

• 研究简报 •

微乳法合成可控粒径纳米 Pt/Al₂O₃ 电催化 CO 氧化的尺寸效应

耿东生 吕功煊* 毕玉水 毕迎普

(中国科学院兰州化学物理研究所 羰基合成与选择氧化国家重点实验室 兰州 730000)

摘要 采用微乳法室温下合成了粒径可控 Pt/Al₂O₃ 催化剂(1~10 nm), 以 CO 电催化氧化为探针反应考察了 Pt 微粒尺寸与催化反应性能之间的关系. 利用透射电镜(TEM), 扫描电镜(SEM), 循环伏安法(CV)等手段对催化剂进行表征, 结果表明催化剂性能与 Pt 粒径之间存在明显的尺寸效应, 催化剂存在最佳活性尺寸.

关键词 微乳; Pt/Al₂O₃; 纳米微粒; 尺寸效应

Particle Size Effect of Alumina-supported Platinum Catalysts Synthesized by Microemulsion on the Electrocatalytic Oxidation of CO

GENG, Dong-Sheng LÜ, Gong-Xuan* BI, Yu-Shui BI, Ying-Pu

(State Key Laboratory for Oxo Synthesis and Selective Oxidation, Lanzhou Institute of Chemical Physics,
Chinese Academy of Sciences, Lanzhou 730000)

Abstract Alumina-supported Pt catalysts, the sizes of which were between one and ten nanometer, were synthesized by water-in-oil microemulsion method. The effect of the Pt particle size on the electrocatalytic oxidation of CO was studied in detail. Transmission electron microscopy (TEM), scanning electron micrograph (SEM) and cyclic voltammetry (CV) were used for the characterization of the catalysts. It has been found that the catalytic activity obviously depended on the size of Pt nanoparticle, and the range of the optimum particle size was 5~6 nm, which may result from the number of adsorption sites and the relative coverages of CO_{ad} and OH_{ad} species.

Keywords microemulsion; Pt/Al₂O₃; nanoparticle; size effect

纳米尺寸的金属粒子, 特别是 1~10 nm 尺寸粒子, 由于其量子尺寸效应表现出不同于体相金属的独特电、磁、光、热性质及催化活性, 是最具有应用前景的新型材料. 特别是负载了纳米贵金属(如 Pt, Rh, Pd 等)的非均相催化剂在化工领域如催化加氢, 脱氢, 甲烷转化, 燃料电池等领域得到广泛关注. 因而, 研究 1~10 nm 之间的金属粒子尺寸与催化性能的关系, 找出最佳催化性能尺寸的催化剂, 对工业生产(特别是燃料电池)有着至关重要的意义.

关于微粒尺寸、结构与活性间的关系, 以燃料电池中的电催化研究最多, 目前的研究还不系统. Frelink

等^[1]曾研究了 1~12 nm 的 Pt/C 催化剂对甲醇的电催化氧化, 发现在 1.2~4.5 nm 范围内, 随着 Pt 尺寸减小, 甲醇氧化活性也随之降低; 大于 4.5 nm 的催化剂对甲醇氧化活性基本不变. Yahikozawa 等^[2]通过气相沉积法制备了 1.5~2.3 nm 的 Pt, 结果与 Frelink 的相一致. Cherstiouk 等^[3,4]研究了不同尺寸的 Pt/GC(玻碳)电催化 CO 的行为, 结果表明随着 Pt 微粒尺寸的不同 CO 氧化峰的位置和形状显著不同, Pt 纳米微粒的平均直径为 (7.5±2.9) nm(包含部分团聚的 15~25 nm)时比(1.3±0.5) nm 的 Pt 纳米微粒具有更负的氧化电势. Friedrich 等^[5]将 3, 10, 16 nm 的 Pt 微粒固载在金基底上研究了 CO

* E-mail: gxlu@ns.lzb.ac.cn; Tel/Fax: 0931-4968178.

Received August 13, 2004; revised November 2, 2004; accepted December 8, 2004.

单层吸附氧化, 结果发现, 它们都表现出比多晶 Pt 更正的氧化电势, 且随着粒径减小氧化电势越正. 而且他们早期研究电沉积 Pt 在玻碳上发现, 2~10 nm 的 Pt 粒子都表现出与上述 3 nm Pt 相同的性质, 并提出 10 nm 的 Pt 可能是一个分界点, 既不同于多晶 Pt 也不同于小的单晶微粒. Takasu^[6]在研究甲醇电催化氧化时也发现, 随着粒径减小 CO 氧化需要更高的电势. 由此看出, 粒子尺度与催化性能间的关系还没有得到统一的结论, 并且, 并不是粒径越小催化性能越高. 为了得到最佳活性尺寸, 探讨纳米尺寸与催化性能间的关系是非常必要的.

显然, 合成可控粒径的金属微粒^[7]是必要的, 大量的方法像电子束平板印刷, 胶体平板印刷术, 自旋涂层技术等已用于控制金属粒子尺寸, 形貌, 晶粒间距的合成, 但对于合成精确尺寸的负载型催化剂的研究较少. 一般的负载型催化剂是利用金属盐的水溶液浸渍载体, 然后煅烧还原而得, 即传统的浸渍法, 这样可以得到活性高, 热稳定性强, 分散性较好的催化剂, 但其活性相微粒具有较宽的尺寸分布, 即不能得到精确控制的粒径, 因此无法用来研究尺寸与催化活性间的关系. 微乳法^[8]是 80 年代发展起来的室温下制备可控粒径的方法, 通过改变水/表面活性剂的摩尔比(w_0)可以精确控制微粒尺寸, 并且合成的微粒尺寸分布非常窄. 日本的 Ikeda 等^[9]已利用 Al₂O₃ 的前体异丙氧基铝在微乳中原位水解合成了尺寸可控的 Pt/Al₂O₃. 但这种方法使一部分金属包埋在载体中, 减少了活性相可利用的表面积. 本文中, 我们首次使用非离子表面活性剂聚乙二醇辛基苯基醚(OP)形成的微乳合成了尺寸可控的 Pt 纳米粒子, 并采用四氢呋喃(THF)破乳将其负载在 Al₂O₃ 的表面, 使其暴露更多的活性位点. 然后利用碳糊电极, 循环伏安法首次对 1~10 nm 范围内不同粒径的 Pt/Al₂O₃ 进行了电催化氧化 CO 的研究.

1 实验部分

1.1 Pt/Al₂O₃ 的制备

煅烧之前所有制备过程均在室温下进行, H₂PtCl₆ 的

浓度为 0.095 mol·L⁻¹, 首次使用 OP 作表面活性剂, 通过改变加入的 H₂PtCl₆ 水溶液的量(0.6, 0.8, 1.2 mL)从而改变 H₂O/表面活性剂(w_0)的比值, 获得了不同粒径的 Pt 纳米粒子. 然后加入高表面积的 γ -Al₂O₃, 在搅拌下逐滴加入 THF 使 Pt 沉积在 Al₂O₃ 的表面^[7,10,11], 过滤干燥煅烧后备用. 根据加入水溶液量的不同将催化剂分别标记为 Pt-0.6, Pt-0.8, Pt-1.2, Pt 在三种 Pt/Al₂O₃ 催化剂中的质量含量均为 1.0%. 实验步骤见图 1.

1.2 工作电极的制备

Pt/Al₂O₃ 碳糊电极的制备参考文献 [12,13], 将 Pt/Al₂O₃, 光谱纯的石墨粉, 液体石蜡按质量比 1 : 2 : 1 的比例, 在玛瑙研钵中研磨均匀, 取适量装填在玻璃管 [4.5 mm (i.d.); 5.5 mm (o.d.)] 的一端约 5 mm 的高度, 另一端插一根铜线构成碳糊电极, 电极表面在称量纸上打磨光滑.

1.3 催化剂表征及评价

用 JEM1200EX 型透射电子显微镜(日本电子光学公司)测定样品的局部形貌及粒径, 加速电压为 80 kV. 电极表面形貌观察在 JSM-5600LV 型扫描电镜(日本电子光学公司)上进行, 加速电压为 20 kV. 循环伏安测试在 CHI660A(上海辰华仪器厂)电化学工作站上进行, 采用三电极体系, 自制含催化剂的碳糊电极为工作电极, 铂丝为对电极, 饱和甘汞电极(SCE)为参比电极, 实验前通高纯 N₂ 除去溶液中的氧, 测量过程在氮气氛围下进行, 文中所有电位均相对于参比电极 SCE, 所有实验均在室温下进行.

2 结果与讨论

2.1 不同粒径的 Pt/Al₂O₃ 的形成

微乳法制备纳米粒子的表面活性剂一般多采用双尾的阴离子两亲物 AOT [sodium bis(2-ethylhexyl) sulfosuccinate]^[14-19]. 然而, AOT 并不是制备 Pt/Al₂O₃ 理想的表面活性剂, 因为 AOT 含有硫, 即使煅烧也不能完全消除, 可能导致催化剂中毒. 因此, 我们选用了仅含 C,

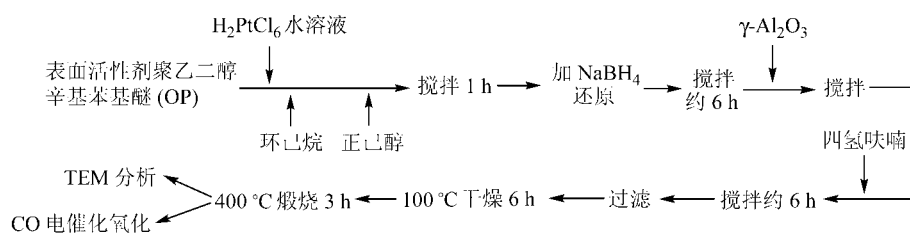


图 1 不同粒径 Pt/Al₂O₃ 的制备过程

Figure 1 Experimental procedure for the preparation and characterization of Pt/Al₂O₃ with different size including the synthesis of nanoparticles and their deposition on the alumina support

H, O 的非离子表面活性剂——聚乙二醇辛基苯基醚 (OP), 通过改变微乳体系中 H_2O /表面活性剂(w_0)的比值来调变最终的粒径. 本文中, 我们固定 OP 的用量, 分别加入 0.6, 0.8, 1.2 mL 的 $0.095 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的 H_2PtCl_6 水溶液, 从而生成了三种不同粒径的 Pt 纳米微粒, 并使用 THF 将其固载在 Al_2O_3 表面, 典型的 TEM 见图 2, 由图可知, 随着水溶液量的增加, Pt 粒径增大, 但尺寸分布

也略微变宽, Pt-0.6 中 Pt 的粒径为 $(2.3 \pm 0.5) \text{ nm}$, Pt-0.8 中 Pt 的粒径为 $(5.5 \pm 0.5) \text{ nm}$, Pt-1.2 中 Pt 的粒径约为 $(9 \pm 1) \text{ nm}$. 图 3 为拥有 Pt-0.8 催化剂的碳糊电极表面的 SEM.

2.2 Pt/ Al_2O_3 的循环伏安研究

图 4 为 Pt/ Al_2O_3 碳糊(曲线 1, 2, 3 分别为 Pt-0.6, Pt-0.8, Pt-1.2), Al_2O_3 碳糊(曲线 4)和空白碳糊电极(曲线 5)

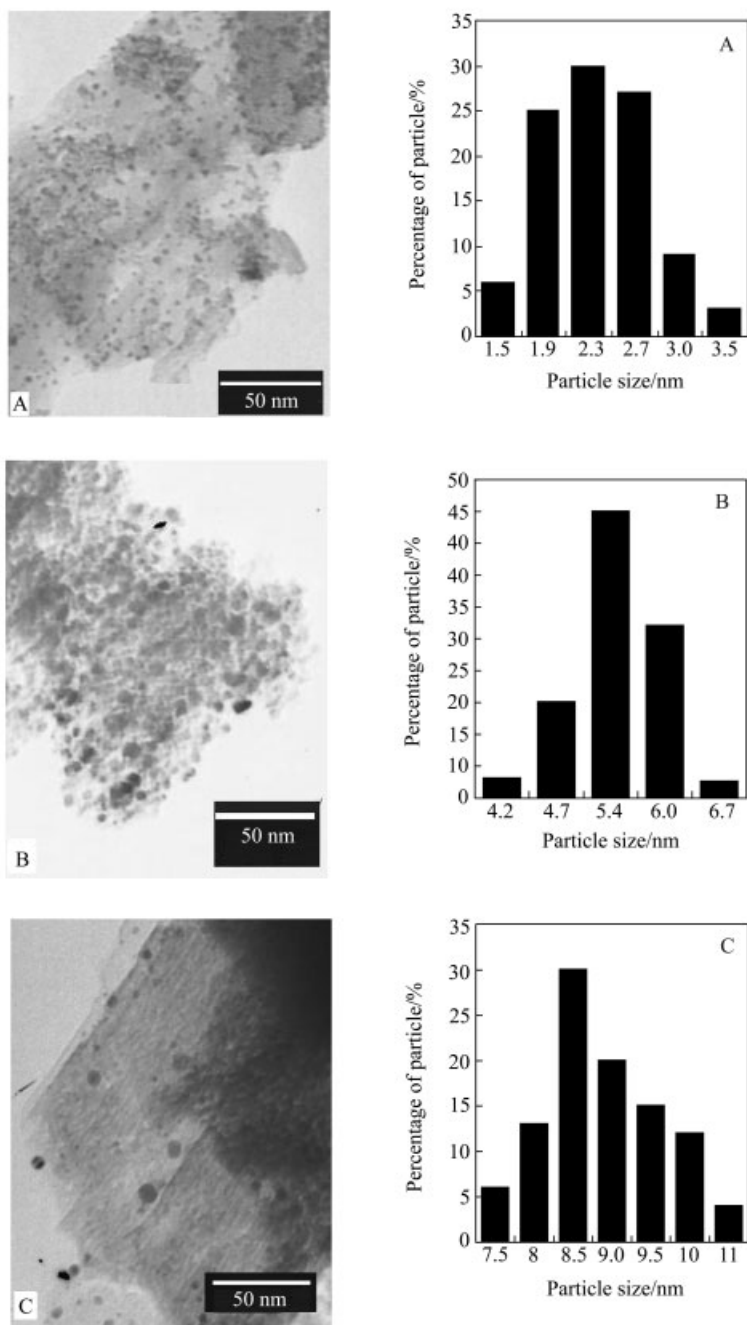


图 2 不同 w_0 值制备的 Pt/ Al_2O_3 的 TEM 照片

Figure 2 TEM images of Pt/ Al_2O_3 catalyst with the different w_0
(A) Pt-0.6; (B) Pt-0.8; (C) Pt-1.2

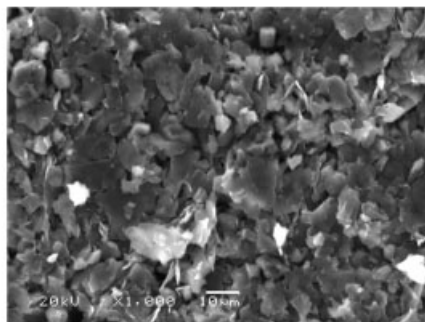


图3 碳糊电极表面的 SEM (Pt-0.8)

Figure 3 SEM image of carbon paste electrode surface with Pt-0.8

的循环伏安图, 曲线 5 基本上是一条直线, 没有电活性的峰, 曲线 4 在 0.48 和 0.38 V 处出现一对氧化还原峰, 是溶液中含氧物种在氧化铝上的吸附脱附所致. 曲线 1, 2, 3 中除出现曲线 4 中的可逆氧化还原峰外, 还在 $-0.25 \sim -0.05$ V 的电位范围内可明显观察到氢的吸附脱附峰, 说明 Pt 成功担载在 Al₂O₃ 上, 并有零价 Pt 的存在. 而溶液中含氧物种在 Pt 上的吸附脱附峰可能被覆盖.

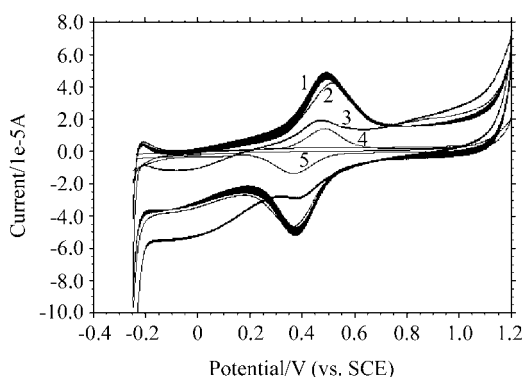


图4 Pt/Al₂O₃ 碳糊(曲线 1, 2, 3 分别为 Pt-0.6, Pt-0.8, Pt-1.2), 不含 Pt 的 Al₂O₃ 碳糊(曲线 4)和空白碳糊电极(曲线 5)的循环伏安图

0.5 mol·L⁻¹ H₂SO₄, 25 °C, 扫描速率 100 mV·s⁻¹

Figure 4 Cyclic voltammograms of blank (curve 5), Al₂O₃ (curve 4) and Pt/Al₂O₃ (curve 1, 2, 3) carbon paste electrodes

0.5 mol·L⁻¹ H₂SO₄, 25 °C, scan rate 100 mV·s⁻¹

2.3 CO 在 Pt/Al₂O₃ 碳糊电极上电催化氧化

图 5 为不同粒径的 Pt-0.6, Pt-0.8, Pt-1.2 碳糊电极在饱和 CO 的 0.5 mol·L⁻¹ H₂SO₄ 溶液中的循环伏安图, 每次扫描前均在 0.0 V 停留 30 s 吸附 CO. 与图 4 相比, $-0.25 \sim -0.05$ V 电位范围内氢的吸附脱附峰消失, 除溶液中含氧物种在氧化铝上的吸附脱附峰外, 在正扫方向 0.7~0.8 V 间出现一个新的氧化峰, 这个峰应对应于

CO 的氧化. 氢区峰的消失说明 CO 强烈吸附在 Pt 表面而极大地阻碍了氢的吸附^[20-22]. 图中三个不同位置的 CO 氧化电势表明了 Pt-0.6, Pt-0.8, Pt-1.2 三种不同粒径催化剂对 CO 电催化氧化明显的尺寸效应. 但奇怪的是 CO 氧化活性并不是随粒径增大而线性变化, 而是中等尺寸 5~6 nm 的 Pt-0.8 表现出最强的活性, CO 在较低的电势 0.70 V 下即被氧化. 粒径约为 1.8~2.8 nm 的 Pt-0.6 和 8~10 nm 的 Pt-1.2 对 CO 氧化电势则较大, 分别为 0.74 V, 0.77 V.

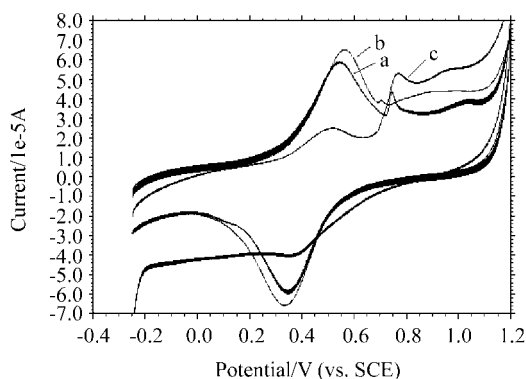


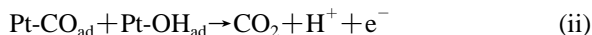
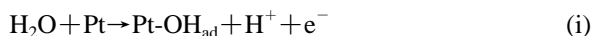
图5 不同粒径的 Pt-0.6 (a), Pt-0.8 (b), Pt-1.2 (c) 催化剂在饱和 CO 的 0.5 mol·L⁻¹ H₂SO₄ 溶液中的循环伏安图

25 °C, 扫描速率 100 mV·s⁻¹

Figure 5 Cyclic voltammograms of Pt-0.6 (a), Pt-0.8 (b), Pt-1.2 (c) in 0.5 mol·L⁻¹ H₂SO₄ with saturated CO

25 °C, scan rate 100 mV·s⁻¹

上述结果表明, 在 CO 的电催化氧化过程中, Pt 粒子存在着一个最佳粒径, 其原因与 CO 在 Pt 上的电催化氧化机理(Langmuir-Hinshelwood mechanism)有关^[23]. L-H 机理需要含氧物种的参与, 并且要求含氧物种与 CO 共同吸附在电极表面:



OH_{ad} 是含氧的中间物种, 并吸附在特殊的 Pt 位点上, 方程(ii)是反应的速控步骤, 在反应过程中, 催化剂表面必须存在足够数量和合适比例的 CO 和 OH 基团, 但是 CO 和 OH 的总表面覆盖度($\theta_{\text{CO}} + \theta_{\text{OH}}$)始终是一定的, 无论何种基团的覆盖度过于增加, 都会导致催化剂对 CO 电催化氧化活性降低. 原位 X 射线精细结构(EXAFS)和 X 射线近边结构(XANES)已证实了 5 nm 以下的 Pt 粒子上 OH_{ad} 覆盖度增加^[3,24], 同时, 粒径减小, Pt(100)面增加而 Pt(110)减少^[2,25], Pt(100)和 Pt(111)上饱和 CO 的覆盖度远小于 1; 而在 Pt(110)上, 覆盖度达 0.96^[26]. 因此, 当 Pt 粒子较小时(1.8~2.8 nm), 粒子表面含有较小覆盖度的

CO 与较多丰富的 OH 基团, 二者比例的失配降低了催化剂的催化活性. 反之, 当 Pt 粒子较大时, 尽管覆盖的 OH_{ad} 与 CO_{ad} 浓度有所改善, 但由于比表面积较小, 其活性中心数目相应也较少, 从而导致总表面覆盖度降低, 催化活性同样也降低. 加之纳米 Pt 粒度的变化引起 Pt 电子能带结构和 Pt 表面晶面取向的细微改变, 造成 Pt— CO_{ad} 键强的变化, 研究表明^[24,27], Pt— CO_{ad} 键强随纳米 Pt 尺寸的增大而减小, 从这一角度可看出较大尺寸的纳米 Pt 对 CO 的电催化氧化活性较高, 但由于比表面减小的负效应, 因此出现最佳粒径. 从图中还可看出, 随着 Pt/ Al_2O_3 中粒径减小, CO 电氧化起始电位相应增加, Pt-1.2, Pt-0.8, Pt-0.6 分别对应的起始电位为 0.65, 0.69, 0.72 V. 这主要是由于 Pt 位点上 CO_{ad} 与 OH_{ad} 的成核速率不同所导致.

3 结论

利用微乳法合成了粒径可控的 Pt 粒子, 并将其担载到 Al_2O_3 表面, 制得 Pt 粒径为 1.8~2.8 nm, 5~6 nm 以及 8~10 nm 的催化剂, 通过对 CO 电催化氧化行为的研究发现, 5~6 nm 的 Pt/ Al_2O_3 催化剂拥有最佳的催化性能, 尺寸减小或增大催化活性都相应降低, 这主要是由吸附位点的数目以及 CO_{ad} , OH_{ad} 的覆盖度决定. 当尺寸减小时, 表面覆盖的 OH_{ad} 与 CO_{ad} 浓度相差较大, 导致活性降低. 当粒径增大时, 尽管覆盖的 OH_{ad} 与 CO_{ad} 浓度有所改善, 但由于比表面积减小, 活性中心数目也相应减少, CO_{ad} , OH_{ad} 的总覆盖度减小, 活性同样降低. 这些结果显著表明了催化性能与尺寸间存在依赖效应, 尺寸效应的深入研究将对催化剂的设计和优化具有重要意义.

References

- 1 Frelink, T.; Visscher, W.; van Veen, J. A. R. *J. Electroanal. Chem.* **1995**, 382, 65.
- 2 Yahikozawa, K.; Fujii, Y.; Matsuda, Y.; Nishimura, K.; Takasu, Y. *Electrochim. Acta* **1991**, 36, 973.
- 3 Cherstiouk, O. V.; Simonov, P. A.; Savinova, E. R. *Electrochim. Acta* **2003**, 48, 3851.
- 4 Cherstiouk, O. V.; Simonov, P. A.; Zaikovskii, V. I. *J. Electroanal. Chem.* **2003**, 554~555, 241.
- 5 Friedrich, K. A.; Henglein, F.; Stimming, U.; Unkauf, W. *Electrochim. Acta* **2000**, 45, 3283.
- 6 Takasu, Y.; Iwazaki, T.; Sugimoto, W.; Murakami, Y. *Electrochim. Commun.* **2000**, 2, 671.
- 7 Ingelsten, H. H.; Béziat, J.-C.; Bergkvist, K. *Langmuir* **2002**, 18, 1811.
- 8 Boutonnet, M.; Kizling, J.; Stebius, P.; Maire, G. *Colloids Surf.* **1982**, 5, 209.
- 9 Ikeda, M.; Takeshima, S.; Tago, T. *Catal. Lett.* **1999**, 58, 195.
- 10 Eriksson, S.; Nylen, U.; Rojas, S. *Appl. Catal. A* **2004**, 265, 207.
- 11 Yashima, M.; Falk, L. K. L.; Palmqvist, A. E. C. *J. Colloid Interface Sci.* **2003**, 268, 348.
- 12 Rani, S.; Jayaraman, A.; Sharma, L. D. *J. Electroanal. Chem.* **2000**, 495, 62.
- 13 Murr, N. E.; Kerkeni, M.; Sellami, A. *J. Electroanal. Chem.* **1988**, 246, 461.
- 14 Sharma, R. K.; Sharma, P.; Maitra, A. *J. Colloid Interface Sci.* **2003**, 265, 134.
- 15 Kishida, M.; Hanaoka, T.; Kim, W. Y. *Appl. Surf. Sci.* **1997**, 121~122, 347.
- 16 Wu, M.-L.; Chen, D.-H.; Huang, T.-C. *Langmuir* **2001**, 17, 3877.
- 17 Wu, M.-L.; Chen, D.-H.; Huang, T.-C. *Chem. Mater.* **2001**, 13, 599.
- 18 Wu, M.-L.; Chen, D.-H.; Huang, T.-C. *J. Colloid Interface Sci.* **2001**, 243, 102.
- 19 Chen, D.-H.; Chen, C.-J. *J. Mater. Chem.* **2002**, 12, 1557.
- 20 Tang, Y.-W.; Yang, H.; Li, G.; Xing, W.; Lu, T.-H. *J. Power Sources* **2003**, 27, 157 (in Chinese).
(唐亚文, 杨辉, 李钢, 邢巍, 陆天虹, 电源技术, **2003**, 27, 157.)
- 21 Chen, W.; Jiang, Y.-X.; Sun, S.-G. *Sci. Bull.* **2002**, 47, 1698 (in Chinese).
(陈卫, 姜艳霞, 孙世刚, 科学通报, **2002**, 47, 1698.)
- 22 Liu, J.-H.; Yu, C.-B.; Wang, Y.-J.; Xing, W.; Lu, T.-H. *Chem. J. Chin. Univ.* **2003**, 24, 2263 (in Chinese).
(刘晶华, 于春波, 王玉江, 邢巍, 陆天虹, 高等学校化学学报, **2003**, 24, 2263.)
- 23 Jiang, J.; Kucernak, A. *J. Electroanal. Chem.* **2002**, 533, 153.
- 24 Mukerjee, S.; McBreen, J. *J. Electroanal. Chem.* **1998**, 448, 163.
- 25 Takasu, Y.; Ohashi, N.; Zhang, X.-G. *Electrochim. Acta* **1996**, 41, 2595.
- 26 Wei, Z.-D.; Li, L.-L.; Li, L.; Zeng, S.-H. *Chemistry* **2004**, 67, 9 (in Chinese).
(魏子栋, 李兰兰, 李莉, 曾少华, 化学通报, **2004**, 67, 9.)
- 27 Park, S.; Wieckowski, A.; Weaver, M. J. *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, 125, 2282.