

三元铜催化剂 XRD 表征

XRD-029

摘要：甲基氯硅烷直接合成中，三元铜催化剂（Cu、Cu₂O 及 CuO）因其高催化活性等优点获得了广泛使用，其组成比例与催化性能密切相关。本文使用岛津 XRD-7000 测试了铜粉部分氧化法生产的三元铜催化剂，对得到的谱图进行了 Rietveld 精修，拟合结果良好，R_{wp} 为 3.8%，通过精修给出了三元铜中各物相的含量。这些结果对于三元铜催化剂的生产研发和质量控制有着重要意义。

关键词：铜基催化剂 物相定量 XRD

甲基氯硅烷是合成素有“工业维生素”之称的有机硅产品最重要的单体材料，其中，二甲基二氯硅烷 [(CH₃)₂SiCl₂, M2] 的需求量最大，约占有机硅行业单体产量的 90%。大部分有机硅聚合物是以 M2 单体为原料所制聚的二甲基硅氧烷作为初级聚合物，再引入其他基团制得。

甲基氯硅烷生产主要采用直接合成法（Rochow 法），即利用一定粒度的硅粉与气态的氯甲烷接触，并利用催化剂在一定温度下进行反应催化，以得到甲基氯硅烷的目标产物。但 Rochow 法会伴随多种副反应，其反应产物组分比较复杂，因此催化剂在甲基氯硅烷合成反应中占有重要地位，不仅可以加快反应速

度、防止氯甲烷分解，而且可以通过不同催化剂的选择实现定向催化反应，提高目标产物的选择性和产率。

目前国内外应用最广泛的 Rochow 催化剂以三元铜催化剂（Cu、Cu₂O、CuO）为主。

研究发现，三元铜催化剂中 Cu、Cu₂O 及 CuO 三者间的协同作用是其优异催化性能的根本，因此保证铜粉的氧化程度是工艺中的操作难点，必须控制三元铜的合理组分才能保证催化性能。故而如何对三元铜中的组分进行精确表征亦尤为必要。

本文以某三元铜催化剂样品为例，利用岛津 X 射线衍射仪（XRD-7000）进行了测试，并利用 Rietveld 精修对三元铜中各物相含量进行了精确定量。

■ 实验部分

1.1 仪器

岛津 X 射线衍射仪 XRD-7000



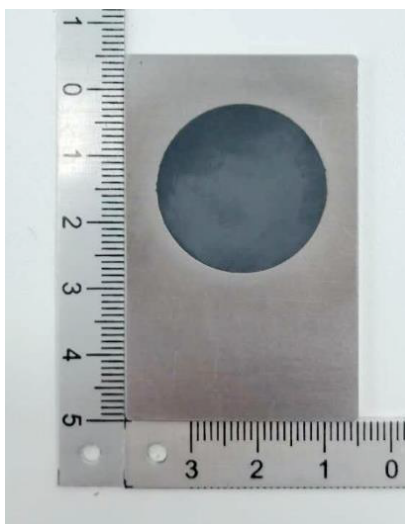
1.2 分析条件

表 1 测试参数

仪器: XRD-7000	发散狭缝: 1°
激发源: CuK α , $\lambda=0.15406$ nm	防散射狭缝: 1°
单色化: 石墨单色器	接收狭缝: 0.3 mm
管压 / 管流: 40 kV / 40 mA	步长 / 时间: 0.02° / 1.5s
扫描模式: 步进扫描 $\theta/2\theta$ (Step-scan)	角度范围: 25-110°

■ 样品处理

样品无需前处理，取适量放置于铝制样品池，用玻璃板轻轻压平。



■ 结果与讨论

3.1 测试谱图

图 1 为该三元铜催化剂样品实测衍射谱图，衍射峰峰形尖锐，表明结晶良好。

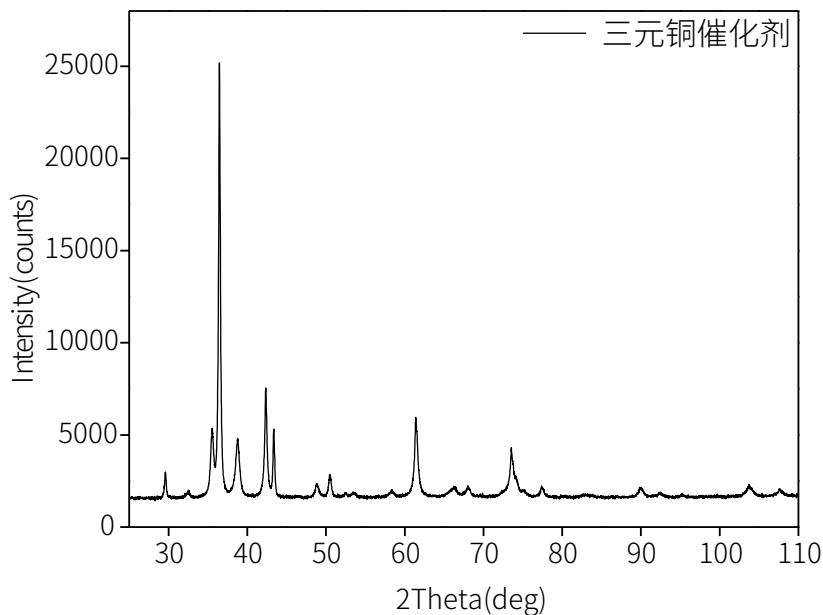


图 1 三元铜催化剂样品衍射谱图

3.2 物相定性分析

对照 ICDD-PDF 卡片库进行检索匹配，对样品衍射谱图进行物相鉴定，结果如图 2 所示。

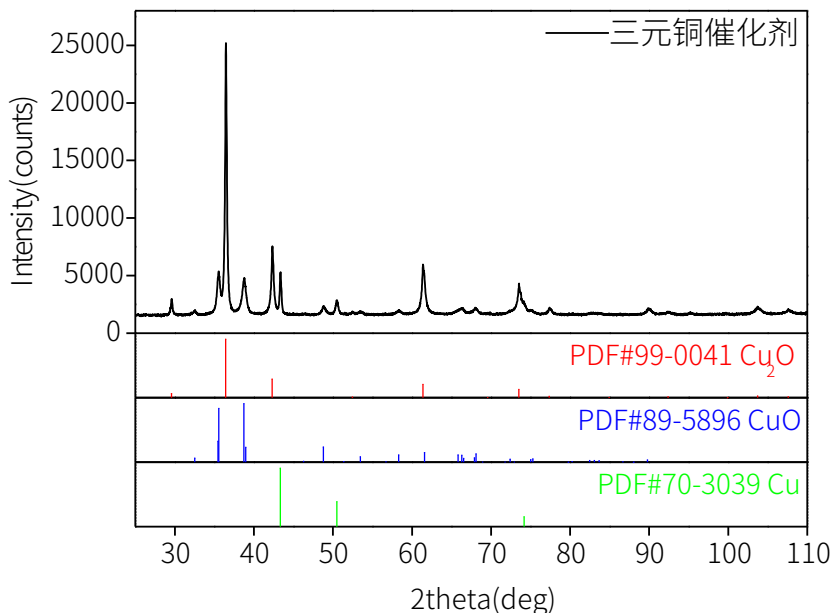


图 2 三元铜催化剂样品物相鉴定结果

物相鉴定结果显示，该样品由 Cu₂O、CuO 和 Cu 等 3 种物相组成。

3.3 物相定量分析

使用 MAUD 软件对上述数据进行 Rietveld 精修，依次调整标度因子、背景函数、晶格常数、峰形参数、原子坐标、温度因子等参数，使得计算谱与实测谱基本重合。图 3 给出了该三元铜催化剂样品的全谱拟合结果。可以看出，误差线较为平直，整体拟合较好 ($R_{wp}=3.8\%$)。

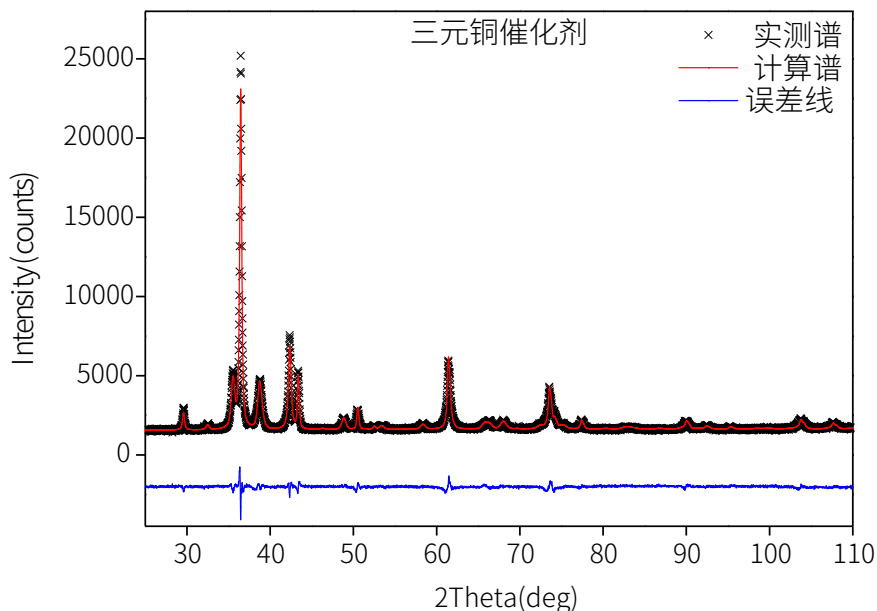


图 3 三元铜催化剂样品 Rietveld 精修结果

精修完成后，由 MAUD 软件直接读出各物相含量，结果见表 2。

表 2 三元铜催化剂样品各物相含量

	Cu	CuO	Cu ₂ O	合计
三元铜催化剂样品	6.61%	25.28%	68.11%	100%

■ 结论

本文使用岛津 XRD-7000 测试了铜粉部分氧化法生产的三元铜催化剂，进行了物相解析，样品中含有三种 Cu 的化合物，对得到的谱图进行了 Rietveld 精修，拟合结果良好， R_{wp} 为 3.8%，通过精修给出了三元铜中各物相的含量。这些结果对于三元铜催化剂的生产研发和质量控制有着重要意义。

岛津应用云

