

非晶态 Pd-P/聚吡咯/泡沫 Ni 电极对五氯苯酚的催化还原

王 婧, 崔春月, 田 侠, 张 雪, 王 颖, 辛言君

(青岛农业大学 青岛市农村环境工程研究中心, 青岛 266109)

摘 要: 电催化还原氯代有机物具有效率高和环境友好等优点。研究采用电化学沉积法在泡沫 Ni 上制备了非晶态 Pd-P/聚吡咯/泡沫 Ni(Pd-P/PPy/foam Ni)复合电极, 用于电催化还原法去除水中的五氯苯酚(PCP)。扫描电镜(SEM)、透射电镜(TEM)、X 射线衍射分析(XRD)和 X 射线光电子能谱分析(XPS)等表征结果表明, 掺杂 P 使 Pd 催化剂分散均匀, 粒径变小, 且由晶态结构转变为非晶态。由电催化还原 PCP 发现, 掺杂 P 明显提高了电极的催化活性。在 $n(\text{Pd})/n(\text{P})$ 为 1 : 3, Pd 负载量为 0.15 mg/cm^2 , H_2SO_4 浓度为 0.2 mol/L , 阴极电位为 -1.2 V 条件下, 处理 180 min 后, PCP 的降解率达到 90.8%。另外, Pd-P/PPy/foam Ni 电极重复使用 8 次, 仍保持良好的稳定性。

关 键 词: Pd-P/PPy/foam Ni; 非晶态; 电催化还原

中图分类号: TQ174 文献标识码: A

Amorphous Pd-P/Polypyrrole/Foam Ni Electrode: Electrocatalytic Hydrodechlorination of Pentachlorophenol

WANG Jing, CUI Chunyue, TIAN Xia, ZHANG Xue, WANG Ying, XIN Yanjun

(Qingdao Rural Environmental Engineering Research Center, Qingdao Agricultural University, Qingdao 266109, China)

Abstract: Electrocatalytic hydrodechlorination technology possesses great potential in the field of chlorinated organic compound treatment due to the high efficiency, environmental friendliness, *etc.* The amorphous Pd-P/polypyrrole(PPy)/foam Ni electrode was prepared by electrochemical deposition for electrochemical hydrodechlorination of the pentachlorophenol (PCP). Morphology and chemical structure of Pd-P on the PPy/foam Ni electrode was investigated by the Scanning Electron Microscope (SEM), Transmission Electron Microscope (TEM), X-ray diffraction analysis (XRD), and X-ray photoelectron spectroscope (XPS). The result indicated that the Pd-P catalyst was evenly dispersed on the PPy/foam Ni electrode with small particles and changed from crystalline state to amorphous state. The electrocatalytic reduction of PCP certificated that the doping of P significantly increased the catalytic activity of the electrode. The degradation efficiency of PCP reached 90.8% after electrocatalytic reduction for 180 min under the condition of $n(\text{Pd})/n(\text{P})=1 : 3$, Pd loading= 0.15 mg/cm^2 , $C_{\text{H}_2\text{SO}_4}=0.20 \text{ mol/L}$ and $V_{\text{cathode}}=-1.2 \text{ V}$. In addition, the Pd-P/PPy/foam Ni electrode exhibited high electrocatalytic stability after reused for 8 times without any notable deactivation.

Key words: Pd-P/PPy/foam Ni electrode; amorphous; electrocatalytic reduction

收稿日期: 2019-11-15; 收到修改稿日期: 2020-01-18

基金项目: 山东省自然科学基金(ZR2017MEE013); 国家自然科学基金(51678323)

Natural Science Foundation of Shandong Province (ZR2017MEE013); National Natural Science Foundation of China (51678323)

作者简介: 王 婧(1993-), 女, 硕士研究生. E-mail: 1101200823@qq.com

WANG Jing(1993-), male, Master candidate. E-mail: 1101200823@qq.com

通讯作者: 崔春月, 副教授. E-mail: cuichunyue1977@163.com

CUI Chunyue, associate professor. E-mail: cuichunyue1977@163.com

氯代苯酚,尤其是五氯苯酚(Pentachlorophenol, PCP)被广泛应用于木材防腐剂、除草剂以及杀虫剂^[1]。但是 PCP 毒性大、化学性质稳定、不易降解,对人类的呼吸、内分泌和生殖等系统造成损害。因此,许多国家将 PCP 列为优先控制污染物^[2]。氯代苯酚的毒性主要来自于结构中含有的氯,并且随着氯原子含量的增加其毒性增强^[3]。

氯代苯酚的处理方法有吸附法^[4]、生物法^[5]、光催化法^[6]、电催化法^[7]等,其中电催化还原法以其高效、操作简单、环境友好等优点受到广泛关注^[8],高效处理的关键在于选取催化活性高,且性能稳定的电极。

贵金属 Pd 以其良好的吸附氢和储存氢的能力,对电催化还原处理氯代有机物具有较高的催化活性^[9-11]。但贵金属 Pd 价格昂贵,需不断提高其催化活性和稳定性。研究表明,贵金属中掺杂非金属元素 N、B、P 等,不但影响催化剂形貌^[12-13],而且使贵金属的 3d 电子密度降低,晶格条纹常数增大,并使晶态结构转变为非晶态^[14-15],影响催化剂的催化活性。泡沫(foam Ni)基体具有网状结构可以提供较大的比表面积和短的离子扩散路径,增强电极的导电性^[16]。聚吡咯(Polypyrrole, PPy)具有良好的导电性、力学性能和化学稳定性,增强催化剂在电极表面上的结合能力,抑制贵金属团聚等优点,但是其电催化还原的应用少有报道^[17]。

本工作采用电化学沉积法制备非晶态 Pd-P/PPy/foam Ni 复合电极,并借助各种表征方法对电极的表面形貌、晶型结构、电化学特性等进行评价。以 PCP 为有机污染物,研究了影响电催化还原的主要因素及电极的稳定性。

1 实验方法

1.1 实验试剂与材料

五氯苯酚(>99%),科密欧试剂公司;氯化钯(PdCl₂),西安催化剂化工有限公司;次亚磷酸钠(NaH₂PO₂·H₂O),天津同鑫化工厂;泡沫 Ni,江苏嘉亿盛电子有限公司;阳离子交换膜(Nafion N324),美国杜邦公司。

1.2 Pd-P/PPy/foam Ni 电极的制备

PPy/foam Ni 制备:先将 foam Ni (25 mm×20 mm×0.2 mm)放入 0.5 mol/L 的 H₂SO₄ 中浸泡 2 min,然后依次用无水乙醇和蒸馏水超声处理后晾干。将处理好的 foam Ni 作为阳极,铂(25 mm×20 mm×0.2 mm)作为阴极,摩尔比为 2:1 的对甲苯磺酸和聚吡咯作为反应液,在 0 °C、2 V 电压条件下,

电沉积 18 min。反应结束后用蒸馏水冲洗干净,晾干,得到 PPy/foam Ni 电极。

Pd-P/PPy/foam Ni 制备:以 PPy/foam Ni 为工作阴极,铂片为工作阳极,电解质溶液为 Pd 与 P 不同摩尔比的 PdCl₂ 和 NaH₂PO₂·H₂O 混合溶液,电沉积 40 min,蒸馏水冲洗干净并晾干后,即得到 Pd-P/PPy/foam Ni 复合电极。

1.3 电催化还原反应

反应器为 H 型玻璃反应器,用阳离子交换膜隔开阴和阳极室,所制备的复合电极为工作电极,铂电极为对电极,饱和甘汞电极为参比电极。阳极室电解液为 0.2 mol/L H₂SO₄ 溶液,阴极室电解液为含有 0.10 mol/L Na₂SO₄ 的 50 mg/L PCP 溶液。在常温、磁力搅拌和恒电位条件下进行降解,相应时间间隔测量剩余 PCP 浓度,根据浓度变化计算降解率。

1.4 分析方法

材料表征:采用扫描电镜(SEM, JEOL 7500F)、透射电子显微镜(TEM, JEOL, HT7700)、高分辨率透射电子显微镜(HRTEM, Tecnai, G220)、电子衍射分析仪(SADE, Tecnai G220)、X 射线衍射分析仪(XRD, Germany, Bruker/AXS D8Advance)和 X 射线光电子能谱分析仪(XPS, Thermo ESCALAB 250XI)观察分析电极的形貌、晶型以及表面元素组成。采用电化学工作站(CV, LK2010)检测电极的电化学特性。

目标物分析:通过高效液相色谱法(HPLC)测定 PCP 的浓度,测试条件:色谱柱为 Kromasil ODS (5 μm, 4.6 mm×250 mm)反相柱;流动相为甲醇与水(1%醋酸)(体积比为 4:1),流速为 1 mL/min;检测波长为 254 nm。

2 结果与讨论

2.1 电极表征

图 1 为 Pd/PPy/foam Ni 和 Pd-P/PPy/foam Ni 电极的 SEM 和 TEM 照片,通过 ICP 测定负载前后溶液中 Pd 的含量,并通过差量法计算得到 Pd 的负载量为 0.15 mg/cm²。从图 1(a)的 SEM 照片中可以看出,在 Pd/PPy/foam Ni 电极上的 Pd/PPy 颗粒呈球状,团聚明显,从 TEM 照片中可以看出 PPy 表面上 Pd 分布不均匀,呈球形,且粒径较大。从图 1(b)的 SEM 照片中可以看出, Pd-P/PPy 颗粒也呈球形且团聚,而从 TEM 照片中可以观察到 PPy 表面 Pd 分布较均匀,形状不规则,粒径小。对比观察可以看出,掺杂 P 有利于减小 Pd 催化剂的尺寸,提高 Pd 分散性。这将为电催化还原提供更多的活性位点,进而提高电极的催化效率。

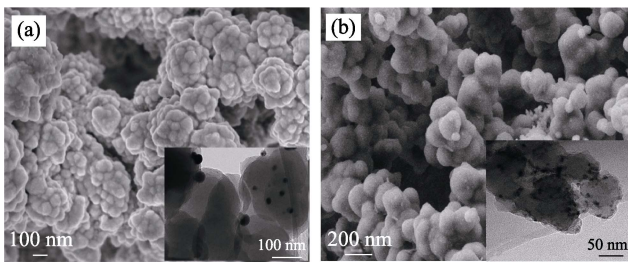


图 1 Pd/PPy/foam Ni(a)和 Pd-P/PPy/foam Ni(b)的 SEM 和 TEM(插图)照片

Fig. 1 SEM and TEM (insets) images of Pd/PPy/foam Ni (a) and Pd-P/PPy/foam Ni (b)

Pd loading: 0.15 mg/cm², n(Pd) : n(P) = 1 : 3

图 2 为 Pd/PPy/foam Ni 电极和 Pd-P/PPy/foam Ni 电极的 XRD 图谱, 由图可见, Pd/PPy/foam Ni 在 $2\theta=44.8^\circ$ 、 52.1° 、 76.6° 、 92.9° 和 98.43° 处出现的衍射峰, 经与标准谱图比对确定, 分别归属于 Ni(111)、(200)、(220)、(311)、(222) 特征衍射峰^[18]; 在 $2\theta=40.13^\circ$ 、 46.7° 、 68.19° 、 82.3° 和 82.24° 处出现的强烈的衍射峰, 分别对应 Pd(111)、(200)、(220)、(311)、(222) 晶面衍射峰^[19]。这表明 Pd 成功地负载到 PPy/foam Ni 电极表面, 且以结晶状态存在。而 Pd-P/PPy/foam Ni 电极的 XRD 图谱只存在 Ni 的特征衍射峰, 未出现 Pd 的晶体的衍射峰, 从插图可以看出 $35^\circ\sim 45^\circ$ 处出现了宽的弥散峰, 表明 Pd 以非晶态存在。

图 3 为 Pd/PPy/foam Ni 和 Pd-P/PPy/foam Ni 电极的 HR-TEM 照片和 SAED 斑点。如图 3(a) 所示, 在 Pd/PPy/foam Ni 电极的 HR-TEM 照片中, 有明显的衍射晶格条纹, 相邻晶格条纹的间距为 0.226 nm, 对应 Pd 元素的 Pd(111) 晶面^[20], 且从 SAED 斑点可以明显看到 Pd 晶体的衍射斑点。而图 3(b) 所示, 在 Pd-P/PPy/foam Ni 电极的 HR-TEM 照片中, 未观察到 Pd 的晶格条纹, 且 SAED 斑点中只显示了一个漫散的中心斑点, 说明 Pd-P/PPy/foam Ni 电极中 Pd 呈非晶态, 这与 XRD 图分析结果一致。

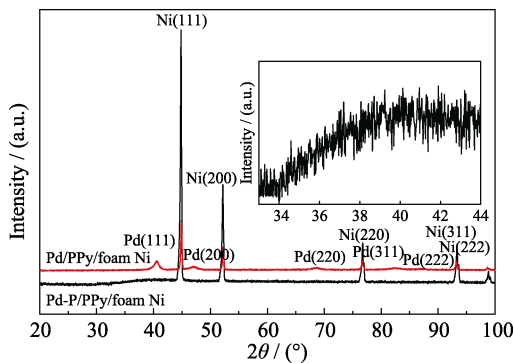


图 2 Pd/PPy/foam Ni 和 Pd-P/PPy/foam Ni 的 XRD 图谱
Fig. 2 XRD patterns of Pd/PPy/foam Ni and Pd-P/PPy/foam Ni

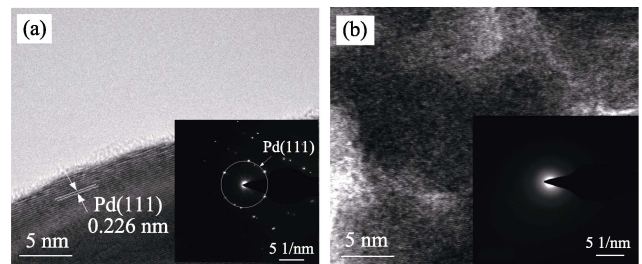


图 3 Pd/PPy/foam Ni(a)和 Pd-P/PPy/foam Ni(b)的 HR-TEM 照片及其 SAED 斑点

Fig. 3 HR-TEM images and corresponding SAED patterns of Pd/PPy/foam Ni (a) and Pd-P/PPy/foam Ni (b)

为进一步分析 Pd-P/PPy/foam Ni 电极的元素组成、化学状态, 对其进行了 XPS 分析。图 4(a) 是 Pd-P/PPy/foam Ni 电极的 XPS 全谱图, 从图中可以看出电极中含有 C、O、Ni、N、Pd、P 元素, 其中 Cls 峰位于 296.15 eV, O1s 峰位于 540.15 eV, Ni2p 峰位于 854.97 eV, N1s 峰位于 408.15 eV, 另外 Pd3d 和 P2p 的峰位于大约 347.26 和 140.37 eV 处。由此可以证明 Pd 和 P 元素成功地负载到电极上。图 4(b) 是 Pd-P/PPy/foam Ni 电极和 Pd/PPy/foam Ni 电极的 Pd3d 的 XPS 光谱图。由图 4(b) 可知, 在 Pd-P/PPy/foam Ni 电极中, 结合能为 341.1 eV 的峰归属于 Pd3d_{3/2}, 结合能为 335.8 eV 的峰归属于 Pd3d_{5/2}^[21]。而在 Pd/PPy/foam Ni 电极中 Pd3d_{3/2} 的结合能为

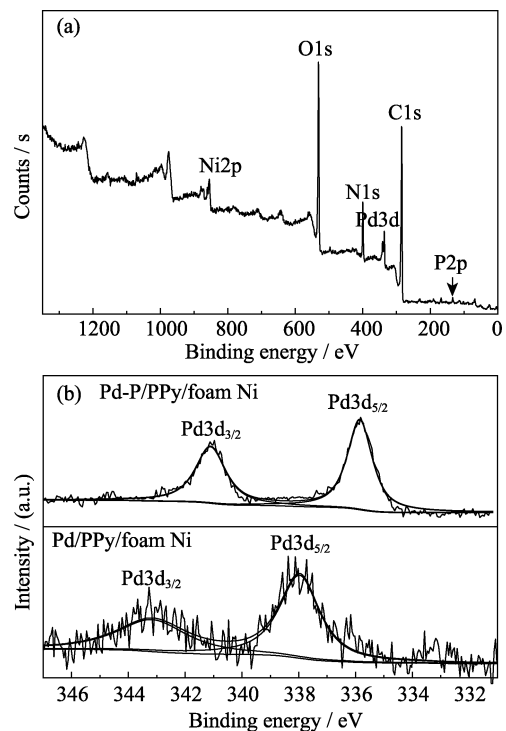


图 4 Pd-P/PPy/foam Ni 的 XPS 全谱图(a); Pd/PPy/foam Ni 和 Pd-P/PPy/foam Ni 的 Pd 3d XPS 图谱(b)

Fig. 4 XPS spectra of Pd-P/PPy/foam Ni (a); Pd3d survey scan spectra of Pd/PPy/foam Ni and Pd-P/PPy/foam Ni (b)

343.1 eV, Pd3d_{5/2} 的结合能为 337.9 eV^[22-23]。对比可知, Pd-P/PPy/foam Ni 电极中的 Pd3d_{3/2} 和 Pd3d_{5/2} 峰均发生了右移。这是因为掺入 P 后(P 的外层电子轨道有 5 个电子), P 可以与 Pd 之间通过电子相互作用改变 Pd 粒子的外层电子分布, 降低 Pd 的 3d 电子密度, 即 Pd 和 P 之间发生电子转移, Pd 表面的电子转移到 P, 使得 Pd 带正电; 同时 Pd 与 P 之间形成 Pd-P 共价键, 使得金属晶格扩张和金属间距离增加^[24]。这种结构更有利于 Pd 吸附氢离子并将其转化为活泼氢, 增强 Pd 的催化活性。

2.2 电极的电化学特征

图 5 为不同电极的线性伏安曲线。对比三种复合电极可以发现, PPy/foam Ni 电极的平均输出电流最小, 加 PCP 和空白溶液中差别不大; 而 Pd/PPy/foam Ni 和 Pd-P/PPy/foam Ni 电极在 PCP 溶液中的电流均明显高于空白溶液, 其中 Pd-P/PPy/foam Ni 电极的电流最高。经对比发现 Pd/PPy/foam Ni 电极的析氢电位在 -0.5 V 左右, Pd-P/PPy/foam Ni 电极的析氢电位为 -0.4 V, 说明掺杂 P 明显提高了 Pd 催化剂的析氢性能, 增强了电极的还原电流峰, 使得电极的电催化还原活性增强, 从而有利于 PCP 的电催化还原。

2.3 电催化还原处理 PCP 的影响因素

2.3.1 Pd 与 P 摩尔比的影响

图 6 给出了 Pd 和 P 不同摩尔比的 Pd-P/PPy/foam Ni 电极对水中 PCP 电催化还原的效果。从反应 180 min 后 PCP 的降解效果可以看出, $n(\text{Pd}) : n(\text{P})$ 由 1 : 0.5 变化到 1 : 3 时, 初始浓度为 50 mg/L 的 PCP 浓度分别降为 21.84 和 4.62 mg/L, 经计算 PCP 的降解率从 56.3% 升高到 90.8%。这可能是由于 P 的添加提高了 Pd 分散性, 同时 Pd 表面的电子被 P 吸引, 表面形成空穴, 生成更多的活性位点, 有利于

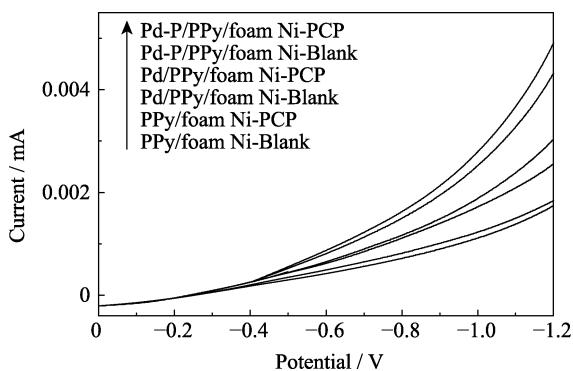


图 5 PPy/foam Ni、Pd/PPy/foam Ni 和 Pd-P/PPy/foam Ni 电极的线性伏安曲线

Fig. 5 Linear voltammetry curves of PPy/foam Ni, Pd/PPy/foam Ni and Pd-P/PPy/foam Ni

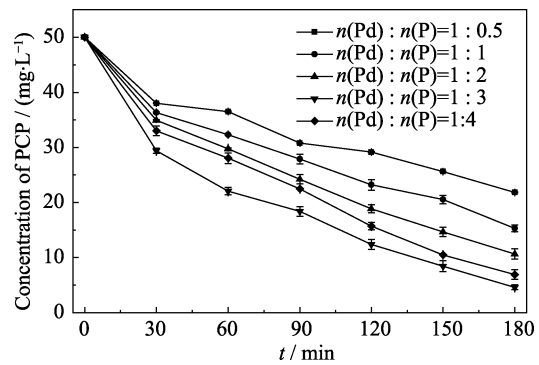


图 6 Pd 和 P 的摩尔比对水中 PCP 电催化还原效果的影响
Fig. 6 Effect of molar ratio between Pd and P on the dechlorination of PCP in water

PCP 电催化还原的进行。继续增加 P 的含量, 使 $n(\text{Pd}) : n(\text{P})$ 达到 1 : 4 时, PCP 的降解率反而降低到 86.2%。这是因为在电极基体面积一定的条件下, 负载过多的 P 会导致 P 包覆 Pd 催化剂的活性位点, 降低电极的催化活性, 从而不利于 PCP 的降解。

2.3.2 阴极电位的影响

通过改变电催化还原脱氯过程中的阴极电位, 观察不同电压条件下 PCP 的电催化还原降解。由图 7 可知, 当电极的阴极电位从 -0.6 V 增大到 -1.2 V 时, 随着电压升高, PCP 降解率明显提高, PCP 浓度分别降为 20.92 和 4.62 mg/L, 即相应的降解率从 58.2% 升高到 90.8%, 电流效率可达到 18.72%。但当阴极电位继续升高到 -1.4 V 时, 电极对 PCP 的降解率反而下降, 仅为 82.6%。随着阴极电位的不断升高, 一方面, 电极的电流密度增大, 反应中的电子转移速度加快, 使电极表面产生和吸附的活泼氢增加, 有利于电催化还原降解 PCP; 另一方面, 也加快了析出氢气的副反应, 产生的过多氢气阻止了目标物与催化剂接触, 不利于催化还原处理污染物^[25]。因此, 从降解效果、能耗、资源利用等方面综合考虑, 阴极电位选择 -1.2 V 较合适。

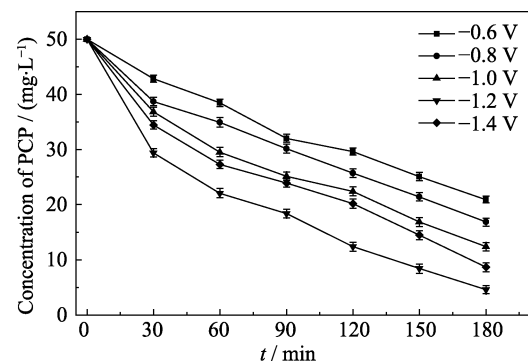


图 7 阴极电位对 PCP 降解效果的影响
Fig. 7 Effects of cathode potential on degradation of PCP ($n(\text{Pd}) : n(\text{P}) = 1 : 3$, anolyte: 0.2 mol/L H₂SO₄, Na₂SO₄ concentration: 0.10 mol/L)

2.3.3 阴极电解质浓度的影响

不同阴极电解质浓度下降解 PCP 的效果如图 8 所示。当溶液中 Na_2SO_4 浓度从 0.05 mol/L 增加到 0.20 mol/L 时, PCP 的降解率呈现先升高后降低的变化趋势: 电解质浓度 0.05 mol/L 提高到 0.10 mol/L, PCP 浓度分别降为 12.46 mg/L 和 4.62 mg/L, 对应的降解率由 75.1% 升高到 90.8%; 当电解质 Na_2SO_4 的浓度继续增加时, PCP 的降解率反而下降。这是因为溶液中 Na_2SO_4 电解质可以为电催化还原过程提供大量可导电的自由离子, 提高了溶液的导电性能, 进而促进产生活泼氢, 从而有利于 PCP 的电催化还原脱氯。但电解质浓度过高又会加快副反应, 如 H_2 产生, 阻碍 PCP 的电催化还原速率的提高。综合考虑各因素, 溶液中电解质 Na_2SO_4 的浓度选择 0.10 mol/L。

2.4 电极稳定性

为考察 Pd-P/PPy/foam Ni 电极的稳定性, 重复使用 8 次, 考察电极对 PCP 电催化还原的效果, 结果如图 9 所示。从图中可以看出, 随着使用次数的增加, 两种电极对 PCP 的降解率基本不变, 均保

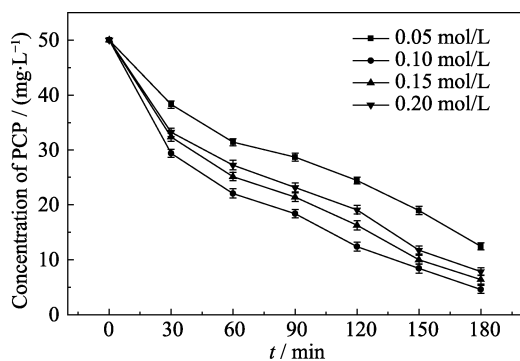


图 8 Na_2SO_4 浓度对 PCP 降解效果影响

Fig. 8 Effect of Na_2SO_4 concentration on degradation of PCP ($n(\text{Pd}) : n(\text{P}) = 1 : 3$, cathode potential -1.2 V, H_2SO_4 concentration: 0.20 mol/L)

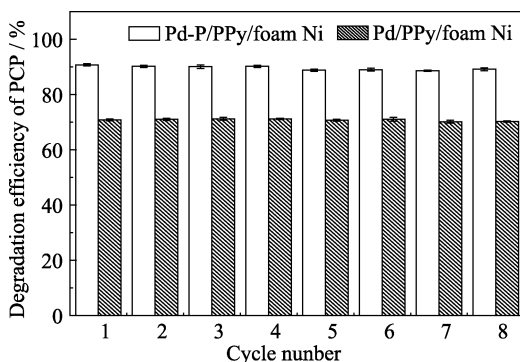


图 9 PCP 降解率与电极使用次数的关系

Fig. 9 Relationship between the degradation efficiency of PCP and cycling number

($n(\text{Pd}) : n(\text{P}) = 1 : 3$, H_2SO_4 concentration: 0.20 mol/L, Cathode potential: -1.2 V)

持较好的稳定性。Pd-P/PPy/foam Ni 电极对 PCP 的降解率保持在 90.8%, 比 Pd/PPy/foam Ni 电极对 PCP 的降解率高 19.9%。ICP 未检测出溶液中含有催化剂, 表明 Pd-P/PPy/foam Ni 电极具有较好的催化活性和稳定性。

3 结论

1) 采用电化学沉积法制备了 Pd-P/PPy/foam Ni 复合电极, 从电极形貌、成分和电化学特性表征结果可以看出, P 掺杂有效地提高了催化剂的分散性, 且 Pd 呈非晶态, 具有较高的电催化活性。

2) 由 Pd-P/PPy/foam Ni 电极对水中 PCP 的电催化还原效果可以发现, P 的掺入量、电极电位、阴极电解质对降解效果影响较大。当 $n(\text{Pd}) : n(\text{P})$ 为 1 : 3, Na_2SO_4 浓度为 0.10 mol/L, 阴极电位为 -1.2 V 时, PCP 的降解率达到 90.8%。且 Pd-P/PPy/foam Ni 电极稳定性良好, 有望作为一种高效和环境友好的电催化材料应用于氯代有机物的电催化还原处理。

参考文献:

- [1] LIAN X B, LI L, MAO S L, *et al.* Progress on extracting techniques of pentachlorophenol in leather and textiles. *China Leather*, 2010, **39**(15): 37–41.
- [2] ZHOU L X, CHEN X H, JIN M C. Research progress on toxicity and prevention of pentachlorophenol to human body. *Journal of Hygiene Research*, 2014, **43**(2): 338–342.
- [3] MUNOZ M, PEDRO Z M D, CASAS J A, *et al.* Assessment of the generation of chlorinated byproducts upon Fenton-like oxidation of chlorophenols at different conditions. *Journal of Hazardous Materials*, 2011, **190**(1/2/3): 993–1000.
- [4] SUN M Y, CUI C Y, WU J, *et al.* Synthesis and characterization of structure controllable of magnetic $\text{Co}_3\text{Cu}_{(1-x)}\text{Fe}_2\text{O}_4$ for adsorption of pentachlorophenol. *Environmental Science & Technology*, 2017, **40**(6): 43–48.
- [5] ZHU L, LIN H Z, QI J Q, *et al.* Effect of H_2 on reductive transformation of p-CINB in a combined ZVI-anaerobic sludge system. *Water Research*, 2012, **46**(19): 6291–6299.
- [6] YE M, CHEN Z, WANG W, *et al.* Hydrothermal synthesis of TiO_2 hollow microspheres for the photocatalytic degradation of 4-chloronitrobenzene. *Journal of Hazardous Materials*, 2010, **184**(1/2/3): 612–619.
- [7] ALFAYA E, IGLESIAS O, PAZOS M, *et al.* Environmental application of an industrial waste as catalyst for the electro-Fenton-like treatment of organic pollutants. *RSC Advances*, 2015, **5**(19): 14416–14424.
- [8] SUN C Z, WEI X, ZHANG H, *et al.* Dechlorination of pentachlorophenol (PCP) in aqueous solution on novel Pd-loaded electrode modified with PPy-SDBS composite film. *Environmental Science and Pollution Research International*, 2015, **22**(5): 3828–3837.
- [9] WEI P D, XUE F G, MIN M O, *et al.* Progress of the study on the synthesis and catalytic property of noncrystalline alloy nanotubes. *Chinese Journal of Catalysis*, 2010, **31**(8): 887–894.
- [10] NIE W D, YANG Q F, LU Z H. Mesoporous silicon-supported ul-

- trafine Pd nanoparticles for dehydrogenation of formic acid. *Journal of Jiangxi Normal University (Natural Science)*, 2019, **4**: 416–424.
- [11] WU Y D, ZHANG Y H, WANG L, *et al.* Role of H₂O in low concentration CO oxidation on Pd catalysts with different states. *Chinese Journal of Rare Metals*, 2018, **42(10)**: 1068–1076.
- [12] YE J B, PERNG D C, HSU K C. Amorphous RuW film as a diffusion barrier for advanced Cu metallization. *Journal of the Electrochemical Society*, 2010, **157(8)**: 396–400.
- [13] JIANG R, TRAN D T, MC C J P, *et al.* A class of (Pd-Ni-P) electrocatalysts for the ethanol oxidation reaction in alkaline media. *ACS Catalysis*, 2014, **4(8)**: 2577–2586.
- [14] DA SILVA F S, DE SOUZA T M. Novel materials for solid oxide fuel cell technologies: a literature review. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2017, **42(41)**: 26020–26036.
- [15] CHEN L, LU L, ZHU H, *et al.* Improved ethanol electrooxidation performance by shortening Pd-Ni active site distance in Pd-Ni-P nanocatalysts. *Nature Communications*, 2017(**8**): 1–9.
- [16] LI J S, HU Y P, ZHAO X D, *et al.* Study on preparation and electrochemical properties of Co₃O₄ supercapacitor electrode materials. *Journal of Science of Teachers' College and University*, 2019(**8**): 48–53.
- [17] HE S T, GAO H, WU Y Z. Influences of rGO content on properties of SnO₂-Fe₂O₃/rGO anode for lithium ion batteries. *Journal of Tianjing Polytechnic University*, 2018, **37(2)**: 67–71.
- [18] WANG J, CUI C Y, XIN Y J, *et al.* High-performance electrocatalytic hydrodechlorination of pentachlorophenol by amorphous Ru-loaded polypyrrole/foam nickel electrode. *Electrochimica Acta*, 2019, **296**: 874–881.
- [19] SUN Z, MA X, HU X. Electrocatalytic dechlorination of 2, 3, 5-trichlorophenol on palladium/carbon nanotubes-nafion film/titanium mesh electrode. *Environmental Science and Pollution Research*, 2017, **24(16)**: 14355–14364.
- [20] NIE R, SHI J, DU W, *et al.* Ni₂O₃-around-Pd hybrid on graphene oxide: an efficient catalyst for ligand-free Suzuki-Miyaura coupling reaction. *Applied Catalysis A General*, 2014, **473(5)**: 1–6.
- [21] YANG G, CHEN Y, ZHOU Y, *et al.* Preparation of carbon supported Pd-P catalyst with high content of element phosphorus and its electrocatalytic performance for formic acid oxidation. *Electrochemistry Communications*, 2010, **2(3)**: 492–495.
- [22] ELAVARASAN S, BASKAR B, SENTHIL C, *et al.* An efficient mesoporous carbon nitride (g-C₃N₄) functionalized Pd catalyst for carbon-carbon bond formation reactions. *RSC Advances*, 2016, **6(55)**: 49376–49386.
- [23] LIN H, YANG J, LIU J, *et al.* Properties of Pd nanoparticles-embedded polyaniline multilayer film and its electrocatalytic activity for hydrazine oxidation. *Electrochimica Acta*, 2013, **90**: 382–392.
- [24] VANNI M, SERRANO-RUIZ M, TELESIO F, *et al.* Black phosphorus/palladium nanohybrid: unraveling the nature of P-Pd interaction and application in selective hydrogenation. *Chemistry of Materials*, 2019, **31(14)**: 5075–5080.
- [25] CUI C, QUAN X, YU H, *et al.* Electrocatalytic hydrodehalogenation of pentachlorophenol at palladized multiwalled carbon nanotubes electrode. *Applied Catalysis B Environmental*, 2008, **80(1)**: 122–128.