

高效甲酸脱氢催化剂的活性调控策略与机理探讨

袁 晋, 东子涵, 段忠伟, 张馨予, 贾冰吉, 武美霞, 崔艳霞, 李作鹏*

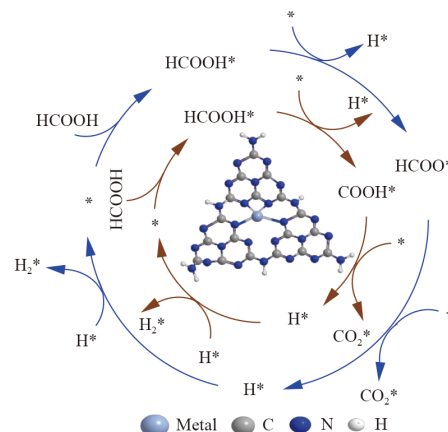
(山西大同大学化学与化工学院 山西省清洁能源材料联合实验室, 山西 大同 037009)

摘 要: 甲酸具有氢含量高、毒性低、成本低、稳定性高、副产物简单等特点, 已经作为有潜力的氢气储存材料, 吸引了人们的广泛关注。本论文综述了惰性载体、还原性氧化物、金属有机框架材料、碳材料及分子筛作为载体分散 Pd 及 Pd 与其他金属形成的合金纳米粒子在甲酸脱氢反应中的活性。进一步总结了热(光或光热)催化甲酸脱氢反应机理。对于甲酸脱氢反应面临的挑战从提高活性金属利用率、采用理论计算深层次理解耦合效应、借助先进表征技术手段理解反应机理、实现碳循环角度进行了展望。

关键词: 甲酸脱氢; 纳米粒子; 粒子尺寸; 配位结构; 反应机理

中图分类号: O643.36

文献标识码: A



Exploration of activity control strategies and mechanisms for efficient HCOOH dehydrogenation catalysts

YUAN Jin, DONG Zihan, DUAN Zhongwei, ZHANG Xinyu, JIA Bingji,
WU Meixia, CUI Yanxia, LI Zuopeng*

Shanxi Province Clean Energy Materials Joint Laboratory, School of Chemistry and Chemical Engineering, Shanxi Datong University, Datong 037009, China

Abstract: Formic acid (HCOOH) is taken as a promising H₂ carrier, which has attracted wide concern as a result of high hydrogen content, low toxicity, high stability and simple byproducts. In this paper, we review the catalytic activity of Pd nanoparticles and Pd alloy metal nanoparticles loaded with inert carriers, reduced oxides, metal organic framework materials, carbon materials, as well as molecular sieves. Further, we summarize the reaction mechanism of the HCOOH dehydrogenation reaction driven by thermal energy, photo energy and photo-thermal energy. Finally, we provide the prospects to the challenges faced by HCOOH dehydrogenation reaction from the view of improving the utilization of active metals, using theoretical calculations to deeply understand coupling effects, utilizing advanced techniques to explore reaction mechanisms and realizing carbon cycling.

Key words: HCOOH dehydrogenation; nanoparticle; particle size; coordination structure; reaction mechanism

世界人口激增、经济快速发展、生活水平的提高以及化石燃料燃烧导致了日益加剧的环境问题, 引发了全球范围内关于能量可持续利用的激烈讨论^[1-5]。氢气作为一种可以存储的能量, 可以

按需使用, 为补充这些间歇性的能源缺口提供了可行的选择。

相比于天然气的能量密度(55 MJ/kg), 氢气由于高的能量密度(142 MJ/kg)^[6], 被认为是有潜力

Received: 2025-11-01; Revised: 2025-12-24

Foundation items: Supported by Natural Science Foundation of Shanxi Province (202503021212233) and Datong Natural Science Foundation (2024065).

山西省自然科学基金(202503021212233)和大同市自然基金(2024065)资助

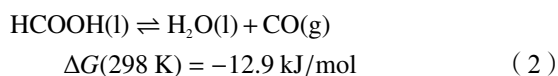
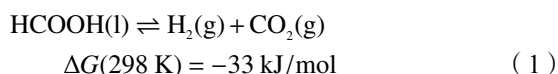
*Corresponding author. E-mail: lzpkj@sxdtu.edu.cn.

DOI: 10.3724/2097-213X.2026.JFCT.0002 CSTR: 32157.14.2097-213X.2026.JFCT.0021

的能量载体^[7-10]。另一方面, 氢气是一种清洁能源, 其在燃料电池中的应用, 仅仅水作为副产物^[11]。然而, 氢气的主要缺点是具有低的体积能量密度^[12-14]。因此, 如何应对氢气的存储和利用问题, 是将氢气进行大规模利用的关键因素。一些液态有机氢载体, 例如甲酸(HCOOH)、甲醇(CH₃OH)、甲醛(HCHO)等液态有机氢载体具有易于运输和存储的特点。

虽然在上述储氢材料中甲酸的储氢密度并不高, 但是相比于环己烷、甲基环己烷、甲醇, 甲酸可以在室温和常压条件下进行脱氢。相比于 200 bar 高压氢气的体积密度 (16 g/L), 甲酸具有高的氢含量 53 g/L (或 4.4%)^[15]。此外, 甲酸具有毒性低、成本低、稳定性高、副产物简单等特点, 已经作为有潜力的氢气储存材料^[16-17], 引起了人们的广泛关注。在工业上, 甲酸最常见的来源为甲醇羰基化过程制取的甲酸甲酯的水解, 或者作为醋酸生产的副产品获取。

目前, 甲酸分解路径包括两种, 一种为发生脱羧反应^[18], 其内容为甲酸分解生成 CO₂ 和 H₂ (路径 (1)) (图 1); 另一种路径为发生脱羰基反应, 甲酸分解生成 CO 和 H₂O (路径 (2)), 但此路径在反应中需要被抑制。另外, 分解产生的 CO₂ 可以被氢化生成甲酸, 使甲酸实现回收^[2]。此外, 这种特性在其他化学储氢材料中是不常见的。理论上来说, 将甲酸脱氢生成氢气和 CO₂, CO₂ 氢化生成甲酸实现零 CO₂ 排放, 这个循环过程非常重要。



一般而言, 甲酸脱氢路径和脱水路径在热力学角度来看都是自发进行的反应。($\Delta G < 0$)。然而, 脱水路径会产生副产物 CO, 影响工业化使用。与此同时, CO 能够导致催化剂中毒或者降低催化剂的稳定性。因此, 在设计催化剂以及设置反应参数时需要避免或抑制 CO 副产物生成。

在过去的五年里, 科研工作者开发了大量的非均相催化剂, 用于提升甲酸脱氢反应氢气生成速率。在这些过程中, 反应温度从室温升高到 383 K, 转换频率(TOF)从几百增加到几千。与此同时, 研究者借助实验手段和理论计算, 对甲酸脱氢反应动力学和反应机理进行研究。在本篇论文中,

我们首先概述了通过改变载体性质、金属种类以及配位结构和反应介质来提升甲酸脱氢反应性能的研究进展。与此同时, 我们也总结了热催化、光催化和光热催化甲酸脱氢反应机理。最后, 我们从催化剂理性设计和反应机理探究角度进行了总结和展望。

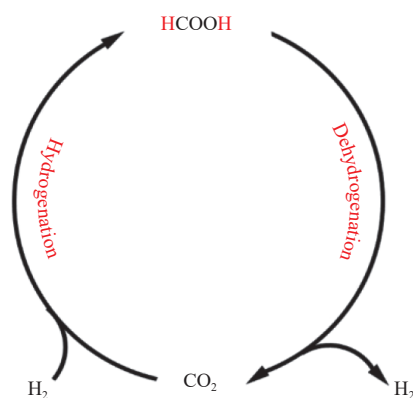


图 1 甲酸-CO₂ 循环示意图

Fig. 1 HCOOH-CO₂ cycle

1 载体的改性

在早期的研究中, Cu、Pt、Rh、Ru 和 Ir 等金属被应用于甲酸脱氢反应, 但是这些金属催化的甲酸脱氢反应具有较低的反应速率, 需要在超过 383 K 的较高反应温度下进行。因此, 研究人员做了大量的研究来提高氢气生成速率以及抑制甲酸脱水的副反应。金属 Pd 具有适宜的 *d* 带中心和甲酸吸附能, 在甲酸脱氢反应中具有较高的反应活性^[8,19]。

Pd 是较好的催化甲酸脱氢反应的金属, 一些研究者引入第二种金属来调控 Pd 的电子结构, 进一步提高氢气生成速率以及抑制 CO 副产物生成。Lee 等^[20]借助理论计算研究了双金属 Pd₃M (*M* 代表 Sc、V、Ti、Cr) 催化剂中金属 *d* 带占有率和晶格应变对甲酸选择性制氢的影响 (图 2(a))。他们提出, Pd 表面电子结构的不对称性是提升氢气速率的有效方法。电荷从 Sc 原子有效地转移到 Pd 表面降低了 Sc 原子表面的 *d* 带占有率, 增强了 Pd 表面电子的不对称性 (图 2(a))。他们也认为, Pd 表面的晶格收缩现象是抑制 CO 的有效路径。该组采用理论计算研究了双金属 Pd/*M* (*M* 代表过渡金属) 中金属的相互作用对于氢气选择性的影响^[21] (图 2(b))。他们认为, 核壳结构 Pd_{shell}/M_{core} 催化剂, 相比于纯 Pd, 表面内晶格收缩和电荷的积累提高了 HCOO* 分解步骤, 抑制了 HCOOH 脱水速

率, 导致了 Pd/M (Pd/Cu、Pd/Ag、Pd/Au、Pd/Rh) 催 (图 2(c)、(d))。
化甲酸脱氢反应中表现了较高的氢气选择性

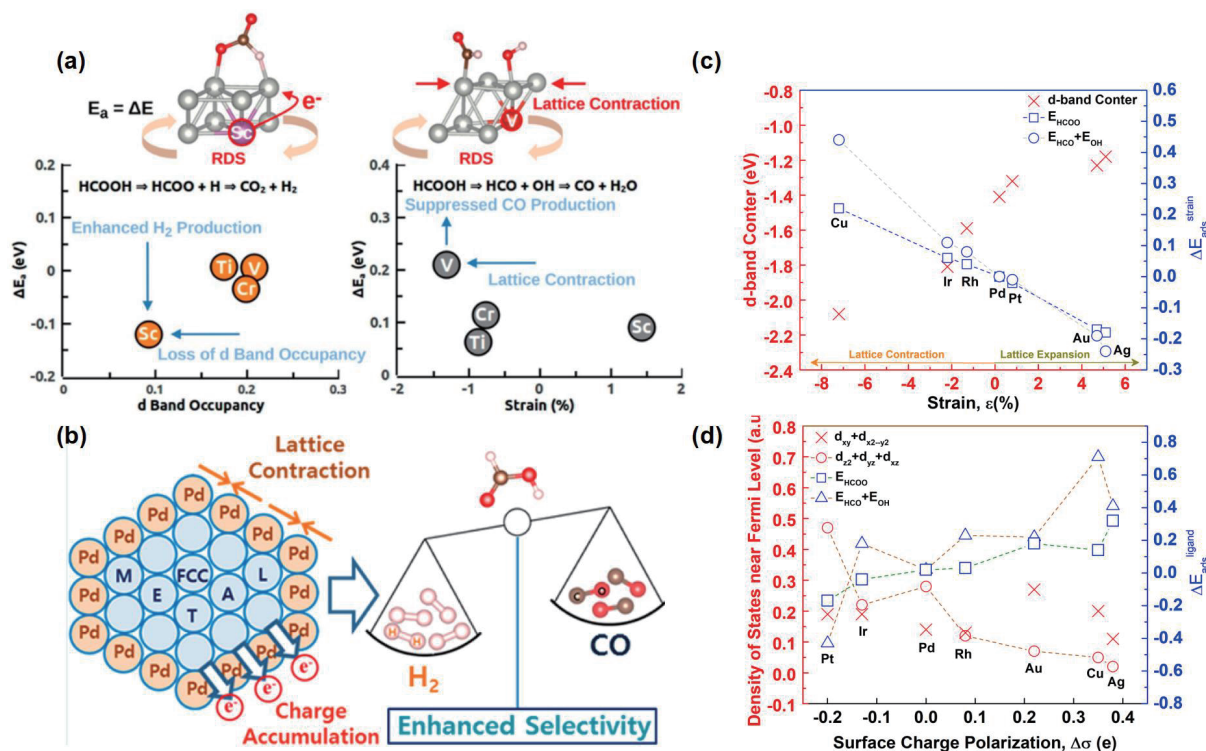


图 2 在双金属催化体系中, 金属 Pd d 带占有率和晶格应变共同决定甲酸分解反应的产物分布: (a) Pd_3M (M 为钪、钛、钒和铬) 催化剂脱氢决步骤的活化能与 M 原子 d 轨道填充率的关系(左图)以及脱水决速步的活化能与 Pd 层平面内晶格应变的关系(右图)^[20]; (b) 在 $\text{Pd}_{\text{shell}}/M_{\text{core}}$ 双金属催化剂中, Pd 的电子云密度和晶格收缩情况共同地决定了甲酸分解反应的氢气选择性^[21]; (c) 晶格应变对于 d 带中心的影响和 HCOO 结合能或 HCO 和 OH 结合能的影响^[21]; (d) 表面的电荷极化对于靠近费米能级的 d 轨道的影响以及它对于 HCOO 结合能或 HCO 和 OH 结合能的影响^[21]

Fig. 2 The product distribution of HCOOH decomposition is jointly determined by d -band occupancy and lattice contraction on the metal Pd surface in the bimetallic catalytic system: (a) The relationship between the activation energy of the dehydrogenation step of Pd_3M (where M is scandium, titanium, vanadium, and chromium) catalyst and the filling rate of M atom d orbitals (left image) and the relationship between the activation energy of the dehydration rate determining step of Pd_3M catalyst and the in-plane lattice strain of Pd layer (right image)^[20]; (b) In $\text{Pd}_{\text{shell}}/M_{\text{core}}$ bimetallic catalysts, the electron density and lattice contraction of Pd atoms collectively decide the H_2 selectivity^[21]; (c) The influence of lattice strain on the d -band center and the binding energy of HCOO or HCO and OH^[21]; (d) The influence of surface charge polarization on d orbitals near the Fermi level and its impact on the binding energy of HCOO or HCO and OH^[21]
(with permission from ACS Publication)

1.1 惰性载体

一些惰性载体 SiO_2 也被应用于甲酸脱氢反应中。早在 2009 年, Bulut 等^[22]制备了氨基丙基修饰的 SiO_2 上负载的 Pd-MnO_x 纳米粒子, 在无添加剂、323 K 的条件下表现了 99% 的氢气选择性和 1300 h^{-1} 的氢气生成反应速率。该课题组氨基修饰的 SiO_2 上负载了 PdAg-MnO_x 纳米粒子, 在室温的条件下展现了 99% 的氢气选择性和 $(330 \text{ mol}_{\text{H}_2}/(\text{mol}_{\text{catalyst}} \cdot \text{h}))$ 的氢气生成反应速率^[6]。他们认为 Ag 位点的并入减小了 CO 吸附强度, 增加了抗 CO 中毒能力, 且 MnO_x 提供了形成碳酸盐的

牺牲 CO 的位点。Mori 等^[23]制备了不同胺基耦联的硅烷改性的介孔 SiO_2 , 应用于甲酸- D_2O 体系制备 D_2 。他们认为胺基的修饰有助于甲酸中 O-H 键和 C-H 键的解离。叔胺基修饰的介孔 SiO_2 有助于 HD 的生成, 伯胺改进的介孔 SiO_2 有助于 D_2 的生成。

为了提高催化剂的抗烧结能力以及避免金属的浸出效应, Caner 等^[24]制备了采用原子层沉积法制备的 SiO_2 保护的 PdCoNi/TiO_2 材料(PdCoNi/TiO_2), 在室温下表现了 $207 \text{ mol}_{\text{H}_2}/(\text{mol} \cdot \text{h})$ 的反应速率, 并且在重复 20 次使用后仍具有较高的反应活性。

1.2 TiO₂ 等还原性载体

还原性载体具有多重氧化态^[25], 路易斯酸位点、活性的氧空位^[26]、较大的比表面积有助于分散活性金属、与活性金属或其他载体间有金属载体的相互作用^[27]和电子效应^[28-30], 进而有助于甲酸脱氢反应中 O-H、C-H 键的解离。Chai 等^[31]将胺功能化的介孔 TiO₂ 纳米球上负载的 PdIr 催化剂应用于热催化甲酸脱氢反应, 在 HCOONa 作为添加剂、323 K 的条件下取得了 5818 h⁻¹ 的 TOF。Ashraf 等^[32]在 TiO₂ 上负载了 PdCu 合金, 且他们采用实验和理论研究表明了 PdCu/TiO₂-NSs(3:7) 中 *d* 电子再分配, *d* 带中心的改变降低了 O-H 键活化的能量, 并且增加了 Pd 的电子云密度, 从而表现了相比于 Pd、Cu 较高的反应活性(在 303 K 的条件下 6268 mol/(mol·h)。Liu 等^[33]制备出了氨基

功能化的介孔载体上负载的 PdAu-VO_x 材料, 在室温条件下取得了 14155 h⁻¹ 的氢气生成速率(图 3(a)-(c))。该组运用原位红外光谱和拉曼光谱证明了 HCOO* 是重要的中间体, 甲酸通过甲酸盐路径进行脱氢(图 3(d)、(e))他们认为路易斯酸 VO_x 不仅有助于调整反应物和中间体在 PdAu 表面的吸附行为(图 3(f)), 也有助于加速甲酸中 C-H 键的活化。Luo 等制备了 Pd-ZrO₂ 纳米粒子修饰的氨基改进的介孔分子筛(Pd-ZrO₂/SBA-15-NH₂), 在无添加剂、298 K 的情况下表现出 1408 h⁻¹ 的氢气生成速率。他们提出 Pd-ZrO₂ 纳米粒子与载体的相互作用以及 ZrO₂ 与 -NH₂ 的碱性位点有助于使催化剂表现了 100% 的氢气选择性和较高的反应速率^[34]。

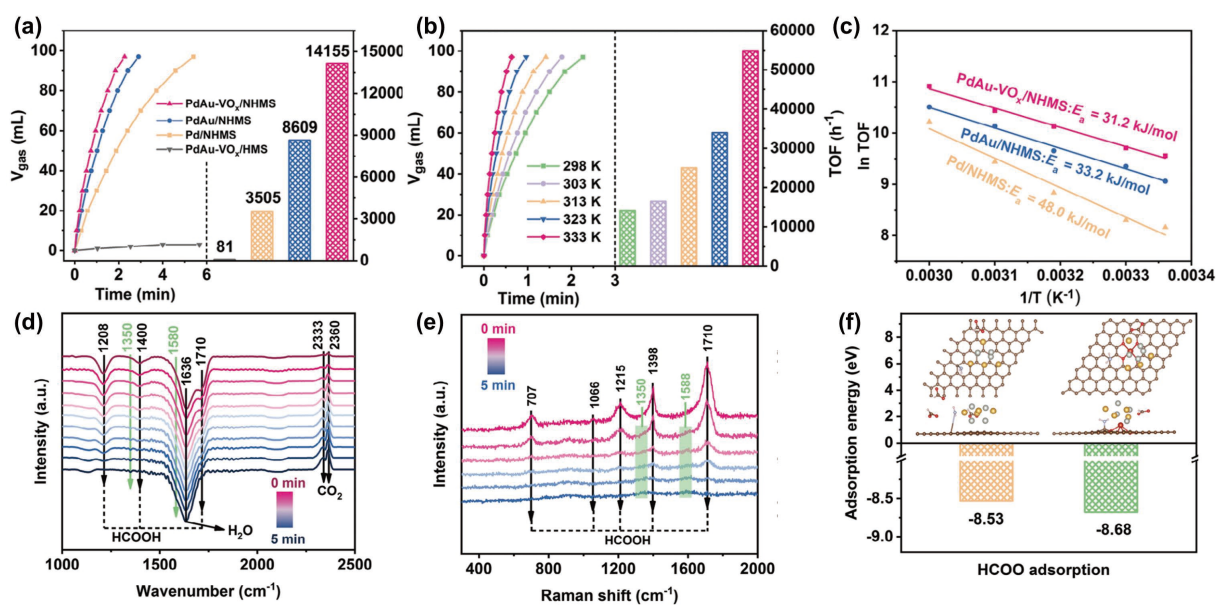


图 3 PdAu-VO_x/NHMS 热催化甲酸脱氢反应^[33]: (a) PdAu-VO_x/NHMS 催化剂及其类似物在甲酸脱氢反应中, 生成的气体体积与反应的关系和气体生成速率; (b) 在不同的反应温度下, 生成的气体体积随着反应时间的变化和气体速率; (c) PdAu-VO_x/NHMS 催化剂及其类似物的表观活化能; (d) PdAu-VO_x/NHMS 催化剂催化的甲酸脱氢反应原位红外光谱谱图; (e) PdAu-VO_x/NHMS 催化剂催化的甲酸脱氢反应原位拉曼光谱谱图; (f) HCOO* 在 VO_x 修饰的 PdAu/NC 和 PdAu/NC 的吸附能

Fig. 3 The HCOOH decomposition catalyzed by PdAu-VO_x/NHMS^[33]: (a) The generated gas volume as a function of reaction time and the H₂ evolution rates of PdAu VO_x/NHMS catalyst and its analogues; (b) The H₂ generation rate as a function of reaction time and H₂ evolution rates at different reaction times; (c) The apparent activation energy of PdAu-VO_x/NHMS and its analogues; (d) *In situ* DRIFT data of the HCOOH decomposition with PdAu-VO_x/NHMS; (e) *In situ* Raman spectroscopy of the HCOOH decomposition with PdAu-VO_x/NHMS; (f) The absorption energy of HCOO* on the surface of PdAu-VO_x/NC and PdAu/NC (with permission from Wiley-VCH)

1.3 金属有机框架材料

金属有机框架材料(MOF)具有高孔隙率、超高的比表面积、孔径可调等优点, 被广泛应用于甲酸脱氢反应^[35-39]。MOF (UIO-66^[40]、ZIF-8^[41]、MIL-

100^[42]、MIL-101^[43]以及 MIL-125^[44])已经被用来分散金属纳米粒子。研究者采用预配位的方法合成了氨基修饰的 UIO-66 (NH₂-UIO-66) 负载的 AgPd 纳米粒子^[40]。归因于配位或静电作用, 超小的

AgPd 纳米粒子 (3–6 nm) 被合成。最优的催化剂 $\text{Ag}_1\text{Pd}_4@\text{NH}_2\text{-UIO-66}$ 在 353 K, 97.3% 甲酸在 5 min 内转化, 实现了 873 h^{-1} 的 TOF。区别于先前的工作, 研究者将金属前驱体、MOF 前驱体、聚乙烯吡咯烷酮(PVP)、DMF、乙醇混合, 使用一锅法制备出核壳结构的 $\text{AuPd}@\text{MIL-100}$ 催化剂。 AuPd 合金在高温条件下、DMF 的还原作用下生成, 与此同时, MIL-100 最终在 PVP 修饰的 Au-Pd 纳米粒子表面生成^[42]。在 298 K 该催化剂取得了 58 h^{-1} 的 TOF。

近年来, 将官能团接枝到 MOF, 可以改变封装客体分子周围的化学环境, 制备限域在 MOF 孔径结构的金属纳米粒子。Gu 等^[43]运用浸渍法制备出了乙二胺接枝的 MOF 材料(ED-MIL-101), 并且在该载体上负载了 AuPd 纳米粒子。研究表明, 该双金属材料表现了相比于 Au/ED-MIL-101 和 Pd/ED-MIL-101 较高的反应活性, 同时也表现了对于 CO 毒化高的耐受性。Cheng 等^[45]制备了三种有机胺分子修饰的有机连接体的 MIL-101 金属有机框架材料上负载的 AuPd 催化剂, 在 298 K 条件下实现了 500 h^{-1} 的 TOF。他们认为金属与载体间的协同效应与电子效应促进了甲酸活化。Alamgholiloo 等^[46]将乙二胺和丙基二胺接枝的 Cr-MIL-101 限域的 Pd 纳米粒子用于甲酸脱氢反应, 在 328 K 表现了 583 h^{-1} 的氢气生成速率, 且其性能高于丙基二胺接枝的 Cr-MIL-101 上锚定的 Pd 纳米粒子的反应活性。这些催化剂展现了相比于金属粒子负载于未修饰的 MOF 较高的反应活性。在此基础上, 有机胺^[45]和席夫碱^[47]也被用来修饰 MOF 中的有机连接体或不饱和和配位金属位点。

1.4 碳材料

碳材料具有大的比表面积、高孔隙率、低密度、疏水性和极好的化学稳定性等优点, 已经被用来作为一种重要的载体来分散金属纳米粒子^[48–50], 从而促进甲酸分解。还原石墨烯氧化物^[51], 多孔的碳纳米管、共价有机七嗪材料^[52]已经被广泛地应用于甲酸脱氢。2013 年, Cai 等^[53]使用湿法浸渍方法将金属 Pd 纳米粒子固定在介孔的 C_3N_4 ($\text{Pd}@\text{C}_3\text{N}_4$), 在 288 K 下, 实现了 $49.8 \text{ mol}/(\text{mol} \cdot \text{h})$ 的反应活性。他们认为, 碳载体作为金属的稳定剂和半导体材料可以有效促进 HCOOH 脱氢。Yurderi 等制备了活性碳上负载的 PdNiAg 金属纳米粒子(粒径为 $5.6 \pm 2.2 \text{ nm}$), 在 323 K 条件下表

现了 85 h^{-1} 的 TOF^[54]。且该催化剂具有较高的催化剂稳定性、抗团聚、抗金属浸出及抗 CO 中毒效应的特性。

氮掺杂的碳载体有助于增加 Pd 的电子密度^[55], 从而有利于甲酸脱氢。Bi 等^[56]制备吡啶 N 掺杂碳化物负载的 Pd 纳米粒子($\text{Pd/CN}_{0.25}$), 在 298 K 的条件下实现了 5330 h^{-1} 的较高 TOF。他们认为, 吡啶氮基团的掺入有助于调控 Pd 表面的电子结构, 进而提升甲酸脱氢速率。

近年来, 含胺官能团修饰的载体有助于提高甲酸脱氢的催化剂活性^[57–59], 引起了研究者极大的兴趣。Li 等^[60]采用湿法还原的方法将 Pd 纳米团簇固定在氮掺杂的 N-SC-30 表面。该催化剂在 333 K, 表现了 8414 h^{-1} 的反应活性。他们认为, 催化剂中含氮的基团作为碱性位点, 促进 HCOOH 脱质子生成 Pd-HCOO^- 和 H^+ 。生成的 Pd-HCOO^- 经历了 C–H 键的解离过程生成 Pd-H- 和 CO_2 。在这个过程中, 生成的 Pd-H- 与质子结合生成 H_2 , 并最终在催化剂的表面脱附。

另外, 形成合金能够调控活性金属电子结构, 有助于改变反应路径^[61], 抑制 CO 的产生, 提高氢气选择性^[62–63]。Zhong 等^[64]将苯二胺碱化还原氧化石墨烯上负载的 PdAu 催化剂用于碳酸氢盐加氢和甲酸脱氢反应, 催化剂在 6 mol/L HCOOK 和 8 mol/L HCOOH 的条件下, 表现了 $6.98 \times 10^3 \text{ h}^{-1}$ 的 TOF。他们认为, 载体的氨基基团(作为质子捕获剂)以及 Au 金属的掺入有助于抑制 CO 生成, 提高催化剂在 HCOOH/HCOOK 混合溶液中的耐受性。Li 等^[65]在氨基修饰的树枝状介孔纳米球上负载 PdIr 合金, 并且优化的催化剂 Pd_4Ir 在 298 K 和有添加剂甲酸钠下实现了 1333 h^{-1} 的氢气生成速率。他们将优异的性能归结于树枝状的孔道有利于分散金属和双金属的电子结构。同时, 他们认为 $-\text{NH}_2$ 的引入促进了甲酸中 O–H 键的解离。Liu 等^[66]制备了 $\text{NH}_2\text{-N-rGO}$ 负载的 $\text{Au}_{0.35}\text{Pd}_{0.5}\text{Ir}_{0.15}$, 且在 298 K, 实现了 12781.2 h^{-1} 的氢气生成速率。并且 DFT 计算表明, Ir 的引入改变了 HCOOH^* 的吸附构型, 降低了反应能垒。

另外一些研究者采用引入配体的方法制备 Ru 基催化剂, 也较好地抑制了 CO 生成。Xue 等^[67]采用 C_3N_4 作为模板和邻二氮菲作为配体制备了氮掺杂多孔碳上负载的 Ru_xCN 催化剂(图 4(a))。最优担载量的 Ru 催化剂在 413 K 条件下能够较

好地降低 CO 生成速率, 取得了 1351 h^{-1} 的氢气生成速率且具有较好的循环稳定性(图 4(b))。该课题组运用原位漫反射傅里叶变换红外光谱证明形

成 HCOO^* 需要较高的能量, HCOO^* 是重要的反应中间体(图 4(c))。并且 CO 化学吸附实验证明该催化剂吸附 CO 的能力较弱(图 4(d))。

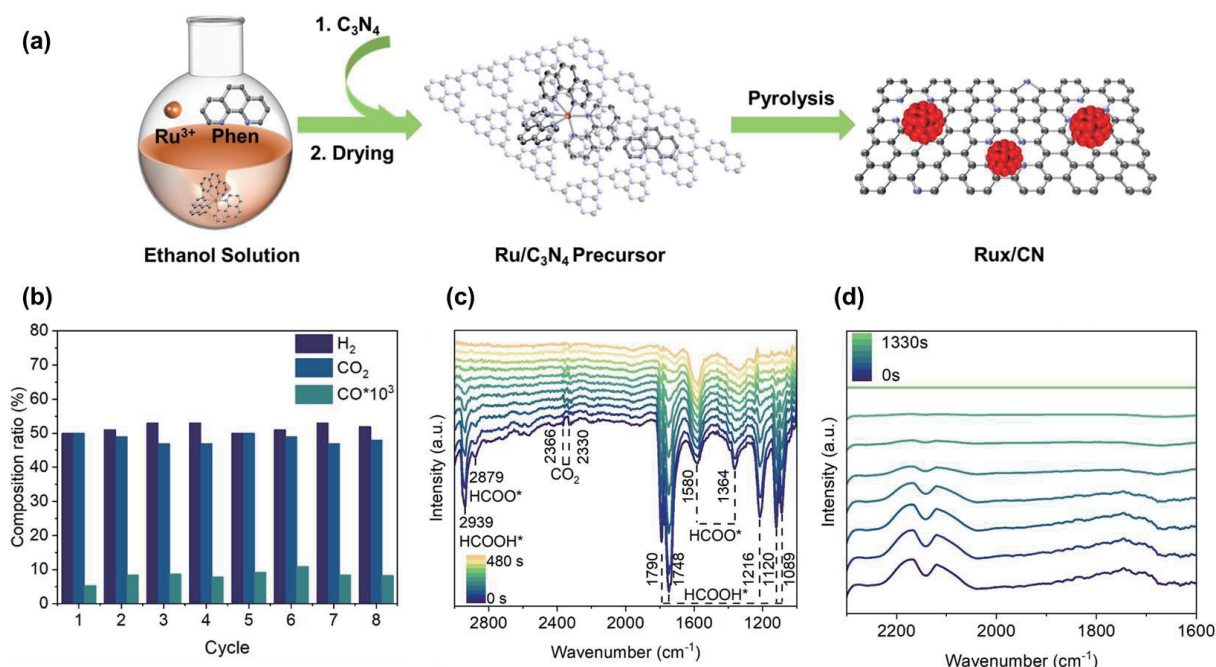


图 4 Ru/CN 催化剂热催化甲酸脱氢反应^[67]: (a) Ru/CN 催化剂的合成示意图; (b) Ru₇/CN 催化剂在聚丙烯碳酸酯作溶剂, 反应温度为 413 K 条件下的稳定性测试; (c) Ru₇/CN 催化甲酸脱氢反应的原位漫反射傅里叶变换红外光谱图; (d) Ru₇/CN 的 CO 化学吸附

Fig. 4 The HCOOH dehydrogenation reaction catalyzed by Ru/CN catalyst^[67]: (a) Schematic illustration of the synthetic procedure Ru/CN catalyst; (b) The stability tests of the Ru₇/CN in propylene carbonate at 413 K; (c) The *in situ* diffuse reflectance infrared Fourier transform spectroscopy (DRIFT) measurements of HCOOH dehydrogenation catalyzed by Ru₇/CN; (d) The CO chemisorption measurements of Ru₇/CN (with permission from Wiley-VCH)

过渡金属的配位结构、粒子存在形态也影响反应性能。Tang 等在 2017 年, 通过热解金属邻菲咯啉配合物制备了 Co 基单原子催化剂, 并且采用了各种表征和测试证明了 CoN_x 为活性位点^[68]。该催化剂具有较好的循环稳定性, 在 371 K、碳酸丙烯酯作溶剂的条件下实现了 423.3 mL/(g·h) 的氢气生成速率。Li 等^[69]在 2020 年制备了 MOF 衍生的 Co-N-C 单原子催化剂, 采用 X 射线吸收近边结构以及结合其他光谱手段表明 CoⁿN_x (Co 为 +2 价) 为活性物种, 在 371 K、碳酸丙烯酯作溶剂的条件下实现了 25000 mL/(g·h) 的氢气生成速率。Liu 等^[70]制备出了不对称配位的 Co-N₄P 单原子催化剂(图 5(a)、(b)), 在 353 K 的条件下实现了 4285 mmol/(g·h) 的氢气生成速率(高于商用催化剂 Pd/C 和 Pt/C)。研究表明, 不对称 P 位点的引入有助于降低 HCOO* 中 C-H 键断裂的能垒。图 5(c)、

(d) 表明了 CoN₄P 催化剂的 Co 3d 轨道具有较高的 d 带中心, 进而具有较高的反应活性。图 5(e) 揭示了 Co 为 HCOOH 氧化的位点, P 为甲酸脱氢的关键位点。他们运用理论计算表明了, HCOOH 首先发生 O-H 键的断裂生成 HCOO* (-0.3 eV), 而形成 COOH* 需要克服高的能垒(0.43 eV)。HCOO* 与 H* 克服 0.08 eV 的能量生成 *CO₂ 和 2H* (图 5(f))。经过 O-H 键断裂生成的 H* 与 C-H 键断裂生成的 H* 结合生成氢气。然后, 氢气和 CO₂ 从催化剂表面脱附。Shi 等^[71]制备了钴单原子、钴纳米颗粒、钴纳米团簇杂化的催化剂, 应用于热催化甲酸脱氢反应。CoN₂C₂ 单元以及封装的 7-8 nm 纳米粒子在碳酸丙烯酯为溶剂的条件下实现了 1403.8 mL/(g·h) 的氢气生成速率, 其反应活性是商业化 Pd/C 的 15 倍。他们采用理论计算表明了催化剂中共存的钴纳米颗粒提高了作为活性位点的 Co 单原子的

d 带中心, 促进了 HCOO 中 O 与 Co 的耦合, 降低了活化壁垒。

Wang 等将氮磷共掺杂的还原石墨烯上负载的 NiCoPd-CeO_x (平均粒径为 1.2 nm) 应用于甲酸脱

氢反应, 在 303 K 条件下表现了 6506.8 mol/(mol·h) 的氢气生成速率^[29]。他们将较高的反应活性归因于 Pd 表面调控的电子结构以及催化剂表面丰富的活性位点。

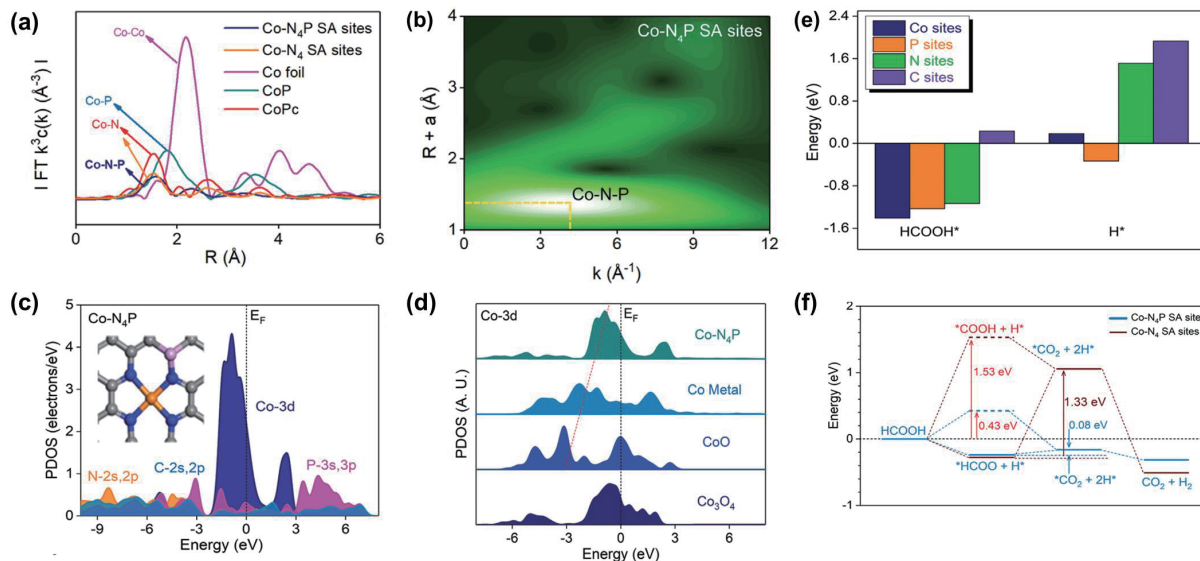


图5 CoN₄P 单原子催化剂催化甲酸脱氢反应^[70]: (a) Co-N₄P 催化剂在 R 空间的 X 射线吸收精细结构谱图; (b) Co-N₄P 催化剂的小波变化; (c) Co-N₄P 催化剂的局部态密度谱图; (d) Co 3d 轨道的局部态密度; (e) HCOOH* 和 H* 在不同位点的吸附能; (f) Co-N₄P 催化剂在 HCOOH 脱氢反应中的反应能垒

Fig. 5 The HCOOH decomposition catalyzed by CoN₄P^[70]: (a) The extended X-ray absorption fine structure (EXAFS) of Co-N₄P in R space; (b) Wavelet transform of CoN₄P; (c) Partial density of states (PDOS) of CoN₄P; (d) The PDOS of Co 3d orbitals; (e) The absorption energies of HCOOH* and H* on different adsorption sites; (f) The reaction energy barrier of HCOOH dehydrogenation reaction over Co-N₄P (with permission from Wiley-VCH)

金属纳米粒子的尺寸影响甲酸脱氢反应活性^[72-73]。Navlani-García 等^[74]采用 PVP 作为稳定剂的方法调控碳材料上负载的 Pd 纳米粒子尺寸 (2.7–5.5 nm), 研究表明, 催化剂的反应活性与 Pd 纳米粒子的尺寸呈现火山型曲线。当 Pd 纳米粒子在 3.9 nm 时, 该金属粒子在低配位的缺陷原子 (边位点和角位点的原子) 和高配位的表面原子 (平台位点的原子) 间达到了平衡, 实现了较高的氢气生成速率。在 2016 年, Cheng 等^[75]通过改变加入配体氨基酸的种类来调控活性碳上分散的活性金属尺寸。研究表明, 当 AuPd 粒子尺寸从 12.8 ± 0.5 nm 减小到 3.8 ± 0.5 nm, 在 298 K, TOF 从 14 h^{-1} 增加到 718 h^{-1} 。他们认为, 不同种类的氨基酸与金属配合生成不同种类的络合物, 有助于金属尺寸调控。

一些研究者^[72,75]认为, 随着金属纳米尺寸的减小, 氢气的生成速率逐渐提高。他们认为一些稳定剂, 比如柠檬酸、柠檬酸钠及 PVP, 可能占据活性位点, 降低反应活性。并且该课题组认为带正

电荷的 Pd, 不是 PdO, 而是在 Pd 纳米粒子和碳载体间形成的缺电子 Pd 物种。

一些研究者研究了 Pd 的配位结构与反应活性的关系。Jiang 等^[76]研究了碳载体上分散的 Pd 单原子、Pd 纳米团簇、Pd 纳米粒子与反应活性的关系。研究表明, Pd 纳米团簇在 328 K、1 mol/L HCOOH 的条件下表现了 40856 h^{-1} 较高的反应活性。他们认为, Pd 粒子尺寸影响 Pd⁰/Pd²⁺ 的比例和氢气溢流效应。

总而言之, 碳材料具有大的比表面积及丰富的碱性位点有助于构筑不同尺寸的金属纳米粒子和调控甲酸脱氢反应活性。

1.5 分子筛

近年来, 分子筛由于具有高的比表面积、丰富的孔径结构、良好的纳米限域效应和优异的热稳定性等优点^[77-79], 是锚定金属粒子的优秀骨架材料, 包括锚定框架中单金属位点、纳米团簇、纳米粒子以及框架相关位点^[78], 从而促使沸石催化剂

在催化反应中表面优秀的反应活性。Navlani-García 等^[80]使用溶剂法制备了 BETA、ZSM-5 和 Y 载体上负载的 Pd 纳米粒子, 其中, BETA 具有较高的比表面积, 在甲酸脱氢反应表现了较高的反应活性, 并且原位傅里叶变换红外光谱表明, 甲酸中的羟基氢原子与分子筛中的 Si-O-Al 中的氧原子结合, 从而促进 HCOOH 在分子筛表面的吸附。2017 年, Sun 等^[81]使用水热法合成了硅沸石上分散的 Pd-Ni(OH)₂ 双金属团簇。由于 Pd 的负电子性和双金属的界面效应, 该催化剂表现了较高的反应活性 (5803 h⁻¹) 和优异的热稳定性。并且他们认为, 分子筛中的碱性位点有助于甲酸中 O-H 键的解离, 分子筛中的酸性位点不利于甲酸脱氢反应。

Sun 等^[82]在 2020 年使用水热条件下的配体保护法制备了硅沸石分子筛封装的亚纳米尺寸的 Pd-Mn 团簇。他们运用 DFT 理论计算表明 Mn 通过吸引 O* 和 OH* 物种有助于钝化 Pd-Mn 催化剂中的 Pd 原子, 降低了 Pd 对于结合物种的亲合力, 从而导致了 Pd-Mn 物种对于反应物和产物适度的吸附能力和脱附能力。总而言之, 分子筛具有特殊的孔结构, 有助于封装一定尺寸的纳米粒子^[83-84], 从而有助于甲酸脱氢反应活性的提升。

在表 1 中, 进行了不同载体反应活性的比较。总而言之, 催化剂在甲酸脱氢反应中的反应活性比较: 分子筛 ≥ 碳材料和氧化还原性载体 > 惰性载体。

表 1 前人工作中不同催化剂的反应活性比较
Table 1 Comparison of catalytic activity of different catalysts in previous work

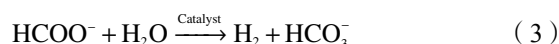
Catalyst	Reactant	Metal loading w/%	Reaction condition/K	TOF/h ⁻¹	The H ₂ evolution rate/(mmol·g ⁻¹ ·h ⁻¹)	Reference
CoN ₄ P	2 mol/L HCOOH	5.3	353	986.8	4285	[70]
Co-SAs/NPs@NC	10 mmol HCOOH	2.7	371	—	62.6	[71]
Ru ₇ /CN	10 mmol HCOOH, propylene carbonate	7.1	413	1300	—	[67]
NiCoPd-CeO _x	1 mol/L HCOOH	—	303	6506.8	—	[29]
Pd ₃ Cu ₇ /TiO ₂ -NSs	HCOOH:HCOONa=1	0.05	303	6268	—	[68]
PdAu-VO _x /NHMS	HCOOH	—	298	14155	—	[33]
Ag ₁ Pd ₄ @NH ₂ -UIO-66	HCOOH	Ag (3.8), Pd (12.6)	353	893	—	[40]
Au ₁ Pd _{1.5} /MIL-101-NH ₂	HCOOH-HCOONa	Au (14.6), Pd (11.8)	298	526	—	[45]
Pd@C ₃ N ₄	1 mol/L HCOOH	8.0	288, light irradiation	49.8	—	[53]
Pd _{0.58} Ni _{0.18} Ag _{0.24} /C	0.175 mol/L [HCOOH], 0.175 mol/L [HCOONa]	Pd (1.6), Ni (0.3), Ag (0.7)	323	85	—	[54]
Pd/CN _{0.25}	1 mol/L HCOOH	10.0	298	5330	—	[56]
Pd/N-MSC-30	1 mol/L HCOOH, 2.5 mol/L HCOONa, 3 mmol HCOOH	4.0	333	8414	—	[60]
Au _{0.35} Pd _{0.5} Ir _{0.15} /NH ₂ -N-rGO	1 mol/L HCOOH	—	298	12781.2	—	[66]
Au _{0.75} Pd _{0.25} /C-L-7.5	1 mol/L HCOOH, 1 mol/L HCOONa	10.0	298	1153	—	[75]
Pd/AC-NH ₂	1 mol/L HCOOH, 3 mol/L HCOONa	—	328	40856	—	[76]
0.8Pd0.2Ni(OH) ₂ @S-1	2 mol/L HCOOH	0.8	333	5803	—	[81]
PdMn _{0.6} @S-1	2 mol/L HCOOH	—	333	6860	—	[82]
Pd ₄ Ir ₁ /YSMNS-NH ₂	1.25 mol/L HCOOH, 2.5 mol/L HCOONa	10.0	323	5818	—	[31]

2 反应介质

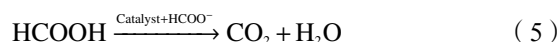
反应条件的控制对于反应活性的改变具有重要作用。在甲酸脱氢反应中加入一些碱性物质如甲酸钠和胺基化合物有助于提升甲酸脱氢反应活性。

2.1 甲酸盐

甲酸盐, 比如甲酸钠广泛地应用于甲酸脱氢反应, 用来提升甲酸脱氢反应速率。据报道, HCOO^- 有助于甲酸吸附于催化剂表面, 促进了脱氢反应的发生。另外 HCOO^- 较强的还原能力促使 Pd 保持为金属态。与此同时, 添加甲酸钠, 降低了体系的酸度, 提高了 Pd 基催化剂的稳定性^[85]。在此基础上, HCOO^- 为重要的中间体, 添加甲酸盐可以提高氢气生成的速率, 其反应过程如下:



总反应方程式如下:



Yurderi 等^[54]在 2014 年将碳材料负载的 PdNiAg 材料用于甲酸分解反应。他们在甲酸浓度不变的情况下, 将 HCOONa 与 HCOOH 比例设置为 0、0.25、0.50、1、2 和 4。他们提出, 随着甲酸钠与甲酸比例的提高, 氢气生成速率加快, 气体生成速率与甲酸浓度表现了半级数。类似地, Li 等^[65]将胺官能化树枝状介孔二氧化硅纳米球上分散的 PdIr 纳米粒子应用于甲酸脱氢。他们将反应介质甲酸钠与甲酸的比例设置为 0、0.5、1、2 和 3, 结果表明, 随着甲酸钠与甲酸比例的提高, 气体生成速率加快。并且他们认为甲酸钠水解生成的气体可以忽略。

Xu 等^[86]制备了碳纳米球锚定的 Pd 纳米粒子, 并且将其用于 Fe^{3+} 存在的情况下进行甲酸钠的水解实验。他们借助同位素质谱和气相色谱表明了生成的氢气中的氢原子来源于甲酸钠中的氢原子和水分子中的氢原子。Ashraf 等^[32,87]做过大量甲酸与甲酸钠比例的调控工作, 适宜的甲酸与甲酸钠的比例有助于提高甲酸脱氢速率。

总的来说, 加入甲酸盐, 减少了 O-H 键断裂步骤, 提升了氢气生成速率。

2.2 含胺基的化合物

如前所述, 含胺基化合物在甲酸脱氢反应中具有重要作用。Bi 等^[88]将三乙胺引入到 Au/ZrO₂ 催化的甲酸脱氢体系中。他们调控了叔烷基胺的种类以及胺与甲酸的比例。研究表明, 当甲酸与三

乙胺的比例为 5:2, Au/ZrO₂ 在 313 K 的条件下实现了 250 h⁻¹ 的较高 TOF。

3 反应机理

从反应物在催化剂的表面吸附构型、反应物的活化过程以及基元步骤等角度来研究甲酸脱氢反应机理, 从而深度理解催化剂提升反应性能的本质原因。这些知识对于设计高效的甲酸脱氢催化剂具有重要意义。

3.1 热催化甲酸脱氢反应机理

热催化甲酸脱氢反应机理主要为吸附在催化剂表面的 HCOOH^* 在催化剂的表面解离为 HCOO^* 和 H^* , HCOO^* 在催化剂的活性中心表面进一步解离为 CO_2^* 和 H^* ^[89]。 HCOOH^* 中 O-H 断裂产生的 H^* 和 HCOOH 中 C-H 键断裂产生的 H^* 结合生成 H_2^* , 吸附在催化剂表面的 H_2^* 和 CO_2^* 从催化剂表面脱附。

在 2009 年, Ojeda 等^[90]使用了同位素交换实验探索了甲酸脱氢反应机理。该课题组使用沉积-浸渍法制备出 Au/Al₂O₃ 催化剂, 并应用于 HCOOH 的分解反应。他们进行了同位素实验, 当反应物 HCOOH 被 HCOOD 代替时, KIE 值为 1.6。并且当反应物 HCOOH 被 DCOOH 代替时, KIE 值为 2.5, 表明 O-H 和 C-H 键的断裂都参与了脱氢反应的过渡态, 但后者对于反应速率的影响更为显著。他们提出, HCOOH 经过 H 辅助甲酸盐分解路径或 O-H 和 C-H 键发生断裂后, 氢原子在催化剂活性位点进行重组的反应机理。

Hou 等^[91]制备出了 $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ Mxenes 催化剂, 并将其应用于热催化甲酸脱氢反应。他们采用 X 射线吸收近边光谱表征 $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ -250 中 Ti 的价态及其价态为 0- +4(图 6(a))。与此同时, 样品的小波变换分析和扩展 X 射线精细结构表明 Ti 的配位结构为 Ti-O 或 Ti-C(图 6(b)-(d))。该课题组借助红外表征揭示了 HCOO^* 是脱氢反应的重要中间体和采用同位素实验说明 HCOO^* 中 C-H 的断裂是决速步(图 6(e), (f))。并且, 在 DFT 计算中, HCOOH 以双齿构型的形式吸附于 $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ Mxenes 催化剂, 其吸附能为 -0.35 eV (图 6(g))。氢原子解离, 生成 -OH 基团。 HCOO^* 调整了吸附构型生成亚稳态, 需要增加 0.68 eV 的能量。吸附于催化剂表面的 HCOO^* 解离需要克服 0.61 eV 的能量。最后, HCOOH^* 解离生成的 H^* 和 HCOO^* 解离生成的 H^* 结合生成 H_2^* , 从催化剂的表面脱附, 与此同时伴随着 CO_2 的释放。该组运用 DFT 计算揭示

了 HCOO^* 中 C-H 键的断裂的能垒 (1.3 eV) 高于 HCOOH^* 中 O-H 键的能垒 (0.91 eV), 进而表明 C-H 键的断裂为该反应的决速步骤。

Mori 等^[23]课题组也报道了类似的反应机理。

他们将硅偶联的不同氨基修饰的介孔分子筛负载的 PdAg 纳米粒子用于热催化甲酸与 D_2O 反应。氨基有助于甲酸解离为活性中间体和 CO_2 。活性中间体与 D_2O 作用生成 HD 和 D_2 。

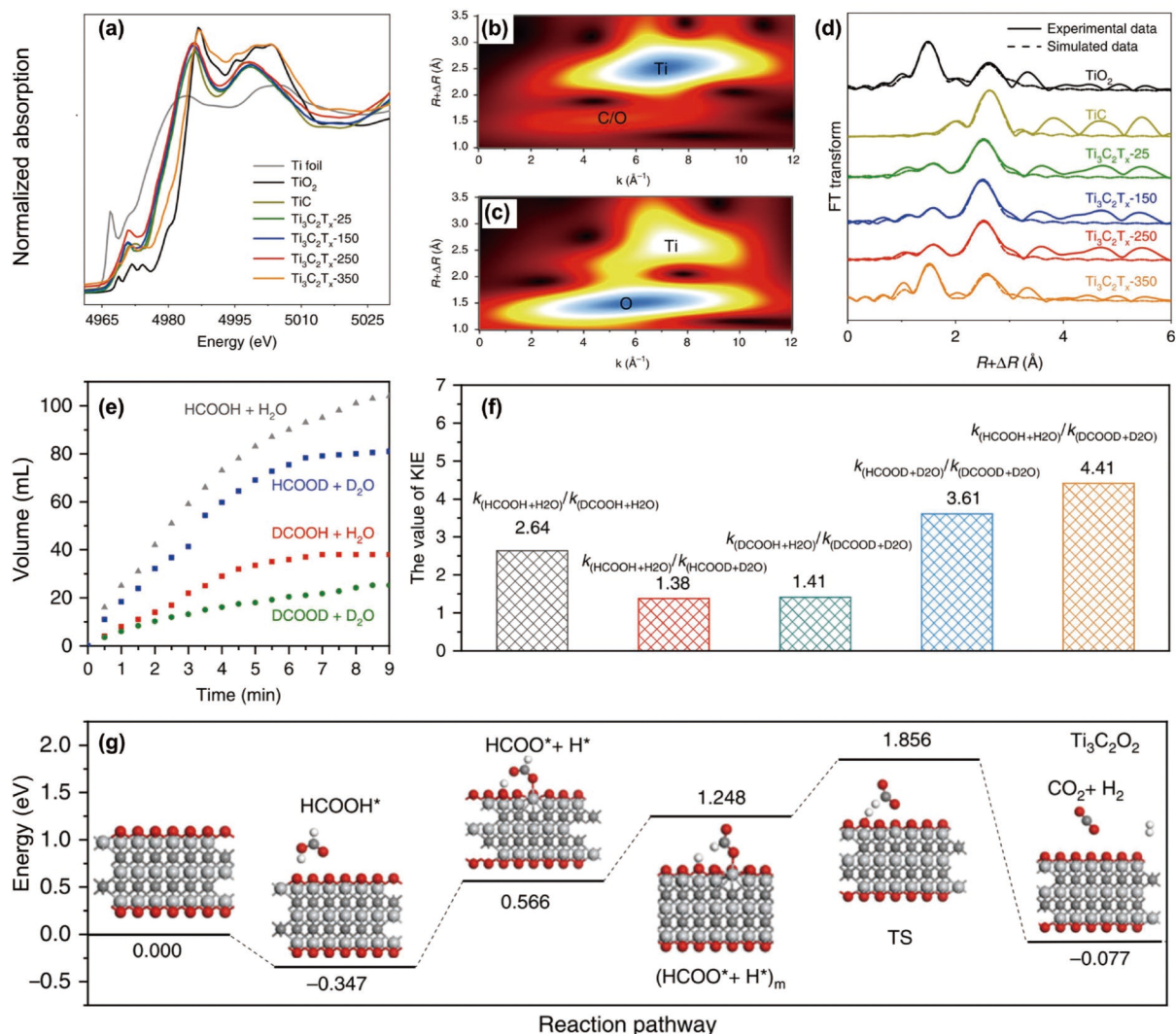


图6 $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ -250 催化剂热催化甲酸脱氢反应^[91]: (a) 不同温度下处理的 $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ 物质的 Ti K 边 X 射线近边结构谱图; (b) 和 (c) $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ -250 和 $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ -350 催化剂的 Ti K 边小波变换; (d) 不同温度下处理的 $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ 物质的扩展 X 射线吸收精细结构; (e) 当反应物从 HCOOH 与 H_2O 变为 HCOOD 与 D_2O , DCOOH 与 H_2O 以及 DCOOD 与 D_2O 时, 气体体积与时间的关系; (f) 同位素实验的数值; (g) $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ -250 热催化的甲酸脱氢反应能垒

Fig. 6 The HCOOH decomposition catalyzed by $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ -250^[91]: (a) The Ti K XANES of $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ treated at different temperatures; The Ti K Wavelet transform of (b) $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ -250 and (c) $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ -350; (d) The EXAFS of $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ treated at different temperatures; (e) The H_2 evolution rate as a function of reaction time when the reactants of HCOOH and H_2O are changed to HCOOD and D_2O , DCOOH and H_2O , DCOOD and D_2O ; (f) The data on the kinetic isotope effect; (g) The reaction pathway of HCOOH dehydrogenation over $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{O}_2$ (with permission from Nature Springer)

其他研究者也报道了类似的反应机理。Li 等^[92]制备出了 NH_2 -N-rGO 基质上负载的单金属或双金属催化剂。他们运用实验和理论计算说明金属的表面能与催化剂的吸附能力有密切关联。他们认为, HCOOH 首先吸附在催化剂的表面, HCOOH

中的 O-H 断裂生成双齿的甲酸盐和 H^* 。双齿甲酸盐通过 O-M 与催化剂相结合。双齿的甲酸盐可能经过重排形成五个单配位的甲酸盐, 再通过 C-H 键断裂生成 CO_2 。最后, O-H 键断裂生成的 H^* 与 C-H 键断裂生成的 H^* 扩散到临近的吸附位

点, 结合生成氢气, 然后从催化剂的表面脱附。并且该组运用理论计算说明, 对于 Pd 催化体系, 双齿甲酸盐的重排和氢气的脱附是决速步。对于 Au 催化体系, O-H 键的断裂是决速步骤。在 Au-Pd 混合金属的材料体系中, 随着金担载量的增大 (小于 0.5%), 有助于降低双齿甲酸盐重排能量 (利于 CO_2 生成), 同时有助于氢气脱附。

另外一些研究者认为 HCOOH 经过羧基 (COOH) 路径生成 CO_2 。Hua 等^[27]采用理论计算、甲酸提供氢源还原对硝基苯酚实验、同位速实验证明 HCOOH 经过羧基路径生成 CO_2 。

3.2 光催化甲酸脱氢反应机理

光催化甲酸脱氢反应的机理比较复杂。反应机理一般为, HCOOH 在一定条件下解离为 HCOO^- 或者 $\text{COOH}^\cdot$, 这些物种被空穴氧化生成 CO_2 。与此同时, HCOOH 中的氢离子和 H_2O 中的氢离子得到电子生成氢气。具体的反应机理根据反应体系的不同而有差别。

Cao 等^[93]制备出了 $\text{CdS}/\text{CoP}@/\text{RGO}$ 材料, 并将其应用于光催化甲酸脱氢反应。该催化剂取得了相比于 Pt ($1386 \mu\text{mol}/(\text{mg}\cdot\text{h})$)、Pd ($1000 \mu\text{mol}/(\text{mg}\cdot\text{h})$)、

Au ($542 \mu\text{mol}/(\text{mg}\cdot\text{h})$) 和 Ru ($627 \mu\text{mol}/(\text{mg}\cdot\text{h})$) 的较高的氢气生成速率 ($2192 \mu\text{mol}/(\text{mg}\cdot\text{h})$)。他们运用电子自旋顺磁表征, 证明了光过程产生了 $\cdot\text{OH}$ 自由基。他们认为来源于 HCOOH 和 H_2O 中的 $\text{H}^\cdot$ 参与到了氢气的生成过程, $\cdot\text{OH}$ 和在 CdS 价带上积累的空穴氧化 $\text{COOH}^\cdot$ 生成了 CO_2 。该课题组又进一步研究了该材料在甲酸-水的体系中光催化甲酸脱氢的反应机理^[94]。运用同位素质谱实验证明了水解离的氢离子与甲酸释放的氢离子结合生成氢气 (图 7(a)-(c))。理论计算说明了在甲酸体系中 O-H 键解离需要克服 1.30 eV 的能垒, 在甲酸-水体系中需要跨越 0.79 eV 的能垒。进一步计算出在水体系中水解离出的 $\text{H}^\cdot$ 与甲酸解离出来的 $\text{H}^\cdot$ 耦合需要克服 0.82 eV 的能垒, 而无水体系中 H-H 耦合需要克服 1.57 eV 的能垒。运用理论计算最终说明了催化剂表面吸附的 H_2O 分子活化的 $\text{OH}^\cdot$ 能够辅助甲酸中 O-H 键的解离 (图 7(b))。他们提出的光催化反应机理与文献[93,95]相一致 (图 7(d))。另外, 该组运用瞬态吸收光谱表明在甲酸-水体系中光生的电子快速地从 CdS 转移到 $\text{CdS}/\text{CoP}@/\text{RGO}$ (图 7(e), (f))。

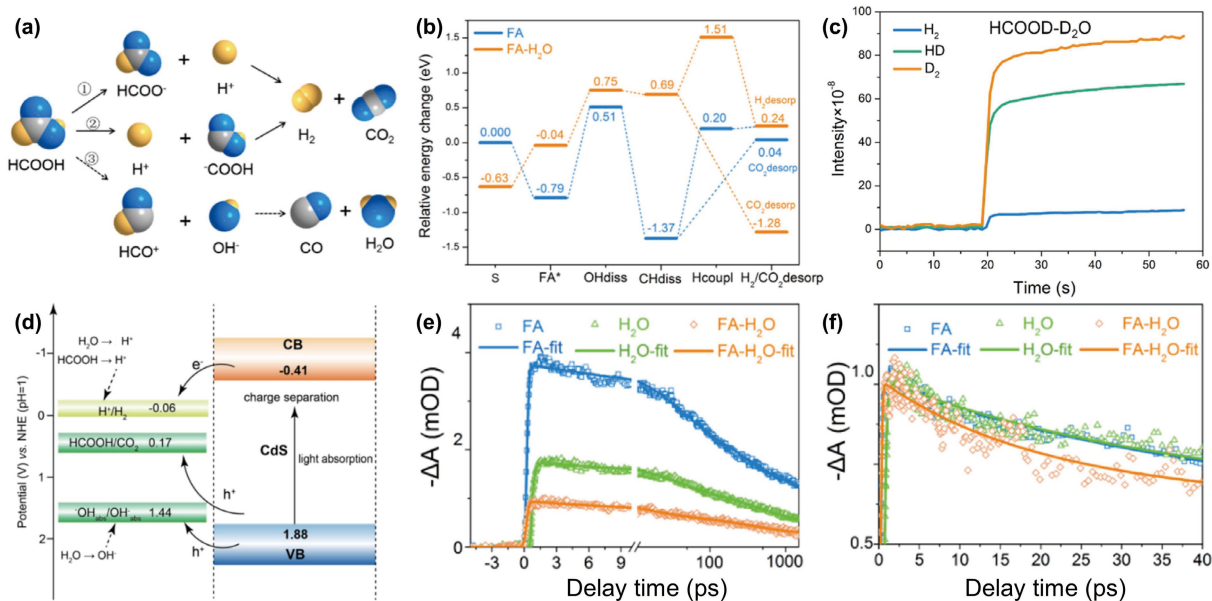


图 7 $\text{CdS}/\text{CoP}@/\text{RGO}$ 光催化甲酸脱氢反应^[94]: (a) 在甲酸体系中甲酸反应路径; (b) 甲酸和甲酸-水体系中的反应能垒示意图; (c) HCOOH 和 D_2O 体系中光照 1 h 后的质谱测试; (d) 光催化反应机理; (e) 和 (f) 分别为甲酸和甲酸-水体系中, 不同时间尺度的动力学探测图

Fig. 7 The photo-catalytic HCOOH dehydrogenation over $\text{CdS}/\text{CoP}@/\text{RGO}$ ^[94]: (a) The reaction pathway in the HCOOH system; (b) The reaction energy barrier in HCOOH and $\text{HCOOH}-\text{H}_2\text{O}$; (c) The mass spectrometry measurement after 1 h of light illumination in $\text{HCOOH}-\text{D}_2\text{O}$; (d) The reaction mechanism of photo-catalytic HCOOH dehydrogenation; Kinetic measurement at different time scales in (e) HCOOH and (f) $\text{HCOOH}-\text{H}_2\text{O}$ (with permission from Elsevier)

Cao 等^[96]制备了 CdS 纳米线上锚定的 NiCoP 纳米粒子, 将他们用于光催化甲酸脱氢, 在可见光的照射下, 取得了 $354 \mu\text{mol}/(\text{mg}\cdot\text{h})$ 的氢气生成速率。他们认为, CdS 产生的电子转移到 NiCoP 表面还原了 H_2O 中和 HCOOH 中的 H^+ 生成氢气, 而光生成的空穴氧化 HCOOH 生成 CO_2^* , 进一步氧化生成 CO_2 。

3.3 光热催化甲酸脱氢反应机理

光热催化反应机理比热催化和光催化反应机理更复杂^[97–100]。反应机理一般为光引发的局部电场和热电子以及光照引起的局部表面温度的升高促进了甲酸中化学键断裂, 进而促进产物生成^[5]。

Han 等^[101]制备出了 Te 纳米线上负载的 Pt 单原子催化剂, 在 25°C 条件下表现出了 3070 h^{-1} 的氢气生成速率。研究表明, 氢气的生成速率与光强度的改变呈现线性相关(图 8(a))。另外, 该课题组采用原位红外光照促进了 HCOO^* 转化为 CO_2^* (图 8(b)), 以及他们借助部分态密度计算表明热电子从 Te 原子周围转移到吸附于 Pt 原子表面的反应物分子, 从而促进反应物分子的活化(图 8(c)、(d))。他们认为, HCOO^* 解离为 CO_2^* 为决速步, 此反应为等离子体驱动热电子机制, 光的引入加速了速控步以及产生的热电子促进了吸附于 Pt 表面反应物的吸附和活化。

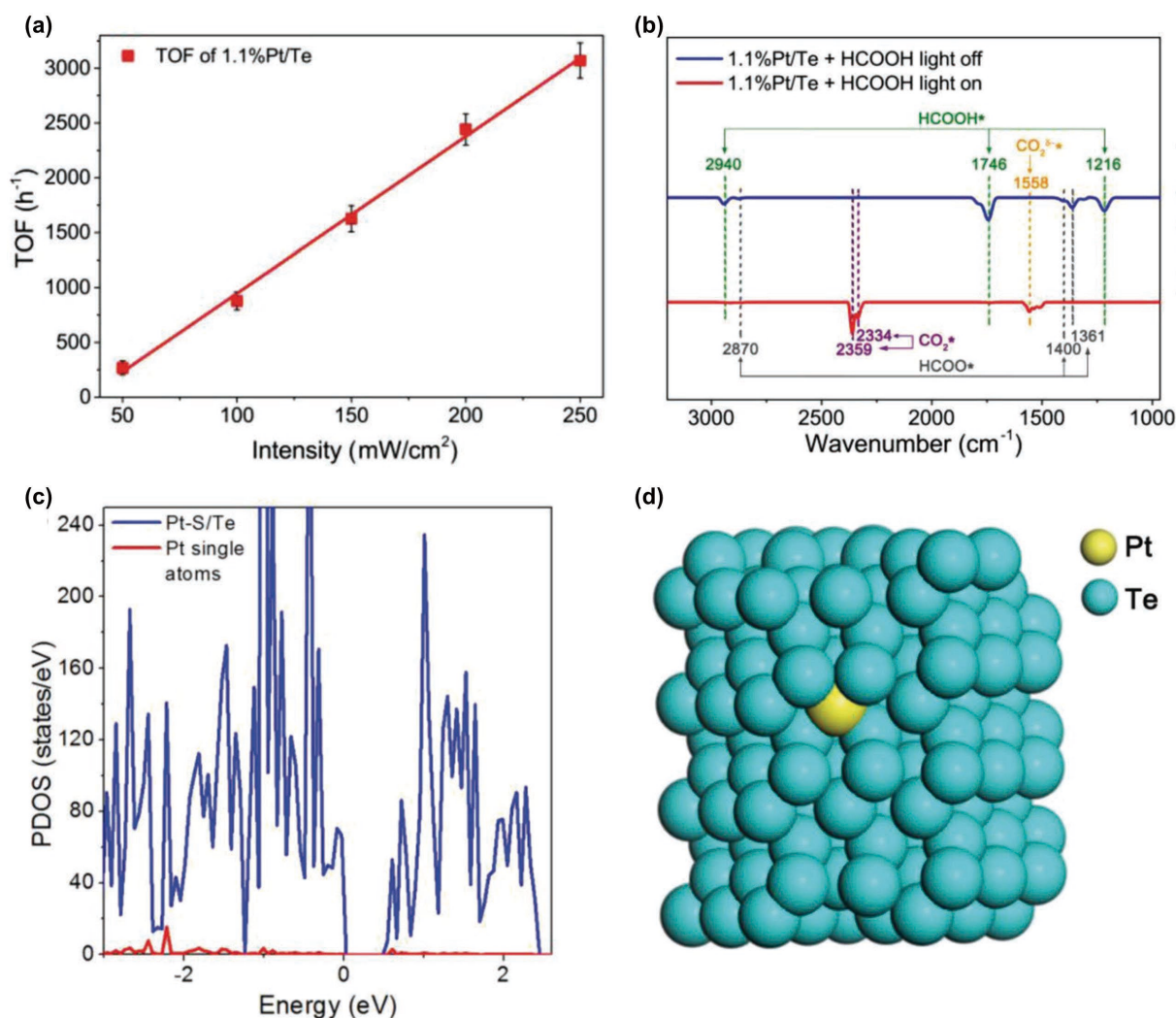


图 8 Pt/Te 催化剂光热催化甲酸脱氢反应^[101]: (a) 氢气生成速率(TOF (h^{-1}))与光照强度的关系; (b) 1%Pt/Te 在光照前后原位红外光谱谱图; (c) Pt-S/Te 和 Pt 单原子的部分态密度; (d) Pt-S/Te 最优化的晶体结构

Fig. 8 The HCOOH dehydrogenation of photo-thermo catalysis over Pt/Te^[101]: (a) H_2 evolution rate (TOF) as a function of light intensity; (b) *In situ* DRIFT plots of 1%Pt/Te with irradiation and without irradiation; (c) The PDOS of Pt-S/Te and Pt single-atom; (d) The optimized crystal structure of Pt-S/Te (with permission from Wiley-VCH)

Liu 等^[102]制备了氧化石墨烯上负载的 AuPd 纳米粒子, 在 298 K 光照条件下取得了 954.2 h^{-1} 的氢气生成速率。热电子从具有局部表面等离子共振的 Ag 表面转移到 Pd 表面, 有助于提高的甲酸脱氢反应活性。Wan 等^[103]也制备了二维 C_3N_4 纳米片上负载的 AgPd 纳米粒子。由于等离子体和莫特肖特基效应, 该催化剂在 323 K、可见光的条件下表现了 2936.8 h^{-1} 的 TOF。

Tong 等^[104]制备出了 Pd 修饰的 Ag@Au 六角形纳米板, 将其应用于光热催化甲酸脱氢反应。甲酸盐吸附在 Pd 纳米点的表面, 促进了甲酸盐与金属络合物的生成。进而, 吸附在 Pd 活性位点的 O-(CH)-O 分解生成 Pd-H。当在光照条件下, 杂化的 Pd-甲酸盐物种获得等离子体能量, 当能量足够高的时候, 甲酸盐中的 C-H 键断裂。另外, 吸附在 Pd 表面的二氧化碳进行脱附。吸附在 Pd 表面的 H 物种与 C-H 键断裂的 H 物种结合, 并且从 Pd 的表面脱附。Liu 等^[30]制备核壳结构的 ZIF-8@ZIF-67, 并负载了 PdAg 合金, 在 353 K 的光照条件下取得了 430 h^{-1} 的氢气生成速率。他们认为, 光照引发的热电子从 Ag 转移到 Pd 表面, 增加了 Pd 表面电子云密度, 从而促进了 HCOO 物种的解离和氢气的还原。Wang 等^[105]将金属卟啉负载的 Au 纳米线用于光催化甲酸脱氢反应, 在可见光条件下表现了 $2.33 \text{ mmol}/(\text{g}\cdot\text{h})$ 的氢气生成速率, 且他们认为 Au 的等离子体效应促进了反应。

4 总结与展望

在过去的五年中, 甲酸脱氢催化剂的研究在活性与选择性方面取得了显著进展。通过改性载体、调控活性金属组分(如 Pd 基合金)以及优化反应条件, 在抑制 CO 生成的同时有效提升了氢气产率。较为显著的是, 过渡金属单原子催化剂在 353 K 条件下展现出高反应活性, Pd 基催化剂在室温下实现了高达 5330 h^{-1} 的产氢速率。要将甲酸推向规模化储氢应用仍面临挑战。

未来研究需聚焦于以下方向: 开发高温热解、光诱导合成等方法制备高原子利用率金属催化剂; 利用富碱性位点多孔碳材料增强金属分散; 结合理论计算阐明电子效应与协同作用机制; 借助多种原位光谱技术追踪反应中间体、电子结构演变与载流子动力学。最终, 能够从中间体和电子角度揭示优良组分提升反应性能的本质原因。此外, 实现 $\text{CO}_2\text{-HCOOH}$ 高效碳循环是甲酸储氢规模

化应用的前提, 需进一步发展高性能 CO_2 加氢制甲酸催化剂。

利益冲突声明

作者声明没有利益冲突。

参考文献

- [1] SORDAKIS K, TANG C, VOGT L K, et al. Homogeneous catalysis for sustainable hydrogen storage in formic acid and alcohols[J]. *Chem Rev*, 2018, 118(2): 372–433.
- [2] WANG A, HE P, WU J, et al. Reviews on homogeneous and heterogeneous catalysts for dehydrogenation and recycling of formic acid: Progress and perspectives[J]. *Energy Fuels*, 2023, 37(22): 17075–17093.
- [3] KUMAR A, DAW P, MILSTEIN D. Homogeneous catalysis for sustainable energy: Hydrogen and methanol economies, fuels from biomass, and related topics[J]. *Chem Rev*, 2022, 122(1): 385–441.
- [4] BAI S, JIA A, SONG J, et al. Metal-support interactions in heterogeneous catalytic hydrogen production of formic acid[J]. *Chem Eng J*, 2023, 474: 145612.
- [5] ZHU J, DAI J, XU Y, et al. Plasmon-switched kinetics for formic acid dehydrogenation: Selective adsorption driven by local field and hot carriers[J]. *ChemSusChem*, 2024, 17(12): e202301616.
- [6] BULUT A, YURDERI M, KARATAS Y, et al. MnO_x -promoted PdAg alloy nanoparticles for the additive-free dehydrogenation of formic acid at room temperature[J]. *ACS Catal*, 2015, 5(10): 6099–6110.
- [7] GEMENETZI A, DELIGIANNAKIS Y, LOULOUDI M. Controlled photoplasmonic enhancement of H_2 production via formic acid dehydrogenation by a molecular Fe catalyst[J]. *ACS Catal*, 2023, 13(14): 9905–9917.
- [8] SUN Q, WANG N, XU Q, et al. Nanopore-supported metal nanocatalysts for efficient hydrogen generation from liquid-phase chemical hydrogen storage materials[J]. *Adv Mater*, 2020, 32(44): 2001818.
- [9] LONG J J, WU H C, LIU Y T, et al. Hydrogen production from chemical hydrogen storage materials over copper-based catalysts[J]. *cMat*, 2024, 1(1): e10.
- [10] CAO S, SUN T, LI Q, et al. Solar-driven H_2 production from formic acid[J]. *Trends Chem*, 2023, 5(12): 947–960.
- [11] XU R, LU W, TOAN S, et al. Thermocatalytic formic acid dehydrogenation: Recent advances and emerging trends[J]. *J Mater Chem A*, 2021, 9(43): 24241–24260.
- [12] LI H, YAO Z, WANG X, et al. Review on hydrogen production from catalytic ammonia borane methanolysis: Advances and perspectives[J]. *Energy Fuels*, 2022, 36(19): 11745–11759.
- [13] XU W, LIU M, XU K, et al. Recent advances in improving utilization efficiency of precious metal catalysts for hydrogen generation from hydrolysis of ammonia borane[J]. *Coord Chem Rev*, 2025, 529: 216445.
- [14] BHATTACHARJEE I, SULTANA M, BHUNYA S, et al. The curious saga of dehydrogenation/hydrogenation for chemical hydrogen storage: A mechanistic perspective[J]. *Chem Commun*, 2022, 58(11): 1672–1684.
- [15] PANDEY B, KRAUSE J A, GUAN H. Cobalt-catalyzed additive-free dehydrogenation of neat formic acid[J]. *ACS Catal*, 2024, 14(18): 13781–13791.
- [16] CHO J, KIM H, OH J, et al. Recent advances in homogeneous/heterogeneous catalytic hydrogenation and dehydrogenation for potential liquid organic hydrogen

- carrier (LOHC) systems[J]. Catalysts, 2021, 11(12): 1497.
- [17] WANG Z, QIAN J, SUN Z, et al. Application of heterogeneous catalysis in formic acid-based hydrogen cycle system[J]. Catalysts, 2023, 13(8): 1168.
- [18] NIE R, TAO Y, NIE Y, et al. Recent advances in catalytic transfer hydrogenation with formic acid over heterogeneous transition metal catalysts[J]. ACS Catal, 2021, 11(3): 1071–1095.
- [19] LI Z, XU Q. Metal-nanoparticle-catalyzed hydrogen generation from formic acid[J]. Acc Chem Res, 2017, 50(6): 1449–1458.
- [20] LEE S, CHO J, JANG J H, et al. Impact of d-band occupancy and lattice contraction on selective hydrogen production from formic acid in the bimetallic Pd₃M (M = early transition 3d metals) catalysts[J]. ACS Catal, 2016, 6(1): 134–142.
- [21] CHO J, LEE S, YOON S P, et al. Role of heteronuclear interactions in selective H₂ formation from HCOOH decomposition on bimetallic Pd/M (M = late transition fcc metal) catalysts[J]. ACS Catal, 2017, 7(4): 2553–2562.
- [22] BULUT A, YURDERI M, KARATAS Y, et al. Pd-MnO_x nanoparticles dispersed on amine-grafted silica: Highly efficient nanocatalyst for hydrogen production from additive-free dehydrogenation of formic acid under mild conditions[J]. Appl Catal B: Environ, 2015, 164: 324–333.
- [23] MORI K, FUTAMURA Y, MASUDA S, et al. Controlled release of hydrogen isotope compounds and tunneling effect in the heterogeneously-catalyzed formic acid dehydrogenation[J]. Nat Commun, 2019, 10(1): 4094.
- [24] CANER N, BULUT A, YURDERI M, et al. Atomic layer deposition-SiO₂ layers protected PdCoNi nanoparticles supported on TiO₂ nanopowders: Exceptionally stable nanocatalyst for the dehydrogenation of formic acid[J]. Appl Catal B: Environ, 2017, 210: 470–483.
- [25] YANG W, WANG X, SONG S, et al. Syntheses and applications of noble-metal-free CeO₂-based mixed-oxide nanocatalysts[J]. Chem, 2019, 5(7): 1743–1774.
- [26] SHEN J, CHEN X, HONG C, et al. Photoinduced Mott-Schottky heterojunction strengthens active hydrogen for efficient formic acid dehydrogenation[J]. Chem Eng Sci, 2025, 311: 121583.
- [27] HUA Z, WANG S, MU L, et al. Carboxyl pathway-dominant HCOOH dehydrogenation boosts the low temperature transfer hydrogenation activity of PdZn catalyst[J]. J Catal, 2024, 438: 115695.
- [28] MORI K, FUJITA T, YAMASHITA H. Boosting the activity of PdAg alloy nanoparticles during H₂ production from formic acid induced by CrO_x as an inorganic interface modifier[J]. EES Catal, 2023, 1(1): 84–93.
- [29] WANG J, SHANG H, LIU D, et al. Nitrogen-phosphorus co-functionalized reduced graphene oxide supported NiCoPd-CeO_x nanoparticles as a highly efficient and stable catalyst for formic acid dehydrogenation[J]. Int J Hydrogen Energy, 2022, 47(20): 10891–10901.
- [30] LIU Y, FU F, SALMON L, et al. Facile MOF support improvement in synergy with light acceleration for efficient nanoalloy-catalyzed H₂ production from formic acid[J]. ACS Appl Mater Interfaces, 2023, 15(19): 23343–23352.
- [31] CHAI H, HU J, ZHANG R, et al. Efficient hydrogen production from formic acid dehydrogenation over ultrasmall PdIr nanoparticles on amine-functionalized yolk-shell mesoporous silica[J]. J Colloid Interface Sci, 2025, 678: 261–271.
- [32] ASHRAF S, LIU Y, LIU S, et al. Synergistic electronic interaction in PdCu Alloy/TiO₂-NSs for ambient efficient dehydrogenation of formic acid[J]. Small, 2025, 21(2): 2407922.
- [33] LIU D, YAO H, WANG H, et al. Lewis acidic VO_x engineered PdAu nanocatalysts for efficient formic acid dehydrogenation[J]. Adv Energy Mater, 2025, 15(1): 2402650.
- [34] LUO Y, NIE W, DING Y, et al. Robust hydrogen production from additive-free formic acid via mesoporous silica-confined Pd-ZrO₂ nanoparticles at room temperature[J]. ACS Appl Energy Mater, 2021, 4(5): 4945–4954.
- [35] DHAKSHINAMOORTHY A, GARCIA H. Catalysis by metal nanoparticles embedded on metal-organic frameworks[J]. Chem Soc Rev, 2012, 41(15): 5262–5284.
- [36] ZHANG W, LU G, CUI C, et al. A family of metal-organic frameworks exhibiting size-selective catalysis with encapsulated noble-metal nanoparticles[J]. Adv Mater, 2014, 26(24): 4056–4060.
- [37] ZHU Q, XU Q. Immobilization of ultrafine metal nanoparticles to high-surface-area materials and their catalytic applications[J]. Chem, 2016, 1(2): 220–245.
- [38] YANG X, SUN J K, KITTA M, et al. Encapsulating highly catalytically active metal nanoclusters inside porous organic cages[J]. Nat Catal, 2018, 1(3): 214–220.
- [39] HAMOUD H I, DAMACET P, FAN D, et al. Selective photocatalytic dehydrogenation of formic acid by an in situ-structured copper-postmetalated metal-organic framework under visible light[J]. J Am Chem Soc, 2022, 144(36): 16433–16446.
- [40] GAO S, LIU W, FENG C, et al. A Ag-Pd alloy supported on an amine-functionalized UiO-66 as an efficient synergetic catalyst for the dehydrogenation of formic acid at room temperature[J]. Catal Sci Technol, 2016, 6(3): 869–874.
- [41] DAI H, XIA B, WEN L, et al. Synergistic catalysis of AgPd@ZIF-8 on dehydrogenation of formic acid[J]. Appl Catal B: Environ, 2015, 165: 57–62.
- [42] KE F, WANG L, ZHU J. An efficient room temperature core-shell AgPd@MOF catalyst for hydrogen production from formic acid[J]. Nanoscale, 2015, 7(18): 8321–8325.
- [43] GU X, LU Z, JIANG H, et al. Synergistic catalysis of metal-organic framework-immobilized Au-Pd nanoparticles in dehydrogenation of formic acid for chemical hydrogen storage[J]. J Am Chem Soc, 2011, 133(31): 11822–11825.
- [44] MARTIS M, MORI K, FUJIWARA K, et al. Amine-functionalized MIL-125 with imbedded palladium nanoparticles as an efficient catalyst for dehydrogenation of formic acid at ambient temperature[J]. J Phys Chem C, 2013, 117(44): 22805–22810.
- [45] CHENG J, GU X, LIU P, et al. Achieving efficient room-temperature catalytic H₂ evolution from formic acid through atomically controlling the chemical environment of bimetallic nanoparticles immobilized by isoreticular amine-functionalized metal-organic frameworks[J]. Appl Catal B: Environ, 2017, 218: 460–469.
- [46] ALAMGHOLILOO H, ROSTAMNIA S, HASSANKHANI A, et al. Formation and stabilization of colloidal ultra-small palladium nanoparticles on diamine-modified Cr-MIL-101: Synergic boost to hydrogen production from formic acid[J]. J Colloid Interface Sci, 2020, 567: 126–135.
- [47] ALAMGHOLILOO H, ZHANG S, AHADI A, et al. Synthesis of bimetallic 4-PySI-Pd@Cu(BDC) via open

- metal site Cu-MOF: Effect of metal and support of Pd@Cu-MOFs in H₂ generation from formic acid[J]. *Mol Catal*, 2019, 467: 30–37.
- [48] SUN X, WANG R, SU D. Research progress in metal-free carbon-based catalysts[J]. *Chin J Catal*, 2013, 34(3): 508–523.
- [49] XIA Y, YANG Z, ZHU Y. Porous carbon-based materials for hydrogen storage: Advancement and challenges[J]. *J Mater Chem A*, 2013, 1(33): 9365–9381.
- [50] WAN C, ZHOU L, XU S, et al. Defect engineered mesoporous graphitic carbon nitride modified with AgPd nanoparticles for enhanced photocatalytic hydrogen evolution from formic acid[J]. *Chem Eng J*, 2022, 429: 132388.
- [51] SONG F Z, ZHU Q L, YANG X, et al. Metal-organic framework templated porous carbon-metal oxide/reduced graphene oxide as superior support of bimetallic nanoparticles for efficient hydrogen generation from formic acid[J]. *Adv Energy Mater*, 2018, 8(1): 1701416.
- [52] CHENG C, ZHANG S, ZHANG J, et al. Mixed crystalline covalent heptazine frameworks with built-in heterojunction structures towards efficient photocatalytic formic acid dehydrogenation[J]. *Angew Chem Int Ed*, 2024, 63(43): e202411359.
- [53] CAI Y, LI X, ZHANG Y, et al. Highly efficient dehydrogenation of formic acid over a palladium-nanoparticle-based Mott-Schottky photocatalyst[J]. *Angew Chem Int Ed*, 2013, 52(45): 11822–11825.
- [54] YURDERI M, BULUT A, ZAHMAKIRAN M, et al. Carbon supported trimetallic PdNiAg nanoparticles as highly active, selective and reusable catalyst in the formic acid decomposition[J]. *Appl Catal B: Environ*, 2014, 160–161: 514–524.
- [55] JEON M, HAN D J, LEE K S, et al. Electronically modified Pd catalysts supported on N-doped carbon for the dehydrogenation of formic acid[J]. *Int J Hydrogen Energy*, 2016, 41(34): 15453–15461.
- [56] BI Q Y, LIN J D, LIU Y M, et al. Dehydrogenation of formic acid at room temperature: Boosting palladium nanoparticle efficiency by coupling with pyridinic-nitrogen-doped carbon[J]. *Angew Chem Int Ed*, 2016, 55(39): 11849–11853.
- [57] ITURMENDI A, RUBIO-PÉREZ L, PÉREZ-TORRENTE J J, et al. Impact of protic ligands in the Ir-catalyzed dehydrogenation of formic acid in water[J]. *Organometallics*, 2018, 37(20): 3611–3618.
- [58] LIU H, ZOU H, WANG D, et al. Second sphere effects promote formic acid dehydrogenation by a single-atom gold catalyst supported on amino-substituted graphdiyne[J]. *Angew Chem Int Ed*, 2023, 62(11): e202216739.
- [59] WU L, NI B, CHEN R, et al. Ultrafine PdAu nanoparticles immobilized on amine functionalized carbon black toward fast dehydrogenation of formic acid at room temperature[J]. *Nanoscale Adv*, 2019, 1(11): 4415–4421.
- [60] LI Z, YANG X, TSUMORI N, et al. Tandem nitrogen functionalization of porous carbon: Toward immobilizing highly active palladium nanoclusters for dehydrogenation of formic acid[J]. *ACS Catal*, 2017, 7(4): 2720–2724.
- [61] GUO L, ZHUGE K, YAN S, et al. Defect-driven nanostructuring of low-nuclearity Pt-Mo ensembles for continuous gas-phase formic acid dehydrogenation[J]. *Nat Commun*, 2023, 14(1): 7518.
- [62] NAVLANI-GARCÍA M, SALINAS-TORRES D, MORI K, et al. Enhanced formic acid dehydrogenation by the synergistic alloying effect of PdCo catalysts supported on graphitic carbon nitride[J]. *Int J Hydrogen Energy*, 2019, 44(53): 28483–28493.
- [63] XU F, LIU X. “On-Off” Control for on-demand hydrogen production from the dehydrogenation of formic acid[J]. *ACS Catal*, 2021, 11(22): 13913–13920.
- [64] ZHONG H, IGUCHI M, CHATTERJEE M, et al. Interconversion between CO₂ and HCOOH under basic conditions catalyzed by PdAu nanoparticles supported by amine-functionalized reduced graphene oxide as a dual catalyst[J]. *ACS Catal*, 2018, 8(6): 5355–5362.
- [65] LI S, ZHOU C, HU J, et al. PdIr nanoparticles on NH₂-functionalized dendritic mesoporous silica nanospheres for efficient dehydrogenation of formic acid[J]. *J Catal*, 2023, 426: 153–161.
- [66] LIU D, ZHOU Y, ZHU Y, et al. Tri-metallic AuPdIr nanoalloy towards efficient hydrogen generation from formic acid[J]. *Appl Catal B: Environ*, 2022, 309: 121228.
- [67] XUE G, JIAO Y, LI X, et al. CO-tolerant heterogeneous ruthenium catalysts for efficient formic acid dehydrogenation[J]. *Angew Chem Int Ed*, 2025, 64(4): e202416530.
- [68] TANG C, SURKUS A, CHEN F, et al. A stable nanocobalt catalyst with highly dispersed CoN_x active sites for the selective dehydrogenation of formic acid[J]. *Angew Chem Int Ed*, 2017, 56(52): 16616–16620.
- [69] LI X, SURKUS A, RABEAH J, et al. Cobalt single-atom catalysts with high stability for selective dehydrogenation of formic acid[J]. *Angew Chem Int Ed*, 2020, 59(37): 15849–15854.
- [70] LIU H, LEI Q, MIAO R, et al. Asymmetric coordination of single-atom Co sites achieves efficient dehydrogenation catalysis[J]. *Adv Funct Mater*, 2022, 32(43): 2207408.
- [71] SHI Y, LUO B, SANG R, et al. Combination of nanoparticles with single-metal sites synergistically boosts co-catalyzed formic acid dehydrogenation[J]. *Nat Commun*, 2024, 15(1): 8189.
- [72] LI J, CHEN W, ZHAO H, et al. Size-dependent catalytic activity over carbon-supported palladium nanoparticles in dehydrogenation of formic acid[J]. *J Catal*, 2017, 352: 371–381.
- [73] KIM Y, KIM D H. Understanding the effect of Pd size on formic acid dehydrogenation via size-controlled Pd/C catalysts prepared by NaBH₄ treatment[J]. *Appl Catal B: Environ*, 2019, 244: 684–693.
- [74] NAVLANI-GARCÍA M, MORI K, NOZAKI A, et al. Investigation of size sensitivity in the hydrogen production from formic acid over carbon-supported Pd nanoparticles[J]. *ChemistrySelect*, 2016, 1(9): 1879–1886.
- [75] CHENG J, GU X, SHENG X, et al. Exceptional size-dependent catalytic activity enhancement in the room-temperature hydrogen generation from formic acid over bimetallic nanoparticles supported by porous carbon[J]. *J Mater Chem A*, 2016, 4(5): 1887–1894.
- [76] JIANG S, SHI H, XU Y, et al. An effective strategy to boost formic acid dehydrogenation over Pd/AC-NH₂ catalyst through Pd size control[J]. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2024, 16(41): 5306–55313.
- [77] LIANG J, LIANG Z, ZOU R, et al. Heterogeneous catalysis in zeolites, mesoporous silica, and metal-organic frameworks[J]. *Adv Mater*, 2017, 29(30): 1701139.
- [78] ZHANG Q, GAO S, YU J. Metal sites in zeolites: Synthesis, characterization, and catalysis[J]. *Chem Rev*, 2023, 123(9): 6039–6106.

- [79] PÉREZ-BOTELLA E, VALENCIA S, REY F. Zeolites in adsorption processes: State of the art and future prospects[J]. Chem Rev, 2022, 122(24): 17647–17695.
- [80] NAVLANI-GARCÍA M, MARTIS M, LOZANO-CASTELLÓ D, et al. Investigation of Pd nanoparticles supported on zeolites for hydrogen production from formic acid dehydrogenation[J]. Catal Sci Technol, 2015, 5: 364.
- [81] SUN Q, WANG N, BING Q, et al. Subnanometric hybrid Pd-M(OH)₂, M = Ni, Co, clusters in zeolites as highly efficient nanocatalysts for hydrogen generation[J]. Chem, 2017, 3(3): 477–493.
- [82] SUN Q, CHEN B W J, WANG N, et al. Zeolite-encaged Pd-Mn nanocatalysts for CO₂ hydrogenation and formic acid dehydrogenation[J]. Angew Chem Int Ed, 2020, 59(45): 20183–20191.
- [83] WANG N, SUN Q, BAI R, et al. In situ confinement of ultrasmall Pd clusters within nanosized silicalite-1 zeolite for highly efficient catalysis of hydrogen generation[J]. J Am Chem Soc, 2016, 138(24): 7484–7487.
- [84] ZHAO Z, ZHANG T, FENG Y, et al. Subnanometer palladium-manganese clusters in hydrophilic amino-functionalized zeolites for efficient formic acid dehydrogenation[J]. Chem Eng J, 2024, 496: 154194.
- [85] ZHONG H, IGUCHI M, CHATTERJEE M, et al. Formic acid-based liquid organic hydrogen carrier system with heterogeneous catalysts[J]. Adv Sustainable Syst, 2018, 2(2): 1700161.
- [86] XU F, YAN J, WANG Y, et al. Mechanistic insight into efficient H₂ generation upon HCOONa hydrolysis[J]. iScience, 2023, 26(4): 106504.
- [87] CHEN Z, STEIN C A M, QU R, et al. Designing a robust palladium catalyst for formic acid dehydrogenation[J]. ACS Catal, 2023, 13(7): 4835–4841.
- [88] BI Q, DU X, LIU Y, et al. Efficient subnanometric gold-catalyzed hydrogen generation via formic acid decomposition under ambient conditions[J]. J Am Chem Soc, 2012, 134(21): 8926–8933.
- [89] ZHANG R, HU J, CHAI H, et al. Pd nanoparticles on DUT-67-PZDC-derived N-doped carbon for efficient H₂ generation from formic acid dehydrogenation[J]. Chem Eng J, 2024, 499: 156491.
- [90] OJEDA M, IGLESIA E. Formic acid dehydrogenation on Au-based catalysts at near-ambient temperatures[J]. Angew Chem Int Ed, 2009, 48(26): 4800–4803.
- [91] HOU T, LUO Q, LI Q, et al. Modulating oxygen coverage of Ti₃C₂T_x MXenes to boost catalytic activity for HCOOH dehydrogenation[J]. Nat Commun, 2020, 11(1): 4251.
- [92] LI S J, ZHOU Y T, KANG X, et al. A simple and effective principle for a rational design of heterogeneous catalysts for dehydrogenation of formic acid[J]. Adv Mater, 2019, 31(15): 1806781.
- [93] CAO S, CHEN Y, WANG H, et al. Ultrasmall CoP nanoparticles as efficient cocatalysts for photocatalytic formic acid dehydrogenation[J]. Joule, 2018, 2(3): 549–557.
- [94] CAO S, WU X, CHEN Y, et al. Water as a cocatalyst for photocatalytic H₂ production from formic acid[J]. Nano Today, 2020, 35: 100968.
- [95] XIAO Z, MA Z, PIAO L. Co-catalytic Effect of Ni₂P on photocatalytic formic acid dehydrogenation over different semiconductors[J]. Chem J Chinese Universities, 2021, 42(12): 3692–3700.
- [96] CAO H, WANG T, MINJA A C, et al. NiCoP nanoparticles anchored on CdS nanorods for enhanced hydrogen production by visible light-driven formic acid dehydrogenation[J]. Int J Hydrogen Energy, 2021, 46(64): 32435–32444.
- [97] MATEO D, CERRILLO J L, DURINI S, et al. Fundamentals and applications of photo-thermal catalysis[J]. Chem Soc Rev, 2021, 50(3): 2173–2210.
- [98] FANG S, HU Y H. Thermo-photo catalysis: A whole greater than the sum of its parts[J]. Chem Soc Rev, 2022, 51(9): 3609–3647.
- [99] YUAN J, GUO J, HE Z, et al. Evidence of kinetically relevant consistency in thermal and photo-thermal HCOOH decomposition over Pd/LaCrO₃/C₃N₄ composite[J]. Chem Eur J, 2022, 28(19): e202104623.
- [100] YUAN J, ZHANG H. Determining the reaction mechanisms of photo-thermo synergetic processes by kinetic investigations[J]. Chem Eur J, 2022, 28(50): e202201432.
- [101] HAN L, ZHANG L, WU H, et al. Anchoring Pt single atoms on te nanowires for plasmon-enhanced dehydrogenation of formic acid at room temperature[J]. Adv Sci, 2019, 6(12): 1900006.
- [102] LIU P, GU X, ZHANG H, et al. Visible-light-driven catalytic activity enhancement of Pd in AuPd nanoparticles for hydrogen evolution from formic acid at room temperature[J]. Appl Catal B: Environ, 2017, 204: 497–504.
- [103] WAN C, ZHOU L, SUN L, et al. Boosting visible-light-driven hydrogen evolution from formic acid over AgPd/2D g-C₃N₄ nanosheets Mott-Schottky photocatalyst[J]. Chem Eng J, 2020, 396: 125229.
- [104] TONG F, LOU Z, LIANG X, et al. Plasmon-induced dehydrogenation of formic acid on Pd-dotted Ag@Au hexagonal nanoplates and single-particle study[J]. Appl Catal B: Environ, 2020, 277: 119226.
- [105] WANG Y, WANG X, LU H, et al. Au-nanorod-modified PCN-222(Cu) for H₂ evolution from HCOOH dehydrogenation by photothermally enhanced photocatalysis[J]. Chem Commun, 2022, 58(61): 8520–8523.

作者简介:



袁晋(1993), 博士, 讲师, 主要从事氢能领域与碳氢键活化的研究工作, jyuan@sxtdx.edu.cn。



李作鹏(1979), 博士, 教授, 主要从事燃料电池与氢能领域的研究工作, lzpkl@sxtdx.edu.cn。