

Pt 纳米花 / ZnO 复合阵列的制备及 对甲醇氧化催化的研究

高莉, 鄂义峰, 范楼珍*

(北京师范大学化学学院, 北京 100875)

摘要: 利用调控 ZnO 纳米棒阵列的疏水、亲水性, 由电化学方法制备了 Pt 纳米花 / ZnO (PNF/ZnO) 复合阵列. 该复合阵列排列规则、尺寸均一、方向一致. 每一根 ZnO 纳米棒的顶端都覆盖着由 Pt 纳米颗粒构成的 Pt 纳米花, 具有大的比表面积. 与以亲水性的 ZnO 纳米棒制得的覆盖 Pt 纳米颗粒的 ZnO 复合阵列 (PNP/ZnO) 以及单独的 Pt 颗粒相比, PNF/ZnO 复合阵列对甲醇氧化具有更高的电化学催化活性.

关键词: Pt 纳米花 / ZnO 复合阵列; 电沉积; 直接甲醇燃料电池

中图分类号: O646

文献标识码: A

直接甲醇燃料电池 (Direct methanol fuel cells, DMFCs) 是近年来在电源和催化等众多领域被广泛关注与重点研究的一类新型燃料电池. 这是直接以甲醇水溶液为燃料, 氧气或空气作氧化剂, 将甲醇的化学能直接转变为电能, 不需经过卡诺循环的一种新型的绿色能源^[1-5]. 目前直接甲醇燃料电池使用的阴、阳极催化剂大多以 Pt 为主要成分, 尽管价格昂贵, 但依然是目前无法被取代的催化剂^[6-7], 因此, 开发和研究对甲醇氧化具有高电催化活性的 Pt 催化剂是现今研究的热点之一.

催化剂的活性与其形貌和尺寸密切相关. 实验发现 Pt 表面的粗糙度对催化活性有很大影响^[8], 目前的研究重点集中在制备具有高表面积、高表面积/体积比的 Pt 催化剂上. 比如 Pt 的空心结构、Pt 球形聚集体、星状 Pt 纳米颗粒以及树枝状 Pt 纳米材料等^[9-13]. 在这些特殊结构纳米材料中, 花朵状 Pt 纳米材料由于具有表面积大、导电性能好而成为人们研究的重点. 有文献^[14]报道应用化学方法制备由 Pt 纳米线组成的直径为 150 ~ 400 nm 的 Pt 纳米花. 但由于化学方法的实验条件要求较高, 如需要高温高压、真空、反应时间长等, 因此温和反应条件、过程简单、快速、无污染、易于控制、产物纯度

高的电化学方法已经引起广泛的关注. 此外, 对于含载体的 Pt 催化剂还存在载体效应. 选择载体需要考虑到电子传导性能、抗腐蚀性能和催化活性等. 本研究组曾经报道了以碳纳米管为载体的 Pt 纳米花 / MWCNTs 复合纳米材料对甲醇氧化具有优越的电催化活性^[15].

ZnO 具有很好的导电、导热和化学稳定性能. 在太阳能电池、传感器和光催化领域具有广泛的应用前景. 一维半导体材料由于其独特的物理特性以及在光电子器件方面的巨大潜力, 备受人们的关注. 由于纳米 ZnO 用于电致发光器件中对提高器件性能很有帮助, 因此于基底上高度有序生长的 ZnO 纳米棒阵列已被广泛应用在短波激光器和 Graetzel 太阳能电池电极^[16]的制作上.

本文研究了在导电玻璃 (ITO) 的表面生长出具有疏水性和亲水性可调控的 ZnO 纳米棒阵列^[17], 分别以疏水性和亲水性的 ZnO 纳米棒阵列为载体, 利用电化学方法沉积 Pt, 形成了 Pt 纳米花 / ZnO (PNF/ZnO) 复合阵列和 Pt 纳米颗粒覆盖的 ZnO 复合阵列 (PNP/ZnO). 对 PNF/ZnO 复合阵列, 每个 ZnO 纳米棒的顶端都生长着由 Pt 纳米颗粒组成的纳米花. 其于甲醇氧化反应表现出高的

催化活性,有利于发展高效的 DMFCs 催化剂。

1 实验部分

1.1 主要试剂

六水合硝酸锌 ($\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$), 六次甲基四胺 ($(\text{CH}_2)_6\text{N}_4$), 无水乙醇 ($\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$), 六氯合铂酸钾 (K_2PtCl_6 , 99.9% -Pt, International Laboratory USA), 甲醇 (分析纯, 北京北华), 硫酸钠 (Na_2SO_4) (北京化工厂), 以上试剂均直接使用, 未经纯化。

1.2 ZnO 纳米棒阵列的制备

疏水性和亲水性的 ZnO 纳米棒阵列由两步法制备。首先参照文献 [17] 制备 ZnO 纳米颗粒, 然后在导电玻璃 (ITO) 表面上均匀铺一层致密的 ZnO 纳米颗粒膜, 放入 $0.025 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ Zn}(\text{NO}_3)_2$ 和 $0.025 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} (\text{CH}_2)_6\text{N}_4$ 的混合溶液中, 90°C 下反应 3 h, 反应结束后分别用去离子水和丙酮冲洗干净即得到分布均匀, 垂直于基底的 ZnO 纳米棒阵列。将制备的 ZnO 纳米棒阵列在黑暗条件下放置数日, 即得疏水性的 ZnO 纳米棒阵列, 将疏水性的 ZnO 纳米棒放置在紫外灯下 (500 W Hg 灯, 波长为 365 nm) 照射 2 h, 则转变为亲水性 ZnO。

1.3 PNF/ZnO 和 PNP/ZnO 复合阵列的制备

三电极体系, 以表面生长疏水性 ZnO 纳米棒阵列的 ITO 为工作电极, Ag/AgCl 为参比电极, 铂丝为辅助电极, 电解液为 $0.001 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ K}_2\text{PtCl}_6$ 的中性溶液, 在 -0.6 V 电位下电沉积 10 min, 得到 PNF/ZnO 复合阵列。另以表面生长亲水性 ZnO 纳米棒阵列的 ITO 作工作电极, 在相同的条件下电沉积 Pt 就得到 PNP/ZnO 复合阵列。

1.4 Pt 颗粒电极制备

以单独的 ITO 为工作电极, Ag/AgCl 电极为参比电极, 铂丝为辅助电极, 电解液为 $0.001 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ K}_2\text{PtCl}_6$ 的中性溶液, 在 -0.6 V 电位下电沉积 Pt 即得。

1.5 材料的表征和测试

阵列的纳米结构形貌由扫描电镜 (SEM) (Hitachi S4800) 表征。光谱分析分别使用 $\lambda 900$ 紫外吸收光谱仪 (GBC, Cintra10) 和 RF-5301PC 荧光光谱仪 (Shimadzu), 荧光光谱以 Xe 灯作激发光源。Shimadzu X 射线衍射仪 (X-ray diffraction, XRD-

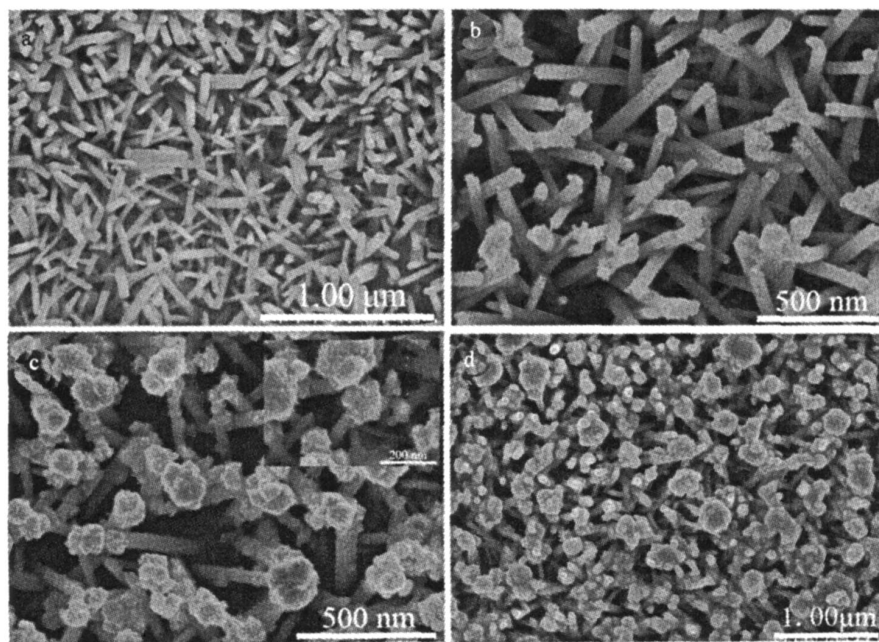


图 1 ZnO 纳米棒阵列 (a) 及 PNF/ZnO 复合物阵列 (b~d) 的 SEM 照片

PNF/ZnO 电沉积 Pt 时间 /min: (b) 5, (c) 10, 插图为局部放大, (d) 30

Fig 1 SEM images of as-prepared ZnO nanorod array (a) and PNF/ZnO nanorod composites arrays with different Pt electro-deposition time/min: (b) 5, (c) 10 (inset: magnified image), (d) 30

6000, Cu靶, K 射线)表征产物的晶体形态. 电化学测试使用 CH1705a (CH Instruments, Inc. USA) 电化学分析仪.

2 结果与讨论

2.1 PNF/ZnO 复合阵列的 SEM 表征

从图 1 可以看出, 上述制备的 ZnO 纳米棒阵列 (a) 几乎都“直立”于 ITO 表面, 并且表面干净, 具有很好的方向性. 该纳米棒的直径约为 20 nm, 长度约 1 μm . 而以疏水的 ZnO 纳米棒阵列为载体制备 PNF/ZnO 复合阵列, 电沉积时间为 5 min (b) 时, ZnO 纳米棒的顶端出现了小的 Pt 纳米颗粒. 延长电沉积时间到 10 min (c), 每个 ZnO 纳米棒的顶端都出现了花朵状的形态. 这些花朵是由 Pt 的小颗粒聚集而成的, 每颗 Pt 纳米花的直径大约为 60 nm. 并且 Pt 纳米花主要生长在 ZnO 纳米棒的顶端 (见图 1c 插图). 继续增加电沉积时间到 30 min (图 1d), ZnO 纳米棒顶端的 Pt 纳米花聚集成 Pt 颗粒膜. 说明, 由于 ZnO 纳米棒的疏水性, 溶液不容易进入 ZnO 纳米阵列的深层, 因此 Pt 的纳米颗粒只长在 ZnO 纳米棒的顶端形成 PNF/ZnO 复合阵列. 从 PNF/ZnO 复合阵列的 EDX 图谱 (图 2) 可以看出 ZnO 和 Pt 同时存在, 证明了复合物的形成.

作为对比, 以亲水性的 ZnO 纳米棒阵列为载体, 在相同条件下电沉积 Pt, 即如图 3. 沉积 10 min (a) 之后, 在 ZnO 纳米棒顶端和侧面致密地生长了直径为 30 ~ 40 nm Pt 的纳米颗粒 (图 3b). 延长沉积时间, Pt 颗粒的直径继续增大. 说明由于 ZnO 的亲水性, 溶液容易进入 ZnO 纳米棒的根部, 因此 Pt 的纳米颗粒沿着 ZnO 纳米棒生长, 而不是像 PNF/ZnO 复合阵列那样只长在顶端.

图 4 是 PNF/ZnO 复合阵列的 XRD 谱图. 图中出现表征 (100), (002), (101) 等晶面的衍射峰,

表明得到的 ZnO 纳米棒是结晶较好的六方纤锌矿结构. 其 (002) 晶面有强的衍射峰, 说明该纳米棒阵列是沿 c 轴择优取向、与基底垂直. 图中 (111), (200), (220) 等晶面衍射峰的出现说明 PNF/ZnO 复合阵列中 Pt 纳米花为立方面心结构. 据图可以推测 Pt 纳米花的主要生长晶面为 (200) 面, 其衍射峰强度最强, 对应的 2θ 值为 44.5, 较之标准卡的 2θ 值 (46.52) 小, 这可能与形成过程中 Pt 与 ZnO 之间发生相互作用有关.

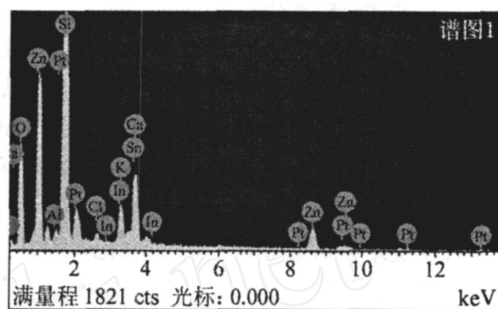


图 2 PNF/ZnO 复合阵列的 EDX 谱图

Fig 2 EDX of the PNF/ZnO nanorod composites arrays

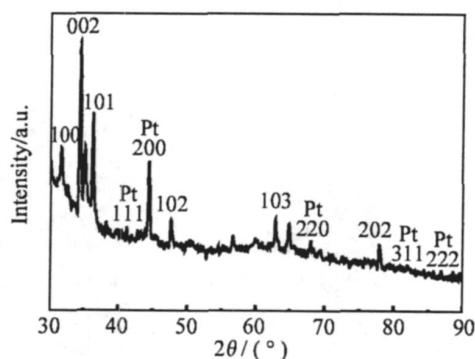


图 4 PNF/ZnO 复合阵列的 XRD 谱图

Fig 4 XRD pattern of the PNF/ZnO nanorod composites arrays

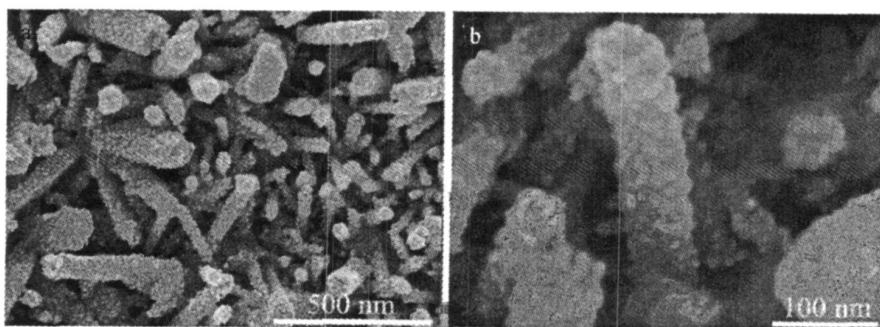


图 3 以亲水性 ZnO 纳米棒阵列为载体电沉积 Pt 形成的 PNF/ZnO 复合阵列的 SEM 照片 (a) 及其局部放大图像 (b)

Fig 3 SEM images of the PNF/ZnO nanorod composites arrays (a), and an enlarged part of this composite (b) deposit time: 10 min

2.2 PNF/ZnO 复合纳米阵列紫外吸收及荧光光谱

图 5 为 ZnO 纳米棒阵列 (a) 及 PNF/ZnO 复合阵列 (b) 的紫外吸收光谱. 如图, 当 ZnO 纳米棒沉积了 Pt 之后, 在 339 nm 处有一个吸收峰, 比单独的 ZnO 纳米棒阵列吸收峰 (350 nm) 蓝移了 11 nm, 说明 ZnO 与 Pt 之间存在相互作用. 此外, 于 560 nm 处显示的乃 Pt 纳米颗粒的吸收峰.

图 6 为 PNF/ZnO 复合阵列 (b, c) 和单独 ZnO 纳米棒阵列 (a) 的荧光光谱. 激发波长 325 nm. 如图, 在 384 nm 处显示一个很强的峰, 而在 500 ~ 600 nm 之间并没有出现缺陷峰. 说明制备的 ZnO

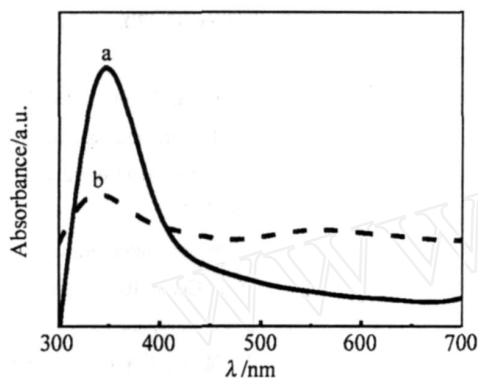


图 5 ZnO 纳米棒阵列 (a) 及 PNF/ZnO 复合纳米阵列 (b) 的紫外吸收光谱

Fig. 5 Absorption spectra of the ZnO nanorod arrays (a) and PNF/ZnO nanorod composites arrays (b)

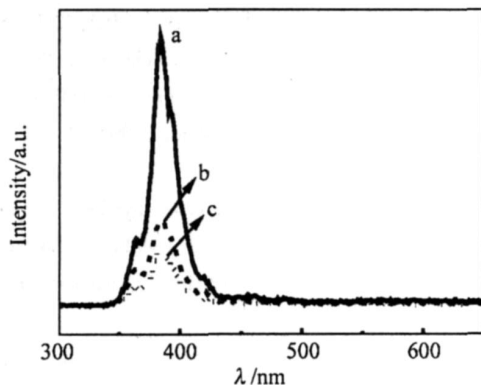


图 6 ZnO 纳米棒阵列 (a) 及 PNF/ZnO 上 Pt 沉积 10 min (b) 和 30 min (c) 的 PNF/ZnO 复合阵列的荧光光谱 ($\lambda_{\text{ex}} = 325 \text{ nm}$)

Fig. 6 PL emission spectra ($\lambda_{\text{ex}} = 325 \text{ nm}$) of ZnO nanorod arrays (a) and PNF/ZnO nanorod composites arrays with different Pt electrodeposition time/min: (b) 10, (c) 30

具有很好的晶型, 因为当 ZnO 纳米棒呈现六边形的结构形状时, 便会使产生绿发射峰的单个离子氧出现缺陷的可能性减小. 与单独的 ZnO 纳米棒阵列荧光相比, PNF/ZnO 复合阵列的荧光产生明显淬灭, 而且随着 Pt 沉积时间的延长 (b ~ c) 淬灭作用逐渐明显. Pt 对 ZnO 的荧光淬灭作用可以归结为电子从 ZnO 向 Pt 转移, 产生一些新的非辐射跃迁通道, 导致电子从激发态回到基态过程中有能量损失, 释放出的光强度变弱. 紫外吸收和荧光光谱的变化都表明了 PNF/ZnO 复合阵列中 ZnO 和 Pt 存在相互作用.

2.3 PNF/ZnO 复合阵列对甲醇氧化的催化

图 7 分别给出的是 PNF/ZnO 复合阵列在 $2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ CH}_3\text{OH}$ 和 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ Na}_2\text{SO}_4$ 混合溶液的循环伏安 (CV) 曲线 (a) 以及作为比较, 同时测量的 PNP/ZnO 复合阵列 (b) 和 Pt 纳米颗粒 (c) 在相同溶液中的 CV 曲线. 实验由控制电量使 Pt 在 3 个样品上的沉积量相同. 可以看出, 三者对甲醇氧化反应均有催化作用. 但是, PNF/ZnO 复合阵列表现出更高的催化活性. 它的正向氧化峰电流是 PNP/ZnO 复合阵列的 2 倍, 是 Pt 纳米颗粒的 4 倍. 这可能与 PNF/ZnO 复合阵列特殊的形貌和结构有关. 其中, 由于 PNF/ZnO 复合阵列顶端的 Pt 纳米花是由 Pt 纳米颗粒组成的, 每个颗粒之间存在着孔隙, 形成的是一种疏松结构, 具有较大的

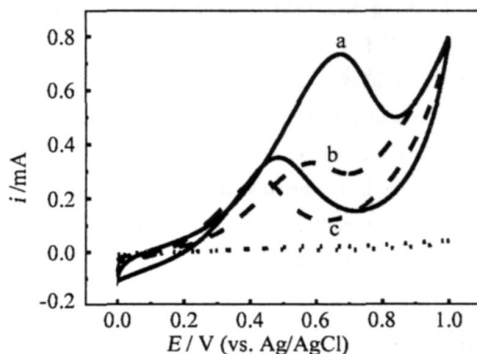


图 7 PNF/ZnO 复合阵列 (a), PNP/ZnO 复合阵列 (b) 和单独 Pt 颗粒 (c) 催化剂在 $2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ CH}_3\text{OH}$ 和 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ Na}_2\text{SO}_4$ 混合溶液中的循环伏安曲线

Fig. 7 Cyclic voltammograms of the PNF/ZnO nanorod composites arrays (a), PNP/ZnO nanorod composites arrays (b) and Pt nanoparticles (c) catalysts in $2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ CH}_3\text{OH} + 0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ Na}_2\text{SO}_4$ solutions

比表面积.同时还具有高度的方向性,更有利于电子传递.

图 8 比较了 Pt 沉积时间不同的 PNF/ZnO 复合阵列在 $2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{CH}_3\text{OH}$ 和 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{Na}_2\text{SO}_4$ 混合溶液中的循环伏安曲线.在沉积时间 5 ~ 30 min 范围内,随着沉积时间的增加,甲醇氧化电流先增加后减小.原因是经过初期电沉积 (~5 min) 之后,继续沉积的 Pt 纳米颗粒便将附着在 ZnO 棒的顶端与 ZnO 复合,并在两者界面上实现电子的传递,降低了 Pt 的能带,形成了越来越多的 Pt 的活性中心,随着电沉积时间的延长 (5 ~ 10 min) 逐渐形成了 Pt 纳米花,增加了 Pt 的比表面积,从而提高了其对甲醇氧化反应的电化学催化性能.但如电沉积时间进一步延长, ZnO 棒顶端的 Pt 纳米花又将聚集成膜,导致电催化性能降低.

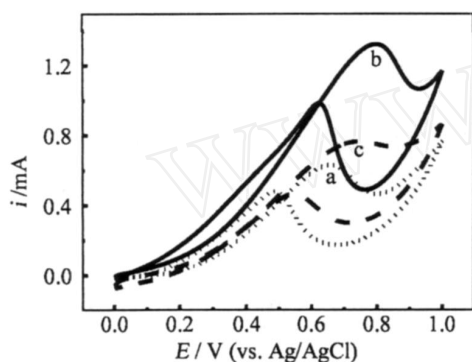


图 8 Pt 沉积时间分别为 5 min (a), 10 min (b), 15 min (c) 时得到的 PNF/ZnO 复合阵列在 $2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{CH}_3\text{OH}$ 和 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{Na}_2\text{SO}_4$ 混合溶液中的循环伏安曲线

Fig 8 Comparison of the cyclic voltammograms of PNF/ZnO nanorod composites arrays with different Pt electrodeposition time for (a) 5 min, (b) 10 min, (c) 30 min in $2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{CH}_3\text{OH} + 0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{Na}_2\text{SO}_4$ solutions

3 小 结

通过调节 ZnO 纳米棒阵列的亲水、疏水性,由电化学方法制备的 PNF/ZnO 复合阵列尺寸均一、方向一致,具有高度的定向性,每一根 ZnO 纳米棒的顶端都覆盖着由 Pt 纳米颗粒组成的疏松结构的 Pt 纳米花.这种特殊结构具有较大的表面积,与 PNP/ZnO 复合纳米棒阵列相比,PNF/ZnO 复合阵列对甲醇氧化的电化学催化活性更高,其正向氧化

峰电流是 PNP/ZnO 复合阵列的 2 倍,是 Pt 纳米颗粒膜的 4 倍.这种制备 Pt 复合材料的方法可以扩展到其它载体的复合纳米材料的制备中,在甲醇燃料电池中具有重要的应用前景.

参考文献 (References):

- [1] Chen C Y, Yang P. Performance of an air-breathing direct methanol fuel cell [J]. J Power Sources, 2003, 123: 37-42.
- [2] Arico A S, Srinivasan S, Antonucci V. DMFCs: from fundamental aspects to technology development [J]. Fuel Cells, 2001, 1: 133-161.
- [3] Liang Z X, Zhao T S. New DMFC anode structure consisting of platinum nanowires deposited into a Nafion membrane [J]. J Phys Chem C, 2007, 111: 8128-8134.
- [4] Reddington E, Sapienza A, Gurau B, et al. Combinatorial electrochemistry: a highly parallel, optical screening method for discovery of better electrocatalysts [J]. Science, 1998, 280: 1735-1737.
- [5] Winter M, Brodd R J. What are batteries, fuel cells, and supercapacitors? [J]. Chem Rev, 2004, 104: 4245-4270.
- [6] Steele B C H, Heinzel A. Materials for fuel-cell technologies [J]. Nature, 2001, 414: 345-352.
- [7] Bell A T. The impact of nanoscience on heterogeneous catalysis [J]. Science, 2003, 299: 1688-1691.
- [8] Christensen P A, Hønneland A, Troughton Q L. The role of morphology in the methanol electro-oxidation reaction [J]. J Electroanal Chem, 1993, 362: 207-218.
- [9] Bönemann H, Waldöfner N, Haubold H G. Preparation and characterization of three-dimensional Pt nanoparticle networks [J]. Chem Mater, 2002, 14: 1115-1120.
- [10] Tian N, Zhou Y, Sun S G, et al. Synthesis of tetrahedral platinum nanocrystals with high-index facets and high electro-oxidation activity [J]. Science, 2007, 316: 732-735.
- [11] Ahmadi T S, Wang Z L, Green T C, et al. Shape-controlled synthesis of colloidal platinum nanoparticles [J]. Science, 1996, 272: 1924-1925.
- [12] Tian N, Zhou Z Y, Sun S G, et al. Synthesis of tetrahedral platinum nanocrystals with high-index facets and high electro-oxidation activity [J]. Science, 2007, 316: 732-735.
- [13] Liang H P, Zhang H M, Hu J S, et al. Pt hollow

- nanospheres: facile synthesis and enhanced electrocatalysts[J]. *Angew Chem Int Ed*, 2004, 43 (12): 1540-1543.
- [14] Sun S H, Yang D, Villers D, et al Template-and surfactant-free room temperature synthesis of self-assembled 3D Pt nanoflowers from single-crystal nanowire [J]. *Adv Mater*, 2008, 20: 571-4.
- [15] Zhao Y, Fan L Z, Zhong H Z, et al Platinum nanoparticle clusters immobilized on multi-walled carbon nanotubes: electrodeposition and enhanced electrocatalytic activity for methanol oxidation [J]. *Adv Funct Mater*, 2007, 17: 1537.
- [16] Huang M H, Mao S, Feick H, et al Room-temperature ultraviolet nanowire nanolasers [J]. *Science*, 2001, 292: 1897-1899.
- [17] Feng X J, Feng L, Jin M, et al Reversible super-hydrophobicity to super-hydrophilicity transition of aligned ZnO nanorod films[J]. *J Am Chem Soc*, 2004, 126: 62-63.

Preparation of Pt Nanoflower / ZnO Composites Arrays and Their Electrocatalysis for Methanol Oxidation

GAO Li, E Yi-feng, FAN Lou-zhen *

(Department of Chemistry, Beijing Normal University, Beijing 100875, China)

Abstract: The Pt nanoflower/ZnO (PNF/ZnO) nanorod composites arrays were electrochemically prepared by controlling the hydrophobicity and the hydrophilicity of ZnO nanorods arrays. The Pt nanoflowers grew on the tip of ZnO nanorods, which maintain the vertical array of ZnO nanorods with a high degree of size uniformity and high surface area. Compared with Pt nanoparticle covered ZnO nanorod arrays, which were prepared by controlling the hydrophilicities of ZnO nanorods and Pt nanoparticles, the PNF/ZnO displayed highest electrocatalytic activities for the oxidation of methanol.

Key words: Pt nanoflower/ZnO nanorod composites arrays; electrodeposition; direct methanol fuel cell