

BaF₂/La₂O₃ 催化剂上甲烷氧化偶联反应 活性氧物种的原位红外光谱

王丽华^{1,2}, 伊晓东¹, 翁维正¹, 万惠霖¹

(1 厦门大学固体表面物理化学国家重点实验室, 化学化工学院化学系, 福建厦门 361005;

2 福建师范大学化学与材料学院, 福建福州 350007)

摘要: 用原位红外光谱研究了 BaF₂/La₂O₃ 催化剂上甲烷氧化偶联反应的活性氧物种。结果表明, 催化剂经 O₂ 预吸附后, 在 1 108 ~ 1 118 cm⁻¹ 处出现超氧物种 O₂⁻ 的 O-O 键伸缩振动峰。经 ¹⁸O₂ 同位素交换实验后, 原 1 108 ~ 1 118 cm⁻¹ 处谱峰的强度减弱, 同时在 1 086 和 1 051 cm⁻¹ 处出现 (O¹⁸O)⁻ 物种和 ¹⁸O₂⁻ 物种的吸收峰。同位素交换实验进一步确证了 1 108 ~ 1 118 cm⁻¹ 处谱峰确为 O₂⁻ 物种的吸收峰。在 700 °C 下, O₂⁻ 物种能够活化 CH₄ 生成 C₂H₄, 而且 O₂⁻ 物种的消耗量和 C₂H₄ 的生成量呈很好的消长对应关系。超氧物种 O₂⁻ 是 BaF₂/La₂O₃ 催化剂上甲烷氧化偶联反应的活性氧物种。

关键词: 同位素交换; 超氧物种; 红外光谱; 氧化偶联; 甲烷; 氟化钡; 氧化镧

中图分类号: O643 文献标识码: A

In Situ Infrared Spectroscopy of Active Oxygen Species for Oxidative Coupling of Methane over BaF₂/La₂O₃ Catalyst

WANG Lihua^{1,2}, YI Xiaodong¹, WENG Weizheng^{1*}, WAN Huilin^{1*}

(1 State Key Laboratory of Physical Chemistry of Solid Surfaces, Department of Chemistry, College of Chemistry and Chemical Engineering, Xiamen University, Xiamen 361005, Fujian, China;

2 College of Chemistry and Materials Science, Fujian Normal University, Fuzhou 350007, Fujian, China)

Abstract: *In situ* IR spectroscopy was used to study the superoxide species (O₂⁻) for oxidative coupling of methane (OCM) over the BaF₂/La₂O₃ catalyst. After the pretreatment of the catalyst with O₂, the IR peak at 1108-1118 cm⁻¹ appeared, which was assigned to O-O bond stretching vibration in O₂⁻ species. After the introduction of ¹⁸O₂ isotope, the IR peak at 1108-1118 cm⁻¹ was weakened, and the absorption peaks appeared at 1086 and 1051 cm⁻¹, which was consistent with the assignment of the O-¹⁸O bond and ¹⁸O-¹⁸O bond stretching vibrations in the superoxide species, respectively. At 700 °C, the superoxide species could react with CH₄, accompanied by the formation of gas phase C₂H₄. A good correlation between the rate of O₂⁻ consumption and the rate of C₂H₄ formation was observed, so the superoxide species was believed to be responsible for the OCM reaction over the BaF₂/La₂O₃ catalyst.

Key words: isotopic exchange; superoxide species; infrared spectroscopy; oxidative coupling; methane; barium fluoride; lanthanum oxide

在甲烷氧化偶联(OCM)反应中,催化剂表面参与活化甲烷的活性氧物种是反应机理中争论的焦点。在 500 °C 下预处理 Li-MgO 催化剂后骤冷到 -196 °C 时,用 EPR 检测到 Li⁺O⁻ 的信号,此信号

收稿日期: 2007-02-01. 第一作者: 王丽华, 女, 1973 年生, 博士研究生。

联系人: 万惠霖. Tel: (0592)2186569; E-mail: hlwan@xmu.edu.cn. 翁维正. Tel: (0592)2186569; E-mail: wzwend@xmu.edu.cn.

基金来源: 国家重点基础研究发展计划(973 计划, 2005CB221408); 国家自然科学基金(20433030, 20423002); 福建省科技重大专项基金(2005HZ01-3).

强度和预处理温度及 Li^+ 含量有关,而且催化剂的活性随着 O^- 物种浓度的增大而提高^[1,2]. Lunsford 等^[3]采用原位 Raman 光谱检测到 Ba/MgO 催化剂上有可归属于 BaO_2 中 O-O 键伸缩振动峰 (842 cm^{-1}), 并采用 $^{18}\text{O}_2$ 同位素交换实验进行了确证. Osada 等^[4]在 $\text{Y}_2\text{O}_3\text{-CaO}$ 催化剂上用 EPR 检测到 O_2^- 物种,并且考察了 O_2^- 物种与 CH_4 的反应能力. 此外,在 $\text{La}_2\text{O}_3/\text{CaO}$ 和纯 La_2O_3 催化剂上也检测到 O_2^- 物种的 EPR 信号^[5,6]. Liu 等^[7]在 Th-La-O_x 催化剂上也检测到 O_2^- 物种的 Raman 谱峰. 我们曾在含氟的稀土基催化剂上采用原位红外光谱检测到可归属于超氧物种的吸收峰^[8,9]. 本文采用原位红外光谱技术对 $\text{BaF}_2/\text{La}_2\text{O}_3$ 催化剂上 OCM 反应条件下的活性氧物种进行研究,并通过 $^{18}\text{O}_2$ 同位素交换反应进行了确证,同时考察了活性氧物种活化 CH_4 的能力.

1 实验部分

1.1 催化剂的制备

按摩尔比为 1/4 的比例称取氟化钡 (AR, 北京朝阳西会化工厂) 和氧化镧 (99.99%, 中国医药集团上海化学试剂公司) 于玛瑙研钵中磨成粉末,使之充分混合,加入少量的蒸馏水调成糊状. 置于马弗炉中在 800°C 下焙烧 6 h, 自然冷却至室温, 即制得 $\text{BaF}_2/\text{La}_2\text{O}_3$ 催化剂.

1.2 催化剂的表征

催化剂的原位红外光谱在美国 PE 公司 Spectrum 2000 FT-IR 型光谱仪上测定. 仪器分辨率 4 cm^{-1} , MCT-B 检测器, ZnS 窗片, 扫描范围 $4000 \sim 800 \text{ cm}^{-1}$, 扫描累加 32 次. 将催化剂样品 (约 20 mg) 制成自撑片 (直径 13 mm). 催化剂样品片先在抽空状态下升温到 700°C 并恒温处理一定时间, 以清除催化剂表面吸附的碳酸盐, 然后进行后续的 O_2 预吸附和 CO_2 (99.99%, Linde) 吸附实验.

2 结果与讨论

2.1 O_2^- 物种的生成

图 1 为催化剂在不同温度下预吸附 O_2 后的原位红外光谱. 可以看出, $\text{BaF}_2/\text{La}_2\text{O}_3$ 催化剂预吸附 O_2 后在 700°C 下于 1108 cm^{-1} 处出现可归属于超氧物种的谱峰^[8,9], 且此谱峰随着温度的降低逐渐位移至 1118 cm^{-1} 附近. 这与 Lunsford 等^[3]在 Ba/

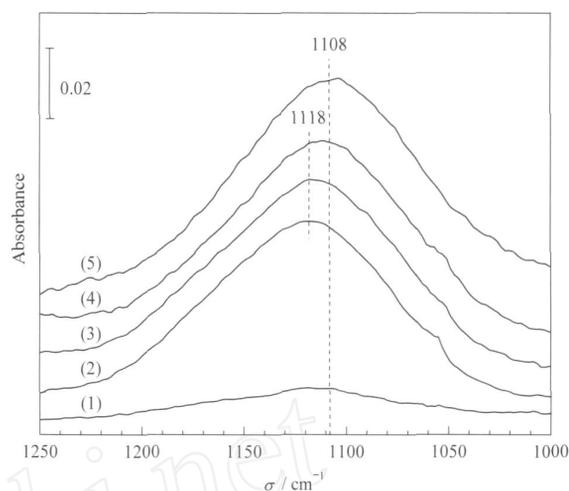


图 1 催化剂在不同温度下预吸附 O_2 后的原位红外光谱 (以相应温度下的抽空谱为背景)

Fig 1 *In situ* IR spectra of O_2 -preadsorbed $\text{BaF}_2/\text{La}_2\text{O}_3$ at different temperatures (with IR spectra in vacuum at corresponding temperatures as backgrounds)

(1) 300°C , (2) 400°C , (3) 500°C , (4) 600°C , (5) 700°C

MgO 催化剂上 O_2^- 物种的结果类似. 可能是由于高温下晶格的热扩张系数较大, 使得谱峰向低波数方向位移.

2.2 CO_2 吸附的原位红外光谱

催化剂经 700°C 下抽空处理 30 min 并在抽空状态下降温, 降至各指定温度时切换通入一定量的 CO_2 , 吸附 5 min 后录原位红外光谱, 结果示于图 2. 可以看出, CO_2 在催化剂表面吸附后, 在 1743 ,

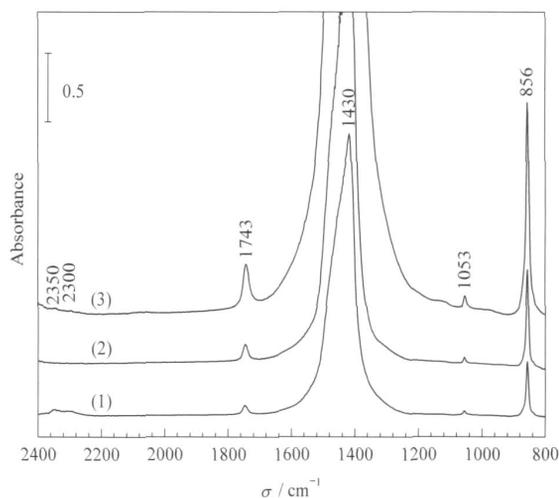


图 2 不同温度下 CO_2 在催化剂上吸附的原位红外光谱 (以相应温度下的抽空谱为背景)

Fig 2 *In situ* IR spectra of CO_2 -adsorbed $\text{BaF}_2/\text{La}_2\text{O}_3$ at different temperatures (with IR spectra in vacuum at corresponding temperatures as backgrounds)

(1) 500°C , (2) 600°C , (3) 700°C

1 430, 1 053 和 856 cm⁻¹ 处出现吸收峰, 其中后 3 个峰可归属于碳酸盐物种的吸收峰, 1 743 cm⁻¹ 处峰可归属于碳酸盐物种的混合峰或倍频峰^[10]. 2 350 和 2 300 cm⁻¹ 处峰可归属于气相 CO₂ 的吸收峰. 这说明图 1 中位于 1 108 ~ 1 118 cm⁻¹ 间的吸收峰不可能是碳酸盐物种的谱峰.

2.3 O₂⁻ 物种的同位素确证

图 1 中位于 1 108 ~ 1 118 cm⁻¹ 间的吸收峰可以通过同位素交换反应来确证其归属. 图 3 为催化剂上¹⁸O₂ 同位素交换反应后的原位红外光谱. 可以看出, 当催化剂在 700 °C 下经 O₂ 预吸附后, 通入¹⁸O₂ 同位素并降温至 50 °C 时, 位于 1 118 cm⁻¹ 处峰强度减弱, 同时在 1 086 和 1 051 cm⁻¹ 出现新谱峰. 根据谐振子模型中振动频率与质量之间的关系:

$$\tilde{\nu} = \frac{1}{2} \sqrt{\frac{k}{\mu}}, \text{ 式中 } \mu \text{ 为折合质量 } (\mu = \frac{M_1 \cdot M_2}{M_1 + M_2}); k \text{ 为振动力常数. 因此, 若位于 } 1\,118 \text{ cm}^{-1} \text{ 处谱峰可归属于 O}_2\text{ 物种中 O-O 键伸缩振动吸收, 则理论上 (O}^{18}\text{O)}\text{ 物种中 O-}^{18}\text{O 键伸缩振动峰应位于 } 1\,085 \text{ cm}^{-1} \text{ 附近, 而 } ^{18}\text{O}_2\text{ 物种中 } ^{18}\text{O-}^{18}\text{O 键伸缩振动峰应位于 } 1\,051 \text{ cm}^{-1} \text{ 附近. 考虑到振动的非谐性和仪器分辨率等因素对振动频率读数的影响, 可将 } 1\,086 \text{ cm}^{-1} \text{ 处谱峰归属于 O-}^{18}\text{O 键伸缩振动吸收, 而 } 1\,051 \text{ cm}^{-1} \text{ 处峰归属于 } ^{18}\text{O-}^{18}\text{O 键伸缩振动吸收. 因此, } ^{18}\text{O}_2\text{ 同位素交换反应确证了}$$

1 118 cm⁻¹ 处谱峰可归属于 O₂⁻ 物种中 O-O 键伸缩振动吸收, 则理论上 (O¹⁸O)⁻ 物种中 O-¹⁸O 键伸缩振动峰应位于 1 085 cm⁻¹ 附近, 而¹⁸O₂⁻ 物种中¹⁸O-¹⁸O 键伸缩振动峰应位于 1 051 cm⁻¹ 附近. 考虑到振动的非谐性和仪器分辨率等因素对振动频率读数的影响, 可将 1 086 cm⁻¹ 处谱峰归属于 O-¹⁸O 键伸缩振动吸收, 而 1 051 cm⁻¹ 处峰归属于¹⁸O-¹⁸O 键伸缩振动吸收. 因此, ¹⁸O₂ 同位素交换反应确证了

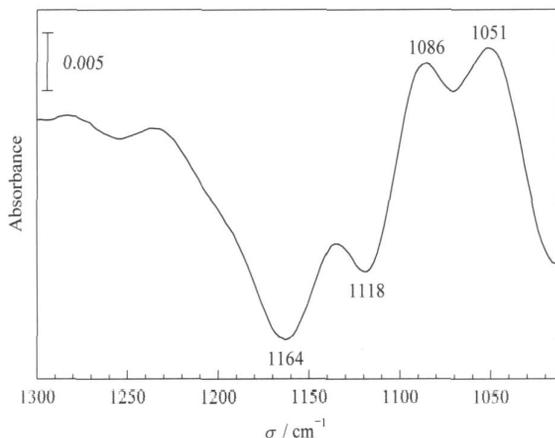


图 3 催化剂上¹⁸O₂ 同位素交换反应后的原位红外光谱(以 O₂ 预吸附后的谱图为背景)

Fig 3 *In situ* IR spectrum of ¹⁸O₂ isotopic exchange reaction at 700 °C over BaF₂/La₂O₃ catalyst (with the IR spectrum of O₂-preadsorbed BaF₂/La₂O₃ as the background)

1 118 cm⁻¹ 处谱峰就是超氧物种 O₂⁻ 的吸收峰.

关于超氧物种的稳定性, 一直存在较大的分歧. 例如, Li 等^[11]发现 CeO₂ 催化剂上的超氧物种在高于 200 °C 时不稳定. 文献[12,13]研究 MgO 催化剂上的超氧物种时也得到相同的结论. 文献[6,14]发现 La₂O₃ 催化剂上的超氧物种在 200 °C 下抽空 30 min, 超氧物种的 EPR 信号消失. Yang 等^[5]也发现超氧物种在温度高于 200 °C 时不稳定. 但是, 仍有证据证明超氧物种在温度高于 600 °C 时能够稳定存在. Louis 等^[15]发现, 在 650 °C 下, La₂O₃ 催化剂上 85 % 的超氧物种存在于催化剂表面, 其余的 15 % 则位于 (LaO)₂⁺ 的层状结构中. Osada 等^[4]发现, 在 Y₂O₃-CaO 催化剂上存在 O₂⁻ 物种, 并且在 600 ~ 700 °C 内该物种浓度随着温度的升高而增大. Liu 等^[7]发现在 680 ~ 860 °C 内, 在 CH₄ 和 O₂ 共进料的情况下, Th-La-O_x 催化剂表面上的 O₂⁻ 物种能够稳定存在. 这些结果表明, 经预吸附 O₂ 后的 BaF₂/La₂O₃ 催化剂上有可能形成了超氧物种, 并且可能高温下稳定存在.

2.4 O₂⁻ 物种与 CH₄ 的反应性能

与其他氧物种相比, O₂⁻ 物种被认为还是比较不活泼的活性氧物种. 早期的研究表明, 在 200 °C 下超氧物种不能活化 CH₄^[16]. Otsuka 等^[17]也证实了超氧物种与 CH₄ 的反应活性很低, 在 400 °C 下仍不能发生反应. 但是, 因大多数催化剂都是在高温(高于 600 °C)下才具有 OCM 反应活性, 故不能排除超氧物种在 OCM 反应中活化 CH₄ 的可能性. Osada 等^[4]证实了 Y₂O₃-CaO 催化剂上的超氧物种在 750 °C 下能与 CH₄ 反应.

图 4 为催化剂预吸附 O₂ 并抽空后通入 CH₄ 的原位红外光谱. 可以看出, 通 CH₄ 后 O₂⁻ 物种的谱峰(1 108 cm⁻¹) 强度下降; 同时在 950 cm⁻¹ 处出现可归属于气相 C₂H₄ 的吸收峰^[18]. 随着通 CH₄ 时间的延长, O₂⁻ 物种的谱峰强度逐渐减弱, 而 C₂H₄ 的谱峰强度逐渐增强.

图 5 为 O₂⁻ 物种谱峰强度和 C₂H₄ 谱峰面积随反应时间的变化. 结果表明, O₂⁻ 物种的谱峰强度和 C₂H₄ 的谱峰面积随反应时间的延长呈很好的消长对应关系. 这说明 O₂⁻ 物种能活化 CH₄ 生成 C₂H₄. 因此, BaF₂/La₂O₃ 催化剂上的 O₂⁻ 物种是 OCM 反应的活性氧物种.

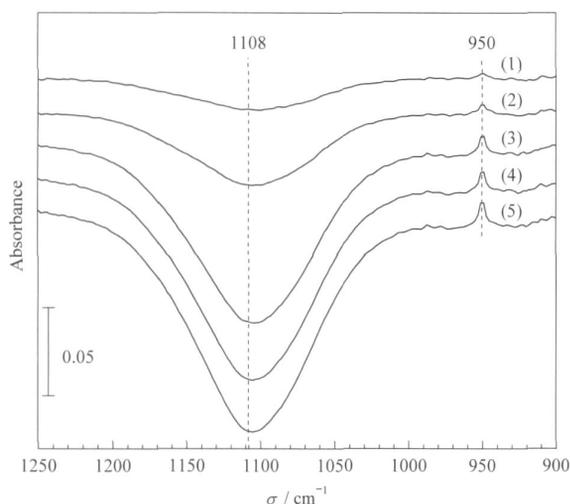


图 4 催化剂预吸附 O_2 并抽空后通入 CH_4 的原位红外光谱(以刚通 CH_4 时的谱图为背景)

Fig 4 *In situ* IR spectra during introduction of CH_4 to O_2 -preadsorbed BaF_2/La_2O_3 at 700 (with the IR spectrum of CH_4 introduced immediately as the background)

(1) 3 min, (2) 5 min, (3) 8 min, (4) 10 min, (5) 15 min

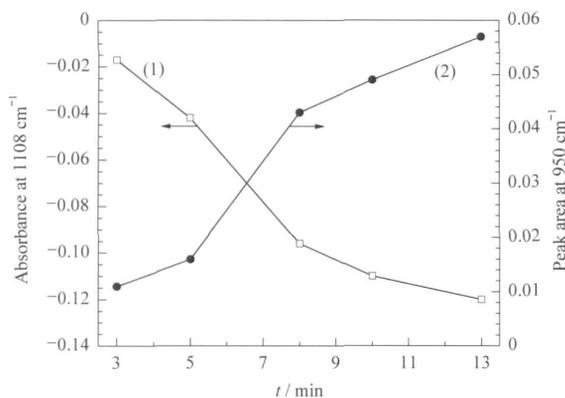


图 5 O_2 物种谱峰强度和 C_2H_4 谱峰面积随反应时间的变化

Fig 5 Changes of O_2 peak (1108 cm^{-1}) intensity and C_2H_4 peak (950 cm^{-1}) area in Fig 4 with reaction time

(1) O_2 peak intensity, (2) C_2H_4 peak area

2.5 共进料条件下的原位红外光谱

催化剂经 700 下预吸附 O_2 30 min, 降温至各指定温度时通入 CH_4-O_2-Ar 混合气, 恒温 15 min 后录原位红外光谱, 结果示于图 6. 温度为 400 时, 在 1440 和 856 cm^{-1} 处出现碳酸盐物种的吸收峰. 温度为 500 时, 在 1743 和 1053 cm^{-1} 处出现两个新峰, 后者为碳酸盐物种的吸收峰, 前者为碳酸盐物种的混合峰或倍频峰^[10]. 温度为 600 时, 除上述谱峰外, 在 950 cm^{-1} 处出现很弱的气相

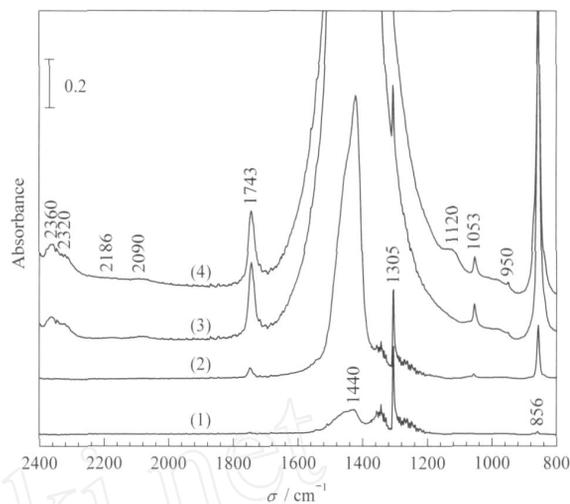


图 6 催化剂在不同温度下预吸附 O_2 后通入 CH_4-O_2-Ar 的原位红外光谱(以相应温度下的抽空谱为背景)

Fig 6 *In situ* IR spectra of CH_4-O_2-Ar introduced to O_2 -preadsorbed BaF_2/La_2O_3 at different temperatures (with IR spectra in vacuum at corresponding temperatures as backgrounds)

(1) 400, (2) 500, (3) 600, (4) 700

C_2H_4 的吸收峰, 在 2186 和 2090 cm^{-1} 处出现气相 CO 的吸收峰, 在 2360 和 2320 cm^{-1} 处出现气相 CO_2 的吸收峰^[18]. 温度为 700 时, 气相 C_2H_4 的吸收峰强度增强, 同时在 1120 cm^{-1} 处出现超氧物种的吸收峰, 表明超氧物种能在 OCM 反应条件下动态存在.

3 结论

$^{18}O_2$ 同位素交换反应确证了 BaF_2/La_2O_3 催化剂上确实存在超氧物种 (O_2^-), 且该超氧物种在 OCM 反应条件下动态存在, 它能够活化 CH_4 生成 C_2H_4 . 超氧物种是 BaF_2/La_2O_3 催化剂上 OCM 反应的活性氧物种.

参 考 文 献

- 1 Driscoll D J, Martir W, Wang J X, Lunsford J H. *J Am Chem Soc*, 1985, **107**(1): 58
- 2 Ito T, Wang J X, Lin C H, Lunsford J H. *J Am Chem Soc*, 1985, **107**(18): 5062
- 3 Lunsford J H, Yang X M, Haller K, Laane J, Mestl G, Knözinger H. *J Phys Chem*, 1993, **97**(51): 13810
- 4 Osada Y, Koike S, Fukushima T, Ogasawara S, Shikada T, Ikariya T. *Appl Catal*, 1990, **59**(1): 59
- 5 Yang T L, Feng L B, Shen S K. *J Catal*, 1994, **145**(2): 384

- 6 Wang J X, Lunsford J H. *J Phys Chem*, 1986, **90**(17): 3890
- 7 Liu Y D, Zhang H B, Lin G D, Liao Y Y, Tsai K R. *J Chem Soc, Chem Commun*, 1994, (16): 1871
- 8 Long R Q, Zhou Sh Q, Huang Y P, Weng W Zh, Wan H L, Tsai K R. *Appl Catal A*, 1995, **133**(2): 269
- 9 龙瑞强, 万惠霖, 赖华龙, 蔡启瑞. 高等学校化学学报 (Long R Q, Wan H L, Lai H L, Tsai K R. *Chem J Chin Univ*), 1995, **16**(11): 1796
- 10 Klingenberg B, Vannice M A. *Chem Mater*, 1996, **8**(12): 2755
- 11 Li C, Domen K, Maruya K, Onishi T. *J Am Chem Soc*, 1989, **111**(20): 7683
- 12 Cordischi D, Indovina V, Occhiuzzi M. *J Chem Soc, Faraday Trans I*, 1978, **74**(2): 456
- 13 Ito T, Yoshioka M, Tokuda T. *J Chem Soc, Faraday Trans I*, 1983, **79**(7): 2277
- 14 Lin C H, Campbell K D, Wang J X, Lunsford J H. *J Phys Chem*, 1986, **90**(4): 534
- 15 Louis C, Chang T L, Kermarec M, Van T L, Tatibouet J M, Che M. *Catal Today*, 1992, **13**(2/3): 283
- 16 Iwamoto M, Lunsford J H. *J Phys Chem*, 1980, **84**(23): 3079
- 17 Otsuka K, Said A A, Jinno K, Komatsu T. *Chem Lett*, 1987, **16**(1): 77
- 18 (加) 赫兹堡著. 分子光谱与分子结构 第2卷——多原子分子的红外光谱与喇曼光谱. 王鼎昌译. 北京: 科学出版社 (Herzberg G. *Molecular Spectroscopy and Molecular Structure: Infrared and Raman Spectra of Polyatomic Molecules*. Wang D Ch transl. Beijing: Sci Press), 1986. 308

(Ed WGZh)

www.cnki.net