[Article]

doi: 10.3866/PKU.WHXB201805211

www.whxb.pku.edu.cn

Ga₂O₃-Modified Cu/SiO₂ Catalysts with Low CO Selectivity for Catalytic Steam Reforming

HUANG Jingjing¹, CAI Jinmeng¹, MA Kui¹, DING Tong¹, TIAN Ye¹, ZHANG Jing², LI Xingang^{1,*}

¹ Collaborative Innovation Center of Chemical Science and Engineering (Tianjin), Tianjin Key Laboratory of Applied Catalysis Science and Engineering, School of Chemical Engineering & Technology, Tianjin University, Tianjin 300354, P. R. China.

² Beijing Synchrotron Radiation Facility, Institute of High Energy Physics, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, P. R. China.

Abstract: Dimethyl ether (DME) is considered a promising energy source and clean fuel for the next generation, with its high hydrogen content, and non-toxicity compared with methanol. In addition, it is easy to store and transport. DME steam reforming (SR) has received considerable attention for its applicability in the production of hydrogen for fuel cell applications. Generally, DME SR consists of two steps: DME hydrolysis and methanol SR. DME hydrolysis often occurs on an acidic catalyst, such as γ -Al₂O₃. Methanol SR in Cu-based catalysts requires both Cu⁰ and Cu⁺ as the active sites; moreover, the relative ratios of Cu⁰ and Cu⁺ can influence the catalytic performance. In addition, the byproduct of CO also commonly exists in DME SR, and a small amount of CO can poison Pt electrodes of fuel cells. Therefore, it is necessary

to reduce the concentration of the generated CO in DME SR. Herein, using an ammonia-evaporation method, we synthesized a Cu/SiO₂ catalyst, which can simultaneously generate the dual copper species of Cu⁰ and Cu⁺ by reduction. After modification with Ga₂O₃, the xGa-Cu/SiO₂ catalysts show much improved catalytic activity and decreased CO selectivity. The Cu/SiO₂ catalyst shows a DME conversion of 90.7% and CO selectivity of 11.5% at 380 °C. The 5Ga-Cu/SiO₂ catalyst, with a loading amount of Ga₂O₃ of 5% (w, based on the weight of Cu), shows the best performance, with a DME conversion of 99.8% and CO selectivity of 4.8% under the same conditions. The measurement of apparent activation energies shows that the addition of Ga₂O₃ cannot change the reaction path. By multiple characterization methods, we demonstrated that the improved performance can be ascribed to the following two aspects. First, our characterization results show that the loaded Ga₂O₃ is highly dispersed on the Cu/SiO₂ catalyst, which can increase the interaction between Ga and Cu species. This can not only improve the dispersion of copper species (Cu⁰ and Cu⁺) on the catalysts, but can also adjust the ratios of Cu⁺/(Cu⁰ + Cu⁺). The H₂ production rate shows a typical volcano curve owing to the ratio of Cu⁺/(Cu⁰ + Cu⁺), and reaches a maximum of 5.02 mol·g⁻¹·h⁻¹ at Cu⁺/(Cu⁰ + Cu⁺) = 0.5 for the 5Ga-Cu/SiO₂ catalyst. We conclude that the interaction between Ga and Cu species and the synergistic effect between Cu⁰ and Cu⁺ result in the promoted catalytic activity for DME SR. Second, by using a temperature-programmed surface reaction (TPSR), we showed that the addition of Ga₂O₃ can efficiently promote the water–gas shift reaction, thereby reducing the CO selectivity in DME SR. Thus, Ga₂O₃ suppresses the generation of CO, leading to the low CO selectivity and high CO₂ selectivity. In summary, the Ga₂O₃-modified Cu/SiO₂ catalyst yields reformates with low CO selectivity and high catalytic activity for DME SR. Our work provides a novel approach to designing a highly efficient Cu-based catalyst for catalytic SR systems.

Key Words: Steam reforming; Dimethyl ether; Cu/SiO₂; Ga₂O₃; Selectivity

Received: March 26, 2018; Revised: May 12, 2018; Accepted: May 17, 2018; Published online: May 21, 2018.

*Corresponding author. Email: xingang_li@tju.edu.cn; Tel.: +86-13512925257.

The project was supported by the National Natural Science Foundation of China (21476159, 21476160) and the Natural Science Foundation of Tianjin, China (15JCZDJC37400, 15JCYBJC23000).

国家自然科学基金(21476159, 21476160)及天津市自然科学基金(15JCZDJC37400, 15JCYBJC23000)资助项目

© Editorial office of Acta Physico-Chimica Sinica

Ga₂O₃ 改性 Cu/SiO₂ 催化剂降低水蒸气催化重整产物中 CO 选择性

黄静静¹, 蔡金孟¹, 马奎¹, 丁彤¹, 田野¹, 张静², 李新刚^{1,*}

¹ 天津大学化工学院, 天津化学化工协同创新中心, 天津市应用催化科学与工程重点实验室, 天津 300354

² 中国科学院, 北京高能物理研究所, 北京同步辐射装置, 北京 100049

摘要: 采用蒸氨法制备的xGa-Cu/SiO₂催化剂可以同时产生Cu⁰和Cu⁺物种, 加入Ga后催化剂的二甲醚水蒸气重整反应活性和选择性都有很大程度的提高, 其中5Ga-Cu/SiO₂催化剂在380 °C时的二甲醚转化率为99.8%, CO选择性为4.8%。通过透射电子显微镜(TEM), 氢气-程序升温还原(H₂-TPR), N₂O滴定和X射线光电子能谱(XPS)结果发现, Ga与Cu物种之间的相互作用, 一方面可以提高Cu物种的分散度, 另一方面可以促进Cu⁺的形成。通过改变Ga负载量可以调变Cu⁺/(Cu⁰ + Cu⁺)的比例, 氢气的时空收率结果表明, Ga通过调变Cu⁺/(Cu⁰ + Cu⁺)影响催化活性, 并且当Cu⁺/(Cu⁰ + Cu⁺) = 0.5时, 氢气时空收率达到最大值为5.02 mol·g⁻¹·h⁻¹。程序升温表面反应(TPSR)结果表明, Ga通过促进水气变换反应提高反应产物CO₂选择性。

关键词: 水蒸气重整; 二甲醚; Cu/SiO₂; Ga₂O₃; 选择性

中图分类号: O643

1 引言

能源危机和环境污染问题日益严重, 建立完善的新型能源系统刻不容缓。近年来, 氢气燃料电池以其环保、高效等优点而备受关注¹⁻³。然而, 氢气由于难以压缩、储存和运输等问题限制了氢气燃料电池的发展和应用。目前, 液体燃料重整制氢技术成为燃料电池在线供氢的有效方式⁴⁻⁶。

二甲醚由于具有高能量密度、高氧含量、低沸点、便于储存和运输等优点而成为潜在的清洁燃料⁷⁻¹⁰。此外, 与甲醇相比, 二甲醚毒性较低^{11,12}。因此, 二甲醚水蒸气重整(DME SR)有望为燃料电池在线供氢提供一种潜在方法¹³⁻¹⁵。通常, DME SR分为两个步骤, 反应方程式如下:

二甲醚水解:

甲醇水蒸气重整:

首先是二甲醚在酸性催化剂上水解生成甲醇^{16,17}, 然后甲醇和水在金属催化剂上发生重整反应生成二氧化碳和氢气, 这一步的金属催化剂通常选用Cu基催化剂¹⁸⁻²¹。在甲醇水蒸气重整反应中, 许多文献报道Cu是主要的活性中心, Cu₂O的主要作用是促进水气变换反应从而提高二氧化碳的选择性²²⁻²⁴。也有研究者提出Cu₂O的作用是促进甲醇水蒸气重整反应²⁵。一般来说, 在铜基催化剂中主要通过引入第三种元素产生Cu₂O, 例如通过引入CeO₂, Cu²⁺可以取代CeO₂晶格中的

Ce⁴⁺, 由于离子半径的尺寸兼容性, 以Cu⁺的形式稳定存在; 或者通过引入ZnO、ZrO₂提供丰富的氧空位, 铜原子与氧空位通过电子转移形成Cu₂O^{26,27}。文献报道采用蒸氨法制备的Cu/SiO₂催化剂中同时含有CuO和硅酸铜(Cu₂Si₂O₅(OH)₂), 在一定的条件下CuO还原为Cu⁰, Cu₂Si₂O₅(OH)₂还原为Cu⁺²⁸, 并且目前蒸氨法制备的Cu/SiO₂催化剂已广泛应用于加氢反应中²⁹⁻³²。考虑到由蒸氨法制备的Cu/SiO₂催化剂可以同时引入Cu⁰和Cu⁺, 这对于二甲醚水蒸气重整反应来说是十分有利的。

催化剂的选择性对整个重整反应过程都是至关重要的部分, 尤其是对在DME SR中普遍存在的副产物CO, 而少量的CO就可以毒化燃料电池的Pt电极, 所以要求用于燃料电池的氢气原料中CO的浓度低于0.002%³³。在DME SR中CO主要来源为逆水气变换反应³⁴, 反应方程式如下:

根据文献报道, 以Ga为助剂的催化剂在重整反应中有很好的抑制CO生成的效果, 例如, Tong报道Ga加入CuZnO_x催化剂中更有利于形成包含更多Cu⁺的立方型尖晶石相, 还原后在ZnGa₂O₄的表面形成大量高分散的尺寸为0.5 nm左右铜簇, 在低温条件下甲醇水蒸气重整反应中有效的降低了CO的选择性³⁵; Haghofer也曾报道过在Pd₂Ga合金体系中, Ga₂O₃的活性氧位点上可以吸附特定的甲酸盐, 并且经过高温还原形成的Pd₂Ga合金可以降低甲醇分解产生的CO, 提高选择性³⁶。Medina指出在CO₂加氢制甲醇反应中, Ga₂O₃可以提高

甲醇生成反应的活性,对CO生成反应即逆水气变换反应没有促进作用³⁷;Zhou在ZnGaO体系中指出Ga₂O₃有利于在高温下产生甲酸盐物种,从而降低CO的选择性³⁸。基于Ga₂O₃在重整反应中可以抑制CO的产生,我们研究了Ga加入到Cu/SiO₂催化剂体系中用于DME SR产生的效果及Ga₂O₃对Cu⁰和Cu⁺所起的作用。

我们采用蒸氨法制备了既含有CuO又含有Cu₂SiO₅(OH)₂的xGa-Cu/SiO₂催化剂,经过还原处理得到了具有Cu⁰-Cu⁺的双活性铜物种的催化剂体系。经过研究发现,通过调变Ga的负载量可以调变Cu⁺/(Cu⁰ + Cu⁺)的比例,其中5Ga-Cu/SiO₂催化剂在DME SR中具有最好的催化活性和选择性,活性提高的主要原因是Ga与Cu物种之间存在强相互作用,一方面可以提高铜物种的分散度,另一方面可以促进Cu⁺的形成。此外,Ga还可以促进水气变换反应,以降低CO的选择性。以上几个方面的作用,使Ga改性的Cu/SiO₂催化剂同时具有高的活性和CO₂选择性。

2 实验部分

2.1 催化剂的制备

由蒸氨法制备Cu/SiO₂前驱体,方法如下^{31,39}:称取5.7 g硝酸铜溶于80 mL的去离子水,滴加氨水至pH为11.8,搅拌0.5 h。搅拌着缓慢滴加18 g硅溶胶并持续搅拌7 h。将以上混合溶液放在通风橱中90 °C油浴条件下蒸氨,直至pH为7。将上述膏状物洗涤抽滤,最后把滤饼放在100 °C的烘箱中干燥12 h后研磨至粉末,获得Cu/SiO₂前驱体。

将Cu/SiO₂前驱体浸渍硝酸镓获得xGa-Cu/SiO₂催化剂,方法如下:取一定量的硝酸镓溶于100 mL去离子水中,加入3.0 g Cu/SiO₂前驱体,搅拌0.5 h。将上述溶液在65 °C水浴条件下接到旋转蒸发仪上真空条件下蒸发,将上述获得固体研磨成粉末,过夜干燥,再放入马弗炉中以2 °C·min⁻¹的升温速率升温至450 °C,保温4 h。将以上粉末催化剂命名为xLa-Cu/SiO₂ (x = 0, 1, 5, 10),其中x为Ga:Cu的质量百分比。

2.2 催化剂的表征

比表面积(BET)和孔径分布(BJH)测试是在美国康塔公司生产的QuadraSorb SI型物理吸附仪上进行的。X射线粉末衍射(XRD)是在布鲁克公司生产的D8-Focus测试的,采用的射线源为Cu K_α (λ = 0.1542 nm)。程序升温还原(H₂-TPR)测试在天津先权公司生产的TP5080上进行,用H₂/N₂混合气以

10 °C·min⁻¹的升温速率升温至900 °C,气体流速为30 mL·min⁻¹。红外光谱测试(FT-IR)是在Nicolet Magna IR560仪器上进行的,测试前先将溴化钾和样品按1:100的比例研磨均匀,取50 mg研磨后的混合物压片,采谱测试。X射线光电子能谱(XPS)是在PHI-1600 ESCA型光谱仪上测试的,测试时采用Al靶的非单色K_α (hν = 1486.6 eV)为射线源,采集数据步长为0.25 eV。N₂O滴定测试是在TP5079型号上进行,取50 mg的样品置于石英管恒温区,将10% H₂/N₂混合气以50 mL·min⁻¹的流速通入催化剂床层,程序升温至350 °C,保温1.5 h。当床层温度降至60 °C时,用氮气吹扫0.5 h,设定床层温度为60 °C,将50% N₂O/N₂混合气以30 mL·min⁻¹的速率滴定1 h。滴定结束后,待温度降至室温,用氮气吹扫0.5 h,切换气体为10% H₂/N₂混合气以50 mL·min⁻¹的流速通入催化剂床层,程序升温至350 °C,保温1.5 h。基于滴定反应2Cu⁰_(s) + N₂O_(g) = Cu₂O_(s) + N₂,表面氧原子与Cu原子含量比为1:2,据此可以计算得到表面铜原子数,零价铜比表面积可以通过铜表面原子浓度1.46 × 10¹⁹ m⁻²进行计算。程序升温表面反应(TPSR)的实验也是在此装置上进行,尾气送入HPR20质谱仪进行检测。取50 mg催化剂测试,将10% H₂/N₂混合气以50 mL·min⁻¹的流速通入催化剂床层,程序升温至350 °C,保温1.5 h。当温度降至室温,通入速率为50 mL·min⁻¹的氦气,吹扫0.5 h。切换气体为5% CO/He和水蒸气混合气,催化剂床层从室温升温至400 °C,尾气通过质谱检测。X射线吸收精细结构(XAFS)是在北京高能物理研究所的同步辐射实验装置(BSRF)的1W1B光束线上测试的,标样和样品采集的是Cu元素的K边信息。原始数据经过扣背景、归一化及傅立叶变换到R空间后,可得样品的径向结构函数(RSFs)谱图。

2.3 催化剂的性能测试

在MRE-962微型常压固定床反应器上进行催化剂二甲醚水蒸气重整反应性能评价实验,通过程序升温系统控制反应床和水蒸气汽化炉温度,反应前将500 mg催化剂放入石英管中,在350 °C下10% H₂/N₂混合气还原1.5 h。将反应床温度设置为260 °C,水蒸气汽化炉的温度设置为140 °C。待温度稳定后,将含有10% DME, 40% N₂和50% H₂O的混合气通入反应床层,其中,DME和N₂是分别由钢瓶连接管线后通入反应器,H₂O则是由泵先带入145 °C的预热炉,经过汽化处理后再通入反应器中。原料气通过催化

剂的空速为 $12000 \text{ mL} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$ 。反应尾气除水后通入型号为 Agilent 7890A 气相色谱在线检测, 最后进行数据分析。

2.4 动力学测试

动力学测试的装置和步骤如 2.3 节所述, 不同的是称取 100 mg 催化剂进行测试, 测试起始温度 $300 \text{ }^{\circ}\text{C}$, $10 \text{ }^{\circ}\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$ 的升温速率测到 $330 \text{ }^{\circ}\text{C}$, 在此期间 DME 转化率均小于 20%。反应速率的计算公式如下:

$$r = \frac{X_{\text{DME}} \times F_{\text{DME}}}{W_{\text{cat}} \times M_{\text{Cu}}}$$

其中, X_{DME} 表示二甲醚的转化率; F_{DME} 表示原料气中二甲醚的摩尔流量; W_{cat} 为催化剂的质量, M_{Cu} 表示催化剂中总的铜质量。

氢气时空收率计算公式为:

$$\text{H}_2 \text{ production rate} = \frac{6 \times Y_{\text{H}_2} \times F_{\text{DME}}}{M_{\text{Cu}}}$$

其中, Y_{H_2} 表示氢气的收率; F_{DME} 表示原料气中二甲醚的摩尔流量; M_{Cu} 为催化剂中 Cu 的质量。

3 结果与讨论

3.1 新鲜催化剂的性质

$x\text{Ga-Cu/SiO}_2$ 系列催化剂的结构性质均列于表 1, 由 ICP-OES 测试结果可知, Cu 的含量均在 24% (w) 左右, 随着 Ga 的负载量的增加, Cu 的含量略微下降, 而 Ga 的实际含量值略高于理论值。催化剂的氮气吸附脱附曲线和孔径分布曲线如图 1a, b 所示, 催化剂均表现出 IV 型吸附脱附等温线, 表明催化剂为介孔结构, 其中在 3 nm 左右的孔为层状 $\text{Cu}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_2$ 的层间孔, 9 nm 处的孔为蒸氨过程中 SiO_2 颗粒沉积下来的堆积孔³¹。可以看出, 催化剂在加入少量 Ga 后, 3 nm 处的 $\text{Cu}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_2$ 层间孔变多, 9 nm 处的堆积孔变少, 而当 Ga 的含量大于 5% (w, 相对于 Cu 的质量分数) 时, 两种孔均变少, 说明当 Ga 的含量小于 5% (w, Cu 的质量分数) 时有利于层状 $\text{Cu}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_2$ 的形成, 大于 5% (w, 相对于 Cu 的

质量分数) 时会堵塞 $\text{Cu}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_2$ 的层间孔。

图 S1 (Supporting Information) 给出了 $x\text{Ga-Cu/SiO}_2$ 催化剂的 TEM 图片, 可以看出由蒸氨法制备的 $x\text{Ga-Cu/SiO}_2$ 催化剂中含有层状 $\text{Cu}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_2$ 。图 2a 为 $x\text{Ga-Cu/SiO}_2$ 催化剂的 XRD 谱图, 在 2θ 为 22° 左右的宽峰为无定形 SiO_2 的特征峰⁴⁰, 在 31.0° 、 34.8° 和 63.3° 处的弱衍射峰为 $\text{Cu}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_2$ (JCPDS00-003-0219) 的特征峰³¹, 可以看出 $\text{Cu}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_2$ 的结晶性比较差。同时, 添加 Ga 对 Cu/SiO_2 催化剂的主要物相没有明显影响, 并且从 XRD 谱图中没有观察到 Ga 的物相, 说明加入的 Ga 物种在 Cu/SiO_2 催化剂中高度分散。

由于 XRD 谱图中的衍射峰强度较弱, 难以准确区分 Cu 物种的存在形式, 因此, 我们对催化剂进行了 XAFS 测试。图 2b, c 表示的是 $x\text{Ga-Cu/SiO}_2$ 催化剂中 Cu 元素 K 边的 XAFS 信息, 其中 CuO 和 $\text{Cu}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_2$ 为标样。图 2b 为 $x\text{Ga-Cu/SiO}_2$ 催化剂的 X 射线吸收近边结构 (XANES) 谱图, 其中 CuO 标样在 8985.0 eV 的吸收边为 $1s \rightarrow 4p$ 的跃迁, 而在 $\text{Cu}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_2$ 标样中这个跃迁向高能偏移, 吸收边位置为 8987.1 eV⁴¹。而 $x\text{Ga-Cu/SiO}_2$ 催化剂中 $1s \rightarrow 4p$ 的跃迁吸收边能量为 8986.2 eV, 介于 CuO 和 $\text{Cu}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_2$ 标样之间, 由此说明 $x\text{Ga-Cu/SiO}_2$ 催化剂中的 Cu 物种的存在状态为既有 CuO 又有 $\text{Cu}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_2$ 物种。图 2c 给出了 $x\text{Ga-Cu/SiO}_2$ 催化剂中 Cu 元素 K 边的 RSFs 谱图。由图可知, CuO 标样在 0.16 和 0.25 nm 处的两个配位峰分别对应 Cu—O 和 Cu—Cu 第一配位壳层的散射信号, 在 0.30 nm 的配位峰为 Cu—Cu 和 Cu—O 键之间叠加的散射信号^{42,43}。 $\text{Cu}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_2$ 标样的 Cu—O 和 Cu—Cu 第一配位壳层的配位峰分别位于 0.15 和 0.27 nm。在 $x\text{Ga-Cu/SiO}_2$ 催化剂中除了在 0.16 nm 出现了 Cu—O 壳层的配位峰之外, 还在 0.26 和 0.30 nm 出现了两个配位峰, 其中 0.26 nm 处的配位峰介于 CuO 和 $\text{Cu}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_2$ 标样的中间, 0.30 nm 的配位峰对应于 CuO 标样,

表 1 催化剂的物理结构性质

Table 1 Physical properties of the catalysts.

Catalyst	Cu Loading ^a (w, based on the weight of Cu)	Ga Loading ^a /%	Before reduction			After reduction		
			$S_{\text{BET}}/(\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1})$	$V_{\text{pore}}/(\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1})$	$d_{\text{pore}}/\text{nm}$	$S_{\text{BET}}/(\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1})$	$V_{\text{pore}}/(\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1})$	$d_{\text{pore}}/\text{nm}$
10Ga-Cu/SiO ₂	23.0	10.4	346.0	0.7	3.0	343.9	0.7	2.5
5Ga-Cu/SiO ₂	23.7	5.6	372.5	0.8	3.1	367.5	0.7	2.6
1Ga-Cu/SiO ₂	24.2	1.2	432.7	1.0	3.1	406.1	0.8	2.8
Cu/SiO ₂	24.5	0	463.5	1.0	3.1	442.7	1.0	2.8

^a Determined by ICP-OES analysis.

图1 新鲜催化剂的(a)氮气吸脱附曲线和(b)孔径分布图, 还原后催化剂的(c)氮气吸脱附曲线和(d)孔径分布图

Fig. 1 (a) N_2 adsorption-desorption isotherms and (b) BJH pore size distribution of the fresh catalysts.

(c) N_2 adsorption-desorption isotherms and (d) BJH pore size distribution of the reduced catalysts.

(1) Cu/SiO₂, (2) 1Ga-Cu/SiO₂, (3) 5Ga-Cu/SiO₂, (4) 10Ga-Cu/SiO₂.

图2 新鲜催化剂的(a) XRD 谱图, (b) Cu 元素 K 边的 XANES 谱图和(c) RSFs 谱图

Fig. 2 (a) XRD patterns, (b) XANES spectra and (c) RSFs spectra of Cu K-edge of the fresh catalysts.

(1) Cu/SiO₂, (2) 1Ga-Cu/SiO₂, (3) 5Ga-Cu/SiO₂, (4) 10Ga-Cu/SiO₂.

以上结果进一步的说明了 x Ga-Cu/SiO₂ 催化剂中同时含有 CuO 和 Cu₂Si₂O₅(OH)₂ 物种。

为了探究 Ga 与 Cu 物种之间是否存在相互作用, 我们对新鲜 x Ga-Cu/SiO₂ 催化剂做了 H₂-TPR 表征。据文献报道, 高分散的 CuO 还原为 Cu 纳米颗粒的还原温度为 238 °C, Cu₂Si₂O₅(OH)₂ 还原为 Cu₂O 的还原温度为 245 °C, Cu₂O 继续还原为 Cu 需要 600 °C 以上的高温^{44,45}。如图 3 所示, Cu/SiO₂ 催化剂在 239 °C 左右有一个较宽的还原峰, 归属为 Cu₂Si₂O₅(OH)₂ 还原为 Cu₂O 和高分散的 CuO 还原为 Cu 纳米颗粒的叠加。从图中可以看出, Ga 改性后的 x Ga-Cu/SiO₂ 催化剂的还原温度均向高

温偏移, 并且随着 Ga 的负载量的增加, 还原峰的温度逐渐增高。造成这种变化的原因可能是随着 Ga 负载量的增大, 使部分的 Cu 物种被 Ga₂O₃ 覆盖, 从而造成还原温度的升高。我们将 5Ga-Cu/SiO₂ 催化剂先用 8% H₂/N₂ 气氛下在 350 °C 还原 1.5 h, 将至室温后再在 450 °C 空气气氛下氧化 4 h, 之后进行 H₂-TPR 测试(标记为 5Ga-Cu/SiO₂-RO), 并与新鲜 5Ga-Cu/SiO₂ 催化剂的 H₂-TPR 对比, 5Ga-Cu/SiO₂-RO 催化剂的主峰位置(233 °C)明显向低温方向偏移, 并且大颗粒 CuO 的还原峰(290–350 °C)消失了。说明了 Cu 与 Ga 之间存在相互作用, 并且这种相互作用使 Cu

图3 催化剂的 H₂-TPR 谱图Fig. 3 H₂-TPR profiles of the catalysts.

(1) Cu/SiO₂, (2) 1Ga-Cu/SiO₂, (3) 5Ga-Cu/SiO₂, (4) 10Ga-Cu/SiO₂.

物种的分散度更高更容易被还原。由 H₂-TPR 的耗氢峰计算了 Cu 物种的还原度, 如表 S1 (Supporting Information) 结果所示, 随着 Ga 的负载量的增加, Cu 物种的还原度逐渐降低。我们推测 Ga 的加入促进了 Cu⁺物种的形成, 使更多的 Cu²⁺物种还原为 Cu⁺, 从而使 Cu 物种的还原度逐渐降低。

3.2 还原后催化剂的性质

图 1c, d 表示的是还原后 *x*Ga-Cu/SiO₂ 催化剂的氮气吸脱附曲线和孔径分布曲线图。从图中可以看出还原后的吸脱附曲线和孔径分布的类型与新鲜催化剂相比没有明显变化, 表明催化剂仍然为介孔结构, 还原后 *x*Ga-Cu/SiO₂ 催化剂 *S*_{BET}、*V*_{pore}、*d*_{pore} 都有所减小, 可能是还原过程中 Cu 物种聚集堵塞部分孔道。仔细观察发现随着 Ga 负载量的增加, 还原后 *x*Ga-Cu/SiO₂ 催化剂的 *S*_{BET}、*V*_{pore}、*d*_{pore} 与新鲜催化剂的差值越来越小, 说明 Ga 的加入在一定程度上可以阻碍 Cu 物种的迁移。

图 4a, b 为还原后的 Cu/SiO₂ 和 5Ga-Cu/SiO₂ 样品的 HRTEM 图。从图中可以看出, 还原后的 5Ga-Cu/SiO₂ 样品相比于 Cu/SiO₂ 样品, 生成有更小粒径的 Cu 物种, 从一定程度上说明了 Cu 与 Ga 之间存在相互作用, 因为相互作用限制了高温还原下 Cu 物种的迁移, 致使 5Ga-Cu/SiO₂ 样品生成的 Cu 物种粒径更小。此外, 我们并没有发现 Ga 物种的晶格条纹, 说明 Ga 是以高分散的状态存在, 图 4c-h 是 5Ga-Cu/SiO₂ 催化剂的元素面分布图像, 证明了 Ga 元素在催化剂的表面是均匀分散的, 这种分布状态可以增加与 Cu 物种的接触机会, 促进相互作用的形成。

图 5 是还原后 *x*Ga-Cu/SiO₂ 催化剂的 XRD 谱图, 测试前催化剂均在 350 °C 温度下于 8% H₂/N₂ 气氛还原处理 1 h。从图中看出, 2θ 为 43.3°, 50.5° 和 71.2° 处的衍射峰可以归属为金属 Cu (JCPDS

图4 (a, b)还原后 Cu/SiO₂ 和 5Ga-Cu/SiO₂ 催化剂的 HRTEM 图像; (c)新鲜 5Ga-Cu/SiO₂ 催化剂的 STEM 图像; (d-g)对应于图 c 的 O、Si、Cu、Ga 元素分别的面分布图像; (h)四种元素合并后的面分布图像

Fig. 4 (a, b) HRTEM image of the reduced Cu/SiO₂ and 5Ga-Cu/SiO₂ catalysts, (c) STEM image of the fresh 5Ga-Cu/SiO₂ catalyst, and (d-g) STEM-EDS element mapping of O, Si, Cu, Ga. (h) The overlap of element mapping of O, Si, Cu, Ga.

04-0836)物相, 在 36.5° 的衍射峰则归属为 Cu₂O (JCPDS 05-0667)物相⁴⁶, 金属 Cu 和 Cu₂O 分别来自 CuO 和 Cu₂Si₂O₅(OH)₂ 的还原。图中看不到关于 Ga 物种的衍射峰, 说明 Ga 在还原后的 *x*Ga-Cu/SiO₂ 催化剂中还处于高度分散状态。

图 6a 为还原后 *x*Ga-Cu/SiO₂ 催化剂的 Cu 2*p* XPS 谱图。一般结合能为 932.7 和 952.5 eV 的峰

图5 还原后催化剂的 XRD 谱图

Fig. 5 XRD patterns of the reduced catalysts.

(1) Cu/SiO₂, (2) 1Ga-Cu/SiO₂, (3) 5Ga-Cu/SiO₂, (4) 10Ga-Cu/SiO₂.

图 6 还原后的催化剂的 Cu 2p 与 Ga 2p XPS 谱图

Fig. 6 Cu 2p and Ga 2p XPS spectra of the reduced catalysts.

(1) Cu/SiO₂, (2) 1Ga-Cu/SiO₂, (3) 5Ga-Cu/SiO₂, (4) 10Ga-Cu/SiO₂.

对应于 Cu 2p_{3/2} 和 2p_{1/2} 峰, 而结合能在 942–945 eV 范围内的震激峰为 Cu²⁺ 的特征峰^{45,47}。图中在 942–945 eV 范围内没有出现震激峰, 说明 Cu²⁺ 已被完全还原为 Cu⁺ 或 Cu⁰ (或 Cu⁺ 和 Cu⁰) 物种。随着 Ga 负载量的增加, Cu 2p_{3/2} 峰从 932.7 eV 迁移到 933.1 eV, 向高能方向偏移。图 6b 为还原后 xGa-Cu/SiO₂ 催化剂的 Ga 2p XPS 谱图, 结合能在 1118.7 eV 的峰为 Ga 2p_{3/2} 峰⁴⁸, 在此处的结合能表示 Ga 在催化剂表面上以 Ga³⁺ 形式存在。由于在 XPS 谱图中 Cu⁺ 和 Cu⁰ 结合能的位置一致, 我们采用 Cu LMM XAES 谱图来计算还原后 xGa-Cu/SiO₂ 催化剂表面

的 Cu⁺ 和 Cu⁰ 物种的含量。如图 S2 (Supporting Information) 所示, 经过分峰处理之后, 动能在 915 和 918 eV 附近的峰分别为 Cu⁺ 和 Cu⁰ 的特征峰⁴⁷。分峰结果列于表 2 中, 可以看出随着 Ga 负载量的增加, Cu⁺ 的含量逐渐上升, 说明 Ga 与 Cu 物种之间的强相互作用可以调变 Cu⁺ 和 Cu⁰ 的比例, 当 Ga 的负载量为 5% (w, 相对于 Cu 的质量分数) 时, Cu⁺ 和 Cu⁰ 大约各占 50%。由 Cu LMM XAES 结果计算的 Cu 物种的还原度如表 S1 所示, 随着 Ga 的负载量的增加, Cu 物种的还原度逐渐降低, 此结果与由 H₂-TPR 计算得出的还原度变化规律一致。

在 Cu 基催化剂中金属 Cu 的分散度对催化性能起着至关重要的作用⁴⁴。在这里我们综合 N₂O 滴定和 XPS 表征计算还原后 xGa-Cu/SiO₂ 催化剂中金属 Cu 的分散度 (D_{Cu}), Cu⁰ 的表面积 (S_{Cu^0}) 和 Cu⁺ 的表面积 (S_{Cu^+})。由表 2 可以看出, D_{Cu} 和 S_{Cu^0} 都随着 Ga 负载量的增加先增加后略有减少, 当 Ga 的负载量为 5% (w, 相对于 Cu 的质量分数) 时, D_{Cu} 和 S_{Cu^0} 值均达到最大; S_{Cu^+} 随着 Ga 负载量的增加一直增加。造成以上变化的原因主要是因为少量 Ga 的负载可以促进 Cu 物种的分散, 但是当 Ga 的负载量过多时又会覆盖表面的 Cu 物种, 因此 D_{Cu} 和 S_{Cu^0} 呈现出先增加后减少的趋势; 而 Ga 的加入可以促进 Cu⁺ 的产生, 所以随着 Ga 负载量的增大 S_{Cu^+} 一直变大。

3.3 催化活性和选择性

图 7 为 xGa-Cu/SiO₂ 催化剂用于 DME SR 的活性和选择性图。在测试过程中没有检测到任何的含氧化合物, CH₄ 的选择性均小于 1%。加入 Ga 后催化剂的催化活性都高于 Cu/SiO₂ 催化剂, 如图 7a, b 所示, 催化剂的 DME 转化率和 H₂ 收率均呈现出“火山型”变化趋势, 并且 5Ga-Cu/SiO₂ 催化剂表现出最好的催化活性, 催化剂在 380 °C 的催化活性和选择性数据统计在表 S2 (Supporting

表 2 还原后催化剂 Cu LMM XAES 分峰计算结果

Table 2 Deconvolution of Cu LMM XAES of the reduced catalysts.

Catalyst	D_{Cu} ^a /%	S_{Cu^0} ^a /(m ² ·g ⁻¹)	KE ^b /eV		BE/eV		X_{Cu^+} ^c /%	S_{Cu^+} ^d /(m ² ·g ⁻¹)
			Cu ⁺	Cu ⁰	Cu 2p _{3/2}	Ga 2p _{3/2}		
10Ga-Cu/SiO ₂	27.0	28.5	915.9	918.2	933.1	1118.7	57.3	38.2
5Ga-Cu/SiO ₂	29.8	32.5	915.7	918.1	933.0	1118.8	49.7	32.1
1Ga-Cu/SiO ₂	23.4	26.9	915.7	918.3	932.7	1118.7	43.0	20.3
Cu/SiO ₂	16.1	20.3	915.7	918.0	932.7	—	41.4	14.3

^a D_{Cu} and S_{Cu^0} were calculated by N₂O titration. ^b Kinetic energy (KE). ^c Intensity ratio between Cu⁺ and (Cu⁺ + Cu⁰) by deconvolution of the Cu LMM

XAES spectra. ^d S_{Cu^+} was calculated by $\frac{Y_{Cu^+}}{1 - X_{Cu^+}} \times S_{Cu^0}$

图 7 催化剂的活性和选择性图

Fig. 7 Catalytic performance of the catalysts.

(a) DME conversion, (b) H₂ yield, (c) CO₂ selectivity, (d) CO selectivity.

Information)中,其中 5Ga-Cu/SiO₂ 催化剂在 380 °C 时 DME 转化率为 99.8%, H₂ 收率为 98.7%。CO₂ 和 CO 为主要的 C₁ 产物,其选择性图分别为图 7c, d, 其变化规律与活性变化规律相似,也呈现“火山型”变化趋势,同样,5Ga-Cu/SiO₂ 催化剂表现出最好的选择性,在 380 °C 时其 CO 选择性为 4.8%。

为了考察催化剂活性和选择性的提高是否是由于 Ga 的引入对反应路径的改变所引起的,我们由阿累尼乌斯方程计算了 Cu/SiO₂ 和 5Ga-Cu/SiO₂ 催化剂的表观活化能。计算之前,要根据三点假设来简化 DME SR 过程^{49,50}。首先,该反应为一级反应,其次,反应器为绝热平推流反应器,第三,副反应可以忽略。根据上述三点假设,我们绘制了 Cu/SiO₂ 和 5Ga-Cu/SiO₂ 催化剂的阿累尼乌斯曲线,如图 8a 所示,可见催化剂的线性拟合相似度很高,表明上述三条假设适用于 xGa-Cu/SiO₂ 催化剂体系。Cu/SiO₂ 和 5Ga-Cu/SiO₂ 催化剂的活化能分别为 109.7 和 108.1 kJ·mol⁻¹,可以认为二者的活化能相差不大,表明催化剂的活性和选择性的改变并不是因为反应机理的变化引起的。

关于 Cu⁰ 和 Cu⁺ 在 DME SR 反应中所起的作用一直备受争议,大部分作者认为 Cu⁰ 是主要的活性位,Cu⁺ 通过促进水气变换反应提高 CO₂ 的选

择性^{22,23};有些作者认为 Cu⁺ 可以促进甲醇水蒸气重整反应²⁵;也有文献报道,Cu⁰ 有利于 CH₃O 物种的形成,Cu⁺ 有利于形成 HCOO⁻ 和 COO⁻ 物种为了进一步确定 Cu⁰ 和 Cu⁺ 对 DME SR 反应的影响^{51–53}。因此,我们研究了 Cu⁺/(Cu⁰ + Cu⁺) 对氢气时空收率的影响,如图 8b 所示,氢气时空收率随着 Cu⁺/(Cu⁰ + Cu⁺) 的变大呈典型的“火山型”曲线变化趋势,并且大约在 Cu⁺/(Cu⁰ + Cu⁺) = 0.5 时取得最大值为 5.02 mol·g⁻¹·h⁻¹。说明 Cu⁰ 和 Cu⁺ 在 DME SR 反应中起着协同催化的作用,二者相互作用共同影响着催化活性。当 Cu⁺/(Cu⁰ + Cu⁺) 的比例大于 0.5 时,活性变差可能是因为某些反应中间体的改变导致。氢气时空收率结果如表 S2 所示,xGa-Cu/SiO₂ 催化剂具有优异的催化性能,其中 5Ga-Cu/SiO₂ 催化剂在 380 °C 下的氢气时空收率为 5.02 mol·g⁻¹·h⁻¹,具有比已报道的文献中更高氢气时空收率^{54,55}。

副产物 CO 会引起燃料电池 Pt 电极中毒,在 DME SR 中 Cu 基催化剂产生的 CO 主要来自于高温下逆水气变换反应³⁴,文献报道 Ga₂O₃ 在水汽变换反应中具有良好的催化性能^{56,57}。于是,我们设计了 CO 和 H₂O 的 TPSR 实验探究 Ga 对 Cu/SiO₂ 催化剂选择性的影响。图 9 给出了在 Cu/SiO₂ 和 5Ga-Cu/SiO₂ 催化剂在水气变换反应中产物 CO₂

图 8 (a) Cu/SiO₂ 和 5Ga-Cu/SiO₂ 催化剂的阿累尼乌斯拟合曲线, (b) 氢气时空收率与 $\text{Cu}^+ / (\text{Cu}^0 + \text{Cu}^+)$ 的关系

Fig. 8 (a) Arrhenius plots of the Cu/SiO₂ and 5Ga-Cu/SiO₂ catalysts. (b) Correlation of the H₂ production rate with $\text{Cu}^+ / (\text{Cu}^0 + \text{Cu}^+)$.

和 H₂ 的 MS 信号, 从图 9a 中可以看出在 Cu/SiO₂ 催化剂中 165 °C 之前的水气变换反应基本忽略, 从 165 °C 之后 CO₂ 信号开始上升, 直到 225 °C 信号趋于平稳, 说明 Cu/SiO₂ 催化剂中水气变换反应的活性位有限。在 5Ga-Cu/SiO₂ 催化剂中, 水气变换反应的起始温度为 90 °C, 并且从 90 °C 以后 CO₂ 的信号呈指数型函数上升, 说明 Ga 的加入很好的促进了水气变换反应, 提高了 CO₂ 的选择性。图 9b 中 H₂ 的信号规律与图 9a 中 CO₂ 信号规律相似, 说明 Ga 的加入促进了水气变换反应, 不仅提高了 CO₂ 的选择性也提高了 H₂ 收率。

4 结论

采用蒸氨法制备的 xGa-Cu/SiO₂ 催化剂中同时含有 CuO 和 Cu₂Si₂O₅(OH)₂ 物相, 经过还原后分别转化为 Cu⁰ 和 Cu⁺ 物种。通过对还原处理后的催化剂表征结果分析发现, Ga 与 Cu 物种之间的相互作用不仅有利于提高 Cu 物种的分散度还促进了 Cu⁺ 的生成。将 xGa-Cu/SiO₂ 催化剂用于 DME SR 反应, 发现 5Ga-Cu/SiO₂ 催化剂表现出最好的催化活性

图 9 还原后 Cu/SiO₂ 和 5Ga-Cu/SiO₂ 催化剂的 TPSR 谱图

Fig. 9 TPSR profiles of the reduced Cu/SiO₂ and 5Ga-Cu/SiO₂ catalysts.

(a) CO₂ MS signal ($m/e = 44$), and (b) H₂ MS signal ($m/e = 2$).

和选择性, 在 380 °C 的反应温度下其转化率为 99.8%, CO 选择性为 4.8%。Ga 可以很好的调变 $\text{Cu}^+ / (\text{Cu}^0 + \text{Cu}^+)$ 比例, 并且氢气时空收率结果表明催化活性与 $\text{Cu}^+ / (\text{Cu}^0 + \text{Cu}^+)$ 的值密切相关, 当 $\text{Cu}^+ / (\text{Cu}^0 + \text{Cu}^+) = 0.5$ 时活性最优。Ga 的加入在很大程度上可以促进水气变换反应, 从而降低 CO 的选择性。

Supporting Information: available free of charge via the internet at <http://www.whxb.pku.edu.cn>.

References

- (1) Yao, S.; Zhang, X.; Zhou, W.; Gao, R.; Xu, W.; Ye, Y.; Lin, L.; Wen, X.; Liu, P.; Chen, B.; *et al. Science* **2017**, *357*, 389. doi: 10.1126/science.aah4321
- (2) Yue, H.; Ma, X.; Gong, J. *Acc. Chem. Res.* **2014**, *47*, 1483. doi: 10.1021/ar4002697
- (3) He, T.; Pachfule, P.; Wu, H.; Xu, Q.; Chen, P. *Nat. Rev. Mater.* **2016**, *1*, 16059. doi: 10.1038/natrevmats.2016.59
- (4) Mathew, T.; Yamada, Y.; Ueda, A.; Shioyama, H.; Kobayashi, T. *Appl. Catal. A-Gen.* **2005**, *286*, 11. doi: 10.1016/j.apcata.2005.02.030

- (5) Turco, M.; Bagnasco, G.; Costantino, U.; Marmottini, F.; Montanari, T.; Ramis, G.; Busca, G. *J. Catal.* **2004**, *228*, 43.
doi: 10.1016/j.jcat.2004.08.026
- (6) Wang, X. L.; Pan, X. M.; Lin, R.; Kou, S. Y.; Zou, W. B.; Ma, J. X. *Acta Phys. -Chim. Sin.* **2010**, *26*, 1296. [王晓蕾, 潘相敏, 林瑞, 寇素原, 邹卫兵, 马建新. 物理化学学报, **2010**, *26*, 1296.]
doi: 10.3866/PKU.WHXB20100322
- (7) Park, S.; Kim, H.; Choi, B. *J. Ind. Eng. Chem.* **2010**, *16*, 734.
doi: 10.1016/j.jiec.2010.07.010
- (8) Mihai, O.; Fathali, A.; Auvray, X.; Olsson, L. *Appl. Catal. B-Environ.* **2014**, *160*, 480. doi: 10.1016/j.apcatb.2014.05.048
- (9) Yoshida, H.; Iwasa, N.; Akamatsu, H.; Arai, M. *Int. J. Hydrog. Energy* **2015**, *40*, 5624. doi: 10.1016/j.ijhydene.2015.02.111
- (10) Erena, J.; Vicente, J.; Aguayo, A. T.; Gayubo, A. G.; Olazar, M.; Bilbao, J. *Int. J. Hydrog. Energy* **2013**, *38*, 10019.
doi: 10.1016/j.ijhydene.2013.05.134
- (11) Takeishi, K. *Appl. Catal. A-Gen.* **2004**, *260*, 111.
doi: 10.1016/j.apcata.2003.10.006
- (12) Vicente, J.; Gayubo, A. G.; Erena, J.; Aguayo, A. T.; Olazar, M.; Bilbao, J. *Appl. Catal. B-Environ.* **2013**, *130*, 73.
doi: 10.1016/j.apcatb.2012.10.019
- (13) Fukunaga, T.; Ryumon, N.; Shimazu, S. *Appl. Catal. A-Gen.* **2008**, *348*, 193. doi: 10.1016/j.apcata.2008.06.031
- (14) Faungnawakij, K.; Kikuchi, R.; Eguchi, K. *J. Power Sources* **2007**, *164*, 73. doi: 10.1016/j.jpowsour.2006.09.072
- (15) Wang, X. L.; Ma, K.; Guo, L. H.; Ding, T.; Cheng, Q. P.; Tian, Y.; Li, X. G. *Acta Phys. -Chim. Sin.* **2017**, *33*, 1699. [王新雷, 马奎, 郭丽红, 丁彤, 程庆鹏, 田野, 李新刚. 物理化学学报, **2017**, *33*, 1699.]
doi: 10.3866/PKU.WHXB201704263
- (16) Lv, J.; Zhou, S.; Ma, K.; Meng, M.; Tian, Y. *Chin. J. Catal.* **2015**, *36*, 1295. doi: 10.1016/S1872-2067(15)60883-X
- (17) Wang, X. L.; Pan, X. M.; Lin, R.; Ren, K. W.; Kou, S. Y.; Ma, J. X. *Acta Phys. -Chim. Sin.* **2009**, *25*, 1097. [王晓蕾, 潘相敏, 林瑞, 任克威, 寇素原, 马建新. 物理化学学报, **2009**, *25*, 1097.]
doi: 10.3866/PKU.WHXB20080608
- (18) Badmaev, S. D.; Volkova, G. G.; Belyaev, V. D.; Sobyenin, V. A. *React. Kinet. Catal. Lett.* **2007**, *90*, 205.
doi: 10.1007/s11144-007-5082-8
- (19) Yan, C.; Hai, H.; Guo, C.; Li, W.; Huang, S.; Chen, H. *Int. J. Hydrog. Energy* **2014**, *39*, 10409.
doi: 10.1016/j.ijhydene.2014.04.096
- (20) Zang, Y.; Dong, X.; Wang, C. *Chem. Eng. J.* **2017**, *313*, 1583.
doi: 10.1016/j.cej.2016.11.034
- (21) Faungnawakij, K.; Shimoda, N.; Fukunaga, T.; Kikuchi, R.; Eguchi, K. *Appl. Catal. A-Gen.* **2008**, *341*, 139.
doi: 10.1016/j.apcata.2008.02.039
- (22) Kim, W.; Mohaideen, K. K.; Seo, D. J.; Yoon, W. L. *Int. J. Hydrog. Energy* **2017**, *42*, 2081. doi: 10.1016/j.ijhydene.2016.11.014
- (23) Ritzkopf, I.; Vukojević, S.; Weidenthaler, C.; Grunwaldt, J. D.; Schüth, F. *Appl. Catal. A-Gen.* **2006**, *302*, 215.
doi: 10.1016/j.apcata.2006.01.014
- (24) Xi, H.; Hou, X.; Liu, Y.; Qing, S.; Gao, Z. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2014**, *53*, 11886. doi: 10.1002/anie.201405213
- (25) Wang, X.; Ma, K.; Guo, L.; Tian, Y.; Cheng, Q.; Bai, X.; Huang, J.; Ding, T.; Li, X. *Appl. Catal. A-Gen.* **2017**, *540*, 37.
doi: 10.1016/j.apcata.2017.04.013
- (26) Wu, G. S.; Mao, D. S.; Lu, G. Z.; Cao, Y.; Fan, K. N. *Catal. Lett.* **2009**, *130*, 177. doi: 10.1007/s10562-009-9847-8
- (27) Cui, Y.; Dai, W. L. *Catal. Sci. Technol.* **2016**, *6*, 7752.
doi: 10.1039/c6cy01575a
- (28) Gong, J.; Yue, H.; Zhao, Y.; Zhao, S.; Zhao, L.; Lv, J.; Wang, S.; Ma, X. *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 13922. doi: 10.1021/ja3034153
- (29) Zhu, S.; Gao, X.; Zhu, Y.; Zhu, Y.; Zheng, H.; Li, Y. *J. Catal.* **2013**, *303*, 70. doi: 10.1016/j.jcat.2013.03.018
- (30) Zhao, S.; Yue, H.; Zhao, Y.; Wang, B.; Geng, Y.; Lv, J.; Wang, S.; Gong, J.; Ma, X. *J. Catal.* **2013**, *297*, 142.
doi: 10.1016/j.jcat.2012.10.004
- (31) Chen, L.; Guo, P.; Qiao, M.; Yan, S.; Li, H.; Shen, W.; Xu, H.; Fan, K. *J. Catal.* **2008**, *257*, 172. doi: 10.1016/j.jcat.2008.04.021
- (32) Yin, A.; Wen, C.; Guo, X.; Dai, W. L.; Fan, K. *J. Catal.* **2011**, *280*, 77. doi: 10.1016/j.jcat.2011.03.006
- (33) Haghofer, A.; Föttinger, K.; Girgsdies, F.; Teschner, D.; Knop-Gericke, A.; Schlögl, R.; Rupprechter, G. *J. Catal.* **2012**, *286*, 13.
doi: 10.1016/j.jcat.2011.10.007
- (34) Arteta, L.; Remiro, A.; Epron, F.; Bion, N.; Aguayo, A. T.; Bilbao, J.; Gayubo, A. G. *Ind. Eng. Chem. Res.* **2016**, *55*, 3546.
doi: 10.1021/acs.iecr.6b00126
- (35) Tong, W.; West, A.; Cheung, K.; Yu, K. M.; Tsang, S. C. E. *ACS Catal.* **2013**, *3*, 1231. doi: 10.1021/cs400011m
- (36) Haghofer, A.; Ferri, D.; Föttinger, K.; Rupprechter, G. *ACS Catal.* **2012**, *2*, 2305. doi: 10.1021/cs300480c
- (37) Medina, J. C.; Figueroa, M.; Manrique, R.; Rodríguez Pereira, J.; Srinivasan, P. D.; Bravo-Suárez, J. J.; Baldovino Medrano, V. G.; Jiménez, R.; Karelavic, A. *Catal. Sci. Technol.* **2017**, *7*, 3375.
doi: 10.1039/c7cy01021d
- (38) Zhou, S.; Ma, K.; Tian, Y.; Meng, M.; Ding, T.; Zha, Y.; Zhang, T.; Li, X. *RSC Adv.* **2016**, *6*, 52411. doi: 10.1039/c6ra07940g
- (39) He, Z.; Lin, H.; He, P.; Yuan, Y. *J. Catal.* **2011**, *277*, 54.
doi: 10.1016/j.jcat.2010.10.010
- (40) Wang, Z. Q.; Xu, Z. N.; Peng, S. Y.; Zhang, M. J.; Lu, G.; Chen, Q. S.; Chen, Y.; Guo, G. C. *ACS Catal.* **2015**, *5*, 4255.

- doi: 10.1021/acscatal.5b00682
- (41) Cheah, S. F.; Brown, G. E.; Parks, G. A. *Am. Miner.* **2000**, *85*, 118.
doi: 10.2138/am-2000-0113
- (42) Hariu, T.; Arima, H.; Sugiyama, K. *J. Miner. Petrol. Sci.* **2013**, *108*, 111. doi: 10.2465/jmps.121022c
- (43) McKeown, D. A. *J. Non-Cryst. Solids* **1994**, *180*, 1.
doi: 10.1016/0022-3093(94)90393-X
- (44) Zhang, B.; Hui, S.; Zhang, S.; Ji, Y.; Li, W.; Fang, D. *J. Nat. Gas Chem.* **2012**, *21*, 563. doi:10.1016/S1003-9953(11)60405-2
- (45) Liu, Z. X.; Li, W. B. *Acta Phys. -Chim. Sin.* **2016**, *32*, 1795. [刘兆信, 黎维彬. 物理化学学报, **2016**, *32*, 1795.]
doi: 10.3866/PKU.WHXB201606021
- (46) Zhu, S.; Gao, X.; Zhu, Y.; Fan, W.; Wang, J.; Li, Y. *Catal. Sci. Technol.* **2015**, *5*, 1169. doi: 10.1039/C4CY01148A
- (47) Zhu, Y.; Kong, X.; Li, X.; Ding, G.; Zhu, Y.; Li, Y. W. *ACS Catal.* **2014**, *4*, 3612. doi: 10.1021/cs5009283
- (48) Mathew, T.; Yamada, Y.; Ueda, A.; Shioyama, H.; Kobayashi, T.; Gopinath, C. S. *Appl. Catal. A-Gen.* **2006**, *300*, 58.
doi: 10.1016/j.apcata.2005.10.047
- (49) Mastalir, A.; Frank, B.; Szizybalski, A.; Soerijanto, H.; Deshpande, A.; Niederberger, M.; Schomäcker, R.; Schlögl, R.; Ressler, T. *J. Catal.* **2005**, *230*, 464. doi: 10.1016/j.jcat.2004.12.020
- (50) Zhang, L.; Meng, M.; Zhou, S.; Sun, Z.; Zhang, J.; Xie, Y.; Hu, T. *J. Power Sources* **2013**, *232*, 286.
doi: 10.1016/j.jpowsour.2013.01.071
- (51) Zhou, X.; Meng, M.; Sun, Z.; Li, Q.; Jiang, Z. *Chem. Eng. J.* **2011**, *174*, 400. doi: 10.1016/j.cej.2011.09.018
- (52) Fukunaga, T.; Ryumon, N.; Shimazu, S. *Appl. Catal. A-Gen.* **2008**, *348*, 193. doi: 10.1016/j.apcata.2008.06.031
- (53) Tanaka, Y.; Kikuchi, R.; Takeguchi, T.; Eguchi, K. *Appl. Catal. B-Environ.* **2005**, *57*, 211. doi: 10.1016/j.apcatb.2004.11.007
- (54) Erena, J.; Vicente, J.; Aguayo, A. T.; Olazar, M.; Bilbao, J.; Gayubo, A. G. *Appl. Catal. A-Gen.* **2013**, *142*, 315.
doi: 10.1016/j.apcatb.2013.05.034
- (55) Velu, S.; Suzuki, K.; Okazaki, M.; Kapoor, M. P.; Osaki, T.; Ohashi, F. *J. Catal.* **2000**, *194*, 373. doi: 10.1006/jcat.2000.2940
- (56) Kim, A. R.; Lee, B.; Park, M. J.; Moon, D. J.; Bae, J. W. *Catal. Commun.* **2012**, *19*, 66. doi: 10.1016/j.catcom.2011.12.023
- (57) Jochum, W.; Penner, S.; Kramer, R.; Föttinger, K.; Rupprechter, G.; Klotzer, B. *J. Catal.* **2008**, *256*, 278.
doi: 10.1016/j.jcat.2008.03.018