CuPd/MgO室温高效催化甲醛溶液产氢

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

摘要:采用浸渍还原法制备了MgO负载纳米CuPd合金的复合催化剂(CuPd/MgO)。该催化剂在室温催化甲醛溶液重整产氢过 程中表现出优异的催化性能,转换频率(TOF)高达812.6 h⁻¹,分别是相同条件下Cu/MgO(TOF=356.7 h⁻¹)和Pd/MgO(TOF=34.8 h⁻¹) 的2.3倍和23倍。基于实验测试和表征结果,发现CuPd/MgO催化剂中纳米CuPd合金与表面富集缺陷的MgO载体之间存在金 属-载体强相互作用。这种相互作用能够促进氧气在催化剂表面吸附活化并生成活性氧物种(超氧阴离子自由基,·O₂⁻),·O₂⁻ 先后促进甲醛中的C—H键断裂和水分子的解离,随后与反应体系中生成的质子及氢自由基(·H)依次结合,最终实现氢气的析 出与氧气的再生。

关键词:铜钯合金;氧化镁;甲醛;氢气;金属-载体强相互作用
中图分类号:0614.82;0643.36
文献标识码:A
文章编号:1001-4861(2022)12-2452-07
DOI:10.11862/CJIC.2022.247

CuPd/MgO for Efficient Catalytic Hydrogen Production from Formaldehyde Solution at Room Temperature

HUANG Ming-Hao LI Zhuo DU Lei-Lei JIN Zhi-Kang LI Ren-Hong* (School of Materials Science & Engineering, Zhejiang Sci-Tech University, Hangzhou 310018, China)

Abstract: The composite catalyst of CuPd alloy nanoparticles supported on MgO (CuPd/MgO) was prepared by an impregnation reduction method. CuPd/MgO showed excellent catalytic performance during formaldehyde reforming for hydrogen production at room temperature in the air. The turnover frequency (TOF) of CuPd/MgO was as high as 812.6 h⁻¹, which was respectively 2.3 times and 23 times higher than that of Cu/MgO (TOF=356.7 h⁻¹) and Pd/MgO (TOF=34.8 h⁻¹) under the same reaction conditions. Based on the experimental observations and characterization results, we found that a strong metal support interaction (SMSI) between CuPd alloy nanoparticles and MgO support enriched with defects on the surface was present in CuPd/MgO. This interaction was conducive to the transfer and recombination of electrons on the catalyst, greatly promoting the adsorption, activation, and reduction of oxygen on the catalyst surface to form superoxide anion radical (\cdot O_2⁻). The \cdot O_2⁻ combined with the proton generated by the C—H bond breaking of formaldehyde to form superoxide radical (\cdot OOH). The hydrogen radical (\cdot H) dissociated from water molecules in the reaction system continuously combined with \cdot OOH to generate hydrogen and oxygen, leading to the generation of hydrogen and the regeneration of oxygen.

Keywords: CuPd alloy; MgO; formaldehyde; hydrogen; strong metal-support interactions

收稿日期:2022-06-29。收修改稿日期:2022-10-09。 国家自然科学基金(No.22172143,52102316)资助。 *通信联系人。E-mail:lirenhong@zstu.edu.cn 氢能作为一种二次能源,是未来替代传统化石 燃料的理想能源,但由于氢气具有扩散系数大、爆 炸极限宽、点火温度低等特点,其产业化应用受到 了极大的限制^[1-3]。因此,开发一种基于液态储氢材 料的产氢技术对氢能源的利用具有重大意义。甲 醛作为一种有机小分子化学品,是甲醇最主要的下 游产品,同时也是生物质催化转化的重要产物^[4-5]。 相比于其他液态储氢材料,甲醛具有来源广泛、原 料廉价、水溶液含氢量高等特点,受到了氢能源研 究领域的广泛关注^[6-8]。

研究表明负载型CuPd合金催化剂在碱性条件 下具有优异的催化甲醛溶液产氢性能,但在无碱环 境下其催化活性仍有待提高啊。通过调控催化剂中 金属与载体的结构是提升催化剂性能的常用手段, 构建金属-载体强相互作用(strong metal-support interactions)是较为经典的催化性能调控方案^[10]。金 属-载体强相互作用常出现于催化剂中的金属与金 属氧化物载体之间,它可以通过形成载体包覆层、 促进电荷迁移等方式增强催化剂的催化活性与稳 定性[11-14]。据报道, MgO基催化剂可用于脂肪族醛 类以及芳香族醛类的高效产氢15]。基于此,我们采 用浸渍还原法制备了MgO负载CuPd合金纳米粒子 的复合催化剂(CuPd/MgO),将其用于室温空气条件 下催化甲醛溶液产氢。通过分析实验结果,发现相 对于单金属催化剂(Cu/MgO和Pd/MgO), CuPd/MgO 催化剂性能显著提高,这是由于催化剂中纳米CuPd 合金与 MgO 载体之间存在金属-载体强相互作用。 这种相互作用有利于催化剂上电子的转移与重组, 极大地促进了氧气在催化剂表面吸附活化并还原 形成超氧阴离子自由基(•O₂-),•O₂-结合甲醛 C—H 键断裂产生的质子形成超氧自由基(·OOH),反应体 系中水分子解离出来的氢自由基(·H)与·OOH不断 结合生成氢气与氧气,最终实现甲醛溶液的高效 产氢。

1 实验部分

1.1 材料与试剂

氯化钯购自安徽泽升科技有限公司,氯化铜和 MgO(分析纯)购自杭州米克化工仪器有限公司,去离 子水自制。

1.2 催化剂制备

采用浸渍法制备 CuPd/MgO 纳米颗粒。配制金属前驱体溶液 (0.1 mol·L⁻¹氯化钯溶液以及 0.3

mmol·L⁻¹氯化铜溶液)。称取 500 mg MgO 纳米粒子 倒入金属前驱体溶液中,将混合物搅拌 12 h,随后放 入 65 ℃的烘箱中烘干研磨,在 600 ℃ H₂/Ar还原气 体(1:9, *V/V*)下煅烧 3 h,最后在 H₂/Ar下冷却至室温, 最终得到 CuPd/MgO 催化剂。进行催化剂 Pd/MgO 和 Cu/MgO 的制备时,只需将前驱体溶液分别更换 为氯化钯溶液和氯化铜溶液即可,其余制备过程与 CuPd/MgO 一致。催化剂 CuPd/ZnO、CuPd/Al₂O₃、 CuPd/TiO₂、CuPd/SiO₂的制备过程中,只需将催化剂 载体分别更换为 ZnO、Al₂O₃、TiO₂、SiO₂纳米粒子即 可,其余制备过程与 CuPd/MgO 一致。

1.3 催化剂的表征

使用在 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射线衍射(XRD)使用的是Burker D8型衍射 仪,辐射源是Cu $K\alpha$,波长为0.154 nm,工作电压为 35 kV,工作电流为25 mA,扫描范围为30°~80°,扫 描速度为3(°)·min⁻¹。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 Al $K\alpha(h\nu=1.486.6 \text{ eV})$ 辐射作为激发源, 所有结合能均参考表面无定形碳C1s在284.8 eV处 的峰,以修正电荷效应引起的位移。EPR(电子顺磁 共振)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 3 511.39 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 hν=gβH 确定的,其中:h是普 朗克常数, ν 为光的频率,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)捕获的甲醛溶液产氢过程中产生的 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

催化甲醛溶液产氢是在55 mL的石英试管中进 行的,搅拌速度为(400±10) r·min⁻¹。在试管中添加 20 mg催化剂与5 mL甲醛溶液,塞上硅胶塞,用封口 膜确保密封后将其放置在搅拌器上水浴反应3h,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H₂、O₂、CO₂和CO等气 体含量。

甲醛溶液产氢反应的催化转换频率(TOF)计算 方程:

报

$$\Gamma OF = \frac{n_{\rm H_2}}{n_{\rm metal} \times t} \times \frac{d}{1.3} \tag{1}$$

其中,n_{H2}代表在t时间范围内反应体系产氢物质的 量;n_{metal}代表催化剂中金属纳米粒子的物质的量;d 代表金属纳米粒子的平均直径(约10 nm,通过 Debye-Scherrer公式,结合XRD测试结果计算得出); 1.3/d 是金属纳米颗粒在载体表面的经验分散度。 甲醛溶液产氢的反应速率方程:

$$k = A \exp\left(-\frac{E_{a}}{RT}\right)$$
(2)

其中,*R*为理想气体常数,*k*为反应速率,*A*为指前因子,*E*_a为反应活化能。

2 结果与讨论

2.1 催化剂形貌与成分分析

通过高分辨 TEM(HR-TEM)图分析 CuPd/MgO、 Cu/MgO 和 Pd/MgO 的形貌。从图 1a的 HR-TEM 图 可知,晶格间距为0.241 nm的晶格条纹与MgO(111) 晶面相对应,晶格间距为0.233 nm的晶格条纹与面 心立方结构CuPd(111)晶面相对应。对比CuPd/MgO 和Cu/MgO、Pd/MgO的HR-TEM图(图1a~1c)可发现, CuPd/MgO中纳米CuPd合金粒子部分包裹在MgO 壳内,这是金属-载体强相互作用的经典特征,而 Cu/MgO和Pd/MgO中则不存在这一特征¹¹⁶。

通过 XRD 分析不同催化剂(CuPd/MgO、Cu/MgO 和 Pd/MgO)的基本结构及晶型。如图 1d 所示,3种 催化剂的 XRD 图在 2*θ*=37.0°、43.0°、62.4°、78.8°处 都出现明显衍射峰,分别对应 MgO(100)、(200)、 (220)、(222)晶面(PDF No.65-0476)。在 Pd/MgO 与 Cu/ MgO 催化剂中分别检测到了 Pd 与 Cu 的特征峰,对 应 Pd[®]物种与 Cu[®]物种的标准衍射峰(Pd:PDF No.87-0645,Cu:PDF No.65-9743)。在 CuPd/MgO 催化剂的 XRD 图中检测到了位于 Cu 与 Pd 特征峰之间的衍射 峰,这是由于 Cu 掺入 Pd 晶格中形成了 CuPd 合金,



图 1 (a) CuPd/MgO的HR-TEM图(插图显示包裹层的物质为MgO); (b) Cu/MgO和(c) Pd/MgO的HR-TEM图; (d) CuPd/MgO、Cu/MgO和Pd/MgO的XRD图

Fig.1 (a) HR-TEM image of CuPd/MgO (the inset showed the overlayer was composed of MgO); HR-TEM images of (b) Cu/MgO and (c) Pd/MgO; (d) XRD patterns of CuPd/MgO, Cu/MgO, and Pd/MgO

进一步证实了金属态纳米 CuPd 合金的成功制备。 此外,根据 Debye-Scherrer 公式计算得知 CuPd、Cu、 Pd纳米颗粒的平均粒径分别为 32.1、34.4、31.0 nm。

通过 XPS 分析 CuPd/MgO 催化剂表面元素化学 状态。如图 2 所示,通过对比 CuPd/MgO 与 Cu/MgO、 Pd/MgO 的 XPS 测试结果,发现合金催化剂(CuPd/ MgO)相比于单金属催化剂(Cu/MgO 与 Pd/MgO),元 素的特征峰形并未发生明显变化。在 CuPd/MgO 催 化剂的 Cu2p XPS 谱图中,位于 931.6 和 951.3 eV 处 的特征峰对应 Cu⁰物种,位于 934.2 和 953.4 eV 处的 特征峰以及 942.1 eV 处的卫星峰均对应 Cu²⁺物种。 其中,由于 Cu²⁺物种对应的峰强度较弱,且在 XRD 结果中并没有发现铜的氧化态,因此 Cu²⁺物种可能 是由空气氧化引起的,只少量存在于样品的表面, 而 CuPd/MgO 催化剂中的 Cu 主要为 Cu[®]。在 CuPd/ MgO 催化剂的 Pd3d XPS 谱图中,位于 334.0 eV 处的 特征峰对应 Pd[®]物种。以上结果表明纳米 CuPd 合金 在催化剂中主要以金属态的形式存在。值得注意 的是,相比于 Cu/MgO 催化剂,CuPd/MgO 催化剂的 Cu2p_{1/2}与 Cu2p_{3/2}均向低结合能方向偏移 0.3 eV;相 比于 Pd/MgO 催化剂,CuPd/MgO 催化剂的 Pd3d 向低 结合能方向偏移了 1.4 eV,说明 Cu 和 Pd 形成合金纳 米粒子后电子密度增加,而富电性的催化剂表面有 利于氧气分子的吸附和活化,这对催化甲醛重整产 氢具有重要意义^[17]。CuPd/MgO 催化剂中电子转移 与重组的现象主要是由纳米 CuPd 合金和因表面富 集缺陷而易失电子的 MgO 载体之间的金属-载体强 相互作用引起的。





2.2 催化剂性能的研究

在室温空气条件下研究了 CuPd/MgO 催化甲醛 溶液产氢的性能。如图 3a 所示, MgO 在甲醛溶液中 没有表现出任何催化活性, 当在 MgO 载体上负载 Cu、Pd 金属或 CuPd 合金时,反应体系可立即产生氢 气。其中, CuPd/MgO 合金催化剂的催化产氢性能 明显优于单金属催化剂(Cu/MgO、Pd/MgO)。由公式 1 计算出 CuPd/MgO 催化剂的 TOF 为 812.6 h⁻¹, 分别 是相同条件下 Pd/MgO(34.8 h⁻¹)和 Cu/MgO(356.7 h⁻¹) 的 23 倍和 2.3 倍, 说明纳米 CuPd 合金与 MgO 载体之 间的金属-载体强相互作用可显著增强 CuPd/MgO 催化剂的产氢性能。Pd/MgO 催化体系在反应 1.5 h 后出现产氢量略微下降的情况, 这是由于 Pd 纳米粒 子活性较高, 在其表面出现了氢氧逆反应(2H₂+O₂= 2H₂O)¹¹⁸¹。进一步分析载体对催化剂性能的影响,将 纳米 CuPd 合金负载在不同的氧化物载体(MgO、 ZnO、Al,O3、TiO2、SiO2)上进行产氢性能测试,结果如 图 3b 所示。CuPd/MgO 催化剂的产氢性能明显优于 其他 CuPd/氧化物催化剂。这表明纳米 CuPd 合金 与MgO载体之间的相互作用是CuPd/MgO具有优异 催化性能的关键。我们还测试了 CuPd/MgO、Cu/ MgO和Pd/MgO催化剂在不同温度下的产氢性能, 结果如图 3c 所示。随着反应温度的升高, CuPd/ MgO和Cu/MgO的催化产氢速率急剧增加,说明高 温有利于其产氢反应的进行;而Pd/MgO由于氢氧 逆反应的存在,在高温时反应体系的产氢量与氧含 量均出现下降。由公式2计算出CuPd/MgO催化剂 催化甲醛溶液产氢反应的活化能为22.9 kJ·mol⁻¹, 低于相同条件下 Pd/MgO(28.4 kJ·mol⁻¹)和 Cu/MgO (29.8 kJ·mol⁻¹)的活化能(图 3d),说明纳米 CuPd 合金 与MgO载体之间的金属-载体强相互作用降低了 CuPd/MgO催化反应的能量势垒。

无



- 图 3 (a) 不同金属负载 MgO 以及 MgO 的催化甲醛溶液产氢图; (b) 纳米 CuPd 合金负载不同载体的 催化甲醛溶液产氢图; (c) 0.5 h 不同反应温度下 CuPd/MgO、Cu/MgO、Pd/MgO 催化甲醛溶液 产氢图(插图为 0.5 h 不同温度下 Pd/MgO 催化反应体系的氧气含量图); (d) CuPd/MgO 、Cu/MgO 和 Pd/MgO 的 Arrhenius 图
- Fig.3 (a) Hydrogen production curves from formaldehyde catalyzed by different metals supported on MgO and MgO;
 (b) Hydrogen production curves from formaldehyde catalyzed by CuPd alloy nanoparticles supported on different supports;
 (c) Diagram of hydrogen production from formaldehyde catalyzed by CuPd/MgO, Cu/MgO, and Pd/MgO at different reaction temperatures within 0.5 h (Inset: O₂ content of Pd/MgO catalytic reaction system at different temperatures within 0.5 h);
 (d) Arrhenius plots of CuPd/MgO, Cu/MgO, and Pd/MgO

最后分析了氧气分压(p_{0_2})对 CuPd/MgO 催化剂 反应活性的影响,测试结果如图 4a 所示。当 p_{0_2} 从0 升高到 20 kPa 时, CuPd/MgO 催化剂的产氢性能逐 渐上升,此时反应的 TOF 值达到了 812.6 h⁻¹, 是 0 kPa 条件下(101.6 h⁻¹)的 8 倍。与此同时,反应体系 中氧气含量基本保持不变。从产氢性能与反应体 系 p_{0_2} 的对数关系图(图 4b)中可以看到,产氢过程服 从线性比例关系,这表明产氢的反应遵循一级反应 动力学。与报道的其他金属纳米粒子负载 MgO 催 化剂类似,在低 p_{0_2} (0~20 kPa)条件下,CuPd/MgO 催 化反应体系中的氧气可以作为一种"气体催化剂" 促进甲醛溶液产氢反应的进行,这一现象符合"氧 促反应"的特征^[15,19]。然而,当 p_{0_2} 进一步提高至 100 kPa时,反应体系的氢气产量急剧下降(TOF=58.5 h⁻¹),同时还伴随着氧气消耗量的增加。该现象的产生是由于反应体系中氧气含量过高,导致合金中的Cu⁰物种被氧化生成Cu²⁺物种(Cu+1/2O₂ → CuO),最终使催化剂失活。此外,高 p_{0_2} 环境下Pd物种表面发生的氢氧逆反应也会导致氢气产量减少以及氧气的消耗。

2.3 催化剂机理的研究

在以往的"氧促反应"中,由反应体系中的氧气 还原生成的活性氧物种被视为甲醛脱氢的关键活 性物种^[20-21]。基于此,我们通过EPR研究分析本反 应体系中的自由基和反应机理。室温空气条件下 测试的固态EPR 谱图如图 5a 所示,在 CuPd/MgO样



图4 (a) 不同气氛下(p₀₂: 0~100 kPa)CuPd/MgO 催化反应体系的产氢图及其O₂消耗图;
 (b) 初始 TOF 与p₀ (0~20 kPa)的双对数图

Fig.4 (a) Hydrogen production diagram and oxygen consumption diagram of CuPd/MgO catalytic reaction system under different atmospheres (p_0 : 0-100 kPa); (b) Double logarithmic plot of the initial TOF against p_0 , (0-20 kPa)





品中检测到了 MgO 的氧衍生物种——超氧自由基 (·O₂⁻)的六重峰经典信号(用星形记号标记),而在 MgO 样品中只检测到了微弱的由于 MgO 表面富集 缺陷所产生的活性氧物种(reactive oxygen species, ROS)信号(用棱形记号标记),说明纳米 CuPd 合金与 MgO 载体之间的金属-载体强相互作用有利于促进 电子向催化剂表面化学吸附氧的转移。通过原位 液态 EPR测试,我们对反应过程中的中间体进行了 识别,获得了更多反应机理的信息,测试结果如图 5b 所示。室温空气条件下,在含有 CuPd/MgO 催化 剂、1 mol·L⁻¹甲醛溶液和 DMPO 的悬浮液中捕获到 分别来自 DMPO-·H(·H 为氢自由基)的九重信号(用 方形记号标记)和 DMPO-·OOH(·OOH 为超氧自由 基)的超氧化物信号(用圆形记号标记)。与传统"氧 促反应"类似,CuPd/MgO催化反应体系中的・OOH 是由・O₂⁻与甲醛 C—H键产生质子结合形成的; ·H 是由水的解离获得的。随着反应时间的延长,2种 自由基信号的强度逐渐减弱,这是由于·H和•OOH 逐渐结合(•OOH+•H=H₂+O₂),从而实现了氢气的析 出以及氧气的再生。

3 结 论

通过浸渍还原法制备了 CuPd/MgO 催化剂。通 过 TEM、XRD 以及 XPS 等手段对 CuPd/MgO 催化剂 进行表征,证明成功制备了目标催化剂,同时还发 现 CuPd/MgO 催化剂中纳米 CuPd 合金与 MgO 载体 之间存在金属-载体强相互作用。将 CuPd/MgO 催 化剂用于室温空气条件下甲醛溶液的产氢,相比于

单金属催化剂(Pd/MgO和Cu/MgO), CuPd/MgO催化 剂具有更高的催化活性,其TOF高达812.6 h⁻¹,分别 是相同条件下 Cu/MgO(TOF=356.7 h⁻¹)和 Pd/MgO (TOF=34.8 h⁻¹)的2.3倍和23倍。通过变更催化条件 发现催化剂的负载金属、载体以及反应体系的温 度、反应气氛(p_0)都能够影响 CuPd/MgO 催化剂的催 化产氢速率。基于 EPR 测试结果发现, CuPd/MgO 催化剂中纳米 CuPd 合金与表面富集缺陷的 MgO 载 体之间存在金属-载体强相互作用,能够促进催化 剂表面化学吸附氧还原形成 MgO 的氧衍生物 种——超氧阴离子自由基(•0,-)。•0,-通过活化甲 醛C-H键,与其断裂产生的质子结合形成过氧化 物(·OOH),随后再与反应体系中水分子解离出来的 氢自由基(·H)不断结合生成氢气与氧气,最终实现 室温空气条件下甲醛溶液的高效产氢。该CuPd/ MgO催化剂通过调控金属-载体强相互作用实现了 室温高效催化甲醛溶液制氢的目标,为今后低温下 甲醛溶液催化产氢体系的开发提供了新的思路。

参考文献:

- [1]Feng J X, Wu J Q, Tong Y X, Li G R. Efficient Hydrogen Evolution on Cu Nanodots - Decorated Ni₃S₂ Nanotubes by Optimizing Atomic Hydrogen Adsorption and Desorption. J. Am. Chem. Soc., 2018, 140: 610-617
- [2]Turner J A. A Realizable Renewable Energy Future. Science, 1999, 285:687-689
- [3]Chaubey R, Sahu S, James O O, Maity S. A Review on Development of Industrial Processes and Emerging Techniques for Production of Hydrogen from Renewable and Sustainable Sources. *Renew. Sust. Energ. Rev.*, 2013,23:443-462
- [4]Brentner L B, Peccia J, Zimmerman J B. Challenges in Developing Biohydrogen as a Sustainable Energy Source: Implications for a Research Agenda. *Environ. Sci. Technol.*, 2010,44:2243-2254
- [5]Wang C L, Astruc D. Recent Developments of Nanocatalyzed Liquid-Phase Hydrogen Generation. Chem. Soc. Rev., 2021,50:3437-3484
- [6]Trincado M, Sinha V, Rodriguez-Lugo R E, Pribanic B, De Bruin B, Grützmacher H. Homogeneously Catalysed Conversion of Aqueous Formaldehyde to H₂ and Carbonate. *Nat. Commun.*, **2017**,**8**:14990
- [7]Bi Y P, Lu G X. Morphology-Controlled Preparation of Silver Nanocrystals and Their Application in Catalysis. *Chem. Lett.*, 2008,37:514-515
- [8]Bi Y P, Lu G X. Iodide Ions Control Galvanic Replacement Growth of Uniform Rhodium Nanotubes at Room Temperature. *Chem. Commun.*, 2008,47:6402-6404
- [9]李少鹏.金属钯催化甲醛室温产氢研究.兰州:兰州理工大学,

2016:26-27

LI S P. Pd Catalyst Formaldehyde to Produce Hydrogen at Room Temperature. Lanzhou: Lanzhou University of Technology, **2016**:26-27

- [10]Du X R, Tang H L, Qiao B T. Oxidative Strong Metal-Support Interactions. Catalysts, 2021,11:896
- [11]Li R H, Liu Z Q, Trinh Q T, Miao Z Q, Chen S, Qian K C, Wong R J, Xi S B, Yan Y, Borgna A, Liang S P, Wei T, Dai Y H, Wang P, Tang Y, Yan X Q, Choksi S T, Liu W. Strong Metal-Support Interaction for 2D Materials: Application in Noble Metal/TiB₂ Heterointerfaces and Their Enhanced Catalytic Performance for Formic Acid Dehydrogenation. Adv. Mater., 2021,33:2101536
- [12]Liu X Y, Liu M H, Luo Y C, Mou C Y, Lin S D, Cheng H K, Chen J M, Lee J F, Lin T S. Strong Metal-Support Interactions Between Gold Nanoparticles and ZnO Nanorods in CO Oxidation. J. Am. Chem. Soc., 2012,134:10251-10258
- [13]Tauster S J, Fung S C, Baker R T K, Horsley J A. Strong-Interactions in Supported-Metal Catalysts. *Science*, **1981,211**:1121-1125
- [14]Belton D N, Sun Y M, White J M. Encapsulation and Electronic Effects in a Thin-Film Model of a Rhodium-Titania Catalyst. J. Am. Chem. Soc., 1984,106:3059-3060
- [15]Li R H, Zhu X H, Yan X Q, Kobayashi H, Yoshida S, Chen W X, Du L L, Qian K C, Wu B L, Zou S H, Lu L F, Yi W Z, Zhou Y H, Fan J. Oxygen-Controlled Hydrogen Evolution Reaction: Molecular Oxygen Promotes Hydrogen Production from Formaldehyde Solution Using Ag/MgO Nanocatalyst. ACS Catal., 2017,7:1478-1484
- [16]Wang H, Wang L, Lin D, Feng X, Niu Y M, Zhang B S, Xiao F S. Strong Metal - Support Interactions on Gold Nanoparticle Catalysts Achieved through Le Chatelier's Principle. *Nat. Catal.*, 2021,4:418-424
- [17]Chen D, Sun P C, Liu H, Yang J. Bimetallic Cu-Pd Alloy Multipods and Their Highly Electrocatalytic Performance for Formic Acid Oxidation and Oxygen Reduction. J. Mater. Chem. A, 2017,5:4421-4429
- [18]Li R H, Zhu X H, Du L L, Qian K C, Wu B L, Kawabata S, Kobayashi H, Yan X Q, Chen W X. All-Solid-State Magnesium Oxide Supported Group W and I B Metal Catalysts for Selective Catalytic Reforming of Aqueous Aldehydes into Hydrogen. Int. J. Hydrog. Energy, 2017, 42:10834-10843
- [19]Chen S, Liang S P, Wu B L, Lan Z H, Guo Z W, Kobayashi H, Yan X Q, Li R H. Ultrasmall Silver Clusters Stabilized on MgO for Robust Oxygen-Promoted Hydrogen Production from Formaldehyde Reforming. ACS Appl. Mater. Interfaces, 2019,11:33946-33954
- [20]Qian K C, Du L L, Zhu X H, Laing S P, Chen S, Kobayashi H, Yan X Q, Xu M, Dai Y H, Li R H. Directional Oxygen Activation by Oxygen Vacancy Rich WO₂ Nanorods for Superb Hydrogen Evolution via Formaldehyde Reforming. J. Mater. Chem. A, 2019, 7: 14592 14601
- [21]Liang S P, Chen S, Guo Z W, Lan Z H, Kobayashi H, Yan X Q, Li R H. *In Situ* Generated Electron-Deficient Metallic Copper as the Catalytically Active Site for Enhanced Hydrogen Production from Alkaline Formaldehyde Solution. *Catal. Sci. Technol.*, 2019,9:5292-5300