

# 钯铂合金纳米晶制备及其甲酸氧化电催化性能研究

彭美灵, 欧阳申坤, 王 晟, 王 驹

(浙江理工大学先进纺织材料与制备技术教育部重点实验室, 杭州 310018)

**摘 要:** 在果糖和十六烷基三甲基氯化铵(CTAC)的协同作用下,以简单的一步水热法制备钯铂合金纳米晶,并研究其甲酸氧化电催化性能。研讨钯、铂前驱体用量和反应温度对产物形貌和电催化性能的影响,以及产物的形成机理。通过透射电子显微镜、能谱仪和X射线粉末衍射仪对钯铂合金纳米晶的形貌、成分及晶型进行表征,并且通过循环伏安法和计时电流法研究钯铂合金纳米晶的甲酸氧化电催化性能。结果表明:当钯铂原子比为1:3时,合金催化剂对甲酸氧化的电催化性能和稳定性最好,其质量比活性相对钯纳米晶提高11.2倍,并且达到商业铂黑质量比活性的2.1倍。

**关键词:** 钯铂合金; 纳米晶; 甲酸; 电催化; 燃料电池

**中图分类号:** TQ032.4 **文献标志码:** A

## 0 引 言

随着环境的污染、常规能源的迅速枯竭以及人类对能源需求的不断增长,燃料电池被寄予厚望,因其可以直接将小分子燃料的化学能转换成电能<sup>[1-4]</sup>。在各种液体燃料中甲酸是一种良好的燃料,并且甲酸燃料电池具有能量密度高、工作温度低、液体甲酸方便运输和存储等优点<sup>[5]</sup>。因此,甲酸燃料电池作为一种高效平稳的便携式电源,获得了广泛关注<sup>[6]</sup>。迄今为止,甲酸燃料电池的研究已取得了显著进展。就甲酸氧化(FAO)的研究而言,改善电极催化剂对甲酸燃料电池的发展至关重要<sup>[7]</sup>。在甲酸电催化氧化过程中,CO等中间体的吸附是不可避免的,因而提高催化剂对甲酸电催化氧化的活性和稳定性成为挑战。研究表明,钯和钯基纳米催化剂对于甲酸电催化氧化来说是优良的催化剂<sup>[8-11]</sup>。而相比单金属,双金属的协同作用使得双金属催化剂在电学和化学性能上显示出差异性,从而改变其催化活性、选择性和稳定性<sup>[12-15]</sup>。反应过程中,复杂的合成条件会影响双金属盐各自的还原速率,结构导向剂使晶

体表面表现出不同取向,因此制备形状规整的双金属合金是相对困难的。铂(Pt)和钯(Pd)易于形成合金,改变其催化性能<sup>[16-17]</sup>。目前制备合金的主要方法包括液相还原法、溶胶法、金属有机化合物热分解法、气相还原法、电化学沉积和高温合金法<sup>[18]</sup>。水热合成法以简单快捷的优点而常被用于制备纳米晶。Wang等<sup>[19]</sup>以二乙酰丙酮钯、二乙酰丙酮钯为前驱体,乙二醇为溶剂和还原剂,柠檬酸三钠为配位剂和稳定剂,175℃反应6h化学还原制备了碳负载钯铂合金,在甲醇氧化还原反应中其活性略高于商业铂碳。Kim等<sup>[20]</sup>以氯铂酸钾、氯化钯为前驱体,抗坏血酸为还原剂,90℃反应60min水热合成法制备出还原氧化石墨烯负载钯铂,其在碱性甲醇氧化中质量比活性为商业铂碳的2.6倍。Liu等<sup>[21]</sup>以二乙酰丙酮钯、二乙酰丙酮钯为前驱体,油胺为溶剂,加入吗啉硼烷,90℃反应30min制备钯铂合金纳米粒子,其在酸性甲醇氧化中催化活性为商业铂黑的1.4倍左右。Yuan等<sup>[22]</sup>以氯化钯、氯铂酸钾为前驱体,加入十二烷基硫酸钠、聚(乙烯吡咯烷酮),在溴化钾溶液中水热法制备了钯铂合金,其甲酸氧化电催化

收稿日期: 2015-02-02

基金项目: 国家自然科学基金项目(51471153, 51372227); 浙江省自然科学基金项目(LY14E020011)

作者简介: 彭美灵(1992-),女,江西吉安人,硕士研究生,主要从事纳米催化剂方面的研究。

通信作者: 王 驹, E-mail: taotao571@hotmail.com

活性为商业钯黑的2.0倍。而至今为止,关于钯铂合金甲酸氧化电催化性能的研究仍鲜见报道。

本文以氯铂酸钠( $\text{Na}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ )为铂源,氯钯酸钠( $\text{Na}_2\text{PdCl}_4$ )为钯源,果糖为还原剂,十六烷基三甲基氯化铵(CTAC)为表面活性剂。通过一步水热还原法来制备形貌规整的钯铂合金纳米晶催化剂,并研究其甲酸氧化电催化性能。钯铂合金的制备采用合金制备常用的水热法,其反应体系相对于文献[22]所用体系更为简单,制备所需时间更短,形貌更为规整且尺寸均一。

## 1 实验部分

### 1.1 实验试剂

氯铂酸钠( $\text{Na}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , AR, Aladdin);氯钯酸钠( $\text{Na}_2\text{PdCl}_4$ , AR, Aladdin);果糖( $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$ , AR, 国药集团化学试剂有限公司);十六烷基三甲基氯化铵(CTAC, AR, Aladdin);无水乙醇( $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$ , AR, 杭州龙山精细化工有限公司);商业钯黑(Pd black, metals basis, Alfa Aesar);商业铂黑(Pt black, metals basis, Alfa Aesar);超纯水(自制)。

### 1.2 钯铂合金纳米晶的制备

分别量取40 mL浓度为0.5 mol/L的果糖溶液和5 mL浓度为0.05 mol/L的CTAC溶液,依次加入烧杯,搅拌形成均匀的混合溶液。根据所需的前驱体比例,再依次移取一定量浓度为0.2 mol/L的 $\text{Na}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 溶液和浓度为0.2 mol/L的 $\text{Na}_2\text{PdCl}_4$ 溶液加入该混合溶液中,搅拌数分钟直至溶液混合均匀,加入反应釜并将反应釜置于烘箱内,升温至200℃反应1 h。反应结束后,将反应釜取出,自然冷却至室温。最后将反应物倾入洁净的离心管,用无水乙醇和超纯水离心洗涤数次,所得沉淀在烘箱中60℃烘干12 h得到钯铂合金纳米晶催化剂。

钯纳米晶(Pure Pd)的制备方法与钯铂合金纳米晶类似。将40 mL浓度为0.5 mol/L的果糖溶液、5 mL浓度为0.01 mol/L的CTAC溶液和0.1 mL浓度为0.2 mol/L的 $\text{Na}_2\text{PdCl}_4$ 溶液依次加入烧杯搅拌,搅拌均匀后移至反应釜反应。其余操作步骤与钯铂合金纳米晶制备一致。

### 1.3 样品的形貌结构表征

通过透射电子显微镜(TEM和HRTEM, JEM-2100, 日本电子)表征产物的形貌。扫描电子显微镜(SEM, JSM-5610LV, 日本电子)中的能谱(EDS)对产物成分比例进行定量分析。X射线粉末

衍射仪(ARL XTRA型光管2kW, 瑞士Thermo ARL公司)用于确定产物的晶型。

### 1.4 钯铂合金纳米晶甲酸氧化电催化性能测试

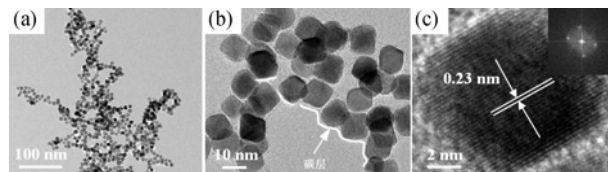
通过电化学工作站(CHI660E, 上海辰华有限公司)测试产物的甲酸氧化电催化性能。该实验测试使用三电极体系,玻碳电极(GC, 直径为3 mm)为工作电极,高纯度的铂丝为对电极,饱和甘汞电极(SCE)为参比电极。

测试前需处理电极,用氧化铝粉末(粒径0.05  $\mu\text{m}$ )对玻碳电极表面打磨60 s,再依次用丙酮、无水乙醇和超纯水对玻碳电极超声清洗60 s,晾干即可。用超纯水冲洗铂丝电极和甘汞电极,晾干即可。依次取一定量的催化剂溶液(2  $\mu\text{L}$ , 0.985 g/L)和0.05 % Nafion(1.5  $\mu\text{L}$ )涂覆在玻碳电极上,晾干即可。CV测试采用0.1 mol/L的 $\text{HClO}_4$ 与2.0 mol/L的 $\text{HCOOH}$ 混合溶液为电解质溶液,测试前对电解液 $\text{N}_2$ 曝气20 min,扫描速率为0.05 V/s,扫描电压为-0.2 ~ 1.0 V。计时电流测试时扫描速率为0.05 V/s,扫描电压为0.8 V。

## 2 结果与讨论

### 2.1 钯铂合金纳米晶形貌

图1为不同倍率下钯铂纳米粒子(原子比Pd:Pt = 1:3)的透射电镜图(TEM)、高分辨透射电镜图(HRTEM)和反傅里叶变换图。图1(a)表明,由于体系中加入表面活性剂CTAC,制备所得钯铂合金纳米晶分散良好。图1(b)显示,大多数钯铂纳米粒子呈现八面体纳米晶构型,形貌相对规整,钯铂纳米粒子的边长在8~13 nm之间,晶粒平均尺寸为 $(10 \pm 3)$  nm。钯铂合金纳米晶表面覆有很薄的碳层(图1(b)),提高了钯铂合金纳米晶的分散性。钯铂合金纳米粒子晶面间距为0.23 nm(图1(c)),对应于钯铂合金的(111)晶面。图1(c)中插图反傅里叶变换图,可见钯铂合金纳米晶具有良好的结晶性。



(a)、(b) 不同倍率下的透射电镜图, (c) 高分辨透射电镜图  
(右上插图为反傅里叶变换图)

图1 钯铂合金纳米晶(Pd:Pt原子比为1:3)的透射电镜图、高分辨透射电镜图和反傅里叶变换图

## 2.2 钯铂合金纳米晶形貌的晶相结构

图 2 为钯铂合金纳米晶的 X 射线衍射图(XRD)。在 XRD 谱图中,39.9、46.4、67.6、81.6、86.4 °处的衍射峰,分别对应于钯铂合金纳米晶面心立方结构(fcc)的(111)、(200)、(220)、(311)、(222)晶面。这些峰之间恰好位于单钯(JCPDS-04-0802 Pt)和钯(JCPDS-46-1043 Pd)之间,再次证明钯-铂合金的形成。同时图 2 还可看出,钯铂合金纳米晶主要晶面的衍射峰比较尖锐,说明其具有良好的结晶性。

## 2.3 前驱体用量对产物形貌影响

在水热法制备过程中,前驱体用量往往对产物的形貌和结构影响很大<sup>[23]</sup>。然而该体系中前驱体的用量对钯铂合金纳米晶的结构影响不大。图 3 为原子比钯与铂的原子比分别为 1:1、1:2、1:3 时钯铂合金纳米晶的 TEM 图。其能谱数据(EDS,表 1)可知,得到的钯铂合金纳米晶中钯与铂的原子比分别为 33.42:32.22、21.07:37.78 和 10.16:28.58,由此可确定该合金中钯与铂原子比约为 1:1、1:2 和 1:3,与反应所加前驱体摩尔量相对应。EDS 中碳、氧的含量来

源于反应中所用的有机物,含量较少。由图 3 可知,钯铂原子比分别为 1:1、1:2 和 1:3 时,所制备出的钯铂合金纳米晶形貌相似,粒子尺寸也没有较大的差别,并且均形成钯铂合金。由此可知,前驱体的用量对制备的钯铂合金纳米晶形貌影响不大,该制备方法对于前驱体使用量的选择具有很大的灵活性。

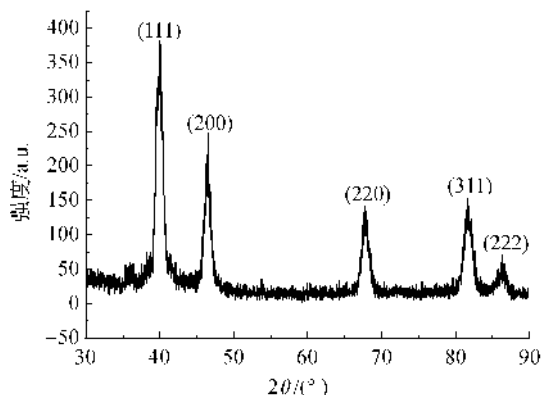


图 2 钯铂合金纳米晶的 X 射线衍射图谱

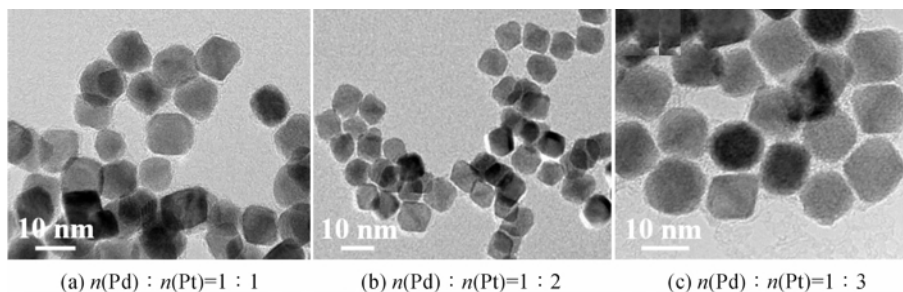


图 3 钯铂合金纳米晶的透射电镜照片

表 1 不同原子比前驱体的能谱数据表

元素	$n(\text{Pd}) : n(\text{Pt}) = 1 : 1$		$n(\text{Pd}) : n(\text{Pt}) = 1 : 2$		$n(\text{Pd}) : n(\text{Pt}) = 1 : 3$	
	质量分数/ %	原子比/ %	质量分数/ %	原子比/ %	质量分数/ %	原子比/ %
C K	3.9	34.1	3.5	29.3	9.2	57.1
O K	0.1	0.2	1.8	11.9	0.9	4.1
Pd L	34.7	33.4	22.1	21.0	14.6	10.2
Pt M	61.3	32.3	72.6	37.8	75.3	28.6
总	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0

## 2.4 反应温度对产物形貌的影响

图 4 为不同反应温度(180℃和 220℃)下制备的钯铂合金纳米晶 TEM 图。反应温度 180℃的钯铂合金纳米晶(图 4(a))形貌尺寸各异;反应温度 220℃的钯铂合金纳米晶(图 4(b))晶体表面附有很厚的碳层。可以认为:温度太低,晶体没长好,温度过高,碳层太厚,都会降低催化剂的电催化活性。

## 2.5 钯铂合金纳米晶的形成机理探讨

钯、铂前驱体摩尔比从 1:1 至 1:3,制备出的

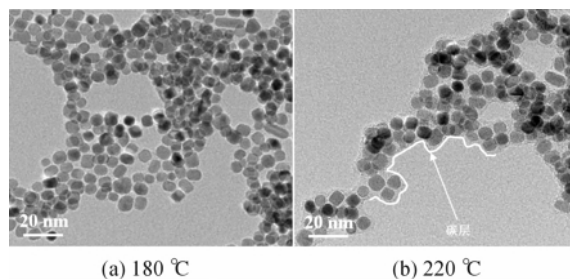


图 4 不同温度制备的钯铂合金纳米晶透射电镜照片

钯铂合金纳米晶较为规整,均为八面体结构并且尺寸大小相同。体系中没有单质钯或单质铂纳米粒子。钯、铂前驱体的还原速率会影响钯铂合金纳米晶产物的金属分布<sup>[24]</sup>,  $\text{Na}_2\text{PdCl}_4$  和  $\text{Na}_2\text{PtCl}_6$  被还原成单质钯和单质铂的速率几乎相同,因而可制备出钯铂合金纳米晶。该试验中,果糖作为还原剂将  $\text{Na}_2\text{PdCl}_4$  和  $\text{Na}_2\text{PtCl}_6$  还原形成钯铂合金,同时又具有结构诱导剂的作用。在反应过程中,果糖还原  $\text{Na}_2\text{PdCl}_4$  和  $\text{Na}_2\text{PtCl}_6$  从而失去电子生成中间产物果糖酸,果糖含有羟基官能团,果糖酸含有的主要官能团为羧基。钯铂合金的(100)晶面易与羧基结合,而难与羟基结合<sup>[25]</sup>。因此当钯铂晶体形成后,晶体表面被果糖酸吸附,(100)晶面的生长受到抑制,(111)等其他晶面生长,从而形成八面体钯铂合金。图5为钯铂合金纳米晶的制备机理示意图。

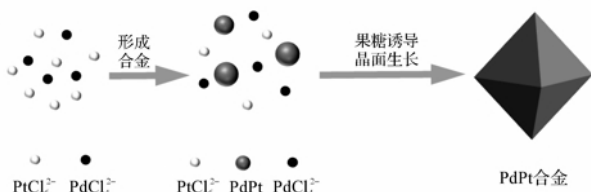


图5 钯铂合金纳米晶制备机理示意

## 2.6 钯铂合金纳米晶甲酸电催化氧化性能研究

图6(a)与6(b)为钯铂合金纳米晶和钯纳米晶催化剂在电解液为  $\text{HClO}_4$  (0.1 mol/L) 和  $\text{HCOOH}$  (2.0 mol/L) 混合溶液中的正扫 CV 曲线(−0.2 ~ 1.0 V)和计时电流曲线(0.8 V, 3600 s),其质量比电流( $j$ )由电极上钯铂催化剂负载量归一化得到。已有研究表明,催化剂上甲酸电催化氧化的循环伏安曲线在正扫方向出现两个氧化电流峰,在逆扫方向出现一个氧化电流峰,并且催化剂上甲酸电催化反应的 CV 曲线随着 Pt 含量的改变也发生变化,特别以正扫的变化尤为明显<sup>[26]</sup>。图6(a)可以看出,钯铂催化剂上均在正扫方向出现两个氧化电流峰,分别在低电位范围(0.2 ~ 0.6 V, 记为峰 I)和高电位范围(0.6 ~ 0.8 V, 记为峰 II)。随着钯铂合金纳米晶中 Pt 含量的增多,催化剂的质量比活性显著提高。与钯纳米晶催化剂(质量比电流为 14.92 mA/mg)相比,钯铂合金( $n(\text{Pd}) : n(\text{Pt}) = 1 : 3$ )的质量比电流(181.73 mA/mg)提高了 11.18 倍。图6(b)可以看出,纳米晶中适量添加 Pt 使得催化剂的稳定性更好。

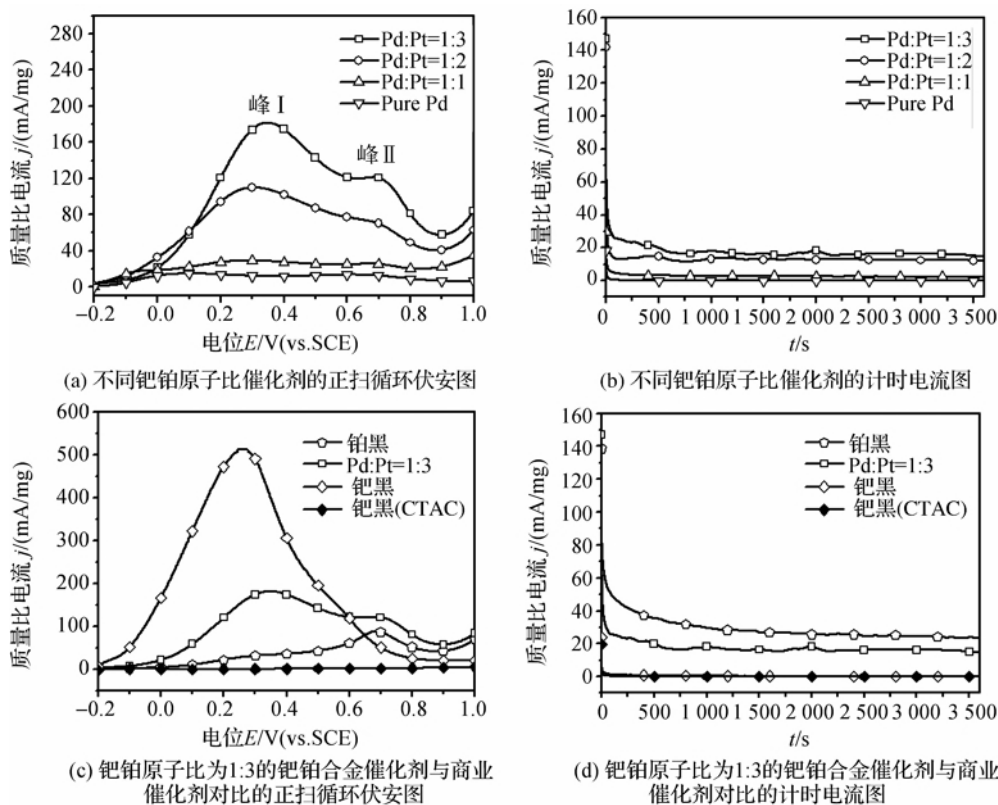


图6 钯铂合金纳米晶催化剂的正扫循环伏安图和计时电流图

注:电解液为 0.1 mol/L  $\text{HClO}_4$  与 2.0 mol/L  $\text{HCOOH}$  混合溶液。

图 6(c)和 6(d)为钯铂合金纳米晶与商业钯黑催化剂的甲酸电催化氧化性能对比。从图中可以看出,钯黑仅有一个在  $0 \sim 0.6$  V 范围的氧化电流峰,而钯铂合金正扫方向上出现两个氧化电流峰。这是由于合金中的铂显示出对甲酸氧化的中间产物 CO 的中毒所导致的<sup>[27]</sup>。也就是说,峰 I 的产生主要是由于钯铂合金中的钯的作用,而峰 II 的产生主要是由于钯铂合金中的铂的作用。可以看出,随着合金中铂含量的增加,中毒峰不断增强。从质量比活性可以看出,合金活性是钯黑的 35.4%,并没有达到某些文献所报道的合金效果。由于有文献报道,卤族元素包括  $\text{Cl}^-$ 、 $\text{Br}^-$  和  $\text{I}^-$  对 Pd 催化剂的甲酸电催化氧化具有明显的毒化作用,这种毒化作用可归结于  $\text{Cl}^-$ 、 $\text{Br}^-$  加入  $\text{I}^-$  在 Pd 金属纳米粒子的强吸附所致<sup>[28]</sup>。这样的强吸附会导致催化剂表面的活性点遮蔽,从而导致催化活性的下降。本实验中,笔者对此作了验证:使用与反应相同浓度的 CTAC 溶液将商业钯黑进行浸泡 12 h 后,经过洗涤再次测定其电催化活性。实验结果如图 6(c)所示,钯黑吸附 CTAC 后质量比电流降为 1.23 mA/mg,与未处理前的钯黑相比,质量比电流下降 99.7%。因此,可以推断出,使用 CTAC 作为表面活性剂,虽然得到了形态规整的钯铂合金纳米晶,但由于反应过程中表面活性剂的强吸附,影响了钯铂合金的催化活性<sup>[29]</sup>。图 6(d)显示,虽然合金催化活性相对商业钯黑较低,但是相对于商业钯黑的低稳定性,钯铂合金纳米晶催化剂却显示出较高的稳定性。

### 3 结 论

采用一步水热法成功制备出形貌规整的高分散性钯铂合金纳米晶,该反应体系简单,反应所需时间短。钯铂原子比为 1:3 时,合金催化剂对甲酸氧化电催化性能最好,适量地添加铂有利于其具有更好的质量比活性和稳定性。由于表面活性剂 CTAC 的吸附作用,合金催化活性未能达到预期的提高程度,但相对于商业钯黑,已显示出较好的稳定性。期望后期的研究能够通过改变表面活性剂使用量或者更换表面活性剂以达到合金形貌不变,活性提高的最终目标。

### 参考文献:

[1] Hosseini M G, Momeni M M. UV-cleaning properties of Pt nanoparticle-decorated titania nanotubes in the electro-oxidation of methanol: an anti-poisoning and refreshable

electrode [J]. *Electrochimica Acta*, 2012, 70: 1-9.

[2] Singh R N, Singh A. Electrocatalytic activity of binary and ternary composite films of Pd, MWCNT, and Ni for ethanol electro-oxidation in alkaline solutions [J]. *Carbon*, 2009, 47(1): 271-278.

[3] Zhang S, Shao Y, Liao H, et al. Graphene decorated with PtAu alloy nanoparticles: facile synthesis and promising application for formic acid oxidation [J]. *Chemistry of Materials*, 2011, 23(5): 1079-1081.

[4] Cheng F, Chen J. Metal-air batteries: from oxygen reduction electrochemistry to cathode catalysts [J]. *Chemical Society Reviews*, 2012, 41(6): 2172-2192.

[5] Ren M, Zou L, Yuan T, et al. Novel palladium flower-like nanostructured networks for electrocatalytic oxidation of formic acid [J]. *Journal of Power Sources*, 2014, 267: 527-532.

[6] Rice C, Ha S, Masel R I, et al. Direct formic acid fuel cells [J]. *Journal of Power Sources*, 2002, 111(1): 83-89.

[7] Chang J, Li S, Feng L, et al. Effect of carbon material on Pd catalyst for formic acid electrooxidation reaction [J]. *Journal of Power Sources*, 2014, 266: 481-487.

[8] Wang Y, Liu H, Wang L, et al. Pd catalyst supported on a chitosan-functionalized large-area 3D reduced graphene oxide for formic acid electrooxidation reaction [J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2013, 1(23): 6839-6848.

[9] Xu C, Hao Q, Duan H. Nanoporous PdPt alloy as a highly active electrocatalyst for formic acid oxidation [J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2014, 2(23): 8875-8880.

[10] Kristian N, Yan Y, Wang X. Highly efficient submonolayer Pt-decorated Au nano-catalysts for formic acid oxidation [J]. *Chem Commun*, 2008 (3): 353-355.

[11] Kang Y, Qi L, Li M, et al. Highly active  $\text{Pt}_3\text{Pb}$  and core-shell  $\text{Pt}_3\text{Pb}$ -Pt electrocatalysts for formic acid oxidation [J]. *ACS Nano*, 2012, 6(3): 2818-2825.

[12] Lan F, Wang D, Lu S, et al. Ultra-low loading Pt decorated coral-like Pd nanochain networks with enhanced activity and stability towards formic acid electrooxidation [J]. *J Mater Chem A*, 2013, 1(5): 1548-1552.

[13] Jiang H L, Xu Q. Recent progress in synergistic catalysis over heterometallic nanoparticles [J]. *Journal of Materials Chemistry*, 2011, 21(36): 13705-13725.

[14] Gu J, Zhang Y W, Tao F F. Shape control of bimetallic nanocatalysts through well-designed colloidal chemistry approaches [J]. *Chemical Society Reviews*,

- 2012, 41(24): 8050-8065.
- [15] Chen S, Su H, Wang Y, et al. Size-controlled synthesis of platinum-copper hierarchical trigonal bipyramid nanoframes [J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2015, 54(1): 108-113.
- [16] Antolini E. Palladium in fuel cell catalysis [J]. *Energy & Environmental Science*, 2009, 2(9): 915-931.
- [17] Dai L, Zhao Y, Chi Q, et al. Controlled synthesis of Pd-Pt alloy nanohypercubes under microwave irradiation [J]. *Cryst Eng Comm*, 2014, 16(24): 5206-5211.
- [18] 朱 昱. 碳载钯和钯铂合金纳米催化剂的制备及电催化研究[D]. 苏州:苏州大学, 2008.
- [19] Wang W, Huang Q, Liu J, et al. One-step synthesis of carbon-supported Pd-Pt alloy electrocatalysts for methanol tolerant oxygen reduction [J]. *Electrochemistry Communications*, 2008, 10(9): 1396-1399.
- [20] Kim Y, Noh Y, Lim E J, et al. Star-shaped Pd@ Pt core-shell catalysts supported on reduced graphene oxide with superior electrocatalytic performance [J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2014, 2(19): 6976-6986.
- [21] Liu Y, Chi M, Mazumder V, et al. Composition-controlled synthesis of bimetallic PdPt nanoparticles and their electro-oxidation of methanol [J]. *Chemistry of Materials*, 2011, 23(18): 4199-4203.
- [22] Yuan Q, Zhou Z, Zhuang J, et al. Pd-Pt random alloy nanocubes with tunable compositions and their enhanced electrocatalytic activities [J]. *Chem Commun*, 2010, 46(9): 1491-1493.
- [23] Mohanty A, Garg N, Jin R. A universal approach to the synthesis of noble metal nanodendrites and their catalytic properties [J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2010, 49(29): 4962-4966.
- [24] Kang S W, Lee Y W, Park Y, et al. One-pot synthesis of trimetallic Au@ PdPt core-shell nanoparticles with high catalytic performance [J]. *ACS Nano*, 2013, 7(9): 7945-7955.
- [25] Wang L, Hu C, Nemoto Y, et al. On the role of ascorbic acid in the synthesis of single-crystal hyperbranched platinum nanostructures [J]. *Crystal Growth & Design*, 2010, 10(8): 3454-3460.
- [26] 汪远昊, 赵 丹, 徐柏庆. 甲酸在纳米金负载铂(Pt-Au)电催化剂上的电化学氧化[J]. *催化学报*, 2008, 29(3): 297-302.
- [27] 熊亮萍, 胡 胜, 任兴碧, 等. 载体对铂基疏水催化剂活性的影响[J]. *无机材料学报*, 2010, 25(3): 279-284.
- [28] 章莺鸿, 陈 煜, 唐亚文, 等. 卤素离子对 Pd/C 催化剂对甲酸氧化电催化性能的影响[J]. *江苏教育学院学报: 自然科学版*, 2013(6): 12-16.
- [29] Wang S, Kuai L, Huang Y, et al. A highly efficient, clean-surface, porous platinum electrocatalyst and the inhibition effect of surfactants on catalytic activity [J]. *Chemistry: A European Journal*, 2013, 19(1): 240-248.

## Preparation of Pd-Pt Alloy Nanocrystal and Its Formic Acid Oxidation and Electrocatalytic Properties

PENG Mei-ling, OUYANG Shen-shen, WANG Sheng, WANG Tao

(Key Laboratory of Advanced Textile Materials and Manufacturing Technology,  
Ministry of Education, Zhejiang Sci-Tech University, Hangzhou 310018, China)

**Abstract:** Pd-Pt alloy nanocrystal was prepared by simple one-step hydrothermal method under synergistic effect of fructose and CTAC, and formic acid formic acid and electro-catalytic properties were investigated. The effects of Pd and Pt precursor dosage on product morphology and electro-catalytic property as well as product formation mechanism were discussed. The morphology, ingredients and crystal form of Pd-Pt alloy nanocrystal were characterized by transmission electron microscope, Energy Dispersive Spectrometer and X-ray powder diffraction. Formic acid oxidization and electro-catalytic properties of Pd-Pt alloy nanocrystal were researched by cyclic voltammetry and chronoamperometry. The results show that when the atomic ratio of Pd and Pt is 1 : 3, alloy catalyst shows the best formic acid oxidization, electro-catalytic property and stability; the mass specific activity of Pd-Pt alloy nanocrystal increases by 11.2 times and reaches 2.1 times of commercial platinum black mass ratio activity.

**Key words:** Pd-Pt alloy; nanocrystal; formic acid; electrocatalytic; fuel cell

(责任编辑: 张祖尧)