

不同载体的甲醇蒸气重整制氢 Cu 基催化剂的研究进展

韩新宇, 钟和香, 李金晓, 宋仁升, 潘立卫*, 唐浩

(大连大学 环境与化学工程学院, 辽宁 大连 116622)

摘要: 作为新能源氢能的生产途径之一, 甲醇蒸气重整反应一直是众多科学家研究的热点。Cu 基催化剂在甲醇蒸气重整制氢反应中表现出良好的催化性能, 然而不同载体 Cu 基催化剂具有不同的催化性能。对近年来 Cu 基甲醇蒸气重整制氢催化剂载体的研究进行了评述, 包括载体与 Cu 的相互作用和制备方法等对 Cu 基催化剂活性和稳定性的影响规律, 总结了载体的共性特征并对未来的甲醇蒸气重整制氢催化剂载体进行了展望。

关键词: 氢能载体; Cu 基催化剂; 甲醇蒸气重整

中图分类号: TK91 文献标志码: A 文章编号: 1000-1166(2022)03-0018-06

DOI: 10.20022/j.cnki.1000-1166.2022030018

Research Progress of Cu Based Catalysts for Hydrogen Production from Methanol Steam Reforming with Different Supports / HAN Xinyu, ZHONG Hexiang, LI Jinxiao, SONG Rensheng, PAN Liwei*, TANG Hao / (College of Environmental and Chemical Engineering, Dalian University, Dalian 116622, China)

Abstract: As one of the ways for alternative hydrogen energy production, the methanol steam reforming reaction has always been a research hotspot by many scientists. Cu-based catalysts show good catalytic performance in hydrogen production from methanol steam reforming, but Cu components show different catalytic performance when loaded on different supports. Therefore, recent studies on supports of Cu-based catalyst for hydrogen production from methanol steam reforming are reviewed, including the interaction between supports and Cu, the influence of preparation methods on the activity and stability of Cu-based catalysts, the summary of common characteristics of supports, and the prospect of the future catalyst supports of methanol steam reforming.

Key words: hydrogen energy; supports; Cu-based catalysts; methanol steam reforming

随着化石资源日益紧张, 生态环境问题不断加重, 调整经济结构、提高能源效率、保障能源安全的需求越来越大。氢能是一种理想的无碳能源, 燃烧后的产物为水, 是较为理想的清洁能源; 氢单位质量的能量比天然气等化石能源高, 是可替代化石燃料的理想能源之一。然而自然界中不存在纯氢, 因此各种合成氢能的人工方法引起了科学家的广泛关注^[1-3]。

甲醇蒸气重整制氢是气相反应物在固相催化剂表面上的多相催化下进行的, 将甲醇和水的混合物气化后, 在催化剂的作用下转化为 H₂、CO₂ 以及少量的 CO。甲醇蒸气重整制氢技术成熟, 甲醇转化率高、CO 含量低, 已成为当前制氢的主流技术之一。

甲醇蒸气制氢的催化剂主要分为贵金属类和非

贵金属类, 其中非贵金属类中的铜基催化剂具有价格低、活性高、产氢效果好且 CO₂ 选择性高等的优势^[4], 成为甲醇制氢催化剂的研究热点。因此, 本文针对甲醇蒸气制氢 Cu 基催化剂与不同载体的相互作用及制备方法进行了概括, 并对未来的甲醇蒸气制氢催化剂载体的研究重点进行展望。

1 载体对 Cu 基催化剂催化活性的影响

载体可以调整金属活性组分的电子结构、改善其分散度、粒径, 从而改善催化活性和选择性^[5]。甲醇蒸气制氢反应 Cu 基催化剂的载体主要有 Al₂O₃、ZnO、TiO₂、CeO₂、ZrO₂ 和复合载体等。表 1 整理并对比了采用不同载体的甲醇蒸气重整制氢 Cu 基催化剂的参数及其性能。

收稿日期: 2022-03-08

项目来源: 国家重点研发计划(2020YFB1506301); 大连市杰出青年科技项目(2018RJ09)。

作者简介: 韩新宇(1995-), 女, 山西省长治市人, 硕士, 主要从事催化剂制备研究等工作, E-mail: 2259109867@qq.com

通信作者: 潘立卫, E-mail: panliwei@dlu.edu.cn

表1 采用不同载体的甲醇蒸气制氢 Cu 基催化剂的参数及其性能

催化剂	制备方法	比表面积	孔容	孔径	反应温度	甲醇转化率	CO ₂ 选择性	CO 选择性	参考文献
		(m ² ·g ⁻¹)	(mL·g ⁻¹)	nm	°C	%	%	%	
CuO/ Al ₂ O ₃	浸渍法	160	—	—	350	97	99.6	0.4	[7]
CuAl ₂ O ₄	原位合成法	26.2	—	3.04	260	100	100	0	[8]
CuO/ZnO	共沉淀法	40.7	—	—	250	46.4	99.6	69.6	[13]
	尿素水解均匀沉淀法	107.9	—	—	250	89.2	97.3	2.7	
Cu-TiO ₂	一步合成法	285.6	0.190	3.28	300	20	约37	约56	[17]
CuO/TiO ₂	浸渍法	83.9	0.50	24.11	300	90.20	—	7.60	[18]
CuO/CeO ₂	共沉淀法	—	—	—	250	82	—	<0.1	[21]
CuO/CeO ₂	共沉淀法	96	—	—	260	90.7	97.7	2.3	[22]
CuO/ZnO/Al ₂ O ₃	并流共沉淀法	66.081	1.111	—	270	38.75	—	0.38	[29]
Cu-Mn-Al	共沉淀法	58	0.277	18.2	260	91.7	—	<1	[30]
Cu/TiO ₂	溶胶-凝胶法	84	—	—	300	89.6	—	8.0	[14]
Cu/Cubic-ZnTiO ₃		33.3	0.10	12.1	300	99.9	—	0	[14]
Cu/Hexagonal-ZnTiO ₃		6.8	0.04	18.6	300	87.5	—	20.3	[14]
CuO/ZrO ₂	草酸盐凝胶-共沉淀法	71.5	0.26	—	260	>99	>99	—	[25]
	常规共沉淀法	64.2	0.14	—	260	≈60	≈80	—	[25]
	浸渍法	13.1	0.05	—	260	≈10	≈73	—	[25]
CuO/ZnO/Al ₂ O ₃ /CNTs	碳酸盐并流共沉淀法	49.2	—	—	230	93.2	99.6	—	[34]

1.1 Al₂O₃ 载体

Al₂O₃ 是一种可以增加铜组分的表面积和热稳定性的支撑材料,在甲醇制氢的反应中可以吸附和活化甲醇^[6]。Mary Mrad^[7]等发现随着 Cu 含量的增加,Cu/Al₂O₃ 催化剂的表面积减少,甲醇转化率显著增加,表明催化剂的表面积对催化作用的影响并不是决定性因素;适当的 Cu 含量可以降低 CO 的选择性并且阻止副产物 CH₄ 的生成,这是因为在 Cu/Al₂O₃ 催化剂体系中 Al₂O₃ 与 Cu 的相互作用形成的尖晶石状的 CuAl₂O₄ 使 Cu 活性组分的分散性增强,有效避免了 Cu 组分的烧结和积碳。乔韦军^[8]等研究表明随着 Al 元素的增加,Cu/Al₂O₃ 催化剂的活性先升后降,这是因为过高的 Al₂O₃ 比例使具有催化活性的 CuAl₂O₄ 尖晶石相对减少、比表面积和孔径增大,当 Cu: Al = 1: 2 时,符合尖晶石结构的铜铝计量比,可以最大程度减少 CuO 的团聚现象,催化活性最好。因此在 Cu/Al₂O₃ 催化剂体系中,尖晶石结构的催化剂更有利于提高铜组分的分散度,增强催化剂的稳定性。

1.2 ZnO 载体

ZnO 作为甲醇蒸气重整制氢常用的载体之一,Cu/ZnO 催化剂在甲醇蒸气制氢反应中具有较高活性。Cu/ZnO 催化剂中的 ZnO 载体可以增强氢原子

的溢出效应^[9]、吸附甲醇及其中间体^[10]、分散 Cu 的活性位点、降低 Cu 颗粒的烧结率、使铜的小晶粒保持在亚稳状态^[11]、Cu 和 ZnO 的外延取向、Zn 在 Cu 中的掺杂引起的晶格缺陷或铜的不完全还原可能产生 Cu 纳米粒子^[12]、控制活性组分 Cu⁺/Cu⁰ 的比例,促进甲醇蒸气重整制氢反应的进行。Tetsuya Shishido^[13]等采用制备 Cu/ZnO 催化剂,研究表明在 Cu 含量未超过 50% 时,甲醇转化率、氢气产率随着 Cu 含量的增加而增加,当 Cu 含量超过 50% 时,Cu/ZnO 催化剂的催化活性降低,这是因为过量的 Cu 组分团聚堵塞 Cu/ZnO 催化剂的孔结构使 Cu 组分的表面积降低,解决这一问题有两种方法:一种是降低 Cu 负载量使其不易团聚;另一种为提高载体比表面积并且调控载体的孔结构,使活性组分的分散度提高、降低活性组分粒径、降低烧结率,这也对未来的催化剂载体提出了更高的要求。Pooya Tahay^[14]等将 ZnO 原子引入 TiO₂ 骨架中制备钙钛矿(ABO₃ 结构)型立方相 Cu/ZnTiO₃ 催化剂,其催化甲醇蒸气制氢反应的甲醇转化率为 99.9%,CO 选择性为 0%,性能优于 Cu/TiO₂ 催化剂,深入研究发现立方相 Cu/ZnTiO₃ 中的弱酸位点有利于降低 CO 选择性,这一结论为今后的甲醇蒸气制氢催化剂研究提供了理论基础。

1.3 TiO₂ 载体

近年来,多孔 TiO₂ 因其具有较高的比表面积和优良的性能受到了学者们的关注。TiO₂ 的能带和态密度(DOS)的下边缘由钛的 3d 轨道组成。因此,用具有 3D 轨道的 Cu 离子取代 Ti 离子可以影响 TiO₂ 的性质^[15]。此外,将 Cu 和 TiO₂ 结合可以增加 TiO₂ 表面的表面缺陷,这些缺陷可以降低 CO 选择性^[16]。Vishwanath G Deshmane^[17] 等采用一步法合成 CuO/TiO₂ 催化剂,探究了 Cu 组分和介孔 TiO₂ 载体的相互作用,研究表明 Cu 组分可以有效减缓 TiO₂ 的结晶,原因可能为 Cu 原子干扰了结晶过程中 Ti 离子的迁移率,形成了 Cu 组分分散更均匀、比表面积更高的 CuO/TiO₂ 催化剂,从而提高了甲醇转化率。Pooya Tahay^[18] 等将 TiO₂ 纳米粒子与堇青石微结构框架结合,制备出整体式催化剂载体,并负载铜组分催化甲醇蒸气重整反应。整体式结构的优良传质性能与纳米结构二氧化钛薄膜的优异物理性能相结合,制备的铜基整体式二氧化钛薄膜载体在甲醇蒸气重整反应中展现出较高的转化率(225℃ 时为 81.4% 以上)。

1.4 CeO₂ 载体

CeO₂ 是一种稀土氧化物,在 CuO/CeO₂ 催化体系中,Cu 和 Ce 之间的协同作用,可将 CO 氧化为 CO₂^[19],其原理为 Ce 元素可在 Ce⁺³ 和 Ce⁺⁴ 之间转换,且 H₂O 容易在 Ce⁺³ 位点解离,因此 CeO₂ 可催化水煤气转换反应产生氢气^[20],降低 CO 选择性。Hisayuki Oguchi^[21] 等探究了 CuO 和 CeO₂ 不同比例的 Cu/CeO₂ 催化剂对于甲醇蒸气重整制氢反应的活性,发现 CuO 与 CeO₂ 的比例为 4:1 时,CuO/CeO₂ 催化剂活性最佳,且 CO 的选择性低于 0.1%,证明可以通过调整合适的 CuO 和 CeO₂ 的比例来增强 CuO 和 CeO₂ 的协同作用,达到降低 CO 的选择性的目的。Yanyong Liu^[22] 等采用共沉淀法合成 CuO/CeO₂ 催化剂,将 CuO/ZnO 催化剂和 CuO/Al₂O₃ 催化剂对于甲醇蒸气重整反应的性能作对比,并探究 CuO/CeO₂ 催化剂的失活类型;结果表明在相同条件下 CuO/CeO₂ 催化剂的甲醇转化率比 CuO/ZnO 催化剂和 CuO/Al₂O₃ 催化剂高得多,证实了 CeO₂ 对于甲醇蒸气重整制氢反应的促进作用,且在 220℃ 和 240℃ 下 CuO/CeO₂ 催化剂的失活是由于碳沉积导致。失活的 CuO/CeO₂ 催化剂通过在 500℃ 的空气中煅烧后,在 400℃ 的 H₂ 气氛中还原后可以

重新使用,这对于开发可重复使用的催化剂提供了思路。

1.5 ZrO₂ 载体

ZrO₂ 作为铜基催化剂的载体,具有热稳定性好的优点,CuO/ZrO₂ 催化剂应用于甲醇重整反应中,可以分散 Cu 的活性位点、提高 CH₃OH 的吸附并降低 CO 的选择性^[23-24]。CuO/ZrO₂ 催化剂体系的作用机理为:氧化锆与甲醇的羟基反应形成水和甲醇盐,甲醇盐脱氢生成甲醛,之后甲醛分解成二氧化碳和氢气;铜活性组分的主要作用是接受氧化锆表面产生的氢分子以及氢分子的解吸,此外氧化锆具有阴离子空位,可以影响铜颗粒的形态并且使铜组分良好地分散^[25]。H Purnama^[26] 等采用聚合物模板技术合成了具有高比表的纳米结构 CuO/ZrO₂ 催化剂应用于甲醇重整反应,并与市售的 CuO/ZnO/Al₂O₃ 催化剂的活性做比较,结果表明 CuO/ZrO₂ 催化剂的甲醇转化率更高,CO 选择性更低并且稳定性更好;此外实验提出一种在反应过程中暂时添加 O₂ 来活化 CuO/ZrO₂ 催化剂的方法,CuO/ZrO₂ 催化剂活化后活性更佳,并且经过多次活化催化剂可以达到一定的稳定状态,此方法对于提高催化剂的稳定性具有重要意义。Cheng Zhang Yao^[25] 等采用草酸盐凝胶-共沉淀制备出 CuO/ZrO₂ 催化剂,并应用于甲醇重整制氢反应,结果表明温度为 260℃ 时,甲醇可完全转化,且 CO 选择性低于 0.5%,通过 XRD、TPR、XPS 等表征手段进一步证实了草酸盐凝胶-共沉淀法制备的 CuO/ZrO₂ 催化剂的优良性能归因于高分散的铜颗粒以及铜和氧化锆之间的强相互作用。

1.6 复合载体

在铜基催化剂中,Cu/ZnO/Al₂O₃ 催化剂是甲醇水蒸气重整最常用的催化剂。Al₂O₃ 载体可以提高铜催化剂的表面积,降低铜的烧结敏感性;ZnO 载体具有诸如“溢出”效应、铜分散增强和 CuO 前体还原性改善等优点^[12,27-28]。蔡宇翮^[29] 等采用并流共沉淀法制备出不同比例的 Cu/ZnO/Al₂O₃ 催化剂并探究其在甲醇蒸气制氢反应的活性,结果表明 5:3:2 比例的 Cu/ZnO/Al₂O₃ 的比表和孔体积最佳,使得 Cu 颗粒分布均匀,形态规整,催化性能最佳。吴浩飞^[30] 等采用共沉淀法制备了 Cu-Mn-Al 尖晶石固溶体催化剂,研究表明在 Cu:Mn:Al=4:1:15 时,固溶体中 Cu 的相对含量最高,还原性最好,催化性能高于 CuAl 尖晶石催化剂。Tetsuya Shishido^[31] 等采用

尿素水解均相沉淀(HP)法制备了 Cu/ZnO/Al₂O₃ 催化剂用于甲醇重整制氢反应,并与 Cu/ZnO 催化剂进行对比,结果表明 ZnO/Al₂O₃ 载体上 Cu 组分的含量少于 ZnO 载体时达到最高转化率,且 Cu/ZnO/Al₂O₃ 体系的铜颗粒比 Cu/ZnO 体系小,Cu/ZnO/Al₂O₃ 甲醇转化率更高,说明复合载体的协同作用提高了铜组分的分散度,有利于反应的进行。祁文旭^[32]等制备了 CuO/ZnO/CeO₂/ZrO₂ 催化剂并与商业 CuO/ZnO/Al₂O₃ 催化剂比较甲醇蒸气重整制氢的性能,研究表明 CuO/ZnO/CeO₂/ZrO₂ 催化剂的甲醇转化率较商业催化剂高出约 30%,在反应温度为 260℃ 时,几乎可以全部转化。焦桐^[33]等将 CeO₂-ZrO₂ 复合载体涂覆到 SiC 上负载活性组分 CuO,实验表明 CuO/CeO₂-ZrO₂/SiC 整体催化剂对于高空速的甲醇蒸气制氢反应具有很大优势;但是最佳反应温度(350℃)高于其他甲醇蒸气制氢反应,导致 CO 选择性较高。

1.7 炭材料

对于负载型催化剂来说,催化剂的催化性能与 Cu 组分在载体上的分散度密切相关。炭材料具有表面积大(100~3500 m²·g⁻¹)、孔径易调节和官能团丰富等优点,在增大活性组分分散度的同时还可以通过官能团的调节增强活性组分与炭载体的相互作用。张新荣^[34]等采用碳酸盐并流共沉淀法制备了碳纳米管改性的 Cu/ZnO/Al₂O₃ 催化剂,研究表明添加碳纳米管的催化剂较传统催化剂的 H₂、CO₂ 选择性高,且低温活性更好。此外炭材料作为催化剂载体可克服金属催化剂的积碳失活问题,同时还可提高催化剂的稳定性。然而其具体的官能团与反应物的作用机理尚不明确。今后的研究应注重深入研究炭载体的官能团与反应物的作用机理,进而将其拓展应用于更广泛的领域。

2 制备载体的方法

载体的制备方法可以影响载体的物理性质及活性组分 Cu 与载体的相互作用。Cheng Zhang Yao^[25]等采用浸渍法(IMP)、常规共沉淀法(CP)和草酸盐凝胶-共沉淀法(OGCP)制备出 CuO/ZrO₂ 催化剂,并应用于甲醇重整制氢反应,结果表明草酸盐凝胶-共沉淀方法制备的 CuO/ZrO₂ 催化剂的甲醇转化率和 CO₂ 选择性均比浸渍法和常规共沉淀法高得多,这归因于草酸盐凝胶-共沉淀方法制备的 CuO/ZrO₂ 催化剂具有铜分散性高、铜表面积高以及晶体尺寸

更小等优点。Pooya Tahay^[14]等采用不同酸碱度、粘合剂以及溶剂的溶胶-凝胶法合成了立方相和六方相的 ZnTiO₃ 纳米粒子,探索了其形貌及负载铜组分后甲醇蒸气制氢反应的性能,结果表明立方相 Zn-TiO₃ 为多孔结构,颗粒为球形且分布均匀;而六方相 ZnTiO₃ 中的颗粒多为聚集型;因此负载的铜组分在立方相 ZnTiO₃ 载体表面达到的分散度比六方相 ZnTiO₃ 载体的高的多,且立方相催化剂表面的弱中酸性位点比例高,降低了 CO 的选择性,增强了抗积碳性,因而立方相 Cu/ZnTiO₃ 催化剂表现出较高的催化活性。Tetsuya Shishido^[31]等采用尿素水解均相沉淀法(HP)和常规沉淀法(CP)制备了 Cu/ZnO/Al₂O₃ 催化剂并进行对比研究,结果表明尿素水解均相沉淀法制备的 Cu/ZnO/Al₂O₃ 的铜粒径更小,因此更有利于甲醇蒸气重整反应的进行。刘雅杰^[35]等采用固相球磨法制备出孔径为 4~20 nm 的 Cu-Ni-Al 催化剂,在反应温度 255℃ 下,甲醇转化频率在 5~8 mol_{CH₃OH}·mol_{Cu}⁻¹h⁻¹,并验证非尖晶石 CuO 较尖晶石 CuO 更易烧结,不利于催化剂的长期使用。Haoyang Wang^[36]等利用 3D 打印技术制备 Al₂O₃ 载体,负载 CuZn 合金并应用于甲醇蒸气反应中,通过对比不同尺寸的催化剂,证明孔径越小,扩散半径越大,与反应物的接触面积越大,转化率越高。3D 打印技术的引入,提高了催化剂载体的商业化价值,具有良好的发展前景。

3 其他方法

制备载体中的诸多因素均可影响载体的形貌及催化性能。刘玉娟^[37]等在 H₂、N₂ 和空气气氛中焙烧制得 CeO₂ 载体,探究了其负载 Cu 组分在甲醇蒸气制氢反应中的性能,研究表明在 H₂ 气氛中焙烧得到的 CeO₂ 载体不如在 N₂ 气氛中的表面积大,但其负载铜颗粒催化剂的表面积更大、铜分散度更高、铜晶粒更小且产氢速率更高,因此可以看出活性组分的比表面积和分散度可以影响催化剂的催化性能。张磊^[38-39]等研究了不同沉淀温度(50℃、60℃、70℃和 80℃)、前驱体浓度(0.1、0.5 和 1.0 mol·L⁻¹)和沉淀剂浓度(0.1、0.5 和 1.0 mol·L⁻¹)对 CuO/ZnO/CeO₂/ZrO₂ 催化剂物化性质以及其对甲醇蒸气重整制氢反应甲醇转化率和 CO 选择性的影响,结果表明随着沉淀温度升高,甲醇转化率降低且 CO 选择性也降低,沉淀温度为 70℃ 时,CO 选择性最低为 0.25%,且当前驱体浓度为 0.1 mol·L⁻¹,

沉淀剂浓度为 $0.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 时, 催化剂比表面积最大、CuO 颗粒最小、催化性能最佳。

4 结论与展望

不同载体对甲醇蒸气重整制氢 Cu 基催化剂的活性和稳定性具有不同的影响。载体的比表面积、孔径以及铜组分与载体之间的相互作用能够影响铜组分的分散度以及铜的烧结率, 从而影响 Cu 基催化剂活性和热稳定性。提高载体的比表面积、采用尿素沉淀和共沉淀法等载体制备方法有利于提高催化剂的比表面积, 增加铜组分的活性位点, 提高甲醇转化率, 降低 CO 选择性。较小的载体孔径有利于铜组分的均匀分散, 降低铜组分的烧结率。Cu 基甲醇蒸气重整制氢催化剂载体的研究重点是制备出比表面积大、孔径、结构、颗粒大小可根据活性组分调控的载体材料。炭材料由于来料广泛、价格低廉、孔径及结构易于调控, 有望作为催化剂载体在甲醇蒸气重整制氢应用中得到广泛的应用。然而炭材料中的含氮官能团和含氧官能团对铜组分的锚定作用以及官能团的酸碱性对催化反应的影响作用尚不清楚, 其研究将是炭材料在甲醇蒸气重整制氢反应中应用的重点。

参考文献:

- [1] 殷卓成, 马青, 郝军, 等. 制氢关键技术及前景分析 [J]. 辽宁化工, 2021, 50: 634 - 636 + 640.
- [2] 王彦哲, 周胜, 周湘文, 等. 中国不同制氢方式的成本分析 [J]. 中国能源, 2021, 43: 29 - 37.
- [3] 李子焯, 劳力云, 王谦. 制氢技术发展现状及新技术的应用进展 [J]. 现代化工, 2021, 41: 86 - 89 + 94.
- [4] 王勤, 赵青, 吴荣生, 等. Cu 基和 Pd 基甲醇水蒸气重整制氢催化剂研究进展 [J]. 现代化工, 2019, 39: 50 - 53.
- [5] Liu X, Men Y, Wang J, et al. Remarkable support effect on the reactivity of Pt/In₂O₃/MO_x catalysts for methanol steam reforming [J]. Journal of Power Sources, 2017, 364: 341 - 350.
- [6] Turco M, Bagnasco G, Costantino U, et al. Production of hydrogen from oxidative steam reforming of methanol: II. Catalytic activity and reaction mechanism on Cu/ZnO/Al₂O₃ hydrotalcite-derived catalysts [J]. Journal of catalysis, 2004, 228(1): 56 - 65.
- [7] Mrad M, Gennequin C, Aboukaïs A, et al. Cu/Zn-based catalysts for H₂ production via steam reforming of methanol [J]. Catalysis today, 2011, 176(1): 88 - 92.
- [8] 乔韦军, 张楷文, 张娜, 等. 甲醇水蒸气重整制氢 CuAl₂O₄ 催化材料的研究 [J]. 燃料化学学报, 2020, 48: 980 - 985.
- [9] Spencer M. Role of ZnO in methanol synthesis on copper catalysts [J]. Catalysis letters, 1998, 50(1): 37 - 40.
- [10] Jung K D, Bell A T. Role of hydrogen spillover in methanol synthesis over Cu/ZrO₂ [J]. Journal of catalysis, 2000, 193(2): 207 - 223.
- [11] Fukahori S, Koga H, Kitaoka T, et al. Hydrogen production from methanol using a SiC fiber-containing paper composite impregnated with Cu/ZnO catalyst [J]. Applied Catalysis A: General, 2006, 310: 138 - 144.
- [12] Knief B L, Ressler T, Rabis A, et al. Rational design of nanostructured copper-zinc oxide catalysts for the steam reforming of methanol [J]. Angewandte Chemie International Edition, 2004, 43(1): 112 - 115.
- [13] Shishido T, Yamamoto Y, Morioka H, et al. Active Cu/ZnO and Cu/ZnO/Al₂O₃ catalysts prepared by homogeneous precipitation method in steam reforming of methanol [J]. Applied Catalysis A: General, 2004, 263(2): 249 - 253.
- [14] Tahay P, Khani Y, Jabari M, et al. Synthesis of cubic and hexagonal ZnTiO₃ as catalyst support in steam reforming of methanol: Study of physical and chemical properties of copper catalysts on the H₂ and CO selectivity and coke formation [J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2020, 45(16): 9484 - 9495.
- [15] Roose B, Pathak S, Steiner U. Doping of TiO₂ for sensitized solar cells [J]. Chemical Society Reviews, 2015, 44(22): 8326 - 8349.
- [16] Diebold U. The surface science of titanium dioxide [J]. Surface science reports, 2003, 48(5 - 8): 53 - 229.
- [17] Deshmane V G, Abrokwah R Y, Kuila D. Mesoporous nanocrystalline TiO₂ supported metal (Cu, Co, Ni, Pd, Zn, and Sn) catalysts: Effect of metal-support interactions on steam reforming of methanol [J]. Journal of Molecular Catalysis A: Chemical, 2015, 408: 202 - 213.
- [18] Tahay P, Khani Y, Jabari M, et al. Highly porous monolith/TiO₂ supported Cu, Cu-Ni, Ru, and Pt catalysts in methanol steam reforming process for H₂ generation [J]. Applied Catalysis A: General, 2018, 554: 44 - 53.
- [19] 郭晓琳. CuO-CeO₂ 纳米催化剂界面结构调控及其 CO 选择性氧化性能研究 [D]. 杭州: 浙江大学, 2019.
- [20] Park J B, Graciani J, Evans J, et al. Gold, copper, and platinum nanoparticles dispersed on CeO_x/TiO₂ (110) surfaces: high water-gas shift activity and the nature of the mixed-metal oxide at the nanometer level [J]. Journal

- of the American Chemical Society, 2010, 132(1): 356–363.
- [21] Oguchi H, Nishiguchi T, Matsumoto T, et al. Steam reforming of methanol over Cu/CeO₂/ZrO₂ catalysts [J]. *Applied Catalysis A: General*, 2005, 281(1–2): 69–73.
- [22] Liu Y, Hayakawa T, Tsunoda T, et al. Steam reforming of methanol over Cu/CeO₂ catalysts studied in comparison with Cu/ZnO and Cu/Zn(Al)O catalysts [J]. *Topics in Catalysis*, 2003, 22(3): 205–213.
- [23] Szizybalski A. Zirconium dioxide supported Copper Catalysts for the Methanol Steam Reforming [D]. Berlin: Technische Universität, 2005.
- [24] Purnama H. Catalytic study of copper based catalysts for steam reforming of methanol [D]. Berlin: Technische Universität, 2004.
- [25] Yao C Z, Wang L C, Liu Y M, et al. Effect of preparation method on the hydrogen production from methanol steam reforming over binary Cu/ZrO₂ catalysts [J]. *Applied Catalysis A: General*, 2006, 297(2): 151–158.
- [26] Purnama H, Girgsdies F, Ressler T, et al. Activity and selectivity of a nanostructured CuO/ZrO₂ catalyst in the steam reforming of methanol [J]. *Catalysis Letters*, 2004, 94(1): 61–68.
- [27] Pfeifer P, Schubert K, Emig G. Preparation of copper catalyst washcoats for methanol steam reforming in microchannels based on nanoparticles [J]. *Applied Catalysis A: General*, 2005, 286(2): 175–185.
- [28] Agarwal V, Patel S, Pant K. H₂ production by steam reforming of methanol over Cu/ZnO/Al₂O₃ catalysts: transient deactivation kinetics modeling [J]. *Applied Catalysis A: General*, 2005, 279(1–2): 155–164.
- [29] 蔡宇翔, 赵云鹏, 郑永杰, 等. 甲醇水蒸气重整制氢 CuO-ZnO-Al₂O₃ 催化剂的性能研究 [J]. *应用化工*, 2019, 48: 1846–1849, 1854.
- [30] 吴浩飞, 江志东, 马紫峰. 共沉淀法制备 Cu-Mn-Al 尖晶石催化剂用于甲醇水蒸气重整制氢 [J]. *精细化工*, 2021, 10: 2081–2088.
- [31] Shishido T, Yamamoto Y, Morioka H, et al. Production of hydrogen from methanol over Cu/ZnO and Cu/ZnO/Al₂O₃ catalysts prepared by homogeneous precipitation: Steam reforming and oxidative steam reforming [J]. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 2007, 268(1–2): 185–194.
- [32] 祁文旭, 张娜, 何依隆, 等. CuO/ZnO/CeO₂-ZrO₂ 催化甲醇水蒸气重整制氢性能 [J]. *化学反应工程与工艺*, 2015, 31: 393–399.
- [33] 焦桐, 许雪莲, 张磊, 等. CuO/CeO₂-ZrO₂/SiC 整体催化剂催化甲醇水蒸气重整制氢的研究 [J]. *化学学报*, 2021, 79: 513–519.
- [34] 张新荣, 姚成漳, 王路存, 等. 甲醇水蒸气重整制氢的高效碳纳米管改性 Cu/ZnO/Al₂O₃ 催化剂 [J]. *化学学报*, 2004(21): 2191–2194 + 2125.
- [35] 刘雅杰, 康荷菲, 侯晓宁, 等. Cu-Ni-Al 尖晶石催化甲醇重整制氢: Al 含量的影响 [J]. *燃料化学学报*, 2020, 48: 1112–1121.
- [36] Wang H, Wang P, Wang Q, et al. Preparation of a High-Precision Gama-Al₂O₃ Structured Catalyst by DLP 3D Direct Printing for Hydrogen Production from Methanol [J]. *Industrial Engineering Chemistry Research*, 2021, 60(35): 13107–13114.
- [37] 刘玉娟, 王东哲, 张磊, 等. 载体焙烧气氛对甲醇水蒸气重整制氢 CuO/CeO₂ 催化剂的影响 [J]. *燃料化学学报*, 2018, 46: 992–999.
- [38] 张磊, 潘立卫, 倪长军, 等. 沉淀温度对 CuO/ZnO/CeO₂/ZrO₂ 甲醇水蒸气重整制氢催化剂性能的影响 [J]. *催化学报*, 2012, 33: 1958–1964.
- [39] 张磊, 雷俊腾, 田园, 等. 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: 1366–1374.