

氮掺杂碳纳米笼固载钌纳米粒子的费托合成性能

齐志豪 高福杰 周常楷 曾誉

吴强* 杨立军 王喜章* 胡征

(南京大学化学化工学院 介观化学教育部重点实验室 南京 210023)

摘要 费托合成可以将来源广泛的合成气转化为低碳烯烃和燃油等高附加值化学品,是后石油时代的重要化工过程,而发展高性能的催化剂是该工程产业化的关键。以具有高比表面积和高氮含量的氮掺杂碳纳米笼(NCNC)为载体,采用等体积浸渍法制备了Ru的质量分数为20%的Ru/NCNC催化剂,所得Ru纳米颗粒均匀分散,相比于未掺杂碳纳米笼负载的Ru催化剂(Ru/CNC),Ru纳米粒子尺寸更小且分布更集中。Ru/NCNC催化剂展现出优异的费托合成催化性能,在0.5 MPa和220 °C的温和条件下,具有高的催化活性、高的C₅₊选择性(55.7%)、低的CH₄选择性(13.5%)和高的催化稳定性(60 h, CO转化率保持在≈33%),显著优于Ru/CNC。这可归因于N掺杂提高了Ru活性中心的数量和电子态密度以及表面碱性,增强了金属-载体相互作用,进而提高Ru/NCNC的催化活性、长链产物(C₅₊)选择性、抗烧结能力和催化稳定性。本研究提供了一条通过掺杂碳载体设计提升费托合成催化剂性能的有效策略。

关键词 费托合成; 钌; 氮掺杂碳纳米笼; 锚定作用; 金属-载体相互作用

Ruthenium Nanoparticles Anchored on Nitrogen-Doped Carbon Nanocages for Fischer-Tropsch Synthesis

Qi, Zhihao Gao, Fujie Zhou, Changkai Zeng, Yu
Wu, Qiang* Yang, Lijun Wang, Xizhang* Hu, Zheng

(Key Laboratory of Mesoscopic Chemistry of Ministry of Education (MOE), School of Chemistry and Chemical Engineering, Nanjing University, Nanjing 210023)

Abstract Fischer-Tropsch synthesis (FTS) is an important heterogeneous catalytic process in post-petroleum era, which can convert syngas from natural gas, coals and biomass into high value-added chemicals such as low-carbon olefins and fuel oil. In general, the target products have low selectivity owing to the limitation of Anderson-Schulz-Flory distribution law. The selectivity of target products can be adjusted by controlling the composition and structure of catalysts, supports and promoters. Carbon materials have been used as the remarkable supports due to the merits of rich morphological structure, high specific surface area, easily-regulated surface properties by doping and modification, good stability and so forth. Herein, taking advantage of the high specific surface area and high N content of N-doped carbon nanocages (NCNC), Ru/NCNC catalyst is prepared by equal volume impregnation method. As compared, Ru/CNC catalyst is prepared using undoped carbon nanocages (CNC) as support. Ru nanoparticles with *ca.* 3.9 nm in size were homogeneously dispersed on NCNC. The Ru nanoparticles on NCNC have the smaller sizes and more narrow distribution than those on CNC owing to the anchoring effect of nitrogen dopants for the former. The Ru/NCNC catalyst showed excellent catalytic performance, including good catalytic activity, high selectivity of C₅₊ products (55.7%), low selectivity of CH₄ (13.5%) and high stability (60 h, CO conversion maintained at the level of ≈33%), evidently surpassing Ru/CNC. Such excellent FTS performance of Ru/NCNC can be attributed to the following reasons. (i) N doping increases the number of catalytic centers and density of electronic states of metallic Ru, and subsequently improving the catalytic activity, inhibiting the hydrogenation of intermediate products, increasing the chain growth possibility, and finally producing more long-chain products (C₅₊). (ii) N doping enhances the surface alkalinity of nanocages and then is conducive to inhibiting the formation of CH₄. (iii) The metal-support interaction is enhanced due to the participation of N, leading to significantly improved anti-sintering ability and catalytic stability. This finding provides a promising strategy for developing high-performance FTS catalysts via designing N-doped carbon supports.

Keywords Fischer-Tropsch synthesis; ruthenium; nitrogen-doped carbon nanocage; anchoring effect; metal-support interaction

* E-mail: wangxzh@nju.edu.cn, wqchem@nju.edu.cn; Tel.: +86-25-89681910

Received March 31, 2022; published May 25, 2022.

Supporting information for this article is available free of charge via the Internet at <http://sioc-journal.cn>.

Project supported by the National Key Research and Development Program of China (Nos. 2018YFA0209100, 2017YFA0206500, 2021YFA1500900), the National Natural Science Foundation of China (Nos. 21972061, 21832003, 52071174) and the Natural Science Foundation of Jiangsu Province, Major Project (No. BK20212005).

项目受国家重点研发计划(Nos. 2018YFA0209100, 2017YFA0206500, 2021YFA1500900)、国家自然科学基金(Nos. 21972061, 21832003, 52071174)和江苏省前沿引领技术研究专项(No. BK20212005)资助。

1 引言

费托合成(Fischer-Tropsch synthesis, FTS)是指将来源于天然气、煤炭或生物质的合成气转化为低碳烯烃和燃油等高附加值化学品的多相催化过程,对开发替代石油路线制备低碳烯烃和燃油具有重要的经济和战略意义^[1-5]. FTS的产物分布一般遵循 Anderson-Schulz-Flory (ASF)分布^[6-7]. 催化剂性能(催化活性、目标产物选择性和稳定性)可通过调节催化剂组成和结构^[8-9]、载体^[10-12]和助剂^[13]等进行调控,其中,载体的比表面积、孔道结构以及与活性组分的相互作用等可显著影响活性组分的分散度、反应物和产物的吸/脱附特性、催化活性、产物选择性和催化稳定性^[14]. 碳材料具有形态结构丰富、比表面积高、表面性质易掺杂调控及稳定性好等优点,是广泛使用的催化剂载体^[1,15-18]. 近年来,碳载费托合成催化剂展现出优异性能. de Jong等^[1]将Fe纳米颗粒负载在碳纳米纤维上,获得了约61%的低碳烯烃选择性. 王野等^[19]利用碳纳米管负载的Ru催化剂展现出良好的柴油选择性. 本课题组^[20]利用氮掺杂碳纳米管(NCNT, N的原子分数为3%~5%,比表面积 $235\text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$)中氮的配位/锚定作用构建出性能优异的FTS催化剂(Fe/NCNT),N掺杂提高了低碳烯烃选择性、抗烧结/抗积碳性能和催化稳定性,NCNT的本征碱性抑制了甲烷生成;最近,以具有更高比表面积($1439\text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$)及氮掺杂量可调(原子分数为0~12.0%)等特征的氮掺杂碳纳米笼(NCNC)为载体,制备出负载型铁基FTS催化剂(Fe/NCNC),其性能显著优于Fe/NCNT,氮含量越高,其低碳烯烃选择性越高,抗烧结/抗积碳性能越好^[21].

在FTS催化剂中,Ru和Rh的催化活性最高,链增长几率 α 大致顺序为 $\text{Ru} > \text{Fe} \approx \text{Co} > \text{Rh} \gg \text{Ni}$,Ru的产物主要是长链碳氢化合物^[19,22-23]. 本工作利用NCNC的高表面积、本征碱性及氮的配位/锚定作用,采用等体积浸渍法制备出Ru纳米粒子均匀分散的FTS催化剂(Ru/NCNC),表现出高催化活性、 C_5+ 选择性(55.7%)和稳定性(60 h活性无衰减),显著优于Ru/CNC.

2 结果与讨论

采用本课题组发展的原位氧化镁模板法,以吡啶和苯为原料制得了NCNC和CNC载体,其形貌和结构与之前的报道类似(图1a,图S1a,见支持信息)^[24-26],比表面积分别为 1354 和 $1575\text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$,NCNC的N原子分数为8.7%(图S1b~S1d,见支持信息). 采用等体积浸渍法配制了Ru质量分数为20%的Ru/NCNC和Ru/CNC催化剂,热重(TG)分析测得其实际负载Ru的质量分数分别为21.5%和19.5%(图S2,见支持信息).

催化剂的结构和成分表征结果见图1. Ru/NCNC和Ru/CNC的透射电镜照片(TEM)显示,Ru纳米粒子均匀地分散在NCNC和CNC表面,二者的平均粒子尺寸依

次为 (3.9 ± 0.8) 和 $(5.4 \pm 1.4)\text{ nm}$ (图1b,1c). 在Ru载量相近的情况下,粒子尺寸越小,表面暴露的原子数越多,活性中心数量应越多,应有利于提高催化活性. 在NCNC上的Ru纳米粒子的尺寸更小而且分布更窄,这可归因于NCNC中N杂原子提供了丰富的配位/锚定位点,提高了NCNC的表面浸润性^[20-21,26],有利于与氯化钌溶液充分接触,进而使Ru纳米粒子均匀分散在NCNC表面^[27]. 高分辨透射电子显微镜(HRTEM)照片显示Ru/NCNC和Ru/CNC的纳米粒子晶面间距均为 0.205 nm ,可归属于六方相金属Ru(101)晶面(PDF No. 06-0663). 图1d是载体和负载Ru催化剂的X射线衍射(XRD)图,在 24.0° 附近出现的宽衍射峰可归属于石墨态碳的(002)晶面;两种催化剂均在 44.0° 处出现宽而弱的衍射峰,可归属为Ru的(101)晶面,用Scherrer公式估算得到(101)方向的平均晶粒尺寸分别为 3.1 和 4.6 nm ,与图1b,1c的TEM统计平均粒子尺寸一致.

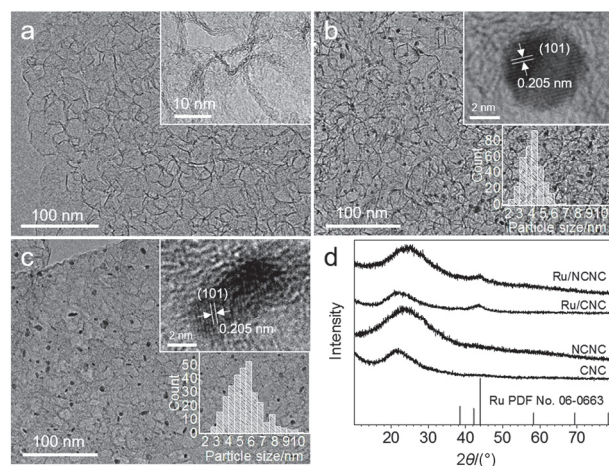


图1 碳基纳米笼负载Ru催化剂的形貌和结构表征

(a) NCNC的TEM和HRTEM照片.(b,c) Ru/NCNC和Ru/CNC的TEM和HRTEM照片以及粒子分布统计图.(d) Ru/NCNC, Ru/CNC, NCNC和CNC的XRD谱.

Figure 1 Morphology and structure characterization of Ru catalysts supported on carbon-based nanocages

(a) TEM and HRTEM images of NCNC. (b, c) TEM and HRTEM images and particle size distributions of Ru/NCNC and Ru/CNC. (d) XRD patterns of Ru/NCNC, Ru/CNC, NCNC and CNC.

图2是NCNC、Ru/NCNC和Ru/CNC的N 1s和Ru 3p的X射线光电子能谱(XPS)(图S1d). NCNC的N 1s谱可去卷积为位于 398.1 、 399.1 、 401.0 和 403.3 eV 的四个峰,可分别归属为吡啶氮、吡咯氮、石墨氮和吡啶氮氧化物. 这些含氮物种是调变NCNC的表面电子结构、引入配位/锚定位点和提高NCNC表面浸润性的关键因素^[26]. 与NCNC相比,Ru/NCNC的吡啶氮和吡咯氮的结合能向高结合能方向偏移了约 $0.2\sim 0.3\text{ eV}$. Ru 3p位于 462 和 485 eV 附近的两个峰对应于 $3p_{3/2}$ 和 $3p_{1/2}$ 的劈裂峰. Ru/NCNC中Ru $3p_{3/2}$ 可去卷积为位于 461.9 和 464.9 eV 的两个信号峰,对应于Ru(0)和Ru(IV),其中金

属态 Ru(0)占主导(含量为 72.9%). 与 Ru/CNC 相比, Ru/NCNC 中 Ru 3p 结合能向低结合能方向偏移了约 0.4 eV. Ru/NCNC 中 N 1s 和 Ru 3p 结合能的这种相向偏移表明 Ru 纳米粒子从 NCNC 载体中获得了电子, 存在较强的金属-载体相互作用. 这种金属-载体相互作用可望调变 Ru/NCNC 的催化性能^[28].

Ru/NCNC 和 Ru/CNC 催化剂的费托合成性能见表 1 和图 3. 从表 1 可知, Ru/NCNC 催化剂的 CO 转化率为

33.8%, 高于 Ru/CNC 的 18.6%, 假设 Ru 纳米粒子为球状且表面 Ru 原子均为催化活性中心, 依据 Ru 负载量、催化剂用量和 Ru 纳米粒子平均尺寸, 可以估算出二者表面 Ru 原子物质的量分别约为 1.83×10^{-5} 和 1.32×10^{-5} mol、转换频率(TOF)值分别为 0.90 和 0.68 mol_{CO}•mol_{Ru,表面}⁻¹•s⁻¹. Ru/NCNC 的 CH₄、C₂~C₄、C₅~C₁₀、C₁₀~C₂₀ 产物选择性分别为 13.5%、30.8%、48.0%和 7.7%, 而 Ru/CNC 依次为 54.5%、25.8%、19.7%和 0%.

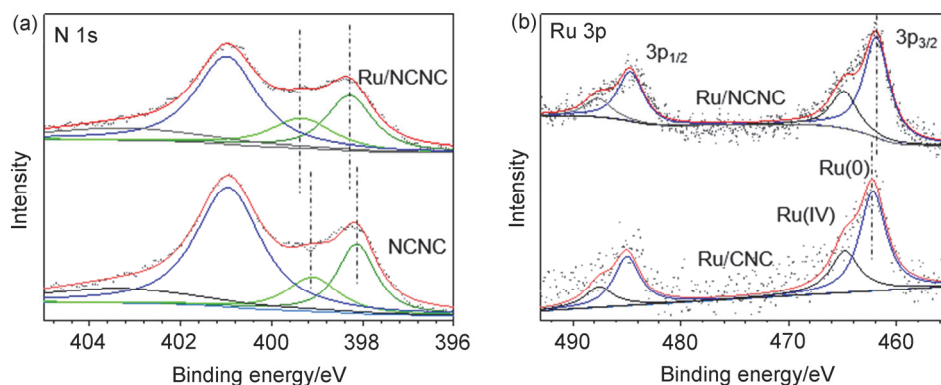


图 2 Ru/NCNC、Ru/CNC 和 NCNC 的 XPS 谱

(a) Ru/NCNC 和 NCNC 的 N 1s 精细谱. (b) Ru/NCNC 和 Ru/CNC 的 Ru 3p 精细谱

Figure 2 XPS spectra of Ru/NCNC, Ru/CNC and NCNC

(a) Deconvoluted N 1s spectra of Ru/NCNC and NCNC. (b) Deconvoluted Ru 3p spectra of Ru/NCNC and Ru/CNC

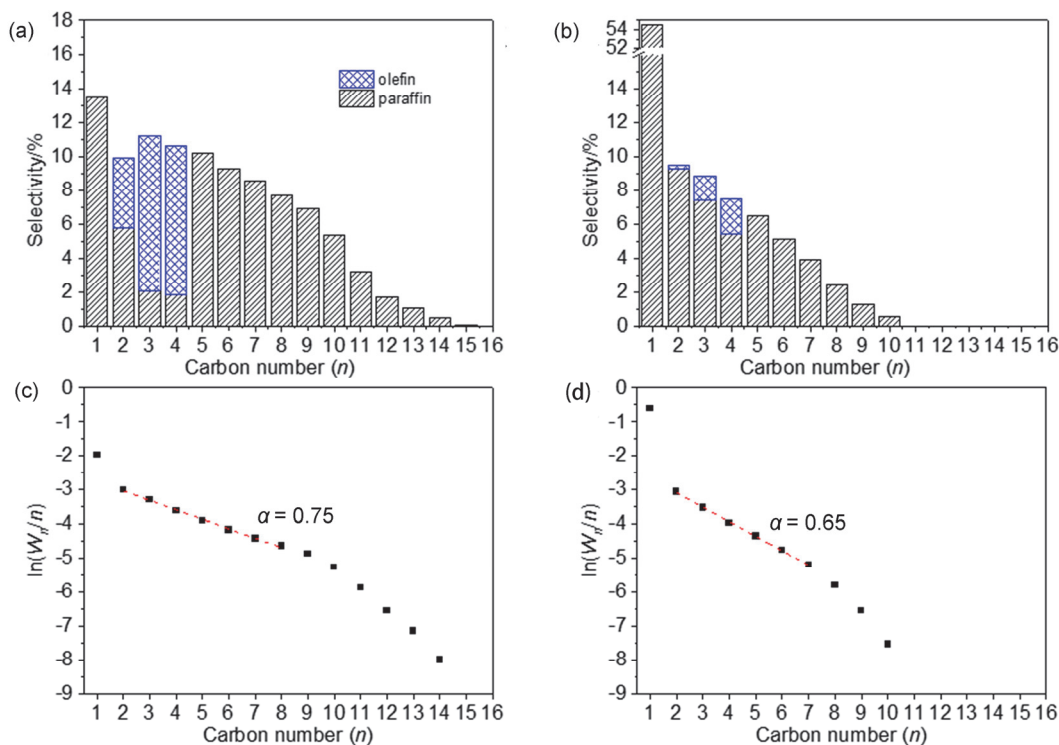


图 3 Ru/NCNC 和 Ru/CNC 的 FTS 产物分布

(a, b) Ru/NCNC 和 Ru/CNC 的产物选择性对碳数 n 图. (c, d) 相应的 $\ln(W_n/n)$ 对碳数 n 图, W_n 是碳数为 n 产物的质量百分数.

Figure 3 Product distributions of FTS for Ru/NCNC and Ru/CNC catalysts

(a, b) Plots of selectivity vs. carbon number (n) for Ru/NCNC and Ru/CNC. (c, d) Corresponding plots of $\ln(W_n/n)$ vs. carbon number (n) for Ru/NCNC and Ru/CNC. W_n is the mass percentage of carbon number (n).

表1 Ru/NCNC 和 Ru/CNC 催化剂的费托合成性能
Table 1 FTS performance of Ru/NCNC and Ru/CNC

Sample	CO Conversion/%	TOF	Selectivity/%					O/P
			CH ₄	C ₂ ~C ₄	C ₅ ~C ₁₀	C ₁₁ ~C ₂₀	C ₅₊	
Ru/CNC	18.6	0.68	54.5	25.8	19.7	0	19.7	0.52
Ru/NCNC	33.8	0.90	13.5	30.8	48.0	7.7	55.7	3.39

^a Reaction conditions: 220 °C, 0.5 MPa, $V(\text{H}_2)/V(\text{CO})=1$, $6000 \text{ mL} \cdot \text{h}^{-1} \cdot \text{g}^{-1}$, TOS=60 h. TOF 的单位为 $\text{mol}_{\text{CO}} \cdot \text{mol}_{\text{Ru}}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$. O/P 为 C₂~C₄ 产物烯烃和烷烃的比值.

的 C₂~C₄ 产物烯烷比(O/P)为 3.39, 远高于 Ru/CNC 的 0.52. 可见, Ru/NCNC 的催化活性高于 Ru/CNC, 其 CH₄ 选择性明显低于 Ru/CNC, 其高碳数产物明显增加, C₅₊ 选择性达到了 55.7%, 而 Ru/CNC 仅为 19.7%(图 3a, 3b), 且 C₂~C₄ 产物烯烷比显著上升. 从图 3c, 3d 可知, 在线性范围内 Ru/NCNC 的链增长因子 $\alpha=0.75$, 高于 Ru/CNC 的 0.65, 故 Ru/NCNC 的长链产物更多. 这可归因于: (i) NCNC 的给电子作用提高了 Ru 活性中心的数量和电子态密度, 促进了在金属 Ru 表面发生的 CO 的化学吸附和解离, 抑制 H₂ 的化学吸附, 进而提高了 Ru/NCNC 的催化活性、抑制了中间产物的加氢、提高了链增长因子并生成更多的长链产物^[20-21,29]; (ii) 氮掺杂提高了碳基纳米笼表面碱性, 抑制了 CH₄ 的生成^[20]. 我们注意到, Ru/NCNC 的 Ru 纳米粒子的粒径显著小于 Ru/CNC, 但其链增长因子 α 高于 Ru/CNC, CH₄ 选择性明显低于 Ru/CNC, 不同于文献报道^[30-31]. 一般而言, 费托合成是结构敏感的反应, 催化剂粒径小于临界尺寸 (Ru 粒子尺寸 < 8 nm) 时, 粒径越小, 甲烷产率越高, 链增长能力越差^[19]. 可见, 载体 N 掺杂对提升链增长因子和抑制 CH₄ 形成的能力压倒了 Ru 纳米粒子粒径变小带来的不利影响, 可高选择性地获得高碳数产物(C₅₊).

图 4 是 Ru/NCNC 和 Ru/CNC 的 FTS 稳定性测试结果. Ru/NCNC 在反应 10 h 后达到稳态, 在测试的 60 h 内, CO 转化率保持在约 33% 的水平(图 4a); Ru/CNC 在反应 12 h 后达到稳态, 28 h 后 CO 转化率从约 26% 逐渐下降到 18.6% (60 h). 可见, Ru/NCNC 催化剂的稳定性显著优于 Ru/CNC, 并使 CO 转化率保持在高水平. 为研究其原因, 对 FTS 反应 60 h 后的 Ru/NCNC 和 Ru/CNC 催化剂进行表征. 反应 60 h 后, 二者的平均粒子尺寸分别为 (4.8 ± 1.4) 和 (6.6 ± 1.9) nm, 与反应前的 (3.9 ± 0.8) 和 (5.4 ± 1.4) nm 相比, 分别增长了 0.9 和 1.2 nm(图 4b, 4c). 表观上来看, 二者的烧结程度相似. 但 Ru/CNC 催化剂在反应前后分别是 2~6 和 6~12 nm 的粒子占主导(分别占总粒子数的约 72% 和 55%), 而 Ru/NCNC 在反应前后均是 2~6 nm 的 Ru 粒子占主导(分别占总粒子数的 99% 和 83%), 这表明 Ru/CNC 催化剂的实际烧结程度显著大于 Ru/NCNC 催化剂. 这可能是 Ru/NCNC 催化活性保持稳定而 Ru/CNC 催化活性逐渐下降的主要原因. 最近, 我们课题组^[21]提出并实验验证了铁基费托合成催

化剂的粒子长大机制由羰基铁介导的奥斯瓦尔德熟化过程所主导, 即在 FTS 气氛中具有高表面能的小颗粒碳化铁表面更易生成羰基铁, 羰基铁气相扩散到大颗粒表面再转化为碳化铁, 使小尺寸碳化铁颗粒逐渐减小直至消失、大尺寸颗粒逐渐长大; 载体掺杂氮可有效抑制羰基铁的形成, 提高催化剂的稳定性. 另据报道, Ru/Al₂O₃ 在 CO 气氛中会产生羰基钌, 进而造成 Ru 粒子长大^[32]. 因此, 可以合理推测, 碳基纳米笼负载 Ru 费托合成催化剂的粒子长大机制由羰基钌介导的奥斯瓦尔德熟化过程所主导. 碳纳米笼载体引入 N 杂原子能增强金属-载体相互作用(图 2), 抑制羰基钌形成, 进而显著提升 Ru 催化剂的抗烧结能力、提高催化剂的稳定性(图 4).

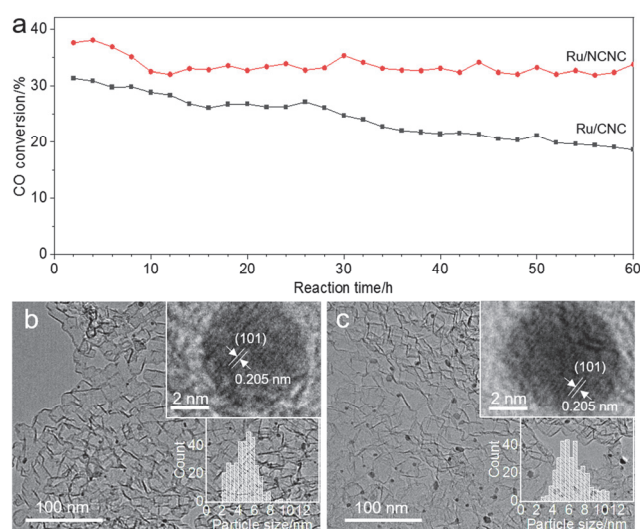


图4 Ru/NCNC 和 Ru/CNC 催化剂的 FTS 稳定性及反应 60 h 后的结构表征结果
(a) CO 转化率随反应时间变化图. (b, c) 相应的(HR)TEM 和粒径分布统计图.

Figure 4 FTS stability of Ru/NCNC and Ru/CNC catalysts and their structure characterization after 60 h

(a) Plot of CO conversion vs. reaction time. (b, c) Corresponding (HR)TEM images and particle size distribution.

3 结论

采用等体积浸渍法制备出 Ru/NCNC 和 Ru/CNC 催化剂, Ru 纳米颗粒均匀分散在 NCNC 和 CNC 表面, 在 NCNC 上 Ru 纳米粒子尺寸更小且分布更集中. Ru/NCNC 催化剂展现出优异的 FTS 催化性能[CO 转化率达

33.8%、高的 C_5+ 选择性(55.7%)、低的 CH_4 选择性(13.5%)和高的催化稳定性(60 h, CO 转化率维持在约 33%)], 显著优于 Ru/CNC. 这可归因于: (i) N 掺杂提高了 Ru 活性中心的数量和电子态密度, 进而提高 Ru/NCNC 的催化活性、抑制中间产物的加氢、提高链增长因子并生成更多的长链产物(C_5+); (ii) 氮掺杂提高了碳纳米笼表面碱性, 有利于抑制 CH_4 的生成; (iii) 引入 N 杂原子增强了金属-载体相互作用, 进而显著提升其抗烧结能力和催化稳定性. 这为通过掺杂碳载体设计和制备具有优异催化活性、目标产物选择性(如燃油)及稳定性的 FTS 催化剂提供一条有效策略.

4 实验部分

4.1 催化剂制备

载体制备: 采用本课题组发展的原位氧化镁模板法在 800 °C 下制备 NCNC 和 CNC^[24,26].

Ru 催化剂制备: 采用等体积浸渍法制备 Ru/NCNC 和 Ru/CNC^[20]. 取 3.42 mL 的 $RuCl_3$ 溶液(30 mg·mL⁻¹), 加入适量无水乙醇, 搅拌均匀, 使液体的量刚好浸湿 200 mg 的碳基纳米笼, 自然风干, 80 °C 下干燥 8 h, 在 Ar 气流中以 10 °C·min⁻¹ 速率升温到 300 °C, 热处理 2 h, 在 Ar 气流中冷却至室温, 取出备用.

4.2 催化剂成分和结构表征

使用扫描电子显微镜(SEM, Hitachi S4800, 20 kV)、高分辨透射电子显微镜(HRTEM, JEM-2100, 200 kV)、X 射线光电子能谱仪(XPS, Thermo Scientific K-Alpha XPS)、X 射线衍射仪(XRD, Bruker, D8 Advance A25, Cu 靶, $K_{\alpha 1} = 0.154056$ nm)、比表面积和孔分布分析仪[Thermo Fisher Scientific Surfer Gas Adsorption Porosimeter, 300 °C 真空预处理 6 h, 77 K 测量, Brunauer-Emmett-Teller (BET)、Horvath-Kawazoe 和 Barrett-Joyner-Halenda 方法处理吸附支数据获得 BET 比表面积、微孔-介孔-大孔分布]、热重分析(TGA, Netzsch STA-449F3, 10 °C·min⁻¹, O_2/Ar 体积比为 2 : 8)等手段表征催化剂的形貌、结构和成分.

4.3 催化剂性能评价

在催化剂微反评价装置(南京世派科技有限公司)上评价催化剂的费托合成性能. 用内径为 8 mm 的石英管作为反应器, 催化剂用量为 50 mg. 为防止局部过热, 用 1 g 石英砂稀释催化剂, 催化剂两端用石英棉覆盖. 从反应器出口至色谱进样口的产物传输管道采用 180 °C 保温, 以确保产物进入气相色谱分析. 两台 GC-9860 气相色谱仪分别装配有 HP-PONA、PLOT- Al_2O_3 毛细管柱和 TDX-01 填充柱, 分别用于定量分析 $C_5 \sim C_{30}$ 碳氢产物、 $C_1 \sim C_4$ 低碳烃和尾气中的 Ar(定标用, 占原料气体积分数的 5%)、CO、CO₂ 和 CH₄.

References

- [1] Galvis, H. M. T.; Bitter, J. H.; Khare, C. B.; Ruitenbeek, M.; Dugulan, A. I.; de Jong, K. P. *Science* **2012**, 335, 835.
- [2] Bao, J.; Yang, G.; Yoneyama, Y.; Tsubaki, N. *ACS Catal.* **2019**, 9, 3026.
- [3] Zhou, W.; Cheng, K.; Kang, J.; Zhou, C.; Subramanian, V.; Zhang, Q.; Wang, Y. *Chem. Soc. Rev.* **2019**, 48, 3193.
- [4] Chen, Y.; Wei, J.; Duyar, M. S.; Ordonsky, V. V.; Khodakov, A. Y.; Liu, J. *Chem. Soc. Rev.* **2021**, 50, 2337.
- [5] Martinez, L.; Merino, P.; Santoro, G.; Martinez, J. I.; Katsanoulis, S.; Ault, J.; Mayoral, A.; Vazquez, L.; Accolla, M.; Dazzi, A.; Mathurin, J.; Borondics, F.; Blazquez-Blazquez, E.; Shauloff, N.; Lebron-Aguilar, R.; Quintanilla-Lopez, J. E.; Jelinek, R.; Cernicharo, J.; Stone, H. A.; de la Pena O'Shea, V. A.; de Andres, P. L.; Haller, G.; Ellis, G. J.; Martin-Gago, J. A. *Nat. Commun.* **2021**, 12, 5937.
- [6] Galvis, H. M. T.; de Jong, K. P. *ACS Catal.* **2013**, 3, 2130.
- [7] Khodakov, A. Y.; Chu, W.; Fongarland, P. *Chem. Rev.* **2007**, 107, 1692.
- [8] Meng, G.; Sun, J.; Tao, L.; Ji, K.; Wang, P.; Wang, Y.; Sun, X.; Cui, T.; Du, S.; Chen, J.; Wang, D.; Li, Y. *ACS Catal.* **2021**, 11, 1886.
- [9] van Ravenhorst, I. K.; Vogt, C.; Oosterbeek, H.; Bossers, K. W.; Moya-Cancino, J. G.; van Bavel, A. P.; van der Eerden, A. M. J.; Vine, D.; de Groot, F. M. F.; Meirer, F.; Weckhuysen, B. M. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2018**, 57, 11957.
- [10] Hernandez Mejia, C.; van der Hoeven, J. E. S.; de Jongh, P. E.; de Jong, K. P. *ACS Catal.* **2020**, 10, 7343.
- [11] Yang, X.; Guo, X.; Zhang, C.; Wang, X.; Yang, Y.; Li, Y. *Acta Chim. Sinica* **2017**, 75, 360 (in Chinese). (杨向平, 郭晓雪, 张成华, 王小萍, 杨勇, 李永旺, 化学学报, **2017**, 75, 360.)
- [12] Sun, D.; Sun, B.; Pei, Y.; Yan, S.; Fan, K.; Qiao, M.; Zhang, X.; Zong, B. *Acta Chim. Sinica* **2021**, 79, 771 (in Chinese). (孙冬, 孙博, 裴燕, 闫世润, 范康年, 乔明华, 张晓昕, 宗保宁, 化学学报, **2021**, 79, 771.)
- [13] de Smit, E.; Weckhuysen, B. M. *Chem. Soc. Rev.* **2008**, 37, 2758.
- [14] Okonye, L. U.; Yao, Y.; Hildebrandt, D.; Meijboom, R. *Sustainable Energy Fuels* **2021**, 5, 79.
- [15] Lü, J.; Hu, R.; Zhuo, O.; Xu, B.; Yang, L.; Wu, Q.; Wang, X.; Fan, Y.; Hu, Z. *Acta Chim. Sinica* **2014**, 72, 1017 (in Chinese). (吕金钊, 胡仁之, 卓欧, 许波连, 杨立军, 吴强, 王喜章, 范以宁, 胡征, 化学学报, **2014**, 72, 1017.)
- [16] Yang, J.; Zhao, B.; Zhao, H.; Lu, A.; Ma, D. *Acta Chim. Sinica* **2013**, 71, 1365 (in Chinese). (杨敬贺, 赵博, 赵华博, 陆安慧, 马丁, 化学学报, **2013**, 71, 1365.)
- [17] Gao, R.; Li, G.; Chen, Y.; Zeng, Y.; Zhao, J.; Wu, Q.; Yang, L.; Wang, X.; Hu, Z. *Acta Chim. Sinica* **2021**, 79, 755 (in Chinese). (高润洲, 李国昌, 陈轶群, 曾誉, 赵杰, 吴强, 杨立军, 王喜章, 胡征, 化学学报, **2021**, 79, 755.)
- [18] Zeng, Y.; Lyu, P.; Cai, Y.; Gao, F.; Zhuo, O.; Wu, Q.; Yang, L.; Wang, X.; Hu, Z. *Acta Chim. Sinica* **2021**, 79, 539 (in Chinese). (曾誉, 吕品, 蔡跃进, 高福杰, 卓欧, 吴强, 杨立军, 王喜章, 胡征, 化学学报, **2021**, 79, 539.)
- [19] Kang, J.; Zhang, S.; Zhang, Q.; Wang, Y. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2009**, 48, 2565.
- [20] Lu, J.; Yang, L.; Xu, B.; Wu, Q.; Zhang, D.; Yuan, S.; Zhai, Y.; Wang, X.; Fan, Y.; Hu, Z. *ACS Catal.* **2014**, 4, 613.
- [21] Zhuo, O.; Yang, L.; Gao, F.; Xu, B.; Wu, Q.; Fan, Y.; Zhang, Y.; Jiang, Y.; Huang, R.; Wang, X.; Hu, Z. *Chem. Sci.* **2019**, 10, 6083.
- [22] Zhang, Y.; Yang, X.; Yang, X.; Duan, H.; Qi, H.; Su, Y.; Liang, B.; Tao, H.; Liu, B.; Chen, S.; Huang, Y.; Zhang, T. *Nat. Commun.* **2020**, 11, 3185.
- [23] Yan, L.; Liu, J.; Wang, X.; Ma, C.; Zhang, C.; Wang, H.; Wei, Y.; Wen, X.; Yang, Y.; Li, Y. *Appl. Surface Sci.* **2020**, 526.
- [24] Chen, S.; Bi, J.; Zhao, Y.; Yang, L.; Zhang, C.; Ma, Y.; Wu, Q.; Wang, X.; Hu, Z. *Adv. Mater.* **2012**, 24, 5593.
- [25] Wu, Q.; Yang, L.; Wang, X.; Hu, Z. *Acc. Chem. Res.* **2017**, 50, 435.
- [26] Zhao, J.; Lai, H.; Lyu, Z.; Jiang, Y.; Xie, K.; Wang, X.; Wu, Q.; Yang, L.; Jin, Z.; Ma, Y.; Liu, J.; Hu, Z. *Adv. Mater.* **2015**, 27, 3541.
- [27] Cai, Y.; Liu, C.; Zhuo, O.; Wu, Q.; Yang, L.; Chen, Q.; Wang, X.; Hu, Z. *Acta Chim. Sinica* **2017**, 75, 686 (in Chinese). (蔡跃进, 刘晨霞, 卓欧, 吴强, 杨立军, 陈强, 王喜章, 胡征, 化学学报, **2017**, 75, 686.)
- [28] Macheli, L.; Carleschi, E.; Doyle, B. P.; Leteba, G.; van Steen, E. J. *Catal.* **2021**, 395, 70.

- [29] Xiong, H.; Motchelaho, M. A.; Moyo, M.; Jewell, L. L.; Coville, N. *J. Appl. Catal. A: Gen.* **2014**, 482, 377.
- [30] Ralston, W. T.; Melaet, G.; Saephan, T.; Somorjai, G. A. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2017**, 56, 7415.
- [31] Qiu, C.; Wu, B.; Meng, S.; Li, Y. *Acta Chim. Sinica* **2015**, 73, 690 (in Chinese). (邱成武, 吴宝山, 孟劭聪, 李永旺, 化学学报, **2015**, 73, 690.)
- [32] Goodwin, J. G.; Goa, D. O.; Erdal, S.; Rogan, F. H. *Appl. Catal.* **1986**, 24, 199.

(Zhao, C.)