

2015-04-28

Porous Co₃O₄ Hollow Nanospheres Cathode Catalyst for High-capacity and Long-cycle Li-Air Batteries

Tong LIU

Na LI

Qing-chao LIU

Xin-bo ZHANG

*State Key Laboratory of Rare Earth Resource Utilization, Changchun Institute of Applied Chemistry,
Chinese Academy of Sciences, Changchun 130022, China;* xbzhang@ciac.ac.cn

Recommended Citation

Tong LIU, Na LI, Qing-chao LIU, Xin-bo ZHANG. Porous Co₃O₄ Hollow Nanospheres Cathode Catalyst for High-capacity and Long-cycle Li-Air Batteries[J]. *Journal of Electrochemistry*, 2015 , 21(2): 157-161.

DOI: 10.13208/j.electrochem.141049

Available at: <https://jelectrochem.xmu.edu.cn/journal/vol21/iss2/8>

This Article is brought to you for free and open access by Journal of Electrochemistry. It has been accepted for inclusion in Journal of Electrochemistry by an authorized editor of Journal of Electrochemistry.

DOI: 10.13208/j.electrochem.141049

Artical ID:1006-3471(2015)02-0157-05

Cite this: *J. Electrochem.* 2015, 21(2): 157-161

Http://electrochem.xmu.edu.cn

锂空气电池高容量长寿命 Co₃O₄ 纳米空心球阴极催化剂

刘 通^{1,2†}, 李 娜^{1,2†}, 刘清朝^{1,3†}, 张新波^{1*}

(1. 中国科学院长春应用化学研究所, 稀土国家重点实验室, 吉林 长春 130022;

2. 中国科学院大学, 北京 100049; 3. 吉林大学材料科学与工程学院, 吉林 长春 130012)

摘要: 以六水合硝酸钴(Co(NO₃)₂·6H₂O)、六次甲基四胺(HMT)、蔗糖、柠檬酸钠(Na₃C₆H₅O₇)为原料, 140 °C 下水热碳化处理即得反应前驱物, 经煅烧处理后, 可得多孔 Co₃O₄ 纳米空心球. 锂空气电池 Co₃O₄/SP 阴极催化剂具有优异的循环寿命性能, 这归因于 Co₃O₄ 空心球的纳米颗粒构成、较高比表面积的多孔结构, 为电池反应提供了大量的反应位点, 为充放电产物提供了足够的存储空间.

关键词: Co₃O₄ 空心球; 锂空气电池; 长寿命; 水热法

中图分类号: O646

文献标识码: A

锂空气电池具有能量密度高、可逆性好、价格低廉等优点, 近年来引起关注^[1]. 该种电池主要由阴极、金属锂阳极、电解液三部分组成^[2]. 因氧气阴极反应物可从环境中获取无需储存, 既降低了电池成本又减轻了其重量^[3-4]. 阳极采用电化学当量最高的金属锂 (3860 mAh·g⁻¹), 理论比能量达 11140 Wh·kg⁻¹, 较现有的锂离子电池高出 1~2 个数量级. 然而, 实际锂空气电池仍面临着诸多难题, 如能量转换效率低、电极结构及电解液不稳定、倍率性能差以及可逆效率低等, 为此寻找高效的阴极催化剂尤为关键. 空气电极催化剂, 可以增强氧化还原(ORR)及氧析出(OER)活性, 同时也可调控电极结构.

目前锂-空气电池催化剂主要有金属氧化物^[5-7]、金属氮化物^[8-9]、贵金属^[10-12]及其合金^[13]、碳材料^[14]、导电聚合物^[15]等. 这些催化剂一定程度上可加快 ORR 和 OER 反应, 而有些则会带来副反应, 如催化电解液的分解^[16].

在惰性有机电解质体系的锂空气电池中, 常用的催化剂有贵金属及金属氧化物等, 而金属氧化物尤受关注. 文献报道, 相对于 Fe₂O₃、Fe₃O₄、CuO、CoFe₂O₄ 等, Co₃O₄ 催化剂有高比容量及较好

的容量保持率, 被视为一种可取的催化剂^[17].

本文通过水热法合成出多孔 Co₃O₄ 纳米空心球, 该空心球纳米颗粒较小、比表面积大, 为 ORR 及 OER 提供的活性位点较多, 为充放电产物提供的存储空间较大, 有望改善锂-空气电池催化剂的活性和电极循环寿命.

1 实验

1.1 试剂与仪器

N-甲基吡咯烷酮 (NMP)、锂化萘酚(Lithium-Exchanged Nafion)^[18]、三氟甲基磺酸锂(LiCF₃SO₃)、四乙二醇二甲醚(C₁₀H₂₂O₅)、六水合硝酸钴(Co(NO₃)₂·6H₂O)、六次甲基四胺(C₆H₁₂N₄, HMT)均购自 Aladdin 试剂公司, 分析纯; 蔗糖(C₁₂H₂₂O₁₁)、柠檬酸钠(Na₃C₆H₅O₇)购自北京试剂, 分析纯, 无纯化处理.

使用武汉蓝电 (LAND) 测试仪测试电极性能; 使用 Biologic VMP3 电化学工作站测试电极交流阻抗, 频率为 10⁶~10⁻² Hz.

1.2 Co₃O₄ 空心球的制备与电池的组装

1) Co₃O₄ 空心球

将 1 mmol Co(NO₃)₂·6H₂O 溶解于 70 mL 蒸馏水中, 加入 10 mmol 柠檬酸钠, 溶解搅匀. 又加入 6 mmol 六次甲基四胺(HMT)和 10.5 mmol 蔗糖, 并

将其置于 45 mL 聚四氟乙烯(Teflon)衬里的不锈钢高压反应釜中 140 °C 保温 24 h, 自然冷却至室温. 该棕色产物经离心收集, 水和乙醇洗净, 80 °C 真空烘箱干燥 12 h. 将该金属氧化物-碳复合材料在马弗炉中空气气氛下煅烧, 以升温速率 5 °C·min⁻¹ 加热至 500 °C, 保温 5 h 以除去碳芯, 即得纳米空心球 Co₃O₄.

2) 电 极

将 Co₃O₄ 空心球催化剂、锂化 Nafion 粘结剂、炭黑 Super P(SP)三者按质量比 1:1:8 分散于 NMP 分散剂, 并在研钵中均匀研磨制浆. 然后将其涂覆于碳纸($\phi = 12$ mm)上, 真空干燥箱中 80 °C 烘干 3 h 即得 Co₃O₄/SP 电极. 无添加催化剂的 SP 电极, 其锂化 Nafion 与 SP 质量比为 1:9, 其它处理步骤与 Co₃O₄/SP 一致.

3) 电池组装

在氩气气氛(氧含量 < 10⁻⁶)手套箱中, 依次将锂片、隔膜(PP 膜)、Co₃O₄/SP(或 SP)电极组装成电池, 滴入电解液. 移出手套箱后, 装入充满干燥纯氧气带有外接引线的容器中, 用于电极性能测试.

2 结果与讨论

2.1 Co₃O₄ 纳米材料形貌和结构

图 1A 示出 Co₃O₄ 空心球的扫描电镜(SEM)照片. 从照片可以看出, Co₃O₄ 材料呈大小均匀且表面粗糙的单分散球, 直径在 1 μ m 左右, 且球壳是由众多微小的纳米粒子形成的多孔墙. 图 1B 为 Co₃O₄ 材料的透射电镜(TEM)照片, 该球边界发黑中心发白, 表明合成的球为中空状态. 从材料的 XRD 谱图(图 2)可以看出, 谱图中 2 θ 为 31.18°、36.78°、44.81°、59.54°、65.22°处的特征峰, 与 Co₃O₄ 标准图谱(JCPDS No.42-1467)相吻合. 以上结果表明确实制得了多孔 Co₃O₄ 纳米空心球.

多孔 Co₃O₄ 纳米空心球的 N₂ 吸脱附等温曲线及孔径分布如图 3 所示. 在 0.7 ~ 1.0 P/P₀ 出现明显

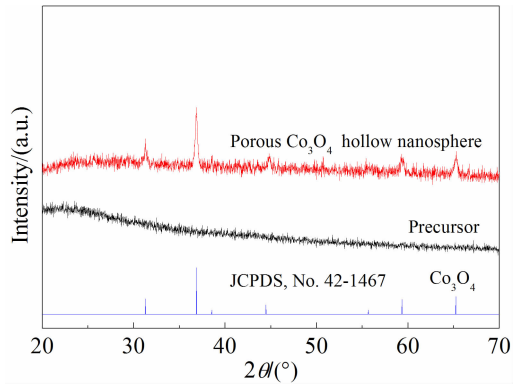


图 2 前驱体和 Co₃O₄ 产物的 XRD 谱图

Fig. 2 XRD patterns of the precursor and Co₃O₄ product

的滞后环, 表明产物具有介孔结构. 经计算, 该产物的比表面积为 104.6788 m²·g⁻¹. 多孔 Co₃O₄ 纳米空心球具有如此高的比表面积, 可为反应物及产物提供足够的位置, 从而促进催化反应的进行. 从孔径分布图(图 3 插图)可见, 多孔 Co₃O₄ 纳米空心球的介孔直径在 50 nm 左右, 这种孔有利于电解液和产物的传质.

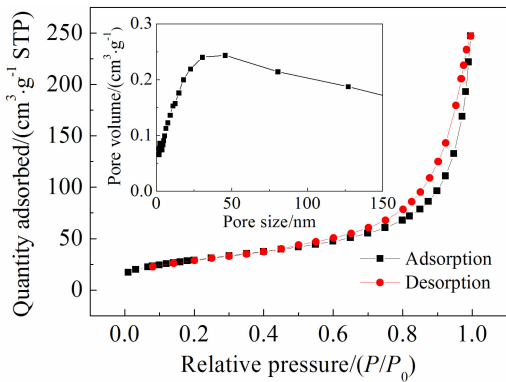


图 3 多孔 Co₃O₄ 纳米空心球的 N₂ 吸脱附等温曲线 (插图为其孔径分布图)

Fig. 3 Nitrogen adsorption and desorption isotherm of porous Co₃O₄ hollow nanospheres (the inset is pore size distribution curve)

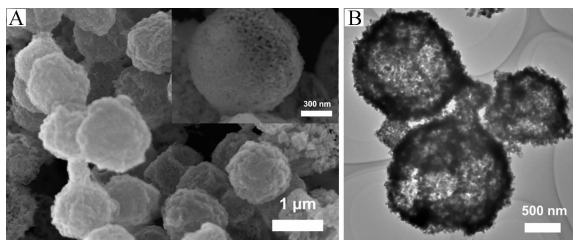


图 1 Co₃O₄ 材料的 SEM(A)和 TEM(B)照片

Fig. 1 SEM (A) and TEM (B) images of Co₃O₄ material

2.2 Co₃O₄ 空心球的电化性质

图 4 是 SP 和 Co₃O₄/SP 电极的充放电曲线(A, B)和循环寿命曲线(A', B'). 由图可以看出, 200 mA·g⁻¹、限容量 1000 mAh·g⁻¹ 的情况下, Co₃O₄/SP 电极截止电压 2.0 V 循环寿命 72 周期, SP 电极循环寿命 32 周期. 循环相同周期, Co₃O₄/SP 电极终止电压均更佳. 这可归因于: 多孔

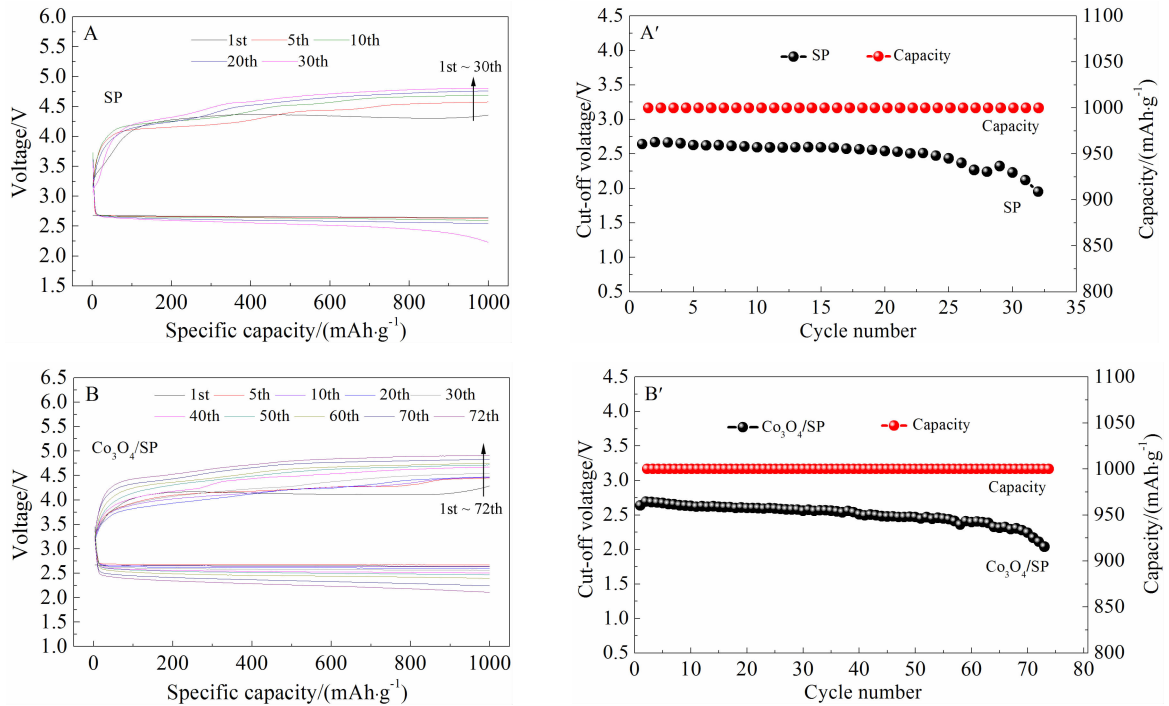


图 4 电流密度为 $200 \text{ mA} \cdot \text{g}^{-1}$ 时 SP 和 $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{SP}$ 电极的充放电曲线 (A,B) 及循环寿命曲线 (A',B')

Fig. 4 The discharge-charge curves (A,B) and cycle performances (A',B') of SP and $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{SP}$ electrodes at the constant current density of $200 \text{ mA} \cdot \text{g}^{-1}$

Co_3O_4 纳米空心球有较高比表面积, 其开放的孔道结构促进了氧气、电解液与离子传质过程, 为电池氧还原 (ORR)、氧析出 (OER) 反应提供了充足的反应位点; Co_3O_4 独特的空心球结构还能为电极充放电产物的形成和分解提供了充足的反应位点。

图 5 为锂空气电池 $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{SP}$ 电极未充放电、首周期放电及充电的交流阻抗谱图。电极未充电

阻抗为 179.6Ω , 限容量 $1000 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ 放电首周期阻抗明显增加 (351.6Ω)。这表明, 在电极放电过程, 伴随着某些结构和物质的变化, 导电性差或者不导电的物质生成 (如 Li_2O_2 、 Li_2CO_3 、羧酸锂等^[19])。其充电阻抗值为 236.3Ω , 远小于放电阻抗值, 而并未恢复至 179.6Ω 初始值, 充电过程仍有部分导电

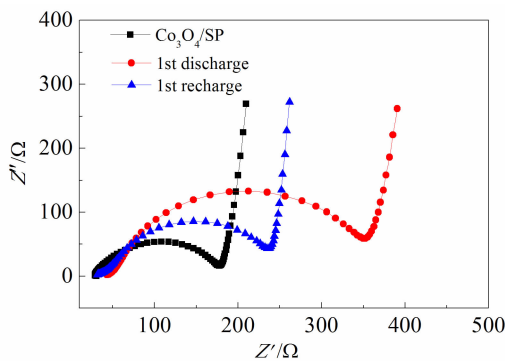


图 5 锂空气电池 $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{SP}$ 电极未充放电、首周期放电及充电的交流阻抗谱图

Fig. 5 The electrochemical impedance spectra of the Li-air battery $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{SP}$ cathode with pristine, after first discharge and after first charge states

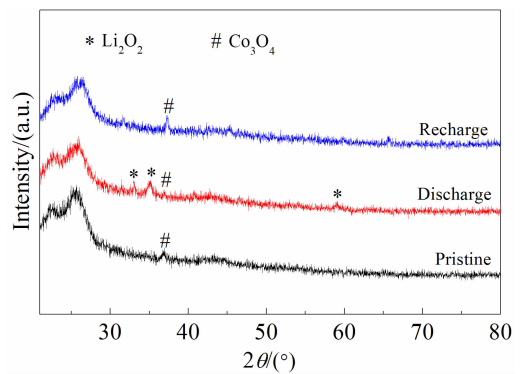


图 6 锂空气电池 $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{SP}$ 电极未充放电、首周期放电及充电的 XRD 谱图

Fig. 6 XRD patterns of the Li-air battery $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{SP}$ cathode with pristine, after 1st discharge and after 1st charge states

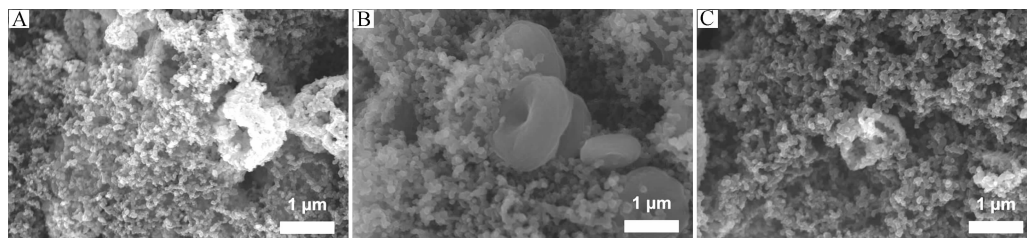


图 7 锂空气电池 $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{SP}$ 电极不同状态的 SEM 照片 A. 未充放电; B. 首周期放电; C. 首周期充电
Fig. 7 SEM images of the Li-air battery cathode material A. Pristine; B. After 1st discharge; C. After 1st charge

性差或不导电的产物没有分解, 或有新的副产物(如碳酸锂、甲酸锂、乙酸锂、氢氧化锂等^[20-21])生成。电极放电产物的形成和分解十分复杂, 有待深入研究。

2.3 电极放电产物的表征

图 6 为 $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{SP}$ 电极放电前、限容量 $1000 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ 下未充放电、首周期放电以及充电的 XRD 谱图。从谱图可看出, 电极首周期放电后, 在 $2\theta = 32.9^\circ, 35^\circ, 58.7^\circ$ 处出现明显的 Li_2O_2 特征峰, 无其他副产物峰, 主要产物为 Li_2O_2 。充电后, 谱图中 Li_2O_2 特征峰消失恢复至未充放电状态, 其可逆性较佳。

图 7 为 $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{SP}$ 电极的 SEM 形貌照片。从图看出 Co_3O_4 空心球分散在 SP 碳球中(A), 限容量 $1000 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ 下首周期放电, 电极产生了大量的圆饼状产物(B), 由文献可知该圆饼为 Li_2O_2 的典型形貌^[6,22-23]。电极充电后, 圆饼状产物完全消失(C), 恢复为原电极形貌, 电极有较好的可逆性。

3 结 论

通过水热及煅烧处理合成了多孔 Co_3O_4 纳米空心球, 该材料有较大的比表面积。 $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{SP}$ 电极锂空气电池阴极催化剂, 为氧还原及氧析出反应提供了充足的反应位点, 也为充放电产物提供了足够的存储空间和反应位点。 $200 \text{ mA} \cdot \text{g}^{-1}$ 、限容量 $1000 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ 、截止电压 2.0 V , $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{SP}$ 电极循环寿命 72 周期。

参考文献(References):

- [1] Abraham K M. A brief history of non-aqueous metal-air batteries[J]. ECS Transactions, 2008, 3(42): 67-71.
- [2] Armand M, Tarascon J M. Building better batteries[J]. Nature, 2008, 451(7179): 652-657.
- [3] Bruce P G, Freunberger S A, Hardwick L J, et al. Li-O₂ and Li-S batteries with high energy storage[J]. Nature materials, 2012, 11(1): 19-29.
- [4] Christensen J, Albertus P, Sanchez-Carrera R S, et al. A critical review of Li/air batteries[J]. Journal of the Electrochemical Society, 2011, 159(2): R1-R30.
- [5] Zhang L L, Zhang X B, Wang Z L, et al. High aspect ratio $\gamma\text{-MnOOH}$ nanowires for high performance rechargeable nonaqueous Lithium-oxygen batteries[J]. Chemical Communications, 2012, 48(61): 7598-7600.
- [6] Black R, Lee J H, Adams B, et al. The role of catalysts and peroxide oxidation in lithium-oxygen batteries[J]. Angewandte Chemie, 2013, 125(1): 410-414.
- [7] Gao J, Wu W, Tian Y Y, et al. The electrocatalytic study of LiCoO_2 in air electrode[J]. Journal of Electrochemistry, 2012, 18(1): 14-17.
- [8] Li F, Ohnishi R, Yamada Y, et al. Carbon supported TiN nanoparticles: An efficient bifunctional catalyst for non-aqueous Li-O₂ batteries [J]. Chemical Communications, 2013, 49(12): 1175-1177.
- [9] Dong S, Chen X, Zhang K, et al. Molybdenum nitride based hybrid cathode for rechargeable lithium-O₂ batteries [J]. Chemical Communications, 2011, 47(40): 11291-11293.
- [10] Chen Y, Freunberger S A, Peng Z, et al. Charging a Li-O₂ battery using a redox mediator[J]. Nature chemistry, 2013, 5(6): 489-494.
- [11] Peng Z, Freunberger S A, Chen Y, et al. A reversible and higher-rate Li-O₂ battery[J]. Science, 2012, 337(6094): 563-566.
- [12] Jian Z, Liu P, Li F, et al. Core-shell-structured CNT@ RuO_2 composite as a high-performance cathode catalyst for rechargeable Li-O₂ Batteries[J]. Angewandte Chemie International Edition, 2014, 53(2): 442-446.
- [13] Lu Y C, Xu Z, 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.
- [14] Wang Z L, Xu D, Xu J J, et al. Graphene oxide gel-derived, free-standing, hierarchically porous carbon for high-capacity and high-rate rechargeable Li-O₂ batteries [J]. Advanced Functional Materials, 2012, 22(17): 3699-

- 3705.
- [15] Cui Y, Wen Z, Liang X, et al. A tubular polypyrrole based air electrode with improved O_2 diffusivity for Li-O_2 batteries[J]. *Energy & Environmental Science*, 2012, 5(7): 7893-7897.
- [16] McCloskey B D, Scheffler R, Speidel A, et al. On the efficacy of electrocatalysis in nonaqueous Li-O_2 batteries [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2011, 133 (45): 18038-18041.
- [17] Débart A, Bao J, 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.
- [18] Garsuch R R, Le D B, Garsuch A, et al. Studies of lithium-exchanged nafion as an electrode binder for alloy negatives in lithium-ion batteries[J]. *Journal of The Electrochemical Society*, 2008, 155(10): A721-A724.
- [19] McCloskey B D, Speidel A, Scheffler R, et al. Twin problems of interfacial carbonate formation in nonaqueous Li-O_2 batteries[J]. *The Journal of Physical Chemistry Letters*, 2012, 3(8): 997-1001.
- [20] Shui J L, Okasinski J S, Kenesei P, et al. Reversibility of anodic lithium in rechargeable lithium-oxygen batteries [J]. *Nature communications*, 2013, 4: 2255.
- [21] Black R, Oh S H, Lee J H, et al. Screening for superoxide reactivity in Li-O_2 batteries: Effect on $\text{Li}_2\text{O}_2/\text{LiOH}$ crystallization[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2012, 134(6): 2902-2905.
- [22] Yilmaz E, Yogi C, Yamanaka K, et al. Promoting formation of noncrystalline Li_2O_2 in the Li-O_2 battery with RuO_2 nanoparticles[J]. *Nano letters*, 2013, 13(10): 4679-4684.
- [23] Black R, Oh S H, Lee J H, et al. Screening for superoxide reactivity in Li-O_2 batteries: Effect on $\text{Li}_2\text{O}_2/\text{LiOH}$ crystallization[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2012, 134(6): 2902-2905.

Porous Co_3O_4 Hollow Nanospheres Cathode Catalyst for High-Capacity and Long-Cycle Li-Air Batteries

LIU Tong^{1,2*}, LI Na^{1,2*}, LIU Qing-chao^{1,3*}, ZHANG Xin-bo^{1*}

(1. State Key Laboratory of Rare Earth Resource Utilization, Changchun Institute of Applied Chemistry, Chinese Academy of Sciences, Changchun 130022, China; 2. Graduate University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China; 3. School of Materials Science and Engineering, Jilin University, Changchun 130012, China)

Abstract: In this paper, a high specific surface area of porous Co_3O_4 hollow nanospheres was successfully synthesized via hydrothermal carbonization at 140 °C, followed by calcination using cobalt nitrate hexahydrate ($\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$), hexamethylenetetramine (HMT), sucrose, and sodium citrate ($\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7$). The porous Co_3O_4 hollow nanospheres consisted of nanoparticles with high specific surface area of mesoporous structure, and could provide active reaction sites for OER and ORR. When used as lithium-air battery cathode catalyst, the $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{Super P}$ (SP) electrode exhibited excellent cycle performance, resulting in high capacity and long life of lithium-air batteries.

Key words: Co_3O_4 hollow spheres; lithium-air batteries; long life; hydrothermal method