

锶掺杂的 $\text{La}_2\text{Ce}_2\text{O}_7$ 烧绿石 催化甲烷氧化偶联性能研究

武国号¹, Palle Ramana Murthy¹, 陈冰冰¹, 张 晓¹, 石 川¹, 宋春山^{1,2}, 郭新闻^{1*}

(1. 大连理工大学化工学院精细化工国家重点实验室, 辽宁 大连 116024;

2. 香港中文大学理学院化学系, 香港 999077)

摘要: 基于烧绿石类材料热稳定性高、晶格氧流动性可调控的特点, 通过溶胶-凝胶法制备了 $\text{La}_2\text{Ce}_2\text{O}_7$ 催化剂, 向其中掺杂碱土金属 Sr, 研究了其在甲烷氧化偶联 (OCM) 反应中的催化性能。通过一系列表征确认了 $\text{La}_2\text{Ce}_2\text{O}_7$ 样品的缺陷立方萤石结构; 锶掺杂不仅显著提高了晶格氧的活动性, 还提升了催化剂表面强碱位点的比例; 与 OCM 反应活性关联发现, 晶格氧流动性增强以及表面强碱位点的增加是提高 OCM 反应活性的关键因素; 在优化的 $\text{La}_{1.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Ce}_2\text{O}_7$ 催化剂上, 800℃ 下可以获得 57% 的 C_2 选择性和 14% 以上的 C_2 收率, 连续反应 30 h 性能保持稳定。

关键词: $\text{La}_2\text{Ce}_2\text{O}_7$; 锶掺杂; 晶格氧物种; 甲烷; 氧化偶联

中图分类号: O643

文献标志码: A

文章编号: 0253-4320(2022)04-0109-07

DOI: 10.16606/j.cnki.issn0253-4320.2022.04.022

Research on Sr doped $\text{La}_2\text{Ce}_2\text{O}_7$ pyrochlore as catalyst for oxidative coupling of methane

WU Guo-hao¹, PALLE Ramana-Murthy¹, CHEN Bing-bing¹, ZHANG Xiao¹, SHI Chuan¹,
SONG Chun-shan^{1,2}, GUO Xin-wen^{1*}

(1. State Key Laboratory of Fine Chemicals, School of Chemical Engineering, Dalian University of Technology, Dalian 116024, China; 2. Department of Chemistry, Faculty of Science, The Chinese University of Hong Kong, Shatin, NT 999077, China)

Abstract: Based on the superior thermal stability as well as the controlled lattice oxygen mobility of pyrochlore materials, $\text{La}_2\text{Ce}_2\text{O}_7$ are synthesized through the sol-gel method. $\text{La}_2\text{Ce}_2\text{O}_7$ catalyst is further doped with Sr, and its catalytic performance in oxidative coupling of methane (OCM) is evaluated. The catalysts are characterized by powder-XRD, Raman, H_2 -TPR, XPS and CO_2 -TPD. XRD pattern shows the defective fluorite phase of $\text{La}_2\text{Ce}_2\text{O}_7$ sample. The quantitative analysis via H_2 -TPR reveals that Sr doping increases greatly the activity of lattice oxygen and raises the ratio of strong base site on the surface of catalysts. It is found through correlating the structure properties with OCM activity that the enhancement of mobility of lattice oxygen and the increase of strong base sites on the surface are the key factors to improve the reactivity of OCM. Therefore, the 57% selectivity for C_2 and the yield 14% for C_2 can be obtained at 800℃ over the optimized $\text{La}_{1.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Ce}_2\text{O}_7$ sample, which remains stable performance during 30 h of consecutive running.

Key words: $\text{La}_2\text{Ce}_2\text{O}_7$; Sr doping; lattice oxygen species; methane; oxidative coupling

天然气具有安全、环保、经济等诸多传统能源难以比拟的优点。通过氧化偶联反应 (OCM) 将甲烷直接转化成 C_2 烃 (特别是乙烯) 的反应路线, 非常契合我国当下的能源战略需求, 具有极大的研究价值^[1-3]。

甲烷分子结构高度对称, C—H 键键能高达

439 kJ/mol, 因此甲烷具有稳定性高、难以活化的特点^[2-4]。对甲烷进行直接转化的核心问题就是如何通过设计催化剂实现甲烷的选择性活化, 即活化第 1 个 C—H 键, 同时抑制完全脱氢以及深度氧化的过程^[5]。自从 1982 年 Keller 等^[6] 提出甲烷氧化偶联反应, 迄今已有大量催化剂面世。其中, Ito 等^[7]

收稿日期: 2021-04-30; 修回日期: 2022-02-21

基金项目: 国家自然科学基金 (21872014, 21932002); 国家重点研发计划 (2017YFA0700103); 中央高校基本科研业务费 (DUT20ZD205)

作者简介: 武国号 (1997-), 男, 硕士研究生, 研究方向为甲烷转化、多相催化, 18340878859@163.com; 郭新闻 (1967-), 男, 博士, 教授, 研究方向为多相催化、分子筛催化、择形催化、选择氧化等, 通讯联系人, guoxw@dlut.edu.cn。

设计的 Li/MgO 催化剂结构简单、初活性较高,但在反应温度下 Li 会流失而失活。稀土金属氧化物负载碱/碱土金属如 LaFeO₃、Sr/La₂O₃、Sr/Sm₂O₃ 等通常具有较高的反应活性,但 C₂ 选择性不高,导致 C₂ 产率偏低^[4,8-11]; Mn/NaWO₄/SiO₂ 是目前公认的最具有工业化前景的催化剂,其 C₂ 产率最高可以达到 25% 左右^[12-13]; 然而经过大量改性之后,该催化剂仍未能达到 C₂ 产物单程收率大于 30% 的工业化要求。综上所述,催化剂的设计仍然是限制甲烷氧化偶联反应实现工业化应用的核心因素。

A₂B₂O₇ 是一种具有烧绿石型结构的复合氧化物,其具有较高的熔点、热稳定性以及较强的氧流动性^[14-16]。通过部分或全部地替换 A、B 位的金属离子可调节烧绿石的热稳定性、氧流动性和晶型^[17], 是一种理想的甲烷氧化偶联反应的催化剂。Ashcroft 等^[18] 首次报道了 Ln₂Sn₂O₇ 用于 OCM 反应,发现 A 位稀土元素的种类对其性能影响很大。Petit 等^[19] 制备了系列 A₂B₂O₇ (A 为 Sm、Gd、Eu、Bi; B 为 Ti、Zr、Sn) 催化剂用于该反应,表明甲烷氧化偶联反应 C₂ 产物选择性与 B—O 键强度相关联。王翔等^[20] 合成了一系列具有不同 A 位金属以及不同晶型的 A₂B₂O₇ 复合氧化物,其中具有缺陷立方萤石结构的 La₂Ce₂O₇ 复合氧化物表现出较好的甲烷氧化偶联反应活性。

基于烧绿石材料热稳定性高以及晶格氧流动性可调控的结构特点,笔者以优选的 La₂Ce₂O₇ 烧绿石为基础,通过碱土金属掺杂调控金属与氧的键合,制造强碱中心;并通过优化掺杂方法调变负载量,显著提升了 C₂ 选择性和收率。结合 XPS、H₂-TPR 等表征手段,探究了碱土金属(特别是 Sr)引入对烧绿石中金属与氧的键合能力的调控,建立了催化剂的构效关系。

1 实验部分

分别采用溶胶-凝胶法以及等体积浸渍法制备了以 La₂Ce₂O₇ 烧绿石为基础并掺杂镁、钙、锶、钡等碱土金属的催化剂,并对催化剂进行了一系列表征及 OCM 反应活性测试。

1.1 催化剂制备

1.1.1 载体制备(溶胶-凝胶法)

称取 0.01 mol 硝酸镧(AR, 麦克林)、0.01 mol 硝酸铈(99.5%, 麦克林)、0.012 mol 柠檬酸(AR, 沪试),置于 100 mL 烧杯中,加入 60 mL 去离子水,充分搅拌 2 h,得到均匀的澄清溶液。向所得溶液中滴

加质量分数为 25%~28% 的氨水溶液(天津大茂化学试剂厂生产),调节 pH 约等于 2。将烧杯置于 80℃ 水浴中,持续搅拌至凝胶状态。所得凝胶在 110℃ 下老化 12 h,然后转移到马弗炉中,在 800℃ 下焙烧 2 h。所得样品标记为 La₂Ce₂O₇。

1.1.2 金属掺杂(等体积浸渍法)

称取一定量的硝酸锶(AR, 天津大茂化学试剂厂生产)溶解于适量去离子水中,形成均匀溶液;将上述溶液逐滴添加到一定量的 La₂Ce₂O₇ 粉末中,持续搅拌至浆糊状。所得样品于 80℃ 烘箱内烘干,然后转移到马弗炉中,在 800℃ 下焙烧 2 h。所得样品标记为 x% Sr/La₂Ce₂O₇ (x 为质量分数)。

1.1.3 金属掺杂(溶胶-凝胶法)

称取 0.01 mol 硝酸铈、0.005x mol 硝酸镧、0.005(1-x) mol 硝酸锶以及 0.012 mol 柠檬酸(x = 1.8/1.6/1.5/1.2),置于 100 mL 烧杯中,后续步骤与载体制备相同。所得样品标记为 La_xSr_{2-x}Ce₂O₇。

1.2 催化剂表征

通过 SmartLab 9KW 型 X-射线粉末衍射仪(XRD)对样品进行晶相结构分析,采用 Cu Kα 靶线(λ = 1.540 4 Å)为射线源;比表面积通过美国麦克公司生产的 ASAP 2460 型多站扩展式全自动快速比表面与孔隙度分析仪进行 N₂ 吸-脱附实验。

利用 inVia Qontor 显微拉曼光谱仪测定样品的拉曼光谱,使用 532 nm 激光源,扫描范围为 150~1 000 nm。

利用 ESCALAB250 型 X-射线光电子能谱(XPS, Thermo VG, USA)对样品的表面元素组成及其价态信息进行测定。

利用 Micromeritics Autochem II 2920 型氢气程序升温还原分析仪(H₂-TPR)探究催化剂的氧化还原性质以及物种的分布。具体过程为:首先称取 100 mg 催化剂在氧气气氛中于 500℃ 预处理 1 h;切换至 Ar 气降至室温,吹扫 30 min,再切换为 5% H₂/Ar,待基线平稳后以 10℃/min 的速率升至 850℃,保温 10 min。

利用 CO₂-TPD 实验探究催化剂表面碱性。具体过程为:称取 50 mg 催化剂与 150 mg 石英砂混合均匀,在氢气气氛中于 600℃ 下预处理 1 h,在 Ar 气中降温至 50℃,然后切换成 20 mL/min 的 CO₂ 气氛吸附 30 min,用 Ar 气吹扫 1 h,待基线平稳后在 100 mL/min 的 Ar 气中,以 10℃/min 的速率升至 900℃,保温 10 min,使用在线质谱仪进行监测,所用仪器型号为 Omistar GSD350C。

1.3 催化剂评价

催化剂的活性测试是在自制的常压微型固定床催化反应装置上进行, 反应器为内径 6 mm、外径 8 mm 的石英反应管。催化剂预处理: 称取 50 mg 催化剂与 150 mg 石英砂混合均匀, 在氢气气氛中 600°C 下预处理 1 h, 之后在 Ar 气氛下吹扫 30 min, 再切换成 $V(\text{CH}_4) : V(\text{O}_2) : V(\text{N}_2) = 4 : 1 : 5$, 总流量为 60 mL/min 的反应气; 反应温度为 600 ~ 800°C。反应后气体混合物通过在线气相色谱(岛津 GC-2014C)进行定量分析。

反应尾气中各组分的浓度由外标法测定, 甲烷转化率 X_{CH_4} 、 C_2 产物选择性 S_{C_2} 以及收率 Y_{C_2} 分别为:

$$X_{\text{CH}_4} = \left\{ \left[F_{\text{CO}_2}^{\text{out}} + F_{\text{CO}}^{\text{out}} + F_{\text{CH}_4}^{\text{out}} + 2 \times (F_{\text{C}_2\text{H}_6}^{\text{out}} + F_{\text{C}_2\text{H}_4}^{\text{out}}) + 3 \times (F_{\text{C}_3\text{H}_8}^{\text{out}} + F_{\text{C}_3\text{H}_6}^{\text{out}}) \right] / F_{\text{CH}_4}^{\text{in}} \right\} \times 100\% \quad (1)$$

$$S_{\text{C}_2} = \left\{ \left[2 \times (F_{\text{C}_2\text{H}_6}^{\text{out}} + F_{\text{C}_2\text{H}_4}^{\text{out}}) \right] / \left[F_{\text{CO}_2}^{\text{out}} + F_{\text{CO}}^{\text{out}} + F_{\text{CH}_4}^{\text{out}} + 2 \times (F_{\text{C}_2\text{H}_6}^{\text{out}} + F_{\text{C}_2\text{H}_4}^{\text{out}}) + 3 \times (F_{\text{C}_3\text{H}_8}^{\text{out}} + F_{\text{C}_3\text{H}_6}^{\text{out}}) \right] \right\} \times 100\% \quad (2)$$

$$Y_{\text{C}_2} = (X_{\text{CH}_4} \times S_{\text{C}_2}) \times 100\% \quad (3)$$

式中: F 为气体的流量, 上标“in”和“out”分别表示进入和流出反应器的气体。

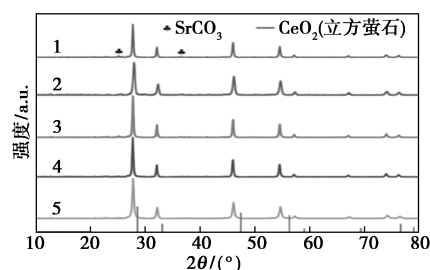
2 结果与讨论

在实验室前期工作中以优选的 $\text{La}_2\text{Ce}_2\text{O}_7$ 为基础, 掺杂镁、钙、锶、钡等碱土金属, 其中掺杂锶的样品表现出最佳的 OCM 反应性能。因此, 重点考察了锶的掺杂方法以及摩尔比对 $\text{La}_2\text{Ce}_2\text{O}_7$ 催化剂结构和性能的影响, 并通过对复合氧化物中晶格物种的研究建立了 OCM 反应构效关系。

2.1 催化剂结构分析

分别对等体积浸渍法及溶胶-凝胶法负载锶的系列样品进行 XRD 表征, 结果如图 1 所示。由图 1 中可以看出, 所有样品中均观察到尖锐的衍射峰, 说明经过 2 h 的焙烧后, 样品结晶度比较高。其中, $\text{La}_2\text{Ce}_2\text{O}_7$ 样品中, La^{3+} 半径为 116 pm, Ce^{4+} 半径为 87 pm, 二者比值为 1.33 (< 1.46), 形成了缺陷立方萤石结构^[14]。与典型的立方萤石晶相 CeO_2 对比, 二者谱图十分相似, 但由于 La^{3+} 的引入, 晶面间距增大, $\text{La}_2\text{Ce}_2\text{O}_7$ 样品所有衍射峰均向小角度偏移。不同催化剂的晶体结构特性参数如表 1 所示。由表 1 中可以看出, 与 $\text{La}_2\text{Ce}_2\text{O}_7$ 样品相比, 等体积浸渍法掺杂锶之后, 晶格衍射峰未出现明显偏移, 晶面间距没有明显变化, 说明 Sr^{2+} 没有进入晶格。而溶胶-凝胶法制备的含锶样品, 在锶负载量较小时, Sr^{2+} (半径为 126 pm) 对 La^{3+} 的晶格替换, 抵消了 La/Ce 比

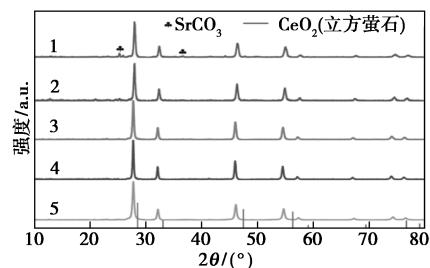
降低的影响, 晶面间距几乎不变, 2θ 几乎无偏移。然而随着负载量增加, Sr^{2+} 不能完全替代 La^{3+} , 此时由于 La/Ce 比降低, 晶面间距减小, 2θ 向高角度偏移^[21]。同时, 未能进入晶格的 Sr^{2+} 分布在样品表面形成了碳酸锶, 因此锶负载量较高的样品 (12% $\text{Sr}/\text{La}_2\text{Ce}_2\text{O}_7$ 、 $\text{La}_{1.2}\text{Sr}_{0.8}\text{Ce}_2\text{O}_7$ 等) 在 2θ 为 25.01° 和 36.5° 处出现了归属于碳酸锶的微弱衍射峰。借助 Scherrer 公式, 根据 $2\theta = 27.7^\circ$ 附近的衍射峰计算各样品的平均晶粒尺寸, 结果表明, 掺杂锶的样品晶粒尺寸均有所增大。根据 N_2 吸脱附实验计算的比表面积结果表明, $\text{La}_2\text{Ce}_2\text{O}_7$ 样品 (11.04 m^2/g) 比表面积最大, 掺杂金属锶后 2 个样品 (7.95、9.38 m^2/g) 的比表面积都有不同程度的减小。



1—12% $\text{Sr}/\text{La}_2\text{Ce}_2\text{O}_7$; 2—10% $\text{Sr}/\text{La}_2\text{Ce}_2\text{O}_7$;

3—8% $\text{Sr}/\text{La}_2\text{Ce}_2\text{O}_7$; 4—5% $\text{Sr}/\text{La}_2\text{Ce}_2\text{O}_7$; 5— $\text{La}_2\text{Ce}_2\text{O}_7$

(a) 等体积浸渍法掺杂锶的 $\text{La}_2\text{Ce}_2\text{O}_7$ 催化剂



1— $\text{La}_{1.2}\text{Sr}_{0.8}\text{Ce}_2\text{O}_7$; 2— $\text{La}_{1.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Ce}_2\text{O}_7$;

3— $\text{La}_{1.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Ce}_2\text{O}_7$; 4— $\text{La}_{1.8}\text{Sr}_{0.2}\text{Ce}_2\text{O}_7$; 5— $\text{La}_2\text{Ce}_2\text{O}_7$

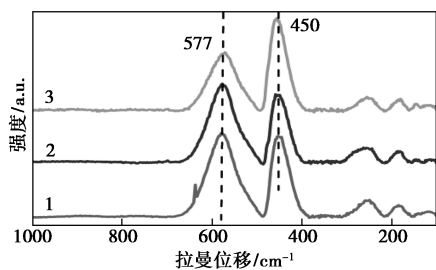
(b) 溶胶-凝胶法掺杂锶的 $\text{La}_2\text{Ce}_2\text{O}_7$ 催化剂

图 1 不同制备方法得到的掺杂锶的 $\text{La}_2\text{Ce}_2\text{O}_7$ 催化剂的 XRD 谱图

表 1 不同催化剂的晶体结构特性

催化剂	$2\theta/^\circ$	晶粒尺寸/nm	晶面间距/Å
$\text{La}_2\text{Ce}_2\text{O}_7$	27.74	23.5	3.2132
8% $\text{Sr}/\text{La}_2\text{Ce}_2\text{O}_7$	27.72	33.3	3.2155
$\text{La}_{1.8}\text{Sr}_{0.2}\text{Ce}_2\text{O}_7$	27.72	37.0	3.2155
$\text{La}_{1.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Ce}_2\text{O}_7$	27.721	31.6	3.2154
$\text{La}_{1.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Ce}_2\text{O}_7$	27.97	27.0	3.1873
$\text{La}_{1.2}\text{Sr}_{0.8}\text{Ce}_2\text{O}_7$	27.95	27.9	3.1895

不同质量分数锶掺杂 $\text{La}_2\text{Ce}_2\text{O}_7$ 催化剂的拉曼光谱如图 2 所示。从图 2 中可以看出,3 个样品中在 450 cm^{-1} 及 577 cm^{-1} 处均存在 2 个特征峰。根据文献[22-23]中报道,立方萤石晶相的 CeO_2 样品在 461 cm^{-1} 处具有属于 F_{2g} 振动模式的特征峰,而对于 $\text{La}_2\text{Ce}_2\text{O}_7$ 样品来说这一特征峰移动到了 450 cm^{-1} 处。立方烧绿石结构属于 $\text{Fd-}3\text{m}$ 点群,理论上应该具有 $\text{A}_{1g} + \text{E}_g + 4\text{F}_{2g}$ 6 种拉曼活性的振动,通常在 300 cm^{-1} 处可以观察到 E_g 模式的特征峰^[24-25],而 3 个样品均未出现该特征峰。由此可知,3 个样品均属于缺陷立方萤石结构,这与 XRD 结果一致。而 577 cm^{-1} 处的振动峰则归属于催化剂表面的氧空穴^[26-27]。在较低温度下焙烧的氧化铈由于结晶度较差具有较多缺陷,也会存在这一振动峰^[23,28]。而 $\text{La}_2\text{Ce}_2\text{O}_7$ 样品由于 La 的引入,即使经历高温焙烧后,结晶度较好的情况下依然保留了这些氧空穴。观察引入金属锶之后的样品可以发现,仍然有对应于这些氧空穴的很强的振动吸收峰。这些氧空穴既可以提高样品的氧流动性,又可以活化反应气中氧分子,从而及时补充在反应过程中被消耗的活性氧物种^[29]。



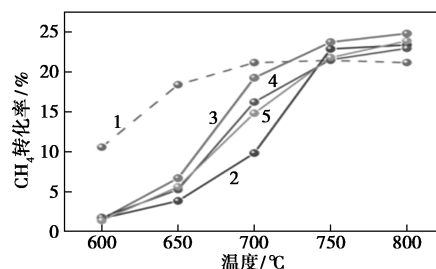
1— $\text{La}_2\text{Ce}_2\text{O}_7$; 2—8% $\text{Sr}/\text{La}_2\text{Ce}_2\text{O}_7$; 3— $\text{La}_{1.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Ce}_2\text{O}_7$

图 2 不同质量分数锶掺杂 $\text{La}_2\text{Ce}_2\text{O}_7$ 催化剂的拉曼光谱图

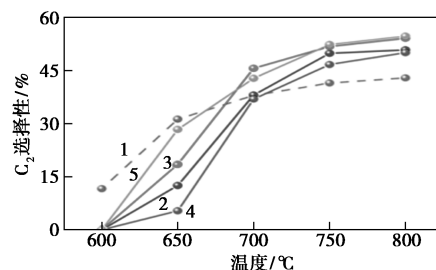
2.2 反应活性评价

通过等体积浸渍法及溶胶-凝胶法制备了系列样品并进行 OCM 活性评价,结果如图 3~图 5 所示。由图 3 中可以看出,在 $600\sim 800^\circ\text{C}$ 的反应区间内,所有样品的甲烷转化率、 C_2 选择性以及产率均随着温度升高而提高,与 $\text{La}_2\text{Ce}_2\text{O}_7$ 样品相比,等体积浸渍法掺杂锶的样品在 700°C 以上 C_2 选择性明显提升,但 750°C 以下的甲烷转化率有所降低。因此,等体积浸渍法掺杂锶的样品在 700°C 以上表现出高于 $\text{La}_2\text{Ce}_2\text{O}_7$ 样品的 C_2 收率,其中锶的质量分数为 8% 的样品具有最高的 C_2 收率。由图 4 中可以看出,溶胶-凝胶法掺杂锶的样品具有类似的趋势,即较低

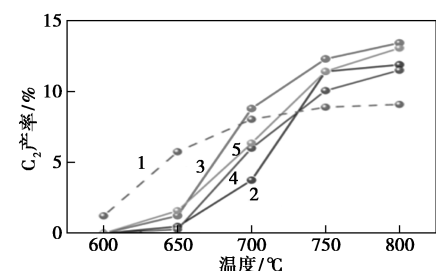
温度下(650°C 以下)甲烷转化率降低,但 650°C 以上甲烷转化率与 C_2 选择性均有明显提升,其中 $\text{La}_{1.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Ce}_2\text{O}_7$ 样品提升最为明显。选取 2 种掺杂方法中表现最好的 8% $\text{Sr}/\text{La}_2\text{Ce}_2\text{O}_7$ 以及 $\text{La}_{1.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Ce}_2\text{O}_7$ 样品与 $\text{La}_2\text{Ce}_2\text{O}_7$ 样品进行比较,由图 5 中可以看出,溶胶-凝胶法制备的 $\text{La}_{1.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Ce}_2\text{O}_7$ 样品在整个反应区间内都具有更高的甲烷转化率、 C_2 选择性以及收率,在 800°C 时 C_2 选择性达到 57%, C_2 收率达 14% 以上。



(a) 甲烷转化率



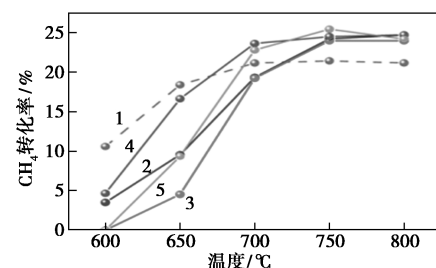
(b) C_2 选择性



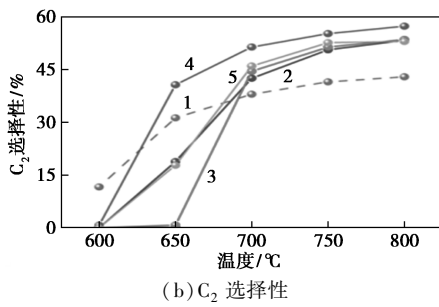
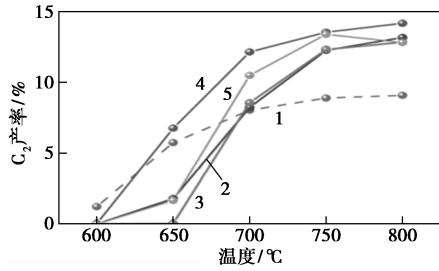
(c) C_2 产率

1— $\text{La}_2\text{Ce}_2\text{O}_7$; 2—5% $\text{Sr}/\text{La}_2\text{Ce}_2\text{O}_7$; 3—8% $\text{Sr}/\text{La}_2\text{Ce}_2\text{O}_7$; 4—10% $\text{Sr}/\text{La}_2\text{Ce}_2\text{O}_7$; 5—12% $\text{Sr}/\text{La}_2\text{Ce}_2\text{O}_7$

图 3 等体积浸渍法掺杂锶的 $\text{La}_2\text{Ce}_2\text{O}_7$ 催化剂在甲烷氧化偶联反应中的性能

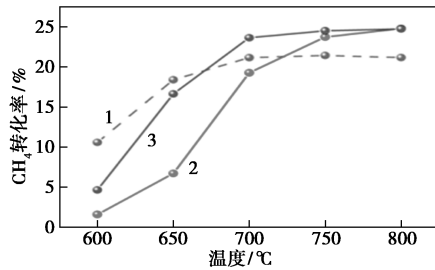


(a) 甲烷转化率

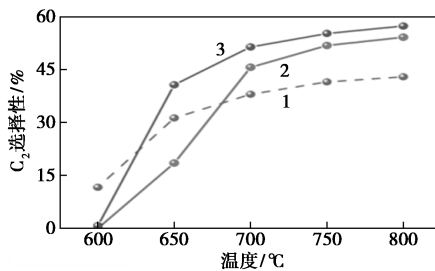
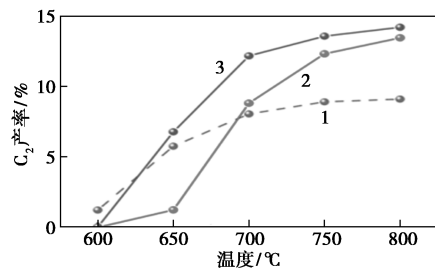
(b) C_2 选择性(c) C_2 产率

1— $\text{La}_2\text{Ce}_2\text{O}_7$; 2— $\text{La}_{1.8}\text{Sr}_{0.2}\text{Ce}_2\text{O}_7$; 3— $\text{La}_{1.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Ce}_2\text{O}_7$;
4— $\text{La}_{1.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Ce}_2\text{O}_7$; 5— $\text{La}_{1.2}\text{Sr}_{0.8}\text{Ce}_2\text{O}_7$

图4 溶胶-凝胶法掺杂铈的 $\text{La}_2\text{Ce}_2\text{O}_7$ 催化剂在甲烷氧化偶联反应中的性能



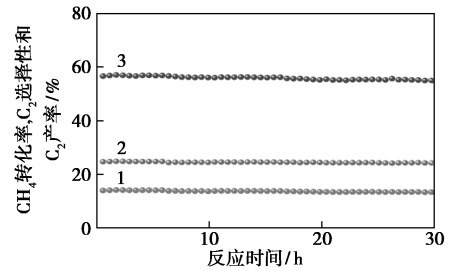
(a) 甲烷转化率

(b) C_2 选择性(c) C_2 产率

1— $\text{La}_2\text{Ce}_2\text{O}_7$; 2—8% Sr/ $\text{La}_2\text{Ce}_2\text{O}_7$; 3— $\text{La}_{1.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Ce}_2\text{O}_7$

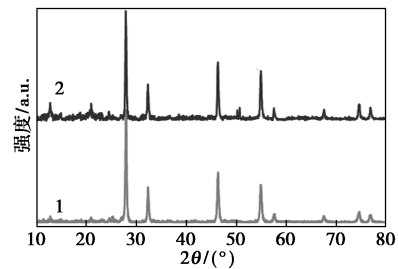
图5 不同方法掺杂铈的 $\text{La}_2\text{Ce}_2\text{O}_7$ 催化剂在甲烷氧化偶联反应中的性能

为了评估 $\text{La}_{1.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Ce}_2\text{O}_7$ 样品的反应稳定性, 在 800°C 下反应 30 h, 结果如图 6 所示。由图 6 中可以看出, 在反应时间内, 样品的甲烷转化率、 C_2 选择性以及收率基本保持稳定, 证明该催化剂具有良好的稳定性。对反应后的样品进行 XRD 测试, 结果如图 7 所示, 与新鲜样品相比, 主要衍射峰没有明显变化, 说明反应后样品的晶体结构保持稳定, 烧绿石型催化材料在 OCM 反应中具有良好的应用前景。



1— C_2 收率; 2— CH_4 转化率; 3— C_2 选择性

图6 $\text{La}_{1.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Ce}_2\text{O}_7$ 催化剂 800°C 反应稳定性测试



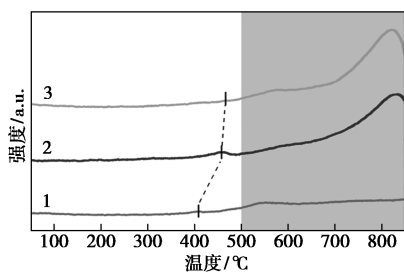
1—反应前 $\text{La}_2\text{Ce}_2\text{O}_7$; 2—反应后 $\text{La}_2\text{Ce}_2\text{O}_7$

图7 反应前后 $\text{La}_2\text{Ce}_2\text{O}_7$ 催化剂的 XRD 谱图

2.3 氧化还原性质分析

不同铈掺杂 $\text{La}_2\text{Ce}_2\text{O}_7$ 催化剂的 H_2 -TPR 结果如图 8 所示。从图 8 中可以看出, 氢气消耗峰分为两部分, 分别对应于 $400\sim 500^\circ\text{C}$ 的表面吸附氧以及 500°C 以上的晶格氧物种的还原。引入碱土金属铈之后, 表面吸附氧的消耗峰向高温移动, 同时晶格氧物种的消耗峰显著增强。定量分析结果如表 2 所示。由表 2 中可以看出, 在 3 个样品中, 能被还原的氧物种都只占总量的一小部分 ($<10\%$)。而引入铈之后, 被还原的氧物种的量显著增加, 从 3.3% 增加到 8.3%。同时 500°C 以上的晶格氧物种的氢消耗量占比显著增加, 从 81.4% 增加到 90.1%。这是由于金属铈的引入有效地活化了样品中的晶格氧物种。而 2 种掺杂方法中, 溶胶-凝胶法制备的 $\text{La}_{1.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Ce}_2\text{O}_7$ 样品比浸渍法引入 Sr 样品中晶格氧被还原的比例更高, 说明溶胶-凝胶法引入金属铈

可以更好地活化样品中的晶格氧物种。与 OCM 反应活性评价结果对照可以发现,具有更多的可还原晶格氧的材料,晶格氧会更多地参与 OCM 反应,也就具有更高的 C₂ 选择性以及收率。



1—La₂Ce₂O₇; 2—8% Sr/La₂Ce₂O₇; 3—La_{1.5}Sr_{0.5}Ce₂O₇

图 8 不同锶掺杂 La₂Ce₂O₇ 催化剂的 H₂-TPR 结果

表 2 不同催化剂的 H₂-TPR、XPS 结果以及 BET 比表面积

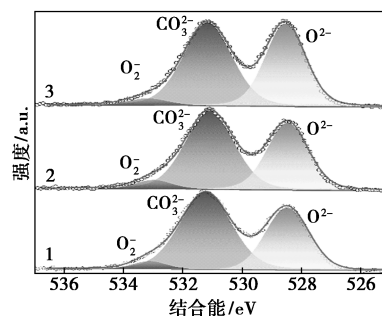
催化剂	La ₂ Ce ₂ O ₇	8% Sr/La ₂ Ce ₂ O ₇	La _{1.5} Sr _{0.5} Ce ₂ O ₇
比表面积/(m ² ·g ⁻¹)	11.04	7.95	9.38
耗氢量/(mL·g ⁻¹)			
>500°C	6.31	14.82	18.11
总量	7.76	16.77	20.10
R ₁ /%	3.3	7.1	8.3
R ₂ /%	81.4	88.4	90.1
O 1s/eV			
O ²⁻	528.5	528.5	528.6
CO ₃ ²⁻	531.2	531.1	531.2
O ₂ ⁻	533.1	533.0	533.2
R ₃ /%	37.4	40.2	43.6

注:R₁ 为实际耗氢量占理论耗氢量(根据化学计量比计算)的百分比;R₂ 为 500°C 以上的耗氢量占总耗氢量的百分比;R₃ 为 O²⁻/O₂⁻+CO₃²⁻+O₂⁻ 相对含量的比值。

2.4 XPS 分析

为了进一步了解样品表面的晶格氧物种和表面吸附氧物种分布情况,对样品进行了 XPS 测试,结果如图 9 所示。由图 9 中可以看出,对样品的 O 1s 谱图进行拟合后发现其中共有 3 个峰,分别归属于结合能位于 528.5~528.6 eV 之间的 O²⁻ 晶格氧物种、531.1~531.2 eV 之间的 CO₃²⁻ 物种以及 533.0~533.2 eV 之间的 O₂⁻ 表面吸附氧物种^[9,30-31]。对拟合后的各样品的谱图进行积分计算得出 O²⁻/O²⁻+CO₃²⁻+O₂⁻ 的比值,结果如表 2 所示,其由大到小依次是 La_{1.5}Sr_{0.5}Ce₂O₇ (43.6%) > 8% Sr/La₂Ce₂O₇ (40.2%) > La₂Ce₂O₇ (37.4%),该结果与 H₂-TPR 分析结果一致。即锶掺杂提升了催化剂表面晶格氧物

种所占的比例,而 2 种掺杂方法相比,溶胶-凝胶法掺杂锶的样品由于 Sr²⁺ 对 La³⁺ 的部分替代,产生了更多的晶格氧物种。与 OCM 反应性能相关联不难发现,晶格氧越多的样品,OCM 反应中 C₂ 选择性及收率越高。上述结果说明在该系列样品中,能参与 OCM 反应的 O²⁻ 晶格氧物种的含量是影响 Sr 改性 La₂Ce₂O₇ 系列催化材料的关键因素。



1—La₂Ce₂O₇; 2—8% Sr/La₂Ce₂O₇; 3—La_{1.5}Sr_{0.5}Ce₂O₇

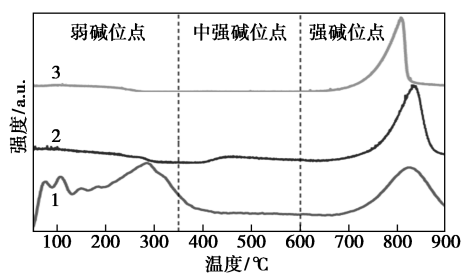
图 9 不同锶掺杂 La₂Ce₂O₇ 催化剂 O 1s X 射线光电子能谱图

2.5 CO₂-TPD 分析

催化剂的表面碱性是除表面氧物种之外,影响催化剂的 OCM 反应活性的另一个关键因素,一般来说,较强的表面碱性有利于提升催化剂在较高温度的 OCM 反应活性^[9]。不同锶掺杂 La₂Ce₂O₇ 催化剂的 CO₂-TPD 分析结果如图 10 所示。为了便于分析,根据 CO₂ 脱附温度的不同,将催化剂表面的碱位点分为 3 类:50~350°C、350~600°C 以及 600°C 以上的脱附分别对应于弱碱、中强碱和强碱位点。对不同区间的积分计算结果如表 3 所示。由表 3 中可以看出,在 La₂Ce₂O₇ 样品表面最多的是弱碱位点,占比达到 47.8%,中强碱和强碱分别占 18.2% 和 34.0%。而掺杂锶之后弱碱位点和中强碱位点显著减少,分别降至 20.8% 和 0.9%,强碱位点所占比例达到 78.3%,说明锶的掺杂引入了强碱中心。强碱位点所占比例的大小顺序为 La_{1.5}Sr_{0.5}Ce₂O₇ > 8% Sr/La₂Ce₂O₇ > La₂Ce₂O₇,与 700°C 以上催化剂的 OCM 反应活性一致。说明催化剂表面强碱位点的增加是提高 OCM 反应活性的关键因素之一。

表 3 不同催化剂各温度区间内 CO₂ 脱附比例

催化剂	各温度区间内 CO ₂ 脱附比例/%		
	50~350°C	350~600°C	600~900°C
La ₂ Ce ₂ O ₇	47.8	18.2	34.0
8% Sr/La ₂ Ce ₂ O ₇	27.0	8.3	64.7
La _{1.5} Sr _{0.5} Ce ₂ O ₇	20.8	0.9	78.3



1— $\text{La}_2\text{Ce}_2\text{O}_7$; 2—8% $\text{Sr}/\text{La}_2\text{Ce}_2\text{O}_7$; 3— $\text{La}_{1.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Ce}_2\text{O}_7$

图 10 不同铈掺杂 $\text{La}_2\text{Ce}_2\text{O}_7$ 催化剂的 CO_2 -TPD 结果

3 结论

通过溶胶-凝胶法制备了具有缺陷立方萤石晶相的 $\text{La}_2\text{Ce}_2\text{O}_7$ 样品,并分别通过溶胶-凝胶以及等体积浸渍法向其中引入了碱土金属铈。引入铈之后样品的晶相没有明显变化,表面氧空穴仍然得到了保留,其中以溶胶-凝胶法掺杂的金属铈部分进入晶格。铈掺杂有效活化了样品的晶格氧物种,提升了反应温度下晶格氧物种的氧化还原能力。加入金属铈之后样品表面 O^{2-} 晶格氧物种的含量明显增加,其中溶胶-凝胶法制备的 $\text{La}_{1.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Ce}_2\text{O}_7$ 样品由于 Sr^{2+} 对 La^{3+} 的部分替代,增加的尤为明显。同时,铈掺杂增加了催化剂表面的强碱位点的相对含量。对比 OCM 反应活性测试的结果发现,样品的 O^{2-} 晶格氧物种的含量和活泼程度、样品表面的强碱位点比例与其在 OCM 反应中的 C_2 选择性及收率呈正相关。向 $\text{La}_2\text{Ce}_2\text{O}_7$ 样品中掺杂铈,特别是使铈部分进入晶格,能显著提高晶格氧物种的流动性,使更多晶格氧物种能参与反应进而提高了样品的 C_2 选择性及收率。同时,该催化材料在 800°C 表现出很好的反应稳定性,展现了铈修饰的烧绿石类催化材料在 OCM 反应中的广阔应用前景。

参考文献

[1] Schwach P, Pan X, Bao X. Direct conversion of methane to value-added chemicals over heterogeneous catalysts: Challenges and prospects [J]. *Chemical Reviews*, 2017, 117(13): 8497–8520.

[2] Ortia-espinoza A P, Noureldin M M B, El-halwagi M M, et al. Design, simulation and techno-economic analysis of two processes for the conversion of shale gas to ethylene [J]. *Computers & Chemical Engineering*, 2017, 107: 237–246.

[3] 王连驰, 于作龙, 吴越. 甲烷氧化偶联催化反应研究进展 [J]. *现代化工*, 1988, (4): 14–18, 4.

[4] Kim I, Lee G, Na H B, et al. Selective oxygen species for the oxidative coupling of methane [J]. *Molecular Catalysis*, 2017, 435: 13–23.

[5] Senanayake S D, Rodriguez J A, Weaver J F. Low temperature acti-

vation of methane on metal-oxides and complex interfaces: Insights from surface science [J]. *Accounts of Chemical Research*, 2020, 53(8): 1488–1497.

- [6] Keller G E, Bhasin M M. Synthesis of ethylene via oxidative coupling of methane: I. Determination of active catalysts [J]. *Journal of Catalysis*, 1982, 73(1): 9–19.
- [7] Ito T, Lunsford J H. Synthesis of ethylene and ethane by partial oxidation of methane over lithium-doped magnesium oxide [J]. *Nature*, 1985, 314(6013): 721–722.
- [8] Kwon D, Yang I, Sim Y, et al. A K_2NiF_4 -type $\text{La}_2\text{Li}_{0.5}\text{Al}_{0.5}\text{O}_4$ catalyst for the oxidative coupling of methane (OCM) [J]. *Catalysis Communications*, 2019, 128: 105702.
- [9] Song J, Sun Y, Ba R, et al. Monodisperse $\text{Sr-La}_2\text{O}_3$ hybrid nanofibers for oxidative coupling of methane to synthesize C_2 hydrocarbons [J]. *Nanoscale*, 2015, 7(6): 2260–2264.
- [10] Fu B, Jiang T, Zhu Y. Structural effect of one-dimensional samarium oxide catalysts on oxidative coupling of methane [J]. *J Nanosci Nanotechnol*, 2018, 18(5): 3398–3404.
- [11] 张志翔, 王凤荣, 苑慧敏, 王斯哈, 张宝军, 孟素凤. 甲烷氧化偶联反应制乙烯的研究进展 [J]. *现代化工*, 2007, (3): 20–25.
- [12] Elkins T W, Hagelin-Weaver H E. Characterization of $\text{Mn-Na}_2\text{WO}_4/\text{SiO}_2$ and $\text{Mn-Na}_2\text{WO}_4/\text{MgO}$ catalysts for the oxidative coupling of methane [J]. *Applied Catalysis A: General*, 2015, 497: 96–106.
- [13] Wang P, Zhao G, Wang Y, et al. MnTiO_3 -driven low-temperature oxidative coupling of methane over TiO_2 -doped $\text{Mn}_2\text{O}_3\text{-Na}_2\text{WO}_4/\text{SiO}_2$ catalyst [J]. *Science Advances*, 2017, 3(6): e1603180.
- [14] Zhang X, Fang X, Feng X, et al. $\text{Ni}/\text{Ln}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ ($\text{Ln} = \text{La, Pr, Sm}$ and Y) catalysts for methane steam reforming: The effects of A site replacement [J]. *Catalysis Science & Technology*, 2017, 7(13): 2729–2743.
- [15] Kim M, Ju H, Kim J. Single crystalline $\text{Bi}_2\text{Ru}_2\text{O}_7$ pyrochlore oxide nanoparticles as efficient bifunctional oxygen electrocatalyst for hybrid Na-air batteries [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2019, 358: 11–19.
- [16] Tian J, Peng H, Xu X, et al. High surface area $\text{La}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$ pyrochlore as a novel, active and stable support for Pd for CO oxidation [J]. *Catalysis Science & Technology*, 2015, 5(4): 2270–2281.
- [17] Xu J, Zhang Y, Xu X, et al. Constructing $\text{La}_2\text{B}_2\text{O}_7$ ($\text{B} = \text{Ti, Zr, Ce}$) compounds with three typical crystalline phases for oxidative coupling of methane: The effect of phase structures, super oxide anions and alkalinity on the reactivity [J]. *ACS Catalysis*, 2019, 9(5): 4030–4045.
- [18] Ashcroft A T, Cheetham A K, Green M L H, et al. Oxidative coupling of methane over tin-containing rare-earth pyrochlores [J]. *Journal of the Chemical Society, Chemical Communications*, 1989, (21): 1667–1669.
- [19] Roger A C, Petit C, Kiennemann A. Effect of metallo-organic precursors on the synthesis of Sm-Sn pyrochlore catalysts: Application to the oxidative coupling of methane [J]. *Journal of Catalysis*, 1997, 167(2): 447–459.
- [20] Xu J, Peng L, Fang X, et al. Developing reactive catalysts for low temperature oxidative coupling of methane: On the factors deciding the reaction performance of $\text{Ln}_2\text{Ce}_2\text{O}_7$ with different rare earth A sites [J]. *Applied Catalysis A: General*, 2018, 552: 117–128.
- [21] Xu J, Zhang Y, Liu Y, et al. Optimizing the reaction performance of $\text{La}_2\text{Ce}_2\text{O}_7$ -based catalysts for oxidative coupling of methane (OCM) at lower temperature by lattice doping with Ca cations [J]. *European Journal of Inorganic Chemistry*, 2019, 2019(2): 183–194.

(下转第 122 页)

3 结论

通过将具有抗菌特性的 AMOF 纳米颗粒和具有抗氧化特性的 ZMOF 纳米颗粒结合到具有双交联网络结构的 PVA 水凝胶,构建了一种具有优良力学性能和抗菌性能的 MOF/PVA 抗菌水凝胶复合材料。该水凝胶能通过其内部 MOF 纳米颗粒的缓慢降解持续释放 Ag^+ 和 Zn^{2+} ,从而有效抑制细菌生长。该水凝胶在 24 h 内对革兰氏阴性大肠杆菌 O157:H7 与阳性金黄色葡萄球菌的生长均展现出高于 99% 的抑制效果。该复合水凝胶材料作为一种性能优良的新型抗菌水凝胶材料,在生物医药方面具有良好的应用前景。

参考文献

- [1] 毕文姿,周映丽.细菌致病性、耐药现状及耐药机制的研究进展[J].浙江医学,2018,40(20):2203-2207.
- [2] Norowski P A, JR, Bumgardner J D. Biomaterial and antibiotic strategies for peri-implantitis: A review [J]. Journal of Biomedical Material Research Part B: Applied Biomaterials, 2009, 88(2): 530-543.
- [3] Veiga A S, Schneider J P. Antimicrobial hydrogels for the treatment of infection[J]. Biopolymers, 2013, 100(6): 637-644.
- [4] Hu W B, Peng C, Luo W J, et al. Graphene-based antibacterial paper[J]. ACS Nano, 2010, 4(7): 4317-4323.
- [5] Lemire J A, Harrison J J, Turner R J. Antimicrobial activity of metals: Mechanisms, molecular targets and applications[J]. Nature Reviews Microbiology, 2013, 11(6): 371-384.
- [6] Moritz M, Geszke M M. The newest achievements in synthesis, immobilization and practical applications of antibacterial nanoparticles [J]. Chemical Engineering Journal, 2013, 228: 596-613.
- [7] Reddy K V, Yedery R D, Aranha C. Antimicrobial peptides: Premises and promises [J]. International Journal of Antimicrobial Agents, 2004, 24(6): 536-547.
- [8] Dasgupta A, Mondal J H, Das D. Peptide hydrogels [J]. RSC Advances, 2013, 3(24): 9117-9139.
- [9] 王晓晨.多级孔金属有机骨架材料的合成及其在生物医药中的应用研究进展[J].化工进展,2021,40(1):346-353.
- [10] 齐野,任双颂,车颖,等.金属有机框架抗菌材料研究进展[J].化学学报,2020,78(7):613-624.
- [11] Wyszogrodzka G, Marszalek B, Gil B, et al. Metal-organic frameworks: Mechanisms of antibacterial action and potential applications [J]. Drug Discovery Today, 2016, 21(6): 1009-1018.
- [12] Liu X P, Yan Z Q, Zhang Y, et al. Two-dimensional metal-organic framework/enzyme hybrid nanocatalyst as a benign and self-activated cascade reagent for in vivo wound healing [J]. ACS Nano, 2019, 13(5): 5222-5230.
- [13] Yuan Y, Wu H, Lu H F, et al. ZIF nano-dagger coated gauze for antibiotic-free wound dressing [J]. Chemical Communication, 2019, 55(5): 699-702.
- [14] Hoffman A S. Hydrogels for biomedical applications [J]. Advanced Drug Delivery Reviews, 2012, 64: 18-23.
- [15] Drury J L, Mooney D J. Hydrogels for tissue engineering: Scaffold design variables and applications [J]. Biomaterials, 2003, 24(24): 4337-4351.
- [16] Peppas N A, Hilt J Z, Khademhosseini A, et al. Hydrogels in biology and medicine: From molecular principles to bionanotechnology [J]. Advanced Materials, 2006, 18(11): 1345-1360.
- [17] Kharkar P M, Kiick K L, Kloxin A M. Designing degradable hydrogels for orthogonal control of cell microenvironments [J]. Chemical Society Review, 2013, 42(17): 7335-7372.
- [18] Jiang S, Liu S, Feng W H. PVA hydrogel properties for biomedical application [J]. Journal of Mechanical Behavior of Biomedical Materials, 2011, 4(7): 1228-1233.
- [19] Tamames T C, Imbuluzqueta E, Guillou N, et al. A Zn azelate MOF: Combining antibacterial effect [J]. Crystal Engineering Communication, 2015, 17(2): 456-462.
- [20] Lu X Y, Ye J W, Zhang D K, et al. Silver carboxylate metal-organic frameworks with highly antibacterial activity and biocompatibility [J]. Journal of Inorganic Biochemistry, 2014, 138: 114-121. ■
- [21] Singh K, Kumar R, Chowdhury A. Synergistic effects of ultrasonication and ethanol washing in controlling the stoichiometry, phase-purity and morphology of rare-earth doped ceria nanoparticles [J]. Ultrasonics Sonochemistry, 2017, 36: 182-190.
- [22] Kang D, Yu X, Ge M. Morphology-dependent properties and adsorption performance of CeO_2 for fluoride removal [J]. Chemical Engineering Journal, 2017, 330: 36-43.
- [23] Ni J, Gao J, Wei H, et al. Controlled hydrothermal synthesis and excellent optical properties of two different kinds of CeO_2 nanocubes [J]. Journal of Materials Science: Materials in Electronics, 2017, 28(15): 11029-11033.
- [24] Yamamura H, Nishino H, Kakinuma K, et al. Crystal phase and electrical conductivity in the pyrochlore-type composition systems, $\text{Ln}_2\text{Ce}_2\text{O}_7$ (Ln=La, Nd, Sm, Eu, Gd, Y and Yb) [J]. Journal of the Ceramic Society of Japan, 2003, 111(1300): 902-906.
- [25] Vandenberghe M T, Husson E, Chatry J P, et al. Rare-earth titanates and stannates of pyrochlore structure; vibrational spectra and force fields [J]. Journal of Raman Spectroscopy, 1983, 14(2): 63-71.
- [26] Zhang F X, Tracy C L, Lang M, et al. Stability of fluorite-type $\text{La}_2\text{Ce}_2\text{O}_7$ under extreme conditions [J]. Journal of Alloys and Compounds, 2016, 674: 168-173.
- [27] Singh K, Kumar R, Chowdhury A. Synergistic effects of ultrasonication and ethanol washing in controlling the stoichiometry, phase-purity and morphology of rare-earth doped ceria nanoparticles [J]. Ultrasonics Sonochemistry, 2017, 36: 182-190.
- [28] Hu H, Niu X. A facile hydrothermal synthesis of large-scale skull-like CeO_2 nanostructures with many holes and their optical performances [J]. Journal of Materials Science: Materials in Electronics, 2017, 28(15): 11306-11310.
- [29] Gambo Y, Jalil A A, Triwahyono S, et al. Recent advances and future prospect in catalysts for oxidative coupling of methane to ethylene: A review [J]. Journal of Industrial and Engineering Chemistry, 2018, 59: 218-229.
- [30] Huang P, Zhao Y, Zhang J, et al. Exploiting shape effects of La_2O_3 nanocatalysts for oxidative coupling of methane reaction [J]. Nanoscale, 2013, 5(22): 10844-10848.
- [31] Jiang T, Song J, Huo M, et al. La_2O_3 catalysts with diverse spatial dimensionality for oxidative coupling of methane to produce ethylene and ethane [J]. RSC Advances, 2016, 6(41): 34872-34876. ■

(上接第 115 页)