

学校编码: 10384

分类号_____密级_____

学 号: 20520101151626

UDC_____

厦 门 大 学

硕 士 学 位 论 文

玻碳电极界面对电沉积铂纳米粒子及其催化
氧化甲酸稳定性的影响

Interfacial effect of glassy carbon on electrodeposition of
platinum nanoparticle and its catalytic durability for
formic acid oxidation

杨永学

指导教师姓名: 谢兆雄 教授

时 康 教授

专业名称: 物 理 化 学

论文提交日期: 2013 年 月

论文答辩日期: 2013 年 月

学位授予日期: 2013 年 月

答辩委员会主席: _____

评 阅 人: _____

2013 年 6 月

厦门大学学位论文原创性声明

本人呈交的学位论文是本人在导师指导下,独立完成的研究成果。本人在论文写作中参考其他个人或集体已经发表的研究成果,均在文中以适当方式明确标明,并符合法律规范和《厦门大学研究生学术活动规范(试行)》。

另外,该学位论文为()课题(组)的研究成果,获得()课题(组)经费或实验室的资助,在()实验室完成。(请在以上括号内填写课题或课题组负责人或实验室名称,未有此项声明内容的,可以不作特别声明。)

声明人(签名):

年 月 日

厦门大学学位论文著作权使用声明

本人同意厦门大学根据《中华人民共和国学位条例暂行实施办法》等规定保留和使用此学位论文，并向主管部门或其指定机构送交学位论文（包括纸质版和电子版），允许学位论文进入厦门大学图书馆及其数据库被查阅、借阅。本人同意厦门大学将学位论文加入全国博士、硕士学位论文共建单位数据库进行检索，将学位论文的标题和摘要汇编出版，采用影印、缩印或者其它方式合理复制学位论文。

本学位论文属于：

（ ） 1.经厦门大学保密委员会审查核定的保密学位论文，
于 年 月 日解密，解密后适用上述授权。

（ ） 2.不保密，适用上述授权。

（请在以上相应括号内打“√”或填上相应内容。保密学位论文应是已经厦门大学保密委员会审定过的学位论文，未经厦门大学保密委员会审定的学位论文均为公开学位论文。此声明栏不填写的，默认为公开学位论文，均适用上述授权。）

声明人（签名）：

年 月 日

目录

摘 要	I
Abstract.....	III
第一章 绪论	1
1.1 sp^2 杂化类型碳电极材料.....	1
1.2 玻碳电极 (GC)	4
1.2.1 玻碳电极的结构.....	4
1.2.2 玻碳电极的预处理.....	5
1.2.3 玻碳电极表面结构的表征手段.....	8
1.3 碳载铂 (Pt / C) 催化剂.....	10
1.3.1 Pt 纳米粒子的制备方法	10
1.3.2 Pt / C 催化性能的研究现状	10
1.4 Pt / C 催化剂的耐腐蚀性.....	12
1.5 本论文的主要内容和研究主线	13
参考文献	14
第二章 实验部分	29
2.1 仪器设备	29
2.2 药品和材料	30
2.3 工作电极及前处理	30
2.4 实验方法和原理	31
2.4.1 电化学实验方法及原理.....	31
2.4.2 扫描电子显微镜技术 (Scanning Electron Microscope, SEM) ..	33
2.4.3 X 射线光电子能谱 (X-ray Photoelectron Spectroscopy, XPS) ..	34
2.4.4 拉曼光谱技术 (Raman Spectroscopy)	35
参考文献	37
第三章 碳材料的电化学界面对铂沉积的影响	38
3.1 前言	38
3.2 实验部分	40

3.3 结果与讨论	41
3.3.1 不同的玻碳电极表面的表征.....	41
3.3.2 不同玻碳界面上 Pt 的极化曲线	45
3.3.3 不同玻碳界面上 Pt 的成核	47
3.3.4 单阶跃与多阶跃方法的对比.....	50
3.3.5 不同玻碳界面上 Pt 电沉积的浓度和电位影响	56
3.4 本章小结	60
参考文献	61
第四章 碳材料的电化学界面对碳载铂催化剂性能的影响	65
4.1 前言	65
4.2 实验部分	67
4.3 结果与讨论	68
4.3.1 不同的玻碳电极表面沉积铂的 SEM 图	68
4.3.2 不同电化学界面载铂的催化性能.....	72
4.3.3 不同电化学界面载铂的稳定性测试.....	84
4.4 本章小结	92
参考文献	93
作者攻读硕士学位期间发表的论文	100
致 谢	101

Table of Contents

Abstract in Chinese	I
Abstract in English	III
Chapter 1 Introduction	1
1.1 Introduction to sp²-hybridized Carbon Materials Electrode	1
1.2 Glassy Carbon Electrode	4
1.2.1 Structure of Glassy Carbon	4
1.2.2 Pretreatments of Glassy Carbon Electrode	5
1.2.3 Characterization Methods of Glassy Carbon	8
1.3 Pt / C Catalyst	10
1.3.1 Preparation of Pt Nanoparticles	10
1.3.2 Research of Pt / C catalytic properties	10
1.4 The corrosion resistance of Pt / C catalyst	12
1.5 Objective of this Thesis	13
Reference	14
Chapter 2 Experimental	29
2.1 Apparatus and Instruments	29
2.2 Reagent and Materials	30
2.3 Pretreatments of Electrode	30
2.4 Methods and Principles	31
2.4.1 Electrochemical Methods.....	31
2.4.2 Principle of Scanning Electron Microscope (SEM)	33
2.4.2 Principle of X-ray Photoelectron Spectroscopy (XPS).....	34
2.5.3 Principle of Raman Spectroscopy (Raman Spetroscopy)	35
Reference	37
Chapter 3 Interface effect of GC on the platinum electrodeposition	38
3.1 Introduction	38
3.2 Experimental	40

3.3 Results and Discussion	41
3.3.1 Characterization of different GC electrode surface	41
3.3.2 The polarization curves of Pt on different GC surface	45
3.3.3 The nucleation of Pt on different GC surface	47
3.3.4 Comparison with Single- step and multi- step method.....	50
3.3.5 The effect of the concentration and the potential on Pt electrodeposition	56
3.4 Summary	60
Reference	61
Chapter 4 Interface effect of GC on the catalytic performance of Pt / GC for formic acid oxidation	65
4.1 Introduction	65
4.2 Experimental	67
4.3 Results and Discussion	68
4.3.1 The SEM images of Pt on different GC electrode surface.....	68
4.3.2 Interfacial effect on catalytic performance of Pt / GC.....	72
4.3.3 Interfacial effect on stability of Pt / GC.....	84
4.4 Summary	92
Reference	93
Publication list during M.S. Study	100
Acknowledgement	101

摘 要

发展高效、稳定的碳载金属纳米粒子 (PtNPs/C) 催化剂一直是燃料电池、电分析传感和电有机合成等领域的重点研究内容之一。近年来研究发现 sp^2 杂化类型的各种碳材料的界面对催化剂的制备和性能有着极为重要的影响,但其中的内在联系尚未能很好的建立。

本论文通过发展电化学预处理方法, 调控电化学基础研究中最常用的玻碳电极(GCE)的界面, 系统地调查了玻碳电极界面变化对电沉积制备PtNPs及其催化氧化甲酸的活性和稳定性的影响及规律, 以期为制备高效、稳定的碳载金属纳米粒子催化剂提供理论和实验依据。

本论文的第三章, 首先, 采用 Raman、XPS 和 SEM 等技术, 对经机械抛光 (bare GCE), 再经恒电位(PGCE)或循环电位(CGCE)活化处理后的三种玻碳电极界面进行了系统表征, 结果表明: 1) bare GCE 表面由含有较多低活性基面缺陷位点 (defects on basal plane) 的碳微晶构成; 2) 循环活化处理是一种弱腐蚀方法, 不能有效地去除微晶表面在阳极极化过程中不断产生的含氧基团, 致使微晶表面最终形成一层结构紧密的碳氧化层; 3) 恒电位活化作为一种强腐蚀方法, 能有效地去除含氧基团, 使微晶被有效地腐蚀并形成较大的空隙, 在电极表面形成一层结构疏松、含有较多端面活性点(edge steps)的碳氧化层。

其次, 采用了多种电化学方法, 系统调查了三种玻碳电极界面对 PtNPs 电沉积制备的影响及规律, 并发展了一种多阶跃电沉积新方法, 在三种玻碳电极表面均可制备出尺寸分布窄、覆盖密度高的 PtNPs, 其中的关键是: 采用较高的沉积过电位消除基面缺陷位点和结构紧密的碳氧化层对金属铂成核反应的电化学惰性; 并且, 在单次脉冲中采用较短的沉积时间以减弱金属铂团簇的位移和团聚现象。

在论文的第四章中, 对三种 PtNPs/GCEs 电催化氧化甲酸的活性和稳定性进行了系统表征。新制的 PtNPs/CGCE 表现出极为优异的催化活性, 与电极表面结构紧密的碳氧化层直接相关。经在甲酸溶液中催化氧化 300 个循环后, 原先沉积的 PtNPs 中的绝大部分仍保留在三种电极表面上, 但 PtNPs/bare GCE 的催化氧化电流已减小了约一个数量级, 而此时 PtNPs/CGCE 和 PtNPs/PGCEs 的

催化氧化电流与新制的 PtNPs/PGCEs 的相同，证明在 bare GCE、CGCE 和 PGCE 表面上 PtNPs 的稳定性依次增加。

玻碳电极界面对PtNPs催化性能的影响涉及如下几个方面：1) 采用相同的电沉积方法在bare GCE、CGCE和PGCE表面上制备PtNPs，其形状结构的有序程度依次增加；2) 随着对甲酸催化氧化的进行，在bare GCE、CGCE和PGCE表面上的PtNPs的晶面结构变化程度依次减小；3) bare GCE表面发生腐蚀的特征是电极的背景电流增大，而 CGCE和PGCE腐蚀的特征则是电极表面氧化还原性含氧基团增加，与此相对应的是bare GCE表面上的PtNPs发生脱落，表面粒子密度减小，而CGCE和PGCE表面上的PtNPs的尺寸减小，但表面粒子密度增大，说明活化处理增强了玻碳表面对PtNPs的附着性。

关键词：玻碳电极界面；铂电沉积；碳载铂催化稳定性；碳基体腐蚀；电催化氧化甲酸

Abstract

Carbon-supported metal nanoparticles (PtNPs/C) catalyst with high efficiency and stability plays a key role in the fields of the fuel cell, electroanalytical sensing, electrochemical organic synthesis, etc. Recent studies suggested that the interface of sp^2 hybrid carbon materials may affect the synthesis or the performance of the PtNPs/C catalyst. However, the intrinsic correlation has not been well-established so far.

In this thesis, the electrochemical pretreatment method was developed to regulate the glassy carbon electrode (GCE) interface, which is the most frequently used substrate electrode in the fundamental studies. Successively, the interfacial-dependent electrodeposition of PtNPs and catalytic performance for formic acid oxidation were systematically investigated. The target of this thesis is to enable offer either theory or experimental evidence for the fabricating of the high-quality PtNPs/C system.

In chapter 3, firstly, by using Raman, XPS and SEM technologies, three GCE interfaces including polishing (bare GCE), potentiostatic activation (PGCE) and cyclic polarization (CGCE), were characterized systematically. Several conclusions were listed as the following: 1) bare GCE surface is constituted by carbon microcrystallites, whose basal plane contains much more defects with low activity; 2) cyclic polarization was a weak activation means unable to remove carbon oxide effectively, so that oxygen-containing groups produced by cyclic polarization might accumulate at the whole graphitic crystallite surface and form a compact and thick graphite-oxide layer; 3) potentiostatic activation was an extensive erosion means capable of removing the excrescent carbon oxide at the graphitic crystallite surface to create larger void space and edge steps.

Secondly, by means of electrochemical technologies, the interfacial dependent electrodeposition of PtNPs was investigated. a new multi-pulses method was developed for preparing of PtNPs with a narrow size distributio as well as a high

coverage on three GCEs. The key parameter is the depositing overpotential, because it enable eliminating electrochemical inert of either defect sites on the base plane or compact carbon oxide layer for the early nucleation of Pt; Besides, the shorter deposition time in a single pulse would weaken the movement and cosence coalescence of Pt nanoclusters.

In chapter 4, the electrocatalytic activity and stability of three PtNPs/GCEs were systematically characterized in a formic acid solution. Freshly prepared PtNPs/CGCE exhibited an excellent activity for formic acid oxidization, due to interaction of the compact carbon oxide layer. After finished durability test in a formic acid solution for 300 cycles, most of PtNPs was found to remain on three electrodes. However, the oxidation current densities of PtNPs/bare GCE decreased by one order of magnitude, while PtNPs/CGCE and PtNPs/PGCE had an approximate oxidation current density, similar as those of freshly prepared PtNPs/PGCEs. It demonstrates that the catalyst durability enhanced in the order of bare GCE, CGCE and PGCE.

The interface effect of GCE may involve the following aspects: 1) the regular degree of the shape of PtNPs enhanced in the order of bare GCE, CGCE and PGCE; 2) the variation extent of the crystal surface structure of PtNPs decreased in the order of bare GCE, CGCE and PGCE; 3) bare GCE surface corroded in term of the increase of background current, whereas the corrosion of CGCE and PGCE surface caused the increase of redox oxygen-containing groups. As a consequence of corrosion, the particle coverage on bare GCE decreased due to PtNPs detachment, while PtNPs on the CGCE or PGCE had approximate unchanged or higher particle coverage as well as a smaller mean size, respectively. Those demonstrate that the pretreatment enhanced the adhesion ability of GCE for PtNPs.

Key words: Gassy carbon electrode interface; Electrodepositing of Platinum; Durability of Pt/C; Carbon support corrosion; Formic acid oxidation.

第一章 绪论

1.1 sp^2 杂化类型碳电极材料

碳材料作为一种既老又新的材料已经伴随着人类历史走过了几千年的历程，在人们的生产生活和社会发展中发挥着重要的作用。碳材料的特点之一是具有结构多样性和功能多样性。对于新型碳材料的开发是科研学者们一直致力研究的课题，尤其是近几十年来，碳材料科学的发展更是突飞猛进，随着富勒烯和碳纳米管以及石墨烯等新型碳材料结构的发现，极大地拓展了人类对碳材料的认识^[1-5]。

在所有的碳材料中，以 sp^2 杂化碳为主体的石墨、玻碳、高序热解石墨、碳纳米管、石墨烯等各种碳材料由于具有独特的物理化学性质，常被用作基础电极而广泛地应用于电化学研究^[6,7]。

sp^2 杂化类型的碳材料由于在体相和微观结构上存在着一定差异^[8,9]，彼此间有不同的物化性质，在实际的研究领域中自然也有着不同的应用范围，所以碳材料基础性课题之一就是要探索其结构和性质之间的内在关联。

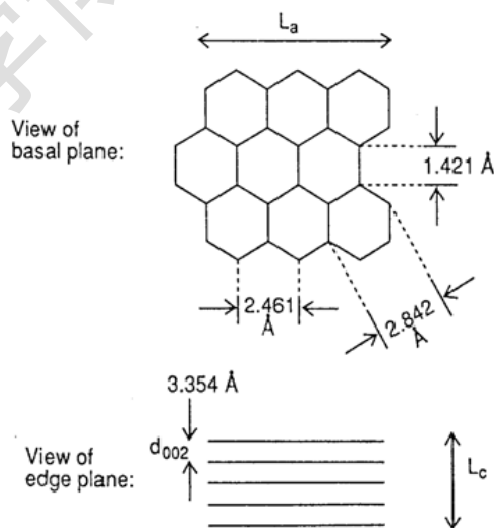


图 1-1 sp^2 杂化碳材料基本结构单元示意图^[10]

前人对 sp^2 杂化碳材料的研究，无论是一些基本的结构还是化学性质方面，资料都异常丰富，对进一步碳材料的研究应用等提供了巨大的有价值的素材。 sp^2

杂化碳材料都是由最基本的六元结构单元所构成，如图 1-1，六元环结构中的 C-C π 键长为 1.421 Å，相邻 C-C 间夹角为 120°，这一基本结构单元在二维方向上扩展便形成了完美的单层石墨烯结构^[11]。二维石墨烯可以看成是构成其他石墨类材料的基本单元，它可以翘曲成零维富勒烯，卷成一维的碳纳米管或者堆叠为三维的石墨^[12]（图 1-2），这些 sp² 杂化碳材料所具有的新奇结构使得其有别于传统的碳材料，而具有独特的电学和电化学等性质。

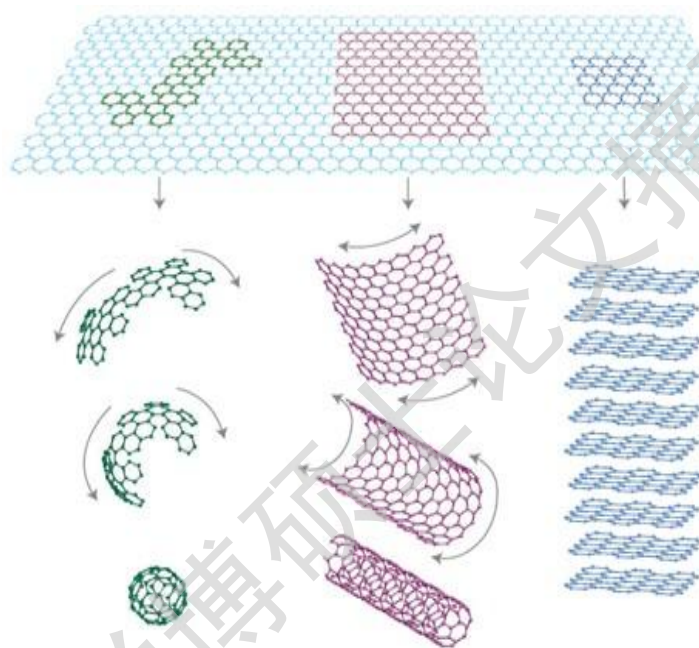


图 1-2 石墨烯构建各种石墨类碳材料示意图^[12]

通常表征碳材料微晶结构的三个独立 X 射线衍射参数分别是 Lc、La 和 d₀₀₂^[13-15]，其中 Lc 是微晶端面（edge plane）的平均尺寸；La 是微晶的基面（basal plane）在二维方向上的平均长度；d₀₀₂ 是相邻单层间的晶面间距，单晶若有序则 d₀₀₂ 数值为 3.354 Å，随着无序度的增加其值可增至 3.6 Å 以上；这三个参数集中反映了石墨微晶的大小、形状、晶面取向和有序程度等结构信息。碳材料微晶结构的不同，决定了碳材料的硬度和导电性等物理化学性质的差异。

有些碳材料的体相结构是由部分晶形和部分非晶形所混杂形成，故存在着一定程度的扭曲变形，加之碳材料本身分布着各种尺度的微孔，以及上文所提到的微晶结构等因素导致了 sp² 杂化碳材料体相结构的复杂性和多变性^[14, 16, 17]。图 1-3

是典型的四种 sp^2 杂化类型碳材料的体相结构。可见，高序热解石墨（HOPG）是由石墨烯片堆垛而成，其体相结构最为简单明确（图 1-4），位于基面边缘的碳原子与基面的碳原子其电子态不同，通常由基面边缘所构成的端面（edge plane）具有更高的物理化学活性。在炭黑的微观结构中，碳原子的排列方式与石墨相似，由六角形平面组成，一般 3 或 5 个这样的层面组成一个炭黑微晶。炭黑微晶虽然在每个石墨层面中碳原子的排列是有序的，但是相邻层面间碳原子的排列又是无序的，故又称之为准石墨晶体。

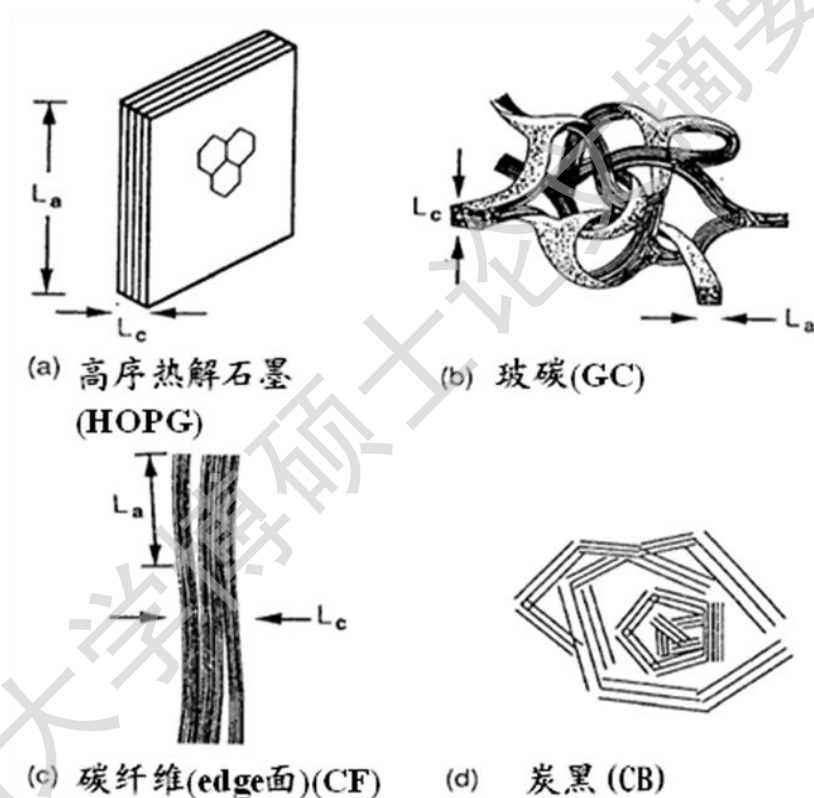


图 1-3 四种 sp^2 杂化碳材料的体相微观结构图^[9]

sp^2 杂化碳材料体相结构的复杂性和多变性必定导致其具有不同的表面结构，进一步而言，也是引起其具有不同的物理及化学性质的主要原因。

时至今日，除对结构简单明确的高序热解石墨有较清晰的认识外，而对于其他一些结构复杂的 sp^2 杂化碳材料（如玻碳等）仍缺乏较为系统的研究。玻碳除体相和表面结构本身较为复杂之外，且制备过程以及前处理方法的使用等各种因素均会对其表面结构产生影响，故其电化学性质与这些处理手段有直接的历史关系。

对于 sp^2 杂化碳材料的电化学研究而言，由于电化学响应直接反应的是表面结构的性质，因此，可以通过电化学的研究方法来建立 sp^2 杂化碳材料的表面结构与其电化学性质之间的内在联系，这也是界面电化学非常重要的课题之一。

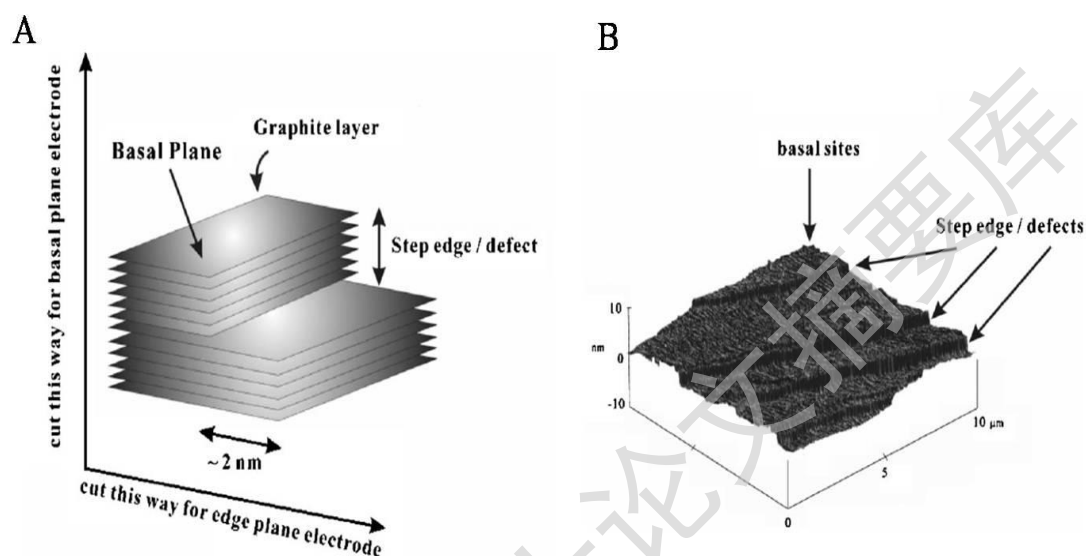


图 1-4 (A) HOPG 结构示意图

(B) HOPG 表面 AFM 图^[18]

1.2 玻碳电极 (GC)

1.2.1 玻碳电极的结构

玻碳 (Gassy Carbon, GC) 属于树脂碳，其电学和热学以及微孔结构与一般碳材料相似，但其机械强度、色泽等外形似玻璃状，故又称之为玻璃碳。制备玻碳的工艺流程如下：先将聚丙烯腈树脂或酚醛树脂等高分子聚合物固化成型，然后在惰性气氛中缓慢加热于 $1000^{\circ}\text{C}\sim 1200^{\circ}\text{C}$ 区间内进行碳化处理，随后在高温 $2000^{\circ}\text{C}\sim 3000^{\circ}\text{C}$ 条件下进行石墨化处理，以除去氢、氮、氧等元素，最终形成共轭的 sp^2 杂化结构。

玻碳电极的体相结构较为独特，是由条束带状的石墨微晶交织缠绕而成（见 1-3 b 图），由于在制备过程中石墨微晶会发生一定程度的扭曲变形，导致了其体相结构中分布着许多孔穴，约占其 35% 左右的空间，这些孔的尺度为纳米级且相互不连通^[19]。

玻碳电极由于具有化学稳定性高、导电性好、氢过电位高、极化范围宽、硬度高等优点^[7, 8, 10, 19], 是用途最广泛的碳材料工作电极之一, 此外也常常用于化学修饰电极, 还可以作为惰性电极对变价离子及阳极溶出等进行伏安法测定。因此, 玻碳电极在电化学实验中使用最为频繁、最为广泛。

1.2.2 玻碳电极的预处理

由于玻碳表面暴露于空气或溶液中时, 容易受到一些有机物或金属化合物的污染, 电极表面的活性位点以及电子传导动力学都会发生变化^[20], 严重地影响测量的准确性, 导致了实验的重现性和稳定性较差。因此, 必须保证电极表面的清洁度, 通常在玻碳电极使用前要进行一定程序步骤的预处理。

玻碳电极在预处理之后, 不仅使实验的稳定性和重现性得到了极大地改善, 而且其电化学响应信号也得到了增强^[21-23]。据文献报道, 已经涉及的预处理方法主要包括抛光粉机械打磨^[24-26]、真空热处理^[27, 28]、电化学极化活化^[21, 22, 29-31]、化学氧化^[32, 33]、激光照射^[34-38]等方法。

目前, 玻碳电极在实验室使用中, 常常采用不同粒径的 Al_2O_3 抛光粉逐级打磨抛光至镜面效果后, 用超纯水冲洗电极, 随后分别在乙醇和超纯水中进行超声清洗。虽然这种处理方法较为简单, 但存在着一些问题: 比如其灵敏度和电子传导速率均较低, 且重现性和稳定性方面也较差, 这远达不到电分析化学实验的要求。Gregory K. Kiema等人^[39]认为抛光的玻碳电极表面上残留着 Al_2O_3 抛光粉和一些石墨化的小碎片导致了其重现性和稳定性较差, 并采用在碱性溶液中氧化抛光后的玻碳电极的方法, 有效地去除了电极表面的残留物。

真空热处理 (Vacuum Heat Treatment, VHT) 是真空技术与热处理技术相结合的热处理技术, 可实现无氧化、无脱碳、无渗碳, 并有脱脂除气等作用, 从而达到表面光亮净化的效果^[40]。真空热处理是对玻碳电极进行预处理的另一种手段。一般在惰性氛围中, 可通过程序控制升温来有效地去除玻碳电极表面的污染物等杂质, 重新构建一个新的碳表面, 此外还可以调控电极界面含氧基团的种类和相对比例, 以达到对某类含氧基团检测的目的^[28]。

据文献报道, 玻碳电极先在真空度为 $2.7 \times 10^{-4} \sim 1.1 \times 10^{-3}$ Pa 和温度为 725°C 的条件下热处理 10 分钟, 然后于高真空度的条件下缓慢冷却至室温后, 发现其

Degree papers are in the "[Xiamen University Electronic Theses and Dissertations Database](#)". Full texts are available in the following ways:

1. If your library is a CALIS member libraries, please log on <http://etd.calis.edu.cn/> and submit requests online, or consult the interlibrary loan department in your library.
2. For users of non-CALIS member libraries, please mail to etd@xmu.edu.cn for delivery details.

厦门大学博硕士论文摘要库