

PDA功能化MXene负载的PtCu双金属催化剂应用于甲醇的电催化性能

张荣洁, 杨贝贝*

南通大学化学化工学院, 江苏 南通

收稿日期: 2023年8月30日; 录用日期: 2023年12月22日; 发布日期: 2023年12月30日

摘要

目前, 燃料电池作为能量转换效率高、便携、绿色环保、能够产生可再生能源的设备, 吸引了许多研发人员的注意, 而当前燃料电池的发展受限于其阴阳两极催化剂材料的研究和发展。铂(Pt)作为燃料电池的主要阳极催化剂材料, 然而成本和电催化活性是制约其进一步发展的重要因素之一。MXene作为一种具有高导电率和大比表面积的二维层状化合物, 可以作为催化剂载体负载金属Pt纳米颗粒, 增加纳米Pt颗粒分散性的同时减少贵金属Pt的使用。基于此, 本研究以PDA功能化MXene为载体, 通过一锅法制备不同比例的PtCu双金属纳米催化剂, 并对其形貌结构进行表征, 发现PDA-MXene/PtCu的双金属催化剂呈现出空心球状结构。通过调节PtCu双金属和PDA功能化MXene之间的比例, 发现PDA-MXene/Pt₃Cu₁催化剂相比于其他催化剂, 在碱性条件下对甲醇的氧化具有更好的催化性能和稳定性能。

关键词

燃料电池, 催化剂, PtCu双金属, Mxene, 甲醇氧化

PDA-Functionalized MXenesupported PtCu Nanoparticles Catalyst for Their Electrocatalytic Performance on Methanol Oxidation

Rongjie Zhang, Beibei Yang*

School of Chemistry and Chemical Engineering, Nantong University, Nantong Jiangsu

Received: Aug. 30th, 2023; accepted: Dec. 22nd, 2023; published: Dec. 30th, 2023

*通讯作者。

文章引用: 张荣洁, 杨贝贝. PDA 功能化 MXene 负载的 PtCu 双金属催化剂应用于甲醇的电催化性能[J]. 有机化学研究, 2023, 11(4): 356-364. DOI: 10.12677/jocr.2023.114033

Abstract

At present, fuel cells as energy conversion efficiency, portable, green and renewable energy equipment, have attracted the attention of many researchers. Nevertheless, the current development of fuel cells is limited by the development of catalysts for anode and cathode reaction. Platinum (Pt) is the main anode catalyst material for fuel cells, but its cost and electrocatalytic activity are important factors restricting its further development. As a two-dimensional layered compound with high conductivity and large specific surface area, MXene can be used as catalyst carrier to support metal Pt nanoparticles, thereby increasing the dispersion of Pt nanoparticles and reducing the use of precious Pt. In this regard, PtCu bimetallic nanocatalysts with different proportions are prepared by one-pot method using PDA-functionalized MXene as the carrier, and their morphology and structure are characterized. It was found that PDA-MXene/PtCu bimetallic catalysts showed hollow spherical structure. By adjusting the ratio between PtCu bimetal and PDA-functionalized MXene, the PDA-MXene/Pt₃Cu₁ catalyst displayed the higher electrocatalytic performance and stability for methanol oxidation under alkaline as compared to other catalysts.

Keywords

Full Cell, Catalyst, PtCu Bimetallic, Mxene, Methanol Oxidation

Copyright © 2023 by author(s) and Hans Publishers Inc.

This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY 4.0).

<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>



Open Access

1. 引言

能源是关系一个国家经济和人民生活的重要因素,资源的短缺和不合理使用将严重影响整个社会和国家的可持续发展。目前,人类主要依靠煤、石油和天然气等传统化石燃料来满足生活需要。20世纪70年代,由于石油资源匮乏引起的诸多问题使我们认识到,必须思考能源短缺问题对整个人类社会状况的影响。根据世界石油资源消耗统计预测,估计石油储备将在未来50~80年内耗尽[1]。如今,随着能源消耗和人口增长,能源危机已经成为一个重大挑战,解决能源短缺问题是当今社会需要解决的一个关键问题。因此,必须提高科学技术水平、开发其他可再生能源,实现资源和环境的可持续发展。

直接醇类燃料电池作为一种有发展前景的新型能源供应方式受到了许多关注,但其催化剂却仍然存在许多问题。现如今,科学家们普遍发现,铂或钯催化剂是醇类燃料电池中最主要的电催化剂。然而,金属铂(Pt)作为贵金属成本较高,且当其被用作阳极催化剂时,甲醇氧化反应(MOR)过程中产生的中间产物(一氧化碳)的吸附作用会使催化剂表面中毒,从而造成其催化能力降低[2][3][4]。当前甲醇燃料电池的研发成本主要在于所使用的催化剂,近年来,催化剂的成本和性能一直限制燃料电池的商业使用。解决燃料消耗问题最重要的是寻找高效、安全和绿色环保的催化剂电极材料,而发展先进的铂基催化剂一直受到广泛关注。研究发现,多元贵金属基催化剂有诸多优势:可降低单一贵金属的高成本、可通过金属间的协同作用发挥更好的催化性能[5]。近年来,许多研究方法已经尝试合成了一系列不同形状的Pt基催化剂,如PtPb介孔纳米片、PtCu纳米合金框架、PtSn薄片和PtNi空心纳米链等,通过引入另一种非贵金属使其在醇类电催化氧化反应和氧还原反应中均表现出较好的电催化性能[6][7][8][9]。对于甲醇氧化反应而言,目前金属Pt是常用的性能较好的贵金属催化材料之一,金属铜(Cu)是用于催化活性较好的非贵金属催化材料之一,

与其他金属相比, 铜晶体的晶格参数与铂结构相似, 使得其易于形成具有可预测电子基团的良好合金结构。金属铜的加入可以改变表面电子结构, 降低铂的 d 带中心。因而, 将贵金属(Pt)与非贵金属(Cu)合金化或调控表面电子结构、改变催化剂形貌特征等, 是提高催化剂的催化性能和稳定性的有效途径[10] [11] [12]。

目前, 以 MXene 为主的二维材料由于其具有良好的导电性、高的比表面积和表面易功能化的特点, 在光电催化、吸附和电化学能量转化等领域引起了广泛的关注[13] [14] [15] [16] [17]。例如, Min 等报道了 $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ 纳米片负载的 Pt 纳米颗粒作为光催化产氢反应的催化剂, $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ 载体的存在不仅可以改善 Pt 纳米颗粒的分散, 防止其团聚, 还可以激发其于金属 Pt 之间产生电子效应以提升光催化性能[18]。然而, 由于 MXene 二维材料在水相溶液中容易聚沉, 造成剥落困难, 从而减少了 MXene 二维材料的利用率。聚多巴胺(PDA)凭借其优异的亲水性已成为一种常见的碳基功能化修饰材料, 其也可以与 -F, -O 和 -OH 官能团通过氢键结合吸附在 MXene 表面[19]。

在本章中, 我们以 Ti_3AlC_2 作为 MAX 相材料, 通过 LiF + HCl 混合溶液蚀刻法制备二维层状 $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ 材料, 利用多巴胺的自氧化聚合在 $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ 片层表面上均匀包覆 PDA 层, 以克服 $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ 在水溶液中进行简单液相复合反应易聚焦的问题, 从而提高活性材料利用率和分散性。以 PDA 功能化的 MXene 为载体, 通过一锅法制备了具有空心球状结构的 PtCu 复合催化剂。相比于单独的 Pt 催化剂, 当调控 PtCu 摩尔比为 3:1 时, 其制备的 PDA-MXene/PtCu 复合材料在碱性介质中对甲醇氧化具有更好的电催化性能和稳定性。

2. 实验部分

2.1. 主要试剂

钛碳化铝(分析纯, 麦克林有限公司), 氟化锂(分析纯, 阿拉丁有限公司), 氯铂酸(分析纯, 国药集团化学试剂有限公司), 盐酸(分析纯, 上海凌峰化学试剂有限公司), 氯化铜(分析纯, 国药集团化学试剂有限公司), 氢氧化钾(分析纯, 国药集团化学试剂有限公司), 盐酸多巴胺(分析纯, 麦克林有限公司), Tris 盐酸(分析纯, 阿拉丁有限公司), 无水乙醇(分析纯, 上海振兴化工厂), 硫酸(分析纯, 上海凌峰化学试剂有限公司), 甲醇(分析纯, 上海凌峰化学试剂有限公司), Nafion 全氟化树脂(5%, 上海笛柏生物科技有限公司)。

2.2. PDA-MXene 的制备

采用 HCl + LiF 混合溶液蚀刻法制备 $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ 。首先, 向 20 mL 9 M 的 HCl 溶液中加入 1.6 g LiF, 在 35 °C 下搅拌 0.5 h, 使得 LiF 完全溶解在 HCl 溶液中。接着缓慢地向其中加入 1 g Ti_3AlC_2 粉末, 持续搅拌 24 h。然后分别用去离子水和无水乙醇离心、洗涤, 直至溶液 pH \approx 7。最后, 将产品烘干, 干燥产物即为 $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ 粉末。

将上述合成的 $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ 粉末取 500 mg 浸入到 100 mL 去离子水中, 并超声处理 0.5 h, 使其混合均匀。接着, 向其加入 250 mg 盐酸多巴胺并剧烈搅拌 1 h。在搅拌期间, 向溶液中加入 25 mL 50 mM Tris HCl 溶液(pH = 8.5)混合均匀, 并连续搅拌(黑暗条件下)该混合物 24 h。最后, 将混合溶液用去离子水离心、洗涤, 将得到的产物烘干, 干燥产物即为 PDA-MXene 复合材料。

2.3. PDA-MXene/PtCu 纳米复合催化剂的合成

采用水热法制备不同 PtCu 摩尔比的材料。为了研究不同 PtCu 摩尔比的复合双金属材料的电催化性能差异, 分别制备 PtCu 摩尔比为 1:1、1:3、3:1 和纯 Pt 的复合纳米材料, 仅改变实验制备过程中加入的 Pt 和 Cu 的量, 其他条件不变。称取制备好的 MXene 材料 60 mg, 溶入 40 mL 的乙二醇溶液, 为了充分溶解, 将溶液超声处理 0.5 h。接着, 加入不同量的氯铂酸溶液和氯化铜溶液, 利用磁力搅拌器搅拌 15 min 后, 逐滴缓慢加入 1 M KOH 溶液调节 pH = 11。然后, 将该溶液倒入 100 mL 聚四氟乙烯高压反应釜中,

密封 140 °C 条件下, 水热反应 4 h。最后, 待反应釜冷至室温后取出, 用乙醇、去离子水离心、洗涤, 烘干 12 h, 收集得到最终产物 PDA-MXene-Pt₁Cu₁、PDA-MXene-Pt₁Cu₃、PDA-MXene-Pt₃Cu₁ 和 PDA-MXene-Pt。

2.4. 复合材料的表征和电化学性能测试

采用德国 ZEISS Ge mini SEM 300 型号扫描电子显微镜(SEM)和赛默飞的 Talos F200x G2 型号透射电镜(TEM)设备对复合材料的形貌进行表征。

本论文中采用玻碳电极作为工作电极, 工作面积为 0.07 cm²。制备方法: 用移液枪移取 5 μL 催化剂溶液, 滴在抛光打磨过的工作电极表面, 晾干后继续用移液枪滴加 5 μL 催化剂溶液, 待其完全晾干后即可使用。催化剂溶液是用移液枪移取 150 μL 去离子水、800 μL 无水乙醇、50 μL Nafion 溶液配制成 5 mg mL⁻¹ 的悬浊液。电化学测试均使用三电极体系, 在室温环境下进行。三电极体系为: 工作电极、参比电极和对电极。选用玻碳电极为工作电极, 饱和甘汞电极为参比电极, Pt 片为对电极。该体系中使用的碱性甲醇催化体系为 1 M KOH + 1 M CH₃OH 混合溶液的混合溶液。

3. 结果与讨论

3.1. PDA-MXene 材料的形貌表征

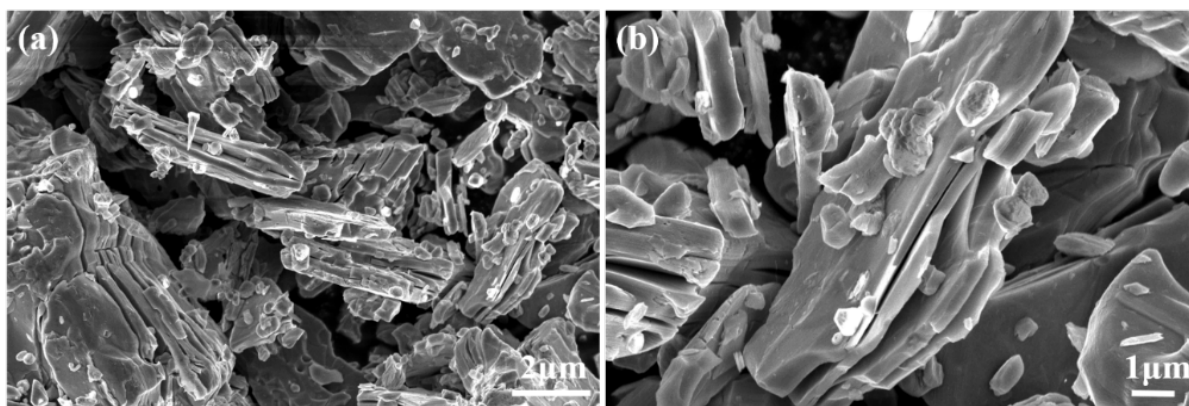


Figure 1. SEM images of PDA-MXene
图 1. PDA-MXene 复合材料的 SEM 图

首先通过对 PDA 功能化的 MXene 复合材料的形貌进行了表征, 结果如图 1 所示, 制备的 MXene 为二维的片状结构, 显示其已成功剥离。而且从图可以看出 MXene 表面有少量颗粒分布, 可能是由于 PDA 功能化修饰形成的。

为了观察并分析复合物的形貌和结构特征, 使用 TEM 对四种材料进行了表征。图 2 分别为 PDA-MXene-Pt、PDA-MXene-Pt₁Cu₁、PDA-MXene-Pt₁Cu₃、PDA-MXene-Pt₃Cu₁ 的 TEM 图片。如图 2a 所示, 当没有 Cu 的加入时, Pt 纳米颗粒呈现出规则的实心球状结构, 且发生明显的团聚现象。而当分别引入 Cu 颗粒形成 PtCu 纳米合金后, PtCu 纳米合金呈现出较为均匀的纳米空心结构, 没有发现明显的颗粒团聚现象, 结果如图 2b~d 所示。上述结果表明 PDA-MXene 作为催化剂载体一定程度上改善了颗粒的分散性, 而且 Cu 的引入提供了模板构建一种空心结构的双金属纳米颗粒。这主要是由于 MXene 结构中的含氧官能团可以与 Pt 和 Cu 的反应前驱体结合, 使其在 MXene 表面缓慢还原得到分散性较好的 PtCu 纳米颗粒 [20]。此外, 为了研究制得的材料的结构成分, 通过使用能量色散 X 射线光谱仪(EDS)元素对 PDA-MXene-Pt₃Cu₁ 材料的主要成分进行分析, 结果如图 3 所示, 观察到了 C、O、Ti、Cu 和 Pt 五种元素的存在, 并且各个元素均匀分布在复合材料中, 说明空心结构的 PtCu 纳米颗粒与 PDA-MXene 的成功复合。

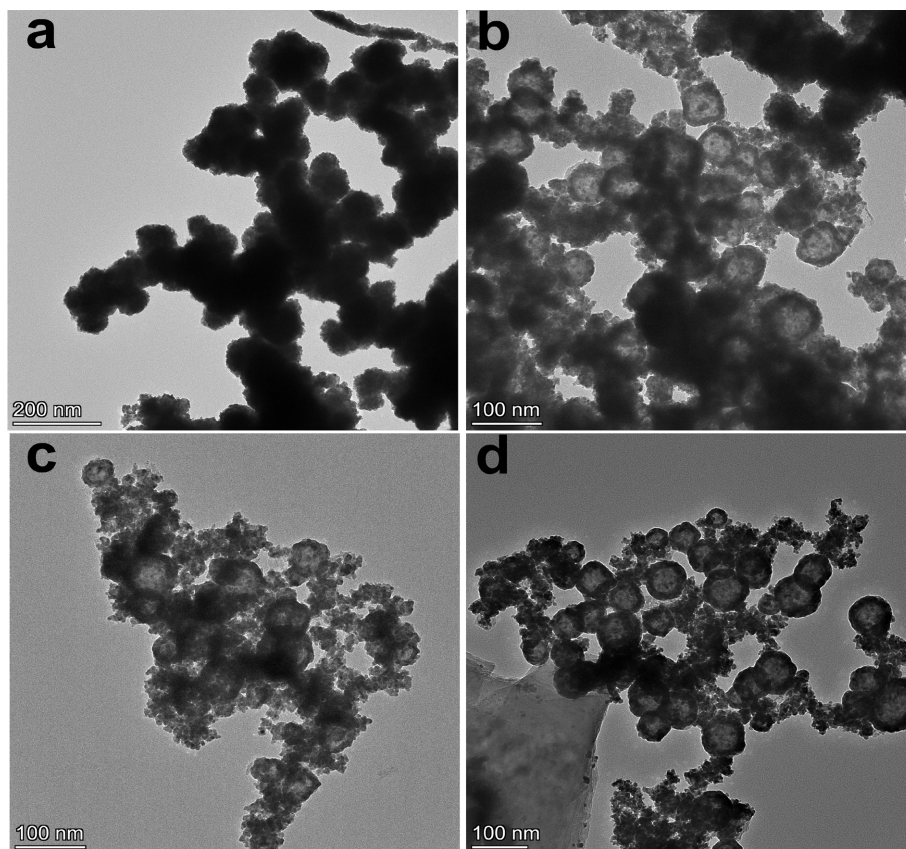


Figure 2. TEM images of (a) PDA-MXene-Pt, (b) PDA-MXene-Pt₁Cu₁, (c) PDA-MXene-Pt₁Cu₃ and (d) PDA-MXene-Pt₃Cu₁ catalysts

图 2. (a) PDA-MXene-Pt, (b) PDA-MXene-Pt₁Cu₁, (c) PDA-MXene-Pt₁Cu₃ and (d) PDA-MXene-Pt₃Cu₁ 催化剂的 TEM 图

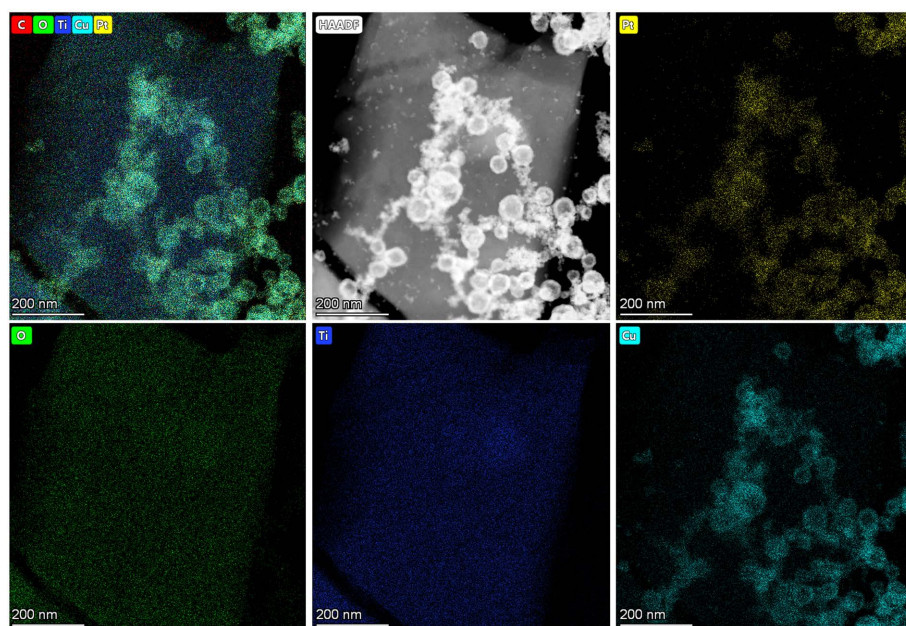


Figure 3. EDX-mapping analysis of PDA-MXene-Pt₃Cu₁

图 3. PDA-MXene-Pt₃Cu₁ 的元素含量 EDX-mapping 图

3.2. 复合材料在碱性条件下的甲醇电催化性能

采用三电极体系测试 PDA-MXene-Pt、PDA-MXene-Pt₁Cu₁、PDA-MXene-Pt₁Cu₃、PDA-MXene-Pt₃Cu₁ 催化剂在 1 M KOH 溶液中的 CV 曲线, 扫描速率为 50 mV s⁻¹, 结果如图 4 所示。四种催化剂在反向扫描的-0.3 V 左右处均出现了较明显的还原峰, 其中可以看到, PDA-MXene-Pt₃Cu₁ 的还原峰电流密度最大, 那么 PDA-MXene-Pt₃Cu₁ 催化剂可能具有最高的电化学反应活性面积(ECSA), 根据公式可以估算出 PDA-MXene-Pt、PDA-MXene-Pt₁Cu₁、PDA-MXene-Pt₁Cu₃、PDA-MXene-Pt₃Cu₁ 催化剂的 ECSA 值分别为 1.67、4.83、0.83、5.67 m² g⁻¹。由此可知, PDA-MXene-Pt₃Cu₁ 催化剂的 ECSA 值最大, 即催化剂与碱性溶液中的甲醇接触面积最大, 可提供更多的电化学反应活性位点, 因而其电催化活性最高, 最能促进甲醇电催化反应过程[21]。

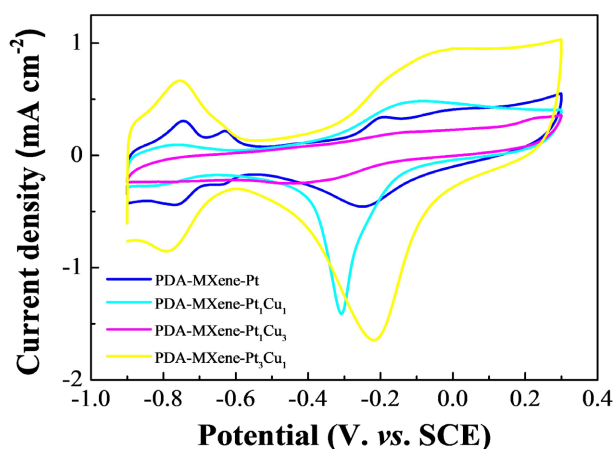


Figure 4. Cyclic voltammograms of PDA-MXene-Pt, PDA-MXene-Pt₁Cu₁, PDA-MXene-Pt₁Cu₃, PDA-MXene-Pt₃Cu₁ catalysts in 1 M KOH solution (Scan rate: 50 mV s⁻¹)

图 4. PDA-MXene-Pt、PDA-MXene-Pt₁Cu₁、PDA-MXene-Pt₁Cu₃、PDA-MXene-Pt₃Cu₁ 催化剂在 1 M KOH 溶液中的 CV 曲线, 扫描速率为 50 mV s⁻¹

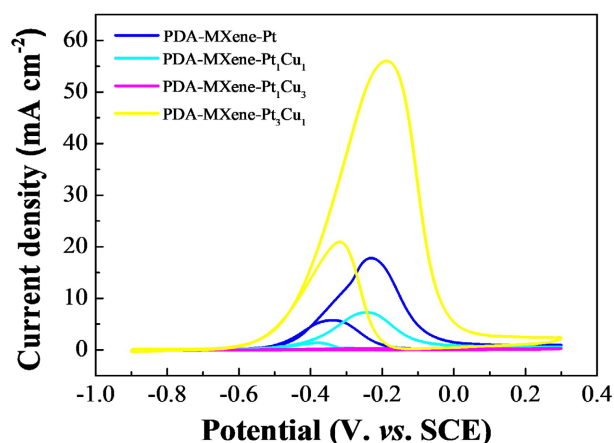


Figure 5. Cyclic voltammograms of PDA-MXene-Pt, PDA-MXene-Pt₁Cu₁, PDA-MXene-Pt₁Cu₃, PDA-MXene-Pt₃Cu₁ catalysts in 1 M KOH + 1 M CH₃OH mixed solution (Scan rate: 50 mV s⁻¹)

图 5. PDA-MXene-Pt、PDA-MXene-Pt₁Cu₁、PDA-MXene-Pt₁Cu₃、PDA-MXene-Pt₃Cu₁ 催化剂在 1 M KOH+1 M CH₃OH 混合溶液中的 CV 曲线, 扫描速率为 50 mV s⁻¹

为了验证四种催化剂对甲醇氧化的电催化性能, 在相同的 Pt 负载量下, 使用扫描电位为 $-0.9\text{ V}\sim-0.3\text{ V}$ 的 CV 曲线研究 PDA-MXene-Pt、PDA-MXene-Pt₁Cu₁、PDA-MXene-Pt₁Cu₃、PDA-MXene-Pt₃Cu₁ 催化剂在 $1\text{ M KOH} + 1\text{ M CH}_3\text{OH}$ 混合溶液中的电化学性能, 扫描速率为 50 mV s^{-1} , 结果如图 5 所示, 可以观察到, 四种催化剂的甲醇氧化反应在正向与反向扫描过程中都出现了一个明显的氧化峰, 其中正向氧化峰为甲醇分子的直接氧化峰, 反向氧化峰主要为甲醇不完全氧化产生的中间产物的进一步氧化[22]。从图中可以看出, 甲醇在 PDA-MXene-Pt、PDA-MXene-Pt₁Cu₁、PDA-MXene-Pt₁Cu₃、PDA-MXene-Pt₃Cu₁ 电极上氧化的峰电流密度分别为 17.11 、 6.72 、 0.18 、 55.03 mA cm^{-2} , 这表明 PDA-MXene-Pt₃Cu₁ 电极上电催化氧化的电流密度最大, 表明其对甲醇的催化氧化效果最优异。

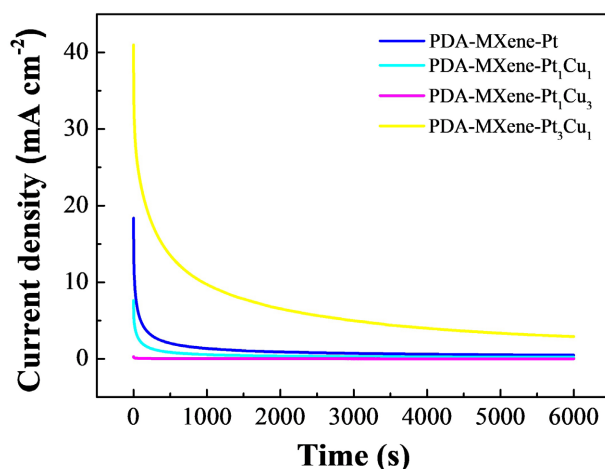


Figure 6. Chronoamperometry curves of PDA-MXene-Pt, PDA-MXene-Pt₁Cu₁, PDA-MXene-Pt₁Cu₃, PDA-MXene-Pt₃Cu₁ catalysts in $1\text{ M KOH} + 1\text{ M CH}_3\text{OH}$ mixed solution at -0.30 V for 6000 s

图 6. PDA-MXene-Pt、PDA-MXene-Pt₁Cu₁、PDA-MXene-Pt₁Cu₃、PDA-MXene-Pt₃Cu₁ 催化剂在 $1\text{ M KOH} + 1\text{ M CH}_3\text{OH}$ 混合溶液中的 CA 曲线, 恒定电位: -0.30 V , 测试时间: 6000 s

为了研究催化剂材料的稳定性, 对其进行了 CA 测试, 图 6 中显示四种催化剂在 $1\text{ M KOH} + 1\text{ M CH}_3\text{OH}$ 混合溶液中的 $i-t$ 曲线。可以观察到, 四种催化剂的电流密度在反应起始阶段均降低, 原因在于甲醇反应过程中生成了中间产物 CO, 其吸附导致催化剂活性降低, 直至最终电流密度达到一个相对平稳值[23]。图中可以观察到, PDA-MXene-Pt₃Cu₁ 催化剂的电流密度明显比其他三个降低得幅度更小、更缓慢, 且其电流密度在整个过程中始终高于其他三种催化剂。在测试 6000 s 后, PDA-MXene-Pt₃Cu₁ 催化剂的电流密度也明显较高。上述结果进一步证明, 在碱性条件下, PDA-MXene-Pt₃Cu₁ 催化剂的甲醇电催化反应过程的稳定性最好。

4. 结论

本文采用操作简单和高安全性的溶液蚀刻法制备 MXene 基底材料, 并利用多巴胺的自氧化聚合设计在 MXene 片层表面上均匀包覆 PDA 层, 以获得一种 PDA-MXene 功能化载体来负载 PtCu 催化剂, 在 1 M KOH 的碱性溶液中研究了它们对甲醇电催化活性, 分析了不同摩尔比 PtCu 对复合催化剂的电催化性能影响。研究结果发现, PtCu 摩尔比为 $3:1$ 的复合催化剂(PDA-MXene-Pt₃Cu₁)的电催化氧化性能最好, 在碱性介质中对甲醇具有更高的电催化活性, 这主要归因于 PtCu 双金属催化剂的协调作用提高了催化剂的电催化活性, 同时 PDA-MXene 载体的分散作用可以提高催化剂在碱性溶液中的催化稳定性。

项目基金

感谢国家自然科学基金(22072068 和 22309091)和江苏省高等学校面上项目(21KJB150023)的支持。

参考文献

- [1] 王璋保. 对我国能源可持续发展战略问题的思考[J]. 工业加热, 2003, 1(2): 1-4.
- [2] 郭仕权, 孙亚昕, 李从举. 直接甲醇燃料电池(DMFC)阳极过渡金属基催化剂的研究进展[J]. 工程科学学报, 2022, 44(4): 625-640.
- [3] Bin, D., Ren, F.F., Wang, H.W., Zhang, K., Yang, B.B., Zhai, C.Y., Zhu, M.S., Yang, P. and Du, Y.K. (2014) Facile Synthesis of PVP-Assisted PtRu/RGO Nanocomposites with High Electrocatalytic Performance for Methanol Oxidation. *RSC Advance*, **4**, 39612-39618. <https://doi.org/10.1039/C4RA07742C>
- [4] Liu, A., Yang, Y., Shi, D., Ren, X. and Ma, T. (2021) Theoretical Study of the Mechanism of Methanol Oxidation on PtNi Catalyst. *Inorganic Chemistry Communications*, **123**, 108362. <https://doi.org/10.1016/j.inoche.2020.108362>
- [5] Zhang, B.W., Yang, H.L., Wang, Y.X., Dou, S.X. and Liu, H.K. (2018) A Comprehensive Review on Controlling Surface Composition of Pt-Based Bimetallic Electrocatalysts. *Advanced Energy Materials*, **8**, 1703597. <https://doi.org/10.1002/aenm.201703597>
- [6] Ao, W., Ren, H., Cheng, C., Fan, Z., Yin, P., Qin, Q., Zhang, Q. and Dai, L. (2023) Mesoporous PtPb Nanosheets as Efficient Electrocatalysts for Hydrogen Evolution and Ethanol Oxidation. *Angewandte Chemie*, **62**, e202305158. <https://doi.org/10.1002/anie.202305158>
- [7] Li, X., Zhou, Y., Du, Y., Xu, J., Wang, W., Chen, Z. and Cao, J. (2019) PtCu Nanoframes as Ultra-High Performance Electrocatalysts for Methanol Oxidation. *International Journal of Hydrogen Energy*, **44**, 18050-18057. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2019.05.072>
- [8] Chen, J.Y., Lim, S.C., Kuo, C.H. and Tuan, H.Y. (2019) Sub-1 NM PtSn Ultrathin Sheet as an Extraordinary Electrocatalyst for Methanol and Ethanol Oxidation Reactions. *Journal of Colloid and Interface Science*, **545**, 54-62. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2019.02.082>
- [9] Fu, S., Zhu, C., Song, J., Engelhard, M.H., He, Y., Du, D., Wang, C. and Lin, Y. (2016) Three-Dimensional PtNi Hollow Nanochains as an Enhanced Electrocatalyst for the Oxygen Reduction Reaction. *Journal of Materials A*, **114**, 8755-8761. <https://doi.org/10.1039/C6TA01801G>
- [10] Mürtz, S.D., Musialek, F., Pfänder, N. and Palkovits, R. (2023) Bimetallic PtCu/C Catalysts for Glycerol Assisted Hydrogen Evolution in Acidic Media. *ChemElectroChem*, **10**, e20221114. <https://doi.org/10.1002/celec.202300194>
- [11] 宋天山. PtCu 双功能纳米催化材料的合成及其电催化性能研究[D]: [硕士学位论文]. 呼和浩特: 内蒙古大学, 2020.
- [12] Lu, L., Chen, S., Thota, S., Wang, X., Wang, Y., Zou, S., Fan, J. and Zhao, J. (2017) Composition Controllable Synthesis of PtCunanodendrites with Efficient Electrocatalytic Activity for Methanol Oxidation Induced by High Index Surface and Electronic Interaction. *The Journal of Physical Chemistry C*, **121**, 19796-19806. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.7b05629>
- [13] Huang, W.C., Hu, L.P., Tang, Y.F., Xie, Z.J. and Zhang, H. (2020) Recent Advances in Functional 2D MXene-Based Nanostructures for Next-Generation Devices. *Advanced Functional Materials*, **30**, 2005223. <https://doi.org/10.1002/adfm.202005223>
- [14] Nan, J., Guo, X., Xiao, J., Li, X., Chen, W., Wu, W., Liu, H., Wang, Y., Wu, M. and Wang, G. (2019) Nanoengineering of 2D MXene-Based Materials for Energy Storage Applications. *Small*, **17**, 1902085. <https://doi.org/10.1002/sml.201902085>
- [15] Ma, K., Jiang, H., Hu, Y. and Li, C. (2018) 2D Nanospace Confined Synthesis of Pseudocapacitance Dominated MoS₂-in-Ti₃C₂ Superstructure for Ultrafast and Stable Li/Na-ion Batteries. *Advanced Functional Materials*, **28**, 1804306. <https://doi.org/10.1002/adfm.201804306>
- [16] Chen, Q., Jiang, W. and Fan, G. (2020) Pt Nanoparticles on Ti₃C₂T_x-Based MXenes as Efficient Catalysts for the Selective Hydro-Genation of Nitroaromatic Compounds to Amines. *Dalton Transactions*, **49**, 14914. <https://doi.org/10.1039/D0DT02594A>
- [17] Zhang, X., Zhang, Z.H. and Zhou, Z. (2018) MXene-Based Materials for Electrochemical Energy Storage. *Journal of Energy Chemistry*, **27**, 73-85. <https://doi.org/10.1016/j.jechem.2017.08.004>
- [18] Min, S.X., Xue, Y., Wang, F., Zhang, Z.G. and Zhu, H.T. (2019) Ti₃C₂T_xMXene Nanosheet-Confined Pt Nanoparticles Efficiently Catalyze Dye-Sensitized Photocatalytic Hydrogen Evolution Reaction. *Chemical Communication*, **55**,

- 10631-10634. <https://doi.org/10.1039/C9CC05489H>
- [19] Pi, M., Wang, X., Wang, Z. and Ran, R. (2021) Sustainable MXene/PDA Hydrogel with Core-Shell Structure Tailored for Highly Efficient Solar Evaporation and Long-Term Desalination. *Polymer*, **230**, 124075. <https://doi.org/10.1016/j.polymer.2021.124075>
- [20] Li, B., Ye, R., Wang, Q., Liu, X., Fang, P. and Hu, J. (2021) Facile Synthesis of Coral-Like Pt Nanoparticles/MXene ($\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$) with Efficient Hydrogen Evolution Reaction Activity. *Ionics*, **27**, 1221-1231. <https://doi.org/10.1007/s11581-020-03884-z>
- [21] Bin, D., Ren, F., Wang, Y., Zhai, C., Wang, C., Guo, J., Yang, P. and Du, Y. (2015) Pd-Nanoparticle-Supported, PDDA-Functionalized Graphene as a Promising Catalyst for Alcohol Oxidation. *Chemistry: An Asian Journal*, **10**, 667-673. <https://doi.org/10.1002/asia.201403142>
- [22] Shervedani, P.K. and Amini, A. (2014) Novel Graphene-Gold Hybrid Nanostructures Constructed via Sulfur Modified Graphene: Preparation and Characterization by Surface and Electrochemical Techniques. *Electrochimica Acta*, **121**, 376-385. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2013.12.044>
- [23] Maiyalagan, T. and Scott, K. (2010) Performance of Carbon Nanofiber Supported Pd-Ni Catalysts for Electro-Oxidation of Ethanol in Alkaline Medium. *Journal of Power Sources*, **195**, 5246-5251. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2010.03.022>