

1003 - 7713/2001/06 - 0711 - 8

# 二氧化硅负载铬基催化剂的 XAFS 研究

张 慧<sup>ab\*</sup>, 寇 元<sup>b</sup>

( a. 北京化工大学可控化学反应科学与技术基础教育部重点实验室, 北京 100029 ;

b. 北京大学化学与分子工程学院, 北京 100871 )

摘 要: 考察了二氧化硅负载铬基催化剂  $\text{Na} - 7.5\% \text{Cr}/\text{SiO}_2$  在甲烷 - 二氧化碳共活化制芳烃 (SAMCA) 新反应中的催化活性, 最佳结果为甲烷转化率 4.0%, 芳烃选择性 48.7%。用扩展 X 射线吸收精细结构 (EXAFS) 和 X 射线吸收近边结构 (XANES), 以及 X 光电子能谱 (XPS) 等方法研究了 SAMCA 反应催化剂  $\text{Na} - 7.5\% \text{Cr}/\text{SiO}_2$  的结构。结果表明, 催化剂表面主要存在  $\text{Cr}(\text{VI})$  和  $\text{Cr}(\text{III})$  两种物种, 六价铬相对在表面富集, 催化剂呈明显的无定形特征。结合其 SAMCA 反应活性结果, 认为催化剂中单金属 (铬) 双中心 (两种氧化态) 混合位置对称性结构, 即配位不饱和的  $\text{Td} - \text{Cr}(\text{VI})/\text{Oh} - \text{Cr}(\text{III})$  是该催化剂在 SAMCA 反应中显示活性的重要原因, 提出了可能的 SAMCA 反应催化剂双位活化机制模型。

关键词: EXAFS; XANES; 铬基催化剂; 双中心混合位置对称性; 双位活化

中图分类号: O641 文献标识码: A

## 1 引 言

负载氧化铬催化剂在低碳烷烃转化中有着广泛的用途<sup>[1,2]</sup>。负载氧化铬催化剂以及游离  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  上的活性 Cr 组分的确认一直是多年来争论的焦点问题。Konig 等在研究乙烷在  $\alpha - \text{Cr}_2\text{O}_3$  上的脱氢时指认配位不饱和的  $\text{Cr}(\text{III})$  离子为活性位<sup>[3]</sup>; Wachs 曾报道<sup>[4,5]</sup>, 可能是由于高温下氧化铬与载体的相互作用, 二氧化硅上存在扭曲的四面体构象的铬酸盐物种。显然载体类型和制备参数对铬组分化学性质的影响是大多数文献研究的目标, 然而关于铬基催化剂的表面配位几何结构及其在催化反应中的作用却研究的较少。最近, 我们发现钠修饰二氧化硅负载铬基催化剂在甲烷 - 二氧化碳共活化制芳烃新反应 SAMCA (Simultaneous Activation of Methane and Carbon Dioxide to Aromatics) 中表现出相当的活性<sup>[6-8]</sup>。本文结合 XPS 测试结果, 利用 X 射线吸收精细结构 XAFS (X-Ray Absorption Fine Structure) 谱, 首次详细研究了钠修饰二氧化硅负载铬基催化剂的结构, 探讨了该催化剂在 SAMCA 反应中的活性相本质及作用机制。

## 2 实验方法

### 2.1 实验材料及催化剂制备

实验所用试剂  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ 、 $(\text{NH}_4)_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 、 $\text{NaNO}_3$  和  $\text{SiO}_2$  溶胶 (含水量 92%) 均为分析纯。催化剂的制备采用混浆法, 称取适量的  $\text{NaNO}_3$ 、 $\text{Cr}_2\text{O}_3$  和/或  $(\text{NH}_4)_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  与  $\text{SiO}_2$  溶胶充分混合 3 h, 于  $120^\circ\text{C}$  干燥过夜, 然后于  $500^\circ\text{C}$  焙烧 4 h, 紧接着在  $800^\circ\text{C}$  再焙烧 4 h 后制得催化剂样品。各样

\* 通讯联系人, Email: huizhang67@gst21.com

收稿日期: 2001 - 02 - 26; 修回日期: 2001 - 10 - 25。

品及参考化合物  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ 、 $(\text{NH}_4)_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  均研磨成细粉作 XAFS 以及 XPS 测试。

## 2.2 反应活性评价

甲烷-二氧化碳共活化制芳烃反应是在不锈钢制成的微型反应器中进行<sup>[6]</sup>。 $\text{CH}_4/\text{CO}_2 = 7/5$ , GHSV =  $1200/1400 \text{ h}^{-1}$ , 催化剂用量 1 g, 压力 0.4 MPa, 温度  $840^\circ\text{C}$ 。空白结果表明, 反应器及催化剂载体对反应的活性影响可忽略不计。反应产物在 GC122 气相色谱仪(FID 和 TCD)上作在线分析。

## 2.3 XAFS 表征

催化剂样品和参考化合物  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ 、 $(\text{NH}_4)_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  的 Cr K-边 EXAFS 实验在中国科学院高能物理研究所同步辐射实验室 BSRF 工作站完成, 储存环能量 2.2 GeV, 平均电流 50 mA,  $S(111)$  平面双晶为单色器。探测器采用充入 Ar/ $\text{N}_2$  混合气的离子室, 用透射法收集 XAFS 吸收谱。近边区域前后各 50 eV 内采用实验室站允许的最小步进 1 eV, 其余部分步进为 4 eV, 每一点为 4 s 计数。

Cr K-边 XANES 谱在中国科学技术大学国家同步辐射实验室(NSRL)U7C 光束 XAFS 工作站完成, 储存环能量 0.8 GeV, 6T Wiggler 磁铁用于增强束流的强度, 平均存储电流 70 mA,  $\text{Si}(111)$  双晶单色器, 透射法收集数据。样品测试时, 在近边区域前后各 50 eV 内采用能量步进 0.5 eV, 每一点为 6 s 计数。

XAFS 数据处理在 Compaq 586 微机上, 使用中国科学院物理研究所提供的 EXAFS 数据库完成。EXAFS 拟合采用华盛顿大学提供的 FEFF6.0 程序计算理论参量<sup>[9]</sup>, 参数相关性分析、精度分析均采用标准方法<sup>[10]</sup>。

## 2.4 XPS 表征

XPS 谱在 VG ESCALAB 5 多功能电子能谱仪上完成。样品分析室的基础真空压力保持在  $10^{-8} \text{ Pa}$ , 以  $\text{MgK}\alpha(h\nu = 1253.6 \text{ eV})$  X 射线为激发源, 15 kV, 20 mA, 测定真空度为  $10^{-9} \text{ Pa}$ , 测试功率为 300 W。测定结果以样品本身的  $\text{C}1s$  谱线(284.6 eV)为内标, 分辨率为 1.5 eV。

# 3 结果与讨论

## 3.1 催化剂的催化性能

表 1 列出不同组成 Cr/ $\text{SiO}_2$  催化剂上甲烷-二氧化碳共活化制芳烃反应的性能。其中  $\text{C}_2^+$  烃表示乙烯和乙烷, Ar 表示芳烃(苯和甲苯)。由表 1 可以看出, 在只含 Cr(III)的催化剂上, 尽管有  $\text{C}_2$  和少量芳烃生成, 但主要产物是 CO(选择性为 94.6%)。类似的结果也曾为

表 1 铬基催化剂在 SAMCA 反应中的初始活性

Table 1 Initial catalytic performance of the chromium-based catalysts in SAMCA reaction

Catalysts	BET( $\text{m}^2/\text{g}$ )	Vol( $\text{cm}^3/\text{g}$ )	Conversion/%			Selectivity/%	
			$\text{CH}_4$	$\text{CO}_2$	$\text{C}_2^+$	Ar <sup>a</sup>	CO
Na-Cr/ $\text{SiO}_2$	3.35	0.76	3.8	16.0	4.8	48.7	46.5
Cr(III)/ $\text{SiO}_2$	9.80	2.11	1.4	13.5	3.6	1.8	94.6
Cr(VI)/ $\text{SiO}_2$	10.12	2.19	2.3	16.6	4.0	16.7	79.3

Reaction conditions: 0.4 MPa,  $840^\circ\text{C}$ ,  $1400 \text{ h}^{-1}$ ,  $\text{CH}_4/\text{CO}_2 = 7/5$

Asami 等人(以  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  为催化剂)观察到<sup>[11]</sup>, 但是他们未观察到芳烃。然而, 高价铬 Cr(VI)的引

入大大提高了催化剂的 SAMCA 反应活性,尤其是在 Na - 7.5% Cr/SiO<sub>2</sub> 催化剂上,CH<sub>4</sub> 的转化率达到 3.8%,芳烃的选择性则增加到 48.7%。相比之下,只有 Cr(VI)组分的催化剂显示出较低的 SAMCA 活性,甲烷的转化率仅有 2.3%,芳烃的选择性则减为 16.7%,且反应 40 min 活性即开始明显下降。

### 3.2 参考化合物的 EXAFS 拟合

图 1 示出催化剂 Na - Cr/SiO<sub>2</sub> 和参考化合物 Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、(NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub> 的 EXAFS 谱经  $k^1$  和  $k^3$  Fourier 变换后的径向结构函数(RSF) (未作相移校正)。由图可见,无论是经  $k^1$  还是经  $k^3$  作 Fourier 变换,都证明 EXAFS 很容易区别 Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 和 (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub>;居中的曲线是铬含量(重量)约为 7.5%的催化剂 Na - Cr/SiO<sub>2</sub> 的 EXAFS Fourier 变换谱,其最强峰峰形及峰位置均表明体系内可能含有不止一种物相。经振幅分析表明,参考化合物 Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 中最近邻配位层由氧离子组成,Cr - O 壳层的贡献对应于 0.150 nm 处的第一峰(I),次近邻配位层是 Cr 离子层,Cr - Cr 配位层的贡献对应于 0.261 nm 处的第二峰(II);参考化合物 (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub> 中最近邻 Cr - O 壳层的贡献对应于 0.115 nm 处的第一峰(I),次近邻 Cr - Cr 配位层的贡献对应于 0.245 nm 处的第二峰(II)。

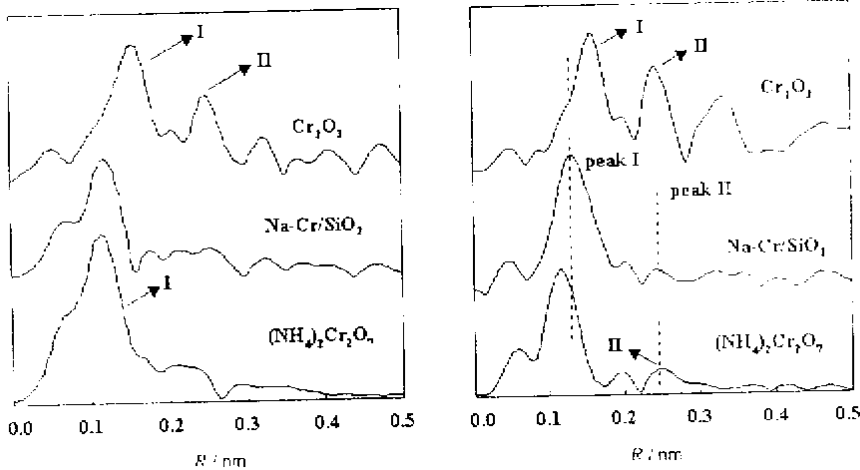


图 1 催化剂样品及参考化合物的 Cr K 边  $k^1$ (左)和  $k^3$ (右)EXAFS Fourier 变换谱

Fig.1 The  $k^1$ (left) and  $k^3$ (right)-weighted Fourier transforms of catalyst and reference compounds

图 1 中 Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 的 Cr K 边 EXAFS Fourier 变换谱中峰(I)和峰(II)的最佳理论拟合表明,平均 Cr - O 键长为 0.199 nm,铬离子周围有 4.5 个氧,次近邻 Cr 离子配位层平均 Cr - Cr 键长 0.266 nm 处 0.5 个 Cr,平均 Cr - Cr 键长 0.290 nm 处 2.7 个 Cr。晶体结构数据表明<sup>[12]</sup>,Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 中分别含有两种 Cr - O 键(键长分别为 0.197 和 0.202 nm,氧的配位数为 6)和 Cr - Cr 键(键长 0.265 和 0.289 nm)。参考化合物 (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub> 的 EXAFS 最佳拟合表明,平均 Cr - O 键长为 0.165 nm,铬周围有 3.3 个氧,在平均 Cr - Cr 间距 0.288 nm 处有 1.0 个 Cr,对应于 (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub> 晶体结构中的共享桥氧式结构 Cr - O - Cr 中的 Cr - Cr 配位层。晶体结构数据表明<sup>[12]</sup>,(NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub> 中含有两种 Cr - O 键(键长分别为 0.160 和 0.190 nm,氧的配位数为 4)。EXAFS 拟合给出的是平均结果,以上 EXAFS 结果列于表 1,可见所得结果与晶体结构数据基本吻合。

### 3.3 催化剂的无定形特征

由图 1 可见,与参考化合物 Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 的 EXAFS Fourier 变换谱相比,催化剂 Na - Cr/SiO<sub>2</sub> 中标志着长程有序特征的 Cr - Cr 配位层(peak II)明显减弱,表明担载并经高温焙烧后的铬催化剂

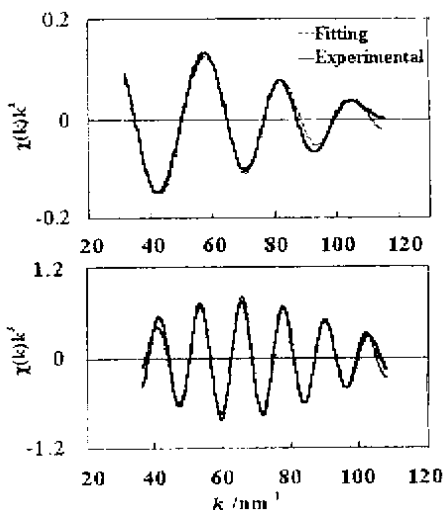


图2 Na-Cr/SiO<sub>2</sub> 催化剂的 EXAFS FT 谱中峰 I(上)和峰 II(下)的最佳拟合

Fig.2 The best fits( dotted lines ) to the EXAFS oscillation filtered from the peak I( above) and peak II( bottom) of Na-Cr/SiO<sub>2</sub> in Fig.1

趋于无定形分布状。振幅分析表明,Cr-O壳层的贡献对应于图1中0.125 nm处的第一峰(I),而0.250 nm处的小峰(II)则源自Cr-Cr壳层的贡献,然而它又不同于Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>的Cr-Cr层和(NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub>的Cr-Cr层;同时,与参考化合物Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、(NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub>相比,半峰宽较大的Cr-O配位层的特征峰以及居于两参考化合物之间的Cr-O配位层特征峰位置均暗示催化剂Na-Cr/SiO<sub>2</sub>中Cr离子的最近邻配位层融合了三氧化二铬和铬酸盐两种物相的特征;而来自Cr-Cr壳层的贡献尽管比较弱,但是振幅分析(图2)给予了充分肯定;EXAFS最佳理论拟合(图2)表明,平均Cr-O键长0.163 nm处氧配位数为1.2,平均Cr-O键长0.201 nm处氧配位数为2.3;平均Cr-Cr间距0.296 nm处有1.1个Cr。Na-Cr/SiO<sub>2</sub>的EXAFS分析结果总结于表2。

表2 催化剂及参考化合物的Cr K-边EXAFS最佳拟合结构参数\*  
Table 2 Structure parameters derived from Cr K-edge EXAFS analyses for the catalyst and the reference compounds\*

Sample	$k^n$	Shell	CN	$R/\text{nm}$	DW/nm	$R$ -factor	Filtering range/nm
Na-Cr/SiO <sub>2</sub>	$n=1$	Cr-O	2.3(5)	0.163(2)	0.0022	0.136	0.0560.197
		Cr-O	1.2(6)	0.201(2)	0.0044		
	$n=3$	Cr-Cr	1.1(5)	0.296(1)	0.0095	0.158	0.2270.296
Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	$n=1$	Cr-O	4.5(5)	0.199(1)	0.0036	0.144	0.0740.219
	$n=3$	Cr-O	4.7(5)	0.200(1)	0.0051	0.139	0.0970.194
		Cr-Cr	0.5(6)	0.266(1)	0.0042	0.076	0.2120.289
		Cr-Cr	2.7(7)	0.290(1)	0.0077		
(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> Cr <sub>2</sub> O <sub>7</sub>	$n=1$	Cr-O	3.3(4)	0.165(2)	0.0063	0.092	0.0560.194
	$n=3$	Cr-Cr	1.0(5)	0.288(2)	0.0089	0.130	0.2000.296

\* Fitting range in  $k$ -space, 13.8121 nm<sup>-1</sup> with the weight of  $k^3$ .

### 3.4 XANES 结果

图3给出了催化剂Na-Cr/SiO<sub>2</sub>和Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、(NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub>的Cr K边XANES谱。3d过渡金属的K吸收边起因于内层1s电子向空的d轨道进而向4p轨道的跃迁,即1s→3d和1s→4p跃迁。其中,位于5974.1 eV的边前峰I源于1s→3d跃迁,边开始升起处的肩峰II(5983.0 eV)源于1s→4p<sub>z</sub>跃迁<sup>[6,7]</sup>,其后边结束处源于1s→4p<sub>z</sub>终态的跃迁。根据偶极选择定则,1s→3d跃迁在六配位八面体场中是偶极禁阻的,而在四配位四面体场中是偶极允许的。因此根据边前1s→3d跃迁峰的强度我们可以很容易地区分Oh和Td这两种对称性/结构中心。如图3所

示  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  中的 Cr 中心居于六配位八面体场中,因而其 XANES 谱上位于 5970 eV 处的边前峰非常弱,几乎不可辨认。在  $(\text{NH}_4)_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  中,Cr 中心居于四面体场中,且由于此时 Cr(VI)中心的 d 轨道是全空的,因而边前有极强的  $1s \rightarrow 3d$  跃迁峰。对于以  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  和  $(\text{NH}_4)_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  为前体制备的催化剂 Na-Cr/SiO<sub>2</sub>,由图 3 中边前峰强度和吸收极大处的能量位置可知,催化剂 Na-Cr/SiO<sub>2</sub> 上的 Cr 主要是以 Cr(VI)为主,同时兼有 Cr(III)的混合价态存在,尽管二者的确切比例并不知道,但是由于四面体结构单元  $\text{CrO}_4$  和八面体结构单元  $\text{CrO}_6$  共存的混合对称性特征,导致了边前峰强度比  $(\text{NH}_4)_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  为低,而比  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  显著增强,并且多重散射区因受四面体单元  $\text{CrO}_4$  和八面体单元  $\text{CrO}_6$  不同配位环境的交互影响而变得比较平缓。

### 3.5 XPS 表征结果

催化剂的 XPS 表征为其表面层组成元素原子的价态提供实验信息。表 3 列出了催化剂 Na-Cr/SiO<sub>2</sub> 及相关参比体系的  $\text{Cr}2p_{3/2}$  电子结合能和  $\text{Cr}2p_{1/2} - \text{Cr}2p_{3/2}$  自旋轨道分裂能数据。

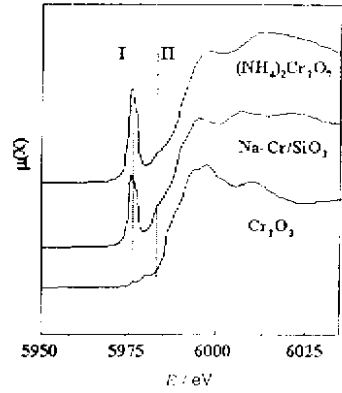


图 3 催化剂 Na-Cr/SiO<sub>2</sub> 以及参考化合物  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  和  $(\text{NH}_4)_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  的 Cr K 边 XANES 谱

Fig.3 Cr K-edge XANES spectra of Na-Cr/SiO<sub>2</sub>, Cr/SiO<sub>2</sub>,  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  and  $(\text{NH}_4)_2\text{Cr}_2\text{O}_7$

表 3 铬催化剂与相关参考化合物的 XPS 结果

Table 3 XPS results for the catalyst and related compounds

Sample	$\text{Cr} 2p_{3/2}$ (BE) /eV		Spin orbit splitting/eV	$\text{Cr}^{6+} \text{Cr}^{3+}$
	Cr(VI)	Cr(III)		
Na-Cr/SiO <sub>2</sub>	579.1	576.6	9.3	4.71
		576.6	9.85	
$\text{Cr}_2\text{O}_3$		576.4	9.85	
$(\text{NH}_4)_2\text{Cr}_2\text{O}_7$	579.2		9.05	
$\text{CrO}_3$ <sup>[2,13]</sup>	579.1		9.1	
$\text{Cr}_2\text{O}_3$ <sup>[2,13]</sup>		576.6	9.8	
$\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ <sup>[2,13]</sup>	579.3			

对参考化合物  $(\text{NH}_4)_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ , Cr 2p XPS 谱在 579.2 和 588.25 eV (BE) 出现特征峰,二者分别归属为  $\text{Cr(VI)}2p_{3/2}$  和  $\text{Cr(VI)}2p_{1/2}$ ,这与  $(\text{NH}_4)_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  中只含有一种价态 Cr(VI)相一致;对于参考化合物  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ,其 Cr 2p XPS 谱在 576.4eV 和 586.25eV (BE) 出现特征峰,这两个峰分别归属为  $\text{Cr(III)}2p_{3/2}$  和  $\text{Cr(III)}2p_{1/2}$ ,与  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  中只有三价态铬 Cr(III)完全吻合;对于钠修饰的二氧化硅担载 Cr 基催化剂 Na-Cr/SiO<sub>2</sub> 体系,其 Cr2p XPS 谱除了在 579.1 eV (BE) 附近  $\text{Cr(VI)}2p_{3/2}$  特征峰外,在 576.6 eV 还有一个明显的肩峰,暗示体系中存在着混合价态的铬。将  $\text{Cr}2p_{3/2}$  峰的结合能以及  $\text{Cr}2p_{1/2} - \text{Cr}2p_{3/2}$  自旋轨道分裂能与参考样品和文献值比较,发现 Na-Cr/SiO<sub>2</sub> 催化剂上  $\text{Cr}2p_{3/2}$  主峰的结合能为 579.1 eV,自旋轨道分裂能为 9.3 eV,  $\text{Cr}2p_{3/2}$  与  $\text{Cr}2p_{1/2}$  的强度比表明为典型的 Cr(VI),这个值与文献<sup>[2,13]</sup>值几乎完全一致(见表 3)。而

结合能为576.6 eV处的Cr $2p_{3/2}$ 肩峰,自旋轨道分裂能为9.85 eV,与文献值比较应归属为Cr(III) $2p_{3/2}$ 。从以上分析表明,催化剂表面层存在两种价态的铬:Cr(III)和Cr(VI)。根据Cr(VI) $2p_{3/2}$ 和Cr(III) $2p_{3/2}$ 特征峰峰面积估算得二者之比约为4.71,这表明Cr(VI)富集于催化剂表面。

### 3.6 铬基催化剂 SAMCA 反应的活性相本质及双位活化模型

由以上 EXAFS 拟合和 XANES 分析以及 XPS 结果推断, Cr(VI) 趋于向担载型铬基催化剂表面富集, 催化剂呈无定形分布。催化剂中平均 Cr-O 键长在 0.163 nm 处有 2.3 个近邻氧, 0.201 nm 处有 1.2 个近邻氧, 意味着催化剂的 Cr-O 配位层包含着两种不同的配位环境, 并且存在一定的氧空位。而 Cr-Cr 配位环境的拟合给出平均 Cr-Cr 距离 0.296 nm 处有 1.1 个 Cr, 它既不同于  $(\text{NH}_4)_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  前体中 Cr-(O)-Cr 结构 (平均 Cr-Cr 距离 0.288 nm), 也不同于  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  中的 Cr-Cr 配位层 (Cr-Cr 间距 0.289 nm), 说明 Na-Cr/SiO $_2$  催化剂上, 制备前体  $(\text{NH}_4)_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  中的共享桥连氧结构 Cr-O-Cr 被破坏, 很可能形成了新的亚稳态 Cr(VI)-Cr(III) 双中心结构。Cr(VI) 位于  $\text{CrO}_4$  四面体位, Cr(III) 位于  $\text{CrO}_6$  八面体位, 二者均有一定的不饱和度;  $\text{CrO}_6$  结构单元和  $\text{CrO}_4$  结构单元离散分布于二氧化硅载体上 (Cr-Cr 距离为 0.296 nm),  $\text{CrO}_4$  和  $\text{CrO}_6$  可能以 Cr-O-Si 键合形式与二氧化硅表面相连, 而 Cr(VI) 在催化剂表面富集, 因而与居于载体表层较深部位的  $\text{CrO}_6$  结构单元相比,  $\text{CrO}_4$  很可能位于略远离二氧化硅表面的部位。

结合 SAMCA 反应研究结果, 同时含有 Cr(VI) 和 Cr(III) 两种铬组分的 Na-7.5%Cr/SiO $_2$  催化剂表现出最好的催化性能, 提出配位不饱和和 Td/Oh 混合结构是该催化剂在 CH $_4$  和 CO $_2$  活化转化中显示好的催化活性的关键因素。

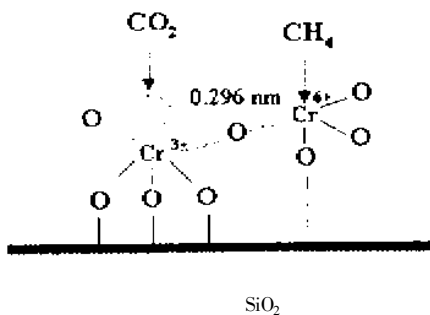


图4 SAMCA 反应催化剂 Na-Cr/SiO $_2$  的双位活化机制模型示意图

Fig.4 Scheme of double-sites activation mechanism of the catalyst Na-Cr/SiO $_2$  in SAMCA reaction

甲烷-二氧化碳在此催化剂上的活化可能采取双位活化机制, 较短的 Cr-O 键是甲烷的活化位, 其配位不饱和四面体结构 Td-Cr(VI) 与甲烷分子结构的对称性相适应, 为这种活化机制提供了契机, 较长的 Cr-O 键则是二氧化碳的活化位, 配位不饱和的八面体结构 Oh-Cr(III) 是二氧化碳分子活化的必要因素<sup>[4]</sup>。一个 SAMCA 反应催化剂的双位活化机制模型被尝试性地提出, 示意于图 4, 其中的 Cr-O-Cr 结构完全不同于  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$  中的桥式结构。

## 4 结 论

1. Na-7.5%Cr/SiO $_2$  催化剂呈现明显的无定形特征, 其表面同时含有 Cr(VI) 和 Cr(III), Cr(VI) 在催化剂表面富集。
2. Na-Cr/SiO $_2$  的 XAFS 研究表明, 其活性组分的基本结构单元为 Td-CrO $_4$  和 Oh-CrO $_6$ , Cr-O 平均键长 0.163 nm 处有 2.3 个氧, Cr-O 平均键长 0.201 nm 处有 1.2 个氧。平均 Cr-Cr 距离 0.296 nm 处观察到 1.1 个 Cr, 说明形成了新的亚稳态的 Cr(VI)-Cr(III) 双中心结构。
3. 结合反应结果, 提出 Na-7.5%Cr/SiO $_2$  催化剂上单金属双中心混合位置对称性结构, 即配位不饱和的 Td-Cr(VI)/Oh-Cr(III) 是甲烷-二氧化碳共活化反应 (SAMCA) 的关键。该

催化剂活化甲烷-二氧化碳的双位活化机制可表述为:较短的 Cr-O 键是甲烷的活化位,较长的 Cr-O 键则是二氧化碳的活化位。

4. 给出 Na-Cr/SiO<sub>2</sub> 催化剂上 SAMCA 反应可能采取的双位活化机制模型。CrO<sub>6</sub> 结构单元和 CrO<sub>4</sub> 结构单元离散分布于二氧化硅载体上, CrO<sub>4</sub> 位于略远离二氧化硅表面的部位。

致谢:作者在此衷心地感谢中国科学院高能物理研究所(BSRF)和中国科学技术大学国家同步辐射实验室(NSRL)U7C 光束 XAFS 工作站提供设备完成 XAFS 测定。

### 参 考 文 献

- [1] Sanfilippo D, Buonome F, Fusco G, Lupieri M, Miracca I. *Chem. Eng. Sci.*, 1992, **47**:2313
- [2] Cavani F, Koutyrev M, Trifiro F, Bartolini A, Ghisletti D, Iezzi R, Santucci A, Del Piero G. *J. Catal.*, 1996, **158**:236
- [3] (a) K<sup>9</sup> nig P, Terenyi P. *Acta Chim. Acad. Sci. Hung.*, 1976, **89**:123  
(b) K<sup>9</sup> nig P, Terenyi P. *Acta Chim. Acad. Sci. Hung.*, 1976, **89**:137
- [4] Kim D S, Wachs I E. *J. Catal.*, 1993, **142**:166
- [5] Kim D S, Tatibouet J M, Wachs I E. *J. Catal.*, 1992, **136**:209
- [6] Zhang H, Kou Y. Conversion of Methane and Carbon Dioxide into Lower Hydrocarbons and Aromatics over Chromium-based Catalyst. 5th China-Japan Bilateral Symposium on Effective Utilization of Carbon Resources(EUCR-V) Proceedings, China, Chengdu, 1997.137
- [7] Kou Y, Wang H L, Zhang H, Yang X Y. *Catal. Today*, 1999, **51**:47
- [8] Zhang H, Kou Y. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1999, 1729
- [9] Rehr J J, Mustre de leon J, Zabinsky S L, Alberts R C. *J. Am. Chem. Soc.*, 1991, **113**:5135
- [10] Lytle F W, Sayers D E, Stern E A. *Physica B*, 1989, **158**:701
- [11] Asami K, Fujita T, Kusakabe K I, Nishiyama Y, Ohtsaka Y. *Appl. Catal. A*, 1995, **126**:245
- [12] Structure Report, Inorganic Compounds, 1962, **V27**:400
- [13] (a) Merryfield R, McDaniel M P, Parks G. *J. Catal.*, 1982, **77**:348  
(b) McDaniel M P. *J. Catal.*, 1982, **76**:37

# XAFS Study of Silica – supported Chromium – based Catalyst

Zhang Hui<sup>ab\*</sup>, Kou Yuan<sup>b</sup>

( *a. Key Laboratory for Science and Technology of Controllable Chemical Reaction of Education Ministry, Beijing University of Chemical Technology, Beijing 100029;*

*b. College of Chemistry and Molecular Engineering, Peking University, Beijing 100871 )*

**Abstract** Silica – supported sodium – modified chromium catalyst Na – 7.5% Cr/SiO<sub>2</sub> is found to be active for simultaneous activation of methane and carbon dioxide to aromatics (SAMCA). The best result shows the methane conversion of 4.0% and the selectivity of 48.7% to aromatics (benzene + toluene). X – ray absorption Cr K – edge fine structure analyses (XANES and EXAFS) and XPS are employed to study the surface structure of the catalyst. Both Cr<sup>6+</sup> and Cr<sup>3+</sup> are present on the surface, while the preponderance of Cr<sup>6+</sup> on the surface is observed. The results demonstrate that the dual – center (mixed oxidation state) / mixed site – symmetric structure — Td – Cr(VI) / Oh – Cr(III) is the catalytic active sites of Na – 7.5% Cr/SiO<sub>2</sub> in SAMCA. A possible catalyst model of double – sites activation mechanism in SAMCA has been tentatively proposed.

**Key words** XANES, EXAFS, Silica – supported Cr catalyst, Dual – center / mixed site – symmetries, Double – sites activation

\* To whom correspondence should be addressed, Email: huizhang67@gst21.com