

DOI:10.7524/j.issn.0254-6108.2022101004

鲍世东, 孙敬雅, 郑寿荣. RuCu/Al₂O₃ 对 CO₂ 选择性催化加氢[J]. 环境化学, 2024, 43(4): 1204-1210.

BAO Shidong, SUN Jingya, ZHENG Shourong. Selective catalytic hydrogenation of CO₂ on bimetallic RuCu/Al₂O₃[J]. Environmental Chemistry, 2024, 43 (4): 1204-1210.

RuCu/Al₂O₃ 对 CO₂ 选择性催化加氢*

鲍世东¹ 孙敬雅² 郑寿荣^{1**}

(1. 污染控制与资源化研究国家重点实验室, 南京大学环境学院, 南京, 210023;

2. 南京晓庄学院环境科学学院, 南京, 211171)

摘要 将温室气体 CO₂ 通过催化加氢的方式生产合成气具有重要的环境意义和经济价值. 本文分别采用微乳液法和浸渍法制备了 Ru-Cu 双金属催化剂. 通过不同分析手段对催化剂结构进行了表征, 并考察了催化剂对 CO₂ 催化加氢的性能. 表征结果表明, 在微乳液法合成的催化剂 (ME-0.2Ru1Cu/Al₂O₃) 中 Ru 和 Cu 紧密接触, 且钌铜纳米粒子尺寸均匀, 而浸渍法合成的催化剂 (im-0.2Ru1Cu/Al₂O₃) 存在单独的 Ru 和 Cu 纳米粒子. 催化实验结果说明, Ru 对 Cu 的掺杂可提高其催化活性但会降低 CO 选择性. 采用微乳液法合成的双金属催化剂表现出比浸渍法更高的 CO 选择性. 此外, 固定钌铜比不变, 提高负载量可以有效提高活性, 而 CO 选择性无明显下降.

关键词 CO₂, 催化加氢, 双金属, 微乳液法.

Selective catalytic hydrogenation of CO₂ on bimetallic RuCu/Al₂O₃

BAO Shidong¹ SUN Jingya² ZHENG Shourong^{1**}

(1. State Key Laboratory of Pollution Control and Resource Reuse, School of the Environment, Nanjing University, Nanjing, 210023, China; 2. School of Environmental Science, Nanjing Xiaozhuang University, Nanjing, 211171, China)

Abstract Selective catalytic hydrogenation of greenhouse gas CO₂ to synthesis gas has important environmental significance and economic value. In this paper, bimetallic Ru-Cu catalysts were prepared by the microemulsion and impregnation methods, respectively. The catalysts were characterized and their catalytic performances for CO₂ hydrogenation were evaluated. The characterization results showed that in the catalyst prepared by the microemulsion method (ME-0.2Ru1Cu/Al₂O₃), Ru and Cu were in close contact in the Ru-Cu nanoparticles with uniform size, while separate Ru and Cu nanoparticles were identified in the catalyst prepared by the impregnation method (im-0.2Ru1Cu/Al₂O₃). The results of catalytic CO₂ hydrogenation showed that doping Ru in Cu resulted in enhanced catalytic activity but reduced CO selectivity. The bimetallic catalysts prepared by the microemulsion method showed higher CO selectivity than those by the impregnation method. For the catalysts with identical Ru/Cu ratio, their activities increased with metal loading amount, while the CO selectivity did not decrease significantly.

Keywords CO₂, catalytic hydrogenation, bimetal, microemulsion method.

大量使用石油、煤炭等化石燃料使大气中 CO₂ 浓度迅速增加, 导致全球变暖, 并引发一系列环境

2022年10月10日收稿(Received: October 10, 2022).

* 国家自然科学基金(21976086)资助.

Supported by the National Natural Science Foundation of China (21976086).

** 通信联系人 Corresponding author, E-mail: srzheng@nju.edu.cn

问题^[1-2]. 通过碳捕集利用(CCU)将 CO₂ 催化转化为燃料或化学品, 具有环境、能源、经济三重效益, 前景广阔^[3-5].

在常压条件下, CO₂ 催化加氢的产物一般为 CH₄ 或 CO^[6]. CO₂ 甲烷化可以将 H₂ 中化学能储存在 CH₄ 中, 但存在能量损失^[7]; 而选择性生成 CO, 则可与过剩的 H₂ 进一步通过费托合成反应, 得到种类丰富的燃料或化学品, 具有更高的附加值^[8]. CO₂ 加氢催化剂常用的活性组分有 Ni、Ru、Cu^[9]. 其中, Cu 虽然具有高 CO 选择性, 但活性和稳定性较差^[2]. 而 Ru 具有高活性, 却通常过度加氢生成 CH₄^[10]. 研究表明, 当 Ru 以单原子或原子簇形式存在时, 也可将 CO₂ 选择性加氢为 CO^[11]. 但是在高温还原性气氛中, Ru 单原子或原子簇会发生团聚, 稳定性差^[12].

构建 Ru-Cu 双金属活性位点是一种有效的解决策略. Cu 对 Ru 的稀释作用限制 Ru 的尺寸可以提高选择性, 而 Ru 可以活化 H₂ 并溢流活性 H 到 Cu 表面, 从而提高活性^[13]. 常用的双金属催化剂的制备方法为浸渍法, 但难以有效控制催化剂活性组分结构, 导致形成单独的单金属纳米颗粒^[14]. 而微乳液法是一种可控的催化剂合成方法, 可以制备出合金、核壳等结构的双金属纳米粒子^[15-16].

本文采用微乳液法制备了组成与尺寸均匀的钉铜纳米金属粒子, 将其负载在热稳定性好的 Al₂O₃ 载体上, 合成了双金属 RuCu/Al₂O₃ 催化剂, 以及采用浸渍法制备了对比材料. 然后对各材料进行了系列表征并考察了制备方法、钉铜比、负载量对催化活性与选择性的影响, 以及测试了材料的稳定性.

1 实验部分(Experimental section)

1.1 催化剂制备

在催化剂制备前, 将 Al₂O₃ 放入马弗炉中 600 °C 下焙烧 5 h 进行预处理.

微乳液法催化剂过程如下: 将正辛烷、CTAB、正丁醇、RuCl₃ 溶液和 Cu(NO₃)₂ 溶液按照质量比 40:29:21:*x*:10-*x* (*x* 为 RuCl₃ 溶液的质量) 搅拌混合均匀, 得到钉铜混合微乳液. 然后在 N₂ 保护下, 滴加入一定量 NaBH₄ 进行还原反应 2 h, 其中, NaBH₄ 与金属离子物质的量之比为 10:1. 然后加入一定量 Al₂O₃ 并搅拌 1 h, 再滴加与混合微乳液相同体积的破乳剂, 其中破乳剂由乙醇和丙酮 1:1 复配而成. 最后用大量乙醇和纯水洗涤材料并干燥, 在 350 °C 下焙烧 4 h, 即可得到材料. 改变 RuCl₃ 溶液和 Cu(NO₃)₂ 溶液的用量, 可以得到不同金属负载量的 ME-*x*Ru_{*y*}Cu/Al₂O₃ 材料 (*x* 和 *y* 分别是 Ru 和 Cu 的负载量 wt%).

浸渍法制备催化剂: 将一定量 RuCl₃ 溶液和 Cu(NO₃)₂ 溶液入烧杯, 再加入一定量纯水和 Al₂O₃, 搅拌 2 h, 并 90 °C 水浴蒸干, 烘干后在 350 °C 马弗炉中焙烧 4 h, 得到 im-*x*Ru_{*y*}Cu/Al₂O₃ 材料.

1.2 催化剂表征

X 射线衍射分析(XRD): 使用德国 Bruker-AXS 公司的 D8 Advance 型 X 射线衍射仪, 采用 Cu 靶 (Kα1, λ = 0.15418 nm), 操作电压 40 kV、电流 40 mA. 透射电镜-X 射线能谱分析(TEM-EDS): 采用美国 FEI 公司的 Tecnai G2 F20 S-Twin+AZtecX-Max 80T 型透射电子显微镜并装配 X 射线能谱采集样品(载于 Ni 网)在明场中的透射电镜图和暗场中的 Mapping 图. X 射线光电子能谱分析(XPS): 使用美国 ThermoFisher Scientific 公司的 ESCALAB250Xi 型 X 射线光电子能谱仪对样品 Cu 2p 轨道扫描精细谱. CO 吸附原位红外光谱分析: 使用美国 Thermo Fisher 公司的 Nicolet IS10 型傅里叶红外光谱仪对样品进行 CO 吸附原位红外光谱分析.

1.3 催化剂性能评价

催化剂的性能评价是在微型固定床反应器进行催化反应, 再通过气相色谱在线检测反应物与产物. 将含 50 mg 催化剂的石英反应管置于微型固定床反应器中, 先在 H₂ 流量为 30 mL·min⁻¹ 气氛下 400 °C 还原 2 h. 然后将温度调至反应温度(250—550 °C), 将 CO₂、H₂ 和 N₂ 按体积比 1:4:1 混合, 总流量为 54 mL·min⁻¹, 气流通过催化剂床层进行 CO₂ 加氢反应. 反应平衡 30 min 后, 尾气通过气相色谱在线检测, 分析条件为: 色谱填充柱是 TDX-01, 柱温为 70 °C, 气化室温度为 150 °C, TCD 检测器温度为 150 °C, 热丝温度为 130 °C.

2 结果与讨论 (Results and discussion)

2.1 XRD 分析

对采用浸渍法和微乳液法制备的催化剂通过 XRD 分析晶体结构, 结果见图 1. $\text{im-0.2Ru}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 没有明显 Ru 特征峰, 说明低含量的 Ru 通过浸渍法实现在 Al_2O_3 载体上的高度分散^[17]. $\text{im-1Cu}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 和 $\text{im-0.2Ru1Cu}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 中都观察到明显的 Cu 特征峰, 存在单独的 Cu 纳米粒子, 表明浸渍法制备的双金属催化剂中 Ru 与 Cu 的混合不均匀. $\text{ME-0.2Ru}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 和 $\text{ME-1Cu}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 可以分别观察到 Ru 和 Cu 的特征峰, 而 $\text{ME-0.2Ru1Cu}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 中没有明显的 Ru 和 Cu 的特征峰, 表明微乳液法使 Ru 和 Cu 紧密接触, 几乎没有形成单独的 Ru 或 Cu 纳米粒子.

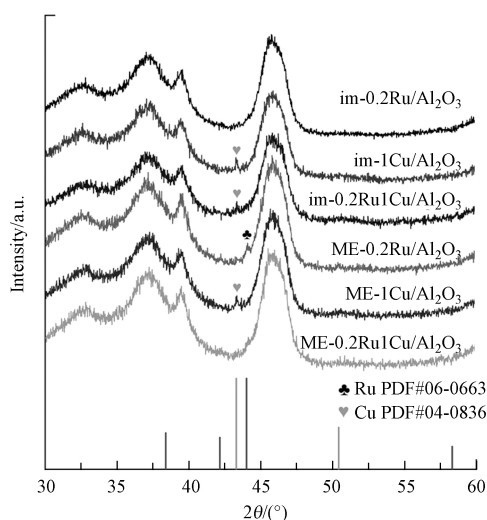


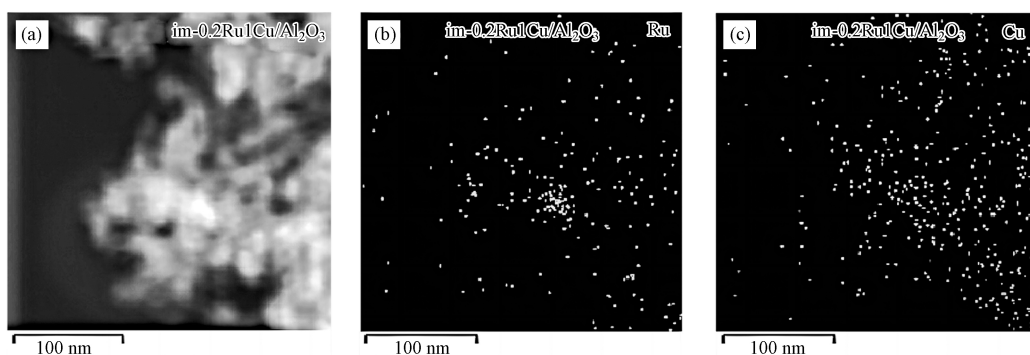
图 1 $x\text{Ru}_y\text{Cu}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 催化剂的 XRD 图

Fig.1 XRD patterns of $x\text{Ru}_y\text{Cu}/\text{Al}_2\text{O}_3$ catalysts

2.2 TEM-EDS 分析

$\text{im-0.2Ru1Cu}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 和 $\text{ME-0.2Ru1Cu}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 的 HAADF-TEM 图和 EDS 元素 Mapping 图如图 2 所示. 从 Mapping 图可见, 采用浸渍法制备的 $\text{im-0.2Ru1Cu}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 催化剂中 Ru 元素的分布存在聚集情况, 并且在同一位置与 Cu 的元素信号丰度无相关性, 而采用微乳液法制备的 $\text{ME-0.2Ru1Cu}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 催化剂中 Ru 与 Cu 元素分布都比较均匀. 以上结果表明, $\text{im-0.2Ru1Cu}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 催化剂中存在团聚的单金属 Ru, 而 $\text{ME-0.2Ru1Cu}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 催化剂中 Ru 和 Cu 为均匀分布.

由于 Al_2O_3 载体尺寸很小且团聚现象严重, TEM 难以观察其负载的金属粒子及其粒径, 因而采用微乳液法制备了钌铜纳米粒子(制备过程中不加 Al_2O_3 载体并省略焙烧步骤), TEM 图及粒径分布图见图 3. 可以看出, 钌铜纳米粒子的尺寸很小, 平均粒径为 3.37 nm, 粒径分布较窄, 表明尺寸比较均匀.



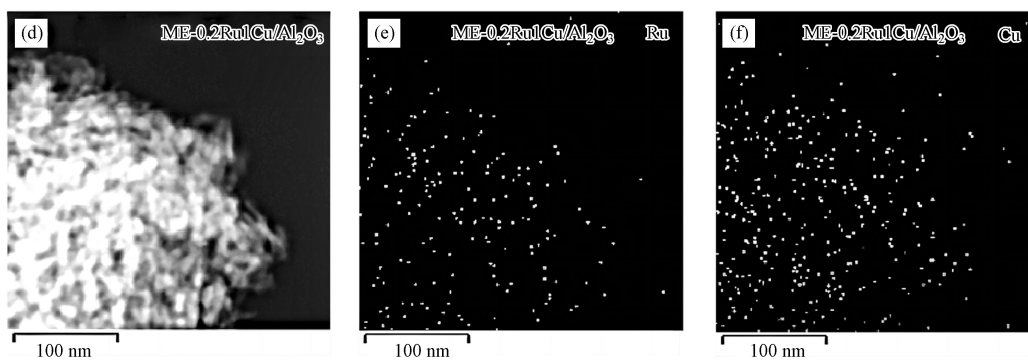


图 2 im-0.2Ru1Cu/Al₂O₃ 的 HAADF-TEM 图(a)及 Ru(b)、Cu(c)元素 Mapping 图和 ME-0.2Ru1Cu/Al₂O₃ 的 HAADF-TEM 图(d)及 Ru(e)、Cu(f)元素 Mapping 图

Fig.2 HAADF-TEM images of (a) im-0.2Ru1Cu/Al₂O₃ and the corresponding EDS elemental mapping of Ru (b), Cu (c), and HAADF-TEM image (d) of ME-0.2Ru1Cu/Al₂O₃ and the corresponding EDS elemental mapping of Ru (e), Cu (f)

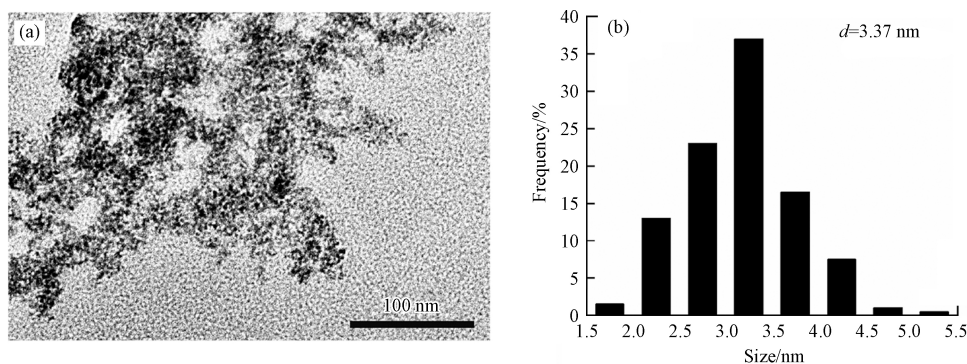


图 3 微乳液法制备的钉铜纳米粒子的 TEM 图(a)及粒径分布图(b)

Fig.3 TEM image (a) of Ru-Cu nanoparticles prepared by microemulsion method and (b) the corresponding particle size distribution

2.3 XPS 分析

ME-1Cu/Al₂O₃ 和 ME-0.2Ru1Cu/Al₂O₃ 在 Cu 2p 轨道的 XPS 图见图 4. 采用微乳液法将 Ru 掺杂入 Cu 中, 使 Cu 2p_{3/2} 的结合能可从 932.7 eV 向高场偏移至 933.1 eV, 说明存在 Cu 向 Ru 的电子传递, 表明 Cu 与 Ru 存在强相互作用^[18]. 而 Ru 3p 区域没有明显信号, 可能由于 Ru 负载量很低, 未达到检出限.

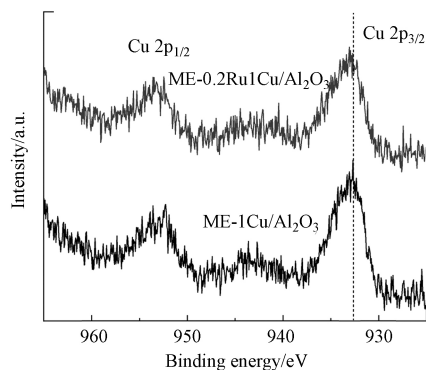


图 4 ME-1Cu/Al₂O₃ 和 ME-0.2Ru1Cu/Al₂O₃ 催化剂的 Cu 2p XPS 图

Fig.4 XPS spectra of ME-1Cu/Al₂O₃ and ME-0.2Ru1Cu/Al₂O₃ catalysts in Cu 2p region

2.4 CO 吸附原位红外光谱分析

对不同方法制备的单金属和双金属催化剂进行 CO 吸附原位红外光谱分析, 结果见图 5. 位于 2130 cm⁻¹ 处吸收峰对应于吸附在低配位 Ru 原子上的 Ru 多羰基物种的对称振动. 2070 cm⁻¹ 处峰为 Ru 多羰基物种的不对称拉伸振动, 或单层 Ru 位点上线式吸附的 CO. 2000—2050 cm⁻¹ 宽峰为吸附在 Ru 纳米粒子顶部的 CO. 低于 2000 cm⁻¹ 的峰为桥式吸附的 CO^[19-20]. 可以看出, im-0.2Ru/Al₂O₃ 与

ME-0.2Ru/Al₂O₃ 只有 2000—2050 cm⁻¹ 之间的宽峰,说明 Ru 以纳米粒子形式存在. im-1Cu/Al₂O₃ 和 ME-1Cu/Al₂O₃ 没有明显的吸收峰,说明 Cu 对 CO 几乎不吸附或吸附能力很弱. im-0.2Ru1Cu/Al₂O₃ 分别在 2112、2064、2028、1992 cm⁻¹ 处有吸收峰,说明既存在 Ru 纳米粒子,也存在高分散的 Ru. ME-0.2Ru1Cu/Al₂O₃ 在 2112 cm⁻¹ 处有强峰,而其他 3 处的峰不明显,说明 Ru 的分散性较好.

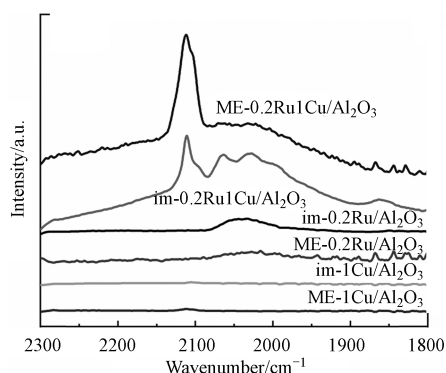


图 5 $x\text{Ru}_y\text{Cu}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 催化剂的 CO 吸附原位红外光谱图

Fig.5 In-situ infrared spectra of CO adsorption on $x\text{Ru}_y\text{Cu}/\text{Al}_2\text{O}_3$ catalysts

2.5 合成方法的影响

采用不同合成方法制备的单金属及双金属催化剂对 CO₂ 加氢活性和选择性的影响见图 6, 产物为 CH₄、CO 和水, 均未检测到甲醇. ME-0.2Ru/Al₂O₃ 在 550 °C 时 CO₂ 的转化率为 55.0%, 对 CO 选择性仅为 53.4%. 而 ME-1Cu/Al₂O₃ 在 550 °C 对 CO₂ 的转化率为 8.5%, 选择性在反应温度范围内均为 100%. 可以看出, 单金属 Ru 的催化活性高于 Cu, 但 Ru 对 CO 选择性较低. 在 ME-1Cu/Al₂O₃ 中掺杂适量 (0.2%wt) 的 Ru 可以提高催化剂的反应活性 (550 °C 时从 8.5% 到 18.7%), 而几乎不会降低 CO 选择性 (550 °C 时 100% 到 99.1%), 表现出 Ru-Cu 双金属协同作用. 550 °C 时, ME-0.2Ru1Cu/Al₂O₃ 对 CO 的选择性为 99.1%, 明显高于 im-0.2Ru1Cu/Al₂O₃ (88.0%), 这是由于微乳液法制备的钌铜纳米粒子成分更均匀, 高分散的 Ru 活性位可将 CO₂ 选择性加氢为 CO. 同时 Ru 可以活化 H₂ 并溢流活性 H 到 Cu 表面, 提高催化活性. 浸渍法制备的双金属催化剂由于存在单金属 Ru 纳米颗粒, 导致 CO₂ 过度加氢为 CH₄.

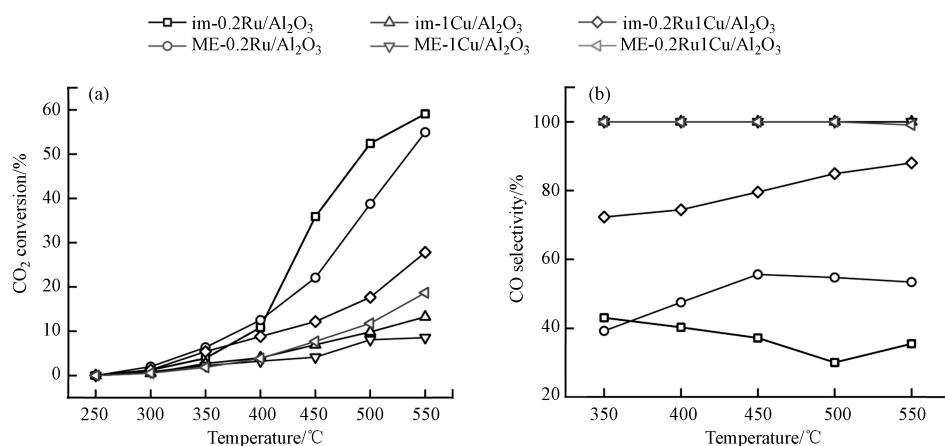


图 6 $x\text{Ru}_y\text{Cu}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 催化剂的制备方法对 CO₂ 加氢活性(a)和选择性(b)的影响

Fig.6 Effect of $x\text{Ru}_y\text{Cu}/\text{Al}_2\text{O}_3$ catalysts preparation methods on activity (a) and selectivity (b) for CO₂ hydrogenation

2.6 钌铜比的影响

通过改变微乳液法制备过程中 Ru 和 Cu 前驱体的比例, 制备了不同钌铜比的催化剂, 其对催化性能的影响见图 7. 随着钌铜比从 1:5 增加到 1:1, 550 °C 时催化剂活性从 18.7% 提高到 23.7%, 但 CO 选择性从 99.1% 下降到 95.8%, 温度低于 450 °C 时, 选择性差异更显著. 随着钌铜比增加, Cu 对 Ru 的稀释作用减弱, 双金属颗粒中出现了集合态 Ru, 集合态 Ru 具有强加氢活性, 导致催化活性升高而选择性降低. 当钌铜比为 1:5 时, 在 CO 选择性接近 100% 的基础上达到了较高的反应活性, 为最佳钌铜比.

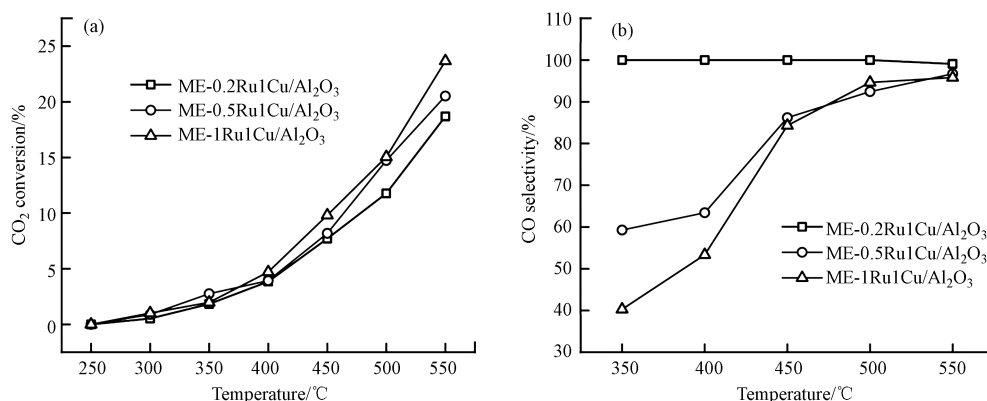


图 7 ME-xRu₁Cu/Al₂O₃ 催化剂的钌铜比对 CO₂ 加氢活性(a)和选择性(b)的影响

Fig.7 Effect of Ru/Cu ratios of ME-xRu₁Cu/Al₂O₃ catalysts on activity (a) and selectivity (b) for CO₂ hydrogenation

2.7 负载量的影响

固定钌铜比不变,考察不同金属负载量对催化性能的影响,结果如图 8 所示. 550 °C 时,将 Ru 和 Cu 总负载量从 1.2%wt. 提高到 6%wt., 活性从 18.7% 大幅提高至 42.3%, 说明增加金属负载量可以有效提高催化剂的活性, 因为增多了活性位点. 而且当负载量较高时, CO 选择性没有显著下降, 这表明采用微乳液法制备催化剂时, 适当提高负载量不会使制备的钌铜纳米粒子显著团聚.

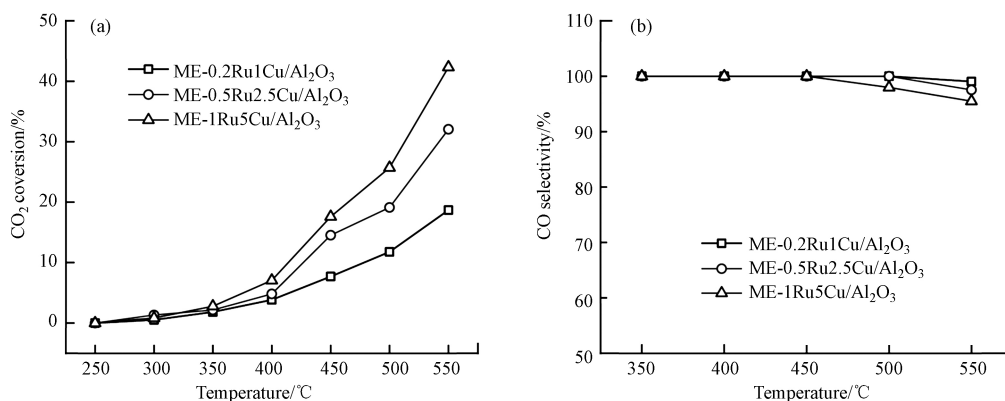


图 8 ME-xRu₁Cu/Al₂O₃ 催化剂的负载量对 CO₂ 加氢活性(a)和选择性(b)的影响

Fig.8 Effect of loading amounts of ME-xRu₁Cu/Al₂O₃ catalysts on activity (a) and selectivity (b) for CO₂ hydrogenation

2.8 稳定性测试

ME-0.2Ru1Cu/Al₂O₃ 催化剂在 550 °C、空速为 64800 mL·h⁻¹·g⁻¹ 的条件下连续催化 CO₂ 加氢反应 35 h, 活性和选择性随时间的变化如图 9 所示. 可以看出, ME-0.2Ru1Cu/Al₂O₃ 的稳定性良好, 经过 35 h 长时间反应, CO₂ 转化率从 18.8% 下降至 15.2%, CO 选择性维持在 99% 左右.

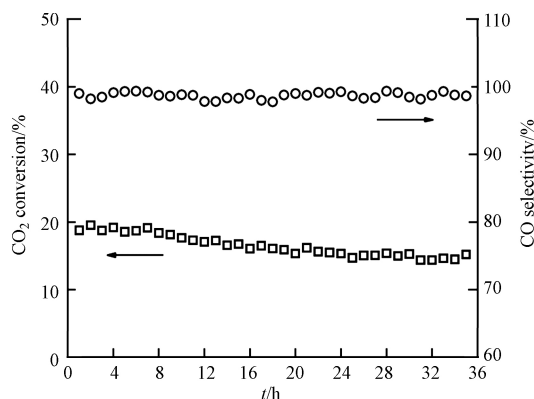


图 9 ME-0.2Ru1Cu/Al₂O₃ 催化剂的稳定性测试

Fig.9 Stability test of ME-0.2Ru1Cu/Al₂O₃ catalyst for catalytic CO₂ hydrogenation

3 结论(Conclusion)

(1)微乳液法制备的双金属催化剂中 Ru 和 Cu 紧密接触,且钌铜纳米粒子尺寸、成分均匀,对 CO 的选择性达到 99%.

(2)浸渍法制备的双金属催化剂中存在单独的 Ru 和 Cu 纳米粒子,对 CO 的选择性不足 90%.

(3)在 Cu 中掺杂适量的 Ru 可以提高催化剂的反应活性,而几乎不会降低 CO 选择性,表现出双金属协同作用.

参考文献 (References)

- [1] COX P M, BETTS R A, JONES C D, et al. Erratum: Acceleration of global warming due to carbon-cycle feedbacks in a coupled climate model[J]. *Nature*, 2000, 408(6813): 750.
- [2] WANG W, WANG S P, MA X B, et al. Recent advances in catalytic hydrogenation of carbon dioxide[J]. *Chemical Society Reviews*, 2011, 40(7): 3703-3727.
- [3] RA E C, KIM K Y, KIM E H, et al. Recycling carbon dioxide through catalytic hydrogenation: Recent key developments and perspectives[J]. *ACS Catalysis*, 2020, 10(19): 11318-11345.
- [4] YE R P, DING J, GONG W B, et al. CO₂ hydrogenation to high-value products via heterogeneous catalysis[J]. *Nature Communications*, 2019, 10: 5698.
- [5] YIN G H, YUAN X T, DU D X, et al. Efficient reduction of CO₂ to CO using cobalt-cobalt oxide core-shell catalysts[J]. *Chemistry - A European Journal*, 2018, 24(9): 2157-2163.
- [6] WANG L X, WANG L, XIAO F S. Tuning product selectivity in CO₂ hydrogenation over metal-based catalysts[J]. *Chemical Science*, 2021, 12(44): 14660-14673.
- [7] YOUNAS M, LOONG KONG L, BASHIR M J K, et al. Recent advancements, fundamental challenges, and opportunities in catalytic methanation of CO₂[J]. *Energy & Fuels*, 2016, 30(11): 8815-8831.
- [8] KRYLOVA A Y. Products of the Fischer-Tropsch synthesis (A review)[J]. *Solid Fuel Chemistry*, 2014, 48(1): 22-35.
- [9] JALAMA K. Carbon dioxide hydrogenation over nickel-, ruthenium-, and copper-based catalysts: Review of kinetics and mechanism[J]. *Catalysis Reviews*, 2017, 59(2): 95-164.
- [10] XU X L, LIU L, TONG Y, et al. Facile Cr³⁺-doping strategy dramatically promoting Ru/CeO₂ for low-temperature CO₂ methanation: Unraveling the roles of surface oxygen vacancies and hydroxyl groups[J]. *ACS Catalysis*, 2021, 11: 5762-5775.
- [11] AITBEKOVA A, WU L H, WRASMAN C J, et al. Low-temperature restructuring of CeO₂-supported Ru nanoparticles determines selectivity in CO₂ catalytic reduction[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2018, 140(42): 13736-13745.
- [12] KURNATOWSKA M, MISTA W, MAZUR P, et al. Nanocrystalline Ce_{1-x}Ru_xO₂ - Microstructure, stability and activity in CO and soot oxidation[J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2014, 148/149: 123-135.
- [13] ZHUANG Y C, CURRIE R, MCAULEY K B, et al. Highly-selective CO₂ conversion via reverse water gas shift reaction over the 0.5wt% Ru-promoted Cu/ZnO/Al₂O₃ catalyst[J]. *Applied Catalysis A: General*, 2019, 575: 74-86.
- [14] BOUTONNET M, SANCHEZ-DOMINGUEZ M. Microemulsion droplets to catalytically active nanoparticles. How the application of colloidal tools in catalysis aims to well designed and efficient catalysts[J]. *Catalysis Today*, 2017, 285: 89-103.
- [15] LALIK E, DRELINKIEWICZ A, KOSYDAR R, et al. A role of Au-content in performance of Pd-Au/SiO₂ and Pd-Au/Al₂O₃ catalyst in the hydrogen and oxygen recombination reaction. The microcalorimetric and DFT studies[J]. *Applied Catalysis A: General*, 2016, 517: 196-210.
- [16] TOJO C, BUCETA D, LÓPEZ-QUINTELA M A. Bimetallic nanoparticles synthesized in microemulsions: A computer simulation study on relationship between kinetics and metal segregation[J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2018, 510: 152-161.
- [17] SUN J Y, HAN Y X, FU H Y, et al. Selective hydrodechlorination of 1, 2-dichloroethane catalyzed by trace Pd decorated Ag/Al₂O₃ catalysts prepared by galvanic replacement[J]. *Applied Surface Science*, 2018, 428: 703-709.
- [18] BAN C, YANG S, KIM H, et al. Effect of Cu addition to carbon-supported Ru catalysts on hydrogenation of alginic acid into sugar alcohols[J]. *Applied Catalysis A: General*, 2019, 578: 98-104.
- [19] CHEN D S, ABDEL-MAGEED D A M, DYBALLA D M, et al. Raising the CO_x methanation activity of a Ru/ γ -Al₂O₃ catalyst by activated modification of metal-support interactions[J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2020, 59(50): 22763-22770.
- [20] YAN Y, WANG Q J, JIANG C Y, et al. Ru/Al₂O₃ catalyzed CO₂ hydrogenation: Oxygen-exchange on metal-support interfaces[J]. *Journal of Catalysis*, 2018, 367: 194-205.