

ITO 上电沉积 Pd 的成核机理及电催化性质

汤 傲¹, 田晓春¹, 刘跃强¹, 林建航²

(1. 福州大学化学化工学院, 教育部暨福建省食品安全和分析检测重点实验室, 福州 350108;

2. 福州大学测试中心, 福州 350002)

摘要 采用循环伏安技术和计时电流技术, 研究了 ITO 上电沉积 Pd 的过程, 发现 Pd 在 ITO 表面的电沉积是过电位成核且为不可逆的扩散控制过程; 根据 Cottrell 方程计算得到 $[\text{PdCl}_4]^{2-}$ 的扩散系数为 $2.19 \times 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{s}$; 根据 Scharifker 的理论模型, 归一化处理电流-时间曲线, 与理论成核曲线对照, 判断 Pd 的成核机理. 通过场发射扫描电子显微镜 (FESEM) 对 Pd 的形貌进行分析, 讨论了沉积电位和沉积时间对 Pd 纳米粒子形貌的影响. 用 X 射线粉末衍射 (XRD) 对 Pd 纳米粒子进行结构分析, 并在 $0.5 \text{ mol/L H}_2\text{SO}_4$ 溶液中研究了其电化学性质及在碱性条件下乙醇分子的电催化性质.

关键词 氧化钨锡; 钯纳米粒子; 成核机理; 电催化

中图分类号 O646

文献标识码 A

DOI: 10.3969/j.issn.0251-0790.2012.05.026

钯 (Pd) 是一种重要的稀有过渡贵金属, Pd 纳米粒子 (NPs) 基于其较高的比表面积, 具有较好的质子还原和吸收氢的能力, 广泛应用于储氢材料的研究^[1,2]; 对小分子醇类和羧酸类物质具有较好的电催化活性, 广泛用作燃料电池的催化剂^[3,4]; 近年来, Pd NPs 被直接^[5,6]或间接^[7,8]修饰在氧化钨锡 (ITO) 导电玻璃表面, 应用于化学和生物传感^[7,9]等领域. ITO 具有良好的导电性和光透性、稳定的化学和电化学性质、较低的充电电流及较宽的电势窗口, 作为一种良好的电极材料应用于电化学检测^[10]以及电致化学发光^[11,12]等领域. 同时, ITO 成本较低, 表面易于官能化^[13], 可用于负载纳米材料^[14]、应用于微/纳加工^[15]或生物实验^[16]的基底. 在 ITO 表面直接或间接修饰纳米粒子, 可以改变电极表面电子转移的性质, 并用于多种物质的检测^[17]. 在 ITO 表面直接电沉积 Pd NPs, 多采用循环伏安技术 (CV)^[6], 通过改变扫描速率、扫描圈数或扫描电势范围调节 NPs 的尺寸^[5,18]. 由于 Pd NPs 的尺寸和形貌直接影响其催化活性^[19~21], 因此要实现 NPs 的电沉积形貌丰富、可控, 尚需对 NPs 的成核和生长机理进行研究. 电沉积 NPs 的形貌调控主要在成核过程后的生长过程中, 受溶液组成及温度等影响较显著; 而成核过程是生长过程的基础, 所以研究 Pd NPs 在 ITO 上电沉积的成核机理对进一步实现其形貌可控有积极的作用. 本文以 ITO 为工作电极, 电解液为 H_2PdCl_4 和 KCl 水溶液体系, 利用计时电流法直接电沉积 Pd 纳米粒子, 探讨 ITO 上 Pd 沉积过程的成核机理, 用 XRD 表征 Pd NPs 的结构, 并通过 FESEM 观察沉积电位和沉积时间对纳米粒子的尺寸和形貌的影响. 测定 Pd NPs/ITO 在 $0.5 \text{ mol/L H}_2\text{SO}_4$ 溶液中的电化学性质及在碱性溶液中对乙醇的电催化活性.

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

氯化钯、氯化钾、浓 HCl、浓 H_2SO_4 (分析纯, 国药集团化学试剂有限公司); 氨水、丙酮、乙醇、氢氧化钾 (分析纯, 天津市福晨化学试剂厂); 高纯氮气 (纯度 99.999%, 福州新航工业气体有限公司).

电化学实验在 CHI842B 或 CHI614D 电化学工作站 (上海辰华仪器有限公司) 上进行, 自制标准三电极电解池, 以 Pt 片为辅助电极, 饱和甘汞电极 (SCE) 为参比电极, 透明导电玻璃 (厚 1.1 mm , 电阻约为 $30 \Omega/\text{cm}$, 厦门爱特鸥光电实业有限公司) 为工作电极. X 射线粉末衍射仪 (X'Pert-Pro MPD,

收稿日期: 2011-11-03.

基金项目: 国家自然科学基金 (批准号: 20873112, 21073038) 资助.

联系人简介: 汤 傲, 女, 博士, 副教授, 主要从事纳米电化学、电化学微/纳米加工研究. E-mail: jingtang@fzu.edu.cn

Co K α , 荷兰飞利浦公司)用于分析 ITO 表面的 Pd NPs 的结构. 用场发射扫描电镜 (NOVA NANO SEM230, 美国 FEI 公司)观察电沉积 Pd NPs 的形貌. KQ50-DE 型超声波清洗器购于昆山市超声仪器有限公司.

1.2 实验过程

将 ITO 导电玻璃 (10 mm $\times$ 10 mm)电极分别用稀氨水 (质量分数为 2%)、丙酮、乙醇、超纯水依次超声清洗 10 min, 用氮气吹干. 电化学实验前, 向电解池中通入高纯 N₂ 气 20 min 以除去溶液中的氧气; 实验过程中溶液上方通高纯 N₂ 气保护, 防止空气中的氧气溶解在电解液中. 所有实验均在室温下进行. H₂PdCl₄ 溶液配制: 将 $n_{\text{PdCl}_2} : n_{\text{HCl}} = 1 : 2$ 的水溶液加热沸腾至 PdCl₂ 完全溶解, 溶液呈红棕色. 在 0.1 mol/L KCl 溶液中进行空白实验, 与 0.5 mmol/L H₂PdCl₄ + 0.1 mol/L KCl 溶液体系的循环伏安 (CV) 曲线对比, 选择合适的电位扫描范围. 根据不同扫描速率的 CV 曲线的峰电流与扫描速率的关系, 判断 Pd 在 ITO 表面沉积的电化学反应控制类型. 采用计时电流法, 从开路电位分别阶跃到不同的沉积电位, 在 ITO 表面沉积 Pd NPs. 根据 Cottrell 方程, 求解 [PdCl₄]²⁻ 在溶液中的扩散系数; 根据 $(I/I_m) - (t/t_m)^{1/2}$ 无因次曲线, 判断 Pd 在 ITO 表面沉积的成核机理.

2 结果与讨论

2.1 ITO 上 Pd 电沉积过程的 CV 曲线

图 1 中的曲线 *a* 和 *b* 分别为 ITO 电极在 0.1 mol/L KCl 和 0.5 mmol/L H₂PdCl₄ + 0.1 mol/L KCl 溶液中的 CV 曲线. 图 1 曲线 *b* 从 0.5 V 向负方向扫描, 在 0.02 V 时, 由于 PdCl₄²⁻ 被还原为 Pd, 使得阴极电流迅速增大形成还原峰 1, 正向扫描到 0 V 时, 此时对应的沉积电流小于第一圈负向扫描的沉积电流, 形成一个抗感应性电流环^[22], 这表明 Pd 在 ITO 表面的电沉积存在过电位成核过程. 电位在 0.6 V 左右, 峰 1' 为正向扫描时 Pd 的溶出峰. 再次负向扫描沉积峰 2 与沉积峰 1 相比有明显的正移. 这是因为阳极过程不可能完全溶出 Pd, 基底 ITO 上残余的 Pd 使得沉积过电位减小.

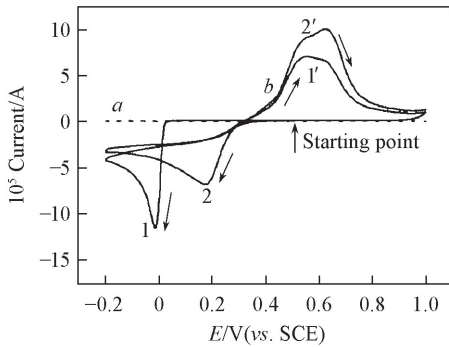


Fig.1 Cyclic voltammograms of ITO electrode in the solutions of 0.1 mol/L KCl (*a*) and 0.5 mmol/L H₂PdCl₄ + 0.1 mol/L KCl (*b*) at a scan rate of 25 mV/s

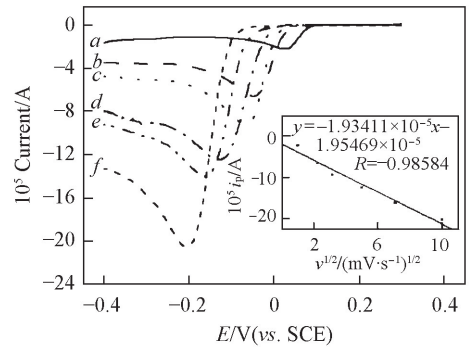


Fig.2 Cathodic polarization curves of Pd deposition onto ITO electrode with different scan rates

Scan rate/(mV $\cdot$ s⁻¹): *a*. 5, *b*. 10, *c*. 15, *d*. 25, *e*. 50, *f*. 100. Inset: i_p vs. $v^{1/2}$.

图 2 为不同扫描速率下 Pd 在 ITO 表面的电沉积 CV 曲线. 可以看出, 沉积峰的峰电位随扫描速率的逐渐增大而逐渐负移, 并且峰电流值与扫描速率的 1/2 次方 ($v^{1/2}$) 呈良好的线性关系 [图 2 插图], 这说明 Pd 在 ITO 表面的沉积是不可逆的扩散控制过程.

2.2 ITO 上 Pd 沉积的成核机理

金属电沉积发生在电极/溶液界面, 电沉积的成核和生长过程经历诱导期、吸附原子聚集成簇而形成临界晶核、晶核的交叠或生长、扩散区的交相覆盖、沉积物的结晶及形态特征的发展等阶段^[23,24]. 图 3 为不同沉积电位的电流-时间曲线. 可以观察到, 随着电位负移, 电流-时间曲线出现峰值, 沉积电位越负, 峰值电流越大, 并且达到峰值电流的时间越短. 暂态电流曲线会出现峰值电流, 一方面是由于金属离子在电极表面放电成 Pd 核并生长, 使电流增大, 随后由于 Pd 核之间的相互交叠而使电流衰减直至达到一个电流增加与衰减的平衡过程; 另一方面, 根据暂态电流曲线在达到最大值后

下降至平台阶段,可以得到电流密度与时间的关系如图3插图所示。 $j(t)-t^{-1/2}$ 之间近似呈一直线,符合 Cottrell 方程^[25],该阶段受液相传质过程控制,同时也说明 Pd 在 ITO 表面的沉积符合三维成核模式。另外,根据 Cottrell 方程^[25] $[j(t) = I(t)/A = (nFD^{1/2}c)/(\pi^{1/2}t^{1/2})]$,其中, j 为电流密度, n 为电极反应的得失电子数($n=2$), c 为本体溶液的浓度, A 为电极的面积, F 为法拉第常数, D 为扩散系数]直线的斜率,可以计算出电位为 -0.8 V 时, $[\text{PdCl}_4]^{2-}$ 在溶液中的扩散系数(D)为 $2.19 \times 10^{-5} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ 。

在扩散控制条件下存在 2 种典型的多核生长机理,即连续成核和瞬时成核。根据 Scharifke 等^[25, 26]的理论模型,瞬时成核和连续成核的归一化电流可分别表示为

$$(I/I_m)^2 = 1.9542(t_m/t) \{1 - \exp[-1.2564(t/t_m)]\}^2 \quad (1)$$

$$(I/I_m)^2 = 1.2254(t_m/t) \{1 - \exp[-2.3367(t/t_m)^2]\}^2 \quad (2)$$

式中, I_m 和 t_m 分别为电流-时间曲线在最大电流密度处所对应的电流值和时间。

图4为不同沉积电位下 $(I/I_m)^2-t/t_m$ 曲线以及瞬时成核和连续成核的理论曲线。可见,沉积电位为 -0.1 V 时, Pd 在 ITO 表面的沉积符合扩散控制下的三维连续成核和生长模式^[27]。这与杨防祖等^[23]研究在不含添加剂的电解液中, Pd 在 GC 电极表面的电沉积过程一致。当沉积电位为 -0.2 V 时, $(I/I_m)^2-t/t_m$ 曲线介于瞬时成核和连续成核曲线之间;当沉积电位为 -0.3 V 时,实验的成核曲线与瞬时成核的理论曲线重合,这说明 Pd NPs 在 ITO 表面的沉积在 -0.3 V 时符合三维瞬时成核机理。沉积电位负移至 -0.4 V 时,仍符合瞬时成核机理。需要指出的是,在 -0.4 V 时,电流达到最大值之前($t/t_m < 1$)时, $(I/I_m)^2-t/t_m$ 曲线偏离瞬时成核曲线,这主要是由于此时的曲线受双电层充电电流影响较大,容易造成 $(I/I_m)^2-t/t_m$ 曲线的偏离。

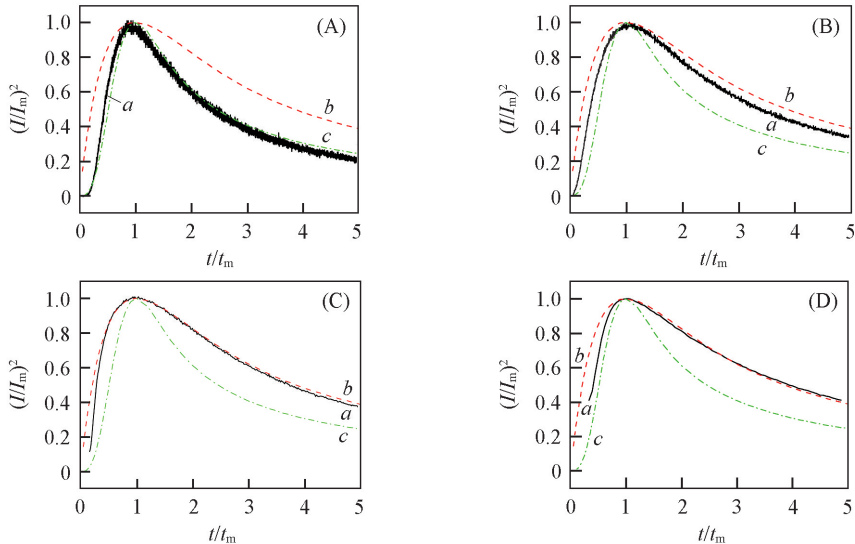


Fig. 4 Plots of $(I/I_m)^2$ vs. (t/t_m) (a), and instantaneous (b) and progressive (c) nucleation models under diffusion control for the current transients at different deposition potentials

Deposition potential/V: (A) -0.1 ; (B) -0.2 ; (C) -0.3 ; (D) -0.4 .

2.3 ITO 上 Pd 纳米粒子的形貌表征

图5为不同电位条件下沉积得到 Pd NPs 的 SEM 图。可见,随着电位负移, ITO 表面沉积 Pd NPs

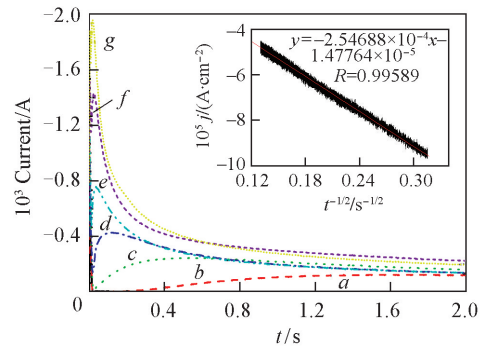


Fig. 3 Current vs. time for the deposition process of Pd on ITO at different potentials

Potential/V (vs. SCE): a. 0, b. -0.1 , c. -0.2 , d. -0.3 , e. -0.4 , f. -0.6 , g. -0.8 . Inset: j vs. $t^{-1/2}$ at the potential of -0.8 V.

的尺寸减小, 密度增大, 且 Pd NPs 接近半球形, 这是三维成核机理的理论基础. 当沉积电位为 -0.1 V 时, Pd NPs 尺寸不均匀, 粒径范围为 $30\sim75\text{ nm}$, 表现为连续成核机理, 这与图 4(A) 中 $(I/I_m)^2-t/t_m$ 曲线的结论一致; 沉积电位为 -0.3 V 时, Pd NPs 粒径平均为 15 nm , 密度大并且尺寸均匀, 表现为瞬时成核机理, 这也与图 4(C) 中 $(I/I_m)^2-t/t_m$ 曲线的结果一致. 当沉积电位为 -0.2 V 时, NPs 尺寸仍不均匀, 大的 NPs 较多且粒径为 $40\sim50\text{ nm}$, 小的 NPs 粒径为 20 nm 左右, 这可能是由于在 -0.2 V 时并不完全符合瞬时成核机理. 实验结果表明, 通过调节沉积电位可以控制 ITO 表面 Pd NPs 的尺寸和密度.

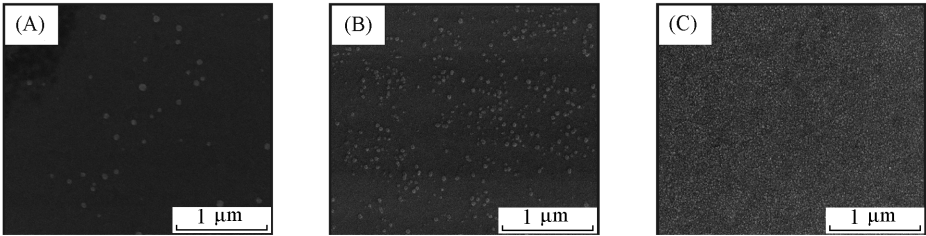


Fig. 5 FESEM images of electrodeposited Pd NPs on ITO surface with 10 s under different potentials
Deposition potential/V: (A) -0.1 ; (B) -0.2 ; (C) -0.3 .

图 6 为电位 -0.2 V 时沉积 10 和 60 s 的 Pd NPs/ITO 的 SEM 图. 随着沉积时间从 10 s 延长到 60 s, ITO 表面 Pd NPs 的粒径从 $40\sim50\text{ nm}$ 增大到 70 nm 左右, 密度减小. 这可能由于随着时间增长, Pd 倾向于在 Pd 纳米粒子上继续生长, 相邻的小岛会发生交叠使得粒子体积增大, 密度减少. 沉积时间的增长虽然对纳米粒子的尺寸和密度也会有影响, 但是纳米粒子的尺寸仍然均一.

2.4 ITO 上 Pd 纳米粒子的结构和性质表征

图 7(A) 为在 $1\text{ mmol/L H}_2\text{PdCl}_4 + 0.1\text{ mol/L KCl}$ 溶液中, 电位为 -0.2 V 时沉积 600 s 的 Pd NPs/ITO 的 XRD 谱图. 在 2θ 为 47.1° , 54.9° 和 81.3° 处出现的峰分别对应 Pd(111), Pd(200), Pd(220) 晶面的特征衍射峰, 这与标准卡(JCPDS, No. 46-1043)一致, 表明电沉积制备的 Pd NPs/ITO 与块状的 Pd 具有类似的面心立方 (fcc) 结构.

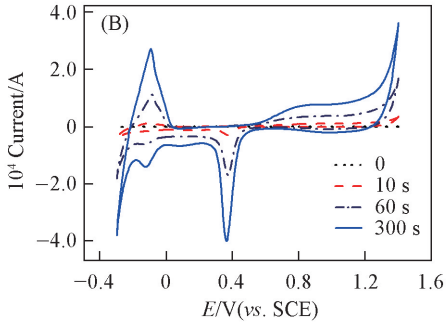
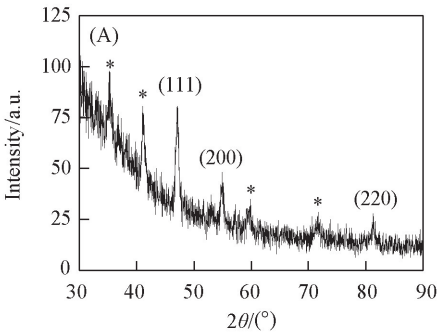


Fig. 7 XRD patterns of Pd NPs/ITO electrodeposited at -0.2 V for 600 s in $1\text{ mmol/L H}_2\text{PdCl}_4 + 0.1\text{ mol/L KCl}$ (A, peaks of ITO are marked with asterisks) and cyclic voltammograms of Pd NPs/ITO in $0.5\text{ mol/L H}_2\text{SO}_4$ at -0.2 V with different time(B)

Scan rate: 50 mV/s .

图 7(B) 是沉积不同时间得到的 Pd NPs/ITO 电极在 $0.5\text{ mol/L H}_2\text{SO}_4$ 中的 CV 曲线. 在 $0\sim-0.3\text{ V}$ 范围内, 阴极峰是 H 在 Pd 表面的吸附及析出, 同时 Pd 对 H 具有较强的吸收过程, 阳极过程对应的是 H 脱附^[28]. 电位正向扫描到 0.5 V 时, Pd NPs 表面开始吸附 O 或者 Pd 氧化成 $+2$ 或 $+4$ 价氧化物, 这与阳极的上限电位有关, 同时会发生 Pd 的部分溶出; 当电位负向扫描, 从 1.0 V 开始, $+4$ 价 Pd 的氧

化物被还原, 0.3 V 的还原峰对应的是+2 价 Pd 氧化物被还原^[29]. 同时可以看到, 随着沉积时间延长, 在-0.2 V 时 H 的吸/脱附现象更明显, Pd 氧化物的还原峰也增大, 这是由于 ITO 表面 Pd 的量增大, 从而增强了对 H 的吸/脱附的量. 在 H₂SO₄ 中的 CV 曲线表明电沉积制备的 Pd NPs/ITO 具有与 Pd 电极相似的电化学性质^[30].

2.5 Pd NPs/ITO 的电催化性质

在碱性溶液中, Pd 对乙醇有较高的电催化活性, 不同条件下电沉积制备的 Pd NPs/ITO 对乙醇的电催化氧化结果如图 8 所示.

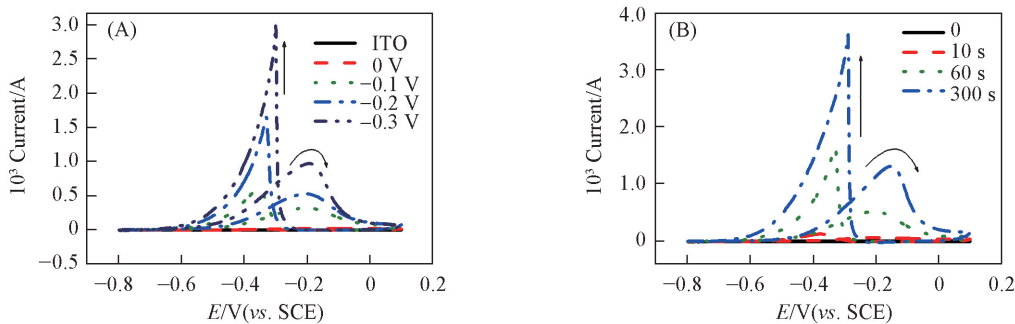


Fig. 8 Cyclic voltammograms of ethanol oxidation on ITO and Pd NPs/ITO electrode in 1.0 mol/L KOH solution containing 1.0 mol/L ethanol

(A) Pd deposited onto ITO surface at different potential for 60 s; (B) Pd deposited onto ITO surface at -0.2 V with different deposition time. Scan rate: 50 mV/s.

从图 8 可以看出, 空白的 ITO 电极对乙醇不具有催化活性. ITO 上沉积了 Pd NPs 之后, CV 曲线上都出现了乙醇氧化的 2 个特征峰^[31]. 从-0.65 V 开始氧化电流逐渐增大, 当电位达到-0.2 V 时氧化电流达到最大, 随后迅速减小. 这是因为从-0.8 V 开始正向扫描时, 乙醇分子会吸附在 Pd NPs 粒子表面, 发生部分氧化生成乙酰基, 在 pH = 14 的条件下, 大量吸附的 OH_{ad} 迅速与乙酰基作用生成乙酸盐^[32]; 从 0.1 V 反向扫描过程中在-0.3 V 时出现又一明显的氧化峰, 是由于在正电位扫描 Pd 表面被氧化的活性位点在回扫过程中重新被还原, 电极表面吸附的乙醇以及未被完全氧化的乙醇或乙醇氧化物此时被氧化. 同时, 由图 8 可以看出, 随沉积电位的负移和沉积时间的延长, Pd NPs/ITO 对催化乙醇氧化作用都明显增强. 因此, Pd NPs/ITO 电极具有很好的电化学催化乙醇活性, 在发展乙醇燃料电池方面具有一定的应用前景.

参 考 文 献

- [1] Schoofs F., Stappers L., Van H., Franssaer J.. *Funct. Mater. Lett.* [J], 2009, **2**(3): 107—112
- [2] Grden M., Piascik A., Koczorowski Z., Czerwinski A.. *J. Electroanal. Chem.* [J], 2002, **532**(1/2): 35—42
- [3] Antolini E.. *Energ. Environ. Sci.* [J], 2009, **2**(9): 915—931
- [4] LI Huan-Zhi (李焕之), SHEN Juan-Zhang (沈娟章), YANG Gai-Xiu (杨改秀), TANG Ya-Wen (唐亚文), LU Tian-Hong (陆天虹). *Chem. J. Chinese Universities* (高等学校化学学报) [J], 2011, **32**(7): 1445—1450
- [5] Kim B., Seo D., Lee J., Song H., Kwak J.. *Electrochem. Commun.* [J], 2010, **12**(10): 1442—1445
- [6] Thiagarajan S., Yang R., Chen S.. *Bioelectrochemistry* [J], 2009, **75**(2): 163—169
- [7] Das J., Kim H., Jo K., Kang H. P., Jon S., Lee K., Yang H.. *Chem. Commun.* [J], 2009, **47**(42): 6394—6396
- [8] Chang G., Oyama M., Hirao K.. *J. Phys. Chem. B* [J], 2006, **110**(41): 20362—20368
- [9] Fang C., Fan Y., Kong J. M., Zhang G. J., Linn L., Rafeah S.. *Sensor. Actuat. B-Chem.* [J], 2007, **126**(2): 684—690
- [10] Li S., Cao W., Xia J., Hu J., Li Q.. *Nucl. Instrum. Meth. B* [J], 2010, **268**(13): 2235—2240
- [11] Carlos P., Parola A. J., Pina F., Fonseca J., Freire C.. *Sol. Energ. Mat. Sol. C* [J], 2008, **92**(8): 980—985
- [12] Chen Z., Zu Y.. *Langmuir* [J], 2007, **23**(23): 11387—11390
- [13] Oyama M., Orimo A., Nouneh K.. *Electrochim. Acta* [J], 2009, **54**(22): 5042—5047
- [14] Chen X. M., Lin Z. J., Chen D. J., Jia T. T., Cai Z. M., Wang X. R., Chen X., Chen G. N., Oyama M.. *Biosens. Bioelectron.* [J], 2010, **25**(7): 1803—1808
- [15] Cheng C., Lee I., Shen W., Lin C., Chen J.. *J. Laser. Micro. Nanoen.* [J], 2010, **5**(3): 213—217

- [16] Shah S. , Howland M. , Chen L. , Silangeruz J. , Verkhoturov S. , Schweikert E. , Parikh A. , Revzin A. . ACS Appl. Mater. Inter. [J] , 2009, **1**(11) : 2592—2601
- [17] Oyama M. . Anal. Sci. [J] , 2010, **26**(1) : 1—12
- [18] Wang Y. , Deng J. , Di J. , Tu Y. . Electrochem. Commun. [J] , 2009, **11**(6) : 1034—1037
- [19] Shao M. , Yu T. , Odell J. H. , Jin M. , Xia Y. . Chem. Commun. [J] , 2011, **47**(23) : 6566—6568
- [20] Erikson H. , Sarapuu A. , Tammeveski K. , Solla-Gullón J. , Feliu J. M. . Electrochem. Commun. [J] , 2011, **13**(7) : 734—737
- [21] Jin M. , Zhang H. , Xie Z. , Xia Y. . Angew. Chem. Int. Ed. [J] , 2011, **50**(34) : 7850—7854
- [22] WU Hui-Huang(吴辉煌), XU Shu-Kai(许书楷), ZHOU Shao-Min(周绍民). Acta Phys. Chim. Sin. (物理化学学报)[J], 1985, **1**(4) : 357—363
- [23] YANG Fang-Zu(杨防祖), HUANG Ling(黄令), XU Shu-Kai(许书楷), ZHOU Shao-Min(周绍民). Acta Phys. Chim. Sin. (物理化学学报)[J], 2004, **20**(5) : 463—467
- [24] TANG Jing(汤敬), TIAN Xiao-Chun(田晓春), ZHOU Fu-Qing(周富庆), LIU Yue-Qiang(刘跃强), LIN Jian-Hang(林建航). Acta Phys. Chim. Sin. (物理化学学报)[J], 2011, **27**(3) : 641—646
- [25] Mostany J. , Mozota J. , Scharifker B. R. . J. Electroanal. Chem. [J] , 1984, **177**(1/2) : 25—37
- [26] Scharifker B. R. , Mostany J. . J. Electroanal. Chem. [J] , 1984, **177**(1/2) : 13—23
- [27] Gimeno Y. , Hernández Creus A. , Carro P. , González S. , Salvarezza R. C. , Arvia A. J. . J. Phys. Chem. B[J] , 2002, **106**(16) : 4232—4244
- [28] Bartlett P. N. , Marwan J. . PCCP[J] , 2004, **6**(11) : 2895—2898
- [29] Zhang A. , Gaur M. , Birss V. . J. Electroanal. Chem. [J] , 1995, **389**(1/2) : 149—159
- [30] Grden M. , Lukaszewski M. , Jerkiewicz G. , Czerwinski A. . Electrochim. Acta[J] , 2008, **53**(26) : 7583—7598
- [31] Xu C. , Tian Z. , Chen Z. , Jiang S. . Electrochem. Commun. [J] , 2008, **10**(2) : 246—249
- [32] FANG Xiang(方翔), SHEN Pei-Kang(沈培康). Acta Phys. Chim. Sin. (物理化学学报)[J], 2009, **25**(9) : 1933—1938

Nucleation Mechanism and Electrocatalysis of Pd NPs onto ITO Electrode in the Electrochemical Deposition Process

TANG Jing^{1*}, TIAN Xiao-Chun¹, LIU Yue-Qiang¹, LIN Jian-Hang²

- (1. *Key Laboratory of Analysis and Detection Technology for Food Safety, Ministry of Education and Fujian Province, College of Chemistry and Chemical Engineering, Fuzhou University, Fuzhou 350108, China;*
2. *Instrumental Measurement and Analysis Center, Fuzhou University, Fuzhou 350002, China*)

Abstract Pd nanoparticles(NPs) electrodeposited onto indium tin oxide(ITO) surface were applied to the study of the electrocatalytic activity of ethanol. Firstly, cyclic voltammetry and chronoamperometry were employed to study the deposition mechanism at the initial stage of Pd electrodeposition on ITO. The deposition process was irreversible which was controlled by the diffusion of $[\text{PdCl}_4]^{2-}$, and the diffusion coefficient of $[\text{PdCl}_4]^{2-}$ was calculated to be $2.19 \times 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{s}$. Comparing the current transient data at different potentials with those predicted by the instantaneous and progressive nucleation models under diffusion control, progressive three-dimensional nucleation mechanism was proposed for the nucleation of Pd on ITO at -0.1 V . The mechanism changed to the instantaneous nucleation mode at -0.3 V . FESEM images of the electrodeposits show that the size of Pd NPs is affected by the deposition potential and the deposition period. Secondly, the structure of Pd NPs was analyzed with XRD and the electrochemical behavior on ITO was studied in the solution of $0.5 \text{ mol/L H}_2\text{SO}_4$, respectively. Finally, the obtained Pd NPs/ITO were applied in the electrocatalysis of 1.0 mol/L ethanol in alkaline solution, which displayed superior electrocatalytic activity.

Keywords Indium tin oxide(ITO); Pd nanoparticles(Pd NPs); Nucleation mechanism; Electrocatalysis
(Ed. : S, Z)