

文章编号:2095-0411(2017)01-0068-06

## 银修饰对钯/石墨烯电催化活性的促进效果

金长春,叶映冬

(常州大学 石油化工学院,江苏 常州 213164)

**摘要:**采用电化学法,对石墨烯负载的 Pd 纳米粒子表面进行少量的 Ag 沉淀修饰,用于碱性介质下的 1,2-丙二醇电催化氧化反应,检验 Ag 修饰对 Pd/石墨烯电催化活性的影响。仪器和电化学分析和表征结果表明有小部分的 Pd 纳米粒子表面被 Ag 所覆盖。虽然 Ag 的沉积降低了 Pd 的表面积,而且 Ag 对 1,2-丙二醇氧化反应没有电催化活性,但 Ag 修饰的 Pd/石墨烯与 Pd/石墨烯相比具有更高的电催化活性。如 Ag 与 Pd 原子比为 1:38 的 Ag 修饰的 Pd/石墨烯上 1,2-丙二醇氧化反应的峰电流密度为 Pd/石墨烯上的 1.9 倍。这表明 Ag 修饰显著提升 Pd/石墨烯对 1,2-丙二醇氧化反应的电催化活性,说明 Ag 和 Pd 之间存在较强协同催化作用。

**关键词:**沉淀;纳米粒子;氧化反应;催化活性

中图分类号:O 646

文献标志码:A

doi:10.3969/j.issn.2095-0411.2017.01.012

## Promoting Effect of Ag Modification on the Electrocatalytic Activity of Pd/Graphene

JIN Changchun, YE Yidong

(School of Petrochemical Engineering, Changzhou University, Changzhou 213164, China)

**Abstract:** The electrochemical modification of graphene-supported Pd nanoparticles with a small amount of Ag and the electrooxidation of propane-1,2-diol on the Ag-modified Pd/graphene catalysts in alkaline solution have been investigated to examine the effect of Ag modification on the activity of Pd/graphene catalyst. Instrumental and electrochemical characterizations show a partial coverage of the Pd nanoparticle surface by the Ag deposit. Although the Pd surface is decreased by the Ag deposit and Ag shows no catalytic activity for the electrooxidation of propane-1,2-diol, the Ag-modified Pd/graphene catalysts exhibit higher activity than that of Pd/graphene. For example, propane-1,2-diol oxidation on the Ag-modified Pd/graphene catalyst with a Ag: Pd atomic ratio of 1:38 shows an about 1.9 times higher peak current density than that on Pd/graphene catalyst. The result suggests that the Ag modification leads to a significant activity enhancement for Pd/graphene catalyst, which is attributed to the synergistic effect between Ag and Pd.

**Key words:** deposition; nanoparticles; oxidation; catalytic activity

近年来, Pd 作为电极材料在直接醇燃料电池的研究中受到瞩目,因为 Pd 不仅在价格上比 Pt 等金属具有优势,而且在碱性介质中对醇氧化反应具有较高的电催化活性<sup>[1]</sup>。研究者们对各类载体负载的 PdM 型两金属纳米复合材料催化剂做了很多研究,取得了进展<sup>[1-2]</sup>,对 Pd 核/M 壳或 M 核/Pd 壳结构的催化剂也做了

收稿日期:2016-03-23。

基金项目:常州市科技计划项目(CJ20159027)。

作者简介:金长春(1961—),男,朝鲜族,吉林和龙人,博士,教授,主要从事电化学材料研究。

不少研究,如 Pd 核/Pt 壳结构的催化剂<sup>[3]</sup>以及 Au 核/Pd 壳结构的催化剂<sup>[4]</sup>,这些催化剂对醇氧化反应和氧还原反应具有较高的催化活性。

Ag 也是贵金属元素,但相比于其他贵金属具有价格上的优势。Ag 对氧还原反应具有较好的电催化活性<sup>[5]</sup>,而对醇氧化反应的电催化活性很低<sup>[6]</sup>,因此,Ag 单独用于醇的电催化氧化反应的报道很少。Ag 与另一个金属的 AgM 纳米复合材料催化剂对醇电催化氧化反应可具有较好的催化作用,如 PtAg/C 对甲醇氧化反应的电催化活性<sup>[7]</sup>和 PdAg/C 对乙醇氧化反应的电催化活性<sup>[8]</sup>;也有 Ag 核/M 壳结构的催化剂制备和电催化活性的报道,如 Ag 核/Pt 壳结构的催化剂用于甲醇电催化氧化反应<sup>[9]</sup>和 Ag 核/Pd 壳结构的催化剂用于氧电催化还原反应<sup>[10]</sup>。壳层的形成说明有较大量的 M 金属沉积在 Ag 纳米粒子的表面。Ag 还用于对另一种金属的表面修饰,Herrero 等<sup>[11]</sup>对单晶 Pt 和 Au 表面的 Ag 沉淀修饰做了详细综述。但 Ag 修饰 Pd 表面的文献报道极少,主要是由于单晶 Pd 的制备困难。我们用 Ag 修饰多晶 Pd 平面电极的表面并用于碱性介质中的烯丙醇氧化反应,看到 Ag 修饰引起 Pd 催化活性的提高<sup>[12]</sup>。考虑到金属的纳米粒子具有不同于其平面结构的性质以及纳米复合材料催化剂比平面结构的催化剂在实际应用中的有利因素,进一步探讨了对 Pd 纳米粒子表面的 Ag 修饰和所制备电极的催化活性,并选择 1,2-丙二醇作为反应物。采用适宜的催化剂和化学方法对 1,2-丙二醇进行选择性氧化反应,可得到具有高附加值的乳酸和丙酮酸<sup>[13-14]</sup>。因此,1,2-丙二醇的电催化氧化反应研究很有意义。本文采用电化学法在 Pd/石墨烯表面沉积修饰少量 Ag,并就 Ag 修饰的 Pd/石墨烯电极对 1,2-丙二醇氧化反应的电催化活性以及 Ag 修饰对 Pd 纳米粒子和 Pd 平面的电催化活性的不同影响进行了研究。

## 1 实 验

### 1.1 实验试剂

石墨粉、高锰酸钾、浓硫酸、浓盐酸、过氧化氢、硝酸钠、硼氢化钠、硝酸钠、硫酸银、1,2-丙二醇、氢氧化钠等原料和试剂均购自国药集团化学试剂有限公司,化学试剂均为分析纯,使用前未经纯化处理。溶液均用超纯水配制。

### 1.2 电极制备

采用 Hummers 法以石墨粉为原料,液相氧化法合成氧化石墨<sup>[15]</sup>。取 2mg 氧化石墨超声分散到 17.6mL 水中,在搅拌下加入 2.4mL 的 2mmol/L Pd(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> 溶液,再加入 30mg NaBH<sub>4</sub>,继续搅拌 2h。在这个过程中,钯离子和氧化石墨同时被还原,生成的 Pd 纳米粒子负载在石墨烯上。将此液静止过夜,析出沉淀,然后把上层清液吸出,剩余物体积约为 0.8mL,再通过超声处理得到均匀的墨水状悬浮液,其中 Pd 的含量约为 0.5mg。取 5μL 该悬浮液均匀涂敷在分别用 0.3μm 和 0.05μm 氧化铝泥浆进行过抛光处理的玻碳电极表面(直径 4mm),自然风干,即得到 Pd/石墨烯电极,以玻碳基底几何面积为基准的 Pd 负载量约为 25μg·cm<sup>-2</sup>。为了比照,本实验还以 AgNO<sub>3</sub> 为银前驱体,采用与 Pd/石墨烯合成类似的方法和试剂用量,合成了 Ag 负载量为 25μg·cm<sup>-2</sup> 的 Ag/石墨烯电极。

电化学实验采用常规的三电极系统,室温下在 LK98BII 电化学工作站上进行。测试前向电解液中通入氮气驱除溶解氧。将上述准备的 Pd/石墨烯电极为工作电极,Pt 丝电极为对电极,另一个 Pt 电极为参比电极,在含有 0.5mmol·L<sup>-1</sup> Ag<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 的 0.05mol·L<sup>-1</sup> H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 溶液中,在 -0.2V vs. Pt 电位下进行 Ag 的沉积,得到 Ag 修饰的 Pd/石墨烯。反应结束后,电极立即取出,用水洗涤其表面。

### 1.3 材料表征

用 JEM-2100 型高分辨透射电镜(HRTEM)对样品进行形貌表征和能谱(EDX)分析。

### 1.4 电化学性能测试

Ag 修饰的 Pd/石墨烯电极上的 1,2-丙二醇氧化反应在含有 0.1mol·L<sup>-1</sup> 1,2-丙二醇的 0.5mol·L<sup>-1</sup>

NaOH 溶液中,以 Pt 丝为对电极,饱和甘汞(SCE)电极为参比电极进行。循环伏安(CV)测试中,先在 $-0.80\text{V}$ 至 $+0.60\text{V}$ 之间循环扫描一次,然后把上限电位调至 $+0.20\text{V}$ ,再进行重复扫描,扫描速度为 $50\text{mV} \cdot \text{s}^{-1}$ ,经过几次循环后得到稳定的曲线。本文中的电位除了标出参比电极的以外,均以 SCE 参比电极表示。

## 2 结果与讨论

### 2.1 形貌与结构

在一定条件下进行某一金属的恒电位沉积时,沉积量取决于沉积时间。本实验中采用的银前驱体浓度为一般采用的浓度,Ag 的沉积时间分别为 1s 和 2s,所得到的电量以玻碳基底面积计算分别为 $320\mu\text{C} \cdot \text{cm}^{-2}$ 和 $608\mu\text{C} \cdot \text{cm}^{-2}$ 。本实验中所选的沉积电位( $-0.2\text{V vs. Pt}$ )在 Ag 的欠电位沉积范围内<sup>[16]</sup>,在此电位下含银前驱体的硫酸溶液中 Pd 表面不发生氢吸附,所以用 100% 电流效率计算 Ag 的沉积量,分别得到 $0.35\mu\text{g} \cdot \text{cm}^{-2}$ 和 $0.67\mu\text{g} \cdot \text{cm}^{-2}$ 。如前所述,Pd 的负载量为 $25\mu\text{g} \cdot \text{cm}^{-2}$ ,因此以上两个电极上的 Ag: Pd 原子比分别为 1:73 和 1:38,相应的 Ag/(Ag+Pd) 原子分数为 1.4% 和 2.6%。可见,Ag 的沉积量很少。本文中以  $\text{Ag}_{(x\%)} / \text{Pd} / \text{石墨烯}$  表示所制备的电极,其中  $x\%$  代表 Ag 的原子分数。

$\text{Ag}_{(2.6\%)} / \text{Pd} / \text{石墨烯}$  的表征如图 1 所示。TEM 图(图 1(a),内插图为粒径分布图)中看到,金属纳米粒子的粒径比较均匀,在石墨烯表面上的分布也比较均匀,但也看到部分粒子的团聚。插图表示任意选取 100 个粒子所得到的粒径分布,平均粒径为 5.1nm。HRTEM 图(图 1(b))中看到,在纳米粒子表面有几个不同区域。最大区域中的晶格间距为 0.225nm,对应 Pd(111)面,另外一个区域中的晶格间距为 0.196nm,对应 Pd(200)面(JCPDS 05-0681)。还有一小部分表面结构模糊,不易辨认。而用椭圆表示的区域内晶格间距为 0.237nm,对应 Ag(111)面(JCPDF 04-0783)。这表明 Ag 沉积在 Pd 纳米粒子的表面,但仅覆盖小部分 Pd 表面。由于 Ag 沉积量少,没有形成 Ag 壳层,这是与 Pd 核/M 壳结构催化剂的不同之处。EDX 分析结果如图 1(c)所示。在 0.25keV 处的高峰代表碳元素,来源于石墨烯。在 0.52keV 处的峰代表氧元素,来源于石墨烯上的含氧基团,由于化学还原法制备石墨烯时对氧化石墨的还原不彻底,因此部分氧残留所致<sup>[17]</sup>。铜元素来源于 TEM 测定用的铜网。此外,在 2.84keV 处的峰来源于 Pd,在 2.98keV 处的峰来源于 Ag,证明 Pd 和 Ag 的存在。

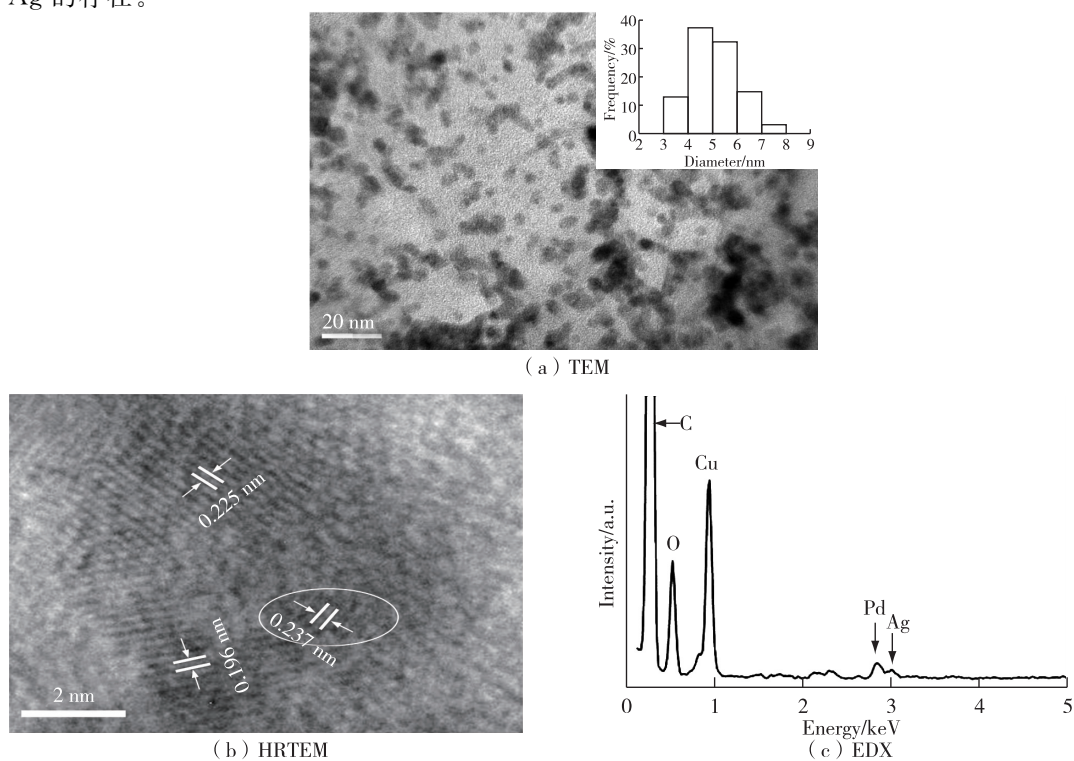


图 1  $\text{Ag}_{(2.6\%)} / \text{Pd} / \text{石墨烯}$  的表征图

图 2 为  $\text{Ag}_{(2.6\%)} / \text{Pd} / \text{石墨烯}$  和  $\text{Pd} / \text{石墨烯}$  在硫酸溶液中的循环伏安曲线。图中看到,不论是从  $-0.2 \text{ V}$  到  $+0.1 \text{ V}$  的电位区间上  $\text{Pd}$  表面的氢吸附峰/脱附峰还是正向扫描电位高于  $+0.6 \text{ V}$  的区间上钯氧化峰以及逆向扫描电位  $+0.42 \text{ V}$  处的氧化钯的还原峰<sup>[18]</sup>,都是  $\text{Ag}_{(2.6\%)} / \text{Pd} / \text{石墨烯}$  上的峰略低于对应的  $\text{Pd} / \text{石墨烯}$  上的峰。这显然是由于  $\text{Ag}$  沉积导致  $\text{Pd}$  表面的减少所引起。但是这些峰降低的程度都比较小,说明由于  $\text{Ag}$  沉积量少,大部分的  $\text{Pd}$  表面未被  $\text{Ag}$  覆盖。这与 HRTEM 分析结果相吻合。由扣除双电层电荷量后的氧化钯的还原峰电荷量和还原单层氧化钯所需电荷量  $424 \mu\text{C} \cdot \text{cm}^{-2}$ <sup>[19]</sup> 得到  $\text{Ag}_{(2.6\%)} / \text{Pd} / \text{石墨烯}$  上的  $\text{Pd}$  电化学活性表面积为  $\text{Pd} / \text{石墨烯}$  上的 93%,即约 7% 的  $\text{Pd}$  表面被  $\text{Ag}$  覆盖。

## 2.2 1,2-丙二醇电催化氧化反应

图 3 为不同电极上 1,2-丙二醇氧化反应的循环伏安曲线。图中看到,  $\text{Ag} / \text{石墨烯}$  电极上没有出现反应峰,表明在所测试的电位范围内  $\text{Ag}$  对 1,2-丙二醇氧化反应没有催化活性。 $\text{Ag}$  电极上的醇氧化反应发生在很正的电位区域内,在该电位区域内  $\text{Ag}$  表面氧化生成  $\text{AgO}$ ,然后  $\text{AgO}$  与醇反应<sup>[6,20]</sup>。 $\text{Pd} / \text{石墨烯}$  电极上反应峰电位约  $-0.14 \text{ V}$ ,峰电流密度为  $12.4 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ 。另外,逆向扫描时在  $-0.33 \text{ V}$  处出现尖的高峰,它是由正向扫描时电极表面生成的氧化钯在逆向扫描时被还原,再生出  $\text{Pd}$  活性位,引起吸附在电极表面的 1,2-丙二醇氧化反应中间产物等继续反应而生成。 $\text{Ag}_{(1.4\%)} / \text{Pd} / \text{石墨烯}$  和  $\text{Ag}_{(2.6\%)} / \text{Pd} / \text{石墨烯}$  电极上的反应峰电位约  $-0.13 \text{ V}$ ,峰电流密度分别为  $16.9 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$  和  $23.3 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ 。另外,逆向扫描时在  $-0.28 \text{ V}$  处出现尖的高峰。

比较图 3 中的几个电极反应可看到如下一些特征:①  $\text{Ag} / \text{Pd} / \text{石墨烯}$  的催化活性高。 $\text{Ag} / \text{Pd} / \text{石墨烯}$  和  $\text{Pd} / \text{石墨烯}$  上的峰位置(反应起始电位和峰电位)和形状比较接近,说明  $\text{Ag} / \text{Pd} / \text{石墨烯}$  的催化作用中  $\text{Pd}$  仍然是主要活性位。但是  $\text{Ag} / \text{Pd} / \text{石墨烯}$  上的峰电流密度更大,例如  $\text{Ag}_{(2.6\%)} / \text{Pd} / \text{石墨烯}$  电极上的峰电流密度为  $\text{Pd} / \text{石墨烯}$  上的 1.9 倍。 $\text{Ag}$  沉淀引起  $\text{Pd} / \text{石墨烯}$  上的  $\text{Pd}$  表面积减少,但  $\text{Ag}$  沉淀后的  $\text{Pd} / \text{石墨烯}$  上的反应峰更高。这说明  $\text{Ag}$  沉积在  $\text{Pd}$  纳米粒子表面显著地改变了  $\text{Pd}$  的催化活性。这显然是由  $\text{Ag}$  和  $\text{Pd}$  间的协同催化效应所导致,而该协同催化效应可归结于双功能效应。根据双功能效应<sup>[21]</sup>,两金属中的辅助金属容易生成  $\text{M-OH}_{\text{ads}}$ ,这样吸附在活性金属上的反应物就容易与之反应,反应速度加快。就  $\text{Ag} / \text{Pd} / \text{石墨烯}$  而言,由于  $\text{Ag}$  的零电荷电位很低( $E_{\text{pzc}} = -0.67 \text{ V vs. SHE}$ )<sup>[22]</sup>,因此介质中的  $\text{OH}^-$  易吸附在  $\text{Ag}$  上,生成  $\text{Ag-OH}_{\text{ads}}$ ,但羟基和  $\text{Ag}$  的结合能比较低<sup>[23]</sup>,因此它又容易与邻近的吸附在  $\text{Pd}$  上的醇反应,引起反应速度加快,电流增大。②  $\text{Ag} / \text{Pd} / \text{石墨烯}$  的催化活性与  $\text{Ag}$  的修饰量有关。 $\text{Ag}_{(2.6\%)} / \text{Pd} / \text{石墨烯}$  电极上的峰电流密度为  $\text{Ag}_{(1.4\%)} / \text{Pd} / \text{石墨烯}$  上的 1.4 倍。这说明当  $\text{Ag}$  沉积量较少时, $\text{Ag} / \text{Pd} / \text{石墨烯}$  电极的活性随着  $\text{Ag}$  沉积量增大而变大。但是我们在实验中看到, $\text{Ag}$  的沉淀量进一步增大时  $\text{Ag} / \text{Pd} / \text{石墨烯}$  上的峰电流密度却开始降低。这可以解释为:随着  $\text{Ag}$  沉积量的增大, $\text{Pd}$  的表面积降低,由此带来  $\text{Pd}$  活性位减少,引起催化活性下降。当该作用超过  $\text{Ag}$  与  $\text{Pd}$  间的协同效应时电极活性就会降低。

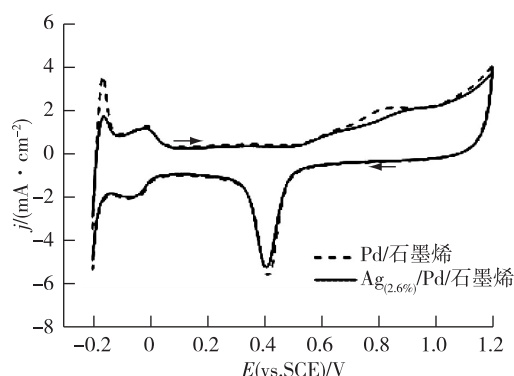


图 2  $\text{Ag}_{(2.6\%)} / \text{Pd} / \text{石墨烯}$  和  $\text{Pd} / \text{石墨烯}$  在  $0.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{H}_2\text{SO}_4$  溶液中的循环伏安曲线

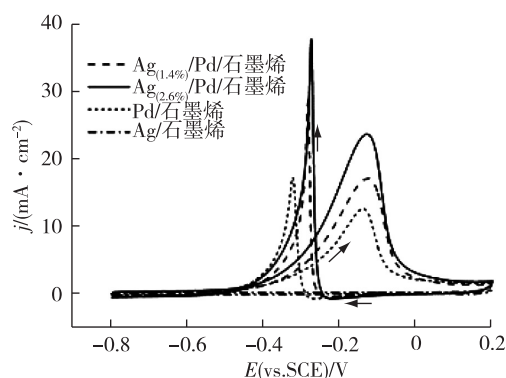


图 3  $\text{Ag} / \text{Pd} / \text{石墨烯}$ 、 $\text{Pd} / \text{石墨烯}$  和  $\text{Ag} / \text{石墨烯}$  在  $0.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{NaOH} + 0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  1,2-丙二醇溶液中的循环伏安曲线



### 2.3 Ag 修饰对 Pd/石墨烯和 Pd 平面电催化活性的不同影响

为了比较 Ag 修饰对 Pd/石墨烯和 Pd 平面电极催化活性的不同影响,本实验对 Ag 修饰的 Pd 平面电极上的 1,2-丙二醇氧化反应也做了研究。对 Pd 电极(直径 4mm)的 Ag 沉淀修饰是在与 Pd/石墨烯上的 Ag 沉淀修饰相同的条件下进行,并控制 Ag 的沉淀电荷量与 Ag 在 Pd/石墨烯上的沉淀电荷量接近,得到以 Pd 基底面积为基准的电荷量分别为  $352\mu\text{C} \cdot \text{cm}^{-2}$  和  $708\mu\text{C} \cdot \text{cm}^{-2}$ ,对应的 Ag 质量为  $0.39\mu\text{g} \cdot \text{cm}^{-2}$  和  $0.78\mu\text{g} \cdot \text{cm}^{-2}$ 。把所得到的电极以  $\text{Ag}_{(0.39\mu\text{g})}/\text{Pd}$  和  $\text{Ag}_{(0.78\mu\text{g})}/\text{Pd}$  表示,用于 1,2-丙二醇氧化反应,结果如图 4 所示。图中看到,按峰电流密度大小的电极排序为: $\text{Ag}_{(0.78\mu\text{g})}/\text{Pd} > \text{Ag}_{(0.39\mu\text{g})}/\text{Pd} > \text{Pd}$ 。这个顺序与图 3 上的顺序相同,但两张图也有明显的不同之处。图 4 中 Ag 沉淀引起的 Pd 电极上峰电流密度的增大幅度远低于图 3 中 Ag 沉淀引起的 Pd/石墨烯电极上峰电流密度的增大幅度。例如,

$\text{Ag}_{(0.78\mu\text{g})}/\text{Pd}$  电极上的峰电流密度为 Pd 电极上的峰电流密度的 1.3 倍,而  $\text{Ag}_{(2.6\%)}/\text{Pd}$ /石墨烯电极上的峰电流密度为 Pd/石墨烯电极上的峰电流密度的 1.9 倍。这说明 Ag 修饰 Pd 纳米粒子对催化活性的促进效果远高于 Ag 修饰 Pd 平面对催化活性的促进效果,原因可归结于 Ag 纳米粒子的尺寸效应<sup>[24]</sup>。

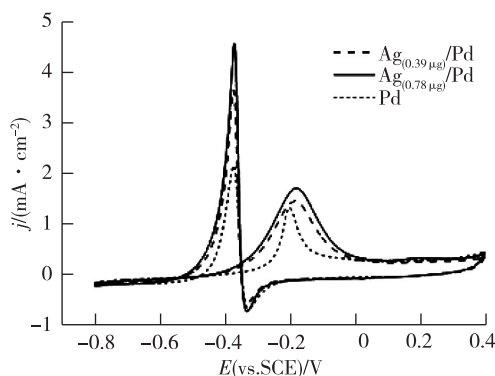


图 4 Ag/Pd 和 Pd 电极在  $0.5\text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}\text{ NaOH} + 0.1\text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  1,2-丙二醇溶液中的循环伏安曲线

## 3 结 论

采用电化学沉积法,在 Pd/石墨烯纳米复合材料表面沉积少量的 Ag,制备 Pd 纳米粒子的部分表面被 Ag 所覆盖的 Pd/石墨烯电极,用于 1,2-丙二醇的催化氧化反应。结果表明,Ag 的修饰显著地提高 Pd/石墨烯的电催化活性,说明表面修饰法是提高电极活性的一个很有效的方法。Ag 修饰的 Pd/石墨烯电极催化活性也高于 Ag 修饰的 Pd 平面电极催化活性,表明 Ag 修饰 Pd 纳米粒子比修饰 Pd 平面材料具有更好的提高催化活性的效果。

### 参考文献:

- [1]BIANCHINI C, SHEN P K. Palladium-based electrocatalysts for alcohol oxidation in half cells and in direct alcohol fuel cells[J].Chemical Reviews, 2009, 109: 4183-4206.
- [2]ANTOLINI E. Palladium in fuel cell catalysis[J].Energy and Environmental Science, 2009, 2: 915-931.
- [3]ZHANG J, MO Y, VUKMIROVIC M B, et al. Platinum monolayer electrocatalysts for  $\text{O}_2$  reduction: Pt monolayer on Pd (111) and on carbon-supported Pd nanoparticles[J].Journal of Physical Chemistry B, 2004, 108: 10955-10964.
- [4]TAN Q, DU C, YIN G, et al. Highly efficient and stable nonplatinum anode catalyst with  $\text{Au}@\text{Pd}$  core-shell nanostructures for methanol electrooxidation[J].Journal of Catalysis, 2012, 295: 217-222.
- [5]SPENDELOWA J S, WIECKOWSKI A. Electrocatalysis of oxygen reduction and small alcohol oxidation in alkaline media [J].Physical Chemistry Chemical Physics, 2007, 9: 2654-2675.
- [6]OROZCO G, PÉREZ M C, RINCÓN A, et al. Electrooxidation of methanol on silver in alkaline medium[J].Journal of Electroanalytical Chemistry, 2000, 495: 71-78.
- [7]FENG Y Y, BI L X, LIU Z H, et al. Significantly enhanced electrocatalytic activity for methanol electro-oxidation on Ag oxide-promoted PtAg/C catalysts in alkaline electrolyte[J].Journal of Catalysis, 2012, 290: 18-25.
- [8]NGUYEN S T, LAW H M, NGUYEN H T, et al. Enhancement effect of Ag for Pd/C towards the ethanol electro-oxidation in alkaline media[J].Applied Catalysis B: Environmental, 2009, 91: 507-515.
- [9]ZHAO D, WANG Y H, YAN B, et al. Manipulation of Pt/Ag nanostructures for advanced electrocatalyst[J].Journal of

- Physical Chemistry C, 2009, 113: 1242-1250.
- [10]SEKOL R C, LI X, COHEN P, et al. Silver palladium core-shell electrocatalyst supported on MWNTs for ORR in alkaline media[J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2013, 138: 285-293.
- [11]HERRERO E, BULLER L J, ABRUNA H D. Underpotential deposition at single crystal surfaces of Au, Pt, Ag and other materials[J]. Chemical Reviews, 2001, 101: 1897-1930.
- [12]JIN C, ZHANG Z, CHEN Z, et al. Effect of Ag modification on catalytic activity of Pd electrode for allyl alcohol oxidation in alkaline solution[J]. Electrochimica Acta, 2013, 87: 860-864.
- [13]REDINA E, GREISH A, NOVIKOVA R, et al. Au/Pt/TiO<sub>2</sub> catalysts prepared by redox method for the chemoselective propane-1,2-dioloxydation to lactic acid and an NMR spectroscopy approach for analyzing the product mixture[J]. Applied Catalysis A: General, 2015, 491: 170-183.
- [14]PINXT H H C M, KUSTER B F M, MARIN G B. Promoter effects in the Pt-catalysed oxidation of propylene glycol[J]. Applied Catalysis A: General, 2000, 191: 45-54.
- [15]HUMMERS W S, OFFEMAN R E. Preparation of graphitic oxide[J]. Journal of American Chemical Society, 1958, 80: 1339.
- [16]AOUN S B, BANG G S, KOGA T, et al. Electrocatalytic oxidation of sugars on silver-UPD single crystal gold electrodes in alkaline solutions[J]. Electrochemistry Communications, 2003, 5: 317-320.
- [17]GAO W, ALEMANY L B, CI L, et al. New insights into the structure and reduction of graphite oxide[J]. Nature Chemistry, 2009, 1: 403-408.
- [18]GRDEŇ M, ŁUKASZEWSKI M, JERKIEWICZ G, et al. Electrochemical behaviour of palladium electrode: Oxidation, electrodisolution and ionic adsorption[J]. Electrochimica Acta, 2008, 53: 7583-7598.
- [19]PAN W, ZHANG X, MA H, et al. Electrochemical synthesis, voltammetric behavior, and electrocatalytic activity of Pd nanoparticles[J]. Journal of Physical Chemistry C, 2008, 112: 2456-2461.
- [20]AVRAMOV-ICIĆ M, JOVANOVIĆ V, VLAJNIĆ G, et al. The electrocatalytic properties of the oxides of noble metals in the electro-oxidation of some organic molecules[J]. Journal of Electroanalytical Chemistry, 1997, 423: 119-124.
- [21]WATANABE M, MOTOO S. Electrocatalysis by ad-atoms: Part II. Enhancement of the oxidation of methanol on platinum by ruthenium ad-atoms[J]. Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry, 1975, 60: 267-273.
- [22]VASKEVICH A, ROSENBLUM M, GILEADI E. Underpotential-overpotential transition of silver overlayer on platinum. Part 1. Formation of a Pt+Ag surface alloy[J]. Journal of Electroanalytical Chemistry, 1995, 383: 167-174.
- [23]BLIZANAC B B, ROSS P N, MARKOVIĆ N M. Oxygen reduction on silver low-index single-crystal surfaces in alkaline solution: rotating ring disk Ag(*hkl*) studies[J]. Journal of Physical Chemistry B, 2006, 110: 4735-4741.
- [24]SHAO M. Palladium-based electrocatalysts for hydrogen oxidation and oxygen reduction reactions[J]. Journal of Power Sources, 2011, 196: 2433-2444.

(责任编辑:殷丽莉)