

以 Ag 为模板制备 Pt 纳米空球及其对甲醇氧化的电催化性能

熊婷¹, 林剑云¹, 商中瑾¹, 张贤士¹, 林旋¹, 田伟¹, 钟起玲¹, 任斌²

(1. 江西师范大学化学化工学院, 南昌 330022;

2. 厦门大学化学化工学院, 固体表面物理化学国家重点实验室, 厦门 361005)

摘要 以硝酸银为前驱体, 聚乙烯吡咯烷酮(PVP)为表面活性剂, 抗坏血酸(AA)为还原剂, 在 18 °C 下通过调节氢氧化钠的加入量合成了 2 种不同粒径的银溶胶; 以银溶胶为模板, 在室温下合成了不同粒径的铂包银(Ag@Pt)实心纳米粒子; 用浓氨水除去 Ag 核得到球壳上含残留银的铂纳米空球 [(Pt-Ag)_{hollow}] 及其修饰玻碳(GC)电极 [(Pt-Ag)_{hollow}/GC]; 再用电化学法除去 (Pt-Ag)_{hollow}/GC 电极上的残留银后, 制得铂纳米空球 (Pt_{hollow}) 修饰的 GC 电极 (Pt_{hollow}/GC). 采用扫描电子显微镜(SEM)、高分辨透射电子显微镜(HRTEM)、能量色散谱仪(EDS)和 X 射线衍射仪(XRD)等表征了 Pt_{hollow} 的形貌、组成和结构; 以甲醇为探针分子, 研究比较了 Pt_{hollow}/GC 和实心铂纳米粒子(Pt_{nano})修饰 GC 电极 (Pt_{nano}/GC) 对甲醇氧化的电催化活性. 结果表明, Pt_{hollow} 分散性好, 粒径比较均匀; 球壳多孔, 具有粗糙的内外表面, 比表面积大, 是由铂原子和多维多级的铂原子团簇构建的结晶度不高的多晶铂; Pt_{hollow}/GC 对甲醇的电催化氧化活性明显优于 Pt_{nano}/GC 电极, 且大大降低了贵金属 Pt 的用量.

关键词 银模板; 铂包银纳米粒子; 铂纳米空球; 电催化氧化

中图分类号 O646

文献标志码 A

随着人们生活水平的提高和社会需求的不断增加, 能源的急剧消耗和环境污染等问题成为制约社会可持续发展的一个重大问题, 因此发展高效低污染的有机小分子燃料电池技术具有重要的现实意义^[1-2]. 燃料电池具有效率高、安全性好、环境污染少、噪音低等优点, 被誉为 21 世纪最清洁高效的能源之一^[3-5]. 迄今, 燃料电池遇到的瓶颈问题之一是其阳极催化材料所依赖的铂基催化剂资源有限、价格昂贵且易被燃料电池燃料氧化所产生的毒性中间体 CO 毒化, 严重影响了燃料电池的使用寿命和商业化进程^[6-8]. 铂纳米空球 (Pt_{hollow}) 具有超强的结构稳定性、持久的量子尺寸和小尺寸效应^[9-11]、大的比表面积和对甲醇等 C₁ 有机小分子氧化很高的电催化活性, 可显著降低铂的用量和燃料电池成本以提高其性价比, 但铂纳米空球并未解决抗 CO 中毒的问题. 为了研制既对甲醇等 C₁ 有机小分子氧化具有高的电催化活性, 又具有抗 CO 中毒性能的纳米空球材料, 还需将 Pt-Pd^[12], Pt-Ru^[13, 14], Pt-Ru-Mo^[15] 和 Au-Pt-Ru 等具有抗 CO 中毒性能的铂基多元过渡金属阳极催化材料研制成相应的纳米空球.

制备空心(如空球、空管等)纳米粒子的方法较多, 其中模板法被普遍认为是一种简单有效的方法. 应该指出的是, 合成铂纳米空球的硒模板所用的亚硒酸有毒, 且处于氧族元素的硒比较活泼, 易与 Pd, Ru 等多数过渡金属形成硒化物, 导致难以将 Pt-Pd, Pt-Ru, Pt-Ru-Mo, Au-Pt-Ru 等铂基多元过渡金属制备成相应的对甲醇等 C₁ 有机小分子氧化有电催化活性的纳米空球. 因此, 有必要寻找比硒溶胶更合适的模板.

除硒模板外, 聚苯乙烯^[16]、二氧化硅^[17]、钴^[18]和银^[19]等胶体粒子也可被用作制备空心纳米粒子的模板. 与硒模板相比, 银模板无毒, 性能相对稳定, 不易与过渡金属形成化合物, 其合成所用原料及

收稿日期: 2014-02-24. 网络出版日期: 2014-10-17.

基金项目: 国家自然科学基金(批准号: 20663002)、厦门大学固体表面物理化学国家重点实验室基金(批准号: 200511)和江西省自然科学基金(批准号: 0620025)资助.

联系人简介: 钟起玲, 男, 教授, 主要从事表(界)面电化学研究、光谱电化学和纳米电化学研究. E-mail: zhqiling@163.com

工艺过程绿色环保. 本文以银溶胶为模板制备了铂纳米空球修饰玻碳电极($\text{Pt}_{\text{hollow}}/\text{GC}$), 并以甲醇为探针分子研究了 $\text{Pt}_{\text{hollow}}/\text{GC}$ 电极对甲醇的电催化氧化活性.

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

AgNO_3 , 上海申博化工有限公司; 抗坏血酸(AA), 上海银元化工有限公司; 六水合氯铂酸($\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$), 上海试剂一厂; $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (质量分数 25%)、甲醇、硫酸、氢氧化钠和氯化钠, 西陇化工股份有限公司; 聚乙烯吡咯烷酮(PVP, 分子量 55000), 西格玛奥德里奇(上海)贸易有限公司. 实验中所用试剂均为分析纯, 溶液均用三次蒸馏水配制.

用 LEO1530 场发射扫描电子显微镜 SEM(德国 LEO 公司) 检测核/壳结构 $\text{Ag}@ \text{Pt}$ 实心纳米粒子和 ($\text{Pt}-\text{Ag}$)_{hollow} 的表面形貌; 用 TECNAIF30 场发射高分辨透射电子显微镜(HRTEM) 及该电镜上配备的能量色散谱仪(EDS)(荷兰 FEI 公司) 和 X-pert PRO 型 X 射线衍射仪(XRD, 荷兰 PANalytical 公司) 检测 ($\text{Pt}-\text{Ag}$)_{hollow} 的结构与组成; 电化学循环伏安(CV) 实验在 CHI631b 型电化学工作站(上海辰华公司) 上进行.

1.2 样品的制备

1.2.1 银溶胶的合成 参照文献[20]方法合成银溶胶. 向圆底烧瓶中依次加入 20 mL 三次蒸馏水和 85 mg PVP, 搅拌溶解后再加入 85 mg AgNO_3 , 待 AgNO_3 溶解后在快速搅拌下加入 200 μL 5 mol/L NaCl 水溶液, 在暗室中继续搅拌 15 min, 得到氯化银(AgCl) 溶胶. 向另一个圆底烧瓶中加入适量 0.5 mol/L NaOH 溶液和 20 mL 50 mmol/L AA 溶液, 再滴加 2.5 mL 上述新制的 AgCl 溶胶, 在暗室中继续搅拌 2 h 即得褐绿色银溶胶. 通过调节 NaOH 溶液的加入量可以合成颗粒粒径不同的银溶胶.

1.2.2 $\text{Ag}@ \text{Pt}$ 和 ($\text{Pt}-\text{Ag}$)_{hollow} 的制备 向圆底烧瓶中加入 40 mL 5 mmol/L AA 溶液和 2.5 mL 新制银溶胶, 搅拌混匀后, 继续滴加一定量 $\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 溶液(0.0193 mol/L), 搅拌反应 5 h, 当颜色不再变化时, 即得到核/壳结构 $\text{Ag}@ \text{Pt}$ 实心纳米粒子. 将 $\text{Ag}@ \text{Pt}$ 离心清洗数次后浓缩于离心管中, 加入浓氨水静置 24 h 以除去银模板, 最后用三次蒸馏水离心、清洗数次, 即得到($\text{Pt}-\text{Ag}$)_{hollow}.

1.2.3 ($\text{Pt}-\text{Ag}$)_{hollow}/\text{GC}, $\text{Pt}_{\text{hollow}}/\text{GC}$ 和 $\text{Pt}_{\text{nano}}/\text{GC}$ 电极的制备 参照文献[21]方法制备 $\text{Pt}_{\text{hollow}}/\text{GC}$ 电极. 将($\text{Pt}-\text{Ag}$)_{hollow} 胶体离心、清洗、浓缩后, 用移液器移取 6 μL 滴至经机械和电化学抛光的玻碳(GC) 电极(直径为 3 mm) 表面, 置于真空干燥器中干燥, 即得到($\text{Pt}-\text{Ag}$)_{hollow}/\text{GC}; 将($\text{Pt}-\text{Ag}$)_{hollow}/\text{GC} 电极置于 0.5 mol/L H_2SO_4 溶液中, 在 -0.2 ~ 1.25 V 的电位区间循环伏安扫描除去残留银, 直至出现多晶铂的标准 CV 曲线后, 即可得到 $\text{Pt}_{\text{hollow}}/\text{GC}$. 将 GC 电极依次进行机械和电化学抛光后, 置于 4 mmol/L $\text{H}_2\text{PtCl}_6 + 0.1$ mol/L H_2SO_4 溶液中, 在 -0.25 ~ 0.5 V 电位区间内循环伏安扫描 20 min, 即可得到 $\text{Pt}_{\text{nano}}/\text{GC}$, Pt_{nano} 粒径约为 120 nm.}}}

1.3 电化学实验

分别以 $\text{Pt}_{\text{hollow}}/\text{GC}$ 和 $\text{Pt}_{\text{nano}}/\text{GC}$ 为工作电极, 铂丝环作对电极, 饱和甘汞电极(SCE) 作参比电极, 甲醇为探针分子, 考察上述研究电极对甲醇的电催化氧化性能. 每次实验之前, 工作电极均先在 0.5 mol/L H_2SO_4 溶液中进行电化学循环伏安扫描至出现标准的 CV 曲线, 以氢吸附、脱附峰面积的电量计算各电极的活性面积^[22], 并在制备 $\text{Pt}_{\text{hollow}}/\text{GC}$ 和 $\text{Pt}_{\text{nano}}/\text{GC}$ 电极时尽可能使其电活性面积基本一致, 以便比较它们对探针分子电氧化的催化活性. 若不作特别说明, 本文电化学循环伏安扫描速度均为 50 mV/s, 所述的电位均相对于 SCE, 所有电化学实验均在室温下进行.

2 结果与讨论

2.1 银溶胶及铂空球的表征

图 1(A) 和 (B) 分别是控制 NaOH 的加入量为 1.8 和 2.0 mL 所得银纳米粒子的 SEM 照片. 可见银纳米粒子呈类球形, 为多面体结构, 表面较光滑, 大小均一, 分散性较好. 由图 1(C) 和 (D) 可见, 相应银纳米粒子的粒径大小分别约为 95 和 65 nm. 图 1 的结果表明, 增加 NaOH 的加入量, 银纳米粒子

的粒径反而减小. 即银纳米粒子的粒径可通过加入不同剂量的 NaOH 溶液以调节反应体系的 pH 值来控制. 这也许与 NaOH 可调节 AA 还原银离子的能力, 从而调控反应体系的成核速率^[23, 24], 实现对银纳米颗粒尺寸的调节与控制有关.

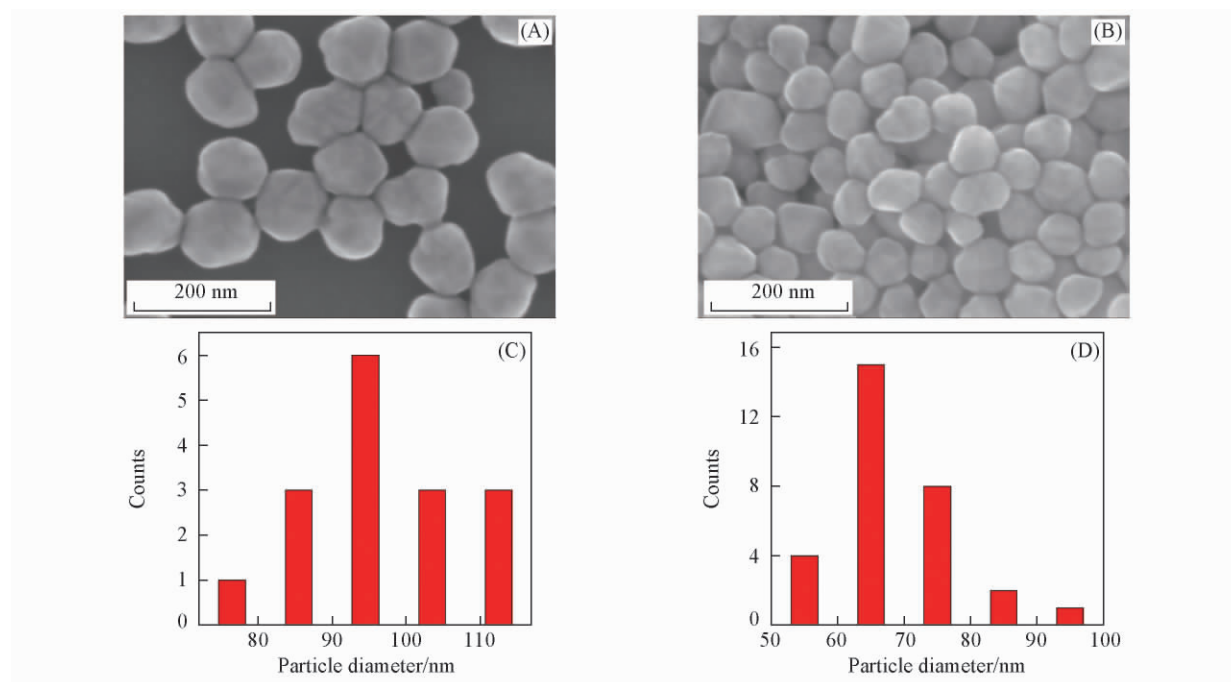


Fig. 1 SEM images(A , B) and size distributions(C , D) of as-prepared Ag nanoparticles
V(NaOH) /mL: (A , C) 1. 8; (B , D) 2. 0.

图 2(A) 和 (B) 是以粒径为 65 nm 的银溶胶为模板, 铂与银摩尔比分别为 1: 1 和 2: 1 所合成的 $(\text{Pt-Ag})_{\text{hollow}}$ 的 SEM 照片. 可见, 样品呈类球形, 粒径较均一, 分散性好, 表面比较粗糙. 由图 2(C) 和 (D) 可见, 相应的 $(\text{Pt-Ag})_{\text{hollow}}$ 的粒径大小分别约为 95 和 105 nm. 图 2(B) 中的插图是直径为 105 nm 的

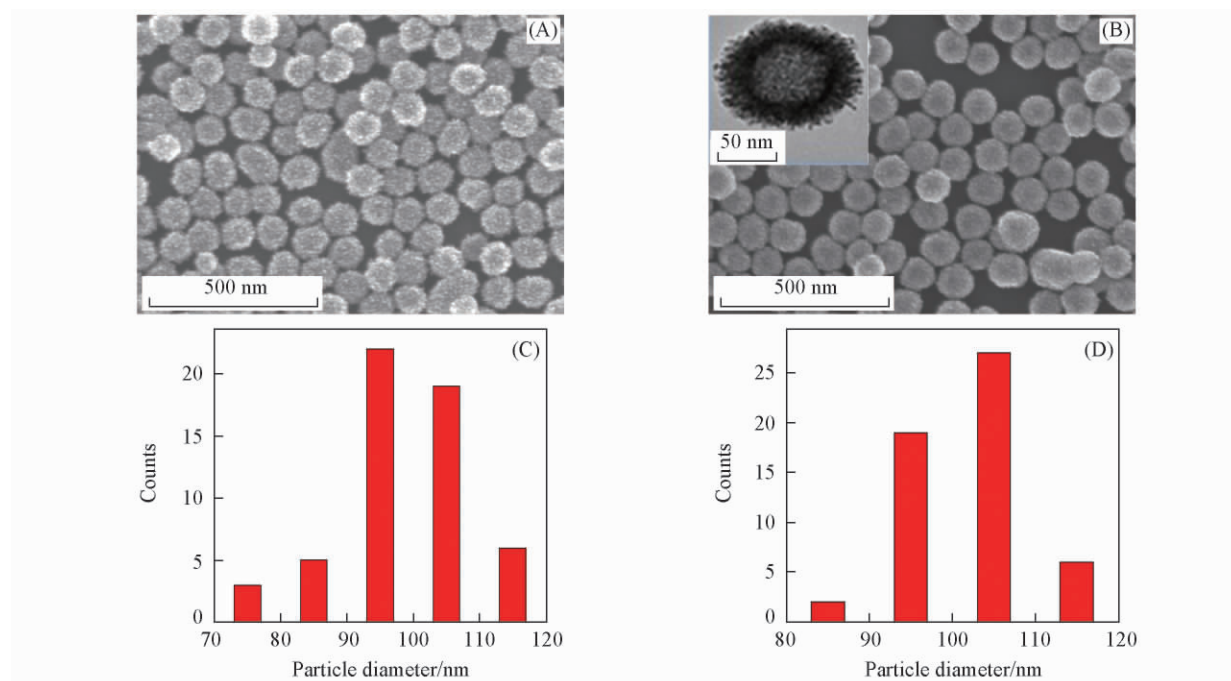


Fig. 2 SEM images(A , B) and size distributions(C , D) of $(\text{Pt-Ag})_{\text{hollow}}$ with different shell thickness synthesized with Pt/Ag molar ratios of 1: 1(A , C) and 2: 1(B , D)

Inset in (B) is the HRTEM image of $(\text{Pt-Ag})_{\text{hollow}}$.

(Pt-Ag)_{hollow} (若无特别说明, 本文均以此空球电化学除去残留银后所得 Pt_{hollow}/GC 作为研究电极) 的 HRTEM 照片. 可见该样品确实为空球结构^[25-26], 壳厚约为 20 nm, 球壳多孔, 具有粗糙的内外表面, 比表面积大, 但其表面形貌与用硒溶胶作模板所合成的铂纳米空球不同^[27], 是由多维、多级的铂原子簇形成的纳米线所构建.

图 3 为 (Pt-Ag)_{hollow} 的 EDS 图. 可见 (Pt-Ag)_{hollow} 中的主要成分为铂, 但还有少量的银残留, 说明用化学除银法难以把银彻底除去. 图 3 插图为粒径 95 nm (Pt-Ag)_{hollow} 的 TEM 照片, 该图再次证明所合成的 (Pt-Ag)_{hollow} 确实为空心结构.

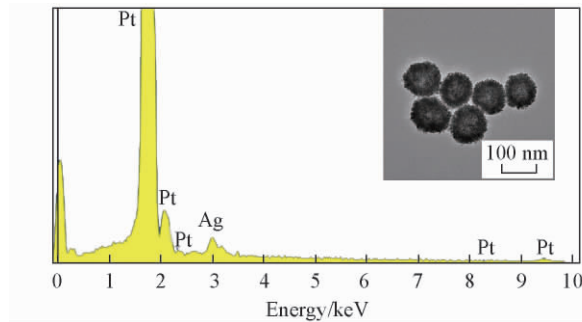


Fig. 3 EDS spectrum and TEM image of (Pt-Ag)_{hollow} nanospheres

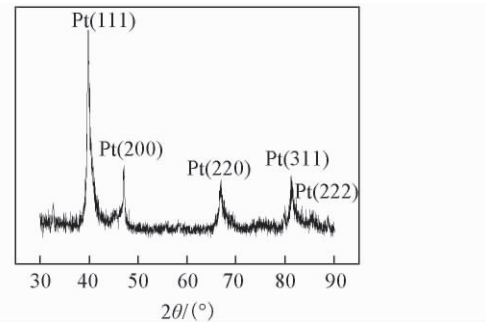


Fig. 4 XRD pattern of (Pt-Ag)_{hollow} nanospheres

图 4 为 (Pt-Ag)_{hollow} 的 XRD 谱图. 图中 $2\theta = 40.1^\circ, 46.8^\circ, 67.8^\circ, 81.4^\circ$ 和 85.7° 的 5 个谱峰分别为面心立方 (fcc) 铂的 (111), (200), (220), (311) 和 (222) 晶面的特征衍射峰, 其峰位与标准多晶铂的基本一致, 但信噪比较差, 谱峰不锐利, 半峰宽较大^[28]. 这表明 (Pt-Ag)_{hollow} 中残存的少量银未与铂形成银铂合金或化合物, 也说明铂结晶度不高, 大部分还以活性铂原子或铂原子簇的形式存在. XRD 谱中未检测到银的相关衍射峰, 可能是因银的量较少, 其衍射峰太弱而被铂的衍射峰所覆盖.

图 5 (A) 和 (B) 分别为 (Pt-Ag)_{hollow}/GC, Pt_{hollow}/GC 和 Pt_{nano}/GC 电极在 0.5 mol/L H₂SO₄ 溶液中的 CV 曲线. 从 (Pt-Ag)_{hollow}/GC 电极的 CV 曲线 [图 5 (A)] 可见, 在开始 CV 扫描时, 氢的吸-脱附峰 (峰 1 和峰 5) 受到明显抑制, 这表明残留的银占据了铂表面活性位点, 抑制了氢在铂表面的吸-脱附; 随扫描圈数的增加电极表面上的银不断溶解, 银的氧化峰 (峰 3) 逐渐减小^[29], 铂的活性位点逐渐增多, 氢的吸-脱附峰和铂的氧化峰 (峰 2) 逐渐增大, 铂与银还原的混合峰 (峰 4) 电位不断正移, 且越来越接近纯多晶铂的峰形, 这一过程实际上是 (Pt-Ag)_{hollow}/GC 电极除去残留银逐渐转变为 Pt_{hollow}/GC 电极的过程, 表明电化学方法可除去 (Pt-Ag)_{hollow} 中的残留银而制得 Pt_{hollow}/GC 电极.

从图 5 (B) 可以看到, Pt_{hollow}/GC 和 Pt_{nano}/GC 在 0.5 mol/L H₂SO₄ 溶液中的 CV 曲线基本重叠. 这一方面再次表明 (Pt-Ag)_{hollow}/GC 电极的残留银已基本除去, 确实制得 Pt_{hollow}/GC 电极; 另一方面显示所制备的 Pt_{hollow}/GC 和 Pt_{nano}/GC 电极活性面积基本一致, 可用于相互比较对甲醇等 C₁ 有机小分子电氧化的催化活性.

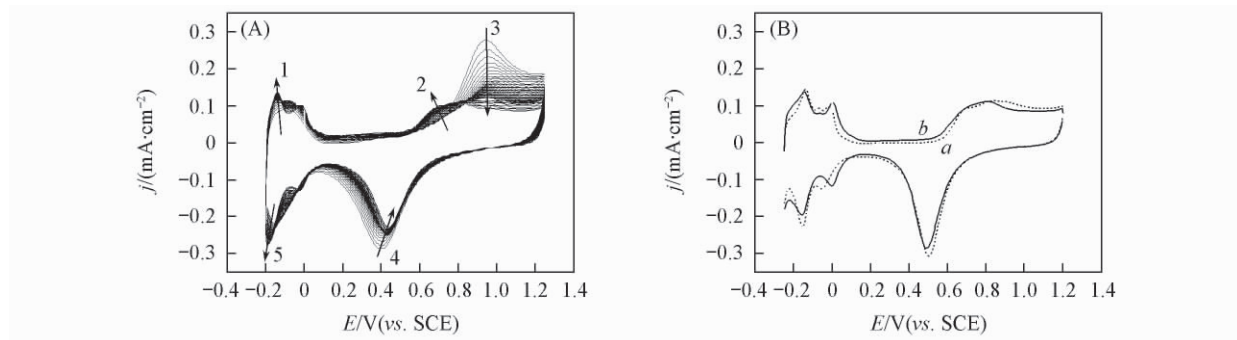


Fig. 5 CVs of (Pt-Ag)_{hollow}/GC (A), Pt_{hollow}/GC (a) and Pt_{nano}/GC (b) (B) electrodes in 0.5 mol/L H₂SO₄ solution (scan rate: 50 mV/s)

2.2 $\text{Pt}_{\text{hollow}}/\text{GC}$ 和 $\text{Pt}_{\text{nano}}/\text{GC}$ 电极对甲醇氧化的电催化行为

图 6(A) 和 (B) 分别为 $\text{Pt}_{\text{hollow}}/\text{GC}$ 和 $\text{Pt}_{\text{nano}}/\text{GC}$ 电极在 0.1 mol/L CH_3OH + 0.1 mol/L H_2SO_4 溶液中的 CV 曲线和计时电流 ($I-t$) 曲线. 图 6(A) 中, $\text{Pt}_{\text{hollow}}/\text{GC}$ 和 $\text{Pt}_{\text{nano}}/\text{GC}$ 电极电催化氧化甲醇的正扫氧化峰电流密度分别为 4.31 和 3.31 mA/cm^2 , 负扫氧化峰电流密度分别为 4.46 和 3.46 mA/cm^2 . 不管是正扫还是负扫, 甲醇在 $\text{Pt}_{\text{hollow}}/\text{GC}$ 上的氧化峰电流密度均约为 $\text{Pt}_{\text{nano}}/\text{GC}$ 的 1.3 倍; 二者正扫的氧化峰电位分别为 0.53 和 0.56 V, 前者比后者负移了 0.03 V. 图 6(A) 的结果表明, $\text{Pt}_{\text{hollow}}/\text{GC}$ 对甲醇的电催化氧化活性优于 $\text{Pt}_{\text{nano}}/\text{GC}$ 电极. 图 6(B) 是 $\text{Pt}_{\text{hollow}}/\text{GC}$ 和 $\text{Pt}_{\text{nano}}/\text{GC}$ 电极在甲醇溶液中的 $I-t$ 曲线(插图表示电位阶跃过程), 可见 200 s 末的电流密度分别为 2.78 和 2.33 mA/cm^2 , 前者约为后者的 1.2 倍, 同样表明 $\text{Pt}_{\text{hollow}}/\text{GC}$ 电极对甲醇的电催化氧化活性优于 $\text{Pt}_{\text{nano}}/\text{GC}$ 电极, 也印证了图 6(A) 的实验结果. $\text{Pt}_{\text{hollow}}/\text{GC}$ 电极对甲醇电氧化的催化活性比 $\text{Pt}_{\text{nano}}/\text{GC}$ 电极更高, 这可能与 $\text{Pt}_{\text{hollow}}$ 球壳多孔、球壳由多维多级的铂原子簇形成的纳米线所构建、具有更显著的小尺寸效应和量子尺寸效应有关^[30-32].

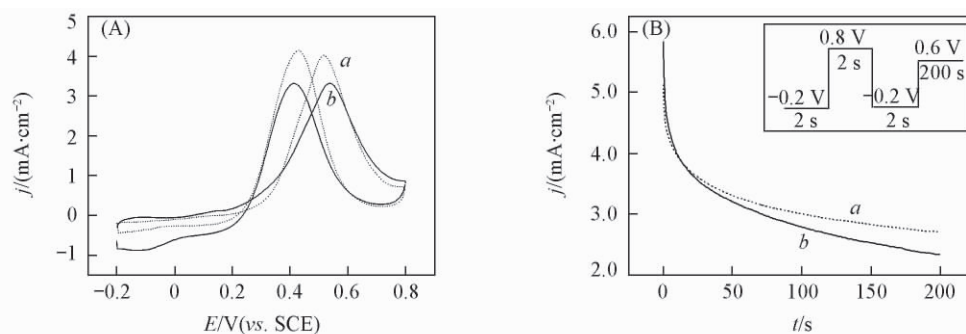


Fig. 6 CVs (A) and $I-t$ curves (B) of $\text{Pt}_{\text{hollow}}/\text{GC}$ (a) and $\text{Pt}_{\text{nano}}/\text{GC}$ (b) electrodes in 0.1 mol/L CH_3OH + 0.1 mol/L H_2SO_4 solution

Scan rate: 50 mV/s. Inset shows the potential step process.

综上所述, 本文用比硒纳米粒子化学活性低的银纳米粒子为模板制备了 $\text{Pt}_{\text{hollow}}$ 及 $\text{Pt}_{\text{hollow}}/\text{GC}$ 电极, 并以甲醇为探针分子, 考察了 $\text{Pt}_{\text{hollow}}/\text{GC}$ 和 $\text{Pt}_{\text{nano}}/\text{GC}$ 电极对甲醇氧化的电催化行为. 结果表明, 尽管以银为模板合成的 $\text{Pt}_{\text{hollow}}$ 表面形貌与以硒为模板时不同, 但对甲醇的电催化氧化活性同样高于 Pt_{nano} .

参 考 文 献

- [1] Liu J. G., Sun G. Q., *Physics*, **2004**, 33(2), 79—84 (刘建国, 孙公权. 物理, **2004**, 33(2), 79—84)
- [2] Witham C. K., Chun W., Valdez T. I., Narayanan S. R., *Electrochem. Solid State Lett.*, **2000**, 3(11), 497—500
- [3] Uhm S., Lee H. J., Kwon Y., Lee J., *Angew. Chem.*, **2008**, 120(52), 10317—10320
- [4] Hou M., Yi B. L., *J. Electrochem.*, **2012**, 18(1), 1—13 (侯明, 衣宝廉. 电化学, **2012**, 18(1), 1—13)
- [5] Yi B. L., *Fuel Cells — Principle, Technologies and Applications*, Chemical Industry Press, Beijing, **2003**, 1—7 (衣宝廉. 燃料电池——原理, 技术和应用, 北京: 化学工业出版社, **2003**, 1—7)
- [6] Bashiam R., Zelenay P., *Nature*, **2006**, 443, 63—66
- [7] Chen W. M., Sun G. Q., Zhao X. S., Sun P. C., Yang S. H., Xin Q., *Chem. J. Chinese Universities*, **2007**, 28(5), 928—931 (陈维民, 孙公权, 赵新生, 孙丕昌, 杨少华, 辛勤. 高等学校化学学报, **2007**, 28(5), 928—931)
- [8] Chen W. M., Xin Q., *Chem. J. Chinese Universities*, **2009**, 30(7), 1259—1267 (陈维民, 辛勤. 高等学校化学学报, **2009**, 30(7), 1259—1267)
- [9] Kim S. W., Kim M., Lee W. Y., Hyeon T., *J. Am. Chem. Soc.*, **2002**, 124(26), 7642—7643
- [10] Huang D. H., *Nanotechnology and Applications*, Textile University Press of China, Shanghai, **2001**, 14 (黄德欢. 纳米技术与应用, 上海: 中国纺织大学出版社, **2001**, 14)
- [11] Liang H. P., Zhang H. M., Hu J. S., Guo Y. G., Wan L. J., Bai C. L., *Angew. Chem.*, **2004**, 116(12), 1566—1569
- [12] Chen Z. W., Waje M., Li W. Z., Yan Y. S., *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2007**, 46(22), 4060—4063
- [13] Gasteiger H. A., Markovic N. M., Ross P. N., *J. Phys. Chem.*, **1995**, 99(20), 8290—8301
- [14] Radmilovic V., Gasteiger H. A., Ross P. N., *J. Catal.*, **1995**, 154(1), 98—106
- [15] Lima A., Hahn F., Leger J. M., *Russian J. Electrochem.*, **2004**, 40(3), 326—336
- [16] Wijnhoven J. E. G., Vos W. L., *Science*, **1998**, 281, 802—804

- [17] Graf C. , Blaaderen A. , *Langmuir* , **2002** , *18* , 524—534
- [18] Liang H. P. , Zhang H. M. , Hu J. S. , Guo Y. G. , Wan L. J. , Bai C. L. , *Angew. Chem. Int. Ed.* , **2004** , *43* , 1540—1543
- [19] Sun Y. , Mayers B. T. , Xia Y. , *Nano Lett.* , **2002** , *2* , 481—485
- [20] Chen B. , Jiao X. L. , Chen D. R. , *Crystal Growth Design* , **2010** , *10*(8) , 3378—3386
- [21] Mayers B. , Jiang X. , Sunderland D. , Cattle B. , Xia Y. , *J. Am. Chem. Soc.* , **2003** , *125*(44) , 13364—13365
- [22] Trasattia S. , Petrii O. A. , *Pure & Appl. Chem.* , **1991** , *63*(5) , 711—734
- [23] Nikoobakht B. , El-Sayed M. A. , *Chem. Mater.* , **2003** , *15*(10) , 1957—1962
- [24] LaMer V. K. , Dinegar R. H. , *J. Am. Chem. Soc.* , **1950** , *72*(11) , 4847—4854
- [25] Feng Y. Y. , Zhang G. R. , Ma J. H. , Liu G. , Xu B. Q. , *Phys. Chem. Chem. Phys.* , **2011** , *13* , 3863—3872
- [26] Li C. , Yamauchi Y. , *Phys. Chem. Chem. Phys.* , **2013** , *15* , 3490—3496
- [27] Chen M. Q. , Lin J. Y. , Deng X. C. , Zhang X. T. , Zhong Q. L. , Ren B. , Tian Z. Q. , *CIESC Journal* , **2013** , *64*(3) , 1030—1035
(程美琴, 林剑云, 邓小聪, 张贤士, 钟起玲, 任斌, 田中群. 化工学报, **2013** , *64*(3) , 1030—1035)
- [28] Lin J. Y. , Cheng M. Q. , Zhang X. T. , Shang Z. J. , Xiong T. , Lin X. , Tian W. , Zhong Q. L. , Ren B. , *Scientia Sinica Chimica* , **2013** , *43*(11) , 1520—1526(林剑云, 程美琴, 张贤士, 商中瑾, 熊婷, 林旋, 田伟, 钟起玲, 任斌. 中国科学: 化学, **2013** , *43* (11) , 1520—1526)
- [29] Xu J. B. , Zhao T. S. , Liang Z. X. , *J. Phys. Chem. C* , **2008** , *112*(44) , 17362—17367
- [30] Winczewski S. , Rybicki J. , *Computational Methods in Science and Technology* , **2011** , *17*(1/2) , 75—85
- [31] Xiao L. , Wang L. C. , *J. Phys. Chem. A* , **2004** , *108* , 8605—8614
- [32] Zhang B. , Li J. F. , Zhong Q. L. , Ren B. , Tian Z. Q. , Zou S. Z. , *Langmuir* , **2005** , *21*(16) , 7449—7455

Preparation of Pt Hollow Nanoparticles Using Ag as the Template and Electrocatalytic Performance for Methanol Oxidation[†]

XIONG Ting¹ , LIN Jianyun¹ , SHANG Zhongjin¹ , ZHANG Xiantu¹ , LIN Xuan¹ ,
TIAN Wei¹ , ZHONG Qiling^{1*} , REN Bin²

(1. College of Chemistry and Chemical Engineering , Jiangxi Normal University , Nanchang 330022 , China;
2. State Key Laboratory of Physical Chemistry of Solid Surfaces , College of Chemistry and
Chemical Engineering , Xiamen University , Xiamen 361005 , China)

Abstract Ag nanoparticles with two different particle sizes and uniform size-distribution were prepared at 18 °C by adjusting the adding amount of the NaOH solution , using silver nitrate as the precursor , polyvinylpyrrolidone(PVP) as the surfactant , ascorbic acid(AA) as the reductant. Pt hollow(Pt_{hollow}) nanospheres with different shell thicknesses and modified glassy carbon(GC) electrode(Pt_{hollow}/GC) were synthesized by adjusting the amount of precursor H₂PtCl₆ · 6H₂O at room temperature , using Ag colloids as the template. The morphology , composition and structure of Pt_{hollow} were characterized by scanning electron microscopy (SEM) , high resolution transmission electron microscopy(HRTEM) , energy-dispersive X-ray spectroscopy (EDS) , X-ray diffraction(XRD) and other detection techniques; the electrocatalytic oxidation activity of Pt_{hollow}/GC , Pt solid nanoparticle modified GC(Pt_{nano}/GC) electrode were studied and compared using methanol as a probe molecule. The results show that the Pt_{hollow} nanospheres have a uniform particle size and good dispersity , and the electrocatalytic oxidation activity of Pt_{hollow}/GC for methanol is significantly higher than that of Pt_{nano}/GC electrode.

Keywords Ag template; Ag@ Pt nanoparticles; Pt_{hollow} nanoparticles; Electrocatalytic oxidation

(Ed. : S , Z , M)

[†] Supported by the National Natural Science Foundation of China(No. 20663002) , the Foundation of State Key Laboratory of Physical Chemistry of Solid Surfaces , Xiamen University , China(No. 200511) and the Natural Science Foundation of Jiangxi Province , China(No. 0620025) .