纳米 Cr_2O_3 的制备、表征及催化性能

邓 双* 李会泉 张 懿
(中科院过程工程研究所, 北京 100080)

首次采用溶胶 - 凝胶法与共沸蒸馏法耦合技术制备了纳米 Cr_2O_3 粉体, 并运用 BET、TEM、XRD、FT-IR、XPS 及 H_2-TPR 对其进行表征, 同时采用 CO_2 氧化乙烷脱氢制乙烯反应作为探针反应, 考察了纳米 Cr_2O_3 的催化性能。首次发现纳米 Cr_2O_3 的 FT-IR 谱出现了蓝移现象, 并且 630cm^{-1} 附近的伸缩振动峰强度增强。初步探讨了纳米氧化物的 IR 蓝移和红移的原因, 指出晶型是影响纳米氧化物红外光谱特征的重要因素。实验结果表明纳米 Cr_2O_3 上乙烷和 CO_2 转化率均明显高于常规 Cr_2O_3 催化剂; 在 700℃ 下, 乙烷转化率高达 77.1%, 而乙烯产率达到了 58.98%。

关键词: 纳米 Cr_2O_3 表征 红外光谱 催化性能
分类号: O614.61$^+$1 O643.38

超细 Cr_2O_3 是一种具有实用价值的无机功能材料, 它可用作无机颜料[1]、磁性材料或磁记录材料等的研磨剂[2]、速燃催化剂[3]等。目前制备纳米 Cr_2O_3 的方法主要包括微乳液法[3]、气体冷凝法[4]、微波等离子法[5]、超临界法[6]、机械化学法[1]等, 但这些方法存在成本高, 或者设备复杂等问题。本文首次采用简单易行的溶胶 - 凝胶法与共沸蒸馏法耦合技术制备了纳米 Cr_2O_3 粉体, 运用 TEM、XRD、FT-IR、XPS 等手段对其进行表征。并采用 CO_2 氧化乙烷脱氢制乙烯反应作为探针反应, 比较了纳米 Cr_2O_3 和常规 Cr_2O_3 催化剂的催化性能。与传统的乙烷高温(~900℃)水蒸气裂解制乙烯的工业生产过程相比, CO_2 氧化乙烷脱氢制乙烯新工艺具有反应温度(650~800℃)更温和, 能耗大幅度降低, 乙烯选择性高等优势, 可用于天然气、油田气及炼厂气中稀乙烷的综合利用, 具有资源和环境双重效益[7~14]。

1 实验部分

1.1 纳米 Cr_2O_3 的制备

将硝酸铬配制成 0.18mol·L^{-1} 的水溶液; 在不断搅拌的状态下, 与稀氨水溶液并流加入温度恒为 40℃ 的表面活性剂溶液中, 通过控制硝酸铬溶液和稀氨水溶液的流速, 保持含有不断生成水合 Cr_2O_3 的表面活性剂溶液的 pH 值恒定。待硝酸铬溶液滴加完毕后, 在室温下陈化 2h, 然后过滤、洗涤、再过滤得到水合 Cr_2O_3 水凝胶。加入正丁醇, 在搅拌及加热下共沸蒸馏, 当蒸气的温度升到正丁醇的沸点 117℃ 时, 继续回流 60min。将过滤得到的醇凝胶在 60℃ 下真空干燥 8h, 然后高温 600℃ 下煅烧 2.5h 得到纳米 Cr_2O_3 粉体。

1.2 表 征

纳米粉体的形貌和粒径采用日本 HITACHI H-8100 型透射电镜(TEM)观测。BET 比表面积测定在 ASAP2405 型吸附仪上进行, 实验方法为静态氮吸附容量法, 在 1.3Pa, 250℃ 的条件下脱气 4h。粉体的物相结构由日本 Rigaku D/max-2400 型 X 射线衍射仪测定, Cu $K\alpha$ 靶, 管电压 40kV, 管电流 120mA。红外光谱在德国 Bruker 公司 Vector-22 型 FT-IR 光谱仪上纪录(样品与 KBr 混合研磨后压片)。XPS 分析在美国 PHI-5300/ESCA 型 X 射线光电子能谱仪上进行, 选用 Al 阳极靶, 分析室真空度为 2.9×10^{-7} Pa, 以表面污染碳的 C1s 的电子结合能 284.6eV 为内标校准其它元素的结合能。

采用美国 Quantachrom 公司 CHEMBET 3000 型化学吸附仪进行 TPR 测定, 20mg 催化剂在 30mL·min^{-1} 的 He 气中, 400℃ 处理 90min, 然后降至室温,

收稿日期: 2003-01-23。收修改稿日期: 2003-05-16。
国家 863 计划资助项目(No. 2001AA07010)。
* 通讯联系人。E-mail: shdeng@home.ipe.ac.cn
第一作者: 邓 双, 女, 30 岁, 博士研究生; 研究方向: 纳米催化技术, 清洁工艺。

切换为 5% H_2/Ar(体积分数) 混合气 (30mL·min^{-1}), 以 10K·min^{-1} 的速度升温至 973K。采用分析纯 Cr_2O_3(北京红星化工厂)作对比实验。

1.3 催化性能的评价

将纳米 Cr_2O_3 粉体压片成型, 粉碎、过筛得到粒径为 0.45～0.9mm 的催化剂颗粒。催化性能测试实验在常压、固定床微型反应器中进行, 反应器为管径 5mm 长度 360mm 的石英管, 催化剂用量为 0.2g。反应气 C_2H_6、CO_2 以及稀释气体 Ar 分别以 3mL·min^{-1}、9mL·min^{-1} 和 3mL·min^{-1} 恒定流量流入混合器, 充分混合后进入反应器。反应温度 550～700℃, 产物由气相色谱仪在线分析。分析采用两根色谱柱, 热导池检测。乙烷、乙烯和 CO_2 的分析采用 Paropark-QS 柱, Ar、CH_4、H_2 和 CO 的分析采用 5A 分子筛, He 作载气。

2 结果与讨论

2.1 粉体的物相和形貌

纳米 Cr_2O_3 粉体和常规 Cr_2O_3 粉体的 XRD 谱图如图 1 所示。纳米 Cr_2O_3 粉体和常规粉体的主要特征衍射峰对应的 2θ 值完全一致, 峰尖锐, 说明纳米粉体是具有六方型晶体结构的纯 Cr_2O_3。纳米 Cr_2O_3 粉体的特征衍射峰出现宽化现象, 根据 Scherrer 公式, 从衍射峰 Cr_2O_3 衍射单峰的半高宽估算出粉体的平均晶粒尺寸为 28nm, 这与 TEM 照片(如图 2 所示)的观察结果是一致的。从 TEM 照片观察到颗粒为类球形, 粒径范围约为 20～40nm。

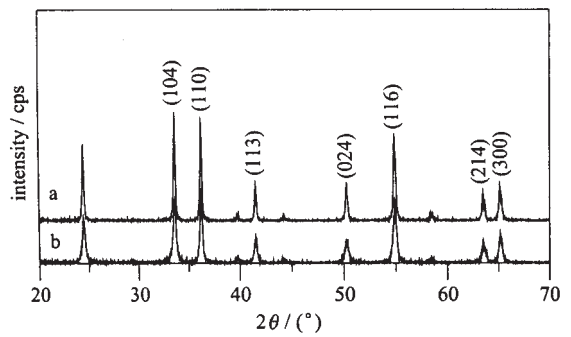

图 1　X 射线衍射图谱

Fig. 1　XRD patterns of various Cr_2O_3 powders

a: Cr_2O_3; b: nano-Cr_2O_3

2.2 粉体的 FT-IR 谱

目前, 关于纳米尺寸效应对红外光谱影响的报道主要集中在纳米氧化物, 对其红外光谱变化规律

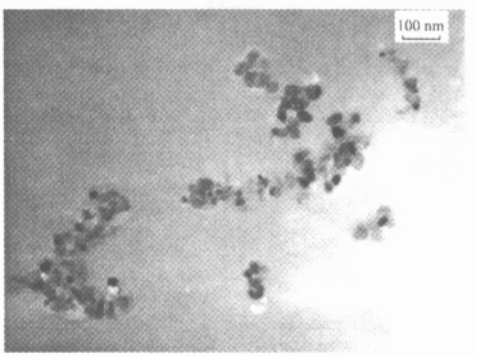

图 2　纳米 Cr_2O_3 的透射电镜(TEM)照片

Fig. 2　TEM image of Cr_2O_3 nanoparticles

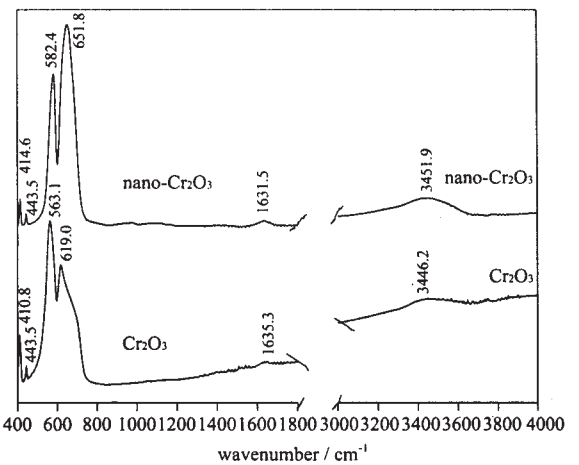

图 3　纳米 Cr_2O_3 和常规 Cr_2O_3 粉体的 FT-IR 谱图

Fig. 3　FT-IR spectra of various Cr_2O_3 powders

的研究尚处在探索阶段。仔细分析 Cr_2O_3 的 FT-IR 谱图(如图 3 所示), 可以发现纳米粉体在 563cm^{-1} 和 619cm^{-1} 附近 Cr-O 键的伸缩振动特征吸收峰都明显发生蓝移, 分别移动到 582.4cm^{-1} 和 651.8cm^{-1} 的位置, 这与文献关于纳米 Al_2O_3 的 FT-IR 吸收光谱蓝移现象的报道一致[15]。另外, 由图 3 可以观察到吸附水伸缩振动吸收峰 (3440cm^{-1} 附近) 和变形振动吸收峰 (1636cm^{-1} 附近) 随颗粒粒径的减小而峰强度增加, 这一现象是由于 Cr_2O_3 粒径减小, 比表面积增加, 吸附水能力增强的结果。

红外吸收峰的蓝移和红移实质上是分子振动频率的增大和减小; 而分子振动频率的大小由分子振动方程决定[16]:

$$\sigma = \frac{\gamma}{c} = 130 / \sqrt{\frac{K}{M}}$$

式中振动频率 γ 用波数 σ 表示, c 为光速, K 为化学键力常数, 即化学键强度, M 为两个原子的折合

质量, 即 $M = M_1 M_2/(M_1 + M_2)$。

由分子振动方程可知, 影响分子振动频率的直接因素是化学键力常数和折合原子量 M。由于我们现在研究的是同一种物质, 则折合原子量 M 是相同的, 因此造成红外吸收峰红移和蓝移的原因实质是化学键力常数的变化。事实上, 影响化学键力常数的因素很多, 而纳米材料红外光谱的变化是多种因素综合作用的结果。概括起来, 有以下几种因素: (1) 量子尺寸效应导致蓝移。因为当晶粒减小到某一值时, 会使费米能级附近的能级间隙变宽, 引起吸收峰蓝移。(2) 表面效应。随着粒径的减小, 表面原子所占原子比例增大, 因为表面原子配位是不饱和的, 存在大量悬空键, 产生的离域电子在表面和体相之间重新分配, 使键强度增加, 化学键力常数增大, 从而导致红外谱峰的蓝移; 但是由于存在大量的表面原子, 与体相原子比较, 表面原子之间的距离较大, 相应表面原子的力常数就比较小, 从而导致表面声子频率的降低, 这样表面原子的驰豫就也可能导致红外谱峰的红移。(3) 晶场效应。随着颗粒粒度的下降, 纳米材料中界面组元的体积分数上升, 界面张力增大, 界面所引起的对晶粒组元的负压强使得晶粒微结构发生变化从而引起晶格畸变, 引起红外光谱的变化。如果产生的畸变是晶格膨胀, 这使得平均键长增大, 化学键力常数减小, 键的振动频率下降, 从而引起红外吸收峰红移; 如果产生的是其他晶格畸变, 晶格常数变小, 键长的缩短导致化学键力常数增大, 引起吸收峰蓝移。(4) 小尺寸效应。随着粒径的减小, 颗粒内部的内应力 (内应力 $p = 2\sigma/r$, r 为粒子半径, σ 为表面张力) 会增加, 这种内应力的增加会导致能带结构的变化, 电子波函数重叠加大, 结果带隙、能级间距变窄, 这就导致电子由低能级向高能级及半导体电子由价带到导带跃迁, 从而引起光吸收带发生红移。

不同的氧化物材料中这些因素影响的相对强度并不一致, 当导致红移的因素占主导地位时, 纳米氧化物的红外光谱就产生红移 (例如: CuO[17]、ZnO[18]、CeO_2[19]); 当导致蓝移的因素占主导地位时, 纳米氧化物的红外光谱就产生蓝移 (例如: Cr_2O_3、Al_2O_3[15, 20]、Mn_2O_3[21] 和 TiO_2[22]); 否则出现蓝移和红移并存的现象 (例如: MgO[23]、NiO[24])。从以上的实例可见, 具有相同晶型的氧化物其纳米粉体的红外光谱有相同的特征。α-Cr_2O_3 和 α-Al_2O_3 同属于刚玉型, 纳米 α-Cr_2O_3 和 α-Al_2O_3 都出现了红外光谱蓝移的现象; MgO 和 NiO 都属于 NaCl 型, 在纳米 MgO 和 NiO 的红外光谱中都出现了伸缩振动峰红移而弯曲振动峰蓝移的现象。由此可见, 氧化物的晶型是影响其纳米材料红外光谱特征的重要因素。

通过对纳米 Cr_2O_3 红外谱图的分析, 我们还可以发现在 651.8cm^{-1} 附近的伸缩振动吸收峰的强度增强了, 这种现象也曾在纳米氧化铝的红外谱图中发现[15]。导致这种现象的原因是纳米微晶的 "表面原子效应"。随着粒径的减小, 表面原子数增多, 大量空价原子都处在微晶体表面上, 由于表面原子配位的不饱和性, 使得表面原子的振动与晶体体相原子不同。表面原子分数增多, 垂直表面悬键伸缩振动变得十分活跃, 因此与纳米 Cr_2O_3 纵向声子振动有关的红外谱带加强。

2.3　粉体的 XPS 谱

纳米 Cr_2O_3 和常规 Cr_2O_3 的光电子能谱如图 4 所示。Cr_{2p} 谱图的峰型相似并且都不对称。根据标准的 Cr^{6+} 和 Cr^{3+} 的 Cr_{2p} 峰位, 对图中的 Cr_{2p} 峰进行拟合, 结果列于表 1。由表 1 可见, 纳米粉体表面 Cr^{6+} 的含量略高于常规粉体, 这是因为纳米粉体的比表面积大, 表面原子与空气中氧的接触几率大, 表面的 Cr^{3+} 容易被氧化成 Cr^{6+}。

表 1　纳米 Cr_2O_3 粉体和常规粉体的物理化学性质

Table 1　Physico-chemical Properties of the Cr_2O_3 Powders

samples	size	S_{BET} /($m^2 \cdot g^{-1}$)	Cr^{3+} BE /eV	Cr^{6+} BE /eV	Cr^{6+}/Cr^{3+}
nano-Cr_2O_3	20 ~ 40nm	32	576.0	578.0	0.30
Cr_2O_3	0.45 ~ 0.9mm	6.5	575.8	577.9	0.26

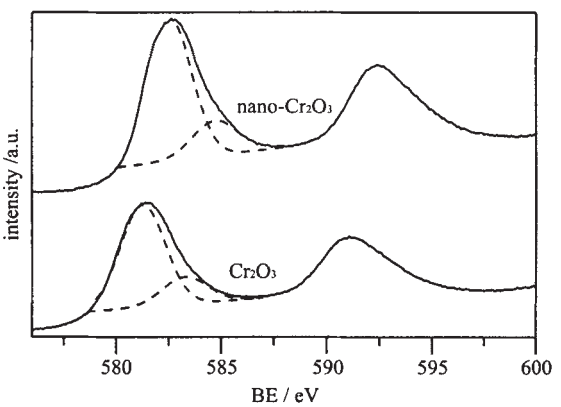

图 4　纳米 Cr_2O_3 和常规 Cr_2O_3 粉体的 Cr_{2p} XPS 谱图

Fig. 4　XPS spectra of Cr_{2p} on various Cr_2O_3 powders

2.4 纳米 Cr_2O_3 催化剂和常规 Cr_2O_3 催化剂的催化性能比较

催化剂性能评价实验结果表明反应产物中除了乙烯和氢气以外，还含有一氧化碳和甲烷，这说明 CO_2 氧化乙烷脱氢反应体系主要包括以下反应：

主反应：

$$C_2H_6 \rightarrow C_2H_4 + H_2 \quad (\text{催化脱氢}) \quad (1)$$

$$CO_2 + H_2 \rightarrow CO + H_2O \quad (\text{逆水煤气变换}) \quad (2)$$

$$C_2H_6 + CO_2 \rightarrow C_2H_4 + CO + H_2O \quad ((1)\text{和}(2)\text{的耦合}) \quad (3)$$

副反应：

$$C_2H_6 + 2CO_2 \rightarrow 4CO + 3H_2 \quad (\text{重整}) \quad (4)$$

$$C_2H_6 + H_2 \rightarrow 2CH_4 \quad (\text{加氢裂解}) \quad (5)$$

图 5 给出了温度对纳米 Cr_2O_3 和常规 Cr_2O_3 催化剂的催化活性的影响。如图 5 所示，随着温度的升高，无论是纳米 Cr_2O_3 催化剂还是常规 Cr_2O_3 催化剂的乙烷转化率和乙烯产率都是升高的。在相同的温度下，纳米 Cr_2O_3 催化剂的乙烷转化率和 CO_2 转化率明显高于常规的 Cr_2O_3 催化剂。温度为 700℃ 时，纳米 Cr_2O_3 催化剂的乙烷转化率和 CO_2 转化率分别达到了 77.10% 和 21.89%，而常规的 Cr_2O_3 催化剂上的乙烷转化率和 CO_2 转化率仅仅只有 10.70% 和 5.07%；但是纳米 Cr_2O_3 催化剂的乙烯选择性却低于常规的 Cr_2O_3 催化剂。在 650℃ 下，纳米 Cr_2O_3 催化剂上乙烯的选择性为 55.56%，而常规 Cr_2O_3 催化剂上乙烯的选择性为 97.2%。这是因为纳米催化剂的比表面积比常规催化剂的大（如表 1 所示），表面原子数目增加，导致表面活性位增加，使得乙烷和 CO_2 的转化率提高，但是同时副反应的活性位也相应增加，因此乙烯选择性下降。

2.5 催化剂的 H_2-TPR 表征结果

文献表明 CO_2 氧化乙烷脱氢制乙烯催化反应的机理可以归纳成以下两种[25]：(1) 氧化还原机理[7, 10~13]——高价的金属氧化物催化剂被乙烷还原成低价氧化物并且得到乙烯，CO_2 再将低价氧化物氧化成高价金属氧化物而生成 CO，完成氧化还原循环。(2) 反应耦合机理[8, 14, 26]——CO_2 氧化乙烷脱氢制乙烯催化反应是乙烷催化脱氢反应 $C_2H_6 \rightarrow C_2H_4 + H_2$ 与逆水煤气变换反应 $CO_2 + H_2 \rightarrow CO + H_2O$ 耦合；在合适的反应条件下，这种耦合可使乙烷脱氢反应的转化率接近甚至超过热力学平衡转化率，有效提高乙烷的转化率和乙烯选择性。

纳米 Cr_2O_3 催化剂与常规 Cr_2O_3 催化剂的 H_2-TPR 图形相似（如图 6 所示），但是纳米 Cr_2O_3 催化剂的起始还原温度比常规催化剂低，其起始还原温度大约为 230℃，而常规 Cr_2O_3 催化剂却为 300℃，这是其转化率比常规催化剂高的原因之一。纳米 Cr_2O_3 催化剂的 TPR 曲线存在 3 个还原峰，峰的最高点分别对应 310℃、500℃、650℃。由 XPS 表征结果可知催化剂表面存在 Cr^{6+}，因此这 3 个还原峰对应着催化剂表面 Cr 的还原过程：$Cr^{6+} \rightarrow Cr^{3+} \rightarrow Cr^{2+} \rightarrow Cr$。催化剂性能评价实验结果表明（如图 5 所示），在实

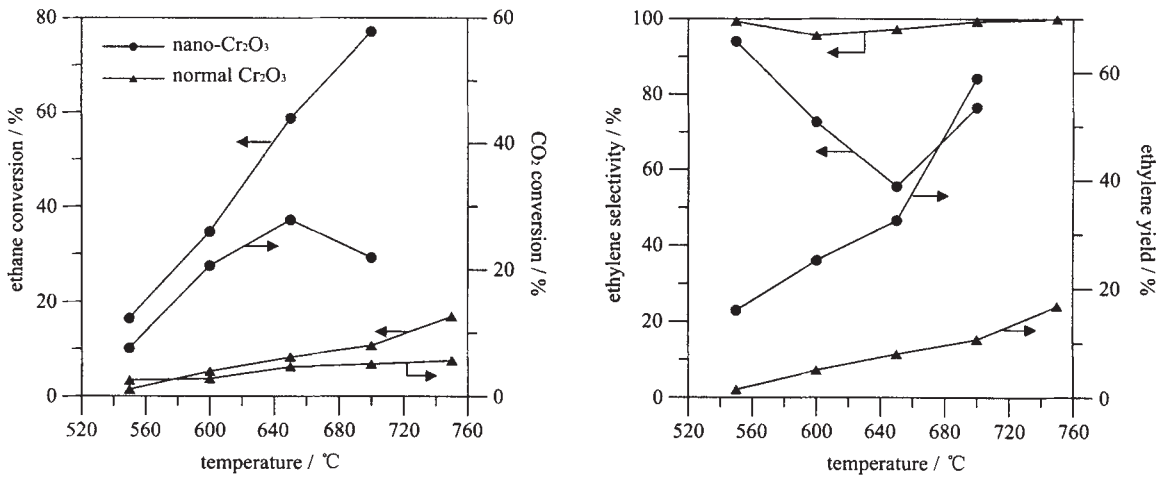

图 5 纳米 Cr_2O_3 与常规 Cr_2O_3 催化性能对比

Fig. 5 Catalytic activities of nano-Cr_2O_3 and normal Cr_2O_3 catalysts

(Reaction conditions: $V(CO_2)$: $V(C_2H_6)$: $V(Ar) = 3:1:1$, flow rate = 15mL · min^{-1}, 0.2g catalysts, $P = 0.1$MPa, GHSV = 4500mL · h^{-1} · g^{-1})

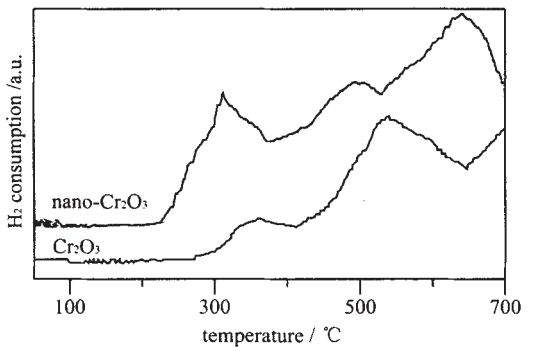

图 6　Cr_2O_3 催化剂的 H_2-TPR 谱

Fig. 6　H_2-TPR profiles of various Cr_2O_3 catalysts

验温度范围内, 随着温度的升高, 纳米 Cr_2O_3 催化剂上乙烯选择性降低, CO_2 转化率和甲烷选择性升高。这主要是因为随着温度升高, 催化剂表面 Cr^{6+} 和 Cr^{3+} 容易被还原成 Cr^{2+} 和 Cr, 而这两种 Cr 的存在状态是副反应——重整反应 (4) 和加氢裂解反应 (5) 的活性中心[13]。当温度为 650℃ 时, 纳米 Cr_2O_3 催化剂上乙烯选择性出现一个最低点 55.56% (如图 5 所示), 这正好与 TPR 曲线上第三个还原峰最高点所对应的温度相吻合。当温度继续升高, 达到 700℃ 时, 催化剂表面上的 Cr 大部分被还原成金属 Cr, 使乙烷加氢裂解反应 (5) 加剧, 不断消耗反应 (1) 和 (4) 所生成的氢气, 抑制催化剂表面的 Cr 元素的还原, 因此乙烯选择性回升到 76.50%。这个现象表明在催化反应过程中对催化剂表面 Cr 起还原作用的很有可能是氢气而不是许多文献[7, 10, 13]报道的乙烷。

3　结　论

(1) 采用溶胶 - 凝胶法与共沸蒸馏法耦合技术制备的纳米 Cr_2O_3 粉体, 具有晶型好, 纯度高等特点; 并且制备方法简单、可控性好。

(2) 纳米 Cr_2O_3 的 FT-IR 谱出现蓝移现象, 并且 651.8cm^{-1} 附近的伸缩振动峰强度增强。纳米氧化物红外光谱的变化是多种因素综合作用的结果, 其中晶型是影响纳米氧化物红外光谱特性的重要因素。

(3) 在相同的反应条件下, 纳米 Cr_2O_3 催化剂上乙烷和 CO_2 转化率均明显高于常规 Cr_2O_3 催化剂。这主要因为纳米 Cr_2O_3 催化剂的比表面积增大、起始还原温度降低等原因。在反应温度为 700℃, 压力 0.01MPa, 空速为 4500mL · g^{-1} · h^{-1} 的反应条件下, 乙烷转化率高达 77.1%, 而乙烯产率达到 58.98%。

参　考　文　献

[1] Tsuzuki T., Mccormick P. G. *Acta Mater.*, **2000**, **48**, 2795.

[2] MA Wen-Yin (马文英), ZHAO Wen-Kuan (赵文宽) *Wujiyan Gongye* (*Inorganic Chemicals Industry*), **1993**, **5**, 11.

[3] DENG Peng-Tu (邓鹏图) *CN*1165782*A*, **1997**, 11, 26.

[4] Balachandran U., Siegel R. W., Liao Y. X., Askew T. R. *NanoStructured Materials*, **1995**, **5**(5), 505.

[5] Vollath D., Szabo′ D. V., Willis J. O. *Materials Letters*, **1996**, **29**, 271.

[6] Znaidi L., Pommier C. *Eur. J. Solid State Inorg. Chem.*, **1998**, **35**, 405.

[7] Krylov O. V., Mamedov A. K., Mirzabekova S. R. *Catal. Today*, **1995**, **24**, 371.

[8] Xu L., Liu J., Yang H., Xu Y., Wang Q., Lin L. *Catal. Lett.*, **1999**, **62**, 185.

[9] Nakagawa K., Kajita C., Okumura K., Ikenaga N., Nishitani-Gamo M., Ando T., Kobayashi T., Suzuki T. *Journal of Catalysis*, **2001**, **203**, 87.

[10] XU Yi-De (徐奕德), Gorberan V. C. *Prog. Nat. Sci.*, **2000**, **10**, 22.

[11] Solymosi F., Nemeth R. *Catal. Lett.*, **1999**, **62**, 197.

[12] Mimura N., Takahara I., Inaba M., Okamoto M., Murata K. *Catalysis Communications*, **2002**, **3**, 257.

[13] WANG S. B., Murata K., Hayakawa S., Suzuki K. *Applied Catalysis*, **2000**, **196**, 1.

[14] Ge X., Zhu M., Shen J. *Reaction Kinetics and Catalysis Letters*, **2002**, **77**(1), 103.

[15] ZHANG Chang-Shuan (张长拴), ZHAO Feng (赵　峰), LI Tie-Jin (李铁津) et al *Huaxue Xuebao* (*Acta Chimica Sinica*), **1999**, **57**(3), 275.

[16] CHEN Yun-kui (陈允魁) *Infrared Spectrum and Application* (红外吸收光谱法及其应用), Shanghai: Shanghai Jiaotong University Press, **1993**, p6.

[17] WANG Wen-Liang (王文亮), LI Dong-Sheng (李东升), QIN Zhen-Ping (秦振平) *Wuji Huaxue Xuebao* (*Chinese Journal of Inorganic Chemistry*), **2002**, **18**(8), 823.

[18] WANG Guo-Ping (王国平), SHI Xiao-Bo (石小波), WANG De-Xian (汪德先) *Hefei Gongye Daxue Xuebao* (*Journal of Hefei University of Technology*), **2002**, **25**(1), 32.

[19] WANG Cheng-Yun (王成云), SU Qing-De (苏庆德),

QIAN Yi-Tai(钱逸泰) *Huaxue Yanjiu Yu Yingyong*(*Chemical Research and Application*), **2001**, **13**(4), 402.

[20]Shek C. H., Lai J., Gu T., Lin G. *Nanostructure Mater.*, **1997**, **8**, 605.

[21]CHEN Zhi-Wen(陈志文), ZHANG Shu-Yuan(张庶元), TAN Shun(谭 舜) et al *Guangpu Shiyanshi*(*Chinese Journal of Spectroscopy Laboratory*), **1996**, **13**(6), 1.

[22]SU Wen-Yue(苏文悦), FU Xian-Zhi(傅贤智), WEI Ke-Mei(魏可镁) et al *Guanpuxue Yu Guangpu Fenxi*(*Spectroscopy and Spectral Analysis*), **2001**, **20**(1), 32.

[23]YE Xi-Sheng(叶锡生), SHA Jian(沙 键), ZHANG Li-De(张立德) et al *Gongneng Cailiao*(*Function Materials*), **1998**, **29**(3), 287.

[24]ZHANG Li-De(张立德), MOU Ji-Mei(牟季美) *Nanomaterials and Nanostructure*(纳米材料和纳米结构), Beijing: Science Press, **2001**, p81.

[25]ZHANG Fa-Zhi(张法智), XU Bo-Qing(徐柏庆) *Huaxue Jinzhan*(*Progress in Chemistry*), **2002**, **14**(1), 56.

[26]Xu L., Lin L., Wang Q., Li Y., Wang D., Liu W. *Stud. Surf. Sci. Catal.*, **1998**, **119**, 605.

Preparation, Characterization and Catalytic Activity of Nanosized Chromium Oxide

DENG Shuang* LI Hui-Quan ZHANG Yi

(*Institute of Process Engineering, Chinese Academy of Sciences, Beijing* 100080)

In this paper, the nanosized Cr_2O_3 were prepared by Sol-Gel method coupling with azeotropic distillation method. The obtained nano-powders were characterized by BET, XRD, TEM, FT-IR, XPS and H_2-TPR techniques. FT-IR patterns revealed that the infrared absorption peaks of Cr-O bond in Cr_2O_3 nano-powders blue shift and the intensity of the absorption of Cr-O bond (651.8cm^{-1}) increases. The mechanism of red shift and blue shift in nano-powders of oxides was discussed, and it was concluded that the crystal structure of nano-powders of oxides influences their infrared spectra. The catalytic performance of nano-Cr_2O_3 catalyst for oxidative dehydrogenation of ethane with CO_2 was compared with that of normal Cr_2O_3 catalyst. The nano-Cr_2O_3 catalyst exhibits much higher ethane conversion and higher ethylene yield than those of normal Cr_2O_3 catalyst. At 973K, nano-Cr_2O_3 catalyst shows 77.1% ethane conversion and 58.98% ethylene yield for the oxidative dehydrogenation of ethane with carbon dioxide to ethylene.

Keyword: **nano Cr_2O_3** **characterization** **FT-IR** **catalytic activity**