

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  $\text{H}_2\text{PdCl}_4$  和  $\text{H}_2\text{PtCl}_6$  的用量以控制  $\text{Pd}_{\text{shell}}$  的厚度和  $\text{Pt}_{\text{cluster}}$  的覆盖率. 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氧化具有更高活性. 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 )<sup>[1-3]</sup>. 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<sup>[4]</sup>, 一些合金催化剂如 Pd-Pt<sup>[5]</sup>、Pd-Au<sup>[6]</sup>和 Pd-Ag<sup>[7]</sup>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<sup>①</sup>. 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<sup>[8-11]</sup>, 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(  $\text{H}_2\text{PdCl}_4$  )、氯铂酸(  $\text{H}_2\text{PtCl}_6$  ) 加入量以控制  $\text{Pd}_{\text{shell}}$  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(  $\text{NaBH}_4$  )、抗坏血酸( AA )、氯化钯(  $\text{PdCl}_2$  )、氯铂酸(  $\text{H}_2\text{PtCl}_6$  )、硫酸(  $\text{H}_2\text{SO}_4$  ) 均为国产分析纯. 将 0.1773 g  $\text{PdCl}_2$  溶解于 10 mmol/L HCl( 0.2 mol/L ) 定容至 100 mL 配成 10 mmol/L  $\text{H}_2\text{PdCl}_4$ . 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<sup>[12]</sup>

首先用  $\text{NaBH}_4$  还原  $\text{HAuCl}_4$  成粒径约为 5 nm 晶种: 室温下, 将冰水冷却的 0.6 mL  $\text{NaBH}_4$  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 ( $1.6 \times 10^{-2}$  mol/L)、 $\text{HAuCl}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  ( $2.0 \times 10^{-4}$  mol/L)、AA ( $6.0 \times 10^{-3}$  mol/L)) 中加入 12.5  $\mu\text{L}$  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<sup>[13]</sup>. 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  $\mu\text{L}$ 、90.5  $\mu\text{L}$ 、137  $\mu\text{L}$  和 235  $\mu\text{L}$  的  $\text{H}_2\text{PdCl}_4$  (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  $\text{Au}_{\text{core}}\text{-Pd}_{\text{shell}}$  (3 ML) 纳米粒子溶液中分别加入 177  $\mu\text{L}$ 、235  $\mu\text{L}$ 、597  $\mu\text{L}$ 、2.5 mL、6.8 mL、15.7 mL 的  $\text{H}_2\text{PtCl}_4$  (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 ( $\theta_{\text{Pt}}$ ) 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  $\mu\text{m}$ 、1  $\mu\text{m}$ 、0.3  $\mu\text{m}$   $\text{Al}_2\text{O}_3$  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  $\text{H}_2\text{SO}_4$  溶液中进行电化学清洗. 分别移取 5

$\mu\text{L}$  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  $\text{N}_2$  (20 min) 除去溶解氧, 测试过程在三电极体系中持续通  $\text{N}_2$  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<sup>[14]</sup>. 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<sup>[15-16]</sup>. 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  $\text{H}_2\text{SO}_4$  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<sup>[17]</sup>, 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  $\text{H}_2\text{SO}_4$  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.

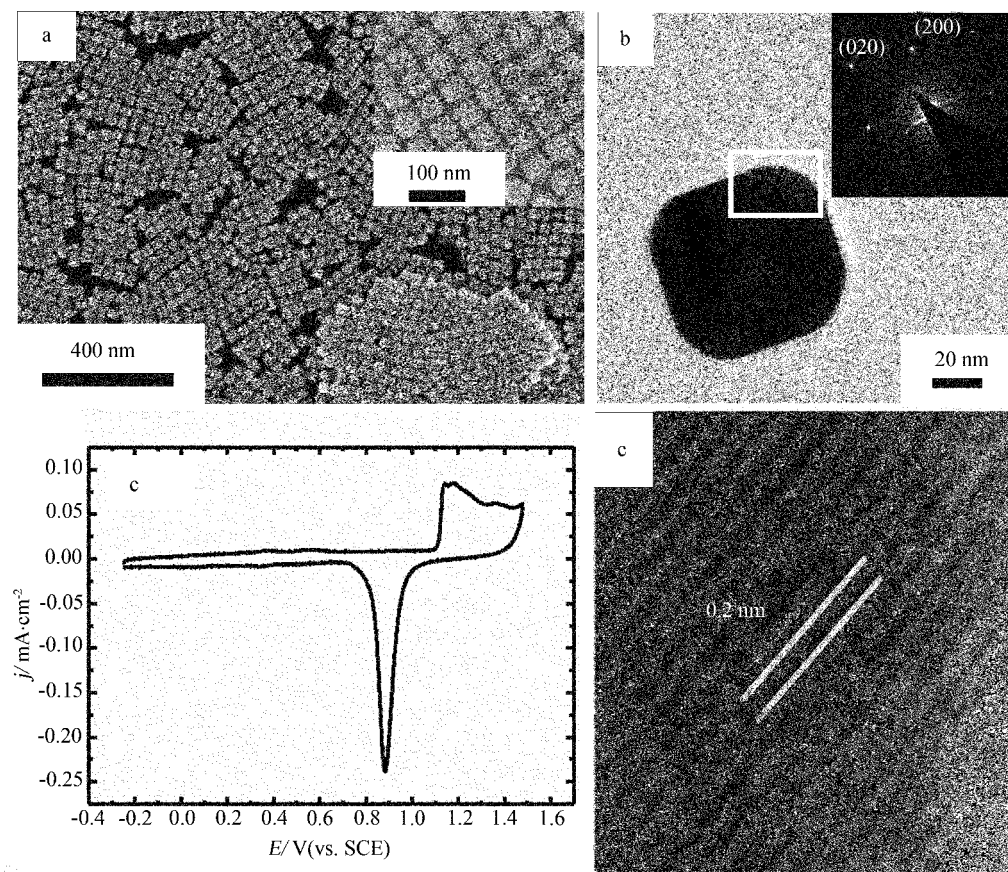


图 1 金纳米立方的扫描电镜 (a), 低倍透射图和选区电子衍射照片 (b), 循环伏安曲线 (c) 及图 b 白色方框放大图 (d)

Fig. 1 SEM images (a) and TEM image (b), the SAED pattern (inset) of the Au nanocubes, voltammetric profile in  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (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<sup>[18]</sup>. 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  $0.56 \text{ mA}/\text{cm}^2$ ; 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  $2.6 \text{ mA}/\text{cm}^2$ , 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  $0.1 \text{ mol/L H}_2\text{SO}_4 + 0.1 \text{ mol/L HCOOH}$  混合溶液中的循环伏安曲线. 可以看到, Pt 岛覆盖度 ( $\theta_{\text{Pt}}$ ) 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  $\text{HCOOH}$  的氧化引起, 产物为  $\text{CO}_2$ <sup>[19]</sup>; 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<sup>[20]</sup>. 随着表面  $\theta_{\text{Pt}}$  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 ( $3.6 \text{ mA}/\text{cm}^2$ ), 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

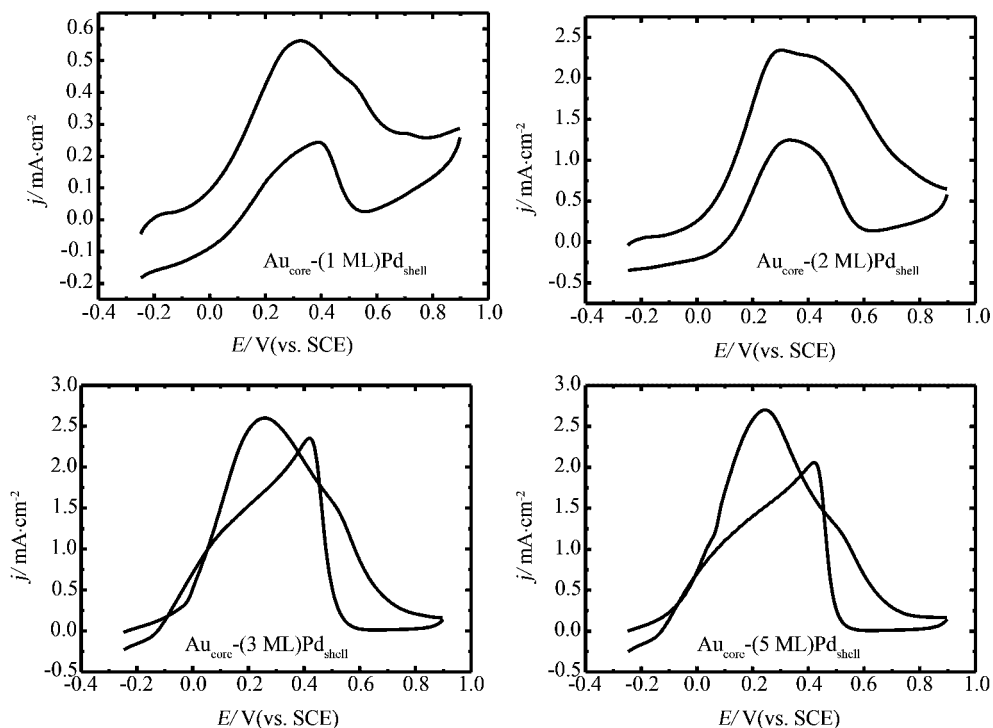


图2 不同 Pd 层厚度的  $\text{Au}_{\text{core}}-\text{Pd}_{\text{shell}}$  电极电催化甲酸氧化的循环伏安曲线  
 电解液:  $0.1 \text{ mol/L H}_2\text{SO}_4 + 0.1 \text{ mol/L HCOOH}$

Fig. 2 Cyclic voltammograms of the Au nanocubes electrode with different Pd overlayers in  $0.1 \text{ mol/L H}_2\text{SO}_4 + 0.1 \text{ mol/L HCOOH}$  scan rate:  $50 \text{ mV/s}$

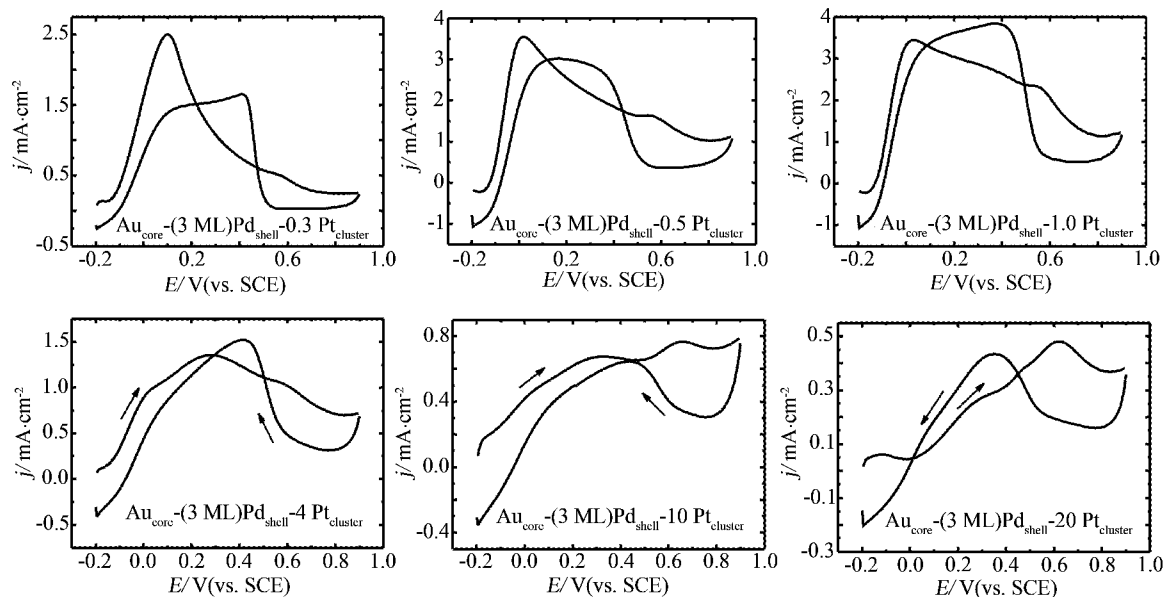


图3 不同 Pt 岛覆盖度的  $\text{Au}_{\text{core}}-(3 \text{ ML})\text{Pd}_{\text{shell}}$  电极电催化甲酸氧化循环伏安曲线  
 电解液:  $0.1 \text{ mol/L H}_2\text{SO}_4 + 0.1 \text{ mol/L HCOOH}$

Fig. 3 Cyclic voltammograms of the  $\text{Au}_{\text{core}}-(3 \text{ ML})\text{Pd}_{\text{shell}}$  nanocubes with various  $\theta_{\text{Pt}}$  in  $0.1 \text{ mol/L H}_2\text{SO}_4 + 0.1 \text{ mol/L HCOOH}$  scan rate:  $50 \text{ mV/s}$

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  $120 \text{ mV}$ , 氧化峰电位提前  $250 \text{ mV}$ , 峰电流密度是  $\text{Au}_{\text{core}}-$

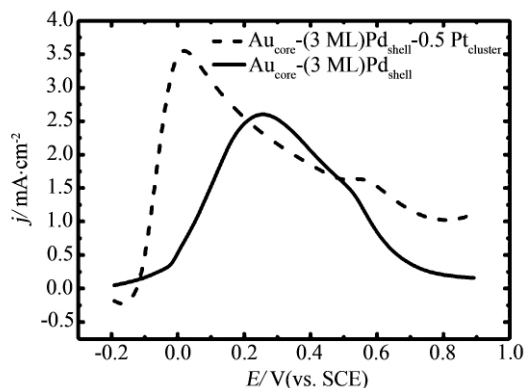


图4 立方体形  $\text{Au}_{\text{core}}-(3 \text{ ML}) \text{Pd}_{\text{shell}}$  和  $\text{Au}_{\text{core}}-(3 \text{ ML}) \text{Pd}_{\text{shell}}-0.5 \text{Pt}_{\text{cluster}}$  电极电催化甲酸氧化的循环伏安曲线

电解液: 0.1 mol/L  $\text{H}_2\text{SO}_4$  + 0.1 mol/L  $\text{HCOOH}$

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  $\text{H}_2\text{SO}_4$  + 0.1 mol/L  $\text{HCOOH}$  scan rate: 50 mV/s

$\text{Pd}_{\text{shell}}$  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)<sup>①</sup>。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 [J]. Ind Eng Chem Fund, 1986, 25: 63–69.
- [17] Hamelin A. Cyclic voltammetry at gold single-crystal surfaces. Part 1. Behaviour at low-index faces [J]. J Electroanal Chem, 1996, 407: 1–11.
- [18] Baldauf M, Kolb D M. Formic acid oxidation on ultra-thin Pd films on Au ( hkl) and Pt ( hkl) electrodes [J]. J Phys Chem, 1996, 100: 11375–11381.
- [19] 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 [J]. 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 [J]. Electrochemistry (电化学) 2000, 6: 329–334.

## Electrocatalytic Oxidation of HCOOH at Au<sub>core</sub>-Pd<sub>shell</sub>-Pt<sub>cluster</sub> 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<sub>core</sub>-Pd<sub>shell</sub> and Au<sub>core</sub>-Pd<sub>shell</sub>-Pt<sub>cluster</sub> nanocubes with controllable shell thickness of Pd and cluster coverage of Pt were synthesized by simply changing the amount ratio of H<sub>2</sub>PdCl<sub>4</sub> or H<sub>2</sub>PtCl<sub>6</sub>. 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<sub>core</sub>-Pd<sub>shell</sub> and Pt coverage of Au<sub>core</sub>-Pd<sub>shell</sub>-Pt<sub>cluster</sub>, 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<sub>core</sub>-Pd<sub>shell</sub>-Pt<sub>cluster</sub> nanoparticles; formic acid; electrocatalysis