

研究简报

Sol-Gel 法制备 $\text{Bi}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{MoO}_3$ 复合氧化物催化剂 及其表面酸碱性的微量吸附量热研究

葛欣* 舒庆宁 沈俭一

(南京大学化学化工学院, 南京 210093)

关键词: $\text{Bi}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{MoO}_3$ 复合氧化物催化剂 溶胶-凝胶法 微量吸附量热
分类号: 0614.53 0614.61 0643

Bi-Mo 复合氧化物体系是烯烃选择性氧化催化剂的主要组份^[1,2], 一般采用共沉淀法制备, 在经较长时间高温焙烧后, 可以使体系中各组份通过扩散相互结合形成所需复合氧化物, 但催化剂的颗粒较大, 比表面积一般较小 ($< 8 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$)^[3,4], 表面酸性位分布不均匀, 限制了催化剂活性的进一步提高。溶胶-凝胶法(sol-gel)制备的单元和多元金属氧化物具有粒径小、组成均匀、比表面积大的优点, 因而被广泛采用^[5-7], 但有关 Bi-Mo 复合氧化物催化剂制备的报道却很少。本文采用溶胶-凝胶法制备了 $\text{Bi}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{MoO}_3$ 催化剂, 应用 DTA-TG、FT-IR、TEM、XRD 和比表面积测试等手段考察了制备条件对 $\text{Bi}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{MoO}_3$ 复合氧化物结构和比表面积的影响, 并采用微量吸附量热技术, 以 CO 、 CO_2 和 NH_3 为探针分子定量地表征了 $\text{Bi}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{MoO}_3$ 催化剂表面酸碱位的强度、数量和分布状况。

1 实验部分

1.1 样品的制备

将 $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 水溶液与 $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 水溶液(Bi/Mo 摩尔比为 2/3)混合后, 按一定比例加入柠檬酸溶液, 用稀 HNO_3 调节溶液的 pH 值, 然后将该混合溶液在 60°C 水浴加热以促进金属离子水解聚合形成溶胶, 并进而转化为凝胶。用无水乙醇数次交换凝胶中的水, 随后在一定的温度下焙烧 4h, 得到 $\text{Bi}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{MoO}_3$ 催化剂。

1.2 样品的表征

在 JEM-200CX 透射电子显微镜上观测催化剂形貌和粒子大小, 放大倍数 10^4 ; 差热-热重(DTA-TG)实验在 Rigaku DTA-TG 分析仪上进行, 升温速率 $20\text{K} \cdot \text{min}^{-1}$; 富立叶变换红外光谱(FT-IR)所用仪器为 Nicolet-510P 型红外光谱仪, 自撑片; 运用 Shimadzu-3A 型 X-射线衍射仪测定催化剂的物相组成, $\text{Cu K}\alpha$ 射线, 波长 0.15148nm , 管电压 35kV , 管电流 15mA ; BET 法测定催化剂比表面积, 仪器为 ASAP-2000 型孔径/比表面积测定仪, He 载气, N_2 吸附质, 液氮温度

收稿日期: 1999-10-30。收修改稿日期: 1999-12-08。

国家自然科学基金资助项目 (No. 29973013) 国家重点基础研究发展规划项目 (G1999022408) 和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, 38岁, 副教授, 研究方向: 吸附与多相催化。

时测定 ;微量吸附量热实验是在自制的 Tian-Calvet 热流型微量吸附量热仪进行的 ,以 CO、CO₂ 和 NH₃ 为吸附质。将样品在 200 °C 和 10⁻⁴Pa 真空下加热 30min ,后在 350 °C、6.650 Pa 的 O₂ 气氛中处理 1h ,在 145 °C 下进行微量吸附量热的测定。

2 结果与讨论

2.1 Bi₂O₃ · 3MoO₃ 复合氧化物的形成

图 1 (a) 示出了 Bi-Mo 凝胶的形貌。Bi-Mo 凝胶呈大块胶团状 ,表明混合金属盐在柠檬酸作用下经水解聚合 ,实现了由溶胶向凝胶的转变。

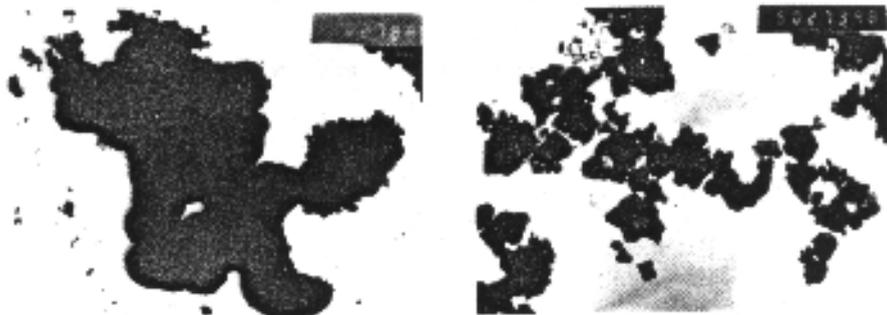


图 1 Bi-Mo 凝胶的 TEM 像

Fig. 1 TEM photograph of the Bi-Mo gel

a: fresh b: after calcined at 400°C

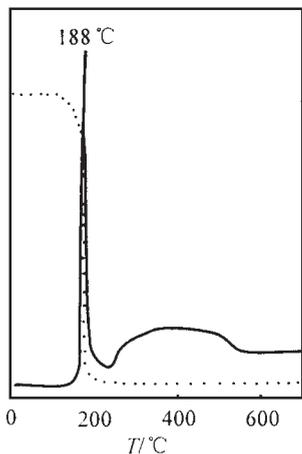


图 2 Bi-Mo 凝胶的 DTA-TG 曲线

Fig. 2 DTA-TG course of the Bi-Mo gel

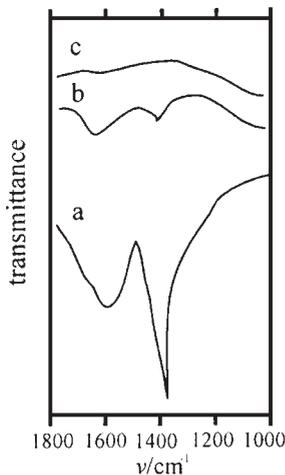


图 3 Bi-Mo 凝胶的 FT-IR 光谱

Fig. 3 FT-IR Spectra of the Bi-Mo gel

a: fresh b, c: after calcined at 200°C and 400°C, respectively

在溶胶转化为凝胶的过程中 ,分散体系中的水和有机物逐渐被凝胶网络结构所包络 ,为获得纯的氧化物 ,需对凝胶进行适当的热处理。本文通过 Bi-Mo 凝胶的 DTA 曲线来确定焙烧的温度。如图 2 所示 ,在 Bi-Mo 凝胶 DTA-TG 曲线上 ,在 188°C 处有一放热峰 ,TG 曲线相应位置出现明显的失重信号。为确证 Bi-Mo 凝胶 DTA-TG 曲线上放热峰和失重信号的归属 ,测定

了样品的红外光谱 (图 3)。凝胶在 $1800 \sim 1300\text{cm}^{-1}$ 之间出现较强的吸收谱带, 其中 $1605 \sim 1390\text{cm}^{-1}$ 吸收峰为配位于金属离子的羧基振动吸收^[8], 表明 Bi-Mo 凝胶包络了大量的柠檬酸分子。经 200°C 热处理后, 上述吸收谱带明显减弱, 表明 Bi-Mo 凝胶 DTA-TG 曲线上的放热峰和失重信号均对应于凝胶中柠檬酸的氧化燃烧。图 2 中在 $200 \sim 500^\circ\text{C}$ 范围还有一个不尖锐的放热峰, 可能是对应于 $\text{Bi}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{MoO}_3$ 的形成。经 400°C 焙烧后, 在 $1800 \sim 1300\text{cm}^{-1}$ 波段的吸收峰已基本消失, 表明 Bi-Mo 凝胶中的柠檬酸已燃烧干净。另外从图 1(b) 的经 400°C 焙烧后的 Bi-Mo 凝胶 TEM 像也可见, 初始凝胶的网状结构已被破坏, 形成了分散的微粒。

2.2 制备条件对 $\text{Bi}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{MoO}_3$ 复合氧化物结构和形态的影响

在金属盐经水解聚合形成溶胶并继而转化为凝胶的过程中, 初始溶液的组成和溶液的酸碱性是影响凝胶组成和性质的重要因素^[5-7]。

在 Bi/Mo/柠檬酸 = 2/3/5 的条件下, 以稀 HNO_3 调节溶液的 pH 值分别为 0.5 和 7.0, 制得的 Bi-Mo 凝胶, 采用无水乙醇交换凝胶中的水后, 分别于 400°C 下焙烧, 所得相应样品的比表面积分别为 13.2 和 $5.98\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$, 可见酸性条件对比表面积较大的催化剂的形成有利。

采用上述制备方法 (pH = 0.5), 但不用无水乙醇交换凝胶中的水, 则凝胶经 600°C 焙烧后才出现单一的 $\text{Bi}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{MoO}_3$ 晶相, 比表面积很小, 为 $1.54\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ 。采用乙醇交换凝胶中的水, 是因为乙醇的表面张力比水的小得多, 可避免在使凝胶结构坍塌的热处理过程中, Bi-Mo 复合氧化物的快速聚集而生成较大的粒子。

Bi-Mo 凝胶经过不同温度焙烧后的 XRD 谱示于图 4。Bi-Mo 凝胶经 200°C 焙烧后, 发现样品中存在少量的黑色碳粒, 表明有机物未完全燃烧, XRD 测定结果显示样品仍为无定形结构。Bi-Mo 凝胶经 400°C 焙烧后, 未观察到单元 Bi_2O_3 和 MoO_3 的晶体衍射峰, 衍射峰的晶面指标化结果表明该样品为单一的 $\text{Bi}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{MoO}_3$ 晶相 (JCPDS Card 23-1033), 比表面积为 $13.2\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$, 高于共沉淀法制备的 Bi-Mo-O 催化剂的比表面积 ($7.8\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$)^[3, 4]。这可能是在 sol-gel 过程中, 柠檬酸分子对 Bi 离子具有络合作用, 控制金属离子的水解聚合速率, 使 Bi-Mo 凝胶中有关组分呈均匀分布, 因而在较低温度焙烧后能复合成新化合物。Bi-Mo 凝胶经 500 、 600°C 焙烧后, $\text{Bi}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{MoO}_3$ 晶相特征衍射峰锐化, 样品的比表面积分别下降至 3.2 和 $1.1\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ 。表明过高温度的焙烧使 $\text{Bi}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{MoO}_3$ 微粒烧结聚合, 粒子结晶变大, 比表面积下降。因此, 热处理温度以 400°C 为宜。

2.3 $\text{Bi}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{MoO}_3$ 复合氧化物表面酸碱性质的微量吸附量热表征

固体氧化物催化剂的表面酸碱性质与其对氧化反应的选择性有关^[9, 10], 随着微量吸附量热技术的日趋成熟, 该方法已用于研究催化剂表面的各种活性中心包括酸碱中心的强度、数量和分布的测定^[11, 12]。

实验结果显示, 经 400°C 焙烧制备的 $\text{Bi}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{MoO}_3$ 催化剂样品表面对 CO_2 的吸附热和饱

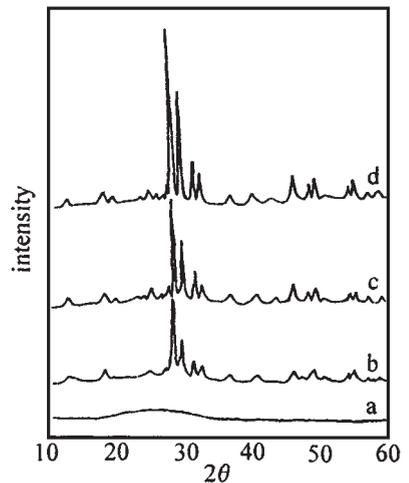


图 4 Bi-Mo 凝胶的 XRD 图谱

Fig. 4 XRD patterns of the Bi-Mo gel
a ~ d: after calcined 200 , 400 ,
 500 and 600°C , respectively

和吸附覆盖度均很小。表明样品表面对 CO_2 除有低能量的、以范德华引力相互作用的不可逆吸附作用以外,几乎没有化学吸附作用,即样品表面不存在碱性位或者数量很少。如图 5 所示,该样品表面具有对 NH_3 的吸附热在 $120 \sim 100 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 之间,饱和吸附覆盖度为 $108 \mu\text{mol} \cdot \text{g}^{-1}$ 的酸性位,这些酸性位的强度属中等强度,并且分布较为均匀。此外,样品表面还存在覆盖度在 $130 \sim 160 \mu\text{mol} \cdot \text{g}^{-1}$ 之间、吸附热小于 $20 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 的弱酸位。因此该样品可归类为固体酸。由共沉淀法制备的 Bi-Mo-O 催化剂对 NH_3 的起始吸附热为

$120 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$,饱和覆盖度小于 $60 \mu\text{mol} \cdot \text{g}^{-1}$,对 NH_3 的吸附热在 $120 \sim 15 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 之间^[13]。因此, $\text{Bi}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{MoO}_3$ 催化剂样品相比较于共沉淀法制备的 Bi-Mo-O 催化剂而言,较强酸性位的强度相近,但前者数量较多并且分布较为均匀。微量吸附量热的结果还显示, $\text{Bi}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{MoO}_3$ 催化剂样品表面对 CO 的吸附热和饱和吸附覆盖度也均很小,吸附热不超过 $5 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$,远低于对 NH_3 的吸附热,表明样品表面与 CO 的相互作用较弱。

上述微量吸附量热测定的结果,可粗略地运用“软硬酸碱理论”来解释。 NH_3 为硬碱,在 $\text{Bi}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{MoO}_3$ 催化剂样品表面的吸附热较高,结合样品表面的 Bi^{3+} 和 Mo^{6+} 均为高正电荷的金属离子,可以认为样品表面为硬酸,硬碱与硬酸的相互作用较强; CO_2 属硬酸,不与样品表面的硬酸作用; CO 为软碱,与样品表面硬酸的相互作用比较弱,故吸附热很小。

3 结 论

综上所述,运用 sol-gel 法制备 $\text{Bi}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{MoO}_3$ 复合氧化物催化剂,在混合溶液的 $\text{pH} = 0.5$ 、采用无水乙醇交换所得凝胶中的水及在 400°C 焙烧的条件下,可制得大小均匀、比表面积较大 ($13.2 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$) 的 $\text{Bi}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{MoO}_3$ 复合氧化物催化剂。样品对 NH_3 的吸附热为 $120 \sim 100 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$,饱和吸附覆盖度为 $108 \mu\text{mol} \cdot \text{g}^{-1}$;对 CO_2 几乎没有吸附作用。样品表面有数量较多且分布较为均匀、强度中等的酸性位,几乎不存在碱性位。

参 考 文 献

- [1] Yoshihiko M., Ueda W. *Adv. Catal.*, **1993**, **40**, 233.
- [2] Yoon Y. S., Fujikawa N. *Catal. Today*, **1995**, **24**, 327.
- [3] Arora N., Deo G. *J. Catal.*, **1996**, **159**, 1.
- [4] Batist Ph., Bowers J. G. H., Schuit G. C. A. *J. Catal.*, **1972**, **25**, 1.
- [5] David A. W., Edmond I. Ko. *Ind. Eng. Chem. Res.*, **1995**, **34**, 421.
- [6] Pajonk G. M. *Appl. Catal.*, **1991**, **72**, 217.
- [7] Cauqui M. A., Rodriguez-Izquierdo J. M. *J. Non-Cryst. Solids*, **1992**, **147 ~ 148**, 724.
- [8] Rama Rao G. V., Suryanarayana D. S. *Mater. Chem. and Phys.*, **1994**, **39**, 149.

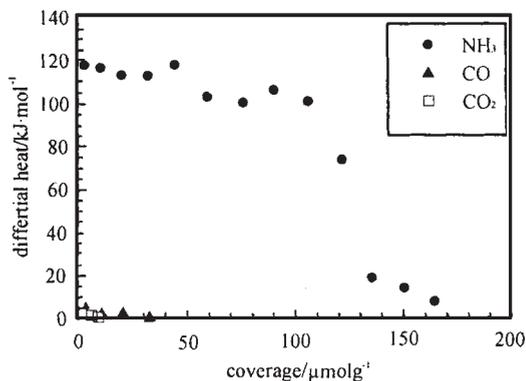


图 5 气体吸附质的吸附热与覆盖度关系图

Fig. 5 Differential heats versus coverage on $\text{Bi}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{MoO}_3$ catalyst sample at 145°C

- [9] Tanabe K., Misono M., Ono Y. et al *New Solid Acids and Bases, their Catalytic Properties*, Elsevier: Amsterdam, **1989**.
- [10] Busca G., Finocchio E., Ramis G. et al *Catal. Today*, **1996**, **32**, 133.
- [11] Cardora-Martinez N., Dumesic J. A. *Adv. Catal.*, **1992**, **38**, 149.
- [12] TU Mai (屠 迈), SHEN Jian-Yi (沈俭一), WANG Gu-Feng (王谷丰) et al *Wuji Huaxue Xuebao (Chinese J. Inorg. Chem.)*, **1997**, **13**(2), 159.
- [13] Stradella L. *New J. Chem.*, **1988**, **12**, 835.

Preparation of $\text{Bi}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{MoO}_3$ Oxide Catalyst by Sol-Gel Method and its Microcalorimetric Studies of Surface Acidity and Basicity

GE Xin SHU Qing-Ning SHEN Jian-Yi

(College of Chemistry and Chemical Engineering, Nanjing University, Nanjing 210093)

$\text{Bi}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{MoO}_3$ oxide catalyst has been prepared by the sol-gel process at lower temperature. The influences of preparation conditions and thermal treatment conditions on the morphology and structure of the catalyst have been studied by using TEM, DTA-TG, FT-IR, XRD and BET surface area measurement methods. It is shown that the BET surface area of $\text{Bi}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{MoO}_3$ prepared by sol-gel method is larger than that of $\text{Bi}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{MoO}_3$ prepared by coprecipitation method. For the preparation of the well-distributed $\text{Bi}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{MoO}_3$ catalyst has a BET surface area of $13.2\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$, the optimum conditions for the catalyst are: $\text{pH} < 1.0$, pretreated with absolute alcohol and calcination temperature 400°C . Microcalorimetric adsorption was used to determine quantitatively the number and strength of acid/base sites on the $\text{Bi}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{MoO}_3$ catalyst sample. It was found that the $\text{Bi}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{MoO}_3$ catalyst sample possesses some mild acid sites and little base sites corresponding to the adsorption heat of $120 \sim 100\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ and coverage of $108\mu\text{mol} \cdot \text{g}^{-1}$ with NH_3 adsorption, and due to the adsorption for CO_2 are nearly zero on this sample.

Keywords: $\text{Bi}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{MoO}_3$ oxide catalyst sol-gel method microcalorimetric adsorption