

甲酸液相脱氢用 Pd 基多相催化体系的研究进展

王 雨^{1,2}, 李恒杰^{1,2}, 张琰图^{1,2}, 李雪礼^{1,2}

(1. 延安大学 化学与化工学院, 陕西 延安 716000;

2. 延安大学 先进能源材料与绿色催化技术陕西省高校工程研究中心, 陕西 延安 716000)

摘要:甲酸无色低毒、便于储运, 可由 CO₂ 加氢或生物质转化制得, 是理想氢载体之一。Pd 作为活性金属在甲酸脱氢反应中具有较高催化活性, 但 Pd 基多相催化剂依然面临着催化活性和选择性不高、稳定性差以及价格昂贵等问题, 无法满足工业化需求。针对这些问题, 综述了近年来 Pd 基催化体系用于甲酸液相脱氢反应的研究进展, 讨论了甲酸液相脱氢的反应机理以及甲酸液相脱氢反应的关键因素 (Pd 纳米颗粒 (Pd NPs) 尺寸/微结构、载体结构/表面性质以及反应添加剂) 对催化剂的催化活性和稳定性的影响。分析发现, 通过合金化、核壳结构、多孔材料孔道限域、载体表面氨基化/氮掺杂改性及金属氧化物缺陷效应等都可以获得较小颗粒尺寸的 Pd NPs, 进而提高 Pd NPs 的分散性和稳定性以及减少 Pd 用量, 同时调节优化 Pd NPs 的微结构, 从而提高甲酸脱氢催化剂的催化活性和稳定性, 以期为开发新型甲酸高效脱氢 Pd 基多相催化体系提供借鉴。

关键词: 氢气; 甲酸脱氢; Pd 基催化剂; 多相催化剂; 反应机理

中图分类号: TQ426; O643.3

文献标志码: A

文章编号: 2097-2547(2025)04-140-09

Research progress of Pd-based heterogeneous catalytic system for liquid phase dehydrogenation of formic acid

WANG Yu^{1,2}, LI Hengjie^{1,2}, ZHANG Yantu^{1,2}, LI Xueli^{1,2}

(1. College of Chemistry and Chemical Engineering, Yan'an University, Yan'an 716000, Shaanxi, China; 2. Engineering Research Center of Advanced Energy Materials and Green Catalytic Technology, Universities of Shaanxi Province, Yan'an University, Yan'an 716000, Shaanxi, China)

Abstract: Formic acid is colorless, low toxicity, easy to store and transport, and can be produced by CO₂ hydrogenation and biomass conversion, which is an ideal hydrogen carrier. As an active metal, Pd has high catalytic activity in formic acid dehydrogenation, but the Pd-based heterogeneous catalysts are still facing the problems of low catalytic activity and selectivity, poor stability and expensive, which cannot meet the needs of industrialization. In order to solve these problems, the research progress of Pd-based heterogeneous catalysts for the liquid-phase dehydrogenation of formic acid in recent years was reviewed, and the reaction mechanism of liquid phase dehydrogenation of formic acid was discussed, as well as the effects of key factors of liquid phase dehydrogenation of formic acid (Pd nanoparticles (Pd NPs) size/microstructure, carrier structure/surface properties and reaction additives) on the catalytic activity and stability were discussed. It is found that the alloying, core-shell structure, pore confinement effect of porous materials, amino functionalization/nitrogen doping modification of carrier surface and metal oxide defect effect, etc. could obtain Pd NPs with smaller sizes, then improve the dispersion and stability of Pd NPs and reduce the amount of Pd, and at the same time adjust and optimize the microstructure of Pd NPs, resulting in the improvement of the activity and stability of the catalysts for the dehydrogenation of formic acid, which can provide useful reference for the development of novel Pd-based heterogeneous catalytic systems for the efficient dehydrogenation of formic acid.

Keywords: hydrogen; formic acid dehydrogenation; Pd-based catalysts; heterogeneous catalysts; reaction mechanism

收稿日期: 2024-08-10; 修回日期: 2024-09-18。

基金项目: 陕西省重点研发计划(2024QY2-GJHX-48); 陕西省教育厅科学研究计划重点项目(24JR166); 延安大学博士科研启动项目(YAU202407403)。

第一作者: 王 雨(1998—), 硕士研究生, 研究方向为多相催化, E-mail: 1047581464@qq.com。

通信作者: 李恒杰(1992—), 博士, 讲师, 研究方向为能源化工及多相催化, E-mail: hj.li@yau.edu.cn;

李雪礼(1980—), 博士, 副教授, 研究方向为能源化工, E-mail: lzlxiue@163.com。

随着经济快速发展,能源需求量日益增大,而传统化石能源利用导致的能源危机和环境污染等问题愈发凸显,迫切需要寻找清洁高效且可再生的新能源^[1]。氢气因其具有可再生、单位质量能量密度(120 MJ/kg)高且燃烧产物为水等特性,被视为最有前景的清洁能源之一^[2]。但氢气低密度与易燃的特点对其储运提出了更高的要求,进而制约了氢气推广应用^[3]。如何安全高效地实现氢气的可控生产、运输和储存是氢能应用的关键。目前氢气的存储方式主要有物理储氢和化学储氢。物理储氢有压缩氢气储氢和多孔材料吸附储氢,存在安全性差、成本高和运输困难等问题;化学储氢时储氢介质可以与氢气反应形成稳定化合物,具有含氢量高、安全有效等优点,有利于推广应用^[4-5]。近年来,甲酸、氨硼烷和水合肼等含氢量较高的液态储氢材料引起了广泛关注^[6],在合适的催化剂和温和的反应条件下,氢气可以很容易从这类储氢材料中释放出来。其中,甲酸(HCOOH)由于无毒、室温下呈液态、含氢量(质量分数)较高(4.4%)、储运安全方便,以及可由CO₂加氢及生物质转化制得,被认为是理想氢载体之一^[7]。甲酸分解反应途径有两种,分别为脱氢反应(HCOOH = H₂ + CO₂, ΔG⁰ = -33.0 kJ/mol)和脱水反应(HCOOH = H₂O + CO, ΔG⁰ = -12.9 kJ/mol)^[8],其中脱氢反应过程中可能伴随脱水反应,会生成H₂O和CO,而CO会导致燃料电池性能下降^[9]。因此,开发合适的催化剂抑制CO生成是实现甲酸储氢推广应用的关键^[10]。

甲酸液相脱氢反应催化体系分为均相催化和多相催化。均相催化剂的催化活性较高,但其催化甲酸脱氢反应的条件苛刻,催化剂不稳定且难以回收利用,限制了其工业应用^[5]。相比之下,多相催化剂更具优势。Cu、Pt、Rh、Ru和Ir等金属催化剂常用于催化甲酸脱氢反应,但反应温度均较高(> 100 °C)且伴随CO生成。此后,Pd作为活性金属在室温条件下催化甲酸脱氢反应中表现出较高活性和H₂选择性^[11],逐渐成为该领域研究热点。但单组分Pd基催化剂存在成本高、催化反应效率偏低且催化剂稳定性差等问题,研究人员通过单原子化、合金化、核壳结构以及负载多孔材料等策略来调控Pd基催化剂的组成、电子结构和几何结构,不仅降低金属Pd用量,也能改善催化剂在甲酸脱氢反应中的反应效率和稳定性^[12-14]。然而当前Pd基催化剂依然存在以下几个问题:(1)多种调控策略(单原子、合金化和核壳结构等)对Pd纳米颗粒(Pd NPs)的颗粒

尺寸/微结构的影响规律缺少系统总结;(2)载体结构/表面性质与Pd NPs的相互作用机制依然不明确;(3)反应添加剂在反应过程中所起作用需进一步梳理。

基于上述分析,本文通过文献综述分析Pd基多相催化剂催化甲酸液相脱氢的反应机理,讨论甲酸液相脱氢反应的关键因素(Pd NPs颗粒尺寸/微结构、载体结构/表面性质以及反应添加剂)对Pd基多相催化剂的活性、选择性和稳定性的影响,并对今后的发展做出展望,以期设计高效稳定甲酸液相脱氢Pd基多相催化体系提供参考。

1 Pd基多相催化剂催化甲酸液相脱氢反应机理

近几年关于Pd基多相催化甲酸液相脱氢反应机理的研究很多,较为公认的反应机理见图1。第一步甲酸分子被吸附到催化剂表面后去质子,即其O—H键断裂形成中间体HCOO⁻和H⁺;第二步活性金属促进中间体HCOO⁻的C—H键断裂生成CO₂和H⁺,该步为反应决速步骤;第三步催化剂表面的H⁺和第一步生成的H⁺结合生成H₂,完成脱氢反应。中间体HCOO⁻的物质的量浓度是决定第一步速率的关键,因此增大HCOO⁻物质的量浓度可以提高甲酸脱氢反应速率^[12]。

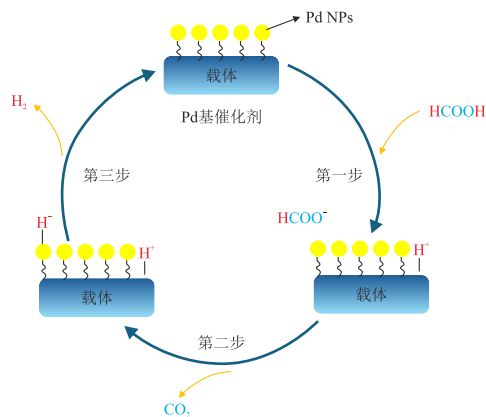


图1 Pd基催化剂催化甲酸液相脱氢反应机理

Fig. 1 Reaction mechanism of liquid-phase dehydrogenation of formic acid catalyzed by Pd-based catalysts

2 Pd NPs的颗粒尺寸和微结构调控

Pd基金属作为催化剂的活性中心,Pd NPs的颗粒尺寸和微结构是影响催化剂性能的关键因素^[1]。研究人员分别采用单金属Pd(Pd单原子、Pd团簇)基催化剂、Pd合金催化剂以及Pd核壳催化剂应用于甲酸脱氢反应,通过调控Pd NPs的颗粒尺寸和微

结构,可有效提高催化剂的反应效率和稳定性^[13]。

2.1 单金属Pd基催化剂

近年来负载型单原子催化剂因其原子利用率高、金属分散性好等优点得到了快速发展,在降低贵金属使用量的同时在催化多种反应时展现出较高催化活性。然而研究发现Pd单原子催化剂在甲酸液相脱氢反应中的催化活性较低^[15]。DOUSTKHAH等^[16]制备了不同有机基团(-NH₂、-SH和-NHCS₂H)官能化介孔二氧化硅负载单原子Pd催化剂,发现SiO₂-NH₂/Pd_{SA}的催化活性最高且在第一次循环后单原子Pd稳定性最差,表明单原子Pd聚集反而可促进催化活性提高。结合理论计算发现单原子Pd与载体表面-NH₂结合较弱,限制了单原子Pd到-NH₂的电子转移,更多Pd 4d轨道电子接近费米能级参与催化反应,使得单原子易聚集,催化剂催化活性提高。

与Pd单原子催化剂不同,Pd团簇催化剂在催化甲酸液相脱氢反应中表现出更高活性,因而备受关注。对于Pd团簇催化剂,Pd NPs的颗粒尺寸是影响其催化活性的重要因素^[17]。列举了部分具有代表性的甲酸液相脱氢Pd团簇催化剂(表1)。由表1可知,具有较小颗粒尺寸的Pd NPs有利于提高催化剂的催化性能。

表1 典型Pd团簇催化剂

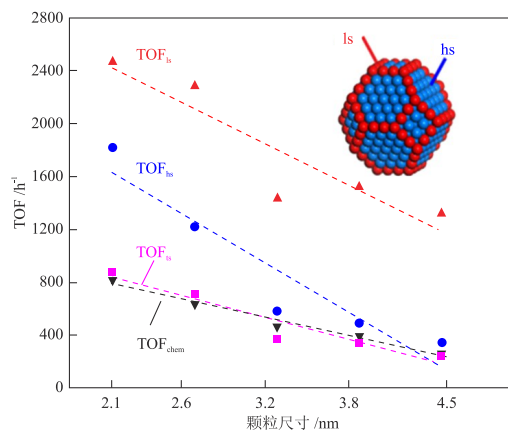
Table 1 Typical Pd cluster catalysts

催化剂	颗粒尺寸/nm	反应温度/°C	TOF/h ⁻¹	参考文献
Pd/YSMSNs-NH ₂	1.5	40	1207	[18]
Pd/NCt@WO ₃	2.3	50	1225	[19]
Pd/A-SEP-NH ₂	2.8	30	1140	[20]
Pd-B/C	2.2	30	1148	[21]
Pd-NMC	1.3	25	913	[22]
Pd/NH ₂ -rGO	2.3	25	767	[23]
Pd/S-1-in-K	1.8	25	856	[24]
Pd@MC(2)-P	2.8	25	971	[25]

注:TOF表示转化频率;YSMSNs表示蛋黄壳介孔二氧化硅纳米球;NCt表示氮化碳;SEP表示海泡石;NMC表示富氮介孔碳;rGO表示氧化石墨烯;MC表示氮掺杂多孔碳。

为了研究Pd NPs颗粒尺寸对催化剂性能的影响,LI等^[26]以柠檬酸钠为稳定剂,合成了5种不同颗粒尺寸的Pd NPs。以甲酸/甲酸钠水溶液为原料,在室温下进行甲酸脱氢反应。随着将Pd NPs颗粒尺寸从4.5 nm减小到2.1 nm,催化剂初始TOF提高了约3.6倍。通过Pd NPs的高配位表面原子数、低配位表面原子数以及表面总原子数分别计算了催化剂的TOF(图2)。结果表明,随着Pd NPs颗粒尺寸

增大,催化活性明显降低。颗粒尺寸较小的Pd NPs催化活性较高,主要是由于Pd NPs分散度高且带正电荷的Pd NPs占比较大,从而增强了带正电荷的Pd NPs与关键反应中间体HCOO⁻之间的库仑相互作用。同时结合表1,发现催化活性较高的催化剂的颗粒尺寸在1~3 nm,这表明较小的颗粒尺寸的催化剂才能获得较高的催化活性。



TOF_{chem}代表根据CO化学吸附测定Pd表面原子数计算的催化剂TOF;ls代表低配位表面原子;hs代表高配位表面原子。

图2 催化剂TOF随Pd NPs颗粒尺寸的变化规律^[26]

Fig. 2 Variation law of TOF of catalysts with particle size of Pd NPs^[26]

通过空间限域和载体表面官能化等设计负载型超细Pd NPs催化剂可以有效提高催化剂的催化活性和稳定性。KIM等^[27]以碳纳米管(CNTs)为载体,柠檬酸钠(Cit)为稳定剂,(3-氨基丙基)三乙氧基硅烷(APTES)为氨基化试剂,合成了氨基功能化碳纳米管负载超细Pd NPs催化剂,通过载体表面氨基来锚定Pd NPs,从而减小Pd NPs颗粒尺寸,促进Pd NPs分散。结果表明,与不添加Cit和APTES的催化剂相比,添加Cit和APTES后可以防止Pd NPs在CNTs上聚集,Pd NPs平均颗粒尺寸由13.9 nm减小至1.76 nm,催化剂催化活性明显提高,反应温度为30 °C时该催化剂的TOF为2560 h⁻¹。Cit的存在降低了Pd NPs在浸渍过程中的表面不稳定性,抑制了Pd NPs团聚。DENG等^[28]采用正硅酸四乙酯(TEOS)为硅源,四丁基氢氧化铵(TBAOH)为模板剂,通过一步法合成S-2沸石包裹的亚纳米Pd NPs催化剂。S-2沸石通过孔结构的限域效应对Pd NPs聚集起到了良好的抑制作用,得到的Pd₃@S-2中Pd NPs颗粒尺寸为1.5 nm,在反应温度为30 °C时该催化剂的TOF为2009 h⁻¹,H₂选择性为100%,循环稳定性良好。

2.2 Pd 合金催化剂

单金属 Pd 团簇催化剂具有较好的催化活性和 H₂ 选择性, 但 Pd 价格昂贵且催化活性尚有改进空间^[29]。因此, 向 Pd 基催化剂中引入第二种金属不仅可以降低成本, 还可以通过形成合金来调节 Pd 的电子结构和晶格张力, 促进反应物吸附和产物脱附, 防止催化剂中毒, 从而提高催化剂催化活性^[30-31]。常见的双金属 Pd 合金催化剂主要有 Pd-Ag^[32]、Pd-Au^[33]、Pd-Ni^[34] 和 Pd-Ir^[35] 等。总结了近几年 Pd 合金催化剂的催化性能, 结果见表 2。由表 2 可知, Pd 合金催化剂催化活性普遍较高。

表 2 典型 Pd 合金催化剂的催化性能

Table 2 Typical Pd alloy catalysts

催化剂	平均粒径/nm	反应温度/°C	TOF/h ⁻¹	参考文献
PdAg-SBA-15	4.5	50	893	[32]
PdAu/g-CNNS-AlF ₃	2.6	25	2716	[33]
Pd ₁ Ni _{1.3} /N-C	3.1	25	363	[34]
PdIr/SBA-15-NH ₂	1.1	25	3087	[35]
PdRu/C-P	2.1	25	954	[36]
PdAg/NH ₂ -TNS-rGO	1.7	25	1090	[37]
PdAu/BNNFs	2.2	25	1181	[38]
PdCr/NH ₂ -MXene	1.8	50	1906	[39]
PdAu/HPC-NH ₂	2	25	3763	[40]
PdAu/VXC-72-NH ₂	1.5	25	7385	[41]

通过合金化策略可优化 Pd NPs 的相结构和电子性质。JIANG 等^[42]通过浸渍法将 PdAu NPs 锚定在 TiO₂ 上 (PdAu/TiO₂) 用于催化甲酸脱氢。在反应温度为 25 °C 时, 初始 TOF 为 592 h⁻¹, 反应活化能降低至 11.8 kJ/mol。其良好的催化性能可归因于 PdAu 合金结构和 PdAu NPs 与 TiO₂ 衬底之间的强电子相互作用。NIE 等^[35]过表面氨基功能化和共还原方法, 合成了氨基功能化 SBA-15 (SBA-15-NH₂) 固定的超细双金属 PdIr NPs (PdIr/SBA-15-NH₂)。结果表明, 在 SBA-15-NH₂ 上形成了颗粒尺寸约为 1.1 nm 的超细 PdIr NPs。该催化剂在室温下的 TOF 为 3087 h⁻¹, H₂ 选择性为 100%。其良好的催化性能可能与 PdIr 的合金效应、PdIr NPs 的高分散性以及金属与载体之间的相互作用有关。

此外, 也有研究人员在双金属催化剂中引入第三种金属进一步提高催化剂催化活性^[43]。LIU 等^[44]制备了 NH₂-N-rGO 负载 AuPdIr NPs 催化剂。其中 Au_{0.35}Pd_{0.3}Ir_{0.15}/NH₂-N-rGO 催化剂在反应温度为 25 °C 时运行 150 d, 其甲酸转化率和 H₂ 选择性均保持 100%, 且在任何添加剂的情况下, 初始 TOF 高达

12781 h⁻¹, 几乎是 AuPd/NH₂-N-rGO 初始 TOF 的 3 倍。理论计算结果表明, 在 AuPd 合金中加入 Ir 可以改变催化剂对中间物种 Pd[HCOOH*] 的初始吸附构型, 从而降低甲酸脱氢反应速率决定步骤的活化能。

2.3 Pd 核壳催化剂

核壳结构的 Pd NPs 由于其独特的表面电子结构, 通常表现出比单金属和合金 Pd NPs 更优的甲酸脱氢催化性能^[45]。CHOI 等^[46]通过一步法制备了结构可控的 PdAg 合金核并在其表面包覆厚度可调的超薄 Pd 壳组成八面体双金属核壳 PdAg NPs (PdAg@Pd ONCs) 催化剂 (图 3)。PdAg 核中 Pd、Ag 及壳层 Pd 的原子个数比为 3.5:1.0:1.1, 催化剂在反应温度为 50 °C 时 TOF 为 21500 h⁻¹。其良好的催化活性归因于 Ag 对 Pd 的电子促进作用和晶格应变效应的共同作用。目前关于核壳结构 Pd 金属催化剂的实验研究报道较少, 更多停留在理论预测性能阶段, 亟需开发新型高效核壳结构 Pd 催化剂。此外, Pd 核壳催化剂颗粒尺寸较大且贵金属使用量较高, 因此可以将 Pd 核壳纳米粒子负载于载体, 利用载体分散 Pd NPs, 通过限域效应调控 Pd NPs 颗粒尺寸。

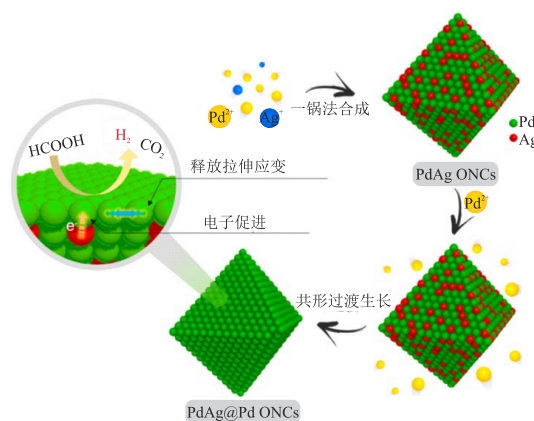


图 3 PdAg@Pd ONCs 催化剂制备过程及表面金属相互作用示意图^[46]

Fig. 3 Schematic diagram of PdAg@Pd ONCs catalyst preparation process and surface metal interaction^[46]

以上分析表明, Pd NPs 的颗粒尺寸和微结构是影响 Pd 基催化剂性能的重要因素。与 Pd 单原子催化剂不同, Pd 团簇催化剂在催化甲酸脱氢反应中催化活性更高且更稳定。通过改变制备条件、载体空间限域以及载体表面官能化等方式可以获得较小颗粒尺寸的 Pd NPs 促进金属的分散提高甲酸脱氢催化活性。通过合金化、核壳结构等策略可以调节优化 Pd NPs 的微结构提高甲酸脱氢催化活性和稳定性。虽然该领域研究已经取得较大进展, 但精准

控制和稳定 Pd NPs 的颗粒尺寸和微结构依然面临着挑战。开发颗粒尺寸小、全面优化微结构的 Pd NPs 是实现 Pd 基催化剂高活性和高稳定性的策略之一。

3 载体结构和表面性质调控

对于负载型 Pd NPs 催化剂来说,载体材料的结构和表面性质也是影响催化剂催化性能的关键因素。通过以新型多孔材料(分子筛、金属有机框架和多孔炭等)为载体以及对载体表面改性(有机官

能化、元素掺杂)等方式可以有效调控载体的结构和表面性质,进而影响改变 Pd NPs 的几何结构和电子结构^[47]。因此,寻找合适的载体来实现较小颗粒尺寸的 Pd NPs 以及通过金属载体间相互作用从而提高催化活性和稳定性非常重要。迄今为止,已报道多种用于甲酸脱氢反应的新型载体,如氨基功能化二氧化硅、金属有机框架(MOFs)、N 掺杂碳载体和金属氧化物等^[12],不同载体材料的特点见表 3。

表 3 不同载体材料的特点

Table 3 Characteristics of different support materials

载体材料	特点
氨基功能化二氧化硅	载体表面具有丰富的锚定位点、金属与载体之间相互作用强
金属有机框架	比表面积大、孔径分布均匀可调以及热稳定性良好
N 掺杂碳载体	调节金属活性中心的电子结构、通过形成强的金属-氮配位键来锚定金属单原子
金属氧化物	具有丰富的氧空位和优异的电子调控性能,可以提高表面活性金属的分散度以及增强金属和载体间相互作用

3.1 氨基功能化二氧化硅

二氧化硅是一种介孔分子筛材料,其大比表面积和高孔隙率有利于金属负载和反应传质。但将 Pd 直接负载在二氧化硅载体时,Pd 具有较高自由能易发生聚集。二氧化硅表面具有丰富的硅羟基可与有机胺反应引入 $-NH_2$,提供丰富的锚定位点稳定较小颗粒尺寸的 Pd NPs,从而提高催化剂的反应效率和稳定性^[48-49]。此外, $-NH_2$ 也能促进甲酸去质子化,提高催化剂亲水性,使活性位点与反应物充分接触。为了研究有机胺对载体的影响,WANG 等^[48]以不同类型有机胺修饰的介孔 ZrSBA-15 为载体,制备了一系列 PdAu NPs 催化剂,并考察了有机胺种类对 PdAu NPs 的分散性和催化剂催化性能的影响。结果表明,未经有机胺修饰的 ZrSBA-15 载体表面存在较大颗粒尺寸的 PdAu NPs(7 nm),而被有机胺修饰的载体表面则形成颗粒尺寸较小且粒径统一的 PdAu NPs,其中 3-氨丙基三甲氧基硅烷(APTES)修饰的催化剂中 PdAu NPs 颗粒尺寸最小(2 nm 以下),且催化活性最高。LI 等^[50]采用简单的表面功能化方法合成了氨基功能化树枝状介孔二氧化硅纳米球(DMSNs)负载的超细 PdIr NPs(PdIr/DMSNs- NH_2)。优化后的 Pd₄Ir₁/DMSNs- NH_2 催化剂 H₂ 选择性达 100%,在反应温度为 25 °C 时初始 TOF 为 1333 h⁻¹。在 DMSNs 中引入 $-NH_2$ 可以促进甲酸分子上 O-H 键断裂,并在温和条件下提高甲酸脱氢活性。

3.2 金属有机框架化合物

金属有机框架化合物(MOFs)是一种由无机金

属离子和有机配体桥连自组装形成的具有周期性网格结构的多孔材料,具有比表面积大、孔径均匀可调以及热稳定性良好等优点。MOFs 中的部分碱性基团可以有效地锚定金属纳米颗粒并防止团聚,从而形成超细金属纳米颗粒^[51-52]。此外,通过使用 MOFs 作为模板在其空腔中生成金属纳米颗粒或将预合成金属纳米颗粒封装在 MOFs 中来制备具有贵金属纳米颗粒的复合材料。然而,有效控制金属纳米颗粒在 MOFs 核壳结构中的分散性以及调节核壳的形态和尺寸仍具挑战性^[53-54]。HAN 等^[52]将 PdAg NPs 固定在氨基功能化金属有机骨架 MIL-101(Cr)上,得到超细 PdAg NPs(粒径 2.2 nm)。此外,所得到的 PdAg/ NH_2 -MIL-101(Cr) 催化剂在温和条件下对甲酸脱氢表现出良好的催化活性,在反应温度为 100 °C 时 TOF 为 1475 h⁻¹,超细 PdAg NPs 和其良好的催化活性可归因于 MIL-101(Cr) 的比表面积大、结构稳定以及金属与载体间强的相互作用。

3.3 N 掺杂碳载体

在载体材料中掺杂 N 可以提高金属纳米颗粒的分散性,调节金属活性中心的电子结构,从而提高催化剂催化活性^[55]。而且由于 N 具有孤电子对,N 的加入可以通过与金属形成强的金属-氮配位键来锚定金属单原子,抑制金属团聚^[56]。DUAN 等^[57]通过 XPS 证实了载体材料中的 N 有 4 种类型,分别为吡啶氮、石墨氮、吡咯氮和氧化氮。研究人员发现 N 掺杂碳材料负载 Pd 催化剂(Pd/CN_x)活性与表面吡

吡啶氮含量高度相关, TOF与 $n(\text{表面吡啶氮})/n(\text{Pd})$ 具有线性关系(图4)^[58]。通过XPS分析发现金属与载体间电子相互作用主要来源于吡啶氮, 而催化剂表面 $n(\text{吡啶氮})/n(\text{Pd})$ 是影响催化剂活性的主要因素。然而, 表面吡啶氮含量与N掺杂量并不呈线性相关。因此, 通过改变N掺杂方式以增大表面吡啶氮含量是提高催化剂活性的关键环节。研究人员设计了一系列氮修饰碳纳米片(N-CNS)负载的AuPd NPs应用于催化甲酸脱氢, 该催化剂60 °C下初始TOF达到1896 h⁻¹^[59]。结果表明, N-CNS上N的促进作用取决于 $n(\text{石墨氮})/n(\text{吡啶氮})$ 。 $n(\text{石墨氮})/n(\text{吡啶氮})$ 高时可以改变Pd NPs电子分布, 调节金属纳米的颗粒尺寸, 从而提高催化活性。

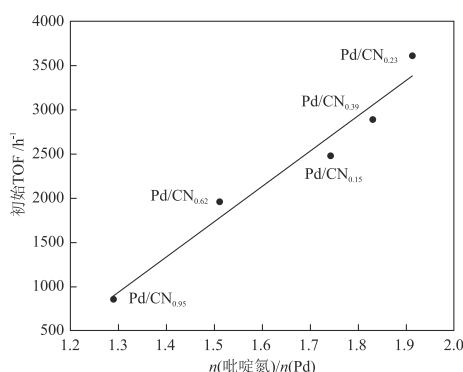


图4 Pd/CN_x 催化剂表面 $n(\text{吡啶氮})/n(\text{Pd})$ 与初始TOF的关系^[58]

Fig. 4 Relationships between $n(\text{pyridine nitrogen})/n(\text{Pd})$ on surface of Pd/CN_x catalysts and initial TOF^[58]

3.4 金属氧化物

金属氧化物如二氧化铈(CeO₂)、二氧化钛(TiO₂)和氧化镁(MgO)等, 由于其具有丰富的氧空位和良好的电子调控性能, 可以在很大程度上提高催化剂表面活性金属的分散度以及增强金属与载体间相互作用^[60]。其中, CeO₂是一种应用广泛的稀土材料, 由于Ce价态可调($\text{Ce}^{3+} \rightleftharpoons \text{Ce}^{4+}$), 具有丰富的氧空位, 可以促进载体与Pd NPs之间的相互作用。SONG等^[61]将Pd NPs负载到立方体CeO₂(Pd/CeO_{2-c})和截断立方体CeO₂(Pd/CeO_{2-4c})制备得到催化剂用于甲酸脱氢, 研究了金属与载体间相互作用对甲酸脱氢的影响。Pd/CeO_{2-c}对甲酸脱氢反应表现出良好的催化性能, 在100 °C下初始TOF为2850 h⁻¹, 是Pd/CeO_{2-c}的3.41倍。Pd/CeO_{2-4c}催化活性较高可归因于Pd NPs与CeO_{2-4c}间强的相互作用, 且CeO_{2-4c}表面丰富的氧空位促进了超细Pd NPs的形成。结果表明, Pd/CeO_{2-4c}促使表面HCOOH生成双齿甲酸配

合物(HCOOH-HCOO*), 促进HCOOH-HCOO*向HCOO*、CO₂和H₂的转化, 而HCOOH-HCOO*是比HCOO*更关键的甲酸脱氢中间体。

以上分析表明, 采用多孔材料为载体可以实现Pd NPs的高分散性进而提高贵金属利用率, 同时载体开放的孔道有利于反应传质以及通过限域效应稳定Pd NPs。通过多孔材料氨基化/氮掺杂改性、碳载体导电性以及金属氧化物缺陷效应等可以有效调控Pd NPs活性中心的相结构及电子结构, 从而影响改变反应动力学。但在反应条件下保持催化剂高活性和选择性同时提高其稳定性依然面临挑战, 将Pd NPs与特定结构和表面性质的载体材料(大比表面积、良好导电性、开放和可调的孔道等)复合通过限域效应及金属载体间相互作用来提高催化剂的活性和稳定性是今后发展的方向。

4 反应添加剂

在甲酸脱氢反应中Pd基催化剂、反应温度等都是影响反应的关键因素, 此外反应添加剂(甲酸盐、有机胺等)也可以通过参与反应过程改变反应动力学。

4.1 甲酸盐

甲酸盐溶液, 如甲酸钠溶液作为质子清除剂广泛应用于甲酸脱氢反应中提高催化剂催化活性^[50]。甲酸钠溶液的加入可能通过提高反应体系中HCOO⁻浓度进而促进甲酸分子上O—H键断裂, 有利于甲酸分解选择脱氢路径而非脱水路径。JIANG等^[21]通过硼掺杂碳负载Pd NPs(Pd-B/C)用于室温下促进甲酸-甲酸钠混合溶液脱氢, 为了更好地了解甲酸钠对甲酸脱氢反应的促进作用, 在30 °C对1.1 mol/L甲酸、1.1 mol/L甲酸+0.8 mol/L甲酸钠和1.9 mol/L甲酸3种混合溶液体系下Pd-B/C催化甲酸脱氢反应进行了对照实验。结果表明, 1.1 mol/L甲酸+0.8 mol/L甲酸钠混合溶液的产氢速率明显高于另外两种体系, 这是因为甲酸钠提供的HCOO⁻可以促进甲酸分子上O—H键断裂, 从而加快反应速率。此外, 0.8 mol/L甲酸钠溶液下未产氢, 这表明甲酸钠的加入对甲酸产氢量的贡献可以忽略不计。ZHOU等^[62]研究了甲酸/甲酸铵混合物作为一种新体系, 采用硼氢化钠还原法制备的Pd/C为催化剂, 表现出良好的催化活性和稳定性, 50 °C下初始TOF为7959 h⁻¹。该体系下催化剂良好的催化活性及稳定性归因于甲酸铵对甲酸分解的促进作用、甲酸铵在甲酸溶液中较高的溶解度以及铵离子通过降低甲酸酸度来

提高Pd/C稳定性。

4.2 有机胺

在甲酸溶液中加入有机胺也可提高催化剂甲酸脱氢催化性能^[12]。ZOU等^[63]研究了各种有机胺对氨基功能化海泡石负载单金属Pd催化剂(Pd/NH₂-SEP)甲酸脱氢的影响。通过将不同有机胺加入甲酸脱氢体系中,发现三乙醇胺(TEOA)可以促进甲酸脱氢。TEOA分子作为质子清除剂,促进了甲酸分子与催化剂表面的接触效率,从而加速了甲酸分子中O—H键断裂,每个胺分子结合一个质子形成TEOAH⁺络合物,TEOAH⁺络合物进入催化剂通道,将质子带到活性位点。在活性位点附近,接枝的氨基官能团与来自TEOA的质子结合,将其固定在活性位点附近。

通过在反应体系中引入反应添加剂可以有效活化甲酸促进脱氢反应进行。未来,需要设计新型无毒、高效且稳定的反应添加剂替代有机胺和碱性甲酸盐的使用。

5 结语与展望

针对Pd基催化体系甲酸液相脱氢在工业应用中存在的问题,本文综述了Pd基催化体系在甲酸液相脱氢反应中的研究进展,讨论了甲酸液相脱氢的反应机理以及甲酸液相脱氢反应的关键因素(Pd NPs颗粒尺寸/微结构、载体结构/表面性质以及反应添加剂)对催化剂的活性、选择性和稳定性的影响。分析发现通过合金化、核壳结构、多孔材料孔道限域、载体表面氨基化/氮掺杂改性及金属氧化物缺陷效应等可以控制获得较小尺寸的Pd NPs,可以提高Pd NPs的分散性、稳定性以及贵金属利用率,同时调节优化Pd NPs的微结构,从而提高甲酸脱氢催化剂活性和稳定性。目前甲酸脱氢的研究取得了较大进展,但要实现工业应用还存在许多困难。甲酸脱氢反应存在以下问题: Pd金属价格较高且稀缺、温和条件下催化剂的活性及选择性依然较低、反应过程中催化剂易中毒、活性金属易团聚失活以及反应添加剂不稳定且不环保。

为设计高性能Pd基催化体系,未来可以从以下几方面进行研究:(1)引入非贵金属,制备合金化高分散Pd基双金属负载型催化剂,降低贵金属使用量及其成本;(2)通过将Pd合金与具导电性碳材料(如碳点)复合调节Pd的电子结构,并将其负载限域于具有开放径直孔道多孔材料,全面优化Pd NPs的颗粒尺寸和微结构,获得高活性和高稳定性的钯催化

剂;(3)设计新型无毒、高效以及稳定的反应添加剂替代甲酸盐和有机胺。

参考文献

- [1] NAVLANI-GARCIA M, MORI K, SALINAS-TORRES D, et al. New approaches toward the hydrogen production from formic acid dehydrogenation over Pd-based heterogeneous catalysts [J]. *Frontiers in Materials*, 2019, 6: 44.
- [2] ABDALLA A M, HOSSAIN S, NISFINDY O B, et al. Hydrogen production, storage, transportation and key challenges with applications: A review [J]. *Energy Conversion and Management*, 2018, 165: 602-627.
- [3] ZHANG L K, WU W, JIANG Z, et al. A review on liquid-phase heterogeneous dehydrogenation of formic acid: Recent advances and perspectives [J]. *Chemical Papers*, 2018, 72(9): 2121-2135.
- [4] WEI D, SHI X Z, QU R Y, et al. Toward a hydrogen economy: Development of heterogeneous catalysts for chemical hydrogen storage and release reactions [J]. *ACS Energy Letters*, 2022, 7(10): 3734-3752.
- [5] 刘思凡, 徐娟, 黄易旋, 等. 甲酸液相分解制氢用负载型金属催化剂的研究进展[J]. *低碳化学与化工*, 2023, 48(1): 170-177.
- [6] LIU S F, XU J, HUANG Y X, et al. Research progress of supported metal catalysts for hydrogen generation by liquid-phase decomposition of formic acid [J]. *Low-Carbon Chemistry and Chemical Engineering*, 2023, 48(1): 170-177.
- [7] LIU J, LAN L X, LI R, et al. Agglomerated Ag-Pd catalyst with performance for hydrogen generation from formic acid at room temperature [J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2016, 41(2): 951-958.
- [8] YADAV M, XU Q. Liquid-phase chemical hydrogen storage materials [J]. *Energy & Environmental Science*, 2012, 5(12): 9698.
- [9] BULUSHEV D A, ZACHARSKA M, BELOSHAPKIN S, et al. Catalytic properties of PdZn/ZnO in formic acid decomposition for hydrogen production [J]. *Applied Catalysis A: General*, 2018, 561: 96-103.
- [10] DI L B, ZHANG J S, CRAVEN M, et al. Dehydrogenation of formic acid over Pd/C catalysts: Insight into the cold plasma treatment [J]. *Catalysis Science & Technology*, 2020, 10(18): 6129-6138.
- [11] ZHANG S Q, QIAN Y J, AHN W S. Catalytic dehydrogenation of formic acid over palladium nanoparticles immobilized on fibrous mesoporous silica KCC-1 [J]. *Chinese Journal of Catalysis*, 2019, 40(11): 1704-1712.
- [12] 刘军, 周全, 谢佳琦, 等. Pd基催化剂在分解甲酸析氢中的研究进展[J]. *化学通报*, 2020, 83(1): 17-22.
- [13] LIU J, ZHOU Q, XIE J Q, et al. Application of Pd-based catalysts for hydrogen evolution from formic acid decomposition [J]. *Chemistry*, 2020, 83(1): 17-22.
- [14] ZHONG H, IGUCHI M, CHATTERJEE M, et al. Formic acid-based liquid organic hydrogen carrier system with heterogeneous catalysts [J]. *Advanced Sustainable Systems*, 2018, 2(2): 1700161.
- [15] BAI S X, JIA A, SONG J L, et al. Metal-support interactions in heterogeneous catalytic hydrogen production

- of formic acid [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2023, 474: 145612.
- [14] QI X Y, OBATA K, YUI Y, et al. Potential-rate correlations of supported palladium-based catalysts for aqueous formic acid dehydrogenation [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2024, 146(13): 9191-9204.
- [15] BULUSHEV D A, GOLUB F S, TRUBINA S V, et al. Single-atom Pd catalysts supported on covalent triazine frameworks for hydrogen production from formic acid [J]. *ACS Applied Nano Materials*, 2022, 5(9): 12887-12896.
- [16] DOUSTKHAH E, TSUNOJI N, MINE S, et al. Feeble single-atom Pd catalysts for H₂ production from formic acid [J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2024, 16(8): 10251-10259.
- [17] JIN M H, PARK J H, OH D, et al. Pd/NH₂-KIE-6 catalysts with exceptional catalytic activity for additive-free formic acid dehydrogenation at room temperature: Controlling Pd nanoparticle size by stirring time and types of Pd precursors [J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2018, 43(3): 1451-1458.
- [18] ZHOU C H, LI S, CHAI H, et al. Immobilizing Pd nanoparticles on amine-functionalized yolk-shell mesoporous silica nanospheres for efficient H₂ production from formic acid dehydrogenation [J]. *Applied Catalysis B: Environment and Energy*, 2024, 346: 123750.
- [19] DU S Y, ZHANG C J, JIANG P P, et al. Palladium nanoparticles immobilized on nitride carbon-coated mesoporous tungsten oxide for formic acid dehydrogenation [J]. *ACS Applied Nano Materials*, 2019, 2(11): 7432-7440.
- [20] ZHANG Q Y, ZHU Z Q, ZHANG X W, et al. Amine-functionalized sepiolite: Toward highly efficient palladium nanocatalyst for dehydrogenation of additive-free formic acid [J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2019, 44(31): 16707-16717.
- [21] JIANG K, XU K, ZOU S Z, et al. B-doped Pd catalyst: Boosting room-temperature hydrogen production from formic acid-formate solutions [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2014, 136(13): 4861-4864.
- [22] SUN J Y, QIU H, CAO W G, et al. Ultrafine Pd particles embedded in nitrogen-enriched mesoporous carbon for efficient H₂ production from formic acid decomposition [J]. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 2018, 7(2): 1963-1972.
- [23] ZHAO X, DAI P, XU D Y, et al. Ultrafine palladium nanoparticles anchored on NH₂-functionalized reduced graphene oxide as efficient catalyst towards formic acid dehydrogenation [J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2020, 45(55): 30396-30403.
- [24] WANG N, SUN Q M, BAI R S, et al. In situ confinement of ultrasmall Pd clusters within nanosized silicalite-1 zeolite for highly efficient catalysis of hydrogen generation [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2016, 138(24): 7484-7487.
- [25] ZOU L Y, LIU Q, ZHU D Y, et al. Experimental and theoretical studies of ultrafine Pd-based biochar catalyst for dehydrogenation of formic acid and application of in situ hydrogenation [J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2022, 14(15): 17282-17295.
- [26] LI J J, CHEN W, ZHAO H, et al. Size-dependent catalytic activity over carbon-supported palladium nanoparticles in dehydrogenation of formic acid [J]. *Journal of Catalysis*, 2017, 352: 371-381.
- [27] KIM Y, LEE H, YANG S, et al. Ultrafine Pd nanoparticles on amine-functionalized carbon nanotubes for hydrogen production from formic acid [J]. *Journal of Catalysis*, 2021, 404: 324-333.
- [28] DENG M, MA J, LIU Y T, et al. Pd nanoparticles confined in pure silicalite-2 zeolite with enhanced catalytic performance for the dehydrogenation of formic acid at room temperature [J]. *Fuel*, 2023, 333.
- [29] DOUSTKHAH E, HASANI M, IDE Y, et al. Pd nanoalloys for H₂ generation from formic acid [J]. *ACS Applied Nano Materials*, 2019, 3(1): 22-43.
- [30] DONG A Q, JIANG Q, ZHOU Y T. Au₃Pd₁ intermetallic compound as single atom catalyst for formic acid decomposition with highly hydrogen selectivity [J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2023, 48(76): 29542-29551.
- [31] WEN M C, MORI K, KUWAHARA Y, et al. Plasmonic Au@Pd nanoparticles supported on a basic metal-organic framework: Synergic boosting of H₂ production from formic acid [J]. *ACS Energy Letters*, 2016, 2(1): 1-7.
- [32] XU L X, JIN B, ZHANG J, et al. Efficient hydrogen generation from formic acid using AgPd nanoparticles immobilized on carbon nitride-functionalized SBA-15 [J]. *RSC Advances*, 2016, 6(52): 46908-46914.
- [33] ZHOU H, YANG G, CHEN M Y, et al. Aluminum fluoride induced PdAu nanoparticles on layered g-C₃N₄ nanosheets for efficient dehydrogenation of formic acid at room temperature [J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2022, 47(71): 30440-30448.
- [34] TAMARANY R, SHIN D Y, KANG S, et al. Formic acid dehydrogenation over PdNi alloys supported on N-doped carbon: Synergistic effect of Pd-Ni alloying on hydrogen release [J]. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2021, 23(19): 11515-11527.
- [35] NIE W D, LUO Y X, YANG Q F, et al. An amine-functionalized mesoporous silica-supported PdIr catalyst: Boosting room-temperature hydrogen generation from formic acid [J]. *Inorganic Chemistry Frontiers*, 2020, 7(3): 709-717.
- [36] DI L B, ZHANG J S, ZHANG X L, et al. Cold plasma enhanced preparation of high performance PdRu/C formic acid dehydrogenation catalysts [J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2021, 46(76): 37836-37846.
- [37] ZHAO X, DAI P, XU D Y, et al. Ultrafine PdAg alloy nanoparticles anchored on NH₂-functionalized 2D/2D TiO₂ nanosheet/rGO composite as efficient and reusable catalyst for hydrogen release from additive-free formic acid at room temperature [J]. *Journal of Energy Chemistry*, 2021, 59: 455-464.
- [38] GUO B B, LI Q L, LIN J, et al. Bimetallic AuPd nanoparticles loaded on amine-functionalized porous boron nitride nanofibers for catalytic dehydrogenation of formic acid [J]. *ACS Applied Nano Materials*, 2021, 4(2): 1849-1857.
- [39] ZHANG Z J, HE D W, WANG Z, et al. Bimetallic palladium chromium nanoparticles anchored on amine-

- functionalized titanium carbides for remarkably catalytic dehydrogenation of formic acid at mild conditions [J]. *Journal of Catalysis*, 2022, 410: 121-127.
- [40] WANG Z Z, LIANG S P, MENG X Y, et al. Ultrasmall PdAu alloy nanoparticles anchored on amine-functionalized hierarchically porous carbon as additive-free catalysts for highly efficient dehydrogenation of formic acid [J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2021, 291: 120140.
- [41] WU L M, NI B X, CHEN R, et al. Ultrafine PdAu nanoparticles immobilized on amine functionalized carbon black toward fast dehydrogenation of formic acid at room temperature [J]. *Nanoscale Advances*, 2019, 1(11): 4415-4421.
- [42] JIANG Y Q, CHEN M, YANG Y F, et al. Facile synthesis of AuPd nanoparticles anchored on TiO₂ nanosheets for efficient dehydrogenation of formic acid [J]. *Nanotechnology*, 2018, 29(33): 5402.
- [43] YANG L, LUO W, CHENG G Z. Monodisperse CoAgPd nanoparticles assembled on graphene for efficient hydrogen generation from formic acid at room temperature [J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2016, 41(1): 439-446.
- [44] LIU D X, ZHOU Y T, ZHU Y F, et al. Tri-metallic AuPdIr nanoalloy towards efficient hydrogen generation from formic acid [J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2022, 309: 121228.
- [45] WANG Z L, YAN J M, WANG H L, et al. Au@Pd core-shell nanoclusters growing on nitrogen-doped mildly reduced graphene oxide with enhanced catalytic performance for hydrogen generation from formic acid [J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2013, 1(41): 12721-12725.
- [46] CHOI B S, SONG J, SONG M, et al. Core-shell engineering of Pd-Ag bimetallic catalysts for efficient hydrogen production from formic acid decomposition [J]. *ACS Catalysis*, 2018, 9(2): 819-826.
- [47] CAI Y Y, LI X H, ZHANG Y N, et al. Highly efficient dehydrogenation of formic acid over a palladium-nanoparticle-based mott-schottky photocatalyst [J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2013, 52(45): 11822-11825.
- [48] WANG Z Z, HAO X F, HU D W, et al. PdAu bimetallic nanoparticles anchored on amine-modified mesoporous ZrSBA-15 for dehydrogenation of formic acid under ambient conditions [J]. *Catalysis Science & Technology*, 2017, 7(11): 2213-2220.
- [49] SUN X F, ZHANG G Y, YAO Q L, et al. Amine-functionalized carbon bowl-supported Pd-La(OH)₃ for formic acid dehydrogenation [J]. *Inorganic Chemistry*, 2022, 61(45): 18102-18111.
- [50] LI S, ZHOU C H, HU J S, et al. PdIr nanoparticles on NH₂-functionalized dendritic mesoporous silica nanospheres for efficient dehydrogenation of formic acid [J]. *Journal of Catalysis*, 2023, 426: 153-161.
- [51] SONG F Z, ZHU Q L, YANG X C, 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]. *Advanced Energy Materials*, 2017, 8(1): 1701416.
- [52] HAN J, ZHANG Z J, HAO Z R, et al. Immobilization of palladium silver nanoparticles on NH₂-functional metal-organic framework for fast dehydrogenation of formic acid [J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2021, 587: 736-742.
- [53] 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]. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2013, 117(44): 22805-22810.
- [54] ALAMGHOLILOO H, ZHANG S B, 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]. *Molecular Catalysis*, 2019, 467: 30-37.
- [55] DENG M, YANG A J, MA J, et al. Enhanced catalytic performance of N-doped carbon sphere-supported Pd nanoparticles by secondary nitrogen source regulation for formic acid dehydrogenation [J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2022, 14(16): 18550-18560.
- [56] LIU C, BING Q M, LIU J Y. Formic acid dehydrogenation over Pd single atom or cluster supported on nitrogen-doped graphene: A DFT study [J]. *Applied Surface Science*, 2022, 604: 154510.
- [57] DUAN Z Q, LEI Q, WU W H, et al. 2-Dimensional metal-organic framework derived N-doped carbon immobilized Pd nanoparticles for hydrogen release from formic acid [J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2023, 48(21): 7708-7718.
- [58] 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]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2016, 55(39): 11849-11853.
- [59] JIANG Y Q, FAN X L, CHEN M, et al. AuPd nanoparticles anchored on nitrogen-decorated carbon nanosheets with highly efficient and selective catalysis for the dehydrogenation of formic acid [J]. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2018, 122(9): 4792-4801.
- [60] YUAN Z C, CAO T T, DENG M, et al. Unveiling the CeO₂ morphology effect in Pd-CeO₂/C heterostructures catalysts for formic acid dehydrogenation [J]. *Fuel*, 2023, 346: 128333.
- [61] SONG J L, BAI S X, SUN Q. Strong metal-support interaction of Pd/CeO₂ enhances hydrogen production from formic acid decomposition [J]. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 2023, 658: 130645.
- [62] ZHOU J P, ZHANG J, DAI X H, et al. Formic acid-ammonium formate mixture: A new system with extremely high dehydrogenation activity and capacity [J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2016, 41(47): 22059-22066.
- [63] ZOU L Y, ZHANG Q Y, HUANG Y Q, et al. Highly efficient hydrogen generation from a formic acid/triethanolamine system using a Pd-based catalyst and correlation for apparent activation energy estimation [J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2019, 58(51): 22984-22995.