



Cu₃Pt/MgO 纳米粒子的制备及甲醛重整制氢性能

李 卓,黄铭浩,陈 爽,杜雷雷,李仁宏
(浙江理工大学材料科学与工程学院,杭州 310018)

摘 要:以氧化镁(MgO)为载体、H₂PtCl₆·6H₂O 和 CuCl₂ 溶液为催化剂前驱体,通过浸渍还原法制备 Cu₃Pt/MgO 合金纳米催化剂;采用 X 射线衍射仪(XRD)、透射电子显微镜(TEM)、X 射线光电子能谱(XPS)、能量散射 X 射线(EDX)和电子顺磁共振(EPR)等对催化剂的形貌、晶型和结构进行表征;考察了 Cu₃Pt/MgO 催化剂对甲醛溶液重整制氢的催化活性,并探究煅烧温度、反应温度和不同金属纳米粒子负载等因素对甲醛溶液重整制氢的影响。结果表明:Cu₃Pt/MgO 催化剂中 Cu 和 Pt 之间相互作用使得 Cu₃Pt/MgO 催化剂具有优异的催化性能,其最佳催化周转频率(TOF)可以达到 120.9 h⁻¹,比催化剂 Pt/MgO、Cu/MgO 和 CuPt/MgO 分别高 55、12 和 6 倍。该制备 CuPt 合金的方法简单,为室温无碱条件下高效产氢提供了新的思路。

关键词:氧化镁;合金;纳米催化剂;重整制氢;强相互作用

中图分类号: O643.38

文献标志码: A

文章编号: 1673-3851 (2022) 03-0181-07

Preparation of Cu₃Pt/MgO nanoparticles and its catalytic performance for hydrogen production via formaldehyde reforming

LI Zhuo, HUANG Minghao, CHEN Shuang, DU Leilei, LI Renhong

(School of Materials Science & Engineering, Zhejiang Sci-Tech University, Hangzhou 310018, China)

Abstract: The Cu₃Pt/MgO alloy nano-catalyst was prepared using impregnation reduction method, by taking magnesium oxide (MgO) as the carrier, H₂PtCl₆·6H₂O solution and CuCl₂ solution as the catalyst precursors. The morphology, crystal form and structure of the as-prepared catalyst were characterized by X-ray diffractometry (XRD), transmission electron microscopy (TEM), X-ray photoelectron spectroscopy (XPS), energy-dispersive X-ray spectroscopy (EDX) and electron paramagnetic resonance (EPR), etc. The catalytic activity of Cu₃Pt/MgO catalyst in hydrogen production from formaldehyde solution reforming was investigated, and the effects of calcination temperature, reaction temperature and loading of different metal nanoparticles, etc. on hydrogen production from formaldehyde solution reforming were explored. The results indicate that Cu₃Pt/MgO catalyst has excellent hydrogen production performance, which is attributed to the strong interaction between Cu and Pt in the catalyst. The optimal turnover frequency (TOF) of the Cu₃Pt/MgO catalyst can reach 120.9 h⁻¹, which is 55, 12 and 6 times higher than those of the catalysts Pt/MgO, Cu/MgO and CuPt/MgO. The proposed preparation method is simple, which provides a new idea for efficient hydrogen production at room temperature without alkali.

Key words: MgO; alloy; nano-catalyst; hydrogen production via reforming; strong interaction

0 引言

金属纳米粒子由于其特殊的活性和选择性,在多相催化过程中起着关键作用^[1-3]。制备多相催化剂的一般路线是,将金属纳米粒子分散在高比表面积载体上,以最大限度地增加催化剂的活性位点^[4]。目前,金属纳米催化主要以贵金属铂作为主要催化剂^[5-7]。高成本、含量有限和严重的一氧化碳中毒效应一直是铂在催化领域广泛应用的主要障碍^[8-9]。因此,开发具有良好催化性能和铂原子利用率的新型 Pt 基纳米粒子迫在眉睫^[10-12],典型的方法是将非贵金属与铂纳米粒子结合,构建双金属合金来提高铂纳米粒子的催化活性^[13-14]。

双金属合金负载催化剂,是一种由两种或多种具有合适性能金属或其他材料所组成的复合型催化剂,在许多反应中比单金属催化剂在提高催化性能方面显示出了很大的优势^[15-17]。不同金属间容易发生配体、应变效应控制活性位点的电子结构来优化中间吸附强度,发生集团效应可以调节几何结构以调节中间吸附类型或促进协同作用,从而实现活性和选择性调控,最终优化催化剂的性能^[18-20]。双金属催化剂活性的提高可以归因于合金中各组分相互作用产生的电子效应或双功能机制^[21-22]。在各种 Pt 基催化剂中,PtCu 纳米粒子因其成本较低、催化活性好和抗 CO 毒害能力强而被认为是一类很有前途的催化剂^[23-24]。

本文利用浸渍还原方法,制备具有电子和结构效应的 $\text{Cu}_3\text{Pt}/\text{MgO}$ 纳米粒子,作为新型甲醛重整制氢催化剂,并通过 X 射线衍射仪(XRD)、透射电子显微镜(TEM)、X 射线光电子能谱(XPS)、能量散射 X 射线(EDX)和电子顺磁共振(EPR)等手段对该催化剂的形貌和结构进行了分析。

1 实验部分

1.1 材料与试剂

六水氯铂酸、氯化铜和氧化镁(分析纯)均购自杭州米克化工仪器有限公司,去离子水自制。

1.2 $\text{Cu}_x\text{Pt}/\text{MgO}$ 纳米粒子的合成

采用浸渍法制备了 $\text{Cu}_5\text{Pt}/\text{MgO}$ 、 $\text{Cu}_3\text{Pt}/\text{MgO}$ 和 CuPt/MgO 纳米颗粒。配置金属前驱体溶液(0.1 mmol/L $\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 溶液以及 0.5、0.3 mmol/L 和 0.1 mmol CuCl_2 溶液)。称取 500 mg 氧化镁纳米粒子倒入金属前驱体溶液中,将混合物超声 30 min 后,在磁力搅拌下加热悬浮液,使溶剂蒸发并形成光滑的浆液,随后放入 60 °C 的烘箱中烘干研

磨,在 600 °C 氢氩气(5% H_2 和 95% Ar)还原气体下煅烧 3 h,最后在 H_2/Ar 下冷却至室温,最终得到 $\text{Cu}_x\text{Pt}/\text{MgO}$ 。通过改变前驱体溶液中金属源的摩尔比,以制备不同组成比例的 $\text{Cu}_x\text{Pt}/\text{MgO}$ 。催化剂 Pt/MgO 和 Cu/MgO 的制备方式同 $\text{Cu}_x\text{Pt}/\text{MgO}$ 一样,只需将前驱体溶液更换成 $\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 溶液或 CuCl_2 溶液即可。

1.3 催化剂的表征

使用具有 $\text{Cu } K\alpha$ 辐射($\lambda = 1.5406 \text{ nm}$)的 Bruker D8 衍射仪对催化剂的组成和晶型进行了粉末 X 射线衍射(XRD)表征。在 100 kV 加速电压下运行的 JEOL JEM-1230 型透射电子显微镜(TEM)表征了样品的形貌和尺寸。X 射线光电子能谱(XPS)测试是在 VG Scientific ESCALAB Mark II 光谱仪上进行的,使用单色 $\text{Al } K\alpha$ ($h\nu = 1486.6 \text{ eV}$)辐射作为激发源。所有结合能均参考表面不定形碳 C 1s 在 284.8 eV 处的衍射峰,以修正电荷效应引起的位移。

EPR 信号是在环境温度下使用 Bruker EPR A-300 光谱仪记录的。EPR 光谱仪的设置如下:中心场 3511.39 G、扫描宽度 100 G、微波频率 9.86 GHz、调制频率 100 kHz、功率 101 mW 和转换时间 10 ms。将样品粉末分别装入玻璃毛细管中,放入 EPR 室进行固体 EPR 测试。 g 因子的位置和强度是由布鲁克的 WINEPR 程序基于 $h\nu = g\beta H$ 确定的,其中: h 是普朗克常数, H 是施加的磁场, β 是玻尔磁子。通过记录室温下被 5,5-二甲基-1-吡咯啉 N-氧化物(DMPO)捕获的甲醛重整过程中产生的自由基的 EPR 信号来进行自旋捕获实验。

1.4 催化剂性能测试

催化甲醛溶液产氢反应是在 55 mL 的石英试管中进行的,搅拌速度为 $(400 \pm 10) \text{ r/min}$ 。在试管中添加 20 mg 的 $\text{Cu}_x\text{Pt}/\text{MgO}$ 催化剂,加入 5 mL 甲醛溶液,用硅胶塞密封,用封口膜确保密封后将其放置在搅拌器上水浴反应 3 h,每隔 0.5 h,用进样器从试管中抽取 400 μL 气体注入 GC-TCD 气相色谱仪中,检测 H_2 、 O_2 、 CO_2 和 CO 等气体含量。甲醛制氢反应的周转频率(TOF)计算方程为:

$$\text{TOF} = n_{\text{H}_2} / (n_{\text{CuPt}} \times t) \quad (1)$$

其中: n_{H_2} 和 n_{CuPt} 分别代表在 t 时产生的 H_2 摩尔量和催化剂中 CuPt 的含量。

2 结果与讨论

2.1 X 射线衍射分析

利用 X 射线衍射(XRD)对所制备的纳米催化

剂的基本结构以及对应晶型进行了分析,结果如图 1 所示。图 1 表明, MgO 的所有特征峰都可以很完美地与立方 MgO 的标准衍射峰相对应(PDF card No. 75-1525), (111) 、 (200) 、 (220) 和 (311) 衍射峰均位于标准 Cu 衍射峰(PDF card No. 85-1326)与 Pt 衍射峰(PDF card No. 87-0640)之间,表明 Cu 掺入了 Pt 晶格中,并且所有衍射峰位置都能与 Cu_3Pt 、 CuPt 纳米粒子(NPs)的标准 PDF 卡片一致(PDF card No. 35-1358 和 PDF card No. 48-1549),说明成功制备了 $\text{Cu}_x\text{Pt}/\text{MgO}$ 合金催化剂。根据 Debye-Scherrer 公式计算, Cu_3Pt NPs 的平均粒径为 15.6 nm,相对于金属 Pt 催化剂的衍射峰,随着 Cu 含量的增加, $\text{Cu}_5\text{Pt}/\text{MgO}$ 峰位置向高角度的正向偏移最大,表明 Cu 被结合到 Pt 面心立方(fcc)结构中以形成具有伴随晶格收缩的合金相。

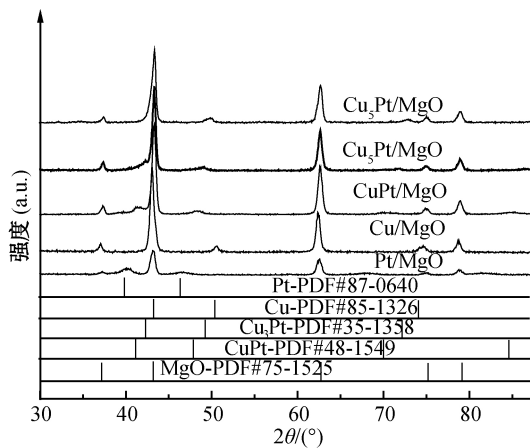


图 1 不同催化剂的 X 射线衍射图

2.2 形貌表征分析

通过透射电子显微镜(TEM)表征 $\text{Cu}_3\text{Pt}/\text{MgO}$ 催化剂的形貌和金属分散性,如图 2(a)所示。图 2(a)显示,形成的金属 Cu_3Pt NPs 均匀分散在 MgO 上,颗粒的平均尺寸为 $(15.6 \pm 0.6) \text{ nm}$,与 XRD 结果一致。从 HR-TEM 可知(见图 2(b)),金属 Cu_3Pt NPs 完全包裹在氧化镁壳内,证实了核壳结构的存,氧化物包裹金属纳米粒子是金属-载体强相互作用(SMSI)的经典特征^[25],初步证明了 Cu_3Pt NPs 与 MgO NPs 之间存在 SMSI,催化剂中 0.340 nm 的晶格间距与 $\text{MgO}(111)$ 晶面相对应,间距为 0.208 nm 的晶格条纹,与面心立方结构 $\text{Cu}_3\text{Pt}(111)$ 晶面晶格间距相对应,其间距处于 fcc $\text{Cu}(111)$ 晶面和 fcc $\text{Pt}(111)$ 晶面间距之间。采用 HADDF-STEM 技术表征 CuPt 金属纳米颗粒在氧化镁表面的分布情况,结果如图 2(c)所示。图 2(c)表明,整个催化剂的表面元素为 Cu 、 Pt 、 O 和 Mg 四

种元素, Cu 的位置与图中 Pt 的位置一致,进一步证实了 CuPt 双金属纳米金属的形成。

2.3 X 射线光电子能谱分析

为了分析催化剂的表面成分和化学状态,对所制备的 $\text{Cu}_3\text{Pt}/\text{MgO}$ 催化剂进行了 XPS 表征,结果如图 3 所示。图 3(a)表明,分峰拟合可以将 $\text{Pt} 4f$ 和 $\text{Cu} 2p$ 处的峰分别对应于 $\text{Pt} 4f_{7/2}$ 、 $\text{Pt} 4f_{5/2}$ 和 $\text{Cu} 2p_{3/2}$ 和 $\text{Cu} 2p_{1/2}$ 轨道, $\text{Pt} 4f$ XPS 能谱显示六个峰,分别对应于 Pt^0 、 Pt^{2+} 和 Pt^{4+} ;6 个特征峰具体归属如下:a)结合能为 70.7 eV 和 74.1 eV 处的峰归因于 Pt^0 的存在;b)72.1 eV 和 75.8 eV 处的峰对应于 Pt^{2+} 的 $4f_{7/2}$ 和 $4f_{5/2}$ 轨道的结合能。 PtO 和 $\text{Pt}(\text{OH})_2$ 的产生是由于样品受到了一定程度的氧化所致,结果如图 3(b)所示。由图 3(b)可知, $\text{Cu} 2p$ 光谱中分别位于 932.1 和 951.9 eV 处的 $\text{Cu} 2p_{3/2}$ 和 $\text{Cu} 2p_{1/2}$ 双峰对应于 Cu^0 ,在 933.6 eV 和 953.7 eV 处检测到了来自 Cu^{2+} 的信号峰,表明催化剂表面上存在少量的 CuO 和 $\text{Cu}(\text{OH})_2$,在 942.4 eV 处的卫星峰来自表面 Cu 的氧化;通过 XRD 谱图没有观察到氧化态,表明氧化只发生在 CuPt 纳米结构的表面。 $\text{Pt} 4f$ 的谱图(见图 3(a))中还可以发现,与 $\text{CuPt}/\text{MgO}-600$ 催化剂的结合能 74.5 eV 和 71.1 eV 相比,其电子结合能分别蓝移了 0.4 eV 和 0.3 eV。从 $\text{Cu} 2p$ 的谱图(见图 3(b))中发现了相反的变化,与 $\text{CuPt}/\text{MgO}-600$ 催化剂的结合能 951.6 eV 和 931.7 eV 相比,其电子结合能分别红移了 0.5 eV 和 0.6 eV。以上结果表明:电子从合金中过渡金属 Cu 向贵金属 Pt 转移,并形成了富电子的 Pt 物种。其原因可能是由于过渡金属更容易失去电子,使合金颗粒表面电子结构发生电子效应,两者金属的协同作用有利于氧气分子在颗粒表面的双齿吸附,以及反应产物的脱附,从而进一步提高催化活性^[26]。

2.4 催化活性测试分析

以低温催化氧化 HCHO 重整制氢为探针反应,分析 $\text{Cu}_3\text{Pt}/\text{MgO}$ 催化剂的产氢性能。煅烧温度对 $\text{Cu}_3\text{Pt}/\text{MgO}$ 催化剂活性具有较大的影响,由于 Cu_3Pt 纳米粒子与 MgO 之间存在 SMSI 相互作用,从而促进了甲醛溶液制氢的进行,当煅烧温度达到 600 $^{\circ}\text{C}$ 时,制氢性能最好;温度大于 600 $^{\circ}\text{C}$ 时,制氢性能开始下降甚至失活(见图 4(a)),其原因是 Cu_3Pt 纳米粒子被 MgO 完全包覆造成界面活性位点的丧失,因此,选择煅烧温度为 600 $^{\circ}\text{C}$ 的 $\text{Cu}_3\text{Pt}/\text{MgO}$ 催化剂作为进一步实验的最佳材料。在

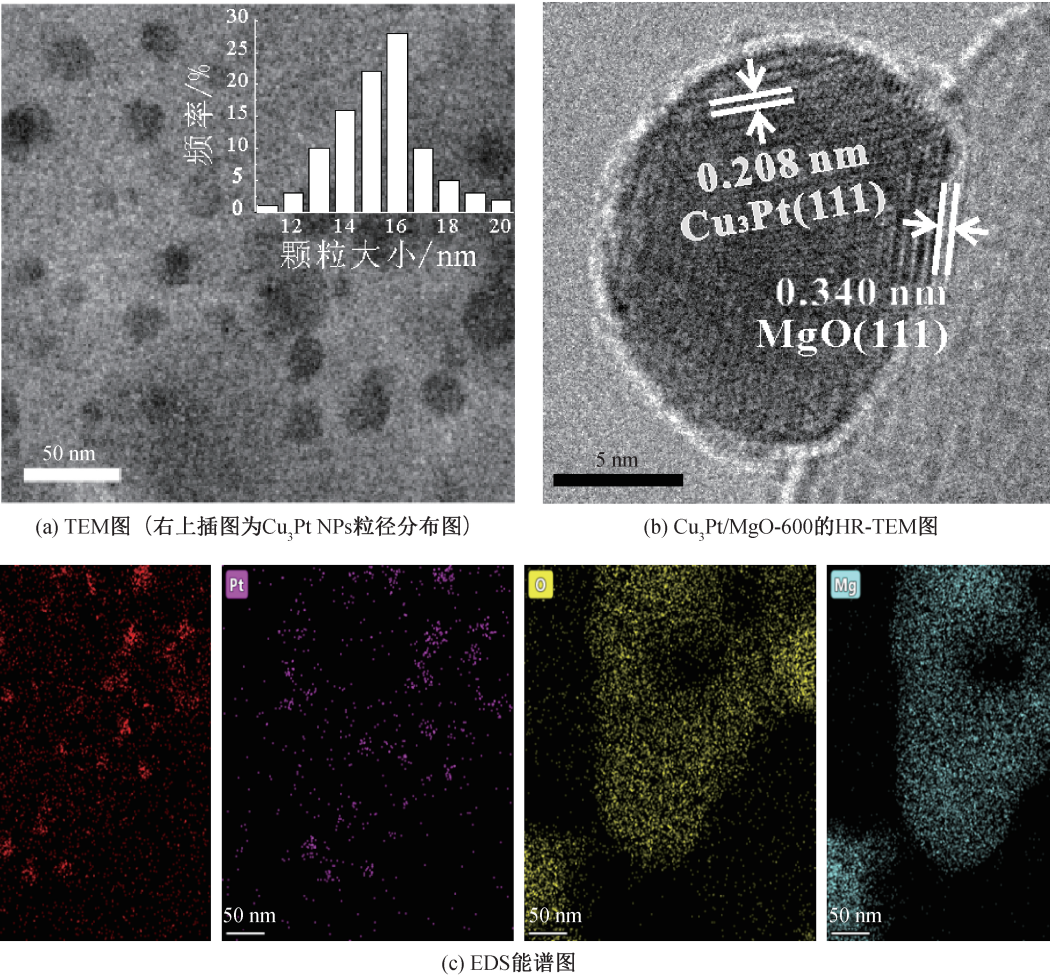


图 2 Cu₃Pt/MgO-600 的 TEM、HR-TEM 和 EDS 能谱图

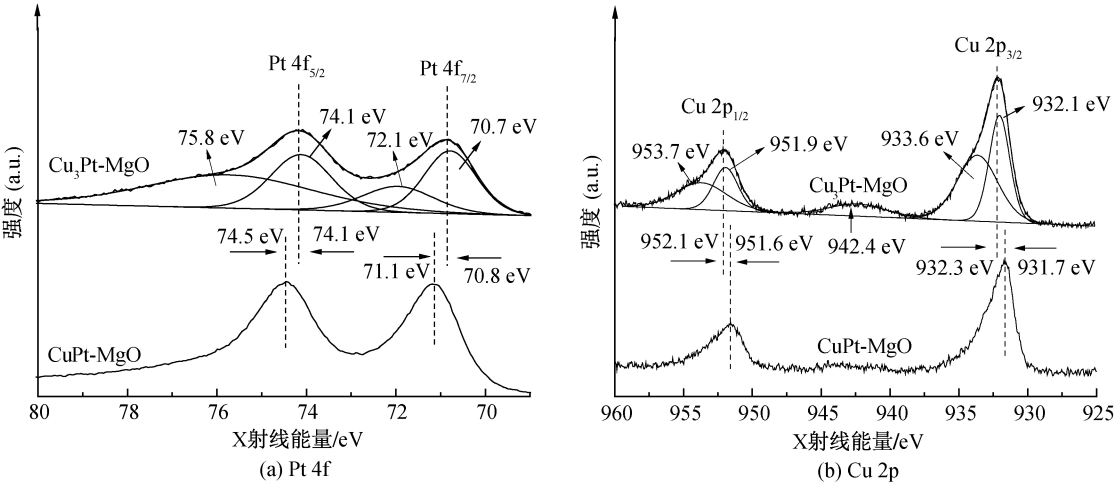


图 3 Cu₃Pt/MgO 和 CuPt/MgO 的 Pt 4f 和 Cu 2p 的高分辨谱图

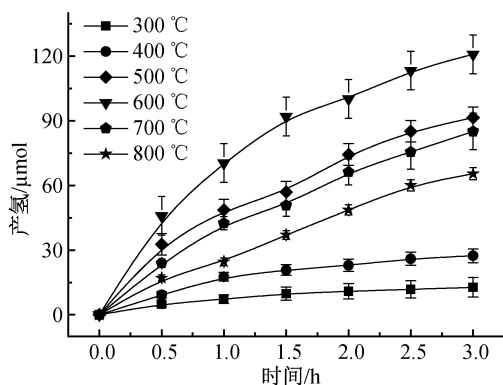
1 mol/L 甲醛溶液、反应温度 25 ℃、催化剂用量为 20 mg 和催化剂煅烧温度为 600 ℃ 条件下,对 Pt/MgO-600、Cu_xPt/MgO-600 和商业 MgO 样品的制氢性能进行了分析,结果如图 4(b) 所示。图 4(b) 表明,单纯的 MgO 没有活性,Pt/MgO-600 表现出较低的制氢活性,而掺入较少 Cu 的 CuPt/MgO-600

催化剂则表现出较强的活性;当 Cu₃Pt/MgO-600 催化剂的 Cu 添加量增加到 3.4% 时,其活性大大提高,比 CuPt/MgO-600 高出近 10 倍。催化周转频率(TOF)是表征催化剂内在活性的重要参数^[27]。通过计算得知,Cu₃Pt/MgO-600 的 TOF 达到 120.9 h⁻¹,比 CuPt/MgO-600 的 TOF(19.9 h⁻¹)

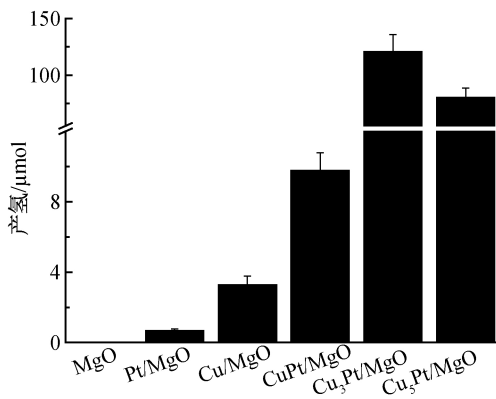
高约 6 倍;在 Pt/MgO 的基础上通过引入 Cu 元素形成的负载型合金催化剂 $\text{Cu}_x\text{Pt}/\text{MgO}-600$, 其 TOF 值显著增加,随着 CuPt 合金中 Cu 量的增加,催化活性达到最佳,但是当合金中 Cu 的量过高时,催化活性又随之下降。 $\text{Cu}_x\text{Pt}/\text{MgO}-600$ 催化剂中的 Cu 和 Pt 之间具有较强的相互作用,而且 CuPt 合金中的 Cu 与 Pt 比例存在一个最优值。

催化甲醛产氢反应活性与温度的关系,如图 4(c)所示。图 4(c)表明,25 °C 开始,随着反应温度不断升高,三者催化剂的催化产氢性能随之增加,在 $\text{Cu}_3\text{Pt}/\text{MgO}$ 体系中,TOF 值从 23 h^{-1} 迅速增加到

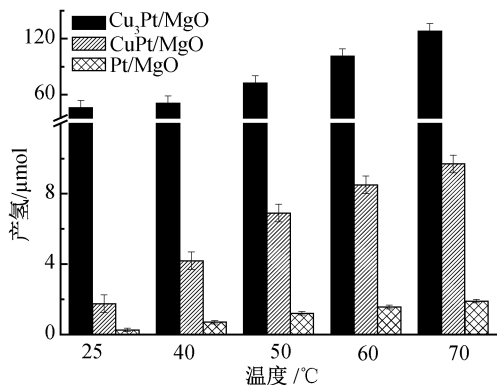
64.1 h^{-1} ,在 CuPt/MgO 体系中,TOF 值从 1.7 h^{-1} 迅速增加到 9.7 h^{-1} ,在 Pt/MgO 体系中,TOF 值从 0.6 h^{-1} 迅速增加到 3.8 h^{-1} ,表明升温有利于三者催化剂产氢反应。催化反应的表观活化能(E_a)可由阿伦尼乌斯方程计算得到^[28-29]。根据图 4(d)的斜率计算出 $\text{Cu}_3\text{Pt}/\text{MgO}-600$ 、 $\text{CuPt}/\text{MgO}-600$ 和 $\text{Pt}/\text{MgO}-600$ 催化甲醛制氢反应的活化能分别为 20.6、33.1 kJ/mol 和 38.7 kJ/mol,表明 Cu 元素的引入以及 CuPt 与 MgO 载体之间的 SMSI 效应能显著降低反应能垒,从而有利于甲醛重整制氢反应的发生。



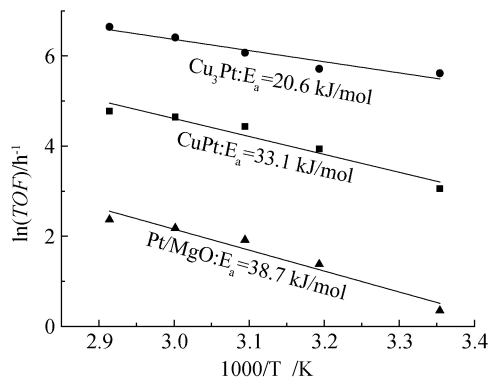
(a) 不同煅烧温度在 3 h 内对 $\text{Cu}_3\text{Pt}/\text{MgO}$ 催化甲醛溶液分解制氢性能的影响



(b) 不同金属纳米粒子在 3 h 内对 $\text{Cu}_3\text{Pt}/\text{MgO}$ 催化甲醛溶液分解制氢性能的影响



(c) 不同反应温度在 0.5 h 内对于 $\text{Cu}_3\text{Pt}/\text{MgO}$ 、 CuPt/MgO 和 Pt/MgO 催化甲醛溶液分解制氢性能的影响



(d) 不同催化剂根据不同反应温度在 0.5 h 内相对应的阿伦尼乌斯图

图 4 煅烧温度、不同金属纳米粒子、反应温度对甲醛重整制氢性能的影响及阿伦尼乌斯图

2.5 催化机理的研究

电子自旋共振实验分析电子从合金颗粒到氧化镁转移现象,结果如图 5(a)所示。由图 5(a)可知,在 298 K 暴露于 O_2 后样品的 ESR 光谱,六重峰信号归属于催化剂表面的超氧阴离子,这表明合金纳米颗粒能将电子转移到氧化镁上,进而还原氧化镁表面的氧气,而在纯 MgO 中未检测到明显的 ESR 信号;电子从合金纳米粒子向氧化镁转移的效率取决于合金纳米粒子中 Pt/Cu 比值; CuPt/MgO 与

O_2 形成的 $\text{O}_2^{\cdot-}$ 信号比 $\text{Cu}_3\text{Pt}/\text{MgO}$ 形成的 $\text{O}_2^{\cdot-}$ 信号弱,表明电子从合金纳米粒子转移到氧化镁是制约催化活性的关键因素。

采用液相 EPR 对 $\text{Cu}_3\text{Pt}/\text{MgO}$ 和 CuPt/MgO 催化甲醛溶液产氢过程进行了原位检测,捕获剂为 5,5-二甲基-1-吡咯啉-N-氧化物(DMPO),结果如图 5(b)所示。图 5(b)表明,反应刚开始时,在 $\text{Cu}_3\text{Pt}/\text{MgO}$ 和 CuPt/MgO 催化甲醛溶液产氢过程中能够观察到明显的 $\text{DMPO}\cdot\text{H}$ 自由基(九重峰)信号;随

着反应的进行,CuPt/MgO 催化体系中的 DMPO- \cdot H 自由基信号在40 s 后完全消失,而 Cu₃Pt/MgO 在40 s 后 DMPO- \cdot H 自由基信号强度增强。结合图5(a)中 ESR 数据分析,氧气先通过电子转移过程优先还原为 O₂ \cdot^- (O₂ + e⁻ → O₂ \cdot^-),紧接着 O₂ \cdot^- 与 \cdot H 自由基结合产生 \cdot OOH 自由基(O₂ \cdot^- + \cdot H → \cdot OOH),随后生成的 \cdot OOH 自由基中间体不断吸收并与 \cdot H 自由基结合,生成 H₂ 的同时,实现了 O₂ 再生(\cdot OOH + \cdot H → H₂ + O₂)。Cu₃Pt 比 CuPt 活性高的原因是在 Cu₃Pt 表面形成了更多的氢自由基与过氧自由基,从而可以更容易地结合并产生氢气。在液体 EPR 谱图中并未发现 \cdot OOH 自由基,其原因在于 \cdot OOH 自由基极易在 Pt 表面分解为 \cdot OH,随后产生的 \cdot OH 自由基会与 \cdot H 自由基结合产生水(\cdot OH + \cdot H → H₂O)。

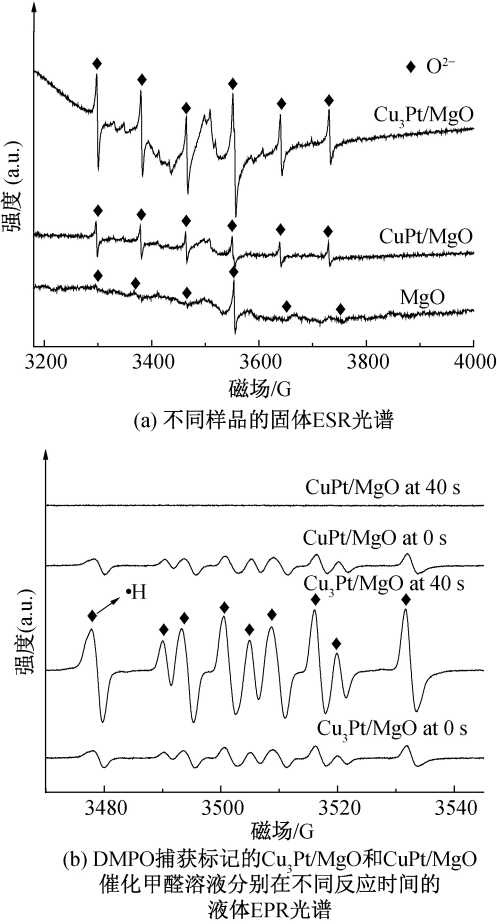


图5 不同样品的 ESR 光谱和液体 EPR 光谱图

3 结 论

本文采用浸渍还原法合成了 Cu₃Pt/MgO 合金催化剂,并通过 XRD、TEM、XPS 和 EPR 等方法对其进行了表征,探究了催化剂煅烧温度、反应温度和

不同金属纳米粒子负载对甲醛重整制氢体系的影响,分析催化剂组成和结构等因素对甲醛重整制氢的影响,所得结论主要如下:

- a)制备了 Cu₃Pt/MgO 合金催化剂,并发现该催化剂具有典型的核壳结构和特殊的电子效应。
- b)Cu₃Pt/MgO 催化剂在甲醛重整制氢反应中表现出优异的催化性能,其最佳周转频率可以达到 120.9 h⁻¹,比催化剂 Pt/MgO、Cu/MgO 和 CuPt/MgO 分别高 55.12 和 6 倍。
- c)Cu₃Pt/MgO 催化剂具有显著的电子转移效应,可以和表面吸附氧反应生成大量 O₂ \cdot^- 自由基。

参考文献:

[1] Yang S, Cao C, Sun Y, et al. Nanoscale magnetic stirring bars for heterogeneous catalysis in microscopic systems [J]. *Angewandte Chemie*, 2015, 54(9): 2661-2664.

[2] Wan X, Zhou C, Chen J, et al. Base-free aerobic oxidation of 5-hydroxymethyl-furfural to 2,5-furandicarboxylic acid in water catalyzed by functionalized carbon nanotube-supported Au-Pd alloy nanoparticles [J]. *ACS Catalysis*, 2014, 4(7): 2175-2185.

[3] 鲍伶香,孙成辉,庞思平. 贵金属纳米粒子/金属有机骨架复合物的制备与应用进展[J]. *功能材料*, 2021, 52(3): 3034-3042.

[4] Wang L, Zhang J, Zhu Y, et al. Strong metal-support interactions achieved by hydroxide-to-oxide support transformation for preparation of sinter-resistant gold nanoparticle catalysts [J]. *ACS Catalysis*, 2017, 7(11): 7461-7465.

[5] Lao M, Rui K, Zhao G, et al. Platinum/nickel bicarbonate heterostructures towards accelerated hydrogen evolution under alkaline conditions [J]. *Angewandte Chemie International Ed*, 2019, 58(16): 5432-5437.

[6] Xu X, Pan L, Han Q, et al. Metallic molybdenum sulfide nanodots as platinum-alternative co-catalysts for photocatalytic hydrogen evolution [J]. *Journal of Catalysis*, 2019, 374: 237-245.

[7] Zhao Z, Liu H, Gao W, et al. Surface-engineered PtNi-O nanostructure with record-high performance for electrocatalytic hydrogen evolution reaction[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2018, 140(29): 9046-9050.

[8] Meng C, Ling T, Ma T Y, et al. Atomically and electronically coupled Pt and CoO hybrid nanocatalysts for enhanced electrocatalytic performance[J]. *Advanced*

- Materials, 2017, 29(9):1516-1523.
- [9] Munjewar S S, Thombre S B, Mallick R K. Approaches to overcome the barrier issues of passive direct methanol fuel cell - review[J]. Renewable and Sustainable Energy Reviews, 2017, 67: 1087-1104.
- [10] Kim H Y, Kwon T, Ha Y, et al. Intermetallic PtCu nanoframes as efficient oxygen reduction electrocatalysts [J]. Nano Letters, 2020, 20(10): 7413-7421.
- [11] Gatalo M, Jovanovic P, Petek U, et al. Comparison of Pt-Cu/C with benchmark Pt-Co/C: metal dissolution and their surface interactions[J]. ACS Applied Energy Materials, 2019, 2(5): 3131-3141.
- [12] Lee J D, Jishkariani D, Zhao Y, et al. Tuning the electrocatalytic oxygen reduction reaction activity of Pt-Co nanocrystals by cobalt concentration with atomic-scale understanding [J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2019, 11(30): 26789-26797.
- [13] Wu J, Zhang J, Peng Z, et al. Truncated octahedral Pt (3)Ni oxygen reduction reaction electrocatalysts[J]. Journal of the American Chemical Society, 2010, 132(14):4984-4985.
- [14] 李晓雪,牛晓坡,王庆法. 级孔 Pt-Ni/ZSM-5 对木质素衍生物加氢脱氧性能研究[J]. 化工学报,2021,3(12): 1-14.
- [15] Roy C, Sebok B, Scott S B, et al. Impact of nanoparticle size and lattice oxygen on water oxidation on NiFeOxHy[J]. Nature Catalysis, 2018, 1(11): 820-829.
- [16] Wu C H, Liu C, Su D, et al. Bimetallic synergy in cobalt-palladium nanocatalysts for CO oxidation[J]. Nature Catalysis, 2018, 2(1): 78-85.
- [17] Zheng X, Ji Y, Tang J, et al. Theory-guided Sn/Cu alloying for efficient CO₂ electroreduction at low overpotentials[J]. Nature Catalysis, 2018, 2(1): 55-61.
- [18] Geng J, Zhu Z, Bai X, et al. Hot-injection synthesis of PtCu₃ concave nanocubes with high-index facets for electrocatalytic oxidation of methanol and formic acid [J]. ACS Applied Energy Materials, 2020, 3(1): 1010-1016.
- [19] Cai X, Lin R, Shen D, et al. Gram-scale synthesis of well-dispersed shape-controlled Pt-Ni/C as high-performance catalysts for the oxygen reduction reaction [J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2019, 11(33): 29689-29697.
- [20] Huang L, Zhang W, Zhong Y, et al. Surface-structure tailoring of ultrafine PtCu nanowires for enhanced electrooxidation of alcohols [J]. Science China Materials, 2020, 64(3): 601-610.
- [21] Lu J, Low K B, Lei Y, et al. Toward atomically-precise synthesis of supported bimetallic nanoparticles using atomic layer deposition [J]. Nature Communications, 2014, 5: 3264.
- [22] Agarwal N, Freakley S J, Mcvicker R U, et al. AuPd catalyze selective CH₄ oxidation to CH₃OH with O₂ [J]. Science, 2017, 358: 223-227.
- [23] Wang Y, Jiang X, Fu G, et al. Cu₃Pt dodecahedra with low-Pt content: Facile synthesis and outstanding formic acid electrooxidation[J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2019, 11(38): 34869-34877.
- [24] Zhang X, Cui G, Feng H, et al. Platinum-copper single-atom alloy catalysts with high performance towards glycerol hydrogenolysis [J]. Nature Communications, 2019, 10(1): 5812.
- [25] Tang H, Wei J, Liu F, et al. Strong metal-support interactions between gold nanoparticles and nonoxides [J]. Journal of the American Chemical Society, 2016, 138(1): 56-59.
- [26] 孙华, 戚頔, 刘辉, 等. Pt 基有序金属间化合物氧还原催化剂研究进展[J]. 材料科学, 2019, 9(5): 479-488.
- [27] Li R H, Zhu X H, Yan X Q, et al. Oxygen-controlled hydrogen evolution reaction: Molecular oxygen promotes hydrogen production from formaldehyde solution using Ag/MgO nanocatalyst [J]. ACS Catalysis, 2017, 7(2): 1478-1484.
- [28] Du L L, Qian K C, Zhu X H, et al. Interface engineering of palladium and zinc oxide nanorods with strong metal-support interactions for enhanced hydrogen production from base-free formaldehyde solution[J]. Journal of Materials Chemistry A, 2019, 7(15): 8855-8864.
- [29] Qian K C, Du L L, Zhu X H, et al. Directional oxygen activation by oxygen-vacancy-rich WO₂ nanorods for superb hydrogen evolution via formaldehyde reforming [J]. Journal of Materials Chemistry A, 2019, 7(24): 14592-14601.

(责任编辑:廖乾生)