

# $\text{Eu}_2\text{O}_3$ 在 $\eta\text{-Al}_2\text{O}_3$ 和 $\text{SiO}_2$ 上固体- 固体表面相互作用的研究

刘 荣 川      夏 元 复

(南京大学物理系)

H. Engelmann 景剑峰 U. Gonser N. Krämer

(德意志联邦共和国萨尔大学应用物理系)

蒋 华 莉

(苏州大学物理系)

1987年3月2日收到

## 提 要

用穆斯堡尔谱和X射线衍射技术研究了  $\text{Eu}_2\text{O}_3$  在  $\eta\text{-Al}_2\text{O}_3$  和硅胶上的固体表面吸附。

## 一、引 言

长期以来,由于缺乏有效的实验技术手段,固体-固体表面相互作用的探索一直难以进行。前此,谢有畅等人<sup>[1]</sup>指出:离子性结晶物质和高比表面载体混合,然后在低于其熔点的适当温度加温,结果产生了结晶体在载体表面上的自发分散。他们观察到:在热处理以后,结晶相的X射线衍射峰急剧缩小或完全消失,取决于和每单位重量载体混和的固体的量是否超过临界值;用简单的静电模型,他们计算了这一临界值,和结晶体自发分散在载体表面单层容量一致。

其后,本文的部分作者用穆斯堡尔谱学研究了  $\text{Eu}_2\text{O}_3$  在  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  和硅胶(无定形  $\text{SiO}_2$ ) 表面的分散度<sup>[2]</sup>, 穆斯堡尔参数随着 Eu 含量的变化表明,  $\text{Eu}_2\text{O}_3$  与不同载体之间相互作用不同。

为了阐明  $\text{Eu}_2\text{O}_3$  在固体-固体表面相互作用过程中的行为,我们继续用高比表面  $\eta\text{-Al}_2\text{O}_3$  和  $\text{SiO}_2$  作为载体进行此项研究。选择这两种载体是因为已经看到它们的催化行为的差别。

## 二、实 验

载在高比表面  $\eta\text{-Al}_2\text{O}_3$  (比表面  $450\text{m}^2/\text{g}$ ) 和高比表面硅胶 (比表面  $700\text{m}^2/\text{g}$ ) 上的  $\text{Eu}_2\text{O}_3$  样品按文献 [2] 制备如下: 用化学纯的  $\text{Eu}_2\text{O}_3$  (99.99%) 溶于硝酸, 加氨水调节

表 1 载持  $\text{Eu}_2\text{O}_3$  样品的室温穆斯堡尔参数

| 样 品                                                       | $\text{Eu}_2\text{O}_3$ 含量<br>(wt%) | 同质异能位移 $IS$<br>(mm/s) | 线 宽 $\Gamma$<br>(mm/s) |
|-----------------------------------------------------------|-------------------------------------|-----------------------|------------------------|
| 纯 $\text{Eu}_2\text{O}_3$                                 | 99.99                               | 0.00                  | 4.42                   |
| $\text{Eu}_2\text{O}_3$ 载在 $\eta\text{-Al}_2\text{O}_3$ 上 | 5.85                                | -0.57                 | 3.02                   |
|                                                           | 17.50                               | -0.54                 | 3.11                   |
|                                                           | 23.34                               | -0.46                 | 3.24                   |
|                                                           | 29.16                               | -0.44                 | 3.23                   |
|                                                           | 35.00                               | -0.45                 | 3.19                   |
|                                                           | 46.62                               | -0.30                 | 3.17                   |
|                                                           | 58.37                               | -0.21                 | 3.74                   |
|                                                           | 67.00                               | -0.20                 | 3.54                   |
|                                                           | 81.63                               | -0.16                 | 3.68                   |
|                                                           | 93.37                               | -0.14                 | 4.03                   |
| $\text{Eu}_2\text{O}_3$ 载在硅胶上                             | 5.84                                | -0.58                 | 2.87                   |
|                                                           | 11.66                               | -0.56                 | 2.90                   |
|                                                           | 17.50                               | -0.55                 | 3.04                   |
|                                                           | 23.34                               | -0.56                 | 2.94                   |
|                                                           | 29.16                               | -0.53                 | 3.06                   |
|                                                           | 35.00                               | -0.50                 | 3.36                   |
|                                                           | 46.62                               | -0.48                 | 3.46                   |
|                                                           | 58.37                               | -0.46                 | 3.61                   |
|                                                           | 67.00                               | -0.49                 | 3.27                   |
|                                                           | 81.63                               | -0.54                 | 3.02                   |

同质异能位移的实验误差为  $\pm 0.03\text{mm/s}$ ; 线宽的实验误差为  $\pm 0.10\text{mm/s}$ .

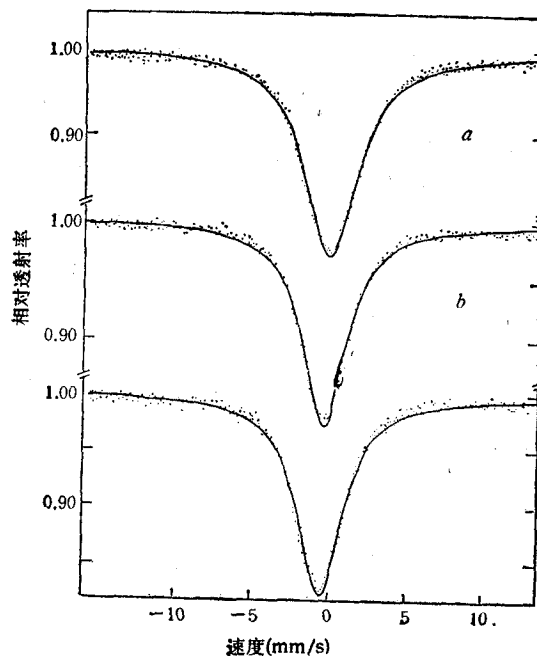


图 1

曲线  $a$  为无载体  $\text{Eu}_2\text{O}_3$ ; 曲线  $b$  为  $\text{Eu}_2\text{O}_3/\eta\text{-Al}_2\text{O}_3$ ; 曲线  $c$  为  $\text{Eu}_2\text{O}_3$ /硅胶

pH 为 4~5 作为浸渍液, 载体  $\eta\text{-Al}_2\text{O}_3$  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.

硅胶用 pH  $\approx 2$  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.

在室温下用常规等加速穆斯堡尔谱仪测谱, 所用穆斯堡尔源为 50mCi 的  $^{151}\text{SmF}_3$ , 用  $25\mu\text{m}$  厚高纯度  $\alpha\text{-Fe}$  校准谱仪速度, 文中同质异能位移均相对本体  $\text{Eu}_2\text{O}_3$  而言.

用 Siemens-F 型 X 射线衍射仪测量了纯  $\text{Eu}_2\text{O}_3$  和各样品的衍射图, 实验采用 Mo 靶, Zr 滤光片.

实验数据用 Siemens 电子计算机按洛仑兹线拟合, 所得穆斯堡尔参数见表 1.

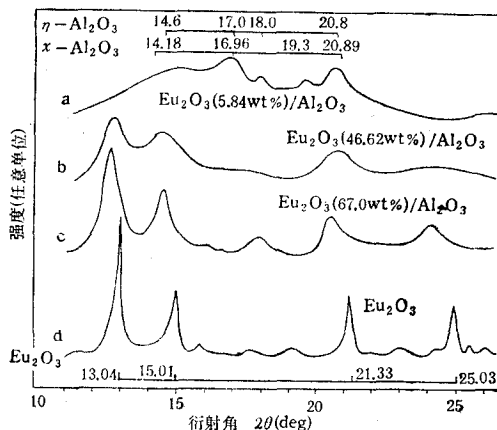


图 2 不同含量  $\text{Eu}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$  的 X 射线衍射图

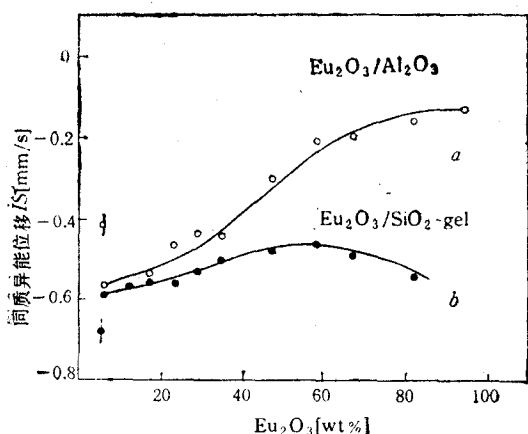
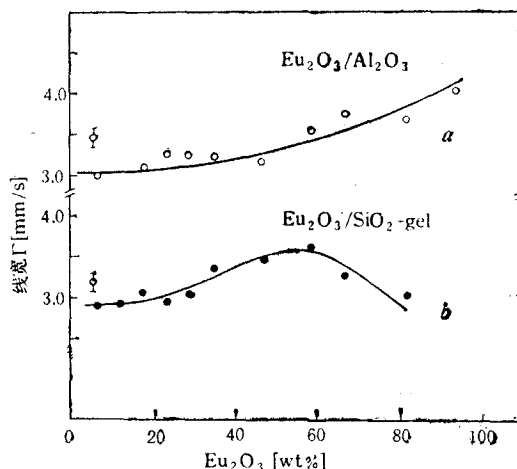
曲线 a 为小于单层铺展最大容量的情形; 曲线 b 为接近单层铺展最大容量;  
曲线 c 为超过单层铺展最大容量的情形; 曲线 d 为体相  $\text{Eu}_2\text{O}_3$ .

### 三、结 果

图 1 表示典型的穆斯堡尔谱. 所有样品相应的同质异能位移和线宽的数值随  $\text{Eu}_2\text{O}_3$  含量的变化关系列于表 1.

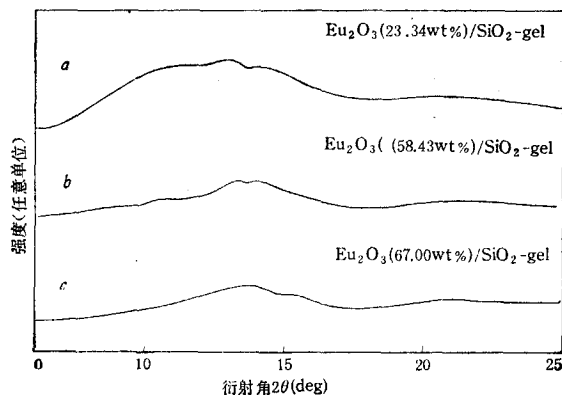
$\text{Eu}_2\text{O}_3$  分散在不同载体上所形成的具体层状排布是难以确知的. 为了大致估计  $\text{Eu}_2\text{O}_3$  在载体表面形成单层排布的最大容量, 参照文献 [1], 采用简单的静电模型, 并假定  $\text{Eu}_2\text{O}_3$  在载体表面上紧密堆集, 取  $\text{Eu}^{3+}$  和  $\text{O}^{2-}$  的泡令半径分别为  $1.03\text{Å}$  和  $1.4\text{Å}$ , 则估算出  $\text{Eu}_2\text{O}_3$  单层铺展在这两种载体表面的最大容量为  $51\pm 5\text{wt}\%$  (对  $\eta\text{-Al}_2\text{O}_3$ ) 和  $61\pm 5\text{wt}\%$  (对硅胶).

测量了所有样品的 X 射线衍射图象. 而在图 2 示出几个典型图谱, 表示按我们模型计算的, 在  $\eta\text{-Al}_2\text{O}_3$  上  $\text{Eu}_2\text{O}_3$  不同铺展量情况下的相应的衍射峰. 图 2 中曲线 a 没有迹象表明存在结晶的  $\text{Eu}_2\text{O}_3$ , 宽阔的衍射峰有一部分起因于  $\eta\text{-Al}_2\text{O}_3$  载体材料, 另一部分是由于在  $400^\circ\text{C}$  以上热处理过程中生成的  $x\text{-Al}_2\text{O}_3$  引起的, 这和文献 [1] 是一致的.

图3 样品同质异能位移  $IS$  与  $Eu$  含量的关系图4 线宽  $\Gamma$  与  $Eu$  含量的关系

所有的X射线衍射谱图都表明,当  $Eu_2O_3$  的含量小于单层铺展量时,没有衍射峰.随着  $Eu_2O_3$  含量增加,开始出现  $Eu_2O_3$  的X射线衍射峰(图2中曲线b),并在  $Eu$  含量超过67wt%后更变得很清晰(图2中曲线c).这些衍射峰均相对于体相  $Eu_2O_3$  相应峰(图2中曲线d)位移并增宽.由衍射峰的位移可以算出  $Eu_2O_3$  的晶格常数相对于体相增大了3%.

图3中曲线a,图4中曲线a表示载持在  $\eta-Al_2O_3$  上  $Eu_2O_3$  的穆斯堡尔参数同质异能位移  $IS$  和线宽  $\Gamma$  与  $Eu_2O_3$  含量的关系.对于顺磁氧化铕化合物,穆斯堡尔线宽  $\Gamma$  包含着四极分裂的信息,因此也是  $Eu$  原子周围所处环境对称性的量度,而  $IS$  决定于穆斯堡尔核处电子密度,因此,依赖于与配合基的距离<sup>[3]</sup>.所以较大的线宽意味着  $Eu$  原子所处环境对称性的下降,较大的  $IS$  表明在  $Eu$  核处电子密度较大,因此  $Eu$  和  $O$  配合基的距离较小.当载在  $\eta-Al_2O_3$  上的  $Eu_2O_3$  含量小于最大单层容量(约50wt%)时,线宽维持大体不变,但当大于该容量后,随着容量的增加,线宽持续增加并逐渐接近体相  $Eu_2O_3$  相

图5  $Eu_2O_3$ /硅胶在不同铺展时的X射线衍射图

曲线a为低于单层铺展最大容量;曲线b为接近单层铺展最大容量;  
曲线c为超过单层铺展最大容量

应值(图4中曲线a)。在整个容量范围内,同质异能位移随容量增加而增大,趋近  $IS=0$ 。以上表明,排布在  $\text{Al}_2\text{O}_3$  表面的  $\text{Eu}_2\text{O}_3$  其  $\text{Eu-O}$  间距较体相  $\text{Eu}_2\text{O}_3$  大,而原子排布的对称性好于体相。当超过单层铺展后,继续排铺后结构逐渐接近于体相  $\text{Eu}_2\text{O}_3$ 。

$\text{Eu}_2\text{O}_3$  在  $\text{SiO}_2\text{-gel}$  表面的固体-固体相互作用不同于载在  $\eta\text{-Al}_2\text{O}_3$  上的情况。在整个容量范围内,观察不到  $\text{Eu}_2\text{O}_3$  的X射线衍射峰(图5),随着  $\text{Eu}_2\text{O}_3$  含量增加,逐渐展宽为一个非常宽的衍射图象(延续在整个测量角范围)。说明  $\text{Eu}_2\text{O}_3$  分散在硅胶表面呈高度无序状态。

相应的穆斯堡尔参数变化趋势也不相同。图3中曲线b和图4中曲线b是相应的  $IS$  和  $\Gamma$  与载在硅胶上  $\text{Eu}$  含量之间的关系曲线。 $IS$  和  $\Gamma$  起初随  $\text{Eu}_2\text{O}_3$  含量的增加而增大,直到铺满单层。在单层以后形成附加层, $IS$  和  $\Gamma$  随含量的增加而逐渐减小。这意味着在铺满单层以前的变化趋势是和  $\text{Al}_2\text{O}_3$  的情况相似的, $\text{Eu}$  和  $\text{O}$  离子之间的间距随含量增加而减小,而且  $\Gamma$  数值的增加表明四极分裂的增大,它来源于  $\text{Eu-O}$  间距变小以及  $\text{Eu}$  所处环境对称性下降。在超过最大单层铺展量以后,随着  $\text{Eu}_2\text{O}_3$  含量的增加,穆斯堡尔参数以及X射线的结果都不象在  $\text{Al}_2\text{O}_3$  载体的情况那样趋近体相值,再一次证实附加层的结构有别于  $\text{Eu}_2\text{O}_3$  晶相,是非晶的。

## 四、总 结

用穆斯堡尔谱学和X射线衍射研究了  $\text{Eu}_2\text{O}_3$  在  $\eta\text{-Al}_2\text{O}_3$  和硅胶上固体-固体表面相互作用。结果表明,经过适当处理后,  $\text{Eu}_2\text{O}_3$  会自发分散到两种载体材料整个表面。当  $\text{Eu}_2\text{O}_3$  含量低于两种载体最大单层铺排容量时,都观察不到X射线衍射峰,这与文献[1]化学研究的结果一致。

在  $\text{Al}_2\text{O}_3$  情况, X射线衍射和穆斯堡尔数据表明单层铺展时的  $\text{Eu}_2\text{O}_3$  结构不同于体相  $\text{Eu}_2\text{O}_3$ , 还表明,随着  $\text{Eu}_2\text{O}_3$  含量的增加,附加层结构逐渐接近体相  $\text{Eu}_2\text{O}_3$  值。

在硅胶情况, X射线衍射和穆斯堡尔参数表明铺散层的结构和体相  $\text{Eu}_2\text{O}_3$  有很大的差异,它是以非晶态分散在载体上的,但是在第一个单层铺展时,与在  $\text{Al}_2\text{O}_3$  载体上的铺展有一些共同之处。

本工作由联邦德国大众汽车公司基金会提供资助。

作者衷心感谢丹麦 Topsoe 公司的 H. Topsoe 博士和 B. S. Clausen 博士。他们热情地提供了极好的载体材料;也衷心感谢联邦德国萨尔大学应用物理研究所朱星博士有益的讨论。

## 参 考 文 献

- [1] 谢有畅、杨乃芳、刘英骏、唐有祺,中国科学(B辑), (8)(1982), 673.
- [2] 刘荣川、夏元复、王述新、李玉魁、颜其洁、陈懿、刘海洋,物理学报, 35(1986), 243.
- [3] E. A. Sammuel and W. N. Delgass, in "Mössbauer Effect Methodology", Eds. I. J. Gruverman and C. W. Seidel, Plenum Press, New York, 10(1976), 261.

## INVESTIGATION OF SOLID-SOLID SURFACE ADSORPTION OF $\text{Eu}_2\text{O}_3$ ON $\eta\text{-Al}_2\text{O}_3$ AND $\text{SiO}_2$ GEL

LIU RONG-CHUAN    XIA YUAN-FU

(Department of Physics, Nanjing University)

H. ENGELMANN    J. F. JING    U. GONSER    N. KRAMER

(Fachbereich Angewandte Physik, Universität des Saarlandes Fed. Rep. Germany)

JIANG HUA-LI

(Department of Physics, Suzhou University)

### ABSTRACT

Solid-solid surface adsorption of  $\text{Eu}_2\text{O}_3$  on  $\eta\text{-Al}_2\text{O}_3$  and  $\text{SiO}_2$  gel has been investigated using Mössbauer spectroscopy and X-ray diffraction analysis. The results suggest that after appropriate treatment  $\text{Eu}_2\text{O}_3$  disperses spontaneously onto the surface of both supporter materials. No indications of remaining crystalline  $\text{Eu}_2\text{O}_3$  have been found below the limiting monolayer concentration.

In the case of  $\eta\text{-Al}_2\text{O}_3$ , it is suggested that below the limiting monolayer capacity  $\text{Eu}_2\text{O}_3$  covers the surface in a disordered monolayer configuration. For higher  $\text{Eu}_2\text{O}_3$  contents a second layer starts to appear with a structure similar to that of the bulk crystalline phase. In the case of  $\text{SiO}_2$  gel, it is suggested that the monolayer as well as the second layer configuration of  $\text{Eu}_2\text{O}_3$  is highly disordered. It seems that the Mössbauer parameters, isomer shift and linewidth allow additional insight into the surface layer structures formed by solid-solid adsorption.