

一锅法快速制备 PtCu_3 空心结构

郁海晶¹ 张玉良^{*2} 张 华^{*1}

(¹ 华东理工大学化学与分子工程学院, 上海市功能性材料化学重点实验室,
应用化学研究所, 上海 200237)

(² 上海海事大学, 海洋科学与工程学院, 上海 201306)

摘要: 以反式二氯二胺合铂($\text{trans-PtCl}_2(\text{NH}_3)_2$)为 Pt 源, 溴化亚铜(CuBr)为 Cu 源, 在油胺(OAm)体系中采用一锅法快速制备得到笼状 PtCu_3 空心结构, 同时用 XRD, TEM, HRTEM 和高角环形暗场扫描透射电子显微技术【HAADF-STEM, high angle annular dark field (HAADF) scanning transmission electron microscopy (STEM)】。对产物的结构及形貌进行动态的, 多角度的表征, 所得 PtCu_3 空心结构对温度敏感, 过高的温度会加快原子的扩散速率, 导致空心结构坍塌。

关键词: 一锅法; PtCu_3 ; 空心结构; 温度敏感

中图分类号: O612.8; O614.12

文献标识码: A

文章编号: 1001-4861(2014)08-1834-05

DOI: 10.11862/CJIC.2014.259

Rapid Preparation of PtCu_3 Hollow Structure via One-Pot Synthesis

YU Hai-Jing¹ ZHANG Yu-Liang^{*2} ZHANG Hua^{*1}

(¹ Shanghai Key Laboratory of Functional Materials Chemistry, Institute of Applied Chemistry,
East China University of Science and Technology, Shanghai 200237, China)

(² College of Ocean Science and Engineering, Shanghai Maritime University, Shanghai 201306, China)

Abstract: Cage-like PtCu_3 hollow nanostructure was rapidly prepared by simple one-pot synthesis method using $\text{trans-PtCl}_2(\text{NH}_3)_2$ as Pt source and CuBr as Cu source in oleylamine (OAm). The structure and morphology of the obtained nanocrystal were characterized by XRD, TEM, HRTEM and High Angle Annular Dark Field-Scanning Transmission Electron Microscopy (HAADF-STEM). The PtCu_3 hollow structure is sensitive to temperature. The diffusion rate of atoms will be accelerated if the temperature is too high, which will result in the collapse of the hollow structure.

Key words: one-pot synthesis; PtCu_3 ; hollow structure; temperature sensitive

Pt 纳米晶由于具有优异的催化性能而被广泛研究^[1-3]。然而, 作为贵金属材料, Pt 的高成本在一定程度上限制了其应用。此外, 金属 Pt 的表面易吸附 CO, C, S 等物质而使催化位点减少, 导致催化剂中毒^[4]。为降低催化剂的成本并增加其抗中毒能力, 人们已将目光放在越来越多的 Pt 基合金材料的开发上, 比如 Pt-Ni^[5-7], Pt-Fe^[8-9], Pt-Co^[10-11], Pt-Zn^[12], Pt-

Cu^[13-15]等。在众多的 Pt 基双金属纳米晶中, Pt-Cu 纳米晶由于采用资源丰富的 Cu 作原料而具有潜在的优势。不仅如此, 很多研究表明 Pt-Cu 双金属纳米晶的催化性能要远远优于纯 Pt^[16-17]。文献报道, 纳米晶的尺寸、形状、化学组成会改变晶体表面的原子排列及电子结构, 进而影响催化剂的活性^[18]。空心结构纳米晶不仅具有更大的比表面积, 能提供更充足的

收稿日期: 2014-01-15。收修改稿日期: 2014-03-14。

上海市自然科学基金(No.12ZR1407700), 中央高校基本科研业务费专项资金资助项目。

*通讯联系人。E-mail: zhanghjy@ecust.edu.cn, Tel: 021-64250281

催化位点,而且能减少贵金属 Pt 的用量^[19-23]。Yu 等^[24]将 K₂PtCl₆ 和 Cu(acac)₂ 两种金属前驱体同时加入还原体系,利用一锅法成功制备 Pt-Cu 空心纳米粒子,并应用于催化甲醇的氧化,证明空心结构的催化活性高于商业 Pt 黑及 Pt/C。Xia 等^[25]将 H₂PtCl₆·6H₂O, Cu(acac)₂ 及 CTAB 溶解在油胺(oleylamine, OAm)中,利用溶剂热法在 170 °C 反应 24 h,合成出形貌均一的 PtCu₃ 立方纳米笼结构,这种金属化合物同样具有很好的催化效果。最近, Wang 等^[13]通过调控 Pt、Cu 的前驱体比例,得到了一系列的 PtCu_x(*x*=1, 2, 3)双金属纳米晶。虽然不同结构、不同组分的 Pt-Cu 双金属纳米晶已成功制备并已被证实对催化甲醇氧化具有很好的效果,但上述结果几乎无一例外地应用了溶剂热法,耗时较长。为节约能源、提高制备效率,快速制备 Pt-Cu 空心结构纳米晶仍是一个巨大的挑战。

本工作将 CuBr, *trans*-PtCl₂(NH₃)₂ 及 OAm 3 种原料同时加入,通过加热到适合的温度,在几分钟内就快速制备出了形貌均匀、尺寸均一的 PtCu₃ 空心笼状结构,实现了一锅法快速制备空心结构的目标,首次用 HAADF-STEM 从多角度对样品的空心结构进行了表征,同时考察了温度对纳米晶形貌的影响,并提出了空心结构的形成机理。

1 实验部分

1.1 化学试剂

反式二氯二胺合铂(*trans*-PtCl₂(NH₃)₂, 64.5%), 溴化亚铜(CuBr, 98%)均购自 Alfa Aesar。油胺(OAm, 95%)购自 Sigma-Aldrich。所有药品均未作进一步纯化处理。

1.2 实验方法

将 0.1 mmol 的 *trans*-PtCl₂(NH₃)₂, 0.3 mmol CuBr 和 3.0 mL 的 OAm 置于 50 mL 的三口烧瓶中。保持磁力搅拌,待温度升至 40 °C 和 90 °C 时分别抽真空 5 min 并通入氮气,确保惰性气体的氛围。随后,在 N₂ 保护下将温度缓慢升至 205 °C。随着反应液变黑, Pt-Cu 纳米颗粒开始生成。5 min 后, 移除加热套,待溶液冷却至室温后加入适量丙酮和正己烷进行离心纯化,自然干燥后得到黑色固体样品。

1.3 产物的表征

将产物的甲苯分散液多次滴于玻璃片上干燥可得测试样品,用日本 RIGAKU 公司生产的 D/MAX 2550 VB/PC 型转靶 X 射线多晶衍射仪对产

物的晶体结构进行表征(XRD)。该仪器以石墨为单色仪,辐射源为 Cu Kα($\lambda=0.154\ 18\ \text{nm}$),加速电压及电流为 40 kV 和 100 mA,样品测量范围为 30°~90°,步长为 0.02°。用 JEOL-2010 电镜对样品形貌(TEM)及高分辨(HRTEM)进行表征,加速电压为 200 kV。通过将粉末的甲苯溶液超声分散后滴在覆有碳膜的铜网上制得 TEM 样品。利用 FEI Tecnai G2 F20 对样品形貌进行高角环形暗场扫描透射电镜(HAADF-STEM)的表征,工作电压 200 kV。

2 结果与讨论

2.1 PtCu₃ 的晶体结构及形貌

样品的 XRD 表征结果如图 1 所示。从图中可以看到,产物的衍射峰尖锐,表明其结晶性很好。所有的衍射峰均可归属到面心立方相的 PtCu₃(PDF No.35-1358, $a=0.370\ 2\ \text{nm}$),分别对应于(111), (200), (220), (311)晶面。此外,图中未出现任何明显属于 Pt 或 Cu 的衍射峰,说明合成的产物是纯的 PtCu₃ 金属化合物。

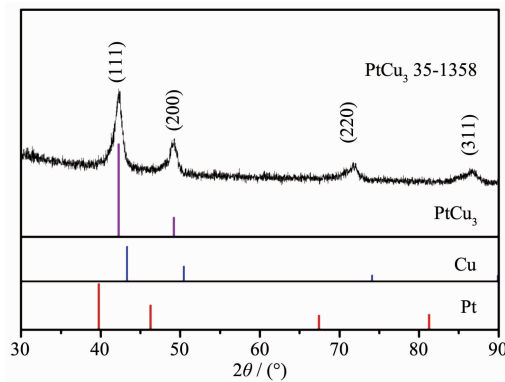
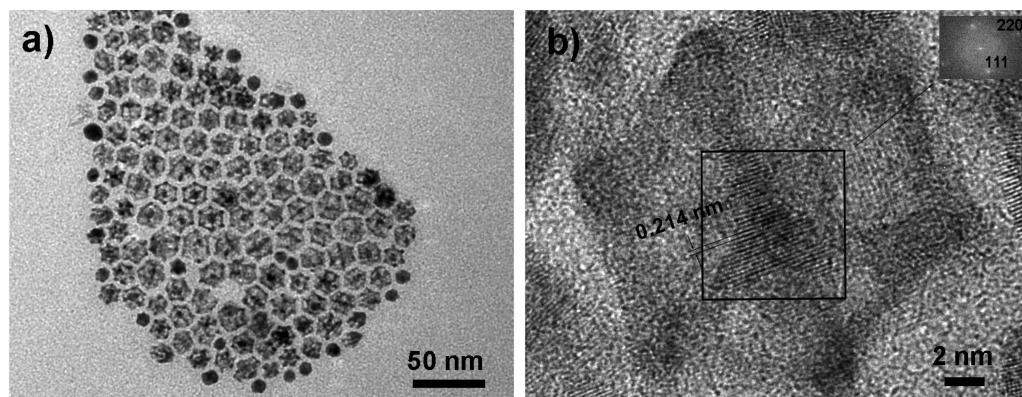
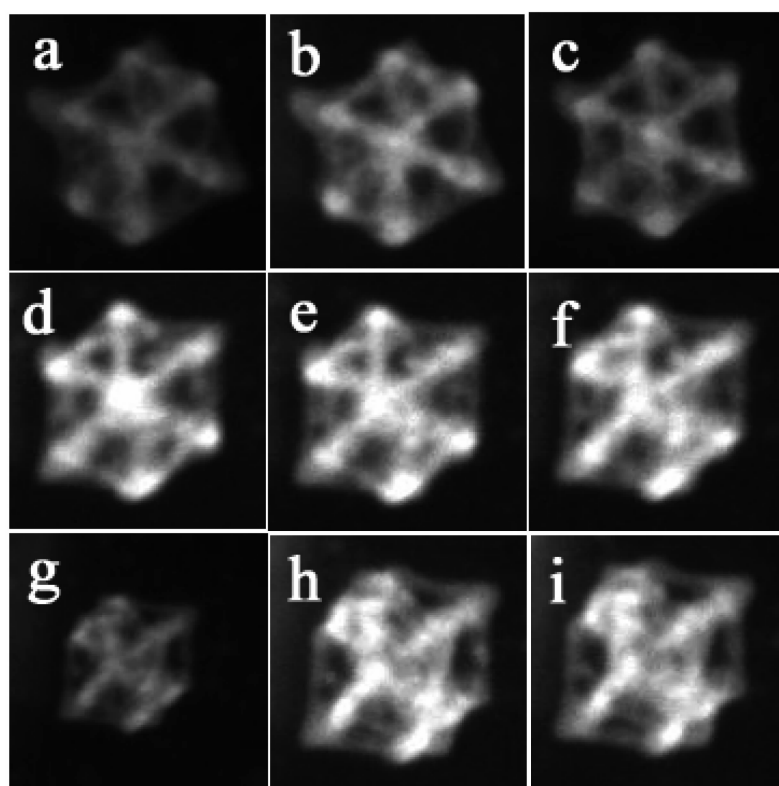


图 1 PtCu₃ 空心结构及块体 Cu、Pt、PtCu₃ 的 XRD 图

Fig.1 XRD patterns of PtCu₃ hollow structure, bulk Cu, Pt and PtCu₃

图 2 是样品的 TEM 和 HRTEM 图。从图 2(a) 可以看到,样品呈规整的近六边形笼状结构,其平均边长为 10 nm。笼状结构的产率很高,达到~95%。此外,产物的分散性很好,每个六边形之间都按一定的顺序排好,没有任何的重叠。从图 2(b) 的 HRTEM 可以进一步看到,纳米结构的中心与外围顶点之间存在明显的“脊梁”结构,进一步证实了空心笼状结构的存在。通过对 HRTEM 进行计算分析,测得样品的晶面间距为 0.214 nm,对应于面心立方相 PtCu₃ 之(111)晶面,框内图像经傅里叶变换后所得电子衍射如插图所示,这进一步证实样品是合金结构^[24]。

图 2 PtCu₃ 样品的 TEM (a)及 HRTEM (b)图Fig.2 TEM (a) and HRTEM (b) images of the obtained PtCu₃ product

(a) -25, (b) -20, (c) -10, (d) 0, (e) 5, (f) 10, (g) 15, (h) 20, (i) 25

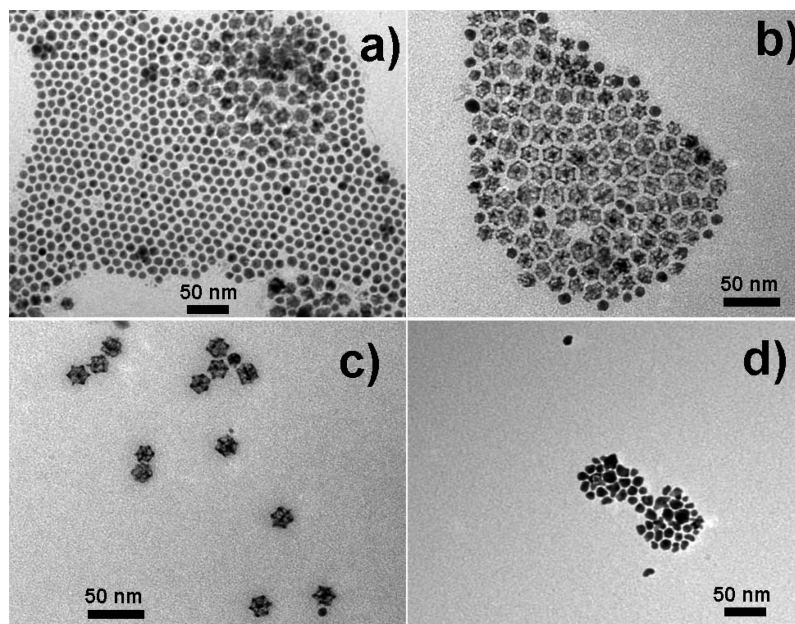
图 3 PtCu₃ 样品倾转不同角度所得 HAADF-STEM 图Fig.3 HAADF-STEM images for the obtained PtCu₃ products from different angles

为进一步确认笼状空心纳米晶,在 HAADF-STEM 模式下将 PtCu₃ 样品向两个相反方向倾转不同角度,所得结果如图 3 所示。从图 3 中 a~c,六边形的形貌越来越规整、越来越对称;从图 3 中 d~f,中心的点越来越模糊,结构也从六边形笼状结构演变成空心的笼状立方体;随着角度进一步增大(图 3 中 g~i),笼状结构的边也变得模糊不清,看起来像在一个立方体里面出现很多影像。HAADF-STEM 表明,在 50°的大范围倾转角度内观察所得样品均表

现为空心结构,在不同角度分别呈现出六边形笼状及立方体笼状。据我们所知,这是首次将 HAADF-STEM 模式用于动态、多角度地表征 PtCu₃,为观察并进一步确认其空心结构提供了有力的支撑。

2.2 PtCu₃ 空心结构对温度敏感

为考察空心结构的形成机理及温度对其形貌的影响,分别在 185, 205, 220 及 240 °C 4 个不同的温度下制备样品,其 TEM 如图 4 所示。从图 4(a)可以看到,185 °C 时产物是尺寸相对较小的实心多面



(a) 185 °C; (b) 205 °C; (c) 220 °C; (d) 240 °C

图 4 不同温度下得到的PtCu₃产物的 TEM 图Fig.4 TEM images for PtCu₃ products obtained at different temperatures

体,六边形的雏形渐渐开始显现。当温度升高至 205 °C(图 4(b)),所得样品为尺寸较大的近六边形笼状结构,其外围的六条边仍清晰可见,只是内部发生“腐蚀”而出现了空心结构。在 205 °C至 220 °C(图 4(c))这个温度区间内,产物的形貌保持良好,未出现显著的改变,但在 220 °C时空心结构的产率明显降低。随着温度进一步升至更高的 240 °C(图 4(d)),六边形空心结构被破坏,呈完全坍塌的不规则粒子,且尺寸减小。

2.3 PtCu₃ 空心结构的形成机理

据文献报道,OAm 是一种比较温和的还原剂,会选择性地优先还原标准还原电位比较高的金属^[26]。由于 Pt²⁺/Pt 的标准还原电位(1.188 V)高于 Cu⁺/Cu 的标准还原电位(0.520 V),因此 Pt²⁺在 OAm 体系中将会优先被还原。为了验证上述结论,在保持其他条件不变的条件下,本工作分别研究了 OAm 体系中仅存在 CuBr 或 *trans*-PtCl₂(NH₃)₂ 时的反应情况。将 0.3 mmol 的 CuBr 置于 3.0 mL 的 OAm 中,当温度达到 125 °C时,CuBr 完全溶解,随着温度进一步升高,溶液颜色逐渐加深,205 °C下保持 5 min 后离心纯化,得到极少量沉淀。将 0.1 mmol 的 *trans*-PtCl₂(NH₃)₂ 在 OAm 中加热反应,160 °C时完全溶解,溶液呈透明的浅黄色,随后溶液颜色加深,185 °C时即有黑色物质,表明已生成 Pt,205 °C保温 5

min 后完全变黑,离心纯化后得到大量的沉淀。与 CuBr 相比,虽然 *trans*-PtCl₂(NH₃)₂ 的投料少且完全溶解所需温度更高(160 °C>125 °C),但其生成的产物却更多,这一点也说明 Pt²⁺在 OAm 体系中较 Cu⁺更易被还原。此外,为进一步验证上述结论,我们将投料比改为 $n_{\text{Pt}^{2+}}:n_{\text{Cu}^{+}}=2:1$,所得产物 XRD 图及 TEM 图示于图 5。可看出虽然投料中 Cu 的物质的量占了 33%,但产物的 XRD 图中并未出现 Cu 的衍射峰,产物的 XRD 衍射峰可分别标定为面心立方 Pt 的(111),(200)及(220)晶面。这一现象也进一步说明在 CuBr 与 *trans*-PtCl₂(NH₃)₂ 的混合体系中,Pt²⁺较 Cu⁺易被还原。

因此,在含两种金属的混合前驱液中,Pt 首先被还原生成纳米颗粒,当纳米粒子生长到一定尺寸后与溶液中的 Cu⁺发生伽凡尼置换反应(Galvanic Replacement Reaction),生成空心结构^[26]。从上述图 4 (d)可以看到,空心结构对高温是比较敏感的,在 240 °C时,空心结构完全坍塌呈不规则粒子。这可能是由于温度升高,粒子的相互扩散速率加快,使原有的笼状结构被完全破坏。综合上述讨论,空心结构的生成可以归纳为如下两个步骤:① Pt²⁺优先被 OAm 还原生成 Pt 颗粒充当模板;② 溶液中的 Cu⁺粒子优先吸附到 Pt 粒子表面能比较高的位置并发生置换反应,生成特殊的笼状结构。

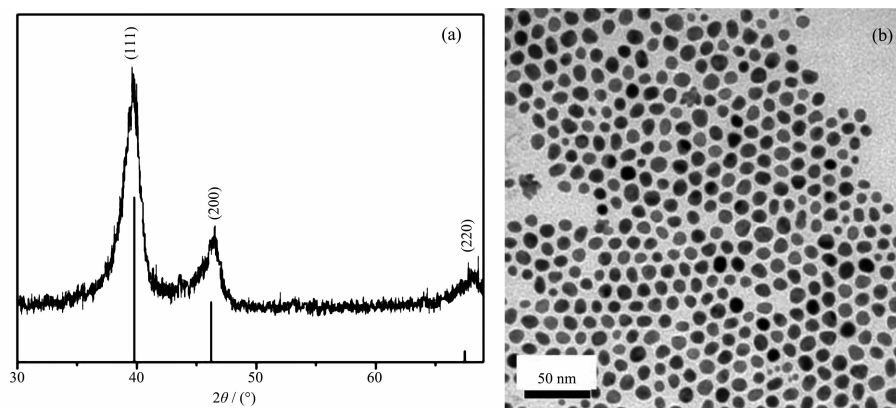


图5 前驱体投料比 $n_{\text{Pt}}:n_{\text{Cu}}=2:1$ 所得产物的 XRD 图(a)和 TEM 图(b)

Fig.5 XRD pattern (a) and TEM (b) image for product obtained with the precursor ratio of $n_{\text{Pt}}:n_{\text{Cu}}=2:1$

3 结 论

本工作选择温和的 OAm 作还原剂,利用 Pt^{2+}/Pt 的标准还原电位高于 Cu^+/Cu , 实现 Pt 的优先生成,进而与 Cu^+ 发生伽凡尼置换反应 (Galvanic Replacement Reaction), 生成六边形的笼状结构,并首次在高角环形暗场扫描透射电子显微技术 (HAADF-STEM) 模式下考察不同角度的 PtCu_3 空心笼状结构。进一步的研究结果表明, PtCu_3 空心结构对温度敏感,特别是当温度过高时,原子间的相互迁移速率变快,导致空心结构的坍塌。这种一锅法油相合成仅通过调控温度,在几分钟内就实现了产物的制备,大大缩短了合成所用的时间,节约了能源,提高了效率。

参考文献:

- [1] Xu D, Liu Z, Yang H, et al. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2009**, **48**:4217-4221
- [2] Wang C, Daimon H, Lee Y, et al. *J. Am. Chem. Soc.*, **2007**, **129**:6974-6975
- [3] XIE Xiu-Juan(解秀娟), CHEN Wen-Kai(陈文凯), SUN Bao-Zhen(孙宝珍), et al. *Acta Phys.-Chim. Sin.*(物理化学学报), **2010**, **26**(11):3047-3051
- [4] Liu Q, Yan Z, Henderson N L, et al. *J. Am. Chem. Soc.*, **2009**, **131**:5720-5721
- [5] Wang R, Xu C, Bi X, et al. *Energy Environ. Sci.*, **2012**, **5**:5281-5286
- [6] Snyder J, Fujita T, Chen M W, et al. *Nat. Mater.*, **2010**, **9**:904-907
- [7] XIONG Liang-Ping(熊亮萍), HU Sheng(胡胜), HOU Jing-Wei(侯京伟), et al. *J. Inorg. Mater.*(无机材料学报), **2011**, **26**(1):91-96
- [8] Shui J, Chen C, Li J C M. *Adv. Funct. Mater.*, **2011**, **21**:3357-3362
- [9] Suda M, Nakagawa M, Iyoda T, et al. *J. Am. Chem. Soc.*, **2007**, **129**:5538-5543
- [10] Chen S, Ferreira P J, Sheng W, et al. *J. Am. Chem. Soc.*, **2008**, **130**:13818-13819
- [11] DAI Jing-Tao(戴兢陶), DU Yu-Kou(杜玉扣), DI Guo-Qing(狄国庆), et al. *Chinese J. Inorg. Chem.*(无机化学学报), **2006**, **22**(10):1908-1910
- [12] Kang Y, Pyo J B, Ye X, et al. *ACS Nano*, **2012**, **6**:5642-5647
- [13] Wang Y, Zhou H, Sun P, et al. *J. Power Sources*, **2014**, **245**:663-670
- [14] Yaipimai W, Pornprasertsuk R. *J. Mater. Sci.*, **2013**, **48**:4059-4072
- [15] Ge X, Chen L, Kang J, et al. *Adv. Funct. Mater.*, **2013**, **23**:4156-4162
- [16] Papadimitriou S, Arnyanov S, Valova E, et al. *J. Phys. Chem. C*, **2010**, **114**:5217-5223
- [17] Yin A, Min X, Zhu W, et al. *Chem. Eur. J.*, **2012**, **18**:777-782
- [18] Zhao H, Yu C, You H, et al. *J. Mater. Chem.*, **2012**, **22**:4780-47892
- [19] Huang X, Zhang H, Guo C, et al. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2009**, **48**:4808-4812
- [20] Zhang H, Jin M, Liu H, et al. *ACS Nano*, **2011**, **5**:8212-8222
- [21] Fan N, Yang Y, Wang W, et al. *ACS Nano*, **2012**, **6**:4072-4082
- [22] Hong F, Sun S, You H, et al. *Cryst. Growth Des.*, **2011**, **11**:3694-3697
- [23] Mohl M, Dobo D, Kukovec A, et al. *J. Phys. Chem. C*, **2011**, **115**:9403-9409
- [24] Yu X, Wang D, Peng Q, et al. *Chem. Commun.*, **2011**, **47**:8094-8096
- [25] Xia B Y, Wu H B, Wang X, et al. *J. Am. Chem. Soc.*, **2012**, **134**:13934-13937
- [26] Wang D, Li Y. *Adv. Mater.*, **2011**, **23**:1044-1060