

文章编号: 0253-2409(2013)09-1097-05

ZrO₂ 修饰 Cu 催化剂还原以及反应过程中表面组成的变化

裴素朋, 吴贵升, 毛东森

(上海应用技术学院化学与环境工程学院 应用催化研究所, 上海 201418)

摘要: 通过热分解法制备 Cu 模型催化剂, 然后经浸渍制备 ZrO₂/Cu 催化剂, 采用 SEM、XPS 考察了催化剂表面形态和组成, 并采用 *in-situ* Raman 考察了催化剂在还原和吸附 CO 和水的过程中随时间的变化。结果表明, 还原前 Cu 催化剂表面主要存在 CuO 物种, 而在 ZrO₂/Cu 表面, 除了 CuO 物种, 还存在着大量的表面羟基物种。ZrO₂/Cu 相对 Cu 更加容易还原为 Cu⁰, 同时, ZrO₂ 在催化剂表面聚集形成絮状状态, 而 Cu 催化剂还原后主要形成 Cu₂O 物种。Cu 催化剂表面吸附 CO 后, 除了形成 Cu-CO 外, Cu₂O 物种均会迅速消失形成 CO₂。Cu 催化剂对水的作用比较弱, 但是 ZrO₂/Cu 催化剂和水作用较强, 并且通过 Cu-OH 中间物形成 Cu₂O 物种。

关键词: Cu; ZrO₂/Cu; 原位拉曼; 表面组成。

中图分类号: O643 **文献标识码:** A

Surface species changes over ZrO₂ modified Cu catalysts in the process of reduction and reaction

PEI Su-peng, WU Gui-sheng, MAO Dong-sen

(Research Institute of Applied Catalysis, Academy of Chemical and Environmental Engineering, Shanghai Institute of Technology, Shanghai 201418, China)

Abstract: Cu model catalyst was prepared through thermal decomposition method and ZrO₂/Cu was obtained through impregnation method. The morphology and surface composition of the catalysts were investigated using SEM and XPS. Surface specie changes over Cu and ZrO₂/Cu in the process of the reduction were investigated using *in-situ* Raman. In the mean time, CO and H₂O were passed through in sequence, and the Raman spectra were recorded. The results show that surface of Cu mainly consists of CuO species while that of ZrO₂/Cu contains rich surface hydroxyl groups besides CuO species. ZrO₂/Cu is easier to be reduced to Cu⁰ with ZrO₂ species agglomerating to floccus state. However, Cu₂O formed over Cu catalysts after reduction. CO adsorption over Cu produces Cu-CO with the disappearance of Cu₂O and production of CO₂. Water is weakly adsorbed over Cu but is adsorbed strongly over ZrO₂/Cu to produce Cu₂O species via Cu-OH intermediate.

Key words: Cu; ZrO₂/Cu; *in-situ* Raman; surface species

相对于 CuZnAl 催化剂, Cu/ZrO₂ 催化剂表现出更为优越的催化活性。由于 ZrO₂ 既具有氧化性, 又具有还原性, 同时拥有酸碱性, 其作为助剂或载体可显著提高 Cu 催化剂的合成甲醇以及甲醇水蒸气重整反应的催化活性^[1~11]。虽然有的作者认为 ZrO₂ 所引起 Cu⁰ 比表面积的提高决定着催化剂的高活性^[3], 但是升高 Cu/ZrO₂ 的焙烧温度^[1]均可引起钴组分在催化剂表面的富集, 解释了催化剂活性显著提高的原因。为了进一步验证此观点, 作者将 ZrO₂ 直接负载在纯 Cu 表面制得模型催化剂, 结果表明, ZrO₂ 负载在 Cu 表面显著提高了催化剂的甲醇水蒸气重整反应的催化活性和稳定性^[12]。对催化剂进一步表征发现, 铜的表面氧含量对 Cu 催化剂的反应活性和稳定性起着重要的影响^[10,12]。因

此, 作者考察了 Cu 和 ZrO₂/Cu 在还原以及反应过程中表面形态以及表面组成的变化, 阐述 ZrO₂ 在还原以及反应过程中通过有效地维持催化剂表面氧化物来提高甲醇水蒸气重整反应的活性和稳定性。

1 实验部分

1.1 催化剂的制备

Cu 催化剂通过热分解制备: 将硝酸 Cu(NO₃)₂·3H₂O (A. R.) 程序升温至 400 °C 并在此温度保持 4 h 来确保其完全分解至 CuO。ZrO₂/Cu 催化剂 (ZrO₂ 的质量分数为 10%) 通过浸渍法制备, 将一定量的 Cu 催化剂浸在 Zr(NO₃)₄·5H₂O (A. R.) 水溶液 (0.1 mol/L) 中, 在不断搅拌下持续 4 h, 然后蒸干剩余的液体, 在 120 °C 下干燥 10 h 后, 于 400 °C 焙烧 4 h 制得。

收稿日期: 2013-01-15; 修回日期: 2013-03-29。

基金项目: 上海重点学科基金 (J51503); 上海市分子催化和功能材料重点实验室基金 (2009KF06)。

联系作者: 吴贵升, E-mail: gswu@sit.edu.cn; Tel: 021-60877217。

1.2 催化剂的表征

采用 Philips-XL-30 扫描电镜 (SEM) 观测催化剂的形貌。XPS 测定采用 Perkin-Elmer PHI 5000 ESCA System X-射线光电子能谱仪, 反应后催化剂用液体石蜡进行保护, 在测试之前, 一般先用 Ar^+ 离子刻蚀 5 min, 以除去催化剂处理过程产生的氧化物, 所有结合能均以污染碳 ($\text{C } 1s = 284.6 \text{ eV}$) 进行校正。采用 DXR 激光显微拉曼光谱仪进行原位拉曼测试。将催化剂 (低于 100 目) 装入样品杯中, 在流动的 H_2/Ar 混合气氛 (30 mL/min) 下程序升温至 300°C 还原不同时间后, 在 N_2 (30 mL/min) 保护下降低到室温, 然后进行聚焦, 并进行拉曼光谱测试。然后将 CO 气体流动通入催化剂表面, 经过 10 min 后进行拉曼扫描。CO 吸附结束后, 催化剂在 N_2 (30 mL/min) 保护下程序升温至 300°C 并保持

30 min 后, 降到室温, 然后通入水蒸气于催化剂表面。稳定 10 min 后进行拉曼扫描。所用激光的波长为 532 nm, 扫描过程中, 催化剂的曝光时间为 10 s, 累计扫描十次。

2 结果与讨论

图 1 为催化剂的扫描电镜 (SEM) 谱图。由图 1 可知, 纯铜催化剂反应前是以短棒状随机排列而成 (见图 1(a)), 经甲醇水蒸气重整反应后严重烧结, 并且形成了蜂窝状的结构 (见图 1(b))。当 ZrO_2 引入 Cu 的表面以相对均匀的状态分散在铜的表面, 但未显著地改变铜的形貌 (见图 1(c)), 反应后 ZrO_2/Cu 同样烧结并形成蜂窝状的结构, 但烧结程度明显低于 Cu 催化剂, ZrO_2 凝聚成絮状 (见图 1(d))。

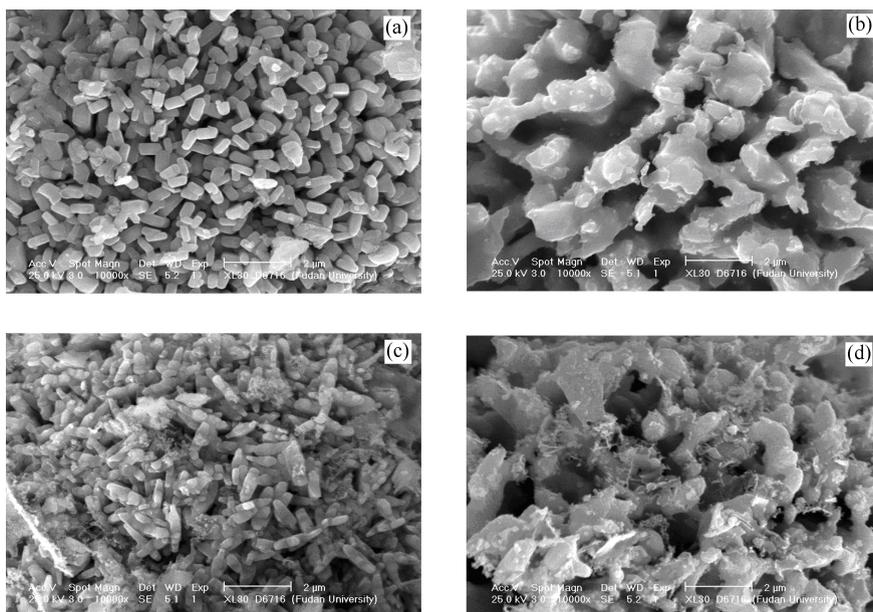


图 1 催化剂的扫描电镜 (SEM) 照片

Figure 1 SEM images of catalysts

(a): Cu; (b): Cu after reaction; (c): $\text{Zr}_2\text{O}_3/\text{Cu}$; (d): $\text{Zr}_2\text{O}_3/\text{Cu}$ after reaction

为了说明催化剂在甲醇水蒸气重整反应过程中的活性中心, 作者借用 XPS 比较了还原以及反应后催化剂的表面组成变化。图 2 为 ZrO_2/Cu 在还原前和反应后的 $\text{O } 1s$ XPS 谱图, 由图 2 可知, 还原前氧谱图为特别宽的谱图, 对应于多峰的叠加, 一般认为在 Cu/ZrO_2 表面存在三种氧物种, 与 Cu^{2+} 配位的 $\text{O} (\text{O}_I)$ 、与 Zr^{4+} 或 Cu^+ 配位的氧 (O_{II}) 以及羟烷基中 Zr^{4+} 和 H^+ 配位的 $\text{O} (\text{O}_{III})$, 其结合能分别对应于 529.2 、 531.5 和 532.5 eV ^[13]。而 Cu 催化剂在还原前主要呈现 O_I 物种, 反应后未检测到明显的氧物种。基于这三个位置对 O 的峰进行分峰, ZrO_2/Cu

表面 O_{III} 物种含量为 30.8%, 说明其表面含有丰富的表面羟基, 来源于催化剂和空气中水汽的作用。反应后由于催化剂表面 CuO 的消失, $\text{O } 1s$ 的 XPS 谱图结合能变高 (见图 2(b))。根据 O_{II} 和 O_{III} 位置将反应后 ZrO_2/Cu 催化剂 O 的 XPS 谱图分成两个峰, 结果表明, 反应后 O_{III} 物种的含量增加到 65.8%, 说明反应后催化剂表面羟基的含量进一步增加, 结合图 1 可以看出, 反应后 ZrO_2 在 Cu 表面形成絮状结构, 由于铜表面的收缩可能导致 ZrO_2 悬空键的增加, 和反应气氛中水汽相互作用形成了表面羟基。

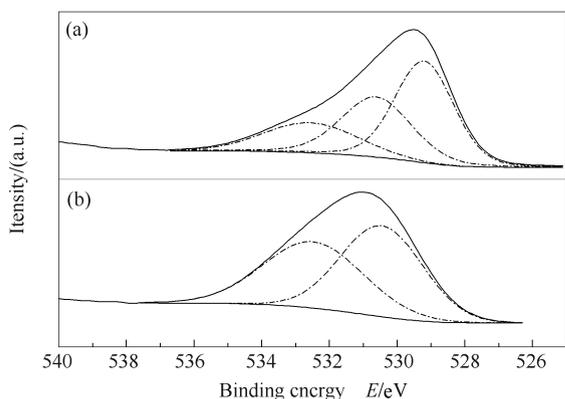


图2 反应前后 ZrO_2/Cu 催化剂的 O 1s XPS 谱图
Figure 2 O 1s XPS of ZrO_2/Cu
(a): as prepared; (b): after reaction

图3为反应后催化剂铜的 $2p_{3/2}$ XPS 谱图以及 Cu L3VV Auger 谱图。 Cu^0 和 Cu^+ 的 $2p_{3/2}$ 谱图的结合能位置均为 933.5 eV, 而 Cu^0 和 Cu^+ 的 Auger 参数分别为 1 850.6 以及 1 848.5 eV。由图3可知, 反应后 Cu 催化剂表面主要是 Cu^0 物种, 而 ZrO_2/Cu 的 Auger 谱图上主要呈现 Cu^+ 物种, 说明

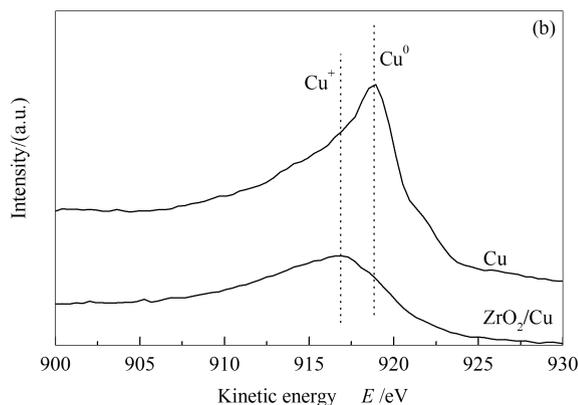
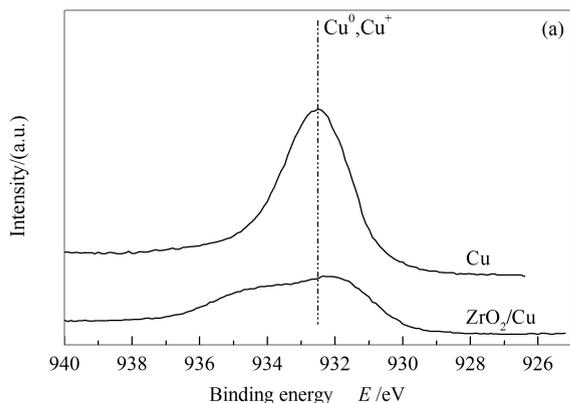


图3 反应后催化剂的 XPS (a) 和 Auger (b) 谱图
Figure 3 Cu $2p_{3/2}$ XPS (a) and the Auger spectra (b) spectra of catalysts after reactions

图5为 ZrO_2/Cu 催化剂的拉曼光谱图。由图5可知, ZrO_2/Cu 未还原催化剂呈现拉曼光谱图和 Cu 样品相近, 说明催化剂主要为 CuO 物种, 并且催化剂表面未出现 ZrO_2 的特征振动峰, 说明 ZrO_2 以高分散状态存在于 CuO 表面, 与图1结果一致。此外, 616 cm^{-1} 特征峰变得很宽, 根据文献结果发现^[16], $300\sim 700\text{ cm}^{-1}$ 的宽峰对应于 Cu-OH 的特征振动峰。可推出 616 cm^{-1} 对应的宽峰为 Cu-OH 的特征振动峰与 CuO 的 B_{2g} 的光学声子模的叠加。XPS 的 O_{1s} 结果表明, ZrO_2 表面存在着大量的羟基和吸附水, ZrO_2 表面羟基向氧化铜表面溢流。当 ZrO_2/Cu 于 $300\text{ }^\circ\text{C}$ 还原 30 min 后, CuO 的特征振动

了催化剂表面 Cu_2O 成为主要物种。此外, 对于 ZrO_2/Cu 催化剂铜的 $2p_{3/2}$ XPS 在 934 eV 位置出现一宽峰, 这可能由于铜周围的羟羟基与铜的强相互作用, 使铜容易失去电子而带更多正电荷所致。

图4为 Cu 催化剂的拉曼光谱。由图4可知, 未经还原催化剂在 291 、 335 和 626 cm^{-1} 呈现三个峰, 对应于具有 C_{2h}^6 点群的单斜结构的体相 CuO 的 A_g 、 B_{1g} 和 B_{2g} 的光学声子模^[14,15]。经过 $300\text{ }^\circ\text{C}$ 还原 30 min 后, 拉曼谱图无明显的变化, 说明催化剂表面主要成分还是为 CuO 组分。催化剂继续还原到 60 min, 体相 CuO 所对应的特征峰显著降低, 在 146 和 213 cm^{-1} 位置出现了两个振动峰, 与 Cu_2O 的共振拉曼谱图一致, 分别对应于 Cu_2O 的 Γ_{15}^- 和 $2\Gamma_{12}^-$ 光学声子模^[16,17]。这说明催化剂在 $300\text{ }^\circ\text{C}$ 还原后, 其表面存在着丰富的 Cu_2O 物种。正因为存在 Cu_2O , Cu 对甲醇水蒸气重整反应体现出一定的初始活性, 但随着反应的进行, Cu_2O 被逐渐还原为 Cu^0 ^[12], 导致催化剂的失活, 这与 XPS 检测的 Cu^0 物种相一致。

峰完全消失, 呈现出比较弱的 Cu_2O 特征振动峰, 当催化剂在 $300\text{ }^\circ\text{C}$ 下继续还原至 60 min, Cu_2O 的特征振动峰完全消失, 在 202 、 334 、 489 和 633 cm^{-1} 位置出现新的特征振动峰。这些峰的位置与四方相的 ZrO_2 特征振动峰^[18] 位置吻合。说明还原后, 催化剂表面 ZrO_2 开始聚集, 该结果与图1结果一致。值得一提的是, 图5中 ZrO_2 谱图峰的数目要比文献中的少, 并且峰的强度比例也不同, 这可能因为 ZrO_2 絮状结构所体现的大比表面积导致其对称性低于体相 $t\text{-ZrO}_2$ 所致, 因此, 导致一些体相 $t\text{-ZrO}_2$ 特征振动峰的消失, 并引起峰强度比例的变化^[18]。

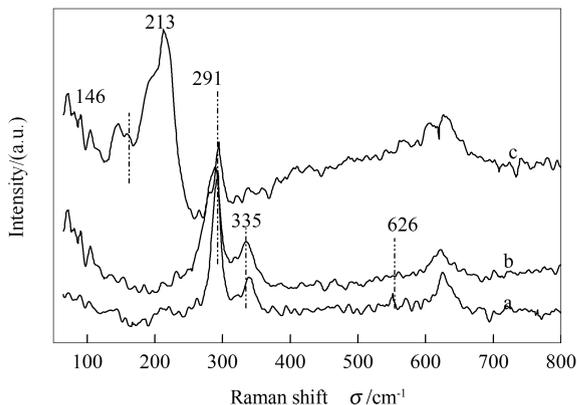
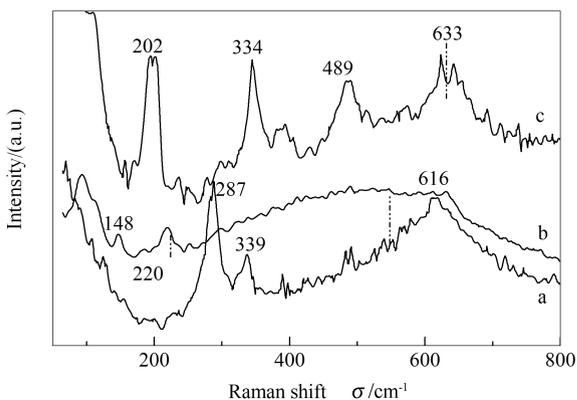


图4 Cu催化剂的拉曼光谱图

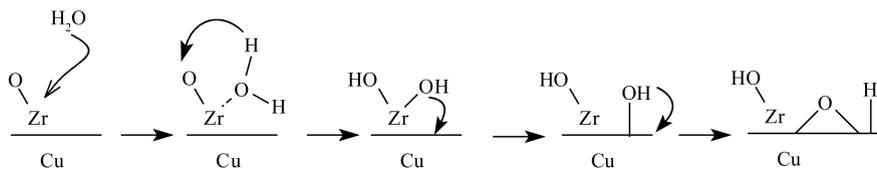
Figure 4 Raman spectra of Cu catalysts

a: Cu; b: Cu reduced at 300 °C for 30 min;
c: Cu reduced at 300 °C for 60 min

图5 ZrO₂/Cu催化剂的拉曼光谱图Figure 5 Raman spectra of ZrO₂/Cu catalysts

a: ZrO₂/Cu; b: ZrO₂/Cu reduced at 300 °C for 30 min;
c: ZrO₂/Cu reduced at 300 °C for 60 min

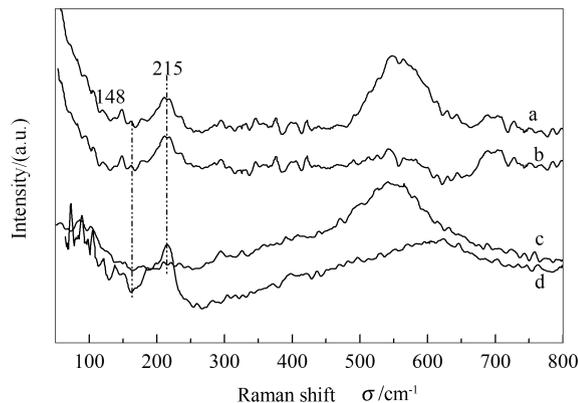
通过 Raman 光谱数据可知,在相同条件还原后,ZrO₂/Cu 更加容易被还原为 Cu⁰,而其相对于 Cu 表现出更高的活性和稳定性,为了解释其原因,进一步研究催化剂在 CO 和水汽气氛中表面物种变化规律,选用 CO 作为反应气氛不仅因为它在甲醇水蒸气重整过程中会产生 CO,而且它容易吸附在铜表面和表面氧物种反应。



由于还原后 ZrO₂/Cu 表面存在着丰富的氧空位,H₂O 首先解离吸附在催化剂表面的 Zr 的氧空位形成锆羟基,然后锆羟基溢流到铜的表面形成 Cu-

当 CO 吸附在 Cu 表面时,可以看到 Cu₂O 的特征峰迅速降低,并且在 450 ~ 650 cm⁻¹ 出现一宽峰,对应于 Cu-CO 的特征振动峰^[19]。原位红外^[12,20] 和甲醇程序升温脱附实验^[21] 表明,当 CO 和甲醇吸附在纯铜表面,会形成一定量的 CO₂,说明铜表面的氧物种比较活泼,很容易和反应物作用形成 CO₂,这也说明纯 Cu 催化剂对甲醇水蒸气反应表现出较高的初活性^[12],随着铜表面氧物种的消耗,催化剂会迅速失活。在纯氮气中将催化剂加热到 300 °C 并保持 30 min 去除吸附态 CO,然后降至室温再吸附水,除了较弱的 Cu₂O 特征振动峰外,未发现明显的特征振动峰,说明 H₂O 和铜催化剂表面作用较弱,该结果也与水的 TPD 结果相一致^[12]。

图6为催化剂对CO和H₂O吸附的拉曼光谱图。由图6可知,当CO吸附在ZrO₂/Cu表面,Cu-CO的特征振动峰相对于Cu催化剂更强。而吸附H₂O后,形成明显Cu₂O特征振动峰,并可观测到Cu-OH的特征振动峰。由于ZrO₂对H₂O具有较强的解离吸附能力,因此,推出其机理,见式(1)。

图6 催化剂对CO和H₂O吸附的拉曼光谱图Figure 6 Raman spectra of CO and H₂O adsorption on the catalysts

a: CO adsorption on Cu; b: H₂O adsorption on Cu;
c: CO adsorption on ZrO₂/Cu;
d: H₂O adsorption on ZrO₂/Cu

OH,然后进一步脱氢形成Cu₂O物种。由于在水的作用下Cu₂O物种的复原,ZrO₂/Cu催化剂对甲醇水蒸气重整反应保持了较高的活性和稳定性。

3 结论

还原前 Cu 表面主要存在 CuO 物种,而 ZrO₂/Cu 表面同时还存在着大量的表面羟基物种。Cu 较难还原,在 300 °C 还原 1 h 后表面仍存在大量的 Cu₂O 物种。ZrO₂/Cu 较容易被还原,并且在 300 °C

还原 1 h 后表面检测不到 Cu₂O 物种。Cu 催化剂表面吸附 CO 后,Cu₂O 物种会迅速消失,并形成 CO₂。但和水不发生作用,而 ZrO₂/Cu 催化剂和水作用较强,并且通过 Cu-OH 中间物形成 Cu₂O 物种。

参考文献

- [1] WU G, SUNY, LI Y, JIAO H, XIANG H, XU Y. The Nature of Cu/ZrO₂ catalyst: Experimental and theoretical studies[J]. J Mol Struct Theochem, 2003, **626**(1/3): 287-293.
- [2] 吴贵升,任杰,孙予罕. 焙烧温度对 Cu/ZrO₂ 和 Cu-La₂O₃/ZrO₂ 催化性能的影响[J]. 物理化学学报, 1999, **15**(6): 564-567. (Sinica WU Gui-sheng, REN Jie, SUN Yu-han. The effect of calcination on the performance of Cu/ZrO₂ and Cu-La₂O₃/ZrO₂ [J]. Acta Physico-Chimica, 1999, **15**(6): 564-567.)
- [3] YAO C, WANG L, LIU Y, WU G, CAO Y, DAI W, HE H, FAN K. Effect of preparation method on the hydrogen production from methanol steam reforming over binary Cu/ZrO₂ catalysts[J]. Appl Catal A:Gen, 2006, **297**(2): 151-158.
- [4] BIANCHI D, CHAFIK T, KHALFALLAH M, TEICHNER S J. Intermediate species on zirconia supported methanol aerogel catalysts: II. Adsorption of carbon monoxide on pure zirconia and on zirconia containing zinc oxide[J]. Appl Catal A:Gen, 1993, **105**(2): 223-249.
- [5] SUN Y, SERMON P A. Carbon monoxide hydrogenation over ZrO₂ and Cu/ZrO₂ [J]. J Chem Soc Chem Commun, 1993, (16): 1242-1244.
- [6] TAKEZAWA N, SHIMOKAWABE M, HIRAMATSU H. Steam reforming of methanol over Cu/ZrO₂ [J]. React Kinet Catal Lett, 1987, **33**(1): 191-196.
- [7] BIANCHI D, GASS J, KHALFALLAH M, TEICHNER S J. Intermediate species on zirconia supported methanol aerogel catalysts: I. State of the catalyst surface before and after the adsorption of hydrogen[J]. Appl Catal A:Gen, 1993, **101**(2): 297-315.
- [8] BIANCHI D, CHAFIK T, KHALFALLAH M, TEICHNER S J. Intermediate species on zirconia supported methanol aerogel catalysts: III. Adsorption of carbon monoxide on copper containing solids[J]. Appl Catal A:Gen, 1994, **112**(1): 57-73.
- [9] BIANCHI D, CHAFIK T, KHALFALLAH M, TEICHNER S J. Intermediate species on zirconia supported methanol aerogel catalysts: IV. Adsorption of carbon dioxide[J]. Appl Catal A:Gen, 1994, **112**(2): 219-235.
- [10] SZIZYBALSKI A, GIRGSDIES F, RABIS A, WANG Y, NIEDERBERGER M, RESSLER T. In situ investigations of structure-activity relationships of a Cu/ZrO₂ catalyst for the steam reforming of methanol[J]. J Catal, 2005, **233**(2): 297-307.
- [11] FISHER I A, BELL A T. In-situ infrared study of methanol synthesis from H₂/CO₂ over Cu/SiO₂ and Cu/ZrO₂/SiO₂ [J]. J Catal, 1997, **172**(1): 222-237.
- [12] 吴贵升,王宇红,毛东森,卢冠忠,曹勇,范康年. 铜的表面氧在甲醇水蒸气重整反应中的作用[J]. 化学学报, 2007, **65**(17): 1757-1761. (WU Gui-sheng, WANG Yu-hong, MAO Dong-sen, LU Guan-zhong, CAO yong, FAN Kang-nian. The role of oxygen species on the surface of copper in methanol steam reforming[J]. Acta Chimica Sinica, 2007, **65**(17): 1757-1761.)
- [13] NAVIO J A, HIDALGO M C, COLO-N G, BOTTA S G, LITTER M I. Preparation and physicochemical properties of ZrO₂ and Fe/ZrO₂ prepared by a sol-gel technique[J]. Langmuir, 2001, **17**(1): 202-210.
- [14] CHRZANOWSKI J, IRWIN J C. Raman scattering from cupric oxide[J]. Solid State Commun, 1989, **70**(1): 11-14.
- [15] YU T, ZHAO X, SHEN Z X, WU Y H, SU W H. Investigation of individual CuO nanorods by polarized micro-Raman scattering[J]. J Cryst Growth, 2004, **268**(3/4): 590-595.
- [16] NIAURA G. Surface-enhanced Raman spectroscopic observation of two kinds of adsorbed OH⁻ ions at copper electrode[J]. Electrochim Acta, 2000, **45**(21): 3507-3519.
- [17] MELENDRES C A, XU S, TANI B. A laser Raman spectroscopic study of anodic corrosion films on silver and copper[J]. J Electroanal Chem Interfacial Electrochem, 1984, **162**(1/2): 343-349.
- [18] NAUMENKO A P, BEREZOVSKA N I, BILYI M M, SHEVCHENKO O V. Vibrational analysis and Raman spectra of tetragonal zirconia [J]. Phys Chem Solid State, 2008, **9**(1): 121-125.
- [19] PAN X, FAN Z, CHEN W, DING Y, LUO H, BAO X. Enhanced ethanol production inside carbon-nanotube reactors containing catalytic particles[J]. Nat Mater, 2007, **6**: 507-511.
- [20] 吴贵升,毛东森,卢冠忠,曹勇,范康年. ZrO₂ 修饰 Cu 催化剂对甲醇吸附原位红外表征[J]. 物理化学学报, 2012, **28**(2): 433-436. (WU Gui-sheng, MAO Dong-sen, LU Guan-zhong, CAO yong, FAN Kang-nian. In situ infrared characterization of methanol adsorption on ZrO₂ modified Cu catalysts[J]. Acta Physico-Chimica Sinica, 2012, **28**(2): 433-436.)
- [21] WU G, WANG L, LIU Y, CAO Y, DAI W, HE H, FAN K. Implication of the role of oxygen anions and oxygen vacancies for methanol decomposition over zirconia supported copper catalysts[J]. Appl Surf Sci, 2006, **253**(2): 974-982.