

2013-04-28

Synthesis and Electrocatalysis of PdCu Alloy Nanocrystals

Hai-Bin WU

Rui-Zhong ZHANG

Wei CHEN

Recommended Citation

Hai-Bin WU, Rui-Zhong ZHANG, Wei CHEN. Synthesis and Electrocatalysis of PdCu Alloy Nanocrystals[J]. *Journal of Electrochemistry*, 2013 , 19(2): Article 14.

DOI: 10.61558/2993-074X.2943

Available at: <https://jelectrochem.xmu.edu.cn/journal/vol19/iss2/14>

This Article is brought to you for free and open access by Journal of Electrochemistry. It has been accepted for inclusion in Journal of Electrochemistry by an authorized editor of Journal of Electrochemistry.

PdCu 合金纳米晶体的制备和电催化活性研究

武海滨, 张瑞中, 陈 卫*

(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, 吉林 长春 130022)

摘要: 改变表面活性剂 1-十八烯(ODE)和油胺(OLA)或油酸(OA)的配比,以 1,2-二羟基十六烷二醇作还原剂同时还原乙酰丙酮铜 $\text{Cu}(\text{acac})_2$ 和乙酰丙酮钯 $\text{Pd}(\text{acac})_2$ 一步法制备了单分散的球形和米花形的 PdCu 纳米粒子. 透射电子显微镜和 XRD 等结构表征表明,两种形状的 PdCu 纳米粒子均为(111)面占优的合金纳米晶体,其平均粒径分别为 (12.7 ± 0.18) nm 和 (20.4 ± 0.31) nm. 电化学循环伏安法(CV)测定了两种 PdCu 合金纳米粒子对甲酸氧化的电催化活性. 结果表明,在 PdCu 球形纳米粒子上得到的甲酸氧化峰电流密度约为米花状纳米粒子上的 5.6 倍. 同时,前者显示出了更好的抗 CO 毒化能力. 计时电流测量也表明,球状 PdCu 纳米粒子比米花状纳米粒子有更好的电催化稳定性能.

关键词: PdCu 合金; 纳米晶体; 电催化; 甲酸氧化

中图分类号: O646

文献标识码: A

以直接甲醇燃料电池和直接甲酸燃料电池为代表的直接液体燃料电池,因其具有高的能量转换率、低的环境污染和较低的工作温度,一直受到人们的极大关注^[1-3]. 为了实现燃料分子在阳极的氧化以及氧气在阴极还原的高效电催化,开发商业化高效电催化剂、提高其催化活性和降低成本已成为人们研究的重点. 随着纳米材料和纳米技术的发展,人们逐步发现,具有高比表面积和高催化活性的纳米材料,在电催化领域中展现出广阔的应用前景. 研究表明调控合金纳米材料的形状、尺寸和组成即可有效提高其催化活性和降低成本^[4-9].

在贵金属合金纳米粒子中加入其它过渡金属成分,不仅能降低电催化剂的成本,还能借助协同效应增强贵金属催化剂抗 CO 中毒能力,提高其对甲醇、甲酸等有机小分子氧化的电催化活性^[10-13]. 合金纳米材料都表现出较高的电催化活性, PdCu 合金纳米粒子对氧还原反应(ORR)和甲酸氧化近年来虽已有报道^[14-17],但与其它合金纳米催化剂相比研究较少. 合成具有高催化活性的 PdCu 纳米粒子以及如何有效控制粒子的形貌、粒径及组成还有待继续深入研究. 本文采用控制不同表面活性剂及其配比的方法合成不同形貌的 PdCu 合金纳米粒子,

在 1-十八烯(ODE)和油胺(OLA)(或油酸)的混合溶液中,用 1,2-二羟基十六烷二醇同时还原乙酰丙酮铜($\text{Cu}(\text{acac})_2$)和乙酰丙酮钯($\text{Pd}(\text{acac})_2$),合成了不同形貌的 PdCu 纳米粒子,方法简单. 透射电子显微镜(TEM)和 X 射线粉末衍射(XRD)分别观测、表征该合金纳米粒子的晶体结构、形貌和粒径. 同时,电化学方法研究球形和米花形的 PdCu 合金纳米粒子对甲酸氧化的电催化活性.

1 实验

1.1 试剂

1-十八烯(ODE, 90%)和油胺(OLA, 80%~90%)购自 ACROS, 1,2-二羟基十六烷二醇购自 TCI, 乙酰丙酮铜 $\text{Cu}(\text{acac})_2$ (>98%)和乙酰丙酮化钯 $\text{Pd}(\text{acac})_2$ 购自 Alfa Aesar (天津)化学有限公司, 油酸(OA, 分析纯)购自天津光复精细化工研究所, 甲酸 (>88%)购自北京化工厂, 高纯氧气($\geq 99.999\%$)和高纯氮气($\geq 99.999\%$)由长春巨洋气体有限责任公司提供.

1.2 PdCu 合金纳米电催化剂的制备

借助调整表面活性剂的比例合成了两种形貌的 PdCu 合金纳米粒子,分别标记为 A 和 B,制备方法如下:

A: 取 10 mg 乙酰丙酮铜 $\text{Cu}(\text{acac})_2$ 和 15 mg 乙酰丙酮钯 $\text{Pd}(\text{acac})_2$ 溶解在 1 mL 1-十八烯、2 mL 油胺和 0.8 mL 油酸的混合溶液中, 同时加入 30 mg 1,2-二羟基十六烷二醇, 抽真空 15 min. 然后将混合溶液升温至 130 °C 并维持 20 min, 再升温至 230 °C 加热 30 min, 接着降温至 160 °C, 经 30 min 后将样品冷却至室温.

B: 取 10 mg 乙酰丙酮铜 $\text{Cu}(\text{acac})_2$ 和 15 mg 乙酰丙酮钯 $\text{Pd}(\text{acac})_2$ 溶解在 1.5 mL 1-十八烯和 1.5 mL 油胺的混合溶液中. 其它制备条件和过程同 A.

1.3 结构和形貌分析

X 射线粉末衍射使用 D8 FOCUS X-射线粉末衍射仪(德国布鲁克), $\text{Cu } K_\alpha$ 靶($\lambda = 0.154 \text{ nm}$), 扫速 $10^\circ \cdot \text{min}^{-1}$. 形貌表征使用 Hitachi H-600 透射电子显微镜(TEM), 加速电压为 100 kV.

1.4 电化学性能测试

电化学性能测试使用电化学工作站 CHI 750D

(上海辰华).

三电极体系: 以 Ag/AgCl 为参比电极, 缠绕的铂丝为对电极.

工作电极制备: 玻碳电极经 $0.05 \mu\text{m } \text{Al}_2\text{O}_3$ 粉末仔细抛光, 依次放入 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 硝酸、硫酸和去离子水中超声洗涤 5 min, 然后烘干, 再将制备好的 PdCu 样品(A 或 B)均匀地滴涂在电极表面. 实验之前, 电解池先通入高纯氮气 15 min 以除去溶液中的氧. 甲酸氧化实验体系为 $0.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{HCOOH} + 0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{HClO}_4$. 所有实验均在室温下进行.

2 结果与讨论

2.1 PdCu 纳米粒子的形貌和晶体结构表征

图 1 分别是 PdCu-A 和 PdCu-B 两种样品的 TEM 照片. 可以看出, PdCu-A 是单分散的、球状纳米粒子(图 1A), 而 PdCu-B 则为单分散的、米花状的纳米合金粒子(图 1C). 两种 PdCu 纳米粒子都存在自组装现象, 故其尺寸分布比较均匀. 另据图 1B

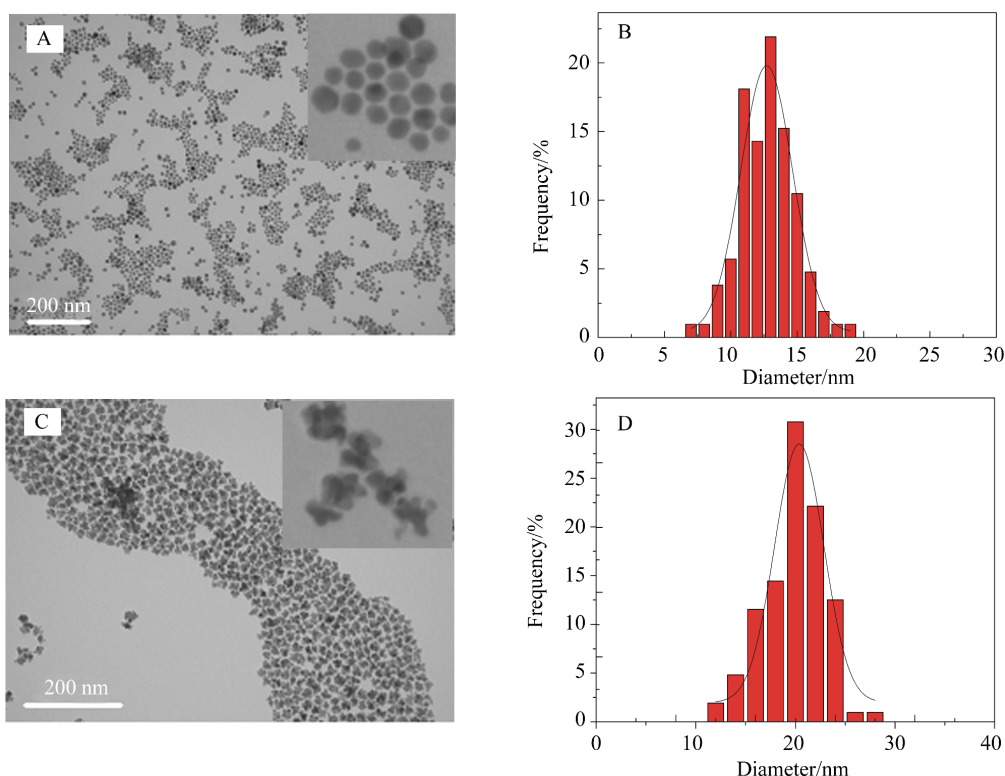


图 1 两种 Pd-Cu 纳米粒子样品的 TEM 照片及其粒径分布(图 A、C 中的插图分别为较大放大倍数的 TEM 照片)

A、B. PdCu-A; C、D. PdCu-B

Fig. 1 Transmission electron micrographs (TEM) and the corresponding particle size histograms of the synthesized Pd-Cu nanoparticles(the insets in A and C show the TEM images at higher magnifications)

A, B. PdCu-A; C, D. PdCu-B

和 D, 两样品纳米粒子的统计平均粒径分别为 (12.7 ± 0.18) nm 和 (20.4 ± 0.31) nm. 参照实验可以得出, 合成进程中油酸的存在对样品的形貌有很明显的影响. 在油酸和油胺的共同保护下, 制备的样品 PdCu-A 呈表面光滑的球形纳米粒子且尺寸较小, 而当只有油胺作为保护剂时, 所得产物 PdCu-B 为尺寸较大、表面粗糙的米花状纳米粒子. 由图 1A 和 C 插图中更大放大倍数的 TEM 照片可以更清楚地看出两种纳米粒子形貌的差异.

两种 PdCu 纳米粒子的 XRD 衍射图谱如图 2 所示. 图中, 同时示出 Pd (No. 65-2867)、Cu (No. 04-0836) 及 PdCu (No. 48-1551) 的标准 XRD 谱线 (JCPDS) 以作对照. 可以看出, 两样品均显示较强的 XRD 衍射谱峰, 特别是在 42° 和 48° 附近还出现了对应于 PdCu (111) 和 (200) 晶面的较宽衍射峰. 图中, 两个样品的 (111) 衍射峰都处在钯主峰 (40.1°) 和铜主峰 (43.3°) 之间, 这说明该样品 Pd、Cu 原子已经相互渗入到彼此的晶格中, 形成了双金属 PdCu 纳米合金, 其峰位与标准 PdCu 衍射峰的位置也非常吻合. 同时, 在两个样品的 XRD 谱图中没有其它杂峰出现, 表明该合成样品为纯净的 PdCu 纳米晶体. 附带指出, 按标准 PdCu 谱线, 与 (111) 和 (200) 晶面对应的衍射峰强度比为 1.54, 而对本文所制备的样品, 则其比值增大到 6.62. 由此可见该样品为 (111) 晶面占优的 PdCu 纳米晶体. 作者此前的研究表明, Pd (111) 晶面对有机小分子氧化具有较高的催化活性^[13]. 因此可期望, 本文制备的 PdCu 纳米晶体将有利于作为甲酸氧化的电催化剂.

2.2 PdCu 纳米粒子的电催化活性研究

图 3 分别给出 PdCu-A/GC 和 PdCu-B/GC 两

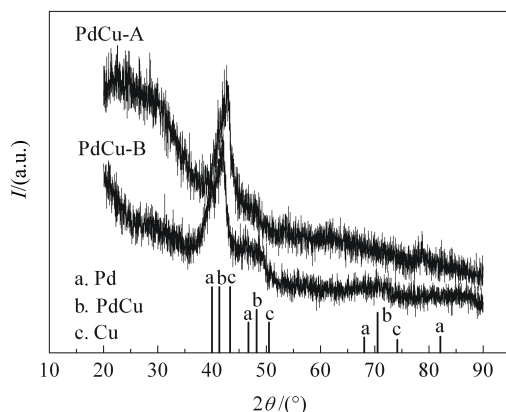


图 2 PdCu 纳米粒子的 XRD 图谱

Fig. 2 XRD patterns of the synthesized PdCu nanocrystals

电极在 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ HClO}_4$ 或 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ HClO}_4 + 0.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ HCOOH}$ 溶液中的循环伏安曲线. 如图, 在 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ HClO}_4$ 溶液中, A、B 两电极均在 $-0.2 \sim 0.0 \text{ V}$ 区间出现氢的吸脱附电流峰, 其正向扫描有 Pd 的氧化电流峰, 反向扫描于 0.4 V 附近出现 Pd 氧化物的还原峰. 这一 CV 特征显示该 PdCu 纳米粒子在酸性条件下具有电催化活性. 值得注意的是, 对 PdCu-A/GC 电极, Pd 氧化物的还原峰位于 0.46 V , 而在 PdCu-B/GC 电极上, 该电位负移至 0.41 V , 可见前者的活性大于后者. 需要指出的是, 根据氢的吸脱附峰面积可以计算两个电极的电化学活性面积, 本文 CV 曲线中的电流均由电化学活性面积归一化为电流密度.

当向 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ HClO}_4$ 溶液中加入 $0.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ HCOOH}$ 时, 上述两电极的 CV 特征发生了明显的变化. 与未加甲酸溶液的 CV 相比, 最显著的是产生了较大的氧化电流. 其正向扫描出现两个氧化电

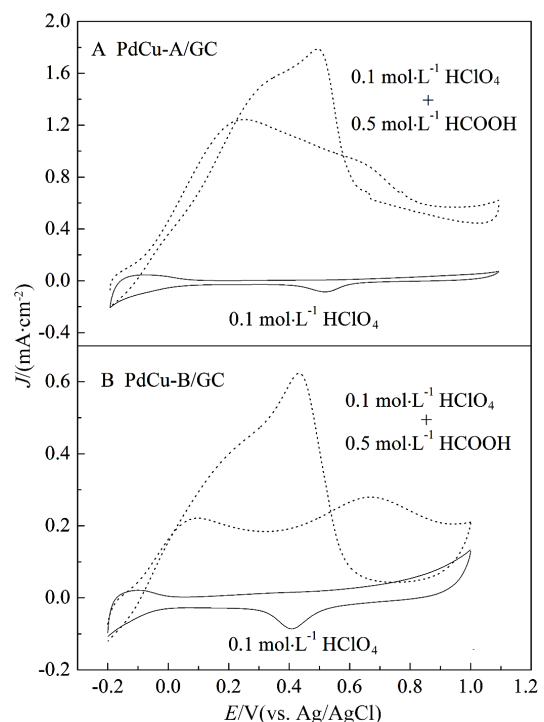


图 3 PdCu-A/GC (A) 和 PdCu-B/GC (B) 电极在 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ HClO}_4$ 及 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ HClO}_4 + 0.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ HCOOH}$ 溶液中的电化学循环伏安曲线 (扫速 $20 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$)

Fig. 3 Cyclic voltammograms of PdCu-A/GC (A) and PdCu-B/GC (B) electrodes in $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ HClO}_4$ and $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ HClO}_4 + 0.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ HCOOH}$ solutions (scan rate $20 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$)

流峰,第 1 个电流峰对应于甲酸在纳米粒子活性表面位的直接氧化.随着电位的升高,由于表面毒化物种逐渐被氧化除去,甲酸就继续在释放出来的表面活性位上再氧化产生第 2 个电流峰.负向扫描时,由于没有毒化物种的存在,甲酸在催化剂表面直接氧化产生了比正向扫描更大的甲酸氧化电流密度.通常认为,正向扫描的氧化峰电流(I_f)和回扫氧化峰电流(I_b)的比值 I_f/I_b 是定性衡量电催化剂抗 CO 毒化能力的一项重要指标,高的 I_f/I_b 意味着良好的抗 CO 毒化性能.据图 3 所示的峰电流值计算, PdCu-A/GC 和 PdCu-B/GC 两电极的 I_f/I_b 比值分别为 0.70 和 0.35,表明样品 A 抗 CO 性能较好. HCOOH 氧化的起始电位及其氧化电流是催化剂活性的两个重要衡量指标.虽然从图 3 看,不好直接指明 HCOOH 在样品 A 和 B 上起始氧化电位,但前者的氧化峰电流密度约是 PdCu-B 上的 5.6 倍.显示单分散、球状的 PdCu 纳米粒子对甲酸氧化具有比米花状的纳米粒子更好的电催化性能.作者认为,两种 PdCu 纳米粒子不同的电催化活性可归因于其晶体结构上的差异.由图 2 的 XRD 图谱可以看出, PdCu-A(111) 的衍射峰位于 42.5° 左右,而对应于 PdCu-B 的衍射峰位于 41.8° 左右.此结果清楚地表明所合成的两种 PdCu 纳米晶体结构上存在差异.更深层次的原因有待于以后更深入的研究.

图 4 为 0.8 V 恒电位下 A、B 两种 PdCu/GC 电极上甲酸氧化的计时电流曲线.可以看到,经历 400 s 后两电极的甲酸氧化电流(密度)基本稳定. PdCu-A 的初始氧化和达到稳定的电流密度均大于 PdCu-B 电极.此结果也表明球状 PdCu 纳米粒子表现出比米花状 PdCu 纳米粒子更好的电催化稳定性能.在其它电位下记录的计时电流曲线得到了同样的结果.

3 结 论

合金纳米粒子的形状对电催化甲酸氧化的活性有明显影响.按本文方法合成的球状和米花状 PdCu 纳米粒子,其平均粒径分别为 (12.7 ± 0.18) nm 和 (20.4 ± 0.31) nm.二者均为以(111)晶面占优的合金纳米晶体.循环伏安研究表明, PdCu-A 球状纳米粒子电催化甲酸氧化产生的氧化峰电流(密度)约是 PdCu-B 米花状纳米粒子的 5.6 倍.同时,二者的正向扫描的氧化峰电流(I_f)和反向扫描的氧化峰电流(I_b)之比分别为 0.70 (PdCu-A)和 0.35(PdCu-B),表明前者具有更好的抗 CO 毒化能

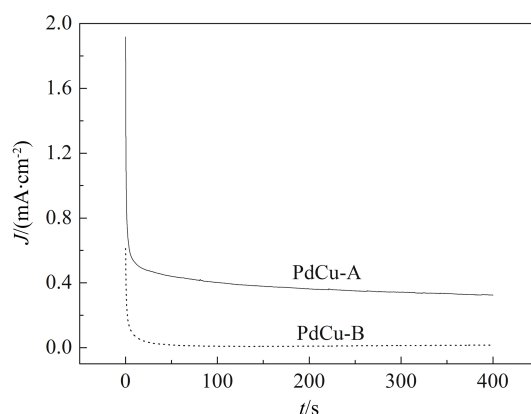


图 4 甲酸在 PdCu-A/GC 和 PdCu-B/GC 电极上 0.8 V 下的计时电流曲线

Fig. 4 Chronoamperometric curves of the formic acid oxidation at PdCu-A/GC and PdCu-B/GC electrodes in $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ HClO}_4 + 0.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ HCOOH}$ solution at 0.8 V

力. 计时电流测量也表明球状 PdCu 纳米粒子比米花状纳米粒子有更好的电催化稳定性能.更深入的相关研究还在继续进行.

参考文献(References):

- [1] Rice C, Ha R I, Masel R I, et al. Direct formic acid fuel cells[J]. *Journal of Power Sources*, 2002, 111(1): 83-89.
- [2] Dillon R, Srinivasan S, Arico A S, et al. International activities in DMFC R&D: Status of technologies and potential applications[J]. *Journal of Power Sources* 2004, 127(1/2): 112-126.
- [3] Zhu Y M, Ha S Y, Masel R I. High power density direct formic acid fuel cells[J]. *Journal of Power Sources* 2004, 130(1/2): 8-14.
- [4] Tian N, Zhou Z Y, Ding Y, et al. Synthesis of tetrahedral platinum nanocrystals with high-index facets and high electro-oxidation activity[J]. *Science*, 2007, 316(5825): 732-735.
- [5] Chen W, Kim J M, Sun S H, et al. Composition effects of FePt alloy nanoparticles on the electro-oxidation of formic acid[J]. *Langmuir*, 2007, 23(22): 11303-11310.
- [6] Chen W, Chen S W. Iridium-platinum alloy nanoparticles: Composition-dependent electrocatalytic activity for formic acid oxidation[J]. *Journal of Material Chemistry*, 2011, 21(25): 9169-9178.
- [7] Tian N, Zhou Z Y, Yu N F, et al. Direct electrodeposition of tetrahedral Pd nanocrystals with high-index facets and high catalytic activity for ethanol electrooxidation[J].

- Journal of the American Chemical Society, 2010, 132(22): 7580-7581.
- [8] Chen W, Chen S W. Oxygen electroreduction catalyzed by gold nanoclusters: Strong core size effects[J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2009, 48(24): 4386-4389.
- [9] Zhou Z Y, Huang Z Z, Chen D J, et al. High-index faceted platinum nanocrystals supported on carbon black as highly efficient catalysts for ethanol electrooxidation[J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2010, 49(2): 411-414.
- [10] Lu Y Z, Chen W. One-pot synthesis of heterostructured Pt-Ru nanocrystals for catalytic formic acid oxidation [J]. *Chemical Communications*, 2011, 47(9): 2541-2543.
- [11] Chen W, Xu L P, Chen S W. Enhanced electrocatalytic oxidation of formic acid by platinum deposition on ruthenium nanoparticle surfaces[J]. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 2009, 631(1/2): 36-42.
- [12] Chen W, Kim J, Sun S H, et al. Electrocatalytic reduction of oxygen by FePt alloy nanoparticles[J]. *Journal of Physical Chemistry C*, 2008, 112(10): 3891-3898.
- [13] Lu Y Z, Chen W. Nanoneedle-covered Pd-Ag nanotubes: High electrocatalytic activity for formic acid oxidation[J]. *Journal of Physical Chemistry C*, 2010, 114 (49): 21190-21200.
- [14] Shao M H, Shoemaker K, Peles A, et al. Pt monolayer on porous Pd-Cu alloys as oxygen reduction electrocatalysts [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2010, 132 (27): 9253-9255.
- [15] Kariuki N N, Wang X, Mawdsley J R, et al. Colloidal synthesis and characterization of carbon-supported Pd-Cu nanoparticle oxygen reduction electrocatalysts[J]. *Chemistry of Materials*, 2010, 22 (14): 4144-4152.
- [16] Wang X P, Kariuki N, Vaughney J T, et al. Bimetallic Pd-Cu oxygen reduction electrocatalysts[J]. *Journal of The Electrochemical Society*, 2008, 155(6): B602-B609.
- [17] Park K H, Lee Y W, Kang S W, et al. A facile one-pot synthesis and enhanced formic acid oxidation of monodisperse Pd-Cu nanocatalysts [J]. *Chemistry-An Asian Journal*, 2011, 6(6): 1515-1519.
- [18] Clavilier J, Armand D, Sun S G, et al. Electrochemical adsorption behaviour of platinum stepped surfaces in sulphuric acid solutions [J]. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 1986, 205(1/2): 267-277.
- [19] Lebedeva N P, Koper M T M, Feliu J M, et al. Mechanism and kinetics of the electrochemical CO adlayer oxidation on Pt(111)[J]. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 2002, 524-525: 242-251.
- [20] Chen W, Kim J, Sun S H, et al. Electro-oxidation of formic acid catalyzed by FePt nanoparticles[J]. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2006, 8(23): 2779-2786.

Synthesis and Electrocatalysis of PdCu Alloy Nanocrystals

WU Hai-bin, ZHANG Rui-zhong, CHEN Wei*

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

Abstract: Monodispersed PdCu alloy nanoparticles were synthesized by co-reduction of $\text{Cu}(\text{acac})_2$ and $\text{Pd}(\text{acac})_2$ with 1,2-hexadecanediol. The spherical and popcorn-like shapes of PdCu alloy nanoparticles were obtained by changing the ratio of mixed surface protecting ligands of 1-octadecene, and oleylamine or oleic acid. TEM and XRD measurements showed that both PdCu nanoparticles are alloy nanocrystals dominated with(111) planes and the average sizes are (12.7 ± 0.18) nm and (20.4 ± 0.31) nm for the spherical and popcorn-like PdCu nanoparticles, respectively. The electrocatalytic activities of the PdCu nanocrystals for formic acid oxidation were evaluated by electrochemical cyclic voltammetry(CV). The result showed that the peak current density of formic acid oxidation on the spherical PdCu nanocrystals is 6.5 times higher than that on the popcorn-like PdCu nanoparticles. Moreover, by comparing the ratio of the current density of the first anodic peak to the cathodic peak, the spherical PdCu nanocrystals exhibit better tolerance to CO poisoning than that of the popcorn-like counterparts. Chronoamperometric measurement indicated that the spherical PdCu nanocrystals have better activity and stability for formic acid oxidation compared to the popcorn-like PdCu nanoparticles.

Key words: PdCu alloy; nanocrystals; electrocatalysis; formic acid oxidation