

LaNiO₃的焙烧温度对甲醇水蒸气重整制氢 CuO/LaNiO₃催化剂的影响

肖国鹏, 乔韦军, 王丽宝, 张磊*, 张健, 王宏浩

(辽宁石油化工大学 化学化工与环境学部, 辽宁 抚顺 113001)

摘要: 采用溶胶凝胶法合成了 LaNiO₃ 钙钛矿型氧化物载体, 再采用浸渍法制备了 CuO/LaNiO₃ 催化剂, 并通过 XRF、XRD、BET、H₂-TPR 和 XPS 等手段对催化剂进行了表征, 考察了 LaNiO₃ 钙钛矿的焙烧温度对 CuO/LaNiO₃ 催化剂结构及其催化甲醇水蒸气重整制氢性能的影响。结果表明, 载体焙烧温度主要影响了催化剂的表面晶格氧缺位, 活性组分和载体间的相互作用。当载体焙烧温度为 800 °C 时, 催化剂表面氧空穴较多, 活性组分与载体间相互作用较强, 因此, 催化甲醇水蒸气重整制氢活性较好。

关键词: 钙钛矿; 甲醇水蒸气重整; 氢气; 焙烧温度

中图分类号: O643

文献标识码: A

Effect of calcination temperature of LaNiO₃ on CuO/LaNiO₃ catalyst for hydrogen production via methanol steam reforming

XIAO Guo-peng, QIAO Wei-jun, WANG Li-bao, ZHANG Lei*, ZHANG Jian, WANG Hong-hao

(College of Chemistry, Chemical Engineering and Environmental Engineering,

Liaoning Shihua University, Fushan 113001, China)

Abstract: The LaNiO₃ perovskite support was synthesized by sol-gel method. The CuO/LaNiO₃ catalyst was prepared by impregnation method. The catalyst was characterized by XRF, XRD, BET, H₂-TPR and XPS. The effect of calcination temperature of LaNiO₃ perovskite on the structure of CuO/LaNiO₃ catalyst and its catalytic performance for methanol steam reforming were investigated. The results show that the calcination temperature of the support mainly affects the surface oxygen vacancy of the catalyst, the interaction between the active component and the support. When the calcination temperature of the support is 800 °C, the surface of the catalyst has more oxygen vacancy, and the interaction between the active component and the support is stronger. Therefore, the hydrogenation activity of methanol steam reforming is higher.

Key words: perovskite; methanol steam reforming; hydrogen; calcination temperature

人类对能源的开发和利用每时每刻地伴随着自然资源的消耗和自然环境的损害。社会的发展正取得前所未有的成果, 同时自然环境也正承受着前所未有的压力。因此, 实现能源清洁化利用和开发是人类社会在可持续发展道路上的必然要求。这就要求人们在进行能源开发利用的过程中, 需要趋向于更低碳化、清洁化、高效化和智能化^[1,2]。氢能是众多洁净能源中的一种, 其具有优于除了核燃料之外的较高的发热值, 储量丰富等优点。如果氢能源的开发和存储能够得到很好的发展, 其在人们的生产和生活中就会有着巨大的应用前景和潜在价值。而且对于中国这种缺油少气的高能源消耗工业国来说, 发展氢能和氢燃料电池具有巨大的能源战略意义^[3,4]。

氢能源汽车是氢能源的重要应用之一, 目前, 影

响纯氢燃料汽车的使用和推广的因素主要体现在氢气的安全制备和存储运输过程。采用制氢工艺和燃料电池相结合的技术是解决氢能源汽车的氢气制备、存储和使用的重要思路之一^[5]。除了传统的电解水制氢技术之外, 甲醇成为了制氢燃料的首要选择, 因为其具有不含硫, 不含 C-C 键, 具有较高的 H/C 比, 反应温度低等优点。现阶段, 甲醇制氢技术包括甲醇水蒸气重整制氢、甲醇部分氧化、甲醇自热重整制氢和甲醇裂解等^[1,6]。其中, 在工业上已经应用多年的为甲醇水蒸气重整制氢技术 (MSR), 因为其重整尾气中氢含量较高, 且技术成熟, 是当前甲醇制氢中的最佳选择^[7]。

铜基催化剂因其活性优良、廉价易得、催化选择性高的优势被常用于 MSR 反应中。了解铜基催化

Received: 2019-10-28; Revised: 2019-12-29

* Corresponding author. E-mail: lnpuzhanglei@163.com.

The project was supported by the National Natural Science Foundation of China (21376237), Scientific research funds project of Liaoning education department (L2019038) and Natural Science Fund in Liaoning Province (2019-MS-221).

国家自然科学基金(21376237), 辽宁省教育厅科学研究经费项目(L2019038)和辽宁省自然科学基金面上项目(2019-MS-221)资助

剂的各种组分之间的相互作用,是探索甲醇制氢催化剂催化性能的关键^[8]。活性组分和载体是负载型铜基催化剂研究领域的重要方向。钙钛矿型氧化物的分子式可以使用 ABO_3 来表示,一般为立方体或八面体结构,其相关结构的化合物具有催化、超导、介电等效效应和特性^[9]。通常,钙钛矿中 A 位是由半径较大的稀土或碱土元素离子(La、Ba、Sr、Ca等)组成,由半径较小的过渡元素离子(Ni、Fe、Co、Mn等)作为 B 位。Khalesi 等^[10]使用溶胶凝胶法制备了钙钛矿型氧化物 $Ca_{0.8}La_{0.2}Ni_{0.3}Al_{0.7}O_3$,并将其应用于甲烷重整反应中,该氧化物表现出了良好的催化性能。在 550 °C 时, CH_4 转化率为 90%, H_2 收率为 80%, H_2 选择性为 90%。本课题组前期研究表明铜基催化材料在 MSR 中有良好的催化性能^[11]。因此,本研究制备了一种 $LaNiO_3$ 钙钛矿型氧化物催化材料,再经等体积浸渍法制备了 $CuO/LaNiO_3$ 催化剂,并将该钙钛矿型氧化物催化材料用于 MSR 反应中,着重探索了 $LaNiO_3$ 焙烧温度对 $CuO/LaNiO_3$ 钙钛矿催化剂催化 MSR 反应的性质的影响,并用 XRD、 H_2 -TPR、XPS 和 N_2O 滴定等手段对该催化剂进行表征,并系统地评价钙钛矿型氧化物催化材料的性质与结构对催化剂性能的影响,建立起催化剂的构效关系,为甲醇水蒸气重整制氢催化剂设计的进一步研究与拓展提供思路和理论依据。

1 实验部分

1.1 试剂

试剂:六水硝酸镧、六水硝酸镍、三水硝酸铜、一水柠檬酸、甲醇,以上试剂均为分析纯,国药集团化学试剂有限公司;实验用水为去离子水。

1.2 催化剂的制备

称取 1 mol/L 的 $La(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ 和 1 mol/L 的 $Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ 加入烧杯中,然后取 1 mol/L 的柠檬酸溶液加入三口烧瓶中($n_{金属}:n_{酸}=1:1.2$),加入 400 mL 去离子水,在 80 °C 的恒温水浴锅中搅拌直至形成蓝绿色胶体后,停止搅拌,然后在 85 °C 烘箱内干燥 12 h 后,于马弗炉中分别以 600、700、800、900 °C 焙烧 5 h,命名为 $LaNiO_3-t$ ($t=600、700、800、900$)。

采用等体积浸渍法制备 $CuO/LaNiO_3$ 催化材料。首先取适量 $Cu(NO_3)_2 \cdot 3H_2O$ (按铜元素计,铜的质量分数为载体的 10%) 加去离子水配制成铜浸渍液,然后分别放入一定量的四种 $LaNiO_3-t$ 载体浸渍在铜浸渍液中,完成浸渍后,放入 110 °C 烘箱中,干燥 12 h,分别放入马弗炉中以 500 °C 焙烧 5 h。得

到 $CuO/LaNiO_3$ 催化材料,记为 $CuO/LaNiO_3-t$ ($t=600、700、800、900$)。

1.3 催化剂的表征

采用美国康塔 NOVA 2200E 型自动比表面积和孔隙度分析仪对比表面积和孔体积进行检测,由 BET 法计算比表面积,BJH 法计算孔容。

采用德国 Bruker AXS-D8 型 X 射线衍射仪对 X 射线衍射(X-ray diffraction)表征进行分析。测试条件为,20°–80°扫描,入射波长 $\lambda=0.154\text{ nm}$, $Cu K\alpha 1$ 靶,管电压 4 kV,管电流 40 mA。

采用美国康塔 Chem BET Pulsar 型化学吸附仪对氢气程序升温还原实验进行测试,取 100 mg 粒径为 40–80 目的催化剂。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 10% H_2 -Ar 混合气体,以 10 °C/min 的速率由室温升温至 700 °C,用 TCD 检测耗氢量^[12–14]。

采用美国康塔 Chem BET Pulsar 型化学吸附仪对 N_2O 滴定实验进行测试,样品用量及预处理同 H_2 -TPR。样品预处理后在 10% H_2 -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 10% N_2O -Ar 混合气反应 1 h,之后在切换成 10% H_2 -Ar 混合气以 10 °C/min 速率由 90 °C 升温至 400 °C 进行第二次还原。假设 N_2O 只与表面的 CuO 反应转化为 Cu^+ ,经过两次 H_2 -TPR 实验可测出样品中的 Cu 比表面积。



采用赛默飞 EscaLab 250Xi X 射线光电子能谱仪对电子能谱检测进行分析。

1.4 催化剂的评价

催化剂的性能测试在固定床反应器为基础搭建的装置上进行,取 2 mL 催化剂,用 5% H_2 - N_2 混合气在 280 °C 条件下将催化剂预还原 2 h,然后切换成 N_2 降至室温,关闭 N_2 ,再由微量泵打入甲醇和水的混合溶液,水/甲醇物质的量比(W/M)为 1.2,调节至反应温度进行反应,生成的气体经过冷凝器和干燥器脱去甲醇和水,最后进入气相色谱在线分析。具体过程见参考文献^[15,16]。重整气进入上海诒兴科学仪器 1690 型气相色谱在线分析。

甲醇转化率:

$$x(\%) = \frac{F_R \times (C_{CO} + C_{CO_2}) \times (32 + 18w)}{(F \times \rho_{mix} \times 22.4 \times 1000)} \times 100\% \quad (2)$$

产氢速率:

$$w_{H_2} (\text{mL}/(\text{kg}_{\text{cat}} \cdot \text{s})) = \frac{F_R \times C_{H_2}}{60 \times m_{\text{cat}}} \quad (3)$$

式中, F_R 为重整尾气在标况下的流量 (mL/min); C_{CO} 、 C_{CO_2} 、 C_{H_2} 分别为重整气尾气中 CO、CO₂、H₂ 的体积分数; F 为泵的进料量 (mL/min); w 为水醇比; ρ_{mix} 为甲醇水溶液的混合密度 (g/mL); m_{cat} 为评价时催化剂的质量 (kg)。

2 结果与讨论

2.1 XRF 分析

表 1 为不同焙烧温度下制备的钙钛矿催化材料的元素含量。由表 1 可知, 不同焙烧温度下制备的钙钛矿催化材料与目标含量基本一致。

表 1 不同焙烧温度下制备的钙钛矿催化材料的元素含量

Table 1 Elemental content of perovskite catalytic materials prepared at different calcination temperatures

Catalyst	Content of element w/%			
	Cu	La	Ni	O
CuO/LaNiO ₃ -600	8.1	53.2	21.7	17.0
CuO/LaNiO ₃ -700	8.2	50.0	24.4	17.4
CuO/LaNiO ₃ -800	8.5	51.2	23.0	17.3
CuO/LaNiO ₃ -900	8.3	50.1	24.3	17.3
Normal value	9.0	51.4	21.7	17.9

2.2 XRD 分析

图 1 和图 2 分别为在不同焙烧温度下制备的 LaNiO₃ 钙钛矿型载体和 CuO/LaNiO₃ 催化剂的 XRD 谱图。由图 1 可知, 当载体焙烧温度为 600 °C 时, LaNiO₃-600 载体出现了 NiO、La₂O₃、La₂NiO₄ 和 La₂Ni₂O₅ 物种的特征衍射峰, 并未发现 LaNiO₃ 钙钛矿结构, 这说明载体在焙烧温度为 600 °C 下, 无法形成 LaNiO₃ 钙钛矿。当焙烧温度高于 700 °C 时, LaNiO₃-700、LaNiO₃-800 和 LaNiO₃-900 载体在 23.18°、32.88°、40.58°、47.33°、53.16°、58.68°、68.71°、78.46° 出现了 LaNiO₃ 钙钛矿结构的 (012)、(110)、(202)、(024)、(122)、(214)、(220)、(134) 特征衍射峰^[17], 且并未发现其他物种的特征衍射峰, 说明当焙烧温度高于 700 °C, 能形成良好的 LaNiO₃ 钙钛矿。另外, 由图 2 可知, 所有样品负载 CuO 后, 在 35.5° 和 38.7° 处均出现了明显的 CuO 特征衍射峰。由 Scherrer 公式计算的 CuO 晶粒粒径见表 2, 催化剂 CuO/LaNiO₃-600、CuO/LaNiO₃-700、CuO/LaNiO₃-800 和 CuO/LaNiO₃-900 的 CuO 晶粒粒径分别为 26.1、30.1、20.2 和 23.6 nm。

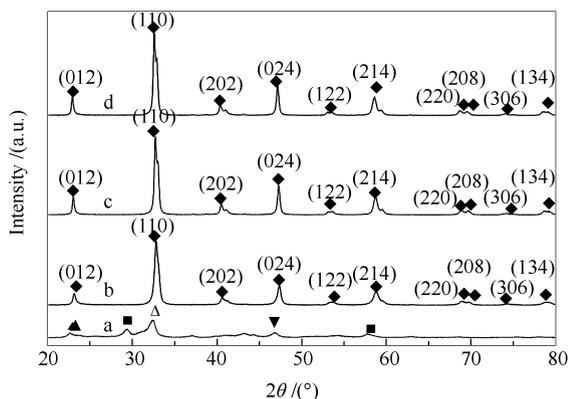


图 1 不同焙烧温度下制备的钙钛矿载体的 XRD 谱图
Figure 1 XRD patterns of the perovskite support prepared at different calcination temperatures

a: LaNiO₃-600; b: LaNiO₃-700;
c: LaNiO₃-800; d: LaNiO₃-900
■: La₂O₃; ▼: NiO; ▲: La₂NiO₄;
▲: La₂Ni₂O₅; ◆: perovskite

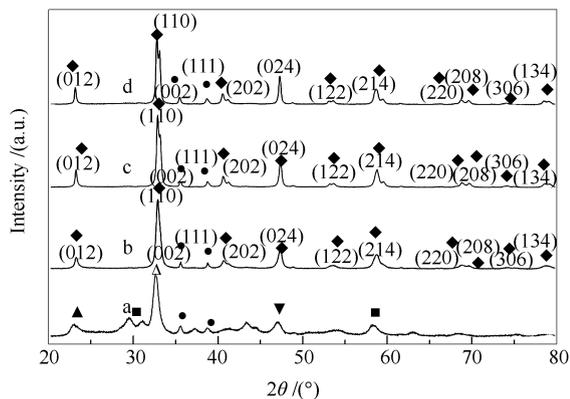


图 2 不同焙烧温度下制备的 LaNiO₃ 钙钛矿催化材料的 XRD 谱图

Figure 2 XRD patterns of the LaNiO₃ perovskite catalytic materials prepared at different calcination temperatures

a: CuO/LaNiO₃-600; b: CuO/LaNiO₃-700;
c: CuO/LaNiO₃-800; d: CuO/LaNiO₃-900
●: CuO; ▼: NiO; ■: La₂O₃; ▲: La₂NiO₄;
▲: La₂Ni₂O₅; ◆: perovskite

2.3 物化性质分析

表 2 为不同焙烧温度下制备的钙钛矿型催化剂的物理化学性质及其用于催化 MSR 反应中的产氢速率结果。由表 2 可知, 升高 LaNiO₃ 载体的焙烧温度, LaNiO₃ 载体的比表面积减小, 这是因为随着焙烧温度的升高, 钙钛矿会发生一定的聚集, 进而导致钙钛矿的比表面积减小^[18]。另外, 由表 2 可知, 各催化剂的 Cu 比表面积相差很小, 说明该体系下, Cu 的分散情况对催化性能的影响很小, 但在各催化剂上产氢速率却相差很大, 这可能是存在其他因素影响了催化剂的产氢速率。

表 2 催化剂的物化性质及其用于催化甲醇水蒸气重整反应中氢气产率
Table 2 Physicochemical properties and catalytic performance of the catalysts

Catalyst	A_{BET}	Pore volume	Bore diameter	d_{CuO}/nm	Cu surface area ^a	H_2 production rate ^b
	$/(\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1})$	$v/(\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1})$	d/nm		$A/(\text{m}^2 \cdot \text{g}_{\text{cat}}^{-1})$	$/(\text{cm}^3 \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{s}^{-1})$
LaNiO ₃ -600	11.5	0.03	3.86	—	—	—
LaNiO ₃ -700	7.9	0.03	3.36	—	—	—
LaNiO ₃ -800	7.4	0.02	3.06	—	—	—
LaNiO ₃ -900	5.3	0.01	3.37	—	—	—
CuO/LaNiO ₃ -600	12.4	0.04	3.79	26.1	0.8	218.0
CuO/LaNiO ₃ -700	10.8	0.02	3.41	30.1	1.0	372.9
CuO/LaNiO ₃ -800	7.5	0.02	3.03	20.2	1.2	1007.2
CuO/LaNiO ₃ -900	7.6	0.02	3.85	23.6	1.1	491.6

^a: determined by N₂O experiments; ^b: reaction conditions: atmospheric pressure, 240 °C, W/M=1.2:1, GHSV=800 h⁻¹, no carrier gas

2.4 H₂-TPR 分析

图 3 是在不同焙烧温度下制备的 CuO/LaNiO₃-*t* 催化剂的 H₂-TPR 谱图。

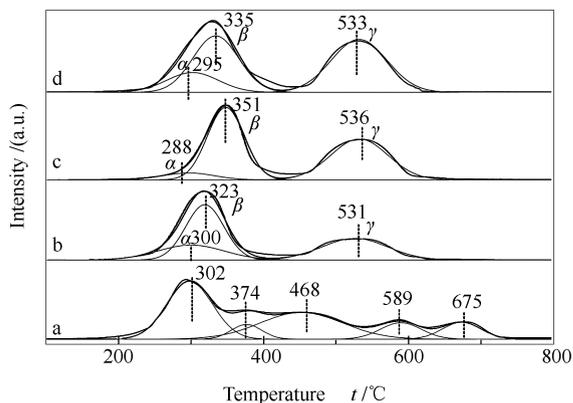


图 3 不同焙烧温度下制备的 CuO/LaNiO₃-*t* 催化剂的 H₂-TPR 谱图

Figure 3 H₂-TPR profiles of the CuO/LaNiO₃-*t* catalysts prepared at different calcination temperatures

a: CuO/LaNiO₃-600; b: CuO/LaNiO₃-700;
c: CuO/LaNiO₃-800; d: CuO/LaNiO₃-900

由图 3 可知, CuO/LaNiO₃-600 催化剂出现的还原峰可分为五个部分, 按还原温度从低到高, 依次归属为体相 CuO 物种的还原, 氧化物中超氧根离子 O₂⁻ 的还原^[15,16], NiO 的还原, La₂Ni₂O₅ 的还原^[19] 和 La₂NiO₄ 的还原^[20], 还原式分别为: La₂Ni₂O₅ + 2H₂ → 2Ni + La₂O₃ + 2H₂O; La₂NiO₄ + H₂ → Ni + La₂O₃ + H₂O。La₂O₃ 在 H₂-TPR 实验温度范围内不能被 H₂ 还原^[21]。CuO/LaNiO₃-700、CuO/LaNiO₃-800、CuO/LaNiO₃-900 三种催化剂均出现了三个还原峰。其中, 前两个还原峰, 按还原温度从低到高, 第一个还原峰对应表相 CuO 的还原; 第二个还原峰归属为体相 CuO 的还原; 第三个还原峰对应 LaNiO₃ 的

还原, 还原式为: 2LaNiO₃ + 3H₂ → 2Ni + La₂O₃ + 3H₂O。催化剂的还原性质对 MSR 催化性能影响起着重要的作用, 研究表明, 表相铜物种的还原温度越低, 载体与 CuO 之间的相互作用力越强。由图 3 可知, 在所制备的四种催化剂中, CuO/LaNiO₃-800 催化剂的表相 CuO 的还原温度相对较低。说明 LaNiO₃-800 与 CuO 的作用相对较强, 进而使得催化剂活性较好, 这与 XPS 分析结果相一致。

2.5 XPS 分析

X 射线光电子能谱是研究材料表面物性的重要方法, 其特征是能够有效表征材料中各原子的价态组成及电子特性。图 4 为在不同焙烧温度下制备的 CuO/LaNiO₃-*t* 催化剂的 La 3d XPS 谱图。

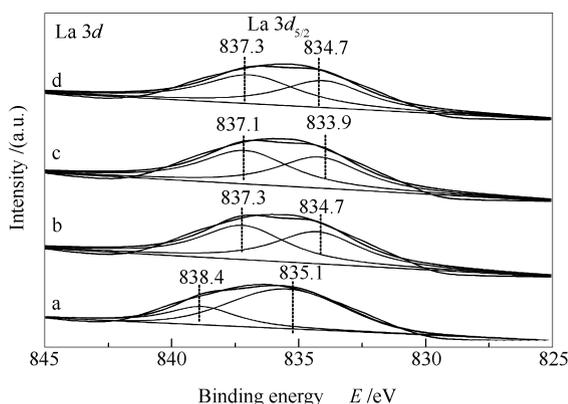


图 4 不同焙烧温度下制备的钙钛矿催化剂的 La 3d 的 XPS 谱图

Figure 4 XPS spectra of La 3d of the catalysts prepared at different calcination temperatures

a: CuO/LaNiO₃-600; b: CuO/LaNiO₃-700;
c: CuO/LaNiO₃-800; d: CuO/LaNiO₃-900

由图 4 可知, CuO/LaNiO₃-700、CuO/LaNiO₃-800、CuO/LaNiO₃-900 三种催化剂均在结合能 834.7

和 837.3 eV 附近出现了 La³⁺ 的电子结合能特征峰, 834.7 eV 对应于 LaNiO₃ 中 La³⁺ 的电子结合能^[21], 837.3 eV 处的特征峰为 La 3d 的卫星峰^[22]。图 4 中, CuO/LaNiO₃-600 催化剂在结合能 835.1 和 838.4 eV 出现了 La³⁺ 的电子结合能特征峰和卫星峰, 对应于非钙钛矿型 La 系氧化物的电子结合能和 La 3d 的卫星峰^[23], 说明当焙烧温度低于 600 °C 时, 未形成 LaNiO₃ 钙钛矿, 这与 XRD 结果一致。

图 5 为不同焙烧温度下制备的 CuO/LaNiO₃ 催化剂 Ni 2p 的 XPS 谱图。由图 5 可知, 854.9 eV 附近的特征峰对应 Ni³⁺ 离子的电子结合能, 852.8 eV 附近的特征峰对应 Ni²⁺ 离子的电子结合能^[24]。由图 5 可知, 不同焙烧温度下催化剂均出现 Ni²⁺ 和 Ni³⁺ 离子的结合能, 说明四种催化剂表面均有 Ni²⁺ 以及 Ni³⁺ 离子。CuO/LaNiO₃-600 催化剂中, Ni²⁺ 的出现是因为存在 NiO、La₂Ni₂O₅ 和 La₂NiO₄, 这与 XRD 分析一致。但 CuO/LaNiO₃-700, CuO/LaNiO₃-800 和 CuO/LaNiO₃-900 三个催化剂的 XRD 谱图中, 并未检测到含 Ni²⁺ 的物质特征衍射峰, 原因可能为 Ni²⁺ 存在于负载金属与载体界面处或者 Ni²⁺ 在催化剂表面高度分散^[25,26], 在许多负载金属氧化物/载体体系中都有这种现象。

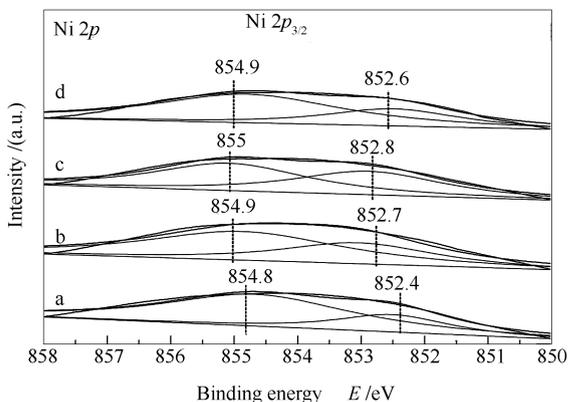


图 5 不同焙烧温度下制备的钙钛矿催化剂的 Ni 2p 的 XPS 谱图

Figure 5 XPS profiles of the Ni 2p of the perovskite catalyst prepared at different calcination temperatures

- a: CuO/LaNiO₃-600; b: CuO/LaNiO₃-700;
c: CuO/LaNiO₃-800; d: CuO/LaNiO₃-900

图 6 和图 7 分别为 CuO/LaNiO₃-600、CuO/LaNiO₃-700、CuO/LaNiO₃-800 和 CuO/LaNiO₃-900 催化剂的 Cu 2p XPS 谱图以及 Cu 俄歇电子能谱。从图 6 中 Cu 2p 的 XPS 特征峰中可以看出, 其电子结合能约为 953 eV, 在特征峰附近出现了范围在

938–946 eV 的卫星峰^[27], 933 eV 附近出现的特征峰归属为 Cu 2p_{3/2} 的电子结合能^[28]。由图 6 还可知, 所有钙钛矿型催化剂在 938–946 eV 处均出现了 Cu 2p 的卫星峰。进一步分析不难得出, Cu 2p 卫星峰出现的主要原因可能是由于电荷震荡产生, 而引起电荷不稳定的原因可能是 Cu²⁺ 离子的中价轨道电子作用与光电子产生的相互作用, 这归属于 Cu²⁺ 离子的电子能谱特征峰^[29], 这表明四种催化剂的表面均存在 CuO 物种, 这与 XRD 结果相符。933 eV 附近出现的特征峰归属于 Cu⁺ 或 Cu⁰ 的电子结合能, 这表明在四种催化剂表层的 Cu²⁺ 物种部分产生价态的变化, 被还原为低价态的 Cu⁺ 或 Cu⁰ 物种^[30]。由于 Cu⁺ 和 Cu⁰ 的 Cu 2p 谱峰位与峰型均相近, 为了更好的分析表面铜物种, 本研究引入 Cu LMM 俄歇电子能谱, 如图 7 所示。据文献^[31]可知, Cu⁰ 的俄歇电子动能为 918.6 eV, 比二价和一价铜离子的俄歇电子动能都高。因而, 图 7 中 914.1–914.7 eV 处特征峰归属于 Cu⁺ 离子的俄歇电子峰, 917.4–918.3 eV 处的特征峰归属于 Cu²⁺ 离子的俄歇电子峰, 说明在催化剂表面存在 1 价 Cu 离子和 2 价 Cu 离子。CuO/LaNiO₃-600、CuO/LaNiO₃-700、CuO/LaNiO₃-800 和 CuO/LaNiO₃-900 四个催化剂表面都存在 Cu⁺ 离子, Cu⁺ 离子的出现说明氧化铜与载体之间发生了相互作用, 从而使得 Cu²⁺ 离子价态发生变化, 转化为 Cu⁺ 离子。

图 8 为不同焙烧温度下制备 Cu/LaNiO₃ 的催化剂 O 1s 的 XPS 谱图。

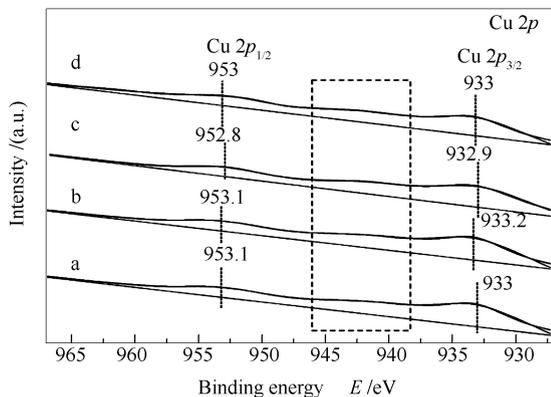


图 6 不同焙烧温度下制备的钙钛矿催化剂的 Cu 2p 的 XPS 谱图

Figure 6 XPS spectra of Cu 2p of the perovskite catalysts prepared at different calcination temperatures

- a: CuO/LaNiO₃-600; b: CuO/LaNiO₃-700;
c: CuO/LaNiO₃-800; d: CuO/LaNiO₃-900

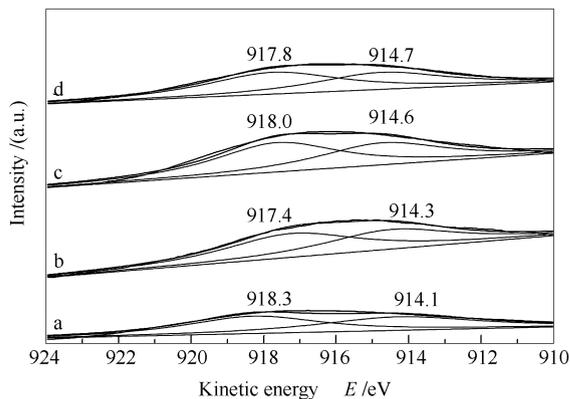


图7 不同焙烧温度下制备的钙钛矿催化剂的Cu俄歇谱图

Figure 7 Cu Auger spectra of the perovskite catalysts prepared at different calcination temperatures

a: CuO/LaNiO₃-600; b: CuO/LaNiO₃-700;
c: CuO/LaNiO₃-800; d: CuO/LaNiO₃-900

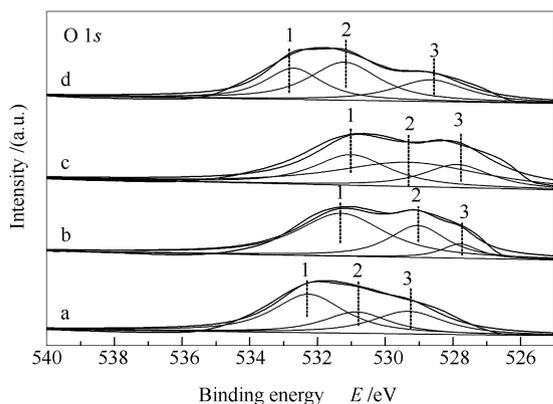


图8 不同焙烧温度下制备钙钛矿催化剂的O 1s的XPS谱图

Figure 8 XPS spectra of O 1s of the perovskite catalysts prepared at different calcination temperatures

a: CuO/LaNiO₃-600; b: CuO/LaNiO₃-700;
c: CuO/LaNiO₃-800; d: CuO/LaNiO₃-900

对图8的谱图进行分峰拟合,四种催化剂的共同特征是均有三个电子结合能不同的特征峰,说明这些催化剂表面均含有不同价态的氧,其中1处的特征峰归属于镧镍氧化物晶格氧(O²⁻)的电子结合能,2处的特征峰对应表面吸附氧(O₂)或表面羟基中氧的结合能,3处的特征峰对应表面吸附的分子水中氧的结合能^[32]。由表3中催化剂表面吸附氧的含量所示,可看出吸附氧含量最高为CuO/LaNiO₃-800催化剂。由于该催化剂中存在高结合能吸附氧,对强氧化物物种的形成有利,在MSR反应中,甲醇的氧化以及解离与表面氧化物有关,吸附氧的存在对MSR反应的进行起促进作用,进而提高催化剂在反应中的催化活性^[33]。由表3可知,CuO/LaNiO₃-800催化剂表面吸附氧含量大,说明

该催化剂表面晶格氧缺位较多。甲醇分解的活性中心是表面晶格氧缺位,甲醇分子首先吸附在表面晶格氧缺位上,晶格中的B位离子将电子传递给甲醇分子,使甲醇分子的C-H键弱化,从而导致甲醇的分解^[7]。由于CuO/LaNiO₃-800催化剂有较多的表面氧缺位,所以催化剂有较高的催化活性。

表3 不同焙烧温度下催化剂和O 1s XPS曲线拟合

Table 3 O 1s XPS curve-fitting results of the catalysts calcined at various temperatures

Catalyst	O _{ads} / (O _{ads} + O _{-OH} + O _{latt})
CuO/LaNiO ₃ -600	0.20
CuO/LaNiO ₃ -700	0.24
CuO/LaNiO ₃ -800	0.31
CuO/LaNiO ₃ -900	0.21

2.6 催化剂的性能评价

不同焙烧温度下制备的CuO/LaNiO₃-t催化剂用于甲醇水蒸气重整制氢反应中的催化活性结果见图9。

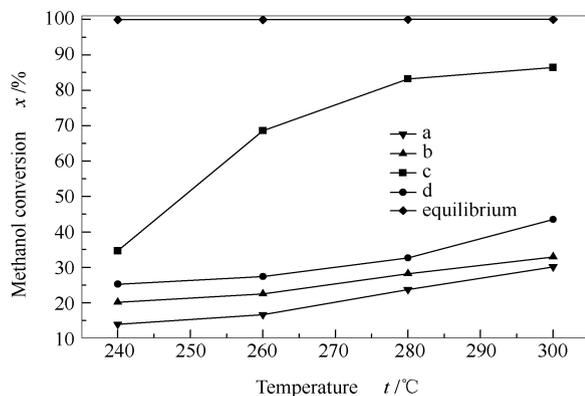


图9 反应温度对催化剂活性的影响
Figure 9 Effects of the reaction temperature on the catalytic performance

(reaction conditions: atmospheric pressure, GHSV = 800 h⁻¹, W/M = 1.2 : 1, no carrier gas)

a: CuO/LaNiO₃-600; b: CuO/LaNiO₃-700;
c: CuO/LaNiO₃-800; d: CuO/LaNiO₃-900

由图9可知,载体焙烧温度对CuO/LaNiO₃-t催化剂的催化活性起至关重要的作用,催化活性顺序为CuO/LaNiO₃-800 > CuO/LaNiO₃-900 > CuO/LaNiO₃-700 > CuO/LaNiO₃-600。即载体焙烧温度为800 °C时,其催化活性最好,在反应温度为300 °C时,甲醇转化率达到86.4%;载体焙烧温度为600 °C时,催化活性最差,在反应温度300 °C时,甲醇转化率仅达到30.2%。这种差异主要归因于催化剂的活性组分与载体间的相互作用以及催化剂的强弱表面晶格氧缺位。催化剂的表面氧空穴含量越高,活性组分和载体间的相互作用越强,表相CuO的还原

温度越低,催化活性越好,因此,Cu/LaNiO₃-800 催化剂表现出较好的催化活性。

图 10 为不同焙烧温度下制备的 CuO/LaNiO₃-*t* 催化剂对甲醇水蒸气重整制氢反应中 CO 体积分数的影响。

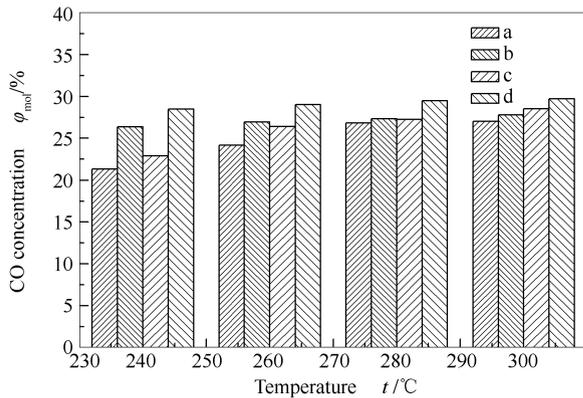


图 10 反应温度对催化剂 CO 体积分数的影响
Figure 10 Effect of reaction temperature on the CO content in tail gas
(reaction conditions: atmospheric, GHSV = 800 h⁻¹, W/M = 1.2 : 1, no carrier gas)
a: CuO/LaNiO₃-600; b: CuO/LaNiO₃-700;
c: CuO/LaNiO₃-800; d: CuO/LaNiO₃-900

由图 10 可知,在反应温度为 240 °C 时,CuO/LaNiO₃-800 催化剂上,重整尾气中 CO 摩尔含量为 22.5%,反应温度 300 °C 时,重整尾气中 CO 摩尔含量为 27.5%。这是因为 CuO/LaNiO₃ 催化剂中存在 Ni 离子,促进了 CO 副产物的产生^[34]。

3 结论

本研究通过改变焙烧温度制备 LaNiO₃ 钙钛矿型氧化物,并通过浸渍法制得 CuO/LaNiO₃ 钙钛矿型氧化物催化剂,系统地探讨了载体焙烧温度对 CuO/LaNiO₃ 钙钛矿型氧化物催化剂的结构和性能影响。结果表明,催化剂的活性主要与表面晶格氧缺位,活性组分和载体间的相互作用相关。催化剂表相 CuO 的还原温度越低,CuO 与载体之间的相互作用越强,表面晶格氧缺位越多,催化效果越好。其中,CuO/LaNiO₃-800 催化剂的 CuO 与载体形成了较强的相互作用,表面晶格氧缺位较多,因而催化活性较好。当反应条件为 300 °C,甲醇气体空速为 800 h⁻¹,水醇物质的量比为 1.2 时,甲醇转化率可达 86.4%。

参考文献

- [1] LIN L, ZHOU W, GAO R, YAO S, ZHANG X, XU W. Low-temperature hydrogen production from water and methanol using Pt/ α -MoC catalysts[J]. Nature, 2017, **544**(7648): 80–83.
- [2] LIU X, MEN Y, WANG J, HE R, WANG Y. Remarkable support effect on the reactivity of Pt/In₂O₃/MO_x catalysts for methanol steam reforming[J]. J Power Sources, 2017, **364**: 341–350.
- [3] BUTTNER W, RIVKIN C, BURGESS R, HARTMANN K, BLOOMFIELD I, BUBAR M. Hydrogen monitoring requirements in the global technical regulation on hydrogen and fuel cell vehicles[J]. Int J Hydrogen Energy, 2017, **42**(11): 7664–7671.
- [4] HAN H, MU Z, LIU Z, ZHAO F. Abating transport GHG emissions by hydrogen fuel cell vehicles: Chances for the developing world[J]. Front Energy, 2018, **12**(3): 1–15.
- [5] ROSES L, MANZOLINI G, CAMPANARI S, WIT E, WALTER M. Techno-economic assessment of membrane reactor technologies for pure hydrogen production for fuel cell vehicle fleets[J]. Energy Fuels, 2013, **27**(8): 4423–4431.
- [6] CHOI H J, KANG M. Hydrogen production from methanol/water decomposition in a liquid photosystem using the anatase structure of Cu loaded[J]. Int J Hydrogen Energy, 2007, **32**(16): 3841–3848.
- [7] 苏石龙, 张磊, 张艳, 雷俊腾, 桂建舟, 刘丹, 刘道胜, 潘立卫. 千瓦级 PEMFC 甲醇水蒸气重整制氢过程热力学模拟[J]. 石油化工高等学校学报, 2015, **28**(2): 19–25.
(SU Shi-long, ZHANG Lei, ZHANG Yan, LEI Jun-teng, GUI Jian-zhou, LIU Dan, LIU Dan-sheng, PAN Li-wei. Thermodynamic simulation for hydrogen production in the methanol steam reforming system of kilowatt PEMFC[J]. J Petrochem Univ, 2015, **28**(2): 19–25.)
- [8] YANG H, CHEN Y, CUI X, WANG G, CEN Y, DENG T. A highly stable copper-based catalyst for clarifying the catalytic roles of Cu⁰ and Cu⁺ species in methanol dehydrogenation[J]. Angew Chem Int Ed, 2018, **130**(7): 1836–1840.
- [9] JEON N J, NOH J H, YANG W S, KIM Y C, RYU S, SEO J. Compositional engineering of perovskite materials for high-performance solar cells[J]. Nature, 2015, **517**(7535): 476–480.
- [10] KHALES I A, ARANDIYAN H R, PARVARI M. effects of lanthanum substitution by strontium and calcium in la-ni-al perovskite oxides in dry reforming of methane[J]. J Catal, 2008, **29**(10): 18–26.
- [11] YANG S Q, ZHOU F, LIU Y J, ZHANG L, YU C, WANG H H, TIAN Y, ZHANG C S, LIU D S. Morphology effect of ceria on the performance of CuO/CeO₂ catalysts for hydrogen production by methanol steam reforming[J]. Int J Hydrogen Energy, 2019, **44**(14): 7252–7261.
- [12] 杨淑倩, 贺建平, 张娜, 隋晓伟, 张磊, 杨占旭. 稀土掺杂改性对 Cu/ZnAl 水滑石衍生催化剂甲醇水蒸气重整制氢性能的影响[J]. 燃料化学学报, 2018, **46**(2): 179–188.
(YANG Shu-qian, HE Jian-ping, ZHANG Na, SUI Xiao-wei, ZHANG Lei, YANG Zhan-xu. Effect of rare-earth element modification on

- the performance of Cu/ZnAl catalysts derived from hydrotalcite precursor in methanol steam reforming[J]. *J Fuel Chem Technol*, 2018, **46**(2): 179–188.)
- [13] HE J P, YANG Z X, ZHANG L, LI Y, PAN L W. Cu supported on ZnAl-LDHs precursor prepared by in-situ synthesis method on γ -Al₂O₃ as catalytic material with high catalytic activity for methanol steam reforming[J]. *Int J Hydrogen Energy*, 2017, **42**(15): 9930–9937.
- [14] 杨淑倩, 张娜, 贺建平, 张磊, 王宏浩, 白金, 张健, 刘道胜, 杨占旭. Ce 的浸渍顺序对 Cu/Zn-Al 水滑石衍生催化剂用于甲醇水蒸气重整制氢性能的影响[J]. *燃料化学学报*, 2018, **46**(4): 479–488.
(YANG Shua-qian, ZHANG Na, HE Jian-ping, ZHANG Lei, WANG Hong-hao, BAI Jin, ZHANG Jian, LIU Dao-sheng, YANG Zhan-xu. Effect of impregnation sequence of Ce on the performance of Cu/ Zn-Al catalysts derived from hydrotalcite precursor in methanol steam reforming[J]. *J Fuel Chem Technol*, 2018, **46**(4): 479–488.)
- [15] 贺建平, 张磊, 陈琳, 杨占旭, 佟宇飞. CeO₂ 改性 Cu/Zn-Al 水滑石衍生催化剂对甲醇水蒸气重整制氢性能的影响[J]. *高等学校化学学报*, 2017, **38**: 1822–1828.
(HE Jian-ping, ZHANG Lei, CHEN Lin, YANG Zhan-xu, TONG Yu-fei. Effect of CeO₂ on Cu/Zn-Al catalysts derived from hydrotalcite precursor for methanol steam reforming[J]. *Chem J Chin Univ*, 2017, **38**: 1822–1828.)
- [16] ZHANG L, PAN L W, NI C J, SUN T J, ZHAO S S, WANG S D, WANG A J, HU Y K. CeO₂-ZrO₂-promoted CuO/ZnO catalyst for methanol steam reforming[J]. *Int J Hydrogen Energy*, 2013, **38**(11): 4397–4406.
- [17] TANG P S, SUN H, CAO F, YANG J T, NI S L, CHEN H F. Visible-light driven LaNiO₃ nanosized photocatalysts prepared by a sol-gel process[J]. *Adv Mater Res*, 2011, **279**(11): 83–87.
- [18] LI Y Y, YAO S S, WEN W, XUE L H, YAN Y W. Sol-gel combustion synthesis and visible-light-driven photocatalytic property of perovskite LaNiO₃[J]. *J Alloys Compd*, **491**(1/2): 560–564.
- [19] MORADI G R, KHOSRAVIAN F, RAHMANZADEH M. Effects of partial substitution of Ni by Cu in LaNiO₃ perovskite catalyst for dry methane reforming[J]. *Chin J Catal*, 2012, **33**(4/6): 797–801.
- [20] 牛春艳, 徐占林. 不同焙烧温度制备的类钙钛矿型复合氧化物 La₂NiO₄ 的性能研究[J]. *硅酸盐通报*, 2010, **29**(5): 1231–1234.
(NIU Chun-yan, XU Zhan-lin. Study on properties of perovskite-like composite oxides La₂NiO₄ prepared at different roasting temperatures [J]. *Bull Chin Ceram Soc*, 2010, **29**(5): 1231–1234.)
- [21] 杨彩虹, 韩怡卓, 李文彬. Ni-La₂O₃/C 催化剂上甲醇羰基化反应性能的研究[J]. *燃料化学学报*, 2000, **28**(5): 392–395.
(YANG Cai-hong, HAN Yi-zhuo, LI Wen-bin. Study on the carbonylation of methanol over Ni-La₂O₃/C catalyst[J]. *J Fuel Chem Technol*, 2000, **28**(5): 392–395.)
- [22] MICKEVI ČIUS S, GREBINSKIJ S, BONDARENKA V, VENGALIS B, ORLOWSKI A. Investigation of epitaxial LaNiO_{3-x} thin films by high-energy XPS[J]. *J Alloys Compd*, 2006, **423**(1): 107–111.
- [23] HONMA T, BENINO Y, FUJIWARA T, KOMATSU T, DIMITROV V. Electronic polarizability, optical basicity, and interaction parameter of La₂O₃ and related glasses[J]. *J Appl Phys*, 2002, **91**(5): 2942–2950.
- [24] FU Z, HU J, HU W, YANG S, LUO Y. Quantitative analysis of Ni²⁺/Ni³⁺ in Li [Ni_xMn_yCo_z] O₂ cathode materials: Non-linear least-squares fitting of XPS spectra[J]. *Appl Surf Sci*, 2018, **441**: 1048–1056.
- [25] GONZALEZ-DELACRUZ V M, TERNERO F, PEREIGUEZ R, CABALLERO A, HOLGADO J P. Study of nanostructured Ni/CeO₂ catalysts prepared by combustion synthesis in dry reforming of methane[J]. *Appl Catal A: Gen*, 2010, **384**(1/2): 1–9.
- [26] SEIM H, MÖLSÄ H, NIEMINEN M, FJELLVIG H, NIINIST L. Deposition of LaNiO₃ thin films in an atomic layer epitaxy reactor[J]. *J Mater Chem*, 1997, **7**(3): 449–454.
- [27] PENG X, OMASTA T J, ROLLER J M, MUSTAIN W E. Highly active and durable Pd-Cu catalysts for oxygen reduction in alkaline exchange membrane fuel cells[J]. *Front Energy*, 2017, **11**(3): 299–309.
- [28] WANG C, CHENG Q P, WANG X L, MA K, BAI X Q, TAN S R, TIAN Y, TONG D, ZHENG L R, ZHANG J, LI X G. Enhanced catalytic performance for CO preferential oxidation over CuO catalysts supported on highly defective CeO₂ nanocrystals[J]. *Appl Surf Sci*, 2017, **422**(2): 932–943.
- [29] BENNICI S, GERVASINI A, RAVASIO N, ZACCHERIA F. Optimization of tailoring of CuO_x species of silica alumina supported catalysts for the selective catalytic reduction of NO_x[J]. *J Phys Chem B*, 2003, **107**(22): 5168–5176.
- [30] AFONASENKO T N, TSYRULNIKOV P G, GULYAEVA T I, LEONTEVA N N, SMIRNOVA N S, KOCHUBEI D I, SUPRUN E A, SALANOV A N. (CuO-CeO₂)/glass cloth catalysts for selective CO oxidation in the presence of H₂: The effect of the nature of the fuel component used in their surface self-propagating high-temperature synthesis on their properties[J]. *Kinet Catal*, 2013, **54**(1): 59–68.
- [31] KULKARNI G U, RAO C N R. EXAFS and XPS investigations of Cu/ZnO catalysts and their interaction with CO and methanol[J]. *Top Catal*, 2003, **22**(3): 183–189.
- [32] PEREÑÍGUEZ R, GONZÁLEZ-DELACRUZ V M, HOLGADO J P, CABALLERO A. Synthesis and characterization of a LaNiO₃ perovskite as precursor for methane reforming reactions catalysts[J]. *Appl Catal B: Environ*, 2010, **93**(3): 346–353.
- [33] 王东哲, 田志强, 张宣娇, 冯旭, 张磊, 白金. 制备方法对甲醇水蒸气重整制氢 CuO/CeO₂ 催化剂的影响[J]. *石油化工*, 2019, **48**(4): 335–341.
(WANG Dong-zhe, TIAN Zhi-qiang, ZHANG Xuan-jiao, FENG Xu, ZHANG Lei, BAI Jin. Effect of preparation methods on CuO/CeO₂ catalysts for hydrogen production from methanol steam reforming[J]. *Petro Technol*, 2019, **48**(4): 335–341.)
- [34] 庆绍军, 侯晓宁, 刘雅杰, 王磊, 李林东, 高志贤. Cu-Ni-Al 尖晶石催化甲醇水蒸气重整制氢性能的研究[J]. *燃料化学学报*, 2018, **46**(10): 69–76.
(QING Shao-jun, HOU Xiao-ning, LIU Ya-jie, WANG Lei, LI Lin-dong, GAO Zhi-xian. Study on Cu-Ni-Al spinel catalytic performance for hydrogen production from methanol steam reforming[J]. *J Fuel Chem Technol*, 2018, **46**(10): 69–76.)