

钯锰纳米多孔材料对乙醇的电催化氧化

陈继云^{1,2}, 方晓婷¹, 韩光捷^{1,3}, 梅玲^{1,3}, 崔荣静¹, 韩志达^{1*}

(1. 常熟理工学院 江苏省新型功能材料重点建设实验室, 江苏 常熟 215500; 2. 中国矿业大学, 江苏 徐州 221116;
3. 河北师范大学 化学与材料科学学院, 石家庄 050000)

摘要: 采用熔体快淬结合去合金化法制备了钯锰纳米多孔材料(NP-PdMn)。用 X 射线衍射(XRD)、X 射线光电子能谱分析(XPS)、扫描电子显微镜(SEM)和透射电子显微镜(TEM)对材料进行了表征, 并研究了其在碱性条件下对乙醇氧化的电催化活性。表征显示, NP-PdMn 为具有三维双连续纳米多孔结构的棒状材料; 锰取代了晶格中部分钯的位置使得晶面间距变小; 部分钯和锰在材料表面以氧化态存在。催化性能分析表明, 与商业 Pd/C 相比, NP-PdMn/C 催化剂具有优于商业 Pd/C 的催化活性和稳定性。

关键词: 金属材料; 去合金化; 钯锰纳米多孔材料(NP-PdMn); 电催化性能

中图分类号: TM911.48 **文献标识码:** A **文章编号:** 1004-0676(2017)03-0020-08

Electrocatalytic Oxidation of Ethanol by Palladium-Manganese Nanoporous Material

CHEN Jiyun^{1,2}, FANG Xiaoting¹, HAN Guangjie^{1,3}, MEI Ling^{1,3}, CUI Rongjing¹, HAN Zhida^{1*}

(1. Jiangsu Laboratory of Advanced Functional Materials, Changshu Institute of Technology, Changshu 215500, Jiangsu, China;
2. China University of Mining and Technology, Xuzhou 221116, Jiangsu, China;
3. College of Chemistry and Materials Science, Hebei Normal University, Shijiazhuang 050000, China)

Abstract: Palladium-manganese nanoporous(NP-PdMn) material was prepared by the combination of melt spinning and dealloying techniques, and characterized by X-ray diffraction (XRD), X-ray photoelectron spectroscopy analysis (XPS), scanning electron microscope(SEM) and transmission electron microscopy (TEM). The electrocatalytic performance of the material for ethanol oxidation was tested under the alkaline conditions. The characterization results shows that NP-PdMn is a rod-like material with three-dimensional double continuous nanoporous structure. Manganese replaces the position of partial palladium in the lattice, making the crystal spacing smaller. Some Pd and Mn exist in oxidation state on the surface of the material. Compared with the commercial Pd/C, NP-PdMn/C catalyst has better catalytic activity and stability.

Key words: metal materials; dealloying; PdMn nanoporous materials(NP-PdMn); electro-catalytic property

燃料电池, 尤其是低温燃料电池如质子交换膜燃料电池(PEMFC)、直接醇类燃料电池(DFEC)和碱性燃料电池作为清洁能源, 受到越来越多的关注研究^[1]。其中直接醇类燃料电池存在电极动力学慢^[2]、有机小分子等材料能量密度低、容易引起催化剂中

毒等不足, 其商业化生产仍面临挑战。为降低燃料电池成本, 提高催化效率, 钯类催化剂的研究受到重视。

钯对小分子醇类有机物有较高的电催化活性, 并且具有较高的化学稳定性^[3-5]。钯催化剂是近年来

收稿日期: 2016-10-18

基金项目: 国家自然科学基金(51371004)。

第一作者: 陈继云, 男, 硕士研究生, 研究方向: 燃料电池催化剂。E-mail: 1176621304@qq.com

*通讯作者: 韩志达, 男, 博士, 教授, 研究方向: 磁性材料。E-mail: han@cslg.cn

新兴的燃料电池催化剂, 催化氧化效果显著^[6-7]。但钯作为催化剂应用在燃料电池中还存在一些问题, 如钯在催化氧化过程中活性位很容易被中间产物占据, 引起中毒而失去活性。所以在催化剂制备过程中, 人们考虑掺杂其他金属制成钯合金催化剂。引入的金属可以提供较多的活性位或促进 OH_{ads} 快速氧化占据活性位的中间物种, 使催化剂的催化活性大为改善。

纳米多孔金属材料由于具有比表面积大、密度低及独特的物理、化学性能, 在催化、传感等领域有广阔的应用前景。制备多孔金属的方法主要有模板法, layer-layer 自组装技术^[8]及脱合金等。模板法和 Layer-layer 自组装技术制备过程工艺复杂, 成本高, 杂质多, 商业化应用受到限制。脱合金又叫去合金化, 是一种操作简单, 高效且适用于大规模合成三维双连续纳米多孔材料的方法^[9-17]。Wang 等^[18]采用去合金化的方法, 将 PdAl 合金中的铝选择性腐蚀去除, 得到 3~7 nm 开放的双连续的纳米多孔的雷尼钯, 电化学测量结果表明这种物质对于乙醇有较高的电催化活性和较好的稳定性。Xu 等^[19-21]用去合金化法制备了多种纳米多孔(Nano-Porous, NP)材料 NP-PdPt、NP-PdNi 和 NP-PdCu, 并研究了其对甲酸、乙醇的催化以及氧还原性能测试, 发现脱合金制备的样品有较高的电化学活性面积以及较好的稳定性。有关脱合金过程中纳米多孔的形成过程, 美国的 Erlebacher 课题组^[22]建立了一个动力学模型, 对 Au-Ag 合金脱合金化制备纳米多孔金过程中孔的形成和演化进行了研究。发现去合金化的过程包括银的溶解和金的扩散, 银溶解导致结构的粗化, 金的扩散导致结构的平滑, 它们之间的竞争导致了多孔结构的形成。

锰是地球中含量仅次于铁的过渡金属, 自然界中+2、+3 和+4 价的锰最为常见。根据热力学性质, Mn^{2+} 存在于缺氧和低 pH 值的环境中, Mn^{3+} 和 Mn^{4+} 适于有氧和高 pH 值的环境^[23-24]。本文采用电弧熔炼和熔体快淬相结合的方法制备 $\text{Pd}_{15}\text{Mn}_5\text{Al}_{80}$ 合金条带, 选择性腐蚀去除铝, 得到钯锰纳米多孔材料 (NP-PdMn), 研究了以炭载 NP-PdMn 修饰的电极对乙醇的电催化性能。

1 实验

1.1 原料和试剂

金属钯、锰、铝纯度(质量分数)均在 99.9%以上,

购自吉林东北有色金属有限公司。商业 Pd/C 催化剂 Pd/VX-72, 美国 Aldrich 化学公司, 钯质量分数为 10%。Nafion(5%溶液), 美国 Sigma-Aldrich 公司。炭黑, 美国 Cabot 公司。无水乙醇为上海凌峰化学试剂有限公司, 分析纯试剂。实验用水为去离子水。

1.2 钯锰纳米多孔材料(NP-PdMn)的制备

将纯度(质量分数)在 99.9%以上的钯、锰、铝金属, 按 $\text{Pd}_{15}\text{Mn}_5\text{Al}_{80}$ (质量分数)的配比配料, 放入高真空电弧熔炼炉中, 反复熔炼 3 次, 得到 $\text{Pd}_{15}\text{Mn}_5\text{Al}_{80}$ 三元合金。将合金用单辊旋淬仪甩成条带。称取一定量的条带放入 1 mol/L NaOH 溶液中, 在室温下自由腐蚀 48 h。将产物离心, 用去离子水洗涤, 置于真空干燥箱中烘干, 得到黑色粉末状样品, 即为钯锰纳米多孔材料 NP-PdMn。

1.3 NP-PdMn 的表征

采用 X 射线粉末衍射仪(日本 Rigaku 公司 D/max-2200/PC 型 XRD)用于确定 NP-PdMn 的晶体结构; 用扫描电子显微镜(德国 ZEISS 公司 Sigma 型 SEM)和配套能谱仪(EDS)观察粉末表面形貌和成分; 用透射电子显微镜(美国 FEI 公司 Tecnai G220S-TWIN 型 TEM)观察粉末微结构; 用 X 射线光电子能谱(美国 Thermo ESCALAB 250XI 型 XPS)分析 NP-PdMn 的电子结构。

1.4 电化学测试

1.4.1 炭载催化剂制备

用电子天平准确称量 1 mg NP-PdMn、2 mg 炭黑, 加入离心管中; 用移液枪向离心管中移入 200 μL 无水乙醇、20 μL Nafion(0.5%)和 180 μL 去离子水。把试管放入超声波分散仪内超声混匀 1 h。制得 PdMn/C 含量为 7.5 mg/mL 的悬浊液。对于电化学测试的数据结果质量归一化处理。

用同样的方法以 Pd/VX-72 商业催化剂制备相同含量 Pd/C 催化剂悬浊液。

1.4.2 电极制备

将玻碳电极在麓皮上用 0.05 μm 的 Al_2O_3 粉打磨干净后, 用去离子水冲洗干净, 超声 30 s。把电极放入铁氰化钾检测溶液中, 用传统三电极体系扫描, 当其循环伏安电势差在 70 mV 左右时, 表明电极已打磨干净。取出电极, 用去离子水冲洗干净, 自然晾干后即可使用。

测试前, 将载体催化剂超声混匀 10 min 后, 取 4 μL 悬浊液滴加在玻碳电极上, 室温晾干后得到工作电极。

1.4.3 电化学性能测试

用电化学工作站(上海辰华仪器设备有限公司 660 型)对炭载催化剂电极进行电化学性能测试。取 1240 μL 乙醇加入 20 mL 1 mol/L KOH 水溶液中, 得到混合溶液。测试前, 所有电解液都通入高纯氮气 20 min 以去除溶液中的氧, 测试过程均保持 25 $^{\circ}\text{C}$, 在氮气气氛下进行, 扫描速率为 50 mV/s。

2 结果与讨论

2.1 NP-PdMn 的表征

2.1.1 NP-PdMn 的 XRD 表征

用 X 射线衍射仪(扫描速率: 2 $^{\circ}$ /min, 2 θ : 10 $^{\circ}$ ~90 $^{\circ}$)扫描 Pd₁₅Mn₅Al₈₀ 前驱合金和 NP-PdMn, 得到其 XRD 图谱, 与标准图谱 Pd(PDF 87-0641)、Mn(PDF17-0910)、Al (PDF 65-2869)和 PdAl₆(PDF 42-1286)对比, 如图 1 所示。

由图 1 可见, Pd₁₅Mn₅Al₈₀ 前驱合金图谱与 PdAl₆ 相吻合, 这一结果与在 Xu 等^[21]制备的 PdNiAl 前驱体合金图谱相符, 说明形成了 PdAl₆ 合金, 且没有衍射峰与纯钯和锰相对应。碱溶处理后, 所得 NP-PdMn 在 2 θ 为 40.29 $^{\circ}$ 、46.84 $^{\circ}$ 、68.32 $^{\circ}$ 和 82.32 $^{\circ}$ 出现衍射峰, 对应钯的(111)、(200)、(220)和(311)的晶面。与钯的标准衍射角(40.14 $^{\circ}$ 、46.69 $^{\circ}$ 、68.17 $^{\circ}$ 和 82.17 $^{\circ}$)相比, NP-PdMn 样品中钯衍射峰向高角度发生了一定的偏移。根据布拉格方程可知, 晶面间距 d 变小^[25], 表明 NP-PdMn 中锰取代了晶格中部分钯的位置, 由于锰原子半径小于钯, 使晶格发生收缩。但是图谱中并未出现锰或锰氧化物衍射峰, 可能的原因是锰或其氧化物以非晶态的形式存在。

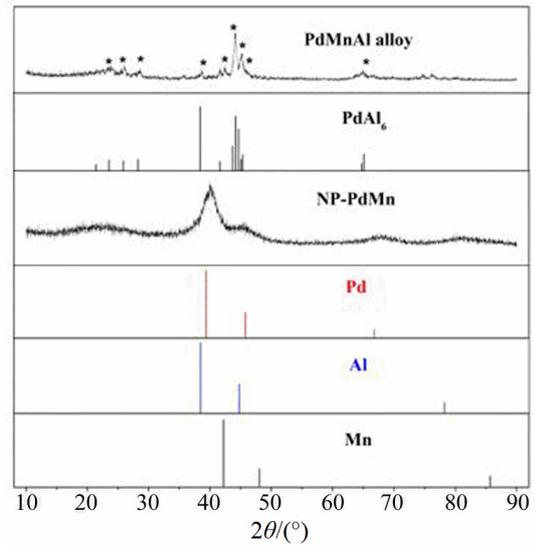


图 1 钯锰纳米多孔材料制备过程中的 XRD 图谱对比

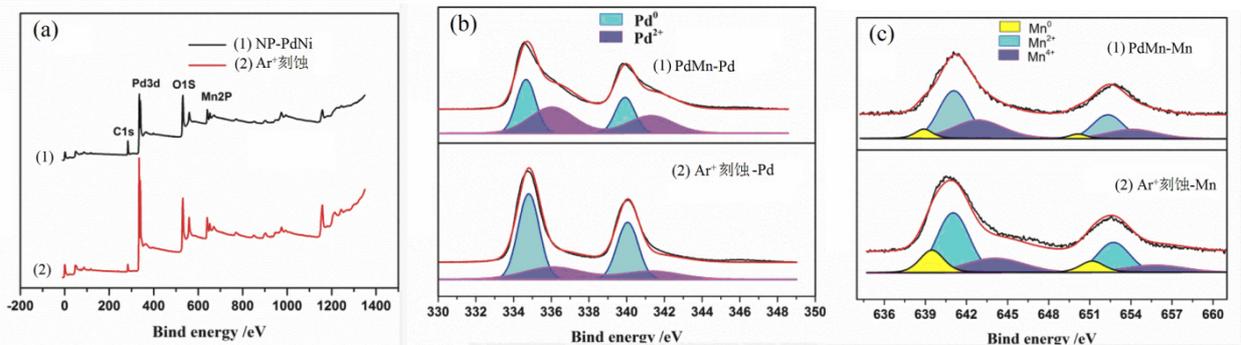
Fig.1 Comparison of XRD patterns in preparation of NP-PdMn

由图 1 还可看出, NP-PdMn 的 XRD 谱图中出现的比较宽的峰可能是由去合金过程中微小晶粒的形成和较大的微观应变引起的^[21]。

2.1.2 NP-PdMn 的 XPS 分析

为了分析 NP-PdMn 的电子结构和表面组成, 对样品进行了 XPS 测试(工作条件为: 单色 Al K α , 功率 150 W; 结合能以 C1s 284.8 校准)。测定过程中用氩离子刻蚀技术处理样品, 与未经刻蚀的样品进行对比。进一步精扫, 对数据进行分峰拟合, 得到元素价态分布情况。XPS 分析结果如图 2 所示。

由全谱图(图 2(a))可以看出样品中钯、锰、氧和碳元素的存在, 其中钯的能谱峰为 Pd3d, 锰的能谱峰为 Mn2P。



(a). 全图谱(Survey spectra); (b). Pd3d; (c). Mn2P

图 2 NP-PdMn 样品在氩离子刻蚀前后的 X 射线光电子能谱

Fig.2 XPS spectra for NP-PdMn samples prepared before and after Ar⁺ ion etching

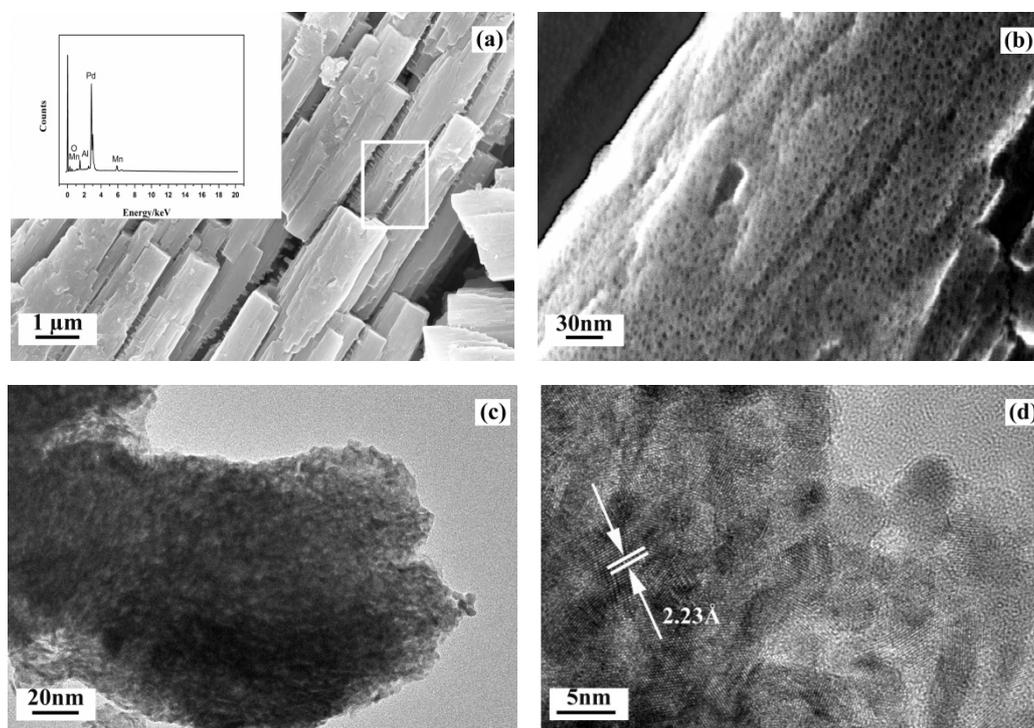
精扫后分峰拟合得到的 Pd3d 的 XPS 图谱(图 2(b))可以分解为 2 对峰, 结合能为 334.6 和 336.1 eV, 分别对应 Pd⁰ 和 Pd²⁺。说明钯主要以金属态的形式存在, 同时有氧化态的钯。经氩离子刻蚀后的测试可以研究样品的内部钯的存在形态。由图 2(b)可以看出, 刻蚀后, 单质态钯的 3d 峰面积远大于氧化态钯的 3d 峰面积, 表明 NP-PdMn 内部的钯主要以金属态存在。峰位置的变化可能是由于其他金属组分的加入使催化剂各组间的相互作用发生变化引起的。

精扫后分峰后 Mn2P 图谱(图 2(c))可分为 3 对峰谱, 其中 638.8 eV 对应 Mn⁰, 642.1 eV 对应 Mn²⁺,

642.9 eV 对应 Mn⁴⁺。锰在样品中主要以氧化态(Mn²⁺和 Mn⁴⁺)形式存在, 同时有部分金属态的锰(Mn⁰)。样品经氩离子刻蚀后, 金属态的锰的峰(Mn⁰)有所增强, 说明 NP-PdMn 内部金属态的锰含量较高, 锰的氧化主要发生在表面。结合前文 2.1.1 所述, NP-PdMn 的 XRD 中并未观察到金属锰的峰, 且其衍射峰向高角度偏移, 说明钯与锰在样品内部形成了合金。

2.1.3 NP-PdMn 的 SEM、EDS 和 TEM 表征

用扫描电子显微镜(直接测定)和透射电子显微镜(将试样与乙醇混合, 超声分散滴至铜网上)对 NP-PdMn 样品进行了结构表征, 结果如图 3 所示。



(a). 内插 EDS 图谱的扫描电镜图像(SEM with EDS); (b). 扫描电镜(SEM); (c). 透射电镜(TEM); (d). 高分辨率透射电镜(HRTEM)

图 3 NP-PdMn 样品电子显微镜图像

Fig.3 The typical electron microscope images of NP-PdMn

从图 3(a)可以看出, 制备所得 NP-PdMn 材料呈棒状, 其直径约 1 μm , 长度约 5 μm 。放大扫描倍率(如图 3(b)所示), 可以在棒上观察到明显的多孔结构, 孔洞分散均匀, 大小匀称。从图 3(a)内插的 EDS 图谱可以看到只有极少量铝残留, 成分分析结果表明钯与锰的质量比约为 3:1, 与加入值相符。

图 3(c)的 TEM 图像中, 在样品边缘呈现清晰的明暗对比, 表明 NP-PdMn 为多孔结构, 孔径约为 5 nm 左右, 分布较为均匀。用高分辨透射电镜图像(图

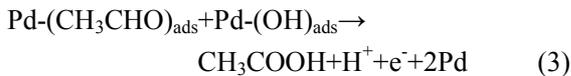
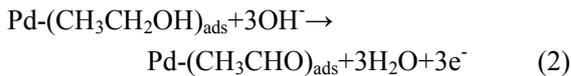
3(d))分析计算得到晶面间距约为 0.223 nm, 比单质钯的晶面间距(0.231 nm)略小^[26], 这和 XRD 的结论一致。

2.2 NP-PdMn 的电化学性能测试

2.2.1 反应机理

乙醇的电氧化过程可以分为 3 个过程: 表面吸附、脱氢氧化和最终氧化过程。在碱性介质中, 钯催化氧化乙醇的反应过程为:





首先, 乙醇在钯表面进行化学吸附(式(1))。吸附完毕后钯活性位表面吸附的 $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$ 会与溶液中的 OH^- 进行反应, 乙醇分子分解, CH_3CHO 为中间产物; 这种物质很容易与钯表面的活性位吸附(式(2)), 导致催化剂中毒, 不能再与乙醇进行化学吸附进而发生反应。如果钯能够表面吸附含氧基团 ($-(\text{OH})_{\text{ads}}$), 则吸附了含氧基团的钯能够与中毒的钯继续进行反应, 将毒化中间产物继续氧化, 生成最终产物 CH_3COOH (式(3))。

2.2.2 电化学活性面积

循环伏安法^[27-28](Cyclic Voltammetry)是研究氢氧电极过程的一种常见的测试方法, 通过测试电极上的电化学活性面积的大小来确定催化剂的催化性能。图 4 为 NP-PdMn/C 催化剂和商业 Pd/C 催化剂在 N_2 饱和的 1 mol/L KOH 溶液中的循环伏安曲线。

图 4 中, -1.2~-0.6 V 之间为 H 的吸脱附区, 在正向扫描过程中 OH 物种吸附到钯表面, 钯氧化成 PdO。反相扫描时, PdO 又被还原成单质钯, 图中 -0.2~-0.6 V 可观察到还原峰。根据对 PdO 的还原面积的积分可以计算出 NP-PdMn 的电化学活性面积。钯在碱性介质中 CV 扫描曲线中的还原峰的电化学面积(ESA)计算公式^[29-30]为:

$$\text{ESA}=\frac{Q}{(SL)} \quad (4)$$

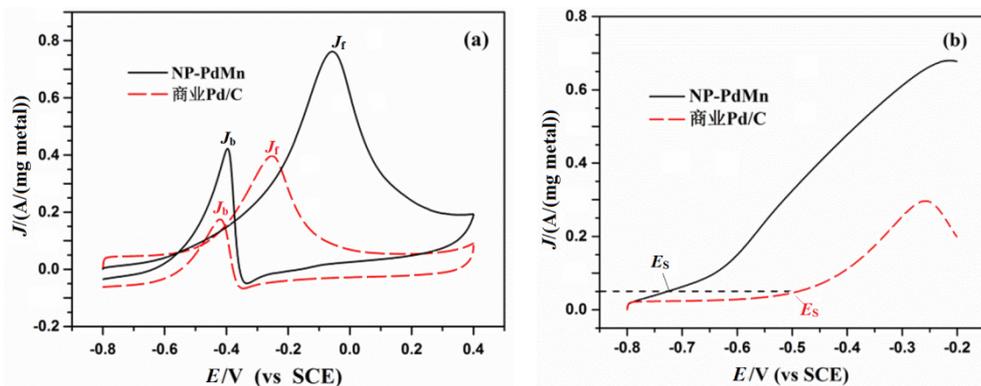


图 5 NP-PdMn 和商业 Pd/C 修饰电极在含 1 mol/L 乙醇的 KOH 溶液中的循环伏安曲线(a)及线性伏安曲线(b)

Fig.5 Cyclic voltammograms (a) and linear sweep voltammetry (b) of the commercial Pd/C, NP-PdMn catalysts in KOH solution containing 1 mol/L ethanol

由图 5(a)可以看出两种材料对乙醇的催化氧化均出现两个氧化峰。其中正扫出现的氧化峰为乙醇

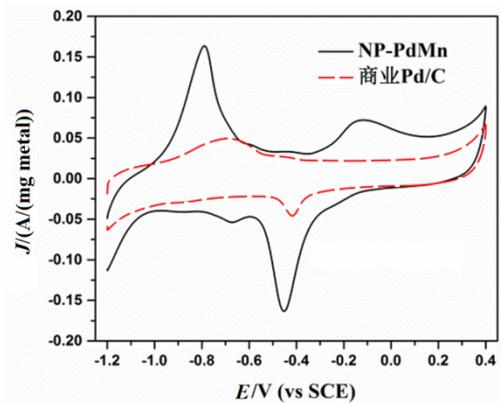


图 4 两种(NP-PdMn/C 和 Pd/C)修饰电极的循环伏安图(N_2 , 1 mol/L KOH, 50 mV/s)

Fig.4 Cyclic voltammograms of the two modified electrode (NP-PdMn/C and Pd/C) in 1 mol/L KOH saturated by N_2 , scan rate 50 mV/s

式(4)中, Q 为 CV 曲线中钯还原峰的面积; S 为电极上负载的催化剂的质量; L 为常数, $420 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ 。根据图 4 数据计算, 得到 NP-PdMn 的 ESA 为 $64.90 \text{ m}^2/\text{g}$, 而商业 Pd/C 的 ESA 约为 $11.73 \text{ m}^2/\text{g}$, 前者为后者的 5.53 倍。这说明去合金化得到的 NP-PdMn 样品有较多的电化学活性位点, 有利于乙醇的吸附, 从而提高其催化活性。

2.2.3 氧化性能

图 5 为 NP-PdMn/C 和商业 Pd/C 两种催化材料修饰电极对乙醇的催化氧化循环伏安曲线及线性伏安曲线。

的氧化峰, 对应的电流极大值记为 J_f ; 负扫时出现的峰为中间产物的氧化峰, 相应的电流极大值记为

J_b 。根据图 5(b)的线性伏安曲线, 当电流为 0.05 A/(mg metal)时对应的电位值为乙醇在修饰电极上氧化的起峰电位(E_S)。 J_f 、 J_b 和 E_S 可用于进行催化性能的对比。两种电极的相应数据如表 1 所列。

表 1 两种修饰电极对乙醇的氧化性能参数

Tab.1 Electrochemical performance parameters of ethanol oxidation on NP-PdMn and commercial Pd/C catalysts

催化材料	J_f /(A/mg)	J_b /(A/mg)	E_S /V
NP-PdMn/C	0.76	0.42	-0.72
Pd/C	0.40	0.18	-0.49

由图 5、表 1 数据可见, NP-PdMn/C 电极的 J_f 、 J_b 均大于 Pd/C, 表明 NP-PdMn/C 对乙醇有更好的催化性能。而乙醇在 NP-PdMn/C 电极上氧化时的起峰电位比 Pd/C 低约 230 mV, 说明乙醇在 NP-PdMn 催化材料上的反应动力学有所提高。进一步对比图 5(b)线性伏安曲线可以看出, 电流值相同的情况下, NP-PdMn/C 的电压值远低于商业 Pd/C。电位越低说明材料越容易实现催化反应, 说明 NP-PdMn/C 更容易实现对乙醇的催化。

NP-PdMn/C 比 Pd/C 对乙醇具有更好的催化性能的可能原因主要有: 1) 由于 NP-PdMn 独特的三维双连续纳米多孔结构, 使催化剂有更大的比表面积, 从而有益于电化学催化反应^[30]。2) 与纯钯相比, 钯与锰合金化后, 根据 d-band^[31-32]理论, 晶面间距 d 减小, d 带中心上移。d-band 中心的位置决定了吸附质和表面结合能, 中心上移使得吸附质与金属表面的相互作用增强, 有利于乙醇催化反应的快速进行。3) 锰在 NP-PdMn 中除了有合金态的锰, 同时有部分氧化态(MnO_x)存在。根据 Pd/Mn₃O₄/CNC 催化剂的相关研究^[32], 钯与锰氧化物可能存在协同作用提高催化性能。

2.2.4 稳定性

采用计时电流测试对 2 种材料制备的催化电极的稳定性进行比较, 结果如图 6 所示。

由图 6 可见, 计时刚开始电流密度都急剧下降。可能因为刚开始反应时产生了大量的中间产物, 这些中间产物附在催化材料上, 影响催化反应的继续进行。电流急剧下降后一直保持在一个相对稳定的电流密度值, 但 NP-PdMn 的电流密度始终高于商业 Pd/C, 说明 NP-PdMn 催化剂材料的稳定性远高于商业 Pd/C。合金形成能是影响催化剂稳定性的重要因素, 合金形成能为负, 其稳定性越好, 根据理

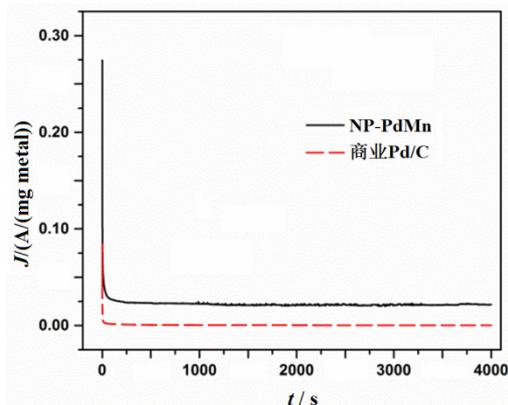


图 6 两种修饰电极在 1 mol/L KOH-乙醇溶液中的计时电流曲线($E=-0.1$ V)

Fig.6 Chronoamperometry curves of the two modified electrode in 1 mol/L KOH-ethanol solution, $E=-0.1$ V

论计算^[25], PdMn 的合金形成能为 -0.28 eV。锰的加入提高了催化剂的稳定性, 在长时间测试过程中, 仍能保持较高的电流密度, 有较好的稳定性。

3 结论

1) 采用电弧熔炼和去合金化法相结合, 将 Pd₁₅Mn₅Al₈₀ 合金中的铝用 NaOH 腐蚀去除后, 得到 PdMn 纳米多孔材料(NP-PdMn)。形貌分析表明, 该材料为直径 1 μ m, 长度约 5 μ m 的棒状多孔材料。XRD 表征显示钯的晶面间距变小, 锰取代了晶格中部分钯的位置, 锰可能以氧化物以非晶态的形式存在。XPS 分析表明, 在 NP-PdMn 表面, 大量钯和锰以氧化态形式存在。

2) 电化学性能分析对比表明, NP-PdMn 比 Pd/C 具有更好的催化性能。NP-PdMn 的化学活性面积高, 更易吸附乙醇, 具有起峰电位低、氧化峰电流密度大、稳定性好等特点。

3) NP-PdMn 相对较高的催化性能及稳定性, 与其高比表面、晶面间距变小、钯-锰合金化、表面金属以氧化态存在形成的协同效应、以及合金形成能等因素有关。去合金化法有利于材料获得上述特征, 且材料成本低, 操作简单, 易于实现批量生产。

参考文献:

- [1] CHAPLIN R P S, WRAGG A A. Effects of process conditions and electrode material on reaction pathways for carbon dioxide electroreduction with particular reference to formate formation[J]. J appl electrochem, 2003, 33(12): 1107-1023.

- [2] 姜鲁华. 直接醇类燃料电池阳极铂基电催化剂的研究 [D]. 大连: 中国科学院 大连化学物理研究所, 2005.
JIANG L H. Study on the anode Pt based catalysts for direct alcohol fuel cell [D]. Dalian: Dalian Institute of Chemical Physics, Chinese Academy of Sciences, 2005.
- [3] 沈培康, 杨金田. 燃料电池的研究现状和开发前景[J]. 湖州师专学报, 1999, 21(5): 32.
SHEN P K, YANG J T. Research status and development prospect of fuel cell[J]. Journal of Huzhou Teachers' College, 1999, 21(5): 32.
- [4] 吕海峰, 程年才, 木士春, 等. 质子交换膜燃料电池 Pd 修饰 Pt/C 催化剂的电催化性能[J]. 化学学报, 2009, 67(14): 1680-1684.
LÜ H F, CHEN N C, MU S C, et al. Electrocatalytic performance of Pd modified Pt/C catalyst for proton exchange membrane fuel cell [J]. Journal of chemistry, 2009, 67(14): 1680-1684.
- [5] CUNHA E, RIBEIRO J, KOKOH K, et al. Preparation, characterization and application of Pt-Ru-Sn/C trimetallic electrocatalysts for ethanol oxidation in direct fuel cell[J]. International journal of hydrogen energy, 2011, 36(17): 11034-11042.
- [6] ZHANG L, YANG L, LI F. Facile carbothermal reduction approach to hybrid platinum-carbon nanotubes composite for electrocatalytic oxidation of ethanol[J]. Materials letters, 2011, 65(1): 38-40.
- [7] ZHAO J, XU C, LI F, et al. Identity-based public verification with privacy-preserving for data storage security in cloud computing[J]. IEICE transactions on fundamentals of electronics communications & computer sciences, 2013, E96.A(12): 2709-2716.
- [8] 徐彩霞. 纳米多孔金属材料的设计、制备与催化性能研究[D]. 济南: 山东大学, 2009.
XU C X. The design, preparation and catalytic properties of nano porous metal materials[D]. Jinan: Shandong University, 2009.
- [9] DAI J, XU C, XU X, et al. Single ZnO microrod ultraviolet photodetector with high photocurrent gain[J]. ACS appl mater inter, 2013, 5(19): 9344-9348.
- [10] DAI J, XU C X, XU X Y, et al. Controllable fabrication and optical properties of Sn-doped ZnO hexagonal microdisk for whispering gallery mode microlaser[J]. Apl mater, 2013, 1(3): 032105.
- [11] CHEN X, ZHANG C, KALENCZUK R J, et al. Porous nanopeapod Pd catalyst with excellent stability and efficiency[J]. Chemical communications, 2016.
- [12] JIN Z L, XU C X, YANG C, et al. First principle calculation of polar and nonpolar molecule adsorption on ZnO (0001) and (10 $\bar{1}$ 0) surface [J]. Nanosci nanotech let, 2013, 5(2): 110-115.
- [13] LIU F, CAMPAGNA M, QI Y, et al. Alpha-interferon suppresses hepadnavirus transcription by altering epigenetic modification of cccDNA minichromosomes[J]. plos pathog, 2013, 9(9): e1003613.
- [14] LIU H, SONG C, ZHANG L, et al. A review of anode catalysis in the direct methanol fuel cell [J]. Journal of power sources, 2006, 155(2): 95-110.
- [15] SHENG F Y, XU C X, JIN Z L, et al. Simulation on field enhanced electron transfer between the interface of ZnO-Ag nanocomposite [J]. J phys chem C, 2013, 117(36): 18627-18633.
- [16] XU C X, CHEN X, JIA Y, et al. Stepwise sedation for elderly patients with mild/moderate COPD during upper gastrointestinal endoscopy [J]. World j gastroentero, 2013, 19(29): 4791-4798.
- [17] GE X, CHEN L, KANG J, et al. A core-shell nanoporous Pt-Cu catalyst with tunable composition and high catalytic activity[J]. Advanced functional materials, 2013, 23(33): 4156-4162.
- [18] WANG X, WANG W, QI Z, et al. Novel raney-like nanoporous Pd catalyst with superior electrocatalytic activity towards ethanol electro-oxidation[J]. International journal of hydrogen energy, 2012, 37(3): 2579-2587.
- [19] 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.
- [20] XU C, LIU A, QIU H, et al. Nanoporous PdCu alloy with enhanced electrocatalytic performance[J]. Electrochemistry communications, 2011, 13(8): 766-769.
- [21] XU C, LIU Y, HAO Q, et al. Nanoporous PdNi alloys as highly active and methanol-tolerant electrocatalysts towards oxygen reduction reaction[J]. Journal of materials chemistry A, 2013, 1(43): 13542-13548.
- [22] SNYDER J D, ERLEBACHER J D. Electrochemical measurement of the surface alloying kinetics of underpotentially deposited Ag on Au(111)[J]. Langmuir : the ACS journal of surfaces and colloids, 2009, 25(16): 9596-9604.
- [23] 徐茂文. 新型锰基化合物电极材料的制备与性能研究 [D]. 兰州: 兰州大学, 2008.

- XU M W. Study on the preparation and properties of novel manganese based compound electrode materials [D]. Lanzhou: Lanzhou University, 2008.
- [24] 闫秀玲. 纳米多孔金属在电催化及生物催化方面的应用[D]. 济南: 山东大学, 2011.
- YAN X L. Application of nano porous metal in the electrocatalytic and biological catalysis[D]. Ji'nan: Shandong University, 2011.
- [25] 欧利辉. 密度泛函理论计算在电催化反应以及电催化剂设计中的应用[D]. 武汉: 武汉大学, 2010.
- OU L H. Using the density functional theory calculation in electric and electric catalytic reaction in catalyst design[D]. Wuhan: Wuhan University, 2010.
- [26] HE G, YANG S, KANG X, et al. Alkyne-functionalized palladium nanoparticles: Synthesis, characterization, and electrocatalytic activity in ethylene glycol oxidation[J]. *Electrochimica acta*, 2013, 94(4): 98-103.
- [27] 谭强. 碱性直接醇类燃料电池 Pd 基阳极催化剂的制备及性能研究[D]. 哈尔滨: 哈尔滨工业大学, 2014.
- TAN Q. Study on the preparation and properties of Pd based anode catalysts for alkaline direct alcohol fuel cells [D]. Harbin: Harbin Institute of Technology, 2014.
- [28] 张炳. 直接液体燃料电池阳极电催化剂研究[D]. 长沙: 湖南大学, 2009.
- ZHANG B. Research on anode electrocatalysts for direct liquid fuel cells[D]. Changsha: Hunan University, 2009.
- [29] TRASATTI S, PETRII O. Real surface area measurements in electrochemistry [J]. *Pure and applied chemistry*, 1991, 63(5): 711-734.
- [30] PATTABIRAMAN R. Electrochemical investigations on carbon supported palladium catalysts [J]. *Applied catalysis A: General*, 1997, 153(1): 9-20.
- [31] HAMMER B, NORSKOV J K. Why gold is the noblest of all the metals [J]. *Nature*, 1995, 376(6537): 238-240.
- [32] CUI R J, NING G, SHI J, et al. Fabrication of Pd/Mn₃O₄/plait-like carbon nanocoils catalyst: A highly active catalyst for ethanol electro-oxidation in alkaline media[J]. *Electrochimica acta*, 2014, 147: 778-784.

【上接第 19 页】

- [5] 田广荣. 国外从废料中回收银的概况[J]. *贵金属*, 1982, 3(1): 43-54.
- TIAN G R. Review on recovery of silver from spent materials abroad[J]. *Precious metals*, 1982, 3(1): 43-54.
- [6] 王同聚, 王瑞雪, 陈庆雨, 等. 从含银废液中回收银和高纯银的研制[J]. *黄金*, 1997, 18(1): 49-51.
- WANG Tongju, WANG Ruixue, CHEN Qingyu, et al. The recovery silver from silver-bearing waste liquid and the development of pure silver[J]. *Gold*, 1997, 18(1): 49-51.
- [7] 郑团. 银电解精炼工艺的研究[J]. *广东有色金属学报*, 1994, 4(1): 39-44.
- ZHENG T. Study on electrolytic refining process of silver[J]. *Journal of Guangdong non-ferrous metals*, 1994, 4(1): 39-44.
- [8] 中国有色金属工业标准计量质量研究所. 银: GB/T 4135-2002[S]. 北京: 中国标准出版社, 2002.
- China Nonferrous Metals Industry Standard Measurement Quality Institute. Silver: GB/T 4135-2002[S]. Beijing: Standards Press of China, 2002.