

CoSALEN/APO-5 复合材料的制备及其电催化还原氧的性能

张 蓉^{1,2}, 唐丽华^{1,2}, 范彬彬², 马静红², 李瑞丰^{1,2*}

(1. 太原理工大学化学化工学院, 山西 太原 030024;

2. 煤科学与技术教育部重点实验室 太原理工大学, 山西 太原 030024)

摘要: 将金属钴离子引入磷酸铝分子筛 APO-5 制得 CoAPO-5 分子筛, 再把 N,N-双水杨醛缩乙二胺(SALEN)希夫碱通过扩散进入 CoAPO-5 分子筛孔道并与其中的钴离子配位, 形成了 CoSALEN 配合物, 构成 CoSALEN/APO-5 复合材料. 应用物理吸附法, 以聚苯乙烯(PS)作粘结剂, 将 CoSALEN/APO-5 涂敷在玻碳电极表面制成修饰电极 PS/CoSALEN/APO-5/GCE. 循环伏安法(CV)、计时电流法(CA)研究了该修饰电极在不同 pH 电解质溶液中的电化学行为以及对分子氧的催化还原作用. 结果表明, 制备的修饰电极能有效地催化分子氧的四电子还原, 即氧气被电催化还原为水. 据此提出可能的氧还原机理.

关键词: CoSALEN/APO-5; 修饰电极; 电催化; 氧还原; 循环伏安法; 计时电流法

中图分类号: O646

文献标识码: A

电催化氧还原反应的研究一直是化学及其相关领域的热点问题^[1-5]. 因为氧气既是很多烃类物质氧化最常见的氧化剂, 又是燃料电池阴极反应所需的反应物. 深入探究开发有利于活化氧的高效催化剂具有重要的实际意义. 贵金属^[1]是最有效的氧还原催化剂, 但成本问题受到限制. 生物酶如过氧化酶(catalase)^[2]、微过氧化酶^[3]、维生素 B12^[4]也是催化氧还原反应很好的催化剂, 但是这些大分子化合物的分离和合成均复杂不易. 作为生物酶的替代或补充, 过渡金属的仿生配合物如金属卟啉^[5]以及金属 SALEN 配合物^[6]修饰电极对氧还原表现出良好的电催化活性. 但是如何将这些高活性催化剂附着在基体电极表面以获得稳定的修饰电极是一难题. 目前的研究大多是利用诸如高聚物^[7]、Na-fion^[5,6]、沸石分子筛^[8]等用作金属配合物的载体而制成氧还原反应的电催化剂——修饰电极. 其中, 具有规则孔道和空腔分布的沸石分子筛, 对负载的金属配合物分子有明显的位分离效应, 从而提高了它的催化效率^[9]. 磷酸铝分子筛 APO-*n* 是一个全新的分子筛种族, 具有良好的水热稳定性和化学稳定性, 其骨架由 AlO₄ 和 PO₄ 两种四面体构成. 由于这

两种四面体的电量相等, 该分子筛的骨架不具有离子交换性, 但仍具有孔道特性, 仍然是一种有效的电催化剂的载体^[8,10]. 本文以磷酸铝分子筛负载 CoSALEN 复合材料作电极修饰剂, 制备了一种稳定的、有效的催化氧还原的修饰电极, 研究了 CoSALEN 在该修饰电极上的电化学性质及其电催化还原分子氧的行为.

1 实验部分

1.1 仪器与试剂

CHI600B 型电化学工作站(上海辰华), 单池三电极体系, 用于电化学测量. 聚苯乙烯(PS, Alfa Aesar 公司), 高纯石墨(纯度 > 99.99%, 天津光复精细化工研究所), 其他试剂均为分析纯, 水溶液均用二次水配置. 样品鉴定使用 FT-IR4800(岛津)红外光谱仪和 Jasco V-550 型紫外-可见漫反射仪.

1.2 实验过程

1) CoSALEN/APO-5 复合材料的制备、表征及含量测定

CoAPO-5 分子筛参照文献[11]合成. CoSALEN/APO-5 分子筛复合材料的制备据本课题组

收稿日期: 2009-09-23, 修订日期: 2009-10-21 * 通讯作者, Tel: (86-351) 6010121, E-mail: rlli@tyut.edu.cn

国家自然科学基金(50472083, 20443004)资助

的发明专利完成^[12]. 将 2 g CoAPO-5 与 0.41 g 的 SALEN 配体充分研磨混合均匀, 置于经 N₂ 置换配备聚四氟乙烯垫的自生压力釜中, 于 140 °C 下反应 24 h, 所得样品经丙酮充分抽提至抽提液无色为止, 干燥后得到固载 CoSALEN 的 APO-5 复合材料. 并由紫外漫反射(UV-Vis DRS) 和傅立叶变换红外(FTIR) 进行表征, 用电感耦合等离子体发射光谱(ICP) 法测定 CoSALEN/APO-5 中 Co 的含量. 摩尔百分比为 0.0492%.

2) 电极修饰

玻碳电极(Φ 3 mm) 作基底, 使用前依次用 0.3 和 0.05 μm 的 Al₂O₃ 抛光打磨, 先后用丙酮、1:1 硝酸水溶液, 二次水超声清洗, 再用二次水淋洗之后于空气中自然干燥待用.

由物理吸附法制备修饰电极通常的做法是将主修饰剂与粘结剂混合均匀后定量转移到基底电极表面, 待溶剂挥发后即成. 这种制备方法因操作简便而应用广泛, 缺点是修饰层容易脱落, 电极不稳定. 有鉴于此, 本文采取了两步修饰法: 首先, 将 CoSALEN/APO-5 与纯石墨的混合物用四氢呋喃(THF) 配成的悬浮液(主修饰剂) 定量转移到干净的玻碳电极表面, 待溶剂挥发后再进行第 2 步修饰; 将预先配好的含适当浓度的聚苯乙烯的四氢呋喃(PS/THF) 溶液定量覆盖在上述的修饰层表面上, 干燥过夜待用. 为获得稳定的重现性好的修饰电极, 以上制备过程对主修饰剂成分的配比, 即 CoSALEN/APO-5 与纯石墨混合的质量比、该混合物与溶剂 THF 的配比以及粘结剂溶液的浓度分别作条件优化实验. 步骤如下:

①取 30 mg CoSALEN/APO-5 分子筛与 30 mg 高纯石墨混合放入小试管中, 加 1 mL 四氢呋喃后充分超声分散, 得到分散均匀的悬浮液. 用微量取样器快速量取 4 μL 此悬浮液转移到干燥的预先洗净的玻碳电极表面上, 室温下自然干燥 1 h, 以使溶剂完全挥发. ②取 10 μL 的预先配好的 PS/THF 溶液滴在上述涂层上, 室温下干燥过夜, 溶剂挥发后即形成由 CoSALEN/APO-5 + 石墨 + PS 修饰的玻碳电极, 记作: PS/CoSALEN/APO-5/GCE.

3) 电化学测试

工作电极除 PS/CoSALEN/APO-5/GCE 外, 作为对比实验另有裸玻碳电极(Bare GCE)、石墨修饰电极(PS/graphite/GCE) 以及以钴磷铝分子筛(CoAPO-5) 取代 CoSALEN/APO-5. 用同一方法制成的修饰电极, 记作: PS/CoAPO-5/GCE. 此外, 213

铂片电极和饱和甘汞电极(SCE) 分别为辅助电极和参比电极; 支持电解质为 pH 值分别为 4.00(0.05 mol · L⁻¹ 的邻苯二甲酸氢钾溶液), 6.86(0.025 mol · L⁻¹ 的混合磷酸盐溶液), 7.40(0.01 mol · L⁻¹ 的混合磷酸盐溶液), 8.00(0.2 mol · L⁻¹ 的氢氧化钠-硼酸溶液), 9.18(0.01 mol · L⁻¹ 的硼砂溶液) 的缓冲溶液. 循环伏安实验前向电解液中通入 15 min 高纯氮气以除去溶解氧; 氧的催化还原实验前通 O₂ 使之饱和(大约 15 min), 实验温度 24 ± 1 °C.

2 结果与讨论

2.1 CoSALEN/APO-5 的红外和紫外光谱分析

图 1 是 CoSALEN/APO-5 复合材料与 APO-5 和 CoAPO-5 分子筛的红外光谱. 由于 APO-5 在 900 ~ 1400 cm⁻¹ 之间有一很宽的吸收峰(a), 它掩盖了在这一波数范围内 CoSALEN 产生的许多特征吸收峰. 但在 1430 ~ 1640 cm⁻¹ 处, CoSALEN/APO-5 呈现出明显的 CoSALEN 的特征吸收峰(c); 可指认为 CoSALEN 配合物分子内苯环的 C=C 振动和希夫碱中 C=N 伸缩振动^[13]. 而对纯的磷铝分子筛 APO-5(a) 和 CoAPO-5(b) 则在此波数区间内没有任何吸收, 说明 CoSALEN/APO-5 复合材料中有配合物 CoSALEN 的存在. 此外, CoSALEN/APO-5 在 700 cm⁻¹ 附近出现了苯环的伸缩振动吸收峰, 此峰与文献[14]纯配合物 CoSALEN 在 710 ~ 735 cm⁻¹ 处的红外吸收峰相比有所红移, 表明 CoSALEN 的存在状态受到 APO-5 分子筛影响.

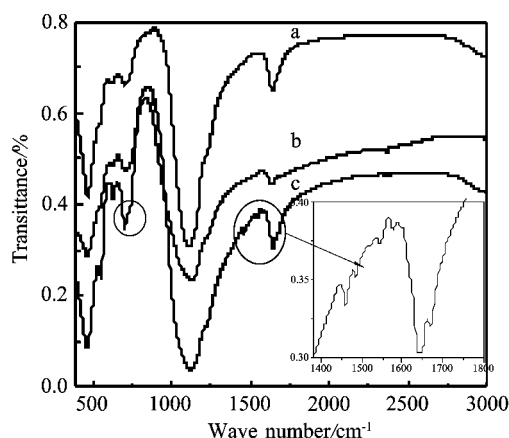


图 1 APO-5(a), CoAPO-5(b), CoSALEN/APO-5(c) 样品的傅立叶红外光谱

Fig. 1 FTIR spectra of APO-5(a), CoAPO-5(b) and CoSALEN/APO-5(c)

图2是CoSALEN/APO-5复合材料与APO-5和CoAPO-5的紫外-可见吸收光谱。如图APO-5(a)在300 nm以外没有明显吸收带,而CoAPO-5(在550 °C焙烧过)除在500 ~ 650 nm之间出现了四面体(Td)骨架上 Co^{2+} 的d-d跃迁吸收峰外,在330 nm和400 nm处还出现了焙烧后 Co^{2+} 被部分氧化为 Co^{3+} 的荷移吸收峰,这与文献[15]报道的CoAPO-5的UV-Vis光谱完全吻合。CoSALEN/APO-5的紫外光谱(c)出现了3个明显的吸收带:230 nm和265 nm的芳环的 $\pi-\pi^*$ 跃迁吸收带;345 nm的 $n-\pi^*$ 跃迁吸收带以及509 nm的d-d跃迁吸收带,前两吸收带与文献[16-17]报道的纯配合物CoSALEN稍有一些位移,说明APO-5载体对配合物的结构有所影响。这些结果也同时确认了CoSALEN被成功地固载于磷铝分子筛APO-5上。

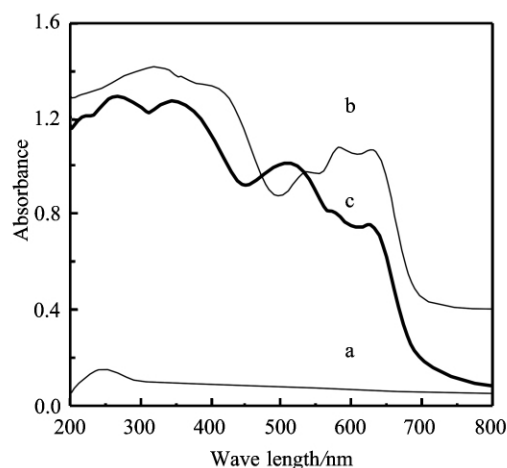


图2 APO-5(a), CoAPO-5(在550 °C焙烧过)(b)和CoSALEN/APO-5(c)样品的漫反射紫外-可见吸收光谱

Fig. 2 UV-Vis DRS of APO-5(a), CoAPO-5 calcined (b) at 550 °C and CoSALEN/APO-5(c)

2.2 PS/CoSALEN/APO-5/GCE 修饰玻碳电极的电化学性能及其稳定性

图3是玻碳电极(a)、石墨修饰的玻碳电极(b)、CoAPO-5电极(c)及CoSALEN/APO-5电极(d)在氮气饱和和pH=6.86的缓冲溶液中的循环伏安曲线。扫描速率均为 $50 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$ 。如图,玻碳电极(a)在式量电位($E^\circ = 1/2(E_{\text{pc}} + E_{\text{pa}})$)为0.00 V处隐约有一对氧化还原峰,这是玻碳电极表面的醌式基团引起的^[4]。由于石墨比玻碳电极具有更大的比表面,所以石墨电极(b)以及含有石墨成分

的其它两个电极(c和d)均在此处呈现这一醌式基团形成引起的氧化还原峰,而且峰的强度比在裸玻碳电极上的更显著。从图3c看出,CoAPO-5/GC电极在式量电位为-0.790 V处有一对不对称的氧化还原峰(峰I和峰I'),其还原峰电流比氧化峰电流大3~5倍,峰电位差($E_{\text{p}} = E_{\text{pa}} - E_{\text{pc}}$)达400 mV,这是不可逆氧化还原反应的特征。但对石墨电极(b)和玻碳电极(a)均无此峰,可见这一对峰应是CoAPO-5在电极上发生 $\text{Co}^{3+}/\text{Co}^{2+}$ 的氧化还原引起的,因为在分子筛CoAPO-5中金属钴主要以 Co^{2+} 和 Co^{3+} 存在^[18]。当CoSALEN固载于磷铝分子筛时,又另出现一对式量电位为-0.147 V(峰II和峰II',即PS/CoSALEN/APO-5/GC(d))的氧化还原峰,其 $E_{\text{pc}} = -0.196 \text{ V}$, $E_{\text{pa}} = -0.098 \text{ V}$,峰电位差约为98 mV,峰电流之比接近1。参照文献[19],这一对氧化还原峰应归属于CoSALEN的Co(III)SALEN/CoSALEN(II)的电子转移反应。该电极-0.790 V处的峰与PS/CoAPO-5/GC电极的峰I和I'相比有所减弱,其氧化峰甚至没有出现。这说明磷铝分子筛中只有一部分钴离子与SALEN形成了配合物CoSALEN。更重要的是,CoSALEN(III)/CoSALEN(II)的氧化还原反应比

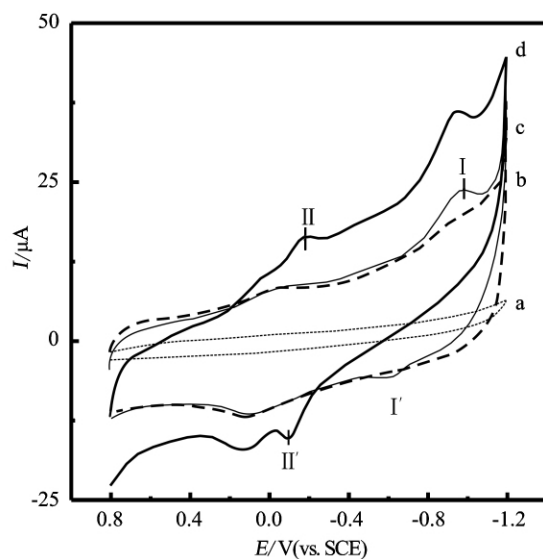


图3 裸GCE(a), PS/石墨/GCE(b), PS/CoAPO-5/GCE(c)和PS/CoSALEN/APO-5/GCE(d)在pH=6.86的缓冲溶液中(氮气饱和)的循环伏安曲线(扫描: $50 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$)

Fig. 3 CVs of the bare GCE(a), PS/graphite/GCE(b), PS/CoAPO-5/GCE(c) and PS/CoSALEN/APO-5/GCE(d) in pH = 6.86 buffer and N_2 saturated solution scan rate: $50 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$

配位前 CoAPO-5 分子筛的 $\text{Co}^{3+}/\text{Co}^{2+}$ 反应可逆性更好,而且式量电位从 -0.790 V 提高到 -0.147 V . 又从图 4 看出,当 PS/CoSALEN/APO-5/GC 修饰电极在 $20 \sim 100\text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$ 的范围内循环伏安扫描时,增大扫速, -0.147 V 处的峰 II 和 II' 的峰电位基本保持不变,且氧化峰与还原峰电流比始终接近 1,说明这是一对准可逆的氧化还原反应.由此可以推断,CoSALEN/APO-5 应该是比 CoAPO-5 更好的氧化还原反应催化剂.

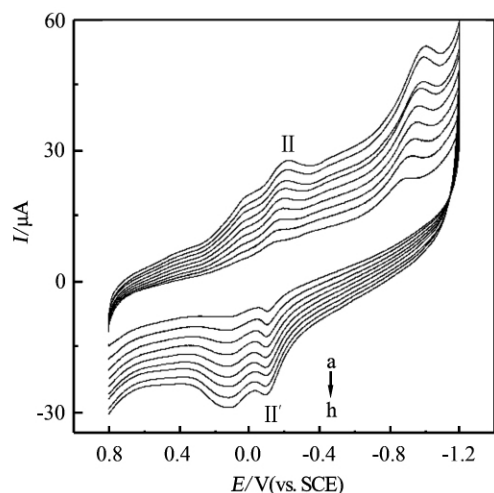


图 4 PS/CoSALEN/APO-5/GCE 修饰电极在 pH 6.86 的缓冲溶液中不同扫描速率下的循环伏安曲线

Fig. 4 CVs of the PS/CoSALEN/APO-5/GCE in pH = 6.86 buffer solution with different scan rates
a ~ h/ $\text{mV} \cdot \text{s}^{-1}$: 20 30 40 50 60 70 80 90 100

图 5 给出 PS/CoSALEN/APO-5/GCE 修饰电极在氮气饱和下 pH = 6.86 的缓冲溶液中第 5 圈 (a) 与第 29 圈 (b) 的循环伏安扫描曲线 ($v = 50\text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$). 不难看出,该电极在给定的电位区间氧化还原峰电位基本未变,峰 II 和峰 II' 的峰电流也几乎保持不变,表明这一修饰电极具有较好的稳定性和电化学重现性.

2.3 电解质溶液 pH 值的影响

循环伏安扫描实验表明,在氮气饱和不同 pH 缓冲溶液中随着电解液 pH 值的升高 ($\text{pH} = 4.00 \sim 9.18$),PS/CoSALEN/APO-5/GC 电极显示的氧化还原(峰 II 和峰 II') 的峰电位均发生一定程度的负移,而且相应的可逆性变差. 图 6 表明, pH 值为 6.86 时,氧在该电极上相应的催化还原电位和电流均为最高. 据此,本文在测定氧气的电催化还原

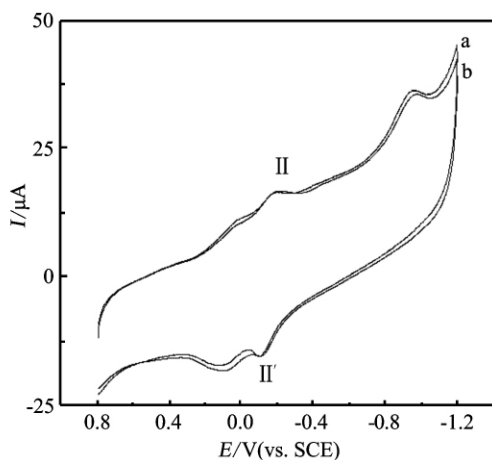


图 5 PS/CoSALEN/APO-5/GCE 修饰电极在 pH 6.86、 N_2 饱和的缓冲溶液中扫描第 5 圈 (a) 和第 29 圈 (b) 的 CV 曲线(扫速为 $50\text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$)

Fig. 5 CVs of the PS/CoSALEN/APO-5/GC modified electrode in pH = 6.86 buffer solution (N_2 -saturated) at 5th circle (a), the 29th circle (b) scan rate: $50\text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$

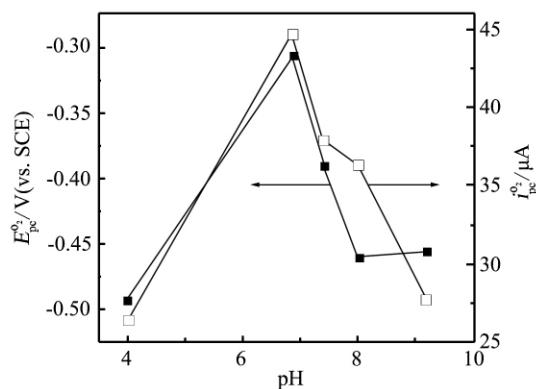


图 6 O_2 在 PS/CoSALEN/APO-5/GCE 修饰电极上 CV 扫描还原峰电位及峰电流随 pH 值的变化

Fig. 6 Plots of peak potentials (■) and peak currents (□) of O_2 reduction at the PS/CoSALEN/APO-5/GCE vs. pH of the electrolyte solution

的实验中主要选用 pH 为 6.86 的缓冲溶液作支持电解质.

2.4 不同电极电催化氧还原比较

图 7 比较了氧气分别在 PS/CoSALEN/APO-5/GC 电极 (d), PS/CoAPO-5/GCE 电极 (c), 石墨修饰电极 (b) 和裸玻碳电极 (a) 上的循环伏安曲线, 扫描速率均为 $50\text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$. 如图可见,氧在裸玻碳电极上的还原峰宽而平坦,峰电位约 -0.790 V (a),而在石墨修饰电极上,氧的还原峰变尖,峰电位为 -0.530 V (b),峰电流也明显增大;在 PS/Co-

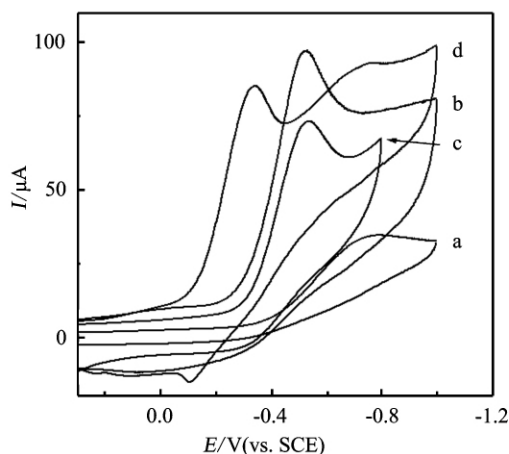


图7 裸 GCE(a) ,PS/石墨/GCE(b) ,PS/CoAPO-5/GCE(c) 和 PS/CoSALEN/APO-5/GCE(d) 在 O_2 饱和 pH 6.86 的混合磷酸盐溶液中循环伏安曲线(扫描为 $50\text{mV} \cdot \text{s}^{-1}$)

Fig.7 CVs of the bare GCE(a) ,PS/graphite/GCE(b) , PS/CoAPO-5/GCE(c) and PS/CoSALEN/APO-5/GCE(d) in O_2 -saturated and pH = 6.86 solution PBS scan rate: $50\text{mV} \cdot \text{s}^{-1}$

APO-5/GCE 电极上,氧的还原峰电位是 -0.539V ; 而在 PS/CoSALEN/APO-5/GC 电极上,峰电位提高至 -0.343V . 即 O_2 在修饰电极 PS/CoSALEN/APO-5/GCE 上还原反应比前三者分别降低了 447、187 和 196 mV. 显然,分子氧在固载 CoSALEN 的分子筛修饰电极上更加容易发生还原反应. 虽然,在这一电极上,其峰电流比在石墨电极

(b) 上稍有降低,但比裸电极(a) 和 PS/CoAPO-5/GC(c) 电极的显著增大. 此外,在 CoSALEN/APO-5 修饰电极上氧的还原峰(d) 显著增强,而相应的氧化峰又很微弱,这是电催化反应的明显特征.

2.5 反应机理

图 8A 给出 PS/CoSALEN/APO-5/GC 电极在氧气饱和、pH 6.86 缓冲溶液中不同扫速下的循环伏安曲线. 图中显示的还原峰电流很大而氧化峰电流又很小,且峰电流随扫速的增大而增大,而还原峰电位又随扫描速率的增大而逐渐负移. 根据还原峰电位与扫描速率的对数($\ln v$) 呈线性关系(图 8B), 而其峰电流与扫描速率的平方根也同样成一直线(图 8C) 可知,这一电催化氧还原反应是受扩散控制的. 参照不可逆过程的循环伏安理论^[20]:

$$i_p = 0.4958nFAc_0 \left(\frac{\alpha n_\alpha F}{RT} \right)^{1/2} v^{1/2} D_0^{1/2} \quad (1)$$

$$E_p = - \frac{RT}{2\alpha n_\alpha F} \ln v + A \quad (2)$$

将 $A = 0.0707\text{cm}^2$, $c_{O_2} = 1.25\text{mmol} \cdot \text{L}^{-1}$, 又 $D_0^{O_2} = 2.1 \times 10^{-5}\text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ ^[21], 代入上式, 得到 $\alpha n_\alpha = 0.22$, $n = 4.12$. 表明上述催化分子氧还原反应是一个 4 电子转移的过程, 即由 O_2 到 H_2O 的彻底还原反应.

根据文献[21], 氧在 PS/CoSALEN/APO-5/

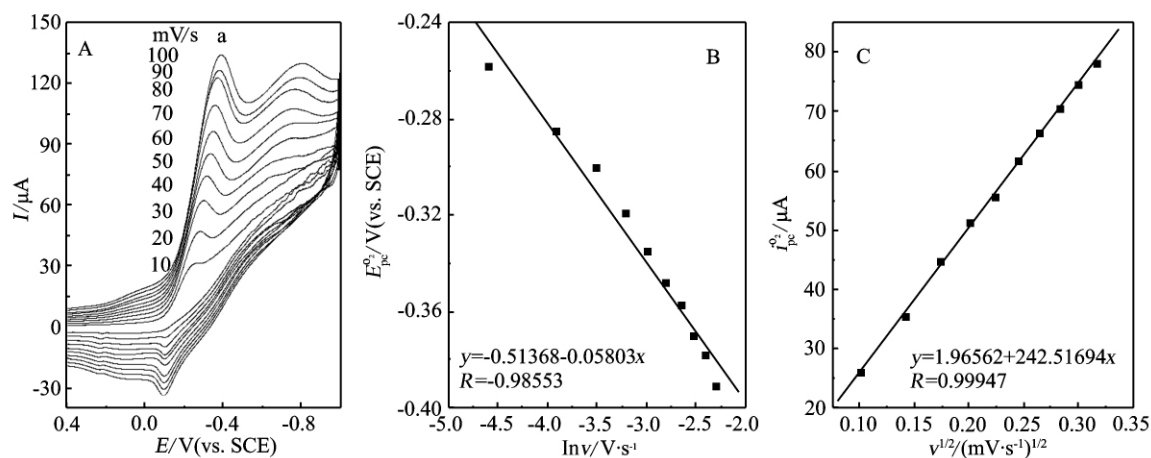


图8 PS/CoSALEN/APO-5/GCE 修饰电极在氧气饱和的 pH 6.86 的 PBS 中的循环伏安曲线($v = 10 \sim 100\text{mV} \cdot \text{s}^{-1}$) (A) 及其氧气在此修饰电极上 $E_p^{O_2} \sim \ln(v)$ 的变化(B) 和氧气在此修饰电极上 $i_p^{O_2} \sim v^{1/2}$ 的变化关系(C)

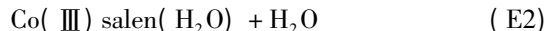
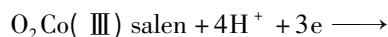
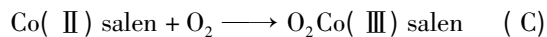
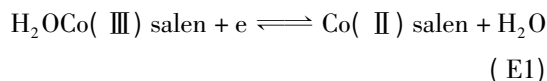
Fig.8 CVs of PS/CoSALEN/APO-5/GCE in O_2 -saturated pH 6.86 PBS at $v = 10 \sim 100\text{mV} \cdot \text{s}^{-1}$ (A); plot of peak potentials of O_2 reduction at the PS/CoSALEN/APO-5/GCE vs. $\ln v$ (B) and plot of peak currents of O_2 reduction at PS/CoSALEN/APO-5/GCE vs. $v^{1/2}$ (C)

GCE 发生的反应可能遵从 ECE 机理. 本文应用电位阶跃~计时电流法作进一步验证,对 ECE 反应,有:

$$I = FAD_i^{1/2}C_{0,i}(n_1 + n_2 - n_2e^{-kt})/(\pi t)^{1/2} \quad (3)$$

F 为法拉第常数, A 为电极面积, D_0 为扩散系数, $C_{0,i}$ 为反应物初始浓度, i 为物质种类. 当时间 t 延长时, n_2e^{-kt} 可忽略, 实际转移电子数接近于 $(n_1 + n_2) = n$, 即两步电极反应转移的总电子数.

选取阶跃电位 $E_1 = 0.2 \text{ V}$, $E_2 = -0.4 \text{ V}$, $t = 20 \text{ s}$ 作计时电流测定, 并以 $I \sim t^{-1/2}$ 作图, 其线性关系如图 9 所示. 由直线斜率计算获得: 当 $\text{pH} = 6.86$ 时, 氧在 PS/CoSALEN/APO-5/GCE 还原反应转移的表观电子数为 $n = 3.67$, 接近 $4e$, 与循环伏安法得到的结果大体相当. 根据文献 [22] 报道的生物酶催化分子氧还原的机理, 推测其上述氧还原反应的催化机理为 E1CE2 过程:



这里 E1 反应反映在 CV 曲线上应当就是式量电位 -0.147 V . CoSALEN 中的 $\text{Co}^{3+}/\text{Co}^{2+}$ 氧化还原峰, 但它却被氧的还原峰 (图 8A 峰 a) 所掩盖. E2 反应对应的是氧的还原峰 (即图 8A 峰 a). 这一反应机理实质上与 Bala Subramaniam^[23] 研究小组以 CoSALEN 为催化剂在超临界 CO_2 介质中以氧气氧化取代苯酚的机理相吻合.

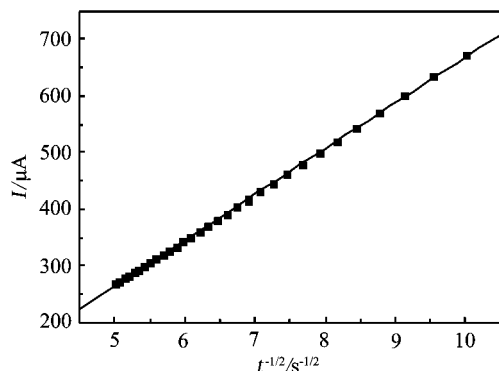


图 9 氧在 PS/CoSALEN/APO-5/GCE 修饰电极上 $\text{pH} 6.86$ 的缓冲溶液中还原反应的 $I \sim t^{-1/2}$ 曲线

Fig. 9 $I \sim t^{-1/2}$ curves of the O_2 reduction in $\text{pH} 6.86$ buffer solution at PS/CoSALEN/APO-5/GCE ($E: +0.2 \sim -0.4 \text{ V}$)

3 结 论

氧在 PS/CoSALEN/APO-5/GC 电极上发生的还原反应是扩散控制的不可逆过程, 其中 CoSALEN 起了有效的电催化作用. 其可能的催化机理为: 修饰层活性物质 CoSALEN 首先发生电极反应, 即 CoSALEN 中的 Co(III) 还原为 Co(II) ; 然后 Co(II) 的配合物与电解液中溶解的氧发生配位反应, 即化学反应, 在电极表面上产生 Co(III) 的超氧化物加合物; 最后, 该配合物在修饰电极上还原生成水, 即 E1CE2 过程. 由于氧气的电催化还原反应是扩散控制的, 分子氧在溶液中的扩散速率限制了上述化学反应过程 (C) 的速率, 从而可能使反应 (C) 成为整个催化过程的控制步骤.

参考文献 (References):

- [1] Mohamed S El-Deab, Takeo Ohsaka. An extraordinary electrocatalytic reduction of oxygen on gold nanoparticles-electrodeposited gold electrodes [J]. Electrochem Commun 2002 4: 288-292.
- [2] Lu Haiyun, Li Zhen, Hu Naifei. Direct voltammetry and electrocatalytic properties of catalase incorporated in polyacrylamide hydrogel films [J]. Biophys Chem 2003: 104: 623-632.
- [3] Wang Kun-qi (王琨琪), Ma Zhong-su (马中苏), Lu Tian-hong (陆天虹), et al. Electrochemistry of microperoxidase-11 (MP-11) on glassy carbon electrode modified with chitosan [J]. Chem J Chinese Universities (高等学校化学学报) 2009 30(3): 553-556.
- [4] Zheng Dong-hong (郑东红), Lu Tian-hong (陆天虹), Zhang Cun-zhong (张存中), et al. Study on the property of vitamin B12 modified electrode and its electrocatalysis for the reduction of oxygen [J]. Acta Phys-Chim Sin (物理化学学报) 1997 13(9): 797-801.
- [5] Choi Ayoung, Jeong Haesang, Kim Songmi, et al. Electrocatalytic reduction of dioxygen by cobalt porphyrin-modified glassy carbon electrode with single-walled carbon nanotubes and nafion in aqueous solutions [J]. Electrochim Acta 2008 53: 2579-2584.
- [6] Zheng Dong-hong (郑东红), Zheng Jun-wei (郑军伟), Lu Tian-hong (陆天虹). A study of the electrochemical characteristics of the Co(salen)-Nafion modified electrode [J]. Chem J Chinese Universities 1997 (高等学校化学学报) 18(3): 360-363.
- [7] Zhang Guo-quan (张国权), Yang Feng-lin (杨凤林). Electrochemical behavior and electrocatalytic activity of

- glassy carbon electrode modified by anthraquinone/polyprrole composite film [J]. *Chin J Catal* (催化学报) 2007 28(6): 504-508.
- [8] Jiang Yan-xia(姜艳霞), Song Wen-bo(宋文波), Liu Ying(刘颖). Studies on intrazeolite electron transfer mechanism of Zeolite-modified electrodes [J]. *Chem J Chinese Universities* (高等学校化学学报), 1999, 20(5): 717-721.
- [9] Jin Chun(晋春), Jia Ying-juan(贾银娟), Wang Bao-jun(王宝俊) et al. Epoxidation of styrene catalyzed by zeolite-encapsulated symmetrical and unsymmetrical Co(II) salen-type Schiff base complexes [J]. *Acta Phys Chim Sin* (物理化学学报), 2006 22(8): 947-952.
- [10] Fuente A, Corma A, Iglesias M, et al. Approaches to synthesis of heterogenised metalloporphyrins application of new materials as electrocatalysts for oxygen reduction [J]. *J Mol Catal A: Chem*, 2006, 246: 109-117.
- [11] Zhang Rui-zhen(张瑞珍), Dong Mei(董梅), Qin Zhang-feng(秦张峰) et al. Synthesis and characterization of CoAPO-5 and MnAPO-5 for selective oxidation of cyclohexane [J]. *J Fuel Chem and Tech* (燃料化学学报) 2007 35(1): 98-103.
- [12] Fan Bin-bin(范彬彬), Song Ming-gang(宋明纲), Jin Chun(晋春) et al. Preparation of composite materials about metal complexes immobilized on APO-5 molecular sieves: Chinese Patent CN 1308077C [P]. 2007.
- [13] Jin Chun, Fan Weibin, Jia Yingjuan et al. Encapsulation of transition metal tetrahydro-Schiff base complexes in zeolite Y and their catalytic properties for the oxidation of cycloalkanes [J]. *J Mol Catal A: Chem*, 2006 249: 23-30.
- [14] Haber J, Pamin K, Poltowicz J. Cationic metalloporphyrins and other macrocyclic compounds in zeolite matrix as catalysts for oxidation with dioxygen [J]. *J Mol Catal A: Chem* 2004 224: 153-159.
- [15] Vishnuvarthan M, Murugesan V, Gianotti E et al. Co-existence of framework Co^{2+} and non framework Co^0 in CoAPO-5 [J]. *Micropor and Mesopor Mat* 2009, 123: 91-99.
- [16] Yuan X, Li F, Wang L et al. Synthesis, characterization of Cosalen/NaY and the catalytic performance for aerobic oxidation of cyclohexane [J]. *Lat Am Appl Res*, abr/Jun. 2007 37(2): 151-156.
- [17] Ortiz Bertha, Su-Moon Park. Electrochemical and spectroelectrochemical studies of cobalt salen and salophen as oxygen reduction catalysts [J]. *Bull Korean Chem Soc* 2000 21(4): 405-411.
- [18] Sponer Judit, Cejka Jiri, Dedecek Jiri et al. Coordination and properties of cobalt in the molecular sieves CoAPO-5 and -11 [J]. *Micropor Mesopor Mat* 2000, 37: 117-127.
- [19] Bedioui F, Boysson Elisabeth De, Devynck Jacques. Electrochemistry of zeolite-encapsulated cobalt salen complexes in acetonitrile and dimethyl sulphoxide solution [J]. *J Chem Soc Faraday Trans*, 1991 87(24): 3831-3834.
- [20] Greef R, Peat R, Peter L M et al. Instrumental methods in electrochemistry [M]. Trans. Liu Hou-tian(柳厚田), Xu Pin-di(徐品弟). Shanghai: Fudan University Press, 1992. 186-191.
- [21] Kumar S Ashok, Chen Shen-Ming. Electrocatalytic reduction of oxygen and hydrogen peroxide at poly(p-aminobenzene sulfonic acid)-modified glassy carbon electrodes [J]. *J Mol Catal A: Chem*, 2007, 278: 244-250.
- [22] Bai Yan(白燕), Ruan Xiang-yuan(阮湘元), Mo Jin-yuan(莫金垣). Electrocatalytic reduction of oxygen at glassy carbon electrode modified by electrochemically polymerized Heme film [J]. *Chinese J Catal* (催化学报) 2001 22(3): 255-258.
- [23] Musie Ghezai, Wei Ming, Subramaniam et al. Catalytic oxidations in carbon dioxide-based reaction media including novel CO_2 -expanded phases [J]. *Coordination Chem Rev* 2001 219-221: 789-820.

Synthesis of CoSALEN Composite in APO-5 and Its Electrocatalytic Behaviour for Reaction of Dioxygen Reduction

ZHANG Rong^{1 2}, TANG Li-hua^{1 2}, FAN Bin-bin², MA Jing-hong², LI Rui-feng^{1 2*}

(1. College of Chemistry and Chemical Engineering, 2. Key Laboratory of Coal Science and Technology, MOE, Taiyuan University of Technology, Taiyuan 030024, China)

Abstract: CoAPO-5 molecular sieve was hydrothermally synthesized. The Cobalt ions in CoAPO-5 were coordinated with the SALEN ligand diffusing into the channels of the molecular sieve to form CoSALEN complexes. The electrochemical behaviors and electrocatalysis for dioxygen reduction of the CoSALEN complex immobilized in APO-5 modified glassy carbon electrodes (GCEs) have been investigated by cyclic voltammetry (CV) and chronoamperometry (CA) in different pH aqueous solutions. The results showed that the PS/CoSALEN/APO-5/GC modified electrode is of the high electrocatalytic activity towards dioxygen reduction in pH 6.86 buffer solution with a reduced overpotential of 447 mV lower than bare GC electrode. The electroreduction of O₂ at the modified GCEs is irreversibly diffusion-controlled with four electrons per O₂ molecule. The catalytic mechanism of dioxygen reduction at the PS/CoSALEN/APO-5/GCE is suggested according to the results from CV and potential step chronoamperometry.

Key words: CoSALEN/APO-5; modified electrodes; electrocatalysis; dioxygen reduction; cyclic voltammetry; chronoamperometry