

利用 Eu^{3+} 荧光特性研究 $\text{CaO-La}_2\text{O}_3$ 催化剂结构

纪 敏 毕颖丽 甄开吉 徐翊华 魏 谔^a

(吉林大学化学系, ^a 吉林大学测试中心, 长春 130023)

关键词: 稀土, 荧光, 甲烷氧化偶联

近年来, 利用稀土离子荧光特性作为探针研究无机、有机、生物大分子结构, 日益引起人们的注意. 因为稀土荧光特征可以灵敏地反映发光离子近邻环境的对称性、所处格位及不同对称性的格位数、有无反演中心等结构信息^[1]. 由于 Eu^{3+} 离子基态能级 7F_0 和主要的发射能级 5D_0 的总角动量数 J 都为零, 不被晶体场所劈裂, 而且 Eu^{3+} 在不同点群对称性时, 7F_J ($J=1,2,3,4,5,6$) 的能级劈裂数和 ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_J$ 的跃迁数均有报导^[2], 所以, Eu^{3+} 可用于探针分析.

碱土金属氧化物和稀土金属氧化物都是甲烷氧化偶联较好的催化剂. 前者具有较强的碱性, 后者具有较好的稳定性, 而且是产生甲基自由基的活性材料. Stefen Becker^[3] 在很大范围内调变了 $\text{CaO-La}_2\text{O}_3$ 组成, 研究了其甲烷氧化偶联反应活性及表面酸碱性. 结果表明, 混合氧化物生成 C_2 的选择性高于 La_2O_3 纯相氧化物, 他推测在 La_2O_3 和 CaO 之间存在一种相互作用, 提高了 C_2 选择性. 为了进一步研究这种二元催化剂的相互作用, 我们利用稀土离子有许多相似之处的性质, 用 Eu^{3+} 对 La_2O_3 基质晶格离子作部分取代, 这些稀土离子在基质晶格中以无序分布方式占据 La^{3+} 的晶格位置^[1], 可以反映 Ca^{2+} 的掺杂对 La^{3+} 配位环境的影响.

1 实验部分

1.1 样品的制备

按化学计量用硝酸盐混合溶解, 400 °C 热分解, 1100 °C 高温焙烧制备 $\text{La}_2\text{O}_3: x\text{Eu}_2\text{O}_3$ (记为 LE 催化剂), x (摩尔分数, 下同) = 0.003, 0.005, 0.007, 0.01 及 $\text{CaO-La}_2\text{O}_3: x\text{Eu}_2\text{O}_3$ ($x=0.01$) (记为 XLEC 催化剂) 样品. 在 XLEC 催化剂中, 根据所添加 CaO 的 $x=0, 0.01, 0.03, 0.05$ 和 0.07, 催化剂分别标记为 XLEC0, XLEC1, XLEC3, XLEC5, XLEC7.

1.2 活性表征

反应采用常压固定石英反应器. $\text{CH}_4:\text{O}_2=80:20(\text{mL}\cdot\text{min}^{-1})$, 催化剂 40 ~ 60 目, 用量 0.2g. 产物用 2305E 型氢火焰检测分析, 日本岛津微处理机处理.

1994-01-15 收到初稿, 1994-04-25 收到修改稿. 联系人: 纪 敏.

1.3 荧光光谱测试

样品的荧光光谱在 RF-540 型谱仪上进行测试. 测定发射光谱时, 所采用的激发波长为 $\lambda_{ex}=470\text{nm}$.

1.4 晶胞参数测定

样品晶胞参数在 DMAX-II 型衍射仪上测定. $\text{CuK}\alpha$ 射线辐射, $\lambda=1.5418\text{\AA}$, 扫角速度为 $1^\circ/4\text{min}$, KCl 为内标, 采用最小二乘法计算晶胞参数.

1.5 XPS 测试

催化剂的 XPS 在 VG.ESCA.LAB.MK II 型 X 射线能谱仪上进行. $\text{MgK}\alpha$ 射线为激发源, 电子结合能以污染 C_{1s} ($\text{BE}=284.6\text{eV}$) 为内标校正.

2 结果与讨论

2.1 Eu^{3+} 浓度对发射强度的影响

荧光物质具有荧光猝灭的现象^[4,5], 荧光猝灭的主要原因之一是由于荧光物质浓度过高, 被激发分子在发射荧光之前和未激发的荧光物质分子碰撞, 能量损失, 造成荧光发射强度降低. 为了选择适宜的 Eu^{3+} 离子浓度, 我们测定了 Eu_2O_3 含量不同的 $\text{La}_2\text{O}_3: x\text{Eu}_2\text{O}_3$ 样品 (即 LE) 的发射光谱. 实验结果 (图 1) 表明, 随样品中 Eu_2O_3 浓度的增加, Eu^{3+} 的两个特征发射峰 ($\lambda_{em}=588\text{nm}$, 628nm) 强度均呈顺变增大趋势, 且在 $x_{\text{Eu}}=0.01$ 曲线平缓, Eu^{3+} 离子浓度达到临界状态. 所以样品中 Eu^{3+} 的浓度最佳为 $x=0.01$.

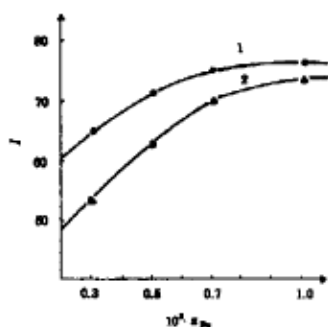


图 1 Eu^{3+} 浓度对发光强度的影响

Fig.1 Effect of Eu^{3+} concentration on emission intensity ($\lambda_{ex}=470\text{nm}$)

1) $\lambda_{em}=528\text{nm}$, 2) $\lambda_{em}=628\text{nm}$

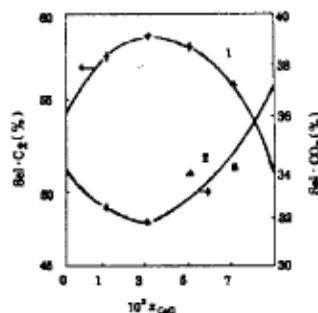


图 2 催化剂上甲烷氧化偶联反应生成 C_2 (1) 及 CO_2 (2) 的选择性

Fig.2 C_2 (1) and CO_2 (2) selectivity over $\text{CaO-La}_2\text{O}_3$ catalysts

2.2 催化活性表征

图 2 是 700°C 时 XLEC 催化剂 CaO 含量对甲烷氧化偶联反应影响的曲线变化情况. 由图可见, CaO 掺杂到 La_2O_3 中, 可以提高反应生成 C_2 的选择性, 而且掺杂至 $x_{\text{CaO}}=0.03$ 时, 即 XLEC3 样品, C_2 的选择性最高 (58.56%), CO_2 选择性最低.

晶胞参数测定的结果 (表 1) 表明, CaO 掺入 La_2O_3 后, 晶胞体积变小, 而且当掺杂至 $x_{\text{CaO}}=0.03$, 晶胞体积最小. 由于 Ca^{2+} 离子半径 (0.99\AA) 小于 Eu^{3+} 离子半径 (1.016\AA), La_2O_3 晶胞体积减小, 说明部分 Ca^{2+} 同晶取代 La^{3+} 进入了 La_2O_3 晶格, 这种合成方

法, CaO 在 La_2O_3 中最大溶解度为 $x=0.03$. x_{CaO} 高于 0.03 的样品晶胞体积增大, 其原因有待进一步研究. 同催化活性关联, 我们认为 Ca^{2+} 进入 La_2O_3 有利于提高甲烷生成 C_2 的选择性.

表 1 催化剂的晶胞参数

Table 1 Lattice parameters of catalysts

Sample	XLEC0	XLEC1	XLEC3	XLEC5	XLEC7
$a=b/\text{\AA}$	3.9572	3.9390	3.9363	3.9414	3.9397
$c/\text{\AA}$	6.1182	6.1378	6.1336	6.1320	6.1414
$V/\text{\AA}^3$	82.97	82.47	82.30	82.50	82.55

2.3 Eu^{3+} 的发射光谱

XLEC0,1,3,5,7 在室温下的发射光谱示于图 3. 含有 CaO 的所有样品 (XLEC1,3,5,7), Eu^{3+} 的发射峰绝对强度较不含 CaO 的 XLEC0 有很大降低. 因为 Eu^{3+} 只有进入晶格发光效果才好^[6], 所以 Ca^{2+} 的存在降低了 La_2O_3 中 Eu^{3+} 的浓度.

CaO 含量对 Eu^{3+} 发射光谱的影响, 主要表现在对 Eu^{3+} 的两个特征发射相对强度的影响上. Eu^{3+} 的发射光谱可以作为 Eu^{3+} 配位环境的探针, 是由于 ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2(\lambda_1)$ 的电偶极跃迁发射, 属于超灵敏跃迁, 在对称性较低的配位环境中方能产生, 配位环境的对称性越低, 发射越强; 而 ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1(\lambda_2)$ 发射是非超灵敏跃迁, 即使在对称性很低的环境下仍可以保持较强的磁偶极跃迁, 基本上不受配位环境的影响. 因此, $I_{\lambda_2}/I_{\lambda_1}$ 强烈地依赖于晶体结构^[7].

表 2 的结果表明, 加入 CaO 后, 样品中 Eu^{3+} 发射峰的 $I_{\lambda_2}/I_{\lambda_1}$ 明显增大, 即加入 CaO 后, ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ 跃迁发射的强度有很大降低, 而且该比值在 $x_{\text{CaO}}=0.03$ 时, 即 XLEC3 样品有极大值, 同晶胞参数及活性结果相一致. 这些结果表明, Ca^{2+} 进入 La_2O_3 晶格, 提高了 $\text{Eu}^{3+}(\text{La}^{3+})$ 离子配位环境的对称性.

Ca^{2+} 同晶取代 La^{3+} 进入 La_2O_3 晶格, 根据电中性原理, 会造成 O^- 离子缺陷, 形成 $\text{La}_{2-x}\text{Ca}_x\text{O}_{3-0.5x}$ 结构. 纯 La_2O_3 的单胞是六方晶系 (图 4a), La^{3+} 的配位数是 7, 其中 6 个 O^{2-} 按八面体配位, 另一个 O^{2-} 在八面体之外, 形成七配位的单加冠八面体结构 (图 4b)^[8]. Ca^{2+} 离子同晶取代 La^{3+} 进入晶格, 有可能在 La^{3+} 周围形成 O^- 缺陷, 使 La^{3+} 由七配位的单冠八面体, 变成六配位的八面体, 提高了 La^{3+} 的配位环境的对称性.

表 2 样品的 $I_{\lambda_2}/I_{\lambda_1}$

Table 2 $I_{\lambda_2}/I_{\lambda_1}$ of samples

	XLEC0	XLEC1	XLEC3	XLEC5	XLEC7
λ_2/nm					
${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$	588.7	586.7	585.5	585.8	586.5
λ_1/nm					
${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$	628.1	629.3	629.6	629.9	629.4
$I_{\lambda_2}/I_{\lambda_1}$	1.0327	1.1896	1.2030	1.1988	1.1987

XPS 测试结果进一步说明了上述结果, 原子或离子处于不同化学环境时, 原子实电子的结合能将会发生微小的变化, 可以从元素电子结合能的化学位移获得化学键性质和电荷分布等信息^[9]. 表 3 所示, XLEC3 样品的 $\text{La}3d_{5/2}$ 电子结合能比 XLEC0 样品中的 $\text{La}3d_{5/2}$ 高出 0.95eV, 这说明 La^{3+} 周围电负性在 $x_{\text{CaO}}=0.03$ 后有所降低, La^{3+} 的有效核电荷增加, 对 d 电子束缚能力增加, 即 Ca^{2+} 进入 La_2O_3 晶格, 造成 O^- 缺陷, 降低了 La^{3+} 的 O^{2-} 配位数, 提高了 La^{3+} 配位环境的对称性, 并使其 $3d_{5/2}$ 电子的结合能增大. 同图 2 的活性曲线相关联, 我们认为 Ca^{2+} 离子进入 La_2O_3 晶格的浓度越大, 产生 O^- 缺陷的浓度越大, 甲烷氧化偶联生成 C_2 的选择性也越高.

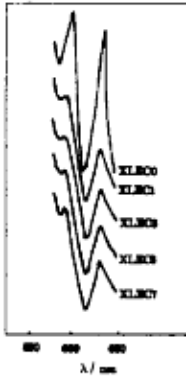


图 3 样品中 Eu^{3+} 的发射光谱
Fig.3 Emission spectra of Eu^{3+} in samples ($\lambda_{\text{ex}}=470\text{nm}$)

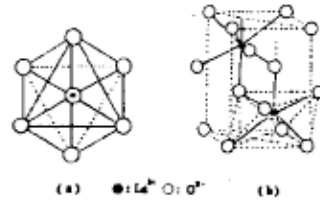


图 4 La_2O_3 的结构
Fig.4 Structure of La_2O_3

根据以上实验结果, 我们认为, CaO 掺入 La_2O_3 发生部分晶格取代, 形成 O^- 离子缺陷, 提高了 La_2O_3 中 La^{3+} 离子配位环境的对称性, 并有利于提高甲烷氧化偶联生成 C_2 的选择性.

表 3 样品中 $\text{La} 3d_{5/2}$ 的结合能

Table 3 Binding energy of $\text{La} 3d_{5/2}$ in samples

	XLEC0	XLEC1	XLEC3	XLEC5	XLEC7
$\text{La} 3d_{5/2}$	834.45	834.40	835.35	834.35	834.35

参 考 文 献

- 1 Blasse G, Bril A. *J. Phys. Chem. Solid*, 1966, 27:1587
- 2 苏 颢, 张洪杰等. 无机材料学报, 1987, 2(1): 1
- 3 Stefan B, Manfred B. *J. Catal.*, 1991, 128:512
- 4 陈国珍等. 荧光分析法. 第二版. 北京: 科学出版社, 1990
- 5 郭尧君. 荧光实验技术及其在分子生物学中的应用. 北京: 科学出版社, 1983
- 6 林 君. 吉林大学化学系硕士毕业论文, 1989
- 7 孙家跃, 庞文琴. 中国稀土学报, 1991, 3(9): 213
- 8 陈焕鑫. 结晶化学. 济南: 山东教育出版社, 1985
- 9 魏 途, 王凤山等. 近代结构分析, 长春: 吉林大学出版社, 1987

The Study on Structures of CaO-La₂O₃ Catalysts by Fluorescence Emission of Eu³⁺

Ji Min Bi Yingli Zhen Kaiji Xu Yuhua

(Department of Chemistry, Jilin University, Changchun 130023)

Wei Quan

(The Centre of Analysis and Testing, Jilin University, Changchun 130023)

Abstract The C₂ selectivity of catalyst La₂O₃ in oxidative coupling of methane may be increased by doping small amount of CaO. Some experimental techniques were adopted such as measurement of fluorescence emission of Eu³⁺ doped into La₂O₃, determinations of the lattice parameters and XPS of the catalysts. The doping of CaO results in an increase in ambient symmetry of La³⁺ and in the concentration for creating oxygen ion vacancies in La₂O₃.

Keywords: Rare earth, Fluorescence, Oxidative coupling of methane

会议简报

受中国化学会催化专业委员会的委托,中国科学院大连化学物理研究所和催化基础国家重点实验室负责筹备的第七届全国催化学术会议于1994.10.18至10.22在大连召开.会议共征集到近500篇论文(包括台湾、香港),经过催化专业委员会全体委员会议审议录用了424篇文章,收录到第七届全国催化学术会议论文摘要集中,其中口头报告236篇,墙报展讲183篇.这些论文分属于:1,分子筛催化;2,催化新材料;3,催化剂制备和表征;4,烃类活化转化;5,一碳化学;6,环保与精细化工等六个方面.

会议安排了四个大会报告:

1,试论石化催化技术突破的途径(闵恩泽);2,新分子筛型催化材料研究的近期进展与方向(徐如人);3,助催化剂对担载金属催化剂的修饰作用(林励吾);4,无燃气化学转化新途径(李文钊).

会议期间还组织了五个专题讨论会:

1,甲烷氧化偶联;2,环境催化;3,催化新反应;4,催化新材料;5,催化用于精细合成.

参加本次会议正式代表297人,列席代表70余人.法国科学家和南韩科学家也列席了会议并做了专题报告.