

超支化铂纳米晶的制备及其电化学性能研究

汪林飞, 王 颢, 王 晨

(浙江理工大学先进纺织材料与制备技术教育部重点实验室, 杭州 310018)

摘 要: 在含有分散剂聚乙烯吡咯烷酮(PVP)的水溶液体系中, L-抗坏血酸(L-ascorbic acid)还原氯铂酸($\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$)制备出高度分散、超支化结构的铂纳米晶。通过 TEM、XRD 对试样的形貌与结构进行表征。并且采用循环伏安法对其电化学性能进行研究。结果表明: 制备的铂纳米催化剂在酸性条件下的甲醇氧化催化性能是商业 Pt/C 催化剂的 1.6 倍, 同时在 0.6 V, 计时 1 000 s 时的计时电流曲线表明其稳定性比商业 Pt/C 催化剂好。

关键词: 超支化; 铂纳米晶; 商业 Pt/C; 甲醇氧化

中图分类号: TQ032.4 **文献标志码:** A

0 引言

由于纳米材料在光、电、热、力等方面具有块体材料无法比拟的优越性能, 得到了国内外科研人员的广泛关注, 尤其是贵金属纳米材料^[1-2]。贵金属纳米材料因其独特的物理化学性质在催化领域有着大量的应用, 而铂系催化剂占据着重要的地位^[3-4]。铂系催化剂可以应用于汽车尾气净化^[5], 在直接醇类燃料电池(DMFC)中也发挥着尤为重要作用^[6]。到目前为止, 虽然有诸多制备铂纳米粒子的方法, 但其形貌、分散度、粒径尺寸及其分布的控制仍然存在困难, 导致铂纳米晶的催化活性不高、稳定性较差^[7-8]。并且铂的储量稀少、价格昂贵, 因此如何进一步提高铂纳米材料的催化活性、稳定性和减少使用量成为人们研究的热点。大量研究表明, 贵金属纳米催化剂的性能与其结构密切相关, 可以通过调控贵金属纳米晶的形貌、尺寸等结构参数调节贵金属纳米催化剂的催化活性。主要通过两种方法来实现: a) 增大纳米催化剂的比表面积; b) 改变纳米催化剂的表面结构^[9]。通过结构参数的调节, 获得结

构规整、活性位比较均一的铂纳米催化剂, 可以显著提高铂纳米催化剂的催化活性及稳定性, 解决铂纳米催化剂在甲醇电催化过程中催化活性不高、易中毒的困扰。

本文以氯铂酸为铂源, L-抗坏血酸为还原剂、PVP 为分散剂, 通过化学还原法来制备高度分散、超支化结构^[10]的铂纳米晶催化剂。利用 TEM、XRD 对试样进行表征, 采用循环伏安法对铂纳米晶的电催化性能进行测试。

1 试验部分

1.1 实验试剂

氯铂酸($\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, 分析纯, 阿拉丁); L-抗坏血酸(分析纯, 上海伯奥生物科技有限公司); 聚乙烯吡咯烷酮 K30(PVP K30, 生化试剂, 上海伯奥生物科技有限公司); 无水乙醇($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$, 分析纯, 杭州龙山精细化工有限公司); 超纯水(自制)。

1.2 高分散、超支化结构铂纳米晶的制备

取 0.24 g PVP 与 15 mL 超纯水混合, 形成均匀混合溶液。分别移取 0.15 mL 适宜浓度的 L-抗

收稿日期: 2013-12-02

基金项目: 国家自然科学基金(51372227, 21103152, 31070888, 50802088); 浙江省杰出青年科学基金(R2101054); 浙江省自然科学基金项目(Y4080392); 浙江省科技厅公益性项目(2012C23050); 浙江省创新团队项目(2011R50003)

作者简介: 汪林飞(1989-), 女, 江西乐平人, 硕士研究生, 主要从事纳米催化剂材料的研究。

通信作者: 王 晨, 电子邮箱: wangsheng571@hotmail.com

坏血酸、0.24 mL 适宜浓度的 $\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 溶液至上述混合溶液,搅拌,室温下反应 2 h。待反应完全,将反应物倾入洁净的离心管,用超纯水和无水乙醇交替离心洗涤 3 次,去除体系中的有机物,最后将产物 60℃ 烘干,即为所需的高分散、超支化结构的铂纳米晶。

1.3 样品的形貌结构表征

采用 JSM-2100 透射电子显微镜 (TEM, JEOL, Japan) 对制备的铂纳米晶的形貌进行分析。XTRA 型 X 射线多晶粉末衍射仪 (ARL, USA) 用于铂纳米晶催化剂的晶型确定。

1.4 高分散、超支化铂纳米晶电化学性能测试

采用电化学工作站 (CHI 660C 上海辰华有限公司), 利用循环伏安法对制备的高分散超支化结构的铂纳米晶的电化学性能进行测试。本实验采用三电极体系: 玻碳电极 (GC, $d=3\text{ mm}$) 为工作电极, 高纯度的铂丝作为对电极, 饱和甘汞电极 (SCE) 为参比电极。

在测试前进行电极的处理, 将玻碳电极用 $0.3\text{ }\mu\text{m}$ 的氧化铝粉末进行打磨数分钟, 再分别用乙醇和超纯水进行超声清洗, 晾干备用。对电极和参比电极分别用超纯水清洗数遍, 晾干备用。将适量催化剂和 0.5% nafion 溶液均匀混合, 取一定量的混合溶液涂覆在玻碳电极上, 保证铂的负载量为 $20\text{ }\mu\text{g} \cdot \text{cm}^{-2}$, 晾干备用。

测试采用 $0.5\text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 HClO_4 , $0.5\text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 HClO_4 与 $0.5\text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 CH_3OH 混合溶液为电解质溶液, 扫描速率为 $50\text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$, 扫描电压为 $0.2\sim 1.2\text{ V}$ 。

2 结果与讨论

2.1 高分散、超支化结构的铂纳米晶形貌

纳米粒子由于尺寸小, 在不含分散剂的溶液中往往会发生团聚、沉积现象。图 1 为不同倍率下制备的铂纳米晶的 TEM 图。从图 1(a) 可以看到, 制备的铂纳米粒子具有高度分散性, 这是由于 PVP 起到了很好的分散作用。如图 1(b) 所示, 铂纳米粒子呈超支化结构, 由许多约为 2 nm 的铂粒子组成, 结构十分规整, 并且在整个体系中没有出现其他结构的铂纳米粒子, 粒子的尺寸为 $40\sim 60\text{ nm}$ 。反应初始时 L-抗坏血酸还原 H_2PtCl_6 生成初始铂晶核, 随后晶核生长, 而后期生成的晶核同时发生生长, 因此导致了最终铂纳米粒子的尺寸分布较宽^[11]。

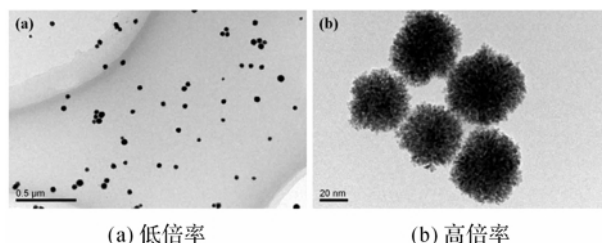


图 1 高分散超支化结构铂纳米晶不同倍率的 TEM 图

在液相还原法制备铂纳米晶时, 往往前驱体或还原剂的用量对最终产物的结构有较大的影响, 因此制备过程中表现出局限性^[12]。但是, 本体系合成前驱体的使用量表现出一定的灵活性。如图 2 所示, 氯铂酸溶液用量减小至 0.08 mL 时, 体系大部分为小的粒子, 有小部分呈枝化状结构, 当氯铂酸的使用量较少时, 提供铂晶核生长的小尺寸的铂纳米晶较少, 因此大部分晶核未能生长, 只有少部分较早成核的晶核继续生长。当氯铂酸的用量增加至 0.72 mL 时, 体系中铂纳米晶仍然全部呈现超支化结构, 粒子 $50\sim 70\text{ nm}$, 尺寸略微增加, 这主要是提供晶核生长的小尺寸的铂纳米粒子的增加导致的。氯铂酸的用量为 $0.24\sim 0.72\text{ mL}$, 产物的结构差异较小, 该制备方法表现出前驱体的使用量可有一定的灵活性。

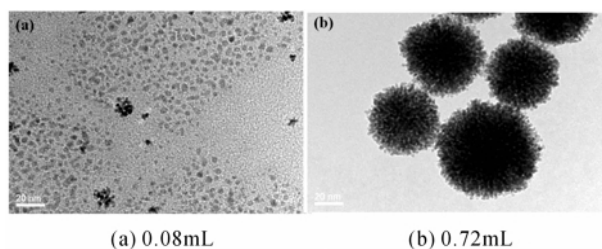


图 2 氯铂酸不同用量时制备的铂纳米晶 TEM 图

2.2 高分散、超支化结构的铂纳米晶的晶相结构

图 3 为超支化结构的铂纳米晶的 XRD 图 (氯铂酸的使用量为 0.24 mL), 与铂的标准 PDF 卡片

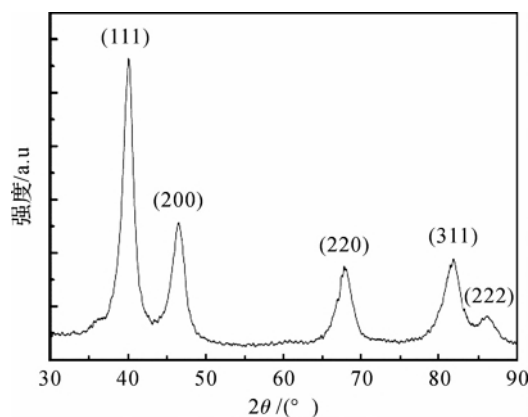


图 3 高分散超支化结构的铂纳米晶 XRD 衍射图

(PDF # 04-0802)对比可知,在 39.9、46.3、67.5、81.7、86°处出现明显的衍射峰,分别对应铂的(111)、(200)、(220)、(311)、(222)晶面,为标准面心立方结构铂晶的特征衍射峰。从图3还可以看出,试样的主要晶面的衍射峰比较尖锐,证明制备的超支化结构的铂纳米晶具有良好的结晶度。

2.3 超支化结构铂纳米晶的形成机理探讨

在氯铂酸的用量为 0.24~0.72 mL 时,铂纳米晶均为超支化结构,尺寸大小也较为规整,并且在体系中没有发现多余的小铂纳米粒子,因此这种结构是由初始晶核生长形成的,而不可能是小粒子随机团聚形成的大粒子^[13]。当具有对称面心立方晶体形成非均质结构纳米晶时,往往需要破坏其对称生长,通常加入结构诱导剂。结构诱导剂选择性吸附某些晶面,抑制某些晶面的生长,从而促进其他晶面的生长,最终形成具有非均质形态^[14]。本试验中 L-抗坏血酸即作为还原剂,同时又具有结构诱导剂的作用。在反应过程中,L-抗坏血酸被氯铂酸氧化,失去两个电子生成脱氢抗坏血酸,而这种物质不稳定最终转变为 2,3-二酮-L-古洛糖酸。L-抗坏血酸含有羟基(—OH)和羰基(—CO—)两大官能团,2,3-二酮-L-古洛糖酸含有的主要官能团为羧基(—COOH)。羧基与铂的(100)晶面有较强的结合作用,而羟基和羰基与(100)晶面的结合作用很弱。因此反应中形成的中间产物 2,3-二酮-L-古洛糖酸为结构诱导剂,当形成铂晶核时,2,3-二酮-L-古洛糖酸立即吸附到铂晶核表面,抑制(100)晶面生长,

促进(111)等其他晶面的生长,最终诱导形成超支化结构的铂纳米晶^[15]。

2.4 超支化铂纳米晶的电化学性能

与图2(a)中小铂纳米粒子相比,超支化结构的铂纳米晶更适合作为甲醇氧化电催化剂,因为在催化反应过程中,小粒子容易发生团聚。图4(a)为玻碳电极上 Pt 的担载量为 $20 \mu\text{g} \cdot \text{cm}^{-2}$,以 HClO_4 溶液($0.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$)作为电解质溶液的循环伏安曲线,测定了氢吸附/脱附的电流密度值,确定铂纳米催化剂的有效电化学活性面积(ECSA), $-0.2 \sim 0 \text{ V}$ 处为铂表面吸附氢的氧化还原峰,经计算 ECSA 为 $24.28 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$,是商业 Pt/C 的 1.13 倍($21.50 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$)。图4(b)为甲醇氧化电催化循环伏安曲线图,电解质溶液为 HClO_4 溶液($0.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$)和 CH_3OH 溶液($0.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$)的均匀混合溶液,从图中可以看出两种催化剂对甲醇的氧化起始电位均位于 0.6 V 左右,超支化结构铂纳米晶的电流密度 $1.29 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ 是商业 Pt/C 的 1.6 倍($0.81 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$)。图4(c)为在 0.6 V, 1 000 s 内的计时电流曲线图,从图中可以看出相同时间内,超支化结构的铂纳米晶的电流密度更大,证明其具有良好的稳定性。以上结果均显示了超支化结构的铂纳米晶在甲醇电催化氧化具有优异的催化性能,这主要是由其结构决定的。超支化结构提供了使晶体表面含有更多的配位不饱和原子,提供的活性位点更多,因此在甲醇电催化氧化方面,超支化结构铂纳米晶的催化性能比商业 Pt/C 的性能更好。

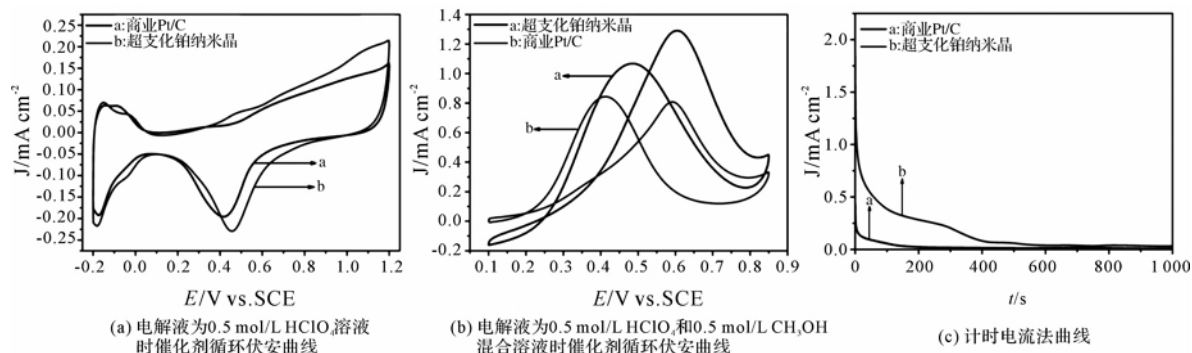


图4 超支化铂纳米晶的电化学性能测试结果

3 结论

在室温环境下,通过简易的化学还原法制备了高度分散、超支化结构的铂纳米晶。在反应体系中,PVP具有很好的分散作用,L-抗坏血酸即作为还原剂,又具有结构诱导剂的作用。循环伏安法测试结果显示超支化铂纳米催化剂在酸性条件下的对甲醇

氧化催化性能是商业 Pt/C 催化剂的 1.6 倍,并且在相同时间内其电流密度较大,说明超支化结构的铂纳米晶不仅具有良好的催化性能,还具有较好的稳定性。

参考文献:

[1] Somorjai G A. New model catalysts (platinum nanopar-

- ticles) and new techniques (SFG and STM) for studies of reaction intermediates and surface restructuring at high pressures during catalytic reactions[J]. *Applied Surface Science*, 1997, 121: 1-19.
- [2] Jeong S, Woo K, Kim D, et al. Controlling the thickness of the surface oxide layer on Cu nanoparticles for the fabrication of conductive structures by ink-jet printing[J]. *Advanced Functional Materials*, 2008, 18(5): 679-686.
- [3] Shiju N R, Gulians V V. Recent developments in catalysis using nanostructured materials[J]. *Applied Catalysis A: General*, 2009, 356(1): 1-17.
- [4] Zhang J, Li C M. Nanoporous metals; fabrication strategies and advanced electrochemical applications in catalysis, sensing and energy systems[J]. *Chemical Society Reviews*, 2012, 41(21): 7016-7031.
- [5] Heck R M, Farrauto R J. Automobile exhaust catalysts [J]. *Applied Catalysis A: General*, 2001, 221(1): 443-457.
- [6] Kang Y, Pyo J B, Ye X, et al. Shape-controlled synthesis of Pt Nanocrystals; the role of metal carbonyls[J]. *ACS Nano*, 2012, 7(1): 645-653.
- [7] Lim B, Lu X, Jiang M, et al. Facile synthesis of highly faceted multioctahedral Pt nanocrystals through controlled overgrowth[J]. *Nano Letters*, 2008, 8(11): 4043-4047.
- [8] Wang S, Kuai L, Huang Y, et al. A highly efficient, clean-surface, porous platinum electrocatalyst and the inhibition effect of surfactants on catalytic activity[J]. *Chemistry: A European Journal*, 2013, 19(1): 240-248.
- [9] 张雷, 金明尚, 蒋亚琪, 等. 高指数晶面裸露的贵金属纳米晶体的合成[J]. *中国科学: 化学*, 2012, 42(1): 1-12.
- [10] Song Y, Steen W A, Pena D, et al. Foamlike nanostructures created from dendritic platinum sheets on liposomes[J]. *Chemistry of Materials*, 2006, 18(9): 2335-2346.
- [11] Song Y, Yang Y, Medforth C J, et al. Controlled synthesis of 2-D and 3-D dendritic platinum nanostructures [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2004, 126(2): 635-645.
- [12] Mohanty A, Garg N, Jin R. A universal approach to the synthesis of noble metal nanodendrites and their catalytic properties[J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2010, 49(29): 4962-4966.
- [13] Sanles S M, Correa D M A, Carregal R S, et al. Highly catalytic single-crystal dendritic Pt nanostructures supported on carbon nanotubes[J]. *Chemistry of Materials*, 2009, 21(8): 1531-1535.
- [14] Xia Y, Xiong Y, Lim B, et al. Shape-controlled synthesis of metal nanocrystals; simple chemistry meets complex physics? [J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2009, 48(1): 60-103.
- [15] Wang L, Hu C, Nemoto Y, et al. On the role of ascorbic acid in the synthesis of single-crystal hyperbranched platinum nanostructures[J]. *Crystal Growth & Design*, 2010, 10(8): 3454-3460.

Preparation of Hyperbranched Platinum Nanocrystal and Study on Its Electrochemical Property

WANG Lin-fei, WANG Tao, WANG Sheng

(Key Laboratory of Advanced Textile Materials and Manufacturing Technology,
Ministry of Education, Zhejiang Sci-Tech University, Hangzhou 310018, China)

Abstract: Highly-dispersed and hyperbranched platinum nanocrystals were prepared in aqueous solution containing the dispersing agent PVP by L-ascorbic acid reducing chloroplatinic acid ($\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$). TEM and XRD were used to characterize morphologies and structures of the sample. Cyclic voltammetry was adopted to study the electrochemical property. The results show that the methanol oxidation and catalytic performance of the nano-catalyst prepared is 1.6 times of commercial Pt/C catalyst in acidic conditions. Meanwhile, chronoamperometry curve recorded at 0.6 V and 1 000 s indicates that its stability is better than that of Pt/C catalyst.

Key words: hyperbranched; platinum nanocrystal; commercial Pt/C catalyst; methanol oxidation

(责任编辑: 张祖尧)