

DOI: 10.13208/j.electrochem.121205

Cite this: *J. Electrochem.* 2014, 20(1): 5-11

Artical ID:1006-3471(2014)01-0005-07

Http://electrochem.xmu.edu.cn

脉冲电沉积钯镍合金纳米颗粒 及其甲酸电催化氧化

杨防祖*, 岳俊培, 田中群, 周绍民

(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, 福建 厦门 361005)

摘要: 采用方波脉冲方法, 在钯镍合金电解液中成功地电化学沉积出镍原子含量分别为 12.0%、16.4% 和 22.6% 的钯镍合金纳米颗粒. 钯镍合金纳米颗粒为球状, 粒径 50 ~ 80 nm. 随钯镍合金生长电位负移, 合金的镍含量提高, 其纳米颗粒大小基本相似但纳米颗粒数目增多, 交联度提高和真实活性面积增大. 钯镍合金纳米颗粒镍含量提高, 在硫酸溶液中其氢弱吸附峰电流增大. 钯镍合金纳米颗粒电极的甲酸电催化氧化活性较好, 随合金纳米颗粒的镍含量提高和交联度增加, 合金纳米颗粒电极的甲酸电催化氧化稳定性更高.

关键词: 钯镍合金; 纳米颗粒; 甲酸; 氧化; 电催化

中图分类号: O646

文献标识码: A

与氢气、甲醇以及乙醇等小分子相比, 甲酸安全无毒, 不易燃, 易于存储与运输, 且甲酸对质子传输膜渗透较小^[1], 直接甲酸燃料电池的理论电位也较高(1.45 V)^[2]. 因此, 直接甲酸燃料电池研究备受关注^[3-5].

甲酸的氧化机理通常有两种途径^[6-7]: 即脱氢($\text{HCOOH} = \text{CO}_2 + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^-$)和脱水($\text{HCOOH} \rightarrow \text{CO}_{\text{ads}} + \text{H}_2\text{O} = \text{CO}_2 + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^-$). 脱氢途径可视为甲酸直接氧化, 不经吸附 CO 的过渡态; 脱水途径则须经历 CO 吸附过程. CO 吸附态稳定, 不易被氧化, 极易造成催化剂中毒失活. 铂及其合金是甲酸氧化的常用催化剂. 甲酸在铂表面电化学氧化易经历脱水过程, 产生 CO 中间体, 而铂合金化合物(如铂铁合金^[8]、铂铋合金^[9]、铂金合金^[10]、铂钨合金^[11])既能提高铂的催化活性又能改善合金催化稳定性. 钯及其合金催化剂也常被用于甲酸电催化氧化研究(如钯^[12-16]、钯铂^[17-19]、钯金^[10]和钯镍^[21-22]等).

Demirci^[23]基于 Hammer 和 Nørskov 关于表面科学与催化的理论计算和概念^[24], 综合考虑了合金化过程中金属表面状态、d 能带中心能量、以及合金化后金属性质, 认为合金化的钯镍电子结构变化与铂钌合金相似, 钯 4d 能带中心能量下移 0.97 eV, 而铂与钌合金化, 铂 5d 能带中心能量下移

0.62 eV, 更利于类 CO 化合物的脱附, 也提高了合金电催化稳定性. 据此预测, 钯镍合金有可能成为有潜力的甲酸氧化的优异催化剂. 然而, 钯镍合金的甲酸电催化氧化研究至今仍很有限^[21-22].

合金纳米粒子催化剂的制备与单金属的相比更为复杂. 目前化学法制备纳米粒子的方法比较成熟, 且可调控纳米粒子的尺寸与形状^[25-26], 也易担载于其它载体^[13]. Sun 课题组^[27]利用电化学方法合成了高晶面指数的铂催化剂. 本文利用方波多脉冲电化学方法, 通过优选合适的条件制备与表征钯镍合金纳米颗粒, 探索钯镍合金纳米颗粒的甲酸电催化氧化性能.

1 实 验

1.1 方波脉冲法钯镍合金纳米颗粒的制备

作者在前文^[28]已详细分析了钯镍合金在玻碳电极的电沉积过程和电结晶机理, 得到了成核电位、成核速率常数以及表面活性点位等参数. 在此基础上, 本文利用方波多脉冲阶跃电位法制备钯镍合金纳米颗粒. 选择合适的成核/生长电位和时间, 在玻碳电极上电化学制备钯镍合金纳米颗粒. 钯镍合金在玻碳电极上的成核生长过程倾向于扩散控制的三维连续成核过程^[28], 成核电位与成核时间决

收稿日期: 2012-12-05, 修订日期: 2013-01-11 * 通讯作者, Tel: (86-592)2185957, E-mail: fzyang@xmu.edu.cn

国家自然科学基金项目(No. 21021002, No. 20833005)及国家重点基础研究发展计划项目(No. 2009CB930703)资助

定了玻碳电极表面的合金成核点数,成核后选择合适的晶核生长电位与时间调控晶核生长,晶核生长时间决定颗粒大小.为了使颗粒均匀、规整,在多脉冲电位阶跃中,调控一较正的氧化电位对颗粒进行修饰.方波脉冲法具体方案如图 1 所示:电位 1“活化电位”(1.0 V、0.1 s)主要活化玻碳电极表面或氧化其表面可能的杂质;电位 2“成核电位”(-1.0 V、0.1 s)控制玻碳电极表面合金纳米粒子的成核;电位 3“修饰电位”(-0.4 V、0.01 s)用于修饰晶核均匀规整;电位 4“生长电位”(-0.7 V、-0.8 V 或 -0.9 V、0.01 s)促进晶核生长.电位 3 与 4 重复循环周期为 10000 次.

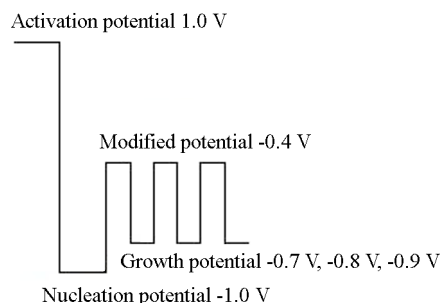


图 1 方波脉冲阶跃电位示意图

Fig. 1 The schematic diagram of step potentials for square wave pulse plating

钯镍合金电解液组成及电沉积条件: $0.020 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ Pd} (\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2 + 0.020 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O} + 1.0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ NH}_4\text{Cl} + 0.8 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ H}_3\text{BO}_3 + 0.20 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1} \text{ CH}_3(\text{CH}_2)_{11}\text{SO}_3\text{Na}$, 用氨水调节 pH 为 8.0. 试剂均为分析纯, 电解液用 $18.2 \text{ M}\Omega \cdot \text{cm}$ 超纯水配制, 温度为 35°C .

使用 Model 660 电化学工作站(CH Instrument, USA)多脉冲电位阶跃制备钯镍合金纳米颗粒.

玻碳圆盘工作电极经砂纸打磨后用 0.3 和 $0.05 \mu\text{m}$ 三氧化二铝粉分别抛光, 丙酮超声波清洗 2 min, 再于超纯水中超声波清洗 2 min, 而后用超

纯水冲洗干净, 直径 4 mm, 面积 0.125 cm^2 . 三电极体系由玻碳圆盘工作电极、铂片对电极、饱和甘汞参比电极(SCE)和电解液组成.

1.2 钯镍合金纳米颗粒表征

使用扫描电子显微镜 (日本日立, HITACHI S-4800)及其能量散射谱(EDS)分别观察测试合金沉积物形貌与组成.

应用循环伏安曲线以及计时安培曲线测试钯镍合金纳米颗粒的真实活性面积、甲酸电催化氧化性能以及颗粒催化剂的稳定性. 溶液 $0.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 硫酸和 $0.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 甲酸(分析纯)由超纯水配制, 实验前通氮除氧 10 min. 研究电极在 $0.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 硫酸溶液中, 电位从开路电位向负方向扫描, 通过循环伏安曲线估算电极真实活性面积. 研究电极在 $0.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 硫酸和 $0.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 甲酸溶液中, 电位扫描范围 $-0.2 \sim 0.8 \text{ V}(\text{vs. SCE})$, 扫描速率 $50 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$, 测试钯镍合金纳米颗粒电极的甲酸电催化氧化性能. 测试甲酸计时安培曲线, 阶跃电位为 0.2 V (甲酸氧化峰电位). 实验在室温(25°C)下进行.

催化剂的真实面积是电催化性能的一个重要参数. 据氢吸脱附峰面积计算催化剂的真实比表面积^[29]. 氢在钯表面吸脱附峰理论电量为 $420 \mu\text{C} \cdot \text{cm}^{-2}$. 催化剂真实比表面积(cm^2)公式: $S = s \times 106 / (v \times 420)$, 式中 s 为吸脱附峰面积($\text{V} \cdot \text{A}$), v 为扫描速率($\text{V} \cdot \text{s}^{-1}$).

2 结果与讨论

2.1 钯镍合金纳米颗粒的形貌与组成

作者前文^[28]循环伏安曲线表明, 钯镍合金在玻碳电极上的阴极沉积电位 -0.82 V 附近; 阳极溶出电位 -0.53 V 附近. 沉积电位和溶出电位随沉积时间和扫描速率的变化而改变. 因此, 方波脉冲电化学制备钯镍合金纳米颗粒的过程可综合选取成核电位为 -1.0 V 、修饰电位为 -0.4 V 以及生长电位分别为 -0.7 V 、 -0.8 V 及 -0.9 V . 不同生长电位均可方便地获得钯镍合金纳米颗粒沉积物, 扫描电子显微镜(SEM)形貌如图 2 所示. 钯镍合金纳米颗粒沉

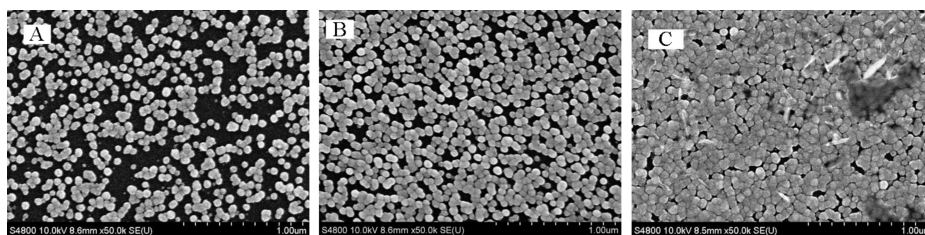


图 2 不同生长电位下钯镍合金的扫描电子显微镜形貌图

Fig. 2 SEM images of Pd-Ni nanoparticles electrodeposited in different growth potentials: A. -0.7 V ; B. -0.8 V ; C. -0.9 V

积物可紧密附着于玻碳电极表面(电极担载钯及其合金催化剂的直径为数纳米至十余纳米)^[16, 22, 30], 钯镍合金纳米颗粒外观为球状, 粒径 50~80 nm, 颗粒与颗粒间部分相连. 不同生长电位下所得到的钯镍合金纳米颗粒大小基本相似, 在较正生长电位下钯镍合金纳米颗粒较少, 颗粒之间的交联度也较低, 生长电位负移合金纳米颗粒数目增多, 交联度提高. 据前文^[28], 钯镍合金在玻碳电极上沉积电位越正成核密度数越少, 成核速率常数也略变小, 可见在较正的生长电位(较小沉积电流)钯镍合金量必较少, 较负的生长电位(较大沉积电流)其合金纳米颗粒数目增多, 易形成颗粒与颗粒间交联.

EDS 测试结果表明, -0.7 V、-0.8 V 和 -0.9 V 生长电位下钯镍合金纳米颗粒中镍原子含量分别为 12.0%、16.4% 和 22.6%, 随着生长电位负移, 镀层中镍含量提高. 前文研究结果表明^[31], 沉积电流密度提高(即沉积电位负移), 镀层中镍含量提高. 显然, 本文实验结果与之对应. 此外, 全互溶型合金的不同镍含量钯镍合金均属面心立方的固溶体多晶结构^[31]. 故纳米颗粒沉积物可视为面心立方结构的固

溶体钯镍合金.

2.2 钯镍合金纳米颗粒的催化性能

-0.7 V、-0.8 V 和 -0.9 V 生长电位下钯镍合金纳米颗粒电极在 $0.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 硫酸溶液的循环伏安曲线如图 3 所示. 由图 3 可知, 在 -0.2 V~0 V 电位与 0.4 V~0.8 V 电位有两个成峰区, 分别对应于氢的吸脱附以及钯镍合金表面单层氧化物的形成与还原^[14, 21]. 在 -0.7 V 生长电位获得的钯镍合金其氢吸脱附区有两个峰(图 3A), -0.2 V 左右和 0~-0.1 V 之间, 分别对应于氢在钯合金表面弱吸脱附峰和强吸脱附峰^[21, 32], 两者峰强度相当. 据氢吸脱附峰面积以及电极真实活性面积计算, 钯镍合金的真实活性面积为 0.38 cm^2 . -0.8 V(图 3B)和 -0.9 V(图 3C) 生长电位下获得的钯镍合金电极的循环伏安曲线同样有上述的两个峰区. 与 -0.7 V 下钯镍合金电极不同, 氢在钯镍合金表面弱吸脱附峰(-0.15~-0.2 V 区域)远远强于其强吸脱附峰, 且吸脱附峰面积更大, 其钯镍合金真实活性面积分别为 0.72 cm^2 和 0.90 cm^2 , 分别是玻碳电极表观面积的 5.8 倍和 7.2 倍. 不同生长电位获得的钯镍合金电极的

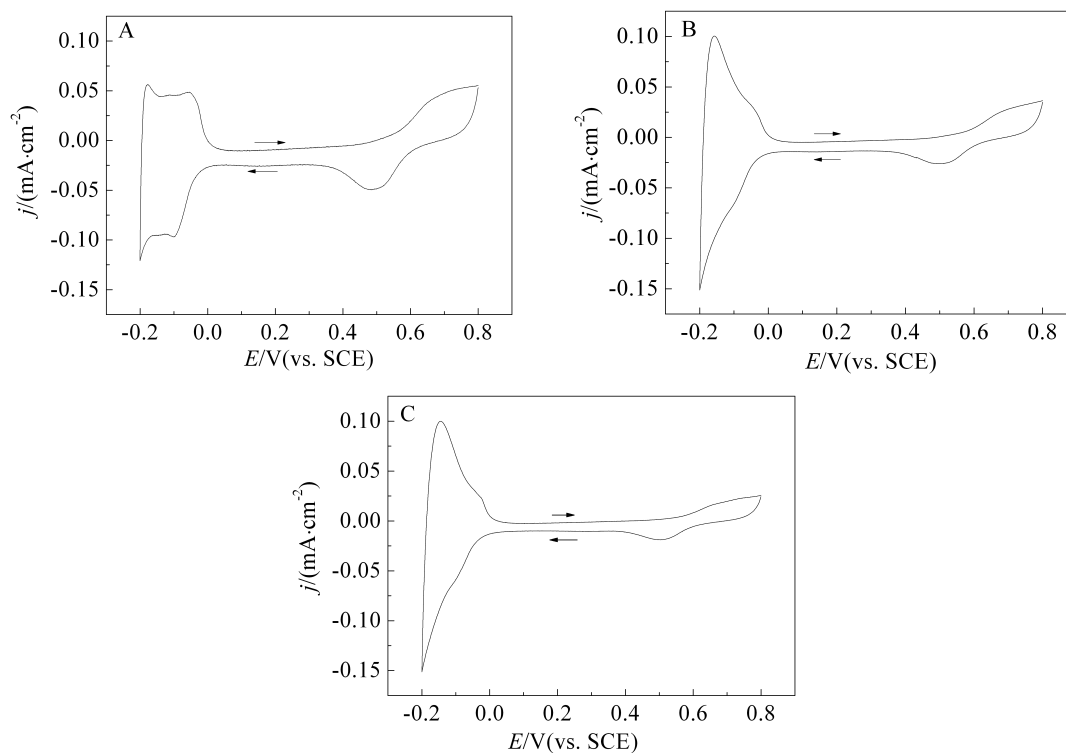


图3 不同生长电位钯镍合金纳米颗粒电极在 $0.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 硫酸的循环伏安曲线
生长电位: A. -0.7 V; B. -0.8 V; C. -0.9 V

Fig. 3 Cyclic voltammograms of Pd-Ni nanoparticles electrodeposited in $0.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ sulfuric acid solution at a scan rate of $50 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$ in different growth potentials: A. -0.7 V; B. -0.8 V; C. -0.9 V

氢强、弱吸脱附峰电流的变化可归因于合金中镍含量的变化,较负生长电位下钯镍合金沉积量增加,其纳米颗粒比表面积较大,这亦与 SEM 结果一致.

在 -0.7 V 、 -0.8 V 和 -0.9 V 生长电位获得的钯镍合金纳米颗粒电极在 $0.5\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 硫酸和 $0.5\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 甲酸溶液中的循环伏安曲线如图 4 所示(包括图 3 电流密度均以真实活性面积计),各钯镍合金纳米颗粒电极均有甲酸电催化氧化活性. 钯镍合金纳米颗粒电极的甲酸电催化氧化的起峰电位于 -0.1 V 左右,与炭载 Pd 催化剂^[16]和炭载 Pd-Ni 合金纳米粒子^[22]电极基本一致,随之在 0.2 V 左右呈现甲酸脱氢直接氧化的较强峰,以及 0.5 V 左右甲酸脱水氧化的较弱峰^[21]. -0.7 V 生长电位获得的钯镍合金纳米颗粒电极,其正电位方向扫描时峰电流密度为 $3.15\text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$,反向扫描峰电流密度为 $2.25\text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$,下降了 $0.9\text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ (近乎 30%). -0.8 V 和 -0.9 V 生长电位获得的钯镍合金纳米颗粒电极正向扫描峰电流密度分别为 $2.93\text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$

和 $2.70\text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$,反向扫描峰电流密度为 $3.05\text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ 和 $2.75\text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$,反向峰电流密度比正向峰电流密度略大. 正向扫描时 -0.7 V 生长电位获得的钯镍合金纳米颗粒电极,较 -0.8 V 和 -0.9 V 获得的钯镍合金纳米颗粒电极有较好的甲酸电催化氧化性能. 这可能与 -0.7 V 下获得的钯镍合金颗粒相对独立、表面活性较高有关. 然而,反向扫描时钯镍合金纳米颗粒对正向扫描产生的类 CO 吸附毒化物具有较差的耐毒性. 虽然 -0.8 V 和 -0.9 V 生长电位下获得的钯镍合金纳米颗粒的甲酸电催化氧化活性相对较低,但其对类 CO 吸附毒化物具有较好的耐毒性. 商业钯在 $0.5\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的甲酸和 $0.5\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 硫酸溶液中,甲酸电催化氧化峰电流密度仅为 $2.0\text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ 左右^[3],可见方波脉冲法电化学制备的钯镍合金纳米颗粒的甲酸电催化氧化活性更优.

-0.7 V 、 -0.8 V 和 -0.9 V 生长电位获得的钯镍合金纳米颗粒电极在 $0.5\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 硫酸和 $0.5\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 甲酸溶液恒 0.2 V 电位的计时安培曲线如图 5 所

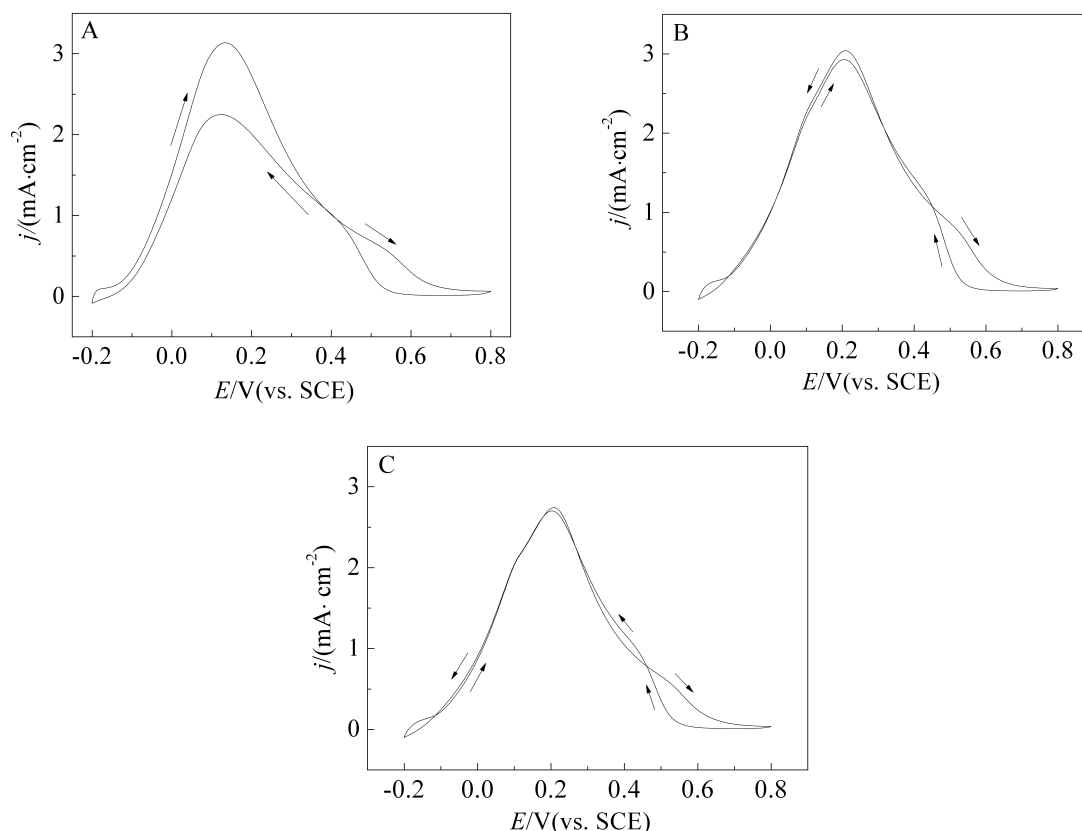


图 4 不同生长电位下钯镍合金纳米颗粒电极在 $0.5\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 硫酸和 $0.5\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 甲酸溶液中的循环伏安曲线 A. -0.7 V ; B. -0.8 V ; C. -0.9 V

Fig. 4 Cyclic voltammograms of Pd-Ni nanoparticles electrodeposited in $0.5\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ sulfuric acid and $0.5\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ formic acid solutions at a scan rate of $50\text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ in different growth potentials: A. -0.7 V ; B. -0.8 V ; C. -0.9 V

示. 结果表明, -0.9 V 生长电位制得的钯镍合金纳米颗粒电极对甲酸电催化氧化的稳定性最好 (图 5c), 15 min 其电催化氧化电流仍有 $0.34\text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$; -0.8 V (图 5b) 和 -0.7 V (图 5a) 生长电位获得的钯镍合金纳米颗粒电极, 15 min 其甲酸电催化氧化电流分别仅有 $0.15\text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ 和 $0.05\text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$. 甲酸电催化氧化稳定性的极大差异可能是由于: 随镍含量和颗粒交联度提高钯 $4d$ 能带中心能量下降, 类 CO 毒化物在钯表面的化学吸附变弱、更易脱附或氧化; 再则, 类钉作用^[34]、镍 $3d$ 能带中心能量上升约 0.5 eV ^[23], 使吸附物 (如羟基) 在其表面化学吸附增强、表面镍原子可作为氧源促进类 CO 吸附物的氧化; 另外, 镍原子含量从 12.0% 增至 22.6% , 合金表面结构随之变化, 氧源增加约一倍, 类 CO 吸附减少. 在较负生长电位下获得的钯镍合金在弱吸附峰区其氢峰电流更大 (图 3) 也进一步佐证, 合金中镍含量的提高改变了钯电子结构以及表面结构, 适当的镍含量及颗粒交联度更有利于保持纳米颗粒的电催化稳定性.

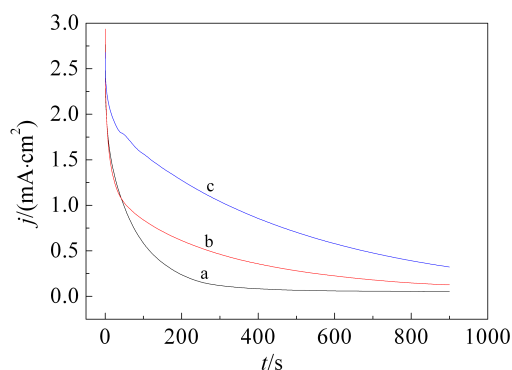


图 5 不同生长电位下获得的钯镍合金纳米颗粒在 $0.5\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 硫酸和 $0.5\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 甲酸溶液恒 0.2 V 的计时安培曲线 a. -0.7 V ; b. -0.8 V ; c. -0.9 V

Fig. 5 Potentiostatic current transients of Pd-Ni nanoparticles electrodeposited in $0.5\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ sulfuric acid and $0.5\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ formic acid solutions at the step potential of 0.2 V Curves a, b and c are for growth potentials of -0.7 , -0.8 , -0.9 V , respectively

3 结 论

依据钯镍合金电结晶成核、成长规律, 采用方波脉冲法选择适宜脉冲参数, 可将钯镍合金纳米颗粒方便又牢固地电沉积附着于玻碳基底表面. 钯镍合金纳米颗粒为球状, 粒径 $50\sim 80\text{ nm}$. 随生长电

位负移, 获得钯镍合金的镍含量提高, 纳米颗粒密集交联度增加, 真实活性面积增大, 合金纳米颗粒电极的甲酸电催化氧化的稳定性更高. 调控钯镍合金纳米粒子的大小、形状及镍含量, 还有望改善钯镍合金纳米颗粒的甲酸电催化氧化活性和抗毒性.

参考文献(References):

- [1] Rhee Y. Crossover of formic acid through Nafion[®] membranes[J]. Journal of Power Sources, 2003, 117(1/2): 35-38.
- [2] Demirci U. Direct liquid-feed fuel cells: Thermodynamic and environmental concerns[J]. Journal of Power Sources, 2007, 169(2): 239-246.
- [3] 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.
- [4] Rice C. Catalysts for direct formic acid fuel cells[J]. Journal of Power Sources, 2003, 115(2): 229-235.
- [5] 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.
- [6] Capon A, Parson R. The oxidation of formic acid at noble metal electrodes: I. Review of previous work[J]. Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry, 1973, 44: 1-7.
- [7] Capon A, Parsons R. The oxidation of formic acid at noble metal electrodes: Part III. Intermediates and mechanism on platinum electrodes[J]. Journal of Electroanalytical Chemistry, 1973, 45: 205-231.
- [8] Chen W, Kim J, Sun S, et al. Composition effects of FePt alloy nanoparticles on the electro-oxidation of formic acid [J]. Langmuir, 2007, 23(22): 11303-11310.
- [9] Tripkovic A V, Popovic K D, Stevanovic R M, et al. Activity of a PtBi alloy in the electrochemical oxidation of formic acid[J]. Electrochemistry Communications, 2006, 8 (9): 1492-1498.
- [10] Huang J, Hou H, You T. Highly efficient electrocatalytic oxidation of formic acid by electrospun carbon nanofiber-supported $\text{Pt}_x\text{Au}_{100-x}$ bimetallic electrocatalyst[J]. Electrochemistry Communications, 2009, 11(6): 1281-1284.
- [11] Liu W, Huang J. Electro-oxidation of formic acid on carbon supported Pt-Os catalyst[J]. Journal of Power Sources, 2009, 189(2): 1012-1015.
- [12] Huang Y, Zhou X, Liao J, et al. Synthesis of Pd/C catalysts with designed lattice constants for the electro-oxidation of formic acid[J]. Electrochemistry Communications, 2008, 10(8): 1155-1157.

- [13] Zhu Y, Kang Y, Zou Z, et al. A facile preparation of carbon-supported Pd nanoparticles for electrocatalytic oxidation of formic acid[J]. *Electrochemistry Communications*, 2008, 10(5): 802-805.
- [14] Wang R, Liao S, Ji S. High performance Pd-based catalysts for oxidation of formic acid[J]. *Journal of Power Sources*, 2008, 180(1): 205-208.
- [15] Yang G X (杨改秀), Chen T T (陈婷婷), Tang Y W (唐亚文), et al. Electrocatalytic performance of silicotungstic acid modified carbon supported Pd catalyst for oxidation of formic acid[J]. *Acta Physico-Chimica Sinica* (物理化学学报), 2009, 25(12): 2450-2454.
- [16] Hong Y J (洪玉洁), Shen J Z (沈娟章), Li H Z (李焕芝), et al. Effect of electrolyte on electrocatalytic performance of carbon supported Pd catalyst for formic acid oxidation[J]. *Chinese Journal of Inorganic Chemistry* (无机化学学报), 2011, 27(7): 1383-1387.
- [17] Arenz M, Stamenkovic V, Schmidt T J, et al. The electro-oxidation of formic acid on Pt-Pd single crystal bimetallic surfaces[J]. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2003, 5(19): 4242-4251.
- [18] Zhang H X, Wang C, Wang J Y, et al. Carbon-supported Pd-Pt nanoalloy with low Pt content and superior catalysis for formic acid electro-oxidation[J]. *Journal of Physical Chemistry C*, 2010, 114(14): 6446-6451.
- [19] Yang L J (杨莉君), Su H N (苏华能), Shu T (舒婷), et al. Enhanced electro-oxidation of formic acid by PdPt bimetallic catalyst with CeO₂-modified carbon support[J]. *Scientia Sinica Chimica* (中国科学:化学), 2011, 41(12): 1817-1825.
- [20] Zhang S, Qing M, Zhang H, et al. Electrocatalytic oxidation of formic acid on functional MWCNTs supported nanostructured Pd-Au catalyst[J]. *Electrochemistry Communications*, 2009, 11(11): 2249-2252.
- [21] Du C, Chen M, Wang W, et al. Electrodeposited PdNi₂ alloy with novel enhanced catalytic activity for electrooxidation of formic acid[J]. *Electrochemistry Communications*, 2010, 12(6): 843-846.
- [22] Xi C M (奚彩明), Shi Y (施毅), Zhao J Y (赵佳越), et al. Electrocatalytic oxidation of formic acid on the carbon supported Pd-Ni alloy nanoparticles[J]. *Chemical Journal of Chinese Universities* (高等学校化学学报), 2011, 32(6): 1349-1353.
- [23] Demirci U B. Theoretical means for searching bimetallic alloys as anode electrocatalysts for direct liquid-feed fuel cells[J]. *Journal of Power Sources*, 2007, 173(1): 11-18.
- [24] Hammer B, Nørskov J K. Theoretical surface science and catalysis—calculations and concepts[J]. *Advances in Catalysis*, 2000, 45, 71-129.
- [25] Lim B, Jiang M, Tao J, et al. Shape-controlled synthesis of Pd nanocrystals in aqueous solutions[J]. *Advanced Functional Materials*, 2009, 19(2): 189-200.
- [26] Chen J, Lim B, Lee E, et al. Shape-controlled synthesis of platinum nanocrystals for catalytic and electrocatalytic applications[J]. *Nano Today*, 2009, 4(1): 81-95.
- [27] Tian N, Zhou Z Y, Sun S G, et al. Synthesis of tetrahexahedral platinum nanocrystals with high-index facets and high electro-oxidation activity[J]. *Science*, 2007, 316(5825): 732-735.
- [28] Yue J P (岳俊培), Yang F Z (杨防祖), Tian Z Q (田中群), et al. Electrocrystallization of Pd-Ni alloys on glassy carbon electrode[J]. *Acta Physico-Chimica Sinica* (物理化学学报), 2011, 27(6): 1446-1450.
- [29] Tian N, Zhou Z Y, Yu N F, et al. Direct electrodeposition of tetrahexahedral 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.
- [30] Li H Z (李焕芝), Shen J Z (沈娟章), Yang G X (杨改秀), et al. Anodic Pd catalyst in direct formic acid fuel cell and its electrocatalytic stability[J]. *Chemical Journal of Chinese Universities* (高等学校化学学报), 2011, 32(7): 1445-1450.
- [31] Yue J P, Yang F Z, Tian Z Q, et al. Effects of nickel ion contents on electrodeposition, composition, structure and properties of palladium-nickel alloys[J]. *Transactions of the Institute of Metal Finishing*, 2011, 89(5): 249-254.
- [32] Tominaka S, Momma T, Osaka T. Electrodeposited Pd-Co catalyst for direct methanol fuel cell electrodes: Preparation and characterization[J]. *Electrochimica Acta*, 2008, 53(14): 4679-4686.
- [33] Meng H, Sun S, Masse J P, et al. Electrosynthesis of Pd single-crystal nanothorns and their application in the oxidation of formic acid[J]. *Chemistry of Materials*, 2008, 20(22): 6998-7002.
- [34] Liu H, Song C, Zhang L, et al. A review of anode catalysis in the direct methanol fuel cell[J]. *Journal of Power Sources*, 2006, 155(2), 95-110.

Pulse Electrodeposition of Pd-Ni Alloy Nanoparticles for Electrocatalytic Oxidation of Formic Acid

YANG Fang-zu*, YUE Jun-pei, TIAN Zhong-qun, ZHOU Shao-min

(State Key Laboratory of Physical Chemistry of Solid Surfaces, College of Chemistry and Chemical Engineering, Xiamen University, Xiamen 361005, Fujian, China)

Abstract: The Pd-Ni alloy nanoparticles with nickel atomic contents of 12.0% , 16.4% and 22.6% were successfully electrodeposited from a Pd-Ni alloy electrolyte by square wave pulse plating. The alloy nanoparticles were in the spherical shape with a diameter of 50 ~ 80 nm. As the growth potential of the alloy was negatively shifted, the nickel content of the alloy was increased, and the size of the nanoparticles was almost the same, whereas the number, the degree of crosslinking and the real active area of the nanoparticles were increased. As the nickel content of the alloy nanoparticles increased, the peak current for weakly adsorbing hydrogen was increased. The alloy nanoparticles electrodes were shown in a good electrocatalytic oxidation activity to formic acid. The electrocatalytic oxidation stability of the alloy nanoparticles was increased by the increases of the number and the degree of crosslinking.

Key words: Pd-Ni alloy; nanoparticles; formic acid; oxidation; electrocatalysis