金催化-还原策略制备单原子层铂的Au@Pt核壳结构及电催化应用

李晓坤¹, 张友林², 王晓文³, 陈卫^{1*}

1. 中国科学院长春应用化学研究所, 电分析化学国家重点实验室, 长春 130022

2. 中国科学院长春光学精密机械与物理研究所, 发光学及应用国家重点实验室, 长春 130033

3. 江西省余干第二中学, 余干 335100

*通讯作者, E-mail: weichen@ciac.ac.cn

收稿日期: 2016-11-28; 接受日期: 2016-12-23; 网络版发表日期: 2017-04-17

国家自然科学基金(编号: 21405149, 21575134, 21633008, 21275136)和国家重点基础研究发展计划(编号: 2016YFA0203200)资助项目

摘要 在15 nm金纳米粒子(Au NPs)和4-(2-羟乙基)-哌嗪乙磺酸(HEPES)混合溶液中, Pt^{2+} 在金催化作用下被HEPES还原为Pt原子并沉积于Au NPs表面, 常温下制备了单原子层Pt包覆Au核的核壳纳米结构(Au@Pt NPs). 通过紫外可见吸收光谱(UV-Vis)、高分辨透射电镜(HRTEM)、X射线衍射(XRD)、X射线光电子能谱(XPS)以及电感耦合等离子体-原子发射光谱(ICP-AES)等对材料的晶体结构和形貌进行了表征. 电化学测试表明, 表面具有单原子层铂的Au@Pt NPs对氧气还原反应表现了良好的电催化性能, 在碱性溶液中其电化学活性面积(ECSA, $183.40 \text{ cm}^2/\text{mg}_{\text{Pt}}$)和质量活性(-0.075 V 下为 $573.2 \text{ mA}/\text{mg}_{\text{Pt}}$)分别为商业Pt/C催化剂($102 \text{ cm}^2/\text{mg}_{\text{Pt}}$ 和 $113.39 \text{ mA}/\text{mg}_{\text{Pt}}$)的1.72和5.06倍.

关键词 金催化-还原, 电催化剂, 单原子层, 核壳结构, 氧还原反应

1 引言

随着人类对能源需求的持续增加和石油燃料储备的不断减少, 寻找清洁有效的能源是目前人类面临的重大挑战之一^[1]. 燃料电池技术因具有高能量密度和高能量转化效率等优异特性, 已经被认为是最具潜力的清洁能源^[2,3]. 鉴于燃料电池中的电化学反应、物质传输以及能量转化主要发生在电极与电解质界面上, 电催化剂性能对燃料电池的化学能转变为电能的效率起着至关重要的作用. 在众多的电催化剂

中, 铂基(Pt)催化材料仍是目前应用于燃料电池中催化性能最好的催化剂^[4-6]. 但是, Pt价格昂贵、储量少以及铂基催化剂不稳定等缺点^[7], 使得燃料电池在商业应用方面面临严峻挑战. 因此, 发展新型铂基催化剂, 尽可能降低Pt的使用并提高其催化性能是相关研究领域的一个重要课题^[8,9].

基于此, 各种形貌的铂基二元或多元金属催化剂, 如核壳结构及合金结构, 已经被广泛研究^[10-13]. 其中, 将Pt包覆于非铂金属核表面得到核壳结构的催化剂是一种降低铂用量的有效方式之一^[14]. 因核-壳金属间

引用格式: 李晓坤, 张友林, 王晓文, 陈卫. 金催化-还原策略制备单原子层铂的Au@Pt核壳结构及电催化应用. 中国科学: 化学, 2017, 47: 655-662
Li X, Zhang Y, Wang X, Chen W. Synthesis of Au@Pt core-shell nanoparticles with a monolayer Pt shell using the Au-catalytic-reduction strategy and the application in electrocatalysis. *Sci Sin Chim*, 2017, 47: 655-662, doi: [10.1360/N032016-00211](https://doi.org/10.1360/N032016-00211)

的相互作用, Pt壳的电催化活性可得到有效调控和提高. 例如, 金-铂核壳结构因其(金)核(铂)壳晶格错配作用使其催化性能优于单纯的Pt催化材料^[15-18]. 在目前合成的核壳材料中, Pt壳厚度一般为2~5 nm^[19]. 从原理上, 只有材料表面的Pt原子能够提供催化活性位点, 而大量的内部原子并没有参与催化过程. 因此, 从Pt的利用最大化角度考虑, 在其他材料表面包覆一个单原子层的Pt壳是最佳的Pt层厚度^[20]. 但是, 获得单原子层Pt壳厚度需要依据核的尺寸对Pt的用量进行精确计算和严格控制. 基于目前已报道的合成方法, 很难获得尺寸一致的内核纳米粒子. 因此, 在非Pt材料的内核上精确控制单原子层厚度的Pt壳是非常困难的^[21]. 但是, 已有研究者对合成单原子Pt层的核壳结构进行了成功的尝试. Hunt等^[22]利用多步、高温、自组装的方法合成出以碳化钨为核、Pt为壳的核壳结构, Pt壳厚度可控制在亚原子层~几层Pt原子范围. Wang等^[23]利用Cu和Pt的取代反应在AuCu合金表面合成出1~2个原子层厚度的Pt壳. Dai和Chen^[24]使用共沉积方法获得了一系列Au/Pt原子比率的碳负载的Au@Pt纳米结构. 以上这些结构都表现了良好的电催化性能.

在此, 本课题组首次利用金催化-还原策略在金纳米粒子(Au NPs)表面合成单原子Pt层厚度的核壳纳米结构Au@Pt NPs. 利用尺寸为15 nm的Au NPs作为内核和催化剂, 4-(2-羟乙基)-哌嗪乙磺酸(HEPES)作为还原剂, 将Pt²⁺离子催化还原为Pt原子. Pt原子沉积到Au NPs表面. 当所有的Au NPs表面覆盖Pt原子后, 催化还原反应停止, 得到单原子Pt层包覆的核壳纳米结构Au@Pt NPs. 本方法具有如下优点: 首先, 使用金催化-还原策略可获得单层Pt原子包覆的Au@Pt NPs核壳结构纳米粒子. 该合成体系是基于金表面催化进行的反应, 可以很好地控制金表面的Pt原子层厚度. 当Au NPs表面覆盖单层Pt原子后, 溶液中可能过量的Pt²⁺不会对形成的核壳结构产生影响. 因此在合成过程中, 无需考虑作为内核的Au NPs尺寸是否均一, 也无需对Pt的用量进行精确控制, 大大简化了反应过程. 其次, 该合成方法简单快速. 基于金催化-还原策略, 合成条件在室温下进行, 反应时间小于2 h, 处理过程简单, 不使用强酸、强碱溶剂. 另外, 合成的Au@Pt NPs纳米结构表现了良好的氧还原电催化性能. 我们期望, 该催化-还原策略可用于合成其他单原子层包覆的核壳结构的电催化剂.

2 实验部分

2.1 试剂与仪器

K₂PtCl₄和HAuCl₄·3H₂O购买于Sigma-Aldrich公司(美国). 4-(2-羟乙基)-哌嗪乙磺酸(HEPES)购于鼎国生物技术有限公司(北京, 中国). 其他分析纯试剂购于北京化学试剂公司(中国). 以上试剂使用时均未经进一步纯化. 实验所用超纯水为实验室自制.

利用高分辨透射显微镜(HRTEM, JEM-2010, HITACHI公司, 日本)测定纳米结构的尺寸、形貌、元素分析和分布. 利用X射线衍射仪(XRD, D8 ADVANCE, Bruker公司, 德国)测定纳米结构晶面. 利用X射线光电子能谱(XPS, ESCALAB 250, VG Thermo, 英国)测定纳米结构的元素价态及表面元素相对含量. 利用电感耦合等离子体-原子发射光谱(ICP-AES, X Series 2, Thermo Scientific, 美国)测定纳米结构中元素相对含量. 利用紫外-可见-近红外分光光度计(3101PC, 上海美谱达仪器有限公司, 中国)测定吸收光谱.

2.2 实验方法

2.2.1 金纳米粒子(Au NPs)的合成

在合成Au NPs之前, 所有的玻璃容器均用王水浸泡、洗净、烘干. 合成柠檬酸钠稳定的粒径为15 nm的Au NPs按照改进的Turkevich-Frens方法合成^[25,26]. 在250 mL三颈瓶中加入100 mL超纯水, 磁力搅拌下油浴煮沸. 在该三颈瓶中加入2 mL 1%的氯金酸溶液, 保持沸腾状态, 随后快速加入4 mL 2%的柠檬酸三钠溶液. 上述溶液颜色由原来的接近无色转变为蓝黑色, 最终转变为酒红色. 继续磁力搅拌下油浴煮沸30 min, 缓慢冷却至室温. 得到的Au NPs溶液转移到细口玻璃瓶中备用.

2.2.2 单原子Pt层包覆的核壳结构Au@Pt NPs的制备

将上述得到的Au NPs溶液离心一遍, 分散于水中. 取20 mmol/L的HEPES (pH 7.0)缓冲溶液与离心过的Au NPs溶液按照一定比例混合, 孵育5 min后加入K₂PtCl₄溶液, 混合均匀. 混合溶液各物质的最终浓度为2 nmol/L Au NPs (摩尔消光系数 $\epsilon=2.7\times10^8$ L/(mol cm)), 10 mmol/L HEPES以及1 mmol/L Pt²⁺. 反应溶液孵育20 min. 将溶液离心2次, 将得到的Au@Pt

NPs溶于水中进行结构表征或溶于水和Nafion(5%)混合溶液中($V:V=5:0.025$)制得1 mg/mL的催化剂溶液用于电化学实验.

2.2.3 电催化实验

所有的电化学测试均在传统的三电极体系中进行, 包括对电极Pt丝、旋转圆盘工作电极(RDE)以及参比电极Ag/AgCl(浸泡于饱和KCl溶液中). 实验开始前, 将17 μ L催化剂溶液滴于洁净的RDE表面(直径为5 mm的玻碳电极), 室温下干燥. 利用CHI 750D电化学工作站测定其电化学性质. 电解质溶液为0.1 mol/L HClO₄或0.1 mol/L KOH溶液. 根据需要, 利用氧气或氮气对电解质溶液进行饱和. 所有的电化学实验均在室温下进行. 催化剂催化活性的比较是在-0.075 V (Au@Pt NPs极限电流半波电位)电势下进行的. 加速稳定性实验是在氧气饱和的0.1 mol/L KOH溶液中, 在-0.4~0.2 V电势范围内进行, 扫速为0.1 V/s, 转速为1600 r/min.

电子转移数通过 Levich 等式得到^[13]: $I_d = -0.62nFAD^{2/3}\nu^{-1/6}\omega^{1/2}C_{O_2}$. 其中, n 为电子转移数, F 为法拉第常数(96485 C/mol), A 为电极几何面积(0.196 cm²), D 为氧气在0.1 mol/L KOH溶液中的扩散系数(1.9×10^{-5} cm²/s), ν 为电解质运动黏度(0.01 cm²/s), ω 为旋转角度频率($\omega = 2\pi f/60$, f 为旋转圆盘电极的旋转速率(r/min)), C_{O_2} 为0.1 mol/L KOH溶液中氧分子的浓度(1.2×10^{-3} mol/L).

3 结果与讨论

3.1 Au@Pt核壳纳米粒子的形成机理及合成条件优化

基于金催化-还原策略, 利用一步法合成单原子层Pt壳的Au@Pt NPs核壳纳米结构. 其合成过程示意图如图1所示. 在Au NPs与HEPES的混合溶液中(图1(a))加入足量的Pt²⁺, 通过Au NPs的表面催化作用, Pt²⁺被HEPES还原为Pt原子并随机沉积于Au NPs表面(图1(b)). 当所有的金表面均匀覆盖一层Pt原子后, Au NPs催化作用消失, 溶液中过量的Pt²⁺不能继续被催化还原, 因而得到一个单原子层Pt壳厚度的核壳纳米结构Au@Pt NPs(图1(c)).

为了验证金催化-还原机制, 将不同浓度的Pt²⁺加入到Au NPs与HEPES的混合溶液中(H-Au NPs), 20 min后测定其紫外-可见吸收光谱, 如图2所示. 从图中可以

图1 单层Pt壳厚度的核壳纳米结构Au@Pt NPs制备过程示意图(网络版彩图)

图2 不同Pt²⁺浓度与H-Au NPs体系混合后的紫外-可见吸收光谱(网络版彩图)

看出, 无Pt²⁺存在时, Au NPs吸收峰位置为519 nm. 当加入Pt²⁺时, 随着Pt²⁺浓度增加, Au NPs吸收峰强度逐渐变小, 峰型逐渐变宽, 说明被还原的Pt原子沉积于Au NPs表面能引起Au NPs吸收峰的变化. 当Pt²⁺浓度从0.5 mmol/L增加到1 mmol/L时, Au NPs吸收光谱未继续发生明显变化, 说明当Pt原子在Au NPs表面覆盖完全后, 没有金催化作用, 溶液中过多的Pt²⁺不能继续被还原为Pt原子. 以上结果表明, 该合成过程是基于金催化反应进行的, Pt原子表面不能催化HEPES还原溶液中过量的Pt²⁺, 保证了合成的Au@Pt NPs具有一个单层Pt壳厚度.

另外, 我们还探讨了改变合成体系中各组分参数对合成Au@Pt NPs效果的影响. 图3给出了固定Au NPs浓度(2 nmol/L)改变合成体系中HEPES浓度、溶液pH以及合成时间的影响, 并利用Au NPs吸收比率(600 nm/519 nm)进行表征. 图3表明, 改变HEPES浓度(图3(a))和溶液pH(图3(b))不影响合成效果. 图3(c)表明, 10 min即反应完全. 因此, 采用2 nmol/L Au NPs、10 mmol/L HEPES、1 mmol/L Pt²⁺以及pH 7.0作为反应条件合成单层Pt包覆的核壳结构Au@Pt NPs.

3.2 材料表征

图4给出了Au NPs和Au@Pt NPs的透射电子显微

图3 体系不同组成对Au@Pt NPs合成效果的影响(网络版彩图)

图4 (a) Au NPs的透射电镜图; (b) Au@Pt NPs的透射电镜图; (c) Au@Pt NPs的能量分散X射线图(网络版彩图)

镜(TEM)图. 比较图4(a) (Au NPs)和图4(b) (Au@Pt NPs), 两种纳米粒子的形貌均为球形且无明显变化,

说明在Au NPs表面包覆Pt原子后, 并未引起纳米粒子尺寸的明显增加. 图4(c)给出了Au@Pt NPs的能量分布X射线图, 表明Au@Pt NPs含有少量的Pt元素. 图5显示了Au@Pt NPs的高角度环状暗场扫描透射电子显微镜图(a)和相应的面扫图(b~d), 可以看出在Au NPs表面均匀覆盖一层薄的Pt壳层.

XRD用来测定Au@Pt NPs的晶体结构. 图6显示了两种纳米粒子的X射线衍射图. 可以看出, 与Au NPs的衍射峰相比, Au@Pt NPs的衍射峰中并未观察到Pt的衍射峰, 说明一个单层厚度的Pt壳在Au NPs表面并未形成有效的晶格, 这与文献[22]中的报道一致. Au@Pt NPs的XPS测量对其结构中的Au和Pt的化学形态和组成进行了表征. 图7分别显示了拟合的相应于Au结合能的Au 4f峰和Pt结合能的Pt 4f峰. 在Pt 4f峰中, 位于

图5 (a) Au@Pt NPs的高角度环状暗场透射电子显微镜图; (b~d) 相应的面扫图(b: Au; c: Pt; d: Au+Pt)(网络版彩图)

图6 Au NPs与Au@Pt NPs的X射线衍射图. 图中蓝色短线和绿色短线分别表示Au和Pt的标准衍射卡片衍射峰位置(网络版彩图)

图7 Au@Pt NPs的X射线光电子能谱图. (a) Au 4f; (b) Pt 4f (网络版彩图)

69.67和72.56 eV对应于零价金属Pt的结合能, 说明Au@Pt NPs中的Pt元素为零价的Pt原子. 另外, 利用XPS测定了Au@Pt NPs表面元素Pt和Au的相对含量(Pt:Au)为14.24:85.76, 高于利用ICP-AES测得Au@Pt NPs中Pt与Au的相对含量(6.45:93.55), 说明Au@Pt NPs表面富含Pt, 进一步说明为核壳结构.

3.3 Au@Pt NPs核壳纳米粒子的电化学催化性能

利用Au@Pt NPs修饰电极, 并与E-TEK商业20%铂碳(Pt/C)催化剂进行比较, 研究了氧还原反应(ORR)电催化活性. 图8(a, b)是两种材料在0.1 mol/L KOH电解质溶液中, 分别在氮气和氧气饱和条件下的氧还原循环伏安曲线, 扫速为50 mV/s. 从图中可以看到, 氧气饱和条件下, Au@Pt NPs的氧化还原起始电位和还原峰电位都与商业Pt/C催化剂基本一致. 也计算了两种材料的电化学活性面积(ECSA). 根据公式 $ECSA = Q_H / ([metal] \times 0.21)$ (Q_H 为氢单层的吸附电荷, 假定在Pt单位表面的 Q_H 为0.21 mC/cm²), 计算得出Au@Pt NPs的ECSA为183.40 cm²/mg_{Pt}, 是商业Pt/C催化剂(106.75 cm²/mg_{Pt})的1.72倍(图8(c)).

图9(a)给出了不同旋转速率下Au@Pt NPs的旋转

图8 Au@Pt NPs (a)和商业Pt/C催化剂(b)分别在氮气和氧气饱和的0.1 mol/L KOH电解质溶液中的循环伏安曲线图; (c) Au@Pt NPs和商业Pt/C催化剂在0.1 mol/L KOH溶液中电化学活性面积比较柱状图(网络版彩图)

圆盘伏安曲线. 图9(b)中Koutecky-Levich曲线良好的线性和拟合曲线的平行性表明, ORR反应过程为相对于溶解氧的一级反应动力学过程和不同电势条件下相同的电子转移数. 基于Koutecky-Levich曲线的斜率, 计算得出在-0.25~-0.10 V电势范围内Au@Pt NPs的ORR电催化反应的电子转移数为4.1, 表明在Au@Pt NPs表面氧气被完全还原生成水.

为了更进一步理解Au@Pt NPs对ORR的电催化活性, 图10给出了通过ORR极化曲线得到了Au@Pt NPs和商业Pt/C催化剂在-0.075 V电势下的ORR电催化质量活性(基于Pt在修饰电极表面的负载量)和面积活性(基于电化学活性表面积). 可以看出, Au@Pt NPs的质量活性和面积活性为573.20 mA/mg_{Pt}和2.91 mA/cm², 分别为Pt/C (113.39 mA/mg_{Pt}和2.30 mA/cm²) 的5.06和

图9 (a) 不同转速下的Au@Pt NPs旋转圆盘伏安曲线; (b) 不同电势条件下Au@Pt NPs的Koutecky-Levich曲线(网络版彩图)

1.27倍。

另外,我们还通过加速稳定性实验,评估了Au@Pt NPs的电化学稳定性。图11显示了Au@Pt NPs和商业Pt/C催化剂在氧气饱和的0.1 mol/L KOH溶液中2000圈加速稳定性实验前后的ORR极化曲线。从图中可以看出,Au@Pt NPs的极限扩散电流的起始电位在2000圈后没有发生明显的变化;而商业Pt/C催化剂的极限扩散电流在2000圈后其起始电位发生了明显的负移,说明Au@Pt NPs具有增强的稳定性。上述实验结果表明,单层Pt壳包覆的Au@Pt NPs对氧还原反应具有优良的电催化活性。

图10 -0.075 V电势下,Au@Pt NPs和商业Pt/C催化剂的ORR质量活性和面积活性比较柱状图(网络版彩图)

图11 Au@Pt NPs和商业Pt/C催化剂在2000圈前后的极化曲线(网络版彩图)

4 结论

本课题组将Au NPs作为催化剂、HEPES作为还原剂,首次利用金催化-还原策略,在Au NPs表面合成单原子层铂壳厚度的核壳纳米结构Au@Pt NPs。电化学测试结果表明,Au@Pt NPs对ORR表现了良好的催化活性,其电化学活性表面积达到183.40 cm²/mg_{Pt},是商业Pt/C催化剂的1.72倍,其质量活性为商业Pt/C的5.06倍。我们期望该催化-还原策略也可用于合成其他电化学性能优异的单层贵金属包覆的核壳纳米材料。

参考文献

- Potocnik J. *Science*, 2007, 315: 810-811
- Wang C, van der Vliet D, More KL, Zaluzec NJ, Peng S, Sun S, Daimon H, Wang G, Greeley J, Pearson J, Paulikas AP, Karapetrov G, Strmcnik D, Markovic NM, Stamenkovic VR. *Nano Lett*, 2011, 11: 919-926
- Acres GJK. *J Power Sources*, 2001, 100: 60-66
- Mazumder V, Lee Y, Sun S. *Adv Funct Mater*, 2010, 20: 1224-1231
- Liu M, Zhang R, Chen W. *Chem Rev*, 2014, 114: 5117-5160
- Kakati N, Maiti J, Lee SH, Jee SH, Viswanathan B, Yoon YS. *Chem Rev*, 2014, 114: 12397-12429

- 7 Yu W, Porosoff MD, Chen JG. *Chem Rev*, 2012, 112: 5780–5817
- 8 Tian N, Zhou ZY, Sun SG, Ding Y, Wang ZL. *Science*, 2007, 316: 732–735
- 9 Mahmoud MA, Tabor CE, El-Sayed MA, Ding Y, Wang ZL. *J Am Chem Soc*, 2008, 130: 4590–4591
- 10 Sun X, Li D, Ding Y, Zhu W, Guo S, Wang ZL, Sun S. *J Am Chem Soc*, 2014, 136: 5745–5749
- 11 Guo S, Zhang S, Su D, Sun S. *J Am Chem Soc*, 2013, 135: 13879–13884
- 12 Guo S, Zhang S, Sun X, Sun S. *J Am Chem Soc*, 2011, 133: 15354–15357
- 13 Lu Y, Jiang Y, Chen W. *Nano Energy*, 2013, 2: 836–844
- 14 Chen A, Holt-Hindle P. *Chem Rev*, 2010, 110: 3767–3804
- 15 Yoon J, Baik H, Lee S, Kwon SJ, Lee K. *Nanoscale*, 2014, 6: 6434–6439
- 16 Liu CW, Wei YC, Liu CC, Wang KW. *J Mater Chem*, 2012, 22: 4641–4644
- 17 Li D, Meng F, Wang H, Jiang X, Zhu Y. *Electrochim Acta*, 2016, 190: 852–861
- 18 Zeng J, Yang J, Lee JY, Zhou W. *J Phys Chem B*, 2006, 110: 24606–24611
- 19 Yang H. *Angew Chem Int Ed*, 2011, 50: 2674–2676
- 20 Liu M, Lu Y, Chen W. *Adv Funct Mater*, 2013, 23: 1289–1296
- 21 Ataee-Esfahani H, Wang L, Nemoto Y, Yamauchi Y. *Chem Mater*, 2010, 22: 6310–6318
- 22 Hunt ST, Milina M, Alba-Rubio AC, Hendon CH, Dumesic JA, Román-Leshkov Y. *Science*, 2016, 352: 974–978
- 23 Wang G, Huang B, Xiao L, Ren Z, Chen H, Wang D, Abruña HD, Lu J, Zhuang L. *J Am Chem Soc*, 2014, 136: 9643–9649
- 24 Dai Y, Chen S. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2015, 7: 823–829
- 25 Turkevich J, Stevenson PC, Hillier J. *Discuss Faraday Soc*, 1951, 11: 55–75
- 26 Frens G. *Nat Phys Sci*, 1973, 241: 20–22

Synthesis of Au@Pt core-shell nanoparticles with a monolayer Pt shell using the Au-catalytic-reduction strategy and the application in electrocatalysis

Xiaokun Li¹, Youlin Zhang², Xiaowen Wang³, Wei Chen^{1*}

¹ State Key Laboratory of Electroanalytical Chemistry, Changchun Institute of Applied Chemistry, Chinese Academy of Sciences, Changchun 130022, China

² State Key Laboratory of Luminescence and Applications, Changchun Institute of Optics, Fine Mechanics and Physics, Chinese Academy of Sciences, Changchun 130033, China

³ The Second Middle School of Yugan, Yugan 335100, China

*Corresponding author (email: weichen@ciac.ac.cn)

Abstract: We have developed for the first time an Au-catalytic-reduction strategy to synthesize the core-shell structured Au@Pt nanoparticles (NPs). In the synthesized Au@Pt NPs, only monolayer Pt shell can be formed by the catalytic reduction of Pt²⁺ in the presence of 15 nm Au NPs in HEPES buffer at room temperature. The structure and morphology of the as-prepared Au@Pt NPs were characterized by UV-visible absorption spectrum (UV-Vis), high-resolution transmission electron microscopy (HRTEM), X-ray diffraction (XRD), X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) and inductively coupled plasma-atomic emission spectrum (ICP-AES). Electrochemical measurements displayed that the core-shell structured Au@Pt NPs with a monolayer Pt shell have good electrocatalytic performance for oxygen reduction reaction (ORR). The specific electrochemical surface area (ECSA, 183.40 cm²/mg_{Pt}) and mass activity (573.20 mA/mg_{Pt} at -0.075 V) of Au@Pt NPs were found to be 1.72 and 5.06 times higher than those of commercial Pt/C catalyst (102 cm²/mg_{Pt}, 113.39 mA/mg_{Pt}), respectively.

Keywords: Au-catalytic-reduction, electrocatalyst, atomic monolayer, core-shell nanostructure, oxygen reduction reaction

doi: [10.1360/N032016-00211](https://doi.org/10.1360/N032016-00211)