

锂空气电池用碳纳米管/钴锰氧化物复合电极材料的制备及电化学性能

张治安^{1,2}, 周耿¹, 彭彬¹, 卢海^{1,2}, 贾明^{1,2}, 赖延清^{1,2}, 李劫^{1,2}

(1. 中南大学 冶金科学与工程学院, 长沙 410083; 2. 中南大学 深圳研究院, 深圳高性能电池材料与器件工程研究中心, 深圳 518057)

摘 要: 采用沉淀法合成了不同钴锰含量的碳纳米管(CNTs)/钴锰氧化物纳米复合材料. 利用 XRD、SEM、TEM、BET 和 FT-IR 等方法对材料进行了表征, 考察了不同复合材料对锂空气电池放电及充电过程的影响, 同时对循环性能进行了研究. 结果表明: 钴锰比例为 4:0 与 0:4 时, 产物为 CNTs/Co₃O₄ 与 CNTs/Mn₃O₄, 钴锰比例为 3:1、2:2、1:3 时, 产物为 CNTs/(Co, Mn)(Co, Mn)₂O₄. 产物具有良好的分散性能, 氧化物负载在碳管表面, 其中 CNTs/Mn₃O₄ 的分散性能最好. 随着锰含量的增加, 电池的放电性能提高, CNTs/Mn₃O₄ 的放电电压达到 2.92 V. 随着钴含量的增加, 电池的充电性能提高, 充电电压最低为 3.80 V. 钴锰比为 3:1 时的产物充放电过电势(ΔV)仅为 1.05 V, 5 次循环后依然保持着良好的放电性能.

关 键 词: 锂空气电池; 氧化锰; 氧化钴; 钴锰氧化物; 催化剂; 极化

中图分类号: TM911 文献标识码: A

Synthesis and Electrochemical Performance of Carbon Nanotubes/Cobalt Manganese Oxides Composite Materials for Lithium Air Batteries

ZHANG Zhi-An^{1,2}, ZHOU Geng¹, PENG Bin¹, LU Hai^{1,2}, JIA Ming^{1,2}, LAI Yan-Qing^{1,2}, LI Jie^{1,2}

(1. School of Metallurgical Science and Engineering, Central South University, Changsha 410083, China; 2 Engineering Research Center of High Performance Battery Materials and Devices, Research Institute of Central South University in Shenzhen, Shenzhen 518057, China)

Abstract: Carbon nanotubes/cobalt manganese oxides composites with different Co/Mn ratios were prepared by precipitation method. The as-prepared products were characterized by XRD, SEM, TEM, BET, FT-IR, discharge performance, charge performance and cycle profiles. The results show that the products are CNTs/Co₃O₄ and CNTs/Mn₃O₄ when Co/Mn ratios are 4:0 and 0:4, respectively, while CNTs/(Co, Mn)(Co, Mn)₂O₄ is obtained at Co/Mn ratios of 3:1, 2:2 and 1:3. The products show high dispersion with oxides attaching to CNTs closely, and CNTs/Mn₃O₄ has the best morphology performance. With increasing content of Mn, the discharge performance improves. CNTs/Mn₃O₄ has the highest discharge voltage of 2.92 V. For charge processes, the product with higher content of Co reveals better charge properties. The lowest voltage is about 3.8 V. Meanwhile, the product with Co/Mn ratio of 3:1 has a minor charge-discharge voltage difference(ΔV) of 1.05 V, which still keeps excellent electrochemical performance after 5 charge-discharge cycles.

Key words: lithium air batteries; manganese oxide; cobalt oxide; cobalt manganese oxide; electrocatalyst; polarization

锂空气电池是以金属锂为负极, 空气电极为正, 在催化剂作用下发生反应的一种电池体系. 理论上, 氧气为反应物质并通过扩散由外界进入电池, 由于氧气作为正极反应物不受限制, 电池的容量仅

取决于锂电极,因此可以大大减少电池的总质量,其理论电化学容量为 3860 mAh/g,理论比能量高达 11680 Wh/kg,接近于传统的燃油系统(13000 Wh/kg 左右)。因此,锂空气电池以其高的比容量和比能量以及对环境友好等特点,成为备受关注的能量转换体系^[1]。

然而,锂空气电池还面临着很多严峻的挑战,如极化现象严重、循环性能低、电解液的分解、正极被堵塞以及锂片被腐蚀等因素严重限制了锂空气电池性能的发挥^[2]。其中,催化剂是锂空气电池重要的研究对象,往空气电极中掺入合适的催化剂,可以改善电池的极化性能、提高电池容量及循环性能等^[3]。目前以贵金属及金属氧化物为催化剂的研究最多,金属氧化物具有廉价、催化性能较好、容易合成等优点,而使用碳材料与金属氧化物复合而成的电极材料,可以有效地利用催化剂,是锂空气电池的研究热点^[4]。Li 等^[5]采用高温氧化法将氧化锰均匀地负载在多壁碳纳米管上,合成的复合材料具有良好的催化性能,在电流密度为 70 mA/g(0.025 mA/cm²)的条件下,放电电压与充电电压分别为 2.8 与 3.8 V,充放电过电势 $\Delta V \approx 1V$,而单独使用碳纳米管的放电电压与充电电压分别为 2.7 与 4.2 V。Yoon 等^[6]采用水热法将 Co₃O₄ 负载在碳纳米管上,将其作为电极材料,在高电流密度 0.4 mA/cm²的条件下,依然保持着良好的催化效果,其中充电电压为 4.0 V,比碳纳米管的充电电压低 0.3 V。

氧化锰及氧化钴与碳材料的复合,对锂空气电池有着较好的催化作用,然而钴锰复合氧化物与碳材料复合及对锂空气电池电化学性能影响的报道甚少,尤其是不同钴锰含量的催化剂,尚未见报道。在前人的研究基础上,本研究将不同钴锰含量氧化物负载到 CNTs 上,用作锂空气电池的复合电极材料,研究了复合材料对电化学性能的影响。

1 实验

1.1 碳纳米管/钴锰氧化物材料的制备

将 3.0 g CNTs(深圳市纳米港有限公司,40~60 nm)及物质总量为 0.025 mol 的 Co(NO₃)₂ 与 Mn(NO₃)₂ 倒入烧杯中,往烧杯中加入 500 mL 去离子水,用玻璃棒搅拌 10 min,使 Co(NO₃)₂ 与 Mn(NO₃)₂ 溶解,超声混合 1 h,得到均匀混合的溶液。溶液在磁力搅拌下,加热至 50℃,逐滴加入 1 mol/L 的氨水,使钴与锰以氢氧化物的形式沉淀在碳纳米管上,直至 pH 为碱性。然后对溶液进行离心处理,将所获得的沉

淀用去离子水清洗,在离心处理,反复操作 3 次后在 80℃ 的鼓风干燥箱中干燥 10 h。待物品烘干后,放置于马弗炉中,在氮气气氛中,以 5 °C/min 的升温速率升至 350℃ 保温 4 h 得到产物。Co(NO₃)₂ 与 Mn(NO₃)₂ 分别按摩尔比 4:0、3:1、2:2、1:3、0:4 制备不同的产物,分别标记为 S0、S1、S2、S3、S4。

1.2 材料表征

以 X 射线衍射仪(XRD, X-Ray diffractometer, PANalytical, χ 'Pert PRO, Cu K α , $\lambda=0.154056$ nm)测试材料的结构,扫描范围 10°~80°,扫描速率为 10 °/min;采用 JSM-6700F(SEM, Scanning Electron Microscope)对材料的形貌进行表征,用透射电子显微镜 TEM(PhilipsCM12)观察材料的形貌;红外光谱(FT-IR)以 KBr 压片法在 Nicolet 6700 型傅立叶变换红外光谱仪上测试;N₂ 吸附/脱附测试采用 Monosorb Autosorb 型比表面积孔径分析仪测定,由 BET 方程计算样品的比表面积。

1.3 电化学性能测试

将产物与粘接剂(PVDF)按 9:1 混合,均匀混合后,加入 N-甲基-2-吡咯烷酮(NMP)溶剂,调成浆状,然后均匀涂覆在泡沫镍上。真空干燥箱中 120 °C 干燥 12 h,裁剪成 $\phi 1$ cm 的极片,其活性物质质量为 1 mg 左右。将极片与 $\phi 1.4$ cm 的泡沫镍集流体压实,点焊至带孔扣式电池壳上,即为电池的正极部分,为了防止电解液泄漏及电池被污染,集流体与电池壳中间放置一层直径防水透气膜,其正极部分结构如图 1 所示。金属锂片作为对电极及参比电极,隔膜选用 Celgard2400,以 1.0 mol/L 的 LiTFSI(碳酸乙烯酯(Ethylene Carbonate(EC))+碳酸丙烯酯(Propylene carbonate(PC))+二甲醚(methyl ether; dimethyl ether(DME))),体积比为 2:2:1)为电解液,在充满氩气的手套箱中组装成 CR2025 型扣式锂空气电池。在 Land 电池测试系统对电池进行恒电流放电、充电测试,电流密度为 0.05 mA/cm²,放电截止电压 2.0 V,充电截至电压 4.5 V。为了保护负极锂片不被空气中的水腐蚀,将测试环境置于氧气气氛中,电池的比容量以氧化物与碳纳米管的总量为基准计算。

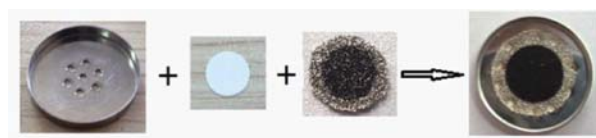


图 1 锂空气电池正极部分制备示意图

Fig.1 Schematic structure of positive part for lithium air battery

2 结果与讨论

2.1 复合材料的 XRD 分析

图2是空白CNTs和不同复合材料的XRD图谱。CNTs样品在 25.7° 附近的强峰,与CNTs(002)晶面的衍射峰(PDF 41-1487)对应。而产物S0、S1、S2、S3与S4,除了含有CNTs的衍射峰外,还出现了不同的

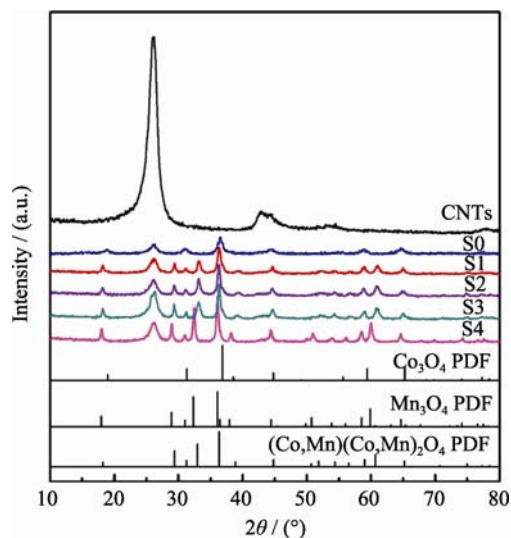


图2 产物空白CNTs的XRD图谱

Fig. 2 XRD patterns of CNTs and CNTs/Cobalt manganese oxides composite with different Co/Mn ratios

衍射峰。S0是钴锰比为4:0时的复合材料产物,除CNTs的衍射峰外,其衍射峰对应于 Co_3O_4 的衍射峰(PDF 43-4003),说明合成的产物为CNTs/ Co_3O_4 。从图2可以看出, S1、S2与S3的衍射峰几乎相同,在 $2\theta=29.4^\circ$ 、 32.9° 、 60.7° 处有一致的衍射峰,分别对应于 $(\text{Co}, \text{Mn})(\text{Co}, \text{Mn})_2\text{O}_4$ (PDF 10-0408)的(202)、(113)、(404)晶面,说明当钴锰比为3:1、2:2、1:3时,产物S1、S2与S3均为CNTs/ $(\text{Co}, \text{Mn})(\text{Co}, \text{Mn})_2\text{O}_4$ 。产物S4除了空白CNTs的衍射峰外,还在 28.9° 、 32.3° 、 38.0° 、 59.8° 、 60.6° 处出现了强度不一的衍射峰,与 Mn_3O_4 (PDF 24-0734)的晶面对应,说明当钴锰比为0:4时,合成的复合材料为CNTs/ Mn_3O_4 。

2.2 复合材料的形貌分析

空白CNTs与不同钴锰氧化物复合材料的表面形貌如图3所示,从图中可以看出,空白CNTs的管径在40~60 nm之间,管壁的表面光滑平整。而复合催化剂后的样品S0、S1、S2、S3、S4的形貌图均与未复合催化剂的CNTs有明显的差异,产物管径相对变大并且管壁的外表粗糙,说明氧化物成功地负载在CNTs表面;并且碳纳米管没有发生团聚,氧化物与碳管复合在一起,产物依然保持良好的分散性能,这与Li等^[5]研究的结果相似。比较不同产物的形貌图可以发现, S0的碳管表面颗粒大小的均匀性相对较差,有少部分的团聚现象; S1、S2与S3

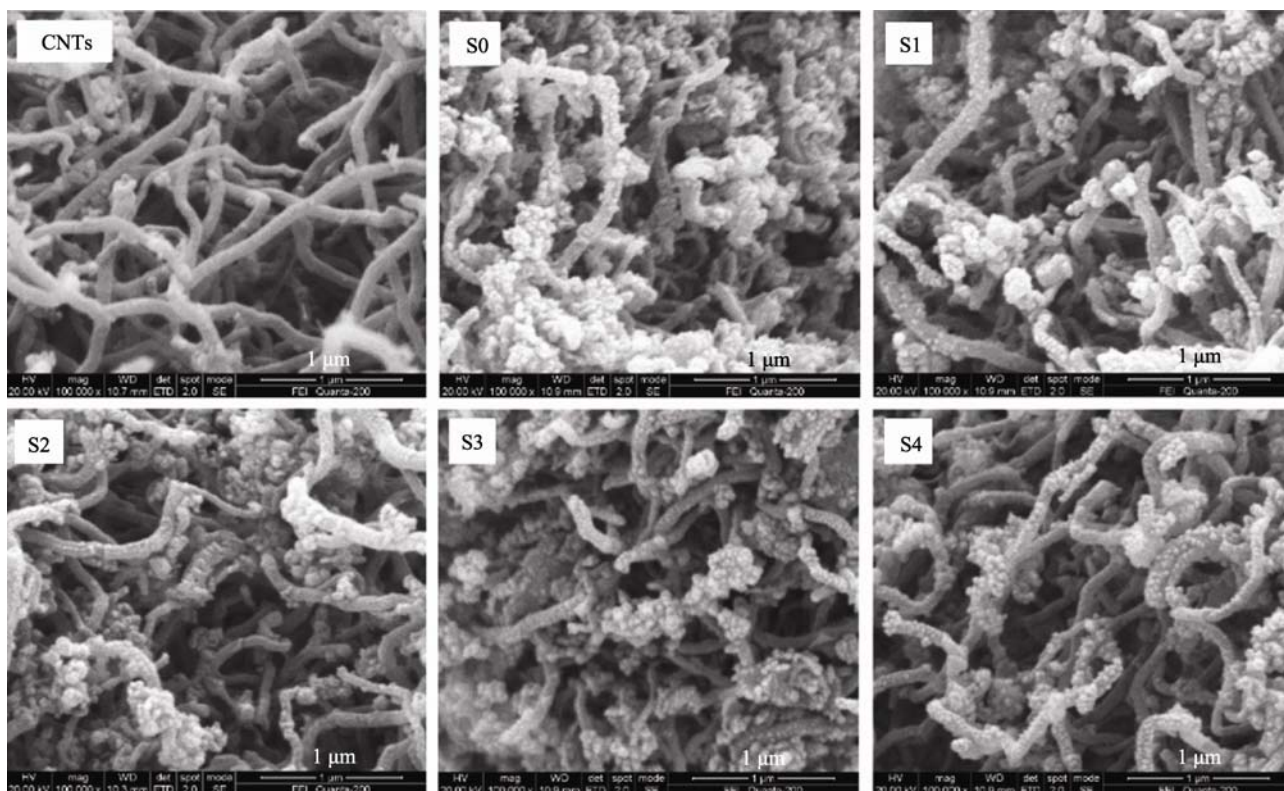


图3 空白CNTs与不同钴锰氧化物复合材料的SEM照片

Fig. 3 SEM images of CNTs and CNTs/cobalt manganese oxides composite with different Co/Mn ratios

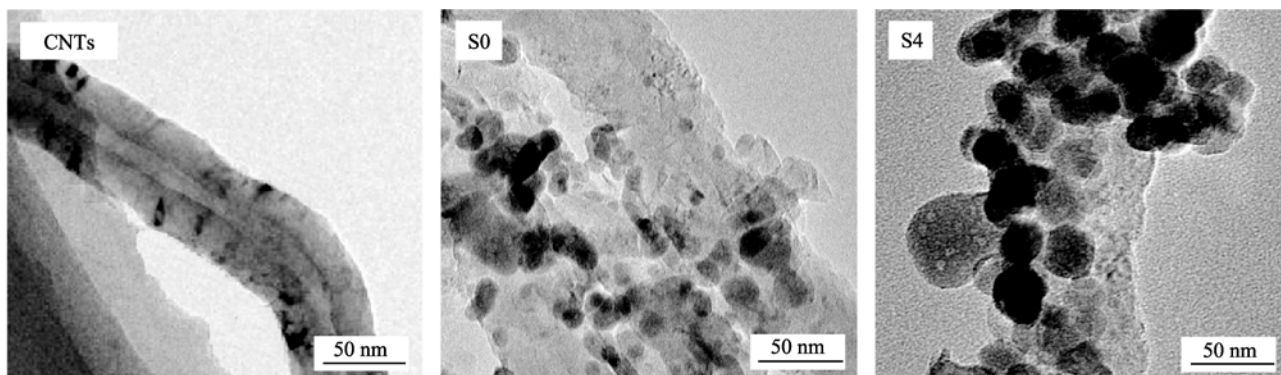


图 4 S0、S4 及空白 CNTs 的 TEM 照片

Fig.4 TEM images of S0, S4 and CNTs

的形貌基本一致, 氧化物的负载均匀, 颗粒的团聚极少; 产物 S4 的氧化物较为均匀地负载在碳管的表面, 与碳纳米管附着紧密, 氧化物基本没有团聚现象。

为了进一步研究氧化物与碳纳米管复合的形貌, 分别对空白 CNTs、S0、S4 进行透射电镜分析。从图 4 可知, 空白 CNTs 的直径约为 50 nm, 管径内部中空, 管壁表面光滑, 这与图 3 一致。S0 样品在碳管的表面有颗粒分布, 颗粒的大小不均一, 并且不均匀地分布在碳管的表面; 而 S4 样品在碳管的表面负载了一层尺寸为 30~50 nm 的颗粒, 颗粒分布均匀, 透射电镜的分析结果与扫描电镜结果一致。

2.3 复合材料的首次充放电性能分析

2.3.1 复合材料的首次放电曲线

极化严重是限制锂空气电池性能的重要因素, 氧化物与碳材料复合所组成的正极是减少极化的一种有效方式。为了研究不同钴锰氧化物与碳材料复合对电池性能的影响, 本研究将所制备的材料及空白 CNTs 组装成电池, 在 0.05 mA/cm^2 的条件下, 进行恒流放、充电测试, 其首次放电曲线如图 5 所示。从图 5 可以看出, 空白 CNTs 的放电电压只有 2.60 V, 首次放电比容量在 $1230 \text{ mAh/g}_{\text{carbon}}$ 左右。插图为不同产物与 CNTs 的放电电压, 从中可以得知, 产物 S0、S1、S2、S3 与 S4 的放电电压都高于 CNTs, 说明所合成的复合材料对电池的放电过程都有催化作用, 能提高电池的放电电压。而对于不同钴锰比复合材料的放电性能, 随着锰含量的增加, S0、S1、S2、S3、S4 的放电电压依次增加, 产物 CNTs/ Co_3O_4 的电压值最低, CNTs/ Mn_3O_4 最高, 说明锰氧化物可以更好地提高电池的放电性能^[7]。Abraham^[8]与 Ogasawara^[9]等最先研究了有机系锂空气电池, 并对电池的反应进行了探索。锂空气电池的理论工作电压为 2.96 V, 本研究中 S4(CNTs/ Mn_3O_4) 的放电电压

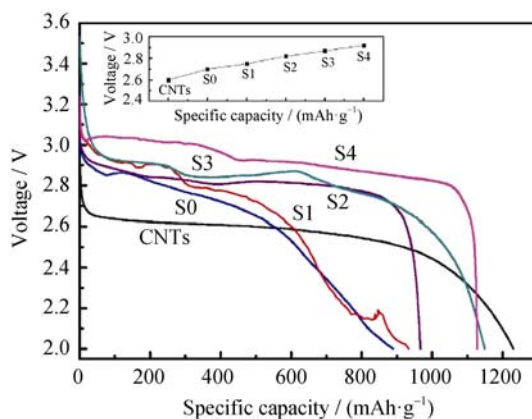


图 5 产物及空白 CNTs 的首次放电曲线

Fig. 5 Initial discharge curves of CNTs and products
Inset is the charge voltages of different products

达到 2.92 V 左右, 而 Li 等^[5]合成的 MnO_2/CNTs 材料仅为 2.85 V 左右。Jung 等^[10]研究了静电纺丝法合成 $\text{Mn}_3\text{O}_4/\text{C}$ 复合材料的性能, 材料对氧还原过程(放电过程)有良好的催化效果, 与本研究的结果相似, 说明 Mn_3O_4 对锂空气电池的放电过程有着明显的催化性能。

对于电池的放电容量, 从图 5 可以看出空白 CNTs 的放电比容量最高, 这可能与材料的孔结构性能有关, 从表 1 可以看出, CNTs 的比表面积、孔容及平均孔径分别为 $221.929 \text{ m}^2/\text{g}$ 、 $0.5071 \text{ cm}^3/\text{g}$ 与 9.139 nm , 而复合材料 S4 的孔结构性能参数都低于 CNTs, 说明氧化物的负载可能使材料的比表面积及孔径降低, 导致放电容量减少^[11-12]。放电容量和放电电压具有相似的规律, 锰含量较低时, 放电容量低, 随着锰含量增加, 电池的比容量提高: S0(CNTs/ Co_3O_4) 材料的比容量最低, 为 $900 \text{ mAh/g}_{\text{carbon+catalyst}}$ 左右, 单独换算成碳为 $1500 \text{ mAh/g}_{\text{carbon}}$ 左右, 高于空白 CNTs($1230 \text{ mAh/g}_{\text{carbon}}$), 而 S3、S4 具有较高的比容量, 分别为 1150 、 $1130 \text{ mAh/g}_{\text{carbon+catalyst}}$ 左右, 单

表 1 S4 与 CNTs 孔结构性能
Table 1 Textural properties of the S4 and CNTs

| Sample | Surface area $S_{\text{BET}}/(\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1})$ | Pore volume $V_{\text{total}}/(\text{cm}^3\cdot\text{g}^{-1})$ | Average pore diameter d_{a}/nm |
|--------|---|---|--|
| CNTs | 221.929 | 0.5071 | 9.139 |
| S4 | 98.413 | 0.4196 | 8.527 |

独换算成碳时分别为 1920、1880 mAh/g_{carbon} 左右, 与 Li 等^[5]合成 MnO₂/CNTs 材料的放电比容量为 1768 mAh/g_{carbon} 相比, S3 与 S4 有更好的放电性能。导致不同钴锰比产物容量的差异可能与产物的形貌、组成有关, 材料的均一性是影响锂空气电池容量发挥的重要因素, 从材料的形貌分析可知, S0 的形貌较差, 氧化物的团聚相对严重, 氧化物的利用效率下降, 致使电池的放电容量较低。

2.3.2 复合材料的首次充电曲线

图 6 为所制备材料及碳纳米管在首次放电后的充电测试曲线, 从图中可知, CNTs 的充电电压(按充电平台取值, 平台不明显时, 取电池的中值电压)最高, 为 4.35 V 左右。复合材料的充电电压都低于 CNTs, 说明复合材料对充电过程有电催化效果。通过比较复合材料的充电曲线, 可以看出, 产物 S0、S1、S2、S3、S4 的充电电压随着钴锰含量的变化而发生改变, 其充电电压规律为: CNTs>S4>S3>S2>S1≈S0, 说明随着钴含量的增加, 电池的充电电压降低, 充电性能提高。

氧化钴对电池的充电过程有较好的催化效果, Débart 等^[7]研究不同的氧化物对锂空气电池的影响,

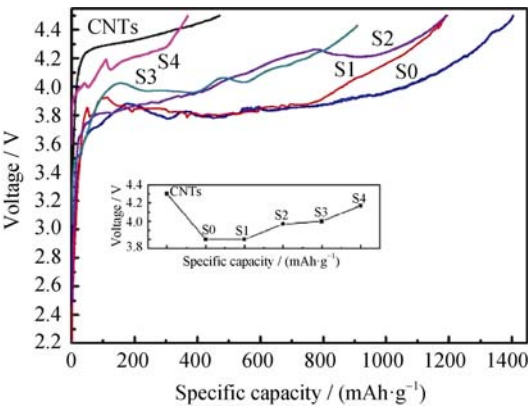


图 6 产物及空白 CNTs 的首次充电曲线图
Fig.6 Initial charge profiles of CNTs and products
Inset is the charge voltages of different products

其中 Co₃O₄ 材料的充电电压是最低的, 为 4.0 V 左右, 而氧化锰的充电电压高达 4.3 V。本研究中, 产物的充电性能与其他的研究结果类似, 产物 S4(CNTs/Mn₃O₄) 的充电性能较差, 其充电电压为 4.17 V 左右, S0(CNTs/Co₃O₄) 的充电电压仅为 3.80 V 左右。Yoon 等^[6]采用水热法制备了 CNT/Co₃O₄ 复合材料, 其充电电压为 4.05 V 左右, Yang 等^[13]所合成 CoO_x/C 材料的充电电压为 4.0 V 左右, 其充电电压值均高于 3.80 V, 说明所合成材料 S0(CNTs/Co₃O₄) 对充电过程具有良好的催化效果。

2.3.3 复合材料的综合电催化性能

图 5 与图 6 分别为材料的放电曲线及充电曲线, 综合两图比较可知, 复合材料对于电池充电与放电两个过程的催化效果是不同的, 这可能是由锂空气电池充电反应与放电反应环境的差异所造成的^[14-16]。为了综合表达材料的催化性能, 一般比较电池的充放电过电势(充电电压与放电电压的差值)大小, 本研究以放电曲线(图 5)及充电曲线(图 6)为基础, 不同产物及 CNTs 的充放电过电势(ΔV)如表 2 所示。

从表 2 可以看出, 复合材料的 ΔV 都远低于 CNTs, 说明 S0、S1、S2、S3 与 S4 均具有良好的催化性能, 其中 S1 为钴锰比为 3:1 时所获得的产物 CNTs/(Co, Mn)(Co, Mn)₂O₄, 充放电过电势 ΔV 最小, 约为 1.05 V, 与 Wang 等^[17]采用 CoMn₂O₄/石墨烯做电极材料时的 $\Delta V \approx 1.4$ V 相比, 其电催化效果更好。

2.4 材料的循环性能

为了进一步考察复合材料对循环性能的影响, 对 CNTs 及复合材料 S1(CNTs/(Co, Mn)(Co, Mn)₂O₄) 的循环性能进行了比较, 其结果如图 7 所示。图 7(a) 与图 7(b)分别为空白碳纳米管与 S1 在第 1、2、5 次充放电曲线, 可以得知, 碳纳米管除了第一次循环具有较好的充放电性能外, 其余两次充放电性能均不理想, 而复合材料 S1 第 1、2、5 次充放电性能良好。图 7(c)为 CNTs 与 S1 前 5 次循环的放电比容量变化, CNTs 在第三次放电时, 比容量衰减至 80 mAh/g_{carbon} 左右, 复合材料 S1 经 5 次循环后依然保持 500.3 mAh/g_{carbon+catalyst}, 说明 S1 具有较好的循环性能。

表 2 不同产物及 CNTs 的充放电电压差(ΔV)
Table 2 The voltage difference value between charge and discharge of CNTs and products

| Products | CNTs | S0 | S1 | S2 | S3 | S4 |
|---|------|------|------|------|------|------|
| Charge-discharge voltage difference ($\Delta V \approx$)/V | 1.75 | 1.10 | 1.05 | 1.15 | 1.15 | 1.15 |

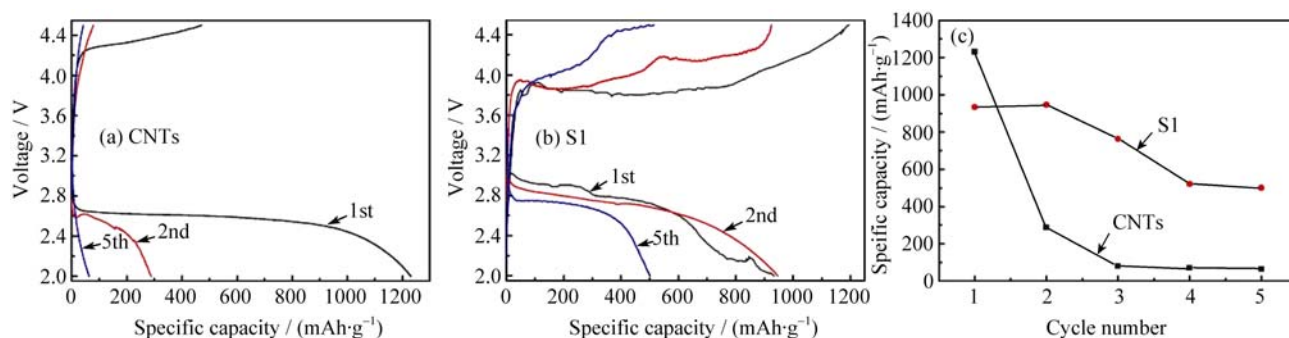


图 7 S1 及 CNTs 的充放电循环性能

Fig. 7 Charge-discharge voltage profiles of S1 and CNTs

(a) CNTs; (b) S1; (c) Specific capacity vs cycle number

图 8 为空白 CNTs 及 S1 首次放电与充电后极片的 SEM 照片, 其中图 8(a)与图 8(c)分别为首次放电后 CNTs 与 S1 的极片形貌, 可以看出, 放电后, 极片上都有白色粒状的产物覆盖在电极表面, 而由于放电产物在电极表面的沉积并堵塞孔道, 致使放电反应终止^[18]。图 8(b)为空白 CNTs 充电后的极片 SEM 照片, 白色粒状产物依然覆盖在电极表面, 与充电前(放电后)图 8(a)的形貌相似, 而 8(b)插图为放电前 CNTs 极片的形貌, 有明显的 CNTs 结构特征, 与充电后的形貌差别很大, 说明 CNTs 材料的充电效果不好, 结果与 CNTs 较差的充电曲线符合。同时, 由于放电产物依然覆盖在电极表面, 致使 CNTs 的循环性能不理想。而对于复合材料 S1, 极片的 SEM 照片在放电和充电后有明显的差别。充电后电极的 SEM 照片为图 8(d), 可以看出, 电极表面的白色粒

状产物消失, 其形貌结构比充电前(放电后)图 8(c)疏松, 并且可以看到 S1 复合材料构架, 说明 S1 复合材料经过充电后, 放电产物消失, 其充电效果良好。由于充电后电极形貌良好, 极片没有被放电产物覆盖堵塞, S1 复合材料具有较好的循环性能。

图 9 为 S1 材料首次放电后的 XRD 及 FTIR 分析结果。从图 9(a)可以看出, 在 $2\theta=32.9^\circ$ 、 35.0° 、 40.6° 、 70.5° 、 73.8° 左右出现 Li_2O_2 的衍射峰(PDF 09-0355), 而在 $2\theta=21.3^\circ$ 、 29.5° 、 30.6° 、 34.1° 、 39.6° 、 48.7° 处出现的衍射峰与 Li_2CO_3 (PDF 22-1141)的晶面指数对应。图 9(b)为 S1 材料放电后的红外曲线, 在 526.19 cm^{-1} 处出现吸收峰, 与 Li_2O_2 特征吸收峰对应, 而在 1429.44 及 867.18 cm^{-1} 处出现的吸收峰对应于 Li_2CO_3 ^[19-20]。通过 XRD 及 FT-IR 的分析, 可以得出放电产物为 Li_2O_2 与 Li_2CO_3 , 其中 Li_2CO_3 可能是由电解液的分解所产生的, 而 Li_2CO_3 的生成是不可逆的, 影响电池的循环性能^[21-22]。通过以上分析说明, 不溶的放电产物在循环过程中会堵塞孔洞并覆盖电催化剂, 使电催化剂失效, 从而导致容量的衰减^[7, 23], 同时电解液的分解与蒸发也是影响循环性能的重要因素。寻找合适的电解液、优化电极结构、控制放电产物是提高锂空气电池循环性能的主要措施。

3 结论

1) 通过沉淀法合成了不同钴锰含量的碳纳米管/钴锰氧化物纳米复合材料。钴锰比例为 4:0 与 0:4 时, 产物分别为 CNTs/ Co_3O_4 与 CNTs/ Mn_3O_4 , 钴锰比例为 3:1、2:2、1:3 时, 为 CNTs/(Co, Mn)(Co, Mn) $_2\text{O}_4$ 复合材料。产物具有良好的分散性能, 氧化物负载在碳管表面, 其中 CNTs/ Mn_3O_4 的分散性能最好。

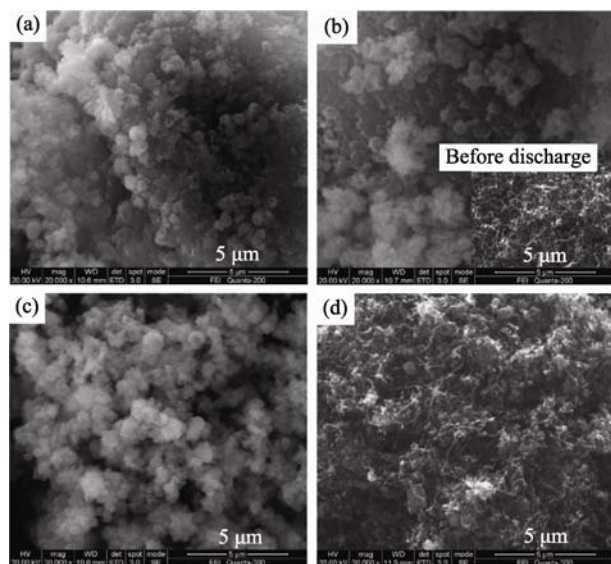


图 8 S1(a, b)与 CNTs(c, d)电极首次放电(a, c)及充电后(b, d)的 SEM 照片

Fig. 8 SEM images of CNTs (a, b) and S1 (c, d) electrodes after initial discharge (a, c) and charge (b, d)

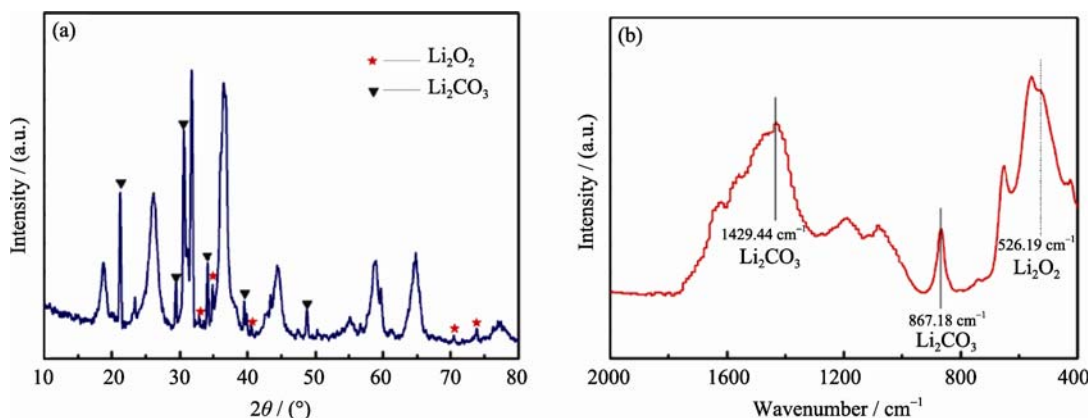


图9 S1 放电后的 XRD 图谱及 FTIR 分析

Fig.9 XRD patterns (a) and FT-IR spectrum (b) of S1 after discharge

2) 随着锰含量的增加, 电池的放电性能提高, CNTs/Mn₃O₄ 的首次放电电压达到 2.92 V, 首次放电比容量为 1130 mAh/g_{carbon+catalyst} (单独换算成碳为 1880 mAh/g_{carbon})。随着钴含量的增加, 电池充电性能提高, 充电电压最低为 3.80 V 左右。

3) 钴锰比为 3: 1 时的产物充放电过电势(ΔV)仅为 1.05 V, 材料有较好的循环性能, 5 次循环后放电容量依然保持在 500.3 mAh/g_{carbon+catalyst}, 表明复合型电催化剂材料可以提高电池的综合性能。

参考文献:

- [1] Girishkumar G, McCloskey B, Luntz A C, *et al.* Lithium-air battery: promise and challenges. *J. Phys. Chem. Lett.*, 2010, **1**(14): 2193–2203.
- [2] Padbury R, Zhang X. Lithium-oxygen batteries-Limiting factors that affect performance. *J. Power Sources*, 2011, **196**(10): 4436–4444.
- [3] Shao Y, Park S, Xiao J, *et al.* Electrocatalysts for nonaqueous lithium-air batteries: status, challenges, and perspective. *ACS Catalysis*, 2012, **2**(5): 844–857.
- [4] Cao R, Lee J S, Liu M, *et al.* Recent progress in non-precious catalysts for metal-air batteries. *Adv. Energy Mater.*, 2012, **2**(7): 816–829.
- [5] Li J, Wang N, Zhao Y, *et al.* MnO₂ nanoflakes coated on multi-walled carbon nanotubes for rechargeable lithium-air batteries. *Electrochem. Commun.*, 2011, **13**(7): 698–700.
- [6] Yoon T H, Park Y J. Carbon nanotube/Co₃O₄ composite for air electrode of lithium-air battery. *Nanoscale Research Lett.*, 2012, **7**(1): 28.
- [7] Débart A, Bao J, Armstrong G, *et al.* An O₂ cathode for rechargeable lithium batteries: The effect of a catalyst. *J. Power Sources*, 2007, **174**(2): 1177–1182.
- [8] Abraham K M, Jiang Z. A Polymer electrolyte-based rechargeable lithium/oxygen battery. *J. Electrochem. Soc.*, 1996, **143**(1): 1–5.
- [9] Ogasawara T, Débart A, Holzapfel M, *et al.* Rechargeable Li₂O₂ electrode for lithium batteries. *J. Am. Chem. Soc.*, 2006, **128**(4): 1390–1393.
- [10] Jung K M, Lee J I, Yoon S, *et al.* Manganese oxide/carbon composite nanofibers: electrospinning preparation and application as a bifunctional cathode for rechargeable lithium-oxygen batteries. *J. Mater. Chem.*, 2012, **22**(41): 21845–21848.
- [11] Mirzaei M, Hall P J. Preparation of controlled porosity carbon aerogels for energy storage in rechargeable lithium oxygen batteries. *Electrochim. Acta*, 2009, **54**(28): 7444–7451.
- [12] Tran C, Yang X Q, Qu D. Investigation of the gas-diffusion-electrode used as lithium/air cathode in non-aqueous electrolyte and the importance of carbon material porosity. *J. Power Sources*, 2010, **195**(7): 2057–2063.
- [13] Yang Y, Sun Q, Li Y S, *et al.* A CoO₂/carbon double-layer thin film air electrode for nonaqueous Li-air batteries. *J. Power Sources*, 2013, **223**: 312–318.
- [14] Lu Y C, Gasteiger H A, Parent M C, *et al.* The influence of catalysts on discharge and charge voltages of rechargeable Li-oxygen batteries. *Electrochem. Solid State Lett.*, 2010, **13**(6): A69–A72.
- [15] Lu Y C, Gasteiger H A, Crumlin E, *et al.* Electrocatalytic activity studies of select metal surfaces and implications in Li-air batteries. *J. Electrochem. Soc.*, 2010, **157**(9): A1016–A1025.
- [16] Lu Y C, Xu Z, Gasteiger H A, *et al.* Platinum-gold nanoparticles: a highly active bifunctional electrocatalyst for rechargeable lithium-air batteries. *J. Am. Chem. Soc.*, 2010, **132**(35): 12170–12171.
- [17] Wang L, Zhao X, Lu Y, *et al.* CoMn₂O₄ spinel nanoparticles grown on graphene as bifunctional catalyst for lithium-air batteries. *J. Electrochem. Soc.*, 2011, **158**(12): A1379–A1382.
- [18] Sun B, Liu H, Munroe P, *et al.* Nanocomposites of CoO and a mesoporous carbon (CMK-3) as a high performance cathode catalyst for lithium-oxygen batteries. *Nano Res.*, 2012, **5**(7): 460–469.
- [19] Freunberger S A, Chen Y, Drewett N E, *et al.* The lithium-oxygen battery with ether-based electrolytes. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2011, **50**(37): 8609–8613.
- [20] Mizuno F, Takechi K, Higashi S, *et al.* Cathode reaction mechanism of non-aqueous Li-O₂ batteries with highly oxygen radical stable electrolyte solvent. *J. Power Sources*, 2013, **228**: 47–56.
- [21] Freunberger S A, Chen Y, Peng Z, *et al.* Reactions in the rechargeable lithium-O₂ battery with alkyl carbonate electrolytes. *J. Am. Chem. Soc.*, 2011, **133**(20): 8040–8047.
- [22] Xu W, Viswanathan V V, Wang D, *et al.* Investigation on the charging process of Li₂O₂-based air electrodes in Li-O₂ batteries with organic carbonate electrolytes. *J. Power Sources*, 2011, **196**(8): 3894–3899.
- [23] Kraytsberg A, Ein-Eli A. Review on Li-air batteries—opportunities, limitations and perspective. *J. Power Sources*, 2011, **196**(3): 886–893.