

甲醇在不同形态 ZrO_2 上吸附行为的 FTIR 研究

马中义^{1,2}, 董庆年¹, 杨成¹, 魏伟¹, 陈建刚¹, 孙予罕^{1*}

1. 中国科学院山西煤炭化学研究所煤转化国家重点实验室, 山西 太原 030001

2. 中国科学院研究生院, 北京 100039

摘要 用 FTIR 技术考察了甲醇在不同形态氧化锆上的吸附和活化转化行为。甲醇吸附在无定型和四方氧化锆上生成线式和桥式甲氧基物种, 而在单斜氧化锆上还出现锥桥式甲氧基物种。在单斜和无定形氧化锆上的桥式羟基活泼而四方氧化锆上的线式羟基活泼。氧化锆表面吸附的甲氧基物种在晶格氧的作用下进一步转化, 在单斜和无定形氧化锆上生成甲酸盐, 并且可以进一步氧化为碳酸盐物种; 而在四方氧化锆表面, 甲氧基物种可以直接氧化为碳酸盐物种, 这表明四方氧化锆的晶格氧比其他两种氧化锆上的更为活泼。

关键词 氧化锆; 甲醇; FTIR; 表面羟基

中图分类号: O64 **文献标识码**: A **文章编号**: 1000-0593(2006)03-0422-04

ZrO_2 具有酸碱性、氧化还原性、良好的热稳定性和机械强度, 作为催化剂和催化剂载体已经广泛应用到众多领域, 特别是在 Cu/ZrO_2 基催化剂 CO_2/CO 加氢合成醇反应中表现出优良的反应性能^[1], 其中 ZrO_2 作为生成中间物种的活性中心, 对反应活性具有较大影响。研究表明, 在 CO 加氢反应过程中, 铜与锆的相互作用是高反应活性的重要原因^[2]。 ZrO_2 以单斜、四方和立方相三种不同的形式存在, 不同形态 ZrO_2 的表面物理和化学性质具有较大差异^[3], 对许多催化反应产生不同的影响。如在 CO_2/CO 加氢合成醇反应中, ZrO_2 的形态影响到铜与锆的作用方式, 对铜上的 CO 吸附和合成醇中间体的形成和转化产生一定影响, 从而影响到反应活性及反应历程^[4]。用甲醇作为探针分子, 可以提供催化剂表面吸附态的结构信息。本文用 FTIR 技术考察了甲醇在无定形、单斜和四方三种形态 ZrO_2 上吸附和转化行为, 探讨不同形态 ZrO_2 表面性质对甲醇吸附和转化行为的影响, 以便为了解不同形态 ZrO_2 上的 CO 加氢反应机理提供信息。

1 实验部分

1.1 样品的制备

无定形、单斜和四方三种形态氧化锆的制备参见文献[3], 分别记作 amr- ZrO_2 , mr- ZrO_2 和 t- ZrO_2 。

1.2 原位 FTIR 试验

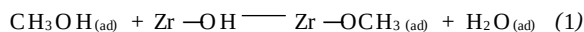
光谱测定采用 Nicolet Magna550- I型红外光谱仪^[5], 分

辨率为 4 cm^{-1} , 64 次扫描累加。甲醇经 0.5 nm 分子筛脱水后接入真空系统, 经连续四次冷冻-抽气-熔融处理后密封。将 15 mg 样品磨细后压制成 $\varnothing 15\text{ mm}$ 自支撑片, 放入带 CaF_2 盐窗和内加热的石英透射池中于 573 K , 10^{-3} Pa 条件下处理 2 h , 在指定的温度下测背景光谱。室温下原位吸附甲醇, 平衡后抽去气相甲醇, 在室温至 523 K 范围内记录吸附和分解的吸附态光谱。文中所有光谱为差示光谱(吸附态光谱减背景光谱)。

2 结果与讨论

2.1 甲醇在 amr- ZrO_2 上的吸附行为

图 1 给出了甲醇在 amr- ZrO_2 上的吸附行为。室温下甲醇吸附在 amr- ZrO_2 出现 2940 , 2820 , 1461 cm^{-1} 和 1152 , 1052 , 1032 cm^{-1} 位置的振动峰, 前者可以归属于甲氧基的 $\text{C}-\text{H}$ 振动峰, 而后者可以归属于甲氧基的 $\text{C}-\text{O}$ 振动峰。在 1152 cm^{-1} 位置的甲氧基可以归属于线式吸附的甲氧基, 而在 1052 和 1032 cm^{-1} 位置的甲氧基可以认为是两种类型的桥式甲氧基^[6,7]。由于 amr- ZrO_2 表面具有丰富的线式和桥式羟基基团^[3], 室温下吸附甲醇时, 可以与甲醇作用而生成甲氧基物种, 同时出现线式 (3772 cm^{-1}) 和桥式 (3652 cm^{-1}) 羟基的消耗(见反应 1)。



由图 1 可以看出桥式羟基的消耗比比线式羟基的多, 这说明桥式羟基比线式羟基更活泼; 另一方面, 在室温下吸附

收稿日期: 2004-12-28, 修订日期: 2005-05-08

基金项目: 国家“973”项目(G1999022400)和中国科学院知识创新工程(KGCX2-302)项目资助

作者简介: 马中义, 1976 年生, 中国科学院山西煤炭化学研究所博士研究生 *通讯联系人

甲醇时,在 $1\,577$, $1\,370\text{ cm}^{-1}$ 出现明显的甲酸盐物种,同时在 $1\,648$ 和 $1\,540\text{ cm}^{-1}$ 出现明显的碳酸盐物种。这可能是由于 ZrO_2 中的晶格氧具有较高的活性,容易向表面迁移,甲氧基被氧化成甲酸盐物种,甲酸盐被进一步氧化成碳酸盐(见反应 2)。随吸附温度升高, $1\,032\text{ cm}^{-1}$ 位置的甲氧基物种减弱,而 $1\,152\text{ cm}^{-1}$ 位置的线式甲氧基增强, Ouyang^[8] 认

为这可能是桥式甲氧基发生部分迁移而形成线式甲氧基所致。同时随温度甲酸盐物种增强。

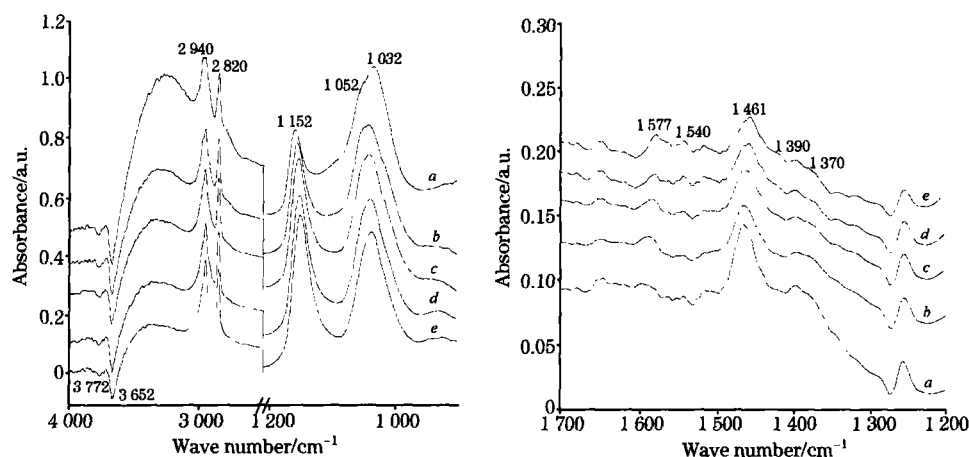
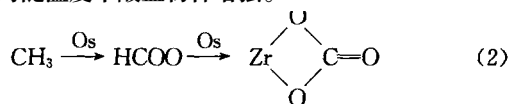


Fig 1 The difference FTIR spectra of methanol adsorption on amr ZrO_2 at different temperature

a, 298 K; b, 373 K; c, 423 K; d, 473 K; e, 523 K

2.2 甲醇在 mr ZrO_2 上的吸附行为

室温下甲醇在 mr ZrO_2 上吸附时,除了生成明显的线式 ($1\,153\text{ cm}^{-1}$) 和两种桥式 ($1\,051$ 和 $1\,031\text{ cm}^{-1}$) 甲氧基物种外,在 $1\,016\text{ cm}^{-1}$ 出现另外一种锥桥式甲氧基物种(见图 2),这可能与 mr ZrO_2 表面丰富的表面羟基有关^[3]。在 $3\,760$ 和 $3\,645\text{ cm}^{-1}$ 出现两个负峰可能是由于表面羟基与甲醇反应而导致。同时也可以看出桥式羟基的消耗多于线式羟基的消

耗,这表明在 mr ZrO_2 表面桥式羟基比线式羟基活泼。由于表面晶格氧的作用,在 $1\,585$, $1\,375$ 和 $1\,360\text{ cm}^{-1}$ 出现甲酸盐物种,并且在 $1\,548$ 和 $1\,402\text{ cm}^{-1}$ 还出现明显的碳酸盐物种。随温度升高,在 $1\,051$, $1\,031$ 和 $1\,016\text{ cm}^{-1}$ 位置的桥式和锥桥式甲氧基减弱,而 $1\,153\text{ cm}^{-1}$ 的线式甲氧基增强,这同样是由于部分甲氧基迁移造成。

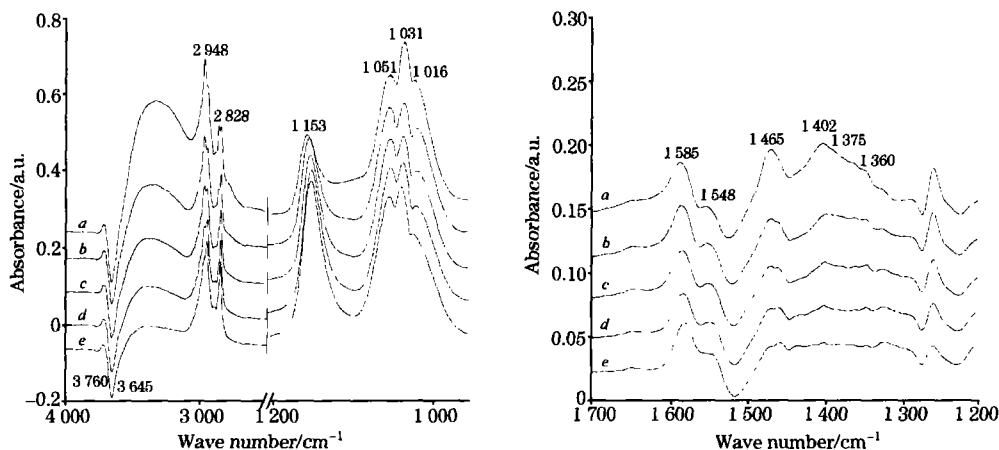


Fig 2 The difference FTIR spectra of methanol adsorption on mr ZrO_2 polymorphs at different temperature

a, 298 K; b, 373 K; c, 423 K; d, 473 K; e, 523 K

2.3 甲醇在 t-ZrO_2 上的吸附行为

图 3 给出了甲醇在 t-ZrO_2 上的吸附行为。与甲醇在 amr ZrO_2 上吸附相似,只是出现线式 ($1\,156\text{ cm}^{-1}$) 和两种桥式 ($1\,054$ 和 $1\,033\text{ cm}^{-1}$) 甲氧基物种。而对于表面羟基的消耗,则出现明显与上面两种 ZrO_2 不同的反应行为。在 $3\,772$

cm^{-1} 的线式羟基比 $3\,680\text{ cm}^{-1}$ 位置的桥式羟基消耗的多,这表明在 t-ZrO_2 表面线式羟基比桥式羟基活泼,更容易与甲醇作用而生成甲氧基。随吸附温度升高,桥式羟基的负峰逐渐增大,但是随温度进一步增加负峰逐渐减小。这可能是由于甲醇与表面的羟基作用生成的水,在一定温度下在离子空位

上解离而重新生成表面羟基,致使负峰减小。室温下吸附甲醇时,没有出现明显的甲酸盐物种,而是在 $1\,598$, $1\,430$ 和 $1\,342\text{ cm}^{-1}$ 位置出现碳酸盐物种。这可能 t-ZrO_2 表面碱性较强^[3],表面丰富的晶格氧在室温下能够把甲氧基直接氧化成碳酸盐物种。随吸附温度升高,甲氧基物种逐渐减弱。当温

度升高到 473 K 时,才在 $1\,581$ 和 $1\,375\text{ cm}^{-1}$ 位置出现微弱的甲酸盐物种振动峰。这可能表明在 t-ZrO_2 表面存在一定数量的高活性氧离子,以致在低至室温的情况下把甲氧基氧化成碳酸氢盐物种,只有这些高活性的氧离子消耗殆尽后才发生较为温和的氧化反应,生成氧含量较低的甲酸盐物种。

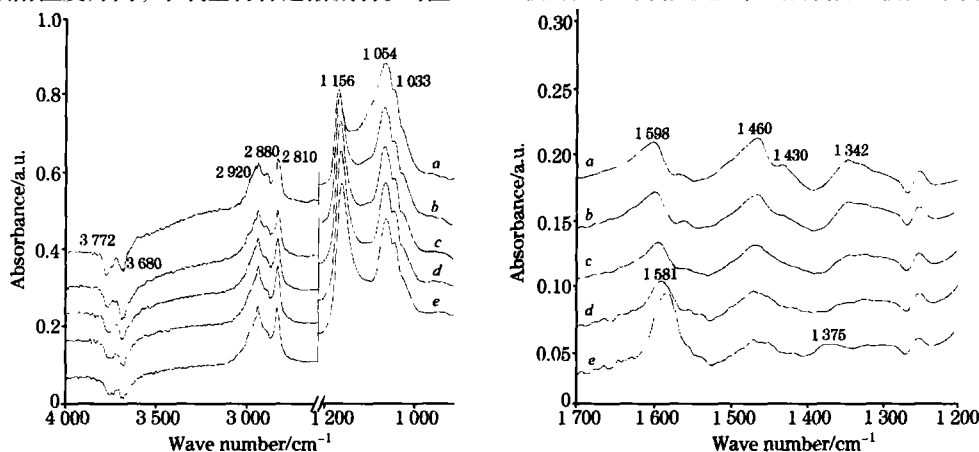


Fig 3 The difference FTIR spectra of methanol adsorption on t-ZrO_2 polymorphs at different temperature

a, 298 K; b, 373 K; c, 423 K; d, 473 K; e, 523 K

3 结 论

综上所述,甲醇在 ZrO_2 表面上极易被活化而生成甲氧基物种,但是由于 ZrO_2 形态的差异,不同形态 ZrO_2 表面存在不同活性的羟基和晶格氧,从而影响反应过程中甲醇的吸附形式和转化行为。(1)在 amr-ZrO_2 和 t-ZrO_2 表面生成线式

和两种桥式甲氧基物种,而在 mr-ZrO_2 表面则存在另一种锥桥式甲氧基物种;(2)在 amr-ZrO_2 和 mr-ZrO_2 表面,甲氧基被氧化为甲酸盐物种,并可以进一步氧化为碳酸盐物种,而在 t-ZrO_2 表面直接氧化为碳酸盐物种;(3)在 amr-ZrO_2 和 mr-ZrO_2 表面桥式羟基比较活泼而 t-ZrO_2 表面的线式羟基比较活泼。

参 考 文 献

- [1] Sun Yuhan, Sermon P A. J. Chem. Soc. Chem. Commun., 1993, 1242.
- [2] Fisher I A, Bell A T. J. Catal., 1998, 178: 153.
- [3] MA Zhong-yi, XU Run, YANG Cheng, et al (马中义, 徐 润, 杨 成, 等). Acta Phys. Chim. Sin. (物理化学学报), 2004, 20(10): 1221.
- [4] Ma Z Y, Xu R, Yang C, et al. Stud. Sur. Sci. Catal., 2004, 147: 625.
- [5] YANG Cheng, DONG Qing-nian, REN Jie, SUN Yu-han (杨 成, 董庆年, 任 杰, 孙予罕). Spectroscopy and Spectral Analysis (光谱学与光谱分析), 2004, 24(7): 810.
- [6] Bensitel M, Moravek V, Lamotte J, et al. Spectrochimica Acta, A, 1987, 43: 1487.
- [7] Badri A, Binet C, Lavalley J C. J. Chem. Soc., Faraday Trans., 1997, 93(6): 1159.
- [8] Ouyang F, Kondo J N, Maruya K, et al. Catal. Lett., 1998, 50: 179.

Study of Methanol Adsorption on Zirconia Polymorphs by FTIR

MA Zhong-yi^{1,2}, DONG Qing-nian¹, YANG Cheng¹, WEI Wei¹, CHEN Jian-gang¹, SUN Yu-han¹

1. State Key Laboratory of Coal Conversion, Institute of Coal Chemistry, Chinese Academy of Sciences, Taiyuan 030001, China

2. Graduate school of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100039, China

Abstract The influence of zirconia polymorphs on methanol adsorption was investigated by FTIR technique. One terminal and two types of bridged methoxyl were formed on the am-ZrO₂ and t-ZrO₂ samples, while another tribridged methoxyl species was detected on the m-ZrO₂ sample. During the formation of methoxyl, bridged hydroxyl species on the am-ZrO₂ and m-ZrO₂ was more active, while the terminal one on the t-ZrO₂ sample was more active. The methoxyl was oxygenated by surface oxygen ions to be formate and further to be carbonate on the m-ZrO₂ and am-ZrO₂ samples. But for t-ZrO₂, methoxyl could be directly oxygenated to be carbonate at RT, which implied that the surface oxygen ions on t-ZrO₂ were more active than those on the two other samples.

Keywords Zirconia; Methanol; FTIR; Surface hydroxyl

(Received Dec. 28, 2004; accepted May. 8, 2005)

* Corresponding author

《光谱学与光谱分析》2006 年征订启事

欢迎投稿 欢迎订阅

《光谱学与光谱分析》1981 年创刊, 国内统一刊号: CN 11-2200/O4, 国际标准刊号: ISSN 1000-0593, CODEN 码: GYG FED, 国内外公开发行, 大 16 开本, 192 页, 月刊; 是中国科协主管, 中国光学学会主办, 钢铁研究总院、中国科学院物理研究所、北京大学、清华大学共同承办的学术性刊物。北京大学出版社出版, 每期售价 30.00 元, 全年 360 元; 国内邮发代码 82-68, 国外发行代码 M905。刊登主要内容: 激光光谱测量、红外、拉曼、紫外、可见光谱、发射光谱、吸收光谱、X 射线荧光光谱、激光显微光谱、光谱化学分析、国内外光谱化学分析领域内的最新研究成果、开创性研究论文、学科发展前沿和最新进展、综合评述、研究简报、问题讨论、书刊评述。

《光谱学与光谱分析》适用于冶金、地质、机械、环境保护、国防、天文、医药、农林、化学化工、商检等各领域的科学研究单位、高等院校、制造厂家、从事光谱学与光谱分析的研究人员、高校有关专业的师生、管理干部。

《光谱学与光谱分析》为我国首批自然科学核心期刊, 中国科协优秀科技期刊, 中国科协择优支持基础性、高科技学术期刊, 中国科技论文统计源刊, “中国科学引文数据库”, “中国物理文摘”, “中国学术期刊文摘”, 同时被国内外的 CSCI, SCI, AA, CA, EI, PK, MEDLINE 等文献机构收录。根据国家科技部信息研究所发布信息, 中国科技期刊物理类影响因子及引文量《光谱学与光谱分析》都居前几位。

《光谱学与光谱分析》的主管单位为中国科协, 主办单位为中国光学学会, 承办单位为钢铁研究总院、中国科学院物理研究所、北京大学、清华大学。《光谱学与光谱分析》的主编为黄本立院士。

欢迎新老客户到全国各地邮局订阅, 若有漏订者可直接与光谱学与光谱分析期刊社联系。

联系地址: 北京市海淀区学院南路 76 号, 光谱学与光谱分析期刊社

邮政编码: 100081

联系电话: 010-62181070, 62182998

电子信箱: chngpxygf@vip.sina.com; mengzh1018@vip.sina.com

网 址: <http://gpxygf.periodicals.net.cn>