

2006-05-28

Electrochemical Studies on Electrocatalytic Activity of Au_(core) Pt_(shell)Nanoparticles to Methanol Oxidation

Fang BAO

Jian-lin Yao

Ren-ao GU

Recommended Citation

Fang BAO, Jian-lin Yao, Ren-ao GU. Electrochemical Studies on Electrocatalytic Activity of Au_(core) Pt_(shell)Nanoparticles to Methanol Oxidation[J]. *Journal of Electrochemistry*, 2006 , 12(2): 218-222.

DOI: 10.61558/2993-074X.1726

Available at: <https://jelectrochem.xmu.edu.cn/journal/vol12/iss2/18>

This Article is brought to you for free and open access by Journal of Electrochemistry. It has been accepted for inclusion in Journal of Electrochemistry by an authorized editor of Journal of Electrochemistry.

文章编号: 1006-3471 (2006) 02-0218-05

Au_{core} Pt_{shell} 纳米粒子对甲醇氧化的电催化性能研究

鲍 芳, 姚建林, 顾仁敖*

(苏州大学化学化工学院, 江苏 苏州 215123)

摘要: 应用两步化学还原法制备不同厚度的 Au_{core} Pt_{shell} 纳米粒子, 经紫外可见光谱 (UV-Vis)、透射电子显微镜 (TEM) 表征. 该金纳米颗粒经化学还原包裹铂后平均粒径明显增大, 调节金与铂的含量可获得不同包裹厚度的 Au_{core} Pt_{shell} 纳米粒子. 循环伏安法研究表明, 粒径为 70 ~ 80 nm 的 Au_{core} Pt_{shell} 纳米粒子对甲醇的氧化具有较好的电催化活性, 并且其电催化性能随着电位循环扫描次数的增加而增强.

关键词: Au_{core} Pt_{shell} 纳米粒子; 甲醇; 电催化

中图分类号: O 646; O 643. 36

文献标识码: A

选择和制备高性能的电催化剂是电化学催化以及燃料电池研究的基础课题之一. 由于金属铂的催化活性较高, 近年来, 在各种载体上沉积铂、铂的氧化物及铂的合金制备电催化剂是一个研究热点, 对直接甲醇燃料电池有重要的实用价值^[1-2]. 由于纳米材料具有许多不同于大尺寸本体材料的独特物理和化学性质, 特别是极大的比表面使其成为高效催化剂的有利因素之一. 例如, 核壳结构的双金属纳米粒子不仅可提高单位质量铂的表面积, 而且由于其特殊的结构而导致特殊的催化性能, 因此近年来该类材料已经广泛应用于化学, 物理, 光学等领域^[3-6]. 如 Lu 等合成了核壳结构的 Au-Pt^[7] 和 Au-Pd^[8] 纳米粒子, 并且研究了它们作为表面增强拉曼光谱研究基底的可能性, 田娜等^[9] 应用化学还原法合成了直径为 27 nm 的 Au-Pt, 并应用电化学和红外光谱法详细研究了 CO 在核壳结构表面的吸附方式以及该材料对 CO 氧化的催化性能. 核壳结构材料的另一个优点是可以通过调节壳层的厚度调节其光学性能, 而且利于作为表面增强光谱研究的基底材料, 以此研究内核金属增强效应随壳层厚度而变化的规律. 李剑峰等^[10] 利用具有理想增强效应的金核表面包裹不同厚度的钯层, 以 CO

为探针分子, 研究了 CO 的表面增强拉曼信号强度与 Pd 壳层厚度的关系. 本文应用化学还原合成法制备了不同包裹层厚度的 Au_{core} Pt_{shell} 纳米粒子. 用紫外可见光谱 (UV-Vis)、透射电子显微镜 (TEM) 和电化学循环伏安法对合成的 Au_{core} Pt_{shell} 纳米粒子相关表征, 并且研究了直径 70 ~ 80 nm 的 Au_{core} Pt_{shell} 纳米粒子电催化甲醇氧化性能与电位扫描循环次数的关系.

1 实验部分

1.1 Au_{core} Pt_{shell} 纳米粒子的合成

Au 纳米粒子制备: 按 Frens^[11] 方法, 将 100 mL $1.0 \times 10^{-4} \text{ g} \cdot \text{mL}^{-1}$ 的 HAuCl₄ · 4H₂O 在剧烈搅拌下加热至沸腾, 加入 0.9 mL 1% 的柠檬酸钠, 保持沸腾 15 min 后自然冷却至室温, 溶液由淡黄色变为深红色, 得到平均粒径为 40 nm 的金纳米粒子溶液. 移取 10 mL $9.65 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 H₂PtCl₆ 溶液, 加入一定量 (5, 10, 15 mL) 的上述 Au 纳米粒子溶液, 搅拌混合均匀, 加入 1.5 mL $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 新配制的抗坏血酸, 加热搅拌 30 min, 溶液由原来的深红色变为灰黑色, 即得 Au_{core} Pt_{shell} 纳米粒子溶液. 实验表明, 调节 Au 纳米粒子溶液的加入量便

收稿日期: 2006-01-11, 修订日期: 2006-02-26 通讯作者, Tel: (86-512) 65880359, E-mail: ragu@suda.edu.cn

国家自然科学基金 (20573076)、高等学校博士学科点专项科研基金 (20050285019)、江苏省自然科学基金 (BK2005032) 资助

可以制备不同包裹厚度的 Au_{core}Pt_{shell} 纳米粒子^[7, 9].

1.2 Au_{core}Pt_{shell} 纳米粒子的表征及化学实验方法

Au_{core}Pt_{shell} 纳米粒子的尺寸和形貌由 H-600 型 (日立) 和 FEI TecnaiG 20 型 (美国) 透射电子显微表征. 紫外可见光谱用 2810 紫外光谱仪 (日立) 测定. 电化学测量使用 CHI 631A 型电化学实验测试系统 (上海辰华). 玻碳 (GC) 电极表面依次用 5 μm、0.5 μm Al₂O₃ 抛光粉研磨抛光至镜面, 再用三次蒸馏水超声清洗除去表面杂质, N₂ 吹干待用. 取 1 mL Au_{core}Pt_{shell} 纳米粒子溶胶以 12 000 r/min 离心 10 min, 去除上层液体, 加入 0.1 mL 三次蒸馏水, 超声振荡后, 取 50 μL 分散在处理好的 GC 电极表面, 待溶剂完全挥发后在电极表面形成一层 Au_{core}Pt_{shell} 纳米粒子薄膜 (Au-Pt/GC), 用同样方法制得 Au 纳米粒子电极 (Au/GC). 电化学实验使用三电极体系, 以铂环电极作为辅助电极, 饱和甘汞电极 (SCE) 为参比电极. 全部实验试剂均为分析纯, 溶液由三次蒸馏水配制.

2 结果与讨论

2.1 Au_{core}Pt_{shell} 纳米粒子的 TEM 表征

图 1 为 Au 纳米粒子的 TEM 图与加入不同体积 Au 纳米粒子溶胶时, 得到的 Au_{core}Pt_{shell} 纳米粒子的 TEM 图. 如图可见: 合成的 Au 纳米粒子和 Au_{core}Pt_{shell} 纳米粒子基本为球形, 且大小分布比较均匀. 据图, 对粒子平均直径作统计测量, 依次为: Au 纳米粒子 35 nm (a), Au_{core}Pt_{shell} 纳米粒子约 62

nm (b)、74 nm (c) 和 83 nm (d). 其变化规律是 Au_{core}Pt_{shell} 的粒径随着 Au 纳米溶胶加入量 (体积) 的减少而增大, 并且都比 Au 纳米粒子的大, 由此可见经分离后的溶胶主要由核壳结构的纳米粒子组成, 即 Pt 已全部包裹在 Au 纳米粒子上. 由高分辨率电镜可以观察到外包裹层铂的形貌, 即如图 2 所示, 该金核外壳完全被疏松状的铂包裹, 从而极大增加了铂的比表面并使其具有潜在的高效电催化性能. 以下紫外光谱以及电化学测试均采用该种粒径为 70~80 nm 的 Au_{core}Pt_{shell} 纳米粒子.

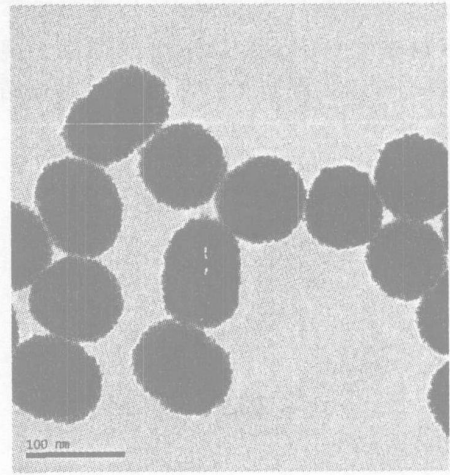


图 2 较高放大倍数的直径约 70~80 nm 的 Au_{core}Pt_{shell} 纳米粒子的 TEM 图

Fig 2 TEM image of Au_{core}Pt_{shell} nanoparticles with the diameter of about 70~80 nm in the relative high magnification

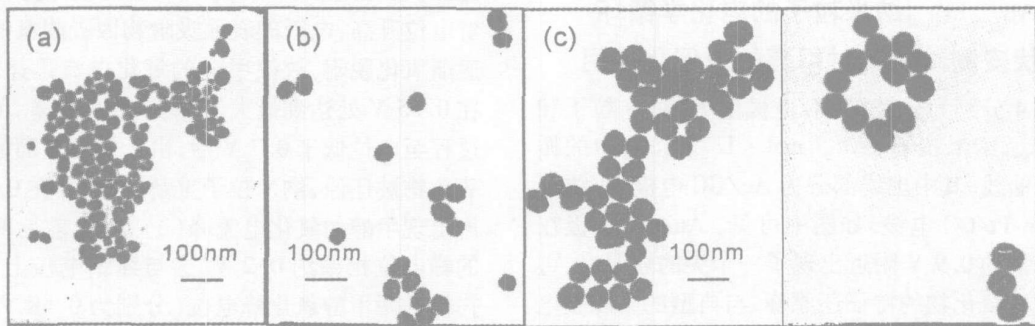


图 1 金纳米颗粒 (a) 和以金纳米粒子作种子经抗坏血酸还原 H₂PTCl₆ 制备的 Au_{core}Pt_{shell} 纳米粒子金溶胶用量 /mL: b) 15, c) 10, d) 5

Fig 1 TEM images of the Au nanoparticles (a) and the Au_{core}Pt_{shell} nanoparticles synthesized by reduction of H₂PTCl₆ with ascorbic acid in the presence of gold seed the volume of gold colloid/mL: b) 15, c) 10, d) 5

2.2 Au_{core}Pt_{shell} 纳米粒子的

UV-Vis吸收光谱表征

图 3 为 Au 纳米粒子及 Au_{core}Pt_{shell} 纳米粒子的 UV-Vis 光谱. 粒径 35 nm 的 Au 纳米粒子, 在 530 nm 处的吸收峰为该粒子的等离子共振吸收 (图 3a)^[12]. 但在 Au_{core}Pt_{shell} 纳米粒子的谱线 (b) 中, 则上述 530 nm 处的特征吸收峰完全消失, 并于 236 nm 附近出现了另一吸收峰, 这说明该 Au_{core}Pt_{shell} 粒子的 Au 核已完全被 Pt 包裹, 外层体现的是 Pt 的特性. 此实验现象与 Teranishi^[13] 以及田娜等^[9] 合成的 Pt 纳米粒子 UV-Vis 谱图相似, 从图 3 观察到 Au、Pt 谱峰红移主要是由于 Au 种子和核壳结构的纳米粒子的尺寸较大所致.

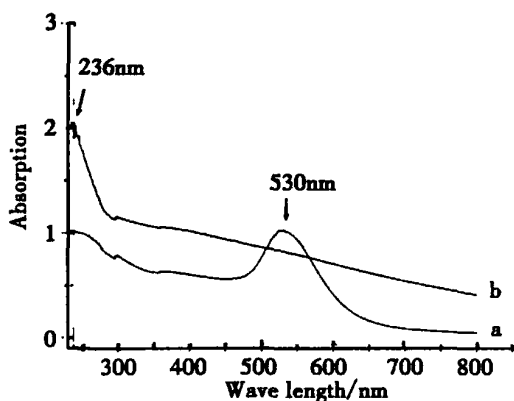


图 3 金纳米粒子 (a) 以及 Au_{core}Pt_{shell} 核壳纳米粒子 (b) 的紫外可见吸收光谱

Fig 3 UV-Vis absorption spectra of the Au nanoparticles (a) and Au_{core}Pt_{shell} nanoparticles (b)

2.2 Au_{core}Pt_{shell} 纳米粒子的电学循环

伏安测试及其对甲醇的电催化作用

图 4 分别为分散在 GC 电极上 Au 纳米粒子和 Au_{core}Pt_{shell} 纳米粒子在 0.5 mol · L⁻¹ H₂SO₄ 中的循环伏安曲线. 其中虚线部分为 Au/GC 电极, 实线部分为 Au-Pt/GC 电极. 如图中可见, Au/GC 电极在负向扫描的 0.9 V 附近出现了一个尖的还原峰, 可指认为金氧化物的特征还原峰, 与典型的多晶金电极在酸性条件下的伏安特性一致^[14]. 而当 Au 纳米粒子被 Pt 包覆后 (即形成 Au_{core}Pt_{shell}), 其 Au 的还原特征峰完全消失, 并在 0.33 V 处显示另一还原峰, 对应于由 Pt 氧化物的还原. 此外, 还在 -0.3 ~ 0.0 V 之间出现一对氧化还原峰, 这是氢在 Pt 表面

的吸脱附引起的. 酸性条件下 Au_{core}Pt_{shell}/GC 电极的电化学行为与纯铂电极^[15] 的电化学行为基本相符. 说明 Au_{core}Pt_{shell} 纳米粒子仅表现出 Pt 金属的电化学性质, 内核 Au 纳米粒子并未干扰外壳的电化学行为, 也不存在未包裹的 Au 纳米粒子, 意味着 Au_{core}Pt_{shell} 纳米粒子包裹完全.

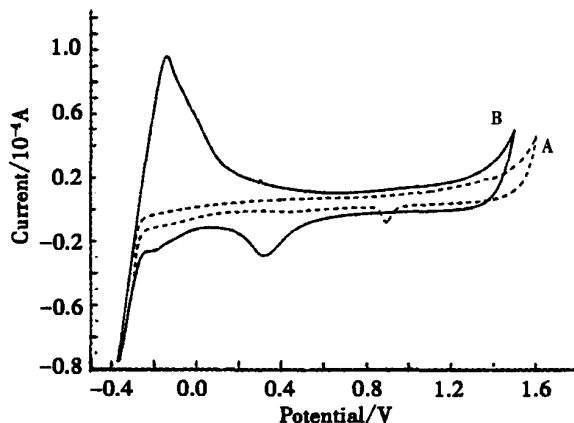


图 4 金纳米颗粒 /GC (A) 和 Au_{core}Pt_{shell} /GC (B) 电极在 0.5 mol · L⁻¹ H₂SO₄ 中的循环伏安曲线

Fig 4 Cyclic voltammety of the Au nanoparticles/GC (A) and the Au_{core}Pt_{shell}/GC (B) electrode in 0.5 mol · L⁻¹ H₂SO₄ scan rate: 50 mV / s

图 5 分别给出 Au-Pt/GC 电极在 0.5 mol · L⁻¹ CH₃OH + 0.5 mol · L⁻¹ H₂SO₄ (曲线 A) 和在 1 mmol · L⁻¹ K₃Fe(CN)₆ + 0.5 mol · L⁻¹ H₂SO₄ (曲线 B) 溶液中, 连续循环扫描 24 次以及纯铂电极在 0.5 mol · L⁻¹ CH₃OH + 0.5 mol · L⁻¹ H₂SO₄ 溶液的循环伏安曲线. 如图, 曲线 A 显示正向扫描时, 随着电位升高, 电极的表面吸附物因吸附氧的参与而逐渐氧化脱附, 故使甲醇的氧化电流迅速增加, 并在 0.65 V 处达到最大值 (1), 之后下降. 负向扫描过程至电位低于 0.7 V 后, 由于电极表面的铂高价氧化物被还原, 纳米粒子重新活化, 并在 0.45 V 处再出现甲醇的氧化电流峰 (2), 以上前后两氧化峰的峰电位相差约 0.2 V. 这与纯铂电极上正、负向扫描的两甲醇氧化峰电位 (分别为 0.48 V 与 0.68 V, 见图中曲线 B) 基本一致, 但前者的氧化峰电位略负移, 说明甲醇在 Au-Pt/GC 电极上的氧化能量较低, 即该电极具有较好的电催化活性.

有趣的是, 随着循环扫描次数的增加, 0.65 V 附近的甲醇还原峰电流与 0.45 V 附近的氧化峰电

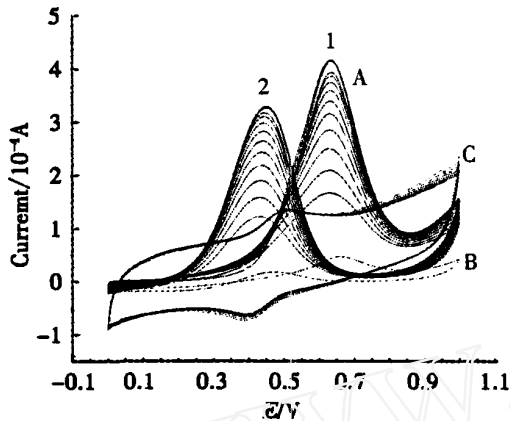


图 5 Au-Pt/GC 电极 (A) 和铂电极 (B) 分别在 $0.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{CH}_3\text{OH} + 0.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{H}_2\text{SO}_4$ 溶液及 Au-Pt/GC 电极在 $1 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1} \text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6 + 0.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{H}_2\text{SO}_4$ 溶液 (C) 中的循环伏安曲线

Fig 5 Cyclic voltammetry of the Au-Pt/GC in $0.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{CH}_3\text{OH} + 0.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{H}_2\text{SO}_4$ (A) and in $0.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6 + 0.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{H}_2\text{SO}_4$ (C) and the Pt electrode in $0.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{CH}_3\text{OH} + 0.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{H}_2\text{SO}_4$ (B)

流都逐渐增大并略向正电位方向移动. 当循环扫描次数达到 22 周之后, 峰电流几乎不再增大, 造成化峰电流随循环次数增加而增大的原因可能由于电极表面有效表面积增加或电极表面催化活性增加所致. 从曲线 C 可以看出, $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$ 在 0.5 V 附近的还原峰和 0.4 V 附近的氧化峰随着循环扫描次数的增加, 峰电流基本不变, 峰电位也不发生移动, 表明该电位扫描过程 $Au_{core}Pt_{shell}$ 纳米粒子的结构没有被破坏, 由此可见, $Au_{core}Pt_{shell}$ 纳米粒子催化活性的增强可能是由粒子的特殊结构而非简单地由于纳米粒子的比表面增加引起的. Biswas 等^[16]指出, 小于 10 nm 的 Au 纳米粒子对甲醇的氧化有较好的催化活性, 而田娜等^[16]研究了具有相同内核和不同壳层厚度的复合纳米粒子催化氧化 CO 的性能, 发现氧化峰位与粒径无关.

3 结 论

采用两步法结合适当的分离方法制备得到尺寸分布均匀, 内核被完全包裹的 $Au_{core}Pt_{shell}$ 纳米粒子, 该复合纳米粒子表现出与纯铂相似的特性, 并对甲醇的氧化具有较好的电催化活性, 在一定范围

内电催化性能随着电位扫描次数的增加而增强. 合成的 $Au_{core}Pt_{shell}$ 纳米粒子的壳层为特殊的疏松结构, 推测在电化学循环过程中表面结构可能发生重组, 在有效表面积不变的前提下其电催化活性增加, 有关该机理详细的解释有待更系统地作进一步研究.

参考文献 (References):

- [1] Golabi SM, Nozad A. Electrocatalytic oxidation of methanol on electrodes modified by platinum microparticles dispersed into poly (*o*-phenylenediamine) film [J]. J. Electroanal Chem., 2002, 521: 161.
- [2] Mikhaybva A A, Khazova O A. Electrocatalytic and adsorption properties of platinum microparticles electrodeposited onto glassy carbon and into Nafion films [J]. J. Electroanal Chem., 2000, 480: 225.
- [3] Chen C W, Takezako T, Yamamoto K. Poly(*N*-vinylisobutyramide)-stabilized platinum nanoparticles: synthesis and temperature-responsive behavior in aqueous solution [J]. Colloids and Surfaces A, 2000, 169: 107.
- [4] Henglein A. Preparation and optical absorption spectra of Au/sub core/Pt/sub shell/ and Pt/sub core/Au/sub shell/ colloidal nanoparticles in aqueous solution [J]. J. Chem. B, 2000, 104: 2201.
- [5] Lu L H, Wang H S, Xi S Q, et al. Improved size control of large palladium nanoparticles by a seeding growth method [J]. J. Mater Chem., 2002, 12: 156.
- [6] Štornova Štufová L, Lednický F, Gemperle A. Core-Shell (Ag) Au bimetallic nanoparticles: analysis of Transmission electron microscopy images [J]. Langmuir, 2000, 16: 9928.
- [7] Lu Lehui, Sun Guoying, Zhang Hongjie. Fabrication of core-shell Au-Pt nanoparticle film and its potential application as catalysis and SERS substrate [J]. J. Mater Chem., 2004, 14: 1005.
- [8] Lu Lehui, Wang Haishui, Xi Shiquan, et al. Improved size control of large palladium nanoparticles by a seeding growth method [J]. J. Mater Chem., 2002, 12: 156.
- [9] Tian Na (田娜), Chen Wei (陈卫), Sun Shi-Gang (孙世刚). Spectroscopic characterization and electrocatalytic properties of core-shell Au-Pt nanoparticles [J]. Acta Phys.-chim. Sin., 2005, 21: 74.

- [10] Li Jian-Feng(李剑锋), Hu Jia-Wen(胡家文), Ren Bin(任斌), et al Tuning the SERS activity of Au-Pd Core-shell Nanoparticles by controlling the thickness of the Pd shell [J]. *Acta Phys-Chim. Sinica*, 2005, 21: 825.
- [11] Frens G Controlled nucleation for the regulation of the particle size in monodisperse gold suspensions [J]. *Nature*, 1973, 241: 20.
- [12] Creighton J A, Eadon D G Ultraviolet-visible absorption spectra of the colloidal metallic elements [J]. *J. Chem. Soc., Faraday Trans.*, 1991, 87: 3881.
- [13] Teranishi T, Hosoe M, Tanaka T, et al Size control of monodispersed Pt nanoparticles and their 2D organization by electrophoretic deposition [J]. *J. Phys. Chem. B*, 1999, 103: 3818.
- [14] Engelsmann K, Lorenz W J, Schmidt E Underpotential deposition of lead on polycrystalline and single-crystal gold surface I. Thermodynamica [J]. *J. Electroanal. Chem.*, 1980, 114: 1.
- [15] Ren B, Li X Q, She C X Surface Raman spectroscopy as a versatile technique to study methanol oxidation on rough Pt electrodes [J]. *Electrochim. Acta*, 2000, 46: 193.
- [16] Biswas P C, Nodasaka Y, Enyo M, et al Electro-oxidation of CO and methanol on graphite-based platinum electrodes combined with oxide-supported ultrafine gold particles [J]. *J. Electroanal. Chem.*, 1995, 381: 167.

Electrochemical Studies on Electro-catalytic Activity of $Au_{core}Pt_{shell}$ Nanoparticles to Methanol Oxidation

BAO Fang, Yao Jian-lin, GU Ren-ao*

(Department of Chemistry, Suzhou University, Suzhou 215123, Jiangsu, China)

Abstract: $Au_{core}Pt_{shell}$ nanoparticles with different thicknesses were prepared by using chemical reduction method, and characterized by ultraviolet-visible spectroscopy (UV-Vis), transmission electron microscopy (TEM) and cyclic voltammetry (CV). The electro-catalytic activity of $Au_{core}Pt_{shell}$ nanoparticles with the mean diameter of 70 ~ 80 nm to methanol oxidation was investigated by cyclic voltammetry in the acid solution. The results revealed that the prepared core-shell nanoparticles were covered by Pt shell and exhibited the similar optical property and electro-catalytic activity with the normal Pt surface. Moreover, the electro-catalytic activity increased with the electrochemical sweep in the certain potential range. It might be contributed by the special loose structure of Pt shell rather than the increase of the real area.

Key words: $Au_{core}Pt_{shell}$ nanoparticles, Methanol, Electro-catalysis