



CuO / ZnO 甲醇合成催化剂的正电子湮没谱学研究

丁莹如 姚建华

(南京大学化学系)

刘其盛 戴国欢 孙继英

(南京大学物理系)

本文藉助正电子湮没谱学技术,对 CuO / ZnO 甲醇合成催化剂中 Cu_2O 与 ZnO 形成固溶体的可能性及固溶度的大小进行了研究。结果表明,还原后的催化剂中一部分 Cu^{I} 进入 ZnO 晶格形成了固溶体,其固溶度为 $\sim 12\%$ 。

关键词: 甲醇合成催化剂 正电子湮没谱 快原子轰击质谱 固溶体

铜锌甲醇合成催化剂在工业生产中已经得到广泛的应用。但迄今为止,对该催化剂的基础理论研究仍在进行之中。Klier^[1]等发现在标准甲醇合成条件下, CuO / ZnO 双组份催化剂的催化活性远远大于纯铜催化剂或纯氧化锌催化剂,而且在室温下 CO 在 CuO / ZnO 催化剂上产生不可逆化学吸附,在纯铜上的吸附是可逆的,在 ZnO 上不吸附。这些都表明 CuO / ZnO 双组份催化剂组份间存在着某种相互作用。对此人们进行了大量的研究工作。Herman^[2,3]等采用可见近红外吸收谱及 X 射线微区分析等方法研究了该催化剂,结果表明其活性中心是存在于 ZnO 中的 Cu^{I} ,活化的催化剂中 Cu^{I} 与 ZnO 形成了固溶体,其固溶度为 12% ; 陈鸿博等^[4]认为由于 Cu^{I} 离子半径 ($0.96\text{\AA}$) 比 Zn^{II} (0.74) 大得多, Cu^{I} 只能存在于 Cu—ZnO 界面上; Vlaic 等^[5]用 EXAFS 研究了该催化剂,认为还原的催化剂中含有一种与 ZnO 接触的细铜分散相,在这种方法检测限度内,没有观察到尖晶石和 $\text{Cu}^{\text{I}} - \text{ZnO}$ 溶液,等等。我们用快原子轰击质谱技术 (FABMS) 证实 CuO / ZnO 催化剂中 CuO 与 ZnO 相互邻近, Cu^{I} 与 Zn^{II} 有相同的电子结构,电子组态均为 $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10}$ 。因此,催化剂还原后, Cu^{I} 有极大的可能性与 ZnO 形成了固溶体。为了验证这一结论,并试图测定其固溶度的大小。特采用正电子湮没技术,着重对还原后的催化剂做进一步的探讨。

实 验 方 法

1. 样品制备: 将 $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ 与 $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ 按硝酸铜的摩尔百分含量为 2% 、 5% 、

6%、10%、12%、14%、16%、18%、20%、25% 的比例配制成混合溶液, 用 Na_2CO_3 调节 $\text{pH}=7$, 使铜、锌共沉淀, 然后抽滤、洗涤、烘干, 360°C 焙烧 4 小时。用 $3\text{吨}/\text{cm}^2$ 的压力将其压制成 $\Phi 20\times 1$ 的圆片, 得还原前样品。将该样品在 230°C 常压下通合成气还原约 10h 后, 作为还原后样品待测。

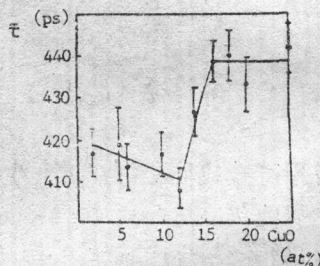
2. 正电子寿命谱的测定: 采用时间分辨率 (FWHM) 为 270PS 的快-快符合系统 (ORTEC 583) 按常规条件对样品进行正电子寿命谱的测定, 所得寿命谱用 POSITRON-FIT 程序, 用在线 IBM PC/AT 计算机 (带 80287 数学协处理器) 进行拟合计算。

结 果 与 讨 论

正电子湮没技术是采用 ^{22}Na 作为正电子源进行 β 衰变, 放出 e^+ 。由于 e^+ 的寿命与介质的电子密度有密切的关系, 因此测量正电子在各种物质中的寿命就成为了解物质的密度和结构变化的一种手段, 可用以研究物质的相变, 跟踪新相的形成及准确测定固溶度^[6,7]。我们测定了一系列不同铜锌比例的 CuO/ZnO 催化剂还原后的正电子寿命谱。图 1 是还原后 CuO/ZnO 催化剂的正电子湮没平均寿命 $\bar{\tau}$ 与 CuO 含量的关系图。由图可见

图 1 还原后的 CuO/ZnO 催化剂的正电子平均寿命 $\bar{\tau}$ 与 CuO 含量的关系

Fig.1 Relationship between positron average lifetime reduced CuO/ZnO catalyst and CuO content



CuO 含量在 2~12% 范围内, 随着 CuO 含量的增加, 正电子湮没平均寿命 $\bar{\tau}$ 减小。这是由于 Cu^{II} 还原为 Cu^I 后, 置换了与 Cu^I 相同电子组态的 Zn^{II} 而溶于 ZnO 晶格之中, 而 Cu^I 比 Zn^{II} 离子价小, 相对于 Zn^{II} 来说, Cu^I 的溶入相当于在晶格中引入了一个负电荷, 使该处电子密度相对增大, 对正电子有吸引力, 故使 $\bar{\tau}$ 减小。随着 CuO 含量的增加, 溶于 ZnO 晶格中的 Cu^I 增多, 负电中心数增加, 因之正电子湮没平均寿命也随之进一步减小。但当 CuO 含量达到 12% 时 $\bar{\tau}$ 出现最小值, 随 CuO 含量的继续增加, $\bar{\tau}$ 迅速增大, 而后趋于稳定。这一结果表明 12% Cu 含量是 Cu^I 溶入 ZnO 晶格中的固溶极限。因为当 Cu^I 超过此量时, 析出了 Cu_2O 新相。新相形成时, Cu^I 在基体中丛聚, 形成 Cu_2O 丛聚区。由于 Cu_2O 与 ZnO 基体的晶格类型、点阵参数不同, 易诱发点阵缺陷和产生新相晶粒边界。点阵缺陷会捕获正电子使 $\bar{\tau}$ 增大; 晶界和晶粒表面可能形成正电子素 (Ps), o-Ps 的拾取湮没使长寿命成分的强度增加, 也使 $\bar{\tau}$ 增大, 故新相形成时 $\bar{\tau}$ 急剧变化。综上所述, 清楚地表明已还原的 CuO/ZnO 样品中, Cu^I 进入了 ZnO 晶格, 与 ZnO 形成了固溶体, 其固溶度约为 12%。这与前面提到的 Herman 的结果一致。

结 论

1、在已还原的 CuO/ZnO 催化剂中, Cu^I 和 ZnO 形成了固溶体, Cu^I 在 ZnO 中的固溶度约为 12%。

2、对局部电子态有明显变化的共沉淀所形成的金属氧化物系,正电子湮没技术可以准确测定其固溶度。由于正电子湮没技术对丛聚区的形成敏感,原则上是跟踪新相形成阶段的最灵敏的工具之一。

参 考 文 献

- [1] Klier, K., *Advance in Catalysis*, V. 31, Ed. Fley, D. D., Pines, H., Weisz, P. B., Academic Press, New York, P. 243 (1982).
- [2] Herman, R. G., Klier, K., Simmons, G. W., Finn, B. P., Bulko, J. B., *J. Catal.*, **56**, 407 (1979).
- [3] Mehta, S., Simmons, G. W., Klier, K., Herman, R. G., *J. Catal.*, **57**, 339 (1979).
- [4] 陈鸿博, 厦门大学理学博士论文, (1986).
- [5] Vlaic, G., Bart, J. C. J., Cavigiolo, W., Pianzola, B., Mobilio, S., *J. Catal.*, **96**, 314 (1985).
- [6] 王友桐, 核技术, **1**, 52 (1980).
- [7] 王蕴玉、刘年庆、田中卓、常香荣, 核技术, **7**, 9 (1985)

STUDY ON THE POSITRON ANNIHILATION SPECTROSCOPY OF CuO / ZnO METHANOL SYNTHETIC CATALYSIS

Ding Yingru Yao Jianhua

(Department of Chemistry, Nanjing University)

Liu Qisung Dai Guohuan Sun Jiying

(Department of Physics, Nanjing University)

The possibility of solid solution formed from Cu_2O and ZnO and solubility limit in CuO / ZnO methanol synthesis catalyst were studied by means of positron annihilation spectroscopy. The results showed that partial Cu^I penetrates into the lattice of ZnO and forms solid solution in reduced catalyst, the limit of Cu^I solubility in ZnO lattice is about 12% .

Keywords: methanol synthesis catalyst positron annihilation
 spectroscopy FABMS solid solution