

脉冲电沉积法制备双贵金属催化剂 及其电化学性能研究

吕晓猛^{1*}, 赵梦源¹, 华绍春², 贾瑛¹, 金国锋¹, 沈可可¹, 周婉婷¹

(1.火箭军工程大学, 西安 710025; 2.火箭军装备部驻重庆地区代表室, 重庆 400050)

摘要: 目的 制备对偏二甲肼具有良好电催化活性响应的复合催化剂。方法 运用脉冲电沉积法在玻碳电极上制备了 AuPd、AuPt、PdPt 催化剂, 研究了占空比、上下限电位、脉冲频率、沉积时间等条件的影响, 采用扫描电镜、X 射线衍射仪表征了其表面形貌和晶体结构, 采用电化学循环伏安法研究了催化剂氧还原反应 (ORR) 活性和对偏二甲肼 (UDMH) 电催化氧化活性。结果 3 种催化剂的双金属均已合金化, AuPd 催化剂为纳米晶枝状结构, AuPt 催化剂为纳米球状结构。当占空比为 1:10, 上下限电位分别为 0.7、0.3 V, 沉积频率为 10 Hz, 沉积时间为 20 min 时, AuPd 催化剂的 ORR 活性达到最佳; 当占空比为 1:30, 上下限电位分别为 1.1、-0.1 V, 沉积频率为 0.05 Hz 时, PdPt 催化剂的 ORR 活性达到最佳; 当占空比为 1:10, 上下限电位分别为 1.3、-0.2 V, 沉积频率为 0.5 Hz, 沉积时间为 10 min 时, AuPt 催化剂的 ORR 活性达到最佳。AuPd、AuPt 催化剂对 UDMH 具有明显的电催化响应, AuPd 的氧化峰积分高达 0.23 mAV/cm², AuPt 高达 0.25 mAV/cm²。结论 脉冲电沉积法制备的 Au 基 AuPd、AuPt 复合催化剂相较于 PdPt 催化剂和商业 Pt/C 催化剂对 UDMH 有更高的电催化活性。

关键词: 脉冲电沉积; 双贵金属催化剂; 玻碳电极表面修饰; UDMH

中图分类号: TG174 文献标志码: A 文章编号: 1001-3660(2024)06-0206-08

DOI: 10.16490/j.cnki.issn.1001-3660.2024.06.019

Preparation of Bimetallic Catalysts by Pulsed Electrodeposition and Its Electrochemical Performance Study

LYU Xiaomeng^{1*}, ZHAO Mengyuan¹, HUA Shaochun², JIA Ying¹,
JIN Guofeng¹, SHEN Keke¹, ZHOU Wanting¹

(1. Rocket Force University of Engineering, Xi'an 710025, China; 2. Chongqing Military Representative Office,
Equipment Department of the PLA Rocket Force, Chongqing 400050, China)

ABSTRACT: The work aims to prepare composite catalysts with good electrocatalytic activity response to unsymmetrical dimethylhydrazine. The pulsed electrodeposition method was used to prepare AuPd, AuPt and PdPt catalysts on glassy carbon electrodes. The working electrode was a glassy carbon electrode with a diameter of 3 mm. The counter electrode was a platinum wire electrode and the reference electrode was a saturated glycolic electrode (SCE). The effects of duty cycle, upper and lower

收稿日期: 2022-08-16; 修订日期: 2024-02-05

Received: 2022-08-16; Revised: 2024-02-05

基金项目: 国家自然科学基金 (21875281, 52370186)

Fund: National Natural Science Foundation of China (21875281, 52370186)

引文格式: 吕晓猛, 赵梦源, 华绍春, 等. 脉冲电沉积法制备双贵金属催化剂及其电化学性能研究[J]. 表面技术, 2024, 53(6): 206-213.

LYU Xiaomeng, ZHAO Mengyuan, HUA Shaochun, et al. Preparation of Bimetallic Catalysts by Pulsed Electrodeposition and Its Electrochemical Performance Study[J]. Surface Technology, 2024, 53(6): 206-213.

*通信作者 (Corresponding author)

limit potentials, pulse frequency and deposition time were investigated, and the surface morphology and crystal structure were characterized by scanning electron microscopy and X-ray diffraction. And the catalyst oxygen reduction reaction (ORR) activity and electrocatalytic oxidation activity towards unsymmetrical dimethylhydrazine (UDMH) were investigated by electrochemical cyclic voltammetry. All three catalysts were alloyed. The AuPd catalyst was a unique nanodendritic structure with an Au : Pd element ratio of 1 : 1 and an average particle size of 20 nm. The AuPt catalyst was a unique nanosphere structure with an Au : Pt element ratio of 2 : 3 and an average particle size of 100 nm. The PdPt catalyst was a homogeneous nanoparticle with a Pd:Pt element ratio of 1 : 1 and an average particle size of 1.7 nm. The best ORR activity of the AuPd catalysts was achieved when the duty cycle was 1 : 10, the upper and lower potentials were 0.7 V and 0.3 V, the deposition frequency was 10 Hz and the deposition time was 20 min; The best ORR activity of the PdPt catalysts was achieved when the duty cycle was 1 : 30, the upper and lower potentials were 1.1 V and -0.1 V and the deposition frequency was 0.05 Hz; The best ORR activity of AuPt catalyst was achieved when the duty cycle was 1:10, the upper and lower limit potentials were 1.3 V and -0.2 V, the deposition frequency was 0.5 Hz and the deposition time was 10 min. It was worth noting that the ORR activity of the PdPt catalyst showed a linear relationship with the deposition time over a range. Previous surface morphology analysis showed that the small and homogeneous particles of the PdPt catalyst were the main reason for the good linear relationship between deposition time and ORR activity. The effective catalytic area of the PdPt catalyst could be precisely controlled by adjusting the deposition time. The CV curve showed that AuPd and AuPt catalysts showed double oxidation peaks similar to methanol oxidation. The UDMH oxidation peaks appeared around 0.7 V for the positive sweep and around 0.3 V for the negative sweep, while the PdPt and Pt/C catalysts had no significant UDMH oxidation peaks at these two locations. The integration of the oxidation peaks from 0.3 V to 0.8 V was calculated to be as high as 0.23 mAV/cm² for AuPd and 0.25 mAV/cm² for AuPt. The Au-based AuPd and AuPt composite catalysts prepared by pulsed electrodeposition method show higher electrocatalytic activity to UDMH compared with the PdPt catalysts and commercial Pt/C catalysts. It provides a new idea for the establishment of electrochemical catalytic oxidation based degradation of high concentration UDMH waste streams.

KEY WORDS: pulsed electrodeposition; bimetallic catalysts; glassy carbon electrode surface modification; UDMH

Au、Pd、Pt 纳米粒子在电催化^[1-3]、醇类氧化反应^[4]、胍类氧化反应^[5]、氢析出反应^[6]等中具有优异的性能,被广泛地应用于修饰电极^[7-9]、燃料电池催化剂^[10-12]等领域。UDMH 是一种复杂的不对称二甲基结构的高能、高毒和高环境危害性液体燃料,含氢量 13.3% (质量分数),通过燃料电池技术将高浓度 UDMH 化学能电催化转化为电能输出的同时,有望实现高浓度 UDMH 的降解转化,解决传统的物理、化学和生物法难以直接处理高浓度 UDMH^[13-15]、耗能高、处理效果不理想等问题。但单一碳基贵金属催化剂对 UDMH 电催化活性的响应较低。因此,制备具有较高 UDMH 电催化活性响应的复合贵金属催化剂,是实现高浓度 UDMH 能量转化与高效降解的重要材料基础。

脉冲电沉积法是一种条件简单且改变沉积参数就可以调控晶粒尺寸、形状等的催化剂制备方法,并且可以直接制备电极,简化将催化剂转变为电极的步骤。采用脉冲电沉积法^[16-17]在 ITO、碳基质、GC 等基底^[18-22]上沉积 Au、Pd、Pt 纳米粒子是制备高活性电催化剂的主要方法之一。Sun 等^[23]用脉冲电沉积法合成二十四面体 Pt 纳米晶, Pt 纳米球在 1.20 V 下被氧化,部分 Pt 原子被溶解形成可溶的 Pt²⁺。自由 Pt²⁺快速迁移在基底表面成核并生长成新的 Pt 纳米粒

子。这 2 个周期性重复的过程决定了暴露的新生长的 Pt 晶面为高指数面,即颗粒形状为二十四面体。Liu 等^[24]则利用脉冲沉积法制备了内凹三八面体和内凹六八面体 AuPd 合金纳米粒子,对使用脉冲沉积法制备双贵金属合金纳米粒子具有重要意义。这些成果引发了脉冲沉积法制备贵金属催化剂的持续研究兴趣^[25],但是关于脉冲沉积法制备 Au、Pd、Pt 纳米粒子的工艺条件研究较少。

本文在玻碳电极表面,运用脉冲电沉积法制备 AuPd、AuPt、PdPt 催化剂,通过改变占空比、上下限电位、脉冲频率、沉积时间,研究了脉冲电沉积法制备 3 种催化剂的最优参数条件,以商业 Pt/C 催化剂性能为基础,对比分析了每种催化剂对高浓度 UDMH 电催化氧化性能。研究结果为探索高效电催化氧化高浓度 UDMH 催化剂的制备提供了新思路。

1 试验

1.1 脉冲电沉积法制备催化剂

使用上海辰华公司的 CHI660 电化学工作站,在室温下使用脉冲电沉积法制备 AuPd、PdPt、AuPt 双金属催化剂。工作电极为直径 3 mm 的玻碳电极(上海楚兮实业有限公司),对电极为铂丝电极,参比电

极为饱和甘汞电极 (SCE)。本文中所有的电位均参照 SCE。

玻碳电极的预处理: 使用 Al_2O_3 粉末打磨玻碳电极表面 5 min, 随后使用去离子水冲洗玻碳电极表面, 最后将玻碳电极放入去离子水中超声 5 min 后取出。将上述步骤重复 2~3 次, 玻碳电极表面预处理完毕。

使用电化学工作站上的多电位阶跃法 (STEP) 在预处理好的玻碳电极上沉积催化剂, 3 个电极之间的距离为 23 mm。制备 AuPd 催化剂的电解液为 HAuCl_4 、 PdCl_2 、 HCl 混合水溶液, 制备 PdPt 催化剂的电解液为 PdCl_2 、 K_2PtCl_6 、 HCl 混合水溶液, 制备 AuPt 催化剂的电解液为 HAuCl_4 、 K_2PtCl_6 、 HCl 混合水溶液。其中 HAuCl_4 浓度为 1.2 mmol/L, K_2PtCl_6 浓度为 1.0 mmol/L, PdCl_2 浓度为 1.1 mmol/L, HCl 浓度为 0.05 mol/L。通过改变占空比、上下限电位、脉冲频率、沉积时间等参数, 探索脉冲电沉积法制备 AuPd、PdPt、AuPt 催化剂的工艺条件。脉冲电沉积法的波形如图 1 所示, 占空比= t/T , 脉冲频率= $1/T$ 。探索制备 AuPt 双金属催化剂的沉积参数见表 1。

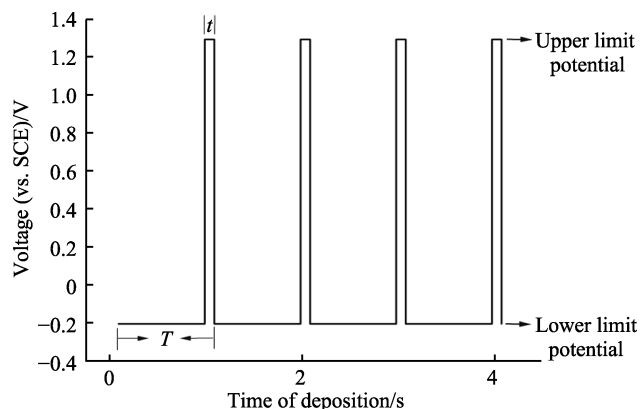


图 1 脉冲电沉积法的波形示意图

Fig.1 Waveforms of pulsed electrodeposition method

表 1 制备 AuPt 催化剂的沉积参数
Tab.1 Electrodeposition conditions for preparation of AuPt catalysts

Duty cycle	Upper and Lower limit potential/V	Pulse frequency/Hz	Deposition time/min
1 : 2			
1 : 5	1.3, -0.2	1	20
⋮			
	1.1, -0.2		
1 : 10	1.2, -0.2	1	20
⋮			
		10	
1 : 10	1.3, -0.2	5	20
⋮			
			10
1 : 10	1.3, -0.2	1	20
⋮			

1.2 电化学表征

商业 Pt/C 催化剂表征前预处理^[26] (商业 Pt/C 催化剂铂质量分数为 20%, 苏州晟尔诺科技有限公司生产): 称取 5 mg 商业 Pt/C 催化剂放入小烧杯中, 向其中加入 5 mL 异丙醇和用微量注射器加入 10 μL 质量分数为 5% 的 Nafion 溶液。然后超声均匀分散 5 min 后, 用微量注射器吸取 2 μL 上述混合溶液并滴在直径 3 mm 的玻碳电极上, 等待异丙醇挥发干后再次重复该操作共 10 次, 共计滴加 20 μL 的催化剂混合溶液。此时, 催化剂在玻碳电极上负载完毕。

在 0.5 mol/L 的 H_2SO_4 溶液中使用循环伏安法 (CV), 扫描范围为 $-0.2 \sim 0.8 \text{ V}$, 扫描速度为 50 mV/s, 以研究催化剂的 ORR 活性。在 0.01 mol/L UDMH、0.5 mol/L NaOH 混合溶液中使用循环伏安法, 扫描范围为 $-0.2 \sim 1.2 \text{ V}$, 扫描速度为 50 mV/s, 以研究催化剂对 UDMH 的电催化氧化活性。

1.3 物化特性表征

采用扫描电镜 (SEM) 对玻碳电极表面的催化剂进行形貌表征, 仪器型号为 FEI NANO450。采用能谱仪 (EDS) 对催化剂的元素组成进行分析。采用 X 射线衍射仪 (XRD) 对催化剂结构进行分析, 仪器型号为布鲁克 D8。

2 结果与讨论

2.1 物化特性

使用表 2 最优参数制备的 3 种催化剂 SEM 图像如图 2 所示, 图 2a 为 AuPd 催化剂, 催化剂呈现独特的纳米晶枝状均匀分布在玻碳电极表面, 大部分晶枝方向朝上, 平均大小约 20 nm。通过 EDS 能谱在催化剂表面选择 5 处进行点扫描分析, 催化剂元素分布均匀, Au : Pd 原子比为 1 : 1。图 2b 为 PdPt 催化剂, 可以看到 PdPt 颗粒很小, 均匀地分布在玻碳电极表面, EDS 结果表明 Pd:Pt 原子比为 1 : 1。图 2c 为 AuPt 催化剂, AuPt 呈现较大的纳米球状, 平均大小约为 100 nm, 每个大纳米球由大量小的 AuPt 纳米球组成,

表 2 脉冲电沉积法制备 AuPd、AuPt、PdPt 催化剂的最优工艺参数

Tab.2 Optimal electrodeposition conditions for preparation of AuPd, AuPt, PdPt catalysts by pulsed electrodeposition method

Catalysts	Duty cycle	Upper and lower limit potential/V	Pulse frequency/Hz	Deposition time/min
AuPd	1 : 10	0.7, 0.3	10	20
PdPt	1 : 30	1.1, -0.1	0.05	—
AuPt	1 : 10	1.3, -0.2	0.5	10

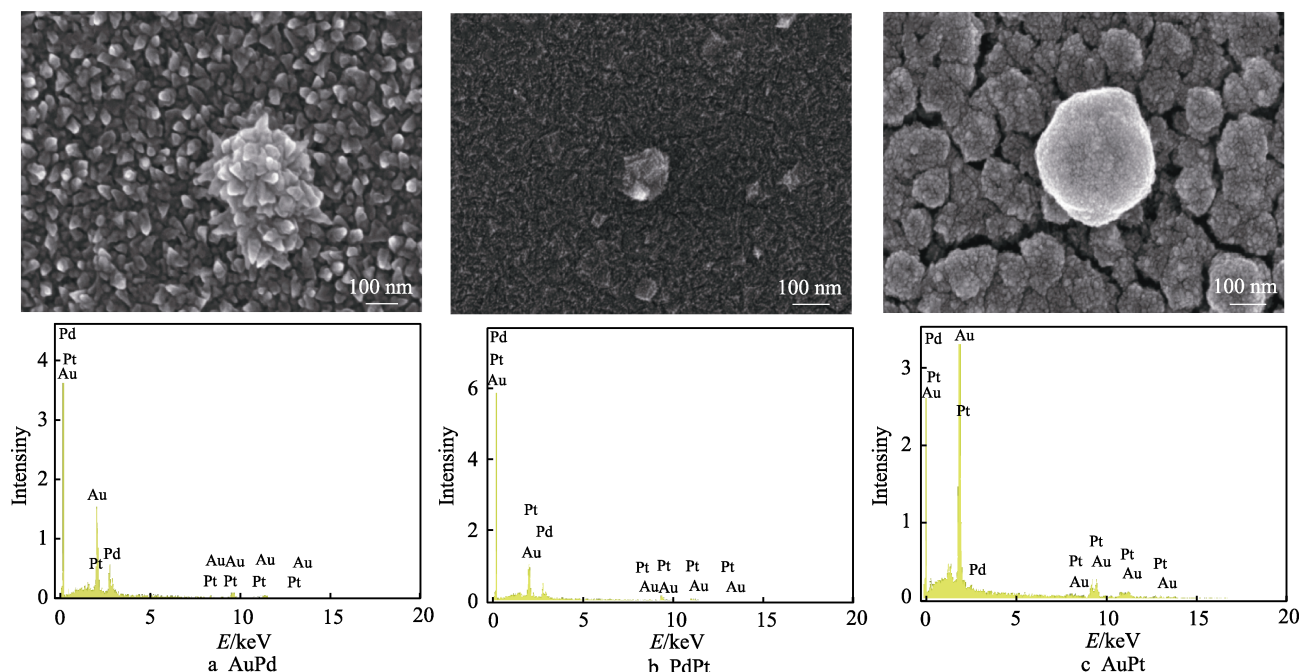


图 2 脉冲电沉积制备催化剂的 SEM 图像和 EDS 能谱

Fig.2 SEM and EDS images of catalysts prepared by pulsed electrodeposition method

可以发现 AuPt 催化剂存在一定的团聚现象, 这会导致催化剂比表面积有所下降。EDS 结果表明, Au:Pt 原子比为 2:3。

图 3 为上述催化剂 XRD 图谱, 可以看出 3 种催化剂的双金属均已合金化。在 AuPd 催化剂中, 标准 Au 卡片中 Au (111) 的衍射峰角度为 38° , Au (200) 的衍射峰角度为 44° ; 标准 Pd 卡片中 Pd (111) 的衍射峰角度为 39° , Pd (200) 的衍射峰角度为 46° 。在 AuPd 的图谱中可以看到 1 个宽峰从 35° 到 45° , 是上述 4 个标准峰偏移合并的结果, 这说明了 AuPd 粒子的合金化。

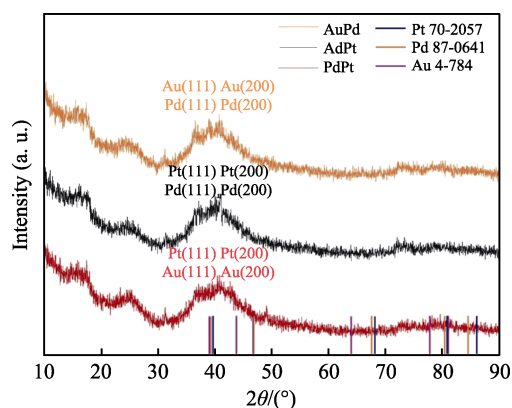


图 3 脉冲电沉积制备催化剂的 XRD 图谱

Fig.3 XRD images of catalysts prepared by pulsed electrodeposition method

PdPt 催化剂中, 标准 Pd 卡片中 Pd (111) 的衍射峰角度为 39° , Pd (200) 的衍射峰角度为 46° ; 标准 Pt 卡片中 Pt (111) 的衍射峰角度为 39° , Pt (200)

的衍射峰角度为 46° 。PdPt 的图谱中同样出现 1 个宽峰从 35° 到 45° , 是上述 4 个标准峰偏移合并的结果, 这说明了 PdPt 粒子的合金化。

AuPt 催化剂中, 标准 Au 卡片中 Au (111) 的衍射峰角度为 38° , Au (200) 的衍射峰角度为 44° ; 标准 Pt 卡片中 Pt (111) 的衍射峰角度为 39° , Pt (200) 的衍射峰角度为 46° 。AuPt 的图谱中同样出现 1 个宽峰从 35° 到 45° , 是上述 4 个标准峰偏移合并的结果, 这说明了 AuPt 粒子的合金化。

同时, 由于 PdPt 催化剂的粒径太小, 从 SEM 图像中观察不出, 可以利用 XRD 图谱和谢乐公式 (1) 进行晶粒尺寸的计算。

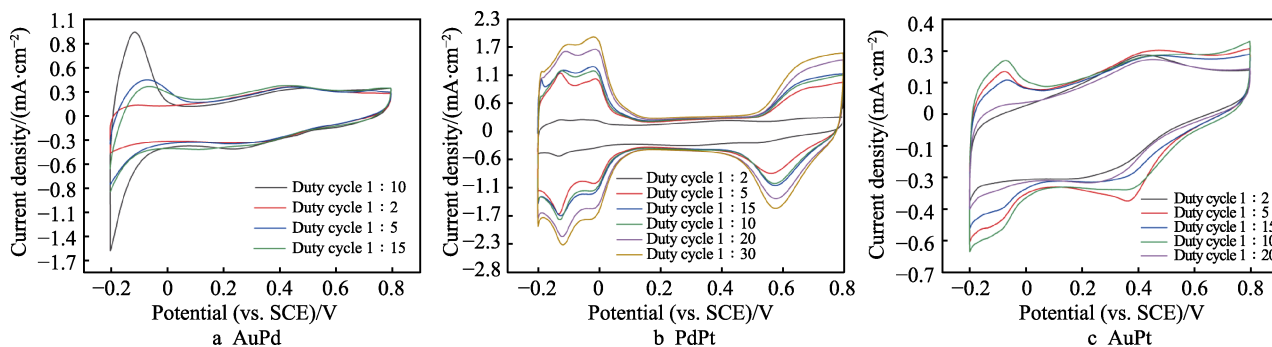
$$D = \frac{K\gamma}{B \cos \theta} \quad (1)$$

式中: K 为常数, 取 0.89; γ 为 X 射线波长, $\gamma = 0.154 \text{ nm}$; B 为半峰宽 (弧度制); θ 为衍射角; D 为晶粒尺寸 (nm)。通过计算可得 PdPt 催化剂的晶粒尺寸为 1.7 nm。同样地, AuPd、AuPt 的晶粒尺寸也为 1.7 nm。但是由于 AuPd、AuPt 的晶粒堆叠, AuPd、AuPt 催化剂的粒径更大。而 PdPt 催化剂晶粒堆叠现象不明显, 因此 PdPt 催化剂的粒径更小, 这是可以通过控制沉积时间来精确控制 PdPt 催化剂有效催化面积的主要原因。

2.2 脉冲电沉积参数的优化

2.2.1 占空比的影响

图 4 显示了在不同占空比参数下, 3 种催化剂在 $0.5 \text{ mol/L H}_2\text{SO}_4$ 溶液中的循环伏安曲线。图 4a 为 AuPd 催化剂, 在占空比为 1:10 的条件下, $-0.2 \sim$

图4 占空比对脉冲电沉积法制备催化剂在 H_2SO_4 溶液中 CV 曲线的影响Fig.4 Effects of duty cycle on CV curve of catalysts prepared by pulsed electrodeposition method in H_2SO_4 solution

0.05 V 的 H 吸脱附区域明显大于其他占空比。与此相同情况的是 AuPt 催化剂,如图 4c 所示,占空比为 1:10 的 H 吸脱附区域最大,这说明在该条件下制备的 AuPd、AuPt 催化剂拥有更好的 ORR 活性。其原因是占空比为 1:10 的条件下,Au 等离子迁移到电极表面的速率和在电极表面还原的速率达到平衡,提高了沉积效率。PdPt 催化剂的情况则不相同,如图 4b 所示,占空比越小,催化剂的 H 吸脱附区和 Pt—O 形成/还原区(0.4~0.8 V)越大,催化剂的 ORR 活性越高。这可以解释为 Pt 在低电位下更容易沉积^[27],占空比越小,低电位沉积的时间就越长。综上所述,脉冲电沉积制备 AuPd、AuPt 催化剂的最优占空比为 1:10, PdPt 催化剂的最优占空比为 1:30。

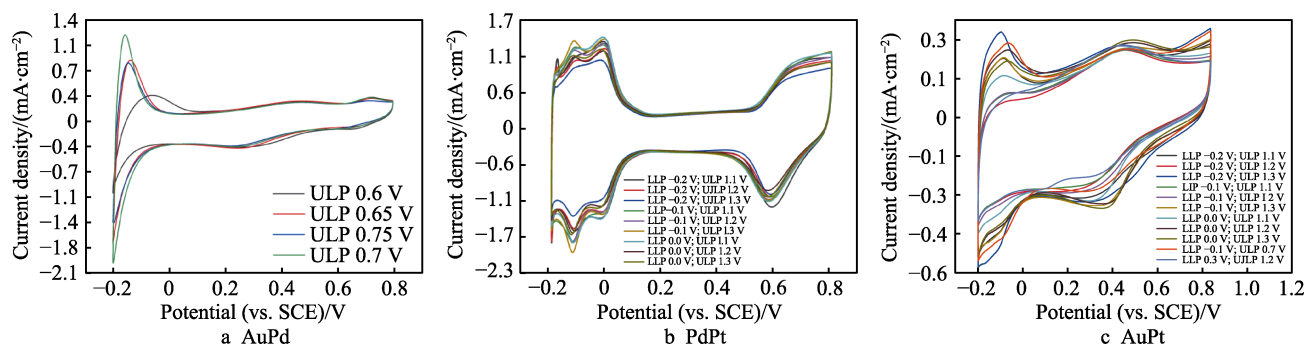
2.2.2 上下限电位的影响

图 5 显示了在不同上下限电位参数下,3 种催化剂在 0.5 mol/L H_2SO_4 溶液中的循环伏安曲线。图 5a 为固定下限电位(0.3 V)、改变上限电位制备 AuPd 催化剂,在上限电位为 0.7 V 的条件下,-0.2~0.05 V 的 H 吸脱附区域明显最大,因此在该电位下制备的 AuPd 催化剂的 ORR 活性最好。图 5b 为 PdPt 催化剂,通过计算发现,控制下限电位为-0.1 V 时,催化剂的平均 H 吸脱附区域(-0.2~0.05 V)积分为 0.61 mAV/cm²,大于 0.0 V 时的平均 H 吸脱附区域积分为 0.57 mAV/cm², -0.2 V 时的平均 H 吸脱附区域积分为 0.55 mAV/cm²。控制上限电位为 1.1 V 时,催

化剂的平均 Pt—O 形成/还原区域(0.4~0.8 V)积分为 0.52 mAV/cm²,大于 1.2 V 时的平均 Pt—O 形成/还原区域积分为 0.49 mAV/cm²,1.3 V 时的平均 Pt—O 形成/还原区域积分为 0.48 mAV/cm²。这表明过高的上限电位会增加脉冲电沉积 PdPt 过程中已沉积 Pt 的氧化,降低沉积效率。因此,在下限电位为-0.1 V、上限电位为 1.1 V 的条件下制备的 PdPt 催化剂拥有较好的 ORR 活性。图 5c 为 AuPt 催化剂,可以明显看出,控制下限电位为-0.2 V、上限电位为 1.3 V 时,催化剂的 H 吸脱附区域(-0.2~0.05 V)和 Pt—O 形成/还原区域(0.2~0.8 V)最大,ORR 活性最好。通过计算可以验证,该条件下 2 种区域积分之和为 0.40 mAV/cm²,高于其他电位条件下制备的 AuPt 催化剂。综上所述,脉冲电沉积制备 AuPd 催化剂的最优上下限电位参数分别为 0.7、0.3 V, PdPt 催化剂的最优上下限电位参数分别为 1.1 V、-0.1 V, AuPt 催化剂的最优上下限电位参数分别为 1.3 V、-0.2 V。

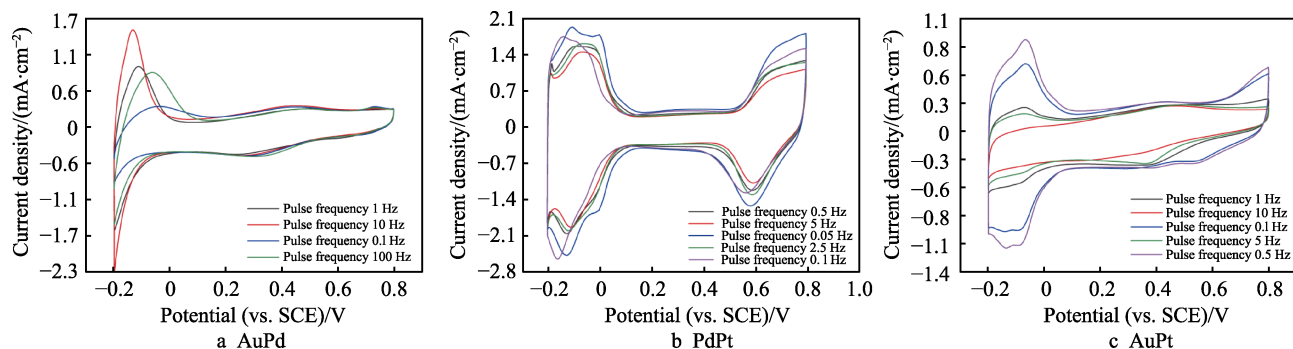
2.2.3 脉冲频率的影响

图 6 显示了在不同脉冲频率参数下,3 种催化剂在 0.5 mol/L H_2SO_4 溶液中的循环伏安曲线。图 6a 为 AuPd 催化剂,在脉冲频率为 10 Hz 的条件下,催化剂的 H 吸脱附区和峰电流密度明显大于其他频率,这说明该条件下制备的 AuPd 催化剂有更好的 ORR 活性。图 6b 为 PdPt 催化剂,可以发现随着脉冲频率

图5 上下限电位对脉冲电沉积法制备催化剂在 H_2SO_4 溶液中 CV 曲线的影响

(LLP 为下限电位, ULP 为上限电位)

Fig.5 Effects of upper and lower limit potential on CV curve of catalysts prepared by pulsed electrodeposition method in H_2SO_4 solution (LLP is lower limit potential, ULP is upper limit potential)

图 6 脉冲频率对脉冲电沉积法制备催化剂在 H_2SO_4 溶液中 CV 曲线的影响Fig.6 Effects of pulse frequency of CV curve of catalysts prepared by pulsed electrodeposition method in H_2SO_4 solution

的减小, 催化剂的 H 吸脱附区域和 Pt—O 形成/还原区域增大, ORR 活性增加, 这表明更低的脉冲频率有利于制备 PdPt 催化剂过程中 Pt 的沉积。图 6c 为 AuPt 催化剂, 同样可以发现较低的脉冲频率下催化剂的 ORR 活性较好, 当频率为 0.5 Hz 时, 催化剂的性能最优。这可能是因为在该脉冲频率下, Au、Pt 共沉积效率最高。综上所述, 脉冲电沉积制备 AuPd 催化剂的最优脉冲频率参数为 10 Hz, PdPt 催化剂的为 0.05 Hz, AuPt 催化剂的为 0.5 Hz。

2.2.4 沉积时间的影响

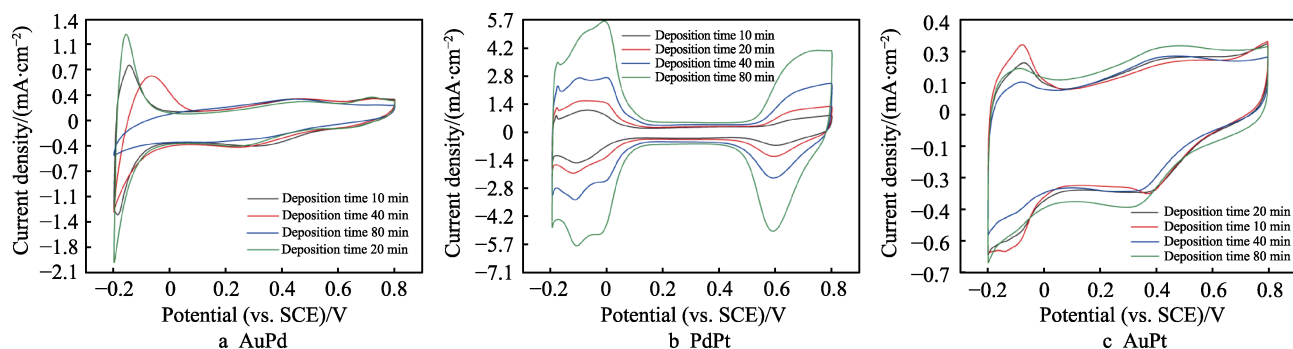
图 7 显示了在不同沉积时间参数下, 3 种催化剂在 0.5 mol/L H_2SO_4 溶液中的循环伏安曲线。图 7a 为 AuPd 催化剂, 沉积时间为 20 min 和 40 min 的 H 吸脱附区域最大, 积分面积分别为 0.27 mAV/cm² 和 0.25 mAV/cm², 两者相近, 但是 20 min 的峰电流密度是 40 min 的 2 倍, 因此沉积时间为 20 min 的 AuPd 催化剂的性能较好。图 7b 为 PdPt 催化剂, 沉积时间越长, 催化剂的 H 吸脱附区域越大, 通过计算各个沉积时间的 H 吸脱附区域积分, 发现沉积时间与积分呈线性关系, 进行线性拟合后 $R^2=0.9997$ 。之前的表面形貌分析表明, PdPt 催化剂的颗粒小且均匀, 这是沉积时间和 ORR 活性线性关系良好的主要原因。这说明了可以通过控制沉积时间来精确控制 PdPt 催化剂的有效催化面积。图 7c 为 AuPt 催化剂, 沉积时间为 10 min 时, 催化剂已经能达到较好的性能, 因

此考虑沉积效率, 10 min 较为合适。综上所述, 脉冲电沉积制备 AuPd 催化剂的最优沉积时间为 20 min, AuPt 催化剂的为 10 min, PdPt 催化剂根据需要的载量来确定。

综上所述, 脉冲电沉积法制备 3 种催化剂的最优工艺如表 2 所示。

2.3 对 UDMH 氧化的电催化活性

采用表 2 的最优工艺条件参数制备的 AuPd、AuPt、PdPt 催化剂以及商业 Pt/C 催化剂, 在 0.01 mol/L UDMH、0.5 mol/L NaOH 混合溶液中的 CV 曲线如图 8 所示。可以明显看到, AuPd 和 AuPt 催化剂出现了类似甲醇氧化的“8”字峰。其中正扫描出现的 UDMH 氧化峰在 0.7 V 左右, 负扫描出现的 UDMH 氧化峰在 0.3 V 左右, 而 PdPt 和 Pt/C 催化剂在这两处没有明显的 UDMH 氧化峰, 通过计算 AuPd 在 0.3~0.8 V 范围内的氧化峰积分高达 0.23 mAV/cm², AuPt 的则高达 0.25 mAV/cm², 说明 AuPd 和 AuPt 催化剂对于 UDMH 具有优越的电催化性能。这可以解释为 Au 元素独特的 5d¹⁰6s¹ 轨道的外围电子对 UDMH 的—N—N—化学键的破坏以及 Au 与 Pd、Pt 良好的协同效应, 可以降低催化剂表面 UDMH 的氧化电位。UDMH 可持续在催化剂表面富集并发生吸附-解附和催化氧化作用, 这与图中“8”字氧化峰对应。正扫描过程中, 催化剂表面的 UDMH 被氧化消耗, 在 0.7 V 处形成

图 7 沉积时间对脉冲电沉积法制备催化剂在 H_2SO_4 溶液中 CV 曲线的影响Fig.7 Effects of deposition time of CV curve of catalysts prepared by pulsed electrodeposition method in H_2SO_4 solution

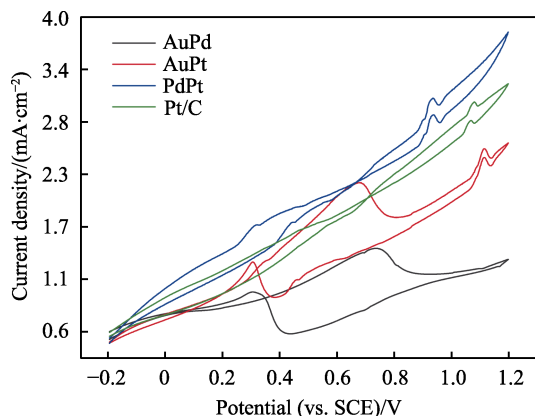


图 8 AuPd、AuPt、PdPt、Pt/C 催化剂在 0.01 mol/L UDMH、0.5 mol/L NaOH 混合溶液中的 CV 曲线
Fig.8 CV curve of AuPd, AuPt, PdPt and Pt/C catalysts in 0.01 mol/L UDMH, 0.5 mol/L NaOH solution

氧化峰；负扫描过程中，由于催化剂较强的吸附能力，UDMH 重新在催化剂表面聚集，再次被氧化，在 0.3 V 处形成氧化峰。通过对比可以发现，脉冲电沉积法制备的 Au 基 AuPd、AuPt 复合催化剂相较于 PdPt 催化剂和商业 Pt/C 催化剂对 UDMH 有更高的电催化活性。

3 结论

1) 采用脉冲电沉积法，在玻碳电极上制备了 AuPd、AuPt、PdPt 复合催化剂。3 种催化剂的双金属均已合金化，其中 AuPd 催化剂为独特的纳米晶枝状结构，Au : Pd 原子比为 1 : 1，平均粒径为 20 nm；AuPt 催化剂为独特的纳米球状结构，Au : Pt 原子比为 2 : 3，平均粒径为 100 nm；PdPt 催化剂为均匀的纳米颗粒，Pd:Pt 原子比为 1 : 1，平均粒径为 1.7 nm。

2) 当占空比为 1:10，上下限电位为 0.7、0.3 V，沉积频率为 10 Hz，沉积时间为 20 min 时，AuPd 催化剂的 ORR 活性达到最佳；当占空比为 1 : 30，上下限电位为 1.1、-0.1 V，沉积频率为 0.05 Hz 时，PdPt 催化剂的 ORR 活性达到最佳；当占空比为 1 : 10，上下限电位为 1.3、-0.2 V，沉积频率为 0.5 Hz，沉积时间为 10 min 时，AuPt 催化剂的 ORR 活性达到最佳。

3) CV 曲线表明，AuPd 对 UDMH 在 0.3~0.8 V 范围内的氧化峰积分高达 0.23 mAV/cm²，AuPt 的则高达 0.25 mAV/cm²，脉冲电沉积法制备的 Au 基 AuPd、AuPt 复合催化剂相较于 PdPt 催化剂和商业 Pt/C 催化剂对 UDMH 有更高的电催化活性。

参考文献：

[1] BI C X, FENG C, MIAO T T, et al. Understanding the Effect of Ultrathin AuPd Alloy Shells of Irregularly

Shaped Au@AuPd Nanoparticles with High-Index Facets on Enhanced Performance of Ethanol Oxidation[J]. *Nanoscale*, 2015, 7(47): 20105-20116.

- [2] LEE Y W, KIM M, KANG S W, et al. Polyhedral Bimetallic Alloy Nanocrystals Exclusively Bound by {110} Facets: Au-Pd Rhombic Dodecahedra[J]. *Angewandte Chemie*, 2011, 50(15): 3466-3470.
- [3] YE F, WANG Z M, XU C, et al. Mechanism and Kinetic Study of Pulse Electrodeposition Process of Pt/C Catalysts for Fuel Cells[J]. *Renewable Energy*, 2020, 145: 514-520.
- [4] YE F, XU C, LIU G C, et al. Effect of Pulse Electrodeposition Parameters on Electrocatalytic the Activity of Methanol Oxidation and Morphology of Pt/C Catalyst for Direct Methanol Fuel Cells[J]. *Energy Conversion and Management*, 2018, 160: 85-92.
- [5] CHEN L X, JIANG L Y, WANG A J, et al. Simple Synthesis of Bimetallic AuPd Dendritic Alloyed Nanocrystals with Enhanced Electrocatalytic Performance for Hydrazine Oxidation Reaction[J]. *Electrochimica Acta*, 2016, 190: 872-878.
- [6] YANG X C, PACHFULE P, CHEN Y, et al. Highly Efficient Hydrogen Generation from Formic Acid Using a Reduced Graphene Oxide-Supported AuPd Nanoparticle Catalyst[J]. *Chemical Communications*, 2016, 52(22): 4171-4174.
- [7] OH D E, LEE C S, KIM T H. Simultaneous and Individual Determination of Seven Biochemical Species Using a Glassy Carbon Electrode Modified with a Nanocomposite of Pt Nanoparticle and Graphene by a One-Step Electrochemical Process[J]. *Talanta*, 2022, 247: 123590.
- [8] HERMANN J M, MÜLLER H, DACCACHE L, et al. Formic Acid Oxidation Reaction on Au(111) Electrodes Modified with 4-Mercaptopyrindine SAM[J]. *Electrochimica Acta*, 2021, 388: 138547.
- [9] SU Jenn-fang, KUAN Wei-fan, CHEN Ching-lung, et al. Enhancing Electrochemical Nitrate Reduction toward Dinutrogen Selectivity on Sn-Pd Bimetallic Electrodes by Surface Structure Design[J]. *Applied Catalysis A: General*, 2020, 606: 17809.
- [10] WANG C Y, SPENDELOW J S. Recent Developments in Pt-Co Catalysts for Proton-Exchange Membrane Fuel Cells[J]. *Current Opinion in Electrochemistry*, 2021, 28: 100715.
- [11] SHU J B, YUAN J, XIE S Q, et al. Robust Poly(3, 4-Ethylenedioxythiophene) Granules Loaded Cu/Ni-Doped Pd Catalysts for High-Efficiency Electrooxidation of Ethylene Glycol[J]. *Journal of Colloid and Interface Science*,

- 2022, 628(A): 745-757.
- [12] CHOI J, CHO J, ROH C W, et al. Au-Doped PtCo/C Catalyst Preventing Co Leaching for Proton Exchange Membrane Fuel Cells[J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2019, 247: 142-149.
- [13] GUO Q, ZHOU C Y, MA Z B, et al. Fundamentals of TiO_2 Photocatalysis: Concepts, Mechanisms, and Challenges[J]. *Advanced Materials*, 2019, 31(50): e1901997.
- [14] KYZAS G Z, BIKIARIS D N. Recent Modifications of Chitosan for Adsorption Applications: A Critical and Systematic Review[J]. *Marine Drugs*, 2015, 13(1): 312-337.
- [15] HAJIZAHEH Y, AMIN M M. Biodeterioration of 1,1-dimethylhydrazine from Air Stream Using a Biofilter Packed with Compost-Scoria-Sugarcane Bagasse[J]. *Atmos Pollut Res*, 2018, 9(1): 37-46.
- [16] CHANDRASEKAR M S, PUSHPAVANAM M. Pulse and Pulse Reverse Plating-Conceptual, Advantages and Applications[J]. *Electrochimica Acta*, 2008, 53(8): 3313-3322.
- [17] WEI K X, ZHOU H R, JIA F L, et al. Mechanical Behaviors of Graphene/Copper Matrix Composite Foils Fabricated by Pulse Electrodeposition[J]. *Surfaces and Interfaces*, 2021, 24: 101142.
- [18] SHEN H L, WANG M, ZHANG W, et al. The Bimetallic Heterostructure Pt-Au Nanoparticle Array on Indium Tin Oxide Electrode by Electrodeposition and Their High Activity for the Electrochemical Oxidation of Methanol[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2022, 895: 162581.
- [19] KARIMI S, FOULKES F R. Pulse Electrodeposition of Platinum Catalyst Using Different Pulse Current Waveforms[J]. *Electrochemistry Communications*, 2012, 19: 17-20.
- [20] YE F, WANG Z M, XU C, et al. Mechanism and Kinetic Study of Pulse Electrodeposition Process of Pt/C Catalysts for Fuel Cells[J]. *Renewable Energy*, 2020, 145: 514-520.
- [21] LÜSI M, ERIKSON H, MERISALU M, et al. Electrochemical Reduction of Oxygen in Alkaline Solution on Pd/C Catalysts Prepared by Electrodeposition on Various Carbon Nanomaterials[J]. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 2019, 834: 223-232.
- [22] RAJALAKSHMI N, DHATHATHREYAN K. Nanostructured Platinum Catalyst Layer Prepared by Pulsed Electrodeposition for Use in PEM Fuel Cells[J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2008, 33(20): 5672-5677.
- [23] 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(5825): 732-735.
- [24] 刘涛, 黄蕊, 刘硕, 等. ITO 负载内凹 AuPd 合金纳米粒子形状的电化学调控[J]. *中国科学: 化学*, 2017, 47(5): 671-675.
- LIU T, HUANG R, LIU S, et al. Electrochemically Shape-Controlled Formation of Concave AuPd Alloy Nanoparticles on ITO Substrate[J]. *Scientia Sinica Chimica*, 2017, 47(5): 671-675.
- [25] 敬海峰, 宇博, 周兴伟, 等. 面向多功能非贵金属催化剂的构筑和微尺度解析[J]. *表面技术*, 2021, 50(11): 49-74.
- JING H F, YU B, ZHOU X W, et al. Architecture and Microscopy Clarification of Multifunctional Non-Noble Metal Electrocatalysts[J]. *Surface Technology*, 2021, 50(11): 49-74.
- [26] 李赫, 李宫, 宫雪, 等. Pt/C 催化剂长时间 ORR 过程性能衰减的机理[J]. *应用化学*, 2022, 39(10): 1564-1571.
- LI H, LI G, GONG X, et al. Research on Performance Decay Mechanism of Pt/C Catalyst in Long-Term ORR Test[J]. *Chinese Journal of Applied Chemistry*, 2022, 39(10): 1564-1571.
- [27] 陈容. 脉冲电沉积法制备燃料电池核壳结构低铂催化剂的研究[D]. 广州: 华南理工大学, 2016.
- CHEN R. Investigation of Core-Shell Structure, Low Platinum Loading Catalysts for Fuel Cells Using a Facile Pulse Electrodeposition Approach[D]. Guangzhou: South China University of Technology, 2016.