

σ -AgFeO₂ 晶相对银铁复合氧化催化剂 表面氧性能的影响

陈 敏 郑小明

(浙江大学西溪校区化学系, 杭州, 310028)

摘 要

采用共沉淀法制备了一系列不同摩尔比的银铁复合氧化物催化剂。采用 XRD, TPD-MS, TPR 等技术以及 CO 氧化反应考察了银铁复合氧化物催化剂的结构和表面氧性质。研究表明, 催化剂上生成的 σ -AgFeO₂ 晶相结构对催化剂的表面氧性能及 CO 氧化反应贡献较大, 同时发现, Ag/Fe (1:1) 催化剂的还原能力、氧脱附能力明显优于其他比例的催化剂, 并与 CO 氧化活性相对应。

关键词: 晶相结构, 银铁催化剂, 表面氧性能, 氧化活性。

随着银催化剂在选择性氧化反应(如乙烯环氧化、乙醇选择性氧化制乙醛)中的应用^[1,2], 人们对其独特的性质日益引起重视。特别在采用贱金属取代贵金属催化剂用于环境保护的研究方面, 有关银催化剂的研究已有一些报道^[3,4]。但是对于银催化剂的表征及其表面氧性能方面的研究报道较少, 值得进行深入研究。本文通过不同摩尔比的银铁复合氧化物催化剂的制备和表征, 考察了催化剂上形成的 σ -AgFeO₂ 晶相对催化剂表面氧性能和 CO 氧化活性的影响, 得到了一些有参考意义的信息。

1 实验部分

1.1 催化剂制备

采用共沉淀法制备催化剂, 即以 Ag 为基准量, 计算并配置一系列不同摩尔比的 Ag-Fe 催化剂, 调节 pH = 12, 沉淀老化, 过滤干燥, 最后于空气气氛中 400℃ 条件下灼烧 2h。

催化剂分别以 Ag/Fe (1:1), Ag/Fe (1:2), Ag/Fe (1:4), Ag/Fe (2:1) 表示。

1.2 催化剂晶相结构表征

在日本理学 Rigaku B/max-III B 全自动 X 射线仪上进行。实验条件: Cu K_α 靶, 功率为 40kV × 25mA。

1.3 氧程序升温脱附实验 (O₂-TPD)

在改装的 Zhd-1S 色质联用仪上进行氧脱附^[5], 分子分离器进样。样品装量 100mg。先在氧气气氛中升温至 500℃, 活化 30min, 冷却至 20℃, 切换为 He 气吹扫 40min, 在

升温速率为 $20^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ 条件下程序升温进行氧脱附, 用质谱检测 32^{+} 氧单离子信号。

1.4 氢程序升温还原实验 (H_2 -TPR)

实验装置见文献 [6]。催化剂装量 100mg, 升温速率 $10^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ 。还原气含 10% 氢气, 氮气平衡, 气体经硅胶分子筛净化。热导检测。

1.5 催化剂活性评价

CO 氧化活性评价在常压固定床反应装置上进行。反应气组成: CO: 3.5%; O₂: 10%; 氮气平衡。催化剂装量 50mg。由 CR-6A 数据处理机进行实验数据处理。

2 结果与讨论

2.1 各催化剂氧脱附行为

图 1 是各催化剂的 O₂-TPD 结果, 催化剂的氧起脱温度和峰顶温度参数见表 1。实验发现, 单组分银和单组分铁催化剂在 800°C 以前温区无脱氧现象 (图 1 上未给出), 而不同摩尔比的 Ag/Fe 催化剂上则出现了较明显的 O₂ 脱附信息。各催化剂在 $600\text{--}800^{\circ}\text{C}$ 温区出现了较大的脱附峰, 这表明 Ag 与 Fe 形成复合氧化物后, 两者发生相互作用, 出现了新氧物种。由于氧脱附峰温可以相应地指示催化剂的供氧中心活性的大小, 而峰面积表示供氧中心数目的多少, 可见不同银含量催化剂表面吸附氧的脱附性能差别较大。从图 1 O₂ 的脱附峰可见, 随 Ag 含量的增加, 该脱附峰逐步向低温方向移动, 同时该脱附峰的面积也有差异, 以 Ag/Fe (1:1) 催化剂的起脱温度最低, 峰面积最大。这表明 Ag/Fe (1:1) 催化剂氧活动性能最大。

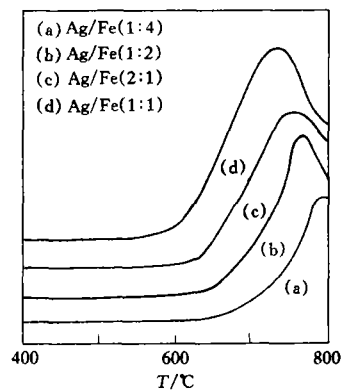


图 1 催化剂的 O₂-TPD 谱图

Fig. 1 O₂-TPD spectra of catalysts

表 1 催化剂的 O₂-TPD 参数

Table 1 O₂-TPD parameters of catalysts

催化剂	起脱温度/ $^{\circ}\text{C}$	峰顶温度/ $^{\circ}\text{C}$	峰面积/ cm^2	催化剂	起脱温度/ $^{\circ}\text{C}$	峰顶温度/ $^{\circ}\text{C}$	峰面积/ cm^2
Ag/Fe (1:1)	582	654	25.8	Ag/Fe (1:2)	610	710	18.7
Ag/Fe (2:1)	604	688	19.2	Ag/Fe (1:4)	630	728	8.6

图 2 是不同 Ag 含量催化剂的 X-射线衍射 (X-ray diffraction, XRD) 分析结果, 图谱表明, 各催化剂上均检测到 σ -AgFeO₂ 物种, 特征谱线 d 值为: 3.10, 2.57, 6.20, 其中以 Ag/Fe = 1:1 配比条件下, 晶相 σ -AgFeO₂ 衍射峰强度最大。联系各催化剂上表面氧脱附行为, 可归属为反应: $2\sigma\text{-AgFeO}_2 = 2\text{Ag} + \text{Fe}_2\text{O}_3 + 1/2\text{O}_2$ 。

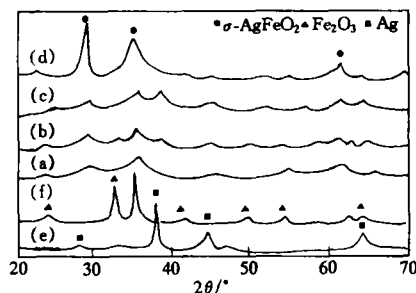


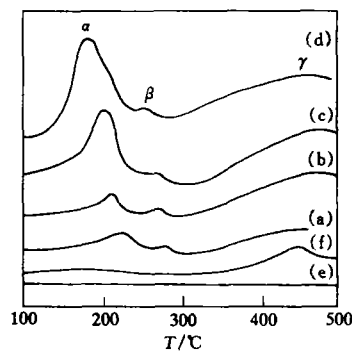
图2 催化剂的 XRD 谱图

(a) Ag/Fe (1:4), (b) Ag/Fe (1:2), (c) Ag/Fe (2:1), (d) Ag/Fe (1:1), (e) 单组分 Ag, (f) 单组分 Fe

Fig. 2 XRD spectra of catalysts

2.2 催化剂的还原行为

图3为各催化剂的 H_2 -TPR谱图,由图3可见,单组分银催化剂无还原现象,单组分铁催化剂在 435°C 出现单一还原峰,而银铁复合氧化物催化剂上均出现了 α , β , γ 三个还原峰,表明催化剂上存在三种可还原的活性中心.由图2可知,各催化剂还原容易程度为Ag/Fe (1:1) > Ag/Fe (2:1) > Ag/Fe (1:2) > Ag/Fe (1:4),其中Ag/Fe (1:1)催化剂的还原温度最低,说明它的氧活性最高.对于各还原峰的归属,结合XRD结果,我们认为,其中 α 峰为分散状态较好的较小颗粒的 σ -AgFeO₂晶相的还原, β 峰为较大颗粒的 σ -AgFeO₂晶相的还原, γ 峰为与单组分的Fe₂O₃基本一致,表明它是由Fe₂O₃的还原引起.

图3 催化剂的 H_2 -TPR 谱图

(a) Ag/Fe (1:4), (b) Ag/Fe (1:2), (c) Ag/Fe (2:1), (d) Ag/Fe (1:1), (e) 单组分 Ag, (f) 单组分 Fe

Fig. 3 TPR spectra of catalysts

2.3 CO 氧化活性

表2是催化剂上CO氧化活性的考察情况.表2所示的CO氧化活性表明,各催化剂CO氧化活性的大小次序为:Ag/Fe (1:1) > Ag/Fe (2:1) > Ag/Fe (1:2) > Ag/Fe (1:4),这与TPD,TPR的结果趋势相一致.即氧化活性随银含量增高而增高,到Ag/Fe

= 1:1 时氧化活性最大, 在 130℃ 的反应条件下, 就能获得 CO 转化率为 98% 的好结果, 这对于进一步深入开发研究和具有较好的前景. 随着银含量的进一步增加, 则催化剂的氧化活性又有下降趋势. 一般认为, 较低温区脱附氧物种为 O₂⁻ 和 O⁻, 而较高温区脱附氧物种为 O²⁻. 对比 O₂-TPD 结果, 我们发现 Ag 催化剂上主要参与反应的是晶格氧. 由此可以认为, AgFe 催化剂上 CO 氧化的活性中心是 σ -AgFeO₂, 其晶格氧参与了 CO 的氧化反应.

表 2 各催化剂上 CO 氧化活性比较

Table 2 CO oxidation activity of catalysts

催化剂	Ag/Fe (1:1)	Ag/Fe (2:1)	Ag/Fe (1:2)	Ag/Fe (1:4)
$T_{50}/^{\circ}\text{C}$	200	240	300	350
$T_{98}/^{\circ}\text{C}$	130	180	220	270

参 考 文 献

- [1] Sachtler W M H, The Mechanism of the Catalytic Oxidation of Some Organic Molecules, *Catal. Rev. Sci. Eng.*, 1971, 4:27
- [2] Wachs I E, Madix R J, The Oxidation of Methanol on a Silver (110) Catalyst. *Surf. Sci.*, 1978, 76:531
- [3] Li Z, Maria F-S, On the Promotion of Ag-ZSM-5 by Cerium for the SCR of NO by Methane. *J. of Catal.*, 1998, 182: 312
- [4] Bethke K A, Kung H H, Supported Ag Catalysts for the Lean Reduction of NO with C₃H₆, *J. of Catal.*, 1997, 172: 93
- [5] 郑小明, 周烈华, 朱逸飞, V₂O₅/SiO₂ 催化剂表面氧的性质. 催化学报, 1986, 7:82
- [6] 马福泰, 楼辉, 程序升温还原法研究负载型金属催化剂的还原过程. 催化学报, 1984, 5:82

1999 年 7 月 28 日收到.

THE EFFECT OF σ -AgFeO₂ PHASES TO SURFACE OXYGEN PROPERTY OF Ag - Fe MIXED OXIDE CATALYSTS

Chen Min Zheng Xiaoming

(Institute of Catalysis, Zhejiang University, Xixi Campus, Hangzhou, 310028)

ABSTRACT

In this paper, different ratio of Ag/Fe mixed oxide catalysts have been prepared by coprecipitation method. The structure and surface oxygen property of different Ag/Fe ratio catalysts were investigated by XRD, TPD-MS and TPR technology. The result indicated that the σ -AgFeO₂ phases are the main attribution to the surface oxygen property and CO oxidation activity of catalysts. Meanwhile, the Ag/Fe (1:1) catalyst exhibited the highest reducibility and CO oxidation activity among the other ratio of catalysts which resulted with the crystal of the σ -AgFeO₂ in catalysts.

Keywords: crystal phase, Ag - Fe catalyst, surface oxygen property, oxide activity.