

$\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_{4\pm\lambda}$ 系列催化剂的合成、表征 及 NO 分解催化性能的研究

赵 震 杨向光 吴 越**

(中国科学院长春应用化学研究所, 长春, 130022)

摘 要

合成了 x 值不同的 $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_{4\pm\lambda}$ ($x=0.0-1.0$) 系列复合氧化物催化剂. 用 XRD, IR, XPS 和化学分析方法对催化剂的组成、结构进行了表征, 并对 NO 分解的催化性能和作用机理进行了研究. 结果表明: 在 $x=0.0-1.0$ 范围内, 所有样品都具有 A_2BO_4 结构, 发现 NO 分解活性与氧空位(缺陷)的浓度有关, 与不同价态的 Cu 离子含量之间无直接关系.

关键词: 一氧化氮, 铜-锶-铜复合氧化物, 催化分解.

氮氧化物(NO_x)是严重的空气污染物, 是产生酸雨的主要来源之一^[1], 因此, 消除 NO_x 的污染已成为环境保护中最为关键的问题之一. 目前, 对工厂排放的 NO_x 比较有效的处理方法是 NH_3 还原法处理, 但由于要消耗昂贵的 NH_3 , 且不安全 and 易产生二次污染. 因此, 世界各国都大力开发新的消除 NO_x 的方法, 其中最令人注意的有 NO 直接分解和寻找可取代 NH_3 的还原剂^[2]. 最有希望的 NO 直接分解催化剂除了贵金属 Pd, Pt 外, 还有 Cu-ZSM-5 分子筛和稀土复合氧化物^[3,4]. 前者具有反应温度低, 活性较高等优点, 但实用时存在不能有氧和稳定性的问题. 稀土复合氧化物尽管反应温度较高, 但由于复合氧化物具有确定的组成和结构, 在氧气氛下较为稳定, 且 NO 分解活性也不低, 是一个被广泛注意的直接分解 NO 的催化体系. 例如, Shimada 等报导的负载于 MgO 上的 Y-Ba-Cu-O 催化剂对 NO 分解活性可高于市售的贵金属催化剂^[4]. Yasuda 等人^[5]考察了含 Cu 的 A_2BO_4 型氧化物上 NO 分解反应的活性, 并指出 NO 分解活性与 Cu^{3+} 含量有很好的顺变关系. 从文献分析可以发现上述活性较高的催化剂都含有 Cu, 但有关 Cu 在 NO 分解反应中的作用机理还不清楚, 为弄清含 Cu 体系催化剂上 NO 分解反应的催化机理, 我们通过变更 x , 合成了含 Cu 的 A_2BO_4 型复合氧化物, 结合其它催化剂的表征方法系统地研究了这类化合物的结构、Cu 离子价态、非化学计量性及它们在 NO 分解反应中的活性作用规律.

* 国家自然科学基金项目; ** 通讯联系人.

实 验 部 分

1. 催化剂的制备

按化学计量比混合 La, Sr, Cu 的硝酸盐溶液, 计量加入柠檬酸作为络合剂, 制成柠檬酸盐混合物. 加热爆炸分解后, 于 873K 分解 1h, 制成混合氧化物, 压片成型, 再于 1223K 空气氛中焙烧 12h 制成催化剂.

2. 催化剂组成、结构的分析

X 光衍射 (XRD) 分析: 在日本理学 D/Max I B 型衍射仪上进行.

红外光谱 (IR) 分析: 采用美国 Nicolet-5DX 型傅立叶红外光谱仪, 样品掺杂 KBr 压片. 分析范围 $1000\text{--}400\text{cm}^{-1}$.

光电子能谱 (XPS): 在 VG Mark I 电子能谱仪上完成. 采用 Al K_α X 射线源, 在 14kV, 20mA 下操作, 分析室真空度高于 $1.33 \times 10^{-7}\text{Pa}$, 谱图能量标准以污染碳 (C_{1s} , = 284.6eV) 作参比.

Cu 的价态分析: 采用碘量法^[6]

3. NO 分解反应活性的考察

NO 分解反应在固定床流动反应体系中进行, 反应管为内径 6mm 的石英管, 催化剂粒度为 40—80 目, 催化剂用量 0.5g, 空速为 2800h^{-1} . 采用英国 Pye Pan 气相色谱分析检测 NO 的分解率, 5 Å 分子筛为色谱柱, 用于分离 NO, O_2 , N_2 . 由于反应活性测试在较高温度下 (773—1173K) 下进行, N_2O 很难存在, 因此未能从 Parapork Q 柱检测到 N_2O . 催化剂活性评价按下面公式:

$$\text{NO 转化率} = \frac{[\text{NO}]_{\text{in}} - [\text{NO}]_{\text{out}}}{[\text{NO}]_{\text{in}}}; \quad \text{N}_2 \text{ 选择性} = \frac{2 [\text{N}_2]_{\text{out}}}{[\text{NO}]_{\text{in}} - [\text{NO}]_{\text{out}}}$$

结 果 与 讨 论

1. 催化剂的表征

1.1 晶体的缺陷结构

利用碘量法, 测定了样品中 Cu 离子的平均价态和 Cu^{3+} 的含量, 并由此计算出非化学计量氧 (λ), 三者随 x 的变化关系如图 1 所示. 当低价的 Sr^{2+} 取代高价 La^{3+} 之后, 根据电荷平衡原理^[11], 既可以使部分 Cu 离子的价态升高 ($\text{Cu}^{2+} \rightarrow \text{Cu}^{3+}$):



也可以产生氧空位:



实际上二者常常是同时存在的. 在 $0.1 \leq x < 0.5$ 范围内 Cu^{3+} 含量增加较大 (由 0 →

24.4%), 在 $0.5 < x \leq 1.0$ 范围内 Cu^{3+} 含量基本不变, 而氧缺陷的含量却增加较大. 这是由于 Cu^{3+} 很不稳定, 体系中 Cu^{3+} 含量增至一定程度后不能再继续增加, 此时增大 Sr^{2+} 对 La^{3+} 的取代量, 主要通过增加氧空位来平衡电荷.

1.2 晶体结构

图 2 为 $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_{4+x}$ 系催化剂的 X 射线衍射谱. 物相分析结果表明, 在 $x=0.0-1.0$ 范围内全部生成 A_2BO_4 结构的复合氧化物. $x=0.0$ 时 La_2CuO_4 为正交结构, 掺入 Sr 取代 La 后, 使对称性提高, 由正交结构转变为四方结构. 当 Sr 的取代量较小时, 在 $0.1 \leq x < 0.5$ 范围内, B 位 Cu 离子的氧配位数为 6, 为 T 型的四方结构. 当 Sr 的取代量较大时, 在 $0.5 \leq x \leq 1.0$ 范围内, 出现 T^* 相^[7], 并且 T^* 相含量随 x 的增大而增加. 当 x 为 0.9 和 1.0 时, T^* 相为主要相. 在 T^* 相中 Cu 的配位数为 5, 仍属四方结构.

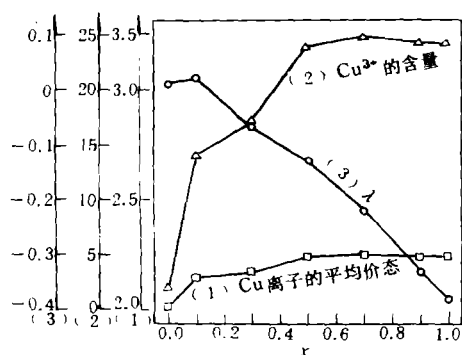


图 1 催化剂的 Cu^{3+} 含量、Cu 离子的平均价态和 λ 与 x 的关系

Fig. 1 Relationship of the content of Cu^{3+} , the average valence of Cu ion and λ with x

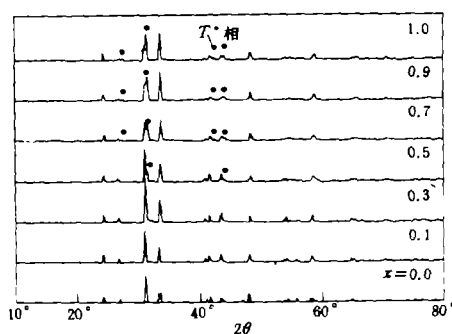


图 2 $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_{4+x}$ 系复合氧化物催化剂的 XRD 谱

Fig. 2 X-ray diffraction patterns of $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_{4+x}$ catalysts

晶胞参数及晶胞体积随 x 的变化关系如图 3 所示. 从图 3 可以看出: 晶胞参数 a , b 和晶胞体积 V 都随 Sr 的取代量的增大而减小. 尽管 Sr^{2+} ($R_{\text{Sr}^{2+}} = 0.14\text{nm}$) 的半径大于 La^{3+} 的半径 ($R_{\text{La}^{3+}} = 0.136\text{nm}$), 这是由于 Sr^{2+} 取代 La^{3+} 后, 会引起 Cu 离子价态升高, 使 Cu 离子的半径减小的关系, 说明由于 Sr^{2+} 的掺入, 使 Cu—O 平面上的 Cu—O 键作用加强, 键长变短.

晶胞参数 c 值, 从 $x=0.0$ 到 $x=0.1$ 急剧增大, 这是由于少量的 Sr 取代使催化剂的结构由正交转变成四方的关系. 之后随 Sr 掺入量的增大, c 值增大, 在 x 为 $0.5-0.7$ 时达最大, 以后随 x 的增大 c 值又减小, 这一变化表明 Sr^{2+} 的掺入量 $x \geq 0.5$ 后, 样品中由 T 相部分转变为 T^* 相发生相变化所致.

按公式 $L = 0.9\lambda / \beta \cos \theta$ 计算表观晶粒度大小^[8], 计算时近似地用半高宽代替积分宽 (β : 半高宽, θ : 布拉格角); 利用公式:

$$(2\omega)^2 \cos^2 \theta = 4/\pi^2 (\lambda/L)^2 + 32 (\epsilon^2) \sin^2 \theta$$

计算出晶面间的平均晶粒度 L 和平均晶格畸变率 $(\epsilon^2)^{1/2}$ (式中 2ω 为 nh^* , nk^* , nl^* 衍射

峰经仪器校正后的半高宽, θ 为对应的布拉格角, L 为垂直于晶面 (h^* , k^* , l^*) 方向的平均厚度, $(\epsilon^2)^{1/2}$ 为晶体在垂直于晶面 (h^* , k^* , l^*) 方向的均方晶格畸变率), 对该系列样品的平均晶粒度和晶格畸变率进行了计算结果列于表 1 中。

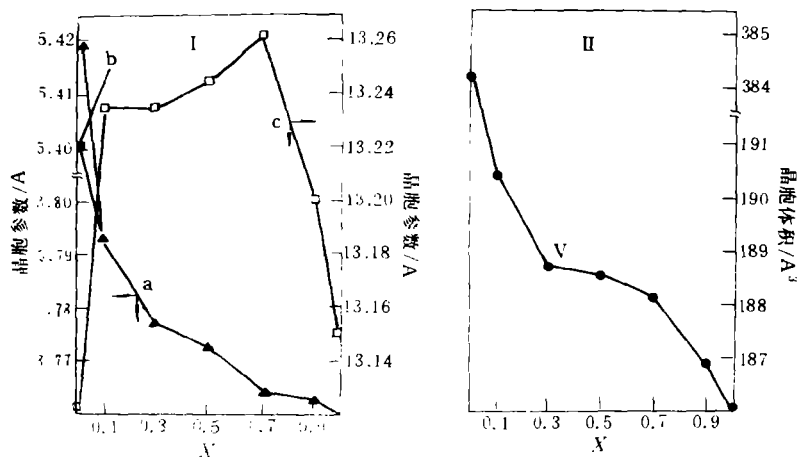


图 3 催化剂晶胞参数 (I) 和晶胞体积 (II) 与 x 的关系

Fig. 3 Relationship of lattice parameters and unit cell volume with x

表 1 $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_{4-x}$ 系催化剂平均晶粒度和晶格畸变率

Table 1 Average crystalline size and lattice distortion of $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_{4-x}$ catalysts

x	L_{103} (nm)	L_{110} (nm)	$(\epsilon^2)_{103}^{1/2}$	$(\epsilon^2)_{110}^{1/2}$
0.0	71.63	53.18	9.03×10^{-4}	1.15×10^{-3}
0.1	102.54	67.76	5.89×10^{-4}	6.92×10^{-4}
0.3	82.65	58.03	7.81×10^{-4}	8.56×10^{-4}
0.5	57.69	39.45	1.12×10^{-3}	1.97×10^{-3}
0.7	19.86	49.93	3.76×10^{-3}	1.23×10^{-3}
0.9	19.45	55.49	3.29×10^{-3}	1.08×10^{-3}
1.0	21.74	58.05	2.94×10^{-3}	1.03×10^{-3}

* 由于 T^* 纯相很难合成, T^* 相和 T 相为孪晶。

从表 1 可以看出: (103) 和 (110) 的面间距均先随 Sr 的少量掺入而增大, 然后随 Sr 的掺入量增加而减小。对于 $x=0.7-1.0$ 的三个样品的晶粒度变化不大。值得注意的是平均晶粒度 L_{103} 和 L_{110} 都较大, 由于该系列催化剂在高温下长时间焙烧, 晶粒度较大, 比表面积很小, 比表面积在 $0.5-1.2 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ 范围之内。晶格畸变率先随 Sr 的少量掺入而减小, 在 $x=0.1$ 和 0.3 时最小, 之后随 Sr 取代量的增加而增大。说明随 Sr 的少量掺入, 样品由畸变较大的正交结构转变成畸变较小的四方结构 (CuO_6 八面体畸变小), 而随 Sr

取代量的增大晶格畸变率又有所增大, CuO_6 八面体的畸变增大。

1.3 红外光谱分析

红外光谱的结果支持了上述 XRD 结构分析结果 (见图 4)。在 $x=0.0-1.0$ 范围内, 都在 500cm^{-1} 附近有代表 A_2BO_4 型复合氧化物的强特征吸收带, 表明在 $x=0.0-1.0$ 范围内全部生成了 A_2BO_4 结构的复合氧化物。对于 $x=0.0$ 的 La_2CuO_4 在 680cm^{-1} 附近出现强吸收, 说明 La_2CuO_4 呈正交结构。随 Sr 的少量掺入, 对于 x 为 0.1 和 0.3 的两样品, 在 680cm^{-1} 附近的特征吸收带消失, 这是由于四方结构中 CuO_6 八面体对称性提高, 畸变小^[5]。图 4 中在 665cm^{-1} 处存在小尖峰不属于红外吸收带, 它是由于晶粒效应^[13]引起的。当晶粒大小在一定范围时, 折光指数随波长在吸收带发生变化。值得注意的是, 当 $x \geq 0.5$ 后, 在 670cm^{-1} 附近又出现一个较宽的吸收带, 并带有肩峰 (625cm^{-1}), 这是由于 T^* 的出现, T^* 相中 Cu 的 O 配位数变为 5, 有一个 Cu—O 键不同于平面上的四个 Cu—O 键, 使晶体对称性降低, 从而使红外谱带劈裂, 而且, 该吸收带的吸收强度随 x 的增大即 T^* 含量的增加而增强。除此之外, 它还包含着 T 相中的 CuO_6 八面体的畸变率增大而增强的部分。因此, 670cm^{-1} 处的吸收带不仅更加宽化了, 而且还带有肩峰。文献中尚未见类似报道, 这可能是含 T^* 相 A_2BO_4 晶体结构的红外特征吸收峰。在 410cm^{-1} 附近处都存在特征吸收带, 它归属于 $\text{La}-\text{O}_2-\text{Cu}$ 键弯曲振动。

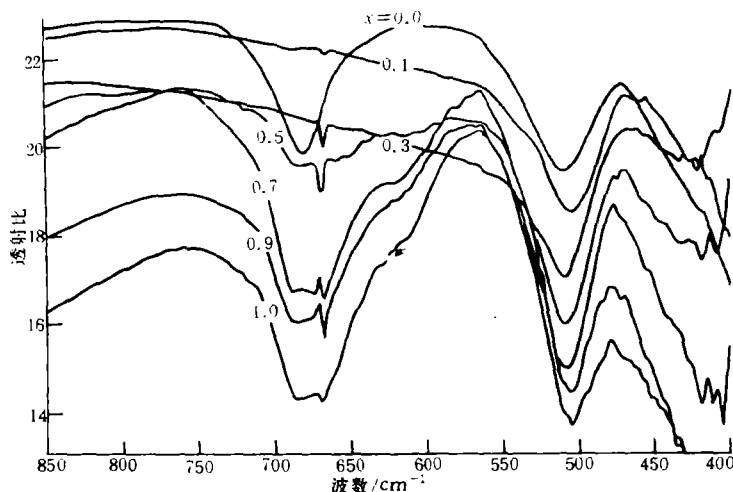


图 4 $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_{4-x}$ 系催化剂的红外光谱

Fig. 4 Infrared absorption spectra of $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_{4-x}$ catalysts

1.4 XPS 研究

由 XPS 测定和计算得出的 $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_{4-x}$ 系列催化剂的表面组成和由化学分析测得的样品体相组成列于表 2。

分析表 2 数据可以看出: 由化学分析得到的体相 $\text{Cu}/(\text{La}+\text{Sr})_6$ 与原料配比相符, 接近 0.5。从 XPS 得到的 Sr 的表面含量随 x 呈单调上升, 并且明显高于理论值 (原料配比), 表明 Sr 在催化剂表面有明显的富集作用。表面 La 的含量则随体相 La 含量的减少而减少。表面 Cu 含量明显低于体相值, 且随 Sr 的掺入而呈下降趋势。

表 2 $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_{4+x}$ 系催化剂的表面组成和体相组成Table 2 Composition on surface and in bulk of $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_{4+x}$ catalysts

x	La (mol%)	Sr (mol%)	Cu (mol%)	Sr/(La+Sr) _s (mol%)	Sr/(La+Sr) _b (mol%)	Cu/(La+Sr) _s (mol%)	Cu/(La+Sr) _b (mol%)	B. E. $\text{Cu}_{2p_{3/2}}$ (eV)
0.0	19.46	0.0	4.19	0.000	0.0	0.215	0.485	933.3
0.1	14.57	8.14	2.59	0.050	0.358	0.114	0.481	933.4
0.3	9.73	20.21	3.88	0.150	0.675	0.130	0.493	933.6
0.5	8.36	21.72	3.96	0.250	0.720	0.132	0.499	934.0
0.7	6.16	25.02	3.02	0.350	0.803	0.097	0.498	933.9
0.9	5.32	28.18	2.59	0.450	0.841	0.077	0.490	934.0
1.0	4.07	28.33	2.16	0.500	0.874	0.067	0.496	934.2

* s: 表面, b: 主体.

由 XPS 测定的与不同 x 值对应的 $\text{Cu}_{2p_{3/2}}$ 结合能值也列于表 2 中, 在 $0.0 \leq x \leq 0.5$ 范围内, 随 x 的增加 $\text{Cu}_{2p_{3/2}}$ 结合能数值增大; 而在 $0.5 < x \leq 1.0$ 范围内, 结合能数值变化不大. 上述实验事实表明, 在 Sr 取代量较低时, 随 Sr^{2+} 取代 La^{3+} 量的增加, Cu^{3+} 含量增大, 当 x 增至一定程度后, Cu^{3+} 含量基本保持不变. 这一变化趋势与化学分析测得的 Cu^{3+} 的含量变化趋势一致.

由 XPS 研究复合氧化物得到的 O_{1s} 信息对了解表面氧种具有重要意义. 通常由 XPS 得到两个峰, 低结合能的峰对应晶格氧 (O^{2-}), 高结合能的峰对应吸附氧 (O^- 和 O_2^-)^[11]. 图 5 为由 XPS 测得并由计算机分峰拟合得到的表面吸附氧含量与 x 的关系及由化学分析得到的氧缺陷 (λ) 与 x 的关系. 从图 5 可以看出: 表面吸附氧含量随 x 的增大而增加, 与非化学计量氧 (λ) 的变化则呈顺变关系. 表明随 x 的增大, 氧缺陷量增大, 吸附在氧缺陷上的吸附氧量增大.

2. NO 分解反应的催化性能

$\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_{4+x}$ ($x=0.0-1.0$) 系催化剂的 NO 分解活性变化规律如图 6 所示. 分两个区, 在 $0.0 \leq x < 0.5$ 范围内, 随 Sr 取代量 x 的增加, NO 分解活性增加幅度较小; 而在 $0.5 \leq x \leq 1.0$ 范围内, 随 x 的增加 NO 分解活性增加幅度较大.

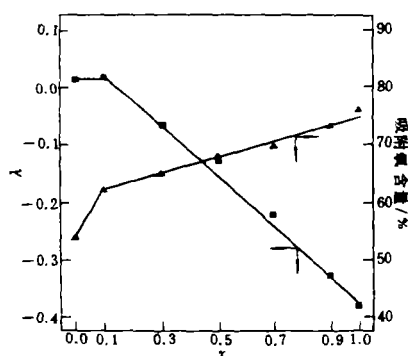


图 5 催化剂表面吸附氧含量和 λ 与 x 的关系
Fig. 5 Relationship of the content of adsorbed oxygen on the surface of the catalysts and λ with x

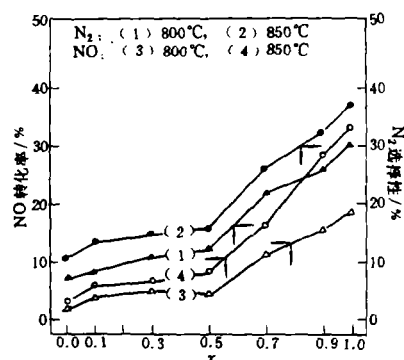
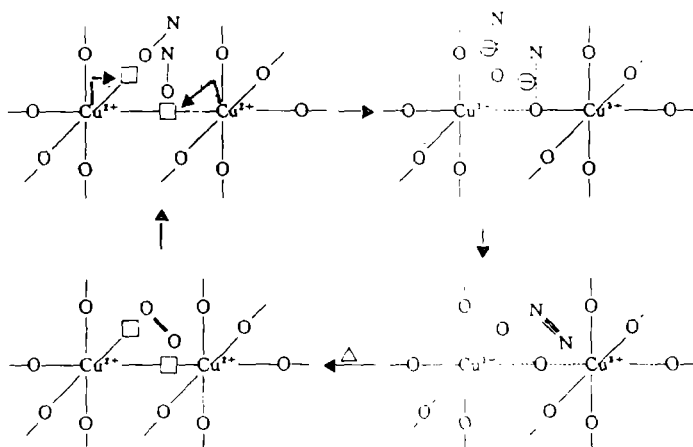


图 6 $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_{4+x}$ 系催化剂的 NO 分解活性
Fig. 6 Activity of NO decomposition over $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_{4+x}$ catalysts

将图 6 和图 1 相比较可以发现, 在 $0.0 \leq x < 0.5$ 范围内, Cu^{3+} 含量增加较大, 而 NO 分解活性增加幅度较小; 在 $0.5 \leq x \leq 1.0$ 范围内, Cu^{3+} 含量保持不变, 而氧缺陷含量增加较大, 且活性大幅度增加. 因此认为在该系列复合氧化物催化剂上 NO 分解主要与氧缺陷有关, 而与 Cu^{3+} 含量不呈顺变关系. 由 XRD 物相分析可知, 在 $0.5 \leq x \leq 1.0$ 范围内, 随 x 的增大, T^* 相含量增大. 在 T^* 相中 Cu 离子的配位数由 T 相的 6 变为 5, 产生大量的氧空位. NO 和 O_2 的电子构型接近, 易吸附氧的氧空位对 NO 的吸附也将十分有利.

综合上述分析认为, 在 $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_{4-x}$ 系催化剂上 NO 分解反应的可能机理为: NO 分子首先吸附在 Cu^{2+} 邻近的氧空位上, Cu^{2+} 将电子传给 NO 分子使 NO 分子的 N—O 键弱化, 从而使 NO 分解:



从上面式子可以看出, 虽然在该系列催化剂上 NO 分解活性与 Cu^{3+} 含量不呈顺变关系, 但是高价 Cu 离子 (Cu^{3+}) 的存在是必要的, 它是活性位 (氧空位) 再生的必要条件之一. 另外, Cu^{2+} 与 Cu^{3+} 之间的氧化还原 ($\text{Cu}^{2+} - e \rightarrow \text{Cu}^{3+}$) 过程加速了催化剂中电子的传递, 有利于 Cu^{2+} 将电子传给 NO 分子形成 NO^- 而使 NO 分子活化.

上述机理与 Shin 等人^[12]提出的在 ABO_3 型氧化物上 NO 分解机理一致.

参 考 文 献

- [1] John N A. 1992. Environmental Catalysis. *Applied Catal.*, B, 1: 221—256
- [2] 吴越. 1994. 催化研究的新机遇——环保催化. *科技导报*, (5): 57
- [3] Iwamoto M et al. 1989. Excessively Copper Ion-Exchanged ZSM-5 Zeolites as Highly Active Catalysts for Direct Decomposition of Nitrogen Monoxide. *Chem. Lett.*, 213
- [4] Misono M, Lombardo E A. 1990. Perovskites, Chapter 6.2 Elimination of Pollutant Gases—Oxidation of CO, Reduction and Decomposition of NO. *Catal. Today*, 8 (2): 249—246
- [5] Yasuda H, Mizuno N, Misono M. 1990. Role of Valency of Copper in the Direct Decomposition of Nitrogen

- Monoxide over well Characterized $\text{La}_{2-x}\text{A}_x\text{Cu}_{1-y}\text{B}_y\text{O}_4$. *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, 1094
- [6] 袁秀顺, 李有谟, 1988. Y—Ba—Cu—O 超导体中铜的价态分析. *分析化学*, **16** (8): 706
- [7] Tokura Y, Takagi H, Uchida S, 1989. A Superconducting Conducting Copper Oxide Compound with Electrons as the Charge Carriers. *Nature*, **337**: 345
- [8] 高利珍, 于作龙, 吴越, 1992. 在镍系钙钛矿 (ABO_3) 型催化剂上的氮氧化: (■) 焙烧温度对催化剂结构和活性的影响. *应用化学*, **9** (6): 21
- [9] Odier P, Leblanc M, Leblanc Chosnet J, 1986. Structural Characterization of an Orthorhombic form of La_2NiO_4 . *Mat. Res. Bull.*, **21** (7): 787
- [10] Potts Jr W J, 1963. *Chemical Infrared Spectroscopy*. New York. London. Sydney John Wiley, Sons Inc., 1:135
- [11] Yue W, Tao Y, Bo-sheng D et al., 1989. A Comparative Study on Perovskite-Type Mixed Oxided Catalysts $\text{A}'_x\text{A}_{1-x}\text{BO}_{3-\lambda}$ ($\text{A}'=\text{Ca}, \text{Sr}, \text{A}=\text{La}, \text{B}=\text{Mn}, \text{Fe}, \text{Co}$) for NH_3 Oxidation. *J. Catal.*, **120**: 88
- [12] Shin S et al., 1979. Absorption of NO in the Lattice of an Oxygen-Deficient Perovskite SrFeO_{3-x} and the Infrared Spectroscopic Study of the System NO— SrFeO_{3-x} . *Mat. Res. Bull.*, **14**: 633—639

1994年10月13日收到.

SYNTHESIS, CHARACTERIZATION AND CATALYTIC BEHAVIOUR OF $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_{4\pm\lambda}$ FOR DECOMPOSITION OF NO

Zhao Zhen Yang Xiangguang Wu Yue* *

(Changchun Institute of Applied Chemistry, Chinese Academy of Sciences, Changchun, 130022)

ABSTRACT

A series of $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_{4\pm\lambda}$ mixed oxides with various composition ($x=0.0-1.0$) have been prepared. The composition and structure of the catalysts were characterized by means of XRD, IR, XPS, chemical analysis and so on. The catalytic activity and mechanism for the decomposition of nitrogen monoxide have been investigated. The results show that all catalysts have the structure with A_2BO_4 in the range of $x=0.0-1.0$. It has been found that the activity for the decomposition of NO is closely correlated with the concentration of oxygen vacancies; but it is neither parallel with the content of Cu^{3+} nor with that of Cu^{2+} .

Keywords: nitrogen monoxide, catalytic decomposition, lanthanum-strontium-copper complex oxides.