

CeO₂ 形貌对甲醇水蒸汽重整 CuO/CeO₂ 催化剂的影响

刘玉娟¹, 王东哲¹, 张 磊^{1,*}, 白 金¹, 陈 琳², 刘道胜^{1,*}

(1. 辽宁石油化工大学 化学化工与环境学部, 辽宁 抚顺 113001; 2. 营口理工学院 化学与环境工程系, 辽宁 营口 115014)

摘要: 通过改变焙烧气氛, 通过水热法合成不同形貌的 CeO₂ 纳米材料, 再通过浸渍法将其制备成 CuO/CeO₂ 催化剂, 并应用于甲醇水蒸汽重整制氢反应。采用 SEM、XRD、BET、H₂-TPR、N₂O 滴定和 XPS 对催化材料进行了表征, 着重探讨了氧化铈形貌对催化剂结构、性质和性能的影响。结果表明: 空气气氛下焙烧得到的纳米棒状结构的 CeO₂ 负载 CuO 制备的 CuO/CeO₂ 催化剂性能最佳, 这主要是因为纳米棒状结构的 CeO₂ 与 CuO 的相互作用较强, 表面存在较多的晶格缺陷和氧空穴, 进而使得 CuO/CeO₂ 催化剂表相 Cu 含量增加, Cu 物种的还原温度较低, 催化活性较好。当反应温度为 260 °C、*n*(水)/*n*(甲醇)=1.2、甲醇气体空速为 800 h⁻¹ 时, 甲醇转化率可达 100%。

关键词: 甲醇水蒸汽重整; 氢气; 氧化铜; 氧化铈; 催化技术

中图分类号: O643 文献标识码: A 文章编号: 1003-5214 (2018) 12-2045-08

Effect of CeO₂ Morphology on the Performance of CuO/CeO₂ Catalysts for Methanol Steam Reforming

LIU Yu-juan¹, WANG Dong-zhe¹, ZHANG Lei^{1,*}, BAI Jin¹, CHEN Lin², LIU Dao-sheng^{1,*}

(1. College of Chemistry, Chemical Engineering, and Environmental Engineering, Liaoning Shihua University, Fushun 113001, Liaoning, China; 2. Department of Chemistry and Environmental Engineering, Yingkou Institute of Technology, Yingkou 115014, Liaoning, China)

Abstract: Cerium dioxide nanomaterials were synthesized by hydrothermal method under different roasting atmosphere. Subsequently, CuO/CeO₂ catalysts for methanol steam reforming were prepared by impregnation method. SEM, XRD, BET, H₂-TPR and N₂O titration and XPS were adopted to characterize these materials. The effects of CeO₂ morphology on the structure, properties and performance of the catalysts were investigated. The results showed that the CuO impregnated on CeO₂ nanorods (CuO/CeO₂) catalyst demonstrated the best catalytic performance mainly due to a strong interaction between CeO₂ nanorods and CuO, and many lattice defects and oxygen vacancy on the surface, which led to the increase of Cu content on the surface phase of the CuO/CeO₂ catalysts. The reduction temperature decrease of Cu species on the surface phase enhanced the catalytic activity. When the reaction temperature was 260 °C, the water/methanol molar ratio was 1.2 and the methanol gas hourly space velocity was 800 h⁻¹, the methanol conversion was 100% and the CO molar fraction of 0.16% was obtained in steam reforming reaction.

Key words: methanol steam reforming; hydrogen; copper oxide; cerium oxide; catalysis technology

Foundation item: National Natural Science Foundation of China (21376237); Doctoral Scientific Research Foundation of Liaoning Province (201601322)

收稿日期: 2018-07-25; 定用日期: 2018-11-01; DOI: 10.13550/j.jxhg.20180548

基金项目: 国家自然科学基金 (21376237); 辽宁省博士科研启动资金 (2016013022)

作者简介: 刘玉娟 (1993—), 女, 硕士生。联系人: 张 磊 (1983—), 男, 副教授, 硕士生导师, E-mail: lnpuzhanglei@163.com; 刘道胜 (1976—), 男, 副教授, 硕士生导师, E-mail: dsliu05@126.com。

随着人口的增长和现代化进程的加快,能源的供给和环境的污染将是人类急需解决的两大难题。目前,世界上主要的能源供给是煤、石油和天然气。不幸的是,煤、石油和天然气等化石能源的广泛使用对生态环境造成了严重的破坏,因此寻找清洁无污染可替代能源迫在眉睫。氢因其在地球上储量大,燃烧热值高,且燃烧后无任何污染物产生,对环境保护十分有利,故被看作是 21 世纪理想的洁净新能源^[1-2]。

在众多制氢方法中化学制氢技术相对成熟,化学制氢中催化甲醇转化制氢应用最为广泛,这主要是因为甲醇中不含硫,不含 C—C 键,具有较高的 H/C 物质的量比等^[3]。甲醇制氢常见有 3 种方法,即甲醇水蒸汽重整制氢、甲醇自热重整和甲醇部分氧化重整^[4]。其中,甲醇水蒸汽重整制氢反应条件温和,重整尾气中氢含量较高,CO 含量较低,被誉为是最有效的制氢方式^[5]。但甲醇水蒸汽重整反应复杂,其氧化还原反应体系不稳定,因此需要一种高活性、高耐热性、高抗积碳性的催化剂。由于氧化铈具有独特的立方萤石结构,使其在外界氧气匮乏或充足时,氧空位在晶体表面能快速形成或消失,从而使氧化铈具有较高的储放氧功能,并且其立方萤石结构仍能保持不变,所以氧化铈具有较好的氧化还原性能和化学活性^[6]。Udani^[7]等通过改变 CuO/CeO₂ 催化剂中 CuO 的含量来改善催化甲醇水蒸汽重整制氢性能,当催化剂中 Cu 原子百分数为 70%,催化活性最佳。Papavasiliou^[8]等通过尿素燃烧法合成了 CuO/CeO₂ 催化剂,发现当尿素的含量为 75%、 $n(\text{Cu})/n(\text{Cu}+\text{Ce})=0.15$ 时,催化甲醇水蒸汽重整制氢性能最佳。Yang^[9]等采用模板法制备了纳米棒状 CeO₂ 催化材料并将其用于甲醇水蒸汽重整制氢反应中,与传统的颗粒状 CeO₂ 相比,纳米棒状 CeO₂ 具有更多的氧空穴,因此催化活性更高。Guo^[10]等比较了 4 种不同形貌的 CeO₂ 催化材料在 CO 选择性氧化反应中的性能,发现纳米棒状 CeO₂ 催化材料和纳米多面体状 CeO₂ 催化材料的催化性能较好,因此催化材料的形貌对其性能有至关重要的影响。目前,改变催化材料形貌的主要方法有改变制备方法和添加模板剂等。仅通过改变焙烧气氛即达到改变催化材料形貌的文献较少。

本文通过水热合成法和浸渍法制备了 CuO/CeO₂ 催化材料,并将其应用于甲醇水蒸汽重整制氢反应过程。通过简单改变 CeO₂ 焙烧气氛的方式改变了 CeO₂ 形貌,着重探索了 CeO₂ 形貌对催化甲醇水蒸汽重整制氢反应过程的影响,并对催化剂的结构和性质进行了研究和分析,以建立起催化剂的结构和性能的关系。该方法简单,易于实现工业化大规模操作。通过本文的研究可为甲醇水蒸汽重整制氢催

化剂的设计提供理论依据。

1 实验部分

1.1 主要试剂

Ce(NO₃)₃·6H₂O、Cu(NO₃)₂·3H₂O、NaOH、乙醇胺,分析纯,国药集团化学试剂有限公司;实验用水为去离子水。

1.2 分析方法

样品的 N₂ 吸附-脱附等温线采用美国 Quantachrome 公司 NOVA2200E 型自动比表面和孔隙度分析仪测定,样品比表面积由 BET 法计算得到,孔容由 BJH 法计算得到。氧化铈的形貌由日本 Hitachi 公司 SU8010 型扫描电子显微镜测得。样品的物相组成和结构利用德国 Bruker D8 XRD 粉末衍射仪采用 Cu K_α 射线测定得到,管电压 40 kV,管电流 20 mA,扫描范围 20°~80°。由 Scherrer 公式计算得到 CeO₂ 和 CuO 的平均粒径。催化剂的还原性质由 H₂-TPR 测得,实验在美国 Quantachrome 公司的 Chem BET Pulsar 型化学吸附仪上进行。取 50 mg 催化剂,在氩气中以 10 °C/min 的升温速率升温至 300 °C 预处理 1 h 以除去吸附的水分和杂质等,然后冷却至室温,调整基线平稳后,通入体积分数 5% H₂-Ar 混合气体,以 10 °C/min 的速率由室温升温至 800 °C,用 TCD 检测耗氢量。N₂O 滴定实验,样品用量及预处理同 TPR。样品预处理后在体积分数 5% H₂-Ar 混合气体中进行第一次还原 90 min,还原结束后,反应器降温至 90 °C,再通入体积分数 5.01% N₂O-Ar 混合气反应 1 h,之后气体切换成体积分数 5% H₂-Ar,以 10 °C/min 速率由 90 °C 升温至 400 °C 进行第二次还原。假设 N₂O 只还原催化剂表面氧化铜,经过 N₂O 滴定实验可以测出样品 Cu 比表面积和分散度。X 射线光电子能谱(XPS)在 Thermo ESCALAB 250xi 光电子能谱仪上测得。采用 Al K_α 射线激发源。电子结合能(BE)值采用样品的污染碳(C1s=284.6 eV)作为内标物,校正样品表面的荷电效应。

1.3 催化剂的制备

称取 3.473 g (0.008 mol) 六水硝酸铈,再称取 35.2 g (0.88 mol) 的氢氧化钠并用 80 mL 去离子水溶解,把六水硝酸铈和氢氧化钠溶液移至到聚四氟乙烯内衬反应釜中,之后加入 0.36 mL 乙醇胺(0.0027 mol),在 125 °C 的烘箱里反应 72 h,反应结束后将反应釜冷却至室温,将沉淀抽滤,用去离子水洗涤,85 °C 下干燥 12 h,得到的固体黄色粉末分别在 450 °C 的空气,氩气和氢气气氛中焙烧 5 h,得到相应的产物分别记为 CeO₂-rod、CeO₂-mix、CeO₂-cube。

取上述得到的氧化铈为载体,等体积浸渍质量

分数为 10% 三水硝酸铜 (按铜元素计) 溶液, 放入 110 °C 的烘箱中干燥 12 h, 于马弗炉中 450 °C 焙烧 3 h, 研磨至 120 目, 压片敲碎过筛得到 40~80 目的催化剂, 分别命名为 CuO/CeO₂-X (X=rod, mix, cube)。

1.4 催化剂的评价

催化剂的性能评价是在自制的甲醇水蒸汽重整制氢固定床装置上进行, 催化剂 2 mL, 用 100 mL/min 体积分数 5% H₂-N₂ 混合气在 280 °C 下还原 2 h。之后将气体切换为 N₂ 降至反应温度 220~280 °C, 关闭 N₂ 后, 甲醇与水的混合溶液 [n(水)/n(甲醇)=1.2] 经微量泵打入, 甲醇气体空速 (GHSV) 为 800 h⁻¹, 反应生成的气体经冷凝器和干燥器脱去甲醇和水, 最后剩余的 H₂、CO₂、CO 气体进入 SP1000 (北分瑞利) 气相色谱在线分析。碳分子筛填充柱, 进样温度 50 °C, 柱温 50 °C, 检测器温度 100 °C、热丝温度 150 °C。甲醇的转化率 (X)、产氢速率 (Y) 及 CO 选择性的 (S) 计算公式如下:

$$X / \% = F_R \times [x(\text{CO}) + x(\text{CO}_2)] \times (32 + 18w) / (F \times \rho \times 22.4 \times 1000) \times 100 \quad (1)$$

$$Y(\text{H}_2) = [F_R \times x(\text{H}_2) \times P] / (R T \times m_{\text{cat}} \times 60) \quad (2)$$

$$S_{\text{CO}} / \% = x(\text{CO}) / [x(\text{CO}) + x(\text{CO}_2)] \times 100 \quad (3)$$

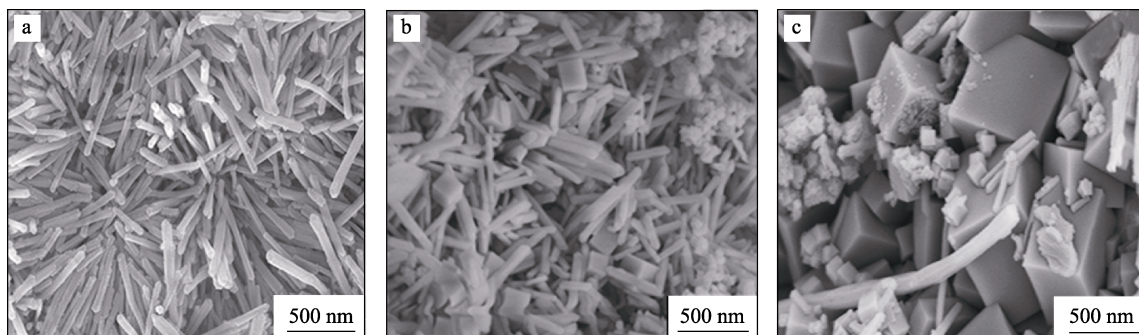
其中: Y(H₂) 为产氢速率, μmol/(kg·s); F_R 为重整尾气在标准状况下的流量, mL/min; F 为液体进料量, mL/min; x(CO)、x(CO₂)、x(H₂) 分别为重整尾气中 CO、CO₂、H₂ 摩尔分数, %; P 为评价催化剂当天室内压强, Pa; ρ 为甲醇和水混合液密度, kg/L; w 为水和甲醇物质的量比; m_{cat} 为催化剂质量, kg。

2 结果与讨论

2.1 焙烧气氛对 CeO₂ 催化材料形貌的影响

图 1 为不同焙烧气氛下制备的 CeO₂-X。由图 1

可知, 在空气气氛下焙烧 (图 1a) 后可以得到单一的 CeO₂ 纳米棒。在氩气气氛下 (图 1b) 焙烧后得到了两种形貌的 CeO₂, 其中以纳米棒状的 CeO₂ 为主体, 掺杂了立方体型的 CeO₂。在氢气气氛下焙烧 (图 1c) 后也得到了两种形貌的 CeO₂, 但不同的是, 以立方体型的 CeO₂ 为主体, 掺杂少量的纳米棒状的 CeO₂。另外, 从图 1 中还可以看出, 在空气气氛下焙烧后, CeO₂ 纳米棒分散均匀, 没有出现明显的团聚现象, 而在氩气和氢气气氛下焙烧后得到的 CeO₂ 分散不均。Wang^[11] 等研究了 CeO₂ 形貌对甲醇合成碳酸二甲酯反应催化性能的影响, 发现棒状结构的 CeO₂ 具有较好的催化效果, 主要是因为棒状结构的 CeO₂ 暴露的 (110) 晶面较立方体 (100) 晶面和正八面体氧化铈 (111) 晶面更活跃。Liu^[12] 等研究了不同 CeO₂ 形貌对 CO 还原 NO 反应催化性能的影响, 发现纳米棒状结构的 CeO₂ 主要的活性面为 (110) 和 (100) 晶面, 而纳米立方体结构的 CeO₂ 主要活性面为 (100) 晶面, 纳米多面体结构的 CeO₂ 主要活性面为 (111) 和 (100), CuO 和纳米棒状结构的 CeO₂ 的相互作用比 CuO 和纳米立方体结构的 CeO₂ 的相互作用强。因此, 纳米棒状结构的 CeO₂ 较纳米立方体结构的 CeO₂ 催化效果更好。Zhu^[13] 等研究了 CeO₂ 形貌对硝基芳香化合物加氢反应催化效果的影响, 结果表明棒状结构的氧化铈主要暴露的晶面为 (110) 晶面, (110) 晶面相比 (100) 和 (111) 晶面具有更高的催化性能。除此之外, 棒状结构的氧化铈较立方相和正八面体相氧化铈具有更多的表面缺陷, 进而使得棒状结构的氧化铈具有较好的催化效果。综上所述, 纳米棒状结构的 CeO₂ 主要暴露的晶面为 (110), 而纳米立方体结构的 CeO₂ 主要暴露的晶面为 (100) 晶面。



a—CeO₂-rod; b—CeO₂-mix; c—CeO₂-cube; 图 4、5、6 同

图 1 CeO₂-X 的 SEM 图

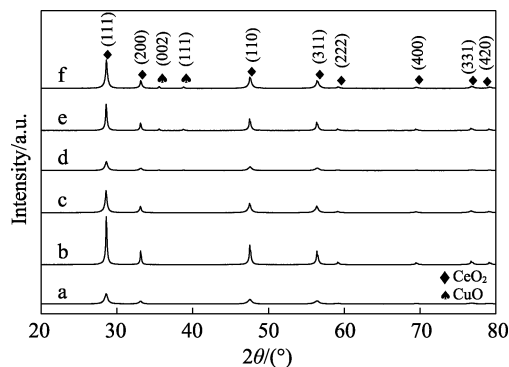
Fig. 1 SEM images of CeO₂-X

2.2 焙烧气氛对 CeO₂ 和 CuO/CeO₂ 催化材料结构的影响

图 2 是在不同焙烧气氛下焙烧得到的 CeO₂-X

和相应的 CuO/CeO₂-X 催化剂的 XRD 谱图。由图 2 可知, 所有样品的氧化铈均表现出了萤石立方相结构 (JCPDS 43-1002)。图中, 28.6°、33.1°、47.5°、

56.4°、59.1°、69.5°、76.8°和 79.1°处的特征衍射峰分别对应于 CeO₂ 的(111)、(200)、(110)、(311)、(222)、(400)、(331)和(420)晶面。负载氧化铜后的样品 XRD 谱图在 35.5°和 38.7°均出现了明显的氧化铜特征衍峰。由 Scherrer 公式计算的 CuO/CeO₂-rod、CuO/CeO₂-mix 和 CuO/CeO₂-cube 催化剂的 CuO 晶粒尺寸分别为 21.9、27.9 和 28.4 nm, CuO/CeO₂-rod 催化剂的 CuO 晶粒尺寸最小。对于负载型催化剂而言, CuO 晶粒越小, CuO 的分散越好。



a—CeO₂-rod; b—CeO₂-mix; c—CeO₂-cube; d—CuO/CeO₂-rod; e—CuO/CeO₂-mix; f—CuO/CeO₂-cube

图 2 CeO₂-X 和 CuO/CeO₂-X 催化剂的 XRD 图
Fig. 2 XRD patterns of CeO₂-X and CuO/CeO₂-X

2.3 焙烧气氛对 CeO₂ 和 CuO/CeO₂ 催化材料物化性质分析的影响

催化剂的物化性质及在甲醇水蒸汽重整反应中的产氢率见表 1。其中, 催化剂中 Cu 的分散度和比表面积由 N₂O 滴定测得。由表 1 可知, 在空气、氩气和氢气气氛下焙烧后得到的 CeO₂ 比表面积分别为 60.5、58.6 和 64.1 m²/g。负载 CuO 后催化剂的比表面积相比负载前都相应减小, 分别为 48.2、42.3 和 52.4 m²/g。主要是因为负载 CuO 后铜物种占据了 CeO₂ 载体的孔道, CeO₂ 表面形成了表面缺陷, 导致了表面积减小^[14]。其中 CuO/CeO₂-rod 催化剂的 Cu 比表面积最大, 产氢速率最快, 为 18727.7 μmol/(kg·s)。

而 CuO/CeO₂-cube 催化剂的 Cu 比表面积最小, 产氢速率最慢, 为 11227.7 μmol/(kg·s)。从 Cu 比表面积和产氢速率对应关系可以看出, Cu 比表面积是影响催化活性的重要因素之一, 在铜含量一定时, Cu 比表面积越大, 催化剂催化活性越好, 这与本课题组前期研究结果一致^[15]。

2.4 焙烧气氛对 CuO/CeO₂ 催化材料还原性质的影响

前期发现, 催化剂的还原性质对甲醇水蒸汽重整制氢反应起到至关重要的作用^[16-17]。图 3 是 CuO/CeO₂-X 催化剂的 H₂-TPR 谱图。从图 3 中可以看出, 在还原温度为 130~250 °C 范围内, 3 种 CuO/CeO₂-X 催化剂都出现了 3 个重叠交错的还原峰(用 I、II 和 III 表示), 分别对应不同的 CuO 物种的还原^[18]。“I”峰归属于 CuO 与 CeO₂ 作用较强的表相 CuO 物种的还原峰, “II”峰归属于 CuO 与 CeO₂ 作用较弱的 CuO 物种的还原峰, “III”峰归属于体相 CuO 物种的还原峰^[19]。研究表明^[19], 表相铜物种还原温度越低, CeO₂ 与 CuO 之间的相互作用越强。在所制备的催化剂中, CuO/CeO₂-rod 催化剂的表相 CuO (I 和 II 还原峰) 的还原温度相对较低, 说明纳米棒状 CeO₂ 与 CuO 的作用相对较强, 这与 XPS 分析结果相一致。结合表 1 和图 3 可以得出, 载体 CeO₂ 的形貌直接影响到载体和活性组分的作用强弱, 进而影响了催化剂 Cu 物种的还原性质。其中, 纳米棒状 CeO₂ 负载 CuO 后, CeO₂ 与 CuO 的作用相对较强, 还原温度相对较低, 进而使得催化剂活性较好。而 CuO/CeO₂-mix 和 CuO/CeO₂-cube 催化剂中, 纳米棒状 CeO₂ 含量减少, 纳米立方体型 CeO₂ 含量增加, 进而使得 CeO₂ 与 CuO 的作用减弱, 还原温度升高, 催化活性降低。

2.5 焙烧气氛对 CuO/CeO₂ 催化材料表面电子特性的影响

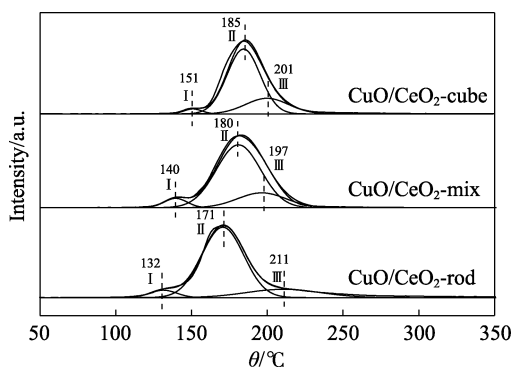
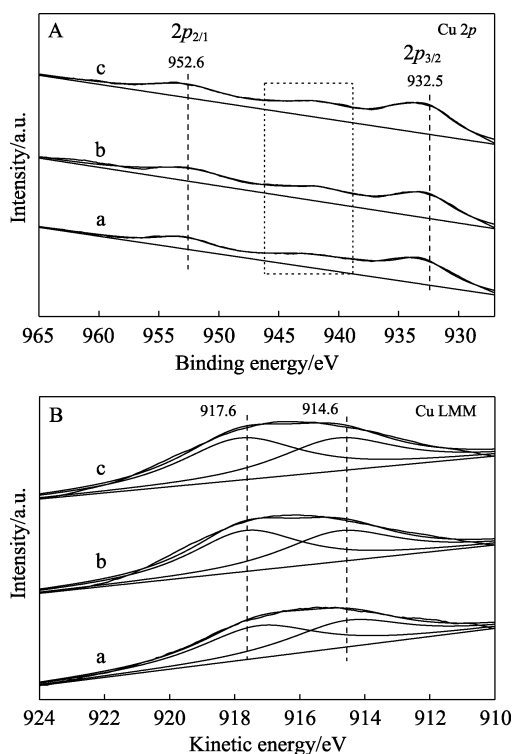
图 4 为 CuO/CeO₂-X 催化剂的 Cu 2p X 射线光电子能谱和 Cu 俄歇电子能谱。图 4A 中, 932.5 eV 处的特征峰归属于 Cu 2p_{3/2} 的电子结合能, 938~946 eV

表 1 催化剂的物化性质和产氢率

Table 1 Physical characteristics of the prepared catalysts and hydrogen production rate in methanol steam reforming

催化剂	CeO ₂ -rod	CeO ₂ -mix	CeO ₂ -cube	CuO/CeO ₂ -rod	CuO/CeO ₂ -mix	CuO/CeO ₂ -cube
d _{CuO} ^① /nm	—	—	—	21.9	27.9	28.4
S _{BET} /(m ² /g)	60.5	58.6	64.1	48.2	42.3	52.4
孔容/(cm ³ /g)	0.14	0.27	0.21	0.11	0.17	0.19
Cu 分散度/%	—	—	—	16.01	12.55	11.30
Cu 比表面积/(m ² /g)	—	—	—	9.23	7.24	6.50
产氢速率 ^② /[μmol/(kg·s)]	—	—	—	18727.7	14321.4	11227.7

注: ① CuO 的晶粒尺寸在 CuO 2θ=38.7°处测得; ②产氢速率是在反应温度为 260 °C, n(水)/n(甲醇)=1.2, 甲醇气体体积空速为 800 h⁻¹ 时测得; —表示没有该项数据。

图 3 催化剂 CuO/CeO₂-X 的 H₂-TPR 图Fig. 3 H₂-TPR patterns of the CuO/CeO₂-X catalysts图 4 CuO/CeO₂-X 催化剂的 Cu 2p XPS 谱图 (A) 和 Cu 俄歇谱图 (B)Fig. 4 Cu 2p XPS spectra (A) and Cu Auger spectra (B) of CuO/CeO₂-X catalysts

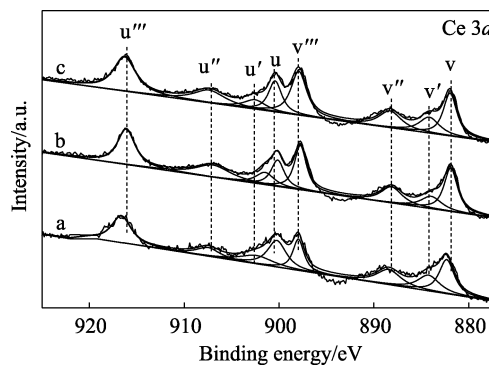
处(虚线)的特征峰归属于 Cu 2p 的卫星峰(satellite peak), 952.6 eV 处的特征峰归属于 Cu 2p_{1/2} 的电子结合能^[20-21]。CuO/CeO₂-X 3 种催化剂在 938~946 eV 处均出现了 Cu 2p 的卫星峰, 这是因为 Cu²⁺ 离子中价层轨道电子与溢出的光电子之间相互作用从而产生了电荷震荡, 形成了 Cu²⁺ 离子的电子能谱特征峰^[22], 说明催化剂表面存在 Cu²⁺ 物种, 与 XRD 结果相一致。图 4A 中 Cu 2p_{3/2} 的电子结合能在 932.5 eV 处, 与文献中 Cu 2p_{3/2} 的电子结合 934.9 eV 相比^[23], 向低结合能方向移动, 说明催化剂中可能有其它 Cu 物种存在, 可能为 Cu⁺ 和 (或) Cu⁰。

由于 XPS 中 Cu⁺ 和 Cu⁰ 的 Cu 2p 谱特征峰的峰型和峰位相似, 不容易区分。为了更详细分辨催化

剂表面 Cu 物种, 采用 Cu LMM 俄歇电子能谱对样品进行了进一步分析, 如图 4B 所示。Cu⁰ 的俄歇电子动能为 918.6 eV, 比 Cu²⁺ 和 Cu⁺ 的俄歇电子动能都高^[24]。因此, 图 4B 中的 917.6 和 914.6 eV 两个特征峰分别对应于 Cu²⁺ 和 Cu⁺ 离子的俄歇电子峰, 说明在催化剂表面存在 Cu²⁺ 和 Cu⁺ 而没有 Cu⁰ ^[25]。但 XRD 谱图中, 并没有出现 Cu₂O 的特征衍射峰, 这可能是由于 Cu⁺ 物种在催化剂表面高度分散的原因, 或者 Cu⁺ 物种存在于负载金属与载体的界面处的原因^[26]。Cu⁺ 离子的出现表明 Cu 与 Ce 发生了较强的相互作用, 使得 Cu²⁺ 离子转化为 Cu⁺ 离子 (Ce³⁺ + Cu²⁺ → Ce⁴⁺ + Cu⁺) ^[26]。

图 5 为 CuO/CeO₂-X 催化剂的 Ce 3d X 射线光电子能谱。

由图 5 可知, 由于 Ce 的 3d 能级的自旋轨道分裂, 因此出现了 8 个特征峰, 其中 u~u''' 为 Ce 3d_{3/2} 的自旋轨道的特征峰, v~v''' 为 Ce 3d_{5/2} 的自旋轨道的特征峰。8 个特征峰中, u' (902.3 eV) 和 v' (884.1 eV) 归属为 Ce³⁺ 离子的 3d_{3/2} 和 3d_{5/2} 的电子结合能, 其它特征峰归属为 Ce⁴⁺ 离子的电子结合能^[10], 表明催化剂表面同时存在 Ce³⁺ 和 Ce⁴⁺。离子的出现是由催化剂表面晶格缺陷造成的^[19], 表明催化剂表面存在氧空穴。

图 5 CuO/CeO₂ 催化剂 Ce 3d 的 XPS 谱图Fig. 5 Ce 3d XPS spectra of CuO/CeO₂-X catalysts

通过 Cu LMM 俄歇谱特征峰峰面积计算出的 Cu⁺ 相对含量和通过 Ce 3d 特征峰峰面积计算出的 Ce³⁺ 相对含量如表 2 所示。由表 2 可知, 3 种催化剂中, 纳米棒状 CeO₂ 负载 CuO 后得到的 CuO/CeO₂-rod 催化剂表面 Cu⁺ 含量较高, 说明该催化剂中 Cu 与 Ce 的相互作用较强, 因此表面 Cu 物种的还原温度较低, 催化活性较好, 这与 H₂-TPR 分析结果一致。另外, 3 种催化剂中, 纳米棒状 CeO₂ 负载 CuO 后得到的 CuO/CeO₂-rod 催化剂表面 Ce³⁺ 含量较高, 说明纳米棒状 CeO₂ 催化剂中晶格缺陷和氧空穴较多, 氧空穴的出现有利于甲醇水蒸汽重整制氢过程中 H₂O 的分解和 H₂ 的形成, 进而加快反应速率^[27]。

CuO/CeO₂-mix 和 CuO/CeO₂-cube 催化剂中,随着纳米棒状 CeO₂ 含量减少, Ce³⁺ 含量降低,说明催化剂中晶格缺陷和氧空穴减少,进而催化活性降低。表 2 中还给出了催化剂表面 Cu 原子占金属原子的比例, CuO/CeO₂-rod 催化剂表面 Cu 原子含量较高,这也是造成催化效果较好的原因之一,这与表 1 中 Cu 的比表面积结果一致。

表 2 催化剂的 Cu LMM AES 和 Ce 3d XPS 曲线拟合结果
Table 2 Cu LMM AES and Ce 3d XPS curve-fitting analysis results of catalysts

催化剂	Cu ⁺ 含量/% ^①	Ce ³⁺ 含量/% ^②	n(Cu)/n(Cu+Ce)
CuO/CeO ₂ -rod	44.97	20.09	0.193
CuO/CeO ₂ -mix	43.49	14.31	0.186
CuO/CeO ₂ -cube	43.25	13.92	0.173

注: ①催化剂中表面铜的含量在 Cu LMM AES 中测得; ②催化剂中表面 Ce³⁺ 含量在 Ce 3d XPS 中测得。

图 6 为 CuO/CeO₂-X 催化剂的 O 1s X 射线光电子能谱。529.0 eV 处的特征峰对应晶格氧 (O²⁻) 的电子结合能, 531.1 和 532.8 eV 处的特征峰对应表面吸附氧 (O₂)、表面吸附的水分子、羟基 (—OH) 和 (或) 表面吸附的碳酸盐中氧的结合能^[28]。

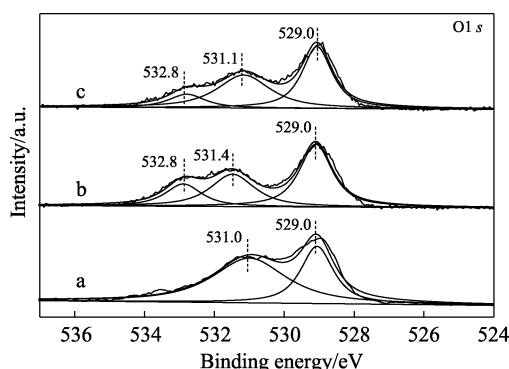


图 6 CuO/CeO₂ 催化剂 O 1s 的 XPS 谱图

Fig. 6 XPS spectra of O 1s binding energy region obtained from CuO/CeO₂-X catalysts

2.6 催化剂的催化性能

图 7 是 CuO/CeO₂-X 催化剂对甲醇水蒸汽重整制氢反应催化活性的影响。反应条件如下: 反应温度为 220~280℃, n(水)/n(甲醇)=1.2, 甲醇气体体积空速为 800 h⁻¹。

由图 7 可知, 催化剂的活性均随反应温度的升高而增加。这主要是由于甲醇水蒸汽重整制氢反应为吸热反应, 反应温度的升高, 有利于甲醇水蒸汽重整反应的发生。在反应温度为 220~280℃时, 甲醇水蒸汽重整热力学平衡转化率 (equil) 基本接近 100%^[16,29]。另外, 3 种形貌 CeO₂ 负载 CuO 后得到的 CuO/CeO₂-X 催化剂的催化活性顺序为 CuO/

CeO₂-rod > CuO/CeO₂-mix > CuO/CeO₂-cube, 在反应温度为 260℃时, 甲醇转化率分别为 100%, 76% 和 59.4%。这主要是因为, 一方面纳米棒状 CeO₂ 表面, Ce³⁺ 含量较高, 从而使得催化剂表面存在较多的晶格缺陷和氧空穴, 氧空穴的出现有利于甲醇水蒸汽重整制氢过程中 H₂O 的分解和 H₂ 的形成, 进而加快了反应速率, 提高了催化活性。另一方面, 纳米棒状 CeO₂ 与 CuO 的作用较强, 从而使得在催化剂表面表相 Cu 含量增加, 表相 Cu 物种的还原温度较低, 进而提高了催化活性。相反的, 随着纳米棒状 CeO₂ 含量减少, CeO₂ 与 CuO 的作用减弱, Cu 的比表面积减小, 表面 Cu 物种的还原温度升高, CuO/CeO₂-mix 和 CuO/CeO₂-cube 催化剂的催化活性逐渐降低。

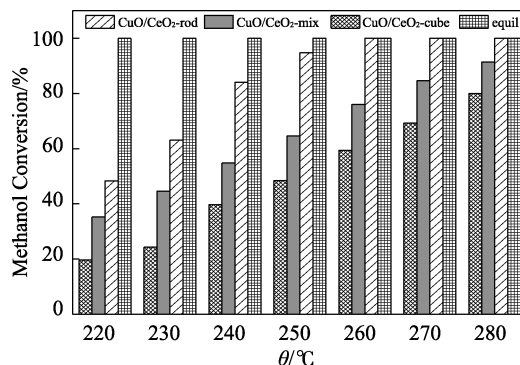


图 7 反应温度对甲醇转化率的影响

Fig. 7 Conversion of methanol as a function of the reaction temperature

甲醇水蒸汽重整后产生的 CO 易造成质子膜电池 Pt 电极中毒, 因此需要对重整尾气中的 CO 进行净化, 使其摩尔分数低于 0.001%。当重整尾气中 CO 含量过高时, 会增加后续的处理过程, 因此重整尾气中的 CO 含量是评价催化剂性能的重要指标。图 8 为 CuO/CeO₂-X 催化剂对甲醇水蒸汽重整制氢产生的 CO 摩尔分数的影响。由图 8 可知, CO 的含量随着温度的升高而增加, 因为反应过程中同时发生水气变换反应, 由于逆水气变换反应 (H₂ + CO₂ → CO + H₂O) 为吸热反应, 升高温度催化剂的活性增加同时促进了逆水气变换反应。

表 3 为当甲醇转化率大致相同时 CO 选择性。

由表 3 可知, 3 种催化剂中, CuO/CeO₂-rod 催化剂表现了最好的 CO 选择性。当反应温度为 240℃, 甲醇转化率为 84%, 重整尾气中 CO 的选择性为 1.4%。就甲醇转化率和 CO 的选择性综合考虑, 3 种催化剂中 CuO/CeO₂-rod 催化剂在甲醇水蒸汽催化反应中具有最佳的催化性能。

表 4 为不同催化材料用于甲醇水蒸汽重整制氢反应性能的对比^[17,30-31], 结果表明, 本文制备的 CuO/CeO₂-rod 催化剂与文献的 CuO/ZnO-Al₂O₃ 催化剂^[17,30]相比, 具有较好的催化活性。与文献制备的

纳米棒状 CuO-CeO₂^[30]催化材料相比, 催化活性基本相接近, 说明纳米棒状 CuO/CeO₂ 催化材料对甲醇水蒸汽重整制氢反应具有良好的催化活性。

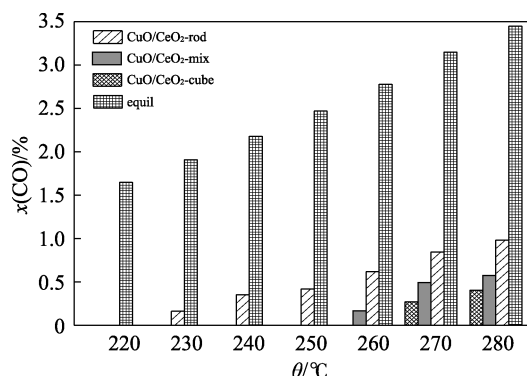


图 8 反应温度对产物中 CO 摩尔分数的影响

Fig. 8 Profiles of molar fraction of CO as a function of the reaction temperature

表 3 当甲醇转化率大致相同时 CO 选择性

Table 3 Comparison of CO selectivity at almost the same methanol conversion

催化剂	甲醇转化率/%	CO 选择性/%	温度/°C
CuO/CeO ₂ -rod	84.0	1.4	240
CuO/CeO ₂ -mix	84.6	1.9	270
CuO/CeO ₂ -cube	80.0	1.6	280

表 4 为不同催化材料用于甲醇水蒸汽重整制氢反应性能的对比^[17,30-31], 结果表明, 本文制备的 CuO/CeO₂-rod 催化剂与文献的 CuO/ZnO-Al₂O₃ 催化剂^[17,30]相比, 具有较好的催化活性。与文献制备的纳米棒状 CuO-CeO₂^[30]催化材料相比, 催化活性基本相接近, 说明纳米棒状 CuO/CeO₂ 催化材料对甲醇水蒸汽重整制氢反应具有良好的催化活性。

表 4 甲醇水蒸汽重整制氢反应 Cu 基催化剂性能的对比表
Table 4 Comparison of Cu based catalysts for methanol stream reforming

	催化剂			
	CuO/CeO ₂ -rod (本文)	CuO/CeO ₂ ^[30]	CuO/ZnO-Al ₂ O ₃ ^[17]	CuO/ZnO-Al ₂ O ₃ ^[31]
甲醇转化率/%	100	100	100	93
反应条件	260/1.2/800	240/1.5/—	300/1.2/800	300/2.0/—

注: 反应条件指反应温度(°C)/水醇物质的量比/甲醇气体体积空速(h⁻¹)。

3 结 论

本文通过简单的改变焙烧气氛的方法合成了不同形貌的 CeO₂ 纳米材料, 并系统地探讨了 CeO₂ 形

貌对甲醇水蒸汽重整制氢 CuO/CeO₂ 催化剂催化性能的影响。结果表明, CeO₂ 形貌与催化剂的结构、性质和性能密切相关, 纳米棒状 CeO₂ 表面存在较多的晶格缺陷和氧空穴, CeO₂ 与 CuO 相互作用较强, 使得 CuO/CeO₂-rod 催化剂表相 Cu 含量增加, 表相 Cu 物种的还原温度较低, 催化活性较好。当反应温度为 260 °C、水醇物质的量比为 1.2、甲醇气体空速为 800 h⁻¹ 时, CuO/CeO₂-rod 催化甲醇转化率可达到 100%。通过改变焙烧气氛合成不同形貌的催化材料方法简单, 成本较低, 易于工业化大规模操作。为了合成出形貌单一和尺寸可控的纳米材料, 如何选择焙烧过程中的条件(如焙烧温度, 被烧时间等)有待进一步研究。

参考文献:

- [1] Wang C Y, Boucher M, Yang M, *et al.* ZnO-modified zirconia as gold catalyst support for the low-temperature methanol steam reforming reaction[J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2014, 154/155(5): 142-152.
- [2] Qing Shaojun (庆绍军), Hou Xiaoning (侯晓宁), Xi Hongjuan (郗宏娟), *et al.* Preparation and performance of Cu-SiO₂ catalyst for H₂ production from methanol on vehicle[J]. *China Petroleum Processing & Petrochemical Technology* (中国炼油与石油化工), 2015, 46(1): 48-52.
- [3] Liu X, Men Y, Wang J G, *et al.* Remarkable support effect on the reactivity of Pt/In₂O₃/MOx catalysts for methanol steam reforming[J]. *J Power Sources*, 2017, 364: 341-350.
- [4] Zhou Xingdong (周性东), Chen Xiaorong (陈晓蓉), Mei Hua (梅华), *et al.* Methanol decomposition on CuZnAl catalysts with MgO modified[J]. *Fine Chemicals* (精细化工), 2016, 33(5): 541-545.
- [5] Ma Y F, Guan G Q, Phanthong P, *et al.* Steam reforming of methanol for hydrogen production over nanostructured wire-like molybdenum carbide catalyst[J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2014, 39(33): 18803-18811.
- [6] Wang Bin (王彬), Wu Jieda (吴介达), Li Xiongping (李雄平), *et al.* Preparation and characterization of cerium oxide nanoparticles[J]. *Fine Chemicals* (精细化工), 2004, 21(12): 881-883.
- [7] Udani P P C, Gunawardana P V D S, Lee H C, *et al.* Steam reforming and oxidative steam reforming of methanol over CuO-CeO₂ catalysts[J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2009, 34(18): 7648-7655.
- [8] Papavasiliou J, Avgouropoulos G, Ioannides T. Production of hydrogen via combined steam reforming of methanol over CuO-CeO₂ catalysts[J]. *Catalysis Communications*, 2004, 5(5): 231-235.
- [9] Yang S C, Su W N, Lin S D, *et al.* Preparation of highly dispersed catalytic Cu from rod-like CuO-CeO₂ mixed metal oxides: suitable for applications in high performance methanol steam reforming[J]. *Catalysis Science & Technology*, 2012, 2(4): 807-812.
- [10] Guo X L, Zhou R X. A new insight into morphology effect of ceria on CuO/CeO₂ catalysts for CO selective oxidation in hydrogen-rich gas[J]. *Catalysis Science & Technology*, 2016, 6(11): 3862-3871.
- [11] Wang S P, Zhou J J, Zhao S Y, *et al.* Enhancements of dimethyl carbonate synthesis from methanol and carbon dioxide: The in situ hydrolysis of 2-cyanopyridine and crystal face effect of ceria[J]. *Chinese Chemical Letters*, 2015, 26(9): 1096-1100.
- [12] Liu L J, Yao Z J, Deng Y, *et al.* Morphology and crystal-plane effects of nanoscale ceria on the activity of CuO/CeO₂ for NO reduction by CO[J]. *Chemcatchem*, 2011, 3(6): 978-989.

(下转第 2086 页)