

富缺陷 Pd 纳米粒子的制备及催化甲醇电催化氧化性能

王艳丽, 卢小川, 罗小丽, 凌雯莹, 陈建宏, 谭德新*

(岭南师范学院 化学化工学院, 广东 湛江 524048)

摘要: 在 $V(\text{无水乙醇}) : V(\text{水}) = 1 : 4$ 混合溶剂中构建了十二烷基硫酸钠 (SDS) 胶束模板, 以 $\text{Pd}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 为原料, 采用超声辐射技术制备了富缺陷 Pd 纳米粒子 (Pd-NPs)。采用 TEM、HRTEM、XRD、XPS 和 UV-Vis 吸收光谱对其进行了表征。将 Pd-NPs 作为电催化剂, 探究了其在碱性介质 (KOH) 中对甲醇氧化反应 (MOR) 的电催化性能。结果表明, Pd-NPs 粒径为 (21.7 ± 3.6) nm, 其具备晶界、晶格错位、晶格膨胀、晶格扭曲等晶格缺陷, 可以为 MOR 提供丰富的活性位点; Pd-NPs 的电化学活性表面积为 $62.42 \text{ m}^2/\text{g}$, 在浓度均为 1.0 mol/L 的 KOH 和 CH_3OH 混合溶液中的质量活性高达 2474 A/g , 是商业 Pd/C (153 A/g) 的 16 倍, 经 500 圈循环伏安测试后, 其质量活性保持率为 82%; Pd-NPs 在 MOR 计时电流测试 3600 s 时, 其比活性为 0.11 mA/cm^2 。Pd 的 d 波段中心向上移动, 提高了吸附物对 Pd 的吸附能力, 从而激活 Pd-NPs 表面, 增强了其催化能力。

关键词: 超声辐射; 模板; Pd; 甲醇; 电催化; 催化技术

中图分类号: O614.82+3; O643.36; TM911.4 文献标识码: A 文章编号: 1003-5214 (2025) 10-2198-10

Preparation of Pd nanoparticles with rich defects and its electrocatalytic oxidation of methanol

WANG Yanli, LU Xiaochuan, LUO Xiaoli, LING Wenying, CHEN Jianhong, TAN Dexin*

(School of Chemistry and Chemical Engineering, Lingnan Normal University, Zhanjiang 524048, Guangdong, China)

Abstract: Sodium dodecyl sulfate (SDS) micellar templates were constructed in a solvent mixture of $V(\text{anhydrous ethanol}) : V(\text{water}) = 1 : 4$. Defect rich Pd nanoparticles (Pd-NPs) were then prepared by ultrasonic irradiation technology using $\text{Pd}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ as raw material, characterized by TEM, HRTEM, XRD, XPS, and UV-Vis adsorption spectrum, and utilized as electrocatalysts for methanol oxidation reaction (MOR) in alkaline media (KOH) to evaluate their electrochemical behavior. The results indicated that the Pd-NPs, with a particle size of (21.7 ± 3.6) nm, exhibited lattice defects such as grain boundary, lattice dislocation, lattice expansion, and lattice distortion, which could provide abundant active sites for MOR. The electrochemical active surface area of the Pd-NPs was $62.42 \text{ m}^2/\text{g}$, and their mass activity reached 2474 A/g in a mixed solution of 1.0 mol/L KOH and 1.0 mol/L CH_3OH , 16 times higher than that of commercial Pd/C (153 A/g). After 500 cycles of cyclic voltammetry, the mass activity retention rate of the Pd-NPs was 82%. During the chronoamperometry test for MOR over 3600 s, the specific activity of the Pd-NPs was 0.11 mA/cm^2 . The upward shift of the d band center of Pd enhanced the adsorption capacity of adsorbates towards Pd, activating the surface of the Pd-NPs and augmenting their catalytic ability.

Key words: ultrasonic irradiation; template; Pd; methanol; electrocatalysis; catalysis technology

直接甲醇燃料电池 (DMFC) 具有高效率、高电动势、低温运行、低污染物排放等优点, 已成为手机充电器、LED、传感器等固定式和便携式微型

电器的电源^[1-2]。Pt 基催化剂对各种催化反应, 如甲烷重整、水煤气变换反应和电催化反应等具有较高的催化活性和稳定性, 是 DMFC 常用的高效阳极氧

收稿日期: 2024-09-04; 定用日期: 2024-10-28; DOI: 10.13550/j.jxhg.20240674

基金项目: 广东省基础与应用基础研究基金项目 (2022A1515011970); 岭南师范学院科研团队项目 (LT2409)

作者简介: 王艳丽 (1978—), 女, 博士, E-mail: ylwang1998@163.com。联系人: 谭德新 (1977—), 男, 副教授, E-mail: dxin@163.com。

化催化剂^[3], 如 Pt/NbC 和 Cu@Pt/C 在碱性介质中甲醇氧化反应 (MOR) 表现出较好的催化活性^[4-5]。然而, Pt 不但成本高, 且 Pt 基催化剂的活性表面易被阻断, 在 MOR 过程中对 CO 有毒中间体的敏感性较高, 导致电催化效率较低和严重的活性损失, 从而阻碍了 DMFC 的商业化发展^[2-4]。因此, 为提高阳极催化剂的催化性能, 掺杂少量 Pt 或者使用相对廉价非 Pt 基催化剂是有效的途径之一^[3]。

相较于 Pt, Pd 在地球上含量较高, 其具有较高的催化性能和更好的对 CO 中毒的耐受性, 在催化领域备受关注^[6]。在碱性介质中, Pd 比 Pt 表现出更加优良的稳定性和催化活性, 因此, Pd 被认为是克服上述 Pt 催化问题的 Pt 替代品^[7]。研究表明, 缺陷工程作为暴露催化剂活性位点的有效方法, 能够有效调节催化剂的表面结构, 从而调控催化过程产生的中间体的吸附和反应速率, 改进催化剂的催化活性, 因此, 通过制造缺陷来改进电催化剂的催化性能应该被重视^[8]。富缺陷 Pd 纳米催化剂的获得可以采用不同的制备方法和后处理进行调控, 通过创造表面缺陷, 增强催化剂的活性和稳定性, 改进其作为电催化剂的催化性能。目前, 制备 Pd 基电催化剂的方法主要有物理法 (如超声处理法^[9])、化学法 (如共沉淀法^[10]、模板法^[11]) 和光化学法 (如原位光合成法^[12]) 等。其中, 模板法不仅可以基于各种模板的空间限制来控制合成纳米材料的尺寸、形态和结构, 还可以防止纳米材料的团聚, 而成为制备纳米材料的有效方法^[13]。模板法分为硬模板法和软模板法, 表面活性剂是软模板法中最常见的模板。PETRIEV 等^[14]开发了一种简单的一步法, 通过控制氯离子比例和十六烷基三甲基氯化铵 (CTAC) 的浓度, 在 Pd-23% Ag 合金薄膜 (薄膜表面的功能层中 Ag 元素的质量百分比为 23%) 表面制备了具有可控形貌的五孪晶 Pd 纳米星, 其中有 60% 的纳米颗粒大小为 150~175 nm。所制备的 Pd 纳米星对甲醇正向扫描氧化峰的电流强度 (I_f) 与负向扫描氧化峰的电流强度 (I_b) 之比高达 4.3, 表现出良好的抗中毒性及长期稳定性。这些良好的催化性能可归因于氯离子与合金薄膜表面的结合, 引发了孪晶缺陷的生长, 在生长阶段可观察到明显的盘状缺陷以及从其中心生长出的 5 个双锥体的缺陷结构, 这些都优化了纳米颗粒的催化活性。

本文拟在水/无水乙醇体系下构建十二烷基硫酸钠 (SDS) 球形胶束软模板, 以 $\text{Pd}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 为原料, 采用超声辐射技术制备了富缺陷 Pd 纳米粒子 (Pd-NPs), 并在碱性介质中, 以其为电催化剂, 测试其对 MOR 的电催化性能。以期 DMFC 用高效阳极氧化 Pd 基催化剂的制备提供参考。

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

二水合硝酸钯 [$\text{Pd}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, 质量分数 99.9%]、无水乙醇 ($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$)、甲醇 (CH_3OH)、商业 Pd/C (Pd 负载量 30%)、Nafion 溶液 (质量分数 0.1%), AR, 上海阿拉丁生化科技股份有限公司; 抗坏血酸 (AA), AR, 广州化学试剂厂; 十二烷基硫酸钠 (SDS)、碘 (I_2), AR, 广东光华科技股份有限公司; 碘化钾 (KI), AR, 天津市大茂化学试剂厂; 去离子水, 四川优普超纯科技广东分公司。

Scientz-II D 型超声波细胞粉碎机, 宁波新芝生物科技股份有限公司; T9 型双光束紫外-可见分光光度计 (UV-Vis)、XD-3 型粉末 X 射线衍射仪 (XRD), 北京普析通用仪器有限责任公司; JEOL-2010 型透射电子显微镜 (TEM)、JEOL-2100F 型高分辨率透射电子显微镜 (HRTEM), 日本 JEOL; Nexsa G2 型 X 射线光电子能谱仪 (XPS), 美国 Thermo Fisher Scientific 公司; CHI760E 型电化学工作站, 上海辰华仪器有限责任公司。

1.2 制备方法

将 $\text{Pd}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (7.00 mg, 0.026 mmol)、AA (18.5 mg, 0.11 mmol)、SDS (6.92 g, 23.99 mmol) 加入到装有 50 mL $V(\text{无水乙醇}): V(\text{水})=1:4$ 混合溶剂的圆底烧瓶中。反应前通氮气 15 min, 反应温度控制为 12 °C, 采用超声波细胞粉碎机超声 (功率为 500 W) 处理 90 min, 得到黑色悬浊液, 依次用去离子水、无水乙醇离心洗涤各 3 次, 于 38 °C 真空干燥 48 h, 即得到球形的 Pd 纳米粒子, 记为 Pd-NPs。

1.3 表征和测试

UV-Vis 测试: 采用紫外-可见分光光度计测定其 UV-Vis 谱图。TEM 和 HRTEM 测试: 工作电压 200 kV。XRD 测试: 靶材 Cu, 管电压 40 kV, 管电流 40 mA, K_α 射线 ($\lambda=0.1541$ nm), 扫描速率 8 (°)/min, 扫描范围 35°~90°。XPS 测试: Al K_α 射线源 ($h\nu=1486.7$ eV), 并以 C 1s (284.8 eV) 为基准对数据进行校正。

1.4 SDS 的临界胶束浓度 (CMC) 测定

采用紫外光谱法测定 SDS 在 $V(\text{无水乙醇}): V(\text{水})=1:4$ 混合溶剂中的 CMC 值。首先以 I_2 为显色剂, 将 I_2 和 KI 等物质的量混合后, 加入 $V(\text{无水乙醇}): V(\text{水})=1:4$ 的混合溶剂稀释后, 得到浓度为 0.004 mol/L 的 I_3 溶液; 然后准确称取 SDS, 用 $V(\text{无水乙醇}): V(\text{水})=1:4$ 的混合溶剂稀释成浓度为 0.008 mol/L 的 SDS 溶液; 取 15 mL SDS 溶液分别加入 0.35、0.40、0.50、0.80、1.00 mL I_3 溶液, 然后用混合溶剂定容至 25 mL, 得到不同浓度的 I_3 /SDS 混合溶液。以 $V(\text{无水乙醇}): V(\text{水})=1:4$ 混合溶剂为

参比,先对浓度为 0.056 mmol/L 的 I_3^- /SDS 混合溶液进行 UV-Vis 吸收光谱扫描,确定该溶液的最大吸收峰波长 ($\lambda_{\max}$),再在该参数下,对剩余的 I_3^- /SDS 混合溶液进行光谱扫描,以吸光度为纵坐标、溶液中 I_3^- 浓度为横坐标,绘制工作曲线,确定显色剂的最佳浓度。

将 0.2 mL 浓度为 0.004 mol/L 的 I_3^- 溶液与不同体积的 SDS 溶液混合均匀,然后用 $V(\text{无水乙醇}):V(\text{水})=1:4$ 混合溶剂定容至 10 mL,测定不同浓度 SDS 的 I_3^- /SDS 溶液的 UV-Vis 吸收光谱,并记录每个最大吸收峰对应的波长 ($\lambda_{\max}$) 和吸光度,以 $\lambda_{\max}=225\text{ nm}$ 处对应的吸光度对 SDS 浓度作图,绘制吸光度-SDS 浓度工作曲线,曲线转折点处的浓度即为 SDS 在 $V(\text{无水乙醇}):V(\text{水})=1:4$ 混合溶剂中的 CMC 值。

1.5 电化学性能测试

室温下,使用电化学工作站进行电化学性能测试。采用 Pt 丝为对电极,饱和甘汞电极 (SCE) 为参比电极,玻碳电极 (GCE, 几何表面积为 $7.10\times 10^{-2}\text{ cm}^2$) 为工作电极的三电极体系。取 3 μL 质量浓度为 1 g/L 的 Pd-NPs 乙醇悬浮液滴到干燥的 GCE 表面,待溶剂蒸发后,覆盖 3 μL 的 Nafion 溶液,即得 Pd-NPs 修饰电极。电化学测试全程通入 N_2 。

循环伏安 (CV) 测试:在饱和 N_2 的 1.0 mol/L 的 KOH 溶液 (或浓度均为 1.0 mol/L 的 KOH 和 CH_3OH 混合溶液) 中进行,电压 $-1.0\sim 0.3\text{ V}$,扫描速率 50 mV/s。并按下式计算催化剂的质量活性 (单位 A/g) 和比活性 (单位 mA/cm^2)。

$$\text{质量活性} = I/m \quad (1)$$

$$\text{比活性} = I/(m \times \text{ECSA} \times 10) \quad (2)$$

式中: I 是电流, μA ; m 是 Pd-NPs 质量, 3 μg ; ECSA 为电化学活性表面积, m^2/g 。

MOR 的计时电流 (CA) 测试:在饱和 N_2 的浓度均为 1.0 mol/L 的 KOH 和 CH_3OH 混合溶液中进行,电压 -0.3 V ,持续 3600 s。

2 结果与讨论

2.1 表征结果分析

2.1.1 TEM 和 HRTEM 分析

图 1 为 Pd-NPs 的 TEM 图。

从图 1 可以看出,除个别细小粒子和团聚体外, Pd-NPs 呈类球状,颗粒粒径为 $(21.7\pm 3.6)\text{ nm}$,分散性较好。图 1a 虚线框中,有的 Pd-NPs 颗粒边缘清晰可见,形状较为规整,但也有个别粒子生长不完整。电子衍射图显示 4 个明亮的同心环,可知金属 Pd 具有面心立方结构,其散射环分别对应于 (111)、(200)、(220)、(311) 晶面。通过 HRTEM 观察, Pd

纳米晶体呈六方形状,且具有明显的孪晶结构,6 个孪晶平面从中心轴向外辐射 (图 1b),表明部分制备的 Pd-NPs 还存在二十面体形态 (图 1b 插图) [15]。

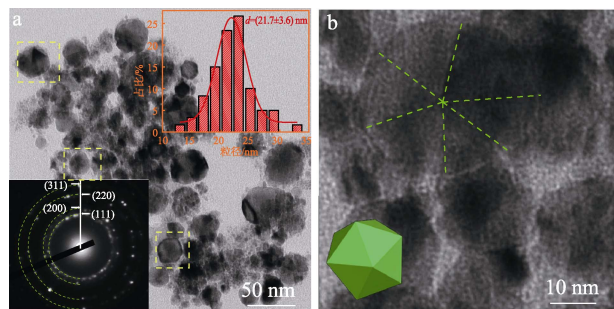


图 1 Pd-NPs 的低倍率 TEM 图 (a, 内图为粒径分布图和选区电子衍射图) 和高倍率 TEM 图 (b)

Fig. 1 Low-magnification TEM image (a, the insets are particle size distribution histogram and selected area electron diffraction) and high-magnification TEM image (b) of Pd-NPs

2.1.2 XRD 分析

图 2 为 Pd-NPs 的 XRD 谱图。

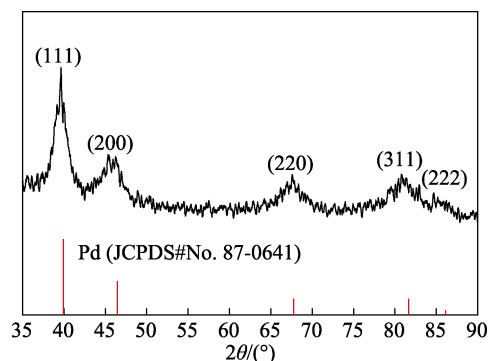


图 2 Pd-NPs 的 XRD 谱图

Fig. 2 XRD pattern of Pd-NPs

从图 2 可以看出,在 $2\theta=39.6^\circ$ 、 45.4° 、 67.6° 、 80.9° 和 84.6° 处出现 5 个衍射峰,同 Pd 标准卡片 (JCPDS No. 87-0641) 吻合,分别对应 Pd(111)、(200)、(220)、(311) 和 (222) 晶面,表明制备得到了面心立方金属 Pd。其中, Pd(111) 晶面占有主导作用,即优先取向的生长方向 [16]。

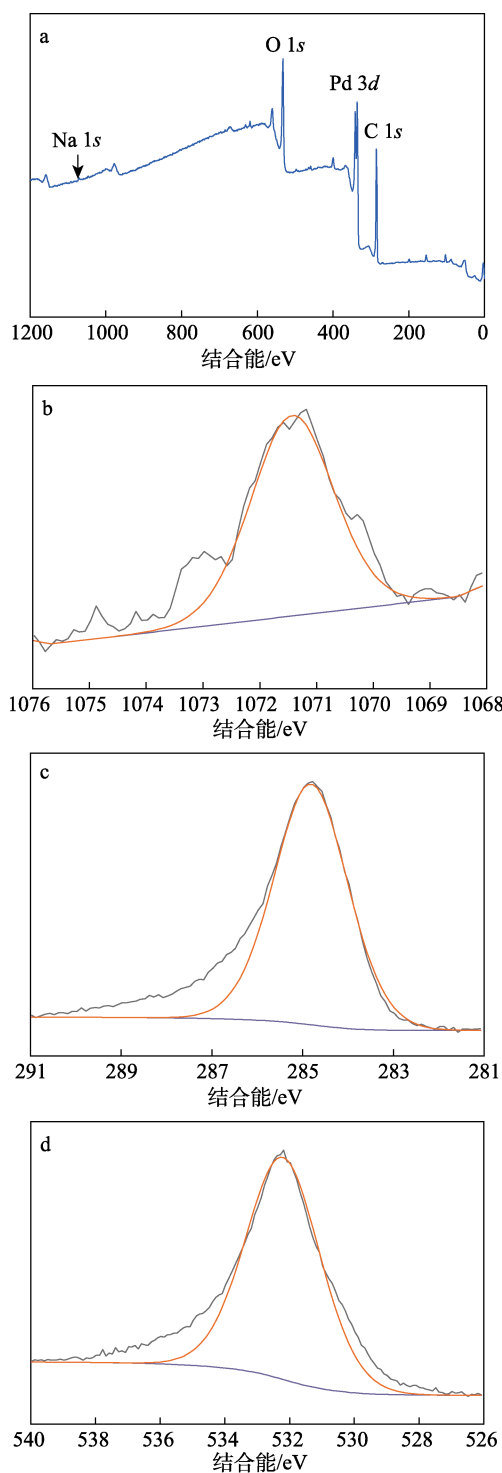
2.1.3 XPS 分析

图 3 为 Pd-NPs 的 XPS 谱图。

从图 3a 的 Pd-NPs 的 XPS 全谱图可以看出, Pd-NPs 含有 Na、C、O、Pd 元素。图 3b~d 分别对应 Na 1s、C 1s、O 1s 高分辨 XPS 谱图,其结合能分别为 1071.43、284.83、532.27 eV。

从图 3e 的 Pd 3d 高分辨 XPS 谱图可以看出,结合能 335.28 和 340.60 eV 的特征峰分别对应于 Pd^0 的 Pd $3d_{5/2}$ 和 Pd $3d_{3/2}$; 结合能 337.25 和 342.63 eV 的两个特征峰均归属于 Pd^{2+} 的 Pd $3d_{5/2}$ 和 Pd $3d_{3/2}$ 。与

金属 Pd^0 (335.10 eV) 相比, Pd-NPs 的 Pd $3d_{5/2}$ 结合能为 335.28 eV, 呈现 0.18 eV 的正向偏移, 表明 Pd 周围的化学环境发生了改变。这可能是因为, Pd 与其他原子配位, 失去电子, 降低了 Pd 周围的电子云密度, 使其结合能发生了正偏移, 进一步表明了 Pd 与 SDS 是通过化学键结合, 这将有利于 Pd 基电催化剂的分散和稳定。根据 d 波段理论, Pd 的 d 波段中心向上移动可以提高吸附物对 Pd 的吸附能力, 从而激活催化剂表面, 有助于提高其催化能力^[17]。



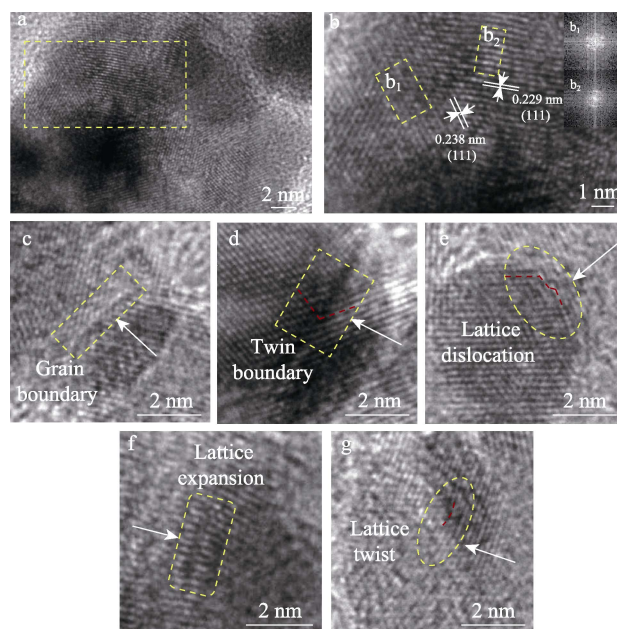
a—XPS 全谱; b—Na 1s 高分辨谱图; c—C 1s 高分辨谱图; d—O 1s 高分辨谱图; e—Pd 3d 高分辨谱图

图 3 Pd-NPs 的 XPS 谱图

Fig. 3 XPS spectra of Pd-NPs

2.1.4 HRTEM 分析

图 4 为 Pd-NPs 的 HRTEM 图。



a—TEM 图; b—FFT 分析; c—晶界; d—孪晶界; e—晶格错位; f—晶格膨胀; g—晶格扭曲

图 4 Pd-NPs 的 HRTEM 图

Fig. 4 HRTEM images of Pd-NPs

从图 4 可以看出, Pd-NPs 有两组晶格条纹, 其晶面间距分别为 0.229 和 0.238 nm (图 4a、b), 归属于面立方 Pd(111)晶面, 相对于 Pd 标准卡片 (JCPDS No. 87-0641) 中 Pd(111)晶面的 0.228 nm 标准值, 0.238 nm 明显增大, 这是由于, Pd 纳米粒子的晶格扩张可提高 Pd 基电催化剂的催化活性和稳定性^[18]。此外, 晶格条纹取向并不规则, 说明这些晶体是多晶而非单晶结构。傅里叶转换 (FFT) 分析 (图 4b) 清楚地表明, 存在两组不同的衍射点, 即这两个区域具有不同的晶体取向。图 4c~d 展示了晶界现象, 其中图 4d 为孪晶界。这些存在于催化剂表

面的晶界,可以改进纳米 Pd 的催化活性^[19]。另外,还可以观察到晶格错位(图 4e)、晶格膨胀(图 4f)和晶格扭曲(图 4g)等系列缺陷。这些缺陷是暴露的高活性位点,均是催化剂获得良好性能的主要原因^[20]。

2.2 形成机理探讨

图 5a 为 SDS/I₃混合溶液的吸光度-I₃浓度关系图;图 5b 为不同 SDS 浓度的 SDS/I₃混合溶液的 UV-Vis 吸收光谱;图 5c 为不同浓度 SDS 的 SDS/I₃混合溶液在 $\lambda_{\max}=225$ nm 处对应的吸光度与 SDS 浓度的关系图。

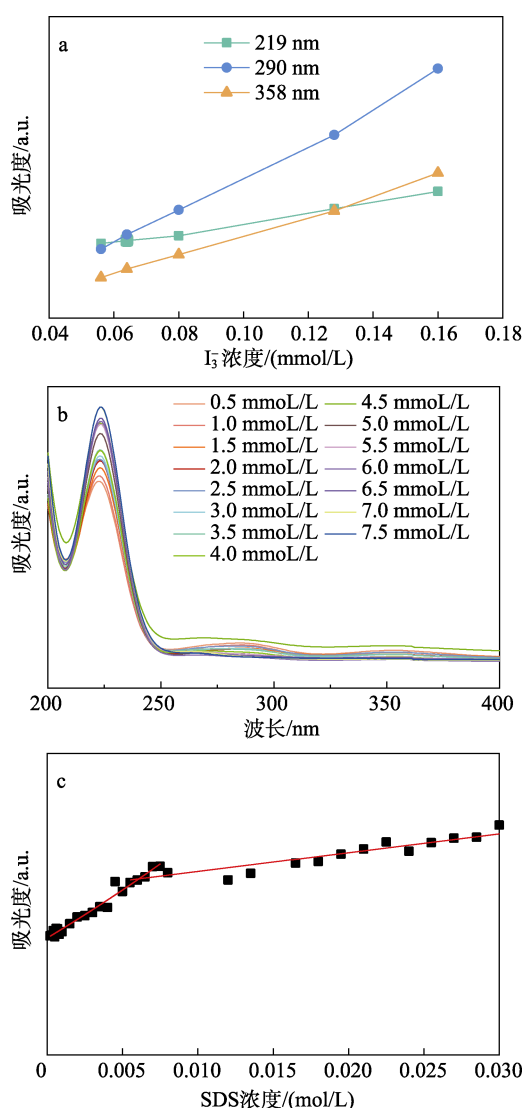


图 5 I₃/SDS 混合溶液吸光度与 I₃浓度的关系 (a); 不同 SDS 浓度 SDS/I₃混合溶液的 UV-Vis 吸收光谱 (b); SDS/I₃混合溶液吸光度与 SDS 浓度的关系 (c)

Fig. 5 Relationship between absorbance of I₃/SDS mixed solutions and I₃ concentration (a); UV-Vis absorption spectra of SDS/I₃ mixed solutions with different concentrations of SDS (b); Relationship between absorbance of SDS/I₃ mixed solutions and SDS concentration (c)

从图 5a 可以看出,随着 I₃溶液浓度的增大,混

合溶液的吸光度不断增大。从图 5b 可以看出,选用终浓度为 0.08 mmol/L 的 I₃溶液,不同浓度 SDS 的 SDS/I₃混合溶液在 225 nm 波长处都出现最大吸收峰。

从图 5c 可以看出,随着 SDS 浓度的增大,溶液的吸光度呈现增大的趋势,由实验数据拟合曲线表明,拐点处 CMC 浓度为 0.006 mol/L,即 SDS 在该体系下的 CMC 值为 0.006 mol/L。

表面活性剂在超过 CMC 条件下,可自缔合产生各种纳米聚集体,如球形胶束、蠕虫状胶束、囊泡和微乳液^[21]等。在乙醇/水/SDS 体系中,促成胶束形成的主要原因是,疏水烃链的憎水作用导致憎水基团为避免与水分子的直接接触而有自发聚集的倾向;乙醇体积分数为 20%的乙醇/水溶剂中,水分子的 OH⁻之间以及水分子和乙醇之间的氢键增强,形成笼形结构^[22],削弱了表面活性剂烃基尾部的疏水水化作用^[23];同时,乙醇强烈吸附在胶束表面,使胶束界面上结构水减少,因此,水与 SDS 的烃链部分生成的氢键几乎全部消失,导致表面活性剂的无序度增加, $\Delta S > 0$,这有利于胶束化^[24]。因此,SDS 浓度远大于 CMC 时,SDS 则会自组装,经成核、聚集形成小的团簇、小的团簇融合 3 个过程,最终形成球形胶束^[25-26]。

在 $V(\text{无水乙醇}):V(\text{水})=1:4$ 混合溶剂中 SDS 浓度为 0.48 mol/L 时(即 CMC 值的 80 倍),SDS 能自发生成球状胶束。SDS 胶束通过疏水效应引起的增溶作用以及通过化学键结合,将 Pd²⁺集中在中心,在 SDS 胶束内部制备出 Pd 纳米粒子。在超声辐照下,反应体系会产生局部的高温高压环境,此环境下高温回流 SDS 分子。YANG 等^[27]研究发现,反应开始时,SDS 分子将释放出一小部分的还原剂正十二醇,SDS 同时充当还原剂和保护剂。SDS 原位生成正十二醇增加了疏水性,疏水性物质的存在增强了亲水性 Pd 簇的聚集,导致粒子核心尺寸的增加。反应式如下:



同时,反应体系中还加入了 AA。SDS、水和乙醇在超声作用下产生了少量的还原性自由基,而 AA 还原性很强,是一种天然存在的重要抗氧化剂,它独特的五元环中存在的共轭双键,很容易捕获自由基,与其结合生成抗坏血酸阴离子自由基,进一步将 Pd²⁺还原为 Pd⁰^[28]。上述过程如图 6 所示。值得一提的是,随着反应时间的增长,SDS 分解生成大量的正十二醇,导致体系逐渐变成微乳液,直至最后形成水相和油相,该过程中还存在相转移过程,即

亲水性 Pd 纳米粒子被十二醇或少量由十二醇氧化成的月桂酸携带到油相中, 使之转变成疏水性的 Pd 纳米颗粒。同时, Pd 纳米颗粒在微乳液形成前被 SDS 胶束包围, 随着反应时间的增长, SDS 被大量消耗,

而月桂酸的羧酸基团与纳米粒子的表面发生作用, 在十二醇中形成反胶束, 使 Pd 纳米颗粒被保护, 免于聚集, 促使疏水性 Pd 纳米颗粒具有较好的分散性^[29], 这与 TEM 表征结果一致 (图 1)。

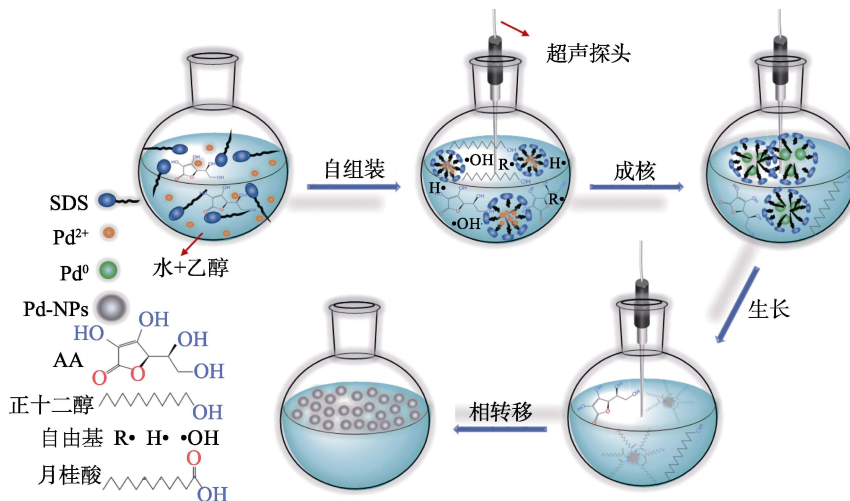


图 6 Pd-NPs 在水/乙醇/SDS 体系下的形成机理示意图

Fig. 6 Schematic diagram of formation mechanism of Pd-NPs in water/ethanol/SDS system

2.3 Pd-NPs 的电催化性能分析

图 7 为 Pd-NPs 和商业 Pd/C 在 1.0 mol/L 的 KOH 溶液中的 CV 曲线。

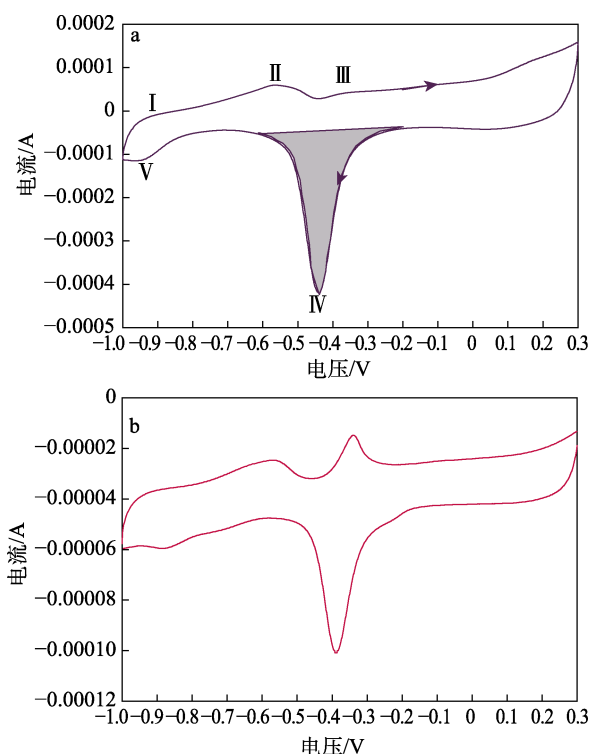
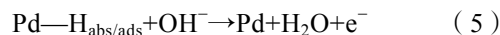


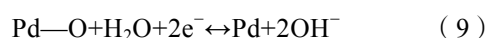
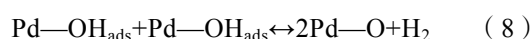
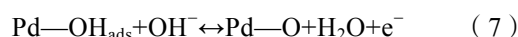
图 7 Pd-NPs (a) 和商业 Pd/C (b) 在 1.0 mol/L 的 KOH 溶液中的 CV 曲线

Fig. 7 CV curves of Pd-NPs (a) and commercial Pd/C (b) in 1.0 mol/L KOH solution

从图 7 可以看出, Pd-NPs 的 CV 曲线出现了 3 个阳极峰 (图 7a), 对应于 Pd-NPs 修饰电极表面发生的不同电化学过程。其中, $-0.95 \sim -0.86$ V 范围内的第 1 个阳极峰 I 是吸收和吸附的氢的氧化产生的^[30], 如式 (5) 所示。



在 $-0.45 \sim -0.25$ V 范围内存在第 3 个阳极峰 III, 这是由于在电极表面形成 PdO。尽管这种氧化过程的机理尚不清楚, 但普遍认为, OH^- 首先在氧化物形成的初始阶段被化学吸附, 然后它们在较高电势下转化成更高价态的氧化物^[30], OH^- 的吸附 [式 (6)] 起始于与 Pd 氧化起始电位相隔较远的负电位 [式 (7) 和 (8)], 在 -0.56 V 附近与氢解吸峰 (峰 II) 部分重叠^[30]。负向扫描时, 在 -0.43 V 附近的阴极峰 IV 对应于先前正向扫描中形成的 PdO 的还原 [式 (9)]。而在 -0.90 V 处的阴极峰 V 可归因于氢的吸收和吸附^[31]。



通过测定 PdO 还原时的库仑电荷 (Q) 来确定电化学活性表面积 (ECSA)。

$$\text{ECSA} = Q / (m \times C \times v) \quad (10)$$

式中: Q 是 PdO 还原时的库仑电荷, 可通过对 PdO

的还原峰进行面积积分来确定; m 是 Pd-NPs 的质量 ($3 \mu\text{g}$); C 是还原 PdO 单层所需的电荷 ($424 \mu\text{C}/\text{cm}^2$); v 是扫描速率 (50 mV/s)^[32]。ECSA 数值大小是判断催化剂电催化活性优劣的一个重要参数。由图 7a 阴影部分积分面积得出, Pd-NPs 的 ECSA 是 $62.42 \text{ m}^2/\text{g}$, 是商业 Pd/C ($28.72 \text{ m}^2/\text{g}$) 的 2.17 倍。结果表明, Pd-NPs 在催化过程中具有较高的 ECSA 值和较好的电催化活性, 证实 Pd-NPs 暴露出较多的催化活性位点^[33]。

图 8a~c 为 Pd-NPs 和商业 Pd/C 在浓度均为 1.0 mol/L 的 KOH 和 CH_3OH 混合溶液中的 CV 曲线。

比较图 7a 和图 8a 可以看出, 在 KOH 和 CH_3OH 混合溶液中, 商业 Pd/C 和 Pd-NPs 对甲醇氧化都表现出明显的活性。

Pd-NPs 的 MOR 电流在 -0.78 V 时开始流动, 当电压 $> -0.67 \text{ V}$ 后显著增加, 这是 $\text{Pd}-\text{OH}_{\text{ads}}$ 开始形成的电势 (图 8a)。因为双功能效应会导致 MOR 电流密度的增加, 即 Pd 原子表面解离吸附的甲醇分子与相邻 Pd 原子上形成的 OH_{ads} 偶联, 加速了 MOR 过程^[34-35]。

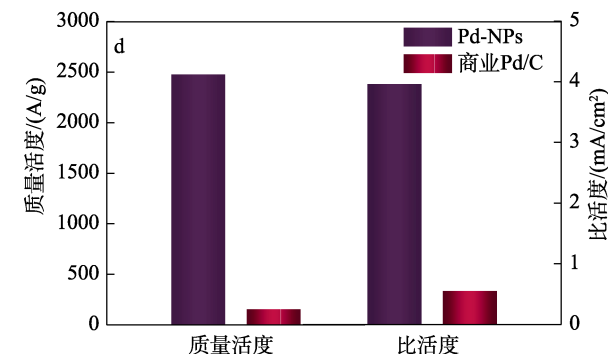
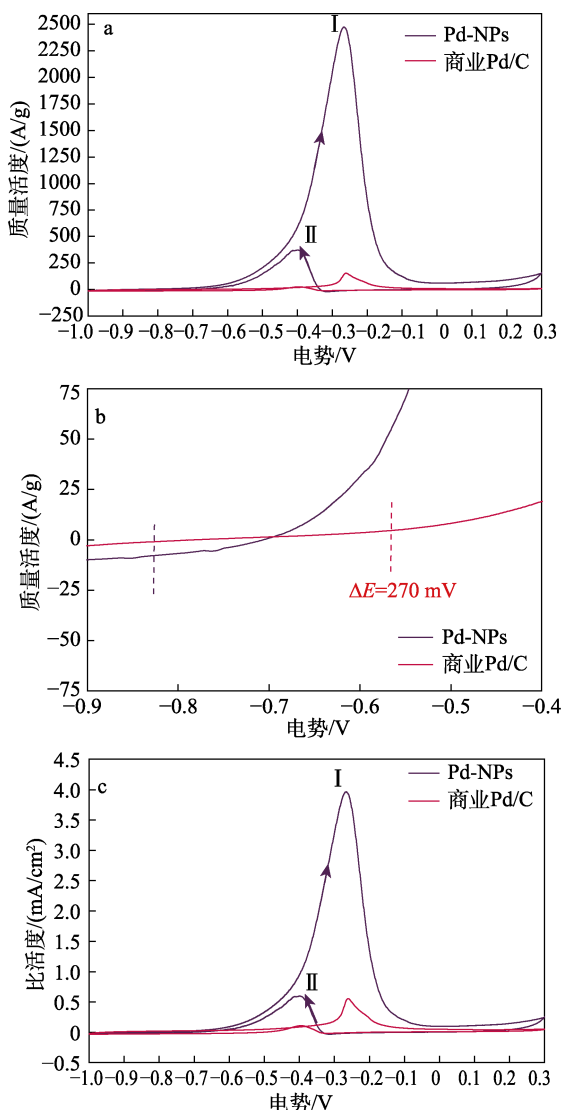


图 8 Pd-NPs 和商业 Pd/C 在浓度均为 1.0 mol/L 的 KOH+ CH_3OH 混合溶液中的 CV 曲线 (a); (a) 的局部放大图 (b); ECSA 归一化后的比活性曲线 (c); Pd 质量归一化后的质量活度和 ECSA 归一化后的比活性柱状图 (d)

Fig. 8 CV curves of Pd-NPs and commercial Pd/C in 1.0 mol/L KOH+ 1.0 mol/L CH_3OH solution (a); CV curves magnified from (a) (b); Specific activity curves after ECSA normalization (c); Histogram of mass activity after mass normalization of Pd and specific activity after normalization of ECSA (d)

从图 8a 可以看出, 在甲醇氧化反应的正向和反向扫描过程中, 曲线出现了两个明显的氧化峰。正向扫描氧化峰 I 的出现与甲醇直接氧化有关, 反向扫描氧化峰 II 的出现与 CO 等中间物种的氧化有关。正向扫描氧化峰的质量活性 (I_f) 与反向扫描氧化峰的质量活性 (I_b) 的比值 (I_f/I_b) 越大, 则该催化剂抗中毒性越好^[33]。与商业 Pd/C 催化剂 ($I_f/I_b=6.06$) 相比, Pd-NPs 的 $I_f/I_b=6.64$, 表明 Pd-NPs 的抗毒性较好。

从图 8b 可以看出, 与商业 Pd/C 催化剂 (-0.56 V) 相比, Pd-NPs 初始电压 (-0.83 V) 负移 270 mV , 在碱性介质中对甲醇电催化的初始电流电位较低。

从图 8a 的 Pd 质量归一化 CV 曲线可以看出, Pd-NPs 峰值 I 质量活性高达 2474 A/g , 是商业 Pd/C 催化剂 (153 A/g) 的 16 倍。

从图 8c 的 ECSA 归一化 CV 曲线计算 Pd-NPs 和商业 Pd/C 催化剂的比活性可以看出, Pd-NPs 和商业 Pd/C 催化剂的峰值 I 比活性分别为 3.96 和 $0.55 \text{ mA}/\text{cm}^2$ 。与商业 Pd/C 相比, Pd-NPs 表现出优异的质量活度和比活性 (图 8d), 说明 Pd-NPs 对甲醇氧化的催化性能较好。

图 9a、b 分别为 Pd-NPs 和商业 Pd/C 在 1.0 mol/L 的 KOH 和 1.0 mol/L 的 CH_3OH 的混合溶液中的循环 CV 曲线, 可以看出, 随着循环圈数的增加, Pd-NPs 和商业 Pd/C 的质量活性均下降。

图 9c、d 分别为每 100 圈循环后的归一化正向扫描峰值质量活度的变化趋势和 500 圈循环后的质

量活度保留率。可以看出, 经过 500 圈循环后, Pd-NPs 的质量活度为 2028 A/g, 质量活度保留率为 82%, 损失了 18%; 而商业 Pd/C 催化剂的质量活度为 90 A/g, 质量活度保留率为 59%, 损失了 41%。

与近年来报道的 Pd 基电催化剂 (表 1) 相比, 本文制备的 Pd-NPs 呈现出较高的质量活度和较低的质量活度损失, 表明在 KOH 溶液中对甲醇的电催化具有良好的耐久性^[36]。

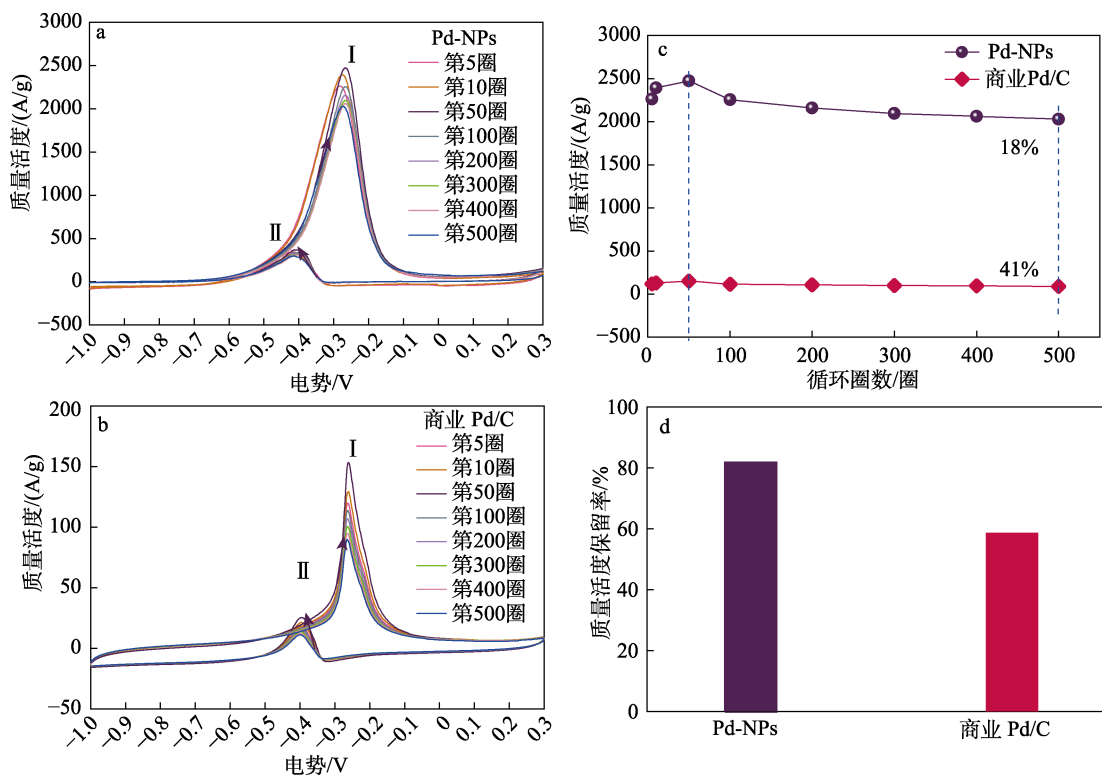


图 9 Pd-NPs (a) 和商业 Pd/C (b) 在浓度均为 1.0 mol/L 的 KOH 和 CH₃OH 混合溶液中循环 500 圈的 CV 曲线; 每 100 圈循环后的归一化正向扫描峰值质量活度的变化趋势 (c); 500 圈循环后的质量活度保留率 (d)

Fig. 9 CV curves of Pd-NPs (a) and commercial Pd/C (b) for 500 cycles in 1.0 mol/L KOH+1.0 mol/L CH₃OH solution; Change trend of normalized forward scanning peak mass activity after every 100 cycles (c); Mass activity retention rate after 500 cycles (d)

表 1 Pd-NPs 与近年报道的 Pd 基催化剂对甲醇电氧化性能比较

Table 1 Comparison between Pd-NPs and Pd-based catalysts reported in recent years for methanol electrooxidation

催化剂	催化条件	ECSA/(m ² /g)	比活度/(mA/cm ²)	质量活度/(A/g)	质量活度损失率/%	参考文献
Pd ₅ Mo/rGO	NaOH(0.5)+CH ₃ OH(1.0)	43.06	3.42	1473	57.80	[36]
GO/PtPd NFs	KOH(1.0)+CH ₃ OH(0.5)	38.02	2.59	—	—	[37]
PdFe NCs	KOH(1.0)+CH ₃ OH(1.0)	31.90	3.40	1075.50	43.70	[38]
PdTe ₂ nanosheets	KOH(1.0)+CH ₃ OH(1.0)	44.40	3.46	1566.40	—	[39]
Pd-MoSe ₂ -rGO	NaOH(0.5)+CH ₃ OH(1.0)	51.81	—	1935	—	[40]
Pd	KOH(1.0)+CH ₃ OH(1.0)	39.80	—	720.20	—	[41]
Pd-NPs	KOH(1.0)+CH ₃ OH(1.0)	62.42	3.96	2474	18	本文

注: 扫描速率为 50 mV/s; 催化条件中, NaOH、KOH 或 CH₃OH 后面括号中的数字为其各自的浓度 (mol/L); 质量活度损失率为循环 500 圈后测定; “—” 代表文献中无此值。

图 10 为 Pd-NPs 和商业 Pd/C 的 CA 曲线。

从图 10 可以看出, 800 s 前, Pd-NPs 呈现较高的比活度, 这是由于其暴露出较大的表面积; 随后, 比活度迅速下降到较低值, 这是因为, 此时产生了有毒

的中间体物种如一氧化碳 (CO_{ads}), 并大量吸附覆盖在活性位点上, 导致催化剂活性侧中毒失活。但 800 s 后, 中间体在催化剂表面的吸附和氧化达到动态平衡, 逐渐趋于稳定, 比活度缓慢下降并达到催化剂的伪稳态^[36]。

最终在 3600 s 时, Pd-NPs 的比活度为 0.11 mA/cm^2 , 远高于商业 Pd/C 催化剂的 $8.7 \times 10^{-4} \text{ mA/cm}^2$, Pd-NPs 在 CA 测试中始终保持较高的比活度, 表明其在碱性介质中对甲醇电催化氧化具有较高的稳定性。

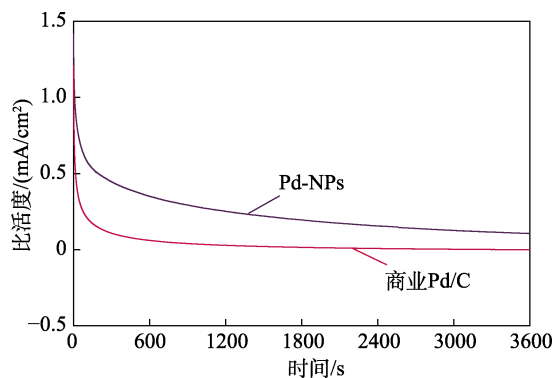


图 10 Pd-NPs 和商业 Pd/C 的 CA 曲线

Fig. 10 CA curves of Pd-NPS and commercial Pd/C

3 结论

本文以 $\text{Pd}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 为原料, 在 $V(\text{无水乙醇}) : V(\text{水}) = 1 : 4$ 混合溶剂中构建了十二烷基硫酸钠 (SDS) 胶束模板, 采用超声辐射技术制备了粒径为 $(21.7 \pm 3.6) \text{ nm}$ 的富缺陷 Pd-NPs。Pd 的 d 波段中心向上移动, 提高了吸附物对 Pd 的吸附能力, 从而激活催化剂表面, 增强其催化能力。

本文制备的富缺陷 Pd-NPs 对 MOR 展现了优越的电催化活性、抗中毒性和稳定性, 质量活度高达 2474 A/g , 比活度为 3.96 mA/cm^2 , 远高于商业 Pd/C 催化剂 (153 A/g 和 0.55 mA/cm^2), 可以为设计低廉高效的 MOR 电催化剂提供新思路。

参考文献:

- [1] GONG L Y, YANG Z Y, LI K, *et al.* Recent development of methanol electrooxidation catalysts for direct methanol fuel cell[J]. *Journal of Energy Chemistry*, 2018, 27(6): 1618-1628.
- [2] ALIAS M S, KAMAMRUDIN S K, ZAINOUDIN A M, *et al.* Active direct methanol fuel cell: An overview[J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2020, 45(38): 19620-19641.
- [3] SHARMA H, BISHT A, SETHULAKSHMI N, *et al.* Catalysis by substituted platinum (ionic Pt) catalysts[J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2024, 51: 748-768.
- [4] AJENIFUJAH O T, NOURALISHAHI A, CARL S, *et al.* Platinum supported on early transition metal carbides: Efficient electrocatalysts for methanol electro-oxidation reaction in alkaline electrolyte[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2021, 406: 126670.
- [5] LONG X Y, YIN P, LEI T, *et al.* Methanol electro-oxidation on Cu@Pt/C core-shell catalyst derived from Cu-MOF[J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2020, 260: 118187.
- [6] XING G N, WEI D Y, ZHANG H, *et al.* Pd-based nanocatalysts for oxygen reduction reaction: Preparation, performance, and *in-situ* characterization[J]. *Chinese Journal of Structural Chemistry*, 2023, 42(11): 100021.
- [7] SOUZA F M, PINHEIRO V S, GENTIL T C, *et al.* Alkaline direct liquid fuel cells: Advances, challenges and perspectives[J]. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 2022, 922: 116712.
- [8] ZHANG X T, HUI L, YAN D X, *et al.* Defect rich structure activated 3D palladium catalyst for methanol oxidation reaction[J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2023, 62(40): e202308968.
- [9] SANDHYA K, REDDY G B, AYODHYA D, *et al.* Ultrasound assisted biogenic synthesis of palladium nanoparticles using *Cocculus hirsutus* leaf extract: Antimicrobial, anti-inflammatory and catalytic activities[J]. *Journal of Molecular Structure*, 2024, 1306: 137848.
- [10] HEGDE S, NIZAM A. Magnetically retractable tea extract stabilized palladium nanoparticles for denitrogenative cross-coupling of aryl bromides with arylhydrazines under green conditions: An alternate route for the biaryls synthesis[J]. *Catalysis Communications*, 2024, 187: 106862.
- [11] GUPTA P K, SRIVASTAVA A, VS RANGANATH K. Gemini surfactant-stabilized Pd nanoparticles: Synthesis, characterization, and catalytic application in the reduction and reductive acetylation in the water solvent[J]. *Applied Organometallic Chemistry*, 2023, 37(11): e7251.
- [12] ERMIS S, KAYA K, TOPUZ F, *et al.* *In-situ* and green photosynthesis of PVP-stabilized palladium nanoparticles as efficient catalysts for the reduction of 4-nitrophenol[J]. *Inorganic Chemistry Communications*, 2023, 152: 110626.
- [13] LI J F, ZHU J Y, DONG Z H, *et al.* Nanomaterials derived from a template method for supercapacitor applications[J]. *ChemistrySelect*, 2023, 8(24): e202204487.
- [14] PETRIEV I S, PUSHANKINA P D, ANDREEV G A, *et al.* Mechanisms of formation and shape control of pentagonal Pd-nanostars and their unique properties in electrocatalytic methanol oxidation and membrane separation of high-purity hydrogen[J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2024, 70: 404-413.
- [15] DONG K Y, DAI H Z, PU H K, *et al.* Enhanced electrocatalytic activity and stability of Pd-based bimetallic icosahedral nanoparticles towards alcohol oxidation reactions[J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2023, 48(33): 12288-12298.
- [16] OSONG F J, KALRA S, MILLER R M, *et al.* Synthesis, characterization and antifungal activities of eco-friendly palladium nanoparticles[J]. *RSC Advances*, 2020, 10(10): 5894-5904.
- [17] HONG W, WANG J, WANG E. Synthesis of porous PdAg nanoparticles with enhanced electrocatalytic activity[J]. *Electrochemistry Communications*, 2014, 40: 63-66.
- [18] WANG Y H, ZHU Z Z, XU K, *et al.* Palladium nanobelts with expanded lattice spacing for electrochemical oxygen reduction in alkaline media[J]. *ACS Applied Nano Materials*, 2021, 4(2): 2118-2125.
- [19] YAN D F, LI Y X, HUO J, *et al.* Defect chemistry of nonprecious-metal electrocatalysts for oxygen reactions[J]. *Advanced Materials*, 2017, 29(48): 1606459.
- [20] LI C Z, YUAN Q, NI B, *et al.* Dendritic defect-rich palladium-copper-cobalt nanoalloys as robust multifunctional non-platinum electrocatalysts for fuel cells[J]. *Nature Communications*, 2018, 9(1): 3702.
- [21] SHARMA V K, MITRA S, MUKHOPADHYAY R. Dynamic landscape in self-assembled surfactant aggregates[J]. *Langmuir*, 2019, 35(44): 14151-14172.
- [22] DOLENKO T A, BURIKOV S A, DOLENKO S A, *et al.* Raman spectroscopy of water-ethanol solutions: The estimation of hydrogen bonding energy and the appearance of clathrate-like structures in solutions[J]. *The Journal of Physical Chemistry A*, 2015, 119(44): 10806-10815.
- [23] PLASTININ I V, BURIKOV S A, GOFUROV S P, *et al.* Features of self-organization of sodium dodecyl sulfate in water-ethanol solutions: Theory and vibrational spectroscopy[J]. *Journal of Molecular Liquids*, 2020, 298: 112053.
- [24] SONG G P (宋根萍), GUO R (郭荣). The effects of ethanol on the critical micelle concentration and the aggregation number of SDS micelle[J]. *Journal of Yangzhou Teachers College (Natural Science)* (扬州师院学报: 自然科学版), 1995, 15(4): 31-36.
- [25] ARKHIPOV V P, ARKHIPOV R V, KUZINA N A, *et al.* Study of the premicellar state in aqueous solutions of sodium dodecyl sulfate by nuclear magnetic resonance diffusion[J]. *Magnetic Resonance in Chemistry*, 2021, 59(11): 1126-1133.
- [26] ZHANG J G (张记刚), LIU G (刘刚), CHENG H J (程宏杰), *et al.* Recent progress on molecular dynamics simulation of surfactant self-assemblies[J]. *Fine Chemicals (精细化工)*, 2019, 36(9): 1748-1756.

- [27] YANG C C, WAN C C, WANG Y Y. Synthesis of Ag/Pd nanoparticles *via* reactive micelles as templates and its application to electroless copper deposition[J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2004, 279(2): 433-439.
- [28] LI Y (李艳), GONG S L (巩士磊), CHE Y (车影), *et al.* Hydroxyl radical scavenging activity and kinetics of vitamin C[J]. *Chinese Journal of Applied Chemistry (应用化学)*, 2015, 32(8): 948-954.
- [29] WANG W L, WANG Y Y, WAN C C, *et al.* Self-assembly of Pd nanoparticles in dodecanol *in situ* generated from sodium dodecyl sulfate and its potential applications[J]. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 2006, 275(1/2/3): 11-16.
- [30] LIANG Z X, ZHAO T S, XU J B, *et al.* Mechanism study of the ethanol oxidation reaction on palladium in alkaline media[J]. *Electrochimica Acta*, 2009, 54(8): 2203-2208.
- [31] YANG Y Y, REN J, ZHANG H X, *et al.* Infrared spectroelectrochemical study of dissociation and oxidation of methanol at a palladium electrode in alkaline solution[J]. *Langmuir*, 2013, 29(5): 1709-1716.
- [32] SATYANARAYANA M, RAJESHKHANNA G, SAHOO M K, *et al.* Electrocatalytic activity of Pd_{20-x}Ag_x nanoparticles embedded in carbon nanotubes for methanol oxidation in alkaline media[J]. *ACS Applied Energy Materials*, 2018, 1(8): 3763-3770.
- [33] ADAM A M M, DENG M, ZHU A, *et al.* Facile one-step room temperature synthesis of PdAg nanocatalysts supported on multi-walled carbon nanotubes towards electro-oxidation of methanol and ethanol[J]. *Electrochimica Acta*, 2020, 339: 135929.
- [34] TAN D X, WANG Y L, TAN W Y, *et al.* Controlled synthesis of Pd-Ag nanowire networks with high-density defects as highly efficient electrocatalysts for methanol oxidation reaction[J]. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 2023, 667: 131324.
- [35] LAM B T X, CHIKU M, HIGUCHI E, *et al.* Preparation of PdAg and PdAu nanoparticle-loaded carbon black catalysts and their electrocatalytic activity for the glycerol oxidation reaction in alkaline medium[J]. *Journal of Power Sources*, 2015, 297: 149-157.
- [36] LI M Q, SHI J L, GUO X Y, *et al.* PdMo supported by graphene for synergistic boosting electrochemical catalysis of methanol oxidation[J]. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 2023, 928: 117038.
- [37] XU L L, CUI Q Q, ZHANG H, *et al.* Ultra-clean PtPd nanoflowers loaded on GO supports with enhanced low-temperature electrocatalytic activity for fuel cells in harsh environment[J]. *Applied Surface Science*, 2020, 511: 145603.
- [38] XU H, SHANG H Y, WANG C, *et al.* Nanoscale engineering of porous Fe-doped Pd nanosheet assemblies for efficient methanol and ethanol electrocatalyses[J]. *Nanoscale*, 2020, 12(3): 2126-2132.
- [39] LUO J J, JIANG P, WANG D D, *et al.* Electro-exfoliated PdTe₂ nanosheets for enhanced methanol electrooxidation performance in alkaline media[J]. *Chemical Communications*, 2022, 58(30): 4755-4758.
- [40] VENISHETTY S K, KUMMSRI S, KARINGULA S, *et al.* Design and synthesis of Pd decorated rGO-MoSe₂ 2D hybrid network as high performance electrocatalyst toward methanol electrooxidation[J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2023, 48(56): 21487-21498.
- [41] WEI X Y, ZHANG J F, LIU C, *et al.* Ir single atoms doped cuboctahedral Pd for boosted methanol oxidation reaction[J]. *Particle & Particle Systems Characterization*, 2022, 39: 2200013.
- (上接第 2189 页)
- [7] LU Y, LUO Q L, JIA X B, *et al.* Multidisciplinary strategies to enhance therapeutic effects of flavonoids from *Epimedium Folium*: Integration of herbal medicine, enzyme engineering, and nanotechnology[J]. *Journal of Pharmaceutical Analysis*, 2023, 13(3): 239-254.
- [8] BIAN Y L, LIU B, LIANG S, *et al.* Cu-based MOFs decorated dendritic mesoporous silica as tumor microenvironment responsive nanoreactor for enhanced tumor multimodal therapy[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2022, 435: 135046.
- [9] CAI W, WANG J Q, CHU C C, *et al.* Metal-organic framework-based stimuli-responsive systems for drug delivery[J]. *Advanced Science*, 2018, 6(1): 1801526.
- [10] LIANG S, XIAO X, BAI L X, *et al.* Conferring Ti-based MOFs with defects for enhanced sonodynamic cancer therapy[J]. *Advanced Materials*, 2021, 33(18): 2100333.
- [11] WANG C, JIA X D, ZHEN W Y, *et al.* Small-sized MOF-constructed multifunctional diagnosis and therapy platform for tumor[J]. *ACS Biomaterials Science & Engineering*, 2019, 5(9): 4435-4441.
- [12] WANG H, YU D Q, FANG J, *et al.* Renal-clearable porphyrinic metal-organic framework nanodots for enhanced photodynamic therapy[J]. *ACS Nano*, 2019, 13(8): 9206-9217.
- [13] WANG Z, SUN Q Q, LIU B, *et al.* Recent advances in porphyrin-based MOFs for cancer therapy and diagnosis therapy[J]. *Coordination Chemistry Reviews*, 2021, 439: 213945.
- [14] LI C S, YE J, YANG X, *et al.* Fe/Mn bimetal-doped ZIF-8-coated luminescent nanoparticles with up/downconversion dual-mode emission for tumor self-enhanced NIR-II imaging and catalytic therapy[J]. *ACS Nano*, 2022, 16(11): 18143-18156.
- [15] DONG K, ZHANG Y, ZHANG L, *et al.* Facile preparation of metal-organic frameworks-based hydrophobic anticancer drug delivery nanoplateform for targeted and enhanced cancer treatment[J]. *Talanta*, 2019, 194: 703-708.
- [16] CHEN H, YANG J, SUN L, *et al.* Synergistic chemotherapy and photodynamic therapy of endophthalmitis mediated by zeolitic imidazolate framework-based drug delivery systems[J]. *Small*, 2019, 15(47): e1903880.
- [17] SONG M X, XING J X, CAI H, *et al.* Pomegranate-bionic encapsulating horseradish peroxidase using dopamine flexible scaffold-coated multishell porous ZIF-8 to enhance immunochromatographic diagnosis[J]. *ACS Nano*, 2023, 17(11): 10748-10759.
- [18] XU M R, HU Y, DING W P, *et al.* Rationally designed rapamycin-encapsulated ZIF-8 nanosystem for overcoming chemotherapy resistance[J]. *Biomaterials*, 2020, 258: 120308.
- [19] RAMESH J, THILAKAN R C, GOPALAKRISHNAN R M, *et al.* Ginsenoside Rg₅ sensitizes paclitaxel-resistant human cervical-adenocarcinoma cells to paclitaxel and enhances the anticancer effect of paclitaxel[J]. *Genes (Basel)*, 2022, 13(7): 13071142.
- [20] ZHANG G F, LIU X F, ZHANG S, *et al.* Ciprofloxacin derivatives and their antibacterial activities[J]. *European Journal of Medicinal Chemistry*, 2018, 146: 599-612.
- [21] ZHENG H Q, ZHANG Y N, LIU L F, *et al.* One-pot synthesis of metal-organic frameworks with encapsulated target molecules and their applications for controlled drug delivery[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2016, 138(3): 962-968.
- [22] YANG J C, SHANG Y, LI Y H, *et al.* An "all-in-one" antitumor and anti-recurrence/metastasis nanomedicine with multi-drug co-loading and burst drug release for multi-modality therapy[J]. *Chemical Science*, 2018, 9(36): 7210-7217.
- [23] WU Q, NIU M, CHEN X W, *et al.* Biocompatible and biodegradable zeolitic imidazolate framework/polydopamine nanocarriers for dual stimulus triggered tumor thermo-chemotherapy[J]. *Biomaterials*, 2018, 162: 132-143.
- [24] ZHUANG J, KUO C H, CHOU L Y, *et al.* Optimized metal-organic-framework nanospheres for drug delivery: Evaluation of small-molecule encapsulation[J]. *ACS Nano*, 2014, 8(3): 2812-2819.
- [25] LIANG W L, CHENG J L, ZHANG J D, *et al.* pH-responsive on-demand alkaloids release from core-shell ZnO@ZIF-8 nanosphere for synergistic control of bacterial wilt disease[J]. *ACS Nano*, 2022, 16(2): 2762-2773.
- [26] ZHENG Z Y (郑之裕), XIU M T (修梦婷), WANG T (王通), *et al.* Titanium/bismuth oxide nanomaterials for sonodynamic/radiation combined therapy of tumors[J]. *Fine Chemicals (精细化工)*, 2024, 41(12): 2668-2673.
- [27] ZHANG Y N, YANG X G, XU S N, *et al.* Multifunctional dendritic Au@SPP@DOX nanoparticles integrating chemotherapy and low-dose radiotherapy for enhanced anticancer activity[J]. *Molecular Pharmaceutics*, 2023, 20(3): 1519-1530.