

Pd_n-Fe 纳米合金作为 Mg-H₂O₂ 半燃料电池阴极研究

孙丽美, 石乐乐, 张帅帅, 张益佳, 李增辉, 何乌日嘎木拉

(内蒙古民族大学 化学化工学院, 内蒙古自治区纳米碳材料重点实验室, 通辽 028000)

摘要: 通过化学还原方法制备 Pd:Fe 原子比(*n*)为 2:1、4:1、8:1 的 Pd_n-Fe/C 催化剂。采用 TEM、XRD 和 XPS 技术对复合催化剂进行表征。结果显示, Fe 加入 Pd/C 催化剂中, 与 Pd 形成合金, Pd_n-Fe/C 催化剂的粒径发生变化; 获得的 Pd₄-Fe 纳米合金粒子在 C 载体表面分布均匀, 平均粒径为 2~3 nm, Fe 的加入对 Pd/C 催化剂晶体结构有很大影响。电化学(CV, LSV, CA)测试表明: 加入 Fe 提高了 Pd/C 催化剂的催化性能, Pd/Fe 原子比为 4:1 时, Pd_n-Fe/C 的催化性能最好。当 $E=0.2$ V 时, Pd/C 电极电流密度为 17.71 mA/cm², 而 Pd₄-Fe/C 电极电流密度可达 19.42 mA/cm²。电池测试表明, 以 Pd₄-Fe/C 和 Pd/C 催化剂为阴极的 Mg-H₂O₂ 半燃料电池的开路电势均为 1.8 V 左右, 而当电流密度为 180 mA/cm² 时, 以 Pd₄-Fe/C 为阴极的电池最大能量密度比 Pd/C 为阴极的电池高 41 mW/cm²。

关键词: Fe; Pd/C; H₂O₂ 电还原; Mg-H₂O₂ 半燃料电池

中图分类号: TQ174 文献标识码: A

Cathode Performance of Mg-H₂O₂ Semi-fuel Cell with Pd_n-Fe Alloy as Cathode

SUN Li-Mei, SHI Le-Le, ZHANG Shuai-Shuai, ZHANG Yi-Jia, LI Zeng-Hui, HE Wurigamula

(College of Chemistry and Chemical Engineering, Inner Mongolia Key Laboratory of Carbon Nanomaterial, Inner Mongolia University for the Nationalities, Tongliao 028000, China)

Abstract: Carbon-supported palladium-iron composite electrocatalysts with different Pd to Fe atom ratios (2:1, 4:1, 8:1) were prepared by a chemical reduction method. The morphology and surface state of the Pd_n-Fe/C and Pd/C electrocatalysts were characterized by X-ray diffraction analysis (XRD), transmission electron microscopy (TEM) and X-ray photoelectron spectroscopy (XPS). The results indicated that Fe was added to the Pd/C catalyst and reacted with Pd to form Pd_n-Fe alloy, with slightly varied particle size. And the Pd_n-Fe catalyst particles were homogeneously distributed on the surface of the C carrier with the average particle size between 2–3 nm. The addition of Fe influenced crystal lattice structure of Pd/C catalysts. Electrochemical (CV, LSV, CA) data showed that the electrocatalytic activity of the Pd₄-Fe/C electrocatalyst for hydrogen peroxide electroreduction was much higher than that of Pd/C. The current density of Pd/C electrode for hydrogen peroxide electroreduction reaction was 17.71 mA/cm² when $E = 0.2$ V and the current density of Pd₄-Fe/C electrode was up to 19.42 mA/cm². The Mg-H₂O₂ semi-fuel cell performance test showed that both the open circuit potential of the two fuel cells were about 1.8 V, of which the power density of Mg-H₂O₂ semi-fuel cell using Pd_n-Fe/C as the cathode was higher 41 mW/cm² than that using Pd/C as cathode.

Key words: Fe; Pd/C; Hydrogen peroxide electroreduction; Mg-H₂O₂ semi-fuel cell

收稿日期: 2017-03-29; 收到修改稿日期: 2017-06-07

基金项目: 国家自然科学基金(21003070, 21463017); 内蒙古自然科学基金(2012MS0208)

National Natural Science Foundation of China (21003070, 21463017); Natural Science Foundation of Inner Mongolia (2012MS0208)

作者简介: 孙丽美(1980–), 女, 博士, 教授. E-mail: sunlimei2000@163.com

燃料电池作为一种新型、高效、清洁的能源转换装置,已经得到广泛关注^[1-2]。其中,以 H_2O_2 作为氧化剂的燃料电池电化学活性高,易于储存、运输、操作及还原动力快^[3-4],可在一些特殊的环境(太空或水下等无氧环境)代替 O_2 ,应用于直接甲醇-过氧化氢燃料电池(DMPFC)^[5-6]、直接过氧化氢燃料电池(DPPFC)^[7-8]、直接硼氢化钠-过氧化氢燃料电池^[9-10]和金属-过氧化氢半燃料电池^[11-12]。其中 $\text{Mg}-\text{H}_2\text{O}_2$ 半燃料电池(MSFC)是一种具有能量密度高、放电电压稳定、存储寿命长、使用安全、无生态污染以及机械充电时间短等优点的新型水下化学电源^[13-15],但是其性能严重受限于 H_2O_2 阴极催化剂与电极结构的优劣^[16]。

目前,已研究的 H_2O_2 电还原催化剂主要有两类:一类是活性较高的贵金属^[17]及合金,如: Pd, Au, Ir 等^[16, 18-19],但均能催化 H_2O_2 分解;另一类是非贵金属类催化剂,主要有 Fe、Cu、Ni^[20]等及其合金和其他类催化剂,如:过氧化物酶、硫酸铅及氧化铜等^[21],此类催化剂的活性及稳定性均较低。

本工作采用化学还原方法制备 Pd/C 和 $\text{Pd}_n\text{-Fe/C}$ 催化剂,考察其对 H_2O_2 电还原反应的催化性能,并应用自行设计的电池测试装置,采用 Mg 合金(AZ31)为阳极,NaCl 水溶液为阳极电解液,所制备的催化剂为阴极, $\text{H}_2\text{O}_2 + \text{NaCl} + \text{H}_2\text{SO}_4$ 混合溶液为阴极电解液,测试电池的稳定性及其放电性能。并考察了 Fe 元素对 $\text{Mg}-\text{H}_2\text{O}_2$ 半燃料电池性能的影响。

1 实验方法

1.1 实验试剂

Vulcan XC-72 活性炭(Cabot 公司), Nafion 溶液(美国 Aldrich 化学公司), 65% HNO_3 , HCl, PdCl_2 (西陇化工), FeCl_3 等试剂均为分析纯,所用溶液均用超纯水配制。

1.2 催化剂制备

实验使用的催化剂载体为高比表面积的导电碳粉(XC-72),碳粉在使用前先放入 65% HNO_3 溶液中在 60℃ 处理 4 h 后,过滤,用去离子水多次洗涤,干燥后备用。

取适量的 $\text{PdCl}_2 + \text{HCl}$ 混合溶液,加入 5 mL 去离子水,超声 30 min,用 1 mol/L NaOH 溶液调节溶液 pH 至 7~8,加入 50 mg 预处理过的 XC-72 碳粉,继续超声 30 min 后,逐滴加入 10 mL NaBH_4 溶液,搅拌 2 h,使还原反应充分进行后,用去离子水充分洗涤,过滤,60℃ 真空干燥 12 h,得到 Pd/C 催化剂,制备的催化剂的含量为 20wt%。相同方法制备不同原

子比例的 $\text{Pd}_n\text{-Fe/C}$ 复合催化剂,分别记为 $\text{Pd}_2\text{-Fe/C}$, $\text{Pd}_4\text{-Fe/C}$, $\text{Pd}_8\text{-Fe/C}$ 。

1.3 催化剂表征

XRD 表征采用日本岛津 Shimadzu XRD-6000 型 X 射线衍射仪, Cu 靶, $\text{K}\alpha$ 射线源, $\lambda = 0.154056 \text{ nm}$, 扫描范围为 $10^\circ \sim 80^\circ$, 扫描速度为 $5^\circ/\text{min}$, 扫描分辨率为 0.01° ; TEM 表征采用美国 FEI 公司的 TECN-AIF20 型透射电子显微镜,最高加速压力为 200 kV。XPS 分析在 Thermo ESCALAB250 型光电子能谱仪上进行,选用单色化 Al $\text{K}\alpha$ X 射线激发源。以结合能为 284.8 eV 的 C1s 峰值为标准。

1.4 电极制备

所使用的圆盘电极为 $\phi 5 \text{ mm}$ 的玻璃碳电极,使用前用氧化铝粉末打磨成镜面,超声清洗表面杂质。将 5 mg 催化剂粉末与 2 mL 超纯水混合,超声 30 min,用微量进样器移取 15 μL 滴涂在玻璃碳电极表面,自然干燥。移取 5 μL 5% Nafion 溶液覆盖催化剂表面,自然干燥备用。

1.5 电化学测试

采用 PARSTAT 2273 型电化学工作站(美国 Ametek 公司)进行电化学测试,采用传统三电极体系。工作电极为所制备的电极,辅助电极为高纯石墨棒,参比电极为饱和甘汞电极(SCE),本研究所测电势均相对于饱和甘汞电极(SCE),电解质溶液为 0.1 mol/L H_2SO_4 溶液,扫描速度为 50 mV/s,共扫描 5 圈,记录第 5 圈。

1.6 电池组装及性能测试

$\text{Mg}-\text{H}_2\text{O}_2$ 半燃料电池性能采用 CT2001A 型 Land 电池测试系统(武汉蓝电电子有限公司)进行测试,以 AZ31Mg 合金作为电池阳极材料,载有催化剂的碳纸为阴极材料,40 g/L NaCl 水溶液为阳极电解液,0.4 mol/L $\text{H}_2\text{O}_2 + 0.1 \text{ mol/L H}_2\text{SO}_4 + 40 \text{ g/L NaCl}$ 水溶液为阴极电解液。

2 结果与讨论

2.1 Pd/C 和 $\text{Pd}_n\text{-Fe/C}$ 催化剂的 XRD 表征

图 1 是 Pd/C 和不同比例的 $\text{Pd}_n\text{-Fe/C}$ 催化剂的 XRD 图谱, $2\theta = 24.8^\circ$ 处的衍射峰归属于 C(002)晶面。Pd/C 催化剂在 $2\theta = 39.7^\circ$ 、 46.90° 、 67.78° 处的衍射峰可以归属于 Pd(111)、(200)和(220)晶面衍射,说明其具有面心立方结构。 $\text{Pd}_n\text{-Fe/C}$ 催化剂展现出类 Pd/C 的 XRD 图谱,在各 $\text{Pd}_n\text{-Fe/C}$ 催化剂的谱图上均未出现 Fe 的特征衍射峰,说明 Fe 的掺杂量少或主要以无定形存在。从 Pd(111)晶面的局部放大 XRD 图谱

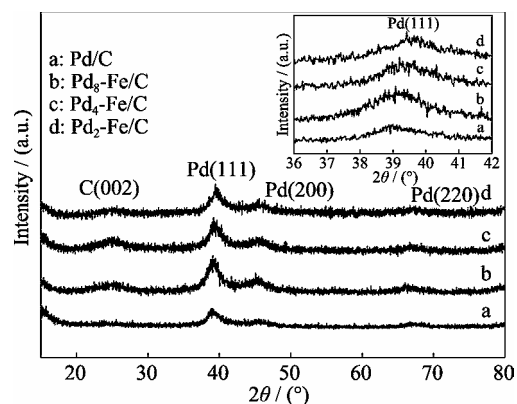


图 1 Pd/C 催化剂和 Pd_n-Fe/C 催化剂的 XRD 图谱
Fig. 1 XRD patterns of Pd/C and Pd_n-Fe/C catalysts

可以看出,随着 Fe 掺杂量增加, Pd(111)衍射峰峰宽增加,位置逐渐右移,说明 Fe 进入 Pd 晶格中,形成了 Pd-Fe 合金。

由于 Pd(111)峰比较明显且峰形较好,因此选择此晶面衍射峰,利用 Scherrer 公式计算得到催化剂粒径大小分别为 4.1 nm(Pd/C)、4.15 nm(Pd₈-Fe/C)、3.92 nm(Pd₄-Fe/C)、4.27 nm(Pd₂-Fe/C),表明 Fe 的加入使催化剂的平均粒径变化,其中 Pd₄-Fe/C 的平均粒径最小。

2.2 Pd/C 和 Pd₄-Fe/C 催化剂的 TEM 表征

图 2 是 Pd/C 和 Pd₄-Fe/C 催化剂的不同分辨率

的透射电镜照片。由图 2(a, b)可以看出,催化剂粒子近似为球形,均匀分布在碳载体上,没有明显的团聚现象。从粒径统计分布直方图中可以看出, Pd/C 催化剂中 Pd 的平均粒径约在 3~4 nm 之间,而 Pd₄-Fe/C 中 PdFe 合金的平均粒径约为 2~3 nm。由图 2(c, d)显示, Pd/C 中 Pd(111)晶格间距为 0.227 nm^[22], Pd₄-Fe/C 中 Pd-Fe 合金的晶格间距为 0.207 nm,比 Pd(111)晶格间距小,说明 Fe 进入 Pd 的晶格中形成了合金,这与 XRD 表征结果基本一致。

2.3 Pd₄-Fe/C 催化剂的 XPS 表征

图 3 是 Pd₄-Fe/C 催化剂的光电子谱图。图 3(a)显示 Pd₄-Fe/C 催化剂的 XPS 谱峰,主要有 C1s、O1s、Fe2p 和 Pd3d 的特征衍射峰,说明 Pd₄-Fe/C 催化剂中含有 C、O、Fe 和 Pd 元素。图 3(b)是高分辨率的 Pd3d 的 XPS 特征衍射峰,338.6 和 343.4 eV 处的峰对应 PdO 的 Pd3d_{5/2} 和 3d_{3/2} 峰;335.8 和 341.2 eV 处的峰对应 Pd⁰ 的 Pd3d_{5/2} 和 3d_{3/2} 峰^[23]。与文献[24]相比, Pd3d 特征衍射峰整体向右偏移。图 3(c)显示 Fe2p 特征衍射峰,713.1 和 727.9 eV 处的峰对应 Fe³⁺ 的 Fe³⁺2p_{3/2} 和 2p_{1/2} 峰;711.4 和 726.0 eV 处的峰对应 Fe²⁺ 的 Fe²⁺2p_{3/2} 和 2p_{1/2} 峰,说明 Fe 主要以氧化态存在于催化剂中。另外,与文献[25]相比, Fe³⁺ 和 Fe²⁺ 的 2p_{1/2} 向左偏移,进一步说明 Fe 元素进入 Pd 晶格形成合金。

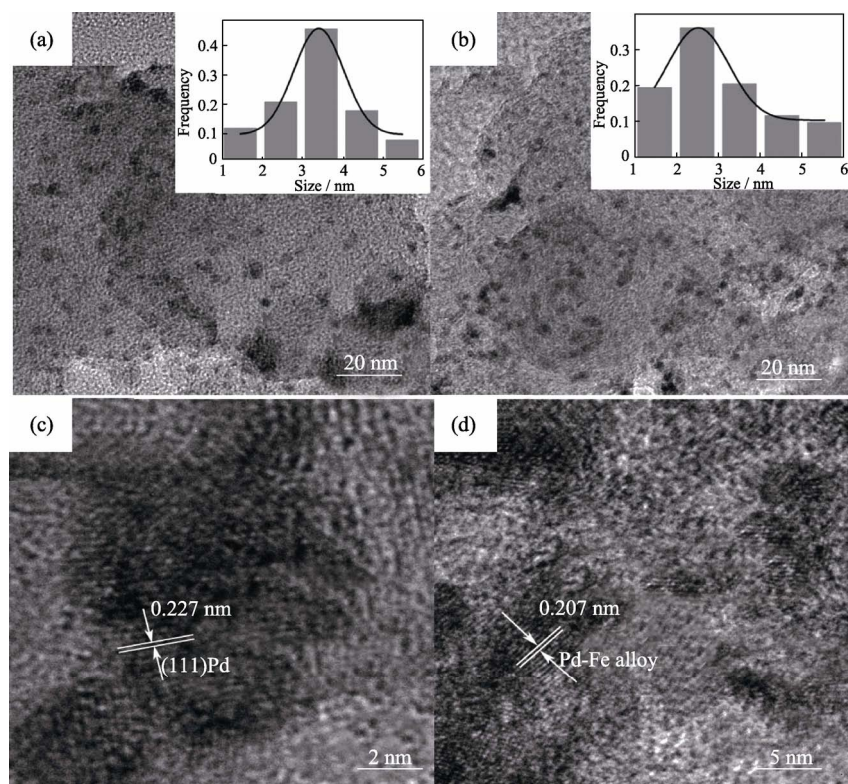


图 2 Pd/C 催化剂(a, c)和 Pd₄-Fe/C 催化剂(b, d)不同分辨率的 TEM 照片
Fig. 2 Different resolution TEM images of Pd/C(a, c) and Pd₄-Fe/C(b, d) catalysts

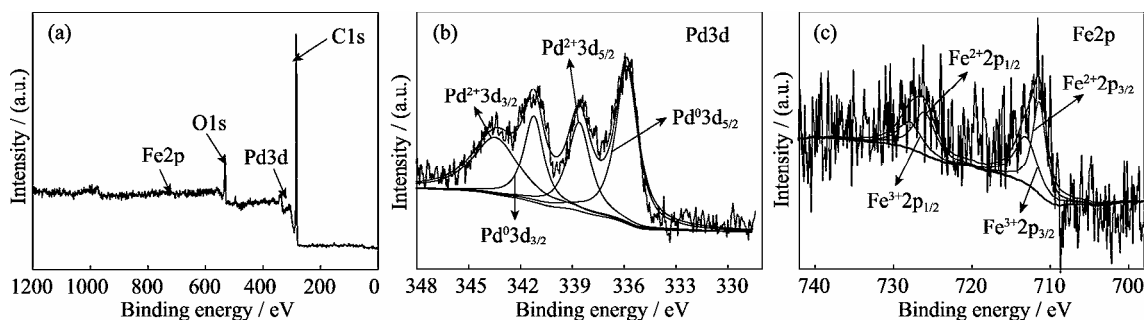


图 3 Pd₄-Fe/C 催化剂的 XPS 谱图
Fig. 3 XPS spectra of Pd₄-Fe/C catalyst
(a) Full spectrum; (b) Pd3d; (c) Fe2p

2.4 Pd/C 和 Pd_n-Fe/C 催化剂的电化学表征

图 4 为 Pd/C 和 Pd_n-Fe/C 催化剂在 0.1 mol/L H₂SO₄ 溶液中的循环伏安曲线, 电势扫描范围为 -0.3~1.2 V, 扫描速率为 50 mV/s。从图 4 可以看出, Pd/C 催化剂的循环伏安曲线与 Pd 的特征类似, 小于 0.1 V 的氧化还原峰是溶解在金属催化剂中的 H 氧化/还原产生的, 在 -0.2~0 V 之间的氧化还原峰是化学吸附在 Pd 表面的 H 氧化/还原产生的。Pd 表面 OH 或 O 的吸附发生在 0.5~1 V 正向扫描电势范围, Pd 表面氧化物的还原发生在 0.1~0.5 V 反向扫描电势范围^[26]。Pd₄-Fe/C 催化剂的循环伏安曲线与 Pd 的特征类似, 但在 0.4 V 左右出现一氧化峰, 对应为 Fe²⁺/Fe³⁺电对的氧化峰^[27-28], 这表明 Fe 元素进入 Pd/C 催化剂中。假设电极表面形成了单层 PdO, 根据 PdO 还原峰面积 (0.1~0.5 V) 及其还原电量 405 μC/cm², 计算了各电极电化学比表面积分别为 51.13 m²/g_{Pd}(Pd/C), 42.5 m²/g_{Pd}(Pd₂-Fe/C), 84.7 m²/g_{Pd}(Pd₄-Fe/C), 46.7 m²/g_{Pd}(Pd₈-Fe/C)。可见, Pd₂-Fe/C 电极有最佳的电化学比表面积^[29]。

2.5 Pd/C 和 Pd_n-Fe/C 催化剂对 H₂O₂ 电还原的催化性能

图 5 为 Pd_n-Fe/C 及 Pd/C 催化剂在 0.1 mol/L

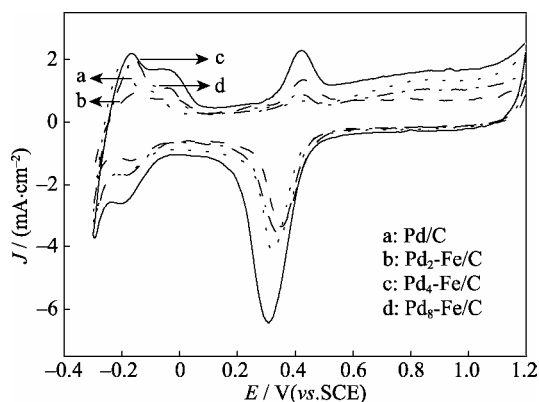


图 4 Pd/C 和 Pd_n-Fe/C 催化剂在 0.1 mol/L H₂SO₄ 溶液中的循环伏安曲线
Fig. 4 Cyclic voltammograms of Pd/C and Pd_n-Fe/C catalysts in 0.1 mol/L H₂SO₄ solution

H₂SO₄+0.5 mol/L H₂O₂ 电解液中的线性扫描曲线, 扫速为 50 mV/s。由图 5 可知, 随着电流密度先增大后减小, 大小顺序为 Pd₂-Fe/C<Pd₈-Fe/C<Pd/C<Pd₄-Fe/C。当 E = 0.2 V 时, Pd/C 电极电流密度为 17.71 mA/cm², 而 Pd₄-Fe/C 电极电流密度可达 19.42 mA/cm², 说明 Fe 的加入大大提升了 Pd/C 的电催化性能。

2.6 Pd/C 和 Pd_n-Fe/C 催化剂的稳定性研究

图 6 为 Pd/C 及 Pd_n-Fe/C 催化剂在 0.5 mol/L H₂O₂+0.1 mol/L H₂SO₄ 溶液中的计时电流曲线 (E = 0.2 V)。由图 6 可知, 在 1800 s 计时范围, 几种催化剂上电流密度基本保持稳定, Pd₄-Fe/C 和 Pd/C 催化剂上的电流密度基本保持在 18 和 13 mA/cm² 左右。这说明加入 Fe 元素提升了 Pd/C 催化剂的催化性能。这是由于一方面 Fe 进入 Pd 晶格使催化剂粒径减小, 大大增加了比表面积; 另一方面催化剂表面的氧化物阻碍了 Pd 粒子之间的接触和集结, 稳定了催化剂的结构, 提升了催化稳定性。

2.7 Mg-H₂O₂ 半燃料电池性能测试

图 7 是 25℃ 时, 以 Pd/C 和 Pd₄-Fe/C 为阴极的 Mg-H₂O₂ 半燃料电池的充放电曲线。电解液流速为 50 mL/min。从图 7 可以看出, 两种电池的开路电势

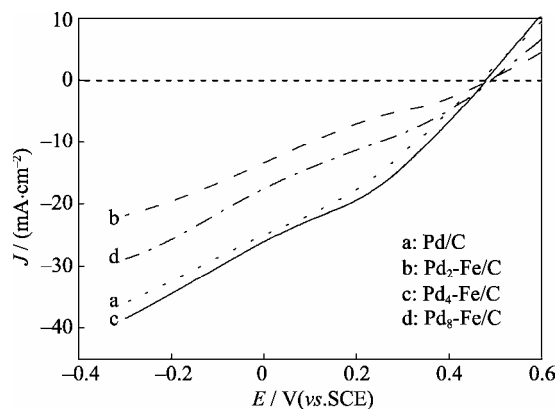


图 5 Pd/C 和 Pd_n-Fe/C 催化剂在 0.1 mol/L H₂SO₄+0.5 mol/L H₂O₂ 电解液中的 H₂O₂ 电还原曲线
Fig. 5 LSV curves for H₂O₂ on Pd_n-Fe/C and Pd/C catalysts in 0.1 mol/L H₂SO₄+ 0.5 mol/L H₂O₂

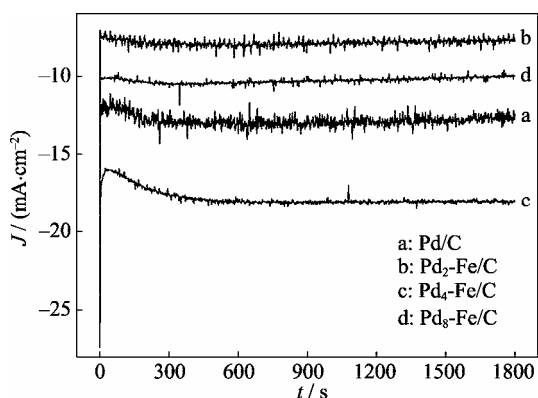


图6 Pd/C 和 Pd_n-Fe/C 催化剂在 0.5 mol/L H₂O₂+0.1 mol/L H₂SO₄ 溶液中的计时电流曲线($E = 0.2$ V, $T = 25^\circ\text{C}$)

Fig. 6 Chronoamperometric curves of the Pd_n-Fe/C and Pd/C catalysts in 0.5 mol/L H₂O₂+0.1 mol/L H₂SO₄ solutions at 0.2 V and 25°C

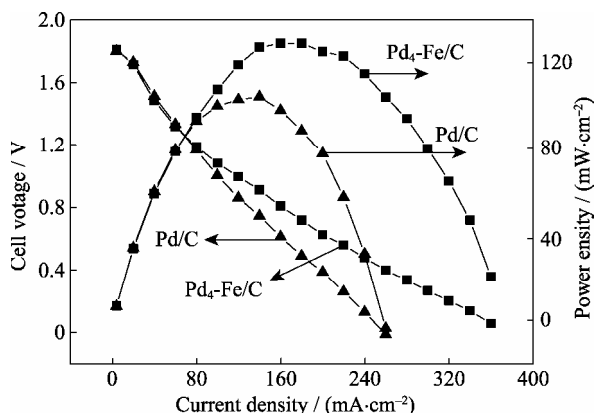


图7 Mg-H₂O₂ 半燃料电池的充放电曲线

Fig. 7 Performance of Mg-H₂O₂ semi fuel cells with Pd/C and Pd₄-Fe/C as cathodic catalysts

Anodic catalysts: AZ31Mg alloy, catholyte: 0.4 mol/L H₂O₂+0.1 mol/L H₂SO₄+40 g/L NaCl, anolyte: 40 g/L NaCl aqueous solution

均在 1.8 V 左右, 但以 Pd₄-Fe/C 为阴极的 Mg-H₂O₂ 半燃料电池的电流密度大于以 Pd/C 为阴极的电池。当电流密度为 180 mA/cm² 时, 以 Pd₄-Fe/C 为阴极的电池电压为 0.7 V 左右, 高于以 Pd/C 为阴极的电池电压(约 0.5 V)。以 Pd₄-Fe/C 为阴极的 Mg-H₂O₂ 半燃料电池的最大能量密度可达 129 mW/cm², 高于以 Pd/C 为阴极的电池 88 mW/cm²。说明加入 Fe 元素提升了催化剂活性, 提高了电池的性能。

3 结论

通过化学还原法制备了 Pd/C 和 Pd_n-Fe/C 催化剂, Fe 的加入使催化剂的平均粒径减小, 其中 Pd₄-Fe/C 的平均粒径最小, 约为 2~3 nm。合金催化剂分布均匀, 无团聚现象。Pd 在催化剂表面以金属态为主, Fe 的加入增加了催化剂表面的氧化物种,

有效阻止了 Pd 活性单元的聚集, 提高了催化剂的稳定性。Pd₄-Fe/C 催化剂表现出最佳催化活性, $E = 0.2$ V 时, 电流可达 18 mA/cm², 高于 Pd/C 催化剂 13 mA/cm²。应用自行设计的电池测试装置, 以 Mg 合金(AZ31)为阳极。以 Pd/C 和 Pd₄-Fe/C 为阴极的 Mg-H₂O₂ 半燃料电池, 以 Pd₄-Fe/C 为阴极的 Mg-H₂O₂ 半燃料电池的最大能量密度高于以 Pd/C 为阴极的电池约 41 mW/cm²。说明 Fe 元素的加入不仅提升了催化剂活性, 而且改善了电池的性能。

参考文献:

- [1] YU X W, HUANG X J, CHEN L Q. Development of solid oxide fuel cells. *Battery*, 2002(2): 110-112.
- [2] ZHAN X L, HAN M F. Research on electrocatalysts of proton exchange membrane fuel cells. *Rare Metal Materials and Engineering*, 2007, 36(S2): 645-647.
- [3] CHENG K, CAO D X, YANG F, et al. Facile synthesis of morphology-controlled Co₃O₄ nanostructures through solvothermal method with enhanced catalytic activity for H₂O₂ electroreduction. *Journal of Power Sources*, 2014, 253: 214-223.
- [4] CHENG K, YANG F, YAN P, et al. Preparation of Co₃O₄ nano-sheet supported on Ni foam and its catalytic performance for H₂O₂ electroreduction. *Chemical Research in Chinese Universities* 2014(01): 110-114.
- [5] SUNG W, CHOI J W. A membraneless microscale fuel cell using non-noble catalysts in alkaline solution. *Journal of Power Sources*, 2007, 172(1): 198-208.
- [6] BEWER T, BECKMANN T, DOHLE H, et al. Novel method for investigation of two-phase flow in liquid feed direct methanol fuel cells using an aqueous H₂O₂ solution. *Journal of Power Sources*, 2004, 125(1): 1-9.
- [7] YANG F, CHENG K, LIU X L, et al. Direct peroxide-peroxide fuel cell - Part 2: Effects of conditions on the performance. *Journal of Power Sources*, 2012, 217: 569-573.
- [8] YANG F, CHENG K, XIAO X, et al. Nickel and cobalt electrodeposited on carbon fiber cloth as the anode of direct hydrogen peroxide fuel cell. *Journal of Power Sources*, 2014, 245: 89-94.
- [9] CAO D X, CHEN D D, LAN J, et al. An alkaline direct NaBH₄-H₂O₂ fuel cell with high power density. *Journal of Power Sources*, 2009, 190(2): 346-350.
- [10] RAMAN R K, PRASHANT S K, SHUKLA A K. A 28-W portable direct borohydride-hydrogen peroxide fuel-cell stack. *Journal of Power Sources*, 2006, 162(2): 1073-1076.
- [11] HASVOLD Ø, JOHANSEN K H, MOLLESTAD O, et al. The alkaline aluminium/hydrogen peroxide power source in the Hugin II unmanned underwater vehicle. *Journal of Power Sources*, 1999, 80(1/2): 254-260.
- [12] BESSETTE R R, MEDEIROS M G, PATRISSI C J, et al. Development and characterization of a novel carbon fiber based cathode for semi-fuel cell applications. *Journal of Power Sources*, 2001, 96(1): 240-244.
- [13] HASVOLD Ø, STORCKENSEN N J, FORSETH S, et al. Power sources for autonomous underwater vehicles. *Journal of Power Sources*, 2006, 162(2): 935-942.
- [14] MEDEIROS M G, BESSETTE R R, DESCHENES C M, et al. Magnesium-solution phase catholyte semi-fuel cell for undersea

- vehicles. *Journal of Power Sources*, 2004, **136**(2): 226–231.
- [15] MEDEIROS M G, DOW E G. Magnesium-solution phase catholyte seawater electrochemical system. *Journal of Power Sources*, 1999, **80**(1/2): 78–82.
- [16] SUN L M, ZHANG C, LI H T, *et al.* A study of Pd-Ru on nickel foam cathode for magnesium-hydrogen peroxide semi-fuel cell. *Precious Metals*, 2011(**04**): 1–5.
- [17] ZHAN J, LU E J, CAI M, *et al.* Controlled synthesis and electrocatalytic performance of porous nickel cobaltite rods. *Journal of Inorganic Materials*, 2017, **32**(1): 11–17.
- [18] YANG F, CHENG K, WU T H, *et al.* Dendritic palladium decorated with gold by potential pulse electrodeposition: enhanced electrocatalytic activity for H_2O_2 electroreduction and electrooxidation. *Electrochimica Acta*, 2013, **99**: 54–61.
- [19] YANG F, CHENG K, WU T H, *et al.* Au-Pd nanoparticles supported on carbon fiber cloth as the electrocatalyst for H_2O_2 electroreduction in acid medium. *Journal of Power Sources*, 2013, **233**: 252–258.
- [20] TIAN Y M, XU X, GAO Y. A Al- H_2O_2 semi fuel cell using Fe-N/C as cathode. *Chinese Journal of Power Sources*, 2012(**08**): 1125–1127.
- [21] LI Y H, CAO D X, LIU Y, *et al.* CuO nanosheets grown on copper foil as the catalyst for H_2O_2 electroreduction in alkaline medium. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2012, **37**(18): 13611–13615.
- [22] DUAN D H, YOU X, LIANG J W, *et al.* Carbon supported Cu-Pd nanoparticles as anode catalyst for direct borohydride-hydrogen peroxide fuel cells. *Electrochimica Acta*, 2015, **176**: 1126–1135.
- [23] PAN Y, ZHANG F, WU K, *et al.* Carbon supported palladium-iron nanoparticles with uniform alloy structure as methanol-tolerant electrocatalyst for oxygen reduction reaction. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2012, **37**(4): 2993–3000.
- [24] LIAO M Y, HU Q, ZHENG J B, *et al.* Pd decorated Fe/C nanocatalyst for formic acid electrooxidation. *Electrochimica Acta*, 2013, **111**: 504–509.
- [25] NIU Y L, HUANG X Q, HU W H. Fe_3C nanoparticle decorated Fe/N doped graphene for efficient oxygen reduction reaction electrocatalysis. *Journal of Power Sources*, 2016, **332**: 305–311.
- [26] JIANG H, FENG L Y, ZHU H, *et al.* Effect of adding Fe on the performances of Pd/C catalyst. *Journal of Inorganic Materials*, 2008, **23**(4): 847–850.
- [27] GARRIDORAMIREZ E G, MARCO J F, ESCALONA N, *et al.* Preparation and characterization of bimetallic Fe-Cu allophane nanoclays and their activity in the phenol oxidation by heterogeneous electro-Fenton reaction. *Microporous and Mesoporous Materials*, 2016, **225**: 303–311.
- [28] YAO J, YAO Y F. Experimental study of characteristics of bimetallic Pt-Fe nano-particle fuel cell electrocatalyst. *Renewable Energy*, 2015, **81**: 182–196.
- [29] SUN L M, ZHANG S S, BAO W Y G, *et al.* Catalytic properties of Pd nanoparticles supported on Cu_2O microspheres for hydrogen peroxide electroreduction. *RSC Advances*, 2015, **5**: 53320.