[Article]

www.whxb.pku.edu.cn

Au-Pt 双金属纳米颗粒在玻碳电极上的自组装

于志辉 田 密 焦庆影 夏定国*

(北京工业大学环境与能源工程学院,北京 100022)

摘要 利用硼氢化钠还原 HAuCl₄和 H₂PtCl₄的混合溶液,制备了 Au-Pt 双金属纳米颗粒. UV-Vis、TEM、ED、 XRD、XPS 等研究结果表明双金属纳米颗粒为 Au-Pt 合金. 在玻碳电极上通过有机偶联层半胱氨酸进行了 Au-Pt 双金属纳米颗粒的自组装,得到 Au-Pt/半胱氨酸/玻碳电极,并通过 SEM 对其表面结构进行了表征,粒子的平均 粒径为 12.6 nm. 用循环伏安法对 Au-Pt/半胱氨酸/玻碳电极的电化学性能进行了测试. 结果表明 Au-Pt/半胱氨酸/玻碳电极具有良好的电催化甲醇氧化性能.

关键词: 双金属纳米颗粒, Au-Pt, 自组装 中图分类号: O646

Self-assembling Nanobimetallic Particles of Au-Pt on Glassy Carbon Electrode

YU, Zhi-Hui TIAN, Mi JIAO, Qing-Ying XIA, Ding-Guo^{*} (College of Environmental and Energy Engineering, Beijng University of Technology, Bejing 100022, P. R. China)

Abstract Nanobimetallic particles of Au-Pt alloy were synthesized by reducing HAuCl₄ and H₂PtCl₄ mixture solution with NaBH₄. UV-Vis spectra, transmission electron microscopy (TEM), and X-ray diffraction (XRD) results revealed that the alloy was single phase with face-centered cube structure. The Au-Pt/Cysteine/glassy carbon electrode was prepared by self-assembling nanobimetallic particles on glassy carbon substrate modified with cysteine and was characterized with scanning electron microscopy (SEM). The average diameter of the particles was 12.6 nm. The electrochemical performance of Au-Pt/ Cysteine/glassy carbon electrode was studied by cyclic voltammetry method. The result showed that the electrode of Au-Pt/ Cysteine /glassy-carbon had good electrocatalytic activity for methanol oxidation.

Keywords: Nanobimetallic particles, Au-Pt, Self-assemble

分子有序单层组装膜是近年来分子有序自组 装化学中的研究热点. 通过对自组装分子的设计控 制表面组成及结构可以实现特定功能, 如对某些分 子或某些离子具有高选择性的识别功能, 进行离子 检测及实现特定电催化反应, 在电化学和电分析化 学领域有着巨大的应用前景. 以往的纳米粒子自组 装膜的研究采用 Au 或碳做基底, 纳米粒子在带有 氨基或另一巯基的硫醇修饰的电极表面组装单层 膜¹¹,组装的粒子为单金属¹²⁻⁶,有关 Au-Pt 双金属的 催化研究已有一些报道^[7-8],但利用自组装技术制备 双金属催化电极及其电化学的研究还不多见,与单 金属比较,两种金属的协同作用表现出更好的催化 活性.本研究采用硼氢化钠法制备了纳米 Au-Pt 双 金属溶胶,以半胱氨酸为偶联层,利用自组装技术在 玻碳电极上制备了 Au-Pt/半胱氨酸/玻碳电极,并对 其电化学性能进行初步研究.

C Editorial office of Acta Physico-Chimica Sinica

Received:December 15, 2005; Revised:April 27, 2006. ^{*}Correspondent, E-mail:dgxia@bjut.edu.cn; Tel:+8610-67396158. 国家十五规划 863 项目(2002AA302404), 国家"973"计划(2002CB211807)资助

1 实验部分

1.1 实验仪器与药品

TU-1800 紫外可见分析仪、JEOL-2010 透射电镜、JEOL JSM 6005F 扫描电镜、MD110-2 电子天平、WYK-302 直流稳压电源、273A 恒电位仪、玻碳电极.氯金酸(>96%)、氯铂酸(>96%)、硼氢化钠(>96%)均产自上海, PVP(K-30, *M*w=40000)为化学纯,丙酮、H₂O₂(30%)、NH₄F、HNO₃、K₂Cr₂O₇、L-半胱氨酸均为分析纯.

1.2 玻碳电极上 Au-Pt 双金属纳米颗粒的自组装

采用硼氢化钠法制备了纳米 Au、纳米 Pt 及纳 米 Au-Pt 双金属溶胶^[9]. 玻碳电极用丙酮浸洗 30 min, 在 80 ℃ Piranha 溶液[98%H₂SO₄ 与 30%H₂O₂ 体积 比为 4:1]中处理 10 min, 用二次水清洗. 在 49%HF 与 40%NH₄F 体积为 1:7 溶液中清洗 90 s 后, 用二次 水清洗. 在 NH₃·H₂O、H₂O₂、H₂O 体积比为 1:1:6 的溶 液中 80 ℃处理 15 min, 用二次水清洗. 在 HC1、H₂O₂、 H₂O 体积比为 1:1:6 的溶液中 85 ℃处理 10 min, 用 二次水清洗. 在 10%HNO₃ 与 2.5%K₂Cr₂O₇ 的混合溶 液中氧化 1 min. 处理后的玻碳电极上滴上 0.1 mol· L⁻¹ 的半胱氨酸溶液, 使之均匀覆盖, 置于 35~50 ℃ 烘箱中保持 2 h, 二次水洗涤. 将带有偶联层半胱氨 酸的玻碳电极置于纳米 Au-Pt 双金属溶胶中, 暗处 组装数小时, 即可得到 Au-Pt 双金属/半胱氨酸/玻碳 电极.

1.3 Au-Pt 双金属纳米颗粒、自组装电极的性能测 试及结构表征

制备的纳米溶胶经过紫外可见分光光度分析, 透射电镜、纳米溶胶粒度分析及 XPS 分析,确定溶 胶中纳米颗粒组成、晶体结构及粒子大小.将金属溶 胶在 50 ℃下旋转蒸发成浓溶液,再进行真空干燥得 到固体粉末,用 XRD 对粉末进行结构分析.通过扫 描电镜分析,观察组装电极的表面结构.

在 1.0 mol·L⁻¹ CH₃OH 和 0.5 mol·L⁻¹ H₂SO₄ 溶 液中,以 Au-Pt/半胱氨酸/玻碳电极为工作电极,Pt 电极为对电极,Hg/Hg₂SO₄电极为参比电极,扫描速 率为 50 mV·s⁻¹,用 273A 恒电位仪进行循环伏安扫 描,测定 Au-Pt/半胱氨酸/玻碳电极对甲醇的催化性 能.用 Hg/Hg₂SO₄ 作参比电极,Pt 作对电极,扫描速 度为 50 mV·s⁻¹,在浓度为 5 mmol·L⁻¹ Fe(CN)⁺溶液 体系(含 0.1 mol·L⁻¹ KCl)中对不同组装电极进行电 化学性能测试.





2 结果与讨论

2.1 纳米溶胶的紫外可见吸收光谱

图 1 为 Au 溶胶、Pt 溶胶以及双金属溶胶的紫 外可见光谱图. 金属的胶体分散体系在紫外-可见波 段有一个吸收带,亦即有一个宽的吸收频段,这一现 象起因于等离子共振激发和能带之间的跃迁,它们 是粒子的金属本质的特征表现^[10-12]. 图 1 中 a 为 Au 溶胶的吸收曲线,可以看出单金属纳米 Au 溶胶在 520 nm 处有吸收峰, b 为 Pt 溶胶的吸收曲线,单金 属纳米 Pt 溶胶在可见光区则基本没有吸收.c 为 Au-Pt 双金属溶胶的吸收曲线,在 520 nm 处没有出 现吸收峰,说明在双金属纳米颗粒中并没有单独 Au 纳米颗粒的存在,这与文献[10]报道的 Au-Pt 双金 属的吸收光谱相一致.

2.2 纳米溶胶的成分、形貌和结构

图 2 为 Au-Pt 双金属溶胶的电子能谱,从图中可以看出双金属粒子中含有 Pt、Au 两种成分, Pt 的含量为 12%, Au 的含量为 16%, 两种元素的含量较接近.

采用美国贝克曼库尔特公司 N4Plus 超细颗粒



图 2 Au-Pt 双金属溶胶的电子能谱 Fig.2 EDS image of Au- Pt bimetallic colloids



图 3 Au-Pt 双金属溶胶粒径分布柱状图 Fig.3 Histogram of Au- Pt bimetallic colloids

粒度分析仪进行了的溶胶粒度分析,分析结果给出 纳米粒子平均粒径为12.6nm,其中粒径为10.3 nm 的纳米粒子占68.6%,图3为粒径分布柱状图,图4 为Au-Pt双金属溶胶的TEM结果,可以看出纳米粒 子的粒径约为10 nm,两个分析结果基本一致.

图 5 为 Au-Pt 双金属溶胶的选区电子衍射分析



图 4 Au-Pt 双金属溶胶的透射电镜图 Fig.4 TEM image of Au-Pt bimetallic colloids

结果. 谱图的一系列同心的圆环说明该纳米颗粒为 多晶粒子. 由测定各衍射环 R 值经指标化所得的电 子衍射分析数据¹³³列于表 1 中.

在 Au-Pt 体系中, 可能存在的有单质 Au、单质 Pt 及金属间化合物 Au₃Pt. 表 1 的数据结果表明, 实 验所得的 *d* 值数据与 Au 多晶电子衍射的标准值相 比较, 较为接近; 而与 Au₃Pt 多晶电子衍射的标准值 和 Pt 多晶电子衍射的标准值相差较远, 说明该溶胶 中的纳米颗粒为 Pt 固溶于 Au 的合金, 呈面心立方 结构.

2.3 纳米溶胶的 XRD 分析

图 6 是 Pt、Au 单金属纳米颗粒以及 Au-Pt (1:1) 双金属纳米颗粒的 XRD 图谱. 对照标准图谱, 图 6a 中在 38.16°、44.33°、64.63°、77.58°位置出现的衍射 峰分别对应 Au 的(111)、(200)、(220)、(311)晶面. 在 图 6c 中39.55°、45.87°、67.25°位置出现的衍射峰分 别对应 Pt 的(111)、(200)、(220)晶面. Au-Pt 双金属纳



图 5 Au-Pt 双金属溶胶电子衍射谱图 Fig.5 ED image of Au-Pt bimetallic colloids

表 1 Au-Pt 双金属电子衍射分析数据

Cycle number	Exp	N	hkl	1/1	Exp	Standard		
	<i>R</i> /mm	11		1/10	d/nm	d(Au ₃ Pt)/nm	d(Au)/nm	d(Pt)/nm
1	8.3	3	111	90	0.2419	0.22500	0.23550	0.22650
2	9.5	4	200	90	0.2114	0.19600	0.20390	0.19616
3	13.6	8	220	60	0.1476	0.13900	0.14420	0.13873
4	16.0	11	311	60	0.1255	0.11800	0.12300	0.11826
5	16.8	12	222	40	0.1195	0.11300	0.11774	0.11325
6	21.5	19	331	50	0.0934	0.09000	0.09350	0.09000
7	24.5	20	420	40	0.0820	0.08770	0.09120	0.08073
8	25.8	24	422	30	0.0778	0.08000	0.08320	0.08008

Table 1 Data of ED analysis for Au-Pt bimetallic colloids



图 6 Pt、Au 纳米单金属、Au-Pt(1:1)双金属纳米颗粒 XRD 图谱



米颗粒的XRD 图谱中(图 6b)衍射峰出现在 37.99°、 44.166°、64.46°、77.44°位置,可以看出双金属纳米颗 粒的衍射峰明显不同于 Pt 而与 Au 的衍射峰相近.

图 7 为 Au-Pt 双金属纳米颗粒在高角度的 XRD 图谱. 在高角度的 XRD 分析中, Au、Pt 标准衍 射峰位置差别比低角度大, Au 的特征衍射峰在 110.802°、115.264°, 而 Pt 的特征衍射峰在 117.716°、 122.812°; 从图 7 可以看出, 衍射峰出现在 110.6°、 115°, 说明 Pt-Au 双金属的衍射峰与 Au 标准衍射峰 更接近. 从高角度的 XRD 图谱更好说明了 Au-Pt 双 金属纳米颗粒为 Pt 固溶于 Au 的固溶体.

2.4 纳米溶胶的 XPS 分析

图 8 是 Au-Pt 双金属纳米颗粒溶胶的 X 射线 光电子能谱表征的图谱. 从谱图中可以看出, 在 84.2 eV 和 87.9 eV 处出现了 Au⁰ 的 4*f*₇₂ 和 4*f*₅₂ 两个轨道







图 8 Au-Pt(1:1)双金属纳米颗粒的 XPS 图谱 Fig.8 XPS of Au-Pt(1:1) bimetallic nanoparticles

的特征峰,在 71.4 和 73.6 eV 分别有 Pt⁰ 的 4f₇₂ 和 4f₅₂ 两个轨道的特征峰,说明 Au-Pt 双金属纳米颗 粒中的两种金属主要是以原子的状态存在.在 74.8 eV 和 75.6 eV 位置上有两个弱的吸收峰应为 Pt⁺⁺的 特征峰,说明纳米颗粒中有少量的 PtO₂ 存在,这是 由于在制备纳米粒子的过程中,少量 PtCl²没有被 还原,以 PtO₂ 的形式混于纳米颗粒中.这与其它文 献关于 Pt 晶体结构分析报道一致^[14-15].

2.5 组装电极在[Fe(CN)₆]⁴体系中的电化学性能

图 9 为不同的组装玻碳电极在[Fe(CN)。]⁴体系 中的电极性能测试结果.曲线 1、2、3 和 4 分别为纯 玻碳电极,在双金属浓溶胶中组装后的 Au-Pt/半胱 氨酸/GC 电极,半胱氨酸/GC 电极和在双金属稀溶 液中组装后的 Au-Pt/半胱氨酸/GC 电极在亚铁氰化 钾和铁氰化钾混合溶液中的循环伏安曲线.

利用电活性电对亚铁氰化钾/铁氰化钾在不同电极表面具有不同的电化学响应,通过简单的循环



图 9 组装电极在[Fe(CN)₆]⁴体系中的电化学性能

Fig.9 The electrochemistry performance of electrode in [Fe(CN)₆]⁴⁻ system

伏安方法,非常直观证明了玻碳电极表面的偶联层 与纳米颗粒结合后的电化学响应.从循环伏安图中 可以看出,曲线 3 几乎没有氧化还原峰,这说明玻碳 电极上只连接偶联层时,由于偶联层几乎完全覆盖 了电极表面,大大抑制了电子在电极表面的转移.当 偶联层表面组装了双金属纳米颗粒后,纳米颗粒促 进了亚铁氰化钾/铁氰化钾电对在电极上电子得失 反应的进行,即电对的可逆性变好,表现为峰差 Δ E_p 的减小和电流强度的增大;电极可逆性的恢复程度 和吸附纳米颗粒的量有关,在浓溶液中组装的电极, 表面纳米颗粒致密,电对的可逆性能恢复得好,峰差 Δ E_p 较小、电流强度较大,如曲线 2. 而在稀溶液中 组装的电极,表面纳米颗粒排列疏松,电对的可逆性 能恢复较差,如曲线 4.

2.6 组装电极对甲醇氧化的催化性能

图 10 为 Pt/半胱氨酸/玻碳电极、Au/半胱氨酸/ 玻碳电极、Au-Pt 双金属/半胱氨酸/玻碳电极、半胱 氨酸/玻碳电极以及玻碳电极在 0.5 mol·L⁻¹硫酸和 1.0 mol·L⁻¹甲醇混合溶液中连续扫描得到的循环伏 安图.对比玻碳电极、半胱氨酸/玻碳电极在 0.5 mol·L⁻¹硫酸和 1.0 mol·L⁻¹甲醇混合溶液中连续扫 描得到的循环伏安结果,可以看出,玻碳电极(曲线 1)、半胱氨酸/玻碳电极(曲线 2)以及 Au/半胱氨酸/ 玻碳电极(曲线 5)在 0.5 mol·L⁻¹硫酸和 1.0 mol·L⁻¹ 甲醇混合溶液中没有甲醇催化峰,而 Pt/半胱氨酸/ 玻碳电极(曲线 3)在正向电位扫描中,当电位低于 0 mV 时,甲醇的氧化电流趋近于零;随着电位升高, 甲醇的氧化电流迅速增加,在 292 mV 处达到最大 值 5.8 mA,在负向电位扫描过程中,在 60 mV 出现



图 10 自组装电极在 0.5 mol·L⁻¹ H₂SO₄ 和 1.0 mol·L⁻¹ CH₃OH 中的循环伏安图



甲醇的氧化电流峰,正、负向电位扫描中氧化电流峰 的电位相差约 232 mV. Au-Pt/半胱氨酸/玻碳电极 (曲线 4)在正向电位扫描中,甲醇的氧化电流出现在 216 mV 处达到最大值 5.7 mA,在负向电位扫描过 程中,在 20 mV 出现甲醇的氧化电流峰,正、负向电 位扫描中氧化电流峰的电位相差约 196 mV.说明 Pt/半胱氨酸/玻碳电极、Au-Pt/半胱氨酸/玻碳电极都 有对甲醇的催化性能.相比之下,甲醇在 Au-Pt/半 胱氨酸/GC 电极上的峰值电位低于在 Pt/半胱 氨酸/GC 电极上氧化所需能量较低,Au-Pt/半胱 氨酸/GC 电极上氧化所需能量较低,Au-Pt/半胱 氨酸/GC 电极具有很好的电催化活性,且其氧化活 性高于 Pt/半胱氨酸/GC 电极.与文献报道的其它铂 修饰电极相比¹¹⁶⁻¹⁸,甲醇在 Au-Pt/半胱氨酸/GC 电极

图 11 是电位恒定在 0.3 V 时, Au-Pt/半胱氨酸/ GC 电极在 0.5 mol·L⁻¹ H₂SO₄ 和 1.0 mol·L⁻¹ CH₃OH 中的计时电流曲线, 从图可以看出, 放电 600 s 后, 电流衰减缓慢并逐渐趋于平稳, 说明 Au-Pt/半胱氨 酸/GC 电极具有很好的稳定性.

2.7 组装电极表面结构表征

图 12 为在双金属纳米颗粒的浓溶液中和稀溶 液中组装相同时间的 Au-Pt/半胱氨酸/GC 的 SEM 图.黑色背景上的白色亮点为 Au-Pt 纳米颗粒.从图 中可以看出,纳米颗粒的粒径约为 12 nm,纳米颗粒 比较均匀的分散在电极表面,在浓溶液中组装的电 极表面纳米颗粒分布致密,而在稀溶液中组装的电 极表面纳米颗粒分布疏松,这与电化学测试结果一 致.所以,要想得到致密的组装表面,应选择较浓的



图 11 Au-Pt/半胱氨酸/GC 在 0.5 mol·L⁻¹硫酸和 1.0 mol·L⁻¹甲醇混合溶液中的计时电流曲线

Fig.11 Chronoamperometry of the Au-Pt/Cys/GC electrode in 0.5 mol \cdot L⁻¹ H₂SO₄+1.0 mol \cdot L⁻¹ CH₃OH





图 12 在双金属浓溶胶(a)和稀溶液(b)中组装的 Au-Pt/半胱氨酸/GC 的 SEM 图 Fig.12 SEM images of Au-Pt/Cys/glassy-carbon self-assembled in dense(a) and thin(b) colloidal sol

纳米溶胶液.当然,组装时间的长短,也会影响组装 表面粒子的致密程度^[19].

3 结 论

利用硼氢化钠法可以制备出 Au-Pt 双金属合金 纳米溶胶,合金中原子比例接近 1:1,粒子的平均粒 径为 12.6 nm. 通过偶联层半胱氨酸在玻碳电极上 完成 Au-Pt 双金属纳米颗粒的自组装,所制备电极 对甲醇具有良好的催化性能.

References

- Peng, Z. Q.; Wang, E. K. Chinese Journal of Chemistry, 2000, 5: 58
- 2 Downard, A. J. Electroanalysis, 2000, 12(14): 1085
- 3 Toshiharu, T.; Mikio, M.; Masahiro, H. Adv. Mater., 1997, 9(1): 65
- 4 Zoval, J. V.; Biernacki, P. R.; Penner, R. M. Anal. Chem., 1996; 68(9); 1585
- 5 Finot, M. O.; Braybrook, G. D.; McDermott, M. T. J. Elec. Chem., 1999, 466: 234
- 6 Li, F. L.; Zhang, B. L.; Wang, E. K.; Dong, S. J. J. Electroanal. Chem., 1997, 422: 27
- 7 Luo, J.; Maye, M. M.; Kariuki, N. N.; Wang, L. Y.; Njoki, P.; Lin, Y.; Schadt, M.; Naslund, H. R.; Zhong, C. J. *Catalysis Today*, **2005**, **99**: 291

- 8 Luo, J.; Njoki, P. N.; Lin, Y.; Wang, L. Y.; Zhong, C. J. Electrochemistry Communications, 2006, 8: 581
- 9 Xu, J. Z.; Yang, P.; Hua, N. P.; Hu, C. S.; Du, Y. K. Chemical Research and Application, 2003, 15(6):838 [徐娇珍, 杨 平, 华南平, 杜玉扣. 化学研究与应用 (Huaxue Yanjiu yu Yingyong), 2003, 15(6):838]
- Supriya, D.; Parthasarathi, B.; Sampath, S. J. Col. Inter. Sci., 2005, 290: 117
- 11 Wokaun, A.; Gordon, J. P.; Liao, P. F. Phys. Rev. Lett., 1982, 48: 957
- 12 Meier, M.; Wokaun, A. Optics Lett., 1983, 8: 581
- Zuo, Y. S.; Chen, W. Z.; Liang, W. Modern research techniques in materials. Beijing: Beijing University of Technology Press, 2000:121 [左演声,陈文哲,梁 伟. 材料现代分析方法. 北京: 北京工业大学出版社, 2000:121]
- Cho, K. C.; Hwang, K. C.; Sano, T.; Takeuchi, K.; Matsuzawa, S.
 J. *Photochem. Photobio*, A, 2004, 161: 155
- 15 Vorontsov, A. V.; Savinov, E. N.; Jin, Z. S. J. Photochem. Photobiol. A, 1999, 125: 113
- 16 Chen, W.; Sun, S. G.; Si, D.; Chen, S. P. Acta Phys. -Chim. Sin.,
 2003, 19(5):57 [陈 卫, 孙世刚, 司 迪, 陈声培. 物理化学学报(Wuli Huaxue Xuebao), 2003, 19(5):57]
- 17 Yu, W.Y.; Liu, H. F.; Liu, M.; Liu, Z. J. Reactive & Functional Polymers, 2000, 44(1):21
- 18 Wang, A. B.; Yin, G. P.; Shi, P. F. Carbon, 2006, 44: 133
- Fu, X. Y.; Mu, T.; Wang, J.; Zhu, T.; Liu, Z. F. Acta Phys. -Chim. Sin., 1998, 14(11):968 [符小艺, 牟 涛, 王 健, 朱 涛, 刘忠 范. 物理化学学报(Wuli Huaxue Xuebao), 1998, 14(11):968]