

尖晶石氧化物在电催化氧还原反应中的实际活性位点

倪宇隆, 李 静

(重庆大学化学化工学院, 重庆 401331)

摘要 以尖晶石型 Co_3O_4 为基体材料, 通过 Zn^{2+} 和 Al^{3+} 的选择性掺杂调控其活性位点的分布, 制备了仅保留单一 Co^{3+} (八面体位点) 或 Co^{2+} (四面体位点) 的 ZnCo_2O_4 和 CoAl_2O_4 模型催化剂. 通过 X 射线衍射 (XRD)、X 射线光电子能谱 (XPS) 和拉曼光谱 (Raman) 等表征手段证实了掺杂离子对晶体结构的精确调控, 其中, Zn^{2+} 选择性占据四面体位点, 而 Al^{3+} 优先取代八面体位点的 Co^{3+} , 从而分别实现了对 Co^{3+} 和 Co^{2+} 活性位点的单独研究. 在碱性介质氧还原反应 (ORR) 测试中, 半电池测试结果表明, 不同活性位点表现出显著的电催化性能差异. Co_3O_4 展现出最优的 ORR 活性, 而 ZnCo_2O_4 (仅含 Co^{3+} 位点) 的催化性能明显优于 CoAl_2O_4 (仅含 Co^{2+} 位点), Co_3O_4 的半波电位比 ZnCo_2O_4 高出 50 mV, 而 ZnCo_2O_4 的半波电位比 CoAl_2O_4 高出 120 mV, 表明八面体配位的 Co^{3+} 在 ORR 过程中起主导作用. 原位傅里叶变换红外光谱分析结果表明, ZnCo_2O_4 表面在反应过程中检测到明显的 $^*\text{O}_2^-$ 和 $^*\text{O}_2$ 中间物种吸附信号, 而 CoAl_2O_4 仅表现出微弱的含氧物种吸附峰, 证实 Co^{3+} 位点对关键氧中间体的吸附能力显著强于 Co^{2+} 位点.

关键词 锌空电池; 氧还原反应; 非贵金属催化剂; 尖晶石氧化物; 电化学原位红外光谱

中图分类号 O646

文献标志码 A

doi: 10.7503/cjcu20250076

Actual Active Sites in Spinel Oxides for Electrocatalytic Oxygen Reduction Reaction

NI Yulong, LI Jing*

(School of Chemistry and Chemical Engineering, Chongqing University, Chongqing 401331, China)

Abstract In this study, ZnCo_2O_4 and CoAl_2O_4 model catalysts retaining only a single Co^{3+} (octahedral site) or Co^{2+} (tetrahedral site) were prepared using spinel-type Co_3O_4 as the base material, and the distribution of their active sites was modulated by selective doping with Zn^{2+} and Al^{3+} . The precise modulation of the crystal structure by dopant ions, in which Zn^{2+} selectively occupies the tetrahedral sites and Al^{3+} preferentially replaces Co^{3+} in the octahedral sites, has been confirmed by XRD, XPS and Raman spectroscopy, which enables the isolated study of Co^{2+} and Co^{3+} active sites, respectively. In the alkaline-mediated oxygen reduction reaction (ORR) test, the half-cell test results show that the different active sites exhibit significant differences in electrocatalytic performance. Co_3O_4 exhibits the optimal ORR activity, whereas the catalytic performance of ZnCo_2O_4 (Co^{3+} sites only) is significantly better than that of CoAl_2O_4 (Co^{2+} sites only), and the half-wave potential of Co_3O_4 is 50 mV higher than that of ZnCo_2O_4 , while the half-wave potential of ZnCo_2O_4 is 120 mV higher than that of CoAl_2O_4 , indicating that the octahedrally coordinated Co^{3+} plays a dominant role in the ORR process. *In situ* Fourier transform infrared spectroscopy analysis further revealed that obvious $^*\text{O}_2^-$ and $^*\text{O}_2$ intermediate species adsorption signals are detected on the surface of ZnCo_2O_4 during the reaction process, whereas CoAl_2O_4 exhibits only weak oxygen-containing species adsorption peaks, confirming that

收稿日期: 2025-03-17. 网络首发日期: 2025-05-20.

联系人简介: 李 静, 女, 博士, 教授, 主要从事多孔材料电催化方面的研究. E-mail: lijing@cqu.edu.cn

基金项目: 国家自然科学基金(批准号: 22279012)资助.

Supported by the National Natural Science Foundation of China(No.22279012).

the adsorption capacity of the key oxygen intermediates at the Co^{3+} site is significantly stronger than that at the Co^{2+} site.

Keywords Zinc-air battery; Oxygen reduction reaction; Non-precious metal catalyst; Spinel oxide; *In situ* electrochemical infrared spectroscopy

随着世界人口的不断增长和经济的快速发展,人类对不可再生自然能源的依赖导致了严重的环境污染等问题.能源的可持续发展是社会可持续发展的重要保证之一,需要人类大力探索和发展可持续发展的新型替代能源.锌空电池具有重量轻、成本低和安全性高的优点^[1-5].通常,在典型的锌空电池中空气阴极的氧还原反应(ORR)是多电子转移过程,其固有的缓慢的动力学很大程度上限制了电池的输效率^[6].因此,高效的氧还原反应催化剂是推进锌空电池实际应用的关键^[7-9].目前,ORR反应最有效的催化剂为贵金属Pt,但由于Pt储量稀少、价格高昂,限制了其商业化应用^[10-12].最有效的解决方案是开发低成本的ORR非贵金属催化剂^[13].具有多样组成、电子构型以及价态的尖晶石氧化物成为了研究重点^[14].尖晶石氧化物通式为 AB_2O_4 ,由四面体($\text{A}^{2+}\text{-O}$)_{td}和八面体($\text{B}^{3+}\text{-O}$)_{oh}组成^[15],是一类典型的多活性位点催化剂,尖晶石氧化物催化剂的催化活性很大程度上取决于其活性位点^[16],识别和解释不同活性位点对催化活性的贡献在提高氧还原催化性能方面起着关键作用^[17].Xu等^[18]提出在八面体上阳离子的 e_g 轨道占有率是尖晶石电催化剂的活性描述符, Kim等^[19]报道了3d过渡金属组成的尖晶石型多金属氧化物纳米催化剂的结构研究, Zhuang等^[20]提出了在钴锰尖晶石中Co和Mn对于 O_2 和 H_2O 的吸附能力强弱区别.然而,关于尖晶石催化剂活性的主要几何构型仍有争议,不同几何构型之间活性差异的机制起源也仍不够清晰^[21].

本文选择尖晶石氧化物 Co_3O_4 作为基础材料,采用分别具有 p^6 和 d^{10} 电子结构的 Al^{3+} 和 Zn^{2+} 作为催化惰性的占位阳离子^[22,23]掺杂进所选中的尖晶石氧化物 Co_3O_4 中,结合水热法和煅烧法,分别合成了只包含 Co^{3+} 的 ZnCo_2O_4 和只包含 Co^{2+} 的 CoAl_2O_4 .对3种材料的结构形貌进行了表征分析,并研究了尖晶石氧化物活性位点与氧还原反应(ORR)的构效关系.

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

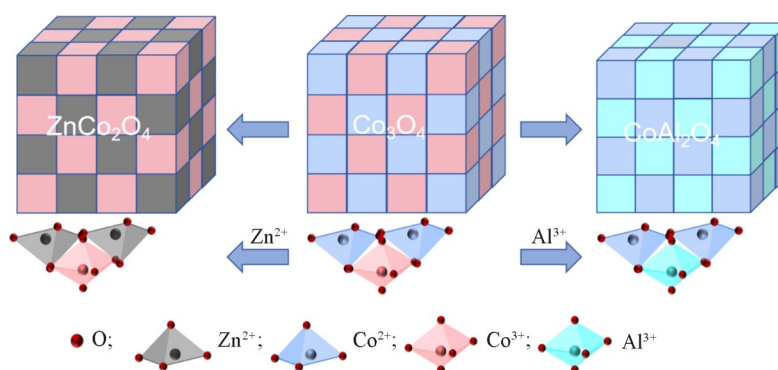
六水合硝酸锌 $[\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}]$ 、九水合硝酸铝 $[\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}]$ 和六次甲基四胺,分析纯,重庆川东化工公司;六水合硝酸钴 $[\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}]$,分析纯,上海阿拉丁公司;去离子水(电阻率 $18.2 \text{ M}\Omega \cdot \text{cm}$).

岛津XRD-6000型X射线衍射仪(XRD)和岛津UV-3600型紫外-可见分光光度计(UV-Vis),日本岛津公司;FEI Nova400型扫描电子显微镜(SEM)、FEI Tecnai F20型透射电子显微镜(TEM)和Thermo Scientific K-Alpax型X射线光电子能谱仪(XPS),美国赛默飞世尔公司;Horiba Scientific拉曼光谱仪(Raman),日本Horiba公司;CHI760E型电化学工作站,上海辰华公司;Versa STAT4型电化学工作站,美国普利斯頓公司;VERTEX 70v型傅里叶变换红外光谱仪(FTIR),德国布鲁克公司.

1.2 实验过程

1.2.1 催化剂的合成 ZnCo_2O_4 , CoAl_2O_4 , Co_3O_4 和 ZnAl_2O_4 的合成:将 $0.3 \text{ mmol Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 和 $0.6 \text{ mmol Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 加入 70 mL 去离子水中,搅拌 30 min ,再加入 1 mmol 六次甲基四胺,继续搅拌 30 min ,在 $120 \text{ }^\circ\text{C}$ 水热中反应 6 h ,离心分离,用乙醇洗涤 3 次,在 $60 \text{ }^\circ\text{C}$ 烘箱中烘干,将获得的粉末在 $800 \text{ }^\circ\text{C}$ 下煅烧 8 h 后得到 ZnCo_2O_4 . CoAl_2O_4 的制备过程与 ZnCo_2O_4 一致,金属前驱体投料 $\text{Co}^{2+}/\text{Al}^{3+}$ 摩尔比为 $1:2$. Co_3O_4 的制备与 ZnCo_2O_4 一致,金属前驱体只有 $0.9 \text{ mmol Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. ZnAl_2O_4 的制备过程与上述尖晶石氧化物一致,金属前驱体 $\text{Zn}^{2+}/\text{Al}^{3+}$ 摩尔比为 $1:2$.制备过程见Scheme 1.

1.2.2 电化学性能测试 三电极体系电化学性能测试在 $30 \text{ }^\circ\text{C}$ 水浴中通过VersaSTAT 4电化学工作站上进行.旋转环盘电极测试通过CHI760E双通道工作站完成.碳棒和 Hg/HgO 电极分别作为对电极和参比电极,工作电极为玻碳电极,电解液为 0.1 mol/L KOH .将催化剂(2 mg)与乙醇($400 \text{ }\mu\text{L}$)配制成墨



Scheme 1 Schematic diagrams of ZnCo_2O_4 , CoAl_2O_4 and Co_3O_4

水, 超声 30 min 后加入 5 μL Nafion 溶液(5%, 质量分数), 再超声 5 min 后, 按照电极表面催化剂载量为 0.6 mg/cm^2 进行滴涂. 循环伏安(CV)测试在 N_2 饱和的 0.1 mol/L KOH 溶液中进行, 扫描速率为 50 mV/s. 线性扫描伏安(LSV)测试在 O_2 饱和的 0.1 mol/L KOH 溶液中进行, 转速为 1600 r/min, 扫描速率为 10 mV/s, 电压范围为 0~1.2 V(vs. RHE). 在旋转环盘电极的过氧化氢选择性测试中, 环电极电位固定在 0.5 V(vs. RHE) 以获得环电极的 LSV 曲线. 电子转移数(n)及反应中间体(H_2O_2)的产量 ($\text{mg}\cdot\text{cm}^{-2}\cdot\text{h}^{-1}$)和选择性(%)计算如下:

$$n = \frac{4i_r}{i_r + i_d/N} \quad (1)$$

$$\text{Yield}(\text{H}_2\text{O}_2) = 1/2(i_r/N)M_{\text{H}_2\text{O}_2}3600/(F/A) \quad (2)$$

$$\text{Selectivity}(\text{H}_2\text{O}_2) = 200(i_r/N)/(i_r + i_d/N) \quad (3)$$

式中: i_r (mA), i_d (mA)和 N 分别为环电极电流、盘电极电流和 Pt 的收集效率(0.37). $M_{\text{H}_2\text{O}_2}$ (34.01)为过氧化氢的分子量; F (96485.3 C/mol)为法拉第常数; A (0.23746 cm^2)为圆盘电极面积.

锌空电池性能测试: 在自制的锌空电池装置中对可充电锌空气电池进行测试, 以抛光的锌箔为阳极, 以含有 0.2 mol/L $\text{Zn}(\text{Ac})_2$ 的 6.0 mol/L KOH 溶液为电解质, 以碳纸负载催化剂为阴极, 催化剂负载量为 2.0 mg/cm^2 , 所有电化学性能测试均在 VersaSTAT 4 电化学工作站上进行, 在 1.6~0 V 的电位范围内, 以 100 mV/s 的扫描速率测量放电极化曲线.

2 结果与讨论

2.1 催化剂的表征

由图 1 可见, ZnCo_2O_4 , CoAl_2O_4 和 Co_3O_4 在 $2\theta=31.3^\circ$, 36.8° , 44.8° , 59.4° 和 65.2° 处均存在衍射峰, 与 ZnCo_2O_4 (PDF#23-1390), CoAl_2O_4 (PDF#44-0160) 和 Co_3O_4 (PDF#43-1003) 相吻合, 并与立方尖晶石结构 Co_3O_4 的主要衍射峰位置近乎一致, 可归属于 (220), (311), (400), (511) 和 (440) 晶面, 与空间群 $Fd\bar{3}m$ (No. 227) 相对应, 表明 3 种尖晶石氧化物材料均具有立方尖晶石结构. 而对于 CoAl_2O_4 , 在 $2\theta=38.6^\circ$ 处衍射峰的缺失与文献报道一致^[24], CoAl_2O_4 在 $2\theta=38.6^\circ$ 处缺失属于 Co_3O_4 中八面体位 Co^{3+} 的特征峰, 也可以表明成功在 Co_3O_4 中用 Al^{3+} 取代了 Co^{3+} . SEM 照片(图 S1, 见本文支持信息)显示, ZnCo_2O_4 , CoAl_2O_4 和 Co_3O_4 3 种尖晶石氧化物均呈现颗粒状.

从元素分布总谱图 S2 和表 S1(见本文支持信息)中可以发现, Zn/Co 摩尔比约为 1:2, 与 ZnCo_2O_4 的理论化学计量比相当, 同样在 CoAl_2O_4 中的 Co/Al 摩尔比大致为 1:2, 也与目标尖晶石氧化物 CoAl_2O_4

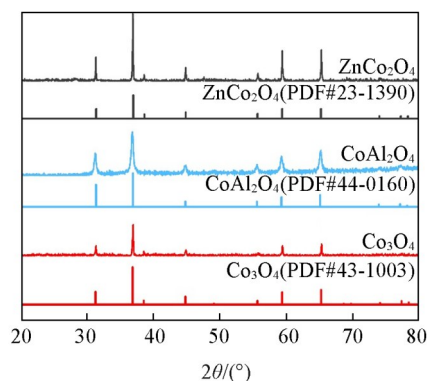


Fig. 1 XRD patterns of the as-prepared ZnCo_2O_4 , CoAl_2O_4 and Co_3O_4

的理论化学计量一致. 此外, 进一步对材料进行TEM表征[图2(A)~(C)], 可见, 3种材料的晶格间距均为0.243 nm, 与尖晶石氧化物的主要暴露面(311)的晶格间距吻合, 表明已成功制备目标立方尖晶石产物. 并且在图3、图S3和图S4(见本文支持信息)中可见, 3种尖晶石氧化物催化剂材料的各元素分布均匀, 进一步验证了其结构和组成的一致性.

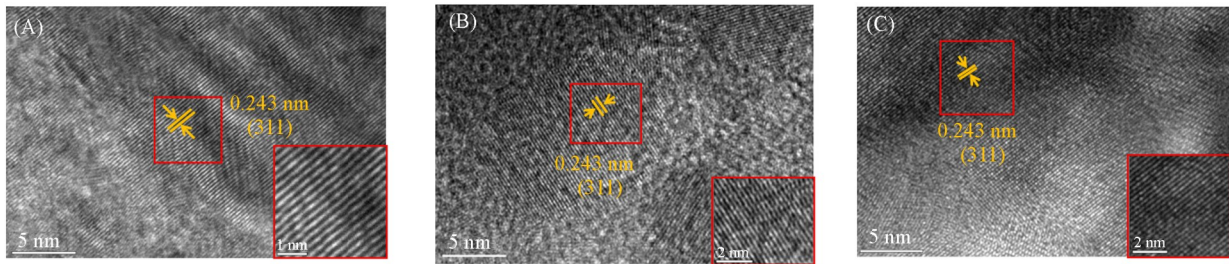


Fig. 2 TEM images of ZnCo_2O_4 (A), CoAl_2O_4 (B) and Co_3O_4 (C)

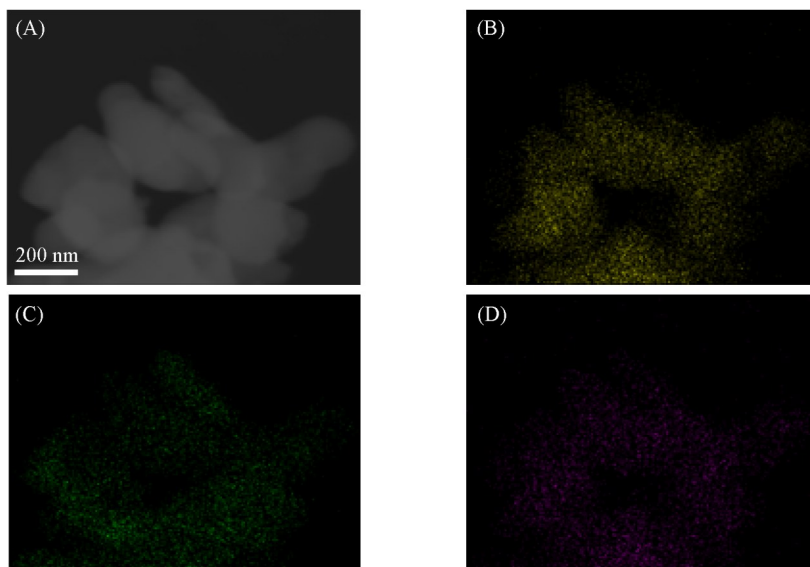


Fig. 3 TEM image(A), EDS elemental mappings of Zn(B), Co(C) and O(D) of ZnCo_2O_4

为了明确 ZnCo_2O_4 , CoAl_2O_4 和 Co_3O_4 中Co的化学价态及局部配位环境, 采用XPS对样品进行系统表征[图4(A)], 可见, ZnCo_2O_4 的 Zn_{2p} 轨道仅在1022 eV处呈现单一的双峰信号, 且无金属态 Zn^0 的贡献, 证实 Zn^{2+} 已占据四面体位点. 类似地, CoAl_2O_4 的 Al_{2p} XPS谱图[图4(B)]仅在典型三价铝的74.6 eV处出现对称峰, 排除 Al^0 的存在, 表明 Al^{3+} 选择性取代了八面体位点的 Co^{3+} . 对 Co_{2p} 轨道的XPS精细分析[图4(C)]进一步揭示了不同样品中钴的价态分布. 在标准尖晶石 Co_3O_4 中, $\text{Co}_{2p_{3/2}}$ 和 $\text{Co}_{2p_{1/2}}$ 轨道分别呈

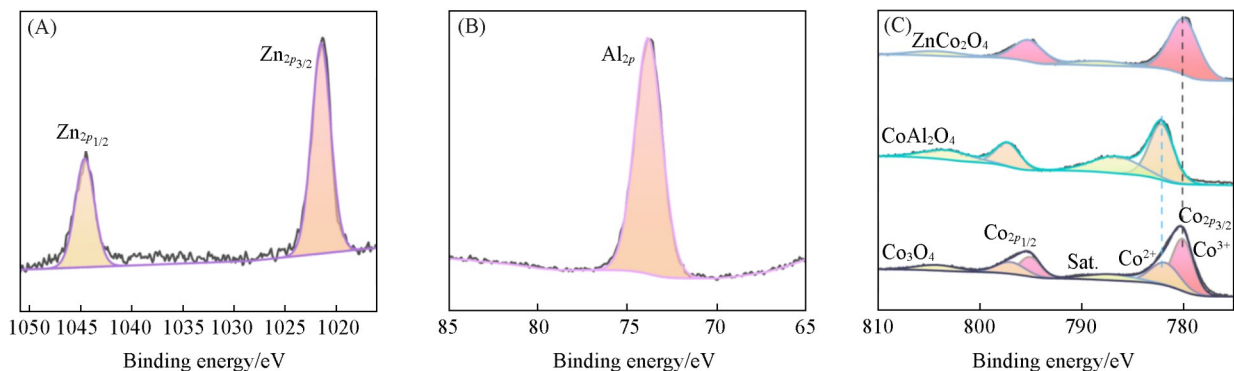


Fig. 4 XPS spectra of Zn_{2p} of ZnCo_2O_4 (A) and Al_{2p} of CoAl_2O_4 (B), and XPS spectra of Co_{2p} of ZnCo_2O_4 , CoAl_2O_4 and Co_3O_4 (C)

现两组特征双峰, 对应于四面体位点的 Co^{2+} (781.3 和 797.1 eV) 和八面体位点的 Co^{3+} (779.9 和 795.2 eV). 值得注意的是, CoAl_2O_4 的 Co_{2p} XPS 谱图仅检测到 Co^{2+} 的特征峰, 且未观察到 Co^{3+} 信号, 表明 Al^{3+} 的引入完全占据了八面体位点, 使得该材料仅保留四面体配位的 Co^{2+} . 相比之下, ZnCo_2O_4 的 Co_{2p} XPS 谱图则仅显示 Co^{3+} 的特征双峰, 而无明显的 Co^{2+} 信号, 证明 Zn^{2+} 的掺杂有效占据了四面体位点, 使得 Co 以八面体配位的 Co^{3+} 形式存在. 此外, 经碳峰校正后, ZnCo_2O_4 和 CoAl_2O_4 中 Co_{2p} 轨道的结合能位置与 Co_3O_4 的标准峰位一致, 未出现明显的化学位移, 进一步验证了 Zn^{2+} 和 Al^{3+} 的掺杂未显著改变钴的电子结构, 而仅影响其局部配位环境.

由于不同价态的 Co 在尖晶石氧化物中所处的化学环境和位点不同, 因此, 可以通过拉曼光谱测试进一步说明目标产物的价态分布. 由图 5 可以发现, ZnCo_2O_4 和 CoAl_2O_4 的拉曼光谱呈现出 Co_3O_4 的特征峰. 同样以 Co_3O_4 作为标准样, 其中, 150~700 cm^{-1} 范围内的 5 个不同峰对应于尖晶石氧化物 Co_3O_4 [25] 的振动模式: F_{2g}^1 (188.6 cm^{-1}), E_g (462.1 cm^{-1}), F_{2g}^2 (506 cm^{-1}), F_{2g}^3 (608.8 cm^{-1}) 和 A_{1g} (670.8 cm^{-1}). 其中, A_{1g} 模式归属于 CoO_6 八面体中 $\text{Co}^{3+}-\text{O}^{2-}$ 键的伸缩振动. F_{2g}^1 模式与 CoO_4 四面体 [26] 中 $\text{Co}^{2+}-\text{O}^{2-}$ 键拉曼振动有关. 红移或蓝移拉曼峰的变化可归因于 Co_3O_4 晶格中引入金属原子引起的晶格畸变 [27]. 在 ZnCo_2O_4 中, 位于 200 cm^{-1} 处 F_{2g}^1 信号的缺失表明其缺少 Co^{2+} , 可以说明 Zn^{2+} 的成功取代, 但依旧保持着 Co_3O_4 尖晶石氧化物的结构和特征峰. 而对于 CoAl_2O_4 , 代表着 Co^{3+} 位于大约 690 cm^{-1} 位置处 A_{1g} 的无信号且位于 200 cm^{-1} 位置处 F_{2g}^1 信号几乎没有偏移, 表明没影响到 CoO_4 四面体中 $\text{Co}^{2+}-\text{O}^{2-}$ 键, 可表明 Co^{3+} 已被 Al^{3+} 取代.

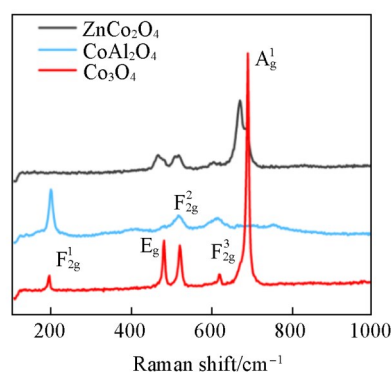


Fig. 5 Raman spectra of ZnCo_2O_4 , CoAl_2O_4 and Co_3O_4

2.2 催化剂的电化学性能

对 ZnCo_2O_4 , CoAl_2O_4 和 Co_3O_4 3 种尖晶石氧化物在碱性体系下进行了 ORR 性能测试. 图 6(A) 和 (B) 给出了 CV 曲线, 其中, 0.8~1.1 V 区间存在明显的氧化还原峰, Co_3O_4 位于 0.8~1.0 V 区间的氧化峰最明显. 这可以归为 Co 的电化学氧化还原特征峰, 因为不同钴基尖晶石氧化物的 ORR 活性与 Co 的氧化还原活性一致, 因此, 这对于电催化 ORR 过程至关重要. 在 Co_3O_4 的 CV 图中, 可以观测到代表 $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{CoOOH}$ 的氧化还原峰 [28], 暗示着 Co_3O_4 在 3 种钴基尖晶石氧化物中具有最好的 ORR 活性. 同样在 ZnCo_2O_4 中也观测到类似的氧化还原峰, 对应的是 $\text{Co}^{2+}/\text{Co}^{3+}$ 的氧化还原, 但强度要弱得多. 而在只含有 Co^{2+} 的 CoAl_2O_4 中, 几乎没有表现出氧化还原峰, 表明只有 Co^{2+} 作为催化位点的弱反应活性, 也表明 CoAl_2O_4 在 ORR 反应中的弱催化活性. 由以上可知, 同时含有 Co^{2+} 和 Co^{3+} 的 Co_3O_4 的催化活性优于仅含有 Co^{3+} 的 ZnCo_2O_4 , 远优于仅含有 Co^{2+} 的 CoAl_2O_4 , 表明在立方尖晶石氧化物中, 位于八面体位点的三价阳离子在 ORR 反应中发挥主要的催化活性, 而位于四面体位点的二价阳离子则在其中呈现出较差的催

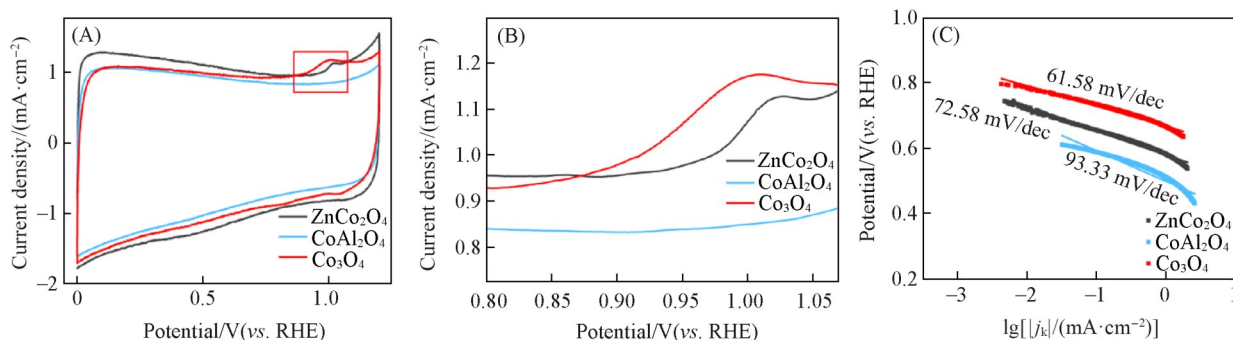


Fig. 6 CV curves of ZnCo_2O_4 , CoAl_2O_4 and Co_3O_4 in N_2 -saturated 0.1 mol/L KOH electrolyte (A) and magnified view of (A) (B), Tafel curves of ZnCo_2O_4 , CoAl_2O_4 and Co_3O_4 (C)

化活性,而当四面体位和八面体位可同时发生催化时,阳离子同时存在于两个反应位点时,催化活性高于单独八面体位具有催化活性的氧化物。

塔菲尔斜率是描述电化学反应过程的关键动力学参数,用于推测反应机理和判断决速步骤。它表示电流密度对过电势变化的响应,越小越好,可为探究反应机制提供重要参考。3种材料的塔菲尔斜率如图6(C)所示,其中,Co₃O₄的塔菲尔斜率(61.58 mV/dec)最小,与LSV的最高半波电位结论相符,表明其拥有最高的氧还原催化活性,且ZnCo₂O₄(72.58 mV/dec)与CoAl₂O₄(93.33 mV/dec)的塔菲尔斜率的差值远大于Co₃O₄与ZnCo₂O₄的差值,与LSV表现出来的差异相同,也可以证明Co₃O₄因为包含Co²⁺和Co³⁺而拥有最优异的反应动力学表现,且单独Co³⁺的反应动力学表现优于Co²⁺的反应动力学表现,八面体位的三价阳离子的催化位点是整个反应的主要活性位点。

对3种尖晶石材料在O₂饱和的0.1 mol/L KOH电解液中进行了LSV测试[图7(A)],可见,Co₃O₄表现出最高的半波电位(0.67 V),比ZnCo₂O₄(0.62 V)高出50 mV,比CoAl₂O₄(0.50 V)高出170 mV,表明Co₃O₄在ORR中具有最佳的催化活性,ZnCo₂O₄次之,CoAl₂O₄最差。由此可以推断出,尖晶石氧化物Co₃O₄不同反应位点的催化活性不同,四面体位的Co²⁺催化活性显著低于八面体位Co³⁺,后者是尖晶石在ORR中的主要活性位点。比较Co₃O₄和ZnCo₂O₄可以发现,二者的催化活性差异远小于ZnCo₂O₄和CoAl₂O₄之间的,再一次证明Co₃O₄中八面体位的Co³⁺是ORR主要活性位点,且可能是由于Co²⁺和Co³⁺的同时存在,二者共同发挥催化作用,进一步提高了Co₃O₄的氧还原催化活性。

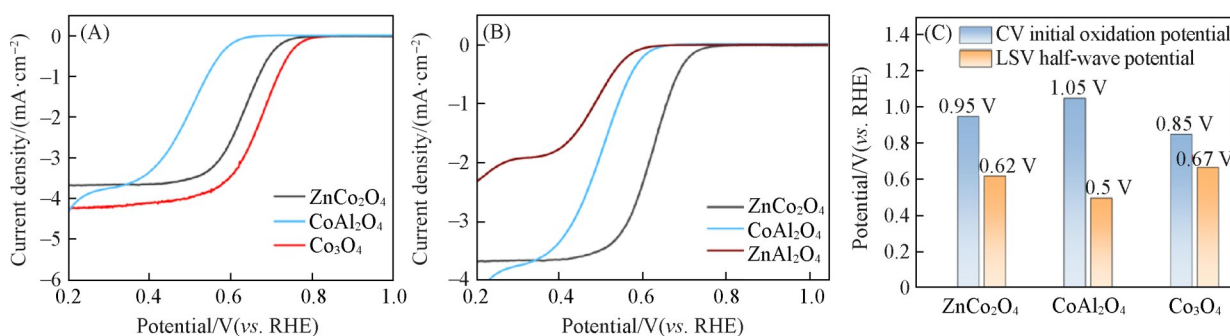


Fig. 7 LSV curves of ZnCo₂O₄, CoAl₂O₄ and Co₃O₄(A), ZnCo₂O₄, CoAl₂O₄ and ZnAl₂O₄(B) in O₂-saturated 0.1 mol/L KOH electrolyte at 1600 r/min, comparison bar chart of the onset potential and half-wave potential(C)

为了进一步阐明尖晶石氧化物中不同配位钴离子的催化作用机制,特别设计并制备了完全不含钴的尖晶石结构对照样品ZnAl₂O₄(图S5,见本文支持信息)。在该材料中,Zn²⁺和Al³⁺分别占据四面体和八面体位点,形成完全由电化学惰性离子组成的尖晶石结构。系统的电化学测试结果显示,ZnAl₂O₄表现出显著降低的ORR活性,其半波电位远低于含钴样品[图7(B)],这一结果直接证实了Zn²⁺和Al³⁺在ORR过程中的惰性特征,排除了尖晶石骨架本身对催化活性的贡献。通过对比3种含钴样品与ZnAl₂O₄的催化性能差异,可见,首先,比较ZnAl₂O₄与ZnCo₂O₄时,后者因含有八面体Co³⁺活性位点而表现出显著增强的催化活性,其半波电位提升幅度达到150 mV,这一巨大差异充分证明了八面体Co³⁺在ORR过程中的主导作用。其次,ZnAl₂O₄与CoAl₂O₄之间的活性差异相对较小(约30 mV),表明四面体Co²⁺的催化贡献有限。通过图7(C)中3种尖晶石的氧化起始电势和半波电位对比,也可得出八面体位的Co³⁺是尖晶石氧化物在氧还原反应中的主要活性位。

转移电子数也是表明氧还原反应动力学的重要参数,转移电子数越接近4,表明反应中四电子路径占比越大^[29]。

由于本文中3种尖晶石材料ORR测试中的极限电流低于理论值,因此,如果通过不同转速的LSV极限电流值去计算氧还原反应的转移电子数会存在较大的误差,故通过环盘电极的过氧化氢产率计算更为可靠。通过图8(A)和(B)可发现,在电压为0.4 V时,Co₃O₄的过氧化氢产率和过氧化氢产量(27.75%, 26.96 μg·cm⁻²·h⁻¹)最低,其次是ZnCo₂O₄(34.89%, 28.12 μg·cm⁻²·h⁻¹),而CoAl₂O₄(47.54%, 30 μg·cm⁻²·h⁻¹)的H₂O₂产量最高,表明Co²⁺和Co³⁺共存时反应副产物最少。在电压位于0.5 V

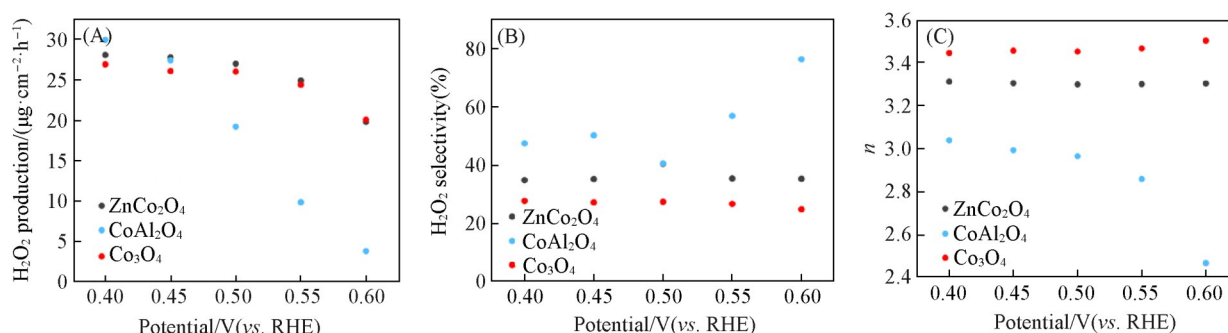


Fig. 8 Hydrogen peroxide yield(A), hydrogen peroxide production rate(B) and electron transfer number (C) of ZnCo₂O₄, CoAl₂O₄ and Co₃O₄

时, 由于CoAl₂O₄正处于其半波电位附近, 氧还原反应相较于极限平台区域更为迅速, 于是反而过氧化氢产率和产量低于Co₃O₄. 而在转移电子数中与过氧化氢产率的结论相符, Co₃O₄的转移电子数为3.45左右, 高于ZnCo₂O₄(3.3)和CoAl₂O₄(3.0)[图8(C)]. 因为所选取的电位范围从极限平台跨过了CoAl₂O₄的半波电位区域, 所以它的转移电子数有很明显的降低.

鉴于尖晶石氧化物固有的半导体特性导致的导电性限制, 在电化学性能测试中采用高导电性碳材料(乙炔黑)作为导电添加剂, 以确保电极的电子传输效率. 为了充分验证Zn²⁺和Al³⁺在氧还原反应中的催化惰性, 比较了纯碳材料与ZnAl₂O₄/C复合材料的电化学性能(图S6, 见本文支持信息). LSV测试结果表明, ZnAl₂O₄/C复合催化剂的氧还原活性与纯碳材料几乎相当, 甚至略低于后者, 这一现象明确证实了ZnAl₂O₄中的Zn²⁺和Al³⁺对ORR过程没有明显的催化促进作用. 进一步通过旋转环盘电极(RRDE)测试分析了不同样品的过氧化氢产率和电子转移数(图S7, 见本文支持信息). 结果显示, ZnAl₂O₄表现出最高的过氧化氢产率和最低电子转移数(约2.25), 表明其氧还原过程主要通过两电子路径进行, 这与纯碳材料的ORR机制相似. 相比之下, 含有活性钴位点的ZnCo₂O₄和CoAl₂O₄表现出显著提高的电子转移数和降低的过氧化氢产率, 证实了活性钴位点对四电子还原路径的促进作用. 尖晶石骨架中的Zn²⁺和Al³⁺确实表现出完全的电化学惰性, 对ORR过程没有催化贡献. 以上结果证明尖晶石氧化物材料的ORR活性完全来源于钴活性位点, 特别是八面体配位的Co³⁺.

通过在非法拉第电位区间测试不同扫描速率下的CV曲线, 计算得到3种尖晶石氧化物的电化学活性表面积(ECSA). 如图S8(见本文支持信息)所示, Co₃O₄展现出最高的双电层电容值(C_{dl}, 16.46 mF/cm²), 而ZnCo₂O₄(10.4 mF/cm²)与CoAl₂O₄(9.01 mF/cm²)的ECSA接近. 值得注意的是, 尽管二者ECSA相近, 但ZnCo₂O₄的ORR活性显著优于CoAl₂O₄, 表明催化活性差异并非源于活性位点数量的差异, 而是与不同金属位点的本征催化特性密切相关.

为了验证半电池测试结果的可靠性, 并评估材料在实际能源器件中的应用潜力, 进一步进行了锌-空气电池性能测试[图9(A)]. 锌-空气电池的阴极ORR过程与旋转圆盘电极测试具有相同的电化学本质, 因此可作为验证催化剂本征活性的理想平台. 在全电池性能评估中, 开路电压是关键指标之一, 其反映了电池在热力学平衡状态下的最大输出电压. 理论上, 锌-空气电池的平衡电势约为1.65 V, 实际测量值越接近该理论值, 表明电池体系的极化损失越小, 催化剂的ORR活性越高. 测试结果显示, 采用不同尖晶石氧化物催化剂的锌-空气电池表现出与半电池测试完全一致的电化学行为趋势, Co₃O₄, ZnCo₂O₄和CoAl₂O₄的氧还原反应活性也与半电池中的结果一致. 由图9(B)可见, Co₃O₄(1.26 V), ZnCo₂O₄(1.20 V)和CoAl₂O₄(1.03 V)的开路电压, 尤其是CoAl₂O₄远低于Co₃O₄和ZnCo₂O₄, 更高的开路电压可能代表着更大的功率密度. 由图9(C)可以看出, 当3种尖晶石金属氧化物作为阴极材料时, Co₃O₄的放电曲线电流密度大于ZnCo₂O₄的, 更远大于CoAl₂O₄的, 说明Co₃O₄的放电性能优于ZnCo₂O₄和CoAl₂O₄.

图9(D)为3种材料的功率测试结果, 发现了同样的结论. 其中, Co₃O₄的功率密度达到了67.78 mW/cm², 而CoAl₂O₄只有40.31 mW/cm², 处于中间的ZnCo₂O₄为56.40 mW/cm², 显而易见, CoAl₂O₄的功率密度最低. 随后进行了阻抗的测试[图9(E)], 可见, Co₃O₄的半圆半径为0.26, 代表其电子转移电阻

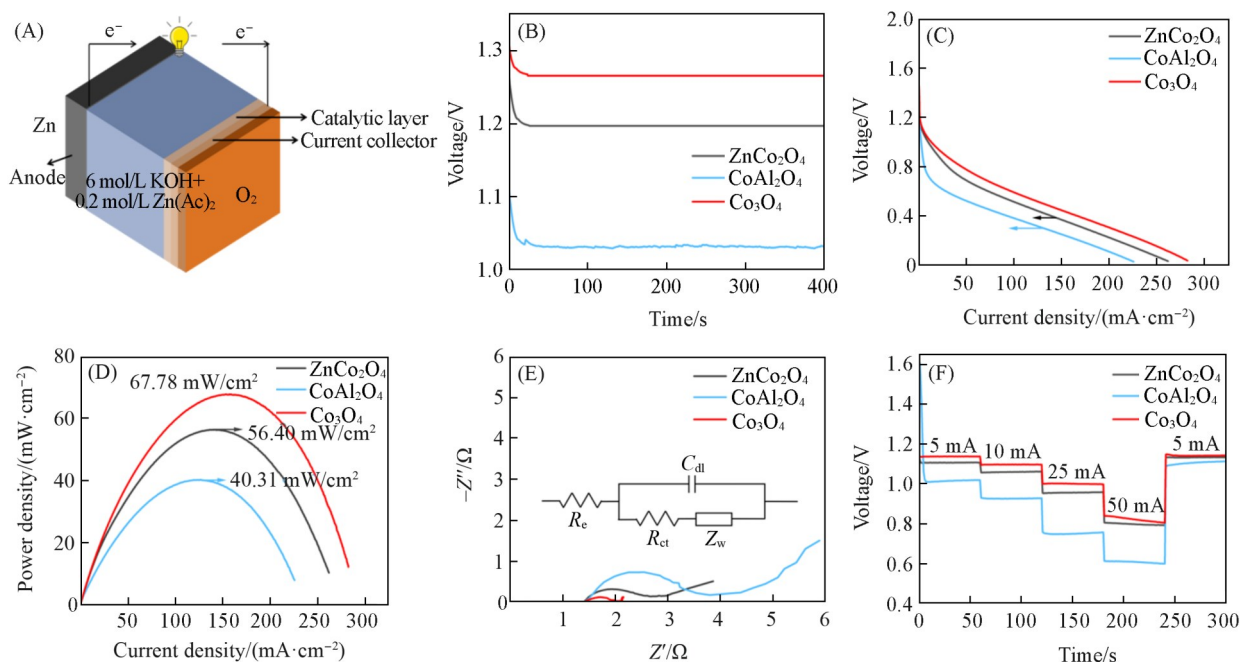


Fig. 9 Schematic diagram of a zinc-air full cell(A), open-circuit voltage plots(B), polarization curves(C), power density curves(D), electrochemical impedance spectra(E) and rate performance plots(F) of ZnCo_2O_4 , CoAl_2O_4 and Co_3O_4 in zinc-air batteries

Inset of (E): equivalent circuit diagram. R_e : Ohmic resistance; R_{ct} : charge transfer resistance; Z_w : diffusion impedance.

0.26Ω , 而 ZnCo_2O_4 和 CoAl_2O_4 的半圆半径和电子转移电阻分别为 0.63 和 1.25Ω , 更小的电子转移电阻给 Co_3O_4 带来了更好的电化学性能, CoAl_2O_4 的电子转移电阻明显远大于 Co_3O_4 和 ZnCo_2O_4 证实了其在 EIS 测试中的结论与半电池中的数据保持一致性. 之后进行了全电池的倍率测试[图 9(F)], 在 $5, 10, 25$ 和 50 mA 的电流下进行测试, 发现在不同的电流下, Co_3O_4 ($1.13, 1.09, 1.00$ 和 0.82 V) 的电压大于 ZnCo_2O_4 ($1.10, 1.05, 0.95$ 和 0.80 V) 和 CoAl_2O_4 ($1.01, 0.93, 0.75$ 和 0.60 V), 但是在回到 5 mA 的电流时 3 种材料都具有良好的可逆性, 电压各自回到了 ($1.14, 1.13$ 和 1.10 V), 说明尖晶石氧化物催化剂的稳定性.

以上实验数据表明, 位于四面体位的二价金属阳离子和位于八面体位点的三价金属阳离子同时存在的 Co_3O_4 在全电池的反应中依旧活性最高, 并且在全电池中位于八面体位的三价阳离子是氧还原反应发生的主要活性位点, 单独四面体位点的二价阳离子发挥的催化活性很弱. 为了证实这一结论, 将之前的 ZnAl_2O_4 进行了锌空电池的全电池测试(图 S9, 见本文支持信息), 不仅证实了 Zn^{2+} 和 Al^{3+} 在全电池和半电池中反应惰性的一致, 也证实了位于四面体位点的阳离子对于反应的贡献小, 远不如位于八面体位点的阳离子. 且在 ZnAl_2O_4 的全电池倍率测试中的倍率和阻抗测试也与半电池的结论一致, 结合与 CoAl_2O_4 与 ZnCo_2O_4 的比较可以看出, 在氧还原反应条件下, 尖晶石中位于四面体位点 Co^{2+} 的反应贡献度要远低于位于八面体位点 Co^{3+} 的反应贡献度.

2.3 电化学原位红外光谱

由于作为尖晶石氧化物的 Co_3O_4 属于窄带隙的 p 型半导体金属氧化物, 因此可以通过带隙来表征其电导率, 由此来判断其在氧还原反应中的电化学性能. 图 10(A) 为 ZnCo_2O_4 , CoAl_2O_4 和 Co_3O_4 的紫外-可见漫反射光谱(UV-Vis DRS)图, 计算后可以发现, 光学带隙分别为 $2.21, 2.81$ 和 2.01 eV , 表明 Zn^{2+} 和 Al^{3+} 掺杂取代 Co_3O_4 中的 Co^{2+} 和 Co^{3+} 后, 降低了氧化物的电导率, 从而影响了材料内在 ORR 的性能.

碱性氧还原反应如果是通过理论上的四电子路径进行反应, 首先经过 $^*\text{OOH}$ 的形成步骤, 然后进一步还原为 $^*\text{O}$ 和 $^*\text{OH}^{[30]}$, 直到最后形成 OH^- . 在氧还原反应中, 存在 $^*\text{OOH}$, $^*\text{O}_2$, HOOH , $^*\text{O}_2$ 和 OH^- 等反应中间体^[31].

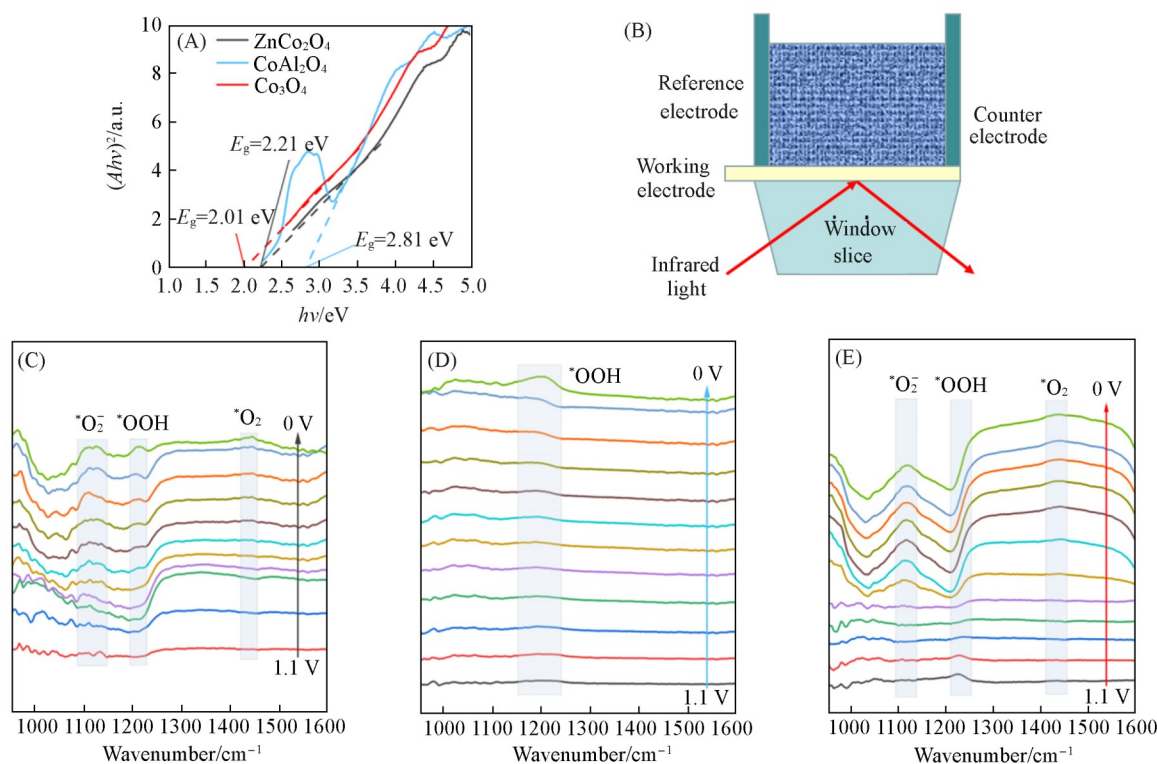


Fig. 10 UV-Vis DRS spectra of ZnCo_2O_4 , CoAl_2O_4 and Co_3O_4 (A), schematic diagram of *in situ* infrared electrochemical testing(B), *in situ* infrared electrochemical spectra of ZnCo_2O_4 (C), CoAl_2O_4 (D) and Co_3O_4 (E)

以上氧还原特有的反应中间体的特征吸附峰大概属于 $1000\sim 1600\text{ cm}^{-1}$ 范围内^[32], 于是图 10(B)~(E) 展示 3 种尖晶石氧化物在 0.1 mol/L KOH 电解液中进行 ATR 模式的电化学原位红外测试, 电压从 1.1 V 扫至 0 V . 对于 ZnCo_2O_4 , 1116 cm^{-1} 处出现了 $^*\text{O}_2$ 反应中间体的吸附峰, 1203 cm^{-1} 处出现 $^*\text{OOH}$ 反应中间体的吸附峰, 1442 cm^{-1} 处存在反应中间体 $^*\text{O}_2$ 的特征吸附峰[图 10(C)], 而对于 Co_3O_4 , 则分别在 1118 和 1444 cm^{-1} 处出现了属于 $^*\text{O}_2$ 和 $^*\text{O}_2$ 的特征吸附峰[图 10(E)], 两种催化剂相对应的反应中间体的出峰电位相差不大, 但是在 Co_3O_4 的电化学原位红外光谱图中, 位于 1228 cm^{-1} 处存在属于 $^*\text{OOH}$ 的脱附峰, 揭示了 Co^{2+} 和 Co^{3+} 同时存在时提高 ORR 反应的真实原因是加快了 $^*\text{OOH}$ 的脱附. 而对于 CoAl_2O_4 , 只在位于 1203 cm^{-1} 处出现了一个属于 $^*\text{OOH}$ 的特征吸附峰[图 10(D)], 而不存在 $^*\text{O}_2$ 和 $^*\text{O}_2$ 的特征吸附峰, 可以推断出正是由于 CoAl_2O_4 对两个反应中间体 ($^*\text{O}_2$ 和 $^*\text{O}_2$) 的吸附能力太弱导致其在氧还原反应中的催化活性差, 说明单独四面体位的 Co^{2+} 对氧还原反应中间体的吸附弱, 而单独八面体位的 Co^{3+} 对于 $^*\text{O}_2$ 和 $^*\text{O}_2$ 的吸附能力则大大增强, 这就是导致 ZnCo_2O_4 和 CoAl_2O_4 二者在 ORR 反应中催化活性差异的根本因素.

3 结 论

通过挑选出分别具有催化惰性的 Zn^{2+} 和 Al^{3+} , 进而对选取的 Co_3O_4 尖晶石氧化物进行选择性的占位, 合成的 ZnCo_2O_4 和 CoAl_2O_4 只暴露具有催化活性的 Co^{3+} 和 Co^{2+} , 并对 3 种催化剂进行了物理表征和电化学性能测试. 其中, ZnCo_2O_4 和 CoAl_2O_4 的半波电位相差 120 mV , 远大于 ZnCo_2O_4 和 Co_3O_4 的半波电位差 (50 mV), 结合锌空全电池的测试结果, ZnCo_2O_4 和 CoAl_2O_4 的输出功率差 (16.10 mW/cm^2) 也远大于 ZnCo_2O_4 和 Co_3O_4 差 (11.38 mW/cm^2), 与半电池的表现一致, 表明八面体位的 Co^{3+} 是尖晶石氧化物在氧还原反应中的主要活性位点, 四面体位的 Co^{2+} 对于催化活性的贡献度不高. 并且通过合成 ZnAl_2O_4 , 在相同条件下的电化学性能测试也证明尖晶石氧化物中的 Zn^{2+} 和 Al^{3+} 的确属于催化惰性. 电化学原位红外光谱结果揭示, Co^{2+} 和 Co^{3+} 催化活性差异的具体原因归于 Co^{2+} 对氧还原反应中间体的 $^*\text{O}_2$ 和 $^*\text{O}_2$ 吸附能力弱. 与 CoAl_2O_4 相比, ZnCo_2O_4 除了 $^*\text{OOH}$ 的吸附峰, 其 Co^{3+} 还呈现出了 $^*\text{O}_2$ 和 $^*\text{O}_2$ 的吸附特征峰, 增强了

ZnCo₂O₄的反应活性。本文通过电化学原位红外测试结果揭示了尖晶石氧化物Co₃O₄的主要活性位点为八面体位Co³⁺对反应中间体*O₂和*O₂的强吸附作用,并且在Co³⁺和Co²⁺二者同时存在下增强了对*OOH的解离能力,研究结果为设计具有高催化活性的氧还原立方尖晶石氧化物催化剂提供了思路。

支持信息见 <http://www.cjcu.jlu.edu.cn/CN/10.7503/cjcu20250076>。

参 考 文 献

- [1] Yang H., Miao J., Hung S., Chen J., Tao H., Wang X., Zhang L., Chen R., Gao J., Chen H., Dai L., Liu B., *Sci. Adv.*, **2016**, *2*, e1501122
- [2] Stock D., Dongmo S., Janek J., Schröder D., *ACS Energy Lett.*, **2019**, *4*, 1287—1300
- [3] Miao Q., Yang S., Xu Q., Liu M., Wu P., Liu G., Yu C., Jiang Z., Sun Y., Zeng G., *Small Struct.*, **2022**, *3*, 2100225
- [4] Kang J., Xue Y., Yang J., Hu J., Zhang Q., Gu L., Selloni A., Liu L., Guo L., *J. Am. Chem. Soc.*, **2022**, *144*, 8969—8976
- [5] Guo Y., Wu D., Li M., Wang K., Zhang S., He G., Yin H., Huang C., Yang B., Zhang J., *Small Sci.*, **2022**, *2*, 2200035
- [6] Ranjbar S., Paraknowitsch J., Göbel C., Tomas A., *J. Am. Chem. Soc.*, **2014**, *136*, 14486—14497
- [7] Liu G., Chen Y., Shi Y., Zhang M., Shen G., Qi P., Li J., Ma D., Yu F., Huang X., *Adv. Mater.*, **2023**, *35*, 2304716
- [8] Zhang X., Yin H., Dang C., Nie H., Huang Z., Zheng S., Du M., Gu Z., Cao J., Wu X., *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2025**, *64*, e202425569
- [9] Zhang X., Ren K., Liu Y., Gu Z., Huang Z., Zheng S., Wang X., Guo J., Zatonovsky I., Cao J., Wu X., *Acta Phys. -Chim. Sinica*, **2024**, *40*, 2307057
- [10] Cao R., Lee J., Liu M., Cho J., *Adv. Energy Mater.*, **2012**, *2*, 816—829
- [11] Liu X., Wang H., Chen S., Qi X., Gao H., Hui Y., Bai Y., Guo L., Ding W., Wei Z., *J. Energy Chem.*, **2014**, *23*, 358—362
- [12] Ding W., Wei Z., Chen S., Qi X., Yang T., Hu J., Wang D., Wang L., Alvi S., Li L., *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2013**, *52*, 11755—11759
- [13] Li R. S., Miao Z. P., Li J., Tian X. L., *Chem. J. Chinese Universities*, **2023**, *44*(5), 20220730(李瑞松, 苗政培, 李静, 田新龙. 高等学校化学学报, **2023**, *44*(5), 20220730)
- [14] Jeong I., Shim Y., Oh S., Yuk J., Rih J., Lee C., Lee K., *Adv. Energy Mater.*, **2024**, *14*, 2402342
- [15] Wu G., Wang J., Ding W., Nie Y., Li L., Qi X., Chen S., Wei Z., *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2016**, *55*, 1340—1344
- [16] Qu W., Tang Z., Tang S., Wen H., Fang J., Lian Q., Shu D., He C., *Adv. Funct. Mater.*, **2023**, *33*, 2301677
- [17] Qi S., Lei Z., Huo Q., Zhao J., Huang T., Meng N., Liao J., Yi J., Shang C., Zhang X., Yang H., Hu Q., He C., *Adv. Mater.*, **2024**, *36*, 2403958
- [18] Wei C., Feng Z., Scherer G., Barber S., Horn Y., Xu Z., *Adv. Mater.*, **2017**, *29*, 1606800
- [19] Kim J., Ko W., Yoo J., Paidi V., Jang H., Shepit M., Lee J., Chang H., Lee H., Jo J., Kim B., Cho S., Lierop J., Kim D., Lee K., Back S., Sung Y., Hyeon T., *Adv. Mater.*, **2022**, *34*, 2107868
- [20] Wang Y., Yang Y., Jia S., Wang X., Lyu K., Peng Y., Zheng H., Wei X., Ren H., Xiao L., Wang J., Muller D., Abruña H., Hwang B., Lu J., Zhuang L., *Nat. Commun.*, **2019**, *10*, 1506
- [21] Liu Z., Wang G., Zhu X., Wang Y., Zou Y., Zang S., Wang S., *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2020**, *59*, 4736—4742
- [22] Wu J., Wang X., Zheng W., Sun Y., Xie Y., Ma K., Zhang Z., Liao Q., Tian Z., Kang Z., Zhang Y., *J. Am. Chem. Soc.*, **2022**, *144*, 19163—19172
- [23] Sun S., Sun Y., Zhou Y., Xi S., Ren X., Huang B., Liao H., Wang L., Du Y., Xu Z., *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2019**, *58*, 6042—6047
- [24] Yu F., Yang J., Ma J., Du J., Zhou Y., *J. Alloys Compound.*, **2009**, *468*, 443—446
- [25] Liu S., Zhang B., Cao Y., Wang H., Zhang Y., Zhang S., Li Y., Gong H., Liu S., Yang Z., Sun J., *ACS Energy Lett.*, **2023**, *8*, 159—168
- [26] Hao Y., Hung S., Zeng W., Wang Y., Zhang C., Kuo C., Wang L., Zhao S., Zhang Y., Chen H., Peng S., *J. Am. Chem. Soc.*, **2023**, *145*, 23659—23669
- [27] Xiao Z., Huang Y., Dong C., Xie C., Liu Z., Du S., Chen W., Yan D., Tao L., Shu Z., Zhang G., Duan H., Wang Y., Zou Y., Chen R., Wang S., *J. Am. Chem. Soc.*, **2020**, *142*, 12087—12095
- [28] Liu J., Bao H., Zhang B., Hua Q., Shang M., Wang J., Jiang L., *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **2019**, *11*, 12525—12534
- [29] Zhang X. Y., Qu G., Xue D. P., Yan W. F., Zhang J. N., *Chem. J. Chinese Universities*, **2023**, *44*(5), 20220775(张小玉, 曲干, 薛冬萍, 闫文付, 张佳楠. 高等学校化学学报, **2023**, *44*(5), 20220775)
- [30] Kukunuri S., Noguchi H. J., *J. Phys. Chem. C*, **2020**, *124*, 7267—7273
- [31] Li L., Zhu J., Kong F., Wang Y., Kang C., Du C., Yin G., *Matter*, **2024**, *7*, 1517—1532
- [32] Nayak S., McPherson I., Vincent K., *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2018**, *57*, 12855—12858

(Ed.: Y, K, S)