

一种嵌入钴铁合金的氮掺杂碳纳米管应用于锌空气电池

黄泽兴^{1,2}, 于鹏^{1,2*}

¹哈尔滨师范大学, 光电带隙教育部重点实验室, 黑龙江 哈尔滨

²哈尔滨师范大学, 物理与电子工程学院, 黑龙江 哈尔滨

收稿日期: 2024年1月15日; 录用日期: 2024年2月23日; 发布日期: 2024年2月29日

摘要

开发一种高活性、高稳定性的可逆析氧/氧还原反应(OER/ORR)双功能非贵金属电催化剂对于可充电锌-空气电池的商业化至关重要。在此, 我们通过简单的热解策略, 成功地构建了一种嵌入CoFe合金N掺杂碳纳米管(CoFe-NCNTs)的强效双功能氧电催化剂。钴铁合金作为双功能催化剂中最为优异的活性位点, 而N掺杂碳纳米管又在增强导电性以及串联各个活性位点方面有着卓越的表现。因此, CoFe-NCNTs在ORR ($E_{1/2} = 0.88$ V)和OER ($E_{j=10} = 324$ mV)分别表现出优异的氧催化性能。此外, 基于CoFe-NCNTs的水性锌-空气电池的开路电压高达1.59 V, 功率密度高达168 $\text{mW}\cdot\text{cm}^{-2}$, 充放电稳定性高达800 h。

关键词

钴铁合金, 双功能氧电催化剂, 锌空气电池

A Nitrogen-Doped Carbon Nanotube Embedded in a Cobalt-Iron Alloy for Zinc-Air Battery Applications

Zexing Huang^{1,2}, Peng Yu^{1,2*}

¹Key Laboratory of Photoelectric Band Gap, Ministry of Education, Harbin Normal University, Harbin Heilongjiang

²School of Physics and Electronic Engineering, Harbin Normal University, Harbin Heilongjiang

Received: Jan. 15th, 2024; accepted: Feb. 23rd, 2024; published: Feb. 29th, 2024

*通讯作者。

文章引用: 黄泽兴, 于鹏. 一种嵌入钴铁合金的氮掺杂碳纳米管应用于 锌空气电池[J]. 材料科学, 2024, 14(2): 201-207.

DOI: 10.12677/ms.2024.142023

Abstract

The development of a highly active and stable bifunctional non-precious metal electrocatalyst for reversible oxygen precipitation/oxygen reduction reaction (OER/ORR) is crucial for the commercialisation of rechargeable zinc-air batteries. Here, we successfully constructed a potent bifunctional oxygen electrocatalyst embedded with CoFe alloy N-doped carbon nanotubes (CoFe-NCNTs) by a simple pyrolysis strategy. The CoFe alloy serves as the most excellent active site in the bifunctional catalyst, and the N-doped carbon nanotubes are excellent in enhancing the electrical conductivity as well as tandemly connecting the individual active sites. As a result, CoFe-NCNTs exhibited excellent oxygen catalysis performance at ORR ($E_{1/2} = 0.88$ V) and OER ($E_{j=10} = 324$ mV), respectively. In addition, the aqueous zinc-air batteries based on CoFe-NCNTs exhibited an open-circuit voltage as high as 1.59 V, a power density as high as $168 \text{ mW}\cdot\text{cm}^{-2}$, and a charge/discharge stability of up to 800 h.

Keywords

Cobalt-Iron Alloy, OER/ORR, Zinc-Air Battery

Copyright © 2024 by author(s) and Hans Publishers Inc.

This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY 4.0).

<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>



Open Access

1. 引言

由于日益严重的环境问题和全球能源需求的快速增长, 清洁和可持续的能源转换和存储设备的发展引起了全球的关注。可充电锌空气电池(ZABs)具有低成本、高安全性、高能量密度、零碳排放等特点, 被公认为是应对日益增长的空气污染和全球能源需求的最有前途的能源设备之一[1] [2]。在 ZABs 的所有部件中, ZABs 的空气阴极由于需要与氧气频繁的发生互动并在此发生主要的电子交换(氧还原/演化反应)反应, 因此在实现高功率密度和高循环效率方面起着至关重要的作用[3] [4]。但是由于氧还原/演化反应 (ORR/OER)反应动力学缓慢而导致功率密度低、可逆性低和能量转换效率低, 仍然是商业应用的主要瓶颈。在这方面, 具有低过电位的高效氧电催化剂已经引起了人们的广泛关注[5]。其中贵金属基催化剂(如 Pt、Ru 基材料)因其优异的电催化活性而被广泛应用, 但其稀缺性、成本高、耐久性差等问题仍阻碍了其大规模应用。并且, 单一的贵金属基催化剂通常不能同时催化 ORR 和 OER 过程[6]。为了提高 ZABs 的性能, 促进其广泛应用, 开发针对 ORR 和 OER 的低成本和高效的双功能电催化剂具有重要意义[7]。因此发明一种便宜、有效和生产便利的双功能催化剂是使锌空气电池推广和走向大众的必经之路。

本文通过一种简单的掺杂形式成功设计了一种有着卓越的 ORR 与 OER 催化活性的嵌入 CoFe 合金 N 掺杂碳纳米管(CoFe-NCNTs)的双功能催化剂。采用液相合成法和煅烧法制备。首先将的钴源、锌源与铁源和二甲基咪唑反应生成 CoFeZn 前驱体粉末, 然后将我们获得的 CoFeZn 前驱体粉末和三聚氰胺粉末在研钵中充分混合, 以确保前驱体粉末与 C 原和 N 原的充分接触, 并将所得粉末标记为 CoFeZn-N。最后我们将 CoFeZn-N 在氮气的气氛下以 900°C 退火得到 CoFe-NCNTs。

2. 实验部分

2.1. 仪器与材料

场发射扫描电子显微镜(HITACHI SU70), X 射线衍射分析仪(D/max2600, 日本日立公司); 辰华电化

学工作站(CHI 760E, 上海辰华有限公司)。

2.2. 药品和设备

六水合硝酸钴($\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, 上海易恩化学技术有限公司)、六水合硝酸锌($\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, 天津市大茂化学试剂厂)、六水合硫酸亚铁($\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, 上海易恩化学技术有限公司)、三聚氰胺($\text{C}_3\text{H}_6\text{N}_6$, 上海阿拉丁生化科技股份有限公司)、甲醇(CH_3OH , 国药集团化学试剂有限公司)和氢氧化钾(KOH, 上海阿拉丁生化科技股份有限公司)。

2.3. 催化剂的制备

首先在 100 mL 甲醇中加入 2 g 的 $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、2 g 的 $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 和 0.2 g $\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 充分搅拌得到溶液 1, 其次在 100 mL 甲醇中加入 1.31 g 的二甲基咪唑得到溶液 2, 将溶液 2 快速倒入溶液 1 中搅拌 24 h 后离心干燥, 将所得粉末与 2 g 三聚氰胺混合研磨至充分混合得到粉末 CoFeZn-N。将 CoFeZn-N 在氮气氛围下的管式炉中以 $2^\circ\text{C}/\text{min}$ 升温至 900°C 后将所得粉末在 1 M H_2SO_4 中浸洗 4 h 后抽滤烘干过夜, 将所得粉末充分研磨得到 CoFe-N/CNTs。

2.4. 电极的制备

所有样品均采用典型的三电极电池系统进行电化学检测, 该系统由 CHI 760E 电化学站控制, 并配有旋转环盘电极仪器。在三电极体系中, 分别使用石墨棒和 Hg/HgO 电极(饱和 1 M 氢氧化钾)作为对电极和标准参比电极。将均匀催化剂膜滴铸在旋转环圆盘电极(RRDE, 圆盘直径 4 mm, 面积 = 0.125 cm^2)作为的工作电极上。所有样品的相关测量电位转换为可逆氢电极电位:

$$E(\text{RHE}) = E(\text{Hg}/\text{HgO}) + 0.059\text{PH}$$

将 5 mg 催化剂材料超声分散在含 1.5 mL 乙醇和 0.5 mL 的萘酚混合溶液中, 制备催化剂油墨。在 ORR 试验中, 将 6 μL 均相催化剂油墨沉积在 RRDE 圆盘上, 质量载荷为 $0.15\text{ mg}\cdot\text{cm}^{-2}$, 并在室温下干燥。

2.5. 液态锌空气电池的组装

涂覆催化剂的泡沫镍与工业气体扩散层共同组成空气阴极。经过抛光处理的锌片作为阳极, $6\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ KOH 溶液作为电解质, 采用锌空气电池模具组装了液态锌空气电池。采用相同的步骤及负载量组装了基于 20 wt% Pt/C 催化剂的锌空气电池作为对比。

3. 结果与讨论

通过场发射扫描电子显微镜(SEM, 见图 1(a)、图 1(b))和 X 射线衍射图谱(XRD, 见图 1(c))对样品的形貌和结构进行表征。CoFe-NCNTs 样品(图 1(a))中宽度仅为几十纳米的碳纳米管错综复杂生长的极为茂密, 这有利于 NCNTs 的三维导电网络。同时各种形态大小都不相同的纳米颗粒均匀的分布在碳纳米管中, 这些通过碳纳米管紧密联系, 为此催化剂提供丰富的活性位点[8]。并且区别于 Co-NCNTs (图 1(b)), CoFe-NCNTs 样品的碳纳米管有明显的变粗。

用 x 射线衍射(图 1(c))分析方法对 CoFe-NCNTs 样品进行了表征。其中在 2θ 为 25.1° 时的衍射峰对应于来自 NCNTs 的石墨碳的(002)晶格平面。其次分别可以识别出与 CoFe 合金(#49-1567)和 Co(#1-1225)标准图谱相对应的特征峰。

N 元素被认为与 ORR 活性的活性种密切相关[9]。因此, 高分辨率的 N 1s 光谱(图 2)进一步揭示了 CoFe-NCNTs 样品中 N 种的存在形式。研究表明, 吡啶 N 可以配合金属原子通过 M-N_x 物种优化局部电子结构, 吡啶-N 存在有利于 ORR 起始势的增强, 从而有利于电化学过程[10]。CoFe-NCNTs 样品中丰富

的氮含量为双功能电催化提供充足的保障。

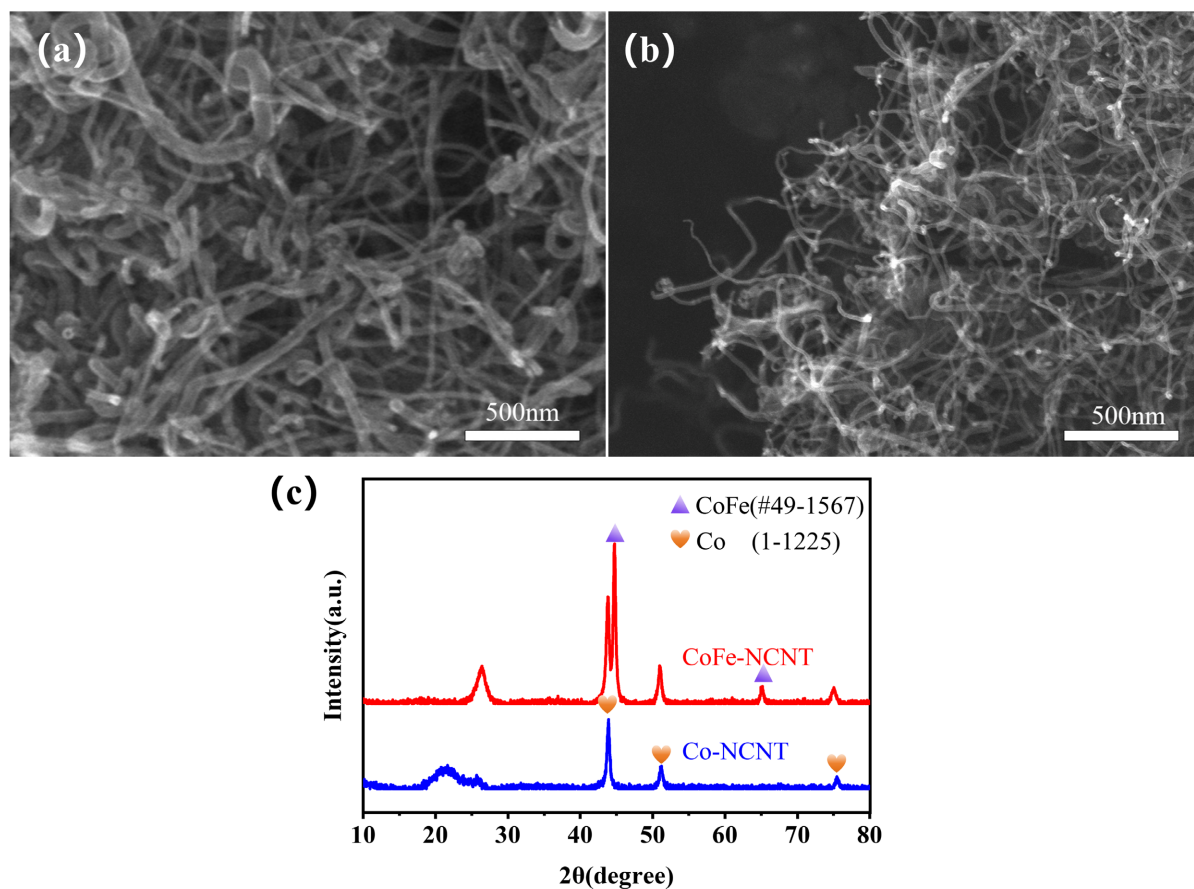


Figure 1. (a) TEM images of CoFe-NCNTs catalyst; (b) TEM images of Co-NCNTs catalyst; XRD patterns of CoFe-NCNTs and Co-NCNTs catalyst

图 1. (a) CoFe-NCNTs 样品的扫描电镜图; (b) Co-NCNTs 样品的扫描电镜图; (c) CoFe-NCNTs 和 Co-NCNTs 的 XRD 图

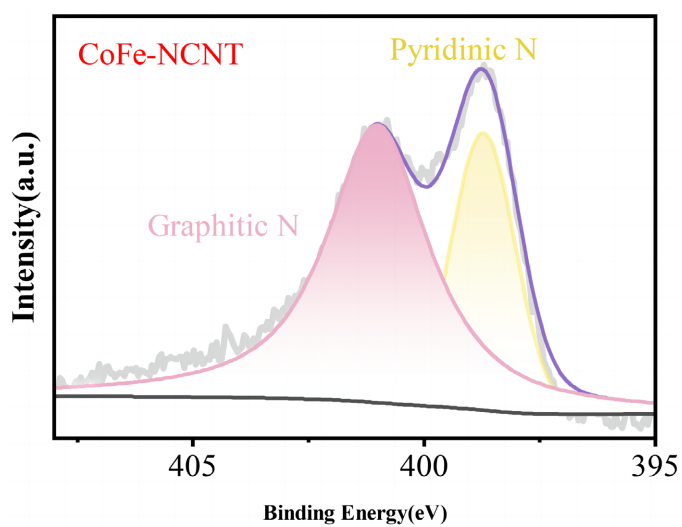


Figure 2. The XPS patterns of CoFe-NCNTs catalyst

图 2. CoFe-NCNTs 样品的 XPS 图

首先我们研究了 CoFe-NCNTs 在 1M 氢氧化钾中对析氧反应(OER)的电催化活性。图 3(a)显示了 CoFe-NCNTs、Co-NCNTs 和 20 wt% Pt/C 催化剂的 LSV 曲线。其中 CoFe-NCNTs 只需要 324 mV 的过电位即可达到 $10 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$, 远低于 Co-NCNTs (370 mV)和 20 wt% Pt/C (430 mV)催化剂。

塔菲尔斜率是揭示其反应机理的关键因素之一, 用来揭示由反应动力学速率决定的催化剂的固有活性[11]。通过图 3(b)所示的 Tafel 斜率对 OER 动力学进行评计, 其中 CoFe-NCNTs 的 Tafel 斜率值相对于其他的催化剂也是最好的($91 \text{ mV}\cdot\text{dec}^{-1}$), 优于 20 wt% Pt/C ($111 \text{ mV}\cdot\text{dec}^{-1}$)和 Co@N-CNTs ($173 \text{ mV}\cdot\text{dec}^{-1}$)催化剂。表明 CoFe-NCNTs 催化剂在表面经历了电荷和离子的快速吸附-解吸过程, 更快的电子转移动力学和更高的电子转移率[12]。彰显了所制备的 CoFe-NCNTs 催化剂具有优异 OER 的性能。

其次我们进一步研究了 CoFe-NCNTs 在 O_2 饱和和 0.1 M 氢氧化钾溶液中评价所制备样品的 ORR 电催化活性(图 3(c))。结果表明, CoFe-NCNTs 催化剂的 $E_{1/2} = 0.88 \text{ V}$ 均远远超过了 20 wt% Pt/C (0.825 V)和 Co-NCNTs (0.830 V)催化剂, 并且 CoFe-NCNTs 催化剂有着优秀的起始电位($E_{\text{onset}} = 1.01 \text{ V}$)和极限电流密度($J_L = 4.78 \text{ mA}/\text{cm}^2$)。并且如图 3(d)所示, CoFe-NCNTs 的 Tafel 斜率值为 $105 \text{ mV}\cdot\text{dec}^{-1}$, 明显低于 20 wt% Pt/C ($111 \text{ mV}\cdot\text{dec}^{-1}$)和 Co-NCNTs ($102 \text{ mV}\cdot\text{dec}^{-1}$)催化剂, 结果表明, CoFe-NCNTs 具有可接受的固有 ORR 活性和界面反应动力学[13]。

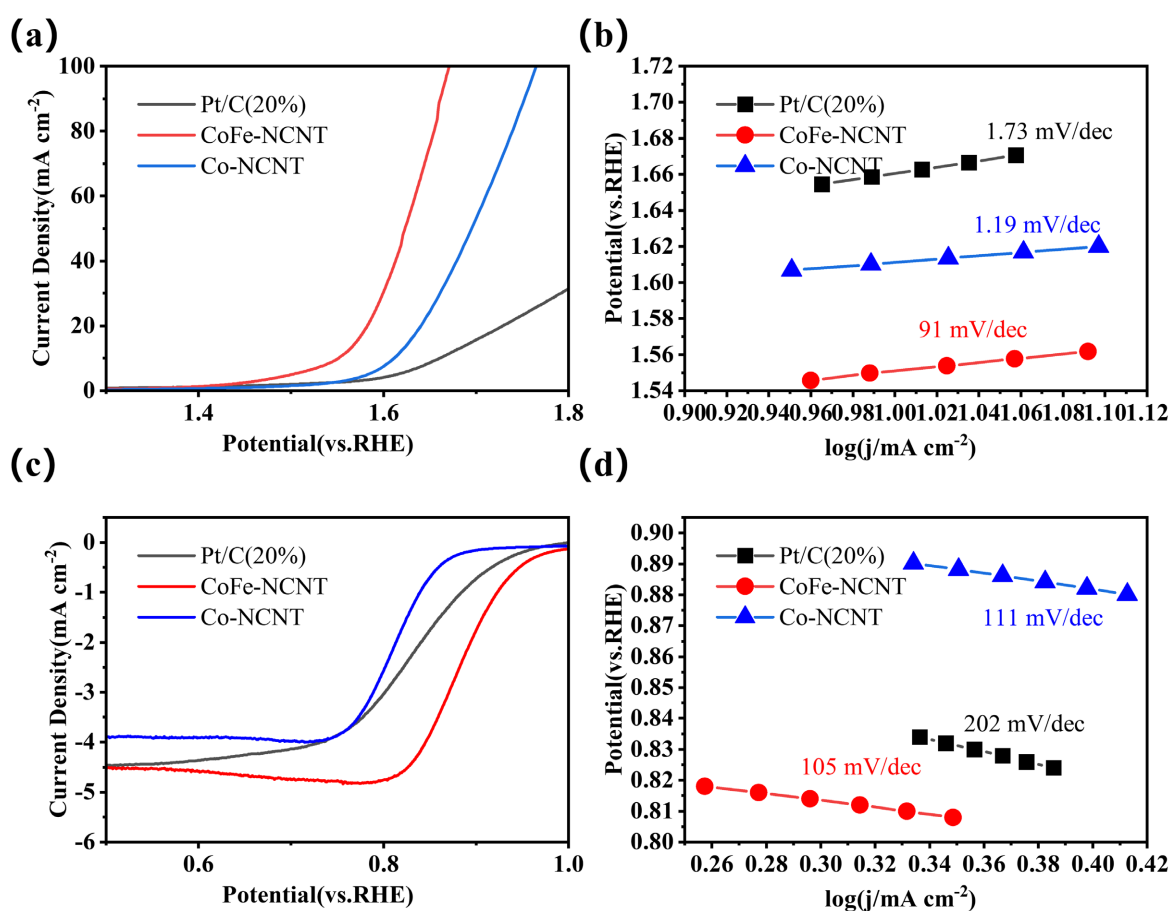


Figure 3. (a, b) OER performance plots and Tafel plots of CoFe-NCNTs and Co-NCNTs and Pt/C (20%) catalysts in $1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ KOH; (c, d) ORR performance plots and Tafel plots of CoFe-NCNTs and Co-NCNTs and Pt/C (20%) catalysts in $0.1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ KOH

图 3. (a, b) CoFe-NCNTs 和 Co-NCNTs 以及 Pt/C (20%) 催化剂在 $1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ KOH 中的 OER 性能图以及 Tafel 图; (c, d) CoFe-NCNTs 和 Co-NCNTs 以及 Pt/C (20%) 催化剂在 $0.1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ KOH 中的 ORR 性能图以及 Tafel 图

由于 CoFe-N/CNTs 具有出色的双功能催化活性和良好的稳定性, 我们进一步研究了由此双功能催化剂材料组成的空气阴极催化剂用于自制的 ZABs, 更直观地验证了其在室温下实际应用的可行性。基于 CoFe-NCNTs 和基于 20 wt% Pt/C 的 ZABs 的开路电压分别为 1.59 V 和 1.47 V, 这主要是由于它具有优越的 ORR 活性和质量和电荷转移能力[14]。以 20 wt% Pt/C 为基础的 ZABs 的峰值放电功率密度仅为 $67.6 \text{ mW}\cdot\text{cm}^{-2}$, 相比之下基于 CoFe-NCNTs 的 ZABs 的最大放电功率密度为 $168 \text{ mW}\cdot\text{cm}^{-2}$ 。

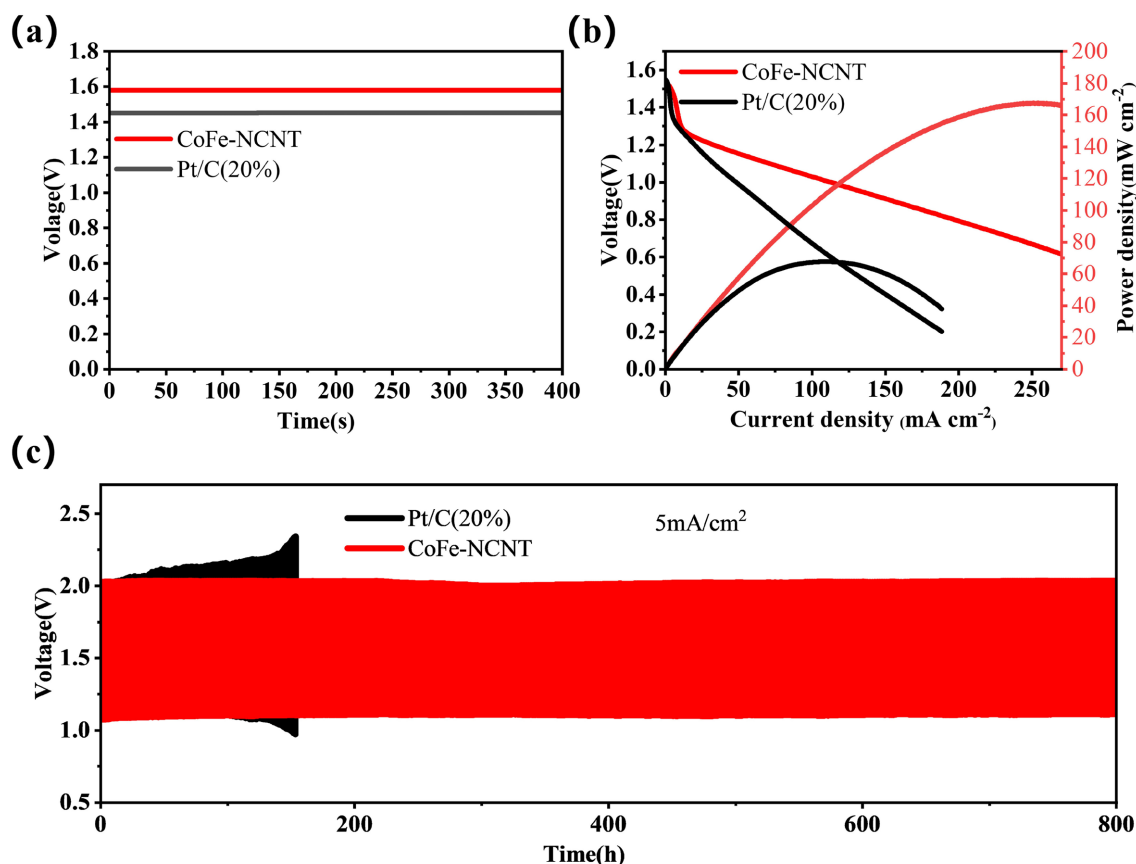


Figure 4. Zinc-air batteries based on CoFe-NCNTs and Pt/C (20%) catalysts (a) open-circuit voltage plot; (b) discharge power plot; (c) charge/discharge cycling profile

图 4. 基于 CoFe-NCNTs 和 Pt/C (20%) 催化剂的锌空气电池 (a) 开路电压图; (b) 放电功率图; (c) 充放电循环曲线图

如图 4(c) 显示了所制备电池的充放电极化曲线, 由 CoFe-NCNTs 组装的 ZABs 充放电电压间隙明显低于的 20 wt% Pt/C, 显示了更好的充电-放电循环能力。在 $5.0 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ 下测量 800 h, 初始电压间隙为 0.94 V, 连续放电/充电 200 h 后, 基于 CoFe-NCNTs 的 ZABs 电压间隙略有增加 (0.02 V), 连续放电/充电 800 h 后, 基于 CoFe-N/CNTs 的 ZABs 电压间隙也是仅仅才为 0.945 V。然而基于 20 wt% Pt/C 的 ZABs 循环试验仅仅只能维持一百小时的稳定, 在一百小时后电压间隙的将大幅增加, 能源效率的显著下降。

4. 结论

综上所述, 采用一种简单可行的方法所制备的 CoFe-NCNTs 催化剂具有丰富的分层多孔结构的特点。由于其高密度活性位点具有良好的协同整合效应, 以及理想结构 (N 掺杂竹状碳纳米管), CoFe-NCNTs 催化剂在电化学试验中表现出优异的 ORR 和 OER 双官能催化性能, 在 ORR 方面 CoFe-NCNTs 有着优秀的半坡电位 ($E_{1/2} = 0.88 \text{ V}$) 和极限电流密度 ($J_L = 4.78 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$)。在 OER 方面过电位 ($E_{j=10}$) 为 324 mV。不仅

如此, 由所制备的双功能材料组成的空气阴极在自制的可充电 ZABs 器件中实现了较高的开路电压和超高的电流密度, 以及超长的稳定性。因此, 本工作采用液相合成法和煅烧法制备的 ORR 和 OER 双功能催化材料, 打开了一个新的方法解决高性能催化和高价格之间的矛盾, 和这些催化剂的整体合成过程显示出大规模生产的潜力, 为未来扩展各种新能源转换和存储装置有着巨大的前景。

基金项目

黑龙江省大学生创新创业项目(202110231068; S202210231010)。

参考文献

- [1] Lv, X., Wang, Z., Lai, Z., Liu, Y., Ma, T., Geng, J. and Yuan, Z. (2023) Rechargeable Zinc-Air batteries: Advances, Challenges, and Prospects. *Small*, **15**, Article ID: 2306396. <https://doi.org/10.1002/sml.202306396>
- [2] Fu, J., Cano, Z.P., Park, M.G., Yu, A., Fowler, M. and Chen, Z. (2017) Electrically Rechargeable Zinc-Air Batteries: Progress, Challenges, and Perspectives. *Advanced Materials*, **29**, Article ID: 1604685. <https://doi.org/10.1002/adma.201604685>
- [3] Chen, X., Liu, J., Jiang, H., Zhan, C., Gao, Y., Li, J., Zhang, H., Cao, X., Dou, S. and Xiao, Y. (2024) Metal-Organic Framework-Based Cathode Materials for Aqueous Zinc-Ion Batteries: Recent Advances and Perspectives. *Energy Storage Materials*, **14**, Article ID: 103168. <https://doi.org/10.1016/j.ensm.2023.103168>
- [4] Fu, J., Cano, Z.P., Park, M.G., Yu, A.P., Fowler, M. and Chen, Z.W. (2017) Electrically Rechargeable Zinc-Air Batteries: Progress, Challenges, and Perspectives. *Advanced Materials*, **29**, Article ID: 1604685. <https://doi.org/10.1002/adma.201604685>
- [5] Leong, K., Wang, Y., Ni, M., Pan, W., Luo, S. and Leung, D.Y. (2022) Rechargeable Zn-Air batteries: Recent Trends and Future Perspectives. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, **154**, Article ID: 111771. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2021.111771>
- [6] Huang, H., Liang, Q., Guo, H., Wang, Z., Yan, G., Wu, F. and Wang, J. (2024) Spray Pyrolysis Regulated FeCo Alloy Anchoring on Nitrogen-Doped Carbon Hollow Spheres Boost the Performance of Zinc-Air Batteries. *Small*, Article ID: 2310318. <https://doi.org/10.1002/sml.202310318>
- [7] Liu, K., Li, J., Liu, Y., Wang, M. and Cui, H. (2023) Dual Metal Atom Catalysts: Advantages in Electrocatalytic Reactions. *Journal of Energy Chemistry*, **79**, 515-534. <https://doi.org/10.1016/j.jechem.2023.01.021>
- [8] Cheng, C., Sun, Z., Li, B., Li, Y., Jin, C., Xiang, T., Wang, W., Wu, Z., Xue, H., Cao, Y. and Yang, J. (2023) Unveiling the Inter-Molecular Charge Transfer Mechanism of N-Doped Graphene/Carbon Nanotubes Heterostructure toward Oxygen Reduction Process for Zn-Air Battery. *Applied Surface Science*, **614**, Article ID: 156096. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2022.156096>
- [9] Xu, C., Niu, Y., Gong, S., Liu, X., Xu, M., Liu, T. and Chen, Z. (2022) Integrating Bimetal Alloy into N-Doped Carbon Nanotubes@ Nanowires Superstructure for Zn-Air Batteries. *ChemSusChem*, **15**, e202200312. <https://doi.org/10.1002/cssc.202200312>
- [10] Wen, J.K., Li, X.F., Liu, Y.J., Yang, M., Liu, B., Chen, H.B. and Li, H.M. (2022) Facile Crafting of Ultralong N-Doped Carbon Nanotube Encapsulated with FeCo Nanoparticles as Bifunctional Electrocatalyst for Rechargeable Zinc-Air batteries. *Microporous and Mesoporous Materials*, **336**, Article ID: 111850. <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2022.111850>
- [11] Yang, X., Zheng, X., Li, H., Luo, B., He, Y., Yao, Y., Zhou, H., Yan, Z., Kuang, Y. and Huang, Z. (2022) Non-Noble-Metal Catalyst and Zn/Graphene Film for Low-Cost and Ultra-Long-Durability Solid-State Zn-Air Batteries in Harsh Electrolytes. *Advanced Functional Materials*, **32**, Article ID: 2200397. <https://doi.org/10.1002/adfm.202200397>
- [12] Chen, Z., Zou, Y., Chen, H., Zhang, K. and Hui, B. (2023) Bamboo-Modulated Helical Carbon Nanotubes for Rechargeable Zn-Air Battery. *Small*, Article ID: 2307776. <https://doi.org/10.1002/sml.202307776>
- [13] Chen, D., Li, G., Chen, X., Zhang, Q., Sui, J., Li, C., Zhang, Y., Hu, J., Yu, J., Yu, L. and Dong, L. (2021) Developing Nitrogen and Co/Fe/Ni Multi-Doped Carbon Nanotubes as High-Performance Bifunctional Catalyst for Rechargeable Zinc-Air Battery. *Journal of Colloid and Interface Science*, **593**, 204-213. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2021.02.115>
- [14] Shu, X., Chen, S., Chen, S., Pan, W. and Zhang, J. (2020) Cobalt Nitride Embedded Holey N-Doped Graphene as Advanced Bifunctional Electrocatalysts for Zn-Air Batteries and Overall Water Splitting. *Carbon*, **157**, 234-243. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2019.10.023>