

PdCoNi/C 催化剂的制备及其对乙醇催化氧化的性能研究

王超, 章宣华, 廖梦垠*

(华东交通大学材料科学与工程学院, 江西 南昌 330013)

摘要:利用直接还原法和化学置换法合成了 Pd/Co(OH)₂-Ni(OH)₂/C (PdCoNi/C) 催化剂,并在保护气体 Ar 下经过不同温度(200、400℃和 600℃)的煅烧,成功地合成了 PdCoNi/C-X 合金催化剂。在电催化乙醇氧化反应(EOR)中对合成的催化剂进行活性测试,结果表明,PdCoNi/C 催化剂的 EOR 质量活性为 2.86 A/mg,为商用 Pd/C 催化剂的 8.9 倍,显著高于所合成的其他催化剂。Co(OH)₂ 和 Ni(OH)₂ 的加入改变了 Pd 的结合能,电子协同作用提高了 PdCoNi/C 的催化性能,并提高了其抗 CO 中毒能力。经过 4 000 s 计时电流法测试,其对乙醇氧化反应的催化性能保持在 85%,是一种高效稳定的乙醇氧化催化剂。

关键词:乙醇氧化反应;结合能;电子协同作用;抗 CO 中毒能力

中图分类号:TM911.4

文献标志码:A

文章编号:0253-4320(2025)07-0167-07

DOI:10.16606/j.cnki.issn0253-4320.2025.07.027

Preparation of PdCoNi/C catalysts and study on their performance in catalytic oxidation of ethanol

WANG Chao, ZHANG Xuan-hua, LIAO Meng-yin*

(School of Materials Science and Engineering, East China Jiaotong University, Nanchang 330013, China)

Abstract: Pd/Co(OH)₂-Ni(OH)₂/C (PdCoNi/C) catalysts are successfully synthesized via the direct reduction and chemical displacement methods, and calcined under an argon atmosphere at different temperature (200°C, 400°C, and 600°C) to obtain PdCoNi/C-X alloy catalysts. The activity of the synthesized catalysts are tested in electrocatalytic ethanol oxidation reaction (EOR). It is shown that PdCoNi/C exhibits an EOR mass activity of 2.86 A/mg, which is 8.9 times that of commercial Pd/C and significantly higher than those of other catalysts synthesized in this study. The addition of Co(OH)₂ and Ni(OH)₂ alters the binding energy of Pd, and the electronic synergistic effect improves the catalytic performance and CO tolerance of PdCoNi/C. After a 4 000 second chronoamperometric test, the catalytic performance of PdCoNi/C for EOR maintains 85% of the initial value, demonstrating that it is a highly efficient and stable EOR catalyst.

Key words: ethanol oxidation reaction; binding energy; electronic synergy; CO tolerance

当今世界迫切需要一种更加绿色、高效的新型能源,用以替代传统的化学(石)燃料,以缓解能源紧张,有效地保护环境^[1-4]。直接醇类燃料电池属于质子交换膜燃料电池的一种,只需要添加小分子醇(甲醇、乙醇)作为燃料,其特点是操作简易、工作温度低、效率和功率高、容易实现商业化生产^[5-6]。直接醇类燃料电池结构简单,所产生的气体无需处理,所使用燃料方便储存和运输,在大规模商业运用之后,可直接利用现有的添加能源装置而无需进行大规模的改造。甲醇、乙醇氧化反应的过程动力学比较缓慢,反应过程中容易产生较多的中间体会影响氧化过程的反应进程和完整度。因此,合适的阳极催化剂对直接醇类燃料电池会有本质的提升,

但是催化剂将受限于中间体的毒害作用,所以设计合成高性能、抗中间体毒害、稳定的阳极催化剂对未来直接醇类燃料电池的大规模应用发展具有重要意义^[7-8]。

目前,贵金属系列催化剂仍是最具有发展潜力的醇类氧化催化剂,包括 Au^[9-10]、Ru^[11]、Pt^[12]、Pd^[13]。其中,Pt 基催化剂是应用最为广泛的燃料电池阳极催化剂。无论在酸性和碱性工作环境下,贵金属 Pt 均表现出优秀的催化性能。但是 Pt 基催化剂很容易吸附醇类氧化产生的中间体 CO,这会引发其自身中毒,从而影响其稳定性和催化活性。为此,研究人员通过制备不同结构和掺杂其他金属(Ni、Co、Cu、Mo 等)来提升 Pt 基催化剂的催化性能,如制备 Pt

收稿日期:2024-09-09;修回日期:2025-05-08

基金项目:江西省自然科学基金项目(20242BAB20083)

作者简介:王超(1999-),男,硕士生,研究方向为燃料电池阳极催化剂,16634253523@163.com;廖梦垠(1987-),女,博士,副研究员,通讯联系人,liamengyin@163.com。

合金^[14-17]、特殊的 Pt 基核壳结构^[18-19]、Pt 基纳米结构^[20-21]。目前,研究人员一直致力于提高 Pt 基催化剂的稳定性和活性。

在较早的研究中,铂作为一种贵金属催化剂被大量应用于乙醇的电催化氧化^[22-23]。但是在碱性电解液中催化氧化时,铂比较容易受到中间体的毒害作用^[24]。相较于铂基催化剂,钯基催化剂具有优秀的抗中间体 CO 中毒的性能^[25-27]。然而,钯的自然储量有限,且在碱性环境下其催化乙醇氧化反应(EOR)时稳定性较差。为了设计合成出高效稳定的 Pd 基催化剂,研究人员采用了许多方法。在合成 Pd 基催化剂过程中,添加其他辅助催化金属是一种较为常用的方法,例如在金属之间形成合金或者引入金属化合物,用来增强 Pd 基催化剂的催化氧化性能和催化稳定性能。最近的研究中,金属氢氧化合物也被广泛应用在电催化氧化反应中。金属氢氧化合物的加入会改变 Pd 的表面电子结构和催化剂的整体结构。Zhang 等^[28]发现,与传统商业 Pd/C 催化剂相比,Pd/Ni(OH)₂-CuO/C 在催化乙醇氧化过程中,催化性能和稳定性有明显提高,也减少了 Pd 的负载量并且降低了成本。

Ni(OH)₂ 和 Co(OH)₂ 拥有优秀的氧亲和能力,在碱性环境下它们可以高效地促进水解吸附,能够加速中间体 CO 充分氧化为 CO₂,Ni(OH)₂ 和 Co(OH)₂ 物种能和周围的 Pd 原子相互结合形成和暴露更多的活性位点。为了解决碱性电解液条件下 Pd 基催化剂缺乏稳定性和活性等问题,笔者提出将 Ni(OH)₂、Co(OH)₂ 和 Pd 相结合,设计一个高效、稳定和抗毒化的催化剂用于电催化氧化乙醇。本研究采用室温水合肼还原法和化学置换法合成 PdCoNi/C 催化剂。合成过程中,一定量的 Co 和 Ni 金属原子替换为 Pd,从而将 Pd 留在 Ni(OH)₂ 和 Co(OH)₂ 表面。同时,制备其他双金属催化剂、在不同温度下煅烧的 PdCoNi 合金催化剂,比较它们电催化氧化乙醇的性能。

1 仪器与试剂

磁力加热搅拌器,上海予申仪器有限公司生产;真空管式炉,合肥科晶材料技术有限公司生产;电子分析天平,上海力辰邦西仪器科技有限公司生产;循环水真空泵,上海析牛莱伯仪器有限公司生产;超声波清洗机,深圳超洁科技实业有限公司生产;集温室恒温磁力搅拌浴锅,上海申釜仪器有限公司生产;CHI660E 电化学工作站,上海辰华仪器有限公

司生产。

六水合硝酸钴、二水合氯化镍、氯化钯、水合肼、炭黑(BP-2000)、无水乙醇、氢氧化钠、氩气。

2 催化剂的合成

2.1 Co(OH)₂-Ni(OH)₂/C、Co(OH)₂/C、Ni(OH)₂/C 催化剂的合成

向锥形瓶中加入一定量的 Co(NO₃)₂·6H₂O 和 NiCl₂·2H₂O,然后加入 80 mL 超纯水和 15 mL 无水乙醇,超声 15 min,随后磁力搅拌 60 min。称取 0.3 g 研磨后的炭黑(BP-2000)加入上述溶液中继续进行磁力搅拌 2 h,再缓慢滴入 15 mL 1.5 mol/L NaOH 溶液,搅拌 20 min,继续缓慢滴加 25 mL 80 wt%水合肼搅拌 30 min 后移入水热反应釜内衬密封,冰水浴 18 h。对得到的产物进行抽滤、洗涤、干燥后得到 Co(OH)₂-Ni(OH)₂/C 催化剂,记为 CoNi/C。

Co(OH)₂/C 和 Ni(OH)₂/C(分别记为 Co/C 和 Ni/C)催化剂的制备方法与 Co(OH)₂-Ni(OH)₂/C 基本相同,不同之处在其金属前驱体分别为 Co(NO₃)₂·6H₂O、NiCl₂·2H₂O。

2.2 Pd/Co(OH)₂-Ni(OH)₂/C、Pd-Co(OH)₂/C、Pd-Ni(OH)₂/C 催化剂的合成

用移液枪移取适量 PdCl₂ 溶液加入 60 mL 超纯水中,然后称取 0.3 g 上述制备的 Co(OH)₂-Ni(OH)₂/C 黑色粉末加入上述溶液中,在 80℃ 水浴加热下搅拌 2 h,抽滤、洗涤后干燥,得到 Pd/Co(OH)₂-Ni(OH)₂/C 催化剂,记为 PdCoNi/C。同样以这种方法制备 Pd-Co(OH)₂/C、Pd-Ni(OH)₂/C 催化剂(分别记为 PdCo/C 和 PdNi/C)。

2.3 PdCoNi/C 合金催化剂的合成

取 0.3 g 上述制备的 Pd/Co(OH)₂-Ni(OH)₂/C 在 200℃ 下用 Ar 煅烧 4 h,得到的样品研磨称重后记为 PdCoNi/C-200。

PdCoNi/C-X(X=400、600)的制备过程与 Pd-CoNi/C-200 催化剂相同,不同之处在于煅烧的温度分别为 400℃、600℃。

2.4 结构表征

利用美国 FEI 公司生产的 Tecnai F20 透射电子显微镜对催化剂样品进行 HRTEM 分析;利用美国 Thermo Scientific 公司生产的 K-Alpha X 射线光电子能谱仪对催化剂样品进行分析;利用日本 Rigaku 公司生产的 SmartLab SE X 射线粉末衍射仪对样品进行分析;利用上海辰华仪器有限公司生产的 CHI 660E 电化学工作站对样品进行电化学测试。

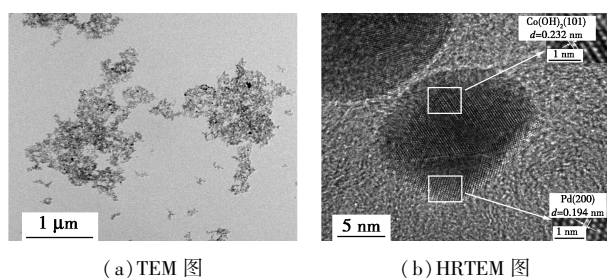
2.5 电化学测试

利用三电极体系对催化剂性能进行测试,其中玻碳电极(GC)为工作电极、金属铂片为对电极、饱和甘汞电极(SCE)为参比电极。催化剂墨水制备:取 2 mg 催化剂,倒入 0.8 mL 无水乙醇+0.2 mL 超纯水的混合溶液中,超声 30 min,形成催化剂墨水。取 5 μ L 催化剂墨水滴于玻碳电极表面,待电极表面干燥后,在其表面滴加 2 μ L 5% Nafion 溶液,干燥后待测。CV 测试:在 1.0 mol/L KOH 溶液中进行循环伏安测试(CV)确定催化剂的电化学活性面积(ECSA),在 1.0 mol/L KOH+1 mol/L C₂H₅OH 混合溶液中进行催化剂的 EOR 性能测试。电化学工作站测试参数如下:电位-0.87~0.2 V(vs.SCE)区间进行循环伏安测试,扫描速率为 50 mV/s。计时电流法(*I-t*)测试:对三电极体系施加固定电势-0.3 V(vs.SCE),用 4 000 s 计时电流法测试催化剂的 EOR 稳定性。

3 结果与讨论

3.1 PdCoNi/C 催化剂的 TEM 表征

图 1(a)为 PdCoNi/C 催化剂的 TEM 图像,图中分散度良好的黑点表示了纳米金属粒子在载体中高度分散。在图 1(b)中,经过测量得到一处晶格条纹间距为 0.232 nm,为 Co(OH)₂ 的(101)晶面;另一处测量得到的条纹晶格间距为 0.194 nm,为 Pd 的(200)晶面。结果表明,PdCoNi/C 催化剂中存在 Pd 和 Co(OH)₂。



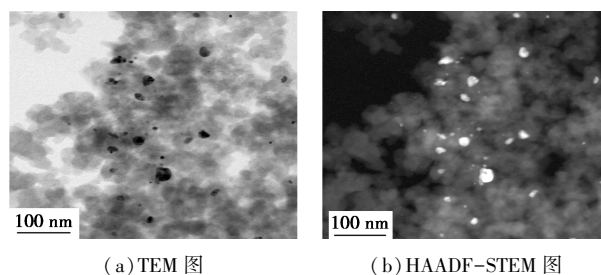
(a) TEM 图

(b) HRTEM 图

图 1 PdCoNi/C 催化剂的 TEM 图和 HRTEM 图

3.2 PdCoNi/C 催化剂的 STEM-EDS 元素面扫及线扫表征

图 2(a)为采用 STEM-EDS 元素面扫分析 PdCoNi/C 的元素分布情况,结果表明,Pd、Co、Ni 元素的分布情况都较分散,证实了 PdCoNi/C 催化剂的分散性。图 2(b)为 PdCoNi/C 催化剂的 HAADF-STEM 图,图中亮点代表了金属纳米粒子,表明金属粒子成功附着在催化剂载体中。



(a) TEM 图

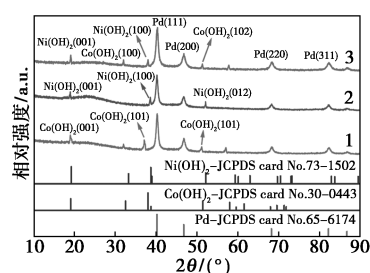
(b) HAADF-STEM 图

图 2 PdCoNi/C 的 TEM、HAADF-STEM 图

3.3 PdCoNi/C 催化剂的 XRD 表征

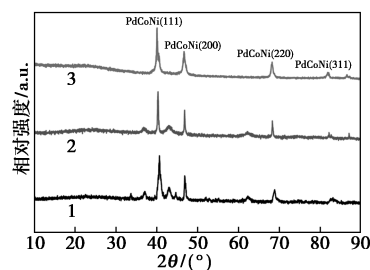
图 3(a)为 PdCoNi/C、PdCo/C 和 PdNi/C 催化剂的 XRD 图谱。PdCoNi/C 催化剂样品中 40.3°、46.8°、68.4° 和 82.4° 的峰分别归属 Pd(111)、(200)、(220)和(311)晶面,表明 Pd 元素成功被还原负载在催化剂中。衍射峰 19.1°和 38°分别对应 Ni(OH)₂ 的(001)和(100)晶面,峰 32°和 51.3°对应的是 Co(OH)₂ 的(100)和(102)晶面。图 3(b)显示的是 PdCoNi/C-X(X=200、400、600)催化剂的 XRD 图谱,其中合金衍射峰明显,表明在高温煅烧下,PdCoNi 合金衍射峰逐渐增强。在图中也可以看出煅烧温度上升之后,一些其他的金属衍射峰逐渐消失,有可能是在煅烧温度渐高的情况下,Co 与 Ni 和 Pd 形成了更多的合金,这也与前面的测试结果相吻合。

图 3(c)、(d)为所制备的双金属催化剂的 XRD 图谱。PdCo/C 催化剂图谱中,19°、32.2°、37.1°和



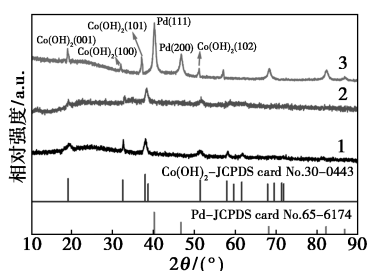
1—PdCo/C; 2—PdNi/C; 3—PdCoNi/C

(a) PdCoNi/C、PdCo/C 和 PdNi/C 催化剂的 XRD 图谱

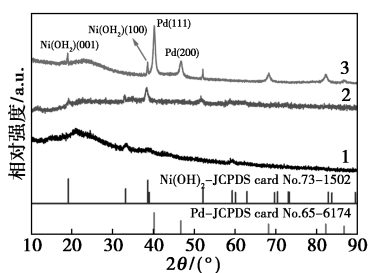


1—PdCoNi/C-200; 2—PdCoNi/C-400; 3—PdCoNi/C-600

(b) PdCoNi/C-X(X=200、400、600)催化剂的 XRD 图谱



1—Co/C; 2—CoNi/C; 3—PdCo/C
(c) 3 种钴基催化剂的 XRD 图谱



1—Ni/C; 2—CoNi/C; 3—PdNi/C
(d) 3 种镍基催化剂的 XRD 图谱

图 3 合成的各种催化剂 XRD 图

51.2°处的衍射峰与 $\text{Co}(\text{OH})_2$ 的 (001)、(100)、(101)、(102) 晶面对应, 40.2°、46.8°处的衍射峰与 Pd 的 (111)、(200) 晶面对应。催化剂 PdNi/C 图谱中, 19°和 38.6°分别对应 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 的 (001)、(100) 晶面, 40.2°、46.7°处的衍射峰对应着 Pd 的 (111) (200) 晶面。从图 3(c)、(d) 中也能清晰地看出, Co 主要以 $\text{Co}(\text{OH})_2$ 的形式存在于 CoNi/C 和 Co/C 中, Ni 主要以 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 的形式存在于 CoNi/C 和 Ni/C 中。

3.4 PdCoNi/C 催化剂的 XPS 表征

为了继续探究催化剂的特性, 对催化剂的表面组成进行了更为细致的检测。采用 XPS 测量了催化剂中元素的状态和组成。图 4(a) 为 PdCoNi/C 的 XPS 全谱图, 从中检测出了 Pd、Co、Ni、O 和 C 元素。图 4(b) 是 PdCoNi/C 的 Pd 3d XPS 能谱图, 其中信号比较强的 337 eV ($3d_{5/2}$) 和 342.3 eV ($3d_{3/2}$) 峰属

于 Pd^0 , 335.2 eV ($3d_{5/2}$) 和 340.5 eV ($3d_{3/2}$) 属于 Pd^{X+} 。图 4(c) Co 2p 能谱中, 778.3 eV ($2p_{3/2}$) 和 793.7 eV ($2p_{1/2}$) 的 2 个峰值代表 Co^0 , 779.4 eV ($2p_{3/2}$) 和 795 eV ($2p_{1/2}$) 的 2 个峰值代表 Co^{X+} 。再结合 XRD 分析结果, 推测 Co^{X+} 为 $\text{Co}(\text{OH})_2$, 而 784.5 eV 和 800.3 eV 峰代表的是 Co 的卫星峰。在图 4(d) Ni 2p 能谱中, 854.6 eV ($2p_{3/2}$) 和 872.1 eV ($2p_{1/2}$) 的峰代表的是 NiO, 855.7 eV ($2p_{3/2}$) 和 878.6 eV ($2p_{1/2}$) 的峰代表的是 $\text{Ni}(\text{OH})_2$, 860.9 eV 和 878.6 eV 峰为 Ni 的卫星峰。从分析结果中看, PdCoNi/C 催化剂中主要存在的物质为 Pd、 $\text{Co}(\text{OH})_2$ 、 $\text{Ni}(\text{OH})_2$, 基本与 XRD 分析结果一致。

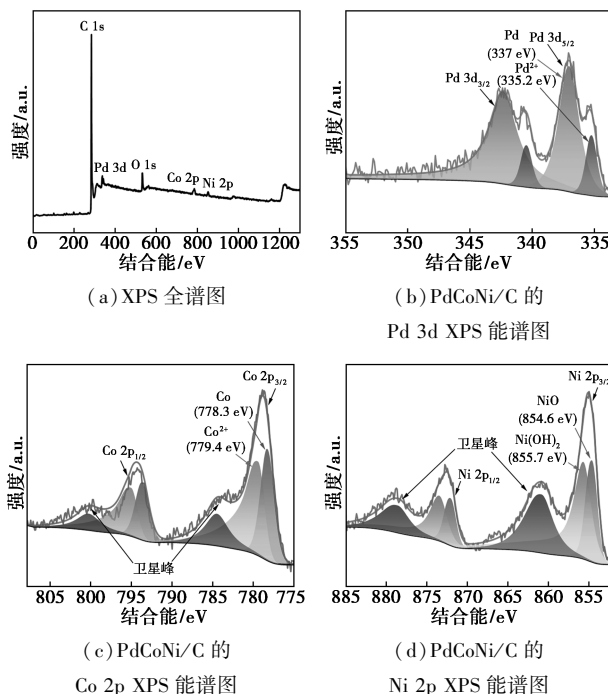
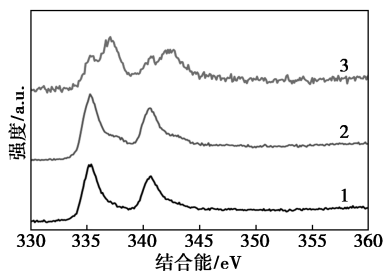
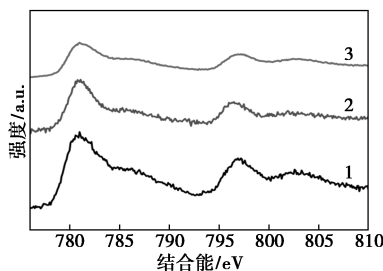


图 4 PdCoNi/C 的 XPS 能谱图

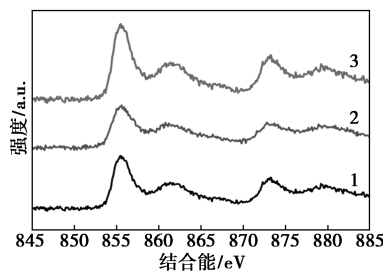
图 5 是所合成催化剂的 Pd 3d、Co 2p 和 Ni 2p 的 XPS 能谱图。与 PdCo/C 和 PdNi/C 相比, PdCoNi/C 中的 Pd 结合能信号正移, 这可能是由于电子间的协同作用。



1—PdNi/C; 2—PdCo/C; 3—PdCoNi/C
(a) Pd 3d XPS 能谱图



1—Co/C; 2—CoNi/C; 3—PdCo/C
(b) Co 2p XPS 能谱图



1—PdNi/C; 2—Ni/C; 3—CoNi/C
(c) Ni 2p XPS 能谱图

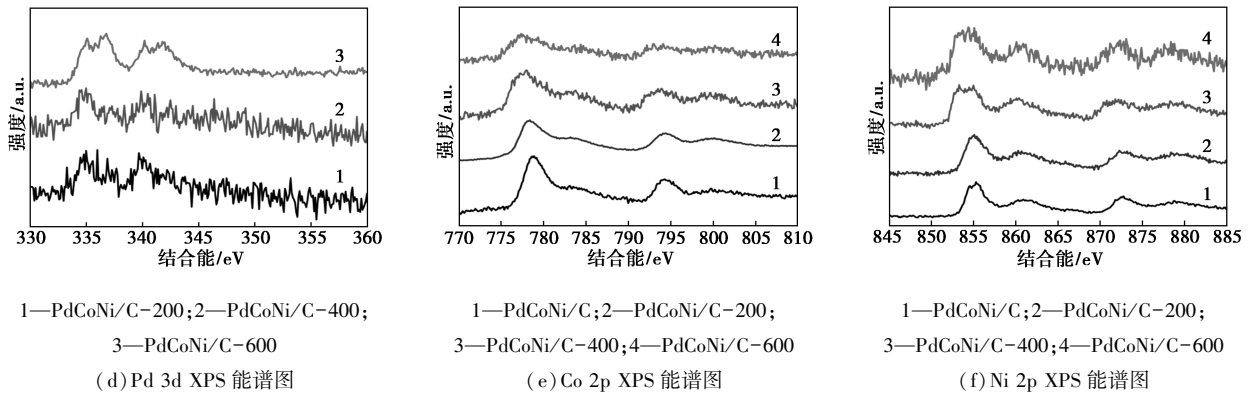


图5 所合成催化剂的 XPS 能谱图

3.5 PdCoNi/C 催化剂的电化学性能

各种表征结果证实, PdCoNi/C 分散度良好, 颗粒也较小, 有望成为优秀的电催化乙醇氧化的高效催化剂。对所合成的各种催化剂进行了电催化乙醇氧化测试。图 6(a)、(b) 为各类催化剂在 N_2 饱和的 1.0 mol/L KOH 溶液中的 CV 曲线, 结果表明多次循环之后催化剂的 CV 曲线趋于稳定, 在氧化反应过程中已经达到了相对稳定的状态, 所制备的 PdCoNi/C 催化剂在碱性条件下也表现出了 Pd 基催化剂应有的特性。在 0.2~1.2 V (vs. RHE) 扫描电压范围下, 催化剂表面的 Pd 被氧化为 PdO, 也出现

了氧化峰。在负扫描过程中, 0.7~0.8 V 范围内出现了 1 个很明显的还原峰, 与其他催化剂相比, PdCoNi/C 催化剂的还原峰最为显著, 表明其反应效率最好。图 6(c)~(f) 为各催化剂样品在 N_2 饱和的 1 mol/L KOH + 1 mol/L C_2H_5OH 电解质溶液中的 EOR CV 曲线, 并对其进行了质量归一化处理。结果表明, 每个催化剂都有 2 个较为明显的 EOR 峰, 在 0.8 V 左右正扫电流迅速上升形成的氧化峰为乙醇氧化, 在 0.7 V 左右负扫描过程的氧化峰为游离在钯表面的乙醇被完全氧化。各催化剂的正向扫描电流峰值在表 1 中列出。

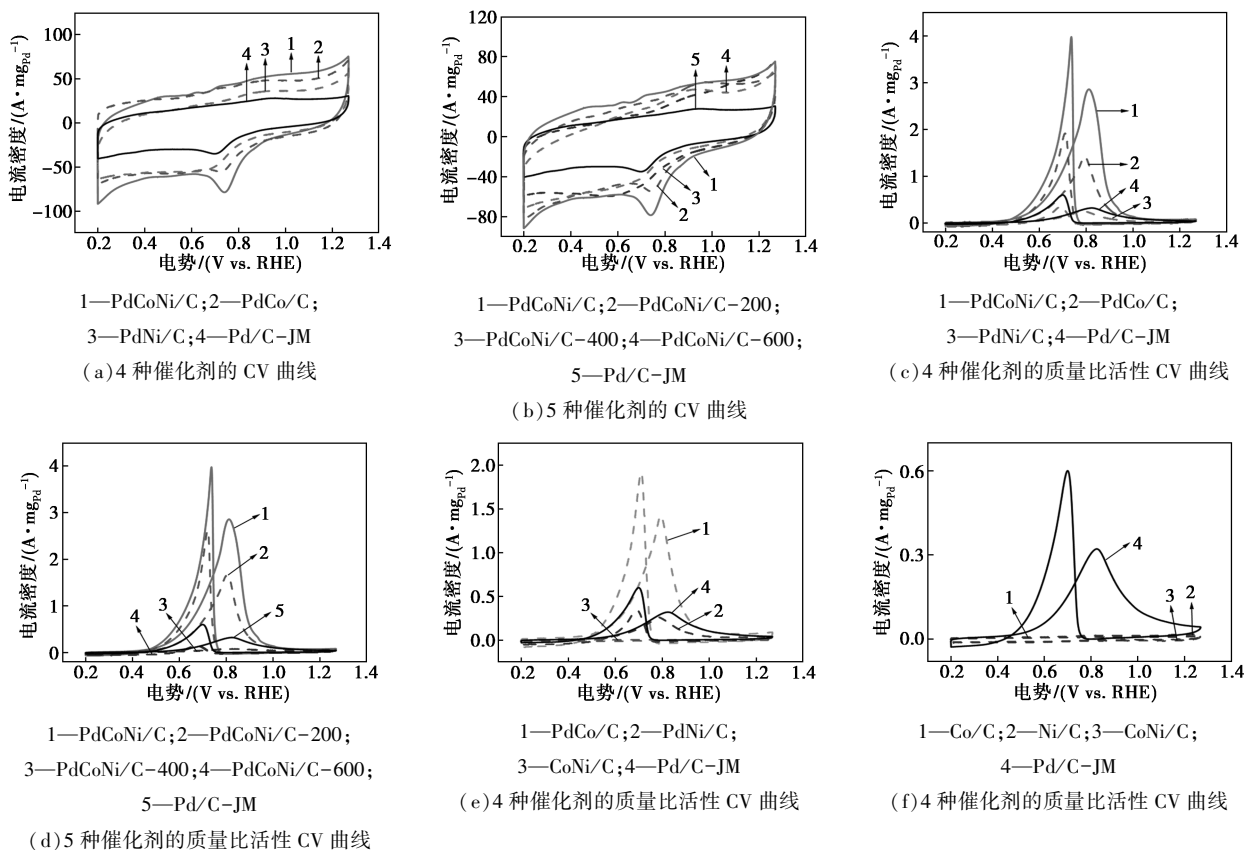


图6 各催化剂的循环伏安曲线

表 1 PdCoNi/C 与其他催化剂的 EOR 活性对比

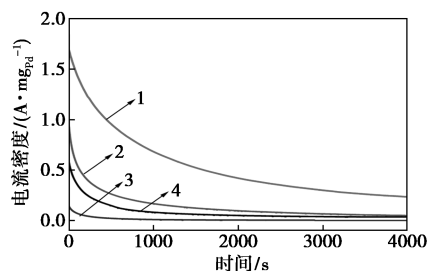
催化剂名称	正向峰 值电位/ V	正向电流 密度峰值 (I_f)/ ($A \cdot mg_{Pd}^{-1}$)	反向峰 值电位/ V	反向电流 密度峰值 (I_b)/ ($A \cdot mg_{Pd}^{-1}$)	I_f/I_b
PdCoNi/C	0.814	2.86	0.737	3.98	0.72
PdCo/C	0.794	1.43	0.713	1.89	0.75
PdNi/C	0.78	0.28	0.693	0.34	0.82
PdCoNi/C-200	0.806	1.67	0.722	2.60	0.64
PdCoNi/C-400	0.822	0.08	0.673	0.15	0.53
PdCoNi/C-600	0.821	0.08	0.698	0.13	0.62
Pd/C-JM(商业)	0.824	0.32	0.698	0.62	0.52

PdCoNi/C 的质量活性远远高于其他催化剂,为商业催化剂 Pd/C-JM 的 8.9 倍。这表明在催化氧化乙醇的过程中,PdCoNi/C 大量的活性位点被暴露出来,提高了反应的效率。同时,在保护气体 Ar 下经过不同温度(200、400、600℃)的高温煅烧,PdCoNi/C-X 中 PdCoNi 合金的含量增大,但是正向扫描中的电流密度也呈现下降并趋于稳定的趋势。对此,猜测过多的 PdCoNi 合金形成对 EOR 并不能起到一个很好的促进作用。

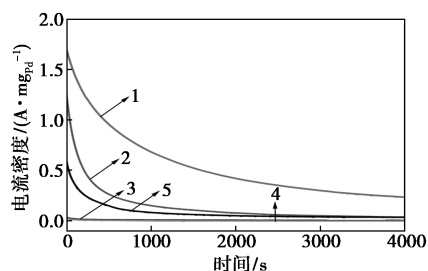
催化剂的抗 CO 中毒能力可以通过正向峰的电流密度峰值(I_f)和反向电流密度峰值(I_b)的比值 I_f/I_b 来反应,如表 1。其中 PdCoNi/C 的 I_f/I_b (0.72) 高于 Pd/C-JM 的 I_f/I_b (0.52)。这表明相较于 Pd/C-JM, PdCoNi/C 催化剂拥有更好的抗 CO 中毒性能。同时,较之 Pd/C-JM, PdCoNi/C 的正向峰值电位降低了 10 mV,表明其催化乙醇氧化的活化势垒更低。

为了进一步探究所制备催化剂的特性,在 0.769 V(vs RHE) 电位下,以计时电流法测试了各催化剂的催化稳态行为。图 7(a)、(b) 为各催化剂在 1 mol/L KOH+1 mol/L C₂H₅OH 中计时电流结果(归一化为单位质量)。这些催化剂在 0.769 V 电位下初期表现出强催化活性,但无法持续高效地催化醇类氧化反应。可能是由于在乙醇氧化反应中催化剂吸附了太多的 CO 中间体导致其中毒,电催化活性急剧下降,然后电流慢慢减少,达到一个相对稳态的状态。在乙醇计时电流测定过程中,PdCoNi/C 的整体电流密度大于 PdCo/C、PdNi/C、PdCoNi/C-200、PdCoNi/C-400 和 PdCoNi/C-600,这是因为 PdCoNi/C 催化剂拥有较大的 ECSA 面积。图 7(c)、(d) 表明,经过 4 000 s 长时间计时电流实验

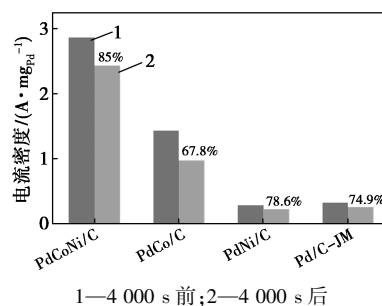
后,PdCoNi/C 仍然保持 85% 的电催化乙醇氧化性能,与其他催化剂相比具有更好的稳定性。



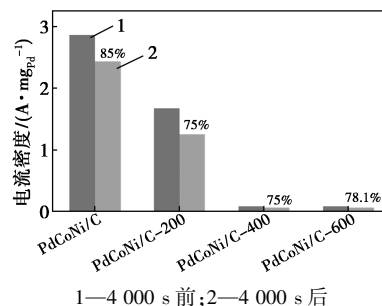
1—PdCoNi/C; 2—PdCo/C; 3—PdNi/C; 4—Pd/C-JM
(a) 各催化剂在 50 mV/s、1.0 mol/L KOH+1.0 mol/L C₂H₅OH 混合溶液中的电流-时间曲线



1—PdCoNi/C; 2—PdCoNi/C-200; 3—PdCoNi/C-400; 4—PdCoNi/C-600; 5—Pd/C-JM
(b) 各催化剂在 50 mV/s、1.0 mol/L KOH+1.0 mol/L C₂H₅OH 混合溶液中的电流-时间曲线



1—4 000 s 前; 2—4 000 s 后
(c) 催化剂样品在 4 000 s 稳定性测试前后 MOR 电流密度



1—4 000 s 前; 2—4 000 s 后
(d) 催化剂样品在 4 000 s 稳定性测试前后 MOR 电流密度

图 7 各催化剂的电流法测试结果

4 结论

采用水合肼还原法和化学置换法制备了 PdCoNi/C 催化体系,并在保护气体下进行了不同温度下

(200、400℃ 和 400℃) 的高温煅烧, 成功制备了 PdCoNi/C-X 合金催化剂。结果表明, 所制备的 PdCoNi/C 分散性良好, EOR 质量活性为 2.86 A/mg, 为商用 Pd/C 的 8.9 倍, 并远高于所合成的其他催化剂。研究结果表明, $\text{Co}(\text{OH})_2$ 和 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 的加入, 改变了 Pd 的结合能, 降低了 Pd 的电子密度, 电子协同作用提高了 PdCoNi/C 的催化性能, 并提高了其抗 CO 中毒能力。PdCoNi/C 具有良好的稳定性, 经过 4 000 s 计时电流法测试, 其 EOR 的催化性能保持在 85%。本研究为电催化乙醇氧化用高活性催化剂的设计提供了一条新的思路。

参考文献

- [1] Kousksou T, Bruel P, Jamil A, *et al.* Energy storage: Applications and challenges[J]. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 2014, 120:59–80.
- [2] Smil V. Energy transitions: Global and national perspectives[M]. ABC-CLIO, 2016.
- [3] Owusu P A, Asumadu S S. A review of renewable energy sources, sustainability issues and climate change mitigation[J]. *Cogent Engineering*, 2016, 3(1):1167990.
- [4] Panwar N L, Kaushik S C, Kothari S. Role of renewable energy sources in environmental protection: A review[J]. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 2011, 15(3):1513–1524.
- [5] Kamarudin S K, Achmad F, Daud W R W. Overview on the application of direct methanol fuel cell (DMFC) for portable electronic devices[J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2009, 34(16):6902–6916.
- [6] Ong B C, Kamarudin S K, Basri S. Direct liquid fuel cells: A review[J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2017, 42(15):10142–10157.
- [7] Xia Z, Zhang X, Sun H, *et al.* Recent advances in multi-scale design and construction of materials for direct methanol fuel cells[J]. *Nano Energy*, 2019, 65(C):104048.
- [8] Rao C R K, Trivedi D C. Chemical and electrochemical depositions of platinum group metals and their applications[J]. *Coordination Chemistry Reviews*, 2005, 249(5):613–631.
- [9] Qiao M, Meng F Y, Wu H, *et al.* PtCuRu nanoflowers with Ru-rich edge for efficient fuel-cell electrocatalysis[J]. *Small*, 2022, 18(48):e2204720.
- [10] Zhu J, Figueiredo J L, Faria J L. Au/activated-carbon catalysts for selective oxidation of alcohols with molecular oxygen under atmospheric pressure: Role of basicity[J]. *Catalysis Communications*, 2008, 9(14):2395–2397.
- [11] Choudhary V R, Dhar A, Jana P, *et al.* A green process for chlorine-free benzaldehyde from the solvent-free oxidation of benzyl alcohol with molecular oxygen over a supported nano-size gold catalyst[J]. *Green Chemistry*, 2005, 7(11):768–770.
- [12] Dong L F, Gari R R S, Li Z, *et al.* Graphene-supported platinum and platinum-ruthenium nanoparticles with high electrocatalytic activity for methanol and ethanol oxidation[J]. *Carbon*, 2010, 48(3):781–787.
- [13] Yan Y, Chen Y, Jia X, *et al.* Palladium nanoparticles supported on organosilane-functionalized carbon nanotube for solvent-free aerobic oxidation of benzyl alcohol[J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2014, 156/157:385–397.
- [14] Huang W, Kang X, Xu, C, *et al.* 2D PdAg alloy nanodendrites for enhanced ethanol electrooxidation[J]. *Advanced Materials*, 2018, 30(11):1706962.
- [15] Huang L, Zhang X, Wang Q, *et al.* Shape-control of Pt-Ru nanocrystals: Tuning surface structure for enhanced electrocatalytic methanol oxidation[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2018, 140(3):1142–1147.
- [16] Feng Q, Zhao S, He D, *et al.* Strain engineering to enhance the electrooxidation performance of atomic-layer Pt on intermetallic Pt_3Ga [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2018, 140(8):2773–2776.
- [17] Yang J, Hubner R, Zhang J, *et al.* A robust PtNi nanoframe/N-doped graphene aerogel electrocatalyst with both high activity and stability[J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2021, 60(17):9590–9597.
- [18] Zhang Z, Luo Z, Chen B, *et al.* One-pot synthesis of highly anisotropic five-fold-twinned PtCu nanoframes used as a bifunctional electrocatalyst for oxygen reduction and methanol oxidation[J]. *Advanced Materials*, 2016, 28(39):8712–8717.
- [19] Li M, Duanmu K, Wan C, *et al.* Single-atom tailoring of platinum nanocatalysts for high-performance multifunctional electrocatalysis[J]. *Nature Catalysis*, 2019, 2(6):495–503.
- [20] Liu G, Zhou W, Ji Y, *et al.* Hydrogen-intercalation-induced lattice expansion of Pd@Pt core-shell nanoparticles for highly efficient electrocatalytic alcohol oxidation[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2021, 143(29):11262–11270.
- [21] Liu C, Qian J, Ye Y, *et al.* Oxygen evolution reaction over catalytic single-site Co in a well-defined brookite TiO_2 nanorod surface[J]. *Nature Catalysis*, 2021, 4(1):36–45.
- [22] Teng Z, Wang Y, Wu B, *et al.* Relationship among the physicochemical properties, electrocatalytic performance and kinetics of carbon supported Pt catalyst for ethanol oxidation[J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2008, 84(3):400–407.
- [23] Xu C, Cheng L, Shen P, *et al.* Methanol and ethanol electrooxidation on Pt and Pd supported on carbon microspheres in alkaline media[J]. *Electrochemistry Communications*, 2006, 9(5):997–1001.
- [24] Xu C W, Zeng R, Shen K P, *et al.* Synergistic effect of CeO_2 modified Pt/C catalysts on the alcohols oxidation[J]. *Electrochimica Acta*, 2005, 51(6):1031–1035.
- [25] Fang X, Wang L Q, Shen K P, *et al.* An in situ Fourier transform infrared spectroelectrochemical study on ethanol electrooxidation on Pd in alkaline solution[J]. *Journal of Power Sources*, 2009, 195(5):1375–1378.
- [26] Jiang Y W, Chen J W, Zhang J, *et al.* Ultralow loading palladium nanocatalysts prepared by atomic layer deposition on three-dimensional graphite-coated nickel foam to enhance the ethanol electrooxidation reaction[J]. *RSC Advances*, 2016, 6(16):13207–13216.
- [27] Mukherjee P, Roy P S, Mandal K, *et al.* Improved catalysis of room temperature synthesized Pd-Cu alloy nanoparticles for anodic oxidation of ethanol in alkaline media[J]. *Electrochimica Acta*, 2015, 154:447–455.
- [28] Zhang S F, Pei A, Li G, *et al.* Pd/CuO-Ni(OH) $_2$ /C as a highly efficient and stable catalyst for the electrocatalytic oxidation of ethanol[J]. *Green Chemistry*, 2022(6):■