

钼铈氧化物体系的程序升温还原与还原动力学

④

21-27

葛欣 颜茂珠^{*} 张惠良^{**}

(南京大学化学系, 南京 210093)

064.612

运用 X 射线衍射、红外光谱、热重分析和比表面积测定等方法剖析了钼、铈氧化物的程序升温还原过程。结果表明, 金属离子间的相互作用使得氧化物还原反应的活化能降低, 有利于其催化性能的提高。

关键词: 程序升温还原 钼铈氧化物 活化能

还原动力学

在 MoO_3 体系中添加适量的 Fe_2O_3 、 SnO_2 、 V_2O_5 等过渡金属氧化物, 对烃类的选择氧化反应的催化活性有较大的改善。研究表明, 这与催化剂中所形成的复合氧化物及其氧化还原性质有关^[1]。通常对于添加铈、镧等稀土元素的 MoO_3 体系, 人们比较感兴趣的是这类复合氧化物的压电性质、铁电性、荧光和非线性光学性质的研究和应用, 而对其反应气氛中的氧化还原性质的研究则较少。本文通过程序升温还原、红外光谱、X 射线衍射、热失重分析、比表面积等测定方法, 研究了钼铈氧化物在 N_2/H_2 气氛下的程序升温还原过程, 以期对钼铈氧化物的还原及物化性能有所了解。

1 实验

1.1 样品的制备

按 Mo/Ce 原子配比为 0/1, 1/4, 1/2, 1/1 和 1/0, 称取相应重量的 $(\text{NH}_4)_2\text{Ce}(\text{NO}_3)_6 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 和 $(\text{NH}_4)_2\text{MoO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 分别溶于温水中, 搅拌混合, 用氨水调节至一定 pH 值, 将所得悬浊液蒸发去水, 383K 烘烤 17 小时, 取出碾成粉末, 在马弗炉中 773K 焙烧 9 小时, 经压片、粉碎、过筛, 得粒度为 20-40 目的样品 1, 2, 3, 4 和 5。

1.2 比表面积的测定

采用美国 ASAP 2000 型孔径/比表面积测定仪, He 气为载气, N_2 气为吸附质, 在液氮温度下进行测定。

1.3 X 射线衍射测定 (XRD)

采用日本 Rigaku D/MAX-RA 型 X 射线衍射仪, Cu 靶, 石墨单色器, 电流 50 mA, 电压 30 kV。

1.4 红外光谱测定 (IR)

采用 Nicolet FT-IR-170X 谱仪, KBr 压片, 扫描范围 $400-1600\text{ cm}^{-1}$ 。

· 收稿日期: 1995-12-06。收修改稿日期: 1996-10-11。

* 淮阴师范专科学校, 江苏省淮阴市, 223001。

· * 通讯联系人。

第一作者: 葛欣, 男, 34 岁, 讲师。研究方向: 物理化学及催化氧化。

1.5 程序升温还原的测定(TPR)

U 型石英反应管,样品用量 20 mg,采用 N_2/H_2 混合气反应,流量 20 ml/min,含氢 7.05% (体积含量),升温速率 10 K/min,耗氢量由色谱热导检测。对 3[#] 样品测定 TPR 谱后,为确定各峰温(T_m)下的产物,样品用量为 140 mg,在各峰温(T_m)处进行恒温还原,待峰形出完整后,冷却至室温,经聚苯乙烯包膜后^[2],进行 XRD 及 IR 测定,测定条件同 1.3 和 1.4。

1.6 热重分析(TG)

采用日本 Rigaku 热分析仪,升温速率 10 K/min,氢气气氛,参比物为 $\alpha-Al_2O_3$,样品量 20 mg,粒度 200 目。

2 结果和讨论

2.1 钼铈氧化物体系的还原过程

对于含有 Mo、Ce 等金属元素的复合氧化物,在还原过程中,可能会涉及到诸如 MoO_3 、 MoO_2 、 CeO_2 、 Ce_2O_3 等多种氧化物的还原。现考虑如下的金属氧化物(MO)还原为金属(M)的反应^[3]:



式(1)能否正向进行,可用 Gibbs 自由能变化值 $\Delta_r G_m$ 来判断:

$$\Delta_r G_m = \Delta_r G_m^\circ + RT \ln \frac{P_{H_2O}/P^\circ}{P_{H_2}/P^\circ} \quad (2)$$

式(2)中 P_{H_2O} 、 P_{H_2} 分别为体系中 H_2O 、 H_2 的分压。在一般的还原条件下,可采用 $\Delta_r G_m^\circ$ 代替 $\Delta_r G_m$ 进行判断。图 1^[4]表明,在相同的条件下,上述氧化物被还原的顺序为: $MoO_3 > CeO_2 > MoO_2 > Ce_2O_3$,也就是说,对钼铈氧化物体系, MoO_3 最易被还原, Ce_2O_3 最稳定。但有关报道^[5]及本文的 TPR、热分析都表明, CeO_2 很难被 H_2 还原,通常总是钼的氧化物首先与 H_2 反应。

五种钼铈样品的 TPR 谱图见图 2。图 2-a 为纯 CeO_2 的 TPR 谱由 T_m 为 736K 和 1029K 的两个峰组成,其峰较平坦并且面积很小,表明耗氢量很低。由相应系列样品的耗氢量及还原反应中电子得失数目来推断,此二还原峰不会牵涉到 CeO_2 的整个体相还原,而可能由少量表面上的 $Ce^{4+} \rightarrow Ce^{3+}$ 的反应所致,或者是由于 CeO_2 本身结构有易吸贮的氧^[6]与 H_2 反应的结果。文献^[6]认为, T_m 为 736K 的还原峰应归属为与表面上八面体配位的 Ce^{4+} 离

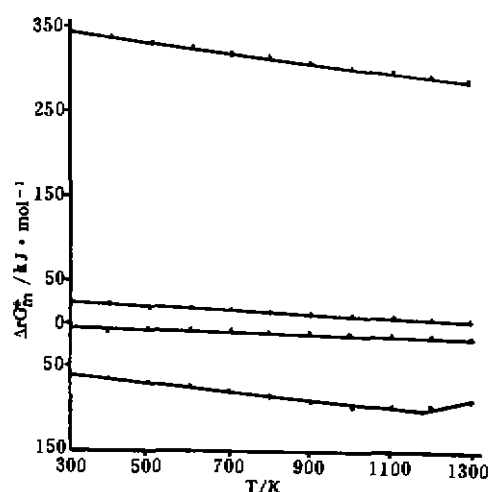
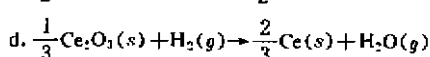
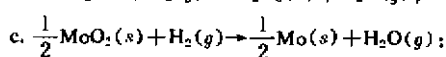
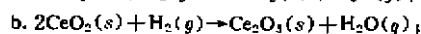
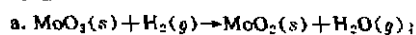


图 1 四种氧化物的 $\Delta_r G_m^\circ$ -T 关系

Fig. 1 $\Delta_r G_m^\circ$ -T of four oxides



子相连接在一起的氧阴离子与 H_2 的结合。而另一 T_m 为 1029K 的还原峰是体相氧离子(即晶格氧)与 H_2 反应的结果。为了深入考察 CeO_2 的还原,特进行了 H_2 气氛中 CeO_2 的 TG 测定,其结果见表 1 和图 3。在 443K 以前脱掉表面吸附水,533K 开始还原。随着温度的升高,样品不断失重,至 1053K 形成 $CeO_{1.40}$ 。由此可见, CeO_2 在还原气氛中不是惰性的,它可以被还原,但一般只涉及到表面以及体相中少量 Ce^{4+} 的还原,而体相 Ce^{4+} 的完全还原即使在 1273K 的条件下也是难以实现的。虽然热力学的数据表明 CeO_2 的氢还原反应可以进行,但可能由于该反应在动力学上阻力(即活化能)很大,因而,在一般的条件下,其体相的还原难以进行。

纯 MoO_3 样品的 TPR 谱见图 2-e。样品在 968K 和 1269K 两处出现大的还原峰,峰面积分别占总面积的 33.8% 和 66.2%,比值为 1:2,表明 MoO_3 TPR 谱中的两个还原峰代表以下两个反应过程^[7]: $MoO_3(s) + H_2(g) \rightarrow MoO_2(s) + H_2O(g)$ 和 $MoO_2(s) + 2H_2(g) \rightarrow Mo(s)$

表 1 CeO_2 在 H_2 气氛中还原的 TG 结果Table 1 TG Results of CeO_2 in H_2

sample weight /mg	temperature range /K	reduction reaction	loss of weight /mg
26.01	533-633	$CeO_2 + 0.04H_2 \rightarrow CeO_{1.94}$	0.10
25.91	693-753	$CeO_{1.96} + 0.05H_2 \rightarrow CeO_{1.91}$	0.11
25.80	753-1053	$CeO_{1.91} + 0.11H_2 \rightarrow CeO_{1.80}$	0.27

$+2H_2O(g)$ 。在较低温度处的小峰和肩峰,可能是还原过程中由于部分脱氧,产生的一些不稳定的中间化合物,如: Mo_5O_{28} ; Mo_4O_{11} ; 或 Mo_8O_{25} 等^[7]。

当样品中含有 Ce 和 Mo 两种金属元素时,还原情况变得较为复杂。Ce 含量增加时,样品的比表面积逐渐增大(见表 2),对应于 MoO_3 在 $T_m=968K$ 处的还原峰的峰温逐渐降低,而对应于 $T_m=1269K$ 处的还原峰的峰温一般也变低。这表明 Ce 加入后,不仅改善了氧化钼的分散度,而且对氧化钼的还原起了促

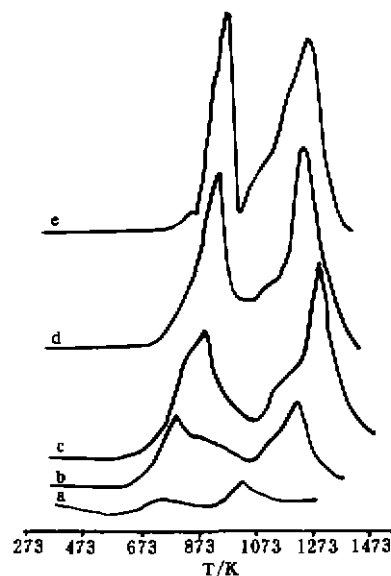
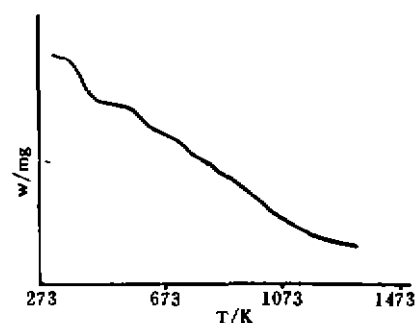


图 2 样品的程序升温还原谱图

Fig. 2 TPR profiles of samples

a-e; sample 1-5, the atomic ratios of Mo/Ce are given in experimental

图 3 CeO_2 的热重分析谱图Fig. 3 TG pattern of CeO_2

进作用。2[#]样品(图 2-b)出现三个明显的还原峰, T_M 分别为 783、863 和 1218K。3[#]样品(图 2-c)在 893 和 1308K 有两个还原峰, 在 833K 有一肩峰。4[#]样品(图 2-d)的 T_M 为 943、1108 和 1243K。由此可见, 这些样品的还原温度和峰形不同于单一氧化物, 其还原过程也应发生了变化。

TPR 技术是表征固态氧化物还原性质的有效方法之一^[3,7]。从 TPR 谱图可直观地观察到氧化物的还原行为, 并可由其峰高温 T_M 的位移和峰形的变化来考察复合氧化物中各金属离子之间的相互作用, 也可以由此获得样品的还原动力学信息, 为建立还原动力学方程提供依据。由图 2 可见, 当样品中 Ce、Mo 的比例不同时, TPR 的 T_M 和峰形均有明显的差异, 表明样品中金属离子间存在着较强的相互作用, 并且直接影响着氧化物的还原机理。前文^[4]曾报道了在甲苯选择氧化生成苯甲醛的反应中, 单一氧化物(如 MoO_3 、 CeO_2)都表现出不良的催化活性, 而复合氧化物的活性结果则较好。为此选择了 3[#]样品, 对其 TPR 的还原步骤进行了剖析。

XRD 的物相分析表明(图 4-a), 3[#]样品中含有 CeO_2 和 $\text{Ce}_2\text{Mo}_4\text{O}_{15}$ 两种物相。其中复合氧

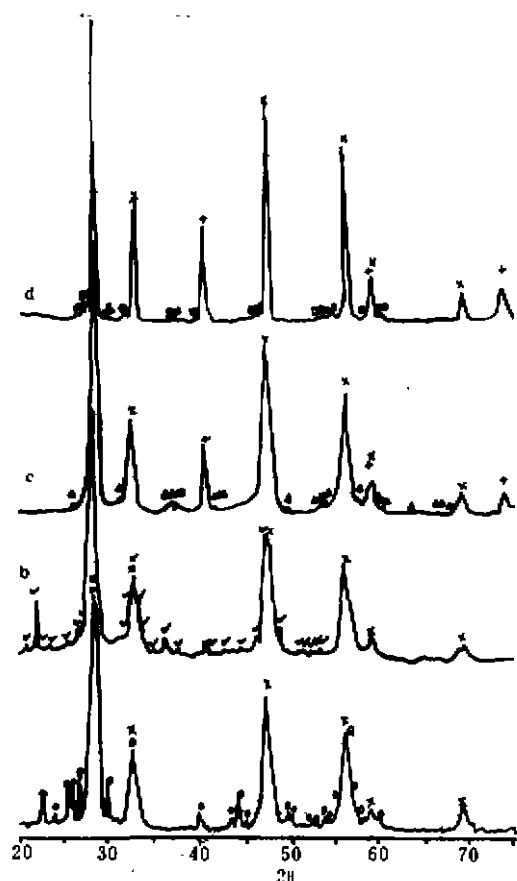


图 4 3[#]样品的 XRD 谱图

Fig. 4 XRD patterns of sample 3

a. before reduction; b-d. after reduction for the first to third TPR peaks, respectively.

The phase symbols are: x- CeO_2 ; o- $\text{Ce}_2\text{Mo}_4\text{O}_{15}$; v- Mo_4O_{11} ; Δ- MoO_3 ; +- Mo ; □- Ce_6O_{11}

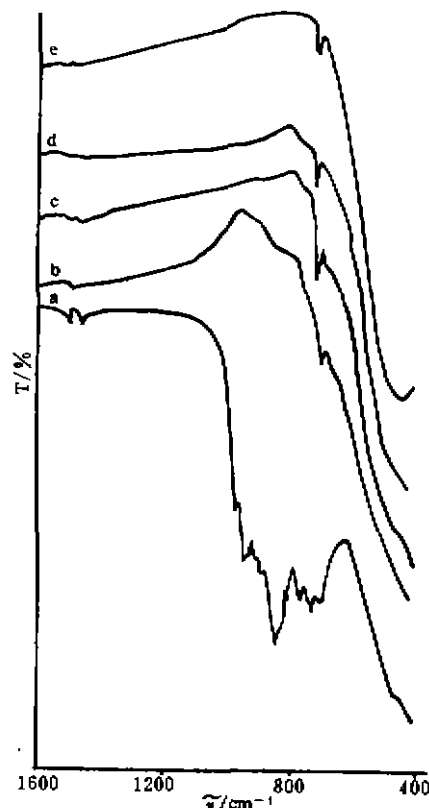


图 5 CeO_2 和 3[#]样品的红外光谱图

Fig. 5 IR spectra of sample 3[#] and CeO_2

a. before reduction of sample 3[#]; b-d. after reduction for the first to third TPR peaks of sample 3[#], respectively; e. CeO_2 sample

化物的晶体结构属三斜晶系,空间群为 $P\bar{1}$, $Z=2$, 晶体中 $K_2Mo_2O_7$ 型的双钼酸链之间由 MoO_4 四面体和 $Ce(III)$ 多面体间隔着。 Mo 处于 $Mo(VI)$ 价态, Ce 处于 $Ce(III)$ 价态^[9]。红外光谱(图 5)显示,在 945、891、803、760、731、699 cm^{-1} 等处出现吸收峰。文献^[10]表明这些吸收峰亦应归属于 $Ce_2Mo_4O_{15}$,而在相应波数区域里 CeO_2 没有红外振动吸收。报道^[11]表明,在金属氧化物中,900-1100 cm^{-1} 的红外吸收峰为八面体配位的金属-氧双键($M=O$)的伸缩振动。因此,945 cm^{-1} 处的吸收峰可指认为 $Ce_2Mo_4O_{15}$ 中 $Mo=O$ 键的伸缩振动所致,而 $Ce-O-Mo$ 或 $Mo-O-Mo$ 的桥氧键的吸收振动的叠加可归属为 731 cm^{-1} 处的吸收峰^[12]。

由图 2-c, 3[#] 样品的 TPR 谱在 T_M 为 893K 和 1308K 处有两个较大的还原峰,在 833K 处有一肩峰。由该肩峰(第一峰)的 XRD 物相分析可知(图 4-b),其中 $Ce_2Mo_4O_{15}$ 的特征衍射峰已完全消失,除含有 CeO_2 外,还有新生成的 Mo_4O_{11} 的特征衍射峰,其强度较弱,可能是由于有部分的 Mo_4O_{11} 固溶于 CeO_2 晶格中的缘故,但没有发现 $Ce(III)$ 价态的化合物如 Ce_2O_3 等。这些结果表明,样品中原有的 CeO_2 没有发生作用,起反应的只能是 $Ce_2Mo_4O_{15}$ 物相,即: $Ce_2Mo_4O_{15} \xrightarrow{H_2} Mo_4O_{11} + 2CeO_2$ 。其中 $Mo(VI) \rightarrow Mo(IV)$ 的还原导致了 $Ce(III) \rightarrow Ce(IV)$ 的氧化。上述反应只是氢解,没有耗氢,而由 CeO_2 的还原推知,该 TPR 过程的耗氢只可能是样品中吸贮的部分氧与 H_2 反应所致。

在 $T_M=893K$ 处(第二峰)还原的 3[#] 样品的 XRD 结果(图 4-c)表明,样品中的 CeO_2 仍未还原, Mo_4O_{11} 相消失,有少量的 MoO_2 生成,以及出现较强的金属钼的衍射峰。这清楚表明,在 N_2/H_2 气的还原下, Mo_4O_{11} 先被还原为 MoO_2 ,再进一步被还原为 Mo 。生成的 MoO_2 的衍射峰强度较弱,一方面可能是由于 MoO_2 的含量较低,但也不能排除在此还原温度下,有部分的 MoO_2 固溶于 CeO_2 晶格中。从还原峰温 T_M 来看,此时的峰温比相应纯 MoO_3 还原的峰温要低,这表明 Mo 在 CeO_2 中的分散,从而导致了 Mo 还原温度的下降。从图 4-c,没有发现低价态的铈氧化物,并且 CeO_2 的衍射峰的强度也明显增大。由于当有表面或少量体相 CeO_2 被还原成较低价态的铈氧化物如 $CeO_{1.80}$ 物相时,后者仍可以保持 CeO_2 的 CaF_2 型结构不变^[13],因此据此尚不能得出在这些还原场合下,样品中 CeO_2 没有发生还原的结论。由图 3 和表 1 的结果似可推测,在 TPR 过程中,随着温度的升高,样品中有少量的 CeO_2 被 H_2 逐渐还原成如 $CeO_{1.80}$ 等较低价态的化合物,它与 Mo 氧化物的还原叠加,使得 TPR 峰形发生了变化。

随着温度的进一步提高,到 1308K(第三峰)时, MoO_2 消失,金属钼含量进一步增大,表明 MoO_2 已完全还原。在图 4-d 中除 CeO_2 外,还出现衍射强度较低的 Ce_2O_3 物相(即 $CeO_{1.33}$)的特征衍射峰,表明在高温的 N_2/H_2 气氛中,有很少量的 CeO_2 被还原,但依然没有发现 Ce_2O_3 物相的衍射峰。结合表 1 中 CeO_2 的 TG 结果,可见 TPR 与 TG 测定是相互吻合的,表明 $CeO_2 \rightarrow Ce_2O_3$ 的还原反应由于阻力(即活化能)较大而难以进行。红外光谱(图 5)显示,三个 T_M 处还原后的样品,没有观察到比较明显的吸收峰,表明在 773K 以上较高温度的 N_2/H_2 气氛中,样品表面上 $Mo=O$ 、 $Ce-O-Mo$ 、 $Mo-O-Mo$ 等物种已被还原,以致这些物种的吸收峰减弱直至消失,有关文献的实验结果也证实了这一推测^[14]。

由以上讨论,并对照文献^[6,7]结果, 3[#] 样品在 N_2/H_2 中的还原,应对应于以下五个还原过程:第一峰($T_M=833K$)



第二峰($T_M=893K$)



第三峰 ($T_m = 1308\text{K}$)



其中式(3)伴随有 CeO_2 中吸贮氧与 H_2 的反应,式(4)和式(5)中有表面上或少量体相的 Ce^{4+} 被 H_2 还原。式(7)为少量的 CeO_2 被还原,生成少量的 Ce_6O_{11} 。

2.2 还原动力学的研究

在含钼的复合氧化物的催化反应中,人们发现催化剂的性能与 Mo 的含量及其还原态有关,而后者又赋予催化剂不同的还原动力学特征。因此,通过还原动力学的研究,将有助于加深了解氧化物催化剂的本质特征。

有关 TPR 谱图的数学分析,通常采用试差法^[3,15]。若反应按(1)式进行,考虑样品还原时,由实验测得 $c \approx c_0$, c 为还原气流中 H_2 的瞬时浓度, c_0 为还原气中 H_2 的浓度,则由相应的还原速率 $dx/dt = kc^m(1-x)^n$, x 为还原度,无因次量, $T = T_0 + \beta t$, $\beta = dT/dt$ (升温速率)及 Arrhenius 公式 $k = A \exp(-E/RT)$ 。若 A 为常数, β 为定值,可求得下式:

$$\ln \frac{dx}{dT} + \frac{1}{(1-x)^n} = \ln \frac{Ac_0^m}{\beta} - \frac{E}{RT} \quad (8)$$

从 TPR 图谱中可求出不同 T 时的 x 值,以 $x \sim T$ 作图,求出不同 T 时的 dx/dT 值。设定某 m

值,以 $\ln \frac{dx}{dT} + \frac{1}{(1-x)^n}$ 对 $\frac{1}{T}$ 作图,若为直线(见图 6),则从斜率求出还原反应的表现活化能 E 值。

图 6 样品的还原动力学测定

Fig. 6 Reduction kinetics of samples

$\Delta \cdots \cdots$ sample 2; $\times$ — sample 3;

$\bigcirc - - -$ sample 4; $\square \cdots \cdots$ sample 5

表 2 样品的物相分析和还原动力学测定

Table 2 Phase Analysis and Reduction Kinetics

sample	phase analysis by XRD	specific surface area $/\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$	reduction kinetics			
			$\text{MoO}_3 \rightarrow \text{MoO}_2$		$\text{MoO}_2 \rightarrow \text{Mo}$	
			m_1	$E_1/\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$	m_2	$E_2/\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$
1	CeO_2	23.31	—	—	—	—
2	CeO_2	19.00	1.5	97.2	1.6	143.5
3	$\text{CeO}_2, \text{Ce}_2\text{Mo}_4\text{O}_{15}$	12.42	1.0	28.9	1.5	270.2
4	$\text{CeO}_2, \text{Ce}_2\text{Mo}_4\text{O}_{15}$	9.79	1.0	84.1	1.1	166.3
5	MoO_3	1.79	1.0	115.3	2.0	245.3

由图 2 的 TPR 测定可见,钼铈样品的还原和 MoO_3 相似,均出现由不同的 T_m 值标志的两个主还原峰。因此,在 N_2/H_2 气的还原反应中,都应相类似地代表了 $\text{MoO}_3 \rightarrow \text{MoO}_2$ 和 $\text{MoO}_2 \rightarrow \text{Mo}$ 的还原过程,经动力学的处理,所求得的表现活化能的 E 值列于表 2。

由表 2 可见,在 MoO_3 中掺入 CeO_2 后,样品的比表面积逐渐升高, MoO_3 与 H_2 还原反应的活化能降低,表明 CeO_2 的掺入,不仅改善了 MoO_3 的分散度,而且提高了还原过程的推动力,使还原反应的阻力降低。并且随着这种 CeO_2 的掺入,可形成复合氧化物,会显著提高反应物的转化率和产物的收率,有利于催化剂催化性能的改进,这在甲苯选择性氧化反应中得到了证实^[8]。因此,由上述分析表明,复合氧化物中金属离子间的相互作用对样品本身的还原性质和还原动力学及催化性能都有着重要的影响。

参 考 文 献

- [1] Burton, J. J.; Garten, R. L. *Advanced Materials in Catalysis*, Academic Press, 1977.
- [2] 张惠良、颜茂珠、葛 欣,南京大学学报(自然科学版),1995,32(4),485.
- [3] Hurst, N. W.; Gentry, S. J.; Jones, A.; McNicol, B. D. *Catal. Rev. -Sci. Eng.*, 1982, 24(2), 233.
- [4] Weast, R. C.; Astle, M. J.; Beyer, W. H. *CRC Handbook of Chemistry and Physics*, 69th ed., D33, CRC Press Comp., 1988-1989.
- [5] Hirano, T. *Appl. Catal.*, 1986, 28, 119.
- [6] Yao H. C.; Yu Yao Y. F. *J. Catal.*, 1984, 86, 254.
- [7] Zhang Huiliang; Shen Jianyi; Ge Xin *J. Solid State Chem.*, 1995, 117, 127.
- [8] 葛 欣、张惠良、李东文,全国第二届青年催化会议论文集,南京,1989, P-C08.
- [9] Fallon, G. D.; Gatehouse, B. M. *J. Solid State Chem.*, 1982, 44, 156.
- [10] Barr, T. L.; Fries, C. G.; Cariati, F.; Bart, J. C. J.; Giordano, N. *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, 1983, 1825.
- [11] Barraclough, C. G.; Lewis, J.; Nyholm, R. S. *J. Chem. Soc.*, 1959, 3552.
- [12] 黄开辉、万惠霖,催化原理,北京,科学出版社,1983, 393.
- [13] Heslop, R. B.; Jones, K. *Inorganic Chemistry*, Elsevier, 1976, 604.
- [14] 李 灿,王开立、辛 勤、郭燮贤,物理化学学报,1992, 8, 64.
- [15] 许 勇、汪 仁,天然气化工,1994, 19(6), 20.

TEMPERATURE-PROGRAMMED REDUCTION AND REDUCTION KINETICS OF Mo-Ce OXIDES

Ge Xin Yan Maozhu Zhang Huiliang

(Department of Chemistry, Nanjing University, Nanjing 210093)

TPR processes of Mo-Ce oxides were studied by XRD, IR and TG. The results showed that the interactions of metal ions in oxides lowered the activation energy of the reduction reaction of these oxides with H_2 , and thus improved the catalytic activities of the oxides catalysts.

Keywords: TPR Mo-Ce oxide activation energy