

DOI: 10.13208/j.electrochem.130710

Cite this: *J. Electrochem.* 2014, 20(2): 171-176

Artical ID:1006-3471(2014)02-0171-06

Http://electrochem.xmu.edu.cn

铂纳米晶的合成及其甲醇电催化性能

路蕾蕾*, 杜宝中, 孙 莎, 钮金芬, 赵 洁

(西安理工大学 理学院应用化学系, 陕西 西安 710048)

摘要: 以草酰胺作为保护剂, 采用胶体法合成铂纳米晶, 考察了不同溶液 pH 值、前驱体与保护剂反应物配比对铂纳米晶形貌及其甲醇电催化氧化活性的影响。测试表明, pH = 5、反应物配比 1:20 合成的铂纳米晶的甲醇电催化氧化活性最佳, 其峰电流密度达到 $1709 \mu\text{A} \cdot \text{cm}^{-2}$ 。空气中搁置 3 个月后, 其表面形貌变化不大, 但甲醇的电催化活性显著降低。0.05 ~ 1.2 V 电位范围循环扫描 100 周期, 其循环伏安曲线明显变化, 晶体表面原子排列方式也发生变化, 由易毒化(100)面逐渐转化为(110)面, 其甲醇电催化活性增加。

关键词: 铂纳米晶; 草酰胺; 直接甲醇燃料电池; 电催化

中图分类号: O646

文献标识码: A

铂纳米晶可通过胶体法^[1-3]、热解法^[4-5]、电化学法^[6]等方法制备, 其中胶体法最为常用。通过添加不同的保护剂, 利用纳米晶核的各向异性生长, 调节成核与生长的相对速率, 得到不同优势晶面的纳米晶颗粒。聚乙烯吡咯烷酮或聚丙烯酸钠这类大分子保护剂强烈地吸附于金属表面, 阻碍了催化剂的活性位点^[7-8], 进而影响其催化活性。一些有机小分子具有羧基等官能团可在铂表面稳定吸附, 也能合成铂纳米晶。与聚合物或大分子表面活性剂相比, 有机小分子更易于清洗及氧化去除。王远等^[9]曾报道了采用草酸盐保护剂合成立方体铂纳米晶, 立方体铂纳米晶的比例达到 93%, 该铂纳米晶在空气中易团聚为铂纳米线。本文尝试采用在铂表面以吸附活性的草酰胺分子为保护剂合成铂纳米晶, 考察了不同条件下铂纳米晶形貌和其甲醇电催化氧化活性以及铂纳米晶的稳定性。

1 实 验

1.1 试剂与仪器

氯亚铂酸钾(K_2PtCl_4)、草酰胺、无水乙醇和氢氧化钠(NaOH)均为分析纯。硫酸(H_2SO_4)和甲醇(CH_3OH)为优级纯。

使用 CHI660 电化学综合测试仪(上海辰华)测试铂纳米晶的甲醇电催化氧化活性。使用 JEOL

JEM-3010 透射电镜(日本电子株式会社)观察催化剂形貌。

1.2 铂纳米晶的合成

采用胶体法制备铂纳米晶, 将一定浓度 $\text{K}_2\text{Pt-Cl}_4$ 溶液前驱体老化数天, 与草酰胺溶液按一定比例混合, 用 HCl 与 NaOH 溶液调节 pH 值为 5、7 和 9, 通 N_2 20 min 去除空气, 再通 H_2 还原, 随之将反应器密封, 避光反应 12 ~ 14 h。加入少量 NaOH 强电解质, 离心分离后用去离子水清洗 3 ~ 4 次即可。

1.3 形貌表征与性能测试

使用 TEM 观察铂纳米晶形貌, 加速电压 300 kV。将一滴胶体液滴于镀碳膜的铜网上, 自然晾干, 得 TEM 样品。

将基底玻碳电极、铂片辅助电极、汞/硫酸亚汞参比电极和 $0.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{H}_2\text{SO}_4$ 或 $0.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{H}_2\text{SO}_4 + 0.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{CH}_3\text{OH}$ 电解液组成三电极体系。测试前, 将分散于水中的催化剂超声均匀分散, 用微量移液器移取 $5 \mu\text{L}$ 浆液, 滴于基底玻碳电极表面 ($\phi = 3 \text{ mm}$), 室温干燥。电解质溶液通氮 20 min, 去除溶液空气。电极在 $0.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{H}_2\text{SO}_4$ 溶液循环扫描至稳定, 再移入 $0.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{H}_2\text{SO}_4 + 0.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{CH}_3\text{OH}$ 电解液。扫描电位范围 0.05 ~ 1.2 V(vs. RHE), 扫描速率 $0.05 \text{ V} \cdot \text{s}^{-1}$ 。扫描稳定的循环伏安

收稿日期: 2013-07-10, 修订日期: 2013-09-28 * 通讯作者, Tel: (86-029)82066360, E-mail: lullxaut@xaut.edu.cn

高等学校博士学科点专项科研基金(No. 20116118120017)、陕西省教育厅科研计划项目(No. 2010JK752)和西安理工大学博士启动基金(No. 108210911)资助

曲线的电流密度采用电化学活性面积(Electrochemical active surface, EAS)归一化, 电化学活性面积利用氢脱附电量进行计算. 即 $EAS = \frac{Q_1 - Q_2}{210} \text{ cm}^2$, 其中 Q_1 、 Q_2 分别是氢脱附区的曲线积分总电量和氢区双电层电量(μC).

2 结果与讨论

2.1 不同反应物配比

图 1 给出酸性体系($\text{pH} = 5$)中前驱体与草酰胺按 1:5、1:10 和 1:20 配比合成的铂纳米晶形貌. 从图 1 中可以看出, 1:5 配比铂纳米晶的粒度和形貌分布均较宽, 平均粒径约 10 nm. 草酰胺比例增加, 其纳米晶的粒度趋于均匀. 配比 1:10 铂纳米晶粒径约 6 nm, 以截角八面体为主. 配比 1:20 铂纳米晶粒径约 9 nm, 由多种形貌粒子混合组成.

胶体法制得的铂纳米晶表面一般被特定的基础晶面所包围, 故与铂单晶具有相似的氢吸脱附行

为. 图 2A 为前驱体与保护剂配比分别为 1:5、1:10、1:20 的铂纳米晶在 $0.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{H}_2\text{SO}_4$ 溶液中的循环伏安曲线. 从图看出, 曲线 0.12 V 的特征峰对应着 Pt(110)晶面上氢吸脱附过程, 0.27 V 的特征峰对应着 Pt(100)台阶位氢吸脱附过程, 0.37 V 的特征峰对应着 Pt(100)平台位氢吸脱附过程, 0.5 V 左右的宽峰对应着 Pt(111)平台位硫酸根的吸脱附, 这与文献报道单晶晶面特征峰相似^[10]. 1:10 配比纳米晶形貌以截角八面体为主, 表面以(100)晶面和(111)晶面为主, 其它配比时纳米晶的循环伏安曲线呈多晶特征, 无择优取向, 这与 TEM 形貌相符. 不同反应物配比铂纳米晶在甲醇溶液的循环伏安曲线如图 2B 所示. 反应物配比为 1:5、1:10 和 1:20 铂纳米晶的峰电流密度分别为 $1305 \mu\text{A} \cdot \text{cm}^{-2}$ 、 $1030 \mu\text{A} \cdot \text{cm}^{-2}$ 和 $1709 \mu\text{A} \cdot \text{cm}^{-2}$. 反应物配比为 1:20 铂纳米晶无明显择优晶面, 而其电催化活性最佳. 这归因于甲醇在铂催化剂表面的反应活性不

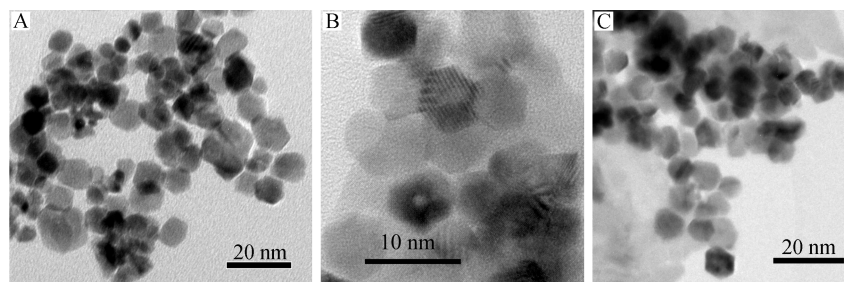


图 1 不同反应物配比铂纳米晶的 TEM 图 A. 1:5; B. 1:10; C. 1:20

Fig. 1 TEM images of Pt nanocrystallites obtained with different reactant ratios A. 1:5; B. 1:10; C. 1:20

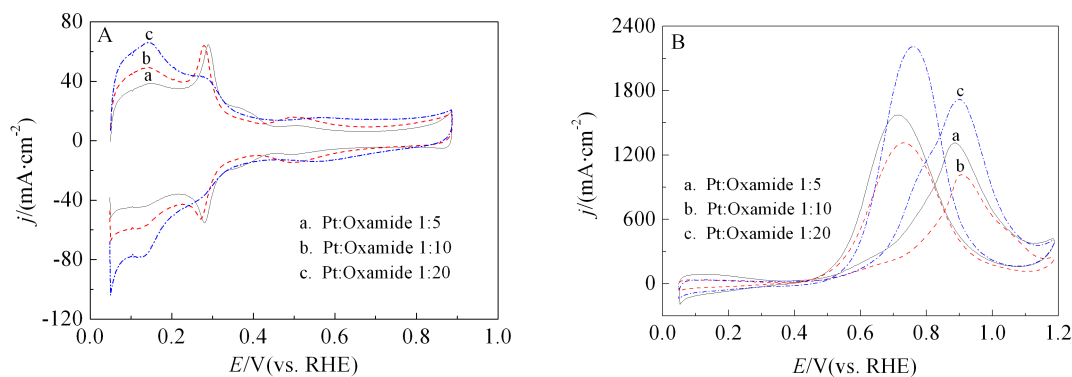


图 2 不同反应物配比铂纳米晶的循环伏安曲线 电解液: A. $0.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{H}_2\text{SO}_4$; B. $0.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{H}_2\text{SO}_4 + 0.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{CH}_3\text{OH}$

Fig. 2 Cyclic voltammograms of Pt nanocrystallites obtained with different reactant ratios in $0.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{H}_2\text{SO}_4$ (A) and $0.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{H}_2\text{SO}_4 + 0.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{CH}_3\text{OH}$ (B) electrolyte solutions

仅取决于电位高低, 还与催化剂的表面结构有关^[11-12]. Stuve 等^[11]发现, 甲醇电催化氧化过程, Pt (100)晶面的初始反应速率较快, 但该晶面易被甲醇电催化氧化过程产生的 CO 等毒性中间体毒化, 使活性显著降低, Pt(111)晶面的甲醇电催化氧化活性最低, 却有较强的抗毒化能力, 活性较稳定. Housmans 等^[12]也通过实验及相应的数学模型证实甲醇分解、CO 氧化及甲醇直接氧化均倾向于优先选择台阶和缺陷位. 1:10 反应物配比铂纳米晶 (100)特征峰和(111)特征峰比较明显, 但其活性不如 1:20 反应物配比铂纳米晶高, 其表面缺陷较少, 且(100)晶面可能易毒化, 降低了活性.

2.2 溶液 pH 值

图 3 示出 pH 值为 5、7、9 时, 前驱体与草酰胺

配比为 1:5、1:10、1:20 合成的铂纳米晶的甲醇电催化氧化循环伏安曲线. 其甲醇电催化氧化峰电流密度列于表 1. 可以看出, 在酸性环境中不同反应物配比铂纳米晶的甲醇电催化氧化活性高, 在碱性环境中其活性均较低. pH = 5 反应物配比 1:20 铂纳

表 1 不同条件下合成铂纳米晶的甲醇峰电流密度
Tab. 1 The methanol peak current densities of Pt nanocrystal-
lites prepared under different conditions

Reactant ratio (Precursor/Stabilizer)	Current density/($\mu\text{A} \cdot \text{cm}^{-2}$)		
	pH = 5	pH = 7	pH = 9
1:5	1305	748	686
1:10	1030	668	185
1:20	1709	1532	679

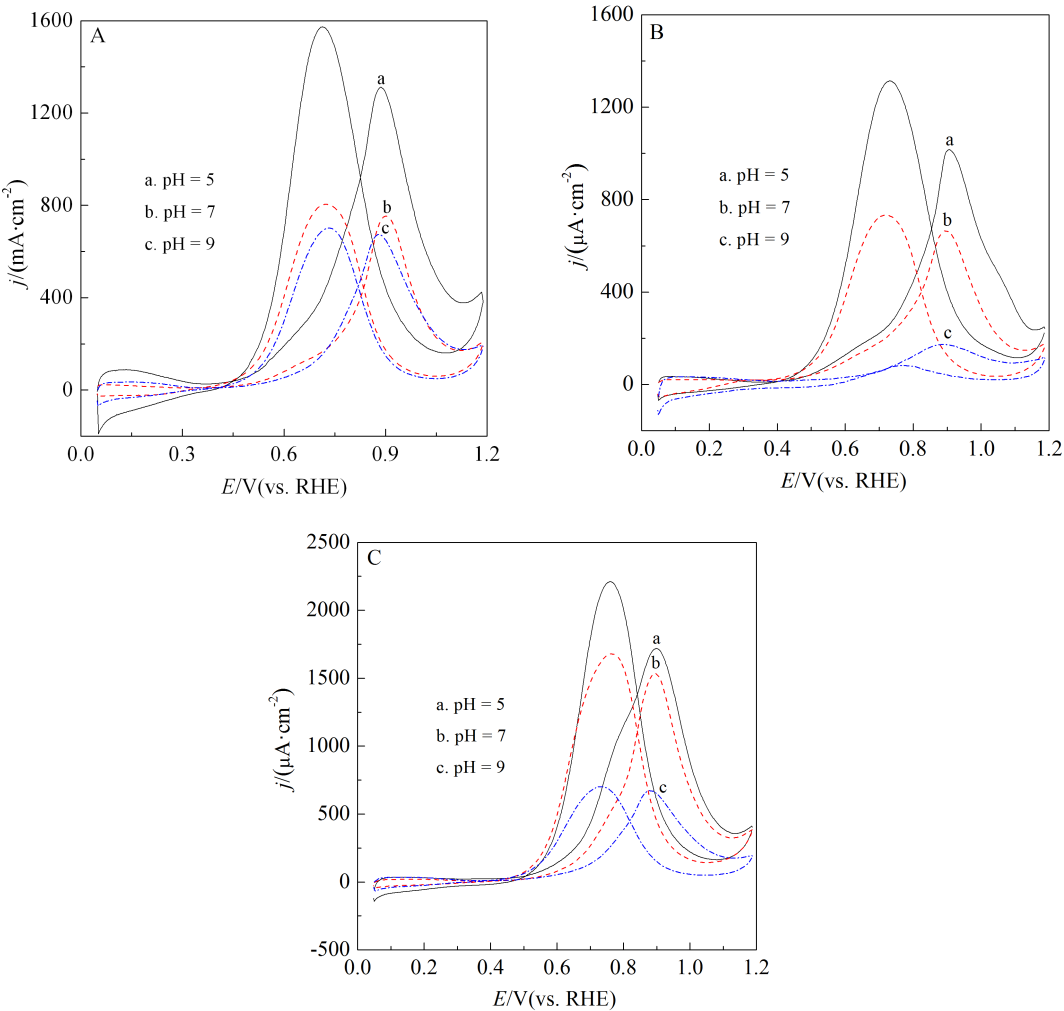


图 3 不同 pH 值与反应物配比铂纳米晶在 0.5 mol·L⁻¹ H₂SO₄ + 0.5 mol·L⁻¹ CH₃OH 溶液循环伏安曲线
A. 1:5; B. 1:10; C. 1:20
Fig. 3 Cyclic voltammograms of Pt nanocrystallites prepared at different pH values and with different reactant ratios in 0.05 mol·L⁻¹ H₂SO₄ + 0.5 mol·L⁻¹ CH₃OH solutions A. 1:5; B. 1:10; C. 1:20

米晶峰电流密度最大,可以推测不同 pH 值草酰胺在铂不同晶面的吸附强度有差异,进而影响晶体峰电流. 故 pH = 5 酸性胶体体系铂纳米晶峰电流最佳.

2.3 铂纳米晶的稳定性

图 4 是铂纳米晶在空气中搁置 1 个月与 3 个月在硫酸溶液和甲醇溶液的循环伏安曲线. 空气中搁置 1 个月铂纳米晶在硫酸溶液的循环伏安曲线几乎无变化,其甲醇电催化氧化活性稍有增大. 搁置 3 个月,其甲醇电催化氧化活性显著降低,这可能因草酰胺在 Pt 纳米粒子表面的催化氧化分解. 搁置时间延长,草酰胺浓度降低,当降至某浓度,缺少足够的保护剂, Pt 纳米粒子发生团聚,使电催化活性降低,此铂纳米胶体呈黑色沉淀. 此外,催化剂表面吸附的活性 H_2 或 H 原子与空气中的 O_2 反应,也加剧纳米颗粒的团聚^[8].

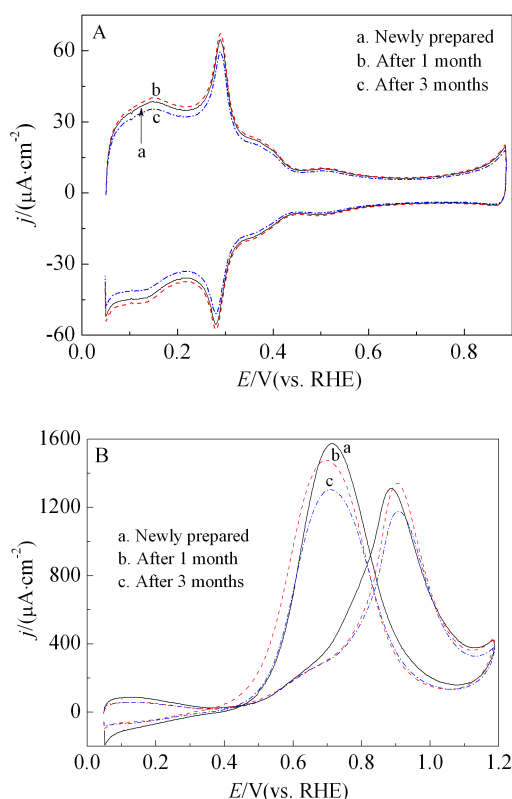


图 4 铂纳米晶在空气中搁置不同时间的循环伏安曲线
电解液: A. $0.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{H}_2\text{SO}_4$; B. $0.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{H}_2\text{SO}_4$
+ $0.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{CH}_3\text{OH}$

Fig. 4 Cyclic voltammograms of Pt nanocrystallites aged in air for different periods of time in $0.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{H}_2\text{SO}_4$ solution (A) and $0.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{H}_2\text{SO}_4 + 0.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{CH}_3\text{OH}$ solutions (B)

铂纳米晶的(100)晶面 0.9 V 内可稳定存在,但纳米晶表面的杂质不易清除(即影响着其甲醇电催化氧化活性),若扫描电位升至 1.2 V,后又返回 0.9 V 扫描,可考察铂纳米晶优势晶面的稳定性.

图 5 给出铂纳米晶在 1.2 V 高电位下扫描不同周数后在硫酸(A)溶液及甲醇(B)溶液中的循环伏安曲线. 可以看出,1.2 V 高电位扫描前,铂纳米晶在 0.27 V、0.35 V 和 0.5 V 分别呈现(100)台阶位特征峰、(100)平台位特征峰及(111)特征峰(图 5A 曲线 a). 在 1.2 V 高电位扫描 50 周期后,其优势晶面特征峰(100)峰电流有所下降,(110)峰电流(0.12 V 左右)略微增大,但其峰电流变化不大,此时催化剂仍较稳定(图 5A 曲线 b). 而扫描 100 周期后,其曲线发生显著的变化,0.27 V 和 0.35 V 的峰电流下降,0.12 V 峰电流显著增高(图 5A 曲线 c). 据文献报道,(100)晶面表面能较大,电化学处理时,

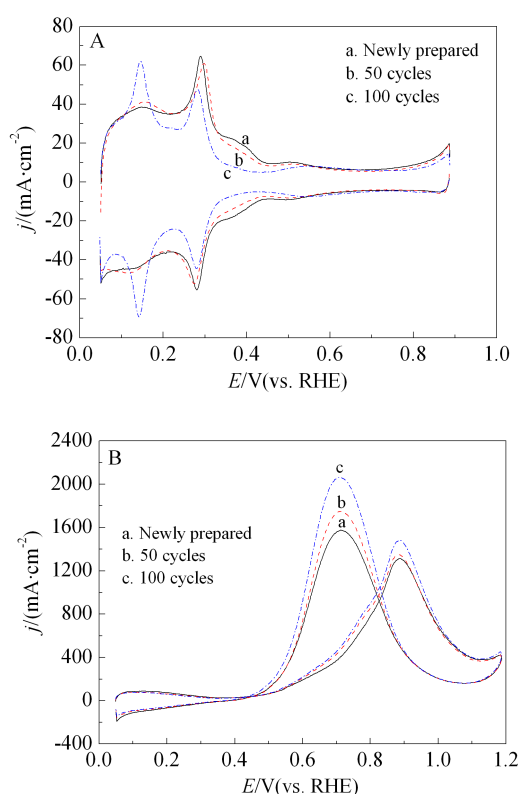


图 5 铂纳米晶在 1.2 V 高电位下扫描不同周数后分别在 $0.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{H}_2\text{SO}_4$ (A) 和 $0.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{H}_2\text{SO}_4 + 0.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{CH}_3\text{OH}$ (B) 溶液中的循环伏安曲线

Fig. 5 Cyclic voltammograms of Pt nanocrystallites swept at the high potential of 1.2 V in $0.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{H}_2\text{SO}_4$ solution (A) and $0.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{H}_2\text{SO}_4 + 0.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{CH}_3\text{OH}$ solutions (B)

(100)面倾向于向更稳定的结构转化^[13];扫描过程中Pt表面可产生更多的点缺陷,随之其缺陷增加,并聚集成台阶位,这些台阶位彼此相互作用,逐渐形成(110)面^[14].故(100)晶面对应的峰电流密度下降并伴随着(110)晶面峰电流密度增加.因Pt(100)晶面更易发生CO毒化,故催化剂此晶面比例减少,可使其甲醇电催化氧化电流增大(图5B).

3 结 论

以草酰胺为保护剂,通过H₂还原K₂PtCl₄合成铂纳米晶.研究溶液pH值、前驱体与保护剂反应物配比对铂纳米晶形貌及其甲醇电催化氧化活性的影响.研究发现,pH=5、反应物配比1:20铂纳米晶的甲醇电催化活性最佳.在空气中搁置3个月,其表面形貌变化不大,而其甲醇电催化氧化活性显著降低.0.05~1.2V电位范围循环扫描100周期,其曲线明显变化,晶体表面结构由易毒化(100)面逐渐转化为(110)面,其甲醇电催化氧化活性增加.

参考文献(References):

- [1] Crespo-Quesada M, Yarulin A, Jin M S, et al. Structure sensitivity of alkynol hydrogenation on shape- and size-controlled palladium nanocrystals: Which sites are most active and selective? [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2011, 133(32): 12787-12794.
- [2] Tao A R, Habas S, Yang P D. Shape control of colloidal metal nanocrystals[J]. *Small*, 2008, 4(3): 310-325.
- [3] Miyazaki A, Nakano Y. Morphology of platinum nanoparticles protected by poly (N-isopropylacrylamide)[J]. *Langmuir*, 2000, 16(18): 7109-7111.
- [4] Zhong X H, Feng Y Y, Lieberwirth I, et al. Facile Synthesis of morphology-controlled platinum nanocrystals[J]. *Chemistry of Materials*, 2006, 18(10): 2468-2471.
- [5] Fang Z, Zhang Y L, Du F F, et al. Growth of anisotropic platinum nanostructures catalyzed by gold seed nanoparticles[J]. *Nano Research*, 2008, 1(3): 249-257.
- [6] Tian N, Zhou Z Y, Sun S G, et al. Synthesis of tetrahexahedral platinum nanocrystals with high-index facets and high electro-oxidation activity[J]. *Science*, 2007, 316(5825): 732-735.
- [7] Subhramannia M, Pillai V K. Shape-dependent electrocatalytic activity of platinum nanostructures[J]. *Journal of Materials Chemistry*, 2008, 18(48): 5858-5870.
- [8] Borodko Y, Habas S E, Koebel M, et al. Probing the Interaction of Poly (vinylpyrrolidone) with platinum nanocrystals by UV-Raman and FTIR[J]. *Journal of Physical Chemistry B*, 2006, 110(46): 23052-23059.
- [9] Fu X Y, Wang Y, Wu N Z, et al. Shape-selective preparation and properties of oxalate-stabilized Pt colloid [J]. *Langmuir*, 2002, 18(12): 4619-4624.
- [10] Clavilier J, El Achi K, Petit M, et al. Electrochemical monitoring of the thermal reordering of platinum single-crystal surfaces after metallographic polishing from the early stage to the equilibrium surfaces[J]. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 1990, 295(1/2): 333-356.
- [11] Jarvi T D, Sriramulu S, Stuve E M. Reactivity and extent of poisoning during methanol electro-oxidation on platinum (100) and (111): A comparative study[J]. *Colloids and Surfaces A*, 1998, 134(1/2): 145-153.
- [12] Housmans T H M, Koper M T M. Methanol oxidation on stepped Pt[n(111) × (110)] electrodes: A chronoamperometric study[J]. *The Journal of Physical Chemistry B*, 2003, 107(33): 8557-8567.
- [13] Wang Z L. Transmission electron microscopy of shape-controlled nanocrystals and their assemblies[J]. *Journal of Physical Chemistry B*, 2000, 104(6): 1153-1175.
- [14] Aberdam D, Durand R, Faure R, et al. Structural changes of a Pt(111) electrode induced by electrosorption of oxygen in acidic solutions: A coupled voltammetry, LEED and AES study[J]. *Surface Science*, 1986, 171(2): 303-330.

Synthesis of Platinum Nanocrystallites and Possible Electrocatalytic Properties for Methanol

LU Lei-lei*, DU Bao-zhong, SUN Sha, NIU Jin-fen, ZHAO Jie

(Institute of Applied Chemistry, Faculty of science, Xi'an University of Technology, Xi'an 710048, China)

Abstract: Platinum nanocrystallites were synthesized by the colloidal method using oxamide as the stabilizer. The morphologies and electrocatalytic performances for methanol of platinum nanocrystallites prepared at different pH values and with different reactant ratios of precursor and stabilizer were investigated. It was found that the platinum nanocrystallites synthesized at pH=5 and with the reactant ratio of 1:20 showed the best electrocatalytic activity for methanol. The peak current density reached up to 1709 $\mu\text{A} \cdot \text{cm}^{-2}$. Furthermore, the electrocatalytic activity of platinum nanocrystallites for methanol reduced significantly although the cyclic voltammograms in the blank solution were not obviously changed after exposing in air for 3 months. However, the curves changed significantly after sweeping for 100 cycles in the potential region of 0.05 ~ 1.2 V, indicating that the atomic arrangement of crystal surface had been changed. The easily poisoned (100) surface was gradually transformed to the more active (110) surface, resulting in the increase of electrocatalytic activity for methanol.

Key words: platinum nanocrystals; oxamide; direct methanol fuel cell; electrocatalysis