

Co₃O₄/C 催化氧还原反应的活性及机理

李 赏*, 朱广文, 邱 鹏, 荣 刚, 潘 牧

武汉理工大学材料复合新技术国家重点实验室, 湖北武汉 430070

摘要: 采用液相控制沉淀法制备了平均粒径约为 10 nm 的 Co₃O₄/C 催化剂, 运用 X 射线衍射和透射电镜对催化剂进行了表征, 通过循环伏安法和线性扫描伏安法测试了催化剂催化氧还原反应的性能. 结果表明, 在酸性条件下, Co₃O₄/C 对氧还原反应具有电催化活性. 利用 Koutecky-Levich 理论计算得到了交换电流密度为 1.1×10^{-9} A/cm², 电子转移数为 2.0569, 表明氧还原过程是两电子还原过程. 利用 Materials Studio 分子模拟软件对 Co₃O₄ 表面上氧吸附过程进行了模拟, 计算得到了 O 和 Co 原子吸附前后的态密度、电子密度、键长和吸附能. 结果表明, 几何构型的限制使得 O 在 Co 活性点上只能发生端基吸附, 吸附后 O 2p 轨道和 Co 3d 轨道重叠杂化, 生成新的化学键. 这主要是通过 Co 原子周围的电子向 O 原子周围富集来弱化 O₂ 中的 π 键, 并活化未吸附端 O 原子, H⁺ 易从另一侧与未吸附端 O 原子形成新的化学键, 发生二电子反应.

关键词: 液相控制沉淀法; 氧还原反应; 电催化; 反应机理; 吸附模式; 碳; 四氧化三钴

中图分类号: O643

文献标识码: A

收稿日期: 2010-10-19. 接受日期: 2011-01-17.

*通讯联系人. Tel: (027) 87850570; Fax: (027) 87879648; E-mail: lishang@whut.edu.cn

基金来源: 湖北省自然科学基金重点项目 (2008CDA038).

Electrocatalytic Activity of Co₃O₄/C for Oxygen Reduction and the Reaction Mechanism

LI Shang*, ZHU Guangwen, QIU Peng, RONG Gang, PAN Mu

State Key Laboratory of Advanced Technology for Materials Synthesis and Progressing,

Wuhan University of Technology, Wuhan 430070, Hubei, China

Abstract: The Co₃O₄/C catalyst with nanoparticles was synthesized by a liquid control precipitation method. X-ray diffraction and transmission electron microscopy were used to characterize the structure and morphology of the catalyst. The electrocatalytic activity of the catalyst was investigated by line-scan voltammetry and cyclic voltammetry using rotating disk electrode technique. The results indicated that the Co₃O₄/C has electrocatalytic activity for the oxygen reduction reaction (ORR). The exchange current density of Co₃O₄/C catalyst obtained by the Koutecky-Levich theory is 1.1×10^{-9} A/cm². The overall electron transfer number for the ORR was determined to be ~2, suggesting that the ORR catalyzed by Co₃O₄/C is a 2- electron transfer pathway. The process of oxygen adsorption on the surface of Co₃O₄/C was simulated through Materials Studio to explore the catalytic mechanism. The state density, electron density, bond length, and adsorption energy of O and Co were calculated. Restricted by the geometric configuration, O₂ can only be adsorbed by the Pauling adsorption mode. After adsorption, the O 2p orbit and Co 3d orbit hybridize with each other and form a new chemical bond. The π bond of O₂ is mainly weakened by the electron transfer from Co to O. At the same time, the other O atom is activated. H⁺ can easily bond with the other O and the catalytic reaction occurs through 2- electron transfer pathway.

Key words: liquid control precipitation method; oxygen reduction reaction; electrocatalysis; reaction mechanism; adsorption mode; carbon; cobaltous oxide

Received 19 October 2010. Accepted 17 January 2011.

*Corresponding author. Tel: +86-27-87850570; Fax: +86-27-87879648; E-mail: lishang@whut.edu.cn

This work was supported by China Hubei Provincial Science and Technology Department (2008CDA038).

随着质子交换膜燃料电池技术的发展, 电池的 制备成本和耐用性成为制约其商业化的主要问题.

贵金属催化剂是其高成本的主要来源,尤其是阴极 Pt 催化氧还原反应的活性较低,对 Pt 的需求量大;而 Pt 属于天然资源,不可再生,也不能通过技术进步降低其成本。目前,主要通过降低阳极 Pt 载量和寻找阴极廉价氧还原催化剂来降低成本^[1,2]。从长远来看,燃料电池的商业化依赖于非贵金属催化剂的研发。

近年来,为了降低氧还原催化剂成本,人们多尝试 Pt-M (M = Co 等过渡金属) 合金^[3,4]和过渡金属大环复合物热处理产物作为氧还原电催化剂^[5,6]。在合金中, Pt-Co/C 的电催化性能最高,优于纯 Pt/C; 大环复合物中过渡金属为 Fe 或 Co 时,热处理产物对氧还原反应的电催化性能最好。在较高电位 ($> 0.6 \text{ V vs. RHE}$) 的水体系中,合金表面的 Co 一般以氧化物形式存在;而在大环复合物热处理后的产物中过渡金属一般也以正价离子的形式存在,催化剂在空气中放置一段时间后,表面的 Co 也以氧化物形式存在。文献[7]认为,Co 的氧化物是氧还原反应的良好催化剂;但文献[8,9]认为,氧化钴对氧还原反应没有催化活性,它的生成会降低整个催化剂活性。

为了寻找更廉价的质子交换膜燃料电池阴极催化剂, CrO_2 , ZrO_x , TiO_2 , RuO_2/Ti 和 IrO_2/Ti 等过渡金属氧化物越来越多地应用于酸性环境中的氧还原反应中^[10~13]。研究发现,氧化钴在碱性条件下具有催化氧还原反应活性,但在酸性环境下却没有活性^[14]。有关其催化机理尚未见报道。因此,本文详细研究了 $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{C}$ 在酸性环境下催化氧还原反应性能,并通过 Materials Studio 分子模拟软件模拟了 Co_3O_4 表面上氧的吸附过程,探讨了 $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{C}$ 上氧还原反应的电催化机理。

1 实验部分

1.1 催化剂的制备

将适量的 $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (AR, 国药集团化学试剂有限公司) 配成溶液,加入经硝酸预处理过的碳粉 (Vulcan XC-72), 搅拌均匀,按照一定比例加入沉淀剂 NH_4HCO_3 (AR, 天津市恒兴化学试剂制造有限公司)。将此混合液在 353 K 搅拌 5 h, 冷却至室温,过滤,去离子水洗涤 3 次,真空干燥箱 (DZF-6050 型, 上海精密实验设备有限公司) 中干燥。Ar 保护下,在高温井式电阻炉 (Sk2-4-12 型, 武汉工业电炉厂) 中 623 K 热解 3 h, 即制得 $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{C}$ 催化剂^[15]。

1.2 催化剂的表征

X 射线衍射 (XRD) 分析采用 D/Max-RB 型转靶 X 射线衍射仪, $\text{Cu K}\alpha$, 管电压 40 kV, 管电流 50 mA, 扫描范围 $2\theta = 20^\circ \sim 80^\circ$, 扫描速率 $15^\circ/\text{min}$, 步长 0.02° 。样品的透射电镜照片 (TEM) 采用 JEOL 公司 JEM-2100F 型场发射高分辨 TEM 观察。

1.3 催化剂的催化性能测试

取定量催化剂、去离子水 (电导率 $18.0 \text{ M}\Omega/\text{cm}$) 和 Nafion 溶液 (5%, EW 1000, 杜邦公司) 按一定比例混合,用超声波细胞粉碎机超声,然后用 Finnpiptette 移液器取一定量的混合液滴加在洁净的玻碳电极上,置于空气中干燥。电极表面催化剂用量为 0.073 mg。

催化剂的电化学性能测试在 PGSTST30 Autolab 电化学工作站上进行,采用三电极体系: 对电极为铂电极,参比电极为饱和甘汞电极 (SCE), 工作电极为表面附有催化剂层的旋转圆盘式玻碳电极 (活性面积 0.07068 cm^2), 电解质溶液为 0.1 mol/L 的 H_2SO_4 , 电压扫描范围 $0 \sim 1.0 \text{ V vs NHE}$ 。循环伏安在 N_2 气氛下进行,扫描速率 50 mV/s ; 线性伏安扫描的扫描速率 5 mV/s , 电极转速为 400, 900, 1600 和 2500 r/min。

1.4 氧催化还原过程的模拟计算

本文采用美国 Accelrys 公司 Materials Studio 软件对氧催化还原过程进行模拟,采用其中的 CASTEP 模块,基于量子力学中的密度泛函理论,分析和计算氧吸附过程中晶体表面 Co 原子周围和被吸附 O_2 中氧原子周围电子结构的变化情况。

2 结果与讨论

2.1 催化剂的结构与形貌

图 1 为 $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{C}$ 和 Co_3O_4 的 XRD 谱。可以看出, $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{C}$ 催化剂样品在 $2\theta = 20^\circ \sim 30^\circ$ 处出现碳粉 (XC-72) 的特征峰,其它衍射峰可归属于 Co_3O_4 。同时,根据谢夫公式算得 $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{C}$ 样品中 Co_3O_4 的平均粒径约为 11 nm。

图 2 是 $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{C}$ 催化剂的 TEM 照片。图中颜色相对较深的为 Co_3O_4 , 相对较浅的为 XC-72。可以看出, $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{C}$ 催化剂中 Co_3O_4 的粒径约为 10 nm 左右。这与 XRD 结果一致。

2.2 $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{C}$ 催化剂对氧还原反应的电催化性能

2.2.1 催化剂的电催化活性

图 3(a) 是 $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{C}$ 催化剂在 N_2 中的 CV 曲线。可

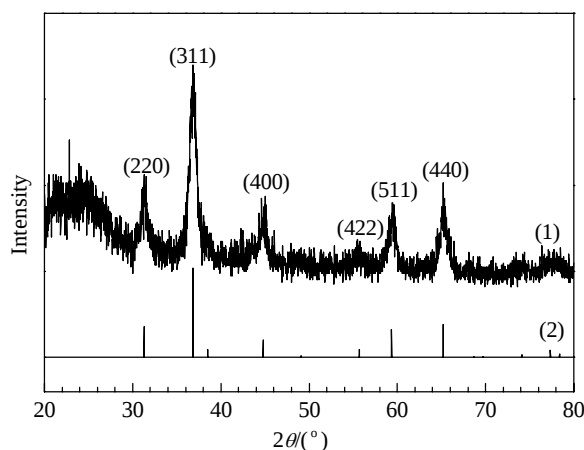


图 1 $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{C}$ 催化剂和 Co_3O_4 的 XRD 谱
Fig. 1. XRD patterns of $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{C}$ catalyst (1) and Co_3O_4 (2).

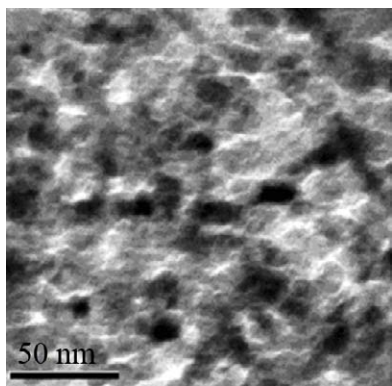


图 2 $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{C}$ 催化剂的 TEM 照片
Fig. 2. TEM image of $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{C}$ catalyst.

以看出, 在 0~1 V vs NHE 电势范围内没有明显的氧化和还原峰, 说明催化剂在该电势范围内是稳定的. 图 3(b) 是 $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{C}$ 催化剂分别在 N_2 和 O_2 气氛下的 LSV 曲线. 可以看出, 该催化剂对氧还原反应具有一定的电催化活性.

2.2.2 氧还原反应的动力学分析

为了对 $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{C}$ 催化氧还原反应进行动力学的定量分析, 获得此过程的动力学参数, 在 O_2 气氛下, 测定了 $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{C}$ 电极在不同转速下的线性扫描伏安曲线, 结果示于图 4. 可以看出, 在 0.7~0.8 V vs NHE 的高电位区域, 电极电流密度 (i_d) 几乎不受电极旋转速度的影响, 为纯动力学电流密度, 可以表示为:

$$i_d = nFk_c c(\text{O}_2) \exp\{-an_a F(E - E^0)/(RT)\} \quad (1)$$

转换为 Tafel 形式为:

$$E = E^0 + 2.303RT \log i^0 / (an_a F) - 2.303RT \log i_d / (an_a F) \quad (2)$$

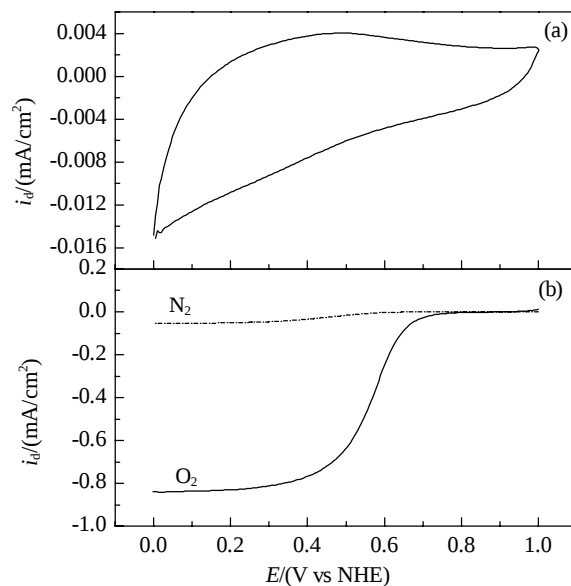


图 3 $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{C}$ 催化剂在 N_2 气氛下的循环伏安曲线及在 N_2 和 O_2 气氛下的线性扫描曲线

Fig. 3. (a) Cyclic voltammograms of $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{C}$ catalyst recorded in N_2 -saturated H_2SO_4 solution (0.1 mol/L) at potential scan rate of 50 mV/s; (b) Current-voltage curves of $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{C}$ catalyst recorded in N_2 - or O_2 -saturated H_2SO_4 solution (0.1 mol/L) at potential scan rate of 5 mV/s with catalyst loading of 0.073 mg.

式中 E 为电极电位, E^0 为热力学电极电位 (本文条件下 $E^0 = 1.23 \text{ V vs NHE}$), R 为气体常数 ($8.314 \text{ J}/(\text{mol} \cdot \text{K})$), T 为温度 (K), F 为法拉第常数 ($96487 \text{ C}/\text{mol}$), $c(\text{O}_2)$ 为水溶液中氧的浓度 (mol/cm^3), n_a 和 α

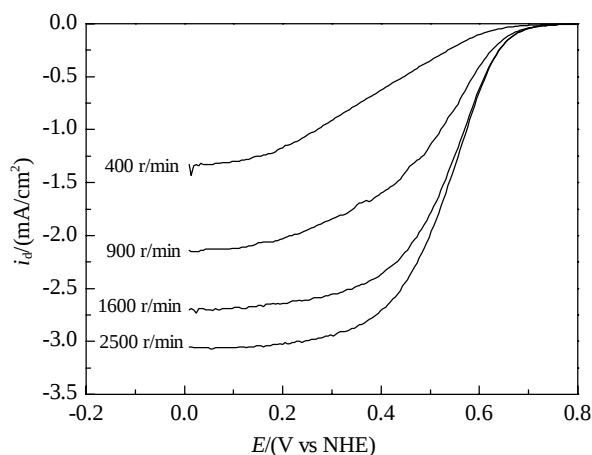


图 4 在 O_2 饱和的 0.1 mol/L H_2SO_4 溶液中 $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{C}$ 催化剂在旋转圆盘玻璃碳电极不同转速下的线性扫描曲线

Fig. 4. Current-voltage curves for the ORR on a rotating glassy carbon electrode coated with $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{C}$ recorded in an O_2 -saturated H_2SO_4 solution (0.1 mol/L) at various electrode rotation rates at potential scan rate of 5 mV/s with catalyst loading of 0.073 mg. ORR—oxygen reduction reaction.

分别为氧还原反应中控速步的电子转移数和传递系数, i^0 为交换电流密度, i_d 为测定的电极电流密度. 将 E 对 $\log i_d$ 作图, 得到 Tafel 曲线图, 结果示于图 5. 根据 Tafel 曲线斜率 ($2.303RT/(an_aF)$), 可求得 an_a 为 0.46; 根据截距 ($E^0 + 2.303RT\log i^0/(an_aF)$), 可得交换电流密度 $i^0 = 1.1 \times 10^{-9} \text{ A/cm}^2$. 其中, 交换电流密度是衡量催化剂活性的重要参数. 本文 $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{C}$ 催化剂催化氧还原反应的交换电流密度与 Pt/C 催化剂的 ($10^{-9} \sim 10^{-10} \text{ A/cm}^2$ [16]) 相近.

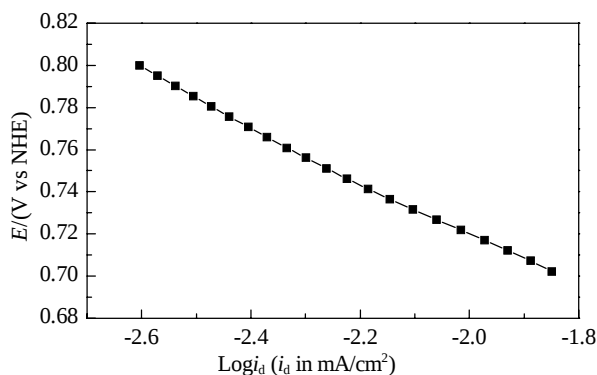


图 5 根据方程 (2) 绘制的 Tafel 曲线

Fig. 5. Tafel plot according to Eq. (2). Data from Fig. 4.

以上是在电化学催化动力学控制阶段讨论 $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{C}$ 催化剂表面氧还原电化学反应速率, 即电催化活性. 下面讨论电极表面的反应机理.

随着电极极化程度的加大 (电位小于 0.7 V vs NHE 时), 催化过程逐渐变为电化学动力学和浓差极化混合控制, 甚至浓差极化控制阶段. 此时, 根据 Koutecky-Levich 理论, 旋转圆盘电极上的电极电流密度 (i_d) 可以表示为:

$$i_d^{-1} = i_k^{-1} + (0.201nFv(D(\text{O}_2))^{2/3}\nu^{-1/6}\omega^{1/2})^{-1} \quad (3)$$

i_k 为氧还原反应的动力学电流密度, n 为总的电子转移个数, $D(\text{O}_2)$ 为 O_2 的扩散系数 (cm^2/s), ν 是溶液粘度 (cm^2/s), ω 是电极旋转角速度 (r/min).

由 Koutecky-Levich 方程, i_d^{-1} 与 $\omega^{-1/2}$ 成正比, 取图 4 中 0.1 V 时的电流值作图得图 6. 通过计算得到总电子转移个数 n 值为 2.0569. 这说明氧在 $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{C}$ 电极表面的还原是两电子反应控制过程.

2.2.3 氧在催化剂表面的还原过程

Co_3O_4 晶体是尖晶石结构, 晶格属于面心立方. Co 的氧化价态有 +3 和 +2 两种, 图 7 是 Co_3O_4 晶体经过 CASTEP GeomOpt (MS4.0) 优化后的晶体空间构

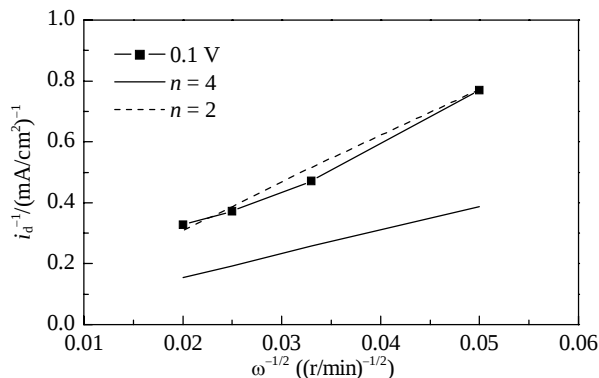


图 6 氧还原反应在 $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{C}$ 电极上的 Koutecky-Levich 曲线

Fig. 6. Koutecky-Levich plots for the ORR on a $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{C}$ coated glassy carbon electrode. The current data were taken at 0.1 V vs. RHE from Fig. 4.

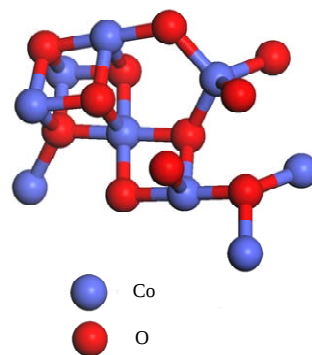


图 7 Co_3O_4 晶体的空间构型

Fig. 7. The spatial configuration of the Co_3O_4 crystal.

型. 其中在晶体内部 $\text{Co}^{3+}-\text{O}$ 键长为 0.1956 nm, $\text{Co}^{2+}-\text{O}$ 键长为 0.1902 nm; 晶体内部的键角 $\angle\text{O}-\text{Co}^{3+}-\text{O}$ 为 95.5° , $\angle\text{O}-\text{Co}^{2+}-\text{O}$ 为 109.5° ; 晶体表面处的键长收缩约 0.01 nm, 键角扩大约 8° .

O_2 分子在催化剂表面上的吸附大致有 3 种模式 (见图 8) [17]. Griffiths 模式吸附形成的 $\angle\text{O}-\text{Co}-\text{O}$ 在 36° 左右, 与表面键角 $\angle\text{O}-\text{Co}-\text{O}$ 相差过大, 造成很大的分子内应力, 不稳定也不足以活化 O_2 分子. Bridge (双址式) 吸附模式可以形成适合活化 O_2 分子的键角

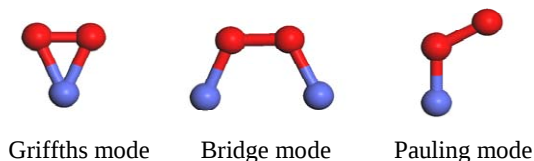


图 8 O_2 分子在 $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{C}$ 催化剂活性中心上的吸附模式

Fig. 8. The adsorption modes of O_2 on the active site of $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{C}$ catalyst.

(约为 94° 和 107°), 属于相对适中的吸附, 它对两个 O 原子同时活化, 发生四电子反应生成水. 但双位吸附对活性位的间距有一定要求: 间距过小, 会造成分子内应力过大, 吸附不稳定; 间距过大, 则只能在一个活性位上发生端基吸附. Pauling (端基) 模式由于 O_2 分子中只有一个原子被吸附, 几何限制较小, 可以以比较有利的方式发生吸附, 既可以发生四电子反应生成水, 也可以发生二电子反应生成 H_2O_2 ^[18]. 根据以上几何因素分析和 Co_3O_4/C 催化氧化还原反应的动力学分析结果, 可认为 O_2 分子在 Co_3O_4/C 催化剂表面主要是发生端基吸附.

利用 Materials Studio 软件, 对 O_2 分子在 Co_3O_4 表面活性位的端基吸附模式进行了模拟. 吸附位选择在晶体表面边沿 Co^{3+} 的顶位, 通过模拟计算得到 O 原子的吸附能、态密度和电荷密度.

图 9 是吸附前后 O 原子的局域态密度图谱. 外层电子受到原子核的引力较小, 对应于图中横坐标能量绝对值小的区域. O_2 分子被吸附后, 这一区域的峰位置发生了不同程度的左移和宽化, 说明吸附后 O 原子都受到了活化. 由图 9(2) 和 (3) 可以看出, 吸附后在 $-6 \sim -10$ eV 和 $0 \sim -3$ eV 处能带变宽, 表明电子离域性增强, 两个 O 原子都被活化. 发生端基吸附后, 吸附端的 O p 轨道电子与 Co 成键, Co d 轨道电子向电负性较强的吸附端 O 原子处富集成键. 比较图中外层电子区可看出, O_2 分子吸附后, 未吸附端 O 原子的电子态密度减小, 说明发生端基吸附后, O_2 分子中成键电子也在向吸附端 O 原子富集, 从而造成吸附端 O 原子在 -5 eV 处出现电子能级相对密集区. 这

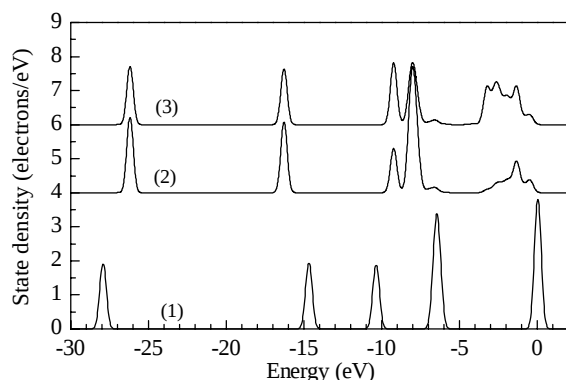


图 9 吸附前后氧原子的局域态密度图谱

Fig. 9. State density of O_2 before and after adsorption. (1) O_2 before adsorption; (2) the adsorbed O; (3) the other O in Pauling adsorption mode.

种电子的富集导致 O_2 分子 π 键减弱, 使得参与成 π 键的电子离域性更强, 有利于与氢离子成键. 同时, 由于吸附端 O 原子已与 Co 原子间形成吸附键, 而未吸附端的 O 原子没有与其它原子发生新的键合作用, 所以它受到的活化相对吸附端 O 原子要大, 活性更强. 另外, 根据 O_2 轨道组态可知^[19], -6 eV 处电子能级应归属为 π 成键轨道; 0 eV 处为 π 反键轨道. 比较后可以看出, 对于吸附端氧原子, 电子主要富集于 π 成键轨道, 反键轨道上的电子密度反而降低; 而对于未吸附端 O 原子, π 成键轨道上的电子密度减少, 反键轨道上电子密度较高. 这也使得吸附端 O 原子比较稳定, 而未吸附端 O 原子活性较高. 所以, 端基吸附模式主要是通过 Co 和吸附端 O 原子间的相互作用来弱化 O_2 中的 π 键, 并活化未吸附端 O 原子, 氢离子易从另一侧与未吸附端 O 原子形成新化学键, 发生二电子反应.

吸附能可以由下式计算:

$$E_{ad} = E(O_2/surface) - E(O_2) - E(surface) \quad (4)$$

式中 $E(O_2/surface)$ 为表面吸附后的系统能量, $E(O_2)$ 为吸附前的氧分子能量, $E(surface)$ 为吸附前的表面能量. 经过计算, 端基式吸附模式中活性位的吸附能为 -5.56 eV. 吸附后 O_2 键长为 0.1287 nm, 大于吸附前的 (0.1202 nm), 也说明 O_2 被活化.

图 10 是吸附前后 O p 轨道和 Co d 轨道的电子态密度图谱. 可以看出, 吸附后 O $2p$ 和 Co $3d$ 电子态密度曲线峰的强度、位置和形状都发生了改变. 同时,

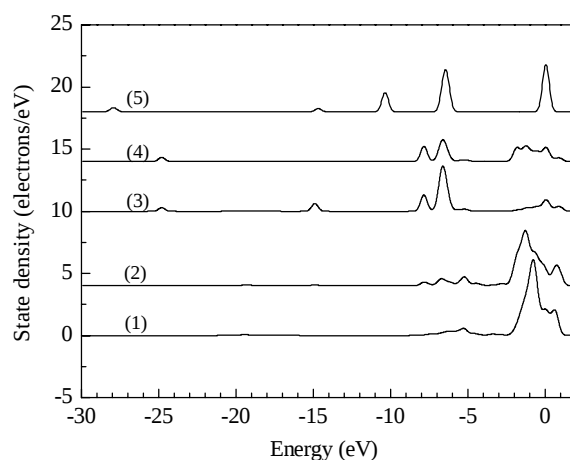


图 10 吸附前后 O $2p$ 电子和 Co $3d$ 电子态密度图谱

Fig. 10. State density of O $2p$ and Co $3d$ before and after adsorption. (1) Co $3d$ before adsorption; (2) Co $3d$ in Pauling adsorption mode; (3) and (4) O $2p$ of the adsorbed O and the other O in Pauling adsorption mode; (5) O $2p$ before adsorption.

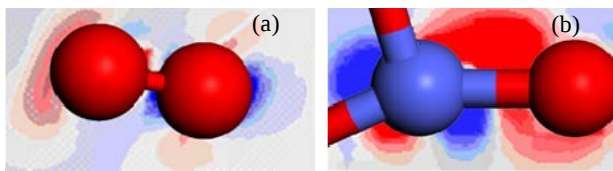


图 11 O_2 在 $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{C}$ 催化剂表面吸附后的电子密度变化

Fig. 11. The change of electron density of O after adsorption on the surface of Co_3O_4 catalyst. (a) The electron density changes of O_2 in Pauling adsorption mode, the adsorbed O is on the left and the other O is on the right; (b) The electron density changes of bonded Co and adsorbed O in Pauling adsorption mode. The red ball is O atom and blue ball is Co atom; Red electron cloud shows electronic enrichment, whereas, blue electron cloud implies electronic lack.

发现吸附态密度发生“共振”现象. 即吸附后 $\text{O} 2p$ 轨道峰出现了位移; $\text{Co} 3d$ 轨道中出现了 $\text{O} 2p$ 能级 (-15 和 -19 eV 附近). 这进一步说明 $\text{O} 2p$ 和 $\text{Co} 3d$ 轨道发生重叠杂化, 生成新的化学键. 吸附后 Co 的峰值降低, 表明其 d 轨道能带上电子密度降低, 电子在费米能级 (0 eV) 附近重新分布. 这也说明在 $\text{Co} d$ 轨道与 $\text{O} 2p$ 轨道成键过程中电子向 O 原子周围富集.

图 11 为 O_2 在催化剂表面吸附后的电子密度变化图. 可以看出, 吸附端 O 原子周围电子富集, 未吸附端 O 原子周围电子缺失. 这与上文电子态密度的分析结果一致. 还可以看出, 电子由 Co 周围向吸附端 O 原子周围转移.

3 结论

采用液相控制沉淀法制备了纳米级 $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{C}$ 催化剂 (平均粒径约为 10 nm). 在酸性溶液中, $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{C}$ 对氧还原反应具有电催化活性, 其氧还原过程是两电子反应. *Materials Studio* 模拟计算结果表明, 通过 $\text{O} 2p$ 电子与催化剂表面 $\text{Co} 3d$ 轨道电子的相互作用, 电子向 O_2 分子的 π 键轨道富集, 使其被活化. 在 $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{C}$ 催化剂表面, O_2 只能在一个活性位上发生端基吸附, 氧还原过程通过二电子反应进行生成 H_2O_2 . Co_3O_4 的存在不会降低催化剂活性, 但会生成 H_2O_2 加速质子交换膜和催化层中高分子链的降解, 对燃料电池的耐用性产生不利影响. 由于 Co_3O_4 在酸性环境下不稳定, 尽管 $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{C}$ 对氧还原反应具有一定的电催化活性, 但不能直接作为氧还原催化剂应用于质子交换膜燃料电池阴极. 对其进行氮化

处理, 有望增加其在酸性环境下的稳定性和电子转移数, 从而制备良好的质子交换膜燃料电池阴极非贵金属催化剂.

参 考 文 献

- 1 Vukmirovic M B, Zhang J, Sasaki K, Nilekar A U, Uribe F, Mavrikakis M, Adzic R R. *Electrochim Acta*, 2007, **52**: 2257
- 2 Lefèvre M, Proietti E, Jaouen F, Dodelet J P. *Science*, 2009, **324**: 71
- 3 Travitsky N, Ripenbein T, Golodnitsky D, Rosenberg Y, Burshtein L, Peled E. *J Power Sources*, 2006, **161**: 782
- 4 Seo S J, Joh H I, Kim H T, Moon S H. *J Power Sources*, 2006, **163**: 403
- 5 Zhang L, Zhang J, Wilkinson D P, Wang H. *J Power Sources*, 2006, **156**: 171
- 6 Bezerra C W B, Zhang L, Lee K, Liu H, Marques A L B, Marques E P, Wang H, Zhang J. *Electrochim Acta*, 2008, **53**: 4937
- 7 O'Sullivan E J M, Calvo E J. In: Compton R G. *Comprehensive Chemical Kinetics*. Vol 27. Amsterdam: Elsevier, 1987. 247
- 8 Scherson D A, Gupta S L, Fierro C, Yeager E B, Kordesch M E, Eldridge J, Hoffman R W, Blue J. *Electrochim Acta*, 1983, **28**: 1205
- 9 Li S, Zhang L, Liu H, Pan M, Zan L, Zhang J. *Electrochim Acta*, 2010, **55**: 4403
- 10 Manoharan R, Goodenough J B. *Electrochim Acta*, 1995, **40**: 303
- 11 Liu Y, Ishihara A, Mitsushima S, Kamiya N, Ota K. *Electrochim Solid State Lett*, 2005, **8**: A400
- 12 Kim J H, Ishihara A, Mitsushima S, Kamiya N, Ota K. *Electrochim Acta*, 2007, **52**: 2492
- 13 Takasu Y, Yoshinaga N, Sugimoto W. *Electrochim Commun*, 2008, **10**: 668
- 14 Rashkova V, Kitova S, Konstantinov I, Vitanov T. *Electrochim Acta*, 2002, **47**: 1555
- 15 李亚栋, 贺蕴普, 李龙泉, 钱逸泰. 高等学校化学学报 (Li Y D, He Y P, Li L Q, Qian Y T. *Chem J Chin Univ*), 1999, **20**: 519
- 16 查全性. 电极过程动力学导论. 第 3 版. 北京: 科学出版社 (Zha Q X. *Introduction to the Kinetics of Electrode Process*. 3rd Ed. Beijing: Science Press), 2002. 258
- 17 Yeager E. *J Mol Catal*, 1986, **38**: 5
- 18 O'Sullivan E J M, Calvo E J. In: Compton R G. *Comprehensive Chemical Kinetics*. Vol 27. Amsterdam: Elsevier, 1987. 170
- 19 潘道皑, 赵大成, 郑载兴. 物质结构. 第 2 版. 北京: 高等教育出版社 (Pan D A, Zhao D Ch, Zheng Z X. *Structure of Matters*. 2nd Ed. Beijing: Higher Education Press), 1989. 281