



# ITO负载内凹AuPd合金纳米粒子形状的电化学调控

刘涛, 黄蕊, 刘硕, 孙世刚\*

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

\*通讯作者, E-mail: sgsun@xmu.edu.cn

收稿日期: 2016-12-20; 接受日期: 2017-02-21; 网络版发表日期: 2017-04-24

国家自然科学基金(编号: 21621091)资助项目

**摘要** 运用电化学方波电位法,在氧化铟锡(ITO)透明导电膜玻璃基底上实现AuPd纳米粒子的形状控制合成.当固定方波下限电位0.30 V,上限电位分别为0.64和0.70 V时,分别制备出内凹三八面体(TOH)和内凹六八面体(HOH) AuPd合金纳米粒子.运用扫描电镜(SEM)、X射线能量散射谱(EDX)和电化学循环伏安法表征所制备的纳米粒子,结果表明所制备的AuPd纳米粒子在ITO上分散均匀,具有清晰的内凹三八面体和内凹六八面体的形状,Au: Pd元素比均接近3:1.但由于Au比Pd的表面自由能低,导致Au在AuPd合金纳米粒子表面富集.发现从合成的TOH AuPd合金纳米粒子出发,对其施加下限电位0.30 V、上限电位0.70 V的方波电位处理,可实现由TOH向HOH形状转变;延长方波电位处理时间仅改变AuPd合金纳米粒子的尺寸,但HOH形状保持不变.

**关键词** ITO, 方波电位法, AuPd合金纳米粒子, 内凹三八面体, 内凹六八面体

## 1 引言

氧化铟锡(ITO)具有优良的光透性、良好的导电性、稳定的化学和电化学性质,作为一种良好的电极材料广泛应用于电化学检测<sup>[1]</sup>和电致化学发光等领域.例如,用电沉积的方法在ITO导电玻璃表面修饰金纳米粒子(Au NPs),可以将其用于分析检测As(III)<sup>[2]</sup>.在ITO透明电极上修饰金属纳米粒子还具有较高的电发光活性<sup>[3,4]</sup>.

AuPd合金纳米粒子(AuPd NPs)在电催化<sup>[5,6]</sup>、CO氧化<sup>[7]</sup>、醇类的氧化反应<sup>[8]</sup>、肼氧化反应<sup>[9]</sup>、氢析出反应<sup>[10]</sup>等应用中具有优异的性能,得到了广泛的关注和研究.Yu等<sup>[11]</sup>用Au晶核外延生长Pd,合成了多种形

状的高指数晶面Au@Pd纳米催化剂,并对其结构进行了详细的分析.Zhang等<sup>[12]</sup>用化学法制备高指数AuPd合金纳米催化剂.高指数晶面纳米粒子表面原子配位数较低,具有高密度的活性位点,因此其催化活性远高于低指数晶面纳米粒子<sup>[13,14]</sup>.自Tian等<sup>[15]</sup>于2007年在*Science*上发表用电化学方波电位方法合成二十四面体Pt纳米晶的工作以来,引发了高指数晶面纳米催化剂的持续研究兴趣.迄今文献报导的电化学法制备高指数晶面纳米粒子,主要是以玻碳电极为基底.玻碳具有良好的导电性,适合电催化研究和应用.但玻碳不透光,无法用于光电化学方面的研究.因此,使用光透性良好的ITO作为基底电极制备高指数晶面纳米粒子具有重要的应用前景.本文以ITO作为载体,运用电

**引用格式:** 刘涛,黄蕊,刘硕,孙世刚. ITO负载内凹AuPd合金纳米粒子形状的电化学调控. 中国科学: 化学, 2017, 47: 671-675  
Liu T, Huang R, Liu S, Sun SG. Electrochemically shape-controlled formation of concave AuPd alloy nanoparticles on ITO substrate. *Sci Sin Chim*, 2017, 47: 671-675, doi: 10.1360/N032016-00233

化学方波电位法制备高指数晶面内凹三八面体AuPd合金纳米粒(TOH AuPd NPs)和内凹六八面体AuPd合金纳米粒子(HOH AuPd NPs),并研究了方波上限电位对AuPd合金纳米粒子形状的影响.通过精细控制合成条件,实现了AuPd合金纳米粒子从TOH向HOH形状转变的调控.

## 2 实验部分

### 2.1 试剂与仪器

氯金酸( $\text{HAuCl}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ , 国药集团上海化学试剂厂, 中国, 分析纯), 氯化钯( $\text{PdCl}_2$ , 国药集团上海化学试剂厂, 中国, 分析纯), 氯化钾(KCl, 国药集团上海化学试剂厂, 中国, 分析纯), 浓硫酸( $\text{H}_2\text{SO}_4$ , 西陇化工股份有限公司, 中国, 优级纯),  $\text{N}_2$  (99.999%, 厦门林德气体公司, 中国), 透明导电玻璃(ITO) (厚1.1 cm, 电阻约为 $17 \Omega/\text{cm}$ , 珠海凯为光电科技有限公司, 中国), 实验用水均为Milli-Q超纯水( $18 \text{ M}\Omega \text{ cm}$ , Millipore公司, 美国).

使用仪器包括电化学工作站(PAR-263A, EG&G公司, 美国), 电化学分析仪(上海辰华仪器有限公司, CHI 631C, 中国), S-4800冷场发射扫描电子显微镜(SEM, Hitachi公司, 日本).

### 2.2 实验方法

#### 2.2.1 ITO清洗与 $\text{H}_2\text{PdCl}_4$ 溶液的配制

ITO切割为 $0.5 \times 2.5 \text{ cm}^2$ 的长方形,用丙酮、无水乙醇、超纯水依次超声清洗10 min,  $\text{N}_2$ 吹干备用.  $\text{H}_2\text{PdCl}_4$ 溶液配制: 将 $n_{\text{PdCl}_2} : n_{\text{HCl}} = 1:2$ 的水溶液加热沸腾至 $\text{PdCl}_2$ 完全溶解,溶液呈红棕色,冷却至室温备用.

#### 2.2.2 高指数晶面AuPd合金纳米粒子的制备

洗净干燥后的ITO上端黏贴铜导电胶,通过鳄鱼夹连接恒电位仪后,连接处用生料带密封,底部留出 $0.5 \times 0.5 \text{ cm}^2$ 的ITO.将包好的ITO作为工作电极置于 $0.01 \text{ mmol/L HAuCl}_4 + 0.09 \text{ mmol/L H}_2\text{PdCl}_4$ 溶液中,首先控制电位 $1.20 \text{ V}$ 极化2 s,除去ITO表面吸附的有机物;然后电位阶跃到 $-0.20 \text{ V}$ 停留 $0.014 \text{ s}$ 进行快速成核,随即施加方波电位,其下限 $0.30 \text{ V}$ 为生长电位,上限 $0.64 \text{ V}$ 为氧化刻蚀电位,频率 $f = 100 \text{ Hz}$ ,生长时间 $t = 20 \text{ min}$ ,制得内凹三八面体AuPd合金纳米粒子.保持其他条件不变,将方波的上限电位提高到 $0.70 \text{ V}$ ,制得内凹

六八面体AuPd合金纳米粒子.

### 2.2.3 高指数晶面AuPd合金纳米粒子的电化学表征

以循环伏安法(CV)在 $0.1 \text{ mol/L H}_2\text{SO}_4$ 中对高指数晶面AuPd合金纳米粒子进行电化学表征,测试前先向电解液中通入 $\text{N}_2$  30 min,驱除溶解氧,测试时在溶液上方继续通入 $\text{N}_2$ ,防止大气中杂质进入干扰实验.扫描电位区间 $-0.2 \sim 1.3 \text{ V}$ ,电位扫速 $50 \text{ mV/s}$ .

## 3 结果与讨论

### 3.1 TOH和HOH AuPd合金纳米粒子的SEM表征

图1为在ITO上制备的TOH AuPd NPs的SEM图.由图1(a)可知,制备的纳米粒子呈现清晰的内凹三八面体的形状,形状均一、粒径分布均匀( $144.1 \pm 9.5 \text{ nm}$ ).图1(b, c)为不同电子入射方向的TOH AuPd NPs的高倍SEM表征,可知TOH AuPd NPs相当于八面体的每个面上长出一个三角锥,总共24个面形成内凹的三八面体,与图1(b, c)中的模型十分吻合.根据文献[12]报道,其表面由 $\{hhl\}$ 高指数晶面组成.

通过EDX对所制备的TOH AuPd NPs的组成进行分析,结果如图1(a)中插入的表所示.结果指出,该粒子是由Au、Pd两种元素组成的AuPd合金纳米粒子,Au: Pd原子比接近3:1 (76.31:26.39),与投料比(1:9)的差别较大.这是由于Au在ITO上的沉积电位比Pd的沉积电位正,在下限电位 $0.30 \text{ V}$ 时,Au在晶核上生长速率比Pd快;由于Au的氧化电位比Pd的氧化电位更正,所以上限电位 $0.64 \text{ V}$ 时,Au的氧化刻蚀速率要比Pd慢,最终导致形成的TOH AuPd NPs中Au的含量高于Pd的含量.

保持方波的下限电位不变,将上限电位提高到 $0.70 \text{ V}$ ,制备出HOH AuPd NPs,其SEM如图2所示.由图2(a)可知,所制备的纳米粒子具有内凹的六八面体形状,形状均一、粒径分布均匀( $160.7 \pm 11.6 \text{ nm}$ ).图2(b, c)是不同电子入射方向的高倍SEM表征,可以看出HOH AuPd NPs相当于八面体的每一个面长出一个六角锥,总共48个面,形成内凹六八面体的形状,与图2(b, c)中的模型图十分吻合,其表面由 $\{hkl\}$ 高指数晶面围成<sup>[12]</sup>.与TOH AuPd NPs相比,HOH AuPd NPs相当于AuPd TOH NPs的每一个面中间长出一条棱,从而使一个面变成两个面.

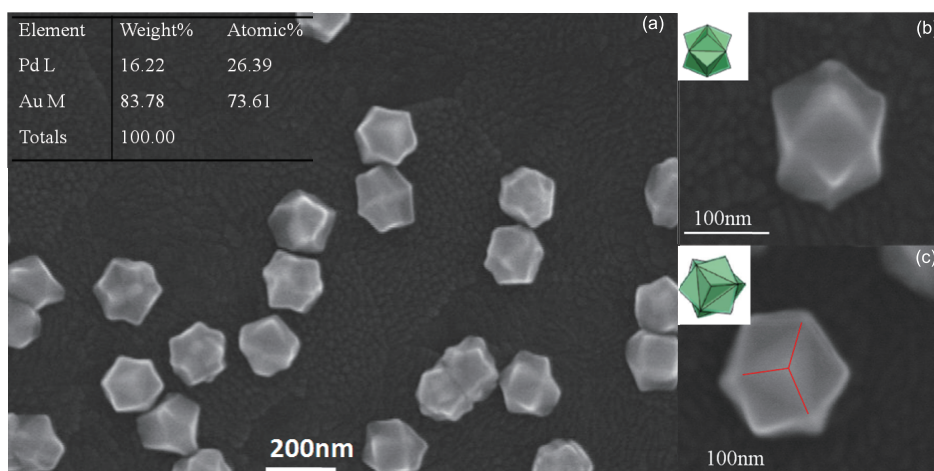


图1 (a) 制备的AuPd TOH NPs的SEM形貌表征图及其EDS能谱分析结果; (b, c) 不同方向的AuPd TOH NPs高倍SEM形貌表征图及其相应的模型图(网络版彩图)

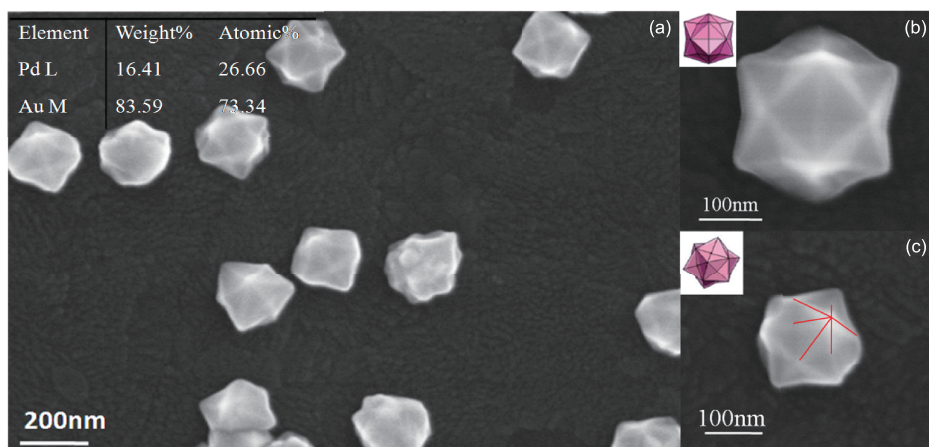


图2 (a) 制备的AuPd HOH NPs的SEM形貌表征图及其EDS能谱分析结果; (b, c) 不同方向的AuPd HOH NPs高倍SEM形貌表征图及其相应的模型图(网络版彩图)

运用EDX对HOH AuPd NPs的组成进行分析,如图2(a)中插入的列表所示,该粒子是由Au、Pd两种元素组成的AuPd合金纳米粒子,Au:Pd原子比接近于3:1(76.34:26.36),与TOH AuPd NPs的Au:Pd元素比例基本一致.说明保持方波下限电位0.30 V不变,仅改变方波电位的上限,可以合成TOH AuPd NPs和HOH AuPd NPs,而两种纳米粒子的组成并没有发生明显变化.

### 3.2 TOH和HOH AuPd合金纳米粒子的电化学表征

为了获得ITO负载的TOH AuPd和HOH AuPd合金

纳米粒子的表面电化学信息,采用电化学循环伏安法(CV)对所制得的两种形状的纳米粒子进行表征,结果如图3所示.由图3中TOH AuPd NPs的CV曲线可知,在0.45、0.70 V和0.85、1.10 V附近出现两对含氧物种的吸脱附峰,分别对应于Pd和Au两种金属的氧化还原峰<sup>[16]</sup>,表明TOH AuPd NPs表面由Au和Pd两种元素组成.由图3中HOH AuPd NPs的CV曲线可知,同样在0.85、1.10 V附近出现明显的Au的氧化还原峰,而Pd的氧化还原峰变得不明显,仅在0.45 V附近有一个较小的Pd物种原峰,表明Pd在HOH AuPd NPs表面的含量低于TOH AuPd NPs表面.CV曲线中Au和Pd的氧化还原电量分别代表AuPd纳米粒子Au和Pd表面位点

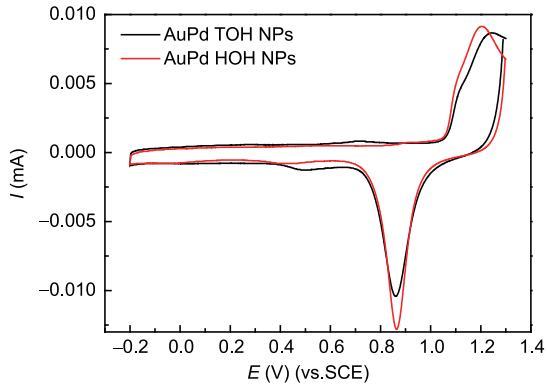


图3 高指数AuPd合金纳米粒子在0.1 mol/L H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>溶液中的循环伏安曲线(网络版彩图)

的多少. 因此对比EDX表征的结果, 可知Au在TOH AuPd NPs和HOH AuPd NPs表面的比例高于体相的组成. 这一结果说明, Au在AuPd合金纳米粒子表面富集. 这是由于Au (1.626 J/m<sup>2</sup>)比Pd (2.043 J/m<sup>2</sup>)表面自由能低, 在形成纳米粒子的过程中, Au原子倾向于偏析至粒子表面, 以降低合金表面的自由能, 从而达到稳定状态<sup>[17,18]</sup>. 而HOH AuPd NPs表面Pd的含量比TOH AuPd NPs更低, 说明在较高的上限电位(0.70 V), 纳米粒子表面的Pd更容易被刻蚀, 从而导致Pd在HOH AuPd NPs表面的含量降低.

### 3.3 内凹TOH AuPd向内凹HOH AuPd形状转变的调控

运用方波电位法在ITO上合成TOH AuPd NPs和HOH AuPd NPs的过程中, 发现保持相同的下限电位, 仅通过改变上限电位就可以制备出TOH AuPd NPs和HOH AuPd NPs. 为了深入认识AuPd NPs的形状转变过程, 首先合成出TOH AuPd NPs, 再通过对其施加下限0.30 V、上限0.70 V的方波电位对其进行处理, 并对AuPd NPs的形状随处理时间进行跟踪观察. 如图4(a)所示, 以0.30 V为下限电位, 0.64 V为上限电位, 频率

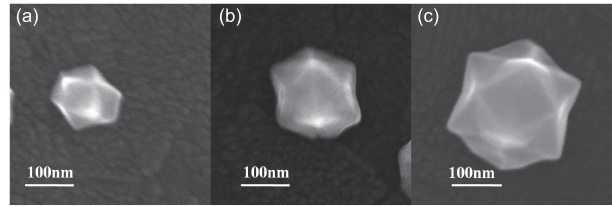


图4 AuPd合金纳米粒子从三八面体到六八面体的形状转变

$f=100\text{Hz}$ , 生长时间 $t=20\text{min}$ , 得到TOH AuPd NPs. 对其施加0.70 V上限电位的方波电位处理3和10 min, 纳米粒子的SEM表征结果分别如图4(b, c)所示. 对比图4(a, b)可知, TOH AuPd NPs处理3 min后, 在TOH纳米粒子的每一个三角形面上明显生长出一条棱, 其形状从TOH开始向HOH转变, 粒子尺寸变大. 延长处理时间到10 min, 可以清晰地看到AuPd纳米粒子完全转变为HOH形状, 其粒径也明显变大. 以上结果说明, 通过升高方波的上限电位, 可以将TOH AuPd NPs转变成HOH AuPd NPs, 纳米粒子的粒径随处理时间延长而增加, 但HOH形状保持不变.

## 4 结论

本文运用电化学方波电位法在ITO上实现AuPd合金纳米粒子的形状控制合成. 研究结果表明, 保持方波下限电位0.30 V不变, 仅改变方波上限电位(0.64和0.70 V), 可以制备出形状均一的TOH和HOH两种形状 AuPd合金纳米粒子. 在所制备的两种形状 AuPd合金纳米粒子中, Au:Pd的元素比(约3:1)基本一致. 进一步对所合成的TOH AuPd NPs施加上限0.70 V的方波电位进行处理, 可将其转变为HOH AuPd NPs, 延长处理时间, AuPd合金纳米粒子尺寸变大, HOH形状保持不变. 本文的研究结果对在ITO基底上制备高指数晶面合金纳米粒子具有重要意义, 并在光电化学等领域具有应用前景.

## 参考文献

- 1 Li S, Cao W, Xia J, Hu J, Li Q. *Nucl Instrum Methods Phys Res*, 2010, 268: 2235–2240
- 2 Dai X, Compton RG. *Anal Sci*, 2006, 22: 567–570
- 3 Pinheiro C, Parola AJ, Pina F, Fonseca J, Freire C. *Sol Energy Mater Sol Cells*, 2008, 92: 980–985
- 4 Chen Z, Zu Y. *Langmuir*, 2007, 23: 11387–11390
- 5 Bi C, Feng C, Miao T, Song Y, Wang D, Xia H. *Nanoscale*, 2015, 7: 20105–20116

- 6 Lee YW, Kim M, Kang SW, Han SW. *Angew Chem Int Ed*, 2011, 50: 3466–3470
- 7 Xu J, White T, Li P, He C, Yu J, Yuan W, Han YF. *J Am Chem Soc*, 2010, 132: 10398–10406
- 8 Enache DI, Edwards JK, Landon P, Solsona-Espriu B, Carley AF, Herzing AA, Watanabe M, Kiely CJ, Knight DW, Hutchings GJ. *Science*, 2006, 311: 362–365
- 9 Chen LX, Jiang LY, Wang AJ, Chen QY, Feng JJ. *Electrochim Acta*, 2016, 190: 872–878
- 10 Yang X, Pachfule P, Chen Y, Tsumori N, Xu Q. *Chem Commun*, 2016, 52: 4171–4174
- 11 Yu Y, Zhang Q, Liu B, Lee JY. *J Am Chem Soc*, 2010, 132: 18258–18265
- 12 Zhang J, Hou C, Huang H, Zhang L, Jiang Z, Chen G, Jia Y, Kuang Q, Xie Z, Zheng L. *Small*, 2013, 9: 538–544
- 13 Somorjai GA, Blakely DW. *Nature*, 1975, 258: 580–583
- 14 Narayanan R, El-Sayed MA. *J Phys Chem B*, 2005, 109: 12663–12676
- 15 Tian N, Zhou ZY, Sun SG, Ding Y, Wang ZL. *Science*, 2007, 316: 732–735
- 16 Tang J, Tian XC, Pang WH, Liu YQ, Lin JH. *Electrochim Acta*, 2012, 81: 8–13
- 17 Mezey LZ, Gibber J. *Jpn J Appl Phys*, 1982, 21: 1569–1571
- 18 Yi CW, Luo K, Wei T, Goodman DW. *J Phys Chem B*, 2005, 109: 18535–18540

## Electrochemically shape-controlled formation of concave AuPd alloy nanoparticles on ITO substrate

Tao Liu, Rui Huang, Shuo Liu, Shi-Gang Sun\*

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

\*Corresponding author (email: sgsun@xmu.edu.cn)

**Abstract:** Shape-control of AuPd alloy nanoparticles (AuPd NPs) substrated on indium-tin oxide (ITO) was successfully achieved, for the first time, by using electrochemical square-wave-potential (SWP) method. Concave trisoctahedral AuPd alloy NPs (TOH AuPd NPs) and concave hexoctahedral AuPd alloy NPs (HOH AuPd NPs) were prepared under SWP conditions with lower potential of 0.3 V while different upper potentials of 0.64 and 0.70 V, respectively. Different techniques including SEM, EDX and electrochemical cyclic voltammetry were employed to characterize the morphology and composition of AuPd alloy NPs. The results demonstrated that the as-prepared TOH AuPd NPs and HOH AuPd NPs are uniform in shape of correspondingly concave TOH and concave HOH, and are well dispersed on the ITO substrate. The composition in terms of Au: Pd atomic ratio of both TOH and HOH AuPd alloy NPs is determined by EDX around 3:1. However, a surface enrichment of Au on the AuPd NPs was observed, and is ascribed to the lower surface energy of Au in comparison with that of Pd. It has been found that, starting from the as-synthesized TOH AuPd NPs, shape transformation from TOH to HOH can be accomplished by applying a treatment of square wave with lower potential of 0.3 V and upper potential of 0.7 V. Prolonging the treatment time results in increasing the size of AuPd NPs, while the HOH shape is preserved.

**Keywords:** indium-tin oxide, square-wave potential, AuPd alloy nanoparticles, concave TOH, concave HOH

**doi:** 10.1360/N032016-00233