

• 研究简报 •

## 草酸盐固相化学法制备高性能 Cu/ZnO 甲醇水蒸气重整催化剂

王路存 刘永梅 曹勇\* 吴贵升  
姚成章 戴维林 贺鹤勇 范康年  
(复旦大学化学系 上海市分子催化与功能材料重点实验室 上海 200433)

**摘要** 采用草酸盐前驱物固相化学法制备了用于甲醇水蒸气重整制氢反应的 Cu/ZnO 催化剂, 并与传统液相共沉淀方法制备的 Cu/ZnO 催化剂在相同条件下的催化性能进行了比较. 结果表明, 通过该“干法”合成的 Cu/ZnO 催化剂具有比传统液相共沉淀法所制备的催化剂更高的催化活性和制氢选择性, 以及更好的稳定性. N<sub>2</sub>O 吸附和原位 XRD 分析结果证实固相反应时间对 Cu/ZnO 催化剂的金属铜表面及晶格微应力等微结构性质可产生重要的调控作用, 从而大大改善其催化活性和制氢选择性.

**关键词** 甲醇水蒸气重整; Cu/ZnO 催化剂; 固相化学法; 草酸盐; 晶格微应力

## Highly Effective Methanol Steam Reforming Cu/ZnO Catalyst Prepared by a Dry Mechanochemical Approach Based on Oxalate Precursor Synthesis

WANG, Lu-Cun LIU, Yong-Mei CAO, Yong\* WU, Gui-Sheng  
YAO, Cheng-Zhang DAI, Wei-Lin HE, He-Yong FAN, Kang-Nian  
(Shanghai Key Laboratory of Molecular Catalysis and Innovative Materials, Department of Chemistry, Fudan University, Shanghai 200433)

**Abstract** It was demonstrated for the first time that highly active Cu/ZnO catalysts for hydrogen production from steam reforming of methanol could be obtained by a dry mechanochemical approach based on oxalate precursor synthesis. Highly strained copper nanocrystals combined with a higher metallic copper surface area achievable account for the higher performance of the mechanochemically derived catalysts compared with their conventional counterparts prepared by coprecipitation method. It was proposed that the beneficial isomorphous substitution between cupric and zinc oxalate precursors could be significantly enhanced by increasing the milling time during the mechanochemical synthesis, which results in enhanced interaction between copper and zinc oxide, thus leading to superior catalytic performance in methanol steam reforming.

**Keywords** steam reforming of methanol; Cu/ZnO catalyst; mechanochemical method; oxalate; lattice microstrain

Cu/ZnO 基催化剂因具有优良的催化性能而广泛用于合成气制甲醇、加氢及水蒸气重整制氢等反应中<sup>[1~6]</sup>.

迄今, 所研究的 Cu/ZnO 基催化剂多采用制备参数复杂且极易引入碱金属杂质的液相共沉淀等湿化学法制

\* E-mail: yongcao@fudan.edu.cn

Received May 21, 2006; revised July 4, 2006; accepted September 27, 2006.

国家自然科学基金(Nos. 20473021, 20503005, 20407006)、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)和上海市科技启明星计划(No. 02QA14006)资助项目.

备<sup>[1-3]</sup>. 通过低温固相机械化学反应合成结构特异及性能优越的功能材料具有无需溶剂、操作简便及制备条件易掌控等特点, 近年来在材料制备领域引起了广泛关注<sup>[7-10]</sup>. 本文首次报道采用草酸盐前驱体固相机械化学法合成 Cu/ZnO 催化剂及其在甲醇水蒸气重整制氢反应中的应用. 研究表明, 通过该“干法”合成的 Cu/ZnO 催化剂具有比传统液相共沉淀法所制备的催化剂更高的催化活性和制氢选择性, 显示出良好的发展前景.

## 1 实验部分

### 1.1 仪器及试剂

采用 Micromeritics ASAP200 自动吸附仪测定催化剂样品的比表面于 250 °C 预处理, 在低温(77 K)下进行 N<sub>2</sub> 气吸附; N<sub>2</sub>O 化学滴定法测定催化剂的活性铜表面; Bruker D8 Advance X 射线衍射仪原位测定反应状态 [100 mL·min<sup>-1</sup> 流速的 Ar 气流携带  $n(\text{CH}_3\text{OH})/n(\text{H}_2\text{O})=1.3/1$  (摩尔比) 的水醇饱和蒸汽进入原位池, 原位池温度 260 °C] 下催化剂的 XRD 谱(Cu K $\alpha$  线, 40 kV, 40 mA, 2 $\theta$  角扫描范围 20°~80°, 扫描步长 0.02° 2 $\theta$ , 计数时间 1 s/dp). 通过对所得 XRD 谱的精修拟合计算金属铜的粒径和晶格微应力<sup>[4-6]</sup>.

硝酸铜、硝酸锌、碳酸铜、碱式碳酸锌、碳酸钠和草酸等试剂均为分析纯(购自上海化学试剂公司).

### 1.2 催化剂的制备

分别准确称取一定量的硝酸铜、硝酸锌(或碳酸铜与碱式碳酸锌, 摩尔比  $n(\text{Cu})/n(\text{Zn})=1/1$ ) 和计量的草酸(按金属盐计, 草酸过量 20%), 置于球磨机(QM-1SP04 行星式球磨机, 南京大学仪器厂)中, 球磨一定时间后, 所得草酸盐固相前驱物于 120 °C 干燥 12 h 并在空气气氛下 350 °C 焙烧 4 h 后得到氧化态催化剂(分别记为 nb-CZ, cb-CZ). 采用传统草酸盐共沉淀法和碳酸盐共沉淀法制备参比催化剂<sup>[2]</sup>(分别记为 na-CZ, cc-CZ).

### 1.3 催化剂活性评价

催化剂活性评价在常压固定床流动反应体系中进行, 不锈钢反应器(内径 6 mm). 反应温度控制在 180~300 °C 之间, 程序升温控制仪控制预热蒸发器和反应器温度. 活性评价时将 0.5 g 催化剂(40~60 目)与同体积石英砂均匀混合后装入反应器恒温区(催化剂床层高 10 mm), 先将 5% H<sub>2</sub>/Ar 混合气(流量 80 mL/min)通入反应器, 1 °C/min 程序升温至 250 °C 还原活化催化剂 6 h, 然后将反应炉温度降到设定反应温度, 切换氩气(流量 30 mL/min), 氩气流将水和甲醇的混合液 [ $n(\text{H}_2\text{O})/n(\text{CH}_3\text{OH})=1.3/1$  (摩尔比)], LHSV: 3.61 h<sup>-1</sup>, GHSV:

3600 h<sup>-1</sup>) 引入反应体系开始反应. 反应在设定反应温度稳定 2 h 后采样分析, 产气先经过冷凝器冷却, 尾气经六通阀采样后进入 GC122 在线分析, 热导检测器(TCD)检测, 用工作站控制采样过程并进行数据处理.

## 2 结果与讨论

表 1 列出了在反应温度为 260 °C 时各催化剂上甲醇的转化率、H<sub>2</sub> 和 CO<sub>2</sub> 的选择性以及尾气中 CO 浓度的数据. 从中可以看出, 采用固相机械化学法合成的催化剂具有更高的催化活性. 其中, 以硝酸盐为原料进行固相反应制备的催化剂 nb-CZ 表现出最佳的催化性能: 260 °C 时对甲醇的转化率达 95.5%, 比采用传统碳酸盐共沉淀法制备的催化剂高出近 50%. 与传统液相共沉淀法相比, 由固相机械化学反应所得到的催化剂还具有更高的 H<sub>2</sub> 和 CO<sub>2</sub> 选择性, 同时, 重整反应中副产物 CO 的含量也有明显降低, 这对于解决车载燃料电池中 Pt 电极催化剂 CO 中毒的问题无疑有着重要的积极意义. 此外, 对不同方法制备的 Cu/ZnO 催化剂的稳定性进行了考察(图 1). 结果表明, 经过 24 h 反应, 各催化剂的选择性未见明显变化, 而活性均有不同程度的下降, 其中传统液相共沉淀法制备的催化剂, 尤其是 na-CZ 的活性下降更为明显. 从上述实验结果可以看出, 通过固相机械化学法可以获得活性更好、目标产物选择性更高、更稳定的 Cu/ZnO 催化剂.

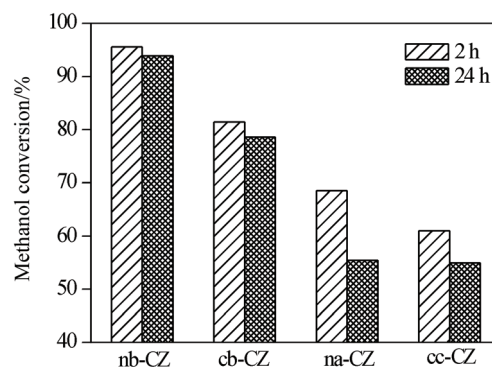


图 1 不同方法制备所得 Cu/ZnO 催化剂在甲醇水蒸气重整反应中的稳定性

Figure 1 Stability of Cu/ZnO catalysts obtained from different methods

考虑到以硝酸盐为原料进行反应时会生成腐蚀性的硝酸蒸气, 因此选取铜、锌的碳酸盐为前驱体进一步研究了固相化学反应( $\text{MCO}_3 + \text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \rightarrow \text{MC}_2\text{O}_4 + \text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2\uparrow$ , M=Cu or Zn)球磨时间等制备参数对催化剂性能的影响. 图 2 为经过不同时间固相化学反应后所得催化剂的活性随反应温度的变化曲线. 从图中可以看出,

表 1 不同方法制备所得 Cu/ZnO 催化剂的物理化学性质及在甲醇水蒸气重整制氢反应中的催化活性  
Table 1 Physicochemical properties and catalytic performance of Cu/ZnO catalysts prepared via different methods

Catalyst	$S_{\text{BET}}^b/$ ( $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ )	$S_{\text{Cu}}^c/$ ( $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ )	$d_{\text{CuO}}^d/$ nm	$d_{\text{Cu}}^d/$ nm	Microstrain <sup>e</sup> / %	CH <sub>3</sub> OH conversion/ mol%	H <sub>2</sub> selectivity/ %	CO <sub>2</sub> selectivity/ %	CO concentration/ mol%
nb-CZ <sup>a</sup>	31.8	10.5	10.9	13.4	0.222	95.5	100	97.8	0.54
cb-CZ <sup>a</sup>	48.6	11.0	11.2	16.7	0.219	81.4	99.8	97.6	0.55
na-CZ	29.1	3.9	11.9	20.2	0.169	68.5	98.7	97.4	0.63
cc-CZ	23.5	5.2	15.0	18.4	0.158	61.0	98.1	96.5	0.90

<sup>a</sup> After mechanochemical reaction for 4 h. <sup>b</sup> BET surface area. <sup>c</sup> Metallic copper surface area determined by N<sub>2</sub>O titration. <sup>d</sup> Particle size calculated from XRD data based on Sherrer equation. <sup>e</sup> Microstrain of the Cu crystals obtained from the broadening of X-ray diffraction lines<sup>[11]</sup>. <sup>f</sup> Reaction conditions: temperature 260 °C.

甲醇的转化率随着重整反应温度的升高呈现出典型的 S 形变化趋势. 随着球磨时间的延长, 催化剂的活性显著提高. 经过 8 h 球磨后催化剂的活性与 nb-CZ 基本相当. 催化剂对于 H<sub>2</sub> 和 CO<sub>2</sub> 的选择性也呈现出缓慢递增的趋势, 同时尾气中 CO 的浓度也随着球磨反应时间的延长而逐渐降低(图 3). 由此可见, 机械化学反应时间这一制备参数的优化对于提高 Cu/ZnO 催化剂在甲醇重整制氢反应中的催化性能具有重要作用.

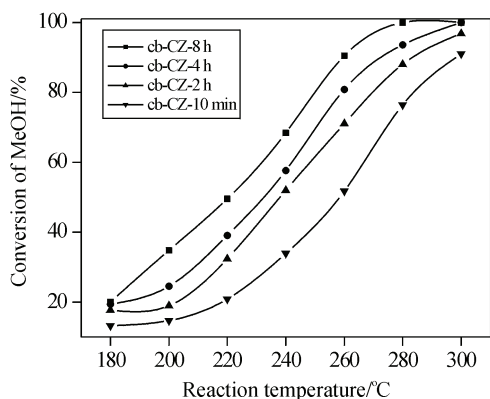


图 2 不同研磨时间所得 Cu/ZnO 催化剂上甲醇转化率随反应温度的变化曲线

Figure 2 Temperature dependence of methanol conversion over Cu/ZnO catalysts prepared at different grinding time

对于 Cu/ZnO 基催化剂而言, 较高的 BET 比表面积和金属铜表面积是其在甲醇合成和水蒸气重整制氢反应中具有高活性的必要前提. 从表 1 可以看出, 在不同方法制备的催化剂中, 采用固相机械化学法合成的催化剂 nb-CZ 和 cb-CZ 具有最大的比表面积和金属铜表面积. 此外, 从催化剂氧化态前驱物的 XRD 谱图计算得到的 CuO 粒径数据表明, 采用机械化学法可以获得颗粒尺寸更小的 CuO/ZnO 催化剂(表 1). 为进一步了解由不同方法制备的 Cu/ZnO 催化剂在反应状态下的微观结构差异, 对各催化剂进行了原位 XRD 研究(图 4). 表 1 还给出了反应状态下不同方法制备得到的各 Cu/ZnO 催化剂中纳米金属铜的晶粒大小及晶格微应力等微结构

数据. 从中可以看出固相机械化学法制备的催化剂 nb-CZ 和 cb-CZ 在反应中仍然保持较小的粒径, 而由传统共沉淀法所制备的两个参比催化剂均发生了较为严重的烧结, 在原位 XRD 谱图中表现为金属 Cu 物相更为尖锐和窄化的特征衍射峰.

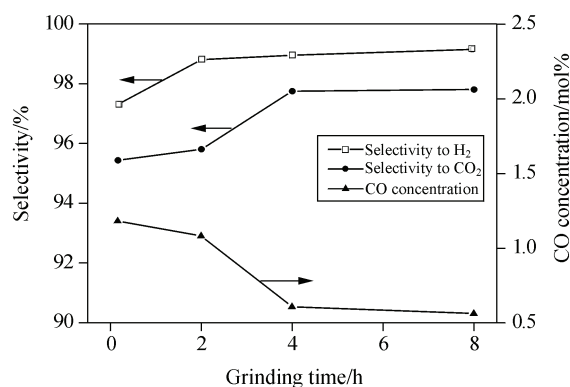


图 3 研磨时间对 CO 浓度以及 H<sub>2</sub> 和 CO<sub>2</sub> 的选择性的影响  
Figure 3 CO concentration, selectivity to H<sub>2</sub> and CO<sub>2</sub> in steam reforming of methanol as a function of grinding time

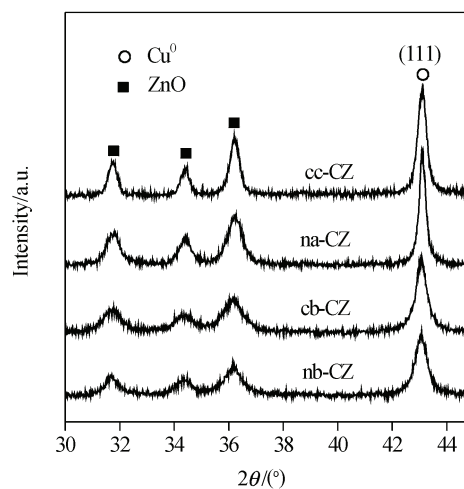


图 4 不同方法制备的 Cu/ZnO 催化剂在反应条件下的原位 XRD 谱(反应 2 h 后)

Figure 4 *In situ* XRD patterns of Cu/ZnO catalysts obtained from different methods (reaction for 2 h)

与液相共沉淀等传统湿化学法相比, 本文所报道的前驱体固相机械化学法具有无需溶剂、简便快捷及制备条件易掌控等优点. 在以草酸盐为前驱物的固相化学反应过程中, 一方面反应物固体在外力作用下破碎、颗粒减小使得表面积迅速增加而形成纳米粒子, 同时不同物种得以在分子尺度上达到充分接触; 另一方面反应物和产物粒子在反应的静力剪切力共同作用下发生形变<sup>[7]</sup>, 从而产生大量晶格缺陷并发生同晶取代现象<sup>[11,12]</sup>, 为晶格微应力的产生创造了条件, 有利于增强催化剂中铜和氧化锌之间的相互作用和提高催化剂的活性<sup>[4-6]</sup>. 需要指出的是, 传统液相共沉淀法虽然也能够实现不同组分在分子尺度上的混合, 但由于外力作用很小而难以产生较大的晶格微应力, 此外还可能存在金属离子沉淀不完全或因沉淀速度不一样而导致的前驱物成分不均匀以及颗粒硬团聚而导致的比表面积下降等缺点. 通过延长固相反应时间可有效提高 Cu/ZnO 催化剂的催化性能, 这可能是由于较长的研磨时间在降低催化剂颗粒尺寸、增大比表面积的同时还有利于进一步增强铜、锌草酸盐前驱物的同晶取代从而大大改善催化体系的分散性能, 同时对于最终工作状态催化剂中活性金属铜的晶格微应力等微结构性质也起到了有效调控作用.

### 3 结论

本文首次报道采用环境友好的草酸盐前驱体固相机械化学法合成了用于甲醇水蒸气重整制氢反应的 Cu/ZnO 催化剂. 结果表明, 本文所报道的前驱体固相机械化学法具有无需溶剂、简便快捷、且制备条件易掌控等优点, 所制备的 Cu/ZnO 催化剂比传统液相共沉淀方法制备的催化剂具有更高的甲醇重整制氢活性及稳定性, 显示出良好的发展前景.

### References

- 1 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*, 2191 (in Chinese).  
(张新荣, 姚成璋, 王路存, 曹勇, 戴维林, 范康年, 吴东, 孙予罕, 化学学报, **2004**, *62*, 2191.)
- 2 Shen, B. S.; Wu, X. M.; Zhang, H. B.; Lin, G. D.; Dong, X. *Acta Chim. Sinica* **2004**, *62*, 1721 (in Chinese).  
(沈炳顺, 武小满, 张鸿斌, 林国栋, 董鑫, 化学学报, **2004**, *62*, 1721.)
- 3 Kurtz, M.; Wilmer, H.; Genger, T.; Hinrichson, O.; Muhler, M. *Catal. Lett.* **2003**, *86*, 77.
- 4 Gunter, M. M.; Ressler, T.; Bems, B.; Büscher, C.; Genger, T.; Hinrichsen, O.; Muhler, M.; Schlögl, R. *Catal. Lett.* **2001**, *71*, 37.
- 5 Gunter, M. M.; Ressler, T.; Jentoft, R. E.; Bems, B. *J. Catal.* **2001**, *203*, 133.
- 6 Kniep, B. L.; Ressler, T.; Rabis, A.; Girgsdies, F.; Baenitz, M.; Steglich, F.; Schlögl, R. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2001**, *43*, 112.
- 7 Lei, L. X.; Xin, X. Q. *Chemistry* **1997**, *1* (in Chinese).  
(雷立旭, 忻新泉, 化学通报, **1997**, *1*.)
- 8 Huang, L.; Kramer, G. J.; Wieldraaijer, W.; Brands, D. S.; Poels, E. K.; Castricum, H. L.; Bakker, H. *Catal. Lett.* **1997**, *48*, 55.
- 9 Trovarelli, A.; Zamar, F.; Llorca, J.; de Leitenburg, C.; Dolcetti, G.; Kiss, J. T. *J. Catal.* **1997**, *169*, 490.
- 10 Cutrufello, M. G.; Ferino, I.; Solinas, V.; Primavera, A.; Trovarelli, A.; Auroux, A.; Picciau, C. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **1999**, *1*, 3369.
- 11 Sun, Q.; Zhang, Y. L.; Chen, H. Y.; Deng, J. F.; Wu, D.; Chen, S. Y. *J. Catal.* **1997**, *167*, 92.
- 12 Deng, J. F.; Sun, Q.; Zhang, Y. L.; Chen, S. Y.; Wu, D. *Appl. Catal. A* **1996**, *139*, 75.

(A0605215 SONG, J. P.)