

铂/酞菁/碳纳米管复合纳米催化剂的构建及其甲醇氧化性能

钱敏杰 蒋湘芬 王喜章* 蹇国强 胡 征

(介观化学教育部重点实验室, 南京大学化学化工学院, 南京 210093)

摘要: 本文报道了一种方便地构建铂/酞菁/碳纳米管(Pt/Pc/CNTs)复合纳米催化剂的新方法: 先通过简单的超声处理将酞菁分子(Pc)修饰至碳纳米管表面, 随后采用乙二醇还原法将铂纳米粒子固载到酞菁修饰的碳纳米管表面, 形成 Pt/Pc/CNTs 复合纳米催化剂。X 射线衍射(XRD)和透射电镜(TEM)结果表明金属铂纳米颗粒均匀地分散在碳纳米管表面, 尺寸约 5 nm。采用 UV-Vis、FTIR 和 Raman 等手段研究了这种复合纳米催化剂的构建过程, 结果表明酞菁分子与碳纳米管之间存在较强的 π - π 相互作用, 使其能牢固地吸附于碳纳米管表面。而酞菁分子能与 Pt 离子形成配合物的特性可能是最终形成高分散 Pt 纳米粒子的重要原因。酞菁分子的引入提高了铂纳米粒子在碳纳米管表面的分散程度, 所得 Pt/Pc/CNTs 复合纳米催化剂呈现出比以未经修饰的碳纳米管负载的铂催化剂更高的甲醇电催化氧化活性。

关键词: 直接甲醇燃料电池; 酞菁; 碳纳米管; 铂纳米粒子

中图分类号: O614.82+6; O613.71

文献标识码: A

文章编号: 1001-4861(2008)08-1278-06

Platinum/Phthalocyanine/Carbon Nanotubes Catalyst: Construction and Electrocatalytic Property for Methanol Oxidation

QIAN Min-Jie JIANG Xiang-Fen WANG Xi-Zhang* JIAN Guo-Qiang HU Zheng

(Key Laboratory of Mesoscopic Chemistry of MOE, School of Chemistry and
Chemical Engineering, Nanjing University, Nanjing 210093)

Abstract: A method has been developed for the convenient construction of platinum/phthalocyanine/carbon nanotubes (Pt/Pc/CNTs) nanocomposite catalyst, i.e., CNTs were firstly decorated with phthalocyanine by ultrasonic treatment, then Pt nanoparticles were deposited onto their surface by ethylene glycol reduction. XRD and TEM characterization results indicated that metallic Pt nanoparticles with sizes of ~5 nm were evenly distributed on the surface of CNTs. The constructing process of this nanocomposite catalyst was studied by UV-Vis, FTIR and Raman. It was revealed that Pc could be firmly adsorbed on CNTs due to the strong π - π interactions between them. As known, Pc could easily coordinate with Pt ions, which might be the main reason for the final high dispersion of Pt nanoparticles. This study indicates that the introduction of Pc molecules could effectively enhance the distribution of Pt nanoparticles on CNTs, and the so-constructed nanocomposite catalyst presents much better electrocatalytic property for methanol oxidation than the Pt nanocatalyst supported on pristine CNTs.

Key words: direct methanol fuel cell; phthalocyanine; carbon nanotube; platinum

收稿日期: 2008-03-14。收修改稿日期: 2008-05-26。

国家自然科学基金(No.50302004)、国家重点基础研究发展计划(973)(No.2007CB936302)资助项目。

*通讯联系人。E-mail: wangxzh@nju.edu.cn

第一作者: 钱敏杰, 男, 25 岁, 硕士研究生; 研究方向: 功能碳纳米材料。

直接甲醇燃料电池(DMFC)具有结构简单、操作方便、能密度较高等优点,可广泛应用于便携式电子设备和车载电源等领域,且甲醇来源丰富、成本低廉、便于储存和携带,因此,DMFC被认为是最有商业化应用前景的燃料电池之一^[1,2]。在DMFC的相关研究中,开发高性能电催化剂载体是一个十分重要的研究课题。碳纳米管(CNTs)具有大的比表面积、良好的化学和热稳定性及优异的电学性能,其作为载体材料在DMFC中有着广阔的应用前景^[3]。然而,碳纳米管的相对惰性使铂等贵金属催化剂粒子不易有效直接固载在碳纳米管侧壁^[4],至今人们已经发展了多种方法来改善这些纳米粒子在碳纳米管侧壁的固载和分散,如电化学沉积、物理蒸发、表面共价修饰和非共价修饰等^[5-9]。相对而言,前两种方法均不易制备出均匀分散的样品。表面共价修饰采用强酸氧化等方法在碳纳米管侧壁引入羧基等官能团,但官能团的引入会在碳纳米管侧壁产生拓扑缺陷,从而可能降低其性能。非共价修饰方法则不会在碳纳米管侧壁产生拓扑缺陷,因而能保持碳纳米管的固有特性,主要是利用大 π -键的分子体系与碳纳米管侧壁 π -键较强的 π - π 相互作用,将这类大 π -分子牢固而均匀地吸附在碳纳米管侧壁。目前已经研究的这类大 π -分子主要有三苯基膦、4,4'-联吡啶、苝(pyrene)和卟啉(porphyrin)衍生物^[8-11]。最近,有研究小组借助三苯基膦或4,4'-联吡啶非共价修饰的方法将铂纳米粒子均匀分散到碳纳米管上,所构建的复合纳米催化剂具有较好的甲醇电催化氧化活性^[8,9]。但三苯基膦不是共面的 π -分子体系,而4,4'-联吡啶的 π -分子体系较小,可以预期,具有更大 π -键的共面分子体系与碳纳米管应有更强的相互作用,有望吸附得更为牢固。酞菁(Pc)分子是高度共面的大 π -分子体系,具有很好的稳定性,所含4个可配位N原子组成的空穴(N_{4v})能与多数金属离子形成配合物。基于上述考虑,本文提出了一条构建Pt/碳纳米管复合纳米催化剂的新技术路线:先在碳纳米管侧壁吸附Pc分子,利用Pc分子中含4个N原子的空穴(N_{4v})与铂离子配位,再通过乙二醇还原法将铂纳米粒子均匀固载化。采用UV-Vis、FTIR、Raman等手段揭示了这种复合纳米催化剂的构建过程,所得纳米复合催化剂具有良好的甲醇氧化催化性能。由于Pc分子能够配位多种金属离子,这条技术路线有望应用于其它金属/碳纳米管复合材料的制备,从而具有广阔的应用前景。

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

试剂:多壁碳纳米管(MWCNTs)(中科院成都有机所),酞菁(Alfa, USA),六水合氯铂酸(上海试剂一厂),所用试剂均为分析纯。所用溶液均用二次蒸馏水配制。

仪器:DF-101S 集热式恒温加热磁力搅拌器(巩义市予华仪器有限责任公司),KQ118 超声波清洗器(昆山市超声仪器有限公司),透射电子显微镜(TEM, JEOL-JEM-1005, 加速电压 100KV),红外光谱仪(IR, BRUKER VECTOR22),拉曼光谱仪(Raman, Renishaw Raman microscope, 514 nm, 氩离子激光器),X 射线衍射仪(XRD, Philips X'pert Pro X-ray diffractometer, 管压 40 kV, 电流 40 mA, 扫描范围 10°~90°, 扫速 0.5°·s⁻¹, Cu 靶 K α 线, 波长 0.154 18 nm, Ni 滤波片, 高能阵列 X 射线探测器),扫描电子显微镜(SEM, S4800, HITACHI, 20 kV)及配套EDS(EDAX, AMETAK),CHI660C 电化学工作站(上海辰华仪器公司)。

1.2 制备

称取一定量 MWCNTs, 加入到 100 mL Pc 的饱和乙醇溶液中, 室温下超声 2 h, 过滤并用乙醇反复洗涤, 110 °C 干燥 12 h。所得样品标记为 Pc/MWCNTs。

称取 50 mg 的 Pc/MWCNTs 加入到 50 mL 乙二醇中超声分散, 在氩气保护和磁力搅拌下, 缓慢滴入 2 mL 的氯铂酸水溶液(浓度为 7.5 mg Pt/mL), 1 h 后滴加 10 mol·L⁻¹ 氢氧化钠水溶液至 pH $\geq$ 11, 然后升温至 140 °C, 恒温 3 h, 过滤并用乙醇反复洗涤, 110 °C 干燥 12 h。所得样品载 Pt 量的理论值为 23wt%, 标记为 Pt/Pc/MWCNTs。

作为对比, 原始 MWCNTs 也按步骤(2)进行处理。所得样品标记为 Pt/MWCNTs。

1.3 表征

采用 FTIR、Raman 光谱和 XRD 对纯 Pc、Pc/MWCNTs、Pt/Pc/MWCNTs 和 Pt/MWCNTs 进行表征, 采用 UV-Vis 光谱对 Pc 的饱和乙醇溶液和经 MWCNTs 吸附后的溶液进行分析。所得样品的形貌观察是在透射电镜(TEM)上完成的, 首先用超声的方法将样品分散于 50%乙醇水溶液中, 再转移到铜网上进行观察。

甲醇电催化氧化活性表征是在三电极电化学工作站上完成的, 参比电极和对电极分别为 Ag/

AgCl 和铂丝(本文所述电位均相对于 Ag/AgCl)。工作电极为催化剂滴涂的玻碳电极(直径 3 mm),制作过程如下:(1) 将玻碳电极在抛光布上用 0.05 μm 的 Al_2O_3 粉抛光,在无水乙醇中超声 5 min,自然晾干;(2) 称取催化剂 5 mg,加入到 5 mL 50%的乙醇水溶液中,超声 30 min,移取 10 μL 悬浊液($1\text{ mg}\cdot\text{mL}^{-1}$)至预先抛光过的电极表面,自然晾干,再滴涂 1 μL 壳聚糖(0.2wt%)与醋酸($0.05\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$)的混合水溶液,自然晾干。电解液为 $2.2\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 甲醇与 $1\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 硫酸混合水溶液。每次测试前,均需向电解液中通 15 min 的氮气,并在实验过程中在电解液上方持续通氮气。循环伏安(CV)的扫描范围为 0~1.0 V,扫描速率为 $40\text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ 。

2 结果与讨论

图 1a~c 分别为 MWCNTs、Pt/MWCNTs 和 Pt/Pc/MWCNTs 样品的 TEM 照片。从图 1b 可知,Pt 纳米粒子在原始 MWCNTs 表面的分散性较差,形成较大尺寸的 Pt 团聚体。事实上 MWCNTs 表面的疏水性较强,大多数金属颗粒不能牢固地附着在碳纳米管侧壁,在搅拌或超声波振荡时易脱落并聚集^[12]。值得注意的是,在图 1c 中,当 MWCNTs 表面经 Pc 吸附后再固载 Pt 时,Pt 纳米颗粒能够均匀分散在 MWCNTs 表面,粒径较小(约 5 nm)且尺寸分布范围较窄。这与我们的设想吻合,也表明 Pc 分子对 Pt 粒子在碳纳米管上的分散和固定起到至关重要的作用。

图 2a 是 Pc、MWCNTs、Pc/MWCNTs 和 Pt/Pc/MWCNTs 的 XRD 谱图。纯 Pc 在 2θ 为 13.5° 、 14.9° 、 15.9° 、 16.8° 、 24.6° 、 26.1° 、 27.6° 、 28.5° 处出现强的衍射峰(图 2a-1)。原始 MWCNTs 在 2θ 为 25.7° 、 43.8° 附近有衍射峰(图 2a-2),面间距 d 值分别等于

0.347 和 0.207 nm,可归属为 MWCNTs 的 (002) 和 (100) 衍射峰^[13],在 25.7° 附近的较强衍射峰表明 MWCNTs 有较好的石墨化程度。吸附 Pc 后形成的 Pc/MWCNTs 样品与 MWCNTs 的 XRD 图相近(图 2a-3),没有出现对应于 Pc 的特征衍射峰,表明样品中并不含有聚集态的 Pc,因此可以推测 Pc 是以分子形态吸附于 MWCNTs 的表面。Pt/Pc/MWCNTs 在 2θ 为 40.0° 、 46.5° 、 67.9° 、 81.7° 附近的衍射峰分别对应于面心立方(fcc)Pt 的 (111)、(200)、(220)、(311) 晶面(图 2a-4),表明 Pt 确实以金属态的形式存在^[5,8,9],而 25.7° 左右的衍射峰归属于 MWCNTs 的 (002) 晶面。

在实验过程中发现,天蓝色的 Pc 饱和乙醇溶液在超声条件下经过 MWCNTs 吸附后,溶液颜色会退至无色透明(见图 2b 中的光学照片),表明 Pc 能较强地吸附在 MWCNTs 侧壁上。图 2b 中,曲线 1 为饱和 Pc 乙醇溶液的紫外可见吸收光谱,在 300~500 nm 和 540~800 nm 处有 2 个很强的吸收带,分别对应于 Pc 分子的 B 和 Q 吸收带,可归属给 Pc 分子的 $\pi-\pi^*$ 电子跃迁^[14]。在 MWCNTs 吸附后的溶液中,紫外可见吸收光谱在 300~850 nm 波长范围几乎没有吸收(曲线 2),表明在 MWCNTs 吸附后的乙醇溶液中基本不含有 Pc。而且用苯、甲苯和 DMF 作为溶剂在超声条件下处理 Pc/MWCNTs,未能将 Pc 从 MWCNTs 表面洗脱,所得溶液仍为无色透明。上述结果表明 Pc 分子能非常好的吸附在 MWCNTs 表面。

图 2c 是 MWCNTs、纯 Pc 和 Pc/MWCNTs 的 FTIR 谱图。在 $1500\sim500\text{ cm}^{-1}$ 范围内,MWCNTs 没有吸收,而纯 Pc 的吸收峰十分丰富,其中在 737 cm^{-1} 处的吸收峰对应于 Pc 环的振动^[15]。在 Pc/MWCNTs 样品的 FTIR 谱中可以见到纯 Pc 的大部分红外特征吸收峰,但是强度变弱并且出现蓝移,

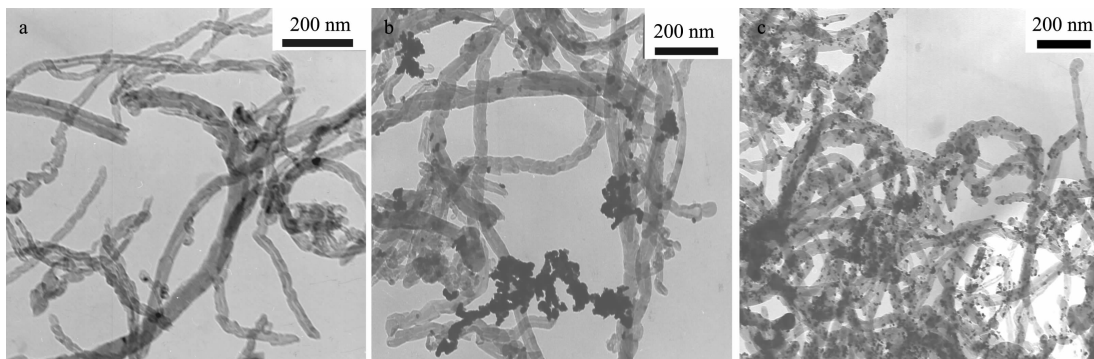


图 1 MWCNTs、Pt/MWCNTs 和 Pt/Pc/MWCNTs 的透射电镜照片

Fig.1 TEM images of pristine MWCNTs, Pt/MWCNTs, and Pt/Pc/MWCNTs

对应于 Pc 环的振动吸收峰 (737 cm^{-1}) 蓝移至 751 cm^{-1} 处。这 14 cm^{-1} 蓝移可归因于 Pc 分子与 MWCNTs 侧壁的强 π - π 相互作用,这种相互作用的影响同样体现在这些样品的 Raman 特征光谱上。图 2d 是 MWCNTs、纯 Pc 和 Pc/MWCNTs 的 Raman 光谱图。MWCNTs 在 1570 和 1345 cm^{-1} 处有强峰,分别归属为石墨面 E_{2g} 拉曼活性振动模式(G 模)和石墨晶格缺陷振动模式(D 模)^[16]。纯 Pc 的 Raman 谱带较复杂,被部分归属于表 1。在 Pc/MWCNTs 样品的 Raman 光谱中可以见到纯 Pc 和 MWCNTs 的大部分 Raman 位移,但是出现不同程度的蓝移(见表 1)。这种蓝移同样源于 Pc 分子与 MWCNTs 侧壁之间的强 π - π 相互作用,与红外表征结果相吻合。

采用循环伏安(CV)法对用上述路线构建的纳米复合催化剂的甲醇电催化氧化性能进行评价,如图 3a 所示。Pc/MWCNTs 对甲醇电催化氧化没有活性

(图 3a-3)。甲醇在 Pt/Pc/MWCNTs 修饰电极上氧化的 CV 特性表明(图 3a-1),在电位正向扫描时有一个很强的甲醇氧化峰,峰电位约位于 0.68 V ;而当电位负扫时,在 0.48 V 左右又出现一个相对较弱的氧化峰,这与中间产物的氧化有关^[9]。这种双氧化峰是甲醇电催化氧化的典型特征^[1,2,8,9]。Pt/MWCNTs 修饰电极上的 CV 曲线(图 3a-2)也显示出甲醇的两个特征氧化峰,表明其对甲醇氧化同样具有催化活性,但是其正向扫描的氧化峰峰电流仅为 Pt/Pc/MWCNTs 电极的一半左右。如前所述,Pt/Pc/MWCNTs 与 Pt/MWCNTs 的理论载 Pt 量均为 23wt%,EDS(SEM, 1000 倍视场)的实验结果表明,二者的 Pt 载量分别为 21wt%和 20wt%,在误差范围内基本相同。综合 CV、TEM 及 EDS 的实验结果可以推定,Pt/Pc/MWCNTs 的甲醇电催化氧化活性明显优于 Pt/MWCNTs,这种显著差异应主要来源于 Pt 纳米粒子

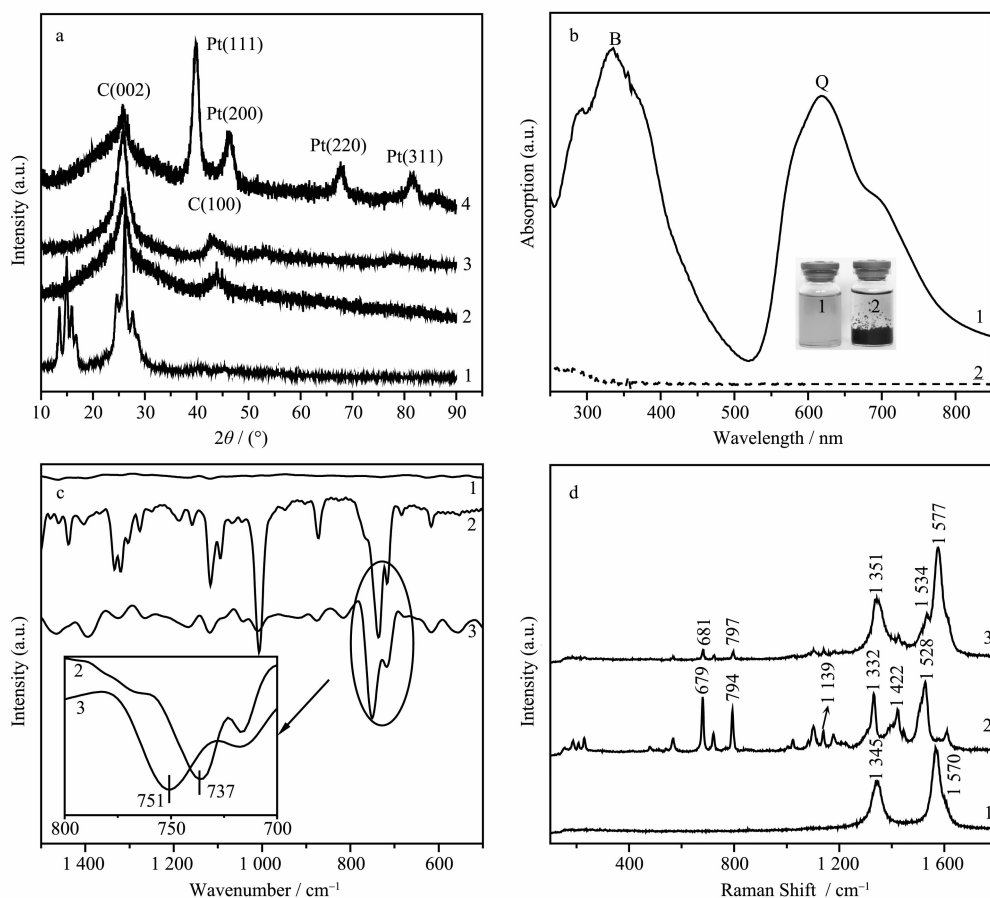


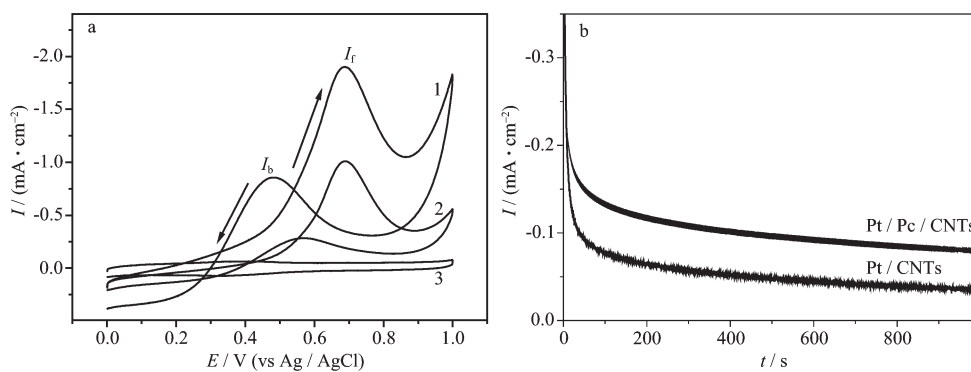
图 2 (a) Pt/Pc/MWCNTs、Pc/MWCNTs、MWCNTs 和 Pc 的 XRD 图;(b) Pc 的乙醇饱和溶液(1)与经 MWCNTs 吸附后溶液(2)的紫外可见吸收光谱和光学照片(插图);(c)和(d) MWCNTs(1)、Pc(2)及 Pc/MWCNTs(3)的 FTIR 和 Raman 光谱

Fig.2 (a) XRD patterns of Pt/Pc/MWCNTs, Pc/MWCNTs, pristine MWCNTs and pure Pc, respectively; (b) UV-Vis spectra and photographs (inset) of Pc-saturated ethanol solution before (line 1) and after (line 2) adsorbed by MWCNTs; (c) and (d) FTIR and Raman spectra of pristine MWCNTs, pure Pc and Pc/MWCNTs

表 1 Pc/MWCNTs 与 Pc/MWCNTs 的 Raman 谱带的归属^[17]

Table 1 Assignment of Raman scattering of Pc, MWCNTs and Pc/MWCNTs

Pc/MWCNTs / cm^{-1}	Pc / cm^{-1}	MWCNTs / cm^{-1}	Δ / cm^{-1}	Assignment
681	679	—	2	Macrocycle breathing
724	721	—	3	δ macrocycle
797	794	—	3	δ macrocycle
1 102	1 102	—	0	$\delta_{\text{C-H}}$
1 141	1 139	—	2	Pyrrole breathing
1 351	—	1 345	6	D-band
1 425	1 422	—	3	$\nu_{\text{C}\equiv\text{N}}$
1 534	1 528	—	6	$\nu_{\text{C-C}}$
1 577	—	1 570	7	G-band

图 3 室温下 Pt/Pc/MWCNTs (1)、Pt/MWCNTs(2)和 Pc/MWCNTs(3)在 $2.2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 甲醇和 $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 硫酸溶液中的循环伏安图(a)以及在 0.5 V 恒电位时的计时电流曲线(b)Fig.3 Cyclic voltammograms of methanol oxidation on Pt/Pc/MWCNTs (line 1), Pt/MWCNTs (line 2) and Pc/MWCNTs (line 3) in the electrolyte of $2.2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ CH}_3\text{OH}$ and $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ H}_2\text{SO}_4$ at ambient temperature (a) and the chronoamperometric curves at 0.5 V for the Pt/Pc/MWCNTs and Pt/MWCNTs catalyst electrodes (b)

在载体上不同的分散程度。Pt/Pc/MWCNTs 样品中铂纳米粒子均匀分散在碳纳米管表面(图 1c),有效催化活性位大大增加,从而提高了甲醇电催化氧化活性。而 Pc 与 Pt 物种及碳纳米管之间的相互作用也是影响催化活性的一个因素。

在 $2.2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 甲醇与 $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 硫酸混合水溶液中, Pt/Pc/MWCNTs 和 Pt/MWCNTs 修饰电极在 0.5 V 恒电位时的计时电流曲线见图 3b。如图所示,在达到相对稳定状态时, Pt/Pc/MWCNTs 的甲醇氧化电流密度要比 Pt/MWCNTs 的高近 1 倍,与 CV 测试结果一致,而电流的衰减现象也与文献报道结果类似^[18]。

3 结 论

本文报道了一种既不会破坏碳纳米管拓扑结构又可有效将 Pt 纳米粒子均匀固载到碳纳米管表面的新方法:先将酞菁分子吸附至碳纳米管侧壁,

再通过乙二醇还原法将 Pt 纳米粒子固载到碳纳米管表面。所得金属 Pt 纳米颗粒尺寸约 5 nm ,在碳纳米管表面均匀分散。酞菁分子与碳纳米管之间存在较强的 π - π 相互作用,因而能够牢固地吸附在碳纳米管表面。酞菁分子的独特结构对 Pt 纳米粒子在碳纳米管表面的分散与固定起关键作用,因此,通过调控酞菁分子的吸附量,有可能控制活性位的数量,进而调节 Pt 纳米粒子在碳纳米管表面的颗粒度和分散度。所构建的 Pt/Pc/MWCNTs 复合纳米催化剂具有良好的甲醇电催化氧化活性。由于酞菁分子能够与多种金属离子配位,因而本文提供的新技术路线有望应用于其他金属纳米粒子/碳纳米管复合材料的构建,具有广泛的应用前景。

参考文献:

[1] Baldauf M, Preidel W. *J. Power Source*, **1999**, **84**:161~166

- [2] Andrian S V, Meusinger J. *J. Power Source*, **2000**,**91**:193~201
- [3] Wildgoose G G, Banks C E, Compton R G. *Small*, **2006**,**2**: 182~193
- [4] Rajesh B, Thampi K R, Viswanathan B. *J. Phys. Chem. B*, **2003**,**107**:2701~2708
- [5] Ang L M, Andy Hor T S, Xu G Q, et al. *Chem. Mater.*, **1999**, **11**:2115~2118
- [6] Quinn B M, Dekker C, Lemay S G. *J. Am. Chem. Soc.*, **2005**, **127**:6146~6147
- [7] Kong J, Chapline M G, Dai H J. *Adv. Mater.*, **2001**,**13**:1384~1386
- [8] Mu Y Y, Liang H P, Hu J S, et al. *J. Phys. Chem. B*, **2005**, **109**:22212~22216
- [9] Zheng S F, Wan L J, Song W G, et al. *J. Phys. Chem. C*, **2007**, **111**:11174~11180
- [10] Tanaka H, Yajima T, Matsumoto T, et al. *Adv. Mater.*, **2006**, **18**:1411~1415
- [11] Pagona G, Araki Y, Fan J, et al. *J. Phys. Chem. B*, **2006**, **110**:20729~20732
- [12] Hrapovic S, Liu Y, Male K B, et al. *Anal. Chem.*, **2004**,**76**: 1083~1088
- [13] Terrones M, Hsu W K, Schilder A, et al. *Appl. Phys. A*, **1998**,**66**:307~317
- [14] Gu D, Chen Q, Tang X, et al. *Optics Commun.*, **1995**,**121**: 125~129
- [15] Takashi K, Fumio K, Natsu U, et al. *Spectrochim. Acta*, **1970**,**26A**:1312
- [16] Hiura H, Ebbesen T W, Tanigaki K, et al. *Chem. Phys. Lett.*, **1993**,**202**:509~512
- [17] LIANG Ying-Qiu(梁映秋), TIAN Yong-Chi(田永池). *Acta Chimica Sinica(Huaxue Xuebao)*, **1988**,**46**:532~536
- [18] Wu G, Li L, Li J H, et al. *J. Power Source*, **2006**,**155**:118~127