

氧化亚铜模板法制备中空结构的 Pt/Cu 合金 及其电催化性能研究

王路峰, 施海波, 王 駒, 王 晟

(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: 以 Cu_2O 为模板, 以葡萄糖为还原剂, 氯铂酸为 Pt 前驱体, 水热法制备中空结构 Pt/ Cu_2O , 然后用盐酸移除模板制备了中空结构的 Pt/Cu 合金。通过 X 射线衍射、扫描电镜、透射电镜对所得样品进行表征。同时研究铂前驱体以及还原剂用量对产物形貌及性能的影响, 并探讨了产物形成机理。与商业铂黑相比, 所制备的 Pt/Cu 合金具有特殊的结构以及更多的活性点位, 在甲醇催化氧化中具有更好的催化活性, 其质量活性是商业铂黑的 1.1 倍。

关键词: Cu_2O ; 模板法; Pt/Cu 合金; 中空结构; 电催化

中图分类号: TQ426.8

文献标志码: A

0 引 言

纳米材料由于其具有表面效应, 小尺寸效应以及量子效应等常规材料所不具备的特性, 使其显示出超出常规材料的优异的物理化学性能^[1-3]。纳米晶材料是近年来兴起的一种金属纳米材料, 被广泛应用于太阳能电池, 甲醇燃料电池, 制氢催化剂方面^[4-6]。但是由于纳米材料易团聚的特性, 使其在实际应用中常常不能获得如理论预期一样的效果, 甚至活性降低^[7]。为了防止纳米材料的团聚, 目前常用的手段是将其分散吸附于大比表面积的载体上, 比如常见的商用 Pt/C 催化剂。近年来, 制备金属镂空结构成为一个新的研究方向, 即用特殊的化学合成环境将金属与负载材料制备成各种形状, 最后再将负载材料移除, 获得具有稳定空心结构的纳米材料。这类材料不仅结构稳定, 且表面的活性点完全暴露, 既可以防止纳米晶团聚, 又可以获得最大程度的活性利用率, 因而受到学术界广泛的关注^[8]。

模板法制备空心结构是一种广泛应用的制备手

段, 其主要过程包括: a) 模板制备; b) 晶体负载; c) 模板去除(需要的话)^[9]。常用的模板有二氧化硅^[10]、聚苯乙烯球(PS)^[11]、分子筛^[12]、氧化铝(AAO)^[13]、碳纳米管(CNTS)^[14]、氧化亚铜(Cu_2O)^[15]。以上这些模板中, Cu_2O 廉价而高效, 能够精确控制形貌, 容易制备, 且 Cu_2O 在酸或者碱中能够轻易溶解, 易形成中空结构^[16]。

铂(Pt)晶因其优异的催化性能, 良好的物理化学性能及稳定性, 在多种催化反应中发挥着重要作用^[17-18]。然而铂储量稀少、价格昂贵, 使铂催化剂的广泛应用受到严重限制^[19-20]。Wang 等^[21]以氯铂酸为铂源, 制备枝状结构 Pt 催化剂, 并证明了其在甲醇催化氧化反应中的催化活性远远超过商业 Pt/C 和 Pt 黑。但纯 Pt 催化剂在催化反应过程中易遭受中间产物 CO 毒化而导致活性较低, 因此在 Pt 催化剂中加入第二种甚至第三种易吸附含氧物种的金属, 这些引入的金属起到助催化剂的作用, 它们在负电位下能以较快的速率提供含氧的物质, 使电催化剂不易中毒, 降低 Pt 的负载量, 大大提高催

收稿日期: 2014-12-17

基金项目: 国家自然科学基金项目(31070888, 21103152); 浙江省自然科学基金项目(Y4080392); 浙江理工大学材料科学与工程研究生教育创新示范基地(编号 3)

作者简介: 王路峰(1992-), 男, 浙江衢州人, 硕士研究生, 主要从事催化剂的研究。

通信作者: 王 晟, E-mail: wangsheng571@hotmail.com

化剂的性能^[22]。Xia 等^[23]以氯铂酸为铂源,乙酰丙酮铜为铜源,一步水热法制备了 Pt/Cu 双金属纳米笼,在甲醇催化氧化反应中的质量活性是商业 Pt/C 的 1.1 倍,抗中毒能力提高近 1 倍。制备方法简单,且具有高活性、持久性的铂基催化剂作为现代研究的目标之一。

本文以 Cu_2O 作为模板,通过葡萄糖和氯铂酸的作用来制备中空结构 Pt/ Cu_2O ,然后用盐酸刻蚀形成中空结构 Pt/Cu 合金,通过 SEM、TEM、XRD 对样品进行了表征,并对其电催化性能进行测试。

1 试 验

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);氯化铜(CuCl_2 , 99.0%,天津市博迪化工有限公司);抗坏血酸(99.7%,上海博奥生物科技);葡萄糖(分析纯,国药集团化学试剂有限公司);无水乙醇($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$, 分析纯,杭州三鹰化学试剂有限公司)。

1.2 试样制备

1.2.1 氧化亚铜模板的制备

称取 0.135 g 的 CuCl_2 溶于 100 mL 的超纯水中。在油浴锅中,55℃ 条件下搅拌 10 min 后,加入 5 mL 2 mol/L 的 NaOH 溶液。搅拌 30 min 后,加入 5 mL 0.2 mol/L 的抗坏血酸。搅拌 5 h,离心洗涤得到样品,60℃ 真空烘干 12 h,保存备用。

1.2.2 中空结构 Pt/ Cu_2O 制备

在 20 mL 0.5 mol/L 葡萄糖溶液,加入 50 mg 的 Cu_2O 模板材料,之后加入 0.1 mL H_2PtCl_6 混合均匀于 50 mL 反应釜中,160℃ 水热反应 1 h,自然冷却 1 h 离心得到样品,离心洗涤之后烘干保存。

1.2.3 Pt/Cu 合金的制备

取 10 mg 中空结构 Pt/ Cu_2O ,加入 5 mL 1 mol/L 的 HCl,在磁力搅拌器上以 500 r/min 搅拌 24 h 以充分去除 Cu_2O ,离心洗涤后分散在乙醇溶液中保存。

1.3 形貌表征

各阶段样品形貌采用 JSM-2100 透射电子显微镜(TEM, JEOL, Japan)、日立 S4800 场发射扫描电镜(FE-SEM)进行分析。样品的晶形采用 XTRA 型 X 射线多晶粉末衍射仪(ARL, USA)进行测试。

1.4 电化学性能测试

通过循环伏安法对制备的中空结构 Pt/Cu 的电化学性能进行测试,仪器选用上海辰华有限公司

CHI 660E 电化学工作站。采用三电极体系,饱和甘汞电极(SCE)为参比电极,高纯度铂丝为对电极,玻碳电极(GC, $d=3$ mm)为工作电极。

电极预处理:将玻碳电极在有 0.05 μm 的氧化铝粉末的砂纸上打磨 30 s,再分别用丙酮、乙醇和超纯水超声清洗 2~3 min,空气中晾干备用。铂丝电极和甘汞电极分别用超纯水清洗多次,空气中晾干备用。在保证玻碳电极上铂的担载量为 $20 \mu\text{g} \cdot \text{cm}^{-2}$ 的情况下,取定量的中空结构 Pt/Cu 溶液涂覆在玻碳电极上,然后将适量的 0.05% nafion 溶液涂覆于玻碳电极上,在空气中晾干备用。

测试采用 0.5 mol/L 的 HClO_4 , 0.5 mol/L 的 HClO_4 与 0.5 mol/L 的 CH_3OH 体积比例 1:1 的混合溶液为电解质溶液,扫描速率为 $50 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$,在 HClO_4 溶液中扫描电压分别为 0.2~1.2 V, HClO_4 和 CH_3OH 混合溶液扫描电压 0.1~0.85 V。计时电流测试时扫描速率为 $50 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$,扫描电压为 0.6 V。

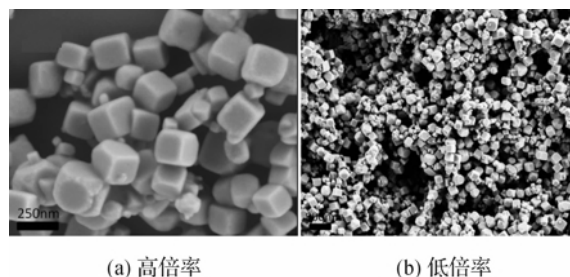
2 结果与讨论

2.1 Cu_2O 模板制备

油浴状态下,通过 CuCl_2 与 NaOH 反应生成 $\text{Cu}(\text{OH})_2$,抗坏血酸还原制备的 Cu_2O 模板,对其性能作如下检测和分析。

2.1.1 Cu_2O 模板形貌

图 1 为 Cu_2O 粒子 SEM 图。从图 1 可以看到,油浴制备得到的 Cu_2O 都是 $(250 \pm 50) \text{ nm}$ 的粒子,是亚微米级的粒子,同时粒子形貌较规整。



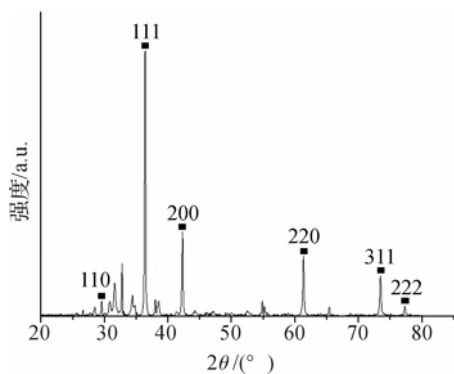
(a) 高倍率

(b) 低倍率

图 1 Cu_2O 粒子不同倍率的 SEM 图

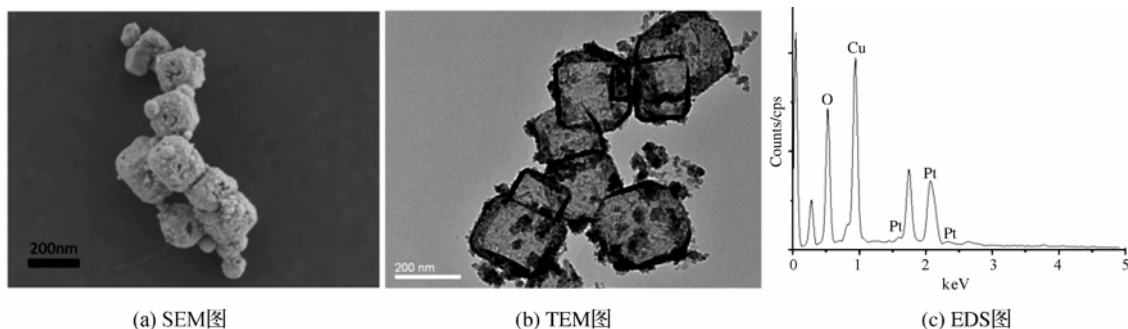
2.1.2 Cu_2O 模板晶型

图 2 为 Cu_2O 粒子的 XRD 图。由图 2 可见,在 2θ 在 29.55、36.41、42.29、61.34、73.52、77.32° 处的衍射峰与 Cu_2O 立方晶体(110)、(111)、(200)、(220)、(311)、(222)晶面的标准衍射(PDF No. 75-1531 Cu_2O)基本一致。说明制备的 Cu_2O 亚微米级粒子为立方体型晶体。

图2 Cu_2O 粒子的 XRD 谱图

2.2 中空结构 Pt/Cu 合金

将上述立方体型 Cu_2O 模板粒子与铂前驱体投

图3 中空结构 $\text{Pt}/\text{Cu}_2\text{O}$ 形貌表征和 EDS 图

2.2.2 中空结构 $\text{Pt}/\text{Cu}_2\text{O}$ 的晶型

图4为中空结构 $\text{Pt}/\text{Cu}_2\text{O}$ 的 XRD 曲线。与模板 Cu_2O 的 XRD 谱图相比,除了 2θ 在 29.49° 、 36.35° 、 42.31° 、 61.38° 、 73.5° 、 29.49° 、 77.44° 的一系列衍射峰与模板 Cu_2O 的(110)、(111)、(200)、(220)、(311)、(222)的标准衍射峰一致之外(PDF No. 75-1531 Cu_2O),还有一些列新的衍射峰被检测出。这说明反应生成物除了 Cu_2O 存在,还有其他新物质生成。

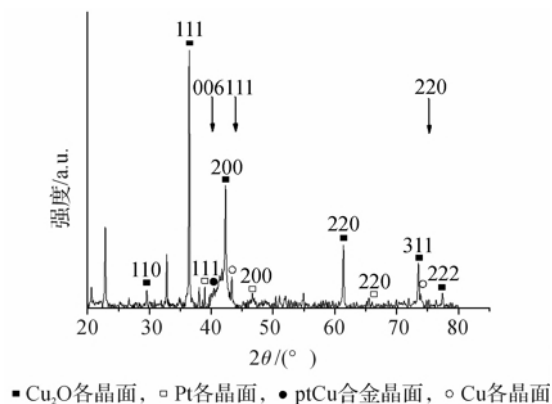
与图4中 2θ 位置在 38.89° 、 46.51° 、 65.94° 对应的是单质 Pt 的(111)、(200)、(220)衍射峰(PDF No. 04-0802 Pt),峰的位置与标准谱图相比向左轻微偏移。同样在 $2\theta = 43.2^\circ$ 、 74.43° 所对应的衍射峰对应单质 Cu(111)、(220)的衍射峰(PDF No. 85-1326 Cu),这说明,有一部分 Cu_2O 模板在水热过程中被还原为单质 Cu。而这个单质 Cu 的衍射峰与其标准谱图相比也发生了轻微的偏移。考虑到水热体系同时还还原了两种金属,单质峰的偏移多是由于形成合金的原因。在谱图中还观测到合金峰($2\theta = 41.03^\circ$)的存在(PDF No. 42-1326 PtCu),这充分说明部分的 Pt、Cu 之间生成了合金, Pt、Cu 之间的相互作用使得 Pt、Cu 的衍射峰位

入水热反应釜进行水热还原之后,得到具有规整六面体形态的中空结构 $\text{Pt}/\text{Cu}_2\text{O}$,然后盐酸刻蚀得到中空结构的 Pt/Cu 合金。

2.2.1 $\text{Pt}/\text{Cu}_2\text{O}$ 中空结构的形貌

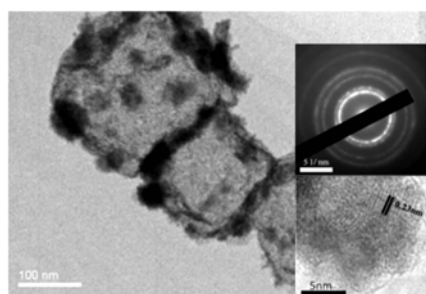
图3是中空结构 $\text{Pt}/\text{Cu}_2\text{O}$ 的形貌表征,图3(a、b)分别是中空结构 $\text{Pt}/\text{Cu}_2\text{O}$ 的 SEM 和 TEM 图。从图中可以看出所获得的产物 $\text{Pt}/\text{Cu}_2\text{O}$ 形貌规整,呈中空状,粒径为 $(180 \pm 50)\text{nm}$,与模板材料相比尺寸略微减小。图3(c)EDS 可以看出, $\text{Pt}/\text{Cu}_2\text{O}$ 中空结构还存在大量的 Cu_2O 。这些 Cu_2O 需去除, Cu_2O 在高氯酸溶液中会氧化还原反应,影响电催化性能测试。

置产生了偏移。

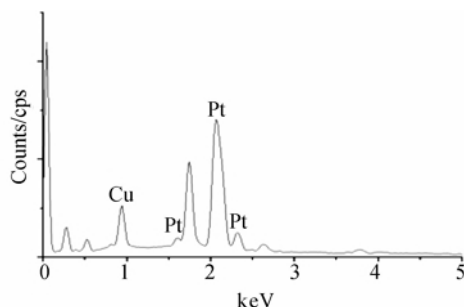
图4 中空结构 $\text{Pt}/\text{Cu}_2\text{O}$ 的 XRD 曲线

2.2.3 中空结构 Pt/Cu 合金的形貌

图5(a)是中空结构 $\text{Pt}/\text{Cu}_2\text{O}$ 在过量 HCl 刻蚀之后得到的中空结构 Pt/Cu 合金,框架仍然保持。插图中可见晶格间距为 0.23nm ,选区电子衍射(SEAD)显示中空结构 Pt/Cu 合金为多晶,且具有较高的结晶度。图5(b)是 Pt/Cu 合金的中空结构对应的 EDS,从 EDS 可知 Pt/Cu 合金中 Pt 与 Cu 质量比近似为 $9:1$ 。



(a) TEM图(内插图为HRTEM和SEAD)

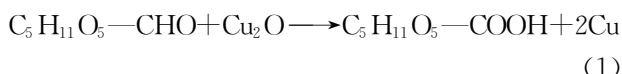


(b) EDS图

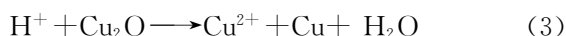
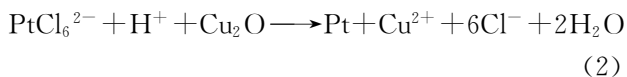
图5 Pt/Cu 合金的形貌表征和 EDS 图

2.3 中空结构 Pt/Cu₂O 形成机理探究

通过控制前驱体 H_2PtCl_6 和还原剂葡萄糖的用量,研究了 Pt/Cu₂O 中空结构形成的影响因素。有研究报道^[24],在 Cu₂O 与葡萄糖的水热体系反应中,葡萄糖起到弱还原剂的作用,将 Cu 从 1 价还原为 0 价,同时其自身被氧化。研究表明这种刻蚀往往是从 Cu₂O 晶体的角结构开始向晶体内部深入,最终留下边角被刻蚀的空心 Cu/Cu₂O 复合结构(如图 6a),该还原反应的方程如下,



另一方面,当 Cu₂O 体系与 Pt 前驱体溶液氯铂酸溶液混合进行水热反应时,体系将发生电置换反应和酸刻蚀作用^[25],



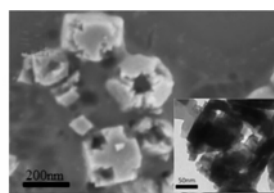
下面,分别就还原剂和 Pt 前驱体用量的改变对于 Pt/Cu 合金最终形貌的影响进行研究。

2.3.1 Pt 前驱体 H_2PtCl_6 用量对产物形貌的影响

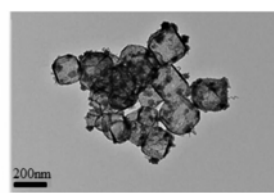
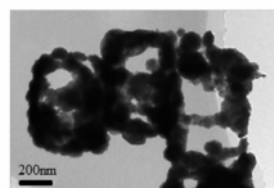
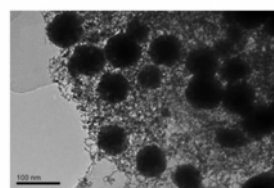
图 6(a)显示不加 H_2PtCl_6 的时候,只在 DG 作用下反应生成的 Cu₂O 呈镂空状态。从以往的报道中可知,单独使用还原剂葡萄糖时,Cu₂O 的还原刻蚀从四角向内逐步进行^[24]。葡萄糖在将立方 Cu₂O 粒子内部的 Cu₂O 还原成 Cu 的同时,单质 Cu 又从 Cu₂O 粒子上逐渐脱落,形成 Cu/Cu₂O 复合中空结构。

图 6(b-d)是在葡萄糖量不变的情况下,体系中加入不同量的 H_2PtCl_6 所得 Cu₂O 的形貌。从中可以看出,随着 Pt 前驱体用量的增加,Pt/Cu 合金的形貌逐渐从规整的中空结构变为框架结构,最终成为枝状与大颗粒球并存的状态。当加入 0.15 mL H_2PtCl_6 前驱体时(图 6c),由于 H_2PtCl_6 中的 H^+ 对 Cu₂O 立方晶体的过量刻蚀,所得样品为仅剩下的合金框架。图 6(d)显示当加入 0.25 mL 的 H_2PtCl_6

时, H_2PtCl_6 中的 H^+ 完全过量,将 Cu₂O 立方晶体完全刻蚀,原有的空心结构彻底消失,生成的小枝状 Cu 与大颗粒 Pt 团聚体并存的状态。



(a) 20 mL 葡萄糖

(b) 20 mL 葡萄糖 + 0.1 mL H_2PtCl_6 (c) 20 mL 葡萄糖 + 0.15 mL H_2PtCl_6 (d) 20 mL 葡萄糖 + 0.25 mL H_2PtCl_6 图6 H_2PtCl_6 量变化对产物形貌的影响

2.3.2 不同浓度还原剂对产物形貌的影响

图 7 为保持 H_2PtCl_6 用量不变,使用不同浓度的还原剂葡萄糖时,产物形貌的 TEM 图。从图 7(a)可以看出,当只有 0.1 mL H_2PtCl_6 的情况下,也会生成中空结构,但由于电置换生成的 Pt 中空结构其结晶状态不好(后期该样品作为 Pt/Cu 合金的参比样品进行了电化学活性测试,如图 8a)。随着葡萄糖的加入,Pt/Cu 合金结构开始出现(图 7b)。当葡萄糖浓度增大到 2 mol/L 时,过量的葡萄糖除了还原 Pt 前驱体,其自身也发生了氧化作用,于是当葡萄糖量增大为原来的 2 倍时,Pt 中空结构外包裹了一层很厚的碳层(图 7c)。包裹较厚的碳层会遮蔽样品表面活性点,造成电化学性能降低。

综上可知,只有适量的还原剂和 Pt 前驱体 H_2PtCl_6 同时存在的反应体系中,两者协同作用,才能制备出理想的中空结构 Pt/Cu 合金。

2.3.3 中空结构 Pt/Cu 的形成机理

中空结构 Pt/Cu 的形成机理如图 8 所示,此反应体系中,前驱体和还原剂为主要因素。前驱体

H_2PtCl_6 的作用: PtCl_6^{2-} 、 H^+ 和 Cu_2O 发生电置换作用生成 Pt 单质, 并且 H^+ 对 Cu_2O 的刻蚀和还原作用将 Cu_2O 立方晶体镂空, 进而形成中空结构。另一种是还原剂葡萄糖的作用: 葡萄糖进入到 Cu_2O 立方晶体内部将 Cu_2O 还原生成 Cu, Cu 从

Cu_2O 立方晶体中脱落, 从而将 Cu_2O 立方晶体镂空并破坏, 葡萄糖作为还原剂, 还会将 PtCl_6^{2-} 还原成 Pt。 H_2PtCl_6 和葡萄糖在反应体系中为竞争关系, 只有在合适的配比下才能在最后 HCl 刻蚀后生成所需要的具有 Pt/Cu 合金的 Pt/Cu 中空结构。

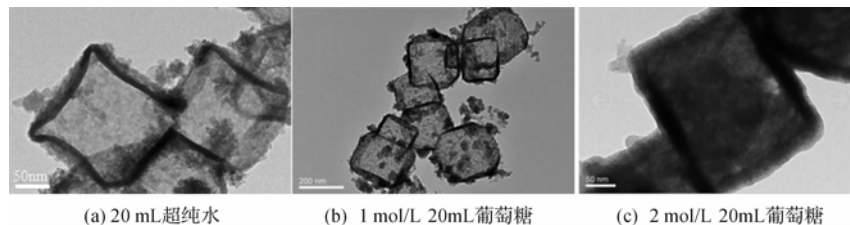


图7 不同浓度葡萄糖对产物形貌影响的 TEM 表征

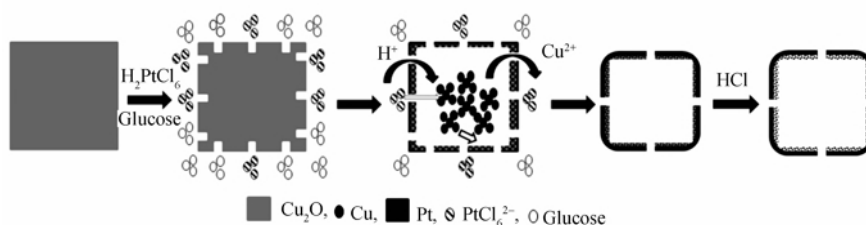
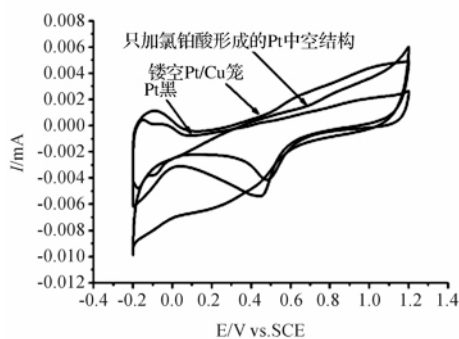


图8 中空结构 Pt/Cu 的形成机理

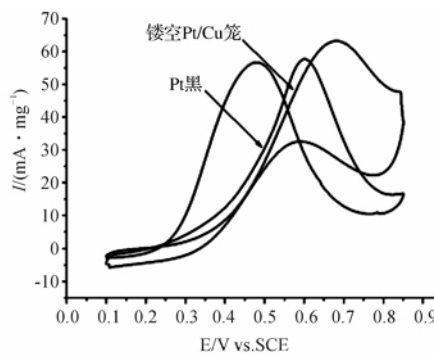
2.4 电化学性能

图9为中空结构 Pt/Cu 合金、商业 Pt 黑和只加氯铂酸作用下的中空结构电化学性能表征结果, 图9(a)为各中空结构 Pt/Cu 的循环伏安曲线, 测定了氢吸附/脱附的电流密度值, 经计算 Pt/Cu

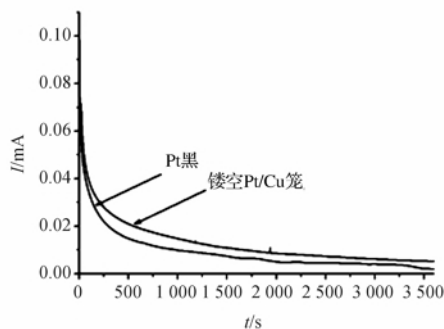
合金的电化学活性面积(ECSA)为 $17.32 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$, 是 Pt 黑($10.47 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$)的 1.7 倍, 而只加氯铂酸形成的 Pt 中空结构几乎没有活性(图9a 样品), 说明特殊中空结构 Pt/Cu 合金具有更多的活性点位。



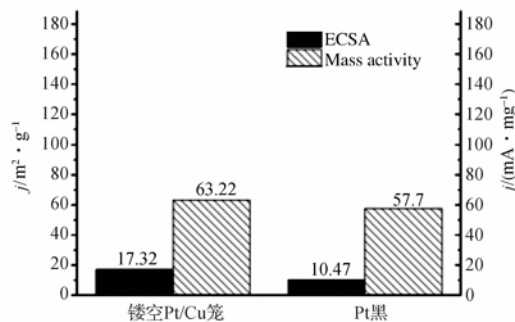
(a) Pt/Cu合金、Pt黑和只加氯铂酸作用下的中空结构(如7a所示)在电解液为0.5 mol/L HClO_4 溶液时的循环伏安曲线



(b) 电解液为0.5 mol/L HClO_4 和0.5 mol/L CH_3OH 体积比1:1混合溶液时催化剂循环伏安曲线



(c) 电压为0.6 V计时电流曲线



(d) Pt/Cu中空结构和Pt黑的ECSA和质量比活性数值

图9 中空结构 Pt/Cu 合金、商业 Pt 黑和只加氯铂酸作用下的中空结构的电化学性能表征

图 9(b)为甲醇氧化电催化循环伏安曲线,从中可以看出,各催化剂对甲醇的氧化起始电位均位于 0.6 V 左右,中空结构 Pt/Cu 合金的质量活性为 $63.22 \text{ mA} \cdot \text{mg}^{-1}$,比 Pt 黑($57.70 \text{ mA} \cdot \text{mg}^{-1}$)高 1.1 倍。同时中空结构 Pt/Cu 合金的前扫峰和后扫峰的高度比例 I_f/I_b 为 2:1 相对铂黑 $I_f/I_b=1:1$,抗中毒能力是 Pt 黑的 2 倍。这种活性和抗中毒能力的提高其主要原因是特殊的中空结构以及 Pt/Cu 合金间的协同作用^[23]。

图 9(c)为在 0.6 V, 3 600 s 内的计时电流曲线, Pt/Cu 合金的起始电流值比 Pt 黑低,电流降低速度较 Pt 黑慢,相对稳定性好。这种 Pt/Cu 合金为特殊的中空结构,表现出丰富的活性位点,因而较 Pt 黑的电催化稳定性高。

3 结 论

利用还原剂葡萄糖和 Pt 前驱体的协同效应,制备了 Pt/Cu 合金中空结构。这种中空 Pt/Cu 合金结构在甲醇催化测试中,显示出良好的电化学性能, Pt/Cu 合金的电化学活性面积是商业 Pt 黑的 1.7 倍,质量活性是商业 Pt 黑的 1.1 倍,抗中毒能力是商业 Pt 黑的 2 倍。这种甲醇催化反应的增强主要来源于特殊的中空结构以及 Pt/Cu 合金间的协同作用。

参考文献:

- [1] Leutwyler W K, Bürgi S L, Burgl H. Semiconductor clusters, nanocrystals, and quantum dots[J]. *Science*, 1996, 271(5251): 933-937.
- [2] Burda C, Chen X, Narayanan R, et al. Chemistry and properties of nanocrystals of different shapes [J]. *Chemical Reviews*, 2005, 105(4): 1025-1102.
- [3] El-Sayed M A. Small is different: shape-, size-, and composition-dependent properties of some colloidal semiconductor nanocrystals[J]. *Accounts of Chemical Research*, 2004, 37(5): 326-333.
- [4] Jun Y, Kim J, Kang M G. A study of stainless steel-based dye-sensitized solar cells and modules[J]. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 2007, 91: 779-784.
- [5] Cui C, Gan L, Heggen M, et al. Compositional segregation in shaped Pt alloy nanoparticles and their structural behaviour during electrocatalysis[J]. *Nature Materials*, 2013, 12(8): 765-771.
- [6] Tüysüz H, Hwang Y J, Khan S B, et al. Mesoporous Co_3O_4 as an electrocatalyst for water oxidation [J]. *Nano Research*, 2013, 6(1): 47-54.
- [7] Wu Y, Wang D, Zhou G, et al. Sophisticated construction of Au islands on Pt-Ni: an ideal Trimetallic nanoframe catalyst[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2014, 136(33): 11594-11597.
- [8] Sun S, Yang Z. Cu_2O -templated strategy for synthesis of definable hollow architectures[J]. *Chemical Communications*, 2014, 50: 7403-7415.
- [9] Ye S H, He X J, Ding L X, et al. Cu_2O template synthesis of high-performance PtCu alloy yolk-shell cube catalysts for direct methanol fuel cells [J]. *Chemical Communications*, 2014, 50(82): 12337-12340.
- [10] Lou X W D, Archer L A, Yang Z. Hollow micro-/nanostructures: synthesis and applications[J]. *Advanced Materials*, 2008, 20(21): 3987-4019.
- [11] Liu Y, Goebel J, Yin Y. Templated synthesis of nanostructured materials[J]. *Chemical Society Reviews*, 2013, 42(7): 2610-2653.
- [12] Weiss E A, Kaufman G K, Kriebel J K, et al. Si/ SiO_2 -templated formation of ultraflat metal surfaces on glass, polymer, and solder supports; their use as substrates for self-assembled monolayers[J]. *Langmuir*, 2007, 23(19): 9686-9694.
- [13] Déjugnat C, Sukhorukov G B. pH-responsive properties of hollow polyelectrolyte microcapsules templated on various cores[J]. *Langmuir*, 2004, 20(17): 7265-7269.
- [14] Zhao X, Li Z T. Hydrogen bonded aryl amide and hydrazide oligomers: a new generation of preorganized soft frameworks[J]. *Chemical Communications*, 2010, 46(10): 1601-1616.
- [15] Sklar G P, Paramguru K, Misra M, et al. Pulsed electrodeposition into AAO templates for CVD growth of carbon nanotube arrays[J]. *Nanotechnology*, 2005, 16(8): 1265-1271.
- [16] Han W, Redlich P, Ernst F, et al. Synthesizing boron nitride nanotubes filled with SiC nanowires by using carbon nanotubes as templates [J]. *Applied Physics Letters*, 1999, 75(13): 1875-1877.
- [17] Li Q, Xu P, Zhang B, et al. Self-supported Pt nanoclusters via galvanic replacement from Cu_2O nanocubes as efficient electrocatalysts[J]. *Nanoscale*, 2013, 5(16): 7397-7402.
- [18] Tsai Y H, Chiu C Y, Huang M H. Fabrication of diverse Cu_2O nanoframes through face-selective etching [J]. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2013, 117(46): 24611-24617.
- [19] 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.

- [20] Haes A J, Van Duyne R P. A unified view of propagating and localized surface plasmon resonance biosensors[J]. Analytical and Bioanalytical Chemistry, 2004, 379(7/8): 920-930.
- [21] Wang L, Yamauchi Y. Synthesis of mesoporous Pt nanoparticles with uniform particle size from aqueous surfactant solutions toward highly active electrocatalysts [J]. Chemistry-A European Journal, 2011, 17(32): 8810-8815.
- [22] 毛宗强. 燃料电池[M]. 北京: 化学工业出版社, 2005:147-148.
- [23] Xia B Y, Wu H B, Wang X, et al. One-pot synthesis of cubic PtCu₃ nanocages with enhanced electrocatalytic activity for the methanol oxidation reaction[J]. Journal of the American Chemical Society, 2012, 134(34): 13934-13937.
- [24] Cao Y, Fan J, Bai L, et al. Morphology evolution of Cu₂O from octahedra to hollow structures[J]. Crystal Growth & Design, 2009, 10(1): 232-236.
- [25] Meir N, Plante I J L, Flomin K, et al. Studying the chemical, optical and catalytic properties of noble metal (Pt, Pd, Ag, Au)-Cu₂O core-shell nanostructures grown via a general approach[J]. Journal of Materials Chemistry A, 2013, 1(5): 1763-1769.

Preparation of Pt/Cu Alloy with Hollow Structure by Cu₂O Template Method and Its Electrocatalytic Performance

WANG Lu-feng, SHI Hai-bo, WANG Tao, WANG Sheng

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

Abstract: By using Cu₂O as the template, glucose as a reducing agent and chloroplatinic acid as Pt precursor, Pt/Cu₂O with hollow structure was obtained by hydrothermal reaction. Then, hydrochloric acid removal template was used to prepare Pt/Cu alloy with hollow structure. X-ray diffraction, field emission scanning electron microscopy and transmission electron microscope were applied to characterize the samples. Furthermore, the influence of the dosage of reducing agent and Pt precursor on the morphology of Pt/Cu₂O was studied and product formation mechanism was discussed. Compared with commercial platinum black, Pt/Cu alloy possess special structure and more activity points as well as better catalytic activity in catalytic oxidation of methyl alcohol. Its quality activity is 1.1 times of commercial platinum black.

Key words: Cu₂O; template method; Pt/Cu alloy; hollow structure; electrocatalysis

(责任编辑: 张祖尧)