

钴掺杂氧化铈纳米粒子电催化性能研究

杨志宾¹, 岳彤联¹, 余向南¹, 吴苗苗²

(中国矿业大学(北京) 1. 煤气化燃料电池中心; 2. 材料科学与工程学院, 北京 100083)

摘 要: 氧化铈的电子导电性较低、氧空位数量少, 难以单独用作为电催化剂。但是掺杂过渡金属或非金属元素可以提高氧化铈的 CO 催化能力, 同时在氧化物中掺杂钴可有效提高材料的电催化能力, 因此本工作开展了对钴掺杂的氧化铈电催化性能的研究。采用均相沉淀法制备了钴掺杂的氧化铈纳米粒子, 电化学测试发现当钴掺杂比例为 20mol% 时, 氧化铈纳米粒子对氧气还原反应(ORR)和氧气析出反应(OER)的综合催化能力最强。经过 10 h 的长时间催化作用, ORR、OER 过程中的电流密度分别下降了 20%、5% 左右, 远优于贵金属和未掺杂氧化铈纳米粒子催化剂, 显示出良好的催化稳定性。拉曼光谱、阻抗图及 XPS 谱图等的测试分析表明钴掺杂后材料的电荷转移阻抗降低(电子导电性的提高)、氧活性物种和氧空位增加是氧化铈催化性能提高的主要原因。本工作通过钴掺杂大幅度提高了氧化铈的电催化性能, 同时为其它离子导体作为双功能电催化剂的使用提供了借鉴。

关 键 词: 氧化铈; 掺杂; 电催化剂

中图分类号: TQ174 **文献标识码:** A

Electrocatalytic Activity of Cobalt Doped Ceria Nanoparticles

YANG Zhi-Bin¹, YUE Tong-Lian¹, YU Xiang-Nan¹, WU Miao-Miao²

(1. Union Research Center of Fuel Cell, China University of Mining and Technology (Beijing), Beijing 100083, China; 2. Department of Materials Science and Engineering, China University of Mining and Technology (Beijing), Beijing 100083, China)

Abstract: It is very difficult for single ceria to be used as an electrocatalyst because of its relatively poor electron conductivity and rare number of oxygen vacancy. Recently, it has been studied in the field of CO catalysis by doping transition metallic or non-metallic elements to improve the catalytic ability of ceria, while recent research has demonstrated that many oxides containing cobalt display better electrocatalytic activity. In this study cobalt doped ceria nanoparticles were prepared by homogeneous precipitation method. The electrochemical tests show that the optimum doping molar ratio is 20mol% for ORR and OER catalytic effect. After 10 hours of catalysis, the current density of ORR and OER decrease by about 20% and 5%, respectively, far below the corresponding values when noble metal and undoped cerium oxide nanoparticles were used as catalysts, and it indicated that the prepared catalyst owns good catalytic stability. In addition, XPS and other tests show that the decrease of charge transfer impedance (the improvement of electronic conductivity), the increase of active oxygen species, and the increased oxygen vacancies after doping are main reasons for improved catalytic performance. Therefore, doping cobalt greatly enhanced electrocatalytic properties of ceria nanoparticles are greatly enhanced by doping cobalt, providing guidance for other ionic conductors employed as bifunctional electrocatalysts.

Key words: ceria oxide; doping; electrocatalyst

收稿日期: 2017-10-28; 收到修改稿日期: 2017-12-14

基金项目: 国家重点研发计划(2017YFB0601904) National Key R&D Program of China (2017YFB0601904)

作者简介: 杨志宾(1981-), 男, 副教授. E-mail: yangzhibin0001@163.com

随着化石能源逐渐枯竭以及新能源行业的不断壮大,电化学能源器件的应用越来越普及。其中,金属-空气电池由于具有能量密度较高和环境友好的突出优点而受到了广泛关注。然而此类电池的阴极存在氧气还原反应(ORR)和氧气析出反应(OER)动力学缓慢的问题^[1-2],目前公认最有效的 ORR 和 OER 催化剂分别是 Pt 基催化剂和 RuO₂ 基催化剂。但是 Pt, Ru 资源稀缺、价格昂贵,且 Pt 基和 RuO₂ 基催化剂循环稳定性不高,而难以大规模商业化应用。因而开发高效、稳定的非贵金属催化剂替代 Pt 基和 RuO₂ 基催化剂成为了研究热点^[3-5]。

氧化铈由于结构简单、铈元素含量丰富(地壳中的含量甚至超过过渡金属铜、锡)和催化性能优良等原因,受到研究者的广泛重视,早已应用在众多催化领域。但在常温下,单独的氧化铈有电子导电性较差等缺点,导致其电催化性能不佳,难以作为金属-空气电池中的阴极催化剂来使用,必须通过改性来提高其对 ORR 和 OER 的电催化能力。已有的研究表明过渡金属元素或稀土元素掺杂氧化铈能够提高其对 CO 催化^[6-7]和光催化^[8]等能力。而掺杂是否影响氧化铈在常温下对 ORR 和 OER 的电催化性能以及产生影响的机理却没有相关报道,因此本文以过渡金属钴作为异元素来掺杂氧化铈,研究掺杂是否会改变氧化铈对 ORR 和 OER 的电催化能力以及造成性能变化的原因。

为了避免掺杂影响形貌从而改变催化性能,本研究采用均相沉淀法制备了不同钴含量掺杂的氧化铈纳米粒子(零维材料,不影响掺杂),采用旋转环盘电极测试钴掺杂氧化铈在碱性介质中的电催化能力,并分析钴掺杂后氧化铈对 ORR 和 OER 电催化能力提高的原因,同时为其它离子导体作为金属-空气电池中双功能催化剂提供借鉴作用。

1 实验方法

1.1 试剂

实验采用试剂主要包括:六水合硝酸铈(Ce(NO₃)₃·6H₂O, AR, 99.0%)、六水合硝酸钴(Co(NO₃)₃·6H₂O, AR, 99.0%)、双氧水(H₂O₂, 30wt%)、氨水(NH₃·H₂O, 25~28wt%)和乙炔黑(电池级)购于国药化学集团有限公司;无水乙醇(CH₃CH₂OH, AR, 99.9%, 江苏强盛功能化学股份有限公司);Nafion 溶液(5wt%, Dupont D520, 阿法埃莎(中国)化学有限公司);Pt/C 催化剂(Pt 20wt%, 阿法埃莎(中国)化学有限公司);RuO₂ 催化剂(99.9wt%, 阿法埃莎(中国)化学有限公司)。

1.2 催化剂的制备

实验采用均相沉淀法制备掺杂钴的氧化铈纳米粒子。首先,将不同摩尔比例的六水合硝酸钴和硝酸铈溶于一定量的去离子水中,搅拌时滴加过量的双氧水,溶液颜色逐渐从紫色变为橙黄色,直至颜色稳定。缓慢滴加氨水,至悬浊液 pH≥10。搅拌后放置 24 h,离心洗涤,放入 120℃ 烘箱,24 h 后取出得到样品。采用该方法分别制备了钴掺杂比例为 0、5mol%、15mol%、20mol%、25mol% 五种氧化铈粉体,以下均直接采用该 5 个百分点数表示不同掺杂量的氧化铈。

1.3 催化剂的表征

采用 X 射线衍射(XRD D/max2500 型,日本日立公司)来分析材料的物相和结构,以 Cu Kα 靶作为辐射源,扫描速度 2°/min,2θ 的扫描范围为 20°~80°。

使用透射电子显微镜(TecnaiG220 型,美国 FEI 公司)对材料微观结构进行观察和分析。使用 X 射线光电子能谱仪(XPS, ESCALAB 250Xi 型,美国 Thermo Fisher 公司)对材料表面元素进行分析。使用共聚焦激光拉曼仪(Raman, LabRAM HR Evolution 型,法国 Horbia 公司)对材料内原子结构进行分析。采用表面积及孔径分析仪(TristarII3020 型,麦克默瑞提克(上海)仪器有限公司)对材料的比表面积和孔径分布进行分析。

1.4 催化剂的电化学测试

催化剂浆料的制备:首先将等质量的催化剂与乙炔黑混合研磨 30 min 以上;再称取 5 mg 混合物粉末与 5 μL Nafion 溶液和 350 μL 乙醇,超声若干分钟直至分散均匀;最后,用移液枪吸取 7 μL 催化剂浆料滴在玻璃碳电极上,玻璃碳上的催化剂的负载量为 0.40 mg/cm²。

采用 Autolab 电化学系统(PGSTAT302N 型,瑞士万通公司)测量极化过程中的阻抗,选择频率为 0.01 Hz~0.1 MHz,电位为 10 mV。采用电化学系统(AFMSRX 旋转装置,AFCEBP1 双恒电位仪,美国 pine 公司),利用旋转环盘电极(RRDE)技术来研究催化剂的氧气还原和氧气析出催化活性。电极头由玻璃碳圆盘电极(直径 5 mm,几何表面积为 0.196 cm²)和外围的铂环电极(几何表面积为 0.125 cm²)构成。电化学测试在室温下进行,采用标准三电极体系进行测试,铂丝为对电极,Ag/AgCl 电极(饱和 KCl 溶液)为参比电极,装有玻璃碳电极头(在玻璃碳表面覆盖有催化剂)的旋转盘电极(RDE)为工作电极,电解液为 0.1 mol/L KOH 溶液,由超纯水(Millipore, 18.2 MΩ·cm)配置而成。电化学测试前,

通高纯氮气超过 30 min, 排除电解质中的氧气。在氮气饱和的 0.1 mol/L KOH 溶液中测试玻璃碳上的催化剂的电化学性能, 电势范围在 -0.9~0.1 V(vs. Ag/AgCl), 扫速为 50 mV/s, 直至得到稳定的循环伏安(CV)曲线。然后再在 -0.9~0.1 V 电势范围内以 10 mV/s 的扫速, 测得 CV 曲线, 来确定非法拉第电流(i_{Ar-CV})。

用 RRDE 研究催化剂对氧气还原的催化活性, 通入高纯氧气至少 30 min。在氧气饱和的 0.1 mol/L KOH 溶液中进行, 电势范围在 -0.9~0.1 V, 扫速为 10 mV/s, 电极转速分别为 400、900、1600 和 2500 r/min, 法拉第电流密度可以通过下面公式得到:

$$j = (i_{ORR} - i_{Ar-CV}) / SA_{geo} \quad (1)$$

其中 i_{ORR} 是 ORR 的电流, SA_{geo} 是玻璃碳盘的几何面积。根据 Koutecky-Levich 方程, ORR 动力学电流密度满足以下公式:

$$1/j = 1/j_k + 1/j_d = 1/j_k + 1/(Bw^{1/2}) \quad (2)$$

其中 j 是测得的盘电流密度, j_k 和 j_d 分别对应动力学电流密度和扩散极限电流密度, w 是电极转速。而 B 满足以下公式:

$$B = 0.62nFD_{O_2}^{2/3}v^{-1/6}C_{O_2} \quad (3)$$

其中 n 是 ORR 过程中的转移电子数, F 是法拉第常数(96485 C/mol), D_{O_2} 是 O_2 的扩散系数($D_{O_2}=1.86 \times 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{s}$), v 是电解质的动力学粘度($v=0.01 \text{ cm}^2/\text{s}$), C_{O_2} 是电解质中溶解 O_2 的浓度($C_{O_2}=1.21 \times 10^{-6} \text{ mol}/\text{cm}^3$)。

在整个 RRDE 测试中, 环电位固定在 0.5 V(vs. Ag/AgCl)用来氧化氧气还原过程中产生的 H_2O_2/HO_2^- 。在碱性电解质中, 转移电子数 n 可以用下面的公式计算:

$$n = 4 \times \frac{I_R}{I_D + I_R} / N \quad (4)$$

其中 I_D 是盘上的法拉第电流, I_R 是环上的法拉第电流, N 是盘电极的收集系数($N=0.22$)。

对于氧气析出反应测试, 电解质为氮气饱和的 0.1 mol/L KOH 溶液, 工作电极的电位扫描范围为 0~1.0 V(vs. Ag/AgCl), 扫描速度为 10 mV/s, 电极转速为 1600 r/min。最后将测出来的数据电位值加上 0.965, 转换为相对可逆氢电极电位(vs. RHE)。

2 结果与讨论

2.1 掺杂量对催化剂结构和组成的影响

图 1 所示为不同钴掺杂比例的氧化铈纳米粒子的 XRD 图谱, 从图中可以看出, 制备的钴掺杂氧化

铈纳米粒子的主要衍射峰与 PDF 卡片(PDF#78-0694)均吻合良好, 因此可以判断所制备的氧化铈晶体结构为立方晶系。但同时可以发现制备的材料晶度较差, 在 $2\theta \sim 33^\circ$ 的氧化铈特征峰不明显, 推测是没有煅烧的结果。当摩尔掺杂比例为 25mol% 时, 氧化铈的(111)、(200)和(311)三个主要晶面对应的特征峰明显宽化, 表明钴掺杂比例过高会导致材料晶格被严重破坏, 出现了大量无定型相, 因此氧化铈的完整晶体结构已基本消失。

另外, 研究进一步发现随着钴掺杂量的增加, (111)晶面对应的特征峰强度有所减弱并出现宽化现象, 表明晶粒的尺寸也随之减小, 催化性能则随之提高。除此之外, 图 1(b)中, 氧化铈(111)面对应的主峰随着钴掺杂量的增多有向低衍射角度移动的趋势, 这一现象表明钴进入了氧化铈晶格内部导致材料氧空位增多, 一定程度上提高了材料的催化能力。

图 2 所示分别为氧化铈纳米粒子的 N_2 吸附-脱附曲线和 BJH 孔径分布曲线, 其中氧化铈的比表面积为 $105.84 \text{ m}^2/\text{g}$, 大小适中。根据图 2(a), 可以判断吸附脱附曲线符合纳米粒子或用硬模板制备的大孔材料的特征, 相对压力超过 0.7 才出现滞后环, 说明

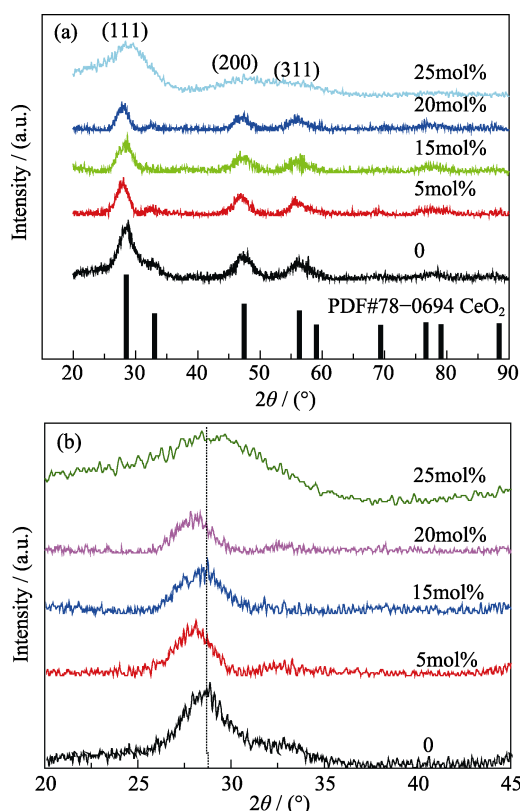


图 1 不同钴掺杂比例的氧化铈纳米粒子的 XRD 图谱
Fig. 1 XRD patterns of ceria nanoparticles with different doping ratio of cobalt
(a) Whole range patterns; (b) Magnified patterns of the highest peak (111)

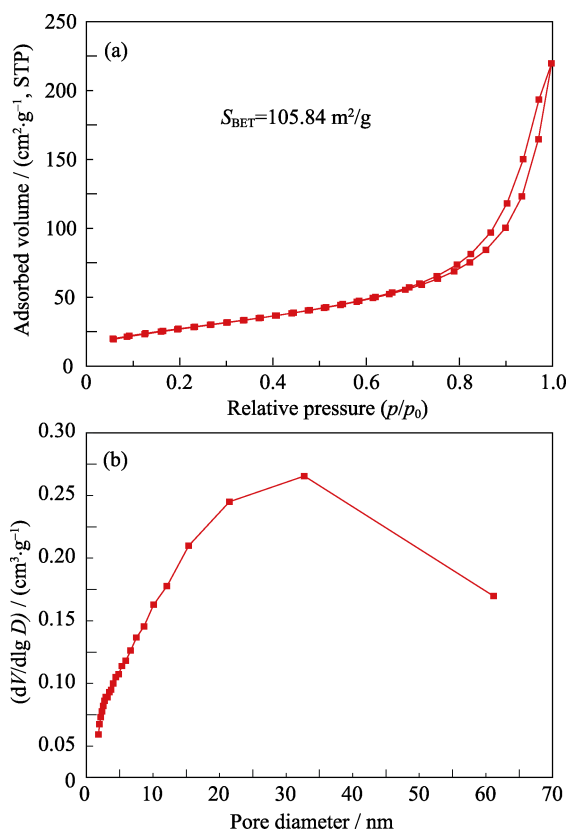


图 2 (a)氧化铈纳米粒子的 N_2 吸附-脱附曲线和(b)氧化铈纳米粒子的 BJH 孔径分布曲线

Fig. 2 (a) N_2 adsorption-desorption isotherm of ceria nanoparticles and (b) BJH pore size distribution curve of ceria nanoparticles

高压区吸附较快, 为 IV 类等温吸附曲线, 符合大孔特点。此外, 根据图 2(b)也可以推测制备的材料有大量大孔。这些吸附曲线测试结果表明所制备的氧化铈为纳米粒子。

2.2 掺杂对电催化性能的影响

研究发现掺杂少量的钴可以明显改变氧化铈的催化性能。图 3 所示分别为不同掺杂比例的氧化铈纳米粒子的 ORR 和 OER 极化曲线。由图 3(a)可以看出, 当掺杂摩尔比例为 5mol% 时, 氧化铈 ORR 的 LSV 曲线第一平台消失, 推测氧化铈在 ORR 中混合电子转移过程有向 4 电子转移过程演变的趋势; 同时研究发现在不同钴掺杂量的氧化铈中, 钴掺杂量为 20mol% 时氧化铈 ORR 的半波电位和起始电位略低于其它掺杂量。总体上, ORR 的极限电流和起始电位并没有明显改变, 表明钴的掺杂量并不显著影响氧化铈对 ORR 的催化能力。由图 3(b)可见, 随着钴掺杂量的增加, 极限电流密度也随之增大, 但掺杂量较多时, 其增幅并不显著。结合 XRD 图谱分析, 表明钴掺杂比例为 20mol% 的氧化铈为最优化材料, 下面的工作主要以 20mol% 钴掺杂量的氧化铈

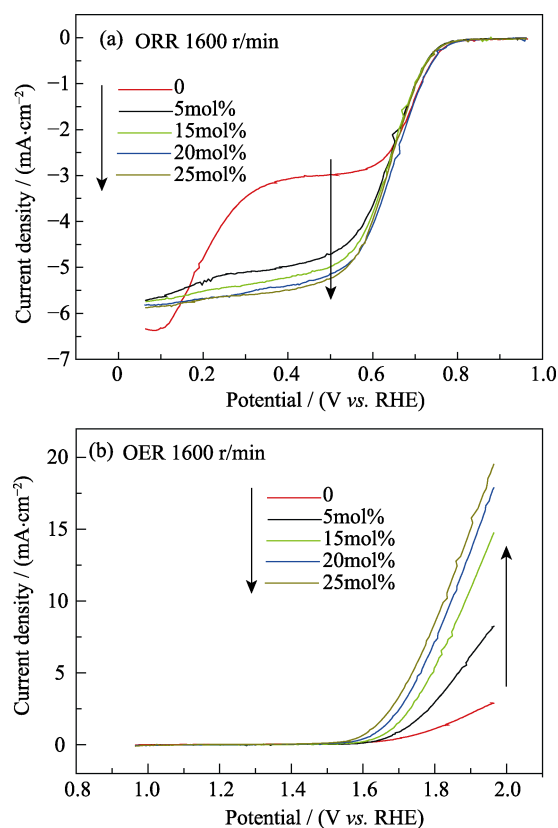


图 3 不同掺杂比例的氧化铈纳米粒子在 1600 r/min 下的 ORR (a) 和 OER (b) 极化曲线

Fig. 3 Polarization curves at 1600 r/min of different of ceria nanoparticles with different doping ratio (a) (ORR) and (b) (OER)

和未掺杂钴的氧化铈进行对比, 深入讨论钴掺杂对氧化铈电催化性能的影响。

由图 4(a)可见, 掺杂后的氧化铈对 ORR 的催化能力仍比商业化的 Pt/C 稍差, 而在碱性或酸性条件下很多碳材料^[9-11]、锰族简单氧化物^[12-14]以及尖晶石类氧化物^[15-16]的电催化性能均可以和 Pt/C 相媲美, 侧面表明了氧化铈本身并不适合用作电催化剂。另外, 图 4(b)中, 其在碱性条件下的 OER 催化能力与商业化的 RuO_2 差距不大, 表明钴掺杂后主要提升的是氧化铈对 OER 的催化能力。根据碱性条件下 OER 催化机理^[17-18]分析, 这是掺杂后材料表面氧空位增多^[8,19]、原子与晶格氧键能改变^[20]以及三价钴离子较好的 OER 催化能力^[21-22]三方面协同作用的结果。

由图 5(a)可以发现, 掺杂后的氧化铈转移电子数为~3.8, 符合 4 电子转移途径, 从 0.1 到 0.7 V 转移电子数相差不大; 而纯氧化铈在此范围内的转移电子数却先上升, 下降后再上升, 由此可以推断氧气还原反应在氧化铈上按二步来进行, 通过图 5(b)中的 K-L 曲线计算得到的转移电子数也证明了这

一点。

通过图 6 所示的计时电流曲线可以发现, 氧化铈在掺杂钴后, 在 OER 稳定性测试中要明显优于没

有掺杂钴的氧化铈, 并且在 ORR 稳定性测试中掺杂钴的氧化铈稳定性也要好于未掺杂的氧化铈, 且掺杂钴后氧化铈的稳定性均高于商业化的催化剂。

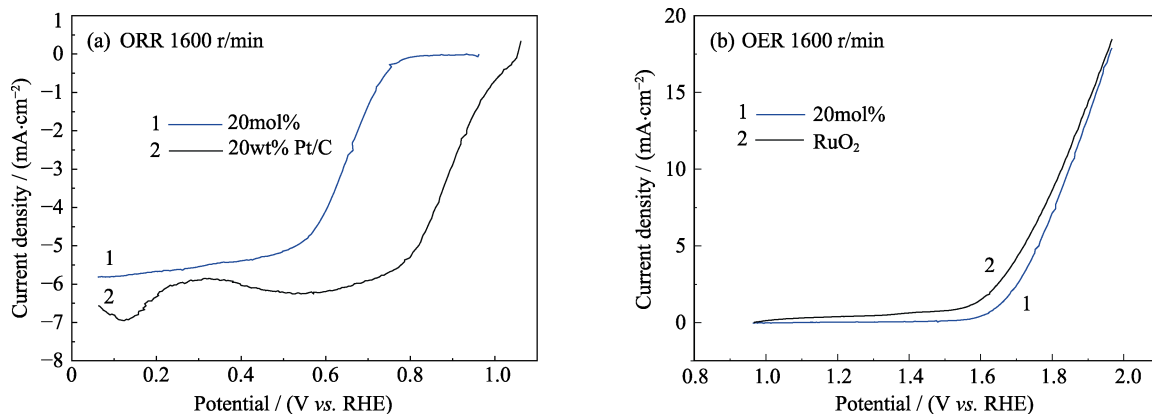


图 4 (a)氧化铈纳米粒子和 Pt/C 在 1600 r/min 下的极化曲线(ORR); (b)氧化铈纳米粒子和 RuO₂ 在 1600 r/min 下的极化曲线(OER)

Fig. 4 Polarization curves at 1600 r/min of (a) ceria nanoparticles and Pt/C (ORR) and (b) ceria nanoparticles and RuO₂ (OER)

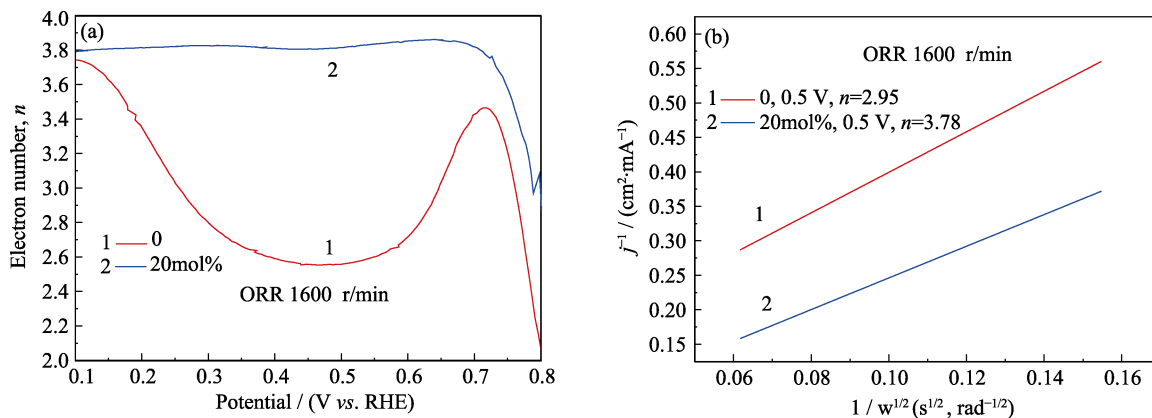


图 5 (a) RRDE 模式下测得相应掺杂比例的氧化铈纳米粒子转移电子数; (b) 0.5 V 时相应掺杂比例的氧化铈纳米粒子的 K-L 曲线

Fig. 5 (a) Corresponding transfer electron number of ceria nanoparticles with different doping amount in RRDE model, and (b) corresponding K-L plots of ceria nanoparticles with different doping ratio at 0.5 V

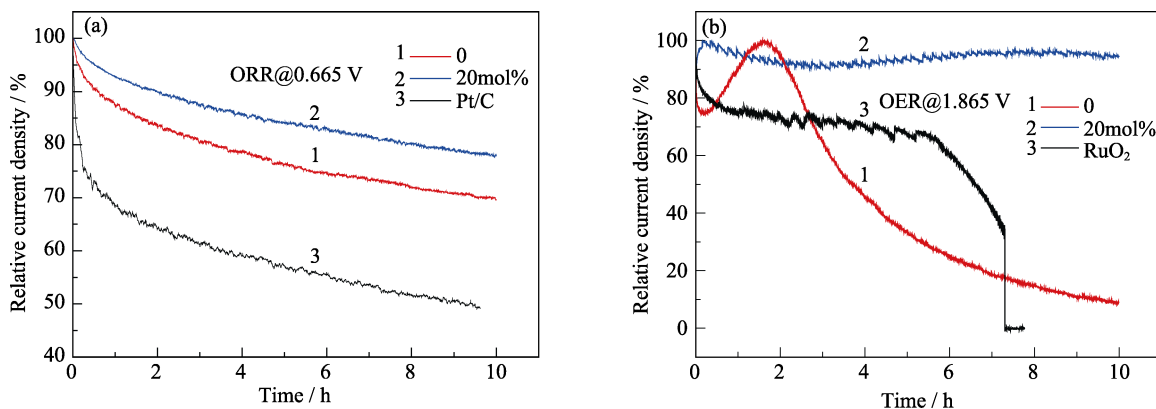


图 6 (a)二种不同掺杂比例的氧化铈纳米粒子和 Pt/C 对应的计时电流曲线; (b)二种不同掺杂比例氧化铈纳米粒子和 RuO₂ 对应的计时电流曲线

Fig. 6 Current-time ($I-t$) chronoamperometric responses for ceria nanoparticles (a) at two different doping ratio and Pt/C, and (b) at two different doping ratio and RuO₂

参照文献[23-24], 得出了图 7(a)和(b)插图中的等效电路, 其中 R_s 代表溶液阻抗、 R_f 代表催化剂膜阻抗、 R_{ct} 代表电荷转移阻抗。结果显示在相同电压下, ORR 过程中掺杂钴后的氧化铈电荷转移阻抗比纯氧化铈要小。在 OER 阻抗测试中, 掺杂钴后的氧化铈的电荷转移阻抗远大于催化剂膜阻抗, 该现象应该与选择的测试电压有关; 同时测试表明, 掺杂钴后的氧化铈的电荷转移阻抗数值要远低于纯氧化铈, 这直接证明了掺杂钴后显著提高了氧化铈对 OER 的催化能力, 也从侧面证明了氧化铈导电性的提高。

2.3 Raman 光谱表征

通过图 8 可以发现, 氧化铈在 455 cm^{-1} 左右位置有一个很强的振动吸收峰, 对应氧化铈 F2g 对称伸缩振动谱带。掺杂后, 此峰迁移到 445 cm^{-1} 左右。这应该是由引入较小半径的 Co 离子后, 引起了氧化铈晶格的扭曲变形, 致使该峰值发生红移。相对于纯氧化铈的拉曼光谱图, 掺杂钴后的氧化铈拉曼峰的强度明显降低, 这是由于氧化铈产生了更多的缺陷^[8,25]。图谱在 600 cm^{-1} 左右有一个宽峰, 一般认为此峰与氧化铈的氧空位有关^[25-26]。同时谱图

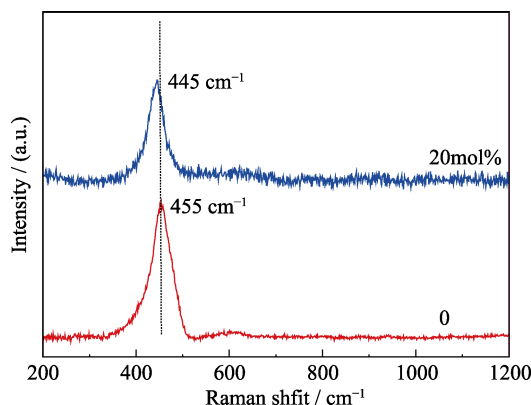


图 8 二种不同钴掺杂比例下对应氧化铈的拉曼光谱图
Fig. 8 Corresponding Raman spectra of Ceria at two different doping ratio of Co

表明, 在钴掺杂比例为 20mol% 时氧化铈的该峰面积与 450 cm^{-1} 左右的峰面积比值明显高于纯氧化铈, 说明钴掺杂增加了氧空位的数量, 有助于增强材料的电催化能力。

2.4 掺杂对催化剂内部晶体结构的影响

图 9 分别为纯氧化铈和钴掺杂比例为 20mol% 的氧化铈的透射电子显微镜和高分辨透射电子显微镜照片, 从中可以直接观察到纳米粒子的直径为 $\sim 5\text{ nm}$, 但团聚情况比较严重。研究发现纳米粒子大都暴露低指数的(111)晶面, 说明在没有表面活性剂等外在因素下形成的样品大多趋近于最稳定的状态。通过高倍透射电子显微镜分析可以发现, 在掺杂后的氧化铈 HRTEM 照片(图 9(d))中没有看到图 9(b)蓝色线圈中高度有序的晶格条纹带, 从掺杂后的氧化铈电镜照片中看到有少量条纹带断裂、错乱(图 9(d)中红色线框), 并且晶格条纹间距变大, 这些都是材料缺陷增多的具体表现, 也在一定程度上说明了钴掺杂有利于提高氧化铈的催化活性。

2.5 XPS 表征

图 10 为不同钴掺杂比例氧化铈的 XPS 图谱, 为进一步研究掺杂对氧化铈内部结构的影响情况, 将 XPS 分峰拟合后得到的结果进行了列表分析(表 1)。

根据相关文献^[27-30], 其中 $\text{Ce}^{4+} = u''' + u'' + u + v''' + v'' + v$, $\text{Ce}^{3+} = u' + v'$ 。图 10 中 O_α 、 O_β 、 O_δ 和 O_γ 分别代表晶格氧、 O^{2-}/O^- 、吸附的 $-\text{OH}$ 和 O_2 、表面的分子态水或碳酸盐等^[31-32]。掺杂后有钴的特征峰出现, 但不明显, 说明 Co 的含量较少。根据钴的 XPS 图谱可见, 钴还是以二价态为主, 但三价态的钴可能在 OER 过程中起到主要催化作用^[22, 33-34]。根据 Ce3d XPS 谱图, 可以发现钴掺杂后 Ce3d 特征峰有向高结合能移动的趋势, 并且强度明显减弱, 这

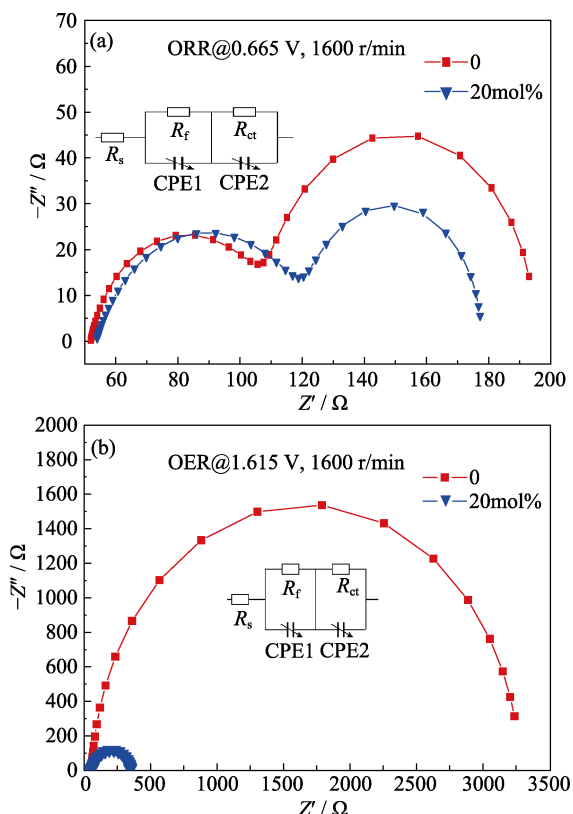


图 7 (a)二种不同掺杂比例下对应氧化铈的 ORR (a)和 OER (b)的极化阻抗图谱

Fig. 7 (a) Corresponding ORR(a) and OER (b) electrochemical impedance spectra of Ceria at two different doping ratio

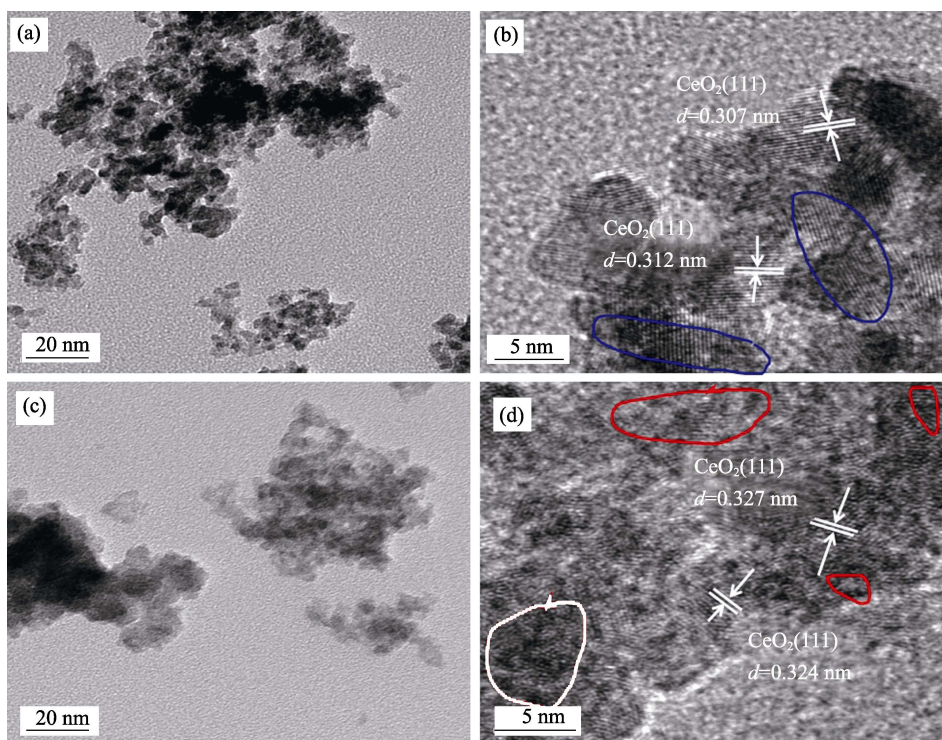


图 9 二种不同掺杂比例下对应氧化铈的 TEM 和 HRTEM 照片

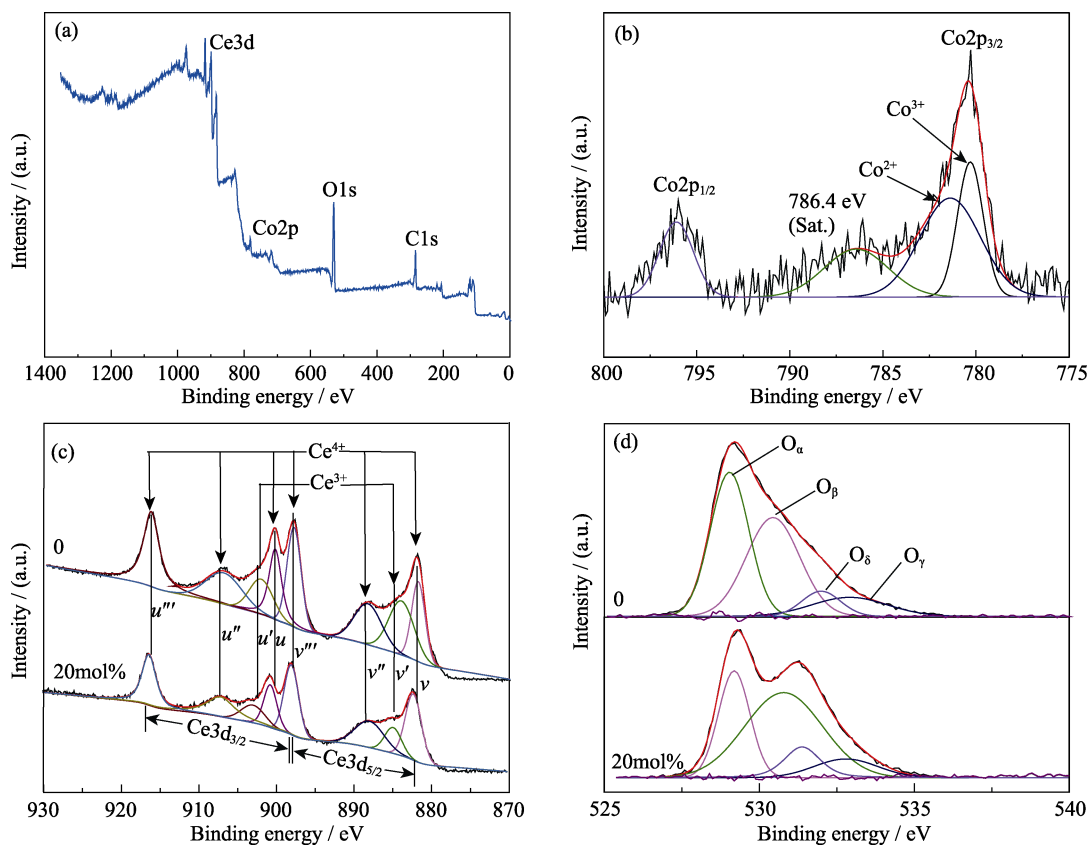
Fig. 9 Corresponding TEM and HRTEM images of Ceria at two different doping ratio
(a, b) 0; (c, d) 20mol%图 10 Co 掺杂比例为 20mol%时 CeO_2 的(a) XPS 全谱和(b) $\text{Co}2\text{p}$ 的高分辨 XPS 图谱; 不同掺杂比例下 CeO_2 中 $\text{Ce}3\text{d}$ (c)和 $\text{O}1\text{s}$ (d)的高分辨 XPS 图谱Fig. 10 (a) XPS survey spectra and (b) high-resolution XPS spectra of $\text{Co}2\text{p}$ of CeO_2 doping with 20mol% Co; High-resolution XPS spectra of $\text{Ce}3\text{d}$ (c) and $\text{O}1\text{s}$ (d) of CeO_2 with different doping ratio

表 1 不同掺杂比例下对应的 XPS 结果
Table 1 Corresponding XPS results of different doping ratio

Sample	Content					$[\text{Ce}^{3+}/(\text{Ce}^{4+} + \text{Ce}^{3+})]/\%$
	$\text{O}_\alpha/\text{at}\%$	$\text{O}_\beta/\text{at}\%$	$\text{O}_\delta/\text{at}\%$	$\text{O}_\gamma/\text{at}\%$	$\text{O}_\beta/\text{O}_\alpha$	
0	48.5	29.2	10.4	11.8	0.60	20.1
20mol%	27.2	53.1	10.5	9.2	1.95	24.1

些都说明钴掺杂起到了催化作用。同时, 分析表 1 可以看出, O_β 占总体 O 含量的百分比在掺杂后明显增大, 而相关文献[32, 35]也能够证实 O_β 的增加有利于催化性能的提高。另外, 表中 Ce^{3+} 含量的增加也说明氧空位数量增多, 有利于催化反应的进行。

3 结论

采用均相沉淀法制备了掺杂钴的氧化铈纳米粒子, 电化学测试表明掺杂摩尔比例为 20mol% 时催化效果最好, 且在长达 10 h 的催化活性测试过程中, 该纳米粒子对 ORR 和 OER 均表现出了良好的催化稳定性; XPS 谱图分析表明, 晶格氧的含量在掺杂后由 48.5% 降低到 27.2%; EIS 测试分析表明, 掺杂后测得的 OER 电荷转移阻抗数值要远低于未掺杂时的相应值。钴掺杂后提高了电子导电性, 增加了氧化铈的氧空位以及表面氧活性物种, 这三个方面是改变氧化铈电催化性能的主要因素。研究结果为其它离子导体材料用作金属-空气电池阴极催化剂提供了思路。

参考文献:

- [1] JIE S, KEVIN J M, HUBERT A G, *et al.* A perovskite oxide optimized for oxygen evolution catalysis from molecular orbital principles. *Science*, 2011, **334**(6061): 1383–1385.
- [2] JIN S, HUBERT A G, YABUUCHI N, *et al.* Design principles for oxygen-reduction activity on perovskite oxide catalysts for fuel cells and metal-air batteries. *Nature Chemistry*, 2011, **3**(8): 647.
- [3] WU G, KARREN L M, JOHNSTON C M, *et al.* High-performance electrocatalysts for oxygen reduction derived from polyaniline, iron, and cobalt. *Science*, 2011, **332**(6028): 443–447.
- [4] LEFÈVRE M, PROIETTI E, JAOUEN F, *et al.* Iron-based catalysts with improved oxygen reduction activity in polymer electrolyte fuel cells. *Science*, 2009, **324**(5923): 71–74.
- [5] CAO Z X, DING Y M, WANG Z C, *et al.* Porous calcium manganese oxide: preparation and electrocatalytic activity of oxygen reduction reaction. *Journal of Inorganic Materials*, 2017, **32**(5): 535–542.
- [6] HOU F, LI H, YANG Y, *et al.* Preparation and catalytic oxidation of CO with specific morphology and porous nano CeO_2 . *Chemical Industry and Engineering Progress*, 2017, **36**(7): 2481–2487.
- [7] KE J, XIAO J W, ZHU W, *et al.* Dopant-induced modification of

active site structure and surface bonding mode for high-performance nanocatalysts: CO oxidation on capping-free(110)-oriented CeO_2 : Ln (Ln=La–Lu) nanowires. *Journal of the American Chemical Society*, 2013, **135**(40): 15191–15200.

- [8] XU B, ZHANG Q, YUAN S, *et al.* Synthesis and photocatalytic performance of yttrium-doped CeO_2 with a porous broom-like hierarchical structure. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2016, **183**: 361–370.
- [9] HAO L, YU J, XU X, *et al.* Nitrogen-doped MoS_2 /carbon as highly oxygen-permeable and stable catalysts for oxygen reduction reaction in microbial fuel cells. *Journal of Power Sources*, 2017, **339**: 68–79.
- [10] CHEN P, ZHOU T, XING L, *et al.* Atomically dispersed iron-nitrogen species as electrocatalysts for bifunctional oxygen evolution and reduction reactions. *Angewandte Chemie International Edition*, 2017, **56**(2): 610–614.
- [11] ZHU Q L, XIA W, AKITA T, *et al.* Metal-organic framework-derived honeycomb-like open porous nanostructures as precious-metal-free catalysts for highly efficient oxygen electroreduction. *Advanced Materials*, 2016, **28**(30): 6391–6398.
- [12] FENG J, LIANG Y G, WANG H L, *et al.* Engineering manganese oxide/nanocarbon hybrid materials for oxygen reduction electrocatalysis. *Nano Research*, 2012, **5**(10): 718–725.
- [13] TAN Y M, XU C F, CHEN G X, *et al.* Facile synthesis of manganese-oxide-containing mesoporous nitrogen-doped carbon for efficient oxygen reduction. *Advanced Functional Materials*, 2012, **22**(21): 4584–4591.
- [14] DONG C, LIU Z W, LIU Y J, *et al.* Modest oxygen-defective amorphous manganese-based nanoparticle mullite with superior overall electrocatalytic performance for oxygen reduction reaction. *Small*, 2017, **13**(16): 1603903–1–9.
- [15] LIANG Y Y, WANG H L, ZHOU J G, *et al.* Covalent hybrid of spinel manganese-cobalt oxide and graphene as advanced oxygen reduction electrocatalysts. *Journal of the American Chemical Society*, 2012, **134**(7): 3517–3523.
- [16] PENDASHTAH A, PALAMA J, ANDERSON M, *et al.* Ni-CoMnO₄ nanoparticles on N-doped graphene: highly efficient bifunctional electrocatalyst for oxygen reduction/evolution reactions. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2017, **201**: 241–252.
- [17] HARDIN W G, MEFFORD J T, SLANAC D A, *et al.* Tuning the electrocatalytic activity of perovskites through active site variation and support interactions. *Chemistry of Materials*, 2014, **26**(11): 3368–3376.
- [18] HARDIN W G, SLANAC D A, WANG X, *et al.* Highly active, nonprecious metal perovskite electrocatalysts for bifunctional metal-air battery electrodes. *The Journal of Physical Chemistry Letters*, 2013, **4**(8): 1254–1259.
- [19] HARTMANN P, BREZESINSKI T, SANN J, *et al.* Defect chemistry of oxide nanomaterials with high surface area: ordered mesoporous thin films of the oxygen storage catalyst CeO_2 - ZrO_2 . *ACS Nano*, 2013, **7**(4): 2999–3013.
- [20] XU X M, SU C, ZHOU W, *et al.* Co-doping strategy for developing perovskite oxides as highly efficient electrocatalysts for oxygen evolution reaction. *Advanced Science*, 2016, **3**(2): 1500187–1–6.
- [21] ZHU Y L, ZHOU W, SUNARSO J, *et al.* Phosphorus-doped perovskite oxide as highly efficient water oxidation electrocatalyst in alkaline solution. *Advanced Functional Materials*, 2016, **26**(32): 5862–5872.
- [22] HE Y, ZHANG J F, HE G W, *et al.* Ultrathin Co_3O_4 nanofilm as an efficient bifunctional catalyst for oxygen evolution and reduction reaction in rechargeable zinc-air batteries. *Nanoscale*, 2017, **9**(25):

- 8623–8630.
- [23] MENG Y T, SONG W Q, HUANG H, *et al.* Structure-property relationship of bifunctional MnO₂ nanostructures: highly efficient, ultra-stable electrochemical water oxidation and oxygen reduction reaction catalysts identified in alkaline media. *Journal of the American Chemical Society*, 2014, **136**(32): 11452–11464.
- [24] ZHAO X, FU Y, WANG J, *et al.* Ni-doped CoFe₂O₄ hollow nanospheres as efficient bi-functional catalysts. *Electrochimica Acta*, 2016, **201**: 172–178.
- [25] XU B, ZHANG Q T, YUAN S S, *et al.* Synthesis and photocatalytic performance of yttrium-doped CeO₂ with a hollow sphere structure. *Catalysis Today*, 2017, **281**: 135–143.
- [26] LI H, MENG F, GONG J, *et al.* Structural, morphological and optical properties of shuttle-like CeO₂ synthesized by a facile hydrothermal method. *Journal of Alloys and Compounds*, 2017, **722**: 489–498.
- [27] DENG W, DAI Q G, LAO Y J, *et al.* Low temperature catalytic combustion of 1, 2-dichlorobenzene over CeO₂-TiO₂ mixed oxide catalysts. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2016, **181**: 848–861.
- [28] ZANG C J, ZHANG X S, HU S Y, *et al.* The role of exposed facets in the Fenton-like reactivity of CeO₂ nanocrystal to the Orange II. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2017, **216**: 106–113.
- [29] FENG J, YE S H, XU H, *et al.* Design and synthesis of FeOOH/CeO₂ heterolayered nanotube electrocatalysts for the oxygen evolution reaction. *Advanced Materials*, 2016, **28**(23): 4698–4703.
- [30] BECHE E, CHARVIN P, PERARNAU D, *et al.* Ce 3d XPS investigation of cerium oxides and mixed cerium oxide (Ce_xTi_{1-x}O₂). *Surface and Interface Analysis*, 2008, **40**(3/4): 264–267.
- [31] LI L L, ZHANG L, MA K L, *et al.* Ultra-low loading of copper modified TiO₂/CeO₂ catalysts for low-temperature selective catalytic reduction of NO by NH₃. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2017, **207**: 366–375.
- [32] LIANG F L, YU Y, ZHOU W, *et al.* Highly defective CeO₂ as a promoter for efficient and stable water oxidation. *Journal of Material Chemistry*, 2015, **3**(2): 634–640.
- [33] XU L, JIANG Q Q, XIAO Z H, *et al.* Plasma-engraved Co₃O₄ nanosheets with oxygen vacancies and high surface area for the oxygen evolution reaction. *Angewandte Chemie International Edition*, 2016, **55**(17): 5277–5281.
- [34] ZHUANG L Z, GE L, YANG Y S, *et al.* Ultrathin iron-cobalt oxide nanosheets with abundant oxygen vacancies for the oxygen evolution reaction. *Advanced Materials*, 2017, **29**(17): 1606793–1–7.
- [35] WANG F, ZHANG L, XU L, *et al.* Low temperature CO oxidation and CH₄ combustion over Co₃O₄ nanosheets. *Fuel*, 2017, **203**: 419–429.