

Sr₂Fe_{1-x}Mg_xMoO₆ 复合氧化物的 甲烷催化燃烧性能研究

汪正红¹, 冯绍杰², 杨萍华¹

(1. 中国科学院能量转换材料重点实验室, 中国科学技术大学材料科学与工程系, 安徽合肥 230026;

2. 安徽建筑工业学院材料与化学工程学院, 安徽合肥 230022)

摘要: 采用溶胶凝胶法制备了双钙钛矿结构 Sr₂Fe_{1-x}Mg_xMoO₆ 系列氧化物, 通过 XRD、BET、XPS、TG 等手段对催化材料进行了物性表征; 以甲烷纯氧燃烧为目标反应, 研究了 Mg 离子对 Fe 离子进行掺杂替代对催化材料性能的影响. 结果表明: Sr₂Fe_{1-x}Mg_xMoO₆ 主要有两个阶段的失重过程, 分别与吸附态氧和晶格氧的失去有关; Mg²⁺ 掺杂导致 B 位有序度的提高, 对催化活性不利.

关键词: 甲烷; 催化燃烧; 双钙钛矿; 氧空位

中图分类号: TQ426.7 文献标识码: A doi: 10.3969/j.issn.0253-2778.2010.04.005

Catalytic combustion of methane over double perovskite Sr₂Fe_{1-x}Mg_xMoO₆ mixed oxides

WANG Zhenghong¹, FENG Shaojie², YANG Pinghua¹

(1. CAS Key Laboratory of Materials for Energy Conversion, and Department of Materials Science and Engineering, University of Science and Technology of China, Hefei 230026, China;

2. School of Materials & Chemical Engineering, Anhui University of Architecture, Hefei 230022, China)

Abstract: A series of double perovskite mixed oxide catalysts nominal Sr₂Fe_{1-x}Mg_xMoO₆ was prepared with the sol-gel method and the properties of as-synthesized powders were characterized by XRD, BET, XPS, and TG. The catalytic activity of the Sr₂Fe_{1-x}Mg_xMoO₆ for catalytic combustion of methane was tested in a pure oxygen atmosphere without dilute gas. The TG curves exhibit a typical two weight-loss processes similar to that of perovskite oxides. The results reveal that the catalytic activity of Sr₂Fe_{1-x}Mg_xMoO₆ is affected by Fe/Mg ratio distinctly. It is suggested that substitution Fe ion with Mg results in the order of structure and the decrease of oxygen vacancy concentration on the surface, which is disadvantageous to the catalysis activity of methane combustion.

Key words: methane; catalytic combustion; double perovskite; oxygen vacancy

收稿日期: 2009-02-17; 修回日期: 2009-05-08

基金项目: 国家自然科学基金(50442024)和可控化学与材料化工安徽省重点实验室资助.

作者简介: 汪正红, 男, 1981年生, 硕士. 研究方向: 无机功能材料. E-mail: wzh2006@mail.ustc.edu.cn

通讯作者: 杨萍华, 高工. E-mail: phyang@ustc.edu.cn

0 引言

近年来,化石燃料火力发电所产生的大量 CO₂ 对全球温室效应的影响引起了人们的关注^[1].为减少全球温室气体的排放,人们提出对火力发电产生的 CO₂ 进行收集捕获的设想,包括燃烧前除碳、捕获后收集和纯氧燃烧等技术.例如利用透氧膜分离空气产生纯氧的先进零排放发电站概念^[2],不但能量利用率高、污染物(包括 NO_x, CO, CH_x)排放低,而且还具有起燃温度低、燃烧稳定、噪音低等特点,是一种环境友好过程,被认为是理想的甲烷燃烧方式.因此,在纯氧环境下甲烷的催化燃烧研究也受到关注^[3].

铁基钙钛矿复合氧化物具有电子缺陷和氧缺陷等结构缺陷,对甲烷催化燃烧表现出一定的活性,而且热稳定性高、经济性好^[4-5].通过离子掺杂技术,增加结构中的氧空位浓度是提高其催化活性的重要方式之一.最近人们对具有半金属、半导体性质的双钙钛矿结构氧化物 Sr₂FeMoO₆ 的巨磁阻性质进行了研究^[6],发现在该物质中可能存在 Fe²⁺/Mo⁶⁺ 和 Fe³⁺/Mo⁵⁺ 两种价态,可能存在价态涨落,从而对该体系的氧空位浓度产生影响,甚至导致结构的有序-无序转变.本文以 Sr₂FeMoO₆ 化合物作为甲烷纯氧催化燃烧催化剂,探讨了离子掺杂、氧分压等因素对 Sr₂FeMoO₆ 催化活性的影响.

1 实验部分

1.1 催化剂制备

双钙钛矿氧化物合成采用 sol-gel 法,所用试剂均为分析纯(国药集团化学试剂有限公司).取计量的 SrCO₃ 溶于硝酸中,加入计量所需药品的溶液,用氨水调节 pH=6,按金属离子的摩尔比 1:1.5 加入柠檬酸,形成凝胶;经 80 °C 水浴加热蒸发,获得干凝胶.将干凝胶在马弗炉中 950 °C 煅烧 10 h 后,在 H₂ 5%+Ar 95% 的还原气氛下于 1 100 °C 焙烧 3 h,得到粉末样品;压片后在 H₂ 5%+Ar 95% 的还原气氛下于 600 °C 焙烧 6 h,破碎、筛分,取 40~60 目样品作催化剂.

1.2 催化剂的表征

样品的物相分析在 X 射线衍射仪(MXPAHF, 日本理学学会)上进行,Cu 靶(λ=1.541 8 Å);催化剂的比表面积采用 N₂ 吸附 BET 法测定(ASAP2000);光电子能谱在英国 ESCALAB MK

II 光电子能谱仪完成,以污染碳(284.6 eV)作为参比.TG 热分析在 N₂ 气氛下进行(STA449C,德国耐驰公司),升温速率 10 K·min⁻¹,测量温度范围为 50~1 250 °C.

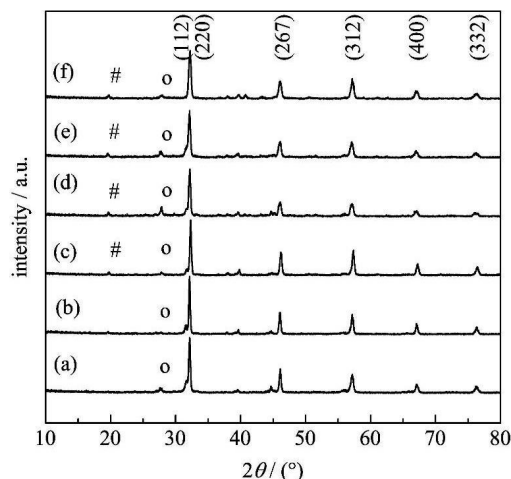
1.3 催化剂的活性评价

甲烷催化燃烧活性评价在微型固定床石英反应器中进行.反应气为甲烷和纯氧.产物的组成用气相色谱仪(GC-14,岛津公司)在线分析,以甲烷转化温度 T_{10%}, T_{50%}, T_{90%} 三项指标来评价催化剂的催化活性.

2 结果与讨论

2.1 XRD 结果分析

图 1 是在 H₂ 5%+Ar 95% 的还原气氛下 1 100 °C 焙烧 3 h 的 Sr₂Fe_{1-x}Mg_xMoO₆ 的 XRD 谱图.从图 1 中可以看出,所有的样品均已成双钙钛矿结构相.表 1 给出了四方相空间群结构(I4/m) Sr₂Fe_{1-x}Mg_xMoO₆ 的晶胞参数^[7].从表 1 中可以看出 a、c 晶格参数以及晶胞尺寸都随着 Mg²⁺ 的掺杂量 x 增加而有着少量的增加.这可能是由于 Mg²⁺ (0.72 Å)取代了 Fe³⁺ (0.645 Å)/Fe²⁺ (0.78 Å)所导致的.从表 1 中看出,c/(√2a)的值随着 x 掺杂量的增大而增加,说明了晶格张力随着掺杂量 x 的增加而增加,同时四方晶格扭曲变形也随之加大.相对于没有掺杂的样品,所有掺杂 Mg²⁺ 的样品的 B 位有序度都有不同的提高,导致这种情况的主要原因



— super lattice, O — SrMoO₄
(a) x=0, (b) x=0.2, (c) x=0.4,
(d) x=0.6, (e) x=0.8, (f) x=1

图 1 Sr₂Fe_{1-x}Mg_xMoO₆ 的 X 射线衍射图

Fig. 1 XRD patterns of Sr₂Fe_{1-x}Mg_xMoO₆

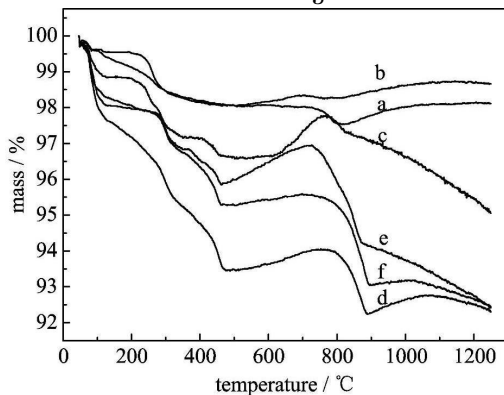
表 1 $\text{Sr}_2\text{Fe}_{1-x}\text{Mg}_x\text{MoO}_6$ 的晶胞结构参数Tab.1 Lattice structure parameters of $\text{Sr}_2\text{Fe}_{1-x}\text{Mg}_x\text{MoO}_6$

x	0	0.2	0.4	0.6	0.8	1.0
$a/\text{\AA}$	5.574 1	5.571 5	5.572 1	5.572 5	5.574 3	5.574 0
$c/\text{\AA}$	7.902 9	7.906 4	7.913 1	7.916 1	7.925 9	7.923 4
volume/ \AA^3	245.547	245.424	245.691	245.819	246.270	246.173
$c/(\sqrt{2}a)$	1.002 5	1.003 4	1.004 2	1.004 5	1.005 4	1.005 1

是在 B 位掺杂, 相对于 $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$ 中 $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ 和 $\text{Mo}^{5+}/\text{Mo}^{6+}$ 比较低的价态差, 掺杂的样品中 Mg^{2+} 和 Mo^{6+} 具有更高的化合价态差^[8]. 图 1 中还出现了超晶格的衍射峰, 这是由于过渡金属的有序化导致的. 而且在图谱中看出, 这些超晶格的衍射峰强度随 Mg^{2+} 含量增加而增加, 这说明了 Mg^{2+} 取代 Fe 后, 使得在两个 B 位中的过渡金属的有序化加大了. 图 1 中还显示出当 Mg 掺杂量大于 0.6 的时候, 样品中出现了少量的 SrMoO_4 杂相.

2.2 TG 结果分析

图 2 是 $\text{Sr}_2\text{Fe}_{1-x}\text{Mg}_x\text{MoO}_6$ 在 N_2 气氛下的 TG 结果. $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$ 样品在 $1200\text{ }^\circ\text{C}$ 失重仅为 2% (质量分数), $\text{Sr}_2\text{Fe}_{0.8}\text{Mg}_{0.2}\text{MoO}_6$ ($x=0.2$) 的样品在温度低于 $450\text{ }^\circ\text{C}$ 的失重曲线与 $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$ 类似, 表明了掺杂 $x=0.2$ 与 $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$ 样品在中低温具有相类似的脱附特征. 当 Mg^{2+} 掺杂量大于 0.4, $\text{Sr}_2\text{Fe}_{1-x}\text{Mg}_x\text{MoO}_6$ 样品的失重继续加大, 且呈现两个明显的失重过程, 分别与吸附态氧和晶格氧的失去有关; 温度高于 $800\text{ }^\circ\text{C}$ 失重主要是与晶格氧的失去相关, 而温度低于 $450\text{ }^\circ\text{C}$ 主要是吸附态氧的脱附^[9]. 由 TG 结果可见, 低价 Mg^{2+} 掺入, 不仅改变了



(a) $x=0$, (b) $x=0.2$, (c) $x=0.4$,
(d) $x=0.6$, (e) $x=0.8$, (f) $x=1$

图 2 $\text{Sr}_2\text{Fe}_{1-x}\text{Mg}_x\text{MoO}_6$ 在 N_2 气氛中的 TG 曲线

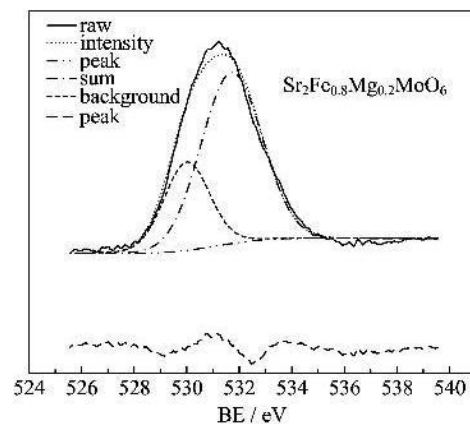
Fig.2 The TG curves of $\text{Sr}_2\text{Fe}_{1-x}\text{Mg}_x\text{MoO}_6$

in N_2 atmosphere

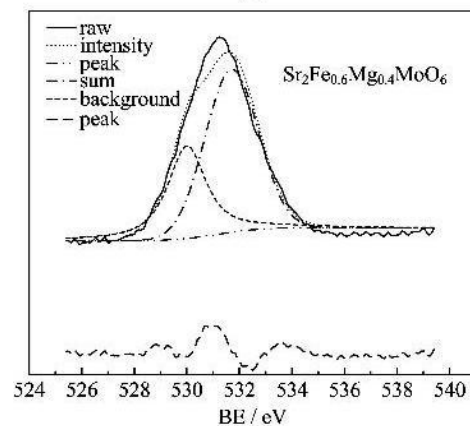
价态 $\text{Fe}^{2+}/\text{Mo}^{6+}$ 和 $\text{Fe}^{3+}/\text{Mo}^{5+}$ 两种价态涨落, 对该结构的氧空位浓度也有显著影响.

2.3 O 1s 的 XPS 分析

实验选取了 $x=0.2, 0.4$ 两种催化剂进行 O 1s 的 XPS 分析, 为了消除实验中吸附水对实验结果的影响, 所有样品均进行过前期热处理, 结果如图 3 所示. 一般钙钛矿氧化物中, 通常 O 1s 分解为两个峰; 结合能较低的系晶格氧物种所贡献, 结合能较高的峰被归属于价态较高的吸附氧物种^[10]. 由图 3 可以



(a)



(b)

图 3 $x=0.2$ (a), $x=0.4$ (b) 样品的高斯函数拟合 O 1s 的 XPS 分峰

Fig.3 Gaussian function fitting O 1s spectrum

of $x=0.2$ (a), $x=0.4$ (b) sample

看出, Sr₂Fe_{0.8}Mg_{0.2}MoO₆ 及 Sr₂Fe_{0.6}Mg_{0.4}MoO₆ 这两个样品的 O 1s 的 XPS 有两种不同的氧种类: 第一类氧物种的 O 1s 的 BE 值低于 530.0 eV, 可归属于晶格氧; 第二类氧物种的 O 1s 的 BE 值在 532.0 eV 左右, 可归属于表面吸附氧物种. 通过双峰拟合计算两种峰的面积比, 可粗略地算出各类表面氧物种的相对含量, 结果列于表 2. 对 Sr₂Fe_{0.8}Mg_{0.2}MoO₆, 表面总氧含量中吸附氧所占摩尔分数为 80.2%, 晶格氧物种约 19.8%; 而在 Sr₂Fe_{0.6}Mg_{0.4}MoO₆ 中上述两种氧的表面摩尔分数约为 74.6% 和 25.4%. Sr₂Fe_{0.8}Mg_{0.2}MoO₆ 吸附氧含量较 Sr₂Fe_{0.6}Mg_{0.4}MoO₆ 稍高, 这表明了 Sr₂Fe_{0.8}Mg_{0.2}MoO₆ 氧空位浓度较多. 可见, Mg 离子掺杂 Sr₂FeMoO₆ 不仅导致 Sr₂FeMoO₆ 结构中 B 位阳离子有序度的改变, 同时也使得 Sr₂FeMoO₆ 结构中氧空位无序度降低^[11].

表 2 Sr₂Fe_{1-x}Mg_xMoO₆ O 1s 拟合结果Tab.2 O 1s fitting results of Sr₂Fe_{1-x}Mg_xMoO₆

样品	O(1s)的结合能/eV	
	O(晶格)	O(吸附)
x=0.2	529(19.8%)	531(80.2%)
x=0.4	529.2(25.4%)	531(74.6%)

【注】 小括号内数值代表表面氧物种的相对含量.

2.4 催化活性

表 3 和图 4 分别给出了在 $n(\text{CH}_4) : n(\text{O}_2) = 1 : 20$ 条件下 Sr₂Fe_{1-x}Mg_xMoO₆ 的催化性能和甲烷转化率随温度变化关系, 实验温度范围为 400~700 °C. 在这种高氧分压实验条件下, 甲烷在催化燃烧反应过程中已经全部消耗, 甲烷完全转化的温度范围在 630~730 °C 之间, 此时反应产物中 CO₂ 的选择性几乎达到 100%. x=0 催化剂表现出了最好的催化活性 ($T_{10\%} = 467$ °C, $T_{50\%} = 541$ °C, $T_{90\%} = 629$ °C).

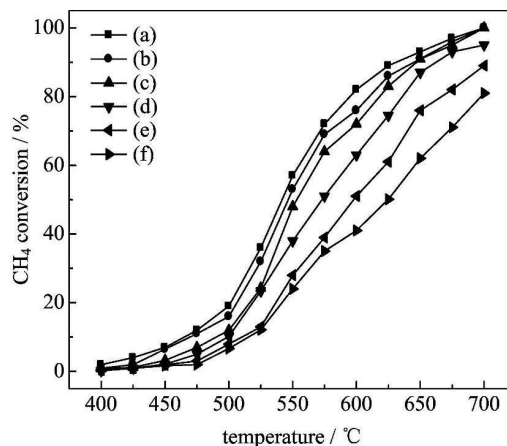
表 3 Sr₂Fe_{1-x}Mg_xMoO₆ 双钙钛矿的催化结果

($n(\text{CH}_4) : n(\text{O}_2) = 1 : 20$, GHSV=50 000 h⁻¹)

Tab.3 Catalytic results of Sr₂Fe_{1-x}Mg_xMoO₆ double perovskite

($n(\text{CH}_4) : n(\text{O}_2) = 1 : 20$, GHSV=50 000 h⁻¹)

x	T _{10%} /°C (methane)	T _{50%} /°C (methane)	T _{90%} /°C (methane)	SSA /(m ² ·g ⁻¹)
0	467	541	629	1.6
0.2	471	547	646	1.9
0.4	487	552	664	2.7
0.6	497	573	663	2.9
0.8	511	597	701	3.4
1	514	625	720	4.5



(a) x=0, (b) x=0.2, (c) x=0.4,

(d) x=0.6, (e) x=0.8, (f) x=1

图 4 Sr₂Fe_{1-x}Mg_xMoO₆ 双钙钛矿的催化结果

($n(\text{CH}_4) : n(\text{O}_2) = 1 : 20$, $m_{\text{cat}} = 300$ mg,
GHSV=50 000 h⁻¹)

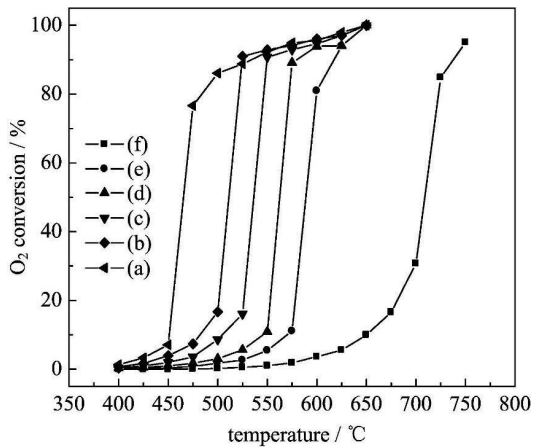
Fig.4 Catalytic results of Sr₂Fe_{1-x}Mg_xMoO₆ double perovskite

($n(\text{CH}_4) : n(\text{O}_2) = 1 : 20$, $m_{\text{cat}} = 300$ mg,
GHSV=50 000 h⁻¹)

而随着 Mg²⁺ 掺杂量的增加, Sr₂Fe_{1-x}Mg_xMoO₆ 的整体催化活性表现了明显的下降趋势.

在钙钛矿复合氧化物甲烷中低温催化燃烧过程中, 氧化物结构中无序状态的氧缺陷扮演了重要的角色^[12]. 对双钙钛矿 A₂B'B''O₆ 而言, B 位被两种以上不同阳离子占据时, 由于离子价态差异导致的静电能的变化和离子半径不同导致的应变能的变化, 将会造成双钙钛矿结构中 B 位离子的有序-无序 (order-disorder) 转变, 并且会对材料的物理化学性质造成相当大的影响. 随着 Mg²⁺ 掺杂量的增加, Sr₂Fe_{1-x}Mg_xMoO₆ 中 Mo⁶⁺ 离子价态调变性的降低, 导致 B 位离子的有序化. 由图 1 的 XRD 分析可知, 随着 Mg²⁺ 掺杂量的增加, 图中“#”所标识的超晶格衍射峰也出现在掺杂的样品中; 随着 Mg²⁺ 掺杂量的进一步增加, Sr₂Fe_{1-x}Mg_xMoO₆ 的结构有序度进一步增大, 氧空位无序度降低, 不利于氧的活化, 从而导致催化活性随 Mg²⁺ 含量的增加而降低.

为了证实结构中氧空位无序度和存在状态对催化行为的影响, 在 $n(\text{CH}_4) : n(\text{O}_2) = 4 : 1$ 的低氧分压下考察了 Sr₂Fe_{1-x}Mg_xMoO₆ 的催化性能, 如图 5 所示. 由图可见, Mg²⁺ 掺杂所带来的结构性质的变化, 对 Sr₂Fe_{1-x}Mg_xMoO₆ 的催化性能带来的不利是显著的.



(a) $x=0$, (b) $x=0.2$, (c) $x=0.4$,
(d) $x=0.6$, (e) $x=0.8$, (f) $x=1$

$n(\text{CH}_4) : n(\text{O}_2) = 4 : 1$, $m_{\text{cat}} = 300 \text{ mg}$, $\text{GHSV} = 50\,000 \text{ h}^{-1}$

图 5 $\text{Sr}_2\text{Fe}_{1-x}\text{Mg}_x\text{MoO}_6$ 双钙钛矿的催化结果

Fig. 5 Catalytic results of $\text{Sr}_2\text{Fe}_{1-x}\text{Mg}_x\text{MoO}_6$ double perovskite

3 结论

通过 sol-gel 法合成了双钙钛矿结构 $\text{Sr}_2\text{Fe}_{1-x}\text{Mg}_x\text{MoO}_6$ 系列氧化物. 随着 Mg^{2+} 掺杂量的增加, XRD 谱图中出现超晶格衍射峰, $\text{Sr}_2\text{Fe}_{1-x}\text{Mg}_x\text{MoO}_6$ 结构的有序度增大. 在不同氧分压条件下, $\text{Sr}_2\text{Fe}_{1-x}\text{Mg}_x\text{MoO}_6$ 系列氧化物的甲烷催化燃烧活性均随着 Mg 掺杂量的提高而下降, 说明 Mg^{2+} 掺杂带来了 $\text{Sr}_2\text{Fe}_{1-x}\text{Mg}_x\text{MoO}_6$ 结构体有序化, 氧空位无序度降低, 从而降低了其催化氧化甲烷的活性.

参考文献 (References)

[1] Lozza G, Chiesa P. Natural gas decarbonization to reduce CO_2 emission from combined cycles—Part I: Partial oxidation [J]. *J Eng Gas Turbines Power*, 2002, 124:82-88.
[2] Corradetti A, Desideri U. Analysis of gas-steam

combined cycles with natural gas reforming and CO_2 capture [J]. *J Eng Gas Turbines Power*, 2005, 127: 545-552.

- [3] Chiesa P, Consonni S. Natural gas fired combined cycles with low CO_2 emissions [J]. *J Eng Gas Turbines Power*, 2000, 122:429-436.
[4] Zhong Z, Chen K, Ji Y, et al. Methane combustion over B-site partially substituted perovskite-type LaFeO_3 prepared by sol-gel method [J]. *Applied Catalysis A: General*, 1997, 156:29-41.
[5] Ciambelli P, Cimino S, Lisi L, et al. La, Ca and Fe oxide perovskites: preparation, characterization and catalytic properties for methane combustion [J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2001, 33: 193-203.
[6] Huang Y H, Dass R I, Xing Z L, et al. Double perovskites as anode materials for solid-oxide fuel cells [J]. *Science*, 2006, 312:254-257.
[7] Chmaissem O, Kruk R, Dabrowski B, et al. Structural phase transition and the electronic and magnetic properties of $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$ [J]. *Phys Rev B*, 2000, 62: 14 197-14 206.
[8] Ritter C, Ibarra M R, Morellón L, et al. Structural and magnetic properties of double perovskites $\text{AA}'\text{FeMoO}_6$ ($\text{AA}' = \text{Ba}_2, \text{BaSr}, \text{Sr}_2$ and Ca) [J]. *Journal of Physics: Condensed Matter*, 2000, 12:8 295-8 308.
[9] Baran E J. Structural chemistry and physicochemical properties of perovskite-like materials [J]. *Catal Today*, 1990, 8:133-151.
[10] Seiyama T. Total oxidation of hydrocarbons on perovskite oxides [J]. *Catalysis Reviews*, 1992, 34: 281-300.
[11] Sarma D D, Sampathkumaran E V, Ray S, et al. Magnetoresistance in ordered and disordered double perovskite oxide, $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$ [J]. *Solid State Commun*, 2000, 114:465-468.
[12] Islam M S, Cherry M, Winch L J. Defect chemistry of LaBO_3 ($\text{B} = \text{Al}, \text{Mn}$ or Co) perovskite-type oxides - Relevance to catalytic and transport behavior [J]. *J Chem Soc, Faraday Trans*, 1996, 92:479-482.