

· 成果简介 ·

尖晶石型锰氧化物的设计、制备及电催化性能研究

程方益 李 淳 韩晓鹏 陈程成 陈 军*

(先进能源材料化学教育部重点实验室; 天津化学化工协同创新中心;
南开大学化学学院; 天津 300071)

[关键词] 金属氧化物; 尖晶石; 电催化; 氧还原; 空气电池

DOI:10.16262/j.cnki.1000-8217.2015.05.013

氢氧燃料电池和金属空气电池以空气中的氧气为阴极活性物质,具有理论能量密度高、绿色环保等优点,作为电化学能量储存与转化装置和技术,应用潜力巨大^[1,2]。发生在这两种电池体系阴极上的氧还原反应存在过电位高、动力学缓慢等问题,是性能的关键制约因素之一,因此需要使用阴极催化剂^[3]。铂等贵金属及其合金是目前综合性能最佳的氧还原催化剂,但价格昂贵和资源有限,限制了规模实际应用,开发非贵金属基催化材料成为研究热点^[4,5]。3d电子过渡金属氧化物例如锰氧化物拥有储量丰富和环境友好等优点,作为电催化材料引起广泛兴趣;研究表明,锰氧化物的氧还原催化性能与其组成、晶型、价态、形貌、尺寸等因素密切相关^[6-14]。本课题组围绕二元锰氧化物如 MnO_2 和 Mn_2O_3 开展了系列研究,制备了纳米颗粒、纳米线、纳米棒、纳米管、微球等不同形态的锰氧化物,揭示了晶相和微结构的重要影响,并发展了氢化、引入氧缺陷等途径提高催化活性^[9,10,12,14]。然而,由于电导率低、吸附解离氧能力较差且催化活性位少,含单一金属元素的锰氧化物对氧还原反应的电催化性能仍然有待提高。含多种金属元素的复合锰氧化物例如具有尖晶石(AB_2O_4)和钙钛矿(ABO_3)结构的锰基化合物受到关注^[15-20]。揭示这类复合锰氧化物电催化的构效关系进而指导廉价、高效电催化材料的制备与设计仍然是有意义而具挑战性的课题。我们进一步以尖晶石型锰氧化物为研究对象,发展了“还原—转晶”以及“氧化沉淀—嵌入晶化”两种节能减排、操作简单的制备新策略,在温和条件下实现了系列锰系尖晶石氧化物的组成、晶相、形貌的调控,发现并解释

了钴锰尖晶石性能与晶型和钴锰比例的对应规律,获得了具有小尺寸、大比表面积、高催化活性的钴锰氧尖晶石纳米材料^[21,22]。研究成果为氢氧燃料电池与金属空气电池中金属氧化物替代贵金属铂催化剂的设计提供了依据。

1 锰基尖晶石型氧化物的可控制备

尖晶石型氧化物在电、磁、催化、能量存储与转化等领域用途广泛。这类化合物的传统制备方法采用固相烧结,通常需要较高的加热温度和较长的反应时间来克服固相扩散阻力和反应能垒^[23],能耗大、耗时长,并且得到的产物一般形状不规则、颗粒尺寸大、比表面积小、电化学反应活性低。我们提出了一种“还原—转晶”制备方法,在室温常压下实现了钴锰氧尖晶石的快速合成^[21]。以无定形 MnO_2 为前驱体,在含有 M^{2+} (M 为 Zn 、 Mg 、 Co) 的溶液中经还原剂(如 $NaBH_4$ 和 NaH_2PO_2)还原,经离子交换和晶格转化获得 $M_{3-x}Mn_xO_4$ 系列锰基尖晶石氧化物。该方法可通过还原剂的还原能力改变尖晶石的晶型,通过前驱体的形貌调控产物的形貌。产物与高温固相法得到尖晶石相比,粒径小,比表面积大,且具有丰富的缺陷,有利于提升电催化性能。

对于含有多种可变价态过渡金属元素的尖晶石氧化物,其组成和晶体构型相互制约,难以同时调控。以钴锰氧尖晶石为例,因三价锰离子的姜—泰勒效应会将锰氧八面体由正八面体拉伸为扭曲八面体,钴锰比例对晶体对称性有很大影响,这为同时控制这类材料的组成和晶型,研究其组成、结构与电催化性能的构效关系带来困难。我们发展了一种“氧

收稿日期:2015-08-05;修回日期:2015-09-06

* 通信作者, Email: chenabc@nankai.edu.cn

化沉淀—嵌入晶化”的新制备策略^[22],以可溶 Co、Mn 盐为前驱体,利用 $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 的配位作用,通过调整钴源、锰源的加入顺序控制 Mn 的价态和中间体的结构对称性,在很宽的锰元素比例范围内($1 \leq x \leq 2$)同步调控钴锰尖晶石 $\text{Co}_x\text{Mn}_{3-x}\text{O}_4$ 晶型和组成(图 1),获得了热力学亚稳态的立方 CoMn_2O_4 和四方 MnCo_2O_4 尖晶石相,为系统研究钴锰氧尖晶石的构效关系奠定基础。该制备方法所需反应温度较低,产物粒径小、分散度高,可实现尖晶石纳米晶与导电碳载体的原位负载,有利于电催化性能的发挥。此外,这种方法可拓展至 NiCo_2O_4 、 FeCo_2O_4 、 ZnCo_2O_4 、 ZnMn_2O_4 等系列尖晶石复合氧化物超细纳米材料的制备。

2 钴锰氧尖晶石的氧还原电催化性能

采用“还原—转晶”法合成的钴锰氧尖晶石对氧还原和氧析出的电催化活性显著优于传统高温固相法所制备的材料,并且表现出晶相依赖特性。电化

学测试结果表明,立方相的氧还原催化性能优于四方相尖晶石,而氧析出性能顺序正好相反,结合实验分析和密度泛函理论计算,解释性能差异是由于不同晶相表面对氧的吸附能力不同并且单位表面活性位点密度差异所致^[21]。

通过系统研究“氧化沉淀—嵌入晶化”法所制备的六种钴锰氧尖晶石,揭示了组成、结构与氧还原电催化性能的构效关系(图 2 a)^[22]。结果显示,同一组成的立方相尖晶石本征催化活性高于四方相,而同一种晶型的尖晶石中催化活性随锰含量的增加而提高。进一步分析表明,钴锰氧尖晶石构效关系可解释为组成、结构带来的材料导电性、金属元素价态和表面氧吸附能力的差异,高导电性、锰混合价态和适中的表面吸附氧能力有利于氧电催化反应。钴锰尖晶石也展现出优异的氧析出电催化活性,因此可作为阴极双功能催化剂用于可充金属空气电池。图 2b 展示了导电碳负载的立方相 CoMn_2O_4 所组装的可充锌空气电池结构示意图,以及在浅充浅放模式

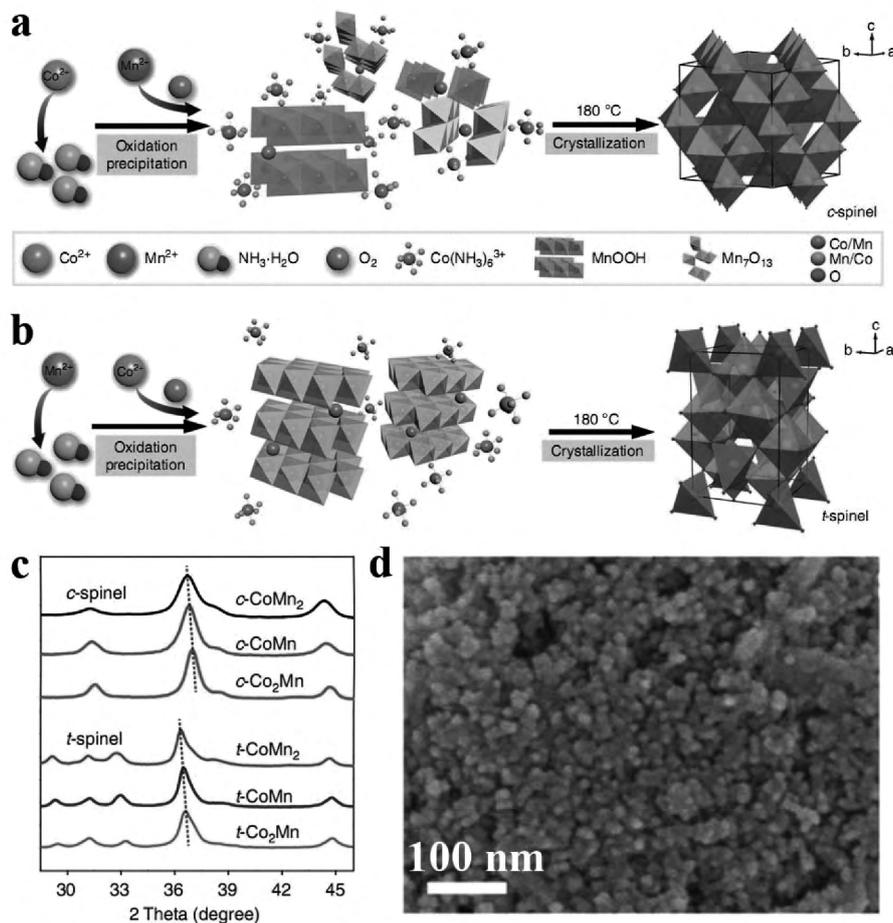


图 1 尖晶石纳米颗粒可控合成:(a, b) 立方和四方结构钴锰尖晶石纳米材料的合成示意图,(c) 不同组成和晶型的系列产物 XRD 图,(d) 产物典型 SEM 图^[22]

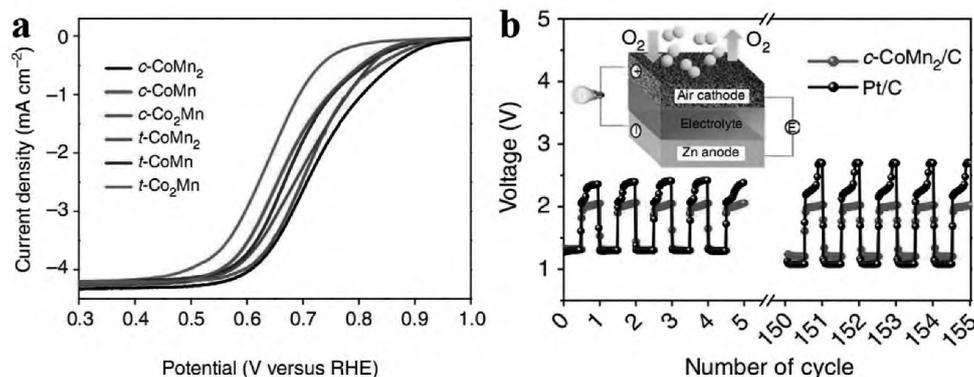


图2 (a) 系列钴锰氧尖晶石的氧还原性能; (b) 碳负载的立方相 CoMn_2O_4 尖晶石和铂碳催化剂应用于可充锌空气电池^[22]

下的充放电曲线。从中可看出, $\text{CoMn}_2\text{O}_4/\text{C}$ 电化学性能优于作为参照的 Pt/C 催化材料, 充放电极化更低并且循环性能更突出。

3 小结与展望

我们致力于锰氧化物功能材料的设计制备与电化学性能研究, 在尖晶石型锰基氧化物的合成与氧还原电催化应用方面取得进展。发展了“还原—转晶”和“氧化沉淀—嵌入晶化”两种温和的制备新方法, 实现了系列锰基尖晶石的可控制备, 在成功调控尖晶石锰氧化物组成、晶型和形貌的基础上, 揭示了其构效关系, 获得了具有小尺寸、大表面积、高催化活性特性的氧还原电催化剂。研究结果将促进尖晶石锰氧化物在电化学能量储存与转化领域的应用, 为研制新型廉价高效非贵金属电催化剂以及构筑碱性燃料电池和可充金属空气电池提供新思路。

致谢 本研究项目得到国家重点基础研究发展计划(2011CB935900)、国家自然科学基金(21322101、21231005)和教育部 111 计划(B12015)的资助。

参 考 文 献

- [1] Steele BC, Heinzel A. Materials for fuel-cell technologies. *Nature*, 2001, 414: 345—352.
- [2] Debe MK. Electrocatalyst approaches and challenges for automotive fuel cells. *Nature*, 2012, 486: 43—51.
- [3] Cheng FY, Chen J. Metal-air batteries: from oxygen reduction electrochemistry to cathode catalysts. *Chem Soc Rev*, 2012, 41: 2172—2192.
- [4] Nie Y, Li L, Wei ZD. Recent advancements in Pt and Pt-free catalysts for oxygen reduction reaction. *Chem Soc Rev*, 2015, 44: 2168—2201.
- [5] Bing YH, Liu HS, Zhang L, et al. Nanostructured Pt-alloy electrocatalysts for PEM fuel cell oxygen reduction reaction. *Chem Soc Rev*, 2010, 39: 2184—2202.
- [6] Mao LQ, Zhang D, Sotomura T, et al. Mechanistic study of the reduction of oxygen in air electrode with manganese oxides as electrocatalysts. *Electrochim Acta*, 2003, 48: 1015—1021.
- [7] El-Deab MS, Ohsaka T. Manganese oxide nanoparticles electrodeposited on platinum are superior to platinum for oxygen reduction. *Angew Chem Int Ed*, 2006, 45: 5963—5966.
- [8] Débart A, Paterson AJ, Bao JL et al. $\alpha\text{-MnO}_2$ nanowires: a catalyst for the O_2 electrode in rechargeable lithium batteries. *Angew Chem Int Ed*, 2008, 47: 4521—4524.
- [9] Cheng FY, Shen J, Ji WQ, et al. Selective synthesis of manganese oxide nanostructures for electrocatalytic oxygen reduction. *ACS Appl Mater Interf* 2009, 1: 460—466.
- [10] Cheng FY, Su Y, Liang J, et al. MnO_2 -based nanostructures as catalysts for electrochemical oxygen reduction in alkaline media. *Chem Mater*, 2010, 22: 898—905.
- [11] Gorlin Y, Lassalle-Kaiser B, Benck JD, et al. In situ X-ray absorption spectroscopy investigation of a bifunctional manganese oxide catalyst with high activity for electrochemical water oxidation and oxygen reduction. *J Am Chem Soc*, 2013, 135: 8525—8534.
- [12] Cheng FY, Zhang TR, Zhang Y, et al. Enhancing electrocatalytic oxygen reduction on MnO_2 with vacancies. *Angew Chem Int Ed*, 2013, 52: 2474—2477.
- [13] Tompsett DA, Parker SC, Islam MS. Rutile (β -) MnO_2 surfaces and vacancy formation for high electrochemical and catalytic performance. *J Am Chem Soc*, 2014, 136: 1418—1426.
- [14] Zhang, TR, Cheng FY, Du J, et al. Efficiently enhancing oxygen reduction electrocatalytic activity of MnO_2 using facile hydrogenation. *Adv Energy Mater*, 2015, 5: 1400654.
- [15] Rios E, Gautier JL, Poillat G, et al. Mixed valency spinel oxides of transition metals and electrocatalysis: case of the $\text{Mn}_x\text{Co}_{3-x}\text{O}_4$ system. *Electrochim Acta*, 1998, 44: 1491—1497.
- [16] Nissinen T, Valo T, Gasik M, et al. Microwave synthesis of catalyst spinel MnCo_2O_4 for alkaline fuel cell. *J Power Sources*, 2002, 106: 109—115.
- [17] Liang Y, Wang H, Zhou J, et al. Covalent Hybrid of Spinel Manganese - Cobalt Oxide and Graphene as Advanced Oxygen Reduction Electrocatalysts. *J Am Chem Soc*. 2012, 134 (7): 3517—3523.

- [18] Stoerzinger KA, Risch M, Suntivich J, et al. Oxygen electrocatalysis on (001)-oriented manganese perovskite films: Mn valency and charge transfer at the nanoscale. *Energy Environ Sci*, 2013, 6:1582—1588.
- [19] Han XP, Zhang TR, Du J, et al. Porous calcium-manganese oxide microspheres for electrocatalytic oxygen reduction with high activity. *Chem Sci*, 2013, 4:368—376.
- [20] Du J, Zhang TR, Cheng FY, et al. Nonstoichiometric perovskite $\text{CaMnO}_{3-\delta}$ for oxygen electrocatalysis with high activity. *Inorg Chem*, 2014, 53:9106—9114.
- [21] Cheng FY, Shen J, Peng B, et al. Rapid room-temperature synthesis of nanocrystalline spinels as oxygen reduction and evolution electrocatalysts. *Nat Chem*, 2011, 3:79—84.
- [22] Li C, Han XP, Cheng FY, et al. Phase and composition controllable synthesis of cobalt manganese spinel nanoparticles towards efficient oxygen electrocatalysis. *Nat Commun*, 2015, 6:7345.
- [23] Armijo JS. The kinetics and mechanism of solid-state spinel formation—a review and critique. *Oxid. Met.*, 1969, 1: 171—198.

Design, preparation and electrocatalytic properties of spinel manganese oxide

Cheng Fangyi Li Chun Han Xiaopeng Chen Chengcheng Chen Jun

(Key Laboratory of Advanced Energy Materials Chemistry, Ministry of Education; Collaborative Innovation Center of Chemical Science and Engineering (Tianjin); College of Chemistry, Nankai University, Tianjin 300071)

Key words metal oxide; spinel; electrocatalytic; oxygen reduction; air battery

· 资料信息 ·

国家自然科学基金 2015 年度项目资助进展新闻发布会在京举行

2015 年 8 月 21 日,国家自然科学基金委员会在京举行新闻发布会,国家自然科学基金委员会杨卫主任、高瑞平副主任就 2015 年度科学基金项目集中评审资助情况及体现出的新特点向首都新闻界作了介绍。新闻发布会由何鸣鸿副主任主持。这是自然科学基金委自成立以来就年度科学基金项目资助情况举行的首次新闻发布会。

国家自然科学基金委 2015 年接收依托单位提交的各类项目申请 167887 项,目前已经择优资助了各类项目 37606 项,安排直接费用计划 1834501.39 万元(183.45 亿元),完成 2015 年资助计划的 80.20%。

2015 年科学基金申请与资助在总体态势步入新常态的同时,体现出以下 5 个方面的新特点:

一是项目管理方面信息化程度不断提高。首次实行全部申请书在线填报,方便了申请,从信息技术上大幅制约了超项等违规现象。同时试点推广的计算机辅助指派工作,2015 年通讯评审中使用计算机指派系统的项目已达到 70% 左右。计算机辅助指派的专家已超过 55%。

二是资助经费方面,首次实行直接和间接费用

分开,科研经费环境得到优化。按照新的资金管理办法,实行间接成本补偿机制,直接费用专用于科研,其中劳务费取消了上限。

三是资助力度方面,2015 年进一步加强了对人才计划的支持力度。继杰出青年基金强度倍增后,优秀青年基金资助额从每项 100 万元增加到 150 万元。

四是获资助学者项目负责人呈年轻化趋势。面上项目负责人 40 岁以下占 43.14%,36—45 岁年龄段占比为 46.36%,均比去年增长 3 个百分点;重点项目负责人 50 岁以下者占 47.09%,比去年上升 6.7 个百分点;地区基金负责人 40 岁以下占 54.47%,高出去年 7.6 个百分点。

五是评审制度更加完善。通过发布实施《国家自然科学基金项目评审专家行为规范》等管理办法,强调专家依规自律,加强行为规范约束;严格执行回避保密制度,严肃会议纪律,强化评审监督工作等,有力保障了评审工作的质量和公信力。

(供稿:新闻中心)