

0643.36

Ni 系钙钛矿氧化物导电性及其 CO 氧化活性

马智 秦永宁[✓] 王士文 梁珍成 齐晓周

(天津大学化工系, 天津 300072)

本文考查了 Ni 系钙钛矿类希土复合氧化物在不同气氛条件下电导率随温度的变化情况, 结合活性评价结果, 初步探索了结构、活性及电导率之间的关系。研究结果表明: 在测定温度范围内, LaNiO_3 具有金属导电性, 而 La_2NiO_4 和 LaSrNiO_4 为 p 型半导体; 电导率与 CO 氧化活性之间存在相互对应的关系, 其大小顺序均为 $\text{LaNiO}_3 > \text{LaSrNiO}_4 > \text{La}_2\text{NiO}_4$ 。

关键词: 钙钛矿类希土复合氧化物 CO 氧化反应 电导率

~~镍系~~ 钙钛矿型 稀土 复合氧化物
催化剂 - 氧化碳氧化

0 前言

钙钛矿型复合氧化物是小分子物质氧化还原反应很有效的催化剂。对这类反应, 催化剂中载流子的传递情况是影响其性能的关键因素。然而, 目前关于此方面的研究大多集中在本体特性上^[1,2], 关于反应状态下催化剂中载流子的传递情况研究并不多。为了弥补此方面的不足, 本文以 Ni 系钙钛矿类希土复合氧化物为研究对象, 以 CO 氧化反应为模型反应, 利用电导测量考查 LaNiO_3 、 La_2NiO_4 及 LaSrNiO_4 催化剂中载流子的迁移情况, 并结合活性评价结果, 初步探索结构、活性及电导率之间的关系。

1 实验部分

1.1 催化剂制备

利用柠檬酸配位法制备样品。样品系列为 LaNiO_3 、 La_2NiO_4 、 LaSrNiO_4 , 试剂均为分析纯。合成条件同文献[3]。

1.2 晶体结构测定

利用日本理光 2308 X 射线衍射仪测定所制备样品的物相组成及结构。通过对 XRD 衍射谱图分析, 判断样品的物相结构。

1.3 CO 氧化活性评价

利用微反色谱评价装置考查样品的 CO 氧化活性, 评价条件为: CO 含量 9.4%, $\text{N}_2 + \text{O}_2$ 中氧含量 10%, 反应空速为 5000 h^{-1} , 催化剂用量 0.6 ml, 20-30 目, 以 CO 的转化率作为活性的表示。

收稿日期: 1997-03-10。 收修改稿日期: 1997-05-29。

国家自然科学基金资助项目。

* 通讯联系人。

第一作者: 马智, 男, 30 岁, 讲师。研究方向: 希土复合氧化物新型催化材料。

1.4 电导率测定

采用大连化物所制作的石英电导测定池测定样品电导。样品制成1 mm厚, ϕ 15 mm的圆片,以铂片作为探测电极,程序升温并采用LRC数字电桥测定每一时刻样品的电阻值。测定时,先将样品升至372K并抽真空1小时,然后在抽真空状态下降至室温,转换通入测定气体进行测量。每个温度段恒温半小时,5分钟取一次数据,取平均值为此段温度下的电阻值。进行不同气氛测定时,各种气氛含量与活性评价相同,空速均为 5000 h^{-1} 。实验数据采用对同一样品、同一气氛条件下多组测量值平均处理方法以减少实验中人为误差,保证数据的可靠性。

2 结果与讨论

2.1 物相分析结果

XRD衍射分析结果表明,我们所制备的样品分别生成了 LaNiO_3 、 La_2NiO_4 及 LaSrNiO_4 相,在XRD测定精度范围内未发现其它物相存在。

2.2 电导率测定结果

图2为三个样品在不同的气氛条件下电导率随温度的变化情况。对比分析发现, La_2NiO_4 和 LaSrNiO_4 具有类似的变化趋势,其电导率除了在CO气氛下随温度上升而下降外,其它情况下均随温度上升而上升,而且在测定温度范围内 $\log\sigma-1/T$ 呈线性关系,这表明两个样品属于同一类型半导体。因CO与 O_2 属于不同类型的吸附气体,它们作用于样品上对电导率的影响不同。因此通过对比图2(6)中曲线1、2、3的大不可判定它们为p型导电。物相结构分析表明, La_2NiO_4 和 LaSrNiO_4 同属 K_2NiF_4 结构, LaSrNiO_4 为 La_2NiO_4 中A位部分低价离子取代的结果,取代势必增加了结构中

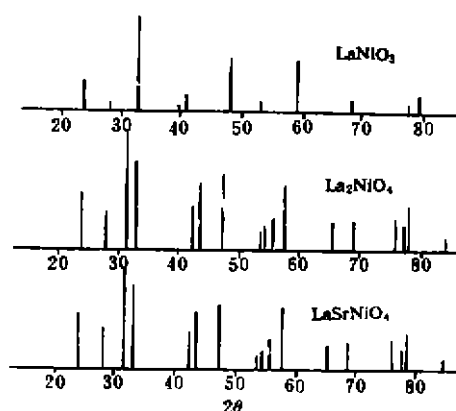


图1 XRD衍射谱图

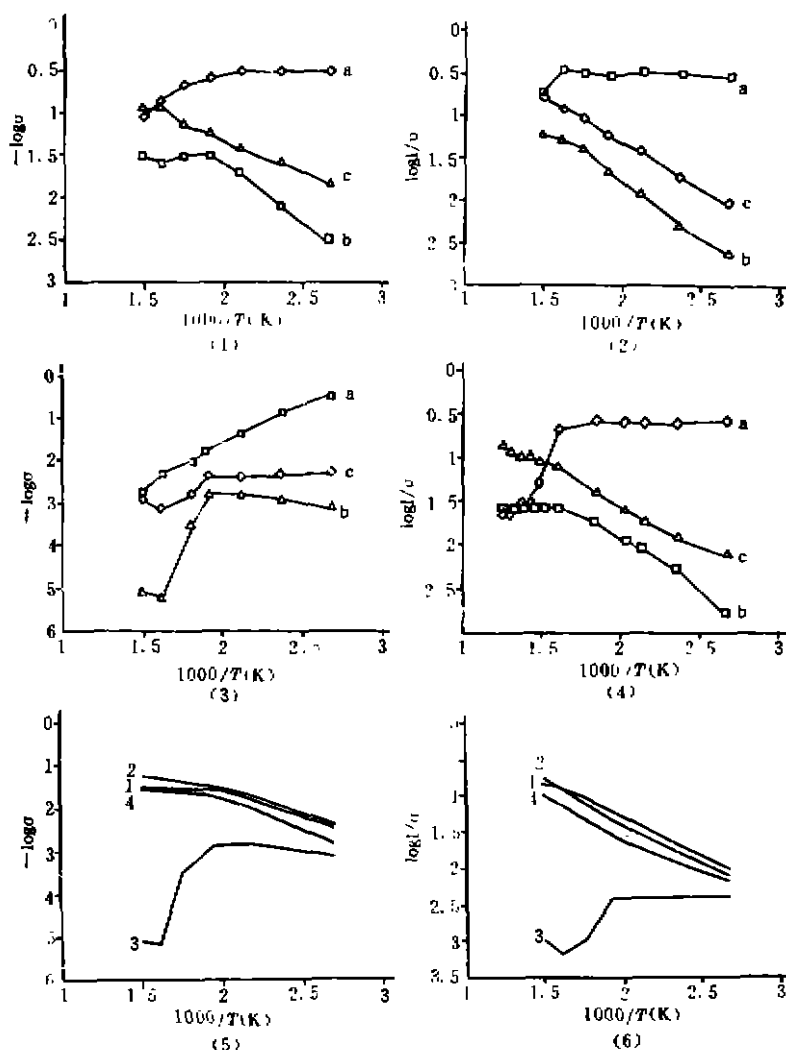
Fig. 1 Diffraction spectra of XRD

导电载流子的数量,因此,使其电导率高于 La_2NiO_4 。 LaNiO_3 样品的电导率变化趋势则与之不同,基本上随温度升高呈下降趋势或保持不变,表现出一定的金属导电性^[4]。Goodenough^[5]研究认为在 LaNiO_3 结构中,Ni离子主要以 Ni^{3+} 存在,其 Ni^{3+} 的 e_g 电子公有化,所以使其具有一定的金属导电性。从整体上比较而言,在测定温度范围内,无论气氛条件如何,三个样品电导的高低顺序均为 $\text{LaNiO}_3 > \text{LaSrNiO}_4 > \text{La}_2\text{NiO}_4$,而且,反应气氛与空气气氛下的电导率变化趋势基本相同,这表明样品本身的导电特性是主要的。

2.3 电导率、结构与CO氧化反应活性的关系

图3为CO氧化反应活性评价结果。由图可知,活性高低顺序为 $\text{LaNiO}_3 > \text{LaSrNiO}_4 > \text{La}_2\text{NiO}_4$,与电导测定结果一致。看来电导率与活性之间存在着某种必然的联系。

通常而言,电导率 $\sigma = nq\mu$,其大小主要决定于载流子的浓度 n 与迁移率 μ 。对于Ni系氧化物,在我们所测定的温度范围内,其 σ 随温度的变化主要由迁移率的大小决定^[4]。因此,凡是有利于载流子迁移的因素必将会使电导率提高。

图2 不同气氛下样品的 $\text{Log} \sigma-1/T$ 关系图Fig. 2 $\text{Log} \sigma-1/T$ profiles of samples in different conditionsa: LaNiO_3 b: La_2NiO_4 c: LaSrNiO_4 (1) Air (2) $\text{N}_2 + \text{O}_2$ (3) $\text{CO} + \text{N}_2$ (4) $\text{CO} + \text{O}_2$ (5) LaNiO_3 (6) La_2NiO_4

结构研究表明, LaNiO_3 属于正常钙钛矿结构, 其 Ni-O 八面体为正八面体, 所有的 Ni-O 键一样。 La_2NiO_4 结构可视为由 LaO 岩盐层与 LaNiO_3 交互出现的层状结构。岩盐层的插入造成了结构中 BO_6 八面体结构畸变, 畸变使 Ni-O₁ 键长增大而 Ni-O₂ 键长减小, 从而使 BO_6 骨架结构由 LaNiO_3 的三维同性转变为具有一定的二维平面特性^[4]。即畸变使 BO_6 的网状连续性受到影响。已有研究表明^[5], 结构中 B-O-B 为载流子运输的主要场所。 BO_6 连续性结构的破坏, 必然影响载流子在其上的运输情况, 从而影响电导率的大小。对钙钛矿上 CO 氧化反应的研究表明氧化反应的活性位也是 B-O-B。反应活性位与载流子传导位于同一位置上。因此, 电子在 B-O-B 上传递的快慢也必会影响到反应的快慢。

对于 $\text{CO} + \text{O}_2 \rightarrow \text{CO}_2$ 这个过程, CO 首先吸附于 Ni^{3+} 离子上配合活化^[7], 然后再与表面上的

活性氧种结合,生成 CO_2 。对比图2(3)中曲线发现,在每个样品上CO对电导率的影响都是最大的。这只有对B-O-B中B位离子作用才会造成这样影响。而这种影响主要影响的是载流子的浓度。由于此类材料的导电方式是靠 $\text{Ni}^{3+} \rightarrow \text{Ni}^{2+}$ 之间的电子交换而进行的^[4]。所以, Ni^{3+} 与 Ni^{2+} 的相对量是影响载流子浓度的一个重要方面。高利珍等研究表明^[7], Ni^{3+} 离子含量高低顺序为 $\text{LaNiO}_3 > \text{LaSrNiO}_4 > \text{La}_2\text{NiO}_4$,与电导测定结果一致。看来 Ni^{3+} 离子含量是影响电导率的一个关键因素,也是影响CO氧化反应活性的一个关键因素。因此,结构的变化不仅影响了样品的载流子的浓度,也影响了载流子的传递情况。而这均与CO氧化反应的活性有关。

反应的控制步骤也是制约反应的一个关键因素,对于这个问题,不同的人有不同的看法。我们的电导率测定结果表明,在CO氧化反应温度范围内(473-723K),对于 LaNiO_3 ,反应条件下的电导率高于本体电导率,故认为CO吸附是反应的控制步骤。而 La_2NiO_4 和 LaSrNiO_4 反应条件下的电导率低于本体电导率,故认为 O_2 吸附可能是反应的控制步骤。

参 考 文 献

- [1] Zhang, Zhaolong; Xenophon, E.; Verykios *Catal. Rev.-Sci. Eng.*, 1994, 36(3), 507.
- [2] 汪 仁、马建新,催化学报,1983, 4(2), 100.
- [3] 杜少斌、郑洪员、马福泰、吕光烈,杭州大学学报,1991, 18(1), 430.
- [4] 武明堂、周晓华,无机半导体物理. 西安交通大学出版社,1995, 33, 144.
- [5] Goodenough, J. B. *Solid State Chemistry*, (C. N. R. Rao. ed) 1974, 215, Dekker; New York
- [6] 郑洪员、杜少斌、吕光烈、楼 辉、马福泰,化学学报,1993, 51, 373.
- [7] 高利珍、董必礼、于作龙、吴 越,燃料化学学报,1994, 22(2), 113.

STUDIES ON ELECTRICAL CONDUCTIVITY AND CO OXIDATION ACTIVITY OF Ni-BASED PEROVSKITE-LIKE OXIDE CATALYSTS

Ma Zhi Qin Yongnin Wang Shiwen Liang Zhencheng Qi Xiaozhou

(Chemical Engineering Department of Tianjin University, Tianjin 300072)

In the paper, the electrical conductivity variation with temperature in different atmospheres and the CO oxidation activity of Ni-based perovskite-like oxide catalysts were studied. The results showed that, in the temperature range of CO oxidation, LaNiO_3 presents metal conductivity, while La_2NiO_4 and LaSrNiO_4 are characterized by the semiconductivity. In CO oxidation, CO adsorption on LaNiO_3 is the key step whereas O_2 adsorption on La_2NiO_4 and LaSrNiO_4 is the key step. The electrical conductivity order is $\text{LaNiO}_3 > \text{LaSrNiO}_4 > \text{La}_2\text{NiO}_4$, which corresponds to that of their CO oxidation activities.

Keywords: perovskite-like oxide catalysts electrical conductivity CO oxidation

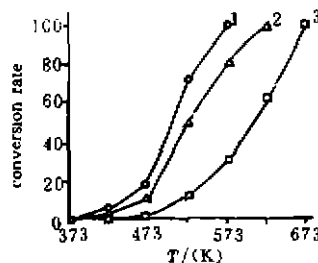


图3 CO氧化反应活性

Fig. 3 Oxidation activity of CO

1. LaNiO_3 2. LaSrNiO_4 3. La_2NiO_4