

一步法制备纳米铂/石墨烯及电催化甲醇的交流阻抗和扩散系数测定

刘文超 吕桂琴*

(北京理工大学化学学院, 北京 100081)

摘要: 采用绿色还原剂抗坏血酸, 一步法制备纳米铂/石墨烯。对其进行 X 射线衍射(XRD)、扫描电子显微镜(SEM)、透射电子显微镜(TEM)形貌结构表征, 铂纳米粒子均匀分散于纳米石墨烯片层褶皱间, 有效减少了团聚现象。运用循环伏安法(CV)和计时电流法(CA)研究纳米铂/石墨烯对甲醇电催化氧化活性和稳定性, 通过交流阻抗(EIS)定量测定, 发现铂/石墨烯比铂具有更优异的电荷传输性能, 电荷转移阻抗下降了 34.8%。计时电量法(CC)测定得到甲醇在铂/石墨烯电极的表面扩散系数为 $1.42 \times 10^{-9} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ 。与铂纳米粒子相比, 纳米铂/石墨烯对甲醇电催化氧化具有更高的活性和稳定性, 显著提高电极催化活性表面积和电荷传输及转移性能。

关键词: 铂/石墨烯; 电催化; 交流阻抗; 计时电量

中图分类号: O613.71; O614.82+6; O643.36+1

文献标识码: A

文章编号: 1001-4861(2016)07-1170-07

DOI: 10.11862/CJIC.2016.149

Nano-Pt/Graphene: One Step Synthesis and Characterization by AC Impedance and Diffusion Coefficient for Electrocatalysis of Methanol

LIU Wen-Chao LÜ Gui-Qin*

(School of Chemistry, Beijing Institute of Technology, Beijing 100081, China)

Abstract: Nano-Pt/graphene was prepared by adopting ascorbic acid as environmentally friendly reductant in one-step process. The morphology and structure of the products were characterized by powder X-ray diffraction (XRD), scanning electron microscopy (SEM) and transmission electron microscope (TEM). The results indicate that Pt nanoparticles are well dispersed in the wrinkled graphene nanosheets, which effectively prevents the aggregation of Pt nanoparticles. The electrocatalytic activity and stability of the catalysts for methanol oxidation were investigated by cyclic voltammetry (CV) and chronoamperometry (CA). AC impedance (EIS) shows that nano-Pt/graphene has superior charge transport properties than Pt nanoparticles, leading to the decrease of transfer resistance by 34.8%. Furthermore, the diffusion coefficient of methanol on Pt-G/GC is $1.42 \times 10^{-9} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ by chronocoulometry (CC). The results show that the nano-Pt/graphene has higher electrocatalytic activity and stability for methanol oxidation than Pt nanoparticles, which could significantly increase the catalytic active surface area of the electrode and accelerate charge transport and transfer performance.

Keywords: Pt/graphene; electrocatalytic; AC impedance; chronocoulometry

石墨烯是由 sp^2 杂化碳原子紧密堆积形成的二维蜂巢晶格的单层结构^[1], 具有独特的光学、电学、导电性、机械性能, 在燃料电池、太阳能电池、电化

学催化等领域应用广泛^[2-4]。铂是甲醇燃料电池的常用催化剂, 但催化剂中毒及稳定性差直接影响其性能, 因此, 制备均匀分散的铂/石墨烯催化剂对研究

收稿日期: 2016-02-09。收修改稿日期: 2016-05-02。

国家自然科学基金(No.21303007, 21271026)资助项目。

*通信联系人。E-mail: lvy@bit.edu.cn

甲醇燃料电池具有重要意义。目前,铂/石墨烯的制备方法主要有化学还原法和电化学沉积法,化学还原法通常使用水合肼、硼氢化钠、乙二醇等还原剂^[5-7],操作简单,但还原剂毒性较大,危害环境;而抗坏血酸具有温和的还原能力和无毒属性,可作为绿色还原剂^[8]。电化学沉积法主要有恒电流沉积和循环伏安法,可使纳米铂/石墨烯沉积在电极表面,但电极表面并不均匀^[9-10]。

本文以抗坏血酸作绿色还原剂,一步法制备纳米铂/石墨烯,采用X射线衍射(XRD)、扫描电子显微镜(SEM)、透射电子显微镜(TEM)进行形貌和结构表征。并对纳米铂/石墨烯进行电化学测定,包括循环伏安(CV)、计时电流(CA)、计时电量(CC)和交流阻抗(EIS)。交流阻抗测量是以小振幅正弦波电位为扰动信号,具有较高的灵敏度,目前应用于各种电化学体系,这对研究电极材料电子传导性有重要作用,为电极性能和应用提供详细的理论依据^[11]。Yen等^[12]制备的铂/石墨烯作为染料敏化太阳能电池的对电极,通过交流阻抗测定表明石墨烯的加入,提高了表面电子传递速率,降低了内部阻抗。牛玉莲等^[13]制备的石墨烯/铂应用于苯二酚的电化学检测,测定交流阻抗谱图,但未进行谱图拟合。本文对比测定纳米铂/石墨烯与铂的交流阻抗谱,建立等效电路进行拟合,结果表明纳米铂/石墨烯比纯铂的电荷转移阻抗下降了34.8%;在整个频率范围内,电极过程主要受扩散控制。继而采用计时电量法^[14-15]测定甲醇在纳米铂/石墨烯和铂电极表面的扩散系数,目前甲醇在纳米铂/石墨烯修饰电极表面的扩散系数未见报道。

1 实验部分

1.1 试剂和仪器

天然鳞片石墨(青岛晨阳石墨有限公司),抗坏血酸、氯铂酸(国药集团化学试剂有限公司),*N,N*-二甲基甲酰胺、无水甲醇(北京化工厂),Nafion(5%,*w/w*, Alfa Aesar),所用试剂均为分析纯。

电化学测定采用CHI660C电化学工作站(上海辰华仪器有限公司)和Autolab PGSTAT204(瑞士万通中国有限公司);XRD采用X'Pert PRO MPD型X射线粉末衍射仪(荷兰PANalytical公司),以Cu K α ($\lambda=0.154\ 06\ \text{nm}$)为辐射源,管电压40 kV,管电流100 mA,扫描范围 $5^\circ\sim 80^\circ(2\theta)$,扫描速度 $10^\circ\cdot\text{min}^{-1}$;JSM-7500F型场发射扫描电子显微镜(日本

JEOL公司)和JEM-2100型透射电子显微镜(日本JEOL公司)的加速电压分别为5 kV和200 kV; Nicolet iS5傅立叶变换红外光谱仪(美国thermo scientific公司)。

1.2 纳米铂/石墨烯制备

将浓硫酸15 mL、过硫酸钾5 g和五氧化二磷5 g混合后在水浴条件下加热至80 $^\circ\text{C}$,加入天然鳞片石墨10 g,保持温度反应6 h。室温冷却后,去离子水多次抽滤洗涤至滤液呈中性,室温干燥^[16]。取上述产物3 g和硝酸钠2 g加入浓硫酸70 mL中,在冰水浴条件下超声反应1 h。磁力搅拌下缓慢加入高锰酸钾10 g,搅拌反应2 h,控制体系温度低于10 $^\circ\text{C}$,防止局部温度过高,反应结束后转移至38 $^\circ\text{C}$ 水浴中,超声反应40 min。将低温去离子水200 mL缓慢加入混合液中,置于95 $^\circ\text{C}$ 水浴中搅拌反应30 min,加入去离子水100 mL中止反应,缓慢加入30%过氧化氢20 mL,反应15 min,溶液变为亮黄色。用体积比1:1的盐酸溶液30 mL过滤除去金属离子, $3\ 000\ \text{r}\cdot\text{min}^{-1}$ 低速离心并用去离子水多次洗涤至溶液为中性,直到检测滤液中无 SO_4^{2-} (用 BaCl_2 溶液),真空烘干得到氧化石墨^[17]。

将氧化石墨50 mg分散于100 mL去离子水中,超声1 h后形成均匀的棕黄色分散液,加入适量 $4\ \text{mg}\cdot\text{mL}^{-1}$ 氯铂酸,超声1 h达到充分混合,使铂的前驱体均匀分散。加入抗坏血酸500 mg,恒温50 $^\circ\text{C}$ 超声1 h形成黑色悬浮液,分别用乙醇和去离子水多次离心洗涤至中性,直至上清液无剩余抗坏血酸,40 $^\circ\text{C}$ 真空干燥,纯铂催化剂用相同方法制备。

1.3 电化学测定

纳米铂/石墨烯工作电极的制备:玻碳电极(GC, $d=3\ \text{mm}$)依次用1.0、0.3和0.05 μm 的 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 进行抛光,用无水乙醇和水超声清洗。将铂/石墨烯2 mg加入*N,N*-二甲基甲酰胺1.0 mL与5% Nafion 10 μL 中,超声分散为均匀黑色悬浮液。取5 μL 滴涂于玻碳电极表面,烧杯罩住自然晾干,即得到铂/石墨烯/玻碳电极,表示为Pt-G/GC,用相同方法制备Pt/GC进行对比测定。

电化学测定为三电极系统:Pt-G/GC和Pt/GC为工作电极,参比电极为饱和甘汞电极(SCE,电位值均相对于此参比电极),铂片电极为对电极。测定体系为 $0.5\ \text{mol}\cdot\text{L}^{-1}\ \text{CH}_3\text{OH}+0.5\ \text{mol}\cdot\text{L}^{-1}\ \text{H}_2\text{SO}_4$ 溶液和 $0.5\ \text{mol}\cdot\text{L}^{-1}\ \text{H}_2\text{SO}_4$ 溶液,循环伏安扫描范围 $-0.2\sim 1.0\ \text{V}$,扫描速率 $50\ \text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$;交流阻抗测定体系为5

$\text{mmol} \cdot \text{L}^{-1} \text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]/\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6](1:1)$, 物质的量之比, 下同) + $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{KCl}$ 溶液, 开路电压 0.224 V , 交流微扰电压 5 mV , 频率 $0.1 \text{ Hz} \sim 100 \text{ kHz}$, 测定温度为 298 K 。

2 结果与讨论

2.1 纳米铂/石墨烯的制备

纳米铂/石墨烯的形成过程如图 1 所示, 虽然氧化石墨与氯铂酸被抗坏血酸共还原, 但在实验过程中氧化石墨优先被抗坏血酸还原生成石墨烯, 由于石墨烯具有极大的比表面积和优异的吸附性能, 当其与氯铂酸溶液接触时, 铂离子通过静电吸引和物理吸附作用吸附于石墨烯片层, 从而形成纳米铂/石墨烯。反应过程中, 超声波所产生的高能量使氧化石墨分散均匀, 生成的石墨烯片层容易发生剥离, 从而保证石墨烯与铂的良好接触, 同时也有效避免铂纳米粒子团聚, 使其均匀分散于石墨烯片层。

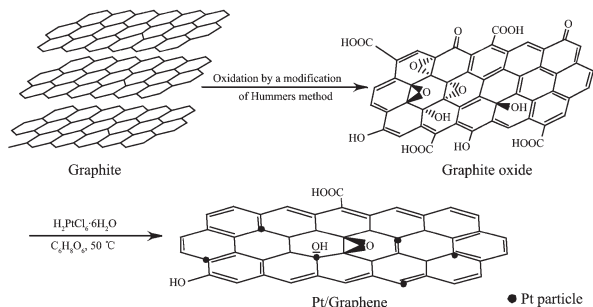


图 1 纳米铂/石墨烯催化剂的合成路径

Fig.1 Illustration of the synthesis procedures of nano-Pt/graphene catalyst

2.2 结构与形貌表征

如图 2 所示, 氧化石墨在 10.7° 处有一明显的特征峰, 2θ 为 26.5° 处有天然鳞片石墨的特征峰, 当 26.5° 的峰消失而 10.7° 出现峰时, 表明天然鳞片石

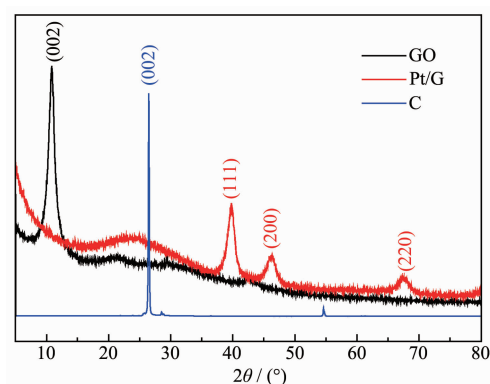


图 2 鳞片石墨、氧化石墨、纳米铂/石墨烯的 XRD 图

Fig.2 XRD patterns of graphite, graphite oxide and nano-Pt/graphene

墨已被氧化, 得到氧化石墨^[18]。强的衍射峰为 39.8° 、 46.3° 和 67.5° , 与铂晶体的面心立方结构(111)、(200)和(220)面相一致^[19], 表明氯铂酸被还原为铂。石墨烯在 23.6° 处有一宽衍射峰, 这与石墨的衍射峰位置相近, 但衍射峰变宽, 强度减弱。这是由于还原后石墨片层尺寸更加缩小, 晶体结构的完整性下降, 无序度增加^[20]。表明含氧功能基团被抗坏血酸完全还原, 制备得到纳米铂/石墨烯。

根据 Scherrer 公式^[21]通过 Pt(111)面估算纳米粒子的平均粒径:

$$D = \frac{K\lambda}{B \cos \theta} \quad (1)$$

式中, D 为纳米粒子的平均粒径, K 为 Scherrer 常数 ($K=0.89$), λ 为 X 射线波长 (0.15406 nm), B 为晶胞参数(111)衍射峰的半峰宽(rad), θ 代表(111)面对应的衍射角度($^\circ$)。计算得到纳米铂/石墨烯的平均粒径为 16 nm , 与 SEM 和 TEM 结果相符。

由图 3(A)中纳米铂/石墨烯的 SEM 图看出, 石墨烯呈柔纱状, 铂很好地分散于纳米石墨烯片层褶

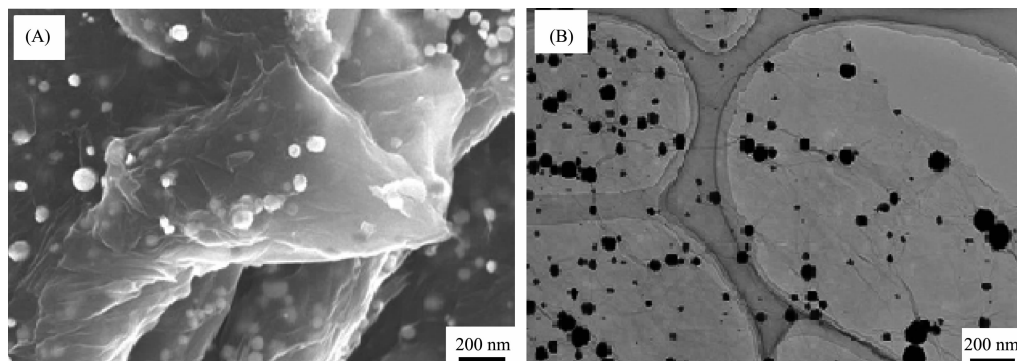


图 3 纳米铂/石墨烯的 SEM (A)和 TEM (B)图

Fig.3 SEM (A) and TEM (B) images of nano-Pt/graphene

皱间。由图 3(B)中纳米铂/石墨烯的 TEM 图,可以清楚地看到比较浅的带有褶皱的石墨烯的背底,充分表明石墨烯片层结构在还原过程中得以完整保存,铂很好的分散在石墨烯片层,避免发生团聚。

从鳞片石墨、氧化石墨和铂/石墨烯的 FT-IR 光谱(图 4)看出,天然鳞片石墨在 $3\,500\text{ cm}^{-1}$ 附近有 1 个弱吸收峰,氧化石墨图谱表明不同含氧基团的存在:在 $3\,400\text{ cm}^{-1}$ 附近有归属于 -OH 的较强较宽的吸收峰, $1\,739\text{ cm}^{-1}$ 和 $1\,380\text{ cm}^{-1}$ 处吸收峰为羧基 C=O 和 C-O 伸缩振动, $1\,072\text{ cm}^{-1}$ 处吸收峰为烷氧基 C-O 伸缩振动,表明石墨被充分氧化。当氧化石墨和氯铂酸共还原后,原先在 $1\,739\text{ cm}^{-1}$ 、 $1\,380\text{ cm}^{-1}$ 和 $1\,072\text{ cm}^{-1}$ 处的吸收峰明显减弱或消失,表明氧化石墨还原为石墨烯。

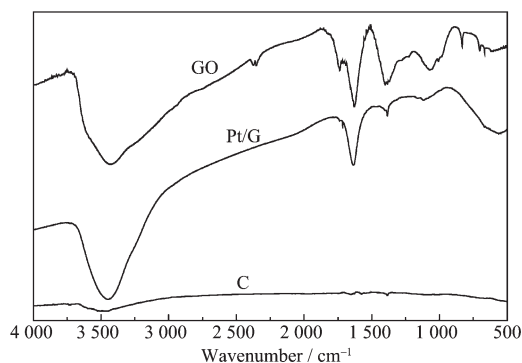


图4 石墨、氧化石墨和铂/石墨烯的 FTIR 图谱

Fig.4 FTIR spectra of graphite, graphite oxide and nano-Pt/graphene

2.3 电化学活性表面积测定

电化学活性表面积(ECSA)是评估催化剂活性位点非常重要的参数,表现了电极表面传输电子的

导电路径。Pt-G/GC 和 Pt/GC 在 $0.5\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}\text{ H}_2\text{SO}_4$ 溶液中进行 CV 测定,结果如图 5(A)所示。图中包括 3 个电位区域:(1)一对可逆的氢吸附和脱附峰($-0.2\sim 0.1\text{ V}$);(2)双电层形成($0.1\sim 0.3\text{ V}$);(3)铂的氧化还原($0.3\sim 1.0\text{ V}$)。ECSA 值可通过双电层校正后测定氢吸附/脱附所需的电荷量(Q_H)计算得到^[22]:

$$\text{ECSA} = \frac{Q_H}{0.21m_{\text{Pt}}} \quad (2)$$

Q_H 为氢脱附/吸附电荷量($\text{mC}\cdot\text{cm}^{-2}$), m_{Pt} 为电极表面 Pt 负载量 ($\text{g}\cdot\text{cm}^{-2}$),0.21 为氧化铂表面单层 H_2 所需电荷量($\text{mC}\cdot\text{cm}^{-2}$)。得到 Pt-G/GC 和 Pt/GC 的 ECSA 值为 $44\text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$ 和 $29\text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$, 表明纳米铂/石墨烯有更高的电催化性能。

2.4 电催化性能测定

Pt-G/GC 和 Pt/GC 在 $0.5\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}\text{ CH}_3\text{OH}+0.5\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}\text{ H}_2\text{SO}_4$ 溶液中进行 CV 测定, 结果如图 5(B)所示。图中 $0.6\sim 0.7\text{ V}$ 为甲醇阳极氧化峰,反向扫描过程为去除在正向扫描形成的不完全氧化的中间分子(如 CO)的氧化峰。阳极峰电流密度(I_f)和向前扫描的初始电位可以评价催化剂对甲醇的电催化性能,一个高的阳极峰电流密度 I_f 和更负的初始电位表示更高的电催化活性。如表 1 所示,Pt-G/GC 和 Pt/GC 的 I_f 为 2.91 和 1.20 mA , 初始电位由 0.35 降为 0.20 V 。正向峰电流(I_f)与反向峰电流(I_b)的比值 I_f/I_b 常用以评估铂催化剂的抗中毒活性,较高 I_f/I_b 值表示更完全的甲醇氧化和更少的类似 CO 的分子堆积在催化剂表面,表示更好的抗毒性。由表 1 可见,铂/石墨烯对甲醇氧化有更高的电催化活性和抗毒活性。

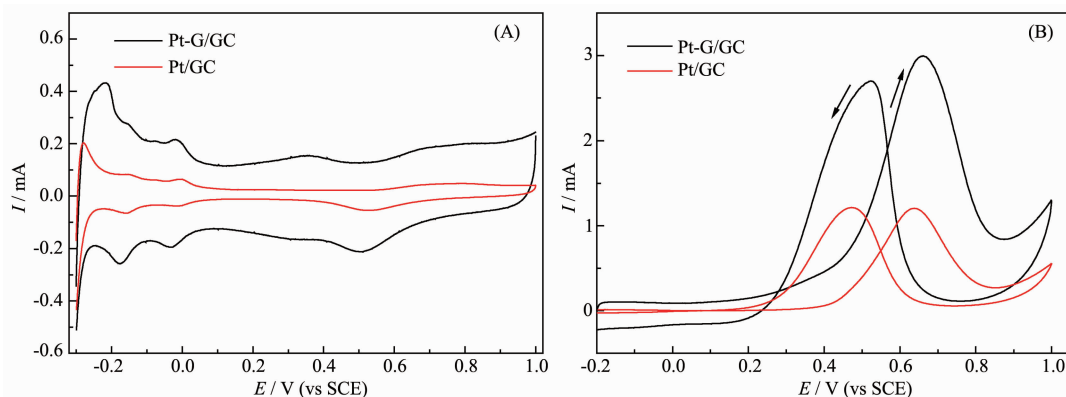


图5 Pt-G/GC 和 Pt/GC 在 $0.5\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}\text{ H}_2\text{SO}_4$ 溶液 (A)和 $0.5\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}\text{ CH}_3\text{OH}+0.5\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}\text{ H}_2\text{SO}_4$ 溶液 (B)中循环伏安图

Fig.5 Cyclic voltammograms on Pt-G/GC and Pt/GC in $0.5\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}\text{ H}_2\text{SO}_4$ solution (A) and in $0.5\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}\text{ CH}_3\text{OH}+0.5\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}\text{ H}_2\text{SO}_4$ solution (B)

表 1 Pt-G/GC 和 Pt/GC 对甲醇电催化活性比较

Table 1 Comparison of electrocatalytic activity of methanol oxidation on Pt-G/GC and Pt/GC

Catalyst	Onset potential	Forward sweep		Reverse sweep		I_f/I_b
	E/V	E/V	I_f/mA	E/V	I_b/mA	
Pt/graphene	0.20	0.661	2.91	0.562	2.50	1.16
Pt	0.35	0.637	1.20	0.541	1.21	0.99

2.5 稳定性

Pt-G/GC 和 Pt/GC 在 $0.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{CH}_3\text{OH} + 0.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{H}_2\text{SO}_4$ 溶液中进行 CA 测定, 结果如图 6 所示。在最初阶段, Pt-G/GC 和 Pt/GC 恒电势电流密度衰减很快, 可能是因为在甲醇电催化过程中形成中

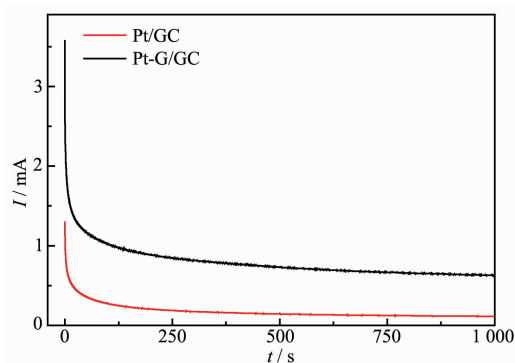


图 6 Pt-G/GC 和 Pt/GC 在 $0.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{CH}_3\text{OH} + 0.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{H}_2\text{SO}_4$ 溶液计时电流曲线

Fig.6 Chronoamperometric curves on Pt-G/GC and Pt/GC in $0.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{CH}_3\text{OH} + 0.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{H}_2\text{SO}_4$ solution

间组分(如 CO_{ads} 和 CHO_{ads}), 并且很快达到一个稳定阶段。在整个测定过程中 Pt-G/GC 比 Pt/GC 有更高的电流密度, 这与 CV 结果相一致, 表明 Pt-G/GC 比 Pt/GC 对甲醇有更高的电催化活性和稳定性。这可能是因为铂纳米粒子与石墨烯层的协同作用, 使催化反应活性位点增加和电荷转移速率增加。

2.6 交流阻抗测定

图 7(A) 为 GC、Pt/GC 和 Pt-G/GC 在 $5 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1} \text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]/\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6](1:1) + 0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{KCl}$ 溶液的交流阻抗谱图, (B) 为等效电路图。图 7(A) 中高频半圆部分以电荷转移控制过程为主, 半圆直径代表电荷转移阻抗 R_{ct} , 属于动力学控制过程, 低频线性部分图谱显示为一条斜率接近于 1 的直线, 电极过程属于扩散控制过程 (Z_w), R_s 表示从参比电极到研究电极的溶液电阻, C_d 是双电层电容。从表 2 中数据可知, Pt-G/GC 具有最大的 C_d 值, 表明该电极的真实面积最大, 即 Pt-G/GC 具有最大的比表面积, 与 ECSA 结果相一致。Pt-G/GC 和 Pt/GC 的电荷转移阻

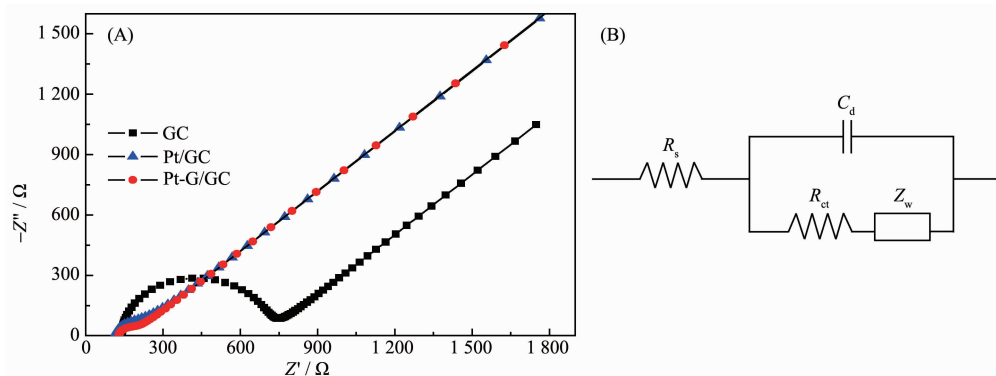


图 7 (A) GC、Pt/GC 和 Pt-G/GC 在 $5 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1} \text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]/\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6](1:1) + 0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{KCl}$ 溶液的交流阻抗图; (B) 等效电路

Fig.7 (A) Nyquist plots of EIS for bare GC, Pt-G/GC and Pt/GC in $5 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1} \text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]/\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6](1:1) + 0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{KCl}$ solution; (B) Equivalent circuit

表 2 GC、Pt/GC 和 Pt-G/GC 交流阻抗等效电路的拟合

Table 2 Fitted values of EIS equivalent circuit on GC, Pt/GC and Pt-G/GC

Electrode	Potential / V	R_s / Ω	$C_d / \mu\text{F}$	R_{ct} / Ω	$Z_w / \text{m}\Omega$
GC	0.224	140.6	0.320	557.4	—
Pt/GC	0.224	117.2	1.043	90.83	0.566
Pt-G/GC	0.224	130.1	2.112	59.18	0.537

抗分别为 $59.18\ \Omega$ 和 $90.83\ \Omega$, 石墨烯的加入使催化剂的电荷转移阻抗下降了 34.8%, 表明纳米铂/石墨烯导电性比铂强。由此可见, 在整个频率范围内, 电极过程主要受扩散控制。这与石墨烯良好的导电率以及石墨烯和铂之间的紧密接触有关, 表明 Pt-G/GC 比 Pt/GC 具有更加优异的电荷传输性能。

2.7 扩散系数 D 测定

当工作电极电位从不发生反应的初始电位 E_1 , 阶跃到能够以极限扩散电流发生反应的电位 E_2 , 并保证电极过程处于扩散控制, 这时电量与时间平方根曲线的渐近线满足 Anson 方程^[23]。根据甲醇的循

环伏安测定结果, 设定初始电位 E_1 为 0 V, 阶跃电位 E_2 为 0.66 V, 在 0.66 V 保持 5 s。当 E_2 为 0.67 V 时, 与 E_2 为 0.66 V 时的计时电量曲线完全重合, 表明测定过程属于扩散控制, 电极表面的电子转移速率符合 Anson 方程。图 8 为 Pt-G/GC(A) 和 Pt/GC(B) 在 $0.5\ \text{mol}\cdot\text{L}^{-1}\ \text{CH}_3\text{OH}+0.5\ \text{mol}\cdot\text{L}^{-1}\ \text{H}_2\text{SO}_4$ 溶液的计时电量曲线, 在 $Q-t$ 曲线上均匀取点, 作 $Q-t^{1/2}$ 关系 (图 8 插图), 得到渐近线方程分别为 $Q=1.355\ 422t^{1/2}-0.003\ 11(R=0.999\ 03)$ 和 $Q=0.734\ 52t^{1/2}-0.300\ 34(R=0.997\ 66)$, 计算得到 298 K 时甲醇的扩散系数分别为 $1.42\times 10^{-9}\ \text{cm}^2\cdot\text{s}^{-1}$ 和 $1.40\times 10^{-9}\ \text{cm}^2\cdot\text{s}^{-1}$ 。

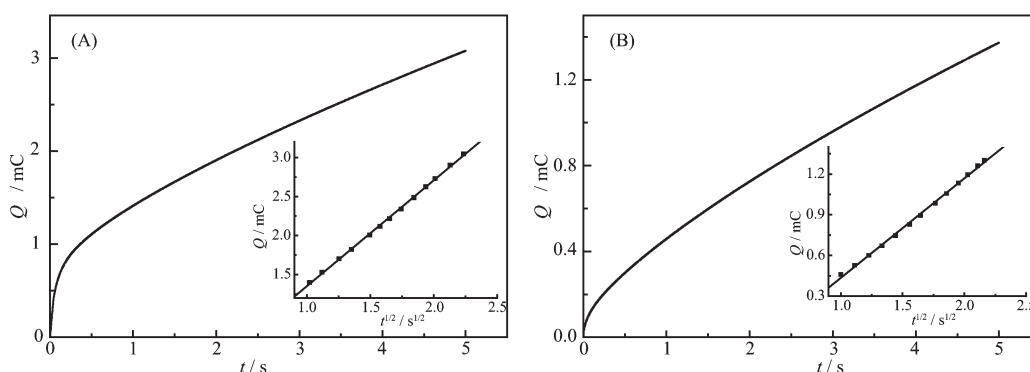


图 8 Pt-G/GC (A) 和 Pt/GC (B) 在 $0.5\ \text{mol}\cdot\text{L}^{-1}\ \text{CH}_3\text{OH}+0.5\ \text{mol}\cdot\text{L}^{-1}\ \text{H}_2\text{SO}_4$ 溶液中的计时电量曲线

Fig.8 Chronocoulometric curves for Pt-G/GC (A) and Pt/GC (B) in $0.5\ \text{mol}\cdot\text{L}^{-1}\ \text{CH}_3\text{OH}+0.5\ \text{mol}\cdot\text{L}^{-1}\ \text{H}_2\text{SO}_4$

3 结 论

本文采用廉价易得、绿色环保的抗坏血酸作为还原剂, 一步法超声制备纳米铂/石墨烯, 减少化学试剂污染环境, 电化学测定结果表明纳米铂/石墨烯比纯铂有更强的电催化活性和稳定性, 交流阻抗定量表达铂/石墨烯比铂具有更优异的电荷传输性能, 主要原因是石墨烯的引入, 增加了电极的活性表面积并且电子转移能力增强, 从而提高了催化剂的催化活性和抗中毒能力。298 K 时甲醇在铂/石墨烯电极的扩散系数为 $1.42\times 10^{-9}\ \text{cm}^2\cdot\text{s}^{-1}$ 。

参考文献:

- [1] Geim A K, Novoselov K S. *Nat. Mater.*, **2007**, *6*(3):183-191
- [2] Wan L, Zhang Q, Wang S, et al. *J. Mater. Sci.*, **2015**, *50*(12): 4412-4421
- [3] Xie W, Zhang F, Wang Z, et al. *J. Electroanal. Chem.*, **2016**, *761*:55-61
- [4] Men X, Chen H, Chang K, et al. *Appl. Catal. B*, **2016**, *187*: 367-374

- [5] Xu C, Wang X, Zhu J. *J. Phys. Chem. C*, **2008**, *112*(50):1984-19845
- [6] Stankovich S, Dikin D A, Piner R D, et al. *Carbon*, **2007**, *45* (7):1558-1565
- [7] Shin H J, Kim K K, Benayad A, et al. *Adv. Funct. Mater.*, **2009**, *19*(12):1987-1992
- [8] Zhang J, Yang H, Shen G, et al. *Chem. Commun.*, **2010**, *46* (7):1112-1114
- [9] Woo S, Lee J, Park S K, et al. *Curr. Appl. Phys.*, **2015**, *15* (3):219-225
- [10] Jiang Y, Lu Y, Li F, et al. *Electrochem. Commun.*, **2012**, *19*: 21-24
- [11] Bard A J, Faulkner L R, Translated by SHAO Yuan-Hua (邵元华), ZHU Guo-Yi (朱果逸), DONG Xian-Dui (董献堆), et al. *Electrochemical Methods Fundamentals and Applications*. 2nd Ed. (电化学方法原理和应用, 2 版). Beijing: Chemical Industry Press, **2005**:256-270
- [12] Yen M Y, Teng C C, Hsiao M C, et al. *J. Mater. Chem.*, **2011**, *21*(34):12880-12888
- [13] NIU Yu-Lian (牛玉莲), XIAO Xue-Qing (肖雪清), GU Zhi-Guo (顾志国), et al. *Chinese J. Inorg. Chem.* (无机化学学报), **2012**, *28*(4):751-756

- [14] LÜ Gui-Qin(吕桂琴), MA Shu-Xian(马淑贤). *J. Beijing Inst. Technol.*(北京理工大学学报), **2014**,**34**(6):650 -654
- [15] Hou G, Parrondo J, Ramani V, et al. *J. Electrochem. Soc.*, **2014**,**161**(3):F252-F258
- [16] Kovtyukhova N I, Ollivier P J, Martin B R, et al. *Chem. Mater.*, **1999**,**11**(3):771-778
- [17] ZOU Zheng-Guang(邹正光), YU Hui-Jiang (俞惠江), LONG Fei(龙飞), et al. *Chinese J. Inorg. Chem.*(无机化学学报), **2011**,**27**(9):1753-1757
- [18] HUANG Qiao(黄桥), SUN Hong-Juan(孙红娟), YANG Yong-Hui(杨勇辉). *Chinese J. Inorg. Chem.*(无机化学学报), **2011**,**27**(9):1721-1726
- [19] LU Li-Xin(卢立新), WANG Xin-Dong(王新东). *Nonferrous Met. Sci. Eng.*(有色金属科学与工程), **2015**,**6**(3):40-44
- [20] MA Wen-Shi(马文石), ZHOU Jun-Wen(周俊文), CHENG Shun-Xi(程顺喜). *J. Chem. Eng. Chinese Univ.*(高校化学工程学报), **2010**,**24**(4):719-722
- [21] Li W, Liang C, Zhou W, et al. *J. Phys. Chem. B*, **2003**,**107**(26):6292-6299
- [22] Pozio A, De Francesco M, Cenni A, et al. *J. Power Sources*, **2002**,**105**(1):13-19
- [23] ZHAO Peng(赵鹏), FANG Hui-Jue(方慧珏), XUE Teng(薛腾), et al. *Acta Phys.-Chim. Sin.*(物理化学学报), **2005**,**21**(11):1235-1239