

# CaTi<sub>0.9</sub>Li<sub>0.1</sub>O<sub>3-δ</sub>晶格中氧空位与选择性活性氧物种的 TGA 表征

陈 铜 张晋芬 黄泰山 罗广丰 万惠霖

(厦门大学化学系 固体表面物理化学国家重点实验室 物理化学研究所 厦门 361005)

**摘要** 用常规 TGA (程序升温热重分析) 法间接表征了催化剂 CaTi<sub>0.9</sub>Li<sub>0.1</sub>O<sub>3-δ</sub> 晶格中的氧空位, 关联了氧空位、可活动氧量与催化剂的乙烷氧化脱氢(ODHE)反应的催化性能, 提出了乙烷在该类催化剂上氧化脱氢的选择性氧物种为 873~ 1023 K 的温度范围内脱附的所谓可活动氧(O<sup>-</sup>, O<sup>2-</sup>, O<sub>2</sub><sup>-</sup> 简称为 O<sup>δ</sup>). 利用 O<sub>2</sub>-TPD-MS 鉴定了 TGA 结果, 证明该法简便、实用、可靠

**关键词** TGA, 乙烷氧化脱氢, 氧空位, 钙钛矿复合氧化物, 锂掺杂

**中国图书分类号** O 643.36

ABO<sub>3</sub> 型钙钛矿复合氧化物, 由于其结构的可知性及 A、B 位能在较大范围内的可调性, 而被广泛应用于模型催化剂进行研究. 作为钙钛矿催化体系中活性离子 B 位离子的催化性能可以受到多方面因素影响, 如 A 元素的改变或取代, B 离子本身被取代等等, 通常 B 离子取代是人为控制缺陷最有效的办法, 也是人为调整催化性能十分有效的办法. CaTiO<sub>3</sub> 是典型的具有钙钛矿结构的复合氧化物, 由于 Li<sup>+</sup> 与 Ti<sup>4+</sup> 在离子半径上极其相似, 以部分 Li<sup>+</sup> 取代 Ti<sup>4+</sup>, 由于要保持电中性, 可人为地在催化剂晶格中引入氧空位. 而氧空位是气相氧的极佳吸附位, 气相氧在该位上吸附、活化生成未完全还原的氧物种(O<sup>-</sup>, O<sup>2-</sup>, O<sub>2</sub><sup>-</sup> 简称为 O<sup>δ</sup>)<sup>[1]</sup>, O<sup>δ</sup> 被认为是较活泼的氧物种, 甲烷、乙烷等低碳烷烃由于其热稳定性, C—H 键很难断裂, 由于活泼 O<sup>δ</sup> 的亲电性, 进攻该键, 使其断裂, 而有利于甲烷发生氧化偶联<sup>[2]</sup>, 乙烷氧化脱氢等反应<sup>[3-5]</sup>.

到目前为止, 还没有一个有效实用的表征晶格中氧空位的实验方法, 本文以 CaTiO<sub>3</sub> 为母体, 在 B 位以 Li<sup>+</sup> 部分取代 Ti<sup>4+</sup> 制成 CaTi<sub>0.9</sub>Li<sub>0.1</sub>O<sub>3-δ</sub> 为模型催化剂, 以 ODHE 反应为指标反应, 在不同气氛下进行 TGA 分析, 试图提出一种实用简便、间接研究催化剂晶格中氧空位的方法, 并关联催化剂中氧空位间、可活动氧量与催化性能的关系.

## 1 实验部分

### 1.1 催化剂的制备

催化剂是以 CaCO<sub>3</sub>、TiO<sub>2</sub> 及锂的可溶性盐按一定的计量比混合均匀, 然后在空气气氛下 1473 K 焙烧 4 h, 自然冷却后取出研磨, 10 MPa 下压片成型, 粉碎过筛, 取 20~40 目颗粒进行反应性能测试. 各催化剂的主结构经 XRD 测定, 被证明仍保持了 ABO<sub>3</sub> 型钙钛矿复合氧化

物的基本结构

## 1.2 催化性能实验

反应管为长 10 cm, 内径 6 mm 的石英管, 催化剂用量 0.10 g, 反应管的剩余部分用石英砂 (20~40 目) 填满以减小死体积, 反应气组成为 8.3 vol% 的乙烷 (色谱纯)、4.2 vol% 的氧 (高纯) 和 87.5 vol% 的氮 (高纯), 乙烷的空速为  $6000 \text{ h}^{-1}$ 。产物由在线气相色谱 (碳分子筛柱  $\varnothing(1 \text{ mm} \times 2 \text{ m})$ ) 分离, 热导检测。催化剂先在 973 K 下通反应气 1 h 活化后, 再逐步升温, 每个测定温度取 3 次样作平均。

## 1.3 热分析研究

用北京光学仪器厂的 PCT-I 型热分析仪测定 TGA 曲线, 升温速度为  $20 \text{ K}/\text{min}$ 。样品 (每次取相同重量的新鲜催化剂) 均先在  $\text{O}_2$  气氛下程序升温到 1123 K, 以除去催化剂表面和体相中的吸附物和碳酸盐等杂质, 然后在  $\text{O}_2$  气氛下自然冷却到室温, 再在不同气氛下做 TGA 分析。

## 1.4 $\text{O}_2$ -TPD-MS 的实验

$\text{O}_2$ -TPD-MS 的实验是在 5988A-GC/MS 上测试的, 反应管为 U 型石英管, 催化剂在氧中升温到 1073 K 吸附 1 h 后在  $\text{O}_2$  气氛冷却至室温, 用  $\text{N}_2$  吹扫, 再在  $\text{N}_2$  下迅速升温到 1073 K, 用在线质谱记录  $\text{O}_2$  的脱附谱。

# 2 结果与讨论

## 2.1 $\text{CaTiO}_3$ 与 $\text{CaTi}_{0.9}\text{Li}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$ 的 ODHE 催化性能比较

催化剂的乙烷氧化脱氢性能见表 1。从表 1 可以看出纯  $\text{CaTiO}_3$  及 Li 掺杂的  $\text{CaTi}_{1-x}\text{Li}_x\text{O}_{3-\delta}$  均有一定的活性, 虽然  $\text{CaTi}_{0.9}\text{Li}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$  的乙烷转化率有所下降, 但乙烯的选择性较纯

表 1 不同催化剂的乙烷氧化脱氢催化性能

Tab 1 Catalytic behavior of ODHE over various catalysts

催化剂	温度/K	转化率/(%)		选择性/(%)			收率/(%)
		$\text{C}_2\text{H}_6$	$\text{C}_2\text{H}_4$	$\text{CH}_4$	$\text{CO}_2$	$\text{CO}$	
石英砂	973	0	0	0	0	0	0
	1023	0.10	0	0	100	0	0
	1073	1.74	81.7	10.9	7.39	0	1.42
$\text{CaTiO}_3$	923	8.60	34.3	0	26.4	39.3	0.80
	948	12.4	41.0	0	22.0	37.0	5.08
	973	17.5	53.5	1.57	20.5	24.4	9.39
$\text{CaTi}_{0.9}\text{Li}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$	923	3.38	100	0	0	0	3.38
	948	6.90	98.0	0	2.00	0	6.67
	973	11.0	95.2	0	4.84	0	10.4

CaTiO<sub>3</sub> 有较大幅度的提高,例如 973 K 下乙烷转化率从 67.9% 稍降至 42.6%,但乙烯选择性则从 25.9% 提高到 82.9%,这说明 Li 在催化剂中对乙烯选择性起着十分重要的作用。文献报道<sup>[5]</sup>:这种取代对催化性能的影响主要原因不是来源于取代离子本身而可能是由于这种取代导致在催化剂晶格中产生氧空位所致。根据 ABO<sub>3</sub> 的取代原则,低价离子 B 位取代,为了保持电中性,在催化剂晶格中势必要产生氧空位,从而导致催化性能的改变,为了证实这一点,我们通过热分析这一简便、易行的手段对催化剂进行表征,并用 O<sub>2</sub>-TPD-MS 谱鉴定,以期将氧空位与催化性能进行关联。

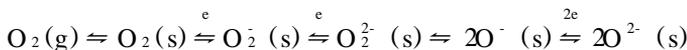
## 2.2 氧空位、活性氧量与活性氧物种的 TGA 研究

到目前为止,还没有一个有效实用的表征晶格中氧空位的实验方法。TGA 可以表征样品的可脱去物质的量以及脱去温度,本节以 CaTiO<sub>3</sub> 为母体,在 B 位以 Li<sup>+</sup> 部分取代 Ti<sup>4+</sup> 制成催化剂 CaTi<sub>0.9</sub>Li<sub>0.1</sub>O<sub>3-δ</sub>,作为低价 B 位取代后的催化剂代表,在不同气氛下的 TGA 分析,试图根据样品随温度升高脱去的物质量与温度,间接研究催化剂晶格中氧空位多少,以关联催化性能与氧空位间的关系。

催化剂 CaTi<sub>0.9</sub>Li<sub>0.1</sub>O<sub>3-δ</sub> 在不同气氛下的 TGA 曲线见图 1,从图中可以看出,各曲线基本都有 3 个失重过程,分别对应的温度是 373~423 K, 623~723 K 和 873~1023 K。在相同气氛下(曲线 a, e),对比二样品在第二、三失重过程,可明显发现,掺 Li<sup>+</sup> 的催化剂有较大的失重量。

为了考察各失重过程样品的失重原因,我们对同一催化剂在不同气氛下进行 TGA 分析发现(曲线 b, c, d, e),第一失重过程彼此变化不大,为样品表面物理吸附的杂质如水的脱去,第二、三失重过程的失重量与气氛中 O<sub>2</sub> 分压有直接关系,

显然,在该温区内失去的催化剂物质与氧密切相关,初步确定为催化剂中氧元素的脱去,且根据其脱去温度认为第二失重过程对应的可能是化学吸附 O<sub>2</sub> 的脱去(化学吸附氧的脱去温度一般为 573 K 左右),第三失重过程对应的是准晶格氧的脱去,因为一般 ABO<sub>3</sub> 钙钛矿复合氧化物是很稳定的,即使在 1273 K 进行还原,其钛酸盐钙钛矿结构也基本能保持稳定<sup>[6]</sup>,故该类催化剂晶格氧的脱去温度至少大于 1073 K。而气相氧与催化剂表面作用转化成晶格氧的一般遵循如下过程<sup>[7]</sup>:



中间产物的浓度敏感地取决于环境的 O<sub>2</sub> 分压,反应从左到右各物种的脱去温度逐步增加,故我们认为 873~1023 K 失重的第三失重过程很可能为 O<sup>δ</sup> (O<sub>2</sub><sup>e</sup>, O<sub>2</sub><sup>2e</sup>, O<sup>-</sup>) 的脱去,该氧

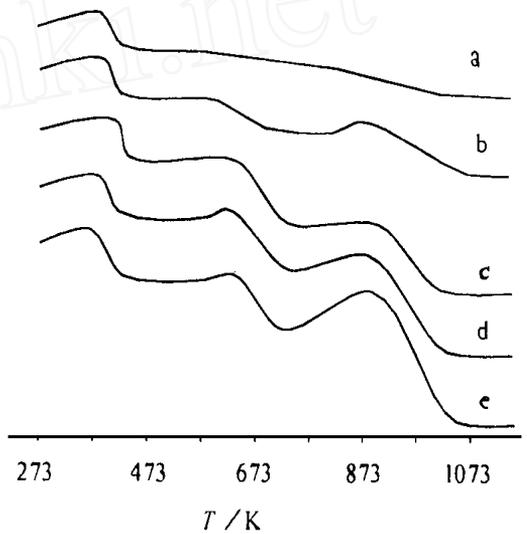


图 1 催化剂在不同气氛下的 TGA 曲线

a: CaTiO<sub>3</sub>, in N<sub>2</sub>;

b, c, d, e: CaTi<sub>0.9</sub>Li<sub>0.1</sub>O<sub>3-δ</sub>

b: in Feed; c: in O<sub>2</sub>; d: in Air; e: in N<sub>2</sub>

Fig 1 The curves of TGA under series atmosphere

物种我们称之为完全还原氧或可动氧 将催化剂的反应起始温度(有明显乙烯生产的温度)、对乙烯的选择性分别与 TGA 曲线上的失重温度、失重量比较,不难发现反应所涉及的氧正是 873 K 以上脱去的氧,该氧的量与反应的乙烯选择性有顺变关系,为此我们认为反应的活性氧物种很可能是 O<sup>δ</sup>,其量的多少直接影响着反应的乙烯选择性,而对反应活性影响不大 以此看来,TGA 是一种氧空位的间接但有效的表征手段 脱去物质的鉴定见下一小节

### 2 3 可活动氧的 O<sub>2</sub>-TPD-M S 鉴定

由于 TGA 不能确切地得出何种物质脱去,因此我们用质谱鉴定之 图 2 是 CaTiO<sub>3</sub> 掺 Li<sup>+</sup> 前后的 O<sub>2</sub>-TPD-M S 谱,从谱图中明显看出 Li<sup>+</sup> 部分取代 Ti<sup>4+</sup> 后在 923~ 1 023 K 的温度范围内出现了远大于 Li<sup>+</sup> 取代前的 O<sub>2</sub>-TPD-M S 峰 至于 CaTiO<sub>3</sub> 在 923~ 1 023 K 的温度范围内出现的较小 O<sub>2</sub>-TPD-M S 峰,可归因于这类物质的晶格中本身存在的少量氧空位 将 O<sub>2</sub>-TPD-M S 谱与催化剂的反应性能相关联,也不难得出如下几点与催化剂的 TGA 分析一致的结论: a) 923 ~ 1 023 K 脱附的氧是 ODHE 的活性氧物种; b) Li<sup>+</sup> 取代 Ti<sup>4+</sup> 进入晶格产生更多的氧空位是决定该氧物种量(峰面积)的最主要原因; c) 该氧物种的量与催化剂的乙烯选择性的大小密切相关, O<sub>2</sub>-TPD-M S 谱的峰面积越大的催化剂其乙烯选择性就越高

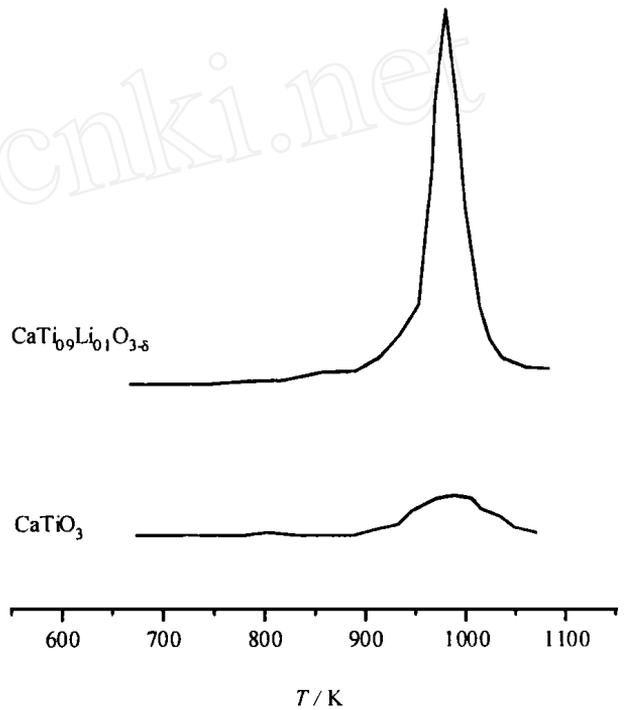


图 2 催化剂的 O<sub>2</sub>-TPD-M S 曲线

Fig. 2 O<sub>2</sub>-TPD profiles obtained by MS

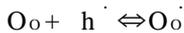
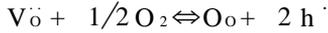
### 2 4 氧空位及活性氧物种的产生机理

我们用程序升温氧脱附质谱检测(O<sub>2</sub>-TPD-M S)的实验,不同气氛下的 TGA 研究表明: Li 取代前后催化剂中氧的性能有变化,一致的结论是: 低价离子的 B 位取代可导致催化剂晶格中产生氧空位 因为根据 ABO<sub>3</sub> 复合氧化物的结构特点, Li<sup>+</sup>、Ti<sup>4+</sup> 的半径非常接近,完全满足这类复合氧化物的 B 位取代条件<sup>[1]</sup>,在催化剂的制备过程中 Li<sup>+</sup> 取代 Ti<sup>4+</sup> 进入晶格中 由于价态的不同,为了维持晶体的电中性,则必须在晶格中产生氧空位,此过程用 Kröger-Vink 标志法表示如下:



式中: Li<sub>Ti</sub> 表示晶格中原来 Ti 离子的位置被 Li 离子占据,由于 Ti 离子是 +4 而 Li 离子是 +1,故该位相当于带 3 个负电荷 V<sub>O</sub> 表示氧空位,由于原晶格氧是 -2,故该位置相当于带 2 个正电荷 O<sub>0</sub> 表示晶格氧,电中性 而氧空位在气相氧的存在下发生相互作用生成非完全还原的

氧物种(如 $O_2^-$ 、 $O^-$ 、 $O_2^{\cdot-}$ 等, 简写为 $O^\delta$ ), 二者存在如下平衡:



从而表现出晶格氧与气相氧在一定程度上的可交换性, 其交换量显然与氧空位的多少有直接关系. 由此推测催化剂中非完全还原的可动氧是影响乙烯选择性的主要因素

## 参 考 文 献

- 1 Yu C, Li W, Feng W et al Correlations between p-type semiconductivity and C<sub>2</sub> selectivity for oxidative coupling of methane (OCM) over acceptor doped SrTiO<sub>3</sub>. Proc 10th Intern. Congr. Catal, Budapest, 1993: 1 119~ 1 130
- 2 于春英, 李文钊, 冯文菊等. 掺杂CaTiO<sub>3</sub>体系上甲烷氧化偶联反应的研究. 催化学报, 1994, 15: 338~ 343
- 3 陈铜, 李文钊, 于春英等. 掺杂钛酸盐对乙烷氧化脱氢催化性能研究. 高等学校化学学报, 1996, 17: 1 617 ~ 1 621
- 4 陈铜, 李文钊, 于春英等. 乙烷在钛酸盐复合氧化物上氧化脱氢 I. 锂掺杂对催化性能的影响. 催化学报, 1997, 18: 120~ 125
- 5 陈铜, 李文钊, 于春英. 乙烷在钛酸盐复合氧化物上氧化脱氢 II. 碱金属掺杂及CO<sub>2</sub>在反应中的作用. 催化学报, 1997, 18: 160~ 164
- 6 Baran E J. Structure chemistry and physicochemical properties of perovskite-like materials. Catal Today, 1990, 8: 133~ 151
- 7 Haber J. Catalysis and surface chemistry of oxides. Proc 8th Intern. Congr. Catal Berlin 1984, p I-85 ~ 103

## Characterization of Oxygen Vacancies and Selectivity Active Oxygen Species in CaTi<sub>1-x</sub>Li<sub>x</sub>O<sub>3-δ</sub> by TGA

Chen Tong Zhang Jinfen Huang Taishan Luo Guangfeng Wan Huilin  
(Dept. of Chem., State Key Lab. for Phys. Chem. of the Solid Surf. and  
Inst. of Phys. Chem., Xiamen Univ., Xiamen 361005)

**Abstract** The oxygen vacancies in the lattice of the catalyst CaTi<sub>1-x</sub>Li<sub>x</sub>O<sub>3-δ</sub> have been characterized by means of TGA and O<sub>2</sub>-TPD-MS. It was found that there a close relationship between the oxygen vacancies, the non-fully reduced oxygen species (or mobile oxygen) and the ethylene selectivity. The effect of Li<sup>+</sup> doping was explained by increasing oxygen vacancies and non-fully reduced oxygen species. The non-fully reduced oxygen species are suggested as the active sites responsible for ethylene selectivity for the oxidative dehydrogenation of ethane (ODHE) reaction.

**Key words** TGA, Oxygen vacancies, Ethane, Oxidative dehydrogenation, Doped perovskite