

片状PdPtNiBiCoMo六元金属合金用于高效醇类电氧化

孙秀伟*, 周立文, 耿如阳, 徐 勇

五邑大学应用物理与材料学院, 广东 江门

收稿日期: 2026年4月25日; 录用日期: 2026年5月19日; 发布日期: 2026年5月29日

摘 要

直接乙醇燃料电池(DEFCS)凭借高能量密度、燃料可再生与环境友好等优势成为极具前景的能源转换装置,但其阳极乙醇氧化反应(EOR)动力学迟缓、催化剂易被CO类中间体毒化且长期稳定性不足,传统二元PdPt合金已难以满足综合性能需求。本研究以六羰基钼($\text{Mo}(\text{CO})_6$)为结构导向剂与温和还原剂,通过一步液相反应成功制备了具有超薄二维片状形貌的PdPtNiBiCoMo六元合金催化剂。该催化剂形成单相面心立方固溶体结构, Pd、Pt、Ni、Bi、Co、Mo六种元素全域均匀分布,无明显偏析。电化学测试表明,其碱性EOR峰值质量活性达 $3.21 \text{ A}\cdot\text{mg}^{-1}$,分别为商业Pt/C和Pd/C的3.6倍和2.3倍;2000 s计时电流测试后仍保持10倍于商业催化剂的活性,1000次循环伏安测试后活性保留率达65%。同时,该催化剂在甲醇氧化反应(MOR)中也展现出优异性能,峰值质量活性达 $1.22 \text{ A}\cdot\text{mg}^{-1}$,1000次循环后活性保留率达77%,抗中毒能力与长循环稳定性均远超商业基准催化剂。该工作通过多金属合金化与形貌调控的协同策略,为高性能直接醇类燃料电池阳极催化剂的设计合成提供了新思路。

关键词

电催化, 乙醇氧化, 六元合金

Nanosheet-Like PdPtNiBiCoMo Hexanary Alloy for High-Performance Alcohol Electrooxidation

Xiawei Sun*, Liwen Zhou, Ruyang Geng, Yong Xu

School of Applied Physics and Materials, Wuyi University, Jiangmen Guangdong

Received: April 25, 2026; accepted: May 19, 2026; published: May 29, 2026

*通讯作者。

文章引用: 孙秀伟, 周立文, 耿如阳, 徐勇. 片状PdPtNiBiCoMo六元金属合金用于高效醇类电氧化[J]. 材料科学, 2026, 16(5): 342-355. DOI: 10.12677/ms.2026.165127

Abstract

Direct ethanol fuel cells (DEFCs) have emerged as highly promising energy conversion devices owing to their high energy density, fuel renewability, and environmental friendliness. However, the sluggish kinetics of the anodic ethanol oxidation reaction (EOR), susceptibility of catalysts to poisoning by CO-like intermediates, and insufficient long-term stability render conventional binary PdPt alloys inadequate to meet comprehensive performance demands. In this study, using molybdenum hexacarbonyl ($\text{Mo}(\text{CO})_6$) as both a structure-directing agent and a mild reductant, a PdPtNiBiCoMo hexanary alloy catalyst with an ultrathin two-dimensional nanosheet morphology was successfully synthesized via a one-step liquid-phase reaction. The catalyst adopts a single-phase face-centered cubic solid solution structure, with all six elements—Pd, Pt, Ni, Bi, Co, and Mo—uniformly distributed throughout the entire domain without noticeable segregation. Electrochemical evaluations reveal a peak alkaline EOR mass activity of $3.21 \text{ A}\cdot\text{mg}^{-1}$, which is 3.6 and 2.3 times higher than those of commercial Pt/C and Pd/C, respectively. After 2000 s of chronoamperometric testing, the catalyst retains an activity tenfold greater than the commercial benchmarks, and after 1000 cyclic voltammetry cycles, it maintains 65% of its initial activity. Furthermore, the catalyst exhibits outstanding performance in the methanol oxidation reaction (MOR), achieving a peak mass activity of $1.22 \text{ A}\cdot\text{mg}^{-1}$ and retaining 77% activity after 1000 cycles, with anti-poisoning capability and long-term cycling stability far surpassing those of commercial benchmark catalysts. This work, through the synergistic strategy of multi-metal alloying and morphology engineering, provides new insights for the design and synthesis of high-performance anode catalysts for direct alcohol fuel cells.

Keywords

Electrocatalysis, Ethanol Oxidation, Hexanary Alloy

Copyright © 2026 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. 绪论

随着化石燃料的持续消耗和温室效应的日益加剧,开发清洁、可持续的能源转换技术已成为全球关注的研究热点[1]-[3]。直接乙醇燃料电池(Direct Ethanol Fuel Cells, DEFCs)凭借其高能量密度、环境友好、燃料易于储存与运输等优势,被视为极具应用前景的新型能源装置之一[4]。乙醇相比传统甲醇燃料具有毒性更低、渗透性更小、能量密度更高且可通过生物质再生制备等显著优点,成为 DEFCs 的理想阳极燃料[5][6]。然而,乙醇氧化反应(Ethanol Oxidation Reaction, EOR)涉及复杂的 12 电子转移过程和 C-C 键的选择性断裂,其动力学极为迟缓[7]。更关键的是,阳极催化剂在反应中易被 CO 等含碳中间体强吸附毒化,导致活性位点快速失活,长期运行稳定性远未达到实际应用要求[7]。因此,理性设计兼具高本征活性、强抗毒化能力及优异稳定性的阳极电催化剂,是推动 DEFCs 技术突破的核心挑战。

在碱性介质中,钯(Pd)和铂(Pt)基材料仍是目前 EOR 催化性能最为优异的贵金属体系[8]。其中, Pd 相对于 Pt 表现出更高的初始本征活性,但其表面 C-C 键断裂能力不足[9],反应路径以生成 C2 产物(如乙酸盐)为主, C1 路径选择性通常低于 7.5%,导致燃料利用率和能量输出密度受限[10]。将 Pd 与 Pt 合金化构筑双金属体系,可利用电子耦合效应与晶格应变效应优化表面中间体吸附能,同时引入双金属活性位点分别促进脱氢和 C-C 键裂解[11]。然而,传统双金属催化剂仍面临多重性能瓶颈:一方面,仅靠两种

金属组分难以同时高效清除毒化中间体并维持结构完整性[11]; 另一方面, 长期电化学循环过程中易发生金属溶出与颗粒团聚, 导致活性快速衰减[12]。这表明, 二元合金体系已难以满足高活性、高稳定性与高选择性的综合需求。

为突破上述瓶颈, 将多种过渡金属引入 PdPt 基体中构筑多金属合金乃至高熵合金体系成为极具前景的设计策略[13]。近期研究表明, 多金属合金可借助“高熵效应”稳定多样化的活性位点、利用“鸡尾酒效应”整合各组分优势、通过晶格畸变引入局部应变以优化反应能垒[14][15]。不同金属组分可发挥差异化但互补的作用: 亲氧金属(如 Ni、Co)能够促进水解离生成活性 OH^* , 加速 CO 类中间体的氧化脱除, 从而有效释放被毒化的活性位点[16]; 而具有表面修饰功能的金属(如 Bi)则可通过几何效应和电子效应调变反应中间体的吸附构型, 抑制副反应并提升 C1 路径选择性[17]。相比于双金属体系, 多金属合金能够在催化颗粒内整合电子调变、晶格应变、表面修饰及协同催化等多种功能, 从多维度同时提升 EOR 的活性、选择性与稳定性[18]。这一设计理念为超越传统贵金属催化剂性能上限的新型阳极材料提供了明确方向。

基于上述多金属合金化设计思路, 我们以六羰基钼($\text{Mo}(\text{CO})_6$)作为关键结构导向剂与温和还原剂, 通过一步液相反应成功制备了具有超薄片状形貌的 PdPtNiBiCoMo 六元多金属合金催化剂。在合成过程中, $\text{Mo}(\text{CO})_6$ 受热分解释放 CO 分子, CO 选择性吸附于特定晶面, 调控各金属前驱体的还原速率与成核生长行为, 从而诱导各向异性生长, 形成均匀的二维片状结构。同时, CO 作为表面配体有效抑制了颗粒的过度团聚与三维堆积, 确保了合金组分的原子级均匀分散。得益于该形貌调控策略, 所制得的 PdPtNiBiCoMo 片状合金具有丰富的低配位表面原子、高密度晶界与缺陷位点, 暴露出更多的电化学活性面积。此外, 该催化剂在钛基底上展现出优异的附着力与结构完整性, 在长时间循环伏安(CV)扫描测试中, 其活性衰减远低于商用 Pt/C 和 Pd/C 催化剂, 表现出卓越的 CV 稳定性与抗电位循环能力。电化学测试结果表明, 该五元片状合金在碱性 EOR 中不仅质量活性显著优于传统双金属及三元合金体系, 而且在长期稳定性测试后仍保持较高的 C1 路径选择性, 具备作为高性能、长寿命碱性直接乙醇燃料电池阳极催化材料的应用潜力。

2. 实验部分

2.1. 实验试剂

乙酰丙酮钯($\text{Pd}(\text{acac})_2$)、乙酰丙酮铂($\text{Pt}(\text{acac})_2$)、乙酰丙酮钴($\text{Co}(\text{acac})_3$)、乙酰丙酮钌($\text{Ru}(\text{acac})_2$)、乙酰丙酮铑($\text{Rh}(\text{acac})_3$)、六水合氯化镍($\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$)、乙酸铋($\text{Bi}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_3$)、六羰基钼($\text{Mo}(\text{CO})_6$)、六羰基钨($\text{W}(\text{CO})_6$)、十八烯(ODE)、油胺(OAm)、抗坏血酸(AA)、葡萄糖(glucose)、柠檬酸钠(E331)、尿素(urea)、环己烷(C_6H_{12})和乙醇, 所用化学品均为分析级, 无需进一步提纯。

2.2. PdPtNiBi 的合成

在圆底烧瓶中加入 2 mL 十八烯、3 mL 油胺、8 mg 乙酰丙酮钯、4 mg 乙酰丙酮铂、5 mg 六水合氯化镍、1.2 mg 乙酸铋和 6 mg 六羰基钼($\text{Mo}(\text{CO})_6$)。超声使其溶解, 然后将圆底烧瓶放入油浴锅中, 将反应温度提高到 170℃并保持 6 h, 最后冷却至室温。收集的产物使用乙醇和环己烷彻底洗涤并在真空烘箱中 60℃干燥 30 分钟得到 PdPtNiBi。

2.3. PdPtNiBiCoMo 的合成

在圆底烧瓶中加入 2 mL 十八烯、3 mL 油胺、8 mg 乙酰丙酮钯、乙酰丙酮钴($\text{Co}(\text{acac})_3$)、乙酰丙酮铑($\text{Rh}(\text{acac})_3$)、4 mg 乙酰丙酮铂、5 mg 六水合氯化镍、1.2 mg 乙酸铋和 6 mg 六羰基钼($\text{Mo}(\text{CO})_6$)。超声

使其溶解,然后将圆底烧瓶放入油浴锅中,将反应温度提高到 170°C 并保持 6 h,最后冷却至室温。收集的产物使用乙醇和环己烷彻底洗涤并在真空烘箱中 60°C 干燥 30 分钟得到 PdPtNiBiCoMo。

2.4. PdPtNiBiRu 的合成

在圆底烧瓶中加入 2 mL 十八烯、3 mL 油胺、8 mg 乙酰丙酮钯、乙酰丙酮钴(Co(acac)₃)、乙酰丙酮钌(Ru(acac)₂)、4 mg 乙酰丙酮铂、5 mg 六水合氯化镍、1.2 mg 乙酸铋和 6 mg 六羰基钼(Mo(CO)₆)。超声使其溶解,然后将圆底烧瓶放入油浴锅中,将反应温度提高到 170°C 并保持 6 h,最后冷却至室温。收集的产物使用乙醇和环己烷彻底洗涤并在真空烘箱中 60°C 干燥 30 分钟得到 PdPtNiBiRu。

2.5. PdPtNiBiRh 的合成

在圆底烧瓶中加入 2 mL 十八烯、3 mL 油胺、8 mg 乙酰丙酮钯、乙酰丙酮钴(Co(acac)₃)、乙酰丙酮铑(Rh(acac)₃)、4 mg 乙酰丙酮铂、5 mg 六水合氯化镍、1.2 mg 乙酸铋和 6 mg 六羰基钼(Mo(CO)₆)。超声使其溶解,然后将圆底烧瓶放入油浴锅中,将反应温度提高到 170°C 并保持 6 h,最后冷却至室温。收集的产物使用乙醇和环己烷彻底洗涤并在真空烘箱中 60°C 干燥 30 分钟得到 PdPtNiBiRh。

2.6. PdPtNiBiCo W(CO)₆ 的合成

在圆底烧瓶中加入 2 mL 十八烯、3 mL 油胺、8 mg 乙酰丙酮钯、乙酰丙酮钴(Co(acac)₃)、乙酰丙酮钨(W(acac)₃)、4 mg 乙酰丙酮铂、5 mg 六水合氯化镍、1.2 mg 乙酸铋和 6 mg 六羰基钼(Mo(CO)₆)。超声使其溶解,然后将圆底烧瓶放入油浴锅中,将反应温度提高到 170°C 并保持 6 h,最后冷却至室温。收集的产物使用乙醇和环己烷彻底洗涤并在真空烘箱中 60°C 干燥 30 分钟得到 PdPtNiBiCo W(CO)₆。

2.7. PdPtNiBiCo Glucose + E331 的合成

在圆底烧瓶中加入 2 mL 十八烯、3 mL 油胺、8 mg 乙酰丙酮钯、乙酰丙酮钴(Co(acac)₃)、乙酰丙酮钨(W(acac)₃)、4 mg 乙酰丙酮铂、5 mg 六水合氯化镍、1.2 mg 乙酸铋、25 mg 葡萄糖(glucose)和 15 mg 柠檬酸钠(E331)。超声使其溶解,然后将圆底烧瓶放入油浴锅中,将反应温度提高到 170°C 并保持 6 h,最后冷却至室温。收集的产物使用乙醇和环己烷彻底洗涤并在真空烘箱中 60°C 干燥 30 分钟得到 PdPtNiBiCo glucose + E331。

2.8. PdPtNiBiCo AA + Urea 的合成

在圆底烧瓶中加入 2 mL 十八烯、3 mL 油胺、8 mg 乙酰丙酮钯、乙酰丙酮钴(Co(acac)₃)、乙酰丙酮钨(W(acac)₃)、4 mg 乙酰丙酮铂、5 mg 六水合氯化镍、1.2 mg 乙酸铋、22.5 mg 抗坏血酸(AA)和 20 mg 尿素(urea)。超声使其溶解,然后将圆底烧瓶放入油浴锅中,将反应温度提高到 170°C 并保持 6 h,最后冷却至室温。收集的产物使用乙醇和环己烷彻底洗涤并在真空烘箱中 60°C 干燥 30 分钟得到 PdPtNiBiCo AA + urea。

2.9. 碳载催化剂的制备

将 1 mg 合成好的纳米催化剂粉末与 4 mg Vulcan XC-72 碳黑在 20 mL 无水乙醇中充分混合。将该分散液先超声处理 1 小时,再磁力搅拌 12 小时,以确保混合均匀。通过离心分离收集固体产物,用乙醇洗涤三次,最后在 60°C 烘箱中干燥。

2.10. 材料表征

样品的晶体结构采用 X 射线衍射仪(XRD, X'Pert3 Powder)进行表征,使用 Cu K α 辐射($\lambda = 1.5405 \text{ \AA}$),

工作电压 40 kV，工作电流 40 mA。形貌分析采用场发射扫描电子显微镜(FE-SEM, Zeiss Sigma 500)。

2.11. 电化学测量

电化学性能采用 CHI 660E 电化学工作站，在标准三电极体系中进行评估。参比电极为 Hg/HgO 电极 (在 1.0 M KOH 中)，对电极为铂片。工作电极为玻碳(GC)电极，使用前用氧化铝浆料抛光。催化剂墨水的制备方法为：将 2.5 mg 碳载催化剂分散于 600 μL 异丙醇、200 μL 去离子水、150 μL 乙醇和 50 μL 5 wt% Nafion 溶液的混合液中，随后超声处理 60 分钟。之后，取 4 μL 均匀的催化剂墨水滴加到玻碳电极表面，并在空气中干燥。

在所有测试之前，工作电极在 N₂ 饱和的 1 M KOH 溶液中，通过循环伏安法(CV)进行电化学活化，扫描范围为-0.656 V 至 0.444 V (相对于 Hg/HgO 电极)，扫描速率为 100 $\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$ ，共扫描 30 圈。醇氧化测试分别在 1.0 M KOH + 1.0 M 甲醇、1.0 M KOH + 1.0 M 乙醇和 1.0 M KOH + 1.0 M 乙二醇溶液中进行。CV 扫描在-0.87 V 至 0.25 V 电位范围内以 50 $\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$ 的速率记录。催化剂的质量活性和比活性分别基于 Pt 和 Pd 的质量和电化学活性面积(ECSA)进行归一化。加速耐久性测试(ADT)在 1.0 M KOH 及相应 1.0 M 醇溶液中进行，通过在-0.87 V 与 0.25 V 之间以 50 $\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$ 连续循环扫描。计时电流(CA)测量在固定电位下进行。电化学阻抗谱(EIS)在恒定电位-0.16 V 下，频率范围 1.0 Hz 至 1.0 MHz 内测试。CO 溶出测试时，将预清洁后的电极在 CO 饱和的 1.0 M KOH 溶液中于-1.02 V 下保持 600 s，使 CO 吸附。随后将电极转移至不含 CO 的 1.0 M KOH 溶液中，以 50 $\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$ 的速率在-0.87 V 至 0.25 V 范围内记录两次连续 CV 扫描。所有报告的电位均相对于 Hg/HgO 电极。

电化学活性面积(ECSA)的测试在 1.0 M KOH 电解液中进行，扫描速率为 50 $\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$ ，通过循环伏安法获取 Pd-O 还原峰的积分面积，利用公式(1)计算得到 ECSA 值。

$$ECSA = \frac{Q}{0.42 * m_{Pd}} \quad (1)$$

式中， Q 为 Pd-O 还原峰的积分电荷(mC)，0.420 $\text{mC}\cdot\text{cm}^{-2}$ 是催化剂表面相应还原过程所需电荷量。 m_{Pd+Pt} 则表示电极上二者的负载量(mg)。

3. 结果

3.1. PdPtNiBiCo 的表征

为系统阐明所制备 PdPtNiBiCoMo 六元合金催化剂的晶相结构、微观形貌、元素分布特征及结构优势，我们开展了 X 射线衍射(XRD)、扫描电子显微镜(SEM)与能量色散 X 射线光谱(EDS)表征，并与不同还原体系、不同掺杂组分的对比样品进行了系统对照分析。采用 Cu K α 辐射($\lambda = 0.15406 \text{ nm}$)采集的 XRD 图谱如图 1 所示，其中图 1(a)为 PdPtNiBiCoMo 与 glucose + E331、AA + urea、W(CO)₆ 三种不同还原剂制备的 CoPtPbNiBi 基催化剂的 XRD 对比结果。所有样品在 $2\theta = 30^\circ \sim 80^\circ$ 范围内均出现三个特征衍射峰，分别对应面心立方(fcc)相金属 Pd 标准卡片(PDF#46-1043)的(111)、(200)与(220)晶面，未检测到单金属单质或金属间化合物的杂相衍射峰，证实所有样品均成功合成单相多元合金固溶体。基于布拉格方程 $2d \sin\theta = n\lambda$ 与 fcc 晶型晶面间距 - 晶格常数关系式 $d = a/\sqrt{h^2 + k^2 + l^2}$ ，以催化活性高度相关的(111)晶面衍射峰为基准计算晶格常数；同时根据谢乐(Scherrer)公式，基于(111)晶面衍射峰的半高宽(FWHM)计算平均晶粒尺寸。结果表明，标准金属 Pd 的晶格常数为 0.3890 nm，glucose + E331 还原制备的样品因大原子半径 Bi 的晶格膨胀效应占主导，(111)晶面衍射峰向小角度偏移最显著，晶格常数最大；AA + urea、W(CO)₆ 制备的样品峰位偏移程度依次降低，晶粒尺寸呈减小趋势。值得注意的是，以 Mo(CO)₆ 为还原剂制备的 PdPtNiBiCoMo 催化剂，其(111)晶面衍射峰位与标准 Pd 峰位高度匹配，晶格常数为 0.3892 nm，与标准

Pd 的偏差仅为 0.05%，实现了晶格应变的精准调控；同时其衍射峰半高宽显著大于其他对比样品，计算得到平均晶粒尺寸仅为 2.8 nm，远小于其他还原体系制备的样品，表明该合成体系可有效抑制纳米晶过度生长，获得兼具高结晶性与超细尺寸的晶粒结构。

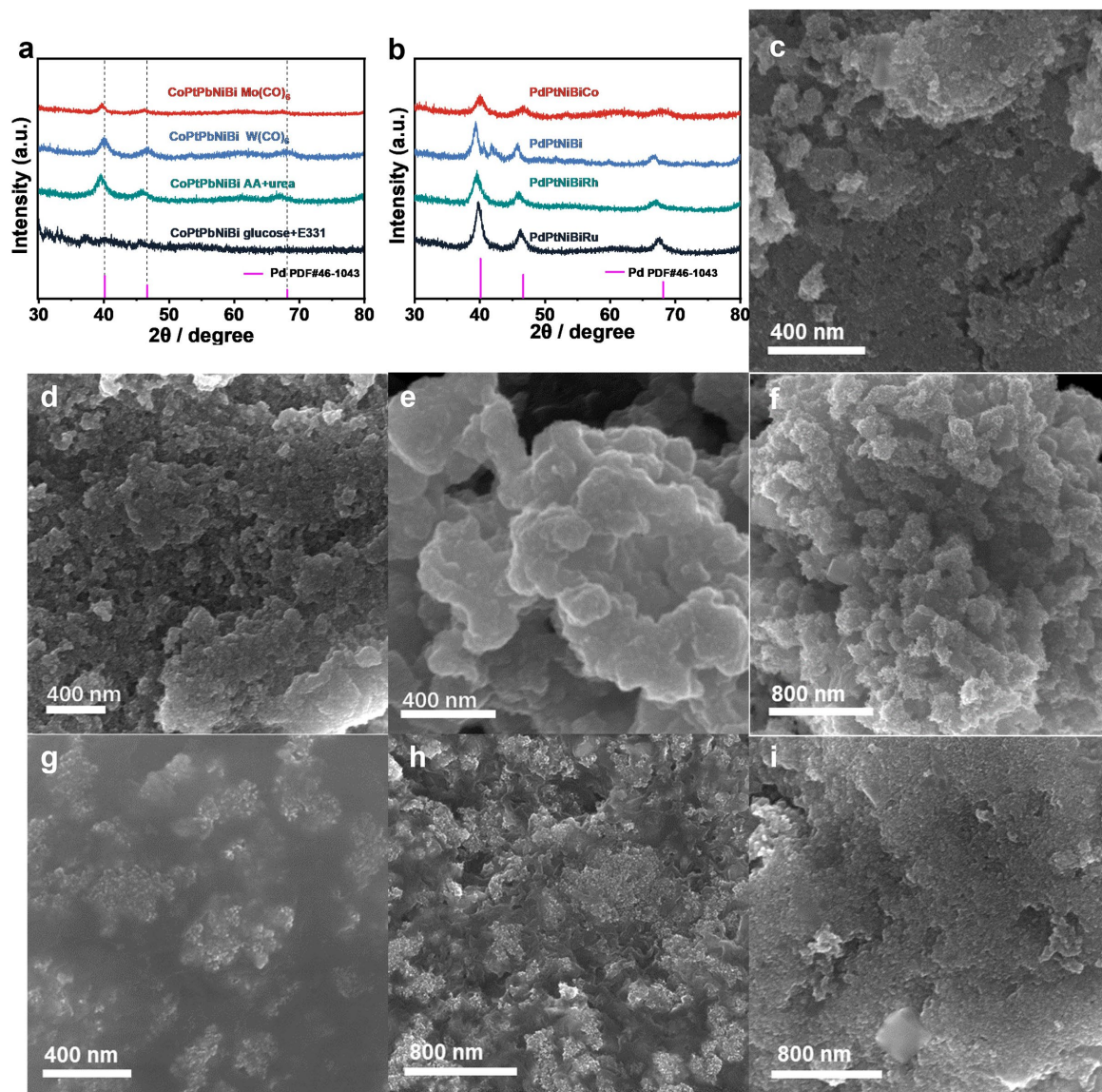


Figure 1. (a) XRD patterns comparing PdPtNiBiCoMo with catalysts synthesized using three different reducing agents; (b) XRD patterns comparing PdPtNiBiCoMo with PdPtNiBi, PdPtNiBiRh, and PdPtNiBiRu catalysts; (c)~(f) SEM images of (c) PdPtNiBiCoMo, (d) PdPtNiBi, (e) PdPtNiBiRh, and (f) PdPtNiBiRu; (g)~(i) SEM images of PdPtNiBiCo synthesized with (g) glucose + E331, (h) W(CO)₆, and (i) AA + urea

图 1. (a) PdPtNiBiCoMo 与其他三种不同还原剂所合催化剂的 XRD 对比图; (b) PdPtNiBiCoMo 与 PdPtNiBi、PdPtNiBiRh、PdPtNiBiRu 三种催化剂的 XRD 对比图; (c) PdPtNiBiCoMo 的 SEM 图; (d) PdPtNiBi 的 SEM 图; (e) PdPtNiBiRh 的 SEM 图; (f) PdPtNiBiRu 的 SEM 图; (g) PdPtNiBiCo glucose + E331 的 SEM 图; (h) PdPtNiBiCo W(CO)₆ 的 SEM 图; (i) PdPtNiBiCo AA + urea 的 SEM 图

图 1(b) 为 PdPtNiBiCoMo 与 PdPtNiBi、PdPtNiBiRh、PdPtNiBiRu 对比催化剂的 XRD 图谱，所有样品均保持单相 fcc 合金结构，无杂相衍射峰，证实 Rh、Ru、Co、Mo 掺杂均未破坏合金的固溶体结构。

其中, PdPtNiBi 四元合金无小半径掺杂原子的晶格收缩调控, 大半径 Bi 引发的晶格膨胀效应占主导, (111)晶面衍射峰向小角度偏移最显著, 晶格常数达 0.3905 nm, 晶格膨胀程度最高; 掺杂原子半径更小的 Rh (金属原子半径 134 pm)、Ru (金属原子半径 133 pm)的 PdPtNiBiRh、PdPtNiBiRu 样品, (111)晶面衍射峰向大角度显著偏移, 晶格常数分别降至 0.3881 nm 与 0.3878 nm, 过度晶格收缩易引发晶格应力升高, 导致催化过程中结构稳定性下降。相比之下, PdPtNiBiCoMo 通过小半径 Co (金属原子半径 125 pm)与 Pd/Pt 原子半径匹配的 Mo (金属原子半径 139 pm)共掺杂, 实现了 Bi 引发的晶格膨胀与 Co 引发的晶格收缩的精准平衡, 晶格常数维持在 0.3892 nm 的最优区间——既通过适度晶格应变优化了活性位点的 d 带中心, 调节反应中间体的吸附自由能以提升本征催化活性, 又避免了过度晶格畸变引发的结构失稳, 同时衍射峰峰形对称, 展现出优异的相纯度与结晶性。

微观形貌表征结果如图 1(c)~(i)所示, PdPtNiBiCoMo 催化剂(图 1(c))呈现出由超细纳米晶组装而成的二维片状纳米结构, 纳米晶分散均匀, 无明显硬团聚, 片层结构不仅暴露了大量高活性表面位点与丰富的边缘位点, 同时为电催化过程中的电解液渗透、反应中间体传质与电子传输提供了连续通道。相比之下, PdPtNiBi (图 1(d))、PdPtNiBiRh (图 1(e))、PdPtNiBiRu (图 1(f))对比样品均呈现出严重团聚的纳米颗粒聚集体, 致密的团聚结构导致大量活性位点被包埋, 显著降低了活性位点的可及性; 而 glucose + E331、W(CO)₆、AA + urea 还原制备的 PdPtNiBiCo 样品(图 1(g)~(i)), 均存在纳米晶分布不均、团聚程度高、形貌规整性差等问题, 无法实现 PdPtNiBiCoMo 的高分散二维片状结构, 充分证实了 Co、Mo 共掺杂与 Mo(CO)₆还原体系对催化剂微观形貌的协同调控作用。

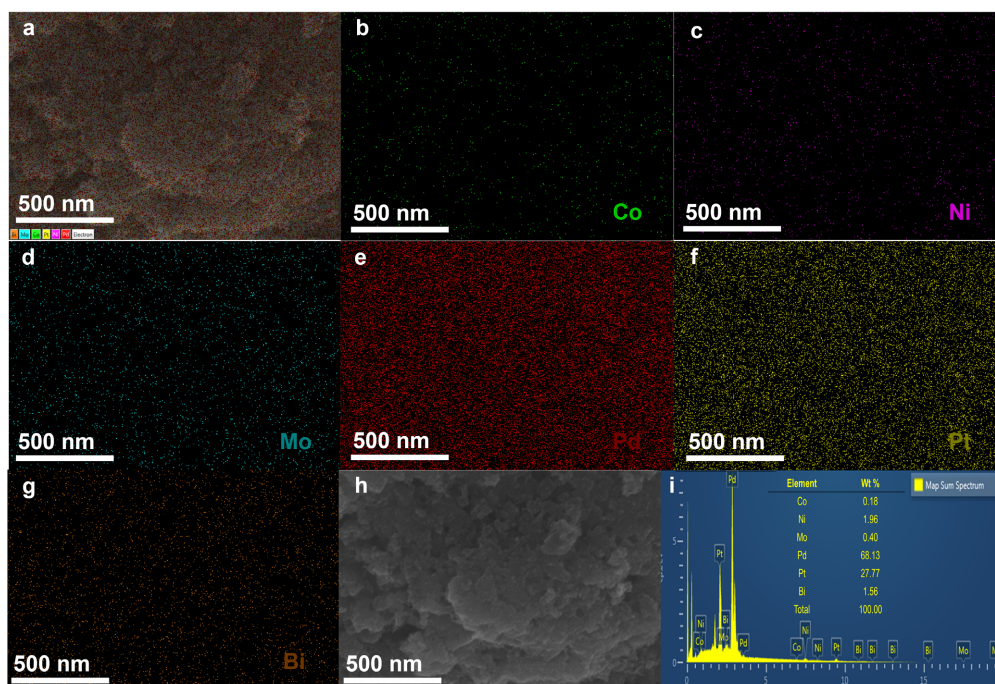


Figure 2. Elemental mapping images of PdPtNiBiCoMo: (a) All element collection map; (b)~(g) Distribution map of (b) Co, (c) Ni, (d) Mo, (e) Pd, (f) Pt, and (g) Bi elements; (h) SEM image of the corresponding area; (i) Elemental composition analysis map

图 2. PdPtNiBiCoMo 的元素分布图: (a) 所有元素集合图; (b) Co 元素分布图; (c) Ni 元素分布图; (d) Mo 元素分布图; (e) Pd 元素分布图; (f) Pt 元素分布图; (g) Bi 元素分布图; (h) 对应区域的 SEM 原图; (i) 元素占比分析图

为进一步明确 PdPtNiBiCoMo 的元素分布特征与化学组成, 我们开展了 SEM-EDS 面分布与定量表

征, 结果如图 2 所示。其中, 图 2(a)为全元素叠加面分布图, 图 2(b)~(g)分别为 Co、Ni、Mo、Pd、Pt、Bi 的单元元素面分布图, 结合对应区域的 SEM 形貌图(图 2(h))可见, Pd、Pt、Ni、Bi、Co、Mo 六种元素在整个片状纳米结构中呈全域均匀分布, 无明显元素偏析、相分离或局部富集现象, 进一步证实了六元单相合金固溶体的成功合成。EDS 定量分析结果(图 2(i))显示, PdPtNiBiCoMo 中各元素的质量分数分别为: Co 0.18 wt%、Ni 1.96 wt%、Mo 0.40 wt%、Pd 68.13 wt%、Pt 27.77 wt%、Bi 1.56 wt%, 各元素质量分数总和为 100%, 无其他杂质元素检出。其中, Pd 与 Pt 为合金的主要组成元素, 总质量占比达 95.90%, 为催化反应提供了核心活性位点; 所有掺杂元素均成功掺入合金晶格, 且实际含量与前驱体投料比匹配良好, 表明该合成方法具有优异的成分可控性。

综合上述表征结果, PdPtNiBiCoMo 六元合金催化剂成功实现了三大核心结构优势: 其一, 通过多元素掺杂与还原体系的协同调控, 实现了晶格应变的精准优化, 获得了单相固溶体结构与超细晶粒尺寸, 兼具优异的本征活性与结构稳定性; 其二, 形成了高分散的二维片状纳米结构, 最大化暴露了可及的催化活性位点, 优化了电催化过程中的传质与电子传输效率, 同时可有效抑制循环过程中纳米晶的团聚与 Ostwald 熟化; 其三, 实现了六种金属元素的全域均匀分布, 无元素偏析, 保证了活性位点的均一性。上述结构特征为 PdPtNiBiCoMo 催化剂优异的电催化性能奠定了坚实的构效关系基础。

3.2. PdPtNiBiCoMo 的电化学测试表征

在碱性条件下系统评估了 PdPtNiBiCoMo 六元合金催化剂对乙醇氧化反应(EOR)的电催化性能, 并与商业 Pt/C、商业 Pd/C 及系列对比催化剂进行了全面对比。

首先在氩气饱和的 1.0 M KOH 电解液中, 以 $50 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$ 的扫速通过循环伏安法(CV)表征了催化剂的电化学行为与电化学活性表面积(ECSA), 结果如图 3(a)~(c)所示。所有样品均呈现出典型的 Pd 基电催化剂特征: 低电位区(-0.9~-0.4 V vs. Hg/HgO)为氢的吸脱附过程, 高电位区(-0.2~0.3 V vs. Hg/HgO)为金属表面氧化物的形成与还原过程。其中, PdPtNiBiCoMo 催化剂的氧化物还原峰电流密度显著高于商业 Pt/C、商业 Pd/C (图 3(a)), 也高于 PdPtNiBi、PdPtNiBiRh、PdPtNiBiRu 等不同掺杂组分的对比样(图 3(b))及不同还原剂制备的 CoPtPbNiBi 基催化剂(图 3(c))。由于氢吸脱附峰面积与电化学活性表面积成正比, 上述结果表明 PdPtNiBiCoMo 具有最大的电化学活性表面积, 能够暴露更多可及的催化活性位点, 为优异的醇氧化性能奠定了基础。此外, 由图 3(g)可知, PdPtNiBi 有着最大的 ECSA 面积, 再结合其质量活性可知, 其中 PdPtNiBiCoMo 有着最大的特征活性, 而当贵金属含量越来越多的时候, ECSA 面积就会随之增大, 但对于 EOR 的性能提升不是完全线性关系, 即可推测一定非贵金属所带来的性能提升远高于贵金属, 即可能是协同作用的影响。

图 3(d)~(f)为催化剂在氩气饱和的 1.0 M KOH +1.0 M 乙醇电解液中, 以 $50 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$ 扫速测得的 EOR 循环伏安曲线与质量活性对比。正向扫描的氧化峰对应乙醇分子在催化剂表面的逐步氧化脱氢过程, 反向扫描的氧化峰则对应正向扫描过程中生成的未完全氧化含碳中间体的进一步氧化。结果显示, PdPtNiBiCoMo 催化剂展现出最为优异的 EOR 催化性能, 其正向扫描峰值质量活性达到 $3.21 \text{ A} \cdot \text{mg}^{-1}$, 分别是商业 Pt/C ($0.87 \text{ A} \cdot \text{mg}^{-1}$)的 3.6 倍与商业 Pd/C ($1.37 \text{ A} \cdot \text{mg}^{-1}$)的 2.3 倍(图 3(d))。与不同掺杂组分的对比样相比, PdPtNiBiCoMo 的质量活性分别是 PdPtNiBiRu ($1.40 \text{ A} \cdot \text{mg}^{-1}$)的 2.2 倍、PdPtNiBiRh ($2.06 \text{ A} \cdot \text{mg}^{-1}$)的 1.5 倍与 PdPtNiBi ($2.95 \text{ A} \cdot \text{mg}^{-1}$)的 1.08 倍(图 3(e)); 与不同还原剂制备的样品相比, 其质量活性是 $\text{W}(\text{CO})_6$ 还原样品 ($1.39 \text{ A} \cdot \text{mg}^{-1}$)的 2.3 倍、glucose + 柠檬酸钠还原样品则是几乎没有性能(图 3(f)), 主要是因为其表明完全被有机残留物覆盖, 导致活性点位完全失活。同时, PdPtNiBiCoMo 的 EOR 起始电位较所有对比样发生显著负移, 表明其可在更低的过电位下驱动乙醇氧化反应, 具有更快的电化学反应动力学。

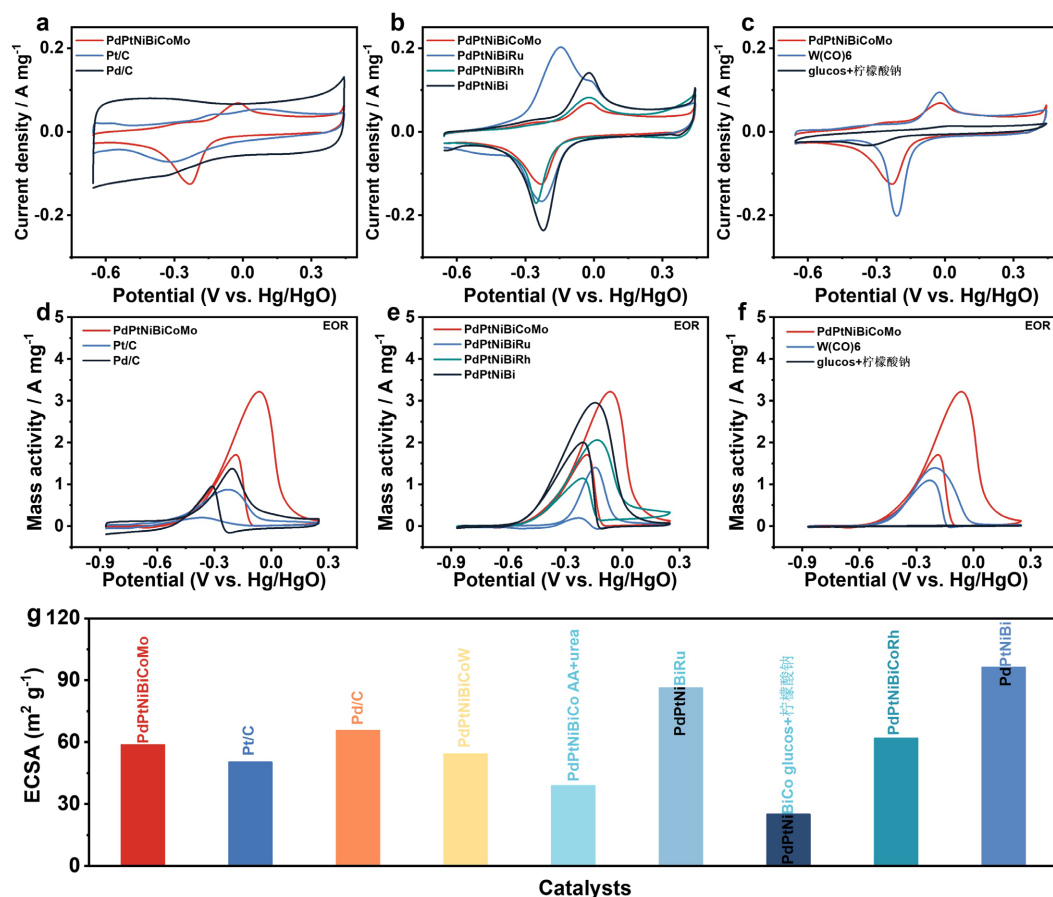


Figure 3. Electrochemical performance of PdPtNiBiCoMo towards ethanol oxidation reaction (EOR): (a) CV curves of PdPtNiBiCoMo compared with commercial Pt/C and Pd/C; (b) CV curves of PdPtNiBiCoMo compared with PdPtNiBi, PdPtNiBiRh, and PdPtNiBiRu; (c) CV curves of PdPtNiBiCoMo compared with catalysts synthesized using W(CO)₆ and Glucose + Sodium Citrate; (d) Mass activity comparison map of PdPtNiBiCoMo with commercial Pt/C and Pd/C in 1.0 M KOH + 1.0 M ethanol solution; (e) Mass activity comparison map of PdPtNiBiCoMo with PdPtNiBi, PdPtNiBiRh, and PdPtNiBiRu in 1.0 M KOH + 1.0 M ethanol solution; (f) Mass activity comparison map of PdPtNiBiCoMo with catalysts synthesized using W(CO)₆ and Glucose + Sodium Citrate in 1.0 M KOH + 1.0 M ethanol solution; (g) ECSA values of the nine catalysts

图 3. PdPtNiBiCoMo 的乙醇氧化反应应用: (a) PdPtNiBiCoMo 与商业 Pt/C 和商业 Pd/C 的循环伏安曲线图; (b) PdPtNiBiCoMo 与 PdPtNiBi、PdPtNiBiRh 和 PdPtNiBiRu 的循环伏安曲线图; (c) PdPtNiBiCoMo 与六羰基钨所合催化剂和葡萄糖与柠檬酸钠所合催化剂的循环伏安曲线图; (d) PdPtNiBiCoMo 在 1.0 M 氢氧化钾 + 1.0 M 乙醇溶液中与商业 Pt/C 和商业 Pd/C 的质量活性对比图; (e) PdPtNiBiCoMo 在 1.0 M 氢氧化钾 + 1.0 M 乙醇溶液中与 PdPtNiBi、PdPtNiBiRh 和 PdPtNiBiRu 的质量活性对比图; (f) PdPtNiBiCoMo 在 1.0 M 氢氧化钾 + 1.0 M 乙醇溶液中与六羰基钨所合催化剂和葡萄糖与柠檬酸钠所合催化剂的质量活性对比图; (g) 9 种催化剂对应的 ECSA

为评估催化剂的抗中毒能力与短期运行稳定性, 在 -0.3 V vs. Hg/HgO 的固定工作电位下进行了 2000 s 的计时电流 (chronoamperometry, i-t) 测试, 结果如图 4(a) 所示。测试初始阶段, 所有催化剂的电流密度均出现快速衰减, 这主要源于乙醇氧化过程中生成的毒性中间体 (如 CO*) 在活性位点上的不可逆吸附与积累; 随着测试时间延长, PdPtNiBiCoMo 的电流密度衰减速率显著放缓, 2000 s 后仍保持 $0.2 \text{ A} \cdot \text{mg}^{-1}$ 的质量活性, 分别是商业 Pt/C ($0.018 \text{ A} \cdot \text{mg}^{-1}$) 的 11 倍与商业 Pd/C ($0.02 \text{ A} \cdot \text{mg}^{-1}$) 的 10 倍, 展现出优异的抗 CO 中毒能力与短期运行稳定性。

进一步通过连续 CV 循环测试评估了催化剂的长循环稳定性, 结果如图 4(c)、图 4(d) 所示。经过 1000 次连续 CV 循环后, PdPtNiBiCoMo 催化剂的峰值质量活性仍保留初始值的 65% ($2.11 \text{ A} \cdot \text{mg}^{-1}$), 而商业

Pt/C 与商业 Pd/C 的活性保留率仅为 22%与 29%，分别仅保留 $0.2 \text{ A}\cdot\text{mg}^{-1}$ 与 $0.4 \text{ A}\cdot\text{mg}^{-1}$ 的质量活性。PdPtNiBiCoMo 优异的长循环稳定性可能是源于其独特的二维片状纳米结构与多元素协同调控的晶格结构：二维片状结构不仅为电解液渗透与电子传输提供了连续通道，还可有效缓解循环过程中的体积变化；而多元素协同调控的晶格结构则增强了金属间的相互作用，抑制了纳米晶的团聚、Ostwald 熟化与结构坍塌。

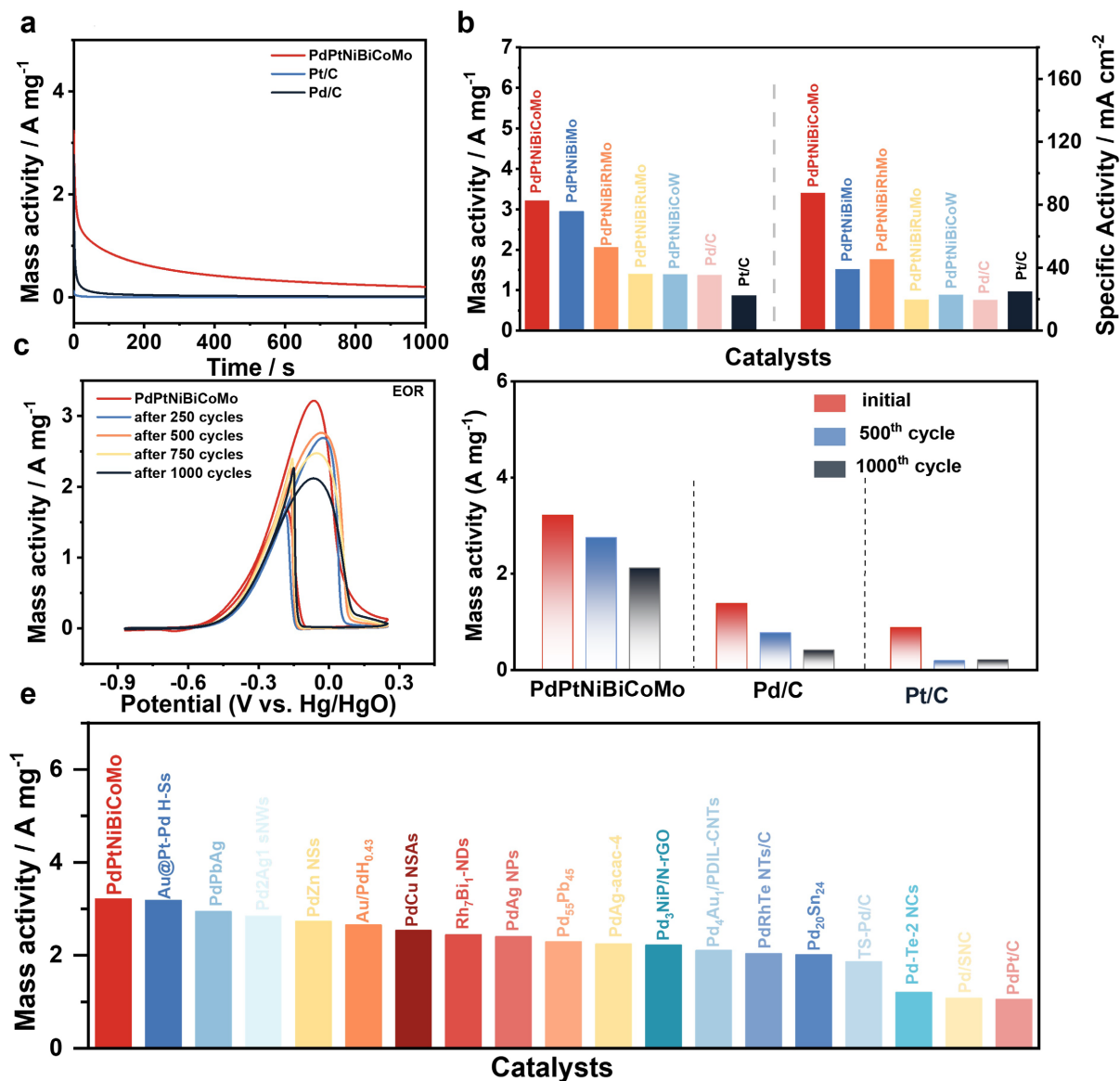


Figure 4. (a) Chronoamperometry (CA) curves of PdPtNiBiCoMo in 1.0 M KOH + 1.0 M ethanol solution; (b) Comparison map of the peak mass activity and peak specific activity for different catalysts for EOR; (c) Cycling stability test of PdPtNiBiCoMo over 1000 cycles in 1.0 M KOH + 1.0 M ethanol solution; (d) Comparison map of mass activity during cycling tests between PdPtNiBiCoMo, commercial Pt/C, and commercial Pd/C; (e) Comparison map of EOR mass activity with other recently reported catalysts under identical testing conditions

图 4. (a) PdPtNiBiCoMo 在 1.0 M 氢氧化钾 + 1.0 M 乙醇溶液中的计时电流法测量图; (b) 不同催化剂 EOR 最高质量活性和最高特征活性对比图; (c) PdPtNiBiCoMo 在 1.0 M 氢氧化钾 + 1.0 M 乙醇溶液中的循环 1000 圈测试图; (d) 其循环过程中质量活性与商业 Pt/C 和商业 Pd/C 的对比图; (e) 其他文章报道的不同催化剂在相同测试条件下的 EOR 质量活性能对比图

Table 1. Comparison of peak current densities for the ethanol oxidation reaction using different Pd-based nanocatalysts in alkaline media**表 1.** 不同钯基纳米催化剂在碱性条件下乙醇氧化反应的峰值电流密度比较

Catalyst	Electrolyte	Mass activity ($A \cdot mg^{-1}$)	Ref.
PdPtNiBiCoRu	1 M ethanol + 1 M KOH	3.21	This work
Au/PdH _{0.43} -HPs	1 M ethanol + 1 M KOH	2.65	[19]
PdAg NPs	1 M ethanol + 1 M KOH	2.40	[20]
Pd ₂₀ Sn ₂₄	1 M ethanol + 1 M KOH	2.01	[21]
Pd ₅₅ Pb ₄₅	1 M ethanol + 1 M KOH	2.29	[22]
PdZn NSs	1 M NaOH + 1 M KOH	2.73	[23]
Pd ₂ Ag ₁ sNWs	1 M ethanol + 1 M KOH	2.84	[24]
PdCu NSAs	1 M ethanol + 1 M KOH	2.53	[25]
Pd-Te-2 NCs	1 M ethanol + 1 M KOH	1.20	[26]
PdAg-acac-4	1 M ethanol + 1 M KOH	2.24	[27]
Pd ₄ Au ₁ /PDIL-CNTs	1 M ethanol + 1 M KOH	2.10	[28]
PdRhTe NTs/C	1 M ethanol + 1 M KOH	2.03	[29]
Pd ₃ NiP/N-rGO	1 M ethanol + 1 M KOH	2.22	[30]
Au@Pt-Pd H-Ss	1 M ethanol + 1 M KOH	3.18	[31]
Rh ₇ Bi ₁ -NDs	1 M ethanol + 1 M KOH	2.44	[32]
PdPbAg	1 M ethanol + 1 M KOH	2.94	[33]
TS-Pd/C	1 M ethanol + 1 M KOH	1.86	[34]
Pd/SNC	1 M ethanol + 1 M KOH	1.07	[35]
PdPt/C	1 M ethanol + 1 M KOH	1.05	[36]

图 4(b)为不同催化剂的 EOR 最高质量活性与比活性对比柱状图, 结果表明 PdPtNiBiCoMo 的质量活性与比活性均显著优于所有对比催化剂。为进一步明确其性能优势, 将 PdPtNiBiCoMo 的 EOR 质量活性与近期文献报道的同类催化剂进行了系统对比(图 4(e)和见表 1), 结果显示其催化活性优于大多数已报道的 Pd 基、Pt 基合金催化剂及高熵合金催化剂, 证实其在碱性乙醇氧化催化领域具有显著的性能竞争力。

为探究 PdPtNiBiCoMo 催化剂的催化普适性, 进一步评估了其在氩气饱和的 1.0 M KOH + 1.0 M 甲醇电解液中的甲醇氧化反应(MOR)性能, 结果如图 5 所示。图 5(a)为催化剂的 MOR 循环伏安曲线与质量活性对比, PdPtNiBiCoMo 的正向扫描峰值质量活性达到 $1.22 A \cdot mg^{-1}$, 分别是商业 Pt/C ($0.49 A \cdot mg^{-1}$)的 2.4 倍与商业 Pd/C ($1.04 A \cdot mg^{-1}$)的 1.2 倍。计时电流测试(图 5(b))显示, 经过 2000 s 的连续测试后, PdPtNiBiCoMo 仍保持 $0.45 A \cdot mg^{-1}$ 的质量活性, 远高于商业 Pt/C ($0.05 A \cdot mg^{-1}$)与商业 Pd/C ($0.01 A \cdot mg^{-1}$), 展现出优异的 MOR 抗中毒能力。长循环稳定性测试(图 5(c)~(d))表明, 经过 1000 次连续 CV 循环后, PdPtNiBiCoMo 的质量活性仍保留初始值的 77% ($0.94 A \cdot mg^{-1}$), 而商业 Pt/C 与商业 Pd/C 的活性保留率仅为 65%与 37%。图 5(e)为不同催化剂的 MOR 最高质量活性与比活性对比, 进一步证实 PdPtNiBiCoMo 在甲醇氧化反应中同样具有显著的性能优势。

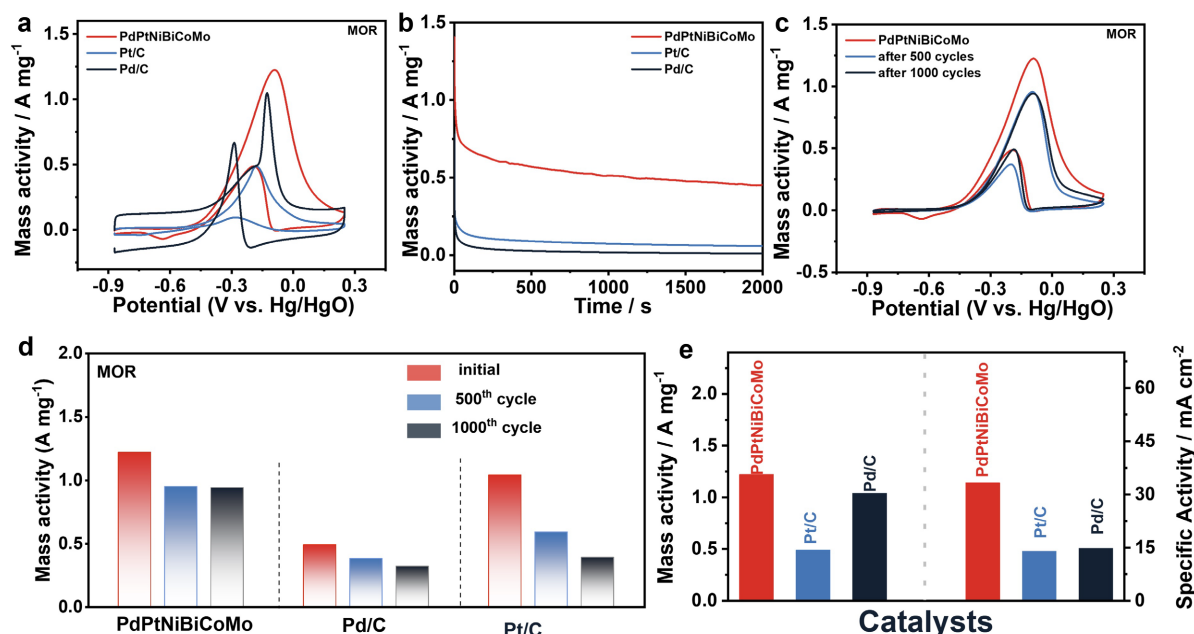


Figure 5. MOR performance of PdPtNiBiCoMo: (a) Mass activity comparison map of PdPtNiBiCoMo with commercial Pt/C and commercial Pd/C in 1.0 M KOH + 1.0 M methanol solution; (b) Chronoamperometry curves; (c) 1000-cycle CV stability test; (d) Comparison map of mass activity retention during cycling between PdPtNiBiCoMo, commercial Pt/C and commercial Pd/C; (e) Comparison map of peak mass activity and peak specific activity of different catalysts for MOR

图 5. PdPtNiBiCoMo 的甲醇氧化反应应用: (a) PdPtNiBiCoMo 在 1.0 M 氢氧化钾 + 1.0 M 甲醇溶液中与商业 Pt/C 和商业 Pd/C 的质量活性对比图; (b) 计时电流法测量图; (c) 循环 1000 圈测试图; (d) 其循环过程中质量活性与商业 Pt/C 和商业 Pd/C 的对比图; (e) 不同催化剂 MOR 最高质量活性和最高特征活性对比图

综上, PdPtNiBiCoMo 六元合金催化剂在乙醇氧化与甲醇氧化反应中均展现出超高的催化活性、优异的抗中毒能力与长循环稳定性, 其综合性能显著优于商业 Pt/C、商业 Pd/C 及系列对比催化剂, 在直接醇类燃料电池阳极催化领域具有广阔的应用前景。

4. 结论

综上所述, 本研究采用简便的一锅油相合成策略, 以 Mo(CO)₆ 为关键结构导向剂, 成功制备了 PdPtNiBiCoMo 六元合金纳米催化剂。该催化剂形成单相面心立方固溶体结构; 同时形成了高分散的二维片状纳米结构, 六种金属元素在整个结构中均匀分布, 无元素偏析与相分离, 兼具优异的相纯度、结构均匀性与形貌规整性。

电化学性能测试证实, PdPtNiBiCoMo 催化剂在碱性介质中展现出卓越的醇氧化催化性能与普适性。在乙醇氧化反应中, 其峰值质量活性达 3.21 A·mg⁻¹, 分别是商业 Pt/C 和 Pd/C 的 3.6 倍和 2.3 倍, 且具有更负的反应起始电位与更快的反应动力学; 2000 s 计时电流测试后仍保持 0.2 A·mg⁻¹ 的质量活性, 1000 次连续循环伏安测试后活性保留率达 65%, 远高于商业 Pt/C (22%) 和 Pd/C (29%)。在甲醇氧化反应中, 该催化剂峰值质量活性达 1.22 A·mg⁻¹, 1000 次循环后活性保留率达 77%, 同样展现出优异的抗中毒能力与长循环稳定性。

其性能提升可能源于多维度的协同效应: 一是多金属掺杂实现了晶格应变与电子结构的精准调控, 优化了活性位点的 d 带中心与反应中间体的吸附自由能, 提升了本征催化活性; 二是二维片状结构最大化暴露了可及活性位点, 同时为电解液渗透与电子传输提供了连续通道, 有效抑制了循环过程中的颗粒团聚与 Ostwald 熟化; 三是亲氧金属 Ni、Co 与表面修饰金属 Bi 的协同作用, 加速了毒性中间体的氧化

脱除, 显著增强了催化剂的抗中毒能力与结构稳定性。

本研究通过多组分合金化与形貌工程的协同设计, 在单一纳米结构中集成了电子调控、晶格应变优化与双功能催化等多重效应, 为高性能多金属醇氧化电催化剂的理性设计提供了新思路。

参考文献

- [1] Li, Z., Zhai, L., Ge, Y., Huang, Z., Shi, Z., Liu, J., *et al.* (2022) Wet-Chemical Synthesis of Two-Dimensional Metal Nanomaterials for Electrocatalysis. *National Science Review*, **9**, nwab142. <https://doi.org/10.1093/nsr/nwab142>
- [2] Park, Y.S., Lee, J., Lee, H., Park, J.B., Yun, J., Lee, C.U., *et al.* (2025) Elucidating the Chirality-Induced Spin Selectivity Effect of Co-Doped NiO Deposited on Ni Foam for Highly Stable Zn-Air Batteries. *ACS Applied Materials & Interfaces*, **17**, 18228-18242. <https://doi.org/10.1021/acsmami.4c20630>
- [3] Zhu, B., Tang, J., Yao, Z., Cui, J., Hou, Y., Chen, J., *et al.* (2024) Engineering Interphasial Chemistry for Zn Anodes in Aqueous Zinc Ion Batteries. *Chem & Bio Engineering*, **1**, 381-413. <https://doi.org/10.1021/cbe.4c00053>
- [4] Huang, C., Chen, X., Zhang, W., Wang, F., Tu, Y., Li, J., *et al.* (2025) PdGa Nanoalloys Loaded on Single Atom Co Dispersed Nitrogen Doped Carbon for Ethanol Electrooxidation: Improved C1 Pathway Selectivity and Durability. *Chemical Science*, **16**, 20012-20020. <https://doi.org/10.1039/d5sc05140a>
- [5] Liang, C., Zhao, R., Chen, T., Luo, Y., Hu, J., Qi, P., *et al.* (2024) Recent Approaches for Cleaving the C-C Bond during Ethanol Electro-Oxidation Reaction. *Advanced Science*, **11**, Article ID: 2308958. <https://doi.org/10.1002/adv.202308958>
- [6] Kavanagh, R., Cao, X., Lin, W., Hardacre, C. and Hu, P. (2012) Origin of Low CO₂ Selectivity on Platinum in the Direct Ethanol Fuel Cell. *Angewandte Chemie International Edition*, **51**, 1572-1575. <https://doi.org/10.1002/anie.201104990>
- [7] Cui, Z., Nie, Y., Deng, L., Li, Z., Chen, S. and Sheng, W. (2026) Engineering Low-Coordinated Edge and Step Sites on Ultrathin PdSn Nanomesh for Promoting C-C Bond Cleavage of Ethanol Oxidation Reaction. *Small*, **22**, e12823. <https://doi.org/10.1002/sml.202512823>
- [8] You, H., Gao, F., Song, T., Zhang, Y., Wang, H., Liu, X., *et al.* (2020) Tunable Long-Chains of Core@Shell PdAg@Pd as High-Performance Catalysts for Ethanol Oxidation. *Journal of Colloid and Interface Science*, **574**, 182-189. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2020.04.051>
- [9] Wan, W., Ammal, S.C., Lin, Z., You, K., Heyden, A. and Chen, J.G. (2018) Controlling Reaction Pathways of Selective C-O Bond Cleavage of Glycerol. *Nature Communications*, **9**, Article No. 4612. <https://doi.org/10.1038/s41467-018-07047-7>
- [10] Zhao, Q., Martirez, J.M.P. and Carter, E.A. (2022) Charting C-C Coupling Pathways in Electrochemical CO₂ Reduction on Cu(111) Using Embedded Correlated Wavefunction Theory. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, **119**, e2202931119. <https://doi.org/10.1073/pnas.2202931119>
- [11] Shang, H., Kim, D., Wallentine, S.K., Kim, M., Hofmann, D.M., Dasgupta, R., *et al.* (2021) Ensemble Effects in Cu/Au Ultrasmall Nanoparticles Control the Branching Point for C1 Selectivity during CO₂ Electroreduction. *Chemical Science*, **12**, 9146-9152. <https://doi.org/10.1039/d1sc02602j>
- [12] Liu, J., Wang, M., Gu, C., Li, J., Liang, Y., Wang, H., *et al.* (2022) Supramolecular Gel-Derived Highly Efficient Bifunctional Catalysts for Omnidirectionally Stretchable Zn-Air Batteries with Extreme Environmental Adaptability. *Advanced Science*, **9**, Article ID:2200753. <https://doi.org/10.1002/adv.202200753>
- [13] Jiang, H., Ding, Z., Li, Y., Lin, G., Li, S., Du, W., *et al.* (2025) Hierarchical Interface Engineering for Advanced Magnesium-Based Hydrogen Storage: Synergistic Effects of Structural Design and Compositional Modification. *Chemical Science*, **16**, 7610-7636. <https://doi.org/10.1039/d5sc01169h>
- [14] Zhao, X., Cheng, H., Chen, X., Zhang, Q., Li, C., Xie, J., *et al.* (2024) Multiple Metal-Nitrogen Bonds Synergistically Boosting the Activity and Durability of High-Entropy Alloy Electrocatalysts. *Journal of the American Chemical Society*, **146**, 3010-3022. <https://doi.org/10.1021/jacs.3c08177>
- [15] Xiao, L., Wang, Z. and Guan, J. (2023) Optimization Strategies of High-Entropy Alloys for Electrocatalytic Applications. *Chemical Science*, **14**, 12850-12868. <https://doi.org/10.1039/d3sc04962k>
- [16] Wang, Y., Liu, F., Chen, J., Tse, E.C.M., Shi, R. and Chen, Y. (2025) Scale-Up Upcycling of Waste Polyethylene Terephthalate Plastics to Biodegradable Polyglycolic Acid Plastics. *Nature Communications*, **16**, Article No. 4440. <https://doi.org/10.1038/s41467-025-59667-5>
- [17] Meng, L., Kao, C., Wang, Z., Ma, J., Huang, P., Zhao, N., *et al.* (2024) Alloying and Confinement Effects on Hierarchically Nanoporous CuAu for Efficient Electrocatalytic Semi-Hydrogenation of Terminal Alkynes. *Nature Communications*, **15**, Article No. 5999. <https://doi.org/10.1038/s41467-024-50499-3>
- [18] Dubey, P., Chen, N.C.-R., Liu, X., Yin, Y., Shirasaki, K., Wu, K.C.-W., *et al.* (2026) Low-Dimensional MOF Nanoarchitectonics: Progress in MOF-2D Material Hybrid Architectures for Energy Conversion and Storage. *Advanced Materials*,

- 38**, e21053. <https://doi.org/10.1002/adma.202521053>
- [19] Ran, L., Sui, Y., Wang, W., Wang, F., Zheng, D., Feng, Q., *et al.* (2024) Facile Synthesis of Gold/Palladium Hydride Heterostructures for Efficient Ethanol Oxidation. *International Journal of Hydrogen Energy*, **60**, 548-555. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2024.02.214>
- [20] Lao, X., Sun, T., Zhang, X., Pang, M., Fu, A. and Guo, P. (2022) Controllable Lattice Expansion of Monodisperse Face-Centered Cubic Pd-Ag Nanoparticles for C₁ and C₂ Alcohol Oxidation: The Role of Core-Sheath Lattice Mismatch. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, **10**, 6843-6852. <https://doi.org/10.1021/acssuschemeng.2c01592>
- [21] Zhang, B., Zhang, X., Yan, J., Cao, Z., Pang, M., Chen, J., *et al.* (2021) Synthesis of Free-Standing Alloyed PdSn Nanoparticles with Enhanced Catalytic Performance for Ethanol Electrooxidation. *ChemElectroChem*, **8**, 4509-4514. <https://doi.org/10.1002/celec.202101242>
- [22] Ma, N., Wang, S., Liu, X., Sun, Y., Yin, Y., Zhang, L.Y., *et al.* (2020) PdPb Bimetallic Nanowires as Electrocatalysts for Enhanced Ethanol Electrooxidation. *Science China Materials*, **63**, 2040-2049. <https://doi.org/10.1007/s40843-020-1350-7>
- [23] Yun, Q., Lu, Q., Li, C., Chen, B., Zhang, Q., He, Q., *et al.* (2019) Synthesis of PdM (M = Zn, Cd, ZnCd) Nanosheets with an Unconventional Face-Centered Tetragonal Phase as Highly Efficient Electrocatalysts for Ethanol Oxidation. *ACS Nano*, **13**, 14329-14336. <https://doi.org/10.1021/acsnano.9b07775>
- [24] Lv, H., Wang, Y., Lopes, A., Xu, D. and Liu, B. (2019) Ultrathin PdAg Single-Crystalline Nanowires Enhance Ethanol Oxidation Electrocatalysis. *Applied Catalysis B: Environmental*, **249**, 116-125. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2019.02.068>
- [25] Pang, M., Yang, M., Yan, J., Zhang, B., Zang, L., Fu, A., *et al.* (2022) Assembly of Alloyed PdCu Nanosheets and Their Electrocatalytic Oxidation of Ethanol. *Langmuir*, **38**, 4287-4294. <https://doi.org/10.1021/acs.langmuir.1c03466>
- [26] Zhang, Q., Wang, K., Zhang, M., Chen, T., Li, L., Shi, S., *et al.* (2022) Electronic Structure Optimization Boosts Pd Nanocrystals for Ethanol Electrooxidation Realized by Te Doping. *CrystEngComm*, **24**, 5580-5587. <https://doi.org/10.1039/d2ce00710j>
- [27] Chen, J., Yang, M., Pang, M., Gao, F. and Guo, P. (2021) Bimetallic PdAg Nanoparticles for Enhanced Electrocatalysis of Ethanol Oxidation Reaction. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, **629**, Article ID:127404. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2021.127404>
- [28] Yang, H., Yu, Z., Li, S., Zhang, Q., Jin, J. and Ma, J. (2017) Ultrafine Palladium-Gold-Phosphorus Ternary Alloyed Nanoparticles Anchored on Ionic Liquids-Noncovalently Functionalized Carbon Nanotubes with Excellent Electrocatalytic Property for Ethanol Oxidation Reaction in Alkaline Media. *Journal of Catalysis*, **353**, 256-264. <https://doi.org/10.1016/j.jcat.2017.07.025>
- [29] Jin, L., Xu, H., Chen, C., Shang, H., Wang, Y. and Du, Y. (2019) Superior Ethanol Oxidation Electrocatalysis Enabled by Ternary Pd-Rh-Te Nanotubes. *Inorganic Chemistry*, **58**, 12377-12384. <https://doi.org/10.1021/acs.inorgchem.9b01976>
- [30] Chowdhury, S.R., Maiyalagan, T., Bhattacharya, S.K. and Gayen, A. (2020) Influence of Phosphorus on the Electrocatalytic Activity of Palladium Nickel Nanoalloy Supported on N-Doped Reduced Graphene Oxide for Ethanol Oxidation Reaction. *Electrochimica Acta*, **342**, Article ID:136028. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2020.136028>
- [31] Liang, W., Wang, Y., Zhao, L., Guo, W., Li, D., Qin, W., *et al.* (2021) 3D Anisotropic Au@Pt-Pd Hemispherical Nanostructures as Efficient Electrocatalysts for Methanol, Ethanol, and Formic Acid Oxidation Reaction. *Advanced Materials*, **33**, Article ID:2100713. <https://doi.org/10.1002/adma.202100713>
- [32] Miao, B., Sun, B., Wang, T., Shi, F., Chen, P., Jin, P., *et al.* (2023) Efficient Promotion of Ethanol Complete Electrooxidation by Anti-Poisoning Rhodium-Bismuth Alloy Nanodendrites. *Applied Catalysis B: Environmental*, **337**, Article ID:122967. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2023.122967>
- [33] Lao, X., Zhang, X., Sun, T., Fu, A., Zhang, Y., Li, Z., *et al.* (2024) Monodisperse Sea-Urchin-Like Nanodendrites and Nanoparticles of Multicomponent Pd-Based Alloys for Enhanced C₂ Alcohol Oxidation Activity. *Chemistry of Materials*, **36**, 2124-2137. <https://doi.org/10.1021/acs.chemmater.3c03291>
- [34] Wei, X., Domingo, N., Sun, Y., Balke, N., Dunin-Borkowski, R.E. and Mayer, J. (2022) Progress on Emerging Ferroelectric Materials for Energy Harvesting, Storage and Conversion (Adv. Energy Mater. 24/2022). *Advanced Energy Materials*, **12**, Article ID:2270102. <https://doi.org/10.1002/aenm.202270102>
- [35] You, Z., Zhao, Z., Zhang, Q., Zhang, C., Long, X., Li, D., *et al.* (2023) Organic Heterocyclic Strategy for Precisely Regulating Electronic State of Palladium Interface to Boost Alcohol Oxidation. *Advanced Functional Materials*, **33**, Article ID:2210877. <https://doi.org/10.1002/adfm.202210877>
- [36] Mao, H., Huang, T. and Yu, A. (2016) Surface Noble Metal Modified PdM/C (M = Ru, Pt, Au) as Anode Catalysts for Direct Ethanol Fuel Cells. *Journal of Alloys and Compounds*, **676**, 390-396. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2016.03.200>