备

2.2.1 RGO-LaFeO₃ 制备

氧化石墨烯(GO)通过改良的Hummer法²³⁻²⁵制备,最终得到浓度为0.08 g·mL⁻¹的GO水溶液。

取10 mL的GO水溶液溶解在15 mL的蒸馏水中,超声30 min后,加入10 mmol一水合柠檬酸,氨水调pH = 8.0,得到A液;将2.5 mmol的Fe(NO₃)₃·9H₂O和2.5 mmol的La(NO₃)₃·nH₂O加入25 mL的无水乙醇中溶解,得到B液;将B液缓慢滴入A液中,搅拌1 h,将其置于100 mL的聚四氟乙烯衬里的不锈钢高压反应釜中,120 °C恒温12 h,得到黑色浊液;将得到的浊液置于70 °C水浴中搅拌3 h,蒸干溶剂,再将得到的凝胶产物在120 °C烘箱干燥3 h,最后在Ar气氛下于650 °C煅烧3 h,即得到目标产物RGO-LaFeO₃。

2.2.2 NP-LaFeO₃ 的制备

NP-LaFeO₃通过聚合物前驱体法(Pechini法)制备。将金属硝酸盐和1 g的柠檬酸溶解在40 mL

乙二醇和 20 mL 去离子水的混合溶液中, 氨水调 pH = 8.0, 常温搅拌 1 h 得到稳定的金属柠檬酸混合溶液, 再升温到 70 °C 搅拌 1 h, 然后 120 °C 干燥得到前驱体。将前驱体在马弗炉中 400 °C 预煅烧, 进一步 900 °C 煅烧得到最终产物。

2.3 材料性能表征

用场发射扫描电镜(SEM, HITACHI S-4800)表征材料形貌, 电压 15 kV; X 射线衍射仪(XRD, Rigaku Ultima IV)表征材料物相, 辐射源为 Cu K α , 管电压 40 kV, 管电流 30 mA, 扫描速度 10 (°)·min⁻¹, 扫速范围 2 θ 为 10°–80°; 粉末红外衍射仪(FTIR, Nicolet 330)表征材料的官能团构成, 拉曼光谱分析(Raman, XploRA)表征碳材料的结构, 波长为 638 nm 的激光作为激发源。

2.4 电化学测试

所合成的 RGO-LaFeO₃ 和 NP-LaFeO₃ 催化剂的电化学性能均通过组装上盖打孔的 CR-2025 型扣式锂氧电池进行表征。具体步骤是将催化剂、乙炔黑、PVDF 粘结剂以质量比 8 : 1 : 1 分散在 NMP 溶剂中配浆, 搅拌 5 h, 涂覆在碳布表面, 真空 110 °C 干燥 10 h, 得到 RGO-LaFeO₃ 阴极或 NP-LaFeO₃ 阴极。依次将锂片、隔膜(PP)、制备好的阴极在水氧含量低于 5 × 10⁻⁷ 的 Ar 气气氛手套箱中组装成扣式电池, 电解液为配置的 1 mol·L⁻¹ 的 LiCF₃SO₃/TEGDME 溶液, 将扣式电池放在密封有 101325 Pa 氧气的密封容器中, 使用电池测试系统(蓝电 CT2001A)进行充放电性能测试, 电流密度和比容量均基于极片中催化剂的质量计算, 每个极片中催化剂的载量为 0.6–0.9 mg。

计时电流法与线性扫描伏安法(LSV)用于进一步研究催化剂的 ORR 和 OER 催化活性。具体测试步骤是: 将 3 mg 的催化剂与 475 μ L 的乙醇, 475 μ L 的去离子水以及 50 μ L 的 2.5% 的萘酚溶液混合超声 1 h 充分分散, 取 7.2 μ L 上述配置的悬浊液滴在直径为 3 mm 的玻璃电极表面, 催化剂的载量为 0.3 mg·cm⁻²。把锂片, 0.1 mol·L⁻¹ 的 LiCF₃SO₃/TEGDME 的电解质溶液和载有催化剂的玻璃电极在 Ar 气气氛手套箱中组装成密封的电解池。通入 O₂, 采用计时电流法测试工作电极在 2.25 V 电压处维持 1 h 的 ORR 电流响应。随后停止通入 O₂, 采用 LSV 法, 设定扫速为 0.5 mV·s⁻¹ 测试 2.25 到 4.75 V 的 OER 电流响应。

3 结果与讨论

3.1 材料的结构和形貌表征

图 1 为 NP-LaFeO₃ 材料和 RGO-LaFeO₃ 材料

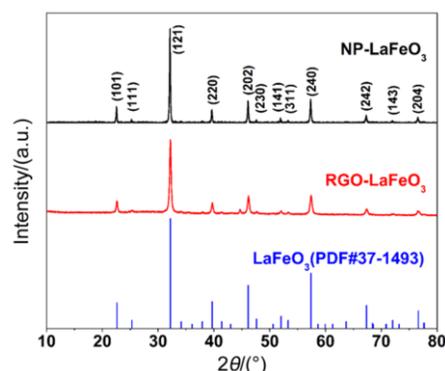


图 1 RGO-LaFeO₃ 和 NP-LaFeO₃ 的 XRD 谱图

Fig.1 XRD patterns of NP-LaFeO₃ and RGO-LaFeO₃.

的 XRD 谱图。可以看到, 当将 RGO 引入形成 RGO-LaFeO₃ 复合材料后, 与 NP-LaFeO₃ 的衍射特征相似, 均在 2 θ 为 22.605°、32.189°、39.673°、46.143°、57.397°、67.347°、76.639° 出现衍射峰, 与 LaFeO₃ 标准谱图(JCPDS No. 37-1493)相吻合, 说明 RGO 的引入并未改变 LaFeO₃ 的钙钛矿结构。同时可以观察到相同衍射角处 RGO-LaFeO₃ 的衍射峰形更宽, 说明 RGO-LaFeO₃ 材料的晶粒尺寸更小, 根据 Debye-Scherrer 公式 $D = 0.89\lambda/\beta\cos\theta$, 其中 D 为晶粒尺寸、 λ 为 X 射线波长 0.154056 nm、 β 为样品衍射峰半高宽度、 θ 为 Bragg 衍射角, 计算得到晶粒尺寸 NP-LaFeO₃ (34.4 nm) > RGO-LaFeO₃ (23.0 nm)。XRD 测试结果表明: 所制备的 RGO-LaFeO₃ 复合纳米催化剂中, 钙钛矿结构 LaFeO₃ 为主要的晶相结构, 晶粒尺寸相对较小。

图 2 为 GO、RGO、RGO-LaFeO₃ 和 NP-LaFeO₃ 四种材料的 FTIR 谱图。在 NP-LaFeO₃ 的 FTIR 谱图中于 552 cm⁻¹ 出现强吸收特征峰, 对应 LaFeO₃ 材料中 Fe—O 伸缩振动的红外吸收²⁶, 该红外吸收特征峰同样也存在于 RGO-LaFeO₃ 材料的 FTIR 谱图中, 证明 LaFeO₃ 成功负载到 RGO 上, 与图 1 中 XRD 的分析相一致。GO 材料的 FTIR 谱图中, 在 3411 和 1404、1720、1626、1224、1061 cm⁻¹ 处均出现强吸收特征峰, 分别对应羟基(—OH)、羰基(C=O)、芳香族键(C=C)、环氧基(C—O—C)、烷氧基(C—OH 或 C—O)的红外吸收²³。而对于 RGO-LaFeO₃ 复合材料, 它的红外谱图中与氧相关的功能团的吸收峰明显减弱或消失, 且与 RGO 材料的红外谱图相似, 说明经过水热结合溶胶凝胶的方法处理后, GO 被还原为 RGO。上述结果证明成功制备出 RGO-LaFeO₃ 复合材料。

进一步用拉曼光谱表征石墨, RGO 和 RGO-

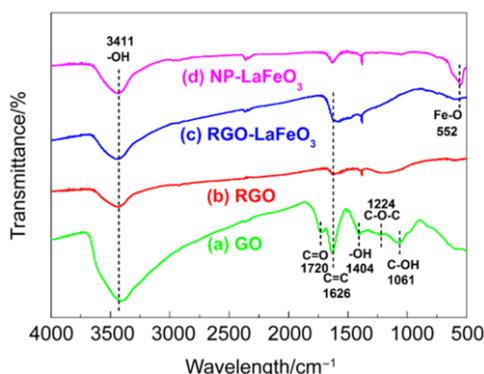
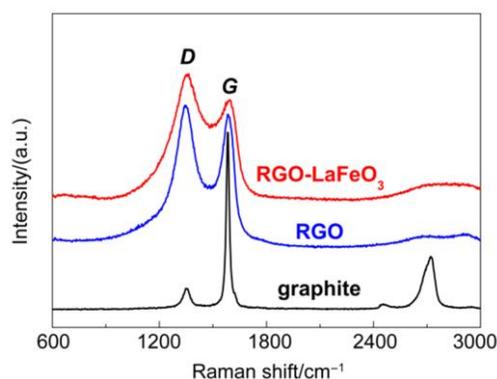


图2 不同材料的 FTIR 谱图

Fig.2 FTIR patterns of different materials.

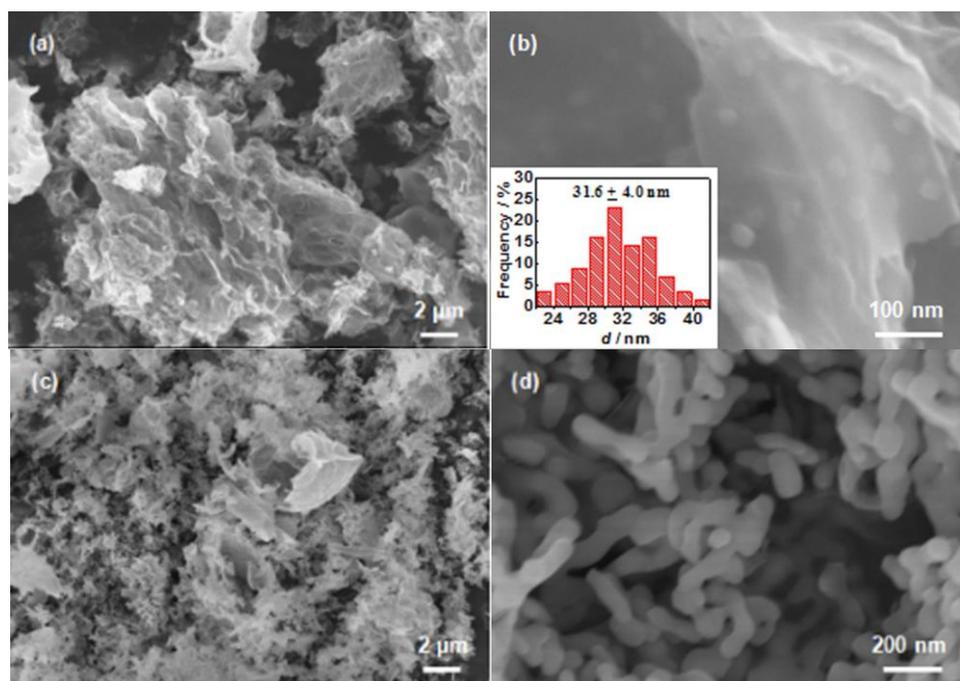
(a) GO; (b) RGO; (c) RGO-LaFeO₃; (d) NP-LaFeO₃.

LaFeO₃ 三种材料, 如图 3 所示。从三种材料的拉曼谱图中, 可以明显地看到 *G* 带 (~1590 cm⁻¹) 和 *D* 带 (~1350 cm⁻¹) 谱峰强度的变化, 其中, *G* 带源于有序的 *sp*² 杂化碳, *D* 带则主要由碳材料的局部缺陷和无序度导致²⁷。石墨材料在 1586 cm⁻¹ 波数处出现强 *G* 带, 在 1354 cm⁻¹ 波数处出现小 *D* 带, 证明石墨为高度有序的 *sp*² 结构, 相比于石墨, RGO 和 RGO-LaFeO₃ 材料的 *I_D/I_G* 比值变大, *G* 带半峰宽增加, 说明在两种材料中, 部分有序的 *sp*² 杂化碳转变为无序的 *sp*³ 杂化碳, 材料的缺陷程度增加。同时, 石墨材料的拉曼谱图在 2700 cm⁻¹ 波数处给出 2*D* 带, 指出石墨在 *C* 轴方向呈有序

图3 石墨, RGO 和 RGO-LaFeO₃ 的拉曼谱图Fig.3 Raman spectra of graphite, RGO and RGO-LaFeO₃ materials.

堆垛结构。在 RGO 和 RGO-LaFeO₃ 材料的拉曼谱图中 2*D* 带明显弱化, 证明两种材料在 *C* 轴方向的堆垛结构被破坏。以上分析说明, 含有大量缺陷结构的石墨烯存在于 RGO-LaFeO₃ 复合材料中。

不同放大倍数 RGO-LaFeO₃ 材料的 SEM 照片如图 4(a, b) 所示。可以观察到所制备的 RGO 材料成功地被剥离为片层结构, 呈现出明显的褶皱形貌, 类球形 LaFeO₃ 纳米粒子 (平均粒径 31.6 nm) 均匀地负载在 RGO 的片层表面。而 NP-LaFeO₃ 材料中, 纳米粒子聚集形成棒状结构, 长度在 100–200 nm 之间, 如图 4(c, d) 所示。可以看出, 对比 NP-LaFeO₃ 材料, RGO-LaFeO₃ 材料中 LaFeO₃

图4 RGO-LaFeO₃ (a, b) 和 NP-LaFeO₃ (c, d) 材料的不同放大倍数的 SEM 照片Fig.4 SEM images in different magnification of RGO-LaFeO₃ (a, b) and NP-LaFeO₃ (c, d) materials.

纳米粒子的尺寸更小,分散更均匀,与图 1 中 XRD 衍射峰的 Debye-Scherrer 公式计算结果变化趋势相一致。这种类球形 LaFeO₃ 纳米粒子紧密负载在 RGO 的片层表面,可有效促进电子的传输,同时 RGO 片层间的堆叠空隙有利于 O₂ 传输、Li⁺扩散和 Li-O₂ 电池放电产物 Li₂O₂ 的存储。

3.2 RGO-LaFeO₃ 材料的电化学性能

通过组装的锂空气电池测试 RGO-LaFeO₃ 材料的电化学性能。RGO-LaFeO₃ 电极的充放电曲线如图 5(a)所示。在电流密度 100 mA·g⁻¹、容量限制 1000 mAh·g⁻¹ 的条件下,RGO-LaFeO₃ 电极的放电电压平台为 2.75 V,在充电电压低于 4 V 时,电池可循环 30 周,这极大地减小了电池中电解液分解等副反应的发生。比较图 5(b)中 NP-LaFeO₃ 电极的充放电曲线,发现相同的测试条件下,循环相同周期,虽然两种电极的放电电压平台相近,但 RGO-LaFeO₃ 电极比 NP-LaFeO₃ 电极的充电极化电位更小。图 5(c)比较两种电极的在第二周充放电曲线,可观察到 RGO-LaFeO₃ 电极在第二周的充电电压平台为 3.99 V,比 NP-LaFeO₃ 电极的充电极化电位低 170 mV。此外,比较两种电极的循环性能(图 5(d))可知,在相同的测试条件下,

RGO-LaFeO₃ 电极可稳定循环 36 周,远长于 NP-LaFeO₃ 电极的 19 周。以上结果表明,通过引入三维导电结构 RGO 制备的 RGO-LaFeO₃ 复合材料,显著改善了 LaFeO₃ 导电性差的缺陷,同时 RGO 特殊的缺陷位结构与 LaFeO₃ 的协同催化作用,极大地促进了 O₂ 在锂氧电池的阴极还原和放电产物的分解,从而显著提高了锂氧电池的在充放电过程中的能量效率和循环性能。

为了进一步表征 RGO-LaFeO₃ 的催化活性,将该催化剂负载到玻碳电极上,在氧气饱和的 0.1 mol·L⁻¹ 的 LiCF₃SO₃/TEGDME 电解液中进行计时电流和线性扫描电位(LSV)测试,并与 NP-LaFeO₃ 电极和 RGO 电极进行对比。图 6(a)为采用计时电流法在 2.25 V 的电压下测试 1 h 得到的电流响应曲线,RGO-LaFeO₃ 电极的氧还原反应(ORR)电流密度远大于 NP-LaFeO₃ 和 RGO 电极,证明非水体系中 RGO-LaFeO₃ 电极具有更高的 ORR 活性。在 2.25 V 保持 1 h 沉积 Li₂O₂ 到电极上,然后电位从 2.25 V 正扫到 4.75 V 所得的 OER 过程曲线如图 6(b)所示。可以看到在 2.5 到 3.8 V 区间,RGO-LaFeO₃ 电极比 NP-LaFeO₃ 和 RGO 电极都给出更大的氧析出(OER)电流,说明在相同的 ORR

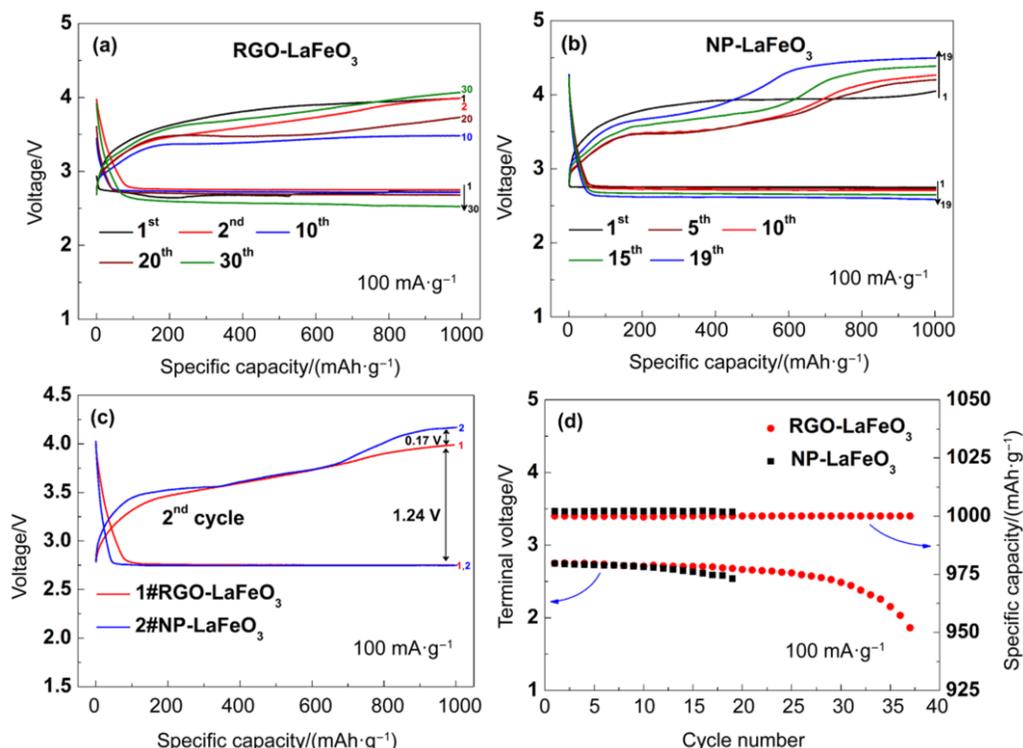


图 5 放电容量为 1000 mAh·g⁻¹、电流密度为 100 mA·g⁻¹ 时, RGO-LaFeO₃ (a)和 NP-LaFeO₃ (b)电极的充放电曲线图;两种电极的第二周充放电曲线对比图(c)和循环性能对比图(d)

Fig.5 Discharge-charge curves of RGO-LaFeO₃ (a) and NP-LaFeO₃ (b) materials, The contrast curves of the second discharge-charge cycle (c) and cycle performances curves (d) for the two electrodes.

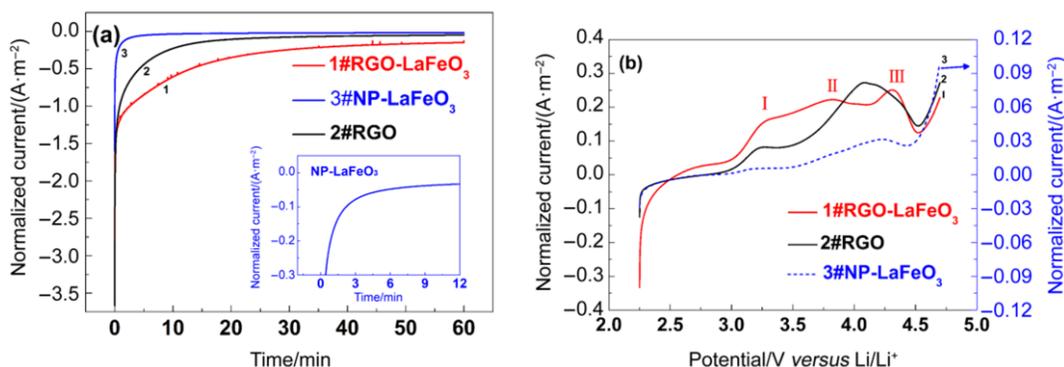


图6 不同电极的 ORR 过程的计时电流法测试曲线(a)和 OER 过程 LSV 曲线(b)

Fig.6 Chronoamperometry of ORR (a) and LSVs of OER (b) on different electrodes.

RGO-LaFeO₃ electrode (Red line); NP-LaFeO₃ electrode (Blue line); RGO electrode (Black line).

Chronoamperometry of ORR was operated at 2.25 V for an hour in non-aqueous O₂-saturated 0.1 mol·L⁻¹ LiCF₃SO₃/TEGDME electrolyte with

O₂ flow and immediately following LSVs of OER from 2.25 to 4.75 V at a scan rate of 0.5 mV·s⁻¹.

条件下 RGO-LaFeO₃ 电极表面沉积了更多的 Li₂O₂, 从而进一步证明 RGO-LaFeO₃ 具有更高的 ORR 活性。此外, RGO-LaFeO₃ 电极的 LSV 曲线依次在 3.3 V (I), 3.8 V (II) 和 4.3 V (III) 出现三个明显的电流峰。其中电流峰 I 在三种电极的 LSV 曲线中都可以观察到, 文献报道²⁸ 该峰对应于类 LiO₂ 物种的分解, 与催化剂种类无关; 电流峰 III 与 RGO 的 LSV 曲线中的峰位置以及峰电流的强度均接近, 可以认为是 RGO 催化 Li₂O₂ 分解的电流峰; 值得注意的是, 3.8 V 附近的电流峰 II, 与 NP-LaFeO₃ 或 RGO 都不存在直接的对应性, 可能

是由于 RGO 的高导电性质, 促进了粘附于它表面的 LaFeO₃ 体相电子的传输, 使 LaFeO₃ 的催化活性得到增强, 推测可能是 LaFeO₃ 催化 Li₂O₂ 分解的电流峰。

以上结果进一步表明, 相对于 RGO 和 NP-LaFeO₃, RGO-LaFeO₃ 复合纳米催化剂表现出更高的 ORR 和 OER 催化活性。这主要归因于 RGO 内在的共轭结构与特殊的孔结构可提供氧气传输、电解液浸润和 Li⁺ 扩散的有效通道, 同时 LaFeO₃ 纳米粒子负载在 RGO 表面一定程度上改善了钙钛矿材料导电性差的缺陷, 使 LaFeO₃ 的催化活性

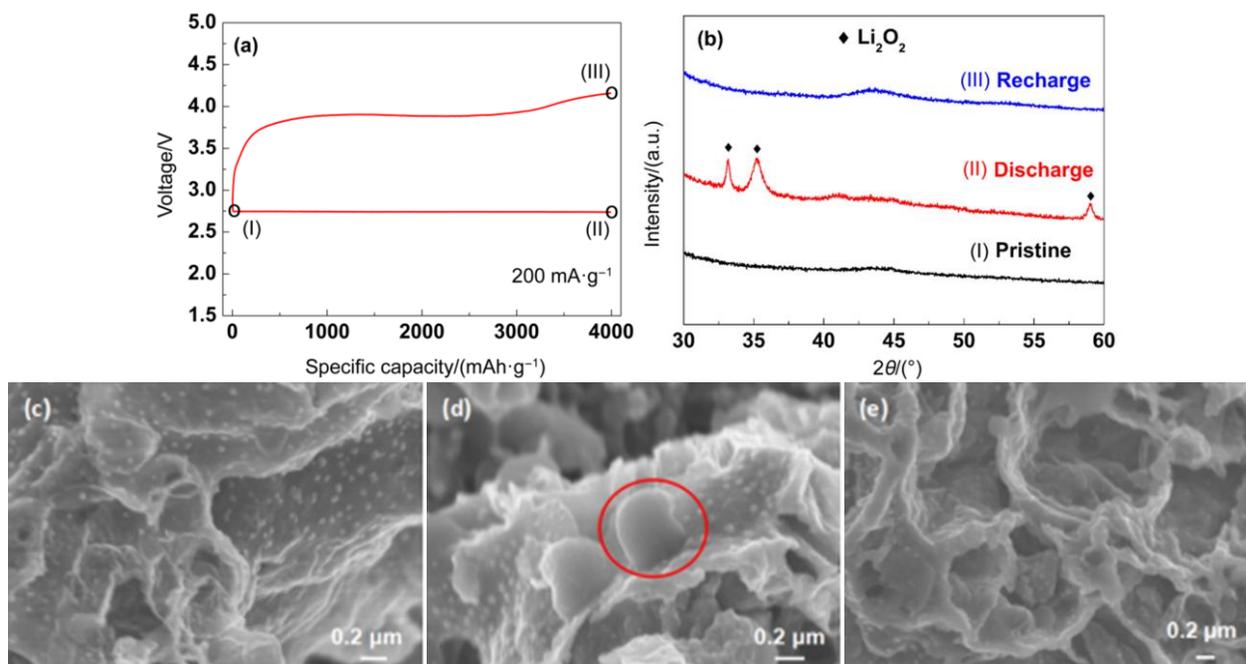


图7 RGO-LaFeO₃ 电极在不同状态下的 XRD 谱图(b)和 SEM 照片(c, d, e)

Fig.7 (a) Discharge-charge profile; XRD patterns (b) and SEM images (c, d, e) of RGO-LaFeO₃ electrode in different state (I) Pristine; (II) After 1st discharge process; (III) Recharge process.

得到充分地发挥,正是由于 RGO 与 LaFeO₃ 的协同作用,促进了 O₂ 在催化剂表面的还原以及放电产物的高效分解。

3.3 电极的放电产物表征

为了进一步研究电池的充放电行为,将锂氧电池在电流密度为 200 mA·g⁻¹, 限定 4000 mAh·g⁻¹ 的大容量下进行充放电,其充放电曲线如图 7(a) 所示。运用 XRD 和 SEM 研究电池处于未充放电(I)、首周放电过程结束(II)和充电过程结束(III)三种状态的阴极。图 7(b)为 RGO-LaFeO₃ 电极在(I)、(II)和(III)三种状态下的 XRD 谱图。放电过程结束后的谱图在 2θ 为 33.0°、35.1° 和 58.8° 出现强的对应 Li₂O₂ 晶型的衍射峰^{29,30}, 充电过程结束后,衍射峰消失。此外,图 7(c, d, e)为 RGO-LaFeO₃ 电极在三种状态下的 SEM 图。放电过程结束后,电极表面出现 500 nm 左右片状的放电产物(图 7(d)中红线圈中部分)与文献报道的 Li₂O₂ 放电产物的形貌相一致^{31,32}; 充电过程结束后,片状的放电产物消失。这些结果进一步证明 RGO-LaFeO₃ 催化剂良好的 ORR 和 OER 催化性能,可有效促进 Li₂O₂ 在正极的可逆形成和分解。

4 结论

本文通过结合水热与溶胶凝胶合成方法,原位制备出 RGO-LaFeO₃ 复合纳米催化剂。以 RGO-LaFeO₃ 作为阴极的锂氧电池在充放电过程给出较高的能量效率和较长的循环性能。限定 1000 mAh·g⁻¹ 比容量、100 mA·g⁻¹ 电流密度的条件下充放电,电池可稳定循环 36 周,在前 30 周循环中可保持充电电压低于 4 V。电化学测试结果表明,RGO-LaFeO₃ 的 ORR 和 OER 催化活性显著高于 RGO 和 LaFeO₃, 可有效地促进非水体系锂氧电池充放电过程中 Li₂O₂ 的可逆形成和分解。RGO-LaFeO₃ 的高催化活性主要归因于 RGO 内在的共轭结构与特殊的孔结构,可提供氧气传输、电解液浸润和 Li⁺ 扩散的有效通道,同时 LaFeO₃ 纳米粒子负载在 RGO 表面一定程度上改善了钙钛矿材料导电性差的缺陷,使 LaFeO₃ 的催化活性得到充分地发挥。本文的研究指出,通过 RGO 与 LaFeO₃ 的协同效应可显著提高 LaFeO₃ 在有机体系中的 ORR 和 OER 催化活性,从而在非水体系锂氧电池中具有较好的应用前景。

References

- (1) Bruce, P. G.; Freunberger, S. A.; Hardwick, L. J.; Tarascon, J. M. *Nat. Mater.* **2012**, *11*, 19. doi: 10.1038/nmat3191

- (2) Girishkumar, G.; McCloskey, B.; Luntz, A. C.; Swanson, S.; Wilcke, W. J. *Phys. Chem. Lett.* **2010**, *1*, 2193. doi: 10.1021/jz1005384
- (3) Wu, S. C.; Tang, J.; Li, F. J.; Liu, X. Z.; Zhou, H. S. *Chem. Commun.* **2015**, *51*, 16860. doi: 10.1039/c5cc06370a
- (4) Wang, Z. L.; Xu, D.; Xu, J. J.; Zhang, X. B. *Chem. Soc. Rev.* **2014**, *43*, 7746. doi: 10.1039/c3cs60248f
- (5) Shao, Y.; Park, S.; Xiao, J.; Zhang, J. G.; Wang, Y.; Liu, J. *ACS Catal.* **2012**, *2*, 844. doi: 10.1021/cs300036v
- (6) Liao, K. M.; Zhang, T.; Wang, Y. Q.; Li, F. J.; Jian, Z. L.; Yu, H. J.; Zhou, H. S. *ChemSusChem* **2015**, *8*, 1429. doi: 10.1002/cssc.201403371
- (7) Yang, Z.; Zhang, W.; Shen, Y.; Yuan, L. X.; Huang, Y. H. *Acta Phys.-Chim. Sin.* **2016**, *32*, 1062. [杨泽, 张旺, 沈越, 袁利霞, 黄云辉. 物理化学学报, **2016**, *32*, 1062.] doi: 10.3866/PKU.WHXB201603231
- (8) Xiao, J.; Mei, D.; Li, X.; Xu, W.; Wang, D.; Graff, G. L.; Bennett, W. D.; Nie, Z.; Saraf, L. V.; Aksay, I. A.; Liu, J.; Zhang, J. G. *Nano Lett.* **2011**, *11*, 5071. doi: 10.1021/nl203332e
- (9) Wang, Z. L.; Xu, D.; Xu, J. J.; Zhang, L. L.; Zhang, X. B. *Adv. Funct. Mater.* **2012**, *22*, 3699. doi: 10.1002/adfm.201200403
- (10) Tong, S.; Zheng, M.; Lu, Y.; Lin, Z.; Zhang, X.; He, P.; Zhou, H. *Chem. Commun.* **2015**, *51*, 7302. doi: 10.1039/C5CC01114K
- (11) Jiang, J.; He, P.; Tong, S.; Zheng, M.; Lin, Z.; Zhang, X.; Shi, Y.; Zhou, H. *NPG Asia Mater.* **2016**, *8*, e239. doi: 10.1038/am.2015.141
- (12) Lu, J.; Lee, Y. J.; Luo, X.; Lau, K. C.; Asadi, M.; Wang, H. H.; Brombosz, S.; Wen, J. G.; Zhai, D. Y.; Chen, Z. H.; Miller, D. J.; Jeong, Y. S.; Park, J. B.; Fang, Z. Z.; Kumar, B.; Amin, S. K.; Sun, Y. K.; Curtiss, L. A.; Amine, K. *Nature* **2016**, *529*, 377. doi: 10.1038/nature16484
- (13) Peng, Z.; Freunberger, S. A.; Chen, Y.; Bruce, P. G. *Science* **2012**, *337*, 563. doi: 10.1126/science.1223985
- (14) Leng, L. M.; Li, J.; Zeng, X. Y.; Song, H. Y.; Shu, T.; Wang, H. S. *J. Power Sources* **2017**, *337*, 173. doi: 10.1016/j.jpowsour.2016.10.089
- (15) Débart, A.; Paterson, A. J.; Bao, J.; Bruce, P. G. *Angew. Chem.* **2008**, *120*, 4597. doi: 10.1002/ange.200705648
- (16) Oh, S. H.; Black, R.; Pomerantseva, E.; Lee, J. H.; Nazar, L. F. *Nat. Chem.* **2012**, *4*, 1004. doi: 10.1038/nchem.1499
- (17) Xu, Y. F.; Chen, Y.; Xu, G. L.; Zhang, X. R.; Chen, Z.; Li, J. T.; Huang, L.; Amine, K.; Sun, S. G. *Nano Energy* **2016**, *28*, 63. doi: org/10.1016/j.nanoen.2016.08.009
- (18) Thotiyil, M. M. O.; Freunberger, S. A.; Peng, Z.; Chen, Y.; Liu, Z.; Bruce, P. G. *Nat. Mater.* **2013**, *12*, 1050. doi: 10.1038/nmat3737

- (19) Liu, G.; Chen, H.; Xia, L.; Wang, S.; Ding, L. X.; Li, D.; Xiao, K.; Dai, S.; Wang, H. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2015**, *7*, 22478. doi: 10.1021/acsami.5b06587
- (20) Xu, J. J.; Xu, D.; Wang, Z. L.; Wang, H. G.; Zhang, L. L.; Zhang, X. B. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, *52*, 3887. doi: 10.1002/anie.201210057
- (21) Xu, J. J.; Wang, Z. L.; Xu, D.; Meng, F. Z.; Zhang, X. B. *Energy Environ. Sci.* **2014**, *7*, 2213. doi: 10.1039/c3ee42934b
- (22) Chen, F. Y.; Xiao, L.; Yang, C. X.; Zhuang, L. *Acta Phys. -Chim. Sin.* **2015**, *31*, 2310. [陈凤英, 肖丽, 杨翠霞, 庄林. 物理化学学报, **2015**, *31*, 2310.] doi: 10.3866/PKU.WHXB201510162
- (23) Xiao, F. X.; Miao, J.; Liu, B. *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, *136*, 1559. doi: 10.1021/ja411651e
- (24) Dreyer, D. R.; Park, S.; Bielawski, C. W.; Ruoff, R. S. *Chem. Soc. Rev.* **2010**, *39*, 228. doi: 10.1039/b917103g
- (25) Wang, J. D.; Peng, T. J.; Sun, H. J.; Hou, Y. D. *Acta Phys. -Chim. Sin.* **2014**, *30*, 2077. [汪建德, 彭同江, 孙红娟, 侯云丹. 物理化学学报, **2014**, *30*, 2077.] doi: 10.3866/PKU.WHXB201409152
- (26) Gosavi, P. V.; Biniwale, R. B. *Mater. Chem. Phys.* **2010**, *119*, 324. doi: org/10.1016/j.matchemphys.2009.09.005
- (27) Krishnamoorthy, K.; Veerapandian, M.; Yun, K.; Kim, S. J. *Carbon* **2013**, *53*, 38. doi: org/10.1016/j.carbon.2012.10.013
- (28) Lu, Y. C.; Shao-Horn, Y. *J. Phys. Chem. Lett.* **2013**, *4*, 93. doi: 10.1021/jz3018368
- (29) Jung, H. G.; Hassoun, J.; Park, J. B.; Sun, Y. K.; Scrosati, B. *Nat. Chem.* **2012**, *4*, 579. doi: 10.1038/nchem.1376
- (30) Jung, K. N.; Lee, J. I.; Im, W. B.; Yoon, S.; Shin, K. H.; Lee, J. W. *Chem. Commun.* **2012**, *48*, 9406. doi: 10.1039/c2cc35302d
- (31) Feng, N.; He, P.; Zhou, H. *Adv. Energy Mater.* **2016**, *6*, 1502303. doi: 10.1002/aenm.201502303
- (32) Aurbach, D.; McCloskey, B. D.; Nazar, L. F.; Bruce, P. G. *Nat. Energy* **2016**, *1*, 16128. doi: 10.1038/nenergy.2016.128