

耐高温 Pt@TiO₂ 催化剂的制备及其催化燃烧丙烷、丙烯性能研究

马静¹, 方子昂², 林静², 马子然¹, 王红妍¹, 王宝冬¹, 刘爽^{2*}

(1. 北京低碳清洁能源研究院, 北京 102211;

2. 中国海洋大学材料科学与工程学院, 山东 青岛 266100)

摘要:采用三聚氰胺诱导的“金属-载体强相互作用”工艺合成了具有 Pt@TiO_x 包覆结构的新型铂催化剂 (Pt@TiO₂), 并利用 XRD、TEM、XPS 和 EPR 对其进行表征分析。结果表明, Pt@TiO₂ 催化剂表现出强于传统 Pt/TiO₂ 催化剂的热稳定性和丙烷、丙烯氧化活性。即使经过 800℃ 高温处理, Pt@TiO₂ 仍能在较低温度实现丙烷 ($T_{50} = 312^\circ\text{C}$)、丙烯 ($T_{50} = 237^\circ\text{C}$) 的催化燃烧, 在煤化工尾气挥发性有机物 (VOCs) 净化领域展现出较强的应用潜力。

关键词:铂催化剂; 金属-载体强相互作用; VOCs 催化燃烧; 热稳定性; 铂位点电子状态

中图分类号: TQ54

文献标志码: A

文章编号: 0253-4320(2022)09-0120-05

DOI: 10.16606/j.cnki.issn0253-4320.2022.09.024

Preparation of Pt@TiO₂ catalysts with high temperature resistance and study on its catalytic performances in combustion of propane and propylene

MA Jing¹, FANG Zi-ang², LIN Jing², MA Zi-ran¹, WANG Hong-yan¹,
WANG Bao-dong¹, LIU Shuang^{2*}

(1. National Institute of Clean-and-Low-Carbon Energy, CHN Energy, Beijing 102211, China;

2. School of Materials Science and Engineering, Ocean University of China, Qingdao 266100, China)

Abstract: Pt@TiO₂ catalysts with core-shell like Pt@TiO_x structure are synthesized through a melamine-induced SMSI-related strategy, and analyzed by XRD, TEM, XPS and EPR. Results show Pt@TiO₂ exhibits significantly better thermal stability and activities for the combustion of propane and propylene than conventional Pt/TiO₂ catalysts. Although Pt@TiO₂ has been treated at 800℃, it still ignites propane and propylene at 312℃ and 237℃ respectively, indicating its high practical potential in the VOCs elimination of the coal chemical industry.

Key words: Pt-based catalyst; strong metal-support interaction; catalytic combustion of VOCs; thermal stability; electronic state of platinum site

我国煤化工行业是挥发性有机物 (Volatile Organic Compounds, VOCs) 的排放大户, 每年向大气环境中排放大量碳氢化合物、甲醇、萘、酚、有机酸、羰基硫等 VOCs^[1-2]。由于煤化工尾气中 VOCs 含量低, 且厂区安全要求高, 需通过活性炭吸附技术或催化燃烧技术实现 VOCs 净化。前者目前在国内应用广泛, 但存在运行周期短、活性炭失效快、再生成本高等问题^[3]。后者有处理效率高、操作温度低及洁净无污染等优点, 可实现 VOCs 的彻底降解, 发展潜力较大。

催化燃烧技术的核心在于氧化型催化剂。目前, 用于 VOCs 脱除的商用催化剂主要为铂基催化剂^[4]。这类催化剂一般由铂纳米颗粒分散于氧化

物载体 (如 Al₂O₃、SiO₂、TiO₂ 等) 表面构成, 具有催化性能高、普适性强等优点。然而, 长时间处于尾气环境中进行剧烈放热的氧化反应后, 铂纳米颗粒极易通过 Ostwald 熟化等方式发生烧结、团聚, 最终导致催化剂有效活性位点数量降低和失活^[5]。为了增强铂基催化剂的热稳定性, 学者们近年来开发了“氧化物限域”和“电子相互作用绑定”两类主流策略^[6]。前者将铂纳米颗粒封装于氧化物壳层内部, 限制其在高温环境下的团聚, 此时气态反应物 (如 VOCs) 可通过壳层内的微/介孔与铂活性位接触、反应^[7]; 后者指利用氧化还原能力较强的载体 (如 CeO₂、TiO₂ 等) 与负载的贵金属颗粒产生电子云纠缠, 借助“类化学键”效应绑定贵金属原子, 抑制其

收稿日期: 2021-09-23; 修回日期: 2022-07-01

基金项目: 国家能源集团科技项目 (ST930021005C); 国家自然科学基金 (22076176); 山东省高等学校青创科技支持计划 (2019KJD001); 中央高校基本科研业务费 (202042002, 202141008)

作者简介: 马静 (1985-), 男, 博士, 工程师, 研究方向为大气污染控制技术, 20045239@chnenergy.com.cn; 刘爽 (1988-), 男, 博士, 副教授, 研究方向为大气污染物催化治理, 通讯联系人, lius@ouc.edu.cn。

Ostwald 熟化^[8]。

“金属-载体强相互作用(SMSI)”的合理应用可以有效结合上述2类策略。对于以TiO₂等氧化物作为载体的铂基催化剂,利用适当条件的还原处理可催生无定形态TiO_x“爬”上铂纳米颗粒周围,进而可同时通过“结构限域”和“电子相互作用”对其进行保护^[9]。这种SMSI诱发的特殊结构通常只能在还原性气氛保持。在煤化工尾气净化的氧化性气氛下,铂纳米颗粒周围的TiO_x包覆层很容易“褪去”,从而丧失对铂的保护作用。近期,Beck等^[10]结合原位环境透射电镜和DFT等技术,从原理层面初步确认了在氧化性气氛下保持纳米铂颗粒外覆TiO_x包覆层的可能性。同时,浙江大学肖丰收^[11]、大连化物所王军虎^[12]等团队采用不同工艺合成出能够在氧化性气氛下保持结构稳定的核壳型Au@TiO_x/TiO₂催化剂。Hao等^[13]和Liu等^[14]分别将上述2类工艺引入Pt/TiO₂催化剂体系。以上研究为设计用于VOCs脱除的高效铂基催化剂提供了理论基础,但尚缺少相关的实验证据。

笔者制备了具有核壳结构的Pt@TiO_x/TiO₂催化剂,该类催化剂经过800℃高温煅烧后仍能够保持较为稳定的Pt-TiO_x界面,进而对铂组分的烧结和过度氧化都起到显著的抑制作用。与普通浸渍法获得的对照样相比,高温老化后的Pt@TiO_x/TiO₂催化剂体现出极强的丙烷与丙烯催化燃烧能力。

1 实验部分

1.1 材料与试剂

实验所用试剂和气体如表1所示。

表1 实验所用试剂和气体

试剂或气体	纯度或其他信息	生产厂家
硝酸铂[Pt(NO ₃) ₂]	18.02%	阿拉丁试剂(上海)有限公司
二氧化钛[TiO ₂ (P25)]	99.9%	上海麦克林生化科技有限公司
三聚氰胺(C ₃ H ₆ N ₆)	99.9%	上海麦克林生化科技有限公司
石英砂(SiO ₂)	40~60目	上海麦克林生化科技有限公司
乙醇	99.7%	国药集团化学试剂有限公司
N ₂ 、O ₂	99.999%	青岛德海伟业气体有限公司
C ₃ H ₈ 、C ₃ H ₆	1%,N ₂ 平衡	青岛德海伟业气体有限公司

1.2 催化剂制备

1.2.1 Pt/TiO₂-500 催化剂的制备

用Pt(NO₃)₂溶液对TiO₂(P25)进行等体积浸

渍制备负载Pt(名义负载质量分数为1%)的TiO₂催化剂。等体积浸渍后将浸渍样在100℃下干燥过夜,然后将样品置于马弗炉中,在静止空气环境中以2℃/min的速度升温至500℃煅烧3h,得到Pt/TiO₂-500催化剂。

1.2.2 Pt/TiO₂-800 催化剂的制备

将Pt/TiO₂-500催化剂在N₂气氛下以2℃/min的速度升温至600℃煅烧3h,将煅烧后的样品置于马弗炉中,在静止空气环境中以2℃/min的速度升温至800℃煅烧3h,得到Pt/TiO₂-800催化剂。

1.2.3 Pt@TiO₂-800 催化剂的制备

将0.15g上述Pt/TiO₂-500催化剂浸入含三聚氰胺(1.67mg/mL)的溶液(30mL),在65℃搅拌24h,将产物洗涤、60℃干燥过夜。然后将样品置于管式炉中,在N₂气氛下以2℃/min的速度升温至600℃煅烧3h。最后将煅烧得到的样品置于马弗炉中,在静止空气环境中以2℃/min的速度升温至800℃煅烧3h,得到Pt@TiO₂-800催化剂。

1.3 催化剂表征

通过德国Bruker公司生产的D8 ADVANCE型X射线衍射仪测试各催化剂的基本结构,扫描范围为20~80°,扫描速率是0.02°/min;通过JEOL 2100型高分辨透射电子显微镜(HRTEM)对催化剂进行精确测量;利用配备有单Al-Kα(1486.6eV)光源的ESCALAB 250Xi系统精确分析催化剂表面Pt的化学价态;通过日本JEOL生产的JES FA200型电子共振顺磁共振仪(EPR)测量各催化剂反应前后Ti³⁺的存在,所有实验均在低温(90K)无光照条件下进行,使用仪器参数如下:100kHz调制频率、3G调制幅度、40ms转换时间、15mW微波功率和60dB接收机增益,每个样本的信号扫描20次获取平均值。

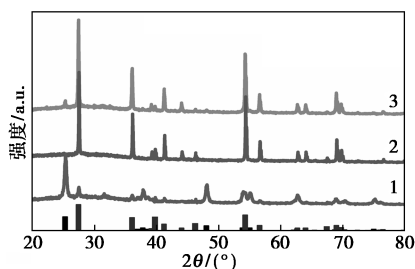
1.4 催化剂性能测试

采用程序升温手段测试催化剂碳氢化合物氧化性能。具体步骤为:首先将催化剂粉末进行压片造粒,取0.1g40~60目的催化剂样品与0.3g40~60目石英砂混合至0.3mL,待混合均匀后装入反应器中。然后将装有样品的石英管反应器放入活性评价系统的加热区,在所通入的气体流量稳定之后再升温。活性测试时的反应气氛为800μL/L C₃H₈或C₃H₆+2% O₂+5% H₂O(N₂平衡),总气量为500mL/min,空速为100000h⁻¹,升温速度为5℃/min。反应过程中使用MKS红外气体分析仪进行实时检测,计算丙烷或丙烯的转化率。

2 结果与讨论

2.1 催化剂的 XRD 分析

各催化剂的 XRD 图谱如图 1 所示。由图 1 中可以看出,500℃ 煅烧后的 Pt/TiO₂-500 样品具有较高的比表面积($S_{\text{BET}} = 51 \text{ m}^2/\text{g}$)和较多的锐钛矿相 TiO₂(2θ 为 25.308、36.950、37.790、38.571° 和 48.046°),这与其载体原料(P25 型 TiO₂, $S_{\text{BET}} = 55 \text{ m}^2/\text{g}$, n (锐钛矿相): n (金红石相) $\approx 4:1$)的结构十分相近^[15]。由于锐钛矿相在高温不稳定,经过 800℃ 煅烧后的 Pt/TiO₂-800 样品呈现较低的比表面积($S_{\text{BET}} = 7 \text{ m}^2/\text{g}$)和典型的金红石相 TiO₂(2θ 为 27.440、36.078、41.239、54.323° 和 56.634°)。值得注意的是, Pt@TiO₂-800 样品虽然也经过同样的高温处理,但保留了较大的比表面积($S_{\text{BET}} = 29 \text{ m}^2/\text{g}$)和部分锐钛矿相 TiO₂,这与 Liu 等^[12]的研究结果一致,说明此样品中 Pt 与载体间存在强烈的相互作用,抑制了载体在高温下的结构变化^[16]。此外,3 个样品上均能观察到金属态 Pt 的衍射峰,但 Pt/TiO₂-800 表面的 Pt 衍射峰强度明显高于另外 2 个样品,意味着前者铂组分结晶度更高、晶粒尺寸更大,也说明与浸渍法制得的 Pt/TiO₂ 催化剂相比, Pt@TiO₂ 催化剂中的铂组分更能耐受高温烧结。



1—Pt/TiO₂-500; 2—Pt/TiO₂-800; 3—Pt@TiO₂-800

图 1 各催化剂的 XRD 谱图

2.2 催化剂的 TEM 分析

各个样品的高分辨透射电镜(HRTEM)分析结果如图 2 所示。由图 2(a)、图 2(b)中可以看出, Pt/TiO₂-500 样品中铂纳米颗粒均匀地分散在 P25 载体表面,粒径约为 1~3 nm(平均粒径为 1.9 nm)。由图 2(c)中可以看出,经过 800℃ 煅烧后,铂纳米颗粒发生了显著烧结,生成了大量尺寸约为 3~7 nm 的颗粒,这与 XRD 分析结果一致。导致烧结的主要原因是 Pt/TiO₂-800 样品比表面积大幅缩减和较弱的 Pt-TiO₂ 相互作用。由图 2(d)中可以看出,部分团聚的铂纳米颗粒几乎完全脱离 TiO₂ 载体,使其很

难避免吸收迁移的铂原子而继续烧结长大^[5]。而由图 2(e)中可以看出, Pt@TiO₂-800 样品表面的铂纳米颗粒经过高温处理后仍保持了良好的分散性(平均粒径 2.1 nm)。原因在于铂组分的高温迁移受到了载体的结构限域抑制。结合图 2(f)中的箭头标注处图像可知,在催化剂煅烧过程中由于还原剂三聚氰胺分解,诱导 Pt-TiO₂ 界面处产生了“爬”向纳米铂颗粒表面的 TiO_x 环绕层(TiO₂ + Pt^{δ+} + C₃H₆N₆ → Pt@TiO_x + CO₂ + N₂ + H₂O)^[14]。即使经过 800℃ 氧化气氛处理,这种 Pt@TiO_x 包覆结构仍能够有效保持,进而对内核铂位点进行烧结保护。需要注意的是,在 Pt@TiO₂-800 样品中,多数铂纳米颗粒的顶部未被 TiO_x 包覆,进而可以与外界气体反应物(如 VOCs)接触,发挥催化作用。由于 Pt@TiO_x 结构具有较强的稳定性,其在 VOCs 催化燃烧过程中会稳定存在并对催化过程持续产生影响^[13]。

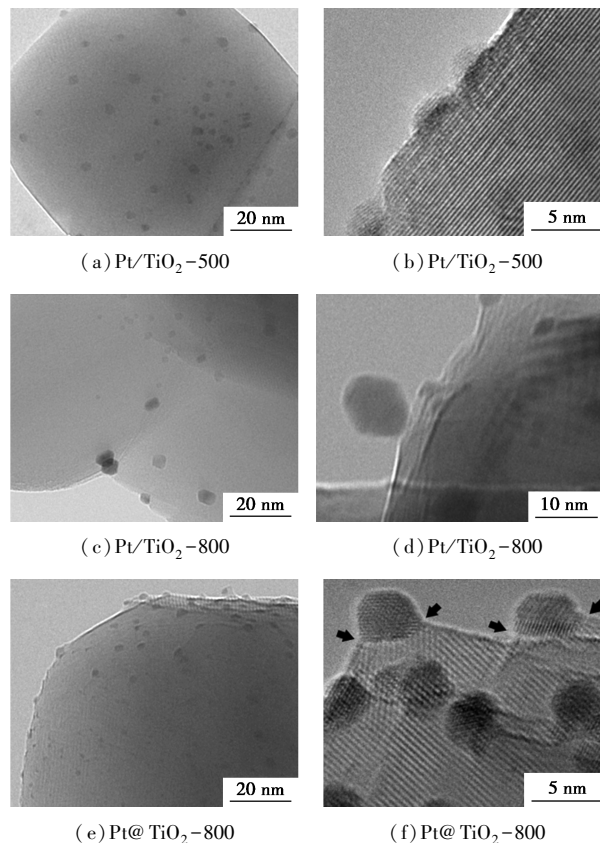
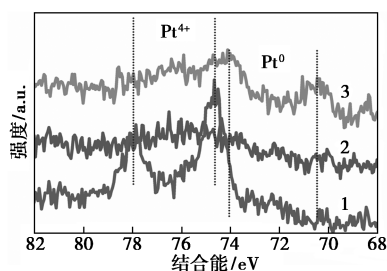


图 2 各催化剂的典型 TEM 分析结果

2.3 催化剂的 XPS 分析

包覆于铂纳米颗粒外的 TiO_x 不仅会限制其迁移、烧结,还可能改变 Pt 位点的电子状态^[13]。各催化剂的 XPS 分析结果如图 3 所示。从图 3 可知, Pt/TiO₂-500 样品中铂组分主要以 Pt⁴⁺ 氧化态形式存

在(Pt 4f_{7/2} = 74.5 eV)^[17]。结合 XRD 与 TEM 的分析结果可知,该样品高分散的金属铂颗粒外层大部分被 PtO₂ 包覆,与 Vovk 等^[18]得到的结果相似。与此相反,除了含有少量 Pt⁴⁺外,Pt@TiO₂-800 样品中铂组分以金属态 Pt⁰ 为主。上述 2 个样品铂组分状态差异的来源在于其 Pt-载体相互作用强弱的区别:Pt/TiO₂ 样品中载体为化学计量 TiO₂,不易与 Pt 位点发生强烈的电子云纠缠,因而铂组分在煅烧过程中与气氛中的 O₂ 作用失去电子发生氧化(Pt⁰→PtO₂);Pt@TiO₂ 样品则由非化学计量 TiO_x 组分与铂纳米颗粒直接接触,TiO_x 中的富余电子可借助铂较高的功函数($\Phi_{Pt} \geq 5.12$ eV)向 Pt 位点转移,使其保持高纯的金属态(Pt⁴⁺→Pt⁰)^[19-20]。最后,Pt/TiO₂-800 样品中铂颗粒烧结较为明显,使其 Pt 4f XPS 信号强度明显弱于另外 2 个样品,其表面铂组分以氧化态 Pt⁴⁺(PtO₂)为主。

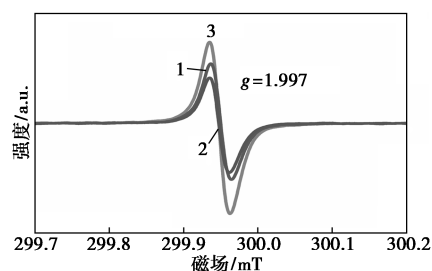


1—Pt/TiO₂-500;2—Pt/TiO₂-800;3—Pt@TiO₂-800

图3 各催化剂(Pt 4f 区域)的 XPS 结果

2.4 催化剂的 EPR 分析

催化剂的 EPR 分析结果如图 4 所示。由图 4 中可以看出,3 个样品均体现出典型的氧空位信号($g=1.997$)^[13]。由于 TiO₂ 表面氧空位的出现即伴随 Ti³⁺ 位点的形成(Ti⁴⁺-O²⁻→Ti³⁺-V_O+O)^[21],富含 TiO_x 包绕层的 Pt@TiO₂-800 样品中氧空位浓度显著高于另外 2 个样品。对于 Pt/TiO₂ 催化剂而言,高温空气处理填补了其表面部分缺陷(Ti³⁺-V_O+1/2O₂→Ti⁴⁺-O²⁻),使得 Pt/TiO₂-800 的氧空位浓度明显低于 Pt/TiO₂-500 样品。综合上述表征结果可知,Pt@TiO₂-800 样品中存在较强的 Pt-载体相互作用,这种相互作用一方面作用于 TiO₂ 载体,使其在发生形貌转变(形成铂纳米颗粒周围的 TiO_x 环绕层)的同时避免了显著的结构变化(表面积、锐钛矿 TiO₂ 晶相部分维持);另一方面作用于 Pt 位点,使其(在高温氧化性气氛下)保持高纯度的金属态的同时避免了烧结团聚。这两方面的作用均会显著影响其 VOCs 催化燃烧性能。

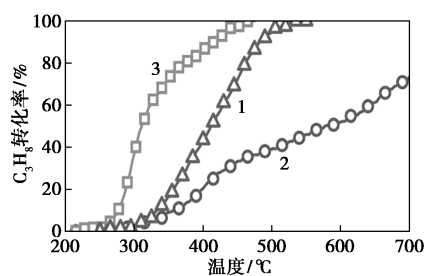


1—Pt/TiO₂-500;2—Pt/TiO₂-800;3—Pt@TiO₂-800

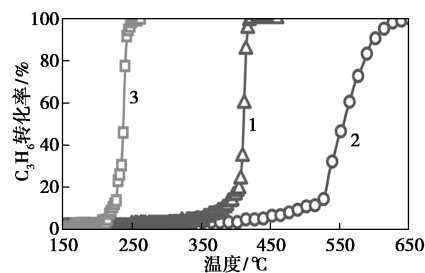
图4 各催化剂的 EPR 分析结果

2.5 催化剂的催化燃烧性能

为了研究各样品催化燃烧 VOCs 的性能,以丙烷、丙烯为探针,模拟费托脱碳再生气氛进行程序升温氧化测试,结果如图 5 所示。由图 5(a)中可以看出,Pt@TiO₂-800 于 260℃ 左右“点燃”丙烷,在 310℃ 实现 50% 丙烷转化(即达到 T₅₀)。与之相比,Pt/TiO₂ 系列样品的丙烷氧化性能较低,普遍需要在 300℃ 以上才发挥出催化性能,其中 Pt/TiO₂-500 和 Pt/TiO₂-800 的 T₅₀ 分别为 412℃ 和 580℃。由图 5(b)中可以看出,各样品丙烯氧化性能规律与丙烷氧化规律类似,Pt@TiO₂-800 可在较低温度实现丙烯的快速燃烧(T₅₀ = 237℃),而 Pt/TiO₂-500(T₅₀ = 410℃)和 Pt/TiO₂-800(T₅₀ = 556℃)则需要较高的转化温度。考虑到 Pt 位点是 VOCs 催化燃烧的主活性位,且金属态 Pt⁰ 催化性能(解离吸附碳氢化合物或 O₂ 的能力)远强于饱和配位的 PtO₂^[14,20],具有相近铂分散度的 Pt@TiO₂-800(Pt⁰ 为主)和



(a) 丙烷催化燃烧性能



(b) 丙烯催化燃烧性能

1—Pt/TiO₂-500;2—Pt/TiO₂-800;3—Pt@TiO₂-800

图5 各催化剂 HC 催化燃烧性能比较

Pt/TiO₂-500 (PtO₂ 为主) 表现出显著的性能差异。对于 Pt/TiO₂-800 样品, 其表面铂纳米颗粒已发生显著烧结 (如图 2 所示), 大大降低了其表面有效活性位点数量, 且其暴露的有限 Pt 位点也多数为 PtO₂ 所覆盖 (图 3)。因此, 该样品丙烷、丙烯氧化能力明显弱于其他样品。综合上述性能测试结果可见, Pt@TiO₂-800 兼具优良的催化性能和热稳定性, 在煤化工 VOCs 净化领域具有较强的实用潜力。

3 结论

基于上述实验结果与分析, 可得出如下结论:

(1) 采用三聚氰胺诱导的“Pt-TiO₂ 强相互作用”工艺, 可形成铂纳米颗粒被 TiO_x 部分包覆的特殊结构, 进而通过结构限域作用获得较强的热稳定性。

(2) Pt-TiO_x 之间的电子相互作用使得 Pt 位点处于高活性的金属态 (Pt⁰)。

(3) 在 Pt@TiO_x 限域保护结构、Pt-TiO_x 电子作用两方面因素的影响下, 新型铂基催化剂即使经过 800℃ 高温处理仍能表现出极强的丙烷、丙烯催化燃烧性能, 而同样条件高温处理后的传统 Pt/TiO₂ 催化剂则发生显著的烧结和失活。因此, 经过结构调制的新型铂基催化剂在煤化工尾气 VOCs 净化领域具备较强的实用潜力。

参考文献

- [1] 郑临奥. 煤制烯烃挥发性有机物污染源项解析及排放量核算 [D]. 青岛: 中国石油大学 (华东), 2017.
- [2] 廖正祝, 田红. 煤化工 VOCs 吸附处理技术研究进展及展望 [J]. 洁净煤技术, 2021, 27(1): 155-168.
- [3] 刘照, 程丽军, 胡鑫, 等. 铂基催化剂催化燃烧 VOCs 的研究进展 [J]. 现代化工, 2020, (7): 36-39, 44.
- [4] 汪鹏, 王学海, 陈高升, 等. 整体式催化氧化催化剂用于 VOCs 废气处理的研究 [J]. 现代化工, 2020, 40(S1): 157-158, 165.
- [5] Hansen T W, DeLaRiva A T, Challa S R, et al. Sintering of catalytic nanoparticles: Particle migration or Ostwald ripening? [J]. Accounts of Chemical Research, 2013, 46(8): 1720-1730.
- [6] Dai Y, Lu P, Cao Z, et al. The physical chemistry and materials science behind sinter-resistant catalysts [J]. Chemical Society Reviews, 2018, 47(12): 4314-4331.
- [7] Goodman E D, Schwalbe J A, Cargnello M. Mechanistic understanding and the rational design of sinter-resistant heterogeneous catalysts [J]. ACS Catalysis, 2017, 7(10): 7156-7173.
- [8] O'Connor N J, Jonayat A S M, Janik M J, et al. Interaction trends between single metal atoms and oxide supports identified with density functional theory and statistical learning [J]. Nature Catalysis, 2018, 1(7): 531-539.
- [9] Tauster S J, Fung S C, Garten R L. Strong metal-support interactions. Group 8 noble metals supported on titanium dioxide [J]. Journal of the American Chemical Society, 1978, 100(1): 170-175.
- [10] Beck A, Huang X, Artiglia L, et al. The dynamics of overlayer formation on catalyst nanoparticles and strong metal-support interaction [J]. Nature Communications, 2020, 11(1): 1-8.
- [11] Zhang J, Wang H, Wang L, et al. Wet-chemistry strong metal-support interactions in titania-supported Au catalysts [J]. Journal of the American Chemical Society, 2019, 141(7): 2975-2983.
- [12] Liu S, Xu W, Niu Y, et al. Ultrastable Au nanoparticles on titania through an encapsulation strategy under oxidative atmosphere [J]. Nature Communications, 2019, 10(1): 1-9.
- [13] Hao H, Jin B, Liu W, et al. Robust Pt@TiO_x/TiO₂ catalysts for hydrocarbon combustion: Effects of Pt-TiO_x interaction and sulfates [J]. ACS Catalysis, 2020, 10(22): 13543-13548.
- [14] Liu S, Qi H, Zhou J, et al. Encapsulation of platinum by titania under an oxidative atmosphere: Contrary to classical strong metal-support interactions [J]. ACS Catalysis, 2021, 11(10): 6081-6090.
- [15] Ohtani B, Prieto-Mahaney O O, Li D, et al. What is Degussa (Evonik) P25? Crystalline composition analysis, reconstruction from isolated pure particles and photocatalytic activity test [J]. Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry, 2010, 216(2-3): 179-182.
- [16] Zhan W, He Q, Liu X, et al. A sacrificial coating strategy toward enhancement of metal-support interaction for ultrastable Au nanocatalysts [J]. Journal of the American Chemical Society, 2016, 138(49): 16130-16139.
- [17] Vorontsov A V, Savinov E N, Jin Z. Influence of the form of photodeposited platinum on titania upon its photocatalytic activity in CO and acetone oxidation [J]. Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry, 1999, 125(1-3): 113-117.
- [18] Vovk E I, Kalinkin A V, Smirnov M Y, et al. XPS study of stability and reactivity of oxidized Pt nanoparticles supported on TiO₂ [J]. The Journal of Physical Chemistry C, 2017, 121(32): 17297-17304.
- [19] Schierbaum K D, Fischer S, Torquemada M C, et al. The interaction of Pt with TiO₂(110) surfaces: A comparative XPS, UPS, ISS, and ESD study [J]. Surface Science, 1996, 345(3): 261-273.
- [20] Wang H, Liu M, Ma Y, et al. Simple strategy generating hydrothermally stable core-shell platinum catalysts with tunable distribution of acid sites [J]. ACS Catalysis, 2018, 8(4): 2796-2804.
- [21] Pacchioni G. Electronic interactions and charge transfers of metal atoms and clusters on oxide surfaces [J]. Physical Chemistry Chemical Physics, 2013, 15(6): 1737-1757. ■