

• 研究论文 •

Cu/ZrO₂ 催化剂中的氢和水逆溢流效应及其对甲醇分解反应的影响

吴贵升 王路存 刘永梅 曹勇*
戴维林 贺鹤勇 范康年*

(复旦大学化学系 上海市分子催化和功能材料重点实验室 上海 200433)

摘要 应用漫反射红外和质谱在线技术对 H₂, H₂O 及甲醇在 ZrO₂ 及 Cu/ZrO₂ 上的程序升温脱附(TPD)及程序升温反应(TPSR)行为进行了研究. 结果表明, Cu/ZrO₂ 催化剂中铜锆组分间表现出显著的氢和水组分“逆溢流”效应. 对 Cu/ZrO₂ 催化体系中 ZrO₂ 表面线式及桥式羟基物种浓度随还原预处理温度变化的进一步分析表明, 由于氢和水“逆溢流效应”的存在, 使得 Cu/ZrO₂ 在较低的还原温度下活化的同时, 在铜锆界面处形成较丰富的氧阴离子和氧空穴活性位, 而后的形成与存在直接影响并决定了甲醇在 Cu/ZrO₂ 催化剂上的低温催化分解行为.

关键词 氢溢流; 逆溢流; ZrO₂; Cu/ZrO₂; 甲醇分解

Research on the Role of Reverse Hydrogen and Water Spillover in Methanol Decomposition over Cu/ZrO₂ Catalyst

WU, Gui-Sheng WANG, Lu-Cun LIU, Yong-Mei CAO, Yong*
DAI, Wei-Lin HE, He-Yong FAN, Kang-Nian*

(Shanghai Key Laboratory of Molecular Catalysis and Innovative Materials at Department of Chemistry,
Fudan University, Shanghai 200433)

Abstract The interaction of H₂, H₂O and CH₃OH with pure ZrO₂ or Cu/ZrO₂ catalyst has been investigated by temperature programmed desorption and reaction to understand the nature of the surface sites and the mechanism involved in methanol decomposition. The results show that methanol decomposition over Cu/ZrO₂ occurred primarily on ZrO₂ with the aid of surface oxygen anions and oxygen vacancies. The primary function of surface oxygen anions and oxygen vacancies was suggested to facilitate the dissociated adsorption of methanol, with the main role of metallic Cu to provide sites for H₂ removal by efficiently recombining the hydrogen atoms formed during the dehydrogenation of species located on zirconia.

Keywords hydrogen spillover; reverse spillover; ZrO₂; Cu/ZrO₂; methanol decomposition

在CO/CO₂加氢、甲醇分解及甲醇水蒸汽重整(SRM)等反应中, 研究较多的是Cu/ZnO催化体系, 特别是Cu/ZnO/Al₂O₃催化剂^[1~3]. 最近, Cu/ZrO₂作为一类更高效的催化体系在上述诸多反应中受到了足够的重视^[4~7]. 由于ZrO₂自身同时拥有酸碱活性位, 对上述反应都具有不同程度的催化活性, 因此目前普遍认为ZrO₂不仅局限

于对铜组分的支撑、分散和稳定作用, 而且是和铜组分共同构成催化剂的活性中心^[4,5]. 最近Bell及Bianchi等的原位红外(*In situ* FTIR)及程序升温脱附(TPD)结果表明, 在Cu/ZrO₂催化剂上, CO/CO₂加氢和甲醇分解主要在ZrO₂表面上进行, 并推测催化剂中铜锆界面以及铜锆之间氢物种的“溢流”和“逆溢流”效应决定催化剂的活

* E-mail: knfan@fudan.edu.cn and yongcao@fudan.edu.cn.

Received September 26, 2005; revised December 12, 2005; accepted January 18, 2006.

国家自然科学基金(No. 20503005, 20473021)、国家基金委创新群体基金(No. 20421303)、国家重点基础发展规划(No. 2003CB615807)和高等学校博士学科点专项科研基金(No. 20050246071)资助项目.

性^[8,9]. 然而上述“溢流”效应的提出都是基于在反应机理的预测基础上提出的. 对于 Cu/ZrO₂ 催化剂表面“溢流”效应的具体体现模式、参与“溢流”过程的关键表面活性位及其形成与存在对催化反应机理有何具体影响仍缺乏较清晰和明确的认识^[8].

众所周知, 晶态 ZrO₂ 表面存在线式及桥式羟基以及氧阴离子和氧空穴等不同类型活性位^[9]. 这些活性位的表面浓度和分布直接影响其表面酸碱性及相应的催化活性. 本工作基于 Cu/ZrO₂ 催化剂, 通过原位漫反射红外和质谱在线技术对 H₂, H₂O 及甲醇在 ZrO₂ 及 Cu/ZrO₂ 上的程序升温脱附 (TPD) 及程序升温反应 (TPSR) 行为进行了研究. 结果表明在氢“逆溢流”效应的作用下 Cu/ZrO₂ 催化剂中铜钴界面处 ZrO₂ 表面氧阴离子活性位的形成与存在对于促进甲醇的低温催化分解起着决定性作用. 对于进一步阐明 Cu/ZrO₂ 体系中“溢流”及“逆溢流效应”的催化本质及在甲醇低温分解等催化过程中所起的作用具有指导价值.

1 实验部分

1.1 催化剂制备

CuO 参比样品由硝酸铜在 400 °C 焙烧 4 h 制得. 大比表面积单斜晶相 ZrO₂ ($S_{\text{BET}}=86 \text{ m}^2/\text{g}$) 采用水热回流方法制备^[10], 即将 $0.5 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 氧氯化锆溶液在 100 °C 和 pH 值为 1.5 的条件下回流 240 h, 所得沉淀经抽滤洗涤后于 120 °C 干燥过夜, 并在空气中 400 °C 焙烧 4 h 最终制得大比表面积单斜 ZrO₂. Cu/ZrO₂ ($w_{\text{Cu}}=10\%$) 用 $1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 硝酸铜溶液浸渍上述 ZrO₂ 载体, 经 120 °C 干燥, 于空气中 400 °C 焙烧 4 h 制得.

1.2 催化剂的表征

TPR: 0.02 g 催化剂装在 U 型石英微反应器中, 在 $\varphi(\text{H}_2)=5\%$ 的氢氩混合气 ($50 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$) 中从室温升到 550 °C, 升温速率为 15 °C/min. 耗氢信号通过四极质谱仪 (QMS200, Balzers OmniStar) 在线检测.

TPD: 0.1 g 催化剂装入 U 型石英微反应器, 经 $\varphi(\text{H}_2)=5\%$ 的氢氩混合气 ($40 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$) 在 300 °C 还原 2 h 后, 降到室温, 然后切换吸附气体 CH₃OH/H₂ (甲醇蒸汽由 $40 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ 的氩气通过甲醇鼓泡器产生) 至吸附饱和 (尾气中各组分含量无变化), 再次切换到纯氩气吹扫至尾气无脱附信号, 微反应器前接入 5 Å 分子筛以除去氩气所含的痕量水. 然后以 15 °C/min 将反应器由室温程序升温至 800 °C, 脱附峰的信号由在线四极质谱仪 (OmniStar QMS 200 型) 来检测.

原位红外漫反射 (DRIFTS) 用 Bruker Vector 22 型红外光谱仪来测定. 20 mg 催化剂样品装入配置有 ZnSe 盐

窗的漫反射高温原位池 (Harrick 公司) 中, 并在氩气氛 ($30 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$) 和 120 °C 温度下保持 1 h, 以去除催化剂表面物理吸附的水, 然后切换 $\varphi(\text{H}_2)=5\%$ 的 H₂/Ar 混合气 ($40 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$), 升温至所需温度并保持 2 h 后, 扫谱以检测催化剂表面基团的变化. 为确保谱图质量, 扫描次数为 120 次, 分辨率为 4 cm^{-1} .

2 结果与讨论

2.1 CuO, ZrO₂ 和 Cu/ZrO₂ 的 TPR 结果

催化剂的程序升温还原结果 (图 1) 表明, ZrO₂ 在还原过程中未出现明显的还原峰, 纯氧化铜在大约 350 °C 出现单个还原峰. Cu/ZrO₂ 催化剂中氧化铜的还原峰温显著降低, 在 210 和 230 °C 位置处出现两个还原峰, 分别对应于高分散和体相氧化铜的还原^[11]. ZrO₂ 对担载氧化铜还原的促进作用可归结于 ZrO₂ 独特的贮氢特性以及 ZrO₂ 中氧空穴和氧化铜中的强相互作用^[11,12]. 在还原过程中, 铜组分以颗粒形式分散在催化剂的表面^[12], 虽然随着还原温度的增加会导致铜组分的聚集长大, 但 Batyrev 等^[12] 研究表明: 铜催化剂铜晶粒大小在 230~800 °C 还原温度范围内, 其颗粒大小基本保持恒定.

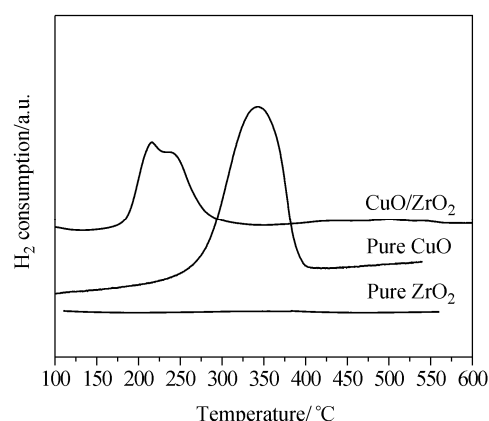


图 1 不同催化剂的 TPR 图

Figure 1 TPR profiles of various catalysts

2.2 ZrO₂ 和 Cu/ZrO₂ 对氢吸附的 TPD 结果

ZrO₂ 表面氢的 TPD 结果表明 (见图 2), 在大约 500 和 550 °C 处出现比较强的 H₂ 脱附峰, 表明了氢在 ZrO₂ 表面具有较强的吸附能力, 且归属于化学吸附. 这一现象与 Bianchi 等^[13] 对 ZrO₂ 表面氢吸附及脱附行为研究中得到的结果相一致. 而在 Cu/ZrO₂ 的 TPD 过程中, 可观察到 H₂ 脱附量的显著降低 (仅为 ZrO₂ 表面氢脱附量的 1/20), 并且脱附峰温比纯 ZrO₂ 降低了近 200 °C. 而对于纯金属铜催化剂, 未出现明显的氢脱附峰. 相对于 ZrO₂ 载体, Cu/ZrO₂ 催化剂对氢的吸附能力降低原因之一可能为 ZrO₂ 的部分活性位被 ZrO₂ 所覆盖; 而催化剂的物

理比表面(S_{BET})远大于金属铜表面积(S_{Cu})的实验事实表明(见表 1): 铜覆盖对 ZrO₂ 的比表面积影响不大. 而纯 ZrO₂ 中单位 ZrO₂ 表面的氢脱附量(0.45/m²)为相应 Cu/ZrO₂ 催化剂(0.02/m²)的 22.5 倍, 暗示了 Cu/ZrO₂ 体系中铜锆组分间的氢“逆溢流”效应^[13]的存在促进了吸附在 ZrO₂ 表面氢的脱附.

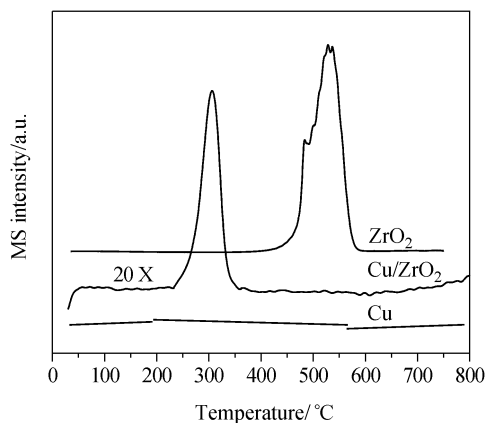


图 2 ZrO₂ 和 Cu/ZrO₂ 的 H₂ 的 TPD 图谱

Figure 2 TPD patterns of H₂ on ZrO₂ and Cu/ZrO₂

表 1 催化剂的基本物性

Table 1 The physicochemical properties of catalysts

催化剂	$S_{\text{BET}}^a/$ (m ² ·g ⁻¹)	$S_{\text{Cu}}^b/$ (m ² ·g ⁻¹)	TPD 中氢脱附 峰面积/a.u.	单位 ZrO ₂ 表面氢 脱附峰面积/m ²
Cu	0.3	0.2	—	—
ZrO ₂	86.0	—	38.6	0.45
Cu/ZrO ₂	78.6	3.7	1.3	0.02 ^c

^a氧化态催化剂的等温氮吸附测定结果; ^b还原态催化剂的 N₂O 化学滴定测定结果; ^c Cu/ZrO₂ 催化剂中 ZrO₂ 的表面积按照 $S_{\text{ZrO}_2} = S_{\text{BET}} - S_{\text{Cu}}$ 公式近似计算.

2.3 ZrO₂ 和 Cu/ZrO₂ 表面水的 TPD 结果

红外以及 TPD 研究结果表明, ZrO₂ 表面被羟基以及吸附水所覆盖, 在 300 °C 以上也难以脱除^[14]. 因此我们将 ZrO₂ 与 Cu/ZrO₂ 均在 300 °C 下还原 2 h 后并降到室温, 直接进行 TPD 实验, 通过对 H₂O ($m/e=18$) 的脱附行为进行检测以推测还原后催化剂表面的活性位分布情况. 图 3 结果表明对于纯 ZrO₂, 在 100~500 °C 温度范围内出现两个强的水脱附峰, 其中低温脱附峰可归属于 ZrO₂ 表面吸附水的脱除, 高温脱附峰可归属于 ZrO₂ 表面相邻羟基缩合(2Zr-OH→Zr-O⁻+(Zr-□)⁺+H₂O)所脱除的水, 该过程则会伴随相应量的氧阴离子和氧空穴的生成. 在 ZrO₂ 中引入铜组分, 水的脱附峰(特别是低温脱附峰)强度显著降低, 并且低温脱附峰(<250 °C)完全消失. 这一现象进一步体现了铜、锆之间所存在的“逆溢流”效应, 即 Cu/ZrO₂ 在 300 °C 还原过程中, ZrO₂ 表面大量的吸附水和部分表面羟基可通过铜组分迅速脱除, 该

过程将有利于催化剂在较低的处理温度下形成更为丰富的氧缺陷以及氧阴离子位.

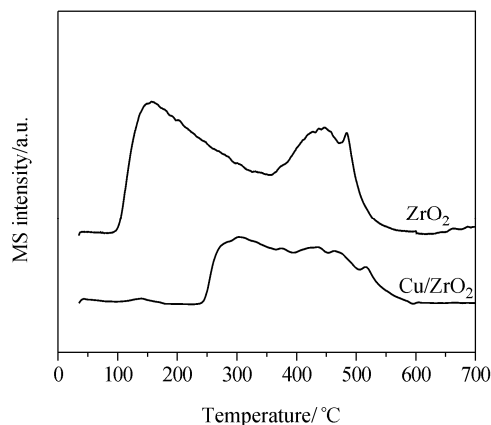


图 3 ZrO₂ 和 Cu/ZrO₂ 在 300 °C 还原后的水 TPD 图谱

Figure 3 TPD of water on ZrO₂ and Cu/ZrO₂ after reduction at 300 °C

2.4 ZrO₂ 和 Cu/ZrO₂ 原位红外漫反射结果

为更深入揭示在催化剂还原过程中铜锆之间物种的“逆溢流”效应对 ZrO₂ 表面活性位的影响, 我们进一步用原位红外漫反射手段考察了催化剂的表面羟基和水等物种的表面浓度随还原温度的变化. 结果表明, 经过 150 °C 还原后的单斜 ZrO₂ 载体在 3640 和 3720 cm⁻¹ 处出现了两振动峰(图 4a), 分别对应于桥式羟基(Zr-OH-Zr)和线式羟基(Zr-OH)的伸缩振动峰, 位于 3250 cm⁻¹ 处的强宽吸收峰可归属于 ZrO₂ 表面物理吸附水的特征峰^[9]. 随着还原温度的增加, 水的吸收峰和桥式羟基振动峰的强度逐渐减弱, 而线式羟基的振动峰变化幅度甚微. 相比之下, 图 4b 的结果表明经 150 °C 还原后 Cu/ZrO₂ 催化剂表面基团同相同温度下还原处理的 ZrO₂ 表面基团相同, 但红外吸收峰强度明显降低, 随还原温度的增加, 其桥式羟基和吸附水特征峰强度均降低, 并且降低幅度明显高于 ZrO₂. 这一结果与前文 ZrO₂ 和 Cu/ZrO₂ 表面水的 TPD 结果相吻合. 将 3640 cm⁻¹ 的峰面积和所对应的还原温度进行关联(见图 5), 可发现由于铜组分的存在, 使 ZrO₂ 表面桥式羟基的消失速度提高了 0.5 倍. 与 ZrO₂ 类似, Cu/ZrO₂ 的线式羟基随还原温度变化幅度不大. 这些结果进一步验证了铜、锆组分间的“逆溢流”效应, 即铜组分的存在同时促进了催化剂表面吸附水和桥式羟基的脱附.

2.5 ZrO₂ 与 Cu/ZrO₂ 上甲醇的分解

甲醇在纯铜表面吸附很弱, TPD 结果中仅出现少量物理吸附的甲醇、甲醛以及二氧化碳物种(图略), 而甲醇在 ZrO₂ 的吸附能力显著增加(见图 6), 其中甲醇在 50~500 °C 范围内出现两个宽的脱附峰, 分别对应于物

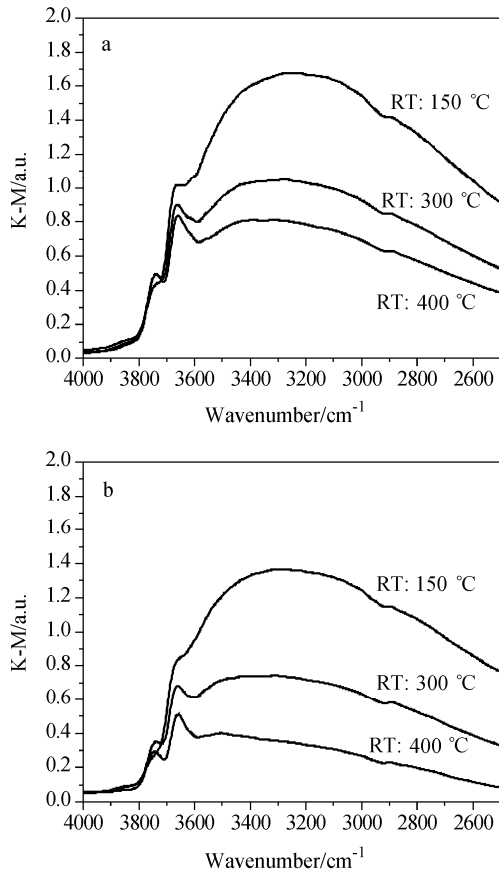


图4 ZrO_2 (a)和 Cu/ZrO_2 (b)表面羟基随还原温度的变化
Figure 4 The surface hydroxyl change of ZrO_2 (a) and Cu/ZrO_2 (b) with reduction temperature

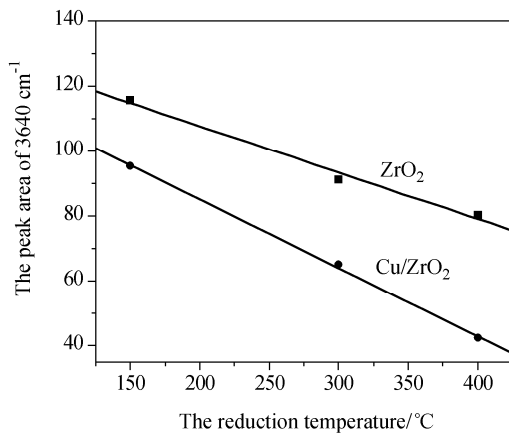


图5 ZrO_2 和 Cu/ZrO_2 的 3640 cm^{-1} 红外振动峰面积随还原温度的变化

Figure 5 The peak area change trends of 3640 cm^{-1} of ZrO_2 and Cu/ZrO_2 with the reduction temperature

理吸附和化学吸附甲醇物种, 水的脱附峰出现在 $450\text{ }^\circ\text{C}$ 左右, CO 和 H_2 在约 $360\text{ }^\circ\text{C}$ 出现一弱脱附峰, 紧随水的脱附之后在约 $490\text{ }^\circ\text{C}$ 出现一强 CO 和 H_2 的脱附峰, 结合前文水的 TPD 和原位红外漫反射结果, 可以认为 $450\text{ }^\circ\text{C}$ 水的脱附峰对应着 ZrO_2 表面羟基脱水缩合, 该过程所

形成的氧阴离子和氧空穴活性位可能为吸附态甲醇分解的活性中心. Bell 等^[9]原位红外结果表明在约 $50\text{ }^\circ\text{C}$ 甲醇很容易吸附在 ZrO_2 表面形成甲氧基物种, 但是甲氧基进一步分解是个慢步骤, 在较低的反应温度下 ($200\sim 300\text{ }^\circ\text{C}$), 大部分甲氧基和 ZrO_2 表面吸附水反应生成甲醇和表面羟基. 该结果从反面暗示了 ZrO_2 表面氧阴离子和氧空穴对甲醇进一步分解的决定作用. 此外, 在约 $450\text{ }^\circ\text{C}$ 出现的二甲醚的脱附峰也说明了 ZrO_2 存在一定的酸性位. 而对 Cu/ZrO_2 , 除了物理吸附和化学吸附的甲醇外, 仅出现一个 CO 和 H_2 的脱附峰, 并且其峰温 ($360\text{ }^\circ\text{C}$ 左右) 位于水脱附峰 ($450\text{ }^\circ\text{C}$) 之前, 和 ZrO_2 中 CO 和 H_2 的弱脱附峰温一致. 仔细比较 CO 和 H_2 的脱附峰, 可以发现 H_2 的脱附峰的起始温度 ($250\text{ }^\circ\text{C}$) 明显低于 CO 脱附峰的起始温度 ($300\text{ }^\circ\text{C}$). 结合前面实验结果, 可以推测先脱附的氢可能来源于 ZrO_2 表面桥式羟基的氢通过向铜组分“逆溢流”而脱附 [$\text{Zr}-(\text{OH})-\text{Zr} \rightarrow \text{Zr}-\text{O}^- + (\text{Zr}-\square)^+ + (1/2)\text{H}_2$], 从而产生表面氧阴离子和氧空穴. Bianchi 等^[8]在分析甲醇在 Cu/ZrO_2 表面的分解机理时也强调了氢的“逆溢流”效应. 除此之外, 在 Cu/ZrO_2 体系的 TPD 中, 在约 330 和 $480\text{ }^\circ\text{C}$ 处还观察到归属于 CO_2 的两个脱附峰.

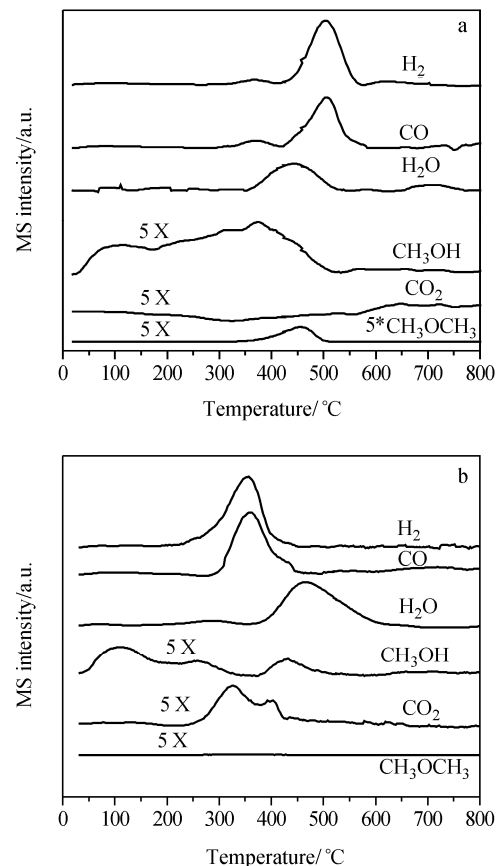


图6 甲醇在 ZrO_2 (a)和 Cu/ZrO_2 (b)上的 TPD 图
Figure 6 TPD of methanol over ZrO_2 (a) and Cu/ZrO_2 (b)

综上所述,可归纳出 ZrO₂ 表面通常被表面羟基和大量的吸附水所覆盖(见图 7),其完全去除需要在 500 °C 以上的高温还原处理。铜、锆之间的物种“逆溢流”效应的存在显然有利于水和表面桥式羟基的氢去除,使得 Cu/ZrO₂ 催化剂表面在较低的还原温度(200~300 °C)下生成丰富的氧空穴和氧阴离子活性位,从而促进了吸附态甲氧基在较低温度下的进一步催化分解。

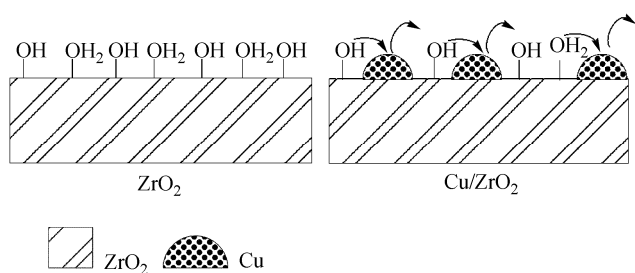


图 7 Cu/ZrO₂ 表面氢逆溢流模型

Figure 7 The hydrogen reverse spillover model on Cu/ZrO₂

3 结论

在 Cu/ZrO₂ 催化剂中,铜、锆之间存在明显的水和氢物种“逆溢流”效应,该“逆溢流”效应不仅促进 Cu/ZrO₂ 体系中 ZrO₂ 表面吸附态氢物种的脱附,还有利于还原或反应条件下 ZrO₂ 表面吸附水和桥式羟基的去除,从而在较低的温度下生成丰富的氧阴离子和氧空穴活性位。Cu/ZrO₂ 催化剂中 ZrO₂ 表面氧阴离子和氧空穴活性位的形成与浓度直接影响并决定了 ZrO₂ 表面甲氧基的进一步分解。

References

- Hara, S.; Sakaki, K.; Itoh, N. *Ind. Eng. Chem. Res.* **1999**, *38*, 488.
- Matter, P. H.; Braden, D. J.; Ozkan, U. S. *J. Catal.* **2004**, *223*, 340.
- Zhang, X.-R.; Yao, C.-Z.; Wang, L.-C.; Cao, Y.; Dai, W.-L.; Fan, K.-N.; Wu, D.; Sun, Y.-H. *Acta Chim. Sinica* **2004**, *62*(21), 2191 (in Chinese).
(张新荣, 姚成漳, 王路存, 曹勇, 戴维林, 范康年, 吴东, 孙予罕, 化学学报 **2004**, *62*(21), 2191.)
- Cheng, W. *Acc. Chem. Res.* **1999**, *32*, 685.
- Wu, G.; Sun, Y.; Li, Y.; Jiao, H. *J. Mol. Struct. (Theochem)* **2003**, *626*, 287.
- Sun, Y.; Sermon, P. A. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1993**, 1242.
- He, M. Y.; Ekerdt, J. G. *J. Catal.* **1984**, *87*, 381.
- Bianchi, D.; Chafik, T.; Khalfallah, M.; Teichner, S. *J. Appl. Catal. A* **1995**, *123*, 89.
- Fisher, I. A.; Bell, A. T. *J. Catal.* **1999**, *184*, 357.
- Merle-Méjean, T.; Barberis, P.; Othmane, S. B.; Nardou, F.; Quintard, P. E. *J. Eur. Ceram. Soc.* **1998**, *18*, 1579.
- Wu, G.; Ren, J.; Sun, Y. *Acta Phys.-Chim. Sin.* **1999**, *15*, 564 (in Chinese).
(吴贵升, 任杰, 孙予罕, 物理化学学报 **1999**, *15*, 564.)
- Batyrev, E. D.; van den Heuvel, J. C.; Beckers, J.; Jansen, W. P. A.; Castricum, H. L. *J. Catal.* **2005**, *229*, 136.
- Bianchi, D.; Chafik, T.; Khalfallah, M.; Teichner, S. *J. Appl. Catal. A* **1993**, *101*, 297.
- Jung, K. T.; Bell, A. T. *J. Mol. Catal. A: Chem.* **2000**, *163*, 27.

(A0509265 YANG, XIA.; DONG, H. Z.)