

DOI: 10.13208/j.electrochem.140318

Article ID:1006-3471(2014)06-0571-05

Cite this: *J. Electrochem.* 2014, 20(6): 571-575

Http://electrochem.xmu.edu.cn

# Pt 纳米空球粒径的可控制备及其 甲醇电催化氧化

林 旋<sup>1</sup>, 程美琴<sup>1</sup>, 商中瑾<sup>1</sup>, 熊 婷<sup>1</sup>, 张贤土<sup>1</sup>, 田 伟<sup>1</sup>,  
林剑云<sup>1</sup>, 钟起玲<sup>1\*</sup>, 任 斌<sup>2</sup>

(1. 江西师范大学化学化工学院, 江西 南昌 330022;

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

**摘要:** 利用表面活性剂十二烷基磺酸钠(SDSN)的调控合成不同粒径的硒模板和铂纳米空球( $\text{Pt}_{\text{hollow}}$ ), 并将其修饰于玻碳(GC)基底即可制得  $\text{Pt}_{\text{hollow}}/\text{GC}$  电极; 采用扫描电子显微镜(SEM)、透射电子显微镜(TEM)、高分辨透射电子显微镜(HR-TEM)和 X 射线光电子能谱等观察表征了  $\text{Pt}_{\text{hollow}}$  样品的形貌与组成; 以甲醇为探针分子, 研究  $\text{Pt}_{\text{hollow}}/\text{GC}$  和电沉积铂电极( $\text{Pt}_{\text{nano}}/\text{GC}$ )对甲醇氧化的电催化活性. 结果表明, 由铂原子簇团构筑的多孔铂纳米空球粒径均匀, 分散性好; 用  $4\ \mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$  SDSN 控制合成的直径为 130 nm 的  $\text{Pt}_{\text{hollow}}$  制备的  $\text{Pt}_{\text{hollow}}/\text{GC}$  电极对甲醇氧化的电催化活性最佳.

**关键词:** 硒模板; 铂空球; 循环伏安; 计时电流

**中图分类号:** O646.542

**文献标识码:** A

迄今为止, 贵金属铂仍然是甲醇等有机小分子电催化氧化最佳的催化剂, 甲醇氧化过程中产生的 CO 等强吸附中间体使铂催化剂表面活性位中毒导致电极活性衰减. 金属纳米材料具有独特的物理、化学性质, 其性能常取决于纳米粒子的种类、组成、尺度、结构及其排列方式. 空心球壳结构的金属纳米粒子有低密度、高比表面积和较佳电催化活性等特性而备受关注. 从动力学角度来讲<sup>[1]</sup>, 空球结构有足够的松弛度, 可产生较大的电流密度, 其粒径和壳厚对机械强度、吸附性能和电解质溶液的传质均有较大的影响. 空心纳米粒子有多种制备方法<sup>[2-10]</sup>, 其中模板法较为简单有效. 主要模板有硒<sup>[11]</sup>、二氧化钛<sup>[5]</sup>、银<sup>[1]</sup>、钴<sup>[7]</sup>、聚苯乙烯<sup>[8]</sup>、二氧化硅<sup>[10]</sup>等胶体粒子. 硒胶体粒子合成简单、易被除去, 某些金属在其表面可沉积均匀、粒径可控的金属纳米壳层<sup>[2-3]</sup>.

本文参考并改进文献<sup>[3-4]</sup>的相关方法, 以 Se 球作模板, 在室温水溶液中调控合成不同粒径的铂纳米空球( $\text{Pt}_{\text{hollow}}$ ). 应用 SEM、TEM、HR-TEM、EDX

和 XPS 等观察表征样品形貌、结构与组成, 以甲醇分子为探针, 研究不同粒径铂纳米空球 /GC 电极对甲醇的电催化氧化活性.

## 1 实验

### 1.1 试剂与仪器

$\text{H}_2\text{SeO}_3$ , 甲醇, 抗坏血酸,  $\text{H}_2\text{PtCl}_6\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , 水合肼( $\text{H}_4\text{N}_2\cdot\text{H}_2\text{O}$ )和  $\text{H}_2\text{SO}_4$  均为分析纯, 溶液用双重蒸馏水配制. 使用 LEO 1530 场发射扫描电子显微镜(SEM, 德国 LEO)、JEM-100CX II 透射电镜(TEM, 日本 JEOL)和 TECNAI F30 场发射高分辨透射电镜(HR-TEM, 荷兰 FEI)观察铂纳米空球样品形貌; 使用 X-射线光电子能谱(XPS, 美国 Physical Electronics PHI Quantum 2000 扫描化学分析电子微探针仪)表征铂纳米空球样品的组份与结构; CHI631b 型电化学工作站(上海辰华)测试电化学循环伏安曲线.

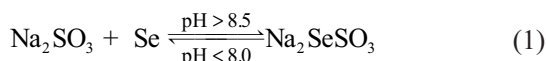
### 1.2 铂纳米空球的合成

2.5 mL  $\text{H}_2\text{SeO}_3$  ( $0.01\ \text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ ) 和一定量的十二

收稿日期: 2014-03-18, 修订日期: 2014-04-10 \* 通讯作者, Tel: 13879159319, E-mail: zhqiling@163.com

国家自然科学基金项目(No. 20663002)、厦门大学固体表面物理化学国家重点实验室基金(No. 200511)和江西省自然科学基金项目(No. 0620025)资助

烷基磺酸钠(SDSN)溶液室温搅拌下,快速加入 2.5 mL 抗坏血酸(VC,  $0.04 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ),反应约 20 min,调控 SDSN 的浓度 ( $1 \text{ } \mu\text{mol} \cdot \text{L}^{-1} \sim 1 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ ),即可得到不同粒径球形 Se 纳米粒子(150 ~ 30 nm),再加入 1.3 mL  $\text{H}_2\text{PtCl}_6$  ( $0.02 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ) 溶液和 2.5 mL VC ( $0.04 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ),搅拌 4 ~ 5 h,即得铂包硒(Se@Pt)纳米粒子.在 Se@Pt 纳米粒子中加入一定量的水合肼,搁置 24 h 左右,离心清洗除去模板 Se 即得含少量残留硒的铂纳米空球[(Pt-Se)<sub>hollow</sub>]. $\text{Na}_2\text{SeSO}_3$  在  $\text{pH} < 8.0$  时 Se 与  $\text{Na}_2\text{SO}_3$  发生歧化反应<sup>[11]</sup>:



强碱条件下,将(Pt-Se)<sub>Hollow</sub> 在  $\text{Na}_2\text{SO}_3$  溶液加热回流冷凝即可完全除去硒得 Pt<sub>hollow</sub>.

### 1.3 Pt<sub>hollow</sub>/GC 和 Pt<sub>nano</sub>/GC 电极

将 Pt<sub>Hollow</sub> 胶体溶液离心、清洗、浓缩,取 6  $\mu\text{L}$  浓缩液滴于电化学抛光玻碳基底(直径 3 mm)表面,真空干燥,即得 Pt<sub>Hollow</sub>/GC 电极.抛光玻碳基底在  $4 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1} \text{H}_2\text{PtCl}_6 + 0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{H}_2\text{SO}_4$  溶液,  $-0.3 \sim 0.5 \text{ V}$  电位区间循环伏安扫描 20 min,即得实心铂纳米粒子/GC 电极(Pt<sub>nano</sub>/GC).

### 1.4 电化学测试

由 Pt<sub>Hollow</sub>/GC 或 Pt<sub>nano</sub>/GC 工作电极、铂丝环对电极和饱和甘汞电极(SCE)参比电极组成三电极体系.以甲醇为探针分子,考察该电极的甲醇电催化氧化性能,该体系在  $0.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{H}_2\text{SO}_4$  溶液循环伏安扫描直至曲线稳定,以氢吸、脱附峰面积电量估算电极活性面积<sup>[10]</sup>,  $50 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$  测试电极的甲醇电催化氧化性能.

## 2 结果与讨论

图 1 和图 2 分别为不同粒径 Pt<sub>hollow</sub> 的 SEM 照片和 Pt<sub>hollow</sub> 粒径-SDSN 浓度曲线.从图 1、2 可见,合成过程中其表面活性剂 SDSN 浓度从  $1000 \text{ } \mu\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$  减至  $1 \text{ } \mu\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ,Pt<sub>hollow</sub> 粒径逐渐变大(A),SDSN 的浓度从  $1000 \text{ } \mu\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$  骤减至  $500 \text{ } \mu\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ,Pt<sub>hollow</sub> 粒径由 30 nm 缓慢增至 40 nm;浓度从  $500 \text{ } \mu\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$  渐降至  $64 \text{ } \mu\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ,Pt<sub>hollow</sub> 粒径由 40 nm 渐增至 80 nm;浓度从  $64 \text{ } \mu\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$  缓慢降至  $4 \sim 1 \text{ } \mu\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ,Pt<sub>hollow</sub> 粒径由 80 nm 分别增至 130 ~ 150 nm.故调节表面活性剂 SDSN 浓度可有效调控合成不同粒径的 Se 球模板,从而合成出不同粒径的 Pt<sub>hollow</sub>.

图 3 分别为 130 nm 粒径 Pt<sub>hollow</sub> 的 SEM(A)和 TEM(B)照片.由照片图 3A 可见,铂纳米空球粒径均匀、单分散性好;形貌为类荔枝壳形,球壳由多维、多级的铂原子簇团构建,其原子簇与原子簇和其簇团与簇团之间有多维、多级的孔洞;合成催化剂样品是空心球形纳米结构.透射电镜照片(图 3B)也确证合成材料为空心球形纳米粒子.

图 4 分别为 (Pt-Se)<sub>hollow</sub> 和 Pt<sub>hollow</sub> 的 XPS 能谱图.图 4A 中 (Pt-Se)<sub>hollow</sub> 样品的  $4f_{7/2}$  轨道特征谱峰位于  $71.2 \text{ eV}$ ,Pt<sub>hollow</sub> 样品的  $4f_{7/2}$  轨道谱峰位于  $70.9 \text{ eV}$ ,与 Perkin Elmer 数据相比,其谱峰位移较少,说明两种空球的 Pt 主要仍以零价态存在.  $60 \sim 45 \text{ eV}$  间的 Se 特征峰与 Pt  $4f$  特征峰相比,其强度要小得多,这说明 (Pt-Se)<sub>hollow</sub> 的 Se 含量较少.图 4B、C 分别是 (Pt-Se)<sub>hollow</sub> 和 Pt<sub>hollow</sub> 纳米粒子位于  $60 \sim 45 \text{ eV}$  间的 XPS 特征谱峰,经 XPS Peak 软件拟合数学分峰,其中 Raw 为样品检测峰,Sum 为数学拟合结果,Background 为背景,峰 1、2、3、4 为拟合分峰.图 4B 拟合分峰 1 可指认为 Pt  $5p$  轨道特征

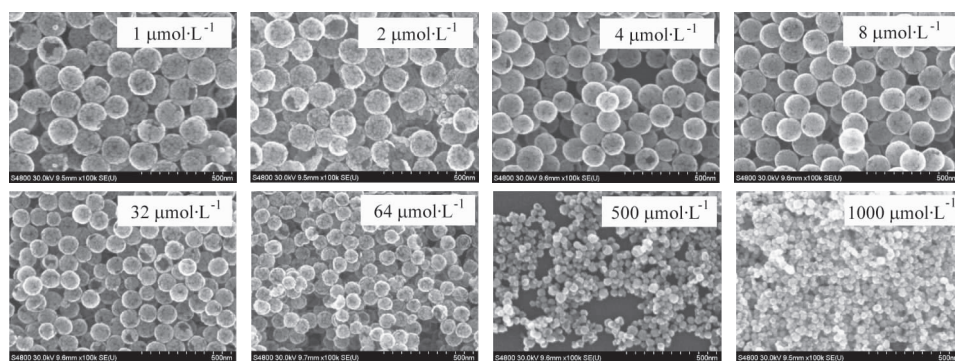


图 1 变化表面活性剂 SDSN 浓度得到不同粒径 Pt<sub>hollow</sub> 的 SEM 照片

Fig. 1 SEM images of Pt<sub>hollow</sub> nanospheres showing size-dependent on surfactant SDSN concentrations

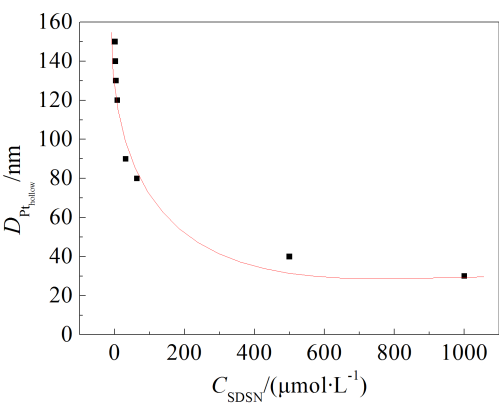


图 2  $\text{Pt}_{\text{hollow}}$  粒径-SDSN 浓度曲线  
Fig. 2 The relationship between  $\text{Pt}_{\text{hollow}}$  diameter and SDSN concentration

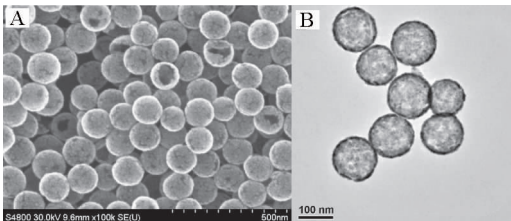


图 3 130 nm 粒径  $\text{Pt}_{\text{hollow}}$  的 SEM(A)和 TEM(B)照片  
Fig. 3 SEM (A) and TEM (B) images of 130 nm  $\text{Pt}_{\text{hollow}}$

峰,而拟合分峰 2 和 3 可指认  $\text{Se } 3\text{d}_{5/2}$  和  $3\text{d}_{3/2}$  轨道的特征谱峰,其峰较标准谱峰有少许负移,这说明  $(\text{Pt}-\text{Se})_{\text{hollow}}$  样品确存在少量残留 Se,且 Se 与 Pt 之间仅有较弱的物理吸附作用. 图 4C 拟合分峰 4 可指认为 Pt 5p 轨道的特征谱峰,但却未数学分峰拟合得到 Se 3d 轨道的特征谱峰,这就印证了含少量残留 Se 的  $(\text{Pt}-\text{Se})_{\text{hollow}}$  样品经碱性  $\text{Na}_2\text{SO}_3$  溶液处理确实可彻底除去,得到  $\text{Pt}_{\text{hollow}}$ .

图 5 为  $-0.25 \sim 0.9 \text{ V}$  电位区(A)和  $0.2 \sim 0.5 \text{ V}$  正向扫描电位区(B)在不同浓度 SDSN 合成的  $\text{Pt}_{\text{hollow}}$  电极的甲醇循环伏安曲线. 由图 5 可见,正扫描氧化峰电流密度由大到小随合成  $\text{Pt}_{\text{hollow}}$  的 SDSN 浓度依次为  $j_{4\mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}} > j_{8\mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}} > j_{2\mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}} > j_{1\mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}} > j_{16\mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}}$ ,在  $1.5 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$  电流密度处甲醇的氧化电位随合成  $\text{Pt}_{\text{hollow}}$  的 SDSN 浓度变化依次为  $E_{4\mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}} < E_{8\mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}} < E_{2\mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}} < E_{1\mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}} < E_{16\mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}}$ ,SDSN 浓度为  $4 \mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$  时,所合成  $\text{Pt}_{\text{hollow}}$  (粒径约 130 nm) 的甲醇氧化活性最高.

图 6 为不同粒径  $\text{Pt}_{\text{hollow}}$  电极的甲醇电催化氧

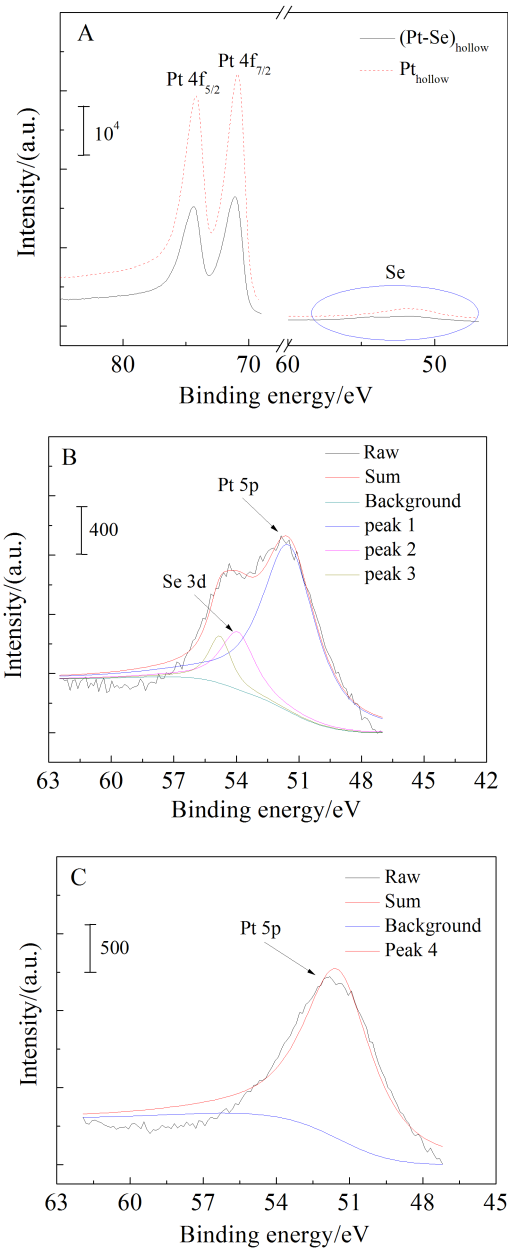


Fig. 4 XPS spectra of Pt 4f (A),  $(\text{Pt}-\text{Se})_{\text{hollow}}$  (B) and  $\text{Pt}_{\text{hollow}}$  (C). Database: Pt:  $4\text{f}_{7/2} = 71.2 \text{ eV}$ ,  $4\text{f}_{5/2} = 74 \text{ eV}$ ,  $5\text{p}_3 = 52 \text{ eV}$ ; Se:  $3\text{d}_{5/2} = 55.6$ ,  $3\text{d}_{3/2} = 57 \text{ eV}$ . Reference: Handbook of X-ray Photoelectron Spectroscopy (Perkin Elmer)

化计时电流曲线. 由图 6 可见,200 s 的甲醇电催化氧化电流密度随 SDSN 浓度依次为  $j_{4\mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}} > j_{8\mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}} > j_{2\mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}} > j_{1\mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}} > j_{16\mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}}$ . 当 SDSN 的浓度为  $4 \mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$  时,所合成的  $\text{Pt}_{\text{hollow}}$  电极的甲醇电催化氧化活性最高.

图 7 为  $\text{Pt}_{\text{hollow}}/\text{GC}$  和  $\text{Pt}_{\text{nano}}/\text{GC}$  电极 (电话性面

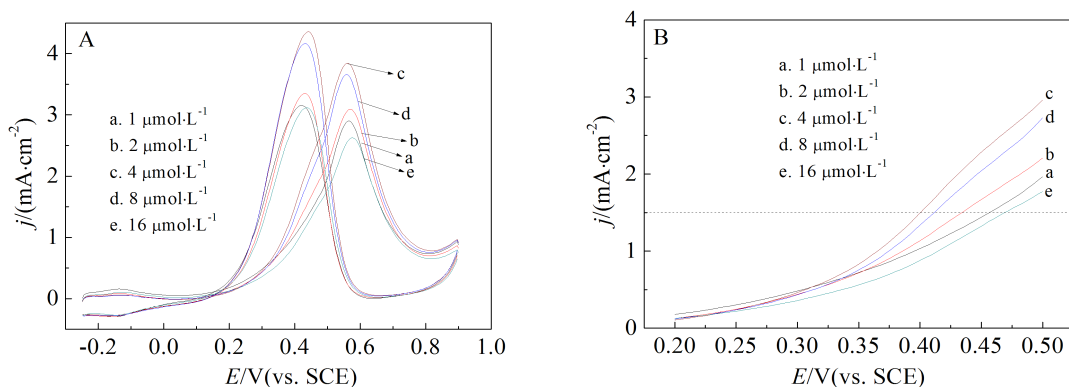


图 5 不同粒径  $\text{Pt}_{\text{hollow}}$  电极的甲醇电催化氧化循环伏安曲线 ( $C_{\text{SDSN}} = 1, 2, 4, 8, 16 \mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ )

A.  $-0.25 \sim 0.9 \text{ V}$ ; B.  $0.2 \sim 0.5 \text{ V}$  (A 图  $0.2 \sim 0.5 \text{ V}$  区域的放大图)

Fig. 5 CVs of the  $\text{Pt}_{\text{hollow}}/\text{GC}$  synthesized with SDSN solutions of 1, 2, 4, 8 and  $16 \mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$  in potential ranges of  $-0.25 \text{ V} \sim 0.9 \text{ V}$  (A) and  $0.2 \text{ V} \sim 0.5 \text{ V}$  (B) in  $0.1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1} \text{CH}_3\text{OH}$  and  $0.1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1} \text{H}_2\text{SO}_4$  solutions

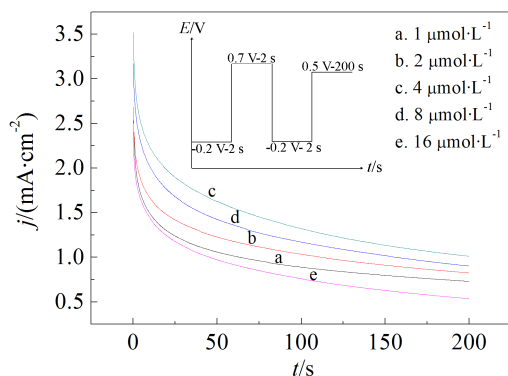


图 6 不同粒径  $\text{Pt}_{\text{hollow}}$  电极的甲醇电催化氧化  $j-t$  曲线

Fig. 6 The chronoamperometric curves of different sized  $\text{Pt}_{\text{hollow}}$  synthesized with different SDSN concentrations ( $1, 2, 4, 8$  and  $16 \mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ ) in  $0.1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1} \text{CH}_3\text{OH} + 0.1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1} \text{H}_2\text{SO}_4$  solutions

积基本相同)的甲醇循环伏安(A)和计时电流(B)曲线。从图 7 可见,  $\text{Pt}_{\text{hollow}}/\text{GC}$  和  $\text{Pt}_{\text{nano}}/\text{GC}$  电极的甲醇正扫电催化氧化峰电流密度分别为  $4.3 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ 、 $3.0 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ , 负扫的氧化峰电流密度分别为  $4.9 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ 、 $3.3 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ , 不管正扫或负扫,  $\text{Pt}_{\text{hollow}}/\text{GC}$  电极的甲醇电催化氧化的峰电流密度均约  $\text{Pt}_{\text{nano}}/\text{GC}$  电极的 1.6 倍;  $200 \text{ s}$   $\text{Pt}_{\text{hollow}}/\text{GC}$  和  $\text{Pt}_{\text{nano}}/\text{GC}$  电极的甲醇电催化氧化计时电流密度分别为  $1.3 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ 、 $1.0 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ , 前者约为后者的 1.3 倍。

综上所述,  $\text{Pt}_{\text{hollow}}/\text{GC}$  电极的甲醇电催化氧化活性较优。这可能与其铂空球密度低、比表面积大、结晶度低、活性原子多以及表面由多维的铂原子簇团所构建的多孔球壳结构有关。

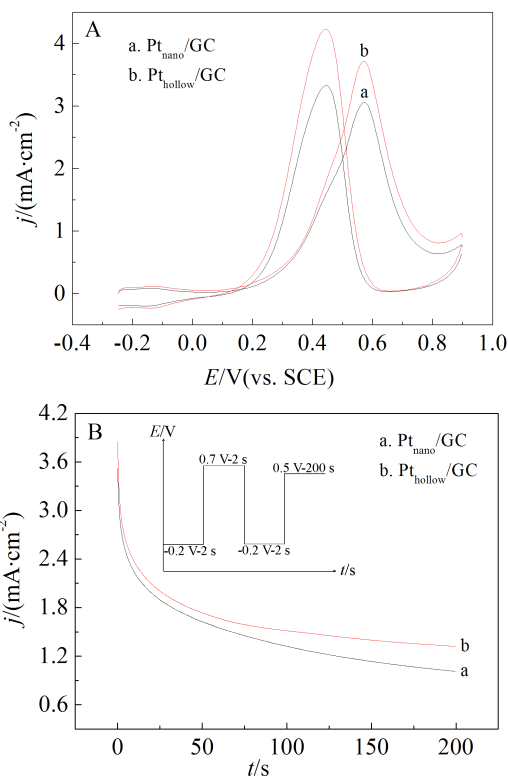


图 7  $\text{Pt}_{\text{hollow}}/\text{GC}$  和  $\text{Pt}_{\text{nano}}/\text{GC}$  电极的甲醇电催化氧化循环伏安曲线(A)和  $j-t$ (B)曲线

Fig. 7 CV (A) and  $j-t$  (B) curves of  $\text{Pt}_{\text{hollow}}/\text{GC}$  and  $\text{Pt}_{\text{nano}}/\text{GC}$  electrodes in  $0.1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1} \text{CH}_3\text{OH} + 0.1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1} \text{H}_2\text{SO}_4$  solutions

### 3 结 论

利用表面活性剂 SDSN 的调控, 在室温亚硒酸水溶液合成了不同粒径的硒模板和  $\text{Pt}_{\text{hollow}}/\text{GC}$  电极。在  $4 \mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$  SDSN 溶液中合成  $\text{Pt}_{\text{hollow}}$  的甲醇电催



氧化活性最佳, 正扫峰电流密度  $4.9 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ , 200 s 计时电流密度  $1.3 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ .

### 参考文献(References):

- [1] Sun Y, Xia Y. Increased sensitivity of surface plasmon resonance of gold nanoshells compared to that of gold solid colloids in response to environmental changes[J]. *Analytical Chemistry*, 2002, 74(20): 5297-5305.
- [2] Rao G S(饶贵仕), Cheng M Q(程美琴), Zhong Y(钟艳), et al. Preparation of high catalytic platinum hollow nanospheres and their electrocatalytic performance for methanol oxidation[J]. *Acta Physico-Chimica Sinica*(物理化学学报), 2011, 27(10): 2373-2378.
- [3] Mayers B, Jiang X C, Sunderland D, et al. Hollow nanostructures of platinum with controllable dimensions can be synthesized by templating against selenium nanowires and colloids[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2003, 125(44): 13364-13365.
- [4] Mees D R, Pysto W, Tarcha P J. Formation of selenium colloids using sodium ascorbate as the reducing agent[J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 1995, 170: 254-260.
- [5] Guo S J, Dong S J, Wang E K. Spheres with nanochannels: An advanced nanoelectrocatalyst for the oxygen reduction reaction[J]. *Journal of Physical Chemistry C*, 2009, 113(14): 5485-5492.
- [6] Cao G Z, Liu D W. Template-based synthesis of nanorod, nanowire, and nanotube arrays[J]. *Advances in Colloid and Interface Science*, 2008, 136(1/2): 45-64.
- [7] Liang H P, Zhang H M, Hu J S, et al. Pt hollow nanospheres: Facile synthesis and enhanced electrocatalysts[J]. *Angewandte Chemie-International Edition*, 2004, 43 (12): 1540-1543.
- [8] Wang X C, Tang S D, Liu J, et al. Uniform  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ -PANI/PS composite spheres with conductive and magnetic properties and their hollow spheres[J]. *Journal of Nanoparticle Research*, 2009, 11(4): 923-929.
- [9] Graf C, Blaaderen A. Metallo dielectric colloidal core-shell particles for photonic applications[J]. *Langmuir*, 2002, 18 (2): 524-534.
- [10] Sun Y G, Xia Y N. Alloying and dealloying processes involved in the preparation of metal nanoshells through a galvanic replacement reaction[J]. *Nano Letters*, 2003, 3 (11): 1569-1572.
- [11] Liu L P, Peng Q, Li Y D. Preparation of monodisperse Se colloid spheres and Se nanowires using  $\text{Na}_2\text{SeSO}_3$  as precursor[J]. *Nano Research*, 2008, 1(5): 403-411.

## Platinum Hollow Nanospheres with Different Sizes: Controllable Synthesis and Electrocatalytic for the Oxidation toward Methanol

LIN Xuan<sup>1</sup>, CHENG Mei-qin<sup>1</sup>, SHANG Zhong-jin<sup>1</sup>, XIONG Ting<sup>1</sup>, ZHANG Xian-tu<sup>1</sup>,  
TIAN Wei<sup>1</sup>, LIN Jian-yun<sup>1</sup>, ZHONG Qi-ling<sup>1\*</sup>, REN Bin<sup>2</sup>

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

2. State Key Laboratory of Physical Chemistry of Solid Surfaces, Department of Chemistry, College of Chemistry and Chemical Engineering, Xiamen University, Xiamen 361005, Fujian, China)

**Abstract:** The selenium (Se) templates and hollow platinum ( $\text{Pt}_{\text{hollow}}$ ) nanospheres with different sizes were controllably synthesized by adjusting the concentration of sodium dodecyl sulphonate (SDSN,  $C_{\text{SDSN}}$ ,  $\mu\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ) which was used as a surfactant. Accordingly, the  $\text{Pt}_{\text{hollow}}$  nanospheres modified glassy carbon electrode ( $\text{Pt}_{\text{hollow}}/\text{GC}$ ) was prepared. The morphology and composition of  $\text{Pt}_{\text{hollow}}$  nanospheres were characterized by scanning electron microscopy (SEM), transmission electron microscope (TEM), energy dispersive X-ray spectroscopy (EDX), high resolution transmission electron microscopy (HRTEM), selected area electron diffraction (SAED) and X-ray diffraction (XRD) techniques. The electrocatalytic activities of  $\text{Pt}_{\text{hollow}}/\text{GC}$  and electrodeposited  $\text{Pt}_{\text{nano}}$  particles modified glassy carbon electrode ( $\text{Pt}_{\text{nano}}/\text{GC}$ ) toward methanol oxidation were studied. The results showed that the uniform diameter sizes with well distributions were obtained with the synthesized porous  $\text{Pt}_{\text{hollow}}$  nanospheres constructed by Pt atom clusters. The best electrocatalytic activity toward methanol oxidation was achieved with the  $\text{Pt}_{\text{hollow}}/\text{GC}$  having a diameter of 130 nm synthesized with  $C_{\text{SDSN}} = 4 \mu\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ .

**Key words:** Se template; Pt hollow nanosphere; cyclic voltammetry; current time curves