

研究简报

微量吸附量热研究 $\text{CuO}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 催化剂的表面酸碱性质

葛 欣* 邹 琥 沈俭一

(南京大学化学化工学院, 南京 210093)

关键词: 表面酸碱性质 $\text{CuO}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 微量吸附量热
分类号: O643.32

在催化反应如氨催化氧化反应^[1]、异丙醇分解反应^[2]和汽车尾气处理^[3]中 $\text{CuO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 体系常可用作反应的催化剂, 研究表明反应活性与 CuO 在催化剂表面单层分散程度及酸碱强度有关。同时人们也对 $\text{CuO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 催化剂体系曾作过许多研究^[4-9], El-Nabarawy 等^[10] 通过 DTA 和 XRD 等方法在 500 ~ 1000℃ 范围考察了 $\text{CuO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 催化剂的相变过程, 发现 $\text{CuO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 催化剂表面物相在低温时以 CuO 为主, 高温时以 CuAl_2O_4 为主。但对该体系表面的酸碱性质如酸碱位数量及分布的定量研究尚未见有报导。本文采用吸附量热技术测定了 $\text{CuO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 催化剂表面酸碱位的强度和数量, 研究了不同担载量的 CuO 及焙烧温度对 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 表面酸碱特性的影响。

1 实验部分

1.1 样品制备

样品采用等量浸渍法制备, 用一定量的 $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 水溶液, 与 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ (南京烷基苯厂) 混合搅拌均匀, 样品于室温下干燥, 接着 120℃ 烘干 12h, 然后分别在 400℃、600℃ 和 800℃ 下焙烧 6h。CuO 的担载量分别为 7%、14% 和 28% (质量分数)。

1.2 样品的表征

比表面积的测定使用 Micromeritics ASAP-2000 型比表面测定仪, 样品经 300℃ 抽空处理, 液氮温度下测定 N_2 的吸附量, 由 BET 公式计算比表面积。XRD 在 Shimadzu XRD-3A 型衍射仪上进行, Cu 靶,

管流 50mA, 管压 30kV, Ni 滤光, $\text{Cu K}\alpha$, $\lambda = 0.15418$ nm。微量吸附量热在 Tian-Calvet 热流式微量量热仪上进行, 按以下的程序进行样品的预处理: 抽空下加热到 400℃, 保持 30min, 然后在压力为 6.65×10^4 Pa 的 O_2 中封闭处理 1h, 抽空 30min; 再次注入 6.65×10^4 Pa 的 O_2 封闭处理 1h, 最后抽空 2h, 真空度约 1.33×10^{-3} Pa。探针分子 NH_3 和 CO_2 用液氮通过冷冻-抽空-融化方法进行纯化, 吸附量热的测定于 150℃ 进行。

2 结果与讨论

2.1 XRD 测定

图 1 是不同担载量和不同焙烧温度的 $\text{CuO}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 催化剂的 XRD 图谱。在 CuO 担载量为 7% 时, XRD 图中显示有少量 CuO 晶相, 与 Park 等^[11] 的 XRD 和 XPS 检测结果相似。随着担载量的升高, CuO 的衍射峰强度增大。28% $\text{CuO}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 样品经过 800℃ 焙烧, 除 CuO 的衍射峰外, 在 31.0° 、 36.9° 和 60.0° 出现新的衍射峰, 归属于尖晶石 CuAl_2O_4 物相。El-Nabarawy^[10] 等在考察焙烧温度对 $\text{CuO}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 催化剂的影响时也发现, CuAl_2O_4 晶体的生成所需温度在 800℃, 与本文的结果一致。同时 800℃ 时, 28% $\text{CuO}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 样品中尚有 CuO 晶体存在。

2.2 微量吸附量热测定

从 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 和 $\text{CuO}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 样品的微分吸附热随 NH_3 覆盖度变化的曲线 (图 2) 可以看到, 在各个 CuO 担载量和焙烧温度下, 样品的起始吸附热都在

收稿日期: 2003-05-28。收修改稿日期: 2003-06-30。

国家科技部 973 项目 (No. G1999022408)、国家自然科学基金委重点项目 (No. 20233040) 和南京大学现代分析中心测试基金资助课题。

* 通讯联系人。E-mail: xinge@nju.edu.cn

第一作者: 葛 欣, 男, 41 岁, 博士, 副教授; 研究方向: 吸附与多相催化。

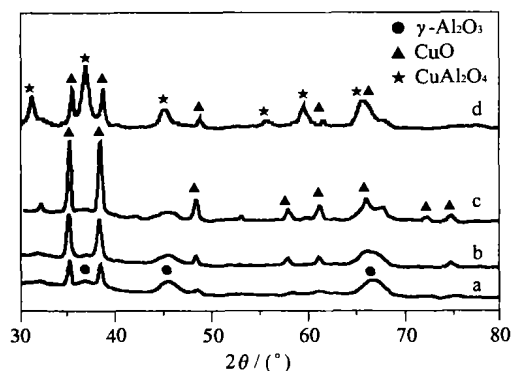
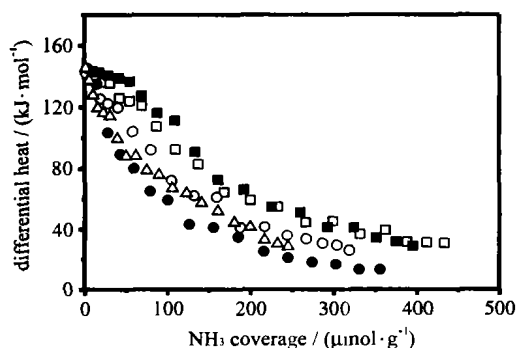


图 1 样品的 XRD 图谱

Fig. 1 X-ray diffraction patterns of the samples

- a: 7% CuO/ γ -Al₂O₃ calcined at 400°C
 b: 14% CuO/ γ -Al₂O₃ calcined at 400°C
 c: 28% CuO/ γ -Al₂O₃ calcined at 400°C
 d: 28% CuO/ γ -Al₂O₃ calcined at 800°C

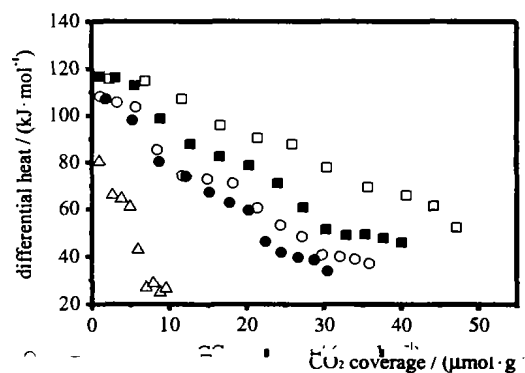
图 2 NH₃ 在 γ -Al₂O₃ 和 CuO/ γ -Al₂O₃ 样品上的吸附热与覆盖度Fig. 2 Differential heat versus adsorbate coverage for adsorption of NH₃ at 150°C on the samples

- : γ -Al₂O₃; ■: 7% CuO/ γ -Al₂O₃, 400°C; ○: 14% CuO/ γ -Al₂O₃, 400°C; ●: 28% CuO/ γ -Al₂O₃, 400°C; △: 28% CuO/ γ -Al₂O₃, 800°C.

140 kJ·mol⁻¹ 左右, 表明 γ -Al₂O₃ 表面的较强酸位不会因 CuO 的加入而降低。7% CuO/ γ -Al₂O₃ 样品的吸附热-覆盖度曲线与 γ -Al₂O₃ 样品的重合性较

好。随着 CuO 负载量的增大, 吸附饱和和覆盖度降低, 并且曲线下降的速度加快, 表明表面酸强度有所减弱。由于 γ -Al₂O₃ 载体的 Lewis 酸强度大于 Brönsted 酸的强度^[12], 故加入的 CuO 可能仅与 γ -Al₂O₃ 表面的 Brönsted 酸位相互作用, 而没有覆盖较强的 Lewis 酸位。800°C 焙烧的 28% CuO/ γ -Al₂O₃ 样品仍有较强的表面酸性。

由图 3 可见, CuO 的加入降低了 γ -Al₂O₃ 的 CO₂ 吸附热。7% CuO/ γ -Al₂O₃ 的样品的起始吸附热在 117 kJ·mol⁻¹ 左右, 与 γ -Al₂O₃ 样品的相当。较高负载量的两个样品的起始吸附热均为 108 kJ·mol⁻¹ 左右, 它们的饱和覆盖度随着负载量的增大而变小。28% CuO/ γ -Al₂O₃ 样品经 800°C 焙烧后, 起始吸附热和饱和覆盖度都急剧降低, 分别为 80 kJ·mol⁻¹ 和 10 μmol·g⁻¹。表明对于 CuO/ γ -Al₂O₃ 样品, 高温焙烧对于表面碱性的影响相对而言比对酸性的影响大, 例如对于 28% CuO/ γ -Al₂O₃ 样品, 经 800°C 焙烧, 仍有较强的表面酸性, 而表面碱性则已经很弱

图 3 CO₂ 在 γ -Al₂O₃ 和 CuO/ γ -Al₂O₃ 样品上的吸附热与覆盖度Fig. 3 Differential heat versus adsorbate coverage for adsorption of CO₂ at 150°C on the samples

- : γ -Al₂O₃; ■: 7% CuO/ γ -Al₂O₃, 400°C; ○: 14% CuO/ γ -Al₂O₃, 400°C; ●: 28% CuO/ γ -Al₂O₃, 400°C; △: 28% CuO/ γ -Al₂O₃, 800°C.

表 1 NH₃ 和 CO₂ 在 γ -Al₂O₃ 和 CuO/ γ -Al₂O₃ 样品上的吸附热与覆盖度Table 1 Adsorption Heat and Coverage of NH₃ and CO₂ on γ -Al₂O₃ and CuO/ γ -Al₂O₃ Samples

catalyst sample	calcination temperature/°C	specific surface area/(m ² ·g ⁻¹)	initial heat/(kJ·mol ⁻¹)		coverage/(μmol·g ⁻¹)	
			NH ₃	CO ₂	NH ₃	CO ₂
γ -Al ₂ O ₃	400	159	150	115	433	47
7% CuO/ γ -Al ₂ O ₃	400	139	144	117	395	40
14% CuO/ γ -Al ₂ O ₃	400	130	141	108	318	36
28% CuO/ γ -Al ₂ O ₃	400	113	145	107	355	30
28% CuO/ γ -Al ₂ O ₃	800	86	145	80	245	10

了。

由上述实验结果可知, γ - Al_2O_3 上 CuO 的加入使样品比表面积降低、酸碱性略有下降, 酸碱位数量减少, 800℃ 焙烧酸碱位数量减少, 酸强度变化不大, 而碱强度明显下降。陈懿等^[13, 14]认为 CuO 在 γ - Al_2O_3 上分散时, 在 750℃ 焙烧温度以下, Cu^{2+} 阳离子只进入 γ - Al_2O_3 缺陷尖晶石结构的八面体位而不进入四面体位, 其理论分散容量为 $4.5\text{Cu}^{2+}/\text{nm}^2$; 超过 750℃ 时, Cu^{2+} 阳离子既可进入八面体位又可进入四面体位。本课题组的研究曾表明^[12], ZnO 是一种酸碱两性氧化物, 同时也是一种典型的 n 型半导体, ZnO 与载体的相互作用使得 Zn^{2+} 的 Lewis 酸性增强, 而当阳离子占据载体缺陷位时, 能增大样品的电子性, 使 O^{2-} 的 Lewis 碱性增强, 800℃ 焙烧 Zn^{2+} 进入体相发生固相反应, 生成新的物相, 使酸性下降, 但 O^{2-} 的 Lewis 碱性并未受影响。本文中的 IB 族氧化物 CuO 的酸性则比 ZnO 的强, 它的加入覆盖了部分酸碱位, 在 800℃ 开始发生固相反应生成 CuAl_2O_4 尖晶石, Cu^{2+} 阳离子进入八面体位和四面体位, 减少了 O^{2-} 上的负电荷, 降低了它的碱性, 而表面仍存的 Al^{3+} 则保持了样品的酸性。

3 结 论

γ - Al_2O_3 上加入 CuO 在担载量为 7% 时就有 CuO 晶体出现。800℃ 焙烧后, 样品表面 CuO 和 CuAl_2O_4 尖晶石晶相同时存在, 样品正处于由 CuO 向 CuAl_2O_4 尖晶石的转变之中。吸附量热结果表明, 对于 400℃ 焙烧的样品, 表面酸碱性随着 CuO 担载

量的增加而略有下降, 800℃ 焙烧对样品酸性的影响也不大, 但明显降低了表面碱性。

参 考 文 献

- [1] Curtin T., Regan F. O., Deconinck C., Knutle N., Hodnett B. K. *Catal. Today*, **2000**, **55**, 189.
- [2] El-Hakam S. A. *Indian J. Chem.*, **1999**, **38**, 819.
- [3] Hu Y. H., Dong L., Wang J., Ding W. P., Chen Y. *J. Mol. Catal. (A): Chemical*, **2000**, **162**, 307.
- [4] LIN Pei-Yan (林培琰), CHEN Wei-Dong (陈卫东), YU Shou-Ming (俞寿明) *Fengzi Cuihua (Chin. J. Mol. Catal.)*, **1995**, **9**(3), 179.
- [5] ZHONG Yi-Jun (钟依均), CHEN Ping (陈平), ZHOU Bi (周碧), LUO Meng-Fei (罗孟飞) *Yingyong Huaxue (Chin. Appl. Chem.)*, **1997**, **14**(1), 49.
- [6] El-Shobaky G. A. *Appl. Catal. A*, **1997**, **155**(2), 167.
- [7] Laperdrix E., Costentin G., Saur O., Lavalley J. C., Nedeze C., Savin-Poncet S., Nougayrede J. *J. Catal.*, **2000**, **189**, 63.
- [8] Jiang X. *Appl. Catal. A*, **1997**, **150**(1), 131.
- [9] CHEN Dong-Liang (陈栋梁), HU Yu-Hai (胡玉海), CHEN Yi (陈懿), ZHANG Xin-Yi (张新夷), WEI Shi-Qiang (韦世强) *Wuli Huaxue Xuebao (Acta Physico-Chimica Sinica)*, **2003**, **19**(6), 519.
- [10] El-Nabarawy Th., Attia A. A., Hassan N. A. *Adsorpt. Sci. Technol.*, **1995**, **12**(2), 161.
- [11] Park P. W., Ledford J. S. *Appl. Catal. B*, **1998**, **15**, 221.
- [12] Zou Hu, Shen Jianyi *Acta Thermochim.*, **2003**, **397**, 81.
- [13] Chen Y., Zhang L. *Catal. Lett.*, **1992**, **12**, 51.
- [14] DONG Lin (董林), CHEN Yi (陈懿) *Wuli Huaxue Xuebao (Chin. J. Inorg. Chem.)*, **2000**, **16**(2), 250.

Study of Surface Acidity/Basicity of CuO/ γ - Al_2O_3 with Microcalorimetric Technique

GE Xin* ZOU Hu SHEN Jian-Yi

(School of Chemistry and Chemical Engineering, Nanjing University, Nanjing 210093)

The γ - Al_2O_3 supported CuO samples were studied. XRD results showed that the loading and calcination temperature affected the surface structure. For example, CuO crystallite appeared at the CuO loading of 7% (about $0.82\text{mmol}/100\text{m}^2$) on the support. Both CuO crystallite and CuAl_2O_4 spinel were present when the CuO/ γ - Al_2O_3 sample was calcined at the same temperature (400℃). Microcalorimetric adsorption of CO_2 and NH_3 revealed that the strength of both the acidity and basicity decreased with the increase of CuO loading for the CuO/ γ - Al_2O_3 sample. The increase of calcination temperature further decreased the basicity while the acidity was not affected.

Keywords: surface acidity/basicity CuO/ γ - Al_2O_3 microcalorimetric