

溶剂极性对微波辐射老化制备前驱体及 CuO/ZnO/Al₂O₃ 催化剂结构的影响

崔晓曦¹ 范 辉² 郑华艳¹ 李 忠^{*,1}

(¹ 太原理工大学煤化工研究所, 煤科学与技术教育部和山西省重点实验室, 太原 030024)

(² 赛鼎工程有限公司, 技术中心, 太原 030024)

摘要: 在制备 CuO/ZnO/Al₂O₃ 催化剂的老化过程中, 采用微波辐射老化技术, 着重研究了溶剂极性对前驱体物相组成, 烧后 CuO/ZnO/Al₂O₃ 催化剂结构及其在浆态床合成甲醇工艺中催化性能的影响。通过 XRD、DTG、H₂-TPR、FTIR、HR-TEM 和 XPS 对前驱体及催化剂表征表明, 沉淀母液在微波辐射条件下进行老化, 溶剂的极性对前驱体物相组成及催化剂结构影响显著。随着溶剂极性的增大, Zn²⁺/Cu²⁺ 取代 Cu₂(CO₃)(OH)₂/Zn₅(CO₃)₂(OH)₆ 中 Cu²⁺/Zn²⁺ 的取代反应增强, 使得前驱体中 (Cu, Zn)₅(CO₃)₂(OH)₆ 和 (Cu, Zn)₂(CO₃)(OH)₂ 物相的含量增多, 结晶度提高, 导致烧后 CuO/ZnO/Al₂O₃ 催化剂中 CuO-ZnO 协同作用增强, 且 CuO 晶粒减小, 表面 Cu 含量增加, 催化剂活性和稳定性提高。水溶剂的极性最大, 制备的催化剂活性和稳定性最好, 甲醇的时空收率 (STY) 和平均失活率分别为 320 mg·g⁻¹·h⁻¹ 和 0.11%·d⁻¹。

关键词: 微波辐射; 溶剂极性; 甲醇合成; 浆态床; CuO/ZnO/Al₂O₃ 催化剂

中图分类号: O643

文献标识码: A

文章编号: 1001-4861(2012)03-0495-08

Influence of Solvent Polarity on Microstructure of Precursors and CuO/ZnO/Al₂O₃ Catalysts Aged under Microwave Irradiation

CUI Xiao-Xi¹ FAN Hui² ZHENG Hua-Yan¹ LI Zhong^{*,1}

(¹Key Laboratory of Coal Science and Technology of Ministry of Education and Shanxi Province,

Taiyuan University of Technology, Taiyuan 030024, China)

(²Sedin Engineering Company Limited, Technology Center, Taiyuan 030024, China)

Abstract: In the preparation of a CuO/ZnO/Al₂O₃ catalyst for slurry methanol synthesis, microwave irradiation was introduced into the aging process. The effect of solvent polarity was studied on phase composition of the precursor, microstructure of the calcined CuO/ZnO/Al₂O₃ catalyst and catalytic performance for slurry methanol synthesis. The characterization by XRD, FTIR, DTG, HR-TEM, H₂-TPR and XPS showed that the solvent polarity had a significant effect on the composition of the precursor aged under microwave irradiation. The results indicated that solvent polarity benefited to the substitution of Cu²⁺/Zn²⁺ in Cu₂(CO₃)(OH)₂/Zn₅(CO₃)₂(OH)₆ by Zn²⁺/Cu²⁺. With the increasing of the solvent polarity, the content and crystallization degree of (Cu, Zn)₂(CO₃)(OH)₂ and (Cu, Zn)₅(CO₃)₂(OH)₆ became higher in the precursor, the interaction of CuO/ZnO/Al₂O₃ between CuO and ZnO became stronger, CuO crystal particles dispersed better and surface CuO content became higher. The performance of CuO/ZnO/Al₂O₃ catalyst using water as solvent is the best, the methanol space-time yield (STY) and deactivation rate of the catalyst were 320 mg·g⁻¹·h⁻¹ and 0.11%·d⁻¹, respectively.

Key words: microwave irradiation; solvent polarity; methanol synthesis; slurry reactor; CuO/ZnO/Al₂O₃ catalyst

收稿日期: 2011-06-30。收修改稿日期: 2011-08-22。

山西省回国留学人员科研基金(No.201038)资助项目。

*通讯联系人。E-mail: lizhong@tyut.edu.cn, Tel/Fax: +86-351-6018526

近年来,微波辐射技术在催化领域中的应用令人关注^[1-2]。一般认为,微波辐射是介电加热作用,即热效应,并未改变反应动力学^[3]。但最近的研究表明,微波辐射还存在非热效应,能加快反应的速率,影响反应的选择性,促进晶体的生长,控制材料的微观结构^[4]。Qi等^[5]将微波辐射引入到甲烷芳构化 Mo/HZSM-5 和 Cu-Mo/HZSM-5 催化剂的制备过程中,与常规加热相比,微波辐射加热制备催化剂的苯选择性更高。Zhang等^[6]对烧后 CuO/ZnO/Al₂O₃ 催化剂的氧化物前驱体进行 3~10 min 的微波辐射,使甲醇重整制氢的催化活性提高了 7%。本课题组^[7-8]将微波辐射应用到催化剂制备过程中,研究表明,在沉淀母液的老化过程中,微波辐射有助于 Cu²⁺取代 Zn₅(CO₃)₂(OH)₆ 中的 Zn²⁺的同晶取代速度,使前驱体中含有更多的 (Cu,Zn)₅(CO₃)₂(OH)₆ 物相,导致的 CuO-ZnO 协同作用增强,CuO 晶粒变小,表面 Cu 含量增加,提高了催化剂的活性和稳定性。

不同极性的溶剂在微波辐射下,分子间的碰撞频率不同,会影响晶相的组成。通过溶剂的选择,可以实现对粒子中物相组成及尺寸的控制^[9-11]。Wang等^[10]报道了微波液相制备 β -HgS 纳米粒子的方法,通过选择乙醇、四氢呋喃、水和二甲基乙酰胺等作为溶剂,实现了对 β -HgS 纳米粒子尺寸的控制。Murugan等^[11]研究发现,溶剂的极性对 Cd 纳米晶尺寸和形态具有显著的影响,选择水和乙二醇作为溶剂时,产品为 Cd 纳米棒,若选择乙二醇和乙醇为溶剂,产品的形态则为球形。本文在前期研究^[7-8]的基础上,选取了极性从低到高的溶剂乙醇,二甲基甲酰胺(DMF),乙二醇和水,重点考察了在微波辐射条件下老化,溶剂极性对 CuO/ZnO/Al₂O₃ 前驱体物相组成,烧后 CuO/ZnO/Al₂O₃ 催化剂结构及其在浆态床甲醇合成工艺中催化性能的影响。

1 实验部分

1.1 催化剂的制备

采用并流共沉淀法制备 CuO/ZnO/Al₂O₃ 催化剂^[7-8]。分别采用 50%水-50%有机物(有机物分别为乙醇,二甲基甲酰胺(DMF),乙二醇)的混合溶液和纯水作为溶剂,其极性由低到高,分别为 4.3,6.4,6.9 和 10.2。分别配制 1 mol·L⁻¹ 的 Na₂CO₃(A.R.,天津市科密欧化学试剂有限公司)的溶液和 1 mol·L⁻¹ 的 Cu(NO₃)₂-Zn(NO₃)₂-Al(NO₃)₃(A.R.,天津市科密欧化学试剂有限公司)混合溶液,并流加入到 70 °C 水浴加

热的烧瓶中进行沉淀反应,Na₂CO₃ 溶液的流速为 3 mL·min⁻¹,调节 Cu(NO₃)₂-Zn(NO₃)₂-Al(NO₃)₃ 混合溶液的流速控制沉淀母液的 pH=7.5。沉淀完毕后,将沉淀母液(600 mL)置于微波化学反应器(巩义市予华仪器有限责任公司 MCR-3,微波频率:2450 MHz,微波最大输出功率 800 W,自动调节功率以控温)中微波辐射控温搅拌老化 2 h,然后冷却,抽滤,水洗,滤饼在 110 °C 干燥 12 h 获得催化剂前驱体。将催化剂前驱体于 350 °C 焙烧 2 h 即为 CuO/ZnO/Al₂O₃ 催化剂,按溶剂极性从低到高分别标记为 Cat-1, Cat-2, Cat-3 和 Cat-4。

1.2 催化剂反应性能评价

将 5 g 催化剂和 250 mL 液体石蜡(AR,天津市科密欧化学试剂有限公司)加入到 500 mL 高压釜(WHF,威海自控反应釜有限公司)中,通入 10% H₂-90% N₂ 的混合气体进行程序升温还原,于 270 °C 还原 6 h 后切换为 27% CO-68% H₂-5% CO₂ 原料气,在 240 °C,4.0 MPa,气体质量空速 1620 L·(kg·h)⁻¹ 条件下进行活性测试。反应后气体经 10 °C 水冷却,减压后经湿式流量计(LML-2,长春汽车滤清器有限责任公司)计量后排放,液相每 12 h 取样进行称量和分析。反应尾气和液相产物均由 GC9610 型气相色谱仪分析其组成。采用热导池检测器(TCD)检测,TDX201 色谱柱(Φ 3 cm×0.5 μ m×2 m 不锈钢柱)恒温分析不凝性气体产物,氦气为载气,流量 20 mL·min⁻¹,柱温 50 °C,桥流 60 mA,检测器温度和进样口温度均为 200 °C,进样量 1.0 mL,分流比 60/1。用氢火焰离子化检测器(FID)检测,PEG20M 毛细管柱(0.32 mm×0.33 μ m×30 m,石英毛细管柱)恒温分析甲醇、乙醇、丙醇及烃类等液相产物组分,氮气为载气,流量 30 mLmin⁻¹,H₂ 流量 20 mLmin⁻¹,空气流量 200 mL·min⁻¹,柱温 150 °C,进样量 0.8 μ L,分流比为 60/1。样品进样口和检测器温度均为 200 °C,采用外标法定量计算。

1.3 催化剂的表征

催化剂 X 射线衍射(XRD)测试,在日本 Rigaku D/max 2500 型 X 射线衍射仪上进行,Cu K α 射线(经 K α 2 剥离处理, λ =0.154 056 nm),扫描速度 8°·min⁻¹,石墨单色器,靶电压和电流分别为 40 kV 和 100 mA,步长 0.01°,扫描范围 5°~85°,闪烁计数器记录强度。

采用德国布鲁克光谱仪器公司的 VERTEX70 型红外光谱仪测定催化剂前驱体红外光谱(FTIR),

MCT 检测器, 扫描范围 400~4 000 cm⁻¹, 扫描次数 64, 分辨率 4 cm⁻¹, 扫描速度 10 kHz, 催化剂前驱体与 KBr 混合压片制样。

采用德国耐驰公司 STA409C 型热分析仪进行热重-微分热分解 (TG-DTG) 实验, 样品质量约 30 mg, N₂ 流量 40 mL·min⁻¹, O₂ 流量 10 mL·min⁻¹, 升温速率 8 °C·min⁻¹。HR-TEM 分析采用 GG314-JEM-2100F 场发射透射电子显微镜, 加速电压 200 kV, 将催化剂样品分散在乙醇溶液, 并通过超声波超声 10 min, 将悬浮液滴在通网上制样。

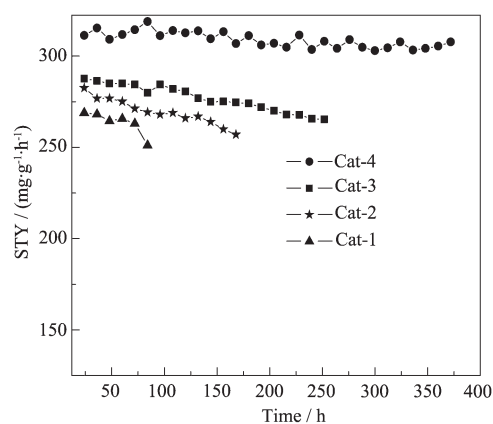
程序升温还原 (H₂-TPR) 实验在美国 Micromeritics 公司 Aurochem II 2920 型全自动程序升温化学吸附仪上进行, 催化剂用量约 20 mg, 置于 U 形石英反应管中, He 气流量 50 mL·min⁻¹, 以 10 °C·min⁻¹ 升至 300 °C, 恒温吹扫 30 min, 然后降温至 40 °C, 切换为 10% H₂-90% Ar 混合气, 流量 50 mL·min⁻¹。待系统稳定后, 以 10 °C·min⁻¹ 升至 600 °C, TCD 检测 H₂ 消耗量。

X 射线光电子能谱 (XPS) 测定采用英国 VG Scientific 公司 ESCAL-ab 220i-XL 型光电子能谱仪, 激发源为 Al K_αX 射线, 功率约为 300 W。分析时的基础真空为 3×10⁻⁴ Pa, 电子结合能用污染碳的 C1s 峰(284.6 eV)作为内标校正。

2 结果与讨论

2.1 CuO/ZnO/Al₂O₃ 催化剂催化浆态床合成甲醇

图 1 为在微波辐射条件下老化, 极性不同的溶剂制备催化剂的活性评价结果。由图可知, 在微波辐射条件下老化, 随着溶剂极性的增大, 催化剂的活性和稳定性逐渐提高。Cat-1 和 Cat-2 催化剂的甲醇时空收率 STY 较低, 且失活较快。Cat-3 催化剂的活性和稳



Cat-1, 50% ethanol+50% water; Cat-2, 50% DMF+50% water; Cat-3, 50% glycol+50% water; Cat-4, 100% water

图 1 溶剂极性对 CuO/ZnO/Al₂O₃ 催化剂在浆态床合成甲醇工艺中催化性能的影响

Fig.1 Effect of solvent polarity on performance of CuO/ZnO/Al₂O₃ for slurry methanol synthesis

定性都有提高, 但催化剂仍失活较快。以极性最高的水为溶剂制备的 Cat-4 催化剂的活性和稳定性最好, 催化剂的甲醇时空收率 STY 最高达 320 mg·g⁻¹·h⁻¹。

表 1 给出了反应时间内甲醇平均时空收率、选择性和催化剂的失活率。由表可见, 各催化剂的甲醇选择性均高于 99%。Cat-1 和 Cat-2 催化剂的甲醇平均时空收率分别为 263.6 和 269.5 mg·g⁻¹·h⁻¹, 失活率分别为 1.1%·d⁻¹ 和 0.6%·d⁻¹。Cat-3 催化剂的甲醇时空收率达到 277.0 mg·g⁻¹·h⁻¹, 失活率略有下降, 为 0.5%·d⁻¹。Cat-4 催化剂的平均甲醇时空收率为 309.0 mg·g⁻¹·h⁻¹, 且催化剂稳定性大大增加, 失活率仅为 0.1%·d⁻¹。可见在微波辐射条件下老化, 溶剂极性对催化剂的活性和稳定性影响较大, 溶剂的极性越高, 制备催化剂的活性和稳定性越好。

表 1 CuO/ZnO/Al₂O₃ 催化浆态床合成甲醇的平均活性

Table 1 Average activity of catalysts evaluated in the slurry methanol synthesis

Catalyst	Run time / h	STY / (mg·g ⁻¹ ·h ⁻¹)	S _{MeOH} / %	R / (%·d ⁻¹)
Cat-1	156	263.6	99.5	1.1
Cat-2	240	269.5	99.5	0.6
Cat-3	312	277.0	99.5	0.5
Cat-4	372	309.0	99.6	0.1

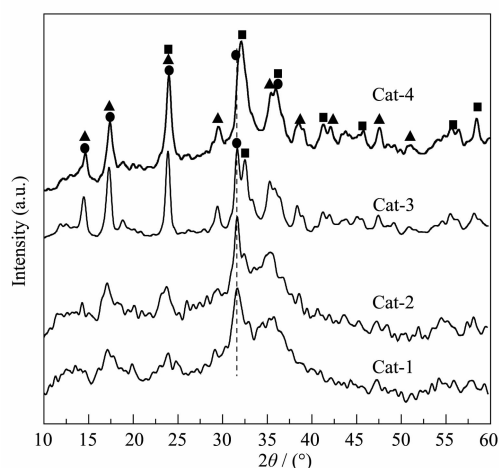
Reaction conditions: 240 °C, 4.0 MPa, V_(H₂, CO₂, mixture):V_(CO, CO₂, mixture)=2:1, 1 620 L·kg⁻¹·h⁻¹,

R: The rate of deactivation is the slope for the linear fitting of STY curves in Fig.1

2.2 前驱体的 XRD 表征

图 2 为在微波辐射条件下老化, 不同极性溶剂

制备的催化剂前驱体的 XRD 图。由图可知, Cat-1 和 Cat-2 前驱体出现尖锐的 Cu₂CO₃(OH)₂(PDF 41-1390,



▲: $(\text{Cu}, \text{Zn})_2\text{CO}_3(\text{OH})_2$; ■: $(\text{Cu}, \text{Zn})_5(\text{CO}_3)_2(\text{OH})_6$; ●: $\text{Cu}_2\text{CO}_3(\text{OH})_2$

图 2 催化剂前驱体的 XRD 图

Fig.2 XRD patterns for precursors

$2\theta=14.8^\circ$ 、 17.6° 、 24.1° 和 31.6° 衍射峰,同时出现微弱的锌孔雀石 $(\text{Cu}, \text{Zn})_5(\text{CO}_3)_2(\text{OH})_6$ 和绿铜锌矿 $(\text{Cu}, \text{Zn})_2(\text{CO}_3)(\text{OH})_2$ 衍射峰,表明在微波辐射条件下,以乙醇和二甲基甲酰胺为溶剂制备前驱体中,已经有少量 $\text{Zn}^{2+}/\text{Cu}^{2+}$ 取代 $\text{Cu}_2(\text{CO}_3)(\text{OH})_2/\text{Zn}_5(\text{CO}_3)_2(\text{OH})_6$ 中的 $\text{Cu}^{2+}/\text{Zn}^{2+}$,但前驱体中 $(\text{Cu}, \text{Zn})_5(\text{CO}_3)_2(\text{OH})_6$ 和 $(\text{Cu}, \text{Zn})_2(\text{CO}_3)(\text{OH})_2$ 的含量较少,结晶度较低,这也是 Cat-1 和 Cat-2 催化剂性能不好的原因^[12-13]。Cat-3 前驱体中除了 $\text{Cu}_2\text{CO}_3(\text{OH})_2$ 的衍射峰外,锌孔雀石 $(\text{Cu}, \text{Zn})_2\text{CO}_3(\text{OH})_2$ (PDF: 17-0216, $2\theta=14.6^\circ$ 、 17.5° 、 24.1° 、 29.6° 、 35.4° 、 38.5° 、 42.1° 和 58.7°)和绿铜锌矿 $(\text{Cu}, \text{Zn})_5(\text{CO}_3)_2(\text{OH})_6$ (PDF: 17-0743, $2\theta=24.2^\circ$ 、 32.9° 、 35.9° 和 57.6°)衍射峰更加尖锐,可知,在以乙二醇为溶剂的老化过程中,有更多的 $\text{Zn}^{2+}/\text{Cu}^{2+}$ 取代了 $\text{Cu}_2(\text{CO}_3)(\text{OH})_2/\text{Zn}_5(\text{CO}_3)_2(\text{OH})_6$ 中的 $\text{Cu}^{2+}/\text{Zn}^{2+}$,但该取代反应没有完成。随着溶剂极性的进一步增大, Cat-4 前驱体中 $\text{Cu}_2\text{CO}_3(\text{OH})_2$ 在 $2\theta=31.6^\circ$ 的主特征衍射峰消失,仅存在锌孔雀石 $(\text{Cu}, \text{Zn})_2\text{CO}_3(\text{OH})_2$ 和绿铜锌矿 $(\text{Cu}, \text{Zn})_5(\text{CO}_3)_2(\text{OH})_6$ 的衍射峰,表明在微波辐射条件下,以水为溶剂的老化过程中, $\text{Zn}^{2+}/\text{Cu}^{2+}$ 取代 $\text{Cu}_2(\text{CO}_3)(\text{OH})_2/\text{Zn}_5(\text{CO}_3)_2(\text{OH})_6$ 中的 $\text{Cu}^{2+}/\text{Zn}^{2+}$ 的同晶取代过程基本完成。可见,在微波辐射条件下老化,随着溶剂极性的增加, $\text{Zn}^{2+}/\text{Cu}^{2+}$ 取代 $\text{Cu}_2(\text{CO}_3)(\text{OH})_2/\text{Zn}_5(\text{CO}_3)_2(\text{OH})_6$ 中的 $\text{Cu}^{2+}/\text{Zn}^{2+}$ 的取代反应增强。

2.3 前驱体的 FTIR 表征

图 3 为在微波辐射条件下老化,极性不同的溶剂制备的催化剂前驱体的 FTIR 谱图。由图可见, Cat-1 前驱体在 1489 和 1421 cm^{-1} 出现 $\text{Cu}_2(\text{CO}_3)$

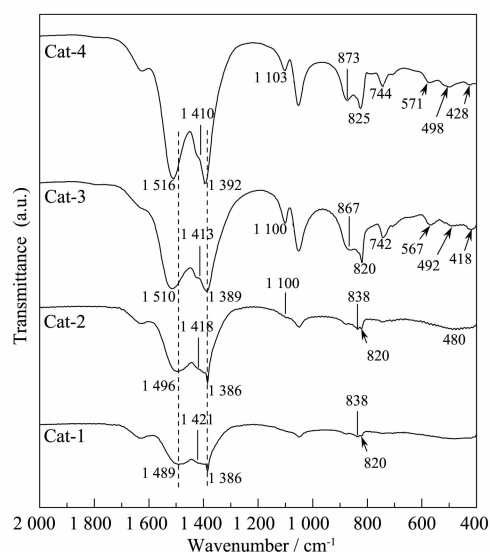


图 3 催化剂前驱体的红外数据

Fig.3 FTIR spectra for precursors

$(\text{OH})_2$ 的 C-O 不对称伸缩振动红外吸收峰,在 838 cm^{-1} 处出现 $\text{Zn}_5(\text{CO}_3)_2(\text{OH})_6$ 的 O-C-O 不共面弯曲振动吸收峰,同时在 1386 cm^{-1} 处出现一个微弱的吸收峰,该峰属于 Zn^{2+} 取代 $\text{Cu}_2(\text{CO}_3)(\text{OH})_2$ 中 Cu^{2+} 形成 Zn-OCO_2 的吸收峰^[15],可知 Cat-1 前驱体中含有孔雀石 $\text{Cu}_2(\text{CO}_3)(\text{OH})_2$ 、水锌矿 $\text{Zn}_5(\text{CO}_3)_2(\text{OH})_6$ 和少量锌孔雀石 $(\text{Cu}, \text{Zn})_2(\text{CO}_3)(\text{OH})_2$ 物相。在微波辐射条件下老化,随着溶剂极性的增大,各前驱体的 C-O 不对称伸缩振动吸收峰都较 Cat-1 前驱体发生偏移,其中 1489 cm^{-1} 处的红外吸收峰向 1516 cm^{-1} 移动,而 1386 cm^{-1} 处吸收峰向 1392 cm^{-1} 移动,发生这种现象的原因是 Zn^{2+} 取代了 $\text{Cu}_2(\text{CO}_3)(\text{OH})_2$ 中的 Cu^{2+} ,导致 C-O 不对称伸缩振动吸收峰发生蓝移,且随着 Zn^{2+} 取代程度增大,发生蓝移的程度越大^[7-8,15]。可见在微波辐射条件下,溶剂极性对 Zn^{2+} 取代 $\text{Cu}_2(\text{CO}_3)(\text{OH})_2$ 中的 Cu^{2+} 的取代反应有明显的促进作用。

绿铜锌矿在 CO_3^{2-} 特征吸收波段和锌孔雀石的发生重叠,区别不明显,但在 $600\sim 400\text{ cm}^{-1}$ 的 Me-O 特征吸收波段,由于 Cu-O 的相互作用比 Zn-O 的强,所以当 $\text{Zn}_5(\text{CO}_3)_2(\text{OH})_6$ 中的 Zn^{2+} 被 Cu^{2+} 取代后, Me-O 的特征吸收峰都发生蓝移,同时随着 Cu^{2+} 取代程度的增大,蓝移的程度越大^[7-8,15]。由图可知, Cat-1 前驱体没有出现 Me-O 的吸收峰, Cat-2 前驱体仅在 480 cm^{-1} 出现一吸收峰,而以乙二醇为溶剂制备的 Cat-3 前驱体在 567 、 492 和 418 cm^{-1} 处出现 Me-O 的 3 个吸收峰,以极性最大的水为溶剂制备的催化剂前驱体的 Me-O 的特征吸收峰为 571 、 498 和 428

cm⁻¹, 与以乙二醇为溶剂制备的 Cat-3 前驱体相比, 3 个衍射峰都发生了蓝移。可知, 在微波辐射条件下老化, 溶剂极性对 Cu²⁺取代 Zn₅(CO₃)₂(OH)₆ 中的 Zn²⁺也具有明显的促进作用。

从催化剂前驱体的 FTIR 谱图中还可以发现, 随着溶剂极性的增大, CO₃²⁻中的 C-O 的 1 530~1 380 cm⁻¹ 波段内特征红外吸收峰逐渐增大, 表明前驱体中 CO₃²⁻的含量逐渐增大, 即前驱体中碱式碳酸盐 Cu₂(CO₃)(OH)₂, Zn₅(CO₃)₂(OH)₆, (Cu, Zn)₂CO₃(OH)₂ 或 (Cu, Zn)₅(CO₃)₂(OH)₆ 的含量逐渐增加。

2.4 前驱体的 DTG 表征

图 4 为在微波辐射条件下老化, 不同极性溶剂制备前驱体的 DTG 曲线。由图可知, Cat-1 和 Cat-2 前驱体的 DTG 曲线相似, 仅在 150~350 °C 出现一宽泛的失重峰, 这是由 Cu₂CO₃(OH)₂, Zn₅(CO₃)₂(OH)₆, 少量无定形的 (Cu, Zn)₂CO₃(OH)₂ 和 (Cu, Zn)₅(CO₃)₂(OH)₆ 分解产生^[8,16-18], 同时在 440 °C 出现碳酸盐的失重峰^[7-8]。Cat-3 前驱体在 264 °C 出现锌孔雀石 (Cu, Zn)(CO₃)(OH)₂ 的失重峰, 且在 370 °C 左右出现明显的绿铜锌矿 (Cu, Zn)₅(CO₃)₂(OH)₆ 的失重峰^[14]。Cat-4 前驱体的失重曲线与 Cat-3 前驱体的相似, 但锌孔雀石 (Cu, Zn)(CO₃)(OH)₂ 和绿铜锌矿 (Cu, Zn)₅(CO₃)₂(OH)₆ 的失重峰略有增大, 且失重温度增高, 表明以水为溶剂制备的催化剂前驱体中绿铜锌矿和锌孔雀石物相含量和结晶度更高。结合前驱体的 XRD 和 FTIR 表征分析可知, 在微波辐射条件下老化, 随着溶剂极性的增加, Zn²⁺/Cu²⁺取代 Cu₂(CO₃)(OH)₂/Zn₅(CO₃)₂(OH)₆ 中的 Cu²⁺/Zn²⁺的取代反应增强, 使得前驱体中锌孔雀石 (Cu, Zn)(CO₃)(OH)₂ 与绿铜锌矿 (Cu, Zn)₅(CO₃)₂(OH)₆ 物相的含量和结晶度逐渐增大。

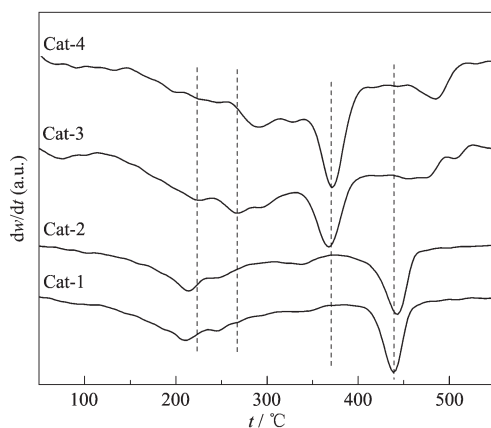


图 4 催化剂前驱体的 DTG 曲线

Fig.4 DTG curves for the precursors

2.5 催化剂的 XRD 表征

图 5 为在微波辐射条件下老化, 不同溶剂制备的催化剂的 XRD 表征, 并利用催化剂中 CuO 在 $2\theta \approx 38.7^\circ$ 衍射峰进行高斯拟合, 通过半峰宽用 Scherrer 公式计算 CuO 平均粒径, 其结果见表 2。由图可知, 各催化剂均在 $2\theta = 35.4^\circ$ 和 38.7° 处出现明显的 CuO 的 XRD 特征峰, 且在 $2\theta = 31.9^\circ, 34.4^\circ$ 和 36.4° 处出现 ZnO 的主要特征衍射峰, 但没有检测到 Al₂O₃ 相, 可知催化剂中的 Al₂O₃ 以高分散形式存在^[8,12,19]。Cat-1 和 Cat-2 催化剂中 CuO 和 ZnO 的衍射峰尖锐且相互分离, 结合前驱体的表征可知, 以乙醇和二甲基甲酰胺为溶剂制备的前驱体没有完成 Zn²⁺/Cu²⁺取代 Cu₂(CO₃)(OH)₂/Zn₅(CO₃)₂(OH)₆ 中的 Cu²⁺/Zn²⁺的取代反应, 前驱体中的主要物相为 Cu₂(CO₃)(OH)₂ 和 Zn₅(CO₃)₂(OH)₆, 焙烧分解后形成分离的 CuO 和 ZnO, 且 CuO 的晶粒较大, 粒径分别为 13.8 和 13.1 nm, 催化剂活性和稳定性较差。Cat-3 催化剂的 XRD 衍射峰变矮变宽, 且在 $2\theta = 38.7^\circ$ 的 CuO 与 $2\theta = 34.4^\circ$ 和 36.4° 的 ZnO 的衍射峰发生重叠, 这是由于在以乙二醇为溶剂的老化过程中, 发生了 Zn²⁺/Cu²⁺取代 Cu₂(CO₃)(OH)₂/Zn₅(CO₃)₂(OH)₆ 中 Cu²⁺/Zn²⁺的同晶取代过程, 前驱体中出现大量的锌孔雀石 (Cu, Zn)(CO₃)(OH)₂ 和绿铜锌矿 (Cu, Zn)₅(CO₃)₂(OH)₆ 物相, 上述两物相焙烧后形成 CuO-ZnO 固溶体, 催化剂中的 CuO 和 ZnO 更加分散, CuO 晶粒减小至 5.1 nm, 催化剂活性增高^[14,17]。随着溶剂极性的进一步增大, 前驱体中锌孔雀石 (Cu, Zn)(CO₃)(OH)₂ 和绿铜锌矿 (Cu, Zn)₅(CO₃)₂(OH)₆ 物相含量增大, 前驱体焙烧后的 CuO 和 ZnO 的协同作用更强, CuO 晶粒更小更分散, 粒径仅为 3.5 nm, 使得 Cat-4 催化剂的 XRD 图中 CuO 和

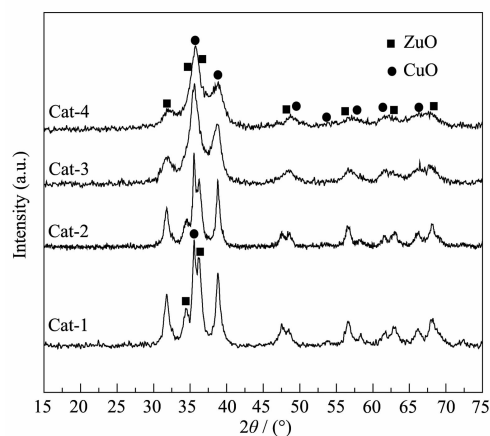


图 5 催化剂的 XRD 图

Fig.5 XRD patterns for the catalysts

表 2 催化剂中 $\text{CuO}(2\theta \approx 38.84^\circ)$ 晶粒的分析结果Table 2 Analytic results for the CuO crystal ($2\theta \approx 38.84^\circ$) in the catalysts

Catalyst	$2\theta / (^\circ)$	FWHM / $(^\circ)$	Average size / nm
Cat-1	38.8	0.6	13.8
Cat-2	38.8	0.6	13.1
Cat-3	38.8	1.7	5.1
Cat-4	38.8	2.4	3.5

ZnO 的衍射峰更矮且更加宽泛。

2.6 催化剂的 HR-TEM 表征

图 6 为烧后催化剂的 HR-TEM 图。从图中可以看出, Cat-1 和 Cat-2 催化剂中 CuO 和 ZnO 晶粒自身发生团聚, 且 CuO 和 ZnO 晶粒是相互分离的, 两种晶粒之间没有形成重叠区域, 表明 CuO 和 ZnO 没有形成 CuO-ZnO 固溶体, 这与两催化剂的 XRD 表

征(图 5)结果相对应。Cat-3 催化剂中部分 CuO 晶粒被 ZnO 包围, 且 CuO 和 ZnO 晶粒之间发生重叠, 表明催化剂中出现 CuO-ZnO 固溶体。与 Cat-3 催化剂相比, Cat-4 催化剂中 CuO 晶粒更小更加分散, 且 CuO 晶粒被 ZnO 均匀包围, 这也是其活性和稳定性最好的原因。

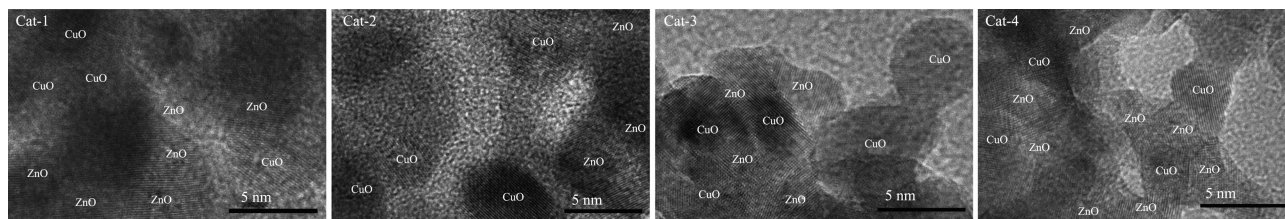


图 6 催化剂的 HR-TEM 图

Fig.6 HR-TEM images for different catalysts

2.7 催化剂的 H_2 -TPR 表征

微波辐射老化, 对以极性不同的溶剂制备的前驱体进行焙烧, 并对所得到的 $\text{CuO/ZnO/Al}_2\text{O}_3$ 催化剂进行 H_2 -TPR 表征, 发现各催化剂均有 2 个还原峰, 即低温还原峰(Peak I)和高温还原峰(Peak II), 进一步通过高斯拟合对还原峰进行分峰, 结果见图 7, 具体数据见表 3。2 个还原峰均归属于 Cu^{2+} 还原为金属铜的过程, 低温还原峰对应于与 ZnO 发生强相互作用的 CuO 的还原, 高温还原峰对应大晶粒体相铜的 CuO 的还原^[8,20]。由图 7 和表 3 可知, 微波辐射老化, 随着溶剂极性的增大, 催化剂的还原温度逐渐降低。Cat-1 和 Cat-2 催化剂中 CuO 的低温还原峰面积远低于高温还原峰, 这是由于 Cat-1 和 Cat-2 前驱体中主要以 $\text{Cu}_2\text{CO}_3(\text{OH})_2$ 和 $\text{Zn}_2(\text{CO}_3)_2(\text{OH})_6$ 的物相存在, 分解后形成分离的 CuO 和 ZnO 晶粒, CuO 的还原温度较高, 且高温还原峰面积较大; 而面积较小的低温还原峰归于前驱体中少量无定形的锌孔雀石 $(\text{Cu,Zn})(\text{CO}_3)(\text{OH})_2$ 和绿铜锌矿 $(\text{Cu,Zn})_5(\text{CO}_3)_2(\text{OH})_6$ 分解后形成的 CuO-ZnO 固溶体中 CuO 的还原。Cat-3 前驱体中由于 $(\text{Cu,Zn})(\text{CO}_3)(\text{OH})_2$ 和绿铜锌矿 $(\text{Cu,Zn})_5(\text{CO}_3)_2(\text{OH})_6$ 含量增大, 而 $\text{Cu}_2\text{CO}_3(\text{OH})_2$ 减少, 导致

低温还原峰面积增大, 高温还原峰面积相对减小。Cat-4 分别在 144 和 164 $^\circ\text{C}$ 出现 2 个低温还原峰, 由于 Cat-4 前驱体中仅存在锌孔雀石 $(\text{Cu,Zn})(\text{CO}_3)(\text{OH})_2$ 和绿铜锌矿 $(\text{Cu,Zn})_5(\text{CO}_3)_2(\text{OH})_6$ 两物相, 上述两物相分解后都形成 CuO-ZnO 固溶体, 但据 Reddy 等^[21]报道, $(\text{Cu,Zn})_5(\text{CO}_3)_2(\text{OH})_6$ 物相分解后的 CuO 和 ZnO

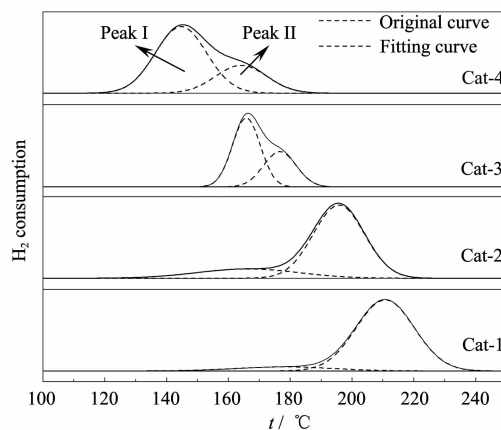
图 7 催化剂的 H_2 -TPR 曲线Fig.7 H_2 -TPR profiles for the catalysts

表3 催化剂 H₂-TPR 分析结果
Table 3 H₂-TPR analytic results for the catalysts

Catalyst	Reduction temperature / °C		Relative content / %	
	Peak I	Peak II	Peak I	Peak II
Cat-1	178	211	8.8	91.2
Cat-2	168	196	20.2	79.8
Cat-3	166	177	62.5	37.5
Cat-4	144	164	70.6	29.4

达到原子级混合,相互作用较强,还原温度低,而(Cu, Zn)₂(CO₃)(OH)₂分解后的CuO和ZnO以微小颗粒形式混合,相互作用较弱,还原温度高,故可进一步将Cat-4催化剂中的低温还原峰归于(Cu,Zn)₅(CO₃)₂(OH)₆物相的分解的CuO的还原,高温还原峰对应于(Cu,Zn)₂(CO₃)(OH)₂物相的分解的CuO的还原。

2.8 催化剂的XPS表征

焙烧后CuO/ZnO/Al₂O₃催化剂的Cu2p_{3/2}和Zn2p_{3/2}的XPS谱如图8(a)和8(b)所示。由图8(a)可见,催化剂的Cu2p_{3/2}结合能均在932~934 eV,同时在高位端940~945 eV有强卫星伴峰出现,说明Cu在催化剂表面以Cu²⁺形式存在^[7-8,22]。在微波辐射条件下老化,随着溶剂极性的增大催化剂的Cu2p_{3/2}结合能分别为933.0、933.2、933.7和934.2 eV,逐渐升高;而由图8(b)可知,它们的Zn2p_{3/2}结合能分别为

1 022.2、1 021.6、1 021.3和1 021.0 eV,逐渐降低,说明催化剂中Cu和Zn组分所处的化学环境和能量状态发生了改变,发生结合能偏移的原因是CuO-ZnO协同作用,这是由于Zn的电负性比Cu高,Cu最外层电子向Zn偏移,从而使Cu的电子云密度减小,电子结合能增加,Zn的电子云密度增加,电子结合能减小^[22]。可知在微波辐射条件下老化,随着溶剂极性的增大,催化剂中CuO-ZnO的协同作用逐渐增强,其中Cat-4中CuO-ZnO的协同作用最强,这也与前文的TPR和XRD的表征结果一致。

表4为焙烧后CuO/ZnO/Al₂O₃催化剂的表面原子含量。由表可知,在微波辐射条件下,随着溶剂极性的增大,催化剂的表面Cu/Zn逐渐升高。表面铜含量也是影响催化剂活性的重要因素,表面铜含量越高催化剂的活性越高,反之催化剂的活性越低^[18],此

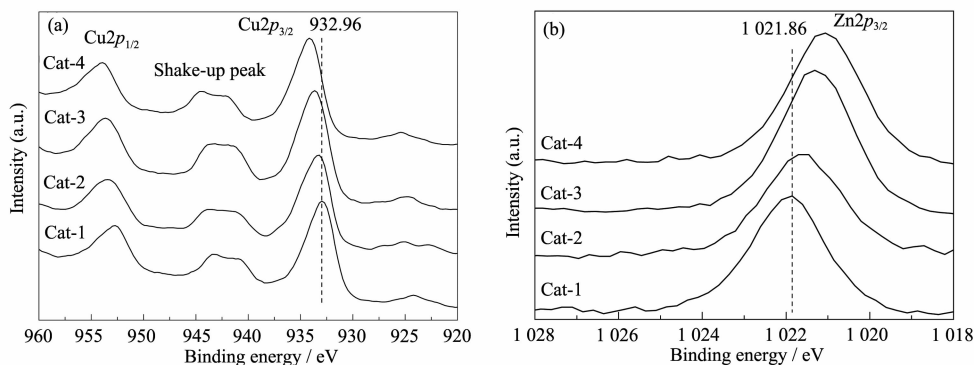


图8 CuO/ZnO/Al₂O₃ 催化剂的Cu2p_{3/2}和Zn2p_{3/2}的XPS谱图

Fig.8 XPS spectra for Cu2p_{3/2} (a) and Zn2p_{3/2} (b) of the CuO/ZnO/Al₂O₃ catalyst

表4 CuO/ZnO/Al₂O₃ 催化剂的XPS数据
Table 4 XPS data for the CuO/ZnO/Al₂O₃ catalysts

Catalyst	Molar ratio for Cu/Zn	Binding energy / eV	
		Cu2p _{3/2}	Zn2p _{3/2}
Cat-1	1.2	933.0	1022.2
Cat-2	1.4	933.2	1021.6
Cat-3	1.6	933.7	1021.3
Cat-4	1.7	934.2	1021.0

结论也与本工作中催化剂的活性评价结果相一致。

3 结 论

在微波辐射条件下老化,随着溶剂极性的增大, $\text{Zn}^{2+}/\text{Cu}^{2+}$ 取代 $\text{Cu}_2(\text{CO}_3)(\text{OH})_2/\text{Zn}_5(\text{CO}_3)_2(\text{OH})_6$ 中的 $\text{Cu}^{2+}/\text{Zn}^{2+}$ 的取代反应增强,前驱体中锌孔雀石($\text{Cu}, \text{Zn})_2(\text{CO}_3)(\text{OH})_2$ 和绿铜锌矿($\text{Cu}, \text{Zn})_5(\text{CO}_3)_2(\text{OH})_6$ 的含量和结晶度提高,焙烧后催化剂的 CuO 和 ZnO 相互作用增强, CuO 的晶粒减小,表面 Cu 含量增高, $\text{CuO}/\text{ZnO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 催化浆态床合成甲醇的性能提高。

参考文献:

- [1] Ren J, Liu Sh S, Li Zh, et al. *Appl. Catal. A*, **2009**, **366**(1): 93-101
- [2] Lingaiah N, Sai Prasad P S, Kanta R P, et al. *Catal. Commun.*, **2002**, **3**(9):391-397
- [3] Baghurst D R, Mingos D M P. *J. Organomet. Chem.*, **1990**, **384**(3):C57-C60
- [4] ZHU Rui-Zhi(朱睿智), MENG Xian-Liang(孟献梁), ZONG Zhi-Min(宗志敏). *Mod. Chem. Ind. (Xiandai Huagong)*, **2007**, **27**(1):383-386
- [5] Qi S T, Yang B L. *Catal. Today*, **2004**, **98**(4):639-645
- [6] Zhang X R, Wang L C, Cao Y, et al. *Chem. Commun.*, **2005**, **32**:4104-4106
- [7] LI Zhong(李忠), FAN Hui(范辉), ZHENG Hua-Yan(郑华艳). *Chin. J. Catal. (Cuihua Xuebao)*, **2010**, **31**(4):471-478
- [8] FAN Hui(范辉), LI Zhong(李忠), ZHENG Hua-Yan(郑华艳), et al. *Chinese J. Inorg. Chem. (Wuji Huaxue Xuebao)*, **2011**, **27**(3):509-518
- [9] WANG Hui(王辉), ZHU Jun-Jie(朱俊杰). *Chinese J. Inorg. Chem. (Wuji Huaxue Xuebao)*, **2002**, **18**(4):329-334
- [10] Wang H, Zhang J R, Zhu J J. *J. Cryst. Growth*, **2001**, **233**(4): 829-836
- [11] Murugan A V, Sonawane R S, Kale B B, et al. *Mater. Chem. Phys.*, **2001**, **71**:98-102
- [12] Zhang X B, Li Z, Guo Q H, et al. *Fuel*, **2010**, **91**(4):379-382
- [13] FANG De-Ren(房德仁), LIU Zhong-Min(刘中民), XU Xiu-Feng(徐秀峰), et al. *J. Fuel Chem. Technol. (Ranliao Huaxue Xuebao)*, **2006**, **34**(1):96-99
- [14] LI Zhong(李忠), GUO Qi-Hai(郭启海), ZHANG Xiao-Bing(张小兵), et al. *Chem. J. Chinese Universities (Gaodeng Xuexiao Huaxue Xuebao)*, **2009**, **30**(11):2215-2221
- [15] Stoilova D, Koleva V, Vassileva V. *Spectrochim. Acta: Part A*, **2002**, **58**(9):2051-2059
- [16] Li J L, Inui T. *Appl. Catal. A*, **1996**, **137**(1):105-117
- [17] XIA Wang-Qiong(夏王琼), TANG Hao-Dong(唐浩东), LIN Sheng-Da(林盛达), et al. *Chin. J. Catal. (Cuihua Xuebao)*, **2009**, **30**(9):879-884
- [18] Millar G J, Holm I H, Uwins P J R, et al. *J. Chem. Soc. Faraday Trans.*, **1998**, **94**(4):593-600
- [19] CEN Ya-Qing(岑亚青), LI Xiao-Nian(李少年), LIU Hua-Zhang(刘化章). *Chin. J. Catal. (Cuihua Xuebao)*, **2006**, **27**(3):210-216
- [20] LIU Yuan(刘源), ZHONG Bing(钟炳), WANG Qin(王琴), et al. *Chin. J. Catal. (Cuihua Xuebao)*, **1995**, **16**(6):442-446
- [21] Reddy B J, Frost R L, Locke A. *Transition Met. Chem.*, **2008**, **33**:331-339
- [22] LI Zhong(李忠), ZHENG Hua-Yan(郑华艳), XIE Ke-Chang(谢克昌). *Chin. J. Catal. (Cuihua Xuebao)*, **2008**, **29**(05): 431-435