

红外光谱研究甲烷和氧与 SrO-La₂O₃/CaO 表面的相互作用*

余 林 徐奕德 郭燮贤

(中国科学院大连化学物理研究所催化基础国家重点实验室, 大连 116023)

摘要 在甲烷氧化偶联 (OCM) 反应条件下, 用原位红外光谱研究 SrO-La₂O₃/CaO 催化剂, 结果表明, 晶格氧使甲烷深度氧化. La₂O₃ 和 CaO 具有活泼的晶格氧, SrO 的晶格氧比较稳定. 气相氧通过补充催化剂表面消耗掉的晶格氧, 加速了甲烷的深度氧化. 另一方面, 催化剂表面的碳酸根物种在氧气氛下分解. 在 La₂O₃ 和 LC 催化剂中, 催化剂表面 La₂O₂(CO₃) 的分解形成配位不饱和的晶格氧 O²⁻, 并为气相氧吸附提供氧空穴. 气相氧在氧空穴上吸附和配位不饱和晶格氧向吸附氧转移电荷, 产生活性氧物种 (可能为 O²⁻). 红外光谱能检测到波数为 1118cm⁻¹ 的吸收峰. 在 CaO, SrO 和 SLC 催化剂上, 未能用 FT-IR 检测到类似的活性氧物种, 但有 C₂ 产物生成, 推测表面碳酸根分解可能直接产生活性氧物种 (可能为 O²⁻).

关键词: SrO-La₂O₃/CaO, 原位红外光谱, 甲烷氧化偶联, 晶格氧, 配位不饱和晶格氧, 活性氧物种, 表面碳酸根物种

在甲烷氧化偶联 (OCM) 反应中, 通常认为活化甲烷要涉及表面活性氧物种. Lunsford 等人^[1] 利用 MIESR 技术对 Li⁺/MgO 催化剂上进行了研究, 发现 [Li⁺O⁻] 物种是反应的活性物种. 原位红外光谱技术是考察催化剂上活性氧物种的有效手段. Sheppard 等人^[2] 曾使用原位红外技术发现, α-Fe₂O₃ 催化剂有两类不同氧物种 O₂⁻ 和 O₂²⁻, 它们的波数分别是 1350-1250 和 1100-900cm⁻¹. 另外, Li 等人^[3] 详细地研究了 CeO₂ 氧吸附的行为, 检测到两个波数为 1126 和 883cm⁻¹ 红外峰, 并将其分别归属于 O₂⁻ 和 O₂²⁻ 物种.

在前文^[4-5] 中, 我们报导了 20%SrO-20%La₂O₃/CaO(SLC-2) 催化剂上的 OCM 反应, 它的碱性以及表面碳酸盐的形成和分解对催化行为的影响. 本文利用原位红外技术, 研究甲烷和氧与催化剂表面的相互作用, 并讨论了 OCM 反应中可能涉及的氧物种.

1 实验部分

催化剂样品经压片后, 装入特制的耐高温的石英红外池中. 在常压 1073K 下, O₂ 气氛中预处理 2 小时, 然后在真空 (1.3×10⁻⁵kPa) 下脱气, 直到表面基本没有残余的吸附物种. 预处理后样品在真空下降到室温, 同时记录给定温度下的背景谱图. 在室温下, CH₄, O₂ 或它们的混合气引入红外池中后升温, 表面的吸附物种或反应产生的物种用 Bio-Rad FT-IR 7S 光谱仪

1994-11-19 收到初稿, 1995-03-15 收到修改稿. 联系人: 徐奕德. * 国家自然科学基金资助项目

检测, 分辨率为 4cm^{-1} , 扫描次数为 16. 文中所有谱图均为与相应背景谱的差谱. 实验中所用的 CH_4 和 O_2 的纯度高于 99.95%(质量分数).

2 结果和讨论

2.1 甲烷同催化剂表面晶格氧的相互作用

经高温氧化和真空脱气之后, 除了少量的羟基和碳酸根存在外, 没有其它吸附物种存在于催化剂表面. 室温下引入甲烷, 没有能检测到任何甲烷吸附物种. 在不同温度下, $\text{CH}_4(1.3\text{kPa})$ 与 $\text{CaO}(\text{La}_2\text{O}_3$ 与 CaO 基本相同) 和 SrO 表面晶格氧作用的红外谱图如图 1-2 所示. 对于 CaO 和 La_2O_3 , 波数为 $1350\text{--}1750\text{cm}^{-1}$ 红外吸收峰来源于表面的碳酸根物种 (出现在 373K 左右), 较低波数 ($<1000\text{cm}^{-1}$) 的红外弱峰则来源于碳酸根物种的某些变形振动. 另外, 在 3610cm^{-1} 附近有 H_2O 的红外吸收峰. 随着温度增加, 碳酸根物种的红外吸收峰强度也增加. 对于 SrO , 仅在 673K 才能检测到来源于表面碳酸根物种 (波数为 $1550\text{--}1750\text{cm}^{-1}$) 的红外吸收峰. 同时伴随着碳酸根物种的生成, 也形成 $\text{Sr}(\text{OH})_2$ 物种. 相应波数为 $1773, 1072, 859$ 和 706cm^{-1} . 但在 $3650\text{--}3680\text{cm}^{-1}$ 范围内, 检测不到 H_2O 的红外吸收峰. 对于 CaO 和 SrO , 在高温下, 除了气相 CO_2 和表面碳酸根物种之外, 还能检测到波数为 2176cm^{-1} 红外吸收峰. 此红外吸收峰可归属于 CO 在催化剂表面的线式吸附 [6].

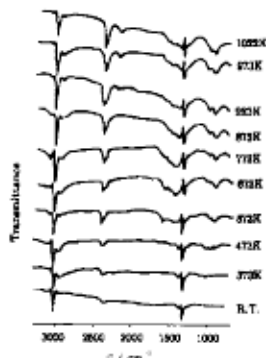


图 1 不同温度下, CH_4 同 CaO 表面晶格氧作用的红外谱图

Fig.1 FT-IR spectra of the interaction of CH_4 and the lattice oxygen of CaO surface at different temperatures

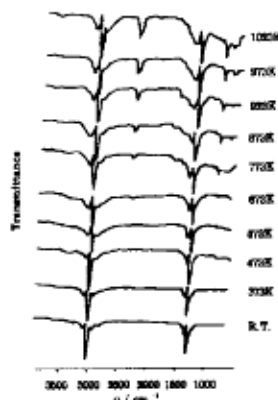


图 2 不同温度下, CH_4 同 SrO 表面晶格氧作用的红外谱图

Fig.2 FT-IR spectra of the interaction of CH_4 and the lattice oxygen of SrO surface at different temperatures

对于 LC 催化剂, 在 473K 时, CH_4 才同晶格氧发生反应, 生成表面的碳酸根物种. 对于 SLC 催化剂, 在 473K 时, CH_4 同催化剂表面晶格氧作用的情况类似于 CaO 和 La_2O_3 . 随着温度的进一步增加, 生成与 Sr^{2+} 相连的表面碳酸根物种和氢氧根物种. 表明了不同氧化物晶格氧的反应活性随温度变化的情况.

2.2 甲烷和氧在催化剂表面上的反应

在不同温度下, $\text{CH}_4(1.6\text{kPa})$ 和 $\text{O}_2(0.4\text{kPa})$ 混合气与各种催化剂表面相互作用的红外谱图如图 3-6 所示. 当温度小于 673K 时, CH_4 仅仅同 CaO 表面的晶格氧作用. 随着温度的升高, 气相氧开始参与反应, 这时碳酸根物种的红外吸收峰的强度明显增加, 当温度达 873K 以上时, 气相的 CO_2 的红外吸收峰强度大大增加, 并有可归属于线式吸附的 CO 物种 (2177cm^{-1})

出现(图3).同时,我们还能检测到的一个新的可归属于气相 C_2H_4 的 HC 变形振动的红外吸收峰 ($949cm^{-1}$).

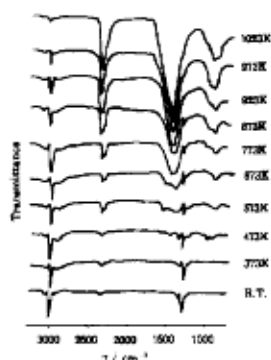


图3 不同温度下, CH_4 和 O_2 与 CaO 表面相互作用的红外谱图

Fig.3 FT-IR spectra of the interaction of CH_4 and O_2 mixture with of the surface at different temperatures

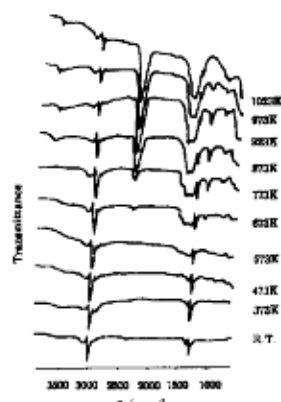


图4 不同温度下, CH_4 和 O_2 与 La_2O_3 表面相互作用的红外谱图

Fig.4 FT-IR spectra of the interaction of CH_4 and O_2 mixture with of the CaO surface at different temperatures

La_2O_3 同 CaO 的情况类似(图4).在 $673K$ 以下, CH_4 主要是同 La_2O_3 催化剂表面上晶格氧作用生成表面碳酸根物种.气相氧仅在 $673K$ 以上才参与反应.不同的是,当气相氧参与反应时($673K$ 以上),可检测到波数为 $1118cm^{-1}$ 的红外吸收峰.继续升高温度, $1118cm^{-1}$ 的红外吸收峰强度开始增加,而后降低,当温度为 $1023K$ 时,该红外吸收峰消失.而且当 $1118cm^{-1}$ 的红外吸收峰出现时,气相的 CO_2 红外吸收峰亦出现,且随着温度提高,其强度明显增加,有关 $1180cm^{-1}$ 的红外吸收峰的归属将在以下详细讨论.另外在 $923K$ 以上时,我们也能检测到 $950cm^{-1}$ 的红外吸收峰.

对于 SrO ,气相氧的引入大大地加速了表面碳酸根物种和氢氧根物种的生成(图5).在 $373K$ 和有氧情况下, CH_4 即与气相氧直接作用生成表面的碳酸根物种(在无氧情况下, CH_4 的转化要在 $673K$ 以上才能进行).随着温度的增加,碳酸根物种和氢氧根物种的红外吸收峰强度明显增加.在较高的温度下,我们能检测到 $Sr(OH)_2$ 的特征峰.另外, CO 物种以及气相 C_2H_4 出现在 $923K$ 以上.同时,也出现气相 CO_2 的外吸收峰 ($2330-2350cm^{-1}$),其强度随着温度增加而增加.

在温度低于 $673K$ 时, CH_4 同气相氧与 LC 催化剂的作用,非常类似于 CaO 的情况,但温度高于 $673K$ 时,却接近于 La_2O_3 的作用情况. CH_4 和气相氧与 SLC 催化剂的作用,非常类似于 SrO (图6).这些结果表明了不同氧化物组分的活泼程度随温度而变化.

2.3 表面活性氧物种的形成和本质

通常认为,当有气相氧存在时,各吸附态氧物种(双核氧物种 O_2^- , O_2^{2-} 和单核氧物种 O^-)和氧化物上的晶格氧之间处于平衡.晶格氧一般有两种形式,一是与阳离子正常配位的晶格氧,另一种是配位不饱和的晶格氧^[7].红外研究表明,甲烷同催化剂表面晶格氧作用,仅仅使得甲烷深度氧化,在表面形成碳酸根物种.

O_2^- 物种通常具有两种形态^[7]:一种为共价吸附,两个氧原子是不等同的,氧原子核轴与表面呈一夹角,例如 O_2 在 CaO 上的吸附^[8],这种形态的 O_2^- 物种是红外可见的,振动频率在

1015-1180 cm^{-1} 之间, 另一种为离子吸附, 氧核间轴平行于表面, 氧上的电子处于离域状态, 两个氧原子完全等同, 如在 MgO 催化剂上的 O_2^- 吸附^[9]. 文献报导, 经还原的 TiO_2 催化剂表面, 氧吸附能产生 O_2^- 物种, 其波数为 1180 cm^{-1} 左右, 而 NiO 催化剂上^[10] O_2^- 的红外吸收峰为 1140 和 1070 cm^{-1} , MgO-CaO 催化剂上^[11] O_2^- 物种的红外吸收峰波数在 1160-1050 cm^{-1}

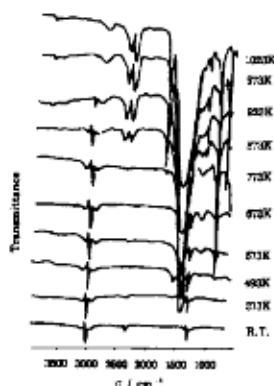


图 5 不同温度下, CH_4 和 O_2 与 SrO 表面相互作用的红外谱图

Fig.5 FT-IR spectra of the interaction of CH_4 and O_2 mixture with of the SrO surface at different temperatures

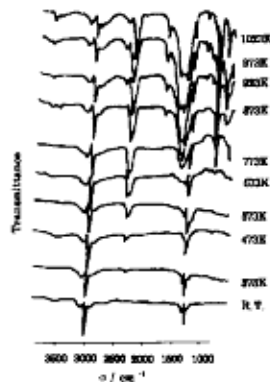


图 6 不同温度下, CH_4 和 O_2 与 SLC 表面相互作用的红外谱图

Fig.5 FT-IR spectra of the interaction of CH_4 and O_2 mixture with the SLC catalyst surface at different temperatures

范围内. 另外, 在 1073K 处理过的 MgO 催化剂^[12] 表面上, O_2^- 吸收峰为 1130 cm^{-1} . Li 等人^[3] 考察 CeO_2 催化剂, 其 O_2^- 物种的红外吸收峰为 1126 cm^{-1} , 但这些催化剂上 O_2^- 物种仅在较低的温度 (<673K) 下能检测到, 当温度较高时, O_2^- 物种很快消失. 碱土和稀土氧化物催化剂表面 O_2^- 的红外吸收与表面配位不饱和晶格氧 O^{2-} 的红外吸收在同一能量区域, 不易辨别. 根据文献报导, 这个红外吸收峰可能来源于配位不饱和晶格氧 O_2^- 物种的振动吸收^[10-12]. 在所考察的催化剂中, 我们又不能检测到气相氧直接吸附所产生的 O_2^- 物种. 但对于 La_2O_3 和 LC 催化剂, 当甲烷和气相氧共存和大于 873K 时, 我们能清楚地看到在 1180 cm^{-1} 的红外吸收峰. 因此, 我们认为, 在所考察的催化剂中, 当甲烷和气相氧共存时, 甲烷首先同晶格氧作用, 生成表面的碳酸根物种, 这些新鲜的碳酸根物种在较高的反应温度下分解, 生成配位不饱和的晶格氧和氧空穴, 氧空穴可吸附气相氧分子, 而配位不饱和的晶格氧具有一定的给电子能力, 能为吸附氧提供电子, 形成活性氧物种, 这种活性氧物种可能是 O_2^- . 另外, 随着温度的增加, 1180 cm^{-1} 的红外吸收峰强度逐渐减少, 同时有 C_2 物种的生成, 说明活性氧物种参与了甲烷氧化偶联反应. 对于 LC 催化剂, 其红外表征的情况与 La_2O_3 相似.

对于 CaO 和 SrO , 利用红外手段未能检测到气相氧直接吸附所产生的氧的吸附物种. 但在气相氧存在下, 甲烷在这些催化剂表面上的反应, 能产生气相的乙烯物种, 而且乙烯物种的产生总是伴随着大量碳酸盐的生成. 另外 CO 的出现也伴随着碳酸根的红外吸收峰强度的明显增加. 我们推测, 在碱土金属氧化物 CaO 和 SrO 催化剂上, 活性氧物种产生与表面碳酸根的分解以及 CO 形成有关. 文献报导^[13], 在碱土金属的过氧化物, O_2^{2-} 物种的存在为甲烷活化提供活性氧物种, 另外, 碳酸盐在高温时的分解, 也可能产生 O_2^{2-} 物种, 例如: 在 Na^+/MgO 和 $\text{Na}^+/\text{La}_2\text{O}_3$ 催化剂上, 高温时表面 Na_2CO_3 的分解可以直接产生 O_2^{2-} 物种. 因此我们推测, 在 CaO 和 SrO 上, 表面碳酸根分解可能产生 O_2^{2-} 物种, 它可能是反应的活性氧物种.

参 考 文 献

- 1 Dricall D J, Martris W, Wang J X, Lunsford J H. *J. Am. Chem. Soc.*, **1985**, *107*:58
- 2 Mashta F Al, Sheppard N, Lorenzelli V, Busca G. *J. Chem. Soc. Faraday Trans*, **1982**, *I 78*:979
- 3 Li C, Domen Kazunari, Maruya K I, Onishi T. *J. Am. Chem. Soc.*, **1989**, *111*:7683
- 4 蔡 晟, 徐奕德, 余 林, 黄家生, 郭夔贤. 催化学报, 印刷中
- 5 余 林, 徐奕德, 蔡 晟, 李新生, 黄家生, 郭夔贤. 催化学报, 印刷中
- 6 Little L H. *Infrared Spectra of Adsorbed Species*, London: Academic Press, 1966. 76
- 7 Che M, Tench A J. *Adv. Catal.*, **1983**, *32*:1
- 8 Torrog B S, Kitko D J, Drago R S. *J. Am. Chem. Soc.*, **1976**, *98*:5144
- 9 Dombek B D. *Am. J. Chem. Soc.*, **1979**, *101*:6466
- 10 Tsyganenko A A, Rodionova T A, Filimonov V N. *React. Kinect. Catal. Lett.*, **1979**, *11*:113
- 11 Zecchina A, Spoto G, Coluccia S. *J. Mol. Catal.*, **1982**, *14*:351
- 12 Chuand C C, Sheppard N. *Studies in Surface Science and Catalysis, Adsorption, and Catalysis on Oxide Surfaces*, (Elsevier), 1985, 21:247
- 13 Otsuka K, Jinno K. *Iorg. Chim. Acta.*, **1986**, *121*:237

A FT-IR Study on the Interaction of CH₄ and O₂ with the Surface of SrO-La₂O₃/CaO Catalysts

Yu Lin Xu Yide Guo Xiexian

(State Key Laboratory of Catalysis, Dalian Institute of Chemical Physics, Chinese Academy of Sciences, Dalian 116023)

Abstract SrO-La₂O₃/CaO(SLC) catalysts have been found to be active for the oxidative coupling of methane (OCM), but the lattice oxygen of them is only active for total oxidation as revealed by the studies of *in-situ* FT-IR on the interaction between CH₄ and the oxide surface concerned.

The results of an *in-situ* FT-IR study on the interaction of the mixture of CH₄ and O₂ with the catalyst surface show that the oxygen in gas phase can accelerate the total oxidation of CH₄ via replenishing the lattice oxygen consumed on one hand, and on the other hand, it will promote the decomposition of surface carbonates formed during the reaction. For La₂O₃ and LC catalysts, the decomposition of surface La₂O₂(CO₃) carbonate results in the formation of coordination unsaturated oxygen species and oxygen vacancy, and then the oxygen in gas phase could be adsorbed on the oxygen vacancy and electron transfer from coordination unsaturated oxygen species to the oxygen adspecies takes place to produce active oxygen species, probably in the form O₂⁻, with the characteristic IR band at 1180cm⁻¹. Meanwhile on the surfaces of CaO, SrO and SLC catalysts, although no any active oxygen species could be detected, the formation of C₂H₄ product still is observed at high temperatures. Therefore, it is speculated that the decomposition of surface carbonates directly leads to the formation of active oxygen species, O₂²⁻.

Keywords: SrO-La₂O₃/CaO, Oxidative coupling of methane, FT-IR, Lattice oxygen, Coordination unsaturated oxygen species, Surface carbonates