

Cu-MCM-41 介孔分子筛中不同价态铜上的吸附性能研究

朱海燕 刘炳华 张惠良 沈俭一*

(南京大学化学系, 南京 210093)

摘要: 合成了不同铜含量的 Cu-MCM-41, 高温还原后仍具有良好的介孔结构。孔壁中的铜容易被 H_2 还原为 Cu(0)。通过在氦气流中加热, 可以导致孔壁中的 Cu(II) 还原为 Cu(I)。MCM-41 中不同价态的铜具有不同的吸附性能: Cu(0) 强烈吸附 O_2 , 吸附热高达 $427\text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$; Cu(I) 在室温下几乎不吸附 O_2 , 表明 Cu(I) 在室温下较稳定; 而 Cu(I) 在对 CO 与 C_2H_4 的吸附中, 除了 CO 的吸附热与 Cu(0) 的相近外, 所生成的吸附热与吸附量均较高。红外光谱也表明, Cu(I) 比 Cu(0) 更容易吸附 CO 与 C_2H_4 。 C_2H_4 仅仅以 π -键键合在 Cu(0) 表面, 而在 Cu(I) 表面上却是以 di- σ 和 π -键键合, 由于 di- σ 键较强, 使得 C_2H_4 在 Cu(I) 上具有较高的吸附热。

关键词: Cu-MCM-41; 介孔材料; CO 吸附; C_2H_4 吸附; 吸附量热; 红外光谱

中图分类号: O614.121; O614.3⁺1; O643.36 文献标识码: A 文章编号: 1001-4869(2006)01-0053-06

Adsorption Behavior of Copper with Different Valence States in Cu-MCM-41

ZHU Hai-Yan LIU Bing-Hua ZHANG Hui-Liang SHEN Jian-Yi*

(Department of Chemistry, Nanjing University, Nanjing 210093)

Abstract: The Cu-MCM-41 mesoporous materials with different contents of Cu were synthesized. It was found that a reduction in the high temperature did not alter the mesoporous structure of the materials. The copper in walls of MCM-41 silica was easily reduced to Cu(0) in H_2 , and a heat treatment in flowing He resulted in the reduction of Cu(II) to Cu(I). The Cu(0) strongly adsorbed O_2 and the adsorption heat was up to $427\text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, while Cu(I) did not adsorb O_2 at room temperature, indicating better stability of Cu(I) at ambient temperature. However, in the cases of the adsorption of CO and ethylene on Cu(I), apart from the adsorption heat for CO being nearly the same as that of Cu(0), the adsorption heat and the adsorption quantity on Cu(I) were all higher. And the results of infrared spectra also showed that the cases of the adsorption of CO and ethylene on Cu(I) were easier than that on Cu(0). Adsorbed ethylene on Cu(0) was only *via* π -bond while that on Cu(I) was *via* both di- σ and π -bonds. Due to the di- σ bond strength being larger than the strength of π -bond, the adsorption heat of ethylene on Cu(I) is higher.

Key words: Cu-MCM-41; mesoporous materials; adsorption of CO; adsorption of ethylene; microcalorimetric adsorption; infrared spectroscopy

MCM-41 分子筛是 20 世纪 90 年代初期美国 Mobil 公司开发的一种新型中孔材料, 是中孔分子筛 (M41S) 家族中的一员^[1,2], 具有规整的六方单维孔道, 孔径均一 (1.5~10 nm), 比表面积高, 吸附容量大, 在多相催化、离子交换、吸附分离以及无机材料等领域

具有较高的工程应用与研究价值。故含 Ti、Co、Ni、Fe、Cu 等过渡金属的 MCM-41 分子筛的研究也迅速成为热点^[3-12]。在催化领域, 含铜 MCM-41 已受到关注, 如甲醇脱氢^[8], 对其制备与表征也有较多的报道^[8-12]。此外, 由于 Cu^+ 可与 CO 或 C_2H_4 形成配合物,

收稿日期: 2005-06-13。收修改稿日期: 2005-10-17。

国家自然科学基金资助项目 (No.20373023); 科技部国际合作基金资助项目 (No.2004DFB02900)。

*通讯联系人。E-mail: jyshen@nju.edu.cn

第一作者: 朱海燕, 女, 31 岁, 讲师, 硕士研究生; 研究方向: 吸附与多相催化。

因此研制高比表面积载体上高分散 Cu^+ 用于 CO 或 C_2H_4 的吸附具有很高的应用价值。谢有畅等^[13]研究了 CO 在 CuCl /分子筛上的吸附容量;何农跃等^[14]研究了 Zn 和 CuCl 改性的 MCM-41 对 CO 的吸附,当 Zn 质量分数为 9%, CuCl 质量分数为 25%时,CO 的吸附量达 $183 \mu\text{mol} \cdot \text{g}^{-1}$;Tsoncheva 等^[8]对 $\text{Cu}/\text{MCM}-41$ 进行了 CO 吸附的红外研究,但用吸附量热技术研究 CO 及 C_2H_4 在 $\text{Cu}/\text{MCM}-41$ 表面的吸附性能的文章未见报导。我们根据文献^[12]制备了 $\text{Cu}-\text{MCM}-41$,使用 X 射线衍射(XRD)技术测定了材料的孔结构,使用程序升温还原技术(TPR)考察了 $\text{Cu}-\text{MCM}-41$ 孔壁中铜的还原性能,使用吸附量热与红外光谱(FTIR)研究了 CO 与 C_2H_4 在不同价态铜表面的吸附热和吸附态,并测定了材料的比表面积(S_{BET})。

1 实验部分

1.1 样品的制备

根据文献^[12],将 7.4 g (0.02 mol)十六烷基三甲基溴化铵(CTAB)和 22.8 g (0.08 mol) $\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 溶于 200 mL 水中,加热搅拌至完全溶解后冷却至室温,得溶液 1。另称取适量的 $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 溶于 40 mL 水,加入 25%浓氨水,至沉淀完全消失,得蓝色铜氨溶液 2。所用试剂皆为分析纯试剂。在搅拌条件下,将溶液 2 加入到溶液 1 中,得到粘度较大的均匀溶胶,再加入 $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 H_2SO_4 溶液快速调节 pH 值至 9.5 左右。继续搅拌老化 3 d 后离心分离,用水和无水乙醇分别充分洗涤,室温干燥得半成品。最后在流动空气中 550°C 焙烧 5 h。依以上合成路线,制得了物质的量之比 $n_{\text{Cu}}/n_{\text{Si}}$ 为 0.1、0.2 和 0.3 的系列样品,分别表示为 10Cu-MCM-41、20Cu-MCM-41、30Cu-MCM-41。另外,采用相同方法合成了纯硅样品作为对比。

1.2 样品的表征

1.2.1 XRD 测试

在瑞士 ARL 公司的 X' TRA 型 X-射线仪上进行,使用 Cu 靶 $K\alpha$ 射线, $\lambda=0.1506 \text{ nm}$,管电压为 40 kV,电流为 20 mA,扫描速率 $2^\circ \cdot \text{min}^{-1}$ 。

1.2.2 S_{BET} 测定

采用 Micromeritics ASAP 2000 型比表面积测定仪,样品经 300°C 抽空 2 h,在液氮温度下进行氮气吸附,根据 BET 公式计算出比表面积。

1.2.3 TPR 测定

仪器自组装,使用气相色谱仪热导检测,样品质

量约为 50 mg,室温下用 H_2 体积分数为 5.15%的 H_2/N_2 混合气($40 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$)吹扫 1 h 后,进行程序升温还原,升温速率为 $10^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$ 。

1.2.4 CO 吸附研究

CO 吸附在自组装的吸附装置上进行,称取 0.2 g 样品,按以下程序进行样品的预处理,得到 $\text{Cu}(\text{I})-\text{MCM}-41$:样品于流动样品池中以氦气($30 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$)吹扫,同时以 $10^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$ 的速率从室温升至所需的温度,并保持 2 h,再在该温度下抽空 1 h,冷却至室温进行 CO 吸附,直至体系平衡压力达到 13.3 kPa 左右。

1.2.5 吸附量热测定

在 Tian-Calvet 热流式微量量热仪上进行,以 CO 、 C_2H_4 和 O_2 为探针分子。测定前样品的预处理:样品在流动池中 400°C 下通高纯氢(99.995%)吹扫 2 h 后、抽空 1 h 得 $\text{Cu}(\text{O})$;样品在流动池中 500°C 下用氦气(99.995%)吹扫 2 h 后、抽空 1 h 得 $\text{Cu}(\text{I})$;样品在固定池中 300°C 下抽空 2 h 得 $\text{Cu}(\text{II})$;样品处理后在 25°C 或 150°C 下进行吸附热测定,每次探针分子导入量为 $1\sim 10 \mu\text{mol}$,直至体系平衡压力达到 0.67 kPa 时为止。

1.2.6 CO 和 C_2H_4 吸附 FTIR 测定^[15]

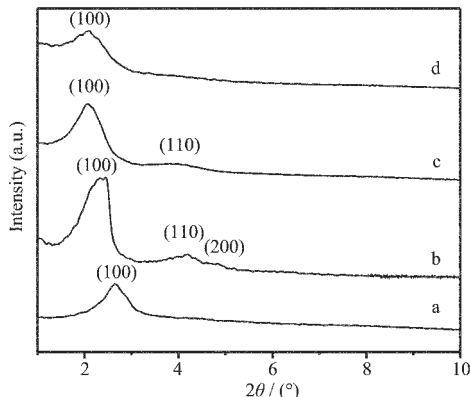
在 Bruker IFS66V FTIR 上测定,样品为自撑片,样品的预处理:在 400°C 、66.6 kPa 高纯氢中处理 2 h(中间每隔 40 min 换 1 次氢气)后、抽空 1 h(得 $\text{Cu}(\text{O})$),或在 500°C 抽空 3 h(得 $\text{Cu}(\text{I})$)后,继续抽真空下冷却至室温,摄谱(分辨率为 4 cm^{-1} ,扫描 40 次);抽真空 30 min,导入 2 kPa 的 CO 或 C_2H_4 吸附 30 min,并抽真空 30 min,再摄谱,二次测定的图谱经差减后得到表面物种的红外谱图。

2 结果与讨论

2.1 XRD

XRD 表征结果可帮助判断合成材料的介孔结构是否存在。图 1 是焙烧后样品的 XRD 图,纯硅 MCM-41 及 10Cu-、20Cu-和 30Cu-MCM-41 样品的 XRD 图均显示出六方相介孔材料特有的(100)晶面的衍射峰。当 Cu 含量较小时,介孔材料特有的(110)、(200)晶面峰也清晰可见,且有序性要优于纯硅样品^[12]。随着铜含量的增加,介孔的有序性降低。另外,随着铜含量的增加,(100)晶面的 2θ 值降低,即样品的 d_{100} 值增大,其晶胞参数 a_0 也增大。此外,在 XRD 图中无 CuO 的衍射特征峰,说明经高温焙烧

后 CuO 与 SiO₂ 没有发生相分离^[12]。



(a) MCM-41, (b) 10Cu-MCM-41, (c) 20Cu-MCM-41, (d) 30Cu-MCM-41

图 1 Cu-MCM-41 焙烧后的 XRD 图

Fig.1 XRD patterns of the Cu-MCM-41 samples after calcination

图 2 是 10Cu-MCM-41 还原前后的 XRD 谱图, 样品经 TPR 至 800 °C 还原后, 仍显示出六方相介孔材料特有的衍射峰, 各个晶面的 2θ 值增加, 这说明样品经还原和 800 °C 的高温后, 尽管 d 值有所降低, 但仍保持有序的中孔六方结构。

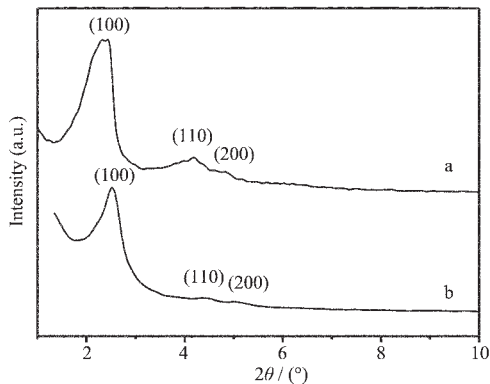


图 2 10Cu-MCM-41 TPR 前、后的 XRD 图

Fig.2 XRD patterns of the 10Cu-MCM-41 before (a) and after (b) TPR

图 3 是 10Cu-MCM-41 分别经 H₂ 还原和氦气流处理后的 2θ 宽范围的 XRD 图。从图中可看出, 样品经 H₂ 还原后, 有明显的 Cu(0) 的衍射峰, 而无 Cu(I) 和 Cu(II) 的衍射峰; 而经氦气流处理后的样品仅有 Cu₂O 的衍射峰, 表明 Cu(I) 的存在。

2.2 TPR 与 S_{BET}

Cu-MCM-41 系列的 TPR 结果见图 4。从图中可看出, 样品中铜含量对 Cu²⁺ 被还原的峰温值 (T_M) 的影响不太大, 当 Cu 含量较低时, T_M 稍低为 238 °C, 而

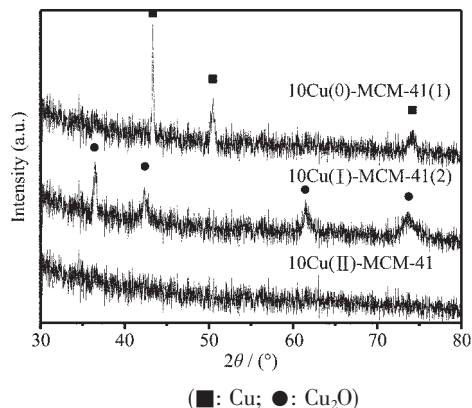


图 3 10Cu-MCM-41 经 H₂ 还原和氦气流处理后的 XRD 图

Fig.3 XRD patterns of the 10Cu-MCM-41 after reduction with H₂ (1) and treatment in flowing He (2)

20% 和 30% 样品的 T_M 依次为 254 °C 和 247 °C。TPR 的峰面积随着铜含量的增加而显著增大, 使用 CuO 标定了 TPR 的峰面积, 计算出样品中铜的还原度, 结果如表 1 所示; 含 Cu 样品的还原度均在 90% 以上, 铜含量基本不影响还原度。

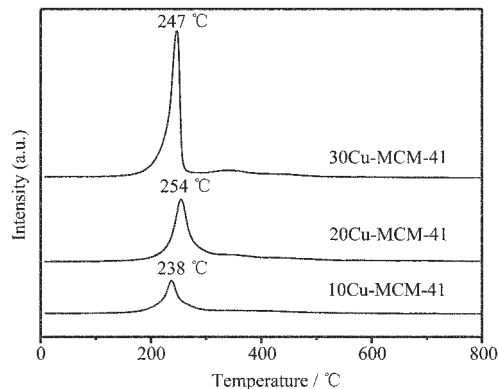


图 4 Cu-MCM-41 的程序升温还原图

Fig.4 TPR profiles of the Cu-MCM-41 samples

表 1 Cu-MCM-41 的 S_{BET} 与还原度数据

Table 1 Specific surface areas and reducibility of Cu-MCM-41 samples

Sample	$w_{\text{Cu}} / \%$	$S_{\text{BET}} / (\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1})$	Reducibility / %
MCM-41	—	1 205	—
10Cu-MCM-41	9.3	791	95 ± 5
20Cu-MCM-41	16.7	677	104 ± 5
30Cu-MCM-41	22.7	582	92 ± 5

表 1 还给出了样品的比表面积, 纯硅 MCM-41 具有很高的比表面积, 达 1 205 m²·g⁻¹, 随着铜含量的增加, 比表面积下降, 这一结果与文献^[12]一致。

2.3 CO 吸附

据文献^[16]报道, CuZSM-5 在氦气流中或抽真空加热到 425 °C 以上, 有部分 Cu^{2+} 分解生成 Cu^+ , 而在 0~100 °C 和 13.3 kPa 下吸附 CO 达平衡时, 每个 Cu^+ 吸附一个 CO 分子, 即可以根据 CO 的吸附量确定表面 Cu^+ 的量^[17]。CO 在 Cu-MCM-41 系列样品上的饱和和吸附量列于表 2。由表中数据可见, 当 30Cu-MCM-41 经 550 °C 处理后, 对 CO 的吸附量达 $390 \mu\text{mol} \cdot \text{g}^{-1}$, 显著高于文献^[14]中报道的量($183 \mu\text{mol} \cdot \text{g}^{-1}$)。增加

表 2 CO 在 Cu-MCM-41 上的饱和和吸附量

Table 2 Saturated adsorption quantities (SAQ) of CO on Cu-MCM-41 samples

Sample	Initial $S_{\text{BET}} / (\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1})$	Temperature in He / °C	S_{BET} after treatment / $(\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1})$	SAQ of CO / $(\mu\text{mol} \cdot \text{g}^{-1})$	$w_{\text{Cu}} / \%$
10Cu-MCM-41	791	550	758	215	14.6
20Cu-MCM-41	677	550	623	347	13.2
20Cu-MCM-41	677	500	659	241	9.2
20Cu-MCM-41	677	450	673	182	6.9
30Cu-MCM-41	599	550	553	390	10.9

2.4 吸附量热

CO 在 20Cu-MCM-41 上的吸附量热结果见图 5。CO 在 Cu(0) 和 Cu(I) 表面的初始吸附热大小相当, 分别为 $92 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 和 $88 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, 明显高于在 Cu(II) 表面的初始吸附热 $47 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。CO 在 Cu(0) 和 Cu(I) 表面的饱和覆盖度分别为 $135 \mu\text{mol} \cdot \text{g}^{-1}$ 和 $197 \mu\text{mol} \cdot \text{g}^{-1}$, 也远高于 Cu(II) 表面 CO 的饱和覆盖度 ($7 \mu\text{mol} \cdot \text{g}^{-1}$)。在文献^[18]中, CO 在 $\text{Cu(0)/SiO}_2 (n_{\text{Cu}}/n_{\text{Si}}=0.08)$ 上的初始吸附热为 $79 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, 饱和覆盖度为 $32 \mu\text{mol} \cdot \text{g}^{-1}$ 。而 CO 在 20Cu(0)-MCM-41 上的初始吸附热 $92 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, 且吸附热随覆盖度的增大先保持不变, 当覆盖度达 $104 \mu\text{mol} \cdot \text{g}^{-1}$ 后缓慢降低。CO 在

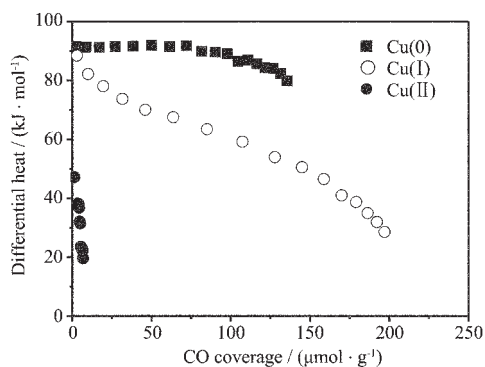


图 5 25 °C 时, 不同价态铜的 20Cu-MCM-41 上 CO 吸附热随覆盖度的变化

Fig.5 Differential heat versus adsorbate coverage for adsorption of CO at 25 °C on 20Cu-MCM-41 with different valence states of copper

铜含量, 能使 CO 的吸附量增加, 即分解产生 Cu^+ 量增多, 但 Cu^+ 的含量比由 14.6% 下降到 10.9%; 对 20Cu-MCM-41, 当处理温度由 450 °C 提高到 550 °C 时, CO 的吸附量由 $182 \mu\text{mol} \cdot \text{g}^{-1}$ 明显地增加到 $347 \mu\text{mol} \cdot \text{g}^{-1}$, 而 Cu^+ 的含量比也由 6.9% 增加到 13.2%。另外, 经高温的氦气流和抽真空处理后, 比表面积仅仅略有下降, 说明中孔结构没有崩塌, 与 XRD 结果相一致。

20Cu(0)-MCM-41 上的覆盖度远大于在 Cu(0)/SiO_2 的覆盖度, 可认为 MCM-41 骨架上的铜经还原后其分散度明显优于负载型 Cu(0)/SiO_2 。CO 在 20Cu(I)-MCM-41 上的初始吸附热 $88 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, 也高于文献^[19]中提到的 CO 在 Cu^+Y 表面的初始吸附热 $80 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。CO 在 20Cu(II)-MCM-41 上的初始吸附热和吸附量都较小, 可认为是物理吸附。

图 6 为 C_2H_4 在 20Cu-MCM-41 不同价态铜上的吸附量热结果。 C_2H_4 在 Cu(0) 和 Cu(I) 表面的初始吸附热分别为 $77 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 和 $99 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, 根据文献^[18], 可认为 C_2H_4 在 Cu(0)-MCM-41 上只有 π 吸附态, 在 Cu(I)-MCM-41 上可能存在 $\text{di-}\sigma$ 和 π 吸附态。 C_2H_4

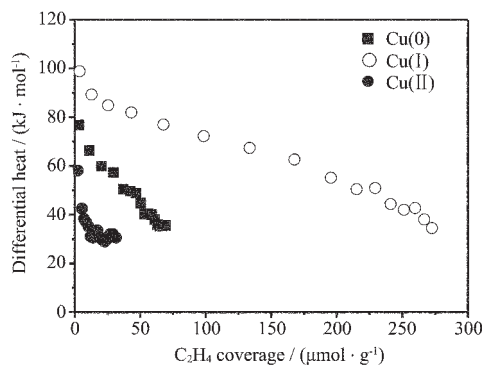


图 6 25 °C 时, 不同价态铜的 20Cu-MCM-41 上 C_2H_4 的吸附热随覆盖度的变化

Fig.6 Differential heat versus adsorbate coverage for adsorption of C_2H_4 at 25 °C on the 20Cu-MCM-41 with different valence states of copper

在 Cu(I) 表面的饱和覆盖度为 $272 \mu\text{mol} \cdot \text{g}^{-1}$, 远高于在 Cu(II) 和 Cu(0) 表面的饱和覆盖度(分别是 $31 \mu\text{mol} \cdot \text{g}^{-1}$ 和 $69 \mu\text{mol} \cdot \text{g}^{-1}$)。C₂H₄ 在 20Cu(II)-MCM-41 上的初始吸附热和饱和覆盖度都较小, 文献^[20]也表明: Cu(II)-Y 上吸附的 C₂H₄ 在 25 °C 时抽空后即可脱除, 显然可认为该吸附过程为物理吸附。

25 °C 时 O₂ 在 20Cu(0)-MCM-41 和 150 °C 时 O₂ 在 20Cu(I)-MCM-41 上的吸附量热结果见图 7。在 20Cu(0)-MCM-41 上 25 °C 时 O₂ 的初始吸附热为 $427 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, 吸附热在覆盖度 $67 \mu\text{mol} \cdot \text{g}^{-1}$ 与 $275 \mu\text{mol} \cdot \text{g}^{-1}$ 之间出现一平台, 覆盖度大于 $275 \mu\text{mol} \cdot \text{g}^{-1}$ 后吸附热迅速下降, 饱和覆盖度为 $574 \mu\text{mol} \cdot \text{g}^{-1}$ 。在实验中发现, O₂ 在 20Cu(0)-MCM-41 上的吸附速率随吸附量的增加迅速下降, 吸附过程很难达到平衡, 这可能是由于吸附的表面氧传递到次表面上生成 Cu₂O 所致^[18]。20Cu(I)-MCM-41 在 25 °C 时几乎不吸附 O₂, 说明 20Cu(I)-MCM-41 在室温下稳定存在, 这与文献^[17]的结果一致; 而在 150 °C 时 O₂ 在 Cu(I)-MCM-41 上的初始吸附热为 $327 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, 但覆盖度只有 $49 \mu\text{mol} \cdot \text{g}^{-1}$, 说明其中的 Cu(I) 没有完全氧化。

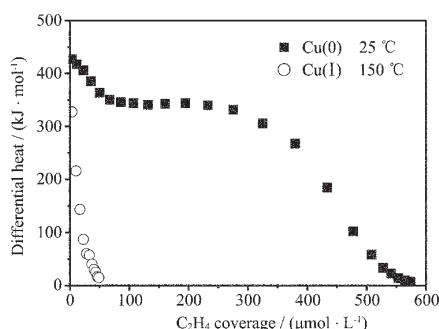


图 7 20Cu(0)-MCM-41 在 25 °C 和 20Cu(I)-MCM-41 在 150 °C 时 O₂ 的微分吸附热随覆盖度的变化

Fig.7 Differential heat versus adsorbate coverage for adsorption of O₂ at 25 °C on 20Cu(0)-MCM-41 and at 150 °C on 20Cu(I)-MCM-41

2.5 吸附红外

由于 Cu⁺ 的荷电性和高 *d* 电子密度, 可通过 σ 键和 π 反键与 CO 形成化学键, 而 Cu⁺-CO 中 CO 拉伸频率的强度强烈依赖于 σ 键和 π 反键对 C-O 作用的平衡, σ 键导致 C-O 拉伸频率增加, 而 π 反键降低 C-O 的键级和 C-O 的拉伸频率。通常 CO 吸附在负载于氧化物上的 Cu⁺ 表面后, 可在频率为 $2140 \sim 2120 \text{ cm}^{-1}$ 处检测到, 但当 Cu⁺ 负载于低配位数的分子筛上时, Cu⁺-CO 的 σ 成分增强, 并在 2160 cm^{-1} 左右检测到羰基, 另外有可能产生 Cu⁺(CO)₂ 和

Cu⁺(CO)₃ (在低温时), 其吸收峰频率分别为 2178 cm^{-1} 、 2150 cm^{-1} 和 2192 cm^{-1} 、 2167 cm^{-1} 。Cu⁰-CO 比 Cu²⁺-CO 稳定, 但远没有 Cu⁺-CO 稳定, 在此情况下, 因为 σ 键很弱, 以及由于 π 键键合的结果, C-O 的拉伸模式在 2143 cm^{-1} 以下才观察到, 研究表明其振动频率位置取决于金属的粒径和表面的粗糙度, Cu 粒子越小, CO 的拉伸频率越高, 当粒子非常小时, Cu⁰-CO 的频率达到 2145 cm^{-1} , 当吸附在具有光滑表面的大粒子上时, 频率只有 2080 cm^{-1} ^[9]。

图 8 是在室温下测定的 20Cu(0)-MCM-41 和 20Cu(I)-MCM-41 样品表面的 CO 分子吸附的红外光谱。对于样品 20Cu(I)-MCM-41 上的 CO 吸附, 在 2126 cm^{-1} 处吸收最强, 并在 2166 cm^{-1} 处有一个弱吸收峰, 这与文献^[8,9]的结果一致。但并不存在 Cu⁺(CO)₂ 和 Cu⁺(CO)₃ 的特征峰, 可能是因为在室温下抽真空后, 这些物种不能稳定存在。对于样品 20Cu(0)-MCM-41 上的 CO 吸附, 在 2116 cm^{-1} 有一个很弱的吸收峰, 这说明 Cu⁰-CO 在抽真空条件下很容易发生分解。因此, 利用 Cu⁺-CO 和 Cu⁰-CO 的稳定性不同, 通过吸附 CO 后抽真空, 再摄谱, 可区分 Cu⁺-CO 和 Cu⁰-CO。

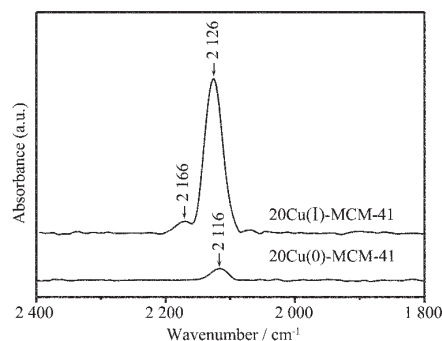


图 8 室温测定的 20Cu(0)-MCM-41 和 20Cu(I)-MCM-41 上 CO 吸附的红外光谱

Fig.8 Infrared spectra for CO adsorption on 20Cu(0)-MCM-41 and 20Cu(I)-MCM-41 at room temperature

室温下测定的 20Cu(0)-MCM-41 和 20Cu(I)-MCM-41 样品表面的 C₂H₄ 分子吸附的红外光谱见图 9。根据文献^[21], 在室温下, 吸收峰频率为 1508 cm^{-1} 和 1428 cm^{-1} 分别对应于经 π 键键合的 C₂H₄ 和 di- σ 键键合的 C₂H₄。对于样品 20Cu(I)-MCM-41 上的 C₂H₄ 吸附, 吸收峰频率为 1531 cm^{-1} 和 1423 cm^{-1} 分别指认为 π 键键合的 C₂H₄ 和 di- σ 键键合的 C₂H₄, 而对样品 20Cu(0)-MCM-41, 吸收峰频率为 1535 cm^{-1} 可指认为 π -键键合的 C₂H₄。这与室温下

C₂H₄ 的吸附量热结果完全一致。

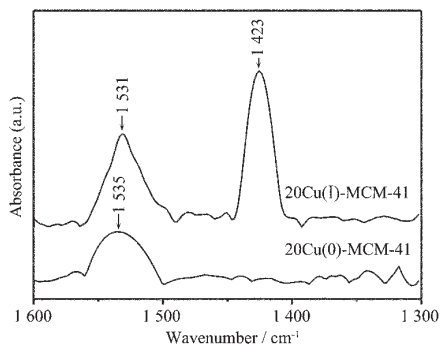


图 9 室温测定的 20Cu(0)-MCM-41 和 20Cu(I)-MCM-41 上 C₂H₄ 吸附的红外光谱

Fig.9 Infrared spectra for C₂H₄ adsorption on 20Cu(0)-MCM-41 and 20Cu(I)-MCM-41 at room temperature

3 结 论

合成了不同 Cu 含量的 MCM-41 材料,经高温还原后仍保持有序的中孔六方结构。TPR 和 BET 测定表明:样品的还原温度及还原度不受铜含量的影响,还原度均达 90% 以上。高温流动态氦气处理可发生 Cu(II) 的还原生成 Cu(I), H₂ 还原则生成 Cu(0)。Cu(I)-MCM-41 对 CO 的吸附量较大,达 390 μmol·g⁻¹;增加铜含量和提高处理温度,都能使表面 Cu(I) 量增多。吸附量热测定表明,室温下 CO 和 C₂H₄ 在含不同价态铜的 MCM-41 表面的初始吸附热和饱和覆盖度差别较大,对 CO 的饱和覆盖度:Cu(I) > Cu(0) > Cu(II), 初始吸附热:Cu(0) ~ Cu(I) > Cu(II);对 C₂H₄ 的饱和覆盖度:Cu(I) > Cu(0) > Cu(II), 初始吸附热:Cu(I) > Cu(0) > Cu(II)。在室温下 O₂ 在 Cu(0)-MCM-41 表面的初始吸附热和饱和覆盖度都较大,而在 Cu(I)-MCM-41 表面则基本不吸附。红外结果表明:CO 在 Cu(I)-MCM-41 表面具有较强的吸附,而在 Cu(0)-MCM-41 表面吸附较弱;C₂H₄ 在 Cu(0)-MCM-41 表面吸附只有 π 吸附态,故吸附热较小,而在 Cu(I)-MCM-41 上存在 di-σ 和 π 吸附态,吸附热较大。

参考文献:

[1] Kresge C T, Leonowicz M E, Roth W J, et al. *Nature*, **1992**,

359:710~712

- [2] Beck J S, Vartuli J C, Roth W J, et al. *J. Am. Chem. Soc.*, **1992**, **114**:10834~10843
- [3] Tanev P T, Chlbwe M, Pinnavaia T J. *Nature*, **1994**, **368**:321~323
- [4] YU Jian-Qiang(于健强), LI Can(李 灿), XU Lei(许 磊), et al. *Cuihua Xuebao(Chinese J. Catal.)*, **2002**, **22**:267~270
- [5] Părvulescu V, Su B L. *Stud. Surf. Sci. Catal.*, **2002**, **143**:575~584
- [6] Szegedi Á, Kónya Z, Méhn D, et al. *Appl. Catal. A*, **2004**, **272**:257~266
- [7] Wojcieszak R, Monteverdi S, Mercy M, et al. *Appl. Catal. A*, **2004**, **268**:241~253
- [8] Tsoncheva T, Venkov Tz, Dimitrov M, et al. *J. Mol. Catal. A*, **2004**, **209**:125~134
- [9] Hadjiivanov K, Tsoncheva T, Dimitrov M, et al. *Appl. Catal. A*, **2003**, **241**:331~340
- [10] Hartmann M, Racouchot S, Bischof C. *Microporous Mesoporous Mater.*, **1999**, **27**:309~320
- [11] Datka J, Kozyra P, Kukulska-Zajac E. *Catal. Today*, **2004**, **90**:109~114
- [12] Guo X F, Lai M, Kong Y, et al. *Langmuir*, **2004**, **20**:2879~2882
- [13] XIE You-Chang(谢有畅), ZHANG Jia-Ping(张佳平), TONG Xian-Zhong(童显忠), et al. *Gaodeng Xuexiao Huaxue Xuebao (Chem. J. Chinese Universities)*, **1997**, **18**:1159~1165
- [14] He N Y, Shi Q H, Gao F, et al. *Chinese Chem. Lett.*, **2002**, **13**:783~786
- [15] LIU Bing-Hua(刘炳华), ZHANG Hui-Liang(张惠良), SHEN Jian-Yi(沈俭一). *Wuji Huaxue Xuebao(Chinese J. Inorg. Chem.)*, **2005**, **21**:43~50
- [16] Larsen S C, Aylor A, Bell A T, et al. *J. Phys. Chem.*, **1994**, **98**:11533~11540
- [17] Huang Y Y. *J. Catal.*, **1973**, **30**:187~194
- [18] LI Ming-Shi(李明时), GE Xin(葛 欣), ZOU Hu(邹 琥), et al. *Gaodeng Xuexiao Huaxue Xuebao(Chem. J. Chinese Universities)*, **2000**, **21**:1896~1899
- [19] Borgard G D, Molvik S, Balaraman P, et al. *Langmuir*, **1995**, **11**:2065~2070
- [20] Huang Y Y. *J. Catal.*, **1980**, **61**:461~476
- [21] Shen J Y, Hill J M, Watwe R M, et al. *J. Phys. Chem. B*, **1999**, **103**:3923~3934