

含 Cu 复合氧化物对 NO 和 CO 吸附和活化的 TPSR 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 利用 MS-TPD 法并结合 XRD、化学分析等对催化剂进行了表征, 探讨了 K_2NiF_4 结构 $La_{2-x}(Sr,Th)_xCuO_{4+\lambda}$ 系催化剂中三个典型样品 $LaSrCuO_4$ 、 La_2CuO_4 和 $La_{1.7}Th_{0.3}CuO_4$ 对 NO、CO 及 CO+NO 等小分子的吸附性能和活化规律. 结果表明: NO 吸附量的大小与催化剂中氧空位含量有关, 吸附强度和脱附峰种类与金属离子氧化态有关. CO 在氧缺陷复合氧化物催化剂上的吸附是首先变为碳酸根, 并在高温以 CO_2 物种脱出. 在 NO 和 CO 的共吸附过程中, 有关 NO 的吸、脱性能与单独 NO-TPD 中 NO 的吸脱附规律相似, 表明 NO 在 NO+CO 共吸附的竞争吸附过程中, 优先吸附起决定作用, 而受 CO 的影响较小. NO 的吸附是 NO 活化分解的必要条件.

关键词: K_2NiF_4 型复合氧化物, MS-TPD 法, NO、CO 和 CO+NO 的吸附

MS-TPD 法是用质谱检测的程序升温脱附法. 对于在程序升温过程中物种不发生变化的程序升温脱附称之为 TPD, 如 O_2 -TPD 和 CO_2 -TPD 等. 而对升温过程中物种发生化学变化或与催化剂表面发生反应的程序升温脱附, 准确地讲应称之为程序升温表面反应 (TPSR). 由于 CO、NO 等小分子在 TPD 中发生变化, 如 CO 可变为 CO_2 或 CO_3^{2-} , NO 可转变为 N_2 、 O_2 、 NO_2 和 N_2O 等, 采用 MS-TPD 法研究 NO、CO 及 CO+NO 等小分子在氧化物催化剂上的吸、脱性能及其在 TPSR 中的活化规律, 对于探讨复合氧化物催化剂上 NO 直接分解和还原反应的催化作用本质具有十分重要的意义, 同时也是一个很有效的方法. 本文利用 MS-TPD 法探讨了 K_2NiF_4 结构 $La_{2-x}(Sr,Th)_xCuO_{4+\lambda}$ 系催化剂中三个典型样品 $LaSrCuO_4$ 、 La_2CuO_4 和 $La_{1.7}Th_{0.3}CuO_4$ 对 NO、CO 及 CO+NO 等小分子的吸附性能和活化规律.

1 实验方法

- (1) 催化剂的制备及 NO 分解活性考察方法见文献 [1,2].
- (2) X 光衍射 (XRD) 分析: 在日本理学 D/Max II B 型衍射仪上进行.
- (3) Cu 的价态分析: 采用碘量法 [3,4].

(4) 质谱检测的程序升温脱附 (MS-TPD) 或程序升温表面反应 (MS-TPSR): 采用日本生产的 JD-100 型质谱仪. 使用计算机数据记录处理系统. 808 自动控温仪控制温度. 工作室的真空度高于 10^{-6} Pa. 样品在吸附 NO、CO 或 CO+NO 之前进行严格处理, 即在 He 气氛下从室温升温至 $900\text{ }^\circ\text{C}$, 并在 $900\text{ }^\circ\text{C}$ 下处理 1 小时. 之后, 在 He 气下降温. NO-TPD 中 NO 气的吸附是在降至 $200\text{ }^\circ\text{C}$ 时, 切换引入含 1.5%NO 的 He 气, 先吸附 1 小时, 然后降至 $50\text{ }^\circ\text{C}$ 再吸附 0.5 小

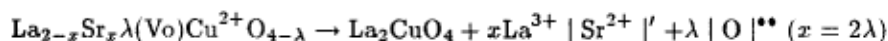
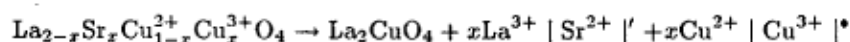
1996-08-26 收到初稿, 1997-01-06 收到修改稿. 联系人: 吴越. * 国家自然科学基金资助项目

时. 其它 CO(2%) 气及 CO+NO(均为 0.2%) 混合气均在 50 °C 下吸附 1.5 小时. 催化剂用量 0.5g, 高纯 He 作载气, 载气流速 20mL·min⁻¹, 升温速率 30 °C·min⁻¹.

2 结果与讨论

2.1 复合氧化物的晶体和缺陷结构

XRD 物相分析结果表明 (见表 1): 未掺杂的 La₂CuO₄ 呈正交 K₂NiF₄ 结构; Sr 大量取代 La 的 LaSrCuO₄ 为四方 K₂NiF₄(T 和 T* 的混合相) 结构; Th 取代的 La_{1.7}Th_{0.3}CuO₄ 为 K₂NiF₄ 正交结构的 La_{1.7}Th_yCuO₄ 和 ThO₂ 的混合相, 说明 Th 离子尽管含量不高也未能完全进入 La₂CuO₄ 晶格, 即 Th⁴⁺ 取代 La³⁺ 比较困难. 由于 Sr²⁺ 的离子半径大于 La³⁺ 的, Sr²⁺ 取代 La³⁺ 后, 样品的容限因子变大, 因此使复合氧化物的晶体对称性提高. 对于大量 Sr²⁺ 取代 La³⁺ 的 LaSrCuO₄ 由于缺陷的作用, BO₆ 八面体的畸变增大, 甚至使 B 位的氧配位数降低, 即变为 CuO₅ 配位, 使 LaSrCuO₄ 中 T 相部分转变成了 T* 相. 由于 Th⁴⁺ 的半径小于 La³⁺, Th⁴⁺ 取代 La³⁺ 后, 容限因子变小, 因此, La_{1.7}Th_{0.3}CuO₄ 中存在的 La_{1.7}Th_yCuO₄ 仍为正交结构. 从表 1 中可以看出: 在 La₂CuO₄ 中掺入低价 Sr²⁺ 取代高价的 La³⁺ 后, 根据电荷平衡原理^[5], 既可以使部分 Cu 离子的价态升高 (Cu²⁺ → Cu³⁺), 也可以产生氧空位 (以 V_O 表示). 反应的缺陷方程可记作:



实验结果表明二者同时存在.

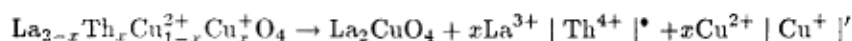
表 1 LaSrCuO₄、La₂CuO₄ 和 La_{1.7}Th_{0.3}CuO₄ 的组成、结构、Cu 离子的平均价态、不同价态 Cu 离子含量、非化学计量氧 (λ) 和在直接分解反应中 NO 转化率

Table 1 Composition, structure, average valence of Cu ion, content of different valence Cu ions, nonstoichiometric oxygen (λ) of LaSrCuO₄, La₂CuO₄ and La_{1.7}Th_{0.3}CuO₄ and conversion of NO in the direct decomposition

Composition of catalyst	Structure	Average valence of Cu ion	Content (%)				Conv. of NO (mol.)
			Cu ³⁺	Cu ²⁺	Cu ⁺	λ	
LaSrCuO ₄	K ₂ NiF ₄ (T+T [*])	2.24	24.0	76.0	0.0	-0.38	34.0
La ₂ CuO ₄	K ₂ NiF ₄ (O ^b)	2.02	2.0	98.0	0.0	+0.01	3.1
La _{1.7} Th _{0.3} CuO ₄	K ₂ NiF ₄ (O)+ThO ₂	1.91	0.0	91.0	9.0	+0.11	2.0

a): T, tetragonal K₂NiF₄ Phase; T*, another tetragonal K₂NiF₄ phase whose coordination number of oxygen for B ion is 5. b): O, orthorhombic K₂NiF₄ phase.

在 La_{1.7}Th_{0.3}CuO₄ 中, 当高价 Th⁴⁺ 取代低价 La³⁺ 后, 过剩正电荷的平衡, 既可以通过 B 位离子的价态降低 (即 Cu²⁺ → Cu⁺), 也可引起氧过剩. 氧过剩可以两种形式存在. 一种是氧离子以间隙离子存在于晶格中, 另一种是产生阳离子空位 (以 φ 表示). 由于由过渡金属组成的 BO₆ 八面体较为稳定, 所以在 B 位形成阳离子空位是不可能的. 因此, 在这类结构中, 只能形成 A 位阳离子空位^[6]. 这样上述电荷平衡过程可用如下方程表示:



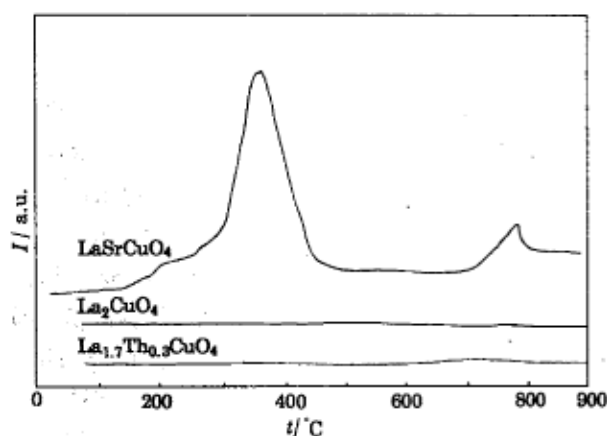
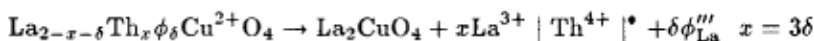


图 1 不同样品上 NO-TPD 的总离子流色谱图
Fig.1 Total ion current chromatogram of NO-TPD for different samples

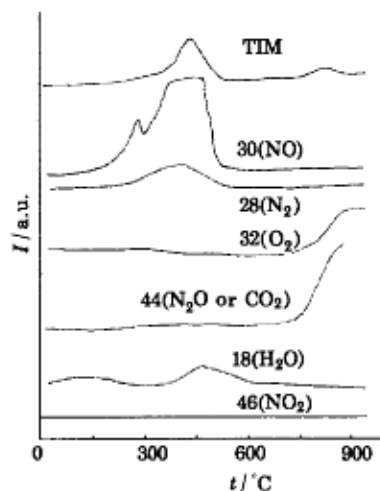


图 2 LaSrCuO_4 上 NO-TPD 的质量色谱
Fig.2 Mass chromatogram of NO-TPD on LaSrCuO_4

Mass number: 46,18, 44, 32, 28, 30
Relative intensity(%): 10, 799, 850, 422, 850, 1000

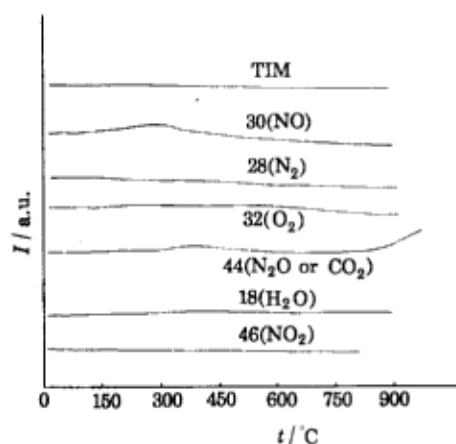


图 3 La_2CuO_4 上 NO-TPD 的质量色谱
Fig.3 Mass chromatogram of NO-TPD on La_2CuO_4

Mass number: 46,18, 44, 32, 28, 30
Relative intensity(%): 4, 335, 100, 672, 1000, 109

2.2 MS-NO-TPD(TPSR)

图 1 为 LaSrCuO_4 、 La_2CuO_4 和 $\text{La}_{1.7}\text{Th}_{0.3}\text{CuO}_4$ 三个样品在 NO-TPD 中的总离子流色谱

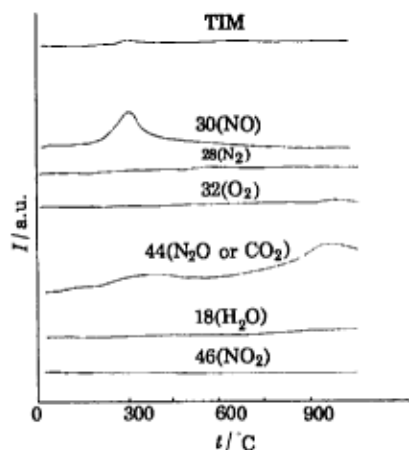


图 4 $\text{La}_{1.7}\text{Th}_{0.3}\text{CuO}_4$ 上 NO-TPD 的质量色谱

Fig.4 Mass chromatogram of NO-TPD on $\text{La}_{1.7}\text{Th}_{0.3}\text{CuO}_4$

Mass number: 46,18, 44, 32, 28, 30
Relative intensity(%): 0, 227, 68, 328, 1000, 106

图. 从图 1 可以看出, 对于存在氧空位的 LaSrCuO_4 样品有两个很大的脱附峰, 而对于存在氧过剩的 La_2CuO_4 和 $\text{La}_{1.7}\text{Th}_{0.3}\text{CuO}_4$ 两样品在总离子流色谱图上几乎观察不到脱附峰. 说明氧缺陷对 NO 等物种的吸附起了决定性作用.

为了对 TPD 脱附谱峰 (包峰) 进行归属及进行半定量分析, 我们分别测定了三个样品 TPD 中的质量色谱 (见图 2-4).

对于 LaSrCuO_4 样品的 NO-TPD 质量色谱 (图 2), 总离子流质谱 (TIM) 中前面低温处的大包峰包含大量的 NO 和少量的 N_2 , 而且 NO 有两个脱附峰存在于低温和较高温处. 而 N_2 的存在, 表明 NO 在 LaSrCuO_4 表面吸、脱过程中被活化. 这与 NO 分解活性测定结果是一致的 (见表 1). 对于 TIM 高温区的包峰则包含有质量数为 32 的 O_2 和质量数为 44 的 N_2O 或 CO_2 , 由于脱附温度很高 (在 800-900 °C), 因此, 质量数 44 的物种为 CO_2 , 而不可能为 N_2O , 说明表面仍有少量碳酸盐未被处理干净.

对于 La_2CuO_4 和 $\text{La}_{1.7}\text{Th}_{0.3}\text{CuO}_4$ 两个样品 (见图 3 和图 4), 虽然在总离子流色谱图中观察不到脱附峰, 但在质量色谱图上还是显示出有很弱 (相对强度很低) 的 NO 脱附, 且都出现在低温区间, 说明这两个样品对 NO 并不是一点也不吸附, 只是吸附量很小而已. 两个样品都观察不到 N_2 的脱附峰. 说明 NO 的吸附是 NO 活化分解的必要条件之一.

另外, 三个样品都没有观察到 NO_2 的脱附峰. 表明 NO-TPD 脱附过程中生成 NO_2 脱附物种较难, 当然生成的 NO_2 在高温时以其它形式脱出也是可能的.

图 5 为三个样品的 O_2 质量色谱曲线. 从图中可以看出, 只有存在氧空位的 LaSrCuO_4 样品在高温处才存在 O_2 (来自晶格氧) 的脱附峰, 其它样品无晶格氧的脱附峰. 关于 LaSrCuO_4 样品在高温处存在来自晶格氧的 O_2 脱附峰的原因的可能有: 一. 由于该氧化物存在氧空位, 因此其晶格氧的活动性高, 可逆吸、脱性能好, 因此在高温时易脱出 O_2 . 二. 该样品低温吸附大量的 NO, 在脱附过程中被活化分解为 N_2 和 O_2 , O_2 先吸附于氧空位上, 当温度升高时才脱出. 根据下面 LaSrCuO_4 样品在 CO-TPD 和 (CO+NO)-TPD 中的 O_2 质量色谱曲线形式与此处 NO-TPD 相似, 因此, 认为前一个原因是主要的.

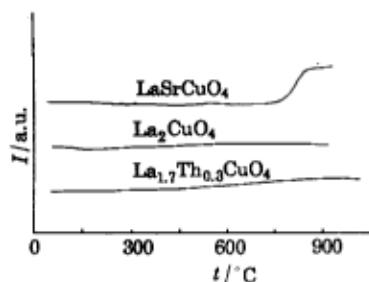


图 5 不同样品上 NO-TPD 中 O_2 的质量色谱
Fig.5 Mass chromatogram of O_2 in NO-TPD for different samples

2.3 MS-CO-TPD(TPSR)

图 6 为 LaSrCuO_4 样品在 MS-CO-TPD 中的质量色谱曲线. 从图中可以看出, 其总离子流质谱曲线 (TIM) 存在着多个峰, 如果不用质谱检测指认, 这么多脱附峰的归属将十分困难. 值得注意的是, 没有出现我们所关心的质量数为 28 的 CO 的脱附峰, 这说明样品对 CO 不吸附或者吸附的 CO 转化成其它形式脱出 (如以 CO_2 形式脱出). 由图可见质量数为 44 的 CO_2 在高温处存在两个脱附峰, 与前面 LaSrCuO_4 在 MS-NO-TPD 中的质量色谱

(图 2) 相对比, 这里在高温处多一个 CO_2 脱附峰. 因此, 认为在前面较高温的 CO_2 脱出峰与 CO 吸附有关, 而后一个在高温处的 CO_2 脱附峰与图 2 相同, 也是由于表面存在少量未处理干净的碳酸盐分解而引起的.

比较奇怪的是在 MS-CO-TPD 实验中, 却出现相对强度较大 (999 %) 的 NO 脱附峰. 为什么会 NO 脱附峰呢? 我们用把刚做过 MS-CO-TPD 样品 LaSrCuO_4 做第二次 MS-CO-TPD. 一切条件同前 (包括又预处理一次). 所得第二次 MS-NO-TPD 的质量色谱曲线如图 7 所示. 在同一样品上两次 MS-CO-TPD 结果相比较可以看出: 两次的相同之处, 都没有出现质量数 =28 的 CO 脱附峰, 进一步说明 CO-TPD 中脱出物种不以 CO 形式脱出. 两次不同之处有两点: (1) NO 脱附峰的相对强度减小, 说明 NO 吸附产生的原因是由于在 MS-CO-TPD 之前, 做的是 MS-NO-TPD 实验, 因此在金属管路 (不锈钢管或铜管) 上吸附一定的 NO 分子. 在吸附 CO 及质谱稳定及抽真空过程中 He 气将 NO 分子吹下并被催化剂吸收. 同时, NO 含量这么少, 吸附 NO 相对程度又较强, 特别是第一次 CO-TPD 中, 说明 NO 比 CO 更容易吸附在 LaSrCuO_4 氧化物催化剂表面.

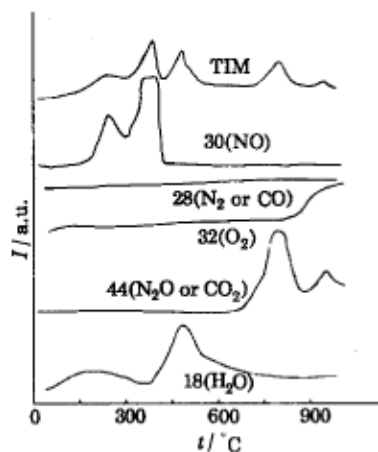


图 6 LaSrCuO_4 上 CO-TPD 的质量色谱
Fig.6 Mass chromatogram of CO-TPD on LaSrCuO_4
Mass number: 18, 44, 32, 28, 30
Relative intensity(%): 991, 1000, 876, 998, 997

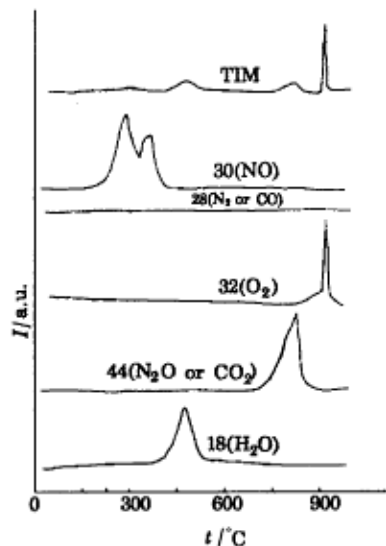


图 7 LaSrCuO_4 上二次 CO-TPD 的质量色谱
Fig.7 Mass chromatogram of CO-TPD for the second run on LaSrCuO_4
Mass number: 18, 44, 32, 28, 30
Relative intensity(%): 724, 973, 1000, 998, 274

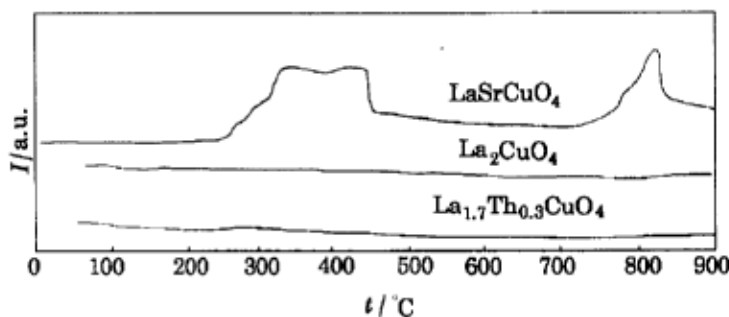


图 8 不同样品上 (NO+CO)-TPD 的总离子流色谱图
Fig.8 Total ion current chromatogram of (NO+CO)-TPD for different samples

通过 MS-CO-TPD 研究, 我们可以得出: CO 在氧空位存在的复合氧化物上 TPD 是不以 CO 形式脱出, 却以 CO₂ 形式脱附. 这一结果与我们实验室用 CaO 吸收法检测 CO-TPD 得到的结果相一致 [7].

2.4 MS-(CO+NO)-TPD(TPSR)

图 8 为 LaSrCuO₄、La₂CuO₄ 和 La_{1.7}Th_{0.3}CuO₄ 三个样品在 MS-(CO+NO)-TPD 中的总离子流色谱图. 从图 8 可见: 对于存在氧缺陷的 LaSrCuO₄ 样品存在两个大的脱附包峰. 而对于存在氧过剩的 La₂CuO₄ 和 La_{1.7}Th_{0.3}CuO₄ 两样品在总离子流色谱图上几乎观察不到脱附峰, 说明氧空位对 CO+NO 的共吸附也起着决定作用.

为了对 CO+NO-TPD 脱附峰 (特别是包峰) 进行归属与指认, 分别测定了三个样品质量色谱曲线, 由于样品在 MS-(CO+NO)-TPD 中的质量色谱曲线与其在 MS-NO-TPD 中相似, 所以, 此处没有给出其在 MS-(CO+NO)-TPD 中的质量色谱谱图.

根据 LaSrCuO₄ 样品在 MS-(CO+NO)-TPD 中的质量色谱结果: TIM 曲线在低温处的大包峰, 至少由 2 个峰 (或 2 种物种脱附) 迭合而成, 如果不用质谱检测, 很容易使人误想是 NO 和 CO 两脱附峰的迭合. 实际上并非如此. 这个较低温区的包峰是由 NO、N₂ 和 H₂O 三种脱附物种的脱附峰迭合而成的. 根据前面 LaSrCuO₄ 样品的 CO-TPD 和 NO-TPD 的结果认为质量数 =28 的脱附峰归属于 N₂ 的脱附峰, 而不是 CO. 高温脱附峰 (合峰) 则由 O₂、CO₂ 及很少量的 N₂ 迭合而成. 高温时的少量 N₂ 可能是由于发生 NO→1/2N₂+1/2O₂ 或 CO+NO→CO₂+N₂ 表面反应引起的.

与 NO-TPD 相似的, La₂CuO₄ 和 La_{1.7}Th_{0.3}CuO₄ 两样品, 虽然在总离子流色谱图中几乎观察不到脱附峰, 但在质量色谱上还都显示出有相对强度很弱的 NO、N₂O 或 CO₂ 脱附峰. 说明存在氧过剩的复合氧化物催化剂对 CO+NO 的共吸附量也很小. 而且这两个样品的质量色谱没有检测出质量数为 28 的 N₂ 和 CO 脱附峰. 说明一是无 CO 脱附形式的物种脱出; 二是存在氧过剩的样品对 CO+NO 的反应活性也很低, 氧空位不仅对 NO 分解反应很重要, 而且对 CO+NO 反应中 NO 分子的活化也同等重要.

三个样品都没有检测到 NO₂ 的脱附峰.

将三个样品对 CO+NO 的共吸附、脱附结果与 NO-TPD 结果相比较可以得出: 对于 NO+CO-TPD 中的有关 NO 的吸、脱性能与单独 NO-TPD 中 NO 的吸、脱规律相似, 表明 NO 在 NO+CO 共吸附的竞争吸附过程中, 优先吸附起决定作用, 受 CO 的影响较小. 这一结果被 CO+NO 反应活性测试时色谱检测结果 [8] 和文献 [9] 所支持.

3 结论

(1) NO 吸附量大小与氧空位含量有关; 吸附强度和脱附峰种类与离子的氧化态有关.

(2) 存在氧空位的 LaSrCuO₄ 能吸附大量的 NO 分子, 脱附过程中有 N₂ 生成, 而存在氧过剩的 La₂CuO₄ 和 La_{1.7}Th_{0.3}CuO₄ 仅能吸附很少量的 NO, 未检测到 N₂ 的生成, 说明 NO 的吸附是 NO 活化分解的必要条件之一.

(3) 三个样品的脱附过程都没有检测到 NO₂, 表明脱出物 NO₂ 很难存在, 或脱出过程中又转变为其它形式, 如 NO 和 O₂.

(4) MS-NO-TPD 中 O₂ 质量色谱结果进一步说明, 具有氧缺陷的复合氧化物 LaSrCuO₄ 的晶格氧活动性高, 可逆吸脱性能好. 而具有氧过剩的复合氧化物 (如 La₂CuO₄ 和 La_{1.7}Th_{0.3}CuO₄)

的晶格氧活性低, 可逆交换能力弱.

(5) CO 在有氧空位的复合氧化物上 TPD 不以 CO 形式脱出, 而以 CO₂ 形式脱附.

(6) 对于 NO+CO-TPD 中的有关 NO 的吸、脱性能与单独 NO-TPD 中 NO 的吸、脱规律相同, 表明 NO 在 NO+CO 共吸附的竞争吸附过程中, 优先吸附起决定作用, 受 CO 的影响较小.

参 考 文 献

- 1 Zhao Zhen, Yang Xiangguang, Wu Yue. *Appl. Catal. B:Environmental*, 1996, 8:281
- 2 赵 震, 杨向光, 吴 越. 环境化学, 1995, 14(5):402
- 3 袁秀顺, 李有谟. 分析化学, 1988, 16(8):706
- 4 Harris D C, Hewton T A. *J. Solid State. Chem.*, 1987, 69:182
- 5 吴 越等. 中国科学 (B 辑), 1984, (3) 209; 催化学报, 1985, 6(4):299; *J. of Catal.*, 1989, 120:88; 科学通报, 1992, 37(2): 97
- 6 Voorhoeve R J H, *Advanced Materials in Catalysis*, P136, ed. James J Burton and Robert L Garten, New York: San Francisco, London: Academic Press, 1977
- 7 程铁欣. 博士论文, 中国科学院长春应用化学研究所, 1995 年, 1 月
- 8 赵 震. 博士论文, 中国科学院长春应用化学研究所, 1996 年, 6 月
- 9 Mizuno N, Yamamoto M, et al. *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, 1988: 887

Study on the Adsorption and Activation of NO and CO over Mixed Oxide Catalysts Containing Cu by Means of TPSR

Zhao Zhen Yang Xiangguang Wu Yue

(Changchun Institute of Applied Chemistry, Academia Sinica, Changchun 130022)

Abstract Adsorption and activation of small molecules NO, CO and CO + NO on LaSrCuO₄, La₂CuO₄ and La_{1.7}Th_{0.3}CuO₄ which are typical samples in the sense of nonstoichiometric oxygen(λ) among the series of La_{2-x}(SrTh)_xCuO_{4±λ} mixed oxide catalysts were studied by means of MS-TPD (TPSR), XRD, chemical analysis and so on. It was shown that the adsorption amount of NO can be correlated with the content of oxygen vacancy while the types and strength of adsorption of NO could be related to the oxidation state of the metallic ion. It was also found that CO molecule was first converted into CO₃²⁻ and then desorbed in the form of CO₂ at high temperature during the adsorption and desorption of CO on the mixed oxide with oxygen vacancy. The fact that the profiles of TPD(TPSR) of NO in co-adsorption of NO+CO and in single NO adsorption are similar shows that the adsorption of NO molecule not only has some priority to that of CO but also is stronger than that of CO. It seems that the adsorption of NO plays a dominate role in the activation and decomposition of NO.

Keywords: Adsorption of NO, CO and CO+NO molecules, Mixed oxides with K₂NiF₄ structure, MS-TPD