

# Pt/巯基乙酸/玻碳电极的表面形貌与电催化性能

于志辉<sup>1</sup>, 谢佳<sup>1</sup>, 夏定国<sup>1</sup>, 于春洋<sup>1,2</sup>

(1. 北京工业大学环境与能源工程学院, 北京 100022; 2. 北京联合大学生物化学工程学院, 北京 100023)

**摘要** 以巯基乙酸为偶联层在玻碳(GC)电极上组装Pt纳米颗粒, 得到Pt/巯基乙酸/GC电极, 利用扫描电镜(SEM)和循环伏安法(CV)研究了不同条件下复合电极的表面形貌和电化学性能. 研究表明, 巯基乙酸在GC电极表面具有特性吸附, 形成了具有一定致密性的吸附层. 在0.5 mol/L H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> + 1.0 mol/L CH<sub>3</sub>OH溶液中, 组装19 h的复合电极对甲醇氧化表现出较好的电催化性能.

**关键词** 自组装; 巯基乙酸; Pt纳米粒子; 玻碳电极

**中图分类号** O646      **文献标识码** A      **文章编号** 0251-0790(2007)10-1948-04

通过自组装可以得到具有特殊光、电和催化等特性和功能的材料<sup>[1~3]</sup>. 由于金属Pt的催化活性较高, 通过在各种载体上沉积纳米Pt及Pt合金制备电催化剂是当前研究的一个热点. 文献[4]系统地研究了在Au基底上, 利用自组装单分子膜作为偶联层, 构筑具有Au纳米粒子/双官能团自组装膜/Au基底形式的纳米复合结构, 文献[5]则以L-半胱氨酸为有机偶联层, 基于自组装原理构筑了Au-Pt/L-半胱氨酸/GC电极, 表现出良好的电催化性能, 为贵金属纳米粒子作为催化材料在低温燃料电池上的应用提供了新的思路. 不同的偶联层对于自组装过程具有明显的影响, 巯基乙酸能够在金属表面形成S—M键, 且伸向溶液的有机链会形成有序排列的单分子层结构, 因此在结构与功能上自组装膜具有类似生物膜的特性, 而且其稳定性好, 在界面化学和生命化学领域具有广泛的应用前景. 有关金属/巯基乙酸/GC电极这一复合体系的自组装研究尚未见文献报道. 本文采用巯基乙酸作为偶联层, 利用S—Pt键之间的相互作用, 通过液相化学还原法, 使Pt纳米颗粒从H<sub>2</sub>PtCl<sub>6</sub>溶液中被还原的同时, 均匀、稳定地组装到GC电极上, 形成组装膜电极, 研究了不同组装条件对Pt/巯基乙酸/GC电极表面形貌的影响及其在0.5 mol/L H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> + 1.0 mol/L CH<sub>3</sub>OH溶液中对甲醇氧化的电催化性能.

## 1 实验部分

### 1.1 仪器与试剂

JEOL JSM 6005F 场发射扫描电镜、PG-273A 型恒电位仪、玻碳电极、铂片电极和 Hg/Hg<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 电极. H<sub>2</sub>PtCl<sub>6</sub>·6H<sub>2</sub>O、巯基乙酸及聚乙烯吡咯烷酮 K30(PVP)均为分析纯. 实验用水均为二次蒸馏水. 表征体系为 0.5 mol/L H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> + 1.0 mol/L CH<sub>3</sub>OH 溶液, 自组装体系为 20 mmol/L 巯基乙酸溶液.

### 1.2 实验过程

用 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 悬浊液将 GC 电极打磨抛光至光滑镜面, 并在二次水中两次超声振荡各 2 min 以除去表面的 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. 将电极置于质量分数分别为 10% 的 HNO<sub>3</sub> 与 2.5% 的 K<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub> 的混合溶液中, 于 70 °C 下加热 20 min 后, 用丙酮和水分别超声振荡 5 min, 即可得到表面负载羧酸阴离子的 GC 电极. 将预处理好的 GC 电极浸入 20.0 mL 20 mmol/L 巯基乙酸溶液中, 于室温避光组装 23 h 后, 取出, 在水中浸泡 20 min, 除去电极表面物理吸附的巯基乙酸分子, 得到巯基乙酸自组装膜修饰电极<sup>[6]</sup>. 在 H<sub>2</sub>PtCl<sub>6</sub> 溶液中加入一定量新配制的 (C<sub>6</sub>H<sub>9</sub>NO)<sub>n</sub> (PVP), 搅拌均匀, 将巯基乙酸修饰的 GC 电极浸入上述溶液中, 加入新配制的抗坏血酸溶液, 搅拌均匀, 于 50 °C 放置一定时间后, 取出, 即得到自组装的 Pt/巯基乙

收稿日期: 2006-12-28.

基金项目: 国家“九七三”计划项目(批准号: 2002CB211807)和北京市属市管高等学校人才强教计划项目资助.

联系人简介: 夏定国, 男, 教授, 主要从事电化学方面研究. E-mail: dgxia@bjut.edu.cn

酸/GC 电极. 实验采用 M270 软件控制的 PG-273A 型恒电位仪对复合电极进行电化学性能的测试, 测试体系为三电极体系: 以 0.5 mol/L  $\text{H}_2\text{SO}_4$  + 1.0 mol/L  $\text{CH}_3\text{OH}$  溶液为电解液, Pt/巯基乙酸/GC 电极为工作电极,  $\text{Hg}/\text{Hg}_2\text{SO}_4$  电极为参比电极, 铂片电极为对电极, 进行循环伏安实验测试组装电极的电化学性能, 扫描速度为 50 mV/s. 通过 JEOL JSM 6005F 场发射扫描电镜, 观察组装电极的表面形貌.

## 2 结果与讨论

### 2.1 巯基乙酸自组装膜的特征

比较 GC 电极及自组装巯基乙酸后电极在 0.01 mol/L  $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$  + 0.1 mol/L KCl 溶液中的 CV 图(图 1)可知, 组装巯基乙酸薄膜后电极的氧化还原峰未完全消失, 但峰电流明显降低, 说明巯基乙酸已经在 GC 电极表面形成了一层自组装膜, 抑制了  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-/4-}$  向 GC 电极表面扩散, 对  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-/4-}$  电子转移起到了一定的阻碍作用<sup>[6]</sup>.

### 2.2 $\text{H}_2\text{PtCl}_6$ 浓度的影响

由  $\text{H}_2\text{PtCl}_6$  浓度分别为 2.5, 5.0 和 12.5 mmol/L 时复合电极表面形貌(图 2)可看出,  $\text{H}_2\text{PtCl}_6$  浓度对巯基乙酸/GC 电极表面组装的 Pt 纳米粒子的大小具有重要影响.

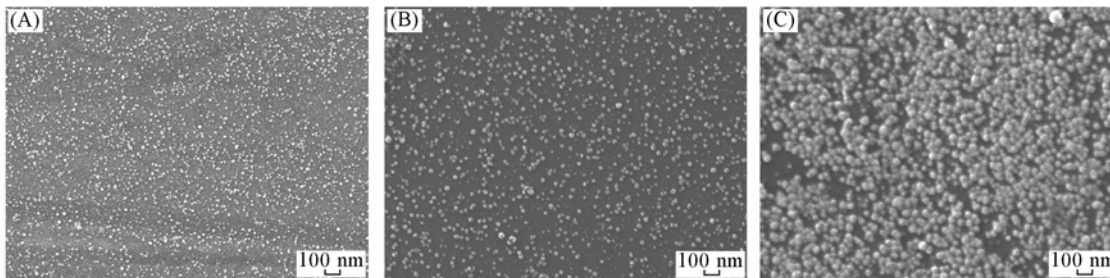


Fig. 2 SEM images of Pt/thioglycolic acid/GC electrode with 2.5(A), 5.0(B) and 12.5(C) mmol/L  $\text{H}_2\text{PtCl}_6$

随着  $\text{H}_2\text{PtCl}_6$  浓度的增加, Pt 粒子的粒径明显增大. 当  $\text{H}_2\text{PtCl}_6$  浓度为 2.5 mmol/L 时, 粒径约为 10 nm; 当  $\text{H}_2\text{PtCl}_6$  浓度为 5.0 mmol/L 时, 粒径约为 20 nm;  $\text{H}_2\text{PtCl}_6$  浓度增加到 12.5 mmol/L 时, 粒子排列紧密整齐, 粒径增加到 50 nm 左右. 这是由于  $\text{H}_2\text{PtCl}_6$  浓度的增大导致每个水核中金属离子数增大, 还原所形成的粒子的碰撞机会增大, 因而聚结成较大粒子. 随着 Pt 粒子粒径的增大, 相对活性面积减小, 对甲醇的催化氧化效果下降, 图 3 反映出了这样的规律.

### 2.3 保护剂 PVP 的影响

据文献[7~9]报道, 聚合度和稳定的聚合体的浓度会影响胶体粒子的大小、分布和稳定性. 实验中通过加入保护剂 PVP 来控制粒径, 减少团聚. PVP 是通过 N 和 O 原子与 Pt 纳米粒子的表面原子配位, 留下 C—H 长链伸向四周, 阻止了 Pt 纳米粒子之间的相互团聚. 另外, 引入 PVP 与 Pt 形成配位络合物, 容易生成较小的 Pt 颗粒核心. 不同 PVP 浓度下电极表面的形貌见图 4, 其中, 亮的部分对应于

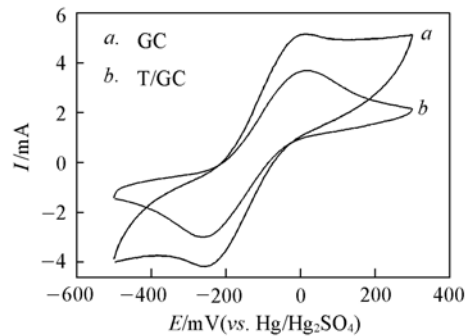


Fig. 1 CVs of GC and thioglycolic acid/GC electrode in 0.01 mol/L  $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$  + 0.1 mol/L KCl solution

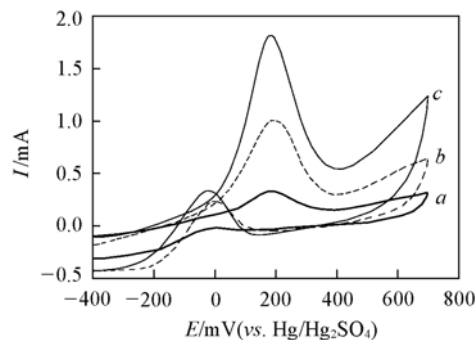


Fig. 3 CVs of Pt/thioglycolic acid/GC electrode with 12.5(a), 5.0(b) and 2.5(c) mmol/L  $\text{H}_2\text{PtCl}_6$  in 0.5 mol/L  $\text{H}_2\text{SO}_4$  + 1.0 mol/L  $\text{CH}_3\text{OH}$  solution

$c(\text{PVP}) = 1.0$  mmol/L.

表面凸起部分,即组装的纳米粒子,暗的区域对应于表面低凹部分,即修饰巯基乙酸的 GC 电极表面.通过这种方法能使大量 Pt 纳米粒子独立、均匀地组装到电极表面,粒子在表面分散度好,扫描同一样品的不同区域可得到大致相同的结果,证明以巯基乙酸作为偶联层的优点.通常保护剂用量越多,纳米粒子粒径越小.但由 SEM 图(图 4)可看出,PVP 浓度对纳米粒子粒径及覆盖度的影响并非简单呈线性关系.在  $c(\text{PVP}) = 0.1 \sim 1.0 \text{ mmol/L}$  时,PVP 越多,负载到表面的粒径越小;在  $c(\text{PVP}) = 1.0 \sim 3.0 \text{ mmol/L}$  时,PVP 对组装到表面的颗粒粒径影响不大;由 SEM 中重金属与有机物会有明显的衬度差别,重金属由于导电性好表现为亮色,有机物由于导电性差表现为灰色或者黑色.当  $c(\text{PVP}) > 12.0 \text{ mmol/L}$  时,电极表面全为大片亮色物质,推断为大片保护剂包裹的 Pt 纳米颗粒.但由于全部是这样大片的亮色物质,所以无法观察到 Pt 纳米颗粒的形貌细节和组装状态.

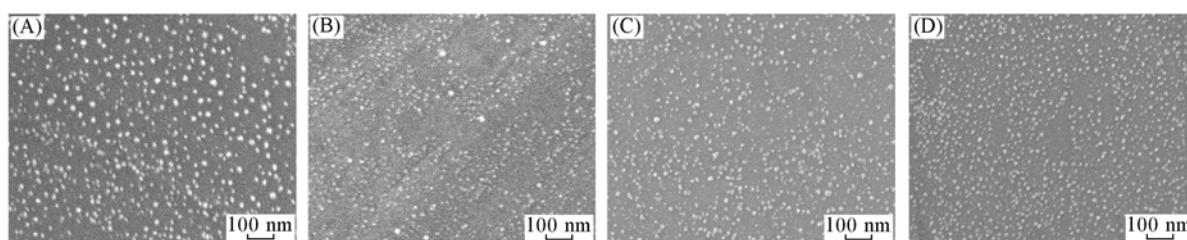


Fig. 4 SEM images of Pt/thioglycolic acid/GC electrode with 0.1 (A), 0.6 (B), 1.0 (C) and 3.0 (D) mmol/L PVP

图 5 为加入不同浓度 PVP 保护剂时复合电极在  $0.5 \text{ mol/L H}_2\text{SO}_4 + 1.0 \text{ mol/L CH}_3\text{OH}$  溶液中对甲醇氧化的循环伏安曲线.表 1 列出不同 PVP 浓度制备的复合电极对甲醇氧化的峰电位和峰电流.由图 5 和表 1 可知, $c(\text{PVP}) = 1.0 \text{ mmol/L}$  时制备的复合电极,其峰电流值最高,正向电位扫描过程中,当电位高于  $-0.3 \text{ V}$  时开始检测到氧化电流.随着电位的升高,氧化电流迅速增大, $0.18 \text{ V}$  左右的正向电位峰峰值为  $1.9 \text{ mA}$ ,对应于甲醇的氧化峰,随着电位升高,Pt 颗粒表面形成  $\text{PtO}$ ,抑制了甲醇的氧化,使甲醇氧化电流减少.当电位进一步升高时,甲醇在催化剂表面直接发生氧化,析出氧气,电流又开始增加.在负向扫描时,随着金属氧化物在催化剂表面被还原,Pt 表面活性位被释放,甲醇在催化剂表面更易被氧化,在  $-0.02 \text{ V}$  形成负向正电位峰,峰值为  $0.3 \text{ mA}$ .甲醇氧化的电化学性能与 Pt 纳米粒子的粒径密切相关,结合图 4 可知, $c(\text{PVP}) = 0.1 \sim 1.0 \text{ mmol/L}$  时,PVP 越多,负载到表面的颗粒粒径越小,颗粒活性越高,对甲醇催化性能越好; $c(\text{PVP}) = 1.0 \sim 3.0 \text{ mmol/L}$ ,增加 PVP 的量对表面负载的颗粒粒径大小影响不明显,对甲醇氧化的催化效果也无明显影响;当  $c(\text{PVP}) > 12.0 \text{ mmol/L}$  时,表面几乎不负载独立存在并表面裸露的 Pt 纳米粒子,故复合电极对甲醇的催化性能消失.

#### 2.4 组装时间的影响

纳米粒子在表面的吸附是一个“扩散-碰撞-结合”的过程<sup>[2]</sup>,在吸附初期,粒子覆盖度随时间  $t^{1/2}$  呈线性增加<sup>[10]</sup>.由于高覆盖度下粒子之间的静电排斥作用,覆盖度与时间的对应关系出现偏离,使得较长时间的吸附并不能继续使覆盖度按  $t^{1/2}$  关系增加,而是接近饱和,即出现平台区.由表 2 可见,随着组装时间的延长,电极表面的 Pt 纳米粒子的粒径  $r$  变大.由图 6 可知,在组装时间为  $3 \sim 19 \text{ h}$  时,电极

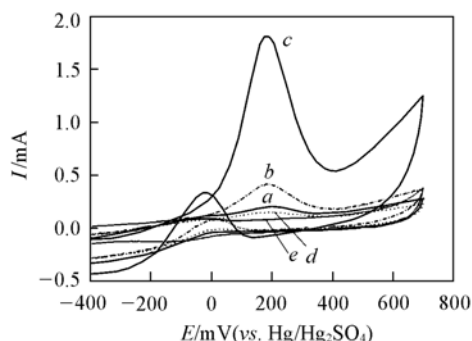


Fig. 5 CVs of Pt/thioglycolic acid/GC electrode with 0.1 (a), 0.6 (b), 1.0 (c), 6.0 (d) and 12.0 (e) mmol/L PVP in  $0.5 \text{ mol/L H}_2\text{SO}_4 + 1.0 \text{ mol/L CH}_3\text{OH}$  solution

$c(\text{H}_2\text{PtCl}_6) = 2.5 \text{ mmol/L}$ , self-assembling time is 19 h.

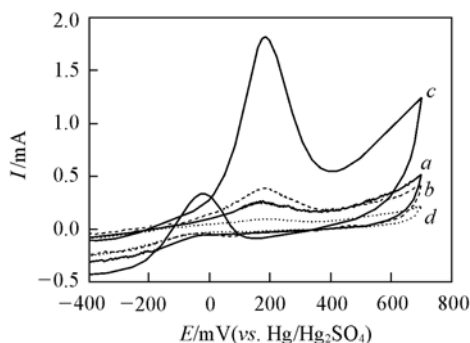
Table 1 Values of peak current and peak potential at different concentrations of PVP

$c(\text{PVP})/(\text{mmol} \cdot \text{L}^{-1})$	0.1	0.6	1.0	6.0	12.0
$E/\text{mV}$	192	186	186	192	—
$I/\mu\text{A}$	200	400	1800	120	—

对甲醇氧化的峰电流都随组装时间的增加呈线性增长;但组装时间大于 19 h 后,随着组装时间的增加,其覆盖度与 40 h 的电极表面相比几乎无变化,出现平台区;当组装时间大于 40 h 后,其对甲醇氧化的催化效果并不好,这主要是由于此时吸附覆盖度已达到饱和,而粒径随组装时间增加而增大,对甲醇氧化的相对催化活性面积减小,催化活性降低;同时,表面吸附的纳米粒子开始脱落,覆盖度降低,对甲醇氧化的催化活性几乎消失.

**Table 2 Relationship between self-assembling time and size of particles**

<i>t</i> /h	3	10	19	80
<i>r</i> /nm	5—7	8—9	10—12	25—40



**Fig. 6 CVs of Pt/thioglycolic acid/GC electrode with different self-assembling time**

0.5 mol/L  $\text{H}_2\text{SO}_4$  + 1.0 mol/L  $\text{CH}_3\text{OH}$  solution,  
 $c(\text{H}_2\text{PtCl}_6) = 2.5 \text{ mmol/L}$ ;  $c(\text{PVP}) = 1.0 \text{ mmol/L}$ .  
 a. 3 h; b. 10 h; c. 19 h; d. 80 h.

### 参 考 文 献

- [1] PENG Zeng-Hui(彭增辉), YU Tao(于涛), RUAN Sheng-Ping(阮圣平), *et al.*. Chem. J. Chinese Universities(高等学校化学学报)[J], 2005, **26**(1): 184—188
- [2] HU Rui-Sheng(胡瑞省), LIU Shan-Tang(刘善堂), ZHU Zi-Hua(朱梓华), *et al.*. Acta Phys. Chim. Sin.(物理化学学报)[J], 2000, **16**(3): 202—206
- [3] Fendler J. H.. Chem. Mater. [J], 1996, **8**: 1616—1624
- [4] FU Xiao-Yi(符小艺), MU Tao(牟涛), WANG Jian(王健), *et al.*. Acta Phys. Chim. Sin.(物理化学学报)[J], 1998, **14**: 968—974
- [5] YU Zhi-Hui(于志辉), TIAN Mi(田密), JIAO Qing-Ying(焦庆影), *et al.*. Acta Phys. Chim. Sin.(物理化学学报)[J], 2006, **22**(8): 1015—1021
- [6] SUN Wei(孙伟), SHANG Zhi-Mei(尚智美), YANG Mao-Xia(杨茂霞), *et al.*. Chem. J. Chinese Universities(高等学校化学学报)[J], 2006, **27**(10): 1859—1861
- [7] Hirai H., Wakabayashi H., Komiyama M.. Chem. Lett. [J], 1983: 1047—1050
- [8] Brugger P. A., Cuendet P., Gratzel M.. J. Am. Chem. Soc. [J], 1981, **103**: 2923—2927
- [9] Leff D. V., Ohara P. C., Heath J. R., *et al.*. J. Phys. Chem. [J], 1995, **99**: 7036—7041
- [10] Grabar K., Smith P., Musick M., *et al.*. J. Am. Chem. Soc. [J], 1996, **118**: 1148—1153

## Surface Morphology and Electrocatalytic Property of Pt /Thioglycolic Acid/GC Electrodes

YU Zhi-Hui<sup>1</sup>, XIE Jia<sup>1</sup>, XIA Ding-Guo<sup>1\*</sup>, YU Chun-Yang<sup>1,2</sup>

(1. College of Environmental and Energy Engineering, Beijing University of Technology, Beijing 100022, China;

2. College of Biochemical Engineering, Beijing Union University, Beijing 100023, China)

**Abstract** The Pt/thioglycolic acid/GC composite electrode was prepared by self-assembling Pt nanoparticles on GC modified with thioglycolic acid. The composite electrode was characterized by SEM and cyclic voltogramme method. The results show that the compact absorbing layer was formed because of thioglycolic characteristic absorb on the surface of GC electrode. The composite electrode, which had been self-assembled for 19 h, in the 2.5 mmol/L  $\text{H}_2\text{PtCl}_6$  and 1.0 mmol/L PVP mixture solution, gave a good electrocatalytic oxidation of methanol in acidic system.

**Keywords** Self-assemble; Thioglycolic acid; Pt nanoparticles; GC electrode

(Ed.: S, I)