

复相氧化钛晶相比例对 Pt-WO_x/TiO₂ 催化剂结构及甘油氢解性能的影响

陈建华 姜兰 曾杨 谢颂海 裴燕 乔明华*

(复旦大学化学系 多孔材料与分离转化全国重点实验室 上海市分子催化和功能材料重点实验室 上海 200438)

摘要 随着生物柴油工业的快速发展,将副产物甘油选择性氢解为 1,3-丙二醇(1,3-PDO)已成为重要的研究课题。然而,目前关于复相载体在甘油氢解催化剂中的应用及其对催化性能的影响的研究未见报道。本研究通过配位介导自组装法合成了具有不同金红石/锐钛矿相比例的复相 TiO₂ 材料(*bp*-TiO₂), 并以其为载体制备了 Pt-WO_x/*bp*-TiO₂ 双功能催化剂,旨在探讨 TiO₂ 载体晶相组成对甘油选择氢解性能的影响。采用 X 射线衍射(XRD)、拉曼光谱(Raman)、N₂ 物理吸附、CO 脉冲吸附、透射电子显微镜(TEM)、吡啶吸附-傅里叶变换红外光谱(Py-IR)、程序升温氨脱附(NH₃-TPD)和 H₂ 化学吸附等多种技术,系统地表征了催化剂的物相组成、形貌、表面价态及组成、酸性和氢溢流能力等性质。甘油氢解反应结果显示,随着载体中金红石相含量的增加, Pt-WO_x/*bp*-TiO₂ 催化剂上的甘油转化率总体呈上升趋势,而 1,3-PDO 的选择性保持在 60%左右。当载体中金红石相含量达到最高值 29%时, 1,3-PDO 的得率达到最高,为 30.3%。该催化剂同时显示了良好的稳定性。TEM 和 X 射线光电子能谱(XPS)表征表明,相较于锐钛矿相, Pt 和 WO_x 物种更倾向于分布在金红石相表面上。这种选择性分布有利于增加 Pt-WO_x 接触面积,从而增强了催化剂的氢溢流能力,显著提升了目标产物 1,3-PDO 的得率。本工作揭示了复相 TiO₂ 晶相组成对负载型 Pt-WO_x 催化剂在甘油选择氢解反应中的重要影响,为研发高性能负载催化剂提供了新的思路。

关键词 复相氧化钛; 晶相组成; 甘油氢解; 1,3-丙二醇; 氢溢流

Effect of Crystal Phase Ratio of Bi-Phase Titania on Structure and Catalytic Performance of Pt-WO_x/TiO₂ Catalyst in Glycerol Hydrogenolysis

Chen, Jianhua Jiang, Lan Zeng, Yang Xie, Songhai Pei, Yan Qiao, Minghua*

(State Key Laboratory of Porous Materials for Separation and Conversion and Shanghai Key Laboratory of Molecular Catalysis and Innovative Materials, Department of Chemistry, Fudan University, Shanghai 200438, China)

Abstract Driven by advances in the biodiesel industry, converting glycerol, the major byproduct, into valuable chemicals such as 1,3-propanediol (1,3-PDO) via selective hydrogenolysis has emerged as an important research topic. However, there is a dearth in the study of the effect of the bi-phase support on the catalytic performance of the Pt-WO_x-based catalyst in glycerol hydrogenolysis. In this contribution, we synthesized bi-phase TiO₂ (*bp*-TiO₂) materials with varying rutile to anatase phase ratios using a coordination-mediated self-assembly method by adjusting the amount of HCl added. These materials were then used as supports for Pt-WO_x catalysts to investigate the effect of crystal phase composition of the support on glycerol hydrogenolysis to 1,3-PDO. The Pt-WO_x/*bp*-TiO₂ catalysts were systematically characterized by techniques including X-ray diffraction (XRD), Raman spectrometry, N₂ physisorption, CO pulsed adsorption, transmission electron microscopy (TEM), pyridine adsorption-Fourier transform infrared spectrometry (Py-IR), temperature-programmed desorption of NH₃ (NH₃-TPD), and H₂ chemisorption, focusing on the phase composition, distribution and dispersion of the Pt and WO_x species, acidic property, and ability of hydrogen spillover. The XRD results revealed that with the increase in the HCl dosage, the content of the rutile phase in the support increased first, and then decreased, reaching a maximum of 29%. The TEM and X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) results disclosed that the Pt particles and WO_x species were inclined to distribute on the rutile phase. The H₂ chemisorption results demonstrated that the introduction of the rutile phase greatly enhanced the hydrogen spillover ability of the catalysts. In glycerol hydrogenolysis, it is identified that the glycerol conversion generally improved with the increase in the content of the rutile phase in the support, while the selectivity to 1,3-PDO remained virtually constant at around 60%. Over the Pt-WO_x/*bp*-TiO₂(4) catalyst with the highest rutile content of 29%, the yield of 1,3-PDO reached the highest value of 30.3%. This catalyst also displayed good stability. It is plausible that the preferential distribution of the Pt and WO_x species on the rutile surface is conducive to the formation of more Pt-WO_x interfaces, which

* E-mail: mhqiao@fudan.edu.cn; Tel.: 021-31244679

Received January 13, 2025; published March 24, 2025.

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

Project supported by the National Natural Science Foundation of China (No. 22272030) and the Science and Technology Commission of Shanghai Municipality (No. 2024DZSYS02).

项目受国家自然科学基金(No. 22272030)和上海市重点实验室专项经费(No. 2024DZSYS02)资助。

greatly enhances hydrogen spillover and thus boosts the yield of 1,3-PDO. This work elucidates the important role of the phase composition of bi-phase TiO_2 support on the catalytic performance of the Pt-WO_x -based catalyst in glycerol selective hydrogenolysis, which opens up new avenue for the design of high-performance glycerol hydrogenolysis catalysts by means of engineering the phase composition of the support.

Keywords bi-phase TiO_2 ; crystal phase composition; glycerol hydrogenolysis; 1,3-propanediol; hydrogen spillover

1 引言

随着全球能源需求的增长和环保意识的增强,以动植物油和废弃油脂等生物基原料合成的生物柴油被视为最具潜力的替代化石燃料的能源之一^[1].但在生物柴油的生产过程中会产生大量廉价副产物粗甘油,预计到2025年其产量将超过400万吨^[2],因此,探索高效的方法将甘油转化为高附加值产品成为当前的研究热点.特别是通过选择性氢解将甘油转化为1,3-丙二醇(1,3-PDO),因其在纤维、塑料、涂料和粘合剂等行业的广泛应用而受到关注^[3-5].在甘油催化氢解制1,3-PDO的研究中,目前使用得最多的是同时具有金属活性中心和Brønsted酸中心的双功能催化剂.一般认为金属活性中心吸附并解离氢分子,酸性位吸附并活化甘油分子,二者的协同催化作用将甘油选择性氢解为1,3-PDO^[6-7].目前性能较好的双功能催化剂主要包括Ir-ReO_x和Pt-WO_x体系,其中后者因其较低的成本、更温和的反应条件和更高的1,3-PDO得率而得到广泛研究^[8].

影响Pt-WO_x催化剂体系性能的因素众多,包括Pt和WO_x活性组分的分布状态、载体的性质,以及反应条件等.尽管在这些方面已有较为深入的研究,并且对于改善催化剂的活性、选择性和稳定性提供了重要的指导,但载体晶型对催化性能影响的研究较为有限.我们此前系统考察了ZrO₂载体的晶型(单斜 m -ZrO₂;四方 t -ZrO₂)对甘油氢解性能的影响^[9],发现Pt-WO_x/ m -ZrO₂催化剂上的甘油转化率和1,3-PDO得率均不到Pt-WO_x/ t -ZrO₂催化剂的一半.表征结果表明, t -ZrO₂载体与Pt、WO_x物种的协同作用更强.之后我们又对TiO₂载体晶型(金红石型 r -TiO₂;锐钛矿型 a -TiO₂)的作用进行了对比研究^[10],发现Pt-WO_x/ r -TiO₂催化剂的甘油氢解活性和对1,3-PDO的选择性均显著优于Pt-WO_x/ a -TiO₂催化剂.Xia课题组^[11]也考察了TiO₂载体晶型与催化剂氢解性能的关系,发现金红石型TiO₂负载的催化剂(Pt/5W/R-TiO₂)的活性略低于锐钛矿型TiO₂负载的催化剂(Pt/5W/A-TiO₂),但前者的1,3-PDO选择性高于后者,故前者的1,3-PDO得率更高.然而到目前为止,尚未见到采用复相TiO₂(bp -TiO₂)作为Pt-WO_x催化剂载体在甘油选择氢解反应中的研究报道.在一些重要反应,如苯部分加氢反应中,Zhou等^[12]发现采用复相TiO₂作为载体的Ru催化剂显示了优异的活性和环己烯选择性.在合成气转化反应中,Feng等^[13]发现以复相TiO₂为载体的Rh催化剂上的乙醇得率高于文献报道的其他负载型单金属Rh催化剂.

在本工作中,我们参考之前的文献工作^[14],采用配位介导自组合法,通过改变HCl的加入量,合成了一系列晶相组成可调的 bp -TiO₂(n)材料,其中 n 代表 bp -TiO₂载体制备过程中加入的浓盐酸的质量(g),以其为载体制备了Pt-WO_x/ bp -TiO₂(n)催化剂.结合系统的物化性质表征与催化性能评价,我们阐明了载体晶相、活性组分分布及分散度,以及Pt-WO_x界面等因素对甘油选择性氢解至1,3-PDO过程的影响规律,为开发高效催化剂提供了新的思路.

2 结果与讨论

2.1 催化剂表征结果

2.1.1 基本物化性质和微观结构

图1为Pt-WO_x/ bp -TiO₂(n)系列催化剂的X射线衍射(XRD)谱.Pt-WO_x/ bp -TiO₂(1)催化剂在 2θ 为25.3°、37.8°和48.0°处出现了锐钛矿型TiO₂(JCPDS 21-1272)的特征衍射峰,其余催化剂除了锐钛矿相的衍射峰外,还在 2θ 为27.4°、36.1°和54.3°处出现了金红石型TiO₂(JCPDS 21-1276)的特征衍射峰.这表明当在载体制备过程中的浓盐酸用量为1.0 g时,载体中仅存在锐钛矿相;而当浓盐酸用量增加至2.0 g及以上时,开始出现金红石相.在

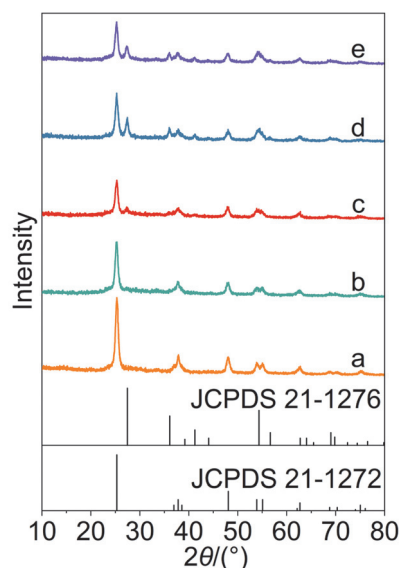


图1 (a) Pt-WO_x/ bp -TiO₂(1), (b) Pt-WO_x/ bp -TiO₂(2), (c) Pt-WO_x/ bp -TiO₂(3), (d) Pt-WO_x/ bp -TiO₂(4)和(e) Pt-WO_x/ bp -TiO₂(5)催化剂的XRD谱

Figure 1 The XRD patterns of the (a) Pt-WO_x/ bp -TiO₂(1), (b) Pt-WO_x/ bp -TiO₂(2), (c) Pt-WO_x/ bp -TiO₂(3), (d) Pt-WO_x/ bp -TiO₂(4), and (e) Pt-WO_x/ bp -TiO₂(5) catalysts

图 1 中未观察到面心立方密堆积(*fcc*)金属 Pt(JCPDS 04-0802)的特征衍射峰和晶态 WO_3 (JCPDS 32-1395)的特征衍射峰,表明 Pt 和 WO_x 在载体上分散良好,且粒径均低于 XRD 的检测限. 根据 Zhang 等^[15]提出的公式,我们计算了各催化剂中锐钛矿相与金红石相 TiO_2 的比例. 如表 1 所示,随着浓盐酸用量从 1.0 g 增加到 4.0 g, TiO_2 中金红石相的比例从 0%逐步增加到 29%. 这是由于 HCl 的加入能够调控前驱体水解交联过程中 Ti^{4+} 的配位方式及钛氧八面体($[\text{TiO}_6]$)的交联方式,从而改变了 TiO_2 的晶相比例^[14]. 但当浓盐酸用量增加到 5.0 g 时,金红石相的比例反而有所降低. 这可能是由于随着 HCl 用量的增加,引入了过量的水,导致钛酸四丁酯(TBOT)水解速度过快,削弱了 HCl 对水解交联过程的调控作用.

$\text{Pt-WO}_x/\text{bp-TiO}_2(n)$ 催化剂的 N_2 物理吸附脱附等温线和孔径分布曲线示于支持信息图 S1. 由图 S1A 可见,所有催化剂均表现出典型的 IV 型吸附等温线,其中 $\text{Pt-WO}_x/\text{bp-TiO}_2(1)$ 催化剂的滞后环为 H1 型,而其余催化剂的滞后环则为 H4 型. 从图 S1B 可见, $\text{Pt-WO}_x/\text{bp-TiO}_2(1)$ 催化剂的孔径分布在 5.9 nm 附近. 当载体制备过程的浓盐酸用量增加至 2.0 g 及以上时,催化剂除在 3.4 nm 处出现孔径分布峰,在其后出现了较宽的孔径分布峰. 支持信息表 S1 和表 2 分别列出了 $\text{bp-TiO}_2(n)$ 载体和 $\text{Pt-WO}_x/\text{bp-TiO}_2(n)$ 催化剂的织构性质,可见催化剂与载体的织构性质接近,而且变化趋势一致,表明催化剂织构性质的差异主要来自载体的影响. 各催化剂的比表面积(S_{BET})均超过 $140 \text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$,孔体积(V_{pore})在 $0.32\sim 0.45 \text{ cm}^3\cdot\text{g}^{-1}$ 之间,平均孔径(d_{pore})分布在 $6.9\sim 12.2 \text{ nm}$ 范围内. 通过电感耦合等离子体发射光谱仪(ICP-OES)表征得到的 Pt 和 W 实际负载量与理论值相近(表 2).

表 1 还列出了采用 CO 脉冲吸附测得的 $\text{Pt-WO}_x/\text{bp-TiO}_2(n)$ 催化剂上的 Pt 分散度(D_{Pt})、活性比表

面积(S_{Pt})以及平均粒径(d_{Pt}). 随着浓盐酸用量的增加,催化剂的 D_{Pt} 和 S_{Pt} 均先减小,然后增大. 在 $\text{Pt-WO}_x/\text{bp-TiO}_2(2)$ 催化剂上, D_{Pt} (5%)和 S_{Pt} ($12 \text{ m}^2\cdot\text{g}_{\text{Pt}}^{-1}$)最小. 由此计算得到的 d_{Pt} 从 $\text{Pt-WO}_x/\text{bp-TiO}_2(1)$ 催化剂的 4.5 nm 急剧增大到 $\text{Pt-WO}_x/\text{bp-TiO}_2(2)$ 催化剂的 23.0 nm,然后逐渐减小至 $\text{Pt-WO}_x/\text{bp-TiO}_2(5)$ 催化剂的 4.3 nm. 虽然 $\text{Pt-WO}_x/\text{bp-TiO}_2(2)$ 催化剂的 S_{BET} 小于 $\text{Pt-WO}_x/\text{bp-TiO}_2(1)$ 催化剂,这可能会导致 Pt 分散度的下降;但其 S_{BET} 大于 $\text{Pt-WO}_x/\text{bp-TiO}_2(3)$ 催化剂,而后的 Pt 分散度仍大于前者,故催化剂的 S_{BET} 差异不是导致 Pt 分散度发生变化的主要原因. 结合 $\text{bp-TiO}_2(n)$ 载体的晶相组成变化,以及我们之前通过密度泛函理论计算(DFT)证实的相较于锐钛矿相, Pt 更倾向于分布在金红石相表面的结论^[10],我们推测 $\text{Pt-WO}_x/\text{bp-TiO}_2(2)$ 催化剂上 D_{Pt} 和 S_{Pt} 陡然降低、 d_{Pt} 陡然增大的原因是 Pt 更倾向于分布于金红石相表面: 由于 $\text{Pt-WO}_x/\text{bp-TiO}_2(1)$ 催化剂中仅有锐钛矿相, Pt 在载体表面均匀分布;但当 $\text{Pt-WO}_x/\text{bp-TiO}_2(2)$ 催化剂中有少量金红石相生成时, Pt 会优先分布于金红石相表面,故发生过度聚集;之后由于载体中金红石相逐渐增加, Pt 的分散度又随之提高.

$\text{Pt-WO}_x/\text{bp-TiO}_2(n)$ 催化剂的电镜表征结果证实了上述推测. 图 2 为催化剂的高分辨透射电镜(HRTEM)照片、高角环扫暗场-扫描透射显微镜(HAADF-STEM)照片及经高斯曲线拟合的 Pt 粒径分布直方图. 图 3 为采用能量色散 X 射线能谱(EDS)得到的 $\text{Pt-WO}_x/\text{bp-TiO}_2(n)$ 催化剂的元素分布. 由图 2a, 2d, 2e 和图 3a, 3d, 3e 可见, $\text{Pt-WO}_x/\text{bp-TiO}_2(1)$ 、 $\text{Pt-WO}_x/\text{bp-TiO}_2(4)$ 和 $\text{Pt-WO}_x/\text{bp-TiO}_2(5)$ 催化剂表面的 Pt 的分散非常均匀. 由图 2b, 2c 和图 3b, 3c 中则可见在 $\text{Pt-WO}_x/\text{bp-TiO}_2(2)$ 和 $\text{Pt-WO}_x/\text{bp-TiO}_2(3)$ 催化剂表面均出现了较大的 Pt 颗粒,并且在 Pt 颗粒周围可以观察到金红石相 $\text{TiO}_2(210)$ 面的间距为 0.205 nm 的晶格条纹,为 Pt 倾向于分布在金红石相表面提供了直接证据. 在 HAADF-STEM 照片上量取的 Pt 粒

表 1 $\text{Pt-WO}_x/\text{bp-TiO}_2(n)$ 催化剂的载体晶相组成和 Pt 的分散性质

Table 1 The phase composition and the Pt dispersion properties of the $\text{Pt-WO}_x/\text{bp-TiO}_2(n)$ catalysts

Catalyst	$w_{\text{A}}^a/\%$	$w_{\text{R}}^a/\%$	$D_{\text{Pt}}^b/\%$	$S_{\text{Pt}}^b/(\text{m}^2\cdot\text{g}_{\text{Pt}}^{-1})$	$d_{\text{Pt}}^b/\text{nm}$
$\text{Pt-WO}_x/\text{bp-TiO}_2(1)$	100	0	25	62	4.5
$\text{Pt-WO}_x/\text{bp-TiO}_2(2)$	93	7	5	12	23.0
$\text{Pt-WO}_x/\text{bp-TiO}_2(3)$	81	19	14	34	8.1
$\text{Pt-WO}_x/\text{bp-TiO}_2(4)$	71	29	21	51	5.5
$\text{Pt-WO}_x/\text{bp-TiO}_2(5)$	75	25	26	64	4.3

^a Calculated from XRD results. w_{R} represents the mass fraction of rutile, and w_{A} represents the mass fraction of anatase. ^b Determined by CO pulsed adsorption.

表 2 $\text{Pt-WO}_x/\text{bp-TiO}_2(n)$ 催化剂的基本物化性质

Table 2 The basic physicochemical properties of the $\text{Pt-WO}_x/\text{bp-TiO}_2(n)$ catalysts

Catalyst	$w(\text{Pt})^a/\%$	$w(\text{W})^a/\%$	$S_{\text{BET}}^b/(\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1})$	$V_{\text{pore}}^b/(\text{cm}^3\cdot\text{g}^{-1})$	$d_{\text{pore}}^b/\text{nm}$
$\text{Pt-WO}_x/\text{bp-TiO}_2(1)$	1.8	6.7	190	0.33	6.9
$\text{Pt-WO}_x/\text{bp-TiO}_2(2)$	1.9	6.8	149	0.45	12.2
$\text{Pt-WO}_x/\text{bp-TiO}_2(3)$	1.9	7.0	141	0.32	9.4
$\text{Pt-WO}_x/\text{bp-TiO}_2(4)$	2.0	6.9	161	0.32	7.9
$\text{Pt-WO}_x/\text{bp-TiO}_2(5)$	1.9	6.9	160	0.38	9.5

^a Obtained by ICP-OES. ^b Determined by N_2 physisorption.

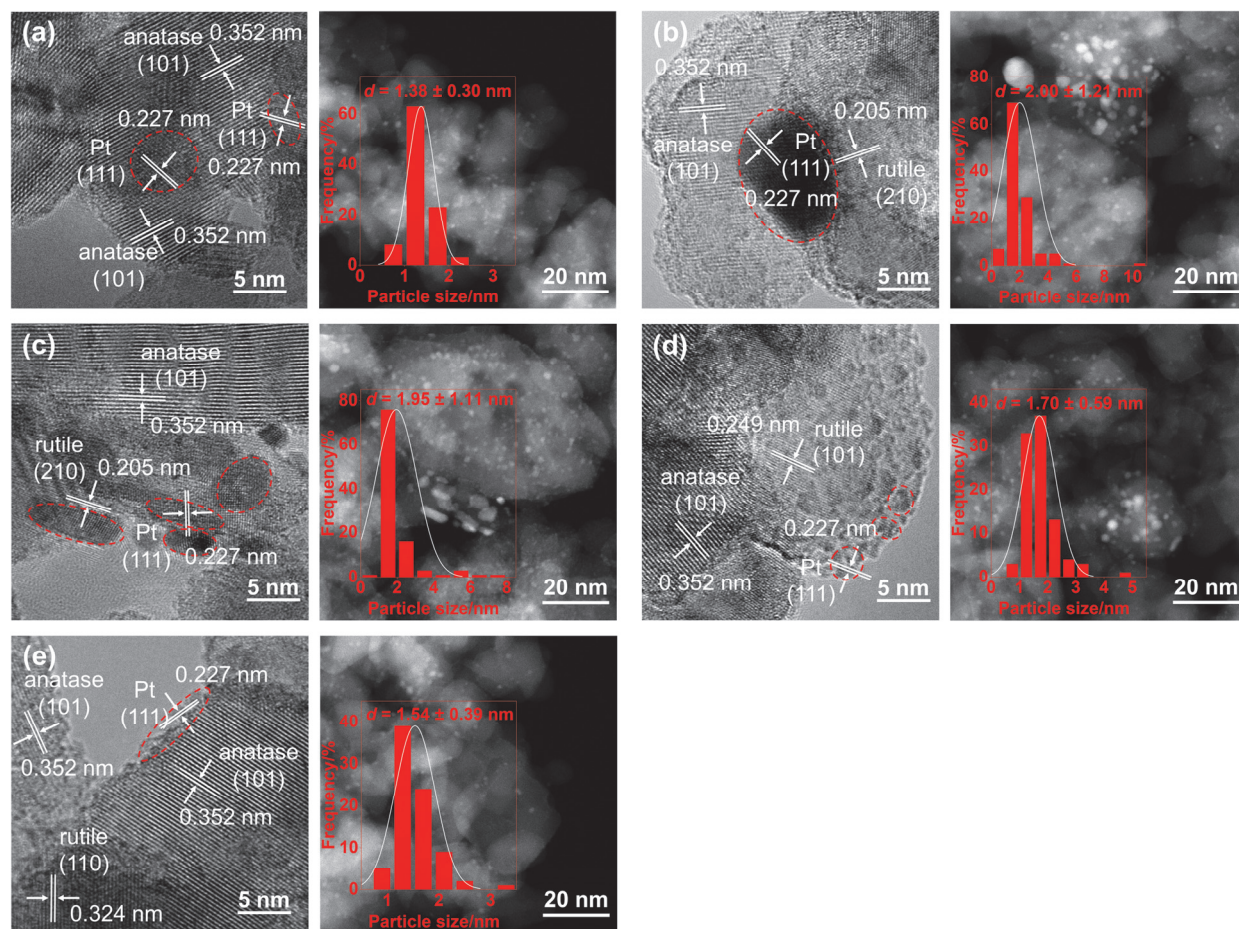


图2 (a) Pt-WO_x/bp-TiO₂(1), (b) Pt-WO_x/bp-TiO₂(2), (c) Pt-WO_x/bp-TiO₂(3), (d) Pt-WO_x/bp-TiO₂(4)和(e) Pt-WO_x/bp-TiO₂(5)催化剂的 HRTEM 照片、HAADF-STEM 照片和 Pt 粒径分布直方图

Figure 2 The HRTEM images, HAADF-STEM images, and Pt particle size distribution histograms of the (a) Pt-WO_x/bp-TiO₂(1), (b) Pt-WO_x/bp-TiO₂(2), (c) Pt-WO_x/bp-TiO₂(3), (d) Pt-WO_x/bp-TiO₂(4), and (e) Pt-WO_x/bp-TiO₂(5) catalysts

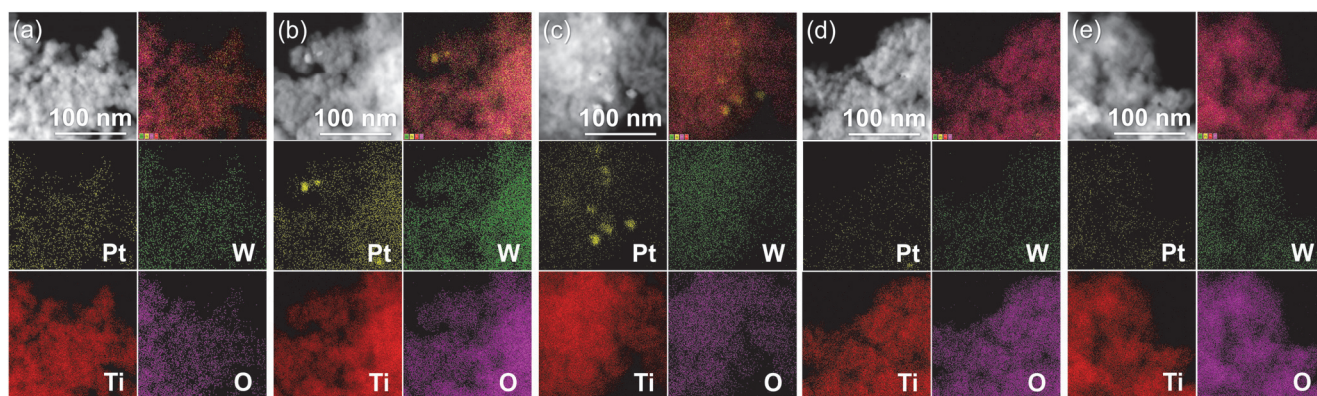


图3 (a) Pt-WO_x/bp-TiO₂(1), (b) Pt-WO_x/bp-TiO₂(2), (c) Pt-WO_x/bp-TiO₂(3), (d) Pt-WO_x/bp-TiO₂(4)和(e) Pt-WO_x/bp-TiO₂(5)催化剂的 STEM 照片和 EDS 元素分布图

Figure 3 The STEM images and EDS mapping images of the (a) Pt-WO_x/bp-TiO₂(1), (b) Pt-WO_x/bp-TiO₂(2), (c) Pt-WO_x/bp-TiO₂(3), (d) Pt-WO_x/bp-TiO₂(4), and (e) Pt-WO_x/bp-TiO₂(5) catalysts

径的变化与 CO 脉冲吸附得到的变化一致, 亦呈现出先增大后减小的趋势。然而, 由 CO 脉冲吸附计算得到的 d_{Pt} 明显偏大, 这可能是由于部分 Pt 表面被 TiO₂ 或 WO_x 物种覆盖, 使得 CO 的吸附量低于理论吸附量所致。

2.1.2 表面性质

Pt-WO_x/bp-TiO₂(*n*) 催化剂的 Raman 光谱如图 4 所示。各催化剂均在 633、511、395、196 和 143 cm⁻¹ 出现了归属于锐钛矿型 TiO₂ 的 E_g、A_{1g}+B_{1g}、B_{1g}、E_g 和 E_g

的特征振动模式^[16]. Pt-WO_x/bp-TiO₂(3)、Pt-WO_x/bp-TiO₂(4)、Pt-WO_x/bp-TiO₂(5)催化剂在 608 和 445 cm⁻¹ 额外出现了归属于金红石型 TiO₂ 的 A_{1g} 和 E_g 的特征振动模式^[17-18], 但在 Pt-WO_x/bp-TiO₂(2)催化剂上未观测到上述振动峰. 这可能是由于 bp-TiO₂(2)载体中金红石相的含量较低, 导致振动强度过弱, 从而未能被检测到. 此外, Pt-WO_x/bp-TiO₂(4)和 Pt-WO_x/bp-TiO₂(5)催化剂在 808 和 980 cm⁻¹ 出现了较为明显的振动峰, 分别归属于 W—O—W 的伸缩振动峰和 W=O 的对称伸缩振动峰, 表明在催化剂表面存在聚集态的 WO_x 物种和高分散的 WO_x 物种^[19].

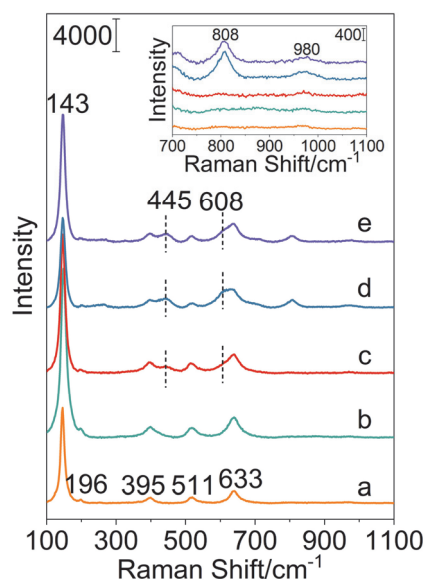


图 4 (a) Pt-WO_x/bp-TiO₂(1), (b) Pt-WO_x/bp-TiO₂(2), (c) Pt-WO_x/bp-TiO₂(3), (d) Pt-WO_x/bp-TiO₂(4)和(e) Pt-WO_x/bp-TiO₂(5)催化剂的 Raman 谱

Figure 4 The Raman spectra of the (a) Pt-WO_x/bp-TiO₂(1), (b) Pt-WO_x/bp-TiO₂(2), (c) Pt-WO_x/bp-TiO₂(3), (d) Pt-WO_x/bp-TiO₂(4), and (e) Pt-WO_x/bp-TiO₂(5) catalysts

为确定 Pt-WO_x/bp-TiO₂(*n*)催化剂的 W 和 Pt 物种的表面化学状态, 我们开展了 X 射线光电子能谱(XPS)表征. Pt 4f 和 W 4f 谱以及相应的拟合曲线示于图 5, 谱图拟合结果列于表 3. 由于 Pt 4f 与 W 5s 的结合能区间存在部分重叠, 我们在拟合 Pt 4f 谱峰时考虑了 W 5s 谱峰的贡献. 图 5A 经分峰拟合后, 得到了 Pt 4f_{7/2} 结合能位于 72.7 和 71.1 eV 附近的两组峰, 分别归属于 Pt²⁺和 Pt⁰物种^[20]. 其中 Pt²⁺物种来源于 Pt 粒子与 TiO₂载体或 WO_x 在二者界面形成的 Pt—O—Ti/W 连接^[10]. 如表 3 所示, Pt-WO_x/bp-TiO₂(2)催化剂的表面 Pt²⁺/(Pt⁰+Pt²⁺)比值最低, 这与之之前在 TEM 照片中发现该催化剂存在较大粒径的 Pt 颗粒以及 CO 化学吸附测得其 Pt 粒径最大的结果一致. 由于各催化剂上 Pt 的负载量相同, 故 Pt 粒径越大, Pt 粒子越少, 所形成的 Pt—O—Ti/W 界面也越少. 然而, 虽然 Pt-WO_x/bp-TiO₂(4)催化剂的 Pt 粒径大于

Pt-WO_x/bp-TiO₂(1)和 Pt-WO_x/bp-TiO₂(5)催化剂, 但其表面 Pt²⁺/(Pt⁰+Pt²⁺)比值最高, 说明该催化剂上的 Pt 粒子形成的 Pt—O—Ti/W 界面最多.

由于 W 4f 结合能与 Ti 3p 结合能区间存在部分重叠, 因此我们在拟合 Pt-WO_x/bp-TiO₂(*n*)催化剂的 W 4f 时考虑了 Ti 3p 的影响. 在图 5B 中, 结合能为 37.0 和 37.8 eV 处的两个峰分别对应于 Ti⁴⁺物种的 Ti 3p_{3/2} 和 Ti 3p_{1/2} 峰^[21], 结合能分别位于 35.6 和 35.0 eV 附近的两组峰分别归属于 W⁶⁺和 W⁵⁺物种的 W 4f_{7/2} 峰^[22]. 其中, W⁵⁺物种的出现可能是因为在催化剂还原过程中 WO_x 发生了部分还原^[23-24]. 值得注意的是, Pt-WO_x/bp-TiO₂(4)催化剂的表面 W/Ti 原子比也最高. 我们此前通过 DFT 计算证实, 相较于锐钛矿相, WO_x 也更倾向于分布在金红石相表面^[10]. 由于 bp-TiO₂(4)载体中金红石相的比例最高, 故 WO_x 的分散度最高. 这能够提高 Pt 纳米粒子与 WO_x 的接触几率, 从而进一步增加了该催化剂的 Pt—O—Ti/W 界面.

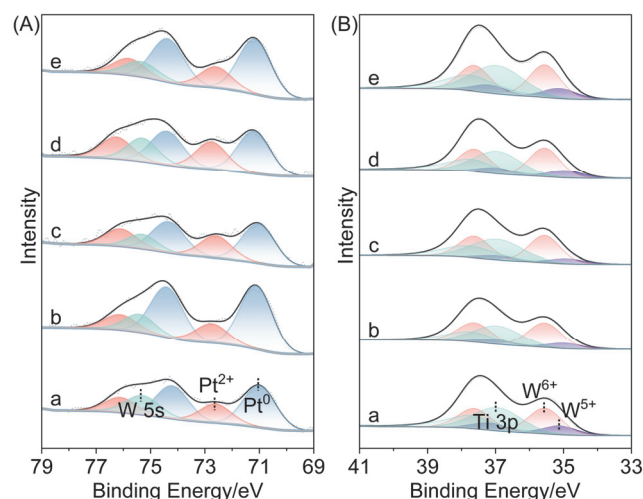


图 5 (a) Pt-WO_x/bp-TiO₂(1), (b) Pt-WO_x/bp-TiO₂(2), (c) Pt-WO_x/bp-TiO₂(3), (d) Pt-WO_x/bp-TiO₂(4)和(e) Pt-WO_x/bp-TiO₂(5)催化剂的(A) Pt 4f 和(B) W 4f 谱

Figure 5 (A) The Pt 4f and (B) W 4f spectra of the (a) Pt-WO_x/bp-TiO₂(1), (b) Pt-WO_x/bp-TiO₂(2), (c) Pt-WO_x/bp-TiO₂(3), (d) Pt-WO_x/bp-TiO₂(4), and (e) Pt-WO_x/bp-TiO₂(5) catalysts

支持信息图 S2 是 Pt-WO_x/bp-TiO₂(*n*)催化剂的 Ti 2p 谱. 其中, 结合能位于 458.8 eV 的 2p_{3/2} 峰归属为 Ti⁴⁺物种^[21]. 不同催化剂的 Ti 2p_{3/2} 结合能没有发生明显偏移, 表明不同晶相组成的复相 TiO₂ 载体与 Pt 和 WO_x 的相互作用相似.

2.1.3 酸性质

支持信息图 S3 是 Pt-WO_x/bp-TiO₂(*n*)催化剂在 423 K 下的 Py-IR 谱. 其中, 位于 1445 cm⁻¹ (ν_{19b})、1575 cm⁻¹ (ν_{8b})和 1605 cm⁻¹ (ν_{8a})处的吸收峰归属于 Lewis 酸位(L 酸)^[25-26], 位于 1540 cm⁻¹ (ν_{19b})的吸收峰则归属于

表3 Pt-WO_x/bp-TiO₂(*n*)催化剂的 XPS 拟合结果Table 3 The XPS fitting results of the Pt-WO_x/bp-TiO₂(*n*) catalysts

Catalyst	4f _{7/2} BE/eV				Pt ²⁺ /(Pt ⁰ + Pt ²⁺)	W ⁵⁺ /(W ⁶⁺ + W ⁵⁺)	(Pt/Ti) ^a /%	(W/Ti) ^a /%
	Pt ²⁺	Pt ⁰	W ⁶⁺	W ⁵⁺				
Pt-WO _x /bp-TiO ₂ (1)	72.6	71.0	35.6	35.1	0.30	0.26	2.9	13.6
Pt-WO _x /bp-TiO ₂ (2)	72.8	71.1	35.6	35.0	0.23	0.18	2.9	13.7
Pt-WO _x /bp-TiO ₂ (3)	72.6	71.0	35.6	34.9	0.34	0.17	2.8	13.8
Pt-WO _x /bp-TiO ₂ (4)	72.8	71.2	35.6	34.9	0.36	0.22	3.1	14.4
Pt-WO _x /bp-TiO ₂ (5)	72.6	71.2	35.6	35.1	0.26	0.24	2.8	14.0

^a Surface atomic ratio.

Brønsted 酸位(B 酸)^[27], 位于 1489 cm⁻¹ (ν_{19a})处的吸收峰是由吡啶与 B 酸位反应生成 PyH⁺以及吡啶与 L 酸位配位产生的振动峰^[26]. 通过对 Py-IR 谱峰积分计算得到的各催化剂的酸量列于支持信息表 S2. 随着载体制备过程中浓盐酸质量的增加, L 酸和 B 酸量均呈现先减少后增加的变化趋势, 在 Pt-WO_x/bp-TiO₂(3)催化剂上最低, L 酸和 B 酸量分别为 23 和 12 μmol·g_{cat}⁻¹. 尽管各催化剂上的酸量差别较大, 但 B 酸所占比例(*n*_B/(*n*_L + *n*_B))较为稳定, 保持在 0.30 附近, 表明载体的晶相组成对催化剂的酸位分布没有显著影响.

我们进一步采用 NH₃-TPD 对 Pt-WO_x/bp-TiO₂(*n*)催化剂的酸性质进行了考察. 根据文献, 在 393~473 K 的 NH₃ 脱附峰归属于弱酸位, 在 473~623 K 的脱附峰归属于中强酸位, 在 623~723 K 的脱附峰归属于强酸位^[28]. 为了获得各催化剂的总酸量和酸强度, 我们对 NH₃-TPD 谱进行了分峰拟合, 结果如支持信息图 S4 所示, 相应的峰位置和峰面积列于支持信息表 S3. 与 Py-IR 结果类似, Pt-WO_x/bp-TiO₂(*n*)催化剂的总酸量依然呈现先减少后增加的变化趋势. Pt-WO_x/bp-TiO₂(1)催化剂的总峰面积最大, 为 36.4; 而 Pt-WO_x/bp-TiO₂(3)催化剂的总峰面积最小, 为 25.1, 与 Py-IR 结果一致. 对于载体为纯锐钛矿相的 Pt-WO_x/bp-TiO₂(1)催化剂, 三类酸的酸量均最高, 弱酸、中强酸和强酸的峰面积依次为 6.2、19.2 和 11.1. 载体中金红石相比比例最高的

Pt-WO_x/bp-TiO₂(4)催化剂的弱酸和中强酸的酸量均为第二高, 峰面积分别为 5.6 和 16.0, 而强酸量最低, 其峰面积为 5.4.

2.2 甘油催化氢解性能

在高压反应釜中考察了 Pt-WO_x/bp-TiO₂(*n*)系列催化剂在甘油氢解制 1,3-PDO 反应中的催化性能, 相应结果如图 6A 所示(详细数据列于支持信息表 S4). 由图可见, Pt-WO_x/bp-TiO₂(1)催化剂的甘油氢解活性最低, 甘油转化率仅为 22.8%, 产物选择性由高到低依次为 1,3-PDO、正丙醇(1-PrOH)、异丙醇(2-PrOH)和 1,2-PDO, 目标产物 1,3-PDO 的选择性为 59.4%, 得率仅为 13.6%. 随着载体制备过程中浓盐酸用量的增加, 甘油转化率呈现先上升后下降的火山型变化趋势, 在 Pt-WO_x/bp-TiO₂(4)催化剂上达到最高值 50.4%, 顺序为 Pt-WO_x/bp-TiO₂(4) > Pt-WO_x/bp-TiO₂(3) > Pt-WO_x/bp-TiO₂(2) > Pt-WO_x/bp-TiO₂(5) > Pt-WO_x/bp-TiO₂(1). 但各催化剂之间的选择性差别不大, 均在 60%左右. 由此可见, bp-TiO₂ 载体的晶相组成对催化剂活性的影响较大, 但对选择性的影响不显著.

作为对照, 我们也对 Pt/bp-TiO₂(4)和 WO_x/bp-TiO₂(4)催化剂的甘油催化氢解性能进行了评价(表 S4). 二者均表现出极低的催化活性, 甘油转化率分别为 1.0%和 0.8%, 且未能在产物中检测到 1,3-PDO. 这表

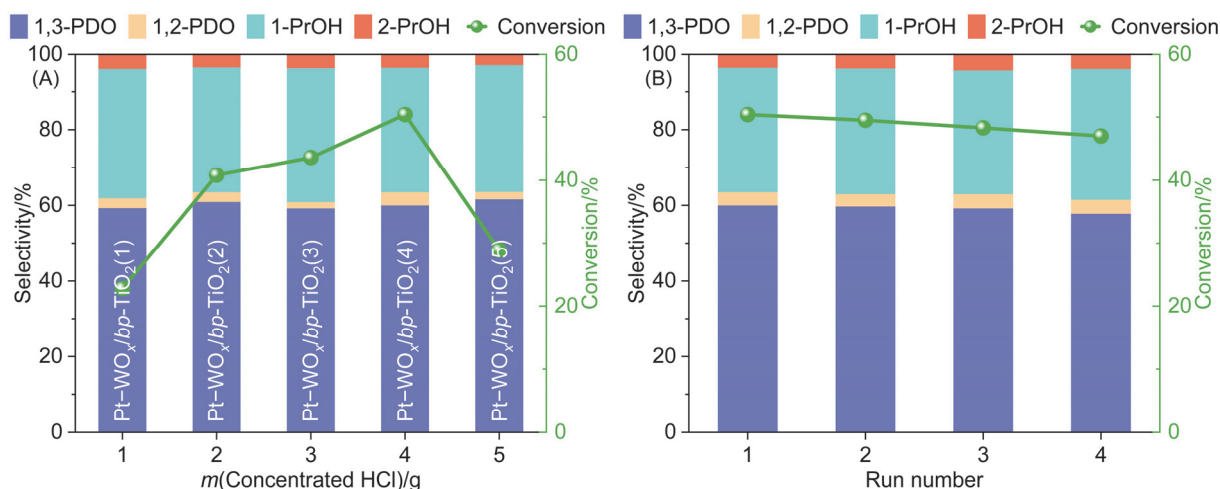
图6 (A) Pt-WO_x/bp-TiO₂(*n*)催化剂的甘油催化氢解性能. (B) Pt-WO_x/bp-TiO₂(4)催化剂的稳定性考察结果

Figure 6 (A) The catalytic performance of the Pt-WO_x/bp-TiO₂(*n*) catalysts in glycerol hydrogenolysis. (B) The stability test results of glycerol hydrogenolysis on the Pt-WO_x/bp-TiO₂(4) catalyst

明在甘油选择性氢解制 1,3-PDO 反应中, 催化剂中的 Pt 和 WO_x 物种均为不可或缺的组分, 在反应过程中发挥协同催化作用. 此外, 我们发现 $\text{Pt-WO}_x/bp\text{-TiO}_2(n)$ 催化剂的活性和选择性与酸量和酸强度之间没有明显的相关性, 这表明酸性质可能并非决定催化性能的关键因素. 另一种可能性是, 该系列催化剂所提供的酸量和酸强度已足以满足甘油选择性氢解反应的需求, 因此不再是对催化性能产生影响的主要变量.

2.3 催化剂构效关系

对于 $\text{Pt-WO}_x/bp\text{-TiO}_2$ 系列催化剂, 载体中含有金红石相时($\text{Pt-WO}_x/bp\text{-TiO}_2(2) \sim \text{Pt-WO}_x/bp\text{-TiO}_2(5)$), 活性均高于仅有锐钛矿相时($\text{Pt-WO}_x/bp\text{-TiO}_2(1)$). 我们以甘油转化率对金红石相含量作图, 发现对于 $\text{Pt-WO}_x/bp\text{-TiO}_2(1) \sim \text{Pt-WO}_x/bp\text{-TiO}_2(4)$ 催化剂, 金红石相比例与甘油转化率之间存在较为明显的正相关关系(图 7A). 这表明金红石相的引入确实能够提高催化剂的氢解活性, 与本课题组此前针对 TiO_2 载体晶型的研究得出的结论一致^[10]. 但从图中也可以看到, 尽管 $\text{Pt-WO}_x/bp\text{-TiO}_2(5)$ 催化剂的金红石相含量第二高(25%), 但甘油转化率却仅略高于 $\text{Pt-WO}_x/bp\text{-TiO}_2(1)$ 催化剂, 这表明载体的晶相组成对催化性能的影响并非单一维度的, 同时亦通过其他途径影响 $\text{Pt-WO}_x/bp\text{-TiO}_2$ 催化剂的催化活性.

已有研究表明, 在以 Pt 为活性金属的催化剂上, 其粒径和分散度对甘油氢解性能有显著影响^[9,29-36]. 本工作的 CO 脉冲吸附、HRTEM 和 HAADF-STEM 结果均显示, 随着 $bp\text{-TiO}_2(n)$ 制备过程中 HCl 用量的增加, $\text{Pt-WO}_x/bp\text{-TiO}_2(n)$ 催化剂上 Pt 的分散度呈现先降低后增加的变化趋势, 在 $\text{Pt-WO}_x/bp\text{-TiO}_2(2)$ 催化剂上的分散度最低. 为了直观显示 $\text{Pt-WO}_x/bp\text{-TiO}_2(n)$ 催化剂活性与

Pt 粒径的关系, 我们以甘油转化率对 Pt 平均粒径作图(图 7B), 可以清楚地看到随着 $\text{Pt-WO}_x/bp\text{-TiO}_2(2) \sim \text{Pt-WO}_x/bp\text{-TiO}_2(4)$ 三组催化剂 Pt 粒径的逐渐减小, 相应的甘油氢解活性逐渐增加, 这之前的一些研究结果一致^[10,31-33]. 但 $\text{Pt-WO}_x/bp\text{-TiO}_2(1)$ 和 $\text{Pt-WO}_x/bp\text{-TiO}_2(5)$ 催化剂不符合上述规律, 二者的 Pt 平均粒径分别为 1.38 和 1.54 nm, 比其他三组催化剂更小, 但甘油氢解活性却更低, 亦即甘油转化率随 Pt 粒径增大呈火山型变化趋势.

文献工作表明, 在甘油氢解反应中, 催化剂对氢气的解离及溢流性能起着关键作用, 而这种性能密切依赖于载体的特性、活性金属 Pt 的分散度, 以及 Pt-WO_x 之间的界面^[37-40]. Ma 课题组^[41]通过研究证实, ZrO_2 负载催化剂(Pt/ZrW)的氢溢流能力与甘油氢解转化率之间存在明显的线性关系, 并认为溢流效应是让活化的氢原子抵达甘油吸附位点的关键. H_2 化学吸附是表征催化剂氢溢流能力的重要手段, 通常采用 H/Pt 比值来衡量材料的氢溢流能力大小^[42]. 因此我们对催化性能差异最大且粒径较为接近的 $\text{Pt-WO}_x/bp\text{-TiO}_2(1)$ 和 $\text{Pt-WO}_x/bp\text{-TiO}_2(4)$ 催化剂作为代表进行了 H_2 脉冲吸附表征, 计算得到的相应的分散度和 H/Pt 比值列于表 4. 尽管这两个催化剂具有相近的 Pt 负载量和粒径, 根据 CO 脉冲吸附计算得到的分散度也较为接近, 但后者的 H/Pt 比却为前者的两倍多. 这一结果表明, 载体中金红石相含量的增加显著提高了催化剂的氢溢流能力. 我们此前通过实验和 DFT 计算证实, Pt 和 WO_x 物种均更倾向于分布在金红石相 TiO_2 表面^[10]. 在本工作中, HRTEM 结果证实 Pt 物种更倾向于分布在金红石相上; XPS 结果表明 $\text{Pt-WO}_x/bp\text{-TiO}_2(4)$ 催化剂的表面 $\text{Pt}^{2+}/(\text{Pt}^0 + \text{Pt}^{2+})$ 和 W/Ti 比值均最高, 显示金红石相表面存在最多的 Pt-WO_x 界

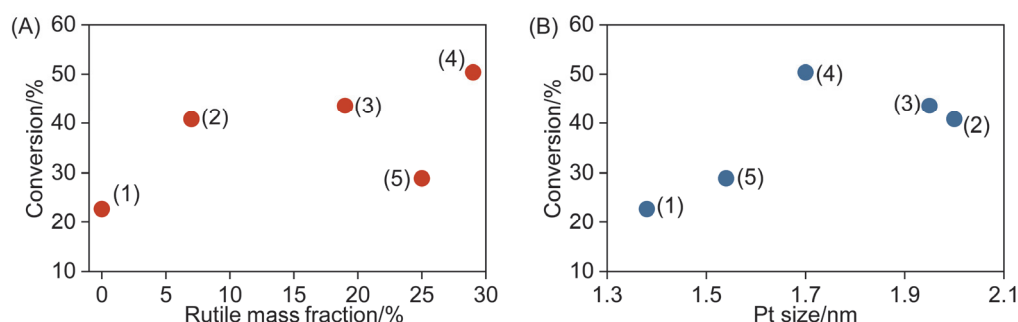


图 7 $\text{Pt-WO}_x/bp\text{-TiO}_2(n)$ 催化剂上甘油转化率与(A)金红石相含量和(B) Pt 平均粒径的关系

Figure 7 The plot of the conversion of glycerol against (A) the content of the rutile phase and (B) the average particle size of Pt of the $\text{Pt-WO}_x/bp\text{-TiO}_2(n)$ catalysts

表 4 $\text{Pt-WO}_x/bp\text{-TiO}_2(1)$ 与 $\text{Pt-WO}_x/bp\text{-TiO}_2(4)$ 催化剂的氢溢流能力对比

Table 4 The comparison of hydrogen spillover ability of the $\text{Pt-WO}_x/bp\text{-TiO}_2(1)$ and $\text{Pt-WO}_x/bp\text{-TiO}_2(4)$ catalysts

Catalyst	$w_R^a/\%$	$\text{Pt}^{2+}/(\text{Pt}^0 + \text{Pt}^{2+})^b$	d_p/nm		$D_{Pt}/\%$		H/Pt ^c
			TEM ^c	CO ^d	CO ^d	H ₂ ^e	
$\text{Pt-WO}_x/bp\text{-TiO}_2(1)$	0	0.30	1.38	4.5	25	22	0.86
$\text{Pt-WO}_x/bp\text{-TiO}_2(4)$	29	0.36	1.70	5.5	21	51	2.03

^a Calculated from XRD results. w_R represents the mass fraction of rutile. ^b Calculated from XPS results. ^c Calculated from HAADF-STEM images. ^d Determined by CO chemisorption. ^e Calculated from H_2 chemisorption.

面. 这可以归因于 Pt 和 WO_x 物种在金红石相上的选择性分布, 增加了 Pt- $\text{WO}_x/\text{bp-TiO}_2$ 催化剂中金红石相表面的 Pt 和 WO_x 密度, 从而产生了更多的 Pt- WO_x 界面. Zhao 等^[31]在对 $\text{Pt}^{\delta+}/\text{WO}_x/\text{T-Ta}_2\text{O}_5$ 催化剂的甘油氢解性能研究中, 发现催化剂上丰富的 Pt- WO_x 界面促进了解离氢的溢出和 B 酸位点的形成.

另外, 值得指出的是, Pt- $\text{WO}_x/\text{bp-TiO}_2(4)$ 催化剂在套用实验中显示了良好的稳定性. 从图 6B 可见, Pt- $\text{WO}_x/\text{bp-TiO}_2(4)$ 催化剂经过 4 次套用, 甘油转化率仅从 50.4% 下降到 47.0%, 1,3-PDO 选择性仅从 60.1% 下降到 57.9%. Xia 课题组^[11]的研究表明, 虽然以金红石相为载体的 Pt/5W/R- TiO_2 催化剂在初次使用时, 1,3-PDO 得率高于以锐钛矿相为载体的 Pt/5W/A- TiO_2 催化剂, 但 Pt/5W/R- TiO_2 催化剂在第 2 次套用时已基本失活, 稳定性不及 Pt/5W/A- TiO_2 催化剂. 通过对反应后溶液和催化剂进行分析, 作者将 Pt/5W/R- TiO_2 催化剂稳定性差的原因归结于 WO_x 物种在反应过程中的显著流失. 对于 Pt- $\text{WO}_x/\text{bp-TiO}_2(4)$ 催化剂, 由支持信息图 S5 可见, 在套用过程所得的反应上清液均保持无色透明. 对上清液进行 ICP-OES 分析, 亦未检测到 Pt 和 W 的存在. 这说明与文献报道的 Pt/5W/R- TiO_2 催化剂不同, 采用复相 TiO_2 做为载体的 Pt- $\text{WO}_x/\text{bp-TiO}_2(4)$ 催化剂能够有效稳定活性组分, 使其在反应中不易发生流失. 同时我们对套用后回收的 Pt- $\text{WO}_x/\text{bp-TiO}_2(4)$ 催化剂进行了 XRD 表征, 结果显示套用后催化剂的物相结构仍得以保持(见支持信息图 S6). 因此, 采用复相 TiO_2 作为载体制备 Pt- WO_x 基催化剂, 可以结合金红石相和锐钛矿相各自的优势, 从而实现催化性能的改善.

3 结论

在 $\text{bp-TiO}_2(n)$ 复相载体的制备过程中调节浓盐酸的加入量, 实现了对载体中金红石相/锐钛矿相比例的调控. 由其制备的 Pt- $\text{WO}_x/\text{bp-TiO}_2(n)$ 催化剂在甘油选择性氢解生成 1,3-PDO 反应中, 催化活性与载体中金红石相的含量呈现出明显的正相关性, 目标产物 1,3-PDO 的得率最高可达 30.3%. 相比于锐钛矿相, Pt 和 WO_x 物种更倾向于分布在金红石相表面. 这种选择性分布增加了 Pt- WO_x 接触界面, 从而增强了催化剂的氢溢流能力, 显著提高了氢解活性, 进而提升了目标产物 1,3-PDO 的得率. 催化剂同时显示了良好的稳定性. 该工作为开发甘油氢解制 1,3-PDO 高效催化剂提供了新的设计思路.

4 实验部分

4.1 催化剂制备

4.1.1 $\text{bp-TiO}_2(n)$ 载体的合成

bp-TiO_2 复相载体参考文献报道的方法进行制备^[14]. 首先向 30 mL 四氢呋喃中加入 1.5 g 两亲性三嵌段共聚物 Pluronic F127, 搅拌至完全溶解. 随后依次加入一定

量的浓盐酸和 2.0 g HOAc, 搅拌 30 min. 然后逐滴加入 3.4 g TBOT 继续搅拌 30 min, 得到淡黄色的透明粘稠溶液, 将其转移至直径 30 mm、高 50 mm 的称量瓶中, 于 313 和 353 K 下分别恒温烘干 24 h 和 10 h, 得到粘稠的胶状物. 将其取出, 置于 673 K 氮气和空气气氛下分别焙烧 3 h(升温速率 $1 \text{ K}\cdot\text{min}^{-1}$) 除去模板剂和残碳后, 即得到 TiO_2 载体. 通过调节制备过程中浓盐酸的加入量, 可以得到不同的晶相组成. 将所得的材料命名为 $\text{bp-TiO}_2(n)$, 其中 n 表示浓盐酸的加入质量(g), 分别为 1、2、3、4 和 5.

4.1.2 Pt、W 金属的负载

采用分步浸渍法制备 Pt、W 负载催化剂. 将 0.50 g $\text{bp-TiO}_2(n)$ 固体加入到 15 mL 去离子水中, 再向其中加入 2.66 mL $10 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ 的 H_2PtCl_6 水溶液. 将其在超声下分散 10 min 后, 于 333 K 水浴中搅拌 3 h 至蒸干, 然后置于 393 K 烘箱中干燥过夜. 所得粉末经研磨后于 723 K 马弗炉中焙烧 4 h(升温速率 $5 \text{ K}\cdot\text{min}^{-1}$), 得到 Pt/ $\text{bp-TiO}_2(n)$ 样品.

取 0.50 g Pt/ $\text{bp-TiO}_2(n)$ 样品, 以相同方式分散于 5.0 mL $10 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ 的 $(\text{NH}_4)_6\text{H}_2\text{W}_{12}\text{O}_{40}\cdot x\text{H}_2\text{O}$ (AMT) 溶液中, 经过与上面相同的浸渍、烘干和焙烧步骤后, 573 K 下在 H_2/Ar (V/V , 5%/95%) 混合气中还原 3 h(升温速率 $2 \text{ K}\cdot\text{min}^{-1}$), 即得到 Pt- $\text{WO}_x/\text{bp-TiO}_2(n)$ 催化剂, 用于表征及催化性能评价. $\text{WO}_x/\text{bp-TiO}_2(4)$ 催化剂是采用 $\text{bp-TiO}_2(4)$ 仅浸渍 AMT 得到的, 其余处理条件同 Pt/ $\text{bp-TiO}_2(n)$. 催化剂中 Pt 和 W 的理论负载量分别为 2.0% (w) 和 7.4% (w).

4.2 产物分析计算公式

甘油总转化率(Conv.)、各产物选择性(Sel.)及 1,3-PDO 得率(Yield_{1,3-PDO})根据以下公式计算:

$$\text{Conv.} = [(\text{反应物甘油中碳的物质的量} - \text{一剩余甘油中碳的物质的量}) / \text{反应物甘油中碳的物质的量}] \times 100\%$$
$$\text{Sel.} = (\text{特定产物中碳的物质的量} / \text{所有产物中碳的物质的量}) \times 100\%$$
$$\text{Yield}_{1,3\text{-PDO}} = \text{Conv.} \times \text{Sel.}_{1,3\text{-PDO}} \times 100\%$$

实验药品、催化剂表征方法及性能评价方法详见支持信息.

References

- [1] Hoekman, S. K.; Broch, A.; Robbins, C.; Cenicerros, E.; Natarajan, M. *Renewable Sustainable Energy Rev.* **2012**, *16*, 143.
- [2] Attarbachi, T.; Kingsley, M. D.; Spallina, V. *Fuel* **2023**, *340*, 127485.
- [3] Kaur, G.; Srivastava, A. K.; Chand, S. *Biochem. Eng. J.* **2012**, *64*, 106.
- [4] Zhu, F.; Liu, D.; Chen, Z. *Green Chem.* **2022**, *24*, 1390.
- [5] Shirame, B. S.; Varma, A. R.; Sahoo, S. S.; Gayen, K.; Maity, S. K. *Biomass Bioenergy* **2023**, *177*, 106943.
- [6] Bhowmik, S.; Darbha, S. *Catal. Rev.* **2021**, *63*, 639.
- [7] Yang, M.; Jiao, Y.; Ren, Y. *Prog. Chem.* **2024**, *36*, 256.
- [8] Wu, F.; Jiang, H.; Zhu, X.; Lu, R.; Shi, L.; Lu, F. *ChemSusChem* **2021**, *14*, 569.
- [9] Fan, Y.; Cheng, S.; Wang, H.; Tian, J.; Xie, S.; Pei, Y.; Qiao, M.; Zong, B. *Appl. Catal., B* **2017**, *217*, 331.

- [10] Zeng, Y.; Jiang, L.; Zhang, X.; Xie, S.; Pei, Y.; Zhou, G.; Hua, W.; Qiao, M.; Li, Z.; Zong, B. *ACS Sustainable Chem. Eng.* **2022**, *10*, 9532.
- [11] Wang, Y.; Zhou, Z.; Wang, C.; Zhao, L.; Xia, Q. *Front. Chem.* **2022**, *10*, 1004925.
- [12] Zhou, G.; Dou, R.; Bi, H.; Xie, S.; Pei, Y.; Fan, K.; Qiao, M.; Sun, B.; Zong, B. *J. Catal.* **2015**, *332*, 119.
- [13] Feng, Y.; Zhang, Y.; Wang, J.; Ling, L.; Zhang, R.; Fan, M.; Hou, B.; Li, D.; Wang, B. *ACS Catal.* **2024**, *14*, 1874.
- [14] Zhang, W.; He, H.; Tian, Y.; Lan, K.; Liu, Q.; Wang, C.; Liu, Y.; El-zatahry, A.; Che, R.; Li, W.; Zhao, D. *Chem. Sci.* **2019**, *10*, 1664.
- [15] Zhang, H.; Banfield, J. F. *J. Phys. Chem. B* **2000**, *104*, 3481.
- [16] Ohsaka, T.; Izumi, F.; Fujiki, Y. *J. Raman Spectrosc.* **1978**, *7*, 321.
- [17] Deo, G.; Turek, A. M.; Wachs, I. E.; Machej, T.; Haber, J.; Das, N.; Eckert, H.; Hirt, A. M. *Appl. Catal. A* **1992**, *91*, 27.
- [18] Yan, J.; Wu, G.; Guan, N.; Li, L.; Li, Z.; Cao, X. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2013**, *15*, 10978.
- [19] Kim, D. S.; Ostromecki, M.; Wachs, I. E. *J. Mol. Catal. A* **1996**, *106*, 93.
- [20] Arribas, M. A.; Márquez, F.; Martínez, A. *J. Catal.* **2000**, *190*, 309.
- [21] Komornicki, S.; Radecka, M.; Sobas, P. *J. Mater. Sci.: Mater. Electron.* **2004**, *15*, 527.
- [22] Kim, T. Y.; Park, D. S.; Choi, Y.; Baek, J.; Park, J. R.; Yi, J. *J. Mater. Chem.* **2012**, *22*, 10021.
- [23] Ou, G.; Xu, Y.; Wen, B.; Lin, R.; Ge, B.; Tang, Y.; Liang, Y.; Yang, C.; Huang, K.; Zu, D.; Yu, R.; Chen, W.; Li, J.; Wu, H.; Liu, L.-M.; Li, Y. *Nat. Commun.* **2018**, *9*, 1302.
- [24] He, J.; Burt, S. P.; Ball, M.; Zhao, D.; Hermans, I.; Dumesic, J. A.; Huber, G. W. *ACS Catal.* **2018**, *8*, 1427.
- [25] Zhu, S.; Qiu, Y.; Zhu, Y.; Hao, S.; Zheng, H.; Li, Y. *Catal. Today* **2013**, *212*, 120.
- [26] García-Fernández, S.; Gandarias, I.; Requies, J.; Güemez, M. B.; Bennici, S.; Auroux, A.; Arias, P. L. *J. Catal.* **2015**, *323*, 65.
- [27] Lauriol-Garbey, P.; Postole, G.; Loridant, S.; Auroux, A.; Belliere-Baca, V.; Rey, P.; Millet, J. M. M. *Appl. Catal. B* **2011**, *106*, 94.
- [28] Jiang, F.; Zeng, L.; Li, S.; Liu, G.; Wang, S.; Gong, J. *ACS Catal.* **2014**, *5*, 438.
- [29] Gong, L.; Lu, Y.; Ding, Y.; Lin, R.; Li, J.; Dong, W.; Wang, T.; Chen, W. *Appl. Catal. A* **2010**, *390*, 119.
- [30] Deng, C.; Duan, X.; Zhou, J.; Chen, D.; Zhou, X.; Yuan, W. *Catal. Today* **2014**, *234*, 208.
- [31] Zhao, B.; Liang, Y.; Liu, L.; He, Q.; Dong, J. *Green Chem.* **2020**, *22*, 8254.
- [32] Wen, Y.; Shen, W.; Li, Y.; Fang, Y. *React. Kinet., Mech. Catal.* **2021**, *132*, 219.
- [33] Chen, J.; Huang, H.; Pan, H.; Cao, Y.; Jiang, L.; Xia, Q.; Meng, X.; Qiu, J.; Zuilhof, H.; Liu, S. *ACS Sustainable Chem. Eng.* **2024**, *12*, 6242.
- [34] Cheng, S.; Zeng, Y.; Pei, Y.; Fan, K.; Qiao, M.; Zong, B. *Acta Chim. Sinica* **2019**, *77*, 1054 (in Chinese). (成诗婕, 曾杨, 裴燕, 范康年, 乔明华, 宗保宁, 化学学报, **2019**, *77*, 1054.)
- [35] Zeng, Y.; Jiang, L.; Zhang, X.; Xie, S.; Pei, Y.; Yan, S.; Qiao, M.; Li, Z.; Xu, H.; Fan, K.; Zong, B. *Acta Chim. Sinica* **2022**, *80*, 903 (in Chinese). (曾杨, 姜兰, 张晓昕, 谢颂海, 裴燕, 乔明华, 李振华, 徐华龙, 范康年, 宗保宁, 化学学报, **2022**, *80*, 903.)
- [36] Jiang, L.; Fan, Y.; Zhang, X.; Pei, Y.; Yan, S.; Qiao, M.; Fan, K.; Zong, B. *Acta Chim. Sinica* **2023**, *81*, 231 (in Chinese). (姜兰, 范义秋, 张晓昕, 裴燕, 闫世润, 乔明华, 范康年, 宗保宁, 化学学报, **2023**, *81*, 231.)
- [37] Wang, L.; Stuckert, A. N.; Chen, H.; Yang, R. T. *J. Phys. Chem. C* **2011**, *115*, 4793.
- [38] Pevzner, S.; Pri-Bar, I.; Lutzky, I.; Ben-Yehuda, E.; Ruse, E.; Regev, O. *J. Phys. Chem. C* **2014**, *118*, 27164.
- [39] Fan, Y.; Cheng, S.; Wang, H.; Ye, D.; Xie, S.; Pei, Y.; Hu, H.; Hua, W.; Li, Z. H.; Qiao, M.; Zong, B. *Green Chem.* **2017**, *19*, 2174.
- [40] Lei, N.; Zhao, X.; Hou, B.; Yang, M.; Zhou, M.; Liu, F.; Wang, A.; Zhang, T. *ChemCatChem* **2019**, *11*, 3903.
- [41] Zhou, W.; Zhao, Y.; Wang, Y.; Wang, S.; Ma, X. *ChemCatChem* **2016**, *8*, 3663.
- [42] Conner, W. C., Jr.; Falconer, J. L. *Chem. Rev.* **1995**, *95*, 759.

(Cheng, B.)