

# MoVO<sub>x</sub> 复合金属氧化物的快速合成及其催化甘油氧化性能研究

刘东琦, 李双明\*, 唐 成, 李善奇, 张思琪, 于三三  
(沈阳化工大学化学工程学院, 辽宁 沈阳 110142)

**摘要:**采用亚临界水热法快速合成了 MoVO<sub>x</sub> 复合金属氧化物。考察了亚临界水热温度、 $n(\text{Mo}) : n(\text{V})$  对 MoVO<sub>x</sub> 复合金属氧化物晶相组成、形貌、比表面积、氧化还原能力的影响。研究表明,在亚临界水热体系下可制备以  $\text{V}_{0.95}\text{Mo}_{0.97}\text{O}_5$  为主要晶相的 MoVO<sub>x</sub> 样品;当制备温度为 240℃、 $n(\text{Mo}) : n(\text{V})$  为 1:0.8 时,  $\text{V}_{0.95}\text{Mo}_{0.97}\text{O}_5$  晶相质量分数可达到 99.10%,且形貌为片状和棒状堆积结构;而当制备温度为 280℃ 时,样品则呈现出明显的八面体结构。将所得 MoVO<sub>x</sub> 样品用于催化甘油氧化反应,考察了其催化性能,结果表明,片状和棒状结构的比表面积高于八面体结构,片状和棒状的高比表面积结构可以很好地将催化剂内的氧化还原中心暴露出来,因此催化性能较高。在制备温度为 200℃、 $n(\text{Mo}) : n(\text{V}) = 1:0.8$  条件下制备的 MoVO<sub>x</sub> 催化甘油氧化时,对丙烯醛和丙酮的选择性高达 81.10%。

**关键词:**亚临界水热法; MoVO<sub>x</sub> 复合金属氧化物; 甘油氧化; 构效关系

**中图分类号:** TQ230.4

**文献标志码:** A

**文章编号:** 0253-4320(2023)11-0184-06

**DOI:** 10.16606/j.cnki.issn0253-4320.2023.11.034

## Fast synthesis of MoVO<sub>x</sub> composite metal oxides and study on their catalytic performance for glycerol oxidation

LIU Dong-qi, LI Shuang-ming\*, TANG Cheng, LI Shan-qi, ZHANG Si-qi, YU San-san  
(College of Chemical Engineering, Shenyang University of Chemical Technology, Shenyang 110142, China)

**Abstract:** MoVO<sub>x</sub> composite metal oxides are rapidly synthesized through using subcritical hydrothermal method. The influences of subcritical hydrothermal temperature and  $n(\text{Mo}) : n(\text{V})$  on the crystal phase composition, morphology, specific surface area, and redox ability of MoVO<sub>x</sub> composite metal oxides are investigated. It is found from research that MoVO<sub>x</sub> samples with  $\text{V}_{0.95}\text{Mo}_{0.97}\text{O}_5$  as the main crystal phase can be prepared in a subcritical hydrothermal system. As the preparation temperature is 240℃ and  $n(\text{Mo}) : n(\text{V})$  is 1:0.8, the mass fraction of  $\text{V}_{0.95}\text{Mo}_{0.97}\text{O}_5$  crystal phase can reach 99.10% and the morphology presents sheet and rod like stacking structure. As the preparation temperature is 280℃, the sample exhibits a clear octahedral structure. The obtained MoVO<sub>x</sub> sample is applied to catalyze glycerol oxidation reaction to investigate its catalytic performance. It is indicated by the results that the specific surface area of the sheet and rod structures is higher than that of the octahedral structure. The high specific surface area structures of the sheet and rod structures can effectively expose the redox centers within the catalyst, resulting in higher catalytic performance. When MoVO<sub>x</sub> prepared at a preparation temperature of 200℃ and  $n(\text{Mo}) : n(\text{V}) = 1:0.8$  is used to catalyze glycerol oxidation, the total selectivity of acrolein and acetone is as high as 81.10%.

**Key words:** subcritical hydrothermal method; MoVO<sub>x</sub> composite metal oxide; glycerol oxidation; structure-activity relationship

随着化石燃料的日益短缺以及我国“双碳”战略的提出,可再生生物质资源的高效利用更加受到了人们的广泛关注<sup>[1]</sup>。生物柴油作为生物质燃料的代表性产品产量在逐年增加。甘油是生物柴油生产过程的主要副产物<sup>[2]</sup>,据统计,每生产 10 kg 生物柴油就会产生约 1 kg 的甘油<sup>[3]</sup>。作为典型的多羟

基化合物,甘油本身就是一种重要的基本化工原料<sup>[4-5]</sup>。但随着生物柴油生产规模的日益扩大,使甘油变得供大于求,大大降低了其市场价格。因此,将甘油转变成更高附加值的产品就显得尤为重要和迫切。

催化转化是甘油高值化利用领域最重要的方式

收稿日期:2023-01-07;修回日期:2023-09-21

基金项目:辽宁省“兴辽英才计划”科技创新领军人才项目(XLYC2002001);辽宁省自然科学基金面上项目(2021-MS-255);沈阳市中青年科技创新人才支持计划(RC210184)

作者简介:刘东琦(1998-),男,硕士生,研究方向为复合金属氧化物制备及催化性能,849117005@qq.com;李双明(1982-),男,博士,副教授,研究方向为超/近临界流体在功能催化材料合成中的应用及醇/烃选择性氧化脱氢,通讯联系人,lishuangming@syuct.edu.cn。

之一,通过该过程可生产乳酸、丙烯醛、丙烯酸、丙酮、烯丙醇等众多化工产品<sup>[6-13]</sup>。其中,高效催化剂的设计和制备是甘油催化转化过程中最关键的核心技术。目前,研究最多的是金属基催化剂,包括Pt、Au等贵金属单质和Cu、Ni等非贵金属单质以及各种过渡金属形成的单金属或复合金属氧化物等<sup>[14-18]</sup>。

对于甘油转化而言,金属氧化物催化剂因其表面的活性位点较多,表现出更高的反应稳定性,因此受到人们的广泛关注。钨氧化物、钼钒氧化物和铌氧化物等常被应用于催化甘油转化反应<sup>[19-23]</sup>。其中,以片状和棒状形貌为主的Mo-V复合金属氧化物具有适宜的酸性及表面电子特性,在烃/醇选择性氧化领域表现出优异的催化性能<sup>[24]</sup>。Mo-V复合金属氧化物中常含有VO<sub>2</sub>、MoV<sub>2</sub>O<sub>8</sub>、V<sub>0.95</sub>Mo<sub>0.97</sub>O<sub>5</sub>、MoO<sub>2</sub>等多种组分,为探究其中的关键活性晶相,科研人员开展了广泛研究。Mo-V复合金属氧化物的优异性能得益于其结构中合适的V—O键强度、V<sup>4+</sup>、V<sup>5+</sup>、Brønsted酸以及氧化还原位点<sup>[25-26]</sup>。目前,Mo-V复合金属氧化物常见的制备方法包括水热法<sup>[27-28]</sup>、溶胶-凝胶法<sup>[29]</sup>、共沉淀法<sup>[30]</sup>等,这些方法制备时间长,且均需通过后续高温煅烧处理才能获得具有一定晶相的目标产物。

亚临界水因其独特的理化特性而广泛应用于超细微粒材料的制备<sup>[31]</sup>。笔者采用亚临界水热法制备MoVO<sub>x</sub>催化剂,并通过改变n(Mo):n(V)和制备温度探究制备因素对MoVO<sub>x</sub>结构和性能的影响。利用该方法无需煅烧处理即可获得主晶相为V<sub>0.95</sub>Mo<sub>0.97</sub>O<sub>5</sub>的催化剂样品,具有制备时间短、工艺简单等优势。制备所得MoVO<sub>x</sub>样品在甘油气相氧化反应中表现出良好的催化性能,可将甘油高选择性地转化为丙烯醛和丙酮产品。

## 1 实验部分

### 1.1 催化剂的制备

称取一定量的偏钒酸铵(NH<sub>4</sub>VO<sub>3</sub>)和四水合钼酸铵[(NH<sub>4</sub>)<sub>6</sub>Mo<sub>7</sub>O<sub>24</sub>·4H<sub>2</sub>O]溶解于35 mL去离子水中,并在80℃下搅拌30 min,溶液由黄色悬浊液逐渐变为澄清透明橙黄色溶液。将得到的前驱液转移至高压反应釜(容积100 mL)中,然后将反应釜加热至所需温度,并在此条件下反应1 h。反应结束冷却后,将产物过滤、洗涤、干燥后得到MoVO<sub>x</sub>样品,具体制备条件及样品命名如表1所示。

表1 MoVO<sub>x</sub>样品的亚临界水热制备条件

样品	n(Mo):n(V)	制备温度/℃	反应时间/h
S1	1:0.4	200	1
S2	1:0.4	240	1
S3	1:0.4	280	1
S4	1:0.8	200	1
S5	1:0.8	240	1
S6	1:0.8	280	1

### 1.2 催化剂表征

利用X射线衍射仪(D/max-2200型,日本理学公司生产)表征(XRD)催化剂试样晶相结构,扫描角度2θ为5~80°,扫描速度为2°/min,管电压为40 kV,管电流为30 mA。利用日本公司生产的Hitachi-7800型场发射扫描电镜(SEM)对催化剂的形貌与结构进行分析,工作电压为10 kV。利用气体吸附分析仪(美国康塔Quantachrome Autosorb-IQ-C)对催化剂进行低温(-196℃)N<sub>2</sub>吸附脱附等温线分析,并计算合成样品的比表面积和孔径分布(BET)。利用Quantachrome Chembet系统(Quantachrome, USA)分析仪对催化剂样品进行H<sub>2</sub>-程序升温还原(TPR)分析,取0.1 g催化剂在H<sub>2</sub>/Ar中以10℃/min的加热速率从30℃还原至900℃。

### 1.3 催化性能测试

在自制常压管式固定床反应器上进行甘油催化性能评价,首先在管式反应器恒温区装填石英棉,准确称取0.5 g MoVO<sub>x</sub>样品(20~40目)与等质量石英砂混合均匀后,装填至石英棉上。甘油水溶液质量分数为10%,进料流速为0.05 mL/min,汽化后与氮气(流速为7.5 mL/min)混合,进入反应器通过催化剂床层反应。反应产物经冷却后收集液相产物,采用GC-7900型气相色谱仪(天美公司生产)分析丙酮、丙烯醛、乙酸,检测器为TCD,载气为高纯氢,以乙醇为内标物进行定量。利用高效液相色谱仪(Agilent 1260型,美国安捷伦公司生产)对甘油进行定量分析。甘油转化率以及产物选择性计算式如下:

$$\text{甘油转化率}(X) = (A_{\text{甘油消耗}}/A_{\text{甘油原料}}) \times 100\% \quad (1)$$

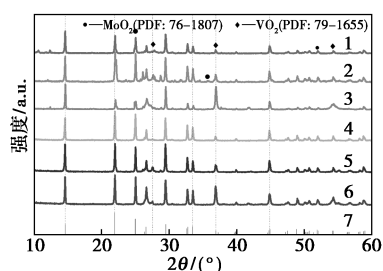
$$\text{产物选择性}(S) = (A_{\text{产物生成}}/A_{\text{甘油消耗}}) \times 100\% \quad (2)$$

式中:A为物质的量。

## 2 结果与讨论

### 2.1 XRD分析

MoVO<sub>x</sub>样品XRD图如图1所示,晶相质量分数如表2所示。



1—S1; 2—S2; 3—S3; 4—S4; 5—S5; 6—S6;  
7— $V_{0.95}Mo_{0.97}O_5$  (PDF: 77-0649)

图 1  $MoVO_x$  样品的 XRD 图

表 2  $MoVO_x$  样品晶相质量分数 %

元素/样品	$V_{0.95}Mo_{0.97}O_5$	$VO_2$	$MoO_2$
S1	86.60	9.89	3.51
S2	95.32	4.23	0.45
S3	70.25	22.04	7.71
S4	94.51	4.72	0.77
S5	99.07	0.51	0.42
S6	96.39	2.36	1.25

从图 1 中可以看出,制备所得样品中的主晶相为  $V_{0.95}Mo_{0.97}O_5$  (PDF: 77-0649,  $2\theta$  分别为 14.63、21.94、24.96、26.36、29.51、32.64、33.43、36.91、44.93°)。通过改变  $n(Mo):n(V)$  以及亚临界水体温度,在样品中检测到了  $VO_2$  (PDF 79-1655,  $2\theta$  分别为 27.68、37.13、42.27、55.36、57.17°) 和  $MoO_2$  (PDF 76-1807,  $2\theta$  分别为 26.08、36.83、37.06、37.41、53.20、53.27、53.66、54.06°)。由表 2 可知,在  $n(Mo):n(V)=1:0.8$  时,  $V_{0.95}Mo_{0.97}O_5$  的晶相质量分数最高,可以达到 95% 以上,其中在反应温度为 240℃ 时,  $V_{0.95}Mo_{0.97}O_5$  的晶相质量分数达到 99.10%。随着  $n(Mo):n(V)$  的增大,  $V_{0.95}Mo_{0.97}O_5$  的质量分数呈下降趋势。由图 1 和表 2 可知,随着  $V_{0.95}Mo_{0.97}O_5$  质量分数的增加,在  $2\theta$  为 21.94、24.96° 衍射峰明显增强。

整体来看,亚临界水热法  $n(Mo):n(V)$  和温度对于生成复合金属氧化物的含量具有决定性作用。在温度一定时,  $V_{0.95}Mo_{0.97}O_5$  质量分数随着 V 摩尔分数的增加呈增大趋势,在  $n(Mo):n(V)=1:0.8$  时,质量分数达到最大。在  $n(Mo):n(V)$  一定时,  $V_{0.95}Mo_{0.97}O_5$  在 240℃ 时质量分数最多。相对比 Liu 等<sup>[32]</sup>用亚临界水热法需要 400℃ 才可以得到几乎纯净的复合晶相,所用方法温度更低、更容易控制压力等变量。

## 2.2 SEM 分析

不同条件下制备  $MoVO_x$  样品的 SEM 图如图 2 所示,样品 S5 的表面元素质量分数分析结果如表 3 所示。

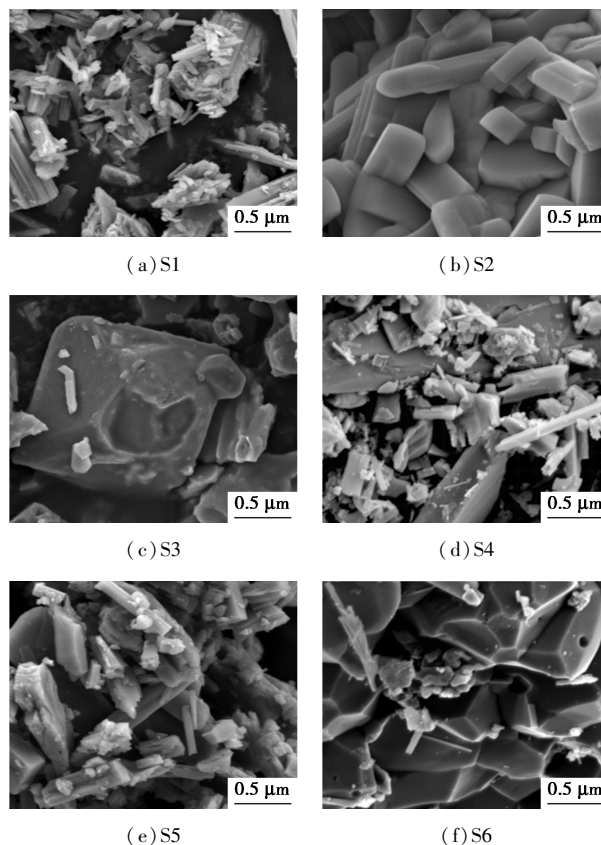


图 2 不同条件下制备  $MoVO_x$  样品的 SEM 图

表 3 S5 样品表面元素含量

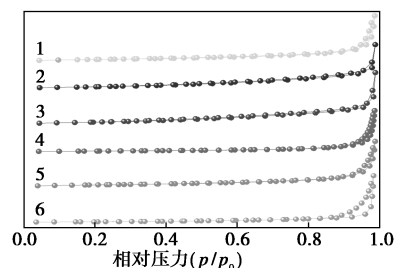
元素	O	V	Mo
质量分数/%	59.56	29.29	11.15

由图 2(a)、图 2(b)、图 2(d)、图 2(e) 可知,样品整体呈层状结构,长度 1~3  $\mu m$ 、宽度 0.2~0.5  $\mu m$ 、厚度 0.1~0.2  $\mu m$ ,并附带有棒状结构,棒状结构长度约 1~2  $\mu m$ ,表面光滑附着少量晶粒结构,由于  $MoVO_x$  是由多个纳米片层叠加在一起较为完整的棒状结构,附着在表面的晶粒是由于高压下纳米片层破碎所产生的,这一结果与文献[33]中  $MoVO_x$  的结构描述一致。且伴随着温度的升高,样品的分散性明显增强。从图 2(c)、图 2(f) 中可以看出,当温度升高为 280℃,样品晶相产生完全不同的形貌,形成了八面体结构,且均匀分布,而且可以看到表面覆盖着少量的棒状结构和晶粒结构,这是由于在高温高压下,原有的棒状结构发生改变。改变亚临界水温度会对晶相结构产生显著的影响。

随着V摩尔分数的增加,样品中表现出的纳米棒状晶体结构也随之增多。说明在制备阶段改变 $n(\text{Mo}):n(\text{V})$ 的会改变催化剂样品的结构。此外,从表3中可以看出,O、Mo和V元素的质量分数分别为59.56%、11.15%和29.29%,与主晶相 $\text{V}_{0.95}\text{Mo}_{0.97}\text{O}_5$ 相比,V元素质量分数明显增加,这是由于样品中少量的 $\text{VO}_2$ 存在于样品表面所导致的。

### 2.3 BET 测试分析

不同 $n(\text{Mo}):n(\text{V})$ 和不同温度制备 $\text{MoVO}_x$ 样品的 $\text{N}_2$ 吸附/脱附等温线如图3所示。



1—S1;2—S2;3—S3;4—S4;5—S5;6—S6

图3 不同 $n(\text{Mo}):n(\text{V})$ 和不同温度制备 $\text{MoVO}_x$ 样品的 $\text{N}_2$ 吸附/脱附等温线

从图3中可以看出,根据IUPAC吸附等温线的分类标准,不同条件下得到的 $\text{MoVO}_x$ 样品均具有Ⅲ型等温线。在 $p/p_0$ 为0.9~1.0的范围内有一个明显的滞回环,没有明显的饱和吸附平台,说明这些样品中存在由颗粒或层状堆积形成的狭缝状孔隙<sup>[34]</sup>。不同条件制备的样品的回滞环形状和相对压力范围也存在差异。由S6样品 $\text{N}_2$ 吸附/脱附等温线可以看出,当 $n(\text{Mo}):n(\text{V})$ 一定时,随着温度的升高,在280℃时回滞环的面积要大于其他样品,这是由于在280℃下样品显示出完全不同的形貌导致的,也说明了S6样品除了有微孔外,还有介孔结构<sup>[35]</sup>。

$\text{MoVO}_x$ 样品的比表面积、孔径和孔容的结果如表4所示。

表4 不同条件合成 $\text{MoVO}_x$ 的比表面积、孔容积和孔半径

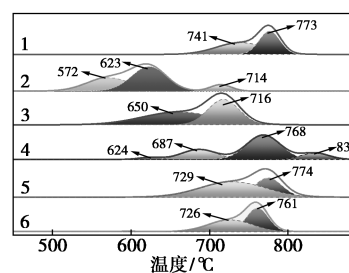
样品	比表面积/( $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ )	孔容积/( $\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ )	孔半径/nm
S1	10.84	0.10	18.79
S2	4.87	0.04	15.30
S3	5.43	0.04	16.07
S4	11.02	0.19	34.29
S5	13.21	0.11	17.35
S6	6.69	0.05	13.47

由表4中可以看出,当 $n(\text{Mo}):n(\text{V})=1:0.4$ 、

温度为200~280℃时,比表面积范围在4.87~10.84  $\text{m}^2/\text{g}$ ,孔容积范围在0.04~0.10  $\text{cm}^3/\text{g}$ ,孔半径范围在15.30~18.79 nm;当 $n(\text{Mo}):n(\text{V})=1:0.8$ 、温度为200~280℃时,比表面积范围在6.69~11.02  $\text{m}^2/\text{g}$ ,孔容积范围在0.05~0.19  $\text{cm}^3/\text{g}$ ,孔半径范围在13.47~34.29 nm。整体来看, $n(\text{Mo}):n(\text{V})=1:0.8$ 时样品比表面积明显大于 $n(\text{Mo}):n(\text{V})=1:0.4$ ,S4样品孔半径明显大于其他样品,这是该样品催化性能优于其他样品的原因之一。

### 2.4 H<sub>2</sub>-TPR 测试分析

催化性能受催化剂的氧化还原性影响极大,为探究不同制备条件对 $\text{MoVO}_x$ 样品还原性的影响,进行了 $\text{H}_2$ -TPR分析,结果如图4所示。在氢气还原过程中,还原峰温度的高低反映了内部晶格氧迁移速度的大小。从图4中可以看出,每个样品在560~840℃的范围都存在广泛的还原峰,与 $\text{Mo}^{6+}$ 和 $\text{V}^{5+}$ 的还原有关。位于620~740℃具有1个还原峰,根据文献<sup>[35]</sup>报道,与 $\text{V}^{5+} \rightarrow \text{V}^{3+}$ 有关;位于750~840℃的还原峰与 $\text{Mo}^{6+} \rightarrow \text{Mo}^{4+}$ 有关。随着制备温度升高,位于750~840℃的还原峰面积明显减少,这也是S4样品催化性能优于其他组的原因。S2样品在572℃处有明显的还原峰,也说明此样品低温还原能力最强。由此可见,改变催化剂制备的温度和 $n(\text{Mo}):n(\text{V})$ ,其 $\text{H}_2$ -TPR曲线发生了显著的变化。



1—S1;2—S2;3—S3;4—S4;5—S5;6—S6

图4 不同条件下合成 $\text{MoVO}_x$ 样品 $\text{H}_2$ -TPR谱图

### 2.5 催化性能测试

不同条件制备的 $\text{MoVO}_x$ 对甘油脱水氧化的催化结果如表5所示。由表5可知, $n(\text{Mo}):n(\text{V})=1:0.8$ 条件制备的样品对丙烯醛和丙酮的总选择性明显大于 $n(\text{Mo}):n(\text{V})=1:0.4$ 条件制备的样品。在制备温度为200℃、甘油催化反应温度为320℃时,丙烯醛和丙酮的选择性达到最高为81.1%,对应甘油的转化率为60%,这是由于S5样品有分布均匀的片状和棒状结构,并且有较大的孔径。甘油的转化率随着温度的升高而增加,但随之会产生过

渡氧化产物,在反应温度为 320℃ 以上,对乙酸的选择性明显增强。在反应温度为 340℃ 时,甘油的转化率达到 65% 以上。S2、S3 样品对丙烯醛和丙酮的选择性较低,这是由于其较低的比表面积。

表 5 MoVO<sub>x</sub> 在不同温度下催化甘油氧化的催化性能

%					
温度	样品	丙烯醛 选择性	丙酮 选择性	乙酸 选择性	甘油 转化率
300℃	S1	31.15	37.21	31.64	45.10
	S2	39.26	26.71	34.03	48.85
	S3	38.45	16.12	45.43	45.26
	S4	54.58	27.52	17.90	46.14
	S5	38.25	32.16	29.59	50.12
	S6	40.41	31.22	28.37	47.25
320℃	S1	42.12	9.76	48.12	46.25
	S2	35.29	20.58	44.13	56.98
	S3	36.27	15.92	47.81	50.78
	S4	58.85	22.25	18.90	60.00
	S5	48.62	30.81	20.57	57.08
	S6	48.54	29.52	21.94	58.39
340℃	S1	33.37	11.95	54.68	53.18
	S2	42.09	3.52	54.39	57.73
	S3	31.49	13.57	54.94	55.26
	S4	42.89	20.17	36.94	68.32
	S5	43.77	22.87	33.36	59.93
	S6	41.45	20.61	37.94	60.20

### 3 结论

采用亚临界水热法快速合成了 MoVO<sub>x</sub> 复合金属氧化物催化剂,并探究其对甘油氧化脱水反应性能。与传统水热制备方法相比,亚临界水热法制备时间短,且不需要煅烧处理即可获得高纯度的 V<sub>0.95</sub>Mo<sub>0.97</sub>O<sub>5</sub> 复合晶相。此外,通过改变亚临界水温度和原料中 n(Mo):n(V) 能够对样品 V<sub>0.95</sub>Mo<sub>0.97</sub>O<sub>5</sub> 含量、形貌、比表面积以及性能产生显著影响。在亚临界水体系温度为 240℃、n(Mo):n(V) 为 1:0.8 时,合成的 V<sub>0.95</sub>Mo<sub>0.97</sub>O<sub>5</sub> 晶相质量分数高达 99.10%。制备的 MoVO<sub>x</sub> 样品呈堆积层状、棒状结构,随着亚临界水温度的升高,在 280℃ 会出现均匀分布的八面体结构。在催化性能方面,制备温度为 200℃、n(Mo):n(V)=1:0.8 时,制得的样品在反应温度为 320℃ 下对丙烯醛和丙酮的选择性达到

81.10%,甘油的转化率为 60%。整体来看,亚临界水热法在快速合成 MoVO<sub>x</sub> 复合金属氧化物及其催化甘油氧化脱水反应中具有很大的发展前景。

### 参考文献

- [1] Li D, Zhao X, Zhou Q, *et al.* Vicinal hydroxyl group-inspired selective oxidation of glycerol to glyceric acid on hydroxyapatite supported Pd catalyst [J]. *Green Energy & Environment*, 2022, 7 (4): 691-703.
- [2] Yellapu S K, Bharti, Kaur R, *et al.* Recent developments of downstream processing for microbial lipids and conversion to biodiesel [J]. *Bioresour Technol*, 2018, 256: 515-528.
- [3] Zhang J, Li X, Xu M, *et al.* Glycerol aerobic oxidation to glyceric acid over Pt/hydroxalcite catalysts at room temperature [J]. *Science Bulletin*, 2019, 64(23): 1764-1772.
- [4] Leoneti A B, Aragao-Leoneti V, DE oliveira, *et al.* Glycerol as a by-product of biodiesel production in Brazil: Alternatives for the use of unrefined glycerol [J]. *Renewable Energy*, 2012, 45: 138-145.
- [5] Leung D Y C, WU X, Leung M K H. A review on biodiesel production using catalyzed transesterification [J]. *Applied Energy*, 2010, 87(4): 1083-1095.
- [6] Feng J, Fu H, Wang J, *et al.* Hydrogenolysis of glycerol to glycols over ruthenium catalysts: Effect of support and catalyst reduction temperature [J]. *Catalysis Communications*, 2008, 9(6): 1458-1464.
- [7] Avasthi K S, Reddy R N, Patel S. Challenges in the production of hydrogen from glycerol—A biodiesel byproduct via steam reforming process [J]. *Procedia Engineering*, 2013, 51: 423-429.
- [8] Liyan W, Yan L, Chunling L, *et al.* An efficient catalytic system for the synthesis of glycerol carbonate by oxidative carbonylation of glycerol *Science China ( Chemistry )* [J]. 2013, 56(10): 1455-1462.
- [9] Li S, Deng W, Li Y, *et al.* Catalytic conversion of cellulose-based biomass and glycerol to lactic acid [J]. *Journal of Energy Chemistry*, 2019, 32(5): 138-151.
- [10] Pan M, Wang J, Fu W, *et al.* Active sites of Pt/CNTs nanocatalysts for aerobic base-free oxidation of glycerol [J]. *Green Energy & Environment*, 2020, 5(1): 76-82.
- [11] Araujo M, Correia G A, Carvalho W A, *et al.* Transformation of biomass derivatives in aqueous medium: Oxidation of ethanol from sugarcane and acetol from biodiesel glycerol catalyzed by Fe<sup>3+</sup> H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> [J]. *Molecular Catalysis*, 2021, 500(6): 111307.
- [12] Zhao H, Jiang Y, Liu H, *et al.* Direct synthesis of allyl alcohol from glycerol over CoFe alloy [J]. *Applied Catalysis B: Environment*, 2020, 277: 119187.
- [13] Liu S, Yu Z, Wang Y, *et al.* Catalytic dehydration of glycerol to acrolein over unsupported MoP [J]. *Catalysis Today*, 2021.
- [14] Daskalali V M, Kondarides D I. Efficient production of hydrogen by photo-induced reforming of glycerol at ambient conditions [J]. *Catalysis Today*, 2009, 144(1-2): 75-80.
- [15] Ruppert A M, Weinberg K, Palkovits R. Hydrogenolysis goes bio: From carbohydrates and sugar alcohols to platform chemicals [J]. *Angew Chem Int Ed Engl*, 2012, 51(11): 2564-2601.

- [16] Pandya R, Mane R, Rode C V. Cascade dehydrative amination of glycerol to oxazoline catalysis [J]. *Science & Technology*, 2018, 8 (11): 2954–2965.
- [17] Sun D, Yamada Y, Sato S, *et al.* Glycerol hydrogenolysis into useful C<sub>3</sub> chemicals [J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2016, 193: 75–92.
- [18] Gole V L, Gogate P R. Intensification of glycerolysis reaction of higher free fatty acid containing sustainable feedstock using microwave irradiation [J]. *Fuel Processing Technology*, 2014, 118: 110–116.
- [19] Hidalgo-Carrillo J, Estevez S, Toledano O R C, Lopez-Tenllado F J, *et al.* Fourth generation synthesis of solketal by glycerol acetalization with acetone: A solar-light photocatalytic approach [J]. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, 2021, 125: 297–303.
- [20] Possato L G, Cassinelli W H, Garetto T, *et al.* One-step glycerol oxidation to acrylic acid on multifunctional zeolite catalysts [J]. *Applied Catalysis A: General*, 2015, 492: 243–251.
- [21] Arda, Ulgen, And, *et al.* Conversion of glycerol to acrolein in the presence of WO<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub> catalysts [J]. *Applied Catalysis A General*, 2011, (4): 5–10.
- [22] Wang F, Dubois J L, Ueda W J J O C. Catalytic dehydration of glycerol over vanadium phosphate oxides in the presence of molecular oxygen [J]. *General of Catalysis*, 2009, (2): 268.
- [23] Song-Hai C, Hao-Peng W, Yu L, *et al.* Sustainable production of acrolein: Investigation of solid acid base catalysts for gas-phase dehydration of glycerol [J]. *Green Chemistry*, 2007, 371: 243–251.
- [24] Wang X, Li M, Wang F, *et al.* Effect of Bi promoter on the performances of selective oxidation of isobutane to methacrolein over MoVO/AlPO<sub>4</sub> catalysts [J]. *Journal of Natural Gas Chemistry*, 2012, 21 (2): 165–169.
- [25] Foo G S, Wei D, Sholl D S, *et al.* Role of Lewis and Brønsted acid sites in the dehydration of glycerol over niobia [J]. *ACS Catalysis*, 2014, 4 (9): 3180–3192.
- [26] Lin M M. Complex metal-oxide catalysts for selective oxidation of propane and derivatives [J]. *Applied Catalysis A: General*, 2003, 250 (2): 305–318.
- [27] Ishikawa S, Kobayash D, Konya T, *et al.* Redox treatment of orthorhombic Mo<sub>20</sub>V<sub>11</sub>O<sub>112</sub> and relationships between crystal structure, microporosity and catalytic performance for selective oxidation of ethane [J]. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2015, 119 (13): 7195–7206.
- [28] Rasteiro L F, Vieira L H, Possato L G, *et al.* Hydrothermal synthesis of Mo-V mixed oxides possessing several crystalline phases and their performance in the catalytic oxydehydration of glycerol to acrylic acid [J]. *Catalysis Today*, 2017, (1): 10–18.
- [29] Nadji L, Masso A, Delgado D, *et al.* Gas phase dehydration of glycerol to acrolein over WO<sub>3</sub>-based catalysts prepared by non-hydrolytic sol-gel synthesis [J]. *RSC Advances*, 2018, 157: 81–99.
- [30] Perez-Barrado E, Salagre P, Marsal L F, *et al.* Ultrasound-assisted reconstruction and delamination studies on CaAl layered double hydroxides [J]. *Applied Clay Science*, 2015, 118: 116–123.
- [31] Salvador F, Martin-Sanchez N, Sanchez-Hernandez R, *et al.* Regeneration of carbonaceous adsorbents. Part I: Thermal Regeneration [J]. *Microporous & Mesoporous Materials*, 2015, 202: 259–276.
- [32] 刘永威, 李双明, 卢自轩, 等. 亚临界水快速合成 MoVO<sub>x</sub> 复合金属氧化物及其催化苯甲醇气相氧化性能研究 [J]. *沈阳化工大学学报*, 2021, 35 (4): 294–303.
- [33] Tang W, Liu Y, Ding S, *et al.* Solvothermal synthesis of microcuboid MoV<sub>2</sub>O<sub>8</sub> for vapor-phase ammoxidation of p-chlorotoluene [J]. *Research on Chemical Intermediates*, 2022, 48 (10): 4105–4118.
- [34] Zhang L, Wang R, Song L, *et al.* Aerobic oxidative dehydrogenation of ethyl lactate over reduced MoVNbO<sub>x</sub> catalysts [J]. *Catalysis Letters*, 2019, 149 (3): 236–251.
- [35] Wang C, Li Y, Qiu P, *et al.* Controllable synthesis of highly crystallized mesoporous TiO<sub>2</sub>/WO<sub>3</sub> heterojunctions for acetone gas sensing [J]. *Chinese Chemical Letters*, 2020, 31 (5): 5. ■
- (上接第 183 页)
- [17] Zhu G, Wen H, Ma M, *et al.* A self-supported hierarchical Co-MOF as a supercapacitor electrode with ultrahigh areal capacitance and excellent rate performance [J]. *Chem Commun (Camb)*, 2018, 54: 10499–10502.
- [18] Zhang S, Pan N. Supercapacitors performance evaluation [J]. *Advanced Energy Materials*, 2015, (5): 1401401–1401419.
- [19] Adnadjevi B, Vukievi J, Filipovi-Rojka Z, *et al.* The influence of NaX zeolite particle size on crystallinity measured by the XRD method [J]. *Zeolites*, 1990, 10 (7): 699–702.
- [20] Liu H, Chen P, Yuan X, *et al.* Pivotal roles of artificial oxygen vacancies in enhancing photocatalytic activity and selectivity on Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/CO<sub>3</sub> nanosheets [J]. *Chinese Journal of Catalysis*, 2019, 40 (5): 620–630.
- [21] Sun H, Yang G, Chen J, *et al.* Facile synthesis of BiSI and Bi<sub>13</sub>S<sub>18</sub>I<sub>2</sub> as stable electrode materials for supercapacitor applications [J]. *Journal of Materials Chemistry C*, 2020, 8: 13253–13262.
- [22] Wen J, Sun S, Zhang B, *et al.* Facile synthesis of a Bi<sub>2</sub>MoO<sub>6</sub>/TiO<sub>2</sub> nanotube arrays composite by the solvothermal method and its application for high-performance supercapacitor [J]. *RSC Advances*, 2019, 9 (9): 4693–4699.
- [23] Chen J, Nakate U T, Que T N. Electrodeposited Bi(OH)<sub>3</sub>@Mo(OH)<sub>4</sub> nanostructured electrode for high-performance supercapacitor application [J]. *Ceramics International*, 2022, 48 (15): 22417–22425.
- [24] 新疆大学. 碳酸氧铋纳米材料的固相化学合成及光催化性能 [D]. 乌鲁木齐: 新疆大学, 2017.
- [25] Han X, Li X, Zhang Y, *et al.* Bridging evolution of the solvation sheath to rigid-soft coupling and low-resistance solid electrolyte interface for fast-charging and ultrastable Bi anode [J]. *Advanced Functional Materials*, 2022, (22): 32.
- [26] Ye J, Li Z, Dai Z, *et al.* Facile synthesis of hierarchical CuO nanoflower for Supercapacitor Electrodes [J]. *Journal of Electronic Materials*, 2016, 45: 4237–4245.
- [27] Yichen F, Zhuang Y, Yuhung F, *et al.* High-mass-loading CoNi-layered double hydroxide directly grown on brush-like Cu nanowires/carbon cloth as high-areal-capacitance supercapacitor electrode [J]. *Battery & Supercaps*, 2023, 6: e202300068. ■