

# SHANGHAI JIAO TONG UNIVERSITY

# 学士学位论文

BACHELOR'S THESIS



# 论文题目: 原位光活化 Cu-Zn-Ti 复合

# 氧化物催化甲醇重整的研究

学生姓名	:方思远
学生学号	515111910156
专 业	环境科学与工程
指导教师	胡云行



## 学院(系): 环境科学与工程

## 原位光活化 Cu-Zn-Ti 复合氧化物催化甲醇重整的研究

#### 摘要

甲醇蒸汽重整的氢气产量高,几乎不产生一氧化碳,因而被广泛应用于聚合物电解质 膜燃料电池中。然而,大部分甲醇重整催化剂需要在氢气中进行还原预处理,造成了时间 和能量的耗费。该研究课题开发出了一种新型 Cu-Zn-Ti 复合氧化物催化剂,该催化剂具有 固溶体的性质,大部分铜以离子形式存在。基于该催化剂的原位光活化甲醇蒸汽重整反应 在光热协同催化系统中进行。在 200°C下,热能和光能的协同作用实现了 Cu-Zn-Ti 复合氧 化物的原位活化,有效避免了常规还原法中氢气的消耗。在 200°C和 210°C时,在 AM 1.5G 模拟太阳光照射下,氢气产量高达 50.6 mmol/g/h 和 76.2 mmol/g/h,且没有一氧化碳生成; 在同样的温度下,没有光照时,Cu-Zn-Ti 复合氧化物的催化活性很低。此外,单波长光照 实验表明,波长范围在 350-600 nm 内的光都可以产生光热协同作用,实现高效产氢。原位 漫反射红外光谱表明,原位还原的铜可以将催化剂表面的由水和甲醇相互作用生成的甲酸 高效地分解为氢气和二氧化碳,大大提高了催化剂的催化活性。这些研究结果不仅为用于 甲醇蒸汽重整的铜基催化剂的低温原位活化提供了一种新的方法,还为传统体系的优化提 供了能量耦合的新思路。

关键词:光活化,甲醇蒸汽重整,铜基催化剂,固溶体,低温反应



# IN-SITU PHOTO-ASSISTED METHANOL STEAM REFORMING ON CU-ZN-TI OXIDE CATALYST

#### ABSTRACT

Methanol steam reforming is an efficient approach to produce hydrogen with little evolution of carbon monoxide, which has been widely applied in the fuel cells. However, the pre-reduction procedure in hydrogen for most of the developed oxide catalysts is costly both in time and in energy. In this work, a novel Cu-Zn-Ti oxide catalyst was prepared, showing the properties of the solid solutions with most Cu existing in the ionic form. A photo-thermo hybrid system was used to conduct photo-assisted methanol steam reforming on this catalyst. The synergetic effect of thermal and photo energy realized the in-situ activation of the catalyst at 200 °C without consuming any hydrogen. Thus, with the aid of AM 1.5G simulated sunlight, high hydrogen evolution rates (50.6 and 76.2 mmol/g/h, respectively) without any detectable CO were achieved at 200 and 210 °C, whereas little activities were shown on the as-prepared Cu-Zn-Ti oxide without light irradiation. Furthermore, it was found that lights with a wide range of wavelengths (wider than 350-600 nm) were effective for this synergetic process. In-situ DRIFT investigations revealed that the in-situ reduced Cu species were responsible for the splitting of formates which were formed from the interactions between water and methanol on the catalyst surface, into hydrogen and carbon dioxide, thus greatly promoting the catalytic performance. The findings in this work not only provide a new methodology for low-temperature in-situ activation of Cu-based catalysts but also could inspire the development of multiple energies applied for the traditional systems.

Key words: Photo-assisted, methanol steam reforming, Cu-based catalyst, solid solution,

low-temperature reaction



目 录

第一章 绪论	1
1.1 以甲醇为原料制备氢气	2
1.1.1 甲醇部分氧化(Partial Oxidation of Methanol, POM)技术	2
1.1.2 甲醇蒸汽重整(Methanol Steam Reforming)技术	2
1.1.3 甲醇氧化蒸汽重整(Oxidative Steam Reforming of Methanol)技术	2
1.2 甲醇蒸汽重整制氢的催化剂	3
1.2.1 贵金属催化剂	3
1.2.2 铜基催化剂	3
1.3 光热协同催化	4
1.4 选题思路和研究内容	4
1.4.1 选题思路	4
1.4.2 研究内容	5
第二章 Cu-Zn-Ti 复合氧化物催化剂的制备与表征	6
2.1 材料与方法	6
2.1.1 材料与试剂	6
2.1.2 仪器与设备	6
2.1.3 Cu-Zn-Ti 复合氧化物催化剂的制备	6
2.1.4 Cu-Zn-Ti 复合氧化物催化剂的表征	7
2.2 结果与讨论	7
2.2.1 X 射线衍射(XRD)	7
2.2.2 扫描电子显微镜(SEM)	7
2.2.3 透射电子显微镜(TEM)	8
2.2.4 比表面积测试(BET)	9
2.2.5 紫外可见吸光光谱(UV-Vis)	9
2.2.6 X 射线光电子能谱(XPS)	10
2.3 本章小结	10
第三章 Cu-Zn-Ti 复合氧化物的催化性能	12
3.1 材料与方法	12
3.1.1 材料与试剂	12
3.1.2 仪器与设备	12
3.1.3 二氧化硅基质的制备和催化剂在该基质上的分散	13
3.1.4 催化活性测试	13
3.1.5 表观量子效率的计算	13
3.2 结果与讨论	13
3.2.1 温度和 AM 1.5G 光照对甲醇重整反应的影响	13
3.2.2 光照种类对甲醇重整反应的影响	15
3.2.3 表观量子效率	16
3.2.4 光活化甲醇重整反应稳定性	17
3.2.5 光生热效应分析	18



3.3 本章小结	18
第四章 Cu-Zn、Cu-Ti 和 Zn-Ti 复合氧化物的研究	20
4.1 材料与方法	20
4.1.1 材料与试剂	20
4.1.2 仪器与设备	20
4.1.3 Cu-Zn、Cu-Ti、Zn-Ti 复合氧化物催化剂的制备	20
4.1.4 Cu-Zn、Cu-Ti、Zn-Ti 复合氧化物催化剂的表征	21
4.1.5 Cu-Zn、Cu-Ti、Zn-Ti 复合氧化物催化剂的产氢活性测试	21
4.2 结果与讨论	21
4.2.1 Cu-Zn、Cu-Ti、Zn-Ti 复合氧化物的表征	21
4.2.2 Cu-Zn、Cu-Ti、Zn-Ti 复合氧化物的催化性能	23
4.3 本章小结	23
第五章 Cu-Zn-Ti 复合氧化物催化甲醇重整的机理研究	25
5.1 仪器与方法	25
5.2 基于该反应的原位红外漫反射光谱	25
5.3 反应机理	
5.4 本章小结	27
第六章 结论	
6.1 研究结论	
6.2 主要创新点和研究特色	
6.3 展望	29
参考文献	30
谢辞	33



## 第一章 绪论

随着全球人口的不断增长和人们生活水平的不断提高,能源问题成为了人类步入 21 世纪以来面临着的一个十分严峻的挑战。据调查,2011 年全球共有 70 亿人口,消耗的能源总量为 15 TW。根据目前的发展趋势,预计到 2050 年,全球人口总量将达到 90 亿,能源消耗将达到 30 TW。截至目前,全球总能量的 85%来自化石能源的燃烧<sup>[1]</sup>。但是,地球上的化石能源有限,不能一直供人类使用。此外,化石能源燃烧会排放大量的二氧化碳等温室气体,导致全球变暖,引发一系列环境问题。因此,开发可持续、可再生的清洁能源对当今人类社会至关重要。从上个世纪末,人类一直在寻找可替代化石能源的清洁能源,根据不同地区的发展特色,有些地区大力开发生物乙醇,比如盛产玉米的美国和盛产甘蔗的巴西,有些地区大力开发生物柴油,比如欧洲。但是使用这些燃料需要不同的发动机,所以难以找到一种对全球各个地区都适用的清洁能源。

氢能源的提出为全球通用燃料的发展提供了可能。燃料电池是利用氢能的一种装置,最常用的是聚合物电解质膜燃料电池(Polymer Electrolyte Membrane Fuel Cells, PEMFC)。它 具有高能量转化效率,而且生成的产物只有水,是一种十分理想的提供能量的装置。但是, 氢气化学性质十分活泼,又具有非常小的密度,导致氢气的储存和运输十分困难。醇类和烃 类的蒸汽重整反应可以使氢气原位生成,从而解决了氢气储存和运输的问题。目前最常用于 工业产氢的原料是甲烷,其他一些含氢化合物也受到了广泛关注。甲醇作为最简单的醇类, 其重整制氢所需反应温度相对较低(250-300℃),比使用甲烷制备氢气所需的 500℃,使用 乙醇制备氢气所需的 300℃ 要低得多<sup>[2]</sup>。此外甲醇在室温下以液体形式存在,这使得甲醇更 易于储存和运输。此外,甲醇比其他的烃类(除甲烷)和醇类具有更高的 H/C 原子比,这 使得甲醇更适合于氢气的制备。

目前通过甲醇制备氢气有三种技术:甲醇水蒸汽重整技术,甲醇部分氧化技术,甲醇氧 化蒸汽重整技术。但是后两种技术都面临着局部反应温度过高,易造成催化剂烧结而失活的 问题。此外,反应温度过高促进了水煤气变换反应的逆反应,使得氢气的产率下降。更为严 重的是,该逆反应使得反应体系中有较多的一氧化碳存在。一氧化碳对于聚合物电解质膜燃 料电池来说十分致命,因为一氧化碳非常容易导致该装置中的阳极催化剂失活,所以,整个 体系中的一氧化碳含量应控制在 10 ppm 以内<sup>[2,3]</sup>。

甲醇蒸汽重整技术是目前研究最为广泛的一种技术,也是最具有实际工业应用价值的一种技术。目前最常用于甲醇蒸汽重整的催化剂是铜基催化剂,铜基催化剂可以在较低温度下实现较高的转化率,同时铜基催化剂对一氧化碳的选择性非常低,有利于后续在聚合物电解质膜燃料电池中的应用。但是对于甲醇蒸汽重整反应起到决定性作用的是低价铜,而高价铜对反应没有催化效果。因此制备出的铜基催化剂在使用前通常需要进行还原预处理,使得没有反应活性的 Cu(II)变为有催化活性的 Cu(0)和 Cu(I),这无疑增加了整个制备过程的时间和能耗。

本论文的研究目的在于制备出一种新型的铜基催化剂,即Cu-Zn-Ti复合氧化物催化剂, 将其应用于甲醇蒸汽重整反应。本课题组之前的研究表明,将光能引入反应体系中有利于热 催化反应的进行,从而降低热催化所需的反应温度。本论文将光热协同催化应用于甲醇水蒸 汽重整反应,并对其中热能和光能对总反应的作用进行了探讨,最后,还提出了甲醇蒸汽重 整反应的反应机理。



#### 1.1 以甲醇为原料制备氢气

通过甲醇的转化制备氢气主要包括三种途径,甲醇部分氧化、甲醇蒸汽重整和甲醇氧化 蒸汽重整。甲醇部分氧化是放热反应,存在产生局部"热点"使催化剂失活的问题。甲醇蒸 汽重整反应是吸热反应,可能伴随着副反应发生而产生一氧化碳。甲醇氧化蒸汽重整是上述 两个反应的结合,但其机理尚不明晰。

1.1.1 甲醇部分氧化(Partial Oxidation of Methanol, POM)技术

自 19 世纪 90 年代以来,甲醇部分氧化技术一直是制备甲醛的一种重要途径<sup>[4]</sup>。使用富 含甲醇的混合气体,在大气压下,使反应气通过固定床反应器,在甲醛分解产生 CO 和 H<sub>2</sub> 之前,将其在水中快速淬灭,从而可以得到 CO<sub>2</sub>和 H<sub>2</sub>。总反应方程式如式(1-1)所示。从 方程式可以看出,该反应是放热反应,反应速度较快。此外,如果甲醇气体和空气(氧气来 源)混合不均匀,将会发生局部的甲醇完全氧化反应,如式(1-2)所示。这不仅不生成氢 气,还会放出大量的热量,从而产生局部"热点",使催化剂烧结,并且可能会有积炭产生, 进一步降低催化剂活性。此外,由于反应所需的氧气通常是由空气提供的,因此反应产生的 氢气的浓度较低,需要额外增加氢气纯化分离装置,提高了氢气的生产成本。

 $CH_{3}OH + \frac{1}{2}O_{2} \rightleftharpoons CO_{2} + 2H_{2} \qquad \Delta H_{298K}^{0} = -192.2kJ \cdot mol^{-1}\#(1-1)$  $CH_{3}OH + \frac{3}{2}O_{2} \rightleftharpoons CO_{2} + 2H_{2}O \qquad \Delta H_{298K}^{0} = -675.5kJ \cdot mol^{-1}\#(1-2)$ 

#### 1.1.2 甲醇蒸汽重整(Methanol Steam Reforming) 技术

甲醇蒸汽重整技术是目前研究最为广泛,最有可能在聚合物电解质膜燃料电池中运用的 一种产氢技术。该技术利用甲醇和水蒸汽在相对较低的温度下(250-300°C)发生反应,产 生氢气,具体方程式如式(1-3)所示。该反应最大的优势在于具有较低的反应温度和较高 的氢气产量。但是需要注意的是,在甲醇蒸汽重整反应中,通常还有两个副反应存在,如式 (1-4)和式(1-5)所示。这两个反应会产生一定量的一氧化碳,使燃料电池中的阳极催化 剂失活,因此甲醇蒸汽重整反应要求催化剂的高选择性。此外,从式(1-3)可以看出该反 应是吸热反应,因此在反应过程中须持续提供外部燃料进行供热。

 $\begin{array}{ll} \mathsf{CH}_{3}\mathsf{OH} + \mathsf{H}_{2}\mathsf{O} \rightleftharpoons \mathsf{CO}_{2} + 3\mathsf{H}_{2} & \Delta\mathsf{H}^{0}_{298\mathsf{K}} = 49.7\mathsf{kJ} \cdot \mathsf{mol}^{-1} \# (1-3) \\ \\ \mathsf{CH}_{3}\mathsf{OH} \rightleftharpoons \mathsf{CO} + 2\mathsf{H}_{2} & \Delta\mathsf{H}^{0}_{298\mathsf{K}} = 90.2\mathsf{kJ} \cdot \mathsf{mol}^{-1} \# (1-4) \\ \\ \mathsf{CO} + \mathsf{H}_{2}\mathsf{O} \rightleftharpoons \mathsf{CO}_{2} + \mathsf{H}_{2} & \Delta\mathsf{H}^{0}_{298\mathsf{K}} = -41.2\mathsf{kJ} \cdot \mathsf{mol}^{-1} \# (1-5) \end{array}$ 

1.1.3 甲醇氧化蒸汽重整(Oxidative Steam Reforming of Methanol)技术

甲醇氧化蒸汽重整技术又称为甲醇自热蒸汽重整(Autothermal Steam Reforming of Methanol)技术。目前,多数研究认为甲醇的氧化蒸汽重整过程包括甲醇蒸汽重整反应和甲醇部分氧化反应,其总反应方程式如式(1-6)所示<sup>[5]</sup>。甲醇部分氧化是放热反应,可以提供甲醇蒸汽重整反应所需的热量。因此,甲醇氧化蒸汽重整反应不需要额外提供外界能量。同时,甲醇蒸汽重整是吸热反应,因而避免了甲醇部分氧化反应造成的局部"热点"问题。但是,最新研究表明,甲醇氧化蒸汽重整过程并不存在甲醇部分氧化反应,而是以甲醇的完全燃烧氧化反应为主导<sup>[6]</sup>。在反应床进口处进行甲醇的完全燃烧氧化反应,催化温度较高,极易出现局部"热点",导致催化剂快速失活,在除进口外的反应器其他区域,进行甲醇蒸汽重整反应,催化温度相对较低。所以,其反应机理尚不明晰,其应用需要进一步优化。

CH<sub>3</sub>OH + (1 − 2a)H<sub>2</sub>O + aO<sub>2</sub>  $\rightleftharpoons$  (3 − 2a)H<sub>2</sub> + CO<sub>2</sub>, 0.5 ≥ a ≥ 0  $\Delta H_{298K}^0 = -241.8 \cdot 2a + 49.5 \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \# (1 - 6)$ 



#### 1.2 甲醇蒸汽重整制氢的催化剂

甲醇蒸汽重整反应常用的催化剂可分为贵金属催化剂和非贵金属催化剂。贵金属催化剂 主要包括**WI-X**族的催化剂,如 Pd/ZnO<sup>[7]</sup>,Ru/ZnO<sup>[8]</sup>和 Ir/ZnO<sup>[8]</sup>。非贵金属催化剂主要是铜 基催化剂,如 Cu/ZrO<sub>2</sub><sup>[9]</sup>和 Cu/ZnO<sup>[10]</sup>。

1.2.1 贵金属催化剂

对甲醇蒸汽重整反应催化性能较高的贵金属催化剂是 Pd 和 Pt,其中 Pd 的催化活性高 于 Pt,因此 Pd 成为了研究最为广泛的用于甲醇蒸汽重整的贵金属催化剂。1993年,Iwasa 等人首先研究了 Pd 对甲醇蒸汽重整反应的催化活性<sup>[11]</sup>。将 Pd 负载在不同的氧化物基底 (SiO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, Nd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, ZrO<sub>2</sub>,ZnO)上,对其催化性能进行比较,发现 Pd 的催化性能在 Pd-Zn 合金形成后大幅提升,在不同的氧化物组合中,Pd/ZnO 具有最高的 甲醇转化率和最高的二氧化碳选择性。而后,该研究团队将 Pd 和 Pt 分别负载在 ZnO,Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>上,并对它们的甲醇蒸汽重整反应的催化活性进行研究。根据 XRD 以及 TPR 测试结 果得出,还原预处理后生成的合金相物质 Pd-Zn,Pd-Ga,Pd-In,Pt-Zn,Pt-Ga,Pt-In,与 没有形成合金相的混合物相比,具有更高的催化活性<sup>[12]</sup>。Lorenz 等人从另一方面证明了贵 金属合金相是甲醇蒸汽重整反应的关键<sup>[13]</sup>。他们制得了 Pd/In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 催化剂,在使用前进行预 还原操作,发现该催化剂在 473K 和 573K 下还原后都具有催化活性,而且只检测到了一氧 化碳的生成。但是,将在 673K 下还原得到的样品用于甲醇蒸汽重整反应时,只检测到了一 氧化碳。表征发现在 473K 和 573K 下还原后的样品都有 PdIn 合金相以及 Pd<sub>2</sub>In<sub>3</sub>合金相的生 成,但是在 673K 下还原的样品由于高温引发 In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>结晶,将 PdIn 合金包裹在内部,从而减 弱了催化活性。这说明合金相对贵金属催化甲醇蒸汽重整反应起着至关重要的作用。

1.2.2 铜基催化剂

铜基催化剂是最常用的非贵金属催化剂,在众多催化剂中具有较高的氢气和二氧化碳选择性。此外,基于铜基催化剂的催化反应温度一般较低,因此被广泛应用于甲醇蒸汽重整反应中。常见的铜基催化剂有Cu/ZnO,Cu/ZrO2,Cu/Al2O3,Cu/SiO2,CuO/ZnO/Al2O3,CuO/CeO2。在这些铜基催化剂中,不同的制备方法和不同促进剂的使用会对反应活性产生较大的影响。总体来说,具有高分散度,小粒径和高比表面积的铜会使得反应活性和二氧化碳选择性大大提高。

比较常见的用于甲醇蒸汽重整反应的铜基催化剂的制备方法有共沉淀法和浸渍法。Yao 等人于 2006 年报道,与用浸渍法和常规水共沉淀法制备的 Cu/ZrO<sub>2</sub>相比,使用草酸盐凝胶 共沉淀法制备的 Cu/ZrO<sub>2</sub>具有更高的比表面积和更高的铜分散度,其在甲醇蒸汽重整反应中 具有更高的反应活性和长期稳定性<sup>[9]</sup>。Shishido 等人使用尿素水解均相沉淀法制备的 hp-Cu/ZnO<sup>[14,15]</sup>和 hp-Cu/ZnO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub><sup>[15]</sup>表现出了比浸渍法和常规水共沉淀法制备出的同类型 铜基催化剂更高的反应活性和更高的氢气和二氧化碳的选择性。同时,他们指出 hp-Cu/ZnO 和 hp-Cu/ZnO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>对甲醇蒸汽重整反应和甲醇氧化蒸汽重整反应都具有高催化活性,催化 反应活性与催化剂表面 Cu(0)暴露的面积有关,暴露出的 Cu(0)的面积越大,催化反应活性 越高,而其他价态的铜则对反应活性没有影响。此外,研究者对传统的浸渍法也进行了改进,得到了具有更高反应活性的铜基催化剂。例如,Jakdetchai 等人于 2005 年报道,将 1,3-丁二醇加入硝酸铜和硝酸锌的混合溶液中,然后用多孔材料 FSM-16 进行浸渍处理,经过一系列和传统浸渍法相似的处理后,得到 CuZn-BD/FSM 催化剂<sup>[16]</sup>。该催化剂在 573 K 的反应温度 下具有 100%的甲醇转化率,比未经 1,3-丁二醇改性处理得到的同类催化剂的甲醇转化率高出 63%,二氧化碳选择性高达 96.9%。XRD 和 TPR 等表征说明催化活性的提升是由金属铜 分散度的提升引起的。

除了制备方法的不同会使得催化剂的催化活性有较大差别外,促进剂也会显著影响催化



剂的性能。促进剂本身没有催化活性,但是添加后可以提高金属铜的催化性能。比较常用的 促进剂有 ZrO<sub>2</sub>,ZnO,Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>,CeO<sub>2</sub>等。2002年,Lindström等人报道,ZrO<sub>2</sub>的掺杂使得负 载在 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>上的单片铜具有更高的二氧化碳选择性<sup>[17]</sup>。2003年,Agrell等人报道 ZrO<sub>2</sub>和 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 的双掺杂会使原本的 Cu/ZnO 催化剂在甲醇蒸汽重整反应中的催化活性以及二氧化碳选择性 大幅提升<sup>[18]</sup>。他们指出,ZrO<sub>2</sub>的掺入有助于防止金属铜颗粒的团聚,从而保证铜有较好的 分散性和较大的表面积。2004年,Huang等人报道,Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>可以起到分散并稳定金属铜颗粒 的作用,从而提高催化剂在甲醇蒸汽重整反应中的催化活性<sup>[19]</sup>。Liu 等人报道,用 CeO<sub>2</sub>作 促进剂比用 ZnO 和 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 作促进剂对甲醇蒸汽重整反应具有更高的催化活性<sup>[20]</sup>。此外,研 究者发现,使用尿素-硝酸盐燃烧法可制备出高活性铜基催化剂<sup>[21-23]</sup>。例如,Papavasiliou 等 人于 2005年报道,使用尿素-硝酸盐燃烧法制备的 Cu-Mn 尖晶石氧化物比 CuO-CeO<sub>2</sub>具有更 高的反应活性<sup>[21]</sup>。

常规方法制备出的铜基催化剂中的铜多为以氧化态的形式存在,即 Cu(II),需要通过氢 气的还原预处理得到 Cu(0)和 Cu(I),才对甲醇重整反应具有催化活性。但是,还原过程是耗 能和耗氢的,操作繁琐,价格高昂。所以,开发出高效的铜基催化剂或适用于铜基催化剂的 甲醇蒸汽重整过程至关重要,但相关研究却比较匮乏。

#### 1.3 光热协同催化

2015 年,本研究团队对光催化分解水中可见光利用率低的问题进行了详细的分析,揭示了可见光吸收与氧化反应驱动力对半导体催化剂能带结构要求的矛盾,创造性地提出了光热协同催化的理念,通过热能的引入增强了氧化反应驱动力,实现了可见光下的高效产氢<sup>[24]</sup>。 2019 年,本团队进一步对光热协同催化分解水产氢的机理进行了研究,通过同位素示踪实验发现光能可以显著提高水分子的利用效率,在较低的温度下实现高效产氢<sup>[25]</sup>。此外,2016 年,本团队将光热协同催化应用于 CO<sub>2</sub>和 CH<sub>4</sub> 的重整反应,显著降低了常规重整反应中的能量消耗,将反应温度降低了近 400℃,将 CO 和 H<sub>2</sub> 的产量提升了 1000 倍<sup>[26]</sup>。

在上述反应中,光热协同催化实现了明显优于常规光催化反应和常规热催化反应的催化 效果。一方面,热能可以转化成动能,弥补势能的不足,从而增强氧化反应驱动力,在可见 光下实现显著高于常规室温光催化过程的催化效率。另一方面,光能可以提高热催化反应的 催化活性,降低反应所需温度,从而降低工业生产中的能耗。基于铜基催化剂的甲醇蒸汽重 整是一个热催化反应,还需要用氢气对催化剂进行还原预处理,所需反应温度为250-300℃。 把光能引入到该热催化体系中,光能和热能的相互耦合有望降低反应温度,提高反应效率。

#### 1.4 选题思路和研究内容

1.4.1 选题思路

可持续能源的发展是本世纪的重点和难点。氢气作为一种清洁能源,其燃烧只产生水, 且具有较高的能量转化效率,因此受到了广泛的关注。目前工业上最常用于氢气制备的原料 是甲烷,但是甲烷转化产生的氢气的纯度达不到聚合物电解质膜燃料电池的使用要求,而且 制备氢气的反应温度较高,能耗较高。相比甲烷,通过甲醇制备氢气更具有优势,因为其反 应条件更为温和,且甲醇在常温下以液体形式存在,便于贮藏和运输。甲醇蒸汽重整法被认 为是最有效的制氢方法,已在能源工业中得到应用。铜基催化剂常用于甲醇蒸汽重整反应, 产生大量氢气,且对二氧化碳具有极高选择性。同时,添加促进剂可有效防止金属铜颗粒的 团聚,提高金属铜颗粒的分散度和可利用的表面积,从而进一步提高铜基催化剂的催化性能。 然而,铜基催化剂通常需要通过还原预处理将二价铜转化为低价铜,且要求温度达到 250-300℃,这不仅带来了较高的能量消耗,还会提高一氧化碳选择性。本研究团队近四年 的研究成果表明,光能和热能会产生协同作用,提高反应效率。本课题针对甲醇蒸汽重整反

#### 第4页共33页

#### 原位光活化 Cu-Zn-Ti 复合氧化物催化甲醇重整的研究



应,着力开发出在光照下具有较强铜离子还原性的新型 Cu-Zn-Ti 复合氧化物催化剂,以实现较低温度下铜基催化剂的原位还原及对甲醇蒸汽重整反应的高效催化,有效避免复杂的还原预处理过程和较高的能量消耗。此外,本课题结合实验和原位表征手段进一步阐明了光还原铜的有效波长范围和反应机理。

1.4.2 研究内容

(1)合成 Cu-Zn-Ti 复合氧化物催化剂,并利用 X 射线衍射,扫描电子显微镜,透射电子显微镜等手段对其进行晶体形貌表征,利用 X 射线光电子能谱对其进行表面化学分析,使用紫外可见吸收光谱对其光学性质进行研究。

(2)设计、搭建光活化甲醇蒸汽重整反应装置,在 190-260°C 温度区间内对 Cu-Zn-Ti 复合氧化物催化剂进行常规催化性能测试和光活化催化性能测试,研究光能对甲醇蒸汽重整 反应的作用。研究单波长光对甲醇重整反应的影响,进而得到表观量子效率。研究甲醇重整 制氢的稳定性,分析活性变化的原因。对催化剂表面的光致热效应进行评估和分析。

(3)对 Cu-Zn、Cu-Ti、Zn-Ti 复合氧化物的晶体形貌、还原性和吸光度等进行评估, 并与其催化性能相结合,分析甲醇蒸汽重整反应中的活性组分和光的活化效应。

(4) 对光活化甲醇蒸汽重整过程的机理进行分析。基于复合半导体的能带结构,分析 光活化效应出现的原因;基于原位红外漫反射光谱,分析光活化甲醇蒸汽重整制氢的作用机 制。



# 第二章 Cu-Zn-Ti 复合氧化物催化剂的制备与表征

我们开发出了对甲醇蒸汽重整反应具有高催化活性的新型Cu-Zn-Ti复合氧化物催化剂: 以Cu为甲醇蒸汽重整反应的催化活性物质;以Zn-Ti氧化物为甲醇蒸汽重整反应的促进剂, 以实现分散和稳定铜颗粒的目的。采用共沉淀法制备新型Cu-Zn-Ti复合氧化物催化剂,该 方法的优势在于制备出的材料粒度小且分布均匀。然后,对合成出的Cu-Zn-Ti复合氧化物 催化剂(Cu:Zn:Ti=1:1:1)进行形貌表征、元素分析和光学分析等。本章详细地描述 了Cu-Zn-Ti复合氧化物催化剂的制备方法和相关的表征结果。

#### 2.1 材料与方法

```
2.1.1 材料与试剂
五水合硝酸铜(Cu(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·5H<sub>2</sub>O),分析纯,购于国药集团化学试剂有限公司。
六水合硝酸锌(Zn(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O),分析纯,购于国药集团化学试剂有限公司。
四氯化钛(TiCl<sub>4</sub>),分析纯,购于上海麦克林试剂生化科技有限公司。
盐酸(HCl, 36.0~38.0%),化学纯,购于国药集团化学试剂有限公司。
氢氧化钠(NaOH),分析纯,购于国药集团化学试剂有限公司。
无水碳酸钠(Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>),优级纯,购于天津市化学试剂研究所有限公司。
```

2.1.2 仪器与设备

```
恒温磁力搅拌器(上海司乐仪器有限公司 S10-3)
真空干燥箱(上海一恒科学仪器有限公司)
马弗炉(上海贵尔机械设备有限公司)
pH计(METTLER TOLEDO FiveEasy Plus)
X射线衍射仪(Shimadzu XRD-6100)
场发射扫描电镜(FEI Inspect F50)
场发射透射电镜(FEI Tecnai G2 F20)
表面积和孔隙度分析仪(Micromeritics ASAP 2020 PLUS HD88)
紫外可见分光光度计(Shimadzu UV-2600)
X射线光电子能谱仪(EscaLab 250Xi, Thermo scientific)
```

2.1.3 Cu-Zn-Ti 复合氧化物催化剂的制备

采用共沉淀法制备 Cu-Zn-Ti 复合氧化物催化剂。首先,称取 0.01 mol Cu(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·5H<sub>2</sub>O, 0.01 mol Zn(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O,和 0.01 mol TiCl<sub>4</sub>/HCl,将其溶解于 200 mL 去离子水中。将该溶 液逐滴滴入装有 100 mL 0.2 M Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 溶液的三颈烧瓶中,同时滴加 1.7 M NaOH 溶液,使 pH 值保持在 8.0。操作过程中用磁力搅拌器连续搅拌,使溶液混合均匀。待 Cu-Zn-Ti 混合 溶液滴加完成后,使用油浴将该悬浮液加热到 80℃,保持 20 小时,进行老化。老化结束后, 用去离子水清洗悬浮液中的固体,每次清洗后进行抽滤,重复 3-5 次。在 80℃下真空干燥 12 小时,干燥后用玛瑙研钵进行研磨,得到蓝色固体粉末,称其为 Cu-Zn-Ti 复合氧化物的 水合物前驱体。将该水合物前驱体在 400℃下煅烧 2 小时,得到黄褐色固体粉末,即 Cu-Zn-Ti 复合氧化物。



#### 2.1.4 Cu-Zn-Ti 复合氧化物催化剂的表征

用装有 Cu-Ka 辐照的 X 射线衍射仪(Shimadzu XRD – 6100)记录 20 在 10–80°内的 X 射线衍射图案。用场发射扫描电镜(FEI Inspect F50)和场发射透射电镜(FEI Tecnai G2 F20) 拍摄扫描电镜图像和透射电镜图像。用表面积和孔隙度分析仪(Micromeritics ASAP 2020 PLUS HD88)测定样品的表面积。用 Shimadzu UV-2600型紫外可见分光光度计测定样品的 紫外可见吸光光谱。用配置铝阳极(Al Ka, hv = 1486.6 eV)的 XPS 光电子能谱仪(EscaLab 250Xi, Thermal scientific)得到 X 射线光电子能谱,所得光谱图以 284.8 eV C-1s 线为基准进 行校准。

#### 2.2 结果与讨论

针对 Cu-Zn-Ti 复合氧化物催化剂,做了一系列表征,包括 X 射线衍射、扫描电子显微镜、透射电子显微镜、X 射线光电子能谱和紫外可见吸收光谱。本节对各表征结果进行了讨论和分析。

#### 2.2.1 X 射线衍射(XRD)

Cu-Zn-Ti 复合氧化物及其水合物前驱体的 XRD 分析结果如图 2-1 所示。两种样品的衍 射峰强度都比较弱,说明样品的晶体表征尺寸较小。由共沉淀法得到的 Cu-Zn-Ti 水合物前 驱体主要由 Cu(OH)<sub>2</sub> (PDF#42-0746)和 Zn(OH)<sub>2</sub> (PDF#41-1359)组成,还伴有少量 Zn-Ti 复合氧化物和微量金红石相的 TiO<sub>2</sub>。在 400°C下煅烧两小时后,Cu-Zn-Ti 水合物前驱体转化 为 Cu-Zn-Ti 复合氧化物,即 Cu(OH)<sub>2</sub>和 Zn(OH)<sub>2</sub>转化 CuO (PDF #45-0937)和 ZnO (PDF#36-1451)。此外,金红石相的 TiO<sub>2</sub>峰消失,新的复合氧化物 Zn(ZnTi)O<sub>4</sub>、Zn<sub>4</sub>TiO<sub>6</sub> 和 Cu<sub>2</sub>Ti<sub>4</sub>O 生成。CuZnTiO<sub>4</sub> (PDF#49-0365)的衍射谱图与该测试谱图匹配度高,但是由于 重叠峰的复杂性,其衍射峰未在图 2-1 中进行标示。



图 2-1 Cu-Zn-Ti 复合氧化物及其水合物前驱体的 XRD 图

#### 2.2.2 扫描电子显微镜 (SEM)

在 500 nm 的观察尺度下, Cu-Zn-Ti 复合氧化物在扫描电子显微镜中的颗粒结构和能谱分析 (EDS) 如图 2-2 所示。Cu-Zn-Ti 复合氧化物具有团聚现象。在能谱分析中,在两个能量波段检测出了 Cu 和 Ti 的存在,在一个能量波段检测出了 Zn 的存在。各元素含量的原子百分比为 Cu (10.48%), Zn (9.29%), Ti (9.98%), O (43.23%), 四者比例约为 1:1:1:4, 说明



Cu-Zn-Ti 复合氧化物以 CuZnTiO<sub>4</sub>的形式存在,也可表示为 CuO/ZnO/TiO<sub>2</sub>,这与 XRD 的分 析结果相同。



图 2-2 Cu-Zn-Ti 复合氧化物的 SEM-EDS 图

2.2.3 透射电子显微镜(TEM)

透射电子显微镜图像如图 2-3 所示。从图 2-3(a)发现 Cu-Zn-Ti 复合氧化物是不规则的片状纳米颗粒,粒径约为 10 nm,有团聚现象。从图 2-3(b)的 Cu-Zn-Ti 复合氧化物的高分辨透射电镜图像可以分辨出不同金属氧化物的晶格条纹。可明显识别出的晶面间距有 0.253 nm、0.232 nm 和 0.231 nm,分别对应于 CuO (002)、CuO (111)和 CuO (200)晶面。此外,晶面间距 0.248 nm、0.232 nm 和 0.225 nm 分别对应于 ZnO (101), Cu<sub>2</sub>Ti<sub>4</sub>O (422),和 Cu<sub>2</sub>Ti<sub>4</sub>O (510)晶面。各晶面间距及其对应的晶面已标注于图 2-3 中。图 2-3(c)和(d)分别为某一特定区域的透射电子图像及该区域 Cu、Zn、Ti 和 O 的分布情况。可以发现,在大部分区域,Cu、Zn、Ti 分布均匀,说明了该样品的相对均一性。在部分分布着大量 Cu 和 Zn 的区域(图形的左上部分),只分布了少量的 Ti,说明在共沉淀过程的某一阶段,Ti 可能不会与 Cu、Zn 同时形成氢氧化物。



图 2-3 Cu-Zn-Ti 复合氧化物的 TEM 图 (a) TEM 图; (b) 高分辨 TEM 图; (c)-(d) TEM 图及对应的元素分布



#### 2.2.4 比表面积测试 (BET)

Cu-Zn-Ti 复合氧化物的 N<sub>2</sub>吸附-脱附等温线如图 2-4(a)所示,是典型的 IV 型等温线, 具有典型的 H<sub>3</sub>滞回线,表明该片状颗粒样品孔隙结构不规则。由该曲线估算出 Cu-Zn-Ti 复 合氧化物的 BET 比表面积为 145.8 m<sup>2</sup>/g。Cu-Zn-Ti 复合氧化物的孔隙分布曲线可通过对 N<sub>2</sub> 吸附-脱附曲线进行 BJH 计算得到,如图 2-4(b)所示。结果表明,该样品的孔径分布范围宽, 为 2-100 nm,其中以 2-20 nm 居多,峰值出现在 3 nm 左右。中孔和大孔分布范围广,使得 反应物与催化剂表面接触充分。



#### 2.2.5 紫外可见吸光光谱(UV-Vis)

Cu-Zn-Ti 复合氧化物的紫外可见吸收光谱如图 2-5 所示。在 200-300 nm 内,吸光度较高。在 300-380 nm 内,吸光度迅速降低。在 380-800 nm 内,吸光度继续降低,但是降低速率逐渐减缓。Cu-Zn-Ti 复合氧化物在可见光区有较强吸收,说明其有望在可见光区有进行光活化甲醇蒸汽重整反应。



# 第9页共33页

した 上海交通大学 SHANGHAI JIAO TONG UNIVERSITY

#### 2.2.6 X 射线光电子能谱(XPS)

通过 X 射线光电子能谱,可以对 Cu-Zn-Ti 复合氧化物各组分的表面化学态进行研究。 Cu-Zn-Ti 复合氧化物的 XPS 谱如图 2-6 所示。Ti 2p 区域内出现了 263.9 eV 和 458.1 eV 两个 峰(图 2-6(a)),分别对应于 TiO<sub>2</sub> 的 Ti 2p<sub>1/2</sub>和 Ti 2p<sub>3/2</sub>,与 TiO<sub>2</sub> 的 Ti 2p 标准谱图完全一致<sup>[27]</sup>, 说明 Ti 主要以 TiO<sub>2</sub> 的形式存在。Zn 2p<sub>1/2</sub>和 2p<sub>3/2</sub>对应的位置分别为 1045.7 eV 和 1022.6 eV (图 2-6(b))。一般情况下,ZnO 的 Zn 2p<sub>3/2</sub>峰位于 1021.6 eV,Zn(OH)<sub>2</sub> 的 Zn 2p<sub>3/2</sub>峰位于 1022.6 eV<sup>[28]</sup>。但是,理论上,经过 400°C煅烧后,氢氧化物不会存在。因此,Cu-Zn-Ti 复合氧化 物可能呈现出固溶体的性质,该峰归因于固溶体中的离子态锌 (Zn<sup>2+</sup>)<sup>[29]</sup>。如图 2-6(c)所示, Cu 2p<sub>3/2</sub>谱图可分裂为 934.8 eV 和 933.7 eV 两个峰,以及这两者位于 944.1 eV 和 941.5 eV 的两个卫星峰。一般来说,CuO 的 Cu 2p<sub>3/2</sub>峰位于 933.5 eV,Cu(OH)<sub>2</sub> 或 CuCO<sub>3</sub> 的 Cu 2p<sub>3/2</sub> 峰位于 934.7 eV<sup>[30]</sup>。与对 Zn 2p 谱图的分析类似,氢氧化物不会存在,所以 934.8 eV 处的 Cu 2p<sub>3/2</sub>峰值可归因于固溶体中的离子态铜 (Cu<sup>2+</sup>)。Cu (Cu LMM) 的俄歇光谱如图 2-6(d) 所示,只在 917.1 eV 出现了一个峰,对应于 Cu(II),表明 Cu-Zn-Ti 复合氧化物中的铜以 Cu(II) 的形式存在,这与 Cu 2p 光谱的分析结果相吻合。



(a) Ti 2p; (b) Zn 2p; (c) Cu 2p; (d) Cu 俄歇光谱

#### 2.3 本章小结

以 Cu(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>、Zn(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>、TiCl<sub>4</sub>/HCl 为 Cu、Zn、Ti 的前驱体,用共沉淀法制得了 Cu-Zn-Ti 复合水合物,经煅烧生成 Cu-Zn-Ti 复合氧化物。Cu-Zn-Ti 复合氧化物是不规则的片状纳米 颗粒,粒径约为 10 nm,有团聚现象,主要以 CuO、ZnO 和 CuZnTiO<sub>4</sub>的形式存在,还伴随 有少量的 Zn(ZnTi)O<sub>4</sub>、Zn<sub>4</sub>TiO<sub>6</sub>和 Cu<sub>2</sub>Ti<sub>4</sub>O。在该复合氧化物的大部分区域内,Cu、Zn、Ti 分布均匀,说明了该样品的相对均一性。但在某些分布着 Cu 和 Zn 的区域内,只分布有少

第 10 页 共 33 页



原位光活化 Cu-Zn-Ti 复合氧化物催化甲醇重整的研究

量 Ti, 说明在共沉淀过程的某一阶段, Ti 可能不与 Cu、Zn 同时形成氢氧化物。此外,该催化剂中的钛主要以氧化钛的形式存在,而铜和锌则以离子形式存在,表现出与固溶体相似的性质。该样品的孔径分布范围在 2-100 nm,其中以 2-20 nm 为主,峰值出现在 3 nm 左右。中孔和大孔分布范围广,使催化剂表面可与反应物充分接触。此外,Cu-Zn-Ti 复合氧化物在可见光区具有较强的吸收,为可见光下的光活化甲醇蒸汽重整反应提供了理论依据。



# 第三章 Cu-Zn-Ti 复合氧化物的催化性能

本章利用本研究团队设计和搭建的光热协同催化高温气相流动装置,测试 Cu-Zn-Ti 复 合氧化物催化剂在不同温度(190°C-260°C)下的甲醇蒸汽重整反应活性,并与相同温度下 的光活化甲醇蒸汽重整反应活性进行比较,进而对光活化甲醇蒸汽重整反应的氢气产量、甲 醇转化率、量子效率和稳定性等进行评估。

#### 3.1 材料与方法

3.1.1 材料与试剂

二氧化硅(SiO<sub>2</sub>),分析纯,购于西格玛-奥德里奇有限公司。 石英棉,分析纯,购于上海麦克林试剂生化科技有限公司。 甲醇(CH<sub>4</sub>O),分析纯,购于国药集团化学试剂有限公司。 3.1.2 仪器与设备 氙灯光源(中教金源CEL-HXF300/CEL-HXUV300) 电加热炉(江苏省宝应县兴园电力电器厂φ200-Xφ21-X600) 高压输液泵(上海三为科学仪器有限公司) 质量流量控制器(北京崛场汇博隆精密仪器有限公司 S49 32/MT) 气相色谱仪(上海科创色谱仪器有限公司 GC9800型,TDX-01 填充柱) 高效液相色谱仪(Shimadzu Essentia SPD-16,C18 柱) 红外热成像仪(CEM DT-980H)

如图 3-1 所示,该高温流动反应系统装有供甲醇-水混合溶液输送的进料系统和供样品 分析的气相色谱仪。进料系统由高压输液泵、预热炉(200℃)和质量流量控制器(控制氩 气流量)构成。气路用加热带包裹,以实现保温。反应器是内径为17 mm的石英管,其温 度由单侧开孔的电炉控制。氙灯光源外加 AM 1.5G 滤光片,模拟太阳光通过电炉的开孔照 射在催化剂上,照射到分散有催化剂的二氧化硅基质表面(4 cm<sup>2</sup>)的光强为100 mW/cm<sup>2</sup>。



第 12 页 共 33 页



3.1.3 二氧化硅基质的制备和催化剂在该基质上的分散

将二氧化硅、石英棉和水按重量比 30:30:1 混合,形成浆状物,并用玻璃棒挤压出石英 棉中的气泡。静置 30 分钟后,用玻璃棒将含二氧化硅的石英棉平铺在耐火砖上,进行推压, 使其紧密贴附。再次静置 30 分钟。用马弗炉将铺有含二氧化硅的石英棉的耐火砖加热到 1100℃,保持 13 小时,使之形成一块白色固体。将白色固体用金属研磨机磨成适合于石英 管反应器的椭圆形基片(1.6 cm × 0.8 cm)。二氧化硅基质具有光漫反射表面,可显著增强 光子的吸收率。

称取 15 mg 催化剂粉末,加入 2 mL 去离子水,超声 15 分钟。继续经搅拌混匀成浆状,分 2-3 次滴在二氧化硅基质表面,在 70℃下加热蒸干,得到分散有催化剂的二氧化硅基质。

3.1.4 催化活性测试

将分散有 15 mg 催化剂粉末的二氧化硅基质倾斜放置于石英管中。以 30 mL/min 的流速 向反应器内通入氩气,以除净反应装置内的杂质气体。30 分钟后,将氩气流速降至 10 mL/min, 用电炉加热反应器至设定温度。而后将体积分数为 10%的甲醇-水混合溶液通过高压输液泵 以 5 μL/min 的速度注入反应器中。15 分钟后打开氙灯,使模拟太阳光(AM 1.5G)照射在 催化剂表面。氩气作为载气,可将气体产物带至气相色谱,进行含量分析,每半小时进样一 次。液体产物被冷阱冷凝,反应结束后立即用高效液相色谱对冷凝液进行分析。将其他滤光 片(UVcut400nm、UVcut420nm、QD350nm、QD380nm、QD420nm、QD450nm、QD500nm、 QD600nm)叠加于 AM 1.5G 滤光片上,进行不同光照下的活性测试。

3.1.5 表观量子效率的计算

假设光活化甲醇重整反应较常规重整反应增加的产氢量是由光能导致的。基于单波长下的氢气产量,表观量子效率可以通过以下公式得出:

表观量子效率 = 
$$\frac{\text{光生氢气数 \times 2}}{\text{光子数}}$$
 (3-1)

入射光子数 = 
$$\frac{\chi_{\text{Hg}} \times \chi_{\text{Hg}}}{\text{Hgg} \times \chi_{\text{Kg}}}$$
 (3-2)

#### 3.2 结果与讨论

#### 3.2.1 温度和 AM 1.5G 光照对甲醇蒸汽重整反应的影响

在 Cu-Zn-Ti 复合氧化物催化的甲醇蒸汽重整和光活化甲醇蒸汽重整过程中,主要产物 是 H<sub>2</sub>和 CO<sub>2</sub>,其比例大约为 3:1。对冷凝液进行检测,发现有少量的甲醛和甲酸生成。在 250℃ 以下,几乎不产生 CO,其选择性为零。

(1) 氢气产量

在 190-260°C内,基于 Cu-Zn-Ti 复合氧化物催化剂的甲醇蒸汽重整反应和光活化甲醇蒸汽重整反应在 0.5 小时或 1 小时达到最佳活性,各操作条件下的最佳活性如图 3-2 所示。在 黑暗条件下,190°C和 200°C时,几乎没有氢气生成,氢气产量分别为 0.04 mmol/g/h 和 0.08 mmol/g/h。当温度上升至 210°C时,氢气产量达到 12.78 mmol/g/h。220°C时,氢气产量显著 提升至 76.34 mmol/g/h。在 220-260°C内,随温度的上升,氢气产量平稳提升,但不明显。当 光能被引入后,Cu-Zn-Ti 复合氧化物催化剂在 200°C即可起活,氢气产量显著提升至 50.57 mmol/g/h,是该温度不加光时的氢气产量的 600 多倍。210°C时的氢气产量为 76.19 mmol/h/g,是该温度不加光时的氢气产量的 6倍。在 220-260°C内,氢气产量随温度的上升有些许上升,略高于同温度下不加光时的氢气产量。

对上述结果进行分析发现,在190℃时,即使有光照,Cu-Zn-Ti复合氧化物催化剂也不能被活化;而在200℃和210℃时,该催化剂被光活化,氢气产量显著提升。随着温度继续升高,有光照和无光照时的氢气产量之间的差异变得不明显,但光能仍对该反应存在促进作用。在210℃时,光活化甲醇重整反应和常规甲醇重整反应的氢气产量的差值最大,净光作用最为显著,因此将210℃作为最佳反应温度。





图 3-2 基于 Cu-Zn-Ti 复合氧化物催化剂的甲醇重整反应的最佳产氢量

(2) 甲醇转化率

如图 3-3 所示,基于 Cu-Zn-Ti 复合氧化物催化剂的常规甲醇蒸汽重整反应(不加光)的 甲醇转化率在 190-210℃内几乎为 0(低于 0.5%)。当温度上升至 220℃时,甲醇转化率显 著提升至 43.42%。在 220-240℃内,甲醇转化率随温度的上升而上升,在 240℃时达到 57.89%。 在 240-260℃内,甲醇转化率逐渐下降,降至 50.80%。产生该变化趋势的原因是,温度较低 时,催化剂没有起活,难以对甲醇进行转化;而温度较高时,催化剂可能发生烧结,导致甲 醇转化率稍有降低。

在光活化甲醇重整反应中,190℃时的甲醇转化率较低,仅为1.00%。200℃和210℃时, 甲醇转化率显著提升至18.70%和49.43%,是同一温度不加光照时的甲醇转化率的~110倍和 ~100倍。所以,光照显著增强了甲醇转化率,实现了较低温度下甲醇的高效转化。在220-260℃ 内,甲醇转化率稳定在~60%,这与热催化下的变化趋势不同,可能的原因是光照促进了铜 颗粒的分散。在210℃下,光活化甲醇蒸汽重整反应和常规甲醇蒸汽重整反应的甲醇转化率 的差值最大,净光作用最为显著,因此将210℃作为最佳反应温度,这与上述的从氢气产量 的变化得到的最佳反应温度一致。

我们在 210℃下得到的光活化甲醇蒸汽重整的氢气产量和甲醇转化率超过了同温度下的 大多数文献报道值(表 3-1)。



图 3-3 基于 Cu-Zn-Ti 复合氧化物催化剂的甲醇重整反应的甲醇转化率



催化剂	活化过程	反应条件	氢气产量/ 选择性 (210°C)	甲醇 转化率	CO 选择性	文献
10%Pd-TiO <sub>2</sub>	- 4% H <sub>2</sub> /Ar, 350 °C, 1h	2838 h <sup>-1</sup> ; 75% 甲醇/水	~100%	20%	80%	[31]
10%Ni-TiO <sub>2</sub>			~100%	17%	91%	
10%Co-TiO <sub>2</sub>			~95%	17%	45%	
10%Cu-TiO <sub>2</sub>	-		~90%	9%	45%	
Cu <sub>0.75</sub> Al <sub>0.25</sub>	10% H <sub>2</sub> , 250 °C, 1h	52%甲醇/水	2 mmol/min	15%	~0%	[32]
D17 A1/C	220/ 11/01 200.00	1:1.3 甲醇/水;	0	00/	0	[33]
PdZnAl/Cu	33% H <sub>2</sub> /N <sub>2</sub> , 300 °C	27629 mL/(g·h)	0	0%	0	
Ni <sub>0.2</sub> -Cu <sub>0.8</sub> /ZrO <sub>2</sub>	5% H <sub>2</sub> , 350°C, 3h	50%甲醇/水	0.1 mol/mol	~5%	~0%	[34]
		20 ml/min Ar	甲醇			
Cu-MCM-41	外部还原 10% H <sub>2</sub> /Ar, 550 °C, 5 h; 原位还 原 5% H <sub>2</sub> , 350 °C, 3h	25%甲醇/水; 2838 h <sup>-1</sup>	100%	53.9%	4.6%	[35]
CuPd/ZrO2-m	70% H <sub>2</sub> /N <sub>2</sub> , 240 °C,	66.7%甲醇/水	-	~55%	~5%	[36]
CuPd/ZrO <sub>2</sub> -c	2h		-	~10%	~10%	
Cu/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	50% H <sub>2</sub> , 450°C, 1h	25%甲醇/水	~55%	30%	-	[37]
Cu-Zn-Ti 复合氧化物	不需要	10%甲醇/水 (0.005 ml/min); 10 ml/min Ar	76.2 mmol/g/h	49.4%	~0%	该工作

#### 表 3-1 近年来用于甲醇蒸汽重整反应的铜基催化剂及其性能

#### 3.2.2 光照种类对甲醇蒸汽重整反应的影响

在 λ>400 nm 和 λ>420 nm 的可见光照射下, Cu-Zn-Ti 复合氧化物催化剂在 210℃催化甲醇蒸汽重整的氢气产量分别为 60.62 和 55.38 mmol/g/h, 是全光(AM 1.5G)下的氢气产量 的 79.5%和 72.6%, 是不加光照时的氢气产量的 4.74 倍和 4.33 倍, 说明在 210℃下可见光即 可活化 Cu-Zn-Ti 复合氧化物催化剂,实现高效产氢,这和上述该复合氧化物的紫外可见吸 收度相吻合(图 2-5)。

210℃时, Cu-Zn-Ti 复合氧化物在单波长光的照射下的催化产氢活性如图 3-4 所示。在 350-500 nm 内,产氢量逐渐增大,在 500 nm 时达到最大,为 53.71 nmol/g/h,在 600 nm 光 照下,产氢量下降至 30.33 nmol/g/h。由此可推测 500 nm 的光对催化剂的活化效果最佳。 对于光吸收而言,短波长光的吸收度更高,更利于光活化(图 2-5)。但是长波长光的光强 更强,光热效应显著,可使催化剂表面温度提升,促进甲醇蒸汽重整反应。此外,Suljo Linic 团队报道,可见光可激发铜的表面等离子体效应,弱化 Cu-化学键,将 Cu<sub>2</sub>O 还原成 Cu,提 高反应活性和选择性<sup>[38]</sup>。所以,不同波长的光在甲醇蒸汽重整反应中产生的作用是一个综 合性结果。





3.2.3 表观量子效率

采用与常规光催化相似的处理方式,将 210℃时光活化甲醇蒸汽重整反应和常规甲醇蒸汽重整反应的差值视为净光的作用,用其计算本实验中的表观量子效率。210℃时,不同波长下的表观量子效率如图 3-5 所示(将其与吸光度呈现在同一张图中)。在 350-600 nm 的波长范围内,表观量子效率随波长的增大而减小。350 nm 下的表观量子效率最高,高达 92%。在 350-420 nm 范围内(紫外光区),表观量子效率下降显著,420 nm 下的表观量子效率仅为 24%。在 420-600 nm 范围内(可见光区),表观量子效率下降相对缓慢。600 nm 下的表观量子效率最低,为 6%。该变化趋势与 Cu-Zn-Ti 复合氧化物的吸光度随波长的变化趋势相似,所以可认为在 Cu-Zn-Ti 复合氧化物吸收范围内的所有光都可以被利用,以促进光活化甲醇重整反应。



图 3-5 表观量子效率和吸光度随波长的变化图

 上海交通大学 SHANGHAI JIAO TONG UNIVERSITY

3.2.4 光活化甲醇蒸汽重整反应稳定性

210℃时,基于 Cu-Zn-Ti 复合氧化物催化剂的光活化甲醇重整反应的氢气产量变化如图 3-6 所示。在 32 小时连续光活化反应中,氢气产量在前 1-3 个小时内上升,达到 76.19 mmol/g/h, 而后逐渐下降至稳定,稳定在~40 mmol/g/h。该变化趋势说明 Cu-Zn-Ti 复合氧化物催化剂的 原位光活化发生在反应的初始阶段。催化剂的起活(即铜的还原)需要一定的时间,约为 1-3 小时。催化剂起活后,活性逐渐下降至稳定,可能是由于反应过程中铜的价态发生了变 化。在热能和光能的共同作用下,再加上该反应产生的氢气具有还原作用,使得该催化剂经 历一个自调整过程,进而使整个反应处于动态变化中。

为了研究光活化在整个反应过程中的必要性,在第 32 小时关灯,氢气产量随即下降了~10%,但催化稳定性仍然很好,在后续的 13 小时内氢气产量基本保持不变。这说明,在初始的光活化之后,后续阶段光照的作用并不显著。在第 45 小时开灯,氢气产量回升至关灯前的水平,氢气产量出现小幅波动后趋于稳定,说明光照再次引发了该复合氧化物催化剂的自调整过程。这说明,在反应的后续阶段,可以通过移除光照,来降低能量的损耗和工业生产的成本,而不会对产氢效率造成明显影响。



**图 3-7 反应后的 Cu-Zn-Ti 复合氧化物催化剂的表征** (a) XRD 图; (b) XPS-Zn 2p 图; (c) XPS-Cu 2p<sub>3/2</sub> 图; (d) Cu 俄歇光谱

第 17 页 共 33 页

#### 原位光活化 Cu-Zn-Ti 复合氧化物催化甲醇重整的研究



反应前 Cu-Zn-Ti 复合氧化物催化剂为黄褐色,反应后该催化剂变为黑色,说明铜被还原。 对反应后的样品进行 XRD 分析(图 3-7(a)),发现 Cu(II)相关的峰消失,Cu(0)的峰出现,也 说明了在反应过程中铜被还原。对反应后的样品进行 XPS 分析,在 XPS-Zn 2p 图中(图 3-7(b)), 1021.8 eV 出现了一个峰,说明 Cu-Zn-Ti 复合氧化物催化剂中的离子态锌(Zn<sup>2+</sup>)转化为 ZnO。 在 XPS-Cu 2p 图中(图 3-7(c)),除了位于 943.8 eV 和 941.3 eV 的两个卫星峰以及位于 934.8 eV 的离子态铜(Cu<sup>2+</sup>)的峰,谱图中还出现了一个位于 932.6 eV 的大峰。该峰归因于 Cu(I) 或 Cu(0)。Cu 的俄歇光谱如图 3-7(d)所示,只出现了一个位于 916.3 eV 的峰,该峰归因于 Cu(I)。所以,在光活化过程中,Cu-Zn-Ti 复合氧化物催化剂中大部分 Cu(II)被还原成了 Cu(0) 和 Cu(I)。但是,需要提及的是,当活化后的 Cu-Zn-Ti 复合氧化物催化剂暴露在空气中时, 并不稳定,会逐渐被氧化。所以,得到的表征数据准确度不高,可能导致对还原态铜的含量 的低估。

3.2.5 光生热效应分析

光能可以转化为热能,导致 Cu-Zn-Ti 复合氧化物催化剂表面温度上升,从而促进甲醇 重整制氢反应。用红外测温仪从石英管顶部向下拍摄该催化剂表面的温度分布,图 3-8 中的 方框区域表示分散有催化剂的二氧化硅基质表面,用软件进行分析,可得出该区域内的平均 温度,将其标记于图的下方。

当电炉控温为 210℃时, 红外测温仪得到的 Cu-Zn-Ti 复合氧化物催化剂的表面温度为 211.4℃(图 3-8(a))。开灯后(AM 1.5G 模拟太阳光), 该催化剂表面温度提升至 220.7℃(图 3-8(b)), 温度上升了近 10℃。为了验证催化剂表面温度上升和光活化效应对甲醇蒸汽重整 制氢的贡献,将分散有 Cu-Zn-Ti 复合氧化物催化剂的二氧化硅基质的背面用石墨涂黑。石 墨本身对甲醇重整反应无催化活性,但可以提升局部温度。将二氧化硅基质倾斜放置在石英 管中,倾斜方向与常规反应时相反。将涂有石墨的一面正对光,而分散有 Cu-Zn-Ti 复合氧化物催化剂的一面背对光(图 3-8(c))。可认为此时催化剂没有受光,所以没有光活化效应, 仅有光致升温作用。此时用红外测温仪测得催化剂表面的温度为 220.1℃,与光直接照射催化剂 时的产氢量的~57.8%,表明光照导致的局部升温的确可以促进甲醇蒸汽重整制氢,但是光 活化的贡献也不可忽视,两者的相互结合实现了高效产氢。结合上述实验(图 3-6),可发现,光活化主要发生在反应的初始阶段,引发 Cu-Zn-Ti 复合氧化物催化剂的质变,即铜的 还原。而在后续阶段,光的主要作用是升温,引发甲醇蒸汽重整过程中氢气产量的提升。





#### 3.3 本章小结

本章对 Cu-Zn-Ti 复合氧化物催化剂在甲醇蒸汽重整反应中的催化性能进行了评价。在 200°C和 210°C时, Cu-Zn-Ti 复合氧化物催化剂可被模拟太阳光活化,氢气产量显著提升,

#### 原位光活化 Cu-Zn-Ti 复合氧化物催化甲醇重整的研究



是同温度下的常规甲醇蒸汽重整反应(不加光)的600多倍和6倍;甲醇转化率显著提升, 高达18.70%和49.43%,是同温度下的常规甲醇蒸汽重整反应(不加光)的110倍和100倍。 随着温度继续升高,有光照和无光照下的氢气产量和甲醇转化率的差异变得不明显,但光能 仍对该反应存在着促进作用。所以,光照可以活化 Cu-Zn-Ti 复合氧化物催化剂,在较低的 温度下实现甲醇的高效重整制氢,降低了该反应过程对温度的要求。在210℃时,光活化甲 醇蒸汽重整反应和常规甲醇蒸汽重整反应的氢气产量和甲醇转化率的差异最大,净光作用最 为显著,因此将210℃作为最佳反应温度,进行后续研究。

210°C时,在可见光(λ>400 nm 和 λ>420 nm)的照射下,光活化甲醇重整反应仍可保 持较高活性,是全光下的 79.5%和 72.6%,说明在 210°C下,可见光即可达到活化 Cu-Zn-Ti 复合氧化物催化剂的效果。用 350-600 nm 内的单波长光对甲醇蒸汽重整反应进行活化,得 出 500 nm 的光对催化剂的活化效果最佳,这是吸光度、光强、光热效应和表面等离子体效 应等因素共同作用的综合结果。基于各波长下的氢气产量,可以计算出该波长下的表观量子 效率。表观量子效率随波长增大而减小,在可见光区(420-600 nm)的表观量子效率为 6-24%, 变化趋势与吸光度大致相似,说明吸收的几乎所有的光都可以被利用。

210℃时,基于 Cu-Zn-Ti 复合氧化物的光活化甲醇蒸汽重整反应的产氢活性存在波动。 在反应的初始阶段,该复合氧化物被光活化,而后活性逐渐降低至稳定,稳定在 40 mmol/g/h。 在反应的后续阶段,移除光照不会造成产氢活性的大幅降低(只降低了~10%),因此可以通 过移除光照来降低能量消耗和生产成本。

光照的作用主要体现在两个方面,一是进行光活化,促进 Cu-Zn-Ti 复合氧化物催化剂的还原,主要发生在反应的初始阶段;二是光致升温,促进热催化甲醇重整制氢反应,发生在整个过程中,在后续反应中占主导。光活化和光致升温的结合实现了高效产氢。

综上所述,本章对 Cu-Zn-Ti 复合氧化物催化剂在甲醇蒸汽重整反应中的催化性能进行 了系统的评价,从温度和光照种类等方面对氢气产量、甲醇转化率、量子效率和稳定性等进 行了研究,并对光的作用进行了分析,为新型、高效的甲醇蒸汽重整过程的开发提供了新思 路。



# 第四章 Cu-Zn、Cu-Ti 和 Zn-Ti 复合氧化物的研究

本章详细描述了 Cu-Zn、Cu-Ti、Zn-Ti 复合氧化物的相关表征结果和催化产氢活性,以 此研究各组分在 Cu-Zn-Ti 复合氧化物催化剂中的作用,分析光活化的具体效果。

#### 4.1 材料与方法

4.1.1 材料与试剂

五水合硝酸铜(Cu(NO<sub>3</sub>),·5H<sub>2</sub>O),分析纯,购于国药集团化学试剂有限公司。 六水合硝酸锌(Zn(NO3),·6H2O),分析纯,购于国药集团化学试剂有限公司。 四氯化钛 (TiCl<sub>4</sub>),分析纯,购于上海麦克林试剂生化科技有限公司。 盐酸(HCl, 36.0~38.0%), 化学纯, 购于国药集团化学试剂有限公司。 氢氧化钠(NaOH),分析纯,购于国药集团化学试剂有限公司。 无水碳酸钠 (Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>), 优级纯, 购于天津市化学试剂研究所有限公司。

4.1.2 仪器与设备

恒温磁力搅拌器(上海司乐仪器有限公司 S10-3) 真空干燥箱 (上海一恒科学仪器有限公司) 马弗炉(上海贵尔机械设备有限公司) pH 计 (METTLER TOLEDO FiveEasy Plus) X 射线衍射仪(Shimadzu XRD-6100) 动态吸附仪(天津先权公司 TP5076-TPR/TPD) 紫外可见分光光度计(Shimadzu UV-2600)

4.1.3 Cu-Zn、Cu-Ti、Zn-Ti 复合氧化物催化剂的制备

与 Cu-Zn-Ti 复合氧化物的制备相似,用共沉淀法合成 Cu-Zn、Cu-Ti、Zn-Ti 复合氧化 物催化剂。首先,称取一定量的 Cu(NO3)2·5H2O, Zn(NO3)2·6H2O 和 TiCl4/HCl,将其溶解 于 200 mL 去离子水中。各物质的加入量如表 4-1 所示。将上述混合溶液逐滴滴入装有 100 mL 0.2 M Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 溶液的三颈烧瓶中,同时滴加 1.7 M NaOH 溶液,使 pH 值保持在 8.0。操作过 程中用磁力搅拌器连续搅拌,使溶液混合均匀。待 Cu-Zn、Cu-Ti 或 Zn-Ti 混合溶液滴加完 毕后,使用油浴将该悬浮液加热到 80℃,并在该温度下保持 20 小时,进行老化。老化结束 后,用去离子水清洗悬浮液中的固体,每次清洗完成后进行抽滤,重复 3-5 次。在 80℃下 真空干燥 12 小时,干燥完毕后用玛瑙研钵对其进行研磨,得到水合物固体粉末。将该水合 物粉末在400℃下煅烧2小时,得到相应的复合氧化物粉末。

表4-1 各杆品甲Cu-Zn-Ti元素的含量						
样品名称	Cu (mol)	Zn (mol)	Ti (mol)			
Cu-Zn	0.01	0.01	0			
Cu-Ti	0.01	0	0.01			
Zn-Ti	0	0.01	0.01			



4.1.4 Cu-Zn、Cu-Ti、Zn-Ti 复合氧化物催化剂的表征

用装有 Cu-Kα 辐照的 X 射线衍射仪(Shimadzu XRD – 6100)记录 2θ= 10 – 80°的 X 射 线衍射图案。用动态吸附仪(天津先权公司 TP5076-TPR/TPD)得到氢气程序升温还原曲线。 用 Shimadzu UV-2600 型紫外-可见分光光度计测定样品的紫外可见吸光光谱。

4.1.5 Cu-Zn、Cu-Ti、Zn-Ti复合氧化物催化剂的产氢活性测试

基于 Cu-Zn、Cu-Ti、Zn-Ti 复合氧化物催化剂的催化产氢活性测试的仪器和方法与第三 章完全一致,在此不做详细描述。需要强调的是,在本章的所有活性测试中,用 AM 1.5G 滤光片模拟太阳光进行光活化,用电炉将反应器温度控制在 210℃。

#### 4.2 结果与讨论

4.2.1 Cu-Zn、Cu-Ti、Zn-Ti 复合氧化物的表征

(1) X 射线衍射(XRD)

Cu-Zn、Cu-Ti和 Zn-Ti氧化物的 XRD 分析结果如图 4-1 所示。Cu-Zn 复合氧化物结晶 度高,出峰明显,可清晰地分辨出 CuO和 ZnO 的峰。Cu-Ti 复合氧化物结晶度相对较低,可分辨出 CuO 的峰。Zn-Ti氧化物几乎不出峰,结晶度低。



图 4-1 Cu-Zn、Cu-Ti 和 Zn-Ti 氧化物的 XRD 谱图

(2) 氢气程序升温还原(H<sub>2</sub>-TPR)

低价铜是甲醇蒸汽重整中的活性组分,所以将 Cu-Zn-Ti 复合氧化物中的 Cu(II)还原为 Cu(I)和 Cu(0)至关重要。通过 TPR-H<sub>2</sub> 可以得到样品被氢气还原的温度,得知其价态随温度 的变化。Cu-Zn、Cu-Ti、Zn-Ti、Cu-Zn-Ti 复合氧化物以及商用 CuO 颗粒的程序升温还原曲 线如图 4-2 所示。除了 Zn-Ti 复合氧化物,所有的含铜样品在 300℃前都有明显的还原峰, 说明这些峰可归因于铜的还原。此外,所有通过共沉淀法制得的样品的出峰温度都比商用 CuO 颗粒的出峰温度低。这是由共沉淀样品的高分散度、小晶体颗粒和离子存在形态共同 作用的结果<sup>[35,39]</sup>。和 Cu-Zn、Cu-Ti、Zn-Ti 复合氧化物相比,Cu-Zn-Ti 复合氧化物在 200℃ 以下的还原峰最大,还原性强。Cu-Zn 复合氧化物在 215.6℃有一个强还原峰,说明其在该 温度下极易被还原,其还原能力明显高于 Cu-Ti 复合氧化物。

这说明,当反应温度为210℃时,Cu-Zn-Ti复合氧化物及相应的两两配比的复合氧化物



的各组分处于动态变化过程中,导致氢气产量的波动。产生的氢气在该温度下可进一步还 原该复合氧化物,导致催化活性发生变化。



图 4-2 Cu-Zn、Cu-Ti 和 Cu-Zn-Ti 氧化物的程序升温还原曲线图

(3) 紫外可见吸光光谱(UV-Vis)

Cu-Zn、Cu-Ti、Zn-Ti 氧化物及 Cu-Zn-Ti 复合氧化物的紫外可见吸收光谱如图 4-3 所示。 Cu-Zn 氧化物吸光度最高,在 200-800 nm 内保持高吸光度。Cu-Ti 氧化物吸光度较低,在 700 nm 出现了一个小的吸收峰。Cu-Zn-Ti 复合氧化物吸光度低于 Cu-Zn 和 Cu-Ti 氧化物。 Zn-Ti 氧化物的吸光度与这三者不同,在 300-400 nm 吸光度急剧下降,几乎降至零,是典型 的半导体。所以,Cu 的存在显著提高了可见光区乃至红外光区的光吸收,为光活化提供了 理论依据。







4.2.2 Cu-Zn、Cu-Ti、Zn-Ti复合氧化物的催化性能

用与第三章相同的方法测试 Cu-Zn、Cu-Ti、Zn-Ti 氧化物在 210°C下的产氢活性,实验 结果如图 4-4 所示。Zn-Ti 氧化物在常规反应和光助反应中都没有明显的产氢活性。Cu-Ti 复合氧化物在光助反应中的氢气产量为 1.71 mmol/g/h,是常规反应的 12 倍。光的促进效应 在 Cu-Zn 复合氧化物上更为显著,光助反应的氢气产量较常规反应提升了 943 倍,高达 61.32 mmol/g/h。这说明,光的影响主要针对于铜,这与紫外可见吸光光谱结果吻合。据文献报道, Cu(0)和 Cu(I)是甲醇重整的活性物质,而 Cu(II)不是<sup>[40,41]</sup>。因此,复合氧化物的高还原性是 光产生活化作用的先决条件。通过 H<sub>2</sub>-TPR 表征(图 4-2)和上述讨论,可以得出,各复合 氧化物的还原能力排序大致为 Cu-Zn-Ti > Cu-Zn > Cu-Ti > Zn-Ti,这与其对应的光活化甲醇 蒸汽重整的产氢活性排序相同。这说明,光的一个重要作用是,在较低的温度下,通过光生 电子将 Cu-Zn-Ti 复合氧化物中的 Cu(II)进行原位还原,与此同时,光生空穴将甲醇氧化到 CO<sub>2</sub>等物质。

此外,当锌存在时,铜的光活化更为有效。ZnO可以作为Cu的载体,两者的协同作用 在甲醇蒸汽重整和甲醇合成过程中已经得以证明<sup>[39,42,43]</sup>。光照使Cu(Ⅱ)还原,低价铜和ZnO 产生协同作用。与之相对,在不加光照的情况下,Cu(Ⅱ)难以被还原,没有低价铜和ZnO 的协同作用,氢气产量微乎其微。相较于Cu-Zn复合氧化物,Cu-Ti复合氧化物的光活化效 应并不显著。可能的原因是Cu-Zn复合氧化物的吸光度高于Cu-Ti复合氧化物(图4-3)。更 重要的是,相较于Cu-Zn复合氧化物而言,Cu-Ti复合氧化物的晶格参数匹配度差,阻碍了 两个组分间的电荷传输。将Ti引入Cu-Zn复合氧化物中,进一步增强了产氢活性,尤其是 将热催化活性提升了近200倍。通过第二章中对Cu-Zn-Ti复合氧化物催化剂的XRD和XPS 的分析结果可知,该合成方法(共沉淀法)导致了钛酸锌和钛酸铜的形成,其中锌和铜以离 子态的形式存在于这类固溶体中。固溶体中的Cu(Ⅱ)比CuO中的Cu(Ⅱ)更易被还原<sup>[39]</sup>。



图 4-4 各复合氧化物的最佳产氢量

#### 4.3 本章小结

本章对 Cu-Zn、Cu-Ti 和 Zn-Ti 氧化物催化甲醇蒸汽重整的活性进行了研究。铜是最重要的活性组分,在 300°C下可被氢气还原,还原后的 Cu(0)和 Cu(I)可有效催化甲醇蒸汽重整 反应。此外,铜的存在显著提高了可见光区乃至红外光区的光吸收,为光活化提供了理论 依据。在光活化过程中,Cu(II)被光生电子还原,甲醇被光生空穴氧化,从而在较低的温度



#### 原位光活化 Cu-Zn-Ti 复合氧化物催化甲醇重整的研究

下实现了显著高于常规甲醇重整过程的产氢活性。此外,当锌存在时,铜的光活化更为有效,两者产生协同作用,所以 Cu-Zn 复合氧化物的催化活性显著高于 Cu-Ti 和 Zn-Ti 复合氧化物,但 Cu-Zn-Ti 复合氧化物因其产生了更易被还原的离子态的铜和锌,呈现出了更高的催化产氢活性。



## 第五章 Cu-Zn-Ti 复合氧化物催化甲醇重整的机理研究

本章基于原位红外漫反射光谱,对黑暗和光照条件下甲醇蒸汽重整反应的反应过程进行 了分析,揭示了光照在该过程中的作用,然后基于各氧化物的能带结构对光活化的作用机制 进行了理论分析。

#### 5.1 仪器与方法

用热电子光谱仪(Nicolet 6700)得到原位红外漫反射光谱(DRIFTS)。以功率为 300 W 的氙灯(CEL-HXF300, AULIGHT)为光源,以4 cm<sup>-1</sup>的分辨率扫描 32 次。将样品置于原 位池中,在室温下以 30 mL/min 的流速通入氮气,保持 30 分钟,而后加热到 210℃,以清 除催化剂表面和原位池中的杂质气体。随后,通过起泡器将甲醇-水混合溶液以 10 mL/min 的速度向原位池中通入 15 分钟,以达到吸收饱和。将原位池密封,以便对热催化剂过程进 行研究。然后开灯,记录实时红外吸收光谱,研究光照下催化剂表面的化学变化。

#### 5.2 基于该反应的原位红外漫反射光谱

首先通 15 分钟甲醇和水蒸汽,使催化剂达到吸附平衡。此时,甲氧基物质(-OCH<sub>3</sub>,-OCH<sub>2</sub>)和羧基(-OCOH)的 C-H 拉伸振动在 2926 和 2825 cm<sup>-1</sup>出现,甲氧基物质的 C-O 特征吸收带在 1102 cm<sup>-1</sup>出现,OCO 的不对称和对称拉伸分别在 1300-1450 cm<sup>-1</sup>和 1577 cm<sup>-1</sup>出现(图 5-1)<sup>[44-46]</sup>。此外,水分子的 O-H 拉伸振动,羟基的 O-H 拉伸振动,以及 O-H 的弯曲振动,分别位于 3437 cm<sup>-1</sup>, 3680 cm<sup>-1</sup>和 1630 cm<sup>-1[47]</sup>。当甲醇和水同时吸附时,催化剂表面易生成甲酸<sup>[44]</sup>。

然后将原位池密封,观察在该温度的黑暗条件下的表面物质的变化,即常规甲醇蒸汽 重整过程中的变化。上述所有吸收带,尤其是甲氧基物质的 C-H 拉伸振动,在 30 分钟内逐 渐降低。此外,在 1195 cm<sup>-1</sup>出现了一个新的碳酸盐(-CO<sub>3</sub>)的伸缩振动吸收带,该吸收带 随时间的推移而增强,这表明在此过程中形成了碳酸盐类物质<sup>[47]</sup>。在 30 分钟的催化过程中, 2926 和 2825 cm<sup>-1</sup>的吸收带几乎消失,但 1300-1450 cm<sup>-1</sup>的条带仍然很明显。

在催化剂表面加入光照后,随着碳酸盐的不断增加,羧基的振动带急剧减小,说明光能的引入对反应有明显促进作用。根据 Peppley 和 Breen 的研究,铜基催化剂催化甲醇蒸汽 重整的步骤如下<sup>[40,48]</sup>:

$$2CH_{3}OH \rightarrow CH_{3}OCHO + 2H_{2}$$
(5-1)

 $CH_{3}OCHO + H_{2}O \rightarrow HCOOH + CH_{3}OH$ (5-2)

- $\text{HCOOH} \rightarrow \text{CO}_2 + \text{H}_2 \tag{5-3}$ 
  - $CO_2 + H_2 \rightleftharpoons CO + H_2O$  (5-4)

综上,根据原位红外漫反射光谱结果,基于 Cu-Zn-Ti 复合氧化物的甲醇蒸汽重整反应 通过以下路径进行:在黑暗条件下,吸附在 Cu-Zn-Ti 复合氧化物表面的甲醇和水逐渐转化 成吸附在催化剂表面的甲酸,但是甲酸很难分解为 CO<sub>2</sub>和 H<sub>2</sub>。当光能被引入后,表面 Cu(Ⅱ) 被还原,可催化甲酸的分解,产生 CO<sub>2</sub>和 H<sub>2</sub>。

#### 第 25 页 共 33 页



#### 5.3 反应机理

从各种形貌表征可发现无定型 TiO<sub>2</sub>、ZnO 和 CuO 是 Cu-Zn-Ti 复合氧化物催化剂的三种 主要成分。无定型 TiO<sub>2</sub>的能带结构和锐钛矿型 TiO<sub>2</sub>相同,带隙为 3.2 eV,导带位于-0.45 eV<sup>[49,50]</sup>。根据文献报道,可以得出 CuO 的导带和价带分别位于 0.5 eV 和 2.2 eV,ZnO 的导 带和价带分别位于-0.35 和 2.95 eV<sup>[51]</sup>。CuO 的吸光范围广,对从紫外到波长为 729 nm 的光 都有吸收,而 TiO<sub>2</sub>和 ZnO 只吸收紫外光。基于以上研究结果,基于 Cu-Zn-Ti 复合氧化物 的光活化甲醇蒸汽重整反应的机理可由图 5-2 表示。在模拟太阳光(AM 1.5G)的照射下, 光生电子和光生空穴在三种氧化物中都会生成。因为 CuO 的导带和价带位置较低,电子和 空穴会在 CuO 的导带和价带聚集<sup>[50]</sup>。如图 5-2(a)所示,在光活化过程中,聚集在 CuO 价带 的光生空穴将甲醇及其衍生物(如甲酸)氧化,而聚集在 CuO 导带的光生电子由于导带位 置高于 H<sup>+</sup>/H<sub>2</sub> 的氧化还原电位,所以不能将质子还原产生氢气。因而这些光生电子将 CuO 还原成 Cu<sub>2</sub>O,产生光活化效应。此外,在 210℃的高温下,CuO 的自还原更易进行,更易 产生光活化效应。CuO 的吸光范围宽,只要在波长小于 700 nm 的可见光下,该自还原过程 就会发生。

活化后的 Cu-Zn-Ti 复合氧化物催化剂的能带结构如图 5-2(b)所示。此时, Cu<sub>2</sub>O 是该复 合氧化物中铜的主要存在形式,也是甲醇蒸汽重整反应的主要活性物质<sup>[52]</sup>。光生载流子可



以促进该反应的进行。光生电子将质子还原产生氢气,光生空穴参与甲醇的氧化反应,同 时促进甲酸的氧化分解。



(a) 原位光活化过程; (b) 基于活化样品的光催化反应

#### 5.4 本章小结

本章通过原位红外漫反射光谱发现,在黑暗条件下,吸附在 Cu-Zn-Ti 复合氧化物催化 剂表面的甲醇和水可逐渐转化成甲酸,但是,甲酸很难分解为 CO<sub>2</sub>和 H<sub>2</sub>;一旦光能被引入, 复合氧化物中的 Cu(II)被还原为 Cu(I),催化甲酸分解产生 CO<sub>2</sub>和 H<sub>2</sub>。基于能带结构对光 活化过程进行分析发现,光生电子会聚集在 CuO 的导带上,从而引发 CuO 的自还原,产生 Cu<sub>2</sub>O,而 Cu<sub>2</sub>O 是甲醇蒸汽重整的主要活性物质。在由 Cu<sub>2</sub>O、ZnO 和 TiO<sub>2</sub>构成的复合氧化 物体系中,光生载流子可引发以甲醇为牺牲剂的水分解反应,进一步促进氢气的产生。



## 第六章 结论

#### 6.1 研究结论

本文以新型 Cu-Zn-Ti 复合氧化物为催化剂,进行了原位光活化甲醇蒸汽重整制氢的研究,主要研究结果如下:

(1)通过共沉淀法制备出的 Cu-Zn-Ti 复合氧化物是粒径约 10 nm 的不规则片状纳米颗粒,有团聚现象。该催化剂中的铜和锌以离子形态存在,更易被还原,且该催化剂在可见光区具有较强的光吸收,这两个性质为实现甲醇蒸汽重整反应的光活化提供了条件。

(2) 在 AM 1.5G 模拟太阳光照射下,基于 Cu-Zn-Ti 复合氧化物催化剂的甲醇蒸汽重 整反应在 200℃和 210℃下的氢气产量高达 50.6 mmol/g/h 和 76.2 mmol/g/h,是同温度下热 催化反应的 600 倍和 6 倍;甲醇转化率是同温度下热催化反应的 110 倍和 100 倍。光活化 效果显著,实现了较低温度下甲醇的高效重整制氢。210℃时,在可见光(λ>420 nm)的照 射下,仍可保持全光下的活性的 72.6%,说明可见光即可实现光活化。表观量子效率与吸光 度的变化趋势大致相似,说明吸收的几乎所有的光都可以被利用。由于活性组分铜的价态 变化,基于 Cu-Zn-Ti 复合氧化物催化剂的光活化甲醇重整反应活性存在波动。

(3)光照的作用主要体现在两个方面,一是进行光活化,促进 Cu-Zn-Ti 复合氧化物催 化剂中铜的还原,主要发生在反应的初始阶段;二是光致升温,促进热催化甲醇重整制氢 反应,发生在整个过程中,在后续反应中占主导。光活化和光致升温的结合实现了高效产 氢。

(4) 原位红外漫反射光谱表明,在黑暗条件下,吸附在 Cu-Zn-Ti 复合氧化物催化剂表面的甲醇和水可逐渐转化成甲酸,但是,甲酸很难分解为 CO<sub>2</sub>和 H<sub>2</sub>。光能的引入使复合氧化物中的 CuO 被光生电子还原为 Cu<sub>2</sub>O,同时甲醇被光生空穴氧化。Cu<sub>2</sub>O 可有效催化甲酸的分解,产生 CO<sub>2</sub>和 H<sub>2</sub>。

以上研究结果表明,在基于 Cu-Zn-Ti 复合氧化物催化剂的光活化甲醇蒸汽重整反应中, 铜可被原位还原,不仅避免了繁琐的还原预处理步骤,还在较低的温度下实现了高效产氢, 且没有一氧化碳生成,具有广阔的应用前景。

#### 6.2 主要创新点和研究特色

本课题的主要研究成果发表于 Chemical Engineering Journal。即, Z. Sun, S. Fang, Y. Lin, and Y. H. Hu\*, Photo-assisted methanol steam reforming on solid solution of Cu-Zn-Ti oxide, *Chemical Engineering Journal*, 2019;375:121909。

主要创新点和研究特色如下:

(1) 开发出了新型 Cu-Zn-Ti 复合氧化物催化剂,该复合氧化物具有固溶体的性质,更容易被还原,在可见光区具有较强的吸光度。

(2)创造性地提出了原位光活化甲醇蒸汽重整反应的理念,不仅实现了较低温度下铜的还原,避免了常规铜基催化剂所必需的还原预处理步骤,还极大地促进了甲醇蒸汽重整制氢的反应效率,具有广阔的工业应用前景。

(3)揭示了光活化甲醇蒸汽重整的反应机理,分析了铜的还原途径以及还原后的铜对 甲醇蒸汽重整反应的促进机制,为未来的研究提供了科学性指导。



### 6.3 展望

本课题对原位光活化 Cu-Zn-Ti 复合氧化物催化甲醇重整进行了研究,通过光能的引入, 在较低的反应温度下实现了铜的原位还原,显著提高了反应效率,展现出广阔的应用前景。 在未来的研究中,可能的发展方向有:

(1)本文主要基于配比为1:1:1的 Cu-Zn-Ti 复合氧化物催化剂进行研究,后续可对 催化剂的元素配比进行调节,充分考虑活性组分铜的利用,以获得更高的反应效率。

(2)本文对光在甲醇蒸汽重整反应中的作用效果的研究还不全面,后续可在反应进行的不同时间节点停止光照,进一步研究光照的作用及其对每一反应阶段的必要性。

(3) 通过煅烧对反应后的催化剂进行循环再利用。

(4) 热能和光能的协同作用具有普适意义,展现出了强大的生命力,热光协同催化在 其他化学反应中的运用亟待研究与探索。



参考文献

[1]Dincer I, Acar C. Review and evaluation of hydrogen production methods for better sustainability[J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2015, 40(34): 11094-11111.

[2]Sá S, Silva H, Brandão L, et al. Catalysts for methanol steam reforming—A review[J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2010, 99(1): 43-57.

[3]Iulianelli A, Ribeirinha P, Mendes A, et al. Methanol steam reforming for hydrogen generation via conventional and membrane reactors: A review[J]. Renewable and Sustainable Energy Reviews, 2014, 29: 355-368.

[4]Satterfield C N. Heterogeneous catalysis in industrial practice[J], 1991.

[5]Jampa S, Jamieson A M, Chaisuwan T, et al. Achievement of hydrogen production from autothermal steam reforming of methanol over Cu-loaded mesoporous CeO2 and Cu-loaded mesoporous CeO2–ZrO2 catalysts[J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2017, 42(22): 15073-15084.

[6]Kim J H, Jang Y S, Kim D H. Multiple steady states in the oxidative steam reforming of methanol[J]. Chemical Engineering Journal, 2018, 338: 752-763.

[7]Iwasa N, Masuda S, Takezawa N. Steam reforming of methanol over Ni, Co, Pd and Pt supported on ZnO[J]. Reaction Kinetics & Catalysis Letters, 1995, 55(2): 349-353.

[8] Iwasa N, Takezawa N. New supported Pd and Pt alloy catalysts for steam reforming and dehydrogenation of methanol[J]. Topics in Catalysis, 2003, 22(3-4): 215-224.

[9]Yao C Z, Wang L C, Liu Y M, et al. Effect of preparation method on the hydrogen production from methanol steam reforming over binary Cu/ZrO2 catalysts[J]. Applied Catalysis A: General, 2006, 297(2): 151-158.

[10]Jeong H, Kim K I, Kim T H, et al. Hydrogen production by steam reforming of methanol in a micro-channel reactor coated with Cu/ZnO/ZrO2/Al2O3 catalyst[J]. Journal of Power Sources, 2006, 159(2): 1296-1299.

[11]Iwasa N, Kudo S, Takahashi H, et al. Highly selective supported Pd catalysts for steam reforming of methanol[J]. Catalysis Letters, 1993, 19(2): 211-216.

[12]Iwasa N, Mayanagi T, Ogawa N, et al. New catalytic functions of Pd–Zn, Pd–Ga, Pd – In, Pt–Zn, Pt–Ga and Pt–In alloys in the conversions of methanol[J]. Catalysis Letters, 1998, 54(3): 119-123.

[13]Lorenz H, Turner S, Lebedev O I, et al. Pd–In2O3 interaction due to reduction in hydrogen: Consequences for methanol steam reforming[J]. Applied Catalysis A: General, 2010, 374(1): 180-188.

[14]Shishido T, Yamamoto Y, Morioka H, et al. Active Cu/ZnO and Cu/ZnO/Al2O3 catalysts prepared by homogeneous precipitation method in steam reforming of methanol[J]. Applied Catalysis A: General, 2004, 263(2): 249-253.

[15]Shishido T, Yamamoto Y, Morioka H, et al. Production of hydrogen from methanol over Cu/ZnO and Cu/ZnO/Al2O3 catalysts prepared by homogeneous precipitation: Steam reforming and oxidative steam reforming[J]. Journal of Molecular Catalysis A: Chemical, 2007, 268(1): 185-194.

[16]Jakdetchai O, Takayama N, Nakajima T. Activity enhancement of CuZn-impregnated FSM-16 by modification with 1,3-butanediol for steam reforming of methanol[J]. Kinetics and Catalysis, 2005, 46(1): 56-64.



[17]Lindström B, Pettersson L J. Steam reforming of methanol over copper-based monoliths: the effects of zirconia doping[J]. Journal of Power Sources, 2002, 106(1): 264-273.

[18]Agrell J, Birgersson H, Boutonnet M, et al. Production of hydrogen from methanol over Cu/ZnO catalysts promoted by ZrO2 and Al2O3[J]. Journal of Catalysis, 2003, 219(2): 389-403.

[19]Huang X, Ma L, Wainwright M S. The influence of Cr, Zn and Co additives on the performance of skeletal copper catalysts for methanol synthesis and related reactions[J]. Applied Catalysis A: General, 2004, 257(2): 235-243.

[20]Liu Y, Hayakawa T, Tsunoda T, et al. Steam Reforming of Methanol Over Cu/CeO2 Catalysts Studied in Comparison with Cu/ZnO and Cu/Zn(Al)O Catalysts[J]. Topics in Catalysis, 2003, 22(3): 205-213.

[21] Papavasiliou J, Avgouropoulos G, Ioannides T. Steam reforming of methanol over copper–manganese spinel oxide catalysts[J]. Catalysis Communications, 2005, 6(7): 497-501.

[22]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.

[23] Papavasiliou J, Avgouropoulos G, Ioannides T. Effect of dopants on the performance of CuO–CeO2 catalysts in methanol steam reforming[J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2007, 69(3): 226-234.

[24]Han B, Hu Y H. Highly Efficient Temperature-Induced Visible Light Photocatalytic Hydrogen Production from Water[J]. The Journal of Physical Chemistry C, 2015, 119(33): 18927-18934.

[25]Fang S, Sun Z, Hu Y H. Insights into the Thermo-Photo Catalytic Production of Hydrogen from Water on a Low-Cost NiOx-Loaded TiO2 Catalyst[J]. ACS Catalysis, 2019: 5047-5056.

[26]Han B, Wei W, Chang L, et al. Efficient Visible Light Photocatalytic CO2 Reforming of CH4[J]. ACS Catalysis, 2016, 6(2): 494-497.

[27]Kong X, Xu Y, Cui Z, et al. Defect enhances photocatalytic activity of ultrathin TiO2 (B) nanosheets for hydrogen production by plasma engraving method[J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2018, 230: 11-17.

[28]Nguyen D L T, Jee M S, Won D H, et al. Effect of halides on nanoporous Zn-based catalysts for highly efficient electroreduction of CO2 to CO[J]. Catalysis Communications, 2018, 114: 109-113.

[29]Zhang X, Zhao Z, Zhang W, et al. Surface Defects Enhanced Visible Light Photocatalytic H2 Production for Zn-Cd-S Solid Solution[J]. Small, 2016, 12(6): 793-801.

[30]Das D, Llorca J, Dominguez M, et al. Methanol steam reforming behavior of copper impregnated over CeO2–ZrO2 derived from a surfactant assisted coprecipitation route[J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2015, 40(33): 10463-10479.

[31]Deshmane V G, Owen S L, Abrokwah R Y, et al. Mesoporous nanocrystalline TiO2 supported metal (Cu, Co, Ni, Pd, Zn, and Sn) catalysts: Effect of metal-support interactions on steam reforming of methanol[J]. Journal of Molecular Catalysis A: Chemical, 2015, 408: 202-213.

[32]Kim W, Mohaideen K K, Seo D J, et al. Methanol-steam reforming reaction over Cu-Al-based catalysts derived from layered double hydroxides[J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2017, 42(4): 2081-2087.

[33]Tian J, Ke Y, Kong G, et al. A novel structured PdZnAl/Cu fiber catalyst for methanol steam reforming in microreactor[J]. Renewable Energy, 2017, 113: 30-42.

[34]Lytkina A A, Zhilyaeva N A, Ermilova M M, et al. Influence of the support structure and composition of Ni–Cu-based catalysts on hydrogen production by methanol steam reforming[J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2015, 40(31): 9677-9684.



[35]Abrokwah R Y, Deshmane V G, Kuila D. Comparative performance of M-MCM-41 (M: Cu, Co, Ni, Pd, Zn and Sn) catalysts for steam reforming of methanol[J]. Journal of Molecular Catalysis A: Chemical, 2016, 425: 10-20.

[36] Azenha C S R, Mateos-Pedrero C, Queirós S, et al. Innovative ZrO2-supported CuPd catalysts for the selective production of hydrogen from methanol steam reforming[J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2017, 203: 400-407.

[37]Lei Y, Luo Y, Li X, et al. The role of samarium on Cu/Al2O3 catalyst in the methanol steam reforming for hydrogen production[J]. Catalysis Today, 2018, 307: 162-168.

[38]Marimuthu A, Zhang J, Linic S. Tuning Selectivity in Propylene Epoxidation by Plasmon Mediated Photo-Switching of Cu Oxidation State[J]. Science, 2013, 339(6127): 1590.

[39]Yen H, Kleitz F. High-performance solid catalysts for H2 generation from ammonia borane: progress through synergetic Cu–Ni interactions[J]. Journal of Materials Chemistry A, 2013, 1(46): 14790-14796.

[40]Peppley B A, Amphlett J C, Kearns L M, et al. Methanol–steam reforming on Cu/ZnO/Al2O3. Part 1: the reaction network[J]. Applied Catalysis A: General, 1999, 179(1): 21-29.

[41]Papavasiliou J, Avgouropoulos G, Ioannides T. Combined steam reforming of methanol over Cu–Mn spinel oxide catalysts[J]. Journal of Catalysis, 2007, 251(1): 7-20.

[42]Kattel S, Ramírez P J, Chen J G, et al. Active sites for CO<sub&gt;2&lt;/sub&gt; hydrogenation to methanol on Cu/ZnO catalysts[J]. Science, 2017, 355(6331): 1296.

[43]Mateos-Pedrero C, Silva H, Pacheco Tanaka D A, et al. CuO/ZnO catalysts for methanol steam reforming: The role of the support polarity ratio and surface area[J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2015, 174-175: 67-76.

[44]Jacobs G, Davis B H. In situ DRIFTS investigation of the steam reforming of methanol over Pt/ceria[J]. Applied Catalysis A: General, 2005, 285(1): 43-49.

[45]Nomikos G N, Panagiotopoulou P, Kondarides D I, et al. Kinetic and mechanistic study of the photocatalytic reforming of methanol over Pt/TiO2 catalyst[J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2014, 146: 249-257.

[46] Liao Y-C, Huang H-Y, Huang Y-J. Photo-triggered catalytic reforming of methanol over gold-Promoted, copper-Zinc catalyst at low ignition temperature[J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2018, 220: 264-271.

[47]Chuang C-C, Chen C-C, Lin J-L. Photochemistry of Methanol and Methoxy Groups Adsorbed on Powdered TiO2[J]. The Journal of Physical Chemistry B, 1999, 103(13): 2439-2444.

[48] Breen J P, Ross J R H. Methanol reforming for fuel-cell applications: development of zirconia-containing Cu–Zn–Al catalysts[J]. Catalysis Today, 1999, 51(3): 521-533.

[49]Kucheyev S O, Van Buuren T, Baumann T F, et al. Electronic structure of titania aerogels from soft x-ray absorption spectroscopy[J]. Physical review B, 2004, 69(24): 245102.

[50]Lei M, Wang N, Zhu L, et al. Photocatalytic reductive degradation of polybrominated diphenyl ethers on CuO/TiO2 nanocomposites: A mechanism based on the switching of photocatalytic reduction potential being controlled by the valence state of copper[J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2016, 182: 414-423.

[51]Chen X, Shen S, Guo L, et al. Semiconductor-based Photocatalytic Hydrogen Generation[J]. Chemical Reviews, 2010, 110(11): 6503-6570.

[52]Oguchi H, Kanai H, Utani K, et al. Cu2O as active species in the steam reforming of methanol by CuO/ZrO2 catalysts[J]. Applied Catalysis A: General, 2005, 293: 64-70.



#### 谢辞

时光如白驹过隙,匆匆之间,我在交大的生活就要画上句点。面对毕业设计,虽然深 知自己知识深度不足,但是我依然本着求真、严谨、创新的科学精神,尽自己最大努力, 完成本科生涯这一项最重要的学术训练。

我于大三加入胡云行讲席教授的研究团队,对"半导体催化剂的制备和在清洁能源中 的应用"进行研究。基于该课题,我成功申报了第六期窘政项目,对"基于镍基催化剂的 高效热光混合催化水制氢"进行研究。而后,深入推进到毕业论文课题——"原位光活化 Cu-Zn-Ti复合氧化物催化甲醇重整的研究"。目前,我已有6篇已发表或在投的SCI论文(其 中3篇为第一作者发表)。在此期间,我的实验操作能力、批判性思维能力和论文写作能力 都得到了极大的锻炼。

首先我衷心感谢我的论文指导老师胡云行讲席教授。在胡老师的团队里,我第一次把 自己当作一个独立的科研人员,独立承担课题,分析处理数据,定期向导师汇报工作进展, 独立完成论文写作。胡老师总是耐心地回答我提出的问题,不厌其烦地解决我的一切困惑; 胡老师总是敏锐地发现事物的本质,把我带到一个更高更广的平台看待科学;胡老师总是 全年无休地投身科研,他对科学研究的热爱时时感染着我,让我想要加倍努力,成为像他 一样杰出的科学家。胡老师不仅是我的科研导师,更是我的人生导师,让我树立了崇高的 科学理想,让我敢于打破思维的桎梏,让我对未来充满希望。

然后,我要感谢孙朱行博士对我的实验和研究的指导。孙博士细心且耐心地教会了我 相关实验操作和仪器使用方法,也对我的研究提出了很多建设性意见,颇具指导作用。孙 博士还培养了我严谨的科研态度和坚持不懈的耐力,这些都将对我的科研生涯产生深远的 影响。

我还要感谢韩宇同学在科研和生活中给予我的支持和关心。在对课题进行探讨时,他 会提出他的看法,给我带来新的灵感;在我忙得焦头烂额时,他会主动帮我分担一些工作; 在我因实验无法推进而沮丧时,他总是在我身边安慰、鼓励我。感谢他的陪伴,让我大学 后两年的生活更为幸福圆满。

感谢胡老师课题组的其余所有成员,王春玲、林燕老师,郎峻宇、吴雪辰、胡海洋等 师兄,石尚丽、阳梦菲、蒋月月等师姐,方妍、王怡雯、崔智森等同学。感谢他们在实验 过程中对我的帮助与支持,感谢他们的宝贵建议,让我的毕业设计过程更为顺利和愉悦。

感谢环境科学与工程学院所有指导、帮助和关心过我的良师益友。

也特别感谢我最亲爱的家人,感谢他们一直以来对我的无微不至的理解、支持和爱。 最后,向在百忙之中抽出时间对本文进行评阅的各位专家老师表示衷心的感谢!

> 方思远 2019年6月3日于上海交通大学



# IN-SITU PHOTO-ASSISTED METHANOL STEAM REFORMING ON CU-ZN-TI OXIDE CATALYST

Researches on the development of sustainable energy have been in the spotlight for years as pollutions from the combustion of fossil fuels have threatened the well-being of our planet and our lives. As a clean energy, hydrogen ( $H_2$ ) has gained numerous attentions as it turns into only water after combustion and possesses a high energy efficiency when used in the proton exchange membrane fuel cell (PEMFC). However, due to its low density and active chemical properties,  $H_2$  does not exist in nature. Several methods have been developed to produce  $H_2$ , including catalytic steam reforming of methanol, ethanol or biomasses, electrocatalysis, photoelectrocatalysis, and photocatalysis.

Among the various methods for H<sub>2</sub> evolution, methanol steam reforming (MSR), which produces H<sub>2</sub> in a high efficiency with little carbon monoxide (CO), is regarded as the most effective way to obtain H<sub>2</sub> and has been applied in the energy industry. Cu-based catalysts are the most studied ones for this reaction as they show a large production of H<sub>2</sub> and a high selectivity to CO<sub>2</sub> with little formation of CO. The little CO content in the obtained H<sub>2</sub> is particularly favorable for PEMFC whose catalyst (i.e. Pt) can be poisoned by CO. However, these Cu-based catalysts usually require a reduction pretreatment with hydrogen in order to reduce oxidized Cu species especially Cu (II) to Cu(I) and Cu(0). Besides, steam reforming of methanol (CH<sub>3</sub>OH + H<sub>2</sub>O  $\rightleftharpoons$ CO<sub>2</sub> + 3H<sub>2</sub>) on Cu-based catalysts is normally efficient at the temperature range of 250-300 °C. Though the temperatures are lower than steam reforming of methane (~500 °C) and ethanol (~300 °C), it is still energy-consuming, especially when the heat should be provided by fossil fuels. More importantly, a higher temperature usually results in a higher selectivity to the undesirable CO. In other words, exploiting a highly efficient catalyst functioning at low temperatures is not only of great significance for economical industrial application but also beneficial for CO-free H<sub>2</sub> generation.

Introducing photon energy to reduce the reaction temperature and making use of the synergetic effect of thermal and photon energies have been well demonstrated in our previous work for hydrogen production from water and carbon dioxide reforming of methane. We suppose that the introduction of additional photon energy to the thermal catalytic process of methanol steaming reforming could help to reduce the energy input and improve the reaction efficiencies as well. Accordingly, herein, a novel Cu-Zn-Ti-oxide solid solution catalyst was synthesized and used in a photo-assisted MSR system with the aim to study the possible roles that photon energy could play during the MSR process.

Cu-Zn-Ti oxides were prepared via co-precipitation. The low intensities of the diffraction peaks in the XRD patterns of the as-synthesized Cu-Zn-Ti oxide and its hydroxide precursor implied the small crystal sizes of the samples. The hydroxide precursor was mainly composed of Cu(OH)<sub>2</sub> and Zn(OH)<sub>2</sub> along with some composite oxides of Zn and Ti and minor TiO<sub>2</sub> in rutile phase. After calcination at 400 °C for 2 h, the Cu and Zn based hydroxides turned into their corresponding



#### 原位光活化 Cu-Zn-Ti 复合氧化物催化甲醇重整的研究

oxides, i.e., ZnO and CuO, while the patterns of TiO<sub>2</sub> disappeared with the presence of very weak signals, possibly ascribed to some Zn-Ti and Cu-Ti oxides. The absence of TiO<sub>2</sub> diffraction peaks suggested that TiO<sub>2</sub> in this sample should be existing in an amorphous form. Consistent with the XRD results, observations through SEM and TEM suggested that the Cu-Zn-Ti oxide was irregular flake-like nanoparticles with sizes around 10 nm, and the lattice fringes of different metal oxides could be well recognized in the high-resolution TEM image. According to the analysis of elemental distribution, there were parts with only Cu and Zn but little Ti, suggesting that in a certain period of the co-precipitation process, the hydroxides containing Ti might not form at the same time with Cu and Zn. But in most areas, Cu, Zn and Ti were distributing uniformly in the catalyst, indicating the most uniformity of this sample. The atomic ratios of the elements obtained from EDS suggested that the atomic ratio of Cu, Zn and Ti was close to the designed value (1:1:1). The N<sub>2</sub> adsorption-desorption isothermal curve of the as-prepared Cu-Zn-Ti oxide was a typical type IV isotherm with a typical  $H_3$  hysteresis loop, indicating the irregular pore structure of this flaky grain sample. The BET specific surface area of Cu-Zn-Ti oxide estimated from this curve was 145.8 m<sup>2</sup>/g. The sample possessed a wide range of pore sizes from 2 to 100 nm with the majority in 2-20 nm and a peaked value at around 3 nm. The wide range of pore distribution with both mesopores and macropores could allowed an adequate contact between the catalyst surface and the reactants. The chemical state of Cu, Zn and Ti elements on the as-prepare Cu-Zn-Ti oxide was examined by XPS. The Ti 2p region in XPS spectrum of Cu-Zn-Ti oxide showed two peaks at 263.9 and 458.1 eV, corresponding to the Ti  $2p_{1/2}$  and  $2p_{3/2}$  spectra of Ti oxides, respectively. The values were the same as the standard Ti 2p spectrum of TiO<sub>2</sub>. The Zn  $2p_{1/2}$  and  $2p_{3/2}$  spectra were located at 1045.7 and 1022.6 eV, respectively. Normally, the Zn 2p<sub>3/2</sub> spectrum of ZnO appeared at 1021.6 eV, and the peak observed at 1022.6 eV herein resembled that of  $Zn^{2+}$  in  $Zn(OH)_2$ . However, no hydroxides would exist after the calcination process. Therefore, the presence of ionic Zn (Zn<sup>2+</sup>) suggested that the Cu-Zn-Ti oxide possessed the properties of solid solutions. Cu  $2p_{3/2}$ spectrum could be convoluted into two main peaks (934.8 and 933.7 eV) along with two satellite peaks (944.1 and 941.5 eV) of Cu (II). Generally, the Cu 2p<sub>3/2</sub> peak of CuO is located at 933.5 eV while that of Cu(OH)<sub>2</sub> or CuCO<sub>3</sub> is at around 934.7 eV. Consistent with that of Zn 2p spectrum, the Cu  $2p_{3/2}$  peak at 934.8 eV should be attributed to the Cu<sup>2+</sup> in the solid solution. Also, the auger spectrum of Cu with only one peak at 917.1 eV confirmed that the Cu species in the as-prepared Cu-Zn-Ti oxide were all in valance II.

MSR and photo-assisted MSR on the as-synthesized Cu-Zn-Ti oxide were conducted in the continuous-flow set-up. The major products detected were H<sub>2</sub> and CO<sub>2</sub> with a little amount of formaldehyde and formic acid in the condensed liquid. The detectable CO selectivity below 250 °C was zero. The sample was used without a pre-reduction process in H<sub>2</sub>, which is commonly needed for MSR catalysts. Little H<sub>2</sub> (0.04 and 0.08 mmol/g/h, respectively) was formed on the Cu-Zn-Ti oxide at 190 and 200 °C in the dark. As the temperature increased to 210 °C, the H<sub>2</sub> production rose gradually and reached an optimal value of 12.78 mmol/g/h. In contrast, when the photon energy was introduced, the catalyst showed activity immediately at 200 °C, achieving a H<sub>2</sub> evolution rate of 50.57 mmol/g/h, which was even 4 times that at 210 °C without light. With the assistance of simulated sunlight at 210 °C, 6-time enhancement in H<sub>2</sub> production was observed. Nevertheless, without reaching a certain temperature, the photon energy could not activate the catalyst (as reflected by the little H<sub>2</sub> production at 190 °C), implying that the activation was resulted by the synergistic effect of photon and thermal energies. As the temperatures was elevated,



the difference between the optimal  $H_2$  productions with and without light irradiation became less obvious. But a certain increase in activities could still be investigated with the additional input of photon energy. The trend of the optimal methanol conversion efficiencies on Cu-Zn-Ti oxide in MSR and photo-assisted MSR processes was almost the same as that of the  $H_2$  production rate, confirming the activation and promotion resulted by the introduction of photon energy at the valid temperature range. With the assistance of in-situ photo-activation and photon-induced promotion, the methanol conversion efficiency on Cu-Zn-Ti oxide reached 49.4% at 210 °C, surpassing most of the reported values for hydrogen production from MSR at such a low temperature.

Long-time  $H_2$  production suggested that the in-situ activation of Cu-Zn-Ti oxide took place at the initial stage of the reaction and soon allowed the sample to achieve an optimal activity. However, the activity went down gradually till reaching a stable status with a stable hydrogen production rate of around 40 mmol/g/h. The value could be maintained for a long time (over 30 hours), indicating that the sample was rather stable for the reaction. After the initial activation and the subsequent stabilization process, the role of the light irradiation became less important. Removal of the illumination caused only 10% percent loss of the  $H_2$  evolution rate.

As light irradiation sometimes results in a local temperature rise on the catalyst, it could be doubted that it was the temperature rise generated by the photon energy that contributed to the activation of the catalysts. Taking this concern into consideration, we measured the temperature of the holder we used for the test at the side with catalyst under irradiation at 210 °C by an infrared thermal imager and found that the local temperature at the catalyst reached close to 220 °C. To elucidate the contributions of this temperature rise to the increase of H<sub>2</sub> production rate, we tested a holder with the back side (i.e. the side without catalyst) facing the light. The back side was coated with graphite powders, which was not active for MSR, to help increase the local temperature. In this way, the local temperature on the catalyst could reach around 220 °C as well but the H<sub>2</sub> evolution rate (43.5 mmol/g/h) in this condition was only ~57.8% of that with light irradiating on the catalyst side, indicating that though the increase in local temperature could show a certain promoting effect to the MSR performance, without the Contribution of light irradiation, the catalyst was unable to be fully excited and reach the optimal H<sub>2</sub> production rate.

Given the confirmed positive effect of light irradiation, elucidating the effective part of light in this simulated sunlight would be helpful to instruct further studies and applications. Herein, the catalytic performances of Cu-Zn-Ti oxide at 210 °C under the irradiation of visible light with wavelength less than 400 nm and 420 nm, respectively, as well as different single-wavelength light, were also obtained. 79.5% and 72.6% of the hydrogen evolution rates remained with the irradiation of lights whose wavelengths were less than 400 nm and 420 nm, respectively, suggesting that visible light was capable in activating the catalyst at 210 °C. To recognize the effectiveness of the light with different light wavelengths, we estimated the pseudo apparent quantum efficiencies during the process, supposing that the enhanced H<sub>2</sub> production was contributed by the introduced photons. As a result, the efficiencies of the lights at different wavelengths were in good accordance with the light absorption spectra of the Cu-Zn-Ti oxide. UV light was the most effective, while visible lights (420-600 nm) also showed appreciable efficiencies.

To evaluate the prerequisites for the photon energy to play a role in this photo-assisted thermal catalytic process, control experiments at 210  $^{\circ}$ C with catalysts comprised of two components, i.e. Cu-Ti, Zn-Ti and Cu-Zn oxides, were conducted. Zn-Ti oxide exhibited little MSR activity both in



#### 原位光活化 Cu-Zn-Ti 复合氧化物催化甲醇重整的研究

the dark and under simulated sunlight at 210  $^{\circ}$ C, whereas light-assisted H<sub>2</sub> production on Cu-Ti oxide was more than 12 times than that without light. The promotion induced by light was more obvious on Cu-Zn oxide with a 943-fold increase in H<sub>2</sub> production after the introduction of photon energy. These results suggested that the influence of photon energy was mainly exerted on Cu species. It has been well known that in MSR, Cu(0) and Cu(I) is active, while Cu(II) is not. Therefore, a considerable reducibility of the sample should be a prerequisite for the photon energy to play its role. To confirm this, the H<sub>2</sub>-TPR profiles of Cu-Zn, Cu-Ti, Zn-Ti, Cu-Zn-Ti oxides and commercial CuO particle were analyzed. Except for Zn-Ti oxide, all the samples containing Cu showed obvious reduction peaks before 300 °C, indicating the peaks were ascribed to the reduction of Cu species. Besides, the reduction peaks of all the co-precipitated composite samples were much lower than of that of commercial CuO particle, mainly because of the well dispersion, small crystals sizes, as well as the ionic form of Cu species which are more reducible. Comparing the reduction peaks of Cu-Ti, Cu-Zn and Cu-Zn-Ti oxdes, Cu-Zn-Ti oxide possessed the best reducibility as it showed the largest peak at the lower reducing temperatures (< 200 °C). This could be one important reason that the photo-assisted performance of the composites followed the sequence of Cu-Zn-Ti > Cu-Zn > Cu-Ti >> Zn-Ti. In fact, during the experiments, a distinct color change of the catalyst (from gray yellow to black) was observed after the photo-assisted reaction, implying a chemical change with the sample. XPS detection suggested that after the photon-induced activation/reaction, the ionic Zn (Zn<sup>2+</sup>) in the original Cu-Zn-Ti solid solution turned to Zn(II) with its Zn 2p<sub>3/2</sub> peak locating at 1021.8 eV. More obvious chemical state change was observed for Cu. As revealed by the Cu  $2p_{3/2}$  spectrum of the activated sample, besides the two satellite peaks at 943.8 and 941.3 eV and  $Cu^{2+}$  peak at 934.8 eV, a large peak at 932.6 eV, which was ascribed to Cu(I) or Cu(0) and not shown in the same XPS region of the as-prepared Cu-Zn-Ti oxide, emerged. The corresponding Cu Auger spectrum showed only one peak at 916.3 eV that was ascribed to Cu(I), suggesting that most of Cu(II) in the Cu-Zn-Ti oxide was reduced to Cu(I) after the photo-assisted activation

Another prerequisite for the function of photon energy at the certain temperature is the presence of the reducing agent, which could consume the photo-generated holes. It was found that by solely irradiating the catalyst without the presence of CH<sub>3</sub>OH, no color change of the Cu-Zn-Ti oxide or valence change of Cu could be resulted. That was to say, CH<sub>3</sub>OH was indispensable for this photo-assisted activation process. In this light, it could be deduced that the reduction of Cu(II) species could be caused by the photo-generated electrons along with the consumption of photo-generated holes for the oxidation of CH<sub>3</sub>OH and its adsorbed derivatives. This was also confirmed by in-situ DRIFT study at 210 °C. As the temperature reached the target value (210 °C), the catalyst was first subjected to a flow of methanol and water vapor to reach an adsorption equilibrium. After 15-min adsorption of water and methanol, formate species were formed on the surface of the catalyst. Then we sealed the chamber to observe the change of the surface species at this reaction temperature in the dark. It was found that a new absorption band of carbonate  $(-CO_3)$ stretching vibration appeared and became stronger with time, suggesting the formation of carbonate species during the process. After 30 min, the chemical states were almost stabilized. Subsequently, a simulated sunlight was introduced on the catalyst surface. Once the light was on, the bands attributed to OCO vibration of formate decreased sharply in 30 min with the continuous growth of carbonate species, indicating the reaction was significantly promoted by the introduction of photon energy. Namely, in the dark, the methanol and water adsorbed on the



Cu-Zn-Ti oxide changed gradually to form surface formate but it was hard for the formate to decompose and form  $CO_2$  and  $H_2$ , while the formate soon diminished with the introduction of the light with suitable energy.

Based on the above results and discussion, the mechanism for the photo-induced activation process in MSR could be proposed. Amorphous TiO<sub>2</sub>, ZnO and CuO were the three major components of Cu-Zn-Ti oxide. The band structure of amorphous TiO<sub>2</sub> was the same to that of anatase TiO<sub>2</sub> with a band gap of 3.2 eV and the conduction band (CB) at around -0.45 eV. The CB and valence (VB) of CuO (at 0.5 and 2.2 eV, respectively) and ZnO (at -0.35 and 2.95 eV, respectively) were also estimated based on reported works. While CuO can adsorb light with a wide range of wavelength from UV to 729 nm, both TiO<sub>2</sub> and ZnO absorb only the UV light. Under the irradiation of the simulated sunlight with both UV and visible light, photo-excited electrons and holes can be generated on all the three oxides. Due the highest CB and lowest VB locations of CuO, the electrons tend to accumulate on the CB of CuO and the holes on the VB of CuO. With the presence of CH<sub>3</sub>OH and water, the holes efficiently participated in the oxidation of CH<sub>3</sub>OH/H<sub>2</sub>O and their derivatives after adsorption (such as -OCOH). However, the electrons gathered on CuO CB with a rather high redox potential were unable to reduce protons. Consequently, the self-reduction of CuO by these accumulated electrons, i.e. the photo-induced activation, took place, especially provided the sufficient thermal environment (210 °C). Due the wide range of light absorption of CuO, even under the irradiation of visible light with wavelength less than 700 nm, the self-reduction could happen. The activated Cu-Zn-Ti oxide is with Cu<sub>2</sub>O as the major Cu species which is an active catalyst for MSR. Besides, the photo-generated charges on the activated catalyst can further facilitate the reaction with the electrons reducing the protons to  $H_2$  and the holes participating in the oxidation reactions.

In conclusion, the introduction of photon energy in photo-assisted methanol steaming reforming on a novel Cu-Zn-Ti oxide catalyst not only allowed the activation (reduction) of Cu species at a low temperature (200 °C), eliminating the pre-reduction procedure that is normally needed for Cu-based oxide catalysts, but also abled to promote the reaction efficiency. Lights with a wide range of wavelengths (wider than 350-600 nm) were effective to achieve the two functions with the synergetic aid from the thermal energy. Under the irradiation of AM 1.5G simulated sunlight, the H<sub>2</sub> production rate on the Cu-Zn-Ti oxide catalyst reached 50.6 and 76.2 mmol/g/h at 200 and 210 °C respectively with no detectable production of CO, suggesting a promising H<sub>2</sub> generation system under sunlight. The in-situ photo-assisted activation was realized because of the reduction of inactive Cu(II) species to active Cu(I) by the accumulated photo-generated electrons on its conduction band when the holes were consumed by the organics presented in the system.