

CuO/碳纸溶解氧还原电极的制备与性能研究

赵晨,黄彦杰,何张龙,贺浩*

(长沙理工大学材料科学与工程学院,湖南长沙410114)

摘要:为改善碳纸电极的溶解氧还原性能,以官能团化碳纸为载体,通过浸渍焙烧工艺制备负载型CuO/碳纸电极。采用XRD、SEM、EDS等分析手段确认CuO以球形颗粒附着在碳纸纤维表面。通过循环伏安测试(CV)、功率曲线、恒流放电曲线等方式评价电极的溶解氧还原催化活性。结果表明,负载的CuO能显著提高碳纸对溶解氧的电催化氧还原活性与稳定性,1 cm² CuO/碳纸电极在氧气饱和模拟海水中13 mA电流下可以达到12.35 mW的最大放电功率。

关键词:碳纸;CuO;溶解氧;氧还原;海水电池

中图分类号:TQ152

文献标志码:A

文章编号:0253-4320(2023)S2-0169-04

DOI:10.16606/j.cnki.issn0253-4320.2023.S2.033

Preparation and performance of CuO/carbon paper dissolved oxygen reduction electrode

ZHAO Chen, HUANG Yan-jie, HE Zhang-long, HE Hao*

(School of Materials Science and Engineering, Changsha University of Science & Technology, Changsha 410114, China)

Abstract:To improve the performance of carbon paper in dissolved oxygen reduction, functionalized carbon paper is used as a carrier to prepare CuO/carbon paper electrodes through impregnation roasting process. It is confirmed through X-ray diffraction, scanning electron microscopy, energy dispersive X-ray spectroscopy that CuO adheres to the surface of carbon paper fibers as spherical particles. The catalytic activity of the electrode for dissolved oxygen reduction is evaluated through cyclic voltammetry, power curve, and constant current discharge curve. It is shown that the loaded CuO can significantly improve the stability of carbon paper and its activity in electrocatalytic oxygen reduction for dissolved oxygen. CuO/carbon paper electrode with an area of 1 cm² can achieve a maximum discharge power of 12.35 mW in oxygen saturated simulated seawater at a current of 13 mA.

Key words: carbon paper; copper oxide; dissolved oxygen; oxygen reduction reaction; seawater battery

随着人类对海洋的探索由近海走向远海、由浅海拓展到深海,海洋装备也逐渐面向无人值守、长续航、免/少维护等方向发展,这就对海洋电源提出了越来越高的要求。由于海洋环境远离大陆电网,海洋装备需要配备独立供电电源^[1-2]。尤其是水下装备所需的高效能源转化技术,已成为制约海洋装备发展的瓶颈问题之一^[3-4]。

常规燃料电池以空气中氧气或纯氧作为氧气供给,将储存在燃料中的化学能转变为电能^[5-6]。但在水下电源应用场景中,携带氧气成为燃料电池应用的难点问题。基于溶解氧的镁基海水电池是一种以镁合金作为“燃料”、海水为电解液、水中溶解氧为氧化剂的燃料电池^[7-9]。由于其具有价格低廉、绿色环保、高比能量、可深海工作等特点,被认为是解决水下供电、长续航等场景的理想电源,并成为近

年来的研究热点^[10-11]。

氧还原催化剂是开发基于溶解氧的镁基海水电池的核心技术之一^[12]。水中溶解氧具有浓度低、环境温度低等特点,这大大降低了氧还原反应的动力学过程,成为制约镁基海水电池实用化发展的关键问题^[13]。为了获得较大的电流,通常采用增大电极面积、提高催化剂活性等手段^[14-15]。Devi等^[16]采用空气中燃烧萘的方式制备了(50±10) nm的碳黑,在中性电解液中展示出Pt催化剂的溶解氧氧还原性能。Meng等^[17]采用微波合成法超快制备Fe-N-G/CNT单原子催化剂,借助不同纳米碳界面上的强氧亲和力,在0.4 mg/L的超低溶解氧含量下仍能正常工作,并实现了面向深海贫氧环境的海水电池长周期运行。可见,良好的碳载体和高活性的催化剂是实现高效溶解氧氧还原反应的关键。

收稿日期:2023-04-15;修回日期:2023-07-15

作者简介:赵晨(1998-),女,硕士生,研究方向为电催化材料,chen-zhaocs@163.com;贺浩(1984-),男,博士,讲师,研究方向为电催化及金属空气电池,通讯联系人,hehao520@126.com。

笔者以高导电性的碳纸为载体,采用简单的浸渍焙烧制备负载型 CuO/碳纸电极。利用高导电性碳纸实现电子快速传导、CuO 捕捉溶解在水中的氧分子,从而实现水下燃料电池供电。CuO 显著提高了碳纸稀薄氧环境下氧还原反应的催化活性与放电稳定性。

1 CuO/碳纸电极的制备及性能测试

1.1 CuO/碳纸电极的制备

将碳纸裁剪为 2 cm×4 cm 的长方形并浸泡在浓硝酸中,75℃ 恒温加热 2 h,取出碳纸用去离子水冲洗至中性,在 60℃ 下干燥 8 h;配置 10% 的乙酸铜水溶液,将干燥好的碳纸浸入乙酸铜溶液中,浸泡 30 min 取出,放入烘箱在 60℃ 下干燥 10 h。将浸渍好的碳纸在 N₂ 气氛下 300℃ 处理 2 h,制得 CuO/碳纸电极。

1.2 电极的表征

利用 X 射线衍射仪(X-Ray Diffraction, XRD)对电极的晶体结构进行分析,扫描角度范围 10~80°,扫速为 0.5°/min;利用扫描电子显微镜(Scanning Electron Microscope, SEM)观察电极的微观形貌;利用能谱仪(Energy Dispersive Spectrometer, EDS)对电极微区元素分布情况进行分析。

1.3 电化学性能测试

碳纸电极的循环伏安测试在三电极体系中进行,三电极体系以制备的碳纸电极为工作电极、铂网为对电极、Ag/AgCl 电极为参比电极,电解液采用 3.5% NaCl 水溶液来模拟海水。测试前,往电解液中持续通入 30 min 的 O₂,测试电压范围为 0.8~-0.2 V。

采用 AZ31 镁合金板作阳极、制备的碳纸和 CuO/碳纸电极为阴极、氧气饱和的 3.5% NaCl 水溶液为电解液,阴极有效面积为 1 cm×1 cm,控制阴阳极之间间距约 5 mm。采用美尔诺 M9712C 可编程电子负载进行放电。记录不同电流下的放电电压和放电功率,获得功率曲线。恒电流放电下,设置放电电流为 1 mA 和 5 mA,记录电池的放电电压变化情况。

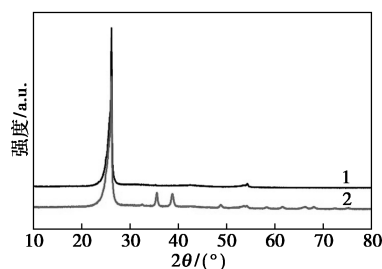
2 结果与讨论

2.1 电极的表征

2.1.1 XRD 分析

碳纸负载 CuO 前后的 XRD 谱图如图 1 所示。从图 1 中可以看出,2 个样品均在 2 θ 约 26° 附近产

生强衍射峰,在 54° 附近产生 1 个较弱的衍射峰,这 2 个衍射峰分别对应石墨的(002)和(004)晶面衍射峰。由于碳纸中纤维的一维结构以及石墨化程度有限,该 XRD 出峰位置会与标准石墨卡片有所偏移,并呈现出较宽的半峰宽。在 CuO/碳纸的 XRD 图中,在 35.5、38.7、48.7° 出现明显的衍射峰,分别对应 CuO(PDF# 89-5895)的(002)、(111)和(202)晶面。相比于石墨(002)衍射峰,CuO 的衍射峰强度较弱,这主要是由于制备的电极中 CuO 质量分数较少。



1—未处理碳纸;2—CuO/碳纸

图 1 碳纤维毡负载 CuO 前后的 XRD 谱图

2.1.2 扫描电镜分析

负载了 CuO 前后碳纸的 SEM 图如图 2 所示。从图 2 中可以看出,碳纸主要由碳纤维交联粘接而成。在负载 CuO 之前,碳纤维表面较为光滑,没有明显的颗粒物附着;负载 CuO 后,碳纤维表面附着了大量的球形颗粒,尺寸从几百纳米到微米级。表明采用浸渍焙烧的方法可以制备均匀分散的负载型 CuO 催化剂。

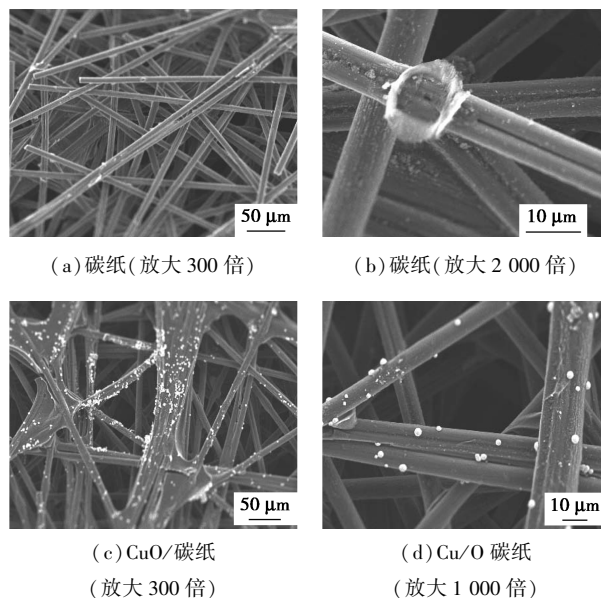


图 2 负载 CuO 前后的碳纸 SEM 图

2.1.3 能谱分析

CuO/碳纸的EDS能谱图如图3所示。从图3中可以看出,电镜照片中的纤维主要由C元素组成,Cu和O元素主要集中在碳纤维表面颗粒处,结合XRD中CuO特征衍射峰,证明白色颗粒为CuO。从图3(c)中可以看出,CuO/碳纸中Cu和O的原子比为1:1.35,高于CuO中Cu、O化学计量比1:1,这主要是因为空气中暴露后,碳纤维表面会吸附少量氧物种,甚至是形成少量的含氧官能团,从而导致O质量分数偏高。

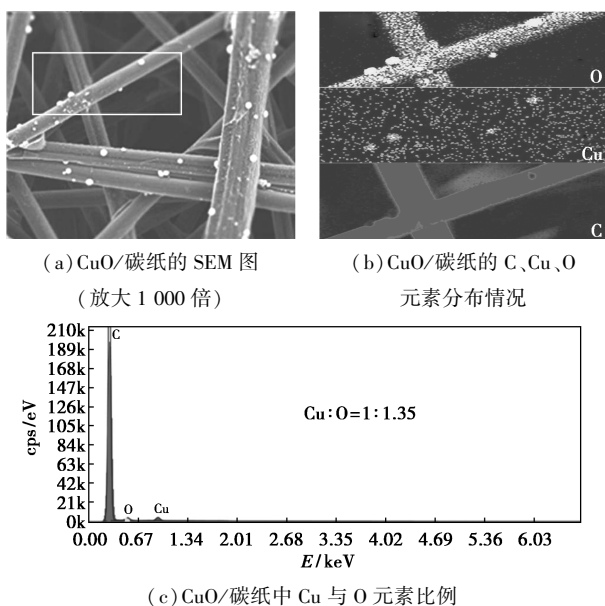
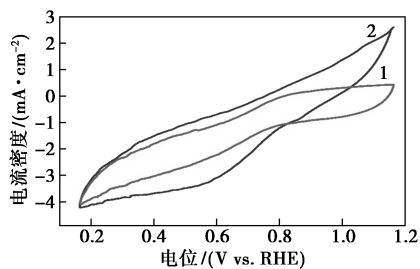


图3 CuO/碳纸的元素分布图

2.2 CuO/碳纸的电化性能评价

2.2.1 循环伏安测试

碳纸和CuO/碳纸的CV曲线如图4所示。在氧气饱和的1 mol/L KOH电解液中,空白碳纸未见明显的氧还原峰,而负载CuO的碳纸在0.6 V附近出现了氧还原峰。表明CuO作为催化剂,在催化溶解氧进行氧还原时能够起到催化作用。



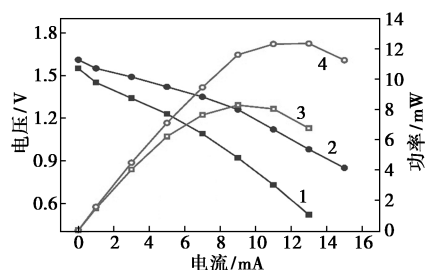
1—空白碳纸;2—CuO/碳纸

图4 空白碳纸和CuO/碳纸的CV曲线

2.2.2 功率曲线

为了评价电极在溶解氧环境下的放电能力,对

制备的电极进行了功率曲线测试。空白碳纸和CuO/碳纸在不同电流下的放电功率曲线如图5所示。在放电电流较小时,电池的工作电压较高,随着放电电流的增大,放电电压逐渐下降,当电流大于7 mA时,电压呈现加速下降。在小电流情况下,电压下降是由于电池内部正常极化导致^[18];在大电流情况下,电压加速下降主要是由于电解液中溶解氧浓度低、扩散慢导致的。电池的放电功率随着放电电流的增大呈现先增大后减小的趋势,空白碳纸电极在7 mA电流时达到最大放电功率8.28 mW,而CuO/碳纸电极在13 mA电流时达到最大放电功率12.35 mW,表明负载CuO之后的碳纸具有更强的溶解氧催化能力。

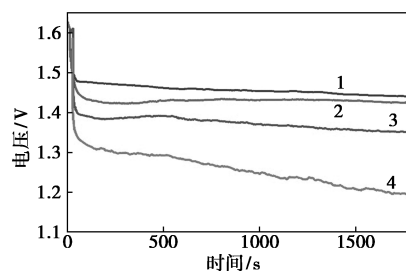


1—空白碳纸的电压;2—CuO 碳纸的电压;
3—空白碳纸的功率;4—CuO 碳纸的功率

图5 空白碳纸和CuO/碳纸的功率曲线

2.2.3 恒流放电测试

为了评估电极的放电稳定性,对空白碳纸和CuO/碳纸进行了恒流放电测试,结果如图6所示。从图6中可以看出,放电开始前,空白碳纸和CuO/碳纸的开路电压分别为1.55 V和1.60 V。施加放电电流后,电极的工作电压迅速从开路电压下降,这是由放电后产生的极化所致。在1 mA放电电流下,空白碳纸工作电压稳定在1.43 V,而CuO/碳纸稳定在1.45 V左右。当加大放电电流至5 mA时,CuO/碳纸电压下降到1.39 V后基本保持稳定,而



1—CuO/碳纸(1 mA);2—空白碳纸(1 mA);
3—CuO/碳纸(5 mA);4—空白碳纸(5 mA)

图6 空白碳纸和CuO/碳纸在三电极体系中的恒流放电曲线

空白碳纸的工作电压下降到 1.29 V 之后,随着放电的持续进行而呈加速下降的趋势。在恒流放电模式下,工作电压偏离平衡电压主要是由于极化现象所致^[19]。表明负载 CuO 之后,电极的催化活性得到显著的改善,减弱了在反应过程中的极化,从而具有更佳的放电稳定性。

3 结论

采用官能团化碳纸浸渍铜盐焙烧的方式制备 CuO/碳纸电极,结构表征显示 CuO 以亚微米球形颗粒附着在碳纤维表面,接触良好。电性能测试结果表明,在溶解氧还原催化上,负载 CuO 的碳纸放电能力和放电稳定性显著优于空白碳纸。在工作条件下,1 cm² 的 CuO/碳纸电极在 13 mA 电流下可以达到 12.35 mW 的最大放电功率。

参考文献

- [1] Xu Y, Lv H, Lu H, *et al.* Mg/seawater batteries driven self-powered direct seawater electrolysis systems for hydrogen production [J]. *Nano Energy*, 2022, 98: 107295.
- [2] 陈继开, 逯成龙, 李浩茹, 等. 适用于镁海水电池的能量变换系统设计 [J]. *仪器仪表学报*, 2022, 43(12): 267-276.
- [3] 高捷, 赵斌, 杨超, 等. 海上储能技术发展动态与前景 [J]. *新能源进展*, 2020, 8(2): 136-142.
- [4] Xu L, Jiang T, Lin P, *et al.* Coupled triboelectric nanogenerator networks for efficient water wave energy harvesting [J]. *ACS Nano*, 2018, 12(2): 1849-1858.
- [5] Szali N, Salleh W N W, Jamaludin A S, *et al.* New perspectives on fuel cell technology: A brief review [J]. *Membranes*, 2020, 10(5): 99.
- [6] 庄林. 燃料电池 [J]. *物理化学学报*, 2021, 37(9): 2101003.
- [7] Hasvold Ø, Henriksen H, Melvaer E, *et al.* Sea-water battery for subsea control systems [J]. *Journal of Power Sources*, 1997, 65(1-2): 253-261.

(上接第 168 页)

参考文献

- [1] 王相龙, 李怡招, 宿新泰. 煤直接液化残渣衍生碳材料的研究进展 [J]. *现代化工*, 2020, 40(11): 20-24.
- [2] Roest R, Lomas H, Hockings K, *et al.* Fractographic approach to metallurgical coke failure analysis. Part 1: Cokes of single coal origin [J]. *Fuel*, 2016, 180: 785-793.
- [3] 吴艳. 煤直接液化残渣中芳香分子的分子水平表征 [J]. *石油化工*, 2018, 47(12): 1409-1414.
- [4] 张艳. 煤炭直接液化残渣制备新型炭材料 [D]. 大连: 大连理工大学, 2007.
- [5] 史军伟. 陕北低变质粉煤与液化残渣制备型焦的研究 [D]. 西安: 西安建筑科技大学, 2014.
- [6] 黄传峰, 韩磊, 霍鹏举, 等. 煤油共炼残渣与榆林煤共热解特性及半焦性质 [J]. *化工进展*, 2018, 37(S1): 57-62.

- [8] Wilcock W S D, Kauffman P C. Development of a seawater battery for deep-water applications [J]. *Journal of Power Sources*, 1997, 66(1-2): 71-75.
- [9] 赵青, 桑林, 徐海波, 等. 镁海水溶解氧电池的制备与浅海测试研究 [J]. *电源技术*, 2022, 46(6): 625-629.
- [10] Gu Y X, Jiang J H, Xie Q Y, *et al.* Advances in magnesium alloys as anodes of seawater battery [J]. *Surface Technology*, 2022, 51(4): 1-13.
- [11] Wang Y J, Jiang H T, Zhang Y, *et al.* Research progress on the electrochemical performance of anode materials for magnesium alloy seawater batteries [J]. *Materials Reports*, 2021, 35(9): 9041-9048, 9076.
- [12] Du C, Gao X, Chen W. Recent developments in copper-based, non-noble metal electrocatalysts for the oxygen reduction reaction [J]. *Chinese Journal of Catalysis*, 2016, 37(7): 1049-1061.
- [13] Suyehiro K, Araki E, Shinohara M, *et al.* Deep sea borehole observatories ready and capturing seismic waves in the western pacific [J]. *Eos*, 2002, 83(53): 621-625.
- [14] Zhang L, Shao Q, Zhang J. An overview of non-noble metal electrocatalysts and their associated air cathodes for Mg-air batteries [J]. *Materials Reports: Energy*, 2021, 1: 100002.
- [15] Hamzah H H, Kamal N N A, Meneghello M, *et al.* Hexanediamine monolayer electrografted at glassy carbon electrodes enhances oxygen reduction reaction in aqueous neutral media [J]. *Journal of The Electrochemical Society*, 2020, 167: 16650.
- [16] Devi K S S, Jain A, Huang S T, *et al.* Metal and heteroatoms-free carbon soot obtained from atmospheric combustion of naphthalene for sensitive dissolved oxygen reduction reaction and sensing in neutral media [J]. *Electrochimica Acta*, 2019, 296: 407-417.
- [17] Meng R, Zhang C, Lu Z, *et al.* An oxygenophilic atomic dispersed Fe-N-C catalyst for lean-oxygen seawater batteries [J]. *Advanced Energy Materials*, 2021, 23(11): 2100683.
- [18] Liu X, He Z, Li T, *et al.* Enhancing oxygen reduction activity of α -MnO₂ by defect-engineering and N doping through plasma treatments [J]. *Journal of Materials Science*, 2023, 58: 3066-3077.
- [19] Liao Q, Li G, Ding R, *et al.* Facile synthesis of CO/N-doped carbon nanotubes and the application in alkaline and neutral metal-air batteries [J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2021, 46: 31253-31261. ■

- [7] 裴亮. 煤直接液化残渣与神东煤共热解特性研究 [J]. *煤炭加工与综合利用*, 2021, (7): 52-57.
- [8] 何瑞玉. 神东煤与液化残渣热解特性研究 [D]. 西安: 西北大学, 2017.
- [9] 李玉龙, 葛泽峰, 薛永兵, 等. 煤液化残渣和天然沥青的热解及化学组成分析 [J]. *煤化工*, 2015, 43(4): 56-59.
- [10] 徐春霞. 神华煤直接液化残渣半焦表征特性分析 [J]. *煤质技术*, 2021, 36(3): 42-47.
- [11] Luo H F, Li T D, Wang F Q, *et al.* Study on the effect of ash in coal liquefaction residue on the preparation of high-density carbon materials by induced polycondensation [J]. *Energy Sources Part A-Recovery Utilization and Environmental Effects*, 2022, 44: 340-352.
- [12] 李玉龙, 葛泽峰, 薛永兵, 等. 煤液化残渣和天然沥青的热解及化学组成分析 [J]. *煤化工*, 2015, 43(4): 52-55.
- [13] Kameya Y, Hanamura K. Kinetic and raman spectroscopic study on catalytic characteristics of carbon blacks in methane decomposition [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2011, 173: 627-635. ■