

DOI: 10.19906/j.cnki.JFCT.2021096

## 水热合成温度对 CuO/CeO<sub>2</sub> 催化甲醇水蒸气重整制氢性能的影响

冯旭<sup>1</sup>, 林宇<sup>1</sup>, 张财顺<sup>1</sup>, 韩蛟<sup>1</sup>, 庆绍军<sup>2</sup>, 张磊<sup>1,\*</sup>, 高志贤<sup>1,\*</sup>, 官国清<sup>3</sup>

(1. 辽宁石油化工大学 石油化工学院, 辽宁 抚顺 113001;

2. 中国科学院山西煤炭化学研究所, 山西 太原 030001;

3. 国立弘前大学 区域创新研究所能量转换工程实验室, 青森松原 030-0813)

**摘要:**以 Ce(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>·6H<sub>2</sub>O 为铈源, 尿素为沉淀剂, 采用水热法制备纳米 CeO<sub>2</sub> 载体, 并通过改变水热合成温度来控制 CeO<sub>2</sub> 载体的微观结构, 再通过等体积浸渍法制得 CuO/CeO<sub>2</sub> 催化材料, 并将其应用在甲醇水蒸气重整制氢反应 (MSR) 中进行性能评价。通过低温 N<sub>2</sub> 吸附-脱附、XRD、H<sub>2</sub>-TPR、XPS 等表征, 探究了不同水热合成温度对纳米 CeO<sub>2</sub> 载体的微观结构、CuO/CeO<sub>2</sub> 催化材料结构和甲醇水蒸气重整制氢反应性能的影响。结果表明, 在水热合成温度为 180 °C 条件下制备的纳米 CeO<sub>2</sub> 载体具有立方萤石结构, 且负载 CuO 后制备的 CuO/CeO<sub>2</sub> 催化材料中表相 CuO 的还原温度较低、Cu-Ce 间的相互作用较强、催化材料表面氧空穴较多, 因此, 表现出较好的催化活性。当反应温度为 280 °C, 水醇物质的量比 (W/M) 为 1.2, 甲醇水蒸气气体空速 (GHSV) 为 800 h<sup>-1</sup> 时, 甲醇转化率可达到 91.0%, 重整气中 CO 摩尔分数为 1.29%。

**关键词:**水热温度; 氧化铈; 尿素; 催化剂

中图分类号: O643

文献标识码: A

## Effects of hydrothermal reaction temperatures on the performance of CuO/CeO<sub>2</sub> catalyst for hydrogen production from steam reforming methanol

FENG Xu<sup>1</sup>, LIN Yu<sup>1</sup>, ZHANG Cai-shun<sup>1</sup>, HAN Jiao<sup>1</sup>, QING Shao-jun<sup>2</sup>,  
ZHANG Lei<sup>1,\*</sup>, GAO Zhi-xian<sup>1,\*</sup>, GUAN Guo-qing<sup>3</sup>

(1. Liaoning Petrochemical University, School of Petrochemical Engineering, Fushun 113001, China;

2. Shanxi Institute of Coal Chemistry, Chinese Academy of Sciences, Taiyuan 030001, China;

3. Energy Conversion Engineering Laboratory, Institute of Regional Innovation, Hirosaki University, Matsubara 030-0813, Japan)

**Abstract:** Using cerium nitrate as the source material and urea as the precipitant, nanometer CeO<sub>2</sub> carrier was prepared by hydrothermal method, and the microstructure of CeO<sub>2</sub> carrier was controlled by changing the hydrothermal reaction temperature. Then the CuO/CeO<sub>2</sub> catalytic material was prepared by loading CuO on the CeO<sub>2</sub> carrier and evaluated in methanol steam reforming for hydrogen production. Based on the characterization data of low temperature nitrogen adsorption, XRD, H<sub>2</sub>-TPR and XPS, the effects of hydrothermal reaction temperature on the microstructure of CeO<sub>2</sub>, the structure of CuO/CeO<sub>2</sub> catalytic material and the performance of methanol steam reforming were investigated. The results show that the nanometer CeO<sub>2</sub> support prepared at 180 °C has a cubic fluorite structure. After loading CuO onto the CeO<sub>2</sub>, the obtained CuO/CeO<sub>2</sub> catalyst exhibits better catalytic activity due to its stronger Cu-Ce interaction, lower reduction temperature of Cu species in the surface, and more oxygen vacancies on the surface of the catalyst. When the reaction temperature is 280 °C, the molar ratio of water to alcohol (W/M) is 1.2, and the space velocity of methanol vapor gas (GHSV) is 800 h<sup>-1</sup>, the methanol conversion rate can reach 91.0%, the mole fraction of CO in reforming gas is 1.29%.

**Key words:** hydrothermal temperatures; ceria; urea; catalyst

环境污染已经成为全球关注的焦点问题, 目前, 化石燃料的使用是造成环境污染的众多原因之一, 因此, 开发一种清洁的新能源迫在眉睫。氢能被广泛认为是一种理想的高效的清洁能源<sup>[1]</sup>。

目前, 制氢技术大多数是烃类化合物重整<sup>[2]</sup>, 甲醇因其氢碳比高、H<sub>2</sub>产率高、有害产物少等特点<sup>[3]</sup>, 被认为是最有前途的制氢原料之一。在众多甲醇制氢方法中, 甲醇水蒸气重整制氢 (MSR) 之所

Received: 2021-09-29; Revised: 2021-12-13

\* Corresponding author. E-mail: lnpuzhanglei@163.com, gaozx@sxicc.ac.cn.

The project was supported by the National Natural Science Foundation of China (21673270), Scientific Research Funds Project of Liaoning Education Department (L2019038) and the Project of the National Science Fund in Liaoning Province (2019-MS-221).

国家自然科学基金(21673270), 辽宁省教育厅科学研究经费项目(L2019038)和辽宁省自然科学基金面上项目(2019-MS-221)资助

以能脱颖而出,是因为它反应所需要的温度低,产物中H<sub>2</sub>含量高,其储氢量可达到甲醇质量的18.8%<sup>[4]</sup>。

氧化铈(CeO<sub>2</sub>)作为一种重要的镧系稀土氧化物,具有良好的光学、电学性能,且其晶型单一,被广泛应用于发光材料、催化反应、固体氧化物燃料电池等领域,具有广阔的应用前景<sup>[5]</sup>。制备纳米CeO<sub>2</sub>的方法有很多种如:化学沉淀法、溶胶-凝胶法、燃烧法、水热法、微乳液法、超声雾化反应法、模板法等<sup>[6,7]</sup>。而水热法制备氧化物粉体是近几年发展起来的。水热法可使一些在常温常压下反应速率很慢的反应在水热条件下实现快速化,水热法的原料成本相对较低,所得到的粉体纯度高、分散性好、晶型好,且大小可控。因此,常用水热法制备超细CeO<sub>2</sub>氧化物,也用来控制制备纳米级尺寸的CeO<sub>2</sub>材料。

CuO/CeO<sub>2</sub>催化材料是铜物种分散在CeO<sub>2</sub>上构成的一种催化体系,可用于多种与能源和环境应用密切相关的化学反应。如CO选择性氧化、低温水煤气变换、甲醇水蒸气重整反应体系等<sup>[8]</sup>。近年来,许多专家学者一直把合成负载型铜基催化剂作为发展高活性、高稳定性催化材料的重要研究方向。Liu等<sup>[9]</sup>研究了不同的载体对MSR的影响,与CuO/ZnO和CuO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>催化材料相比,CuO/CeO<sub>2</sub>催化材料中Cu-Ce之间的相互作用较强,Cu比表面积较大,进而催化剂活性较好。Gonzalo等<sup>[10]</sup>比较了不同载体制备的CuO-CeO<sub>2</sub>/C催化材料(C=Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、ZrO<sub>2</sub>、SiO<sub>2</sub>)催化CO氧化性能,发现CuO-CeO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub>拥有较高的比表面积,其催化氧化活性也最高。CeO<sub>2</sub>的微观结构对Cu物种分散、稳定以及形成铜铈界面具有重要意义<sup>[11,12]</sup>。近年来,纳米级CeO<sub>2</sub>材料的尺寸控制及其性能应用成为研究的热点之一。Mai等<sup>[13]</sup>通过改变水热合成温度和沉淀剂浓度制备CeO<sub>2</sub>纳米材料并且应用在CO选择性氧化反应中,结果表明,主要暴露(100)和(110)晶面的CeO<sub>2</sub>纳米材料,在400℃下测量的储氧量(OSC)显示,氧的储存既发生CeO<sub>2</sub>纳米材料的表面,也发生在其内部。因此,主要暴露(100)和(110)晶面结构的CeO<sub>2</sub>纳米材料对CO选择性氧化更具有活性。Zhou等<sup>[14]</sup>以Ce(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>·6H<sub>2</sub>O和NaOH为原料合成了CeO<sub>2</sub>纳米材料并探索了不同水热合成时间得到的CeO<sub>2</sub>纳米材料应用在光降解亚甲基蓝反应中的催化性

能,结果表明,随着水热合成时间的延长其催化效果也随之增加。刘玉娟等<sup>[15]</sup>分别采用水热法、沉淀法、溶胶-凝胶法三种方法合成了CeO<sub>2</sub>纳米材料后负载CuO得到CuO/CeO<sub>2</sub>催化材料用于MSR反应中,其中,水热法合成时以Ce(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>·6H<sub>2</sub>O、NaOH和乙醇胺为原料,所得CeO<sub>2</sub>纳米材料制备的CuO/CeO<sub>2</sub>催化MSR反应可达到较好的催化效果。本研究在此基础上,将沉淀剂NaOH改为尿素,并不用乙醇胺,其优势在于合成产物不含Na<sup>+</sup>,减少了洗涤次数。在初步考察了水热合成条件基础上,本研究重点探讨了改变水热合成温度制备CeO<sub>2</sub>纳米材料,并探究了不同水热合成温度对CeO<sub>2</sub>微观结构,CuO/CeO<sub>2</sub>催化剂结构、性质和催化MSR反应性能的影响。建立催化材料结构和性能之间的关系,为了甲醇水蒸气重整制氢催化材料的设计提供理论依据。

## 1 实验部分

### 1.1 催化剂的制备

CeO<sub>2</sub>的制备:分别称取13.024和5.405g的Ce(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>·6H<sub>2</sub>O和尿素(其中,Ce(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>·6H<sub>2</sub>O和尿素的物质的量比为1:3),加入30mL的去离子水中,室温下搅拌混合30min。将所配制的溶液倒入以聚四氟乙烯做内衬的不锈钢反应釜中,将反应釜放入均相反应器内(均相反应器由箱体、旋转系统、加热系统、控制系统四部分组成)。此类均相反应器常用于多个水热反应釜进行相同组分的介质在不同的环境下反应情况的测试。而且这种反应器具有的支架可以旋转使水热反应釜中的介质得到充分的搅拌、反应充分彻底,比单纯的恒温干燥箱效果更好。然后将均相反应器以5℃/min的程序升温到一定的温度(140、160、180、200℃),在转速为28r/min下水热合成24h,停止水热合成后,冷却到室温,经抽滤得滤饼,用2000mL,80℃的去离子水洗涤后,在85℃烘箱中干燥12h,得到的固体黄色粉末,放入450℃马弗炉中焙烧5h得CeO<sub>2</sub>粉末,标记为CeO<sub>2</sub>-x(x=140、160、180、200)。

CuO/CeO<sub>2</sub>催化剂的制备:采用不同水热合成温度制备的CeO<sub>2</sub>载体,将活性组分CuO浸渍在载体CeO<sub>2</sub>上(Cu元素(g)/CeO<sub>2</sub>(g)=10%),然后在110℃烘箱中干燥12h,将干燥后的样品研磨至100-200目,在450℃的马弗炉中焙烧3h,压片,粉碎后过筛至40-80目,得CuO/CeO<sub>2</sub>催化材料,

记作  $\text{CuO}/\text{CeO}_2\text{-}x$  ( $x = 140, 160, 180, 200$ )。

## 1.2 催化剂的表征

使用德国 Bruker D8 型 X 射线粉末衍射仪检测样品的物相结构。使用贝士德 BSD-PM2 型高性能比表面积及微孔分析仪测定样品的比表面积和孔体积,比表面积由 BET 法计算,孔体积由 BJH 法计算。样品的还原性质采用浙江泛泰仪器有限公司型号为 FINESORB-3010C 的全自动程序升温化学吸附仪测定。XPS 分析在 Thermo Scientific Escalab 250Xi 光电子能谱仪上完成。实验中以  $\text{Al K}\alpha$  为激发光源,内标物采用样品的污染碳 ( $\text{C } 1s = 284.6 \text{ eV}$ ),用以校正样品表面的荷电效应。

## 1.3 催化剂的性能测试

样品的甲醇水蒸气重整制氢性能在实验室自行搭建的固定床反应器上进行,具体过程见参考文献<sup>[16]</sup>。

甲醇转化率和产氢速率公式如下:

甲醇转化率:

$$x(\%) = \frac{F_r \times (C_{\text{CO}} + C_{\text{CO}_2}) \times (32 + 18_w)}{(F \times \rho \times 22.4 \times 1000)} \times 100\% \quad (1)$$

产氢速率:

$$Y_{\text{H}_2}(\text{mL}/(\text{Kg}_{\text{cat}} \cdot \text{s})) = \frac{F_R \times C_{\text{H}_2}}{60 \times m_{\text{cat}}} \quad (2)$$

CO 选择性:

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

式中,  $F_R$  是标准状况下重整气的流量 ( $\text{mL}/\text{min}$ );  $F$  是泵的进料量 ( $\text{mL}/\text{min}$ );  $\rho_{\text{mix}}$  是甲醇水溶液的混合密度 ( $\text{g}/\text{mL}$ );  $w$  是水醇的物质的量比;  $m_{\text{cat}}$  为评价时催化剂的质量 ( $\text{kg}$ );  $C_{\text{CO}}$ 、 $C_{\text{CO}_2}$ 、 $C_{\text{H}_2}$  分别为  $F_R$  的  $\text{CO}$ 、 $\text{CO}_2$ 、 $\text{H}_2$  的体积分数。

## 2 结果与讨论

### 2.1 晶体结构分析

图 1 为不同水热合成温度制备  $\text{CeO}_2$  样品的 XRD 谱图。由图 1 可知,谱图中并未发现其他物质的峰,图中  $28.6^\circ$ 、 $33.1^\circ$ 、 $47.5^\circ$ 、 $56.4^\circ$ 、 $59.1^\circ$ 、 $69.5^\circ$ 、 $76.8^\circ$  和  $79.1^\circ$  处出现的衍射峰,可归属于 (111)、(200)、(220)、(311)、(222)、(400)、(331) 和 (420) 晶面,八个  $\text{CeO}_2$  的特征衍射峰均对应于标准图谱 (JCPDS NO.43-1002)  $\text{CeO}_2$  的特征衍射峰,说明所制备的样品都属于立方萤石结构的  $\text{CeO}_2$  晶体材料。由 Scherrer 公式<sup>[17]</sup> 计算四种  $\text{CeO}_2$  载体的粒径大小为 14.1、19.7、19.5、23.9 nm,说明所制备的样品都属于纳米级  $\text{CeO}_2$  晶体材料。负载

$\text{CuO}$  后制备的催化材料的衍射峰如图 2 所示,可以看到,除了  $\text{CeO}_2$  衍射峰外,在  $2\theta = 35.5^\circ$  和  $38.7^\circ$  处能观察到两个衍射峰,归属于单斜结构的  $\text{CuO}$  (JCPDS 89-2529)。由 Scherrer 公式<sup>[17]</sup> 计算得,  $\text{CuO}/\text{CeO}_2\text{-}x$  催化材料中  $\text{CuO}$  的平均晶粒尺寸为 37.9、38.1、33.1、32.5 nm。

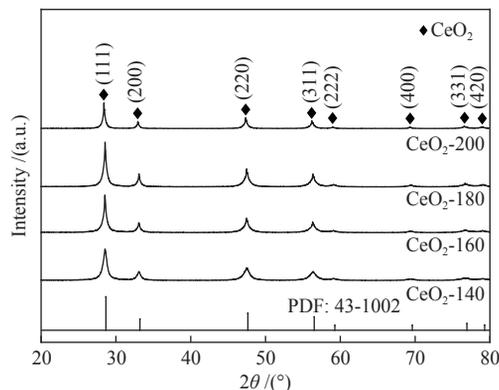


图 1 不同水热合成温度制备  $\text{CeO}_2$  的 XRD 谱图  
Figure 1 XRD patterns of  $\text{CeO}_2$  prepared at different hydrothermal temperatures

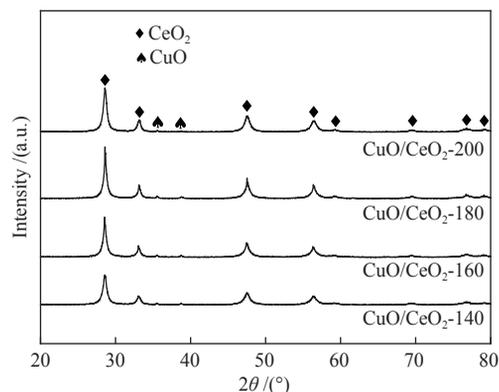


图 2 不同水热合成温度制备  $\text{CuO}/\text{CeO}_2$  的 XRD 谱图  
Figure 2 XRD patterns of  $\text{CuO}/\text{CeO}_2$  prepared at different hydrothermal temperatures

### 2.2 催化剂物化性质分析

表 1 为不同水热合成温度制备  $\text{CeO}_2\text{-}x$  载体以及  $\text{CuO}/\text{CeO}_2\text{-}x$  催化材料的物化性质和甲醇水蒸气重整反应的产氢率表。由表 1 可知,改变水热合成温度参数,所制备的  $\text{CeO}_2\text{-}x$  载体具有不同的晶胞参数。与  $\text{CeO}_2$  标准谱图 (JCPDS NO.43-1002) 晶胞参数 ( $5.411 \text{ \AA}$ ) 作对比,发现制备的  $\text{CeO}_2\text{-}x$  载体的晶胞参数与标准的晶胞参数略有偏差,这表明可能不同水热合成温度对制备的载体  $\text{CeO}_2$  的微观结构性质(应力、缺陷)产生了一定的影响。对比负载前后的  $\text{CuO}/\text{CeO}_2\text{-}x$  催化材料中  $\text{CeO}_2$  晶胞参数,发现负载后的晶胞参数变小了。这一结

果说明少量的 Cu<sup>2+</sup> 可能进入到了 CeO<sub>2</sub> 晶体结构, 形成固溶体; 因其 Cu<sup>2+</sup> 的半径 (0.73 Å) 比 Ce<sup>4+</sup> 半径

(0.97 Å) 要小<sup>[18]</sup>, 所以负载后的 CeO<sub>2</sub> 的晶胞参数发生收缩变小了。

表 1 CeO<sub>2</sub> 和 CuO/CeO<sub>2-x</sub> 的物化性质

Table 1 Physicochemical and hydrogen production rate of CuO/CeO<sub>2-x</sub> and CeO<sub>2</sub>

Catalyst	Lattice parameters of CeO <sub>2</sub> /Å	Crystal size of CeO <sub>2</sub> /nm	S <sub>BET</sub> /(m <sup>2</sup> ·g <sup>-1</sup> )	Pore volume/(cm <sup>3</sup> ·g <sup>-1</sup> )
CeO <sub>2</sub> -140	5.404	14.1	86.1	0.08
CeO <sub>2</sub> -160	5.410	19.7	98.1	0.08
CeO <sub>2</sub> -180	5.408	19.5	76.6	0.07
CeO <sub>2</sub> -200	5.405	23.9	55.2	0.05
CuO/CeO <sub>2</sub> -140	5.399		54.1	0.06
CuO/CeO <sub>2</sub> -160	5.408		51.7	0.06
CuO/CeO <sub>2</sub> -180	5.404		38.2	0.05
CuO/CeO <sub>2</sub> -200	5.398		31.8	0.04

<sup>a</sup>: determined by N<sub>2</sub>O experiments

通过低温 N<sub>2</sub> 吸附-脱附测得 CeO<sub>2-x</sub> 载体以及 CuO/CeO<sub>2-x</sub> 样品的比表面积 (S<sub>BET</sub>) 和孔容列于表 1, CeO<sub>2</sub>-140、CeO<sub>2</sub>-160、CeO<sub>2</sub>-180 和 CeO<sub>2</sub>-200 载体的比表面积分别为 86.1、98.1、76.6 和 55.2 m<sup>2</sup>/g。负载 CuO 后, 比表面积减小, 分别为 54.1、51.7、38.2 和 31.8 m<sup>2</sup>/g。这是由于负载 CuO 后, CeO<sub>2</sub> 的部分孔道被 CuO 堵塞造成的。

图 3 和图 4 分别为载体 CeO<sub>2-x</sub> 样品和 CuO/CeO<sub>2-x</sub> 催化材料的 N<sub>2</sub> 吸附-脱附等温曲线。根据文献<sup>[19]</sup> 可知, 此类型的等温线, 可归属为 IV 型。从图 4 可以看出, 所有制备的 CuO/CeO<sub>2-x</sub> 催化材料样品均出现了 H3 型回滞环。当相对压力 (p/p<sub>0</sub>) 在 0.4 以下时, 在催化材料的表面只发生一层吸附; 相对压力在 0.4-0.8 时, 图中出现了回滞环, 出现回滞环的原因是 N<sub>2</sub> 在催化材料的内部孔道产生了多层吸附和凝聚现象, 催化材料发生脱附时出现的滞后现象所导致的, 这说明制备的四种催化材料都属于介孔材料。

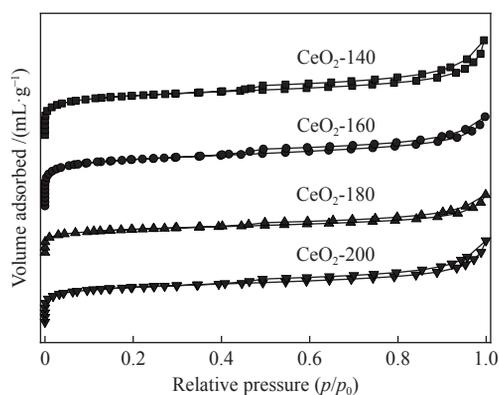


图 3 不同水热合成温度制备 CeO<sub>2</sub> 的 N<sub>2</sub> 吸附-脱附等温曲线  
Figure 3 N<sub>2</sub> adsorption desorption isotherms of CeO<sub>2</sub> prepared at different temperatures

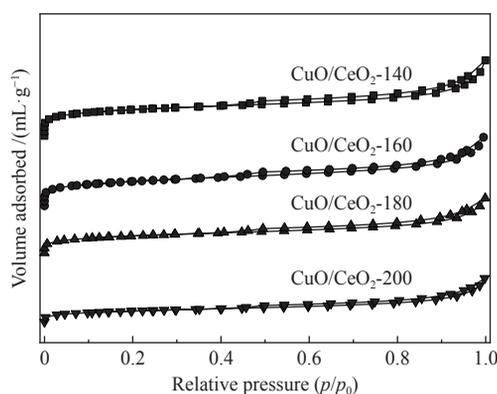


图 4 不同水热合成温度制备 CuO/CeO<sub>2-x</sub> 的 N<sub>2</sub> 吸附-脱附等温曲线

Figure 4 N<sub>2</sub> adsorption desorption isotherms of CuO/CeO<sub>2-x</sub> prepared at different temperatures

### 2.3 催化剂的还原性质分析

根据文献<sup>[20]</sup> 可知, 通过催化材料还原峰的位置来判断催化材料中 CuO 与 CeO<sub>2</sub> 载体间的相互作用情况<sup>[21]</sup>, 因此, 对制备的 CuO/CeO<sub>2-x</sub> 催化剂进行了 H<sub>2</sub>-TPR 分析。纯 CuO 的还原温度为 340 °C, 四种 CuO/CeO<sub>2-x</sub> 催化材料中 CuO 的还原温度均小于此数值, 这说明活性组分 CuO 与载体 CeO<sub>2</sub> 之间发生了相互作用, 导致制备的催化材料中 CuO 的还原温度降低<sup>[22]</sup>, 也说明了 Cu-Ce 的相互作用有利于 CuO 的还原<sup>[23]</sup>。图 5 中四种催化材料均出现了三个还原峰, 对应 CuO/CeO<sub>2-x</sub> 催化材料中三种可还原的 Cu 物种。其中, α 峰和 β 峰都可归属为高度分散的表面 CuO 物种的还原峰, γ 峰归属为分散性较差晶相 CuO 物质的还原峰<sup>[24]</sup>。在四种催化材料中 Cu-Ce 的相互作用强度, 可以利用 α 峰 (或 β 峰) 的位置来判断, α 峰的位置出现的越靠近低温区, Cu-Ce 之间的相互作用较强。这是因

为,首先这里的 CuO 是指暴露在载体表面或周围的 CuO。它在载体表面的分散性越好越容易还原,对应的还原温度越低;其次, CuO 与 CeO<sub>2</sub> 载体发生相互作用,降低其表面自由能,使得表面或周围的 CuO 稳定且高度分散,这一结论与文献结果一致<sup>[25]</sup>。由图 5 可知, CuO/CeO<sub>2</sub>-180 催化材料的  $\alpha$  峰还原温度较低,因此, CuO/CeO<sub>2</sub>-180 催化材料的 Cu-Ce 之间相互作用较强。

四种催化材料各还原温度和还原峰的峰面积占比情况见表 2。对比不同 CuO/CeO<sub>2</sub>-140、CuO/CeO<sub>2</sub>-160、CuO/CeO<sub>2</sub>-180 和 CuO/CeO<sub>2</sub>-200 催化材料发现, CuO/CeO<sub>2</sub>-180 催化材料  $\alpha$  峰和  $\beta$  峰的总面积占比相较于其他三种催化材料较大,说明此催化材料中高度分散在表面的 CuO 物种含量较多。对于 CuO/CeO<sub>2</sub> 催化材料,表面的 CuO 物种含

量对甲醇水蒸气制氢起主要贡献作用,表面的 CuO 物种含量较多,催化活性较好,由图 10 可知,此催化材料的催化活性较好。

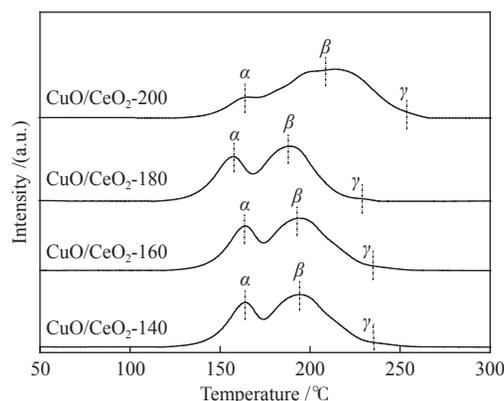


图 5 不同水热合成温度制备 CuO/CeO<sub>2</sub> 的 H<sub>2</sub>-TPR 谱图  
Figure 5 H<sub>2</sub>-TPR spectra of CuO/CeO<sub>2</sub> with different hydrothermal reaction temperatures

表 2 催化剂的还原峰位置和 Cu 含量

Table 2 Reduction peak position of catalyst and Cu content

Catalyst	$\alpha$		$\beta$		$\gamma$	
	$t_{\text{peak}}/^\circ\text{C}$	$x_{\text{Cu}}/\%$	$t_{\text{peak}}/^\circ\text{C}$	$x_{\text{Cu}}/\%$	$t_{\text{peak}}/^\circ\text{C}$	$x_{\text{Cu}}/\%$
CuO/CeO <sub>2</sub> -140	163	32	194	66	235	2.0
CuO/CeO <sub>2</sub> -160	163	33	193	65	234	2.0
CuO/CeO <sub>2</sub> -180	158	35	189	64	229	1.0
CuO/CeO <sub>2</sub> -200	164	14	209	42	253	44

## 2.4 XPS 分析

图 6 为不同水热合成温度下制备的 CuO/CeO<sub>2-x</sub> 催化剂的 Ce 3d X 射线光电子能谱。由图 6 可知,四种不同的催化材料均出现了八个 Ce 3d 的特征衍射峰,其中,  $u$ 、 $u'$ 、 $u''$ 、 $u'''$  属于 Ce 3d<sub>3/2</sub> 能级的电子结合能,而  $v$ 、 $v'$ 、 $v''$ 、 $v'''$  则属于 Ce 3d<sub>5/2</sub> 能级的电子结合能。在图 6 中所示的八个特征峰中,  $u'$  和  $v'$  属于 Ce<sup>3+</sup> 的特征峰,  $u$ 、 $u''$ 、 $u'''$ 、 $v$ 、 $v''$ 、 $v'''$  则归属于 Ce<sup>4+</sup><sup>[26]</sup>,说明所制备的催化材料中共同存在 Ce<sup>3+</sup> 和 Ce<sup>4+</sup>。Ce<sup>3+</sup> 的存在与催化材料表面形成的氧空穴有着直接的联系, Ce<sup>3+</sup> 含量越多,催化剂表面的氧空穴越多,催化活性越好。

从表 3 给出的 Ce<sup>3+</sup> 含量占比可以看到,不同 CuO/CeO<sub>2-x</sub> 催化材料中 Ce<sup>3+</sup> 含量的大小顺序为: CuO/CeO<sub>2</sub>-180 > CuO/CeO<sub>2</sub>-160 > CuO/CeO<sub>2</sub>-140 > CuO/CeO<sub>2</sub>-200,其大小顺序与催化材料的评价结果(图 10)相吻合。其中, CuO/CeO<sub>2</sub>-180 催化剂的 Ce<sup>3+</sup> 含量占比高达 18.2%,表面的氧空穴最多,这是此催化剂表现出较好催化活性的重要原因之一。

图 7 为不同水热合成温度下制备的 CuO/

CeO<sub>2</sub> 催化材料的 Cu 2p XPS 谱图。由图 7 可知,不同水热合成温度制备的催化材料均出现了三个特征峰,其中, 953.2 eV 附近出现的特征衍射峰属于 Cu 2p<sub>1/2</sub> 能级的电子结合能, 938.2–947.3 eV 出现的特征峰则属于 Cu 2p 的卫星峰<sup>[27]</sup>。此卫星峰是 Cu<sup>2+</sup> 离子中价层轨道电子与溢出的光电子发生相互作用,产生的电荷震荡导致的<sup>[28]</sup>。该峰属于 Cu<sup>2+</sup> 离子的电子能谱特征峰。在 933.1 eV 附近出现的衍射峰属于 Cu 2p<sub>3/2</sub> 能级电子结合能<sup>[29]</sup>,与标准 Cu 2p<sub>3/2</sub> 能级的电子结合能(934.9 eV)相比,发生了偏移,因此,说明该催化材料中可能存在 Cu<sup>+</sup> 和 Cu<sup>0</sup> 两物种。

Cu<sup>+</sup> 和 Cu<sup>0</sup> 两物种的出峰位置与特征峰形状均较为类似,为两种物质的辨别造成了困难,只通过 Cu 2p XPS 谱图很难区分 Cu<sup>+</sup> 或 Cu<sup>0</sup> 特征峰,因此,加入了 Cu LMM 谱图,以进一步区分两物种,催化材料的 Cu LMM 谱图,见下图 8。由图 8 可知, 917.0 和 912.0 eV 附近特征峰的结合能均低于 Cu<sup>0</sup> 的俄歇电子能(918.6 eV),因此,将这两个位置出现的特征峰均归属于 Cu<sup>+</sup>。XRD 分析中(图 2)发

现只有 CuO 的特征衍射峰, 并未发现 Cu<sub>2</sub>O 的特征衍射峰, 这表明, Cu<sub>2</sub>O 高度分散于催化材料的表面。催化材料表面存在 Cu<sup>+</sup>, 是因为 Cu<sup>2+</sup> 与 Ce<sup>3+</sup> 发生了相互作用, Ce<sup>3+</sup> 转化为 Ce<sup>4+</sup>, Cu<sup>2+</sup> 也变成了 Cu<sup>+</sup>; 显然, Cu<sup>+</sup> 物种的含量大小代表着 Cu-Ce 之间发生相互作用的程度, Cu<sup>+</sup> 越多, Cu-Ce 之间的相互作用也就越强。

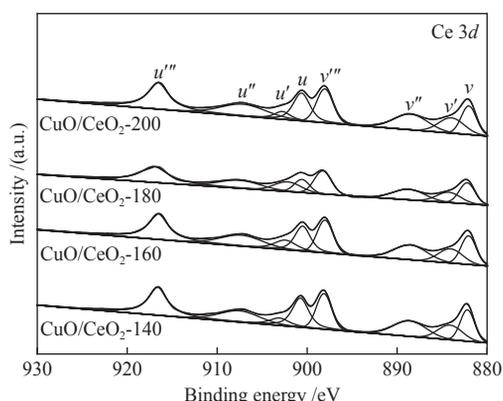


图 6 不同水热合成温度制备 CuO/CeO<sub>2</sub> 的 Ce 3d XPS 谱图  
Figure 6 Ce 3d XPS spectra of CuO/CeO<sub>2</sub> were prepared at different hydrothermal reaction temperatures

表 3 催化剂 Ce 3d 和 Cu 2p 的 XPS 曲线拟合结果  
Table 3 Fitting results of Ce 3d and Cu 2p XPS curves of catalysts

Catalyst	Content ratio of Ce <sup>3+</sup> /%	Content ratio of Cu <sup>+</sup> /%
CuO/CeO <sub>2</sub> -140	13.9	49.6
CuO/CeO <sub>2</sub> -160	15.8	51.6
CuO/CeO <sub>2</sub> -180	18.2	53.8
CuO/CeO <sub>2</sub> -200	13.6	44.4

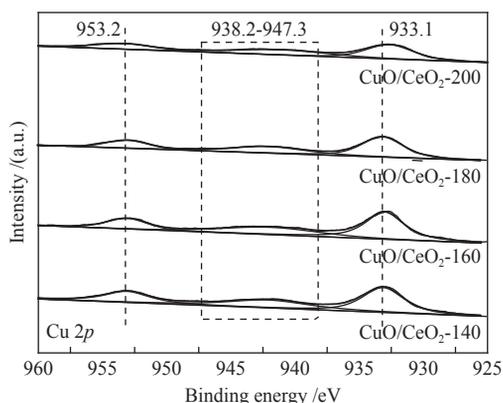


图 7 不同水热合成温度制备 CuO/CeO<sub>2</sub> 的 Cu 2p XPS 谱图  
Figure 7 Cu 2p XPS spectra of CuO/CeO<sub>2</sub> were prepared at different hydrothermal reaction temperatures

根据 Cu 2p 的 XPS 谱图, 对 Cu<sup>+</sup> 所占的含量进行了计算, 如表 3 所示。可以看出, CuO/CeO<sub>2</sub>-180 催化材料中 Cu<sup>+</sup> 所占的含量最高, 说明 CuO/CeO<sub>2</sub>-180 催化材料的表面, Ce-Cu 之间的相互作用更

强, 一般而言, 相互作用越强, 催化剂的催化活性越好, 因此, CuO/CeO<sub>2</sub>-180 催化材料在 MSR 反应中表现出较好的催化性能, 并且甲醇转化率最高。

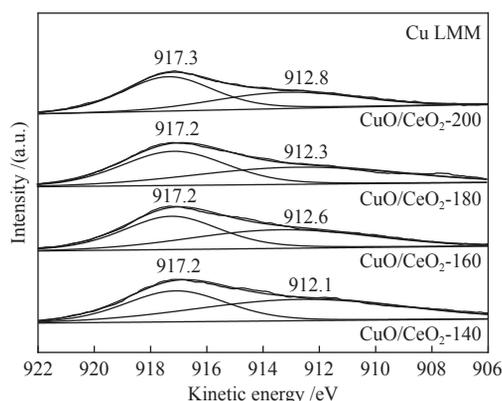


图 8 不同水热合成温度制备 CuO/CeO<sub>2</sub> 的 Cu LMM XPS 谱图

Figure 8 Cu LMM XPS spectra of CuO/CeO<sub>2</sub> were prepared at different hydrothermal reaction temperatures

图 9 为四种不同水热合成温度制备的 CuO/CeO<sub>2</sub> 催化材料的 O 1s XPS 谱图。由图 9 可知, 不同水热合成温度制备的催化材料均出现了两个特征峰, 其中, 529.0 eV 附近出现的特征峰归属于晶格氧的电子结合能, 531.0 eV 附近出现的特征峰则归属于吸附氧物种的电子结合能<sup>[30]</sup>。

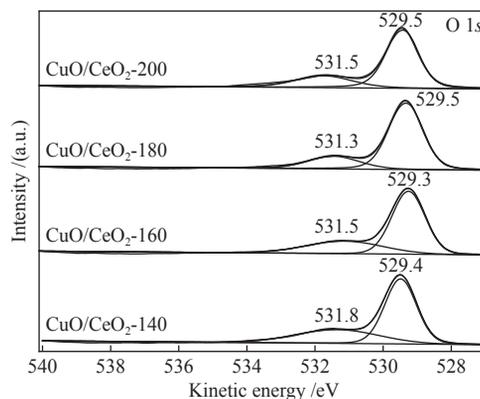


图 9 不同水热合成温度制备的 CuO/CeO<sub>2</sub> 催化剂的 O 1s XPS 谱图

Figure 9 O 1s XPS spectra of CuO/CeO<sub>2</sub> catalysts prepared with different hydrothermal reaction temperatures

### 2.5 催化性能测试

不同水热合成温度条件下合成的催化材料催化 MSR 反应的甲醇转化率都随着重整反应温度的升高而增加。这是因为该反应作为一个强吸热反应, 升高反应温度可能对该反应是有利的, 进而甲醇的转化率有了提高<sup>[31]</sup>。在四种催化材料中, CuO/CeO<sub>2</sub>-180 催化材料的催化性能最好, 在反应

温度为 280 °C、 $W/M$  为 1.2、GHSV 为  $800 \text{ h}^{-1}$  的条件下, 甲醇转化率为 91.0%。CuO/CeO<sub>2</sub>-140 催化材料和 CuO/CeO<sub>2</sub>-160 催化材料在相同条件下, 催化材料催化 MSR 反应的甲醇转化率分别为 79.2% 和 83.9%。相比之下, CuO/CeO<sub>2</sub>-200 催化材料上甲醇转化率最低, 催化活性最差, 相同条件下转化率仅为 68.8%。根据产氢速率公式计算可知, 水热合成温度为 180 °C 条件下所合成的 CuO/CeO<sub>2</sub>-180 催化材料在四个催化材料中具有最大的产氢速率, 为  $649.5 \text{ cm}^3/(\text{kg}\cdot\text{s})$ 。水热合成温度为 200 °C 条件下所合成 CuO/CeO<sub>2</sub>-200 催化材料的产氢速率最小, 为  $505.6 \text{ cm}^3/(\text{kg}\cdot\text{s})$ 。

由此可以得出, 不同水热合成温度对催化材料的甲醇转化率存在不同程度的影响。造成催化活性差异的主要原因是不同的水热合成温度影响催化材料的表相 CuO 还原温度、Cu-Ce 之间相互作用以及表面氧空穴量。甲醇水蒸气重整制氢反应过程主要反应为甲醇和水生成二氧化碳和氢气 ( $\text{CH}_3\text{OH} + \text{H}_2\text{O} = \text{CO}_2 + 3\text{H}_2$ ), 甲醇裂解反应 ( $\text{CH}_3\text{OH} = \text{CO} + 2\text{H}_2$ ) 和水气变换反应 ( $\text{CO} + \text{H}_2\text{O} = \text{CO}_2 + \text{H}_2$ ), 结合表征可知, 在所制备的四种催化材料中, 水热温度为 180 °C 合成的 CeO<sub>2</sub> 衍射峰强度大, 说明此条件下制备的 CeO<sub>2</sub> 晶化程度高, CeO<sub>2</sub> 的形成结构影响在其表面 Cu 物种的分散, 这有可能是 CuO 物种在此条件下制备的 CeO<sub>2</sub> 表面形成了高度分散。由 H<sub>2</sub>-TPR 谱图可知, CuO/CeO<sub>2</sub>-180 催化材料中, 分散在其表面的 CuO 物种含量较高, Cu 作为 CeO<sub>2</sub>/CuO 催化材料的活性中心对甲醇水蒸气重整制氢反应起主要贡献作用, 表面的 CuO 物种含量较多, 催化活性较好。除此之外 CuO/CeO<sub>2</sub>-180 催化材料中表相 CuO 的还原温度较低, Cu-Ce 之间的相互作用较强, 表面氧空穴较多, 这些因素都促进了甲醇水蒸气重整主反应的进行, 甲醇转化率较高, 因此, 表现了较好的催化活性。

首先控制重整尾气中 CO 的摩尔分数至  $1.0 \times 10^{-5}$  以下, 是氢用于燃料电池氢源系统的关键。CO 摩尔分数越高, 导致催化剂中毒的几率就会越大, 进而也会影响燃料电池的效率, 因此, 控制 CO 摩尔分数是关键。其次在提高甲醇转化率的同时降低副产物含量也是非常重要的。本研究对四种催化材料的重整尾气中 CO 摩尔分数进行了测定, 由图 11 可知, 随着重整反应温度的升高, 重整尾气中 CO 摩尔分数逐渐上升。这是由于在 MSR 体系中, 除

了甲醇水蒸气重整制氢的主要反应即甲醇和水反应生成二氧化碳和氢气外, 还存在着副反应, 甲醇的直接裂解生成了 CO 和 H<sub>2</sub><sup>[32]</sup>, 甲醇的直接裂解也是吸热反应, 温度升高会导致重整尾气中 CO 含量的上升。另外, 反应过程中还可能发生逆水气变化反应, 也会增加尾气中 CO 的含量。

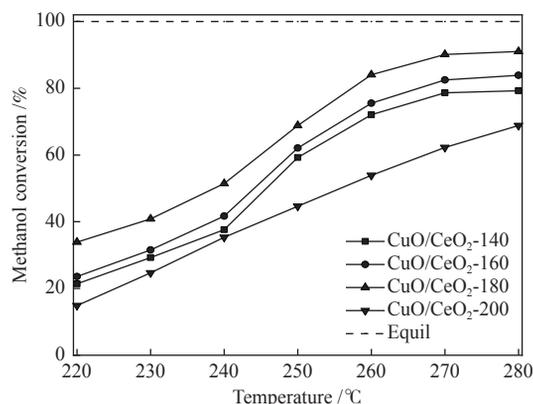


图 10 催化活性与 MSR 反应温度的关系

Figure 10 Profiles of the catalytic activity as a function of MSR reaction temperature

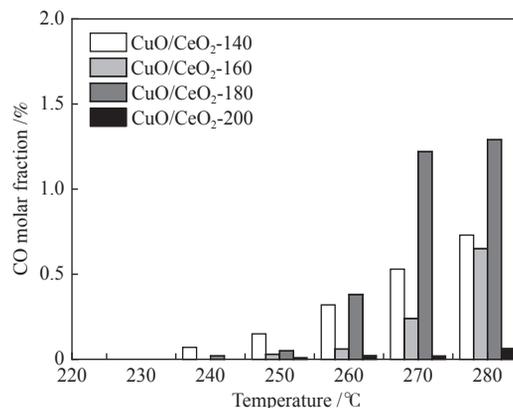


图 11 CO 的含量与 MSR 反应温度的关系

Figure 11 Profiles of the CO molar content as a function of MSR reaction temperature

由图 11 可知, 当重整反应温度为 220–280 °C 时, 比较 CuO/CeO<sub>2</sub>- $x$  催化材料重整尾气中 CO 摩尔分数的大小, CuO/CeO<sub>2</sub>-200 催化材料的重整尾气中 CO 摩尔分数相较于另外三种催化材料较小, 为 0.06%, CuO/CeO<sub>2</sub>-180 催化材料的重整尾气中 CO 摩尔分数相较于另外三种催化材料较大, 为 1.29%。

为了比较转化程度与生成 CO 的关系, 以产物中 CO 选择性除以转化率, 得到比选择性。图 12 是四个催化剂的 CO 比选择性与重整反应温度的关系曲线, 可以看出与图 11 的变化规律一致, CuO/CeO<sub>2</sub>-200 催化材料 CO 比选择性较低, 对应

的选择性也较低,这表明CO的生成与甲醇转化率之间没有直接的关联。

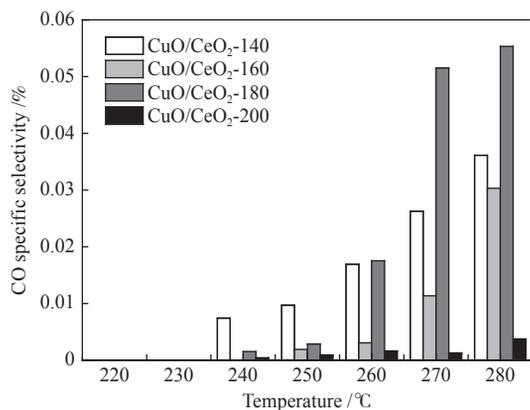


图12 CO比选择性与MSR反应温度的关系

Figure 12 Profiles of the CO specific selectivity as a function of MSR temperature

### 3 结论

本研究探究水热合成温度对CeO<sub>2</sub>载体和CuO/CeO<sub>2</sub>催化材料应用在MSR反应中催化性能

#### 参考文献

- [1] HARVEY H J M. Hydrogen energy production using manganese/semiconductor system inspired by photosynthesis[J]. Int J Hydrogen Energy, 2017, **42**(12): 8530–8538.
- [2] 闫月君, 刘启斌, 隋军, 金红光. 甲醇水蒸气催化重整制氢技术研究进展[J]. 化工学报, 2012, **31**(7): 1468–1476. (YAN Yue-jun, LIU Qi-bin, SUI Jun, JIN Hong-guang. Research progress of hydrogen production technology by methanol steam catalytic reforming[J]. Acta Chim Sin, 2012, **31**(7): 1468–1476.)
- [3] THOMAS L R, KRUMPELT M, SHYMAA A, ROCKY K, KUNG H H. Characterization of CuO/ZnO under oxidizing conditions for the oxidative methanol reforming reaction[J]. J Mol Catal A: Chem, 2000, **162**(1): 275–285.
- [4] LIN L L, ZHENG G Y, ZHOU W, WEN X D, SHI C, MA D. Low-temperature hydrogen production from water and methanol using Pt/ $\alpha$ -MoC catalysts[J]. Nature, 2017, **544**(7648): 80–83.
- [5] AGARWAL S, ZHU X, HENSEN E J M, MOJET B L, LEFFERTS L. Surface-dependence of defect chemistry of nanostructured ceria[J]. J Phys Chem C, 2015, **119**(22): 150507121028006.
- [6] 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+37. (LIU Yu-juan, XU Ji, DONG Yu-fei, ZHANG Na, ZHANG Lei, LIU Dao-sheng, HAN Jiao, ZHANG Cai-shun. Research Progress on synthesis methods of ceria nano materials[J]. J Liaoning Univ Pet Chem Technol, 2017, **37**(5): 8–12+37.)
- [7] SAMAI B, SARKAR S, CHALL S, RAKSHIT S, BHATTACHARYA S C. Polymer-fabricated synthesis of cerium oxide nanoparticles and applications as a green catalyst towards multicomponent transformation with size-dependent activity studies[J]. Crystengcomm, 2016, **18**(40): 7873–7882.
- [8] CHEN C Q, ZHAN Y Y, ZHOU J K, LI D L, ZHANG Y J, LIN X Y, JIANG L L, ZHENG Q. Cu/CeO<sub>2</sub> Catalyst for Water-Gas Shift Reaction: Effect of CeO<sub>2</sub> Pretreatment[J]. Chemphyschem, 2018, **12**(19): 1448–1455.
- [9] LIU Y Y, TAKASHI H, TATSUO T, KUNIO S, SATOSHI H, KAZUHISA M, RYUJI S, TOMOKO I M, KUMAGAI. Steam reforming of methanol over Cu/CeO<sub>2</sub> catalysts studied in comparison with Cu/ZnO and Cu/Zn(Al)O catalysts[J]. Top Catal, 2003, **22**(3-4): 205–213.
- [10] GONZALO Á, FRANCISCO G, PAULO A. CuO and CeO<sub>2</sub> catalysts supported on Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, ZrO<sub>2</sub>, and SiO<sub>2</sub> in the oxidation of CO at low temperature[J]. Appl Catal A: Gen, 2008, **343**(1): 16–24.
- [11] CAMARA A L, CHANSAI S, HARDACRE C, MARTINEZ-ARIAS A. The water-gas shift reaction over CeO<sub>2</sub>/CuO: Operando SSITKA-DRIFTS-mass spectrometry study of low temperature mechanism[J]. Int J Hydrog Energy, 2014, **39**(8): 4095–4101.
- [12] CHEN S Q, LI L P, HU W B, HUANG X S, LI Q, XU Y, ZUO Y, LI G S. Anchoring High-Concentration Oxygen Vacancies at Interfaces of CeO<sub>2</sub>-x/Cu toward Enhanced Activity for Preferential CO Oxidation[J]. ACS Appl Mater Inter, 2015, **7**(14): 22999–23007.
- [13] MAI H X, SUN L D, ZHANG Y W, SI R, FENG W, ZHANG H P, LIU H C, YAN C H. Shape-selective synthesis and oxygen storage behavior of ceria nanopolyhedra, nanorods, and nanocubes[J]. J Chem Phys, 2006, **109**(51): 24380–24385.
- [14] ZHOU K B, YANG Z Q, YANG S. Highly reducible CeO<sub>2</sub> nanotubes[J]. ChemInform, 2007, **38**(24): 1215–1217.
- [15] 刘玉娟, 王东哲, 张磊, 王宏浩, 陈琳, 刘道胜, 韩蛟, 张财顺. 载体焙烧气氛对甲醇水蒸气重整制氢CuO/CeO<sub>2</sub>催化剂的影响[J]. 燃料化学学

的影响。以Ce(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>·6H<sub>2</sub>O和尿素为原料,改变水热合成温度来制备CeO<sub>2</sub>载体,然后再通过浸渍法制得CuO/CeO<sub>2</sub>-x催化材料,最后在MSR反应中测试催化材料的催化活性。结合N<sub>2</sub>吸附-脱附XRD、H<sub>2</sub>-TPR、BET和XPS表征方法,分析可知,水热合成温度不仅影响载体CeO<sub>2</sub>的合成,还会影响其晶粒大小、比表面积和孔结构等性质,进而影响负载CuO后制备的CuO/CeO<sub>2</sub>催化材料的性质,如催化材料表相CuO的还原温度,Cu-Ce之间相互作用情况以及表面氧空穴,因此,催化性能也表现出了一定的差异。在四种催化材料中,180 °C条件下水热合成载体所制备的CuO/CeO<sub>2</sub>-180催化材料表相CuO的还原温度最低,Cu-Ce之间相互作用最强以及表面氧空穴最多,因此,该催化材料具备最好的催化活性。当反应条件为280 °C, W/M为1.2, GHSV为800 h<sup>-1</sup>时,甲醇转化率为91.0%,重整气中CO摩尔分数为1.29%。

- 报, 2018, **46**(8): 992–999.  
(LIU Yu-juan, WANG Dong-zhe, ZHANG Lei, WANG Hong-hao, CHEN Lin, LIU Dao-sheng, HAN Jiao, ZHANG Cai-shun. Effect of impregnation sequence of Ce on the performance of Cu/Zn Al hydrotalcite derived catalyst for hydrogen production by methanol steam reforming effect of carrier calcination atmosphere on CuO/CeO<sub>2</sub> Catalyst for hydrogen production by methanol steam reforming[J]. J Fuel Chem Technol, 2018, **46**(8): 992–999. )
- [16] 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 hydrotalcite derived catalyst for hydrogen production from methanol steam reforming[J]. J Fuel Chem Technol, 2018, **46**(4): 479–488. )
- [17] GUO X L, ZHOU R X. A new insight into morphology effect of ceria on CuO/CeO<sub>2</sub> catalysts for CO selective oxidation in hydrogen-rich gas[J]. Catal Sci Technol, 2016, **6**(11): 3862–3871.
- [18] LUO M F, MA J M, LU J Q, SONG Y J, WANG Y J. High-surface area CuO-CeO<sub>2</sub> catalysts prepared by a surfactant-templated method for low-temperature CO oxidation[J]. J Catal, 2007, **246**(1): 52–59.
- [19] 王金果, 陈菲菲, 曹锋雷, 卞振锋. 多孔单晶CeO<sub>2</sub>空壳球的制备及其CO催化氧化性能研究[J]. 上海师范大学学报(自然科学版), 2013, **42**(3): 288–292.  
(WANG Jin-guo, CHEN Fei-fei, CAO Feng-lei, BIAN Zhen-feng. Preparation of porous single crystal CeO<sub>2</sub> hollow shell spheres and their catalytic oxidation properties for CO[J]. J Shanghai Norm Univ, 2013, **42**(3): 288–292. )
- [20] FRANCO F, ARANGO-DIAZ A, STORARO L, RODRIGUEZ C E, MORETTI, CECILIA. CuO-CeO<sub>2</sub> supported on montmorillonite-derived porous clay heterostructures (PCH) for preferential CO oxidation in H<sub>2</sub>-rich stream[J]. Catal Today, 2015, **253**: 126–136.
- [21] 赵艳娜, 姬定西. 纳米CeO<sub>2</sub>/水性聚氨酯复合材料的制备及性能[J]. 化工进展, 2017, **36**(12): 4501–4507.  
(ZHAO Yan-na, NI Ding-xi. Preparation and properties of nano CeO<sub>2</sub>/waterborne polyurethane Composites[J]. Chem Ind Eng Prog, 2017, **36**(12): 4501–4507. )
- [22] 贺建平, 张磊, 陈琳, 杨占旭, 佟宇飞. CeO<sub>2</sub>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**(10): 1822–1828.  
(HE Jian-ping, ZHANG Lei, CHEN Lin, YANG Zhan-xu, TONG Yu-fei. Effect of CeO<sub>2</sub> modified Cu/Zn Al hydrotalcite derived catalyst on hydrogen production from methanol steam reforming[J]. J Chem Eng Coll Univ, 2017, **38**(10): 1822–1828. )
- [23] JUNG W Y, HONG S S. Complete oxidation of benzene over CuO-CeO<sub>2</sub> catalysts Prepared using different process[J]. J Nanosci Nanotechnol, 2016, **16**(5): 4576–4579.
- [24] WANG C, GCHENG Q G, WANG X L, MA K, BAI X Q, TAN S R, TIAN Y, DING T, ZHENG L R, ZHANG J, LI X G. Enhanced catalytic performance for CO preferential oxidation over CuO catalysts supported on highly defective CeO<sub>2</sub> nanocrystals[J]. Appl Surf Sci, 2017, **422**: 932–943.
- [25] YANG S Q, ZHOU F, LIU Y J, ZHANG L, CHEN Y, WANG H H, TIAN Y, ZHANG C S, LIU D S. Morphology effect of ceria on the performance of CuO/CeO<sub>2</sub> catalysts for hydrogen production by methanol steam reforming[J]. Int J Hydrog Energy, 2019, **44**(14): 7252–7261.
- [26] WEI S, TIAN Q J Q, CUI M X, YAN P F, SEIK W N, LI W, LI G M. Catalytic performance of CeO<sub>2</sub>-supported Ni catalyst for hydrogenation of nitroarenes fabricated via coordination-assisted strategy[J]. ACS Appl Mater Inter, 2018, **10**(17): 14698–14707.
- [27] SIMONA B, ANTONELLA D, NICOLETTA R, FEDERCA Z. Optimization of tailoring of CuO<sub>x</sub> species of silica alumina supported catalysts for the selective catalytic reduction of NO<sub>x</sub>[J]. J Phys Chem B, 2003, **107**(22): 5168–5176.
- [28] AMADINE O, ESSAMLALI Y, FIIHRI A, ZAHOUILY M L. Effect of calcination temperature on the structure and catalytic performance of copper-ceria mixed oxide catalysts in phenol hydroxylation[J]. RSC Adv, 2017, **7**(21): 12586.
- [29] ZHANG L, PAN L W, NI C J, SUN T J, WANG S D, HU Y K, WANG A J, ZHAO S S. Effects of precipitation aging time on the performance of CuO/ZnO/CeO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub> for methanol steam reforming[J]. J Fuel Chem Technol, 2013, **41**(7): 883–888.
- [30] JI Y J, JIN Z Y, LI J, ZHANG Y, LIU H Z, SHI L S, ZHONG Z Y, SU F B. Rambutan-like hierarchically heterostructured CeO<sub>2</sub>-CuO hollow microspheres: Facile hydrothermal synthesis and applications[J]. Nano Res, 2017, **10**(2): 381–396.
- [31] 穆昕, 潘立卫, 郑景省, 王树东. 微型平板式反应器中甲醇水蒸气重整制氢的研究[J]. 燃料化学学报, 2008, **36**(3): 338–342.  
(MU Xin, PAN Li-wei, JIA Jing-sheng, WANG Shu-dong. Study on hydrogen production by methanol steam reforming in micro plate reactor[J]. J Fuel Chem Technol, 2008, **36**(3): 338–342. )
- [32] 张磊, 潘立卫, 倪长军, 孙天军, 王树东, 胡永康, 王安杰, 赵生生. 沉淀温度对CuO/ZnO/CeO<sub>2</sub>/ZrO<sub>2</sub>甲醇水蒸气重整制氢催化剂性能的影响[J]. 催化学报, 2012, **33**(12): 1958–1964.  
(ZHANG Lei, PAN Li-wei, NI Chang-jun, SUN Tian-jun, WANG Shu-dong, HU Yong-kang, WANG An-jie, ZHAO Sheng-sheng. Effect of precipitation temperature on performance of CuO/ZnO/CeO<sub>2</sub>/ZrO<sub>2</sub> Catalyst for hydrogen production by methanol steam reforming[J]. J Catal, 2012, **33**(12): 1958–1964. )