

Pd-Co/CNT 复合催化剂的制备及甲醇电氧化性能

袁倩星, 陈维民*, 吕新荣

(沈阳理工大学 环境与化学工程学院, 辽宁 沈阳 110159)

摘要: 以 PdCl₂ 和 Co(NO₃)₂ 为原料, 采用分步乙二醇还原法制备了多壁碳纳米管负载 Pd-Co 复合纳米催化剂 Pd-Co/CNT。利用 TEM、XRD 和 XPS 对催化剂的结构进行了表征, 考察了其甲醇电氧化性能。结果显示, Co 的引入使 Pd 催化剂的分散性得到改善, 其电化学表面积可达 39.7 m²/g。循环伏安测试表明, 当 Pd : Co 物质的量比为 1 : 0.2 时, Pd-Co/CNT 的甲醇氧化峰电流密度约为 Pd/CNT 的 2.7 倍。计时电流结果表明, Co 的添加使催化剂的活性衰减比例由 Pd/CNT 的 63.8% 降至 54.2%, 显示出较强的抗中毒能力。Pd-Co 复合催化剂性能的改善归因于 Pd 与 Co 之间的协同相互作用。

关键词: 直接甲醇燃料电池; 催化剂; 钯; 钴; 甲醇氧化; 有机电化学与工业

中图分类号: O643.36; TM911.46 文献标识码: A 文章编号: 1003-5214 (2023) 02-0365-06

Preparation and methanol electrooxidation performance of Pd-Co/CNT composite catalysts

YUAN Qianxing, CHEN Weimin*, LYU Xinrong

(School of Environmental and Chemical Engineering, Shenyang Ligong University, Shenyang 110159, Liaoning, China)

Abstract: Multiwalled carbon nanotube supported Pd-Co bimetallic nano-catalysts Pd-Co/CNT were prepared from PdCl₂ and Co(NO₃)₂ via a step-wise ethylene glycol reduction method. The catalysts obtained were characterized by TEM, XRD and XPS, and evaluated for their methanol electrooxidation performances. The results showed that the introduction of Co improved the dispersion of Pd nanoparticles with an electrochemical surface area of 39.7 m²/g. Data from the cyclic voltammetry test showed that the peak current density of the Pd-Co catalyst for methanol oxidation was about 2.7-fold that of Pd catalyst at the molar ratio of Pd to Co of 1 : 0.2. The results of chronoamperometry test indicated that the addition of Co made the activity decay ratio of the catalyst decreased from 63.8% to 54.2%, showing a strong anti-poisoning ability. The improved performance of Pd-Co composite catalysts could be attributed to the synergistic interaction between Pd and Co.

Key words: direct methanol fuel cell; catalyst; palladium; cobalt; methanol oxidation; electro-organic chemistry and industry

随着时代的发展和进步, 人类迫切需要开发绿色清洁的能源^[1-4]。直接甲醇燃料电池 (DMFC) 具有能量密度高、条件温和及环境友好等优点, 在便携式电源领域拥有广阔的应用前景^[5-6]。电催化剂作为燃料电池的重要组成部分, 对电池性能影响巨大^[7-8]。铂系贵金属具有良好的导电性及催化活性, 是

DMFC 首选的阳极催化剂。由于 DMFC 的运行温度较低, 阳极催化剂往往会因为甲醇的不完全氧化而发生中毒^[9]。通过组分的调控可以改变催化剂的形貌和结构^[10-12]。在 Pd 基催化剂中添加过渡金属组分可以提高电催化的活性和耐久性, 并减轻甲醇氧化中间产物对催化剂的毒化^[13]。过渡金属组分的引入

收稿日期: 2022-04-08; 定用日期: 2022-09-30; DOI: 10.13550/j.jxhg.20220326

基金项目: 国家自然科学基金 (21273152)

作者简介: 袁倩星 (1997—), 女, 硕士生, E-mail: 1908610427@stu.sylu.edu.cn。联系人: 陈维民 (1965—), 男, 教授, E-mail: cwmchem@163.com。

不仅可以改变金属 Pd 的电子能级、还具有提高 Pd 利用率并改善其电催化活性的作用^[14-16]。Co 作为一种具有多变价态的非金属,非常适合用于 Pd 基双金属催化剂的构建^[17-18]。然而, Pd 和 Co 的还原条件有差异,普通的一锅还原法无法同时兼顾两种组分的还原,容易造成 Pd 粒子的团聚;此外,在金属粒子生长过程中还容易出现 Pd 在内层富集,Co 覆盖在 Pd 粒子外面的现象,导致 Pd 的利用率偏低。

为实现 Pd 和 Co 的有效利用,本文采用对 Pd 和 Co 前驱体进行分别还原的策略,实现 Pd 和 Co 纳米粒子的均匀负载,制备了 Pd-Co/碳纳米管(CNT)催化剂。通过 TEM、XRD 以及 XPS 等表征手段对复合催化剂的形貌和结构进行了表征,并测试了催化剂的电化学性能。通过调节 Pd-Co/CNT 催化剂中 Pd 和 Co 金属前驱体的用量,实现协同作用的优化,改善催化剂的甲醇电氧化性能。

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

多壁碳纳米管,中科院成都有机化学有限公司;乙二醇、甲醇,天津市富宇精细化工有限公司;PdCl₂、天津市北辰方正试剂厂;硝酸钴,阿拉丁试剂(上海)有限公司;Nafion 溶液(质量分数 5%,溶剂为水),美国杜邦公司。所有试剂均为分析纯。

P70D20TP 型微波炉,广东格兰仕集团有限公司;JEM-2000EX 型透射电子显微镜、JEM-2100F 型高分辨透射电子显微镜,日本 JEOL 公司;Ultima IV 型 X 射线衍射仪,日本 Rigaku 公司;ESCALAB250 多功能表面分析系统,美国 Thermo VG 公司;

Reference 3000 型电化学工作站,美国 Gamry 公司。

1.2 催化剂的制备

多壁碳纳米管的纯化:将多壁碳纳米管置于 2 mol/L 的 HCl 溶液中回流 2 h 后,使用去离子水洗涤,并在 70 °C 真空干燥 24 h,备用。准确称取 100 mg 纯化后的多壁碳纳米管置于烧杯中。加入 12.7 mL PdCl₂ 乙二醇溶液(Pd²⁺质量浓度 2.36 g/L),使得烧杯中 Pd²⁺的质量为 30 mg(0.28 mmol)。再加入 50 mL 乙二醇,超声振荡并搅拌 30 min。用 1 mol/L NaOH 乙二醇溶液调节混合物 pH 至 11,继续超声振荡并搅拌 10 min。将所得混合液转入三口烧瓶,置于 130 °C 油浴中,回流搅拌 3 h。静置冷却至 60 °C,用 1.5 mol/L HCl 溶液调节反应体系 pH 至中性并持续搅拌。另取 20 mg 纯化后的多壁碳纳米管置于烧杯中,加入 2.91 mL Co(NO₃)₂ 乙二醇溶液(Co²⁺质量浓度 1.14 g/L),使得烧杯中 Co²⁺的质量为 3.32 mg(0.056 mmol)。用 1 mol/L NaOH 的乙二醇溶液调节混合物 pH 至 8,超声分散 30 min,置于微波炉中 1 min。将烧杯中的混合物转移至上述烧瓶中,60 °C 下继续搅拌 12 h。减压过滤,用大量去离子水洗涤催化剂直至除净 Cl⁻(滤液的离子电导率 ≤ 20 μS/cm)。于 70 °C 真空干燥 12 h,得到 Pd 与 Co 物质的量比为 1 : 0.2 的 Pd-Co 催化剂,标记为 Pd-Co/CNT(1 : 0.2)。在此基础上引入不同量的 Co 组分制得 Pd-Co/CNT(1 : 0.1)和 Pd-Co/CNT(1 : 0.4)催化剂。图 1 为催化剂的合成示意图。Pd/CNT 催化剂(Pd/CNT 的制备过程中只需改变硝酸钴的添加量为 0)中 Pd 的质量分数为 20%,Co/CNT 催化剂(Co/CNT 的制备过程中只需改变 PdCl₂ 的添加量为 0)中 Co 的质量分数为 20%。

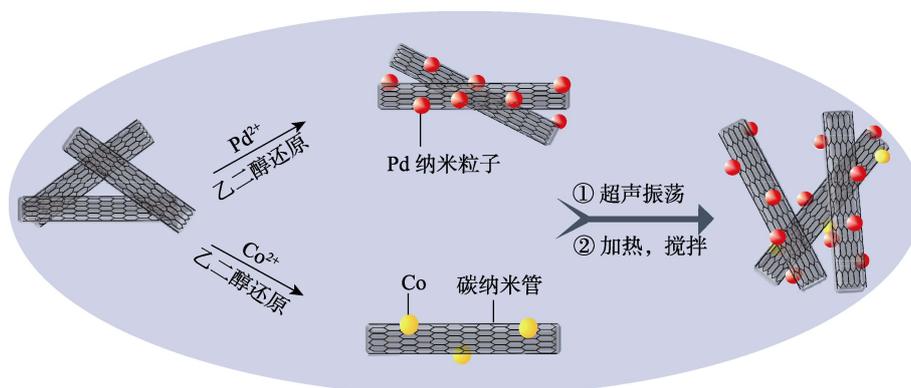


图 1 Pd-Co/CNT 催化剂的合成示意图

Fig. 1 Schematic diagram of synthesis of Pd-Co/CNT catalyst

1.3 结构表征与性能测试

采用 TEM 和 HRTEM 观察催化剂中 Pd 粒子在载体上的分散状况,并进行了高角环形暗场扫描透射电子显微镜(HAADF-STEM)测试。通过 X 射线

衍射仪和多功能表面分析系统对催化剂进行结构与组成分析。采用电化学工作站和三电极体系考察催化剂的电化学性能。工作电极为玻碳电极(直径 $\phi = 4$ mm),参比电极为汞/氧化汞电极,对电极为铂片

电极。循环伏安测试(CV)的电位扫描速率为 20 mV/s; 线性扫描伏安法测试(LSV)的电位扫描速率为 1 mV/s; 电化学阻抗谱测试(EIS)在-0.2 V 电位下进行。

电极制备步骤如下: 在称量瓶中准确称取 5 mg 催化剂, 加入 25 μ L 质量分数 5% Nafion 溶液和 1 mL 无水乙醇, 超声分散均匀。用微量进样器移取 25 μ L 混合液, 逐滴滴加于玻碳电极上, 待其干燥后进行电化学测试。测试前向电解质溶液(0.5 mol/L KOH 溶液和 0.5 mol/L KOH-1.0 mol/L 甲醇水溶液)中通入 N_2 至饱和。测试温度控制在 25 $^{\circ}C$ 。

2 结果与讨论

2.1 催化剂的微观结构和形貌

图 2 为 Pd/CNT 和 Pd-Co/CNT(1 : 0.2) 催化剂的 TEM 图、HRTEM 图以及 Pd-Co/CNT(1 : 0.2) 催化剂的 HAADF-STEM 图。TEM 图显示, 在 Pd/CNT 催

化剂(图 2a)中, 金属粒子在碳纳米管表面的负载较不均匀, 且存在局部团聚现象; 而在 Pd-Co/CNT(1 : 0.2) 催化剂(图 2b)中, 金属粒子在碳纳米管上的分散相对均匀。这主要是因为 Pd 通过与另一组分 Co 的协同相互作用^[10], 可以阻碍催化粒子的聚集, 从而使得 Pd 在碳纳米管载体上分布得更加均匀, 这与文献报道^[17,19]一致。

HRTEM 图显示, 在 Pd/CNT(图 2c)和 Pd-Co/CNT(1 : 0.2)(图 2d)中, 均可以观察到表面晶格间距为 0.34 nm 的 C(002)晶面, 以及表面晶格间距为 0.23 nm 的 Pd(111)晶面。未观察到 Co 的特征晶面, 这可能是由于 Co 在催化剂中主要以非晶态氧化物/水合氧化物的形式存在^[20]。Pd-Co/CNT(1 : 0.2) 催化剂的 HAADF-STEM 图(图 2e~h)为这一猜测提供了支持, 结果显示, 与微晶结构的 Pd 粒子相比, 非晶态的 Co 氧化物/水合氧化物粒子更加细小, 分散效果更好。

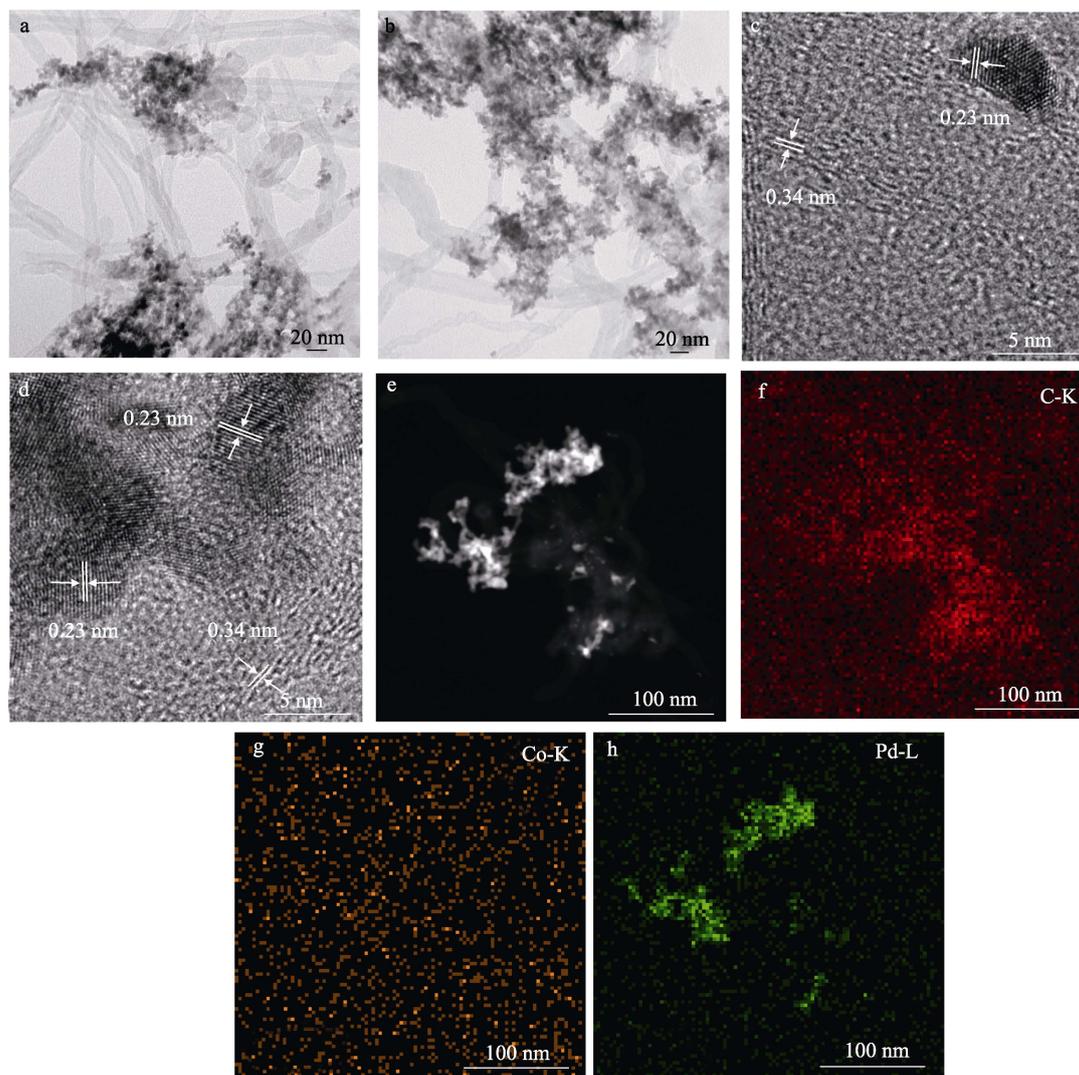


图 2 Pd/CNT (a, c) 和 Pd-Co/CNT(1 : 0.2) (b, d) 的 TEM 图及 Pd-Co/CNT(1 : 0.2) 的 HAADF-STEM 图 (e~h)

Fig. 2 TEM images and HRTEM images of Pd/CNT(a, c) and Pd-Co/CNT(1 : 0.2) (b, d), as well as HAADF-STEM images of Pd-Co/CNT(1 : 0.2) (e~h)

图 3 为 Pd/CNT 和 Pd-Co/CNT(1 : 0.2) 催化剂的 XRD 图。由图 3 可知, Pd/CNT 在 $2\theta=40.1^\circ$ 、 46.4° 、 67.8° 及 81.9° 处分别为金属 Pd 的(111)、(200)、(220) 及(311)晶面特征衍射峰 (JCPDS, No. 65-2867)。 $2\theta=25.9^\circ$ 处衍射峰归属于碳纳米管的(002)晶面。可以看出, 在 Pd-Co/CNT(1 : 0.2) 催化剂的 XRD 图谱中, 只出现 Pd 和碳纳米管的衍射峰, 而没有出现 Co 及其氧化物的衍射峰。这可能是因为 Co 在催化剂中主要以无定形的氧化物/水合氧化物的形式存在, 且其含量较小^[19]。结合 TEM 图可知, 复合之后 Co 的无定形化合物可以抑制 Pd 粒子的迁移和团聚。

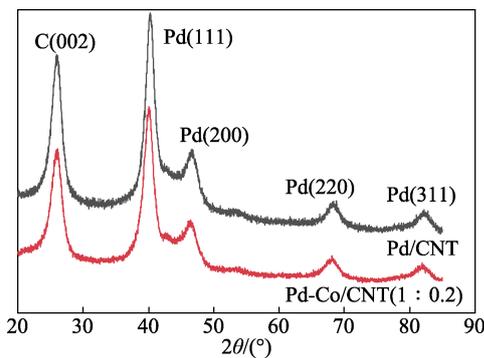


图 3 催化剂的 XRD 谱图
Fig. 3 XRD patterns of catalysts

图 4 为拟合后的 Pd/CNT 和 Pd-Co/CNT(1 : 0.2) 催化剂的 Pd 3d XPS 谱图。

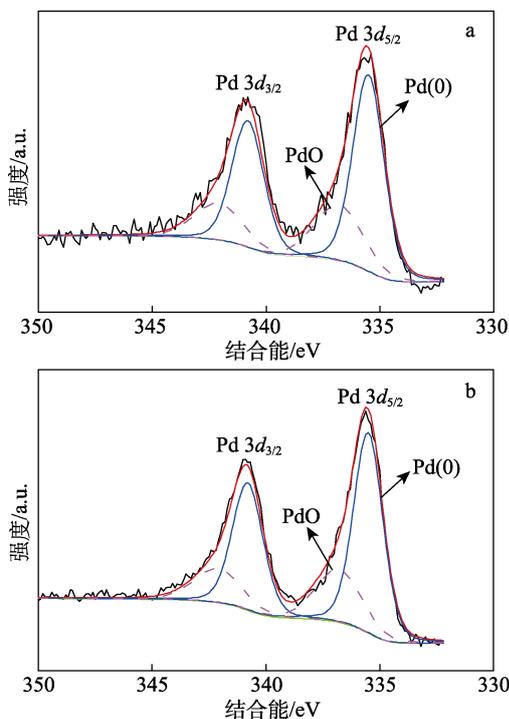


图 4 Pd/CNT (a) 及 Pd-Co/CNT(1 : 0.2) (b) 的 XPS 谱图
Fig. 4 XPS spectra of Pd/CNT (a) and Pd-Co/CNT(1 : 0.2) (b)

由图 4 可知, 位于结合能 335.5 和 336.8 eV 的谱峰分别归属于以金属形式存在的 Pd(0)物种和以氧化物形式存在的 PdO 物种。由 XPS 图谱的去卷积拟合可得, 在 Pd/CNT 催化剂表面, Pd(0)和 PdO 的摩尔分数分别为 69.4%和 30.6%; 而在 Pd-Co/CNT(1 : 0.2) 催化剂表面, Pd(0)和 PdO 的摩尔分数分别为 70.8%和 29.2%。可见 Co 加入后, 催化剂表面 PdO 物种的摩尔分数由 30.6%降至 29.2%, 表明 Co 的引入在一定程度上降低了 Pd 的表面氧化态。Pd 存在形式的改变可以归因于 Pd 与 Co 及 Co 氧化物之间的相互作用^[21]。

2.2 催化剂的电化学性能

图 5 为催化剂在 0.5 mol/L KOH 溶液中的 CV 曲线。由图 5 可知, 出现在低电位区域的氧化还原峰归属于氢的吸附/脱附; Pd 表面的氧化/还原峰则出现在较高电位区域。其中, 位于 $-0.01 \sim -0.49$ V 电位区间的反向扫描峰归属于 PdO 的还原峰, 其峰面积常被用来估算催化剂的电化学表面积 (ECSA, m^2/g)^[22]。

ECSA 计算公式为:

$$ECSA = Q/SI \quad (1)$$

式中: Q 为电量, C; S 为单位面积 PdO 还原需要的电量, $4.05 \text{ C}/\text{m}^2$; I 为催化剂中 Pd 的负载量, g。

根据 PdO 还原峰求得, Pd/CNT、Pd-Co/CNT(1 : 0.1)、Pd-Co/CNT(1 : 0.2)和 Pd-Co/CNT(1 : 0.4) 催化剂的 ECSA 分别为 15.5、27.8、39.7 和 $26.2 \text{ m}^2/\text{g}$, 而 Co/CNT 催化剂的 ECSA 几乎为零。可见与 Pd 和 Co 的单金属催化剂相比, Pd-Co 复合催化剂具有较大的 ECSA^[23]。这可能是因为 Co 的引入改善了 Pd 纳米粒子的分散性, 增加了催化活性位的数目。

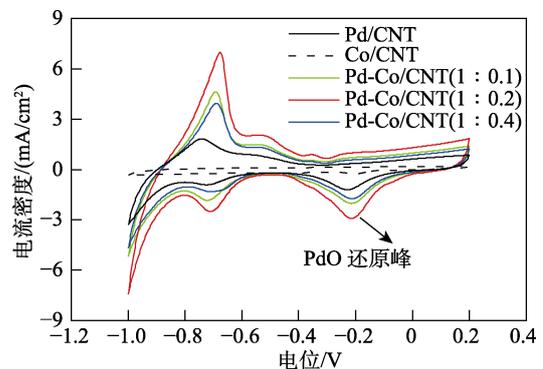


图 5 催化剂在 0.5 mol/L KOH 溶液中的 CV 曲线
Fig. 5 Cyclic voltammetry curves of catalysts in 0.5 mol/L KOH solution

图 6 为催化剂在 0.5 mol/L KOH-1.0 mol/L 甲醇水溶液中的 CV 曲线。图 6 中的正向扫描峰对应于甲醇的电化学氧化, 其大小是判断催化剂活性的重要指标^[24]。测得 Pd/CNT、Pd-Co/CNT(1 : 0.1)、

Pd-Co/CNT(1 : 0.2)和 Pd-Co/CNT(1 : 0.4) 4 种催化剂的甲醇氧化峰电流密度分别为 31.1、63.4、84.1 和 52.3 mA/cm², Pd-Co/CNT(1 : 0.2)的甲醇氧化峰电流密度约为 Pd/CNT 的 2.7 倍。Co/CNT 催化剂的甲醇氧化峰电流密度基本为零。可见 Pd-Co/CNT 催化剂的正向扫描峰强度均高于单金属催化剂。这说明 Co 的引入促进了甲醇在 Pd 催化剂上的氧化, 增加了催化剂的有效活性位数目。Pd-Co/CNT(1 : 0.2) 催化剂具有最高的甲醇氧化活性, 表明当 Pd 和 Co 的物质的量比为 1 : 0.2 时, Pd-Co 复合催化剂中 Co 对 Pd 具有最佳的协同效应。

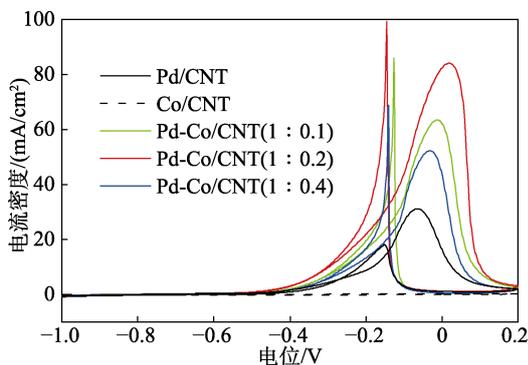


图 6 催化剂在 0.5 mol/L KOH-1.0 mol/L 甲醇水溶液中的 CV 曲线

Fig. 6 Cyclic voltammograms of catalysts in 0.5 mol/L KOH-1.0 mol/L CH₃OH solution

图 7 为催化剂在 0.5 mol/L KOH-1.0 mol/L 甲醇水溶液中的电化学阻抗谱。图 7 中位于中低频区域的阻抗弧的大小反映甲醇电氧化过程中的电荷转移电阻^[25]。由图 7 可知, Pd-Co 复合催化剂的电荷转移电阻均小于 Pd/CNT, 表明 Co 具有助催化性质, 可以显著提升 Pd 催化剂的甲醇电氧化性能。Pd-Co/CNT(1 : 0.2) 催化剂显示出最高的甲醇电氧化性能, 这与 CV 测试的结果一致。

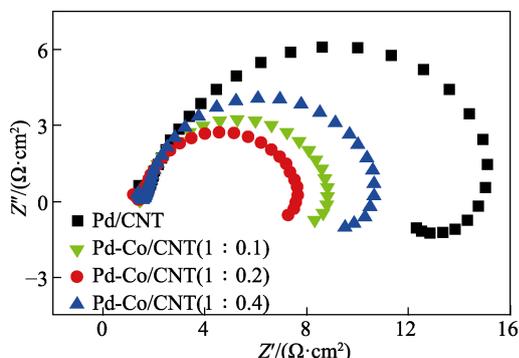


图 7 催化剂在 0.5 mol/L KOH-1.0 mol/L 甲醇水溶液中的电化学阻抗谱

Fig. 7 Electrochemical impedance spectra of catalysts in 0.5 mol/L KOH-1.0 mol/L CH₃OH solution

图 8 为催化剂在 0.5 mol/L KOH-1.0 mol/L 甲醇水溶液中的线性扫描伏安曲线。由图 8 可知, Pd-Co/CNT(1 : 0.1)、Pd-Co/CNT(1 : 0.2)和 Pd-Co/CNT(1 : 0.4) 3 种催化剂的甲醇氧化起始电位分别为 -0.43、-0.46 和 -0.43 V, 均低于 Pd/CNT 催化剂 (-0.39 V)。这表明 Co 的引入降低了 Pd 催化剂的甲醇氧化过电位, 改善了 Pd 催化剂的动力学性能。

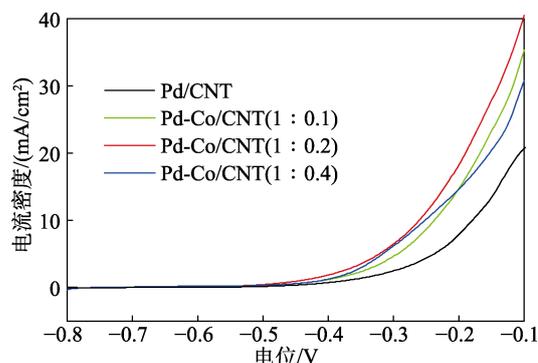


图 8 催化剂在 0.5 mol/L KOH-1.0 mol/L 甲醇水溶液中的线性扫描曲线

Fig. 8 Linear scanning curves of catalysts in 0.5 mol/L KOH-1.0 mol/L CH₃OH solution

图 9 为催化剂在 0.5 mol/L KOH-1.0 mol/L 甲醇水溶液中的计时电流 (CA) 曲线。

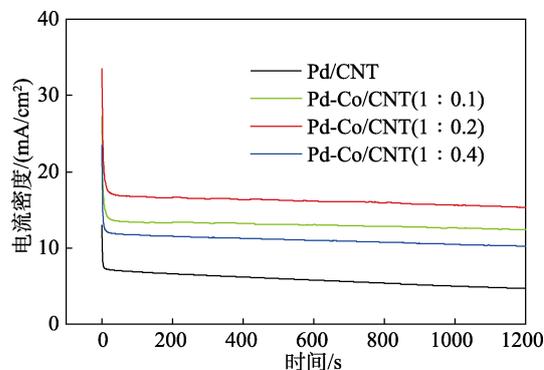


图 9 催化剂在 0.5 mol/L KOH-1.0 mol/L 甲醇水溶液中的计时电流曲线

Fig. 9 Chronoamperometry curves of catalysts in 0.5 mol/L KOH-1.0 mol/L CH₃OH solution

由图 9 可知, 在实验的初始阶段 (0~10 s), 电流密度随着时间延长迅速下降。这是因为甲醇氧化中间产物在催化剂表面大量积累, 大部分的活性位被覆盖所致。随着时间的增长, 氧化中间产物的积累和消耗达到动态平衡, CA 曲线也趋于平缓。经过 1200 s 后可得出 Pd/CNT、Pd-Co/CNT(1 : 0.1)、Pd-Co/CNT(1 : 0.2)和 Pd-Co/CNT(1 : 0.4) 4 种催化剂的活性衰减比例 (初始与最终电流密度之差占据初始电流密度的百分数) 分别为 63.8%、54.5%、54.2%和 56.8%。可见相比于 Pd/CNT 及相关文献,

Pd-Co 复合催化剂具有更低的活性衰减比例^[26-27]。这可以用双功能机理来解释: Co 氧化物/水合氧化物在较高电位下可以提供—OH 基团, 使 Pd 表面积累的中间产物快速氧化, 催化活性位得以恢复, 从而增强 Pd 催化剂的抗中毒能力^[28]。

3 结论

采用分步乙二醇还原法制备了 Pd-Co 复合催化剂 Pd-Co/CNT, 将其用于甲醇电氧化反应。结果表明, Co 的引入促进了 Pd 纳米粒子的分散, Pd-Co 催化剂的 ECSA 可达 39.7 m²/g, 当 Pd : Co 物质的量比为 1 : 0.2 时, Pd-Co/CNT 的甲醇氧化峰电流密度约为 Pd/CNT 的 2.7 倍。这归因于 Pd 和 Co 之间的协同相互作用。Co 引入后, 催化剂的活性衰减比例由 Pd/CNT 的 63.8% 降至 Pd-Co/CNT(1 : 0.2) 的 54.2%, 表明其抗中毒性能得到了显著改善。当 Pd 与 Co 的物质的量比为 1 : 0.2 时, Pd-Co 催化剂表现出最佳的催化性能, 表明适量 Co 的存在有助于改善 Pd/CNT 催化剂的甲醇电氧化性能。本研究揭示了过渡金属的存在形式对其催化性能的影响, 这对于电催化剂的性能改进具有重要意义。

参考文献:

- [1] BAGOTSKY V S. Fuel cells: Problems and solutions[M]. SUN G Q (孙公权), WANG S L (王素力), JIANG L H (姜鲁华), Translate. Beijing: Posts & Telecom Press (人民邮电出版社), 2011.
- [2] CHELAGHMIA M L, NACEF M, FISLI H, *et al.* Electrocatalytic performance of Pt-Ni nanoparticles supported on an activated graphite electrode for ethanol and 2-propanol oxidation[J]. RSC Advances, 2020, 10(61): 36941-36948.
- [3] CHEN A, OSTROM C. Palladium-based nanomaterials: Synthesis and electrochemical applications[J]. Chemical Reviews, 2015, 115(21): 11999-12044.
- [4] LI B Q, FAN H S, CHENG M, *et al.* Porous Pt-NiO_x nanostructures with ultrasmall building blocks and enhanced electrocatalytic activity for the ethanol oxidation reaction[J]. RSC Advances, 2018, 8(2): 698-705.
- [5] PONGPICHAYAKUL N, WAENKEAW P, JAKMUNEE J, *et al.* Activity and stability improvement of platinum loaded on reduced graphene oxide and carbon nanotube composites for methanol oxidation[J]. Journal of Applied Electrochemistry, 2020, 50(1): 51-62.
- [6] TONG Y Y, YAN X, LIANG J, *et al.* Metal-based electrocatalysts for methanol electro-oxidation: Progress, opportunities, and challenges[J]. Small, 2021, 17(9): 1904126.
- [7] XIE J, ZHANG Q H, GU L, *et al.* Ruthenium-platinum core-shell nanocatalysts with substantially enhanced activity and durability towards methanol oxidation[J]. Nano Energy, 2016, 21: 247-257.
- [8] LI S J, ZHOU Y T, KANG X, *et al.* A simple and effective principle for a rational design of heterogeneous catalysts for dehydrogenation of formic acid[J]. Advanced Materials, 2019, 31(15): 1806781.
- [9] WALA M, SIMKA W. Effect of anode material on electrochemical oxidation of low molecular weight alcohols—A review[J]. Molecules, 2021, 26(8): 2144.
- [10] YE N, BAI Y X, JIANG Z, *et al.* Component-dependent activity of bimetallic PdCu and PdNi electrocatalysts for methanol oxidation reaction in alkaline media[J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2020, 45(56): 32022-32038.
- [11] ALCAIDE F, ÁLVAREZ G, CABOT P L, *et al.* Supporting PtRh alloy nanoparticle catalysts by electrodeposition on carbon paper for the ethanol electrooxidation in acidic medium[J]. Journal of Electroanalytical Chemistry, 2020, 861: 113960.
- [12] HE N, GONG Y F, YANG Y D, *et al.* An effective Pd@Ni-B/C anode catalyst for electro-oxidation of formic acid[J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2018, 43(6): 3216-3222.
- [13] ZHAO X, DAI P, XU D Y, *et al.* Ultrafine PdAg alloy nanoparticles anchored on NH₂-functionalized 2D/2D TiO₂ nanosheet/rGO composite as efficient and reusable catalyst for hydrogen release from additive-free formic acid at room temperature[J]. Journal of Energy Chemistry, 2021, 59: 455-464.
- [14] DING L X, WANG A L, OU Y N, *et al.* Hierarchical Pd-Sn alloy nanosheet dendrites: An economical and highly active catalyst for ethanol electrooxidation[J]. Scientific Reports, 2013, 3: 1181.
- [15] SATYANARAYANA M, RAJESHKHANNA G, SAHOO M K, *et al.* Electrocatalytic activity of Pd_{20-x}Ag_x nanoparticles embedded in carbon nanotubes for methanol oxidation in alkaline media[J]. ACS Applied Energy Materials, 2018, 1(8): 3763-3770.
- [16] KUMAR V S, KUMMARI S, GOUD K Y, *et al.* One-pot synthesis of Pd_{20-x}Au_x nanoparticles embedded in nitrogen doped graphene as high-performance electrocatalyst toward methanol oxidation[J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2020, 45(1): 1018-1029.
- [17] CHEN S, LI M, GAO M, *et al.* High-performance Pt-Co nanoframes for fuel-cell electrocatalysis[J]. Nano Letters, 2020, 20(3): 1974-1979.
- [18] RAHUL R, SINGH R K, NEERGAT M. Effect of oxidative heat-treatment on electrochemical properties and oxygen reduction reaction (ORR) activity of Pd-Co alloy catalysts[J]. Journal of Electroanalytical Chemistry, 2014, 712: 223-229.
- [19] KWON T, JUN M, JOO J, *et al.* Nanoscale hetero-interfaces between metals and metal compounds for electrocatalytic applications[J]. Journal of Materials Chemistry A, 2019, 7(10): 5090-5110.
- [20] WEBER D J, DOSCHE C, OEZASLAN M. Tuning of Pt-Co nanoparticle motifs for enhancing the HOR performance in alkaline media[J]. Journal of Materials Chemistry A, 2021, 9(27): 15415-15431.
- [21] KIM J, CHOI H, KIM D, *et al.* Operando surface studies on metal-oxide interfaces of bimetal and mixed catalysts[J]. ACS Catalysis, 2021, 11(14): 8645-8677.
- [22] ŁUKASZEWSKI M, SOSZKO M, CZERWIŃSKI A. Electrochemical methods of real surface area determination of noble metal electrodes—An overview[J]. International Journal of Electrochemical Science, 2016, 11(6): 4442-4469.
- [23] CHEN W M, ZHU Z Y, AL-KHAWLANI A, *et al.* A Pd nanocatalyst supported on a polymer-modified hybrid carbon material for methanol oxidation[J]. Journal of Applied Electrochemistry, 2020, 50: 1059-1067.
- [24] WANG L, WANG Y, LI A, *et al.* Electrocatalysis of carbon black-or poly (diallyldimethylammonium chloride)-functionalized activated carbon nanotubes-supported Pd-Tb towards methanol oxidation in alkaline media[J]. Journal of Power Sources, 2014, 257: 138-146.
- [25] ZHOU W Q, DU Y K, REN F F, *et al.* High efficient electrocatalytic oxidation of methanol on Pt/polyindoles composite catalysts[J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2010, 35(8): 3270-3279.
- [26] KEPENIENĖ V, TAMAŠAUSKAITĖ-TAMAŠIŪNAITĖ L, JABLONSKIENĖ J, *et al.* One-pot synthesis of graphene supported platinum-cobalt nanoparticles as electrocatalysts for methanol oxidation[J]. Materials Chemistry and Physics, 2016, 171: 145-152.
- [27] TALEBI A, OMRANI A, ROSTAMI H, *et al.* Modification of commercial Pt/C catalyst by cobalt for enhanced electro-oxidation of ethanol[J]. Inorganic and Nano-Metal Chemistry, 2021: 1980035.
- [28] LINARES J J, ROCHA T A, ZIGNANI S, *et al.* Different anode catalyst for high temperature polybenzimidazole-based direct ethanol fuel cells[J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2013, 38(1): 620-630.