

2008-08-28

Design and Fabrication of the High Efficient Platinum-Nanoporous Gold Catalysts

Zhao-na LIU

Jin-tao ZHANG

Fang TIAN

Peng-peng LIU

Hou-yi MA

Yi DING

Recommended Citation

Zhao-na LIU, Jin-tao ZHANG, Fang TIAN, Peng-peng LIU, Hou-yi MA, Yi DING. Design and Fabrication of the High Efficient Platinum-Nanoporous Gold Catalysts[J]. *Journal of Electrochemistry*, 2008 , 14(3): 273-277.

DOI: 10.61558/2993-074X.1905

Available at: <https://jelectrochem.xmu.edu.cn/journal/vol14/iss3/9>

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.

高效铂-纳米多孔金催化剂的设计和制备

刘召娜, 张进涛, 田芳, 刘朋朋, 马厚义*, 丁轶

(山东大学化学与化工学院, 山东 济南 250100)

摘要: 使用去合金法制备了孔径和孔壁均匀的纳米多孔金 (NPG) 电极. 研究发现 NPG 对甲酸、甲醛的氧化具有很高的电催化活性. 如在 NPG 基体再沉积微量的铂, 不仅明显改善了 NPG 的结构稳定性, 而且由于 Pt-Au 两组分之间的协同效应而使该催化剂对有机小分子的电催化氧化具有比纯铂更高的催化活性和更强的抗催化毒物能力.

关键词: 纳米多孔金; 电催化; 铂; 循环伏安法; 协同效应

中国分类号: O646

文献标识码: A

多孔金属是一种基体中含有一定数量、尺寸的孔洞和孔隙率的金属材料, 它兼具结构材料和功能材料的双重作用. 由于其结构的特殊性而具有比重小、比表面积大、高比强度等特点, 因而在选择性过滤、化学传感器、催化和电化学等领域具有广阔的应用前景^[1-5]. 利用简易的选择性腐蚀方法 (或去合金法) 在腐蚀性介质中处理 Au-Ag 合金而得到的多孔海绵体状的纳米多孔金 (简称 NPG) 是近年来出现的一种新颖纳米结构材料. 这类材料除了具有独特的双连续纳米多孔结构外^[6-7], 更引人注目的是在室温条件下对 CO 的氧化和对甲醇的电催化氧化表现出很高的催化活性, 且其活性的高低与孔径的尺寸密切相关^[8-9].

本文探索 NPG 充当燃料电池阳极催化剂的可能性. 现有的研究表明, 尽管金的电催化活性比铂弱, 但它的抗催化剂毒物的能力却远胜于铂, 且 NPG 的结构不够稳定, 经长时间电位扫描后会使得原来有序的多孔结构发生塌陷, 催化活性也随之降低^[9]. 有趣的是, 倘若在 NPG 表面沉积微量的铂, 则不仅大大提高了 NPG 的结构稳定性, 其抗催化剂毒物的能力也因铂、金两组分间的协同效应而明显增强.

本文利用 PtCl_6^{2-} 离子在单晶金表面可自发吸

附成有序膜的特性^[10], 先选取合适的电位区间用电位扫描法, 在 NPG 的基体上沉积了均匀分散的亚单层铂纳米团簇. 该催化剂对甲酸、甲醛的氧化显示出很好的催化活性, 可期望在甲酸和甲醛燃料电池领域中有良好的应用前景.

1 实验

1.1 纳米多孔金电极 (NPG)

将 $\text{Au}_{25}\text{Ag}_{75}$ 合金薄片 ($2.5\text{ mm} \times 2.5\text{ mm} \times 25\mu\text{m}$) 放在 HNO_3 (65%) 中自腐蚀 40 min 即可得到纳米多孔金 (NPG). 经超纯水 ($\rho > 18\text{ M}\Omega \cdot \text{cm}$) 冲洗干净, 置于超纯水中保存备用. 采用氧吸附方法测定^[11-12] NPG 的电化学活性面积为 $110 \sim 125\text{ cm}^2$.

1.2 铂修饰的纳米多孔金电极 (NPG-Pt)

将 NPG 电极放在 $96.5\text{ mmol} \cdot \text{dm}^{-3}\text{ H}_2\text{PtCl}_6$ 溶液中浸泡 10 min, 使足量的 Pt(IV) 离子渗入 NPG 基体内部; 然后将该电极快速转移到 $1.0\text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}\text{ H}_2\text{SO}_4$ 溶液中, 以 $50\text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$ 的扫描速率在 $0 \sim 1.1\text{ V}$ 的电位区间 (vs RHE) 连续扫描 4 次, Pt(IV) 离子发生电化学还原而沉积到 NPG 基底上. NPG 电极上 Pt 的沉积量将随着处理次数增加而逐渐增大, 与还原的 Pt(IV) 离子的电荷总量

成比例。IE (“浸泡 电沉积”程序)修饰方法的优点是: 1)每次只允许微量的 Pt沉积到 NPG的孔壁上形成亚单层的 Pt微粒; 2)NPG电极上 Pt的总量可以通过选择 IE处理过程的次数进行控制。通过对在 NPG上发生电化学还原 Pt(IV)的电荷数进行估算, IE每次沉积到 NPG上的 Pt量约为 $4\sim 7 \mu\text{g}$ 。

1.3 电化学测量和 SEM 表征

使用 CHI 760C 电化学工作站于室温 ($\sim 22^\circ\text{C}$)和氮气氛围下测试。传统三电极电解池系统: 工作电极为 NPG 电极; 对电极为 Pt片 ($2\text{ cm} \times 2\text{ cm}$)电极; 参比电极根据需要选取可逆氢电极 (RHE)或饱和甘汞电极 (SCE)。溶液用分析纯试剂和超纯水 ($\rho > 18\text{ M}\Omega \cdot \text{cm}$)配制。电极的表面形貌用场发射扫描电镜 (JSM-6700F)观测。

2 结果与讨论

2.1 NPG 电极在酸性溶液中的伏安特征

图 1 为 NPG 电极在 $1.0\text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}\text{ H}_2\text{SO}_4$ 溶液中的循环伏安曲线。如图, 正向阳极扫描出现了两个分离较好的氧化电流峰, 峰电位分别为 1.47 和 1.63 V , 而随后的反向扫描则显示一个较大的还原峰 (1.1 V)。金表面的氧化是由 OH^- 在金表面的吸附而引发的, 两个氧化峰可分别指认为 AuOH 和 AuO 物种的形成。

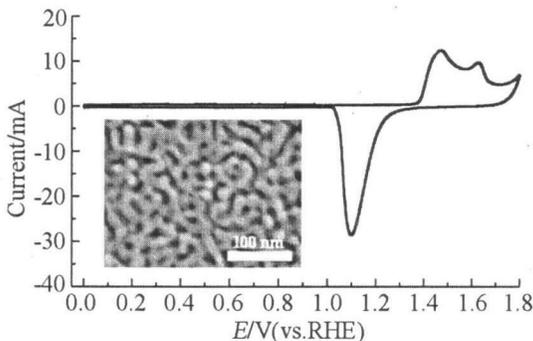


图 1 NPG 电极在 $1.0\text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}\text{ H}_2\text{SO}_4$ 溶液中的循环伏安曲线及其 SEM 照片 (插图)
扫描速率: $50\text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$

Fig. 1 The cyclic voltammogram of the NPG electrode in $1.0\text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}\text{ H}_2\text{SO}_4$ solution and its SEM image (inset)
scan rate: $50\text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$

图 1 插图乃 NPG 微观结构的 SEM 照片, 可以看到, NPG 具有双连续的三维多孔结构, 孔壁和孔洞都很均匀。粗略估算, 去合金法制备的 NPG 的孔

壁厚度约为 15 nm , 孔洞的平均尺寸约 12 nm 。

2.2 NPG 对甲酸的电催化氧化

多晶金对甲酸氧化的电催化活性较弱^[13-14], 其原因可能是金表面缺少吸附甲酸或 CO 物种的有效强吸附中心^[15]。金对小分子有机物的电催化氧化活性与溶液的 pH 值密切相关, 由于 OH^- 在金表面的吸附可以显著地提高金的活性, 通常金在碱性溶液中的催化活性要比在酸性溶液中高得多。然而有趣的是 NPG 却在酸性条件下对甲酸氧化显示出明显的催化活性。即如图 2 所见, 甲酸在 NPG 电极上的电化学氧化于其阳极和阴极扫描过程中均可发生, 其中正向 (阳极) 扫描的电氧化发生在 $0\sim 1.4\text{ V}$ 很宽的电位区间, 并在 $0.61\sim 1.1\text{ V}$ 内出现了一个电流平台; 反向 (阴极) 扫描的电氧化则约从 0.85 V 开始延至 0.05 V , 并在 0.83 V 处显示一个尖锐的氧化峰。上述正向扫描过程的甲酸电氧化系直接发生在赤裸的金表面, 很可能涉及到反应物的吸附和中间物的形成。而在反向扫描过程中, 甲酸的电氧化则发生在金氧化物的表面上, 随着金氧化物被还原的同时甲酸也开始被氧化, 并迅速出现一个尖锐的峰, 而此时阳极反应形成的金氧化物在不含甲酸的溶液中已发生还原。以上多孔纳米金 (NPG) 和体相多晶金对甲酸氧化的催化活性的巨大差别, 很可能与 NPG 表面丰富的活性部位有关。

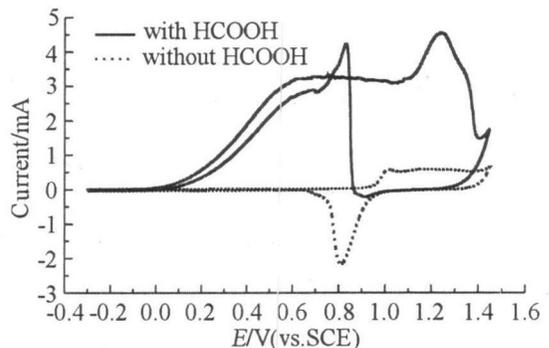


图 2 NPG 电极在不含有和含有 $0.2\text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}\text{ HCOOH}$ 的 $0.1\text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}\text{ HClO}_4$ 溶液中的循环伏安曲线
扫描速率: $50\text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$

Fig. 2 Cyclic voltammograms of the NPG electrode in $0.1\text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}\text{ HClO}_4$ solutions with and without $0.2\text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}\text{ HCOOH}$ scan rate: $50\text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$

2.3 NPG Pt 对甲酸氧化的催化活性

一般认为甲酸在铂表面的电化学氧化存在两

种反应途径^[16],一是甲酸在电极上被直接氧化成 CO_2 ,二为间接的 CO 途径,即甲酸首先被氧化成 CO 和另一中间体,随后 CO 再被氧化为 CO_2 . 但研究发现甲酸的电氧化主要是经历间接的 CO 途径. 由于铂易被吸附的 CO 中间物所毒化,在低电位下催化活性较低. 相比之下,金是一种不易被毒化的金属,并且是一种很好的电子供体. 本文将 Pt 沉积到 NPG 基底上的目的是希望利用二元金属组分间的协同效应来提高 Pt 对甲酸电催化的能力.

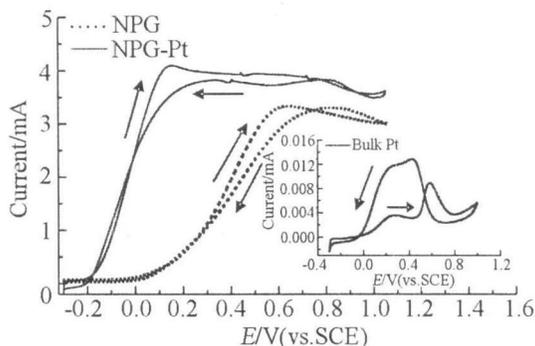


图 3 NPG 电极, NPG-Pt 电极及 Pt 丝电极 (插图 ϕ : 0.8 mm) 在 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3} \text{ HClO}_4 + 0.2 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3} \text{ HCOOH}$ 溶液中的循环伏安曲线
扫描速率: $50 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$

Fig 3 Cyclic voltammograms of the NPG, NPG-Pt and bulk Pt wire (inset ϕ : 0.8 mm) electrodes in $0.1 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3} \text{ HClO}_4$ solutions with $0.2 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3} \text{ HCOOH}$ scan rate: $50 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$

图 3 是 NPG 电极和 NPG-Pt 电极在含有甲酸

的 HClO_4 溶液中的循环伏安曲线. 作为比较, 图中插图显示了相同实验条件下多晶铂电极的伏安特性, 并将正向扫描的终止电位都设定在 1.05 V . 如图, 当 NPG 电极上通过“浸泡电沉积”(IE)程序沉积微量的 Pt 后, 其 NPG-Pt 电极对甲酸的催化活性显然比 NPG 高出很多, 即如甲酸的起始氧化电位从 NPG 的 0 V 负移到 $\sim -0.20 \text{ V}$; 对应的峰电位也从 0.62 V 负移至 $\sim 0.15 \text{ V}$, 同时氧化电流也明显增大. 较之多晶 Pt 电极, NPG-Pt 双金属催化剂的初始氧化电位负移了约 200 mV . 由此可见, NPG-Pt 具有比纯铂更强的抗中毒能力以及比 NPG 更好的催化效果, 是一种理想的甲酸氧化的电催化剂.

图 4a 的 EDS 元素分析表明该 NPG-Pt 双金属催化剂电极表面含有微量的铂, 其微观结构 SEM 照片即如图 4b 所示, 与图 1 中 NPG 的 SEM 照片比较, 前者虽在 NPG 基底上沉积了一定量的铂, 但仍然较好地保持原有的多孔微观结构.

2.4 NPG-Pt 对甲醛氧化的电催化活性

甲醛 (HCHO) 也是一种可用于直接燃料电池的燃料. 甲醛的电化学氧化对于发展以甲醛为代表的分子有机物燃料电池具有重要意义. 研究表明, 纯铂对甲醛的催化氧化也和甲酸很相似, 即在多晶铂上的 HCHO 电氧化也存在直接和间接的两种途径^[17]. 前者 HCHO 通过一个中间体直接氧化为 CO_2 ; 而后者则 HCHO 首先被氧化成 CO , 然后进一步与表面吸附的 OH^- 或 H_2O 反应生成 CO_2 .

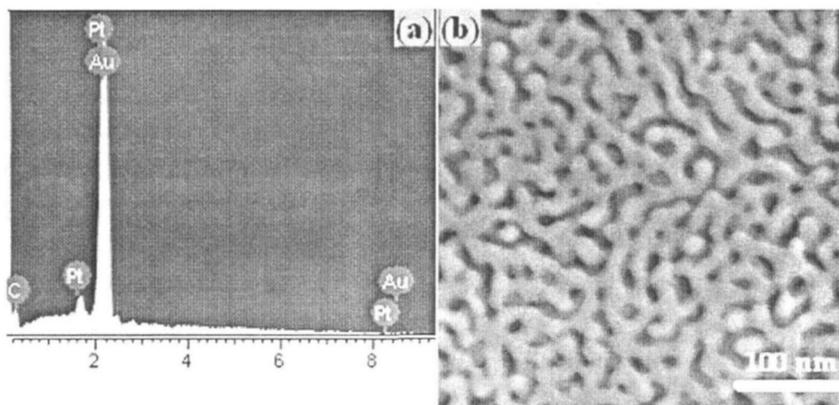


图 4 NPG-Pt 电极的 EDS 谱 (a) 和 SEM 照片 (b)

Fig 4 EDS analysis (a) and SEM image (b) of the NPG-Pt electrode

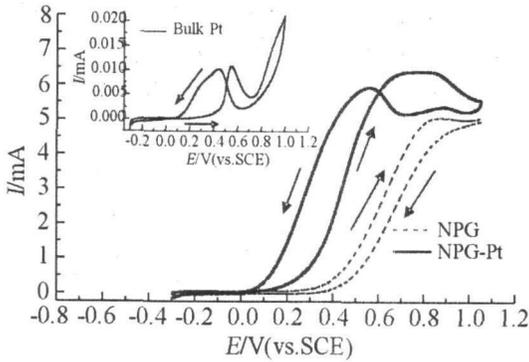


图 5 NPG 电极, NPG-Pt 电极及 Pt 丝电极 (插图 ϕ : 0.8 mm) 在 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3} \text{ HClO}_4 + 0.2 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3} \text{ HCHO}$ 混合溶液中的循环伏安曲线
扫描速率: $50 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$

Fig 5 Cyclic voltammograms of the NPG, NPG-Pt and bulk Pt wire (inset ϕ : 0.8 mm) electrodes in $0.1 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3} \text{ HClO}_4$ solutions with $0.2 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3} \text{ HCHO}$ scan rate $50 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$

图 5 是 NPG 电极及 NPG-Pt 电极对 HCHO 在的催化氧化伏安曲线, 图中插图则是多晶铂电极在相同实验条件下的伏安曲线. 如图可见, 在 NPG 表面 HCHO 的氧化开始于 0.25 V, 与在多晶铂表面的初始氧化电位几乎相同, 最大氧化电流出现在 0.83 V. 相比之下, NPG-Pt 表现出了比纯铂和 NPG 更高的催化活性, 正向扫描时其初始氧化电位为 0.10 V, 比 NPG 和纯铂电极上的负移了约 150 mV, 同时氧化电流也显著增加.

3 结 论

NPG 是一种新颖的纳米结构金属材料, 与纯金不同, 在酸性条件下显示出对甲酸和甲醛良好的催化氧化活性. 以 IE 法在其 NPG 基底上沉积了微量的铂制成 NPG-Pt 电极, 一方面由于金铂之间的协同效应, 可明显提高铂的抗催化中毒能力; 另一方面原来的 NPG 的结构稳定性也显著增强. NPG 电极和 NPG-Pt 电极所表现出的优异的催化活性使其在甲酸和甲醛等有机小分子燃料电池领域有良好的应用前景.

参考文献 (References):

[1] Rosler J, Mukherji D. Design of nanoporous superalloy membranes for functional applications [J]. *Adv Eng Mater* 2003, 5: 1916-1918.
[2] Kong J, Franklin R R, Zhou C W, et al. Nanotube mo-

lecular wires as chemical sensors [J]. *Science* 2000, 287: 622-625.
[3] Jia F L, Yu C, Deng K, et al. Nanoporous metal (Cu, Ag, Au) films with high surface area: general fabrication and preliminary electrochemical performance [J]. *J Phys Chem C* 2007, 111: 8424-8431.
[4] Kramer D, Viswanath R N, Weissmuller J. Surface-stress induced macroscopic bending of nanoporous gold cantilevers [J]. *Nano Lett* 2004, 4: 793-796.
[5] Liu J, Feng X, Fryxell G E, et al. Hybrid mesoporous materials with functionalized monolayers [J]. *Adv Mater* 1998, 10: 161-165.
[6] Ding Y, Erlebacher J. Nanoporous metals with controlled multimodal pore size distribution [J]. *J Am Chem Soc* 2003, 125: 7772-7773.
[7] Ding Y, Kim Y J, Erlebacher J. Nanoporous gold leaf: "Ancient technology" / advanced material [J]. *Adv Mater* 2004, 16: 1897-1900.
[8] Xu C X, Su J X, Xu X H, et al. Low temperature CO oxidation over unsupported nanoporous gold [J]. *J Am Chem Soc* 2007, 129: 42-43.
[9] Zhang J T, Liu P P, Ma H Y, et al. Nanostructured porous gold for methanol electro-oxidation [J]. *J Phys Chem C* 2007, 111: 10382-10388.
[10] Nagahama Y, Hara M, Yoshimoto S, et al. In situ scanning tunneling microscopy examination of molecular adlayers of haloplatinate complexes and electrochemically produced platinum nanoparticles on Au (111) [J]. *J Phys Chem B* 2004, 108: 3224-3230.
[11] Trasatti S, Petrii O A. Real surface area measurements in electrochemistry [J]. *Pure Appl Chem* 1991, 63: 711-734.
[12] Silva F, Martins A. Surface reconstruction of gold single crystals: electrochemical evidence of the effect of adsorbed anions and influence of step and terraces [J]. *Electrochim Acta* 1998, 44: 919-929.
[13] Xiang J, Wu B L, Chen S L. Investigation of the mechanism of the electrochemical oxidation of formic acid at a gold electrode in sulfuric acid solution [J]. *J Electroanal Chem* 2001, 517: 95-100.
[14] Park I S, Lee K S, Choi J H, et al. Surface structure of Pt modified Au nanoparticles and electrocatalytic activity in formic acid electro-oxidation [J]. *J Phys Chem C* 2007, 111: 19126-19133.
[15] Zhou W J, Lee J Y. Highly active core-shell Au@Pd catalyst for formic acid electrooxidation [J]. *Elec-*

- trochem Commun 2007, 9: 1725-1729.
- [16] Wang X, Tang Y W, Gao Y, et al Carbon-supported Pd-Ir catalyst as anodic catalyst in direct formic acid fuel cell [J]. J Power Sources 2008, 175: 784-788.
- [17] Karantonis A, Koutsaftis D, Kouloubi N. Bistability, oscillations and bifurcations of the electrocatalytic oxidation of HCHO on Pt [J]. Chem Phys Lett 2006, 422: 78-82.

Design and Fabrication of the High Efficient Platinum Nanoporous Gold Catalysts

LIU Zhao-na, ZHANG Jin-tao, TIAN Fang, LIU Peng-peng, MA Hou-yi*, DING Yi
(School of Chemistry and Chemical Engineering, Shandong University, Jinan 250100, China)

Abstract: The nanoporous gold (NPG) electrodes with uniform pore sizes and ligaments were prepared by using a simple dealloying method. The as-prepared NPG showed high catalytic activity towards the oxidation of formic acid and formaldehyde. After tiny amount of platinum was deposited onto the NPG substrate, not only the structure stability of NPG was greatly improved, but also the Pt-Au bimetallic catalysts displayed the better catalytic activity and the stronger poison resistance towards the electrooxidation of small organic molecules than the bulk platinum due to synergistic effect between Au and Pt compositions.

Key words: nanoporous gold (NPG); electrocatalysis; platinum; cyclic voltammetry; synergistic effect