论文

AuPd 合金纳米粒子的电化学制备及其对乙醇氧化的催化性能

刘涛, 黄蕊, 田晓春, 黄龙, 刘硕, 瞿希铭, 孙世刚*

固体表面物理化学国家重点实验室; 厦门大学化学化工学院化学系, 厦门 361005

*通讯作者, E-mail: sgsun@xmu.edu.cn

收稿日期: 2016-03-08; 接受日期: 2016-04-18; 网络版发表日期: 2016-06-02

国家自然科学基金(编号: 21361140374, 21229301, 21321062)资助项目

摘要 以氧化铟锡(ITO)透明导电膜玻璃为基底, 电化学恒电位法制备 AuPd 合金纳米粒子. 系统考察了 AuPd 纳米粒子的组成和不同制备条件对其结构和电催化性能的影响. 运用扫描电子显微镜(SEM)、X-射线能量散射谱(EDX)、X-射线衍射(XRD)、X-射线光电子能谱(XPS)和电化学方法进行表征. 结果表明, 制备的 AuPd 合金中 Au:Pd 元素比与投料比基本一致, 纳米粒子分散均匀; AuPd 合金纳米粒子对乙醇电氧化的催化活性和稳定性显著高于纯 Pd 纳米粒子. 当沉积电位 -0.3 V、Pd:Au=3:1 时, Au_1Pd_3 纳米粒子对乙醇电氧化表现出最高的催化活性和稳定性: 其对乙醇氧化峰值电流密度是相同条件下制备的 Pd 纳米粒子的 7.7 倍, 稳定测试 1800 s 时乙醇氧化的电流密度(1.05 mA cm^{-2})是 Pd 纳米粒子(0.02 mA cm^{-2})的 52.5 倍.

关键词 金钯合金, 纳米粒子, 氧化铟锡(ITO), 电催化, 乙醇氧化

1 引言

燃料电池作为一种高效、无污染地将燃料的化学能转变成电能的发电装置, 在化石能源优化利用、发展可再生能源等方面得到了广泛关注^[1]. 其中直接乙醇燃料电池(direct ethanol fuel cell, DEFC)采用生物质燃料乙醇, 清洁高效, 燃料便于储存和输运, 对人体和环境无毒害, 在可移动电源、航空航天等方面具有广阔的应用前景^[2]. 发展 DEFC 的瓶颈是催化剂. Pd 催化剂的成本相对较低, 在碱性电解质溶液中对醇类电氧化的催化活性较高, 尤其对乙醇电氧化的

催化性能具有独特的优势, 近年来其作为 DEFC 催化剂得到了较广泛研究^[3]. 但是 Pd 催化剂容易中毒和稳定性较差, 限制了其应用. 为此在单金属 Pd 催化剂中引入第二种金属作为助催化剂, 通过形成 Pd 基合金或核壳结构可显著提高其性能^[4]. 助剂金属引入不仅增强了 Pd 的催化活性, 还提高了催化剂的抗中毒能力和稳定性. 例如, PdCo 催化剂在碱性电解质中对甲醇氧化表现出很高的催化活性^[5]. 此外, 其他的助剂金属(如 Ni、Au、Cu)在提高 Pd 基催化剂的活性和稳定性上也具有潜在的研究价值^[6~8].

氧化铟锡(ITO)透明导电玻璃因具有良好的导电

引用格式: 刘涛, 黄蕊, 田晓春, 黄龙, 刘硕, 瞿希铭, 孙世刚. AuPd 合金纳米粒子的电化学制备及其对乙醇氧化的催化性能. 中国科学: 化学, 2016, 46: 908–914
Liu T, Huang R, Tian XC, Huang L, Liu S, Qu XM, Sun SG. Electrochemical preparation of AuPd alloy nanoparticles and their catalytic properties towards ethanol oxidation. *Sci Sin Chim*, 2016, 46: 908–914, doi: 10.1360/N032016-00049

性、较宽的电位窗口、优良的透光性等优势, 广泛用于光电化学研究, 近年来也作为电极应用于电化学活性物质的研究^[9]. 例如, 在 ITO 透明电极上修饰金属纳米粒子具有较高的电化学发光的活性^[10,11]. ITO 负载金属纳米粒子电极对甲醇氧化有较好的催化活性并可作为醇类分子灵敏的非酶传感器^[12]. 此外, ITO 对铂族金属催化乙醇氧化还具有良好的助催化作用^[13]. 本文选用 ITO 作为电极基底, 利用恒电位沉积法制备 AuPd 合金纳米催化剂, 系统研究了不同组成和各种条件制备的 AuPd 合金纳米粒子对乙醇氧化的催化活性以及稳定性的影响.

2 实验部分

2.1 试剂与仪器

氯金酸($\text{HAuCl}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$)、氯化钯(PdCl_2)、氯化钾、丙酮、无水乙醇均为分析纯(国药集团化学试剂有限公司, 中国); 分析纯氢氧化钾(光华化工有限公司, 中国); 高纯氮气(99.99%, 林德气体(厦门)有限公司, 中国). 所有溶液均用 Mili-Q 超纯水(18.2 $\text{M}\Omega \cdot \text{cm}$)配制.

电化学合成和性能表征实验在上海辰华 CHI660E 电化学工作站上进行, 结合自制标准三电极电化学体系, 以 Pt 片为辅助电极, 饱和甘汞电极(SCE)为参比电极, 透明导电玻璃(ITO, 厚 1.1 cm, 电阻约为 $<17 \Omega \cdot \text{cm}^{-1}$, 珠海凯为光电科技有限公司, 中国)为工作电极; 催化剂的电化学活性面积通过 M270 软件积分循环伏安(CV)曲线中 Pd 还原电流峰的几何面积标定.

2.2 实验方法

2.2.1 ITO 清洗与 H_2PdCl_4 溶液配制

将 ITO 切割为 $0.5 \text{ cm} \times 2.5 \text{ cm}$ 的长方形, 用丙酮、无水乙醇、超纯水依次超声清洗 10 min, N_2 吹干备用; H_2PdCl_4 溶液配制: 将 $n_{\text{PdCl}_2}:n_{\text{HCl}}=1:2$ 的水溶液加热沸腾至 PdCl_2 完全溶解, 溶液呈红棕色, 冷却至室温备用.

2.2.2 AuPd 合金纳米粒子的制备

分别配制 $0.1 \text{ mmol L}^{-1} \text{HAuCl}_4$ 、 $0.1 \text{ mmol L}^{-1} \text{H}_2\text{PdCl}_4$ 、 $0.05 \text{ mmol L}^{-1} \text{HAuCl}_4+0.05 \text{ mmol L}^{-1}$

H_2PdCl_4 、 $0.025 \text{ mmol L}^{-1} \text{HAuCl}_4+0.075 \text{ mmol L}^{-1} \text{H}_2\text{PdCl}_4$ 、 $0.01 \text{ mmol L}^{-1} \text{HAuCl}_4+0.09 \text{ mmol L}^{-1} \text{H}_2\text{PdCl}_4$ 溶液各 100 mL; 采用电化学恒电位法, 固定沉积电位为 -0.3 V , 将 ITO 置于上述不同 AuPd 组成的溶液中分别沉积 60 s, 制得纳米粒子依次标记为 Au、Pd、 Au_1Pd_1 、 Au_1Pd_3 、 Au_1Pd_9 ; 采用电化学恒电位法, 将 ITO 置于 $0.025 \text{ mmol L}^{-1} \text{HAuCl}_4+0.075 \text{ mmol L}^{-1} \text{H}_2\text{PdCl}_4$ 的溶液中, 分别控制电位为 -0.2 、 -0.3 、 -0.4 , 沉积 60 s, 得到的 AuPd 合金纳米粒子分别标记为 $\text{Au}_1\text{Pd}_3-0.2 \text{ V}$ 、 $\text{Au}_1\text{Pd}_3-0.3 \text{ V}$ 、 $\text{Au}_1\text{Pd}_3-0.4 \text{ V}$.

2.2.3 AuPd 合金纳米粒子的结构表征与组成分析

所制备的纳米粒子的形貌和结构用 S-4800 冷场发射扫描电子显微(SEM, 日立公司, 日本)表征、运用 7593-H X-射线能量散射谱(EDS, HORIBA 公司, 日本)、X Quantum 2000-射线电子能谱(XPS, Physical Electronics 公司, 美国)和 X-射线衍射(XRD, Bruker 公司, 德国)完成纳米粒子的化学组成分析.

2.2.4 AuPd 合金纳米粒子的电催化性能表征

以循环伏安(CV)法在 $0.1 \text{ mol L}^{-1} \text{H}_2\text{SO}_4$ 中表征纳米粒子的电催化性能, 扫描电位区间 $-0.2 \sim 1.3 \text{ V}$, 电位扫速 50 mV s^{-1} . 对高电位形成的 Pd 表面氧化物的还原电流峰积分, 得到还原电量, 标定电化学活性面积; 用循环伏安和计时电流实验评价纳米粒子对乙醇电氧化的催化性能, 电解液为 $0.5 \text{ mol L}^{-1} \text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}+1 \text{ mol L}^{-1} \text{KOH}$. 测试前先向电解液中通入 N_2 30 min, 驱除溶解氧, 测试时在溶液上方继续通入 N_2 , 防止大气中杂质进入干扰实验. 循环伏安电位扫描区间为 $-0.8 \sim 0.3 \text{ V}$, 电位扫速 50 mV s^{-1} ; 计时电流实验条件为恒电位 -0.3 V , 稳定测试 1800 s.

以上所有实验均在常温下进行.

3 结果与讨论

3.1 不同组成 AuPd 合金纳米粒子的结构表征

不同组成的合金纳米粒子具有不同的催化活性. 经过初步研究, 沉积电位 -0.3 V 时制备的 AuPd 合金纳米粒子的催化活性较高. 因此, 保持其他实验条件一致, 通过改变电解液中前驱体组成, 在 -0.3 V 制备出 Au_1Pd_1 、 Au_1Pd_3 、 Au_1Pd_9 、Au 和 Pd 5 种纳米粒子. 图 1 给出了 Au_1Pd_1 、 Au_1Pd_3 、 Au_1Pd_9 3 种合金纳米粒

图1 不同组成 AuPd 合金纳米粒子的 SEM 形貌表征及其相应的粒径统计. (a) Au₁Pd₁; (b) Au₁Pd₃; (c) Au₁Pd₉ (网络版彩图)

子的形貌表征和粒径分布统计结果. 可观察到, 所制备的 3 种 AuPd 合金纳米粒子在 ITO 上分布均匀, 其平均粒径分别为 34.0 ± 12.0 、 22.8 ± 5.1 和 18.0 ± 4.1 nm. 随着 Pd 的含量增加, 纳米粒子粒径减小, 密度增加, 粒径分布更加均一.

表 1 列出了 3 种 AuPd 合金纳米粒子组成的 EDX 分析结果. Au₁Pd₁、Au₁Pd₃ 和 Au₁Pd₉ 3 种合金纳米粒子中 Pd:Au 元素比分别为 1.14、3.45、7.67, 与投料比相近, 说明 AuPd 合金纳米粒子的组成可通过调节前驱体溶液的组成进行控制.

AuPd 合金纳米粒子的组成及表面结构特征由

XRD 和 XPS 进一步分析确认, 结果如图 2 所示. Au 纳米粒子在 $2\theta=38.25^\circ$ 、 44.5° 、 64.7° 给出明显的 XRD 衍射峰(图 2(a)), 分别对应 Au 面心立方(111)、(200)、(220)的衍射峰; Pd 纳米粒子则在 $2\theta=40.15^\circ$ 给出明显

表 1 不同组成的 AuPd 合金纳米粒子的能谱分析(EDX) 结果

样品	Pd (%) (atomic)	Au (%) (atomic)
Au ₁ Pd ₁	53.38	46.62
Au ₁ Pd ₃	77.52	22.48
Au ₁ Pd ₉	88.46	11.54

图2 不同组成 AuPd 纳米粒子的 XRD 谱图(a, b)及 Pd_{3d} 和 Au_{4f} 的 XPS 谱图(c) (网络版彩图)

的对应 Pd 面心立方(111)衍射峰, 但由于基底衍射峰信号太强而未观察到 46° 附近对应 Pd 面心立方(200)的衍射峰; Au_1Pd_1 、 Au_1Pd_3 和 Au_1Pd_9 这 3 种合金纳米粒子分别在 $2\theta=39.25^\circ$ 、 39.65° 、 39.95° 给出明显的 $\text{AuPd}(111)$ 衍射峰, 且未出现分峰, 证明所制备的为合金 AuPd 纳米粒子^[14], 如图 2(b)所示. 根据 AuPd 合金的(111)衍射峰在 $\text{Au}(111)$ 和 $\text{Pd}(111)$ 衍射峰之间的位置, 可以估算出合金中的 AuPd 元素比例^[15], 得到 Au_1Pd_1 、 Au_1Pd_3 、 Au_1Pd_9 中 Pd:Au 元素比分别为 1.1、2.8、8.5, 与 EDX 数据基本符合.

图 2(c)为 AuPd 合金纳米粒子表面组成的 XPS 表征结果. 分别积分 Pd 和 Au 的 XPS 峰面积, 得到 Au_1Pd_1 、 Au_1Pd_3 和 Au_1Pd_9 3 种合金纳米粒子表面的 Pd:Au 原子比为 0.96、1.89、3.10. 对比 EDX 的表征结果, Au 在表面层中的比例增大, 说明 Au 在 AuPd 合金纳米粒子表面富集. 该结果可归因于 Pd 和 Au 表面自由能不同: 与 Pd (2.043 J m^{-2})相比, Au (1.626 J m^{-2})具有较低的表面自由能, 在形成纳米粒子的过程中, Au 原子倾向于偏析至粒子表面, 以降低合金表面的自由能, 从而达到稳定状态^[16-19]. 当 AuPd 合金纳米粒子中 Au 的相对含量较低时, Au 的偏析程度较大; 而当 Au 的相对含量较高时, 其偏析程度相对较小^[17], 导致 Au_1Pd_9 表面 Pd:Au 原子比与本体差距最大(XPS: 3.10; EDX: 7.67), 而 Au_1Pd_1 表面 Pd:Au 原子比与本体较为接近(XPS: 0.96; EDX: 1.14).

3.2 不同组成 AuPd 合金纳米粒子的电催化性能研究

$0.5 \text{ mol L}^{-1} \text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH} + 1 \text{ mol L}^{-1} \text{KOH}$ 溶液中, 乙醇在 Au_1Pd_1 、 Au_1Pd_3 、 Au_1Pd_9 、Pd 和 Au 5 种纳米粒子上氧化的 CV 曲线如图 3(a)所示, 其中的电流密度按电化学活性面积进行归一化^[20]. 碱性介质中 Au 在低电位下对乙醇氧化几乎没有活性, 其他 4 种纳米粒子对乙醇氧化的峰电流出现在 -0.11 V 附近, 其峰电流密度分别为 $34.36 (\text{Au}_1\text{Pd}_3)$ 、 $25.88 (\text{Au}_1\text{Pd}_1)$ 、 $9.78 (\text{Au}_1\text{Pd}_9)$ 和 $5.8 (\text{Pd}) \text{ mA cm}^{-2}$, 活性顺序为 $\text{Au}_1\text{Pd}_3 > \text{Au}_1\text{Pd}_1 > \text{Au}_1\text{Pd}_9 > \text{Pd}$, 说明 Au 元素的引入显著提高了 Pd 基催化剂对乙醇电氧化的催化活性, 且当 Pd:Au=3:1 时, 对乙醇的催化活性最高(34.36 mA cm^{-2}). 与纯 Pd 纳米粒子相比, AuPd 合金纳米粒子对乙醇氧化的电催化活性大幅提升, 可归因于构成合金纳米粒子的金属之间的晶格常数差异所产生的晶格张力.

图 3 不同组成 AuPd 和 Pd 纳米粒子在 $0.5 \text{ mol L}^{-1} \text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH} + 1 \text{ mol L}^{-1} \text{KOH}$ 溶液中的循环伏安曲线(a)和计时电流曲线(b) (网络版彩图)

Au 的晶格常数为 $4.08 \text{ \AA}$, Pd 为 $3.89 \text{ \AA}$, Pd 与 Au 之间的晶格失配, 使 Pd 的晶格扩展、d 带中心正移, 从而导致有机分子如乙醇在表面 Pd 位的吸附速率加快. 尽管乙醇氧化的中间产物(如 $\text{CH}_3\text{CO}_{\text{ads}}$)的吸附速率也会加快, 但是与之发生反应的含氧基团(如 $-\text{OH}$)的吸附速率也相应提升, 从而加速了中间产物的氧化^[21]. 另一方面, 随着 d 带中心正移, Pd 表面中间产物的氧化能垒会逐渐减低, 这种变化也促进了中间产物的氧化^[22]. 综上所述, AuPd 合金纳米粒子中 Pd 与 Au 紧密结合发生强烈的相互作用, 使 Pd 金属 d 带中心正移, 导致表面 Pd 位上乙醇氧化反应加速和中间毒化产物氧化的能垒下降, 从而显著提升对乙醇氧化的电催化活性^[23].

文献中已有较多关于 AuPd 合金催化剂对乙醇催化活性的相关研究报道, 大部分文献中制备的 AuPd 合金催化剂上乙醇氧化电流密度在 $2\sim 20 \text{ mA cm}^{-2}$ 之间^[24-27]. 与之相比, 本文所制备的 AuPd 催化剂对乙醇催化活性有了显著提升, 乙醇氧化峰电流密度高

达 34.36 mA cm^{-2} . 此外, 也有报道通过改变催化剂的载体及制备方法等可以获得更高的催化活性^[28,29].

在负向电位扫描中, 观察到电流峰位置随着 Au 含量增加而正移, 这可归因于 Au 的加入降低了催化剂在高电位氧化时形成的 Pd 氧化物的覆盖度. 对于纯 Pd 催化剂, 电位扫描至高电位区间时形成了高覆盖度的 Pd 氧化物; 负向电位扫描中, 需要扫描至更负的电位才能使 Pd 表面活性位点恢复, 从而使乙醇氧化电流峰位置负移^[30]. 对于 AuPd 合金催化剂, AuPd 合金的电子效应导致 Pd 表面形成的 Pd 氧化物覆盖度减小, 因此负向电位扫描中在较正的电位下即可恢复 Pd 表面活性位点, 使乙醇开始在 Pd 表面上氧化. 随着催化剂中 Au 含量的增加, 这种效应更加明显, 因此负向扫描过程中乙醇氧化电流峰位置正移.

为了考察 Au_1Pd_1 、 Au_1Pd_3 、 Au_1Pd_9 和 Pd 4 种纳米催化剂的稳定性, 图 3(b)中比较了 -0.3 V 时乙醇氧化的电流密度-时间($j-t$)曲线. 在初始阶段, Au_1Pd_1 、 Au_1Pd_3 两种纳米粒子对乙醇的氧化电流密度很高, 而 Pd、 Au_1Pd_9 两种纳米粒子对乙醇的氧化电流密度明显偏低; 在反应开始的 600 s 内, 由于毒化物种的积累, 4 种纳米粒子对乙醇的氧化电流都明显下降. 在反应进行 1800 s 以后, 4 种纳米粒子的催化活性顺序与 CV 表征结果一致: Au_1Pd_3 纳米粒子的催化活性仍然最高(1.05 mA cm^{-2}), 是 Pd 纳米粒子催化活性(0.02 mA cm^{-2})的 52.5 倍. 以上数据表明, 相对纯 Pd 纳米粒子, AuPd 合金纳米粒子对乙醇电催化氧化性能和稳定性都得到很大提升, 且 AuPd 元素比对纳米粒子的电催化性能有着显著的影响, 当 Pd:Au=3:1 时, AuPd 合金纳米粒子给出最高的催化活性和稳定性.

3.3 沉积电位对 Au_1Pd_3 合金纳米粒子的结构和催化性能的影响

上述不同组成 AuPd 纳米合金粒子对乙醇电催化性能影响的实验中, Au_1Pd_3 合金纳米粒子表现出最佳的催化性能. 由此进一步考察了不同沉积电位对所制备的 Au_1Pd_3 纳米粒子的形貌、尺寸和催化性能的影响. 在 -0.2 、 -0.3 和 -0.4 V 分别沉积 60 s 制备的 Au_1Pd_3 合金纳米粒子, 依次标记为 $\text{Au}_1\text{Pd}_3-0.2 \text{ V}$ 、 $\text{Au}_1\text{Pd}_3-0.3 \text{ V}$ 和 $\text{Au}_1\text{Pd}_3-0.4 \text{ V}$. 图 4 给出 3 种纳米粒子的形貌和粒径分布统计结果. 可观察到, 所制备的 $\text{Au}_1\text{Pd}_3-0.2 \text{ V}$ 、 $\text{Au}_1\text{Pd}_3-0.3 \text{ V}$ 和 $\text{Au}_1\text{Pd}_3-0.4 \text{ V}$ 3 种纳米

图4 不同沉积电位制备的 AuPd 合金纳米粒子的 SEM 形貌表征及其相应的粒径统计. (a) $\text{Au}_1\text{Pd}_3-0.2 \text{ V}$; (b) $\text{Au}_1\text{Pd}_3-0.3 \text{ V}$; (c) $\text{Au}_1\text{Pd}_3-0.4 \text{ V}$ (网络版彩图)

粒子在 ITO 上分布均匀, 其平均粒径分别为 35.9 ± 10.8 、 22.8 ± 5.1 、 $15.5 \pm 3.8 \text{ nm}$. 随着沉积电位负移, 纳米粒子密度变大, 粒径减小, 分布更加均匀, 这是由于较负的电位下, 金属离子更容易在基底成核而形成尺寸均一的小粒径纳米粒子.

将所制备的 $\text{Au}_1\text{Pd}_3-0.2 \text{ V}$ 、 $\text{Au}_1\text{Pd}_3-0.3 \text{ V}$ 和 $\text{Au}_1\text{Pd}_3-0.4 \text{ V}$ 3 种纳米粒子分别置于 $0.5 \text{ mol L}^{-1} \text{ CH}_3\text{CH}_2\text{OH} + 1 \text{ mol L}^{-1} \text{ KOH}$ 溶液中进行循环伏安测试, 所得 CV 曲线如图 5 所示. 由图可见, 正向电位扫描中, 在低电位区间解离吸附物种 CO_{ad} 和 CH_x 累积吸附于电极上^[31], Pd 表面活性位点被占据而毒化. 随电位正移, 吸附物种氧化脱附, 乙醇的氧化电流密

图5 不同沉积电位制备的 Au_1Pd_3 、Pd 和 Au 纳米粒子在 $0.5 \text{ mol L}^{-1} \text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH} + 1 \text{ mol L}^{-1} \text{H}_2\text{SO}_4$ 溶液中的循环伏安曲线(网络版彩图)

度逐渐增大, -0.11 V 附近给出峰值; 负向电位扫描中, 由于催化剂表面含碳中间产物的氧化脱除以及 Pd 表面形成 Pd 氧化物的还原, Pd 表面活性位点恢复, 乙醇在由此恢复的表面位上迅速氧化, 在 -0.28 V 左右给出一个尖锐的乙醇氧化电流峰。

对比正向电位扫描中 3 种纳米粒子上给出的乙醇氧化峰电流密度可知, 其电催化活性顺序为: $\text{Au}_1\text{Pd}_3\text{-}0.3 \text{ V} > \text{Au}_1\text{Pd}_3\text{-}0.2 \text{ V} > \text{Au}_1\text{Pd}_3\text{-}0.4 \text{ V}$ 。 $\text{Au}_1\text{Pd}_3\text{-}0.3 \text{ V}$ 催化剂纳米粒子粒径较小、分散均匀、尺寸均一, 对乙醇催化活性显著优于其他两种催化剂; $\text{Au}_1\text{Pd}_3\text{-}0.2 \text{ V}$ 纳米粒子尺寸粒径较大, 不利于乙醇电催化氧化; $\text{Au}_1\text{Pd}_3\text{-}0.4 \text{ V}$ 虽然纳米粒子尺寸均一, 粒径小且分散

均匀, 但由于粒子分布密度太大, 受反应乙醇分子扩散控制影响, 其催化活性低于 $\text{Au}_1\text{Pd}_3\text{-}0.3 \text{ V}$, 说明纳米粒子的分布密度也显著影响其催化活性。因此, 合成分散均匀、粒径较小且均一, 纳米粒子密度适中的催化剂有利于提高催化剂的催化活性。在本研究的条件下, 最佳沉积电位为 -0.3 V 。

4 结论

本文运用电化学恒电位法在 ITO 基底上沉积制备出不同组成的 AuPd 合金纳米粒子, 通过改变电解液中前驱体的比例组成控制合金纳米粒子的组成, 进而调变其对乙醇的电氧化的催化活性。研究显示, 沉积电位影响纳米粒子的粒径和分布密度, 通过优化制备条件, 控制沉积电位 -0.3 V 制备的 Au_1Pd_3 合金纳米粒子对乙醇电氧化表现出最高的催化活性和稳定性: Au_1Pd_3 合金纳米粒子上测得的乙醇氧化峰电流密度为 34.36 mA cm^{-2} , 是相同条件制备的 Pd 纳米粒子上的峰电流密度 (4.46 mA cm^{-2}) 的 7.7 倍。在固定氧化电位 -0.3 V , 稳定测试 1800 s, Au_1Pd_3 合金纳米粒子给出的乙醇氧化稳态电流密度为 1.05 mA cm^{-2} , 是相同条件下制备的 Pd 纳米粒子的 (0.02 mA cm^{-2}) 52.5 倍。本文的研究结果对设计制备高性能直接乙醇燃料电池合金催化剂具有重要意义, 并在光电化学和醇类分子传感检测等方面具有应用价值。

参考文献

- 1 Steele, Amp BCH, Heinzel A. *Nature*, 2001: 345–352
- 2 Lamy C, Lima A, LeRhun V, Delime F, Coutanceau C, Léger JM. *J Power Sources*, 2002, 105: 283–296
- 3 Liang ZX, Zhao TS, Xu JB, Zhu LD. *Electrochim Acta*, 2009, 54: 2203–2208
- 4 Gao H, Liao S, Liang Z, Liang H, Luo H. *J Power Sources*, 2011, 196: 6138–6143
- 5 Wang Y, Wang X, Li CM. *Appl Catal B: Environl*, 2010, 99: 229–234
- 6 Bambagioni V, Bianchini C, Filippi J, Oberhauser W, Marchionni A, Vizzae E, Psarof R, Sordellif L. *Chemsuschem*, 2008, 2: 99–112
- 7 Prabburam J, Manoharan R, Vasan HN. *J Appl Electrochem*, 1998, 28: 935–941
- 8 Young Wook L, Minjung K, Zee Hwan K, Sang Woo H. *J Am Chem Soc*, 2009, 131: 17036–17037
- 9 汤傲, 田晓春, 周富庆, 刘跃强, 林建航. *物理化学学报*, 2011, 27: 641–646
- 10 Pinheiro C, Parola AJ, Pina F, Fonseca J, Freire C. *Sol Energy Mate Sol Cells*, 2008, 92: 980–985
- 11 Chen ZF, Zu YB. *Langmuir*, 2007, 23: 11387–11390
- 12 Zhao L, Thomas JP, Heinig NF, Abd-Ellah M, Wang X, Leung KT. *J Mater Chem*, 2014, 2: 2707–2714
- 13 王景文, 李月霞, 郭道军. *曲阜师范大学学报: 自然科学版*, 2011, 37: 76–82
- 14 Zhang L, Zhang J, Kuang Q, Xie SF, Jiang ZY, Xie ZX, Zheng LS. *J Am Chem Soc*, 2011, 133: 17114–17117
- 15 Lee YW, Kim NH, Lee KY, Kwon K, Kim M, Han SW. *J Phys Chem C*, 2008, 112: 6717–6722
- 16 Mezey LZ, Giber J. *Jpn J Appl Phys*, 1982, 21: 1569–1571

- 17 Anton R, Eggers H, Veletas J. *Thin Solid Films*, 1993, 226: 39–47
- 18 Yi CW, Luo K, Wei T, Goodman DW. *J Phys Chem B*, 2005, 109: 18535–18540
- 19 Jing X, Tim W, Ping L, He CH, Yu JG, Yuan WK, Han YF. *J Am Chem Soc*, 2010, 132: 10398–10406
- 20 Oyama M, Orimo A, Nouneh K. *Electrochim Acta*, 2009, 54: 5042–5047
- 21 Nørskov JK, Bligaard T, Rossmeisl J, Christensen CH. *Nat Chem*, 2009, 1: 37–46
- 22 Mavrikakis M, Hammer B, Nørskov JK. *Phys Rev Lett*, 1998, 81: 2819–2822
- 23 Tan Q, Du CY, Yin G, Yin GP, Zuo PJ, Cheng XQ, Chen M. *J Catal*, 2012, 295: 217–222
- 24 Lee YW, Kim M, Kim Y, Kang SW, Lee JH, Han SW. *J Phys Chem C*, 2010, 114: 7689–7693
- 25 Tang J, Tian XC, Pang WH, Liu YQ, Lin JH. *Electrochim Acta*, 2012, 81: 8–13
- 26 Hirano M, Enokida K, Okazaki K, Kuwabata S, Yoshida H, Torimoto T. *Phys Chem Chem Phys*, 2013, 15: 7286–7294
- 27 Zhang J, Hou C, Huang H, Zhang L, Jiang Z, Chen G, Jia Y, Kuang Q, Xie Z, Zheng L. *Small*, 2013, 9: 538–544
- 28 Xu JB, Zhao TS, Li YS, Yang WW. *Int J Hydrogen Energ*, 2010, 35: 9693–9700
- 29 Xu JB, Zhao TS, Shen SY, Li YS. *Int J Hydrogen Energ*, 2010, 35: 6490–6500
- 30 Wang H, Jiang K, Chen Q, Xie Z, Cai WB. *Chem Commun*, 2016, 52: 374–377
- 31 Wang Y, Zou S, Cai WB. *Catalysts*, 2015, 5: 1507–1534

Electrochemical preparation of AuPd alloy nanoparticles and their catalytic properties towards ethanol oxidation

Tao Liu, Rui Huang, Xiao-Chun Tian, Long Huang, Shuo Liu, Xi-Ming Qu, Shi-Gang Sun*

State Key Laboratory for Physical Chemistry of Solid Surfaces; Department of Chemistry, College of Chemistry and Chemical Engineering, Xiamen University, Xiamen 361005, China

*Corresponding author (email: sgsun@xmu.edu.cn)

Abstract: AuPd alloy nanoparticles were deposited on indium tin oxide (ITO) substrates by using electrochemical potentiostatic deposition. Emphasis was put upon systematic studies of effects of the composition and preparation conditions of the AuPd alloy nanoparticles. Different techniques including SEM, EDX, XRD, XPS and electrochemical methods were employed to characterize the morphology, composition and electrocatalytic properties of the AuPd alloy nanoparticles. The results demonstrated that the as-prepared AuPd alloy nanoparticles are uniform in particle size, well dispersed on the ITO substrate, and consisted of similar Pd: Au molar ratio in their composition to the precursor feed ratio in electrolyte solution. It has found that the AuPd alloy nanoparticles exhibited higher electrocatalytic activity and stability than Pd nanoparticles towards ethanol electrooxidation, ranking in the order of $\text{Au}_1\text{Pd}_3 > \text{Au}_1\text{Pd}_1 > \text{Au}_1\text{Pd}_9 > \text{Pd}$. The Au_1Pd_3 nanoparticles produced at -0.3 V yielded the highest catalytic activity and the most stability towards ethanol electrooxidation. The anodic peak current density of ethanol oxidation on Au_1Pd_3 nanoparticles was measured at 34.36 mA cm^{-2} which is 7.7 times of that measured on the Pd nanoparticles (4.46 mA cm^{-2}). Moreover, after a run of 1800 s for ethanol oxidation at -0.3 V, the steady-state oxidation current on the Au_1Pd_3 nanoparticles was determined to be 1.05 mA cm^{-2} , which is 52.5 times of that on the Pd nanoparticles (0.02 mA cm^{-2}). This study has thrown new insight into the design and preparation of high performance electrocatalysts for direct ethanol fuel cells, and presents potential applications in relevant fields such as photoelectrochemistry and alcohol sensors.

Keywords: AuPd alloy, nanoparticles, ITO, electrocatalysis, ethanol oxidation

doi: 10.1360/N032016-00049