

碳纳米管负载金属卟啉电催化剂制备及其催化活性

邓选英¹, 章冬云¹, 王 昕², 原鲜霞¹, 马紫峰^{1*}

(1 上海交通大学化学工程系, 上海 200240; 2 南洋理工大学化学与生物分子工程系, 新加坡 637459, 新加坡)

摘要:采用微波合成法制备了多壁碳纳米管负载钴卟啉(CoTMPP/MWNT)电催化剂,利用透射电子显微镜对催化剂微观结构进行了表征,并通过旋转圆盘和旋转环盘技术对电催化剂的氧还原活性进行了评价。结果表明,与有机回流合成法制备的催化剂相比,微波法合成的 CoTMPP/MWNT 催化剂具有更好的氧还原性能,半波电位正向移动 110 mV;与多孔碳为载体的 CoTMPP/BP2000 催化剂相比,多壁碳纳米管为载体的 CoTMPP/MWNT 电催化剂的起始电位高 10 mV,还原电流损失低 21%,表现出更好的氧还原活性和稳定性。在 CoTMPP/MWNT 电催化剂表面进行的氧还原过程中电子转移数为 3.6, H₂O₂ 生成量为 18%。MWNT 独特的电子特性、强抗腐蚀能力及其与活性钴离子之间的相互作用有助于改善催化剂的氧化还原性能。

关键词:微波合成法;多壁碳纳米管;金属卟啉;电催化剂;氧还原

中图分类号:O643 文献标识码:A

Preparation and Catalytic Activity of Carbon Nanotube-Supported Metallporphyrin Electrocatalyst

DENG Xuanying¹, ZHANG Dongyun¹, WANG Xin², YUAN Xianxia¹, MA Zifeng^{1*}

(1 Department of Chemical Engineering, Shanghai Jiao Tong University, Shanghai 200240, China;

2 School of Chemical and Biomolecular Engineering, Nanyang Technological University, Singapore 637459, Singapore)

Abstract: The multiwalled carbon nanotube-supported CoTMPP (CoTMPP/MWNT) electrocatalyst was prepared by the microwave synthesis method and its microstructure was characterized using transmission electron microscopy. The electrocatalytic performance of CoTMPP/MWNT for oxygen reduction reaction (ORR) was evaluated by rotating disc electrode and rotating ring disc electrode technique. Compared with the CoTMPP/MWNT electrocatalyst prepared by the traditional organic reflux method, the one prepared by the microwave synthesis method showed better performance for ORR and the half-wave potential exhibited a positive shift of 110 mV. Compared with CoTMPP/BP2000, the CoTMPP/MWNT electrocatalyst showed a 10 mV higher onset potential and a 21% lower reduction current loss in ORR, indicating that the multiwalled carbon nanotube-supported CoTMPP electrocatalyst had higher catalytic activity and better stability than CoTMPP/BP2000. The number of exchanged electrons during ORR and the yield of peroxide were 3.6 and 18%, respectively. The high corrosion resistance and unique electronic property of MWNT, and the interaction between MWNT and active metal ions can efficiently improve the electrocatalytic performance of the CoTMPP/MWNT catalyst.

Key words: microwave synthesis method; multiwalled carbon nanotube; metallporphyrin; electrocatalyst; oxygen reduction reaction

收稿日期: 2007-11-05.

联系人: 马紫峰. Tel: (021) 54742894; Fax: (021) 54747717; E-mail: zfma@sjtu.edu.cn.

基金来源: 国家高技术研究发展计划(863计划, 2007AA05Z145); 国家自然科学基金(20776085); 高等学校博士学科点专项科研基金(20060248064); 上海-加拿大 NRC 合作基金(06SN07115).

本文的英文电子版由 Elsevier 出版社在 ScienceDirect 上出版(<http://www.sciencedirect.com/science/journal/18722067>).

近年来,开发价格低廉的新型非贵金属催化剂成为燃料电池阴极催化剂研究的主要方向.其中,碳载金属卟啉是最有潜力替代贵金属铂的氧还原催化剂^[1-3].针对碳载金属卟啉催化剂的氮源和金属离子的研究很多^[4-6],但对碳载体的研究却较少.碳载体的选择不仅要考虑其比表面积对催化剂活性的影响,更要考虑催化剂和载体的协同效应以及如何提高催化活性位的分散度^[7].常用载体有高比表面积 BP2000 型多孔碳和高电导率的 Vulcan XC-72 型多孔碳.

最近,碳纳米管由于其独特的结构、电子和机械性能(类石墨结构的管壁、纳米级孔道、大比表面积以及高机械强度和高电导率),在很多领域受到了越来越多的关注^[8,9].文献^[10]报道,在模拟 PEM-FC 阴极环境条件(60 °C, N₂ 饱和的 0.5 mol/L H₂SO₄ 溶液和恒电位为 0.9 V)下,多壁碳纳米管(MWNT)的电化学稳定性优于 Vulcan XC-72. MWNT 良好的抗腐蚀能力减少了 Pt 有效表面的损失,从而提高了 Pt/MWNT 的氧还原活性.由于碳纳米管的电子特性能够促进化学分子和生物分子的电子转移反应,因此常被用作电化学装置中的电极材料^[11,12].另外,碳纳米管独特的孔结构、孔容、孔径分布以及表面官能团有利于金属在载体上的分散,进而能提高催化剂的氧还原活性^[13].上述特点表明,碳纳米管宜于用作氧还原电催化剂的载体.

本文利用碳纳米管的特性和微波合成^[14]的优点,采用微波合成法制备了 MWNT 负载金属钴卟啉电催化剂(CoTMPP/MWNT),结合电化学技术和透射电子显微镜(TEM)等分析测试技术,对 CoTMPP/MWNT 催化剂的结构及其氧还原性能进行了研究.

1 实验部分

1.1 催化剂制备

多壁碳纳米管(MWNT,已纯化)和 Black Pearls 2000(BP2000)多孔碳分别由中国科学院成都有机化学有限公司和美国卡博特(Cabot)公司提供.首先,用 30% H₂O₂ 对 BP2000 进行预处理.采用有机回流合成法制备碳纳米管负载 CoTMPP/MWNT 催化剂时,将一定量 CoTMPP(按照文献^[15]制备)溶于 60 ml 的无水吡啶中,加入 0.5 g MWNT,135 °C 下加热回流 10 h,冷却后倒入装有 1 L 双蒸纯水的烧杯中,过滤,洗涤.滤出物在 75 °C

真空干燥 10 h,然后在氩气氛围中 800 °C 煅烧 2 h,最后经研磨得到催化剂样品,标记为 CoTMPP/MWNT1.

采用微波合成法制备催化剂时,将一定比例的四对甲氧基苯基卟啉(TMPP,按文献^[16]制备)、醋酸钴(Co 含量为 2%~3%)和碳载体(MWNT 或 BP2000)加入到冰醋酸中并超声混合 0.5 h,在微波炉中加热回流 2.5 h,获得分散均匀的混合物.该混合物冷却后加入适量甲醇,置于冰箱 10 h,然后过滤并用甲醇洗涤.滤出物在 75 °C 真空干燥 10 h,再在氩气氛围中 800 °C 煅烧 2 h,最后经研磨得到催化剂样品,分别标记为 CoTMPP/MWNT2 和 CoTMPP/BP2000.

1.2 催化剂表征

催化剂样品的微观形貌在 JEOL 2010 型透射电子显微镜上观察,工作电压 200 keV.旋转圆盘测试(RDE)在美国 PAR 公司生产的 VMP2 型多通道恒电位仪上进行.以 $\phi = 1$ mm 的铂丝为对电极,饱和甘汞电极为参比电极,工作电极为旋转圆盘电极.催化剂层的制备过程如下.将 8 mg 样品加入到 0.1 ml 5% Nafion 溶液与 1.5 ml 双蒸纯水混合溶液中,超声混合 15 min 获得催化剂乳液.取 5 μ l 乳液滴于 $\phi = 3$ mm 的玻璃碳电极上,室温下晾干.实验中的线性扫描范围为 0.8 ~ 0 V,扫描速率为 1 mV/s,圆盘旋转速率为 500 r/min.旋转环盘测试(RRDE)在荷兰 ECO Chemie BV 公司生产的 Autolab 恒电位仪上进行,以铂电极为对电极,饱和 Ag/AgCl 电极为参比电极,工作电极为铂-铂环盘电极.催化剂层的制备方法与 RDE 测试相同.实验中扫描速率为 2 mV/s,环盘旋转速率为 100 r/min,在电化学测试中所使用的电解液均为 0.5 mol/L 的 H₂SO₄ 溶液,每次实验前向电解液中通高纯氧使其处于氧饱和状态.

2 结果和讨论

2.1 合成方法对催化剂性能的影响

图 1 为 CoTMPP/MWNT1 和 CoTMPP/MWNT2 催化剂在旋转圆盘上的氧还原极化曲线.众所周知,氧还原起始电位越大,越有利于发生氧还原反应^[17].从图中可以看出,这两个催化剂样品均表现出较好的氧还原性能,其氧还原起始电位分别为 456 和 527 mV.与有机回流法制备的 CoTMPP/MWNT1 催化剂相比,微波合成法制备的

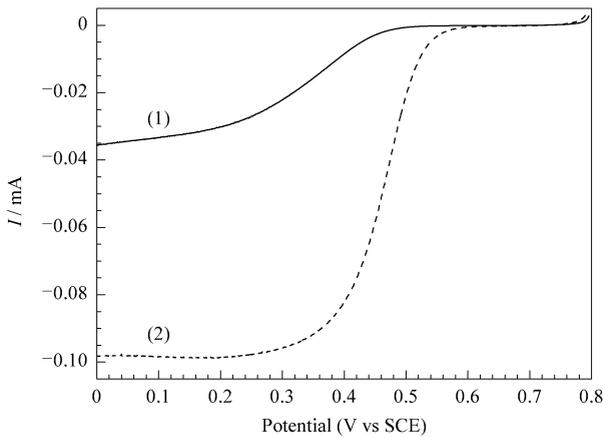


图 1 CoTMPP/MWNT1 和 CoTMPP/MWNT2 催化剂的氧还原极化曲线

Fig 1 Polarization curves of the CoTMPP/MWNT1 (1) and CoTMPP/MWNT2 (2) catalysts for oxygen reduction (Operating conditions : sweep rate 1 mV/s , rotation rate 500 r/min , 25 °C , O₂ saturated 0.5 mol/L H₂SO₄. CoTMPP/MWNT1 and CoTMPP/MWNT2 are the multiwalled carbon nanotube (MWNT)-supported CoTMPP catalysts prepared by the organic reflux method and the microwave synthesis method , respectively .)

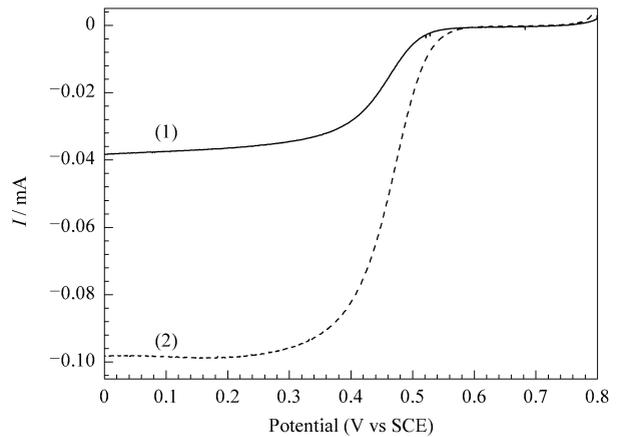


图 2 CoTMPP/BP2000 and CoTMPP/MWNT2 催化剂的氧还原极化曲线

Fig 2 Polarization curves of the CoTMPP/BP2000 (1) and CoTMPP/MWNT2 (2) catalysts for oxygen reduction (Operating conditions : sweep rate 1 mV/s , rotation rate 500 r/min , 25 °C , O₂ saturated 0.5 mol/L H₂SO₄. CoTMPP/BP2000 is the BP2000-supported CoTMPP catalyst prepared by the microwave synthesis method .)

CoTMPP/MWNT2 催化剂起始电位正向移动了 71 mV , 半波电位也正向移动了 110 mV . 另外 , CoTMPP/MWNT2 急剧下降的单步还原波中 , 出现了类似 Pt/C 催化剂的充分稳定的扩散极限电流 , 这表明该催化剂具有良好的动力学反应性能 . 由此可见 , 微波法合成的 CoTMPP/MWNT2 催化剂对氧的催化还原性能明显优于有机回流法合成的催化剂 . 这可能是由于在微波加热合成过程中 , 多壁碳纳米管载体和催化活性组分之间形成了良好的协同关系 , 从而提高了催化剂对氧还原的催化活性 .

2.2 载体对催化剂性能的影响

图 2 比较了微波法合成的 CoTMPP/BP2000 和 CoTMPP/MWNT2 催化剂的电压-电流极化曲线 . 相对于 BP2000 为载体的催化剂 , MWNT 为载体的催化剂的氧还原起始电位和半波电位都正向移动了约 10 mV . MWNT 的比表面积 (100 m²/g) 远小于 BP2000 的比表面积 (1 500 m²/g) , 但是以 MWNT 为载体的催化剂催化氧还原反应的性能反而略好 . 这说明仅有较大的比表面积不一定能提高催化剂的催化性能 , 载体本身的特性以及合成过程中与活性组分之间的相互作用会对催化剂的性能产生较大影响 . MWNT 的独特结构与电子特性可能是促进催化剂氧还原性能提高的主要原因 .

TEM 表征结果如图 3 所示 . CoTMPP/MWNT2 催化剂中的钴离子颗粒远小于 CoTMPP/

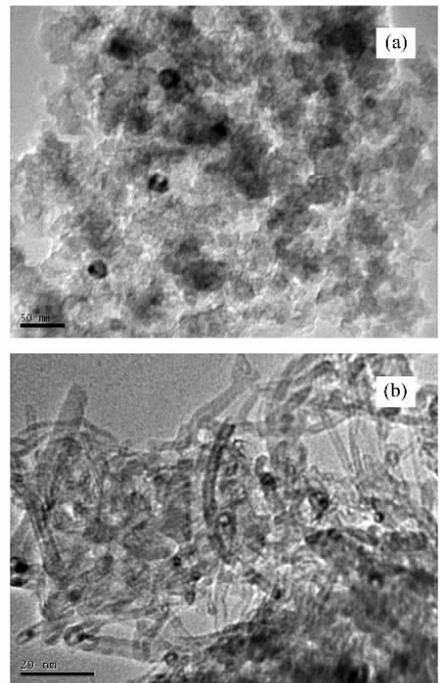


图 3 CoTMPP/BP2000 和 CoTMPP/MWNT2 催化剂的 TEM 照片

Fig 3 TEM images of CoTMPP/BP2000 (a) and CoTMPP/MWNT2 (b) catalysts

BP2000 催化剂中的钴离子 , 其平均直径分别为 4.3 和 18.8 nm . CoTMPP 在热解过程中会形成催化活性位 Co-N₄-C , 多壁碳纳米管的孔结构、孔容以及孔径分布更有利于钴离子的负载和分散^[13] . 钴离子易于与 MWNT 载体结合 , 因而减小了高温烧结的

影响,限制了钴颗粒的增长. 而负载在 BP2000 上的钴离子在热解过程中烧结严重,因此形成的颗粒较大. 已有研究表明,热处理后的金属离子颗粒越小,其氧还原性能越好^[18],这与我们的实验结果相吻合,钴离子颗粒较小的 CoTMPP/MWNT2 催化剂表现出更好的氧还原活性.

CoTMPP/BP2000 和 CoTMPP/MWNT2 催化剂在恒电位下的计时电流曲线如图 4 所示. 与 CoTMPP/BP2000 相比,CoTMPP/MWNT2 在 0.5 mol/L H₂SO₄ 溶液中具有更高的氧还原电流;而且,在恒电位(0.45 V vs SCE)极化 2 h 后,CoTMPP/MWNT2 的还原电流损失为 36%,明显小于 CoTMPP/BP2000 的还原电流损失(57%). 由此可见,CoTMPP/MWNT2 催化剂在酸性环境下不仅催化活性高于 CoTMPP/BP2000,而且稳定性能较好. 多壁碳纳米管的抗腐蚀性能使其成为一种比 BP2000 更优良的阴极电催化剂载体.

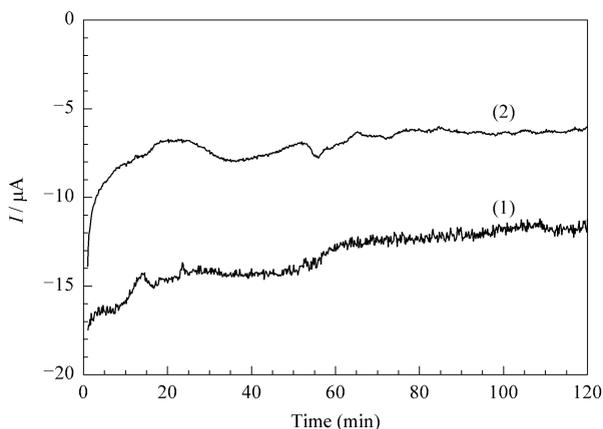


图 4 CoTMPP/BP2000 和 CoTMPP/MWNT2 催化剂的氧还原计时电流曲线

Fig 4 Potential static-polarization curves of CoTMPP/BP2000 (1) and CoTMPP/MWNT2 (2) catalysts for oxygen reduction (Operating conditions: 0.45 V vs SCE, 25 °C, O₂ saturated 0.5 mol/L H₂SO₄.)

2.3 RRDE 实验结果

旋转环盘实验可以测试催化剂氧还原催化过程中所转换的表观电子数(n)与产生的 H₂O₂ 百分比. 催化剂的 RRDE 极化曲线首先记录在氧气饱和的 0.5 mol/L H₂SO₄ 溶液中测得总法拉第电流和电容电流,然后在氮气饱和的电解质溶液中测得单独的电容电流,总法拉第电流减去电容电流即得到氧还原的法拉第电流. 图 5 给出了 CoTMPP/MWNT2 催化剂相对环电位 $E_{\text{ring}} = 1.0$ V 的氧还原阴极极化环盘电流曲线.

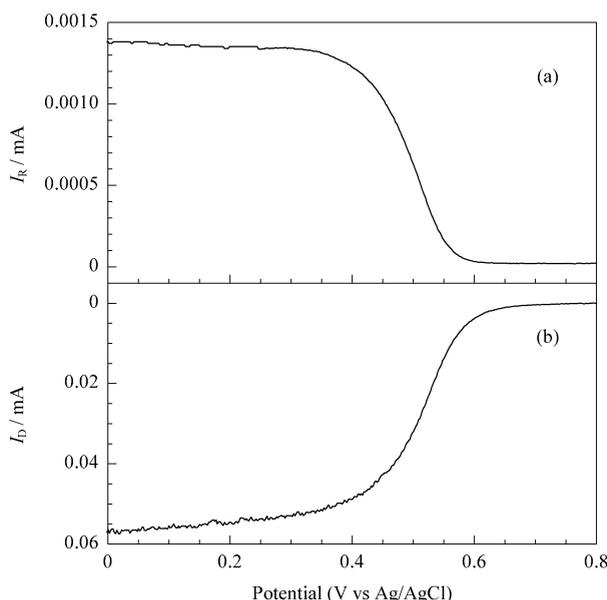


图 5 CoTMPP/MWNT2 催化剂在 0.5 mol/L H₂SO₄ 溶液中的 RRDE 氧还原极化曲线

Fig 5 Polarization curves of the CoTMPP/MWNT2 catalyst for oxygen reduction reaction obtained with rotating ring disc electrode (RRDE) in 0.5 mol/L H₂SO₄ solution (Operating conditions: sweep rate 2 mV/s, rotation rate 100 r/min, $E_{\text{ring}} = 1.0$ V.)

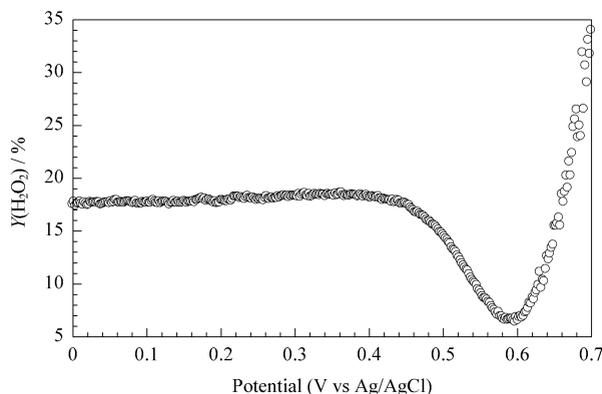


图 6 CoTMPP/MWNT2 催化剂在 RRDE 测试的 ORR 反应中生成的过氧化氢的量

Fig 6 Yield of H₂O₂ produced on CoTMPP/MWNT2 catalyst for oxygen reduction reaction in RRDE measurement (The operating conditions are the same as in Fig 5.)

通常,可根据下式计算转换电子数 n 和 H₂O₂ 生成量^[19]:

$$n = 4I_D / (I_D + (I_R/N))$$

$$Y(\text{H}_2\text{O}_2) = (4 - n) / 2$$

其中, I_D 是盘电极上的法拉第电流, I_R 是环上的法拉第电流, RRDE 收集因子 $N = 0.25$. 当电压大于 0.6 V 时, I_R 和 I_D 值太小,误差较大,因此仅对 0~0.6 V 电压区间时的 I_R 和 I_D 进行数据分析. 通

过计算可以发现, CoTMPP/MWNT2 催化氧还原反应过程中生成的 H_2O_2 和转换表观电子数 n 值分别为 18% 和 3.6, 与文献 [14] 中报道的 CoTMPP + BP2000 催化剂 (生成 60% H_2O_2 和 $n = 2.8$) 相比较, CoTMPP/MWNT2 催化剂具有更好的催化性能. 在 CoTMPP/MWNT2 催化剂上发生的氧还原过程中包括二电子反应和四电子反应, 其中四电子反应的选择性更具优势. CoTMPP/MWNT2 催化剂表现出了良好的反应动力学行为, 据此推测该催化剂具有良好氧化还原性能的原因可能是当 H_2O_2 生成时, 碳纳米管独特的电子特性使电子转移反应加速, H_2O_2 分解速度加快, 因而氧还原反应进行得更彻底.

3 结论

微波合成法制备的多壁碳纳米管负载钴卟啉电催化剂 CoTMPP/MWNT2, 其氧化还原性能优于有机回流法制备的催化剂. 与 CoTMPP/BP2000 相比, CoTMPP/MWNT2 催化剂催化氧还原反应的活性和稳定性更好. 在 CoTMPP/MWNT2 催化剂中, MWNT 与钴离子间的相互作用提高了活性金属组分的抗烧结能力, 这也可能是该催化剂具有良好的氧化还原性能的原因之一. RRDE 结果表明, CoTMPP/MWNT2 催化剂对氧的还原为二电子反应和四电子反应的混合过程, 其中四电子还原更占优势. 碳纳米管独特的电子性能加快了 H_2O_2 的分解, 从而使氧还原反应进行得更彻底. 此外, 多壁碳纳米管的高抗腐蚀性有助于提高催化剂在酸性环境中的稳定性.

参 考 文 献

- 1 Biloul A, Gouerec P, Savy M, Scarbeck G, Besse S, Riga J. *J Appl Electrochem*, 1996, **26**(11): 1139
- 2 Jaouen F, Marcotte S, Dodelet J P, Lindbergh G. *J Phys Chem*, 2003, **107**(6): 1376
- 3 Ma Z F, Xie X Y, Ma X X, Zhang D Y, Ren Q, Hess-Mohr N, Volkmar M. Schmidt. *Electrochem Commun*, 2006, **8**(3): 389
- 4 Lalande G, Tamizhmani G, Cote R, Dignard-Bailey L, Trudeau M L, Schulz R, Guay D, Dodelet J P. *J Electrochem Soc*, 1995, **142**(4): 1162
- 5 姜荣中, 许莉娟, 金日镇, 董绍俊. 分析化学(Jiang R Zh, Xu L J, Jin R Zh, Dong Sh J. *Chin J Anal Chem*), 1985, **13**(4): 270
- 6 王亚军, 张玉梅, 刘彦钦, 韩士田. 化学世界(Wang Y J, Zhang Y M, Liu Y Q, Han Sh T. *Chem World*), 2003, **44**(8): 43
- 7 Zhang L, Zhang J J, Wilkinson D P, Wang H J. *J Power Sources*, 2006, **156**(2): 171
- 8 Baughman R H, Zakhidov A A, de Heer W A. *Science*, 2002, **297**(5582): 787
- 9 Lee K C, Zhang J J, Wang H J, Wilkinson D P. *J Appl Electrochem*, 2006, **36**(5): 507
- 10 Wang X, Li W Z, Chen Z W, Waje M, Yan Y S. *J Power Sources*, 2005, **158**(1): 154
- 11 Yang Y Y, Chen S W, Xue Q B, Biris A, Zhao W. *Electrochim Acta*, 2005, **50**(15): 3061
- 12 Yin Y J, Lu Y F, Wu P, Cai C X. *Sensors*, 2005, **5**(4-5): 220
- 13 和庆钢, 袁晓姿, 原鲜霞, 马紫峰. 电化学(He Q G, Yuan X Z, Yuan X X, Ma Z F. *Electrochemistry*), 2004, **10**(1): 51
- 14 Xie X Y, Ma Z F, Wu X, Ren Q Z, Yuan X X, Jiang Q Z, Hu L Q. *Electrochim Acta*, 2007, **52**(5): 2091
- 15 谢先宇. [博士学位论文]. 上海: 上海交通大学(Xie X Y. [PhD Dissertation]. Shanghai: Shanghai Jiao Tong Univ), 2007
- 16 Faubert G, Côté R, Guay D, Dodelet J P, Denes G, Bertrand P. *Electrochim Acta*, 1998, **43**(3-4): 341
- 17 Bard A J, Faulkner L R. *Electrochemical Methods: Fundamentals and Applications*. 2nd Ed. New York: John Wiley & Sons, 2001. 754
- 18 Subramanian N P, Kumaraguru S P, Colon-Mercado H, Kim H, Popov B N, Black T, Chen D A. *J Power Sources*, 2006, **157**(1): 56
- 19 Lefèvre M, Dodelet J P. *Electrochim Acta*, 2003, **48**(19): 2749