

研究简报

担载铈催化剂氢还原的穆斯堡尔谱研究

沈俭一* 关冰 夏元复 陈懿

(南京大学化学系, 南京 210093)

使用原位穆斯堡尔谱考察了 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, SiO_2 , TiO_2 和 ZrO_2 等几种载体担载的氧化铈催化剂的还原性。非担载 Eu_2O_3 很难在 H_2 中还原, 而 Eu_2O_3 与 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, SiO_2 和 TiO_2 间存在着强相互作用, 担载在这些载体上的 Eu_2O_3 在 773K 左右 H_2 中处理可有不同程度的还原, 其还原度反映了相互作用的强弱, 顺序为: $\text{Eu} / \gamma\text{-Al}_2\text{O}_3 > \text{Eu} / \text{TiO}_2 > \text{Eu} / \text{SiO}_2 > \text{Eu} / \text{ZrO}_2$, Eu / ZrO_2 不能在 773K 还原, 表明了 Eu_2O_3 与 ZrO_2 间较弱的相互作用。

关键词: 担载铈催化剂 原位穆斯堡尔谱 还原 氧化物-氧化物相互作用

稀土氧化物是一类重要的催化剂和助剂^[1]。镧系氧化物通常呈较强的碱性而作为固体碱催化剂。例如铈的 Sanderson 电负性(0.94)与 Sr(0.96)和 Ba(0.93)的相似^[2], 它们的化学性质比较相似。镧系元素在氧化物中通常表现稳定的+3价, 在空气中, 以固态存在的+2价一般是不稳定的, 但与其他镧系元素相比, Eu^{2+} 却相对稳定, 其稳定性来源于核外半充满的 $4f^7$ 电子构型。正是铈的强碱性和可变价态使得人们对其催化性能更感兴趣^[3,4]。此外, 铈作为穆斯堡尔元素, 其价态变化比较容易测定, Eu^{2+} 与 Eu^{3+} 间存在 10~15mm/s 的同质异能移, 比自然线宽 (1.30mm/s)大得多^[5]。

本工作使用原位穆斯堡尔谱研究了不同载体担载的铈催化剂的还原行为。

实 验

一、催化剂制备:

使用 $\text{Eu}(\text{NO}_3)_3$ 的水溶液浸渍载体制备了 SiO_2 和 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 担载的铈催化剂, 经 393K 干燥, 723K 焙烧, 激光诱导荧光测定表明 $\text{Eu}(\text{NO}_3)_3$ 已分解完全^[6]。

Eu / TiO_2 和 Eu / ZrO_2 催化剂采用共沉淀法制备。将 Eu_2O_3 溶解于稀 H_2SO_4 , 加入 $\text{Ti}(\text{SO}_4)_2$ 溶液, 在搅拌的同时加入氨水使铈和钛沉淀下来。过滤后水洗至无 SO_4^{2-} , 393K 干燥, 773K 焙烧。 Eu / ZrO_2 催化剂同法制备。

二、氢还原及原位穆斯堡尔谱测定:

催化剂的氢还原和穆斯堡尔谱测定都在原位池中进行^[7]。样品在流动态 H_2 中加热 6 小

收稿日期: 1995-01-10.

国家教委“跨世纪优秀人才基金”资助项目。

* 通讯联系人。

第一作者: 沈俭一, 男, 38岁, 教授, 吸附与多相催化。

时,冷却后密封于 H_2 气氛中,在常温下测定穆斯堡尔谱。使用 $^{151}SmF_3$ 源, 50mCi, 数据由计算机采集并拟合, 参数相对于 EuF_3 , 速度由 $\alpha-Fc$ 标定。

结 果 和 讨 论

非担载 Eu_2O_3 经 723K H_2 还原后测定的穆斯堡尔谱, 同质异能移为 1.0mm/s, 与还原前 Eu_2O_3 的谱一样, 表明 723K H_2 处理不能使 Eu_2O_3 还原。

图 1 示出 $Eu/\gamma-Al_2O_3$ 在 723K H_2 中还原后的穆斯堡尔谱, 有关参数和相应价态列于表 1 中。可见, 担载在 $\gamma-Al_2O_3$ 上的 Eu_2O_3 是可还原的, 根据谱峰相对面积, 7% $Eu/\gamma-Al_2O_3$ 约有 35% 的 Eu^{3+} 还原为 Eu^{2+} , Eu^{2+} 的同质异能移位于 -14mm/s 左右。31% $Eu/\gamma-Al_2O_3$ 则只有约 6% 的 Eu^{3+} 还原为 Eu^{2+} 。这些结果表明, Eu_2O_3 与 $\gamma-Al_2O_3$ 间存在着强相互作用, 这是因为碱性的 Eu_2O_3 可吸附在 $\gamma-Al_2O_3$ 表面的酸性部位, 那些与 $\gamma-Al_2O_3$ 表面直接接触的 Eu_2O_3 可以在 723K H_2 中还原。

图 1 7% $Eu/\gamma-Al_2O_3$ (a) 和 31% $Eu/\gamma-Al_2O_3$ (b) 经 723K 还原后的穆斯堡尔谱

Fig. 1 Mössbauer spectra of 7% $Eu/\gamma-Al_2O_3$ (a) and 31% $Eu/\gamma-Al_2O_3$ (b) reduced at 723K

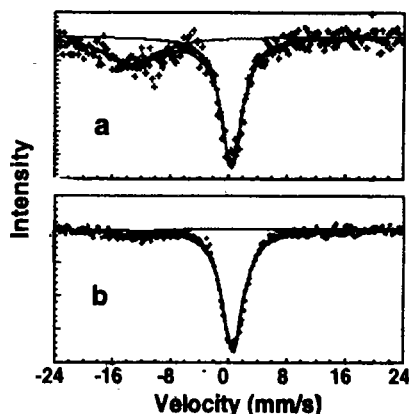


表 1 Eu_2O_3 、 $Eu/\gamma-Al_2O_3$ 和 Eu/SiO_2 经 723K H_2 还原后的穆斯堡尔参数

Table 1 Mössbauer Parameters of Eu_2O_3 , $Eu/\gamma-Al_2O_3$, and Eu/SiO_2 , reduced in H_2 at 723K

sample	Mössbauer parameters		area(%)	species
	* IS(mm/s)	width(mm/s)		
Eu_2O_3 (Aldrich)	1.0	3.7	100	Eu^{3+}
7% $Eu/\gamma-Al_2O_3$	0.5	3.4	65	Eu^{3+}
	-13.3	8.8	35	Eu^{2+}
31% $Eu/\gamma-Al_2O_3$	0.6	3.5	94	Eu^{3+}
	-14.6	5.0	6	Eu^{2+}
7% Eu/SiO_2	0.4	3.2	98	Eu^{3+}
	-14.4	2.9	2	Eu^{2+}

* IS denotes for average values of isomer shift

7% Eu/SiO_2 经 723K H_2 处理后的穆斯堡尔谱, 经拟合有 2% 的 Eu^{3+} 被还原为 Eu^{2+} (表

1). 说明 Eu_2O_3 与 SiO_2 间也存在着较强的相互作用, 促使了 Eu^{3+} 的还原, 但这种相互作用要比 Eu_2O_3 与 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 间的弱。

文献报道, 将 Eu_2O_3 与 TiO_2 混合, 在还原性气氛中加热到 1473K 可生成 EuTiO_3 , 其中的铈为 +2 价^[8]。我们通过共沉淀的方法制得了 Eu / TiO_2 , 焙烧后, 它们的穆斯堡尔谱呈 $1\text{S} \sim 0.5\text{mm/s}$ 的单峰, 表明其中的铈为 Eu_2O_3 。图 2 为不同组成的 Eu / TiO_2 在 773K H_2 中还原后的穆斯堡尔谱, 可见样品中 Eu 含量不同, 被还原的 Eu^{3+} 量不同(表 2), 15% Eu / TiO_2 还原度最高, 达 47%。含量很高时, 组成趋向于体相 Eu_2O_3 , 使还原度降低。

图 2 5% Eu / TiO_2 (a), 15% Eu / TiO_2 (b), 30% Eu / TiO_2 (c)和 60% Eu / TiO_2 (d)经 773K H_2 还原后的穆斯堡尔谱

Fig. 2 Mössbauer spectra of 5% Eu / TiO_2 (a), 15% Eu / TiO_2 (b), 30% Eu / TiO_2 (c)and 60% Eu / TiO_2 (d) reduced at 773K

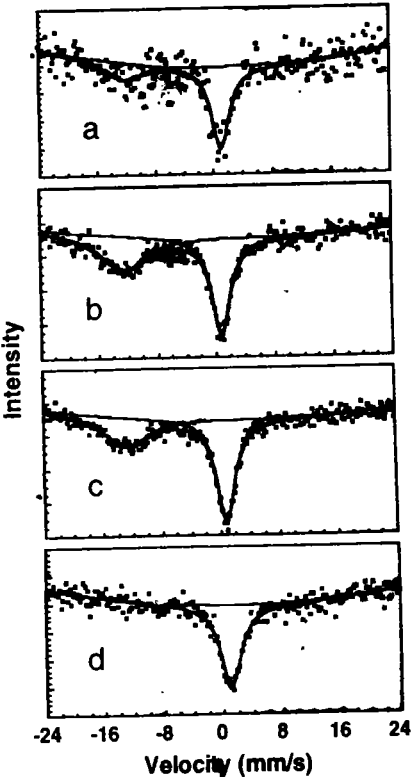


表 2 773K 还原后 Eu / TiO_2 催化剂中的物种

Table 2 Europium Species in Eu / TiO_2 Catalysts Reduced in H_2 at 773K								
sample	5% Eu / TiO_2		15% Eu / TiO_2		30% Eu / TiO_2		60% Eu / TiO_2	
species	Eu^{3+}	Eu^{2+}	Eu^{3+}	Eu^{2+}	Eu^{3+}	Eu^{2+}	Eu^{3+}	Eu^{2+}
amount(%)	71	29	53	47	59	41	93	7

表 3 给出不同温度对 15% Eu / TiO_2 催化剂还原度的影响。当温度从 723K 提高到 823K, 还原度从 15% 提高到 50%, 但在对催化有意义的温度范围内, 再升高温度不能使还原度进一步提高。还原后的 Eu / TiO_2 催化剂在常温下暴露于空气中, 所有的 Eu^{2+} 又氧化为 Eu^{3+} (表 3), 表明催化剂中并没有形成 EuTiO_3 物相^[8]。

表 3 不同温度还原后 15% Eu/TiO₂ 催化剂中的物种Table 3 Europium Species in the 15% Eu/TiO₂ Catalyst Reduced in H₂ at Different Temperatures

temp.(K)	723		773		823		873		oxidized*	
species	Eu ³⁺	Eu ²⁺	Eu ³⁺	Eu ²⁺	Eu ³⁺	Eu ²⁺	Eu ³⁺	Eu ²⁺	Eu ³⁺	Eu ²⁺
amount(%)	85	15	53	47	50	50	50	50	100	0

* The sample was reduced at 823K and then exposed to air at room temperature.

不同组成的 Eu/ZrO₂ 在 773K H₂ 中还原后,测定的穆斯堡尔谱都呈单峰, $IS \approx 0.6\text{mm/s}$, 属 Eu³⁺, 说明担载于 ZrO₂ 上的 Eu₂O₃ 在 773K 不能被 H₂ 还原, 表明了 Eu₂O₃-ZrO₂ 间弱的相互作用。

参 考 文 献

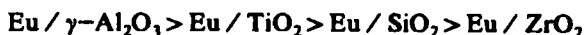
- [1] 来纳切夫等著, 刘恒潜译, 希土在催化中的应用, 科学出版社, 第 1 页(1987).
- [2] Huhcey, J. E., *Inorganic Chemistry*, Harper & Row, Publisher Inc., New York, p. 936(1983).
- [3] Ross, P. N., Delgass, W. N., *Proceedings of the 5th International Congress on Catalysis*, Ed. by Hightower, J. W., V1, p. 39-597(1973).
- [4] Ross, P. N., Delgass, W. N., *J. Catal.*, **33**, 219(1974).
- [5] Barton, C. M. P., Greenwood, N. N., *Mossbauer Effect Data Index*, Ed. by Stevens, J. and Stevens, V., p. 395(1973).
- [6] Shen Jian-Yi, Lochhead, M. J., Bray, K. L., Chen Yi, Dumesic, J. A., *J. Phys. Chem.*, **99**, 2384(1995).
- [7] 沈俭一、章 索、林励吾, 燃料化学学报, **19**, 97(1991).
- [8] Brous, J., Fankuchen, I., Blanks, E., *Acta Cryst.*, **6**, 67(1953).

IN SITU MOSSBAUER SPECTROSCOPIC STUDY OF HYDROGEN REDUCTION OF SUPPORTED EUROPIUM CATALYSTS

Shen Jianyi Guang Bing Xia Yuanfu Chen Yi

(Department of Chemistry, Nanjing University, Nanjing 210093)

In situ Mossbauer spectroscopy was used to investigate the reduction behavior of some supports such as γ - Al_2O_3 , SiO_2 , TiO_2 and ZrO_2 supported europium catalysts. Europium is an active element and thus the unsupported Eu_2O_3 is hard to reduce in H_2 . However, the strong interaction between Eu_2O_3 and γ - Al_2O_3 , SiO_2 and TiO_2 facilitates the reduction of Eu_2O_3 . The Eu_2O_3 supported on these supports can be reduced in H_2 at about 773K. The reduction degree can be taken as the extent of interactions between Eu_2O_3 and the supports. It was found that the reduction degree follow the series as:



Eu / ZrO_2 catalysts can not be reduced in H_2 at 773K, which indicates that the interaction between Eu_2O_3 and ZrO_2 is weak.

Keywords: supported europium catalyst *in situ* Mössbauer spectroscopy
reduction oxide-oxide interaction

重 要 更 正

本卷第3期221页第4行:“与中心原子相应的叫作接受体(recepter),与配体相应的叫被受体(receptee)⁽¹⁰⁾。”应改为“与配体相应的叫作接受体(receptor)与中心原子相应的叫被受体(receptee)⁽¹⁰⁾”。