用于锌-空气电池的 MnO_2 纳米片@Ni-氮掺杂石墨烯气凝胶

赵慧¹, 姜日娟¹, 张勇¹, 谢贝贝¹, 袁晓娜¹, 杨温鑫¹, 刘佳悦¹, 张人杰^{1,2,3*}

1. 山东大学胶体与界面化学教育部重点实验室, 济南 250100;

2. 山东大学特种功能聚集体材料教育部重点实验室, 济南 250100;

3. 山东大学国家胶体材料工程技术研究中心, 济南 250100

* 联系人, E-mail: zhrj@sdu.edu.cn

2020-11-16 收稿, 2021-01-01 修回, 2021-01-27 接受, 2021-02-05 网络版发表

国家自然科学基金(21872086)和山东省自然科学基金(ZR2019MB011)资助

摘要 在锌-空气电池中, 电池正极的氧还原反应(oxygen reduction reaction, ORR)动力学缓慢, 影响其功率密度等性能, 需催化剂提高电极反应速率. 常用的贵金属基催化剂(如Pt/C)成本高, 而低成本的 MnO_2 具有ORR催化活性, 但导电性差, 影响ORR过程中的电子转移速率, 限制了其ORR催化活性的充分发挥. 将 MnO_2 与高导电性金属或碳材料组装、引入氧空位(oxygen vacancies, OV)s等都可提高其导电性, 从而提高ORR催化活性. 本研究在氮掺杂石墨烯气凝胶(nitrogen doped graphene aerogel, NGA)上均匀负载Ni纳米颗粒得到Ni-NGA, 然后在Ni-NGA上均匀生长 MnO_2 纳米片, 得到了具有丰富OVs的MNSs@Ni-NGA. 由于Ni、NGA和OVs皆可提高共组装体的导电性, 且Ni、NGA和 MnO_2 均具有ORR催化活性, 其中 MnO_2 纳米片保证了活性位点与 O_2 等反应物的充分接触; 同时, NGA防止Ni和 MnO_2 纳米结构在ORR过程中的脱落和聚集, 进一步保证活性位点的暴露. 因此, 通过Ni、NGA、 MnO_2 和OVs的协同作用, MNSs@Ni-NGA具有优异的ORR催化活性, 其起始电位(0.98 V)和半波电位(0.84 V)接近商业Pt/C(0.98和0.85 V), 且优于已报道 MnO_x -基催化剂. 以MNSs@Ni-NGA作为正极材料组装的锌-空气电池的功率密度为 114.8 mW cm^{-2} , 比容量为 $801.9 \text{ mAh g}_{\text{Zn}}^{-1}$, 比能量为 $962.3 \text{ Wh kg}_{\text{Zn}}^{-1}$ (约为理论比能量的88.8%), 性能优于商业Pt/C+ IrO_2 和已报道的 MnO_x -基材料作为正极材料组装的锌-空气电池.

关键词 氧还原反应, 非贵金属纳米粒子, 电催化剂, 电导率, 功率密度

锌-空气电池作为一种高性价比的金属-空气电池具有成本低、理论比能量高(1084 Wh kg^{-1})等优点^[1]. 锌-空气电池放电时, 正极发生的氧还原反应(oxygen reduction reaction, ORR)动力学缓慢^[2], 影响功率密度等性能, 需催化剂提高电极反应速率. 常用的贵金属基催化剂(如Pt/C)成本高. 因此, 需开发可替代贵金属基催化剂的低成本ORR催化剂.

成本低、储量丰富的锰的氧化物 MnO_2 与低价态

锰的化合物之间的氧化还原反应可促进ORR过程中的电子转移, 反应式如下^[3]:

然而, MnO_2 电导率低($10^{-5} \sim 10^{-6} \text{ S cm}^{-1}$)^[4], 影响其催化性能^[5]. 有效的解决方法包括与导电性优良的金属或碳材料组装、引入氧空位(oxygen vacancies, OV)s等.

引用格式: 赵慧, 姜日娟, 张勇, 等. 用于锌-空气电池的 MnO_2 纳米片@Ni-氮掺杂石墨烯气凝胶. 科学通报, 2021, 66: 1758–1766

Zhao H, Jiang R J, Zhang Y, et al. MnO_2 nanosheets@Ni-N doped graphene aerogel for Zn-air battery (in Chinese). Chin Sci Bull, 2021, 66: 1758–1766, doi: 10.1360/TB-2020-1469

Ni、石墨烯及其衍生物都具有良好的导电性和ORR催化活性^[6]。Fu等人^[7]通过溶胶-凝胶法和随后的热处理制备了Ni、MnO纳米颗粒和还原氧化石墨烯(reduced graphene oxide, rGO)气凝胶共组装体(Ni-MnO/rGO), ORR催化活性接近商业Pt/C催化剂。在石墨烯骨架中掺入氮原子可改善石墨烯的电子态。同时氮原子可从相邻碳原子吸引电子,使相邻碳原子周围的电子云密度降低,促进相邻碳原子对O₂的吸附,成为ORR活性位点^[8]。碳材料(如氮掺杂石墨烯)载体还可防止电化学过程中金属或金属氧化物纳米粒子的脱落、聚集,保证活性位点的充分暴露,保持结构和性能稳定性。Yu等人^[9]通过KMnO₄与氮掺杂中空石墨烯球(N-HGSs)的氧化还原反应,在N-HGSs上生长了MnO₂纳米膜(MnO₂/N-HGSs)。N-HGSs与MnO₂纳米膜协同作用,使MnO₂/N-HGSs具有良好的ORR催化性能和锌-空气电池性能。OVs既可提高材料的电导率^[10,11],又可降低吸附O₂过程中的能垒,加速ORR反应^[12]。MnO₂纳米片具有大比表面和高表面晶胞暴露比^[13,14],有利于与O₂、H₂O等反应物的充分接触;虽然在析氢、传感等领域得到研究,但尚未在ORR性能方向充分发挥其结构优势。

若在均匀负载Ni纳米颗粒的氮掺杂石墨烯气凝胶(nitrogen doped graphene aerogel, NGA)上均匀生长MnO₂纳米片,并引入OVs,有望得到具有高ORR催化活性的共组装体。本研究通过水热法在NGA上共组装制备了Ni纳米颗粒和MnO₂纳米片(MNSs@Ni-NGA),组装体具有大比表面和丰富OVs。Ni、NGA、MnO₂纳米片的OVs协同作用,赋予MNSs@Ni-NGA接近商业Pt/C的高ORR催化活性和锌-空气电池性能,优于已报道的MnO_x-基催化剂。

1 实验

(i) 材料。石墨粉(分析纯), Alfa Aesar公司; 浓H₂SO₄(分析纯)和浓HCl(分析纯), 莱阳经济技术开发区精细化工; H₃PO₄(分析纯), 莱阳市康德化工有限公司; KMnO₄(分析纯), 天津市化学试剂一厂; Ni(Ac)₂·4H₂O(分析纯)、ZnCl₂(98.0%)、商业Pt/C(20wt% Pt)和商业IrO₂(99.9%), Aladdin生化科技股份有限公司; H₂O₂(30wt%, 分析纯)、无水丙酮(分析纯)和无水乙醇(分析纯), 国药集团化学试剂有限公司; 三(羟甲基)氨基甲烷(Tris, 分析纯), Amresco公司; 多巴胺(dopamine, DA, 分析纯)和全氟磺酸(perfluorosulfonic acid, Nafion, 5wt%, 分散在85vol%~80vol%低级脂肪醇和15vol%~20vol%水的混

合溶液中), Sigma公司; 亲水碳纸(HCP020)、防水膜, 常州优特科新能源科技; Al₂O₃粉末(粒径1.0和0.3 μm)、旋转圆盘电极(直径5 mm)、铂片电极(10 mm×10 mm×1 mm)和Ag/AgCl电极(电解液为饱和KCl溶液), 武汉高仕睿联科技有限公司; 泡沫Ni(厚1.5 mm, 面密度300±20 g m⁻²), 山西锂源; 高纯O₂(99.999%)、高纯N₂(99.999%)、高纯Ar(99.999%)和H₂/Ar混合气(99.999%, 10% H₂ + 99% Ar, 体积比), 济南德洋特种气体有限公司。

(ii) 仪器。pH计PHS-3C(上海雷磁仪器厂, 中国)、真空冷冻干燥机LGJ-10C(北京四环科学仪器厂有限公司, 中国)、单温区管式炉QTF-1200X(合肥科晶材料技术有限公司, 中国)、电化学工作站CHI440C(上海辰华, 中国)、旋转圆盘电机AFCPRBE(PINE, 美国)、扫描电子显微镜(SEM, Zeiss, 德国)、透射电子显微镜(TEM, JEOL, 日本)、X射线衍射仪(XRD, Bruker, 德国)、显微共焦拉曼光谱仪LabRAM HR800(Horiba Jobin Yvon, 法国)、全自动比表面及微孔径分析仪ASAP 2020 HD88(Micromeritics, 美国)、电子顺磁共振仪(ESR, JESX320, JEOL, 日本)、阻抗分析仪Zennium IM6(Zahner, 德国)、蓝电电池测试系统CT2001A(武汉市蓝电电子股份有限公司, 中国)。

(iii) MNSs@Ni-NGA的制备。将GO的去离子水悬浮液(3.2 mL, 6.3 mg L⁻¹)加入到6.0 mL新制备的Tris-HCl缓冲液中(0.1 mol L⁻¹, pH 8.5)。将10.0 mg DA溶于400.0 μL新制备的Tris-HCl缓冲液中, 缓慢滴加到上述GO混合液中, 搅拌、震荡各5 min。将12.9 mg Ni(Ac)₂·4H₂O溶于400.0 μL去离子水中, 搅拌下缓慢滴加到上述混合溶液中。搅拌、震荡各15 min, 超声30 min。将分散液转移至20.0 mL聚四氟乙烯内衬的高压反应釜中, 180°C水热反应12 h。冷冻干燥24 h后, 得到Ni²⁺/聚多巴胺(polydopamine, PDA)/rGO气凝胶, 在H₂/Ar气氛中800°C还原15 min, 得到Ni纳米颗粒与NGA共组装体(Ni-NGA)。

将Ni-NGA浸入KMnO₄(1.0 mg mL⁻¹)溶液中, 减压抽气30 min, 使Ni-NGA孔道内壁被KMnO₄溶液充分浸润, 转移至50 mL聚四氟乙烯内衬的高压反应釜中, 180°C反应1 h。依次用去离子水和无水乙醇充分洗涤数次, 60°C真空干燥24 h, 得到MNSs@Ni-NGA。作为对比, 不加Ni(Ac)₂·4H₂O制备得到MnO₂纳米片与NGA共组装体(MnO₂@NGA); 按照文献^[9]提供的方法制备得到纯NGA。

(iv) 表面晶胞暴露比的计算. MNSs@Ni-NGA中MnO₂纳米片的表面晶胞暴露比按照下式计算:

$$\text{表面晶胞暴露比} = \frac{N_1}{N_2} = \frac{S_1/S_2}{V_1/V_2}, \quad (1)$$

其中, S_1 是单个MnO₂纳米片3个暴露的表面积, S_2 是[MnO₆]晶胞菱形截面的面积, V_1 是单个MnO₂纳米片的体积, V_2 是[MnO₆]晶胞的体积.

(v) 电化学阻抗(electrochemical impedance spectroscopy, EIS)测试. 利用Zahner IM6阻抗分析仪, 恒电压5 mV, 0.1~10⁵ Hz, 在0.1 mol L⁻¹ KOH溶液中得到NGA、Ni-NGA、MnO₂@NGA、MNSs@Ni-NGA的EIS.

(vi) ORR性能测试. 在滴涂催化剂之前, 首先将直径5 mm的旋转圆盘电极(rotating disk electrode, RDE)依次用粒径为1.0、0.3 μm的Al₂O₃粉末手动抛光, 然后用去离子水和无水乙醇冲洗3次, 在去离子水中超声15 min, 高纯N₂吹干后备用.

分别将2.0 mg NGA、Ni-NGA、MnO₂@NGA、MNSs@Ni-NGA和商业Pt/C研磨, 分散在985.0 μL无水乙醇中, 加入15.0 μL Nafion, 震荡、超声各15 min混合均匀. 将10.0 μL分散液滴涂在RDE表面, 室温干燥. 样品分散液的浓度为2.0 mg mL⁻¹, RDE上样品负载面积为19.625 mm², 计算得到样品的负载量是1.02 μg mm⁻².

将KOH溶液(0.1 mol L⁻¹)预先通高纯O₂ 30 min, 并在测试过程中恒速(80 mL min⁻¹)通O₂, 得到O₂饱和的KOH溶液. 在CHI440C电化学工作站上, 通过三电极体系测试得到样品在O₂饱和的0.1 mol L⁻¹ KOH溶液中的线性扫描伏安(linear sweep voltammetry, LSV)曲线和电流-时间响应曲线.

(vii) 锌-空气电池性能的测试. 将泡沫Ni剪成12 mm×30 mm长条, 放入50.0 mL烧杯中, 依次用去离子水、无水丙酮、无水乙醇和盐酸(1.0 mol L⁻¹)超声10 min, 除去泡沫Ni表面的氧化层和油迹, 然后用大量去离子水冲洗, 除去残留盐酸, 用高纯N₂吹干后备用.

分别将MNSs@Ni-NGA和商业Pt/C+IrO₂(质量比为1:1)催化剂分散液滴涂到亲水碳纸上, 负载量为20 μg mm⁻². 将滴涂催化剂的亲水碳纸与泡沫Ni、防水膜用油压机压实(1×10⁴ kPa), 作为锌-空气电池的空气正极. 用2000目的砂纸将厚0.30 mm的锌片抛光, 用作负极. 电解液为0.2 mol L⁻¹ ZnCl₂和6.0 mol L⁻¹ KOH混合溶液(在KOH中加入0.2 mol L⁻¹ ZnCl₂, 有利于锌-空气电池充放电过程中Zn的电化学可逆反应)^[8,15]. 用

万用表测试组装好的锌-空气电池的开路电压, 并用电化学工作站测试其充放电曲线和恒电流放电曲线. 用蓝电电池测试系统在10 mA cm⁻²测试锌-空气电池的充放电循环, 每个充电和放电时间都为10 min.

2 结果与讨论

Ni-NGA中的Ni纳米颗粒直径10~15 nm, 在NGA上均匀分布(图1(a)~(c)). KMnO₄与Ni-NGA通过水热反应, 形成由MnO₂纳米片组成的片层, 得到MNSs@Ni-NGA, MnO₂纳米片层高度150~200 nm, MnO₂纳米片厚度为5~10 nm, MNSs@Ni-NGA片层的厚度约600 nm, NGA片层的厚度约300 nm(图1(d)~(i)). MNSs@Ni-NGA中的MnO₂纳米片具有高表面晶胞暴露比(40.1%), 有利于与O₂、H₂O等反应物的充分接触. C、N、O、Mn、Ni元素在MNSs@Ni-NGA上均匀分布(图1(j)~(o)), 进一步证明Ni纳米颗粒和MnO₂纳米片均匀生长在NGA上.

MNSs@Ni-NGA中Mn以α-MnO₂的形式存在, Ni以单质Ni的形式存在(图2(a)). Raman光谱中, Ni-NGA的D峰(1385 cm⁻¹)和G峰(1566 cm⁻¹)的强度比(I_D/I_G)为1.41, 大于NGA的1.19, 这是由于引入Ni纳米颗粒后碳骨架的对称性降低了. 而生长MnO₂纳米片后的MNSs@Ni-NGA的I_D/I_G为1.66(图2(b)), 高于Ni-NGA, 这是由于KMnO₄与Ni-NGA上未覆盖Ni纳米颗粒处的C=C反应后形成MnO₂, 使得碳骨架的对称性进一步降低. MNSs@Ni-NGA的比表面为208.0 m² g⁻¹(图2(c)), 高于Ni-MnO/rGO^[8], 主要含介孔(图2(d)). 较大的比表面有利于活性位点与反应物快速反应和MNSs@Ni-NGA的充分利用, 丰富开放的介孔可缩短离子传输距离和扩散时间^[16]. MNSs@Ni-NGA中C、N、O、Mn、Ni的质量比分别为51.43wt%、1.96wt%、20.09wt%、18.71wt%和7.81wt%(图2(e)). XPS也证明C、N、O、Mn、Ni在MNSs@Ni-NGA中同时存在(图2(f)~(k)). C 1s中, 284.8、285.6和288.9 eV处的峰分别对应于C=C、C=(N)及C=(O)中的C(图2(f)). 对N 1s进行分峰处理, 在398.6、400.5和401.6 eV处得到3个子峰, 分别对应于MNSs@Ni-NGA中的吡啶N、吡咯N和石墨N, 其含量分别为21.6at%、39.6at%和38.8at%(图2(g)). 掺杂的N原子优化石墨烯的电子结构, 增强表面结合电解质离子(如K⁺)的能力, 增加表面润湿性, 加速溶解了O₂的电解质(如KOH)溶液到达表面^[17]. 吡啶N和石墨N降低材料对O₂的吸附能^[18]. 石墨化N原子降低相邻C原子的电子密度, 使其带正电, 成为吸附O₂的活性位点^[19], 形成

图 1 (网络版彩色)MNSs@Ni-NGA材料的形貌表征. Ni-NGA的SEM(a, b)和TEM(c)图. MNSs@Ni-NGA的SEM(d~f)、TEM(g, h)和背散射电子SEM(i)图. MNSs@Ni-NGA的SEM(j)及其对应的C、N、O、Mn、Ni的元素分布(k~o)图

Figure 1 (Color online) Morphological characterization of MNSs@Ni-NGA and related materials. SEM (a, b) and TEM (c) images of Ni-NGA. SEM (d~f), TEM (g, h) images and backscattered electron SEM image (i) of MNSs@Ni-NGA. SEM image (j) and corresponding C, N, O, Mn, Ni elemental mapping images (k~o) of MNSs@Ni-NGA

图 2 (网络版彩色)MNSs@Ni-NGA的性质表征. (a) MNSs@Ni-NGA的XRD图、 α -MnO₂的XRD标准图(JCPDS No. 44-0141)及Ni的XRD标准图(JCPDS No. 04-0850). (b) NGA、Ni-NGA和MNSs@Ni-NGA的Raman图. MNSs@Ni-NGA的N₂吸-脱附等温线(c)和孔径分布图(d). MNSs@Ni-NGA的EDX谱图(e)和C 1s(f)、N 1s(g)、Mn 2p(h)、Mn 3s(i)、Ni 2p(j)、O 1s XPS(k). (l) NGA和MNSs@Ni-NGA的ESR图

Figure 2 (Color online) Physical and chemical characterization of MNSs@Ni-NGA. (a) XRD patterns of MNSs@Ni-NGA, α -MnO₂ (JCPDS No. 44-0141) and Ni (JCPDS No. 04-0850). (b) Raman spectra of NGA, Ni-NGA and MNSs@Ni-NGA. N₂ adsorption-desorption isotherms (c) and corresponding pore size distribution (d) of MNSs@Ni-NGA. EDX spectrum (e) and C 1s (f), N 1s (g), Mn 2p (h), Mn 3s (i), Ni 2p (j), O 1s (k) XPS of MNSs@Ni-NGA. (l) ESR spectra of NGA and MNSs@Ni-NGA

C—O键^[20]. Mn 2p中Mn 2p_{3/2}(642.6 eV)和Mn 2p_{1/2}(654.3 eV)之间的能级差为11.7 eV(图2(h)), 与MnO₂的能级差一致^[21], Mn 3s中的能级差为5.2 eV(图2(i)), 进一步证明了MNSs@Ni-NGA中Mn主要以MnO₂的形式存在. Ni 2p中Ni 2p_{3/2}(852.5 eV)和Ni 2p_{1/2}(870.4 eV)的能级差为17.9 eV(图2(j)), 亦证明Ni为单质Ni^[8]. O 1s中529.9和532.6 eV处的峰分别对应晶格氧(O_L)和化学吸附氧(O_C), 531.6 eV处的子峰, 证明了丰富OVs(46.9at%)的存在(图2(k))^[22]. 同时, MNSs@Ni-NGA的ESR图中, 在 $g=2.005$ 处存在对称电子自旋信号(图2(l)), 也可证明OVs的存在^[23,24]. OVs有利于提高材料导电性, 加速ORR反应.

通过EIS得到的材料串联电阻(R_s)顺序为: Ni-NGA (2.5 Ω)<NGA(2.6 Ω)<MNSs@Ni-NGA(3.2 Ω)<MnO₂@NGA(3.4 Ω)(图3(a)). MNSs@Ni-NGA和MnO₂@NGA的 R_s 大于NGA, 是因为相对于导电性载体NGA, 前二者都含有电导率低的MnO₂($10^{-5}\sim 10^{-6}$ S cm⁻¹). 然而与未加入Ni纳米颗粒的MnO₂@NGA相比, 加入Ni纳米颗粒的MNSs@Ni-NGA的 R_s 变小; 与NGA相比, 加入Ni纳米颗粒后的Ni-NGA的 R_s 同样变小, 证明Ni可提高材料的导

电性. NGA具有ORR催化活性, 其起始电位和半波电位分别为0.83和0.70 V. 引入Ni纳米颗粒后, 起始电位和半波电位稍有提高, 分别为0.84和0.71 V, 表明Ni的加入提高了材料的ORR催化活性. Ni-NGA在1600 r min⁻¹的极限扩散电流由NGA的4.34升高至5.12 mA cm⁻²(图3(b)), 因为Ni提高了材料的导电性和ORR活性. MnO₂@NGA的起始电位(0.92 V)和半波电位(0.76 V)都高于NGA, 但由于MnO₂导电性差, 仍存在极限扩散电流较小的问题. 在Ni-NGA中引入MnO₂纳米片, 得到的MNSs@Ni-NGA既保证了共组装体的导电性, 又引入了高ORR催化活性的MnO₂. 同时, 引入的OVs可降低ORR过程中吸附O₂的能垒, 并增强材料的导电性^[24,25]. 因此, MNSs@Ni-NGA具有良好的ORR催化活性, 其起始电位为0.98 V, 与商业Pt/C(0.98 V)一致, 半波电位为0.84 V, 接近商业Pt/C(0.85 V). 1600 r min⁻¹对应的MNSs@Ni-NGA的极限扩散电流为6.23 mA cm⁻²(图3(b)). 随着转速的增加, MNSs@Ni-NGA的电流密度增加(图3(c)). 这是由于转速增加, O₂向电极表面的传质速率加快. 为避免电解液电阻的影响, 对MNSs@Ni-NGA和NGA的LSV曲线进行了95%的iR补偿校正. 经

图3 (网络版彩色)MNSs@Ni-NGA等相关材料的ORR催化基本电化学表征. (a) NGA、Ni-NGA、MnO₂@NGA、MNSs@Ni-NGA的Nyquist曲线(插图为等效电路). (b) NGA、Ni-NGA、MnO₂@NGA、MNSs@Ni-NGA和商业Pt/C在扫描速率5 mV s⁻¹、转速1600 r min⁻¹的LSV曲线. MNSs@Ni-NGA在5 mV s⁻¹、不同转速的iR补偿前(c)和后(d)的LSV曲线. (e) NGA在5 mV s⁻¹, iR补偿后不同转速的LSV曲线. (f) MNSs@Ni-NGA的K-L曲线和平均电子转移数(n). (g) MnO₂@NGA、MNSs@Ni-NGA和商业Pt/C的Tafel曲线. (h) MNSs@Ni-NGA和商业Pt/C经50000 s的电流-时间曲线

Figure 3 (Color online) ORR basic electrochemical characterization of MNSs@Ni-NGA and related materials. (a) Nyquist plots (inset, an equivalent circuit) of NGA, Ni-NGA, MnO₂@NGA, and MNSs@Ni-NGA. (b) LSV curves for the ORR of NGA, Ni-NGA, MnO₂@NGA, MNSs@Ni-NGA, and commercial Pt/C at a scan rate of 5 mV s⁻¹ with a rotating speed of 1600 r min⁻¹. LSV curves before (c) and after (d) iR compensation for the ORR of MNSs@Ni-NGA at 5 mV s⁻¹ with different rotating speeds. (e) LSV curves after iR compensation for NGA at 5 mV s⁻¹ with different rotating speeds. (f) K-L plots and average electron transfer number (n) for MNSs@Ni-NGA. (g) Tafel plots of MnO₂@NGA, MNSs@Ni-NGA and commercial Pt/C. (h) Chronoamperometric responses over 50000 s for MNSs@Ni-NGA and commercial Pt/C

校正后, MNSs@Ni-NGA和NGA的起始电位分别为0.97和0.82 V(图3(d, e)). MNSs@Ni-NGA的平均电子转移数为3.94(图3(f)), 说明其催化ORR接近高效的4电子转移. Tafel斜率为83 mV dec⁻¹(图3(g)), 较接近商业Pt/C(62 mV dec⁻¹), 且低于已报道的金属/金属氧化物碳材料(如Co/MnO-C^[26]), 说明随着电流密度的增加, MNSs@Ni-NGA催化ORR的过电位增加缓慢, 有利于实际应用. MNSs@Ni-NGA具有良好的循环稳定性, 50000 s时电流保持率83.7%, 优于商业Pt/C(67.9%)(图3(h)).

为验证MNSs@Ni-NGA在实际应用中的ORR催化活性, 将MNSs@Ni-NGA作为空气正组组装锌-空气电池, 开路电压为1.53 V(图4(a)). 两个串联的锌-空气电池可点亮一个蓝色LED(≈3.0 V)(图4(b)). MNSs@Ni-NGA比Pt/C+IrO₂作为空气正组组装的锌-空气电池具有更窄的电压范围, 表明较低的充放电电压极化^[27]和良好的可充电性能. MNSs@Ni-NGA作为空气正组组装的锌-空气电池的功率密度为114.8 mW cm⁻², 高于Pt/C+IrO₂对应的68.6 mW cm⁻²(图4(c)) and 已报道的金属/金属氧化物碳材料(如Mn₃O₄/氧功能化碳纳米管^[28]). 通过5 mA cm⁻²的恒电流放电测试, 得到MNSs@Ni-NGA作为空气正组组装的锌-空气电池的比容量为

801.9 mAh g_{Zn}⁻¹, 比能量为962.3 Wh kg_{Zn}⁻¹(约为理论比能量的88.8%), 高于Pt/C+IrO₂作为空气正组组装的锌-空气电池(664.2 mAh g_{Zn}⁻¹)(图4(d)), 也高于已报道的金属/金属氧化物碳材料(如Ni-MnO/rGO气凝胶^[8]和Mn₃O₄量子点/氮掺杂部分剥离多壁碳纳米管^[29]等). 在10 mA cm⁻²的电流密度下充-放电300个循环后, MNSs@Ni-NGA为空气正组的锌-空气电池过电位仅发生微小变化(0.06 V)(图4(e, f)), 表明其优异的循环稳定性.

3 结论

本研究通过水热法制备了具有较大比表面和丰富OVs的MNSs@Ni-NGA共组装体. NGA不仅提供ORR活性位点, 还防止ORR过程中Ni和MnO₂纳米粒子的脱落、聚集, 保证活性位点的充分暴露, 保持结构和性能稳定性. Ni纳米颗粒进一步提高了NGA的导电性和ORR活性. 具有高表面晶胞暴露比的MnO₂纳米片提供了丰富的ORR活性位点. 引入的OVs, 既降低ORR过程中吸附O₂的能垒, 又增强材料的导电性. 较大的比表面有利于活性位点与O₂等反应物的快速反应和MNSs@Ni-NGA的充分利用. 丰富开放的介孔可缩短离子传输距离和扩散时间. MNSs@Ni-NGA表现出良

图 4 (网络版彩色)以MNSs@Ni-NGA作为正极材料的锌-空气电池性能. (a) 开路电压-时间曲线(插图: 用万用表测量开路电压的照片). (b) 用两个串联的锌-空气电池点亮蓝色LED(≈3.0 V)的照片. MNSs@Ni-NGA和商业Pt/C+IrO₂分别作正极材料的锌-空气电池的充放电极化曲线及对应的功率密度曲线(c)和恒电流密度放电曲线(d). 循环稳定性(e)和第1、第300圈的充-放电电压曲线(f)

Figure 4 (Color online) Performances of Zn-air battery with MNSs@Ni-NGA as cathode material. (a) The plot of open circuit voltage against time (inset: Photograph of measuring open-circuit voltage by multimeter). (b) Photograph of a blue LED (≈3.0 V) lit by two series Zn-air batteries. Charge and discharge polarization curves and the corresponding power density curves (c), and discharge polarization curves (d) at a constant current density of Zn-air batteries separately with MNSs@Ni-NGA and commercial Pt/C+IrO₂ as cathode materials. Cycling stability (e), and the 1st and 300th cycles of the discharge-charge voltage profiles at a constant current density (f)

好的ORR催化性能, 起始电位、半波电位和Tafel斜率均接近商业Pt/C, 循环稳定性优于商业Pt/C. 两个串联的MNSs@Ni-NGA作为空气正机组装的锌-空气电池可点亮一个蓝色发光二极管(LED). MNSs@Ni-NGA比以Pt/C+IrO₂和已报道的MnO_x-基材料作为空气正机组装

的锌-空气电池具有更高的功率密度、比容量和比能量. MNSs@Ni-NGA为空气正极的锌-空气电池还具有优异的循环稳定性. 本研究的一种可用于能量存储器件中的非贵金属ORR催化剂的组装方法, 可用于指导制备替代传统的Pt等贵金属催化剂.

参考文献

- Li Y, Dai H. Recent advances in zinc-air batteries. *Chem Soc Rev*, 2014, 43: 5257–5275
- Chen P, Zhou T, Xing L, et al. Atomically dispersed iron-nitrogen species as electrocatalysts for bifunctional oxygen evolution and reduction reactions. *Angew Chem Int Ed*, 2017, 56: 610–614
- Cheng F, Su Y, Liang J, et al. MnO₂-based nanostructures as catalysts for electrochemical oxygen reduction in alkaline media. *Chem Mater*, 2010, 22: 898–905
- Lee S W, Kim J, Chen S, et al. Carbon nanotube/manganese oxide ultrathin film electrodes for electrochemical capacitors. *ACS Nano*, 2010, 4: 3889–3896
- Matsumoto Y, Yoneyama H, Tamura H. Catalytic activity for electrochemical reduction of oxygen of lanthanum nickel oxide and related oxides. *J Electroanal Chem Interfacial Electrochem*, 1977, 79: 319–326
- Wu C, Wu G, Xiong Z, et al. LiNH₂BH₃NH₃BH₃: Structure and hydrogen storage properties. *Chem Mater*, 2010, 22: 3–5
- Fu G, Yan X, Chen Y, et al. Boosting bifunctional oxygen electrocatalysis with 3D graphene aerogel-supported Ni/MnO particles. *Adv Mater*, 2018, 30: 1704609
- Xie B, Zhang Y, Zhang R. Pure nitrogen-doped graphene aerogel with rich micropores yields high ORR performance. *Mater Sci Eng-B*, 2019, 242: 1–5
- Yu Q, Xu J, Wu C, et al. MnO₂ nanofilms on nitrogen-doped hollow graphene spheres as a high-performance electrocatalyst for oxygen reduction reaction. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2016, 8: 35264–35269
- Mueller D N, Machala M L, Bluhm H, et al. Redox activity of surface oxygen anions in oxygen-deficient perovskite oxides during electrochemical reactions. *Nat Commun*, 2015, 6: 6097
- Ji Q, Bi L, Zhang J, et al. The role of oxygen vacancies of ABO₃ perovskite oxides in the oxygen reduction reaction. *Energy Environ Sci*, 2020, 13: 1408–1428
- Cheng F, Zhang T, Zhang Y, et al. Enhancing electrocatalytic oxygen reduction on MnO₂ with vacancies. *Angew Chem Int Ed*, 2013, 52: 2474–2477
- Miao L, Nie Q, Wang J, et al. Ultrathin MnO₂ nanosheets for optimized hydrogen evolution via formaldehyde reforming in water at room temperature. *Appl Catal B-Environ*, 2019, 248: 466–476
- Chen J, Meng H, Tian Y, et al. Recent advances in functionalized MnO₂ nanosheets for biosensing and biomedicine applications. *Nanoscale Horiz*, 2019, 4: 321–338
- Fu G, Cui Z, Chen Y, et al. Ni₃ Fe-N doped carbon sheets as a bifunctional electrocatalyst for air cathodes. *Adv Energy Mater*, 2017, 7: 1601172
- Wu M, Wang K, Yi M, et al. A facile activation strategy for an MOF-derived metal-free oxygen reduction reaction catalyst: Direct access to optimized pore structure and nitrogen species. *ACS Catal*, 2017, 7: 6082–6088
- Jeong H M, Lee J W, Shin W H, et al. Nitrogen-doped graphene for high-performance ultracapacitors and the importance of nitrogen-doped sites at basal planes. *Nano Lett*, 2011, 11: 2472–2477
- Subramanian N P, Li X, Nallathambi V, et al. Nitrogen-modified carbon-based catalysts for oxygen reduction reaction in polymer electrolyte membrane fuel cells. *J Power Sources*, 2009, 188: 38–44
- Kim H, Lee K, Woo S I, et al. On the mechanism of enhanced oxygen reduction reaction in nitrogen-doped graphene nanoribbons. *Phys Chem Chem Phys*, 2011, 13: 17505–17510
- Lai L, Potts J R, Zhan D, et al. Exploration of the active center structure of nitrogen-doped graphene-based catalysts for oxygen reduction reaction. *Energy Environ Sci*, 2012, 5: 7936–7942
- Wang M, Shen M, Zhang L, et al. 2D-2D MnO₂/g-C₃N₄ heterojunction photocatalyst: *In-situ* synthesis and enhanced CO₂ reduction activity. *Carbon*, 2017, 120: 23–31
- Wang C, Fu J, Zhang Y, et al. Microhydrangeas with a high ratio of low valence MnO_x are capable of extremely fast degradation of organics. *Chem Commun*, 2018, 54: 7330–7333

- 23 Zhang N, Li X, Ye H, et al. Oxide defect engineering enables to couple solar energy into oxygen activation. *J Am Chem Soc*, 2016, 138: 8928–8935
- 24 Lei F, Sun Y, Liu K, et al. Oxygen vacancies confined in ultrathin indium oxide porous sheets for promoted visible-light water splitting. *J Am Chem Soc*, 2014, 136: 6826–6829
- 25 Kim H S, Cook J B, Lin H, et al. Oxygen vacancies enhance pseudocapacitive charge storage properties of MoO_{3-x} . *Nat Mater*, 2017, 16: 454–460
- 26 Wang W, Wang H, Yu Y, et al. Metallic cobalt modified MnO-C nanocrystalline composites as an efficient bifunctional oxygen electrocatalyst. *Catal Sci Technol*, 2018, 8: 480–485
- 27 Zhang J, Zhang M, Zeng Y, et al. Single Fe atom on hierarchically porous S, N-codoped nanocarbon derived from porphyrin enable boosted oxygen catalysis for rechargeable Zn-air batteries. *Small*, 2019, 15: 1900307
- 28 Li L, Yang J, Yang H, et al. Anchoring Mn_3O_4 nanoparticles on oxygen functionalized carbon nanotubes as bifunctional catalyst for rechargeable zinc-air battery. *ACS Appl Energy Mater*, 2018, 1: 963–969
- 29 Huang Z, Qin X, Gu X, et al. Mn_3O_4 quantum dots supported on nitrogen-doped partially exfoliated multiwall carbon nanotubes as oxygen reduction electrocatalysts for high-performance Zn-air batteries. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2018, 10: 23900–23909

Summary for “用于锌-空气电池的 MnO_2 纳米片@Ni-氮掺杂石墨烯气凝胶”

MnO_2 nanosheets@Ni-N doped graphene aerogel for Zn-air battery

Hui Zhao¹, Rijuan Jiang¹, Yong Zhang¹, Beibei Xie¹, Xiaona Yuan¹, Wenxin Yang¹,
Jiayue Liu¹ & Renjie Zhang^{1,2,3*}

¹ Key Laboratory of Colloid and Interface Chemistry, Ministry of Education, Shandong University, Jinan 250100, China;

² Key Laboratory of Special Functional Aggregated Materials, Ministry of Education, Shandong University, Jinan 250100, China;

³ National Engineering Technology Research Center for Colloidal Materials, Shandong University, Jinan 250100, China

* Corresponding author, E-mail: zhrj@sdu.edu.cn

Zinc-air battery has the advantages of low cost and high theoretical specific capacity (1084 Wh kg^{-1}). The sluggish kinetic of oxygen reduction reaction (ORR) of air cathode limits the reaction rate of zinc-air battery and restricts its practical applications. Moreover, scarce precious metal-based catalysts such as Pt/C are expensive. Therefore, it is necessary to obtain low-cost ORR catalysts.

The conductivity of catalysts affects electron transfer rate in ORR process and consequently affects the catalytic activity. MnO_2 has been studied as a promising ORR catalyst for its advantages of low cost, abundant resources and environmental friendliness. However, the poor electronic conductivity of MnO_2 limits its applications in ORR related energy storage devices including zinc-air battery. The conductivity can be improved by assembling MnO_2 with highly conductive metals and carbon materials. Graphene and its derivatives are often used as substrates of electrochemical materials due to its excellent electronic conductivity and good electrochemical stability. By doping N atoms into graphene skeleton, electronic state can be improved. Doped N atoms make the nearby C atoms become active adsorption sites. Besides, the introduction of oxygen vacancies (OVs) can also improve electronic conductivity of the materials.

In this work, a coassembly of MNSs@Ni-NGA showing high ORR catalytic activity was fabricated containing Ni nanoparticles of 10–15 nm in diameter, MnO_2 nanosheets (MNSs) of 5–10 nm in sheet thickness at the ratio of exposed surficial to total unit cells of 37.4%, the ratio of OVs to total O atoms of 46.9at% and NGA about 300 nm in wall thickness. Ni nanoparticles, MNSs and NGA all have ORR activity, providing plenty of active sites for ORR. Ni nanoparticles, NGA and OVs improve the conductivity of coassembly and facilitate electron transfer. At the same time, NGA prevents Ni nanoparticles from falling off and aggregating. The big specific surface area ($208.0 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$) of MNSs@Ni-NGA benefits sufficient exposure of active sites. Plenty of mesoporous pores in MNSs@Ni-NGA benefit fast mass transfer during electrochemical process. The basic ORR was characterized by rotating disk electrode (RDE) in electrochemical workstation. Performances of Zn-air battery were studied by electrochemical workstation and LAND battery test system. Through synergistic effects of Ni nanoparticles, MNSs, OVs and NGA, MNSs@Ni-NGA has an onset potential of 0.98 V and a half wave potential of 0.84 V in alkaline electrolyte, close to those of commercial Pt/C (0.98 and 0.85 V). To demonstrate practical application, a Zn-air battery with MNSs@Ni-NGA as air cathode material was assembled, showing an open circuit voltage of 1.53 V, a maximum power density of 114.8 mW cm^{-2} , a specific capacity of $801.9 \text{ mAh g}_{\text{Zn}}^{-1}$ and a specific energy of $962.3 \text{ Wh kg}_{\text{Zn}}^{-1}$ (88.8% of the theoretical specific energy), higher than those of commercial Pt/C+ IrO_2 . This work provides a strategy for designing and assembling high performance ORR catalysts with non precious metallic nanoparticles and OVs-containing MnO_2 nanostructures for energy storage devices.

oxygen reduction reaction, non precious metallic nanoparticles, electrocatalysts, electronic conductivity, power density

doi: [10.1360/TB-2020-1469](https://doi.org/10.1360/TB-2020-1469)