

## Ni 对 Cu/ ZnO 基甲醇裂解催化剂的促进机制

席靖宇 王卫平 吕功煊<sup>\*,\*</sup>

(中国科学院兰州化学物理研究所 羰基合成与选择氧化国家重点实验室 兰州 730000)

**摘要** 通过 XRD, BET, *In situ* XPS 等表征技术对 Cu/ ZnO 基甲醇裂解制氢催化剂进行了详细的研究. XRD 结果表明, Cu-Zn 合金的生成是 Cu/ ZnO 基催化剂在反应初期快速失活的主要原因; XRD, BET 和 N<sub>2</sub>O 滴定实验结果表明, Ni 助剂可能是通过提高 Cu<sup>0</sup> 活性物种的分散度并维持 Cu<sup>0</sup> 活性物种在催化反应过程中的稳定性而使 Cu/ Zn/ Ni 催化剂的活性及稳定性大幅度提高. *In situ* XPS 结果表明, Ni 助剂的加入可以诱导 Cu/ Zn/ Ni 催化剂表面在甲醇裂解反应过程中出现 Cu<sup>+</sup>, 从而由 Cu<sup>0</sup>/ Cu<sup>+</sup> 共同构成催化剂的活性中心, 并最终导致 Cu/ Zn/ Ni 催化剂的高活性.

**关键词** Ni, Cu/ ZnO 基甲醇裂解催化剂, 氢气, 作用机制, 催化剂表征

## Mechanism of Cu/ ZnO Based Catalysis for Methanol Decomposition Promoted by Nickel

XI, Jing-Yu WANG, Wei-Ping LÜ, Gong-Xuan<sup>\*</sup>

(State Key Laboratory for Oxo Synthesis and Selective Oxidation, Lanzhou Institute of Chemical Physics, Chinese Academy of Sciences, Lanzhou 730000)

**Abstract** XRD, BET and *In situ* XPS techniques were used to study the performance of Cu/ ZnO based catalysts for methanol decomposition. XRD studies indicated that the formation of Cu-Zn alloys was the major reason for the quickly deactivation of Cu/ Zn catalyst for methanol decomposition at the initial stage of the reaction. XRD, BET and N<sub>2</sub>O titration results confirmed that nickel additive could increase the dispersity of active Cu<sup>0</sup> species during the catalytic process and maintain the stability during the reaction. *In situ* XPS studies confirmed that the active center in Cu/ Zn/ Ni catalyst was Cu<sup>0</sup> and/or Cu<sup>+</sup> species, in which Cu<sup>+</sup> was formed during the reaction.

**Key words** Ni, Cu/ ZnO based methanol decomposition catalysts, H<sub>2</sub>, promotion effect, catalytic characterization

氢能是理想的清洁能源之一,其利用的最大障碍在于储存与配给的困难. 甲醇是未来最有希望的高携能燃料,将其直接裂解即时转化为氢气可以有效地解决氢能利用存在的困难. 甲醇裂解制氢具有良好的应用前景,已引起广泛关注,比如将其直接供给内燃机的燃料<sup>[1]</sup>或作为燃料电池的前端供氢设备<sup>[2]</sup>等.

甲醇直接裂解过程反应温度为 200 ~ 500 ,而

且原料单一,可以利用燃机产生的 200 左右的废热,因此开发出具有低温活性和高稳定性的催化剂对甲醇裂解制氢过程的实际应用起着至关重要的作用. 早期的研究多集中于 Cu 系催化剂<sup>[3~6]</sup>和贵金属 Pd 担载催化剂<sup>[7,8]</sup>. 在 Cu 系催化剂中,研究较多的是 Cu/ ZnO<sup>[3,4]</sup>和 Cu/ Cr<sup>[5,6]</sup>二元或多元催化剂. 虽然 Cu/ ZnO 催化剂是性能优良的甲醇合成催化剂,但其

\* E-mail: gxlu@ns.lzb.ac.cn

Received June 29, 2001; revised October 8, 2001; accepted December 17, 2001.

国家重点基础研究发展规划(No. G20000264)资助项目.

在甲醇裂解制氢过程中的活性较差、稳定性不高<sup>[1]</sup>;而 Cu/Cr 系催化剂虽然具有较好的活性和稳定性,但选择性不高<sup>[6]</sup>.

甲醇裂解制氢的研究近年来虽取得了较大的进展,并报道了一些新的催化剂体系<sup>[9~11]</sup>,但普遍存在的一个问题是反应温度过高,通常在 300 ℃ 以上才能表现出较好的活性,因此有必要进行深入的研究,逐渐降低甲醇裂解的反应温度.

鉴于 Cu/ZnO 系催化剂在甲醇裂解反应中的启动温度较低,但稳定性太差,我们曾经通过加入第三组分对 Cu/ZnO 催化剂进行改性,发现适量的 Ni 助剂能非常有效地提高催化剂的性能<sup>[12]</sup>, Cu/Zn/Ni 催化剂的活性和稳定性都明显高于 Cu/Zn 催化剂. 为了对 Ni 助剂的作用从理论上给予解释,本文通过 XRD, BET, N<sub>2</sub>O 滴定测 Cu<sup>0</sup> 比表面积, Ir-situ XPS 等表征技术,对 Cu/ZnO 催化剂的失活原因、Ni 助剂对 Cu/Zn 催化剂的促进机制、催化剂表面的活性中心等进行了深入的研究.

## 1 实验部分

### 1.1 实验试剂及样品制备

Cu(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·3H<sub>2</sub>O, Zn(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O, Ni(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O, Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, 无水甲醇, 所用试剂均为分析纯. 实验中所用溶液均用二次蒸馏水配制.

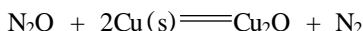
采用共沉淀法制备 Cu 系催化剂(催化剂组成以各种金属元素的质量分数表示). 将 Cu, Zn, Ni 的硝酸盐按适当比例配成一定浓度的溶液, 在室温条件下缓慢滴入剧烈搅拌的适量 Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 溶液中, 沉淀完全后, 继续搅拌陈化 2 h, 经抽滤, 洗涤滤液至 pH 值为 7.0. 滤饼在 110 ℃ 干燥 10 h, 随后于 400 ℃ 在空气中焙烧 3 h. 所得催化剂前体经压片、打碎、过筛为 40~60 目(0.2~0.45 mm)备用.

### 1.2 样品的表征

催化剂物相测定在日本 Rigaku D/MAX-RB 型 X 射线衍射仪上进行, 使用 Cu K 射线, 工作电压 50 kV, 工作电流 80 mA, 2θ 为 10°~80°. 经活性评价后的催化剂在高纯氮保护下冷却至室温, 以防止还原态物相的再氧化.

采用液氮温度下 N<sub>2</sub> 的吸附测定催化剂的 BET 比表面积, 实验在 Micromeritics 公司 ASAP2010 仪器上进行.

采用 N<sub>2</sub>O 滴定法测定新鲜催化剂表面上零价 Cu 的面积<sup>[13]</sup>, 实验原理如下式所示:



Cu 比表面积的测定在美国 Altamira 公司生产的 AMF100 多相催化反应动力学表征系统上进行. 准确称取 200 mg 催化剂装入内径为 4 mm 的 U 型反应管中, 以 10 % 的 H<sub>2</sub> (He 稀释, 流速 50 mL/min) 于 180 ℃ 还原 30 min, 再在 230 ℃ 还原 30 min, 接着用流速 50 mL/min 的纯 H<sub>2</sub> 还原 30 min. 还原结束后, 保持在 230 ℃, 以 60 mL/min 的氦气吹扫 30 min, 并在氦气气氛下冷却至 40 ℃. 以脉冲方式注射 N<sub>2</sub>O, 每次进样 200 μL, 四极杆质谱 (Ametek Instruments, Dycor system 1000) 检测放出的 N<sub>2</sub> 和未反应的 N<sub>2</sub>O.

Ir-situ XPS 研究在英国 VG ESCALAB 210 型光电能谱仪上进行. Mg K 射线 (1253.6 eV) 为激发源, 以 C<sub>1s</sub> = 285.00 eV 结合能进行荷电校正. 将经过预还原的催化剂在高纯氮气气氛保护下冷却至室温, 取出, 研细, 压成薄片, 然后在其表面小心滴上一小滴 CH<sub>3</sub>OH, 先用吸耳球将甲醇液滴在催化剂薄片表面吹均匀, 再将甲醇吹干后, 将催化剂薄片置于样品托上并转移入预抽室预抽一夜, 脱去样品表面弱吸附的 CH<sub>3</sub>OH, 最后将样品转入真空腔准备测试. 通过可控制加热温度和速率的样品架对催化剂样品进行加热, 分别在室温, 50 ℃, 100 ℃, 150 ℃, 200 ℃ 和 250 ℃ 等六个温度点采集信号, 记录样品的 XPS 谱图, 并利用光电能谱仪上配置的四极杆质谱对升温过程中催化剂表面脱附的产物进行原位检测.

### 1.3 催化剂的活性评价

催化剂活性评价在常压固定床连续流动体系中进行, 反应器采用石英材料, 内径为 4 mm. 催化剂装填量为 400 mg. 催化剂活性评价前先通入 V(H<sub>2</sub>)/V(N<sub>2</sub>) = 10/90 的混合气, 于 300 ℃ 预还原 2 h, 流量为 20 mL/min. 预还原完成后, 催化剂在高纯氮气气氛中冷却至预定的反应温度, 然后切换为 CH<sub>3</sub>OH 原料气进行反应. 反应产物用两台分别配有 13X 分子筛色谱柱和 Porapak Q 色谱柱及热导检测器的气相色谱进行分析.

## 2 结果与讨论

### 2.1 催化剂的 XRD 表征

近年来对甲醇裂解制氢反应的研究普遍认为: Cu 系催化剂用于甲醇裂解制氢反应时, 催化剂的活性中心是 Cu<sup>0</sup><sup>[1]</sup>, 所以催化剂前体需要经过预还原才具有活性, 但催化剂预还原过程中所使用的还原介质对催化剂反应性能的影响还未见于文献报道.

图 1 给出了用三种不同还原剂 H<sub>2</sub>, CH<sub>3</sub>OH, CO

对 Cu/ Zn (5/5) 催化剂前体分别进行预还原后所得新鲜催化剂的 XRD 谱图. 可以看出, 当还原剂为  $H_2$  和  $CH_3OH$  时, 所得催化剂在  $2\theta$  为  $43.3^\circ$  和  $50.4^\circ$  处出现很强的  $Cu^0$  衍射峰, 其它峰位均为 ZnO 对应的衍射峰; 而用 CO 作为还原剂所得的催化剂中则在  $2\theta$  为  $42.6^\circ$  和  $49.6^\circ$  处出现非常尖锐的 Cu-Zn 合金衍射峰, 没有观察到  $Cu^0$  衍射峰. 另外, 在所有被还原催化剂中都没有观察到 CuO 或  $Cu_2O$  的衍射峰以及  $Zn^0$  的衍射峰, 说明无论采用何种还原剂对 Cu/ Zn (5/5) 催化剂前体进行还原, 都可以将其中的  $Cu^{2+}$  (CuO) 彻底还原为  $Cu^0$ ; 三种还原剂对催化剂中 ZnO 物相的还原能力强弱为  $CO > H_2 > CH_3OH$ . 在我们的还原条件下,  $H_2$  和  $CH_3OH$  不能将催化剂前体中的 ZnO 物相还原为  $Zn^0$ , 由 CuO 还原所得到的  $Cu^0$  可以分散在稳定的 ZnO 周围; CO 的还原能力非常强, 它可对催化剂前体中的部分 ZnO 进行还原, 导致 ZnO 晶格中 O 空位的生成, ZnO 晶格中过剩的 Zn 可能通过在催化剂表面或体相内的迁移而渗透到 Cu 晶格中形成晶型完整的 Cu-Zn 合金 (对应于非常尖锐的 Cu-Zn 合金衍射峰).

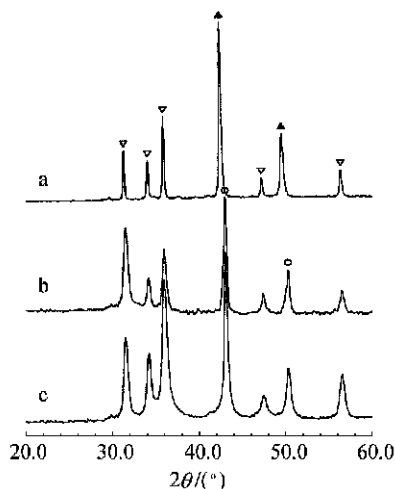


图1 由不同还原剂还原所得 Cu/ Zn (5/5) 催化剂的 XRD 谱图  
Figure 1 XRD patterns of Cu/ Zn (5/5) catalysts reduced by different reducing agents:  $H_2$  (a),  $CH_3OH$  (b) and CO (c)  
( $\nabla$ ) ZnO; ( $\circ$ ) Cu; ( $\triangle$ ) Cu-Zn Alloy

图2为经过焙烧后的 Cu/ Zn (5/5) 和 Cu/ Zn/ Ni (5/4/1) 催化剂前体的 XRD 谱图. 由图2可见, 催化剂前体中主要包括 CuO, ZnO 两种晶相. 不同的是 Cu/ Zn/ Ni (5/4/1) 催化剂前体在  $2\theta$  为  $38.7^\circ$  处所对应的 CuO 衍射峰强度比 Cu/ Zn (5/5) 催化剂前体中的 CuO 衍射峰强度有相当显著的降低, 另外对于 Cu/ Zn (5/5) 催化剂, 在  $2\theta$  为  $35.4^\circ$  处还观察到一个

较强的 CuO 衍射峰, Cu/ Zn/ Ni (5/4/1) 催化剂的谱图中此峰已完全消失; 而两种催化剂中 ZnO 晶相所对应的衍射峰的强度是基本一致的. 上述结果说明第三组分 Ni 的加入能非常有效地促进催化剂前体制备过程中 CuO 物相的高度分散, 从而有可能使其在随后的预还原处理中获得更高的  $Cu^0$  活性物种的分散度, 这对提高 Cu/ Zn 系催化剂的活性和选择性都十分有利 (利用  $N_2O$  滴定法测得的  $Cu^0$  表面积与 XRD 结果相一致, 见 2.2 部分).

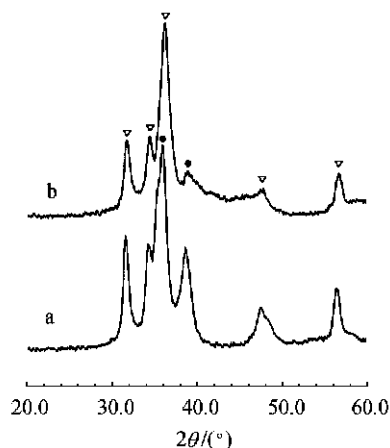


图2 未还原催化剂的 XRD 谱图

Figure 2 XRD patterns of unreduced Cu/ Zn (5/5) (a) and Cu/ Zn/ Ni (5/4/1) (b) catalysts  
( $\nabla$ ) ZnO; ( $\circ$ ) CuO

图3为用 10%  $H_2$  ( $N_2$  稀释) 在  $300^\circ C$  预还原 2 h 后的 Cu/ Zn (5/5) 和 Cu/ Zn/ Ni (5/4/1) 催化剂的 XRD 谱图. 经过预还原的两种催化剂在  $2\theta$  为  $43.3^\circ$  和  $50.4^\circ$  处都出现很强的  $Cu^0$  衍射峰, 谱图中的其它峰位均为 ZnO 对应的衍射峰; 另外, 在所有被还原催化剂中同样没有观察到 CuO 或  $Cu_2O$  的衍射峰以及  $Zn^0$  的衍射峰, 说明在我们所采用的还原条件下 Cu/ Zn (5/5) 和 Cu/ Zn/ Ni (5/4/1) 催化剂前体中的  $Cu^{2+}$  (CuO) 大部分还原为  $Cu^0$ ; 而其中的 ZnO 则非常稳定, 都不能被  $H_2$  还原.

图4示出了在  $250^\circ C$  条件下用于甲醇直接裂解反应 20 h 后的 Cu/ Zn (5/5) 和 Cu/ Zn/ Ni (5/4/1) 催化剂的 XRD 谱图. 在反应后的 Cu/ Zn (5/5) 催化剂中除了 ZnO 晶相和  $Cu^0$  晶相外, 还在  $2\theta$  为  $42.3^\circ$  和  $49.3^\circ$  处出现了非常强的 Cu-Zn 合金相的衍射峰, 说明 Cu/ Zn (5/5) 催化剂在甲醇裂解反应过程中极易形成 Cu-Zn 合金, 这与 Cheng 等<sup>[3]</sup>得到的结果相似. 而用于甲醇裂解反应后的 Cu/ Zn/ Ni (5/4/1) 催化剂的 XRD 谱图与经过预还原的新鲜催化剂的 XRD 谱

图(图3)中的峰形一致,没有观察到 Cu-Zn 合金相生成,证明 Cu/ Zn/ Ni (5/ 4/ 1) 催化剂在反应过程中非常稳定,催化剂结构基本没有发生变化。

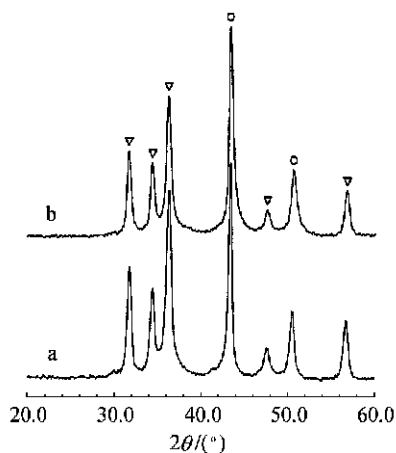


图3 经过预还原的催化剂的 XRD 谱图

**Figure 3** XRD patterns of reduced Cu/ Zn (5/ 5) (a) and Cu/ Zn/ Ni (5/ 4/ 1) (b) catalysts

( $\nabla$ ) ZnO; ( $\circ$ ) Cu $^0$

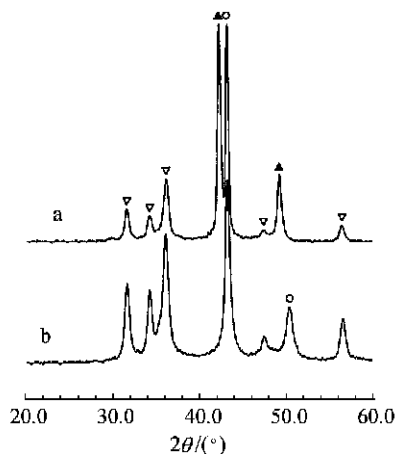


图4 250 °C 反应 20 h 后催化剂的 XRD 谱图

**Figure 4** XRD patterns of Cu/ Zn (5/ 5) (a) and Cu/ Zn/ Ni (5/ 4/ 1) (b) catalysts used for 20 h at 250 °C

( $\nabla$ ) ZnO; ( $\circ$ ) Cu; ( $\triangle$ ) Cu-Zn Alloy

上述实验结果说明Ni的加入可以非常有效地

抑制催化反应过程中催化剂体相中的 ZnO 被甲醇裂解反应过程生成的 CO 所还原,从而阻止 Cu-Zn 合金的生成,维持 Cu $^0$  活性物种的稳定.使 Cu/ Zn/ Ni (5/ 4/ 1) 催化剂在甲醇裂解反应中表现出良好的稳定性。

在所有 Cu/ Zn/ Ni (5/ 4/ 1) 催化剂(无论是催化剂前体、经过预还原的新鲜催化剂,还是反应后的催化剂)的 XRD 谱图中都没有观察到 Ni 单质或其氧化物所对应的衍射峰,说明 Ni 或 NiO $_x$  物种在催化剂中都是以非晶相或高分散的形式存在的。

应该说明的是,XRD 衍射方法对于确定催化剂中的晶相成分比较适合,而无法确定催化剂中非晶相或者无定型的物相,因此对于催化剂中的 Cu 物种,我们进行了比较详细的 XPS 研究(见下文)。

## 2.2 催化剂的 BET 比表面积和 Cu $^0$ 比表面积的研究

为了研究 Ni 助剂对活性 Cu 组分在催化剂表面分散性的影响,我们分别采用 BET 法和 N $_2$ O 滴定法测定了催化剂的比表面积和 Cu $^0$  比表面积,结果列于表 1.可以看出,尽管 Cu/ Zn/ Ni (5/ 4/ 1) 催化剂的 BET 比表面积略低于 Cu/ Zn (5/ 5) 催化剂,但 Cu/ Zn/ Ni (5/ 4/ 1) 催化剂表面上的 Cu $^0$  比表面积却比 Cu/ Zn (5/ 5) 催化剂高出近 20 %。Cu $^0$  在 Cu/ Zn/ Ni (5/ 4/ 1) 催化剂表面的分散度(本文中 Cu $^0$  的分散度定义为催化剂表面的 Cu $^0$  比表面积与催化剂的 BET 比表面积之比)达到 46.4 %,远远高于 Cu/ Zn (5/ 5) 催化剂上的 32.5 %。

上述实验结果证明了 Ni 助剂能非常有效地促进 Cu $^0$  活性物种在催化剂表面的分散,这与 XRD 表征结果非常吻合。

## 2.3 催化剂的 In-situ XPS 表征

图 5 列出了 Cu/ Zn (5/ 5) 催化剂的 Cu 2p XPS, Cu L $\nu$ 1 XPS, Zn 2p XPS 谱图,表 2 为不同温度下 Cu/ Zn (5/ 5) 催化剂的 XPS 分析数据.图 6 列出了 Cu/ Zn/ Ni (5/ 4/ 1) 催化剂的 Cu 2p XPS, Cu L $\nu$ 1 XPS, Zn 2p XPS, Ni 2p XPS 谱图,表 3 为不同温度下 Cu/ Zn/ Ni (5/ 4/ 1) 催化剂的 XPS 分析数据.在本文的 XPS

表 1 催化剂的 BET 比表面积和 Cu $^0$  比表面积

**Table 1** The composition, BET surface area and copper surface area of the catalysts

Catalyst	Weight ratio of the metal	BET surface area (m $^2$ /g Cat.)	Copper surface area (m $^2$ /g Cat.)	Copper dispersity in surface (%)	D $_{Cu}$ (nm)
Cu/ Zn (5/ 5)	5 5	31.7	10.3	32.5	25.97
Cu/ Zn/ Ni (5/ 4/ 1)	5 4 1	26.7	12.4	46.4	21.61

研究中,为了更准确地确定 Cu 元素的价态和化学环境,我们通过计算它的俄歇参数<sup>[14]</sup>作为参考.

从表 2 和图 5 可以看出:经过预还原的新鲜 Cu/ Zn (5/ 5) 催化剂在室温时 Cu 2p<sub>3/2</sub> 的结合能为 932. 81 eV, Cu 的俄歇参数 为 1850. 48 eV, 可以确定 Cu 在催化剂表面主要以 Cu<sup>0</sup> 存在, 而 Cu 2p 的 XPS 谱图中的卫星峰也比较明显, 其形状与 CuO 中 Cu 2p 的 XPS 谱图近似, 说明催化剂表面还有少部分 CuO. 高价态 Cu 的存在可能是由于经过预还原的催化剂在研细、压片等暴露于空气的操作过程中, 其表面的 Cu<sup>0</sup> 被部分再氧化所引起的. 随着反应测试温度的升高, Cu 2p<sub>3/2</sub> 的结合能逐渐向低能方向移动, Cu 的俄

歇参数 也逐渐减小, Cu 2p 的 XPS 谱图中的卫星峰也越来越小, 温度升高到 250 以后, 卫星峰基本消失, 这都充分说明随着反应温度升高, 催化剂表面的高价态 Cu 经过了 Cu<sup>2+</sup> Cu<sup>+</sup> Cu<sup>0</sup> 的过程, CuO 已逐渐被还原为 Cu<sup>0</sup>. 另外, 随着温度的升高, 经过预还原的新鲜 Cu/ Zn (5/ 5) 催化剂中 Cu L<sub>2</sub> 3<sub>2</sub> 的俄歇谱图仅仅是向高结合能方向略微移动, 谱图的形状基本上没有变化, 也充分说明催化剂表面的少量高价态 Cu 逐渐被还原为低价态的 Cu. 由于此时催化剂表面存在吸附态的甲醇, 在加热的过程中甲醇在催化剂的作用下发生分解反应, 所以可以认为在测定 XPS 时催化剂处于反应的工作状态.

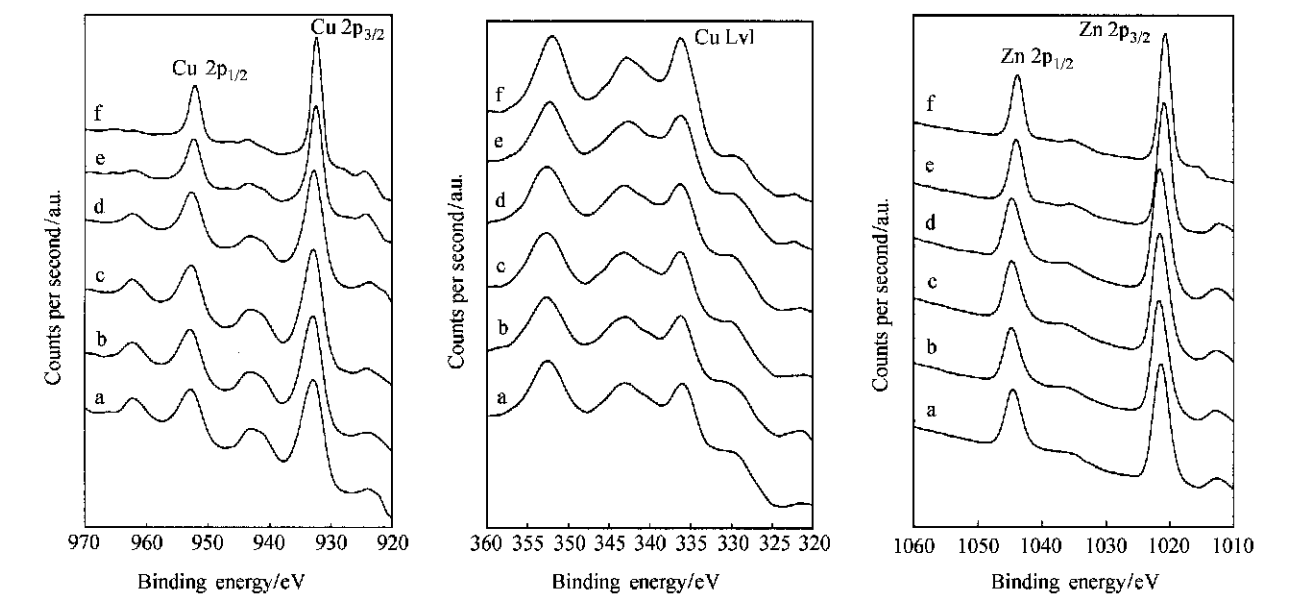


图 5 Cu/ Zn (5/ 5) 催化剂的 XPS 谱图

Figure 5 XPS spectra for Cu/ Zn (5/ 5) catalyst at room temperature (a) , 50 (b) , 100 (c) , 150 (d) , 200 (e) and 250 (f)

表 2 Cu/ Zn (5/ 5) 催化剂的 XPS 分析结果 (eV)							
Table 2 XPS analyses of Cu/ Zn (5/ 5) catalyst (eV)							
	r. t.	50	100	150	200	250	
Cu 2p <sub>3/2</sub>	932. 81	932. 77	932. 75	932. 65	932. 33	932. 36	
Cu 2p <sub>1/2</sub>	952. 73	952. 69	952. 51	952. 49	952. 17	952. 12	
Cu L <sub>23</sub>	335. 93	336. 13	336. 19	336. 25	336. 17	336. 20	
Zn 2p <sub>3/2</sub>	1021. 33	1021. 53	1021. 51	1021. 49	1020. 93	1020. 64	
Zn 2p <sub>1/2</sub>	1044. 45	1044. 65	1044. 63	1044. 61	1043. 97	1043. 76	
Zn L <sub>23</sub>	264. 28	264. 34	264. 28	264. 46	263. 86	263. 43	
O 1s	530. 52	530. 76	530. 64	530. 58	529. 92	529. 39	

从表 2 和图 5 可以看出:经过预还原的 Cu/ Zn (5/ 5)新鲜催化剂的 Zn 2p<sub>3/2</sub>的结合能在室温时为 1021.33 eV,说明此时 Zn 的价态为 +2 价,其在新鲜的催化剂表面是以 ZnO 形式存在的;随着反应温度的升高,Zn 2p<sub>3/2</sub>的结合能逐渐降低,特别是当温度超过 150 后,下降尤其明显,从 150 时的 1021.49 eV 降低到 250 时的 1020.64 eV,说明催化剂表面 Zn<sup>2+</sup>已开始有部分被还原,逐渐向 Zn<sup>0</sup> 转变.这可能是因为随着温度升高,CH<sub>3</sub>OH 开始在催化剂表面发生裂解反应并生成 H<sub>2</sub> 和 CO,而根据 XRD 表征结果,H<sub>2</sub> 和 CH<sub>3</sub>OH 均不能还原 ZnO,这充分说明催化剂表面 ZnO 物种的还原是由 CO 引起的,同时生成 CO<sub>2</sub>,这与我们通过四极杆质谱所检测到的随着温度的升高,CO<sub>2</sub> 的脱附信号逐渐增强是非常吻

合的. Jung 等<sup>[15]</sup>发现当 Zn<sup>0</sup> 周围有 Cu<sup>0</sup> 存在时,非常容易形成 Cu-Zn 合金,因此在我们的实验条件下,金属 Zn 可能进一步与催化剂表面的金属 Cu 物种反应生成 Cu-Zn 合金. XRD 表征中发现的用于甲醇裂解反应之后的 Cu/ Zn (5/ 5) 催化剂中有新的 Cu-Zn 合金相生成,充分地证明了这一点.

综合前面的实验结果,我们认为在甲醇裂解反应中,Cu/ Zn 催化剂中 Cu-Zn 合金的形成过程可能如下:

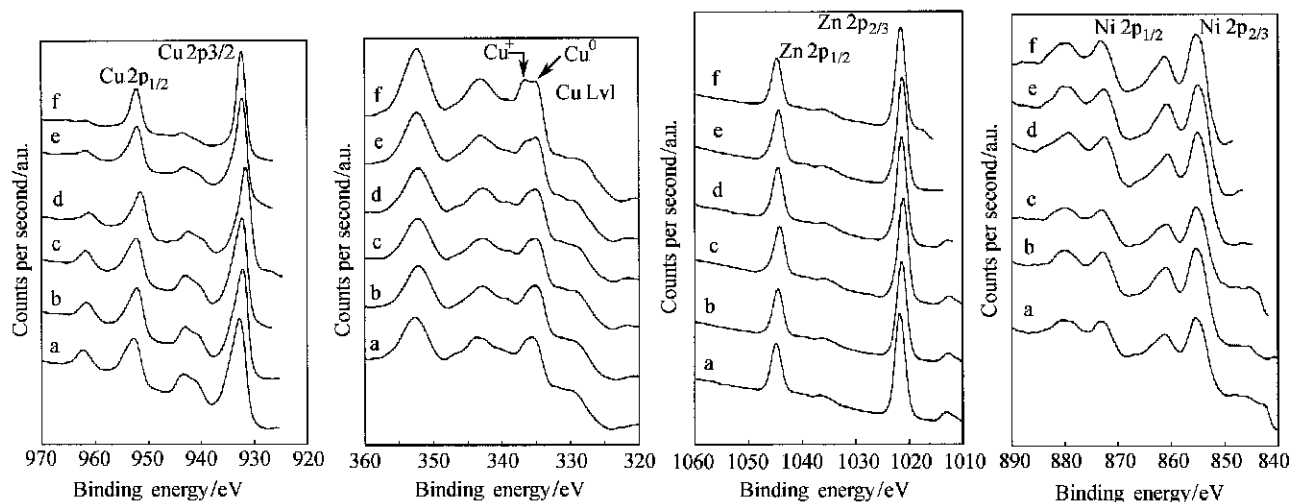
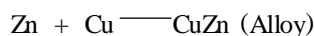
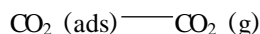
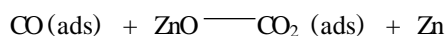


图 6 Cu/ Zn (5/ 4/ 1) 催化剂的 XPS 谱图

Figure 6 XPS spectra for Cu/ Zn (5/ 4/ 1) catalyst at room temperature (a), 50 (b), 100 (c), 150 (d), 200 (e) and 250 (f)

表 3 Cu/ Zn/ Ni (5/ 4/ 1) 催化剂的 XPS 分析结果 (eV)

Table 3 XPS analyses of Cu/ Zn/ Ni (5/ 4/ 1) catalyst (eV)

	r. t.	50	100	150	200	250
Cu 2p <sub>3/2</sub>	932.65	932.41	932.27	931.47	932.29	932.39
Cu 2p <sub>1/2</sub>	952.57	952.33	952.19	951.39	952.13	952.23
Cu L <sub>1</sub>	335.41	335.25	334.95	334.91	334.93	335.03
Zn 2p <sub>3/2</sub>	1021.61	1021.37	1021.07	1021.27	1021.37	1021.63
Zn 2p <sub>1/2</sub>	1044.65	1044.41	1044.19	1044.31	1044.41	1044.75
Zn L <sub>1</sub>	264.66	264.36	264.06	263.54	264.28	264.58
Ni 2p <sub>3/2</sub>	855.25	855.09	855.19	855.07	854.93	855.27
Ni 2p <sub>1/2</sub>	872.77	872.69	872.95	872.51	872.53	873.19
O 1s	530.78	530.66	530.72	530.72	530.36	530.36

从表 3 和图 6 可以看出:经过预还原的 Cu/ Zn/ Ni (5/ 4/ 1) 新鲜催化剂在室温时 Cu  $2p_{3/2}$  的结合能为 932.65 eV, Cu 的俄歇参数为 1850.84 eV, 催化剂表面 Cu 元素的存在形式更接近  $Cu^0$ , 而 Cu 2p 的 XPS 谱图中的卫星峰同样比较明显, 其形状与 CuO 中 Cu 2p 的 XPS 谱图近似, 说明催化剂表面仍然还有部分 CuO. 随着温度的升高, Cu  $2p_{3/2}$  的结合能、Cu 2p 的 XPS 谱图中的卫星峰的变化趋势都与 Cu/ Zn (5/ 5) 催化剂相似, 说明随着温度的升高, 催化剂表面的高价态 Cu 逐渐被还原为零价的 Cu. 与 Cu/ Zn (5/ 5) 催化剂不同的是, 随着温度的升高, 经过预还原的 Cu/ Zn/ Ni (5/ 4/ 1) 催化剂表面 Cu L<sub>1</sub> 的俄歇谱图不仅是向高能方向略微移动, 当温度高于 150 °C 以后 Cu L<sub>1</sub> 峰开始分裂, 高能(俄歇参数小)的谱峰对应于  $Cu^+$ , 低能(俄歇参数大)的谱峰对应于  $Cu^0$ , 而且  $I_{Cu^+}/I_{Cu^0}$  逐渐增大. 250 °C 时,  $Cu^+$  峰已经高于  $Cu^0$  峰.

由于在经过预还原的新鲜和反应后的 Cu/ Zn/ Ni (5/ 4/ 1) 催化剂中都没有观察到  $Cu^+$  的衍射峰, 所以 XPS 所检测到的  $Cu^+$  可能是在甲醇裂解反应过程中形成的中间态. 温度升高时, Cu/ Zn/ Ni (5/ 4/ 1) 催化剂表面形成  $Cu^0$  和  $Cu^+$  共存的现象有可能是 Cu/ Zn/ Ni (5/ 4/ 1) 催化剂具有较高活性的重要原因,  $Cu^0/Cu^+$  可能共同构成催化剂的活性中心.

从表 3 和图 6 可以看出:经过预还原的 Cu/ Zn/ Ni (5/ 4/ 1) 新鲜催化剂的 Zn  $2p_{3/2}$  的结合能在室温时为 1021.61 eV, 说明此时 Zn 的价态为 +2 价, Zn 在预还原的新鲜 Cu/ Zn/ Ni (5/ 4/ 1) 催化剂表面同样是以 ZnO 形式存在的;而当温度逐渐升高时, Zn  $2p_{3/2}$  的结合能基本上没有变化, 说明 Cu/ Zn/ Ni (5/ 4/ 1) 催化剂表面的 ZnO 物种非常稳定, 并没有被还原, 而是保持了其初始状态, 这与反应后 Cu/ Zn/ Ni (5/ 4/ 1) 催化剂的 XRD 的研究结果是一致的.

从表 3 和图 6 可以看出:经过预还原的新鲜 Cu/ Zn/ Ni (5/ 4/ 1) 催化剂在室温时 Ni  $2p_{3/2}$  的结合能为 855.25 eV, Ni  $2p_{1/2}$  的结合能为 872.77 eV, 其差值为 17.52 eV, 与  $Ni^0$  符合, 而室温时 Ni 2p 的 XPS 谱图中的卫星峰非常明显, 其形状与 NiO 中 Ni 2p 的 XPS 谱图近似, 说明 Ni 元素在经过预还原的 Cu/ Zn/ Ni (5/ 4/ 1) 催化剂表面的存在形式较为复杂, 可能既有  $Ni^0$ , 同时又有部分 NiO 存在, 它们共同促进催化剂的性能, 这与我们早期的研究结果一致<sup>[12]</sup>. 当温度升高时, 无论是 Ni  $2p_{3/2}$  的结合能、Ni  $2p_{1/2}$  的结合能, 还是它们的差值均变化不大, 而且 Ni 2p 的 XPS 谱图也基本相似, 说明催化剂表面的 Ni 元素相对比

较稳定.

正如在本文前面部分所叙述的,  $Cu^0$  可以由氢气和甲醇在适当温度还原得到, 用一氧化碳还原时, Cu/ Zn 催化剂则生成 Cu-Zn 合金;相反, 对于 Cu/ Zn/ Ni 催化剂, 用一氧化碳还原则未导致生成 Cu-Zn 合金, 说明 Ni 的添加对于稳定 Zn 有一定的作用. 我们推测, 由于在反应过程中 ZnO 的作用, 会导致生成部分  $Cu^+$ .

XPS 定量分析发现, Cu/ Zn (5/ 5) 催化剂表面 O 原子的摩尔分数在室温时为 50.3%, 250 °C 时为 36.7%; Cu/ Zn/ Ni (5/ 4/ 1) 催化剂表面 O 原子的摩尔分数在室温时为 44.5%, 250 °C 时为 35.7%. Cu/ Zn (5/ 5) 催化剂表面 O 原子的摩尔分数下降幅度大大高于 Cu/ Zn/ Ni (5/ 4/ 1) 催化剂, 进一步说明 Cu/ Zn (5/ 5) 催化剂表面部分 O 的损失是由于其表面的 ZnO 被还原所引起的.

## 2.4 催化剂的活性评价

在我们早期的研究中曾发现一定量的 Ni 助剂能非常有效地改善 Cu/ ZnO 基催化剂的性能<sup>[12]</sup>. 本文中我们将 XRD 表征结果与催化剂的活性联系起来进行研究, 表 4 列出了不同催化剂在不同状态下对甲醇的转化率及其中所包含的晶相. 在用 CO 进行预还原后所得的新鲜 Cu/ Zn (5/ 5) 催化剂中除了 ZnO 晶相就是 Cu-Zn 合金相, 而没有一般所认为的甲醇裂解反应所需的活性物种  $Cu^0$  的晶相, 所以该催化剂的活性很差, 250 °C 时甲醇在其上的转化率仅有 3.5%;对于用  $H_2$  进行预还原的新鲜的 Cu/ Zn (5/ 5) 催化剂, 催化剂中不含 Cu-Zn 合金相, 其中的 Cu 均以  $Cu^0$  的形式存在, 甲醇在其上的转化率为 33.1%;在反应 20 h 后的 Cu/ Zn (5/ 5) 催化剂中观察到新的 Cu-Zn 合金相的生成, 这必然会导致催化剂表面  $Cu^0$  活性物种的减少, 相应的催化剂的活性有所下降, 甲醇的转化率降低到 19.2%;对于  $H_2$  进行预还原的新鲜的 Cu/ Zn/ Ni (5/ 4/ 1) 催化剂, 根据前面的讨论, Ni 助剂可以促进催化剂制备过程中 CuO 的高度分散, 并在随后的预还原过程中得到更分散的  $Cu^0$  活性物种, 所以新鲜的 Cu/ Zn/ Ni (5/ 4/ 1) 催化剂的活性较高, 甲醇的转化率达到 77.3%;在反应 20 h 后的 Cu/ Zn/ Ni 催化剂中我们没有观察到新的 Cu-Zn 合金相的生成, 催化剂的活性仅有较小的损失, 甲醇在其上的转化率仍然高达 67.3%.

上面的讨论进一步证明了 Cu-Zn 合金的生成是 Cu/ Zn 系催化剂在甲醇裂解反应初期快速失活的最主要原因, 而 Ni 助剂的作用则可能是通过提高  $Cu^0$  活性物种的分散度并维持  $Cu^0$  活性物种在催化反应

过程中的稳定性而使 Cu/ Zn/ Ni 催化剂的活性及稳定性大大提高;另外, Ni 助剂的加入还可以诱导 Cu/ Zn/ Ni 催化剂表面在甲醇裂解反应过程中出现  $\text{Cu}^+$ , 从而由  $\text{Cu}^0/\text{Cu}^+$  共同构成催化剂的活性中心, 并最终导致 Cu/ Zn/ Ni 催化剂的高活性.

表 4 不同催化剂上甲醇的转化率

Table 4 Methanol conversions over different catalysts

Catalyst	Diffraction peak <sup>a</sup>				Conversion (%) <sup>b</sup>
	CuO	ZnO	Cu	Cu-Zn	
Cu/ Zn (CO reduced, fresh)	-	+	-	+	3.5
Cu/ Zn (H <sub>2</sub> reduced, fresh)	-	+	+	-	33.1
Cu/ Zn (H <sub>2</sub> reduced, used)	-	+	+	+	19.2
Cu/ Zn/ Ni (H <sub>2</sub> reduced, fresh)	-	+	+	-	77.3
Cu/ Zn/ Ni (H <sub>2</sub> reduced, used)	-	+	+	-	67.3

<sup>a</sup> - "No peak; + "Strong peak. <sup>b</sup> T=250, LHSV=2.0 h<sup>-1</sup>.

## References

- 1 Cheng, W. H. *Acc. Chem. Res.* **1999**, 32, 685.
- 2 Pena, M. A.; Gómez, J. P.; Fierro, J. L. G. *Appl. Catal. A* **1996**, 144, 7.
- 3 Cheng, W. H. *Appl. Catal. A* **1995**, 130, 13.
- 4 Cheng, W. H. *Mater. Chem. Phys.* **1995**, 41, 36.
- 5 Cheng, W. H. *Appl. Catal. B* **1995**, 7, 127.
- 6 Cheng, W. H.; Shiau, C. Y.; Liu, T. H.; Tung, H. L.; Lu, J. F.; Hsu, C. C. *Appl. Catal. A* **1998**, 170, 215.
- 7 Yoshikazu, U.; Kenkichi, K.; Masanobu, K.; Sakurai, Y.; Haruta, H. *Appl. Catal. A* **1998**, 171, 123.
- 8 Matsumura, Y.; Okumura, M.; Usami, Y.; Kagawa, K.; Yamashita, H.; Anpo, M.; Havata, M. *Catal. Lett.* **1997**, 44, 189.
- 9 Matsumura, Y.; Tanaka, K.; Tode, N.; Yaxawa, T.; Haruta, M. *J. Mol. Catal. A* **2000**, 152, 157.
- 10 Liu, Y. Y.; Suzuki, K.; Hamakawa, S.; Hayakawa, T.; Murata, K.; Ishii, T.; Kumagai, M. *Catal. Lett.* **2000**, 66, 205.
- 11 Shen, W. J.; Matsumura, Y. *J. Mol. Catal. A* **2000**, 153, 165.
- 12 Xi, J.-Y.; Lu, G.-X. *Chin. J. Mol. Catal.* **2001**, 15 (3), 191 (in Chinese).  
(席靖宇, 吕功煊, 分子催化, **2001**, 15 (3), 191.)
- 13 Marino, F. J.; Cerrella, E. G.; Duhalde, S.; Jobbagy, M.; Laborde, M. A. *Int. J. Hydrogen Energy* **1998**, 23, 1095.
- 14 WU, N.-Z. *Petrochem. Tech.* **1990**, 23, 1095 (in Chinese).  
(吴念祖, 石油化工, **1990**, 23, 1095.)
- 15 Jung, K. D.; Joo, O. S.; Han, S. H. *Catal. Lett.* **2000**, 68, 49.

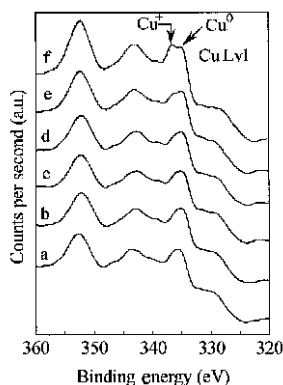
(A0106299 PAN, B. F.; HUANG, W. Q.)



### Mechanism of Cu/ZnO Based Catalysis for Methanol Decomposition Promoted by Nickel

XI, Jing-Yu; WANG, Wei-Ping; LÜ, Gong-Xuan

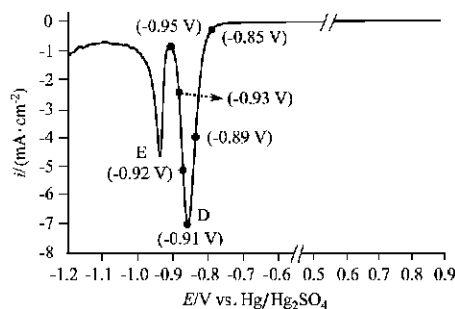
*Acta Chimica Sinica* **2002**, 60(3), 419



*In situ* XPS studies confirmed that the active center in Cu/Zn/Ni catalyst was  $\text{Cu}^0$  and/or  $\text{Cu}^+$  species, in which  $\text{Cu}^+$  was formed during the reaction, and led to the high activity of Cu/Zn/Ni catalyst.

### The Cathodic Reduction Process of the Anodic $\text{Pb}(\text{OH})_2$ Oxides Film Formed on Lead

LIU, Hou-Tian; LIANG, Hai-He; YANG, Jiong; YANG, Chun-Xiao; ZHOU, Wei-Fang  
*Acta Chimica Sinica* **2002**, 60(3), 427

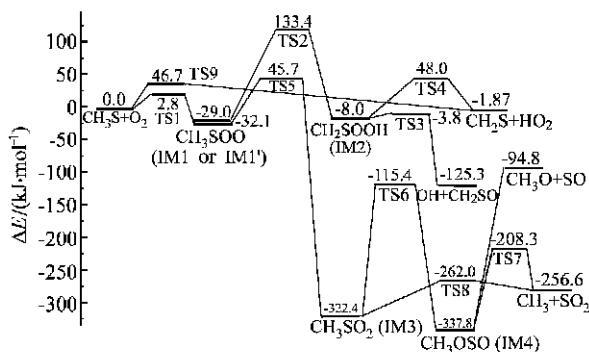


The fractions of the  $\text{Pb}(\text{OH})_2$  oxides,  $\text{PbO}$  and  $\text{PbO} \cdot \text{PbSO}_4$  in the anodic films formed on Pb unreduced at the potentials marked by black dots were measured using linear sweep voltammogram. The results show that the surface layer of

the  $\text{PbO}$  particles is reduced to the metal Pb, at first, and then the  $\text{PbO}$  and  $\text{PbO} \cdot \text{PbSO}_4$  particles are reduced together, when the metal Pb in the surface layer of the  $\text{PbO}$  particles meets the  $\text{PbO} \cdot \text{PbSO}_4$  particles, and the reduction of  $\text{PbO} \cdot \text{PbSO}_4$  particles is slightly faster than that of the  $\text{PbO}$  particles.

### Theoretical Study of the Gas Phase Reaction of $\text{CH}_3\text{S}$ with $\text{O}_2$

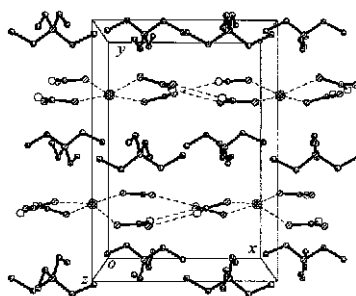
WANG, Shao-Kun; ZHANG, Qing-Zhu; CAO, Cheng-Bo; GU, Yue-Shu  
*Acta Chimica Sinica* **2002**, 60(3), 432



### Theoretical Studies on the Structure of Hydrogen-Bonding Clathrate of $[(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{N}^+ \cdot \text{Cl}^- \cdot 2(\text{NH}_2)_2\text{CO}]$

LI, Qi; HU, Xiang-Li; MA, Si-Yu; LIU, Ruo-Zhuang

*Acta Chimica Sinica* **2002**, 60(3), 438



The semi-empirical AM1 MO method is used to calculate the structure of a typical hydrogen-bonding clathrate—urea tetraethylammonium chloride complexes  $[(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{N}^+ \cdot \text{Cl}^- \cdot 2(\text{NH}_2)_2\text{CO}]$ , and the weak intermolecular interaction in the self-assembled process is analyzed.