

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl⁷

H01M 4/88

H01M 4/96



[12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 200510016679.4

[43] 公开日 2005 年 9 月 14 日

[11] 公开号 CN 1667857A

[22] 申请日 2005.4.5

[21] 申请号 200510016679.4

[71] 申请人 中国科学院长春应用化学研究所

地址 130022 吉林省长春市人民大街 5625 号

[72] 发明人 董绍俊 黄明华

权利要求书 1 页 说明书 6 页

[54] 发明名称 一种纳米结构铂超薄膜碳电极的制备方法

[57] 摘要

一种纳米结构铂超薄膜的制备方法，将 4-氨基苯甲酸功能化处理的碳电极插入到到聚二烯丙基二甲基氯化铵溶液中，进行聚电解质的静电组装；清洗后，放入胶体铂溶液中浸泡进行纳米粒子组装；将该电极浸入到在硫酸银的硫酸溶液中进行电化学扫描，在铂纳米粒子表面欠电位沉积银层；将电极转入含氯亚铂酸钾的高氯酸溶液中，开路情况下浸泡。将电极清洗干净，以此重复欠电位沉积/氧化还原置换反应这两步过程，即得到多重沉积铂超薄层修饰的铂纳米粒子单层膜电极。由于电极采用共价预修饰，所得到的修饰膜稳定，可以实现氧的四电子还原和氢的催化析出反应；而且耐酸、耐高温；该修饰电极是燃料电池的理想材料。

I S S N 1 0 0 8 - 4 2 7 4

1. 一种纳米结构铂超薄膜碳电极的制备方法，主要步骤如下：

5 a) 将碳电极放入浓度为 1-100mM 的 4-氨基苯甲酸+100mM 高氯酸锂的乙醇或乙腈溶液中，铂片作为对电极，Ag/Ag⁺为参比电极，室温下 0-1.0V 电位范围内，以 10mV/s 的扫速下进行循环电位扫描，水洗，得到含羧基官能团的前体膜修饰碳电极；

10 b) 将步骤 a 的碳电极浸入到质量比为 1-8% 的聚二烯丙基二甲基氯化铵的水溶液中，浸泡 40-60 分钟取出，水洗，将碳电极浸入胶体铂溶液中 10-14 小时，制得铂纳米粒子单层膜修饰电极，取出，水洗；

c) 将步骤 b 制备的电极转移到含 1mM 硫酸银的 100mM 的硫酸溶液中，在电位 0~+ 0.70V 范围内以 20 mV/s 的扫描速度进行循环电位扫描 2-4 圈，取出电极，水洗；

15 d) 将步骤 c 制备的电极转移到含 5-10mM 氯亚铂酸钾的 100mM 高氯酸溶液中，在开路情况下浸泡 30-50 分钟；取出电极，水洗，在 100mM 硫酸溶液中电位 - 0.2~+1.5V 范围内以 50 mV/s 的扫速扫描 2 圈。

2. 权利要求 1 的制备方法，其特征在于，重复步骤 c、d 两步，得到多重沉积铂超薄层修饰的铂纳米粒子单层膜电极。

20 3. 权利要求 1 的制备方法，其特征在于，所述碳电极为玻璃碳电极、石墨电极或碳纤维。

4. 权利要求 1 的制备方法，其特征在于，所述胶体铂的平均直径为 $6\pm 1\text{nm}$ 。

一种纳米结构铂超薄膜碳电极的制备方法

5 技术领域

本发明涉及一种纳米结构铂超薄膜碳电极的制备方法，具体地，涉及一种催化氧还原和氢析出的纳米结构铂超薄膜修饰碳电极的制备方法。

背景技术

电催化反应是电化学的重要组成部分，并且在与环境、能源相关的新兴应用技术（如燃料电池）方面起到了非常重要的作用。在许多的电化学反应中，酸性介质中发生的氢析出反应和四电子氧还原反应已被广泛地研究。前者在氢氧燃料电池，金属的电沉积等方面有着重要的应用；后者是许多燃料电池的阴极反应。在这些反应众多的催化剂中，铂及以铂为基础的材料仍然是最有效的催化氧还原和氢析出的电催化剂。但是，由于铂价格昂贵供应有限，从实用的角度看如何经济有效地利用铂是非常重要的。

由于表面催化反应对催化剂表面的结构细节非常敏感，因此对催化剂表面的设计与裁剪是当前催化剂研究领域的一个热点。最近，报道了一种新的、近均匀的铂族金属层沉积在固体基底上的方法 (Brankovic, S. R. et al Surf. Sci. **2001**, 474, L173.)，它是利用贵金属阳离子与预先欠电位沉积的金属层之间的电势差，自发发生氧化还原反应进行置换而沉积出的铂族金属层。这种纳米结构超薄膜具有高的比表面积而有利于催化反应。Weaver小组将这种欠电位沉积/氧化还原置换技术用于在金纳米粒子表面进行铂族金属沉积 (Park, S. et al J. Am. Chem. Soc. **2002**, 124, 2428.)，并成功地用于表面增强拉曼实验。尽管在金属纳米粒子表面沉积的单层 Pt 已被用作氧还原和氢氧化反应的电催化剂 (Brussel, M. V. et al Electrochem. Commun. **2002**, 4, 808.)，在纳米粒子表面经多步循环的欠电位沉积/氧化还原置换技术制备 Pt 沉积层到目前为止还未见在催化应用方面的报道。

发明内容

本发明的目的在于提供一种催化氧还原和氢析出的纳米结构铂超薄膜修饰碳电极的制备方法。

本发明采用多步循环的欠电位沉积/氧化还原置换技术在预修饰的碳电极上构筑了纳米结构铂超薄膜。即将 4-氨基苯甲酸功能化的碳电极插入到聚二烯丙基二甲基氯化铵溶液中，进行聚电解质的静电组装；清洗后，放入胶体铂溶液中浸泡，进行纳米粒子组装；然后，将该电极浸入到硫酸银的硫酸溶液中进行电化学扫描，可在铂纳米粒子表面欠电位沉积银层；清洗后再将电极转移到含氯亚铂酸钾的高氯酸溶液中，在开路情况下浸泡。再将电极清洗干净，经重复欠电位沉积/氧化还原置换反应这两步过程，即得到多重沉积铂超薄层修饰的铂纳米粒子单层膜电极。

由于 4-氨基苯甲酸在碳电极上共价反应较温和，可使电极表面得到一层稳定、均匀而富含负电荷的前体膜。因此所得到的修饰膜电极较稳定，只有通过机械打磨的方法才能把修饰膜从电极表面去掉。并且由于欠电位沉积/氧化还原置换技术固有的性质使多步循环置换反应后沉积在铂纳米粒子单层膜上的多重铂超薄层的量很低，但其电催化性能却大大提高。而且制备方法简便，不需要昂贵的仪器设备，所制备膜的重现性好，并适用于多种碳基底上的组装。

本发明胶体铂制备：1 ml 1% (质量百分比)氯铂酸溶液加入到 100 ml 水中，加热至沸，剧烈搅拌一分钟后，再迅速的加入 3 ml 1%(质量百分比)柠檬酸钠溶液，然后煮沸加热 30 分钟，就制得胶体铂溶液。所得到的铂溶胶纳米粒子用透射电镜表征平均直径为 6 ± 1 nm。该溶液在 4°C 环境下贮存备用。

本发明基底预修饰：修饰基底玻璃碳、石墨电极、或碳纤维作为工作电极；所选择预修饰材料 4-氨基苯甲酸的浓度为 1-100 mM，支持电解质高氯酸锂浓度为 100mM，将两者同时溶于无水乙醇或者溶于无水乙腈溶液中配制成修饰溶液；铂片作为对电极；在无水乙醇或者无水乙腈溶液中以 Ag/Ag^+ 为参比电极，在水溶液中以 Ag/AgCl 为参比电极。

修饰步骤如下：

在室温下把干净的碳电极浸入到上述的修饰溶液中，在 0-1.0V 电位范围内以 10 mV/s 的扫速下进行循环电位扫描，清洗电极后，得到富含羧基官能团的前体膜修饰的碳电极，然后将修饰有该前体膜的碳电极浸入到 1-8 % (质量百分比)聚二烯丙基二甲基氯化铵的水溶液中，进行聚电解质的

静电组装；取出电极，水冲洗后，将该修饰电极浸入到平均直径为 6 ± 1 nm 的胶体铂溶液中，制得铂纳米粒子单层膜修饰电极；水冲洗电极后，再转移到 1mM 硫酸银的 100mM 硫酸溶液中，在电位 0~+0.70V 范围内以 20mV/s 的扫速进行循环电位扫描；取出电极，水冲洗后，再转移到 5-10mM 氯亚铂酸钾的 100mM 高氯酸溶液中，在开路情况下浸泡 30-50 分钟；取出电极，水冲洗后，在 100mM 硫酸溶液中 -0.2~+1.5V 范围内以 50mV/s 的扫速扫描 2 圈。以此重复后两步过程欠电位沉积/氧化还原置换反应，即得到多重沉积铂超薄层修饰的铂纳米粒子单层膜电极。

本发明所得到的多重沉积铂超薄层修饰的铂纳米粒子单层膜电极可催化氧化还原和氢析出反应，将该膜修饰碳电极置于空气饱和 100mM 的硫酸溶液中可实现氧的四电子还原，或者置于氮气饱和 100mM 的硫酸溶液中可催化氢的析出反应。同时，通过简单地控制多步循环的次数就可以调控该修饰膜的电催化性质。

本发明所述多重沉积铂超薄层修饰的铂纳米粒子单层膜电极，制备方法简单、易操作，不需要昂贵的仪器设备，修饰条件温和，所需的各种修饰剂均为市售，原料易得。所用铂量较低而且修饰膜极其稳定，只有通过机械打磨的方法才能把修饰膜从电极表面去掉，有望用于燃料电池材料的研究和开发。同时与贵金属电极相比，由于作为修饰基底的碳电极具有化学惰性，扫描电位窗又较宽，可研究的对象广泛。

具体实施方式如下

实施例 1：胶体铂制备。实验中所有玻璃器皿在使用前先用新鲜配制的王水 $\text{HCl}:\text{HNO}_3$ (体积比 3:1) 洗液清洗，然后用蒸馏水冲洗干净。1 ml 1% (质量百分比) 氯铂酸溶液加入到 100 ml 水中，加热至沸，剧烈搅拌一分钟后，再迅速的加入 3 ml 1% (质量百分比) 柠檬酸钠溶液，然后煮沸加热 30 分钟，制得胶体铂溶液。所得到的铂溶胶纳米粒子用透射电镜表征平均直径为 6 ± 1 nm。该溶液在 4°C 环境下贮存备用。

实施例 2：纳米结构铂超薄膜修饰玻璃碳电极。胶体铂制备同实施例 1。玻璃碳电极使用前采用 $1.0\ \mu\text{m}$ 和 $0.3\ \mu\text{m}$ $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 粉连续抛光，每次抛光后用水冲洗并超声约 5 分钟。最后电极在无水乙醇中超声 5 分钟并用无水乙醇冲洗。然后将干净的玻璃碳电极放入 1 mM 4-氨基苯甲酸+100mM

高氯酸锂的无水乙醇溶液中,用 Ag/Ag^+ 为参比电极在 $0 \sim +1.0\text{V}$ 电位范围内,以 10 mV/s 的扫速循环电位扫描 20 圈,取出电极用水冲洗,制得 4-氨基苯甲酸单层膜修饰电极。将修饰有 4-氨基苯甲酸的玻璃碳电极浸入到 8 % (质量百分比) 聚二烯丙基二甲基氯化铵的水溶液中 40 分钟,进行聚电解质的静电组装;取出该修饰电极,水冲洗后,将修饰有该前体膜的玻璃碳电极浸入到平均直径为 $6 \pm 1 \text{ nm}$ 的胶体铂溶液中 16 小时,制得铂纳米粒子单层膜修饰电极;水冲洗电极后,再转移到 1 mM 硫酸银的 100 mM 硫酸溶液中,在电位 $0 \sim +0.70 \text{ V}$ 范围内以 20 mV/s 的扫描速度进行循环电位扫描 4 圈;取出电极,水冲洗后,再转移到 5 mM 氯亚铂酸钾的 100 mM 高氯酸溶液中,在开路情况下浸泡 50 分钟;取出电极,水冲洗,在 100 mM 硫酸溶液中电位 $-0.2 \sim +1.5 \text{ V}$ 范围内以 50 mV/s 的扫速扫描 2 圈。以此重复循环后两步过程欠电位沉积/氧化还原置换反应,即得到多重沉积铂超薄层修饰的铂纳米粒子单层膜电极。

实施例 3: 胶体铂制备同实施例 1。将干净的玻璃碳电极放入 50 mM 4-氨基苯甲酸 + 100 mM 高氯酸锂的无水乙醇溶液中,用 Ag/Ag^+ 为参比电极在 $0 \sim +1.0 \text{ V}$ 电位范围内,以 10 mV/s 的扫速循环电位扫描 20 圈,取出电极用水冲洗,制得 4-氨基苯甲酸单层膜修饰电极。将修饰有 4-氨基苯甲酸的玻璃碳电极浸入到 1 % (质量百分比) 聚二烯丙基二甲基氯化铵的水溶液中 60 分钟,进行聚电解质的静电组装;取出该修饰电极,水冲洗后,将修饰有该前体膜的玻璃碳电极浸入到平均直径为 $6 \pm 1 \text{ nm}$ 的胶体铂溶液中 14 小时,制得铂纳米粒子单层膜修饰电极;水冲洗电极后,再转移到 1 mM 硫酸银的 100 mM 硫酸溶液中,在电位 $0 \sim +0.70 \text{ V}$ 范围内以 20 mV/s 的扫描速度进行循环电位扫描 4 圈;取出电极,水冲洗后,再转移到 8 mM 氯亚铂酸钾的 100 mM 高氯酸溶液中,在开路情况下浸泡 40 分钟;取出电极,水冲洗,在 100 mM 硫酸溶液中电位 $-0.2 \sim +1.5 \text{ V}$ 范围内以 50 mV/s 的扫速扫描 2 圈。以此重复循环后两步过程欠电位沉积/氧化还原置换反应,即得到多重沉积铂超薄层修饰的铂纳米粒子单层膜电极。

实施例 4: 胶体铂制备同实施例 1。将干净的玻璃碳电极放入 100 mM 4-氨基苯甲酸 + 100 mM 高氯酸锂的无水乙醇溶液中,用 Ag/Ag^+ 为参比电极在 $0 \sim +1.0 \text{ V}$ 电位范围内,以 10 mV/s 的扫速循环电位扫描 20 圈,取出

电极用水冲洗，制得 4-氨基苯甲酸单层膜修饰电极。将修饰有 4-氨基苯甲酸的玻璃碳电极浸入到 4 % (质量百分比)聚二烯丙基二甲基氯化铵的水溶液中 50 分钟，进行聚电解质的静电组装；取出该修饰电极，水冲洗后，将修饰有该前体膜的玻璃碳电极浸入到平均直径为 6 ± 1 nm 的胶体铂溶液中 12 小时，制得铂纳米粒子单层膜修饰电极；水冲洗电极后，再转移到 1 mM 硫酸银的 100 mM 硫酸溶液中，在电位 $0 \sim + 0.70$ V 范围内以 20 mV/s 的扫描速度进行循环电位扫描 4 圈；取出电极，水冲洗后，再转移到 10 mM 氯亚铂酸钾的 100 mM 高氯酸溶液中，在开路情况下浸泡 30 分钟；取出电极，水冲洗，在 100 mM 硫酸溶液中电位 $- 0.2 \sim + 1.5$ V 范围内以 50 mV/s 的扫速扫描 2 圈。以此重复循环后两步过程欠电位沉积/氧化还原置换反应，即得到多重沉积铂超薄层修饰的铂纳米粒子单层膜电极。

实施例 5：纳米结构铂超薄膜修饰石墨电极对氧的催化还原和对氢的催化析出。胶体铂制备同实施例 1。4-氨基苯甲酸的修饰同实施例 3。将修饰有 4-氨基苯甲酸的石墨电极浸入到 4 % (质量百分比)聚二烯丙基二甲基氯化铵的水溶液中 50 分钟，进行聚电解质的静电组装；取出电极，水冲洗后，将修饰有该前体膜的碳电极浸入到平均直径为 6 ± 1 nm 的胶体铂溶液中 10 小时，制得铂纳米粒子单层膜修饰电极；水冲洗电极后，再转移到 1 mM 硫酸银的 100 mM 硫酸溶液中在电位 $0 \sim + 0.70$ V 范围内以 20 mV/s 的扫描速度进行循环电位扫描 4 圈；取出电极，水冲洗后，再转移到 8 mM 氯亚铂酸钾的 100 mM 高氯酸溶液中，在开路情况下浸泡 40 分钟；取出电极，水冲洗，在 100 mM 硫酸溶液中电位 $- 0.2 \sim + 1.5$ V 范围内以 50 mV/s 的扫速扫描 2 圈。以此重复循环后两步过程欠电位沉积/氧化还原置换反应，即得到多重沉积铂超薄层修饰的铂纳米粒子单层膜电极。

实施例 6：胶体铂制备同实施例 1。4-氨基苯甲酸的修饰同实施例 4。将修饰有 4-氨基苯甲酸的石墨电极浸入到 8 % (质量百分比)聚二烯丙基二甲基氯化铵的水溶液中 40 分钟，进行聚电解质的静电组装；取出电极，水冲洗后，将修饰有该前体膜的碳电极浸入到平均直径为 6 ± 1 nm 的胶体铂溶液中 14 小时，制得铂纳米粒子单层膜修饰电极；水冲洗电极后，再转移到 1 mM 硫酸银的 100 mM 硫酸溶液中在电位 $0 \sim + 0.70$ V 范围内

以 20 mV/s 的扫描速度进行循环电位扫描 4 圈；取出电极，水冲洗后，再转移到 10mM 氯亚铂酸钾的 100mM 高氯酸溶液中，在开路情况下浸泡 30 分钟；取出电极，水冲洗，在 100mM 硫酸溶液中电位- 0.2~+1.5V 范围内以 50mV/s 的扫速扫描 2 圈。以此重复循环后两步过程欠电位沉积/氧化还原置换反应，即得到多重沉积铂超薄层修饰的铂纳米粒子单层膜电极。

5 实施例 7：纳米结构铂超薄膜修饰碳纤维电极对氧的催化还原和对氢的催化析出。胶体铂制备同实施例 1。4-氨基苯甲酸的修饰同实施例 2。后续的修饰过程同实施例 3。

10 实施例 8：胶体铂制备同实施例 1。4-氨基苯甲酸的修饰同实施例 3。后续的修饰过程同实施例 6。