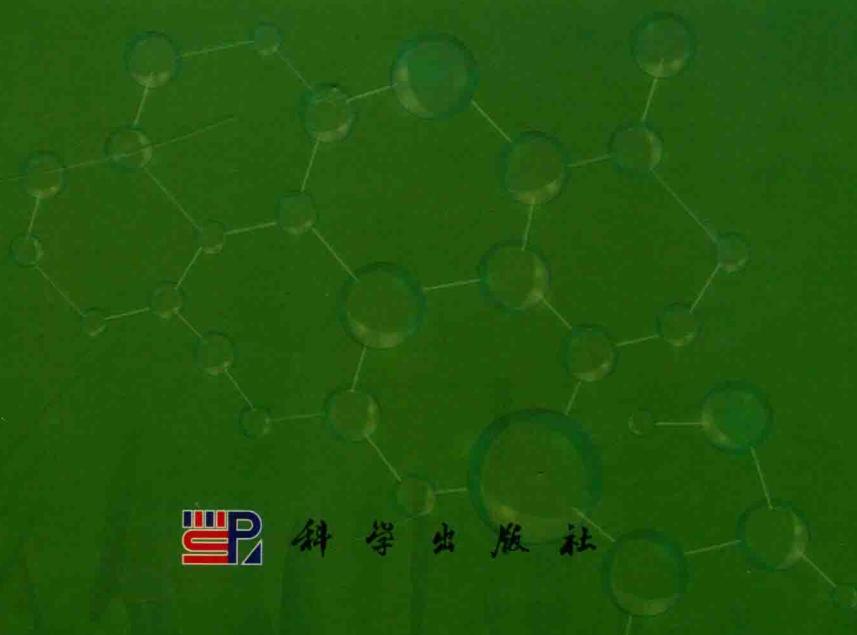




绿色化学前沿丛书

绿色催化

邓友全 石 峰 编著



绿色化学前沿丛书

绿色催化

邓友全 石 峰 编著

科学出版社

内 容 简 介

本书比较系统地介绍了绿色催化领域中绿色催化剂、绿色催化反应过程及绿色催化技术等的相关知识。全书共7章，包括：绿色催化的起源和内涵；离子液体催化体系及反应；碳催化体系及反应；胺醇绿色催化烷基化；电催化；非光气催化体系及反应等。本书涵盖了2017年12月以前国内外有关绿色催化的最新研究成果，内容新颖翔实。

本书可供化学、化工、材料及相关学科从事研究开发、生产的科技与管理人员，以及高等院校师生参考阅读。

图书在版编目(CIP)数据

绿色催化 / 邓友全, 石峰编著. —北京: 科学出版社, 2018.6

(绿色化学前沿丛书 / 韩布兴总主编)

ISBN 978-7-03-058138-9

I. ①绿… II. ①邓… ②石… III. ①催化—化学反应工程—无污染
技术 IV. ①TQ032.4 ②X78

中国版本图书馆CIP数据核字(2018)第134272号

责任编辑: 翁靖一 / 责任校对: 樊雅琼

责任印制: 肖 兴 / 封面设计: 东方人华

科学出版社出版

北京东黄城根北街16号

邮政编码: 100717

<http://www.sciencep.com>

光堂印刷(天津)有限公司 印刷

科学出版社发行 各地新华书店经销



2018年6月第一版 开本: 720×1000

2018年6月第一次印刷 印张: 22 1/2

字数: 439 000

定价: 138.00元

(如有印装质量问题, 我社负责调换)

绿色化学前沿丛书

编 委 会

顾 问：何鸣元_{院士} 朱清时_{院士}

总 主 编：韩布兴_{院士}

副总主编：丁奎岭_{院士} 张锁江_{院士}

丛书编委(按姓氏汉语拼音排序)：

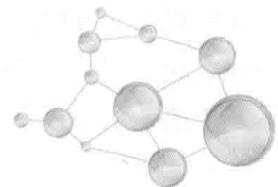
邓友全 丁奎岭_{院士} 韩布兴_{院士} 何良年

何鸣元_{院士} 胡常伟 李小年 刘海超

刘志敏 任其龙 余远斌 王键吉

闫立峰 张锁江_{院士} 朱清时_{院士}

总序



化学工业生产人类所需的各种能源产品、化学品和材料，为人类社会进步作出了巨大贡献。无论是现在还是将来，化学工业都具有不可替代的作用。然而，许多传统的化学工业造成严重的资源浪费和环境污染，甚至存在安全隐患。资源与环境是人类生存和发展的基础，目前资源短缺和环境问题日趋严重。如何使化学工业在创造物质财富的同时，不破坏人类赖以生存的环境，并充分节省资源和能源，实现可持续发展，是人类面临的重大挑战。

绿色化学是在保护生态环境、实现可持续发展的背景下发展起来的重要前沿领域，其核心是在生产和使用化工产品的过程中，从源头上防止污染，节约能源和资源。主体思想是采用无毒无害和可再生的原料、采用原子利用率高的反应，通过高效绿色的生产过程，制备对环境友好的产品，并且经济合理。绿色化学旨在实现原料绿色化、生产过程绿色化和产品绿色化，以提高经济效益和社会效益。它是对传统化学思维方式的更新和发展，是与生态环境协调发展、符合经济可持续发展要求的化学。绿色化学仅有二十多年的历史，其内涵、原理、内容和目标在不断充实和完善。它不仅涉及对现有化学化工过程的改进，更要求发展新原理、新理论、新方法、新工艺、新技术和新产业。绿色化学涉及化学、化工和相关产业的融合，并与生态环境、物理、材料、生物、信息等领域交叉渗透。

绿色化学是未来最重要的领域之一，是化学工业可持续发展的科学和技术基础，是提高效益、节约资源和能源、保护环境的有效途径。绿色化学的发展将带来化学及相关学科的发展和生产方式的变革。在解决经济、资源、环境三者矛盾的过程中，绿色化学具有举足轻重的地位和作用。由于来自社会需求和学科自身发展需求两方面的巨大推动力，学术界、工业界和政府部门对绿色化学都十分重视。发展绿色化学必须解决一系列重大科学和技术问题，需要不断创造和创新，这是一项长期而艰巨的任务。通过化学工作者与社会各界的共同努力，未来的化学工业一定是无污染、可持续、与生态环境协调的产业。

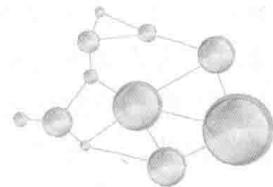


为了推动绿色化学的学科发展和优秀科研成果的总结与传播，科学出版社邀请我组织编写了“绿色化学前沿丛书”，包括《绿色化学与可持续发展》、《绿色化学基本原理》、《绿色溶剂》、《绿色催化》、《二氧化碳化学转化》、《生物质转化利用》、《绿色化学产品》、《绿色精细化工》、《绿色分离科学与技术》、《绿色介质与过程工程》十册。丛书具有综合系统性强、学术水平高、引领性强等特点，对相关领域的广大科技工作者、企业家、教师、学生、政府管理部门都有参考价值。相信本套丛书的出版对绿色化学和相关产业的发展具有积极的推动作用。

最后，衷心感谢丛书编委会成员、作者、出版社领导和编辑等对此丛书出版所作出的贡献。

中国科学院院士
2018年3月于北京

前　　言



绿色催化(green catalysis)于20世纪90年代末在文献里出现,与更早提出的“环境友好催化”(environmentally friendly catalysis)的概念没有太大的区别。绿色催化作为绿色化学的一个重要分支,不仅是绿色化学过程的核心技术和研究前沿,同时也是实现绿色化学最终目标的重要途径。

近年来,随着社会对环境污染和资源枯竭的日益关注,绿色催化也逐步成为催化科学技术研究发展的前沿和重点,相关方面的研究工作也日趋丰富和深入,且涉及内容广泛。由于绿色催化与绿色化学和绿色化工及过程联系紧密,一般的文献和认识似乎将绿色催化与绿色化学和绿色化工及过程混为一谈。绿色催化研究发展至今,有必要对其给出一个较为准确和完整的定义,相关内容和未来发展趋势也需要进行总结、梳理和展望。

2016年年底,科学出版社和韩布兴院士组织出版“绿色化学前沿丛书”。韩布兴院士作为丛书总主编,可能考虑到本书作者在绿色催化研究领域的一些方面尚有一些积累,他指定作者撰写《绿色催化》一书,并亲自命名《绿色催化》的书名和审定了作者草拟的本书编写大纲与目录。考虑到绿色催化包含内容广泛和作者的研究工作有限,虽有些勉为其难,但还是尽力促成本书的完成。

本书首先介绍了绿色催化的起源、内涵及在绿色化学中的作用。其次,重点介绍了新近发展的离子液体、新型碳材料绿色催化剂体系及相关反应;以醇替代有毒卤代烷的胺醇烷基化和非光气制异氰酸酯为典型介绍了清洁催化反应过程;以电化学催化为例说明了绿色催化方法。最后,审慎和简要地展望了绿色催化可能的发展。

本书在内容上力图反映当前绿色催化领域的前沿和热点,从而使读者能深入地了解绿色催化的重要科学意义和实际应用价值。本书在编写中力求做到科学性、先进性和与时俱进,能给读者以借鉴和启迪,促进我国的绿色化学及催化科学技术的研究发展,这将是作者所期望的最好慰藉和回报。

本书也将近几年来直到近期作者所在的课题组所从事的有关绿色催化研究工作进展做了总结,这些研究工作先后得到了国家自然科学基金委员会、中国科学院和国内外有关企业的支持。同时,作者所在课题组的刘士民副研究员、王培学



博士、倪文鹏博士、张玉璟、柳淑娟、代兴超、费玉清、龙焱、吴雅娟、李庆贺、聂超、周达伟等研究生，以及马祥元、卢六斤、何昱德、王红利、袁航空、张伟、黄永吉等工作人员和湖南大学的张世国教授从研究工作的具体而富有创新的实施，到为本书编写所需相关文献资料的搜集和各章节的初步形成都做出了很大的贡献。他们在绿色催化方向研究的实践和努力，极大地促进了本书撰写的及时完成。在此，一并表示衷心的感谢！

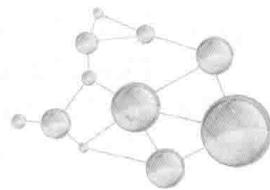
限于作者的时间和精力，而且鉴于绿色催化本身涉及的领域非常广泛，其国内外相关的研究工作不断涌现，因此本书很难涵盖绿色催化的全部内容，其不足和疏漏之处在所难免，如蒙读者指正，作者将十分感谢。

特别地，由于国内从事绿色催化或环境友好催化研究的单位和团队不断增加，相应的研究工作不可能全被引入本书，恳请从事绿色催化乃至催化科学技术研究的同仁见谅。

邓友全 石 峰

2018年2月

目 录



总序

前言

第1章 绪论——起源和内涵	1
参考文献	3
第2章 离子液体催化体系及反应	4
2.1 引言	4
2.2 纳米限域离子液体催化体系及反应	6
2.2.1 纳米限域离子液体制备	6
2.2.2 纳米限域离子液体的结构与性质	7
2.2.3 纳米限域离子液体催化剂及其在催化反应中的应用	9
2.3 离子液体催化体系中 Beckmann 重排反应	25
2.3.1 离子液体作为反应介质的 Beckmann 重排反应	26
2.3.2 离子液体作为催化剂和反应介质的双重作用	27
2.3.3 酸性离子液体作为催化剂在有机溶剂中进行 Beckmann 重排反应	30
2.3.4 离子液体催化环己酮一步肟化重排生成 ε -己内酰胺	31
2.4 离子液体催化体系中烷基化反应	32
2.4.1 离子液体中的 C_4 烷基化反应	32
2.4.2 离子液体中的芳烃烷基化反应	42
2.4.3 离子液体中的酚类烷基化反应	49
2.5 离子液体调控的氯乙烯化反应	51
2.5.1 合成氯乙烯的催化剂研究	52
2.5.2 基于离子液体的乙炔氢氯化气液相反应	53
2.5.3 基于离子液体的乙炔氢氯化气固相反应	56
2.6 基于酸性功能化离子液体的精细化学品合成	58
2.6.1 酸性功能化离子液体的分类及酸性测试	59
2.6.2 酸性功能化离子液体中的酯化反应	60
2.6.3 酸性功能化离子液体中的杂环化合物的合成	62



2.6.4 酸性功能化离子液体中的其他常见反应	64
2.7 离子液体中生物质的催化转化过程	65
2.7.1 离子液体中纤维素的催化转化	66
2.7.2 离子液体中半纤维素的催化转化	71
2.7.3 离子液体中木质素的催化转化	73
2.8 离子液体中二氧化碳的催化转化	77
2.8.1 离子液体中基于 CO ₂ 的 C—N 键构筑	77
2.8.2 离子液体中利用 CO ₂ 合成环状碳酸酯	80
2.8.3 离子液体中利用 CO ₂ 合成链状碳酸酯	83
2.8.4 离子液体中 CO ₂ 催化加氢过程	84
2.9 结束语	85
参考文献	86
第3章 碳催化体系及反应	98
3.1 引言	98
3.2 碳催化材料结构	99
3.2.1 碳催化材料的活性结构	99
3.2.2 碳催化材料表面结构研究	102
3.3 碳材料催化的脱氢反应	104
3.3.1 碳材料催化烷基芳烃脱氢	104
3.3.2 碳材料催化低碳烷烃脱氢	112
3.3.3 碳材料催化其他分子的脱氢反应	117
3.4 碳材料催化选择氧化	118
3.4.1 醇选择氧化	119
3.4.2 胺选择氧化	122
3.4.3 烃类化合物选择氧化	124
3.4.4 硫醇选择氧化	129
3.4.5 有机污染物的氧化消除	130
3.4.6 气体污染物的氧化消除	131
3.5 碳材料催化加成反应	134
3.6 碳材料催化还原反应	136
3.7 碳材料催化的其他反应	138
3.7.1 烷基化反应	138
3.7.2 加成缩合反应	140
3.7.3 聚合反应	143
3.7.4 酸碱催化反应：酯化、酯交换和醚化	143
3.8 结束语	145

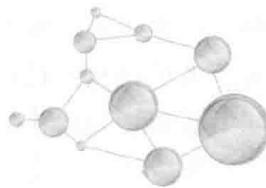
参考文献	145
第4章 胺醇绿色催化烷基化	156
4.1 引言	156
4.2 胺醇烷基化均相催化体系	157
4.2.1 贵金属催化剂	157
4.2.2 非贵金属催化剂	177
4.2.3 非过渡金属催化剂	181
4.3 胺醇烷基化多相催化体系	182
4.3.1 贵金属催化剂	182
4.3.2 非贵金属催化剂	190
4.3.3 非过渡金属催化剂	199
4.4 路易斯酸催化体系	200
4.5 结束语	203
参考文献	204
第5章 电催化	221
5.1 引言	221
5.2 CO ₂ 的电催化活化和转化	222
5.2.1 CO ₂ 的电催化还原基本机理	223
5.2.2 离子液体调控的CO ₂ 电化学催化转化	225
5.2.3 无离子液体中的CO ₂ 合成C ₂₊ 化合物	234
5.3 电催化有机合成	237
5.3.1 有机电化学合成简介	237
5.3.2 电化学偶联反应	240
5.3.3 电化学卤化反应	242
5.3.4 电聚合反应	243
5.3.5 金属有机化合物的电合成	244
5.4 水的电催化	244
5.4.1 水电解技术	245
5.4.2 析氢电催化剂	248
5.4.3 析氧电催化剂	257
5.4.4 双功能电催化剂	260
5.5 金属空气电池中的反应与催化剂体系	261
5.5.1 金属空气电池的基本原理	262
5.5.2 金属空气电池中的电解液	265
5.5.3 金属空气电池中的催化剂	268



5.6 有机污染物的电化学处理.....	276
5.6.1 有机污染物的来源及危害	276
5.6.2 有机污染物的电氧化机理	277
5.6.3 碳和石墨电极	280
5.6.4 贵金属类催化剂	281
5.6.5 金属氧化物催化剂	282
5.6.6 硼掺杂的金刚石催化剂	283
5.7 结束语.....	284
参考文献.....	285
第6章 非光气催化体系及反应.....	292
6.1 引言.....	292
6.2 各类非光气碳源的基本性质与性能	295
6.2.1 一氧化碳	295
6.2.2 小分子碳酸烷基酯	295
6.2.3 尿素	295
6.2.4 小分子氨基甲酸酯	296
6.2.5 二氧化碳	296
6.3 相关的催化碳基化反应过程	296
6.3.1 CO 为碳基源合成 N-取代氨基甲酸酯或异氰酸酯	296
6.3.2 小分子碳酸烷基酯为碳基源合成 N-取代氨基甲酸酯	302
6.3.3 尿素为碳源合成 N-取代氨基甲酸酯	306
6.3.4 氨基甲酸酯为碳源合成 N-取代氨基甲酸酯	311
6.3.5 直接以 CO ₂ 为碳源合成 N-取代氨基甲酸酯	318
6.3.6 CO ₂ 为碳源两步法合成 N-取代氨基甲酸酯	320
6.4 相关的催化热裂解反应过程	325
6.4.1 N-取代氨基甲酸酯的热裂解用的溶剂和催化剂	328
6.4.2 离子液体中催化 N-取代氨基甲酸酯热裂解	331
6.4.3 催化热裂解反应机理	332
6.4.4 热裂解中的副产物	334
6.5 结束语	337
参考文献	338
第7章 展望	345
附录	347

第1章

绪论——起源和内涵



催化不仅是化学工业的基石，还在医药合成、农业、环境、能源及国防等领域发挥着越来越重要的作用，为世界各国的社会和经济发展做出了很大的贡献。但是，随着人类社会的不断发展和进步，人口与资源、环境的矛盾也越来越突出，可持续发展的压力日益增加。作为国民经济支柱产业之一的化学工业及相关产业，为人类创造了大量的物质财富，但同时也会在生产活动中排放出废弃物，给环境和人类的健康带来一定的危害。因此，国际上绿色化学的概念在 20 世纪 90 年代初应运而生。由于绿色化学和催化科学技术有千丝万缕的联系，1994 年“环境友好催化”接踵而来^[1]。需要指出的是，这并不意味着环境友好催化研究在此之前不存在，这本身也是催化科学技术从诞生以来一直追求的重要目标。环境友好催化的提出可以说是与时俱进地将传统的催化技术在科学层面上做了细化、凝练和提升的同时，也对从事此类研究发展的团队努力的工作方向给了一个正式的名称。直到 20 世纪 90 年代末又出现了“绿色催化”的说法^[2]。一般地讲，环境友好催化和绿色催化没有大的区别。但仔细探究一下，一方面可以理解为环境友好是目标，而绿色是实现目标的方法或手段；另一方面，环境友好催化是绿色催化的初级阶段，即前者是采用新的催化材料、反应和手段来尽量减少传统化工产业对环境的污染；而绿色催化则是以低成本下的“零排放”作为最终的目标。并且，绿色催化的说法似乎更为简洁易懂和时尚。

在我国，几乎在同一时期对绿色化学与催化开始了关注。1995 年，中国科学院化学部确定了“绿色化学与技术——推进化工生产可持续发展的途径”的院士咨询课题。闵恩泽院士等在“九五”计划期间提出和开展了“环境友好石油化工催化化学与化学反应工程”的重大项目研究。此研究具有里程碑性，正式拉开了我国绿色催化或环境友好催化的序幕。

绿色催化应是绿色化学的核心，这也许就是多年来即便是专业的科研人员也容易将绿色催化与绿色化学混在一起考虑的原因。绿色化学的发展取决于绿色催化的发展，即绿色催化是纲，纲举目张。同时，绿色催化是催化科学技术研究发展领域的前沿。什么是绿色催化？似乎至今尚未有一个完整的定义。并且，在当今学科发展相互交叉和融合的情势下，准确地给出绿色催化的科学定义和内涵是困难的。但是，绿色催化研究发展至今，它的内涵应该凝练梳理一下。在此，我



们试图定义绿色催化：①发展绿色的催化材料和制备方法，如研究发展碳催化材料、离子液体催化材料、固体酸催化材料等，摈弃强腐蚀的氢氟酸、浓硫酸催化剂，严重污染环境的汞、铅、铬催化剂，剧毒的羰基金属催化剂等；②研究发展绿色的催化反应过程和相关机理，使用无毒无害的原料如二氧化碳、碳酸二甲酯、尿素及使用可再生资源如生物质等，摈弃剧毒的光气、氰化物等；③研究发展绿色催化方法，如电催化、酶或生物催化等温和反应条件下的催化方法。总之，绿色催化材料、反应和手段三个方面的研究发展与融合，达到高效、环保和安全三者的统一。在多数文献中或传统观念上，以一氧化碳为羰源的原子经济型羰化反应取代产生大量废物的氢气、分子氧或过氧化氢作为催化加氢或催化氧化反应均视为绿色催化的范畴。似乎不幸的是，这些反应都以高压、剧毒、易燃易爆为特点。从本征安全与绿色的要求来看，它们是否仍属于绿色催化的范畴值得商榷。

绿色催化的科学问题是什么？其核心应该是高效的绿色催化材料的设计与构建，具体就是如何研究发展本身对环境无害的、同时具备高的催化性能的催化剂体系；绿色催化反应设计与构建，具体就是设计不违背热力学平衡规律的原子经济反应，发展无毒无害（如以可再生资源为原料）的新反应；还包括如何实现绿色催化材料、绿色催化反应和绿色催化方法三者的协同与匹配。从分子水平上看，还应包括本质对环境无害的高效催化微环境或活性位的创制，绿色催化材料、绿色催化反应和绿色催化方法三者协同下的反应机理。

本书以绿色催化为主题，主要介绍了相关绿色催化剂、绿色催化反应过程及绿色催化技术等。目的是使读者对当前的绿色催化领域的基本知识和相关进展有一定的了解。绿色催化有着丰富的内涵，鉴于作者以往有限的研究方向，围绕作者作为催化研究工作者多年来从事过的相关领域作为本书的内容。因此，它绝不意味着本书的内容代表了绿色催化的全部内容。本书主要包含以下内容：①离子液体催化体系及反应：离子液体的极低挥发、多重弱相互作用的存在、结构性质可调，可构成宽尺度的绿色催化剂和功能介质体系。这是近年来绿色催化剂体系新的组成部分。②环境友好的新型碳材料催化体系及反应：碳基催化材料具有环境友好且表面功能基团易于调控等优点，为针对不同反应的催化材料创制提供了有力的手段。近年来，碳基催化材料已经被广泛用于烃、醇、胺等基础分子的催化转化，是当前绿色催化材料乃至催化材料研究的重要前沿领域。③以醇替代有毒的卤代烷的胺醇绿色催化烷基化：*N*-烷基化胺是化学工业的重要中间体，在医药、农药、燃料等领域得到广泛应用。以醇为烷基化试剂合成*N*-烷基化胺时，水是唯一的副产物，它具有原子经济性高、环境友好的特点。通过高效催化体系的创制进而实现温和条件下的胺醇烷基化反应是当前绿色催化反应研究发展的热点领域之一。④电化学技术在绿色催化中的应用：电催化中的氧化和还原剂是“清洁的”电子。电催化通常可在常温下进行，可以打破反应的化学平衡限制，电催

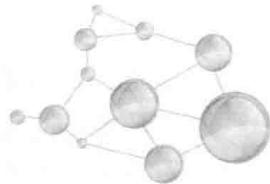
化是绿色催化中最具潜力的技术。⑤非光气过程清洁合成异氰酸酯：异氰酸酯是生产世界上最重要合成材料之一聚氨酯的原料，现工业年产异氰酸酯的规模达到千万吨，主要是光气工艺。光气剧毒，反应副产大量腐蚀性氯化氢，生产过程复杂甚至危险。实现异氰酸酯清洁生产是绿色催化的重要使命。

总之，绿色催化是从源头上消除催化剂本身和催化反应可能带来的污染，这不仅丰富和纯化提升催化科学技术的内涵，也对节能减排乃至社会的可持续发展具有重要的意义，将产生巨大的经济和生态效益。

参 考 文 献

- [1] Clark J H, Cullen S R, Barlow S J, et al. Environmentally friendly chemistry using supported reagent catalysts: structure-property relationships for clayzic. *Journal of the Chemical Society-Perkin Transactions 1*, 1994, 2(6): 1117-1130.
- [2] Yasuhiro U, Watanabe T. Green catalysis: hydroxycarbonylation of aryl halides in water catalyzed by an amphiphilic resin-supported phosphine-palladium complex. *Journal of Organic Chemistry*, 1999, 64: 6921-6923.

第 2 章 离子液体催化体系及反应



2.1 引言

离子液体(ionic liquid, IL)常由大体积、低对称的有机阳离子和小体积的无机阴离子组合而成。由于阳离子体积大且对称性低，小体积的阴离子无法与其接近形成强的离子键，在室温或近室温下只能形成液体。离子液体完全由阴、阳离子所构成，与固态物质比较，是液态的；与传统液态物质比较，是离子的。离子液体的突出特点是极低的挥发性和难以燃烧，使得其在催化过程中替代易挥发易燃而造成环境污染和安全事故的传统有机溶剂成为可能。这也是离子液体作为“绿色溶剂”受到绿色催化和化学关注的重要原因之一。另外，离子液体拥有强的静电场、特有的微环境、存在多重弱相互作用、性质可调及多样性，使得离子液体可以调控反应的选择性和活性，这就是离子液体作为新型的催化剂受到重视的原因。

离子液体首次应用于催化反应中是在 1986 年，John S. Wilkes 等将氯铝酸类离子液体作为溶剂和催化剂用在 Friedel-Crafts(以下简称傅-克)烷基化和傅-克酰基化反应中，其展现了良好的催化性能^[1]。作者当时的研究动机应该仅仅是氯铝酸类离子液体在室温下是液体，其初衷与绿色催化无关。1992 年，对水和空气稳定的离子液体出现，标志着离子液体用于绿色催化的开始^[2]。本书作者所在课题组于 2001 年在国内率先开展了离子液体在催化反应中的应用研究，成功地将离子液体应用于酯化、加成、烷基化等多个催化反应中^[3-6]。在 WOS 网站查询，2000 年以来发表离子液体的文章数量处于逐年上升的态势，截至 2017 年 11 月底，与离子液体有关的文章共发表 7.8 万余篇[图 2.1(a)]。其中，与催化有关的文章共 2.1 万篇，而 2016 年催化合成精细化学品论文所占比例最大[图 2.1(b)]。离子液体参与的液相催化反应几乎涵盖了所有的有机化学反应类型，通过选择合适的离子液体可以获得较普通溶剂更高的反应速率、选择性，且易于分离。

本章主要围绕作者过去从事过的离子液体催化体系和基于离子液体催化反应如纳米限域离子液体催化体系及反应，离子液体催化体系 Beckmann 重排反应、烷基化反应、氯乙烯化反应、生物质转化、二氧化碳转化利用等，以及近十年来报道的重要和热点的基于离子液体催化的若干反应给予介绍。

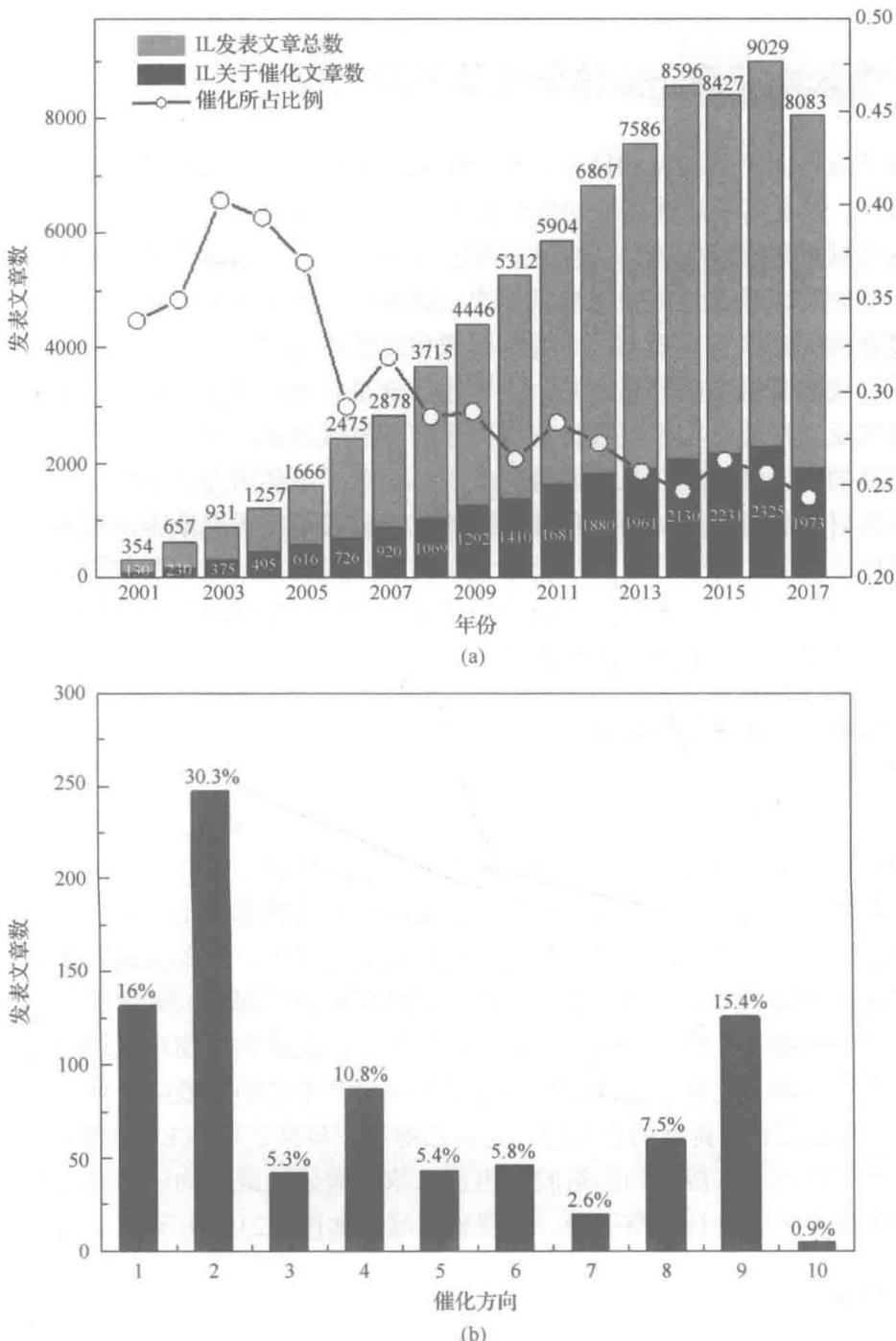


图 2.1 (a) 2001~2017 年离子液体及与催化相关文章发表情况; (b) 2016 年离子液体催化各方向文章发表情况

1. 简单有机反应; 2. 精细化学品合成; 3. 有机人名反应; 4. 生物质转化; 5. 电化学催化; 6. 综述;
7. 生物催化; 8. 二氧化碳利用; 9. 催化材料合成; 10. 光催化