

文章编号:1671-6833(2020)06-0085-07

Pd/CeO<sub>2</sub> 湿法构筑及催化甲酸盐、乙醇电氧化研究

王建设<sup>1</sup>, 闫杰杰<sup>1</sup>, 张冲<sup>1</sup>, 席靖宇<sup>2</sup>, 赵建宏<sup>1</sup>, 宋成盈<sup>1</sup>

(1.郑州大学 化工学院,河南 郑州 450001; 2.清华大学 深圳国际研究生院,广东 深圳 518055)

**摘 要:** 界面在电催化领域发挥着重要作用,为探索简易廉价的界面构筑方法,尝试用湿化学法制备催化剂,利用 Sn(OH)<sub>2</sub> 的还原作用沉积 Pd,利用 OH<sup>-</sup>对 Ce<sup>3+</sup>富集实现 CeO<sub>2</sub> 在表面沉积,从而构筑 Pd/CeO<sub>2</sub> 界面,并经能量色散 X 射线谱和 X 射线光电子能谱证实。电化学结果表明,CeO<sub>2</sub> 与 Pd 形成界面且不影响 Pd 的电化学活性面积,说明导电性差的金属氧化物也可通过本方法与贵金属构筑界面。利用循环伏安法和计时电流法进一步比较了 Pd/CeO<sub>2</sub> 和 Pd/SnO<sub>2</sub> 两类界面对甲酸盐和乙醇电氧化催化行为。结果表明,Pd/CeO<sub>2</sub> 比 Pd/SnO<sub>2</sub> 活性更高,原因或为 Pd/CeO<sub>2</sub> 界面可抑制 CO 类中毒产物吸附。所提供界面构筑方法拓展了导电性差的金属氧化物在电催化领域的应用。

**关键词:** 湿化学法制备; 界面构筑; Pd/CeO<sub>2</sub>; Pd/SnO<sub>2</sub>; 甲酸盐电氧化; 乙醇电氧化

**中图分类号:** O646      **文献标志码:** A      **doi:**10.13705/j.issn.1671-6833.2020.06.007

0 引言

众所周知,界面在催化和电催化中广泛发挥作用<sup>[1]</sup>。在各种界面成分中,金属氧化物起着重要作用<sup>[2]</sup>,其形成界面方法有电沉积<sup>[3]</sup>,共沉淀<sup>[4]</sup>等。金属氧化物电沉积便宜且操作简单,但当通过电沉积构建金属氧化物与金属间界面时,若金属氧化物导电性差则有可能覆盖金属组分,从而减少活性位数量。共沉淀是制备大多数金属氧化物的简单湿化学方法,但是将金属氧化物与金属组分通过沉淀法构筑界面,尚无成熟的方法。

Pd 在乙醇<sup>[5]</sup>和甲酸盐<sup>[6]</sup>电氧化催化中广泛应用,其与金属氧化物间界面可提高催化剂抗中毒性能<sup>[7-8]</sup>、活性和耐久性<sup>[2]</sup>。SnO<sub>2</sub><sup>[9]</sup>是广泛使用且有适当导电性的非碳质金属氧化物,可同时增强 Pd 活性、稳定性和耐久性。与 SnO<sub>2</sub> 相似,CeO<sub>2</sub><sup>[10]</sup>也被广泛用作 Pd 的助催化组分。与 SnO<sub>2</sub> 比,CeO<sub>2</sub> 导电性差,不可避免地限制了其在电催化中的应用。因此,在构筑 Pd 和 CeO<sub>2</sub> 之间界面时,如何既发挥 CeO<sub>2</sub> 的积极作用又能避免其不良导电性影响,值得探索。

本研究中,提出一种湿化学方法构筑 Pd/

CeO<sub>2</sub> 界面,并比较了 Pd/CeO<sub>2</sub> 和 Pd/SnO<sub>2</sub> 对乙醇和甲酸盐电氧化的催化性能,表明构筑方法可行且 Pd/CeO<sub>2</sub> 活性更高。本研究提出并采用的湿化学法可扩展于引入其他金属氧化物与 Pd 等活性组分构筑界面。

1 实验

1.1 Sn(OH)<sub>4</sub> 和 Pd-Sn(OH)<sub>4</sub> 吸附 Ce<sup>3+</sup> 的分析方法

本研究通过将 Pd 沉积在 Sn(OH)<sub>2</sub> 部分表面,然后将 Sn(OH)<sub>2</sub> 转化为稳定 Sn(OH)<sub>4</sub>,利用其表面 OH<sup>-</sup>对 Ce<sup>3+</sup>的富集和沉淀构筑 Pd/CeO<sub>2</sub> 界面,为此需探究 Sn(OH)<sub>4</sub> 表面 OH<sup>-</sup>及 Pd 对 Ce<sup>3+</sup>的吸附情况。采用重量法进行分析。首先制备 Sn(OH)<sub>4</sub> 及饱和沉积 Pd 的 Pd-Sn(OH)<sub>4</sub> 对 Ce<sup>3+</sup>吸附,吸附后溶液中 Ce<sup>3+</sup>转化为草酸铈沉淀、称重并与空白条件下沉淀质量比较。

以 Sn(OH)<sub>4</sub> 吸附 Ce<sup>3+</sup>为例:将 0.723 7 g SnCl<sub>2</sub>·2H<sub>2</sub>O 溶于稀 HCl 溶液中,在搅拌下滴加 NaOH 溶液至 pH 值为 7。添加约 3 mL 质量分数为 30%的 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 溶液,将 Sn(OH)<sub>2</sub> 氧化为 Sn(OH)<sub>4</sub>,以避免 Sn(OH)<sub>2</sub> 存在时发生副反应而改变表面结构。过

收稿日期:2020-06-15;修订日期:2020-09-23

基金项目:河南省自然科学基金资助项目(182300410263);河南省教育厅科学技术研究重点项目(13A150666)

作者简介:王建设(1975—),男,河南滑县人,郑州大学副教授,博士,主要从事电催化方面的研究,E-mail:wangjs07@zzu.edu.cn.

滤后,将  $\text{Sn}(\text{OH})_4$  滤饼分散于 30 mL  $9.186 \times 10^{-3}$  mol/L 的  $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  溶液中进行 1 h 吸附实验,抽滤。分别移取 8 mL 滤液置于两支离心管中,滴加约 2 mL 0.179 5 mol/L 的  $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$  溶液生成草酸铈沉淀,离心沉淀,移走上清液,90 ℃ 干燥至质量不再变化,记录草酸铈质量。另按以上流程获得无  $\text{Sn}(\text{OH})_4$  吸附时对应的草酸铈质量,根据两次质量差推算  $\text{Ce}^{3+}$  吸附量。

$\text{Pd-Sn}(\text{OH})_4$  吸附  $\text{Ce}^{3+}$  及分析流程参照  $\text{Sn}(\text{OH})_4$  的吸附。 $\text{Pd-Sn}(\text{OH})_4$  的制备方法为:将含 0.723 7 g  $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  的稀 HCl 溶液与 NaOH 溶液反应制得  $\text{Sn}(\text{OH})_2$ 。滴加 28 mmol 的  $\text{Na}_2\text{PdCl}_4$  溶液约 29 mL 至刚检出  $\text{PdCl}_4^{2-}$ ,继续滴加约 3 mL 质量分数为 30%  $\text{H}_2\text{O}_2$  溶液,将  $\text{Sn}(\text{OH})_2$  氧化为  $\text{Sn}(\text{OH})_4$ ,形成 Pd 沉积饱和的  $\text{Pd-Sn}(\text{OH})_4$ 。 $\text{Sn}(\text{OH})_4$  和  $\text{Pd-Sn}(\text{OH})_4$  吸附  $\text{Ce}^{3+}$  分析过程如图 1 所示。

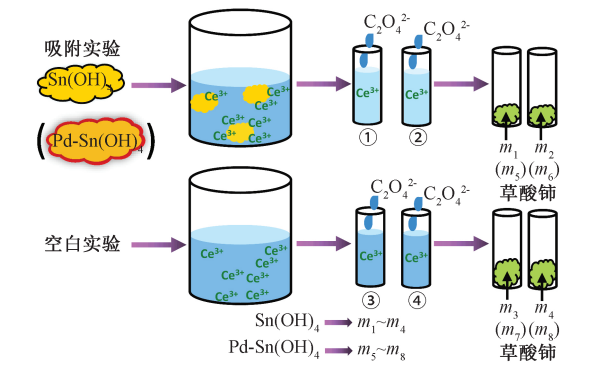


图 1  $\text{Sn}(\text{OH})_4$  和  $\text{Pd-Sn}(\text{OH})_4$  吸附  $\text{Ce}^{3+}$  分析过程示意图

Figure 1 Schematic diagram of  $\text{Ce}^{3+}$  analysis process for  $\text{Sn}(\text{OH})_4$  and  $\text{Pd-Sn}(\text{OH})_4$  adsorption.

### 1.2 $\text{Pd}/\text{SnO}_2$ 和 $\text{Pd}/\text{CeO}_2$ 界面的构筑

为考察  $\text{Sn}(\text{OH})_2$  表面沉积 Pd 所需  $\text{Na}_2\text{PdCl}_4$  最大物质的量,将含 0.287 5 g  $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  的稀 HCl 溶液与含 0.191 6 g CNTs 的均匀分散液在烧杯中混合,搅拌并滴加 NaOH 溶液至 pH 值为 7,理论形成 0.386 2 g  $\text{Sn}(\text{OH})_2/\text{CNTs}$ 。继续滴加  $\text{Na}_2\text{PdCl}_4$  溶液使其与  $\text{Sn}(\text{OH})_2$  发生原位氧化还原反应,至溶液中刚检出  $\text{PdCl}_4^{2-}$  时停止滴加,此时推得 Pd/Sn 的最大原子比约为 1:3.78。

$\text{Pd}/\text{SnO}_2$  和  $\text{Pd}/\text{CeO}_2$  界面的构筑过程如图 2 所示。首先利用  $\text{Sn}(\text{OH})_2$  的还原作用沉积 Pd,其 Pd/Sn 原子比约为 0.38:3.78。具体操作为:将含 0.287 5 g  $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  的稀 HCl 溶液与含 0.191 6 g CNTs 的均匀分散液在烧杯中混合,搅拌下滴加 NaOH 溶液至 pH 值为 7,继续滴加约 4.56 mL

28 mmol 的  $\text{Na}_2\text{PdCl}_4$  溶液,即得约 0.4 g  $\text{Pd}/\text{Sn}(\text{OH})_2/\text{CNTs}$ 。抽滤、洗涤、干燥后,将  $\text{Pd}/\text{Sn}(\text{OH})_2/\text{CNTs}$  粉末于管式炉中空气条件下 250 ℃ 焙烧 2.5 h,所得催化剂记为  $\text{Pd}/\text{SnO}_2/\text{CNTs}$ ,使用电感耦合等离子体发射光谱仪(ICP)测其 Pd 和  $\text{SnO}_2$  的质量分数分别为 3.4% 和 48.3%。

为构筑  $\text{Pd}/\text{CeO}_2$  界面,首先制得  $\text{Pd}/\text{Sn}$  原子比为 0.38:3.78 的  $\text{Pd}/\text{Sn}(\text{OH})_2/\text{CNTs}$  0.4 g,将其分散于水中,磁力搅拌下滴加 1.3 mL 质量分数为 30%  $\text{H}_2\text{O}_2$  溶液,持续搅拌 10 min 使  $\text{Sn}(\text{OH})_2$  氧化为  $\text{Sn}(\text{OH})_4$ ,再加入 0.057 7 g  $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  搅拌 1 h,使  $\text{Ce}^{3+}$  在  $\text{Sn}(\text{OH})_4$  表面吸附。然后加入 0.069 g 尿素,将混合物在磁力搅拌下通过 75 ℃ 水浴加热,直到无  $\text{Ce}^{3+}$  检出。抽滤、洗涤、干燥后,将所得  $\text{Pd}/\text{CeO}_2(\text{Sn}(\text{OH})_4)/\text{CNTs}$  粉末在管式炉中空气条件下 250 ℃ 焙烧 2.5 h,所得催化剂记为  $\text{Pd}/\text{CeO}_2(\text{SnO}_2)/\text{CNTs}$ ,使用 ICP 测其 Pd、 $\text{CeO}_2$  和  $\text{SnO}_2$  的质量分数分别为 3.2%、5.4% 和 45.7%。

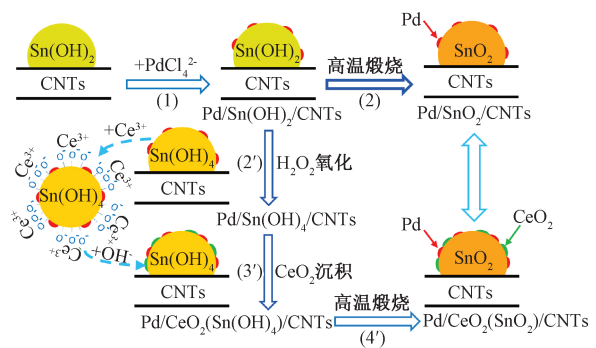


图 2  $\text{Pd}/\text{SnO}_2/\text{CNTs}$  和  $\text{Pd}/\text{CeO}_2(\text{SnO}_2)/\text{CNTs}$  制备示意图

Figure 2 Illustration for preparing  $\text{Pd}/\text{SnO}_2/\text{CNTs}$  and  $\text{Pd}/\text{CeO}_2(\text{SnO}_2)/\text{CNTs}$

### 1.3 催化剂的物理表征和电化学表征方法

用配有能量色散光谱仪(EDS)的聚焦离子束扫描电子显微镜(SEM)(Auriga FIB SEM)观察形态并检测元素。用 X 射线光电子能谱(XPS)(\* /AXIS Supra)分析表面元素化学状态,将 284.6 eV 处的 C 1 s 峰用作内标。

催化剂的电化学测试:用三电极体系在电化学工作站(Zahner Zennium,德国)对催化剂进行电化学表征。涂有催化剂的玻碳电极(GC,  $\Phi = 3$  mm)为工作电极,铂丝电极作对电极,  $\text{Hg}/\text{HgO}$  电极作参比电极。本文所有电极电势均相对于  $\text{Hg}/\text{HgO}$  参比电极, CV 扫描电压为 -0.8 ~ 0.4 V,扫速为 50 mV/s,电流-时间曲线扫描时间为 0 ~ 3 600 s。

浆料的配制:按催化剂与 Nafion 固含比为 4:1 配制浆料。取 1.0 mg 催化剂加入含 5.0% Nafion 的 100 μL 无水乙醇溶液中,超声分散 30 min。用移液枪取催化剂浆料约 10 μL,滴涂在玻碳电极表面,自然晾干。

2 结果与分析

2.1 Sn(OH)<sub>4</sub> 和 Pd-Sn(OH)<sub>4</sub> 吸附 Ce<sup>3+</sup> 的分析结果

表 1 为 Sn(OH)<sub>4</sub> 和 Pd-Sn(OH)<sub>4</sub> 吸附 Ce<sup>3+</sup> 的分析结果。表 1 中  $m_1 \sim m_8$  是相应 Ce<sub>2</sub>(C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>)<sub>3</sub>·xH<sub>2</sub>O 的净质量。 $\overline{m3 + m4}$  和  $\overline{m7 + m8}$  为两次空白实验中 8 mL 9.186 mmol·L<sup>-1</sup> 的 Ce(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>·6H<sub>2</sub>O 溶液与 Na<sub>2</sub>C<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 溶液反应所得 Ce<sub>2</sub>(C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>)<sub>3</sub>·xH<sub>2</sub>O 的质量(0.026 0 g),根据应得到 Ce<sub>2</sub>(C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>)<sub>3</sub> 的理论质量(0.020 0 g)与 Ce<sub>2</sub>(C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>)<sub>3</sub>·xH<sub>2</sub>O 的质量差,可推得 Ce<sub>2</sub>(C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>)<sub>3</sub>·xH<sub>2</sub>O 中结晶水数  $x$  为 9。 $\overline{m1 + m2}$  和  $\overline{m5 + m6}$  分别对应 Sn(OH)<sub>4</sub> 和 Pd-Sn(OH)<sub>4</sub> 吸附 Ce<sup>3+</sup> 后 8 mL 溶液中 Ce<sup>3+</sup> 转化为 Ce<sub>2</sub>(C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>)<sub>3</sub>·9H<sub>2</sub>O 的质量。比较  $\overline{m3 + m4} - \overline{m1 + m2}$  和  $\overline{m7 + m8} - \overline{m5 + m6}$  可知,Sn(OH)<sub>4</sub> 吸附引起溶液中 Ce<sup>3+</sup> 减少程度比 Pd-Sn(OH)<sub>4</sub> 显著,因此 Pd 对 Ce<sup>3+</sup> 的吸附相对于 Sn(OH)<sub>4</sub> 表面

OH<sup>-</sup> 对 Ce<sup>3+</sup> 吸附相对较低。为进一步理论分析 OH<sup>-</sup> 对 Ce<sup>3+</sup> 的富集作用,根据 0.723 7 g SnCl<sub>2</sub>·2H<sub>2</sub>O 形成 Sn(OH)<sub>4</sub> 的理论量(0.598 6 g)和 Sn(OH)<sub>4</sub> 的大致质量比表面积<sup>[11]</sup>(450 m<sup>2</sup>/g)推算 Sn(OH)<sub>4</sub> 表面积,再假定 Ce<sup>3+</sup> 富集液膜厚度为 2 nm,则可计算 Sn(OH)<sub>4</sub> 表面液膜中 Ce<sup>3+</sup> 浓度约为 7.687 × 10<sup>-2</sup> mol/L,是体相溶液 Ce<sup>3+</sup> 浓度(9.186 × 10<sup>-3</sup> mol/L)的 8.4 倍。按此估算方法, Pd-Sn(OH)<sub>4</sub> 表面液膜中 Ce<sup>3+</sup> 浓度(1.397 × 10<sup>-2</sup> mol/L)为体相溶液 Ce<sup>3+</sup> 浓度 1.5 倍。该理论分析表明,Sn(OH)<sub>4</sub> 吸附 Ce<sup>3+</sup> 能力远大于 Pd,因此 Pd-Sn(OH)<sub>4</sub> 富集 Ce<sup>3+</sup> 不在 Pd 表面进行,转化为 CeO<sub>2</sub> 几乎不会覆盖 Pd。

2.2 催化剂物理表征

Pd/CeO<sub>2</sub>(SnO<sub>2</sub>)/CNTs 的 SEM 和元素面扫图如图 3 所示。由图 3(a)可知,颗粒在 CNTs 表面分布均匀,内插图图为 Pd/CeO<sub>2</sub>(SnO<sub>2</sub>)/CNTs 的 EDS 能谱图,表明 Pd 元素和 Ce 元素引入成功。图 3(b)元素面扫图中, Pd、Sn、Ce 等元素信号均有显示,其中 Pd 和 Ce 信号出现位置高度贴合,间接证明 Pd/CeO<sub>2</sub> 界面形成。

为进一步验证 Pd/CeO<sub>2</sub> 界面的存在,采集了 Pd/SnO<sub>2</sub>/CNTs 和 Pd/CeO<sub>2</sub>(SnO<sub>2</sub>)/CNTs 的 X 射线光电子能谱(XPS),如图 4 所示。图 4(a)内插

表 1 对 Sn(OH)<sub>4</sub> 和 Pd-Sn(OH)<sub>4</sub> 吸附 Ce<sup>3+</sup> 的质量分析

Table 1 Mass analysis of Ce<sup>3+</sup> adsorbed by Sn(OH)<sub>4</sub> and Pd-Sn(OH)<sub>4</sub>

Sn(OH) <sub>4</sub>				Pd-Sn(OH) <sub>4</sub>			
吸附实验		空白实验		吸附实验		空白实验	
$m_1$	0.022 3 g	$m_3$	0.026 0 g	$m_5$	0.025 7 g	$m_7$	0.026 3 g
$m_2$	0.021 9 g	$m_4$	0.025 9 g	$m_6$	0.024 8 g	$m_8$	0.025 7 g
$\overline{m1 + m2}$	0.022 1 g	$\overline{m3 + m4}$	0.026 0 g	$\overline{m5 + m6}$	0.025 3 g	$\overline{m7 + m8}$	0.026 0 g

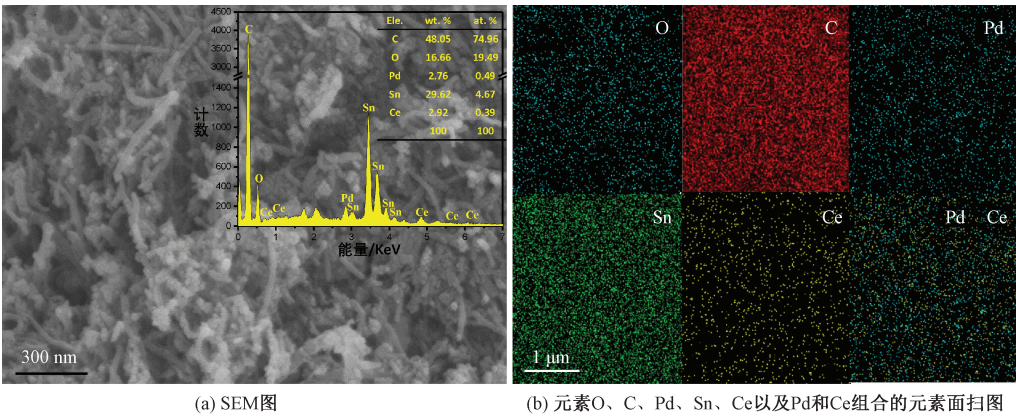


图 3 Pd/CeO<sub>2</sub>(SnO<sub>2</sub>)/CNTs 的 SEM 和元素面扫图

Figure 3 SEM graph and elemental mapping results of Pd/CeO<sub>2</sub>(SnO<sub>2</sub>)/CNTs

图为 Ce 3 d 区域的光谱图,证实了 Ce 元素引入成功。Pd/SnO<sub>2</sub>/CNTs 和 Pd/CeO<sub>2</sub>(SnO<sub>2</sub>)/CNTs 的高分辨率 Pd 3 d 光谱如图 4(b)所示,3 对峰分别对应于 Pd<sup>0</sup>、Pd<sup>2+</sup> 和 Pd<sup>4+</sup> 物种。与 Pd/SnO<sub>2</sub>/CNTs 相比,Pd/CeO<sub>2</sub>(SnO<sub>2</sub>)/CNTs 的所有峰结合能(BE)都较低,表明 CeO<sub>2</sub> 与 Pd 之间存在电子效应<sup>[7]</sup>,进一步证实了 Pd/CeO<sub>2</sub> 界面形成。另外,比例最高的物种是 Pd<sup>2+</sup>,这可能是由于 Pd/SnO<sub>2</sub>/CNTs 和 Pd/CeO<sub>2</sub>(SnO<sub>2</sub>)/CNTs 中 Pd 颗粒尺寸较小,高温处理时,小颗粒 Pd 在空气中被氧化所导致。价态分布随环境而变。在甲酸盐或乙醇电化学时,Pd 作为催化剂处于还原环境,发挥作用的是 Pd<sup>0</sup>。

2.3 催化剂对甲酸盐和乙醇电化学催化性能

催化剂 Pd/SnO<sub>2</sub>/CNTs 和 Pd/CeO<sub>2</sub>(SnO<sub>2</sub>)/CNTs 在 1 mol KOH 中 CV 图和 CO 溶出图如图 5 所示,实线和虚线分别表示第一圈和第二圈,扫描速度为 50 mV/s。图 5(a)中-0.8~-0.3 V 对应 H 区,Pd/CeO<sub>2</sub>(SnO<sub>2</sub>)/CNTs 比 Pd/SnO<sub>2</sub>/CNTs 区域面积大,这可能是 CeO<sub>2</sub> 参与了 Pd 对 H 吸

附/解吸过程<sup>[12-14]</sup>,间接证明 CeO<sub>2</sub> 成功引入。-0.26 V 处对应于两催化剂中 PdO 的还原,两催化剂峰面积相似,表明电化学活性面积相近。以 375 μC cm<sub>Pd</sub><sup>-2</sup>为转换系数<sup>[15]</sup>,用 PdO 还原峰对应电量(C)计算两催化剂电化学活性面积知,Pd/SnO<sub>2</sub>/CNTs 和 Pd/CeO<sub>2</sub>(SnO<sub>2</sub>)/CNTs 的电化学活性面积分别为 157 cm<sup>2</sup>/mg 和 160 cm<sup>2</sup>/mg,表明引入 CeO<sub>2</sub> 未影响 Pd 电化学活性面积。

为比较 Pd/SnO<sub>2</sub> 和 Pd/CeO<sub>2</sub> 界面的电化学行为,对两种催化剂进行了 CO 溶出实验,如图 5(b)所示。Pd/SnO<sub>2</sub>/CNTs 曲线中-0.32 V 和 0 V 处的两个 CO 氧化峰可归于 Pd/SnO<sub>2</sub> 界面和单独 Pd 对 CO 的吸附。引入 CeO<sub>2</sub> 后,-0.32 V 处峰消失,CO 氧化峰的总面积减小,而 H 吸附/脱附区面积增大,表明覆盖在 SnO<sub>2</sub> 表面的 CeO<sub>2</sub> 与 Pd 形成界面并替代原 Pd/SnO<sub>2</sub> 界面,并且 Pd/CeO<sub>2</sub> 界面较强 H<sub>ad</sub>吸附能力抑制了 CO 吸附。虽然 Pd/SnO<sub>2</sub>/CNTs 的 CO 氧化峰起始电位比 Pd/CeO<sub>2</sub>(SnO<sub>2</sub>)/CNTs 低,但由于 Pd/CeO<sub>2</sub> 界面阻止了 CO 的吸附,所以没有机会出现第 1 个氧化峰,

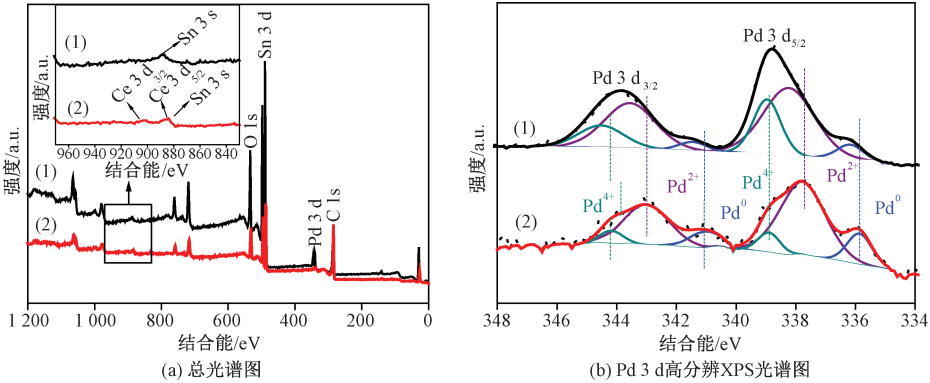


图 4 Pd/SnO<sub>2</sub>/CNTs(黑线)和 Pd/CeO<sub>2</sub>(SnO<sub>2</sub>)/CNTs XPS(红线)的 XPS 光谱图

Figure 4 XPS spectrum of Pd/SnO<sub>2</sub>/CNTs (in black) and Pd/CeO<sub>2</sub>(SnO<sub>2</sub>)/CNTs (in red)

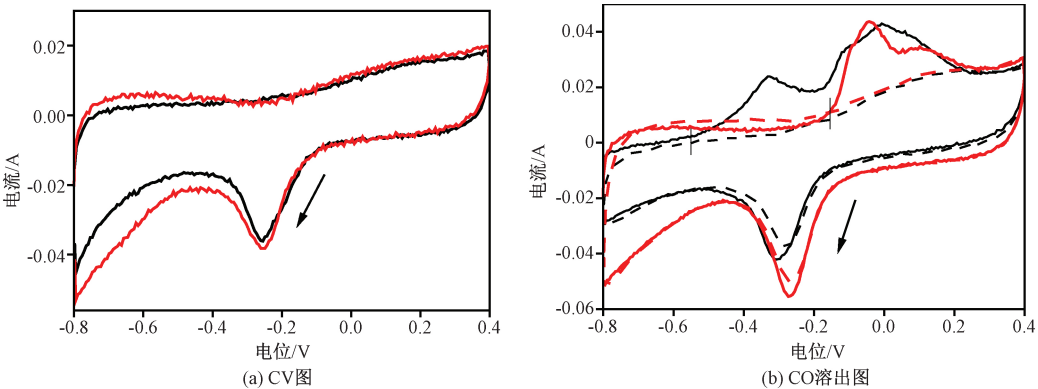


图 5 催化剂 Pd/SnO<sub>2</sub>/CNTs(黑线)和 Pd/CeO<sub>2</sub>(SnO<sub>2</sub>)/CNTs(红线) CV 图和 CO 溶出曲线

Figure 5 CVs and CO stripping diagrams of Pd/SnO<sub>2</sub>/CNTs (in black) and Pd/CeO<sub>2</sub>(SnO<sub>2</sub>)/CNTs (in red)



故不能根据 Pd/SnO<sub>2</sub>/CNTs 较低起始电位判定其 CO 在其表面易脱附,仍需认定 Pd/CeO<sub>2</sub> 比 Pd/SnO<sub>2</sub> 界面抗 CO 中毒性好。

Pd/SnO<sub>2</sub>/CNTs 和 Pd/CeO<sub>2</sub>(SnO<sub>2</sub>)/CNTs 的甲酸盐和乙醇电氧化 CV 图如图 6 所示。图 6 (a) 中 Pd/CeO<sub>2</sub>(SnO<sub>2</sub>)/CNTs (黑线) 峰电流 (文中所有电流均折算为每毫克 Pd 所对应的电流) 在误差范围内可认为比 Pd/SnO<sub>2</sub>/CNTs (红线) 峰电流无显著优势。但在 -0.55 ~ -0.35 V 处, Pd/CeO<sub>2</sub>(SnO<sub>2</sub>)/CNTs 对应电流明显比 Pd/SnO<sub>2</sub>/CNTs 大。比如在 -0.4 V 处, Pd/CeO<sub>2</sub>(SnO<sub>2</sub>)/CNTs 的甲酸盐氧化电流为 0.27 A, 比 Pd/SnO<sub>2</sub>/CNTs 对应电流 (0.18 A) 高 1.5 倍, 表明 Pd/CeO<sub>2</sub>(SnO<sub>2</sub>)/CNTs 比 Pd/SnO<sub>2</sub>/CNT 对甲酸盐电氧化活性更高。结合图 5 (b), Pd/SnO<sub>2</sub>/CNTs 在 -0.55 ~ -0.35 V 存在 CO 吸附而 Pd/CeO<sub>2</sub>

(SnO<sub>2</sub>)/CNTs 则无 CO 吸附, 表明 Pd/CeO<sub>2</sub>(SnO<sub>2</sub>)/CNTs 对甲酸盐的较高氧化活性可能源于 Pd/CeO<sub>2</sub> 对 CO 吸附的抑制作用。图 6 (b) 比较了两催化剂对乙醇电氧化的活性, Pd/CeO<sub>2</sub>(SnO<sub>2</sub>)/CNTs 对乙醇电氧化峰电流为 0.36 A, 比 Pd/SnO<sub>2</sub>/CNTs (0.23 A) 高 1.6 倍, 表明 Pd/CeO<sub>2</sub> 界面由于其较强的抗 CO 中毒性能对乙醇电氧化的活性高于 Pd/SnO<sub>2</sub>。

Pd/SnO<sub>2</sub>/CNTs 和 Pd/CeO<sub>2</sub>(SnO<sub>2</sub>)/CNTs 的甲酸盐和乙醇电氧化电流-时间图如图 7 所示。图 7 (a) 中, Pd/CeO<sub>2</sub>(SnO<sub>2</sub>)/CNTs 的末端电流明显高于 Pd/SnO<sub>2</sub>/CNTs, 与图 6 (a) 的结果一致, 进一步证明 Pd/CeO<sub>2</sub> 优于 Pd/SnO<sub>2</sub>。但图 7 (b) 中 Pd/CeO<sub>2</sub>(SnO<sub>2</sub>)/CNTs 与 Pd/SnO<sub>2</sub>/CNTs 的末端电流均很低且差距不大, 这可能是因乙醇在碱性条件下中间氧化产物缩聚使催化剂逐渐失活<sup>[16]</sup>。

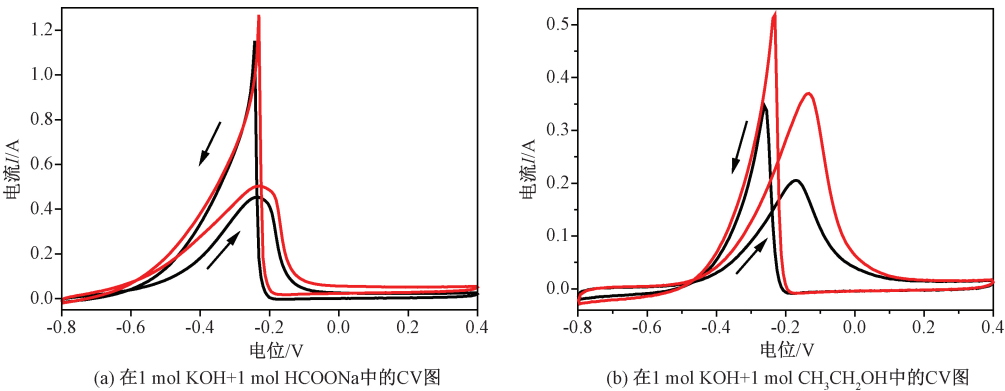


图 6 催化剂 Pd/SnO<sub>2</sub>/CNTs (黑线) 和 Pd/CeO<sub>2</sub>(SnO<sub>2</sub>)/CNTs (红线) 的甲酸盐和乙醇电氧化 CV 图  
Figure 6 CV diagrams of formate and ethanol electrooxidation of Pd/SnO<sub>2</sub>/CNTs (in black) and Pd/CeO<sub>2</sub>(SnO<sub>2</sub>)/CNTs (in red)

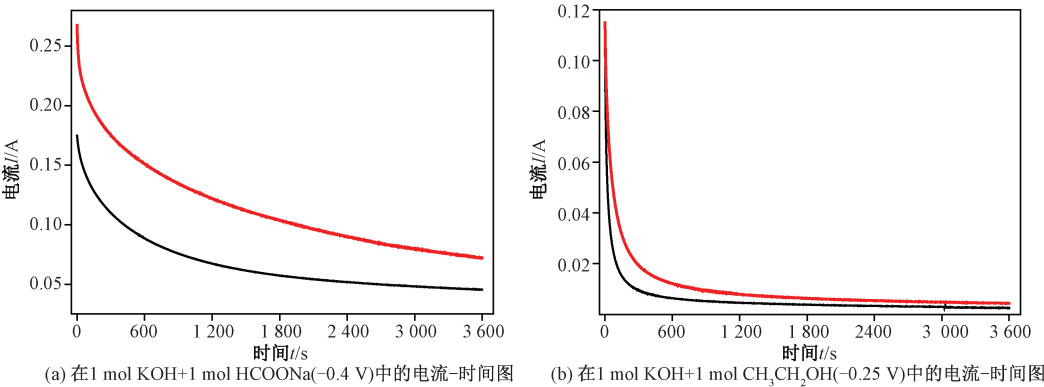


图 7 催化剂 Pd/SnO<sub>2</sub>/CNTs (黑线) 和 Pd/CeO<sub>2</sub>(SnO<sub>2</sub>)/CNTs (红线) 的甲酸盐和乙醇电氧化电流-时间图  
Figure 7 I-t diagrams of formate and ethanol electrooxidation of Pd/SnO<sub>2</sub>/CNTs (in black) and Pd/CeO<sub>2</sub>(SnO<sub>2</sub>)/CNTs

### 3 结论

提出并验证了一种构建 Pd/CeO<sub>2</sub> 界面的湿化学法。EDS 元素扫描及 XPS 结果都证明 Pd/CeO<sub>2</sub> 界面的形成。电化学结果表明,引入 CeO<sub>2</sub> 没有降低 Pd 的电化学活性,表明 CeO<sub>2</sub> 未覆盖 Pd 组分。进一步比较 Pd/CeO<sub>2</sub> 和 Pd/SnO<sub>2</sub> 对甲酸盐和乙醇电氧化活性表明,Pd/CeO<sub>2</sub> 对甲酸盐和乙醇电氧化催化活性均优于 Pd/SnO<sub>2</sub>,这可能是 Pd/CeO<sub>2</sub> 对 CO 吸附的抑制作用所致。该研究表明,通过本湿化学法可沉积导电性差的金属氧化物与 Pd 形成界面,扩大了电催化选用金属氧化物的范围。

### 参考文献:

- [1] WANG C, FAN H, REN X, et al. Highly dispersed PtO nanodots as efficient co-catalyst for photocatalytic hydrogen evolution [J]. Applied surface science, 2018, 462:423-431.
- [2] QU T, TAN Q, CHEN Y J, et al. Carbon layer-enhanced electronic interaction of Pd-SnO<sub>2</sub> hybrid catalyst with high performance in DAFC[J]. Acs appl energy mater, 2019, 2(12): 8449-8458.
- [3] ZHENG J N, HUANG K L, HOU G Y, et al. A highly active Pt nanocatalysts supported on RuO<sub>2</sub> modified TiO<sub>2</sub>-NTs for methanol electrooxidation with excellent CO tolerance[J]. International journal of hydrogen energy, 2019, 44(59): 31506-31514.
- [4] QIAO B T, WANG A Q, LI L, et al. Ferric oxide-supported Pt subnano clusters for preferential oxidation of CO in H<sub>2</sub>-rich gas at room temperature [J]. Acs catal, 2014, 4(7): 2113-2117.
- [5] SUN X, QIANG Q, YIN Z G, et al. Monodispersed silver-palladium nanoparticles for ethanol oxidation reaction achieved by controllable electrochemical synthesis from ionic liquid microemulsions [J]. J colloid interface sci, 2019, 557: 450-457.
- [6] NOBORIKAWA J, LAU J, TA J, et al. Palladium-copper electrocatalyst for promotion of oxidation of formate and ethanol in alkaline media[J]. Electrochim acta, 2014, 137: 654-660.
- [7] TAN Q, SHU C Y, ABBOTT J, et al. Highly dispersed Pd-CeO<sub>2</sub> nanoparticles supported on N-doped

core-shell structured mesoporous carbon for methanol oxidation in alkaline media[J]. ACS catalysis, 2019, 9(7): 6362-6371.

- [8] HUANG W J, MA X Y, WANG H. Promoting effect of Ni(OH)<sub>2</sub> on palladium nanocrystals leads to greatly improved operation durability for electrocatalytic ethanol oxidation in alkaline solution [J]. Advanced materials, 2017, 29(37): 1703057.
- [9] ELKHOLY A E, HEAKAL F E, EL-SAID W A. Improving the electrocatalytic performance of Pd nanoparticles supported on indium/tin oxide substrates towards glucose oxidation [J]. Applied catalysis A, general, 2019, 580: 28-33.
- [10] YARMIAYEV V, ALESKER M, MUZIKANSKY A, et al. Enhancement of palladium HOR activity in alkaline conditions through ceria surface doping[J]. Journal of the electrochemical society, 2019, 166(7): 3234-3239.
- [11] REHAMAN M, REHMAN W, WASEEM M, et al. Adsorption mechanism of Pb<sup>2+</sup> ions by Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, SnO<sub>2</sub>, and TiO<sub>2</sub> nanoparticles [J]. ESPR, 2019, 26(19): 19968-19981.
- [12] MILLER H A, LAVACCHI A, VIZZA F, et al. A Pd/C-CeO<sub>2</sub> anode catalyst for high-performance platinum-free anion exchange membrane fuel cells [J]. Angewandte chemie, 2016, 55(20): 6004-6007.
- [13] BAMBAGIONI V, BIANCHIN C, CHEN Y X, et al. Energy efficiency enhancement of ethanol electrooxidation on Pd-CeO<sub>2</sub>/C in passive and active polymer electrolyte-membrane fuel cells [J]. Chemsuschem, 2012, 5(7): 1266-1273.
- [14] YU H, DAVYDOVA E S, ASH U, et al. Palladium-ceria nanocatalyst for hydrogen oxidation in alkaline media: optimization of the Pd-CeO<sub>2</sub> interface [J]. Nano energy, 2019, 57: 820-826.
- [15] HENNING S, HERRANZ J, GASTEIGER H A. Bulk-palladium and palladium-on-gold electrocatalysts for the oxidation of hydrogen in alkaline electrolyte [J]. Journal of the electrochemical society, 2015, 162(1): 178-189.
- [16] BUSÓ-ROGERO C, HERRERO E, FELIU J M. Ethanol oxidation on Pt single-crystal electrodes: surface-structure effects in alkaline medium [J]. Chemp-hyschem, 2014, 15(10): 2019-2028.

## Wet-chemistry Fabrication of Pd/CeO<sub>2</sub> Interfaces and Comparison with Pd/SnO<sub>2</sub> in Terms of Formate and Ethanol Electro-oxidation Catalysis

WANG Jianshe<sup>1</sup>, YAN Jiejie<sup>1</sup>, ZHANG Chong<sup>1</sup>, XI Jingyu<sup>2</sup>, ZHAO Jianhong<sup>1</sup>, SONG Chengying<sup>1</sup>

(1.School of Chemical Engineering, Zhengzhou University, Zhengzhou 450001, China; 2.Tsinghua Shenzhen International Graduate School, Tsinghua University, Shenzhen 518055, China)

**Abstract:** Interfaces play vital role in various electrocatalysis and thus exploring cheap and facile method for fabricating interfaces was of great significance. In this study, a wet-chemistry method for fabricating Pd/CeO<sub>2</sub> interfaces was proposed, in which Pd was in-situ reduced by Sn(OH)<sub>2</sub>, while CeO<sub>2</sub> was formed through Ce<sup>3+</sup> enrichment and homogeneous precipitation onto Sn(OH)<sub>4</sub> that is transformed from Sn(OH)<sub>2</sub>. The introduction of CeO<sub>2</sub> was confirmed by scanning electron microscope, energy-dispersive spectroscopy and X-ray photoelectron spectroscopy. Electrochemical characterization showed that CeO<sub>2</sub> replaced SnO<sub>2</sub> surface and hardly lowered the electrochemical active surface area of Pd, meaning that metal oxides with poor electrical conductivity could be used by this fabrication method. The cyclic voltammetry and chronoamperometry were used to further compare the catalytic behavior of Pd/CeO<sub>2</sub> and Pd/SnO<sub>2</sub> interfaces for the electrooxidation of formate and ethanol. It shows that Pd/CeO<sub>2</sub> is more active than Pd/SnO<sub>2</sub> for formate and ethanol oxidation, the reason for which might be ascribed to Pd/CeO<sub>2</sub> interface that prohibits CO adsorption. We believe that the present study could provide simple avenue for fabricating interfaces between noble metals and metal oxides even with poor electrical conductivity.

**Key words:** wet-chemistry preparation; interface fabrication; Pd/CeO<sub>2</sub>; Pd/SnO<sub>2</sub>; formate electro-oxidation; ethanol electro-oxidation

(上接第 45 页)

## A Multi-objective Differential Evolution Algorithm with Elite-archive and Opposition-based Learning

WANG Shenwen<sup>1,2</sup>, WANG Jiaying<sup>1,2</sup>, ZHANG Jiaxing<sup>1,2</sup>, WANG Feng<sup>3</sup>, WANG Hui<sup>4</sup>

(1.School of Information Engineering, Hebei GEO University, Shijiazhuang 050031, China; 2.Laboratory of Artificial Intelligence and Machine Learning, Hebei GEO University, Shijiazhuang 050031, China; 3.School of Computer Science, Wuhan University, Wuhan 430072, China; 4.School of Information Engineering, Nanchang Institute of Technology, Nanchang 330099, China)

**Abstract:** The multi-objective optimization problem became more and more complex. Inspired by the ensemble algorithm, a multi-objective differential evolution algorithm with elite-archive and opposition-based learning is proposed in this paper. In this algorithm, an external archive was created to save the nondominated solutions in the evolutionary process of the population. It used the preset opposition-based generation jumping and opposition-based learning to generate the different solutions of the individual and stored in the elite archive, to expand the search scope and improve population diversity. The grid was used to determine the coordinates of the solutions, and the restricted mating pool was generated according to certain constraints. The parent solutions were selected in the restricted mating pool to produce the new individual by using differential evolution algorithm, then generated the next iteration population by constrained decomposition with grids sorting. The experimental results showed that the proposed algorithm had strong robustness with the shapes of PFs in solving unconstrained multi-objective optimization problems was superior to some state-of-the-art multi-objective algorithms in diversity and convergence on UF test problems.

**Key words:** multi-objective optimization; elite-archive; opposition-based learning; differential evolution algorithm; constrained decomposition with grids