

引用格式: 王明明, 范宇睿, 黄文君, 等. 乙炔氢氯化无汞催化剂研究进展[J]. 中国材料进展, 2024, 43(9): 796–806.

WANG M M, FAN Y R, HUANG W J, *et al.* Advances of Mercury-Free Catalysis for Acetylene Hydrochlorination[J]. Materials China, 2024, 43(9): 796–806.

特约专栏

乙炔氢氯化无汞催化剂研究进展

王明明, 范宇睿, 黄文君, 徐浩森, 瞿 赞, 晏乃强

(上海交通大学环境科学与工程学院, 上海 200240)

摘 要: 聚氯乙烯(PVC)是全球产量第三大的聚合物, 而乙烯基氯化物是 PVC 的基本构建单元, 催化乙炔氢氯化反应已被广泛应用于乙烯基氯化物的生产。高稳定性无汞催化剂(例如 Au 基催化剂)的研发对于实现乙炔氢氯化行业的绿色可持续具有重要的工业意义。用 p-区(N)杂原子掺杂的贵金属单原子催化剂替代基于汞的催化剂已成为主流做法, 在过去的几年中吸引了广泛的研究。N 元素的掺杂可以解决催化剂失活和原子利用率低的根本问题, 从而形成稳定的超细金属纳米颗粒甚至单原子催化剂, 使该催化剂在乙炔氢氯化反应中表现出优异的催化性能。在此基础上, 基于最新的理论和实验研究进展, 全面回顾 N 元素调控的乙炔氢氯化催化剂的性质、性能和机制。讨论了催化剂结构与催化活性和稳定性的关系, 总结出 N 掺杂单原子催化剂性能描述符, 以强调设计催化剂的关键因素。最后, 展望 N 元素调控催化剂的发展趋势。对性能提升机制和结构-性能关系的深入了解可以为定向合成材料提供参考, 从而促进乙炔氢氯化无汞催化剂的实际应用。

关键词: 乙炔氢氯化; 单原子催化; 杂原子掺杂; 结构-性能关系; 性能描述符

中图分类号: TQ426; TQ222.4⁺23 文献标识码: A 文章编号: 1674-3962(2024)09-0796-11

Advances of Mercury-Free Catalysis for Acetylene Hydrochlorination

WANG Mingming, FAN Yurui, HUANG Wenjun, XU Haomiao, QU Zan, YAN Naiqiang
(School of Environmental Science and Engineering, Shanghai Jiao Tong University, Shanghai 200240, China)

Abstract: Polyvinyl chloride (PVC), the third most produced polymer globally, is fundamentally constructed from vinyl chloride, which is primarily synthesized via the catalytic hydrochlorination of acetylene. The development of highly stable mercury-free catalysts, such as Au-based catalysts, is of critical industrial significance for advancing green and sustainable practices within the acetylene hydrochlorination industry. The shift from mercury-based catalysts to noble metal single-atom catalysts doped with p-block (N) heteroatoms has emerged as a leading approach, attracting significant research attention in recent years. Nitrogen (N) doping effectively addresses the core challenges of catalyst deactivation and low atomic utilization efficiency, facilitating the formation of stable ultra-fine metal nanoparticles and even single-atom catalysts, which demonstrate exceptional catalytic performance in acetylene hydrochlorination. Building on this foundation, the latest theoretical and experimental research progress is comprehensively reviewed, with a focus on the properties, performance, and mechanisms of N-regulated acetylene hydrochlorination catalysts. The interplay between catalyst structure, catalytic activity, and stability is examined, and performance descriptors for N-doped single-atom catalysts are summarized to underscore the critical factors in catalyst design. Finally, the future development trends of N-regulated catalysts are explored. A deeper understanding of

the mechanisms underlying performance enhancement and the structure-performance relationship can provide valuable insights for the targeted synthesis of materials, thereby facilitating the practical application of mercury-free catalysts in acetylene hydrochlorination.

Key words: acetylene hydrochlorination; single atom catalysis; heteroatom doping; structure-performance relationship; performance descriptor

收稿日期: 2024-01-11 修回日期: 2024-08-27

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(52070129)

第一作者: 王明明, 男, 1999 年生, 博士研究生

通讯作者: 瞿 赞, 男, 1977 年生, 教授, 博士生导师,

Email: quzan@sjtu.edu.cn

DOI: 10.7502/j.issn.1674-3962.202401015

1 前言

在过去的 70 多年里, 聚氯乙烯 (polyvinyl chloride, PVC) 材料广泛应用于建筑、制药、电气工程等多个领域。PVC 已成为全球第三大聚合物, 其产量每年已超过 3.93×10^7 t。PVC 具有高抗老化性、抗光降解性和非毒性等优点。为了满足不断增长的用量需求, 预计到 2028 年, PVC 的产量将达到 5.56×10^7 t^[1, 2]。因此, 开发一种高效的氯乙烯单体 (vinyl chloride monomer, VCM, 生产 PVC 的重要化学中间体) 生产策略变得十分必要。如图 1 所示, VCM 的主要工业生产方法有 2 种, 即乙炔法 (也称为电石法) 和乙烯法^[3]。在西方国家, 由于石化工业中发展完善的烯烃技术、乙炔法技术失去成本竞争力以及在工业规模上处理乙炔存在安全问题等原因, VCM 的生产主要基于乙烯法。相比之下, 乙炔法作为煤制化学品的重要途径, 在煤炭资源丰富且经济实惠, 但石油和天然气资源相对匮乏的地区 (如中国) 引起了广泛关注^[4]。

乙炔氢氯化法的核心是汞基催化剂, 每年约使用 1200 t 汞来制造催化剂, 其中 600 t 汞被浪费, 40 t 汞在操作条件下通过挥发排放到大气中^[5]。汞作为一种剧毒污染

物对人体健康和自然环境构成巨大威胁。2009 年, 联合国发布了减排标准, 规定全球范围内禁止使用氯化汞产品。2013 年, 联合国环境规划署提出的《水俣公约》规定, 从 2022 年起禁止在 VCM 工厂中使用含汞催化剂。140 多个国家签署了该公约, 承诺减少并最终消除汞污染^[6]。因此, 迫切需要探索高效的乙炔氢氯化无汞催化剂, 以确保我国 PVC 行业朝着绿色可持续发展迈出坚实的一步。

N 元素掺杂贵金属单原子催化剂作为替代汞基催化剂的主流做法, 在过去几年吸引了广泛的关注。N 元素掺杂被认为是解决催化剂失活和原子利用效率低等根本问题的有效策略, 它能够促进稳定的超细金属纳米颗粒的形成, 甚至以单原子形式存在, 从而在乙炔氢氯化反应中展现出卓越的催化性能^[7-10]。本文基于最新的理论和实验工作进展, 回顾了 N 元素掺杂乙炔氢氯化无汞催化剂的性质、性能和机制。通过理论计算揭示了 N 元素对石墨基催化剂性质和性能的影响。最后, 探讨了 N 元素调控催化剂的发展趋势, 并对其未来发展方向进行了预测。深入了解性能增强机制和结构-性能关系将为材料的针对性合成提供重要线索, 从而更好地实现乙炔氢氯化无汞催化剂在实际应用中的性能提升。

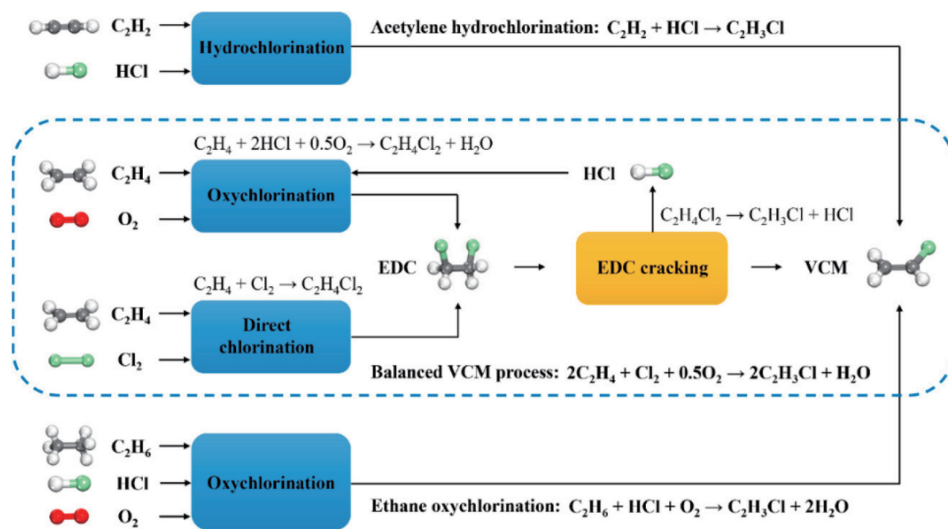


图 1 氢氯化、氯化法和氧氯化法生产氯乙烯单体 (VCM)^[3]

Fig. 1 Hydrochlorination, chlorination and oxychlorination for vinyl chloride monomer (VCM) production^[3]

2 乙炔氢氯化催化剂性能描述符发展史

为了高效地寻找替代候选物, 催化性能描述符是核心^[11, 12]。因此自 20 世纪 60 年代以来一直备受关注, 图 2 是乙炔氢氯化催化剂性能描述符发展史示意图。在早期的开创性研究中, Smith 等^[13] 和 Shinoda^[14] 将负载金属氯化物的活性与金属阳离子的电子亲和力以及电子亲和除以金属价态进行了相关性分析, 但其规律性不明

显。1988 年, Shinoda^[14] 和 Hutchings 等^[15, 16] 将标准电极电势作为性能描述符引入, 并将研究重点转向贵金属, 即基于 AuCl_3/C 催化剂。随着单原子催化概念的提出, 一些研究表明了催化剂合成条件和乙炔氢氯化反应活性之间的明显依赖关系, 并指出了明显的活性位点形态敏感性^[17-19]。这种关系最近通过鉴定用于该反应的 Au、Ru 和 Pt 基催化剂中的不同活性位点的纳米结构得到确认。与原始活性位点结构及其初始催化活性相比, 与实际

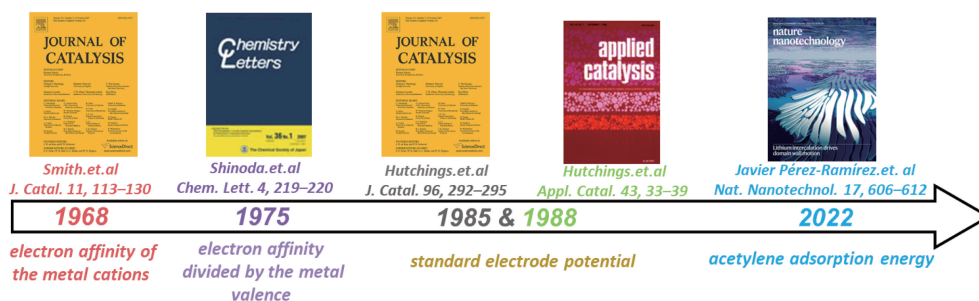


图 2 乙炔氢氯化催化剂的性能描述符发展史

Fig. 2 History of development of performance descriptors for acetylene hydrochlorination catalysts

应用相关更多的是它们在反应条件下的动态行为。这是由金属的形态效应和载体之间的相互作用所决定。2022 年, Kaiser 等^[20] 制备了一系列 Au, Pt, Ru, Ir, Rh 和 Pd 单原子和纳米颗粒支撑在不同类型的碳载体上的催化剂, 评估了它们在合成过程中和相关反应条件下的演变, 并推导出乙炔氢氯化反应的活性、选择性(相对于焦炭形成)和稳定性描述符。

3 乙炔氢氯化无汞催化剂发展史

长时间以来, Au 等活性金属在催化乙炔氢氯化反应中的活性物种的性质一直是研究人员困扰的问题, 阻碍了高效催化剂的设计。在 2017 年, Hutchings 团队^[21] 成功合成了一种 Au 单原子催化剂, 旨在深入了解催化乙炔氢氯化反应的活性位点。通过引入白线高度作为标准描述符, 建立了白线高度、活性位点含量和催化活性之间的关联(图 3a)。较低的白线高度代表较高的 Au(I) 含量, 表明金属基催化剂较强的催化活性。XAFS 结果表明, 高度分散的单一 Au(I) 位点对乙炔氢氯化反应至关重要, 同时单一 Au(III) 位点也对催化性能有贡献。通过用硝酸或硫代硫酸酯替代王水, 图 4a1 中观察到 R 在 $\sim 1.7 \text{ \AA}$ 处的明显峰, 被确认为 Cl-Au 的特征峰, 再次证实了软配体(硫代硫酸酯)对保持较低状态的 Au(I) 的稳定性和活性更有利。基于活性物种的筛选, 通过密度泛函理论(density functional theory, DFT)计算研究了乙炔氢氯化反应的反应机理。如图 3a 所示, 首先在 AuCl 上加入 HCl_g 生成 AuCl_2H 。更高的 Hirshfeld 电荷($0.37 e^-$)表明 Au 物种展现出更多的 Au(III)-like 特性。然后, 乙炔分子与 AuCl_2H 相互作用生成 VCM, 经由 $\text{AuCl}_2(\text{C}_2\text{H}_3)$ 。重要的是, HCl 分子的解离可以被氢键结合抑制, 这有利于 HCl 分子的加成。原位实验结合理论计算证实, 催化循环涉及的 Au(I) 和 Au(III) 存在于乙炔氢氯化反应中, 并作为活性位点。Hutchings 团队^[22] 利用 Au 单原子催化剂作为模型催化剂研究了溶剂对其催化性能的影响, 使用丙酮溶剂时在 R 在 $\sim 1.7 \text{ \AA}$ 处观察到最强的峰值(图 3b)。此外, 使用王水和

其他有机溶剂制备的不同催化剂的白线高度归一化显示, Au(I) 和 Au(III) 物种在乙炔氢氯化反应中对催化性能都有重要贡献。然而, 与使用王水制备的催化剂相比, 使用丙酮制备的催化剂具有较低的白线高度归一化值, 表明 Au(I) 物种更多的比例在 Au/C-丙酮中, 这些结果证明含 Au(I) 物种更多的催化剂显示出更高的催化活性。

Chen 等^[23] 和 Wang 等^[24] 通过将 Au 单原子负载在 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 载体上, 深入研究了该催化剂的活性物种和催化机制。图 3a 中 Au 的同步辐射光谱拟合结果揭示了 Au—N 键在 Au/ $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 催化剂中的形成, N/Au 的配位数约为 3.0。考虑到 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 的独特配位结构, 1 个 Au 原子倾向于与 3 个 N 原子配位, 因此, 光谱结果说明了 Au/ $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 催化剂中 Au(I)- N_3 结构的形成。DFT 计算被用于进一步阐明 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 上 Au 原子的氧化态。轨道能级相关图显示 $1e^*$ 轨道位于最高占据分子轨道轨道上方(图 3c), 其主要成分分别是 Au 6s 轨道和 N 2p 轨道。只有 Au 6s 轨道有 1 个电子要失去。局部分子轨道及其键合分析揭示 Au 原子的氧化态为 +1.21, 因此, Au/ $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 催化剂中的 Au 原子具有 +1 的价态(Au(I))。此外, DFT 计算结果表明, Au(I)- N_3 活性位点在初始反应阶段倾向于与 HCl_g 配位, 而不是乙炔, 因此反应遵循 Langmuir-Hinshelwood(LH) 机制(图 3c)。在 Au(I)- N_3 位点中, Au(I) 价态不容易被还原为 Au(0) 价态, 因此可保持其高催化活性和稳定性^[23]。此外, Gong 等^[25] 通过理论计算系统地研究了金属单原子催化剂的反应机制。使用含有缺陷的石墨烯作为载体(图 3d), 研究了可能的 Au-N 配位模式。随着 N 元素掺杂到载体中, 乙炔-载体复合物的最高占据分子轨道与 HCl 的最低未占分子轨道之间的能隙减小。乙炔氢氯化活化能也降低, 表明 N 掺杂的载体可以显著降低反应能垒。重要的是发现吡啶—N 是最佳的吸附位点。在单原子 Pd/N 掺杂碳催化剂中也得到了类似的结果^[24]。Zhou 等^[26] 进一步研究了一系列金属单原子 $M/\text{g-C}_3\text{N}_4$ ($M = \text{Au}, \text{Pd}$ 和 Ru) 的催化性能差异。结果显示, 上述催化剂反应能垒的降序为 $\text{Pd}/\text{g-C}_3\text{N}_4$ (0.32 eV) $>$ $\text{Ru}/\text{g-C}_3\text{N}_4$ (0.31 eV) $>$ $\text{Au}/\text{g-C}_3\text{N}_4$ (0.14 eV),

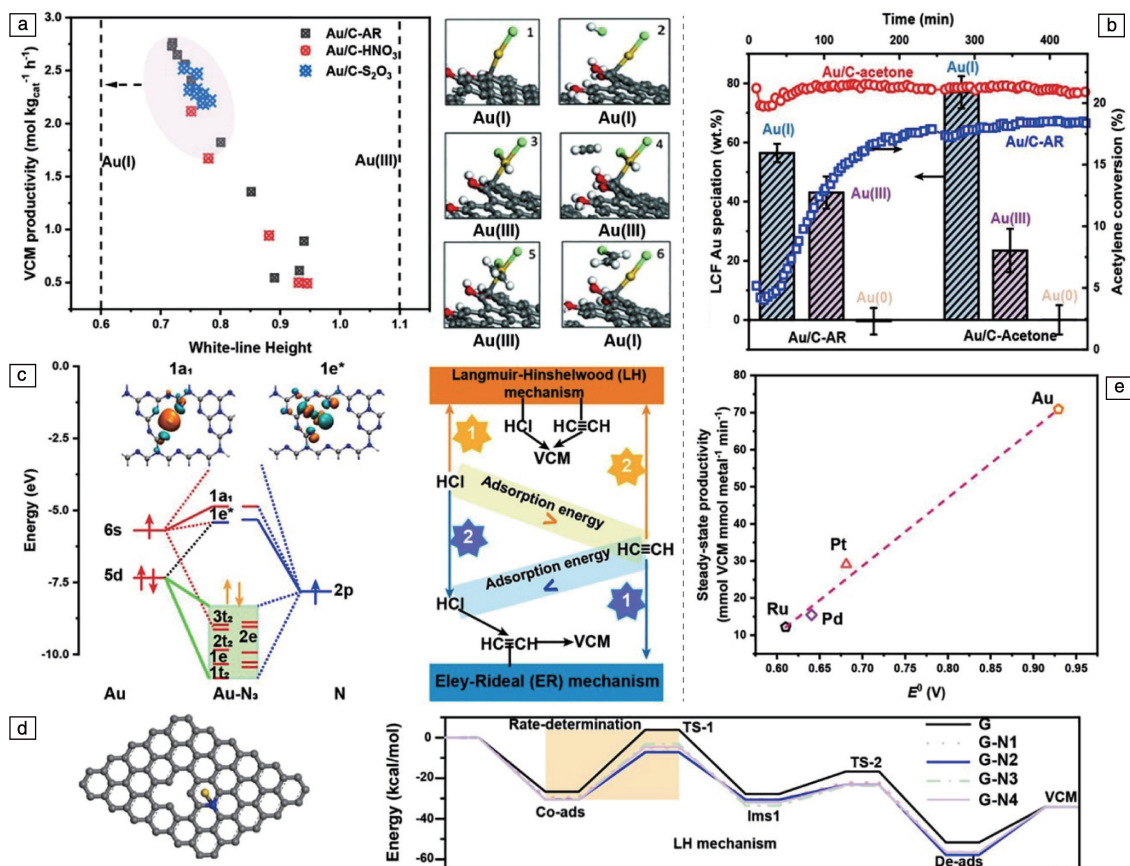


图3 白线高度与氯乙烯单体(VCM)转换率的关系图,以及从 AuCl 转化为 AuCl₂H 并形成 VCM 再现 AuCl 的反应机理(a)^[21]; Au/C-AR 和 1% Au/C-丙酮催化剂的活性结果(b)^[22]; 分子轨道能级图和相关的 1e* 轨道图,以及乙炔氢氯化中 2 种典型反应机制(即 LH 和 ER)的示意图(c)^[23]; Au-GN₂ 结构,以及 5 种模型上乙炔氢氯化途径的能量图(d)^[25]; 乙炔氢氯化稳态生产率与金属催化剂的标准电极电位之间的关联图(e)^[26]

Fig. 3 Plot of white line height versus vinyl chloride monomer (VCM) conversion and the reaction mechanism for the conversion from AuCl to AuCl₂H and the formation of VCM recapitulating AuCl (a)^[21]; Activity results for Au/C-AR and 1% Au/C-Acetone catalysts (b)^[22]; molecular orbital energy level diagrams and associated 1e* orbital diagrams, as well as schematic diagram of two typical reaction mechanisms (i.e. LH and ER) in acetylene hydrochlorination (c)^[23]; Au-GN₂ structure, and energy maps of the acetylene hydrochlorination pathway on five models (d)^[25]; correlation between the steady-state production rate of acetylene hydrochlorination and the standard electrode potentials of the metal catalysts (e)^[26]

表明 Au 单原子在乙炔氢氯化反应中具有优异的性能。这一结果基本上与 Hutchings 团队得出的结论一致(图 3e)。

通常,像 Au 和 Pt 等单原子金属催化剂比它们的纳米颗粒具有更好的催化性能,如图 4a1~4a3 所示^[26],但这个规律对 Ru 基催化剂不适用。先前的研究表明^[27],RuO₂, RuO_x 和 RuCl₃ 等物种的颗粒大小对催化性能无明显影响。尽管已经制备并在乙炔氢氯化反应中使用了单原子模型催化剂,但催化反应通常在高温下进行,金属原子在催化剂表面可能发生二聚和团聚。这导致很难准确识别真正的活性位点,即单原子或纳米颗粒位点。为了解决这一问题并更深入地了解活性位点的性质,Zhang 等^[28]将(NH₄)₂S₂O₈(APS)改性的活性炭作为支撑,制备了 Ru 单原子和纳米颗粒催化剂。如图 4b1~4b3 所示,

对于 Ru 单原子,观察到 R 在 ~1.4 Å 处有一个 Ru—N 峰,RuN₄ 被认为是活性位点,而邻近 Ru 的吡啶—N 被认为是 HCl_g 的第二吸附位点。值得注意的是,Ru 单原子催化剂在 APS 处理的活性炭中的乙炔转化率约是活性炭上负载 Ru 纳米颗粒的 2 倍。此外,Fan 等^[29]直接将单原子 Ru 封装到 MOF(Ru—N)中,并构建了特定的孔径,以加速反应过程。结果显示,Ru 单原子的催化活性和稳定性优于其他传统的 Ru/活性炭催化剂。进行 DFT 计算以研究 Ru 单原子催化剂的配位环境及其对该催化剂催化性能的影响,结果表明 Ru 单原子催化剂具有较低的 N 配位数(Ru—N₂, Ru—N₃ 和 Ru—N₄),比 RuCl₃ 催化剂具有更高的催化活性和稳定性。此外,DFT 计算揭示了 Ru—N₂ 和 Ru—N₃ 都在初始反应阶段表现出强烈的激活

HCl 的倾向, 而 Ru—N₄ 则更倾向于激活乙炔^[30], 这表明单原子 Ru 催化剂在催化活性方面优于纳米颗粒 Ru 催化剂^[31]。然而, 上述研究并未提供足够的证据支持 Ru 单原子在催化活性方面优于 Ru 纳米颗粒的结论, 因为这两种基于 Ru 的催化剂的载体是不同的。在这种情况下, 这一结论仍需进一步验证。此外, 有研究提到了一个相反的结论, 即单原子 Ru 催化剂的催化活性低于纳米颗粒 Ru。Kaiser 等^[32]以聚苯胺修饰的 Ru/活性炭为催化剂系统地研究了核效应。发现当温度低于 1073 K 时, 负载在活性炭载体上的 Ru 原子会与吡咯—N 以四配体的形式存在。随着温度的升高, Ru 单原子倾向于形成催化活性显著增强的纳米颗粒, 并且这种催化剂的稳定性可以提高 20 倍以上。这些结果显示了 Ru 和 Au 催化剂之间的根本差异, 其中 Au 单原子 (Au(I)Cl) 是优越的活性位点, 而 Ru 纳米颗粒 (RuO_xCl_y) 被认为在催化活性方面优于其单原子形式。同时, 研究了 Ru 催化剂的基本失活机制 (即纳米颗粒重新分散和积碳), 并提出了对这 2 个问题的有效解决方案: ① 调整活性炭密度, 使 Ru 纳米颗粒包裹在单层石墨烯壳中, 从而防止金属重

新分散; ② 通过引入氧气去除焦油前体, 并控制氧气的共喂养, 以在乙炔氢氯化过程中保持石墨烯层结构不变。这种 Ru 纳米颗粒-石墨烯的核-壳结构是一个有前途的方向, 可能激发研究人员探索更多的金属纳米颗粒催化剂结构设计策略。

受到动态成核机制的启发, 研究人员开发了一种合成高负载碳载体金属催化剂的新方法, 其中包括对金属纳米颗粒/活性炭进行 C₂H₂ 和 HCl 的顺序处理。这种策略对于金属如 Ru, Ir 和 Rh 特别有效, 由此产生的催化剂不仅为催化剂结构的分析提供了坚实的平台, 而且为高度支撑催化剂的发展开辟了一个有前途的途径。此外, Pérez-Ramírez 及其合作者^[20]系统地研究并比较了 Au, Pt, Ru, Pd, Ir 和 Rh 基催化剂的单原子和纳米颗粒的催化性能。结果显示, 单原子 Au 和 Pt 基催化剂显示出比它们的纳米颗粒形式更高的催化活性 (图 4c1 和图 4c2), 而 Ru, Rh 和 Ir 基催化剂则显示出相反的趋势。值得注意的是, 在先前的研究中发现, Pd 单原子催化剂的催化性能优于 Pd 纳米颗粒 (图 4d1 ~ 4d3)^[33], 而在 Pérez-Ramírez 等的研究中, 这两种类型的 Pd 基催化剂的催化

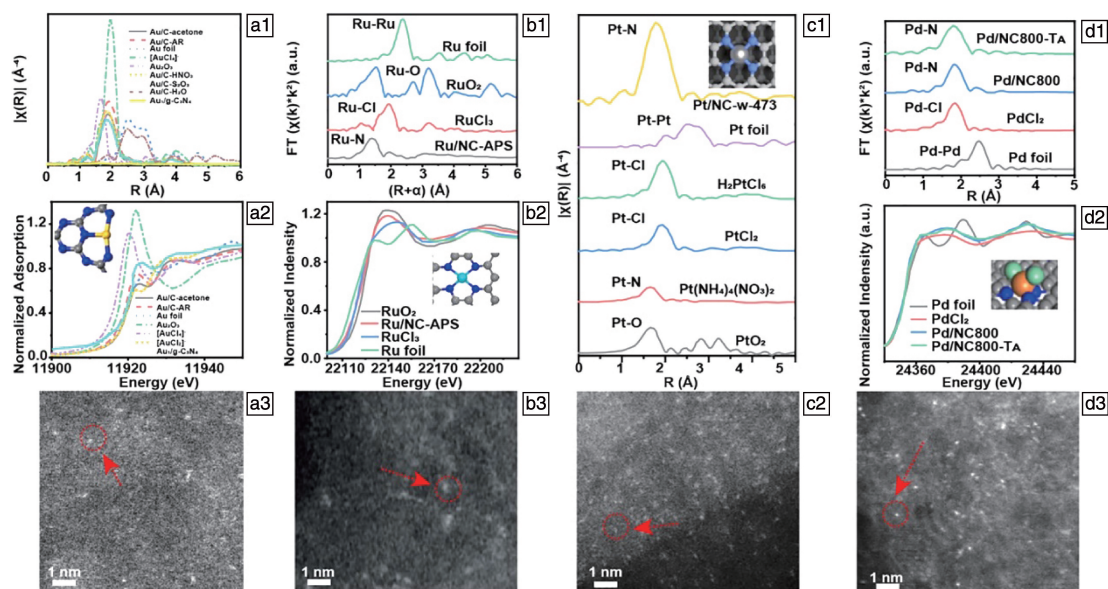


图 4 Au/C-丙酮、Au/C-AR、Au 箔、[AuCl₄⁻]、Au₂O₃、Au/C-HNO₃、Au/C-S₂O₃、Au/C-H₂O 和 Au/g-C₃N₄ 的 FT-EXAFS 图谱 (a1) 和在 Au L3 边缘的标准化 XANES 图谱 (a2), Au/C-AR 催化剂的 HAADF-STEM 照片 (a3)^[26]; Ru K 边缘 EXAFS 谱在 R 空间 (b1), 在 Ru K 边缘的标准化 XANES 图谱 (b2), Ru/NC-APS 催化剂的 HAADF-STEM 照片 (b3)^[28]; PtO₂、PtCl₂、H₂PtCl₄、Pt 箔、Pt(NH₄)₄(NO₃)₂ 和 Pt/NC-w-473 催化剂的 Pt L3 EXAFS 图谱 (c1), Pt/NC-w-473 催化剂的 HAADF-STEM 照片 (c2)^[20]; Pd 箔、PtCl₂、Pd/NC800-TA 和 Pd/NC800 催化剂的 k2 加权傅里叶变换红外光谱 (d1) 和在 Pd K 边缘的标准化 XANES 图谱 (d2), Pd/NC800-TA 催化剂的 HAADF-STEM 照片 (d3)^[33]

Fig. 4 FT-EXAFS spectra (a1) and normalized XANES spectra at the edge of Au L3 (a2) of Au/C-acetone, Au/C-AR, Au foil, [AuCl₄⁻], Au₂O₃, Au/C-HNO₃, Au/C-S₂O₃, Au/C-H₂O and Au/g-C₃N₄, HAADF-STEM image of Au/C-AR catalysts (a3)^[26]; Ru K-edge EXAFS spectra in R-space (b1), normalized XANES spectrum at the Ru K-edge (b2), HAADF-STEM image of the Ru/NC-APS catalyst (b3)^[28]; Pt L3 EXAFS spectra of PtO₂, PtCl₂, H₂PtCl₄, Pt foil, Pt(NH₄)₄(NO₃)₂, and Pt/NC-w-473 catalysts (c1), HAADF-STEM image of Pt/NC-w-473 catalysts (c2)^[20]; k2-weighted Fourier transform infrared spectra (d1) and normalized XANES spectra at the Pd K edge (d2) of Pd foil, PtCl₂, Pd/NC800-TA and Pd/NC800 catalysts, HAADF-STEM image of Pd/NC800-TA catalyst (d3)^[33]

活性几乎相同。最近, Faust 等^[34] 还通过原位 Cu K-edge XANES 光谱和 DFT 计算系统地研究了活性炭支持的 Cu 纳米颗粒催化剂的动态迁移机制。发现氧缺陷是主要的锚定位点, Cu(I) Cl 单原子在不同锚定位点的稳定性作为重新分散纳米颗粒的驱动力。因此, 乙炔氢氯化的主要反应位点是 CuCl 单原子位点而不是 Cu 纳米颗粒。在这方面, 关于单原子和纳米颗粒形式的催化活性还没有达成共识, 这通常取决于金属和载体的性质以及它们的协同效应, 但详细机制仍未明确。

4 催化剂载体选择

活性炭、有序介孔碳、SiO₂、沸石、分子筛等是最常见的催化剂载体^[19, 35]。目前, 碳载体仍然是该领域研究的重点, 对乙炔氢氯化表现出独特的碳催化效应, 但它们有限的负载位点数量在稳定金属催化剂方面表现出局限性。尽管利用了新型低维支撑材料(如碳纳米管、石墨烯和纳米球体), 但其催化性能仍然不佳^[36]。与此同时, 这些材料的高成本和复杂的制造过程阻碍了它们的工业化。在这种情况下, N 元素调控的碳基非金属材料引起了广泛关注, 因为它们可以干预催化剂的电子和微观结构, 从而调控反应物和产物的吸附/脱附能力, 并提高催化剂的性能^[37, 38]。

氮元素调控的炭材料(NC)替代传统的活性炭载体无疑会改变催化剂的催化性能(例如导电性), 但在本节中, 更关注载体材料对金属分散的界面效应, 以及合成过程中与催化性能相关的关键因素。对于金属催化剂分散性的影响, 在制备过程中, 可以通过选择不同的载体调控纳米金属催化剂的尺寸, 以使它达到乙炔氢氯化中所需的催化活性。例如, Pu 等^[39] 发现了在制备 Ru 基催化剂时尺寸效应对其催化性能的影响。较小的 RuO₂ 颗粒(接近 1 nm)产生更好的氢氯化催化活性(图 5a)。类似的结果显示, 对于金属催化剂的支撑物, N(三聚氰胺)改性的活性炭载体比活性炭本身表现出更高的性能^[40]。如图 5b 所示, 使用 N(三聚氰胺)改性活性炭, Ru 催化剂的平均粒径从 (1.40 ± 0.47) 减小到 (1.24 ± 0.32) nm, 表明催化剂的分散性增加。随着分散性的增加, 相应催化剂的活性显著提高。此外, Lan 等^[41] 使用更便宜的 N 源尿素制备了 N 掺杂的介孔碳负载的 Ru 催化剂(Ru-N-OMC)。与 Ru-OMC 催化剂(粒径为 ~2.3 nm)相比, Ru-N-OMC 催化剂(粒径为 ~1.8 nm)由于超细的 Ru 纳米颗粒表现出更好的催化性能。

载体效应在其他基于金属的催化剂中也得到了揭示。如图 5c~5e 所示, 引入 N 元素调控的碳载体可以改善 Au 基催化剂的尺寸和分散性, 从而实现优异的性能。使用

N 元素调控的碳支撑, Au 纳米催化剂的尺寸平均变为 2.7 nm, 比使用 Pd 辅助(3.4 nm)和 Ir 辅助(3.9 nm)更小^[20, 33]。这一结果说明, N 元素调控的碳可以替代金属助剂, 实现金属催化剂的高分散, 增加活性位点, 从而提高催化剂催化反应的效率(图 6a 和 6b)^[42, 43]。通过直接在 N₂ 气氛中热解不同 N 含量的 ZIFs 合成了一系列 MOF 衍生的 Co, N 掺杂的碳催化剂(Co-N/C)。随着在高温条件下(1173 K) Zn 的挥发, 形成了 3 种催化剂(N 元素调控的 C(ZIF-8C)、N 元素调控的碳支撑的 Co 颗粒(ZIF-67C)、N 元素调控的碳支撑的单原子 Co(ZIF-15C、ZIF-20C 和 ZIF-10C)), 其中随着支撑颗粒尺寸的减小(即金属分散性增加), 乙炔转化率增加。图 6c 中的结果表明金属分散性对催化剂催化活性的影响^[44]。此外, 支撑效应也适用于非贵金属(例如 Cu 基催化剂)。N 改性的碳纳米管(NCNT)的应用提高了 Cu-NCNT 催化剂的催化性能, 初始乙炔转化率相对于 Cu/MWCNT 提升了 ~45.8%^[45]。进一步建立了 N 含量(0%~2.5%, 质量分数, 下同)与乙炔转化率的线性关系, 但实验样品的稀缺性使得难以预测具有高 N 含量的其他催化剂的乙炔转化率。此外, 图 6d 中展示了一系列通过硝化(—NO₂)、胺化(—NH₂)和吡啶基(—N—H—N)连续改性的 N 元素调控的活性炭在乙炔氢氯化中得到了应用^[45]。观察到了含 N 基团与催化活性的相关性, 其中具有 —N—H—N 基团的催化剂显示出卓越的乙炔转化率(图 6e)。这种优越的性能可能源于 —N—H—N 在 N 元素调控的碳上与 HCl_g 的良好相互作用。更有趣的是, 在相似甚至更小的 Ru 负载情况下, 催化剂(Ru/—N—H—N)表现出最佳性能, 表明载体上的 Ru 和 N 位点是催化活性位点, 这可能是催化活性与载体功能基团相关的原因。

催化剂的稳定性是乙炔氢氯化反应中的另一个关键问题。根据以往的研究, 催化剂的失活归因于多种因素, 包括活性物种(如 Au(III)或和 Au(I)、Pd(II)和 Ru(III)等)的过度还原, 金属颗粒/团簇的聚集, 焦炭的沉积以及催化剂的损失(例如基于 Pd 的催化剂), 这是由于热力学自还原效应、热损失和/或催化过程中(例如乙炔)的还原效应。已经开发并广泛应用了辅助金属策略(例如 Ru/Cu^[7]、Cu(I)/Cu(II)^[46]、Ru/Co(III)/Cu(II)^[47]、Au/Co(III)/Cu(II)^[48]、Au/CeO₂^[49])和 p-区块元素调控的支撑策略, 特别是利用配体, 以延长催化剂的寿命。尽管辅助金属策略可以减缓催化剂的失活, 但这种策略的高成本和难以回收金属催化剂是工业应用中面临的两个挑战。在这种情况下, 利用配体的 N 元素调控载体的策略被广泛研究, 以增强催化剂的稳定性。

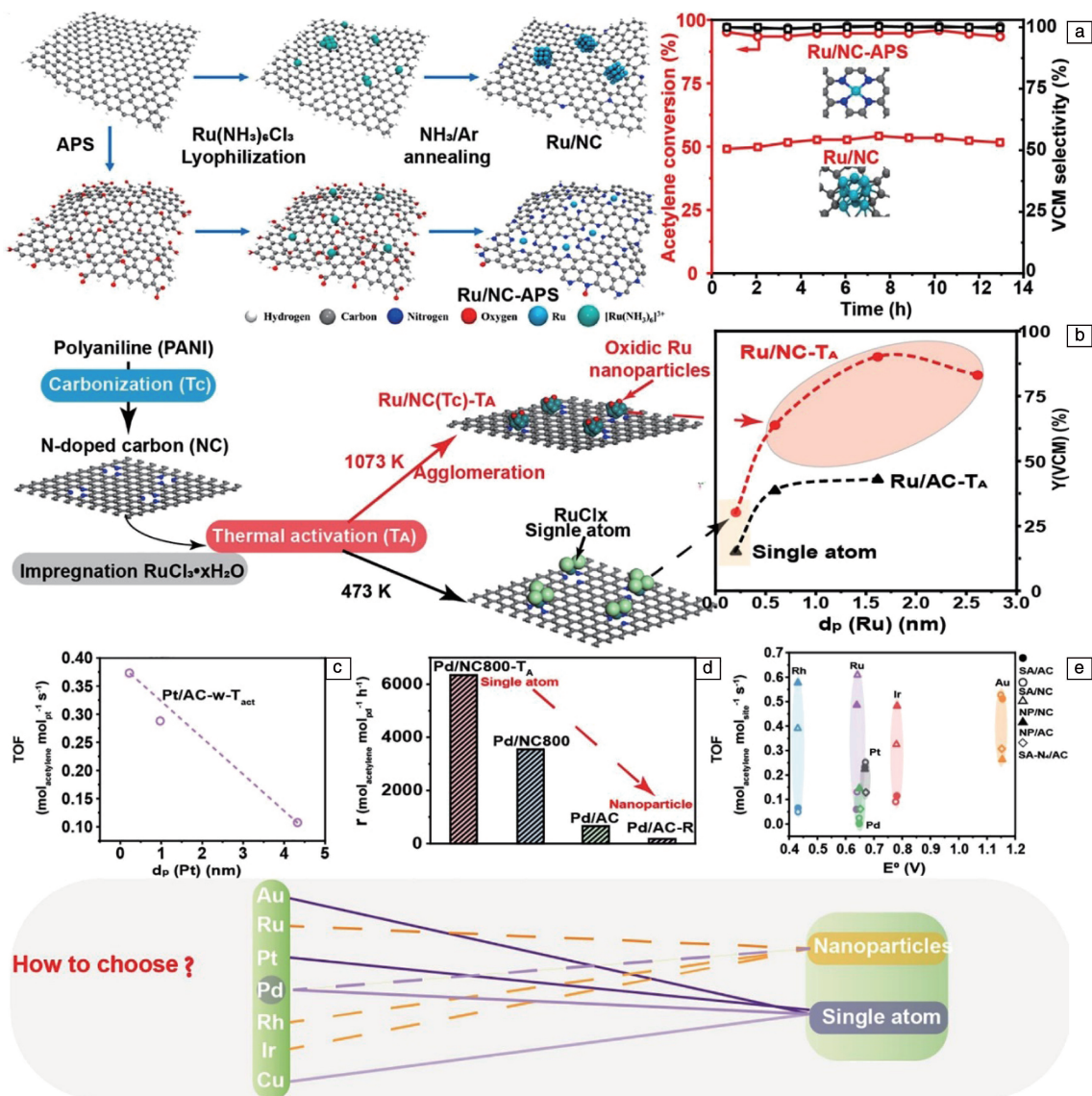


图 5 催化剂级联锚定策略的示意图, 以及 Ru/NC-APS 和 Ru/NC 催化剂在乙炔氯化反应中的乙炔转化率和氯乙烯单体选择性 (a)^[39]; 氮掺杂碳 (NC) 负载的 Ru 单原子以及纳米颗粒催化剂的合成步骤, 以及 Ru/NC-T_A 和 Ru/AC-T_A 的催化活性以及氯乙烯产率与平均金属颗粒尺寸 (dp (Ru)) 之间的关系 (b)^[40]; Pt/AC-w-T_{act} 催化剂的催化活性 (TOF) 与平均金属颗粒尺寸 (dp (Pt)) 之间的关系 (c)^[20]; Pd/NC800-T_A (单原子)、Pd/NC800 (单原子)、Pd/AC (单原子) 和 Pd/AC-R (纳米颗粒) 催化剂的催化活性 (d)^[33]; M/C 催化剂的催化活性与金属纳米结构、载体功能化以及其相应金属氯化物的标准电极电位之间的关系 (e)^[33]

Fig. 5 Schematic representation of the catalyst cascade anchoring strategy, the acetylene conversion and vinyl chloride monomer selectivity of Ru/NC-APS and Ru/NC catalysts for acetylene hydrochlorination (a)^[39]; synthesis steps for the preparation of nitrogen-doped carbon (NC)-loaded ruthenium structures ranging from monoatoms to nanoparticles, the relationship between the catalytic activities of Ru/NC-T_A and Ru/AC-T_A, vinyl chloride yield versus average metal particle size (dp (Ru)) (b)^[40]; relationship between catalytic activity and average metal particle size (dp (Pt)) for Pt/AC-w-T_{act} catalysts (c)^[20]; relationship between the catalytic activity and the average metal particle size (dp (Pt)) for Pd/NC800-T_A (monoatomic), Pd/NC800 (monoatomic), Pd/AC (single atom) and Pd/AC-R catalysts (nanoparticles) catalytic activity (d)^[33]; relationship between catalytic activity of M/C catalysts and functionalization of metal nanostructures and carriers as well as the standard electrode potential of their corresponding metal chlorides (e)^[33]

通常, 由于活性炭载体与金属物种之间相互作用较弱, 金属活性位点容易发生还原、丧失和聚集, 导致催化剂的失活。引入配体 (例如含氮功能基团) 有助于在恶

劣的反应条件 (例如高温) 下制备具有高稳定性的 M-N₄ 催化剂。氮元素的加入可以通过 d 轨道 (金属) 和 p 轨道的杂化效应调节金属的电子性质, 从而进一步改变催化

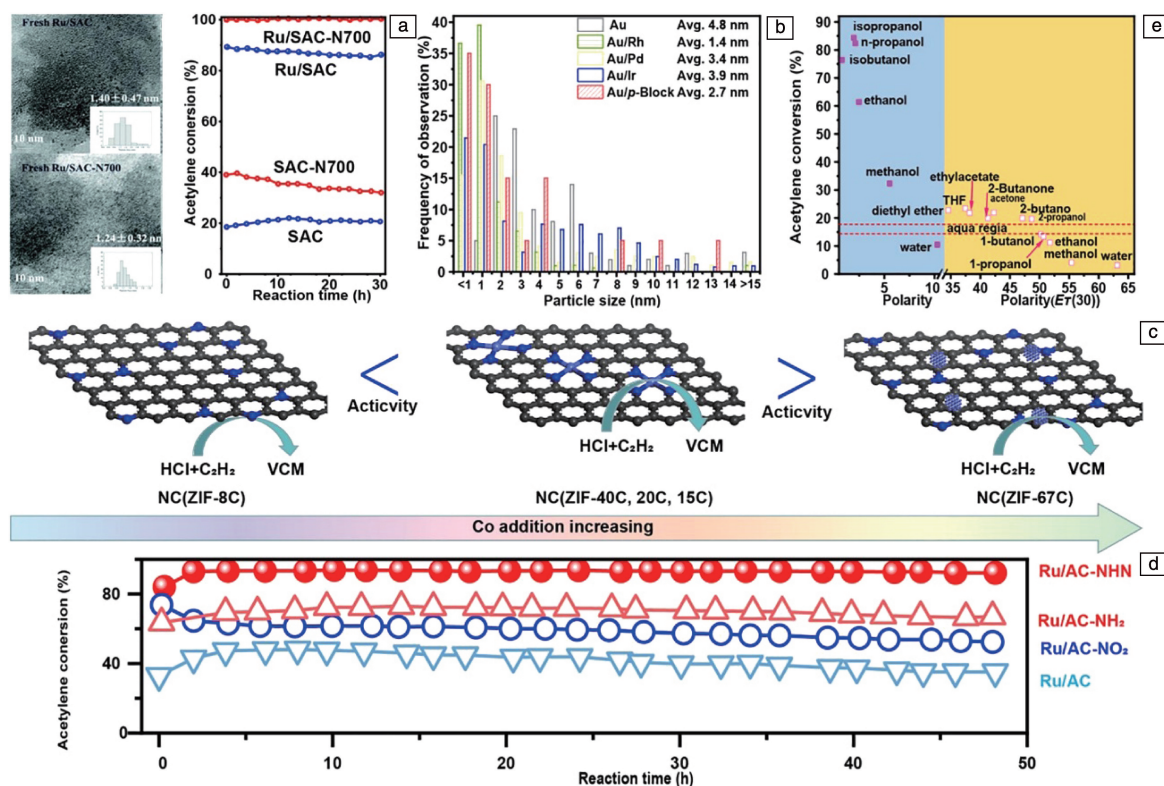


图6 AC和NC负载的Ru催化剂的TEM照片和相应的催化性能(a)^[42];不同元素调控的Au催化剂的颗粒尺寸分布(b)^[43];随着Co添加量增加的N掺杂碳材料的演变(c)^[44];具有不同官能团的催化剂上乙炔转化为氯乙烯单体的情况(d)^[44];溶液极性与乙炔转化之间的关系(e)^[45]

Fig. 6 TEM images and corresponding catalytic properties of AC- and NC-loaded Ru catalysts (a)^[42]; particle size distributions of Au catalysts tuned with different elements (b)^[43]; evolution of N-doped carbon materials with increasing Co additions (c)^[44]; conversion of acetylene to vinyl chloride monomer on catalysts with different functional groups (d)^[44]; relationship between the polarity of the prepared solutions and the conversion of acetylene (e)^[45]

剂的吸附能力和电子密度,有效避免催化剂的失活。例如,N调控的碳支撑已被广泛应用于通过宾主相互作用改善金属催化剂(PdCl_2/CN 催化剂)的稳定性^[50]。另一项研究证实,NC通过抑制碳沉积显著提高了Pd催化剂的稳定性,在300 h稳定操作后性能损失不到5%^[51]。此外,一种碱(氨)修饰策略被应用于Ru基催化剂,通过在氨中同时浸渍Ru活性位点和载体,催化剂的稳定性得到了显著提高^[52]。此外,还引入了外部配体以调控金属中心,操控它们的配位环境和电子结构^[53]。在本节中,主要关注配体配位策略在解决催化剂失活方面的作用,而p-区块元素(N为代表)调控的支撑策略将在下一节中通过模型催化剂进行重点介绍。

含氮配体已被证明是延长乙炔氢氯化催化剂寿命的有效配体。引入含氮配体后,金属中心与配体之间形成了强烈的相互作用,催化剂催化性能显著提高,具有更高的反应活性和较慢的失活速率。通常,添加含氮配体可以显著提高金属催化剂的分散性,从纳米颗粒到原子

分散状态(例如 $(\text{NH}_4)_2\text{PdCl}_4/\text{AC}$ 催化剂与 PdCl_2/AC 催化剂相比)^[54],进一步促进催化剂对 HCl_g 和 C_2H_2 吸附。金属与配体的相互作用已得到确认,并发现催化性能依赖于金属-配体相互作用的类型和强度^[55]。如图7a所示,与空白 Au_2Cl_6 催化剂相比(速控步骤的活化能为 $37.4 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$),p-区块元素含配体可改变反应活化能垒,从而影响反应进展。具体而言,含氮配体增加了Au物种的分散度并提高了反应活性(速控步骤的活化能减少到 $35.0 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$)。同时,通过增加催化剂的表面酸性,减少焦炭沉积速,催化剂的稳定性得到了提高^[56]。同样,Zhang等^[57]发现添加混合尿素和 NH_4F 可以固定活性物种,从而减少碳沉积。

此外,金属催化剂与含氮配体之间的电子转移也可能发生,进一步导致催化剂电子结构的变化。例如,三氯异氰尿酸配体(TCCA,一种软给体)和1,10-邻菲罗啉(席夫试剂)被引入Au催化剂^[58]。与基准催化剂(1% Au/AC)相比,0.2% Au/TCCA 催化剂表现出 1.01 s^{-1} 的

高催化活性和比传统硬给体辅助的催化剂 ($\text{Au}/\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$) 更显著的耐久性。有趣的是, 有研究发现 Cu 对 Au 催化剂的稳定性有害, 但它能增强 Au/TCCA 催化剂的催化性能 (>6800 h 的试点试验)。TCCA 引入后催化剂的高稳定性可归因于它可阻止高氧化态 Au 活性物种还原的优越能力。此外, DFT 计算结果 (图 7b) 证实了 TCCA 的共轭结构和亲电基团赋予它从 Au 位点吸收电子的能力。累积的电子重新平衡, 并且乙炔与 Au 原子之间的相互作用由于负吸附能量 ($-570.35 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$) 而减弱, 这可以有效防止在乙炔氢氯化反应中 Au(III) 的还原^[59]。而对于 Au/AC 和 Au/三聚氰胺催化剂, 乙炔的吸附能量分别为 182.68 和 $139.25 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。因此, 这些配体不能减弱乙炔与 Au 催化剂之间的相互作用, 导致它们与 Au/TCCA 催化剂相比稳定性较低。

总体而言, 配体的引入可以增强金属催化剂的分散性 (图 7c), 从而使催化剂在催化乙炔氢氯化反应中保持

高活性和稳定性。与此同时, 金属与配体之间的强相互作用可以抑制活性位点 (如 Au(III) 和 Ru(III)) 的还原, 并提高催化剂的稳定性。通过调节含 N 元素的配体种类, 可以调整催化剂对乙炔的吸附能, 有助于抑制积炭失活问题^[60]。值得注意的是, 电荷分布在金属配合物的稳定性中起着重要作用, 并且主要由配体的性质决定。具有低能量未占据 π 轨道的配体 (例如氯化物、氰化物和马来酰亚胺) 由于 σ - π 反馈效应显示出更好的稳定性。在这种情况下, 具有 N 原子的配体可以强烈地与 Au 活性位点配位。然而, 具有更强电负性的杂原子配体 (例如 Cl、N 和 O 原子) 倾向于还原较高氧化态物种 (例如 Au(III) 和 Ru(III)), 反之则有助于稳定具有较高氧化态的金属物种。因此, 配体可以充当分子调制器, 确定电子流的方向。根据以上配体对金属分散、金属-配体相互作用和催化剂电子结构的潜在影响, 因此需要仔细研究配体的类型和组成, 以实现具有高催化活性和稳定性的催化剂。

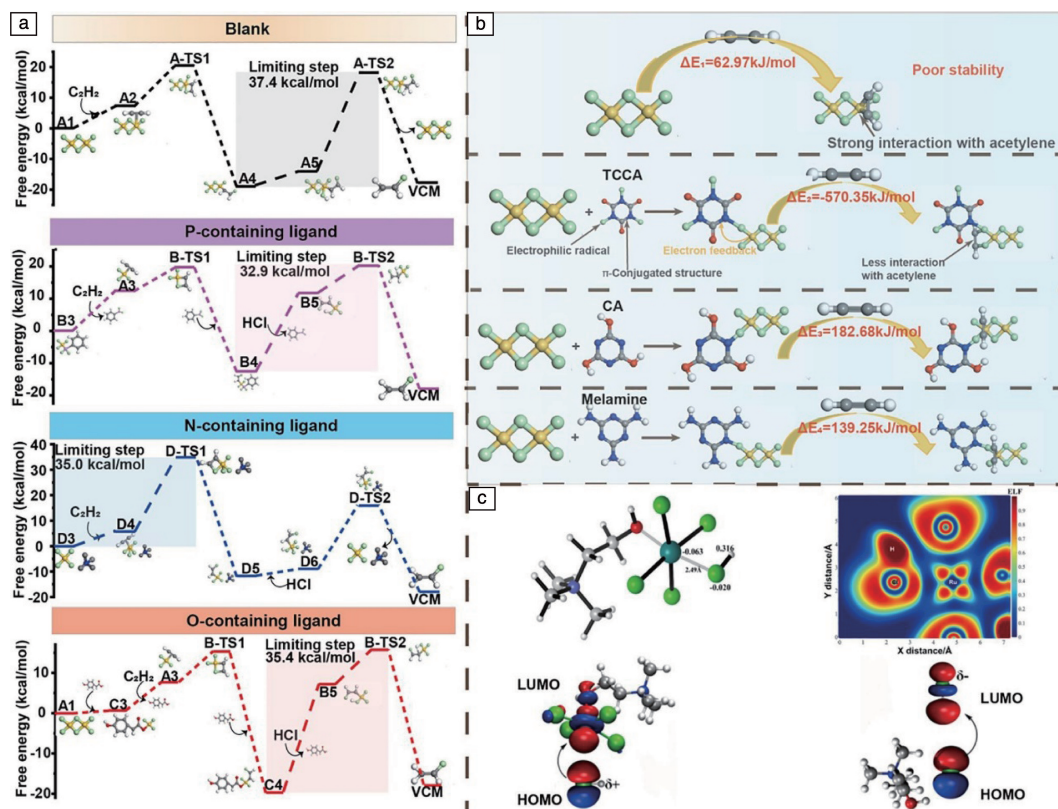


图 7 由 Au_2Cl_6 、 Au-P_1 、 Au-N_4 、 Au-O_1 催化的乙炔氢氯化反应途径的能量剖面 (a)^[55]; 对 Au_2Cl_6 体系、 Au/TCCA 体系、 Au/CA 体系和 Au/Melamine 体系的 DFT 计算 (b)^[58]; HCl 亲核试剂在 ChRuCl_4 表面的稳定结构, 以及 ChCl 的 HOMO 与 HCl 的 LUMO 以及 ChRuCl_4 的 LUMO 与 HCl 的 HOMO 之间的相互作用 (c)^[60]

Fig. 7 Energy profiles of the acetylene hydrochlorination reaction pathway catalyzed by Au_2Cl_6 , Au-P_1 , Au-N_4 , and Au-O_1 (a)^[55]; DFT calculations for the Au_2Cl_6 system, the Au/TCCA system, the Au/CA system, and the Au/Melamine system (b)^[58]; the HCl nucleophilic reagent on the surface of ChRuCl_4 stabilized structure, and the interactions between the HOMO of ChCl and the LUMO of HCl and between the LUMO of ChRuCl_4 and the HOMO of HCl (c)^[60]

5 结 语

为了替代有害的汞基乙炔氢氯化催化剂, 对高效的金属/非金属催化剂已经进行了广泛的研究。尽管 Au, Pt, Ru, Pd, Ir 基催化剂材料表现出良好的催化性能, 但它们仍然面临着高成本和催化剂失活等问题, 这些问题阻碍了它们的实际应用^[61]。为了克服这些问题, 一种策略是将金属添加剂掺杂到金属催化剂中, 但这种方法在贵金属的回收方面存在困难。构建改性载体/催化剂是另一种有效的方法, 可以调节催化剂的表面和电子结构, 促进反应物的吸附和产物的脱附, 提高催化效率。此外, N 元素掺杂被证明是解决催化剂失活和低原子利用效率等根本问题的有效策略, 掺杂后催化剂在乙炔氢氯化中表现出优越的催化性能。本综述总结了 N 元素调控乙炔氢氯化催化剂催化性能和机理的进展。此外, 通过使用性能描述符, 如乙炔吸附能力和金属在支撑物上的结合能, 结合密度泛函理论计算, 确定了 N 在乙炔氢氯化中对 Au 基催化剂(也适用于 Ru, Pt, Rh, Pd, Ir 基催化剂)具有较好调节作用。

未来的研究应该集中在设计新的催化体系, 既要具有高催化性能, 又要具有高原子利用效率。未来研究中应考虑的一些重要方面如下。

基于当前的性能描述符(例如乙炔吸附能量)和 N 元素调控的载体, 致力于通过提高原子利用效率来减少贵金属的用量, 并制备具有目标表面组成、独特氧化还原性质和特定原子排列的单原子金属催化剂, 以提高催化剂的活性和稳定性。同时, 进一步结合密度泛函理论计算和原位表征技术(如拉曼光谱学、X 射线衍射、扩展 X 射线吸收精细结构光谱和透射电子显微镜), 以提供有关催化剂活性位点及其在催化条件下的动态演变, 以及它在乙炔氢氯化反应过程/途径中的更多重要信息。这对于理解各金属的乙炔氢氯化催化机制至关重要。

随着人工智能技术的发展, 已经有研究探索针对特定场景的催化剂配方(例如高熵纳米颗粒^[62-65])。迄今为止, 人工智能尚未应用于乙炔氢氯化中的研究。因此, 可以利用高通量筛选和机器学习在多元空间中进行快速数据挖掘和催化剂筛选。值得注意的是, 为了实现“碳中和”的目标, 还应考虑乙炔氢氯化过程的整个生命周期的碳排放, 并需要探索适当的描述符, 全面指导催化剂的筛选。

参考文献 References

- [1] DAVIES C J, MIEDZIAK P J, BRETT G L, *et al.* Chinese Journal of Catalysis[J], 2016, 37(10): 1600–1607.
- [2] XU H, LUO G. Journal of Industrial and Engineering Chemistry[J],

2018, 65: 13–25.

- [3] SCHOBERT H. Chemical Reviews[J], 2014, 114(3): 1743–1760.
- [4] LIN R, AMRUTE A P, PEREZ-RAMIREZ J. Chemical Reviews[J], 2017, 117(5): 4182–4247.
- [5] REN W, DUAN L, ZHU Z, *et al.* Environmental Science & Technology[J], 2014, 48(4): 2321–2327.
- [6] MA H, WANG Y, QI Y, *et al.* ACS Catalysis[J], 2020, 10(16): 9299–9319.
- [7] FAN Y, XU H, LIU Z, *et al.* ACS Catalysis[J], 2022, 12(13): 7579–7588.
- [8] MALTA G, FREAKLEY S J, KONDRAT S A, *et al.* Chemical Communications[J], 2017, 53(86): 11733–11746.
- [9] TROTUS I T, ZIMERRMANN T, SCHUTH F. Chemical Reviews[J], 2014, 114(3): 1761–1782.
- [10] JOHNSTON P, CARTHEY N, HUTCHINGS G J. Journal of the American Chemical Society[J], 2015, 137(46): 14548–14557.
- [11] CORMA C A. Angewandte Chemie International Edition[J], 2016, 55(21): 6112–6113.
- [12] BLIGAARD T, NØRSKOV J K. Heterogeneous Catalysis[M]. Amsterdam: Elsevier, 2008: 255–321.
- [13] SMITH D, WALSH P, SLAGER T. Journal of Catalysis[J], 1968, 11(2): 113–130.
- [14] SHINODA K. Chemistry Letters[J], 1975, 4(3): 219–220.
- [15] HUTCHINGS G J. Journal of Catalysis[J], 1985, 96(1): 292–295.
- [16] NKOSI B, COVILLE N J, HUTCHINGS G J. Applied Catalysis[J], 1988, 43(1): 33–39.
- [17] LIU L, CORMA A. Chemical Reviews[J], 2018, 118(10): 4981–5079.
- [18] KAISER S K, CHEN Z, FAUST A D, *et al.* Chemical Reviews[J], 2020, 120(21): 11703–11809.
- [19] LI Z, JI S, LIU Y, *et al.* Chemical Reviews[J], 2019, 120(2): 623–682.
- [20] KAISER S K, FAKO E, SURIN I, *et al.* Nature Nanotechnology[J], 2022, 17(6): 606–612.
- [21] MALTA G, KONDRAT S A, FREAKLEY S J, *et al.* Science[J], 2017, 355(6332): 1399–1403.
- [22] SUN X, DAWSON S R, PARMENTIER T E, *et al.* Nature Chemistry[J], 2020, 12(6): 560–567.
- [23] CHEN Z, CHEN Y, CHAO S, *et al.* ACS Catalysis[J], 2020, 10(3): 1865–1870.
- [24] WANG B, YUE Y, JIN C, *et al.* Applied Catalysis B: Environmental[J], 2020, 272: 118944.
- [25] GONG W, ZHAO F, KANG L. Computational and Theoretical Chemistry[J], 2018, 1130: 83–89.
- [26] ZHOU X, ZHU M, KANG L. Catalysts[J], 2019, 9(10): 808.
- [27] KAISER S K, LIN R, KRUMEICH F, *et al.* Angewandte Chemie International Edition[J], 2019, 58(35): 12297–12304.
- [28] ZHANG H, ZHANG T, JIA Y, *et al.* The Journal of Physical Chemistry Letters[J], 2021, 12(30): 7350–7356.

- [29] FAN Y, LIU Z, SUN S, *et al.* ACS Applied Materials & Interfaces [J], 2023, 15(20): 24701–24712.
- [30] YANG Y, ZHAO C, QIAO X, *et al.* Green Energy & Environment [J], 2023, 8(4): 1141–1153.
- [31] KAISER S K, FAKO E, MANZOCCHI G, *et al.* Nature Catalysis[J], 2020, 3(4): 376–385.
- [32] KAISER S K, SURIN I, AMORÓS-PÉREZ A, *et al.* Nature Communications[J], 2021, 12(1): 4016.
- [33] LI J, ZHANG H, LIANG H, *et al.* Molecular Catalysis[J], 2023, 543: 113158.
- [34] FAUST A D, GIANNAKAKIS G, RUIZ F A, *et al.* Advanced Materials[J], 2023, 35(26): 2211464.
- [35] SONG Z, LIU G, HE D, *et al.* Green Chemistry[J], 2016, 18(22): 5994–5998.
- [36] LI X, ZHU M, DAI B. Applied Catalysis B: Environmental [J], 2013, 142: 234–240.
- [37] LI P, LI H, PAN X, *et al.* ACS Catalysis[J], 2017, 7(12): 8572–8577.
- [38] LI X, PAN X, BAO X. Journal of Energy Chemistry[J], 2014, 23(2): 131–135.
- [39] PU Y, ZHANG J, YU L, *et al.* Applied Catalysis A: General[J], 2014, 488: 28–36.
- [40] HOU L, ZHANG J, PU Y, *et al.* RSC Advances[J], 2016, 6(22): 18026–18032.
- [41] LAN G, YANG Y, WANG X, *et al.* Microporous and Mesoporous Materials[J], 2018, 264: 248–253.
- [42] ZHANG C, ZHANG H, MAN B, *et al.* Applied Catalysis A: General [J], 2018, 566: 15–24.
- [43] ZHAO W, ZHU M, DAI B. Catalysis Communications[J], 2017, 98: 22–25.
- [44] XU N, ZHU M, ZHANG J, *et al.* RSC Advances[J], 2015, 5(105): 86172–86178.
- [45] ZHOU K, SI J, JIA J, *et al.* RSC Advances[J], 2014, 4(15): 7766–7769.
- [46] LI C, LUO J, ZHANG Q, *et al.* Industrial & Engineering Chemistry Research[J], 2019, 59(1): 110–117.
- [47] ZHANG H, LI W, JIN Y, *et al.* Applied Catalysis B: Environmental [J], 2016, 189: 56–64.
- [48] ZHANG H, DAI B, LI W, *et al.* Journal of Catalysis[J], 2014, 316: 141–148.
- [49] YE L, DUAN X, WU S, *et al.* Nature Communications[J], 2019, 10(1): 914.
- [50] LI P, DING M, HE L, *et al.* Science China Chemistry[J], 2018, 61: 444–448.
- [51] WANG L, WANG F, WANG J. Catalysis Communications[J], 2016, 74: 55–59.
- [52] WANG X, LAB G, LIU H, *et al.* Catalysis Science & Technology[J], 2018, 8(23): 6143–6149.
- [53] ZHAO J, YUE Y, SHENG G, *et al.* Chemical Engineering Journal [J], 2019, 360: 38–46.
- [54] HE H, ZHAO J, WANG B, *et al.* RSC Advances[J], 2019, 9(37): 21557–21563.
- [55] LI Y, ZHANG C, ZHANG H, *et al.* Applied Catalysis A: General [J], 2021, 612: 118015.
- [56] QIAO X, ZHOU Z, LIU X, *et al.* Catalysis Science & Technology [J], 2019, 9(14): 3753–3762.
- [57] ZHANG M, WANG L, YAN H, *et al.* Journal of Materials Research and Technology[J], 2021, 13: 2055–2065.
- [58] XU H, ZHOU K, SI J, *et al.* Catalysis Science & Technology[J], 2016, 6(5): 1357–1366.
- [59] LI H, WU B, WANG J, *et al.* Chinese Journal of Catalysis[J], 2018, 39(11): 1770–1781.
- [60] LI J, ZHANG H, CAI M, *et al.* Applied Catalysis A: General[J], 2020, 592: 117431.
- [61] MARTÍN A J, MITCHELL S, MONDELLI C, *et al.* Nature Catalysis [J], 2022, 5(10): 854–866.
- [62] YAO Y, DONG Q, BROZENA A, *et al.* Science[J], 2022, 376(6589): eabn3103.
- [63] SUN S Y, XU H M, FAN Y R, *et al.* Industrial & Engineering Chemistry Research[J], 2022, 61: 17057–17064.
- [64] FAN Y R, XU H M, GAO G Q, *et al.* Nature Communications[J], 2024, 15(1): 6035.
- [65] FAN Y R, WANG M M, LIU Z S, *et al.* ACS Nano[J], 2024, 18: 20624–20635.

(编辑 费蒙飞)