

学校编码: 10384

分类号\_\_\_\_\_密级\_\_\_\_\_

学号: 20520070153578

UDC \_\_\_\_\_

厦 门 大 学

博 士 学 位 论 文

嫁接铜催化剂和杂多金属氧酸盐负载金催  
化剂上的甲烷和纤维二糖的选择氧化反应  
研究

Studies on the Selective Oxidations of Methane and Cellobiose  
over Grafted Copper and Polyoxometalates-Supported Gold  
Catalysts

安冬丽

指导教师姓名: 王野 教授

朱红平 教授

专业名称: 物理化学

论文提交日期: 2010年9月

论文答辩时间: 2010年9月

学位授予日期: 2010年 月

答辩委员会主席: \_\_\_\_\_

评 阅 人: \_\_\_\_\_

2010年9月

A thesis submitted to Xiamen University for P. H. Degree

**Studies on the Selective Oxidations of Methane and Cellobiose  
over Grafted Copper and Polyoxometalates-Supported Gold  
Catalysts**

**By Dongli An**

**Supervisor: Prof. Ye Wang**

**Hongping Zhu**

State Key Laboratory of Physical Chemistry of Solid Surfaces

College of Chemistry and Chemical Engineering

Xiamen University

August, 2010

## 厦门大学学位论文原创性声明

本人呈交的学位论文是本人在导师指导下,独立完成的研究成果。本人在论文写作中参考其他个人或集体已经发表的研究成果,均在文中以适当方式明确标明,并符合法律规范和《厦门大学研究生学术活动规范(试行)》。

另外,该学位论文为( )课题(组)的研究成果,获得( )课题(组)经费或实验室的资助,在( )实验室完成。(请在以上括号内填写课题或课题组负责人或实验室名称,未有此项声明内容的,可以不作特别声明。)

声明人(签名):

年 月 日

## 厦门大学学位论文著作权使用声明

本人同意厦门大学根据《中华人民共和国学位条例暂行实施办法》等规定保留和使用此学位论文，并向主管部门或其指定机构送交学位论文（包括纸质版和电子版），允许学位论文进入厦门大学图书馆及其数据库被查阅、借阅。本人同意厦门大学将学位论文加入全国博士、硕士学位论文共建单位数据库进行检索，将学位论文的标题和摘要汇编出版，采用影印、缩印或者其它方式合理复制学位论文。

本学位论文属于：

1. 经厦门大学保密委员会审查核定的保密学位论文，于 年 月 日解密，解密后适用上述授权。

2. 不保密，适用上述授权。

（请在以上相应括号内打“√”或填上相应内容。保密学位论文应是已经厦门大学保密委员会审定过的学位论文，未经厦门大学保密委员会审定的学位论文均为公开学位论文。此声明栏不填写的，默认为公开学位论文，均适用上述授权。）

声明人（签名）：

年 月 日

## 目录

摘要	I
----	---

Abstract	III
----------	-----

## 第一章 绪论

1.1 甲烷选择氧化反应	1
--------------	---

1.1.1 甲烷的转化与利用	2
----------------	---

1.1.2 甲烷选择氧化研究进展	3
------------------	---

1.1.2.1 甲烷非催化气相选择氧化-气相自由基反应	3
-----------------------------	---

1.1.2.2 多相催化体系中的甲烷选择氧化制甲醇和甲醛	4
------------------------------	---

1.1.2.2.1 O <sub>2</sub> 为氧化剂的甲烷选择氧化反应	4
----------------------------------------	---

1.1.2.2.1.1 Mo 系催化剂	4
---------------------	---

1.1.2.2.1.2 V 系催化剂	6
--------------------	---

1.1.2.2.1.3 Fe 系催化剂	7
---------------------	---

1.1.2.2.1.4 其他金属催化剂	9
---------------------	---

1.1.2.2.2 N <sub>2</sub> O 为氧化剂的甲烷选择氧化反应	10
------------------------------------------	----

1.1.2.3 均相催化体系中的甲烷选择氧化反应	12
--------------------------	----

1.1.2.3.1 甲烷均相催化选择氧化制甲醇	13
-------------------------	----

1.1.2.3.2 甲烷其他官能团化体系	17
----------------------	----

1.1.3 甲烷单加氧酶 (MMO)	18
--------------------	----

1.2 纤维素类生物质的催化转化	22
------------------	----

1.2.1 生物质简介	23
-------------	----

1.2.1.1 生物质的基本概念	23
------------------	----

1.2.1.2 生物质的基本组成	23
------------------	----

1.2.2 纤维素概况	23
-------------	----

1.2.3 纤维素类生物质的氧化反应	24
--------------------	----

1.2.3.1 纤维素及纤维二糖的氧化反应	25
-----------------------	----

1.2.3.1.1 纤维素的氧化反应	25
--------------------	----

1.2.3.1.2 纤维二糖的氧化反应	26
1.2.3.2 葡萄糖的氧化反应	27
1.2.3.2.1 多相催化氧化制葡萄糖酸	27
1.2.3.2.1.1 Pt 系和 Pd 系催化剂	28
1.2.3.2.1.2 Au 系催化剂	29
1.2.3.2.2 均相催化氧化制葡萄糖酸	31
1.2.3.2.3 氧化制葡萄糖酸的其他方法	31
<b>1.3 论文的构思和目的</b>	<b>32</b>
1.3.1 甲烷选择氧化制甲醛	32
1.3.2 纤维二糖选择氧化制葡萄糖酸	33
<b>1.4 论文的组成和概要</b>	<b>33</b>
参考文献	34

## 第二章 N-杂环卡宾稳定下的双亚胺单核铜(I)化合物的合成、表征与有机叠氮化反应的研究

2.1 引言	46
2.2 实验部分	46
2.2.1 化合物的表征	47
2.2.1.1 熔点测试	47
2.2.1.2 核磁共振谱	47
2.2.1.3 元素分析	47
2.2.1.4 晶体结构测试与解析	47
2.2.2 双亚胺氮碳氮(NCN)型钳形配体的合成与表征	47
2.2.3 1,3-二异丙基-4,5-二甲基咪唑-2-碳卡宾 IPM(7)的合成	49
2.2.4 双亚胺氮碳氮(NCN)型钳形配体稳定的八核铜化合物(L <sub>2</sub> Cu <sub>8</sub> Br <sub>6</sub> ) (8)的合成	50
2.2.5 八核铜化合物(L <sub>2</sub> Cu <sub>8</sub> Br <sub>6</sub> )(8)与 1,3-二异丙基-4,5-二甲基咪唑-2-碳卡宾(7)反应制备(NHC)CuL (9)和(IPM)CuBr (10)	51
2.2.6 N-杂环卡宾稳定下的双亚胺单核铜(I)化合物的叠氮化反应制备	

(IPM)CuN(1-ad)NN(L)(11) .....	52
2.2.7 N-杂环苯基铜卡宾的叠氮化反应制备(NHC)Cu[N(Ph)NN(C <sub>10</sub> H <sub>15</sub> )] (12) .....	53
2.3 结果与讨论 .....	53
2.4 本章小结 .....	68
参考文献 .....	69

### 第三章 嫁接法制备含高分散铜物种的 CuO<sub>x</sub>/SBA-15 催化剂及其表征

3.1 引言 .....	74
3.2 原料和试剂 .....	75
3.3 嫁接法制备 CuO <sub>x</sub> /SBA-15 催化剂的过程示意 .....	76
3.4 CuO <sub>x</sub> /SBA-15- <i>gra</i> 的制备方法 .....	76
3.4.1 介孔分子筛 SBA-15 的制备与前期处理 .....	76
3.4.2 CuO <sub>x</sub> /SBA-15- <i>gra</i> 的制备 .....	77
3.4.3 CuO <sub>x</sub> /SBA-15- <i>imp</i> 的制备 .....	77
3.5 CuO <sub>x</sub> /SBA-15 的表征 .....	77
3.5.1 X 射线粉末衍射 (XRD) .....	77
3.5.2 低温 N <sub>2</sub> 物理吸附 .....	78
3.5.3 电子顺磁共振 (EPR) .....	78
3.5.4 傅立叶红外光谱 (FT-IR) .....	78
3.5.5 紫外可见漫反射光谱 (UV-Vis) .....	78
3.5.6 N <sub>2</sub> O 滴定法测定铜分散度 (N <sub>2</sub> O Titration) .....	78
3.5.7 H <sub>2</sub> 程序升温还原 (H <sub>2</sub> -TPR) .....	80
3.6 结果与讨论 .....	80
3.6.1 SBA-15 氨基功能化制备 SBA-15-APTES .....	80
3.6.2 席夫碱缩合反应制备 Cu(acac) <sub>2</sub> /SBA-15-APTES .....	84
3.6.3 CuO <sub>x</sub> /SBA-15- <i>gra</i> 催化剂的表征 .....	87
3.6.3.1 X 射线粉末衍射 .....	87

3.6.3.2 N <sub>2</sub> 物理吸附 .....	89
3.6.3.3 程序升温 H <sub>2</sub> 还原 .....	90
3.6.3.4 催化剂中铜的分散度 .....	93
3.6.3.5 催化剂中铜的配位状态 .....	94
3.6.3.5.1 紫外可见漫反射 .....	94
3.6.3.5.2 电子顺磁共振 .....	95
<b>3.5 本章小结</b> .....	<b>97</b>
参考文献 .....	98

## 第四章 含高分散铜物种的 CuO<sub>x</sub>/SBA-15 催化剂上的甲烷选择氧化

### 反应

<b>4.1 引言</b> .....	<b>102</b>
<b>4.2 原料与试剂</b> .....	<b>103</b>
<b>4.3 催化剂反应性能的评价和计算方法</b> .....	<b>104</b>
4.3.1 催化剂的性能评价 .....	104
4.3.2 计算方法 .....	104
<b>4.4 反应结果与讨论</b> .....	<b>106</b>
4.4.1 CuO <sub>x</sub> /SBA-15- <i>gra</i> 催化剂的甲烷选择氧化反应性能 .....	106
4.4.2 制备方法对催化性能的影响 .....	111
4.4.3 CuO <sub>x</sub> /SBA-15- <i>gra</i> 催化剂的进一步表征和构效关联 .....	112
4.4.3.1 反应后催化剂结构表征与构效关联 .....	113
4.4.3.1.1 X 射线粉末衍射 .....	113
4.4.3.1.2 反应前后催化剂分散度对比(N <sub>2</sub> O 滴定) .....	114
4.4.3.1.3 紫外可见漫反射 .....	114
4.4.3.2 反应条件下铜催化剂中活性位的考察 .....	116
4.4.3.2.1 电子顺磁共振 .....	116
4.4.3.2.2 CO 吸附 FT-IR 研究 .....	118
4.4.3.2.3 XPS 表征 0.6 wt% CuO <sub>x</sub> /SBA-15- <i>gra</i> 催化剂上铜的价态 .....	122
4.4.4 0.6 wt% CuO <sub>x</sub> /SBA-15- <i>gra</i> 催化剂上甲烷选择氧化反应动力学研究 .....	



.....	122
4.4.4.1 表观活化能 .....	123
4.4.4.2 反应途径的考察 .....	125
4.4.4.3 速率方程 .....	126
4.4.4.3.1 甲烷分压对反应的影响 .....	126
4.4.4.3.2 氧气分压对反应的影响 .....	126
4.4.4.4 脉冲法考察 0.6 wt% CuO <sub>x</sub> /SBA-15- <i>gra</i> 催化剂上晶格氧的作 用 .....	128
4.4.4.5 脉冲法考察 0.6 wt% CuO <sub>x</sub> /SBA-15- <i>gra</i> 催化剂上气相氧的活 化 .....	130
<b>4.5 CuO<sub>x</sub>/SBA-15 上甲烷选择氧化制甲醛的反应机理</b> .....	132
<b>4.6 本章小结</b> .....	133
参考文献 .....	134

## 第五章 Keggin结构磷钨杂多酸铯盐负载金催化纤维二糖转化制葡萄糖酸

<b>5.1 引言</b> .....	139
<b>5.2 实验部分</b> .....	140
5.2.1 原料和试剂 .....	140
5.2.2 催化剂的制备 .....	142
5.2.2.1 Keggin 结构杂多金属酸盐的合成方法 .....	142
5.2.2.2 负载型 Au 催化剂的制备 .....	142
5.2.3 催化剂的表征 .....	143
5.2.3.1 X 射线粉末衍射(XRD) .....	143
5.2.3.2 低温 N <sub>2</sub> 物理吸附(N <sub>2</sub> -Adsorption) .....	143
5.2.3.3 红外光谱(FT-IR) .....	143
5.2.3.4 NH <sub>3</sub> -程序升温脱附(NH <sub>3</sub> -TPD) .....	143
5.2.3.5 高分辨透射电子显微镜(HR-TEM) .....	144
5.2.3.6 原子吸收分光光度计 .....	144

5.2.3.7 扫描电子显微镜(SEM)·····	144
5.2.3.8 X-射线光电子能谱(XPS)·····	145
5.2.3.9 分散度与粒径关系和 H <sub>2</sub> -O <sub>2</sub> 滴定·····	145
5.2.4 催化反应·····	146
5.2.4.1 催化剂的性能评价·····	146
5.2.4.2 纤维二糖水相催化转化反应结果分析·····	147
<b>5.3 结果与讨论</b> ·····	<b>147</b>
5.3.1 磷钨杂多酸铯盐负载 Au 催化剂的表征·····	147
5.3.1.1 铯含量测定·····	147
5.3.1.2 磷钨杂多酸铯盐及其负载催化剂的结构·····	148
5.3.1.3 磷钨杂多酸铯盐 Cs <sub>x</sub> H <sub>3.0-x</sub> PW <sub>12</sub> O <sub>40</sub> (x = 1.0-3.0)及其负载 Au 催化剂形貌特征·····	152
5.3.1.4 1.0 wt% Au/Cs <sub>x</sub> H <sub>3.0-x</sub> PW <sub>12</sub> O <sub>40</sub> (x = 1.0-3.0)系列催化剂中 Au 物种的价态表征·····	157
5.3.1.5 Cs <sub>x</sub> H <sub>3.0-x</sub> PW <sub>12</sub> O <sub>40</sub> (x = 1.0-3.0)和 Au/Cs <sub>x</sub> H <sub>3.0-x</sub> PW <sub>12</sub> O <sub>40</sub> (x = 1.0-3.0)系列样品的酸性·····	158
5.3.2 Cs <sub>x</sub> H <sub>3.0-x</sub> PW <sub>12</sub> O <sub>40</sub> 上纤维二糖的催化转化反应·····	160
5.3.3 磷钨杂多酸铯盐负载金催化剂上纤维二糖选择氧化制备葡萄糖酸的研究·····	162
5.3.3.1 磷钨杂多酸铯盐负载不同金属催化剂的催化性能比较·····	162
5.3.3.2 载体对金催化剂催化纤维二糖选择氧化反应性能的影响·····	163
5.3.3.3 不同种类杂多金属氧酸盐载体负载金催化剂的催化性较·····	164
5.3.3.4 铯含量对 1.0 wt% Au/ Cs <sub>x</sub> H <sub>3.0-x</sub> PW <sub>12</sub> O <sub>40</sub> 上纤维二糖选择氧化反应性能的影响·····	164
5.3.3.5 还原温度对 1.0 wt% Au/Cs <sub>2.2</sub> H <sub>0.8</sub> PW <sub>12</sub> O <sub>40</sub> 催化剂上纤维二糖选择氧化反应性能的影响·····	165
5.3.3.6 金负载量对 Au/Cs <sub>2.2</sub> H <sub>0.8</sub> PW <sub>12</sub> O <sub>40</sub> 催化剂上纤维二糖选择氧化反应性能的影响·····	166
5.3.3.7 各种动力学参数对纤维二糖选择氧化反应性能的影响·····	167

5.3.3.7.1 反应温度的影响 .....	167
5.3.3.7.2 反应时间的影响 .....	168
5.3.3.7.3 O <sub>2</sub> 压力的影响 .....	169
5.3.3.7.4 催化剂量的影响 .....	170
5.3.3.8 Au/Cs <sub>2.2</sub> H <sub>0.8</sub> PW <sub>12</sub> O <sub>40</sub> 催化剂稳定性考察 .....	171
5.3.4 Au/Cs <sub>x</sub> H <sub>3.0-x</sub> PW <sub>12</sub> O <sub>40</sub> 催化剂上葡萄糖转化的研究 .....	176
5.3.5 Au/Cs <sub>x</sub> H <sub>3.0-x</sub> PW <sub>12</sub> O <sub>40</sub> 催化剂上中间产物葡萄糖转化的研究 .....	176
5.3.6 纤维二糖选择氧化反应中的结构和性能关系 .....	178
5.3.6.1 催化剂比表面积的影响 .....	178
5.3.6.2 催化剂酸性和 Au 粒径的影响 .....	179
5.3.7 以 1.0 wt% Au/TiO <sub>2</sub> 为催化剂催化纤维二糖制备葡萄糖酸考察 Au 粒径 与酸性的影响 .....	180
5.3.7.1 1.0 wt% Au/TiO <sub>2</sub> 催化剂制备方法 .....	180
5.3.7.2 1.0 wt% Au/TiO <sub>2</sub> 催化剂表征 .....	180
5.3.7.3 1.0 wt% Au/TiO <sub>2</sub> 催化剂催化性能与讨论 .....	181
<b>5.3 本章小结</b> .....	182
参考文献 .....	183
 <b>第六章 结论</b>	
6.1 甲烷选择氧化反应 .....	187
6.2 纤维二糖选择氧化反应 .....	188
6.3 N-杂环卡宾稳定下的双亚胺单核铜(I)化合物的合成、表征与有机叠氮化 反应的研究 .....	189
 <b>博士在读期间发表论文目录</b> .....	192
<b>致 谢</b> .....	194

## CONTENTS

**Abstract in Chinese**..... I

**Abstract**..... III

## Chapter 1 General Introduction

**1.1 Selective Oxidation of Methane**..... 1

1.1.1 Transformation and Utilization of Methane in the Current Chemical Industry..... 2

1.1.2 Research Progress in Selective Oxidation of Methane..... 3

1.1.2.1 Selective Oxidation of Methane under Non-catalytic Conditions ..... 3

1.1.2.2 Heterogeneous Catalytic Selective Oxidation of Methane to Formaldehyde and Methanol ..... 4

1.1.2.2.1 Selective Oxidation of Methane by Oxygen ..... 4

1.1.2.2.1.1 Molybdenum-Containing Catalysts..... 4

1.1.2.2.1.2 Vanadium-Containing Catalysts..... 6

1.1.2.2.1.3 Iron-Containing Catalysts ..... 7

1.1.2.2.1.4 Other Catalysts..... 9

1.1.2.2.2 Selective Oxidation of Methane by  $N_2O$ ..... 10

1.1.2.3 Homogeneous Catalytic Selective Oxidation of Methane to Methanol ..... 12

1.1.2.3.1 Catalytic Oxidation of Methane to Methanol..... 13

1.1.2.3.2 Other Routes for the Oxidative Functionalization of Methane ..... 17

1.1.3 Methane Monooxygenase (MMO) ..... 18

**1.2 Catalytic Conversion of Cellulose-based Biomass**..... 22

1.2.1 Biomass ..... 23

1.2.1.1 Determination of Biomass ..... 23

1.2.1.2 Classification and Component of Biomass ..... 23

1.2.2 Cellulose	23
1.2.3 Oxidation of Cellulosic Compounds	24
1.2.3.1 Oxidation of Cellulose and Cellobiose	25
1.2.3.1.1 Oxidation of Cellulose	25
1.2.3.1.2 Oxidation of Cellobiose	26
1.2.3.2 Oxidation of Glucose	27
1.2.3.2.1 Heterogenous Oxidation of Glucose to Gluconic Acid	27
1.2.3.2.1.1 Platinum-Containing and Palladium-Containing Catalysts	28
1.2.3.2.1.2 Gold-Containing Catalysts	29
1.2.3.2.2 Homogeneous Oxidation of Glucose to Gluconic Acid	31
1.2.3.2.3 Other Routes for Production of Gluconic Acid	31
<b>1.3 The Objectives of This Thesis</b>	<b>32</b>
1.3.1 Selective Oxidation of Methane to Formaldehyde	32
1.3.2 Selective Oxidation of Cellobiose to Gluconic Acid	33
<b>1.4 The Outline of This Thesis</b>	<b>33</b>
<b>References</b>	<b>34</b>

## **Chapter 2 Mononuclear Bis(imino)arylcopper(I) N-Heterocyclic**

### **Carbene Complex: Synthesis, Structure, and Reaction**

#### **with Organic Azide**

<b>2.1 Introduction</b>	<b>46</b>
<b>2.2 Experimental</b>	<b>46</b>
2.2.1 Characterization of Compound	47
2.2.1.1 Melting Points	47
2.2.1.2 NMR Spectra	47
2.2.1.3 Elemental Analyses	47
2.2.1.4 X-Ray Structure Determination and Refinement	47
2.2.2 Synthesis and Characterization of Bis(imino)aryl NCN-Pincer Ligand	47
2.2.3 Synthesis of $C[N(iPr)CMe]_2$ ( <b>7</b> )	49

2.2.4 Synthesis of $L_2Cu_8Br_6$ ( <b>8</b> )	50
2.2.5 Reaction of $L_2Cu_8Br_6$ ( <b>8</b> ) with $C[N(iPr)CMe]_2$ ( <b>7</b> ) to (NHC)CuL ( <b>9</b> ) and (IPM)CuBr ( <b>10</b> )	51
2.2.6 Synthesis of (IPM)CuN(1-ad)NN(L) ( <b>11</b> )	52
2.2.7 Synthesis of (NHC)Cu[N(Ph)NN(C <sub>10</sub> H <sub>15</sub> )] ( <b>12</b> )	53
<b>2.3 Results and Discussion</b>	53
<b>2.4 Conclusions</b>	68
<b>References</b>	69

## Chapter 3 Characterizations of Highly Dispersed $CuO_x/SBA-15$

### Catalysts Prepared by Grafting Approach

<b>3.1 Introduction</b>	74
<b>3.2 Materials and Reagents</b>	75
<b>3.3 Scheme of Preparation of <math>CuO_x/SBA-15</math> Catalysts by the Grafting Method</b>	76
<b>3.4 Preparation of <math>CuO_x/SBA-15-gra</math></b>	76
3.4.1 Preparation and Pretreatment of SBA-15	76
3.4.2 Preparation of $CuO_x/SBA-15-gra$	77
3.4.3 Preparation of $CuO_x/SBA-15-imp$	77
<b>3.5 Characterization of <math>CuO_x/SBA-15</math></b>	77
3.5.1 XRD Characterizations	77
3.5.2 N <sub>2</sub> Physical Adsorption	78
3.5.3 EPR Characterizations	78
3.5.4 FT-IR Characterizations	78
3.5.5 UV-Vis Characterizations	78
3.5.6 N <sub>2</sub> O Titration	78
3.5.7 H <sub>2</sub> -TPR Characterizations	80
<b>3.6 Results and Discussion</b>	80
3.6.1 Functionalisation of the SBA-15 with (3-aminopropyl)triethoxysilane	80

3.6.2 Anchoring of the Copper(II) Complex Through Schiff Condensation	
Reaction	84
3.6.3 Discussion and Characterizations of Highly Dispersed CuO <sub>x</sub> /SBA-15	
Catalysts Prepared by Grafting Approach	87
3.6.3.1 XRD Characterizations	87
3.6.3.2 N <sub>2</sub> Physical Adsorption	89
3.6.3.3 H <sub>2</sub> -TPR Characterizations	90
3.6.3.4 Dispersion of Copper Species in Catalysts	93
3.6.3.5 Coordination State of the Copper Species in Catalysts	94
3.6.3.5.1 UV-Vis Characterizations	94
3.6.3.5.2 EPR Characterizations	95
<b>3.7 Conclusions</b>	97
<b>References</b>	98

## **Chapter 4 Selective Oxidation of Methane over Containing Highly Dispersed Cu Species CuO<sub>x</sub>/SBA-15 Catalysts**

<b>4.1 Introduction</b>	102
<b>4.2 Materials and Reagents</b>	103
<b>4.3 Evaluation of Catalytic Properties</b>	104
4.3.1 Catalytic Reaction	104
4.3.2 Calculations of Methane Conversion and Products Selectivities	104
<b>4.4 Results and Discussion</b>	106
4.4.1 Catalytic Performances in Selective Oxidation of Methane over CuO <sub>x</sub> /SBA-15- <i>gra</i> Catalysts	106
4.4.2 Effects of Preparation Methods on Catalytic Performances	111
4.4.3 Further Characterization of CuO <sub>x</sub> /SBA-15- <i>gra</i> Catalysts and Structure-Reactivity Relationships	112
4.4.3.1 Characterization of the Used Catalysts and Structure-Reactivity Relationships	113

4.4.3.1.1 XRD Characterizations .....	113
4.4.3.1.2 Dispersion of Copper Species in Fresh and Used Catalysts .....	114
4.4.3.1.3 UV-Vis Characterizations .....	114
4.4.3.2 States of Copper Species in Catalysts under Reaction .....	116
4.4.3.2.1 EPR Characterizations .....	116
4.4.3.2.2 CO Adsorption FT-IR .....	118
4.4.3.2.3 XPS Characterizations .....	122
4.4.4 Studies on Reaction Kinetics over 0.6 wt% CuO <sub>x</sub> /SBA-15- <i>gra</i> Catalysts .....	122
4.4.4.1 Apparent Activation Energy .....	123
4.4.4.2 Reaction Route .....	125
4.4.4.3 Rate Equation .....	126
4.4.4.3.1 Effect of CH <sub>4</sub> Partial Pressure .....	126
4.4.4.3.2 Effect of O <sub>2</sub> Partial Pressure .....	126
4.4.4.4 Investigations of Role of Lattice Oxygen by Pulse Reactions .....	128
4.4.4.5 Investigations of Activation of Molecular O <sub>2</sub> over 0.6 wt% CuO <sub>x</sub> /SBA-15- <i>gra</i> Catalysts .....	130
<b>4.5 The Reaction Mechanism of Selective Oxidation of Methane over CuO<sub>x</sub>/SBA-15 Catalyst .....</b>	<b>132</b>
<b>4.6 Conclusions .....</b>	<b>133</b>
<b>References .....</b>	<b>134</b>

## **Chapter 5 Selective Oxidation of Cellobiose to Gluconic Acid Over**

### **Keggin-Type Polyoxometalate-Supported Au Nanoparticle**

#### **Catalysts**

<b>5.1 Introduction .....</b>	<b>139</b>
<b>5.2 Experimental .....</b>	<b>140</b>
5.2.1 Materials and Reagents .....	140
5.2.2 Preparation of Catalysts .....	142



Degree papers are in the "[Xiamen University Electronic Theses and Dissertations Database](#)". Full texts are available in the following ways:

1. If your library is a CALIS member libraries, please log on <http://etd.calis.edu.cn/> and submit requests online, or consult the interlibrary loan department in your library.
2. For users of non-CALIS member libraries, please mail to [etd@xmu.edu.cn](mailto:etd@xmu.edu.cn) for delivery details.

厦门大学博硕士论文摘要库