

2010-05-28

Electrocatalytic Oxidation of HCOOH at Au_(core)-Pd_(shell)-Pt_(cluster) Nanocubes

Qing-ning JIANG

Huan LI

Ning YANG

Ping-ping FANG

Feng-ru FAN

Zhong-qun TIAN

Recommended Citation

Qing-ning JIANG, Huan LI, Ning YANG, Ping-ping FANG, Feng-ru FAN, Zhong-qun TIAN. Electrocatalytic Oxidation of HCOOH at Au_(core)-Pd_(shell)-Pt_(cluster) Nanocubes[J]. *Journal of Electrochemistry*, 2010, 16(2): Article 6.

DOI: 10.61558/2993-074X.3334

Available at: <https://jelectrochem.xmu.edu.cn/journal/vol16/iss2/6>

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.

文章编号: 1006-3471(2010)02-0125-06

立方体形 $\text{Au}_{\text{core}}-\text{Pd}_{\text{shell}}-\text{Pt}_{\text{cluster}}$ 纳米材料 对甲酸电催化的研究

江庆宁, 李 幻, 杨 凝, 方萍萍, 范凤茹, 田中群*

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

摘要: 应用晶种生长法制得金纳米立方体, $\text{Au}_{\text{core}}-\text{Pd}_{\text{shell}}$ 和 $\text{Au}_{\text{core}}-\text{Pd}_{\text{shell}}-\text{Pt}_{\text{cluster}}$ 电催化剂, 通过改变溶液的 H_2PdCl_4 和 H_2PtCl_6 的用量以控制 Pd_{shell} 的厚度和 $\text{Pt}_{\text{cluster}}$ 的覆盖度. 采用扫描电镜(SEM)、透射电镜(TEM)观察了金纳米立方体的表面结构. 利用循环伏安法(CV)研究了不同 Pd 层厚度的立方体形 $\text{Au}_{\text{core}}-\text{Pd}_{\text{shell}}$ 纳米粒子和不同 Pt 岛覆盖度的立方体形 $\text{Au}_{\text{core}}-\text{Pd}_{\text{shell}}-\text{Pt}_{\text{cluster}}$ 纳米粒子对甲酸氧化的电催化性能. 结果表明, 与立方体形 $\text{Au}_{\text{core}}-\text{Pd}_{\text{shell}}$ 纳米粒子相比, “核-壳-岛”结构的立方体形 $\text{Au}_{\text{core}}-\text{Pd}_{\text{shell}}-\text{Pt}_{\text{cluster}}$ 纳米粒子对甲酸的电催化具有更高活性. 当 Pd 壳层厚度为 3 层, Pt 岛覆盖度为 0.5 时, 电催化活性最高.

关键词: 金纳米立方体; 金核-钯壳-铂岛纳米粒子; 甲酸; 电催化

中图分类号: O646.54

文献标识码: A

甲酸是甲醇氧化过程中的活化中间产物, 可取代甲醇用于直接甲酸燃料电池(DFAFC)^[1-3]. 甲酸无毒, 理论开路电位较高, 电化学氧化活性好, 膜(Nafion)的透过率小. 因此, 具有应用潜力的直接甲酸燃料电池正受到人们越来越多的关注.

甲酸在铂(Pt)上的反应比较简单, 但其脱氢过程中仍会生成 CO 导致催化剂中毒. 因此, 抗毒化电催化剂的制备是目前研究的重点之一. 与甲醇的氧化不同, 甲酸在 Pt 表面的氧化活性并不高. 研究发现对甲酸的氧化, 钯(Pd)是比 Pt 更好的一种电催化剂^[4], 一些合金催化剂如 Pd-Pt^[5]、Pd-Au^[6]和 Pd-Ag^[7]等也都有很高的活性且表现出不同于 Pt 的电子特性和化学性质. 迄今相对于广泛研究的双元金属合金体系, 有关特殊性质的三元金属以及多元金属纳米结构材料报道较少. 最近, 本小组利用柠檬酸还原法制备出了三元金属的球状 $\text{Au}_{\text{core}}-\text{Pd}_{\text{shell}}-\text{Pt}_{\text{cluster}}$ 纳米粒子, 以其用于甲酸的电催化氧化. 根据系统的实验和理论计算证实, 这种“核-壳-岛”的特殊纳米结构在燃料电池中具有更好的应用价值^①. 众所周知, 纳米粒子的表面结构对其催化性能有着至关重要的影响^[8-11], 本文进一步应用晶种生长法制备了表面为 {100} 晶面的金

纳米立方体, 通过调节溶液中金纳米粒子浓度以及氯钯酸(H_2PdCl_4)、氯铂酸(H_2PtCl_6) 加入量以控制 Pd_{shell} 层厚度和 $\text{Pt}_{\text{cluster}}$ 岛覆盖度, 制得基于金立方体的 $\text{Au}_{\text{core}}-\text{Pd}_{\text{shell}}$ 和 $\text{Au}_{\text{core}}-\text{Pd}_{\text{shell}}-\text{Pt}_{\text{cluster}}$ 两种纳米结构的电催化剂, 并初步测试了它们在酸性条件下对甲酸氧化的电催化性能.

1 实验部分

1.1 试剂和仪器

氯金酸($\text{HAuCl}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$)、十六烷基三甲基溴化铵(CTAB)、硼氢化钠(NaBH_4)、抗坏血酸(AA)、氯化钯(PdCl_2)、氯铂酸(H_2PtCl_6)、硫酸(H_2SO_4)均为国产分析纯. 将 0.1773 g PdCl_2 溶解于 10 mmol/L HCl (0.2 mol/L), 定容至 100 mL, 配成 10 mmol/L H_2PdCl_4 . 溶液均用超纯水(电阻率 $18.2 \text{ M}\Omega \cdot \text{cm}^{-1}$)配制.

日立 S4800 型场发射扫描电子显微镜, TEC-NAI F-30 场发射高分辨透射电子显微镜、CHI 631B 型电化学工作站(上海辰华)、UV-vis-NIR Carry 5000 紫外-可见-近红外谱仪(澳大利亚 VAR-IAN 公司)、Millipore 超纯水仪(法国)、飞鸽牌 TGL-46C 型台式离心机(上海安亭科学仪器厂).

收稿日期: 2009-12-22, 修订日期: 2010-02-01 * 通讯作者, Tel: (86-592) 2186979, E-mail: zqtian@xmu.edu.cn

国家重点基础研究发展规划 973 项目(2007CB815303)资助

1.2 纳米催化剂的制备

1) 金纳米立方体—晶种生长法^[2]

首先用 NaBH_4 还原 HAuCl_4 成粒径约为 5 nm 晶种: 室温下, 将冰水冷却的 0.6 mL NaBH_4 溶液 (10 mmol/L) 迅速加入到 10 mL $\text{HAuCl}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (0.25 mmol/L) 和 CTAB (75 mmol/L) 混合液中. 整个体系持续搅拌 5 min, 之后静置 2 h, 待反应产生的气体全部逸出. 然后在溶有表面活性剂 CTAB 和还原剂 AA 的生长溶液中继续生长: 往 25 mL 配制好的生长液 (CTAB (1.6×10^{-2} mol/L)、 $\text{HAuCl}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (2.0×10^{-4} mol/L)、AA (6.0×10^{-3} mol/L)) 中加入 12.5 μL 稀释 10 倍的金种溶液, 充分混匀静置 8 h 至反应完成即可得到尺度可控的金纳米立方体.

2) 立方体形 $\text{Au}_{\text{core}}\text{-Pd}_{\text{shell}}$ 和 $\text{Au}_{\text{core}}\text{-Pd}_{\text{shell}}\text{-Pt}_{\text{cluster}}$ 纳米电催化剂

异质材料在基底上的生长有 3 种模式: 层状生长、岛状生长及介于两者之间的 Stranski-Krastanow 生长. 生长模式取决于材料与基底之间的作用力及晶格匹配性^[3]. 钯的晶格常数只比金小 4.8%, 在金的表面外延生长, 并在温和的环境中形成有序平滑膜. 经估算, 如于室温下反应完全的金立方体溶液中分别加入 44.7 μL 、90.5 μL 、137 μL 和 235 μL 的 H_2PdCl_4 (10 mmol/L), 相当于在金纳米立方体的表面分别外延生长了 1 个原子层 (ML)、2 ML、3 ML、5 ML 的 Pd. 而 Pt 在 Pd 的表面生长属于岛状生长, 为了加速 Pt 的生长, 可将水浴温度提高到 90 $^{\circ}\text{C}$. 同样估算, 再向 Au_{core} -(3 ML) Pd_{shell} 纳米粒子溶液中分别加入 177 μL 、235 μL 、597 μL 、2.5 mL、6.8 mL、15.7 mL 的 H_2PtCl_4 (1 mmol/L) 于 6 试管中, 并同时加入 0.8 mL AA (10 mmol/L) 使之反应, 待其生长后 $\text{Au}_{\text{core}}\text{-Pd}_{\text{shell}}\text{-Pt}_{\text{cluster}}$ 表面铂覆盖率 (θ_{Pt}) 依次为 0.3、0.5、1、4、10、20. 实验完成后经离心清洗, 即可在玻碳电极 (GC) 表面组装成所需的金属工作电极.

1.3 电化学性能测试

GC 分别用 3 μm 、1 μm 、0.3 μm Al_2O_3 依次抛光至镜面, 每次抛光后均用超声波清洗, 并在 0.5 mol/L H_2SO_4 溶液中进行电化学清洗. 分别移取 5

μL 离心浓缩的立方体形 $\text{Au}_{\text{core}}\text{-Pd}_{\text{shell}}$ 和 $\text{Au}_{\text{core}}\text{-Pd}_{\text{shell}}\text{-Pt}_{\text{cluster}}$ 纳米粒子滴于 GC 表面, 真空干燥, 待电极面呈金属光泽, 将 GC ($\Phi = 5$ mm) (工作电极) 与 Pt 片 (对电极)、饱和甘汞电极 (SCE) (参比电极) 组成三电极体系. 电化学测试前, 溶液通高纯 N_2 (20 min), 除去溶解氧, 测试过程在三电极体系中持续通 N_2 保护.

2 结果与讨论

2.1 金纳米立方体的表征

图 1 示出合成的金纳米立方体的扫描电镜图. 从图中可以看到, 90% 以上的粒子呈现出完美的立方体形状, 粒子平均尺度在 40 ~ 50 nm 之间. 金纳米立方体可在基底表面均匀地组装与分散, 说明合成出的样品形状尺度均一.

从单个金纳米立方体的低倍透射电镜图 (图 1b) 看, 其轮廓和 SEM 显示的粒子形状一致. 又从对应的电子衍射点 (d) (电子束垂直于立方体的某个面的方向拍摄), 该金纳米立方体是 6 个 {100} 面围成的面心立方的单晶 (高分辨, 相当于图 1b 方框部分), 此时晶格之间的间距 0.2 nm 与金的 $<200>$ 晶格间距相吻合^[4]. 以上实验表明: 单个的金纳米立方体是一个以 {100} 面裸露的单晶.

表面结构敏感反应的响应与样品表面的对称性相关, 常用于表征纳米粒子的表面微结构^[5-6]. 单晶金属电极在硫酸溶液中的循环伏安 (CV) 特性恰恰是一种常见的表面结构敏感反应的反映, 因此, 通过金纳米立方体修饰 GC 电极的 CV 曲线可以很清楚地了解它的电化学行为和表面结构. 金纳米立方体在 0.5 mol/L 的 H_2SO_4 溶液中的 CV 曲线, 即如图 1c 所示. 可见, 该电极的电化学行为与本体 Au (100) 单晶的电化学行为类似^[7], 分别在 0.91 V 和 1.13 V、1.17 V 出现还原峰和氧化峰. 从微观上说明, 所合成样品具有均一性, 且大部分粒子以 {100} 面裸露.

2.2 $\text{Au}_{\text{core}}\text{-Pd}_{\text{shell}}$ 电极对甲酸的电催化氧化行为

图 2 示出在 0.1 mol/L H_2SO_4 底液中, 包覆不同厚度 Pd 层 (1 ML ~ 5 ML) 的 $\text{Au}_{\text{core}}\text{-Pd}_{\text{shell}}$ 立方体形纳米电极催化甲酸氧化的循环伏安曲线. 可以看出, 当 Pd 层厚度较厚时, 回扫过程中会出现一

① Fang P P, Duan S, Lin X D, et al. Tailoring Au-core-Pd-shell-Pt-cluster nanoparticles for enhancing electrocatalytic activity. In preparation.

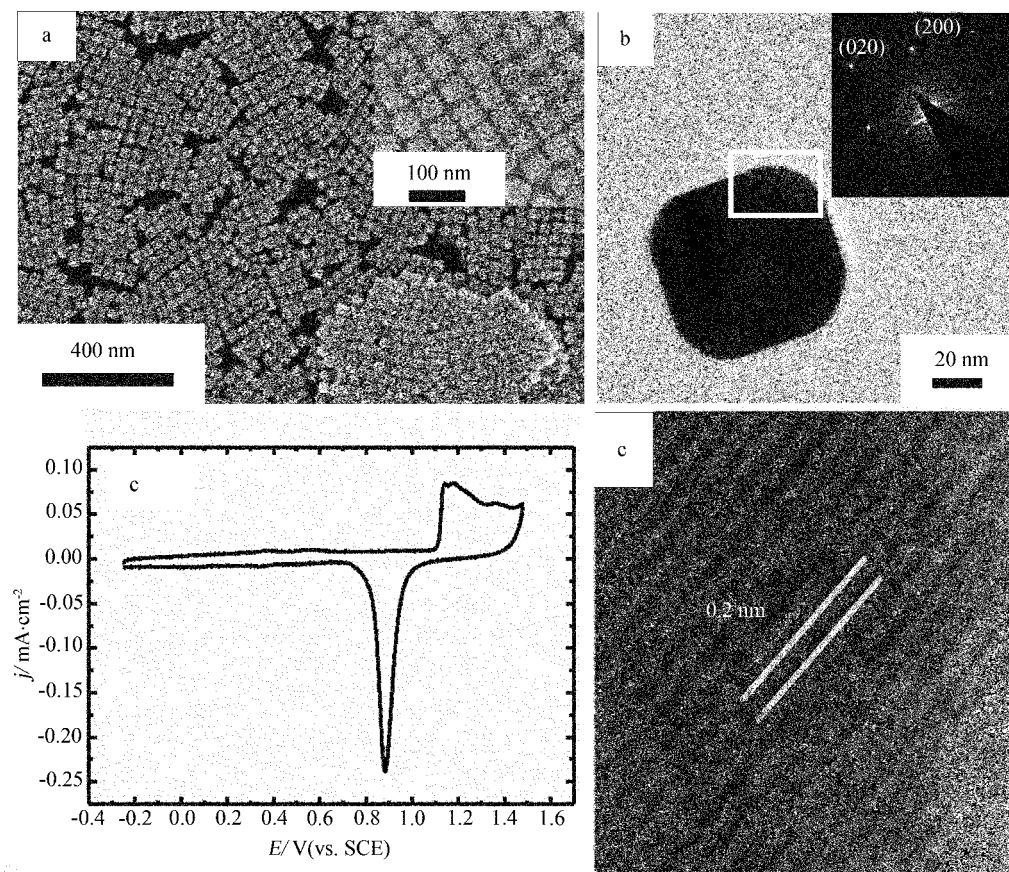


图1 金纳米立方的扫描电镜(a), 低倍透射图和选区电子衍射照片(b), 循环伏安曲线(c)及图 b 白色方框放大图(d)

Fig. 1 SEM images (a) and TEM image (b), the SAED pattern (inset) of the Au nanocubes, voltammetric profile in H_2SO_4 (c) (scan rate: 50 mV/s), HRTEM image recorded from the square enclosed regions in b (d)

个尖锐的氧化峰(0.42 V), 对应于钯氧化物层的氧化^[8]. 对比之下, 单层 Pd 的 $\text{Au}_{\text{core}}-\text{Pd}_{\text{shell}}$ 电极的催化活性最低, 其氧化峰电流密度只有 0.56 mA/cm^2 ; 当 Pd 层厚度达到为 3 个单层(3 ML) 或更多时, $\text{Au}_{\text{core}}-\text{Pd}_{\text{shell}}$ 催化活性达到最强并趋于稳定, 其峰电流密度达 2.6 mA/cm^2 , 而且氧化峰电位也随 Pd 层厚度(1 ML ~ 3 ML) 增加而增加(由 0.32 V 负移至 0.26 V). 显然 Pd 层的厚度在很大程度上影响了立方体形 $\text{Au}_{\text{core}}-\text{Pd}_{\text{shell}}$ 纳米粒子对甲酸电催化氧化活性. 依此, 以下研究选取立方体形 $\text{Au}_{\text{core}}-(3 \text{ ML}) \text{Pd}_{\text{shell}}$ 纳米粒子.

2.3 $\text{Au}_{\text{core}}-\text{Pd}_{\text{shell}}-\text{Pt}_{\text{cluster}}$ 电极对甲酸的电催化氧化行为

图3 是不同 Pt 岛覆盖度的立方体形 $\text{Au}_{\text{core}}-(3 \text{ ML}) \text{Pd}_{\text{shell}}-\text{Pt}_{\text{cluster}}$ 纳米粒子在 0.1 mol/L H_2SO_4 + 0.1 mol/L HCOOH 混合溶液中的循环伏安曲线. 可以看到, Pt 岛覆盖度(θ_{Pt}) 也能在很大程度上影

响立方体形 $\text{Au}_{\text{core}}-\text{Pd}_{\text{shell}}-\text{Pt}_{\text{cluster}}$ 纳米粒子对甲酸电催化氧化的活性. 当 $\theta_{\text{Pt}} = 0.3$ 时, 电位正扫, 出现 2 个氧化峰. 低电位区的氧化峰是 HCOOH 的氧化引起, 产物为 CO_2 ^[9]; 高电位区的氧化峰是 PdO 形成引起, 此时电流下降至近零, 说明 PdO 表面对甲酸的电催化氧化没有活性^[10]. 随着表面 θ_{Pt} 增加, 低电位的氧化峰的峰电流呈先增后减趋势, $\theta_{\text{Pt}} = 0.5$ 时, 峰电流密度达到最大(3.6 mA/cm^2), 此时电极表面形成了一种特殊的表面结构. 继续增加 Pt (岛) 在表面的覆盖度, 低电位氧化峰电流密度反而大幅度下降, 且峰电位有一定程度正移, 同时高电位氧化峰电流明显升高. 原因是由于 Pt (岛) 的增加, CO 毒化了催化剂表面, 同时 PtO 大量形成, 致使反应活性相应降低. 由此可见, Pd 厚度为 3 层, 当以 Pt 覆盖度为 0.5 的 $\text{Au}_{\text{core}}-\text{Pd}_{\text{shell}}-\text{Pt}_{\text{cluster}}$ 电极的电催化氧化活性为最高.

图4 是立方体形 $\text{Au}_{\text{core}}-(3 \text{ ML}) \text{Pd}_{\text{shell}}$ 和 $\text{Au}_{\text{core}}-(3 \text{ ML}) \text{Pd}_{\text{shell}}-0.5 \text{ Pt}_{\text{cluster}}$ 纳米粒子电极对甲酸电催

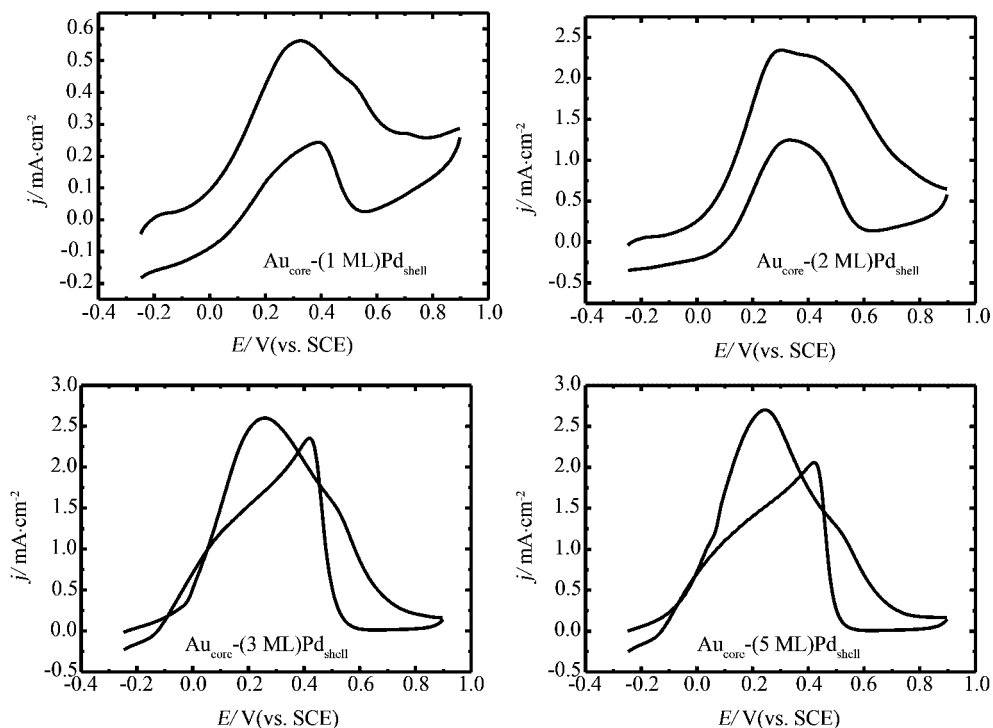


图2 不同 Pd 层厚度的 $\text{Au}_{\text{core}}-\text{Pd}_{\text{shell}}$ 电极电催化甲酸氧化的循环伏安曲线
 电解液: 0.1 mol/L H_2SO_4 + 0.1 mol/L HCOOH

Fig. 2 Cyclic voltammograms of the Au nanocubes electrode with different Pd overlayers in 0.1 mol/L H_2SO_4 + 0.1 mol/L HCOOH scan rate: 50 mV/s

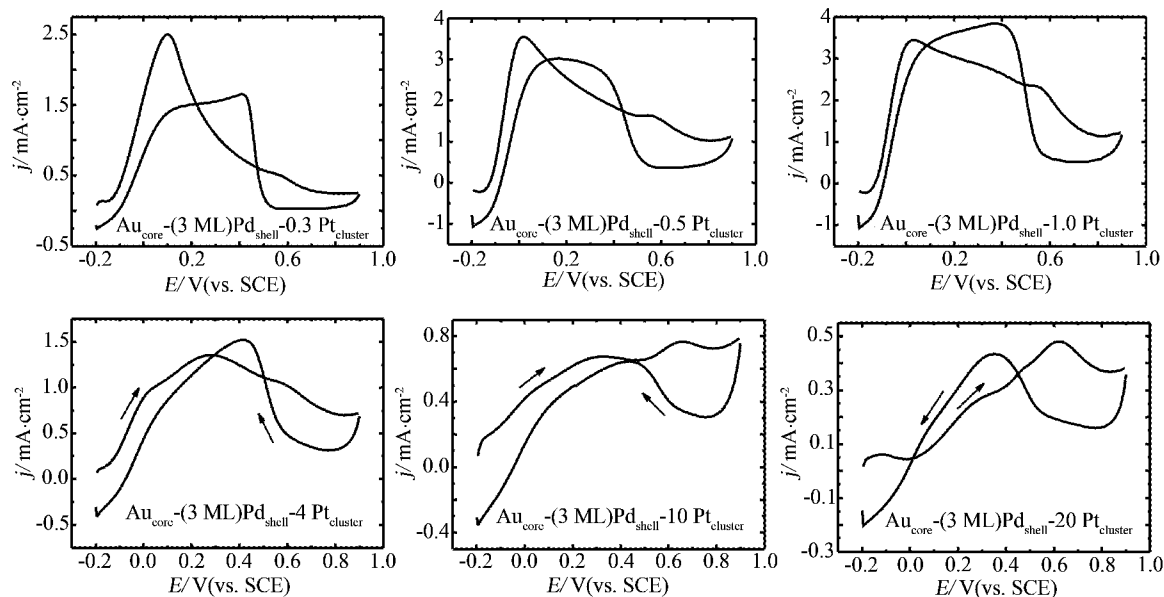


图3 不同 Pt 岛覆盖度的 $\text{Au}_{\text{core}}-(3 \text{ ML})\text{Pd}_{\text{shell}}$ 电极电催化甲酸氧化循环伏安曲线
 电解液: 0.1 mol/L H_2SO_4 + 0.1 mol/L HCOOH

Fig. 3 Cyclic voltammograms of the $\text{Au}_{\text{core}}-(3 \text{ ML})\text{Pd}_{\text{shell}}$ nanocubes with various θ_{Pt} in 0.1 mol/L H_2SO_4 + 0.1 mol/L HCOOH scan rate: 50 mV/s

化氧化的循环伏安曲线. 可看出, $\text{Au}_{\text{core}}-(3 \text{ ML})\text{Pd}_{\text{shell}}-0.5 \text{ Pt}_{\text{cluster}}$ 电极较 $\text{Au}_{\text{core}}-(3 \text{ ML})\text{Pd}_{\text{shell}}$ 电极对

甲酸氧化活性明显提高, 起始氧化峰电位提前 120 mV, 氧化峰电位提前 250 mV, 峰电流密度是 $\text{Au}_{\text{core}}-$

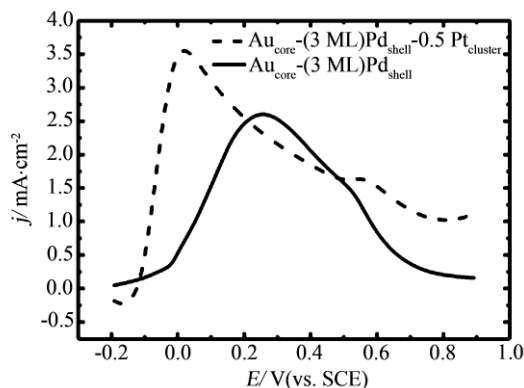


图4 立方体形 $\text{Au}_{\text{core}}-(3 \text{ ML})\text{Pd}_{\text{shell}}$ 和 $\text{Au}_{\text{core}}-(3 \text{ ML})\text{Pd}_{\text{shell}}-0.5 \text{ Pt}_{\text{cluster}}$ 电极电催化甲酸氧化的循环伏安曲线

电解液: 0.1 mol/L H_2SO_4 + 0.1 mol/L HCOOH

Fig. 4 Cyclic voltammograms of the $\text{Au}_{\text{core}}-(3 \text{ ML})\text{Pd}_{\text{shell}}$ and $\text{Au}_{\text{core}}-(3 \text{ ML})\text{Pd}_{\text{shell}}-0.5 \text{ Pt}_{\text{cluster}}$ nanocubes electrode in 0.1 mol/L H_2SO_4 + 0.1 mol/L HCOOH scan rate: 50 mV/s

Pd_{shell} 的 1.4 倍。拉曼光谱数据指出,在“核-壳-岛”3 金属纳米材料表面,CO 主要有 3 种吸附形态,即在 Pd 表面的桥式吸附和在 Pt 表面的顶位吸附(吸附能比较大的位置)以及在 Pd-Pt 接合的台阶位吸附(吸附能较小的位置)^①。因为台阶点位既是反应活性点又是 CO 吸附能较小的位点,所以该位点通常不易被 CO 毒化。因此,具有“核-壳-岛”结构的三金属纳米电催化剂对甲酸氧化能表现出高的活性。

3 结 论

应用化学还原法制得 Au 纳米立方体,含不同 Pd 层厚度的 $\text{Au}_{\text{core}}-\text{Pd}_{\text{shell}}$ 纳米粒子和不同 Pt(岛)覆盖度的立方体形 $\text{Au}_{\text{core}}-\text{Pd}_{\text{shell}}-\text{Pt}_{\text{cluster}}$ 纳米粒子。当 Pd 厚度为 3 层,Pt 岛覆盖度为 0.5 时,立方体形 $\text{Au}_{\text{core}}-\text{Pd}_{\text{shell}}-\text{Pt}_{\text{cluster}}$ 纳米粒子对甲酸氧化具有较高的电催化性能。这种“核-壳-岛”三金属新纳米材料有望用于其它有机小分子的电催化氧化的研究,并推动燃料电池的发展。

参考文献(References):

- [1] Paik Y K, Kim S S, Han O H. Methanol behavior in direct methanol fuel cells [J]. *Angew Chem Int Ed*, 2008, 47: 94-96.
- [2] Rice C, Ha S, Masel R I, et al. Direct formic acid fuel cells [J]. *J Power Sources*, 2002, 111: 83-89.
- [3] Wang X. Carbon-supported Pd-Ir catalyst as anodic cata-

lyst in direct formic acid fuel cell [J]. *J Power Sources*, 2008, 175: 784-788.

- [4] Liu Z L, Hong L, Tham M P, et al. Nanostructured Pt/C and Pd/C catalysts for direct formic acid fuel cell [J]. *J Power Sources*, 2006, 161: 831-835.
- [5] Lee H, Habas S E, Somorjai G A, et al. Localized Pd overgrowth on cubic Pt nanocrystals for enhanced electrocatalytic oxidation of formic acid [J]. *J Am Chem Soc*, 2008, 130: 5406-5407.
- [6] Zhou W J, Lee J Y. Highly active core-shell Au&Pd catalyst for formic acid electrooxidation [J]. *Electrochem Commun*, 2007, 9: 725-729.
- [7] Zhou X C, Huang Y J, Xing W, et al. High-quality hydrogen from the catalyzed decomposition of formic acid by Pd-Au/C and Pd-Ag/C [J]. *Chem Commun*, 2008, 30: 3540-3542.
- [8] Xiong Y J, Wiley B J, Xia Y N. Nanocrystals with unconventional shapes-A class of promising catalysts [J]. *Angew Chem Int Ed*, 2007, 46: 2-5.
- [9] Tian N, Zhou Z Y, Sun S G, et al. Synthesis of tetrahedral platinum nanocrystals with high-index facets and high electro-oxidation activity [J]. *Science*, 2007, 316: 732-735.
- [10] Liao H G, Jiang Y X, Zhou Z Y, et al. Shape-controlled synthesis of gold nanoparticles in deep Eutectic solvents for studies of structure-functionality relationships in electrocatalysis [J]. *Angew Chem Int Ed*, 2008, 47: 9100-9103.
- [11] Mahmoud M A, Tabor C E, El-Sayed M A, et al. A new catalytically active colloidal platinum nanocatalyst: The multiarmed nanostar single crystal [J]. *J Am Chem Soc*, 2008, 130: 4590-4591.
- [12] Sau T K, Murphy C J. Room temperature, high-yield synthesis of multiple shapes of gold nanoparticles in aqueous solution [J]. *J Am Chem Soc*, 2004, 126: 8648-8649.
- [13] Fan F R, Liu D Y, Wu Y F, et al. Epitaxial growth of heterogeneous metal nanocrystals: From gold nano-octahedra to palladium and silver nanocubes [J]. *J Am Chem Soc*, 2008, 130: 6949-6951.
- [14] Huang C J, Wang Y H, Chiu P H, et al. Electrochemical synthesis of gold nanocubes [J]. *Materials Letters*, 2006, 60: 1896-1900.
- [15] Bond G C. Strategy of research on supported metal catalysts. Problems of structure-sensitive reactions in the gas phase [J]. *Acc Chem Res*, 1993, 26: 490-495.
- [16] Somorjai G A, Carrazza J. Structure sensitivity of cata-

- lytic reactions [1]. Ind Eng Chem Fund, 1986, 25: 63–69.
- [7] Hamelin A. Cyclic voltammetry at gold single-crystal surfaces. Part 1. Behaviour at low-index faces [1]. J Electroanal Chem, 1996, 407: 1–11.
- [8] Baldauf M, Kolb D M. Formic acid oxidation on ultra-thin Pd films on Au (hkl) and Pt (hkl) electrodes [1]. J Phys Chem, 1996, 100: 11375–11381.
- [9] Pavese A G, Solis V M. Comparative investigation of formic acid and formaldehyde oxidation on palladium by a rotating ring-disc electrode and on-line mass spectroscopy in acidic solutions [1]. J Electroanal Chem, 1991, 301: 117–127.
- [20] Zhou Q (周全), Zhang C Z (张存中), Lu X L (陆晓林), et al. The electro-catalytic oxidation of HCOOH on electrodeposited Pd electrode [1]. Electrochemistry (电化学), 2000, 6: 329–334.

Electrocatalytic Oxidation of HCOOH at Au_{core}-Pd_{shell}-Pt_{cluster} Nanocubes

JIANG Qing-ning, LI Huan, YANG Ning, FANG Ping-ping, FAN Feng-rui, TIAN Zhong-qun*
(State Key Laboratory for Physical Chemistry of Solid Surfaces and Department of Chemistry, College of Chemistry and Chemical Engineering, Xiamen University, Xiamen 361005, Fujian, China)

Abstract: Gold nanocubes were synthesized by a two-step seed-mediated growth method. The Au_{core}-Pd_{shell} and Au_{core}-Pd_{shell}-Pt_{cluster} nanocubes with controllable shell thickness of Pd and cluster coverage of Pt were synthesized by simply changing the amount ratio of H₂PdCl₄ or H₂PtCl₆. The samples were characterized by scanning electron microscope (SEM) 、transmission electron microscope (TEM) and cyclic voltammetry (CV). CV was then used to make a systematic study on the dependence of the electrocatalytic properties on the shell thickness of Au_{core}-Pd_{shell} and Pt coverage of Au_{core}-Pd_{shell}-Pt_{cluster}, respectively. The results indicated that the Au nanocube core coated by three atomic layers of Pd and submonolayer of Pt exhibited extremely high catalytic activity for electrooxidation of formic acid.

Key words: Au nanocubes; Au_{core}-Pd_{shell}-Pt_{cluster} nanoparticles; formic acid; electrocatalysis