

直接热分解法制备单相 Pd-Fe 合金催化剂及电催化氧还原活性

王彦恩¹, 武小杰¹, 何城磊¹, 赵佳宁¹, 唐亚文², 陆天虹²

(1. 河北农业大学 理学院, 现代科技学院, 保定 071000; 2. 南京师范大学 化学与材料科学学院, 南京 210097)

摘要: 以醋酸钯和醋酸亚铁为前驱体, 采用直接热分解法制备了碳载 Pd₃-Fe₁(Pd₃-Fe₁/C)催化剂。用 X 射线衍射(XRD)、透射电镜(TEM)和 X 射线光电子能谱(XPS)等技术对催化剂进行了表征, 用循环伏安法和线性扫描伏安法研究了催化剂对氧的电催化还原性能。结果表明, 制备的 Pd₃-Fe₁/C 复合催化剂具有单相均一的合金结构, Fe 进入 Pd 晶格改变了 Pd 电子结构和结构常数。电化学数据表明, Pd₃-Fe₁/C 对氧还原比 Pd/C 催化剂有更高的电催化性能。

关键词: 直接热分解; 碳载 Pd-Fe 催化剂; 单相合金; 氧还原

中图分类号: O646 文献标识码: A

Carbon Supported Pd-Fe Catalyst with Uniform Alloy Structure Prepared with Direct Thermo-decomposition Method for Oxygen Reduction Reaction

WANG Yan-En¹, WU Xiao-Jie¹, HE Cheng-Lei¹, ZHAO Jia-Ning¹, TANG Ya-Wen², LU Tian-Hong²

(1. College of Science, Department of Morden Sciences & Technology, Hebei Agricultural University, Baoding 071000, China; 2. School of Chemistry and Materials Science, Nanjing Normal University, Nanjing 210097, China)

Abstract: The Pd₃-Fe₁/C catalyst was synthesized with the direct thermo-decomposition method using Pd(CH₃COO)₂ and Fe(CH₃COO)₂ as precursors. The Pd₃-Fe₁/C catalyst was characterized with X-ray diffraction(XRD), transmission electron microscope(TEM) and X-photoelectron spectroscopy(XPS). The electrocatalytic performance of the Pd₃-Fe₁/C catalyst was investigated with the cyclic voltammetry and Linear scan voltammograms. The results show that Fe atom has entered into the Pd crystal lattice and formed a single-phase fcc disordered alloyed structure (solid solution). Electrochemical data indicate that the electrocatalytic activity of the Pd₃-Fe₁/C electrocatalyst for oxygen reduction reaction (ORR) is much higher than that of Pd/C electrocatalyst.

Key words: direct thermo-decomposition; carbon supported Pt-Fe catalyst; uniform alloy; oxygen reduction

直接甲醇燃料电池(DMFC)具有比能量高、燃料储运和使用安全方便、结构简单等优点, 在便携式电源和车载电源等领域具有广泛的应用前景。目前 DMFC 的性能与商业化的要求仍有较大的差距, 主要是因为 DMFC 中阴极氧还原(ORR)催化剂性能不佳, 导致氧还原动力学反应较慢, 造成阴极电势损失 0.3~0.4 V^[1]; 其次是甲醇易透过质子交换膜到达阴极, 并导致阴极催化剂中毒, 这不仅使甲醇得不

到充分的利用, 而且严重影响电池的性能^[2]。因此, 研究高性能且耐甲醇的氧还原阴极催化剂是 DMFC 研究中的一个重要课题。

在众多催化剂中, Pd 基催化剂对氧还原的电催化性能较好, 但对甲醇氧化无电催化活性^[3]。而且 Pd 来源较丰富, 价格便宜, 因此, Pd 基催化剂作为 DMFC 中的阴极催化剂引起了研究者的广泛兴趣, 尤其是掺杂 Fe 的 Pd-Fe 纳米催化剂对氧还原显示出

收稿日期: 2015-05-04; 收到修改稿日期: 2015-07-20

基金项目: 国家自然科学基金(21073094, 21273116, 61171015); 江苏高校优势学科建设工程(10KJB150007)

National Natural Science Foundation of China(21073094, 21273116, 61171015); Priority Academic Program Development of Jiangsu Higher Education Institutions(10KJB150007)

作者简介: 王彦恩(1981-), 男, 硕士研究生, 实验师. E-mail: yanenwang@163.com

良好的电催化性能,引起了人们的广泛重视^[2,4-8]。

研究表明,拥有富 Pd 表面和近表面合金层结构的催化剂对氧的电催化还原更为有利。然而,理想的 Pd-Fe 合金催化剂仍然很难获得。这主要是由于 Pd 和 Fe 的还原电极电势存在着较大差异,用常规的液相还原方法制备的 Pd-Fe 催化剂是一个内部富 Pd、表面富 Fe 的非均相结构,导致 Pd 的利用率降低,催化剂性能下降。因此 Pd-Fe 复合催化剂需要在常规化学还原基础上,进行高温(500~900℃)热处理^[2,9-10],有效克服贵金属原子从粒子内部向催化剂表面迁移的动力学障碍,形成表面富 Pd 结构的 Pd-Fe 合金催化剂^[11],但是,由于常规化学还原法获得的 Pd-Fe 前驱体本身分布极不均匀,高温热处理仍然不能有效提高催化剂的均一性。并且,高温热处理不可避免地会导致金属纳米粒子的粒径增大,从而降低了催化剂的电催化性能。

本工作通过将金属的醋酸盐前驱体以分子状态分散混合,并沉积在活性碳表面,从而获得具有高度分散性的复合金属盐的前驱体,然后在(H₂:N₂为 1:5)气氛中进行低温热分解(温度为 300℃),制备具有单相均一合金结构的 Pd-Fe 复合催化剂。电化学数据表明直接热分解制备得到 Pd₃-Fe₁/C 催化剂对氧还原具有极高的电催化活性。

1 实验方法

1.1 试剂与仪器

Vulcan XC-72 活性碳(美国 Cabot 公司)和 Nafion (全氟聚苯乙烯磺酸)溶液(5wt%),美国 Sigma-Aldrich 化学公司产品)均直接使用;其余试剂均为分析纯,所有溶液均用三次蒸馏水配制。

采用 CHI600 电化学分析仪(美国 CHI 仪器公司)和常用的三电极电化学池进行电化学测量。工作电

极为瑞士万通的 Auto-Lap 旋转圆盘电极,其基体为玻碳电极($\phi 3$ mm),用 Pt 片作为对电极,Ag/AgCl 为参比电极,文中所引用的电位均相对于 Ag/AgCl 电极。用高分辨电子显微镜(HRTEM, JEM-2100, 加速电压 200 kV)表征产物的形貌和微观结构。采用 D/max-rC 型转靶 X 射线衍射仪(日本理学公司)进行 X 射线衍射(XRD)测量,靶电压 40 kV,靶电流 100 mA, CuK α 射线源为光源($\lambda=0.15418$ nm)。采用 Vantage IV 型 X 射线能谱仪(美国热电公司)进行 EDS 测量。

1.2 Pd-Fe/C 催化剂的制备

在两个小烧杯中用 5 mL 醋酸分别将 31.65 mg 醋酸钯、8.2 mg 醋酸亚铁超声溶解后,再将两者混匀。另外,在烧杯中用 20 mL 醋酸分散 52 mg 活性炭,超声处理使活性炭分散均匀。在持续超声条件下,将有机盐混合液缓慢滴加到活性炭悬浊液中。滴加后混合液持续磁力搅拌 12 h,然后在 N₂ 保护条件下 110℃ 油浴中蒸干混合液。将得到的粉末在 300℃(H₂:N₂ 为 1:5)气氛下热处理 2 h,即获得 Pd₃-Fe₁/C 催化剂。

为了比较,反应中不加入醋酸亚铁,用同样方法制备了 Pd/C 催化剂。

2 结果与讨论

2.1 Pd-Fe/C 催化剂的结构表征

图 1 是 Pd/C 和 Pd₃-Fe₁/C 催化剂的 EDS 图谱,由图计算得到的 Pd/C 和 Pd₃-Fe₁/C 催化剂中 Pd 的含量分别为 20.05%、19.93%,Pd 和 Fe 的原子比为 3.13:1.06,接近 3:1。这些数值与制备催化剂时加入的醋酸钯和醋酸亚铁的理论计算值相一致,说明在 300℃(H₂:N₂ 为 1:5)气氛下,醋酸钯和醋酸亚铁基本上被完全分解还原得到 Pd₃-Fe₁/C 复合催化剂。

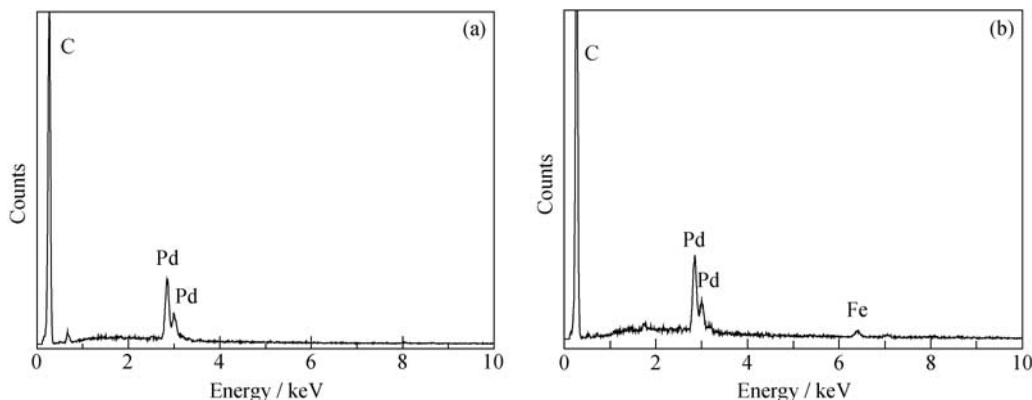


图 1 (a)Pd/C 和(b)Pd₃-Fe₁/C 催化剂的 EDS 图谱
Fig. 1 EDS patterns of (a) Pd/C and (b) Pd₃-Fe₁/C catalysts

图 2 为 Pd/C 催化剂及 Pd₃-Fe₁/C 催化剂的 XRD 图谱, 由曲线 a 可知, 除了在 2 θ 为 24.7° 处出现 XC-72 活性炭中的炭(002)晶面的衍射峰外, 其他衍射峰的 2 θ 值在 39.68°、45.42°、67.10° 和 80.42° 左右, 分别对应于具有面心立方结构的 Pd 晶体的 Pd(111)、Pd(200)、Pd(220)和 Pd(311)的晶面衍射峰, 这与标准 ASTM 5-681(Pd)相一致。在曲线 b 中, Pd 衍射峰的 2 θ 值都稍大于 Pd/C 催化剂的相应值, 表明 Pd₃-Fe₁/C 催化剂中的 Pd-Fe 粒子也具有面心立方晶体结构, 还有部分 Fe 已进入 Pd 的晶格, 与 Pd 形成合金, 由于 Fe 的原子半径要比 Pd 小, Fe 进入 Pd 晶格后, 会使 Pd 衍射峰的 2 θ 值变大, 发生晶格收缩。另外, 在 Pd₃-Fe₁/C 催化剂的 XRD 谱中没有观察到 Fe 或 Fe₂O₃ 的特征峰, 表明没有进入 Pd 晶格的 Fe 或 Fe₂O₃ 是以无定形的形式存在。

通过 Scherrer 公式^[12]和 Pd(220)衍射峰的半峰宽可以计算出 Pd₃-Fe₁/C 催化剂中 Pd 粒子的平均粒径:

$$B(2\theta) = 0.94\lambda/d\cos\theta \quad (1)$$

式中: $B(2\theta)$ 为半峰宽; λ 为射线源的入射波长(Cu K α 为光源的波长是 0.1542 nm), d 为粒子粒径(nm), θ 为衍射角。计算得到 Pd/C 和 Pd₃-Fe₁/C 催化剂的平均粒径分别为 3.5 和 2.5 nm。

Pd(220)峰经过 Gaussian 拟合后, 得到其峰位置 θ_{\max} , 晶格常数 a 可根据 Vegard's law^[13], 由公式(2)计算得出 Pd 粒子的晶格常数, 并计算 Pd-Pd 原子间距。实验合成的 Pd₃-Fe₁/C 催化剂的晶格常数和 Pd-Pd 原子间距比 Pd/C 催化剂的要小(见表 1), 表明 Pd-Fe 形成合金后 Pd 发生晶格收缩。

根据 Vegard's law, 利用公式(3)计算出在 Pd₃-Fe₁/C 合金中, 与 Pd 形成合金的 Fe 的原子分数(相对于 Pd)是 24.36%, 而由 EDS 谱图得到 Pd 和 Fe 的原子比为 3: 1, 即 Fe 的原子分数为 25%, 说明在 Pd₃-Fe₁/C 催化剂中 Fe 主要以合金态形式存在, 而用普通 NaBH₄ 还原方法制备的 Pd-Fe 催化剂中形成合金的 Fe 的原子分数为 3.7%^[6]。以上结果说明直接热分解法制备的 Pd₃-Fe/C 催化剂合金化程度高。

$$\alpha = 2^{1/2}\lambda_{\kappa\alpha}/\sin\theta \quad (2)$$

$$\alpha = \alpha_0 - \kappa\chi_{\text{Fe}} \quad (3)$$

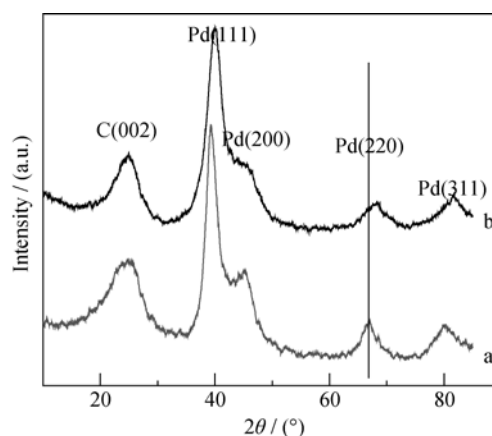


图 2 (a) Pd/C 和(b) Pd₃-Fe₁/C 催化剂的 XRD 图谱

Fig. 2 XRD patterns of (a) Pd/C and (b) Pd₃-Fe₁/C catalysts

式中: α 是 Pd-Fe 合金的晶格常数, α_0 为纯 Pd 晶格常数, κ 是常数(0.0156 nm), χ_{Fe} 是与 Pd 形成合金的 Fe 的原子分数, 这里 $\lambda_{\kappa\alpha} = 0.154056$ nm, θ 为衍射角。

图 3 为 Pd/C 和 Pd₃-Fe₁/C 催化剂中 Pd3d 的 XPS 图谱, Pd3d 谱中都有 2 个谱峰, 位于 336 和 341 eV 左右, 分别对应于 Pd 3d_{5/2} 和 Pd3d_{3/2} 的结合能^[14-16]。由图 3 可知, Pd₃-Fe₁/C 催化剂的 Pd3d_{5/2} 结合能为 335.83 eV; 而 Pd/C 催化剂中 Pd3d_{5/2} 谱峰出现在 335.40 eV 处, 说明 Pd₃-Fe₁/C 催化剂中的 Pd3d_{5/2} 电子结合能比 Pd/C 高 0.43 eV, 这是由于 Fe 的电负性强, Pd-Fe 合金中 Pd 的电子部分转移到 Fe 上, 导致 Pd₃-Fe₁/C 催化剂中 Pd 的电荷密度的减少。Osaka 等也报道过相似结果^[17]。

通过高斯拟合, 把每个 Pd3d_{5/2} 能谱峰分成两个位于 335.5 和 337.5eV 的谱峰, 分别对应于 Pd⁰ 和 Pd^{II} 的结合能^[18]。而不同价态的 Pd 含量通过高斯拟合峰的积分面积得到。从表 2 可以看出 Pd/C 催化剂中 Pd⁰ 含量仅为 51.1%, 远小于 Pd₃-Fe₁/C 催化剂中的 Pd⁰ 含量(73.0%)。Pd 比 Pt 更易氧化^[19-20], Pd 作为电催化剂稳定性不高, 加入 Fe 增强了 Pd 抗氧化性能, 从而抑制了 Pd 表面氧化物(Pd-OH 或 PdO_x)的形成。

用高倍透射电镜(HRTEM)对制备的 Pd/C 和 Pd₃-Fe₁/C 催化剂进行了表征, 从图 4(a)可以看到,

表 1 Pd/C 和 Pd₃-Fe₁/C 催化剂的结构参数

Table 1 Structure parameters of Pd/C and Pd₃-Fe₁/C catalysts

Catalyst	Pd-Pd bond distance/nm	Lattice constant, a /nm	Crystalline size /nm	Atomic fraction of Fe in the Pd ₃ -Fe ₁ /C catalyst/%	Atomic fraction of alloying Fe/%	Electrochemical area/ (m ² ·g ⁻¹)
Pd/C	0.277	0.391	3.51	0	0	44.51
Pd ₃ -Fe ₁ /C	0.274	0.387	2.54	25	24.63	52.79

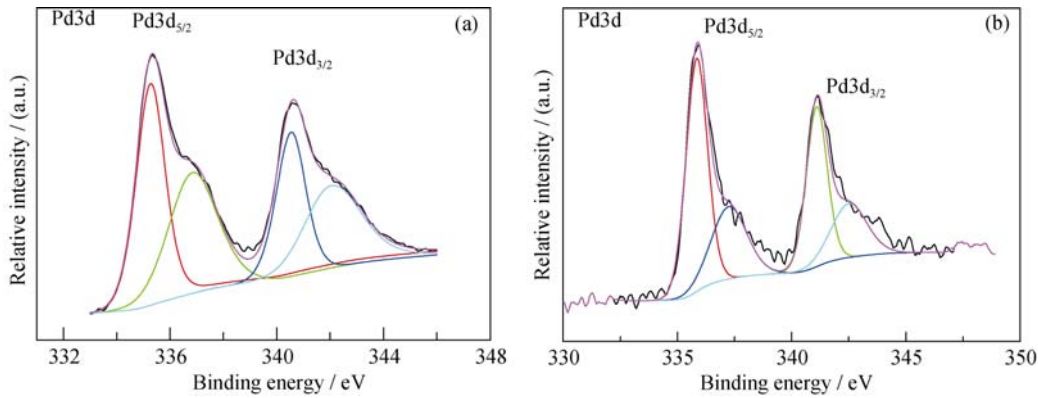


图 3 (a) Pd/C (b) Pd₃-Fe₁/C 催化剂中 Pd3d 的 XPS 图谱
Fig. 3 Pd3d XPS spectra of (a) Pd/C and (b) Pd₃-Fe₁/C catalysts

表 2 不同形态的 Pd 的含量及其结合能

Table 2 Binding energy and relative intensities of Pd⁰ and Pd^{II}

Catalyst	Speciation	Binding energy of Pd3d _{5/2} /eV	Relative intensity/%
Pd/C	Pd ⁰	335.26	51.1
	Pd ^{II}	336.90	48.9
Pd ₃ -Fe ₁ /C	Pd ⁰	335.75	73.0
	Pd ^{II}	337.60	37.0

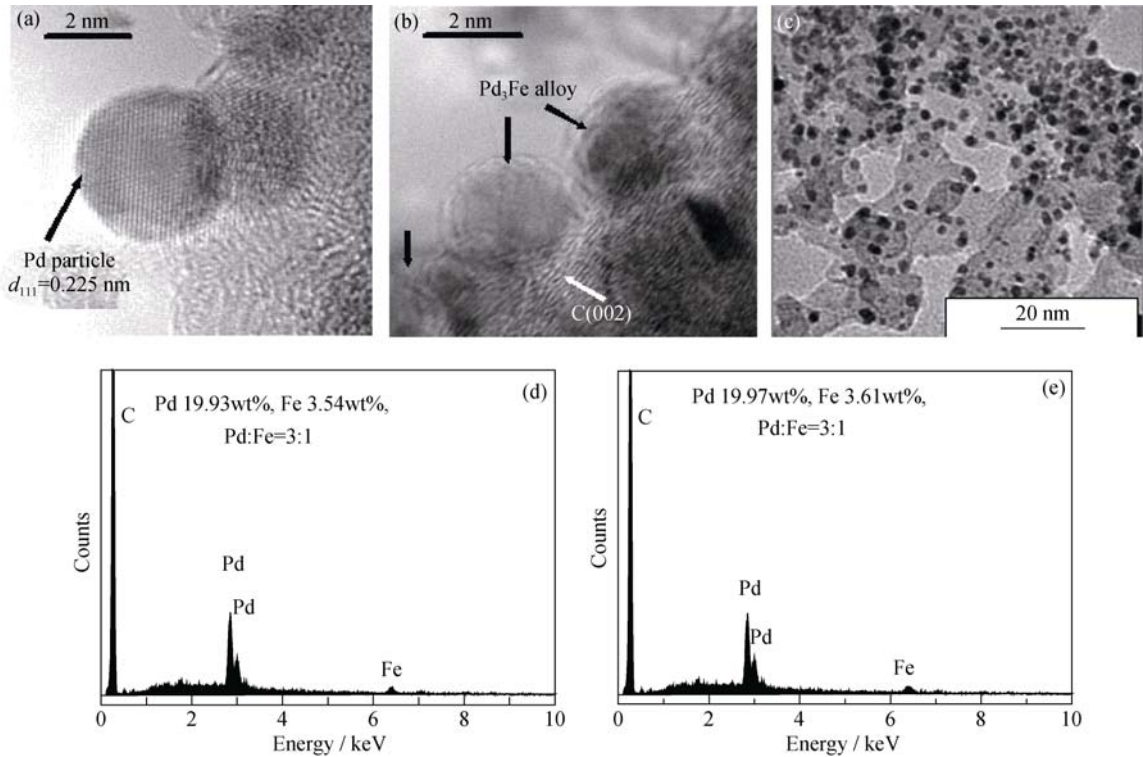


图 4 催化剂样品的 HRTEM 和 TEM 照片及 EDS 能谱图

Fig.4 HRTEM and TEM images of the as-prepared catalysts and the catalysts EDS spectra

(a, b): HRTEM images of (a) Pd/C and (b) Pd₃-Fe₁/C catalysts; (c): TEM images of the Pd₃-Fe₁/C catalyst; (d): Overall EDS spectrum of large set of Pd₃-Fe₁/C particles in (c); (e): EDS spectrum of individual Pd₃-Fe₁/C particle

Pd/C 催化剂中 Pd 纳米粒子有明显的晶格条纹, 晶格间距为 0.225 nm, 与面心立方晶体 Pd 的晶格间距一致^[21], 但是图 4(b)中 Pd₃-Fe₁/C 催化剂中 Pd₃-Fe₁

纳米粒子没有明显的晶格条纹, 说明 Fe 原子已经进入了 Pd 原子晶格, 形成了单相无序的合金结构, 这与 XRD 分析结果一致。图 4(c)为 Pd₃-Fe₁/C 催化剂

的 TEM 照片, 催化剂中 $\text{Pd}_3\text{-Fe}_1$ 粒子均匀分散在碳载体上。图 4(d、e) 分别为大量 $\text{Pd}_3\text{-Fe}_1/\text{C}$ 粒子 EDS 谱和单个 $\text{Pd}_3\text{-Fe}_1/\text{C}$ 粒子的 EDS 谱。EDS 谱图表明大量 $\text{Pd}_3\text{-Fe}_1/\text{C}$ 粒子和单个 $\text{Pd}_3\text{-Fe}_1/\text{C}$ 中 Pd 和 Fe 的百分含量基本相似, Pd 和 Fe 原子比都为 3:1, 说明直接热分解法制备的 $\text{Pd}_3\text{-Fe}_1/\text{C}$ 具有单相无序均一的合金结构。

2.2 Pd-Fe/C 催化剂对氧还原的电催化性能

图 5 为 Pd/C 和 $\text{Pd}_3\text{-Fe}_1/\text{C}$ 催化剂电极在 0.5 mol/L HClO_4 溶液中的循环伏安曲线, 由图中 -0.2~0.1 V 电位范围内的氢吸脱附峰面积大小计算得到 Pd/C、 $\text{Pd}_3\text{-Fe}_1/\text{C}$ 催化剂的电化学活性比表面积(见表 1), $\text{Pd}_3\text{-Fe}_1/\text{C}$ 催化剂的电化学比表面积大于 Pd/C 催化剂, 这主要是由于 $\text{Pd}_3\text{-Fe}_1/\text{C}$ 催化剂具有更小的粒径, 更大的比表面积, 并且 Pd 和 Fe 形成合金后表面粗糙度增加, Pd 原子的比表面积也随之增加。

图 6 为 Pd/C 和 $\text{Pd}_3\text{-Fe}_1/\text{C}$ 催化剂电极在氧气饱

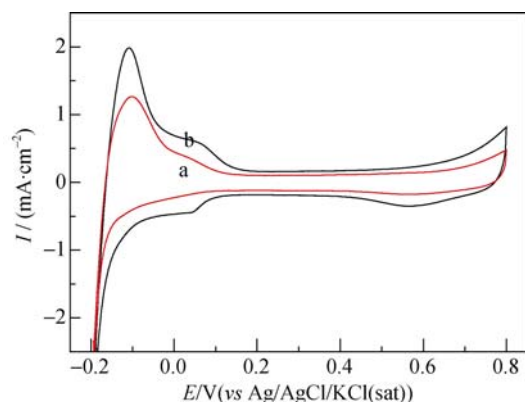


图 5 (a) Pd/C 和(b) $\text{Pd}_3\text{-Fe}_1/\text{C}$ 催化剂电极在氮气饱和的 0.5 mol/L HClO_4 溶液中的循环伏安曲线

Fig. 5 Cyclic voltammograms of (a) Pd/C and (b) $\text{Pd}_3\text{-Fe}_1/\text{C}$ catalyst electrodes in 0.5 mol/L HClO_4 solution

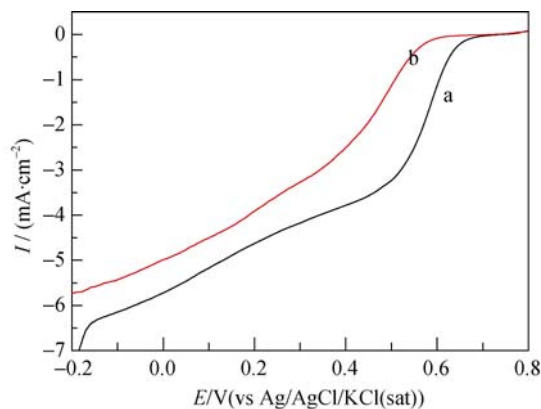


图 6 (a) Pd/C 和(b) $\text{Pd}_3\text{-Fe}_1/\text{C}$ 催化剂电极在氧气饱和的 0.5 mol/L HClO_4 溶液中的线性扫描伏安曲线

Fig. 6 Linear sweep voltammograms of (a) Pd/C and (b) $\text{Pd}_3\text{-Fe}_1/\text{C}$ catalyst electrodes in 0.5 mol/L HClO_4 solution with saturated oxygen

Scan rate: 5 mV/s, Rotating speed: 2000 r/min

和的 0.5 mol/L HClO_4 溶液中的线性扫描伏安曲线, 由图可见, 在 Pd/C、 $\text{Pd}_3\text{-Fe}_1/\text{C}$ 催化剂电极上, 氧还原的起始还原电位分别为 0.576、0.660 V, 而在 0 V 电位时极限扩散电流密度分别为 4.62、5.72 mA/cm^2 , 表明 $\text{Pd}_3\text{-Fe}_1/\text{C}$ 催化剂对氧还原的电催化活性大于 Pd/C 催化剂。前述 XPS 结果表明 $\text{Pd}_3\text{-Fe}_1/\text{C}$ 电催化剂中 Fe 原子进入 Pd 原子晶格, 改变了 Pd 的电子结构, 从而抑制了表面 Pd 氧化物的生成, Pd 表面氧化物减少, 有利于氧气在高电势吸附, 从而增强对氧还原反应动力学性能。另外, Pd 基合金催化剂对氧还原反应催化活性增强可能与催化剂结构常数的改变有关系, Zhuang 等^[22]报道了 Pd-Co/C 催化剂具有 Pd-Pd 间距 0.273 nm, 表现了较高的电催化氧还原活性; Yang 等^[23]研究发现 Pd-Pd 间距为 0.2758 nm 的 $\text{Pd}_2\text{Co}/\text{C}$ 催化剂, 具有最高的电催化比活性。而本研究合成的 $\text{Pd}_3\text{-Fe}_1/\text{C}$ 催化剂具有比 Pd/C 更小的 Pd-Pd 原子间距(0.274 nm, 见表 1), 进一步证明合成具有较小 Pd-Pd 间距的 Pd 基催化剂有利于提高电催化氧还原活性。

3 结论

通过低温(300℃)直接热分解法制备了 $\text{Pd}_3\text{-Fe}_1/\text{C}$ 催化剂, 合成的 $\text{Pd}_3\text{-Fe}_1/\text{C}$ 催化剂具有较高的合金化程度和单相无序均一合金结构。 $\text{Pd}_3\text{-Fe}_1/\text{C}$ 之所以具有优异的电催化氧还原性能, 是由于 Fe 原子进入了 Pd 原子晶格形成了无序的 $\text{Pd}_3\text{-Fe}_1$ 合金, Fe 的加入抑制了表面 Pd 氧化物的生成并改变了 Pd-Pd 原子间距的效应。

参考文献:

- [1] STAMENKOVIC V, FOWLER B, MUN B S, *et al.* Improved oxygen reduction activity on $\text{Pt}_3\text{Ni}(111)$ via increased surface site. *Availability Science*, 2007, **315(26)**: 493–497.
- [2] YANG H, VANTE N A, LEGER J M, *et al.* Tailoring, structure, and activity of carbon-supported nanosized Pt-Cr alloy electrocatalysts for oxygen reduction in pure and methanol-containing electrolytes. *J. Phys. Chem. B*, 2004, **108(6)**: 1938–1947.
- [3] LI X G, XING W, LU T H, *et al.* Studies on methanol-tolerant cathode electrocatalysts cobalt tetracarboxylic phthalocyanine supported on carbon black(CoPcTc/C) in direct methanol fuel cell. *Chem. J. Chin. Univ.*, 2003, **7(24)**: 1246–1250.
- [4] PIRES F I, VILLULLAS H M. Pd-based catalysts: Influence of the second metal on their stability and oxygen reduction activity. *Int. J. Hydrogen Energy*, 2012, **37(22)**: 17052–17059.
- [5] ALEXEYEV A N, SARAPUU A, TAMMEVESKI K, *et al.* Elec-

- troreduction of oxygen on Vulcan carbon supported Pd nanoparticles and Pd-M nanoalloys in acid and alkaline solutions. *Electrochim. Acta*, 2011, **56**(19): 6702–6708.
- [6] NEERGAT M, GUNASEKAR V, RAHUL R. Carbon-supported Pd-Fe electrocatalysts for oxygen reduction reaction (ORR) and their methanol tolerance. *J. Electroanal. Chem.*, 2011, **658**(1/2): 25–32.
- [7] XU J, LV X S, LI J D, *et al.* Simultaneous adsorption and dechlorination of 2, 4-dichlorophenol by Pd/Fe nanoparticles with multi-walled carbon nanotube support. *J. Hazard. Mater.*, 2012, **225**(7): 36–45.
- [8] WANG C, MARKOVIC N M, STAMENKOVIC V R. Advanced platinum alloy electrocatalysts for the oxygen reduction reaction. *ACS Catal.*, 2012, **2**(5): 891–898.
- [9] VONDRIOVA M, BURGESS C M, BOCARSLY A B. Cyanogel coordination polymers as precursors to transition metal alloys and intermetallics-from traditional heating to microwave processing. *Chem. Mater.*, 2007, **19**(9): 2203–2212.
- [10] WANG R, LIAO S, FU Z, *et al.* Platinum free ternary electrocatalysts prepared via organic colloidal method for oxygen reduction. *Electrochem. Commun.*, 2008, **10**(4): 523–526.
- [11] GREELEY J, MAVRIKAKIS M. Alloy catalysts designed from first principles. *Nature Materials*, 2004, **3**(11): 810–815.
- [12] WHITE J H, SAMMELLS A F. Perovskite anode electrocatalysis for direct methanol fuel cells. *J. Electrochem. Soc.*, 1993, **140**(8): 2167–2176.
- [13] ANTOLINI E, CARDELLINI F. Formation of carbon supported PtRu alloys: an XRD analysis. *J. Alloys Compounds*, 2001, **315**(1-2): 118–122.
- [14] ZHANG L, LEE K, ZHANG J. The effect of heat treatment on nanoparticle size and ORR activity for carbon-supported Pd-Co alloy electrocatalysts. *Electrochim. Acta*, 2007, **52**(9): 3088–3094.
- [15] WANG W M, ZHENG D, DU C, *et al.* Carbon-supported Pd-Co bimetallic nanoparticles as electrocatalysts for the oxygen reduction reaction. *J. Power Sources*, 2007, **167**(2): 243–249.
- [16] TANG Y W, ZHANG L L, WANG Y E, *et al.* Preparation of a carbon supported Pt catalyst using an improved organic sol method and its electrocatalytic activity for methanol oxidation. *J. Power Sources*, 2006, **162**(1): 124–131.
- [17] TOMINAKA S, MOMMAB T, OSAKA T. Electrodeposited Pd-Co catalyst for direct methanol fuel cell electrodes: preparation and characterization. *Electrochim. Acta*, 2008, **53**(14): 4679–4686.
- [18] DUMBUYA K, DENECKE R, STEINRUCK H P. Surface analysis of Pd/ZnO catalysts dispersed on micro-channeled Al-foils by XPS. *Appl. Catal. A: Gen.*, 2008, **348**(2): 209–213.
- [19] ZHANG L L, TANG Y W, BAO J C, *et al.* A carbon-supported Pd-P catalyst as the anodic catalyst in a direct formic acid fuel cell. *J. Power Sources*, 2006, **162**(1): 177–179.
- [20] PERSSON K, ERSSON A, JANSSON K, *et al.* Influence of co-metals on bimetallic palladium catalysts for methane combustion. *J. Catal.*, 2005, **31**(1): 139–150.
- [21] DIMITRATOS N, VILLA A, WANG D, *et al.* Pd and Pt catalysts modified by alloying with Au in the selective oxidation of alcohols. *J. Catal.*, 2006, **244**(1): 113–121.
- [22] SUO Y, ZHUANG L, LU J. First-principles considerations in the design of Pd-alloy catalysts for oxygen reduction. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2007, **46**(16): 2862–2864.
- [23] LI X W, HUANG Q H, ZOU Z Q, *et al.* Low temperature preparation of carbon-supported Pd-Co alloy electrocatalysts for methanol-tolerant oxygen reduction reaction. *Electrochim. Acta*, 2008, **53**(22): 6662–6667.