

钙钛石型复合氧化物催化剂 $\text{LaMn}_y\text{Co}_{1-y}\text{O}_3$ 催化性能的研究

II. 过渡金属离子之间的相互作用与在 氨氧化反应中的催化性能

刘社田** 于作龙 吴越*

(中国科学院长春应用化学研究所 长春 130022)

摘要 发现钙钛石型复合氧化物 $\text{LaMn}_y\text{Co}_{1-y}\text{O}_3$ 中 B 位过渡金属离子 Mn, Co 之间的相互作用及其氧化还原性能是影响氨氧化反应中 NO 选择性的重要因素. B 位少量掺杂可促进过渡金属离子的氧化还原性, 但 B 位组成相当时 ($y=0.5$), 则不利于它们的氧化还原. 富锰区 ($y>0.5$), $\text{Mn}^{3+}-\text{O}^{2-}-\text{Mn}^{4+}$ 的超交换作用对样品的磁性及 NO 选择性起决定作用, 富钴区 ($y<0.5$), Co^{2+} 和 Co^{3+} 离子的存在及其浓度是影响 NO 选择性的主要因素. $y=0.5$ 时样品的结构决定了样品的强铁磁性质, 并由于 $\text{Mn}^{3+}-\text{O}^{2-}-\text{Co}^{3+}$ 之间不易氧化还原原因而对生成 NO 不利.

关键词 钙钛石, 复合氧化物, 氨氧化, 氧化还原, 电磁性质

我们对 A 位取代钙钛石型复合氧化物 $\text{A}_x\text{A}'_{1-x}\text{BO}_3$ ($\text{A}=\text{La}$; $\text{A}'=\text{Ca}, \text{Sr}$; $\text{B}=\text{Mn}, \text{Fe}, \text{Co}$) 的结构与其在氨氧化反应中的催化性能作过系统研究^[1]. 发现这类钙钛石的固体缺陷结构及过渡金属离子的价态与其催化性能有密切联系. 文献中虽有关于改变 B 位离子的报道, 如 $\text{AB}_y\text{B}'_{1-y}\text{O}_3$ ($\text{A}=\text{La}, \text{Sr}$; $\text{B}, \text{B}'=\text{Mn}, \text{Fe}, \text{Co}, \text{Ni}$) 等^[2~5], 但大多是有关这类化合物的电、磁性质的讨论, 尚无 B 位由两种过渡金属离子组成时其氧化还原以及催化性能的报道. 我们在前文中已讨论了 $\text{LaMn}_y\text{Co}_{1-y}\text{O}_3$ 的氨氧化性能与催化剂中氧的形态之间的关系^[6]. 本文报道的是由 Mn, Co 离子组成 B 位后氧化还原性能的变化, 不同离子的 3d 电子之间的相互作用对催化剂的电、磁性质和催化作用的影响.

1 实验

1.1 催化剂的制备, NO 选择性考查方法和 XPS 测试 同前文^[6].

1.2 程序升温还原 (TPR) 在自制的 TPR 装置上进行. 样品首先在 1073K、氧气流中处理 1h, 然后用氧气吹扫冷却至室温. 还原气组成为 $\text{H}_2:\text{N}_2=5:95$ (v/v), 气体流量为 35mL/min, 升温速度 10K/min, 终止温度 1223K, 样品用量 100mg, 样品粒度 60~80mesh.

1993年7月12日收到. 修改稿1993年11月5日收到. 本文为国家自然科学基金资助课题. 第 I 报发表在化学学报, 1993, 51, 543.

** 现在中国科学院大连化学物理研究所催化基础重点实验室博士后流动站工作.

1.3 IR 测试 在美国产 580-B 型红外光谱仪上进行, 分辨率 4cm^{-1} , KBr 压片.

1.4 催化剂的价态分析 采用 KI 法测定^[7].

1.5 电导率的测定 采用常规的四探针法.

1.6 磁化率的测定 在日本产的 MB-2 型磁天平上进行, 测量范围 $77\text{K} \sim 1073\text{K}$, 磁场强度 0.448T .

2 实验结果与讨论

表 1 中列出了反应温度为 1023K 时, $\text{LaMn}_y\text{Co}_{1-y}\text{O}_3$ 在氨氧化反应中 NO 选择性数据. 在组成 $y=0.1 \sim 0.3$ 和 $y=0.7 \sim 0.9$ 时, NO 选择性出现极大值; 在 $y=0.3 \sim 0.7$ 时有极小值. 详细结果见文献[6].

表 1 $\text{LaMn}_y\text{Co}_{1-y}\text{O}_3$ 的物化性质及金属离子的 XPS 结合能值和 Me-O 的伸缩振动频率

组成 y	晶体 对称性	平均 价态	XPS 结合能 (eV)			$\nu_{\text{Me-O}}$ (cm^{-1})	NO 选择性 (%)
			La3d _{5/2}	Mn2p _{3/2}	Co2p _{3/2}		
1.0	H	3.20	833.9	641.6		610	87.3
0.9	H	3.13	834.0	641.7	779.3	604	94.1
0.7	O	2.88	834.3	642.2	780.2	595	93.3
0.5	O	2.89	834.2	642.0	779.6	585	90.9
0.3	R	2.89	834.1	641.8	779.7	606	95.7
0.1	R	2.88	834.1	641.2	779.8	608	99.9
0.0	R	2.89	833.8		779.7	599	99.7

注: H 六方; O 正交; R 三方

2.1 催化剂 NO 选择性和过渡金属离子氧化还原性能的关系

在 $\text{A}_x\text{A}'_{1-x}\text{BO}_3$ 型钙钛石氧化物中, A 位组成变化时可以改变 B 位离子的价态及催化剂中氧缺陷的浓度^[1], 从而改变 B 位离子的氧化还原性能. 对于 $\text{AB}_y\text{B}'_{1-y}\text{O}_3$ 型钙钛石氧化物, B 位组成变化时, 由于各离子的氧化还原电势不同也可以导致 B 位各离子的价态、催化剂的氧化还原性能以及缺陷结构的变化. 这在前文中已得到了肯定的结论^[6]. 由表 1 所列价态分析的结果可以看出, Mn, Co 组成不同时 B 位离子的平均价态均偏离了化学计量价态+3. LaMnO_3 中掺杂少量的 Co 平均价态降低, Co 含量较高时平均价态变化不大.

图 1 是各样品的程序升温还原曲线. 在实验温度范围内 ($293\text{K} < T < 1073\text{K}$) 各样品主要出现两个还原峰. 各还原峰的最高峰值温度 T_{max} 见表 2.

表 2 $\text{LaMn}_y\text{Co}_{1-y}\text{O}_3$ 的磁性参数和 TPR 峰位

组成 y	TPR 参数 T_{max} (K)			磁性参数		n_{eff}
	p_1	p_2 (Mn)	p_2 (Co)	T_c (K)	θ	
1.0	716	> 1173		146	194	4.96
0.9	711	> 1173		150	252	4.48
0.7	759	1154	877	186	251	4.30
0.5	772	1154	906	209	297	3.88
0.3	777	1123	977 1058	163	182	3.68
0.1	759		926 1047	108	-111	3.83
0.0	764		906	< 77	-381	4.10

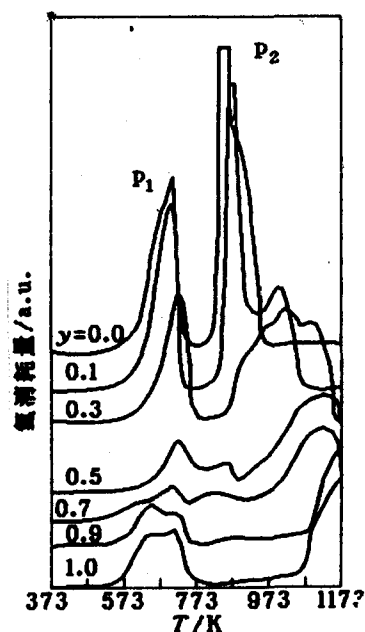
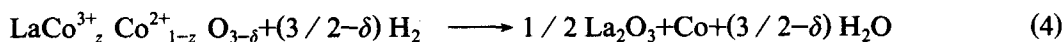
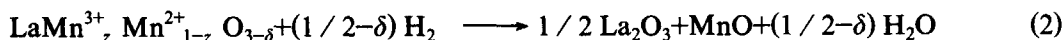


图 1 $\text{LaMn}_y\text{Co}_{1-y}\text{O}_3$ 的程序升温还原曲线

纯 LaMnO_3 和 LaCoO_3 的两步还原分别对应于如下四个反应^[8,9]:



对于式 (3), (4): $\delta > \lambda > 0$; $x > z > 0$

在 B 位少量掺杂后 ($y=0.1, 0.9$), 第一个还原峰 (p_1) 的峰温和峰型均有所改变但不太明显. Co, Mn 组成相近时 ($0.3 < y < 0.7$), p_1 还原峰的温度突然向高温方向移动. 说明在 B 位组成相近时对应于 ABO_3 中高价 B 位离子的还原 ($\text{Mn}^{4+} \rightarrow \text{Mn}^{3+}$, $\text{Co}^{3+} \rightarrow \text{Co}^{2+}$) 变得比较困难, 这主要因为这时 Me—O 键的离子性增强, 共价性减弱. 反映在 IR 谱上 (图 2, 其中波数在 600cm^{-1} 附近的谱带对应于 Me—O 键的伸缩振动^[10]) 为 Me—O 的伸缩振动频率降低, XPS 谱上 $\text{Mn}2p_{3/2}$ 和 $\text{Co}2p_{3/2}$ 的结合能有所增加以及样品的晶体结构也发生了很大变化 (表 7 从六方 \rightarrow 正交或三方 \rightarrow 正交).

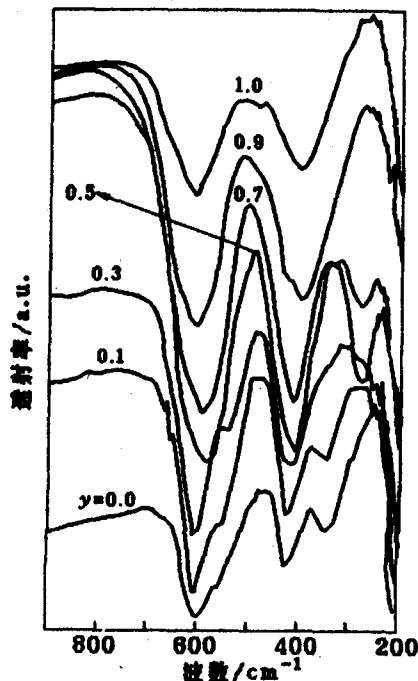


图 2 $\text{LaMn}_y\text{Co}_{1-y}\text{O}_3$ 的红外光谱图

从图 1 中第二个还原峰 (p_2) 的峰温变化看 (表 2), LaMnO_3 中掺 Co 后还原温度随 Co 含量的增加而下降, 即在 Co 存在下 Mn^{3+} 变得不太稳定, Co 的加入增强了 Mn^{3+} 的氧化能力. 在氨氧化反应中, LaMnO_3 主要通过 $\text{Mn}^{4+} \rightleftharpoons \text{Mn}^{3+}$ 的氧化还原来实现催化循环. Mn^{3+} 氧化能力过强或过弱都不利于上述氧化还原循环. 这可能是 NO 选择性在富锰区出现峰值的主要原因. 在富 Co 区, 反应主要通过 $\text{Co}^{3+} \rightleftharpoons \text{Co}^{2+}$ 的氧化还原实现催化循环, Mn 掺入 LaCoO_3 后 Co^{2+} 的还原温度提高, 即 Co^{2+} 变得比较稳定. 这样在催化循环中 Co^{3+} 离子就变得易于被还原, 在一定程度上有利于 $\text{Co}^{3+} \rightleftharpoons \text{Co}^{2+}$ 氧化还原循环的进行, 这是富 Co 区 NO 选择性出现极大值的原因. Mn, Co 组成相近时 ($y=0.5$), 高价离子的还原变得比较困难对催化循环不利. 可见, 在 $\text{LaMn}_y\text{Co}_{1-y}\text{O}_3$ 中 Mn, Co 的氧化还原能力的强弱对氨氧化反应的进行存在着一种适配状态, 只有当离子之间的氧化还原循环易于进行时 NO 选择性才能达到最高.

2.2 过渡金属离子之间的相互作用和氧化还原性能与 d 电子组态的关系

前已述及, 钙钛石型复合氧化物的催化作用与过渡金属离子的氧化还原性质有密切关系. 由于在 $\text{AB}_y\text{B}'_{1-y}\text{O}_3$ 型钙钛石氧化物中同时存在两种变价金属元素, 很难用化学的方法分别测定 B 位离子的价态. 在 $\text{LaMn}_y\text{Co}_{1-y}\text{O}_3$ 体系中, Mn, Co 离子的价态及 d 电子组态的变化对其磁性及电导性的改变起着重要作用. 通过对样品磁性的测量可以得到有关磁性离子的价态和 d 电子组态方面的信息, 进而可以研究离子的氧化还原性质和催化性能.

图 3 是各样品的 $1/\chi_m \sim T$ 曲线. 除 LaCoO_3 外, 各样品在 77K 以上均出现铁磁 \rightarrow 顺磁的转变. 在高温区 ($T > 293\text{K}$) $1/\chi_m \sim T$ 基本为直线, 符合 Curie-Weiss 定律. 用最小二乘法拟合曲线求得样品的顺磁居里温度 T_c 和 Weiss 常数 θ 列于表 2.

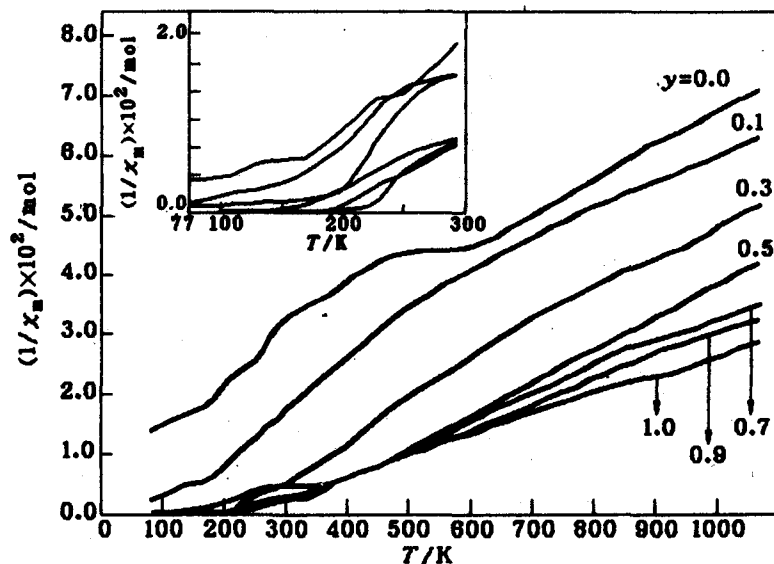


图 3 $\text{LaMn}_y\text{Co}_{1-y}\text{O}_3$ 的磁化率随温度的变化曲线

当 $0.5 < y < 1.0$ 时 T_c 随 y 值的减小而提高. $y = 0.5$ 时 T_c 达到最大 ($T_c = 209\text{K}$). 在富 Co 区, 顺磁居里温度随 y 值减小而下降, 亦在 $y = 0.5$ 时达到最大. 这说明 Mn, Co 之间的相互掺杂均可提高样品的磁有序化程度, 即 Mn, Co 之间存在强的超交换相互作用. 根据文献[11], 在 LaMnO_3 中 $\text{Mn}^{3+}-\text{O}^{2-}-\text{Mn}^{4+}$ 的强铁磁超交换相互作用对其铁磁性质起着决定性影响. 当 Co 掺入 LaMnO_3 后, 根据反应 (5), 将有利于 Mn^{4+} 浓度的增加, 并且



使 $\text{Mn}^{3+}-\text{O}^{2-}-\text{Mn}^{4+}$ 超交换相互作用离子对增加 (表 1 中 $\text{Mn}2p_{3/2}$, $\text{Co}2p_{3/2}$ 结合能值的变化证明了这一点). 这可能是导致富锰样品磁有序化程度提高的主要原因.

LaCoO_3 的 $1/\chi_m \sim T$ 曲线可分为低温直线段 ($293\text{K} < T < 473\text{K}$)、高温直线段 ($T > 623\text{K}$) 和中间过渡段 ($473\text{K} < T < 623\text{K}$), 与文献[12]报道的一致. 在 LaCoO_3 中 Co^{3+} 和 Co^{III} 离子共存, $1/\chi_m \sim T$ 的中间过渡段可能是由于温度升高时 $\text{Co}^{\text{III}} (t_{2g}^6 e_g^0) \rightarrow \text{Co}^{3+} (t_{2g}^4 e_g^2)$ 的转变所致. 富钴样品的磁有序化程度随 Mn 含量的增加而提高并成为铁磁体可能是由于在 Co^{3+} 和 Co^{III} 离子共存的情况下, LaCoO_3 中掺入少量 Mn 后, 据反应 (5), Mn 主要以 Mn^{4+} 的形式存在时, 有利于形成铁磁超交换相互作用离子对 $\text{Mn}^{4+}-\text{O}^{2-}-\text{Co}^{3+}$ 或 $\text{Mn}^{3+}-\text{O}^{2-}-\text{Co}^{\text{III}}$, 而使磁有序化程度提高的.

当 $y = 0.5$ 时 $\text{LaMn}_{0.5}\text{Co}_{0.5}\text{O}_3$ 具有强的铁磁性, 这一方面可能是由于 $\text{Mn}^{3+}-\text{O}^{2-}-\text{Co}^{\text{III}}$ 之间的铁磁超交换相互作用所致; 另一方面也可能是由于 $y = 0.7, 0.5$ 两样品在结构上属正交晶系导致了出现强铁磁性.

图 4 是样品的电导率随组成的变化曲线, 有趣的是这一曲线与 NO 选择性随组成的变化规律呈很好的顺变关系, 即电导率增加 NO 选择性增加. 说明氨氧化反应进行的快慢与催

化剂中电子的传递密切相关. 室温下 LaMnO_3 为 P 型半导体, 掺入少量 Co 后, Mn^{4+} 浓度增加, 即导电空穴数目增加使电导率增加; 反之, LaCoO_3 中掺少量 Mn 后也可作类似推论.

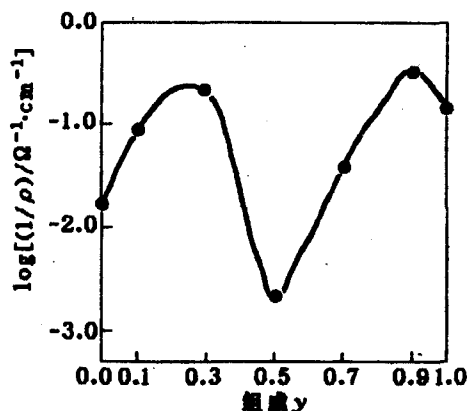


图 4 室温下 $\text{LaMn}_y\text{Co}_{1-y}\text{O}_3$ 的电导率随组成的变化曲线

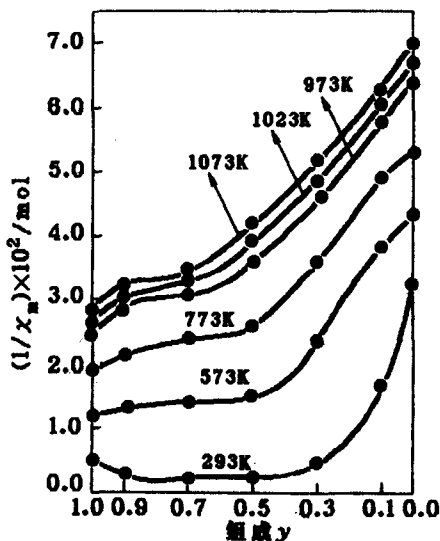


图 5 不同温度下 $\text{LaMn}_y\text{Co}_{1-y}\text{O}_3$ 的磁化率随组成的变化曲线

由图 5 可知, 随温度的变化, $1/\chi_m \sim y$ 曲线可分为两个区域, 富 Mn 区和富 Co 区 ($y < 0.5$). $1/\chi_m$ 主要取决于 Mn 离子和 Co 离子的 d 电子组态, 但如前所述又将受加入离子的影响. 从计算所得的有效电子自旋数 n_{eff} ($n_{\text{eff}} = \mu_{\text{eff}} / \mu_B = \sqrt{8c}$)^[13] 值看, 无论是 LaMnO_3 还是 LaCoO_3 掺杂后 n_{eff} 值都是减小的 (表 2). 由于在高温情况下各样品均为顺磁性, 可以肯定样品的磁化率主要取决于过渡金属离子未成对电子数: 在 LaMnO_3 中, $\text{Mn}^{3+} (t_{2g}^3 e_g^1)$ 和 $\text{Mn}^{4+} (t_{2g}^3 e_g^0)$ 共存, 加入少量 Co 后 Mn^{4+} 增加, 有效自旋数即相应减少; 当 Co 含量较高时, 由于 Co^{III} 含量增大致使 n_{eff} 降低至最低值 ($y=0.3$). 对于 LaCoO_3 , 由于 $\text{Co}^{3+} (t_{2g}^4 e_g^2)$ 和 $\text{Co}^{III} (t_{2g}^6 e_g^0)$ 共存, 掺入 Mn 可使 $\text{Co}^{III} (t_{2g}^6 e_g^0)$ 和 $\text{Co}^{2+} (t_{2g}^5 e_g^2)$ 离子数增加从而使 n_{eff} 值下降.

上述对这个体系所作的导电性和磁性的研究结果可以满意地说明它们在氨氧化中的 NO 的选择性变化: 在氨氧化反应中 $\text{Mn}^{4+} (t_{2g}^3 e_g^0)$ 和 $\text{Co}^{2+} (t_{2g}^4 e_g^2)$ 均为反应的活性中心^[11]. 当少量的 Co 掺入 LaMnO_3 后作为电流载流子的 Mn^{4+} 浓度增加, 具有空轨道的 Mn^{4+} 有利于 NH_3 分子的活化, 使 NO 选择性提高. 少量的 Mn 掺入 LaCoO_3 后 Co^{2+} 离子浓度增加, 有利于亲电子的氧的吸附活化, 亦将提高 NO 选择性.

参考文献

- 1 Yue, W.; Tao, Y.; Bosheng, D.; Chengxian, W.; Xiaofan, X.; Zuolong, Y.; Shurong, F.; Zhirong, F.; Lianchi, W. *J. Catal.*, **1989**, 120, 88.
- 2 Jonker, G. H., *J. Appl. Phys.*, **1966**, 37, 1424.
- 3 Ganguly, P.; Vasanthacharya, N. Y., *J. Solid State Chem.*, **1986**, 61, 164.
- 4 Vasanthacharya, N. Y.; Ganguly, P., *J. Solid State Chem.*, **1984**, 53, 140.
- 5 Asai, K.; Sekizawa, H.; Tida, S., *J. Phys. Soc. Jpn.*, **1979**, 47, 1054.
- 6 刘社田, 于作龙, 吴越, 化学学报, **1993**, 51, 543.
- 7 Brist, C.; Boitera, C. M., *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **1965**, 27, 2124.
- 8 Nakamura, T.; Petzow, G.; Gauckler, L., *Mater. Res. Bull.*, **1979**, 14, 649.
- 9 Yue, W.; Zuolong, Y.; Shetian, L., *J. Solid State Chem.*, Submitted.
- 10 Lane, A. P.; Sharp, D. W. A.; Barraclough, J. M.; Brown, D. H.; Parterson, D. A., *J. Chem. Soc. (A)*, **1971**, 94.
- 11 Standly, K. J., "Oxide Magnetic Materials", Clarendon Press, Oxford, **1962**, p. 120.
- 12 Rao, C. N. R., *J. Indian Chem. Soc.*, **1974**, 51, 979.
- 13 Goodenough, J. B., "Magnetic and Chemical Bond", Interscience, New York, **1963**, p. 17.

A Study of the Catalytic Properties of Perovskite-type Oxides $\text{LaMn}_y\text{Co}_{1-y}\text{O}_3$

II. The Interaction between Transition Metal Ions and Their Catalytic Property in Ammonia Oxidation

Liu, She-Tian Yu, Zuo-Long Wu, Yue*

(Changchun Institute of Applied Chemistry, The Chinese Academy of Sciences, Changchun, 130022)

Abstract It has been found that the interaction between the two transition metal Mn, Co ions on B-site and their Redox property are the important factors influencing the NO-selectivity in ammonia oxidation. The NO-selectivity is related to the redox ability of $\text{Mn}^{3+} \rightarrow \text{Mn}^{4+}$ or $\text{Co}^{2+} \rightarrow \text{Co}^{3+}$, which could be promoted by doping a small amount of foreign transition metal ions on B-site of matrix samples, but not for the sample with the composition of $y=0.5$. In Mn-rich region ($y>0.5$), the magnetic property and NO-selectivity are controlled by the ferromagnetic superexchange of $\text{Mn}^{3+}-\text{O}^{2-}-\text{Mn}^{4+}$. The main factor influencing the NO-selectivity of Co-rich samples ($y<0.5$) is the concentration of Co^{2+} and Co^{III} ions. The strong ferromagnetism of the sample with the composition of $y=0.5$ may be due to its crystal structure, and the redox between Mn^{3+} and Co^{3+} is unfavorable for the producing of NO. There exists a close relationship between the NO-selectivity and the valence, d-electron configuration, electron transmission rate and the interaction between the electrons.