

# Pd/LDH低温催化CH<sub>4</sub>-CO<sub>2</sub>直接合成乙酸

吴怡泉<sup>1</sup>, 刘超波<sup>2</sup>, 咎雪玉<sup>1</sup>, 张超宇<sup>1</sup>, 陶诗琪<sup>1</sup>,  
李智雯<sup>1</sup>, 王柯静<sup>1</sup>, 刘勇军<sup>1</sup>, 黄伟<sup>1,3</sup>

(1. 太原理工大学省部共建煤基能源清洁高效利用国家重点实验室, 太原 030024;  
2. 青岛海西环保科技有限公司, 青岛 266424;  
3. 山西浙大新材料与化工研究院, 太原 030000)

**摘要** 利用CH<sub>4</sub>和CO<sub>2</sub>反应直接合成乙酸是一个100%原子经济同时转化CH<sub>4</sub>并减排CO<sub>2</sub>的有效方法. 水滑石因具有比表面积大、热稳定性高、活性组分分散性好及适宜的酸-碱性被广泛用于CH<sub>4</sub>和CO<sub>2</sub>转化反应中, 而Pd常被认为是C—C键偶联的活性中心. 本文以Mg/Al摩尔比分别为1.5, 3, 5, 7, 9的镁铝水滑石(MgAl-LDH)为载体, 采用离子交换法制备了Pd负载量(质量分数)为5%的Pd/LDH催化剂, 并用于CH<sub>4</sub>-CO<sub>2</sub>两步梯阶转化直接合成乙酸; 通过XRD, ICP, 氮气吸附-脱附, XPS, NH<sub>3</sub>-TPD, CO<sub>2</sub>-TPD和*in situ* DRIFTS等表征方法对催化剂的结构和表面酸碱性进行了分析. 结果表明, 由Mg/Al摩尔比为5的LDH载体制备的MA5催化剂乙酸收率最高(61.8 μmol·g<sup>-1</sup>·h<sup>-1</sup>), 且液相产物只有乙酸; 其收率与催化剂中强酸量和表面Pd<sup>0</sup>/(Pd<sup>2+</sup>+Pd<sup>0</sup>)比呈正相关. 催化剂的快速失活源于水滑石结构的坍塌, 进而引起催化剂表面中强酸量大幅减少. 原位红外漫反射光谱结果显示, CH<sub>4</sub>在Pd/LDH催化剂表面解离生成CH<sub>x</sub><sup>\*</sup>中间体和H质子, CO<sub>2</sub>直接插入CH<sub>x</sub><sup>\*</sup>形成CH<sub>x</sub>COO<sup>\*</sup>, 之后进一步加氢生成乙酸, 或CO<sub>2</sub>与H质子结合生成COOH<sup>\*</sup>中间体, 之后与CH<sub>x</sub><sup>\*</sup>发生偶联形成CH<sub>x</sub>COOH<sup>\*</sup>, 最后再加氢得到乙酸.

**关键词** 甲烷; 二氧化碳; 镁铝水滑石; 钯; 乙酸

中图分类号 O643.3; TQ426

文献标志码 A

doi: 10.7503/cjcu20240125

## Direct Synthesis of Acetic Acid from CH<sub>4</sub>-CO<sub>2</sub> over Pd/LDH at Low Temperature

WU Yixiao<sup>1</sup>, LIU Chaobo<sup>2</sup>, ZAN Xueyu<sup>1</sup>, ZHANG Chaoyu<sup>1</sup>, TAO Shiqi<sup>1</sup>,  
LI Zhiwen<sup>1</sup>, WANG Kejing<sup>1</sup>, LIU Yongjun<sup>1\*</sup>, HUANG Wei<sup>1,3\*</sup>

(1. State Key Laboratory of Clean and Efficient Coal Utilization,  
Taiyuan University of Technology, Taiyuan 030024, China;

2. Qingdao Haixi Environmental Protection Technology Co., Ltd., Qingdao 266424, China;

3. Shanxi-Zheda Institute of Advanced Materials and Chemical Engineering, Taiyuan 030000, China)

**Abstract** The direct synthesis of acetic acid from CH<sub>4</sub> and CO<sub>2</sub> is an effective method for converting CH<sub>4</sub> and reducing CO<sub>2</sub> emissions in a 100% atom economy reaction. Hydrotalcite is widely used in CH<sub>4</sub> and CO<sub>2</sub> conversion reactions due to their large specific surface area, high thermal stability, good dispersion of active metals, and suitable acid-base properties, while Pd is often considered as the active center for C—C bond coupling. Herein, a

收稿日期: 2024-03-18. 网络首发日期: 2024-5-31.

联系人简介: 刘勇军, 男, 博士, 副教授, 主要从事C<sub>1</sub>化工与多相催化方面的研究. E-mail: liuyongjun@tyut.edu.cn

黄伟, 男, 博士, 教授, 主要从事煤化工与C<sub>1</sub>化工方面的研究. E-mail: huangwei@tyut.edu.cn

基金项目: 国家自然科学基金(批准号: 21908157)和山西浙大新材料与化工研究院研发项目(批准号: 2021SX-FR009)资助.

Supported by the National Natural Science Foundation of China(No.21908157) and the Shanxi-Zheda Institute of Advanced Materials and Chemical Engineering, China(No.2021SX-FR009).

series of Pd/LDH catalyst with Pd loading of 5% (mass fraction) was prepared by ion-exchange method using magnesium-aluminum hydrotalcite (MgAl-LDH) with Mg/Al molar ratios of 1.5, 3, 5, 7 and 9 as the carrier, and applied for the direct synthesis of acetic acid from CH<sub>4</sub>-CO<sub>2</sub> by a two step-wise technique. The structure and surface acidity-alkalinity of the catalyst were analyzed by XRD, ICP, N<sub>2</sub> adsorption-desorption, XPS, NH<sub>3</sub>-TPD, CO<sub>2</sub>-TPD and *in situ* DRIFTS. The results showed that the yield of acetic acid over MA5 catalyst with Mg/Al molar ratio of 5 was the highest (61.8 μmol·g<sub>cat</sub><sup>-1</sup>·h<sup>-1</sup>), and acetic acid was the only product in the liquid phase product. Its yield was positively correlated with the amount of medium strong acid and surface Pd<sup>0</sup>/(Pd<sup>2+</sup>+Pd<sup>0</sup>) ratios. The rapid inactivation of the catalyst was due to the collapse of the hydrotalcite structure, which resulted in a significant decrease in the amount of medium strong acid. *In situ* DRIFTS experiments showed that CH<sub>4</sub> was firstly dissociated to form CH<sub>x</sub><sup>\*</sup> intermediate and H proton on the catalyst surface, then CO<sub>2</sub> was directly inserted into CH<sub>x</sub><sup>\*</sup> to form CH<sub>x</sub>COO<sup>\*</sup>, with further hydrogenated to yield acetic acid, or CO<sub>2</sub> was combined with H protons to form COOH<sup>\*</sup> intermediates which were then coupled with CH<sub>x</sub><sup>\*</sup> to form CH<sub>x</sub>COOH<sup>\*</sup>, and finally hydrogenated to obtain acetic acid.

**Keywords** Methane; Carbon dioxide; Magnesium-aluminum hydrotalcite; Pd; Acetic acid

工业技术的快速发展以及化石燃料的大量使用,导致大气中二氧化碳(CO<sub>2</sub>)浓度不断攀升,引起了全球广泛关注.将CO<sub>2</sub>转化为化学品或液体燃料是有效的减排方式之一,其中催化CO<sub>2</sub>加氢的研究最多,也最普遍,但该技术极度依赖“绿氢”的生产,且难以消耗如此巨量的CO<sub>2</sub>.甲烷是天然气、煤层气和页岩气的主要成分,在我国储量丰富,也是一种温室气体,其温室效应指数高达CO<sub>2</sub>的25倍<sup>[1]</sup>.但从资源利用的角度出发,它们却是自然界中最丰富、最廉价的碳资源. CH<sub>4</sub>结构中富氢,能为CO<sub>2</sub>还原提供丰富的氢源和能源,将CH<sub>4</sub>-CO<sub>2</sub>直接转化不仅可以减排温室气体,还可以减少对化石资源的依赖,在“双碳”背景下,已成为当今催化领域研究的热点<sup>[2]</sup>.目前,CH<sub>4</sub>和CO<sub>2</sub>利用最常见的是高温重整制合成气,然后将合成气转化成各种有机化学品<sup>[3]</sup>.然而,由于CH<sub>4</sub>分子中的C—H键和CO<sub>2</sub>分子中的C=O键均难以活化,导致重整反应温度很高(≥800 °C),能量消耗巨大,约占整个工艺能耗的65%以上<sup>[4]</sup>.因此,开发一种绕过合成气生产步骤、直接将CH<sub>4</sub>和CO<sub>2</sub>低温转化为清洁燃料和化学品的的方法具有重要的理论和应用价值.

乙酸是重要的基础化工原料,工业上主要由甲醇羰基化得到<sup>[5]</sup>.采用价格低廉的CH<sub>4</sub>和CO<sub>2</sub>合成乙酸既能消耗两种温室气体,又可以降低乙酸生产成本并缩短反应工艺流程.然而,CH<sub>4</sub>和CO<sub>2</sub>低温直接合成乙酸在热力学上是不利的,研究表明,即使在苛刻的条件下(1000 K, 1.01325×10<sup>7</sup> Pa),95%CO<sub>2</sub>-5%CH<sub>4</sub>混合物反应的平衡转化率仅为1.6×10<sup>-6</sup><sup>[6]</sup>.尽管如此,由于该过程是100%的原子经济反应,仍引起研究者的极大兴趣.早期的CH<sub>4</sub>-CO<sub>2</sub>合成乙酸的研究主要集中在均相体系中,所用催化剂为Pd(OAc)<sub>2</sub>和Cu(OAc)<sub>2</sub>,K<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>8</sub>/CF<sub>3</sub>COOH作为溶剂,乙酸的收率为Pd摩尔数的16.5倍<sup>[7]</sup>.后续的实验证明,催化剂和K<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>8</sub>必须同时存在反应才会发生,且CF<sub>3</sub>COOH也参与了反应生成乙酸<sup>[8,9]</sup>.考虑到均相体系的产品分离问题以及避免使用强氧化剂和腐蚀性的溶剂,近年来科研工作者将工作重心逐渐转移到多相催化上.活性金属主要集中在Zn, Cu以及贵金属Pd上,载体包括分子筛(如ZSM-5, MOR)以及富含氧空位的氧化物(如TiO<sub>2</sub>, CeO<sub>2</sub>, ZrO<sub>2</sub>和In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)<sup>[10]</sup>.如Li等<sup>[11]</sup>制备了Pd/ZrO<sub>2</sub>用于CH<sub>4</sub>和CO<sub>2</sub>合成乙酸,研究认为大颗粒的Pd<sup>0</sup>不仅能够活化CH<sub>4</sub>生成CH<sub>x</sub>,还能促进ZrO<sub>2</sub>中氧空位的形成,进而增强CO<sub>2</sub>吸附, Pd和氧空位的协同作用共同促进乙酸的生成.本课题组在深入研究低温CH<sub>4</sub>脱氢与CO<sub>2</sub>加氢的基础上提出了CH<sub>4</sub>-CO<sub>2</sub>两步梯阶转化直接合成乙酸的新工艺,其关键是通过拆分反应,绕过乙酸合成的热力学不利影响,从而实现整个反应的温和转化<sup>[12]</sup>.之后课题组又在此基础上通过一系列严密的理论分析和充分的科学实验证实了其可行性<sup>[13,14]</sup>.截止目前,构建和研制新催化材料同时增强CH<sub>4</sub>和CO<sub>2</sub>的活化是该反应体系高效转化的核心.

层状双金属氢氧化物(LDHs)因其灵活的化学组成和结构而被广泛用于多相催化<sup>[15]</sup>.LDHs材料是典型的碱性载体,但层板间Al<sup>3+</sup>等三价阳离子也可以提供酸性位点.因此,LDHs材料可以通过引入活性位点分散的酸性金属(如Al, Fe或Cr)和碱性金属(如Mg, Ca或Zn)来构建催化剂<sup>[16]</sup>.事实上,该类

型的酸碱双功能LDHs基材料也已成功应用于CH<sub>4</sub>转化<sup>[17]</sup>、CO<sub>2</sub>活化<sup>[18]</sup>，并且LDHs的结构优势及其特殊的性能为CH<sub>4</sub>和CO<sub>2</sub>直接合成乙酸提供了可能。另一方面，金属Pd由于具有较强的CH<sub>4</sub>活化和CO<sub>2</sub>插入能力，在CH<sub>4</sub>-CO<sub>2</sub>转化中受到越来越多的关注<sup>[11,19]</sup>。研究表明，Pd作为贵金属催化剂具有良好的抗烧结性能，可以克服传统Cu催化剂的不足，对H<sub>2</sub>也有较高的吸附和解离活性，容易为CO<sub>2</sub>加氢提供氢源<sup>[20]</sup>。由于Pd单质的催化惰性对CO<sub>2</sub>的吸附能力较弱，因此在纯Pd上很难生成产物，然而，负载在氧化物载体上的纳米级Pd却非常活跃，如Pd/SiO<sub>2</sub>、Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>和Pd/TiO<sub>2</sub>，在较低的温度(250 °C)下表现出较高的CH<sub>4</sub>和CO<sub>2</sub>催化活性<sup>[21-23]</sup>。

基于此，本文采用水热法制备了不同Mg/Al比的水滑石载体，然后通过离子交换法制得Pd负载量为5%(质量分数)的Pd/LDH催化剂，研究了低温Pd/LDH催化CH<sub>4</sub>-CO<sub>2</sub>梯阶转化合成乙酸的性能。采用XRD、氮气吸附-脱附、ICP、XPS、NH<sub>3</sub>-TPD、CO<sub>2</sub>-TPD和*in situ* DRIFTS等技术手段对催化剂的结构和表面酸碱性进行了分析，并对结构和性能进行了关联，以期为低温CH<sub>4</sub>和CO<sub>2</sub>制备乙酸催化剂提供参考。

## 1 实验部分

### 1.1 试剂与仪器

MgCl<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O、AlCl<sub>3</sub>·6H<sub>2</sub>O和NaBH<sub>4</sub>，分析纯，天津市科密欧化学试剂有限公司；尿素，分析纯，上海麦克林生化科技股份有限公司；Na<sub>2</sub>PdCl<sub>4</sub>，分析纯，上海阿拉丁生化科技股份有限公司；CH<sub>4</sub>、H<sub>2</sub>、N<sub>2</sub>和CO<sub>2</sub>气体，纯度均≥99.99%，太原钢铁集团有限公司；去离子水，电阻率为3.3 MΩ·cm，太原理工大学煤化所。

OTF-1200X型单温区开启式真空管式炉，合肥科晶材料技术有限公司；D08-3F型流量显示器，北京七星华创电子股份有限公司。

### 1.2 实验过程

**1.2.1 催化剂的制备** LDH载体的制备：将一定量的MgCl<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O、AlCl<sub>3</sub>·6H<sub>2</sub>O(Mg/Al摩尔比为1.5, 3, 5, 7和9)与尿素溶于30 mL的去离子水中，搅拌均匀后转移到100 mL聚四氟乙烯内衬中密封，于150 °C下水热10 h，将冷却后获得的白色沉淀物用去离子水多次洗涤后在70 °C下干燥12 h，得到MgAl-LDH载体。根据Mg/Al摩尔比的不同，将载体分别命名为LDH1.5, LDH3, LDH5, LDH7和LDH9。将上述2 g MgAl-LDH载体分散在600 mL质量分数为5%的Na<sub>2</sub>PdCl<sub>4</sub>水溶液中，搅拌3 h进行离子交换，沉淀物经去离子水多次洗涤后再分散于600 mL新鲜的NaBH<sub>4</sub>(20 mmol/L)水溶液中，搅拌1 h还原Pd离子。再次经水洗，于50 °C干燥过夜，于150 °C下Ar气氛焙烧3 h(升温速率为2 °C/min)后得到Pd/LDH催化剂，40~60目造粒。将不同镁铝比制得的催化剂分别命名为MA1.5, MA3, MA5, MA7和MA9。其它条件不变，仅改变Na<sub>2</sub>PdCl<sub>4</sub>浓度(将2 g MgAl-LDH载体分散在300 mL质量分数为5%的Na<sub>2</sub>PdCl<sub>4</sub>水溶液中)制备的催化剂命名为MA5-1，而仅改变还原剂NaBH<sub>4</sub>的量(40 mmol/L)制备的催化剂命名为MA5-2。

**1.2.2 催化剂的表征** 催化剂的物相结构分析采用日本理学公司Rigaku SmartLab型X射线衍射仪(XRD)。Ni滤光片，Cu Kα辐射，管电压40 kV，电流40 mA，用连续扫描法，扫描范围2θ为5°~85°，扫描速率4°/min。

采用美国康塔公司QuantaChrome Autosorb-6型物理吸附仪测量催化剂的织构性质。测试前先将样品在200 °C下真空预处理4 h，然后在-196 °C下进行氮气吸附-脱附测定。催化剂的比表面积采用BET方程计算，孔容和平均孔径采用BJH法计算。

吡啶红外光谱测定(Py-IR)在德国布鲁克公司Bruker Vertex-70型光谱仪上进行。采用MCT检测器，波长为500~4000 cm<sup>-1</sup>，进行32次扫描，分辨率为4 cm<sup>-1</sup>。首先将20 mg样品压片并放入原位池中密封，抽真空至10<sup>-2</sup> Pa以下，待升温至350 °C后预处理1 h，冷却至20 °C测量背景，之后吸附吡啶至饱和；在真空度为10<sup>-2</sup> Pa下，以10 °C/min的升温速率将样品加热至150 °C，扫描红外光谱。

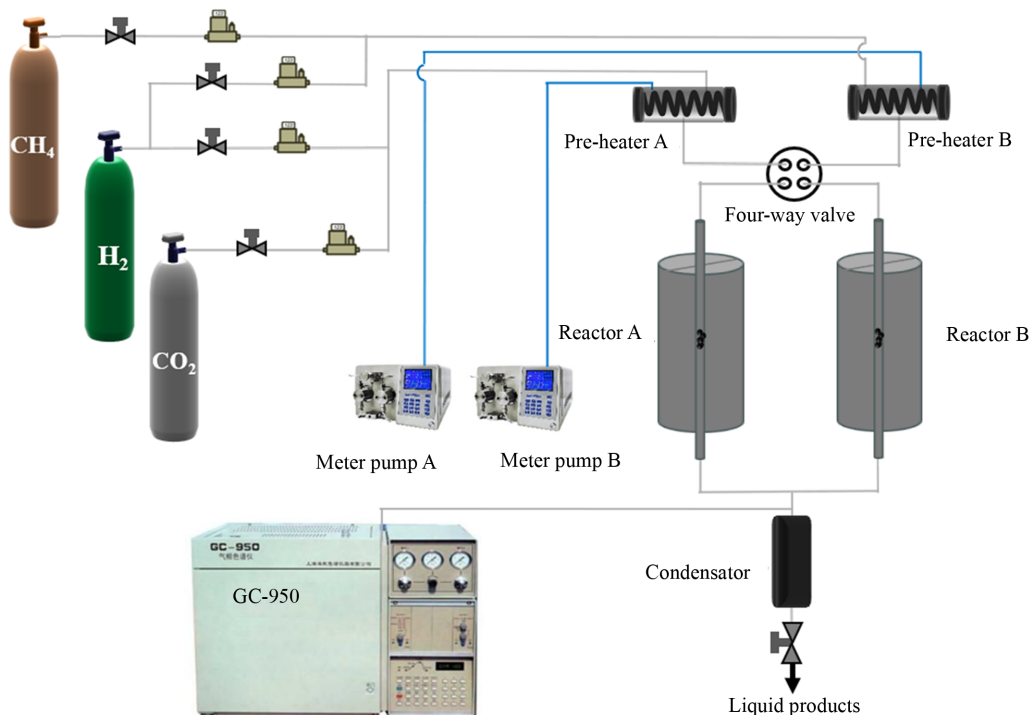
借助 Varian ICP-OES 720 型仪器 [ICP-OES, 美国安捷伦 (瓦里安) 科技公司] 测定 Pd/LDH 催化剂的 Mg, Al 和 Pd 含量. 测量前, 将 50 mg 样品加入 5 mL 浓硝酸、3 mL 浓 HCl、1 mL 浓 HF、2 mL H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 的混合溶液中消解, 之后用去离子水定容, 测试消解好的溶液, 超出曲线范围的稀释后再测试.

氢气程序升温脱附 (NH<sub>3</sub>-TPD) 和二氧化碳程序升温脱附 (CO<sub>2</sub>-TPD) 测试在天津先权公司 TP-5080 型化学吸附仪上进行. 测试过程如下: 将 100 mg 催化剂样品置于反应管中, 于 150 °C 下用 He 气吹扫 30 min, 降温至 50 °C 后切换 NH<sub>3</sub>/CO<sub>2</sub> 吸附至饱和; 然后切换回 He 气继续吹扫 30 min, 以去除催化剂表面物理吸附的 NH<sub>3</sub>/CO<sub>2</sub>; 最后以 10 °C/min 的升温速率升温至 700 °C 脱附, 使用 QIC-20 型质谱仪 (英国海德公司) 监测脱附的 NH<sub>3</sub>/CO<sub>2</sub> 的含量, 同步记录曲线.

采用 ESCALAB 250Xi 型 X 射线光电子能谱仪 (XPS, 美国 ThermoFischer 公司) 进行 XPS 测试. 其中, 分析室真空度 8.106×10<sup>-8</sup> Pa, 激发源采用 Al K $\alpha$  射线 ( $h\nu=1486.6$  eV), 工作电压 12.5 kV, 工作电流 16 mA, 通能为 30 eV, 步长 0.1 eV, 以 C<sub>1s</sub> ( $E_b=284.6$  eV) 为标准进行校正.

原位红外实验在德国布鲁克公司 Bruker Vertex-70 型光谱仪上进行, 采用 MCT 检测器, 波长范围为 500~4000 cm<sup>-1</sup>, 进行 32 次扫描, 分辨率为 4 cm<sup>-1</sup>. 首先, 样品在 150 °C、30 mL/min 的 Ar 气气氛下预处理 30 min, 随后升温至 200 °C, 并在该反应温度下采集背景. 之后根据所设定的测试步骤记录 CH<sub>4</sub> 和 CO<sub>2</sub> 在真实反应条件下的红外光谱曲线.

1.2.3 催化剂活性评价 催化剂活性评价采用自行设计搭建的梯阶转化反应装置, 详细流程见 Scheme 1. 首先, CH<sub>4</sub> 与 H<sub>2</sub> 和 H<sub>2</sub>O(g) 的混气经预热后进入反应炉 A, 此时 CO<sub>2</sub> 与 H<sub>2</sub> 和 H<sub>2</sub>O(g) 的混气经预热后进入反应炉 B; 反应 200 s 后, 切换四通阀, CO<sub>2</sub> 路混气进入反应炉 A 并与上一步活化生成的 M-CH<sub>x</sub> 物种发生插入反应, 得到产物, 与此同时, CH<sub>4</sub> 路混气进入反应炉 B 并在催化剂表面反应生成 M-CH<sub>x</sub> 物种; 再经过 200 s 后, 四通阀再次切换到初始状态, CH<sub>4</sub> 路混气再次进入反应炉 A 活化, CO<sub>2</sub> 路混合气则再次进入反应炉 B 与上一步 CH<sub>4</sub> 活化生成的 M-CH<sub>x</sub> 物种发生插入反应, 如此反复循环, 实现反应的连续进行.



Scheme 1 Flow chart of the step-wise device for CH<sub>4</sub>-CO<sub>2</sub> conversion

根据以往的经验, 原料气的最佳组成如表 1 所示. 评价时, 两个反应管各装催化剂 0.25 g, 直接在氮气气氛下升温至 200 °C, 升温速率为 2 °C/min, 之后通入表 1 中所示组成的原料气进行反应, 反应产物经冷阱冷却收集, 采用上海海欣色谱仪器有限公司 GC-950 型气相色谱离线分析.

Table 1 Composition of feed gas for the reaction

Gas path	Compound	Flow velocity/(mL·min <sup>-1</sup> )
CH <sub>4</sub> mixing	CH <sub>4</sub>	50.0
	H <sub>2</sub>	5.0
	H <sub>2</sub> O	0.2
CO <sub>2</sub> mixing	CO <sub>2</sub>	50.0
	H <sub>2</sub>	20.0
	H <sub>2</sub> O	0.1

## 2 结果与讨论

### 2.1 催化剂的催化性能

图1给出了不同镁铝摩尔比Pd/LDH的催化性能结果. 从图1(A)中可以看出, 随着镁铝摩尔比增加, 乙酸收率先增加后减小, 镁铝摩尔比为5时乙酸的时空收率最高, 达到61.8 μmol·g<sub>cat</sub><sup>-1</sup>·h<sup>-1</sup>, 镁铝摩尔比为1.5时催化效果最差, 乙酸收率仅为15 μmol·g<sub>cat</sub><sup>-1</sup>·h<sup>-1</sup>. 此外, 液体产物中除乙酸外没有检测到其它产品, 这与我们曾采用TiO<sub>2</sub>为载体的结果差异很大<sup>[13]</sup>, 说明LDH为载体可能会抑制甲醇等相关副产物的生成. 图1(B)为不同催化剂上乙酸收率随反应时间的变化. 可以看出, 各催化剂乙酸收率均在30 min内达最高, 之后迅速降低, 表明催化剂均存在失活现象. 整体上MA5催化剂性能最优, 在反应240 min内乙酸收率均高于同时段其它催化剂. 同时, 研究了Na<sub>2</sub>PdCl<sub>4</sub>交换浓度以及还原剂NaBH<sub>4</sub>的用量对催化性能的影响[图1(C)], 可以看出, 提高Na<sub>2</sub>PdCl<sub>4</sub>交换浓度(MA5-1), 乙酸收率(约61.1 μmol·g<sub>cat</sub><sup>-1</sup>·h<sup>-1</sup>)几乎没有变化, 而提高还原剂NaBH<sub>4</sub>量(MA5-2), 乙酸的收率(约63.4 μmol·g<sub>cat</sub><sup>-1</sup>·h<sup>-1</sup>)确实有所增加, 但增加量不明显. 以上结果表明, 改变水滑石Mg/Al摩尔比会显著影响产物乙酸的收率, 但对产物的生成路径影响较小.

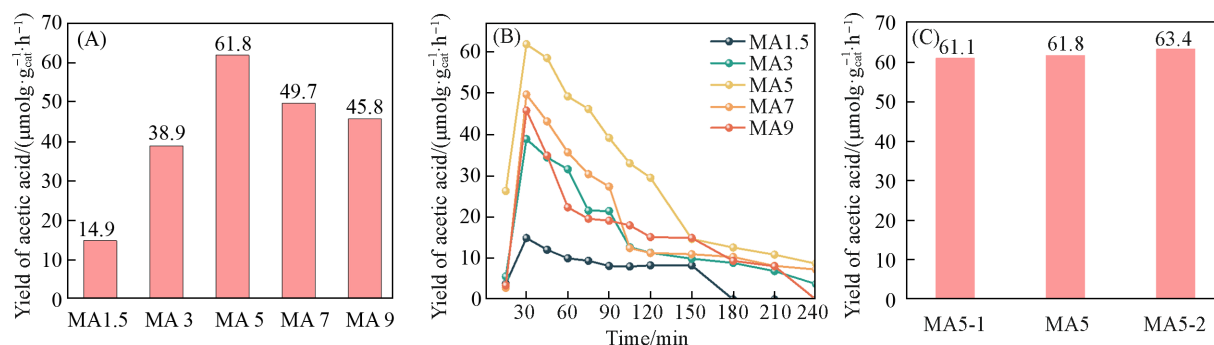


Fig. 1 Catalytic performance of Pd/LDH catalysts with different Mg/Al molar ratios

### 2.2 催化剂的表征

如图2(A)为不同Mg/Al摩尔比LDH载体的XRD谱图. 可以看出, 各催化剂均在2θ为11.5°, 23.2°, 34.9°, 39.6°和46.8°处出现了水滑石结构的衍射峰, 可分别对应于(003), (006), (012),

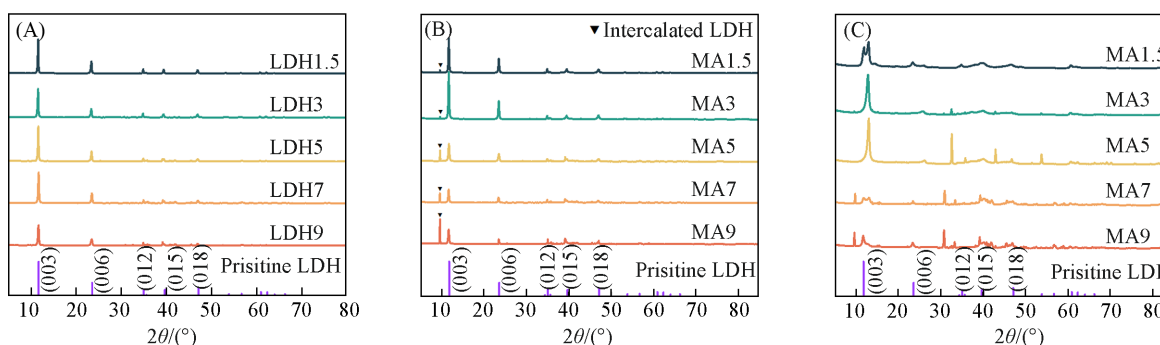


Fig. 2 XRD patterns of LDH support(A), fresh Pd/LDH(B) and spent Pd/LDH(C)

(015)和(018)晶面<sup>[24]</sup>,表明水热法合成的LDH载体结晶度良好.随着Mg/Al摩尔比的增加,LDH的衍射峰强度先增大后逐渐减弱,LDH5载体衍射峰强度最高,表明其结晶度最好.图2(B)为交换Pd后,Pd/LDH催化剂的XRD谱图,可以看出,反应前各催化剂在 $2\theta=11.5^\circ$ ,  $23.2^\circ$ ,  $34.9^\circ$ ,  $39.6^\circ$ 和 $46.8^\circ$ 处仍表现出原始的LDH衍射峰,表明交换Pd后,LDH结构保持良好.同时,在较低的 $2\theta=9.5^\circ$ 出现一组新的(00 $l$ )衍射峰,与LDH的层间距增加有关,这是由于Pd物种成功插入了MgAl-LDH层间<sup>[24]</sup>.另外,Pd物种插入后,原始LDH仍然存在,表明LDH中仍有进一步插入的空间.不同镁铝比插层的Pd/LDH衍射峰强度差异很大,镁铝比较低时,容易生成纯相的水滑石结构,杂峰较少.随着Mg/Al比的增加,LDH的衍射峰强度先增强后减弱,MA3催化剂水滑石的衍射峰最强,表明其结晶度最好,层间距最大.所有催化剂均未发现Pd物种的衍射峰,也表明Pd纳米颗粒高度分散或粒径较小.反应后[图2(C)],水滑石结构被破坏,发生明显塌陷,这也导致了催化剂的快速失活.

使用ICP-OES测定了反应前不同Pd/LDH催化剂上Pd的实际负载量(表2).经计算,Mg/Al实际原子比分别为1.6, 2.5, 4.1, 5.9和7.2,与理论差值逐渐增大,说明Mg/Al比过大后并不能完全形成纯相的水滑石结构,与XRD结果一致.另外,所有催化剂Pd的负载量均在4.8%~5.1%(质量分数)之间,差别不大,可以认为是实验误差引起,说明乙酸收率的差异应由Mg/Al比不同所致,与Pd的负载量无关.

Table 2 Physicochemical properties of fresh catalysts

Catalyst	ICP results <sup>a</sup>			$S_{\text{BET}}^b / (\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1})$	$V_{\text{pore}}^b / (\text{m}^3 \cdot \text{g}^{-1})$	$D_{\text{pore}}^b / \text{nm}$	$L_{\text{acidic sites}}^c / (\text{mmol} \cdot \text{g}^{-1})$	$E_{\text{b}}^d / \text{eV}$				Pd <sup>0</sup> /(Pd <sup>2+</sup> +Pd <sup>0</sup> ) <sup>d</sup> (%)	$\alpha / (\beta+\alpha)^d$
	(% , mass fraction)							Pd <sup>2+</sup> <sub>3d<sub>3/2</sub></sub>	Pd <sup>0</sup> <sub>3d<sub>3/2</sub></sub>	Pd <sup>2+</sup> <sub>3d<sub>5/2</sub></sub>	Pd <sup>0</sup> <sub>3d<sub>5/2</sub></sub>		
	Mg	Al	Pd										
MA1.5	19.3	13.4	4.7	34.6	0.13	19.5	0.22	341	339.8	337.8	334.8	39.5	0.55
MA3	22.8	10.1	4.8	24.7	0.09	24.1	0.21	341	339.8	337.8	334.8	41.2	0.58
MA5	23.8	6.5	4.8	25.4	0.07	19.7	0.14	341	339.8	337.8	334.8	51.6	0.65
MA7	24.9	4.7	5.1	17.5	0.05	25.2	0.13	341	339.8	337.8	334.8	48.4	0.64
MA9	25.6	3.9	4.9	15.6	0.05	25.9	0.06	341.3	340.1	337.3	335.1	42.5	0.58

a. ICP-OES results; b. obtained by N<sub>2</sub> adsorption analysis; c. Py-IR results; d. determined by XPS.

图3(A)为新鲜催化剂的氮气吸附-脱附等温线.可以看出,所有催化剂的氮气吸附-脱附曲线均为IV型等温线并伴有H3型回滞环,这是典型的介孔结构特征,应与片状粒子堆积的狭缝孔有关<sup>[25]</sup>.由表2可以看出,随着Mg/Al比增大,催化剂比表面积和孔容整体呈下降趋势,而平均孔径则呈上升趋势,说明催化剂中Al组分对比表面贡献更大,可能的原因是随着Al比例的减少,催化剂的孔道逐渐减小,但并没有发现催化剂的活性与织构性质有直接的关系.

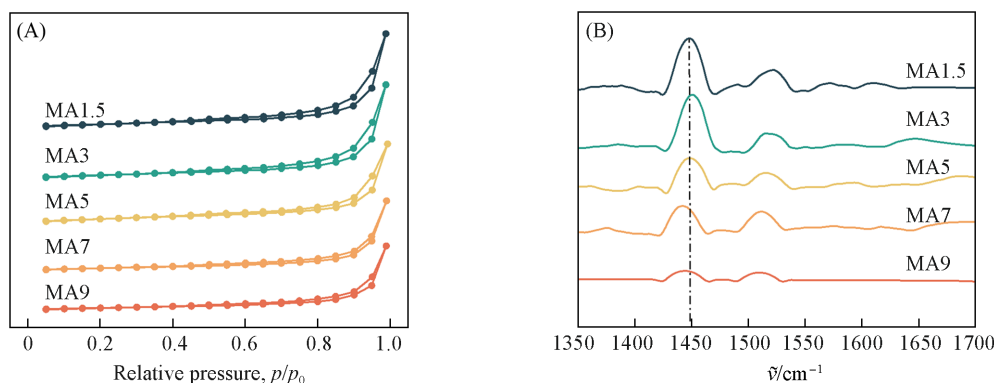


Fig. 3 N<sub>2</sub> adsorption-desorption isotherms(A) and Py-IR spectra(B) of fresh catalyst

反应前催化剂的Py-IR结果如图3(B)所示.图中1450 cm<sup>-1</sup>处的峰为Lewis酸的特征吸收峰<sup>[26]</sup>,未在1545 cm<sup>-1</sup>处检测到任何的吡啶吸收峰,说明LDH以L酸为主,基本没有B酸.随着Mg/Al比的增加,特征吸收峰逐渐减弱,对应于L酸的酸量逐渐减少(表2),这是由于L酸主要来源于骨架中的Al元

素<sup>[27]</sup>. 文献报道 Lewis 酸可以促进 CH<sub>4</sub> 和 CO<sub>2</sub> 的活化, 强 Lewis 酸有利于双齿碳酸盐的形成<sup>[28]</sup>. 但其和活性结果并不完全一致, 也说明 L 酸并不是唯一的影响因素.

为了研究 Pd/LDH 催化剂的表面元素组成和化学价态, 对各催化剂进行了 XPS 分析拟合(图 4), 相关的结合能数据列于表 2. 结合能位于 334. 8 和 339. 8 eV 处的峰可归属于 Pd<sup>0</sup> 的 Pd<sub>3d<sub>5/2</sub></sub> 和 Pd<sub>3d<sub>3/2</sub></sub> 特征峰[图 4(A)], 结合能位于 337. 8 和 341. 0 eV 处的谱峰可归因于 Pd<sup>2+</sup> 特征峰<sup>[29]</sup>, 表明新鲜的催化剂中部分 Pd 物种已经被 NaBH<sub>4</sub> 还原成 Pd<sup>0</sup>. 对 Pd/LDH 催化剂 Pd<sub>3d</sub> 谱图分峰拟合并计算表面 Pd<sup>0</sup>/(Pd<sup>0</sup>+Pd<sup>2+</sup>) 值, 随着 Mg/Al 比的增加, Pd<sup>0</sup> 占比先增加后降低, MA5 催化剂上表面 Pd<sup>0</sup> 含量最高为 51. 6%. 值得注意的是, 乙酸的收率随表面 Pd<sup>0</sup>/(Pd<sup>0</sup>+Pd<sup>2+</sup>) 比值的增加而增加[图 4(C)]. Li 等<sup>[11]</sup> 研究发现, 较大颗粒的 Pd<sup>0</sup> 有助于 CH<sub>4</sub> 分子中 C—H 键的活化脱氢生成 CH<sub>x</sub>. 另外, 研究还发现, Pd<sup>0</sup> 是催化 CO 和 CO<sub>2</sub> 插入表面碳物种生成 C<sub>2</sub> 含氧化合物的活性中心<sup>[30,31]</sup>. 这些结果表明, 高比例的表面 Pd<sup>0</sup> 能够促进 CH<sub>4</sub>-CO<sub>2</sub> 合成乙酸. O<sub>1s</sub> XPS 谱图显示, 各催化剂在结合能为 532. 2(α 峰) 和 531. 2 eV(β 峰) 处均出现了信号峰[图 4(B)], 对应于表面 OH 物种和晶格氧物种<sup>[32]</sup>. 随着 Mg/Al 比的增加, 表面 OH 含量先增加后降低, MA5 催化剂中 OH 占比最高(表 2). 通常, 表面 OH 与催化剂的弱碱位点相关, 且 OH 的存在对 CH<sub>4</sub> 的活化是有利的.

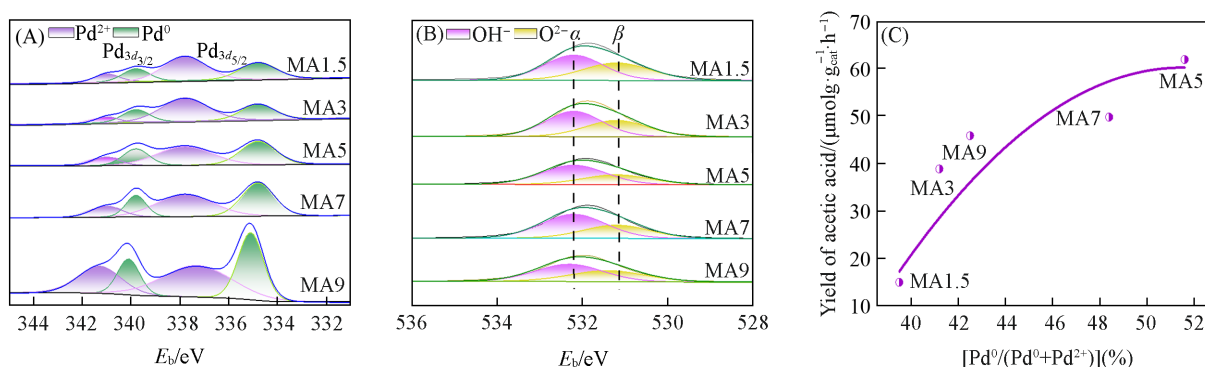


Fig. 4 XPS spectra of fresh catalysts Pd<sub>3d</sub>(A), O<sub>1s</sub>(B), the relationship between surface Pd<sup>0</sup>/(Pd<sup>0</sup>+Pd<sup>2+</sup>) ratios and the yield of acetic acid(C)

图 5 为不同 LDH 载体和负载 Pd 后 Pd/LDH 催化剂的 CO<sub>2</sub>-TPD-MS 谱图. 由图 5(A) 可以看出, 所有 LDH 载体均出现 2 个脱附峰, 分别对应于中强碱位点和强碱位点. 随着 Mg/Al 比增大, 中强碱量逐渐增大, 而强碱量变化很小, 其总碱量也逐渐增大(表 3), 这也符合一般规律, 即水滑石中的 Mg 含量越高, 碱量越多. 负载 Pd 后, 所有催化剂在低于 200 °C 以下均出现一个新的 CO<sub>2</sub> 脱附峰[图 5(B)], 可归属于与催化剂表面 OH 相互作用的 CO<sub>2</sub> 的脱附<sup>[33]</sup>. 在 340 和 430 °C 附近的脱附峰可以将其归属为中强碱位点(O<sup>2-</sup>与 Mg<sup>2+</sup> 配位), 该位点的存在为 CO<sub>2</sub> 吸附形成双齿碳酸盐 ν<sub>s</sub>(COO<sup>-</sup>) 的过程提供了可能<sup>[34]</sup>. 500 °C 以上的脱附峰可归属于强碱位点, 与 Mg<sup>2+</sup> 阳离子结合的配位不饱和 O<sup>2-</sup> 物质有关<sup>[35]</sup>. 对比纯 LDH 载体发现, 随着 Pd 物种的加入, 中强碱和强碱的脱附峰面积都明显增大, 表明催化剂表面的中强碱和强碱的

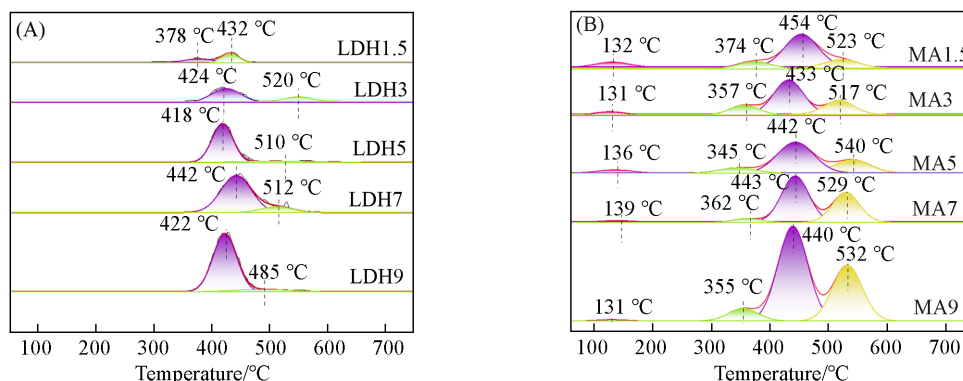


Fig. 5 CO<sub>2</sub>-TPD-MS spectra of LDH support(A) and Pd/LDH catalysts(B)

Table 3 Surface acid-base content of LDH support and Pd/LDH catalyst

Catalyst	Base sites/( $\mu\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}$ )			Total base sites/ ( $\mu\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}$ )	Weak+medium/ total base sites	Acid sites/( $\mu\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}$ )			Total acid sites/ ( $\mu\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}$ )
	Weak	Medium	Strong			Weak	Medium	Strong	
LDH1.5	—	1.6	2.5	4.1	0.39	—	0.4	1.4	1.8
LDH3	—	6.6	1.9	8.5	0.77	—	0.5	1.3	1.8
LDH5	—	12.9	1.8	14.7	0.88	—	0.7	0.9	1.6
LDH7	—	18.0	2.9	20.9	0.86	—	0.6	0.9	1.5
LDH9	—	21.9	2.1	24.0	0.91	—	0.5	0.8	1.3
MA1.5	5.0	34.7	7.9	47.6	0.83	4.9	4.6	9.3	18.8
MA3	4.1	35.7	11.0	50.8	0.78	4.0	5.1	8.3	17.4
MA5	3.0	36.3	13.2	52.5	0.75	2.8	6.7	8.7	18.2
MA7	1.1	38.3	21.6	61.0	0.65	0.8	5.7	7.5	14.0
MA9	1.0	85.6	44.5	131.1	0.66	0.3	5.3	7.6	13.2

碱量增加,随着 Mg/Al 比增加,中强碱和强碱量数量也增多.经计算发现,弱碱和中强碱数量在总碱量中的占比整体上呈减低趋势.根据 Guo 等<sup>[36]</sup>和 Pan 等<sup>[37]</sup>的观点,催化剂中的弱碱性和中强碱性位点都有利于 CO<sub>2</sub>的吸附和活化,而强碱位点不能参与反应,上述结果表明,负载 Pd 以及增加 Mg/Al 比均有利于促进对 CO<sub>2</sub>的吸附.

图 6 为 LDH 载体和 Pd/LDH 催化剂的 NH<sub>3</sub>-TPD-MS 谱图.经拟合后,所有载体均可分为两个峰[图 6(A)],300 °C 附近的脱附峰可归属于中强酸位,500 °C 左右的脱附峰归属于强酸位.随着 Mg/Al 比的增加,LDH 载体的中强酸量先增大后减小,强酸量总体呈降低趋势,总酸量也随之减小,说明酸性位点主要是由 Al<sup>3+</sup>阳离子提供,这与 Py-IR 结果相一致.负载 Pd 后,在 100 °C 左右也出现一个新的脱附峰,可将其归属于弱酸位点[图 6(B)],且随着 Mg/Al 比的增加,该脱附峰峰面积逐渐减小,说明弱酸量减少,可归因于 NH<sub>3</sub>与表面氧化物或氢氧化物之间的氢键作用力减弱导致的<sup>[38]</sup>.对比表 3 还可以发现,负载 Pd 后,催化剂的中强酸和强酸量均显著增加,伴随总酸量也随之增加.值得注意的是, Pd/LDH 催化剂的中强酸量随 Mg/Al 比的增加先增加后逐渐降低,MA5 催化剂表面中强酸量最多.结合催化剂的评价结果,中强酸量与乙酸的时空收率变化一致,均呈火山型,说明提高催化剂表面中强酸量,对乙酸的生成有利,这与彭芬等<sup>[39]</sup>的研究结果一致.

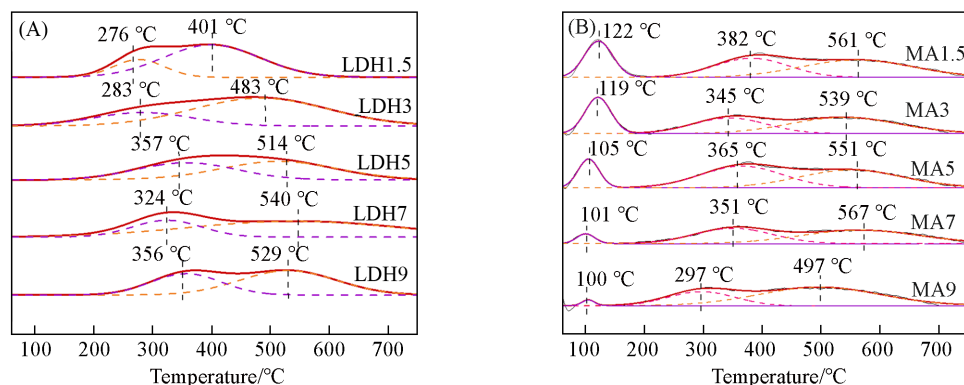


Fig. 6 NH<sub>3</sub>-TPD-MS spectra of LDH support(A) and Pd/LDH(B)

### 2.3 催化机理

对催化剂进行了原位红外测试,其结果见图 7.图 7(A)为通入 CH<sub>4</sub>+H<sub>2</sub>+H<sub>2</sub>O 的漫反射红外谱图,图中 3010, 1305 cm<sup>-1</sup> 处的吸收峰可归属于 CH<sub>4</sub> 气体的特征峰<sup>[28]</sup>; 1399 和 1442 cm<sup>-1</sup> 处的吸收峰可归属于 CH<sub>x</sub><sup>\*</sup>(x=2, 3) 的伸缩振动<sup>[40]</sup>.图 7(B) 是 Ar 气吹扫后的结果,其中 3010 和 1305 cm<sup>-1</sup> 处所对应的 CH<sub>4</sub> 峰逐渐消失,而 1399 和 1442 cm<sup>-1</sup> 处表现出较为明显的 CH<sub>2</sub> 以及 CH<sub>3</sub> 中间体的振动,在 3200~3500 cm<sup>-1</sup> 范围内出现新的红外吸收带,可归属于表面 O—H 的拉伸振动,这可能是解离的 H 与催化剂表面上的 O 发生反应所致<sup>[41]</sup>.这些结果表明,CH<sub>4</sub> 在催化剂表面能够被吸附并解离形成氢质子和 CH<sub>x</sub> 中间体.

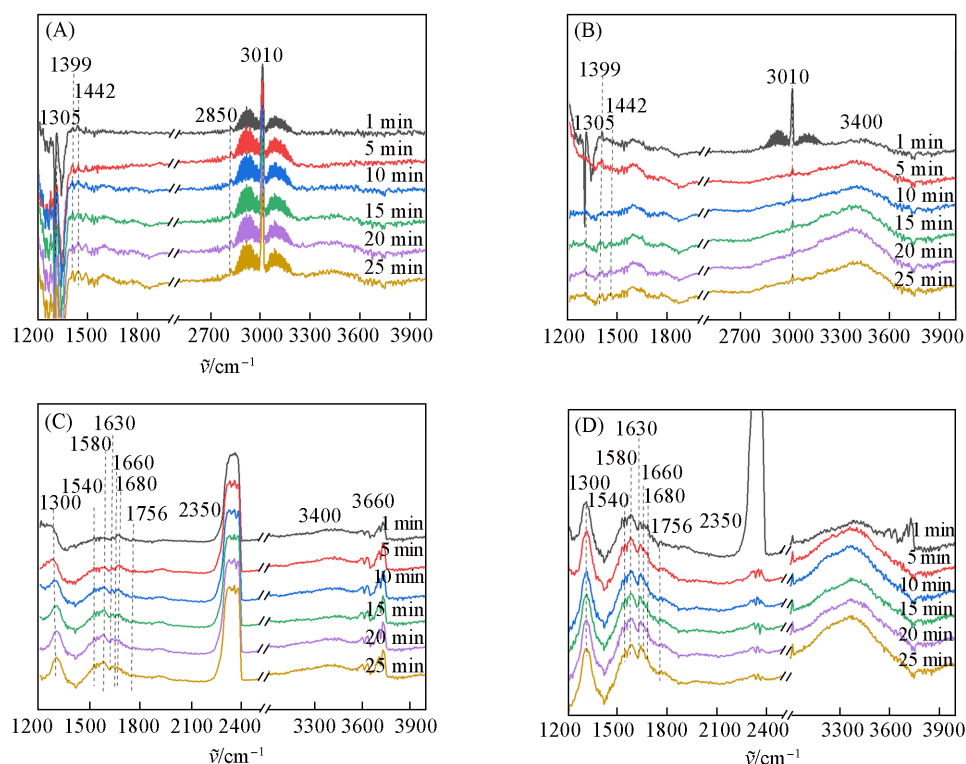


Fig. 7 In situ DRIFTS spectra of MA5 catalyst

(A)  $\text{CH}_4+\text{H}_2+\text{H}_2\text{O}$ ; (B) Ar purging; (C)  $\text{CO}_2+\text{H}_2+\text{H}_2\text{O}$ ; (D) Ar purging.

如图7(C)为Ar气吹扫后,继续通入 $\text{CO}_2+\text{H}_2+\text{H}_2\text{O}$ 的谱图结果. 3660和2350  $\text{cm}^{-1}$ 处的峰可对应于二氧化碳中的 $\text{O}=\text{C}=\text{O}$ 伸缩振动<sup>[42]</sup>. 1300  $\text{cm}^{-1}$ 处的谱峰可归属于 $\delta(\text{OH}^-)$ ,这是由于 $\text{CO}_2$ 在弱碱性位点(表面羟基)上的吸附形成的<sup>[43]</sup>. 1540, 1580和1630  $\text{cm}^{-1}$ 处的峰属于双齿碳酸盐和碳酸氢盐,它们是由 $\text{CO}_2$ 和表面O(羟基氧和晶格氧)反应生成<sup>[11,42]</sup>, 1756  $\text{cm}^{-1}$ 处出现的吸收峰可归属于 $\text{COOH}^*$ 物种<sup>[44]</sup>, 1660和1680  $\text{cm}^{-1}$ 处的谱峰可归属为乙酸基团的双齿碳酸盐 $\nu_s(\text{COO}^-)$ 和 $\nu_{\text{as}}(\text{OCO})$ 振动<sup>[45]</sup>.

如图7(D)为Ar气继续吹扫后的谱图. 3660和2350  $\text{cm}^{-1}$ 处对应的 $\text{CO}_2$ 特征峰逐渐减小,而1540, 1580, 1630和1756  $\text{cm}^{-1}$ 处对应的双齿碳酸盐、碳酸氢盐和 $\text{COOH}^*$ 以及1660和1680  $\text{cm}^{-1}$ 处对应的乙酸基团特征峰随Ar的通入变得强烈,且在3200~3500  $\text{cm}^{-1}$ 范围内表面(O—H)的拉伸振动也变得更为明显,说明吹扫过程反应仍在继续进行. 以上中间体的存在表明乙酸的生成路径可能包括吸附的 $\text{CO}_2$ 直接插入 $\text{CH}_x^*$ 形成 $\text{CH}_x\text{COO}^*$ ,之后进一步加氢生成乙酸;或 $\text{CO}_2$ 加氢反应生成 $\text{COOH}^*$ 中间体,之后与 $\text{CH}_x^*$ 偶联形成 $\text{CH}_x\text{COO}^*$ ,最后再加氢得到乙酸.

## 2.4 催化剂的失活原因

XRD结果表明,反应后催化剂水滑石结构发现坍塌,为了进一步分析催化剂失活原因,以MA5催化剂为代表,对该催化剂反应后的Mg, Al和Pd含量进行了ICP测试,结果列于表4. 可以看到,尽管反应后MA5催化剂中Mg和Pd的含量较反应前均有所降低,但降幅不大,不足以导致乙酸收率大幅降低,表明催化剂的失活不是源于催化剂的溶解和Pd的流失所致. 图8(A)对比了MA5催化剂反应前后的傅里叶变换红外光谱(FTIR)谱图,图中3450和1635  $\text{cm}^{-1}$ 处的峰代表层间水分子OH峰; 2963和2839  $\text{cm}^{-1}$ 为层间C—H的伸缩振动; 1416, 1381, 1345和1062  $\text{cm}^{-1}$ 处为LDHs层间甲氧基阴离子的

Table 4 Metal element composition and acid-base content of fresh and spent MA5 catalysts

Catalyst	ICP results(% , mass fraction)			L acidic sites/( $\text{mmol}\cdot\text{g}^{-1}$ )	Medium acidic sites/ ( $\mu\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}$ )	Weak and medium base sites/( $\mu\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}$ )
	Mg	Al	Pd			
Fresh	23.8	6.5	4.8	0.14	6.7	49.5
Spent	22.9	6.9	4.6	0.11	1.0	33.7

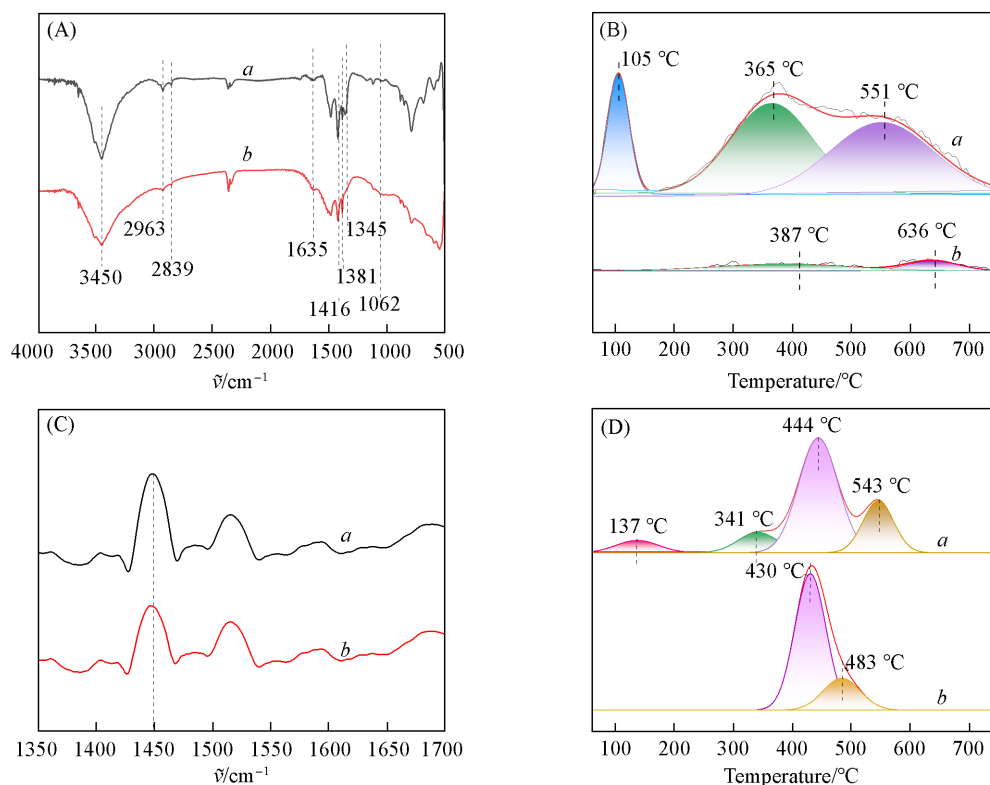


Fig. 8 Characterization comparison of FTIR(A),  $\text{NH}_3$ -TPD-MS(B), Py-IR(C),  $\text{CO}_2$ -TPD-MS(D) for fresh(a) and spent(b) MA5 catalysts

C—O的伸缩振动<sup>[25]</sup>。反应后，所有层间官能团峰强均减弱，且2963和2839  $\text{cm}^{-1}$ 以及1345和1062  $\text{cm}^{-1}$ 附近的官能团衍射峰甚至消失，进一步确定了LDHs结构坍塌。

由于上述表征结果显示乙酸的收率与催化剂的中强酸量有关，进一步对比了该催化剂反应前后的 $\text{NH}_3$ -TPD，结果见图8(B)。可以看出，反应后催化剂表面中强酸量大幅减少，其降低幅度(约85%)与乙酸收率降低幅度(85.9%)相当，这可能源于水滑石结构的坍塌，且催化剂表面的L酸量也减少[图8(C)]，进一步证明了催化剂快速失活与催化剂的酸量大幅减少有关。同时还发现，反应后表面弱碱和中强碱量也大幅减少[图8(D)和表4]，对 $\text{CO}_2$ 吸附和活化能力降低。

### 3 结 论

以不同镁/铝摩尔比(1.5, 3, 5, 7, 9)水滑石为载体，采用离子交换法制备了Pd负载量为5%的系列Pd/LDH催化剂，并用于低温 $\text{CH}_4$ - $\text{CO}_2$ 两步梯阶转化直接合成乙酸。其中，Mg/Al比为5的水滑石载体制备的催化剂MA5的乙酸收率最高，达到61.8  $\mu\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{h}^{-1}$ ，但所有催化剂均存在失活现象。表征结果显示，乙酸的收率与催化剂的表面中强酸量和 $\text{Pd}^0/(\text{Pd}^{2+}+\text{Pd}^0)$ 比值有关，中强酸量越多以及表面 $\text{Pd}^0$ 占比越大，乙酸收率越高。催化剂的失活源于水滑石结构的坍塌，进而引起催化剂的中强酸量大幅减少，导致活化 $\text{CH}_4$ 能力降低。原位红外漫反射结果证明，甲烷在Pd/LDH解离形成 $\text{CH}_x^*$ 中间体和H质子， $\text{CO}_2$ 直接插入 $\text{CH}_x^*$ 中间体形成 $\text{CH}_x\text{COO}^*$ ，之后进一步加氢生成乙酸；或 $\text{CO}_2$ 与质子H结合生成 $\text{COOH}^*$ 中间体，之后与 $\text{CH}_x^*$ 发生偶联形成 $\text{CH}_x\text{COOH}^*$ ，最后再加氢得到乙酸。

### 参 考 文 献

- [ 1 ] Yuliati L., Yoshida H., *Chem. Soc. Rev.*, 2008, 37(8), 1592—1602
- [ 2 ] He C. X., Gong Y. L., Li S. T., Wu J. X., Lu Z. J., Li Q. X., Wang L. Z., Wu S. Q., Zhang J. L., *Adv. Mater.*, 2024, 36(16), 2311628
- [ 3 ] Liu Y. J., Wang R. J., Russell C. K., Jia P. L., Yao Y., Huang W., Radosz M., Gasem K. A. M., Adidharma H., Fan M. H., *Coord. Chem. Rev.*, 2022, 470, 214691



- [ 4 ] Klerk A. D., *Energy Sci. Eng.*, **2015**, 3(1), 60—70
- [ 5 ] Ni Y. M., Shi L., Liu H. C., Zhang W. N., Liu Y., Zhu W. L., Liu Z. M., *Catal. Sci. Technol.*, **2017**, 7(20), 4818—4822
- [ 6 ] Wilcox E. M., Roberts G. W., Spivey J. J., *Catal. Today*, **2003**, 88(1/2), 83—90
- [ 7 ] Kurioka M., Nakata K., Jintoku T., Taniguchi Y., Takaki K., Fujiwara Y., *Chem. Lett.*, **1995**, 24(3), 244
- [ 8 ] Taniguchi Y., Hayashida T., Kitamura T., Fujiwara Y., *Stud. Surf. Sci. Catal.*, **1998**, 114, 439—442
- [ 9 ] Wilcox E. M., Roberts G. W., Spivey J. J., *Appl. Catal. A*, **2002**, 226(1/2), 317—318
- [ 10 ] Huang W., Tao S. Q., *Low-Carbon Chemistry and Chemical Eng.*, **2023**, 48(2), 1—13 (黄伟, 陶诗琪. 低碳化学与化工, **2023**, 48(2), 1—13)
- [ 11 ] Li Y. F., Zheng K., Shen Y., Huang M. Y., Liu B., Xu Y. B., Liu X. H., *J. Phys. Chem. C*, **2023**, 127(12), 5841—5854
- [ 12 ] Huang W., Xie K. C., Wang J. P., Gao Z. H., Yin L. H., Zhu Q. M., *J. Catal.*, **2001**, 201, 100—104
- [ 13 ] Ding Y. H., Huang W., Wang Y. G., *Fuel Process. Technol.*, **2007**, 88(4), 319—324
- [ 14 ] Huang W., Sun W. Z., Li F., *AIChE J.*, **2010**, 56(5), 1279—1284
- [ 15 ] Fan G. L., Li F., Evans D. G., Duan X., *Chem. Soc. Rev.*, **2014**, 43(20), 7040—7066
- [ 16 ] Xu M., Wei M., *Adv. Funct. Mater.*, **2018**, 28(47), 1802943
- [ 17 ] Li P. P., Yu F., Altaf N., Zhu M. Y., Li J. B., Dai B., Wang Q., *Materials*, **2018**, 11(2), 221
- [ 18 ] Mori K., Taga T., Yamashita H., *ACS Catal.*, **2017**, 7(5), 3147—3151
- [ 19 ] Aurnob A. K. M. K., Ding K. L., Kauffman D. R., Spivey J. J., *Appl. Catal. B*, **2023**, 322, 122107
- [ 20 ] Jiang X., Koizumi N., Guo X. W., Song C. S., *Appl. Catal. B*, **2015**, 170, 173—185
- [ 21 ] Shi C., Zhang P., *Appl. Catal. B*, **2015**, 170, 43—52
- [ 22 ] Lee H., Lee D. H., Song Y. H., Choi W. C., Park Y. K., Kim D. H., *Chem. Eng. J.*, **2015**, 259, 761—770
- [ 23 ] Bai S. X., Shao Q., Wang P. T., Dai Q. G., Wang X. Y., Huang X. Q., *J. Am. Chem. Soc.*, **2017**, 139(20), 6827—6830
- [ 24 ] Li P., Liu W., Dennis J. S., Zeng H. C., *Adv. Funct. Mater.*, **2016**, 26(31), 5658—5668
- [ 25 ] Yan T., Li R. Y., Li Z. J., *Mater. Res. Bull.*, **2014**, 51, 97—104
- [ 26 ] Fu T. J., Chang J. W., Shao J., Li Z. F., *J. Energy Chem.*, **2017**, 26(1), 139—146
- [ 27 ] Tian X. K., Zhu J. L., Tang M., Wang D., Nie Y. L., Yang L. Z., Dai C., Yang C., Lu L. Q., *J. Hazard. Mater.*, **2021**, 402, 123475
- [ 28 ] Li Y. F., Liu B., Liu J., Wang T., Shen Y., Zeng K., Jiang F., Xu Y. B., Liu X. H., *New J. Chem.*, **2021**, 45(20), 8978—8985
- [ 29 ] Li Z. P., Geng J. X., Liu Y. Y., Sun Z. C., Wang Y., Wang A. J., *Chem. J. Chinese Universities*, **2023**, 44(8), 20230059 (李子鹏, 耿佳鑫, 刘颖雅, 孙志超, 王瑶, 王安杰. 高等学校化学学报, **2023**, 44(8), 20230059)
- [ 30 ] Li J., Wang L., Sun W. Z., Zuo Z. J., Huang W., *Chem. Ind. Eng. Prog.*, **2015**, 34(3), 738—744 (李静, 王乐, 孙维周, 左志军, 黄伟. 化工进展, **2015**, 34(3), 738—744)
- [ 31 ] Li Z. Q., Li Q., Huang W., Ding L., Qiu Z. G. *Chem. Ind. Eng. Prog.*, **2020**, 39(3), 1035—1042 (李志勤, 李侨, 黄伟, 丁亮, 邱泽刚. 化工进展, **2020**, 39(3), 1035—1042)
- [ 32 ] Sha F., Tang C. Z., Tang S., Wang Q. N., Han Z., Wang J. J., Li C., *J. Catal.*, **2021**, 404, 383—392
- [ 33 ] Daza C. E., Gallego J., Mondragón F., Moreno S., Molina R., *Fuel*, **2010**, 89(3), 592—603
- [ 34 ] Wang H. F., Liu W. R., Wang Y. Y., Tao N., Cai H. H., Liu J. D., Lv J. H., *Ind. Eng. Chem. Res.*, **2020**, 59(13), 5591—5600
- [ 35 ] Chen Y., Hong H. F., Cai J. Y., Li Z. H., *ChemCatChem*, **2021**, 13(2), 656—663
- [ 36 ] Guo X. P., Peng Z. J., Hu M. X., Zuo C. C., Traitangwong A., Meeyoo V., Li C. S., Zhang S. J., *Ind. Eng. Chem. Res.*, **2018**, 57(28), 9102—9111
- [ 37 ] Pan Q. S., Peng J. X., Sun T. J., Wang S., Wang S. D., *Catal. Commun.*, **2014**, 45, 74—78
- [ 38 ] Leung D. W. J. L., Chen C. P., Buffet J. C., O'Hare D., *Dalton Trans.*, **2020**, 49(27), 9306—9311
- [ 39 ] Peng F., Huang W., Han T., *Chem. J. Chinese Universities*, **2013**, 34(11), 2587—2593 (彭芬, 黄伟, 韩涛. 高等学校化学学报, **2013**, 34(11), 2587—2593)
- [ 40 ] Wu T. H., Lin D. M., Wu Y., Zhou X. P., Yan Q. G., Weng W. Z., Wan H. L., *J. Nat. Gas Chem.*, **2007**, 16(3), 316—321
- [ 41 ] Scarano D., Bertarione S., Spoto G., Zecchina A., Areán C. O., *Thin Solid Films*, **2001**, 400(1/2), 50—55
- [ 42 ] Li J. W., Dou L. G., Liu Y. D., Gao Y., Hu X. C., Yu F., Li J. C., Zhang S., Shao T., *Fuel Process. Technol.*, **2023**, 242, 107648
- [ 43 ] Ding L. P., Shi T. T., Gu J., Cui Y., Zhang Z. Y., Yang C. J., Chen T., Lin M., Wang P., Xue N. H., Peng L. M., Guo X. F., Zhu Y., Chen Z. X., Ding W. P., *Chem*, **2020**, 6, 2673—2689
- [ 44 ] Zhao H. B., Yu R. F., Ma S. C., Xu K. Z., Chen Y., Jiang K., Fang Y., Zhu C. X., Liu X. C., Tang Y., Wu L. Z., Wu Y. Q., Jiang Q. K., He P., Liu Z. P., Tan L., *Nat. Catal.*, **2022**, 5(9), 818—831
- [ 45 ] Rabie A. M., Betiha M. A., Park S. E., *Appl. Catal. B*, **2017**, 215, 50—59

(Ed.: V, K, S)