

改良介孔碳负载四氧化三钴纳米粒子的制备及 阴极氧还原反应的电化学性能研究

杜瑞成,王小玉,李燕*

(兰州石化职业技术大学应用化学工程学院,甘肃兰州730060)

摘要:以六水硝酸钴为钴源、碳酸氢氨为沉淀剂、聚乙二醇为分散剂,采用浸渍法与改良后的无定形介孔碳制备 $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{C}$ 催化剂,利用 XRD、SEM、BET 和 XPS 和电化学手段对其成分、结构及电化学性能进行表征。结果表明,改良后的无定形介孔碳具有高比表面积和丰富的空隙,比表面积达 $977.33 \text{ m}^2/\text{g}$,能够使负载的 Co_3O_4 均匀分散,减少了氧还原反应期间 Co_3O_4 纳米颗粒团聚等问题。该催化剂应用在直接甲醇燃料电池的阴极上呈现出良好的氧还原催化活性和循环稳定性。

关键词:改良介孔碳;四氧化三钴;直接甲醇燃料电池;阴极催化剂;氧还原反应

中图分类号:O643.36

文献标志码:A

文章编号:0253-4320(2024)09-0187-08

DOI:10.16606/j.cnki.issn0253-4320.2024.09.034

Preparation of modified mesoporous carbon supported cobalt tetroxide nanoparticle and study on its electrochemical properties for cathodic oxygen reduction reaction

DU Rui-cheng, WANG Xiao-yu, LI Yan*

(School of Applied Chemical Engineering, Lanzhou Petrochemical University of Vocational Technology, Lanzhou 730060, China)

Abstract: $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{C}$ catalyst is synthesized via the impregnation method with cobalt nitrate hexahydrate as cobalt source, ammonia bicarbonate as precipitant, polyethylene glycol as dispersant, along with modified amorphous mesoporous carbon. The catalyst's composition, structure, and electrochemical properties are characterized by means of XRD, SEM, BET, XPS, and electrochemical method. Results indicate that the modified amorphous mesoporous carbon possesses a high specific surface area and an ample porosity, with a specific surface area as high as $977.33 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$, which can make the supported Co_3O_4 disperse uniformly, and reduce nanoparticle agglomeration during the oxygen reduction reaction. This catalyst exhibits good catalytic activity in oxygen reduction and cyclic stability when it is applied in the cathode of direct methanol fuel cells.

Key words: modified mesoporous carbon; cobalt tetroxide; direct methanol fuel cell; cathode catalyst; oxygen reduction reaction

直接甲醇燃料电池 (direct methanol fuel cell, DMFC) 可直接使用甲醇水溶液或蒸汽甲醇为燃料,不需要重整氢发电,结构简单具有低温快速启动、燃料洁净无污染、体积小易携带等优点,广泛应用于通讯、电动汽车和便携式智能设备等领域^[1-3]。然而,一方面 DMFC 阴极催化剂主要以 Pt 系贵金属为主,但 Pt 系金属储量少、成本高昂;另一方面“甲醇渗透”极大减弱催化剂的活性,限制 DMFC 广泛商业化应用。四氧化三钴 (Cobalt tetroxide, Co_3O_4) 作为一种过渡金属氧化物,具有稳定性好、能量密度高、易制备且合成路线多元等特点^[4],使它在 DMFC 的阴极催化材料的应用上潜力巨大。但它自身也存在电子迁移能力弱、对氧吸附性不足等问题。为了进

一步提高 Co_3O_4 催化剂的导电性和高稳定性,通常用碳材料充当载体^[5-6]。笔者采用浸渍法并选用改良合成的无定形介孔碳作为碳载体,在管式炉中,采用氮气保护下煅烧等手段制备 $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{C}$ 催化剂,并以葡萄糖直接为碳源和以商用 Vulcan-72 炭黑为载体作为对照组,利用 XRD、SEM、BET 和 XPS 等物理表征手段和电化学手段研究 $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{C}$ 在 DMFC 的阴极的电催化性能。

1 实验部分

1.1 实验药品和仪器

1.1.1 实验药品

采用化学沉淀法结合热分解法制备样品。实验

收稿日期:2023-12-28;修回日期:2024-06-26

基金项目:甘肃省教育厅教育科技创新科研项目(2022B-321)

作者简介:杜瑞成(1992-),男,工程硕士,讲师,研究方向为电催化及新材料,1019064792@qq.com;李燕(1978-),女,硕士,副教授,主要从事多相催化反应及其材料研究,通讯联系人,dear_ruicheng@163.com。

药品如表 1 所示。

表 1 实验药品一览表

试剂名称	分子式/ 符号	规格 (纯度)	生产厂家
硝酸钴	$\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	99.99%	上海麦克林生化科技有限公司
碳酸氢铵	NH_4HCO_3	AR	上海麦克林生化科技有限公司
碳酸钴	CoCO_3	98%	上海麦克林生化科技有限公司
过氧化氢	H_2O_2	30%	武汉鑫汉城化工科技有限公司
无水乙醇	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$	AR	天津市富宇精细化工有限公司
Nafion 溶液	Nafion(5%)	AR	美国杜邦公司
甲醇	CH_3OH	99.00%	国药集团化学试剂有限公司
聚乙二醇 20000	PEG20000	AR	上海麦克林生化科技有限公司
去离子水	DI(H_2O)	—	自制
高纯氮气	N_2	AR	大连大特气体有限公司
碳黑	C	99.99%	上海力明工贸有限公司
葡萄糖	$\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$	98%	上海阿拉丁生化科技股份有限公司
氯化锌	ZnCl_2	AR	烟台市双双化工有限公司
盐酸	HCl	36%	烟台市双双化工有限公司

1.1.2 实验设备

制备 $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{C}$ 催化剂及应用在 DMFC 阴极催化剂性能评价过程中所需要的实验仪器如表 2 所示。

表 2 实验所用仪器

仪器名称	设备型号	生产厂家
恒温加热磁力搅拌器	DF101S	郑州市亚荣仪器有限公司
电子分析天平	ESJ182-4	沈阳龙腾电子有限公司
电动搅拌器	DJ1C-90	江苏麦普龙仪器制造有限公司
油浴锅	DK-8A	常州迈科诺仪器有限公司
真空干燥箱	DZF-6020	上海精宏设备有限公司
循环水式多用真空泵	SHB-III	郑州长城科工贸有限公司
电热恒温鼓风干燥箱	DHG-9023A	上海精宏实验设备有限公司
管式炉	SLG 1100-60	上海升利测试仪器有限公司
超声波清洗器	SK6200HP	上海科导超声仪器厂
电化学工作站	CHI660E	上海辰华仪器有限公司
X 射线衍射仪	RINT 2000	日本理学公司
激光拉曼光谱测试仪	Raman 950	Nicolet 公司

扫描电子显微镜	TESCAN MIRA3	泰思肯有限公司
透射电子显微镜	Tecnai F30	荷兰 Philips-FEI 公司
比表面积和孔径分布仪	ASAP 2020	美国 Micromeritics 公司
X 射线光电子能谱	ESCALAB 250Xi	Thermo Fisher Scientific
旋转圆盘电极	EG&G 606	美国普林斯顿应用研究所

1.2 实验样品的制备

1.2.1 碳负载四氧化三钴复合催化剂的制备

采用化学浸渍法制备 $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{C}$ 的复合催化剂。具体的实验过程为:取 3.641 g 的 $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 于 25 mL 无水乙醇溶液,2.074 5 g 的 NH_4HCO_3 于 25 mL 蒸馏水中分别置于 50 mL 的烧杯中搅拌 20 min。取三口烧瓶加入处理好的碳载体,加入 75 mL 无水乙醇和一定量的 PEG20000 后,将底液超声处理 20 min,油浴 45℃ 搅拌 2 h 后,将配备搅拌均匀的 $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ 溶液和 NH_4HCO_3 溶液分别用恒压漏斗流速控制在 15 滴/min 左右,磁力搅拌下,滴入三口瓶中,加入一定量的氨水溶液(30%)调控 pH=10,待反应结束后,加入适量的 H_2O_2 溶液,搅拌后移入 180℃ 反应釜中陈化 1 h 后,用蒸馏水和无水乙醇洗涤数次,待干燥后,在氮气保护下,在管式炉里先于 350℃ 烧 2 h,再于 500℃ 煅烧 3 h 后,得到 $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{C}$ 复合催化剂。

1.2.2 碳材料的制备

实验所用的葡萄糖和商用 Vulcan-72 炭黑作为对照组直接从市场购买获得,无定形介孔碳改良的主要原料是葡萄糖($\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$),模板剂为氯化锌,通过葡萄糖与氯化锌及水充分混合均匀,再蒸发余液,碳化洗涤后,可制备出大比表面积的无定形介孔碳,具体制备方法参照文献[7]。首先取 11 g 的 $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$,30 g 的 ZnCl_2 置于 100 mL 的烧杯中,再加入 30 mL 蒸馏水,搅拌至溶液澄清,转移到恒温磁力搅拌器上,85℃ 恒温搅拌 8 h 左右,形成黏度均匀的棕黑色黏稠液体。移入 130℃ 的鼓风干燥箱中保持 1 h,制得疏松多孔膨胀质软的碳前体,再移入 450℃ 的管式炉中高温碳化 2 h,氮气为保护气,通入氮气的流速为 1.5 mL/s。烧制完毕后在玛瑙钵中研磨待处理。为洗去氯化锌模板剂,通常酸洗处理,配制好 250 mL 的 1 mol/L 稀盐酸,分成 5 份,每次取 50 mL 的 1 mol/L 稀盐酸与碳材料混合,在恒温磁力搅拌器上煮沸 15 min,酸洗结束后用大量的去离子水洗涤碳材料至中性,放置鼓风干燥箱 110℃ 干燥 8 h,备用。

1.2.3 工作电极的制备

利用 CHI660E 型电化学工作站对催化剂的电化学性能进行测试,设定电压范围为 0.6~1.5 V (vs.RHE),扫描速率为 0.5 mV/s。所用玻碳电极直径为 4.0 mm,几何面积为 0.1257 cm²,涂有催化剂的玻碳电极为工作电极,参比电极为饱和甘汞电极(SCE),对电极(辅助电极)为铂片组成标准的三电极体系。先向已经配制好的 1.0 mol/L 的 KOH 溶液通入氮气或者氧气 25 min 以上,确保氢氧化钾电解质溶液中气体达到饱和状态。用高精度电子天平精确称取 5.0 mg 的 Co₃O₄/C 置于 5 mL 的样品管中,再用移液枪分别取 1 mL 的无水乙醇、50 μL 质量分数为 5% 的 Nafion 溶液加入样品管中配制 4.76 g/L 均匀分散的浆液,置于 5SK6200HP 型的超声清洗器中超声分散 30 min,充分保证浆液均匀分散,超声完毕后用移液枪移取 20 μL 的浆液涂在铂碳电极上,保证浆液均匀分散在电极表面。室温环境下自然晾干 10 min 左右,电极表面所涂的浆液晾干要避免表面出现龟裂问题,不然会影响催化剂的正常测试^[8]。晾干后的玻碳电极安装在 EG&G606 型旋转圆盘装置的支架上进行电化学测试。

1.3 实验样品的表征

利用 X 射线衍射分析(XRD)、扫描电子显微镜(SEM)、比表面积测试(BET)、拉曼光谱(Raman)、X 射线光电子能谱分析(XPS)、透射电子显微镜(TEM)、元素含量(EDS)等对样品进行物性分析,并结合催化剂在 DMFC 阴极的氧还原过程中电化学性能测试对催化剂的性能进行评价。

2 实验结果与讨论

2.1 扫描电子显微镜(SEM)分析

在 Co₃O₄/C 复合催化剂的制备过程中,所用的碳载体为改良合成的无定形介孔碳,选用葡萄糖和商用 Vulcan-72 炭黑作为对照组,所制备 Co₃O₄/C 的复合催化剂 SEM 图如图 1 所示。

从图 1(a)、图 1(b)中可以看出,碳载体为葡萄糖时,碳化后的碳载体呈疏松多孔的结构,Co₃O₄ 的颗粒基本覆盖在碳载体的表面或烧制碳化的多孔中;从图 1(c)、图 1(d)中可以看出,改良合成的无定形介孔碳载体是不规则无定形的块状,大小不一,Co₃O₄ 分布在碳载体表面;从图 1(e)、图 1(f)中可以看出,商用 Vulcan-72 炭黑中碳载体的形状大小不一且表面较为粗糙,其中表面覆盖絮状的 Co₃O₄。

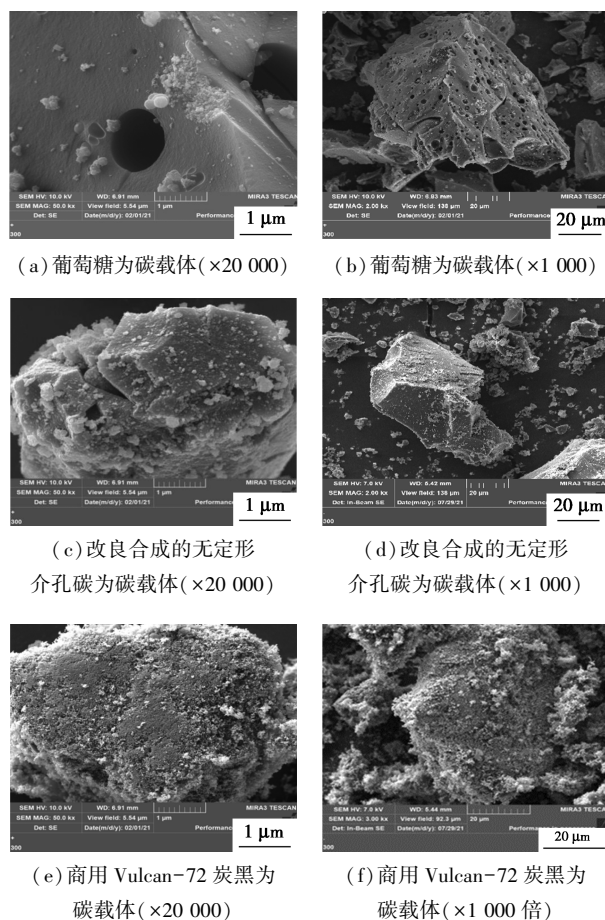
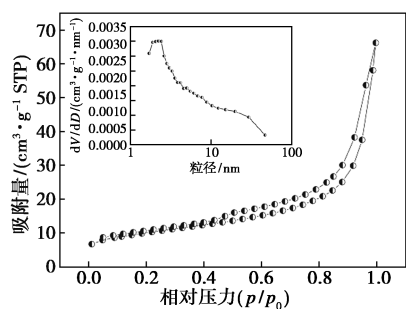


图 1 不同碳载体负载的 Co₃O₄ 催化剂的 SEM 图

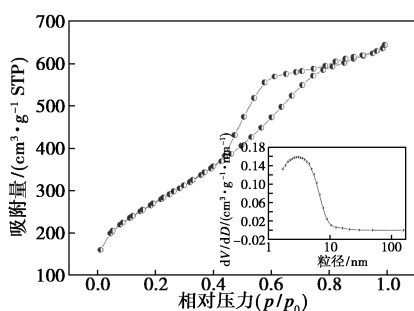
三者相较而言改良合成的无定形介孔碳的碳载体表面粗糙,提高了材料的整体比表面积,这有利于纳米级 Co₃O₄ 的附着,增加了更多的活性位点,而葡萄糖碳化后的碳载体有疏松多孔的结构,与后 2 个碳载体比较,活性的有效面积不及后者。

2.2 比表面积测试(BET)

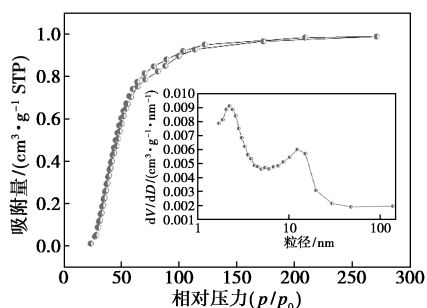
实验所用碳载体分别为葡萄糖、改良合成的无定形介孔碳和商用 Vulcan-72 炭黑,3 种 Co₃O₄/C 复合催化剂的 N₂ 吸附-脱附等温线及孔径分布如图 2 所示。从图 2 可知,碳载体分别用葡萄糖、改良合成的无定形介孔碳和商用 Vulcan-72 炭黑的比表面积分别为 34.97、977.33、115.21 m²/g;孔体积分别为 0.06、0.96、0.19 m³/g;孔径分别为 7.63、3.95、6.73 nm。前 2 个样品均属于具有 H3 回滞的 IV 型曲线,商用 Vulcan-72 炭黑样品属于 H1 回滞的 IV 型曲线,其中,Vulcan-72 炭黑的孔径比介孔碳材料分布均匀,但介孔碳负载催化剂的比表面积是 Vulcan-72 炭黑的 8.48 倍。这与 2.1 中的 SEM 分析结果相一致,表明介孔碳的选择性最高。



(a) 葡萄糖负载 Co_3O_4 催化剂的 N_2 吸附-脱附等温线



(b) 改良无定形介孔碳负载 Co_3O_4 催化剂的 N_2 吸附-脱附等温线

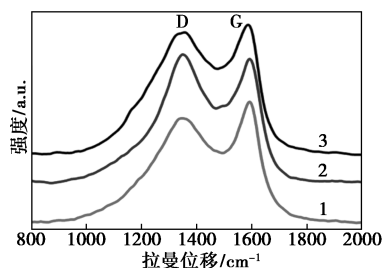


(c) 商用 Vulcan-72 炭黑负载 Co_3O_4 催化剂的 N_2 吸附-脱附等温线

图 2 不同碳载体负载的 Co_3O_4 催化剂的 N_2 吸附-脱附等温线图(插图为各自的孔径分布图)

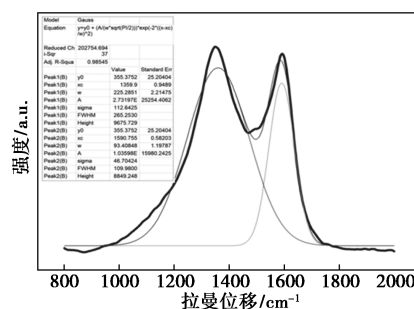
2.3 拉曼光谱(Raman)分析

利用 Raman950 型激光拉曼光谱测试仪对不同碳载体负载的 $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{C}$ 复合催化剂进行 Raman 分析,结果分别如图 3、表 3 所示,扫描范围 $800 \sim 2\,000 \text{ cm}^{-1}$ 。

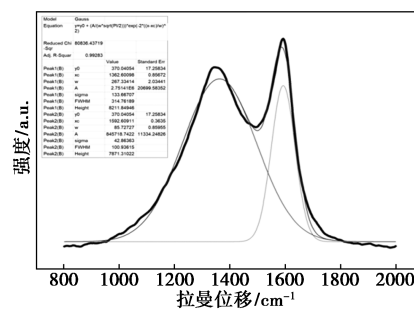


1— $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{C}$ (介孔碳); 2— $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{C}$ (Vulcan-72);
3— $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{C}$ (New)

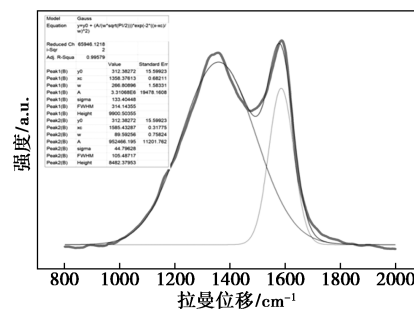
(a) $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{C}$ (介孔碳)、 $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{C}$ (Vulcan-72)、 $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{C}$ (New)



(b) $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{C}$ (Vulcan-72)



(c) $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{C}$ (介孔碳)



(d) $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{C}$ (New)

图 3 不同碳载体负载的 $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{C}$ 复合催化剂的 Raman 图和各自的 Raman 拟合曲线

表 3 不同碳载体负载的 $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{C}$ 复合催化剂的 I_D 与 I_G 值表

项目	I_D 值	I_G 值	I_D/I_G
Co_3O_4 (New)	3310510.00	952585.82	3.48
Co_3O_4 (介孔碳)	2751210.00	845836.13	3.25
Co_3O_4 (Vulcano-72)	2731700.00	1036120.00	2.64

从图 3 中可以看出,Raman 曲线拟合的 2 个峰清晰可见,右边的石墨峰(G 峰)位于 $1\,550 \sim 1\,660 \text{ cm}^{-1}$ 范围内,对应石墨材料中 C 原子的平面振动,表明结晶石墨化碳的存在;左边的无序峰(D 峰)位于 $1\,320 \sim 1\,350 \text{ cm}^{-1}$ 范围内,是由 sp^2 杂化碳引起的,对应石墨层边缘 C 原子的振动。对碳材料来说, I_D/I_G 值代表 C 原子的缺陷程度^[10]。从表 3 中可以看出,3 种不同碳载体的 I_D/I_G 值分别为 3.48、3.25、2.64,C 原子的缺陷程度为: $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{C}$ (New) $>\text{Co}_3\text{O}_4/\text{C}$ (介孔碳) $>\text{Co}_3\text{O}_4/\text{C}$ (Vulcano-72),所以 $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{C}$

(New) 的石墨化程度最低, $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{C}$ (介孔碳) 的石墨化程度居中, $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{C}$ (Vulcano-72) 石墨化程度最高, 碳材料的无序度最大, 缺陷程度最多, 催化剂附着的活性位点就越多。

2.4 X 射线光电子能谱分析 (XPS) 与 X 射线衍射分析 (XRD)

通过 XPS 对无定形介孔碳负载的四氧化三钴样品中的元素的化学状态进行表征, 如图 4 所示。 $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{C}$ 复合催化剂的 XRD 图如图 5 所示。

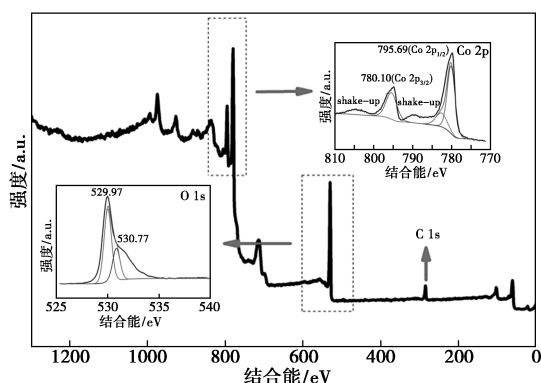
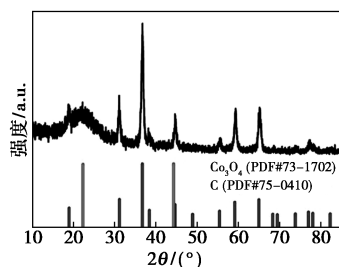
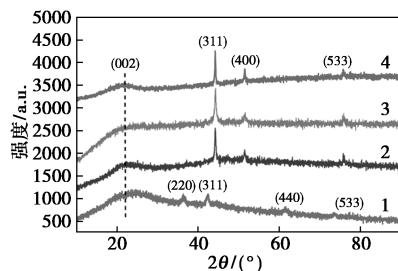


图 4 $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{C}$ 复合催化剂的 XPS 全谱图和 O 元素 (右下)、Co 元素 (左上) 的精谱图



(a) $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{C}$ 复合催化剂



1—400°C; 2—500°C; 3—600°C; 4—700°C

(b) 不同煅烧温度下的 $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{C}$ 复合催化剂

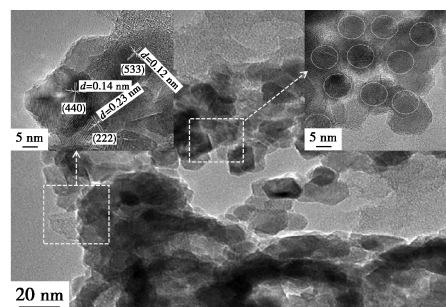
图 5 $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{C}$ 复合催化剂和不同煅烧温度下的 $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{C}$ 复合催化剂的 XRD 图

从图 4 中可以看出, $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{C}$ 复合催化剂的结合能在 100~900 eV 有明显的 3 个峰, 分别对应 C、O、Co 的特征峰, 795.69、780.1 eV 分别对应 $\text{Co}^{3+} 2p^{3/2}$ 和 $\text{Co}^{2+} 2p^{1/2}$, 进一步验证了介孔碳中负载的物种为 Co_3O_4 。对照图 5(a) 并比对 PFD#73-1702 标

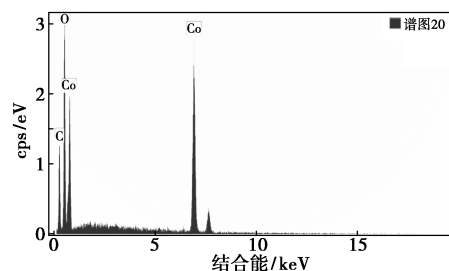
准卡片, 与 XRD 结果一致。从图 5(b) 中可以看出, 在 21.08° 的宽峰对应碳的非晶面 (002), 在 36.56、44.23、51.30、61.47、75.59° 分别对应 Co_3O_4 的 (220)、(311)、(400)、(440)、(533) 晶面。将 400、500、600、700°C 数据代入 Debye-Scherrer 公式计算得^[11-12], $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{C}$ 复合催化剂的平均粒径为 6.8、5.7、8.0、11.2 μm。研究发现, 煅烧温度会影响 Co_3O_4 粒径的大小, 温度为 400、500°C 的粒径较小, 温度高于 500°C 的粒径会明显增加。

2.5 透射电子显微镜 (TEM) 及元素分布测试 (Mapping)

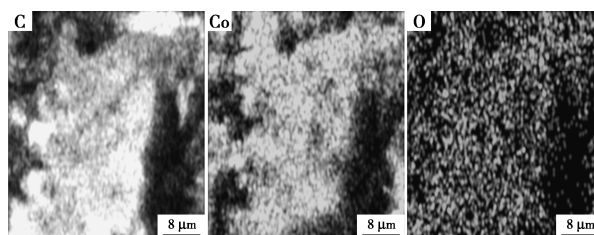
利用 Tecnai F30 型透射电子显微镜对 $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{C}$ 复合催化剂的晶体结构展开研究, 结果如图 6 所示。从图 6 中可以看出, 大小不一的不定形的介孔碳上负载着 Co_3O_4 , 呈现深色, 通过 Mapping 测试可以看到 C、Co、O 元素的分布呈均匀分布状态, Co、O 元素都是来自 Co_3O_4 , 这一结论这与 XPS 分析结果相互印证。从 $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{C}$ 复合催化剂的 EDS 谱图中可以得知, C 的原子质量分数为 28.73%, O 的质量分数



(a) $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{C}$ 的 TEM 图



(b) $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{C}$ 的 EDS 谱图



(c) C、Co、O 的 Mapping 图

图 6 $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{C}$ 复合催化剂 TEM 图和 Mapping 图及 EDS 元素分析

为 30.11%, Co 的质量分数为 40.17%, 这是由于在高温条件下, 碳参与还原将 Co^{2+} 完全还原成 Co, C 的质量分数相应地下降, 但各元素分布较为均匀。各元素分布情况见表 4。

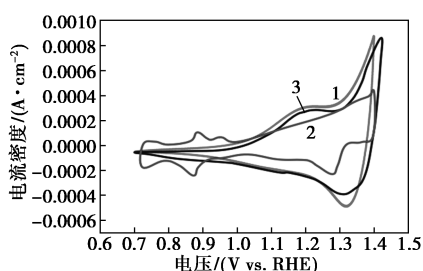
表 4 各元素分布情况

元素	w/%	w/% Sigma	原子百分比/%
C	28.73	1.09	47.67
O	31.11	0.83	38.75
Co	40.17	0.86	13.58
总量	100	—	100

2.6 电化学性能分析测试

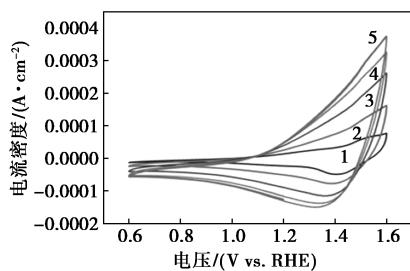
2.6.1 循环伏安特性曲线(CV)测试

将所制备的 $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{C}$ 进行循环伏安特性测试(CV), 结果如图 7 所示。从图 7(a)可知, 曲线 1 和



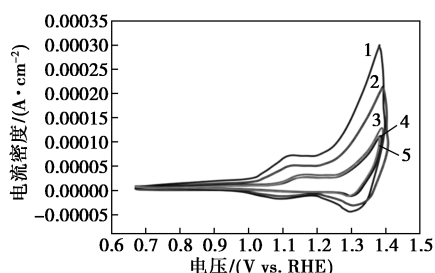
1— Co_3O_4 ; 2— $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{C}$; 3—Pt/C (20%)

(a) Co_3O_4 、Pt/C (20%) 和 $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{C}$ 的 CV 曲线



1—0.005 V/s; 2—0.02 V/s; 3—0.05 V/s; 4—0.08 V/s;
5—0.10 V/s

(b) $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{C}$ 在 0.005~0.1 V/s 线性扫描速率下的 CV 曲线



1—1st; 2—3rd; 3—8th; 4—10th; 5—20th

(c) $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{C}$ 在不同的循环周期下的循环伏安特性曲线

图 7 $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{C}$ 进行循环伏安特性测试性能曲线图

曲线 2 的尖峰为 ORR 还原峰, 而在 $-0.3 \sim 0.4$ V 之间曲线 3 的还原峰不明显。从图 7(b) 中可以看出, 随着线扫速率的增加, 还原峰的峰形状逐渐变大, 电子转移的频率增加, 电流密度也增加, $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{C}$ 材料的峰高要比 Co_3O_4 电流密度低 $0.1124 \text{ mA}/\text{cm}^2$, 主要原因是 $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{C}$ 材料的活性中心是过渡金属氧化物 Co_3O_4 , 碳载体的加入使得活性物质有所分散, 使得电流密度略有下降, 但其峰压的范围增加了 0.0479 V 。从图 7(c) 中可以看出, 在扫描速率为 $0.05 \text{ V}/\text{s}$ 、转速为 $300 \text{ r}/\text{min}$ 的条件下, 循环圈数从第 8 圈开始曲线重合较好, 说明 $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{C}$ 的基本稳定, 循环稳定性良好。

2.6.2 线性伏安特性曲线(LSV)和计时电流(I-T)测试

对 $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{C}$ 复合催化剂进行线性伏安特性曲线(LSV)和计时电流(I-T)测试, 结果如图 8 所示。为研究 $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{C}$ 复合催化剂在 ORR 过程中的转移电子数, 在不同转速下进行 LSV 测试, 从图 8(a) 可以发现, 极限电流密度随转速的增加而增加。通过 Koutecky-Levich 方程^[13], 利用极限电流密度和转速平方根倒数的斜率计算可得:

$$1/j = 1/j_L + 1/j_k = 1/(B\omega^{1/2}) + 1/j_k \quad (1)$$

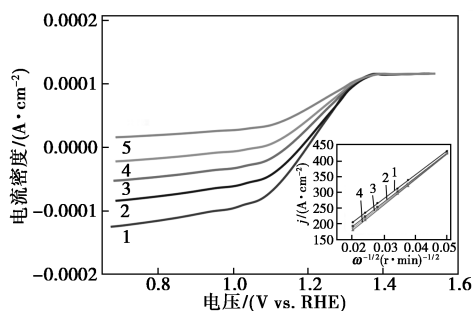
$$B = 0.62nFC_0(D_0)^{2/3}v^{-1/6} \quad (2)$$

式中: j 为实验中测得的电流密度, A; j_k 为动力学电流密度, A; j_L 为极限扩散电流密度, A; n 为 ORR 反应过程中电子转移数; F 为法拉第常数, $96485 \text{ C}/\text{mol}$; C_0 为溶液中氧气的浓度, $\text{pH} 5 \sim 13, 1.2 \times 10^{-3} \text{ mol}/\text{cm}^3$; D_0 为氧气分子的扩散率, $\text{pH} 5 \sim 13, 1.9 \times 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{s}$; ω 为圆盘电极转速, rad/s ; k 为氧气还原速率常数; v 为溶液的动力学黏度, $1 \text{ mol}/\text{L KOH}; 0.01 \text{ cm}^2/\text{s}$ 。

由式(1)和式(2)计算得 $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{C}$ 复合催化剂氧还原反应过程中转移电子数约为 3.96, 数值接近 4, 说明 $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{C}$ 复合催化剂在 DMFC 阴极氧还原反应过程中具备四电子氧还原反应的能力。

在 $1 \text{ mol}/\text{L KOH}$ 中 $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{C}$ 、 Co_3O_4 与 Pt/C (20%) 的线性伏安曲线如图 8(b) 所示。从图 8(b) 中可以看出, 3 种材料的起始电位相同, 约为 1.3 V , 但 3 种催化材料的极限电流却不同, 分别为 0.0798 、 $0.0285 \text{ mA}/\text{cm}^2$ 和 $0.1 \text{ mA}/\text{cm}^2$, Co_3O_4 和 $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{C}$ 的半波电位发生位移的幅度不大, 但商用 Pt/C (20%) 的半波电位负移了约 0.35 V 。这是由于碳载体的加入, 为 Co_3O_4 催化剂提供了碳骨架结构, 强化了氧气的传输, 使得 $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{C}$ 氧还原活性较

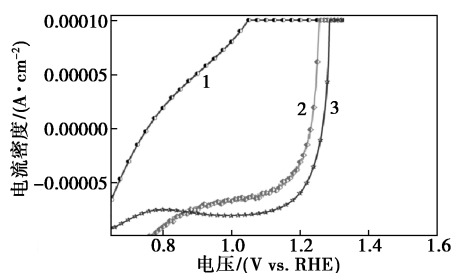
Co_3O_4 有了很大的提升。在配制好的 1 mol/L 的 KOH 的电解液中加入 20 000 $\mu\text{L/L}$ 的 CH_3OH 溶液通 O_2 饱和,设定电压范围为 0.6~1.5 V,扫描速率为 0.1 V/s(vs.RHE),从图 8(c)可知, $i-t$ 曲线中, Co_3O_4 、商用 Pt/C(20%)、 $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{C}$ 的起始电流密度分别是 0.063 5、0.100 8、0.030 2 mA/cm^2 ,因甲醇



1—300 r/min;2—800 r/min;3—1 200 r/min;4—1 600 r/min;

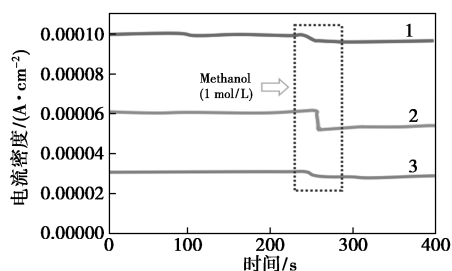
5—2 100 r/min

(a) $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{C}$ 在 0.3~0.6 V 对应的 Koutecky-Levich 曲线



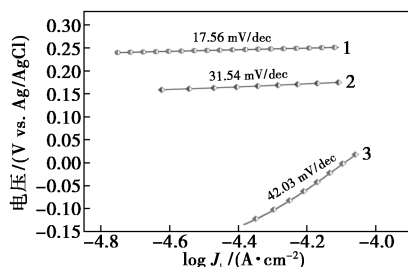
1—Pt/C(20%);2— Co_3O_4 ;3— $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{C}$

(b) Co_3O_4 、Pt/C(20%) 和 $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{C}$ 的 LSV 曲线



1— Co_3O_4 ;2—Pt/C(20%);3— $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{C}$

(c) Co_3O_4 、Pt/C(20%) 和 $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{C}$ 的 $I-T$ 图



1— Co_3O_4 ;2—Pt/C(20%);3— $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{C}$

(d) Co_3O_4 、Pt/C(20%) 和 $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{C}$ 的 Tafel 斜率拟合图

图 8 $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{C}$ 复合催化剂的 LSV 及 $I-T$ 图

的引入在 250 s 时材料的电流密度发生衰减后为 0.058 4、0.087 2 mA/cm^2 与 0.027 9 mA/cm^2 ,3 种材料的电流密度衰减了 0.005 1、0.013 6 mA/cm^2 和 0.008 3 mA/cm^2 ,3 种催化剂在碱性的甲醇条件下都有衰减,其原因有两个方面^[14-17]:一是在氧化还原反应甲醇氧化不充分产生副产物(如 COH_{ads} 、 HCHO_{ads} 和 CO_{ads} 等)占据催化剂的活性位点,使得催化剂活性下降;另一方面就是催化剂自身的稳定性不足,在甲醇存在的条件下,改变了自身的结构,降低了反应活性。在相同含甲醇的电解液中,3 种材料中 Pt/C(20%) 电流密度衰减程度最大, $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{C}$ 衰减最小,这是因为碳的骨架稳定的结构使得 Co_3O_4 能够均匀分散,而且碳表面有很高的比表面积和丰富的空隙,结合自身良好的导电性,提高了 Co_3O_4 催化剂的导电性的同时也提高了其稳定性^[18-20],由此可见,催化剂 $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{C}$ 的耐甲醇性要优于 Co_3O_4 和 Pt/C(20%)。从图 8(d)中可以看出, $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{C}$ 、 Co_3O_4 与 Pt/C(20%) 3 种材料的 Tafel 斜率分别为 34.54、17.56、42.03 mV/dec , $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{C}$ 过电位量明显小于商用 Pt/C(20%),说明 $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{C}$ 的氧还原反应能垒低,可以快速进行。

3 结论

利用改良合成后的无定形的介孔碳为碳载体、六水硝酸钴为钴源、碳酸氢氨为沉淀剂、PEG20000 为表面活性剂,按照 $n(\text{NH}_4\text{CO}_3):n(\text{Co}_3\text{O}_4)=2.1:1$ 配比,用氨水调控 pH,过氧化氢为氧化剂,采用浸渍法制备的 $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{C}$ 复合催化剂比表面积大,DMFC 的阴极电化学性能测试结果表明,所得的催化剂在碱性 $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{C}$ 的 ORR 中具有明显的氧还原效果,具备良好的循环稳定性和良好的耐甲醇性, $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{C}$ 电流密度衰减程度小,在 ORR 反应过程中呈现几乎完整氧的四电子反应途径,在氧还原反应过程中 $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{C}$ 剂要比商用 Pt/C(20%) 剂的反应能垒低,可以快速进行。所以 $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{C}$ 具有应用在 DMFC 阴极 ORR 反应催化剂的潜力,有望成为 Pt 系催化剂的取代者。

参考文献

- [1] Ramli Z A C, Shaari N, Saharuddin T S T. Progress and major BARRIERS of nanocatalyst development in direct methanol fuel cell: A review [J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2022, 47 (52): 22114-22146.
- [2] Zuo Y, Sheng W, Tao W, et al. Direct methanol fuel cells system—A review of dual-role electrocatalysts for oxygen reduction and

- methanol oxidation[J]. *Journal of Materials Science & Technology*, 2022, 114: 29–41.
- [3] Guo S, Yu S, Chen F, *et al.* Direct methanol fuel cell with enhanced oxygen reduction performance enabled by CoFe alloys embedded into N-doped carbon nanofiber and bamboo-like carbon nanotube [J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2023, 652: 429–439.
- [4] Liu Y, Zheng Y, Feng D, *et al.* Efficient selective oxidation of aromatic alkanes by double cobalt active sites over oxygen vacancy-rich mesoporous Co_3O_4 [J]. *Angewandte Chemie*, 2023, 135 (29): e202306261.
- [5] Xu H, Chen X, Lin J, *et al.* Enhanced methane combustion performance over zinc-aided Co_3O_4 by engineering the reactivity of active oxygen species [J]. *Energy & Fuels*, 2022, 36(21): 13168–13178.
- [6] Song L, Liu Y, Zhang S, *et al.* Tuning oxygen vacancies of the Co_3O_4 catalyst through an ethanol-assisted hydrothermal method for low-temperature CO oxidation [J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2022, 61(40): 14783–14792.
- [7] Tuinstra F. Raman spectrum of graphite [J]. *Journal of Chemical Physics*, 1970, 53(3): 1126–1130.
- [8] Yang D, Guo Y, Tang H, *et al.* Effect of rheological properties of catalyst slurry on the structure of catalyst layer in PEMFC [J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2022, 47(14): 8956–8964.
- [9] Xie, YI, Guo, Qn. Improved electrochemical performance of mesoporous carbon via N/S doping [J]. *J Solid State Electrochem*, 2022, 26(4): 1013–1020.
- [10] Zhang B, Zhao Y, Li L, *et al.* Bead-like cobalt-nitrogen co-doped carbon nanocage/carbon nanofiber composite: A high-performance oxygen reduction electrocatalyst for zinc-air batteries [J]. *Nano Research*, 2023, 16(1): 545–554.
- [11] Chen, Sun G Q, Guo J S, *et al.* Test on the degradation of direct methanol fuel cell [J]. *Electrochim Acta*, 2006, 51(12): 2391–2399.
- [12] Pozio, De Francesco M, Cemmi A, *et al.* Comparison of high surface Pt/C catalysts by cyclic voltammetry [J]. *J Power Sources*, 2002, 105(1): 13–19.
- [13] Liu Y, Wang X, Zhao B, *et al.* Fe/Fe₃C nanoparticles encapsulated in N-doped hollow carbon spheres as efficient electrocatalysts for the oxygen reduction reaction over a wide pH range [J]. *Chemistry—A European Journal*, 2019, 25(41): 9650–9657.
- [14] Blankenship A, Artsiusheuski M, Sushkevich V, *et al.* Recent trends, current challenges and future prospects for syngas-free methane partial oxidation [J]. *Nature Catalysis*, 2023, 6(9): 748–762.
- [15] Din M A U, Idrees M, Jamil S, *et al.* Advances and challenges of methanol-tolerant oxygen reduction reaction electrocatalysts for the direct methanol fuel cell [J]. *Journal of Energy Chemistry*, 2023, 77: 499–513.
- [16] Yuda A, Kumar A. A review of g-C₃N₄ based catalysts for direct methanol fuel cells [J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2022, 47(5): 3371–3395.
- [17] Wu Y, Wang J, Huang G, *et al.* Phosphotungstic acid modification boosting the cathode methanol tolerance for high-temperature direct methanol fuel cells [J]. *Journal of Power Sources*, 2022, 541: 231643.
- [18] Zhang H, Wang F, Wang Y, *et al.* Two-dimensional hollow carbon skeleton decorated with ultrafine Co_3O_4 nanoparticles for enhanced lithium storage [J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2023, 631: 191–200.
- [19] Liu H, Xiong S, Hou L, *et al.* Reducing graphene oxide carbon skeleton supported PN heterostructure of bimetallic sulfide CoS-MoS_2 nanorods for high-performance lithium storage [J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2023, 630: 623–633.
- [20] Anil Kumar Y, Koyyada G, Ramachandran T, *et al.* Carbon materials as a conductive skeleton for supercapacitor electrode applications: A review [J]. *Nanomaterials*, 2023, 13(6): 1049–1084. ■
-
- (上接第 186 页)
- [13] Li B, Liu G, Xing X, *et al.* Molecular dynamics simulation of CO₂ dissolution in heavy oil resin-asphaltene [J]. *Journal of CO₂ Utilization*, 2019, 33(C): 303–310.
- [14] U E, MI B, T D, *et al.* A smooth particle mesh ewald method [J]. *The Journal of Chemical Physics*, 1995, 103(19): 8577–8593.
- [15] Darden T, York D, Pedersen L. Particle mesh Ewald: An $N \cdot \log(N)$ method for Ewald sums in large systems [J]. *Journal of Chemical Physics*, 1993, 98(12): 10089–10092.
- [16] 倪斌. 胜利孤东稠油的油溶性降粘剂的制备与降粘研究 [D]. 青岛: 中国石油大学(华东), 2015.
- [17] 孙萌萌, 吴信朋, 姜玉珊, 等. 一种新型原油降粘剂的合成及降粘机理研究 [J]. *石油炼制与化工*, 2022, 53(12): 53–58.
- [18] Xu J P, Wang N, Xue S, *et al.* Insights into the mechanism during viscosity reduction process of heavy oil through molecule simulation [J]. *Fuel*, 2022, 310: 122270–122280.
- [19] Gao F F, Xu Z, Liu G K, *et al.* Molecular dynamics simulation; The behavior of asphaltene in crude oil and at the oil/water interface [J]. *Energy & Fuels*, 2014, 28(12): 7368–76.
- [20] Su G, Zhang H, Geng T, *et al.* Effect of SDS on reducing the viscosity of heavy oil: A molecular dynamics study [J]. *Energy & Fuels*, 2019, 33(6): 4921–4930.
- [21] Sürder S E, Huang B S, Chu Y W, *et al.* The effects of substituents on the geometry of pi-pi interactions [J]. *Chemistry-a European Journal*, 2012, 18(40): 12663–12671.
- [22] Mishiba K, Tanaka Y, Akita M. Dimesitylborylethynylated arenes: Unique electronic and photophysical properties caused by ethynediyl (C equivalent to C) spacers [J]. *Chemistry-a European Journal*, 2021, 27(17): 5432–5438.
- [23] Zhang J, Smith Z C, Thomas S W, III. Electronic effects of ring fusion and alkyne substitution on acene properties and reactivity [J]. *Journal of Organic Chemistry*, 2014, 79(21): 10081–10093.
- [24] Samori S, Tojo S, Fujotsuka M, *et al.* Emission from regioisomeric bis(phenylethynyl) benzenes during pulse radiolysis [J]. *Journal of Organic Chemistry*, 2009, 74(10): 3776–3782. ■