

研究论文

金-铂纳米空球催化甲醇氧化的行为

钟 艳¹, 温飞鹏¹, 徐金龙¹, 程美琴¹, 邓小聪¹, 颜亮亮¹,
张贤士¹, 钟起玲¹, 任 斌², 田中群²

(¹ 江西师范大学化学化工学院, 江西 南昌 330022;

² 厦门大学化学系, 固体表面物理化学国家重点实验室, 福建 厦门 361005)

摘要: 介绍了以硒溶胶为模板, 研制金-铂纳米空球[(Au-Pt)_{HN}]及其修饰玻碳(GC)电极[(Au-Pt)_{HN}/GC]的方法; 用SEM、HR-TEM、UV-Vis、XRD和电化学循环伏安等方法检测了(Au-Pt)_{HN}的表面形貌、结构与组成; 碱性介质中, 利用常规电化学方法研究了(Au-Pt)_{HN}/GC对甲醇的电催化氧化行为, 考察了金、铂配比不同的(Au-Pt)_{HN}对催化甲醇氧化性能的影响, 得出金、铂配比不同的(Au-Pt)_{HN}对催化甲醇氧化的活性顺序为: 20: 1 > 50: 1 > 100: 1 > 10: 1 > 5: 1。

关键词: 金-铂纳米空球; 甲醇; 修饰GC电极; 电催化氧化

中图分类号: O 646

文献标识码: A

文章编号: 0438-1157(2010)S1-024-05

Catalytic behavior of Au-Pt hollow nanospheres towards electro-oxidation of methanol

ZHONG Yan¹, WEN Feipeng¹, XU Jinlong¹, CHENG Meiqin¹, DENG Xiaocong¹,
YAN Liangliang¹, ZHANG Xiantu¹, ZHONG Qiling¹, REN Bin², TIAN Zhongqun²

(¹ Department of Chemistry and Chemical Engineering, Jiangxi Normal University,
Nanchang 330022, Jiangxi, China;

² State Key Laboratory for Physical Chemistry of Solid Surfaces and Department of Chemistry,
Xiamen University, Xiamen 361005, Fujian, China)

Abstract: Au-Pt hollow nanospheres were synthesized by using amorphous selenium spherical colloids as templates. Surface morphology, structure, composition of samples were characterized by SEM, HR-TEM, UV-Vis, XRD and electrochemical cyclic voltammetry. Conventional electrochemical method was used to study electro-catalytic oxidation to methanol of (Au-Pt)_{HN}/GC in alkaline solution. The influence of catalytic activity was also investigated with different ratios of gold to platinum. It indicated that the order of catalytic activity with different ratios of gold to platinum is 20: 1 > 50: 1 > 100: 1 > 10: 1 > 5: 1.

Key words: Au-Pt hollow nanospheres; methanol; modified GC electrode; electro-catalytic oxidation

引 言

铂纳米材料在有机小分子燃料电池中是不可缺

少的有效催化剂, 但是铂催化剂价格昂贵且其催化活性极易被CO毒化而急剧降低, 为此, 人们采用Pt-Ru等铂基双金属材料作催化剂以取代铂催化剂

2010-10-10 收到初稿, 2010-10-17 收到修改稿。

联系人: 钟起玲。第一作者: 钟艳(1986-), 女, 硕士研究生。

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

Received date: 2010-10-10

Corresponding author: Prof ZHONG Qiling, zhqiling@163.com

Foundation item: supported by the National Natural Science Foundation of China (20663002), the State Key Laboratory Foundation of Physical Chemistry of Solid Surfaces of Xiamen University (200511) and the Natural Science Foundation of Jiangxi Province (0620025).

在有机小分子燃料电池中的应用^[4]。自从发现金氧化物纳米粒子对 CO 氧化的催化活性^[5]后, 金氧化物纳米催化剂受到了广泛关注。研究者们利用铂、金各自的优势, 使用 Pt-Au 双金属纳米催化剂在一些电催化反应中表现出了很高的催化活性^[6-8]。但是, 由于纳米粒子比表面积大、表面能高、易团聚失活, 人们尽管将其负载在高比表面的炭粉中以遏制其因团聚而失活, 但稳定性和使用寿命仍不理想。令人高兴的是, 近几年来人们发现空心金属纳米结构材料既能在一定范围内表现出比金属粒子自身更优越的金属性能^[9-17], 又由于金属纳米粒子所构建的薄壳结构(如空管和空球等)稳定, 在医药、生物、化工等诸多领域具有潜在的应用前景, 从而备受人们的广泛关注^[9-13]。若将 Pt、Pt-Ru、Pt-Au 等单、双金属纳米粒子构建在空心球壳上, 一方面利用空心球壳这一特殊结构的超强稳定性和高比表面积, 就有可能既提高其催化活性, 又增强其稳定性; 另一方面利用空心纳米材料密度低的特点, 既可节省材料、减少成本, 又可提高其利用效率。本文以硒溶胶为模板, 合成金-铂纳米空球[(Au-Pt)_{HN}]及其修饰玻碳(GC)电极[(Au-Pt)_{HN}/GC], 用常规电化学方法研究了(Au-Pt)_{HN}/GC 电极对甲醇的电催化氧化行为, 考察了金、铂配比不同的(Au-Pt)_{HN}对催化甲醇氧化活性的影响, 为研制对甲醇氧化催化活性好、稳定性强和性价比高的新型金-铂催化剂提供了新思路。

1 实验部分

1.1 仪器与试剂

实验所用药品: 亚硒酸、抗坏血酸、氯金酸、氯铂酸、硫酸和氢氧化钠均为分析纯试剂, 溶液均用超纯水(电阻率为 18.3 MΩ·cm)配制。电化学循环伏安(CV)实验在 CHI 631b 型电化学工作站(上海辰华仪器厂)上进行; 研究电极为(Au-Pt)_{HN}/GC 电极, 辅助电极为铂丝环电极, 参比电极为饱和甘汞电极, 电化学实验均在室温下进行; (Au-Pt)_{HN}的形貌、组成和结构表征分别使用了日本日立公司生产的 Hitachi S-4800 场发射扫描电子显微镜(SEM), 荷兰 FEI 公司生产的 Tecnai F30 300 kV 高分辨透射电镜(HR-TEM), 美国瓦里安公司生产的 Cary 5000 紫外-可见-近红外分光光度计(UV-vis), 荷兰 PANalytical 公司生产的

Xpert PRO 型 X 射线衍射仪(XRD)等检测设备。

1.2 (Au-Pt)_{HN} 纳米空球和(Au-Pt)_{HN}/GC 电极的制备

(Au-Pt)_{HN}的制备方法是将一定量 0.1 mol·L⁻¹的抗坏血酸溶液迅速加入至 0.01 mol·L⁻¹H₂SeO₃溶液中(保证 H₂SeO₃ 溶液过量), 在室温下搅拌反应 30 min, 即可制得非晶硒溶胶(α-Se)^[19,18-19]; 取上述 α-Se 溶胶 25 ml, 在搅拌下, 用步进电机控制的注射器将一定量稀释 5 倍的 0.02428 mol·L⁻¹HAuCl₄ 和 0.0193 mol·L⁻¹H₂PtCl₆ 混合溶液均匀地滴入 α-Se 溶胶中, 反应 0.5 h 就可得到金-铂包硒核壳结构纳米粒子(Se/Au-Pt), 然后将上述 Se/Au-Pt 纳米粒子离心浓缩, 加入水合肼, 放置一段时间, 经离心分离清洗即可得到(Au-Pt)_{HN}, 移去离心清洗后离心管上层的清液, 将其浓缩至 0.5 ml, 用移液枪取 4 μl 的浓缩液组装到 GC 基底电极表面, 置于真空干燥器中干燥, 制得(Au-Pt)_{HN}/GC 电极。用相似的方法, 合成了铂纳米空球(Pt_{HN})和金纳米空球(Au_{HN})及其修饰 GC 电极(Pt_{HN}/GC、Au_{HN}/GC)。

2 结果与讨论

2.1 (Au-Pt)_{HN}的 EM 和 CV 表征

图 1 中(a)、(b)分别是(Au-Pt)_{HN}的扫描电镜和透射电镜图。从图 1(a)可以看出该纳米粒子呈球形, 分散性好, 且粒径分布较为均匀, 大约在 70 nm 左右; 而从图 1(b)可以看出, 金-铂纳米空球的壳厚为 8 nm 左右。图 2 是 Au_{HN}/GC、Pt_{HN}/GC 和(Au-Pt)_{HN}/GC 电极在 0.5 mol·L⁻¹

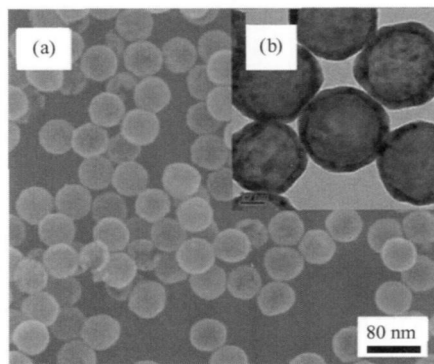


图 1 金-铂纳米空球的扫描电镜图(a)和透射电镜图(b)

Fig 1 SEM image (a) and TEM image (b) of (Au-Pt)_{HN}

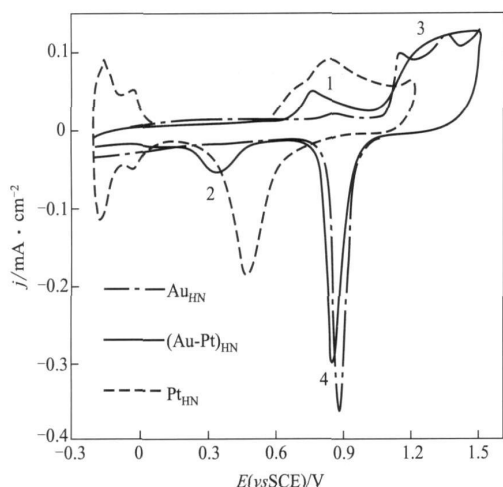


图 2 金-铂纳米中空球、铂中空球和金中空球修饰玻碳电极在 H_2SO_4 中的循环伏安曲线

Fig. 2 Cyclic voltammograms of Au-Pt, Pt and Au hollow nanospheres assembled on a GC electrode surface in $0.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{H}_2\text{SO}_4$ (scan rate: $50 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$)

H_2SO_4 溶液中的循环伏安 (CV) 曲线。从图 2 可见, $\text{Au}_{\text{HN}}/\text{GC}$ 和 $\text{Pt}_{\text{HN}}/\text{GC}$ 的 CV 曲线分别与多晶金、铂电极在 $0.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{H}_2\text{SO}_4$ 溶液中的 CV 曲线基本一致; 而 $(\text{Au-Pt})_{\text{HN}}/\text{GC}$ 电极的 CV 曲线分别兼有金和铂电极在 $0.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{H}_2\text{SO}_4$ 溶液中 CV 曲线的特征, 峰 1 和峰 2 分别对应铂的氧化峰及铂的氧化物的还原峰; 而峰 3 和峰 4 则分别对应于金的氧化峰及金的氧化物的还原峰。图 2 可以说明图 1 的纳米中空球的确是由 Au-Pt 双金属组成。

2.2 $(\text{Au-Pt})_{\text{HN}}$ 纳米粒子的 XRD 和紫外-可见吸收光谱表征

图 3 是氯金酸和氯铂酸配比为 5:1、10:1、20:1、50:1 和 100:1 所合成的 $(\text{Au-Pt})_{\text{HN}}$ 的紫外-可见吸收光谱 (UV-vis)。从图中可以看出, 随着金-铂纳米中空球中铂比例的增加, 金的等离子体吸收峰变宽, 峰强度减弱, 峰位置红移, 这可能与金的等离子体吸收峰与金被暴露在空球表面的多少有关。结合文献 [20] 的报道, 在 $(\text{Au-Pt})_{\text{HN}}$ 中, 金和铂是分离结构, 铂在纳米中空球表面起到的是修饰金的作用。图 4 是 Pt_{HN} 、 $(\text{Au-Pt})_{\text{HN}}$ 和 Au_{HN} 的 X 射线衍射 (XRD) 光谱。 $(\text{Au-Pt})_{\text{HN}}$ 的 XRD 谱峰与 Au_{HN} 相比, 峰位置没有出现位移。如果 $(\text{Au-Pt})_{\text{HN}}$ 中金和铂属于合金结构, 那么其 XRD 谱峰将会位移至金和铂组分谱峰之间^[21]。因

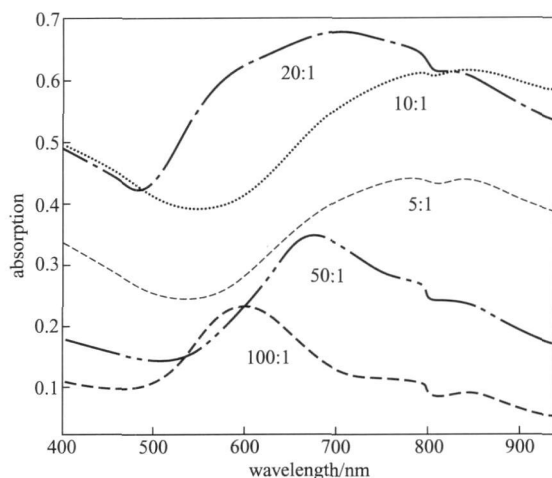


图 3 金铂纳米中空球的紫外-可见吸收光谱
Fig. 3 UV-Vis absorption spectra of $(\text{Au-Pt})_{\text{HN}}$ with different ratios of gold to platinum

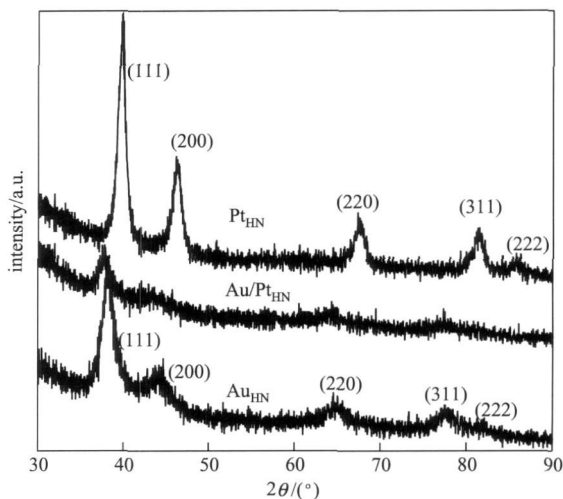


图 4 金铂纳米中空球的 X 射线衍射光谱
Fig. 4 X-ray diffraction profiles of Pt_{HN} , $(\text{Au-Pt})_{\text{HN}}$ and Au_{HN}

此, 印证了从紫外-可见吸收光谱图中所得出的结论^[20], 即金-铂纳米中空球中金和铂属于分离结构, 铂在纳米中空球表面起到的是修饰金的作用。金-铂纳米中空球中未观察到铂的衍射峰, 可能是由于铂纳米粒子相对较少和金纳米粒子具有高于铂的晶格间距^[21]所致。

2.3 金-铂配比不同的 $(\text{Au-Pt})_{\text{HN}}$ 对催化甲醇氧化活性的影响

图 5(a)、(b) 是金-铂不同配比的 $(\text{Au-Pt})_{\text{HN}}$ 在 $0.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{NaOH} + 1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{CH}_3\text{OH}$ 溶液中催化甲醇氧化正扫和负扫时的 CV 曲线。由于金-铂纳米中空球中加入的氯铂酸量相对较少, 由图 2 可知, 在 $-0.25 \sim 0.1 \text{ V}$ 的电位区间氢的吸脱附峰

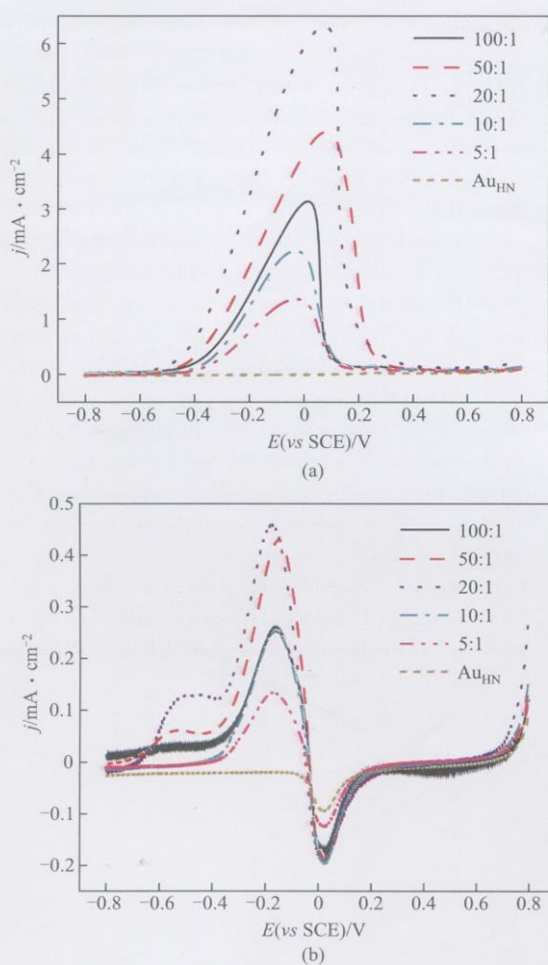


图 5 碱性介质中不同配比的(Au-Pt)_{HN}催化甲醇氧化的 CV 曲线

Fig. 5 CVs of (Au-Pt)_{HN} with different ratios gold to platinum modified GC electrode in 0.5 mol · L⁻¹ NaOH + 1 mol · L⁻¹ CH₃OH solution (scan rate: 50 mV · s⁻¹)

完全受到抑制, 此区间体现出金的特征, 因此本实验用金氧化物的还原电量为 $535 \mu\text{C} \cdot \text{cm}^{-2}$ 进行计算得到它们的表现电极面积, 进而得到金-铂纳米空球催化甲醇氧化的电流密度。从图 5 中可以看出, 氯金酸和氯铂酸配比为 20:1 时制备的 (Au-Pt)_{HN}/GC 电极催化甲醇氧化正扫时的氧化峰电流密度最大, 为 $6.4 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$, 分别约为氯金酸和氯铂酸配比为 50:1、100:1、10:1 和 5:1 时制备的 (Au-Pt)_{HN}/GC 电极电流密度的 1.4、2.7 和 4.6 倍, 并且氧化峰的起始电位也明显负移, 电流密度为 $0.5 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ 时, 对应的氧化电位分别负移了约 54、97、126 和 165 mV。而负扫时, 氯金酸和氯铂酸配比为 20:1 时制备的 (Au-Pt)_{HN}/GC 电极比其他配比的 (Au-Pt)_{HN}/GC 电极对甲醇的

氧化峰电位更负, 氧化峰电流密度也更高。由此可知, 在金、铂配比不同的 (Au-Pt)_{HN} 催化甲醇氧化的活性顺序为 20:1 > 50:1 > 100:1 > 10:1 > 5:1。这也同时说明, (Au-Pt)_{HN} 中铂相对金的含量并不是越多越好; 碱性介质中, 金、铂配比为 20:1 的 (Au-Pt)_{HN} 催化甲醇氧化的活性最高。

3 结论

(1) SEM 和 TEM 表明, 用硒溶胶为模板合成的 (Au-Pt)_{HN} 分散性好, 且粒径分布较为均匀, 约为 70 nm, 壳厚约为 8 nm。

(2) XRD 和 UV-Vis 结果表明, (Au-Pt)_{HN} 中金和铂属于分离结构, 铂在纳米空球表面起到的是修饰金的作用。

(3) 金铂不同配比的 (Au-Pt)_{HN} 在 $0.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ NaOH + $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ CH₃OH 溶液中催化甲醇氧化的活性顺序为 20:1 > 50:1 > 100:1 > 10:1 > 5:1。

References

- [1] Toda T, Igarashi H, Uchida H, Watanabe M. Enhancement of the electroreduction of oxygen on Pt alloys with Fe, Ni, and Co. *J. Electrochem. Soc.*, 1999, 146 (10): 3750-3756
- [2] Hoster H, Iwasita T, Baumgartner H, Vielstich W. Pt-Ru model catalysts for anodic methanol oxidation: influence of structure and composition on the reactivity. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2001, 3 (3): 337-346
- [3] Hogarth M P, Ralph T R. Catalysis for low temperature fuel cells (III): Challenges for the direct methanol fuel cell. *Platinum Met. Rev.*, 2002, 46 (4): 146-164
- [4] Jusys Z, Kaiser J, Behm R J. Composition and activity of high surface area PtRu catalysts towards adsorbed CO and methanol electrooxidation—a DEMS study. *Electrochim. Acta*, 2002, 47 (22/23): 3693-3706
- [5] Valden M, Lai X, Goodman D W. Onset of catalytic activity of gold clusters on titania with the appearance of nonmetallic properties. *Science*, 1998, 281 (5383): 1647-1650
- [6] Larsson R, Andersson O. Properties of electrolytes under pressure: PPG400 and PPG4000 complexed with LiCF₃SO₃. *Electrochim. Acta*, 2003, 48 (23): 3481-3489
- [7] Jin Y D, Shen Y, Dong S J. Electrochemical design of ultrathin platinum-coated gold nanoparticle monolayer films as a novel nanostructured electrocatalyst for oxygen reduction. *J. Phys. Chem. B*, 2004, 108 (24): 8142-8147
- [8] Zeng J H, Yang J, Lee J Y, Zhou W. Preparation of carbon-supported core-shell Au-Pt nanoparticles for methanol oxidation reaction: the promotional effect of the Au core. *J. Phys. Chem. B*, 2006, 110 (48): 24606-24611
- [9] Mayers B, Jiang X, Sunderland D, Cattle B, Xia Y. Hollow nanostructures of platinum with controllable dimensions can be

- synthesized by templating against selenium nanowires and colloids *J. Am. Chem. Soc.*, 2003, **125** (44): 13364-13365
- [10] Caruso F. Hollow capsule processing through colloidal templating and self-assembly. *Chem. Eur. J.*, 2000, **6** (3): 413-419
- [11] Caruso F. Nanoengineering of particle surfaces *Adv. Mater.*, 2001, **13** (1): 11-22
- [12] Sun Y G, Xia Y N. Alloying and dealloying processes involved in the preparation of metal nanoshells through a galvanic replacement reaction *Nano Lett.*, 2003, **3** (11): 1569-1572
- [13] Schartl W. Crosslinked spherical nanoparticles with core-shell topology. *Adv. Mater.*, 2000, **12** (24): 1899-1908
- [14] Liang H P, Zhang H M, Hu J S, Guo Y G, Wan L J, Bai C L. Pt hollow nanospheres: facile synthesis and enhanced electrocatalysts *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2004, **43** (12): 1540-1543
- [15] Zhong Q L, Rao G S, Ren B, Tian Z Q. Synthesis of platinum hollow nanospheres and their potential application to catalytic properties//Proceedings of 1st International Organic Electrochemistry and Industry Symposium & 11th National Organic Electrochemistry and Industry Academic Conference China, Hangzhou, 2008: 267
- [16] Chen Z W, Waje M, Li W Z, Yan Y S. Supportless Pt and PtPd nanotubes as electrocatalysts for oxygen reduction reactions *Angew. Chem.*, 2007, **119** (22): 4138-4141
- [17] Guo S J, Dong S J, Wang E K. Raspberry-like hierarchical Au/Pt nanoparticle assembling hollow spheres with nanochannels: an advanced nanoelectrocatalyst for the oxygen reaction *J. Phys. Chem. C*, 2009, **113** (14): 5485-5492
- [18] Mees D R, Pysto W, Tracha P J. Formation of selenium colloids using sodium ascorbate as the reducing agent *J. Colloid Interface Sci.*, 1995, **170** (1): 254-259
- [19] Gates B, Mayers B, Grossman A, Xia Y. A sonochemical approach to the synthesis of crystalline selenium nanowires in solutions and on solid supports *Adv. Mater.*, 2002, **14** (23): 1749-1752
- [20] Wang J, Yin G, Liu H, Li R, Flemming R L, Sun X. Carbon nanotubes supported Pt-Au catalysts for methanol-tolerant oxygen reduction reaction: a comparison between Pt/Au and PtAu nanoparticles *J. Power Sources*, 2009, **194** (2): 668-673
- [21] Park I S, Lee K S, Choi J H, Park H Y, Sung Y E. Surface structure of Pt-modified Au nanoparticles and electrocatalytic activity in formic acid electrooxidation *J. Phys. Chem. C*, 2007, **111** (51): 19126-19133