**2024年度陕西高等学校科学技术研究优秀成果奖励推荐项目公示内容**

1. **成果名称：**

钯基催化剂的结构调控及其燃料电池催化机制研究

1. **完成单位排序及贡献：**

西安工业大学（第一完成单位），西安交通大学（第二完成单位），西安工程大学（第三完成单位）

1. **成果简介：**

**成果的主要技术内容：**

1. 高指数超薄铂壳的制备及其氧还原性能的研究（材料学科，代表性论文1）。
2. 单原子铂催化活性位点的调控及其甲酸氧化性能的研究（材料学科，代表性论文2）。
3. 金属间钯基催化剂的无热处理合成及其甲酸氧化的性能研究（材料学科，代表性论文3）。
4. 钯壳催化剂的构筑及其甲酸氧化性能研究（材料学科，代表性论文4）。
5. 钯剂催化剂的异质原子掺杂及其甲酸氧化性能研究（材料学科，代表性论文5）。
6. 具有丰富缺陷原子的网状钯纳米催化剂的制备及其氧还原催化性能研究（材料学科，代表性论文6，代表性专利1）。

**成果的主要创新点：**

1. 这项研究为通过晶格失配诱导具有高催化活性和稳定性的高指数铂壳催化剂的制备合成提供了新的合成策略。
2. 这项工作为通过精细调控铂基催化剂表面组分来调控其甲酸氧化的反应路径提供了新的调控策略。
3. 这项工作为无需热处理一步合成有序金属间相钯基纳米合金催化剂的制备合成提供了新的合成策略。
4. 这项工作为核壳结构钯基催化剂的制备合成提供了新的合成策略。
5. 这项工作为钯基纳米催化剂的异质原子掺杂并精细调控其组分提供了新的合成策略。
6. 这项工作为具有丰富表面缺陷的三维网状钯纳米催化剂的制备合成提供了新的合成策略。
7. **主要论文专著目录和主要知识产权证明目录：**

**论文目录：**

|  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- |
| **序号** | **论文名称** | **刊名/出版社** | **发表时间** | **论文作者** |
| 1 | Lattice-mismatch-induced growth of ultrathin Pt shells with high-index facets for boosting oxygen reduction catalysis | J. Mater. Chem. A | 2020-07-17 | 李祥，刘亚明，毕维，毕静磊，郭瑞雲，李睿，王超骐，战琪，王伟聪，杨生春，施枫磊，邬剑波，金明尚 |
| 2 | Tailoring Reaction Pathways by Tuning the Surface Composition of AuPt Nanocatalysts for Enhanced Formic Acid Oxidation | ACS Sustainable Chem. Eng. | 2021-08-10 | 李祥，张军军，靳长清，颜波，蔡济云，李梦洋，彭鑫源，王逸萱 |
| 3 | No Annealing Synthesis of Ordered Intermetallic PdCu Nanocatalysts for Boosting Formic Acid Oxidation | Chem. Mater. | 2022-01-20 | 李祥，刘亚明，张军军，颜波，靳长清，窦晶晶，李梦洋，冯晓华，刘格 |
| 4 | Precisely Tuning the Surface Nanostructure of Ni@Pd Nanocatalysts for Enhanced Formic Acid Oxidation | ChemCatChem | 2022-06-13 | 李祥，张军军，窦晶晶，李梦洋，冯晓华，刘格 |
| 5 | Iron- and Cobalt-Doped Palladium/Carbon Nanoparticles as Catalysts for Formic Acid Oxidation | ACS Appl. Nano Mater. | 2022-08-25 | 李祥，彭鑫源，王逸萱，席博，窦晶晶，张军军，刘亚明，靳长清 |
| 6 | Synthesis of Pd Nanonetworks with Abundant Defects for Oxygen Reduction Electrocatalysis | New J. Chem. | 2021-01-13 | 李祥，彭鑫源，王逸萱，颜波 |

**知识产权目录：**

|  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- |
| **序号** | **授权项目名称** | **知识产权类别** | **国（区）别** | **授权号** |
| 1 | 一种具有丰富表面缺陷的网状钯纳米线及其制备方法和应用 | 发明专利 | 中国 | CN112002914B |

1. **客观评价：**
2. **高指数超薄铂壳的制备及其氧还原性能的研究的客观评价（材料学科，代表性论文1）。**该项成果被国际期刊ACS Catal., ACS Appl. Mater. Interfaces, ACS Sustainable Chem. Eng., Small, Energy Storage Mater., J. Energy Chem., Chinese Chem. Lett., Carbon等引用。总他引次数13次，见附件16。典型的，西安交通大学刘茂昌课题组发表在国际期刊ACS Catal.上的论文对此项成果给予了正面评价，其论文指出高指数的晶面由于其拥有更多的低配位活性位点，因此在催化中体现出优异的催化性能。详细引用内容见附件11。

（2）**单原子铂催化活性位点的调控及其甲酸氧化性能的研究的客观评价（材料学科，代表性论文2）。**该项成果被国际期刊J. Energy Chem., J. Mater. Chem. A, ACS Appl. Nano Mater.等引用。总他引次数5次，见附件16。典型的，陕西师范大学陈煜课题组发表在国际期刊J. Mater. Chem. A上的论文对此项成果给予了正面评价，其论文指出双金属的PtAu催化剂被合成并应用于高效的甲酸氧化反应中。详细引用内容见附件12。

（3）**金属间钯基催化剂的无热处理合成及其甲酸氧化的性能研究的客观评价（材料学科，代表性论文3）。**该项成果被国际期刊Nature Coummun., ACS Nano, Chem. Rev., Chem. Mater., ACS Appl. Mater. Interfaces, Appl. Catal. B-Environ., Inorg. Chem.等引用。总他引次数15次，见附件16。典型的，大连化物所申文杰课题组发表在国际期刊Nature Coummun.上的论文对此项成果给予了正面评价，其论文指出金属间结构的PdCu催化剂可以有效提升能源小分子的催化活性。详细引用内容见附件13。

（4）**钯壳催化剂的构筑及其甲酸氧化性能研究的客观评价（材料学科，代表性论文4）。**该项成果被国际期刊 Inorg. Chem., ChemCatChem等引用。总他引次数3次，见附件16。

（5）**钯剂催化剂的异质原子掺杂及其甲酸氧化性能研究的客观评价（材料学科，代表性论文5）。**该项成果被国际期刊ChemCatChem等引用。总他引次数3次，见附件16。

（6）**具有丰富缺陷原子的网状钯纳米催化剂的制备及其氧还原催化性能研究（材料学科，代表性论文6，代表性专利1）。**该项论文成果被国际期刊Chem. Eng. J.等引用。总他引次数2次，见附件16。

1. **推广应用情况：**

**无**

1. **科学意义和科学价值：**

**（1）高指数超薄铂壳的制备及其氧还原性能的研究****（材料学科，代表性论文1）。**铂族金属是氧还原催化剂反应中性能最佳的金属元素，尤其是具有高指数晶面的铂纳米晶。具有高指数晶面的铂催化剂，其表面拥有丰富的台阶/扭结原子，这些原子在催化反应中拥有最高的催化效率。然而，由于铂纳米晶表面能量高，台阶/扭结原子在生长过程中很容易消失。因此，在铂表面构造台阶/扭结原子仍然是一个巨大的挑战。这项研究通过晶格失配诱导了铂壳层表面的高指数晶面生长。这项研究为通过晶格失配诱导具有高催化活性和稳定性的高指数铂壳催化剂的制备合成提供了新的合成策略。

**（2）单原子铂催化活性位点的调控及其甲酸氧化性能的研究（材料学科，代表性论文2）。**铂基的纳米催化剂已经被广泛应用于直接甲酸燃料电池中。对于铂基纳米催化剂，甲酸氧化反应通常有两个反应途径：脱氢路径和脱水路径。脱水路劲会产生一氧化碳中间产物，而一氧化碳会紧密吸附在催化剂表面使其钝化，从而降低催化效率。通过对铂基纳米催化剂的组成进行精细调整，可以实现铂基催化剂在甲酸氧化反应中脱氢路径的选择性，特别是对金铂纳米催化剂更加有效。然而，在纳米尺寸精细调控金铂纳米催化剂的组分仍然是一项巨大的挑战。这项研究提出了一种通过控制金铂的还原速率，精细调节金铂纳米催化剂的组成，从而调控甲酸氧化反应途径的方法，其对脱氢路径的选择性可调控至100%，为通过精细调控铂基催化剂表面组分来调控其甲酸氧化的反应路径提供了新的调控策略。

**（3）金属间钯基催化剂的无热处理合成及其甲酸氧化的性能研究（材料学科，代表性论文3）。**有序金属间相的钯基纳米合金催化剂由于其独特的纳米结构而具有很好的催化活性和催化选择性。相比无序结构的钯基纳米合金催化剂，有序结构的钯基催化剂的甲酸氧化催化性能更加优越。传统的制备方法中，有序的金属间相钯基催化剂是通过在一个高温还原气氛煅烧退火无序合金而获得的。然而这种方法不可避免地增加了实际操作的复杂性和应用成本，而且在煅烧过程中高温导致纳米结构的破坏，从而致使纳米催化剂原有的催化活性大幅度降低。因此，开发合成步骤简单，无需高温热处理，一步合成有序金属间相的钯基纳米合金的方法可以有效解决以上问题。这项研究使用液相还原反应法，无需热处理一步合成了单分散有序金属间相的钯铜纳米催化剂，为无需热处理一步合成有序金属间相钯基纳米合金催化剂的制备合成提供了新的合成策略。

**（4）钯壳催化剂的构筑及其甲酸氧化性能研究（材料学科，代表性论文4）。**将钯原子沉积在另外一种廉价金属的表面是提升钯原子利用率的有效手段。其中Ni@Pd核壳结构纳米催化剂的构建不仅可以有效地提高钯原子的催化效率，而且可以通过钯镍之间的组分调控钯的电子结构，从而调控其在甲酸氧化反应中的催化效率。然而，由于Ni和Pd之间存在较大的晶格失配，使得Pd原子难以在Ni表面均匀生长。在此，我们提出了一种在室温下通过Ni和Pd之间的置换反应可以得到形貌均一的Ni@Pd纳米催化剂。在置换反应过程中，通过简单地调节Pd前驱体的含量，可以将Pd原子在Ni@Pd纳米催化剂中的比率控制在2% ~ 9%之间，通过这种组分的精细调控，修饰改变钯原子的电子结构，从而修饰甲酸在其表面的吸附能，最终提升其电催化效率。这项工作为核壳结构钯基催化剂的制备合成提供了新的合成策略。

**（5）钯剂催化剂的异质原子掺杂及其甲酸氧化性能研究（材料学科，代表性论文5）。**在钯剂催化剂中掺杂异质原子是提高其催化性能的有效途径。但是掺杂过程需要控制复杂的条件，并且很难达到对其组分的精细调控。因此，开发易于合成并能精细调控钯催化剂的掺杂方法具有非常重要的意义。本研究通过在油胺反应中，通过控制异质原子Fe/Co前驱体的浓度，还原速率等参数，精细控制并合成了一系列由Fe/Co元素掺杂的不同组分的PdFe和PdCo纳米催化剂。这项工作为钯基纳米催化剂的异质原子掺杂并精细调控其组分提供了新的合成策略。

**（6）具有丰富缺陷原子的网状钯纳米催化剂的制备及其氧还原催化性能研究（材料学科，代表性论文6，代表性专利1）。**钯基纳米催化剂具有与Pt相似的电子结构、较低的价格和优越的催化性能，成为Pt基纳米催化剂的理想替代品。在钯基纳米催化剂表面构建丰富的表面缺陷将提高Pd的活性和利用效率。然而，在钯纳米催化剂的表面构造缺陷仍然是一个很大的挑战。这项研究提出了一种非常简单的方法来制备具有丰富缺陷的三维网络钯纳米催化剂，缺陷类型包括孪晶界面原子，扭曲原子和无序原子。这项工作为具有丰富表面缺陷的三维网状钯纳米催化剂的制备合成提供了新的合成策略。

**八、主要完成人员情况：**

|  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| **姓名** | **排 名** | **职务/职称** | **工作单位** | **完成单位** | **对项目的主要学术和技术创造性贡献** |
| 李祥 | 1 | 讲师 | 西安工业大学 | 西安工业大学 | 代表性成果1，2，3，4，5，6的第一作者及通讯作者 |
| 金明尚 | 2 | 教授 | 西安交通大学 | 西安交通大学 | 代表性论文1的通讯作者 |
| 靳长清 | 3 | 副教授 | 西安工业大学 | 西安工业大学 | 代表性成果2，3，5的主要参与人 |
| 张军军 | 4 | 副教授 | 西安工业大学 | 西安工业大学 | 代表性成果2，3，4，5的主要参与人 |
| 刘亚明 | 5 | 讲师 | 西安工程大学 | 西安工程大学 | 代表性成果1，3，4，5的主要参与人 |
| 窦晶晶 | 6 | 研究生 | 西安工业大学 | 西安工业大学 | 代表性成果3，4，5的主要参与人 |
| 冯晓华 | 7 | 研究生 | 西安工业大学 | 西安工业大学 | 代表性成果3，4的主要参与人 |
| 刘格 | 8 | 研究生 | 西安工业大学 | 西安工业大学 | 代表性成果3，4的主要参与人 |

**九、完成人及完成单位合作关系说明：**

本次申报成果主要是由本人完成，本人均为第一作者，西安工业大学为第一单位。在论文中部分测试和分析与外校单位进行合作，并在论文中以共同作者合著。具体合作单位和教师情况如下：

|  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| **序号** | **合作方式** | **合作关系人及排名** | **合作时间** | **合作成果** | **证明材料** |
| 1 | 论文合著 | 毕静磊（西安交通大学）4，杨生春（西安交通大学）10，施枫磊（上海交通大学）11，邬剑波（上海交通大学）12，金明尚（西安交通大学）13 | 2020年 | J. Mater. Chem. A, 2020, 8(32), 16477-16486 | 代表性论文1 |
| 2 | 论文合著 | 颜波（三峡大学）4 | 2021年 | ACS Sustainable Chem. Eng., 2021, 9(33): 11062-11069. | 代表性论文2 |
| 3 | 论文合著 | 刘亚明（西安工程大学）2，颜波（三峡大学）4 | 2022年 | Chem. Mater., 2022, 34(3): 1385-1391 | 代表性论文3 |
| 4 | 论文合著 | 刘亚明（西安工程大学）7 | 2022年 | ACS Appl. Nano Mater., 2022, 5(9), 12407-12412 | 代表性论文4 |

**十、知情同意证明：**

无