

甲醇分解研究进展

邱俐鑫

三亚理工职业学院, 中国·海南 三亚 572000)

【摘要】 甲醇作为最简单的醇, 在化工中有广泛的应用, 可分解为 CO 和 H₂。光催化分解水产氢是目前的研究热点, 加入牺牲剂后, 产氢量有所增加。本文对三种材料进行研究总结, 综述, N-La/TiO₂ 光催化材料中氮与镧共掺杂可产生协同效应; 随着 Pd-CeO₂ 相互作用的增加, 催化剂的性能提高; 甲氧基可以在 ≤ 300 K 时被重新吸附为甲醇或分解为 CH_x, 最终在 450 K 左右被氧化为甲醛和 CO。

【关键词】 甲醇分解; 光催化; 水产氢

Progress in Methanol Decomposition

Qiu Lixin

Sanya Vocational College of Technology, Sanya, Hainan 572000

[Abstract] Methanol, as the simplest alcohol, has been widely used in the chemical industry, and can be decomposed into CO and H₂. Photocatalytic decomposition of aquatic hydrogen is a current research hotspot, after the addition of sacrificial agent, the hydrogen production has increased. The three materials summarize that the codoping of N and lanthanum in N-La / TiO₂ photocatalytic material can produce synergistic effect; with the increase of Pd-CeO₂ interaction, the performance of the catalyst improves; the methoxy group can be re-adsorbed into methanol or decomposed into CH_x at 300 K, and finally oxidized to formaldehyde and CO around 450 K.

[Key words] methanol decomposition; photocatalysis; aquatic hydrogen

甲醇在化工中有广泛的应用, 是一种很有潜力的可替代汽车燃料。甲醇作为最简单的醇, 被认为是表征催化剂活性和金属氧化物表面产物选择性的理想探针分子。甲醇分解为 CO 和 H₂, 又称合成气, 能够开发利用一些催化过程, 来自于一系列工业活动或甲醇燃料电池产生的废热能源回收, 到制备精良的化学药品。

为达到提高化学变化中的安全性和持续性, 使其能量高效, 原子经济化, 达到最小化的浪费和污染, 有必要对催化剂的活性、选择性和稳定性进行提高。对于纳米粒子催化剂, 这些目标通过在个别纳米粒子的尺寸、形貌、晶面上进行精心设计可以得到。大量文献表明, 这些因素在控制纳米粒子的表面化学和基底的化学活性上是不可或缺的。

光催化产氢是一个很有吸引力的课题。光催化分解水产氢是目前的研究热点。加入乙醇后, 产氢量有所增加, 如 Cu/TiO₂, Cu-In₂O₃-TiO₂, Pt/Cr(Fe)-La₂Ti₂O₇, Pt/TiO₂, Ag/TiO₂, Bi₂S₃/TiO₂, LaOF 和 Au/TiO₂ 催化剂。甲醇解离能比水低, 在光催化反应中作牺牲剂。目前已经对光催化分解甲醇水溶液反应机理进行了详细的研究。甲醇可以通过孔洞直接氧化和羟基自由基间接氧化甲醇两种方式进行。

TiO₂ 是一种被广泛研究的光催化剂。锐钛矿的晶体结构可以包含多种缺陷, 其中最重要的是那些产生未配对电子或氧空位的缺陷, 影响空穴-电子对的复合速率。TiO₂ 的主要缺点一是由于电子和空穴的快速重组而导致低效。金属的加入促进了电子和空穴的分离, 降低了复合速率。镧的 [Xe]5d¹6s² 构型可以改善半导体材料的性能。与钛离子 (0.745 Å) 相比, 镧离子的离子半径 (1.170 Å) 较大, 因此无法进入二氧化钛晶格。镧可以位于晶格表面上, 导致表面氧空位密度较高, 也可以 La₂O₃ 的形式分散在 TiO₂ 表面, 降低氧空位密度较低。在氧化物中, 钛离子也可以取代镧离子, 导致电荷不守恒。这种不平衡可以通过表面上的氢氧根离子的吸附来抵消, 氢氧根离子可以与空穴反应形成羟基自由基, 氧化表面吸附的物质并抑制电子和空穴的复

合。然而, 这一机制只描述了低浓度金属时的情况, 因为在高浓度金属时, 空间电荷密度降低, 从而促进了电子空穴结合。在 TiO₂ 中掺杂镧还可以降低材料的粒径, 提高材料的比表面积, 增加材料的热稳定性。

氮是一种非常吸引人并且被高度研究的非金属掺杂剂。氮掺杂 TiO₂ 后在晶格中进行 O 的直接取代, 也存在晶格间隙。氮的间隙位置是指 Ti-O-N 的形成, 氮在晶格内被纳入间隙位置。在 TiO₂ 中加入 N 可以使带隙能变窄, 提高了 N 基材料在可见光下的光催化活性。氮负载到 TiO₂ 光催化剂中也会增加氧空位的数量。

铈氧化物是最有效的催化剂载体之一, 因为它可以与精细分散的金属纳米粒子 (NPs) 在化学 (如氧解离) 和电子 (如供电子) 方面产生强烈的相互作用。这种氧化物重要属性, 如酸碱性和氧化还原性等, 与它的表面结构密切相关。事实上, 氧负离子和铈离子在不同面的低指数表面上所处的位置不同, 表现出不同的配位和化学环境。因此, 控制二氧化铈的形态是一种调整负载金属纳米粒子的物理化学性质、更普遍催化过程的效率和选择性的有效方法。为了揭示结构性质和化学活性之间的微妙联系, 我们制备了主要暴露相同的 {001} 晶面, 但整体形态 (棒状、立方体、多面体、纳米粒子) 和物理尺寸 (2 nm 到 20 nm) 不同的二氧化铈纳米粒子。然后用 Pd 纳米粒子进行修饰, 并以甲醇为分子探针考察其催化活性。在文献中, 大多数 Pd/CeO₂ 催化剂是通过浸渍法、共沉淀法或沉积沉淀法制备的, 这些方法都需要经过剧烈的热处理才能将 Pd 前驱体转化为 Pd 纳米粒子。

金属钨酸盐 (MWO₄) 等三元氧化钨是一类重要的材料, 在催化、光催化、光电化学等领域有着广泛的应用。最近, 报道了用一种新颖的表面合成方法在 Cu (110) 表面制备二维钨酸铜 (CuWO₄) 三元氧化物单层膜。该方法利用 Cu (110)、(2x1)-0 表面氧化层与单层 (WO₃)₃ 团簇之间的热诱导表面化学反应, 后者由气相沉积而来, 反应后形成有序的 2D CuWO₄ 相。通过这种制

备方法, 我们得到了结构明确、成分多变的 CuO-CuWO₄ 模型平面, 通过混合 CuO-CuWO₄ 表面, 从纯 CuO 到纯 CuWO₄。CuWO₄ 相通过与甲醇的相互作用/反应得到修饰, 但可以通过后续的氧化处理恢复到初始状态。

Lada Dubnová, Magdalena Zvolšková^[1] 等人在反胶束介质中, 采用溶胶-凝胶法制备了 TiO₂、N/TiO₂、N-La/TiO₂ 和 La-TiO₂。Carraro^[2] 等人制备了二氧化铈小纳米点 (SNRs)、二氧化铈纳米管 (NCs)、长纳米点 (LNRs)、Pd 纳米粒子; M. Blatnik^[3] 制备了 CuO - CuWO₄, 并对所制备的材料进行光催化活性测试。

从图 1 可以看出, 纯 TiO₂ 的氢含量最低。在 La 引入 TiO₂ 后, 产氢量增加。所有 N-La/TiO₂ 材料产氢量均显著高于 TiO₂ 和 La/TiO₂。0.46 at.% N/TiO₂ 的光催化性能与 0.33 at.% N-La/TiO₂ 大致相同, 因此 N 含量的差异被 La 的存在所补偿。光照 4h 后, 0.96 at.% N-La/TiO₂ 的产氢量最高。

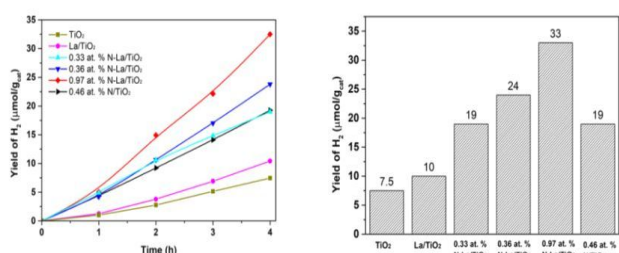


图 1 (a) N/TiO₂, La/TiO₂, N-La/TiO₂ 光催化分解甲醇-水溶液产氢率;
(b) 光催化分解 4h 后产氢率的比较

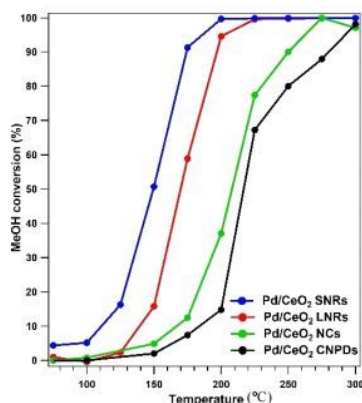


图 2: Pd/CeO₂SNRs、Pd/CeO₂LNRs、Pd/CeO₂NCs、Pd/CeO₂CNPDs 在 300°C 下甲醇转化率

在 100—350°C 的温度范围内, 5wt% Pd/CeO₂ SNRs 的活性始终高于其他 Pd/CeO₂ 催化剂。所有 Pd/CeO₂ 纳米结构选择将甲醇分解为 CO 和 H₂, 是性能最好的 Pd/CeO₂ 催化剂。其他微量检测到的产物是 CH₄ 和 CO₂。CO₂ (选择性 < 0.5%) 主要在低于 200°C 的温度下观察到; 相反的, CNPDs 和 NCs 在 T > 275—350°C 时检测到 CH₄, SNRs 和 LNRs 在 225—350°C 时检测到 CH₄。值得一提的是, 在没有 Pd 纳米颗粒的情况下, 纯 CeO₂ 底物表现出相当罕见的化学活性, 只有在 200°C 以上才开始转化甲醇。

图 3 为甲醇在 90 K 下加入 CuO (2x1)、0.65 ML CuWO₄ 和 1 ML CuWO₄ 后的 TPD 光谱。图 6(a) 为质谱信号 m/e = 31 和 m/e = 30 的解吸图; m/e = 31 和 30 代表 CH₃OH 分子, m/e = 30 还包含

甲醛分子 CH₂O。在 150—300 K 区域, CH₃OH 发生从分子甲醇单层 (200K) 解吸和甲氧基物种重组 (200—300K)。甲氧基的单分子层解吸和重组解吸在 CuO 表面形成双峰结构, 但在 CuWO₄ 表面分子解吸和重组解吸分离不明显。在 400—450K 时, m/e = 30 的解吸信号增强, 在 1ML CuWO₄ 表面尤为明显, 表明 CH_x 氧化导致甲醛的反应解吸。H₂O 的解吸是通过表面 OH 的重组, OH 是被吸附的甲醇分解成表面甲氧基、甲醛和 CH_x 时形成的。在 200—325 K 的较宽范围内, CuWO₄ 表面有较大的水脱附现象。CO 可能是在 200—325k 温度范围内甲氧基分解的结果。CH_x 氧化产物在 400—450 K 时具有 m/e=28 的解吸特性, 但不能排除解吸甲醛的 QMS 裂解。在 CuWO₄ 表面未观察到 CO₂ (m/e=44) 的解吸, 这与表面没有甲酸物种的情况一致, 但 CH_x 物种在 450 K 时氧化在 CuO 表面后, 可以看到少量的 CO₂ 解吸 (未显示)。

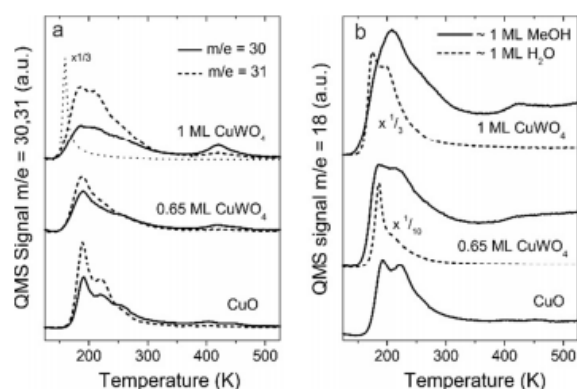


图 3: 甲醇在 90K 下的 TPD 光谱 (a) m/e=30 和 m/e=31; (b) 1ML 甲醇, 1ML 水

以上研究表明: N-La/TiO₂ 材料的晶粒尺寸大致相同, 介于 La/TiO₂ 和 N/TiO₂ 之间, 光催化活性随表面氮含量的增加而增加, 随氧空位含量的增加而减少。氮与钨共掺杂可产生协同效应。Pd 负载在 CeO₂ SNRs 是迄今为止表现最好的系统, 随着 Pd-CeO₂ 相互作用的增加, 催化剂的性能提高, 最低的甲醇转化温度 T₅₀ (150°C), 实验过程中没有使用有机溶剂或表面活性剂, 满足绿色化学要求。甲醇在 CuO-CuWO₄ 表面的吸附反应导致甲氧基表面物种作为主要的分解产物。甲氧基可以在 ≤ 300 K 时被重新吸附为甲醇或分解为 CH_x, 最终在 450 K 左右被氧化为甲醛和 CO。CuO-CuWO₄ 表面可能会促进反应, 其中表面甲氧基物种构成重要的中间体。

参考文献:

- [1] Lada Dubnová, Magdalena Zvolšková. Photocatalytic decomposition of methanol-water solution over N-La/TiO₂ photocatalysts, Applied Surface Science (2019).
- [2] Carraro, Francesco et al. Morphology and Size Effect of Ceria Nanostructures on the Catalytic Performances of Pd/CeO₂ Catalysts for Methanol Decomposition to Syngas. (2018).
- [3] M. Blatnik, C. Drechsel, Decomposition of Methanol on Mixed CuO - CuWO₄ Surfaces. The Journal of Physical Chemistry. (2017)

作者信息:

邱俐鑫 (1994 年 4 月 27-) 女, 蒙古族, 内蒙古通辽市, 研究生, 研究方向: 无机化学。