

## 用穆斯堡尔谱研究 $\text{Eu}_2\text{O}_3$ 在载体表面上的分散度

刘荣川 夏元复 王述新<sup>1)</sup> 李玉魁

(南京大学物理系)

颜其洁 陈 懿 刘海洋

(南京大学化学系)

1984年11月22日收到

### 提 要

用穆斯堡尔谱研究了  $\text{Eu}_2\text{O}_3$  在不同载体表面上的分散度。随着铕含量的变化引起的穆斯堡尔参数的差别表明了  $\text{Eu}_2\text{O}_3$  与不同载体之间相互作用上的差别。在  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  表面上, 当 Eu 含量增加时, 用质异能位移增加, 逐渐接近于体相  $\text{Eu}_2\text{O}_3$  相应值, 说明在逐步形成  $\text{Eu}_2\text{O}_3$  晶相。与此不同, 在两种  $\text{SiO}_2$  载体表面上, 同质异能位移基本不变, 表明  $\text{Eu}_2\text{O}_3$  在铺满单层后, 倾向于按层铺排, 而不是形成晶相。由穆斯堡尔谱所得结论与 X 射线衍射结果符合。

### 一、引 言

铕的氧化态最常见的是  $\text{Eu}^{3+}$  ( $4f^6 5s^2 5p^6, {}^7F_0$ ), 而  $\text{Eu}^{2+}$  氧化态固体 ( $4f^7 5s^2 5p^6, {}^8S_{7/2}$ ) 在空气中常不稳定, 通过同质异能位移的差别很容易区分这两者。对于研究在载体表面上高度分散的铕氧化物, 穆斯堡尔谱是一个有力的手段<sup>[1]</sup>

$^{151}\text{Eu}$  和  $^{153}\text{Eu}$  都是穆斯堡尔同位素, 前者天然丰度为 47.82%, 后者 52.18%。但是, 使用  $^{151}\text{Eu}$  的 21.64 keV 跃迁更为方便, 因为其理想谱线宽度为 1.303 mm/s, 较为适合, 而且即使在室温下也常常有足够大的无反冲分数可以实现实际测定, 这个穆斯堡尔跃迁是  $\frac{7}{2} \rightarrow \frac{5}{2}$  磁偶极跃迁, 因此其电四极分裂图象呈现八条亚谱线。然而因为自然线宽较宽, 而且电场梯度的贡献主要来自配合基和点阵, 裂距较小, 所以通常形成分辨得不好的单线谱, 只有在极少数情形下裂距足够大, 才形成表观不对称的双线<sup>[2]</sup>。因此, 对  $^{151}\text{Eu}$  穆斯堡尔谱, 谱线的表观加宽包含着四极分裂(甚至还有磁分裂)的信息。

1) 现在南京邮电学院计算中心工作。

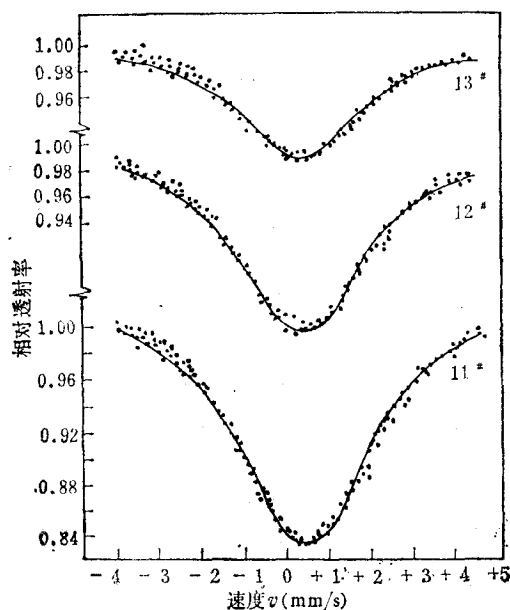
## 二、实 验

将  $\text{Eu}_2\text{O}_3$  分别载持于  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ , 有孔以及无孔硅胶上, 制成样品. 样品制备方法如下:

用化学纯的  $\text{Eu}_2\text{O}_3$  溶于硝酸, 加氨水调节 pH 为 4—5 作为浸渍液. 载体  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$

表 1 X射线衍射结果

样品编号	钬含量 wt%	载 体	衍 射 峰
纯 $\text{Eu}_2\text{O}_3$	99.99%	/	$d = 1.64$ (中), $1.92$ (强), $2.72$ (强), $3.13$ (很强)
1	33.7%	$\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	$d = 1.64$ (弱), $1.92$ (弱), $2.72$ (中), $3.13$ (中强)
2	28.2%	$\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	$d = 3.13$ (弱)
3	20.7%	$\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	未见 $\text{Eu}_2\text{O}_3$ 衍射峰
4	15.5%	$\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	同上
5	10.2%	$\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	同上
6	5.2%	$\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	同上
7	41.7%	有孔硅胶	未见 $\text{Eu}_2\text{O}_3$ 衍射峰
8	32.0%	有孔硅胶	同上
9	20.0%	有孔硅胶	同上
10	10.0%	有孔硅胶	同上
11	50.0%	无孔硅胶	同上
12	42.5%	无孔硅胶	同上
13	15.0%	无孔硅胶	同上

图 1 载于无孔硅胶上的  $\text{Eu}_2\text{O}_3$  的穆斯堡尔谱

用  $25\mu\text{m}$  厚高纯度  $\alpha\text{-Fe}$  校准谱仪速度, 并用  $^{151}\text{SmF}_3$  源和  $\text{Eu}_2\text{O}_3$  吸收体进行复核, 文中同

(MERCK, 比表面  $245\text{ m}^2/\text{g}$ ) 分别用一定量浸渍液浸渍以制备不同百分含量的样品, 在红外灯下搅拌至稍干,  $140^\circ\text{C}$  空气中干燥 12h 然后在  $250^\circ\text{C}$ ,  $400^\circ\text{C}$ ,  $600^\circ\text{C}$  各处理 3h.

无孔硅胶 (Cab-O-Sil HS-5, 比表面  $300\text{ m}^2/\text{g}$ ) 用  $\text{pH}\sim 2$  的浸渍液 ( $\text{Eu}_2\text{O}_3$  溶于硝酸) 浸渍, 同上条件干燥然后在  $250^\circ\text{C}$ ,  $400^\circ\text{C}$  各处理 3h.

在岛津 XD-3AX 射线衍射仪上测定了纯  $\text{Eu}_2\text{O}_3$  及各样品的衍射图. 实验采用 Fe 靶, Mn 滤光片, 电流 30 mA, 电压 25 kV. 结果见表 1.

在室温下用 PH-801 型等加速穆斯堡尔谱仪测谱. 所用穆斯堡尔源为  $50\text{mCi } ^{151}\text{SmF}_3$ , 探测器用 1 mm 厚 NaI (Tl) 闪烁体和光电倍增管组成的闪烁探测器.

质异能位移均相对于本体  $\text{Eu}_2\text{O}_3$  而言, 所得典型穆斯堡尔谱如图 1 所示。

将实验数据用 ES-1002 型电子计算机按最小二乘法拟合, 得到穆斯堡尔参数见表

表 2 载体  $\text{Eu}_2\text{O}_3$  样品的室温穆斯堡尔参数

样品编号	钕含量 (wt%) 及载体	同质异能位移 $\delta$ (mm/s)	谱线宽度 $\Gamma$ (mm/s)
1	33.7% $\text{Eu}_2\text{O}_3/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	-0.29	4.26
2	28.2% $\text{Eu}_2\text{O}_3/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	-0.34	4.37
3	20.7% $\text{Eu}_2\text{O}_3/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	-0.43	4.28
4	15.5% $\text{Eu}_2\text{O}_3/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	-0.46	4.28
5	10.2% $\text{Eu}_2\text{O}_3/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	-0.55	3.75
6	5.2% $\text{Eu}_2\text{O}_3/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	-0.63	3.48
7	41.7% $\text{Eu}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$	-0.56	4.00
8	32% $\text{Eu}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$	-0.56	4.02
9	20.2% $\text{Eu}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$	-0.56	3.44
10	10.0% $\text{Eu}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$	-0.58	3.52
11	50% $\text{Eu}_2\text{O}_3$ /无孔硅胶	-0.52	3.95
12	42.5% $\text{Eu}_2\text{O}_3$ /无孔硅胶	-0.57	3.82
13	15.0% $\text{Eu}_2\text{O}_3$ /无孔硅胶	-0.57	3.54

### 三、讨 论

表 1 数据表明, 当钕含量超过按  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  比表面估算的单层铺展量<sup>[3]</sup> (25.5%) 达到 28% 时, 载于  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  上的样品可观察到  $\text{Eu}_2\text{O}_3$  的晶相峰, 说明已有三维  $\text{Eu}_2\text{O}_3$  粒子形成。对于载在两种硅胶上的样品则在超过计算的单层铺展 (两种样品分别为 38.1% 和 42.5%) 后仍不能观察到三维  $\text{Eu}_2\text{O}_3$  晶粒的存在。相应样品的穆斯堡尔参数列于表 2, 从图 2 中样品同质异能位移与钕含量关系可以看到, 当  $\text{Eu}_2\text{O}_3$  分散在  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  载体上时, 随着钕含量增加同质异能位移逐渐增大向本体  $\text{Eu}_2\text{O}_3$  的同质异能位移靠近。载于两种硅胶上的样品, 其同质异能位移相对于本体  $\text{Eu}_2\text{O}_3$  有较大的负值, 且随着钕含量增加该值无显著变化, 这与 X 射线衍射观察不到  $\text{Eu}_2\text{O}_3$  晶相峰相吻合。

从表 2 所列谱线宽度与钕含量关系可以得到有关钕的四极分裂的信息,  $\text{Eu}_2\text{O}_3$  载于  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  上的样品四极分裂有较大的变化, 随钕含量增加谱线宽度明显上升表明钕所处环境对称性下降, 但在两种硅胶样品上谱线宽度随钕含量变化较小表明钕所处环境对称性

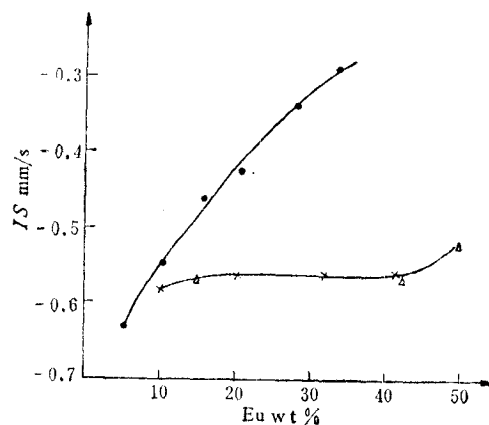


图 2 样品同质异能位移  $IS$  与钕含量的关系

· 为载体  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ ; × 为有孔硅胶; △ 为无孔硅胶

较好。

三个样品在 X 射线衍射结果和穆斯堡尔参数上出现的上述差异反映了  $\text{Eu}_2\text{O}_3$  与载体相互作用的不同。我们设想  $\text{Eu}_2\text{O}_3$  在  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  与  $\text{SiO}_2$  上的铺展遵循两种不同模式。在  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  上  $\text{Eu}_2\text{O}_3$  的铺展采取随含量增加逐渐形成三维粒子的方式，穆斯堡尔同质异能位移随含量的逐渐变化表明并不存在按比表面计算的单层分散和三维晶粒之间的绝然分界线。当表面存在二维筏状物或小于 5 nm 的三维晶粒时都不能有晶相峰出现在 X 射线衍射图中。对于  $\text{SiO}_2$  载体而言， $\text{Eu}_2\text{O}_3$  的铺展采取在表面分散的形式。随着含量的增加， $\text{Eu}_2\text{O}_3$  铺满单层后有可能继续铺第二层而不立即形成三维晶粒，表明  $\text{Eu}_2\text{O}_3$  与  $\text{SiO}_2$  之间存在的相互作用使得  $\text{Eu}_2\text{O}_3$  在表面不易聚结成三维晶粒。

### 参 考 文 献

- [1] P. N. Ross, Jr. and W. N. Delgass, in "Catalysis" (Ed., J. W. Hightower), 1973), p. 39—597.  
 [2] C. M. P. Barton and N. N. Greenwood, *MEDI* 395 (1974).  
 [3] 谢有畅、杨乃芳、刘英骏、唐有祺, 中国科学 B 辑, 8(1982), 673.

## A MÖSSBAUER STUDY FOR THE $\text{Eu}_2\text{O}_3$ DISPERSITY ON THE SUPPORT SURFACE

LIU RONG-CHUAN XIA YUAN-FU WANG SHU-XIN LI YU-KUI

(Department of Physics, Nanjing University)

YAN QI-JIE CHEN YI LIU HAI-YANG

(Department of Physics, Nanjing University)

### ABSTRACT

Mössbauer spectroscopy has been used to study the dispersity of  $\text{Eu}_2\text{O}_3$  on the surface of different supports. Changes in Mössbauer parameters as a function of the europium content reveal the difference of the interaction between  $\text{Eu}_2\text{O}_3$  and the support. On the surface of  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ , the Mössbauer isomer shift progressively increases toward to that of bulk  $\text{Eu}_2\text{O}_3$  with increasing metal loading, suggesting that the crystal phase of  $\text{Eu}_2\text{O}_3$  forms gradually. In contrast, on the surfaces of two types of  $\text{SiO}_2$ , the isomer shifts do not change with changing the metal loading in the range of our study. This suggests that  $\text{Eu}_2\text{O}_3$  tends to spread out on the surface as a second layer over monolayer dispersion. The conclusion obtained by Mössbauer spectroscopy is in agreement with that obtained by X-ray diffraction.