

# 氧在球磨石墨载过渡金属氧化物催化剂 上还原的动力学研究

吴智远\* 周运鸿 高荣

(武汉大学化学系, 武汉)

本文研究了过渡金属氧化物  $\text{Co}_3\text{O}_4$ 、 $\text{NiCo}_2\text{O}_4$  和  $\text{MnO}_2$  与振动活性石墨复合后对氧阴极还原的催化作用。旋转盘-环电极的数据表明, 氧在该复合催化剂上的还原反应是一个包括异相催化分解的循环过程, 即氧主要在活性石墨上还原生成中间产物  $\text{HO}_2^-$ ,  $\text{HO}_2^-$  又能在氧化物上催化分解, 产生的氧气重新在活性石墨上还原。这样循环的最终结果生成了  $\text{OH}^-$ 。氧化物分解  $\text{HO}_2^-$  的速率越快, 则氧还原的总电子数越接近于 4。

过渡金属氧化物  $\text{Co}_3\text{O}_4$ 、 $\text{NiCo}_2\text{O}_4$  和  $\text{MnO}_2$  等对氧的阴极还原都具有良好的催化活性<sup>[1-6]</sup>。但这些金属氧化物很难制成高比表面积的催化剂, 且电子导电性也不好, 因此不能给出有实用价值的电流密度。用它们作氧还原催化剂时, 一般都需要与高比表面积的炭载体材料复合使用, 才能得到较好性能的电极<sup>[4-6]</sup>。Burshtein<sup>[7]</sup> 研究了氧在炭黑载有  $\text{NiCo}_2\text{O}_4$  氧化物上的还原机理。Yeager 等<sup>[8]</sup> 也提出在这类复合催化剂上氧的还原历程与  $\text{NiCo}_2\text{O}_4$  的含量有关。在这部分工作中, 我们运用旋转盘-环电极技术研究了振动球磨活性石墨与不同比例的过渡金属氧化物  $\text{Co}_3\text{O}_4$ 、 $\text{NiCo}_2\text{O}_4$  和  $\text{MnO}_2$  分别混合后对氧还原动力学的影响。

## 实 验

**振动球磨活性石墨的制备** 将高纯度的(含碳 99.95%)鳞片石墨粉(初级粒度  $<0.1\text{mm}$ ) 在  $100^\circ\text{C}$  下烘干后放入振动球磨机内, 抽真空(真空度  $<10^{-4}\text{Torr}$ ) 连续振动 12 h, 冷却后取出过 200 mesh 筛, 密封保存备用。经流动气相色谱法测定其表面积为  $300\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$ 。假设经振动球磨后的粒子为圆球状, 粒子直径  $R$  与表面积有如下关系式<sup>[9]</sup>:

$$R = \frac{6}{\rho S} \quad (1)$$

式中  $\rho$  为石墨的真实密度、 $S$  为振动球磨后的石墨重量比表面积。按此关系式计算得球磨后的石墨粉粒度约为  $0.01\ \mu\text{m}$ 。

**催化剂的制备** 掺 Li 的  $\text{Co}_3\text{O}_4$  氧化物系用 KOH 沉淀法制备。在不断搅拌下把按计量配制的 KOH 溶液加入  $\text{CoCl}_2$  溶液中反应 1 h, 抽滤并用蒸馏水洗至中性, 然后均匀洒入预先配制好的 LiOH 溶液, 使 Li 的含量约 3%。在  $105^\circ\text{C}$  下烘干后, 于  $300^\circ\text{C}$  空气中烧 5 h, 冷却后取出碾磨过筛。 $\text{NiCo}_2\text{O}_4$  氧化物的制法同文献[10]中氢氧化物沉淀法。 $\text{MnO}_2$  用高锰酸钾还原制得<sup>[11]</sup>。以上所制氧化物经 X 射线衍射分析确定  $\text{Co}_3\text{O}_4$  和  $\text{NiCo}_2\text{O}_4$  为尖晶石型,  $\text{MnO}_2$  为  $\beta$  型。将制好的氧化物分别与 90% 的球磨石墨粉在玛瑙研钵中反复研磨, 混合均匀, 作为研究用的催化剂粉末。

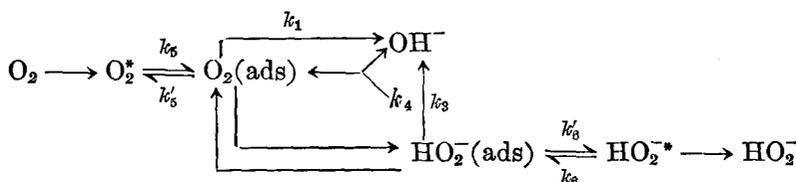
**盘-环电极** 实验所用旋转电极是经特殊加工的具有凹陷盘的带环电极。在盘电极的凹

陷处先填入一块防水导电软膜与凹陷处底部的铂片接触、压紧刮平, 然后在其表面涂抹一薄层待研究的催化剂粉末, 在镜面玻璃上反复磨平. 铂环电极在使用时需镀一薄层铂黑, 这样可以提高检测  $H_2O_2$  的灵敏度. 盘电极面积是  $0.2\text{ cm}^2$ , 扫描电位  $E_D$  控制在  $500\text{ mV} \leq E_D \leq 950\text{ mV}$ . 扫描速度  $v$  为  $50\text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$ . 环电极电位保持在  $1290\text{ mV}$ . 按文献[12]的处理, 根据盘-环电极的几何尺寸计算得环电极的理论收集系数  $N$  等于  $0.36$ . 电解质为  $1\text{ M KOH}$ . 电极旋转速度  $f$  控制在  $200\text{ r} \cdot \text{min}^{-1} \leq f \leq 3000\text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$ . 电位相对于同溶液中的动力氢电极. 所有测量均在室温下进行.

**量气法测量  $H_2O_2$  的分解速度** 取  $5\text{ mL } 1\text{ M}$  的  $H_2O_2$  溶液加入盛有  $50\text{ mL } 5\text{ M KOH}$  溶液的圆底烧瓶中, 不断搅拌. 加入氧化物  $H_2O_2$  立即分解放出氧气. 记录气体体积随时间的变化曲线, 直至氧气体积基本恒定, 并记下最终分解时间.

### 结果及讨论

用球磨活性石墨粉分别载  $10\%$   $Co_3O_4$ 、 $NiCo_2O_4$  和  $MnO_2$  氧化物作为催化剂, 测定了对氧还原反应的催化性能. 其典型的盘-环电极扫描曲线如图 1. 实验发现, 当增加氧化物含量时, 盘电流不明显增加, 而环电极上可检测到的  $H_2O_2$  量却显著减少. 根据氧还原的一般历程



其中  $k_{1-6}$  表示各步速率常数; 上标“\*”表示电极表面附近; “ads”表示电极表面的吸附态. 达到物料平衡后可以推得盘-环电流之比是<sup>[13]</sup>:

$$(I_D/I_R)N = 1 + 2k_1/k_2 + A + AB^{-1}k_6\omega^{-1/2} \quad (2)$$

式中

$$A = [2(k'_2 + k_3 + k_4)k_1/k_2 + 2k_3 + k_4]/k'_6$$

$$B = 0.62D_{H_2O_2}^2\nu^{-1/3}$$

$D$  表示扩散系数;  $\nu$  为动力粘度系数;  $N$  表示环电极的理论收集系数. 式(2)表明盘-环电流之比与电极旋转速度  $\omega$  的平方根倒数有线性关系. 由各电位下测得的盘环电流对  $\omega^{-1/2}$  作图可

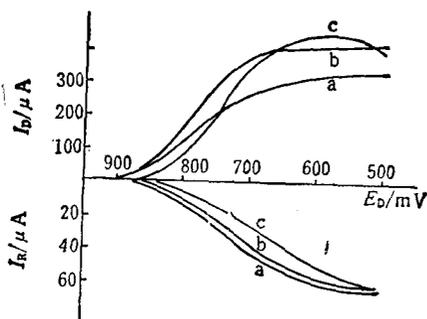


图 1 各种不同金属氧化物-活性石墨复合催化剂盘-环电流扫描曲线图

盘电位扫描速度  $50\text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$ ; 电极旋转速度  $2500\text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$   
 a— $10\%$   $Co_3O_4$ ; b— $10\%$   $NiCo_2O_4$ ; c— $10\%$   $MnO_2$

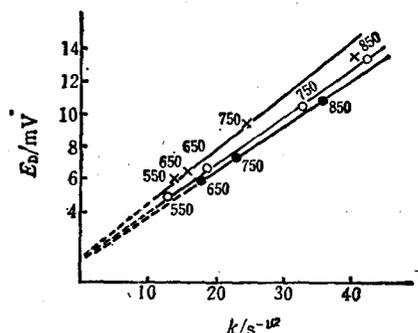


图 2 各种盘电位下  $I_D/I_R$  相对  $\omega^{-1/2}$  线性图的截距  $J$  与斜率  $k$  关系曲线图

●— $10\%$   $Co_3O_4$ ; ×— $10\%$   $NiCo_2O_4$ ;  
 ○— $10\%$   $MnO_2$

得一组直线,由式(2)看出,直线的截距  $J$  和斜率  $k$  之间应有下列关系:

$$J = 1 + 2k_1/k_2 + k_0B/k_0 \quad (3)$$

如果  $k_1$  和  $k_2$  有相同的电位依赖关系,  $k_0$  与电位无关,则  $J$  与  $k$  有线性关系. 根据三种催化剂的盘环电流实验数据而得到的  $J-k$  关系见图 2. 可以看出, 三种催化剂上所得直线的截距近似等于 1. 说明  $k_1$  近似等于零, 即氧的还原是双电子过程的“串联机理”. 为了证明  $H_2O_2$  能否在盘电极上还原, 在上述体系中通氮气饱和, 然后加入 0.1mM 的  $H_2O_2$ , 结果在三种催化剂上均未有明显的还原电流, 即在扫描电位范围内中间产物  $HO_2^-$  进一步还原是困难的. 如果氧在盘电极上的还原为一级反应, 则盘电流  $I_D$  与电极旋转速度之间应有下列关系<sup>[4]</sup>.

$$I_D^{-1} = I_k^{-1} + B'\omega^{-1/2} \quad (4)$$

式中  $I_k$  为氧还原到  $HO_2^-$  的动力电流;  $B'\omega^{-1/2}$  是相应过程的极限扩散电流. 实验中测得的  $I_D^{-1}$  相对  $\omega^{-1/2}$  关系曲线见图 3. 图 3 表明, 三种催化剂在高极化和低极化下  $I_D^{-1}$  相对  $\omega^{-1/2}$  都呈直线关系, 但直线的斜率和截距有所不同. 由直线的斜率、结合文献[15]给出的有关参数, 可以计算出氧还原的电子数  $n$ . 计算结果见表 1. 既然  $HO_2^-$  的进一步电化学还原是困难的, 那么  $HO_2^-$  的消除主要是靠催化分解. 计算得到的氧还原电子数  $n$  大于 2 说明了中间产物  $HO_2^-$  被催化分解所产生的氧气循环利用的程度.

表 1 由  $B'$  值计算得到的氧还原电子数  $n$

催 化 剂	10% $Co_3O_4$		10% $NiCo_2O_4$		10% $MnO_2$	
	电极电位 (mV)	500	750	550	750	550
电子数 ( $n$ )	2.5	3.5	2.7	3.67	2.8	3.7

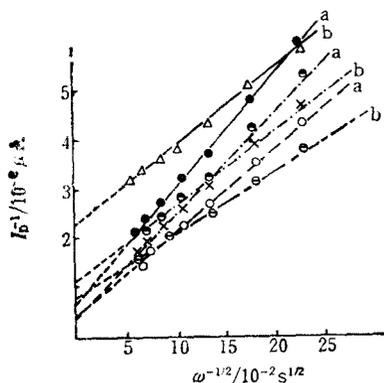


图 3 不同盘电位下, 氧在各催化剂上还原电流的倒数相对  $\omega^{-1/2}$  关系曲线

●, ▲—10%  $Co_3O_4$ ; ●, ×—10%  $NiCo_2O_4$ ; ○, ⊖—10%  $MnO_2$ , a—550 mV; b—750 mV

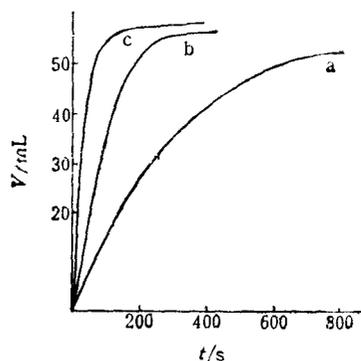


图 4 不同金属氧化物分解  $H_2O_2$  的速率

a— $Co_3O_4$ ; b— $NiCo_2O_4$ ; c— $MnO_2$

三种氧化物分解  $H_2O_2$  的曲线见图 4. 根据动力学关系式:

$$\ln(V_0 - V) = -k_r t + \ln V_0 \quad (5)$$

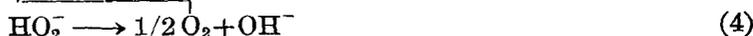
可求出一级分解速率常数  $k_r$ . 式中  $V_0$  表示全部  $H_2O_2$  分解得到的氧体积;  $V$  表示在  $t$  时刻析出的氧气的体积. 将不同温度下测得的  $k_r$  值代入 Arrhenius 关系式即可求出分解反应的表现活化能  $E$ . 测得的三种氧化物分解  $H_2O_2$  一级速率常数  $k_r$  及反应表现活化能  $E$  列于表 2. 把表 1 中的电子数  $n$  与表 2 中的  $k_r$  进行比较, 可以清楚看出在三种催化剂上有类似的大小顺序关系.

表 2 氧化物分解 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 一级速率常数 k<sub>r</sub>、表观活化能 E

催化剂	T(°C)				表观活化能 E(10 <sup>4</sup> J·mol <sup>-1</sup> )
	25	30	35	40	
	k <sub>r</sub> (g <sup>-1</sup> ·s <sup>-1</sup> )				
MnO <sub>2</sub>	0.64	0.836	1.10	1.818	3.9
NiCo <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	0.223	0.318	0.343	0.469	3.9
Co <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	0.078	0.091	0.099	0.115	2.3

在各种催化剂上 E<sub>D</sub> 相对 lg[I<sub>D</sub>/(I<sub>L</sub>-I<sub>D</sub>)] 的半对数极化曲线图有相似的形状, 式中 I<sub>L</sub> 为极限电流(见图 5). 在高极化时, 极化曲线的斜率约有 120 mV/decade; 在低极化时, 约为 60 mV/decade. 说明在高极化与低极化时电极反应具有不同的控制步骤.

实验结果表明, 氧在振动球磨性石墨载过渡金属氧化物 Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>、NiCo<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 和 MnO<sub>2</sub> 催化剂上的还原反应是一个具有异相催化分解的“循环过程”, 即氧主要在活性石墨上还原生成中间产物 HO<sub>2</sub><sup>-</sup> (由动电位扫描观察, 氧在金属氧化物上的还原电流是很小的), 这中间产物能在金属氧化物上催化分解, 分解产生的氧气又重新在活性石墨上还原. 这样循环的最终结果是氧还原生成 OH<sup>-</sup>. 当氧化物分解 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 的速度快时, 则氧还原的总电子数就越接近于 4. 其还原反应历程可表示为:



因为 O<sub>2</sub> 在活性石墨上还原成 HO<sub>2</sub><sup>-</sup> 的交换电流较大, 所以在低极化时, 电荷转移步骤并没有构成整个反应的速率控制步骤; 而在高极化时步骤 2 成为速率控制步骤. 这从图 5 可以看出, 在半对数极化曲线上, 明显地表现出两段不同的斜率.

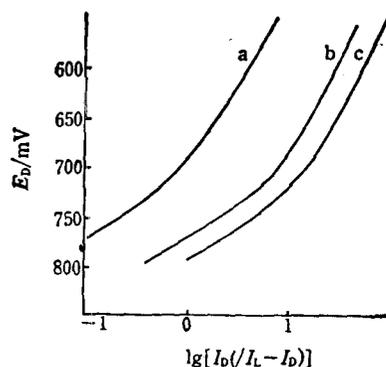


图 5 各种复合催化剂上 E<sub>D</sub> 相对 lg[I<sub>D</sub>/(I<sub>L</sub>-I<sub>D</sub>)] 关系曲线  
a—10% MnO<sub>2</sub>; b—10% Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>;  
c—10% NiCo<sub>2</sub>O<sub>4</sub>

### 参 考 文 献

- [1] Savy, M., *Electrochim. Acta*, **1968**, *13*, 1359.
- [2] King, W. J.; Tseung, A. C. C., *Electrochim. Acta.*, **1974**, *19*, 493.
- [3] Bao, K. V.; Venkatesam, V. K.; Udupa, H. V. K.; *J. Electrochem. Soc. India*, **1982**, *31* (2), 32.
- [4] Chou, Y. H.; Tseung, A. C. C., *160 The Meeting of Electrochem. Soc. Extended Abstracts Colorado*, **1981**, *81* (2), 276.
- [5] Tseung, A. C. C.; Yeung, K. I. K., *J. Electrochem. Soc.*, **1978**, *125*, 1003.
- [6] William, A. A., *Power Source*, **1975**, *5*, 395.
- [7] Rurshtein, R. H.; Vilinskaya, V. S.; Tarasevich, M. A.; Bulavina, N. G., *React. Kinet. Catal. Lett.*, **1976**, *4*, 159.
- [8] Takahashi, H.; Aidred, W.; Bindra, P.; Yeager, E., *International Soc. of Electrochem. 31th Meeting Extended Abstracts*, Venice, Italy, **1980**, *31*, 783.
- [9] Kuhu, W. E. (Ed), *"Ultrafine Particles"*, Research and Development Division The Carborundum Company, New York, **1963**, 109.
- [10] Tseung, A. C. C.; King, W. J., *Electrochim. Acta*, **1974**, *19*, 485.

- [11] Parida, K. M.; Kananjo, S. B.; Sant, B. R., *Electrochim. Acta*, **1981**, *26*, 435.  
[12] Albery, W. J.; Bruckenstein, S., *Transactions of The Faraday Society*, **1966**, *62*, 1920.  
[13] Wroblowa, H. S.; Pan, Y. D.; Razumney, G., *J. Electroanal. Chem.*, **1976**, *60*, 195.  
[14] B. П. Левин 著, 戴干策, 陈敏恒译, “物理化学流体动力学”, 上海科学技术出版社, 上海, **1965**.  
[15] Brink, F. V. D.; Visscher, W.; Barendrecht, E., *J. Electroanal. Chem.* **1984**, *172*, 301.

## Oxygen Reduction Kinetics on the Ground Graphite Mixed with Transition Metal Oxides

Wu, Zhi-Yuan\* Zhou, Yun-Hong Gao Rong

(Department of Chemistry, Wuhan University, Wuhan)

### Abstract

Oxygen reduction kinetics on the ground graphite mixed with transition metal oxides has been studied. The experiments were carried out in KOH solution using rotation ring-disk electrode. The results indicate that oxygen reduction by the mixed catalyst occurs through formation of intermediate hydrogen peroxide on graphite. The hydrogen peroxide is decomposed by the metal oxides catalytically. Most of the oxygen produced from decomposing  $H_2O_2$  is then recycled for further reduction on the ground graphite. The mixture of ground graphite and transition metal oxides has a good performance for oxygen reduction.