

甲醇在 CoPc-Pt/C 复合催化剂上的电氧化行为

邬静杰, 许宜民, 马文涛, 唐浩林, 潘牧*

武汉理工大学材料复合新技术国家重点实验室, 武汉 430070

* 联系人, E-mail: panmu@whut.edu.cn

2008-05-17 收稿, 2008-08-28 接受

国家自然科学基金(批准号: 20576106)资助项目

摘要 运用电化学方法研究了甲醇在以浸渍法制备的 CoPc-Pt/C 复合催化剂上的电氧化行为. 循环伏安(CV)和计时电流(CA)测试结果显示, CoPc-Pt/C 显示出良好的催化甲醇电氧化活性, 具有较高的正扫描峰电流密度, j_f/j_b 比值(正扫描峰电流密度/回扫峰电流密度), 及高的暂态电流、稳态电流. 这是由于 CoPc-Pt/C 复合催化剂具有抗中间产物中毒的性能, 能有效减弱催化剂的自毒化效应; 甲醇在 CoPc-Pt/C 复合催化剂上电氧化的表观活化能是 $18 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, 远低于 Pt 及 PtRu 催化剂, CoPc-Pt/C 具有优秀的本征催化活性.

关键词
钴酞菁
Pt/C 催化剂
复合催化剂
甲醇
电氧化

直接甲醇燃料电池(direct methanol fuel cell, DMFC)由于其燃料甲醇来源丰富、价格便宜、易于储存和高效的能量密度, 近年来受到广泛的关注^[1-3]. 但是甲醇在Pt催化剂上的电氧化是一个多步骤的自毒化过程, 甲醇先在Pt表面吸附脱氢, 而后生成 CHO_{ads} , CO_{ads} 等碳化中间产物, 强烈吸附在Pt表面, 使Pt催化剂失效^[4,5]. 目前催化甲醇的催化剂的研究多集中在Pt基二元、三元乃至四元金属合金催化剂体系, 其中较为有效的是PtRu^[6-8]. Pt-Co由于其显示出的良好抗甲醇中毒性能, 越来越受到关注^[9-11]. 另外一种受到关注的催化剂是过渡金属大环化合物(MN₄, M = Fe, Co, Ni, Cu), 比如金属酞菁(MPc), 作为Pt/C辅助催化剂在促进甲醇电氧化起到了积极作用. Martz^[12]和Goetz^[13]等人研究了四磺酸基镍酞菁助Pt/C复合催化剂(NiTsPc-Pt/C), 其电化学活性与抗 CO_{ads} 等碳化中间产物性能明显优于商业化Pt/C催化剂, 尤其是经过 700 °C 热处理后. Lu等人^[14]用循环伏安法比较了Pt-CoPc/C, Pt/C和Pt-Co/C对甲醇的催化性能, 发现经过 980 °C 热处理的Pt-CoPc/C的催化性能明显优于Pt/C和Pt-Co/C的催化性能.

我们以前的研究工作用光电子能谱(XPS)对NiTsPC促进Pt/C甲醇催化氧化的机理做了探讨, 但

是没有进行细致的电化学分析^[15]. 本文选择CoPc作为Pt的辅助催化剂, 以浸渍法制备了CoPc-Pt/C复合催化剂, 并通过循环伏安(cyclic voltammetry, CV), 计时电流(chronoamperometry, CA)等电化学方法表征了CoPc-Pt/C复合催化剂对甲醇的电氧化行为. 并用脱附循环伏安(stripping voltammetry)和线性扫描法(linear sweep voltammetry, LSV)研究了CoPc促进Pt/C对甲醇催化氧化的可能机理.

1 实验

() 试剂和仪器. 试剂: 钴酞菁(CoPc)(Aldrich), Pt/C (60%, Johnson Matthey), Nafion 溶液(5%质量分数, EW 1000, DuPont), 吡啶(pyridine, 上海国药集团), 去离子水采用 Barnstead-Nanopure 水纯化系统制备, 电导率 $18.0 \text{ M}\Omega \cdot \text{cm}^{-1}$. 电化学测试仪器: Potentiostat-Galvanostat Autolab(PGSTAT30/GPES, 荷兰).

() CoPc-Pt/C复合催化剂制备. 参考文献^[12,13]的浸渍法制备 CoPc-Pt/C 复合催化剂: 将一定量的CoPc于 80 °C 在吡啶中溶解, 溶液在水浴中超声 15 min, 放置三口烧瓶中. 按摩尔比Pt:Co=1:1, 将一定量Pt/C (60%)加入到预先配置的CoPc溶液中, 充分搅拌均匀, 抽滤, 将滤纸上的催化剂在干燥箱内 80 °C 烘

干制备得到CoPc-Pt/C复合催化剂.

() 电化学性能测试. 电化学测试采用标准的三电极测试方法. 分别取 45 mg CoPc-Pt/C 和 16 mg Pt/C 催化剂依次加入 600 μL 去离子水和 200 μL 5% Nafion 溶液, 超声 30 min, 均匀混合, 制得催化剂墨水. 电化学测试时, 用微量移液仪移取催化剂墨水 5 μL 滴到玻碳电极上(直径 3 cm), 80 $^\circ\text{C}$ 真空干燥箱中持续 20 min 烘干作为工作电极(GE), 其 Pt 载量约为 $0.85 \text{ mg} \cdot \text{cm}^{-2}$. 辅助电极(AE)为抛光 Pt 片, 饱和甘汞电极(SCE, 0.241 V vs. SHE)作为参比电极(RE)通过鲁金毛细管(Luggin capillary)置于工作电极附近.

本文中所有电势均相对于饱和甘汞电极(SCE, 0.241V vs. SHE)电势. 对甲醇电氧化的循环伏安测试在 $0.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{H}_2\text{SO}_4 + 1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{CH}_3\text{OH}$ 的支持电解质中进行, 电势区间 0~1.0 V, 扫描速度 $50 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$, 测试温度 30°C .

工作电极在恒电势 0.2 V 下, $0.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{H}_2\text{SO}_4 + 1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{CH}_3\text{OH}$ 的支持电解质中稳定 600 s 以吸附甲醇电氧化产生的中间产物, 去离子水清洗工作电极之后置于 $0.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{H}_2\text{SO}_4$ 支持电解质中, 进行中间产物脱附循环伏安测试, 扫描速度 $50 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$, 测试温度 25°C . 在 $25\sim 65^\circ\text{C}$ 温度区间, 每隔 10°C , 在扫描速度 $5 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$ 下测得 Tafel 曲线.

计时电流测试按如下步骤进行: (1) 在 $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{CH}_3\text{OH} + 0.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{H}_2\text{SO}_4$ 电解质中, 负载催化剂的 GC 电极在恒电势 0.75 V 下稳定 1.0 s 以氧化电极表面吸附物质, 得到清洁工作电极; (2) 之后电势阶跃到 -0.20 V 稳定 5 s, 使工作电极表面的电解质溶液恢复至初始状态; (3) 最后电势阶跃到 $0.00\sim 0.75 \text{ V}$, 每间隔 0.15 V 稳定 60 s, 记录甲醇电氧化的暂态电流 ($0\sim 60 \text{ s}$)-时间曲线.

2 结果与讨论

2.1 CoPc-Pt/C 复合催化剂对甲醇的催化氧化

图 1 是 CoPc-Pt/C 复合催化剂和 Pt/C 在 $0.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{H}_2\text{SO}_4 + 1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{CH}_3\text{OH}$ 中的 CV 曲线. 由图 1 可见, 甲醇在 CoPc-Pt/C 上电氧化的起始电势略低于 Pt/C, 但均在 0.20 V 左右. 甲醇在 CoPc-Pt/C 上电氧化的正扫峰电势较之 Pt/C 没有明显的变化, 均在 0.74 V 左右, 但甲醇在 CoPc-Pt/C 上电氧化的正扫

峰电流密度为 $67.1 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ 稍大于 Pt/C 上电氧化的正扫峰电流密度(j_f) $57.7 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$. 高的正扫峰电流密度显示出 CoPc-Pt/C 复合催化剂好的催化甲醇电氧化活性.

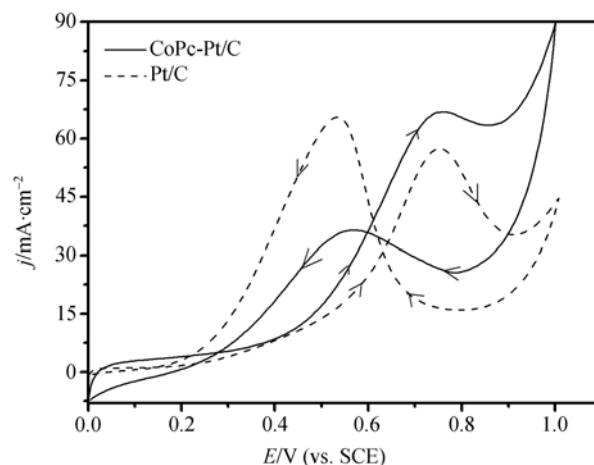


图 1 甲醇在 CoPc-Pt/C 和 Pt/C 上电氧化的循环伏安
电解质 $0.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{H}_2\text{SO}_4 + 1.0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 甲醇, 扫描速度
 $50 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$, 温度 30°C

甲醇在CoPc-Pt/C上的回扫峰电势为 0.57 V, 略高于Pt/C的 0.53 V, 而甲醇在CoPc-Pt/C上电氧化的回扫峰电流密度(j_b)为 $36.1 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$, 远小于在Pt/C上电氧化的回扫峰电流密度 $65.7 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$. 众所周知, 甲醇在Pt基催化剂上的电氧化是一个多步骤过程, 产生的许多碳化中间产物(如 $\text{Pt-CH}_2\text{OH}_{\text{ads}}$, $\text{Pt-CHOH}_{\text{ads}}$, $\text{Pt-COH}_{\text{ads}}$, Pt-CO)强烈吸附于Pt表面, 正是导致Pt催化剂自毒化失效的原因. Manohara^[16]和 Chen^[17]等人认为回扫阳极峰正是由于正扫时甲醇电氧化过程中, 甲醇没有完全氧化而产生的中间产物的电氧化峰. 因此正扫阳极峰电流密度与回扫阳极峰电流的比值 j_f/j_b 可以作为表征催化剂催化电氧化甲醇活性的参数, 其值越大说明催化剂抵抗碳化中间产物中毒的活性越高, 反之亦然^[18]. 甲醇在CoPc-Pt/C和Pt/C上电氧化的 j_f/j_b 分别为 1.86 和 0.88, 虽然CoPc-Pt/C的 j_f/j_b 值稍低于NiTsPc-Pt/C复合催化剂^[15], 但仍然显示出良好的抗中间产物中毒性能. 300°C , 635°C 热处理后的CoPc-Pt/C并没有显示对甲醇氧化的催化性能^[14], 表明热处理后形成的Me-N4 结构没有促进甲醇氧化, 但是CoPc-Pt/C在经过 980°C 热处理后, 则明显显示出比Pt/C优秀的甲醇氧化性能, 那么CoPc-Pt/C的大环结构或者是完全热处理后形成的碎

片结构可能是促进甲醇氧化的主要因素。

图 2 是 0.75 V 恒电势下, 甲醇分别在 CoPc-Pt/C 和 Pt/C 上电氧化的计时电流曲线。甲醇在 CoPc-Pt/C 上电氧化的暂态电流约是 Pt/C 的 2 倍。图 3 比较了甲醇分别在 CoPc-Pt/C 和 Pt/C 上电氧化的计时电流曲线在 60 s 时记录的稳态电流。增强因子 R 代表甲醇分别在 CoPc-Pt/C 和 Pt/C 上电氧化的稳态电流比值 ($j_{\text{CoPc-Pt/C}}/j_{\text{Pt/C}}$)。在电势 0.30~0.75 V 区间, 增强因子 R 介于 520%~149%。对于给定的电流密度 $5 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$, 甲醇在 CoPc-Pt/C 上电氧化的对应电势是 0.62 V, 而 Pt/C 是 0.72 V, CoPc-Pt/C 相对 Pt/C 电势负移 100 mV。计时电流曲线结果表明 CoPc-Pt/C 较之 Pt/C 具有良好的甲醇催化氧化活性。

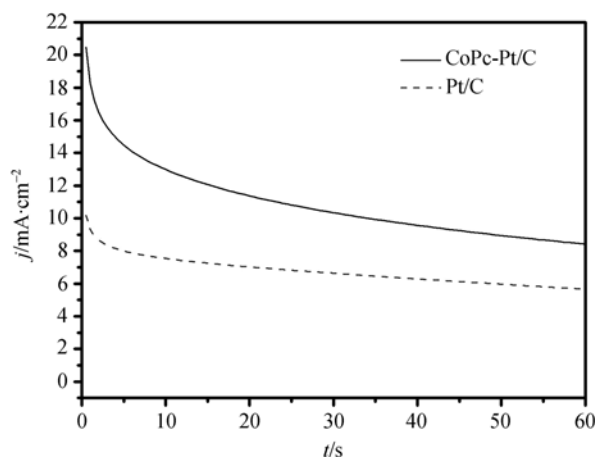


图 2 甲醇在 CoPc-Pt/C 和 Pt/C 上氧化的暂态电流
恒电势 0.75 V (vs. SCE)

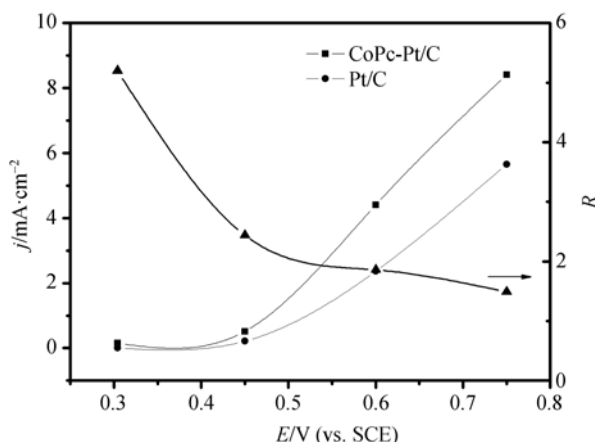


图 3 不同恒电势下的甲醇在 CoPc-Pt/C 和 Pt/C 上氧化的
稳态电流(在 60 s 时的记录值)比较
右边是增强因子 R , 代表 CoPc-Pt/C 和 Pt/C 电流密度比值

2.2 CoPc-Pt/C 复合催化剂促进甲醇电氧化的可能机理

(1) 自毒化效应的减弱。图 4 是 CoPc-Pt/C 和 Pt/C 在恒电势 0.2 V 下, 于 $0.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{H}_2\text{SO}_4 + 1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{CH}_3\text{OH}$ 电解质中, 稳定 600 s 前后的 CV 图。由图 4 可见, 在恒电势 0.2 V 下稳定 600 s 后的 CV 显示, Pt/C 在 0.56 V 出现了一个明显的中间产物氧化峰, 而 CoPc-Pt/C 的 CV 图稳定前后基本没有变化, 说明 CoPc-Pt/C 较之单纯的 Pt/C 具有抗中间产物吸附自毒化的作用。CoPc-Pt/C 自毒化效应的减弱, 可能是由于 CoPc 修饰在 Pt 表面, 降低了 Pt^0 表面的电子密度, 因而减弱了 Pt^0 向 C 的反键轨道提供电子的能力, 致使 Pt—CO 键减弱, 吸附的中间产物 CO_{ads} 更易氧化 [15]。

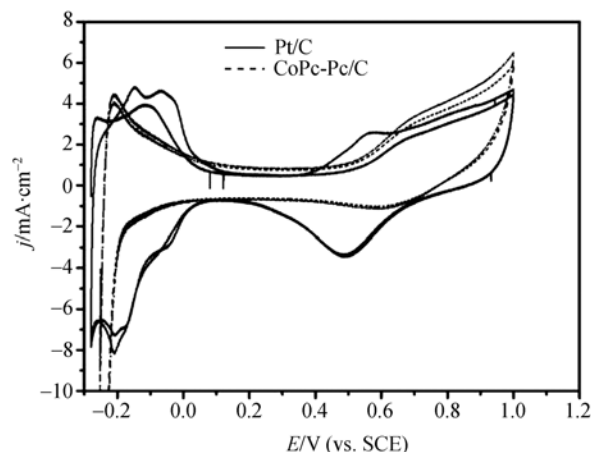


图 4 CoPc-Pt/C 和 Pt/C 抗中间碳化产物中毒比较
电解质 $0.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{H}_2\text{SO}_4$, 扫描速度 $50 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$, 温度 25

(2) 表观活化能的下降。图 5 是不同温度下(温度区间: 25~65 °C), 甲醇在 CoPc-Pt/C 复合催化剂上的电氧化的 Tafel 曲线。由图 5 可见, 甲醇在 CoPc-Pt/C 复合催化剂上的电氧化在正扫峰电势 0.36 V 前后明显存在 2 个不同 Tafel 区间。在 0.36 V 以下的低过电势区, Tafel 斜率约为 $520 \text{ mV} \cdot \text{dec}^{-1}$, 高过电势区, Tafel 斜率介于 $270 \sim 320 \text{ mV} \cdot \text{dec}^{-1}$ 。根据电极反应动力学, 一个单元反应有 $118 \text{ mV} \cdot \text{dec}^{-1}$ 的 Tafel 斜率, 表明其中的一个单电子反应是其决速步骤。因此可见, 甲醇在 CoPc-Pt/C 上的电氧化的两 Tafel 区, 甲醇脱氢反应均不是其决速步骤。有别于 Pt 或 PtRu 催化剂在低电势区(低于 0.55 V vs. RHE)甲醇脱氢是决速步骤 [19,20]。

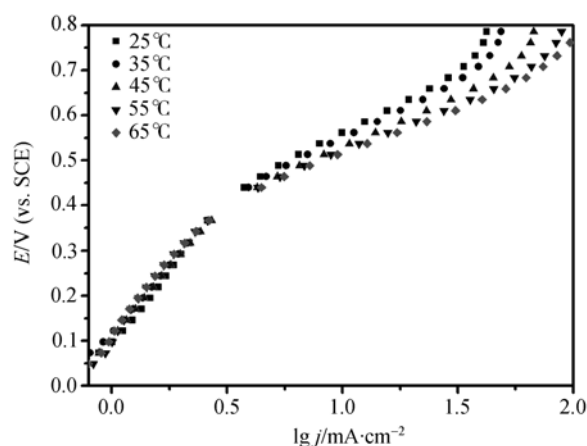


图5 CoPc-Pt/C 在不同温度, $0.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{H}_2\text{SO}_4 + 1.0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{CH}_3\text{OH}$ 电解质中的 Tafel 曲线
扫描速度 $5 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$

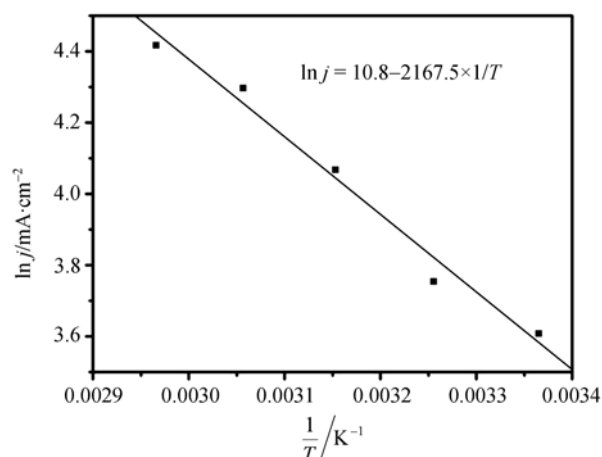


图6 甲醇在 CoPc-Pt/C 电极上氧化在电势 0.73 V (vs. SCE) 下的 Arrhenius 曲线
25~65 的数据来自图 5 的 Tafel 曲线

图 6 是由图 5 的不同温度下的 Tafel 曲线, 在恒电势 0.73 V 下得到的 $\ln j - 1/T$ 曲线. 由 $\ln j - 1/T$ 曲线的斜率并 Arrhenius 方程^[19]:

$$j = k_0 \exp \left[\frac{-E_a}{RT} \right],$$

式中, j 为动力学电流密度, E_a 为表观活化能, R 为气体常数, T 为温度, k_0 为频率因子. 可以计算得到, 在正扫峰电势 0.73 V 下, 甲醇在 CoPc-Pt/C 上的电氧化的表观活化能是 $18 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$. 低于 Pt 黑在电势 ($>0.55 \text{ V vs. RHE}$) 下甲醇催化电氧化的表观活化能 $39.94 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ ^[19], 并且低于报道的碳载 $\text{Pt}_{0.5}\text{Ru}_{0.5}$ 催化剂的 $70 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ ^[21] 及高分散未碳载的 $\text{Pt}_{0.48}\text{Ru}_{0.52}$ 催化剂的 $30 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ ^[22].

3 结论

以浸渍法制备了 CoPc-Pt/C 复合催化剂, 运用电化学方法研究了 CoPc-Pt/C 对甲醇的催化电氧化活性, 与商业 Pt/C 比较, CoPc-Pt/C 显示出良好的催化甲醇电氧化活性. 甲醇在 CoPc-Pt/C 上电氧化的正扫峰电流密度为 $67.1 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$, 高于在 Pt/C 上电氧化的正扫峰电流密度 $57.7 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$; 且 CoPc-Pt/C 的 j_f/j_b 比值为 1.86, 是 Pt/C 的 2 倍. 无论是暂态电流还是稳态电流, 甲醇在 CoPc-Pt/C 上的电氧化都高于在 Pt/C 上的电氧化. 对于给定的电流密度 $5 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$, 甲醇在 CoPc-Pt/C 上电氧化对应电势相对 Pt/C 电势负移 100 mV . CoPc-Pt/C 具有卓越的抗碳化中间产物的中毒性能, 能有效减弱催化剂的自毒化效应. 在 0.73 V 时, CO_{ads} 在 CoPc-Pt/C 上的脱附活化能是 $18 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, 低于报道的 Pt 和 PtRu 催化剂.

参考文献

- 1 Du J, Yuan X X, Chao Y J, et al. Development of electro catalysts for direct methanol fuel cells. *Rare Metal Mat Eng*, 2007, 36 (7): 1309—1312
- 2 Demirci U B, Umit B. Direct liquid-feed fuel cells: Thermodynamic and environmental concerns. *J Power Sources*, 2007, 169(2): 239—246[doi]
- 3 McGrath K M, Prakash G K S, Olah G A. Direct methanol fuel cells. *J Ind Eng Chem*, 2004, 10(7): 1063—1080
- 4 Parsons R, VanderNoot T. The oxidation of small organic molecules: A survey of recent fuel cell related research. *J Electroanal Chem*, 1988, 257: 9—45[doi]
- 5 Herrero E, Chrzanowski W, Wieckowski A. Dual path mechanism in methanol. Electrooxidation on a platinum electrode. *J Phys Chem*, 1995, 99: 10423—10424[doi]
- 6 Liu H S, Song C J, Zhang L, et al. A review of anode catalysis in the direct methanol fuel cell. *J Power Sources*, 2006, 155(2): 95—110
- 7 Liu R X, Iddir H, Fan Q B, et al. Potential-dependent infrared absorption spectroscopy of adsorbed CO and X-ray photoelectron

- spectroscopy of arc-melted single-phase Pt, PtRu, PtOs, PtRuOs, and Ru electrodes. *J Phys Chem B*, 2000, 104 (15): 3518—3531[[doi](#)]
- 8 Long J W, Stroud R M, Swider-Lyons K E, et al. How to make electrocatalysts more active for direct methanol oxidation-Avoid PtRu bimetallic alloys. *J Phys Chem B*, 2000, 104 (42): 9772—9776[[doi](#)]
- 9 Zeng J H, Lee J Y. Effects of preparation conditions on performance of carbon-supported nanosize Pt-Co catalysts for methanol electro-oxidation under acidic conditions. *J Power Sources*, 2005, 140: 268—273[[doi](#)]
- 10 Antolini E, Lopes T, Gonzalez E R. An overview of platinum-based catalysts as methanol-resistant oxygen reduction materials for direct methanol fuel cells. *J Alloys Compounds*, 2008, 461: 253—262[[doi](#)]
- 11 Lima F H B, Lizcano-Valbuena W H, Teixeira-Neto E, et al. Pt-Co/C nanoparticles as electrocatalysts for oxygen reduction in H₂SO₄ and H₂SO₄/CH₃OH electrolytes. *Electrochim Acta*, 2006, 52(2): 385—393[[doi](#)]
- 12 Martz N, Roth C, Fuess H. Characterization of different Pt/Metal/Complex catalysts as anode catalysts for the PEM fuel cell. *J Appl Electrochem*, 2005, 35: 85—90[[doi](#)]
- 13 Goetz M, Wendt H. Electrocatalysts for anodic methanol and methanol-reformate oxidation. *J Appl Electrochem*, 2001, 31: 811—817[[doi](#)]
- 14 Lu Y H, Reddy R G. The electrochemical behavior of cobalt phthalocyanine/platinum as methanol-resistant oxygen-reduction electrocatalysts for DMFC. *Electrochim Acta*, 2007, 52: 2562—2569[[doi](#)]
- 15 Ma W T, Wu J J, Shen C H, et al. Nickel phthalocyanine-tetrasulfonic acid as a promoter of methanol electro-oxidation on Pt/C catalyst. *J Appl Electrochem*, 2008, 38: 875—879[[doi](#)]
- 16 Manohara R, Goodenough J B. Methanol oxidation in acid on ordered NiTi. *J Mater Chem*, 1992, 2: 875—887[[doi](#)]
- 17 Chen W, Kin J, Sun S H. Electro-oxidation of formic acid catalyzed by FePt nanoparticles. *Phys Chem Chem Phys*, 2006, 8 (23): 2779—2786[[doi](#)]
- 18 Iwasita T, Pastor E. A DEMS and FTIR spectroscopic investigation of adsorbed ethanol on polycrystalline platinum. *Electrochim Acta*, 1994, 39(4): 531—537[[doi](#)]
- 19 Tapan N A, Mustain W E, Gurau B, et al. Investigation of methanol oxidation electrokinetics on Pt using the asymmetric electrode technique. *J New Mater Electrochem Syst*, 2004, 7: 281—286
- 20 Wu G, Li L, Xu B Q. Effect of electrochemical polarization of PtRu/C catalysts on methanol electrooxidation. *Electrochim Acta*, 2004, 50: 1—10[[doi](#)]
- 21 Gojković S L, Vidaković T R, Durović D R. Kinetic study of methanol oxidation on carbon-supported PtRu electrocatalyst. *Electrochim Acta*, 2003, 48: 3607—3614[[doi](#)]
- 22 Chu D, Gilman S. Methanol electro-oxidation on unsupported Pt-Ru alloys at different temperatures. *J Electrochem Soc*, 1996, 143: 1685—1690[[doi](#)]