

g-C₃N₄/双钙钛矿复合材料的制备及氧催化性能

王 成 黄红霞* 肖 阳 梁大铭

(桂林理工大学,广西电磁化学功能物质重点实验室,桂林 541004)

摘要: 通过溶胶-凝胶法制备出不同 Ni 掺杂比例的双钙钛矿 $\text{Sr}_2\text{Ni}_x\text{Co}_{2-x}\text{O}_6$ ($x=0.2, 0.4, 0.6, 0.8$), 通过热分解法制备出具有层状结构的纳米颗粒 g-C₃N₄, 并制备其复合物催化剂。将双钙钛矿和 g-C₃N₄ 分别制备成双功能电极片, 用于测试其对氧还原(ORR)和氧析出(OER)的催化活性, 然后选取具有最佳氧催化活性的 Ni 掺杂比例 $x=0.4$ 的双钙钛矿与一定重量比例的 g-C₃N₄ 进行复合, 测试复合催化剂的氧催化活性。结果表明, 复合后的催化剂催化效果明显优于单一催化剂, 当 g-C₃N₄ 添加量占双钙钛矿的 30%(w/w) 时复合催化剂催化氧还原反应的最大电流密度为 $395.7 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ (-0.6 V vs Hg/HgO), 氧析出反应的最大电流密度为 $372.0 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ (1 V vs Hg/HgO), 这表明 g-C₃N₄ 与 $\text{Sr}_2\text{Ni}_{0.4}\text{Co}_{1.6}\text{O}_6$ 复合后协同催化能够提高双钙钛矿的氧催化活性。

关键词: 双钙钛矿氧化物; g-C₃N₄; 氧催化; 双功能氧电极

中图分类号: O643 文献标识码: A 文章编号: 1001-4861(2019)02-0254-09

DOI: 10.11862/CJIC.2019.033

Preparation and Oxygen Catalytic Performance of g-C₃N₄/Double Perovskite Composites

WANG Cheng HUANG Hong-Xia* XIAO Yang LIANG Da-Ming

(Guangxi Key Laboratory of Electrochemical and Magneto-Chemical Functional Materials,
Guilin University of Technology, Guilin, Guangxi 541004, China)

Abstract: Double perovskite $\text{Sr}_2\text{Ni}_x\text{Co}_{2-x}\text{O}_6$ ($x=0.2, 0.4, 0.6, 0.8$) with different Ni doping ratios were prepared by sol-gel method, and nanoparticles g-C₃N₄ with layered structure was prepared by thermal decomposition. Synthesis of double perovskite and g-C₃N₄ composite that were used as bifunctional catalysts, which were prepared into bifunctional electrodes, and used to test its catalytic activity for oxygen reduction reaction (ORR) and oxygen evolution reaction (OER). Then, the doping ratio ($x=0.4$) of Ni in double perovskite with the best oxygen catalytic activity was selected to be composited with a certain weight ratio of g-C₃N₄, testing the catalytic activity of the composite catalysts. The results show that the composite catalysts were obviously better than the single catalysts. When the amount of g-C₃N₄ added was 30% of the mass of the double perovskite, the maximum current densities of the catalytic ORR was $395.7 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ (-0.6 V vs Hg/HgO), the catalytic OER was $372.0 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ (1 V vs Hg/HgO). This indicates that the synergistic catalysis of g-C₃N₄ and $\text{Sr}_2\text{Ni}_{0.4}\text{Co}_{1.6}\text{O}_6$ could improve the catalytic activity of the double perovskite.

Keywords: double perovskite; g-C₃N₄; oxygen catalysis; bifunctional oxygen electrode

随着社会的发展,日益严重的能源危机威胁着人类正常的日常生活。为了解决能源问题,各国政府和学者都在寻找开发新能源如太阳能、风

能、核能、地热能等,但是由于设备制造成本高,易受自然地理条件的限制,并不能安全有效的解决能源危机^[1-2]。因为电池比容量高、电能利用率高、安全

收稿日期:2018-09-13。收修改稿日期:2018-12-06。

广西自然科学基金(No.2016GXNSFAA380201)和广西电磁化学功能物质重点实验室研究基金(No.EMFM20161103)资助项目。

*通信联系人。E-mail: hxxhunan@126.com

无污染、充放电循环性能好而成为目前研究热门^[3-5]。目前制约电池发展的因素之一是在强碱性环境中电池反应所需要的阴极催化剂催化活性不高,因此寻找高效稳定的阴极催化剂材料就成为研究方向之一^[6-8]。在强碱性环境中贵金属作为阴极催化剂,具有优秀的氧催化性能,但是由于其提炼困难,价格昂贵,不适合商业化推广,只能在实验室阶段研究^[9-11]。目前非贵金属催化剂有望替代贵金属作为氧反应的催化剂,钙钛矿型复合氧化物具有价廉、催化活性高、有较高的电子导电性、可供选择的元素和可掺杂的元素及比例都很丰富的特点,并且在电解质为碱性溶液时,催化比较稳定、耐腐蚀,被认为是一种高效稳定的阴极催化剂^[12]。钙钛矿型氧化物有2种类型,一种是单钙钛矿 ABO_3 ,另一种是双钙钛矿 $\text{A}_2\text{B}_2\text{O}_6$,A位为稀土离子,B位为过渡金属离子。A位B位离子相互调控,可以形成钙钛矿本身氧缺陷,提升氧还原和氧析出的催化活性^[13-14]。目前双钙钛矿主要用于中温固体燃料电池以及作为燃烧催化剂和磁性研究方面,双钙钛矿B位过渡金属离子,具有一定的可取代性,产生氧空穴或过渡金属氧化物价态变化而形成缺陷,改变氧的吸附脱附性质,提高催化性能^[14]。双钙钛矿是 Falcón 等^[15]首次利用柠檬酸分解法合成双钙钛矿 $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$,并作为甲烷高温燃烧催化剂。Briec 等^[16]对双钙钛矿 $\text{GdBaCo}_2\text{O}_{5.5}$ 的研究发现其不仅可以用作固体氧化物燃料电池中,而且在质子传导燃料电池中也是非常有效的阴极材料。Imanishi 等^[17]研究 $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MO}_3$ ($\text{M}=\text{Fe}, \text{Mn}, \text{Co}$) 不同的掺杂比例和不同的元素取代对 ORR 和 OER 的催化活性,发现不同钕掺杂的 $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MO}_3$ 的氧还原和氧析出催化活性接近贵金属催化剂。于文婉等^[18]研究了 $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_3$ 不同比例 Sr 掺杂对氧催化的影响,并与 $\alpha\text{-MnO}_2$ 复合后研究 ORR、OER 催化性能,取得了不错的催化效果。Sun 等^[19]制备出 $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_3$ 研究不同 Ni 掺杂比例对 ORR 和 OER 的催化活性,发现 Ni 掺杂能够提高其催化活性。Zhao 等^[20]研究了双钙钛矿型氧化物 $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{FeCoO}_6$ ($x=0, 0.2, 0.4, 0.6, 0.8, 1.0$) 作为氧载体来催化氧还原反应,进而研究不同比例的 Sr 掺杂对氧还原反应的影响。

目前单一的双钙钛矿催化剂氧催化效果不理想,因此我们通过改性添加另一种氧催化剂来提高催化活性。Zhao 等^[21]报道了使用多层石墨烯负载钙钛矿 $\text{Ba}_{0.95}\text{La}_{0.05}\text{FeO}_{3-\delta}$ 形成复合催化剂作为 OER 催

化剂,电化学结果显示复合催化剂表现出更高的电流密度和更负的起始电位,并且改善了稳定性。本文使用高比表面积且层间空隙中有可移动电子的 $g\text{-C}_3\text{N}_4$,与双钙钛矿复合制备成不同类型的复合催化剂用于常温环境下的氧催化反应。复合催化剂的协同催化效应有利于催化剂内部电荷的传导,从而提高氧催化活性^[22-23]。通过溶胶-凝胶法制备出不同 Ni 掺杂比例的 $\text{Sr}_2\text{Ni}_x\text{Co}_{2-x}\text{O}_6$ 双钙钛矿型氧化物,热处理法制备出层状结构的纳米颗粒 $g\text{-C}_3\text{N}_4$,并将两者复合应用于双功能氧电极中,考查其 ORR 与 OER 催化性能。

1 实验部分

1.1 试剂

分析纯试剂:硝酸锶(西陇化工股份有限公司),六水合硝酸钴(西陇化工股份有限公司),硝酸镍(西陇化工股份有限公司),一水合柠檬酸(西陇化工股份有限公司),氨水(西陇化工股份有限公司),无水乙醇(西陇化工股份有限公司),异丙醇(西陇化工股份有限公司),碳黑 Vulcan XC-72R(深圳鹏翔运达机械科技有限公司),三聚氰胺(国药集团化学试剂有限公司);乙炔黑(工业级,深圳鹏翔运达机械科技有限公司);PTFE(60%(w/w)悬浮溶液,美国 3M 公司)

1.2 实验方法

1.2.1 双钙钛矿 $\text{Sr}_2\text{Ni}_x\text{Co}_{2-x}\text{O}_6$ 的制备

按化学计量比称取对应的硝酸盐,溶于去离子水,再加入金属离子总物质的量2倍的一水合柠檬酸,共同搅拌形成均相溶液,调节前驱体溶液 pH 值。80℃水浴蒸发形成凝胶,在干燥箱中干燥一夜,干凝胶在马弗炉中 350℃预烧 30 min,研磨后在 800℃烧结 5 h 得到催化剂,升温速率均为 $10^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ 。不同 Ni 掺杂比例的双钙钛矿命名为 $\text{Sr}_2\text{Ni}_x\text{Co}_{2-x}\text{O}_6$ ($x=0.2, 0.4, 0.6, 0.8$)。

1.2.2 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 的制备

采用热处理的方式制备具有层状结构纳米颗粒 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ ^[23-24]。第一步热处理为 6 g 黄色三聚氰胺粉末置于马弗炉中 550℃,煅烧 4 h,升温速率 $2^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$,持续研磨 1 h,得到淡黄色粉末。第二步热处理为取第一步热处理后的淡黄色粉末 0.1 g 置于敞口坩埚中放入马弗炉中煅烧 500℃ 3 h,升温速率 $5^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$,得到白色的具有层状结构的纳米颗粒 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 。

1.2.3 复合催化剂的制备

称取占双钙钛矿质量的 5%、10%、20%、30%、40%、50% 的 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 先溶于无水乙醇中超声 30 min, 之后加入双钙钛矿超声 30 min 使其混合均匀, 在 90 °C 下水浴回流 6 h, 之后蒸干乙醇, 干燥一夜。将混合物取出, N_2 氛围 550 °C 煅烧 2 h, 升温速率 5 °C $\cdot\text{min}^{-1}$, 得到复合物催化剂。质量添加量为 5%、10%、20%、30%、40%、50% 的复合材料分别记为 5CN-SNC、10CN-SNC、20CN-SNC、30CN-SNC、40CN-SNC、50CN-SNC。

1.2.4 双功能电极片的制备

催化剂、碳黑(Vulcan XC-72R)和 PTFE 按质量百分比为 1:2:1 混合在异丙醇溶液中, 球磨 30 min, 球磨转速 300 $\text{r}\cdot\text{min}^{-1}$, 超声 30 min, 混合均匀后再水浴加热形成糊状, 捏成弹性团状。最后再辊压制成厚度为 0.2 mm 的薄膜, 催化剂载量约为 5.7 $\text{mg}\cdot\text{cm}^{-2}$, 60 °C 干燥去除多余的异丙醇得到催化层。防水层由乙炔黑和 PTFE 悬浮液按质量比为 7:3 混合, 厚度为 0.5 mm, 采用催化层相同的制备工艺制作。催化层、镍网、防水层, 15 MPa 压制成电极片, 340 °C 热处理 30 min, 除掉 PTFE, 最后裁剪成工作面约为 $1\times 1\text{ cm}^2$ 的电极片, 即双功能氧电极。

1.3 样品的表征

样品的结构分析采用 X'Pert3 Powder 型多功能 X 射线衍射仪(荷兰 Panalytical 公司), $\text{Cu K}\alpha$ 辐射($\lambda=0.154\ 056\text{ nm}$), 管电压 40 kV, 管电流 40 mA, 扫描速度为 0.656 5° $\cdot\text{s}^{-1}$, 扫描范围 $2\theta=10^\circ\sim 80^\circ$ 。场发射扫描电子显微镜(日立高新技术公司), 扫描电压为 5 kV, EDS 对样品的表现形貌, 颗粒分布以及元素比例进行分析。TriStar II 3020 比表面与孔隙度分析仪(美国 Micromeritics Instrument Corporation 公司)对样品比表面积进行分析。

1.4 样品的电化学性能测试

使用上海辰华 CHI 660E 电化学工作站进行稳态恒电流测试, 测试条件: 50 $\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ 电流密度下测试 1 000 s。稳态极化测试, 测试范围为阳极极化曲线电压范围 0~1 V 和阴极极化曲线电压范围 0~-0.6 V, 扫描速度均为 0.003 $\text{V}\cdot\text{s}^{-1}$, 静置 200 s。电

化学阻抗分析频率范围 $1\sim 10^5\text{ Hz}$, 扫描间隔电位 0.005 V。所有测试均为三电极体系: 研究电极、对电极、参比电极依次为双功能氧电极、Pt 电极、 Hg/HgO 电极, 电解液为 6 $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ KOH, 测试前活化 2 d。

2 结果与讨论

2.1 $\text{Sr}_2\text{Ni}_x\text{Co}_{2-x}\text{O}_6$ 双钙钛矿的结构形貌表征

图 1 是不同 Ni 掺杂量 $\text{Sr}_2\text{Ni}_x\text{Co}_{2-x}\text{O}_6$ 的 XRD 图, 与标准卡片 PDF No.00-048-0875 对比发现 Ni 掺杂量在 0.2 和 0.4 时峰型干净、尖锐, 无杂峰, 并且特征峰的峰强度较高。但是 Ni 掺杂量为 0.2 时主峰的强度要低于掺杂量为 0.4 时, 说明 $\text{Sr}_2\text{Ni}_{0.4}\text{Co}_{1.6}\text{O}_6$ 的结晶度要好于 $\text{Sr}_2\text{Ni}_{0.2}\text{Co}_{1.8}\text{O}_6$, 此时均为双钙钛矿纯相, 无其他杂质生成^[25]。当 Ni 掺杂量为 0.6 和 0.8 时出现了 SrCO_3 (PDF No.00-005-0418)和 Co_3O_4 (PDF No.00-042-1467)杂峰, 并且随着 Ni 掺杂量的增加, SrCO_3 、 Co_3O_4 杂峰的强度有所增强, 这是由于 Ni 掺杂导致了双钙钛矿晶格发生畸变, 从而导致 SrCO_3 、 Co_3O_4 杂峰的出现。从 XRD 可以看出, $\text{Sr}_2\text{Ni}_{0.4}\text{Co}_{1.6}\text{O}_6$ 具有最佳的结构。

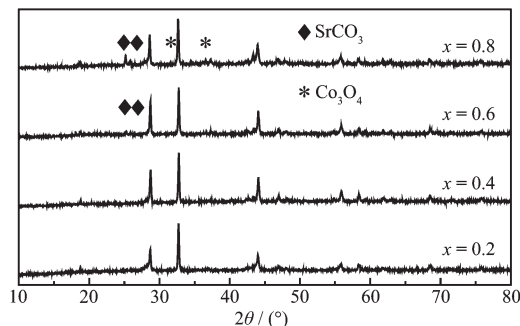


图 1 双钙钛矿 $\text{Sr}_2\text{Ni}_x\text{Co}_{2-x}\text{O}_6$ ($x=0.2, 0.4, 0.6, 0.8$) 的 XRD 图

Fig.1 XRD patterns of double perovskite $\text{Sr}_2\text{Ni}_x\text{Co}_{2-x}\text{O}_6$ ($x=0.2, 0.4, 0.6, 0.8$)

根据 XRD 图由 Scherrer 公式^[26]计算出 $\text{Sr}_2\text{Ni}_x\text{Co}_{2-x}\text{O}_6$ 的粒径 R , 并通过氮气吸附脱附测试其比表面积, 结果列于表 1。从表 1 可以看出双钙钛矿平均粒径在 36~46 nm, $\text{Sr}_2\text{Ni}_{0.4}\text{Co}_{1.6}\text{O}_6$ 的粒径要稍微小于其他 Ni 掺杂量, 从 BET 测试可以看出不同的

表 1 双钙钛矿 $\text{Sr}_2\text{Ni}_x\text{Co}_{2-x}\text{O}_6$ ($x=0.2, 0.4, 0.6, 0.8$) 的粒径 R 和比表面积 S_{BET}

Table 1 Particle sizes (R) and surface area (S_{BET}) of double perovskites $\text{Sr}_2\text{Ni}_x\text{Co}_{2-x}\text{O}_6$ ($x=0.2, 0.4, 0.6, 0.8$)

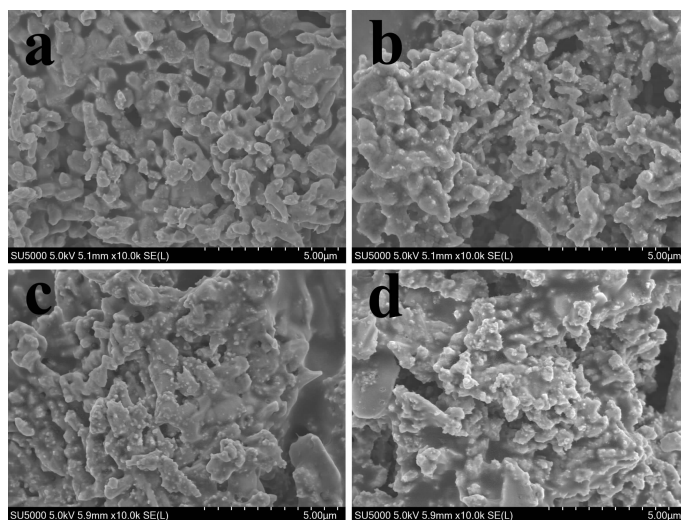
	$x=0.2$	$x=0.4$	$x=0.6$	$x=0.8$
R / nm	39.45	36.36	46.16	41.38
$S_{\text{BET}} / (\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1})$	3	5	3	2

Ni 掺杂量比表面积先增大后减小,其中 $x=0.4$ 时样品具有最大的比表面积。

为了进一步表征双钙钛矿在不同 Ni 掺杂量时的表观形貌,对其进行 SEM 测试,如图 2 所示。双钙钛矿表面为不规则纳米颗粒,且相互连接^[27],整体的形貌尺寸和表 1 计算的结果基本吻合,在 $x=0.6$ 和 $x=0.8$ 时 SEM 显示其有比较大的块状,这可能与本身杂质 SrCO_3 、 Co_3O_4 生成有关。所有 SEM 图均出现团聚现象,这是由高温烧结导致的, $x=0.4$ 时表面

团聚较其他的掺杂量要好,且表面颗粒分布更加均匀,这与前面的 BET 测试结果相吻合,说明粒径减小有利于样品的比表面积的增大。

从 XRD、SEM 表征来看,当 Ni 含量为 0.2 和 0.4 时所得到的双钙钛矿为纯相,无其他杂质生成,因此利用 EDS 能谱分析其元素分布,结果如表 2 所示。表 2 表明各元素的比例与双钙钛矿的理论值基本吻合,这说明制备的 $\text{Sr}_2\text{Ni}_{0.2}\text{Co}_{1.8}\text{O}_6$ 和 $\text{Sr}_2\text{Ni}_{0.4}\text{Co}_{1.6}\text{O}_6$ 为单一物相。



(a) $x=0.2$, (b) $x=0.4$, (c) $x=0.6$ and (d) $x=0.8$

图 2 双钙钛矿 $\text{Sr}_2\text{Ni}_x\text{Co}_{2-x}\text{O}_6$ 的 SEM 图

Fig.2 SEM images of double perovskite $\text{Sr}_2\text{Ni}_x\text{Co}_{2-x}\text{O}_6$

表 2 双钙钛矿 $\text{Sr}_2\text{Ni}_x\text{Co}_{2-x}\text{O}_6$ ($x=0.2, 0.4$)EDS 元素分析

Table 2 EDS element analysis of double perovskites $\text{Sr}_2\text{Ni}_x\text{Co}_{2-x}\text{O}_6$ ($x=0.2, 0.4$)

	Atomic fraction / %			
	Sr	Co	Ni	O
$x=0.2$	20.78	17.92	2.03	59.27
$x=0.4$	21.72	16.09	3.95	58.23

2.2 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 的结构形貌表征

图 3 为经过两步热处理后层状结构白色纳米颗粒 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 的 XRD 图,在 $2\theta=13^\circ$ 左右有 1 个弱的衍射峰,层间距 $d=0.680\ 5\ \text{nm}$,对应(100)晶面,在 $2\theta=27.7^\circ$ 左右的衍射峰,层间距 $d=0.321\ 3\ \text{nm}$,对应(002)晶面, $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 特征峰是由于层间堆叠形成的,符合 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 以往报道^[28]。

氮气吸附-脱附测试结果表明第一步热处理得到黄色大块状的 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 和第二步紧接着热处理后得到白色纳米颗粒的 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 的比表面积分别为 12 和 $192\ \text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$ 。图 4 可直观的看出黄色大块状的 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 表观形貌为明显的堆积大块状,层间堆叠明

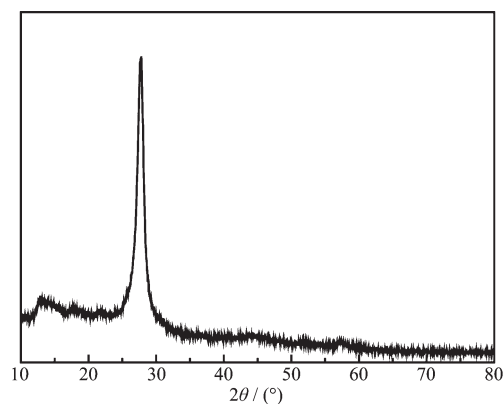
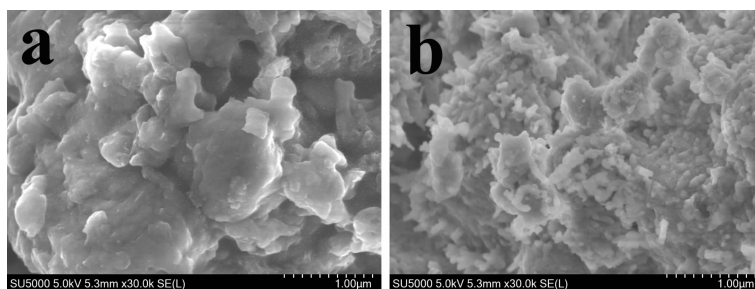


图 3 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 的 XRD 图

Fig.3 XRD pattern of $g\text{-C}_3\text{N}_4$



(a) $g\text{-C}_3\text{N}_4$ (one-step thermal decomposition); (b) $g\text{-C}_3\text{N}_4$ (two-step thermal decomposition)

图 4 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 的 SEM 图

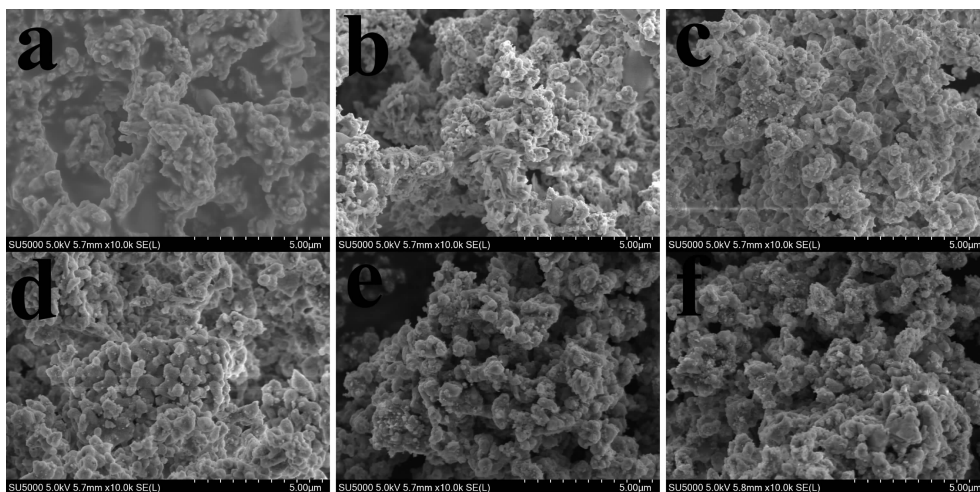
Fig.4 SEM images of $g\text{-C}_3\text{N}_4$

显,比表面积较小,经过再次高温烧制后原来大的块状全部粉碎成颗粒状,出现层状结构,层间堆叠减少,但是颗粒之间有所团聚,比表面积明显增大,粒径明显减小。

2.3 复合催化剂 CN-SNC 的形貌表征

图 5 是复合催化剂 5CN-SNC、10CN-SNC、20CN-SNC、30CN-SNC、40CN-SNC 和 50CN-SNC 的 SEM 图,比表面积测试结果表明各复合催化剂的 S_{BET} 分别为 3、5、15、18、4 和 $5 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ 。从 SEM 图可

以看出整体的表现形貌为不规则纳米颗粒,尺寸分布不一。5CN-SNC 形貌较其他图团聚明显,颗粒分布不均,颗粒之间相互连接,其比表面积也比较小,这是由于 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 的掺杂量较少,且与 $\text{Sr}_2\text{Ni}_{0.4}\text{Co}_{1.6}\text{O}_6$ 之间的复合相对较少,在烧结时容易发生团聚。其他的 SEM 图形貌均相差不大,均为不规则纳米颗粒,但是整体来看 20CN-SNC、30CN-SNC 相对分布较均匀,团聚较少,比表面积较大,40CN-SNC、50CN-SNC 颗粒尺寸明显较大,分布均匀。



(a) 5CN-SNC, (b) 10CN-SNC, (c) 20CN-SNC, (d) 30CN-SNC, (e) 40CN-SNC and (f) 50CN-SNC

图 5 CN-SNC 的 SEM 图

Fig.5 SEM images of CN-SNC

2.4 电化学性能表征

2.4.1 $\text{Sr}_2\text{Ni}_x\text{Co}_{2-x}\text{O}_6$ 的电化学性能表征

2.4.1.1 稳态恒电流测试

稳态恒电流测试可以表征电极之间的稳定性与催化效果的差别。图 6 是 Ni 掺杂量为 0.2、0.4、0.6、0.8 和单纯碳黑无催化剂电极的稳态恒电流测试结果。由图可知加入双钙钛矿催化剂后其性能都有明显的提升,无催化剂碳黑阳极稳态的电压平台

比加入催化剂后要高,为 1.502 V,而加入催化剂后电压在较短的时间内稳定,稳定电压在 0.6~0.7 V 左右。表明加入催化剂后对氧析出(OER)的性能有所提升。就氧还原(ORR)而言,整体差别不是很大,包括碳黑在内稳定在 -0.5~-0.3 V 左右。但是碳黑稳定性要比加入催化剂后差,表明对 ORR 催化活性要差,不稳定。综上所述, $x=0.4$ 时电压的稳定时间最短,并且稳定的电压平台分别为 0.645 9 和

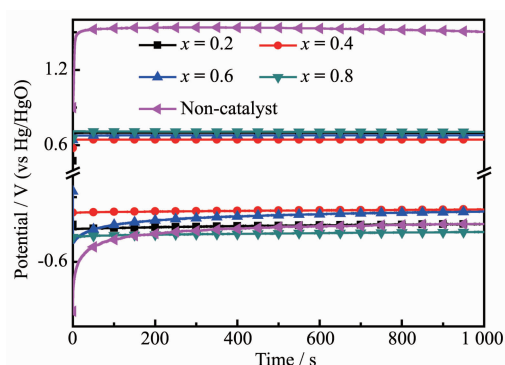


图6 $\text{Sr}_2\text{Ni}_x\text{Co}_{2-x}\text{O}_6$ 双钙钛矿和无催化剂电极的稳态恒电流曲线

Fig.6 Galvanostatic curves of $\text{Sr}_2\text{Ni}_x\text{Co}_{2-x}\text{O}_6$ double perovskites and non-catalyzed electrodes

-0.357 6 V,表现出最佳的氧还原和氧析出性能。

2.4.1.2 稳态极化曲线测试

通过稳态恒电流测试结果,继续对样品进行稳态极化测试,稳态极化测试是反应催化剂催化效果的稳定性与催化性能高低的重要性能指标之一,不同催化剂制备电极极化程度的大小,直接影响着催化剂的 ORR、OER 催化性能,也影响着电极的循环使用寿命,因此可以区分不同催化剂催化效果的高低,一般来说,电极极化程度越小,说明稳定性好,催化效果好。

图7和图8分别为不同比例 Ni 掺杂量和无催化剂纯碳黑电极的阳极极化曲线和阴极极化曲线。对于无催化剂的碳黑电极,阳极极化和阴极极化的极化程度都非常大,对氧析出和氧还原催化性能均最差,阳极极化曲线极限电流密度只有 $0.045\text{ }1\text{ A}\cdot\text{cm}^{-2}$,阴极极化曲线为 $0.072\text{ }1\text{ A}\cdot\text{cm}^{-2}$,几乎没有催化活性。加入催化剂后性能明显有所提升,极化程

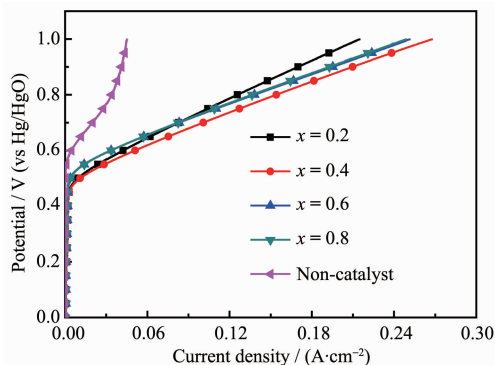


图7 $\text{Sr}_2\text{Ni}_x\text{Co}_{2-x}\text{O}_6$ 双钙钛矿和无催化剂电极的阳极极化曲线

Fig.7 Anodic polarization curves of $\text{Sr}_2\text{Ni}_x\text{Co}_{2-x}\text{O}_6$ double perovskites and non-catalyzed electrodes

度有所改善,可以看出催化剂 $\text{Sr}_2\text{Ni}_x\text{Co}_{2-x}\text{O}_6$ 的加入能够改善电极的氧催化性能。阳极极化曲线反映出催化剂进行氧析出 OH^- 生成 O_2 的能力,可以得到当 $x=0.4$ 时催化剂电极极化程度最小,在极化极限电压为 1.0 V 时对应的电流密度为 $0.267\text{ }7\text{ A}\cdot\text{cm}^{-2}$,同时在阴极极化曲线可以看出 $\text{Sr}_2\text{Ni}_{0.4}\text{Co}_{1.6}\text{O}_6$ 的极化程度也是最小,对应氧还原的催化活性最佳,在电压为 -0.6 V 时电流密度为 $0.183\text{ }0\text{ A}\cdot\text{cm}^{-2}$ 。综合表明 $x=0.4$ 时催化剂对 ORR 和 ORR 的催化活性均最佳,极化程度最小,电极的稳定性也是最佳。

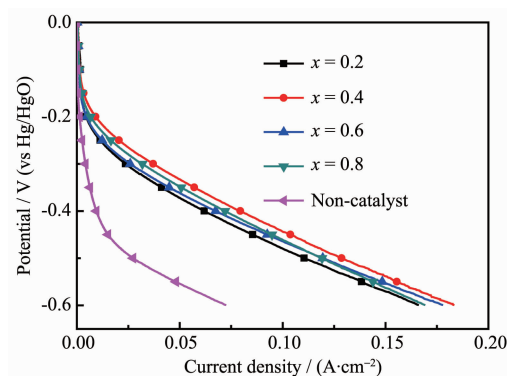


图8 $\text{Sr}_2\text{Ni}_x\text{Co}_{2-x}\text{O}_6$ 双钙钛矿和无催化剂电极的阴极极化曲线

Fig.8 Cathodic polarization curves of $\text{Sr}_2\text{Ni}_x\text{Co}_{2-x}\text{O}_6$ double perovskites and non-catalyzed electrodes

目前研究学者认为在碱性环境中,氧气的还原与析出双向进行时比较复杂,但是普遍认为钙钛矿型氧化物作为催化剂时,进行双向催化时是二电子反应体系即 $\text{OH}^- \rightleftharpoons \text{HO}_2^- \rightleftharpoons \text{O}_2$,而催化剂在这一过程中主要就是加快 HO_2^- 中间产物的分解^[29-30],这也侧面证实了加入催化剂后性能有所提高。从极化曲线可以看出 Ni 掺杂也影响着催化性能,随着 Ni 含量的增加,对 ORR 和 OER 反应的催化活性先增加后减小,一方面与双钙钛矿的本身颗粒大小以及其比表面积有关,从前面的结构表征可以看出 Ni 含量为 0.4 时的平均粒径相对较小和比表面积相对较大,这有利于氧气进入界面参与反应;另一方面由于 Ni 的掺杂,导致当中 Co 的价态发生变化,这让双钙钛矿本身形成更多氧空位,增加氧的吸附脱附能力,但是随着 Ni 的增多,晶格畸变程度增加,导致杂质生成,影响了催化剂的活性,这与电化学性能表征一致^[19]。综上所述, $\text{Sr}_2\text{Ni}_{0.4}\text{Co}_{1.6}\text{O}_6$ 作为氧反应催化剂时,能够增加反应的活性位点,有利于氧的

吸附-脱附,增加电子迁移速率,使得氧还原与氧析出进行的更快,即催化活性最佳。

2.4.2 复合催化剂的电化学性能表征

2.4.2.1 稳态恒电流测试

选取具有最佳催化活性 $\text{Sr}_2\text{Ni}_{0.4}\text{Co}_{1.6}\text{O}_6(\text{SNC})$ 与 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 复合加以改性,图 9 是催化剂电极的稳态恒电流测试曲线。从图中可以看出单一催化剂在恒电流测试中氧还原和氧析出模式的电压稳定平台都比复合催化剂要差,单一的 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 电压平台分别为 $-0.320\ 8$ 和 $0.712\ 1\ \text{V}$,这表明其对应的氧催化能力较差。复合催化剂明显好于单一催化剂,在阴极稳态中复合催化剂彼此之间差别较大,阳极稳态彼此差别不大,30CN-SNC 在阴极稳态具有最佳的电压平台 $-0.221\ 5\ \text{V}$,而在阳极稳态下为 $0.599\ 9\ \text{V}$ 。从图中可以看出在阳极稳态下 10CN-SNC 稳定电压为 $0.590\ 9\ \text{V}$,但是其阴极稳态电压要明显差于 30CN-SNC,从抖动的趋势看,30CN-SNC 的稳定性要好,几乎在极短的时间内达到稳定电压,无抖动。因此认为 30CN-SNC 具有最佳的氧催化效果。

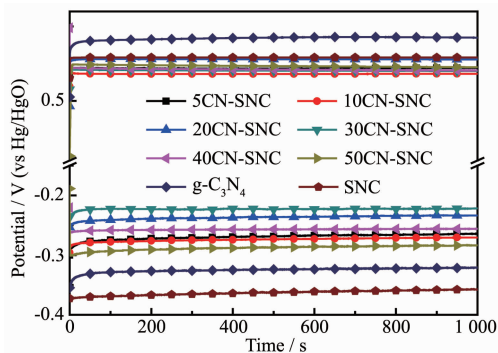


图 9 CN-SNC 和单一催化剂电极的稳态恒电流曲线

Fig.9 Galvanostatic curves of CN-SNC and single catalyzed electrodes

2.4.2.2 稳态极化曲线测试

反映催化剂的催化性能重要指标之一就是看催化剂在极化状态下极化程度的高低,催化剂的极化程度影响着催化剂对 ORR 和 OER 的催化效果,极化程度越小,催化效果越好。图 10 是催化剂电极的阳极极化曲线,从图中可以看出整体的极化程度不大,在低电流密度下 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 添加量为 20%时极化程度要低于其他组成的催化剂,但是高电流密度下极化程度突然增大,可能是电极片在高电流密度下极化严重,内部颗粒有所塌陷导致。整体来看 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 添加量为 30%时的 30CN-SNC 阳极极化程度最低, OER 催化效果最佳,在极限极化电压 $1.0\ \text{V}$ 时具有

最大的电流密度为 $0.372\ 0\ \text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$,并且曲线无波动,对比单一催化剂 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 的 $0.230\ 4\ \text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$,说明 30CN-SNC 的极化程度最小,氧析出反应的催化活性最佳,这与前面的 SEM 图、比表面积测试表征相吻合。

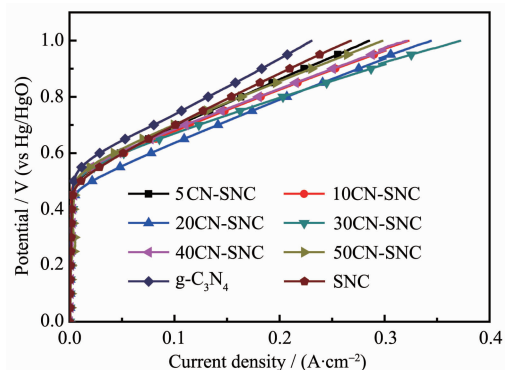


图 10 CN-SNC 和单一催化剂电极的阳极极化曲线

Fig.10 Anodic polarization curves of CN-SNC and single catalyzed electrodes

图 11 是催化剂电极的阴极极化曲线,由图可知 20CN-SNC 和 30CN-SNC 的添加量极化程度明显最小, ORR 催化效果好。可以明显看出高电流密度下,极化电压越负,30CN-SNC 的电极片极化程度越低,表明在极化电压增大的情况下,30CN-SNC 依旧可以保持较高的稳定性,曲线平滑。在极限电压 $-0.6\ \text{V}$ 时对应的电流密度为 $0.395\ 7\ \text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$,高于单一催化剂 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ ($0.178\ 2\ \text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$) 和其他组成催化剂的电流密度。

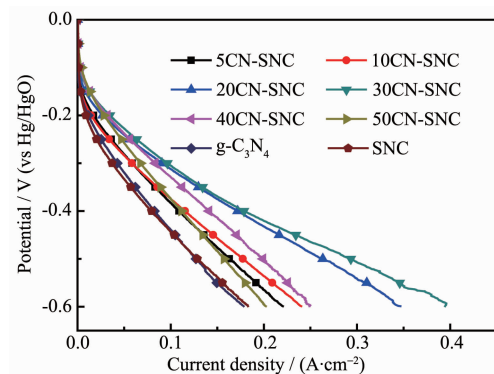


图 11 CN-SNC 和单一催化剂电极的阴极极化曲线

Fig.11 Cathodic polarization curves of CN-SNC and single catalyzed electrodes

结合 30CN-SNC 和单一催化剂的稳态恒电流测试,稳态极化测试结果以及形貌结构的分析表明 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 和双钙钛矿复合后在协同催化的作用下提高了整体的氧催化活性,整体的比表面积增大,复合

后提供的活性位点增多。

2.4.2.3 交流阻抗谱测试

交流阻抗可以反映催化剂相关电阻的情况,催化剂的电荷转移电阻是影响催化剂电荷转移的重要指标,电荷转移电阻越小,催化剂内部传递电荷的速度就越快,有利于氧气吸附-脱附反应的进行。因此对最佳的复合催化剂 30CN-SNC 以及催化效果接近的 20CN-SNC 和单一催化剂双钙钛矿以及单一催化剂 $g-C_3N_4$ 进行交流阻抗谱的测试。

图 12 是四者交流阻抗图,由图可知交流阻抗图是由高频区的圆弧段和低频区的直线段组成,这包含着催化剂的电荷转移电阻和溶液阻抗以及扩散阻抗等,圆弧段的差异就是代表着不同催化剂电荷转移电阻的大小,因为氧气的反应就是在催化剂与电解质溶液的三相界面上进行^[31]。因此使用等效电路图来拟合电化学阻抗谱图,等效电路图如图 13 所示,参数 L 为等效电感, R_s 为电解质溶液电阻, R_{ct} 为电荷转移电阻, R_w 为 Warburg 电阻, C_{dl} 与 C_{d2} 为界面电容,利用拟合软件 ZSimDemo 进行拟合,结果列于表 3。表 3 表明单一催化剂 SNC 的电荷转移电阻为 $0.481\ 8\ \Omega \cdot \text{cm}^2$, 单一的 $g-C_3N_4$ 为 $0.893\ 0\ \Omega \cdot \text{cm}^2$, 复合后的 20CN-SNC、30CN-SNC 电荷转移电阻明显有所下降, 分别为 $0.415\ 0$ 和 $0.363\ 4\ \Omega \cdot \text{cm}^2$ 。但是 30CN-SNC 电荷转移电阻是最低的, 表明其电荷传递效率要高于单一的催化剂, 对应氧催化的催

化效果要好于其他组成的催化剂,这与前面的一系列结构形貌和电化学表征相吻合。

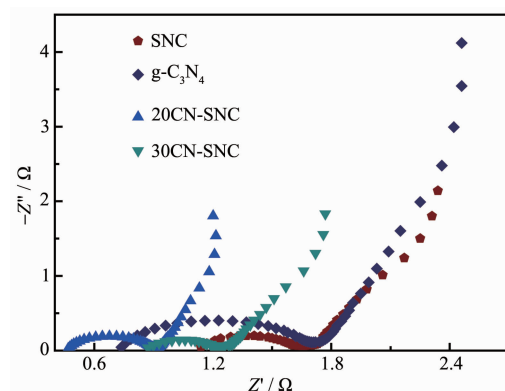


图 12 SNC、20CN-SNC、30CN-SNC、 $g-C_3N_4$ 的电化学阻抗谱

Fig.12 Electrochemical impedance spectra of SNC, 20CN-SNC, 30CN-SNC and $g-C_3N_4$

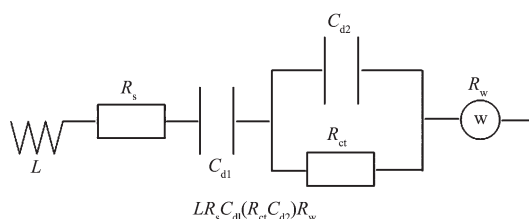


图 13 双功能氧电极的等效电路图

Fig.13 Equivalent circuits of bifunctional oxygen electrodes

表 3 SNC、20CN-SNC、30CN-SNC、 $g-C_3N_4$ 的电化学阻抗拟合参数

Table 3 EIS fitting value of SNC, 20CN-SNC, 30CN-SNC and $g-C_3N_4$

Electrode	$R_s / (\Omega \cdot \text{cm}^2)$	$C_{dl} / (\text{F} \cdot \text{cm}^2)$	$R_{ct} / (\Omega \cdot \text{cm}^2)$	$R_w / (\Omega \cdot \text{cm}^2)$	$C_{d2} / (\text{F} \cdot \text{cm}^2)$
SNC	1.125	0.121 6	0.481 8	0.465 4	3.462×10^{-5}
$g-C_3N_4$	0.743 3	0.050 72	0.893 0	0.375 1	4.240×10^{-5}
20CN-SNC	0.470 4	0.112 9	0.415 0	0.971 5	3.253×10^{-5}
30CN-SNC	0.839 5	0.136 1	0.363 4	0.580 6	5.433×10^{-5}

3 结 论

通过常用的溶胶-凝胶法制备不同 Ni 掺杂量的双钙钛矿 $\text{Sr}_2\text{Ni}_x\text{Co}_{2-x}\text{O}_6$ ($x=0.2, 0.4, 0.6, 0.8$)。XRD 表征证明 $x=0.2, 0.4$ 时无杂质生成, 进一步通过 SEM、EDS 表征得到双钙钛矿氧化物 Ni 掺杂为 0.2 和 0.4 为纯相, 随着 Ni 掺杂量的增加, 出现杂质, 且粒径有所增大, 团聚的情况也严重, $\text{Sr}_2\text{Ni}_{0.4}\text{Co}_{1.6}\text{O}_6$ 表现出粒径最小, 比表面积最大, 氧催化活性最佳。

将通过两步热处理法制备的具有层状结构纳

米颗粒 $g-C_3N_4$ 添加到 $\text{Sr}_2\text{Ni}_{0.4}\text{Co}_{1.6}\text{O}_6$ 中。在 $50\ \text{mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ 电流密度稳态恒电流测试中, $g-C_3N_4$ 添加量为 30% 时具有最佳的稳态电压平台 $-0.221\ 5$ 和 $0.599\ 9\ \text{V}$; 在阴极极化中表现出最低的极化程度和最高的氧还原催化活性, 最大电流密度 $0.395\ 7\ \text{A} \cdot \text{cm}^{-2}$; 阳极极化中低电流密度极化相对 20CN-SNC 有所增大, 但是在高电流密度下其极化程度是最低的, 表现出最佳的氧析出催化活性, 最大电流密度为 $0.372\ 0\ \text{A} \cdot \text{cm}^{-2}$ 。经过交流阻抗测试拟合后证明复合后的电荷转移电阻降低, 单一催化剂 SNC 的电荷转

移电阻为 $0.481\ 8\ \Omega\cdot\text{cm}^2$, g-C₃N₄ 为 $0.893\ 0\ \Omega\cdot\text{cm}^2$, 复合最佳组成催化剂 30CN-SNC 为 $0.363\ 4\ \Omega\cdot\text{cm}^2$, 证明复合后的催化剂优于单一催化剂, 提高了催化活性, 是良好的双功能催化剂。

参考文献:

- [1] Jacobson M Z. *Energy Environ. Sci.*, **2009**, **2**(2):148-173
- [2] Wang Y, Chen K S, Mishler J, et al. *Appl. Energy*, **2011**, **88**(4):981-1007
- [3] Lee D U, Xu P, Cano Z P, et al. *J. Mater. Chem. A*, **2016**, **4**(19):7107-7134
- [4] Young K H, Ouchi T H, Nei J, et al. *Batteries*, **2017**, **3**(4):34
- [5] Karim N A, Kamarudin S K, Loh K S. *Energy Convers. Manage.*, **2017**, **145**:293-307
- [6] WANG Ying(王瀛), ZHANG Li-Min(张丽敏), HU Tian-Jun(胡天军). *Acta Chim. Sinica*(化学学报), **2015**, **73**(4):316-325
- [7] You S J, Gong X B, Wang W, et al. *Adv. Energy Mater.*, **2016**, **6**(1):1501497
- [8] Huang Q S, Zhou P J, Yang H, et al. *Electrochim. Acta*, **2017**, **232**:339-347
- [9] Li X, Wang H J, Yu H, et al. *J. Power Sources*, **2014**, **260**:1-5
- [10] Singh P, Buttry D A. *J. Phys. Chem. C*, **2012**, **116**(19):10656-10663
- [11] Alia S M, Zhang G, Kisailus D, et al. *Adv. Funct. Mater.*, **2010**, **20**(21):3742-3746
- [12] ZHUANG Shu-Xin(庄树新), LÜ Jian-Xian(吕建先), LU Mi(路密), et al. *Prog. Chem.*(化学进展), **2015**, **27**(4):436-447
- [13] Bie S Y, Zhu Y Q, Su J M, et al. *J. Mater. Chem. A*, **2015**, **3**(44):22448-22453
- [14] Zhou Q J, Cheng Y, Li W D, et al. *Mater. Res. Bull.*, **2016**, **74**:129-133
- [15] Falcón H, Barbero J A, Araujo G, et al. *Appl. Catal. B*, **2004**, **53**(1):37-45
- [16] Briec F, Dezanneau G, Hayoun M, et al. *Solid State Ionics*, **2017**, **309**:187-191
- [17] Ohkuma H, Uechi I, Imanishi N, et al. *J. Power Sources*, **2013**, **223**:319-324
- [18] YU Wen-Wan(于文婉), HUANG Hong-Xia(黄红霞), WANG Cheng(王成). *Chinese J. Inorg. Chem.*(无机化学学报), **2018**, **34**(3):475-482
- [19] Sun N, Liu H X, Yu Z Y, et al. *Ionics*, **2016**, **22**:869-876
- [20] Zhao K, Li L W, Zheng A Q, et al. *Appl. Energy*, **2017**, **197**:393-404
- [21] Zhao H, Chen C, Chen D J, et al. *Carbon*, **2015**, **90**:122-129
- [22] Chen X F, Zhang J S, Fu X Z, et al. *J. Am. Chem. Soc.*, **2009**, **131**(33):11658-11659
- [23] Wu Y X, Wang T H, Zhang Y D, et al. *Sci. Rep.*, **2016**, **6**:24314
- [24] Liao G Z, Chen S, Quan X, et al. *J. Mater. Chem.*, **2012**, **22**(6):2721-2726
- [25] WU Yan-Bo(吴艳波), BI Jun(毕军), WEI Bin-Bin(魏斌斌). *Acta Phys.-Chim. Sin.*(物理化学学报), **2015**, **31**:315-321
- [26] Holzwarth U, Gibson N. *Nat. Nanotechnol.*, **2011**, **6**(9):534
- [27] Yin X, Hong L. *Appl. Catal. A*, **2009**, **371**(1):153-160
- [28] Dang X M, Zhang X F, Chen Y T, et al. *J. Nanopart. Res.*, **2015**, **17**(2):93
- [29] Fabbri E, Mohamed R, Levecque P, et al. *ChemElectroChem*, **2014**, **1**(2):338-342
- [30] Wu Z L, Sun L P, Xia T, et al. *J. Power Sources*, **2016**, **334**:86-93
- [31] Cheriti M, Kahoul A. *Mater. Res. Bull.*, **2012**, **47**(1):135-141