高等学校化学学报
CHEMICAL JOURNAL OF CHINESE UNIVERSITIES
研究论文

反相$InZrO_x$/Cu微球@Ga-MFI核壳催化剂的构筑及催化CO_2加氢制芳烃性能

刘宇川[1#]，陈思琦[1#]，刘　斌[1#]，陈思宇[1]，于　洋[1]，
王　巍[1]，田亚杰[2]，刁振恒[1]
（1. 长春工业大学化学工程学院，长春 130012；2. 河南大学能源科学与技术学院，郑州 450046）

摘要　构筑金属氧化物加氢位点与分子筛芳构化位点高效耦合的串级催化剂，是提升CO_2加氢制芳烃性能的关键. 本文采用涂覆耦合干胶转化法，构筑了以$InZrO_x$/Cu多孔微球为内核、*b*轴直孔道沿壳层径向择优排列的Ga-MFI分子筛为壳层的核壳催化剂. 结果表明，In的引入促进了Cu-In之间相互作用，并增强In-Zr氧化物相关缺陷位点的形成，从而提高CO_2吸附活化能力，促进$HCOO^*$和H_2CO^*等甲醇生成相关中间体的形成. 外层Ga-MFI壳层可促进含氧中间体扩散，并通过骨架Ga提供的B酸中心与骨架外GaO_x/GaO^+物种协同促进脱水、低聚、环化及脱氢芳构化. 基于上述结构优势，制备的核壳催化剂在320 ℃，3 MPa条件下实现了32.4%的CO_2转化率及芳烃45.0%的选择性，且在100 h稳定性测试中表现出良好的活性保持率. 本研究为CO_2加氢制芳烃的空间限域串级催化剂设计提供了新思路.

关键词　$InZrO_x$/Cu反相结构；核壳催化剂；Ga-MFI分子筛；催化CO_2加氢；芳烃选择性
中图分类号　O643.3　　**文献标志码**　A　　doi：10.7503/cjcu20260235

Inverse $InZrO_x$/Cu@Ga-MFI Core-shell Catalyst for CO_2 Hydrogenation to Aromatics

LIU Yuchuan[1#], CHEN Siqi[1#], LIU Bin[1#], CHEN Siyu[1],
YU Yang[1], WANG Wei[1*], TIAN Yajie[2*], DIAO Zhenheng[1*]
(*1. School of Chemical Engineering, Changchun University of Technology, Changchun* 130012, *China*;
2. School of Energy Science and Technology, Henan University, Zhengzhou 450046, *China*)

Abstract　Constructing tandem catalysts with efficient coupling between metal-oxide hydrogenation sites and zeolite aromatization sites is crucial for improving CO_2 hydrogenation to aromatics. Herein, a core-shell catalyst consisting of porous $InZrO_x$/Cu microspheres as the core and a Ga-MFI zeolite shell with preferential radial alignment of the *b*-axis straight channels was prepared *via* a coating-assisted dry-gel conversion method. The results show that the introduction of In promoted Cu-In interactions and enhanced the formation of defect sites associated with In-Zr oxide species, thereby improving CO_2 adsorption and activation, as well as facilitating the formation of methanol-related intermediates such as $HCOO^*$ and H_2CO^*. The outer Ga-MFI shell shortened the diffusion path of oxygenate intermediates, and framework Ga-derived Bronsted acid sites and extra-framework GaO_x/GaO^+ species cooperatively

收稿日期：2026-06-12. 网络首发日期：2026-08-06.
联系人简介：王　巍，女，博士，讲师，主要从事金属基催化剂制备方面的研究. E-mail：wangwei0211@ccut.edu.cn
田亚杰，男，博士，副教授，主要从事绿色化学工程方面的研究. E-mail：yjtian@henu.edu.cn
刁振恒，男，博士，副教授，主要从事分子筛合成与催化方面的研究. E-mail：diaozhenheng@ccut.edu.cn
基金项目：国家自然科学基金（批准号：22008012，22008055）和吉林省发展和改革委员会项目（批准号：2024C020-2）资助.
Supported by the National Natural Science Foundation of China(Nos.22008012, 22008055) and the Scientific Research Project in the Development and Reform Commission of Jilin Province, China(No.2024C020-2).
共同第一作者.

promoted dehydration, oligomerization, cyclization, and dehydroaromatization. Benefiting from these structural features, the core-shell catalyst achieved a CO_2 conversion of 32.4% and an aromatic selectivity of 45.0% at 320 ℃ and 3 MPa, and showed no obvious deactivation during a 100 h stability test. This work provides a useful strategy for designing spatially confined tandem catalysts for CO_2 hydrogenation to aromatics.

Keywords Inverse $InZrO_x$/Cu structure; Core-shell catalyst; Ga-MFI zeolite; Catalytic hydrogenation of CO_2; Aromatics selectivity

随着“双碳”目标的推进，将CO_2转化为高附加值化学品和液体燃料，是实现碳资源循环利用和构建可持续化工体系的重要路径. 其中，CO_2加氢制芳烃备受关注，因为苯、甲苯、二甲苯(BTX)及重芳烃不仅是石油化工中重要的平台化合物，也是合成树脂、精细化学品和高辛烷值燃料组分的关键原料[1]. 然而，与CO_2加氢制甲醇、低碳烯烃或CO相比，CO_2转化为芳烃涉及CO_2活化、含氧中间体生成、C-C偶联、环化、脱氢芳构化以及副反应抑制等多个串联步骤，对催化剂的金属活性位、酸性分子筛孔道结构以及空间耦合方式提出了更高要求[2].

目前，催化CO_2加氢制烃主要存在两条技术路径：直接加氢费托合成(CO_2-FTS)与甲醇介导间接路径(CO_2-MTO). 其中，CO_2-FTS路径通常具有较高的CO_2活化能力，但产物分布受Anderson-Schulz-Flory规律限制，难以精准调控芳烃选择性[3]. 相比之下，甲醇介导路径首先将CO_2转化为甲醇中间体，再通过低碳烯烃或芳烃转化工艺生成目标产物，能显著提升芳烃选择性. 但其普遍存在CO_2转化率偏低、CO副产物选择性较高的问题，而且甲醇/烯烃中间体在金属位与酸位之间若传递距离过长，容易发生脱附、过度加氢或二次裂化，导致芳烃收率下降[4]. 为提高甲醇介导路径的效率，构筑具有高密度氧化物-金属界面的加氢活性组分是一个重要方向. 传统金属负载型催化剂通常以金属颗粒分散在氧化物载体表面，其活性界面数量和界面结构可调性有限[5]. 而反相氧化物/金属催化剂中，氧化物纳米团簇或高度分散氧化物物种修饰在金属表面，可形成大量低配位氧化物-金属界面位点，从而协同促进CO_2吸附、H_2解离和含氧中间体加氢[6]. 已有研究表明，反相ZrO_2/Cu在CO_2加氢制甲醇反应中表现出优异活性，其优势通常与氧化物-金属界面处的CO_2活化能力、$HCOO^*$稳定能力以及金属Cu对氢物种供给能力密切相关[7,8]. 在众多CO_2加氢活性氧化物中，In_2O_3基催化剂因其丰富的氧空位、良好的CO_2吸附能力和甲醇选择性而受到广泛关注[9]. In_2O_3表面的氧空位有利于CO_2吸附与活化，而与ZrO_2复合后，In-Zr相互作用可进一步调节氧空位形成、表面羟基性质和中间体吸附强度，从而影响甲酸盐、甲氧基等关键中间体的生成与转化[10]. 与此同时，Cu基组分具有较强的H_2活化和氢溢流能力，若能够在Cu表面构筑高度分散的$InZrO_x$物种，则有望形成“CO_2活化-氢物种供给-甲酸盐深度加氢”相互耦合的界面结构. 然而，现有In_2O_3，ZrO_2或Cu基催化剂多集中于甲醇合成阶段，对于如何进一步将所生成的甲醇和甲氧基中间体高效导入芳构化路径，仍缺乏有效的空间结构设计[11].

另一方面，酸性分子筛是甲醇介导CO_2加氢制芳烃中的关键芳构化组分. 其中，MFI拓扑结构分子筛具有交叉直孔道和正弦孔道，可通过孔道限域效应和B酸位调控低碳烯烃的低聚、环化、氢转移和芳构化过程[12]. 相较于常规ZSM-5，片状MFI分子筛能够缩短分子在直孔道方向上的扩散路径，降低芳烃和积碳前驱体的滞留时间，从而有利于改善传质效率和芳烃选择性，ZSM-5纳米片中酸位协同扩散效应对芳烃生成和产物选择性具有显著影响[13].

除孔道结构外，分子筛酸中心的类型也直接影响芳构化过程. Ga改性MFI分子筛在烷烃脱氢芳构化和甲醇转化反应中具有独特优势[14]. 骨架Ga可形成Si—O(H)—Ga桥羟基B酸中心，促进甲醇/二甲醚脱水、烯烃低聚与环化. 此外，骨架外GaO_x或GaO^+物种具有L酸性和脱氢功能，可促进低碳烷烃/烯烃脱氢，增强芳构化循环[15]. Ga/H-ZSM-5中Lewis-Bronsted酸对在烷烃芳构化中的协同作用已被广泛讨论，说明合理调控骨架Ga与骨架外Ga物种，有望提升CO_2加氢串级反应中芳烃生成效率[16].

尽管金属氧化物/分子筛双功能催化剂在CO_2加氢制烃中已取得重要进展，但多数体系仍采用机械混合、颗粒堆积或简单涂覆方式构筑金属氧化物与分子筛之间的空间关系[17]. 这类结构中，甲醇、二甲醚或低碳烯烃中间体从金属氧化物活性位迁移至酸性分子筛位点的距离难以精确控制，容易造成中

间体扩散损失和副反应增加. 此外, 常规分子筛壳层若取向随机或扩散路径较长, 也会加剧芳烃及积碳前驱体在孔道内的滞留, 从而影响选择性和稳定性[18]. 因此, 如何在同一催化颗粒内同时实现高效CO_2加氢活性界面、可控金属-酸位空间距离、低扩散阻力分子筛壳层以及Ga辅助脱氢芳构化功能, 是CO_2加氢制芳烃催化剂设计中的关键科学问题.

基于此, 本文构筑了反相$InZrO_x$/Cu微球@Ga-MFI核壳催化剂, 用以强化CO_2加氢制芳烃的空间接力催化过程. 其中, $InZrO_x$/Cu内核通过金属相与高度分散$InZrO_x$物种之间的界面协同, 增强CO_2吸附活化并促进甲酸盐物种向甲氧基/甲醇中间体转化. 同时, 外层Ga-MFI壳层则依托*b*轴直孔道沿壳层径向择优排列的扩散优势, 并利用骨架B酸中心与骨架外Ga物种的协同作用促进含氧中间体脱水、低聚、环化和脱氢芳构化. 通过结构表征、原位红外和催化性能对比发现, In引入、Ga-MFI壳层及核壳空间耦合共同提升了CO_2转化率、芳烃生成能力和反应稳定性. 该研究为CO_2加氢制芳烃中"甲醇中间体生成-跨界面传递-限域芳构化"的协同调控提供了新的结构化催化剂设计思路.

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

三合水硝酸铜[$Cu(NO_3)_2\cdot3H_2O$, 纯度99.99%]、五合水硝酸锆[$Zr(NO_3)_4\cdot5H_2O$, 纯度99.99%]、四水合硝酸铟[$In(NO_3)_3\cdot4H_2O$, 纯度99.99%]、九合水硝酸铝[$Al(NO_3)_3\cdot9H_2O$, 纯度99.99%]、氯化镓($GaCl_3$, 纯度99.99%)、碳酸钠(Na_2CO_3, 纯度99.90%)、硅酸四乙酯(TEOS, 纯度98%)、*L*-赖氨酸($C_6H_{14}N_2O_2$, 纯度98%)、四丙基氢氧化铵(TPAOH, 25%)和尿素(CH_4N_2O, 纯度99%), 上海麦克林化学试剂有限公司; 无水乙醇(C_2H_6O, 纯度99%)和聚二烯基丙二甲基氯化铵(PDDA, 20%), 上海阿拉丁生化科技股份有限公司; 去离子水(电导率1.3 μS/cm).

JEOL JSM-7800F型高分辨率热场发射扫描电子显微镜(SEM), 日本电子公司; D-max 2500V/PCX型X射线衍射分析仪(XRD), 日本理学公司; Micromeritics ASAP-2020型孔隙度分析仪(BET)、Auto Chem 2920型化学吸附仪[CO_2程序升温脱附(CO_2-TPD)和H_2程序升温还原(H_2-TPR)], 美国麦克公司; Nicolet™ iS50型红外光谱分析仪(FTIR)和K-Alpha型X射线光电子能谱分析仪(XPS), 美国赛默飞世尔科技公司; Hitachi U-4100型紫外-可见光光度分析计(UV-Vis), 日本日立高新技术公司; GC 9720 Plus型气相色谱仪(GC), 浙江福立分析仪器股份有限公司; ICP-3000型等离子光谱仪(ICP), 江苏天瑞仪器股份有限公司.

1.2 实验过程

1.2.1 反相催化剂的制备 采用改进的共沉淀法制备了反相In-Zr/Cu微球催化剂. 首先, 将0.500 g $Cu(NO_3)_2\cdot3H_2O$, 0.020 g $In(NO_3)_3\cdot4H_2O$, 0.021 g $Zr(NO_3)_4\cdot5H_2O$和200 mL去离子水混合, 在室温下持续搅拌30 min, 得到均匀的金属盐前驱体溶液. 随后, 在剧烈搅拌条件下, 将0.234 g Na_2CO_3快速倒入上述混合溶液中, 继续剧烈搅拌10 min. 搅拌结束后, 停止搅拌并将所得沉淀混合物在室温下静置老化48 h. 老化后的沉淀物以500 r/min离心1 min, 依次用去离子水和无水乙醇各洗涤一次. 洗涤后的固体产物在60 ℃下干燥12 h. 最后, 将干燥后的样品以2 ℃/min的升温速率加热至200 ℃并在空气气氛下焙烧2 h, 所得样品记为IZ/Cu. 作为对比, 采用完全相同的步骤制备了反相Zr/Cu微球催化剂, 仅在合成过程中不加入铟盐, 所得样品记为Z/Cu.

1.2.2 分子筛催化剂的制备 采用水热合成法制备了片状ZSM-5分子筛催化剂. 将一定量的$Al(NO_3)_3\cdot9H_2O$, TEOS, TPAOH, CH_4N_2O与去离子水进行混合, 在室温下充分搅拌24 h后, 得到溶胶, Al/Si/TPAOH/H_2O/CH_4N_2O摩尔比为1∶100∶60∶7100∶50. 将其于170 ℃晶化24 h, 所得产物经离心、洗涤、干燥、550 ℃煅烧6 h, 样品记为b-AZ. 采用类似方法制备片状Ga-MFI分子筛, 仅将铝源替换为$GaCl_3$, 保持其它条件不变, 前驱体Ga/Si/TPAOH/H_2O/CH_4N_2O摩尔比为1∶100∶60∶7100∶50, 所得产物记为b-GZ. HZSM-5纳米颗粒的制备则是将一定量的$Al(NO_3)_3\cdot9H_2O$, TEOS, TPAOH, $C_6H_{14}N_2O_2$和水充分混合搅拌, 得到Al/Si/TPAOH/$C_6H_{14}N_2O_2$/H_2O摩尔比为1∶100∶60∶10∶7100的溶胶. 室温搅拌24 h后, 先

于80 ℃下晶化48 h，然后170 ℃下晶化20 h，随后经离心、洗涤、干燥、550 ℃煅烧6 h，得到样品记为s-AZ.

1.2.3 核壳结构催化剂的制备 采用涂覆耦合干胶转化法制备核壳结构催化剂. 首先，将0.4 g IZ/Cu分散到10 mg/L PDDA溶液中，搅拌30 min后离心、干燥. 同时，将0.2 g分子筛粉末加入到2 mg/L PDDA溶液中，超声处理5 min后，离心、干燥. 随后将PDDA修饰过的IZ/Cu和分子筛粉末充分混合、研磨，之后于300 ℃下焙烧2 h. 然后加入到TPAOH溶液中(TPAOH与粉末质量比为0.5∶1)，搅拌混合后于50 ℃下干燥. 粉末置于底部盛有1 mL H_2O的高压晶化釜中部，粉末不与水接触. 于170 ℃下干胶转化24 h. 最后经干燥、臭氧气氛及300 ℃下煅烧2 h. 以b-AZ、b-GZ和s-AZ分子筛粉末制备的核壳结构催化剂分别记为IZ/Cu@b-AZ、IZ/Cu@b-GZ和IZ/Cu@s-AZ.

1.2.4 催化剂性能的评价 采用固定床反应器对催化剂进行CO_2加氢反应活性测试评价，同时使用气相色谱技术实时监测反应产物. 具体实验过程如下：将催化剂压片后进行筛分，选取20~40目的催化剂颗粒，最终称取0.5 g用于反应. 按质量比2∶1将酸洗高纯石英砂与20~40目的催化剂颗粒均匀混合. 催化剂评价前先在355 ℃的纯氢气氛围(氢气流速50 mL/min)中还原1 h，之后切换为氮气吹扫降温(氮气流速30 mL/min). 反应性能测试条件为：原料气H_2/CO_2摩尔比为2∶1，3∶1或4∶1，反应压力2~4 MPa，反应温度250~355 ℃，空速控制在5400~10000 mL·g_{cat}^{-1}·h^{-1}. 测试时先通入氮气吹扫系统，待温度稳定后切换为原料气开始反应，产物通过在线气相色谱实时分析.

采用气相色谱进行尾气分析，配备的色谱柱型号包括INNOWax(30 m×0.53 mm×1 μm)、KB-Al_2O_3(50 m×0.53 mm×15 μm)、Porapak-Q(3 m×1/8，60~80目)和5A(2 m×4 mm，60~80目). CO_2转化率、CO选择性及C_nH_m选择性的计算方法如下：

$$X_{CO_2}(\%) = \frac{F^{in}_{CO_2} - F^{out}_{CO_2}}{F^{in}_{CO_2}} \times 100\% \quad (1)$$

$$S_{CH_4}(\%) = \frac{F^{out}_{CH_4}}{F^{in}_{CO_2} - F^{out}_{CO_2}} \times 100\% \quad (2)$$

$$S_{CO}(\%) = \frac{F^{out}_{CO}}{F^{in}_{CO_2} - F^{out}_{CO_2}} \times 100\% \quad (3)$$

$$S_{C_nH_m}(\%) = \frac{F^{out}_{C_nH_m}}{F^{in}_{CO_2} - F^{out}_{CO_2}} \times 100\% \quad (4)$$

式中：$X(\%)$为气体的转化率；$S(\%)$为气体的选择性；F(mL/h)为气体的体积流速；in和out分别代表入口和出口气体.

2 结果与讨论

2.1 催化剂的结构、形貌与孔结构

采用XRD对新鲜催化剂物相进行表征(图1). 所有分子筛催化剂均在2θ=7°~9°与23°~25°范围内出现明显的MFI拓扑结构衍射峰，表明分子筛结构已成功合成[19]. IZ/Cu和Z/Cu样品在2θ=35.6°，38.7°和48.9°处均出现特征衍射峰，可分别归属于单斜CuO的($\bar{1}$11)，(111)和($\bar{2}$02)晶面[20]. 此外，在IZ/Cu和Z/Cu样品中几乎未观察到In_2O_3和ZrO_2的特征峰，这可能是由于In_2O_3和ZrO_2在氧化铜微球中高度分散所致.

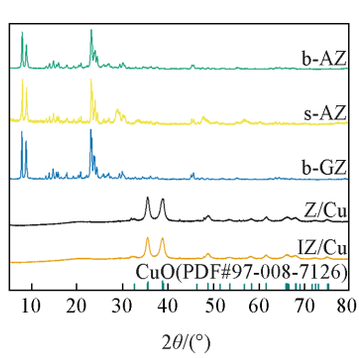


Fig. 1 XRD patterns of the fresh catalysts

由图2(A)和(B)可见，Z/Cu和IZ/Cu样品均显示粒径为8~10 μm的球形颗粒，且金属组分在微球内分布均匀. 图2(C)~(E)为分子筛粉末的形貌表征，可见，b-AZ和b-GZ均呈现片状分子筛颗粒

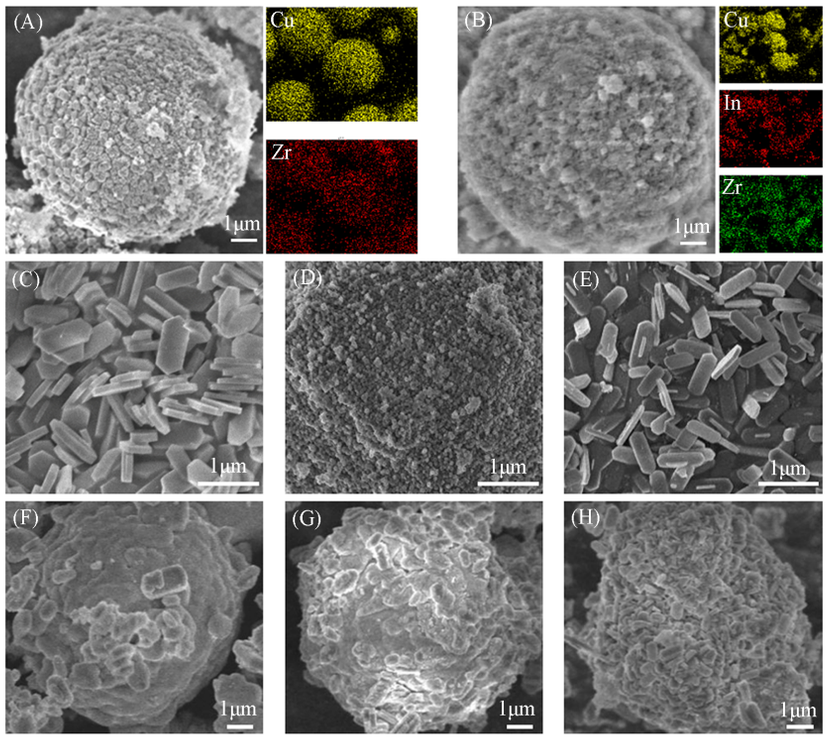


Fig. 2　SEM images and elemental mapping of fresh catalysts of Z/Cu(A), IZ/Cu(B), b-AZ(C), s-AZ(D), b-GZ(E), IZ/Cu@b-AZ(F), IZ/Cu@b-GZ(G) and IZ/Cu@s-AZ(H)

形貌，而s-AZ则为粒径约50 nm的球形颗粒形貌．图2(F)~(H)证明核壳结构催化剂IZ/Cu@b-AZ，IZ/Cu@b-GZ和IZ/Cu@s-AZ均保持微球形貌，表明分子筛包裹过程未破坏微球结构．同时，IZ/Cu@b-AZ和IZ/Cu@b-GZ表面由*b*轴直孔道沿壳层径向择优排列的壳层覆盖，而IZ/Cu@s-AZ表面则为随机取向的致密分子筛层．上述结果表明，通过干胶转化法将片状分子筛包覆于IZ/Cu微球表面，可形成由片状MFI晶体连续覆盖的分子筛壳层，而纳米分子筛颗粒包裹微球表面则会转化为随机取向的分子筛壳层．

采用氮气吸附-脱附技术对新鲜催化剂的孔结构进行表征．由图3可知，b-AZ，s-AZ和b-GZ均呈现I型吸附-脱附曲线，且在2~50 nm范围内未观察到介孔分布峰，表明3种分子筛中不存在介孔结构．Z/Cu、IZ/Cu及核壳结构催化剂则呈现IV型吸附-脱附曲线，在相对压力p/p_0>0.4时出现回滞环，且在10~50 nm范围内出现明显的介孔分布峰，这归因于Z/Cu和IZ/Cu微球内部的介孔结构，进一步证实分子筛包裹生长过程未破坏微球的结构．

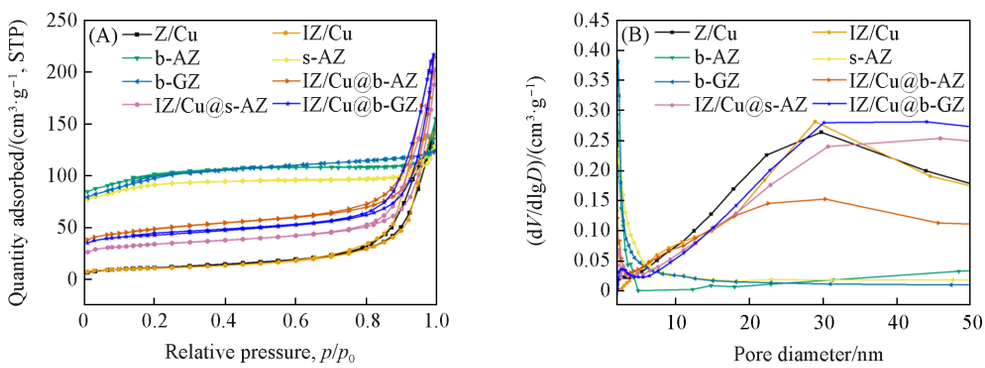


Fig. 3　N_2 adsorption-desorption isotherms(A) and mesopore size distributions of the fresh catalysts(B)

表1列出了新鲜催化剂的结构性质参数．相较于b-AZ和b-GZ，s-AZ表现出更高的比表面积和孔体积，这与其较小的粒径密切相关．值得注意的是，IZ/Cu@b-AZ，IZ/Cu@s-AZ和IZ/Cu@b-GZ 3种核壳催化剂的比表面积相近，考虑到三者内核均为IZ/Cu，说明分子筛粉末经干胶转化形成壳层后，其孔结构性质相近．

Table 1　Structural and acidic properties of the fresh catalysts

Sample	S^a_{BET}/(m²·g⁻¹)	S^b_{exter}/(m²·g⁻¹)	V^c_t/(cm³·g⁻¹)	V^d_{micro}/(cm³·g⁻¹)	Acid density[e]/(μmol$_{py}$·g⁻¹)				
					L_s	L_w	B_s	B_w	T
Z/Cu	41	41	0.223	——	——	——	——	——	——
IZ/Cu	38	37	0.224	——	——	——	——	——	——
b-AZ	345	31	0.240	0.146	40	52	62	2	156
s-AZ	404	110	0.335	0.138	30	67	49	1	147
b-GZ	338	55	0.192	0.133	51	38	35	11	135
IZ/Cu@b-AZ	143	38	0.217	0.049	30	14	17	1	62
IZ/Cu@s-AZ	146	49	0.336	0.045	30	11	12	7	60
IZ/Cu@b-GZ	117	40	0.313	0.036	34	9	9	3	55

a. The total specific surface area is determined using the BET method; *b*. the external specific surface area is determined using the *t*-plot method; *c*. the total pore volume is determined at p/p_0=0.99; *d*. the micropore volume is determined using the *t-plot* method; *e*. B, L, T, S, and W represent Bronsted, Lewis, total, strong, and weak acid sites, respectively.

通过ICP表征了催化剂的元素组成，结果如表S1（见本文支持信息）所示．其中，b-AZ和s-AZ的Si/Al分别为99和98，b-GZ的Si/Ga为96，均与合成体系中的理论配比基本一致．IZ/Cu与Z/Cu样品呈现相近的Cu，Zr元素含量，差异仅在于IZ/Cu中含有与Zr含量相当的In组分．此外，核壳结构催化剂的Si/Al，Si/Ga与对应分子筛粉末的数值接近，且样品间Cu，In，Zr组分含量保持一致，表明干胶转化过程未发生组分流失．

2.2　催化剂氧化还原性质与还原态内核结构

根据文献报道，金属基催化剂的还原行为与CO_2加氢过程中活性金属物种形成、H_2活化及表面氧物种转化密切相关[21]．为此，采用H_2-TPR技术对新鲜催化剂的氧化还原性质进行表征．如图4所示，IZ/Cu与核壳结构催化剂均在150~250 ℃区间出现强还原峰，该特征可归因于CuO向Cu的还原过程[22]．核壳结构催化剂的主还原峰均出现在与IZ/Cu相近的温度区间，且未出现新的强还原峰，说明分子筛壳层构筑并未显著改变内核CuO物种的主要还原特征．然而，相比IZ/Cu，核壳结构催化剂的H_2消耗峰强度有所降低，这主要是因分子筛壳层引入后可还原Cu物种相对含量降低所致．

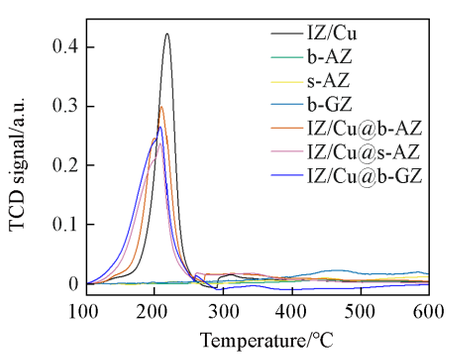


Fig. 4　H_2-TPR profiles of fresh catalysts

为进一步明确IZ/Cu内核在真实反应前后的物相状态，对H_2还原后的IZ/Cu样品进行了XRD表征（图S1，见本文支持信息），可见，还原后，IZ/Cu在2θ=43.3°，50.4°和74.1°处存在金属Cu的衍射峰，分别对应Cu的(111)，(200)和(220)晶面，说明CuO被有效还原为Cu[23]．同时，未观察到明显的In_2O_3，ZrO_2或其它In/Zr相关晶相衍射峰，表明In和Zr物种在还原后仍主要以高度分散或无定形状态存在．

为进一步解析金属组分状态，并探究催化加氢反应环境下的金属状态，先将催化剂于355 ℃氢气气氛下还原1 h，随后进行XPS表征（图5）．图5(A)为还原后催化剂的Cu_{2p} XPS光谱，Z/Cu样品在932.50和952.30 eV处存在两个明显的Cu_{2p}主峰，分别对应$Cu_{2p_{3/2}}$和$Cu_{2p_{1/2}}$能级，表明还原后样品中铜物种主要以Cu^0存在[24]．而在934.7和954.3 eV处存在两个微弱峰，以及941~945 eV和962~963 eV范围内的卫星峰，则归属于残余的Cu^{2+}物种[25]．这一结果证实，大多数铜组分在氢气还原后已转化为零价金属态．

对于IZ/Cu样品，其$Cu_{2p_{3/2}}$和$Cu_{2p_{1/2}}$的主峰位置分别位于932.37和952.13 eV处．与Z/Cu相比，IZ/Cu的Cu光电子峰分别向低结合能方向偏移了0.13和0.17 eV．说明Cu物种周围电子密度有所增加，表明In的引入改变了Cu物种的局部电子环境．考虑到In的电负性低于Cu（Cu为1.90，In为1.78），In与Cu之间可能存在电子相互作用或界面电子转移，从而调节Cu物种的电子结构[26]．

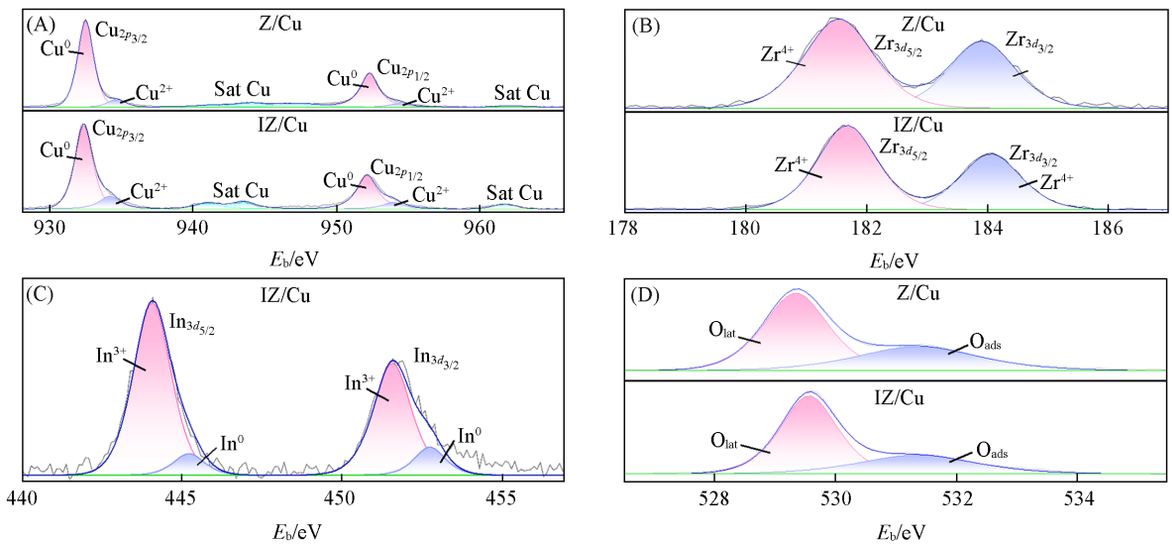


Fig. 5　XPS spectra of Cu_{2p}(A), Zr_{3d}(B), In_{3d}(C), and O_{1s}(D) of the H_2-reduced catalysts

图5(B)展示了样品的Zr_{3d} XPS光谱. 根据文献报道，归属于Zr^{4+}的特征结合能分别位于181.8和184.1 eV处[27]. 值得注意的是，相较于Z/Cu，IZ/Cu样品中Zr^{4+}的结合能分别向正向偏移0.13和0.14 eV，这可归因于In组分与Zr的相互作用[28].

图5(C)展示了IZ/Cu样品的In_{3d} XPS光谱. 位于444.12和451.65 eV处的主峰分别对应$In_{3d_{5/2}}$和$In_{3d_{3/2}}$轨道，表明In组分主要以In^{3+}价态存在[29]. 通过峰拟合处理，在445.35和452.78 eV处观察到归属于低价In物种，说明In_2O_3在还原过程中发生部分还原[30]. 与文献中纯In_2O_3的峰位(444.20和451.80 eV)相比[31]，IZ/Cu样品的In_{3d}光电子峰分别向高结合能方向偏移0.08和0.15 eV，这一正向偏移可能归因于In组分与Cu，Zr之间的相互作用.

通过对O_{1s} XPS光谱进行分峰拟合处理[图5(D)]. 位于529.5和531.5 eV处的峰分别对应于晶格氧(O_{lat})、表面吸附氧(O_{ads})[32]，二者的面积比值(O_{ads}/O_{lat})常用来评估氧空位(V_O)的相对浓度，而且较高的O_{ads}/O_{lat}比值通常可作为氧空位增加的间接证据[32,33]. 对比Z/Cu，IZ/Cu样品展现出较高的氧空位浓度可能归因于IZ/Cu中In-Zr的协同作用诱导了缺陷位点形成.

采用CO_2-TPD表征了H_2预处理后内核催化剂的表面碱度及CO_2吸附能力. 由图6可知，所有样品均在50~200 ℃的低温区和300~500 ℃的高温区出现两个明显脱附区域. 其中，100 ℃左右的脱附峰主要对应催化剂表面弱碱性位点对CO_2的物理吸附，400 ℃附近的脱附峰可能与氧空位相关的CO_2化学吸附有关[34]. 与Z/Cu样品相比，IZ/Cu在高温区的脱附峰强度显著增强，这与XPS表征结果一致，表明In组分的引入可能增加与氧空位相关的表面缺陷位点，从而促进了CO_2的强吸附.

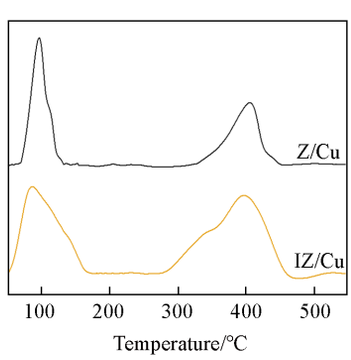


Fig. 6　CO_2-TPD profiles of H_2-reduced catalysts

2.3　分子筛壳层酸性与Ga物种性质

采用FTIR对催化剂的酸性质进行了进一步系统表征(图7)，可见，所有催化剂样品均在1443，1490和1546 cm^{-1}附近出现特征吸附峰. 其中，1443 cm^{-1}处的吸附峰对应催化剂L酸位点上的吡啶吸附，1546 cm^{-1}处的吸附峰则归属于B酸位点上的吡啶吸附[35]. 基于FTIR表征结果计算得到的催化剂酸量及酸分布数据如表1所示. 结果表明，分子筛样品中，b-GZ呈现较低的总酸量，但显示较高的强L酸，这可归因于GaO^+的贡献[36]，这与H_2-TPR表征结果一致. 为进一步验证Ga-MFI分子筛中Ga组分的存在状态，对其进行UV-Vis光谱表征(图S2，见本文支持信息)，可见，Ga-MFI在210和255 nm处出现

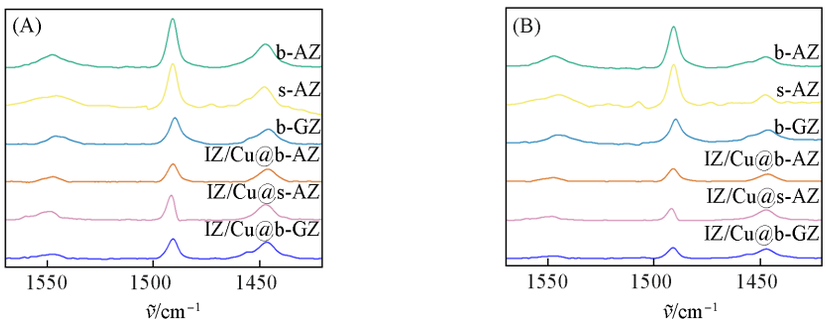


Fig. 7 FTIR spectra of the fresh catalysts at desorption temperatures of 150 ℃(A) and 300 ℃(B)

特征峰，分别对应骨架Ga和骨架外Ga组分[37]，证实b-GZ中存在部分骨架外Ga物种．核壳结构催化剂的弱酸量显著低于分子筛样品．经二次晶化处理后，IZ/Cu@b-AZ与IZ/Cu@s-AZ表现出相近的酸分布特征和酸量，而IZ/Cu@b-GZ的总酸量低于IZ/Cu@b-AZ与IZ/Cu@s-AZ，但强L酸依然高于二者，说明干胶转化后，催化剂中依然存在GaO^+.

2.4 催化性能

在进料空速为7200 $mL·g_{cat}^{-1}·h^{-1}$、H_2/CO_2摩尔比为3∶1、反应温度为320 ℃的反应条件下，系统考察了系列催化剂的CO_2加氢性能．如图8所示，相较于Z/Cu催化剂，IZ/Cu样品表现出更高的CO_2转化率．结合XPS表征与CO_2-TPD分析结果可知，这一现象主要归因于Cu-In相互作用促进了氢气的活化[38]，O_{1s} XPS光谱、CO_2-TPD和原位红外结果共同表明，In-Zr相互作用可能促进氧空位相关表面缺陷位点形成，从而增强CO_2吸附与活化．在产物选择性方面，IZ/Cu催化剂有效抑制了逆水煤气变换和甲烷化副反应，表现出较低的CO与CH_4选择性，以及较高的甲醇选择性．值得注意的是，所有核壳结构催化剂的催化活性均显著优于单金属核IZ/Cu，这种活性增强效应可归因于IZ/Cu内核与分子筛壳层之间的串级催化机制，即分子筛通过原位消耗中间体甲醇，驱动CO_2加氢反应平衡向正方向移动[39]，同时，分子筛壳层对内核微球的紧密包裹缩短了中间体的扩散路径，进一步加速了CO_2转化进程[40]．实验结果显示，核壳催化剂体系中甲醇基本消失，表明核壳界面实现了中间体向烃类产物的转化．

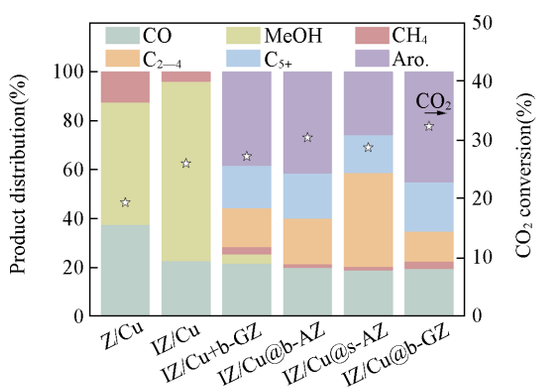


Fig. 8 Product distribution and CO_2 conversion of the catalysts

在该核壳催化剂的体系中，CO_2的转化率和芳烃的选择性均遵循IZ/Cu@b-GZ>IZ/Cu@b-AZ>IZ/Cu@s-AZ的递减顺序．这一结果表明，尽管IZ/Cu@b-GZ具有最低的比表面积，但其分子筛壳层的直孔道沿壳层径向排布不仅促进了反应物与产物的传质扩散，更能有利于诱导芳烃生成．此外，IZ/Cu@b-GZ催化剂上的骨架外Ga组分可显著促进中间体经脱氢环化路径向芳烃转化[41].

为验证核壳结构的优势，将IZ/Cu与Ga-MFI进行物理研磨混合，制备了混合催化剂(IZ/Cu+b-GZ)．对比实验显示(图S3，见本文支持信息)，IZ/Cu@b-GZ的催化活性、芳烃选择性和稳定性均优于对应的物理混合样品，进一步证实核壳结构的紧凑性可促进中间体向芳烃的快速演变．与文献报道的催化剂相比(表S2，见本文支持信息)，IZ/Cu@b-GZ在320 ℃反应条件下展现出更高的CO_2转化率(32.4%)、较低的甲烷选择性以及良好的芳烃选择性．

与Al-MFI壳层相比，Ga-MFI壳层同时提高了CO_2转化率和芳烃选择性，说明其不仅调控了产物分布，还增强了甲醇相关中间体的后续转化能力．通常，在CO_2加氢制芳烃过程中，内核生成的甲醇、二甲醚若不能被快速消耗，容易脱附或积累，从而削弱串级反应推进．Ga-MFI中骨架Ga形成的B酸位可促进甲醇/二甲醚脱水、低聚和环化，骨架外GaO_x和GaO^+物种则提供L酸和辅助脱氢功能，促进低碳烃或环烃中间体脱氢芳构化．尽管b-GZ的总酸量低于b-AZ，但其强L酸比例更高，说明性能提升并非源

于酸量增加，而主要归因于B酸、L酸协同及Ga辅助脱氢芳构化作用，从而更有效地加速内核CO_2加氢步骤，实现CO_2转化率和芳烃选择性的同步提升.

鉴于IZ/Cu@b-GZ在所有催化剂中展现出最佳催化性能，系统考察了反应温度、空速(GHSV)及H_2/CO_2摩尔比等关键参数对其催化性能的调控规律. 由图9(A)可见，当反应温度从250 ℃逐步升高至355 ℃时，CO_2转化率由19.7%稳步增至37.5%. 在产物分布方面，CO选择性随温度升高呈递增趋势，与逆水煤气变换反应的强吸热特性相符[42]. 相反，由于CO_2甲烷化反应为强放热过程，升温在热力学上不利于CH_4生成，导致其选择性逐渐下降[43]. 值得注意的是，芳烃选择性随温度升高呈现“火山型”变化趋势，在320 ℃时达到峰值. 这一现象揭示了中间体转化路径在不同温区的竞争机制，即在较低温度下，b-GZ壳层酸性位点的脱氢环化受限制，导致芳构化效率较低，而当温度超过300 ℃后，尽管CO_2活化速率持续提升，但过高的热动能显著加剧了b-GZ孔道内碳链的加氢裂化副反应，造成芳烃及C_{5+}组分降解[44]. 这种裂解活性增强促使产物分布向轻质烷烃偏移，从而抑制目标芳烃的选择性. 因此，控制适宜反应温度(320 ℃左右)是平衡内核产氢速率与外壳环化活性的关键.

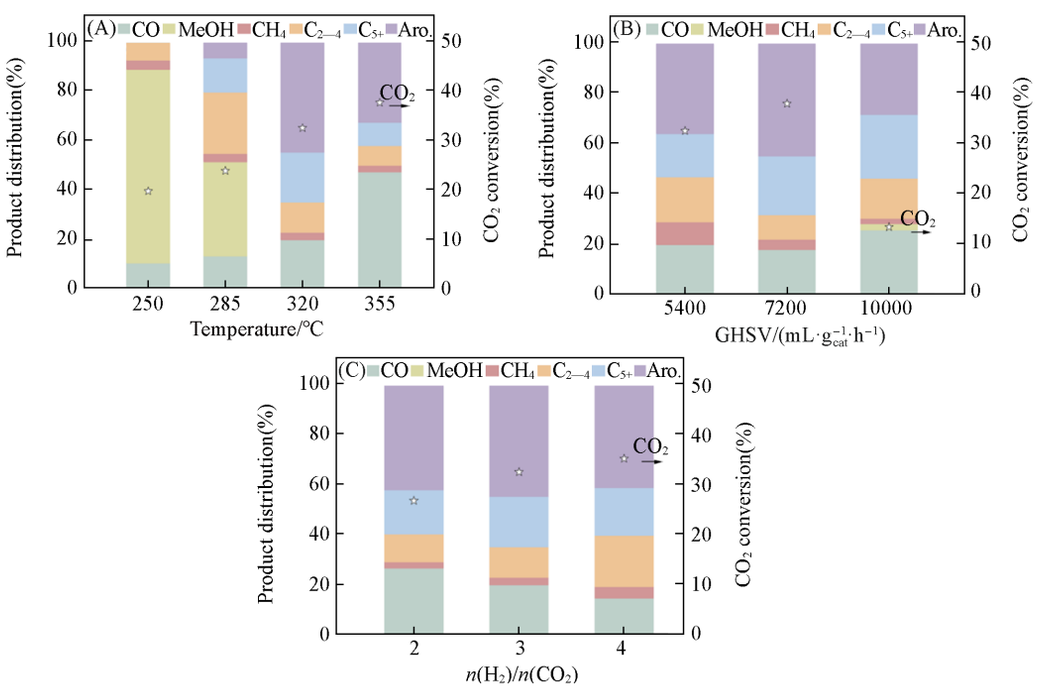


Fig. 9 Effect of reaction temperature(A), GHSV(B), and H_2/CO_2 molar ratio(C) on the catalytic performance of IZ/Cu@b-GZ

由图9(B)可见，GHSV与芳烃选择性呈现“火山型”相关性，在7200 mL·g_{cat}^{-1}·h^{-1}时达到峰值. 具体地，当GHSV较低(5400 mL·g_{cat}^{-1}·h^{-1})时，初级产物在分子筛孔道内的接触时间延长，虽提升了CO_2转化率，但过度加氢裂化与二次氢化反应随之加剧[45]，导致产物分布向轻质烷烃(CH_4及C_{2-4})偏移. 然而，当GHSV增至10000 mL·g_{cat}^{-1}·h^{-1}时，强化的对流作用促使烯烃中间体从活性位点快速脱附，烯烃芳构化路径被抑制，造成芳烃及C_{5+}选择性显著下降[46].

由图9(C)可见，随着H_2/CO_2摩尔比从2∶1提升至4∶1，CO_2转化率由26.7%显著增长至35.1%. 这一现象主要归因于氢分压升高有效强化了表面活性位点上的CO_2活化与加氢动力学过程[6]. 与此同时，CO选择性呈现下降趋势，表明高浓度还原性气氛促进了中间物种的深度氢化，抑制了其以CO形式脱附[47]. 值得注意的是，芳烃选择性在H_2/CO_2摩尔比为3∶1时达到峰值，这说明适度的氢气浓度有利于中间体向芳烃转化，但过量氢气会引发过度氢化效应，也就是烯烃中间体被截流转化为C_{2-4}烷烃及CH_4，进而在动力学上竞争性抑制次级芳构化路径，最终导致芳烃及C_{5+}组分的选择性下降[48]. 综上所述，H_2/CO_2摩尔比为3∶1是平衡反应活性与产物定向生成的最佳操作点.

为进一步判断实验中CO_2转化率是否受到热力学平衡限制，采用Cantera对CO_2加氢体系进行了热

力学平衡计算(表S3，见本文支持信息)，并将不同温度下的计算平衡CO_2转化率与实验中CO_2转化率进行对比．如表S4和表S5(见本文支持信息)所示，在250~355 ℃温度范围内或在2~4 MPa压力范围内，实验中CO_2转化率均明显低于对应平衡CO_2转化率．如，在320 ℃、3 MPa条件下，IZ/Cu@b-GZ的实验中CO_2转化率为32.4%，而基于扩展气相模型计算得到的平衡CO_2转化率为74.36%．这说明本文催化剂获得的较高CO_2转化率未超过热力学平衡限制，具有热力学合理性．同时，实验转化率随温度升高而增加，而平衡转化率随温度升高略有下降，说明该温区内实际反应仍主要受动力学因素控制．

系统考察了IZ/Cu@b-GZ催化剂在320 ℃、3 MPa及GHSV=7200 mL·g_{cat}^{-1}·h^{-1}反应条件下的连续催化表现．如图10所示，IZ/Cu@b-GZ在100 h稳定性测试中表现出较好的抗失活性能，CO_2转化率由32.4%缓慢下降至29.1%，而产物选择性基本保持稳定，说明反应路径未发生明显改变．为分析转化率缓慢下降原因，对反应后IZ/Cu@b-GZ进行了表征．SEM结果显示，反应后催化剂仍保持较完整的微球与核壳形貌，未出现明显结构坍塌或严重颗粒团聚(图S4，见本文支持信息)．氮气吸附-脱附结果表明，比表面积和微孔体积较新鲜样品略有降低，说明部分孔道可能受到沉积物覆盖或堵塞(图S5和表S6，见本文支持信息)．FTIR结果进一步显示，反应后催化剂总酸量略有下降，表明部分酸性位点可能被反应沉积物覆盖(图S6和表S6，见本文支持信息)．因此，催化剂中CO_2转化率的缓慢下降可能源于少量含碳沉积物在Ga-MFI壳层酸性位和孔道内逐渐累积，而非主体形貌破坏或严重颗粒团聚．短*b*轴Ga-MFI壳层可缩短反应中间体和芳烃产物的扩散路径，降低积碳前驱体滞留，从而在一定程度上缓解孔道堵塞导致的失活，使催化剂保持较好的长周期稳定性．

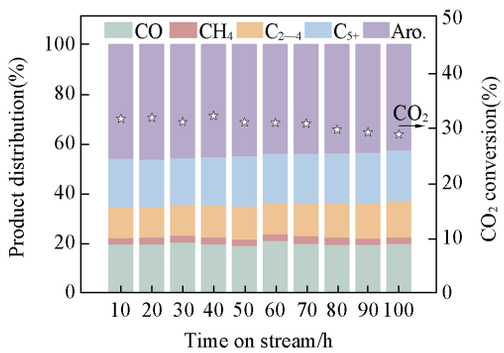


Fig. 10　Stability evaluation of IZ/Cu@b-GZ[reaction conditions: 320 ℃, 3 MPa, $n(H_2)/n(CO_2)$=3, GHSV=7200 mL·g_{cat}^{-1}·h^{-1}]

为进一步分析In引入对CO_2加氢反应路径的影响，采用原位红外光谱对Z/Cu和IZ/Cu内核催化剂表面的反应中间体进行跟踪．如图11所示，在CO_2和H_2混合反应气氛下，Z/Cu和IZ/Cu表面均出现了更明显的HCO_3^*(1570 cm^{-1})、$HCOO^*$(1370 cm^{-1})、CO_3^*(1480和1305 cm^{-1})、CH_3O^*(1010 cm^{-1})以及H_2CO^*(1720 cm^{-1})等吸附物种特征峰，说明CO_2在两种催化剂表面均可发生吸附活化并沿甲酸盐相关路径进一步加氢．IZ/Cu表面HCO_3^*，CO_3^*，$HCOO^*$以及H_2CO^*等信号更为明显，表明In的引入增强了催化剂对CO_2及其加氢中间体的吸附和稳定能力，并促进$HCOO^*$、H_2CO^*等甲醇生成相关中间体的形成．结合前述CO_2-TPD和XPS结果，此现象可能与In-Zr物种诱导的表面缺陷/氧空位增加，以及In，Zr，Cu之间的界面相互作用有关．

此外，Z/Cu表面CH_3O^*相关峰相对更明显，而其甲醇选择性低于IZ/Cu，说明原位红外中CH_3O^*峰强主要反映其表面稳态覆盖度，并不必然对应更高的甲醇生成能力．较强的CH_3O^*信号可能源于甲氧

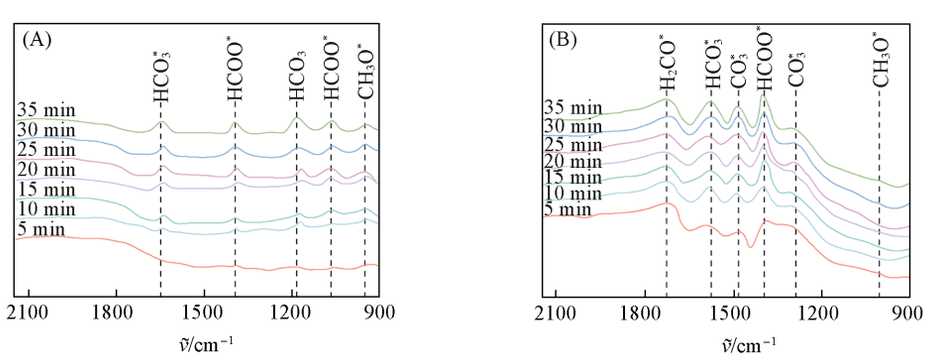
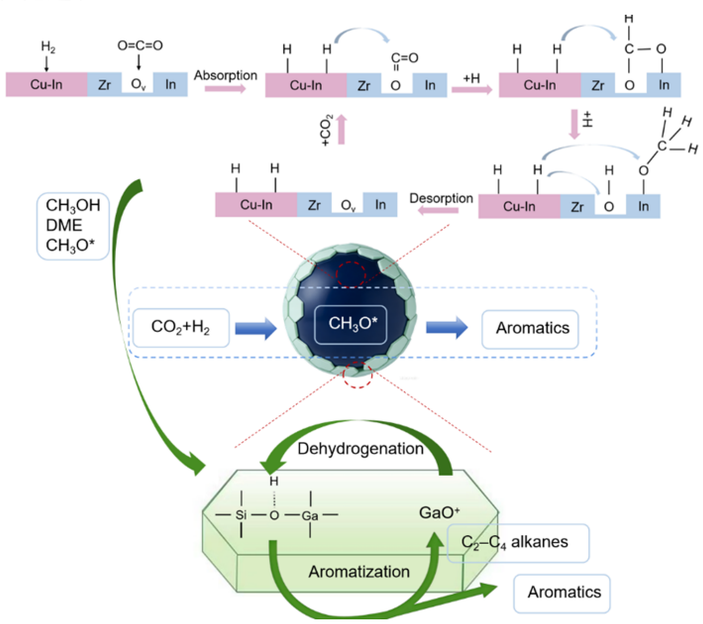


Fig. 11　*In situ* infrared spectra of the core metal Z/Cu(A) and IZ/Cu(B)

基物种在Z/Cu表面的进一步加氢或脱附过程相对受限，从而发生一定程度积累．相较之下，IZ/Cu上$HCOO^*$和H_2CO^*等甲醇生成前驱体信号更加明显，且具有更高甲醇选择性，表明In改性更有利于CO_2吸附物种向甲醇相关中间体的有效转化．由此可以推测，CO_2在IZ/Cu表面可能经历$HCO_3^*/CO_3^*\longrightarrow HCOO^*\longrightarrow H_2CO^*\longrightarrow CH_3O^*\longrightarrow CH_3OH$的逐步加氢过程．

基于上述结果，本文提出IZ/Cu@b-GZ催化剂上的空间接力催化过程．反应机理如Scheme 1所示，反应气中的H_2与CO_2首先穿过Ga-MFI分子筛壳层并接触内部IZ/Cu活性内核．H_2在Cu或Cu-In相关位点上被活化，而CO_2则可能优先吸附于In-Zr氧化物相关缺陷位点，从而促进甲酸盐、羰基类和甲氧基等中间体生成．生成的中间体随后由核向外扩散至b-GZ分子筛壳层，进入芳构化反应阶段．在壳层中，骨架Ga形成的B酸中心可促进含氧中间体向烯烃池和芳烃池转化，而骨架外GaO_x/GaO^+物种可能提供辅助脱氢功能，有利于低碳烃中间体进一步参与芳构化循环．由此，$InZrO_x$/Cu内核与Ga-MFI壳层之间形成了空间接力催化过程．



Scheme 1　Reaction mechanism of CO_2 hydrogenation over IZ/Cu@b-GZ catalyst

3　结　　论

通过涂覆耦合干胶转化法，构建了以反相In-Zr/Cu微球为内核、*b*轴直孔道沿壳层径向优先排布的Ga-MFI分子筛为壳层的核壳催化剂IZ/Cu@b-GZ，实现了CO_2加氢制芳烃的高效转化．反相结构催化剂中引入In组分不仅促进Cu-In相互作用，还通过In_2O_3-ZrO_2的协同作用作为辅助证据表明氧空位相关位点增加，显著提升CO_2的吸附与活化能力，实现甲酸盐向甲氧基的高效转化，使反应遵循甲醇介导路径．外壳则通过骨架Ga构建的B酸中心与骨架外Ga物种的脱氢位点协同作用，共同推动甲醇中间体向芳烃的定向转化．所得核壳催化剂在320 ℃、3 MPa条件下实现了32.4%的CO_2转化率，并在100 h稳定性测试中保持较稳定的催化性能．本研究表明，反相$InZrO_x$/Cu内核与Ga-MFI壳层之间的空间接力催化是提升CO_2加氢制芳烃性能的有效策略．

支持信息见http://www.cjcu.jlu.edu.cn/CN/10.7503/cjcu20260235.

参　考　文　献

[1] Lai Y., Hong B., Zhou W., Wen D., Xie Y., Luo F., Ye L., Zuo J., Yuan Y., *ACS Catal.*, **2024**, *14*(15), 11780—11793
[2] Ren M., Zhang Y., Wang X., Qiu H., *Catalysts*, **2022**, *12*(4), 403
[3] Yang Q., Fedorova E. A., Cao D. B., Saraçi E., Kondratenko V. A., Kreyenschulte C. R., Lund H., Bartling S., Weiß J., Doronkin D. E., Grunwaldt J. D., Brückner A., Jiao H., Kondratenko E. V., *Nat Catal.*, **2025**, *8*(6), 595—606

[4] Huang F., Cao J., Wang L., Wang X., Liu F., *Chem. Eng. J.*, **2020**, *380*, 122626
[5] Zhong L., Hu Q., Li C., Ding J., Zhang C., Wan H., Wang L., Guan G., *ACS Sustainable Chem. Eng.*, **2025**, *13*(25), 9740—9752
[6] Wu C., Lin L., Liu J., Zhang J., Zhang F., Zhou T., Rui N., Yao S., Deng Y., Yang F., Xu W., Luo J., Zhao Y., Yan B., Wen X. D., Rodriguez J. A., Ma D., *Nat Commun.*, **2020**, *11*(1), 5767
[7] Prabhakar Reddy K., Tian Y., Ramírez P. J., Islam A., Lim H., Rui N., Xie Y., Hunt A., Waluyo I., Rodriguez J. A., *ACS Catal.*, **2024**, *14*(22), 17148—17158
[8] Li J., Wang D., Xiong W., Ding J., Huang W., *ACS Catal.*, **2024**, *14*(23), 17413—17420
[9] Liu H. L., Yin L. L., Chen X. F., Li G. D., *Chem. J. Chinese Universities*, **2021**, *42*(5), 1430—1445(刘瀚林, 尹琳琳, 陈西凤, 李国栋. 高等学校化学学报, **2021**, *42*(5), 1430—1445)
[10] Liu L., Gao Y., Zhang H., Kosinov N., Hensen E. J. M., *Appl. Catal. B: Environ. Energy*, **2024**, *356*, 124210
[11] Yao L., Shen X., Pan Y., Peng Z., *J. Catal.*, **2019**, *372*, 74—85
[12] Tian H., Jiao C., Zha F., Guo X., Tang X., Chang Y., Chen H., *J. Colloid Interface Sci.*, **2024**, *653*, 1225—1235
[13] Deng L., Zhang J., Yang Y., Wang T., Zhu M., Yang Z., Xu J., *J. Colloid Interface Sci.*, **2025**, *700*, 138540
[14] Xu B., Tan M., Wu X., Geng H., Zhao S., Yao J., Ma Q., Yang G., Tsubaki N., Tan Y., *ChemCatChem*, **2021**, *13*(16), 3601—3610
[15] Sun Z., Gao Z., Ma R., Xu Q., Shao B., Liu H., Hu J., *Appl. Catal. B: Environ. Energy*, **2024**, *358*, 124358
[16] Han Z., Zhou F., Zhao J., Liu Y., Ma H., Wu G., *Micropor. Mesopor. Mater.*, **2020**, *302*, 110194
[17] Ye T., Carter J. H., Chen B., Li X., Ye Y., Taylor S. H., Hutchings G., *J. Catal. Commun.*, **2022**, *162*, 106383
[18] Wang Y., Liu S., Liu F., Yao M., Ma J., Geng S., Cao J., Wang X., *Chem. Eng. J.*, **2024**, *500*, 157398
[19] Chen Z., Liu L., Qu H., Zhou B., Xie H., Zhong Q., *J. Catal.*, **2020**, *392*, 217—230
[20] Zeng X., Zhukova M., Faniel S., Proost J., Flandre D., *J. Mater. Sci. Mater. Electron.*, **2020**, *31*(6), 4563—4573
[21] Cai W., de la Piscina P. R., Toyir J., Homs N., *Catal. Today*, **2015**, *242*, 193—199
[22] Wang G., Mao D., Guo X., Yu J., *Appl. Surf. Sci.*, **2018**, *456*, 403—409
[23] Li J., Wang R., Tian H., Wang Y., Qi D., *Symmetry*, **2018**, *10*(11), 550
[24] Jiang Y., Lv C., Lu B., Song Y., Liu T., Zhang X., Gao D., Ye K., Wang G., *ACS Nano*, **2025**, *19*(11), 11263—11272
[25] Xu B., Masood Ul Hasan I., Peng L., Liu J., Xu N., Fan M., Niazi N. K., Qiao J., *Mater. Reports Energy*, **2022**, *2*(3), 100139
[26] Du X., Fu H., Gao B., Xiao C., Ding S., Qian D., Song Z., Nam K. T., *Nano Energy*, **2024**, *120*, 109171
[27] Lee E. H., Shim J., Bang J. H., *Small Methods*, **2025**, *10*(2), 2500606
[28] Wubulikasimu N., Shen R., Hao L., He H., Li K., Li X., Xie J., *Chem. Eng. J.*, **2024**, *501*, 157397
[29] Huang M., Li H., Zhao J., Tan B., Mei S., Zhang W., Tian P., Guo R., *Adv. Powder Mater.*, **2026**, *5*(4), 100393
[30] Xie S., Luo X., Zhao J., Xu M., Chen H., Zhu M., Xu J., *ACS Sustainable Chem. Eng.*, **2024**, *12*(49), 17925—17935
[31] Guo M., Zhang C., Zhao F., Li Z., Zhang Y., Wang L., Li J., *Chem. Eng. J.*, **2024**, *499*, 156369
[32] Diao Z. H., Li H., Guo W., Zheng P. F., Wang B., Ji H. L., Tian Y. J., Sun D., Li L., *Chem. J. Chinese Universities*, **2025**, *46*(3), 20240394(刁振恒, 李昊, 国文, 郑鹏飞, 王斌, 吉洪轮, 田亚杰, 孙德, 李莉. 高等学校化学学报, **2025**, *46*(3), 20240394)
[33] Qasim Q., Li J., Wang Y., Su L. H., Habibullah, Sun D. R., Cen W. L., *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **2026**, *18*(10), 15214—15224
[34] Hussain S., Zhang L., Xie Z., Yang J., Li Q., *Chem. Chem. Phys.*, **2024**, *26*(47), 29328—29338
[35] Qian X. F., Li B., Hu Y. Y., Niu G. X., Zhang D. Y. H., Che R. C., Tang Y., Su D. S., Asiri A. M., Zhao D. Y., *Chem. Eur. J.*, **2011**, *18*(3), 931—939
[36] Huang S., Wang X., Yang C., Liu J., Hong B., Li S., Zhu Y., Yuan Y., *ACS Catal.*, **2025**, *15*(10), 7677—7689
[37] Yabushita M., Yoshida M., Muto F., Horie M., Kunitake Y., Nishitoba T., Maki S., Kanie K., Yokoi T., Muramatsu A., *Mol. Catal.*, **2019**, *478*, 110579
[38] Shi Z., Wu X., Zhao L., Qiu A., Ge N., Tang C., Wei X., Chu L., Li X., Xiang M. J., *Alloys Compd.*, **2025**, *1027*, 180643
[39] Song Z., Wang X., Chen C., Xu Y., Wang Z., Wang X., Liu D., *Fuel*, **2025**, *389*, 134585
[40] Xu Y., Ma G., Bai J., Du Y., Qin C., Ding M., *ACS Catal.*, **2021**, *11*(8), 4476—4485
[41] Zhang H., Wang J., Ma C., Zhang R., Wang B., Zhang Y., Li X., Ling L., *J. Catal.*, **2025**, *447*, 116147
[42] Tommasi M., Degerli S. N., Ramis G., Rossetti I., *Chem. Eng. Res. Des.*, **2024**, *201*, 457—482
[43] Dai B., Gong W. M., Zhang X. L., Zhang L., He R., *Chem. J. Chinese Universities*, **2001**, *22*(5), 817—820(代斌, 宫为民, 张秀玲, 张琳, 何仁. 高等学校化学学报, **2001**, *22*(5), 817—820)
[44] Wei J., Yao R., Ge Q., Xu D., Fang C., Zhang J., Xu H., Sun J., *Appl. Catal. B: Environ.*, **2021**, *283*, 119648
[45] Cheng Y., Li S., Li H., Meng D., Zhang S., Qing M., Pan M., Yang F., Wang C., Li L., Liu G., Qin P., Liu C., Song H., Feng H., Chen H., Li J., Liu C. L., Tsubaki N., Dong W. S., *ACS Catal.*, **2025**, *15*(17), 15706—15721
[46] Ma Y., Liu Y., Huang Z., Han X., Ye L., Qin X., Xu H., Kong L., Li J., Zhang J., Pu X., Liu J., *Sep. Purif. Technol.*, **2025**, *364*, 132583
[47] Ye R., Ding J., Reina T., Duyar M., Li H., Luo W., Zhang R., Fan M., Feng G., Sun J., Liu J., *Nat. Synth.*, **2025**, *4*(3), 288—302
[48] Wang Y., Gao W., Wang H., Zheng Y., Na W., Li K., *RSC Adv.*, **2017**, *7*(14), 8709—8717

(Ed.: Y, K, V)