

配位环境可调的 Cu 单原子的合成及催化加氢性能研究^{*}

李玲玲^{a,b} 刘宇^{a,b} 宋术岩^{*,a,b} 张洪杰^{*,a,b,c}

(^a 中国科学院长春应用化学研究所 稀土资源利用国家重点实验室 长春 130022)

(^b 中国科学技术大学 应用化学与工程学院 合肥 230026)

(^c 清华大学 化学系 北京 100084)

摘要 具有可控配位环境的高催化活性和选择性的稳定单金属位点催化剂的合成仍然具有挑战性. 本工作采用阳离子交换策略合成了两种具有不同配位结构的 Cu 单原子催化材料. 该策略主要依赖于硫化物的阴离子骨架和富含 N 的聚合物壳在高温退火过程中产生大量的 S 和 N 缺陷, 精确合成了富边缘 S 和 N 双修饰的单金属 Cu 位点催化材料. 在这两种材料, 一种 Cu 单原子具有硫(S)、氮(N)双配位, 一种 Cu 单原子只有单一的 S 配位. Cu 中心原子的第一壳层配位数为 4, Cu-S/N-C 的结构为 Cu-S₁N₃, Cu-S-C 的结构为 Cu-S₄. 实验表明, S、N 双修饰的 Cu 单原子材料在室温下催化硝基苯加氢过程中表现出较高活性. 反应 20 min 后, 在 Cu-S/N-C 催化下, 硝基苯加氢转化率达到 100%, 循环使用 5 次后活性未见显著下降. 该发现为调节中心金属配位环境以提高单原子催化材料的性能提供了一种可行的方法.

关键词 单原子催化材料; 铜掺杂碳材料; 催化加氢; 非均相催化

Synthesis of Cu Single Atom with Adjustable Coordination Environment and Its Catalytic Hydrogenation Performance^{*}

Li, Lingling^{a,b} Liu, Yu^{a,b} Song, Shuyan^{*,a,b} Zhang, Hongjie^{*,a,b,c}

(^a State Key Laboratory of Rare Earth Resources Utilization, Changchun Institute of Applied Chemistry, Chinese Academy of Sciences, Changchun 130022, China)

(^b School of Applied Chemistry and Engineering, University of Science and Technology of China, Hefei 230026, China)

(^c Department of Chemistry, Tsinghua University, Beijing 100084, China)

Abstract The synthesis of stable single-metal site catalysts with high catalytic activity and selectivity with a controllable coordination environment is still challenging. Due to the different electronegativity of different coordination atoms (N, P, S, etc.), adjusting the coordination atom type of the active metal center is an effective and wise strategy to break the symmetry of the electron density. We adopted a cation exchange strategy to synthesize two Cu single-atom catalytic materials with different coordination structures. This strategy can change the coordination environment of Cu single atom by changing the different organics wrapped around Cu-CdS. This strategy mainly relies on the anion skeleton of sulfide and the N-rich polymer shell to produce a large number of S and N defects during the high-temperature annealing process, and the precise synthesis of a single-metal Cu site catalyst material with rich edge S and N double modification. In these two materials, one single Cu atom has double coordination of sulfur (S) and nitrogen (N), and the other single Cu atom has only a single S coordination. The first shell coordination number of Cu central atom is 4, the structure of Cu-S/N-C is Cu-S₁N₃, and the structure of Cu-S-C is Cu-S₄. The results show that the catalytic performance of Cu-S/N-C in the hydrogenation of nitrobenzene compounds is much better than that of Cu-S-C, that is, the Cu monoatomic materials with S and N double-modified metal sites has better hydrogenation activity than single S-modified metal sites. After 20 min of reaction, under the catalysis of Cu-S/N-C, the conversion rate of nitrobenzene reached 100%, and the activity did not decrease significantly after being recycled for 5 times. It shows that the Cu-S/N-C catalytic material with a single-atom structure we synthesized has good stability. This discovery not only provides a feasible method for adjusting the coordination environment of the central metal to improve the performance of single-atom catalytic materials, but also provides an understanding of the catalytic performance of heteroatom modification.

Keywords single-atom catalytic material; copper-doped carbon material; catalytic hydrogenation; heterogeneous catalysis

^{*}Dedicated to the 10th anniversary of the Youth Innovation Promotion Association, CAS.

* E-mail: songsy@ciac.ac.cn; hongjie@ciac.ac.cn; Tel.: 0431-85262127; Fax: 0431-85698041

Received October 20, 2021; published December 6, 2021.

Project supported by the National Science and Technology Major Project (No. 2020YFE0204500) and National Natural Science Foundation of China (Nos. 21771173, 22020102003 and 22025506).

^{*} 庆祝中国科学院青年创新促进会十年华诞.

项目受科技部重点研发计划(No. 2020YFE0204500)和国家自然科学基金(Nos. 21771173, 22020102003, 22025506)资助.

1 引言

在单原子催化材料中,金属原子一个个孤立地生长在载体上面,每一个单独的原子之间没有任何的相互作用.而当粒子分散度达到原子级时,会引起很多新的特征(如量子尺寸效应、表面自由能急剧增大、配位环境不饱和以及金属-载体强相互作用等),这些特性使得单原子催化材料在多相催化中具有优越的催化性能^[1-3].由于金属原子普遍存在聚集的趋势,因此,该领域最关键的挑战是探索一种有效的方法来牢固地锚定金属单原子,从而为所需的催化反应形成高度稳定和反应性的催化活性中心^[4].与贵金属单原子催化材料(如金、铂、铱、钯等)相比^[5-8],非贵金属催化材料以其丰富的储量,便宜的价格,大大降低了成本^[9].其中,铜单原子催化材料在温和条件下表现出很高的催化性能,被认为是最有前途的替代品之一^[10-12],因而得到了越来越多的关注.

对于具体的催化反应,单原子配位环境的不同往往会产生巨大的催化差异.大量研究表明,通过调整单原子与载体的配位空间结构可以有效提高单原子催化材料的催化性能.单原子配位结构的确定性使得单原子能够在多相催化领域具有巨大潜力,是连接材料结构与性能之间关系的重要桥梁^[13-16].有研究表明,富边缘 S 和 N 杂原子的碳载体,可以高效捕获金属原子,并形成金属-载体强相互作用,以确保单个金属位点的稳定性和均匀性^[11].

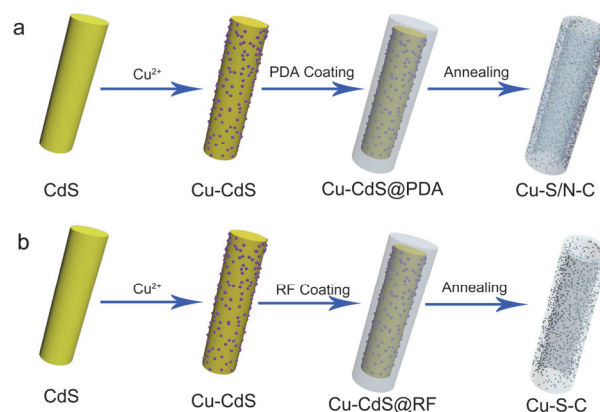
为了更好地研究单原子在不同配位环境下对催化性能的影响,我们合成的单原子材料需要满足以下几点:(1)具有不同配位环境以外,其他结构相同的单原子材料.(2)单原子合成过程除了调控配位环境以外其他的都必须相同,消除合成过程造成的催化反应的差异.在过去的十年里,单原子合成方法被广泛开发出来,例如缺陷工程策略、空间限域策略、设计配位策略等^[17-20].最近的一些研究已经证明对称的平面结构导致对称的电子分布,这不利于氧化还原反应(ORR)相关物质的吸附和活化,从而导致 ORR 动力学和性能有限^[21].由于不同配位原子(N、P、S 等)的电负性不同,调节活性金属中心的配位原子类型是打破电子密度对称性的有效且明智的策略^[22].

为了更好地研究单原子在不同配位环境下对催化性能的影响,同时探索单原子与载体之间的相互作用,我们开发了阳离子交换策略,合成了两种具有不同配位结构的 Cu 单原子催化材料.在这两种材料,除了 Cu 单原子配位环境不同以外,其他结构都相同.在这里,我们证明了单原子 Cu 活性位点的电子密度可以通过调节配位原子类型来调节.实验结果表明,S、N 双修饰金属位点的 Cu 单原子相对于只有 S 修饰的金属位点具有更好的硝基苯加氢活性.

2 结果与讨论

2.1 Cu-S/N-C 的组成与结构分析

图式 1a 是 Cu-S/N-C 单原子催化材料的合成示意图,利用聚多巴胺(PDA)包覆之后的 Cu-CdS 纳米线,经过高温热处理后得到 Cu-S/N-C 单原子催化材料.图式 1b 是 Cu-S-C 单原子催化材料的合成示意图,利用酚醛树脂(RF)包覆 Cu-CdS 纳米线,经过高温热处理后得到 Cu-S-C 单原子催化材料(其中紫色小球代表 Cu,绿色小球代表 S,蓝色小球代表 N.)



图式 1 Cu-S/N-C (a)和 Cu-S-C (b)的合成示意图

Scheme 1 Schematic illustration of the syntheses of Cu-S/N-C (a) and Cu-S-C (b)

电感耦合等离子体分析(ICP)测试表明此时的 Cd 元素已经在高温下完全升华,说明 Cu-S/N-C 和 Cu-S-C 只剩下了 Cu、S、N 和 C 元素.这两种材料中铜元素的质量分数分别为 0.53% 和 0.35%.图 1a 和 1b 为聚多巴胺包覆的铜掺杂的硫化镉纳米线 Cu-CdS@PDA 的透射电子显微镜图像(TEM),图 1c 和 1d 图氮/硫共掺碳纳米纤维负载的铜单原子 Cu-S/N-C 的 TEM 图像.我们能够很清晰地看到这两种材料都是整体结构均一的纳米线,这种均一结构主要归因于前驱体硫化镉纳米线的完整均一.从图 1a 和 1b 看到聚多巴胺已经完全地包覆住了 Cu 掺杂的 CdS 纳米线,此时纳米线的直径在 150 nm 左右,里面的 CdS 纳米线直径在 40 nm 左右.从图 1c 和 1d 可以看出,该材料已经成为中空结构. Cu-S/N-C 的元素面扫图如图 1e 所示,C、S、N 和 Cu 均匀地分散在整个架构上.然而,能量色散仪(EDS, Energy Dispersive Spectrometer)未检测到 Cd 的信号,表明几乎所有的 Cd 物种都已经升华了.图 1f 和图 1g 为催化反应后 Cu-S/N-C 的 TEM 图像,从图中看出,反应后该材料形貌没有明显变化,表明该材料结构稳定性良好.

TEM 显示 Cu-S/N-C 的整体形貌为纳米线,粒径分布均匀,尺寸大小均匀(图 2a).图 2b 为 Cu-S/N-C 的高角环形暗场像-扫描透射电子像(HAADF-STEM),图中的亮点为 Cu 原子,表明 Cu 是以单原子的形式存在于碳

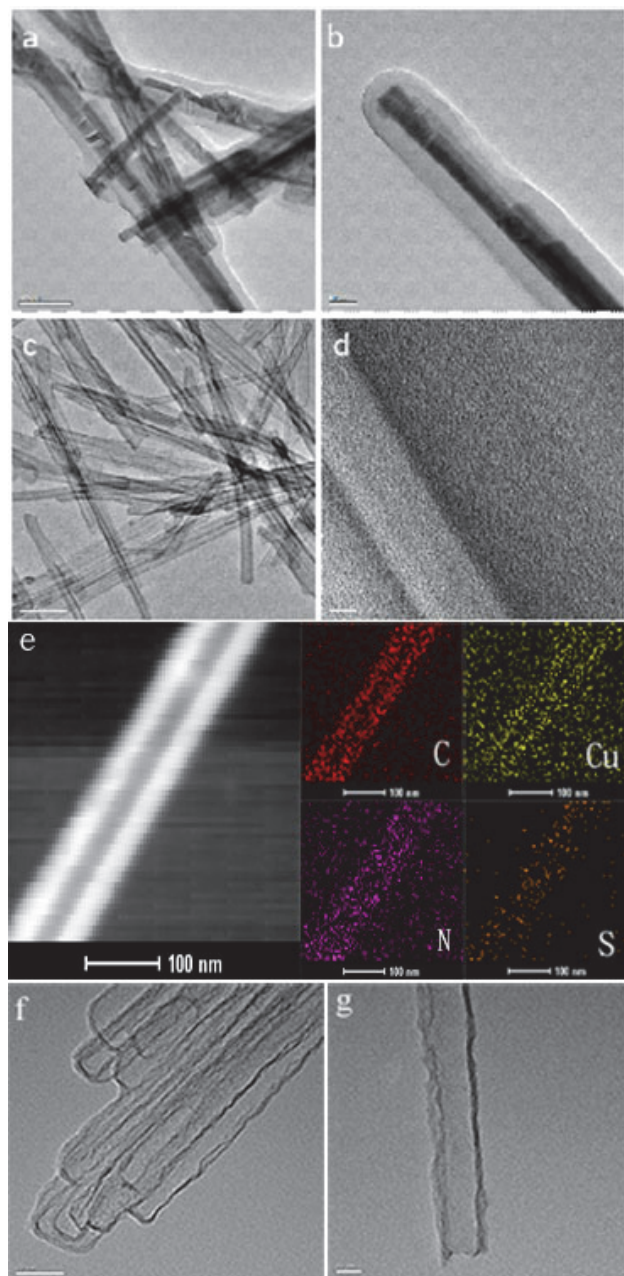


图 1 Cu-S/N-C 单原子催化合成过程表征: (a, b) 随 Cu-CdS@PDA 放大倍数增加的 TEM 图像; (c, d) 随 Cu-S/N-C 放大倍数增加的 TEM 图像; (e) Cu-S/N-C 的 EDS 元素映射图像; (f, g) 催化反应后 Cu-S/N-C 放大倍数增加的 TEM 图像

Figure 1 Characterization of synthesis process of Cu-S/N-C single atom catalysis: (a, b) TEM images with increasing magnification of Cu-CdS@PDA; (c, d) TEM images with increasing magnification of Cu-S/N-C; (e) EDS elemental mapping images of Cu-S/N-C; (f, g) TEM images of Cu-S/N-C with increased magnification after catalytic reaction

载体上, 同时可以明显地观察到载体的表面是没有纳米团簇和纳米粒子的存在. X-射线粉末衍射(XRD)图(图 2c)可以发现 Cu-S/N-C 中几乎没有 CdS 峰的存在, 说明在高温下热处理之后 CdS 已经被完全破坏, Cd 在高温的环境下基本完全蒸发. 对比 Cu-S/N-C 催化硝基苯加氢前后 XRD 发现, 反应后 XRD 图谱几乎没有变化, 说明

该催化材料具有很好的稳定性.

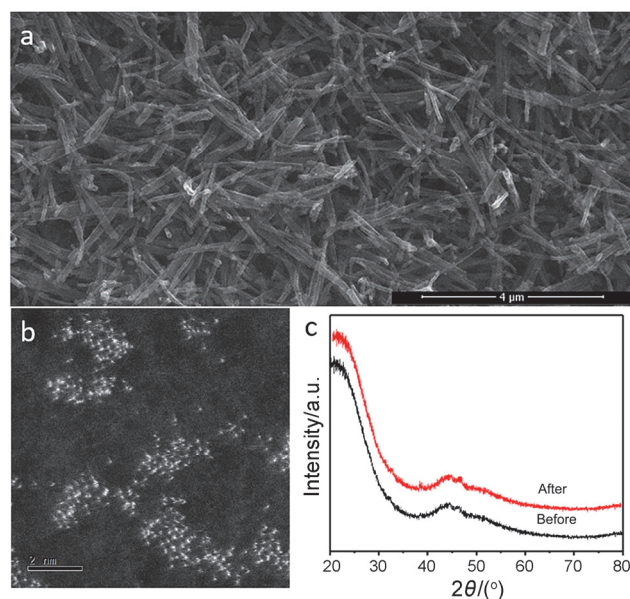


图 2 Cu-S/N-C 单原子催化材料的详细表征: (a) Cu-S/N-C 的 TEM 图; (b) Cu-S/N-C 的 HAADF-STEM 图像; (c) Cu-S/N-C 的 XRD 图

Figure 2 Detailed characterization of Cu-S/N-C single atom catalysis materials: (a) TEM image of Cu-S/N-C; (b) HAADF-STEM image of Cu-S/N-C; (c) XRD patterns of Cu-S/N-C

为了探究 Cu-S/N-C 中表面的 Cu、S 元素的表面电子状态, 对 Cu-S/N-C 催化材料进行了 X 射线光电子能谱(XPS)表征. 图 3a 显示 Cu-S/N-C 的表面存在着 C、S、N、Cu 和 O 五种元素. 对于图 3b 中 S 2p 的 XPS 光谱, 前两个峰分配给噻吩 S (S 2p_{3/2} 在 164.0 eV, S 2p_{1/2} 在 165.1 eV), 位于 168.3 eV 的 S 是由于存在氧化的 S 物质 (-C-SO_x-C-)引起的^[23]. 这些掺杂的杂原子(N 和 S)可以有效地引入大量的碳缺陷^[24]. 图 3c 显示了 Cu-S/N-C 的 Cu 2p_{3/2} 峰, 其中 Cu⁰ 位于 932.4 eV, Cu²⁺ 位于 934.6 eV^[25], 该结果表明 Cu-S/N-C 中 Cu 物种的离子价态为 Cu^{δ+} (0 < δ < 2).

同步辐射(X 射线吸收精细结构(EXAFS)和 X 射线吸收近边结构(XANES))用于研究 Cu-S/N-C 中电子与原子之间的相互作用. 在图 4a 中, 样品 Cu-S/N-C 经过傅里叶变换之后所得到的数据有两个明显峰的出现, 包括 0.153 nm 和 0.184 nm, 0.153 nm 我们认为是 Cu-N 配位的散射, 而发现的在 0.184 nm 出现的通过傅里叶变换之后得到的峰, 我们认为主要是 Cu-S 配位的散射, 这表明了 Cu-S 键的形成. 而与 Cu 箔相比, 并没有 Cu-Cu 键的出现, 我们认为这是因为 Cu 在 Cu-S/N-C 催化材料中是以单原子的形式存在的, 并没有 Cu 的小纳米团簇和纳米粒子的存在. 图 4b 展示了铜 K-edge 的结构, 由拟合的结果可知, Cu-S/N-C 和 Cu-S-C 中的 Cu 中心原子的第一壳层配位数为 4, 此外我们根据文献描述的 Cu-S₁N₃、Cu-S₂N₂ 和 Cu-S₃N₁ 的 EXAFS, 可以判断出 Cu-S/N-C 的

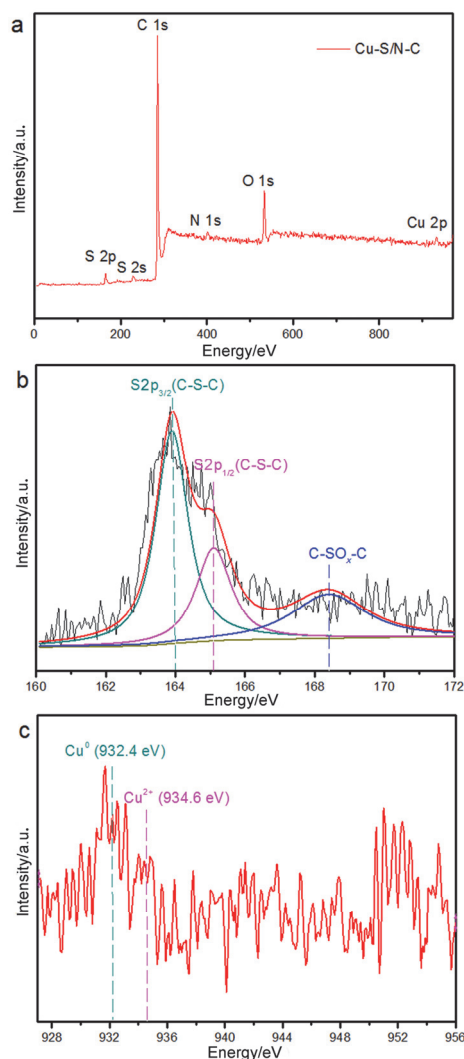


图3 (a) Cu-S/N-C 的 XPS 图; (b) Cu-S/N-C 中 S 的 2p 谱图; (c) Cu-S/N-C 中 Cu 的 2p 谱图

Figure 3 (a) XPS spectra of Cu-S/N-C; (b) S 2p spectra of Cu-S/N-C; (c) Cu 2p spectra of Cu-S/N-C

结构为 $\text{Cu-S}_1\text{N}_3$, Cu-S-C 的结构为 Cu-S_4 . 表明拟合的数据和实验结构类似. 同时我们也对 Cu-S_4 和实验 Cu-S-C 的光谱去进行拟合, 并对 Cu-S-C 的 XANES 和 Cu_2S 进行了对比, 曲线有很大的差异, 说明样品中并没有 Cu_2S 的存在^[26-28].

2.2 催化性能测试

我们研究了 Cu-S/N-C 催化材料在硝基苯加氢制苯胺的催化性能, 并与 Cu-S-C 进行了对比讨论(该反应以异丙醇为溶剂, 在 60 °C, 5 MPa 的 H_2 气氛中进行). 结果如图 5a 所示, 反应 20 min 后, 在 Cu-S/N-C 催化下, 苯胺产率为 100%, 而在 Cu-S-C 的催化下, 苯胺产率仅为 48%, 甚至反应 1 h 后, 产率才达到 80% 左右. 图 5b 展示了 Cu-S/N-C 对于硝基苯催化加氢的稳定性测试. 经过五次催化过程 Cu-S/N-C 始终保持很高的催化性能(反应时间 30 min), 说明了我们合成的具有单原子结构的

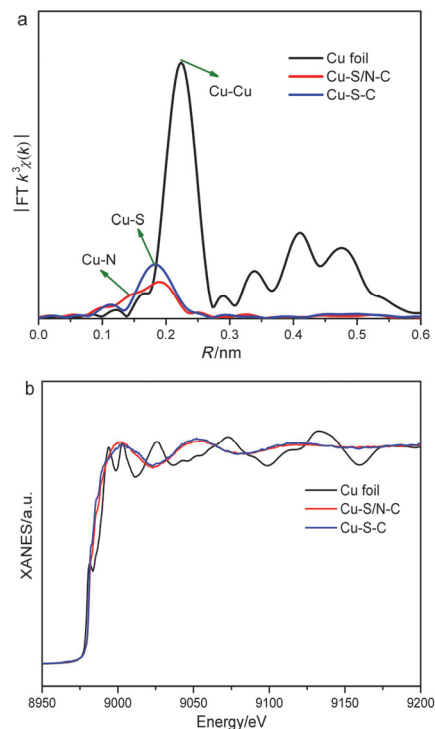


图4 Cu-S/N-C 和 Cu-S-C 的 Cu K-edge XAFS 表征: (a) EXAFS 光谱的傅立叶变换(FT) k^3 加权 $\chi(k)$ 函数; (b) Cu K-edge XANES 光谱

Figure 4 The Cu K-edge XAFS characterization of Cu-S/N-C and Cu-S-C: (a) Fourier transformed (FT) k^3 -weighted $\chi(k)$ -function of the EXAFS spectra; (b) Cu K-edge XANES spectra

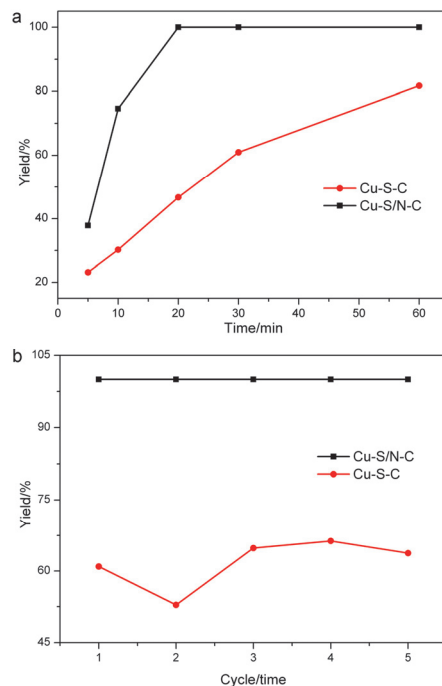


图5 单原子催化材料 Cu-S/N-C 和 Cu-S-C 的催化表征: (a) Cu-S/N-C 和 Cu-S-C 的硝基苯加氢性能; (b) Cu-S/N-C 和 Cu-S-C 的循环催化性能

Figure 5 The catalytic characterization of single atom catalyst Cu-S/N-C and Cu-S-C: (a) the performance of nitrobenzene hydrogenation of Cu-S/N-C and Cu-S-C; (b) cyclic catalytic performance of Cu-S/N-C and Cu-S-C

Cu-S/N-C 催化材料具有很好的稳定性. 实验结果表明, 精确获得的 S、N 双修饰金属位点的 Cu 单原子相对于单个 S 修饰金属位点具有更好的硝基苯催化加氢活性和稳定性.

XANES 和 EXAFS 表明, 优异的催化活性源于碳基体中不对称 Cu-S₁N₃ 原子界面的形成. 由于 S 的电负性小于 N, 因此 Cu-S₁N₃ 中心比 Cu-S₄ 中心具有更多的正电荷. 理论分析也表明, 在 Cu-S₁N₃ 中, 中心原子的排列和电子密度分布得到了优化^[26]. 这些电荷密度的差异可能源于金属原子在特定配位环境中的不同给电子能力, 这会影响反应中间体的吸附或活化^[26]. 根据 Sabatier 原理, 催化材料之所以能够改变化学反应的速率是因为催化材料积极地参与它所催化的反应, 与反应物生成不稳定的中间化合物, 而后变为产物, 所以最佳的催化材料不应太强或太弱地结合反应中间体^[29]. 在加氢还原反应中, 对于中间体强结合的催化材料(如 Fe-N₄ 和 Mn-N₄), 限制电位的步骤是 OH*中间体的解吸^[30-31]. 而对于弱结合中间体的催化剂(如 Co-N₄ 和 Ni-N₄), 电位限制步骤是吸附 OOH*中间体^[10,32-33]. 然而 Cu-S₄ 中的 Cu 原子与加氢中间体结合太弱^[34], 不利于反应中间体的吸附. 由于 N 配位的引入, Cu-S₁N₃ 中的 Cu 原子比 Cu-S₄ 中的占据 d_{x²-y²} 轨道的电子更多, Cu 的 d_{x²-y²} 轨道贡献的额外 π 键, 增强了加氢反应中间体的弱键合, 从而提高了 Cu 中心的加氢性能. 因此, 我们证明在碳基体中形成不对称的 Cu-S₁N₃ 原子界面有利于提高催化剂的加氢活性, 这与实验结果一致.

3 结论

采用阳离子交换策略, 开发了一种单原子周围结构可控的 Cu 单原子催化材料的合成方法. 该方法利用 CdS 纳米线作为模板兼顾硫源, 分别以聚多巴胺和酚醛树脂包裹 Cu 掺杂的 CdS 纳米线, 随后通过高温热蒸发 Cd, 并确保 Cu 以单原子的形式存在, 成功合成了单原子催化材料 Cu-S/N-C 和 Cu-S-C. 合成过程中能够精确地控制 Cu 单原子在催化材料中的配位结构. 随后对于不同配位结构 Cu 单原子催化材料进行了硝基苯加氢的催化性能测试. 结果显示, Cu-S/N-C 在硝基苯类化合物加氢的催化表现上远优于 Cu-S-C, 即精确获得的 S、N 双修饰金属位点的 Cu 单原子相对于单个 S 修饰金属位点具有更好的硝基苯加氢活性. 这项工作不仅为生产稳定的单原子位点催化剂提供了思路, 还为调节中心金属配位环境以提高单原子催化材料的性能提供了一种可行的方法.

4 实验部分

4.1 试剂与仪器

氯化镉(CdCl₂, 99.99%), 氯化铜(CuCl₂, 98%)和二

乙基二硫代氨基甲酸钠三水合物(sodium diethyldithiocarbamate trihydrate, 99%)均购自 Innochem 公司; 乙二胺(ethylenediamine, 99%), 盐酸多巴胺(dopamine hydrochloride, 99%), 甲醛(HCHO, 37% (w) sol. in water)和间苯二酚(resorcinol, 97%)均购自 Alfa Aesar 公司; 氨水(NH₃·H₂O, 25%~30%)和无水乙醇(CH₃CH₂OH, 99.5%)均购自国药集团化学试剂有限公司.

X-射线粉末衍射(XRD), 德国布鲁克公司, Bruker D8 ADVANCE 型 X-射线粉末衍射仪. X-射线源为 Cu-K α 射线($\lambda=0.15418$ nm), 工作电流和电压分别为 40 mA 和 40 kV, 扫描的角度范围: $20^\circ \leq 2\theta \leq 80^\circ$, 扫描速度: $0.5^\circ/\text{min}$. 气相色谱仪(GC), 德国布鲁克公司, 氦气作为载气, 带有火焰离子检测器和 HP-5ms 毛细管. 透射电子显微镜(TEM), FEI Tecnai G² F20 场发射透射电子显微镜上获得, 工作电压为 200 kV. 电感耦合等离子体原子发射光谱(ICP-OES), 美国 ThermoScientific iCAP6300 型电感耦合等离子体原子发射光谱仪. 同步辐射(XAFS)在上海同步辐射装置(SSRF) BL14W1 荧光模式下测试了 Cu K-edge, 数据用 ATHENA 软件进行了处理, 对数据曲线进行归一化处理.

4.2 催化剂的制备

(1)硫化镉纳米线(CdS)的制备: 硫化镉纳米线是参照文献通过溶剂热法制备的^[10]. 将 4.50 g 二乙基二硫代氨基甲酸钠三水合物和 2.28 g 氯化镉添加到 20 mL 去离子水中, 并搅拌 10 min. 以 11000 r/min 离心 1 min 获得白色产物(记为二乙基二硫代氨基甲酸钠镉(Cd(S₂CNEt₂)₂)), 并在真空中于 60 °C 干燥. 然后将 2.25 g Cd(S₂CNEt₂)₂ 和 70 mL 乙二胺添加到 100 mL 衬有聚四氟乙烯内衬的不锈钢高压釜中. Cd(S₂CNEt₂)₂ 完全溶解后, 将高压釜在 180 °C 保持 24 h, 然后冷却至室温. 淡黄色沉淀物用去离子水洗涤和乙醇分别洗涤三次, 并通过离心收集. 在真空中于 60 °C 干燥 12 h 后, 获得 CdS 纳米棒.

(2)铜掺杂的硫化镉纳米线(Cu-CdS)的制备: 首先将 100 mg 制备好的 CdS 纳米线超声分散在 100 mL 去离子水中, 再将 0.001 mol/L 的 CuCl₂ 溶液 5 mL 用注射泵在均匀搅拌下 90 min 加入, 将所得的溶液暴露在空气中静置 2 h, 整个过程都在室温下进行. 将得到的产物离心分离, 随后用去离子水和乙醇分别洗涤三次, 70 °C 下干燥.

(3)聚多巴胺包覆的铜掺杂的硫化镉纳米线 Cu-CdS@PDA 的制备: 将 100 mg 的 Cu-CdS 纳米线超声分散在 100 mL 的水中, 随后加入盐酸多巴胺 200 mg 和 0.5 mL 的氨水, 均匀搅拌 12 h 后, 将得到的产物离心分离, 随后用去离子水和乙醇分别洗涤三次, 放置于 80 °C 的真空干燥箱干燥 12 h.

(4)氮/硫共掺碳纳米纤维负载的铜单原子 Cu-S/N-C 的制备: 将 Cu-CdS@PDA 粉末放置于管式炉中, 在 Ar

气氛下升温至 950 °C 煅烧 4 h, 升温速率为 5 °C/min. 冷却到室温后得到 Cu-S/N-C 样品。

(5) 硫掺杂碳纳米纤维负载的铜单原子(Cu-S-C)的制备: 将 100 mg 的 Cu-CdS 纳米线超声分散在 100 mL 的水中, 再加入 100 mg 间苯二酚和 140 μ L 的甲醛溶液, 以及 0.2 mL 的氨水, 搅拌 12 h 后, 离心干燥得到酚醛树脂包覆的铜掺杂的硫化镉纳米线 Cu-CdS@RF. 再将 Cu-CdS@RF 粉末放置于管式炉中, 在 Ar 气氛下升温至 950 °C 煅烧 4 h, 升温速率为 5 °C/min. 冷却到室温后得到 Cu-S-C 样品。

4.3 催化性能测试

将 50 mg Cu-S/N-C 超声完全分散在 5 mL 异丙醇中, 加入 0.5 mL 硝基苯, 将混合液倒入 20 mL 高压反应釜中, 然后进行多次充放 H₂, 将反应釜中的空气基本排出后, 再次充入氢气, 最终保证高压反应釜中的压强为 5 MPa. 反应温度为 60 °C, 搅拌速度为 500 r/min. 每隔一段时间取出少量混合液, 离心分离催化剂, 转速 8000 r/min, 离心 2 min. 用 Bruker450-GC 气相色谱仪分析上清液产物. 根据峰面积, 用外标法测定产物的含量. 为了测定催化剂的稳定性, 同时避免催化剂的损失, 直接在反应体系中再次加入 0.5 mL 硝基苯, 反应 0.5 h 后, 直接进行下一次的测试, 重复 5 次, 并对进行的 5 次反应结果进行分析。

References

- [1] Shuai, X. M.; Shen, W. Z. *Nanoscale Res. Lett.* **2012**, 7, 1.
- [2] Kundu, S.; Kundu, P.; Van Tendeloo, G.; Ravishankar, N. *Small* **2014**, 10, 3895.
- [3] Zhang, H. B.; Pan, X. L.; Han, X. W.; Liu, X. M.; Wang, X. F.; Shen, W. L.; Bao, X. H. *Chem. Sci.* **2013**, 4, 1075.
- [4] Wang, J.; Lei, M.; Wang, Z.; Liu, Y.; Zhuang, W.; Zhu, W. *Appl. Surf. Sci.* **2021**, 542, 148541.
- [5] Cao, Y. H.; Guo, L.; Dan, M.; Doronkin, D. E.; Han, C. Q.; Rao, Z. Q.; Liu, Y.; Meng, J.; Huang, Z.; Zheng, K. B.; Chen, P.; Dong, F.; Zhou, Y. *Nat. Commun.* **2021**, 12, 1675.
- [6] Wang, X.; Liu, D.; Song, S.; Zhang, H. *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, 135, 15864.
- [7] Baskaran, S.; Xu, C.-Q.; Wang, Y.-G.; Garzón, I. L.; Li, J. *Sci. China Mater.* **2020**, 63, 993.
- [8] Li, F.; Li, Y.; Zeng, X. C.; Chen, Z. *ACS Catal.* **2014**, 5, 544.
- [9] Wang, Q. S.; Zhang, Z. S.; Wang, H.; Liu, Y.; Song, S. Y.; Zhang, H. *J. Chem. J. Chin. Univ.* **2020**, 41, 947 (in Chinese). (王启舜, 张泽树, 王欢, 刘宇, 宋术岩, 张洪杰, 高等学校化学学报, **2020**, 41, 947.)
- [10] Wang, F.; Song, S. Y.; Li, K.; Li, J. Q.; Pan, J.; Yao, S.; Ge, X.; Feng, J.; Wang, X.; Zhang, H. *J. Adv. Mater.* **2016**, 28, 10679.
- [11] Zhou, H.; Zhao, Y.; Gan, J.; Xu, J.; Wang, Y.; Lv, H.; Fang, S.; Wang, Z.; Deng, Z.; Wang, X.; Liu, P.; Guo, W.; Mao, B.; Wang, H.; Yao, T.; Hong, X.; Wei, S.; Duan, X.; Luo, J.; Wu, Y. *J. Am. Chem. Soc.* **2020**, 142, 12643.
- [12] Deng, Z. J.; Ouyang, Y. F.; Ao, Y. L.; Cai, Q. *Acta Chim. Sinica* **2021**, 79, 649 (in Chinese). (邓卓基, 欧阳溢凡, 敖运林, 蔡倩, 化学学报, **2021**, 79, 649.)
- [13] Fei, H. L.; Dong, J. C.; Arellano-Jimenez, M. J.; Ye, G. L.; Kim, N. D.; Samuel, E. L. G.; Peng, Z. W.; Zhu, Z.; Qin, F.; Bao, J. M.; Yacaman, M. J.; Ajayan, P. M.; Chen, D. L.; Tour, J. M. *Nat. Commun.* **2015**, 6, 8.
- [14] Wan, J. W.; Chen, W. X.; Jia, C. Y.; Zheng, L. R.; Dong, J. C.; Zheng, X. S.; Wang, Y.; Yan, W. S.; Chen, C.; Peng, Q.; Wang, D. S.; Li, Y. D. *Adv. Mater.* **2018**, 30, 8.
- [15] Wan, X.; Liu, X. F.; Li, Y. C.; Yu, R. H.; Zheng, L. R.; Yan, W. S.; Wang, H.; Xu, M.; Shui, J. L. *Nat. Catal.* **2019**, 2, 259.
- [16] Jin, H. H.; Zhou, H.; Ji, P. X.; Zhang, C. T.; Luo, J. H.; Zeng, W. H.; Hu, C. X.; He, D. P.; Mu, S. C. *Nano Res.* **2020**, 13, 818.
- [17] Hu, M. Y.; Li, S. N.; Zheng, S. S.; Liang, X. H.; Zheng, J. X.; Pan, F. *J. Phys. Chem. C* **2020**, 124, 13168.
- [18] Li, L. L.; Chang, X.; Lin, X. Y.; Zhao, Z. J.; Gong, J. L. *Chem. Soc. Rev.* **2020**, 49, 8156.
- [19] Chen, G. B.; Wang, T.; Liu, P.; Liao, Z. Q.; Zhong, H. X.; Wang, G.; Zhang, P. P.; Yu, M. H.; Zschech, E.; Chen, M. W.; Zhang, J.; Feng, X. L. *Energ. Environ. Sci.* **2020**, 13, 2849.
- [20] Lu, X. Q.; Cao, S. F.; Wei, X. F.; Li, S. R.; Wei, S. X. *Acta Chim. Sinica* **2020**, 78, 1001 (in Chinese). (鲁效庆, 曹守福, 魏晓飞, 李邵仁, 魏淑贤, 化学学报, **2020**, 78, 1001.)
- [21] Chen, Y. J.; Gao, R.; Ji, S. F.; Li, H. J.; Tang, K.; Jiang, P.; Hu, H. B.; Zhang, Z. D.; Hao, H. G.; Qu, Q. Y.; Liang, X.; Chen, W. X.; Dong, J. C.; Wang, D. S.; Li, Y. D. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2020**, 60, 3212.
- [22] Chen, K. J.; Liu, K.; An, P. D.; Li, H. J. W.; Lin, Y. Y.; Hu, J. H.; Jia, C. K.; Fu, J. W.; Li, H. M.; Liu, H.; Lin, Z.; Li, W. Z.; Li, J. H.; Lu, Y. R.; Chan, T. S.; Zhang, N.; Liu, M. *Nat. Commun.* **2020**, 11, 4173.
- [23] Zhu, J.; Ren, Z.; Du, S.; Xie, Y.; Wu, J.; Meng, H.; Xue, Y.; Fu, H. *Nano Res.* **2017**, 10, 1819–1831.
- [24] Jia, Y.; Jiang, K.; Wang, H.; Yao, X. *Chem.* **2019**, 5, 1371–1397.
- [25] Wang, Y. S.; Zhao, Y. L.; Zhao, Z. Z.; Lan, X. L.; Xu, J. X.; Xu, W. X.; Duan, Z. K. *Acta Chim. Sinica* **2019**, 77, 661 (in Chinese). (王永胜, 赵云鹭, 赵珍珍, 兰小林, 徐金霞, 徐伟祥, 段正康, 化学学报, **2019**, 77, 661.)
- [26] Shang, H. S.; Zhou, X. G.; Dong, J. C.; Li, A.; Zhao, X.; Liu, Q. H.; Lin, Y.; Pei, J. J.; Li, Z.; Jiang, Z. L.; Zhou, D. N.; Zheng, L. R.; Wang, Y.; Zhou, J.; Yang, Z. K.; Cao, R.; Sarangi, R.; Sun, T. T.; Yang, X.; Zheng, X. S.; Yan, W. S.; Zhuang, Z. B.; Li, J.; Chen, W. X.; Wang, D. S.; Zhang, J. T.; Li, Y. D. *Nat. Commun.* **2020**, 11, 3049.
- [27] Li, Y.; Cheng, W.; Su, H.; Zhao, X.; He, J.; Liu, Q. *Nano Energy* **2020**, 77, 105121.
- [28] Zhang, J.; Zhao, Y.; Chen, C.; Huang, Y.-C.; Dong, C.-L.; Chen, C.-J.; Liu, R.-S.; Wang, C.; Yan, K.; Li, Y.; Wang, G. *J. Am. Chem. Soc.* **2019**, 141, 20118.
- [29] Che, M. *Catal. Today* **2013**, 218, 162.
- [30] Ramaswamy, N.; Tylus, U.; Jia, Q.; Mukerjee, S. *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, 135, 15443.
- [31] Shang, H.; Sun, W.; Sui, R.; Pei, J.; Zheng, L.; Dong, J.; Jiang, Z.; Zhou, D.; Zhuang, Z.; Chen, W.; Zhang, J.; Wang, D.; Li, Y. *Nano Lett.* **2020**, 20, 5443.
- [32] Li, X.; Bi, W.; Chen, M.; Sun, Y.; Ju, H.; Yan, W.; Zhu, J.; Wu, X.; Chu, W.; Wu, C.; Xie, Y. *J. Am. Chem. Soc.* **2017**, 139, 14889.
- [33] Chen, J. Y.; Li, H.; Fan, C. A.; Meng, Q. W.; Tang, Y. W.; Qiu, X. Y.; Fu, G. T.; Ma, T. Y. *Adv. Mater.* **2020**, 32, 2003134.
- [34] Sun, Y.; Silvili, L.; Sahraie, N. R.; Ju, W.; Li, J.; Zitolo, A.; Li, S.; Bagger, A.; Arnarson, L.; Wang, X.; Moeller, T.; Bernsmeier, D.; Rossmeisl, J.; Jaouen, F.; Strasser, P. *J. Am. Chem. Soc.* **2019**, 141, 12372.

(Cheng, B.)