

研究简报

0643.36

铁铈氧化物程序升温还原过程的研究

葛欣 张惠良 王芳

(南京大学化学系, 南京 210093)

运用原位穆斯堡尔谱、XRD 测定等方法剖析了铁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铁的还原温度升高, 还原反应活化能提高, 抗还原能力增强。

关键词:

程序升温还原

铁铈氧化物

原位穆斯堡尔谱

铁氧化物
催化剂

在铁氧化物催化剂中, 氧化铈常用作助催化剂或载体^[1,2], 通过改变催化剂的结构或表面性质以提高催化活性。程序升温还原技术是表征氧化物与载体^[3]以及复合氧化物中离子^[4,5]之间相互作用的良好手段, 本文采用程序升温还原-原位穆斯堡尔谱联用技术及 X 射线衍射等的测定方法, 剖析了铁铈氧化物的程序升温还原过程以及金属离子之间的相互作用对还原过程的影响。

1 实验

1.1 样品的制备

将适量的 $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 水溶液滴入 $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 水溶液, 铁/铈摩尔比为 1/1, 在一定 pH 下混合均匀, 过滤出的沉淀于 120℃ 干燥 12 h 后, 600℃ 的空气中焙烧 6 h。α- Fe_2O_3 和 CeO_2 分别由 $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 和 $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 热分解制得。

1.2 程序升温还原-原位穆斯堡尔谱联用技术 (TPR-in situ MBS) 的测定

采用自制石英反应管, 样品用量 100 mg, N_2/H_2 混合气体反应, 流量 20 ml/min, 含氢 7.05%, 升温速率 10 K/min, 耗氢量由色谱热导检测。为确定 TPR 分步还原产物, 升温至各 TPR 峰峰温处进行恒温还原, 待峰形出完整后冷却至室温, 进行穆斯堡尔谱测定, 所用放射源为 $^{57}\text{Co}(\text{Pd})$, 仪器速度用 α-Fe 标定, 谱的解析按 Lorentz 型最小二乘法用计算机拟合。

1.3 X 射线衍射 (XRD) 的测定

采用日本岛津 XD-3A 型 X 射线衍射仪, Cu 靶, 石墨单色器, 电流 15 mA, 电压 35 kV。

2 结果与讨论

对于铁铈氧化物体系, 在其还原过程中可能涉及到 Fe_2O_3 、 Fe_3O_4 、 FeO 、 CeO_2 或 Ce_2O_3 的还

收稿日期: 1997-06-20。 收修改稿日期: 1997-11-06。

南京大学现代分析中心测试基金资助课题。

* 通讯联系人。

第一作者, 葛欣, 男, 35 岁, 副教授, 研究方向: 物理化学及氧化物催化剂。

原,由反应的吉布斯自由能与温度的关系^[6,7], CeO_2 应最易被还原。由前文铈钨氧化物体系还原的结果可知^[7],可能由于还原氧化物的活化能比较大,一般条件下反应难以进行。因此对于铁铈氧化物,较易还原的是铁氧化物。

如图1所示, $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ TPR图谱上的两个还原峰,代表如下过程: $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3 \rightarrow \text{Fe}_3\text{O}_4 \rightarrow \text{Fe}^{[3]}$,本实验条件下这些峰的峰温分别为653和947 K。 CeO_2 的TPR图谱上也存在两个还原峰,峰温分别为740和1030 K,面积很小,表明耗氢量低,并且远低于 $2\text{CeO}_2 + \text{H}_2 \rightarrow \text{Ce}_2\text{O}_3 + \text{H}_2\text{O}$ 的理论耗氢量值,据此推断,反应不会涉及样品的整体体相,而可能是表面或体相中少量 Ce^{4+} 的还原^[7]。对于铁铈氧化物,TPR图谱则较为复杂而呈现三个峰,峰温分别为703 K、943 K、1212 K,最高温度处的还原峰的面积较小。由此可见,铁铈复合氧化物的还原不同于简单氧化物 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 、 CeO_2 。为此,运用联用的穆斯堡尔谱技术对样品在TPR各个还原峰处所具有的物相进行了原位测定,剖析了铁铈氧化物的还原过程。

新鲜样品的穆斯堡尔谱为 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 特征的六线谱(图2a), $I.S = 0.32 \text{ mm/s}$,XRD结果(图3a)表明此时体系中除有 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 物相外,还有 CeO_2 存在。在TPR第一峰处,穆斯堡尔谱为双套的六线谱(图2b),经拟合其参数分别为 $I.S = 0.16 \text{ mm/s}$, $I.S = 0.53 \text{ mm/s}$,归属于 Fe_3O_4 (表1)。图3b也显示有 CeO_2 和 Fe_3O_4 的特征衍射峰,表明还原反应为 $3\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3 + \text{H}_2 \rightarrow 2\text{Fe}_3\text{O}_4 + \text{H}_2\text{O}$ 。对比 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 的还原(图1a),由于铈的存在,还原峰温提高了50 K,表明由于 CeO_2 的存在,使 Fe_2O_3 变得较难被还原。提高温度至TPR第二还原峰,依然有 CeO_2 而铁以金属铁的形态存在(图2c、图3c),穆斯堡尔谱参数为 $I.S. = 0.00 \text{ mm/s}$,即有反应 $\text{Fe}_3\text{O}_4 + 4\text{H}_2 \rightarrow 3\text{Fe} + 4\text{H}_2\text{O}$ 发生。进一步提高温度至TPR完全还原,则所存在的物相不变,表明此时应是 CeO_2 的还原。在TPR过程中,由XRD的结果没有发现低价态的铈氧化物的存在,但根据图1和前文热重等分析的结果^[7], CeO_2 参与了部分还原,且一般只还原到 $\text{CeO}_{1.83}$,后者由于保持有与 CeO_2 同样的 CaF_2 型结构而难以被XRD检测出来。因此,由以上讨论,铁铈氧化物在 N_2/H_2 中的还原对应于如下三个还原过程:

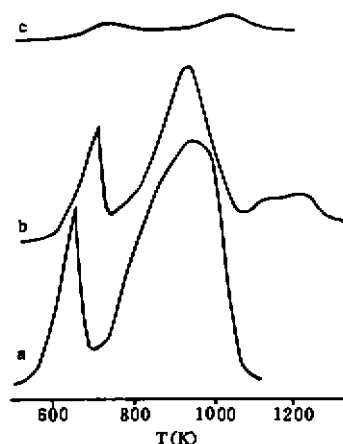


图1 样品的TPR图谱

Fig. 1 TPR profiles of samples

a: $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ b: Fe-Ce-O c: CeO_2

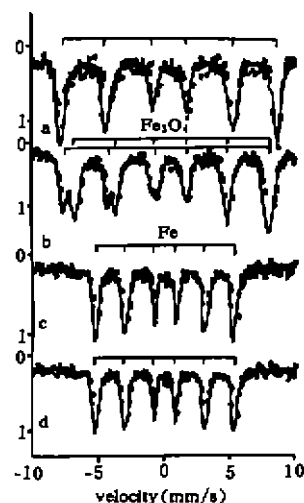


图2 铁铈氧化物在不同TPR阶段的穆斯堡尔谱

Fig. 2 *in situ* Mössbauer spectra of the Fe-Ce oxides at different TRP stages

a—d as a—d in Table 1, respectively

表1 在TPR不同阶段中铁铈氧化物的穆斯堡尔参数以及铁物种

Table 1 Mössbauer parameters and Iron Species of Fe-Ce oxide at Different TPR Stages

No.	H ₂ -TPR stages	T _m /K	I. S. mm/s	HF/Koe	relative area/%	iron species
a	fresh		0.32	508	100	α -Fe ₂ O ₃
b	first TPR peak	703	0.16	489	39	Fe ₃ O ₄ (T)
			0.53	458	61	Fe ₃ O ₄ (O)
c	first two TPR peaks	943	0.00	330	100	Fe
d	the whole TPR profiles	1212	-0.01	329	100	Fe

第一峰(703K) $3\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3(\text{s}) + \text{H}_2(\text{g}) \rightarrow 2\text{Fe}_3\text{O}_4(\text{s}) + \text{H}_2\text{O}(\text{g})$

第二峰(943K) $\text{Fe}_3\text{O}_4(\text{s}) + 4\text{H}_2(\text{g}) \rightarrow 3\text{Fe}(\text{s}) + 4\text{H}_2\text{O}(\text{g})$

第三峰(1212K) $6\text{CeO}_2(\text{s}) + \text{H}_2(\text{g}) \rightarrow \text{Ce}_6\text{O}_{11}(\text{s}) + \text{H}_2\text{O}(\text{g})$

其中第一峰和第二峰均伴随有表面和少量体相铈离子的还原。

据TPR图谱的动力学分析方法计算^[7],铁铈氧化物样品发生两还原反应的活化能力分别为TPR第一峰 $E_a = 126.2 \text{ kJ/mol}$, TPR第二峰 $E_a = 67.7 \text{ kJ/mol}$, 相比于氧化铁的 75.8 kJ/mol 和 69.4 kJ/mol , 铁铈氧化物TPR第一峰时反应的活化能较高, 表明氧化铁与氧化铈之间较强的相互作用, 提高了铁的还原温度, 即增加了氧化铁的抗还原能力。当TPR继续进行, 由于还原温度升高而同时伴随着高温焙烧效应, 使得 Fe_3O_4 在 CeO_2 中的分散度得到了改善, 还原相对较易进行。

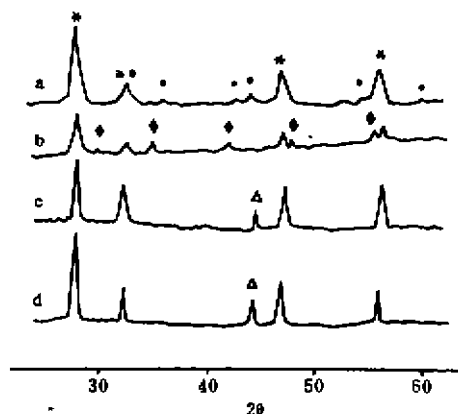


图3 铁铈氧化物在不同TPR阶段的XRD图谱
Fig. 3 XRD patterns of the Fe-Ce oxides at different TPR stages

a—d as a—d in Table 1, respectively

* CeO_2 ● Fe_2O_3 ◊ Fe_3O_4 △ Fe

参 考 文 献

- [1] 运永秀美, 触媒[日], 1991, 33(1), 9.
- [2] Trovarelli, A.; Catal. Rev. -Sci. Eng., 1996, 38(4), 439.
- [3] 沈俭一、章素、梁东白、林励吾, 催化学报, 1988, 9(2), 115.
- [4] 葛欣、沈俭一、张惠良, 中国科学, 1995, 25(8), 785.
- [5] Zhang Huiliang,; Shen Jianyi; Ge Xin,; J. Solid State. Chem., 1995, 117, 127.
- [6] Hurst, N. W.; Gentry, S. J.; Jones, A.; McNicol, B. D. Catal. Rev. -Sci. Eng., 1982, 24(2), 233.
- [7] 葛欣、颜茂珠、张惠良, 无机化学学报, 1997, 13(1), 21.

INVESTIGATION ON THE REDUCTION PROCESS OF Fe-Ce OXIDES BY TRP-*in situ* MÖSSBAUER SPECTROSCOPY

Ge Xin Zhang Huiliang* Wang Fang

(Department of Chemistry, Nanjing University 210093)

TPR processes of Fe-Ce oxides were studied by *in situ* Mössbauer spectroscopy and XRD. Three peaks were observed in the TPR profile of the sample, indicating the three reduction stages of the Fe-Ce oxide. The raise of the activation energy and temperature of the reduction reaction of the oxides with H_2 were the evidence of strong interactions of metal ions in oxides.

Keywords: TPR Fe-Ce oxide *in situ* Mössbauer spectroscopy