

单质 Ag 修饰 Co_3O_4 的高活性 $\text{Li}-\text{O}_2$ 电池催化剂的制备及性能

赵亚君, 汪晓敏, 罗 浩, 张大伟

(合肥工业大学化学与化工学院, 合肥 230009)

摘 要: 以金属有机框架-74 为模板制备了仿锤体状 Co_3O_4 , 然后与单质 Ag 复合, 通过界面工程提高了材料电导率, 制备出 $\text{Li}-\text{O}_2$ 电池的高活性催化剂 $\text{Ag}/\text{Co}_3\text{O}_4$ 。在 100 mA/g 电流密度, 使用 $\text{Ag}/\text{Co}_3\text{O}_4$ 催化剂的 $\text{Li}-\text{O}_2$ 电池的放电比容量达到了 13 945 $\text{mA}\cdot\text{h}/\text{g}$, 即使在 1 000 mA/g 高电流密度, 依然可以保持 4 476.3 $\text{mA}\cdot\text{h}/\text{g}$ 的放电比容量, 证明其具有出色的倍率性能。同时, 循环性能也得到了大幅提高, 在电流密度为 500 mA/g, 限制比容量为 1 000 $\text{mA}\cdot\text{h}/\text{g}$, 使用 $\text{Ag}/\text{Co}_3\text{O}_4$ 催化剂的电池可以稳定循环 195 圈, 而使用 Co_3O_4 催化剂的电池只能循环 42 圈。

关键词: 银; 金属有机框架; 四氧化三钴; 锂空气电池

中图分类号: TQ175 文献标志码: A 文章编号: 0454-5648(2022)01-0062-08

网络出版时间: 2021-12-27



Preparation and Performance of Ag Modified Co_3O_4 Catalyst in $\text{Li}-\text{O}_2$ Battery

ZHAO Yajun, WANG Xiaoming, LUO Hao, ZHANG Dawei

(School of Chemistry and Chemical Engineering, Hefei University of Technology, Hefei 230009, China)

Abstract: A hammer-like Co_3O_4 was firstly prepared by using metal-organic framework-74 as a template, and then compounded with elemental Ag to fabricate a highly active catalyst with an improved electronic conductivity. The $\text{Li}-\text{O}_2$ battery with this prepared catalyst has a specific discharge capacity of 13 945 $\text{mA}\cdot\text{h}/\text{g}$ at a current density of 100 mA/g. Even at a high current density of 1 000 mA/g, the battery can still maintain a specific discharge capacity of 4 476.3 $\text{mA}\cdot\text{h}/\text{g}$, indicating that it has an excellent rate performance. Also, the cycle performance is greatly improved. For the limited specific capacity of 1 000 $\text{mA}\cdot\text{h}/\text{g}$ at the current density of 500 mA/g, the battery with $\text{Ag}/\text{Co}_3\text{O}_4$ catalyst can be used for 195 cycles, while that with Co_3O_4 catalyst can be used for only 42 cycles.

Keywords: silver; metal-organic framework; cobalt tetroxide; lithium-air batteries

近年来, 环境污染日益严重, 能源资源日趋紧张, 开发高效和清洁的新能源越来越受到人们的关注。其中 $\text{Li}-\text{O}_2$ 电池以金属 Li 作为负极, O_2 作为正极, 具有很高的理论比容量, 有望成为下一代清洁能源^[1]。但是, 现实中仍然存在许多阻碍 $\text{Li}-\text{O}_2$ 电池实用的问题, 例如, 充放电过程极化大, 循环稳定性差, 能量效率低等^[2-3]。根据 $\text{Li}-\text{O}_2$ 电池的反应机理, 可知其工作过程取决于 Li^+ 和 O_2 之间的反应^[4-5]。设计良好的氧电极催化剂可以提高 O_2

和 Li^+ 的反应速率, 并为放电产物 Li_2O_2 的生长提供足够的空间, 从而提高 $\text{Li}-\text{O}_2$ 电池的循环稳定性^[6]。因此, 设计高效的氧电极催化剂是促进 $\text{Li}-\text{O}_2$ 电池发展的重要因素之一^[7], 其中常用的催化剂主要有: 贵金属及其氧化物^[8-9], 过渡金属氧化物^[10-11], 金属碳化物、氮化物^[12-14], 碳材料及其复合材料等^[15-16]。

贵金属及其氧化物被选为氧电极催化剂, 是因为它们具有优异的氧还原反应(ORR)和析氧反应(OER)性能, 这对提高 $\text{Li}-\text{O}_2$ 电池的循环寿命和倍率

收稿日期: 2021-08-02。 修订日期: 2021-09-18。

基金项目: 安徽省科技攻关重大项目(W2019JSKF0169)。

第一作者: 赵亚君(1992—), 女, 博士研究生。

通信作者: 张大伟(1976—), 男, 博士, 教授。

Received date: 2021-08-02. Revised date: 2021-09-18.

First author: ZHAO Yajun (1992—), female, Doctoral candidate.

E-mail: zyj251264@163.com

Correspondent author: ZHANG Dawei (1976—), male, Ph.D., Professor.

E-mail: zhangdw@ustc.edu.cn

性能具有重要作用。然而, 贵金属储量稀少, 价格昂贵, 阻碍了其进一步应用。因而具有成本效益的过渡金属基氧化物(如 MnO_2 、 Co_3O_4 、 NiO)、磷化物(MP_x)、层状双氢氧化物(LDH)及其他化合物被提出并被广泛研究^[5], 其中, 尖晶石 Co_3O_4 具有相对较高的氧化还原和析氧的催化活性^[17]。

但是单纯的 Co_3O_4 用作 $\text{Li}-\text{O}_2$ 电池催化剂, 氧化物相对较低的导电性使得电池过电位并未得到有效降低。因而有必要通过有效的催化剂构筑策略以提高材料的催化性能。目前在催化研究表明, 通过异质界面以增加活性位点, 促进催化中的吸脱附过程对于性能的提高具有巨大影响^[18]。单质 Ag 具有优异的导电性, 同时具有优异的氧还原催化性能^[19-20]。因而可以将 Co_3O_4 与 Ag 复合以增加更多的反应界面, 同时也提高催化剂的导电性, 促进电子转移, 增强催化活性以降低电池过电位, 提高电池的循环稳定性。

近年来, 由金属离子和有机配体组装形成的金属有机骨架化合物(MOFs)因其周期规则多孔的结构和多样的物理和化学性质引起了广泛的关注^[21]。有机配体的范围极广, 使得 MOFs 材料在组成和结构上具有更大的多样性^[22]。同时, 可以通过调控配体和金属中心轻松调整 MOFs 结构孔隙率、内部孔径、尺寸分布和化学性质等。因此, 它们在有机连接体的多孔网络中提供了分子水平均匀分散的丰富金属位点^[23]。而 MOFs 衍生材料可以保留部分结构特性, 具有高比表面积和孔隙率, 同时可以保留分子水平均匀分布的金属位点。因而大量 MOFs 衍生物及复合材料被开发研究。Xu 等^[24]以 ZIF-67 为模板制备了十二面体的 Co_3O_4 , 同时与石墨烯复合, 得到 $\text{N-Co}_3\text{O}_4@\text{N-C/rGO}$ 阴极, 将其用于 $\text{Li}-\text{S}$ 电池, 大大提高了电池的循环稳定性。

本工作以 MOF-74 为模板合成了仿锤体状的 Co_3O_4 材料, 进而通过单质 Ag 修饰复合 Co_3O_4 , 通过调节其复合界面提高电子电导率, 构筑出高活性 $\text{Li}-\text{O}_2$ 电池正极催化剂, 使得 $\text{Li}-\text{O}_2$ 电池的倍率、循环性能均得到了大幅提高, 可以稳定循环 195 圈。

1 实验

1.1 原料

以 $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、硝酸银、N, N-二甲基甲酰胺、2,5-二羟基对苯二甲酸、乙醇、甲醇为原料, 原料均来源于国药集团化学试剂有限公司。

1.2 样品制备

Co_3O_4 的制备: 将含有 0.33 g 2,5-二羟基对苯二甲酸的 75 mL N, N-二甲基甲酰胺溶液, 逐滴滴入含有 0.75 g $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 的 5 mL 去离子水和 5 mL 乙醇的混合液中, 搅拌 30 min, 然后转移至 100 mL 不锈钢特氟龙反应釜中, 135 °C 水热反应 24 h, 离心, 用 N, N-二甲基甲酰胺溶液洗涤 3 次后, 将沉淀浸泡于甲醇溶液中 72 h(每 24 h 更换 1 次甲醇), 再将沉淀物 60 °C 干燥 8 h 后, 置于马弗炉中 350 °C 退火 4 h 即可得到 Co_3O_4 。

Ag/ Co_3O_4 的制备: 将 0.1 g Co_3O_4 溶于 15 mL 去离子水和 15 mL 乙醇的混合液中, 搅拌加入 0.1 g $\text{Ag}(\text{NO}_3)_2$, 继续搅拌 30 min, 将其转移至 50 mL 不锈钢特氟龙反应釜中, 150 °C 水热反应 12 h, 离心, 洗涤, 60 °C 干燥 8 h 后, 置于马弗炉中 500 °C 退火 3 h 即可。

1.3 样品表征

样品的物相结构通过 D/MAX2500VL/PC 型转靶 X 射线衍射仪(XRD, 日本理学)进行分析。样品的比表面积以及孔径分布通过型号为 IQ3 的气体吸附仪(美国康塔)测试 N_2 吸附-脱附曲线进行分析。样品的微观形貌通过 Gemini 500 热场场发射扫描电子显微镜(SEM, 德国卡尔蔡司)和 JEM-2100F 型场发射透射电子显微镜(TEM, 日本电子制造)进行观察分析。样品表面元素价态及分布通过 ESCALAB250 型 X 射线光电子能谱仪(XPS, 美国 Thermo)进行分析。样品的电化学催化活性通过 ATA-1B 旋转圆盘电极(RDE, 江苏江分)进行测试。RDE 测试以饱和甘汞电极(SCE) ($E_{\text{RHE}} = E_{\text{SCE}} + 0.242 + 0.059 \text{ pH}$, RHE 为可逆氢电极)为参比电极, 铂电极为辅助电极, 玻碳电极(GCE)为工作电极。催化剂均质溶液的制备方法: 称取 5 mg 的 Ag/ Co_3O_4 催化剂和 1 mg 的卡博特炭黑(Vulcan-XC72), 加入到 20 μL 质量分数为 5% (质量分数)的 Nafion 溶液和 1 mL 异丙醇水溶液中(水和异丙醇的体积比为 4:1), 超声分散 1 h, 用移液枪移取 6 μL 催化剂为悬浮液, 滴加至打磨好的玻碳电极表面, 待溶剂自然挥发、干燥后即可进行测试。

ORR 极化曲线测试的扫描速率为 10 mV/s, 电位扫描区间为 0 ~ -0.6 V(vs. SCE), 盘电极转速为 400 ~ 2 000 r/min。OER 极化曲线测试的扫描速率为 10 mV/s, 电位扫描区间为 0 ~ 1 V, 盘电极转速为 1 600 r/min。

$\text{Li}-\text{O}_2$ 电池性能通过组装 CR2032 纽扣电池, 在

CT-3008 型新威电池充放电测试系统上进行测试。电池的正极是负载催化剂的氧电极, 负极是金属锂, 隔膜是玻璃纤维滤膜(Whatman grade GF/D), 电解液是 1 mol/L 的 LiCF_3SO_3 溶液[以四乙二醇二甲醚(TEGDME)为溶剂], 电池的组装是在充满氩气的手套箱内进行, 装好后将其放在充满氧气的密封瓶里进行性能测试, 其中, 氧电极的制备方法是: 称取质量比为 3:6:1 的 $\text{Ag}/\text{Co}_3\text{O}_4$ 催化剂、科琴炭黑(KB)和聚偏氟乙烯(PVDF), 研磨, 混合均匀, 加入适量的 N-甲基吡咯烷酮(NMP), 继续研磨至形成均匀且具有一定流动性的浆料。将浆料用毛笔均匀涂在碳纸上, 在 80 °C 真空干燥 12 h 即可。催化剂和 KB 的负载量约为 $(0.5 \pm 0.1) \text{ mg}/\text{cm}^2$ 。电池性能测试电流以氧电极上 KB 的量进行换算。

电池过电压测试在 100 mA/g 的电流密度下进行, 电压范围为 2.0~4.5 V(vs. Li^+/Li), 限制比容量为 1 000 $\text{mA} \cdot \text{h}/\text{g}$ 。

电池充放电性能测试在 100 mA/g 的电流密度下进行, 电压范围为 2.0~4.5 V(vs. Li^+/Li)。

电池循环性能测试在 500 mA/g 的电流密度下进行, 电压范围为 2.0~4.5 V(vs. Li^+/Li), 限制比容量为 1 000 $\text{mA} \cdot \text{h}/\text{g}$ 。

2 结果与讨论

2.1 物相分析

从图 1 可见, 以 MOF-74 为模板合成的材料的衍射峰与 Co_3O_4 的标准卡片(JCPDS 04-1003)一致, 证明成功合成了 Co_3O_4 材料。而复合材料的 XRD 谱中保持了原 Co_3O_4 的衍射峰, 同时出现了单质 Ag 的衍射峰, 表明成功合成了 $\text{Ag}/\text{Co}_3\text{O}_4$ 复合材料, 且复合后材料的晶体结构并未发生改变。

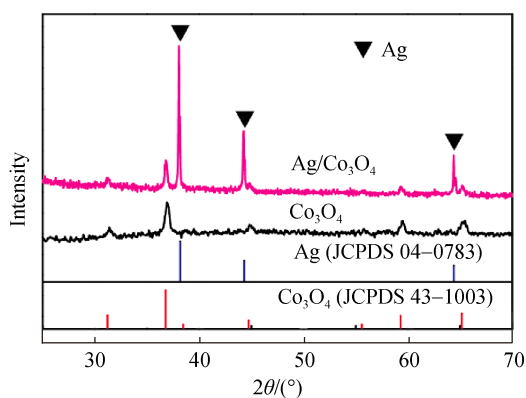


图 1 样品 Co_3O_4 和样品 $\text{Ag}/\text{Co}_3\text{O}_4$ 的 XRD 谱
Fig. 1 XRD patterns of Co_3O_4 and $\text{Ag}/\text{Co}_3\text{O}_4$ samples

材料的比表面积以及孔径大小通过测试其 N_2

吸附-脱附曲线, 以 BJH 模型分析得到。2 种材料的 N_2 吸附-脱附曲线如图 2 所示, 其均为典型的 IV 等温线, 具有明显的磁滞回线, 这表明该材料具有丰富的多孔结构。多孔的存在有利于提高 $\text{Li}-\text{O}_2$ 电池充放电过程中的离子迁移速率, 提升电池性能。

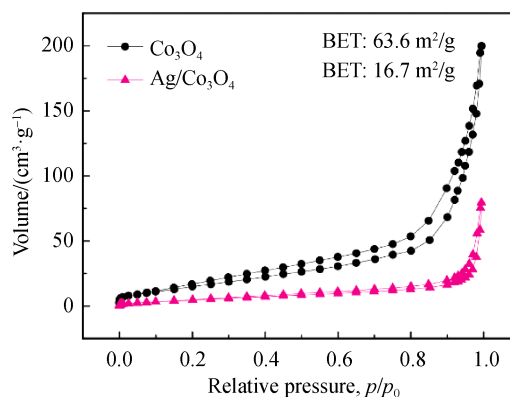


图 2 样品 Co_3O_4 和样品 $\text{Ag}/\text{Co}_3\text{O}_4$ 的 N_2 吸附-脱附曲线
Fig. 2 N_2 adsorption-desorption curves of Co_3O_4 and $\text{Ag}/\text{Co}_3\text{O}_4$ samples

2.2 形貌分析

如图 3a 所示, 以 MOF-74 为模板合成的 Co_3O_4 呈纺锤体状, 复合单质 Ag 后, 原纺锤体被剥离, 形成单层片状结构的 $\text{Ag}/\text{Co}_3\text{O}_4$ 复合材料(图 3b)。通过高分辨率 TEM 测量 $\text{Ag}/\text{Co}_3\text{O}_4$ 晶格条纹发现, 其晶面间距为 0.21 nm 和 0.46 nm, 分别对应于单质 Ag 的(200)晶面和 Co_3O_4 的(111)晶面(图 4a)。进一步利用选区电子衍射分析, 发现复合材料中有(111)、(311)、(511)、(222)晶面, 分别与 Co_3O_4 (JCPDS 43-1003)和 Ag(JCPDS 04-0783)的标准卡片对应(图 4b)。图 5 的能谱面分析结果表明样品 $\text{Ag}/\text{Co}_3\text{O}_4$ 中含有 Co, O, Ag, 且 3 种元素均匀分布。所有结果均与 XRD 结果一致, 证明成功制备了 $\text{Ag}/\text{Co}_3\text{O}_4$ 复合材料。

2.3 XPS 分析

材料中元素及其价态分布通过 XPS 进行分析。对 2 种材料进行全谱扫描发现, 相比于纯 Co_3O_4 , 样品 $\text{Ag}/\text{Co}_3\text{O}_4$ 中出现了单质 Ag 的峰, 证明成功合成了 $\text{Ag}/\text{Co}_3\text{O}_4$ 复合材料(图 6a)。对 Co_3O_4 材料中的 Co 2p 进行分峰, 可以发现在 778.7 eV 和 793.9 eV 处对应的是 Co^{3+} , 在 780.1 eV 和 795.5 eV 处对应的是 Co^{2+} (图 6b), 表明在 Co_3O_4 中, Co 元素以 Co^{2+} 和 Co^{3+} 的形式存在^[25-26]。在 $\text{Ag}/\text{Co}_3\text{O}_4$ 复合材料中, 在 778.9 eV 和 794.1 eV 处对应的是 Co^{3+} , 在 780.3 eV 和 795.8 eV 处对应的是 Co^{2+} (图 6c), 结合对应的峰

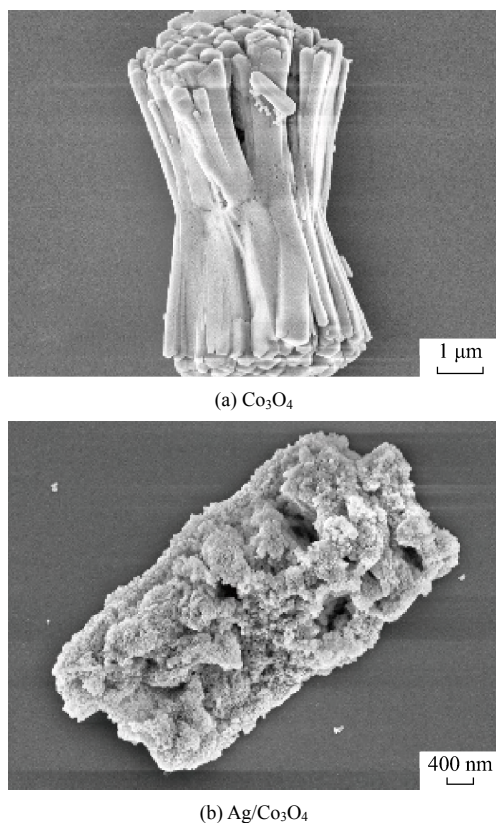


图 3 样品的 SEM 照片
Fig. 3 SEM images of samples

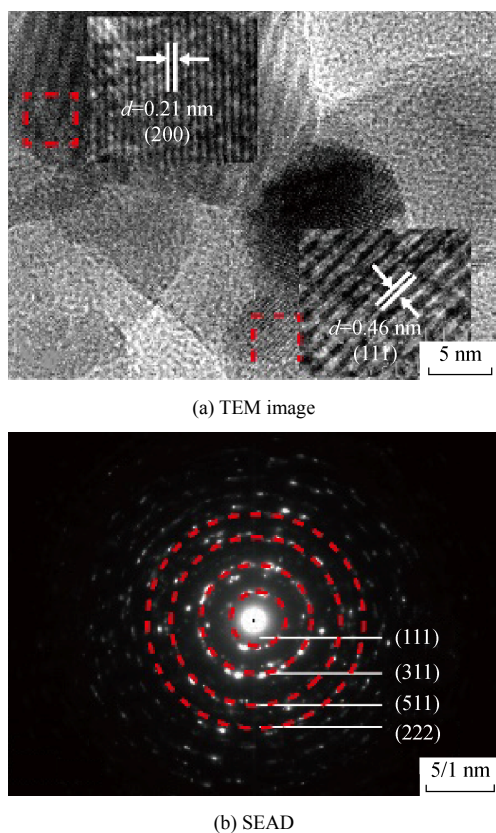


图 4 样品 $\text{Ag}/\text{Co}_3\text{O}_4$ 的 TEM 照片和选区电子衍射图
Fig. 4 TEM image and selected area electron diffraction (SAED) of $\text{Ag}/\text{Co}_3\text{O}_4$ sample

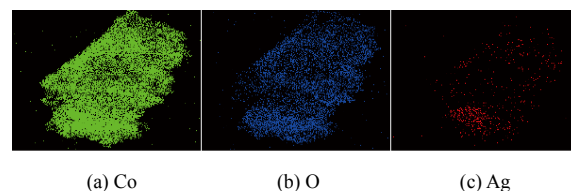


图 5 样品 $\text{Ag}/\text{Co}_3\text{O}_4$ 的元素分布
Fig. 5 Elemental distribution of $\text{Ag}/\text{Co}_3\text{O}_4$ sample

面积可见, 在 $\text{Ag}/\text{Co}_3\text{O}_4$ 中, Co^{3+} 含量为 30.1%, Co^{2+} 的含量为 65.2%, 而复合前 Co_3O_4 中 Co^{3+} 的含量为 31.1%, Co^{2+} 的含量为 61.2%, 复合后 Co^{2+} 的含量增加了, 表明材料中产生了氧空位且氧空位的含量提高了, 因为每个氧空位都会留下 2 个电子, 并且剩余的电子很容易被相邻的阳离子吸引, 从而降低了金属离子及其键合能^[27]。图 6d 和图 6e 是 2 种材料的 O 1s 的 XPS 分峰结果, 在 529.4 eV 处对应的是金属-氧, 在 531.0 eV 处对应的是氧空位, 在 532.9 eV 处对应的是羟基氧^[28-29]。对比峰面积变化发现, 复合后 $\text{Ag}/\text{Co}_3\text{O}_4$ 中氧空位的含量为 48.2%, 远高于复合前的 20.2%, 而氧空位又直接影响了材料的 ORR 和 OER 催化活性, 大量的氧空位可以促进离子的迁移, 加速 ORR 和 OER 限速反应步骤进程, 同时可以促进放电产物的分解, 为储存放电产物 Li_2O_2 提供空间, 提高材料的循环稳定性^[30-31]。图 6f 是 Ag 的 XPS 分峰结果, 在 367.3 eV 处对应的是 $\text{Ag } 3d_{5/2}$, 在 373.3 eV 处对应的是 $\text{Ag } 3d_{3/2}$ ^[19], XPS 分峰结果中没有 Ag^+ 的峰, 证明复合过程中只产生了单质 Ag, 没有其他 Ag 的副产物生成, 而单质 Ag 可以提高材料的导电性, 提高催化剂活性, 进而加快 Li^+ 以及 O_2 的迁移, 提高电池的放电比容量。

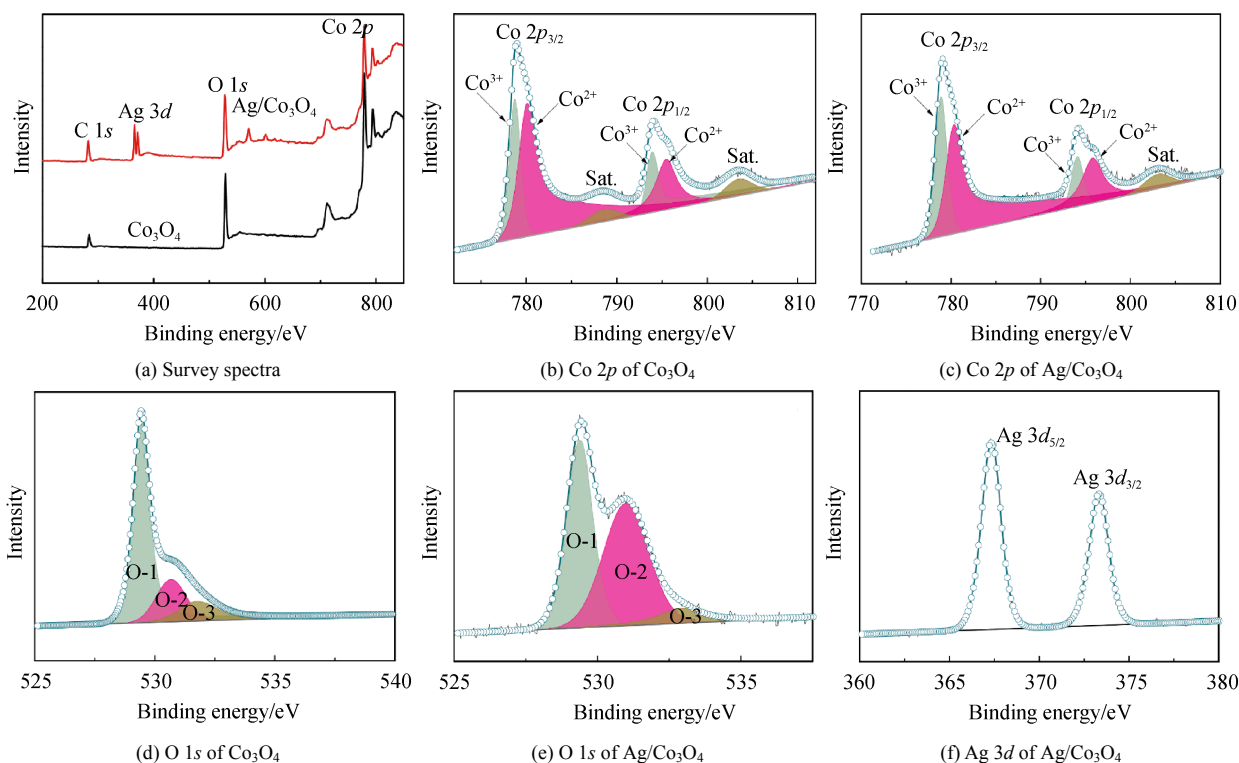
2.4 电化学性能分析

材料的电化学催化性能通过旋转圆盘电极进行测试。如图 7a 所示, 在 1600 r/min, $\text{Ag}/\text{Co}_3\text{O}_4$ 具有最高的极限电流密度, 结合图 7b 的 E_0 (起始电位) 和 $E_{1/2}$ ($E_{1/2}$ 为 ORR 极限电流密度的一半对应的电压) 汇总图, 可以发现, 复合单质 Ag 后, 材料的 E_0 为 1.055 V, $E_{1/2}$ 为 0.831 V, 优于纯 Co_3O_4 , 几乎与商业铂碳相媲美。Tafel 斜率值也是衡量催化剂催化活性的标准之一, 斜率值越小, 催化活性越好。 $\text{Ag}/\text{Co}_3\text{O}_4$ 、 Co_3O_4 和 Pt/C 的 Tafel 斜率值分别为电流密度每增大或减小 10 倍, 电位改变 41.0、65.9 mV 和 82.6 mV (图 7c), 进一步证明 $\text{Ag}/\text{Co}_3\text{O}_4$ 具有较好的 ORR 催化活性。为了进一步分析材料的催化机理, 结合 Levich 方程, 计算转移电子数。 Pt/C 、 Co_3O_4 、 $\text{Ag}/\text{Co}_3\text{O}_4$ 、卡博特炭黑 (C) 的转移电子数分别为

4.00、2.85、4.00、2.00(图 7d), 证明 $\text{Ag}/\text{Co}_3\text{O}_4$ 的 ORR 反应进程是一个 4e^- 反应。同时, $\text{Ag}/\text{Co}_3\text{O}_4$ 具有最高的 OER 极限电流密度 $54.77 \text{ mA}/\text{cm}^2$, 高于 Co_3O_4 材料的 $41.15 \text{ mA}/\text{cm}^2$ (图 7e)。材料的整体催化效率用 ΔE 来评价($\Delta E = E_{\eta=10} - E_{1/2}$, $E_{\eta=10}$ 为 OER 中极限电流密度为 $10 \text{ mA}/\text{cm}^2$ 时对应的极限电压), $\text{Ag}/\text{Co}_3\text{O}_4$ 的 ΔE 为 0.865 V , 远小于 Co_3O_4 的 1.012 V (图 7f), 证明 $\text{Ag}/\text{Co}_3\text{O}_4$ 的 ORR 和 OER 双功能催化活性得到了提高。

催化剂的电池性能通过组装 CR2032 纽扣电池进行测试。如图 8a 所示, 在电流密度为 $100 \text{ mA}/\text{g}$, $\text{Ag}/\text{Co}_3\text{O}_4$ 的首次放电容量为 $13945.0 \text{ mA}\cdot\text{h}/\text{g}$, 远高于 Co_3O_4 的 $6747.8 \text{ mA}\cdot\text{h}/\text{g}$ 。充放电过程中极化严重是制约 $\text{Li}-\text{O}_2$ 电池发展的重要因素之一, 选择合适的催化剂, 可以降低电池的极化。过电压是衡量电池极化程度的指标, 如图 8b 所示, 以 Co_3O_4 为催化剂的电池的过电压为 1.381 V , 而 $\text{Ag}/\text{Co}_3\text{O}_4$ 的过电

压为 1.207 V , 证明复合材料可以降低电池充放电过程中的极化。倍率性能也是制约 $\text{Li}-\text{O}_2$ 电池发展的重要因素之一, 如图 8c 和图 8d 所示, $\text{Ag}/\text{Co}_3\text{O}_4$ 催化剂在 200、400、600、800、 $1000 \text{ mA}/\text{g}$ 的放电容量为 12772.2 、 8145.0 、 6938.4 、 5536.6 、 $4476.3 \text{ mA}\cdot\text{h}/\text{g}$, 远高于 Co_3O_4 催化剂在同电流的放电容量, 证明 $\text{Ag}/\text{Co}_3\text{O}_4$ 具有优异的倍率性能。同样, $\text{Ag}/\text{Co}_3\text{O}_4$ 催化剂也具有较好的循环稳定性, 在电流密度为 $500 \text{ mA}/\text{g}$, 限制容量为 $1000 \text{ mA}\cdot\text{h}/\text{g}$ 可以稳定循环 195 圈, 而 Co_3O_4 材料只能循环 42 圈(图 8e 和图 8f)。说明复合单质 Ag 后, 由于界面作用提高了复合材料的电导率, 同时氧空位的增加加快了离子迁移, 提升了材料的催化活性, 进而提高了电池的循环稳定性。与文献中的其他类似材料相比(表 1), 该方法制备的 $\text{Ag}/\text{Co}_3\text{O}_4$ 材料具有相对较好的放电性能和循环性能, 证明这是构筑高效催化剂的有效策略。



Sat is satellite peak; O-1 is metal-O; O-2 is oxygen vacancy; O-3 is hydroxy oxide.

图 6 样品 Co_3O_4 和样品 $\text{Ag}/\text{Co}_3\text{O}_4$ 的 XPS 谱

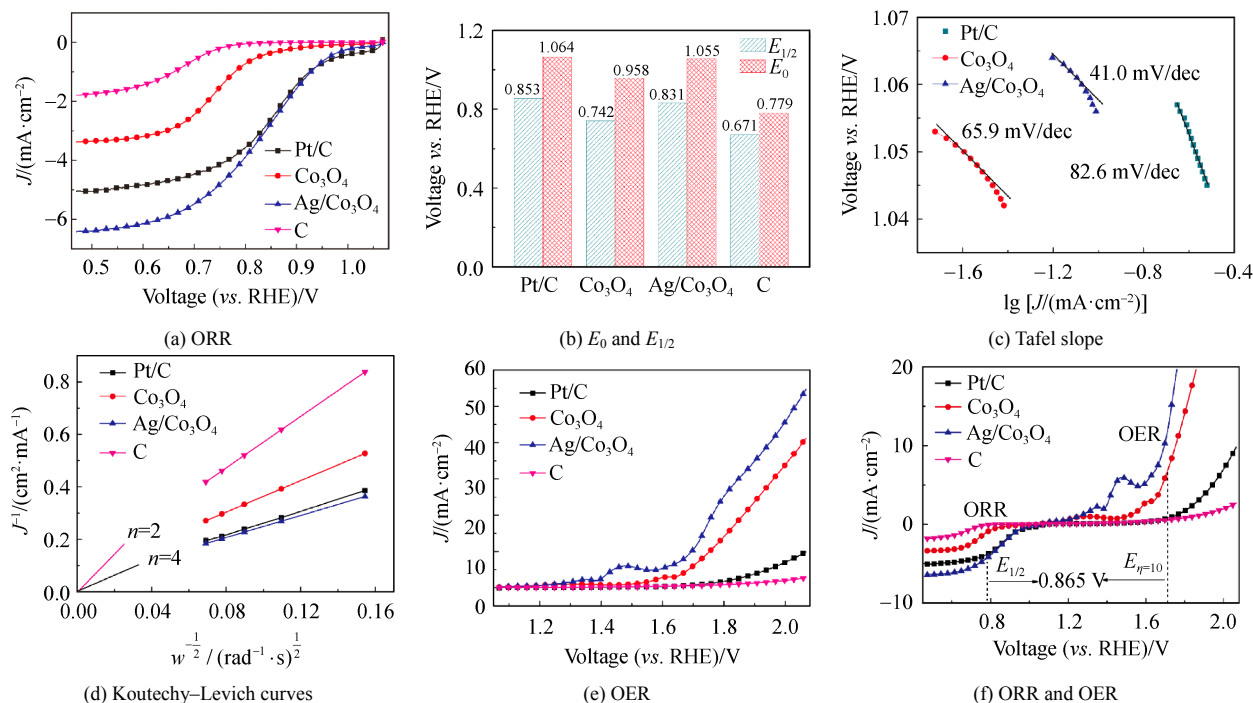
Fig. 6 XPS spectra of Co_3O_4 and $\text{Ag}/\text{Co}_3\text{O}_4$ samples

为了进一步分析基于 $\text{Ag}/\text{Co}_3\text{O}_4$ 催化剂的充放电反应机理, 对不同放电/充电阶段的碳片进行了 XRD 和 SEM 表征。从图 9a 可见, 在初始状态, 碳片表面没有 Li_2O_2 。放电后, 与 Li_2O_2 的标准卡片(JCPDS 09-0355)比较, 发现在碳片上出现了 Li_2O_2

的衍射峰, 证明放电产物为 Li_2O_2 。当充电过程结束, Li_2O_2 的特征峰消失, 与上述机理分析一致。同时, 对基于 $\text{Ag}/\text{Co}_3\text{O}_4$ 催化剂的 $\text{Li}-\text{O}_2$ 电池的碳片在初始、放电结束和充电结束 3 种不同状态下进行 SEM 表征, 发现在初始状态, 碳片表面相对光

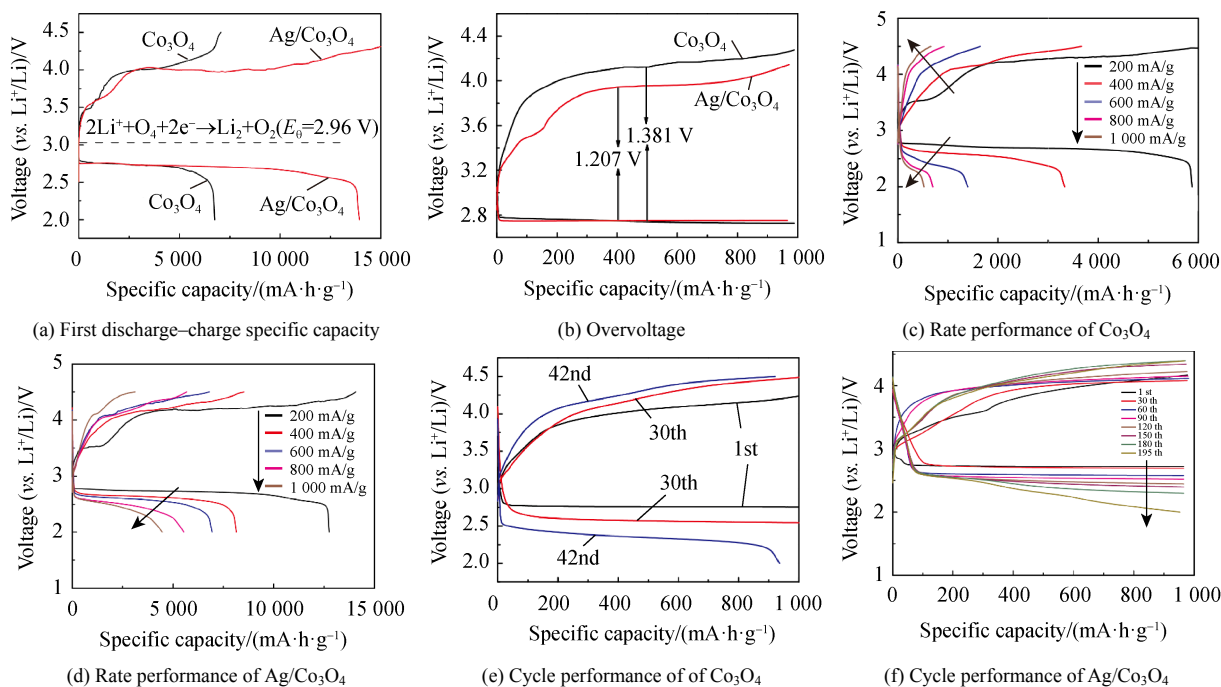
滑(图 9b)。放电后,在碳片表面形成了半月牙状的 Li_2O_2 (图 9c)。充电结束后,碳片表面未见明显 Li_2O_2 ,表明 Li_2O_2 完全分解,如图 9d 所示。XRD 和 SEM 结果表明, Li_2O_2 的形成和分解是 Li-O₂ 电

池可逆过程的关键因素。此外, XRD 和 SEM 表征表明材料在经历充放电过程回到了初始状态,材料在严苛的电池循环中保持了优异的稳定性,表明材料具有优异的稳定性。



J is current density; ORR is oxygen reduction reaction; RHE is reversible hydrogen electrode; E_0 and $E_{1/2}$ are onset potential and half-wave potential; OER is oxygen evolution reaction.

图 7 样品的电化学催化性能
Fig. 7 Electrochemical catalytic performance of samples



E_0 is standard electromotive force.

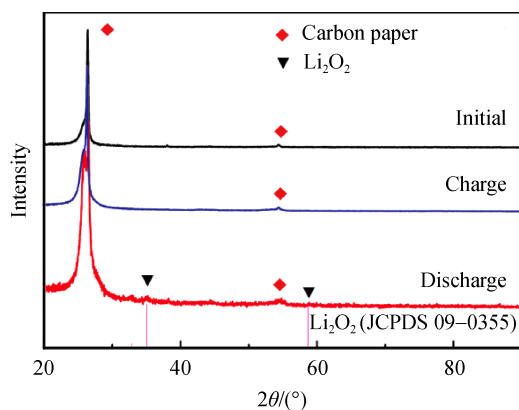
图 8 样品 Co_3O_4 和样品 $\text{Ag}/\text{Co}_3\text{O}_4$ 的电池性能
Fig. 8 Cell performance of Co_3O_4 and $\text{Ag}/\text{Co}_3\text{O}_4$

表 1 具有相似催化材料的电池的电化学性能比较

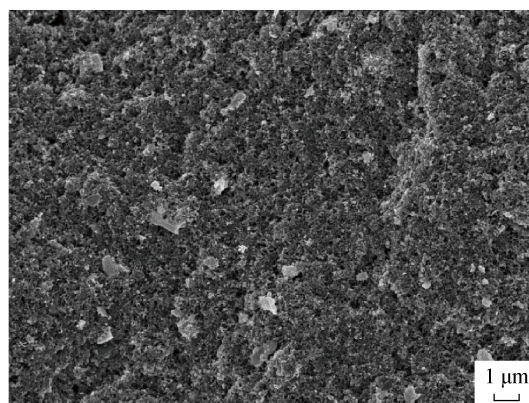
Table 1 Comparison of electrochemical performance of batteries with similar catalytic materials

Material	Current density/(mA·g ⁻¹)	Discharge capacity/(mA·h·g ⁻¹)	Cycle [$J/(mA·g^{-1})$, $C_1/(mA·h·g^{-1})$]	Reference
CoFeCe-2	100	12 340	150 (100, 1 000)	[32]
Co/CeO _{1.88} -NCNR	100	12 411	76 (100, 1 000)	[33]
RuO ₂ -Co ₃ O ₄	100	19 747	100 (500, 1 000)	[34]
Ag/g-C ₃ N ₄ /Co ₃ O ₄	100	7 723	51 (500, 1 000)	[35]
Co ₃ O ₄ @Co ₃ O ₄ /Ag	200	12 000	80 (500, 1 000)	[19]
Ag/Co ₃ O ₄	100	13 945	195 (500, 1 000)	This work

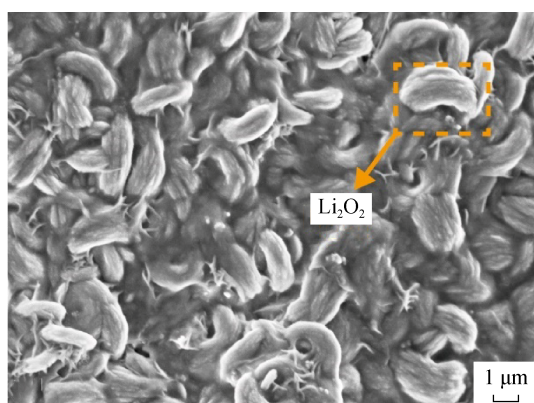
C_1 is limiting capacity; NCNR is nitrogen-doped carbon nanorods.



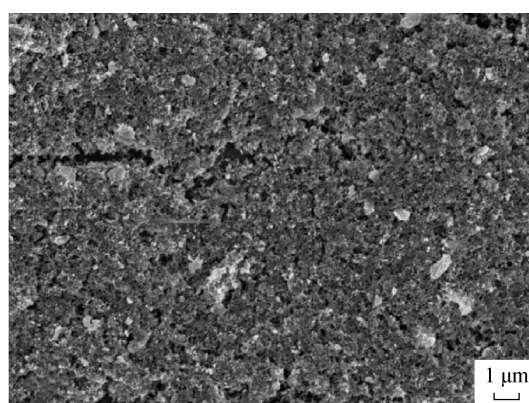
(a) XRD patterns



(b) Initial



(c) Discharge



(d) Charge

图 9 基于 Ag/Co₃O₄ 催化剂的电池充放电后碳片的 XRD 谱和 SEM 照片Fig. 9 XRD patterns and SEM images of carbon sheet based on Ag/Co₃O₄ catalyst

3 结论

通过两步水热法制备了以 MOF-74 为模板的 Ag/Co₃O₄ 复合材料。与纯 Co₃O₄ 相比, 制备的 Ag/Co₃O₄ 催化剂具有优异的 ORR 和 OER 双功能催化活性, 将其用作 Li-O₂ 电池催化剂, 电池具有更高的首次放电比容量(13 945 mA·h/g)、更低的过电位(1.207 V)、更好的倍率性能和更长的循环寿命, 可以稳定循环 195 圈。由于单质 Ag 的存在, 加强了 Ag-Co₃O₄ 界面的结合, 调整了两者的电子结构, 为 ORR 和 OER 反应过程提供更多的活性位点, 提高

催化活性。同时 Ag 的引入还提高了材料的电导率, 有助于提高电催化性能。在复合单质 Ag 后, 材料中氧空位含量增加, 促进了离子的迁移, 提高了电池的性能。

参考文献:

- [1] BAI W L, ZHANG Z, CHEN X, et al. Phosphazene-derived stable and robust artificial SEI for protecting lithium anodes of Li-O₂ batteries[J]. Chem Commun (Camb), 2020, 56(83): 12566–12569.
- [2] GAO R, SHANG Z, ZHENG L, et al. Enhancing the catalytic activity of Co₃O₄ nanosheets for Li-O₂ batteries by the incorporation of oxygen vacancy with hydrazine hydrate reduction[J]. Inorg Chem, 2019, 58(8):

- 4989–4996.
- [3] JIANG Z L, XU G L, YU Z, et al. High rate and long cycle life in Li-O_2 batteries with highly efficient catalytic cathode configured with Co_3O_4 nanoflower[J]. *Nano Energy*, 2019, 64: 103896.
- [4] HOU C, HAN J, LIU P, et al. Operando observations of RuO_2 catalyzed Li_2O_2 formation and decomposition in a Li-O_2 micro-battery[J]. *Nano Energy*, 2018, 47: 427–433.
- [5] JIANG Z, SUN H, SHI W, et al. Co_3O_4 nanocage derived from metal-organic frameworks: An excellent cathode catalyst for rechargeable Li-O_2 battery[J]. *Nano Res*, 2019, 12(7): 1555–1562.
- [6] HU X, LUO G, ZHAO Q, et al. Ru single atoms on n-doped carbon by spatial confinement and ionic substitution strategies for high-performance Li-O_2 batteries[J]. *J Am Chem Soc*, 2020, 142(39): 16776–16786.
- [7] KIM H, KIM T Y, ROEV V, et al. Enhanced electrochemical stability of quasi-solid-state electrolyte containing SiO_2 nanoparticles for Li-O_2 battery applications[J]. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2016, 8(2): 1344–1350.
- [8] ZHAO G, LV J, XU Z, et al. Carbon and binder free rechargeable Li-O_2 battery cathode with $\text{Pt/Co}_3\text{O}_4$ flake arrays as catalyst[J]. *J Power Sources*, 2014, 248: 1270–1274.
- [9] GUO X, HAN J, LIU P, et al. Hierarchical nanoporosity enhanced reversible capacity of bicontinuous nanoporous metal based Li-O_2 battery[J]. *Sci Rep*, 2016, 6: 33466.
- [10] LEE S, LEE G H, KIM J C, et al. Magnéli-phase Ti_4O_7 nanosphere electrocatalyst support for carbon-free oxygen electrodes in lithium-oxygen batteries[J]. *ACS Catal*, 2018, 8(3): 2601–2610.
- [11] LIAO K, WANG X, SUN Y, et al. An oxygen cathode with stable full discharge-charge capability based on 2D conducting oxide[J]. *Energy Environ Sci*, 2015, 8(7): 1992–1997.
- [12] BLACK R, LEE J H, ADAMS B, et al. The role of catalysts and peroxide oxidation in lithium-oxygen batteries[J]. *Angew Chem Int Ed*, 2013, 52(1): 392–396.
- [13] PARK J, JUN Y S, LEE W R, et al. Bimodal mesoporous titanium nitride/carbon microfibers as efficient and stable electrocatalysts for Li-O_2 batteries[J]. *Chem Mater*, 2013, 25(19): 3779–3781.
- [14] YAN W, GUO Z, XU H, et al. Downsizing metal-organic frameworks with distinct morphologies as cathode materials for high capacity Li-O_2 batteries[J]. *Mater Chem Front*, 2017, 1(7): 1324–1330.
- [15] WANG H, XIE K, WANG L, et al. All carbon nanotubes and freestanding air electrodes for rechargeable Li-air batteries[J]. *RSC Adv*, 2013, 3(22): 8236–8241.
- [16] LIM H D, PARK K Y, BAUGHMAN R H, et al. Enhanced power and rechargeability of a Li-O_2 battery based on a hierarchical-fibril CNT electrode[J]. *Adv Mater*, 2013, 25(9): 1348–1352.
- [17] JIANG Z L, XIE J, LUO C S, et al. 3D web freestanding $\text{RuO}_2\text{-Co}_3\text{O}_4$ nanowires on Ni foam as highly efficient cathode catalysts for Li-O_2 batteries[J]. *RSC Adv*, 2018, 8(41): 23397–23403.
- [18] LEE Y J, KIM D H, KANG T G, et al. J. Bifunctional MnO_2 -coated Co_3O_4 hetero-structured catalysts for reversible Li-O_2 batteries[J]. *Chem Mater*, 2017, 29(24): 10542–10550.
- [19] GAO R, YANG Z, ZHENG L, et al. Enhancing the catalytic activity of Co_3O_4 for Li-O_2 batteries through the synergy of surface/interface/doping engineering[J]. *ACS Catal*, 2018, 8(3): 1955–1963.
- [20] 慕楠, 刘艳改, 惠壮, 等. 银纳米线/二氧化钛核壳结构的制备及可见光催化性能[J]. *硅酸盐学报*, 2020, 48(9): 1460–1467.
- MU Nan, LIU Yangai, HUI Zhuang, et al. *J Chin Ceram Soc*, 2020, 48(9): 1460–1467.
- [21] JIAO L, WANG Y, JIANG H L, et al. Metal-organic frameworks as platforms for catalytic applications[J]. *Adv Mater*, 2018, 30: 1703663.
- [22] ZHANG Y, PTACIN J L, FISCHER E C, et al. A semi-synthetic organism that stores and retrieves increased genetic information[J]. *Nature*, 2017, 551(7682): 644–647.
- [23] ZHANG H, LIU X, WU Y, et al. MOF-derived nanohybrids for electrocatalysis and energy storage: Current status and perspectives[J]. *Chem Commun (Camb)*, 2018, 54(42): 5268–5288.
- [24] XU J, ZHANG W, CHEN Y, et al. MOF-derived porous $\text{N-Co}_3\text{O}_4\text{@N-C}$ nanododecahedra wrapped with reduced graphene oxide as a high capacity cathode for lithium-sulfur batteries[J]. *J Mater Chem A*, 2018, 6(6): 2797–2807.
- [25] ZHANG X, LI X, LI R, et al. Highly active core-shell carbon/ NiCo_2O_4 double microtubes for efficient oxygen evolution reaction: ultralow overpotential and superior cycling stability[J]. *Small*, 2019, 15(42): 1903297.
- [26] LONG C, ZHENG M, XIAO Y, et al. Amorphous Ni-Co binary oxide with hierarchical porous structure for electrochemical capacitors[J]. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2015, 7(44): 24419–24429.
- [27] LI J, SHU C, LIU C, et al. Rationalizing the effect of oxygen vacancy on oxygen electrocatalysis in Li-O_2 battery[J]. *Small*, 2020, 16(24): 2001812.
- [28] WANG J, GAO R, ZHOU D, et al. Boosting the electrocatalytic activity of Co_3O_4 nanosheets for a Li-O_2 battery through modulating inner oxygen vacancy and exterior $\text{Co}^{3+}/\text{Co}^{2+}$ ratio [J]. *ACS Catal*, 2017, 7(10): 6533–6541.
- [29] SONG C, ZHANG D, WANG B, et al. Uniformly grown PtCo-modified Co_3O_4 nanosheets as a highly efficient catalyst for sodium borohydride electrooxidation[J]. *Nano Res*, 2016, 9(11): 3322–3333.
- [30] MU X, WEN Q, OU G, et al. A current collector covering nanostructured villous oxygen-deficient NiO fabricated by rapid laser-scan for Li-O_2 batteries[J]. *Nano Energy*, 2018, 51: 83–90.
- [31] LING T, YAN D Y, JIAO Y, et al. Engineering surface atomic structure of single-crystal cobalt (II) oxide nanorods for superior electrocatalysis[J]. *Nat Commun*, 2016, 7(1): 1–8.
- [32] SUN Z, CAO X, TIAN M, et al. Synergized multimetal oxides with amorphous/crystalline heterostructure as efficient electrocatalysts for lithium-oxygen batteries[J]. *Adv Energy Mater*, 2021, 11: 2100110.
- [33] HYUN S, KAKER V, SIVANANTHAM A, et al. The influence of porous $\text{Co/CeO}_{1.88}$ -nitrogen-doped carbon nanorods on the specific capacity of Li-O_2 Batteries[J]. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2021, 13(15): 17699–17706.
- [34] ZHANG Y, ZHANG S, MA J, et al. Oxygen vacancy-rich $\text{RuO}_2\text{-Co}_3\text{O}_4$ nanohybrids as improved electrocatalysts for Li-O_2 batteries[J]. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2021, 13(33): 39239–39247.
- [35] GUO Q, ZHANG C, ZHANG C, et al. Co_3O_4 modified $\text{Ag/g-C}_3\text{N}_4$ composite as a bifunctional cathode for lithium-oxygen battery[J]. *J Energy Chem*, 2020, 41: 185–193.