

# Ag 原位负载催化剂的制备及表征综合实验设计

张 蕾<sup>a</sup>, 刘清华<sup>b</sup>, 段晓波<sup>a</sup>, 陆树河<sup>a</sup>, 华小虎<sup>a</sup>

(西安科技大学 a. 材料科学与工程学院; b. 党委学工部, 西安 710054)



**摘 要:**设计一个关于锂空气电池催化剂的制备及其催化性能研究的综合实验。采用自交换法结合 HF 同步刻蚀,在集流体泡沫镍表面原位生成了 Ag 纳米枝晶电极材料。利用 X 射线衍射技术、场发射扫描电镜配接 X 射线谱仪对这种新型复合材料进行成分分析与形貌表征,通过恒电流放电及电化学线性伏安测试评价了材料的电化学性能。结果表明,Ag 纳米枝晶在泡沫镍表面均匀分布,将其应用于锂空气电池,在电流密度为  $1 \text{ A/m}^2$  时,电池的放电容量从  $4\,774.4 \text{ mA} \cdot \text{h/g}$  增加到  $8\,203.8 \text{ mA} \cdot \text{h/g}$ ,电催化性能良好。

**关键词:**新能源实验;集流体;自交换法;电化学性能

**中图分类号:**O 646; O614.112 **文献标志码:**A

**文章编号:**1006-7167(2017)05-0064-04

## Design of a Comprehensive Experiment for Preparation and Characterization Evaluation of *in situ* formed Ag Catalyst

ZHANG Lei<sup>a</sup>, LIU Qinghua<sup>b</sup>, DUAN Xiaobo<sup>a</sup>, LU Shuhe<sup>a</sup>, HUA Xiaohu<sup>a</sup>

(a. College of Materials Science and Engineering; b. Party School Department, Xi'an University of Science and Technology, Xi'an 710054, China)

**Abstract:** A new energy materials comprehensive electrochemical experiment was designed. A galvanic exchange method was applied to *in situ* deposit Ag on the Ni foam and to prepare an electrode. The production was characterized by X-ray diffraction (XRD), scanning electron-microscope (SEM) and energy dispersive X-ray spectroscopy (EDS) for the analyses in the aspect of structure and morphology. The as-prepared porous Ag@Ni foam was applied as the current collector of air cathode for the Li-air battery, and the electrochemical performances were evaluated by galvanostatic discharge and cyclic voltammetry (CV). The results show that when the current density is  $1 \text{ A/m}^2$ , the capacity is increased from  $4\,774.4 \text{ mA} \cdot \text{h/g}$  carbon to  $8\,203.8 \text{ mA} \cdot \text{h/g}$  carbon. In this design the synthesis method was simple and controllable. Students' understanding of the structure and properties of electrode materials can be deepened by the experiment, the experiment also benefits their cultivation of innovation consciousness and comprehensive experimental ability.

**Key words:** new energy experiment; current collector; *in situ* formed method; electrochemical performance

收稿日期:2016-09-02

**基金项目:**国家自然科学基金青年科学基金项目(51602254);西安科技大学校级培育基金项目(2014003);西安科技大学博士启动金项目(2015QDJ048)

**作者简介:**张 蕾(1988-),女,甘肃庆阳人,硕士,助理工程师,现主要从事新能源材料研究与教学工作。

Tel:029-85587373; E-mail: zhanglei5954@163.com

## 0 引 言

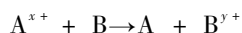
实践性教学不仅要学科问题生活化、情景化、社会化,更是要培养学生的动手能力、创新能力、分析及解决实际问题的能力<sup>[1]</sup>。高校教学中,实践性教学作为把理论知识向实际能力转变的重要教学环节,需要积极探索及建设满足新需要的综合性实验课程<sup>[2-4]</sup>。

全球经济发展引起了一系列资源环境问题,锂电池作为目前开发较成熟、应用较广泛的二次电池体系之一,发展迅速,已广泛应用于各行各业。锂空气电池<sup>[5]</sup>作为新一代绿色电池的代表之一,具有堪比汽油的理论比能量,且成本低、无毒、无污染。电极材料作为锂空气电池的重要组成部分,其开发和应用对锂空气电池的发展起到关键作用<sup>[6-9]</sup>。目前锂空气电池反应动力学较差,少量高性能催化剂的添加有助于电化学性能的改善,而在满足足量的催化效果的同时这些高成本与高质量的催化剂添加量越少越好<sup>[10-11]</sup>。

本文设计了以催化剂材料制备、表征和性能测试为主的综合实验<sup>[12]</sup>,以金属泡沫镍和硝酸银为主要实验材料,采用自交换法在集流体泡沫镍表面原位生成纳米 Ag 枝晶层,应用 X 射线衍射(XRD)与扫描电子显微镜(SEM)等对产物进行成分及形貌表征,采用循环伏安曲线与充放电曲线对电池的 electrochemical 性能进行研究。

## 1 实验原理

近年来,自交换法因其过程简单,产物具有独特的纳米结构而被人们广泛关注<sup>[13-14]</sup>。理论上,只要金属阳离子  $A^{x+}$  的氧化还原平衡电位较金属单质 B 更正,  $A^{x+}$  与 B 之间就可以自发地交换生成 A 和  $B^{y+}$ 。



贵金属元素普遍具有较高的氧化还原电位,因此自发交换法非常适合制备各种纳米结构的贵金属<sup>[12]</sup>。

## 2 实验部分

### 2.1 主要试剂与仪器

试剂:电池用泡沫镍(LFX-PMN)购于深圳市利飞信环保器材有限公司;超导炭黑(Super P, 锂离子电池级)购于合肥科晶有限公司;聚偏氟乙烯(PVDF, 锂离子电池级)购于法国阿科玛公司;N-甲基吡咯烷酮(NMP, 锂离子电池级)购于上海晶纯实业有限公司;Celgard2500 隔膜购于美国 Celgard 公司;金属锂片(电池级,  $\phi(16 \times 0.8)$  mm)购于天津中能锂业公司;电解液为含双三氟甲烷磺酰亚胺锂(LiTFSI, 锂离子电池级)的四甘醇二甲醚(TEGDME, 分析纯)溶剂,分别购于北京化学试剂所和阿拉丁(Aladdin)化学试剂公司;硝酸银( $AgNO_3$ , 99%)购于上海安耐吉化学公司;氢氟酸(40%)、无水乙醇(分析纯)、丙酮(分析纯)购于成都市科龙化工试剂厂。

仪器:LS800S 型手套箱(成都德力斯实业有限公司);7000 S 型 X 射线衍射仪(日本岛津), CuK $\alpha$ , 扫描速率  $0.04^\circ/s$ ;  $\Sigma$ IGMA03-55 型热场发射扫描电子显微镜配接 IncaX-Max20 型 X 射线能谱仪(德国蔡司公司);Land CT2001A 型电池性能测试仪(武汉市鑫诺电

子有限公司);PARSTAT2273 型电化学工作站(美国 Princeton Applied Research)。

### 2.2 实验过程

#### 2.2.1 样品合成

首先将泡沫镍用丙酮与蒸馏水清洗,然后浸泡在与酒精混合溶液(体积比为 2:3)中 5 min,迅速加入  $AgNO_3$  酒精溶液至上述混合溶液并剧烈搅拌。将所得固液体系在室温下放置 30 min,直到溶液颜色变色,随后取出泡沫镍并用蒸馏水洗涤 5 次,在  $200^\circ C$  下干燥。

#### 2.2.2 电池装配

将超导碳(质量百分比为 70)和 PVDF(质量百分比为 30)混合均匀后溶于 NMP 溶液,超声 30 min 后涂于直径 14 mm 的泡沫镍集流体上,  $120^\circ C$  真空干燥 12 h,未使用 Ag 原位复合 Ni 的电极为 SP 电极。电池的组装在充满 Ar 气保护的手套箱中进行,水含量要求低于  $10 \times 10^{-6}$ 。实验所用的电解液为含  $0.65 \text{ mol/L}$  LiTFSI 的 TEGDME 溶剂,负极为直径 16 mm 的金属锂片,隔膜为 Celgard 2 500。

#### 2.2.3 产物成分与形貌表征

(1) XRD 测试。对制备的 Ag 原位复合 Ni 复合材料样品进行测试, Cu 靶 X 射线( $35 \text{ kV}/200 \text{ mA}$ ),  $2\theta$  为  $20^\circ \sim 90^\circ$ 。

(2) SEM。在进行形态和表面观察前,将试样用导电胶带黏到样品台,送入样品室,分析 Ag 原位复合 Ni 复合材料样品的表观形貌特征。

#### 2.2.4 电池的性能测试

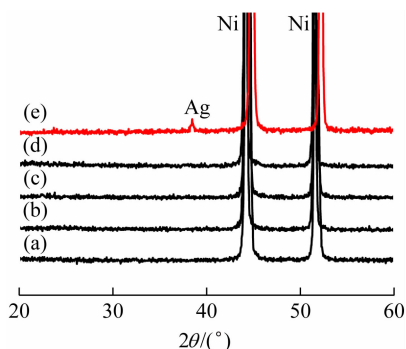
电池在纯氧( $0.1 \text{ MPa}$ )和模拟大气( $21\% \text{ O}_2 + 79\% \text{ N}_2$ ,  $0.1 \text{ MPa}$ )环境下运行。当电池装配好后,需先静置 8 h 使电解液充分浸润正极,而后通入气体再静置 4 h 使氧气溶解于电解液中。电池的恒流放电实验在 Land CT2001A 电池测试系统上进行,充放电电流设置为  $1 \text{ A/m}^2$ ,放电截止电压为  $2.0 \text{ V}$  (vs.  $Li/Li^+$ )。电化学线性伏安测试使用 Parstate 2273 电化学工作站, LSV 的扫描速度为  $0.5 \text{ mV/s}$ ,扫描范围为开路电压  $\sim 1.8 \text{ V}$ 。

## 3 结果与讨论

### 3.1 成分分析

由于 Ni 表面有天然钝化层,会阻止表面 Ni 原子与液相 Ag 离子间的自交换反应的顺利进行,因此需要对泡沫 Ni 进行 HF 预处理<sup>[15]</sup>。由图 1 可见,只有位于  $45^\circ$  与  $52^\circ$  两处的衍射峰,对应泡沫金属 Ni 的(111)和(200)方向的特征峰(见图 1(a))。 $AgNO_3$  水溶液浸渍后的泡沫 Ni 的谱线图并未出现 Ag 的衍射峰,也就是说将泡沫 Ni 加入  $AgNO_3$  中水溶液后,并未发生置换反应(见图 1(b))。同样,将泡沫 Ni 放入  $AgNO_3$  乙醇溶液中浸渍后,也未能出现 Ag 的特征峰(见图 1

(c))。实验结果显示,仅将泡沫 Ni 浸于  $\text{Ag}^+$  溶液中,无论溶剂是水还是乙醇,均未能发生自交换反应,泡沫 Ni 表面的钝化膜会阻止自交换反应的顺利进行。



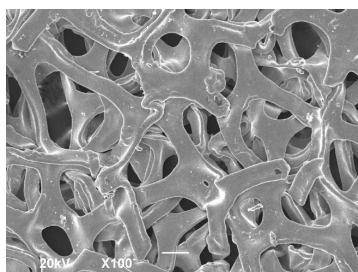
(a) 原始泡沫 Ni; (b)  $\text{AgNO}_3$  水溶液中浸渍后的泡沫 Ni; (c)  $\text{AgNO}_3$  乙醇溶液中浸渍后的泡沫 Ni; (d)  $\text{AgNO}_3$  水溶液中浸渍后的泡沫 Ni (加入 HF); (e)  $\text{AgNO}_3$  乙醇溶液中浸渍后的泡沫 Ni (加入 HF)

图 1 原始泡沫镍和不同硝酸银溶液中浸渍后的泡沫镍的 XRD 图谱

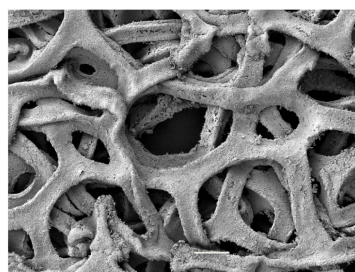
由于经 HF 处理后的泡沫 Ni,在水中会迅速钝化,故将泡沫 Ni 进行 HF 预处理后,浸渍于  $\text{AgNO}_3$  水溶液时,XRD 谱图上也未能出现 Ag 特征峰(见图 1(d))。泡沫 Ni 在硝酸银乙醇溶液中浸渍后,所得产物的 XRD 谱线显示,在  $\sim 38^\circ$  同时出现了金属 Ag(111) 方向衍射峰,说明泡沫 Ni 表面的 Ni 原子与 Ag 阳离子间自交换反应顺利进行(见图 1(e))。

### 3.2 形貌分析

对自交换反应前后的 Ag 原位复合 Ni 复合材料进行形貌分析。由图 2 可以看出,去钝化的泡沫 Ni 与  $\text{Ag}^+$  发生自交换反应前(见图 2(a))泡沫镍表面光滑,反应后(见图 2(b))泡沫镍表面粗糙,三维网状结构保存完整。由图 3 可以看出,通过调整 HF 的加入量,可获取不同结构与形貌的 Ag 原位复合 Ni 复合材料。随着 HF 加入量的增加,泡沫 Ni 表面 Ag 的生成量也显著上升,产物由最初的颗粒状(见图 3(a)),逐渐过渡到枝晶状(见图 3(b)),最后产物由密集的枝晶簇组成(见图 3(c))。

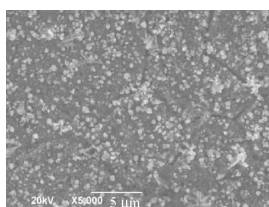


(a) 初始泡沫镍

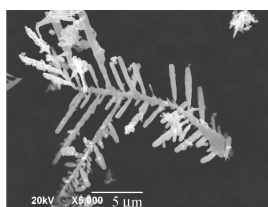


(b) 自交换反应后的泡沫镍

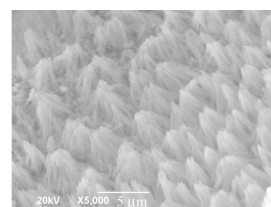
图 2 SEM 形貌表征



(a) 0.3 mL



(b) 0.9 mL



(c) 1.2 mL

图 3 不同 HF 的产物形貌

综上所述,通过对泡沫镍进行表面处理,采用自交换反应在泡沫镍表面原位生成了 Ag 枝晶,产物均匀地分布在泡沫镍三维骨架上,通过改变 HF 的加入量,得到形貌可控的复合材料,其形成是以牺牲泡沫镍表面原子为代价的,对电极质量带来的负担相对较轻。因此,通过实验可得到一种较为理想的催化剂材料。

### 3.3 性能表征

将 Ag 原位复合 Ni 复合材料应用于锂空气电池正极集流体,电流密度  $1 \text{ A/m}^2$  时,电池的放电性能如图 4

所示。首先对比纯氧气氛(0.1 MPa)下(见图 4(a), (b))Ag 原位复合 Ni/SP 和 SP 电极的放电曲线,SP 电极放电电压平台为 2.59 V,电池的放电容量为  $4\,774.4 \text{ mA} \cdot \text{h/g}$ ;而 Ag 原位复合 Ni/SP 电极放电电压平台约为 2.64 V,容量为  $8\,203.8 \text{ mA} \cdot \text{h/g}$ ,同样,对比模拟大气氛围( $21\% \text{ O}_2 + 79\% \text{ N}_2$ , 0.1 MPa)下(见图 4(c), (d))的放电曲线,Ag 原位复合 Ni/SP 电极的放电平台压和放电容量分别为 2.58 V 和  $2\,017.4 \text{ mA} \cdot \text{h/g}$ ,高于 SP 电极的 2.54 V 和  $1\,111.9 \text{ mA} \cdot \text{h/g}$ 。



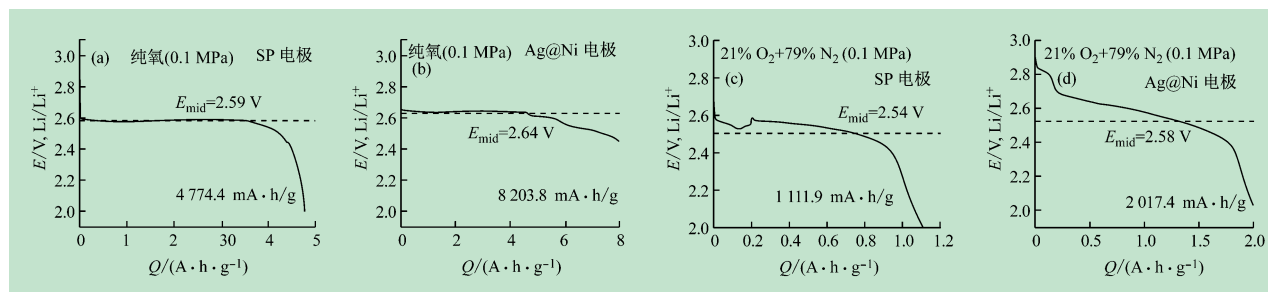


图4 SP 电流密度  $1 \text{ A/m}^2$  时,电极与 Ag 原位复合 Ni/SP 电极在纯氧(a)、(b)和氮氧混合气氛下(c)、(d)的放电曲线

图5为SP电极和Ag原位复合Ni/SP电极沿阴极方向的LSV曲线。可以看出,当SP电极与Ag原位复合Ni/SP电极在氧气下往阴极方向扫描时,两者的曲线上都会出现一个阴极峰。相对来说,SP电极的阴极峰不是特别明显,而Ag原位复合Ni/SP电极的响应电流密度值增大,阴极峰明显,说明了其阴极反应的速率相对较快。实验结果显示,Ag原位复合Ni/SP电极对电池ORR动力学性能有明显改观,电催化效果明显。

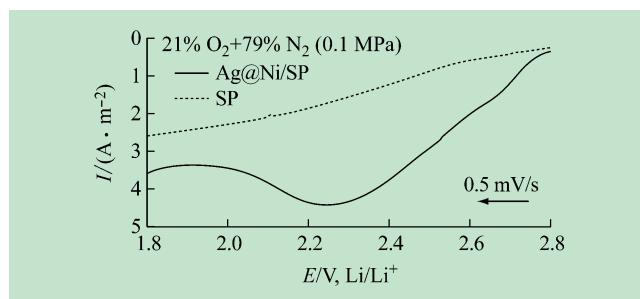


图5 Ag 原位复合 Ni/SP 与 SP 电极 ORR 反应的阴极极化曲线

## 4 结 语

本实验通过自交换法制得Ag原位复合Ni复合材料,并将其用于锂空气电池的氧气极,这种复合材料在保持原有泡沫镍三维网状结构的基础上,通过Ag枝晶的均匀生成,在增加了泡沫金属表面的气孔率及表面积的同时,不会影响催化剂占电极的比例,是一种性能良好的催化剂材料。本实验在设计时,立足新能源材料的学科前沿,考虑到学生实验需要技术路线简单,综合性较强的特点,借助实验室现有的仪器设备,综合无机化学、电化学、现代检测技术等课程知识,在激发学生创新能力的同时,锻炼学生的动手能力,提升学生的综合素质。

## 参考文献 (References) :

[1] 景志红,孙 敏,凌宝萍,等. 实施开放实验培养学生综合、创新

能力[J]. 实验室研究与探索, 2016, 35(2): 152-154, 178.

- [2] 赵东旭,孙立权,杨建梅,等. 工科类综合型专业实验教学设计的新模式[J]. 实验室研究与探索, 2016, 35(7): 214-217.
- [3] 付 坤,李 静,高 青,等. 高校工科类专业创新实践教育探索[J]. 实验室研究与探索, 2016, 35(7): 221-223, 255.
- [4] 何丽明,蒋 群,闫晓梅,等. 实验教学对提高本科生科研素质的探索[J]. 实验室研究与探索, 2016, 35(8): 197-199, 216.
- [5] Abraham K M, Jiang Z. A polymer electrolyte-based rechargeable lithium/ oxygen battery [J]. Electrochem Soc, 1996, 143: 1-5.
- [6] Cui Z M, Li L J, Arumugam M, et al. Enhanced cycling stability of hybrid Li-Air batteries enabled by ordered  $\text{Pd}_3\text{Fe}$  intermetallic electrocatalyst [J]. Am Chem Soc, 2015, 137(23): 7278-7281.
- [7] Zhang T, Zhou H. A reversible long-life lithium-air battery in ambient air [J]. Nature Commun, 2013, 4(5): 1817-1822.
- [8] 张 蕾,刘清华,段晓波,等. 原位负载 Au 纳米层在锂空气电池正极中的电催化特性[J]. 高等学校化学学报, 2016, 37(4): 682-687.
- [9] Li L J, Chai S H, Dai S, et al. Advanced hybrid Li - air batteries with high-performance mesoporous nanocatalysts[J]. Energy Environ Sci, 2014, 7, 2630-2636.
- [10] Kim G, Jeon I Y, Kim C, et al. Mechanochemically driven iodination of activated charcoal for metal-free electrocatalyst for fuel cells and hybrid Li-air cells [J]. Carbon, 2015, 93: 465-472.
- [11] Eunjo Y, Zhou H S. Hybrid electrolyte Li-air rechargeable batteries based on nitrogen- and phosphorus-doped graphene nanosheets[J]. RSC Advances, 2014, 25(4): 13119-13122.
- [12] 于文肖,罗 鸣,赵恒新,等. 非均相磁性 Fenton 催化剂的综合实验设计[J]. 实验室研究与探索, 2016, 35(9): 173-176.
- [13] Zhu D, Zhang L, Song M. An in situ formed Pd nanolayer as a bifunctional catalyst for Li-air batteries in ambient or simulated air [J]. Chem Commun, 2013, 49: 9573-9575.
- [14] 张 蕾,朱 丁,宋 明,等. 多孔 Ag 原位复合 Ni 泡沫金属的制备及其在非水性锂空气电池上的应用[J]. 稀有金属材料与工程, 2014, 43(10): 2507-2510.
- [15] 吴辉煌. 应用电化学基础[M]. 厦门:厦门大学出版社,2006: 337-340.