

研究简报

SrTi_{0.9}M_{0.1}O_{3-δ} 钙钛矿型氧化物催化剂甲烷氧化偶联反应性能的研究缪建文^{1,2} 范以宁^{*1} 金永湫¹ 陈 懿¹¹ 南京大学化学系, 南京 210093)² 南通师范学院化学系, 南通 226007)关键词: 甲烷氧化偶联 钙钛矿 氧空位 吸附氧
分类号: O643.32+2

甲烷氧化偶联(OCM)制乙烯是优化利用天然气资源的有效途径之一, 研究催化剂组成、结构与 OCM 催化性能之间的关系有重要的理论和实际意义。ABO₃ 钙钛矿型复合氧化物在保持结构不变的情况下, A 或 B 离子可以部分被其它离子所取代, 是研究催化剂构效关系的理想体系^[1]。于春英等^[2]研究了固相法制备的钙钛矿型 SrTi_{1-x}M_xO_{3-δ} (M = Al, Mg, Li, x = 0 ~ 0.2) 催化剂的甲烷氧化偶联催化性能, 发现随 B 位掺杂元素价态降低, 催化剂的 p 型电导升高, 与甲烷氧化偶联的 C₂ 选择性和 C₂ 收率有顺变关系。Spinicci 等^[3]研究了柠檬酸热解法制备的钙钛矿型 LaAl_{1-x}M_xO₃ (M = Li, Mg, x = 0.1) 催化剂, 发现 B 位掺杂碱金属和碱土金属导致氧空位的形成和氧物种与催化剂表面更强的结合。其中, Li⁺ 和 Mg²⁺ 的掺杂可增加催化剂的催化活性和 C₂ 选择性。

本工作用柠檬酸热解法制备低价离子掺杂 B 位的钙钛矿型 SrTi_{1-x}M_xO_{3-δ} (M = Mg, Al, Zr) 复合氧化物催化剂, 研究催化剂的组成、结构和表面氧物种状态与 OCM 催化性能之间的关系, 为通过调整钙钛矿型复合氧化物组成, 调变其表面氧物种状态和甲烷氧化偶联催化性能提供信息。

1 实验部分

1.1 催化剂的制备

用柠檬酸热分解法制备。将一定量的钛酸丁酯

溶于过量柠檬酸乙醇溶液中, 将所需量的硝酸锶和硝酸镁、硝酸铝或硝酸钴加入到上述溶液中, 将上述混合溶液置 80 °C 水浴蒸干, 移入烘箱 150 °C 恒温干燥 12 h, 将样品冷至室温研磨, 置马弗炉 300 °C 焙烧 8 h, 再冷至室温研磨, 置马弗炉 800 °C 焙烧 12 h。

1.2 甲烷氧化偶联反应催化性能测试

用自行组装的固定床微反装置评价催化剂催化性能, 反应条件: 0.1 MPa, 750 °C, 原料组成 CH₄/O₂ = 2.5/1 (体积比), GHSV = 27000 mL · g⁻¹ · h⁻¹。用气相色谱仪分析产物组成。热导池检测器, H₂ 载气, 色谱柱为 3 m 长 406 有机担体柱 (分离 CO₂、C₂H₄、C₂H₆) 并联 3 m 长 13X 分子筛柱 (分离 O₂、N₂、CH₄、CO)。催化剂样品经压片、粉碎后, 取 20 ~ 40 目的颗粒填入反应管恒温区, 催化剂用量 0.2 g。反应前通空气活化 0.5 h, 反应 1 h 后取样分析。

1.3 催化剂的表征

1.3.1 X-射线粉末衍射(XRD)

所用仪器为 Shimadzu XD-3A X 射线衍射仪, 铜靶, 镍滤光片, 管压 35 kV, 管流 15 mA。

1.3.2 氧吸附 - 程序升温脱附(O₂-TPD)

取催化剂样品 0.5 g, 先在 He 气流中 800 °C 吹扫 1.5 h, 冷却至室温后切换氧气吸附 1 h, 然后切换 He 气吹扫。程序升温脱附条件为: He 载气, 流速 35 mL · min⁻¹, 升温速率 15 °C · min⁻¹, 热导池检测器。

1.3.3 X-光电子能谱(XPS)

收稿日期: 2003-07-10。收修改稿日期: 2003-09-30。

国家重点基础研究发展规划项目(No. G1999022400)和南京大学分析测试基金资助课题。

* 通讯联系人。E-mail: fanyining@sohu.com

第一作者: 缪建文, 女, 38 岁, 博士生; 研究方向: 低碳烷烃的选择氧化。

XPS 测试是在 ESCALAB MK II 型电子能谱仪上进行, AlK α 射线, 用污染炭 (C_{1s} = 285.0 eV) 作为内标校正样品的荷电效应。

2 结果与讨论

图 1 为 SrTi_{0.9}M_{0.1}O_{3- δ} 催化剂的 XRD 图谱, 可见 SrTi_{0.9}M_{0.1}O_{3- δ} (M = Mg, Al, Zr) 与 SrTiO₃ 均为典型的钙钛矿结构, 无其它晶相。晶面间距和晶胞参数示于表 1, 从中可见催化剂的晶面间距和晶胞参数随掺杂离子半径的增大而增大。ABO₃ 钙钛矿结构要求 A 位离子半径 $r_A > 0.09$ nm 和 B 位离子半径 $r_B > 0.051$ nm^[1], 由于所用三种掺杂离子的半径都小于 0.09 nm, 可以认为掺杂离子进入 SrTiO₃ 晶格的 B 位。

表 2 为 SrTi_{0.9}M_{0.1}O_{3- δ} (M = Mg, Al, Zr) 催化剂的甲烷氧化偶联催化性能, 可见 Zr⁴⁺、Al³⁺、Mg²⁺ 掺杂 SrTiO₃ 的 B 位后, 催化剂的甲烷转化率略有增加, C₂ 选择性明显增大。并且, 掺杂离子价态越低, C₂ 选择性越高。C₂ 选择性大小为: SrTi_{0.9}Mg_{0.1}O_{3- δ} > SrTi_{0.9}Al_{0.1}O_{3- δ} > SrTi_{0.9}Zr_{0.1}O₃ > SrTiO₃。

表 3 列出了 SrTi_{0.9}M_{0.1}O_{3- δ} (M = Mg, Al, Zr) 催化剂组成元素内层电子结合能。掺杂 Mg²⁺ 离子后 Sr3d_{5/2} 结合能减小 0.5 eV, Ti2p_{3/2} 的结合能减小 0.6 eV, 而掺杂 Zr⁴⁺ 离子的样品 Sr3d_{5/2}、Ti2p_{3/2} 的结合能几乎不变。由此可见, 掺杂元素价态越低, 其催化剂组成元素 Sr、Ti 的电子结合能越小, 可以认为 B 位掺杂低价态的 Mg²⁺ 后, 为保持整块晶体的电中性, 在低价掺杂阳离子周围产生或增加相应数量

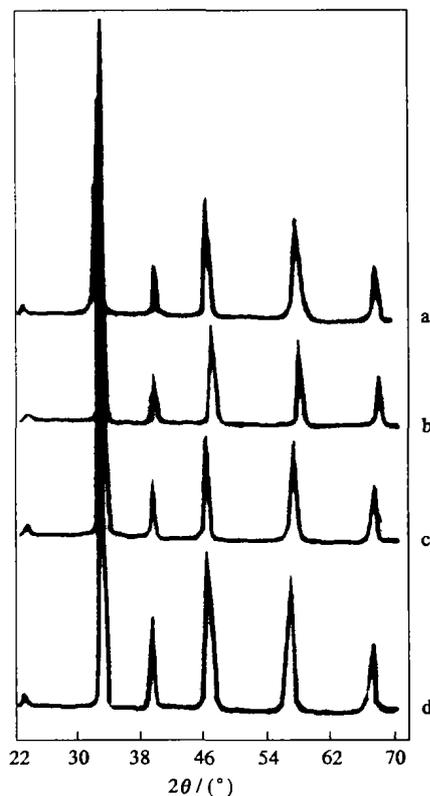


图 1 SrTi_{0.9}M_{0.1}O_{3- δ} 催化剂的 XRD 图

Fig. 1 XRD patterns of the SrTi_{0.9}M_{0.1}O_{3- δ} catalysts

a: SrTi_{0.9}Mg_{0.1}O_{3- δ} ; b: SrTi_{0.9}Al_{0.1}O_{3- δ}

c: SrTi_{0.9}Zr_{0.1}O₃; d: SrTiO₃

的氧空位。这些氧空位束缚准自由电子使钙钛矿 SrTi_{0.9}Mg_{0.1}O_{3- δ} 中的 Sr、Ti 离子结合能减小。

SrTi_{0.9}M_{0.1}O_{3- δ} (M = Mg, Al, Zr) 系列催化剂的 O1s XPS 谱如图 2 所示, 用文献^[5]的方法对 O1s 峰

表 1 SrTi_{1-x}M_xO_{3- δ} 催化剂的晶面间距和晶胞参数

Table 1 Interplanar Distance and the Lattice Parameter of SrTi_{0.9}M_{0.1}O_{3- δ} Catalysts

catalyst	miller indices (hkl) and interplanar distance d / nm							radius of the doping cations / nm	lattice parameter / nm
	100	110	111	200	211	220	310		
SrTiO ₃	0.3907	0.2762	0.2254	0.1952	0.1549	0.1380	0.1234	0.064	0.3903
SrTi _{0.9} Al _{0.1} O _{3-δ}	0.3902	0.2758	0.2250	0.1949	0.1512	0.1378	0.1233	0.055	0.3897
SrTi _{0.9} Mg _{0.1} O _{3-δ}	0.3914	0.2766	0.2258	0.1955	0.1595	0.1382	0.1235	0.075	0.3910
SrTi _{0.9} Zr _{0.1} O ₃	0.3925	0.2777	0.2266	0.1961	0.1602	0.1386	0.1240	0.080	0.3912

表 2 SrTi_{0.9}M_{0.1}O_{3- δ} 催化剂的甲烷氧化偶联催化性能

Table 2 Catalytic Properties of the SrTi_{0.9}M_{0.1}O_{3- δ} Catalysts for OCM Reaction

catalyst	CH ₄ conversion / (mol %)	C ₂ selectivity / (mol %)	C ₂ yield / (mol % / mol %)
SrTiO ₃	24.4	9.4	2.3
SrTi _{0.9} Zr _{0.1} O ₃	27.6	29.4	8.1
SrTi _{0.9} Al _{0.1} O _{3-δ}	27.3	35.9	9.8
SrTi _{0.9} Mg _{0.1} O _{3-δ}	29.5	44.5	12.7

表 3 SrTi_{0.9}M_{0.1}O_{3-δ} 催化剂表面金属元素的状态
Table 3 Surface State of Metallic Element on the SrTi_{0.9}M_{0.1}O_{3-δ} Catalysts

catalyst	binding energy / eV				
	Zr3d _{5/2}	Al3p _{3/2}	Mg2p _{3/2}	Sr3d _{5/2}	Ti2p _{3/2}
SrTiO ₃				133.1	458.5
SrTi _{0.9} Zr _{0.1} O ₃	181.8			133.1	458.4
SrTi _{0.9} Al _{0.1} O _{3-δ}		74.0		133.1	458.3
SrTi _{0.9} Mg _{0.1} O _{3-δ}			88.5	132.6	457.9

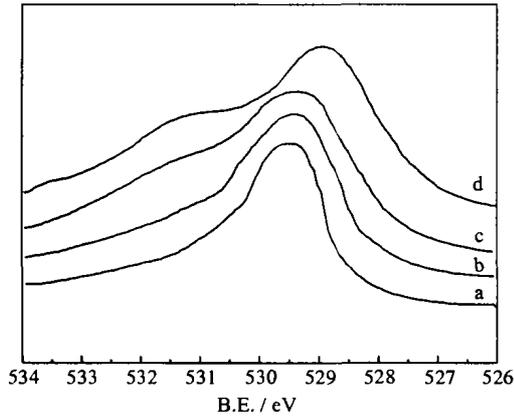


图 2 SrTi_{0.9}M_{0.1}O_{3-δ} 催化剂的 O1s XPS 谱

Fig. 2 O1s XPS profiles of the SrTi_{0.9}M_{0.1}O_{3-δ} catalysts

a: SrTiO₃; b: SrTi_{0.9}Zr_{0.1}O₃
c: SrTi_{0.9}Al_{0.1}O_{3-δ}; d: SrTi_{0.9}Mg_{0.1}O_{3-δ}

进行分峰处理, 估算出表面吸附氧与表面晶格氧相对含量。结果示于表 4。从中可见, 随着掺杂离子价态的降低, 催化剂的吸附氧含量逐渐增加而晶格氧含量逐渐减小。结合催化性能数据, 可以发现催化剂吸附氧含量 ($[O]_a/[O]_T$, 其中 $[O]_a$ 为表面吸附氧量, $[O]_T$ 为表面吸附氧和表面晶格氧量之和) 与 C₂ 选择性之间有顺变关系, 见图 3。由此可以认为, B 位掺杂低价态的 Al³⁺、Mg²⁺ 离子所产生的氧空位为氧分子的吸附活化提供了活性位。一般认为吸附态氧分子是甲烷氧化偶联反应的活性氧物种^[6], SrTiO₃ 的 B 位掺杂元素价态越低, 氧空位数量越多, 表面

表 4 SrTi_{0.9}M_{0.1}O_{3-δ} 催化剂表层氧物种状态

Table 4 State of Oxygen Species on the SrTi_{0.9}M_{0.1}O_{3-δ} Catalysts

catalyst	O1s binding energy / eV		C ₂ selectivity / (mol%)
	lattice oxygen	adsorbed oxygen	
SrTiO ₃	529.8 (92.3%)	532.8 (7.7%)	9.4
SrTi _{0.9} Zr _{0.1} O ₃	529.6 (85.2%)	532.2 (14.8%)	29.4
SrTi _{0.9} Al _{0.1} O _{3-δ}	529.5 (73.0%)	532.1 (27.0%)	35.9
SrTi _{0.9} Mg _{0.1} O _{3-δ}	529.5 (70.7%)	532.1 (29.1%)	44.5

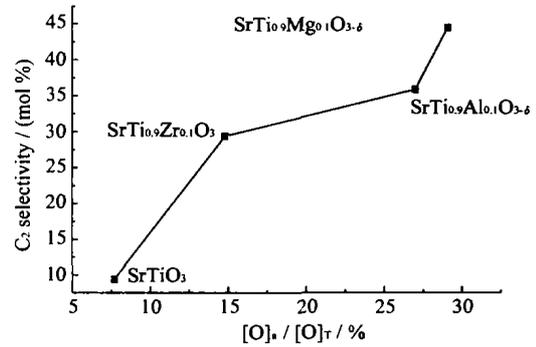


图 3 SrTi_{0.9}M_{0.1}O_{3-δ} 催化剂吸附氧物种相对含量 ($[O]_a/[O]_T$) 与 C₂ 选择性之间的关系

Fig. 3 Relation between adsorbed oxygen species content ($[O]_a/[O]_T$) and C₂ selectivity over the SrTi_{0.9}M_{0.1}O_{3-δ} catalysts

吸附态氧浓度越高, 从而具有较优良的甲烷氧化偶联催化性能。

低价元素掺杂 B 位不仅影响 SrTi_{0.9}M_{0.1}O_{3-δ} 催化剂表面吸附氧的含量, 而且还可能影响表面吸附态氧物种的状态。为此, 用氧吸附-程序升温脱附 (O₂-TPD) 进行研究, 如图 4 所示。可见掺杂元素价态越低, 吸附氧脱附温度越高, 表明吸附态氧物种与催化剂表面键合越强, 高温脱附的吸附氧物种可能更有利于甲烷氧化偶联反应。

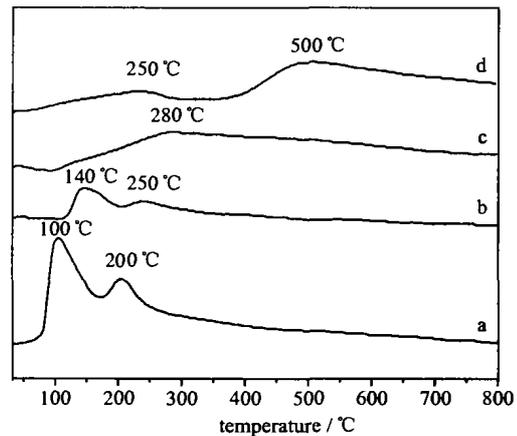


图 4 SrTi_{0.9}M_{0.1}O_{3-δ} 催化剂的 O₂-TPD 谱

Fig. 4 O₂-TPD profiles of the SrTi_{0.9}M_{0.1}O_{3-δ} catalysts

a: SrTiO₃; b: SrTi_{0.9}Zr_{0.1}O₃
c: SrTi_{0.9}Al_{0.1}O_{3-δ}; d: SrTi_{0.9}Mg_{0.1}O_{3-δ}

3 结 论

(1) 用柠檬酸热分解法制得的 SrTi_{0.9}M_{0.1}O_{3-δ} (M = Mg, Al, Zr) 催化剂仍保持钙钛矿结构, 其晶胞

参数随着掺杂离子半径的增加而增大, 从而证实了掺杂离子已进入 SrTiO_3 体相晶格中相应 B 位。当 B 位掺杂 Zr、Al、Mg 元素后, 甲烷转化率略有增加, 而 C_2 选择性明显增加, 并且掺杂元素价态越低, C_2 产物选择性越高。生成 C_2 产物选择性大小为: $\text{SrTiO}_3 < \text{SrTi}_{0.9}\text{Zr}_{0.1}\text{O}_{3-\delta} < \text{SrTi}_{0.9}\text{Al}_{0.1}\text{O}_{3-\delta} < \text{SrTi}_{0.9}\text{Mg}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$ 。

(2) 掺杂离子价态越低, 催化剂中的氧空位越多, 吸附氧含量增加且脱附温度升高。吸附氧相对含量与 C_2 选择性之间有顺变关系。催化剂的氧空位为氧分子活化提供了活性位。

参 考 文 献

- [1] Luis G. T. et al *Advances in Catalysis*, **1989**, **36**, 237.
- [2] YU Chun-Ying(于春英), LI Wen-Zhao(李文钊) et al *Cuihua Xuebao(Chinese J. Catal.)*, **1992**, **13**(5), 238.
- [3] Spinicci R., Porta P. et al *J. Mole. Catal. A-Chem.*, **2001**, **176**, 253.
- [4] HANG Xiang-Yu(张向宇) *Chemurgy Handbook(实用化学手册)*, Beijing: National Defence Industry Press, **1986**, p25.
- [5] Ding W. P., Chen Y., Fu X. *Appl. Catal. A*. **1993**, **104**, 61.
- [6] Voskresenskaya E., Roguleva V., Anshits A. *Catal. Rev. -Sci. Eng.*, **1995**, **37**(1), 101.

A Study of the Catalytic Properties of $\text{SrTi}_{0.9}\text{M}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$ Perovskite-type Catalysts for Oxidative Coupling of Methane

MIAO Jian-Wen^{1,2} FAN Yi-Ning^{*1} JIN Yong-Shu¹ CHEN Yi¹

(¹ Department of Chemistry, Nanjing University, Nanjing 210093)

(² Department of Chemistry, Nantong Normal College, Nantong 226007)

The structure and catalytic properties of $\text{SrTi}_{0.9}\text{M}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$ (M = Mg, Al, Zr) perovskite-type catalysts for oxidative coupling of methane (OCM) have been studied by using X-ray diffraction (XRD), X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) and temperature-programmed desorption of oxygen (O_2 -TPD) methods. It has been shown that doping the cations of lower valence (e. g. Mg^{2+} , Al^{3+}) to the B site of $\text{SrTi}_{0.9}\text{M}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$ perovskite-type catalysts results in the higher content of adsorbed oxygen species on the surface of catalysts and thus higher C_2 -selectivity for OCM reaction. It is suggested that the oxygen vacancies of $\text{SrTi}_{0.9}\text{M}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$ (M = Mg, Al, Zr) perovskite-type catalysts are the sites responsible for oxygen activation, and the adsorbed oxygen species on the surface of $\text{SrTi}_{0.9}\text{M}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$ catalysts are the main active species for OCM reaction.

Keywords: OCM perovskite-type oxygen vacancy absorbed oxygen