

Ni基催化剂用于制备生物燃料的综合实验设计

李丹^{1,*}, 辛慧², 衣晓凤¹

¹ 四川大学化学学院, 成都 610064

² 四川大学分析测试中心, 成都 610064

摘要: 设计了不同晶粒尺寸的Ni纳米粒子催化剂及其制备生物燃料的综合化学实验。通过常规浸渍法制备了Ni/CeO₂、Ni/CeO₂-SiO₂和Ni/SiO₂三种纳米催化材料,借助X射线粉末衍射(XRD), X射线光电子能谱(XPS)和透射电子显微镜(TEM)等对其进行了物理化学性质表征。通过参与催化剂合成、结构表征及其性能评价的全链条科研基本训练过程,不仅能够培养学生的综合实验技能,还能提升其科研素养,启发学生发现物质结构与性能之间内在规律,激发学生对探索未知科学领域的兴趣。该实验以“能源危机”为话题开展课程思政,加强学生对我国能源与环境危机现状的认识,引导学生从自我做起爱护环境。

关键词: Ni基催化剂; 脱氧催化剂; 生物燃料

中图分类号: G64; O6

Comprehensive Experimental Design on Ni-based Catalyst for Biofuel Production

Dan Li^{1,*}, Hui Xin², Xiaofeng Yi¹

¹ College of Chemistry, Sichuan University, Chengdu 610064, China.

² Analytical Testing Center, Sichuan University, Chengdu 610064, China.

Abstract: This study outlines the design of a comprehensive chemical experiment to synthesize Ni-based nanocatalysts with varying grain sizes for biofuel production. Ni/CeO₂, Ni/CeO₂-SiO₂ and Ni/SiO₂ nanomaterials were prepared *via* a conventional impregnation method and characterized by X-ray diffraction (XRD), X-ray photoelectron spectroscopy (XPS), and transmission electron microscopy (TEM). The integrated scientific training process—from catalyst synthesis and structural characterization to performance evaluation—not only cultivate students' comprehensive experimental skills, but also enhance their research literacy. This experiment aims to illuminate the intrinsic relationship between material structure and function, fostering a curiosity for investigating the unknown in the scientific realm. Moreover, the experiment incorporates a curricular focus on the “energy crisis”, heightening students' awareness of current energy and environmental challenges, and inspiring a personal commitment to environmental stewardship.

Key Words: Ni-based catalyst; Deoxygenation catalyst; Biofuel

在“双碳”目标下,开发新型可再生能源已成为目前研究热点。其中,生物质作为可生物降解、可再生清洁能源,与传统化石燃料相比,具有资源总量大,价格稳定,所含苯、硫等有害元素少,环境友好等优点,具有满足未来能源需求的巨大潜力^[1]。研究发现,植物油经过加氢脱氧生成的生

收稿: 2023-12-12; 录用: 2024-01-10; 网络发表: 2024-02-26

*通讯作者, Email: danli@scu.edu.cn

基金资助: 国家自然科学基金面上基金(21972099)

物燃料，具有同化石燃料相似的化学结构和物化性质，能够在不改变现有发动机工艺的情况下成为石油基燃料的替代品。Ni作为过渡金属元素，具有d带中心丰富、成本低廉等特点，被广泛应用于加氢脱氧反应。将前沿科研领域和科研方法融入到本科实验教学中，能够逐步改善现有实验教学内容滞后的现状，培养学生前沿的科研视角和创新能力，是深化实验改革的一个重要方向。因此本文设计了一个Ni基纳米材料相关的综合化学实验—探究Ni纳米粒子大小对棕榈酸加氢脱氧转化制备生物燃料的影响。

1 实验部分

1.1 实验目的

- 1) 掌握工业上常用的浸渍法制备负载型催化剂的操作方法；
- 2) 掌握采用气相色谱分析方法定量物质的方法；
- 3) 熟悉X射线衍射光谱、X射线光电子能谱仪、透射电镜等分析方法；
- 4) 综合培养学生实验能力、创新能力、能源危机及环保意识。

1.2 实验原理

生物质因其可再生、低成本和“碳中性”等特点，被认为是缓解能源危机和环境危机的理想化石燃料替代品。动植物油中的脂肪酸及其衍生物是重要的生物质能原料，但因其具有高含氧量，高粘度和低品位等缺点，需要脱除氧提升其品质，获得与石油基燃料分子结构类似的产物。脱氧主要有三种路径，如图1所示：在加氢脱氧中，脂肪酸经催化产生碳氢化合物(生物燃料)和水^[2]，碳的原料利用率最高；在脱羰路线中，羧基以CO和水的形式分离^[3]；在脱羧路线中，羧基以CO₂分子的形式分离；催化剂的选择对于脱氧路线以及烃类产物的产率和选择性有着重要影响。目前，通常的脱氧催化剂可分为贵金属催化剂(包括Pd、Pt、Ru、Rh等)和非贵金属催化剂(Ni、Mo、Fe等)两大类^[4-7]。

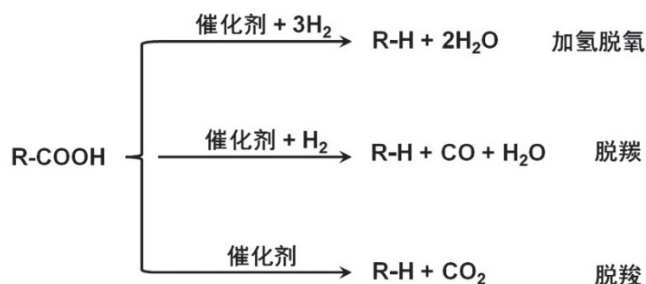


图1 脂肪酸脱氧的反应路径示意图

Ni基催化剂具有优异的加氢脱氧性能，但却普遍面临稳定性差的难题。一方面由于Ni金属容易团聚和Ni浸出；另一方面由于C-C键在高温($\geq 300\text{ }^\circ\text{C}$)下发生加氢裂化导致Ni烧结和积碳^[8-10]。因此，Ni基催化剂高温抗团聚和抗积碳能力提高亟待解决。文献研究结果表明增强Ni-载体之间的相互作用能够有效地防止团聚^[11]。二氧化铈作为一种常见的可还原功能稀土材料，由于其丰富的氧空位，在三效催化、电化学、CO₂甲烷化、光学等领域有着广泛的应用^[12,13]。Ce具有特殊的4f电子层结构，导致二氧化铈具有优异的还原能力，二氧化铈萤石结构中一旦有Ce³⁺形成，则晶格中就会形成氧空位。研究表明Ni/CeO₂催化剂对含氧化合物的加氢脱氧可以表现优异的催化性能，有望替代贵金属催化剂^[14]，因此本实验主要以合成Ni/CeO₂催化剂为主。为了让学生对催化剂结构与性能之间的关系有初步认识，要求对比合成了Ni/SiO₂和Ni/CeO₂-SiO₂催化剂。

1.3 试剂与仪器

1.3.1 实验主要试剂

氢氧化钠、硝酸铈、硝酸镍、二氧化硅、正庚烷、十六酸均为分析纯，购自成都科隆试剂有限

公司, 乙醇购自成都力信和化工有限公司。

1.3.2 仪器及表征方法

采用荷兰帕纳科公司生产的EMPYREAN型仪器分析催化剂的晶相结构, 其织构性质在美国Micromeritics公司生产的Tristar II 3020型比表面及孔径分析仪上测试, 催化剂金属价态等性质采用英国Kratos公司生产的AXIS Ultra DLD型仪器进行测试, 形貌特征采用美国FEI公司生产的Tecnai G2 20 Twin型仪器进行测试。

1.4 实验内容

1.4.1 Ni/SiO₂、Ni/CeO₂-SiO₂和Ni/CeO₂催化剂制备

分别取SiO₂、复合载体(CeO₂和SiO₂按1:1质量均匀混合)和CeO₂载体2.0 g于20 mL去离子水中浸泡20 min, 取1.1 g Ni(NO₃)₂·6H₂O超声溶解于20 mL去离子水, 将其滴入载体中, 搅拌2 h后于110 °C空气中干燥过夜。干燥样品经研磨后, 置入马弗炉中进行程序升温焙烧: 起始温度为20 °C, 以5 °C·min⁻¹升温至350 °C并保持4 h, 将得到的样品压片过筛, 获得40–60目的前驱体。前驱体还原: 在30 mL·min⁻¹ H₂气氛下, 起始温度为20 °C, 以2 °C·min⁻¹升温至350 °C并保持2 h, 降至室温后, 通入10 mL·min⁻¹ 5%O₂/N₂气体钝化12 h。样品分别标记为Ni/CeO₂、Ni/CeO₂-SiO₂和Ni/SiO₂催化剂。

催化剂中金属负载量根据以下公式进行计算:

$$\text{wt. \%M} = W_{\text{metal}} / (W_{\text{total metals}} + W_{\text{support}}) \times 100\% \quad (1)$$

其中, M代表Ni, W_{metal} 为金属负载的质量, $W_{\text{total metals}}$ 为催化剂中负载的所有金属总质量, W_{support} 为催化剂中载体质量。

1.4.2 活性实验

取0.2 g催化剂, 1.0 g反应物棕榈酸(棕榈油的主要成分之一)和100 mL溶剂正庚烷加入至300 mL釜式反应器中, 在室温下用纯N₂吹扫1次进行检漏, 后通入H₂吹扫3次, 加压至2 MPa, 升温至反应温度270 °C维持10 h, 取样时间为反应开始后0.5, 1, 2, 4, 6, 8, 10 h。待反应结束后, 关闭加热开关, 降温至室温后卸压。

1.4.3 产物分析

对产物进行了气相色谱(Gas Chromatography, GC)分析: 以HP-5 (30 m × 0.25 mm × 0.26 μm)为色谱柱, 320 °C为进样口温度和检测器温度, 正十烷为内标物, 在N₂流量30 mL·min⁻¹, 空气流量400 mL·min⁻¹和H₂流量40 mL·min⁻¹下进行分析, 具体升温程序为: 在70 °C维持3 min后, 以5 °C·min⁻¹升温至160 °C维持3 min, 再以10 °C·min⁻¹升温至250 °C维持7 min。采用内标法计算各产物浓度。

(a) 产物收率Yield (Y):

$$Y\% = (W_{\text{product}} / W_1) \times 100\% \quad (2)$$

其中, W_{product} 为反应处理后收集的产物的质量, W_1 为反应时加入的棕榈酸质量。

(b) 产物选择性Selectivity (S):

$$S\% = (W_{C_n} / W_{\text{product}}) \times 100\% \quad (3)$$

其中, C_n 为不同碳原子数的烷烃, W_{C_n} 为其质量。

(c) 棕榈酸转化率Conversion (C):

$$C\% = [(C_1 - C_2) / C_1] \times 100\% \quad (4)$$

其中, C_1 和 C_2 分别为原料和产物中棕榈酸的含量。

$$\text{收率(\%)} = \text{转化率} \times \text{选择性} \quad (5)$$

2 结果与讨论

2.1 催化剂活性评价

催化剂的脱氧性能测试结果如图2所示, 对于Ni/SiO₂催化剂, 随着反应进行, 十六醇的收率持续增加为26.6%, 10 h后棕榈酸转化率和十五烷选择性分别为55.9%和3.5%; 对于Ni/CeO₂-SiO₂催化

剂, 十六醇的收率在反应进行4 h达最大值, 10 h后棕榈酸转化率为99.2%, 十五烷(生物燃料)的收率为55.7%; 对于Ni/CeO₂催化剂, 十六醇的收率在反应进行2 h达最大值, 棕榈酸转化率为98.7%, 十五烷的收率高达93.6%。活性实验结果表明, Ni/CeO₂催化剂脱氧性能最佳, 获得最高的棕榈酸转化率和生物燃料收率。

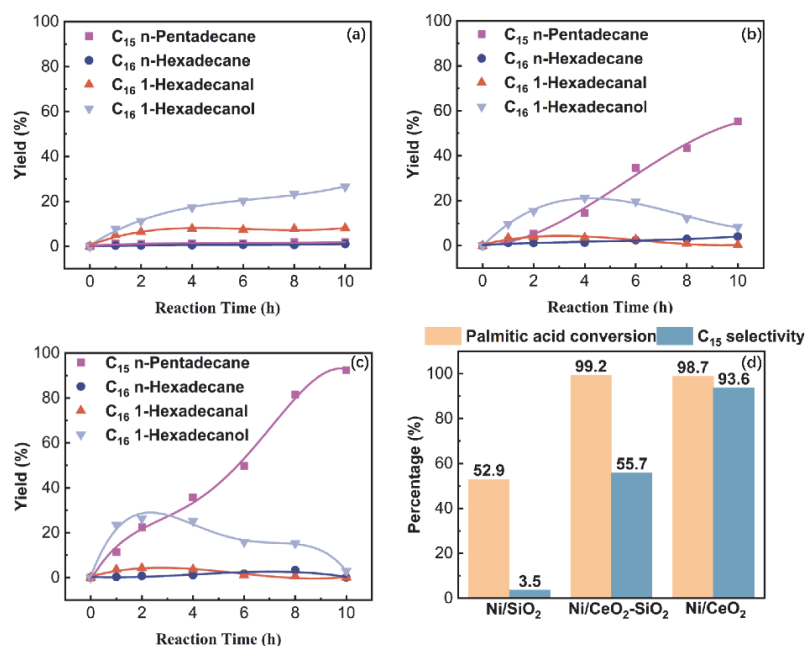


图2 (a) Ni/SiO₂, (b) Ni/CeO₂-SiO₂和(c) Ni/CeO₂催化剂反应过程中产物的收率及 (d) 不同催化剂上反应10 h后棕榈酸的转化率和十五烷的选择性

2.2 催化剂物相分析

为研究催化剂的晶相结构及晶粒尺寸大小, 对三种催化剂进行了反应前后的XRD表征, 结果如图3所示。对于Ni/SiO₂催化剂, 在44.6°、51.9°和76.3°处的衍射峰归属为金属Ni(PDF#87-0712)。对于Ni/CeO₂-SiO₂催化剂, 观测到CeO₂和SiO₂载体的特征衍射峰, 但没有观测到Ni的晶相衍射峰, 归因于Ni与CeO₂的金属-载体相互作用强于SiO₂, 金属Ni更容易落位在CeO₂载体上, 导致高分散Ni形成^[15,16]。对于Ni/CeO₂催化剂, 位于28.7°、33.2°、47.3°、56.3°、59.2°、69.7°、76.8°、79.3°和88.4°处的衍射峰归属为面心立方结构的萤石型CeO₂ (PDF#34-0394), 也没检测到Ni的晶相衍射峰。反应后催化剂的XRD没有明显变化, 在Ni/CeO₂-SiO₂和Ni/CeO₂催化剂上仍然没有检测到Ni的晶相衍射峰。

2.3 X射线光电子能谱(XPS)

对三种催化剂进行了X射线光电子能谱表征, 结果如图4所示。在图4(a)中, 对于Ni/SiO₂催化剂, 处于532.5 eV的峰归属于SiO₂载体的晶格氧^[17]。对于Ni/CeO₂催化剂, 处于530.1和528.5 eV的峰分别归属于表面吸附氧(O_{sur})和CeO₂的晶格氧(O_L)^[18]。对于Ni/CeO₂-SiO₂催化剂, 处于530.4、529.2和532.5 eV的峰分别归属于CeO₂载体的表面吸附氧、CeO₂载体的晶格氧和SiO₂载体的晶格氧^[17-19]。

在图4(b)中, Ni/CeO₂和Ni/CeO₂-SiO₂催化剂的Ce 3d谱图均显示出8个峰, 峰归属表明Ce³⁺和Ce⁴⁺共存, 具有可逆的氧化还原能力^[15]。对于Ni/CeO₂催化剂, Ce 3d_{5/2}区域包含v(881.4 eV)、v'(882.6 eV)、v''(888.1 eV)和v'''(897.4 eV), Ce 3d_{3/2}区域包含u(900.0 eV)、u'(901.6 eV)、u''(906.8 eV)和u'''(915.9 eV)。对于Ni/CeO₂-SiO₂催化剂, Ce 3d_{5/2}区域包含v(882.1 eV)、v'(883.1 eV)、v''(888.8 eV)和v'''(898.1 eV), Ce 3d_{3/2}区域包含u(900.6 eV)、u'(902.1 eV)、u''(907.4 eV)和u'''(915.9 eV)。其中, v'和u'代表Ce³⁺物种, 其他特征峰代表Ce⁴⁺物种的存在^[20-22]。

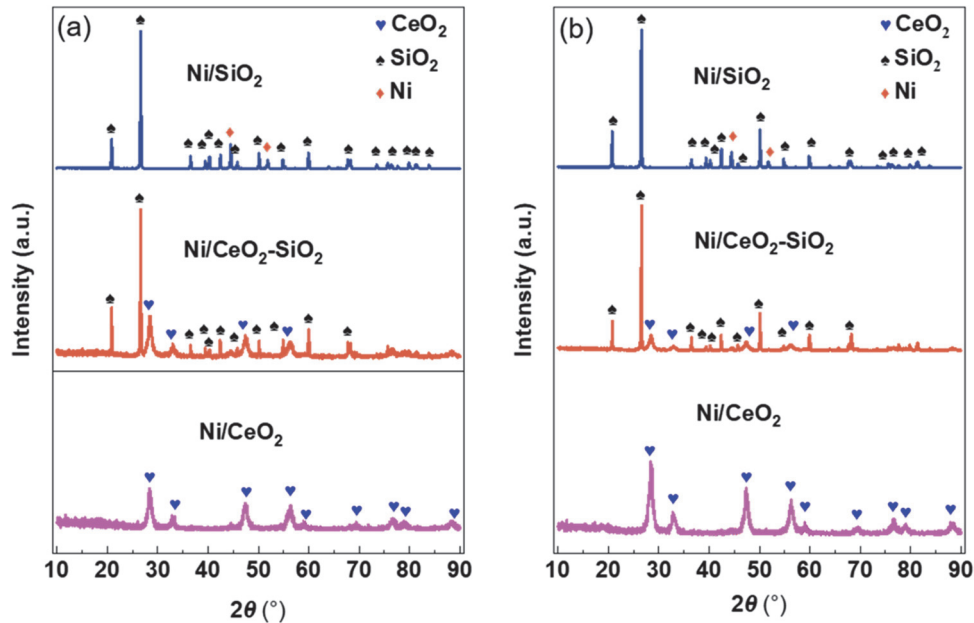
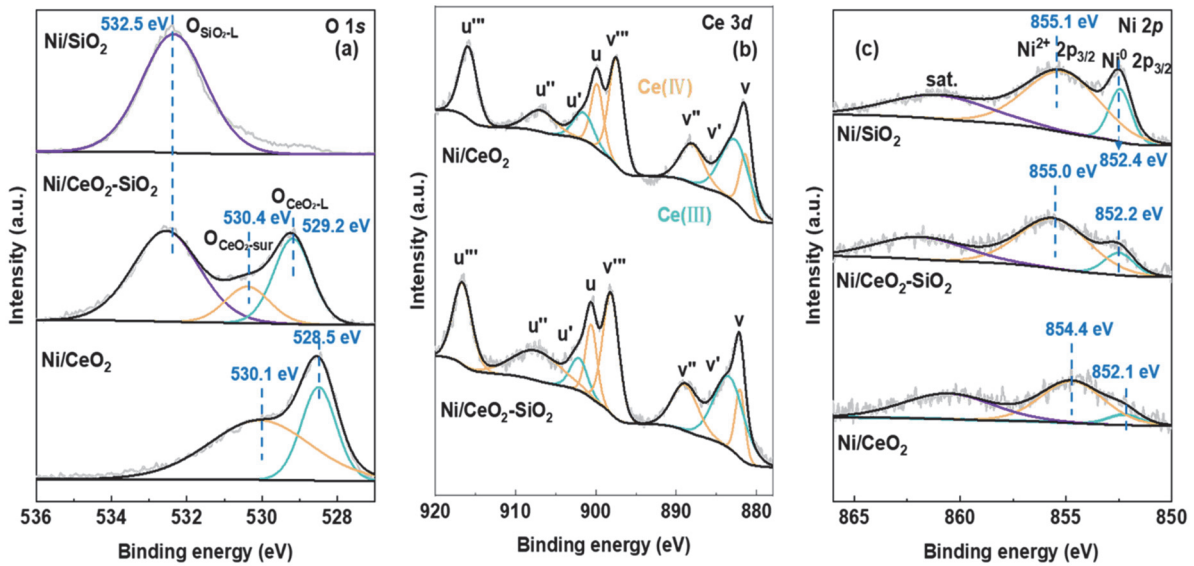


图3 不同催化剂(a)反应前和(b)反应后的XRD谱图


 图4 不同催化剂的(a) O 1s, (b) Ce 3d和(c) Ni 2p_{3/2}的XPS谱图

在图4(c)中, 三种催化剂的Ni 2p_{3/2}谱图均显示出3个特征峰。对于Ni/SiO₂催化剂, Ni⁰和Ni²⁺的Ni 2p_{3/2}峰分别处于852.4和855.1 eV^[23,24]。对于Ni/CeO₂催化剂, Ni⁰和Ni²⁺的Ni 2p_{3/2}峰分别处于852.1和854.4 eV^[23,24]。对于Ni/CeO₂-SiO₂催化剂, Ni⁰和Ni²⁺的Ni 2p_{3/2}峰分别处于852.2和855.0 eV。由于Ni与CeO₂载体的强相互作用, 导致Ni/CeO₂和Ni/CeO₂-SiO₂催化剂的Ni⁰ 2p_{3/2}的结合能略低于催化剂Ni/SiO₂ (852.4–852.6 eV)^[23]。

表1为根据XPS峰面积计算得到的催化剂表面元素含量。由表可得, 在Ni/SiO₂催化剂上, Ni的质量百分比最大。据文献报道Ce³⁺物种的存在增强了储存和释放氧的能力^[15], 也是氧空位存在的标志。Ce³⁺浓度可以根据峰面积 $C_{Ce^{3+}}/(C_{Ce^{3+}} + C_{Ce^{4+}})$ 计算而得。在Ni/CeO₂催化剂上的 $C_{Ce^{3+}}/(C_{Ce^{3+}} + C_{Ce^{4+}})$ 值远大于Ni/CeO₂-SiO₂上的, 证明Ni/CeO₂催化剂具有更加丰富的氧空位。此外, Ni⁰的含量顺序为:

$\text{Ni}/\text{SiO}_2 > \text{Ni}/\text{CeO}_2\text{-SiO}_2 > \text{Ni}/\text{CeO}_2$ 。该结果归因于 Ni/CeO_2 催化剂上 Ni 颗粒尺寸小，分散度高，易被氧化，导致钝化后 Ni^0 含量减少。结合上述结果可以推测由于 CeO_2 载体的氧空位浓度大，导致 Ni 颗粒尺寸小且分散度高，容易被氧化，与我们先前报道的结果一致^[14]。

表1 不同催化剂表面元素含量

Catalyst	$C_{\text{Ce}^{3+}}/(C_{\text{Ce}^{3+}} + C_{\text{Ce}^{4+}})$	$O_{\text{sur}}/(O_{\text{sur}} + O_{\text{L}})$	Ni^0 2p _{3/2} (eV)	$\text{Ni}^0/(\text{Ni}^0 + \text{Ni}^{2+})$ (%)
Ni/SiO_2	–	–	852.4	13.72
$\text{Ni}/\text{CeO}_2\text{-SiO}_2$	26.04	16.47	852.2	5.50
Ni/CeO_2	28.71	60.72	852.1	2.62

$C_{\text{Ce}^{3+}}$ -三价铈的表面浓度； $C_{\text{Ce}^{4+}}$ -四价铈的表面浓度

2.4 透射电子显微镜(TEM)

为研究催化剂的形貌特征以及 Ni 颗粒尺寸和分散情况，对三种催化剂进行了透射电子显微镜表征，结果如图5所示。对于反应前后的 Ni/SiO_2 催化剂， Ni 颗粒尺寸统计分别为 (17.3 ± 7.2) 和 (63.2 ± 42.5) nm。同时，观察到 Ni 颗粒在 SiO_2 载体表面呈现大颗粒且不均匀分散，见图5(a)和图5(d)。对于反应前后 $\text{Ni}/\text{CeO}_2\text{-SiO}_2$ 催化剂， CeO_2 载体直径统计分别为 (8.4 ± 2.0) 和 (6.2 ± 1.6) nm， CeO_2 载体不均匀分散于 SiO_2 载体上，且反应后 CeO_2 载体严重聚集，见图5(b)和5(e)。对于反应前后的 Ni/CeO_2 催化剂， CeO_2 载体呈棒状，直径统计分别为 (7.5 ± 1.3) 和 (7.1 ± 2.1) nm，见图5(c)和5(f)。TEM结果与XRD结果一致。

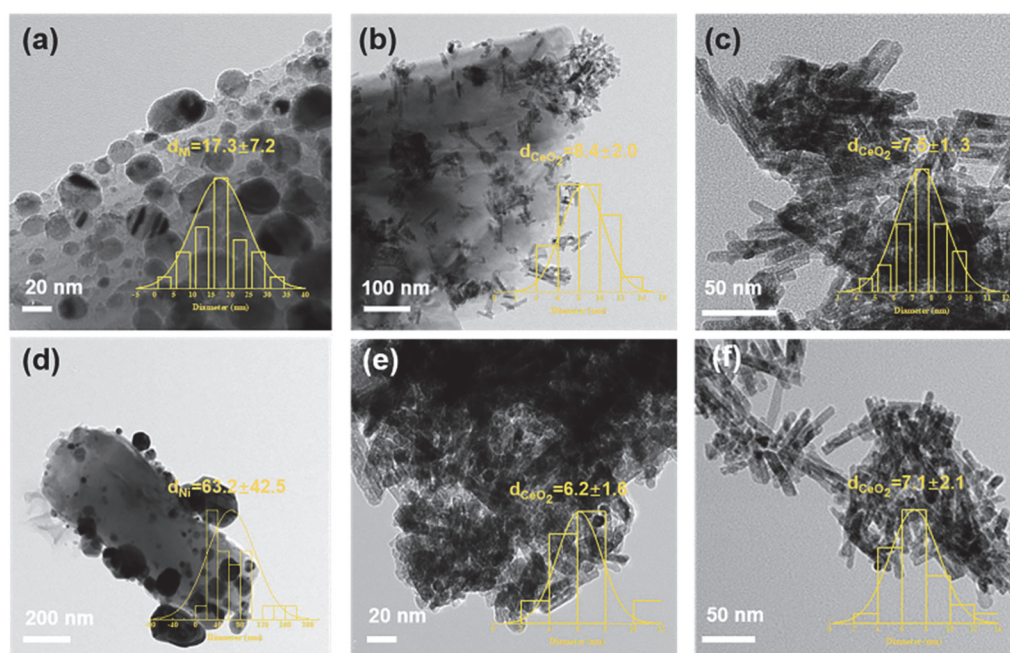


图5 新鲜催化剂(a) Ni/SiO_2 , (b) $\text{Ni}/\text{CeO}_2\text{-SiO}_2$, (c) Ni/CeO_2 及反应后催化剂(d) $\text{Ni}/\text{SiO}_2\text{-used}$, (e) $\text{Ni}/\text{CeO}_2\text{-SiO}_2\text{-used}$, (f) $\text{Ni}/\text{CeO}_2\text{-used}$ 的TEM图像

结合催化剂表征结果和活性结果可得： Ni/CeO_2 催化剂由于载体具有丰富的氧空位，导致 Ni 颗粒尺寸小、分散度高，活性结果明显优于 $\text{Ni}/\text{CeO}_2\text{-SiO}_2$ 和 Ni/SiO_2 催化剂，具有高的棕榈酸转化率及较高的生物燃料(十五烷)收率。

3 实验教学的组织和实施

本实验是化学学科综合性实验, 涉及化学合成与材料表征等多个环节, 建议为完成了四大化学基础课程后的本科高年级开设, 具体的组织和实施如下^[25]:

(1) 实验准备阶段, 要求学生进行文献调研, 了解生物燃料的发展现状及意义, 了解大型仪器的基本原理及操作注意事项, 并根据实验讲义进行预习。

(2) 实验进行阶段, 指导教师向学生详细讲解和实验有关的基础理论知识及实验操作注意事项等。具体实验过程分三个阶段: 第一阶段完成催化剂的合成制备, 该部分实验操作比较简单, 但合成时间较长, 前驱体空气中干燥和催化剂还原后的钝化处理可以夜里进行(该部分可不算入学时); 第二阶段完成材料的表征, 以及对实验结果开展讨论分析; 第三阶段完成催化剂性能评价实验, 即棕榈酸催化转化实验。本综合实验步骤较多, 建议安排在实验教学周开展, 涉及的仪器表征实验具有一定的难度, 部分实验可穿插及分工进行。建议分组进行实验, 每组同学只负责制备一种催化剂及其对应的表征和评价, 每组2-4名同学, 这也能很好地培养学生协作完成课题的能力。不同实验组间对比不同催化剂作用下棕榈酸的转化率和产物选择性的不同, 以及催化剂物理化学性质的不同, 并讨论影响催化剂活性的因素及优化策略。要求学生独立完成实验报告, 对实验结果进行处理和分析, 结合催化剂表征结果和活性结果, 对催化剂的构效关系有初步认识。本论文的结果及表征部分, 供老师和同学们参考。

(3) 成绩考核: 实验预习情况、实验过程中的表现(实验操作技能、实验观察能力、分析问题和解决问题的能力等)和撰写的实验报告等纳入考核成绩。

4 实验过程中的注意事项

此综合实验包括Ni基催化材料的合成及结构表征, XRD、XPS、TEM及产物分析等内容, 为保障实验的顺利进行, 实验过程中需要注意以下事项: (1) 反应釜的使用和注意事项指导教师要进行示范和讲授, 如反应釜内衬最多能盛放的液体体积等; (2) 棕榈酸脱氧转化为生物燃料活性实验是教学重点。在实验之前, 指导教师要充分讲解实验原理及注意事项, 在实验操作过程中实时观察辅助讲解和指导。(3) 大型仪器的操作和使用也是教学的重点和难点。指导教师及操作教师要仔细耐心地讲解XRD、XPS和TEM等仪器的原理、注意事项、测试结果的数据处理方法及分析; 大型仪器由专门的测试教师进行操作并讲解。

5 结语

该实验是针对目前本科实验教学中新型纳米材料在新能源转化方面内容不足做的补充, 培养了学生合成制备材料的能力; 该实验融入了当前绿色化学发展的前沿领域知识, 开阔了学生的学术视野, 向学生展示了如何由生物质原料获得生物燃料的过程, 提升他们对化学学科的热忱。此外, 本实验涉及到XRD、XPS、TEM等多种材料表征的手段, 这有助于深入理解材料的结构与物理性质间的关系, 可以扩展学生的学科思维, 全面提升学生的综合科研素养, 使其在掌握常见的定性和定量分析手段之外, 了解更多的先进分析手段和分析方法, 并培养学生严谨的科学态度, 求真务实的学习作风, 为学生进一步深造打好坚实的实验动手能力和分析解决问题的能力^[26]。

参 考 文 献

- [1] 陈彬, 吴艺铃, 黄加乐, 李清彪, 詹国武. *中国科学: 化学*, **2023**, 53 (8), 1494.
- [2] Gosselink, R. W.; Hollak, S. A. W.; Chang, S. W.; Haveren, J. V.; Jong, K. P. D.; Bitter, J. H.; Es, D. S. V. *Chem. Sus. Chem.* **2013**, 6, 1576.
- [3] Hermida, L.; Abdullah, A. Z.; Mohamed, A. R. *Renew. Sust. Energy Rev.* **2015**, 42, 1223.
- [4] Phichitsurathaworn, P.; Choojun, K.; Poo-arporn, Y.; Sooknoi, T. *Appl. Catal. A: Gen.* **2020**, 602, 117644.

- [5] Remón, J.; Casales, M.; Gracia, J.; Callén, M. S.; Pinilla, J. L.; Suelves, I. *Chem. Eng. J.* **2021**, 405, 126705.
- [6] Sushkevich, V. L.; Palagin, D.; Ranocchiari, M.; Van bokhoven, J. A. *Science*, **2017**, 356, 523.
- [7] Wang, Z. J.; Chang, H. H.; Zhang, J.; Sun, Z. H.; Wu, Y. L.; Liu, Y. M.; Zhu, Y. F.; He, H. Y.; Cao, Y.; Bao, X. H. *Chem. Commun.* **2022**, 58 (23), 3779.
- [8] Li, B.; Zhang, B.; Guan, Q.; Chen, S.; Ning, P. *Int. J. Hydrog. Energy* **2018**, 43, 19010.
- [9] Fu, L.; Li, Y.; Cui, H.; Ba, W.; Liu, Y. *Appl. Catal. A: Gen.* **2021**, 623, 118258.
- [10] Yan, C.; Li, H.; Ye, Y.; Wu, H.; Cai, F.; Si, R.; Xiao, J.; Miao, S.; Xie, S.; Yang, F.; *et al.* *Energy Environ. Sci.* **2018**, 11, 1204.
- [11] Ni, Z.; Djitchou, X.; Gao, X.; Wang, J.; Liu, H.; Zhang, Q. *Sci. Rep.* **2022**, 12, 5344.
- [12] Mai, H. X.; Sun, L. D.; Zhang, Y. W.; Si, R.; Feng, W.; Zhang, H. P.; Liu, H. C.; Yan, C. H. *J. Phys. Chem. B* **2005**, 109, 24380.
- [13] Zhang, H.; Estudillo-Wong, L. A.; Gao, Y.; Feng, Y.; Alonso-Vante, N. *J. Energy Chem.* **2021**, 59, 615.
- [14] Zeng, Y.; Wang, H.; Yang, H.; Juan, C.; Li, D.; Wen, X.; Zhang, F.; Zhou, J.; Peng, C.; Hu, C. *Chin. J. Catal.* **2023**, 47, 229.
- [15] Gao, S.; Li, Y.; Guo, W.; Ding, X.; Zheng, L.; Wu, L.; Yan, H.; Wang, Y. *Mol. Catal.* **2022**, 533, 112766.
- [16] Jomjaree, T.; Sintuya, P.; Srifa, A.; Koo-amornpattana, W.; Kiatphuengporn, S.; Assabumrungrat, S.; Sudoh, M.; Watanabe, R.; Fukuhara, C.; Ratchahat, S. *Catal. Today* **2021**, 375, 234.
- [17] Hollinger, G. *Appl. Surf. Sci.* **1981**, 8 (3), 318.
- [18] Yan, X.; Hu, T.; Liu, P.; Li, S.; Zhao, B.; Zhang, Q.; Jiao, W.; Chen, S.; Wang, P.; Lu, J.; *et al.* *Appl. Catal. B: Environ.* **2019**, 246, 221.
- [19] Zhang, B.; Zhang, S.; Liu, B. *Appl. Surf. Sci.* **2020**, 529, 147068.
- [20] Zhang, Y.; Lu, J.; Zhang, L.; Fu, T.; Zhang, J.; Zhu, X.; Gao, X.; He, D.; Luo, Y.; Dionysiou, D. D.; *et al.* *Appl. Catal. B: Environ.* **2022**, 309, 121249.
- [21] Zhang, Z.; Li, J.; Gao, W.; Ma, Y.; Qu, Y. *J. Mater. Chem. A* **2015**, 3 (35), 18074.
- [22] Zhang, L. J.; Chen, R. H.; Tu, Y.; Gong, X. Y.; Cao, X.; Xu, Q.; Li, Y.; Ye, B. J.; Ye, Y. F.; Zhu, J. F. *ACS Catal.* **2023**, 13 (4), 2202.
- [23] Cheng, Z.; Shan, H.; Sun, Y.; Zhang, L.; Jiang, H.; Li, C. *Appl. Surf. Sci.* **2020**, 513, 145766.
- [24] Li, M.; Amari, H.; van Veen, A. C. *Appl. Catal. B: Environ.* **2018**, 239, 27.
- [25] 王秀芳, 赵东林, 张克华, 宋小杰. *大学化学*, **2024**, 39 (4), 157.
- [26] 蒋海英, 穆玥如, 张媛媛. *大学化学*, **2023**, 38 (11), 206.