

[Note]

www.whxb.pku.edu.cn

## 微波法在碳纳米管上负载铂纳米粒子

钟起玲<sup>1,\*</sup> 张 兵<sup>1</sup> 丁月敏<sup>1</sup> 饶贵仕<sup>1</sup>  
王国富<sup>1</sup> 蒋玉雄<sup>1</sup> 任 斌<sup>2</sup> 田中群<sup>2</sup>

(<sup>1</sup>江西师范大学化学化工学院, 南昌 330022; <sup>2</sup>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: 以乙二醇作氯铂酸的还原剂, 采用微波法在浓硝酸回流纯化和羟基化的碳纳米管(CNTs)上负载铂纳米粒子, 并通过控制载铂量制备出以 CNTs 为衬底的铂纳米管(Pt-CNTs); 用透射电镜比较了纯化和羟基化时间对 CNTs 载铂性能以及不同载铂量对 Pt-CNTs 表面形貌的影响; 用选区电子衍射、X射线衍射和紫外-可见吸收光谱检测了 Pt-CNTs 的结构特征, 表明 CNTs 表面所负载的是多晶铂; 用电化学循环伏安技术表征碳纳米管负载铂纳米粒子, 发现当 Pt-CNTs 的载铂量为  $0.1875 \text{ mmol} \cdot \text{g}^{-1}$  时, CNTs 表面负载了一层致密的铂纳米粒子。

关键词: 微波法; 碳纳米管; 负载; 铂纳米粒子

中图分类号: O646

## Microwave Radiation-Assisted Synthesis of Pt-CNTs

ZHONG Qi-Ling<sup>1,\*</sup> ZHANG Bing<sup>1</sup> DING Yue-Min<sup>1</sup> RAO Gui-Shi<sup>1</sup>  
WANG Guo-Fu<sup>1</sup> JIANG Yu-Xiong<sup>1</sup> REN Bin<sup>2</sup> TIAN Zhong-Qun<sup>2</sup>

(<sup>1</sup>College of Chemistry and Chemical Engineering, Jiangxi Normal University, Nanchang 330022, P. R. China;

<sup>2</sup>State Key Laboratory for Physical Chemistry of the Solid Surface, Department of Chemistry, Xiamen University, Xiamen 361005, Fujian Province, P. R. China)

Abstract: Carbon nanotube-supported platinum nanoparticles (Pt-CNTs) were synthesized using glycol as a reducer and  $\text{H}_2\text{PtCl}_6$  as an oxidant under microwave radiation. The CNTs was first hydroxylated in refluxing concentrated  $\text{HNO}_3$ . Transmission electron microscopy was used to investigate the influence of the hydroxylation time on the amount of supported platinum on the carbon nanotubes and the effect of the amount of platinum on the morphology of Pt-CNTs. Selected area electron diffraction, X-ray diffraction, and UV-visible spectroscopy were employed to characterize the structure of the Pt-CNTs and the results showed that Pt was of polycrystal nanoparticles. Cyclic voltammetric study indicated that the CNTs surface was covered by a compact layer of Pt when the loadings of platinum to CNTs was as high as  $0.1875 \text{ mmol} \cdot \text{g}^{-1}$ . The result, on one hand, showed that cyclic voltammetry could be used to study the surface structure and properties of CNTs supported platinum nanoparticles, and on the other hand, indicated that it was possible to obtain novel electrode materials with good catalytic activity and stability by optimizing the synthesizing method for CNTs supported platinum nanoparticles.

Key Words: Microwave radiation; Carbon nanotubes; Support; Platinum nanoparticles

1991年 Iijima 等<sup>[1]</sup>首次用高分辨透射电镜观察到碳纳米管时, 引起了众多科技工作者的极大兴趣<sup>[2-4]</sup>. 碳纳米管等准一维纳米材料具有独特的力学、电学和光学等性质, 在介观领域和纳米器件研制等方面具有潜在的应用价值, 已经成为化学、物理、生物、材料、微电子技术等基础与应用研究领域

的热点<sup>[5-7]</sup>. 在催化材料制备和催化反应研究领域, 人们利用碳纳米管对反应物和产物的特殊吸、脱附性能和空间立体选择效应, 以碳纳米管为载体, 负载 Pt、Ru、Pd、Ni 等金属开展了大量的催化反应研究并取得了一些成果<sup>[8,9]</sup>. 但是, 由于碳纳米管外表面有很大的惰性, 采用一般方法难以在其表面修饰和负载金

Received: July 20, 2006; Revised: November 12, 2006.

\*Corresponding author. Email: zhqiling@163.com; Tel: +86791-8507786.

教育部重点科技基金(02080)和厦门大学固体表面物理化学国家重点实验室基金(9906)资助项目

© Editorial office of Acta Physico-Chimica Sinica

属纳米粒子, 目前解决的主要办法是用强氧化剂(如  $\text{HNO}_3$ 、 $\text{KMnO}_4$ 、 $\text{OsO}_4$ 、 $\text{HNO}_3/\text{H}_2\text{SO}_4$  和  $\text{RuO}_4$ )对碳纳米管进行表面改性. Satishkumar<sup>[10]</sup>和 Chen<sup>[11]</sup>等曾用  $\text{HNO}_3$  氧化碳纳米管, 并在碳纳米管外表面沉积了纳米尺度的 Au、Ag、Pt 原子簇, 但其分布很不均匀, 金属纳米原子簇只是零星地分散在碳纳米管表面. 也有的研究者尝试用电沉积方法将镍纳米粒子负载到碳纳米管的表面, 但是要负载铂、钯等纳米粒子, 则要先活化、敏化碳纳米管后才能将铂、钯纳米粒子负载到碳纳米管上<sup>[12]</sup>. Chen 等<sup>[13]</sup>也曾在高温下, 用氢气还原碳纳米管和氯铂酸的混合液, 获得铂纳米晶改性的碳纳米管.

微波加热均匀, 操作方便, 成本较低. 因此, 微波加热法近年来倍受纳米材料研究者青睐<sup>[14]</sup>. Ludehart<sup>[15]</sup>和 Lee<sup>[16]</sup>等分别用氢气和乙二醇为还原剂, 采用微波加热法还原铂钯配合物和氯铂酸, 获得了粒径尺寸分布较窄的碳粉负载型铂钯和铂纳米催化剂, 在直接甲醇燃料电池阳极性能研究中显示了较高的电催化活性. 本文用乙二醇作氯铂酸的还原剂, 采用微波法在浓硝酸中回流纯化 2.5 h 后的碳纳米管 (CNTs) 上负载铂纳米粒子 (Pt-CNTs), 探讨了制备碳纳米管负载铂纳米粒子的条件, 并分别用透射电镜 (TEM)、选区电子衍射 (SAED)、紫外-可见吸收光谱 (UV-Vis)、X 射线衍射 (XRD) 谱、电化学循环伏安 (CV) 法表征了其表面形貌、结构<sup>[4]</sup>, 为制备以碳纳米管为衬底的铂纳米管提供了一种新方法.

## 1 实验部分

### 1.1 仪器与试剂

微波炉为格兰仕公司生产的黑金刚系列, 工作功率为 850 W. 透射电镜 (TEM) 是日本电子株式会社生产的 JEM-200CX-II 型显微镜, 工作电压 100 kV. 选区电子衍射 (SAED) 图是在 JEM-200CX-II 型显微镜上得到的. 紫外可见吸收光谱 (UV-Vis) 测定用 Cary5000 紫外-可见近红外分光光度计, 测试样品在厚度 1 cm 的石英池中进行. X 射线衍射 (XRD) 谱在 Rigaku Dmax X 射线衍射仪上检测, Cu K 射线 ( $\lambda = 0.15418 \text{ nm}$ ), 扫描速率为  $4 (\text{g}) \cdot \text{min}^{-1}$ , 扫描范围  $10^\circ - 85^\circ$ . 电化学循环伏安 (CV) 实验在 CHI631a 型电化学工作站 (上海辰华仪器厂) 上进行, 研究电极为碳纳米管修饰玻碳电极 (CNTs/GC) 和碳纳米管负载铂纳米粒子修饰玻碳电极 (Pt-CNTs/GC), 辅助电极为铂丝环电极, 参比电极为饱和甘汞电极.  $\text{HNO}_3$ 、

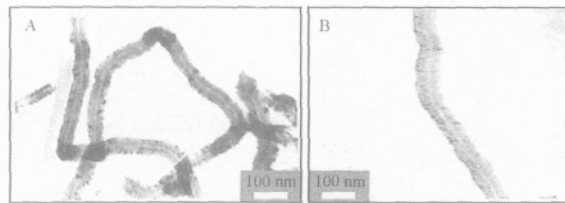


图 1 碳纳米管的透射电镜图

Fig.1 TEM images of carbon nanotubes  
(A) unpurified; (B) purified

$\text{H}_2\text{PtCl}_6$ 、KOH 和乙二醇均为分析纯, CO 为高纯气体, 所有溶液均用电阻率  $18 \text{ M} \cdot \text{cm}$  的超纯水配制.

### 1.2 碳纳米管的纯化和羟基化

所用碳纳米管 (CNTs) 是由厦门大学张鸿斌等<sup>[17]</sup>采用催化生长法制备并提供的. 图 1(A、B) 分别是纯化前、后碳纳米管的透射电镜 (TEM) 图, 从图 1 可见 CNTs 管径约为 50 nm. 由于催化生长法制备的 CNTs 中可能还有碳纳米颗粒、无定形碳、石墨和催化剂等杂质, 因此必须经一定的纯化程序将所含杂质除去并使表面羟基化后才能得到较纯净、有利于负载金属纳米粒子的 CNTs<sup>[10-12]</sup>. 本文将 CNTs 粗产品放入浓  $\text{HNO}_3$  ( $c_{\text{HNO}_3} = 14.0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ) 中加热回流纯化和羟基化若干小时, 清洗、烘干后备用.

### 1.3 碳纳米管负载铂纳米粒子的微波制备

分别将 0.4、1.0、1.5、2.5 mL, 浓度为  $1 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$   $\text{H}_2\text{PtCl}_6$  和 0.1 mL 浓度为  $0.4 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  的 KOH 加入盛有 5 mL 乙二醇溶液的 50 mL 烧杯中, 再加入 8 mg 经纯化和羟基化后的碳纳米管, 在超声波的作用下混合均匀, 放入微波炉中加热后, 过滤、用超纯水洗涤, 在红外灯下干燥, 得到载铂量分别为 0.0500、0.1250、0.1875、0.3125  $\text{mmol} \cdot \text{g}^{-1}$  的碳纳米管负载铂纳米粒子 (Pt-CNTs) 样品.

### 1.4 CNTs/GC 和 Pt-CNTs/GC 电极的制备

取一定量的 CNTs 和 Pt-CNTs 分别加入到适量的超纯水中, 超声分散均匀后, 将其小心地各自分散在玻碳电极表面, 自然干燥制得 CNTs/GC 和 Pt-CNTs/GC 电极.

## 2 结果与讨论

图 2 是 CNTs 在 140 的浓  $\text{HNO}_3$  中回流纯化、羟基化不同时间后制备的 Pt-CNTs 的 TEM 图. 从图 2 (A) 可见, CNTs 在浓硝酸中纯化 24 h, 采用微波法在碳纳米管上所负载的铂纳米粒子的量少, 且极不均匀, 有一些铂纳米粒子“自由”地分散在碳纳

米管之外;而在浓硝酸中纯化 2.5 h(见图 2 (B)),用同样方法在 CNTs 上所负载铂纳米粒子则比较均匀,其粒径大小约为 2 nm. 这说明 CNTs 在浓硝酸中的纯化、羟基化时间对其负载铂的活性有重要影响,纯化时间过长(如 24 h),在一定程度上破坏了 CNTs 的结构,因而不利于其负载铂纳米粒子;若回流时间太短,则难以使 CNTs 表面充分羟基化,其亲水性能相对较差,从而难以被  $H_2PtCl_6$  溶液所润湿,同样不利于其负载铂纳米粒子. 进一步实验表明,纯化时间范围为 2-5 h 时 CNTs 负载铂的效果最佳.

### 2.1 不同载铂量对 Pt-CNTs 表面形貌的影响

图 3 是不同载铂量的 Pt-CNTs 的 TEM 和 SAED 图. 从图 3 可见,当载铂量为  $0.0500 \text{ mmol} \cdot \text{g}^{-1}$  时(图 3(A)),铂在碳纳米管上分布虽较均匀,但载铂量相对较少;当载铂量为  $0.1250 \text{ mmol} \cdot \text{g}^{-1}$  时(图 3(B)),碳纳米管表面的载铂量虽有所增多,但有些地方仍然还未被铂纳米粒子所覆盖;当载铂量为  $0.1875 \text{ mmol} \cdot \text{g}^{-1}$  时(图 3(C)),碳纳米管上的载铂量明显增多,主要以铂原子簇的形式负载在 CNTs 表面,而且其分布仍然很均匀,选区电子衍射表明, Pt-CNTs 中的铂纳米粒子是多晶铂;当碳纳米管上的载铂量增至  $0.3125 \text{ mmol} \cdot \text{g}^{-1}$  时(图 3(D)),碳纳米管完全被铂纳米粒子所包裹,难以看见碳纳米管的“影子”,事实上已经成为碳纳米管为衬底的铂纳米管. 图 3 结果表明,以载 Pt 量为  $0.1875 \text{ mmol} \cdot \text{g}^{-1}$  时, CNTs 上负载的 Pt 最均匀,效果最佳. 因此,文中所用的 Pt-CNTs 和 Pt-CNTs/GC 电极中碳纳米管的载铂量均为  $0.1875 \text{ mmol} \cdot \text{g}^{-1}$ .

### 2.2 Pt-CNTs 的 UV-Vis 吸收光谱和 XRD 谱

图 4 是 CNTs、 $H_2PtCl_6$  溶液和 Pt-CNTs 的紫外可见吸收光谱. 从图 4 可见,当铂负载在碳纳米管表面时,氯铂酸溶液原在约 260 nm 处的强吸收峰基本消失,而在 253 nm 处还检测到 CNTs 的弱吸收

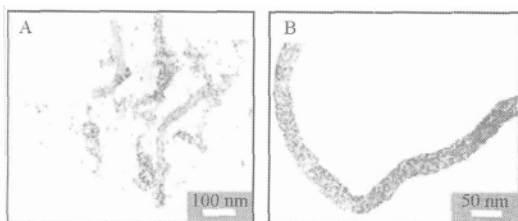


图 2 CNTs 在 140% 浓  $HNO_3$  中纯化不同时间制备的 Pt-CNTs 的 TEM 图

Fig.2 TEM images of Pt-CNTs activated in  $HNO_3$  at 140% with different times

(A) 24 h, (B) 2.5 h; the loadings of platinum to CNTs was  $0.1250 \text{ mmol} \cdot \text{g}^{-1}$ ,  $C_{HNO_3} = 14.0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$

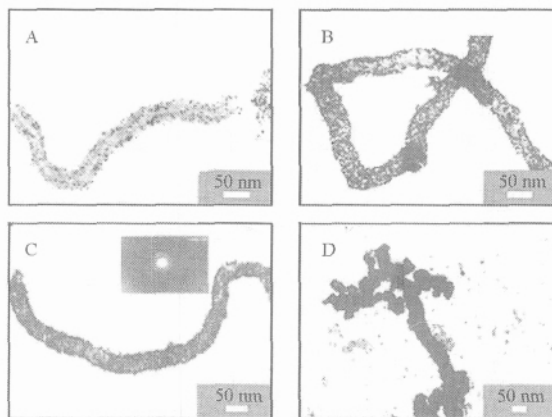


图 3 不同载铂量的 Pt-CNTs 的 TEM 和 SAED 图  
Fig.3 TEM images and SAED Pattern of Pt-CNTs synthesized by using different quantities of  $H_2PtCl_6$ , the loadings of platinum to CNTs: (A)  $0.0500 \text{ mmol} \cdot \text{g}^{-1}$ ; (B)  $0.1250 \text{ mmol} \cdot \text{g}^{-1}$ ; (C)  $0.1875 \text{ mmol} \cdot \text{g}^{-1}$ ; (D)  $0.3125 \text{ mmol} \cdot \text{g}^{-1}$

峰,只是谱峰位置略有移动,这可能是由于碳纳米管表面负载了一层比较致密的铂纳米粒子,而且彼此间产生了某种相互作用所致.

图 5 是 CNTs(a)和 Pt-CNTs(b)的 XRD 谱. 根据 JCPDS 标准卡和文献[18]所报导的铂纳米粒子 XRD 谱可知,图 5(b)中  $2\theta$  为  $39.70^\circ$ 、 $46.25^\circ$ 、 $67.50^\circ$  和  $87.52^\circ$  的四个衍射峰可分别归属为金属铂的 (111)、(200)、(220)和(311)晶面. 与图 5(a)中 CNTs 的 XRD 谱图比较,除了检测到铂的四个特征衍射谱峰外, CNT 自身(002)、(100)晶面的特征谱峰基本消失,这也许是被铂尖锐的特征衍射谱峰所掩盖,同时也在一定程度上也印证了图 4 的实验结果,说明 CNTs 上的确负载了一层比较致密的铂纳米粒子, CNTs 与所负载的 Pt 纳米粒子之间可能存在某种相互作用.

### 2.3 CNTs/GC 和 Pt-CNTs/GC 电极的 CV 行为

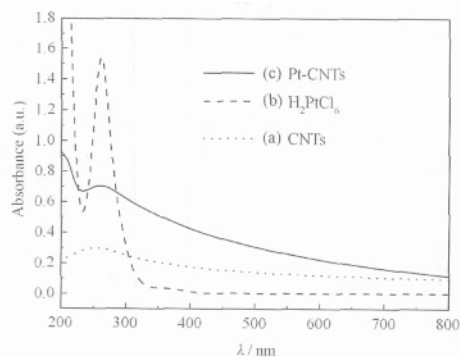


图 4 CNTs、 $H_2PtCl_6$  溶液和 Pt-CNTs 的紫外可见吸收光谱  
Fig.4 UV-Vis absorption spectra of different samples (a) CNTs; (b)  $0.0500 \text{ mmol} H_2PtCl_6$ ; (c) Pt-CNTs (the loadings of Pt to CNTs is  $0.1875 \text{ mmol} \cdot \text{g}^{-1}$ )

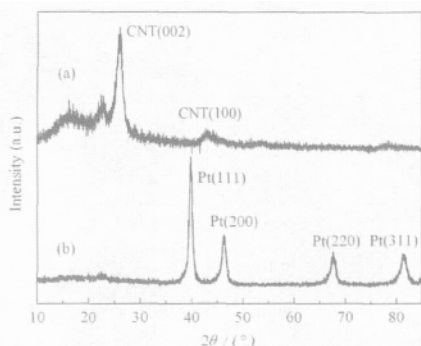


图5 CNTs (a)和 Pt-CNTs (b)的 XRD 谱  
Fig.5 X-ray diffraction patterns of (a) CNTs and (b) Pt-CNTs

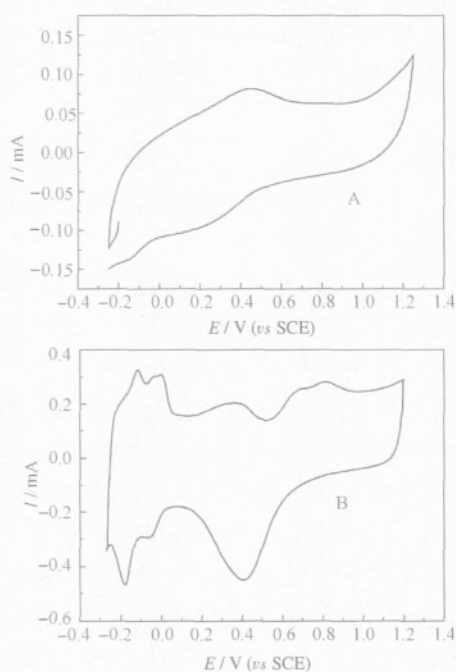


图6 CNTs/GC(A)和 Pt-CNTs/GC(B)电极的循环伏安曲线  
Fig.6 Cyclic voltammograms of CNTs/GC and Pt-CNTs/GC electrodes in  $0.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{H}_2\text{SO}_4$  solution with a scan rate of  $50 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$

图6是CNTs/GC(A)和Pt-CNTs/GC(B)电极在 $0.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{H}_2\text{SO}_4$ 溶液中的CV曲线。从图6(A)可见,在-0.2-0.6 V的电位区间,可检测到较大的充放电电流,这与Rajesh等<sup>[19]</sup>所观察到的结果基本相同。而图6(B)在-0.3-0.1 V的电位区间内,能明显地观察到氢的吸脱附电流峰,在0.1-1.25 V的电位区间则出现了氧的氧化还原及其析出的电流峰。

这和粗糙铂电极在硫酸溶液中的CV曲线极为相似<sup>[20]</sup>,该实验结果亦证实碳纳米管上的确负载了一层比较致密的铂纳米多晶粒子。

### 3 结论

(1) CNTs在负载金属纳米粒子前,必须在浓硝酸中纯化和羟基化,其时间以2-5 h为宜。

(2) 以乙二醇为还原剂,采用微波加热法,能够制备出铂纳米粒子分布均匀的碳纳米管负载铂纳米粒子。并能控制载铂量,制备出以碳纳米管为衬底的铂纳米管。

(3) 选区电子衍射实验结果表明本文所制备的Pt-CNTs上的铂纳米粒子的结构是多晶铂。

### References

- 1 Iijima, S. *Nature*, 1991, 354: 56
- 2 Hirsch, A. *Angew. Chem.*, 2002, 114: 1933
- 3 Bahr, J. L.; Tour, J. M. *J. Mater. Chem.*, 2002, 12: 1952
- 4 Wang, Y.; Xu, X.; Tian, Z. Q.; Zong, Y.; Cheng, H. M.; Lin, C. J. *Chem. Eur. J.*, 2006, 12: 2542
- 5 Ajayan, P. M.; Zhou, O. Z. *Top. Appl. Phys.*, 2001, 80: 391
- 6 Ajayan, P. M. *Chem. Rev.*, 1999, 99: 1787
- 7 Dai, L.; Mau, A. W. H. *Adv. Mater.*, 2001, 13: 899
- 8 Li, J.; Moskovits, M.; Haslett, T. L. *Chem. Mater.*, 1998, 10: 1963
- 9 Che, G.; Lakshmi, B. B.; Martin, C. R.; Fisher, E. R. *Langmuir*, 1999, 15: 750
- 10 Satishkumar, B. C.; Vogl, E. M.; Govindaraj, A.; Rao, C. N. R. *J. Phys. D: Appl. Phys.*, 1996, 29: 3173
- 11 Chen, W. X.; Han, G.; Lee, J. Y.; Liu, Z. L. *Chem. J. Chin. Univ.*, 2003, 24(12): 2285 [陈卫祥, 韩贵, Lee, J. Y., 刘昭林. *高等学校化学学报*, 2003, 24(12): 2285]
- 12 Liu, Z. L.; Lin, X. H.; Lee, J. Y.; Zhang, W. D.; Han, M.; Gan, L. M. *Langmuir*, 2002, 18: 4054
- 13 Chen, G.; Xu, C.; Mao, Z.; Li, Y.; Zhu, J.; Ci, L.; Wei, B. Q.; Liang, J.; Wu, D. *Chin. Sci. Bull.*, 2000, 45: 134
- 14 Kerner, R.; Palchik, O.; Gedanken, A. *Chem. Mater.*, 2001, 13: 1413
- 15 Boxall, D. L.; Deluga, G. A.; Kenik, E. A.; King, W. D.; Ludehart, C. M. *Chem. Mater.*, 2001, 13: 891
- 16 Liu, Z. L.; Lee, J. Y.; Han, M.; Chen, W. X.; Gan, L. M. *J. Mater. Chem.*, 2002, 12: 2453
- 17 Chen, P.; Zhang, H. B.; Lin, G. D.; Hong, Q.; Tsai, K. R. *Carbon*, 1997, 35: 1495
- 18 Teng, X. W.; Black, D.; Watkins, N. J.; Gao, Y. L.; Yang, H. *Nano Lett.*, 2003, 3(2): 261
- 19 Rajesh, B.; Karthik, V.; Karthikeyan, S.; Thampi, K. R.; Bonard, J. M.; Viswanathan, B. *Fuel*, 2002, 81: 2177
- 20 Tian, Z. Q.; Ren, B.; Wu, D. Y. *J. Phys. Chem. B*, 2002, 37: 9463