

Co基非贵金属催化剂的制备及其氧还原电催化性能

李赏, 周彦方, 邱鹏, 潘牧*

武汉理工大学材料复合新技术国家重点实验室, 武汉 430070

* 联系人, E-mail: panmu@whut.edu.cn

2008-11-10 收稿, 2009-02-18 接受

国家自然科学基金(批准号: 20576106)资助项目

摘要 通过热分解法, 以过渡金属-有机小分子络合物为前驱体制备了含有 Co, O 和 N 的非贵金属催化剂. 对催化剂进行了结构表征和氧还原电催化性能测试, 并分析了合成过程及分解温度对产物催化性能的影响. 结果表明, 200 °C 分解产物的氧还原电流达到 0.60 mA/mg@-0.4 V (vs.SCE), 通过进一步研究, 有望成为氧还原电催化催化剂, 应用于质子交换膜燃料电池阴极. 研究结果同时表明, 热分解温度对分解产物结构和表面 N 含量有很大影响, 300 °C 以上才能分解完全, 600 °C 直接还原成单质 Co; 300 °C 热解产物比 200 °C 热解产物的表面 N 含量低, 因而其催化活性也偏低.

关键词质子交换膜燃料电池
非贵金属催化剂
氧还原反应
电催化活性

质子交换膜燃料电池(PEMFC)工作温度低、能量密度高、启动快、噪音低、无污染, 是未来电动汽车、潜艇理想的能源之一, 还可以应用于移动能源、固定发电装置、便携式电源等领域. 因此质子交换膜燃料电池的研究近年来受到了广泛关注. 电催化剂的性能、成本和寿命是制约 PEMFC 能否走向商业化应用的关键因素之一. 目前, PEMFC 中的阴/阳极催化剂均为 Pt/C^[1-3], 由于铂的价格昂贵, 资源匮乏, 致使 PEMFC 催化剂成本很高, 并有可能进一步升高. 同时, 在阴极的氧化环境下, Pt 及其载体的稳定性差是导致 PEMFC 寿命降低的主要因素之一. 因此, 降低贵金属催化剂的用量或寻求廉价的非贵金属氧还原电催化剂, 成为 PEMFC 催化剂研究的主要目标. 近年来, 除了贵金属及其合金之外, 已经研究的几种新型非贵金属的电催化剂, 主要有如下几类: (1) 过渡金属大环类化合物^[4,5]; (2) Chevrel 相过渡金属硫化物^[6]; (3) 过渡金属氧化物^[7]; (4) 过渡金属氮化物、氮氧化物、碳化物等^[8-12].

过渡金属大环类化合物是近年来非贵金属催化剂的研究热点之一. 早在 1965 年, Jasinski^[13]就发现 Co 酞菁对氧还原反应有催化活性. 但是, 由于水解作用和过氧化物所造成的大环分解, 使其在酸性环

境中稳定性很差, 难以在质子交换膜燃料电池中应用. 之后, 人们在提高这类化合物的催化活性和稳定性方面做了大量工作. Bagotzky 等^[14]在 800~900 °C 对钴基络合物进行热处理后, 显著提高了其稳定性. 在硫酸溶液中, 工作几千小时后, 催化剂性能未见衰减. Ladouceur 等^[15]研究了 Co 酞菁经 300~1150 °C 热解后的催化性能, 经 700~950 °C 热解后产物具有最好的催化性能, 600 °C 以上会有单质 Co 出现. 在硫酸中 30 min 后钴的流失为 40%. Sun 等^[16]研究了 800 °C 处理后的 Fe 基络合物的催化性能, 在 900 mA/cm² 电流下, 电压达到 0.6 V (vs. RHE). Bouwkamp-Wijnoltz 等^[17]研究了铁卟啉经 700 °C 热处理后产物的氧还原反应催化过程, 发现在高电位下氧还原反应以四电子反应进行, 在低电位下氧还原反应以二电子反应进行, 并提到反应活性位为 FeN₄. Zhang 等^[18-20]合成了一系列的 Fe 基和 Co 基螯合物, 研究了其氧还原催化性能及其催化机理. 通过对热处理产物进行分析, 有专家指出^[21,22], 热分解后产物主要为含有过渡金属、氧、氮、碳元素的结构碎片或化合物, 有机大环结构在高温下被破坏. Subramanian 等^[23]研究了 Co, O, N 等元素在活性点中起的作用, 指出高温处理后钴价态变低以及热解形成的苯醌基团有利于催化活性的提高.

引用格式: 李赏, 周彦方, 邱鹏, 等. Co 基非贵金属催化剂的制备及其氧还原电催化性能. 科学通报, 2009, 54(7): 881~887

Li S, Zhou Y F, Qiu P, et al. Preparation of Co-based non-noble metal catalyst and its electrocatalytic activity for oxygen reduction (in Chinese). Chinese Sci Bull (Chinese Ver), 2009, 54(7): 881~887

Lalande等^[24]对金属大环有机物高温分解后的催化活性点研究发现: (1) 必须过渡金属(Fe,Co)和N元素同时存在才有催化活性; (2) Fe以氧化态存在, 没有形成Fe-N键; (3) 用较便宜、较简单的含过渡金属的前驱体和含氮化合物同样可以制备含有过渡金属, O, N等元素的氧还原活性催化剂. Wei^[25]和Sirk^[26]等相继采用乙腈、乙二胺、苯二胺等小分子含氮有机物作为配合基和过渡金属的络合作为前驱体, 研究了热解产物的氧还原电催化活性. Sirk等的研究表明, 乙二胺、苯二胺和过渡金属形成的络合物, 经碳载后的热解产物对氧还原反应具有电催化活性. 但未对热解产物的结构进行表征. 由以上分析可见, 用小分子含氮有机物代替大环有机化合物作为配合基与过渡金属络合、热解制备氧还原反应的电催化剂是可行的. 因此选择低成本的小分子含氮有机物作为前驱体并探讨其热解产物的结构和活性, 成为目前过渡金属大环类化合物催化剂最关注的问题.

本文以低成本的 $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 和乙二胺为原料合成络合物前驱体, 并采用 XRD, XPS 以及电化学方法研究其热解产物的结构、成分与电催化活性的关系.

1 实验

() 试剂和仪器. $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (分析纯, 国药集团化学试剂有限公司), 无水乙醇(分析纯, 上海振光化工一厂), 去离子水和 Nafion 溶液(质量分数 5%, EW 1000, 杜邦公司), 去离子水采用 Barnstead-Nanopure 水纯化系统制备, 电导率 $18.0 \text{ M}\Omega \cdot \text{cm}^{-1}$. 高温井式电阻炉 Sk2-4-12(武汉工业电炉厂), 电化学工作站 Potentiostat-Galvanostat Autolab(PGSTAT30/GPES, 荷兰).

() 催化剂的制备^[27]和结构表征. 参考文献^[27], 将适量的 $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 和无水乙醇混合, 按照一定比例加入乙二胺(en). 将此溶液在 80 下搅拌 5 h, 真空干燥箱中干燥, 得到前驱体. 将前驱体在氩气气氛下升温至一定温度热解, 保温 1 h, 然后在流动氩气下冷却至室温, 得到催化剂.

XRD 分析采用 D/Max-RB 转靶 X 射线衍射仪(Cu $\text{K}\alpha$, 40 kV, 50 mA)扫描范围 $10^\circ \sim 90^\circ$, 扫描速度 $15^\circ/\text{min}$. 产物的扫描电子显微镜图(SEM)采用 JSM-5610LV 扫描电子显微镜获得. 对不同热解条件下的产物, 采用 XSAM800 多功能光电子能谱仪分析

表面 Co, O, N 的化学价态和相对含量. 激发源为 Mg $\text{K}\alpha$, 真空: $2 \times 10^{-7} \text{ Pa}$.

() 催化剂电极的制备及性能测试. 取定量的催化剂, 去离子水和 Nafion 溶液(质量分数 5%)按一定比例混合, 用超声波细胞粉碎机超声, 分散均匀后用 Finnpiptette 移液器取 $8 \mu\text{L}$ 混合溶液滴加在洁净的玻璃碳电极上, 置于空气中干燥. 活性物质的量为 0.047 mg.

催化剂的电化学测试仪器为 PGSTST30 Autolab 电化学工作站. 电化学测试在室温下进行, 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璃碳电极(直径 3 mm), 电解质溶液为 0.1 mol/L 的 H_2SO_4 . 循环伏安在氮气气氛下进行, 电压范围为: 0.6 ~ -0.4 V(vs.SCE); 扫描速度: 100 mV/s. 线性伏安扫描的电压范围为: 0.6 ~ -0.4 V(vs.SCE); 扫描速度: 5 mV/s; 电极转速: 3000 r/min.

2 结果与讨论

2.1 热解温度对催化剂结构和组成的影响

前驱体的 X 射线衍射图谱见图 1, 将图中的衍射峰和标准谱图进行比对, 得知前驱体为乙二胺和硝酸钴的络合物 $[\text{Co}(\text{en})_3](\text{NO}_3)_2$. 其特征峰用*标注, 同时标注出了特征峰对应的晶面.

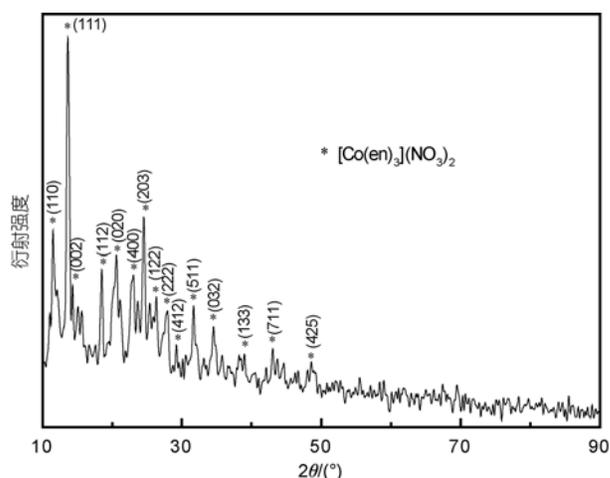


图 1 前驱体的 X 射线衍射图谱

为了得到 $[\text{Co}(\text{en})_3](\text{NO}_3)_2$ 的合适分解温度, 我们将 $[\text{Co}(\text{en})_3](\text{NO}_3)_2$ 前驱体在不同温度下进行热解, 并利用 XRD 对产物进行了结构分析. 前驱体经 150 和 175 热解后产物的 X 射线衍射图谱如图 2 所示. 从

图中可以看出, 在 150 热解产物的衍射峰与图 1 相比只有一些微小的位移和少量杂质峰的出现, 这表明, 虽已经开始出现少量分解, 但 150 热解产物基本保持着 $[\text{Co}(\text{en})_3](\text{NO}_3)_2$ 的结构, 产物的形态和颜色与前驱体无明显变化. 当在 175 热解后, 部分产物的颜色由加热前的橙色变为棕黑色, 体积有明显膨胀, 表明热解过程中有气体产生, 并溢出. 从 XRD 峰可以看出只有少量 $[\text{Co}(\text{en})_3](\text{NO}_3)_2$ 衍射峰的残留, 说明大部分前驱体已经分解, 由此可见, 前驱体的分解温度在 150~175 左右.

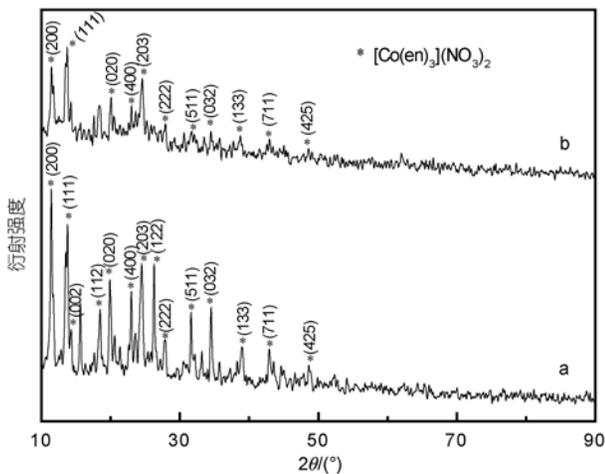


图 2 前驱体在 150 (a)和 175 (b)热解温度下的 XRD 图谱

进一步提高热分解温度, 经过 200, 300, 450 加热分解后, 产物的颜色全部变为棕黑色, 体积膨胀更为明显. 200, 300, 450 和 600 热解产物的 X 射线衍射图谱见图 3, 从衍射图谱(图 3(a)~(c))可以看出, $[\text{Co}(\text{en})_3](\text{NO}_3)_2$ 特征峰已经全部消失, 说明前驱体已经分解完全. 在 200~450 期间, 热解产物的 XRD 中没有看到衍射峰, 说明这些产物是无定形结构, 这种无定形结构的氮氧化物在文献中有报道^[28]. 我们进一步提高热分解温度到 600, 发现所得产物烧结成块, 由 XRD 图谱(图 3(d))可知产物为单质钴.

为了进一步分析经 200, 300, 450 分解后产物的表面组成, 对它们进行了 XPS 测定. 表 1 是通过

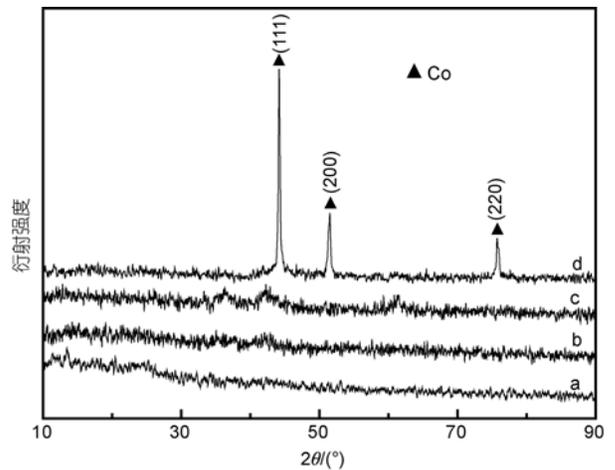


图 3 前驱体在不同热解温度 200 (a)、300 (b)、450 (c)和 600 (d)下的 XRD 图谱

XPS 测定的 3 种分解温度下产物的 Co, O, N 相对含量, 可以看出, 前驱体 $[\text{Co}(\text{en})_3](\text{NO}_3)_2$ 经过热分解的产物含有 Co, O, N 3 种元素, 且随着温度的升高, Co 元素在样品表面的相对含量升高, 450 时 Co 的相对含量已经提高到了 200 时的近 4 倍. 同时, 产物中 O 和 N 的含量随着分解温度的升高而降低, 说明前驱体的分解程度越来越高, 分解过程中产生的气体为含氮的氧化物、水蒸气或碳的氧化物. 通过以上 XRD 和 XPS 图谱分析可见, 和 FeO_xN_y 等过渡金属氮氧化物不同, CoO_xN_y 在高温下 (>600) 是不稳定的, 极易被还原成单质钴.

2.2 热解产物的氧还原反应电催化性能分析

图 4 是 200 热解产物的循环伏安曲线. 在室温、 N_2 气氛下, 循环伏安在 $-0.4 \sim 0.6 \text{ V}$ (vs. SCE) 的扫描范围内没有发现明显的氧化和还原峰, 说明在酸性环境中催化剂样品在该电势扫描范围内是稳定的, 没有氧化/还原反应发生.

图 5 是 200 和 300 热解产物的线性伏安曲线. 从图中可以看出, 两种温度下的分解产物在 N_2 气氛下均没有还原峰, 在 O_2 气氛下均产生了较大的还原电流. 说明两种热解产物对氧还原反应均有一定

表 1 产物表面 Co, O, N 的相对含量(原子个数比)

| | Co(%) | O(%) | N(%) | CoO_xN_y |
|-----|-------|------|-----------------------------------------------------------------------------------------|------------------------------------|
| 200 | 8.0 | 41.2 | 50.8 (其中 NO_3 中 N: 5.4, 占含氮总量的 10.6%; 非 NO_3 中 N: 45.4, 占含氮总量的 89.4%) | $\text{CoO}_{5.15}\text{N}_{6.35}$ |
| 300 | 12.5 | 48.6 | 38.9 | $\text{CoO}_{3.89}\text{N}_{3.11}$ |
| 450 | 23.8 | 36.0 | 40.2 | $\text{CoO}_{1.51}\text{N}_{1.69}$ |

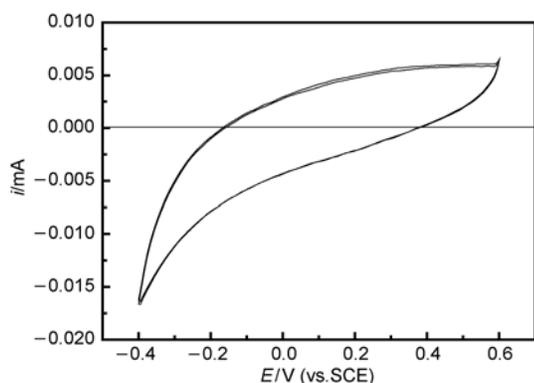


图4 氮气气氛下, 200 热解产物的循环伏安曲线
 电解质: 0.1 mol/L H₂SO₄ 溶液; 电压范围: 0.6~-0.4 V(vs.SCE);
 扫描速度: 100 mV/s; 室温

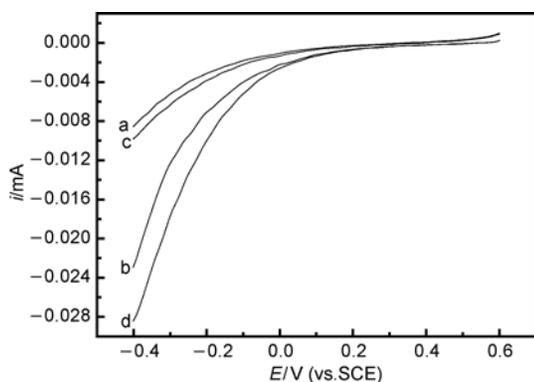


图5 200 及 300 热解产物的线性伏安曲线
 a, b: 300 热解产物的线性伏安曲线(a: N₂ 气氛; b: O₂ 气氛);
 c, d: 200 热解产物的线性伏安曲线(c: N₂ 气氛; d: O₂ 气氛).
 电解质: 0.1 mol/L H₂SO₄ 溶液; 电压范围: 0.6~-0.4 V (vs.SCE); 扫描速度: 5 mV/s; 电极转速: 3000 r/min; 室温;
 活性物质的量均为 0.047 mg

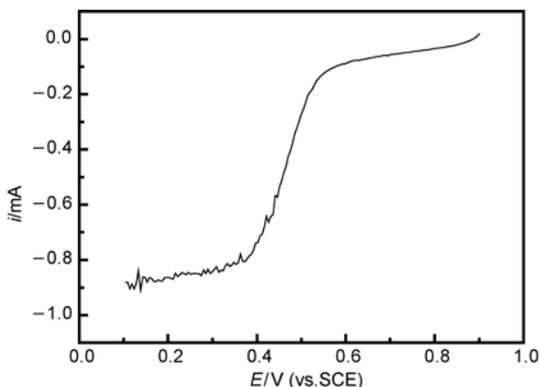


图6 商业 Pt/C 氧气气氛下的线性伏安曲线
 电解质: 0.1 mol/L H₂SO₄ 溶液; 电压范围: 0.9~0.1 V(vs.SCE); 扫描速度: 5 mV/s; 电极转速: 3000 r/min; 室温;
 活性物质的量: 0.00837 mg

的催化活性. 还原电流开始的位置在 0.4 V(vs.SCE) 左右, 和文献[8~10]报道的氧氮化物催化氧化还原反应的出峰位置大致相同.

氧气气氛下, 200 热解产物的还原电流比 300 条件下热解产物的大, 达到 0.028 mA@-0.4 V (vs. SCE), 活性物质的量为 0.047 mg, 那么每毫克热解产物的氧还原电流达到 0.60 mA/mg@-0.4 V(vs. SCE), 说明小分子热解产物可以与大分子产物一样具有催化活性, 但和图 6 中 Pt/C 电极的氧还原电流 107.53 mA/mg@0.1 V(vs.SCE)仍相差两个数量级, 通过碳载纳米化可以进一步提高催化剂的催化活性. 同时, 我们可以看到, 300 热解产物比 200 热解产物的催化活性低. 可能是因为 300 热解产物中 N 含量减少造成的.

另外, 本文中 200 下的热解产物在氧化还原性能的测试过程中没有发现明显变化, 这种催化剂的稳定性有待通过寿命测试实验进一步研究.

2.3 XPS 图谱分析

为了深入探讨催化性能的影响因素和热解产物的结构, 我们利用XPS研究了热解产物的表面组成. 图 7 是热解产物中Co, N, O的XPS谱图. 图 7(a)为 Co(2p_{3/2})的XPS谱图, 其在 200 和 300 热解条件下的结合能分别为 781.1 和 781.2 eV; XPS标准数据图谱中金属Co和氧化钴的Co(2p_{3/2})结合能分别为 777.9 和 780 eV^[29], 说明产物中的Co都处于较高的氧化态. 图 7(b)为N(1s)的XPS谱峰, 两种热解温度下的结合能分别为: 399.0 eV, 399.0 eV, 没有明显的变化, 说明不同催化活性材料中N的状态相同; 不同的是, 在 200 热解条件下, N1s 结合能在 407.3 eV 处出现了明显的激发信号, 与XPS标准数据图谱中NO₃ 中N(1s)结合能 407.2 eV接近, 可确定该条件下的热解产物中有NO₃即硝酸盐存在, 没有分解完全. 而 300 热解温度下没有此峰, 说明随着温度的升高, 产物中的硝酸盐进一步分解完全, 与表 1 中的相对N含量减少相一致. 图 7(c)中O(1s)的XPS谱峰显示, 200 和 300 热解产物中O(1s)的结合能分别为 531.6 和 530.9 eV, 没有明显变化, 加之这两种温度下产物的Co(2p_{3/2})结合能也没有明显变化, 说明两种温度下生成的氧氮化钴为同一物质. 通过以上XPS分析可以初步确定, 300 热解产物比 200 热解产物的催化活性低, 是因为 300 热解产物中N含量减少造成的.

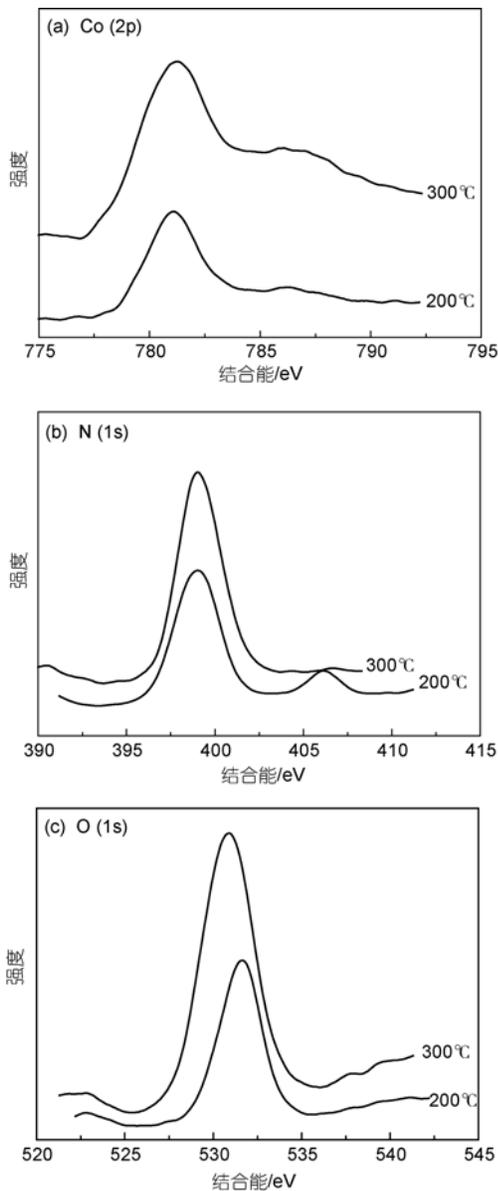


图7 各元素不同热解温度下的XPS谱图

由于200 °C热解产物中的含氮总量和非NO₃中N的含量均高于300 °C热解产物(表1), 所以不能由此确定哪种N对催化影响更大, 催化活性与氮含量及氮的

价态之间的关系有待进一步的实验研究.

2.4 SEM形貌分析

图8是[Co(en)₃](NO₃)₂在200 °C下热解产物的SEM图, 从图中可以看出, 产物主要由直径为几十微米的较大颗粒组成, 表面光滑, 在这些大颗粒上附着着直径为几微米的片状小颗粒. 改善合成条件, 制备纳米CoO_xN_y, 可以增大活性比表面积, 同时还可以发挥纳米颗粒的表面效应, 提高催化剂表面的氮含量, 有望大大提高产物的催化活性, 制备具有高活性、低成本的质子交换膜燃料电池阴极催化剂.

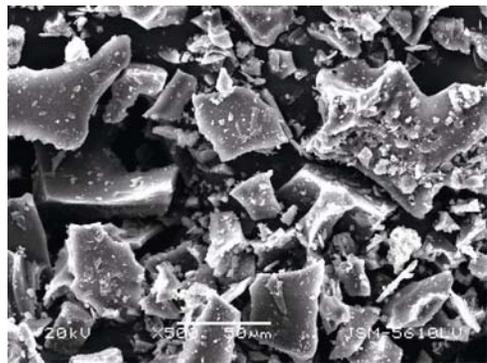


图8 200 °C条件下热解得到的产物SEM图

3 结论

本文探讨了含Co, O, N非贵金属催化剂的合成过程, 研究了其氧还原电催化性能与结构的关系. 主要结论如下:

- (1) 利用有机小分子络合物前驱体成功制备出含Co, O, N的非贵金属催化剂, 颗粒度在微米级.
- (2) 热分解温度对分解产物结构有很大影响, 300 °C以上才能分解完全, 600 °C直接还原成单质Co.
- (3) 200 °C分解产物催化活性氧还原电流达到0.60 mA/mg@-0.4 V(vs.SCE).
- (4) XPS分析表明300 °C热解产物表面的N含量比200 °C热解产物表面的少, 这可能导致300 °C热解产物比200 °C热解产物的催化活性低.

参考文献

- 1 Hirano S, Kim J, Srinivasan S. High performance proton exchange membrane fuel cells with sputter-deposited Pt layer electrodes. *Electrochim Acta*, 1997, 42(10): 1587—1593[doi]
- 2 Antoine O, Bultel Y, Ozil P, et al. Catalyst gradient for cathode active layer of proton exchange membrane fuel cell. *Electrochim Acta*, 2000, 45(27): 4493—4500[doi]
- 3 Tian Z Q, Jiang S P, Liang Y M, et al. Synthesis and characterization of platinum catalysts on multiwalled carbon nanotubes by inter-

- mittent microwave irradiation for fuel cell applications. *J Phys Chem B*, 2006, 110(11): 5343—5350[[doi](#)]
- 4 Bashyam R, Zelenay P. A class of non-precious metal composite catalysts. *Nature*, 2006, 443(7): 63—66[[doi](#)]
- 5 Seeliger W, Hamnett A. Novel electrocatalysts for oxygen reduction. *Electrochim Acta*, 1992, 37(4): 763—765[[doi](#)]
- 6 Reeve R W, Christensen P A, Dickinson A J, et al. Methanol-tolerant oxygen reduction catalysts based on transition metal sulfides and their application to the study of methanol permeation. *Electrochim Acta*, 2000, 45(25-26): 4237—4250[[doi](#)]
- 7 Jiang S P, Lin Z G, Tseung A C C. Homogeneous and heterogeneous catalytic reactions in cobalt oxide/graphite air electrodes. *J Electrochem Soc*, 1990, 137(3): 759—764[[doi](#)]
- 8 Zhong H X, Chen X B, Zhang H M, et al. Proton exchange membrane fuel cells with chromium nitride nanocrystals as electrocatalysts. *Appl Phys Lett*, 2007, 91(16): 163103—163105[[doi](#)]
- 9 Zhong H X, Zhang H M, Liu G, et al. A novel non-noble electrocatalyst for PEM fuel cell based on molybdenum nitride. *Electrochem Commun*, 2006, 8(5): 707—712[[doi](#)]
- 10 Zhong H X, Zhang H M, Liang Y M, et al. A novel non-noble electrocatalyst for oxygen reduction in proton exchange membrane fuel cells. *J Power Sources*, 2007, 164(2): 572—577[[doi](#)]
- 11 Ishihara A, Lee K, Doi S, et al. Tantalum oxynitride for a novel cathode of PEFC. *Electrochem Solid-State Lett*, 2005, 8(4): A201—A203[[doi](#)]
- 12 Liu G, Zhang H M, Wang M R, et al. Preparation characterization of ZrO_xN_y-C and its application in PEMFC as an electrocatalyst for oxygen reduction. *J Power Sources*, 2007, 172(2): 503—510[[doi](#)]
- 13 Jasinski R. Cobalt phthalocyanine as a fuel cell cathode. *J Electrochem Soc*, 1965, 112(5): 526—528[[doi](#)]
- 14 Bagotzky V S, Tarasevich M R, Radyushkina K A, et al. Electrocatalysis of the oxygen reduction process on metal chelates in acid electrolyte. *J Power Sources*, 1977, 78(2): 233—240
- 15 Ladouceur M, Lalande G, Guay D, et al. Pyrolyzed cobalt phthalocyanine as electrocatalyst for oxygen reduction. *J Electrochem Soc*, 1993, 140(7): 1974—1981[[doi](#)]
- 16 Sun G Q, Wang J T, Savinell R F. Iron(III) tetramethoxyphenylporphyrin(Fe^{III}TMPP) as methanol tolerant electrocatalyst for oxygen reduction in direct methanol fuel cells. *J Appl Electrochem*, 1998, 28(10): 1087—1093[[doi](#)]
- 17 Bouwkamp-Wijnoltz A L, Visscher W, van Veen J A R. The selectivity of oxygen reduction by pyrolysed iron porphyrin supported on carbon. *Electrochim Acta*, 1998, 43(21-22): 3141—3152[[doi](#)]
- 18 Zhang J J, Anson F C. Electrochemistry of the Cu(II) complex of 4,7-diphenyl-1,10-phenanthrolinedisulfonate adsorbed on graphite electrodes and its behavior as an electrocatalyst for the reduction of O₂ and H₂O₂. *J Electroanal Chem*, 1992, 341(1-2): 323—341[[doi](#)]
- 19 Zhang J J, Anson F C. Complexes of Cu(II) with electroactive chelating ligands adsorbed on graphite electrodes: Surface coordination chemistry and electrocatalysis. *J Electroanal Chem*, 1993, 348(1-2): 81—97[[doi](#)]
- 20 Zhang J J, Anson F C. Electrocatalysts for the reduction of O₂ and H₂O₂ based on complexes of Cu(II) with the strongly adsorbing 2,9-dimethyl-1,10-phenanthroline ligand. *Electrochim Acta*, 1993, 38(16): 2423—2429[[doi](#)]
- 21 Lefèvre M, Dodelet J P, Bertrand P. O₂ reduction in PEM fuel cells: Activity and active site structural information for catalysts obtained by the pyrolysis at high temperature of Fe precursors. *J Phys Chem B*, 2000, 104(47): 11238—11247[[doi](#)]
- 22 Ye S, Vijn A K. Cobalt-carbonized aerogel nanocomposites electrocatalysts for the oxygen reduction reaction. *Int J Hydrogen Energy*, 2005, 30(9): 1011—1015[[doi](#)]
- 23 Subramanian N P, Kumaraguru S P, Mercado H C, et al. Studies on Co-based catalysts supported on modified carbon substrates for PEMFC cathodes. *J Power Sources*, 2006, 157(1): 56—63[[doi](#)]
- 24 Lalande G, Côté R, Guay D, et al. Is nitrogen important in the formulation of Fe-based catalysts for oxygen reduction in solid polymer fuel cells? *Electrochim Acta*, 1997, 42(9): 1379—1388[[doi](#)]
- 25 Wei G, Wainright J S, Savinell R F. Catalytic activity for oxygen reduction reaction of catalysts consisting of carbon, nitrogen and cobalt. *J New Mater Electrochem Syst*, 2000, 3(2): 121—129
- 26 Sirk A H C, Campbell S A, Birss V I. Oxygen reduction by sol derived [Co, N, C, O]-based catalysts for use in proton exchange membrane fuel cells. *Electrochem Solid-State Lett*, 2005, 8(2): A104—A107[[doi](#)]
- 27 Li X G, Colón-Mercado H R, Wu G, et al. Development of method for synthesis of Pt-Co cathode catalysts for PEM fuel cells. *Electrochem Solid-State Lett*, 2007, 10(11): B201—B205[[doi](#)]
- 28 Li Y Z, Fan Y N, Chen Y. The preparation of molybdenum oxynitride by hydrazine reduction of MoO₃ at moderate temperature and its application in the selective hydrogenation of long-chain linear alkadienes. *Catalysis Lett*, 2002, 82(1-2): 111—116[[doi](#)]
- 29 Wagner C D, Riggs W M, Davis L E, et al. *Handbook of X-Ray Photoelectron Spectroscopy: A Reference Book of Standard Data for Use in X-Ray Photoelectron Spectroscopy*. Eden Prairie: Perkin-Elmer Corporation, 1978

Preparation of Co-based non-noble metal catalyst and its electrocatalytic activity for oxygen reduction

LI Shang, ZHOU YanFang, QIU Peng & PAN Mu

State Key Laboratory of Advanced Technology for Materials Synthesis and Progressing, Wuhan University of Technology, Wuhan 430070, China

In this work, a non-noble metal catalyst composed of Co, O and N was prepared by pyrolysis using transition metal complex as precursors. The structure and the electrocatalytic activity for oxygen reduction reaction of the production were investigated and the effect of pyrolysis temperature and synthesis process on the production was analyzed. The result indicated that the reduction current of the pyrolysis production at 200°C reached 0.60 mA/mg@-0.4 V (vs.SCE). It is promising to become an electrochemical catalyst for the oxygen reduction reaction and be applied as the cathode of PEMFC. In addition, the pyrolysis temperature deeply influences the structure and the surface N concentration of production. The pyrolysis completes at 300°C and the production will be reduced to Co when temperature rose to 600°C. The decrease of the surface N concentration can lower the electrocatalytic activity of pyrolysis production.

Proton exchange membrane fuel cells (PEMFC), non-noble metal catalyst, oxygen reduction reaction, electrocatalytic activity

· 书 讯 ·

《高分子科学前沿与进展 II》

编者: 董建华 主编, 国家自然科学基金委员会化学科学部 组编

定价: 136 元

ISBN: 978-7-03-023197-0

出版: 科学出版社 2009 年 1 月

本书是《高分子科学前沿与进展》系列丛书之二。由国家自然科学基金委员会组织编写, 参加编写的作者由活跃在高分子科学相关研究领域的几十位专家学者组成。本书全方位地对高分子科学近期的前沿方向与研究进展进行了介绍, 内容全面、新颖, 反映了高分子科学研究的主流和发展趋势。全书共分七篇, 分别讨论高分子合成化学、高分子物理与物理化学、高分子组装与超分子结构、光电磁功能高分子、生物与医用高分子、高分子纳米微结构以及综论等。

本书对于从事高分子科学相关领域工作的科研与技术人员、化学与材料科学及相关领域研究与技术开发人员具有重要的参考价值。另外, 可作为高分子科学与材料及相关学科研究生的教学参考书。

