

团聚铂纳米粒子电极在甲醇氧化中的电催化特性*

陈 卫 孙世刚 司 迪 陈声培

(厦门大学化学系 固体表面物理化学国家重点实验室 厦门 361005)

摘要 用 H_2 还原法并以 Nafion 作为稳定剂合成团聚的 Pt 纳米粒子, 负载于玻碳表面制备电催化剂. 透射电子显微镜 (TEM) 和扫描电子显微镜 (SEM) 表征结果指出, 团聚 Pt 纳米粒子的平均尺寸约为 400 nm. 运用电化学循环伏安法 (CV) 和原位傅立叶变换红外反射光谱 (*in situ* FTIRS) 研究甲醇的氧化过程, 发现团聚 Pt 纳米粒子电极具有较高的电催化活性. 原位 FTIRS 研究结果检测到甲醇在所制备的电催化剂上氧化的中间体为线型吸附态 CO 物种, 其红外吸收给出异常红外效应的光谱特征.

关键词: 团聚 Pt 纳米粒子, 甲醇, 电催化氧化, 原位 FTIRS

中图分类号: O646.54, O433

选择和制备高性能的电催化剂是电化学催化研究中最重要课题之一. 由于金属铂的催化活性较高, 近年来, 通过在各种载体上沉积铂、铂的氧化物及铂的合金 (如 Pt-Ru, Pt-Pb, Pt-Sb 等) 制备电催化剂是当前一个研究热点, 在直接甲醇燃料电池中有一定应用价值^[1-5]. 纳米材料具有小尺寸效应、量子效应、表面效应等, 表现出许多不同于本体材料的独特性能. 由于催化反应一般是在催化剂的表面进行, 因此纳米微粒的比表面较大是其作为电催化剂非常有利的一个因素. 近来的一些研究已经表明, 纳米尺度的铂材料对某些反应的催化性能优于传统的催化剂^[6-7]. 本文在含 Nafion 的水溶液中合成团聚 Pt 纳米粒子, 运用电化学循环伏安和原位 FTIRS 反射光谱等方法研究了其对甲醇氧化的电催化特性, 以及团聚 Pt 纳米粒子的特殊红外光学性能.

1 实验

1.1 团聚 Pt 纳米粒子的合成

称取适量的 $H_2PtCl_6 \cdot 6H_2O$, 加入 0.3 mL 5% (体积比) 的 Nafion 溶液, 先用高纯 N_2 除去混合溶液中的 O_2 , 再缓慢通入 H_2 1 h, 观察到溶液由原来的浅黄色变为黑色, 即得到团聚的 Pt 纳米粒子. 用 H_2 作为还原剂的一个优点是可以避免其它化学还原剂对胶体溶液的污染.

1.2 电极制备及实验方法

玻碳 (GC) 表面用 1~6 号金相砂纸及 5~0.5 μm 的 Al_2O_3 研磨, 然后以超声波水浴除去表面杂质. 烘干后在其表面滴加两滴预先制备的团聚 Pt 纳米粒子胶体溶液. 由于胶体中含有 Nafion 溶液, 溶剂挥发后在电极表面形成一层薄膜, 无须再加其它粘合剂. Nafion 膜也是直接甲醇燃料电池中常用的质子交换膜, 由此制备的电极对直接甲醇燃料电池电催化研究亦具有重要意义. 所制备的电极作为工作电极, 记为 $Pt_{团聚}/GC$. 辅助电极为铂黑电极, 参比电极采用饱和甘汞电极 (SCE). 为避免电化学检测时参比电极中 Cl^- 、 K^+ 等离子的干扰, 用液桥 (电解质溶液) 将其与电解池隔开. 溶液由 Milipore 超纯水、优级纯硫酸和分析纯甲醇试剂配制. 测量前向溶液中通高纯氮气除氧.

电化学测量在 PC 微机控制的 XHD-II 型恒电位仪 (厦门大学化学系) 上进行. 若未指明, 循环伏安研究中的电位扫描速度均为 $50 mV \cdot s^{-1}$. 所有实验均在室温下进行. 电化学原位 FTIRS 实验采用多步电位阶跃方法 (MS-FTIRS)^[8], 所测得的光谱为电位差谱, 表示为

$$\Delta R/R = [R(E_S) - R(E_R)] / R(E_R) \quad (1)$$

$R(E_S)$ 和 $R(E_R)$ 分别为研究电位 E_S 和参考电位 E_R 下采集的单光束光谱. 根据 (1) 式, 在 E_S 的红外吸收给出负向谱峰, 而在 E_R 的红外吸收给出正向谱峰.

2002-09-27 收到初稿, 2003-01-12 收到修改稿. 联系人: 孙世刚 (E-mail: sgsun@xmu.edu.cn; Tel: 0592-2180181). * 国家自然科学基金

基金 (0206039, 20021002) 和国家重点基础研究发展规划项目 (002CB211800) 资助

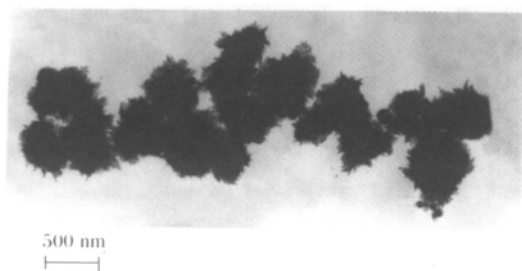
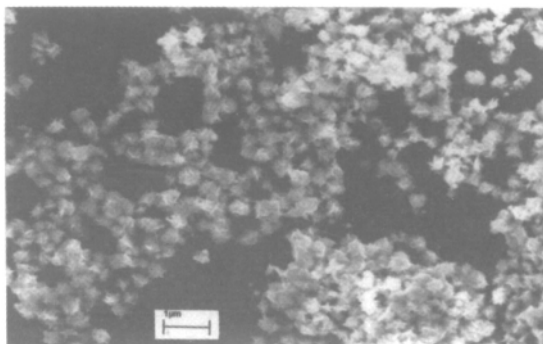


图1 团聚Pt纳米粒子的TEM图

Fig. 1 TEM pattern of agglomerates of Pt nanoparticles

图2 Pt_n^{ag}/GC 电极表面的SEM图Fig. 2 SEM pattern of surface of electrode (10⁴ ×)

2 结果与讨论

2.1 团聚Pt纳米粒子的TEM及Pt_n^{ag}/GC电极的SEM表征

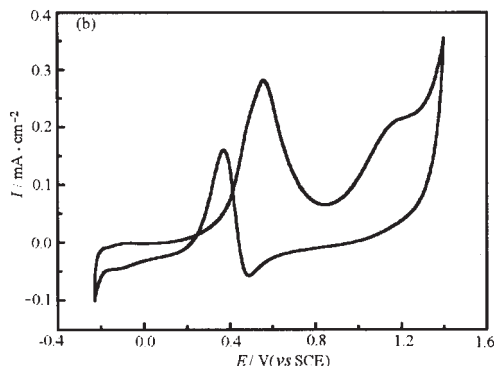
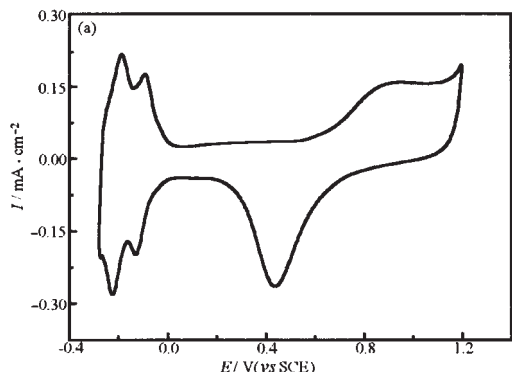
图1为所制备的团聚Pt纳米粒子的透射电子显微镜图,测量得到其平均尺度约为400 nm.图2为Pt_n^{ag}/GC电极表面的扫描电子显微镜照片.电极表面的团聚Pt纳米粒子的大小和形状与TEM表征的结果一致.由TEM图可以看出,每个团聚Pt纳米粒子其实是由很小的Pt纳米粒子聚集而成.

2.2 Pt_n^{ag}/GC电极的电化学循环伏安表征及其对甲醇氧化的电催化特性

图3(a)为Pt_n^{ag}/GC电极在0.5 mol·L⁻¹H₂SO₄溶液中的电化学循环伏安(CV)曲线.在-0.17 V和-0.02 V附近给出两对电流峰,为氢在Pt表面的电化学吸脱附特征.图3(b)是0.5 mol·L⁻¹H₂SO₄+0.1 mol·L⁻¹CH₃OH溶液中甲醇在Pt_n^{ag}/GC电极上氧化的CV曲线.与图3(a)相比,在氢的吸脱附电位区间(-0.25~0.05 V),吸脱附电流明显减小,说明Pt_n^{ag}/GC电极上大部分Pt的表面位被甲醇的解离吸附物(CO)所覆盖.在正向电位扫描中,当电位低于0.15 V时,甲醇的氧化电流趋近于零;

随着电位升高,表面吸附物在吸附氧的参与下逐渐氧化脱附,释放Pt表面活性位,使甲醇的氧化电流迅速增加,在0.57 V处达到最大值0.28 mA·cm⁻²,然后下降,在1.17 V处给出一氧化电流肩峰.由文献[9-11]知,上述CV特征归因于电位扫描中Pt电极表面生成的氧化物种的影响:在较低电位下,Pt表面生成低价态的氧化物(如PtOH, PtO, Pt(OH)₂等),它们是甲醇氧化的活性中间体,导致甲醇的氧化电流增大;但升高电位,生成的高价Pt表面氧化物(如为Pt(OH)₂, PtO₂等)为毒性物种,因此在电位高于0.55 V致使氧化电流下降.在负向电位扫描过程中,一直到0.55 V都没有观察到甲醇氧化电流,只有当电位低于0.55 V后电极表面铂的高价氧化物被还原,Pt表面才重新活化,从而在0.35 V出现甲醇的氧化电流峰.正、负向电位扫描中氧化电流峰的电位相差约0.20 V.与其它铂修饰电极相比^[2],甲醇在Pt_n^{ag}/GC电极上的氧化电位明显降低,说明甲醇在此电极上氧化能量较低,Pt_n^{ag}/GC电极具有很好的电催化活性.

改变电位扫描速度的结果见图4.可以看到,随着电位扫描速度增加,正向电位扫描过程中在0.4

图3 Pt_n^{ag}/GC电极在不同溶液中的循环伏安图Fig. 3 Cyclic voltammograms of Pt_n^{ag}/GC electrode in different solutions(a) 0.5 mol·L⁻¹H₂SO₄; (b) 0.5 mol·L⁻¹H₂SO₄+0.1 mol·L⁻¹CH₃OH.

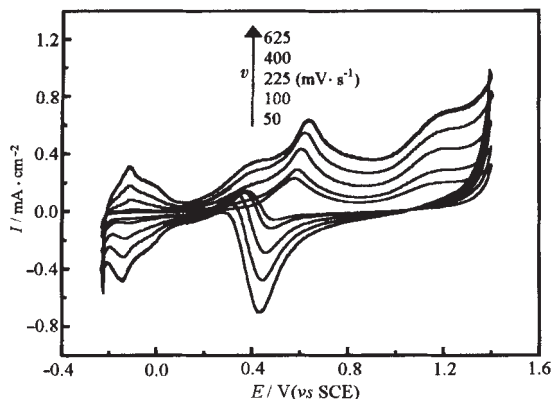


图4 甲醇在不同电位扫描速度的循环伏安曲线

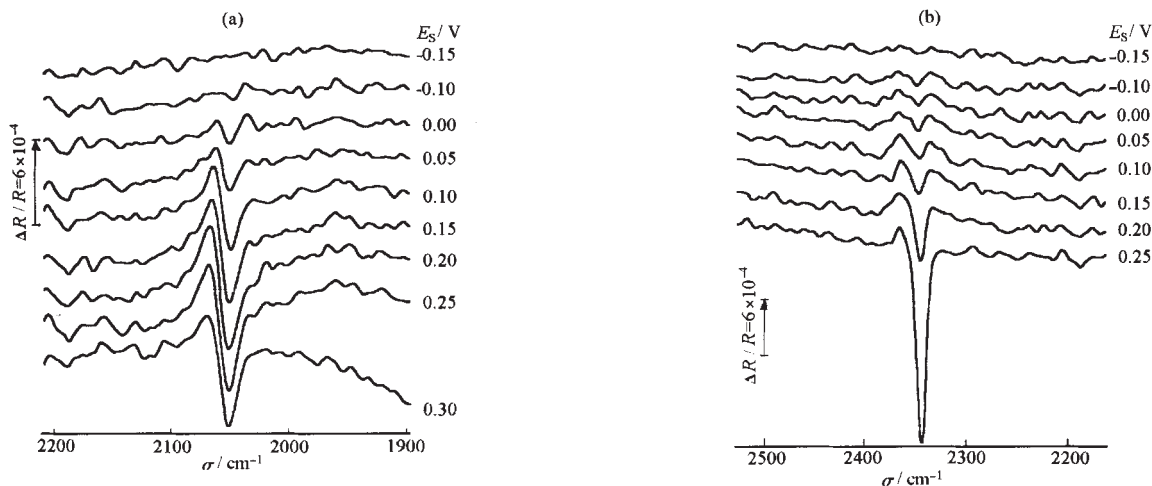
Fig. 4 Cyclic voltammograms of methanol oxidation at different scan rate

V 附近出现一电流肩峰,其峰值逐渐增大并向正电位方向移动,同时位于 0.57 V 附近的电流峰逐渐正移,峰值电流亦逐渐增大;负向电位扫描中的甲醇氧化电流逐渐减小,并且其峰电位向负方向移动.正向电位扫描过程中,位于 0.57 V 处甲醇氧化峰的电流密度与电位扫描速度的平方根呈直线关系,由 Randles 和 Sevcik 方程 $i_p = 269 n^{3/2} AD^{1/2} v^{1/2} c_0$ 可知,峰电流 i_p 正比于扫描速度 v 的平方根,是扩散控制过程的特征.当改变甲醇浓度为 0.05、0.01、0.005 和 0.001 mol · L⁻¹ 时,峰电流 i_p 与扫描速度的平方根同样保持线性变化关系.在负向电位扫描中,随着电位扫描速度的增加,位于 0.35 V 附近的甲醇氧化电流的峰电位负移、电流密度逐渐减小,归因于随着扫描速度的增加,本体溶液中的甲醇来不及扩散到电极表面,同时表面 Pt 氧化物的还原电位负移造成.从上面的实验结果及讨论可知,甲醇的氧

化是一个比较复杂的过程,不仅有本体溶液中甲醇扩散传质的影响、甲醇本身的解离和氧化,还包括解离吸附物种的氧化,以及 Pt 纳米粒子的氧化和还原对甲醇氧化的控制.

2.3 原位 FTIR 反射光谱研究结果

原位 FTIR 是研究有机小分子电催化反应机理的重要手段,能够从分子水平上检测反应中间物.在 0.5 mol · L⁻¹ H₂SO₄ + 0.1 mol · L⁻¹ CH₃OH 中,固定参考电位 E_R 为 -0.15 V,逐步升高研究电位 E_S ,得到一系列红外光谱.可观察到在 2 050 cm⁻¹ 附近出现了典型的线型吸附态 CO (CO_L) 的红外吸收峰以及在 2 345 cm⁻¹ 附近的 CO₂ 的红外吸收峰.图 5(a) 给出 CO_L 红外吸收峰随 E_S 电位变化的原位 FTIR 光谱.根据电位差谱 (Δ) 式的定义和根据 Stark 效应 CO_L 红外吸收峰随电位升高正移的变化规律,在正常的情况下,红外双极峰中位于低波数的正向谱峰归属于参考电位 (低电位) 下吸附物种的吸收,而高波数下的负向谱峰归属于研究电位 (高电位) 下该吸附物种的吸收^[12].但图 5(a) 给出的线型 CO 物种的双极峰方向却相反,这种非常规的红外性质被称为异常红外效应^[8],是低维纳米材料的一种特殊红外性能.同时,CO_L 的谱峰强度随 E_S 升高而增加,归结于 E_S 与 E_R 的差值增大.图 5(b) 为甲醇在 Pt_n^{ag}/GC 电极上氧化产生的 CO₂ 吸收峰随 E_S 电位变化的光谱.随着 E_S 电位升高,CO₂ 的谱峰强度也逐渐增加.可以观察到,在 0.05 V 即有 CO₂ 开始形成的明显的吸收峰,比甲醇在金基底上镀铂的电极上氧化负移了约 0.3 V^[13],这说明在 Pt_n^{ag}/GC 电极上甲醇解离吸附产生的 CO_L 在更低的

图5 甲醇在Pt_n^{ag}/GC 电极上氧化产生的 CO_L(a)和 CO₂(b)的原位 FTIR 谱Fig. 5 In situ FTIR spectra of CO_L (a) and CO₂ (b) produced in the oxidation of methanol on Pt_n^{ag}/GC electrode

$E_R = -0.15$ V, 0.5 mol · L⁻¹ H₂SO₄ + 0.1 mol · L⁻¹ CH₃OH solution

电位下即发生氧化,进一步证明 Pt_n^{ag}/GC 电极对甲醇具有较高的电催化活性.

3 结 论

用 H_2 还原、以Nafion为稳定剂制备团聚Pt纳米粒子,平均直径约为400 nm.通过电化学循环伏安法和原位FTIRS对甲醇在团聚Pt纳米微粒电极(Pt_n^{ag}/GC)上的电催化特性的研究表明, Pt_n^{ag}/GC 电极对甲醇电化学氧化呈现了较高的催化活性,表现在氧化电位提前了约300 mV.实验还发现,甲醇在 Pt_n^{ag}/GC 电极上的氧化过程比较复杂,既与液相扩散传质过程有关,又受团聚Pt纳米粒子氧化和还原过程的控制.原位FTIRS结果指出,线型吸附态CO物种是甲醇在 Pt_n^{ag}/GC 电极上氧化时可检测到的唯一中间物.研究还发现,所制备的团聚Pt纳米粒子具有异常红外效应.

References

- 1 Sun, S. G.; Lipkowski, J.; Altounian, Z. *J. Electrochem. Soc.*, **1990**, *137*(8): 2443
- 2 Chen, S. P.; Sun, S. G.; Huang, T. S. *Chinese Science Bulletin*, **1994**, *39*(22): 408 [陈声培,孙世刚,黄泰山.科学通报(*Kexue Tongbao*), **1994**, *39*(22): 408]
- 3 Golabi, S. M.; Nozad, A. *J. Electroanal. Chem.*, **2002**, *521*(1-2): 161
- 4 Mikhaylova, A. A.; Khazova, O. A.; Bagotzky, V. S. *J. Electroanal. Chem.*, **2000**, *480*(1-2): 225
- 5 Li, W. S.; Tian, L. P.; Huang, Q. M.; Li, H.; Chen, H. Y.; Lian, X. P. *J. Power Sources*, **2002**, *104*(2): 281
- 6 Chen, C. W.; Takezako, T.; Yamamoto, K.; Serizawa, T.; Akashi, M. *Colloids and Surfaces A*, **2000**, *169*(1-3): 107
- 7 Yu, W. Y.; Liu, H. F.; Liu, M.; Liu, Z. *J. Reactive & Functional Polymers*, **2000**, *44*(1): 21
- 8 Lu, G. Q.; Sun, S. G.; Cai, L. R.; Chen, S. P.; Tian, Z. W.; Shiu, K. K. *Langmuir*, **2000**, *16*(2): 778
- 9 Li, N. H.; Sun, S. G.; Chen, S. P. *J. Electroanal. Chem.*, **1997**, *430*: 57
- 10 Li, N. H.; Sun, S. G. *J. Electroanal. Chem.*, **1997**, *436*: 65
- 11 Li, N. H.; Sun, S. G. *J. Electroanal. Chem.*, **1998**, *448*: 5
- 12 Sun, S. G.; Yang, D. F.; Tian, Z. W. *Progress in Natural Sciences*, **1991**, *1*(1): 40 [孙世刚,杨东方,田昭武.自然科学进展(*Ziran Kexue Jinzhan*), **1991**, *1*(1): 40]
- 13 Shen, P.; Chen, K.; Tseung, C. *J. Chem. Soc. Faraday Trans.*, **1994**, *90*(20): 3089

Electrocatalytic Properties of Agglomerates of Pt Nanoparticles in Methanol Oxidation*

Chen Wei Sun Shi-Gang Si Di Chen Sheng-Pei

(State Key Laboratory for Physical Chemistry of Solid Surfaces, Department of Chemistry, Xiamen University, Xiamen 361005)

Abstract Agglomerates of Pt nanoparticles were synthesized by using H_2 as reduction reagent and nafion as stabilizer. The electrode of agglomerates of Pt nanoparticles was prepared by dispersing the agglomerates onto glassy carbon surface and is denoted as Pt_n^{ag}/GC . The average size of the agglomerates in colloid and on the surface of electrode were characterized to be around 400 nm using TEM and SEM, respectively. Cyclic voltammetry and *in situ* FTIR spectroscopy were employed to study electrocatalytic properties of the Pt_n^{ag}/GC electrode towards methanol oxidation. It has been revealed that the agglomerates of Pt nanoparticles exhibit significant electrocatalytic activity for the oxidation of CH_3OH . In comparison with CH_3OH oxidation on an electrode of Pt thin film supported on Au, the oxidation potential has been shifted negatively about 300 mV on the Pt_n^{ag}/GC . The results demonstrated also that the oxidation of CH_3OH is a complex process, which may be influenced by the diffusion of CH_3OH and controlled by the oxidation-reduction of the agglomerates of Pt nanoparticles on electrode surface. Linearly adsorbed CO species (CO_L) is the only intermediate that has been determined by *in situ* FTIR spectroscopy. The IR features of CO_L illustrated that the agglomerates of Pt nanoparticles exhibit abnormal infrared effects as other kind low-dimensional nanomaterial does.

Keywords: Agglomerates of Pt nanoparticles, Methanol, Electrocatalytic oxidation, *In situ* FTIRS

Received: September 27, 2002; Revised: January 12, 2003. Correspondent: Sun Shi-Gang (E-mail: sgsun@xmu.edu.cn; Tel: 0592-2180181).

*The Project Supported by NSFC (90206039, 20021002) and NKBRP(2002CB211800)