

# Au/Ni 双金属纳米颗粒的制备及其催化制氢活性

王小凤<sup>1</sup>, 曹迎楠<sup>2,3</sup>, 孙少瑞<sup>4</sup>, 黄自力<sup>1</sup>, 张海军<sup>2,3</sup>, 张少伟<sup>2,3</sup>

(1. 武汉科技大学 冶金矿产资源高效利用与造块湖北省重点实验室, 湖北 武汉 430081)

(2. 武汉科技大学 材料与冶金学院, 湖北 武汉 430081)

(3. 武汉科技大学 耐火材料与高温陶瓷国家重点实验室培育基地, 湖北 武汉 430081)

(4. 北京工业大学, 北京 100124)

**摘要:** 采用化学共还原法制备了聚乙烯吡咯烷酮(PVP)保护的 Au/Ni 双金属纳米颗粒, 采用 UV-Vis、TEM 对所合成的纳米颗粒进行了表征, 研究了双金属纳米颗粒的化学组成对其催化水解 NaBH<sub>4</sub> 制氢活性的影响。结果表明: 所制备的 Au/Ni 双金属纳米颗粒的平均粒径为 2.9~4.2 nm, Au/Ni 双金属纳米颗粒的催化活性高于 Au 和 Ni 单金属纳米颗粒的活性, Au<sub>50</sub>Ni<sub>50</sub> 双金属纳米颗粒的催化活性最高, 30 °C 时其催化活性数值达到 550 mol-H<sub>2</sub> h<sup>-1</sup> mol<sup>-1</sup>。XPS 和密度泛函理论(DFT)的结果都表明: Au/Ni 双金属纳米颗粒优异的催化性能可归因于电荷转移效应, Ni 原子与 Au 原子之间发生的电子转移使得 Au 原子带负电而 Ni 原子带正电, 荷电的 Au 和 Ni 原子成为催化反应的活性中心。Au<sub>50</sub>Ni<sub>50</sub> 双金属纳米颗粒催化水解 NaBH<sub>4</sub> 制氢的活化能为 61.9 kJ/mol。

**关键词:** Au/Ni; 双金属纳米颗粒; 制氢; 催化活性

中图分类号: TG146.3<sup>+</sup>1

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2015)03-0753-06

液相化学储氢材料<sup>[1]</sup>(硼氢化钠(NaBH<sub>4</sub>), 硼烷氨(NH<sub>3</sub>BH<sub>3</sub>), 水合肼(N<sub>2</sub>H<sub>4</sub>·H<sub>2</sub>O)等)因具有储氢量高和方便存储等优点而引起了研究人员的广泛关注。NaBH<sub>4</sub> 作为液相储氢材料的优点在于<sup>[2]</sup>: (1) 储氢效率高, 理论储氢量为 10.8% (质量分数); (2) 制氢过程安全, 水解副产物 NaBO<sub>2</sub> 可回收利用; (3) 可在室温甚至更低温度下按需即时地反应制氢; (4) 获得的氢气纯度高, 不含对燃料电池有害的气体, 可直接作为燃料电池的燃料。

Schlesinger<sup>[3]</sup>首次研究了 NaBH<sub>4</sub> 的水解制氢。U. Tetsuo<sup>[4]</sup>的研究表明, PVP 稳定的 Ni 纳米催化剂具有很好的催化水解 NaBH<sub>4</sub> 制氢的活性。贵金属纳米颗粒(Pt、Pd、Ru 和 Rh)<sup>[5-7]</sup>作为催化剂水解 NaBH<sub>4</sub> 制氢一般具有很高的催化活性, 但过高的成本限制了其应用范围。Au 在很长的一段时间内被认为是惰性的, 不可能作为催化剂加以应用。自从 Haruta 报道负载在一些氧化物上的 2~5 nm 金纳米颗粒对 CO 氧化反应具有比 Pt、Pd 催化剂更高的催化活性以来, 纳米 Au 催化剂的研究引起了研究人员的极大关注<sup>[8]</sup>。双金属纳米颗粒往往具有比单金属纳米颗粒更优异的催化性能<sup>[9]</sup>。Zhang Haijun<sup>[10]</sup>等人制得了平均粒径只有 1.4 nm 的

Ag/Au 双金属纳米颗粒, 该纳米颗粒的葡萄糖催化活性是相同粒径的 Au 纳米颗粒的 4 倍。Jae<sup>[11]</sup>的研究发现, Ni/B 纳米催化剂催化水解 NaBH<sub>4</sub> 的活性远高于 Ni 纳米催化剂。Ferreira<sup>[12]</sup>的研究表明, Ni/Ru 催化剂具有比 Ru 纳米催化剂更高的催化水解 NaBH<sub>4</sub> 制氢速率。

本研究采用化学共还原工艺制备了一系列 Au/Ni 双金属纳米颗粒, 考察了双金属纳米催化剂的化学组成对其催化水解 NaBH<sub>4</sub> 制氢活性的影响, 并根据 XPS 和 DFT 的结果分析了 Au/Ni 双金属纳米颗粒催化性能高于 Au 和 Ni 单金属纳米颗粒的原因。

## 1 实验

实验所用的化学试剂有分析纯的氯金酸(99.9%, HAuCl<sub>4</sub>·4H<sub>2</sub>O)、氯化镍(99.0%, NiCl<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O)、氢氧化钠(96.0% NaOH)、硼氢化钠(96.0% NaBH<sub>4</sub>)和化学纯的 PVP(聚乙烯吡咯烷酮, K30, MW=30 000)。以 Au<sub>50</sub>Ni<sub>50</sub> 双金属纳米颗粒为例, 其制备过程如下: 将 25 mL, 浓度为 0.66 mol/L 的 HAuCl<sub>4</sub>·4H<sub>2</sub>O 溶液与 25 mL, 浓度为 0.66 mmol/L 的 NiCl<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O 溶液在 0 °C 下均匀混合, 而后加入 50 mL 浓度为 66 mmol/L 的 PVP 溶液

收稿日期: 2014-03-20

基金项目: 国家自然科学基金面上项目(5127188)

作者简介: 王小凤, 女, 1988 年生, 硕士生, 武汉科技大学冶金矿产资源高效利用与造块湖北省重点实验室, 湖北 武汉 430081, E-mail: 547952491@qq.com

搅拌 30 min 后, 再向混合溶液中以快速注射的方式加入 10 mL 浓度为 16.5 mmol/L 的 NaBH<sub>4</sub> 溶液(NaBH<sub>4</sub> 溶液注射时间在 5 s 以内), 然后再在 0℃ 下搅拌 1 h 得到 Au/Ni 双金属纳米颗粒。Au/Ni 双金属纳米颗粒的制备条件如表 1 所示。

将所制备的双金属纳米颗粒溶胶置于石英比色皿中, 采用 Shimadzu 2550 紫外-可见光分析仪测定其 UV-Vis 吸收光谱。波长测定范围为 200~800 nm, 波长扫描间隔为 0.5 nm。

采用 FEI 公司的 Tecnai G<sup>2</sup> 50-S-TWIN TEM 型透射电子显微镜(TEM)分析 Au/Ni 双金属纳米颗粒的粒径、形貌及粒度分布, 操作电压为 80 kV。将金属纳米胶体直接滴在覆盖有有机膜的铜网上, 自然干燥后制得 TEM 试样。统计测量至少 200 个纳米颗粒的粒径大小, 并在此基础上计算该金属纳米颗粒催化剂的平均直径和标准方差, 绘出粒度分布图。

采用 VG Multilab2000 X 射线光电子能谱仪来分析纳米颗粒表面元素组成及其价态, 激发源为 Al K $\alpha$  射线, 结合能采用污染碳 C1s 284.6 eV 为参考基准进行校准。

采用密度泛函理论(DFT)计算 Au/Ni 双金属纳米颗粒中 Au 和 Ni 原子的带电状态。

通过测定 H<sub>2</sub> 释放体积的方法来表征所制备的双金属纳米颗粒的催化活性。Au/Ni 双金属纳米颗粒催化 NaBH<sub>4</sub> 制氢的过程如下: 向二口烧瓶中加入所制备的 Au/Ni 双金属纳米颗粒, 调节水浴温度为 30℃, 通过分液漏斗向烧瓶中加入 10 mL 浓度为 30 mmol/L 的碱性 NaBH<sub>4</sub> 溶液(pH12), 待催化反应开始后, 通过排水法测量并记录氢气的产生量。

## 2 结果与讨论

### 2.1 催化剂的表征

图 1 为所制备的 Au/Ni 双金属纳米溶胶的 UV-Vis 吸收光谱。由图可知: Au 纳米溶胶在 520 nm 左右出

表 1 Au/Ni 双金属纳米颗粒的制备条件

Table 1 Preparation conditions of Au/Ni bimetallic nanoparticles

Sample	Au/Ni	Concentration of [Au <sup>3+</sup> ] and [Ni <sup>2+</sup> ]/mmol L <sup>-1</sup>	PVP/[Au <sup>3+</sup> +Ni <sup>2+</sup> ] mol ratio	NaBH <sub>4</sub> /[Au <sup>3+</sup> +Ni <sup>2+</sup> ] mol ratio
AN-1	100/0	0.66	100/1	5/1
AN-2	90/10	0.66	100/1	5/1
AN-3	80/20	0.66	100/1	5/1
AN-4	50/50	0.66	100/1	5/1
AN-5	20/80	0.66	100/1	5/1
AN-6	10/90	0.66	100/1	5/1
AN-7	0/100	0.66	100/1	5/1

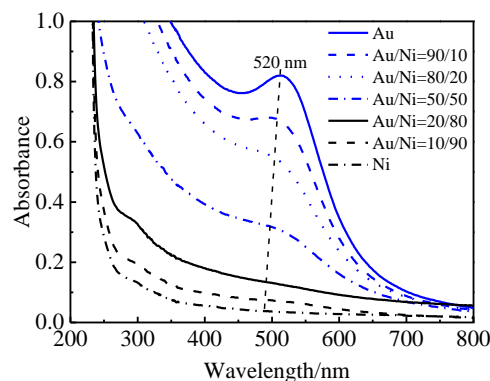


图 1 Au/Ni 双金属纳米溶胶的 UV-Vis 吸收光谱

Fig.1 UV-Vis spectra of colloidal dispersions of Au/Ni nanoparticles with various contents of Ni

现 1 个吸收峰<sup>[13]</sup>, Ni 纳米溶胶在可见光区则基本没有吸收峰。当 Au 的含量大于 50% 时, 520 nm 处的吸收峰强度随着 Au 含量的减少而降低。当 Au 含量小于 50% 时, Au/Ni 双金属纳米颗粒的 UV-Vis 吸收光谱上 520 nm 处的共振吸收峰消失。从 UV-Vis 的结果可推测出所制备的双金属纳米颗粒的结构不应该是核/壳结构(Au 核/Ni 壳或 Ni 核/Au 壳)。

图 2 为 Au、Ni 单金属纳米颗粒的物理混合溶胶和 Au<sub>50</sub>Ni<sub>50</sub> 双金属纳米溶胶的 UV-Vis 吸收光谱。从图中可以清楚的看出: Au<sub>50</sub>Ni<sub>50</sub> 双金属纳米溶胶的 UV-Vis 曲线和相同化学计量的 Au 和 Ni 单金属纳米颗粒物理混合溶胶的 UV-Vis 曲线完全不相同, 混合溶胶的 UV-Vis 曲线上存在着明显的共振峰而 Au<sub>50</sub>Ni<sub>50</sub> 双金属纳米溶胶的共振峰则很弱, 这说明实验所制备的金属纳米颗粒是双金属纳米颗粒, 而不是 Au 和 Ni

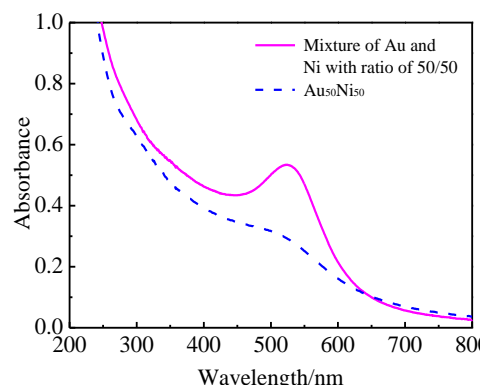


图 2 Au<sub>50</sub>Ni<sub>50</sub> 双金属纳米溶胶和 Au、Ni 单金属纳米颗粒物理混合溶胶(50/50)的 UV-Vis 吸收光谱

Fig.2 UV-Vis spectra of colloidal dispersions of Au/Ni bimetallic nanoparticles and the physical mixture of monometallic ones

纳米颗粒的混合物。

为了进一步证实所制备的催化剂为双金属纳米颗粒,又测定了  $\text{Au}_{50}\text{Ni}_{50}$ 、Au、Ni 与及 Au 和 Ni 的物理混合物(50:50)等纳米溶胶的催化活性,实验结果如图 3 所示,  $\text{Au}_{50}\text{Ni}_{50}$  双金属纳米溶胶的催化活性不仅远高于 Au 和 Ni 单金属纳米溶胶的活性,而且几乎是 Au 和 Ni 纳米颗粒物理混合溶胶的 2 倍。该实验结果进一步表明了所制备的  $\text{Au}_{50}\text{Ni}_{50}$  是一种双金属的纳米颗粒,而不是由 2 种金属纳米颗粒组成的混合物。

实验制备的 Au/Ni 双金属纳米颗粒的 TEM 结果及其粒度分布如图 4 所示。结果表明:单金属 Au 颗粒平均直径为 2.5 nm,而同样方法制备的 Ni 纳米颗粒的平均粒径相对较大,大约在几十个纳米。这表明:采用  $\text{NaBH}_4$  还原工艺可以制备出粒径细小的 Au 纳米颗粒,但很难制备出粒径细小的 Ni 纳米颗粒。 $\text{Au}_{90}\text{Ni}_{10}$ 、 $\text{Au}_{80}\text{Ni}_{20}$ 、 $\text{Au}_{50}\text{Ni}_{50}$ 、 $\text{Au}_{20}\text{Ni}_{80}$  和  $\text{Au}_{10}\text{Ni}_{90}$  纳米颗粒的平均粒径分别为 3.5、3.9、3.3、2.9 和 4.2 nm,其粒度分布狭窄,颗粒尺寸大小基本均匀。双金属纳米颗粒的 TEM 照片中不存在像 Ni 纳米颗粒中的大颗粒。这些结果说明所制备的双金属纳米颗粒中并不含有单独的 Ni 金属纳米颗粒,进一步证实了所制备的催化剂是一种双金属纳米颗粒。结合图 1 及图 4 的实验结果,认为实验制备的 Au/Ni 双金属纳米颗粒应该具有“合金”型的结构。

同时也尝试采用 TEM-EDS 等方法来进一步表征

双金属纳米溶胶的结构,但是由于所制备的双金属纳米颗粒大多在 2.0 nm 左右,目前尚无法找到电子束斑足够小(约 1 nm)的能谱来进一步表征所制备催化剂的结构。尽管如此,从图 1~图 4 的实验结果也可以判断实验所制备的催化剂是一种双金属的纳米溶胶。

## 2.2 化学组成对 Au/Ni 双金属纳米颗粒催化 $\text{NaBH}_4$ 水解制氢活性的影响

所制备的 Au/Ni 双金属纳米颗粒催化水解  $\text{NaBH}_4$  制氢活性如图 5 所示。结果表明:(1) Au 纳米颗粒的

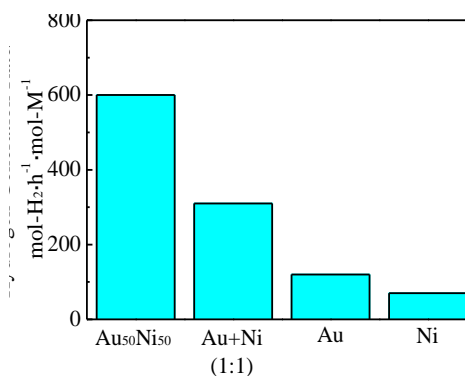


图 3 Au 和 Ni 单金属纳米溶胶、 $\text{Au}_{50}\text{Ni}_{50}$  双金属纳米溶胶及 Au 和 Ni 金属纳米颗粒物理混合物(50:50, 摩尔比)的催化活性对比

Fig.3 Catalytic activity of Au and Ni, and  $\text{Au}_{50}\text{Ni}_{50}$  nanoparticles and a physical mixture of Au nanoparticles and Ni nanoparticles (50:50, molar ratio)

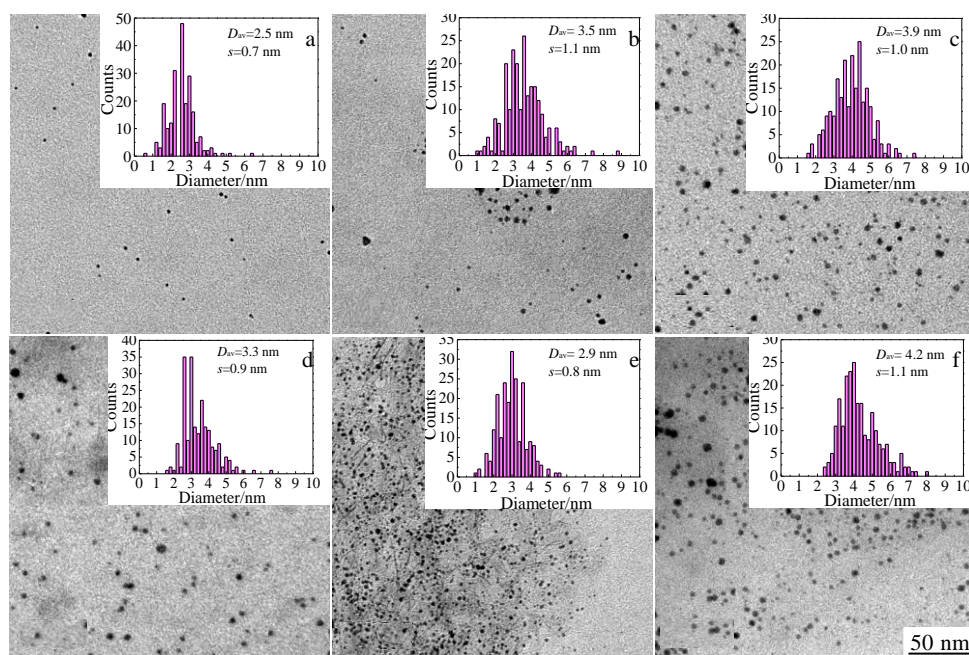


图 4 Au、 $\text{Au}_{90}\text{Ni}_{10}$ 、 $\text{Au}_{80}\text{Ni}_{20}$ 、 $\text{Au}_{50}\text{Ni}_{50}$ 、 $\text{Au}_{20}\text{Ni}_{80}$  和  $\text{Au}_{10}\text{Ni}_{90}$  纳米颗粒的 TEM 照片及粒度分布图  
Fig.4 TEM images and diameter distribution histograms of Au (a),  $\text{Au}_{90}\text{Ni}_{10}$  (b),  $\text{Au}_{80}\text{Ni}_{20}$  (c),  $\text{Au}_{50}\text{Ni}_{50}$  (d),  $\text{Au}_{20}\text{Ni}_{80}$  (e), and  $\text{Au}_{10}\text{Ni}_{90}$  (f) nanoparticles

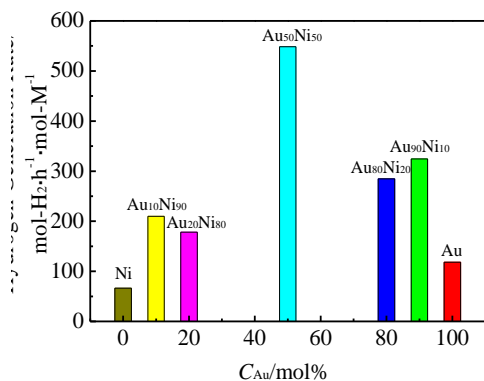


图 5 化学组成对 Au/Ni 双金属纳米颗粒催化 NaBH<sub>4</sub> 水解制氢活性的影响

Fig.5 Influence of metal composition on the hydrogen generation from the hydrolysis reaction of alkaline NaBH<sub>4</sub> solution of Au/Ni BNPs

催化活性高于 Ni 纳米颗粒的活性。(2) Au/Ni 双金属纳米颗粒的催化活性高于 Au 和 Ni 单金属纳米颗粒的活性。(3) Au<sub>50</sub>Ni<sub>50</sub> 双金属纳米颗粒的催化活性最高, 其数值达到 550 mol-H<sub>2</sub> h<sup>-1</sup> mol-M<sup>-1</sup>, 是 Au 和 Ni 单金属纳米颗粒的 4 倍。

双金属纳米颗粒具有较好的催化活性的原因可归结为电荷转移效应<sup>[14,15]</sup>。在 Au/Ni 双金属纳米颗粒中, Au 原子与 Ni 原子相互作用并发生电荷转移, 使得 Au 原子带负电而 Ni 原子带正电。这些带电性不同的 Au 原子和 Ni 原子进而成为水解 NaBH<sub>4</sub> 制氢反应的催化活性中心。推测, 双金属纳米颗粒中带负电的 Au 原子可能会有利于 H<sub>2</sub>O 中 H-O 键的断裂, 因为 H<sub>2</sub>O 中的 H 为+1 价态; 而带正电的 Ni 原子则有利于 NaBH<sub>4</sub> 中 B-H 键的断裂, 众所周知, NaBH<sub>4</sub> 中 H 为-1 价态; H-O 键的断裂生成的 H 原子和 B-H 键的断裂生成的 H 原子结合生成 H<sub>2</sub>。对“合金”型 Au<sub>50</sub>Ni<sub>50</sub> 双金属纳米颗粒而言, Au 原子和 Ni 原子均匀分布于其中, 因此 Au 原子和 Ni 原子之间的相互作用可使所有的原子都带电, 这些带负电的 Au 原子和带正电的 Ni 原子均能成为催化剂的活性中心, 导致其具有高的催化活性。而对于“合金”型 Au<sub>80</sub>Ni<sub>20</sub> 或 Au<sub>20</sub>Ni<sub>80</sub> 双金属纳米颗粒而言, 其中 Ni 原子或 Au 原子含量低, 只能使部分原子荷正电或荷负电, 进而导致催化活性中心少, 因此其催化活性也就不如 Au<sub>50</sub>Ni<sub>50</sub> 双金属纳米颗粒的好, Au/Ni 双金属纳米颗粒中的电荷转移效应示意图如图 6 所示。

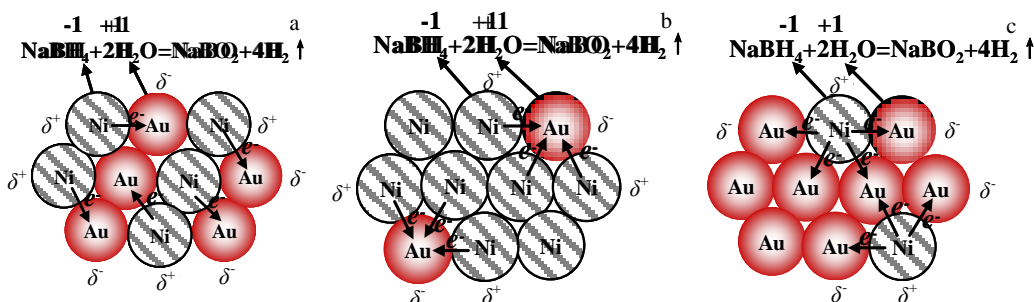


图 6 Au/Ni 双金属纳米颗粒原子间电荷转移示意图

Fig.6 Schematic illustration of electronic charge transfer effects in Au/Ni BNPs : (a) Au<sub>50</sub>Ni<sub>50</sub>, (b) Au<sub>20</sub>Ni<sub>80</sub>, and (c) Au<sub>80</sub>Ni<sub>20</sub>

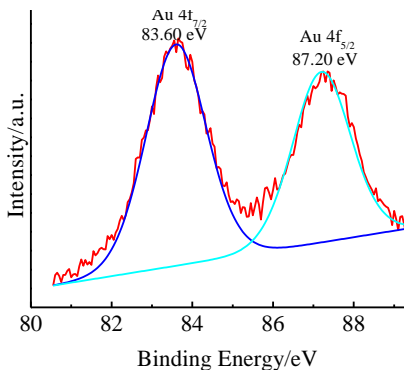


图 7 Au<sub>50</sub>Ni<sub>50</sub> 双金属纳米颗粒的 Au 4f XPS 核心层光谱(R<sub>PVP</sub>=5)

Fig.7 Au 4f XPS core level spectra recorded from Au<sub>50</sub>Ni<sub>50</sub> BNPs synthesized with low content of PVP (R<sub>PVP</sub>=5)

为了证实 Au/Ni 双金属纳米颗粒中存在着带负电的 Au 原子, 采用 XPS 测定了 Au<sub>50</sub>Ni<sub>50</sub> 双金属纳米颗粒中 Au 的结合能。Au<sub>50</sub>Ni<sub>50</sub> 双金属纳米颗粒中的 XPS 谱如图 7 所示。从图中可以看出, Au 的 XPS 图谱在 83.60 和 87.20 eV 处出现 2 个 4f 的峰, 分别对应于 Au 4f<sub>7/2</sub> 和 Au 4f<sub>5/2</sub>, 对应零价态的 Au, 且 Au 4f<sub>5/2</sub> 的结合能比块状 Au<sup>0</sup> 的 Au 4f<sub>5/2</sub> 的结合能(87.63 eV)小了 0.43 eV, 其 Au 4f<sub>7/2</sub> 的结合能也比块状 Au<sup>0</sup> 的相应结合能(83.95 eV)小了 0.35 eV, 这说明所制备的 Au<sub>50</sub>Ni<sub>50</sub> 双金属纳米颗粒中的 Au 原子确实带负电。为了进一步验证荷负电的 Au 原子和荷正电的 Ni 原子的存在, 又采用密度泛函理论(DFT)对 Au/Ni 双金属纳米颗粒中原子的带电状态进行了研究。目前, 由于理论和技

术手段的限制, 尚无法计算粒径较大的纳米颗粒(如 3.0 nm, 约由 561 个原子组成)中各原子的带电状态。因此初步对由 55 个原子的组成的 Au<sub>12</sub>Ni<sub>43</sub> 合金纳米颗粒中各个原子的带电状态进行了计算, 其结果如图 8 所示。DFT 的计算结果表明, Au/Ni 双金属纳米颗粒中 Au 原子确定带负电而 Ni 原子则带正电。

### 2.3 动力学研究

图 9 为 NaBH<sub>4</sub> 浓度对 Au<sub>50</sub>Ni<sub>50</sub> 双金属纳米颗粒催化水解 NaBH<sub>4</sub> 制氢活性的影响。结果表明, 水解过程的催化反应速率与 NaBH<sub>4</sub> 的浓度无关, 这说明 Au<sub>50</sub>Ni<sub>50</sub> 双金属纳米颗粒催化 NaBH<sub>4</sub> 的水解反应是零级反应。该结果与以 Ni<sub>x</sub>B (x=4~5) 催化剂催化水解 NaBH<sub>4</sub> 制氢时的结果是一致的<sup>[16]</sup>。

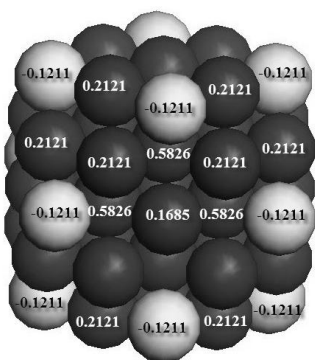


图 8 Ni<sub>43</sub>Au<sub>12</sub> 双金属纳米颗粒的电子结构的 DFT 计算(顶点位置的黄色小球代表 Au 原子, 其它位置的蓝色小球代表 Ni 原子)(颜色见网络版)

Fig.8 DFT calculations of electronic structure of Ni<sub>43</sub>Au<sub>12</sub> BNPs (Yellow balls at top site, Au; and blue balls at face and edge site, Ni)

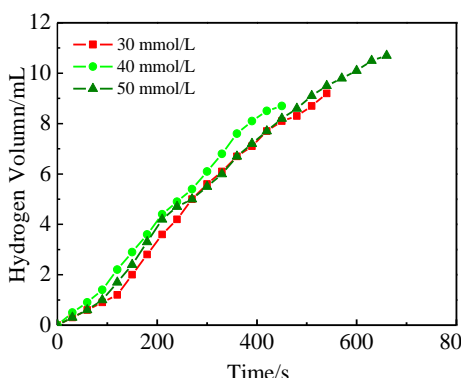


图 9 NaBH<sub>4</sub> 浓度对 Au<sub>50</sub>Ni<sub>50</sub> 双金属纳米颗粒催化 NaBH<sub>4</sub> 水解制氢活性的影响

Fig.9 Influence of NaBH<sub>4</sub> concentrations on the hydrogen generation from the hydrolysis reaction of an alkaline NaBH<sub>4</sub> solution of Au<sub>50</sub>Ni<sub>50</sub> BNPs

Au<sub>50</sub>Ni<sub>50</sub> 双金属纳米颗粒催化 NaBH<sub>4</sub> 水解的速度常数(lnK)与反应温度(1/T)之间的关系如图 10 所示。可以看出实验条件下 lnK 与 1/T 之间均呈现出良好的线性关系。根据式(1)的阿累尼乌斯方程:

$$K=A_e-E_a/RT \tag{1}$$

可计算得到该催化反应的表现活化能 E<sub>a</sub> 为 61.9 kJ/mol。Kaufman<sup>[17]</sup>等研究了不同纳米催化剂催化水解 NaBH<sub>4</sub> 制氢反应的活化能。结果表明, Ni 催化剂催化 NaBH<sub>4</sub> 水解时反应活化能为 71 kJ/mol。这表明, 和 Ni 纳米催化剂相比, Au/Ni 双金属纳米颗粒是一种更优异的 NaBH<sub>4</sub> 水解反应催化剂。

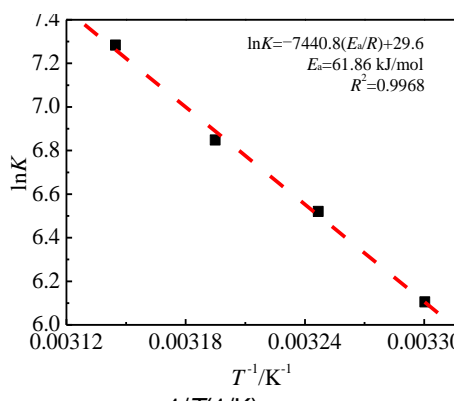


图 10 Au<sub>50</sub>Ni<sub>50</sub> 双金属纳米颗粒催化水解 NaBH<sub>4</sub> 制氢的 lnK 与 1/T 之间的关系

Fig.10 Linear fit of lnK to 1/T of Au<sub>50</sub>Ni<sub>50</sub> catalyst for hydrogen generation from NaBH<sub>4</sub>

## 3 结 论

1) 采用快速注射 NaBH<sub>4</sub> 的方法制备了一系列 Au/Ni 双金属纳米颗粒催化剂, 其粒径在 2.9~4.2 nm 之间。

2) 所制备的 Au/Ni 双金属纳米颗粒具有比 Au 和 Ni 单金属纳米颗粒更佳的催化水解 NaBH<sub>4</sub> 制氢活性, Au<sub>50</sub>Ni<sub>50</sub> 双金属纳米颗粒的催化活性可以达到 550 mol-H<sub>2</sub> h<sup>-1</sup> mol-M<sup>-1</sup>。其催化水解 NaBH<sub>4</sub> 制氢的活化能为 61.9 kJ/mol。

3) Au/Ni 双金属纳米颗粒较高的催化活性主要是由于其中存在着带负电的 Au 原子和带正电的 Ni 原子, 这些带电原子成为了催化反应的活性中心。

### 参考文献 References

[1] Zhang Yangchuan(张羊换), Ren Huiping(任慧平), Hou Zhonghui(侯忠辉) *et al. Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2012, 41(9): 1516  
 [2] Zhang Yangchuan(张羊换), Hu Feng(胡峰), Liu Zhuocheng

- (刘卓承) *et al. Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2012, 41(4): 565
- [3] Schlesinger H I, Brown H C, Finholt A E *et al. Journal of the American Chemical Society*[J], 1953, 75: 215
- [4] Tetsuo U, Yan Junmin, Zhang Xinbo *et al. International Journal of Hydrogen Energy*[J], 2009, 34: 3816
- [5] Wu Chuan, Yang Huaming, Yi Baolian. *Catalysis Today*[J], 2004, 93: 477
- [6] Özkar S, Zahmakıran M. *Journal of Alloys and Compounds*[J], 2005, 404-406: 728
- [7] Jiang Hailong, Sanjay K, Yan Junmin *et al. Chem Sus Chem*[J], 2010, 3: 541
- [8] Haruta M, Kobayashi T, Sano H *et al. Chemistry Letters*[J], 1987, 16: 405
- [9] Wang Xiangyu, Chen Chao, Chang Ying *et al. Journal of Hazardous Materials*[J], 2010, 22(2): 815
- [10] Zhang Haijun, Okuni J, Toshima N. *Journal of Colloid and Interface Science*[J], 2011, 354(13): 131
- [11] Jae K L, Ann H, Yi Y *et al. Catalysis Communications*[J], 2011, 16: 120
- [12] Pinto A M F R, Ferreira M J F, Fernandes V R *et al. Catalysis Today*[J], 2011, 170: 40
- [13] Zhang Haijun, Toshima N. *Applied Catalysis A-General*[J], 2012, 447-448: 81
- [14] Zhang Haijun, Tatsuya W, Mitsutaka O *et al. Nature Materials*[J], 2012, 11: 49
- [15] Zhang Haijun, Okuni J, Toshima Stable N. *The Journal of Physical Chemistry C*[J], 2011, 115: 14 883
- [16] Dong Hua, Yang Hanxi, Ai Xinping *et al. International Journal of Hydrogen Energy*[J], 2003, 28: 1095
- [17] Kaufman C M, Sen B. *Journal of the Chemical Society, Dalton Transactions*[J], 1985, 2: 307

## Preparation and Catalytic Activity of Au/Ni Bimetallic Nanoparticles for Hydrogen Generation from the Hydrolysis Reaction of Alkaline NaBH<sub>4</sub> Solution

Wang Xiaofeng<sup>1</sup>, Cao Yingnan<sup>2,3</sup>, Sun Shaorui<sup>4</sup>, Huang Zili<sup>1</sup>, Zhang Haijun<sup>2,3</sup>, Zhang Shaowei<sup>2,3</sup>

(1. Hubei Key Laboratory for Efficient Utilization and Agglomeration of Metallurgical Mineral Resources, Wuhan University of Science and Technology, Wuhan 430081, China)

(2. College of Materials and Metallurgy, Wuhan University of Science and Technology, Wuhan 430081, China)

(3. State Key Laboratory Breeding Base of Refractory and Ceramics, Wuhan University of Science and Technology, Wuhan 430081, China)

(4. Beijing University of Technology, Beijing 100124, China)

**Abstract:** Poly(N-vinyl-2-pyrrolidone) (PVP)-protected Au/Ni bimetallic nanoparticles (BNPs) were prepared using a chemical reduction method. The obtained BNPs were characterized by Ultraviolet-visible spectrophotometry (UV-Vis) and transmission electron microscopy (TEM). The effects of metal compositions on the hydrolysis reaction of the alkaline NaBH<sub>4</sub> solution were studied. The results indicate that the prepared Au/Ni BNPs have an average size of 2.9~4.2 nm. The activities of BNPs are much higher than that of Au and Ni monometallic nanoparticles (MNPs). Among all the MNPs and BNPs, Au/Ni BNPs with atomic ratio of 50/50 display the highest catalytic activity, showing a high hydrogen release rate of 550 mol-H<sub>2</sub> h<sup>-1</sup> mol-M<sup>-1</sup> at 30 °C. The catalytic activity of the Au/Ni BNPs higher than that of corresponding MNPs can be ascribed to electronic charge transfer effects. X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) and density functional theory (DFT) show that Au atoms are indeed negatively charged, while the Ni atoms have positive charges due to the electron donation from the Ni atoms to Au atoms. The positively charged Ni atoms and negatively charged Au atoms act as catalytic active sites for the hydrolysis reaction of the alkaline NaBH<sub>4</sub> solution. Au<sub>50</sub>Ni<sub>50</sub> BNPs display a low apparent activation energy of 61.9 kJ/mol.

**Key words:** Au/Ni; bimetallic nanoparticles; hydrogen generation; catalytic activity

Corresponding author: Zhang Haijun, Ph. D., Professor, Hubei Key Laboratory for Efficient Utilization and Agglomeration of Metallurgical Mineral Resources, Wuhan University of Science and Technology, Wuhan 430081, P. R. China, Tel: 0086-27-68862829, E-mail: zhanghaijun@wust.edu.cn