

Preparation and Electrocatalytic Performances of Carbon Nanotubes Supported Poly-Cobalt-Phthalocyanine*

Shifeng Yang, Rui Zhang, Lufang Cui, Xia Zuo#

Chemistry Department, Capital Normal University, Beijing
Email: #zuoxia@mail.cnu.edu.cn

Received: Dec. 25th, 2012; revised: Feb. 7th, 2013; accepted: Feb. 18th, 2013

Abstract: We prepared Cobalt-phthalocyanine polymers/MWCNT (Poly-CoPc/MWCNT) with *in-situ* synthesis method. The products were characterized by UV-Vis and TEM, the results showed that Poly-CoPc has been adsorbed onto the surface of MWCNT through π - π interactions and with the change of the reaction time and reaction temperature, the thickness and uniformity of Poly-CoPc are changed. The correlation between the electrocatalytic activity of the modified electrodes of obtained Poly-CoPc/MWCNT and reaction time and reaction temperature were measured by cyclic voltammetry (CV). The results showed that reaction time and reaction temperature have great influences on its oxygen reduction performances.

Keywords: Cobalt-Phthalocyanine Polymers; Multi-Walled Carbon Nanotubes; Oxygen Reduction

聚合酞菁钴/碳纳米管复合材料的制备及氧还原催化性能研究*

杨士锋, 张 瑞, 崔鲁芳, 左 霞#

首都师范大学化学系, 北京
Email: #zuoxia@mail.cnu.edu.cn

收稿日期: 2012年12月25日; 修回日期: 2013年2月7日; 录用日期: 2013年2月18日

摘 要: 采用原位合成方法制备了聚合酞菁钴/多壁碳纳米管(Poly-CoPc/MWCNT)复合材料。运用紫外-可见吸收光谱(UV-Vis)和透射电镜方法(TEM)对复合材料的结构进行了表征, 结果显示生成的聚合酞菁钴通过 π - π 作用包裹在碳纳米管的表面并且聚合酞菁钴的厚度及均匀度随着反应时间和反应温度的改变而发生了变化; 采用循环伏安(CV)电化学方法研究了反应时间和反应温度与复合材料的氧还原催化性能之间的关系, 研究发现, 反应时间和反应温度对复合材料的氧还原催化性能产生了很大的影响。

关键词: 聚合酞菁钴; 多壁碳纳米管; 氧还原

1. 引言

在氧化还原反应中, 有效的且价格低廉的氧还原反应催化剂起着至关重要的作用, 例如 Pt/C 公认为是迄今为止燃料电池的阴极最有效的 ORR 催化剂, 但 Pt 的储量有限、价格昂贵, 严重阻碍了燃料电池的商业化生产。因此, 非贵金属氧还原催化剂逐渐成为人

们研究的重点。

在非铂系催化剂研究中以酞菁、卟啉等大环共轭配合物倍受人们重视, 酞菁类配合物本身特殊的大环共轭结构使其不仅具有良好电催化性能, 而且通过改变其共轭环上的取代基及中心金属原子和分子的聚集方式而实现分子设计。酞菁类配合物催化酶相似的结构能促进 H_2O_2 的分解, 从而使电池的工作电压提高, 放电容量增加, 无论在酸性还是碱性条件下, 对

*资助信息: 国家自然科学基金(11179033), 北京市自然科学基金(2102012)。

#通讯作者。

分子氧都有良好的电催化还原活性, 其中, Fe、Co 为中心金属的酞菁类大环化合物氧还原性能较高、对甲醇不敏感而格外受到关注。但是这类催化剂在酸性介质中不稳定^[1,2], 在研究提高此类催化剂的稳定性和催化活性的过程中, 人们发现高温裂解(>800 °C)有助于提高催化剂的稳定性, 在某些环境中, 还能增强其催化活性^[3]。但弱稳定性的问题没能得到彻底的解决, 所以目前过渡金属大环催化剂主要处于研究阶段。研究表明, 单核的钴酞菁催化还原 O₂ 只是通过 2e⁻ 历程生成了 H₂O₂^[4-6], 当酞菁类配合物聚合时, 其电催化活性和稳定性明显提高。碳纳米管(CNTs)具有结构独特、比表面积大、电阻低、稳定性高等特点^[7], 作为燃料电池催化剂载体应用方面有很好的应用前景。酞菁类配合物通过 π - π 堆积作用与碳纳米管复合可以产生很好的协同作用, 复合材料既具备 MPcs 优良的电催化活性, 又保持了 CNTs 的电子特性^[8,9]。

本文采用原位合成法制备了聚合酞菁钴/多壁碳纳米管(Poly-CoPc/MWCNT)复合材料。通过循环伏安法初步考察了反应时间和反应温度对复合材料的氧还原催化性能的影响。

2. 实验部分

2.1. 试剂和仪器

1,2,4,5-四氰基苯(日本东京化成工业株式会社)、无水氯化钴(上海国药集团)、多壁碳纳米管和 5% Nafion(美国 Aldrich 公司), 1,2,4,5-四氰基苯、无水氯化钴及其他试剂均为分析纯, 实验用水为二次蒸馏水。

UV-2550 型紫外可见分光光度计(日本 Shimadzu 公司)、Hitachi-7650 型透射电镜(日本 Hitachi 公司)、KQ-500B 型超声波清洗器(昆山市超声仪器有限公司)、AR2140 型电子分析天平(上海梅特勒-托利多仪器公司)、VMP3 型电化学工作站(法国 PARSTAT 公司)、循环伏安实验是在 VMP3 型电化学工作站进行的, 实验使用三电极系统: 工作电极为所制复合材料修饰电极、对电极为铂网电极、参比电极为 Hg/Hg₂SO₄ 电极, 电解液为 0.5 mol/L H₂SO₄ 溶液, 扫速为 20 mV/s。

2.2. 催化剂的合成

将 1,2,4,5-四氰基苯(0.5 mmol)、无水氯化钴(0.125

mmol)和多壁碳纳米管 0.01 g 加入 20 ml 喹啉中混合均匀, 放入通有氮气保护的三径烧瓶中, 200 °C 反应 4 h。反应结束后向反应混合液中加入 50 ml 无水乙醇, 搅拌 30 min, 抽滤出的粗产物经无水甲醇、丙酮、2% 盐酸和二次蒸馏水淋洗至滤液为无色, 50 °C 真空干燥 24 h 得蓝黑色的聚合酞菁钴/碳纳米管的复合材料 (Poly-CoPc/MWCNT)。

按照上述合成方法, 1,2,4,5-四氰基苯和无水氯化钴的摩尔比以及多壁碳纳米管的质量不变, 反应温度为 200 °C 的条件下, 只改变反应时间为 2 h、1 h 制得 Poly-CoPc/MWCNT(2)和 Poly-CoPc/MWCNT(3); 1,2,4,5-四氰基苯和无水氯化钴的摩尔比以及多壁碳纳米管的质量不变, 反应时间为 1 h 的条件下, 只改变反应温度为 160 °C、230 °C 制得 Poly-CoPc/MWCNT(4)和 Poly-CoPc/MWCNT(5), 表 1 给出了不同反应条件下制备的 Poly-CoPc/MWCNT 复合材料。

2.3. 修饰电极的制备

取 5 mg Poly-CoPc/MWCNT, 向其中加入 1 ml 无水乙醇和 1 d Nafion 溶液, 超声形成无水乙醇的均匀分散体系, 然后用微量进样器移取 10 μ L 分散液, 均匀滴涂在玻碳电极(d = 4 mm)表面, 室温下自然晾干备用。

3. 结果与讨论

3.1. Poly-CoPc/MWCNT 的表征

以浓 H₂SO₄ 为溶剂, 测试了 Poly-CoPc/MWCNT 的紫外可见吸收光谱, 结果如图 1 所示。金属酞菁类化合物在紫外区和可见光区都有吸收, Q 吸收带^[10]在可见光区, 吸收较强; B 带或 Soret 带在紫外区吸

Table 1. Poly-CoPc/MWCNT with different reaction conditions.
表 1. 不同反应条件下制备的 Poly-CoPc/MWCNT.

Compound	Reaction Conditions	
	Time (h)	Temperature (°C)
Poly-CoPc/MWCNT(1)	4	200
Poly-CoPc/MWCNT(2)	2	200
Poly-CoPc/MWCNT(3)	1	200
Poly-CoPc/MWCNT(4)	1	160
Poly-CoPc/MWCNT(5)	1	230

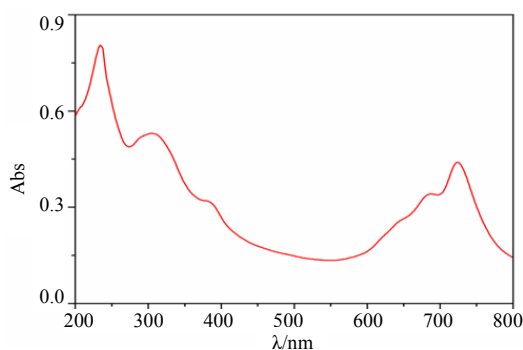


Figure 1. UV-Vis of Poly-CoPc/MWCNT
图 1. Poly-CoPc/MWCNT 的 UV-Vis 图

收, 一般较弱。从图 1 可以看出, Poly-CoPc/MWCNT 分别在 725 nm 附近和 235 nm 附近出现了最大吸收峰, 分别对应金属酞菁的 Q 带和 B 带特殊吸收峰, 说明金属酞菁已经形成^[11]。

图 2 为反应时间为 1 h, 反应温度分别为 160°C 制得的 Poly-CoPc/MWCNT 的 TEM 图。从图 2 可以看出, Poly-CoPc 通过 π - π 相互作用包裹在 MWCNT 的表面, Poly-CoPc 的厚度大约 8 nm, MWCNT 起到载体的作用。

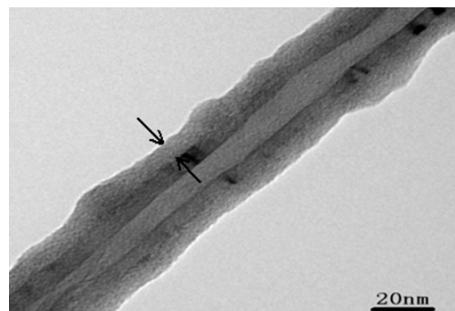


Figure 2. TEM image of Poly-CoPc/MWCNT at 1 h and at 160°C
图 2. 反应时间为 1 h, 反应温度为 160°C 制得的 Poly-CoPc/MWCNT 的 TEM 图

3.2. 反应时间对 Poly-CoPc/MWCNT 的形貌和氧还原催化活性的影响

通过改变反应时间探究合成条件对复合材料的形貌产生的影响, 图 3 是反应温度均为 200°C, 反应时间分别为 4 h、2 h、1 h 时制备的 Poly-CoPc/MWCNT 复合材料的 TEM 图。由图 3 可看出, 反应时间分别为 4 h(图 3(a))、2 h(图 3(b))、1 h(图 3(c))时制备的 Poly-CoPc/MWCNT 复合材料中, MWCNT 表面包裹的 Poly-CoPc 的厚度分别为 40 nm、20 nm、10 nm, 表明随着反应时间的减少, MWCNT 表面包裹的 Poly-CoPc 的厚度随之减小, Poly-CoPc 的均匀度也发生了很大的变化, 说明反应时间对复合材料的形貌产生了很大的影响。

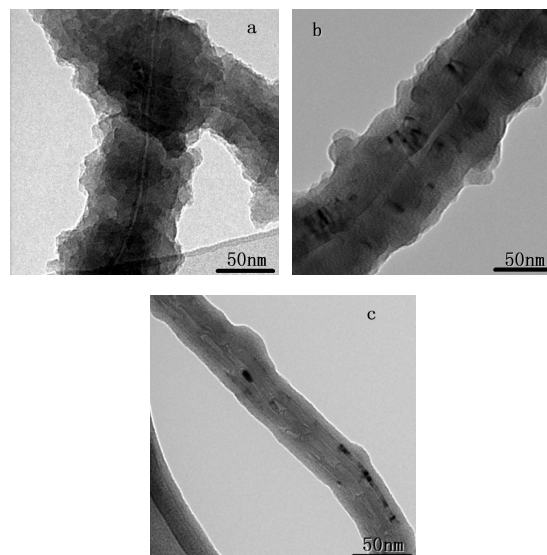


Figure 3. TEM images of Poly-CoPc/MWCNT at 200°C and at 4 h, 2 h, 1 h; a: 4 h, b: 2 h, c: 1 h
图 3. 反应温度为 200°C, 反应时间分别为 4 h、2 h、1 h 时制得的 Poly-CoPc/MWCNT 的 TEM 图, a: 4 h, b: 2 h, c: 1 h

图 4 是反应温度均为 200°C, 反应时间分别为 4 h、2 h、1 h 时制备的 Poly-CoPc/MWCNT 复合材料修饰电极在室温下, O₂ 饱和的 0.5 mol/L H₂SO₄ 溶液中循环伏安曲线。由图 4 可看出, 反应时间分别为 4 h(图 4(a))、2 h(图 4(b))、1 h(图 4(c))时制备的 Poly-CoPc/MWCNT 复合材料修饰电极的氧还原峰电位分别是 -0.35 V、-0.33 V、-0.33 V, 氧还原电流密度分别为

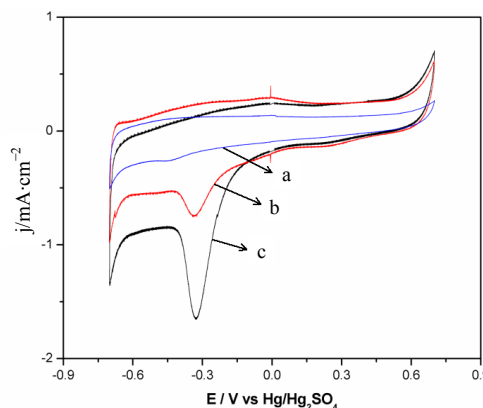


Figure 4. The cycle voltammograms of Poly-CoPc/MWCNT at 200°C and at 4 h, 2 h, 1 h in 0.5 mol/L H₂SO₄ solution saturated with O₂; a: 4 h, b: 2 h, c: 1 h
图 4. 反应温度为 200°C, 反应时间分别为 4 h、2 h、1 h 时制得的 Poly-CoPc/MWCNT 在 O₂ 饱和的 0.5 mol/L H₂SO₄ 溶液中循环伏安曲线, a: 4 h, b: 2 h, c: 1 h

0.16 mA/cm^{-2} 、 0.40 mA/cm^{-2} 、 1.39 mA/cm^{-2} ，反应时间 1 h 时制备的 Poly-CoPc/MWCNT 复合材料修饰电极的氧还原峰电位与反应时间为 2 h 时制备的 Poly-CoPc/MWCNT 复合材料修饰电极相同，比反应时间为 4 h 时制备的 Poly-CoPc/MWCNT 复合材料修饰电极正移，其电流密度是反应时间为 4 h 时制备的 Poly-CoPc/MWCNT 复合材料修饰电极的 9 倍，是反应时间为 2 h 时制备的 Poly-CoPc/MWCNT 复合材料修饰电极的 3 倍，说明反应时间 1 h 时制备的 Poly-CoPc/MWCNT 复合材料表现出较高的氧还原催化性能。Poly-CoPc/MWCNT 复合材料的氧还原催化活性与其形貌有很大的相关性。反应温度相同，改变反应时间制备的 Poly-CoPc/MWCNT 复合材料的 TEM 图像显示(如图 3 所示)，反应时间为 1 h 时制备的 Poly-CoPc/MWCNT 复合材料中，包裹在 MWCNT 外表面的 Poly-CoPc 的厚度适中(10 nm)且较均匀，有利于 Poly-CoPc 分子与 MWCNT 之间的电子传递，从而表现出较好的氧还原催化性能。我们可以通过控制反应时间，使 Poly-CoPc 以适当的厚度均匀包裹在 MWCNT 外表面，二者之间产生较好的电催化协同效应，从而表现出较高的 ORR 催化活性。

3.3. 反应温度对 Poly-CoPc/CNTs 的形貌和氧还原催化活的影响

探讨了反应温度与复合材料的形貌的相关性，图 5 是反应时间为 1 h，反应温度分别是 160°C 、 200°C 、 230°C 时制备的 Poly-CoPc/MWCNT 复合材料的 TEM 图。由图 5 可以看出，反应温度分别是 160°C (图 5(a))、 200°C (图 5(b))、 230°C (图 5(c))时制备的 Poly-CoPc/MWCNT 复合材料中，包裹在 MWCNT 外表面的 Poly-CoPc 的厚度分别是 7 nm、10 nm、12 nm，表明随着反应温度的升高，MWCNT 外表面的 Poly-CoPc 的厚度逐渐增加，并且 Poly-CoPc 的均匀度在降低，说明反应温度对复合材料的形貌产生了较大的影响。

为了考察反应温度对 Poly-CoPc/MWCNT 复合材料的氧还原催化性能产生的影响，用循环伏安法研究了反应时间不变，改变反应温度制备的 Poly-CoPc/MWCNT 复合材料的氧还原催化性能。图 6 是反应时间为 1 h，反应温度分别是 160°C 、 200°C 、 230°C 时制备的 Poly-CoPc/MWCNT 复合材料修饰电极在室温下， O_2 饱和的 $0.5 \text{ mol/L H}_2\text{SO}_4$ 溶液中循环伏安曲线。

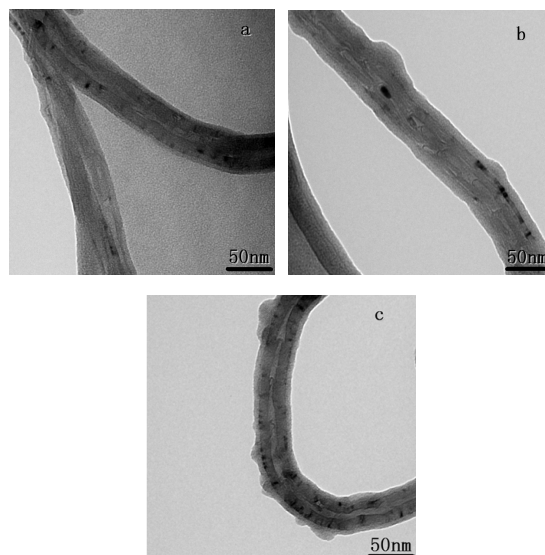


Figure 5. TEM images of Poly-CoPc/MWCNT at 1 h and at 160°C , 200°C , 230°C , a: 160°C , b: 200°C , c: 230°C
图 5. 反应时间为 1 h，反应温度分别为 160°C 、 200°C 、 230°C 时制得的 Poly-CoPc/MWCNT 的 TEM 图，a: 160°C ，b: 200°C ，c: 230°C

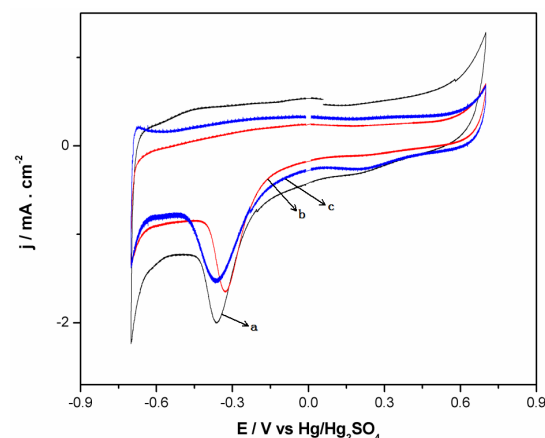


Figure 6. The cycle voltammograms of Poly-CoPc/MWCNT at 1 h and at 160°C , 200°C , 230°C in $0.5 \text{ mol/L H}_2\text{SO}_4$ solution saturated with O_2 , a: 160°C , b: 200°C , c: 230°C
图 6. 反应时间为 1 h，反应温度分别为 160°C 、 200°C 、 230°C 时制得的 Poly-CoPc/MWCNT 在 O_2 饱和的 $0.5 \text{ mol/L H}_2\text{SO}_4$ 溶液中循环伏安曲线，a: 160°C ，b: 200°C ，c: 230°C

由图 6 可看出，反应温度分别是 160°C (图 6(a))、 200°C (图 6(b))、 230°C (图 6(c))时制备的 Poly-CoPc/MWCNT 复合材料修饰电极的氧还原峰电位分别为 -0.36 V 、 -0.33 V 、 -0.36 V ，氧还原电流密度分别为 0.72 mA/cm^{-2} 、 1.39 mA/cm^{-2} 、 0.72 mA/cm^{-2} ，与反应温度为 160°C 、 230°C 时制备的 Poly-CoPc/MWCNT 复合材料修饰电极相比，反应温度为 200°C 时制备的 Poly-CoPc/MWCNT 复合材料修饰电极的氧还原峰电位正移，电流密度增加，表现出较高的氧还原催化活

性。Poly-CoPc/MWCNT 复合材料的形貌对其氧还原催化性能产生了一定的影响, 结合反应时间不变, 改变反应温度制备的 Poly-CoPc/MWCNT 复合材料的 TEM 图(图 5 所示)可知, 反应温度为 200℃时制备的 Poly-CoPc/MWCNT 复合材料中, 附着在 MWCNT 外表面的 Poly-CoPc 的厚度适中(10 nm)且比较均匀, Poly-CoPc 与 MWCNT 之间能够产生较高的电催化协同作用, 从而表现出较好的氧还原催化活性。

4. 结论

本文采用原位合成法制备了 Poly-CoPc/MWCNT 复合材料, 考察了反应时间和反应温度与复合材料的形貌及其氧还原催化活性之间的关系, 研究发现, 随着反应时间的增加和反应温度的升高, MWCNT 外表面附着的 Poly-CoPc 的厚度逐渐增加, Poly-CoPc 的均匀度也发生了变化, MWCNT 外表面附着的 Poly-CoPc 的厚度适中且较均匀时, Poly-CoPc 与 MWCNT 之间产生了较好的电催化协同效应, Poly-CoPc/MWCNT 复合材料表现出了较高的氧还原催化性能。

参考文献 (References)

- [1] L. Zhang, J. Zhang, D. P. Wilkinson, et al. Progress in preparation of non-noble electrocatalysts for PEM fuel cell reactions. *Journal of Power Sources*, 2006, 156(2): 171-182.
- [2] C. W. B. Bezerra, L. Zhang, H. Liu, et al. A review of heat-treatment effects on activity and stability of PEM fuel cell catalysts for oxygen reduction reaction. *Journal of Power Sources*, 2007, 173(2): 891-908.
- [3] J. H. Zagal. Metallophthalocyanines as catalysts in electrochemical reactions. *Coordination Chemistry Reviews*, 1992, 119(1-2): 89-136.
- [4] E. Song, C. N. Shi and F. C. Anson. Comparison of the behavior of several cobalt porphyrins as electrocatalysts for the reduction of O₂ at graphite electrodes. *Langmuir*, 1998, 14(15): 4315-4321.
- [5] R. J. H. Chan, Y. O. Su, et al. Electrocatalysis of oxygen reduction. 5. Oxygen to hydrogen peroxide conversion by cobalt(II) tetrakis(N-methyl-4-pyridyl)porphyrin. *Inorganic Chemistry*, 1985, 24(23): 3777-3784.
- [6] C. Shi, F. C. Anson. Multiple intramolecular electron transfer in the catalysis of the reduction of dioxygen by cobalt meso-tetrakis(4-pyridyl)porphyrin to which four Ru(NH₂) groups are coordinated. *Journal of American Chemical Society*, 1991, 113(25): 9564-9570.
- [7] J. B. He, C. L. Chen and J. H. Liu. Study of multi-wall carbon nanotubes self-assembled electrode and its application to the determination of carbon monoxide. *Sensors and Actuators B*, 2004, 99(1): 1-5.
- [8] X. Wang, Y. Liu, W. Qiu, et al. Immobilization of tetra-*tert*-butylphthalocyanines on carbon nanotubes: A first step towards the development of new nanomaterials. *Journal of Materials Chemistry*, 2002, 12(6): 1636-1639.
- [9] K. I. Ozoemena, T. Nyokong, D. Nkosi, et al. Insights into the surface and redox properties of single-walled carbon nanotube—Cobalt(II) tetra-aminophthalocyanine self-assembled on gold electrode. *Electrochim Acta*, 2007, 52(12): 4132-4143.
- [10] 黄金陵, 彭亦如, 陈耐生. 金属酞菁配合物结构研究的一些谱学方法[J]. *光谱学与光谱分析*, 2001, 21(1): 1-6.
- [11] D. Wöhrle, R. Benders, O. Suvorova, et al. Syntheses of structurally uniform polymeric phthalocyanines. *Journal of Porphyrins and Phthalocyanines*, 2000, 4(5): 491-497.