

学校编码: 10384  
学号: 20720131150105

分类号\_\_密级\_\_  
UDC\_\_

厦 门 大 学

硕 士 学 位 论 文

**CuCr<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 基和 TiO<sub>2</sub> 基正极复合材料的制备及其在锂  
空气电池上的应用研究**

**Preparation of CuCr<sub>2</sub>O<sub>4</sub>-based and TiO<sub>2</sub>-based composites  
and its performance as cathode of Li-Air batteries**

王春歌

指导教师姓名：周志东 副教授

岳光辉 副教授

专 业 名 称：材料工程

论文提交日期：2016 年 月

论文答辩时间：2016 年 月

学位授予日期：2016 年 月

答辩委员会主席：\_\_

评 阅 人：\_\_

2016 年 月

## 厦门大学学位论文原创性声明

本人呈交的学位论文是本人在导师指导下，独立完成的研究成果。本人在论文写作中参考其他个人或集体已经发表的研究成果，均在文中以适当方式明确标明，并符合法律规范和《厦门大学研究生学术活动规范（试行）》。

另外，该学位论文为（ ）课题（组）的研究成果，获得（ ）课题（组）经费或实验室的资助，在（ ）实验室完成。（请在以上括号内填写课题或课题组负责人或实验室名称，未有此项声明内容的，可以不作特别声明。）

声明人（签名）：

年 月 日

## 厦门大学学位论文著作权使用声明

本人同意厦门大学根据《中华人民共和国学位条例暂行实施办法》等规定保留和使用此学位论文，并向主管部门或其指定机构送交学位论文（包括纸质版和电子版），允许学位论文进入厦门大学图书馆及其数据库被查阅、借阅。本人同意厦门大学将学位论文加入全国博士、硕士学位论文共建单位数据库进行检索，将学位论文的标题和摘要汇编出版，采用影印、缩印或者其它方式合理复制学位论文。

本学位论文属于：

1. 经厦门大学保密委员会审查核定的保密学位论文，于 年 月 日解密，解密后适用上述授权。

2. 不保密，适用上述授权。

（请在以上相应括号内打“√”或填上相应内容。保密学位论文应是已经厦门大学保密委员会审定过的学位论文，未经厦门大学保密委员会审定的学位论文均为公开学位论文。此声明栏不填写的，默认为公开学位论文，均适用上述授权。）

声明人（签名）：

年 月 日

## 摘要

众所周知，传统的化石能源在经济的飞速发展中扮演着重要的角色，但这种以环境换经济的发展方式愈发引起人们的反思。因此，清洁能源的开发，存储和转化技术的研究就显得尤为迫切。和其它化学储能技术相比，锂空气电池（Li-Air batteries, LABs）以其超高的能量密度（ $1000-2000\text{Wh Kg}^{-1}$ ）而备受关注。最近几年，随着人们对正极催化剂材料（贵金属基材料，过渡金属基材料，碳材料和其他材料）研究的深入，越来越多的人发现过渡金属氧化物具有价格低廉，性能优异和可设计性强等难能可贵的优点。因此本文对  $\text{CuCr}_2\text{O}_4$  基和  $\text{TiO}_2$  基纳米复合材料作为锂空气电池的正极催化剂进行了系统的研究，其主要结论如下：

### 1、水热法制备 $\text{CuCr}_2\text{O}_4$ 和 $\text{CuCr}_2\text{O}_4@\text{RGO}$ 纳米复合材料及其性能研究

以 CATC 为软模板，采用水热法制备的  $\text{CuO}$ ， $\text{Cr}_2\text{O}_3$  和  $\text{CuCr}_2\text{O}_4$  纳米颗粒；并采用一步水热法实现氧化石墨烯的还原和对  $\text{CuCr}_2\text{O}_4$  的包覆，此法简单，安全且不引入其他杂质元素。

对  $\text{CuO}$ ， $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ，和  $\text{CuCr}_2\text{O}_4$  作为锂空电池正极材料的性能测试中发现，由于克服了双金属氧化物在性能上单一的特点， $\text{CuCr}_2\text{O}_4$  各项性能均占据优势；对  $\text{CuCr}_2\text{O}_4$  进行石墨烯改性后， $\text{CuCr}_2\text{O}_4@\text{RGO}$  的 OER 催化活性和循环稳定性在  $\text{CuCr}_2\text{O}_4$  基础上均得到提升。其中过电位降低为  $0.99\text{V}$ ，限容条件下能够实现 69 圈循环。说明 RGO 在贡献导电性的同时，还利用纳米片上的缺陷提高催化性能。

### 2、水热法制备不同形貌 $\text{TiO}_2$ 和 $\text{TiO}_2/\text{MnO}_2$ 异质结复合材料及其性能研究

通过简单的水热法制备不同形貌  $\text{TiO}_2$  和  $\text{TiO}_2/\text{MnO}_2$  异质结复合材料，并采用 SEM，TEM 等手段对其微结构、形貌及其生长机理进行研究。研究结果表明不同形貌的  $\text{TiO}_2$  是通过  $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$  纳米片前驱体通过卷曲或者相互吸引而形成的； $\text{TiO}_2/\text{MnO}_2$  异质结纳米复合材料则是通过水热过程中非均匀成核形成的。

对比分析  $\text{TiO}_2$  纳米管和纳米纤维作为空气电极的催化性能，发现  $\text{TiO}_2$  纳米管在 OER 催化性能和循环稳定性上，均明显优于纳米纤维，可能是由于更加细小的纳米管在正极交织成的网络状结构，不仅能够提供锂离子和电子的迁移路径，而且依托于较大的比表面积可以提供更多的活性位点；另外经过异质复合后  $\text{TiO}_2/\text{MnO}_2$  各项性能在  $\text{TiO}_2$  纳米纤维的基础上均出现大幅度的提升，甚至超过

了  $\text{TiO}_2$  纳米管，这主要归功于双金属氧化物在空气电极的催化上的协同作用以及  $\text{MnO}_2$  在空气电极的优秀表现。

**关键词：**  $\text{CuCr}_2\text{O}_4$ ；石墨烯复合材料； $\text{TiO}_2$  纳米管； $\text{TiO}_2$  纳米纤维； $\text{TiO}_2/\text{MnO}_2$  复合材料；锂空气电池

厦门大学博硕士论文摘要库

## Abstract

The traditional fossil energy has play an important role in the rapid development of the global industry. However, the Economic Developing Mode which is refer to the sacrifice of environment has draw more and more self-examination. Thus, it is necessary and impendency to research the new storage and conversion technology of clean energy. Compared with other chemical storage technology, Li-Air batteries (LABs) has draw great attention due to the ultra-high energy density (1000-2000Wh Kg<sup>-1</sup>). In recent years, with the further study of cathode materials (noble metals-based materials, transition metal oxides-based materials, carbon-based materials and other materials), transition metal oxides-based materials has become the focus of research on account of lower price, outstanding performance, better designability and so on. Therefore we have a systematic study of CuCr<sub>2</sub>O<sub>4</sub>-based and TiO<sub>2</sub>-based nanocomposites as cathode materials of Li-Air battery. The main result are showed as follows:

1. Synthesis of CuCr<sub>2</sub>O<sub>4</sub> and CuCr<sub>2</sub>O<sub>4</sub>@RGO nano-composite and its cycling performance as cathode of Li-air battery

By the help of CTAC as soft-templates in hydrothermal process, the nanoparticle of CuO, Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and CuCr<sub>2</sub>O<sub>4</sub> prepared in our experiment is small and uniform. After that, CuCr<sub>2</sub>O<sub>4</sub> is modified by RGO. We adopt one-step technique to realize the reduction of GO and the coating of CuCr<sub>2</sub>O<sub>4</sub> by RGO. This simple way is safe and no other impurity element added in the experiment.

In order to check the electrocatalytic performance, the CuO, Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and CuCr<sub>2</sub>O<sub>4</sub> nanoparticles were employed as cathodes catalysts in Li-Air batteries. The results show that the CuCr<sub>2</sub>O<sub>4</sub> has better performance in almost every aspect when compared with CuO and Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, which may due to the overcoming of single character on the performance of CuCr<sub>2</sub>O<sub>4</sub>. We also have a deep reasearch of CuCr<sub>2</sub>O<sub>4</sub>@RGO on the electrocatalytic performance. After modified by RGO, the performance of CuCr<sub>2</sub>O<sub>4</sub>@RGO has a great improvement when compared with CuCr<sub>2</sub>O<sub>4</sub>. The over

potential of  $\text{CuCr}_2\text{O}_4@\text{RGO}$  is as low as 0.99V and a rechargeable cycling life of 69 cycles at 100 mA  $\text{g}^{-1}$  with the limited capacity of 1000mAh  $\text{g}^{-1}$  in Li-Air batteries is observed.

2. Synthesis of different morphologies of  $\text{TiO}_2$  and  $\text{TiO}_2/\text{MnO}_2$  heterojunction composite and its cycling performance as cathode of Li-air battery

The different morphologies of  $\text{TiO}_2$  and  $\text{TiO}_2/\text{MnO}_2$  heterojunction nanocomposite is successfully synthesized by a simple method. Different methods such as SEM and TEM have been used to investigate the nanostructure, morphology and the growth mechanism. The result shows that the different morphologies of  $\text{TiO}_2$  were made from different behavior of  $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$  nanosheet such as crimpation and inter-attraction, and the  $\text{TiO}_2/\text{MnO}_2$  heterojunction nanocomposite is made by heterogeneous nucleation during hydrothermal process.

For the purpose of better understanding of electrocatalytic performance, the different morphologies of  $\text{TiO}_2$  and  $\text{TiO}_2/\text{MnO}_2$  heterojunction nanocomposite are employed as cathode catalysts in Li-Air batteries. The results indicate that the  $\text{TiO}_2$  nanotube has a better performance on OER catalytic performance and cycling stability when compared with  $\text{TiO}_2$  nanofiber. On the one hand, the interconnected structure of tiny nanotube on the cathode can act as special path way of Li-ion and electron; on the other hand, the ultra-high superficial area of nanotube can provide more active site for  $\text{Li}_2\text{O}_2$  during charge-discharge process. At the same time, we also have a deep research of  $\text{TiO}_2/\text{MnO}_2$  heterojunction nanocomposite as cathode materials of Li-Air battery. Compared with  $\text{TiO}_2$  nanofiber, the performance of  $\text{TiO}_2/\text{MnO}_2$  heterojunction nanocomposite has a huge promotion, which is even better than that of  $\text{TiO}_2$  nanotube. The improvement may due to the synergistic effect of bimetallic oxides and excellent catalytic performance of  $\text{MnO}_2$  in Li-Air battery.

**Key words:**  $\text{CuCr}_2\text{O}_4$ ; graphene composite;  $\text{TiO}_2$  nanotube;  $\text{TiO}_2$  nanofiber;  $\text{TiO}_2/\text{MnO}_2$  heterojunction composite; Li-Air battery

目录

摘要 .....	I
Abstract .....	III
<b>第一章 绪论</b> .....	1
1.1 前言 .....	1
1.2 锂空气电池概述 .....	3
1.2.1 锂空气电池的类型 .....	3
1.2.2 锂空气电池的反应原理 .....	8
1.2.3 正极催化剂材料 .....	9
1.2.4 金属锂负极 .....	18
1.2.5 锂空电池的困难与挑战 .....	19
1.3 论文的研究内容与意义 .....	20
1.3.1 单分散 $\text{CuCr}_2\text{O}_4$ 纳米复合材料的研究内容与意义 .....	20
1.3.2 $\text{TiO}_2$ 基复合材料的研究内容与研究意义 .....	21
<b>参考文献</b> .....	22
<b>第二章 实验材料、仪器和分析测试方法</b> .....	27
2.1 实验材料 .....	27
2.2 实验制备及表征设备 .....	28
2.3 锂空电池的组装与测试 .....	29
2.4 材料表征方法 .....	30
2.4.1 结构表征 .....	30



2.4.2 形貌表征.....	30
2.4.3 其他辅助测试手段.....	30
<b>2.5 电化学性能测试.....</b>	<b>31</b>
2.5.1 恒流充放电测试.....	31
2.5.2 电化学阻抗测试.....	31
<b>参考文献.....</b>	<b>32</b>
<b>第三章 单分散 CuCr<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 纳米颗粒及其复合材料的制备以及性能研究</b>	<b>33</b>
.....	33
<b>3.1 引言.....</b>	<b>33</b>
<b>3.2 实验部分.....</b>	<b>34</b>
3.2.1 单分散 CuO, Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 和 CuCr <sub>2</sub> O <sub>4</sub> 纳米颗粒的制备.....	34
3.2.2 氧化石墨烯 (GO) 水溶液的制备.....	34
3.2.3 CuCr <sub>2</sub> O <sub>4</sub> @RGO 复合材料的制备.....	34
<b>3.3 结果与讨论.....</b>	<b>35</b>
3.3.1 材料形貌与结构表征.....	35
3.3.2 单分散 CuO, Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 和 CuCr <sub>2</sub> O <sub>4</sub> 纳米颗粒的锂空电池催化性能研究.....	46
3.3.3 单分散 CuCr <sub>2</sub> O <sub>4</sub> 纳米颗粒和 CuCr <sub>2</sub> O <sub>4</sub> @RGO 复合材料的锂空电池催化性能研究.....	50
<b>3.4 本章小结.....</b>	<b>54</b>
<b>参考文献.....</b>	<b>56</b>
<b>第四章 不同形貌 TiO<sub>2</sub> 以及 TiO<sub>2</sub>/MnO<sub>2</sub> 异质结复合材料的制备与性</b>	<b>56</b>

能研究 .....	60
4.1 引言 .....	60
4.2 实验部分 .....	61
4.2.1 TiO <sub>2</sub> 纳米管和纳米纤维的制备 .....	61
4.2.2 TiO <sub>2</sub> /MnO <sub>2</sub> 异质结结构的制备 .....	61
4.3 结果与讨论 .....	62
4.3.1 材料结构表征与形貌测试 .....	62
4.3.2 TiO <sub>2</sub> 纳米管和纳米纤维的锂空电池催化性能研究 .....	72
4.3.3 TiO <sub>2</sub> 纳米纤维和 TiO <sub>2</sub> /MnO <sub>2</sub> 异质结复合材料的锂空电池催化性能研究 .....	76
4.4 本章小结 .....	80
参考文献 .....	82
第五章 结论 .....	85
攻读硕士期间发表的论文 .....	87
致谢 .....	88

<b>Abstract in Chinese</b> .....	I
<b>Abstract in English</b> .....	III
<b>Chapter 1 Introduction</b> .....	1
<b>1.1 Introduction</b> .....	1
<b>1.2 The summary of Li-air battery</b> .....	3
1.2.1 The different type of Li-air battery .....	3
1.2.2 The reaction mechanism of Li-air barrery .....	8
1.2.3 Cathode materials.....	9
1.2.4 Lithium anode materials .....	18
1.2.5 The difficulty and challange of Li-air battery.....	19
<b>1.3 The content and significance of this work</b> .....	20
1.3.1 The significance of mono-dispersed $\text{CuCr}_2\text{O}_4$ and $\text{CuCr}_2\text{O}_4$ -based composite material .....	20
1.3.2 The significance of $\text{TiO}_2$ and $\text{TiO}_2$ -based composite material.....	21
<b>Reference</b> .....	22
<b>Chapter 2 Experiment materials, instrument and analysis method</b> ...27	
<b>2.1 Experiment materials</b> .....	27
<b>2.2 Synthesis and characterization instrument</b> .....	28
<b>2.3 The assembling and test of Li-air battery</b> .....	39
<b>2.4 The methodes of characterization</b> .....	30
2.4.1 The characterization of structure.....	30
2.4.2 The characterization of morphology .....	30
2.4.3The other asistant testing methods .....	30
<b>2.5 The test of electrochemical performance</b> .....	31
2.5.1 The test of galvanostatic charge and discharge.....	31

2.5.2 The test of electrochemical impedance spectroscopy .....	31
<b>Reference</b> .....	32
<b>Chapter 3 The preparation and performance test of mono-dispersed CuCr<sub>2</sub>O<sub>4</sub> and CuCr<sub>2</sub>O<sub>4</sub>-based composite material</b> .....	33
<b>3.1 Introduction</b> .....	33
<b>3.2 Experiment section</b> .....	34
3.2.1 The preparation of mono-dispersed nanoparticle of CuO, Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> and CuCr <sub>2</sub> O <sub>4</sub> .....	34
3.2.2 The preparation of GO .....	34
3.2.3 The preparation of CuCr <sub>2</sub> O <sub>4</sub> @RGO composite material .....	34
<b>3.3 The results and discussion</b> .....	35
3.3.1 The characterization of morphology and structure .....	35
3.3.2 The properties of mono-dispersed CuO, Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> and CuCr <sub>2</sub> O <sub>4</sub> as cathode materials of Li-air battery .....	46
3.3.3 The properties of mono-dispersed CuCr <sub>2</sub> O <sub>4</sub> and CuCr <sub>2</sub> O <sub>4</sub> @RGO composite as cathode materials of Li-air battery.....	500
<b>3.4 Chapter conclusion</b> .....	54
<b>Reference</b> .....	56
<b>Chapter 4 The preparation and performance test of different morphology of TiO<sub>2</sub> and TiO<sub>2</sub>/MnO<sub>2</sub> heterojunction composite</b> .....	60
<b>4.1 Introduction</b> .....	60
<b>4.2 Experiment section</b> .....	61
4.2.1 The preparation of TiO <sub>2</sub> nanotube and nanofiber .....	61
4.2.2 The preparation of TiO <sub>2</sub> /MnO <sub>2</sub> heterojunction composite.....	61
<b>4.3 The results and discussion</b> .....	62
4.3.1 The characterization of morphology and structure .....	62
4.3.2 The properties of TiO <sub>2</sub> nanotube and nanofiber as cathode materials of Li-air battery .....	72

4.3.3 The properties of TiO <sub>2</sub> /MnO <sub>2</sub> heterojunction composite as cathode materials of Li-air battery .....	76
<b>4.4 Chapter conclusion .....</b>	<b>80</b>
<b>Reference.....</b>	<b>82</b>
<b>Chapter 5 Conclusion .....</b>	<b>85</b>
<b>Publications.....</b>	<b>87</b>
<b>Acknowledgements.....</b>	<b>88</b>

厦门大学博硕士学位论文摘要库

## 第一章 绪论

### 1.1 前言

随着人们智能手机等无线设备的飞速发展，承载着使用寿命、能量密度、电化学存储和转化效率等技术的锂电池，燃料电池，锂空气电池和超级电容器成了全球研究的热点。在这些电化学能量存储与转化设备中，可充电锂空气电池由于超级高的能量密度而成为下一代最具竞争力的能量存储和转化设备。

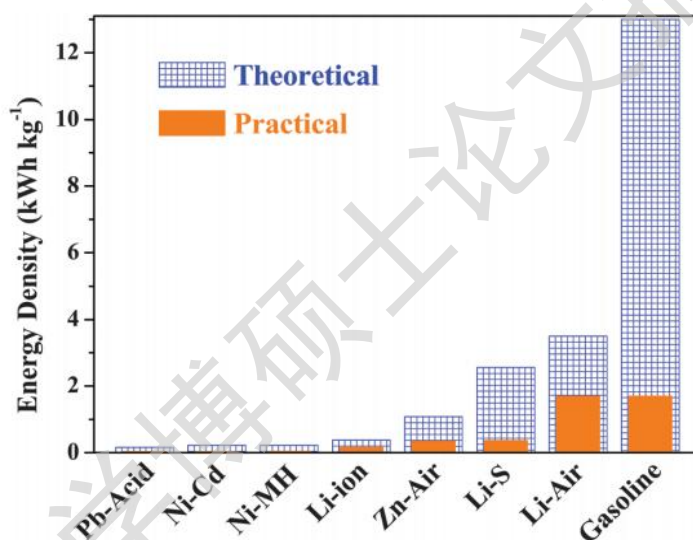


图 1.1 汽油与不同类型可充电电池的的能量密度

Fig. 1.1 Specific energy densities (Wh kg<sup>-1</sup>) of different kinds of secondary batteries compared to gasoline

锂空气电池，又叫锂氧气电池，是通过 Li 和空气 (O<sub>2</sub>) 的可逆电化学反应实现能量的电能和化学能的转换的<sup>[1-3]</sup>。早在 1976 年，Littauer and Tsai 就曾经报道过水系锂空气电池<sup>[4-5]</sup>。那之后，在 1996 年亚伯拉罕 (Abraham) 第一次报道了采用聚合物作为电解液的非水系锂空气电池。但是由于能量密度提升速度慢和循环寿命差等技术原因，在之后的 10 年里锂空气电池并没有引起人们的足够重视。但最近建立在电解液，隔膜和电极的设计等基础上的潜在的超高能量密度 (1000-2000Wh Kg<sup>-1</sup>) 又一次吸引了科学工作者的注意力<sup>[6]</sup>。锂空气电池的能量

密度是现有锂离子电池的几倍，与汽油的能量密度相当（ $1700\text{Wh Kg}^{-1}$ ，图 1.1）<sup>[7]</sup>。因此，锂空气电池凭借一次充电有可能使电动汽车实现 800 千米续航的强大能量而被认为最有潜力的可充电能量系统。

锂空气电池种类繁多，但基于不同类型的电解液大致可分为四类：（1）有机系锂空气电池<sup>[8]</sup>，（2）水系锂空气电池<sup>[9]</sup>，（3）全固态锂空气电池<sup>[10]</sup>，（4）混合型锂空气电池<sup>[11-12]</sup>（图 1.2）。在这四种类型中，有机系锂空气电池和混合型锂空气电池由于具有潜在的更高能量密度和优良的循环性而备受关注，本文关于锂空气电池的测试都是基于有机电解液进行的。锂空电池虽然出现得比较晚，但是基于其优良的基因和血统，一出现便迅速得到了全球的关注。

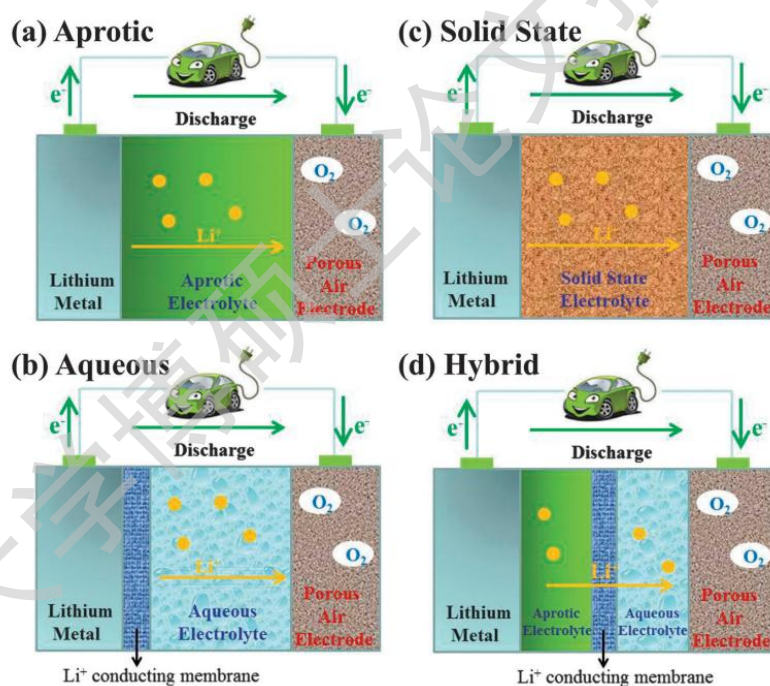


图 1.2 四种不同类型的锂空气电池

Fig. 1.2 Schematic of the four different types of Li-air battery

尽管近期锂空气电池取得不错的阶段成就，但锂空气电池科技依然处在初期的研发阶段。虽然锂空气电池的能量密度高得惊人，但实际上在实现高能量密度的道路上仍然有很多挑战。例如，目前锂空气电池能够实现的容量和能量密度依然相对较低，效率低下的催化剂，较低的能量保持率和循环效率等问题依旧制约着锂空气电池的商业化进程。在这些问题当中，效率较低的空气电极催化剂是主

导因素。同时，金属锂电极性能的提升，开放气氛环境下充放电机制的探索，合适粘结剂、溶剂和锂盐（电解质）的选取等都会对锂空气电池的性能提升有积极意义。

在锂空气电池中，阴极氧还原的反应速率（ORR）远低于阳极金属锂氧化的反应速率（阴极反应的过电位远高于阳极反应，如图 1.3 所示）<sup>[13]</sup>，因此在整个锂空气电池的反应系统中，氧还原反应控制着整体的反应速率。基于此研究结果，锂空气电池的阴极得到比阳极更多的关注和研究。

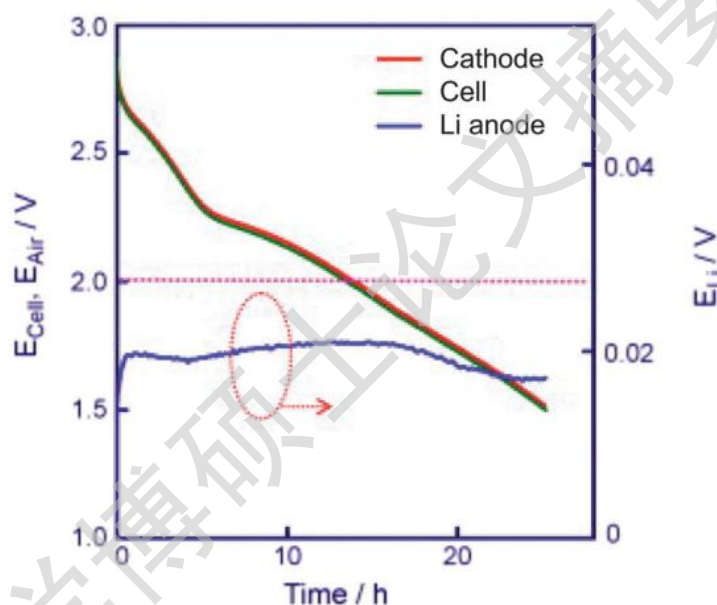


图 1.3 锂空气电池中阳极锂片和阴极空气电极的电压曲线（扫描速率为  $0.2 \text{ mA cm}^{-2}$ ）

Fig. 1.3 The voltage curve of Li-anode and air-cathode of Li-air battery

## 1.2 锂空气电池概述

### 1.2.1 锂空气电池的类型

如前面一节所述，锂空气电池根据电解液的不同可以分为四类：有机系锂空气电池；水系锂空气电池；混合体系锂空气电池和固态电解质锂空气电池。不同电解液体系的锂空气电池在反应原理，电池结构，充放电行为等方面有比较大的差异，因此需要分别介绍。



Degree papers are in the “[Xiamen University Electronic Theses and Dissertations Database](#)”.

Fulltexts are available in the following ways:

1. If your library is a CALIS member libraries, please log on <http://etd.calis.edu.cn/> and submit requests online, or consult the interlibrary loan department in your library.
2. For users of non-CALIS member libraries, please mail to [etd@xmu.edu.cn](mailto:etd@xmu.edu.cn) for delivery details.