

焙烧温度对甲醇水蒸气重整制氢 Ce/Cu/Zn-Al 水滑石衍生催化剂的影响

杨淑倩¹, 刘玉娟¹, 刘进博¹, 房明明¹, 肖国鹏¹, 张磊^{1,*}, 陈琳², 苑兴洲¹, 张健^{1,*}

(1. 辽宁石油化工大学 化学化工与环境学部, 辽宁 抚顺 113001;

2. 营口理工学院 化学与材料工程系, 辽宁 营口 115014)

摘要: 采用原位合成法在 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 载体表面上合成了 Zn-Al 水滑石, 再采用顺序浸渍法制备了一系列 Ce/Cu/Zn-Al 催化剂, 并采用 XRD、BET、 H_2 -TPR 和 XPS 等手段对催化剂进行了表征, 考察了焙烧温度对 Ce/Cu/Zn-Al 催化剂表面结构及其催化甲醇水蒸气重整制氢性能的影响。结果表明, 焙烧温度主要影响了催化剂的 Cu 比表面积、表面氧空穴含量和 Cu-Ce 间相互作用。当焙烧温度为 500 °C 时, 催化剂 Cu 的比表面积较大, 表面氧空穴含量较多, Cu-Ce 间相互作用较强, 因此, 催化甲醇水蒸气重整制氢活性较好。当焙烧温度升高到 700 °C 时, Cu 物种主要以稳定的 CuAl_2O_4 尖晶石形式存在, 不利于甲醇水蒸气重整制氢反应的进行, 因此, 催化活性较差。

关键词: 焙烧温度; 水滑石; 铜铝尖晶石; 甲醇水蒸气重整; 氢气

中图分类号: O643

文献标识码: A

Effect of calcination temperature on the catalytic performance of the hydrotalcite derived Ce/Cu/Zn-Al catalysts for hydrogen production via methanol steam reforming

YANG Shu-qian¹, LIU Yu-juan¹, LIU Jin-bo¹, FANG Ming-ming¹, XIAO Guo-peng¹, ZHANG Lei^{1,*}, CHEN Lin², YUAN Xing-zhou¹, ZHANG Jian^{1,*}

(1. College of Chemistry, Chemical Engineering and Environmental Engineering,

Liaoning Shihua University, Fushun 113001, China;

2. Department of Chemistry and Materials Engineering, Yingkou Institute of Technology, Yingkou 115014, China)

Abstract: ZnAl-LDHs was prepared by in-situ synthesis method on the surface of $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, and then a series Ce/Cu/Zn-Al catalysts were prepared by ordinal wet impregnation method. All the catalysts were characterized by XRD, BET, H_2 -TPR and XPS to investigate the effects of calcination temperature on the surface structure of Ce/Cu/Zn-Al catalyst and its catalytic performance in methanol steam reforming. The results showed that calcination temperature mainly influenced the specific surface area of copper, surface oxygen vacancy content and the interaction between Cu and Ce. When the calcination temperature is 500 °C, the specific surface area of Cu is larger, the content of oxygen vacancy is higher and the interaction between Cu and Ce is stronger. Therefore, the catalytic activity of the catalysts for methanol steam reforming is the best. When the calcination temperature rises to 700 °C, the Cu species mainly exist in the form of stable CuAl_2O_4 spinel, which is not conducive to the reaction of methanol steam reforming, resulting in lower catalytic activity.

Key words: calcination temperature; hydrotalcite; Cu-Al spinel; methanol steam reforming; hydrogen

随着对洁净新能源需求的日益增加以及环境法规的日益苛刻, 积极寻求和开发新的能源体系已成为重中之重。近年来, 氢能作为一种优质、高效的能源载体备受关注^[1]。目前, 常见的制氢技术主要有化石资源制氢、电解水制氢、核能制氢和生物质制氢等^[2,3]。在众多的制氢方法中, 甲醇水蒸气重整制

氢由于其 H_2 含量相对较高、CO 含量相对较低且甲醇作为液体燃料具有重整反应温度低、后续氢的纯化步骤少、便于运输贮存等优势, 使其成为制氢主流^[4,5]。用于甲醇水蒸气重整制氢的催化剂主要集中在 Cu 基催化剂上^[6-8], 特别是 $\text{CuO}/\text{ZnO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 催化剂, 其中, ZnO 作为助剂改善活性组分 Cu 的分

Received: 2018-08-20; Revised: 2018-11-04.

* Corresponding author. E-mail: lnpuzhanglei@163.com, zhangjian_lnpu@163.com.

The project was supported by the National Natural Science Foundation of China (21376237), the Doctoral Scientific Research Foundation of Liaoning Province (201601322) and the Science Research General Foundation of Liaoning Education Department (L2015296).

国家自然科学基金(21376237), 辽宁省博士科研启动基金(201601322)和辽宁省教育厅科学研究一般项目(L2015296)资助

散度和还原性质, Al_2O_3 作为载体增加了催化剂的比表面积并且防止活性组分 Cu 的烧结^[9]。但传统 Cu 基催化剂的低温活性、氢选择性和稳定性均不理想,因此,开发出低温高活性、高氢选择性和高稳定性的催化剂成为制氢体系的关键部分。

水滑石是一类层状结构的复合金属氢氧化物,在一定温度下焙烧能得到均一、稳定的复合氧化物。研究表明^[10],焙烧水滑石前驱体后制备的 $\text{ZnO-Al}_2\text{O}_3$ 催化材料对金属活性组分具有很好的分散作用,并在许多催化过程中表现出了良好的催化活性和抗积炭性能。Hammoud 等^[11]采用共沉淀法制备了 Zn-Al 水滑石,在 400 °C 下焙烧后再利用浸渍法将活性组分 Cu 负载在载体表面,在 500 °C 下焙烧得到 $\text{CuO/ZnO-Al}_2\text{O}_3$ 催化剂,结果表明,催化剂在该温度下焙烧后表现出了较好的催化性能,在反应温度为 300 °C 时,甲醇转化率达到 92.80%,氢气选择性为 75.19%。

本课题组前期研究表明,焙烧原位合成法制备的 Zn-Al 水滑石后能得到大比表面积的 $\text{ZnO-Al}_2\text{O}_3$ 金属复合氧化物,将其应用于甲醇水蒸气重整制氢反应过程能起到良好的催化效果^[12]。在此基础上,本课题组进一步通过添加稀土 Ce 元素对 $\text{CuO/ZnO-Al}_2\text{O}_3$ 水滑石衍生催化剂进行改性,使得催化性能进一步提升^[13-16]。对于负载型催化材料而言,焙烧温度对活性组分在载体上的分散以及与载体或助剂之间的相互作用有着重要影响。张秋林等^[17]采用等体积浸渍法在不同焙烧温度下制备了一系列 $\text{MnO}_2\text{-CeO}_2/\text{Zr}_{0.25}\text{Ti}_{0.25}\text{Al}_{0.5}\text{O}_{1.75}$ 催化材料,考察了焙烧温度对 NH_3 选择性催化还原 NO 催化剂性能的影响,结果表明,在 500 °C 焙烧时,催化剂表面 Mn 与载体之间的相互作用最强、表面酸量最高,有利于提高催化还原 NO 反应的催化活性。因此,本研究在前期研究的基础上进一步考察了焙烧温度对 Ce/Cu/Zn-Al 水滑石衍生催化剂表面结构、物化性质、还原性质和表面电子性能以及对甲醇水蒸气重整制氢 Ce/Cu/Zn-Al 水滑石衍生催化剂性能的影响。

1 实验部分

1.1 催化剂的制备

采用表面原位合成法在 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ (宣城晶瑞新材料有限公司)载体上合成 Zn-Al 水滑石,将 Zn-Al 水滑石 400 °C 焙烧 4 h 后得到复合金属氧化物,具体过程见文献^[15]。采用顺序浸渍法制备 Ce/Cu/Zn-Al 催化材料。首先取适量 $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (国

药集团化学试剂有限公司) (按铜元素计,铜的质量分数为 $\text{ZnO-Al}_2\text{O}_3$ 载体的 10%) 加去离子水配制成 0.13 mol/L 铜浸渍液;另取适量 $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (国药集团化学试剂有限公司) (按铈元素计,铈的质量分数为 $\text{ZnO-Al}_2\text{O}_3$ 载体的 4%) 加适量去离子水配制成 0.02 mol/L 的铈浸渍液。然后取一定量的 $\text{ZnO-Al}_2\text{O}_3$ 载体,先浸渍在 0.13 mol/L 铜浸渍液中,浸渍完成后放入 110 °C 干燥箱中,干燥 12 h 后,放在马弗炉中以一定温度焙烧 3 h,焙烧后样品再浸渍在 0.02 mol/L 铈浸渍液中二次浸渍,浸渍完成后再次放入 110 °C 干燥箱中,干燥 12 h 后,放在马弗炉中以相同的温度焙烧 3 h,焙烧后的样品研磨至 120 目,压片成型,粉碎成 40-80 目,得 Ce/Cu/Zn-Al 催化材料,记为 Ce/Cu/Zn-Al- t , t 为浸渍时的焙烧温度,焙烧温度分别选取 400、500、600 和 700 °C。

1.2 催化剂的表征

XRD 表征采用德国 Bruker 公司的 AXS-D8 型 X 射线衍射仪分析。实验中测试条件:Cu-K α 1 靶,入射波长 0.154 nm,管电压 40 kV,管电流 40 mA,20°-70°扫描。

采用美国 Quantachrome 仪器公司 NOVA 2200E 型自动比表面积和孔隙度分析仪测定样品的 N_2 吸附-脱附等温线,由 BET 法计算比表面积,BJH 法计算孔容。

H_2 -TPR 表征和 N_2O 滴定实验均采用美国 Quantachrome 公司的 Chem BET Pulsar 型化学吸附仪进行,具体过程见文献^[13-15]。

XPS 表征采用赛默飞 Thermo Escalab 250 光电电子能谱仪进行。采用 Al K α 射线激发源,电子结合能(E_B)值采用样品的污染碳(C 1s = 284.6 eV)作为内标物,校正样品表面的荷电效应。

1.3 催化剂的评价

催化剂的性能评价在实验室自行搭建的固定床装置上进行,具体过程见文献^[13-15]。

甲醇转化率:

$$x(\%) = F_R \times (\Phi_{\text{CO}} + \Phi_{\text{CO}_2}) \times (32 + 18w) / (F \times \rho \times 22.4 \times 1000) \times 100\% \quad (1)$$

产氢速率:

$$w_{\text{H}_2} (\text{mL/kg}_{\text{cat}}/\text{s}) = F_R \times \Phi_{\text{H}_2} / m_{\text{cat}} / 60 \quad (2)$$

CO 选择性:

$$s_{\text{CO}}(\%) = \Phi_{\text{CO}} / (\Phi_{\text{CO}} + \Phi_{\text{CO}_2}) \times 100\% \quad (3)$$

式中, F_R 为标况下的重整尾气流量 (mL/min), Φ_{CO} 、 Φ_{CO_2} 、 Φ_{H_2} 分别为尾气中 CO、 CO_2 、 H_2 的含量, F 为液体进料量 (mL/min), ρ 为混合液密度 (g/mL),

w 为水醇物质的量比, m_{cat} 为所用催化剂质量(kg)。

2 结果与讨论

2.1 晶体结构分析

本课题组前期工作^[12]已成功采用原位合成法在 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 载体表面上合成了 Zn-Al 水滑石, 将其焙烧后得到 ZnO-Al₂O₃ 复合金属氧化物载体, 再采用顺序浸渍法制备了 Ce/Cu/Zn-Al 水滑石衍生催化剂。图 1 为不同焙烧温度制备的 Ce/Cu/Zn-Al 水滑石衍生催化剂的 XRD 谱图。

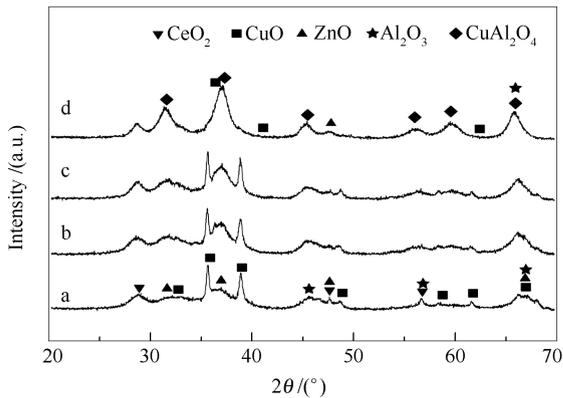


图 1 不同焙烧温度下制备催化剂的 XRD 谱图
Figure 1 XRD patterns of the catalysts calcined at various temperatures

a: Ce/Cu/Zn-Al-400; b: Ce/Cu/Zn-Al-500;
c: Ce/Cu/Zn-Al-600; d: Ce/Cu/Zn-Al-700

由图 1 可知, Ce/Cu/Zn-Al- t 催化剂均在 28.5° 附近出现了典型的立方萤石结构的 CeO₂ 特征峰。除此之外, Ce/Cu/Zn-Al-400、Ce/Cu/Zn-Al-500 和 Ce/Cu/Zn-Al-600 催化剂出现了 CuO、ZnO 和 Al₂O₃ 的特征衍射峰。当焙烧温度为 400°C 时, CuO 和 ZnO 的衍射峰较弥散, 说明在 400°C 焙烧的催化剂中, CuO 和 ZnO 结晶度较低。当焙烧温度由 400°C 升高到 600°C 时, CuO 和 ZnO 的衍射峰逐渐尖锐, 说明 CuO 和 ZnO 的结晶度提高。当焙烧温度为 700°C 时, CuO 的特征峰微弱, 但在 31.3° 、 36.8° 、 44.8° 、 55.6° 、 59.3° 、 65.2° 出现了典型的

CuAl₂O₄ 尖晶石相的特征衍射峰^[18], 说明在 700°C 下焙烧, Cu 物种主要以尖晶石的形式存在, CuAl₂O₄ 尖晶石的出现可能是由于 Cu²⁺ 进入到载体体相, 形成了 CuAl₂O₄ 尖晶石^[19]。

2.2 表面性质分析

表 1 为不同焙烧温度下催化剂的物化性质及催化甲醇水蒸气重整反应中的氢气产率。由表 1 可知, 焙烧温度由 400°C 升高到 500°C , 催化剂的比表面积增大可能是由于在 500°C 焙烧时水滑石前驱体分解生成的 H₂O 从孔道溢出, 暴露了更多的比表面积, 从而使 500°C 焙烧的催化剂比表面积较 400°C 焙烧有所增大^[20]。焙烧温度达到 600°C 和 700°C 之后, 催化剂的比表面积分别下降至 77.2 和 $72.2\text{ m}^2/\text{g}$, 这可能是因为焙烧温度高于 600°C 后, 催化剂载体的层板结构在高温下发生剧烈坍塌造成的^[21], 与此同时伴随着 Cu 物种晶相结构的转变。另外由表 1 可知, 焙烧温度对催化剂的 Cu 比表面积、Cu 分散情况和产氢速率影响较大, 其中, Ce/Cu/Zn-Al-500 催化剂的 Cu 比表面积和 Cu 分散度最大, 分别为 $6.3\text{ m}^2/\text{g}$ 和 11.5% , 对应的产氢速率最快, 为 $810.7\text{ cm}^3/(\text{kg}\cdot\text{s})$ 。当焙烧温度升高到 600°C 时, Ce/Cu/Zn-Al-600 催化剂的 Cu 比表面积和 Cu 分散度降低, 这主要是因为随着焙烧温度的升高, 活性组分 Cu 在载体表面的迁移和团聚现象越来越严重造成的。当焙烧温度进一步升高到 700°C 时, Ce/Cu/Zn-Al-700 催化剂的 Cu 比表面积和 Cu 分散度进一步降低, 分别为 $1.5\text{ m}^2/\text{g}$ 和 2.7% , 这是由于当焙烧温度达到 700°C 时, 大部分铜物种进入催化剂体相, 与 Al 形成 CuAl₂O₄ 尖晶石造成的, 这与 XRD 结果相吻合。与此同时, 其对应的产氢速率最慢, 为 $330.3\text{ cm}^3/(\text{kg}\cdot\text{s})$ 。这说明活性组分 Cu 的比表面积对甲醇水蒸气重整制氢催化剂的性能影响至关重要, Cu 比表面积越大, 对应的产氢速率越快, 催化活性越好^[22]。

表 1 催化剂的物化性质及其催化甲醇水蒸气重整反应中氢气产率

Table 1 Physical characteristics of the prepared catalysts and hydrogen production rate in methanol steam reforming

Catalyst	A_{BET} $/(\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1})$	Pore volume $v/(\text{cm}^3\cdot\text{g}^{-1})$	Pore size d/nm	Cu dispersion ^a / $\%$	Cu surface area ^a $A/(\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1})$	H ₂ production rate ^b $/(\text{cm}^3\cdot\text{kg}^{-1}\cdot\text{s}^{-1})$
Ce/Cu/Zn-Al-400	84.7	0.35	15.6	4.8	2.7	603.3
Ce/Cu/Zn-Al-500	109.6	0.41	15.3	11.5	6.3	810.7
Ce/Cu/Zn-Al-600	77.2	0.38	18.8	3.7	2.0	505.4
Ce/Cu/Zn-Al-700	72.2	0.37	20.7	2.7	1.5	330.3

^a: determined by N₂O experiments;

^b: reaction conditions: atmospheric, 240°C , $W/M=1.2:1$, $\text{GHSV}=800\text{ h}^{-1}$, no carrier gas

2.3 H₂-TPR 分析

图 2 为不同焙烧温度下催化剂的 H₂-TPR 谱图。由图 2 可知, Ce/Cu/Zn-Al-400 催化剂出现了一个低温还原峰(256 °C)和高温还原峰(305 °C), 其中, 低温还原峰代表高分散的表相 CuO 的还原, 高温还原峰代表体相 CuO 的还原^[23]。Ce/Cu/Zn-Al-500 催化剂出现了三个还原峰, 第一个还原峰(242 °C)代表 Cu-Ce 作用较强的 CuO 的还原峰; 第二个还原峰(266 °C)代表 Cu-Ce 作用较弱的 CuO 的还原峰; 第三个还原峰(281 °C)代表体相 CuO 的还原峰^[24], 然而, 进一步升高焙烧温度, Ce/Cu/Zn-Al-600 催化剂出现了一个尖锐且峰型对称的还原峰, 从铜的分散度分析可得, 当焙烧温度为 600 °C 时, 铜的分散度较低, 表相铜含量较少, 因此, 将该还原峰归属于体相 CuO 的还原峰。当焙烧温度升高到 700 °C 时, 出现了两个还原峰, 同样结合铜的分散度, 可将其分别归属于体相 CuO 的还原峰和 CuAl₂O₄ 尖晶石的还原峰^[25,26]。

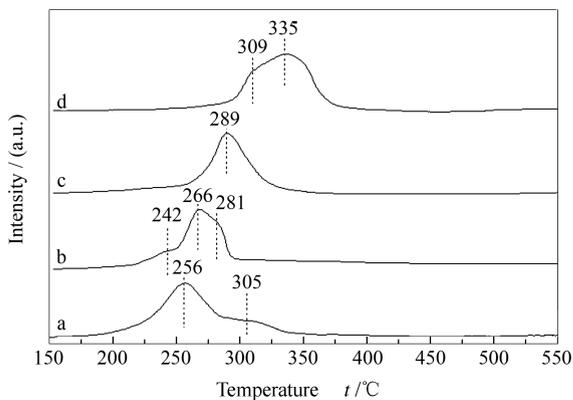


图 2 不同焙烧温度下制备催化剂的 H₂-TPR 谱图

Figure 2 H₂-TPR profiles of the catalysts calcined at various temperatures

a: Ce/Cu/Zn-Al-400; b: Ce/Cu/Zn-Al-500;
c: Ce/Cu/Zn-Al-600; d: Ce/Cu/Zn-Al-700

对比不同焙烧温度制备的催化剂发现, Ce/Cu/Zn-Al-400 和 Ce/Cu/Zn-Al-500 催化剂出现了表相 Cu 物种, 表相铜物种的存在有利于提高催化活性^[23], 因此, Ce/Cu/Zn-Al-400 和 Ce/Cu/Zn-Al-500 催化剂的催化活性较好。进一步对比 Ce/Cu/Zn-Al-400 和 Ce/Cu/Zn-Al-500 催化剂发现, Ce/Cu/Zn-Al-500 催化剂表相 Cu 物种的还原温度低于 Ce/Cu/Zn-Al-400 催化剂, 这可能是由于 Cu 和 Ce 间的强相互作用造成的。Ce/Cu/Zn-Al-600 和 Ce/Cu/Zn-Al-700 催化剂由于表相 Cu 物种含量较少, 因此, 只出现了体相 Cu 物种的还原峰, 这是造成 Ce/

Cu/Zn-Al-600 和 Ce/Cu/Zn-Al-700 催化剂催化活性较低的原因之一。另外, Ce/Cu/Zn-Al-600 和 Ce/Cu/Zn-Al-700 催化剂的体相 Cu 物种的还原温度高于 Ce/Cu/Zn-Al-400 和 Ce/Cu/Zn-Al-500 催化剂, 这可能是由于焙烧温度较高时, Cu 物种发生烧团聚造成的^[27]。再者, Ce/Cu/Zn-Al-700 催化剂在 335 °C 处出现了 CuAl₂O₄ 尖晶石的还原特征峰, 这与 XRD 分析结果一致。由于 CuAl₂O₄ 尖晶石结构稳定, 因此, 还原较难, 还原温度较高, 这也是造成 Ce/Cu/Zn-Al-700 催化剂催化活性较低的原因之一^[28]。总之, 催化剂的还原性质对甲醇水蒸气重整制氢催化性能影响至关重要^[29], 表相铜物种越多, 还原温度越低, 催化活性越好, 因此, Ce/Cu/Zn-Al-500 催化剂表现出了良好催化的活性。

2.4 XPS 分析

图 3 为不同焙烧温度下制备的 Ce/Cu/Zn-Al 催化剂 Zn 2p 的 XPS 谱图。由图 3 可知, 各催化剂均在结合能 1044.8 和 1021.8 eV 附近出现了 Zn²⁺ 的电子结合能特征峰^[30]。由图 3 还可知, 本研究在不同焙烧温度下所制备的 Ce/Cu/Zn-Al-*t* 催化剂 Zn 的结合能特征峰位置基本相同, 说明焙烧温度对 Cu-Zn 和 Ce-Zn 间的相互作用影响不大。

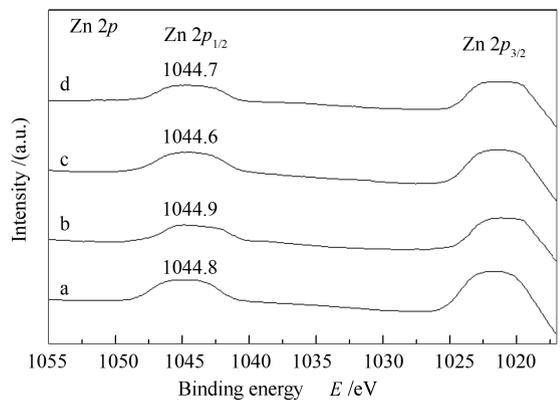


图 3 不同焙烧温度下制备催化剂的 Zn 2p 的 XPS 谱图

Figure 3 Zn 2p XPS spectra of the catalysts calcined at various temperatures

a: Ce/Cu/Zn-Al-400; b: Ce/Cu/Zn-Al-500;
c: Ce/Cu/Zn-Al-600; d: Ce/Cu/Zn-Al-700

图 4 为不同焙烧温度下制备的 Ce/Cu/Zn-Al 催化剂 Al 2p 的 XPS 谱图。74.3 eV 附近的特征峰对应 Al³⁺ 离子的电子结合能^[31], 由图 4 可知, 不同焙烧温度下催化剂 Al³⁺ 的结合能基本相同, 说明焙烧温度对催化剂表面的 Cu-Al 和 Ce-Al 间的相互作用影响也不大。

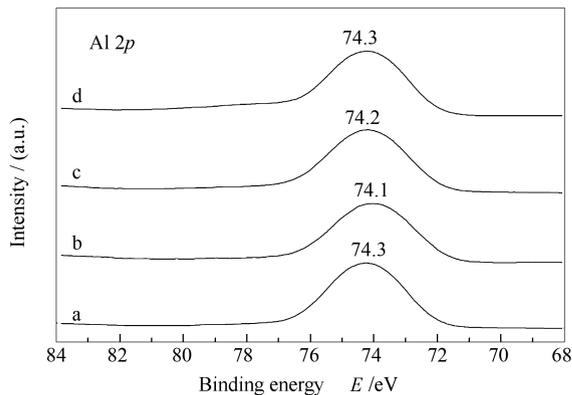


图4 不同焙烧温度下制备催化剂的 Al 2p 的 XPS 谱图
Figure 4 Al 2p XPS spectra of the catalysts calcined at various temperatures
a: Ce/Cu/Zn-Al-400; b: Ce/Cu/Zn-Al-500;
c: Ce/Cu/Zn-Al-600; d: Ce/Cu/Zn-Al-700

图5 为不同焙烧温度下制备的 Ce/Cu/Zn-Al 催化剂的 Cu 2p XPS 谱图。

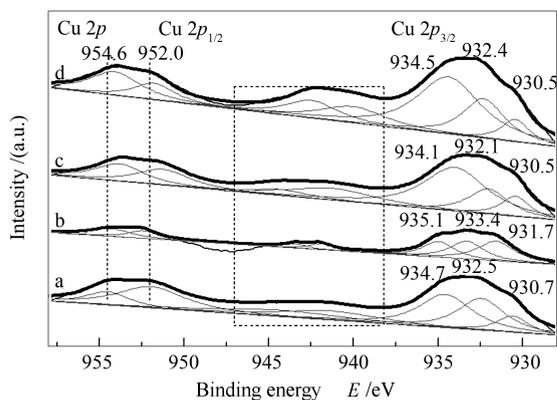


图5 不同焙烧温度下制备催化剂的 Cu 2p 的 XPS 谱图
Figure 5 Cu 2p XPS spectra of the catalysts calcined at various temperatures
a: Ce/Cu/Zn-Al-400; b: Ce/Cu/Zn-Al-500;
c: Ce/Cu/Zn-Al-600; d: Ce/Cu/Zn-Al-700

由图5可知,930–936 eV的特征峰对应Cu 2p_{3/2}的电子结合能,936–948 eV处的特征峰为Cu 2p的卫星峰(satellite peak),952.0和954.6 eV处的特征峰对应Cu 2p_{1/2}的电子结合能^[32]。在不同焙烧温度下制备的Ce/Cu/Zn-Al催化剂均在936–948 eV出现了明显的Cu²⁺的卫星伴峰(satellite peak),说明催化剂表面存在CuO物种,与XRD结果一致。934.1–935.1 eV出现的特征峰,对应Cu²⁺离子的Cu 2p_{3/2}的电子结合能^[29]。932.1–933.4和930.5–931.7 eV出现的特征峰归属于Cu⁺/Cu⁰的电子结合能,表明催化剂表面的Cu²⁺物种部分被还原为低价态的Cu⁺或Cu⁰物种。由于Cu⁺和Cu⁰的Cu 2p电子

结合能与峰型均相似,仅从Cu 2p谱图无法判断,因此,需借助Cu LMM俄歇电子能谱,进一步区分催化剂表面铜物种。

图6为不同焙烧温度下制备的催化剂的Cu俄歇谱图。由于Cu⁰的俄歇电子动能为918.6 eV,比Cu⁺的俄歇电子动能都高,因此,图6中912.3–915.2和908.9–910.5 eV处的特征峰,归属于Cu⁺的俄歇电子峰^[30],说明催化剂表面存在Cu⁺和Cu²⁺,但在XRD谱图中,并未检测到Cu₂O的特征衍射峰,这可能是由于Cu⁺在催化剂表面高度分散或者Cu⁺存在于负载金属与载体界面处的原因^[33]。Cu⁺离子的出现说明CuO与CeO₂发生了相互作用,使得Cu²⁺离子转化为Cu⁺离子。

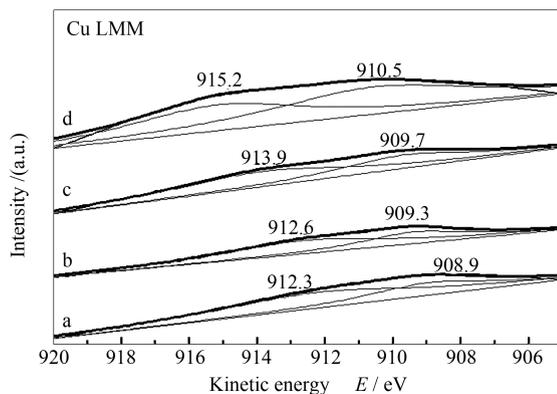


图6 不同焙烧温度下制备催化剂的 Cu 俄歇谱图
Figure 6 Cu Auger spectra of the catalysts calcined at various temperatures
a: Ce/Cu/Zn-Al-400; b: Ce/Cu/Zn-Al-500;
c: Ce/Cu/Zn-Al-600; d: Ce/Cu/Zn-Al-700

图7为不同焙烧温度下制备的Ce/Cu/Zn-Al催化剂的Ce 3d XPS谱图。由图7可知,各催化剂均出现了八个对应于四对Ce 3d自旋轨道双重峰的特征峰,其中,u–u'为Ce 3d_{3/2}的电子结合能,v–v'为Ce 3d_{5/2}的电子结合能。图7中,v(881.5 eV)、v'(887.7 eV)、v''(898.3 eV)和u(900.6 eV)、u''(908.6 eV)、u'''(917.3 eV)归属于Ce⁴⁺离子的电子结合能,v'(884.5 eV)和u'(904.1 eV)归属于Ce³⁺离子的电子结合能,表明在焙烧过程中发生了还原反应Ce⁴⁺+e→Ce³⁺,将部分CeO₂还原为Ce₂O₃,Ce⁴⁺离子和Ce³⁺离子共存于催化剂表面^[34]。Ce³⁺的存在代表了催化剂表面氧空穴的形成,表面氧空穴的出现有利于甲醇水蒸气重整制氢过程中H₂O的分解和H₂的形成,并且催化剂表面Ce³⁺/(Ce³⁺+Ce⁴⁺)的比例越高,氧迁移速率越快,催化剂的催化活性越好^[35]。催化剂表面Ce³⁺的含量见表2,催化

剂表面 Ce^{3+} 含量的顺序为: $\text{Ce/Cu/Zn-Al-500} > \text{Ce/Cu/Zn-Al-400} > \text{Ce/Cu/Zn-Al-600} > \text{Ce/Cu/Zn-Al-700}$, 其中, Ce/Cu/Zn-Al-500 催化剂 Ce^{3+} 含量最多, 这是因为 Ce/Cu/Zn-Al-500 催化剂 Cu-Ce 间的强相互作用改变了催化剂表面 Ce 物种的电子状态, 使催化剂表面氧空穴含量最多, 而在 $700\text{ }^\circ\text{C}$ 焙烧后得到的 Ce/Cu/Zn-Al-700 催化剂, 铜物种主要以 CuAl_2O_4 尖晶石形式存在, Cu-Ce 间作用力较弱, 因此, 不利于表面氧空穴的存在^[27]。

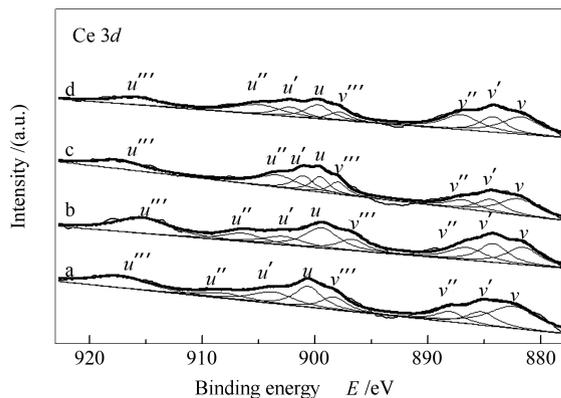


图 7 不同焙烧温度下制备催化剂的 Ce 3d 的 XPS 谱图
Figure 7 Ce 3d XPS spectra of the catalysts calcined at various temperatures
a: Ce/Cu/Zn-Al-400; b: Ce/Cu/Zn-Al-500;
c: Ce/Cu/Zn-Al-600; d: Ce/Cu/Zn-Al-700

图 8 为不同焙烧温度下制备的 Ce/Cu/Zn-Al 催化剂 O 1s 的 XPS 谱图。对其进行分峰拟合得到三个电子结合能不同的特征峰, 说明催化剂表面存在不同化学状态的氧, 其中, $530.5\text{--}530.7\text{ eV}$ 处的特征峰对应晶格氧 (O^{2-}) 的电子结合能, $531.4\text{--}531.5\text{ eV}$ 处的特征峰对应表面吸附氧 (O_2) 和 (或)

羟基 ($-\text{OH}$) 中氧的结合能, $532.3\text{--}532.5\text{ eV}$ 处的特征峰对应表面吸附的分子水和 (或) 表面吸附的碳酸盐中氧的结合能^[36]。催化剂表面吸附氧的含量见表 2, 可以看出, 随着焙烧温度升高, 催化剂中吸附氧的含量逐渐减少, 其中, Ce/Cu/Zn-Al-400 催化剂中吸附氧含量最高。催化剂中高结合能吸附氧的存在, 有利于强氧化物物种的形成^[37], 对于甲醇水蒸气重整反应, 甲醇的解离和氧化需要表面氧物种, 吸附氧的存在有利于甲醇水蒸气反应和水汽变换反应的进行, 进而提高催化活性^[29]。由表 2 可知, 过高的焙烧温度不利于吸附氧的存在, 不利于甲醇水蒸气反应的进行, 这可能是 Ce/Cu/Zn-Al-400 和 Ce/Cu/Zn-Al-500 催化剂催化性能好于 Ce/Cu/Zn-Al-600 和 Ce/Cu/Zn-Al-700 的原因之一。

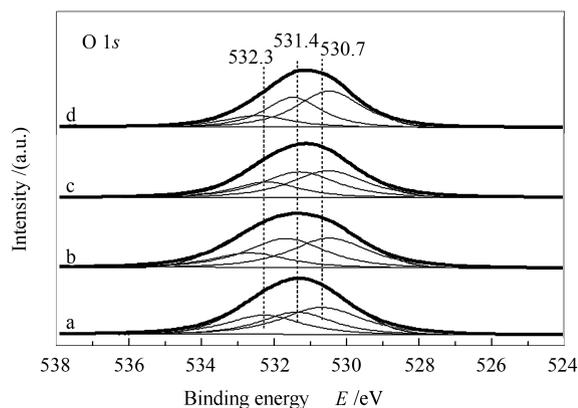


图 8 不同焙烧温度下制备催化剂的 O 1s 的 XPS 谱图
Figure 8 O 1s XPS spectra of the catalysts calcined at various temperatures
a: Ce/Cu/Zn-Al-400; b: Ce/Cu/Zn-Al-500;
c: Ce/Cu/Zn-Al-600; d: Ce/Cu/Zn-Al-700

表 2 不同焙烧温度下制备催化剂的 Ce 3d 和 O 1s XPS 拟合结果

Table 2 Ce 3d and O 1s XPS curve-fitting results of catalysts calcined at various temperatures

Catalyst	$\text{Ce}^{3+}/(\text{Ce}^{3+} + \text{Ce}^{4+})/\%$	$\text{O}_{\text{ads}}/(\text{O}_{\text{ads}} + \text{O}_{-\text{OH}} + \text{O}_{\text{latt}})w/\%$
Ce/Cu/Zn-Al-400	21.77	0.62
Ce/Cu/Zn-Al-500	21.89	0.40
Ce/Cu/Zn-Al-600	21.61	0.39
Ce/Cu/Zn-Al-700	20.58	0.27

2.5 催化剂的性能评价

图 9 为不同焙烧温度下制备的 Ce/Cu/Zn-Al- t 催化剂对甲醇水蒸气重整制氢反应催化活性的影响。由图 9 可知, 焙烧温度对 Ce/Cu/Zn-Al 催化剂的催化活性影响很大, 催化活性顺序为 $\text{Ce/Cu/Zn-Al-500} > \text{Ce/Cu/Zn-Al-400} > \text{Ce/Cu/Zn-Al-600} > \text{Ce/Cu/Zn-Al-700}$ 。即焙烧温度为 $500\text{ }^\circ\text{C}$ 时, 催化活性

最好, 在反应温度为 $250\text{ }^\circ\text{C}$ 时, 甲醇转化率达到 100% , 焙烧温度为 $700\text{ }^\circ\text{C}$ 时, 催化活性最差, 在反应温度 $250\text{ }^\circ\text{C}$ 时, 甲醇转化率仅达到 54.06% , 这种差异主要归因于 Cu 比表面积、催化剂表面氧空穴含量和 Cu-Ce 间的相互作用强弱。由 XRD 和 N_2O 滴定结果可知, 随着焙烧温度升高, 催化剂活性组分的结晶度逐渐提高, 催化剂晶粒逐渐长大, 不利于活性

组分在催化剂表面的分散,降低了活性组分 Cu 比表面积,从而使催化活性下降。另外,当焙烧温度达到 700 °C 时,活性物种 Cu 主要以稳定的 CuAl_2O_4 尖晶石存在,进一步降低了 Cu 比表面积,从而使得催化活性较低。由 H_2 -TPR 表征可知,Ce/Cu/Zn-Al-500 催化剂由于 Cu-Ce 间相互作用较强,因此,还原温度较低,催化活性较好。由 XPS 能谱可知,Ce/Cu/Zn-Al-500 催化剂 Cu-Ce 间相互作用较强,表面氧空穴较多,催化活性较好。总之,Cu 比表面积,表面氧空穴,Cu-Ce 间相互作用是影响甲醇水蒸气重整制氢铜基催化剂的主要因素。另外, CuAl_2O_4 尖晶石的出现,不利于活性物种 Cu 在催化剂表面的分散,进而使得还原温度较高,表面氧空穴较少,因此,催化活性较差。

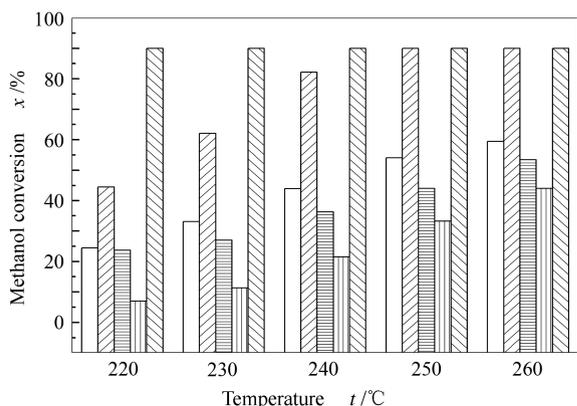


图9 反应温度对催化剂性能的影响
Figure 9 Catalytic activity as a function of the reaction temperature

□: Ce/Cu/Zn-Al-400; ▨: Ce/Cu/Zn-Al-500;
▩: Ce/Cu/Zn-Al-600; ▧: Ce/Cu/Zn-Al-700;
□: thermodynamic equilibrium
(reaction conditions: $W/M=1.2:1$,
 $\text{GHSV}=800\text{ h}^{-1}$, no carrier gas)

质子交换膜燃料电池采用贵金属 Pt 为电催化剂,而电催化剂 Pt 的表面极易吸附 CO,使电催化剂 Pt 中毒失活,导致燃料电池性能大幅度下降。因此,需要对甲醇水蒸气重整产生后的 CO 进行净化,使其含量低于 1.0×10^{-5} 。当 CO 含量过高时,自然增加了后续的净化处理过程,因此,重整尾气中的 CO 含量也是评价催化剂性能的重要指标。图 10 为不同焙烧温度下催化剂对反应过程中 CO 含量的影响。由图 10 可知,所有催化剂催化甲醇水蒸气重整后产生的 CO 含量均随反应温度的升高而增加,并且在反应温度低于 240 °C 时,尾气中 CO 的含量均小于 0.1% (SP1000 色谱 TCD 检测范围)。综合考虑甲醇转化率和 CO 选择性这两个评价催化剂性

能的重要指标,结合图 9 和图 10 可知,在不同焙烧温度下制备的催化剂中,Ce/Cu/Zn-Al-500 催化剂在甲醇水蒸气重整制氢反应中表现出最佳的催化性能,在反应温度为 250 °C 时,甲醇转化率达到 100%,且 CO 浓度仅为 0.39%。

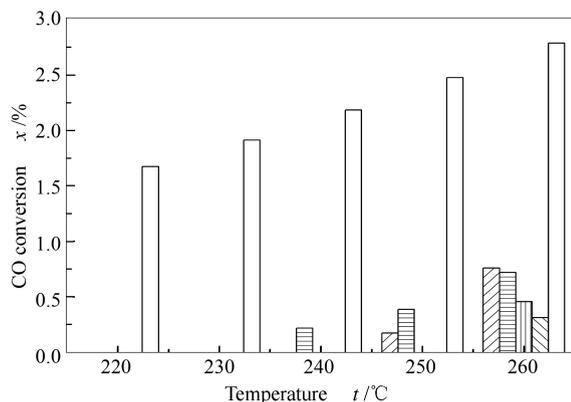


图10 反应温度对催化剂 CO 浓度的影响
Figure 10 CO molar concentration as a function of the reaction temperature

▨: Ce/Cu/Zn-Al-400; ▩: Ce/Cu/Zn-Al-500;
▧: Ce/Cu/Zn-Al-600; ▦: Ce/Cu/Zn-Al-700;
□: thermodynamic equilibrium
(reaction conditions: $W/M=1.2:1$,
 $\text{GHSV}=800\text{ h}^{-1}$, no carrier gas)

3 结论

本研究采用表面原位合成法在 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 载体上合成了 Zn-Al 水滑石,再采用顺序浸渍法在不同温度下焙烧制备了一系列 Ce/Cu/Zn-Al- t 催化剂,探讨了焙烧温度对 Ce/Cu/Zn-Al 水滑石衍生催化剂结构和性能的变化。实验结果表明,焙烧温度对 Ce/Cu/Zn-Al 水滑石衍生催化剂的结构和性质产生了较大影响,进而影响了其催化甲醇水蒸气重整制氢反应的性能。催化剂的催化性能主要与 Cu 比表面积、催化剂表面氧空穴含量及 Cu-Ce 间的相互作用有关。当焙烧温度为 500 °C 时,催化剂 Cu 比表面积较大,表面氧空穴含量较多,Cu-Ce 间的相互作用较强,因此,Ce/Cu/Zn-Al-500 催化剂表现出了最佳的催化性能,在反应温度为 250 °C,水醇物质的量比为 1.2,甲醇气体空速为 800 h^{-1} 时,甲醇转化率达到 100%,CO 含量为 0.39%。另外,当焙烧温度为 700 °C 时,生成了 CuAl_2O_4 尖晶石, CuAl_2O_4 尖晶石的出现使得 Cu 比表面积降低,还原温度升高,表面氧空穴含量减少,因此,Ce/Cu/Zn-Al-700 催化剂的催化活性较差。

参考文献

- [1] RYAN J G, KHALID A A, WILLIAM H G. Thermochemical production of hydrogen from hydrogen sulfide with iodine thermochemical cycles [J]. *Int J Hydrogen Energy*, 2018, **43**(29): 12939–12947.
- [2] CLAUDE L. From hydrogen production by water electrolysis to its utilization in a PEM fuel cell or in a SO fuel cell; Some considerations on the energy efficiencies [J]. *Int J Hydrogen Energy*, 2016, **41**(34): 15415–15425.
- [3] HOSSAIN M A, JEWARATNAM J, GANESAN P. Prospect of hydrogen production from oil palm biomass by thermochemical processes-A review [J]. *Int J Hydrogen Energy*, 2016, **41**(38): 16637–16655.
- [4] SANDRA S, HUGO S, LUCIA B, SOUSA J M, MENDES A. Catalysts for methanol steam reforming-A review [J]. *Appl Catal B: Environ*, 2010, **99**(1/2): 43–57.
- [5] 苏石龙, 张磊, 张艳, 雷俊腾, 桂建州, 刘丹, 刘道胜, 潘立卫. 千瓦级 PEMFC 甲醇水蒸气重整制氢过程热力学模拟 [J]. *石油化工高等学校学报*, 2015, **28**(2): 19–25.
(SU Shi-long, ZHANG Lei, ZHANG Yan, LEI Jun-teng, GUI Jian-zhou, LIU Dan, LIU Dao-sheng, PAN Li-wei. Thermodynamic Simulation for Hydrogen Production in the Methanol Steam Reforming System of Kilowatt PEMFC [J]. *J Petrochem Univ*, 2015, **28**(2): 19–25.)
- [6] SANCHES S G, FLORES J H, PAIS DA SILVA M I. Cu/ZnO and Cu/ZnO/ZrO₂ catalysts used for methanol steam reforming [J]. *Mol Catal*, 2018, **454**: 55–62.
- [7] XU T K, ZOU J, TAO W T, ZHANG S Y, CUI L, ZENG F L, WANG D Z, CAI W J. Co-nanocasting synthesis of Cu based composite oxide and its promoted catalytic activity for methanol steam reforming [J]. *Fuel*, 2018, **183**: 238–244.
- [8] LI J, ZHANG Q J, LONG X, QI P, LIU Z T, LIU Z W. Hydrogen production for fuel cells via steam reforming of dimethyl ether over commercial Cu/ZnO/Al₂O₃ and zeolite [J]. *Chem Eng J*, 2012, **187**: 299–305.
- [9] CHOI Y, FUTAGAMI K, FUTAGAMI K, FUJITANI T, NAKAMURA J. The role of ZnO in Cu/ZnO methanol synthesis catalysts-morphology effect or active site model [J]. *Appl Catal A: Gen*, 2001, **208**(1/2): 163–167.
- [10] XIAO S, ZHANG Y F, GAO P, ZHONG L S, LI X P, ZHANG Z Z, WANG H, WEI W, SUN Y H. Highly efficient Cu-based catalysts via hydrotalcite-like precursors for CO₂ hydrogenation to methanol [J]. *Catal Today*, 2017, **281**: 327–336.
- [11] HAMMOUD D, GENNEQUIN C, ABOUKAIS A, AAD E A. Steam reforming of methanol over x% Cu/Zn-Al 400 500 based catalysts for production of hydrogen; Preparation by adopting memory effect of hydrotalcite and behavior evaluation [J]. *Int J Hydrogen Energy*, 2015, **40**(2): 1283–1297.
- [12] HE J P, YANG Z X, ZHANG L, LI Y, PAN L W. Cu supported on ZnAl-LDHs precursor prepared by in-situ synthesis method on γ -Al₂O₃ as catalytic material with high catalytic activity for methanol steam reforming [J]. *Int J Hydrogen Energy*, 2017, **42**(15): 9930–9937.
- [13] 贺建平, 张磊, 陈琳, 杨占旭, 佟宇飞. CeO₂ 改性 Cu/Zn-Al 水滑石衍生催化剂对甲醇水蒸气重整制氢性能的影响 [J]. *高等学校化学学报*, 2017, **38**: 1822–1828.
(HE Jian-ping, ZHANG Lei, CHEN Lin, YANG Zhan-xu, TONG Yu-fei. Effect of CeO₂ on Cu/Zn-Al catalysts derived from hydrotalcite precursor for methanol steam reforming [J]. *Chem J Chin Univ*, 2017, **38**: 1822–1828.)
- [14] 杨淑倩, 贺建平, 张娜, 隋晓伟, 张磊, 杨占旭. 稀土掺杂改性对 Cu/ZnAl 水滑石衍生催化剂甲醇水蒸气重整制氢性能的影响 [J]. *燃料化学学报*, 2018, **46**(2): 179–188.
(YANG Shu-qian, HE Jian-ping, ZHANG Na, SUI Xiao-wei, ZHANG Lei, YANG Zhan-xu. Effect of rare-earth element modification on the performance of Cu/ZnAl catalysts derived from hydrotalcite precursor in methanol steam reforming [J]. *J Fuel Chem Technol*, 2018, **46**(2): 179–188.)
- [15] 杨淑倩, 张娜, 贺建平, 张磊, 王宏浩, 白金, 张健, 刘道胜, 杨占旭. Ce 的浸渍顺序对 Cu/Zn-Al 水滑石衍生催化剂用于甲醇水蒸气重整制氢性能的影响 [J]. *燃料化学学报*, 2018, **46**(4): 479–488.
(YANG Shu-qian, ZHANG Na, HE Jian-ping, ZHANG Lei, WANG Hong-hao, BAI Jin, ZHANG Jian, LIU Dao-sheng, YANG Zhan-xu. Effect of impregnation sequence of Ce on the performance of Cu/Zn-Al catalysts derived from hydrotalcite precursor in methanol steam reforming [J]. *J Fuel Chem Technol*, 2018, **46**(4): 479–488.)
- [16] 刘玉娟, 许骥, 佟宇飞, 张娜, 张磊, 刘道胜, 韩蛟, 张财顺. 氧化铈纳米材料合成方法的研究进展 [J]. *辽宁石油化工大学学报*, 2017, **37**(5): 8–12.
(LIU Yu-Juan, XU Ji, TONG Yu-fei, ZHANG Na, ZHANG Lei, LIU Dao-sheng, HAN Jiao, ZHANG Cai-shun. Progress in research of the synthesis methods of nanometer ceria [J]. *J Liaoning Univ Pet Chem Technol*, 2017, **37**(5): 8–12.)
- [17] 张秋林, 徐海迪, 李伟, 林涛, 龚茂初, 陈耀强. 焙烧温度对 MnO₂-CeO₂/Zr_{0.25}Ti_{0.25}Al_{0.5}O_{1.75} 整体式催化剂 NH₃ 低温选择性催化还原 NO 性能的影响 [J]. *催化学报*, 2010, **31**(2): 229–235.
(ZHANG Qiu-lin, XU Hai-di, LI Wei, LIN Tao, GONG Mao-chun, CHEN Yao-qiang. Influence of calcination temperature on performance of monolith catalyst MnO₂-CeO₂/Zr_{0.25}Ti_{0.25}Al_{0.5}O_{1.75} for selective catalytic reduction of NO by NH₃ at low temperature [J]. *Chin J Catal*, 2010, **31**(2): 229–235.)
- [18] BIALAS A, KUSTROWSKI P, DUDEK B, PIWOWARSKA Z, WACH A, MICHALIK M, KOZAK M. Copper-aluminum oxide catalysts for total oxidation of toluene synthesized by thermal decomposition of co-precipitated precursors [J]. *Thermochim Acta*, 2014, **590**: 191–197.
- [19] 方书农, 姜明, 伏羲路, 林培琰, 乔山, 谢亚宁. 不同焙烧温度对 Cu/ γ -Al₂O₃ 催化剂铜物种结构的影响 [J]. *物理化学学报*, 1994, **10**(7): 623–627.
(FANG Shu-nong, JIANG Ming, FU Yi-lu, LIN Pei-yan, QIAO Shan, XIE Ya-ning. The effect of different calcination temperature on the structure of Cu/ γ -Al₂O₃ catalysts [J]. *Acta Phys Chim Sin*, 1994, **10**(7): 623–627.)

- [20] 孙蛟, 任国卿, 黄玉辉, 陈晓蓉, 梅华. 焙烧温度对 CuMgAl 催化剂催化糠醛气相加氢制糠醇性能的影响[J]. 燃料化学学报, 2017, **45**(1): 43-47.
(SUN Jiao, REN Guo-qing, HUANG Yu-hui, CHEN Xiao-rong, MEI Hua. Effect of calcination temperature on the catalytic performance of CuMgAl catalysts for furfural gas phase selective hydrogenation to furfuryl alcohol[J]. J Fuel Chem Technol, 2017, **45**(1): 43-47.)
- [21] BASAG S, PIWOWARSKA Z, KOWALCZYK A, WEGRZYN A, BARAN R, GIL B, MICHALIK M, CHMIELARZ L. Cu-Mg-Al hydrotalcite-like materials as precursors of effective catalysts for selective oxidation of ammonia to dinitrogen-The influence of Mg/Al ratio and calcination temperature[J]. Appl Clay Sci, 2016, **129**: 122-130.
- [22] ZHANG L, PAN L W, NI C J, SUN T J, ZHAO S S, WANG S D, WANG A J, HU Y K. CeO₂-ZrO₂-promoted CuO/ZnO catalyst for methanol steam reforming[J]. Int J Hydrogen Energy, 2013, **38**(11): 4397-4406.
- [23] GUO X M, MAO D S, LU G Z, WANG S, WU G S. CO₂ hydrogenation to methanol over Cu/ZnO/ZrO₂ catalysts prepared via a route of solid-state reaction[J]. Catal Commun, 2011, **12**(12): 1095-1098.
- [24] SHIM J O, NA H S, JHA A, JANG W J, JEONG D W, NAH I W, JEON B H, ROH H S. Effect of preparation method on the oxygen vacancy concentration of CeO₂-promoted Cu/ γ -Al₂O₃ catalysts for HTS reactions[J]. Chem Eng J, 2016, **306**: 908-915.
- [25] BYOUNG K K, DAE S P, YANG S Y, JONGHEOP Y. Preparation and characterization of nanocrystalline CuAl₂O₄ spinel catalysts by sol-gel method for the hydrogenolysis of glycerol[J]. Catal Commun, 2012, **24**: 90-95.
- [26] 覃发玠, 刘雅杰, 庆绍军, 侯晓宁, 高志贤. 甲醇制氢铜铝尖晶石缓释催化剂的研究-不同铜源合成的影响[J]. 燃料化学学报, 2017, **45**(12): 1481-1488.
(QIN Fa-jie, LIU Ya-jie, QING Shao-jun, HOU Xiao-ning, GAO Zhi-xian. Cu-Al spinel as a sustained release catalyst for H₂ production from methanol steam reforming: Effects of different copper sources[J]. J Fuel Chem Technol, 2017, **45**(12): 1481-1488.)
- [27] WANG J, ZHONG L P, LU J C, CHEN R, LEI Y Q, CHEN K Z, HAN C H, HE S F, WAN G P, LUO Y M. A solvent-free method to rapidly synthesize CuO-CeO₂ catalysts to enhance their CO preferential oxidation; Effects of Cu loading and calcination temperature[J]. Mol Catal, 2017, **443**: 241-252.
- [28] LUO M F, FANG P, HE M, XIE Y L. In situ XRD, Raman, and TPR studies of CuO/Al₂O₃ catalysts for CO oxidation[J]. J Mol Catal A: Chem, 2005, **239**(1/2): 243-248.
- [29] 张磊, 雷俊腾, 田园, 胡鑫, 白金, 刘丹, 杨义, 潘立卫. 前驱体和沉淀剂浓度对 CuO/ZnO/CeO₂-ZrO₂ 甲醇水蒸气重整制氢催化剂性能的影响[J]. 燃料化学学报, 2015, **43**(11): 1366-1374.
(ZHANG Lei, LEI Jun-teng, TIAN Yuan, HU Xin, BAI Jin, LIU Dan, YANG Yi, PAN Li-wei. Effect of precursor and precipitant concentration on the performance of CuO/ZnO/CeO₂-ZrO₂ catalyst for methanol steam reforming[J]. J Fuel Chem Technol, 2015, **43**(11): 1366-1374.)
- [30] TANG D M, LIU G, LI F, TAN J, LIU C, LU G Q, CHENG H M. Synthesis and photoelectrochemical property of Urchin-like Zn/ZnO core-shell structures[J]. J Phys Chem C, 2009, **113**(25): 11035-11040.
- [31] SEO Y S, CHOI T Y, HA J, JEONG D Y, LEE S Y, KIM D. Enhancement of stability of aqueous suspension of alumina nanoparticles by femtosecond laser irradiation[J]. J Appl Phys, 2015, **118**: 114906.
- [32] WANG C, CHENG Q P, WANG X L, MA K, BAI X Q, TAN S R, TIAN Y, TONG D, ZHENG L R, ZHANG J, LI X G. Enhanced catalytic performance for CO preferential oxidation over CuO catalysts supported on highly defective CeO₂ nanocrystals[J]. Appl Surf Sci, 2017, **422**: 932-943.
- [33] 张国强, 郭天玉, 郑华艳, 李忠. 焙烧温度对 CuCe/Ac 催化剂甲醇氧化羰基化性能的影响[J]. 燃料化学学报, 2016, **44**(6): 674-679.
(ZHANG Guo-qiang, GUO Tian-yu, LI Zhong. Effect of calcination temperature on catalytic performance of CuCe/Ac catalysts for oxidative carbonylation of methanol[J]. J Fuel Chem Technol, 2016, **44**(6): 674-679.)
- [34] FAN J, WU X D, WU X D, LIANG Q, RAN R, WENG D. Thermal ageing of Pt on low-surface-area CeO₂-ZrO₂-La₂O₃ mixed oxides: Effect on the OSC performance[J]. Appl Catal B: Environ, 2008, **81**(1/2): 38-48.
- [35] LIOTTA L F, CARLO G D, PANTALEO G, VENEZIA A M, DEGANELLO G. Co₃O₄/CeO₂ composite oxides for methane emissions abatement; Relationship between Co₃O₄-CeO₂ interaction and catalytic activity[J]. Appl Catal B: Environ, 2006, **66**(3/4): 217-227.
- [36] LIANG F L, YU Y, ZHOU W, XU X Y, ZHU Z H. Highly defective CeO₂ as a promoter for efficient and stable water oxidation[J]. J Mater Chem A, 2015, **3**(2): 634-640.
- [37] LIN S S, CHEN C L, CHANG D J, CHEN C C. Catalytic wet air oxidation of phenol by various CeO₂ catalysts[J]. Water Res, 2002, **36**(12): 3009-3014.