

# 木质素基 Fe@GC 材料的制备 及其费托性能研究

秦恒飞\*, 赵晶艳, 周 月, 朱炳龙, 周全法

(江苏理工学院化学与环境工程学院, 江苏 常州 213001)

**摘要:**为解决传统碳源结构固定、不能与过渡金属配位,从而导致石墨化碳包裹过渡金属材料结构难以调控问题,以官能团可修饰的木质素为碳源,通过表面修饰并采用水热-炭化两步法制备了孔隙结构发达、颗粒尺寸较小、石墨化程度较高的石墨化碳包裹铁纳米材料,在费托合成中表现出优越的催化活性,其 CO 转化率达 83.5%,低碳烯烃选择性最高可达 53.5%。

**关键词:**木质素;表面修饰;核壳结构;石墨化碳;费托合成

**中图分类号:**TQ9

**文献标志码:**A

**文章编号:**0253-4320(2018)12-0095-04

**DOI:**10.16606/j.cnki.issn 0253-4320.2018.12.021

## Lignin-derived graphitic carbon coated iron nanoparticles and application in Fischer-Tropsch synthesis

QIN Heng-fei\*, ZHAO Jing-yan, ZHOU Yue, ZHU Bing-long, ZHOU Quan-fa

(School of Chemical and Environmental Engineering, Jiangsu University of Technology, Changzhou 213001, China)

**Abstract:** Traditional carbon source has a fixed structure and cannot coordinate with transition metals, which causes that the structure of the graphitic carbon coated transition metal material is difficult to control. In order to solve this problem, lignin with modifiable functional group is used as ideal carbon source. Graphitic carbon coated iron nanomaterials with well-developed pore structure, small particle size and high degree of graphitization are prepared through surface modification method and hydrothermal-carbonization two-step method. It exhibits superior catalytic activity in Fischer-Tropsch synthesis in which carbon monoxide conversion rate reaches 83.5% and the lower-carbon olefin C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub> selectivity can reach up to 53.5%.

**Key words:** lignin; surface modification; core-shell structure; graphitic carbon; Fischer-Tropsch synthesis

通过费托合成将合成气(H<sub>2</sub>+CO)直接选择性转化为低碳烯烃(C<sub>2</sub>~C<sub>4</sub> 烯烃)吸引了众多研究者的关注<sup>[1-2]</sup>。目前制备低碳烯烃主要以石油和低碳烷烃为原料,鉴于我国化石资源富煤贫油少气的现实,从非石油资源如煤、天然气或可再生的生物质产生的合成气出发制备低碳烯烃具有十分重要的战略意义<sup>[3-4]</sup>。催化剂的结构、形貌以及金属和载体的存在形式是影响费托合成反应活性的重要因素,炭包裹过渡金属催化剂特别是石墨化炭(graphitized carbon, GC)包裹过渡金属(transition metal, TM)型 TM@GC 催化剂,在反应过程中由于碳原子的引入使金属键键长增加,导致金属 d 带收缩,从而引起费米能级附近的态密度增加,使其具有类似于铂、铑、铱、钌等稀有贵金属催化剂的电子结构和催化特性,在费托合成反应中展现出“准铂金催化剂”的活性和稳定性<sup>[5-6]</sup>。尽管 TM@GC 催化剂制备方法已

有很多报道,但该类催化剂制备过程中难以进行形态精细调控,导致其催化性能容易退化,有效工作寿命变短,限制了其潜在应用。

碳源是影响 TM@GC 催化剂形态精细调控的主要因素之一。目前制备 TM@GC 催化剂最常见的碳源有乙醇<sup>[7]</sup>、甲烷<sup>[8]</sup>、乙炔<sup>[9]</sup>、丁烷<sup>[6]</sup>、苯<sup>[10]</sup>等,然而采用上述常规碳源制备 TM@GC 催化剂存在许多不足:首先,这些碳源多为化石燃料,为不可再生资源;其次,碳源表面不可修饰,难以与金属离子组成配位结构,影响炭层结构精细调控,严重制约了催化剂的设计和工业应用。笔者提出的具有表面官能团结构调控潜力的木质素是一种制备炭基催化剂的理想碳源<sup>[11-12]</sup>。通过对木质素进行表面修饰可以使金属离子与木质素分子有效配位,构筑形态结构可调控的 TM@GC 催化剂,提高费托合成的催化活性和低碳烯烃选择性。笔者以木质素为碳源构

收稿日期:2018-08-31;修回日期:2018-10-05

基金项目:国家自然科学基金青年项目(31800495);江苏自然科学基金青年项目(BK20181040);江苏省高等学校自然科学研究面上项目(17KJB430014)

作者简介:秦恒飞(1984-),男,博士,讲师,研究方向为生物质基碳材料及其应用,通讯联系人,jlgqinhf@jsut.edu.cn。

核壳结构催化剂,不仅实现了木质素的高值化利用,而且对解决制备炭材料过度依赖化石资源和农林废弃物清洁高效利用等问题具有重要的科学意义。

## 1 试剂与仪器

### 1.1 材料

木质素,南京林业大学生产;碳酸钾,国药集团上海化学试剂有限公司生产;*N,N*-二甲基甲酰胺(DMF),国药集团上海化学试剂有限公司生产;氢氧化钠,国药集团上海化学试剂有限公司生产;乙醇,国药集团上海化学试剂有限公司生产;氢氧化钠,国药集团上海化学试剂有限公司生产;硝酸铁,国药集团上海化学试剂有限公司生产;3-溴丙酸甲酯,上海阿拉丁生化科技股份有限公司生产;合成气  $H_2/CO/Ar$ ,体积比为 64/32/4,常州京华工业气体有限公司生产。

### 1.2 仪器

合肥科晶 GSL-11100X 型管式炉;日本 JEM-2010 型透射电子显微镜(TEM);日本 Rigaku D/MAX-2550VB/PC 型 X 射线扫描衍射仪(XRD);美国康塔 Quadrasorb SI 型氮气吸脱附分析仪;法国 Labram-1B 型拉曼光谱谱仪(Raman);GC-9860 型气相色谱仪,上海凡伟仪器设备有限公司生产;高压固定微反应器,自制;傅里叶变换红外光谱, Nexus 470 型,美国 Nicolet 公司生产。

## 2 实验方法

### 2.1 羧基化木质素的制备

称取 1 g 木质素溶解在 60 mL *N,N*-二甲基甲酰胺溶液中,搅拌 30 min 后加入 3.6 g 碳酸钾,继续

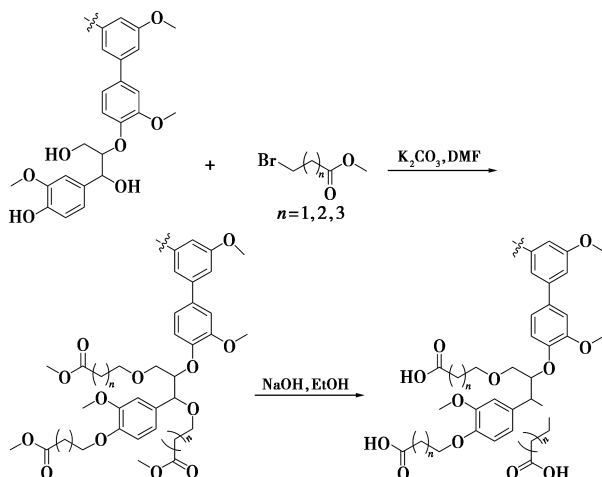


图 1 羧基化木质素制备工艺路线

搅拌 30 min 后缓慢滴加 3-溴丙酸甲酯 2.6 mL,常温下搅拌 12 h,接着将取代产物在氢氧化钠和乙醇混合溶液中进行回流水解反应 6 h,离心、洗涤、烘干后得到羧基化木质素,具体反应步骤如图 1 所示。

### 2.2 Fe@GC 核壳材料的制备

分别称取 0.3 g 硝酸铁和 0.5 g 羧基化木质素溶解在 40.0 g 去离子水中,搅拌 30 min 后倒置水热反应釜中;然后将水热釜放置 100℃ 烘箱中水热 12 h,离心、洗涤、干燥后得到铁-木质素配合物;最后将得到的铁-木质素配合物放入管式炉,在  $N_2$  气氛中从室温以  $2^\circ C/min$  升温至 600℃,焙烧 1.5 h,将得到的样品记为 Fe@GC-M。

以原木质素制备的 Fe@GC 为对照物,分别称取 0.3 g 硝酸铁和 0.5 g 原木质素溶解在 40.0 g 去离子水中,搅拌 30 min 后倒置水热反应釜,然后将水热釜放置 100℃ 烘箱中水热 12 h,离心、洗涤、干燥后得到铁-木质素配合物,最后将得到的铁-木质素配合物放入管式炉,在  $N_2$  气氛中从室温以  $2^\circ C/min$  升温至 600℃,焙烧 0.5 h,最后得到的样品记为 Fe@GC-Y。

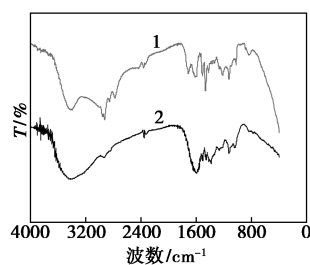
### 2.3 Fe@GC 核壳材料费托性能评价

催化剂的评价在自制组装的高压固定床微反应器中进行。分别称取 0.3 g Fe@GC-M 和 Fe@GC-Y 材料,与适当的石英砂混合后装填在反应器中,先采用 10%  $H_2/Ar$  在 450℃ 下原位还原 12 h,降至常温后切换为合成气。控制反应压力为 2 MPa,反应温度为 330℃,空速为  $6 L/(h \cdot g)$ ,气体产物分别通过气相色谱进行在线分析。

## 3 结果与分析

### 3.1 木质素的 FT-IR 和核壳材料的 $N_2$ 吸附表征

原木质素和羧基化木质素的 FT-IR 光谱如图 2 所示。



1—原木质素;2—羧基化木质素

图 2 木质素的 FT-IR 光谱图

由图 2 可以看出,与原木质素相比,改性木质素在  $2552 \sim 2754$ 、 $1713$ 、 $1450$   $cm^{-1}$  和  $1290$   $cm^{-1}$  处多

出4个吸收峰,分别对应为O—H键伸缩振动、C=O伸缩吸收、O—H键面外弯曲振动和C—O伸缩振动,由此说明改性木质素含有羧基官能团<sup>[13]</sup>。

核壳材料 Fe@GC-M 和 Fe@GC-Y 的 N<sub>2</sub> 吸附脱附等温线如图3所示。由图3可以看出,Fe@GC-M 和 Fe@GC-Y 吸附脱附曲线类型是 I 型,相对压力  $p/p_0 = 0.01 \sim 0.1$  间有陡峭的强吸收,说明 Fe@GC-M 和 Fe@GC-Y 同时具有微孔特征<sup>[14]</sup>,根据 BET 模型计算出 Fe@GC-M 和 Fe@GC-Y 的比表面积分别为 816 m<sup>2</sup>/g 和 523 m<sup>2</sup>/g。根据 DFT 法计算 Fe@GC-M 和 Fe@GC-Y 的孔径分布如图3的内插图所示。由图3的内插图可以看出,Fe@GC-M 孔径集中在 0.8、1.2 nm 处,呈现多级微孔结构的特征,而 Fe@GC-Y 的大部分孔径在 1.2 nm 左右。

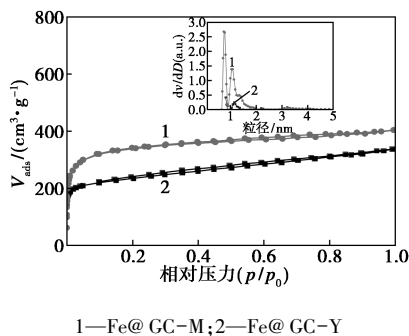


图3 核壳材料的 N<sub>2</sub> 吸附脱附等温线

### 3.2 Fe@GC-M 和 Fe@GC-Y 的 XRD 和 Raman 表征

Fe@GC-M 和 Fe@GC-Y 的 XRD 谱图如图4所示。

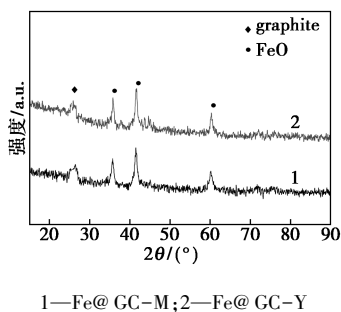


图4 Fe@GC-M 和 Fe@GC-Y 的 XRD 谱图

由图4可以看出,Fe@GC-M 和 Fe@GC-Y 材料都在相同的位置出现 FeO 特征峰(JCPDS 06-0615)。其特征峰分别出现在  $2\theta$  为 36.1°、41.9°、60.7° 的位置,归属于 (111)、(200) 和 (220) 3 个特征散射峰。另外,Fe@GC-M 在  $2\theta = 26.4^\circ$  有 1 个明显的衍射峰,归属于石墨化碳(JCPDS No. 41-

1487),且衍射峰强度高于 Fe@GC-Y 的石墨化碳的衍射峰<sup>[15]</sup>。为了进一步说明 Fe@GC-M 和 Fe@GC-Y 的石墨化程度,对样品进行了拉曼光谱表征,结果如图5所示。由图5可以看出,拉曼图谱上有 2 个散射强度峰 D 峰( $1360\text{ cm}^{-1}$ ) 和 G 峰( $1596\text{ cm}^{-1}$ ),前者对应于单晶石墨缺陷引起的拉曼光谱带,称做 D 峰,后者对应于碳原子  $sp^2$  杂化的面内伸缩振动,称作 G 峰<sup>[16-17]</sup>。通常 D 峰和 G 峰的比值是表征材料的石墨化程度的一个重要参数<sup>[18]</sup>, $I_D/I_G$  (2 个峰的面积比) 比值越小,表示碳材料的石墨化程度越高。从图5中可以看出,Fe@GC-M 和 Fe@GC-Y 的石墨化度分别为 1.06 和 1.52,说明 Fe@GC-M 比 Fe@GC-Y 的石墨化程度高,此数据与 XRD 分析结果一致。

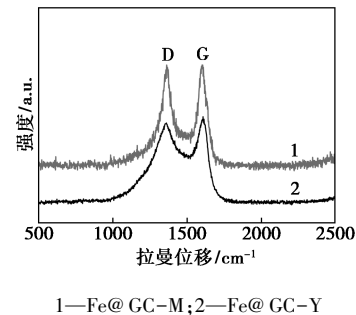


图5 Fe@GC-M 和 Fe@GC-Y Raman 光谱

### 3.3 Fe@GC-M 和 Fe@GC-Y 的 TEM 表征

Fe@GC-M 和 Fe@GC-Y 的透射电镜照片如图6所示。

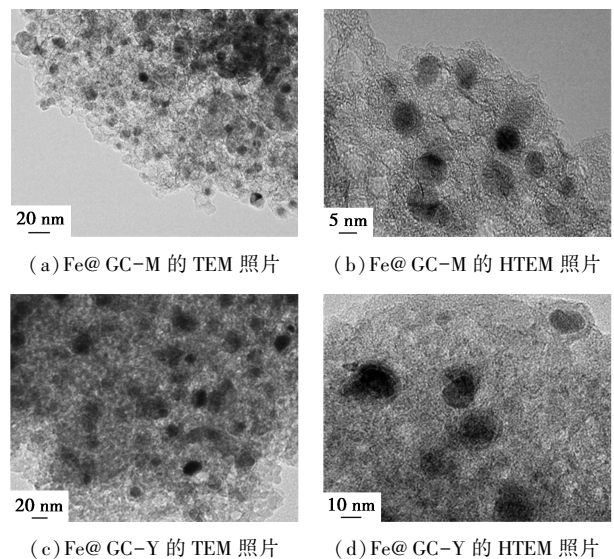


图6 Fe@GC-M 和 Fe@GC-Y 的 TEM 和 HTEM 照片

从图6中可以看出,Fe@GC-M 和 Fe@GC-Y 材料都具有完整的核壳结构,一层一层有序的石墨

化碳紧紧地包覆在黑色的铁颗粒周围,羧基化木质素制备 Fe@GC-M 材料呈高度分散状态,没有团聚现象,粒径大小集中在 5~7 nm 之间,且石墨的晶格更加清晰;原木质素制备的 Fe@GC-Y 材料粒径大小集中在 10~15 nm 之间,未见明显的石墨晶格。造成这种现象的原因是:(1)羧基化木质素羧基官能团和铁离子在水热阶段可以进行配位,可有效地束缚铁纳米颗粒团聚长大;(2)铁纳米颗粒的尺寸越小其活性越高,在炭化阶段能够进行良好的催化石墨化,因此,Fe@GC-M 材料具有较高的石墨化程度和较小的纳米颗粒。

### 3.4 Fe@GC-M 和 Fe@GC-Y 的费托性能评价

Fe@GC-Y 和 Fe@GC-M 催化剂的费托合性能评价结果如表 1 所示。

表 1 Fe@GC-Y 和 Fe@GC-M 催化剂的费托合性能评价

催化剂	CO		选择性/%			
	转化率/%	O/P	CH <sub>4</sub>	C <sub>2</sub> ~C <sub>4</sub> 烯烃	C <sub>2</sub> ~C <sub>4</sub> 烷烃	C <sub>5+</sub>
Fe@GC-Y	72.3	1.8	23.2	34.9	18.6	23.3
Fe@GC-M	83.5	3.5	18.6	53.5	15.1	12.8

注:O/P 表示 C<sub>2</sub>~C<sub>4</sub> 烯烃和烷烃的比值。

从表 1 可以看出,具有介孔结构的 Fe@GC-M 材料的一氧化碳转化率为 83.5%,相比 Fe@GC-Y 催化剂提高了 11.2%,且 C<sub>2</sub>~C<sub>4</sub> 烯烃的选择性提高了 18.6%,O/P 值高出 1.7,而副产物 C<sub>2</sub>~C<sub>4</sub> 烷烃和 C<sub>5+</sub> 也分别比 Fe@GC-Y 低 3.5% 和 10.5%。从以上分析结果可知,以羧基化木质素制备的 Fe@GC-M 材料具有优异的催化活性和 C<sub>2</sub>~C<sub>4</sub> 烯烃选择性。优越的催化性能和产物选择性主要归结于:(1)多级微孔结构可以为催化反应提供良好的吸附、解离、反应、脱附通道,抑制了二次加氢反应,从而提高了低碳烯烃选择性<sup>[19]</sup>;(2)较小的高度分散铁纳米颗粒可提供更多的活性位点,有益于提高催化活性;(3)石墨化程度高的碳包裹铁纳米颗粒结构促进了铁纳米颗粒与 CO 分子间电子传递,有利于提高催化活性<sup>[20]</sup>。

## 4 结论

(1)通过木质素表面官能团结构修饰设计合成具有配位功能的木质素配体,与金属离子配位后形成金属-木质素配合物,易于实现 TM@GC 材料形态结构的调控。

(2)多级孔结构、较高的石墨化程度和较小的铁纳米颗粒有利于提高费托合成的催化剂活性和低碳烯烃的选择性。

## 参考文献

- [1] Sun Z, Sun B, Qiao M, *et al.* A general chelate-assisted co-assembly to metallic nanoparticles-incorporated ordered mesoporous carbon catalysts for Fischer-Tropsch synthesis[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2012, 134(42): 17653-17660.
- [2] Wang D X, Ma W C, Han H J, *et al.* Enhanced treatment of Fischer-Tropsch (F-T) wastewater by novel anaerobic biofilm system with scrap zero valent iron (SZVI) assisted [J]. *Biochemical Engineering Journal*, 2017, 117: 66-76.
- [3] Qin H F, Zhou Y, Bai J R, *et al.* Lignin-derived thin-walled graphitic carbon-encapsulated iron nanoparticles: Growth, characterization, and applications [J]. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 2017, 5(2): 1917-1923.
- [4] Xie J X, Galvis H M T, Koeken A C J, *et al.* Size and promoter effects on stability of carbon-nanofiber-supported iron-based fischer-tropsch catalysts [J]. *ACS Catalysis*, 2016, 6(6): 4017-4024.
- [5] Deng J, Ren P J, Deng D H, *et al.* Enhanced electron penetration through an ultrathin graphene layer for highly efficient catalysis of the hydrogen evolution reaction [J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2015, 54(7): 2100-2104.
- [6] Erokhin A V, Lokteva E S, Yermakov A Y, *et al.* Phenylacetylene hydrogenation on Fe@C and Ni@C core-shell nanoparticles: About intrinsic activity of graphene-like carbon layer in H<sub>2</sub> activation [J]. *Carbon*, 2014, 74: 291-301.
- [7] Sheng Z M, Wang J N. Thin-walled carbon nanocages: Direct growth, characterization, and applications [J]. *Advanced Materials*, 2008, 20(5): 1071-1076.
- [8] Paraskevas L, Caps V, Tsang S C. Syntheses of carbon encapsulated magnetic FeNi nanoparticle via decompositions of methane and benzene [J]. *Carbon*, 2006, 44(4): 820-823.
- [9] Miao J Y, Hwang D W, Narasimulu K V, *et al.* Synthesis and properties of carbon nanospheres grown by CVD using Kaolin supported transition metal catalysts [J]. *Carbon*, 2004, 42(4): 813-822.
- [10] Tian H, Lin Z X, Xu F G, *et al.* Quantitative control of pore size of mesoporous carbon nanospheres through the self-assembly of diblock copolymer micelles in solution [J]. *Small*, 2016, 12(23): 3155-3163.
- [11] Jin J, Yu S J, Shi Z Q, *et al.* Lignin-based electrospun carbon nanofibrous webs as free-standing and binder-free electrodes for sodium ion batteries [J]. *Journal of Power Sources*, 2014, 272: 800-807.
- [12] Qu J Y, Han Q, Gao F, *et al.* Carbon foams produced from lignin-phenol-formaldehyde resin for oil/water separation [J]. *New Carbon Materials*, 2017, 32(1): 86-91.

(下转第 100 页)

含有羧基和氨基,因此具有两重化学性质,能和碱、酸形成化合物。在碱性溶液中,明胶分子中的羧基失去氢原子而成为阴离子,而在酸性溶液中,明胶分子中的氨基得到氢离子而成为阳离子<sup>[6]</sup>。有研究表明<sup>[7]</sup>,明胶在电解过程中能对阴极表面起平整作用是由于明胶在酸性溶液中水解的  $H_3+NCHRCOOH$  的带正电荷的粒子被吸附在阴极活性点表面,使电化学极化,从而使阴极获得致密的沉积物。笔者采用电沉积法在铜片上电镀锡金属,研究了明胶锡镀层形貌的影响、锡的成核机理和镀锡电极的析氢性能。

## 1 实验方法

### 1.1 基体的预处理

以  $5\text{ cm} \times 1\text{ cm}$  的铜片为基材,依次用 240<sup>#</sup>、600<sup>#</sup>、1200<sup>#</sup> 砂纸打磨并在酸溶液中浸泡,以除去铜片表面氧化层薄膜,再置于碱溶液中浸泡和丙酮中超声 10 min 以去除铜基体表面油脂,用去离子水洗净后,在烘箱中烘干。在铜片下部预留  $1\text{ cm}^2$  面积,上部预留空白部分面积,其余面积用环氧树脂封住。这种试样的主要优点是保证在长时间的恒电流极化过程中有一个恒定地  $1\text{ cm}^2$  的工作面积<sup>[8]</sup>。

### 1.2 锡电极的制备

将预处理好的铜片作阴极,石墨片作阳极,空白电镀液( $100\text{ g/L H}_2\text{SO}_4$ 、 $90\text{ g/L SnSO}_4$  混合溶液)和 2~4 g 明胶+空白电镀液分别作电液,在电解槽中电沉积金属锡。槽间距为 5 cm,电沉积温度为常温,电沉积时间为 1 h,电流密度为  $2\text{ mA/cm}^2$ 。待电镀完后,用清水洗净并用烘干机烘干,然后密封保存。

### 1.3 组织结构与电化学行为表征

镀层表面形貌与结构分别用 XRD、SEM 进行表征。电化学行为分别采用以下表征方法:线性扫描

伏安法:初始扫描电位为  $-2.2\text{ V}$ ,终止扫描电位为  $-0.7\text{ V}$ ,扫描速度为  $10\text{ mV/s}$ ;交流阻抗法:频率范围为  $0.1 \sim 10^5\text{ Hz}$ ,正弦波电位幅值为  $5\text{ mV}$ ;电势阶跃,时间范围为  $0 \sim 100\text{ s}$ 。

利用日本日立生产的 S-570 型扫描电子显微镜观察电极的表面形貌;利用日本理学生产的 D-max/3C 型 X 射线衍射仪分析镀层的成分结构;通过测定循环伏安曲线、交流阻抗曲线和线性极化曲线研究电极的电化学性能。测试仪器为荷兰 AUTOLAB 的 PGSTAT302 型电化学工作站,测试采用标准三电极体系,工作电极为待研究的镀锡电极(镀层面积  $1\text{ cm}^2$ ),参比电极为饱和甘汞电极(SCE),辅助电极为铂片电极。

## 2 结果与讨论

### 2.1 阴极极化曲线

不同电镀液中的酸性镀锡体系的阴极极化曲线如图 1 所示。查电极电势表可知,在酸性条件下电沉积锡的标准电极电势为  $-0.1375\text{ V}$ ,从图 1 中可以看出,电镀液不加添加剂时,析锡电位为  $2.4\text{ V}$  左右,明显高于电沉积锡的标准电极电势。这是因为锡的阴极析出需要在比锡的理论析出电位更负的情况下实现。添加明胶时锡的析出电位比无添加剂时的更负,即析锡过电位更大。这是由于:一是明胶在酸性溶液中水解的  $H_3+NCHRCOOH$  的带正电荷的粒子被吸附在阴极活性点表面,阻碍了锡晶体的继续成长速度,使析锡过电位增大;二是明胶在溶液中与锡离子络合形成正电性的胶体,锡在阴极析出时,先解络合,然后才在阴极上进行络合析出,延缓了  $\text{Sn}^{2+}$  的放电过程,使阴极极化作用增强,过电位增大<sup>[9]</sup>。由电结晶公式可知:  $W = K \exp(-b\eta^2)$ , 式中:  $\eta$  为阴极过电位,  $K$ 、 $b$  为常数,  $W$  为晶核形成几率。由

(上接第 98 页)

- [13] Jin C, Zhang X Y, Xin J N, *et al.* Clickable synthesis of 1,2,4-triazole modified lignin-based adsorbent for the selective removal of Cd(II)[J]. ACS Sustainable Chemistry & Engineering, 2017, 5(5): 4086-4093.
- [14] Qin H F, Kang S F, Wang Y G, *et al.* Lignin-based fabrication of Co@C core-shell nanoparticles as efficient catalyst for selective fischer-tropsch synthesis of  $C_{5+}$  compounds[J]. ACS Sustainable Chemistry & Engineering, 2016, 4(3): 1240-1247.
- [15] Qin H F, Kang S F, Huang Y K, *et al.* Lignin based synthesis of carbon nanocages assembled from graphitic layers with hierarchical pore structure[J]. Materials Letters, 2015, 159: 463-465.
- [16] Gong T C, Zhu Y, Zhang J, *et al.* Study on surface-enhanced Raman

scattering substrates structured with hybrid Ag nanoparticles and few-layer graphene[J]. Carbon, 2015, 87: 385-394.

- [17] Fu D L, Dai W W, Xu X C, *et al.* Probing the structure evolution of iron-based fischer-tropsch to produce olefins by operando raman spectroscopy[J]. Chemcatchem, 2015, 7(5): 752-756.
- [18] Agbenyega J. Graphene from worm-like graphite carbon[J]. Materials Today, 2009, 12(6): 10-10.
- [19] Qi P Y, Chen S S, Chen J, *et al.* Catalysis and reactivation of ordered mesoporous carbon-supported gold nanoparticles for the base-free oxidation of glucose to gluconic acid[J]. ACS Catalysis, 2015, 5(4): 2659-2670.
- [20] Fan Z L, Chen W, Pan X L, *et al.* Catalytic conversion of syngas into  $C_2$  oxygenates over Rh-based catalysts—Effect of carbon supports[J]. Catalysis Today, 2009, 147(2): 86-93. ■