

# TiO<sub>2</sub> 氧空位含量对 AuPd/TiO<sub>2</sub> 催化 氧化苯甲醇反应性能的影响

李冬晨<sup>1,2</sup>, 郭晓宇<sup>1,2</sup>, 王哲<sup>3</sup>, 史荣会<sup>4</sup>, 赵炜<sup>1,2</sup>, 李晓良<sup>1,2\*</sup>

(1. 太原理工大学 省部共建煤基能源清洁高效利用国家重点实验室, 山西 太原 030024; 2. 太原理工大学 化学工程与技术学院, 山西 太原 030024; 3. 太原工业学院 化学与化工系, 山西 太原 030008; 4. 福建理工大学 生态环境与城市建设学院, 福建 福州 350118)

**摘要:** 以钛酸四丁酯为原料, 采用水热法合成 3 种 TiO<sub>2</sub> 载体 (TiO<sub>2</sub>-G、TiO<sub>2</sub>-E 和 TiO<sub>2</sub>-H), 利用溶胶-固载法将活性组分 Au、Pd 负载在 TiO<sub>2</sub> 载体上制备了 3 种 AuPd/TiO<sub>2</sub>, 采用 XRD、XPS、N<sub>2</sub> 吸/脱附等温线、EPR、ICP-AES、TEM 和 HRTEM 对其进行了表征。考察了 TiO<sub>2</sub> 不同氧空位含量对 AuPd/TiO<sub>2</sub> 无溶剂催化氧化苯甲醇反应性能的影响。结果表明, AuPd/TiO<sub>2</sub>-G 具有最高的氧空位含量 (0.198)、最小的 AuPd 纳米颗粒平均粒径 (1.83 nm), 其在 120 °C 下催化氧化苯甲醇的反应中表现出最优的催化性能, 转化频率为 70554 h<sup>-1</sup>, 明显优于 AuPd/TiO<sub>2</sub>-H (39512 h<sup>-1</sup>) 和 AuPd/TiO<sub>2</sub>-E (14814 h<sup>-1</sup>); AuPd/TiO<sub>2</sub>-G 具有最低反应表观活化能 (55.77 kJ/mol), 明显低于 AuPd/TiO<sub>2</sub>-H (72.78 kJ/mol) 和 AuPd/TiO<sub>2</sub>-E (82.83 kJ/mol)。较高的载体氧空位含量有利于在催化剂表面形成较小尺寸的 AuPd 纳米颗粒和较高含量的表面 Pd<sup>0</sup> 物种, 是 AuPd/TiO<sub>2</sub>-G 在苯甲醇氧化反应中取得优异催化活性的关键。

**关键词:** 苯甲醇; 催化氧化; TiO<sub>2</sub>; AuPd 纳米颗粒; 无溶剂; 氧空位; 催化技术

**中图分类号:** TQ426; TQ244.1 **文献标识码:** A **文章编号:** 1003-5214 (2024) 12-2674-08

## Effect of TiO<sub>2</sub> oxygen vacancy content on catalytic performance of AuPd/TiO<sub>2</sub> for benzyl alcohol oxidation

LI Dongchen<sup>1,2</sup>, GUO Xiaoyu<sup>1,2</sup>, WANG Zhe<sup>3</sup>, SHI Ronghui<sup>4</sup>, ZHAO Wei<sup>1,2</sup>, LI Xiaoliang<sup>1,2\*</sup>

(1. State Key Laboratory of Clean and Efficient Utilization of Coal-Based Energy, Taiyuan University of Technology, Taiyuan 030024, Shanxi, China; 2. College of Chemical Engineering and Technology, Taiyuan University of Technology, Taiyuan 030024, Shanxi, China; 3. Department of Chemistry and Chemical Engineering, Taiyuan Institute of Technology, Taiyuan 030008, Shanxi, China; 4. College of Ecological Environment and Urban Construction, Fujian University of Technology, Fuzhou 350118, Fujian, China)

**Abstract:** Three different AuPd/TiO<sub>2</sub> catalysts were prepared *via* sol-immobilization method by loading active components Au and Pd onto the TiO<sub>2</sub> supports (TiO<sub>2</sub>-G, TiO<sub>2</sub>-E and TiO<sub>2</sub>-H), which were synthesized by using tetrabutyl titanate as raw material through hydrothermal method, and characterized by XRD, XPS, N<sub>2</sub> adsorption-desorption isotherm, EPR, ICP-AES, TEM and HRTEM. The effect of different oxygen vacancy content in TiO<sub>2</sub> on the catalytic performance of AuPd/TiO<sub>2</sub> for solvent-free oxidation of benzyl alcohol was analyzed. The results showed that AuPd/TiO<sub>2</sub>-G, with the highest oxygen vacancy content (0.198) and the smallest sized AuPd nanoparticles (1.83 nm), exhibited a transformation frequency of 70554 h<sup>-1</sup>, significantly better than AuPd/TiO<sub>2</sub>-H (39512 h<sup>-1</sup>) and AuPd/TiO<sub>2</sub>-E (14814 h<sup>-1</sup>), and the lowest apparent activation energy (55.77 kJ/mol), obviously lower than AuPd/TiO<sub>2</sub>-H (72.78 kJ/mol) and AuPd/TiO<sub>2</sub>-E (82.83 kJ/mol), indicating the best benzyl alcohol catalytic oxidation performance at 120 °C.

收稿日期: 2023-12-01; 定用日期: 2024-03-18; DOI: 10.13550/j.jxhg.20231061

基金项目: 山西省基础研究计划 (自由探索类) 自然科学研究面上项目 (20210302123093); 福建省自然科学基金项目 (2023J01931)

作者简介: 李冬晨 (1999—), 男, 硕士生, E-mail: lidongchen1021@link.tyut.edu.cn. 联系人: 李晓良 (1983—), 男, 副教授, E-mail: lixiaoliang@tyut.edu.cn.

A higher content of oxygen vacancy in the support was conducive to the formation of smaller-sized AuPd nanoparticles and a higher content of surface Pd<sup>0</sup> species on the catalyst surface, which was the key in achieving the excellent catalytic activity of AuPd/TiO<sub>2</sub>-G in the benzyl alcohol catalytic oxidation reaction.

**Key words:** benzyl alcohol; catalytic oxidation; TiO<sub>2</sub>; AuPd nanoparticles; solvent-free; oxygen vacancy; catalysis technology

苯甲醛是制备染料、香料和药物等高附加值化学品的重要中间体<sup>[1]</sup>。目前, 苯甲醛的合成工艺主要有氯化苄水解法、甲苯氧化法和苯甲醇氧化法等, 其中, 氯化苄水解法因产品含氯无法在医药和香料等产品中应用, 而甲苯氧化法因目标产物选择性较低, 不利于苯甲醛的大规模生产。以分子氧为氧化剂的苯甲醇无溶剂液相催化氧化技术具有反应条件温和、环境友好、苯甲醛选择性高及产品无氯等优势, 符合现代绿色化工的发展要求<sup>[2-4]</sup>。

TiO<sub>2</sub> 具有锐钛矿、金红石和板钛矿 3 种晶型结构。ŽERJAV 等<sup>[5]</sup>将不同晶型的 TiO<sub>2</sub> 用于降解双酚 A (BPA), 结果显示, 锐钛矿型 TiO<sub>2</sub> 具有最优的催化活性, 其 BPA 转化率可达 70%, 优于金红石型 (55%) 和板钛矿型 (47%)。TiO<sub>2</sub> 具有良好的化学稳定性, 并且具有较宽带隙, 其不同的表面能级状态能为催化反应提供电子和空穴 (h<sup>+</sup>), 因此, TiO<sub>2</sub> 在光催化氧化、NO<sub>x</sub> 选择性催化还原和光电转化等方面得到了广泛的研究<sup>[6]</sup>。ZHANG 等<sup>[7]</sup>利用水热法制备的 PtIr/TiO<sub>2</sub> 在 H<sub>2</sub> 选择性催化还原 NO<sub>x</sub> 的反应中显示出优异的催化活性。崔维怡等<sup>[8]</sup>将 Pt/TiO<sub>2</sub> 用于甲醛催化氧化反应, 发现载体氧空位有利于活化氧物种。刘敬华等<sup>[9]</sup>通过研究 Pt/TiO<sub>2</sub> 催化 CO 氧化反应发现, 载体中的氧空位可以协助 O<sub>2</sub> 解离为活性氧物种, 从而提高反应活性。YANG 等<sup>[10]</sup>制备了 Au/TiO<sub>2</sub> 并用于苯甲醇无溶剂催化氧化反应, 在 100 °C 和 1 MPa O<sub>2</sub> 压力下反应 8 h, 苯甲醛选择性可达 65%, 但苯甲醇转化率仅为 15%。YI 等<sup>[11]</sup>利用溶胶-固载法制备了 3% (以载体质量为基准) Pd/CeO<sub>2</sub> 并用于苯甲醇氧化反应, 在 90 °C 下苯甲醇反应 5 h 后转化率可达 60.7%, 但是该催化剂易发生失活, 这是因为, 在反应过程中催化剂上的活性物种 Pd 容易发生吸附饱和, 导致 Pd 的反应活性位点减少。HONG 等<sup>[12]</sup>制备了 AuPd/TiO<sub>2</sub>, 发现苯甲醇催化氧化反应在 90 °C 下进行 6 h 时, 苯甲醇转化率可达 55.08%, 但其转化频率 (TOF) 仅为 589 h<sup>-1</sup>。本课题组利用水热法制备了不同形貌的 MnO<sub>2</sub><sup>[13]</sup>, 并用溶胶-固载法负载了 AuPd 合金, 发现 Au、Pd 之间的协同效应能够促使更多的 Pd<sup>2+</sup> 转化为 Pd<sup>0</sup> 物种, 并且 MnO<sub>2</sub> 载体表面丰富的氧空位可以活化氧分子, 从而提高催化性能。为了改变负载型单金属 Pd 催

剂的结构性能, 通过制备 Au、Pd 双金属催化剂, 调变单金属 Pd 物种的物理化学性质, 促进双金属形成合金, 进而改变活性物种 Pd 的物理结构和电子性质, 从而提高催化剂的整体性能。在苯甲醇氧化体系中, 以 TiO<sub>2</sub> 为载体的催化剂有着相对较高的催化活性, 但 TiO<sub>2</sub> 载体中不同氧空位含量对催化反应活性的影响鲜见报道。

本文拟采用水热法制备 3 种不同氧空位含量的 TiO<sub>2</sub>, 通过溶胶-固载法将 AuPd 纳米颗粒负载到 TiO<sub>2</sub> 载体上制备了 AuPd/TiO<sub>2</sub> 催化剂, 将其用于苯甲醇无溶剂催化氧化反应, 并评价其催化性能。利用 XRD、XPS、N<sub>2</sub> 吸/脱附等温线、EPR、TEM、HRTEM 和 ICP-AES 分析方法对催化剂进行表征分析, 结合反应性能及反应动力学实验结果, 阐释具有不同氧空位含量的 AuPd/TiO<sub>2</sub> 催化剂结构和苯甲醇催化氧化性能之间的构效关系。以期为 TiO<sub>2</sub> 载体中不同氧空位含量对催化反应活性的影响研究提供参考。

## 1 实验部分

### 1.1 试剂与仪器

氯金酸 (HAuCl<sub>3</sub>·3H<sub>2</sub>O)、聚乙烯醇 (PVA)、硼氢化钠 (NaBH<sub>4</sub>)、苯甲醇、浓 HCl (质量分数 36%)、浓 HNO<sub>3</sub> (质量分数 68%), AR, 阿拉丁试剂 (上海) 有限公司; 氯化钯 (PdCl<sub>2</sub>, 质量分数 99%), AR, 国药集团化学试剂有限公司; 无水乙醇 (质量分数 ≥ 99.7%)、浓 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (质量分数 98%)、钛酸四丁酯 (C<sub>16</sub>H<sub>36</sub>O<sub>4</sub>Ti, 质量分数 ≥ 99%)、甘油 (C<sub>3</sub>H<sub>8</sub>O<sub>3</sub>, 质量分数 99%), AR, 上海麦克林生化科技股份有限公司; 实验用水为去离子水, 自制。

AXIS Supra 型 X 射线光电子能谱仪 (XPS), 英国 Kratos 公司; Ultima IV 型 X 射线衍射仪 (XRD), 日本 Rigaku 公司; Autosorb-iQ 型全自动比表面和孔径分布分析仪, 美国 Quantachrome Instruments 公司; JEM-2010 型透射电子显微镜 (TEM & HRTEM), 日本 JEOL; EMXplus 电子顺磁共振波谱仪, 德国 Bruker 公司; 735-ES 型电感耦合等离子体发射光谱仪 (ICP-AES), 美国 Agilent 公司; GC9790 型气相色谱仪 (GC), 浙江福立分析仪器有限公司; RCT DS 025 型恒温油浴锅, 德国 Leica 公司; SevenExcellence S400-Basic 型多参数测试仪 (pH 计), 梅特勒托利

多科技(中国)有限公司。

## 1.2 催化剂制备

### 1.2.1 TiO<sub>2</sub> 载体制备

参考文献[14]方法制备不同氧空位含量的 TiO<sub>2</sub> 载体。

TiO<sub>2</sub>-G 的制备: 首先, 将 40 mL 甘油加入到 110 mL 无水乙醇中, 搅拌至透明均匀; 接着, 向其中加入 4.0 g 钛酸四丁酯, 继续搅拌 30 min; 随后, 将溶液转移至 200 mL 水热釜中, 于 180 °C 热处理 24 h; 最后, 将所得混合物经过滤、无水乙醇洗涤和 60 °C 干燥 12 h 后于 470 °C 焙烧 1 h, 得到白色固体粉末约 0.8 g, 记为 TiO<sub>2</sub>-G。

TiO<sub>2</sub>-E 的制备: 首先, 将 2.0 g 钛酸四丁酯加入到 60 mL 无水乙醇中, 搅拌 30 min; 随后, 将溶液转移至 100 mL 水热釜中, 于 180 °C 水热处理 24 h; 最后, 将所得产物经过滤、无水乙醇洗涤和 60 °C 干燥 12 h 后于 400 °C 热处理 3 h, 得到白色固体粉末约 0.3 g, 记为 TiO<sub>2</sub>-E。

TiO<sub>2</sub>-H 的制备: 将制备的 TiO<sub>2</sub>-E 置于 H<sub>2</sub> 气氛下, 于 400 °C 还原 4 h, 得到白色固体粉末约 0.3 g, 记为 TiO<sub>2</sub>-H。

### 1.2.2 AuPd/TiO<sub>2</sub> 制备

在所制备的 TiO<sub>2</sub> 载体上同时负载质量分数均为 1% (以催化剂质量为基准) 的 Au 和 Pd<sup>[15]</sup>。首先, 向 400 mL 去离子水中分别加入配制好的质量浓度为 2.35 g/L (以单质 Au 质量为基准) 的氯金酸水溶液 2.12 mL 和质量浓度为 7.40 g/L (以单质 Pd 质量为基准) 的 PdCl<sub>2</sub> 水溶液 0.68 mL, 室温下搅拌 15 min; 接着, 向混合溶液中加入新鲜配制的 PVA 水溶液 (控制 PVA 与 Au+Pd 的质量比为 1.2 : 1) 继续搅拌 15 min, 再向混合溶液中加入新鲜配制的 NaBH<sub>4</sub> 水溶液 (控制 NaBH<sub>4</sub> 与 Au+Pd 的物质的量比为 5 : 1), 继续搅拌 30 min; 然后, 向混合溶液中加入 0.49 g TiO<sub>2</sub> 载体, 用 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 调节混合溶液的 pH 至 1~2, 继续搅拌 1 h; 最后, 将所得产物经去离子水洗涤和 110 °C 干燥 16 h, 得到催化剂 AuPd/TiO<sub>2</sub> 约 0.47 g。使用 TiO<sub>2</sub>-G、TiO<sub>2</sub>-E 和 TiO<sub>2</sub>-H 3 种载体制备的催化剂分别记为 AuPd/TiO<sub>2</sub>-G、AuPd/TiO<sub>2</sub>-E 和 AuPd/TiO<sub>2</sub>-H。

## 1.3 结构表征

XRD 测试: 通过 XRD 对催化剂的晶体结构进行分析, 扫描范围  $2\theta=10^\circ\sim 80^\circ$ , 扫描速率 5 (°)/min, Cu 靶为阳极靶。XPS 测试: 以 Al K<sub>α</sub> 靶为激发源, 元素的结合能用 C 1s (284.6 eV) 进行校正。N<sub>2</sub> 吸/脱附等温线测试: 通过 BET 法计算催化剂的比表面积、孔径和孔容参数。电子顺磁共振 (EPR) 测试: 在 77 K、9.84 GHz 下进行, 调制幅度为 4.00 G, 磁场调制为 100 kHz。ICP-AES 测试: 将样品溶解于王水 (浓 HNO<sub>3</sub>

和浓 HCl 体积比 1 : 3) 中静置 24 h 得到金属离子溶液, 经过滤后所得的溶液稀释到金属离子质量浓度为 1 g/L 后, 进行元素含量测定。TEM 和 HRTEM 测试: 通过 TEM 和 HRTEM 观察催化剂的微观形貌, 测得颗粒尺寸及晶格条纹间距, 管电压为 200 kV。

## 1.4 催化活性评价实验

首先, 将 15 mL 苯甲醇 (0.144 mol) 和 30 mg 催化剂加入到 50 mL 玻璃反应釜中; 接着, 将反应釜用 O<sub>2</sub> 置换 5 次后密封, 利用 O<sub>2</sub> 加压至 0.3 MPa, 将反应温度设定为 120 °C, 搅拌速率设置为 1000 r/min, 在反应过程中始终保持反应釜和氧气瓶连接以补充消耗的 O<sub>2</sub>; 最后, 将反应产物离心处理并取反应液以对二甲苯为内标物, 通过 GC 进行定量分析。

根据公式 (1) 和 (2) 计算苯甲醇转化率 ( $X, \%$ ) 和反应 TOF ( $\text{h}^{-1}$ )。

$$X/\% = (n_0 - n_1)/n_0 \times 100 \quad (1)$$

$$\text{TOF} = n_0 \cdot X / [(n_{\text{Au}} + n_{\text{Pd}}) \cdot t] \quad (2)$$

式中:  $n_0$  为苯甲醇初始的物质的量, mol;  $n_1$  为苯甲醇反应后剩余的物质的量, mol;  $t$  为反应时间, h;  $n_{\text{Au}}$  为催化剂中 Au 的物质的量, mol;  $n_{\text{Pd}}$  为催化剂中 Pd 的物质的量, mol。

## 1.5 催化剂循环稳定性测试

将反应液收集到离心管中, 经离心处理 (10000 r/min) 5 min 后回收固体催化剂, 将所得固体在 110 °C 下干燥 16 h 后用于下一次苯甲醇催化氧化实验 (反应时间均为 2 h), 考察其循环稳定性。

## 2 结果与讨论

### 2.1 表征结果

#### 2.1.1 XRD 分析

图 1 为 TiO<sub>2</sub> 载体的 XRD 谱图。

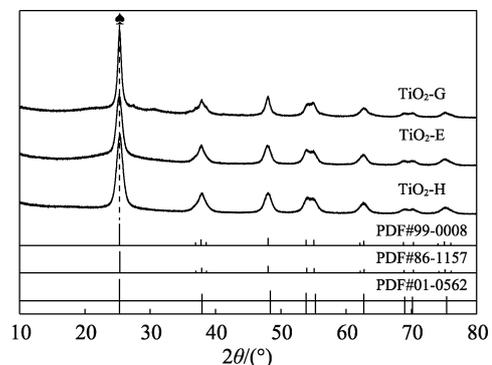


图 1 TiO<sub>2</sub> 载体的 XRD 谱图

Fig. 1 XRD patterns of TiO<sub>2</sub> support

可以看出, 在  $2\theta=25.3^\circ, 37.8^\circ, 48.0^\circ, 53.8^\circ, 55.1^\circ, 62.1^\circ, 68.8^\circ, 70.2^\circ$  和  $75.1^\circ$  处的衍射峰, 分别对应 TiO<sub>2</sub> 的 (101)、(103)、(200)、(105)、(211)、

(213)、(116)、(220)和(215)晶面, TiO<sub>2</sub>-G、TiO<sub>2</sub>-E和 TiO<sub>2</sub>-H 的衍射峰分别与标准卡片(PDF#99-0008、PDF#86-1157 和 PDF#01-0562)相一致,表明成功制备了 TiO<sub>2</sub>-G、TiO<sub>2</sub>-E 和 TiO<sub>2</sub>-H 3 种不同锐钛矿型 TiO<sub>2</sub> 载体。图中标记位置对应 3 种 TiO<sub>2</sub> 的(101)晶面, 该晶面的峰强度顺序为 TiO<sub>2</sub>-G>TiO<sub>2</sub>-H>TiO<sub>2</sub>-E, 其暴露数量可能影响到载体表面氧的稳定性, 进而影响氧空位的含量<sup>[16]</sup>。

图 2 为 AuPd/TiO<sub>2</sub> 的 XRD 谱图, 均未检测到 Au 或 Pd 的衍射峰, 可能是因为所制备的催化剂上的 Au、Pd 颗粒处于高度分散状态, 或者是 Au、Pd 的颗粒尺寸较小, 低于 XRD 的检测下限。

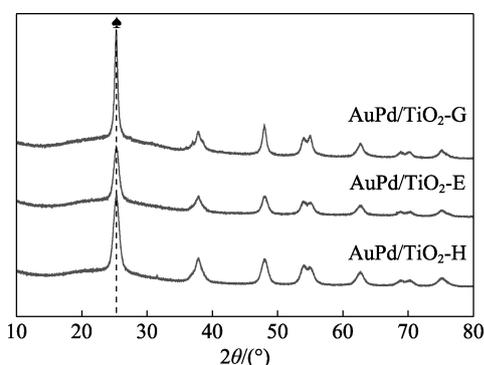


图 2 AuPd/TiO<sub>2</sub> 催化剂的 XRD 谱图  
Fig. 2 XRD patterns of AuPd/TiO<sub>2</sub> catalysts

### 2.1.2 XPS 分析

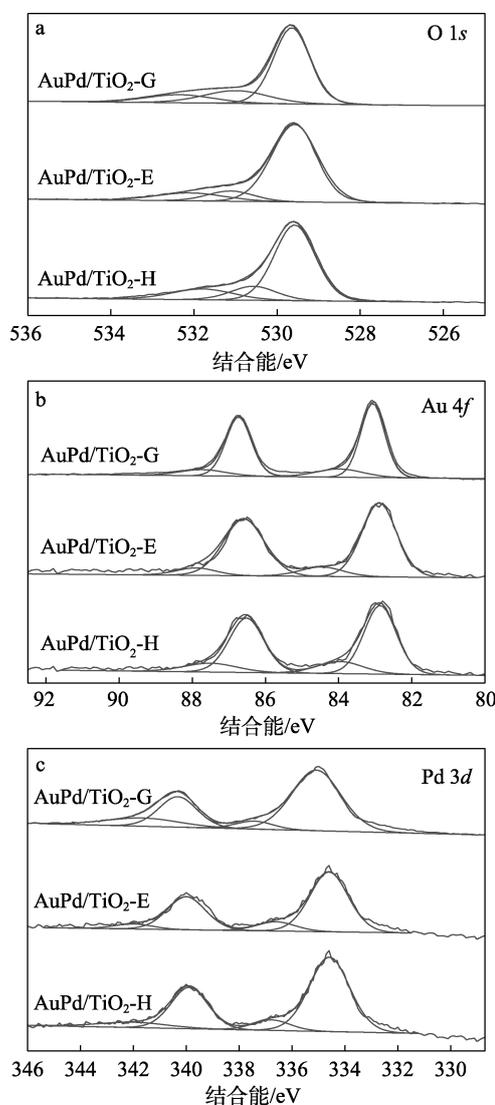
图 3 为 AuPd/TiO<sub>2</sub> 的 O 1s、Au 4f、Pd 3d 的高分辨 XPS 谱图。

从图 3a AuPd/TiO<sub>2</sub> 中 O 1s 的 XPS 谱图可以看出, O 1s 谱图可分解为 3 个峰, 在 AuPd/TiO<sub>2</sub>-G、AuPd/TiO<sub>2</sub>-E 和 AuPd/TiO<sub>2</sub>-H 的分峰拟合中, 结合能 529.6 eV 的特征峰对应于 O<sup>2-</sup> (晶格氧物种); 结合能 531.0、531.1 和 530.6 eV 的特征峰对应 O<sup>-</sup> (氧空位); 结合能 532.4、532.0 和 531.8 eV 的特征峰对应—OH (吸附的分子水)<sup>[17-20]</sup>。其中, AuPd/TiO<sub>2</sub>-G 催化剂中氧空位含量 [O<sup>-</sup>峰面积/(O<sup>2-</sup>峰面积+O<sup>-</sup>峰面积+—OH 峰面积)] 最大, 为 0.198, 高于 AuPd/TiO<sub>2</sub>-H (0.145) 和 AuPd/TiO<sub>2</sub>-E (0.103), 表明成功制备了具有 3 种不同氧空位含量的 AuPd/TiO<sub>2</sub>。

从图 3b AuPd/TiO<sub>2</sub> 中 Au 4f 的 XPS 谱图可以看出, AuPd/TiO<sub>2</sub> 表面存在 Au<sup>0</sup> (0 价) 和 Au<sup>δ+</sup> (+1 价) 物种。其中, 结合能 83.0 和 87.0 eV 附近出现两个明显的峰, 分别对应 Au<sup>0</sup> 的 Au 4f<sub>7/2</sub>、Au 4f<sub>5/2</sub> 轨道; 结合能在 84.6 和 87.5 eV 附近出现的峰分别对应 Au<sup>δ+</sup> 的 Au 4f<sub>7/2</sub>、Au 4f<sub>5/2</sub> 轨道。AuPd/TiO<sub>2</sub>-G、AuPd/TiO<sub>2</sub>-E 和 AuPd/TiO<sub>2</sub>-H 中 Au<sup>0</sup> 在 Au 4f<sub>7/2</sub> 的结合能分别为 83.0、82.9 和 83.1 eV。Au<sup>0</sup> 4f<sub>7/2</sub> 轨道的标准结合能为 84.0 eV, 上述 Au<sup>0</sup> 的结合能相比于其

标准结合能略微减小, 这是因为, Au 得到电子, 导致 Au 电子云密度略微增加, 结合能减小<sup>[21]</sup>。AuPd/TiO<sub>2</sub>-G、AuPd/TiO<sub>2</sub>-E 和 AuPd/TiO<sub>2</sub>-H 中 Au<sup>0</sup> 在 Au 4f<sub>5/2</sub> 的结合能分别为 86.7、86.6 和 86.8 eV。AuPd/TiO<sub>2</sub>-G、AuPd/TiO<sub>2</sub>-E 和 AuPd/TiO<sub>2</sub>-H 中 Au<sup>δ+</sup> 在 Au 4f<sub>7/2</sub> 的结合能分别为 84.0、84.5 和 84.5 eV, 在 Au 4f<sub>5/2</sub> 的结合能分别为 87.7、87.9 和 87.6 eV。

从图 3c AuPd/TiO<sub>2</sub> 中 Pd 3d 的 XPS 谱图可以看出, AuPd/TiO<sub>2</sub> 中均检测到了 Pd<sup>0</sup> 和 Pd<sup>2+</sup> 物种, 结合能分别为 (335.5±0.3) 和 (337.5±0.3) eV<sup>[22-24]</sup>。AuPd/TiO<sub>2</sub>-G、AuPd/TiO<sub>2</sub>-E 和 AuPd/TiO<sub>2</sub>-H 催化剂上 Pd<sup>0</sup> 3d<sub>5/2</sub> 轨道的结合能分别为 335.0、334.6 和 334.8 eV, Pd<sup>0</sup> 3d<sub>3/2</sub> 轨道的结合能分别为 340.3、340.0 和 340.1 eV。



a—O 1s 高分辨 XPS 谱图; b—Au 4f 高分辨 XPS 谱图; c—Pd 3d 高分辨 XPS 谱图

图 3 AuPd/TiO<sub>2</sub> 催化剂的 XPS 谱图  
Fig. 3 XPS spectra of AuPd/TiO<sub>2</sub> catalysts

通过拟合计算 Pd<sup>0</sup> 峰面积/(Pd<sup>2+</sup>峰面积+Pd<sup>0</sup>峰面

积), 得到了 AuPd/TiO<sub>2</sub> 催化剂中的 Pd<sup>0</sup> 含量。AuPd/TiO<sub>2</sub> 中 Pd<sup>0</sup> 含量高低顺序为: AuPd/TiO<sub>2</sub>-G (90.9%) > AuPd/TiO<sub>2</sub>-H (88.5%) > AuPd/TiO<sub>2</sub>-E (86.6%), 即 AuPd/TiO<sub>2</sub>-G 中 Pd<sup>0</sup> 含量最高。Pd<sup>0</sup> 是苯甲醇催化氧化的活性组分, 其含量越高, 催化剂的催化活性越好, 这与 YUAN 等<sup>[25]</sup> 的研究报道结果一致。此外, 根据先前的研究报道<sup>[26-27]</sup>, 在 Pt/CeO<sub>2</sub> 催化剂中, CeO<sub>2</sub> 中氧空位会降低晶格氧的结合能, 从而削弱 Pt—O 键的强度, 有利于氧化态金属还原为零价金属。因此, 可以推断更高的氧空位含量也可促进催化剂表面更多的 Pd<sup>2+</sup> 物种转化为 Pd<sup>0</sup> 物种, 从而提高 AuPd/TiO<sub>2</sub> 的催化活性。

2.1.3 EPR 分析

图 4 为 AuPd/TiO<sub>2</sub> 的 EPR 谱图。可以看出, Au-Pd/TiO<sub>2</sub>-G、Au-Pd/TiO<sub>2</sub>-E 和 Au-Pd/TiO<sub>2</sub>-H 的 EPR 谱图在 g=2.002 处均表现出强烈的信号, 表明 AuPd/TiO<sub>2</sub> 中存在氧缺陷<sup>[28-29]</sup>。这是由于 Au-Pd/TiO<sub>2</sub> 表面存在氧空位, 其信号强度能够直接反映出 3 种催化剂之间氧空位含量的关系, 所得结果与 XPS 表征结果一致。Au-Pd/TiO<sub>2</sub> 存在氧空位, 能够吸附分子氧活化形成 O<sup>2-</sup>, 从而促进苯甲醇催化氧化反应。

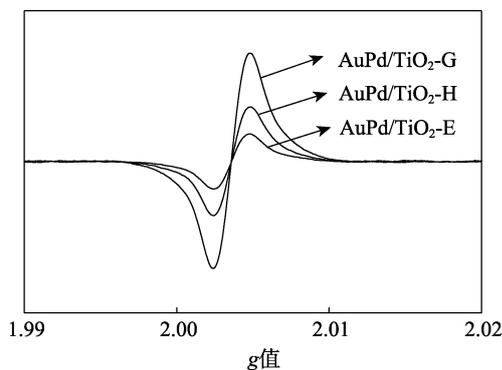


图 4 AuPd/TiO<sub>2</sub> 的 EPR 谱图  
Fig. 4 EPR spectra of AuPd/TiO<sub>2</sub>

2.1.4 N<sub>2</sub> 吸/脱附等温线分析

图 5 为 AuPd/TiO<sub>2</sub> 的 N<sub>2</sub> 吸/脱附等温曲线。

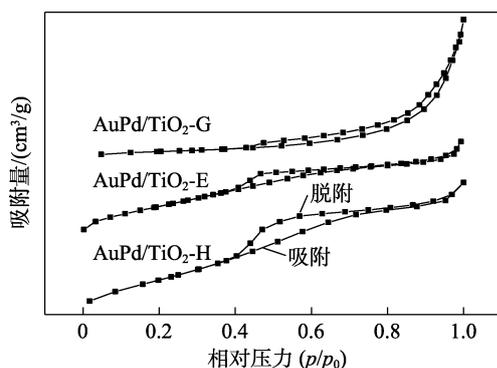
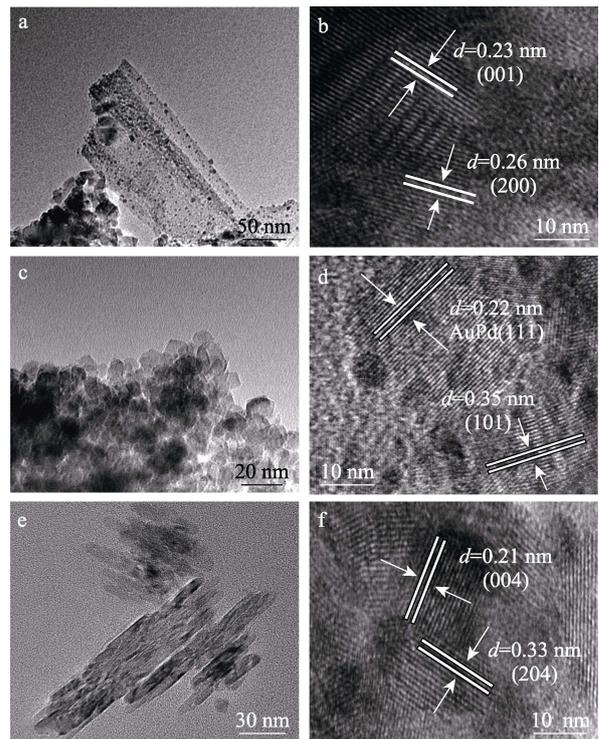


图 5 AuPd/TiO<sub>2</sub> 的 N<sub>2</sub> 吸/脱附等温曲线  
Fig. 5 N<sub>2</sub> adsorption and desorption isotherms of AuPd/TiO<sub>2</sub>

可以看出, AuPd/TiO<sub>2</sub>-G、AuPd/TiO<sub>2</sub>-E 和 AuPd/TiO<sub>2</sub>-H 在 0.4 < p/p<sub>0</sub> < 1.0 范围内存在明显的滞后环, 说明所制备的 AuPd/TiO<sub>2</sub> 均为介孔结构。经计算, AuPd/TiO<sub>2</sub>-H 的比表面积为 106 m<sup>2</sup>/g, 明显高于 AuPd/TiO<sub>2</sub>-E (84 m<sup>2</sup>/g) 和 AuPd/TiO<sub>2</sub>-G (43 m<sup>2</sup>/g)。AuPd/TiO<sub>2</sub>-H、AuPd/TiO<sub>2</sub>-G 和 AuPd/TiO<sub>2</sub>-E 的孔体积分别为 0.120、0.008 和 0.230 cm<sup>3</sup>/g。

2.1.5 TEM 和 HRTEM 分析

图 6 为 AuPd/TiO<sub>2</sub> 的 TEM 和 HRTEM 图。

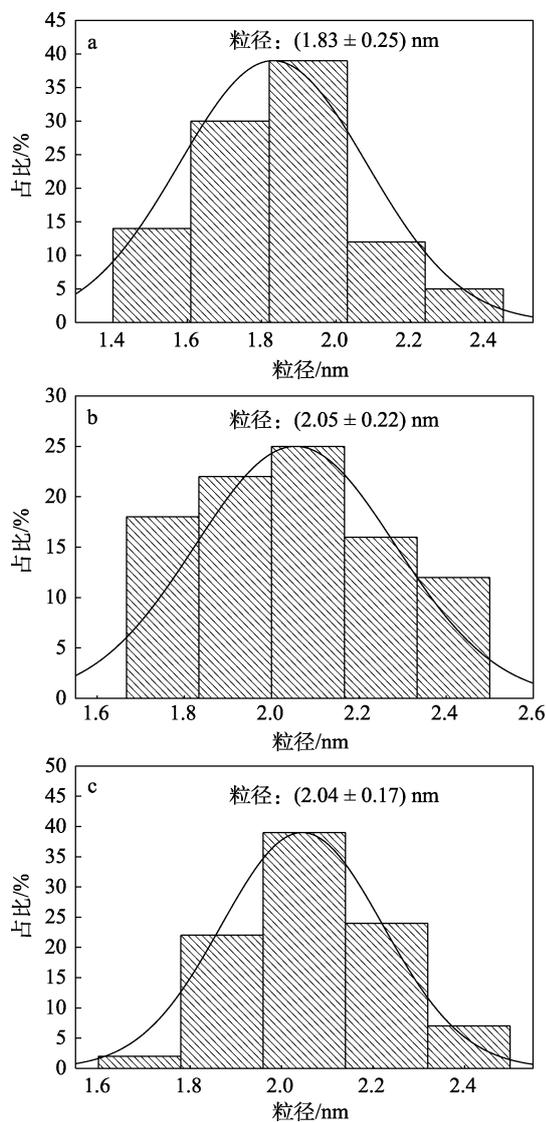


a, b—AuPd/TiO<sub>2</sub>-G; c, d—AuPd/TiO<sub>2</sub>-E; e, f—AuPd/TiO<sub>2</sub>-H  
图 6 AuPd/TiO<sub>2</sub> 的 TEM (a, c, e) 和 HRTEM (b, d, f) 图  
Fig. 6 TEM (a, c, e) and HRTEM (b, d, f) images of AuPd/TiO<sub>2</sub>

从图 6 可以看出, AuPd/TiO<sub>2</sub>-G、AuPd/TiO<sub>2</sub>-E 和 AuPd/TiO<sub>2</sub>-H 分别呈现片状/棒状的复合结构、块状和棒状。AuPd/TiO<sub>2</sub>-G 片状/棒状的长度 110~300 nm、宽度 30~80 nm (图 6a), 其表面存在 0.23 和 0.26 nm 的晶格条纹, 分别归属于 TiO<sub>2</sub>-G 的(001)和(200)晶面 (图 6b); AuPd/TiO<sub>2</sub>-E 块状的长度 9~10 nm、宽度为 7~8 nm (图 6c), 其表面存在 0.35 nm 的晶格条纹, 与 TiO<sub>2</sub>-E 的(101)晶面对应, 晶格条纹间距为 0.22 nm, 对应 AuPd 物质的(111)晶面 (图 6d); AuPd/TiO<sub>2</sub>-H 棒状的长度 130~160 nm、直径 5~7 nm (图 6e), 其表面存在 0.21 和 0.33 nm 的晶格条纹 (图 6f), 分别对应于 TiO<sub>2</sub>-H 的(004)和(204)晶面。比较来看, AuPd/TiO<sub>2</sub>-G 上暴露了较多的(001)

晶面,从而有利于氧空位的形成,这与 O 1s 的 XPS 分析结果一致<sup>[30]</sup>。

图 7 为 AuPd/TiO<sub>2</sub> 上 AuPd 粒径分布图。可以看出, AuPd/TiO<sub>2</sub>-G 上 AuPd 平均粒径为 1.83 nm, 而 AuPd/TiO<sub>2</sub>-E 和 AuPd/TiO<sub>2</sub>-H 上 AuPd 平均粒径分别为 2.05 和 2.04 nm, 说明在 AuPd/TiO<sub>2</sub>-G 表面活性金属 AuPd 具有更高的分散度<sup>[31]</sup>。AuPd/TiO<sub>2</sub> 上 AuPd 粒径的差异可能是由载体表面不同的氧空位含量引起的<sup>[32]</sup>。MARKOV 等<sup>[33]</sup>研究发现,活性金属的粒径越小,分散程度越高,催化剂的催化活性越好。



a—AuPd/TiO<sub>2</sub>-G; b—AuPd/TiO<sub>2</sub>-E; c—AuPd/TiO<sub>2</sub>-H

图 7 AuPd/TiO<sub>2</sub> 上 AuPd 粒径分布图

Fig. 7 Size distribution of AuPd particles on AuPd/TiO<sub>2</sub>

### 2.1.6 ICP-AES 分析

表 1 为催化剂中 Au 和 Pd 元素的理论质量分数和利用 ICP-AES 测定的实际质量分数。

表 1 AuPd/TiO<sub>2</sub> 中 Au 和 Pd 的质量分数  
Table 1 Au and Pd mass fraction in AuPd/TiO<sub>2</sub>

样品	质量分数/%				n(Au)/n(Pd)
	Au		Pd		
	理论值	测试值	理论值	测试值	
AuPd/TiO <sub>2</sub> -G	1.00	0.98	1.00	0.97	0.54
AuPd/TiO <sub>2</sub> -E	1.00	0.97	1.00	0.95	0.55
AuPd/TiO <sub>2</sub> -H	1.00	0.99	1.00	0.96	0.55

可以看出, 97%~99% 的 Au 和 95%~97% 的 Pd 成功负载到载体 TiO<sub>2</sub> 上, 实际质量分数略低于理论质量分数, 这是由于在催化剂制备过程的过滤和洗涤步骤中 Au 和 Pd 部分流失。同时可以看出, 载体不同表面氧空位含量并未对 AuPd 负载量造成影响。

## 2.2 催化活性评价及反应动力学分析

### 2.2.1 催化活性评价

图 8 为 AuPd/TiO<sub>2</sub> 无溶剂催化氧化苯甲醇的反应结果。可以看出, 随着反应时间的增加, 苯甲醇的转化率都在增加 (图 8a), 苯甲醛选择性比较平稳 (图 8b)。以 AuPd/TiO<sub>2</sub>-G 为催化剂, 在反应 6 h 时, 苯甲醇转化率和苯甲醛选择性分别为 95.5% 和 83.1%。在相同的反应条件下, 以 AuPd/TiO<sub>2</sub>-E 和 AuPd/TiO<sub>2</sub>-H 为催化剂, 苯甲醇转化率分别为 41.6% 和 81.6%, 苯甲醛选择性分别为 89.9% 和 87.7%。

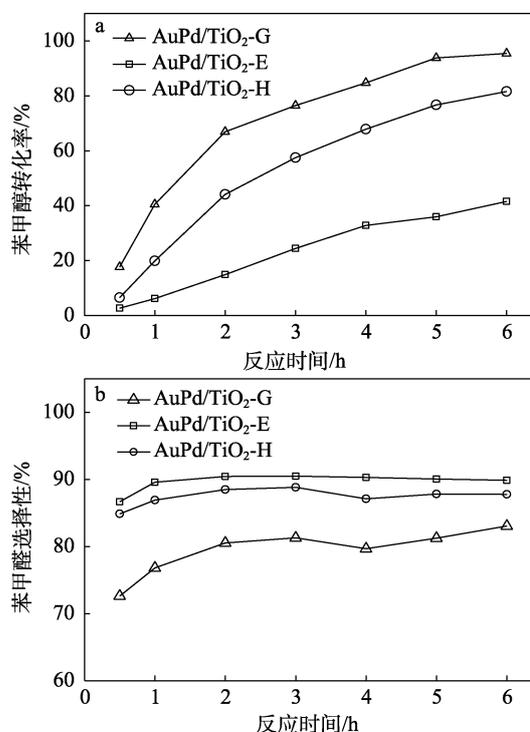


图 8 AuPd/TiO<sub>2</sub> 催化苯甲醇氧化反应的苯甲醇转化率 (a) 和苯甲醛选择性 (b)

Fig. 8 Benzyl alcohol conversion (a) and benzaldehyde selectivity (b) in benzyl alcohol oxidation reaction catalyzed by AuPd/TiO<sub>2</sub>

为了进一步研究催化反应动力学,分别计算了苯甲醇在 3 种不同 AuPd/TiO<sub>2</sub> 催化剂上的反应 TOF 值。根据 0.5 h 的实验结果,按公式(2)计算出 AuPd/TiO<sub>2</sub>-G 催化剂上的 TOF 为 70554 h<sup>-1</sup>,而 AuPd/TiO<sub>2</sub>-E 和 AuPd/TiO<sub>2</sub>-H 上的 TOF 分别为 14814 和 39512 h<sup>-1</sup>。AuPd/TiO<sub>2</sub>-G 具有较好的催化活性,主要归因于载体上较为丰富的氧空位,其可以促使在催化剂表面形成较小的 AuPd 纳米颗粒尺寸和较丰富的 Pd<sup>0</sup> 物种,从而强化催化剂的反应性能。

### 2.2.2 反应动力学分析

按 1.4 节步骤,在 100、110 和 120 °C 下进行苯甲醇氧化反应,取苯甲醇转化率为 10%~15% 的实验结果进行计算。图 9 为 AuPd/TiO<sub>2</sub> 催化剂的反应动力学测试结果。

根据阿伦尼乌斯方程<sup>[34]</sup>计算得到 AuPd/TiO<sub>2</sub> 的反应表观活化能 ( $E_a$ ) 从大到小排序为: AuPd/TiO<sub>2</sub>-E (82.83 kJ/mol) > AuPd/TiO<sub>2</sub>-H (72.78 kJ/mol) > AuPd/TiO<sub>2</sub>-G (55.77 kJ/mol), AuPd/TiO<sub>2</sub>-G 具有最低的反应活化能,从而具有最高的苯甲醇氧化反应催化活性。

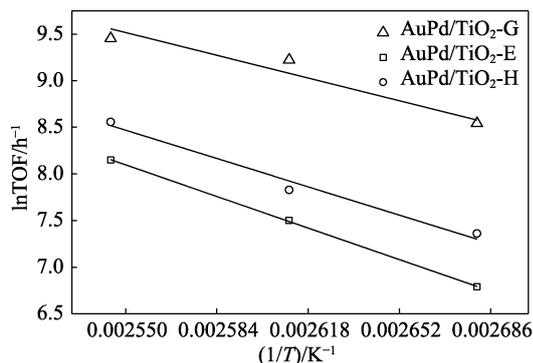


图 9 AuPd/TiO<sub>2</sub> 催化苯甲醇氧化反应的动力学测试结果  
Fig. 9 Kinetic test results of benzyl alcohol oxidation reaction catalyzed by AuPd/TiO<sub>2</sub>

### 2.2.3 稳定性分析

图 10 为 AuPd/TiO<sub>2</sub>-G 催化苯甲醇氧化反应 2 h 的循环测试结果。

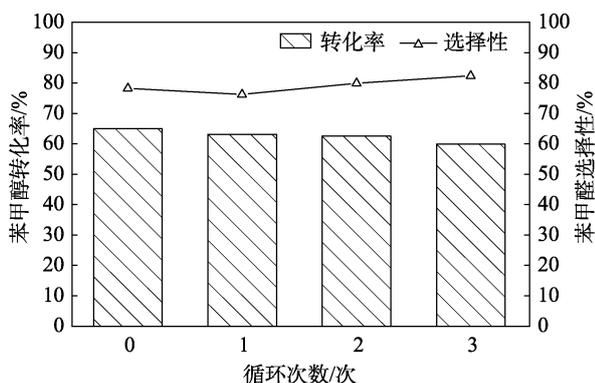


图 10 AuPd/TiO<sub>2</sub>-G 的循环稳定性  
Fig. 10 Cyclic stability of AuPd/TiO<sub>2</sub>-G

可以看出,当 AuPd/TiO<sub>2</sub>-G 循环使用 3 次后,苯甲醇的转化率从最初的 65.3% 下降到 60.1%,苯甲醛的选择性保持在 76.5%~82.6%。表明 AuPd/TiO<sub>2</sub>-G 具有较为优异的循环使用稳定性。

## 3 结论

以钛酸四丁酯为原料,利用水热合成法制备了 3 种 TiO<sub>2</sub> 载体。通过调节制备条件和后处理工艺,在 TiO<sub>2</sub> 上引入了不同含量的氧空位。进一步采用溶胶-固载法负载 Au、Pd 制备了 AuPd/TiO<sub>2</sub>,并应用于苯甲醇无溶剂催化氧化反应。

(1) XPS 结果显示,氧空位相对含量顺序为 AuPd/TiO<sub>2</sub>-G (0.198) > AuPd/TiO<sub>2</sub>-H (0.145) > AuPd/TiO<sub>2</sub>-E (0.103), AuPd/TiO<sub>2</sub>-G 具有最高相对氧空位含量,其在苯甲醇无溶剂催化氧化反应中的催化性能明显优于 AuPd/TiO<sub>2</sub>-E 和 AuPd/TiO<sub>2</sub>-H。

(2) 在 120 °C 下催化氧化苯甲醇的反应中, AuPd/TiO<sub>2</sub>-G 的 TOF 最高,可达 70554 h<sup>-1</sup>。AuPd/TiO<sub>2</sub>-G 具有最低的反应表观活化能 (55.77 kJ/mol)。

(3) AuPd/TiO<sub>2</sub>-G 在 3 次循环使用测试中,其活性并未出现明显下降,表现出良好的循环稳定性。

(4) AuPd/TiO<sub>2</sub>-G 上较高的氧空位含量是其具有优异催化性能的关键,氧空位可以促使 Au、Pd 在催化剂的表面形成较小的纳米颗粒尺寸和较高含量的 Pd<sup>0</sup> 活性物种。

本文从调控载体氧空位含量角度出发,可以为提高苯甲醇无溶剂催化氧化反应性能提供新的思路。

## 参考文献:

- [1] WEERACHAWANASAK P, HUTCHINGS G J, EDWARDS J K, *et al.* Surface functionalized TiO<sub>2</sub> supported Pd catalysts for solvent-free selective oxidation of benzyl alcohol[J]. *Catalysis Today*, 2015, 250: 218-225.
- [2] WANG B, LIN M, ANG T P, *et al.* Liquid phase aerobic oxidation of benzyl alcohol over Pd and Rh catalysts on N-doped mesoporous carbon: Effect of the surface acido-basicity[J]. *Catalysis Communications*, 2012, 25: 96-101.
- [3] LI Y Y, HUANG J L, HU X J, *et al.* Heterogeneous Pd catalyst for mild solvent-free oxidation of benzyl alcohol[J]. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 2016, 425: 61-67.
- [4] ENACHE D I, EDWARDS J K, LANDON P, *et al.* Solvent-free oxidation of primary alcohols to aldehydes using Au-Pd/TiO<sub>2</sub> catalysts[J]. *Science*, 2006, 311(5759): 362-365.
- [5] ŽERJAV G, KAPLAN R, PIATAR A, *et al.* Catalytic wet air oxidation of bisphenol A aqueous solution in trickle-bed reactor over single TiO<sub>2</sub> polymorphs and their mixtures[J]. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 2018, 6(2): 2148-2158.
- [6] LI Y H (李宇涵), ZHANG M (张敏), GU M L (谷苗莉), *et al.* Efficient formaldehyde photo-oxidation and reaction path study on oxygen vacancy engineered TiO<sub>2</sub>[J]. *Chinese Science Bulletin (科学通报)*, 2020, 65(8): 718-728.
- [7] ZHANG Y Y, CHEN J W, LIU Z M, *et al.* Selective catalytic

- reduction of NO<sub>x</sub> by hydrogen over PtIr/TiO<sub>2</sub> catalyst[J]. *Catalysis Today*, 2022, 402: 115-121.
- [8] CUI W Y (崔维怡), WANG X Y (王希越), TAN N D (谭乃迪), *et al.* Effect of thermal treatment temperature on catalytic performance of Pt/TiO<sub>2</sub> nanobelt composite for HCHO oxidation[J]. *Journal of Fuel Chemistry and Technology (燃料化学学报)*, 2021, 49(11): 1701-1708.
- [9] LIU J H (刘敬华), DING T (丁彤), TIAN Y (田野), *et al.* Enhanced CO oxidation performance over potassium-promoted Pt/TiO<sub>2</sub> catalysts [J]. *Chemical Journal of Chinese Universities (高等学校化学学报)*, 2018, 39(7): 1467-1474.
- [10] YANG X M, WANG X N, LIANG C H, *et al.* Aerobic oxidation of alcohols over Au/TiO<sub>2</sub>: An insight on the promotion effect of water on the catalytic activity of Au/TiO<sub>2</sub>[J]. *Catalysis Communications*, 2008, 9(13): 2278-2281.
- [11] YI X T, LI C Y, WANG F, *et al.* The solvent-free and aerobic oxidation of benzyl alcohol catalyzed by Pd supported on carbon nitride/CeO<sub>2</sub> composites[J]. *New Journal of Chemistry*, 2022, 46(15): 7108-7117.
- [12] HONG Y L, JING X L, HUANG J L, *et al.* Biosynthesized bimetallic Au-Pd nanoparticles supported on TiO<sub>2</sub> for solvent-free oxidation of benzyl alcohol[J]. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 2014, 2(7): 1752-1759.
- [13] GUO X Y (郭晓宇), LI D C (李冬晨), ZHAO W (赵炜), *et al.* Preparation of Au-Pd/MnO<sub>2</sub> catalyst and its catalytic performance for benzyl alcohol oxidation[J]. *Chemical Industry and Engineering Progress (化工进展)*, 2023, 42(10): 5223-5231.
- [14] XIAO Q, WANG Y N, ZHAO Z J, *et al.* Defect-mediated reactivity of Pt/TiO<sub>2</sub> catalysts: The different role of titanium and oxygen vacancies[J]. *Science China Chemistry*, 2020, 63(9): 1323-1330.
- [15] DETTE C, PEREZ-OSORIO M A, MANGEL S, *et al.* Trellises of molecular oxygen on anatase TiO<sub>2</sub>(101)[J]. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2019, 123(43): 26170-26177.
- [16] DIMITRATOS N, LOPEZ-SANCHEZ J A, MORGAN D, *et al.* Solvent free liquid phase oxidation of benzyl alcohol using Au supported catalysts prepared using a sol immobilization technique[J]. *Catalysis Today*, 2007, 122(3/4): 317-324.
- [17] LU Y, LIU Y X, HE L, *et al.* Interfacial co-existence of oxygen and titanium vacancies in nanostructured TiO<sub>2</sub> for enhancement of carrier transport[J]. *Nanoscale*, 2020, 12(15): 8364-8370.
- [18] JIRATOVA K, MIKUOVA J, KLEMPA J, *et al.* Modification of Co-Mn-Al mixed oxide with potassium and its effect on deep oxidation of VOC[J]. *Applied Catalysis A: General*, 2009, 361(1/2): 106-116.
- [19] WU S M, WANG Y T, XIAO S T, *et al.* A spatial homojunction of titanium vacancies decorated with oxygen vacancies in TiO<sub>2</sub> and its directed charge transfer[J]. *Nanoscale*, 2022, 14(36): 13373-13377.
- [20] CAI J, WANG Y T, ZHU Y M, *et al.* *In situ* formation of disorder-engineered TiO<sub>2</sub>(B)-anatase heterophase junction for enhanced photocatalytic hydrogen evolution[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2015, 7(45): 24987-24992.
- [21] WU P P, CAO Y X, ZHAO L M, *et al.* Formation of PdO on Au-Pd bimetallic catalysts and the effect on benzyl alcohol oxidation[J]. *Journal of Catalysis*, 2019, 375: 32-43.
- [22] TURA J M, REGULL P, VICTORIT L, *et al.* XPS and IR (ATR) analysis of Pd oxide films obtained by electrochemical methods[J]. *Surface and Interface Analysis*, 1988, 11(8): 447-449.
- [23] TRESSAUD A, KHAIROUN S, TOUHARA H, *et al.* X ray photoelectron spectroscopy of palladium fluorides[J]. *Physical Inorganic Chemistry*, 1986, 540(9/10): 291-299.
- [24] MILITELLO M C, SIMKO S J. Elemental palladium by XPS[J]. *Surface Science Spectra*, 1994, 3(4): 387-394.
- [25] YUAN H, LI Q, LIU Z Z, *et al.* Solvent-free efficient oxidation of benzyl alcohol on nano-Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>: Effect of palladium source and pH value[J]. *Applied Catalysis A: General*, 2023, 654: 119070.
- [26] LIU Y, CHEN G D, CHEN J J, *et al.* Excellent catalytic performance of Ce-MOF with abundant oxygen vacancies supported noble metal Pt in the oxidation of toluene[J]. *Catalysts*, 2022, 12(7): 775.
- [27] FAN L L, WANG K, XU K J, *et al.* Structural isomerism of two Ce-BTC for fabricating Pt/CeO<sub>2</sub> nanorods toward low-temperature CO oxidation[J]. *Small*, 2020, 16(40): e2003597.
- [28] LIU H, MA H T, LI X Z, *et al.* The enhancement of TiO<sub>2</sub> photocatalytic activity by hydrogen thermal treatment[J]. *Chemosphere*, 2003, 50(1): 39-46.
- [29] YU X M, KIM B, KIM Y K, *et al.* Highly enhanced photoactivity of anatase TiO<sub>2</sub> nanocrystals by controlled hydrogenation-induced surface defects[J]. *ACS Catalysis*, 2013, 3(11): 2479-2486.
- [30] WANG Z, FENG J J, LI X L, *et al.* Au-Pd nanoparticles immobilized on TiO<sub>2</sub> nanosheet as an active and durable catalyst for solvent-free selective oxidation of benzyl alcohol[J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2021, 588: 787-794.
- [31] WANG Y S (王雨生), XIA Y Y (夏媛玉), PEI Y J (裴瑜洁), *et al.* Preparation of Pd-based catalyst supported on silver-doped carbon nitride and its catalytic activity in formic acid dehydrogenation[J]. *Fine Chemicals (精细化工)*, 2023, 40(1): 117-123.
- [32] KIM D, DIMITRAKOPOULOS G, YILDIZ B, *et al.* Controlling the size of Au nanoparticles on reducible oxides with the electrochemical potential[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2022, 144(48): 21926-21938.
- [33] MARKOV P V, MASHKOVSKY I S, BRAGINA G O, *et al.* Particle size effect in liquid-phase hydrogenation of phenylacetylene over Pd catalysts: Experimental data and theoretical analysis[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2019, 358: 520-530.
- [34] CUI Z G, LIU W S, TAN L, *et al.* Evidence for non-arrhenius behavior of EPDM rubber by combining Arrhenius and time-temperature superposition (TTS) extrapolations[J]. *RSC Advances*, 2024, 14(8): 5216-5221.
- (上接第 2636 页)
- [27] KANG B, LANG Q L, TU J, *et al.* Preparation and properties of double network hydrogel with high compressive strength[J]. *Polymers*, 2022, 14(5): 966.
- [28] CHEN Z, TANG J J, ZHANG N, *et al.* Dual-network sodium alginate/polyacrylamide/laponite nanocomposite hydrogels with high toughness and cyclic mechano-responsiveness[J]. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 2022, 633: 127867.
- [29] XIANG X T (向晓彤). Preparation and study of chitosan-based high-strength gel[D]. Fuzhou: Fuzhou University (福州大学), 2023.
- [30] LI T, ZHANG X H, XIA B H, *et al.* Hybrid double-network hydrogels with excellent mechanical properties[J]. *New Journal of Chemistry*, 2020, 44(38): 16569-16576.
- [31] XU Y W, CHEN J, ZHANG H, *et al.* White-light-emitting flexible display devices based on double network hydrogels crosslinked by YAG: Ce phosphors[J]. *Journal of Materials Chemistry C*, 2020, 8(1): 247-252.
- [32] ZHANG M Y, YANG Y X, LI M, *et al.* Toughening double-network hydrogels by polyelectrolytes[J]. *Advanced Materials*, 2023, 35: 2301551.
- [33] WANG J L, WEI J H, SU S H, *et al.* Tough and fatigue-resistant hydrogels with triple interpenetrating networks[J]. *Journal of Nanomaterials*, 2019, 2019: 1-15.
- [34] ZHANG Z Y, HU Y, MA H L, *et al.* MXene/gelatin/polyacrylamide nanocomposite double network hydrogel with improved mechanical and photothermal properties[J]. *Polymers*, 2022, 14(23): 5247.