

Cu-Cr-O 体系复合氧化物的合成、结构非完整性与催化性能

孟宪平 罗 宁 王颖霞 李 能 林炳雄

(北京大学物理化学研究所, 北京 100871)

赵同复

(北京石油化工学院, 北京 102600)

关键词: 尖晶石, 铜铁矿, CO 催化氧化, 结构非完整性

Cu-Cr-O 体系复合氧化物是一类很好的催化活性材料^[1,2], 为探讨其活性的根源, 合成了一系列的 Cu-Cr-O 复合氧化物, 并研究其结构非完整性与催化性能的相互关系。

1 样品的制备与催化性能

采用柠檬酸络合法^[3], 以硝酸盐为原料, 按照 Cu/Cr(原子比) 为 0.5、0.6、0.7、0.8、0.9、1.0 等比例配料, 经 800 °C 灼烧后获得 1#-6# 6 个样品。经 XRD 相分析, Cu/Cr 比值为 0.5 时, 产物 (1#) 为 CuCr₂O₄(Spinel, 简称 S 相) 单相。Cu/Cr 比值为 1.0 时, 产物 (6#) 为 CuCrO₂(Delafossite, 简称 D 相) 单相。Cu/Cr 比值在 0.6 ~ 0.9 范围内, 产物 (2#-5#) 为不同比例的 S、D 两相共生体系。

表 1 样品对 CO 催化氧化反应的评价结果

Table 1 The evaluated results for CO catalytic oxidation

Sample No.	Cu/Cr	CO Conversion (%)		
		150 °C	180 °C	210 °C
1#	0.5	8.5	28.2	76.8
2#	0.6	14.1	45.1	93.0
3#	0.7	12.3	51.0	97.4
4#	0.8	12.3	42.3	94.4
5#	0.9	11.9	43.0	93.6
6#	1.0	2.8	17.4	64.6
a	0.6	6.7	28.9	78.5
b	0.7	6.0	25.8	73.5
c	0.8	7.1	19.2	69.9
d	0.9	4.1	20.5	66.0

Note: Flow type micro-reactor. Gas Chromatographic analysis with TCD(SP-2305E), Compositions of reactant gas: 2.75%CO+1.9%O₂, balanced by N₂, SV:10,000 h⁻¹

1997-05-26 收到初稿, 1997-09-22 收到修改稿, 联系人: 孟宪平.

为探讨制备过程中 Cu、Cr 离子在所生成的两相间定位平衡关系, 又从 CuCr_2O_4 和 CuCrO_2 纯相出发, 配制了 Cu/Cr 比例为 0.6, 0.7, 0.8, 0.9 的 S、D 两相机械混合物, 编号分别为 a、b、c、d.

通过 CO 催化氧化反应考查与比较上述样品的催化性能, 其评价结果列于表 1.

表 1 的数据说明, S、D 两相共生的 2[#]-5[#] 样品的催化活性明显高于单相样品 1[#] 和 6[#], 也高于配制的相应比例的 S、D 两相机械混合物 a、b、c、d. 值得注意的是, 比较 a、b、c、d 四个样品的催化性能, 可以发现活性变化与其相组成 (S、D 含量比例) 有直接关系. 由上述结果可见, 对于 Cu-Cr-O 体系, S、D 两相共生过程中发生了对催化性能有重要影响的结构变化, 这种变化是 a、b、c、d 样品中不存在的.

2 结构的非完整性

在日本理学 D/max-rA 型 X 射线衍射仪上收集 1[#]-6[#] 样品的衍射强度数据. 工作条件为: 40kV、150mA, 经石墨单色器单色化的 $\text{CuK}\alpha$ 辐射, 步进扫描, 阶宽 0.02° , 计数时间 10 秒, 扫描范围 $2\theta=28-107^\circ$. 样品中 CuCrO_2 相属 $D_{3d}^5-R\bar{3}m$ 空间群, CuCr_2O_4 相属 $D_{2d}^{12}-I\bar{4}2d$ 空间群.

取 CuCr_2O_4 型和 CuCrO_2 型化合物的坐标参数^[4,5] 为初值进行强度迭代拟合, 获得诸样品中各个离子位的占有率, 并计算其平均电价, 结果列于表 2.

表 2 各样品的离子位占有率、电价和可靠因子 (R)

Table 2 Occupancy, valency of ion site and R factor

No.	CuCr_2O_4						CuCrO_2							
	A Site		B Site		O Site		R	A Site		B Site		O Site		R
	Occup	Val	Occup	Val	Occup	Val		Occup	Val	Occup	Val	Occup	Val	
1 [#]	1.00	2.06	0.99	5.94	1.00	8.00	0.069							
2 [#]	0.99	2.12	0.98	5.88	1.00	8.00	0.072	0.94	1.24	0.92	2.76	1.00	4.00	0.089
3 [#]	0.98	2.34	0.93	5.58	0.99	7.92	0.069	0.95	1.20	0.92	2.76	0.99	3.96	0.089
4 [#]	0.94	2.32	0.92	5.52	0.98	7.84	0.080	0.96	1.10	0.94	2.82	0.98	3.92	0.089
5 [#]	0.91	2.60	0.90	5.40	1.00	8.00	0.080	0.97	1.08	0.96	2.88	0.99	3.96	0.080
6 [#]								1.00	1.03	0.99	2.97	1.00	4.00	0.076

Note: Occup = Occupancy; Val = Valency

由表 2 结果可见, 在 2[#]-5[#] 样品中, CuCr_2O_4 和 CuCrO_2 二相皆出现离子缺位和离子变价等结构非完整性.

表 3 直接制备样品中各价态铜离子分数的计算结果

Table 3 The calculate results of Cu^{n+} cations fraction in directly prepared samples

Sample No.	Cu^{3+}	Cu^{2+}	Cu^+
1 [#]	0.06	0.94	
2 [#]	0.10	0.70	0.18
3 [#]	0.19	0.42	0.35
4 [#]	0.12	0.24	0.59
5 [#]	0.09	0.11	0.77
6 [#]		0.03	0.97

在通常情况下, CuCr_2O_4 中 A 位的铜离子为正二价, CuCrO_2 中 A 位为正一价, 由于 Cu、Cr 离子在共生的两相间的平衡, 使两相的化学组成皆偏离于正常的化学计量比, 而出现了离子缺位. 在此体系中, CuCr_2O_4 的 A 位出现了一定比例的正三价, CuCrO_2 的 A 位出现了一定比例的正二价, 就 Cu^{3+} 而言, 它在体系中的数量随两相摩尔比的变化有一定程度的改变. 就 1#-6# 样品, 当体系 CuCr_2O_4 和 CuCrO_2 两相的摩尔数之和为 1.0 时, Cu^{3+} , Cu^{2+} 和 Cu^+ 在样品中的分数列于表 3. 当 D/S 为 0.97 时 (3#), 体系的 Cu^{3+} 最多, 为 0.19 个, 表 1 的数据显示样品 3# 的 CO 转化率也最高.

3 结论

Cu-Cr-O 复合氧化物体系的催化性能源于制备过程中 S 和 D 二相的共生, 这一过程导致所生成复合氧化物结构的非完整性, 该体系对 CO 催化氧化活性与其 Cu^{3+} 含量呈顺变关系.

参 考 文 献

- 1 Monnier J R, Hanrahan M J, Apai G. *J. Catal.*, 1985, 92:119
- 2 Chien Chin-Cheng, Chuang Wen-Po, Huang Ta-Jen. *Appl. Catal.*, 1995, 131:73
- 3 Marcilly C, Courty P, Delmon B. *J. Am. Ceram. Soc.*, 1970, 53:56
- 4 Prince E. *Acta Cryst.*, 1957, 10:554
- 5 Dannhauser W, Vaughan P A. *J. Am. Chem. Soc.*, 1955, 77:896

Studies on the Synthesis, Structural Imperfection and Catalytic Properties of Cu-Cr-O Composite Oxides

Meng Xianping Luo Ning Wang Yingxia Li Neng Lin Bingxiong
(*Institute of Physical Chemistry, Peking University, Beijing 100871*)
Zhao Tongfu
(*Beijing Petro-Chemical College, Beijing 102600*)

Abstract A series of samples in Cu-Cr-O composite oxide system were synthesized by citrate complexation method. The catalytic activities of samples were evaluated using CO oxidation as test reaction, and structural imperfection was determined by XRD analysis. The results indicate that two phases coexisting under the preparative conditions result in structural imperfection of the samples, which leads to enhanced activities of Cu-Cr-O composite oxides. The catalytic activity for CO oxidation reaction increases with Cu^{3+} contents in the samples.

Keywords: Spinel, Delafossite, CO catalytic oxidation, Structural imperfection