

碳纳米管复合二维碳化钛负载钯粒子电催化性能研究

张欣¹, 张建峰¹, 杨水仙¹, 曹惠杨¹, 黄华杰¹, 江莞²

(1. 河海大学 力学与材料学院, 南京 211100; 2. 东华大学 材料科学与工程学院, 上海 201620)

摘要: 为提高 Ti_3C_2 的层间距及电催化性能, 利用碳纳米管(CNT)进行层间微结构调控。 Ti_3AlC_2 经 HF 化学刻蚀法获得层状 Ti_3C_2 , 再以羟基化碳纳米管(CNT)以及次氯钯酸钾(K_2PdCl_4)为原料, 通过超声分散和溶剂热法将贵金属 Pd 粒子负载到 Ti_3C_2 -CNT 上, 制得直接甲醇燃料电池阳极催化剂材料 Pd/ Ti_3C_2 -CNT。采用 X 射线衍射、扫描电镜以及光电子衍射对样品的形貌和结构进行表征, 考察了 CNT 对 Ti_3C_2 层间微结构的调整效果; 采用循环伏安法、计时电流法以及交流阻抗图谱研究了 Pd/ Ti_3C_2 -CNT 复合催化剂在酸性、碱性溶液中对甲酸、甲醇的电催化性能。结果表明, 复合材料中 CNT 对 Ti_3C_2 有插层作用, 建立了“桥联”效果, 有利于催化剂载体电子传输, 进而提高了 Pd/ Ti_3C_2 -CNT 的电催化性能。

关键词: 直接甲醇燃料电池; 钯; 碳纳米管; 碳化钛

中图分类号: TQ174 文献标识码: A

Electrocatalytic Performance of Palladium Nanoparticle Supported by Two-dimensional Titanium Carbide-CNT Composites

ZHANG Xin¹, ZHANG Jian-Feng¹, YANG Shui-Xian¹, CAO Hui-Yang¹,
HUANG Hua-Jie¹, JIANG Wan²

(1. College of Mechanics and Materials, Hohai University, Nanjing 211100, China; 2. College of Materials Science and Engineering, Donghua University, Shanghai 201620, China)

Abstract: To improve the layer spacing and the electrocatalytic performance of Ti_3C_2 , the carbon nanotubes (CNTs) was utilized to tailor the microstructure. Layered Ti_3C_2 , obtained by etching Ti_3AlC_2 with HF, hydroxylated carbon nanotubes (CNTs) and potassium tetrachloropalladate (K_2PdCl_4) were used to synthesize Pd nanoparticles supported on Ti_3C_2 -CNT (Pd/ Ti_3C_2 -CNT) catalyst through ultrasonic dispersion and solvothermal method. XRD, FE-SEM and XPS were adopted to investigate the effect of CNT on the microstructural tailoring of Ti_3C_2 interlayers. The electrocatalytic performance of Pd/ Ti_3C_2 -CNT catalysts for both formic acid and methanol in acidic and alkaline solutions, were investigated by cyclic voltammetry, chronoamperometry, and AC impedance spectroscopy, respectively. The results validated that the intercalation of CNTs into Ti_3C_2 interlayers, whose “bridge” effects benefit the electron transportation in the catalysts, and thus the electrocatalytic performance of Pd/ Ti_3C_2 -CNT was elevated.

Key words: direct methanol fuel cell; palladium; CNTs; Ti_3C_2

收稿日期: 2017-08-07; 收到修改稿日期: 2017-10-10

基金项目: 国家自然科学基金(51432004); 江苏省自然科学基金(BK20161506); 高性能陶瓷和超微结构国家重点实验室开放基金(SKL201401SIC); 中央高校基本科研业务费专项资金资助(2017B657X14)

National Natural Science Foundation of China (51432004); Jiangsu Provincial Natural Science Foundation (BK20161506); The Open Found From State Key Lab of High Performance Ceramics and Superfine Microstructure (SKL201401SIC); The Fundamental Research Funds for the Central Universities (2017B657X14)

作者简介: 张欣(1990-), 女, 博士研究生. E-mail: sylvian_zhang@163.com

通讯作者: 张建峰, 教授. E-mail: jfzhang_sic@163.com

伴随着社会经济的蓬勃发展,人们对能源的需求量越来越高,而传统燃料储量日益缺乏,而且在使用过程中易产生大量的废液废水等造成严重的环境污染。燃料电池是一种不经过卡诺循环,而将化学能直接转化为电能的新型发电方式,不仅转化效率高,而且对环境的污染很小,被誉为继火电、核电、水电之外的第四种发电方式。在各类燃料电池中,直接甲醇燃料电池凭借其原料来源丰富、能量转换效率高、操作温度低、装置灵巧、存储及运输方便等优点^[1-2],被认为是理想的动力能源。以铂(Pt)基和钯(Pd)基合金为代表的催化剂是保证直接甲醇燃料电池高能量密度的重要组成部分^[3-4],但高昂的成本及较差的抗CO中毒能力限制了Pt基催化剂在燃料电池方面的应用。大量研究表明,相比于Pt而言^[5],Pd基催化剂具有较好的抗CO中毒能力^[6-7],但成本高昂是急需解决的现实问题。而将贵金属催化剂粒子分散于催化剂载体表面,增加贵金属粒子的比表面积,进而实现高效催化,是行之有效的办法。因此需要催化剂载体具有:1)较大的比表面积;2)良好的导电性;3)与贵金属粒子可紧密连接等特点。

2011年,美国Drexel大学的Barsoum等^[8]报道了一种利用液相剥离法获得的一类新型二维过渡金属碳/氮化物纳米片,为二维纳米材料增添了一组新成员,被统称为MXene。剥离的前驱体是MAX相三元层状金属陶瓷化合物(其中M是过渡金属元素,A主要是IIIA或IVA族元素^[9-10],X是C和/或N元素),从MAX相剥离出A原子层或得到二维MXene纳米片。目前研究较多的二维MXene材料是碳化钛(Ti_3C_2 , Ti_2C)^[11],经过第一性原理计算, Ti_3C_2 具有优于石墨烯的化学稳定性,较大的比表面积以及优异的电导性,满足催化剂载体的要求^[12-13]。然而,实验制备得到的 Ti_3C_2 层间距远小于理论值,影响其催化活性,需要通过改性调整层间微结构^[14]。

碳材料是研究最多的催化剂载体材料,碳黑、碳纤维、多孔碳、碳纳米管等。其中,碳纳米管(CNT)凭借其独特的中空管状结构、优异的导电性能以及对一定粒径分子有较强的吸附性,是催化剂载体材料的研究热点^[15-16]。CNT疏水性较强,不易在溶液中分散,需对其进行表面修饰^[17-18],使其表面生成-COOH、-OH、-CO等官能团,但是大量的官能团会增大CNT的电阻,降低电导率,影响催化效果。羟基化CNT不但具有较好的亲水性,一定量的-OH官能团对电阻影响较小,在催化剂载体应用方面,是对CNT较为优异的表面处理方法^[19]。

本工作利用碳纳米管的表面电负性,调整 Ti_3C_2

的层间微结构,增大其层间距,制成 Ti_3C_2 -CNT复合催化剂载体,通过溶剂热法将贵金属Pd粒子负载在 Ti_3C_2 -CNT载体表面,制成Pd/ Ti_3C_2 -CNT阳极催化剂。调整CNT与 Ti_3C_2 的比例,通过SEM、XRD、XPS、电化学测试等表征手段,研究CNT对 Ti_3C_2 的层间微结构以及电催化性能的影响。

1 实验方法

1.1 试剂和材料

实验用 Ti_3AlC_2 粉末购自福曼斯科技(北京)有限公司;羟基化CNT粉末购自中科院成都有机化学有限公司。实验所用试剂 K_2PdCl_4 溶液(Alfa Aesar, 中国)、Nafion溶液(Dupont, 美国)、氢氟酸(HF, 40 wt%)、无水乙醇($\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$)、乙二醇($(\text{CH}_2\text{OH})_2$)、甲醇(CH_3OH)、甲酸(HCOOH)、硫酸(H_2SO_4)、氢氧化钠(NaOH)均为分析纯级别(A analytical grade, AR)。 Ti_3C_2 粉末为 Ti_3AlC_2 在25℃下经HF液相刻蚀48h后获得。

1.2 Pd/ Ti_3C_2 -CNT的制备

Pd/ Ti_3C_2 -CNT按照不同 Ti_3C_2 -CNT投料比(0:10, 3:7, 5:5, 7:3, 10:0)通过溶剂热法^[20]获得。以 Ti_3C_2 -CNT投料比为5:5为例,将10 mg Ti_3C_2 与10 mg CNT置于40 mL去离子水和40 mL乙二醇混合溶液中,超声分散2 h,向分散均匀的混合液中加入470 μL 0.1 mol/L K_2PdCl_4 溶液,磁力搅拌20 min后,将溶液转移至100 mL反应釜中,在120℃反应18 h,利用乙二醇的还原性和 K_2PdCl_4 的氧化性,将 Pd^{2+} 还原为金属态Pd,负载到 Ti_3C_2 -CNT复合载体表面。反应结束后,离心水洗,冷冻干燥得到Pd/(Ti_3C_2)₅-(CNT)₅粉末。类似地,溶剂热法制得Pd/(Ti_3C_2)₃-(CNT)₇、Pd/(Ti_3C_2)₇-(CNT)₃、Pd/ Ti_3C_2 、Pd/CNT。

1.3 材料表征

采用日本日立S-4800型场发射扫描电镜(FE-SEM)观察样品微观形貌;采用Bruker D8 X射线衍射仪(Cu K α 靶)对样品进行物相分析(XRD);采用Thermo Scientific ESCALAB 250 X光电子能谱仪(XPS)分析样品组成。

1.4 电极制备及电化学性能测试

以铂电极为对电极、Ag/AgCl为参比电极、以样品修饰的玻碳电极为工作电极(控制Pd负载量为0.0283 mg/cm²),构建三电极体系。采用辰华(CHI 760E)电化学工作站,通过循环伏安法(CV)、计时电流法(*I*-*t*)、交流阻抗谱(EIS)测试Pd/(Ti_3C_2)₅-(CNT)₅、

$\text{Pd}/(\text{Ti}_3\text{C}_2)_3\text{-(CNT)}_7$ 、 $\text{Pd}/(\text{Ti}_3\text{C}_2)_7\text{-(CNT)}_3$ 、 $\text{Pd}/\text{Ti}_3\text{C}_2$ 、 Pd/CNT 样品的电催化性能。

2 结果与讨论

2.1 结构表征

图 1(a)是 Ti_3AlC_2 经 HF 腐蚀后得到的 Ti_3C_2 的 SEM 照片。从图中可见,大部分片层已被成功剥离开来,成功制备了“手风琴”状的 Ti_3C_2 薄片,这归因于 HF 将 Ti_3AlC_2 中 Al 原子层的选择性溶出。 $\text{Pd}/(\text{Ti}_3\text{C}_2)_5\text{-(CNT)}_5$ 的 SEM 照片如图 1(b)所示。 Ti_3C_2 片层上面覆盖了 CNT, Ti_3C_2 与 CNT 相互交缠,部分 CNT 甚至插入到了 Ti_3C_2 的片层之间,实现了 CNT 对 Ti_3C_2 的层间结构微调整, CNT 在 Ti_3C_2 片层间架起了一座“桥梁”,便于电子传输,有利于提高材料整体的电催化活性。

图 2 是 Ti_3C_2 和催化剂 $\text{Pd}/\text{Ti}_3\text{C}_2\text{-CNT}$ 以及对比材料 $\text{Pd}/\text{Ti}_3\text{C}_2$ 和 Pd/CNT 的 XRD 图谱。在 $\text{Pd}/\text{Ti}_3\text{C}_2\text{-CNT}$ 的 XRD 图谱上可以清楚地看到 Pd、 Ti_3C_2 和 CNT 的衍射峰,表明三个组分成功复合在了一起。该电催化剂均呈现出典型的多晶 Pd 面心立方晶体结构(fcc)的衍射特征,其中在 $2\theta=39.8^\circ$ 、

46.6° 、 67.7° 、 81.9° 处的 4 个衍射峰分别归属于 Pd (111)、(200)、(220)和(311)面^[21]。样品 Ti_3C_2 、 $\text{Pd}/\text{Ti}_3\text{C}_2$ 、 $\text{Pd}/\text{Ti}_3\text{C}_2\text{-CNT}$ 的 X 衍射图谱中, Ti_3C_2 特征峰的位置基本保持一致,说明经过溶剂热反应, Ti_3C_2 的二维结构仍保留。此外, $\text{Pd}/\text{Ti}_3\text{C}_2$ 、 $\text{Pd}/\text{Ti}_3\text{C}_2\text{-CNT}$ 在 $2\theta=25^\circ$ 左右出现 TiO_2 峰,说明溶剂热反应过程中发生了氧化反应,将采用 XPS 对其进行进一步分析。

通过 XPS 测量及元素分析可以进一步了解材料的化学成分和价态分布。图 3 是 $\text{Pd}/\text{Ti}_3\text{C}_2$ 、 $\text{Pd}/\text{Ti}_3\text{C}_2\text{-CNT}$ 和 Pd/CNT 催化剂的 C1s 和 Pd3d 的 XPS 图谱。从图 3(a~c)可以看出,经过拟合处理, $\text{Pd}/\text{Ti}_3\text{C}_2\text{-CNT}$ 位于 284.6 eV 处的 C=C 的主峰具有相对较高的信号强度, C-OH (286.2 eV)、C-O-C (287.7 eV) 和 O=C-OH (288.9 eV) 的含量相对较少^[22]。XPS 测试结果同时说明催化剂中的 Pd 组分主要为金属 Pd。如图 3(d~f)所示,相较于另两种催化剂, Pd/CNT 中含有一对信号较强的+2 价 Pd 离子峰(位于 337.2 eV 和 342.9 eV 处), $\text{Pd}/\text{Ti}_3\text{C}_2$ 图谱中显示只存在位于 335.6 和 340.8 eV 处的金属 Pd 信号峰,说明 $\text{Pd}/\text{Ti}_3\text{C}_2$ 中的 Pd 有绝大部分以金属 Pd 态存在, Ti_3C_2 对 Pd 的还原作用较强,进而促使 $\text{Pd}/\text{Ti}_3\text{C}_2\text{-CNT}$ 中只存在少量的+2 价 Pd^[23]。图 4 为 $\text{Pd}/\text{Ti}_3\text{C}_2$ 和 $\text{Pd}/\text{Ti}_3\text{C}_2\text{-CNT}$ 催化剂的 Ti 2p XPS 图谱。从图中可明显地看出, $\text{Pd}/\text{Ti}_3\text{C}_2$ 图谱中 Ti-O 的含量较高,说明在 120°C 溶剂热反应过程中,大量的 Ti_3C_2 被氧化为 TiO_2 ^[24-25],而 $\text{Pd}/\text{Ti}_3\text{C}_2\text{-CNT}$ 中 Ti-C 的含量较 Ti-O 含量低,表明存在羟基化 CNT 的,降低了 Ti_3C_2 的氧化度,说明 $\text{Pd}/\text{Ti}_3\text{C}_2\text{-CNT}$ 的 X 衍射图谱中在 $2\theta=25^\circ$ 左右的衍射峰为 C 峰。

2.2 电化学测试分析

所制备的不同配比电催化剂的循环伏安曲线如图 5 所示。电化学活性面积(ECSA)是表征电催化性能的一个重要指标。在 0.5 mol/L H_2SO_4 的电解液下, $-0.2\sim 0.1$ V 之间的氧化还原电流对应于氢的吸附和脱附,通过氢区面积可以计算得出各种配比的电催化剂的 ECSA 值^[25-26]。ECSA 值的大小顺序为: $\text{Pd}/(\text{Ti}_3\text{C}_2)_5\text{-(CNT)}_5 > \text{Pd}/(\text{Ti}_3\text{C}_2)_7\text{-(CNT)}_3 > \text{Pd}/(\text{Ti}_3\text{C}_2)_3\text{-(CNT)}_7 > \text{Pd}/\text{CNT} > \text{Pd}/\text{Ti}_3\text{C}_2$ 。可见, Ti_3C_2 和 CNT 质量比为 5 : 5 时, ECSA 值最大,达到 $34.1 \text{ m}^2/\text{g}$ 。类似的,在 0.5 mol/L NaOH 的电解液中,通过 Pd 的还原峰面积计算各配比电催化剂的 ECSA 值^[27],发现 $\text{Pd}/(\text{Ti}_3\text{C}_2)_5\text{-(CNT)}_5$ 的 ECSA 值最高,可达 $44.8 \text{ m}^2/\text{g}$ 。这可能是由于高导电性 CNT 的引入提高了材料整体的导电性,同时 CNT 的存在在一定程度上减轻了 Ti_3C_2 片层的团聚和 Pd 金属催化剂之间的团聚,并且部分 CNT 成功插入到了 Ti_3C_2 片层之间,在 Ti_3C_2

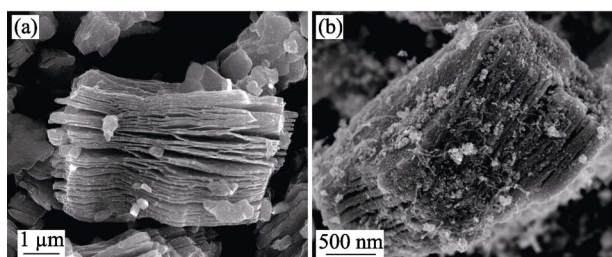


图 1 (a) Ti_3C_2 和 (b) $\text{Pd}/(\text{Ti}_3\text{C}_2)_5\text{-(CNT)}_5$ 的 SEM 照片
Fig. 1 SEM images of (a) Ti_3C_2 and (b) $\text{Pd}/(\text{Ti}_3\text{C}_2)_5\text{-(CNT)}_5$ electrocatalysts

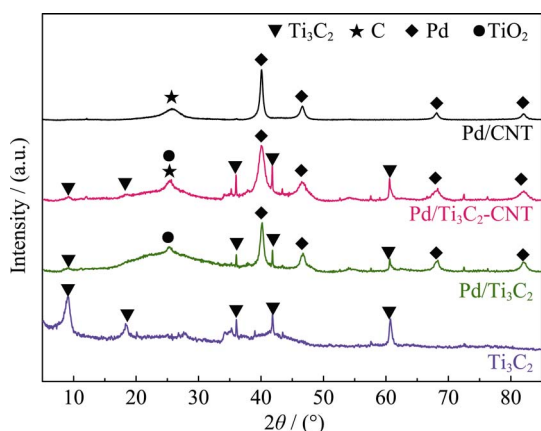
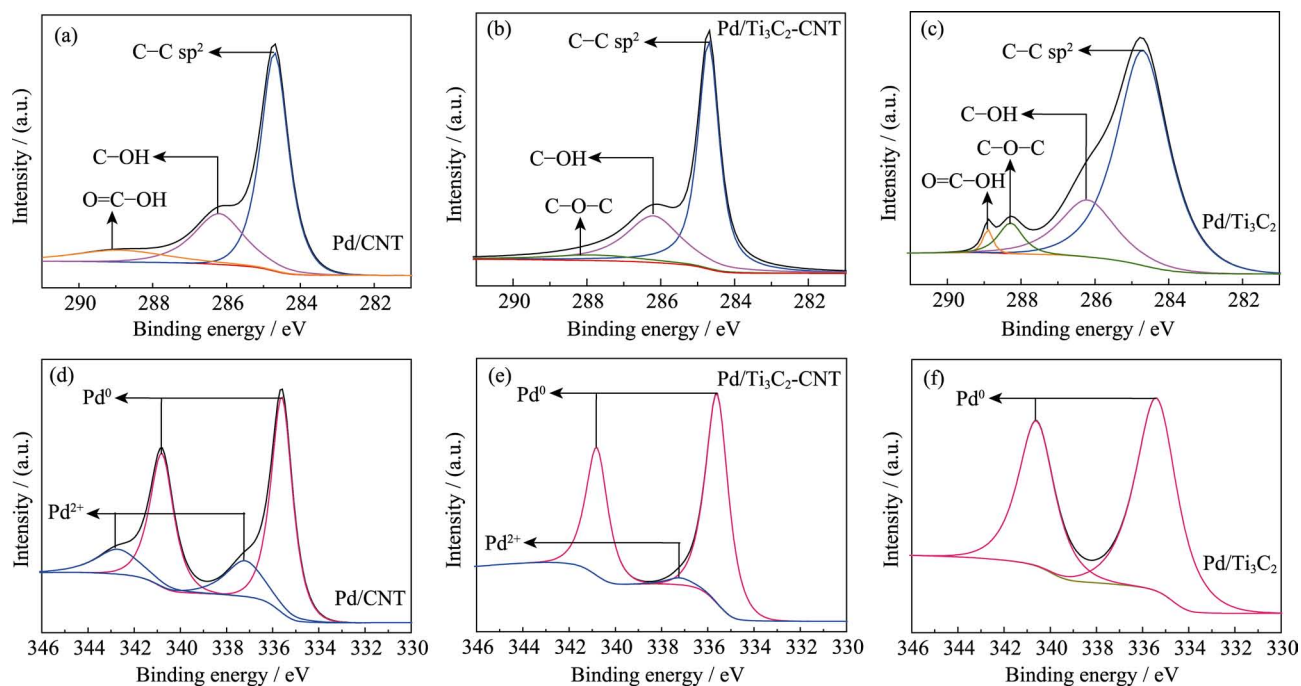
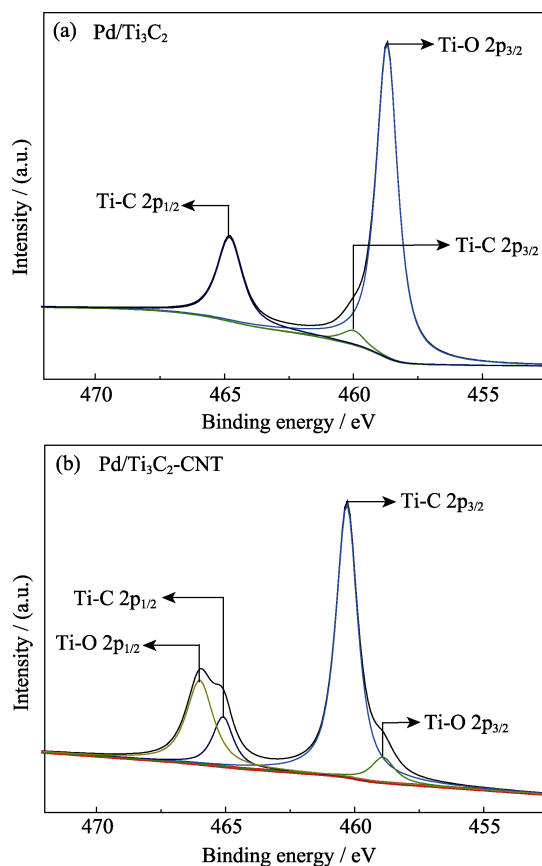


图 2 Ti_3C_2 、 $\text{Pd}/\text{Ti}_3\text{C}_2$ 、 $\text{Pd}/\text{Ti}_3\text{C}_2\text{-CNT}$ 和 Pd/CNT 的 XRD 图谱
Fig. 2 XRD patterns of Ti_3C_2 , $\text{Pd}/\text{Ti}_3\text{C}_2$, $\text{Pd}/\text{Ti}_3\text{C}_2\text{-CNT}$, and Pd/CNT electrocatalysts

图3 Pd/Ti₃C₂、Pd/Ti₃C₂-CNT 和 Pd/CNT 的(a~c) C1s; (d~f) Pd3d XPS 图谱Fig. 3 High-resolution (a-c) C1s and (d-f) Pd3d core-level XPS spectra of Pd/CNT, Pd/Ti₃C₂-CNT and Pd/Ti₃C₂ electrocatalysts图4 (a) Pd/Ti₃C₂、(b) Pd/Ti₃C₂-CNT 的Ti2p XPS 图谱Fig. 4 High-resolution Ti2p core-level XPS spectra of (a) Pd/Ti₃C₂-CNT and (b) Pd/Ti₃C₂ electrocatalysts

片层之间形成了一座导电桥梁,有利于离子输运,可以提高材料整体的电催化性能。

利用循环伏安法还考察了电催化剂对甲酸和甲醇的电催化氧化活性,结果如图6所示。图6(a)是各配比Pd/Ti₃C₂-CNT在0.5 mol/L H₂SO₄+0.5 mol/L HCOOH电解液中的循环伏安曲线图。图中可以明显地观测到甲酸的两个氧化峰,即正向扫描时0.2 V左右出现的峰为催化剂对甲酸的第一次氧化峰;反向扫描时0.2 V左右出现的峰为催化剂对甲酸的第二次氧化峰,即对甲酸第一次氧化得到的中间产物CO的继续氧化^[28]。当Ti₃C₂和CNT质量比为5:5时,正向峰值电流密度最大,可达28.6 mA/cm²。类似的,在0.5 mol/L NaOH+1 mol/L CH₃OH电解液下,可以观测到一个强氧化峰和弱还原峰,分别对应于甲醇氧化峰和中间中毒产物CO氧化峰^[29-30]。Pd/(Ti₃C₂)₅-(CNT)₅的正向峰值电流密度高达17.4 mA/cm²。由于催化剂对甲酸(甲醇)氧化峰的大小反映了其对甲酸(甲醇)电催化氧化的催化活性强弱,所以I_F越大,说明甲酸(甲醇)氧化进行得越彻底,氧化产生的中间产物越少,催化剂的催化活性越强,即Pd/(Ti₃C₂)₅-(CNT)₅对甲酸(甲醇)氧化具有更高的催化活性。

图7为Pd/CNT和(b) Pd/(Ti₃C₂)₅-(CNT)₅交流阻抗图谱。比较测试曲线中阻抗弧的直径可以看出,Pd/(Ti₃C₂)₅-(CNT)₅催化剂的电导性明显优于Pd/CNT催化剂,反应阻力较小,进一步说明了Ti₃C₂与CNT复合结构对催化剂活性的促进作用。图8是Pd/(Ti₃C₂)₅-(CNT)₅及参比样品的计时电流曲线。电

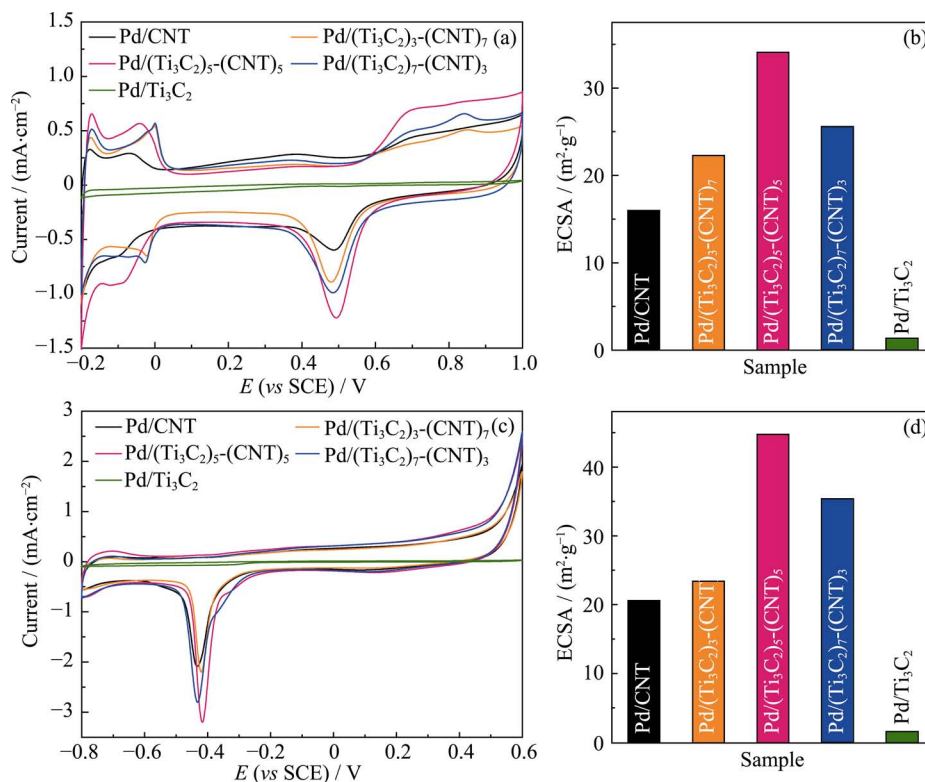


图 5 Pd/Ti₃C₂-CNT 分别在(a) 0.5 mol/L H₂SO₄ 和(c) 0.5 mol/L NaOH 的电解液中 50 mV/s 扫速下的循环伏安曲线。图(b), (d)分别是对应的 ECSA 值

Fig. 5 Cyclic voltammetry curves of Pd/Ti₃C₂-CNT electrocatalysts in (a) 0.5 mol/L H₂SO₄ and (c) 0.5 mol/L NaOH at 50 mV/s. The corresponding ECSA values were shown in (c) and (d)

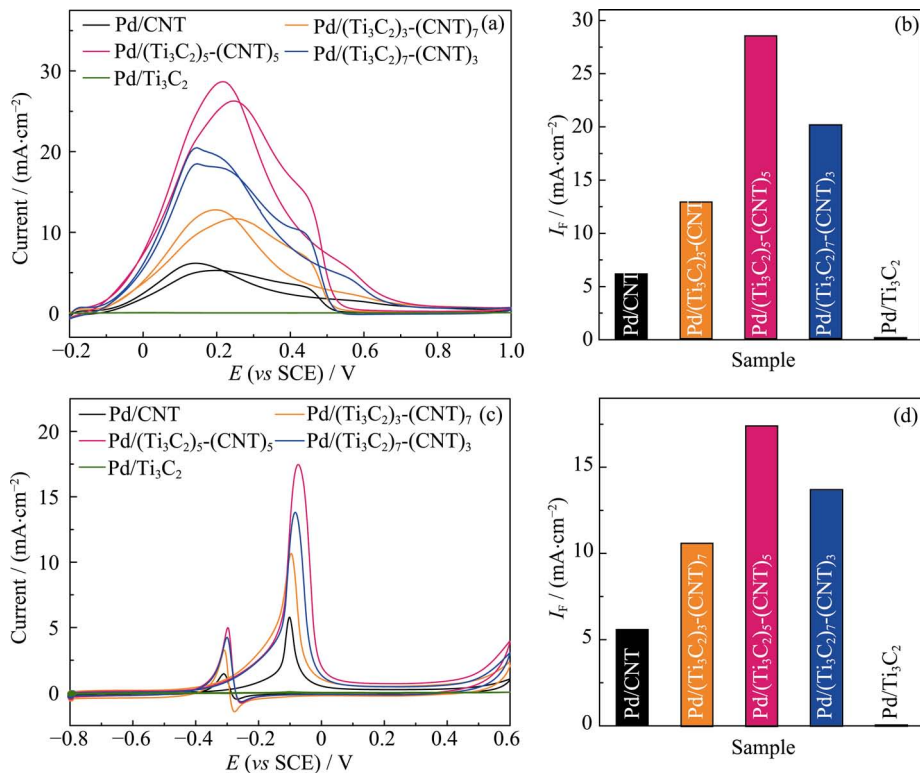
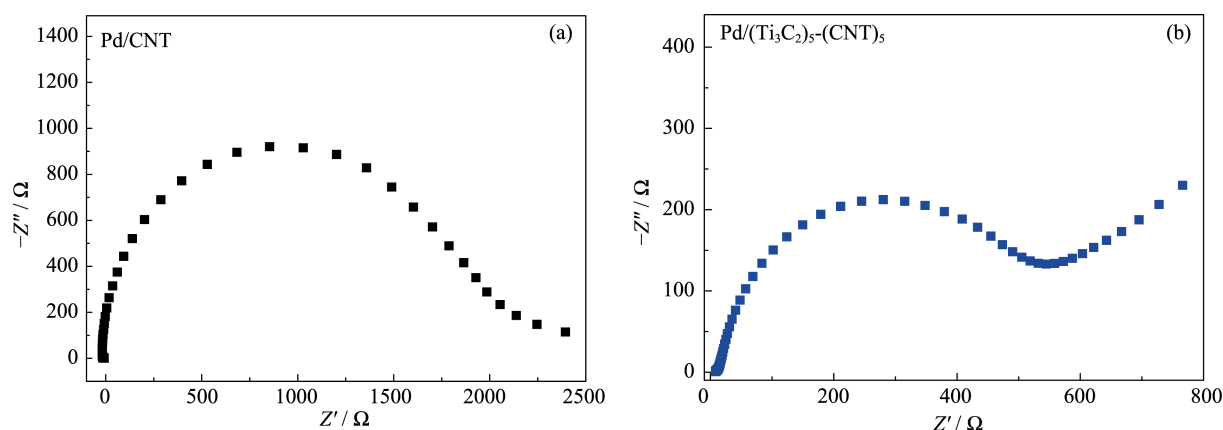
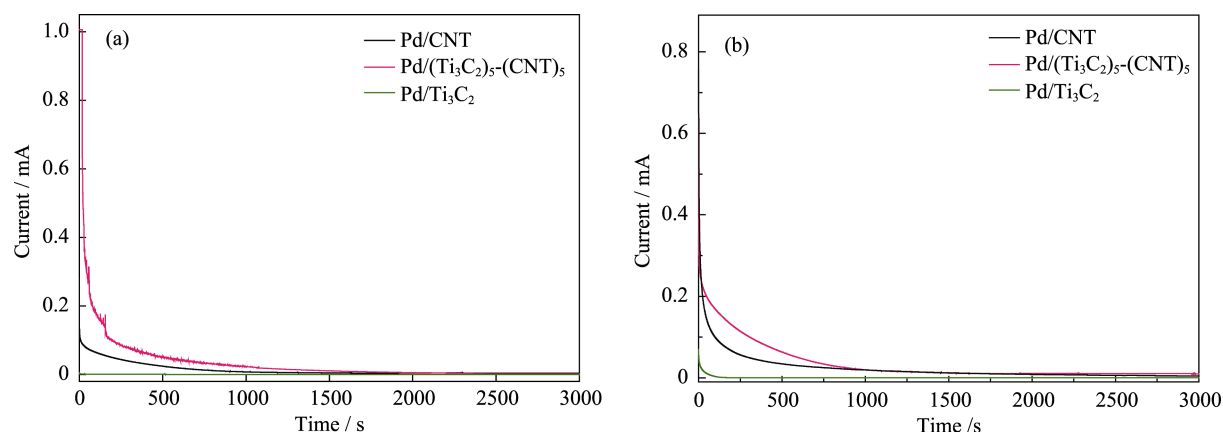


图 6 Pd/Ti₃C₂-CNT 分别在(a) 0.5 mol/L H₂SO₄+0.5 mol/L HCOOH 和(c) 0.5 mol/L NaOH+1 mol/L CH₃OH 的电解液中 50 mV/s 扫速下的循环伏安曲线。图(b), (d)分别是对应的正向峰值电流密度值(I_F)

Fig. 6 Cyclic voltammetry curves of Pd/Ti₃C₂-CNT electrocatalysts in (a) 0.5 mol/L H₂SO₄+0.5 mol/L HCOOH and (c) 0.5 mol/L NaOH+1 mol/L CH₃OH at 50 mV/s. The corresponding forward peak current densities were shown in (c) and (d)

图7 (a) Pd/CNT 和(b) Pd/(Ti₃C₂)₅-(CNT)₅ 的 EIS 曲线Fig. 7 Nyquist plots of EIS for (a) Pd/CNT and (b) Pd/(Ti₃C₂)₅-(CNT)₅ electrocatalysts图8 Pd/Ti₃C₂-CNT 分别在(a) 0.5 mol/L H₂SO₄+0.5 mol/L HCOOH 和(b) 0.5 mol/L NaOH+1 mol/L CH₃OH 电解液中的计时电流曲线Fig. 8 Chronoamperometric curves of Pd/Ti₃C₂-CNT electrocatalysts recorded in (a) 0.5 mol/L H₂SO₄+0.5 mol/L HCOOH and (b) 0.5 mol/L NaOH+1 mol/L CH₃OH solutions

流在初始阶段均出现下降,然后逐渐趋向稳定。在反应刚开始时,甲酸(甲醇)氧化的中间产物吸附在催化剂表面,减少了甲酸(甲醇)在催化剂表面的活性吸附位点,电流迅速下降。电流趋于相对稳定后,Pd/(Ti₃C₂)₅-(CNT)₅ 相对于参比样品 Pd/Ti₃C₂ 和 Pd/CNT 的催化甲酸(甲醇)氧化的电流密度最大,表现出更好的活性、稳定性和抗毒化能力。该结果与循环伏安及阻抗测试结果一致。

3 结论

通过 HF 化学刻蚀法获得二维层状 Ti₃C₂, 在超声分散均匀条件下与 CNT 复合,溶剂热法负载贵金属 Pd 粒子,制得阳极催化剂 Pd/Ti₃C₂-CNT。与 Pd/Ti₃C₂、Pd/CNT 对比,SEM 与 XRD 分析结果表明,少量的 CNT 成功插入到 Ti₃C₂ 层间,在片层间形成导电“桥梁”,有利于电子的传输,循环伏安曲线、交流阻抗图谱结果也进一步表明:两者间的桥梁作用提高了 Pd/Ti₃C₂-CNT 催化剂的电化学活性面积、

正向峰前电流密度、以及导电性;根据 XPS 分析结果,Ti₃C₂ 有利于贵金属 Pd 以粒子态存在,进而提高电催化效率。通过计时电流法评估材料的耐久性结果表明: Pd/Ti₃C₂-CNT 的催化活性相较于 Pd/CNT 有所提高,进一步研究改性将有望满足商业应用的要求。另外,此复合结构方法也可以延伸应用至超级电容器、储能材料、吸附材料等方面。

参考文献:

- [1] COSTAMAGNA P, SRINIVASAN S. Quantum jumps in the PEMFC science and technology from the 1960s to the year 2000: part II. engineering, technology development and application aspects. *J. Power Sources*, 2001, **102**(1): 253-269.
- [2] DING D, LIU Z, LI L, *et al.* An octane-fueled low temperature solid oxide fuel cell with Ru-free anodes. *Electrochem. Commun.*, 2008, **10**(9): 1295-1298.
- [3] QIU C, SHANG R, XIE Y, *et al.* Electrocatalytic activity of bi-metallic Pd-Ni thin films towards the oxidation of methanol and ethanol. *Mater. Chem. Phys.*, 2010, **120**(2): 323-330.
- [4] ZHANG X, ZHU J, TIWARY C S, *et al.* Palladium nanoparticles supported on nitrogen and sulfur dual-doped graphene as highly active electrocatalysts for formic acid and methanol oxidation. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 2016, **8**(17): 10858-10865.

- [5] HUANG H, WANG X. Recent progress on carbon-based support materials for electrocatalysts of direct methanol fuel cells. *J. Mater. Chem. A*, 2014, **2(18)**: 6266–6291.
- [6] HUANG Y X, XIE J F, ZHANG X, *et al.* Reduced graphene oxide supported palladium nanoparticles via photoassisted citrate reduction for enhanced electrocatalytic activities. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 2014, **6(18)**: 15795–15801.
- [7] CHEN X, WU G, CHEN J, *et al.* Synthesis of "clean" and well-dispersive Pd nanoparticles with excellent electrocatalytic property on graphene oxide. *J. Am. Chem. Soc.*, 2011, **133(11)**: 3693–3695.
- [8] NAGUIB M, KURTOGLU M, PRESSER V, *et al.* Two-dimensional nanocrystals: two-dimensional nanocrystals produced by exfoliation of Ti_3AlC_2 . *Adv. Mater.*, 2011, **23(37)**: 4207.
- [9] ZHOU A, LI Z, LI L, *et al.* Preparation and microstructure of Ti_3SiC_2 bonded cubic boron nitride superhard composites. *Journal of the Chinese Ceramic Society*, 2014, **42(2)**: 220–224.
- [10] TIAN B L. Transformation of WPA process from dehydrated into dehydrated-hemihydrates method. *Phosphate Compound Fertilizer*, 2010, **25(2)**: 31–32.
- [11] MASHTALIR O, NAGUIB M, DYATKIN B, *et al.* Kinetics of aluminum extraction from Ti_3AlC_2 in hydrofluoric acid. *Mater. Chem. Phys.*, 2013, **139(1)**: 147–152.
- [12] WANG H B, ZHANG J F, WU Y P, *et al.* Achieving high-rate capacitance of multi-layer titanium carbide (MXene) by liquid-phase exfoliation through Li-intercalation. *Electrochem. Commun.*, 2017, **81**: 48–51.
- [13] WANG H B, ZHANG J F, WU Y P, *et al.* Surface modified MXene Ti_3C_2 multilayers by aryl diazonium salts leading to large-scale delamination. *Appl. Surf. Sci.*, 2016, **384**: 287–293.
- [14] YING Y, LIU Y, WANG X, *et al.* Two-dimensional titanium carbide for efficiently reductive removal of highly toxic chromium(VI) from water. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 2015, **7(3)**: 1795–1803.
- [15] ZOU H B, DONG X F, LIN W M. Potential applications of carbon nanotubes in battery industry. *Battery Bimonthly*, 2004, **34(2)**: 126–128.
- [16] HE J B, CHEN C L, LIU J H. Study of multi-wall carbon nanotubes self-assembled electrode and its application to the determination of carbon monoxide. *Sensor. Actuat. B-Chem.*, 2004, **99(1)**: 1–5.
- [17] HU C G, WANG W L, LIAO K J, *et al.* Systematic investigation on the properties of carbon nanotube electrodes with different chemical treatments. *J. Phys. Chem. Solids*, 2004, **65(10)**: 1731–1736.
- [18] YAO Y L, ZHANG D, XIA X H. Study on deposition mechanism of nanoparticles on carbon nanotube. *Chinese J. Inorg. Chem.*, 2004, **20(5)**: 531–535.
- [19] SUN X, LI R, VILLERS D, *et al.* Composite electrodes made of Pt nanoparticles deposited on carbon nanotubes grown on fuel cell backings. *Chem. Phys. Lett.*, 2003, **379(1)**: 99–104.
- [20] XU C, WANG X, ZHU J. Graphene-metal particle nanocomposites. *J. Phys. Chem. C*, 2008, **112(50)**: 19841–19845.
- [21] SINGH R N, SINGH A, ANINDITA. Electrocatalytic activity of binary and ternary composite films of Pd, MWCNT, and Ni for ethanol electro-oxidation in alkaline solutions. *Carbon*, 2009, **47(1)**: 271–278.
- [22] DONG Y, PANG H, YANG H B, *et al.* Carbon-based dots co-doped with nitrogen and sulfur for high quantum yield and excitation-independent emission. *Angew. Chem.*, 2013, **52(30)**: 7800–7804.
- [23] PRIOLKAR K R, BERA P, SARODE P R, *et al.* Formation of $\text{Ce}_{1-x}\text{Pd}_x\text{O}_{2-\delta}$ solid solution in combustion-synthesized Pd/CeO₂ catalyst: XRD, XPS, and EXAFS investigation. *Chem. Mater.*, 2002, **14(5)**: 2120–2128.
- [24] YAMAMOTO S, BLUHM H, ANDERSSON K *et al.* In-situ X-ray photoelectron spectroscopy studies of water on metals and oxides at ambient conditions. *J. Phys. Condens. Matter*, 2008, **20(18)**: 1–14.
- [25] WILHELMSSON O, PALMQUIST J P, LEWIN E, *et al.* Deposition and characterization of ternary thin films within the Ti-Al-C system by DC magnetron sputtering. *J. Cryst. Growth*, 2006, **291(1)**: 290–300.
- [26] QIU J D, WANG G C, LIANG R P, *et al.* Controllable deposition of platinum nanoparticles on graphene as an electrocatalyst for direct methanol fuel cells. *J. Phys. Chem. C*, 2011, **115(31)**: 15639–15645.
- [27] SUN Z P, ZHANG X G, LIANG Y Y, *et al.* Highly dispersed Pd nanoparticles on covalent functional MWNT surfaces for methanol oxidation in alkaline solution. *J. Electrochemistry Communications*, 2009, **11(3)**: 557–561.
- [28] CUI Z, KULESZA P J, CHANG M L, *et al.* Pd nanoparticles supported on HPMo-PDDA-MWCNT and their activity for formic acid oxidation reaction of fuel cells. *Int. J. Hydrogen Energ.*, 2011, **36(14)**: 8508–8517.
- [29] SINGH R N, SINGH A, ANINDITA. Electrocatalytic activity of binary and ternary composite films of Pd, MWCNT and Ni, Part II: Methanol electrooxidation in 1 M KOH. *Int. J. Hydrogen Energ.*, 2009, **34(4)**: 2052–2057.
- [30] QIN Y H, JIA Y B, JIANG Y, *et al.* Controllable synthesis of carbon nanofiber supported Pd catalyst for formic acid electrooxidation. *Int. J. Hydrogen Energ.*, 2012, **37(9)**: 7373–7377.

我与严东生先生



我于 2004 年进入中国科学院上海硅酸盐研究所攻读博士学位。其实在这之前，我对严东生先生就已经有所了解，看过一些资料，知道严先生获得科学外交家、科学救国实践家等诸多赞誉，最使我震撼的是其 60 岁开始的“最好科研时光”的经历。我不禁好奇，要以一个怎样的心境才能成就如此精彩的人生。

入学后发现，退休后的严先生除了每年年底研究所总结大会按期参加，平时也会经常来研究所。每当碰到严先生时，我总会仔细观察，虽然当时他已有 80 多岁，但身体看上去非常不错，身材高大，长相俊朗，穿着讲究，待人和蔼可亲，热情与我们交谈，看上去是一位非常慈祥的老人。在年底研究所总结大会上，严先生总是会谈及研究所的历史责任、未来发展以及对研究所的殷切期望。而听到严老提及我的导师江莞研究员时，心中还有一丝小小的激动和骄傲。

科研生活并不简单，每当遇到挫折或不如意时，脑中总会浮现出严先生等科学家对待科研工作的耐心和恒心，又燃起对科研的热情。虽然严先生已经离去，但他的精神仍然激励着后人，那口口相传的人格魅力及科学精神，是照亮我前进的灯塔。

张建峰