

球形分枝结构 Pt 纳米催化剂的合成、纯化及电催化性能

司维峰^{1,2}, 李焕巧^{2,a}, 尹杰², 李书双², 谢妍², 李佳², 吕洋^{1,2}, 刘元²,
邢永恒¹, 徐缓^{1,b}, 宋玉江^{2,c}

¹辽宁师范大学化学化工学院, 辽宁大连 116029

²中国科学院大连化学物理研究所洁净能源国家实验室, 催化基础国家重点实验室, 辽宁大连 116023

摘要: 以非离子型表面活性剂 Brij-35 为稳定剂, 以水为溶剂, 在常温、常压条件下利用抗坏血酸还原 K_2PtCl_4 制备了 Pt 纳米催化剂, 采用透射电子显微镜、能量弥散 X 射线谱、X 射线粉末衍射、热重及循环伏安扫描对催化剂进行了表征。结果表明, 所制 Pt 纳米催化剂为尺寸均一的球形分枝结构, 平均粒径为 36.9 nm, 其中每一个 Pt 分枝的直径为 2~4 nm, 长度为 4~6 nm。为去除表面活性剂 Brij-35 和副产物, 开发了一种简单的多次水洗法以纯化所制 Pt 纳米催化剂。表征结果证明, 该法可有效去除表面活性剂和副产物, 所得催化剂纯度与商业 Pt 黑 (99.9%) 相当, 且电化学活性比表面积更高, 在氧还原反应和甲醇氧化反应中表现出更高的电催化活性。

关键词: 球形分枝结构; 电催化活性; 表面活性剂; 铂纳米催化剂; 氧还原; 甲醇氧化

中图分类号: O643 **文献标识码:** A

收稿日期: 2012-04-16. 接受日期: 2012-07-03.

^a通讯联系人. 电话: (0411)84379831; 传真: (0411)84379170; 电子信箱: lihqiaojerry@dicp.ac.cn

^b通讯联系人. 电话: (0411)84258329; 传真: (0411)84258329; 电子信箱: xuhuanl@163.com

^c通讯联系人. 电话: (0411)84379170; 传真: (0411)84379170; 电子信箱: yjsong@dicp.ac.cn

基金来源: 国家自然科学基金(21003114; 21103163).

Synthesis, Purification, and Electrocatalytic Activity of Platinum Nanocatalyst with Globular Dendritic Structure

SI Weifeng^{1,2}, LI Huanqiao^{2,a}, YIN Jie², LI Shushuang², XIE Yan², LI Jia², LÜ Yang^{1,2}, LIU Yuan²,
XING Yongheng¹, XU Huan^{1,b}, SONG Yujiang^{2,c}

¹College of Chemistry and Chemical Engineering, Liaoning Normal University, Dalian 116029, Liaoning, China

²Dalian National Laboratory for Clean Energy, State Key Laboratory of Catalysis, Dalian Institute of Chemical Physics, Chinese Academy of Sciences, Dalian 116023, Liaoning, China

Abstract: A new Pt nanocatalyst was synthesized by chemical reduction of K_2PtCl_4 by ascorbic acid in the presence of a non-ionic surfactant Brij-35 ($CH_3(CH_2)_{10}CH_2(OCH_2CH_2)_{23}OH$) in aqueous solution at room temperature. The obtained Pt nanocatalyst was characterized by transmission electron microscopy, energy-dispersive X-ray spectroscopy (EDX), X-ray powder diffraction, thermogravimetry (TG), and cyclic voltammetry (CV). The uniform Pt nanocatalyst possesses a globular dendritic morphology with a mean diameter of 36.9 nm. The branches of the globular dendrites are 2–4 nm in diameter and 4–6 nm in length. A simple purification method with multiple water washing was developed to remove Brij-35 and other by-products from the surface of Pt nanocatalyst. TG, EDX, and CV results show that the surface of Pt nanocatalyst after purification is as clean as that of commercial Pt black (fuel cell grade, 99.9%). Compared with commercial Pt black, Pt nanocatalyst demonstrates a higher electrochemical active surface area and significantly improved electrocatalytic activity to oxygen reduction and methanol oxidation.

Key words: globular dendritic structure; electrocatalytic activity; surfactant; platinum nanocatalyst; oxygen reduction; methanol oxidation

Received 16 April 2012. Accepted 3 July 2012.

^aCorresponding author. Tel: +86-411-84379831; Fax: +86-411-84379170; E-mail: lihqiaojerry@dicp.ac.cn

^bCorresponding author. Tel: +86-411-84258329; Fax: +86-411-84258329; E-mail: xuhuanl@163.com

^cCorresponding author. Tel: +86-411-84379170; Fax: +86-411-84379170; E-mail: yjsong@dicp.ac.cn

This work was supported by the National Natural Science Foundation of China (21003114, 21103163).

质子交换膜燃料电池 (PEMFC) 是一种将化学能直接转化为电能的装置, 具有高效、环境友好、噪音低及可靠性高等优点, 近年来备受瞩目^[1]. 开发新型、高效的电催化剂是 PEMFC 研究的一个重点. 目前, 贵金属 Pt 是 PEMFC 中阴、阳极电催化剂的主要组分. 然而, 高成本和有限的储量限制了 Pt 在 PEMFC 中的广泛应用. 提高 Pt 的电催化活性以降低其用量是解决问题的一个可行方案. Pt 纳米材料的电催化性能除了与其粒径大小有关外, 形貌同样是一个重要的因素^[2-4]. 多种形貌的 Pt 纳米材料已经被报道, 其中包括纳米球、纳米线、纳米管、纳米立方体、纳米轮和纳米笼等^[2]. 在 Pt 纳米催化剂的制备过程中, 常需要引入特定的模板或表面活性剂以实现纳米粒子形貌的调控. 碳纳米管、介孔二氧化硅和多孔氧化铝薄膜等广泛用于合成 Pt 纳米线和 Pt 纳米管材料^[5]; 另外, 还经常使用多种类型的表面活性剂或其类似物^[2].

在不同形貌的 Pt 纳米材料中, 具有球形分枝状结构 Pt 的比表面积和催化活性相对较高, 有助于降低 Pt 用量, 近年受到广泛关注. Song^[6,7] 等以 SDS (十二烷基磺酸钠) 或 Brij-35 (聚环氧乙烯月桂酰醚, $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{10}\text{CH}_2(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_{23}\text{OH}$) 为稳定剂, 在水溶液中采用抗坏血酸还原 K_2PtCl_4 , 常温、常压下首次获得了球形分枝状的 Pt 纳米材料. 其后, 在一系列的制备体系中也制得了球形分枝状的 Pt 基纳米材料. Yamauchi 课题组^[8] 以 PVP (聚乙烯吡咯烷酮) 为稳定剂, 在室温利用抗坏血酸还原 K_2PtCl_6 制得了球形分枝状的 Pt 纳米材料. Wang 等^[9] 系统考察了不同嵌段共聚物, 如 P123、F127、Brij-58 及 SDS 等对球形分枝状纳米 Pt 结构的影响. Xia 课题组^[10] 将该方法拓展到 Pt-Pd 双组元体系, 以预先合成的多面体状的 Pd 纳米粒子为籽晶, 以 PVP 为稳定剂, 在 90 °C 反应 3 h, 获得了球形分枝状的 Pt-Pd 纳米材料, 该材料对氧还原反应呈现出较高的催化活性. Wang 课题组^[11] 将球形分枝状的 Pt 及 Pt 合金纳米粒子担载在石墨烯上, 进一步提高了 Pt 的催化活性和利用效率. Lee 课题组^[12] 利用中空的 SiO_2 小球为

微型反应器, 在无表面活性剂存在下实现了球形分枝状 Pt 纳米催化剂的克级合成. 然而, 中空的 SiO_2 模板需要在强碱溶液中刻蚀去除, 可能会对 Pt 催化剂的形貌及活性造成影响.

上述的制备体系中大多需使用表面活性剂, 以覆盖 Pt 表面, 从而影响其催化活性, 制约催化剂的实际应用. 但是, 上述工作中很少涉及表面活性剂的去除. Lin 等^[13] 和沈清明等^[14] 以 SDS 或 CTAB 为表面活性剂, 采用电化学还原法合成了球形分枝状的 Pt 纳米材料, 并将所得到的产物进行离心分离, 用超纯水多次洗涤以去除表面活性剂, 但没有讨论纯化的效果. 另外, 有关球形分枝状 Pt 电催化活性研究的研究很少.

本文对 Song 等^[6,7] 的合成方法进行了改进, 优选了反应体系中 Brij-35 浓度, 于常温、常压条件下, 利用抗坏血酸还原 K_2PtCl_4 制备了平均粒径更小、尺寸分布更窄的球形分枝状 Pt 纳米催化剂. 开发了一种简单、环境友好的去除表面活性剂的纯化方法, 利用大量水洗有效清洁了 Pt 纳米催化剂的表面, 并采用电化学方法考察 Pt 催化剂对氧还原反应和甲醇氧化反应的电催化活性.

1 实验部分

1.1 催化剂的制备

将 5 ml 的 Brij-35 (ACROS, MW = 1199.56, $\geq 99\%$) 的水溶液 (0.1~10 mmol/L) 加到 100 ml 烧杯中, 搅拌下依次加入 5 ml 的 K_2PtCl_4 (天津风船化学试剂公司, 46.48% Pt) 水溶液 (1~100 mmol/L) 和 5 ml 新鲜配制的抗坏血酸 (Sigma-Aldrich, $\geq 99\%$) 水溶液 (10~500 mmol/L). 将该混合溶液静置过夜, 得到黑色沉淀和无色透明的上清液, 离心分离固体产物. 使用大量的超纯水 (18.2 M Ω ·cm, 法国 Millipore 公司) 多次洗涤固体产物, 60 °C 干燥 12 h, 即得到黑色粉末催化剂. 以购自美国 Johnson Matthey 公司的商品 Pt 黑作为参比 (纯度 99.9%).

1.2 催化剂的表征

利用安装有 X 射线能谱仪 (EDX) 的透射电镜

(TEM, FEI Tecani G²) 表征催化剂. 取适量催化剂粉末分散在高纯水中, 超声分散均匀后, 移取 3~5 滴滴加到铜栅固定的多孔碳薄膜上, 在常温、常压下使水缓慢蒸发. 观察样品形貌时, TEM 的加速电压设定为 100 kV; EDX 表征时加速电压则设定为 120 kV.

X 射线粉末衍射 (XRD) 测试在 PAN Analytical 公司 X'Pert PRO Super 型 X 射线衍射仪上进行. 以 Cu 靶 K_{α} 为光源 ($\lambda = 0.15432$ nm), Ni 滤波, 管压 40 kV, 管电流 100 mA, 扫描范围 $2\theta = 10^{\circ}\sim 90^{\circ}$, 扫描速率 $10^{\circ}/\text{min}$, 扫描步长 0.05° . 选择 Pt(220) 面的半峰宽, 利用 Scherrer 公式计算催化剂的平均晶粒.

热重分析 (TG) 在热分析仪 (Shimadzu, DT20B) 上进行, 从室温升至 750°C , 加热速率 $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$, 空气作载气, 载气流速 30 ml/min.

1.3 电化学测试

电化学测试在电化学工作站 CHI 650D 上进行. 采用传统的标准三电极体系, 对电极为 Pt 网 (1 cm \times 1 cm), 参比电极为饱和甘汞电极 (Saturated Calomel Electrode, SCE), 工作电极为玻璃碳旋转盘电极 (GC RDE, 美国 Pine 公司, 0.196 cm²). 工作电极的制备如下: 准确称量 2.0 mg 催化剂, 超声分散在 4 ml 水-醇混合溶液中, 加入 10 μl 的 Nafion (5%, DuPont) 溶液, 超声分散 30 min, 用移液枪移取 20 μl 混合物滴至 GC RDE 上, 在常温、常压下使水溶液缓慢蒸发后进行电化学测试^[15,16]. 除非特殊说明, 本文中所有电极电位均相对于可逆氢参比电极 (vs. RHE).

电化学活性比表面积 (ECSA) 测试: 将制备好的 GC RDE 电极安装到电极旋转装置 (AFCPRB Rotator, 美国 Pine 公司) 上, 以 N_2 饱和的 HClO_4 水溶液 (0.5 mol/L) 为电解质溶液, 测试温度 25°C , 扫描速率 50 mV/s, 扫描电位区间 $0\sim 1.2$ V. 在每次记录循环伏安 (CV) 曲线前, 扫描工作电极 (50 mV/s) 以清洁、活化电极表面. Pt 催化剂的 ECSA 值由氢脱附区的积分面积获得. 其计算公式如下: $\text{ECSA} = Q_{\text{H}}/G \times 210$. 其中 Q_{H} 为依据 CV 脱附峰面积积分得到的电量 (μC), G 为工作电极上 Pt 载量 (mg/cm^2).

催化剂的甲醇电催化氧化反应活性评价在含有 H_2SO_4 (0.5 mol/L) 和 CH_3OH (1 mol/L) 的混合水溶液中进行, 测试温度 25°C . 采用 CV 和计时电流法考察催化剂对甲醇氧化的催化活性. 扫描速率 20

mV/s, 计时电位 0.9 V.

催化剂的氧还原活性评价在氧气饱和的 HClO_4 水溶液 (0.5 mol/L) 中进行, 测试温度为 25°C . 采用线性扫描和计时电流法考察 Pt 催化剂在氧还原反应中的催化活性. 扫描速率为 10 mV/s, 计时电位 0.85 V.

催化剂 ORR 反应中动力学电流 J_k 的计算基于 Koutecky-Levich 公式: $J_k = J_d \times J / (J_d - J)$. 其中 J_d 为极限电流密度 (mA/cm^2), J 为 0.9 V 电位下的表观电流密度 (mA/cm^2). 比质量活性 (MA) 的计算公式: $\text{MA} = J_k/G$. 其中, G 为工作电极上 Pt 载量 (mg/cm^2). 比面积活性 (SA) 的计算公式: $\text{SA} = \text{MA}/\text{ECSA}$.

2 结果与讨论

2.1 催化剂的表征

图 1 为纯化的 Pt 纳米催化剂和商品 Pt 黑的 TG 曲线. 由图可见, 两个样品在 200°C 前均有明显的失重, 可能源于催化剂吸附水的脱除; 而在 375°C 开始的明显失重是由于样品表面氧化铂的分解失氧所致^[17]. Pt 黑和 Pt 纳米催化剂的最终 Pt 含量分别为 97.4% 和 97.3% , 表明所制 Pt 催化剂经过清洁后的纯度与商品化 Pt 黑相当.

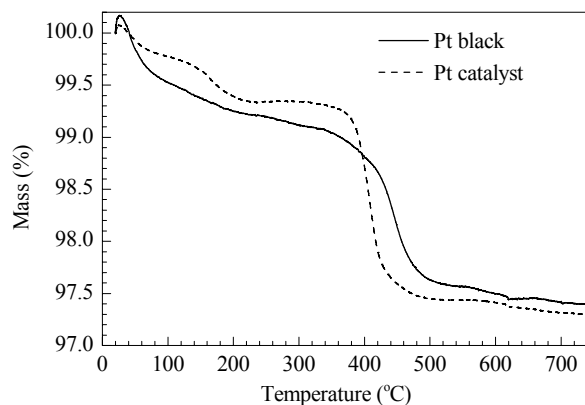


图 1 Pt 纳米催化剂和商品 Pt 黑的 TG 曲线
Fig. 1. TG curves of Pt nanocatalyst and commercial Pt black.

图 2 给出了 Pt 催化剂的 EDX 谱. 由图可见, 该样品的主要成分为 Pt, 没有检测到前驱体盐中 Cl, 而 C 和 Cu 主要来自铜栅支撑的碳薄膜, O 主要来自 TEM 真空腔中未除尽的空气, Fe 来自仪器的检测探头. 结果进一步证明纯化后的样品较为清洁. 目前, 有效去除纳米材料吸附的表面活性剂的方法

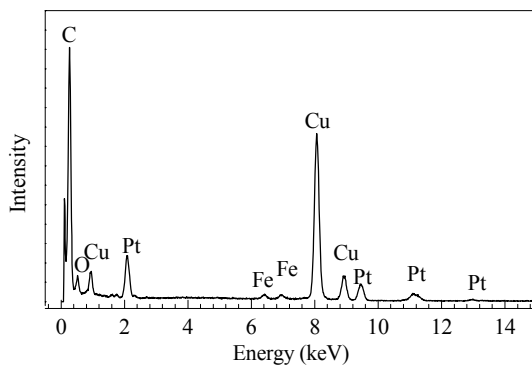


图 2 Pt 纳米催化剂的 EDX 谱

Fig. 2. EDX spectrum of synthesized Pt nanocatalyst.

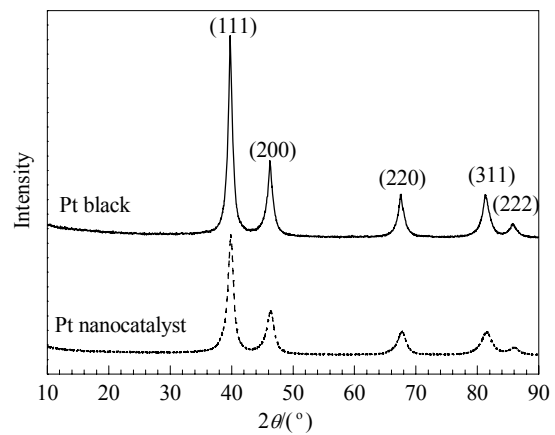


图 3 Pt 纳米催化剂和商品 Pt 黑的 XRD 谱

Fig. 3. XRD patterns of Pt nanocatalyst and commercial Pt black.

有限,且经常需要高温处理,常常会引起 Pt 纳米粒子的形貌和尺寸分布发生变化,从而影响其催化性能.因此,Lopez-Sanchez 等^[18]采用热水回流的方法实现了对 PVA 的去除以纯化样品.我们选用表面活性剂 Brij-35 制备 Pt 纳米材料,纯化过程只需要在室温下多次水洗,操作温度低、步骤简单、环境友好,有望作为一种普遍适用的表面活性剂去除方法.

图 3 为 Pt 催化剂和商品 Pt 黑的 XRD 谱.由图可见,两个样品均出现面心立方结构 (fcc)Pt 的特征峰,位于 $2\theta = 39.8^\circ, 46.4^\circ, 67.7^\circ, 81.5^\circ$ 和 86.1° 处峰

分别对应 Pt 的 (111), (200), (220), (311) 和 (222) 晶面.比较而言,所制 Pt 催化剂的各衍射峰发生了更加明显的宽化.由 Scherrer 公式算得 Pt 纳米催化剂和 Pt 黑的晶粒尺寸分别为 6.1 和 8.5 nm.可见所制 Pt 催化剂的平均晶粒尺寸更小.

图 4 为所制 Pt 催化剂和商品 Pt 黑的 TEM 照片及粒径分布.可以看出, Pt 催化剂为球形分枝状的三维结构,其中 Pt 分枝的直径为 2~4 nm,长度为

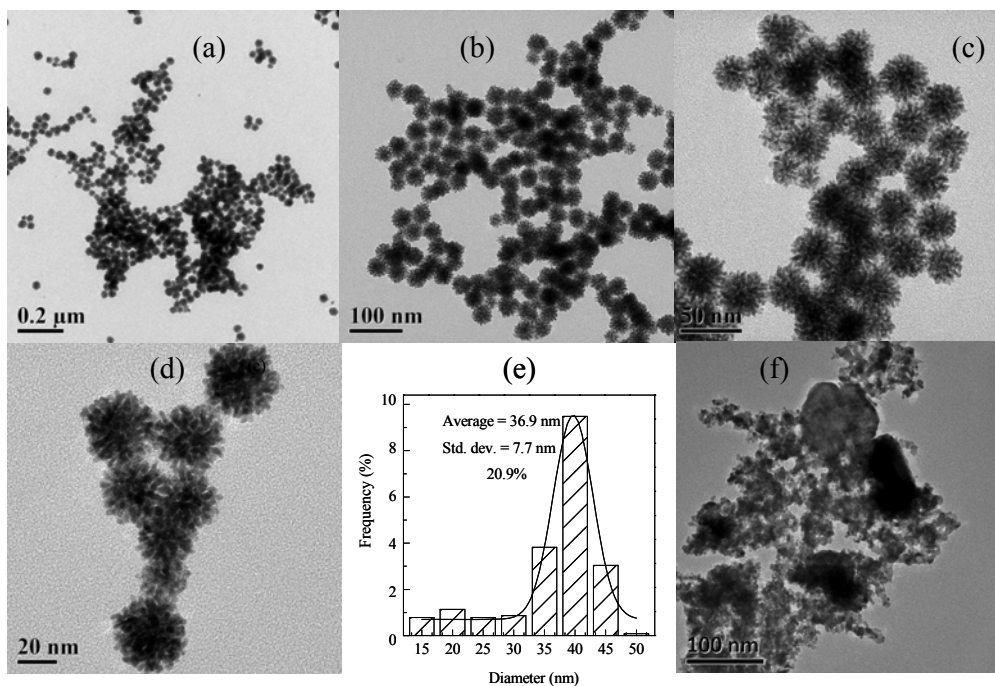


图 4 Pt 样品的 TEM 照片与尺寸分布

Fig. 4. TEM images and size distribution of Pt nanocatalysts (a–e) and TEM image of commercial Pt black (f).

4~6 nm. 随机选取 230 个颗粒统计球形分枝状 Pt 的尺寸分布, 如图 4(e) 所示. 多数 Pt 颗粒的尺寸分布在 30~50 nm 间, 平均颗粒尺寸为 36.9 nm, 粒径分布相对偏差为 20.9%. Song 等^[6]的合成体系中 Brij-35 浓度为 0.2 mmol/L, 合成的球形分枝状 Pt 的平均粒径为 44.2 nm, 粒径分布为 48.6%. 本文通过优化合成体系中 Brij-35 的浓度, 证明该浓度是调控样品尺寸及尺寸均一性的重要因素. 另外, 商品 Pt 黑由纳米颗粒组成, 但聚集严重, 故未对其尺寸进行进一步统计.

2.2 电化学性能

图 5 为 Pt 纳米催化剂和 Pt 黑在 HClO_4 水溶液 (0.5 mol/L) 中的 CV 曲线 (初始的 10 圈). 可以看出, 与 Pt 黑类似, Pt 纳米催化剂在初始 CV 扫描过程中氢的吸附、脱附峰在第 2~3 圈即达到稳定, 在扫描过程中没有明显的增强, 并呈现出多晶 Pt 在酸性溶液中的特征峰^[12]. 这表明所制 Pt 催化剂表面清洁, 表面活性剂 Brij-35 去除干净, 其纯度与商品 Pt 黑相近. 因为表面活性剂若仍吸附在催化剂表面,

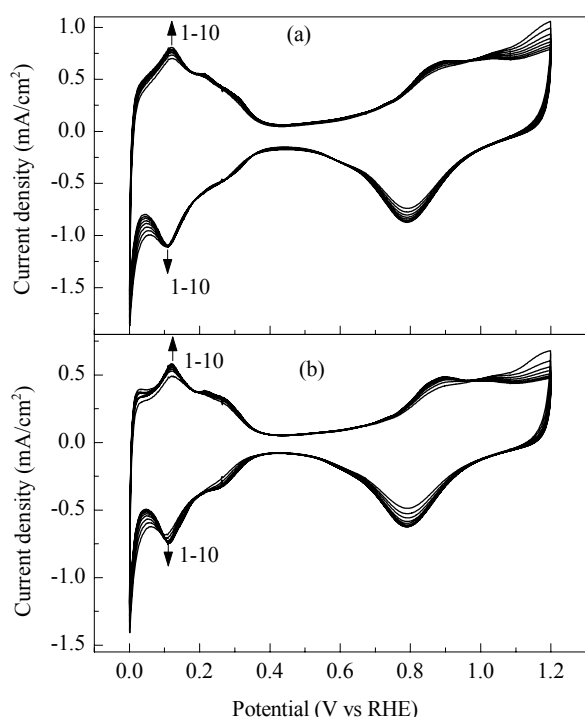


图 5 在 N_2 饱和的 HClO_4 水溶液中电位扫描获得的 Pt 纳米催化剂 (a) 和商品 Pt 黑 (b) 的初始 10 个循环的 CV 曲线
Fig. 5. Ten initial cycles of cyclic voltammetry (CV) curves of Pt nanocatalyst (a) and Pt black (b) in N_2 -saturated HClO_4 aqueous solution (0.5 mol/L) at a scanning rate of 50 mV/s.

则氢的吸附、脱附峰的峰强及峰面积都会在初始的 CV 扫描过程中有显著的增强. 这与上文中 EDX 及 TG 结果吻合. 可见本文提供的低温清洁 Brij-35 的方法简单、有效.

ECSA 常用来表征 Pt 催化剂在电化学反应过程中可利用的活性面积大小. 该值越大, 可利用的 Pt 活性位越多, 则催化活性越高. 对比图 6 中两个催化剂样品在氢脱附区间 (0~0.4 V) 的 CV 曲线可知, 所制 Pt 催化剂在该区间具有较大的峰面积, 因而具有较高的 ECSA ($23.7 \text{ m}^2/\text{g}$), 较 Pt 黑的 $19.4 \text{ m}^2/\text{g}$ 提高了 22.2%. 这是由于所制 Pt 催化剂的颗粒尺寸较小所致. 另外, Pt 催化剂较高的 ECSA 使其表面所形成的 Pt 氧化物也会相应较多, 因此其失重略高于商品 Pt 黑.

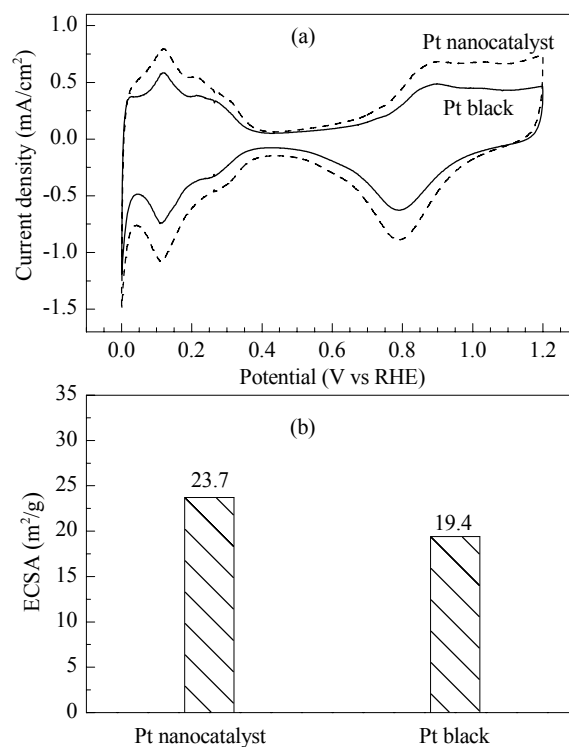


图 6 Pt 纳米催化剂和商品 Pt 黑在 N_2 饱和 HClO_4 水溶液中的循环伏安曲线及相应的 ECSA 柱状图

Fig. 6. CV curves of Pt nanocatalyst and Pt black in N_2 -saturated HClO_4 aqueous solution (0.5 mol/L) at a scanning rate of 50 mV/s (a) and their corresponding ECSA value histogram (b).

图 7 为 Pt 纳米催化剂和商品 Pt 黑在 CH_3OH 和 H_2SO_4 的混合水溶液中的 CV 曲线. 由图可见, 在甲醇电催化氧化反应中, 制备的 Pt 催化剂比商品 Pt 黑的起始氧化电位负 8 mV. Pt 黑催化甲醇氧化

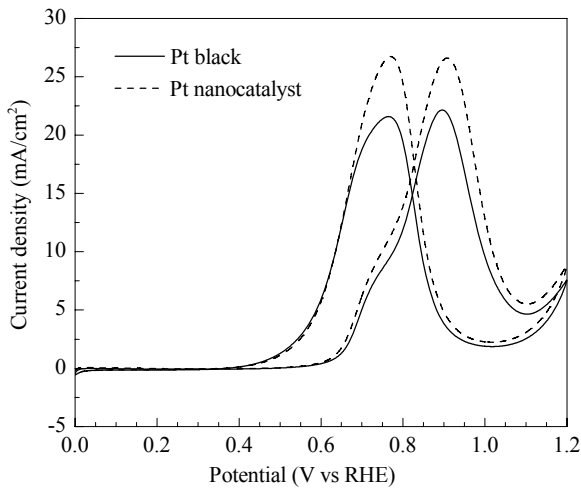


图 7 Pt 纳米催化剂和商品 Pt 黑在 CH_3OH 和 H_2SO_4 混合水溶液中的 CV 曲线

Fig. 7. CV curves of Pt nanocatalyst and commercial Pt black in the aqueous mixture containing CH_3OH (1.5 mol/L) and H_2SO_4 (0.5 mol/L) at a scanning rate of 20 mV/s.

的峰电流密度为 22 mA/cm^2 , 而 Pt 催化剂为 26.6 mA/cm^2 , 较 Pt 黑提高了约 22%. 与 ECSA 结果一致. 这表明 Pt 催化剂甲醇氧化活性提高的一个因素是其 ECSA 值较大.

为了进一步考察 Pt 纳米催化剂氧化甲醇的电催化活性, 在 0.9 V 极化电势下采用计时电流法记录了 Pt 催化剂和 Pt 黑在水溶液中 (含有 CH_3OH 1.5 mol/L 和 H_2SO_4 0.5 mol/L) 甲醇氧化的电流随时间变化的曲线, 结果示于图 8. 可以看出, 在 1 h 的

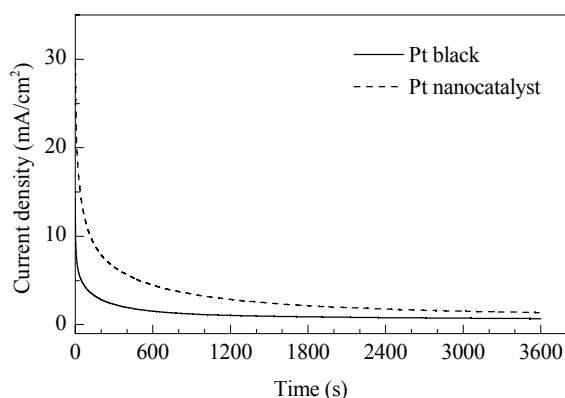


图 8 Pt 纳米催化剂和商品 Pt 黑在 0.9 V 恒电位下电催化甲醇氧化的电流-时间曲线

Fig. 8. Chronoamperometry curves of Pt nanocatalyst and commercial Pt black for methanol oxidation in a mixture containing CH_3OH (1.5 mol/L) and H_2SO_4 (0.5 mol/L) with a constant potential of 0.9 V at room temperature.

扫描区间内, Pt 催化剂呈现出的甲醇氧化电流, 其稳定的甲醇氧化电流密度为 1.44 mA/cm^2 , 与 Pt 黑 (0.71 mA/cm^2) 相比提高了一倍, 表现出优异的甲醇氧化电催化活性. 这除了与其较高的 ECSA 有关外, 还可能归因为其球形分枝状的特殊结构^[6,10].

图 9 为 Pt 纳米催化剂和商品 Pt 黑在 O_2 饱和的 HClO_4 溶液 (0.5 mol/L) 中对 ORR 的催化活性. 可以看出, Pt 催化剂的 ORR 起始还原电位正移 20 mV , 表明其具有更高的 ORR 催化活性. 在动力学控制区域 ($>0.85 \text{ V}$), Pt 催化剂也表现出更高的 ORR 还原电流, 即催化活性更高. 在 0.9 V 的极化电势下, Pt 催化剂 ORR 的比质量活性 (116.2 mA/mg) 和比面积活性 (0.49 mA/cm^2) 均高于商品 Pt 黑, 后者分别为 64.3 mA/mg 和 0.33 mA/cm^2 . 这可归因于分枝状 Pt 催化剂较高的 ECSA 和三维分枝状的特殊结构^[6,10].

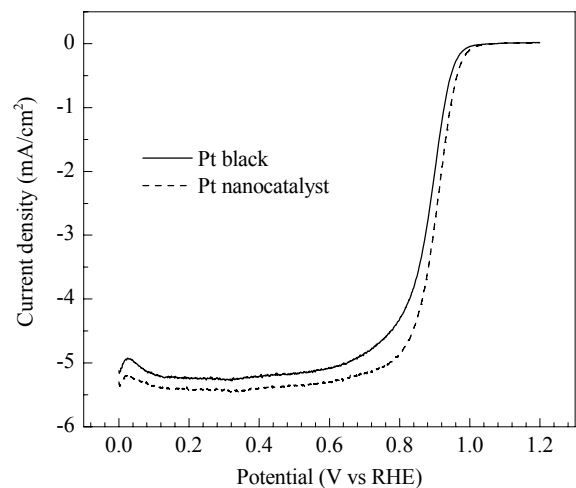


图 9 Pt 纳米催化剂和商品 Pt 黑在 O_2 饱和的 HClO_4 水溶液中的氧还原曲线

Fig. 9. Oxygen reduction reaction (ORR) curves of Pt nanocatalyst and commercial Pt black in O_2 saturated HClO_4 aqueous solution (0.5 mol/L , 10 mV/s , 1600 r/min , $25 \text{ }^\circ\text{C}$, $50 \text{ } \mu\text{g/cm}^2$).

为进一步考察球形分枝状 Pt 纳米催化剂对 ORR 的催化活性, 在 0.85 V 恒电势下采用计时电流法记录了 Pt 纳米催化剂和 Pt 黑的电流随时间变化的曲线, 如图 10 所示. 在 1 h 的扫描期间内, Pt 纳米催化剂呈现出更高的 ORR 电流. 其稳定氧还原电流密度为 0.23 mA/cm^2 , 较 Pt 黑的 0.087 mA/cm^2 提高了近 2 倍, 表现出优异的 ORR 催化活性. 这也可能与分枝状 Pt 催化剂较高的 ECSA 和特殊的结

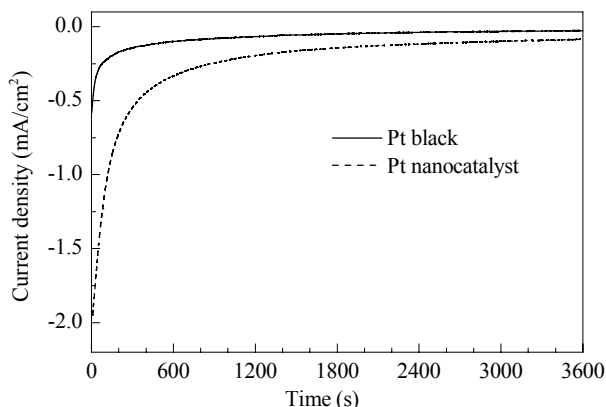


图 10 Pt 纳米催化剂和 Pt 黑在 0.85 V 恒电位下电催化氧还原反应的电流-时间曲线

Fig. 10. Chronoamperometry curves of Pt nanocatalyst and commercial Pt black for ORR at a constant potential (0.85 V) in O_2 saturated $HClO_4$ aqueous solution (0.5 mol/L, 1600 r/min, 25 °C, 50 $\mu g/cm^2$).

构有关^[6,10].

3 结论

以 Brij-35 为稳定剂, 在常温、常压水溶液中采用抗坏血酸还原 K_2PtCl_4 制得具有球形分枝状结构的 Pt 纳米电催化剂. 简单、多次水洗的方法有效地去除了 Brij-35 及其它副产物, 所制备的 Pt 纳米催化剂的纯度与 99.9% 的商品 Pt 黑相近, 且球形分枝状的 Pt 具有更高的 ECSA 值和新颖的分枝状的三维结构, 在甲醇氧化和氧还原反应中均表现出显著提高的催化活性. 该制备方法具有反应条件温和、环境友好、简单、快速和易放大的优点. 所制备的催化剂有望用于燃料电池中.

参 考 文 献

1 衣宝廉. 燃料电池—原理、技术与应用. 北京: 化学工业

- 出版社 (Yi B L. Fuel Cells: Principles, Techniques and Applications. Beijing: Chem Ind Press), 2004. 5
- 2 Antolini E, Perez J. *J Mater Sci*, 2011, **46**: 4435
 - 3 张海艳, 曹春晖, 赵健, 林瑞, 马建新. 催化学报 (Zhang H Y, Cao Ch H, Zhao J, Lin R, Ma J X. *Chin J Catal*), 2012, **33**: 222
 - 4 孙世国, 徐恒泳, 唐水花, 郭军松, 李焕巧, 曹雷, 周冰, 辛勤, 孙公权. 催化学报 (Sun Sh G, Xu H Y, Tang Sh H, Guo J S, Li H Q, Cao L, Zhou B, Xin Q, Sun G Q. *Chin J Catal*), 2006, **27**: 932
 - 5 Gorzny M L, Walton A S, Evans S D. *Adv Funct Mater*, 2010, **20**: 1295
 - 6 Song Y J, Yang Y, Medforth C J, Pereira E, Singh A K, Xu H F, Jiang Y B, Brinker C J, van Swol F, Shelnutt J A. *J Am Chem Soc*, 2004, **126**: 635
 - 7 Song Y J, Garcia R M, Dorin R M, Wang H R, Qiu Y, Coker E N, Steen W A, Miller J E, Shelnutt J A. *Nano Lett*, 2007, **7**: 3650
 - 8 Wang L, Yamauchi Y. *Chem Mater*, 2009, **21**: 3562
 - 9 Wang L, Yamauchi Y. *J Am Chem Soc*, 2009, **131**: 9152
 - 10 Lim B, Jiang M J, Camargo P H C, Cho E C, Tao J, Lu X M, Zhu Y M, Xia Y N. *Science*, 2009, **324**: 1302
 - 11 Guo S J, Dong S J, Wang E K. *ACS Nano*, 2010, **4**: 547
 - 12 Yeo K M, Choi S, Anisur R M, Kim J W, Lee I S. *Angew Chem, Int Ed*, 2011, **50**: 745
 - 13 Lin Z H, Lin M H, Chang H T. *Chem Eur J*, 2009, **15**: 4656
 - 14 沈清明, 闵乾昊, 石建军, 姜立萍, 侯文华, 朱俊杰. 化学学报 (Shen Q M, Min Q H, Shi J J, Jiang L P, Hou W H, Zhu J J. *Acta Chim Sin*), 2010, **68**: 1319
 - 15 王毅, 曾湘安, 刘鸿, 宋树芹. 催化学报 (Wang Y, Zeng X A, Liu H, Song Sh Q. *Chin J Catal*), 2011, **32**: 184
 - 16 罗远来, 梁振兴, 廖世军. 催化学报 (Luo Y L, Liang Zh X, Liao Sh J. *Chin J Catal*), 2010, **31**: 141
 - 17 Voorhees V, Adams R. *J Am Chem Soc*, 1922, **44**: 1397
 - 18 Lopez-Sanchez J A, Dimitratos N, Hammond C, Brett G L, Kesavan L, White S, Miedziak P, Tiruvalam R, Jenkins R L, Carley A F, Knight D, Kiely C J, Hutchings G J. *Nat Chem*, 2011, **3**: 551