



钯单原子负载氮掺杂碳催化剂的制备及其室温催化甲醛水溶液制氢性能

刘小刚, 陈文婕, 张欣, 晏格格, 季汉初, 王阳, 李艳艳, 兰玉典, 郭亚轩

引用本文:

刘小刚, 陈文婕, 张欣, 晏格格, 季汉初, 王阳, 李艳艳, 兰玉典, 郭亚轩. 钯单原子负载氮掺杂碳催化剂的制备及其室温催化甲醛水溶液制氢性能[J]. 信阳师范学院学报自然科学版, 2023, 36(1): 107–111. doi: 10.3969/j.issn.1003–0972.2023.01.017

LIU Xiaogang, CHEN Wenjie, ZHANG Xin, YAN Gege, JI Hanchu, WANG Yang, LI Yanyan, LAN Yudian, GUO Yaxuan. Palladium Single-atom Catalyst Supported on Nitrogen-doped Carbon for Catalytic Hydrogen Production from Aqueous Formaldehyde at Room Temperature[J]. *Journal of Xinyang Normal University (Natural Science Edition)*, 2023, 36(1): 107–111. doi: 10.3969/j.issn.1003–0972.2023.01.017

在线阅读 View online: <https://doi.org/10.3969/j.issn.1003–0972.2023.01.017>

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

[Ru/WO₃纳米催化剂的制备、表征及催化氨硼烷水解性能研究](#)

Preparation, Characterization and Catalytic Performance of Ru/WO₃ Nanocatalysts for Ammonia Borane Hydrolysis

信阳师范学院学报自然科学版, 2022, 35(3): 458–463. <https://doi.org/10.3969/j.issn.1003–0972.2022.03.019>

[单原子合金催化剂热稳定性的反应力场分子动力学研究](#)

Reactive Force Field Model Molecular Dynamics Study on the Thermal Stability of Single Atom Alloy Catalysts

信阳师范学院学报自然科学版, 2020, 33(2): 191–197. <https://doi.org/10.3969/j.issn.1003–0972.2020.02.004>

[磁性花生壳负载钯催化剂的制备及催化氨硼烷释氢性能](#)

Preparation and Catalytic Performance of Magnetic Peanut Shell Supported Palladium Catalyst for the Hydrolytic Dehydrogenation of Ammonia Borane

信阳师范学院学报自然科学版, 2019, 32(2): 276–280. <https://doi.org/10.3969/j.issn.1003–0972.2019.02.018>

[TiO₂-C 纳米复合材料负载钯催化剂的制备及其对甲酸的电催化氧化](#)

Preparation of TiO₂-C Nanocomposites Supported Pd Catalyst and Their Electrocatalytic Activities for Formic Acid Oxidation

信阳师范学院学报自然科学版, 2015(4): 563–566. <https://doi.org/10.3969/j.issn.1003–0972.2015.04.024>

[膨润土负载N/Ag共掺杂TiO₂光催化剂的制备及光催化降解性能](#)

Preparation and Photocatalytic Degradation Effect of Bentonite Supported N/Ag Co-doped TiO₂ Photocatalysts

信阳师范学院学报自然科学版, 2019, 32(4): 631–634. <https://doi.org/10.3969/j.issn.1003–0972.2019.04.021>

DOI:10.3969/j.issn.1003-0972.2023.01.017

文章编号:1003-0972(2023)01-0107-05

钯单原子负载氮掺杂碳催化剂的制备及其 室温催化甲醛水溶液制氢性能

刘小刚*, 陈文婕, 张欣, 晏格格, 季汉初, 王阳, 李艳艳, 兰玉典, 郭亚轩

(信阳师范学院 化学化工学院, 河南 信阳 464000)

摘要:以高温热解金属有机框架生成的氮掺杂碳材料(CN)为载体,钯单原子(Pd_1)为活性组分,制备负载 Pd_1 的催化剂(Pd_1/CN)。使用X-射线粉末衍射(XRD)、扫描电子显微镜(SEM)、透射电子显微镜(TEM)和拉曼光谱(Raman)对 Pd_1/CN 催化剂进行了结构和形貌表征,并评价了其在室温条件下催化甲醛产氢性能。结果表明: Pd_1/CN 催化剂的制氢性能明显优于常规Pd纳米颗粒(NPs)和负载Pd纳米颗粒的Pd/CN。分析反应条件对产氢性能的影响发现,在1 mol/L NaOH和0.6 mol/L HCHO浓度下, Pd_1/CN 催化剂30 min内的产氢量最高,可达54.5 mL,并表现出优异的循环稳定性。

关键词:单原子催化剂;催化;甲醛;产氢

中图分类号:TQ116.2;TQ426

文献标识码:A

开放科学(资源服务)标识码(OSID):



Palladium Single-atom Catalyst Supported on Nitrogen-doped Carbon for Catalytic Hydrogen Production from Aqueous Formaldehyde at Room Temperature

LIU Xiaogang*, CHEN Wenjie, ZHANG Xin, YAN Gege, JI Hanchu,

WANG Yang, LI Yanyan, LAN Yudian, GUO Yaxuan

(College of Chemistry and Chemical Engineering, Xinyang Normal University, Xinyang 464000, China)

Abstract: Single-atom palladium (Pd_1)-supported on nitrogen-doped carbon material (CN) catalyst (Pd_1/CN) is prepared through high-temperature pyrolysis of metal-organic framework as precursor and Pd_1 as the active sites. The structure and morphology of Pd_1/CN catalysts are characterized by X-ray powder diffraction (XRD), scanning electron microscopy (SEM), transmission electron microscopy (TEM) and Raman spectroscopy (Raman), and their catalytic hydrogen production behavior is evaluated at room temperature. The results show that the hydrogen production performance of Pd_1/CN catalyst is significantly higher than that of conventional Pd nanoparticles (NPs) and Pd/CN supported Pd nanoparticles. The effects of reaction conditions on the hydrogen production are explored, which show that under the optimal concentration of NaOH (1 mol/L) and HCHO (0.6 mol/L), superior hydrogen production of 54.5 mL within 30 min and excellent cycle stability could be achieved.

Key words: single-atom catalysts; catalytic; formaldehyde; hydrogen production

0 引言

氢气(H_2)作为一种比能量密度极高的清洁能源,具有替代化石燃料的潜在应用前景,但运输和安全储存两大障碍限制了其大规模应用^[1]。一种解决方法是,从化学性质稳定的液体中释放氢气。

这种液体理想的组成来源是水相的生物质,因此,廉价易得的甲醛引起了人们的广泛关注。甲醛是一种理想的储存和运输氢气介质,同时也是废水和废气中典型的环境毒性化合物之一^[2]。把甲醛转化为氢气等清洁产品,而非通过燃烧或深度氧化生成二氧化碳来净化甲醛,将是去除毒性甲醛的一种

收稿日期:2022-10-23;修订日期:2022-11-22;*.通信联系人,E-mail:lxg133298@163.com

基金项目:国家自然科学基金项目(21902140);信阳师范学院“南湖学者奖励计划”青年项目;信阳师范学院研究生科研创新基金(2021KYJJ52)

作者简介:刘小刚(1986—),男,甘肃平凉人,讲师,博士,主要从事能源与环境催化材料的设计及光电化学性能优化研究。

有效途径。研究表明,贵金属(如:Pt^[3]、Pd^[4])及非贵金属催化剂(如:Cu^[5]、Ni^[6])可以催化碱性甲醛溶液产生氢气,且反应条件温和。通常,将这些活性组分负载在载体材料(如:二氧化钛TiO₂^[7]、碳材料^[8]等)上形成负载型催化剂,以确保反应位点的最大利用率,改善催化剂的活性和稳定性。综上所述,可以通过合理调节贵金属、非贵金属颗粒及载体来提升负载型催化剂的整体催化性能。其中Pd基催化剂在甲醛重整反应中表现出更优异的产氢行为。例如,HU等^[9]制备了Pd纳米管,并将其用于从碱性甲醛溶液中高效产氢,获得了778 mmol/(g·h)的较高产氢率,但由于催化剂价格昂贵,不利于进一步广泛的应用,降低了竞争力。本课题组前期研究结果也表明,负载在Fe₂O₃纳米片^[10]、三维分层多孔碳^[11]和Ti₃AlC₂MAX^[12]相上的Pd NPs可以作为从甲醛水溶液中生成H₂的高效催化剂。然而,贵金属Pd在地球上的储量有限,价格昂贵,限制了其大规模的应用。由此可见,开发一种降低贵金属用量的同时又能提高催化活性的高效多相催化剂具有重要意义。

2011年,中科院化物所张涛院士课题组首次提出单原子催化(Single-Atom Catalysts,简称SACs)的概念,并制备出Pt₁/FeO_x单原子催化剂^[13]。具有较大金属分散程度以及较多活性位点等优势的单原子催化剂,是实现金属原子利用率最大化的一种有前途的材料,但也存在诸多缺点,如:在制备过程中,由于金属表面自由能比较高,易团聚成更稳定的金属纳米颗粒,从而减少催化反应的活性位点,导致催化剂失活。因此,如何制备出高选择性、高稳定性及高容量的单原子催化剂是目前催化研究中亟待解决的难点。

金属有机框架(Metal-Organic Frameworks,简称MOFs)是一类由金属离子和有机配体通过配位作用自组装而成的新型多孔材料,具有丰富的固有金属分子位点、大的比表面积、有序的孔结构及良好的化学稳定性等优点。在高温热解过程中,MOFs中的含氮有机配体转化为多孔的氮掺杂碳材料,其中丰富的氮和碳可以锚定金属原子,在金属与载体的界面间形成特殊的强金属-载体相互作用(Strong Metal-Support Interaction,简称SMSI)^[14],进而提升催化剂的活性和选择性。近年来,MOFs衍生碳材料作为贵金属的理想载体和单原子催化剂的前驱体而蓬勃发展。

本研究以ZIF-8(分子式为C₈H₁₀N₄Zn,简称

Zn-MOFs)材料为前驱体,高温热解生成的氮掺杂碳材料(CN)为载体,钯单原子(Pd₁)为活性组分,制备出CN负载Pd₁的Pd₁/CN催化剂,并探究了NaOH浓度和HCHO浓度对产氢性能的影响以及催化剂的稳定性。

1 实验部分

1.1 材料与试剂

六水合硝酸锌(Zn(NO₃)₂·6H₂O)、硼氢化钠(NaBH₄)、氢氧化钠(NaOH)购自国药集团化学试剂有限公司;乙酰丙酮钯(C₁₀H₁₄O₄Pd)、氯化钯(PdCl₂)、2-甲基咪唑(C₄H₆N₂)、甲醇(CH₃OH)、甲醛(HCHO)购自上海阿达玛斯试剂有限公司。

1.2 催化剂的制备

在55℃水浴条件下,将Zn(NO₃)₂·6H₂O(3.6 mmol)和C₁₀H₁₄O₄Pd(0.225 mmol)溶解在30 mL甲醇中,随后加入10 mL含有C₄H₆N₂(14.2 mmol)的甲醇溶液中,剧烈搅拌5 min后,在室温条件下静置20 h,离心收集固体产物,用甲醇洗涤4次,60℃真空干燥8 h,得到C₁₀H₁₄O₄Pd@ZIF-8。将上述样品置于管式炉中在氩气(流速为200 mL/min)气氛下升温至900℃并保温3 h,升温速率为5℃/min,得到的黑色粉末即为Pd₁/CN催化剂。不加入C₁₀H₁₄O₄Pd外,其他步骤同上,可制备得到CN。将0.2 g CN分散在30 mL去离子水中,向其中加入一定体积的PdCl₂溶液,搅拌下滴加10 mL 0.5 mol/L的NaBH₄水溶液(新鲜配制),搅拌20 h,离心并用去离子水和乙醇洗涤,60℃真空干燥8 h,得到Pd/CN催化剂。不加入CN,采用制备Pd/CN的相同的步骤可得到Pd NPs。

1.3 催化剂的表征

采用冷场发射扫描电子显微镜(Hitachi, S4800)获得SEM图像。在场发射透射电子显微镜(FEI, Tecnai G2 f20)上获得TEM和高角度环形暗场(HAADF-STEM)图像。使用台式X射线衍射仪(Rigaku Mini Flex 600),在扫描电压为40 kV、电流为15 mA的Cu Kα辐射下工作,进行XRD分析。拉曼光谱(Raman)由LabRAM HR Evolution记录,激发波长为532 nm。采用电感耦合等离子体质谱法(ICP-MS, Agilent 8900)测定样品中Pd的含量。

1.4 性能测试

在玻璃瓶中加入适当浓度的氢氧化钠水溶液和10 mg催化剂,将混合溶液超声5 min,使催化

剂分散均匀,然后加入一定量的甲醛溶液(质量分数为 37%)。将反应瓶密封,溶液在剧烈搅拌下开始产氢反应。采用以氩气为载气、配备 TCD 检测器的气相色谱分析检测产生的 H_2 。

2 结果与讨论

图 1 是所制备 CN 和 Pd_1/CN 样品的 XRD 图。CN 样品在 $2\theta \approx 22^\circ$ 和 43° 出现两个宽而弱的衍射峰,分别归属于非晶碳的(002)和(100)/(101)晶面特征衍射峰^[15],表明 ZIF-8 的结构遭到破坏并转化为 CN。与 CN 相比, Pd_1/CN 样品保留了 CN 的特征衍射峰,证明 Pd 的负载不会影响 CN 的晶体结构。另外,在 40.1° 、 46.6° 及 68.1° 附近均未观察到与金属 Pd(PDF No. 46-1043)相关的衍射峰,可能是因为 Pd 的负载量较低或分散度较高。较高的分散度有利于活性位点的暴露,进而增强催化活性。基于 ICP-MS 测试, Pd 的负载质量分数为 0.16%,低于 XRD 的检出限,合理解释了上述实验结果。

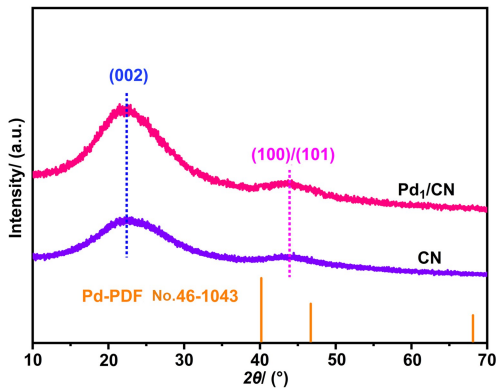


图 1 CN 和 Pd_1/CN 的 XRD 图

Fig. 1 XRD pattern of CN and Pd_1/CN

通过冷场发射扫描电子显微镜对样品的形貌尺寸进行了表征,如图 2(a)和 2(b)分别为 CN 和 Pd_1/CN 样品的 SEM 图像。从图 2(a)可以看出, CN 呈现出表面平整的菱形十二面体形貌,颗粒尺寸约为 800 nm。负载 Pd 后,仍然保持 CN 的十二面体结构,但表面较粗糙且颗粒尺寸略有缩小,约为 500 nm,如图 2(b)所示。在高温碳化过程中, Zn-MOFs 中形成的 ZnO 被 C 还原为 Zn,在高温下随惰性气体流走,形成了丰富的多孔结构。与此同时, Pd_1 锚定且分散在多孔的 CN 材料上。为了进一步观察 Pd_1/CN 样品的内部形态,对样品进行了 TEM 和 HAADF-STEM 测试,如图 2(c)和 2(d)所示。从 TEM 图上未观察到明显的 Pd NPs,这

是因为在热解过程中, ZIF-8 起分子围栏的作用,在空间上把 $C_{10}H_{14}O_4Pd$ 前驱体隔离起来,有效阻止了热解过程中 Pd 原子的团聚。此外,原位形成的 CN 为稳定 Pd_1 提供了丰富的配位点。图 2(d)进一步证明了 Pd_1 的形成,可以清楚地看到 Pd_1 (红色圆圈标记的白色亮点)均匀地分散在 CN 载体上。

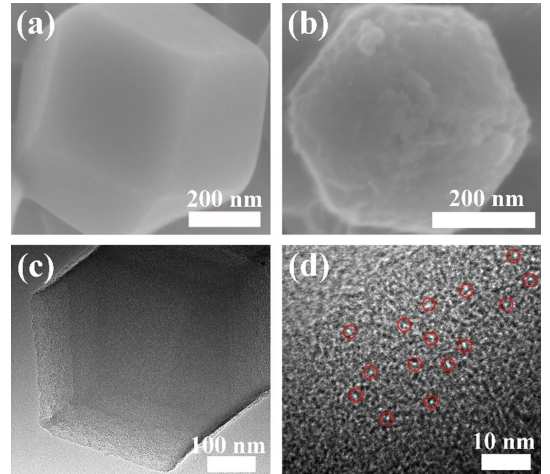


图 2 样品的 CN (a)、 Pd_1/CN (b) 的 SEM 图; Pd_1/CN 样品的 TEM (c) 和 HAADF-STEM 图 (d)

Fig. 2 SEM images of CN (a), Pd_1/CN (b);

TEM (c) and HAADF-STEM (d) images of Pd_1/CN sample

图 3 是 CN 和 Pd_1/CN 样品的拉曼光谱。在 1310 cm^{-1} 和 1580 cm^{-1} 附近观察到两个峰,分别对应碳的特征峰中的 D 带和 G 带^[16]。

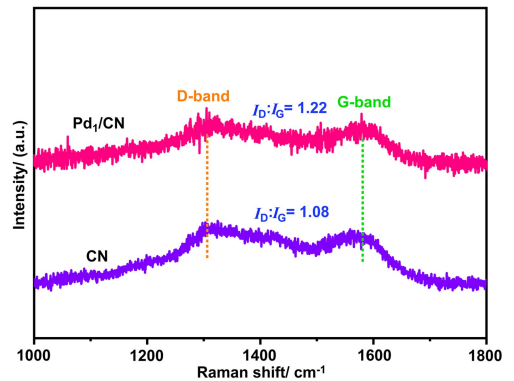


图 3 CN、 Pd_1/CN 样品的拉曼光谱

Fig. 3 Raman spectra of CN and Pd_1/CN

D 带是由晶格扭曲引起的无序特征引起的,而 G 带是由 sp^2 键合碳原子的面内伸缩振动 E_{2g} 模式引起的。碳基体的无序程度和缺陷数量由 D 带与 G 带的强度比(I_D/I_G)来表征, I_D/I_G 可以提供碳材料形态变化相关的结构特征信息。CN 中 D 带和 G 带的强度比为 1.08, Pd_1/CN 中的强度比为 1.22,负载 Pd 后的 I_D/I_G 值增加,这意味着

Pd_1/CN 中紊乱或缺陷的数量增加,表明由氮掺杂引起的缺陷位点可以作为金属离子的锚定位点。据报道,缺陷位点可以作为反应活性位点,提高催化剂的反应活性^[17]。

此外,对 CN、 Pd_1/CN 、Pd/CN 及 Pd NPs 在碱性甲醛溶液制氢过程中的催化活性进行了研究,如图 4 所示。图 4(a)显示了不同催化剂在催化甲醛产氢实验中表现出不同的活性(反应条件:催化剂 10 mg, NaOH 1.0 mol/L, HCHO 0.6 mol/L, 反应温度为 25 °C)。从图 4(a)可以看出,当催化剂为 CN 时,没有检测到氢气产生,而加入本研究所制备的负载型 Pd 基催化剂,反应速率均发生明显提升,表明 CN 在甲醛重整反应中没有任何析氢活性,而 Pd 为催化剂的活性组分。 Pd_1/CN 催化剂 30 min 内的产氢量(54.5 mL)是 Pd/CN 催化剂(32.0 mL)的 1.7 倍,是纯 Pd NPs(28.0 mL)的 1.9 倍。与 Pd/CN 和 Pd NPs 相比, Pd_1/CN 中的 Pd_1 具有良好的分散度,原子级分散的 Pd 可以暴露更多的金属反应活性位点,同时 Pd_1 与 CN 载体之间的 SMSI 有利于反应物的吸附,提高催化剂的选择性和催化性能。

图 4(b)探究了 NaOH 浓度对催化产氢性能的影响(反应条件: Pd_1/CN 10 mg, HCHO 0.6 mol/L, 反应温度为 25 °C)。与未使用碱性条件的体系相比,NaOH 的加入加快了析氢速率。当其浓度由 0.5 mol/L 增加到 1.0 mol/L 时,相应的产氢量由 26.5 mL 增加到 54.5 mL。然而 NaOH 的浓度进一步增加到 2 mol/L 时,产氢量明显降低,这是因为在强碱性条件下,存在一个竞争性的坎尼扎罗产氢反应(甲醛生成坎尼扎罗中间体,随后形成甲醇和甲酸盐),消耗一部分 HCHO 分子,阻碍氢气的产生。图 4(c)显示了不同 HCHO 浓度对催化产氢性能的影响(反应条件: Pd_1/CN 10 mg, NaOH 1 mol/L, 反应温度为 25 °C)。当不加入 HCHO 时,没有氢气产生。当 HCHO 浓度从 0.3 mol/L 增加到 0.6 mol/L 时,氢气的产量达到最大值。随着 HCHO 浓度的进一步增加,产氢量逐渐减少。原因是当 HCHO 的浓度过高时,会与 NaOH 发生坎尼扎罗反应而被消耗,不利于产氢反

应的进行。图 4(d)显示了 Pd_1/CN 的循环稳定性(反应条件: Pd_1/CN 10 mg, NaOH 1 mol/L, HCHO 0.6 mol/L, 反应温度为 25 °C)。在第一次实验结束后,50 min 内 Pd_1/CN 的产氢量达到 98.5 mL。重复 4 次实验后,均未观察到明显的产氢衰减现象, Pd_1/CN 的产氢量为 94.2 mL,仍保持良好的催化活性,证明所制备的 Pd_1/CN 催化剂在催化甲醛过程中具有高效稳定的产氢性能。

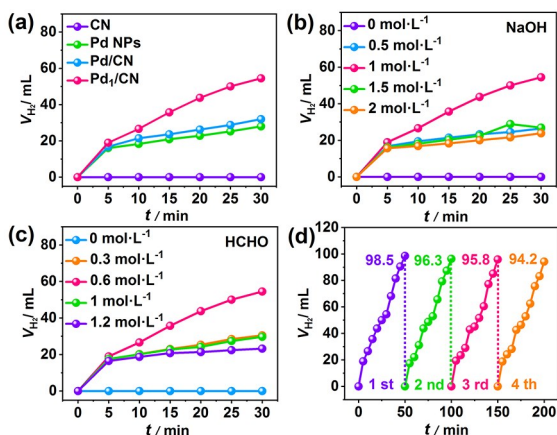


图 4 产氢性能的影响因素

(a) 催化剂, (b) NaOH 浓度, (c) HCHO 浓度, (d) 4 个周期内的循环制氢

Fig. 4 Influencing factors of hydrogen production performance
(a) catalysts, (b) concentration of NaOH,
(c) concentration of HCHO
(d) hydrogen production within four cycles

3 结论

以 $\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{O}_4\text{Pd}$ 为 Pd 源, ZIF-8 为前驱体,通过高温热解策略制备了 CN 为载体、 Pd_1 为活性组分的 Pd_1/CN 催化剂,并将其用于分解甲醛制氢。得益于金属纳米粒子为小尺寸的单原子且与载体之间存在的协同作用, Pd_1/CN 呈现出良好的催化活性。该催化剂中,负载 Pd 的质量分数仅为 0.16%, Pd_1/CN 的产氢量优于 Pd NPs 和 Pd/CN。在适量浓度的 NaOH 和 HCHO 存在下, Pd_1/CN 的产氢量达到 54.5 mL。本研究作为制备单原子催化剂提供了一个简单易行的策略,并将其应用于催化甲醛制氢,不仅降低了贵金属的用量,而且消除了有害的甲醛,生成清洁的氢气。

参考文献:

- [1] ZHENG Yang, XU Xinxin. Surface atom regulation on polyoxometalate electrocatalyst for simultaneous low-voltage H_2 production and phenol degradation[J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2020, 12(48): 53739-53748.
- [2] DING Junjie, CHEN Jiashu, RUI Zebao, et al. Synchronous pore structure and surface hydroxyl groups amelioration

- as an efficient route for promoting HCHO oxidation over Pt/ZSM-5[J]. *Catalysis Today*, 2018, 316: 107-113.
- [3] FORNARI A M D, DE ARAUJO M B, DUARTE C B, et al. Photocatalytic reforming of aqueous formaldehyde with hydrogen generation over TiO₂ nanotubes loaded with Pt or Au nanoparticles[J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2016, 41(27): 11599-11607.
- [4] GAO Shutao, FENG Tao, WU Qihua, et al. Immobilizing AgPd alloy on vulcan XC-72 carbon: A novel catalyst for highly efficient hydrogen generation from formaldehyde aqueous solution[J]. *RSC Advances*, 2016, 6(107): 105638-105643.
- [5] BI Yingpu, LU Gongxuan. Nano-Cu catalyze hydrogen production from formaldehyde solution at room temperature [J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2008, 33(9): 2225-2232.
- [6] ZHOU Zining, NG Y H, XU Shengju, et al. A CuNi alloy-carbon layer core-shell catalyst for highly efficient conversion of aqueous formaldehyde to hydrogen at room temperature[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2021, 13(31): 37299-37307.
- [7] 刘小刚, 陈苗苗, 吴振威, 等. 具有不同{001}晶面暴露分数的纳米 TiO₂ 制备及其光催化性能研究[J]. *信阳师范学院学报(自然科学版)*, 2019, 32(2): 298-301.
LIU Xiaogang, CHEN Miaomiao, WU Zhenwei, et al. Preparation and photocatalytic activity study of nano-TiO₂ with different exposed percentage of {001} facets[J]. *Journal of Xinyang Normal University (Natural Science Edition)*, 2019, 32(2): 298-301.
- [8] LIU Xiaogang, CHEN Wenjie, ZHANG Xin. Highly active palladium-decorated reduced graphene oxides for heterogeneous catalysis and electrocatalysis: Hydrogen production from formaldehyde and electrochemical formaldehyde detection[J]. *Nanomaterials*, 2022, 12(11): 1890.
- [9] HU Hongyan, JIAO Zhengbo, YE Jinhua, et al. Highly efficient hydrogen production from alkaline aldehyde solutions facilitated by Palladium nanotubes[J]. *Nano Energy*, 2014, 8: 103-109.
- [10] LIU Xiaogang, CHEN Wenjie, WANG Wei. Highly active and stable hydrogen production by room-temperature formaldehyde oxidation on Fe₂O₃/Pd[J]. *Catalysis Science & Technology*, 2021, 11(23): 7545-7551.
- [11] LIU Xiaogang, CHEN Wenjie, WANG Wei, et al. PdZn alloys decorated 3D hierarchical porous carbon networks for highly efficient and stable hydrogen production from aldehyde solution[J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2021, 46(67): 33429-33437.
- [12] LIU Xiaogang, CHEN Wenjie, ZHANG Xin. Ti₃AlC₂/Pd composites for efficient hydrogen production from alkaline formaldehyde solutions[J]. *Nanomaterials*, 2022, 12(5): 843.
- [13] QIAO Botao, WANG Aiqin, YANG Xiaofeng, et al. Single-atom catalysis of CO oxidation using Pt₁/FeO_x [J]. *Nature Chemistry*, 2011, 3(8): 634-641.
- [14] 刘小刚, 张欣, 陈文婕. 氧化物负载的单原子催化剂研究进展[J]. *信阳师范学院学报(自然科学版)*, 2022, 35(3): 504-509.
LIU Xiaogang, ZHANG Xin, CHEN Wenjie. Research progress of oxides supported single atom catalysts[J]. *Journal of Xinyang Normal University (Natural Science Edition)*, 2022, 35(3): 504-509.
- [15] ENGELIS N G, ANASTASAKI A, NURUMBETOV G, et al. Sequence-controlled methacrylic multiblock copolymers via sulfur-free RAFT emulsion polymerization[J]. *Nature Chemistry*, 2017, 9(2): 171-178.
- [16] ZHAO Ruo, LIANG Zibin, GAO Song, et al. Puffing up energetic metal-organic frameworks to large carbon networks with hierarchical porosity and atomically dispersed metal sites[J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2019, 58(7): 1975-1979.
- [17] SONG Haoqiang, LI Yuhang, SHANG Lu, et al. Designed controllable nitrogen-doped carbon-dots-loaded MoP nanoparticles for boosting hydrogen evolution reaction in alkaline medium[J]. *Nano Energy*, 2020, 72: 104730.

责任编辑:张 钰