ISSN 0250-3301 CODEN HCKHDV

环境科学

(HUANJING KEXUE)

ENVIRONMENTAL SCIENCE

第33卷 第10期

Vol.33 No.10

2012

中国科学院生态环境研究中心 主办

科学出版社 出版

双奖期刊

中华人民共和国新闻出版总署

中国期刊方阵

环境科学
(HUANJING KEXUE)
ENVIRONMENTAL SCIENCE
第33卷 第10期
2012年10月15日

目 次

Pd/CMK-3 的合成、表征及对甲酸的电催化氧化性能研究

还中科[1,2],宗恩敏[1,2],魏丹[1,2],万海勤[1,2],郑寿荣[1,2],许昭怡[1,2]*
(1. 南京大学环境学院,污染控制与资源化研究国家重点实验室,南京 210046; 2. 江苏省机动车尾气污染控制重点实验室,南京 210093)

摘要:以中孔硅 SBA-15 为硬模板、蔗糖为炭源,合成了有序中孔炭 CMK-3,并以此 CMK-3 为载体,采用络合还原法制备了负载量为 20% 的催化剂 Pd/CMK-3. X 射线衍射(XRD)和透射电镜(TEM)的结果表明,CMK-3 孔结构高度有序,呈现二维六方结构,Pd/CMK-3 和 Pd/AC(活性炭)催化剂中 Pd 纳米颗粒分散均匀,平均粒径分别为 4.2 nm 和 4.5 nm; 拉曼光谱测试表明,CMK-3 比活性炭的石墨化程度更高,导电性更强; N_2 吸附/脱附实验表明,CMK-3 具有典型的中孔结构,CMK-3 的最可几孔径为 4.5 nm,显著大于活性炭的 0.54 nm,CMK-3 的 BET 比表面积为1 114 $m^2 \cdot g^{-1}$,大于活性炭的 871 $m^2 \cdot g^{-1}$. 在对甲酸电催化氧化的循环伏安(CV)和计时电流(CA)测试中,Pd/CMK-3 的初始催化活性显著高于 Pd/AC,而两者在 100 s 后的计时电流稳定性则基本相当.

关键词:有序中孔炭;络合还原法; Pd/CMK-3;电催化氧化;甲酸
中图分类号: X703.1 **文献标识码**: A **文章编号**: 0250-3301(2012)10-3479-05

Synthesis, Characterization and Electrocatalytic Performance of Pd/CMK-3 for Formic Acid Oxidation

HUAN Zhong-ke[1,2], ZONG En-min[1,2], WEI Dan[1,2], WAN Hai-qin[1,2], ZHENG Shou-rong[1,2], XU Zhao-yi[1,2]
(1. State Key Laboratory of Pollution Control and Resource Reuse, School of the Environment, Nanjing University, Nanjing 210046, China; 2. Jiangsu Key Laboratory of Vehicle Emissions Control, Nanjing 210093, China)

Abstract: The synthesis of mesoporous carbons CMK-3 was implemented using SBA-15 samples as the hard templates and sucrose as the carbon source. Ordered mesoporous carbon CMK-3 supported palladium catalyst with a loading amount of 20% (Pd/CMK-3) was prepared by a complexing reduction method. XRD and TEM results showed that the *p6mm* hexagonal symmetric pore structures of CMK-3 were highly ordered and the Pd nanoparticles with the average size of 4.2 nm and 4.5 nm were well dispersed on CMK-3 and activated carbon (AC) surfaces respectively. Raman results revealed that CMK-3 presented higher graphitization and a higher electric conductivity than AC. The most probable pore size of CMK-3 was 4.5 nm, which is larger than that of AC(0.54 nm). The BET surface area of CMK-3 was 1 114 $m^2 \cdot g^{-1}$, which was also larger than that of AC(871 $m^2 \cdot g^{-1}$). The mesoporous structure of CMK-3 was also observed. The Pd/CMK-3 catalyst exhibited more excellent initial electrocatalytic activity for formic acid oxidation than Pd/AC by cyclic voltammetry (CV). But the chronoamperometry (CA) demonstrated that the stability of the two catalysts were almost equal after 100 s polarization at 0.2 V (vs. SCE).

Key words: ordered mesoporous carbons; complexing reduction; Pd/CMK-3; electrocatalytic oxidation; formic acid

近年来电化学技术迅速发展,在环境污染物检测、处理方面均有重要的应用[1~3]. 随着经济的快速增长,能源、环境问题日益突出,传统的化石燃料不仅资源有限,且易带来严重的环境问题,而新兴的燃料电池是以电化学为基础发展的一种绿色能源,已被学者广泛研究[4,5]. 其中,直接甲酸燃料电池(direct formic acid fuel cell, DFAFC)由于能量密度大、低温反应等特点受到人们越来越多的关注[6,7].

在燃料电池中,研制具有更高电催化活性的阳极催化剂十分重要. 早期的甲酸燃料电池多以 Pt 为阳极催化剂,其催化氧化甲酸途径为两个平行途径,即“脱氢途径”和“脱水途径”,但后者易产生毒性中间物种而导致催化剂失活[8]. Pd 基催化剂可将甲酸直接氧化为 CO_2,故而是性能更为优越的阳极催化剂[9]. 研究表明,Pd 粒子尺寸越小,催化剂的催化活性越高,因此制备出粒径小且分布均匀的 Pd 基催化剂是研究的热点[10,11]. 在贵金属负载过

收稿日期: 2011-12-29; **修订日期**: 2012-03-12
基金项目: 国家自然科学基金项目(21077050);江苏省自然科学基金项目(BK2010051, BK2010378);科技部国际科技合作项目(2010DFA91910);教育部长江学者和创新团队发展计划项目(IRT1019)
作者简介: 还中科(1987~),男,硕士研究生,主要研究方向为环境催化技术,E-mail:hbf87@163.com
* 通讯联系人,E-mail:zhaoyixu@nju.edu.cn

程中,通过加入 EDTA 或 BDPA 等稳定剂,与 Pd^{2+} 形成络合物,可制备出粒径较小、分布均匀、催化活性较高的 Pd 基催化剂[12~15].

催化剂的活性不仅与贵金属成分有关,还与催化剂的载体密切相关. 以 Vulcan XC-72 或碳纳米管为催化剂载体进行电催化研究,已取得一定的研究成果[16,17]. CMK-3 具有规整的孔道结构、孔径分布窄、比表面积高,在传统催化方面已得到广泛的应用,在电催化领域具有较好的前景[18,19]. 本研究以有序中孔炭 CMK-3 为载体、Pd 为活性组分,采用络合还原法制备 Pd/CMK-3 催化剂,并测试其对甲酸的电催化氧化性能.

1 材料与方法

1.1 实验试剂

三嵌段共聚物 P123 ($EO_{20}PO_{70}EO_{20}$),购自 Aldrich 公司; 盐酸、硫酸、甲酸、乙醇、氢氟酸、EDTA,购自南京化学试剂有限公司; 正硅酸四乙酯、蔗糖,购自国药集团化学试剂有限公司; 氯化钯,购自上海试剂有限公司; 硼氢化钠,购自天津市化学试剂研究所. 以上试剂均为分析纯.

1.2 催化剂的制备

1.2.1 催化剂载体的制备

实验所用催化剂载体为有序中孔炭 CMK-3,以中孔硅 SBA-15 为硬模板合成[20,21]. 以 P123 为模板剂,在 40℃下溶解于 2 $mol\cdot L^{-1}$ 的盐酸溶液中,后加入正硅酸四乙酯,继续搅拌 24 h,将此溶液转移至反应釜中,于 80℃下水热老化,经过滤、烘干、焙烧去除 P123,即得 SBA-15. 将 SBA-15 加入到含有一定比例的蔗糖、浓硫酸、蒸馏水的溶液中,在 100℃和 160℃分别加热 6 h,后进行第二次沉积,并于 N_2 保护中 850℃下炭化,研磨后用 HF 溶液去除模板,并用乙醇及蒸馏水洗涤,100℃下烘干即可. 实验中用作对比的载体为工业用果壳型活性炭(10~24 目,购自承德华净活性炭有限公司),其比表面积约 871 $m^2\cdot g^{-1}$,以微孔为主.

1.2.2 Pd/CMK-3 及 Pd/AC 的合成

实验中采用络合还原法分别在 CMK-3 和活性炭上负载 Pd,该部分参考了 Zhu 等[13]的工作. 称取一定量的 $PdCl_2$ 粉末,加入 EDTA 溶液中,将此混合液于 60℃下保持 40 min,以形成 Pd-EDTA 络合体. 待溶液冷却后,调节溶液 pH 值至 9~10. 加入已制备好的中孔炭 CMK-3 或活性炭,并超声分散,随后加入 $NaBH_4$ 溶液,继续搅拌 1 h. 经过滤、洗涤后,将催化剂于 70℃下真空干燥,得到 Pd(20%)/CMK-3和 Pd(20%)/AC 催化剂.

1.3 催化剂的表征

催化剂的 X 射线衍射(XRD)分析使用 X'TRA 型 X 射线衍射仪(瑞士 ARL 公司),Cu 靶(λ = 1.540 562 nm),操作条件:40 kV、40 mA. 拉曼(Raman)光谱使用 JY HR800 型激光拉曼光谱仪(法国 JY 公司). 催化剂的表面形貌通过 JEM-200CX 型透射电子显微镜(日本 JEOL 公司)测得. N_2 吸附/脱附实验在 ASAP-2020 型比表面积与孔分布分析仪(美国 Micromeritics 公司)上测定.

1.4 电极的修饰与电化学活性表征

电化学测试使用 CHI600D 型电化学分析仪(上海辰华公司)在三电极体系中进行. 其中,工作电极为玻碳电极(GCE,直径 3 mm),对电极为铂丝电极,参比电极为饱和甘汞电极(SCE).

将 5 mg 催化剂与 2.5 mL 超纯水混合,超声分散 30 min 得到充分混合的悬浊液,准确移取 5 μL 此悬浊液到玻碳电极上,待干燥后用微量进样器准确移取 2 μL 5% 的 Nafion 溶液(美国 Dopont 公司)到电极表面,继续干燥即可. 以上可保证电极表面 Pd 负载量相等,为 28 $\mu g\cdot cm^{-2}$,便于电催化活性的比较.

电化学测试采用循环伏安法(CV)和计时电流法(CA)进行,电解液为 0.5 $mol\cdot L^{-1}$ H_2SO_4 + 0.5 $mol\cdot L^{-1}$ HCOOH 溶液. 其中,循环伏安测试的扫描速率为 50 $mV\cdot s^{-1}$. 实验前均通高纯 N_2 除氧,实验温度保持在 25℃ ±2℃,电位数据均相对于饱和甘汞电极.

2 结果与讨论

2.1 催化剂的 X 射线衍射

硬模板 SBA-15 和中孔炭 CMK-3 的 XRD 图谱如图 1 所示. SBA-15 的 XRD 图在 2θ 为 0.97°、1.67°、1.94°上显示出尖锐的衍射峰,分别归属于 SBA-15 的(100)、(110)、(200)的衍射晶面,表明 SBA-15 具有典型的二维六方的孔道结构,且孔结构高度有序[20]. CMK-3 的 XRD 图谱显示出(100)晶面的强衍射峰,可看出 CMK-3 即为 SBA-15 通过模板复制而得,保持了 SBA-15 的中孔孔道结构[21]. 而 CMK-3 的 XRD 图谱中未出现 SBA-15 图谱中 2 个弱衍射峰,可能是由于制备 CMK-3 的过程中,很难达到理论上的镜像复制,另外在炭化过程中,局部温度过高也可能导致孔结构的坍塌,从而降低有序

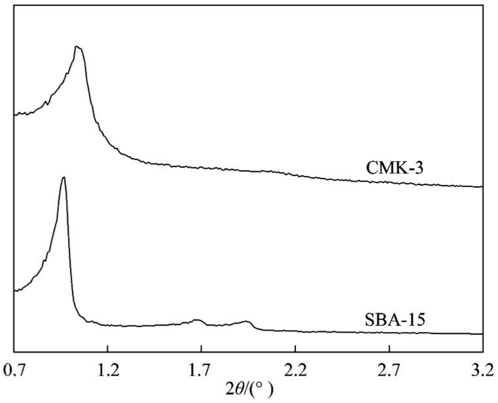


图 1　SBA-15 与 CMK-3 的小角 XRD 图

Fig. 1　Small angle XRD pattern of SBA-15 and CMK-3

度[22].

Pd/CMK-3 和 Pd/AC 催化剂的广角 XRD 图谱如图 2 所示. 随衍射角增大,图中的 4 个峰分别对应于 Pd 的(111)、(200)、(220)和(311)晶面,说明两种催化剂中的 Pd 均以面心立方结构存在.

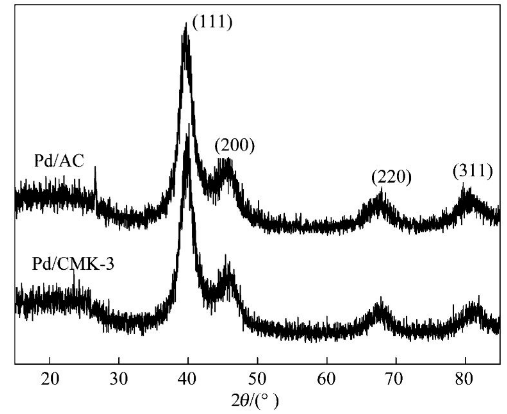


图 2　Pd/CMK-3 与 Pd/AC 的广角 XRD 图

Fig. 2　Wide angel XRD pattern of Pd/CMK-3 and Pd/AC

2.2　催化剂的拉曼谱图

图 3 比较了载 Pd 后 CMK-3 和活性炭的拉曼光谱图. 由图可知,CMK-3 和活性炭的 D 带出现在 1 339 cm^{-1}处,D 带与石墨层中的缺陷位有关；而 G 带拉曼峰出现在1 598 cm^{-1}处,G 带主要来源于石墨晶格内碳原子的振动峰(E_{2g}). D 带和 G 带的强度比可反映炭材料中缺陷位的数量,也能表示炭材料的石墨化程度；I_D/I_G 越小,石墨化程度越高[23, 24]. 对 CMK-3 和活性炭而言,其 I_D/I_G 分别为 0.90 和 1.04,可见中孔炭 CMK-3 的石墨化程度高于活性炭,导电性更佳,利于电催化过程的进行.

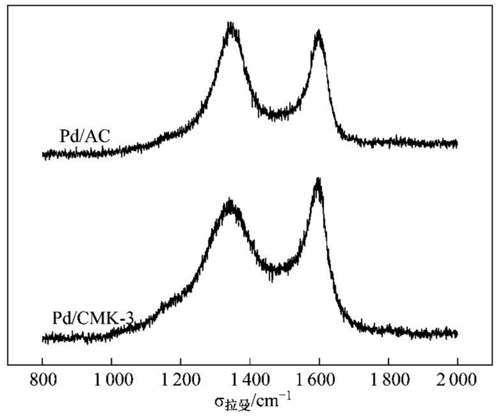


图 3　Pd/CMK-3 与 Pd/AC 的拉曼图

Fig. 3　Raman spectra of Pd/CMK-3 and Pd/AC

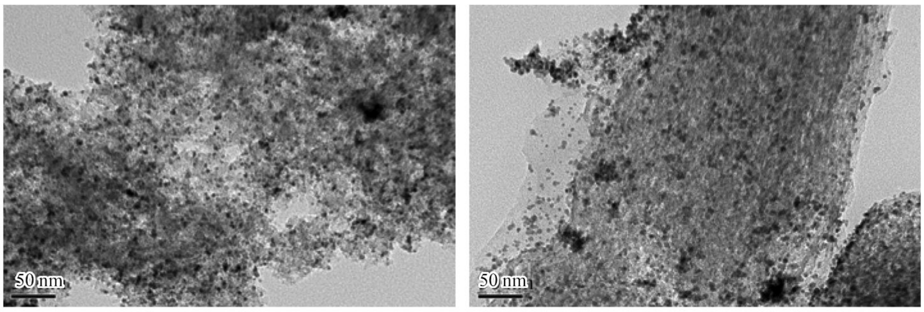
2.3　催化剂的透射电镜图

Pd/CMK-3 和 Pd/AC 的透射电镜图如图 4 所示. 其中,相较于背景载体深色的小颗粒即为 Pd 粒子. 催化剂中 Pd 颗粒的平均粒径通过下式计算得到[25]：

$$d_s = \frac{\sum n_i d_i^3}{\sum n_i d_i^2}$$

式中,d_s 为催化剂表面 Pd 颗粒的平均粒径,nm；n_i 为粒径为 d_i 的颗粒数,个；d_i 为 Pd 颗粒的直径,nm.

经计算分析,Pd/CMK-3 和 Pd/AC 催化剂上 Pd 粒子的平均粒径分别为 4.2 nm 和 4.5 nm. 通过络



(a) Pd/CMK-3　　(b) Pb/AC

图 4　Pd/CMK-3 与 Pd/AC 的 TEM 图

Fig. 4　TEM images of Pd/CMK-3 and Pd/AC

合还原法,活性组分 Pd 可均匀分散于载体表面,且制得的 Pd 基催化剂粒径较小、粒径分布较窄,这在电催化上具有重要的意义.

2.4 催化剂的比表面积与孔分布

图5 为 CMK-3 和活性炭的 N_2 吸脱附等温线和孔径分布. 从中可以看到,CMK-3 的氮气吸附等温线为第Ⅳ类等温线,并出现了 H1 型滞后环; 活性炭的氮气吸附等温线为第Ⅰ型,主要是由微孔填充产生. 从孔径分布可以看到,CMK-3 最可几孔径为 4.5 nm,大于 Pd 颗粒的平均粒径(4.2 nm),说明有一部分 Pd 颗粒进入了 CMK-3 的开放孔道中; 而活性炭的最可几孔径为 0.54 nm,Pd 颗粒难以进入孔道中. 另外, CMK-3 的 BET 比表面积为 1 114 $m^2 \cdot g^{-1}$,大于活性炭的 871 $m^2 \cdot g^{-1}$.

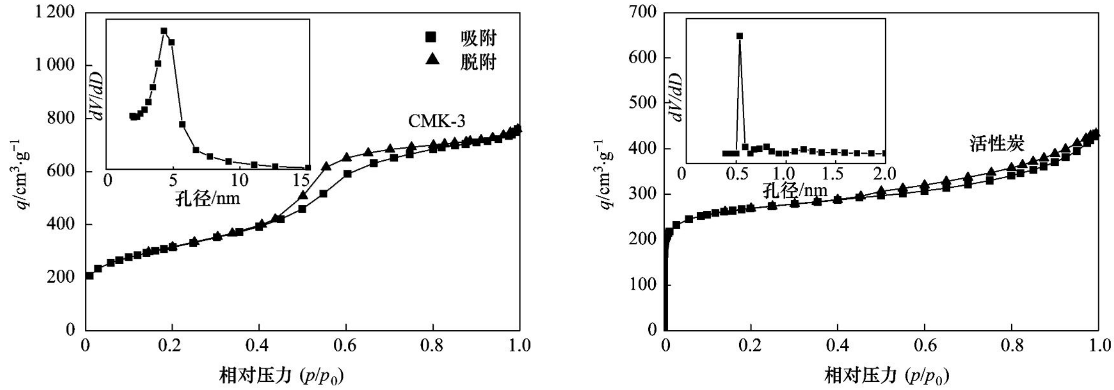


图5 CMK-3 和活性炭的氮气吸附/脱附等温线及其孔径分布

Fig. 5 N_2 adsorption/desorption isotherm and pore size distribution of CMK-3 and AC

2.5 催化剂电催化氧化甲酸的活性

图6 为 Pd/CMK-3 催化剂和 Pd/AC 在 0.5 $mol \cdot L^{-1}$ H_2SO_4 + 0.5 $mol \cdot L^{-1}$ HCOOH 溶液中的循环伏安曲线. 其中电流数据均已标化为电流密度,可明显看到在约 0.2 V 处的甲酸氧化峰. 电流密度为实测电流值与电极面积之比,本实验使用直径为 3 mm 的玻碳电极,电极面积约为 0.07 cm^2. 正扫过程中,在 Pd/CMK-3 催化剂的作用下,曲线在 0.22 V 处电流密度出现峰值,约 26.7 $mA \cdot cm^{-2}$,较 Pd/AC的催化氧化峰 14.7 $mA \cdot cm^{-2}$高出约 81.6%. 可见,中孔炭负载 Pd 催化剂在催化氧化甲酸的初活性上明显高于普通活性炭. 由各项表征可知,CMK-3 比表面积、导电性均高于活性炭,CMK-3 上负载的 Pd 粒径更小,这些可能共同导致了 Pd/CMK-3 电催化甲酸的初活性高于 Pd/AC.

图7 为 Pd/CMK-3 催化剂和 Pd/AC 在 0.5 $mol \cdot L^{-1}$ H_2SO_4 + 0.5 $mol \cdot L^{-1}$ HCOOH 溶液中的计时电流曲线,该实验在 0.2 V 下持续反应1 000 s,以测试催化剂电催化氧化甲酸的稳定性. 从中可以看到,在前 100 s,Pd/CMK-3 的催化活性高于 Pd/AC,但随时间增加,两者差距逐渐缩小; 在后 900 s,两者的电流密度基本相当,最后均衰减到不足 2

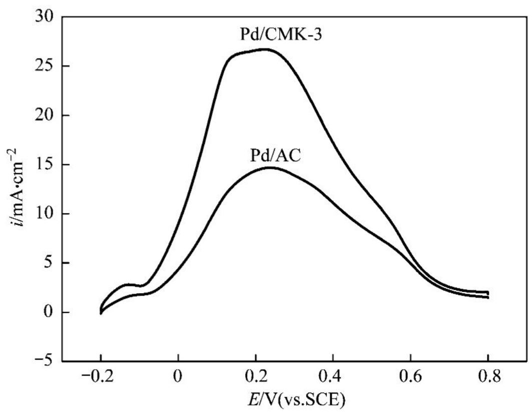


图6 Pd/CMK-3 和 Pd/AC 在 0.5 $mol \cdot L^{-1}$ H_2SO_4 + 0.5 $mol \cdot L^{-1}$ HCOOH 溶液中的循环伏安曲线

Fig. 6 Cyclic voltammograms of the Pd/CMK-3 and Pd/AC in 0.5 $mol \cdot L^{-1}$ H_2SO_4 + 0.5 $mol \cdot L^{-1}$ HCOOH solutions

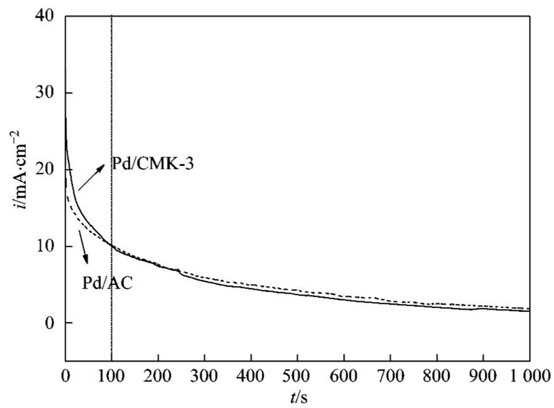


图7 Pd/CMK-3 和 Pd/AC 在 0.2 V 下电催化氧化甲酸的计时电流曲线

Fig. 7 Chronoamperometric curves of the Pd/CMK-3 and Pd/AC at a given potentials of 0.2 V

$mA \cdot cm^{-2}$. 研究表明,Pd 粒子的粒径对催化剂的稳定性有重要影响,并且在 Pd 催化氧化甲酸的过程中,产生的毒性中间产物也会影响催化剂的稳定性[26, 27]. 本实验中 2 种催化剂上 Pd 粒径均较小但相差不大,经过一段时间后表面均吸附了大量毒性中间产物,故而 100 s 后两者催化活性基本相同.

3　结论

(1) 以 SBA-15 为硬模板、蔗糖为炭源,合成了催化剂载体 CMK-3. CMK-3 具有规整的中孔结构,较大的比表面积(1 114 $m^2 \cdot g^{-1}$),较窄的孔径分布,其最可几孔径为 4.5 nm,且其导电性高于活性炭,利于电催化的进行.

(2) 采用络合还原法制备了负载量为 20% 的 Pd/CMK-3 催化剂, Pd 颗粒粒径较小(4.2 nm),分散均匀.

(3) 电化学测试表明,Pd/CMK-3 电催化甲酸的初始活性显著高于 Pd/AC. 其稳定性进一步提高后,在电催化氧化甲酸等领域具有潜在应用价值.

参考文献:

[1] Wang H, Wang J L. Electrochemical degradation of 4-chlorophenol using a novel Pd/C gas-diffusion electrode[J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2007, **77**(1-2): 58-65.

[2] 张雁, 康天放, 鲁理平, 等. 自组装纳米金修饰玻碳电极检测亚硝酸根[J]. 环境科学, 2011, **32**(4): 1127-2232.

[3] 范经华, 范彬, 张忠国, 等. 多孔钛板负载 Pd 阴极电催化加氢还原水中五氯酚[J]. 环境科学, 2006, **27**(8): 1586-1590.

[4] Alcaide F, Álvarez G, Cabot P L, *et al*. Testing of carbon supported Pd-Pt electrocatalysts for methanol electrooxidation in direct methanol fuel cells[J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2011, **36**(7): 4432-4439.

[5] 蔡小波, 杨毅, 孙彦平, 等. 微生物燃料电池利用甘薯燃料乙醇废水产电的研究[J]. 环境科学, 2010, **31**(10): 2512-2517.

[6] Yu X W, Pickup P G. Novel Pd-Pb/C bimetallic catalysts for direct formic acid fuel cells[J]. Journal of Power Sources, 2009, **192**(2): 279-284.

[7] Fang B Z, Kim M, Yu J S. Hollow core/mesoporous shell carbon as a highly efficient catalyst support in direct formic acid fuel cell[J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2008, **84**(1-2): 100-105.

[8] Park I S, Lee K S, Choi J H, *et al*. Surface structure of Pt-modified Au nanoparticles and electrocatalytic activity in formic acid electro-oxidation[J]. Journal of Physical Chemistry C, 2007, **111**(51): 19126-19133.

[9] Wang J Y, Kang Y Y, Yang H, *et al*. Boron-doped palladium nanoparticles on carbon black as a superior catalyst for formic acid electro-oxidation[J]. Journal of Physical Chemistry C, 2009, **113**(19): 8366-8372.

[10] Liu Z L, Zhang X H, Hong L. Physical and electrochemical characterizations of nanostructured Pd/C and PdNi/C catalysts for methanol oxidation[J]. Electrochemistry Communications, 2009, **11**(4): 925-928.

[11] Wang Z B, Yuan G H, Zhou K, *et al*. Effect of pH value and temperatures on performances of Pd/C catalysts prepared by modified polyol process for formic acid electrooxidation[J]. Fuel Cells, 2011, **11**(2): 309-315.

[12] Liang Y, Zhou Y, Ma J, *et al*. Preparation of highly dispersed and ultrafine Pd/C catalyst and its electrocatalytic performance for hydrazine electrooxidation[J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2011, **103**(3-4): 388-396.

[13] Zhu Y, Kang Y Y, Zou Z Q, *et al*. A facile preparation of carbon-supported Pd nanoparticles for electrocatalytic oxidation of formic acid[J]. Electrochemistry Communications, 2008, **10**(5): 802-805.

[14] Zhang H X, Wang C, Wang J Y, *et al*. Carbon-supported Pd-Pt nanoalloy with low Pt content and superior catalysis for formic acid electro-oxidation[J]. Journal of Physical Chemistry C, 2010, **114**(14): 6446-6451.

[15] 牛凤娟, 易清风. 纳米钯催化剂对甲醇的电催化氧化[J]. 电化学, 2011, **17**(1): 67-72.

[16] Lin Z, Ji L W, Woodroof M D, *et al*. Synthesis and electrocatalysis of carbon nanofiber-supported platinum by 1-AP functionalization and polyol processing technique[J]. Journal of Physical Chemistry C, 2010, **114**(9): 3791-3797.

[17] Liu Z L, Hong L, Tham M P, *et al*. Nanostructured Pt/C and Pd/C catalysts for direct formic acid fuel cells[J]. Journal of Power Sources, 2006, **161**(2): 831-835.

[18] Ryoo R, Joo S H, Kruk M, *et al*. Ordered mesoporous carbons[J]. Advanced Materials, 2001, **13**(9): 677-681.

[19] Sun Z P, Zhang X G, Tong H, *et al*. Sulfonation of ordered mesoporous carbon supported Pd catalysts for formic acid electrooxidation[J]. Journal of Colloid and Interface Science, 2009, **337**(2): 614-618.

[20] Zhao D Y, Feng J L, Huo Q S, *et al*. Triblock copolymer syntheses of mesoporous silica with periodic 50 to 300 angstrom pores[J]. Science, 1998, **279**(5350): 548-552.

[21] Lee J S, Joo S H, Ryoo R. Synthesis of mesoporous silicas of controlled pore wall thickness and their replication to ordered nanoporous carbons with various pore diameters[J]. Journal of the American Chemical Society, 2002, **124**(7): 1156-1157.

[22] Sun Z P, Zhang X G, Tong H, *et al*. Poly (sodium-p-styrenesulfonate) assisted microwave synthesis of ordered mesoporous carbon supported Pd nanoparticles for formic acid electro-oxidation[J]. Applied Surface Science, 2009, **256**(1): 33-38.

[23] Ferrari A C, Robertson J. Interpretation of Raman spectra of disordered and amorphous carbon[J]. Physical Review B, 2000, **61**(20): 14095-14107.

[24] Bai J, Bo X J, Zhu D X, *et al*. A comparison of the electrocatalytic activities of ordered mesoporous carbons treated with either HNO_3 or NaOH[J]. Electrochimica Acta, 2010, **56**(2): 657-662.

[25] Yuan G, Keane M A. Role of base addition in the liquid-phase hydrodechlorination of 2, 4-dichlorophenol over Pd/Al_2O_3 and Pd/C[J]. Journal of Catalysis, 2004, **225**(2): 510-522.

[26] 丁良鑫, 王士瑞, 郑小龙, 等. 炭载体改性对炭载 pd 催化剂电催化性能的影响[J]. 物理化学学报, 2010, **26**(5): 1311-1316.

[27] Wang X M, Xia Y Y. Synthesis, characterization and catalytic activity of an ultrafine Pd/C catalyst for formic acid electrooxidation[J]. Electrochimica Acta, 2009, **54**(28): 7525-7530.

HUANJING KEXUE Vol. 33 No. 10

Environmental Science (monthly) Oct. 15, 2012

CONTENTS

环境科学

（HUANJING KEXUE）

（月刊　1976 年 8 月创刊）

2012 年 10 月 15 日　33 卷　第 10 期

ENVIRONMENTAL SCIENCE

（Monthly　Started in 1976）

Vol. 33　No. 10　Oct. 15, 2012

主　　管　中国科学院
主　　办　中国科学院生态环境研究中心
协　　办　（以参加先后为序）
　　　　　北京市环境保护科学研究院
　　　　　清华大学环境学院
主　　编　欧阳自远
编　　辑　《环境科学》编辑委员会
　　　　　北京市 2871 信箱（海淀区双清路 18 号，邮政编码：100085）
　　　　　电话：010-62941102，010-62849343
　　　　　传真：010-62849343
　　　　　E-mail：hjkx@rcees.ac.cn
　　　　　http://www.hjkx.ac.cn
出　　版　科学出版社
　　　　　北京东黄城根北街 16 号
　　　　　邮政编码：100717
印刷装订　北京北林印刷厂
发　　行　科学出版社
　　　　　电话：010-64017032
　　　　　E-mail：journal@mail.sciencep.com
订 购 处　全国各地邮电局
国外总发行　中国国际图书贸易总公司
　　　　　（北京 399 信箱）

Superintended by Chinese Academy of Sciences
Sponsored by Research Center for Eco-Environmental Sciences, Chinese Academy of Sciences
Co-Sponsored by Beijing Municipal Research Institute of Environmental Protection
School of Environment, Tsinghua University
Editor-in -Chief OUYANG Zi-yuan
Edited by The Editorial Board of Environmental Science (HUANJING KEXUE)
P. O. Box 2871, Beijing 100085, China
Tel: 010-62941102, 010-62849343; Fax: 010-62849343
E-mail: hjkx@rcees.ac.cn
http://www.hjkx.ac.cn
Published by Science Press
16 Donghuangchenggen North Street,
Beijing　100717, China
Printed by Beijing Bei Lin Printing House
Distributed by Science Press
Tel: 010-64017032
E-mail: journal@mail.sciencep.com
Domestic All Local Post Offices in China
Foreign China International Book Trading Corporation (Guoji Shudian), P. O. Box 399, Beijing 100044, China

中国标准刊号：ISSN　0250-3301 / CN　11-1895/X　　国内邮发代号：2-821

国　内　定　价：70.00 元　　国外发行代号：M 205

国内外公开发行