Rh/SiO_2 催化剂上氢物种的 ^1H MAS NMR 研究*

晁自胜 吴廷华 叶剑良 陈国周 万惠霖**
(厦门大学固体表面物理化学国家重点实验室, 化学系, 厦门 361005)

摘要 采用 ^1H MAS NMR 技术, 分别对不同温度(773 和 973 K)、不同气氛(氢气、氧气、氮气及空气)条件下处理的 SiO_2 和 Rh/SiO_2 催化剂上的氢物种和含氢物种进行了研究. 在 SiO_2 及经氧气处理的催化剂上, 检测到了位于约 7.0, 3.8~4.0, 2.0 及 1.0~ 1.5 处的一系列信号, 它们可分别归属为强吸附 H_2O, 物理吸附 H_2O, SiOH 及受 SiO_2 晶格氧缺陷位屏蔽影响的 SiOH. 而在经氢气处理的催化剂上, 除了上述诸信号外, 还检测到了位于 3.0 和 0.0 处的低场信号及约位于–110 处的高场信号. 其中, 低场信号分别归属为弱吸附在载体 SiO_2 中的桥式晶格氧处的氢物种(溢流氢物种)和晶格氧缺陷处的氢物种(Si-H 物种), 而高场信号则同时归属为解离吸附在 Rh 上的可逆吸附氢物种和不可逆吸附氢物种. 经氢气处理的催化剂上, 可能还形成了另外一种以独特的"离域氢"形式存在于 Rh 上的解离吸附氢物种(β 氢物种). 该氢物种应具有–20 ~ –50 的化学位移, 但其信号因被低场信号的自旋边带掩盖而未能在 ^1H MAS NMR 实验中直接观察到. 溢流氢物种和 Si-H 物种由可逆吸附氢物种和/或β 氢物种从 Rh 上向邻近的载体 SiO_2 迁移而形成. 高温对于氢溢流过程更为有利.

关键词 SiO_2 Rh/SiO_2 催化剂 氢吸附 溢流氢 ^1H MAS NMR

氢与Ⅷ族过渡金属的相互作用一直是化学家们所感兴趣并致力于研究的课题, 因为其中包含了丰富的信息. 从多相催化的范畴来讲, 氢可表现出双重作用. 在许多重要的化学反应中, 氢既是反应物或产物, 又可以作为探针物种研究催化剂的活性位. 许多研究者通过 ^1H MAS NMR 研究, 发现氢主要以两种解离吸附的形式存在于金属表面, 即: 不可逆(强吸附)氢和可逆(弱吸附)氢[1~6]. 它们可能是由氢分别在不同的吸附位上吸附所引起的[2, 5], 也可能是由在同一吸附位上吸附的氢之间的相互作用所引起[7]. 而 Bhatia[7]等在对 Ru/SiO_2 所做的高压原位 ^1H MAS NMR 研究中则发现, 在 Ru 上还存在着第 3 种解离吸附氢物种. 该氢物种具有离域氢的特性, 并被称为β 氢物种. 另外, 研究者们[2~4]还基于化学吸附、H-D 交换或脉冲自旋标定等研究结果推测, 解离吸附于金属组分上的可逆氢物种可以向附近的载体迁移, 从而形成了弱吸附于载体中桥式晶格氧附近的溢流氢物种. 但有关溢流氢的本质尚存在较大的争议, 至今无统一的认识. 特别是关于溢流的存在, 文献报道中很少能提供令人信服的直接实验证据. 尽管如此, 由于许多研究结果[8~13]都表明, 溢流氢可以通过参与对催化剂载体的活化和/或反应物种的表面扩散从而有效地促进了催化反应, 因此, 长期以来溢流氢仍然一直引起着研究者们广泛的关注, 并成为氢与金属相互作用研究中的焦点.

2000-06-05 收稿, 2000-10-17 收修改稿
* 国家重点基础研究发展规划资助项目(G1999022408)
** 联系人, E-mail: hlwano@xmu.edu.cn

近年来, 甲烷部分氧化制合成气(POM)反应引起了研究者们的充分重视. 由于多种解离吸附的含氢物种(由甲烷和/或反应中间体物种的解离而产生)、氢气(POM 反应产物之一)以及催化剂结构羟基等含氢物种一直贯穿在整个 POM 反应历程中而存在, 因此, 开展催化剂表面氢物种的研究对于理解氢与金属之间的相互作用及 POM 反应机理具有重要的意义. 在我们以往的研究工作中, 发现 Rh/SiO_2 催化剂具有良好的 POM 反应性能, 且低价态 Rh(氢气或甲烷作为还原剂)是活性中心[14]. 本文主要报道不同处理条件下 SiO_2 和 Rh/SiO_2 催化剂上氢物种的 ^1H MAS NMR 研究的初步结果.

1 实验

1.1 催化剂的制备

SiO_2 (60~80 目, 406 m^2/g)用一定量的 $RhCl_3 \cdot H_2O$ 甲醇溶液浸渍, 并于 383 K 烘干 12 h, 773 K 分解 2 h, 制得 0.5%Rh/SiO_2(质量分数).

1.2 ^1H MAS NMR 实验

样品(SiO_2 和 Rh/SiO_2 催化剂)的处理在内径为 4 mm 的石英管中进行. 在流动的氢气或氧气气氛下, 以 20 K/min 的速度从室温升温至所需的温度(773 或 973 K), 保持 1 h 后, 快速降温至室温. 然后在氦气保护气氛下, 将处理好的样品快速转移入 NMR 转子(Si_3N_4)中. 在氦气吹扫实验中, 经氢气高温处理过的催化剂, 在室温下原位进行一定时间(1, 5, 10 及 60 min)的氦气吹扫, 然后在氦气保护气氛下, 快速转移入 NMR 转子中. 在样品吸水实验中, 将装填有处理好的样品的转子打开, 使样品暴露于空气中一定时间. 上述各转子分别放入 Varian Unity$^+$-300 MHz 固体核磁共振波谱仪的磁共振腔中, 在室温下进行 ^1H MAS NMR 测试. 仪器条件: 脉冲宽度 6.5 μs, 弛豫延迟 1 s, 共振频率 300 MHz, 转子转速一般为 9 K, D_2O 中的残余氢峰为外标, 扫描次数 544.

2 结果与讨论

图 1 显示了未经任何处理的 SiO_2, 经 773 K 氢气处理的 SiO_2 及先经 773 K 氢气处理再经室温下不同时间(0, 1, 5, 10, 60 min)氦气吹扫后的 Rh/SiO_2 催化剂上的 ^1H MAS NMR 谱. 在所有谱线上均主要存在着低场范围内靠近零场的强信号及该信号的自旋边带(40 和−35), 而在催化剂所对应的谱线上还存在着高场范围内−110 附近的弱信号. 上述低场和高场信号经放大后分别示于各对应谱线的左、右上端. 可以看出, 事实上它们分别是由若干信号所组成, 如表 1 所示.

表 1 经 773 K 氢气处理的样品在室温下进行氦气吹扫前/后的 ^1H MAS NMR 信号及其归属 a)

样品	处理条件	信号及归属					$I_{UF}/I_{DF}(\times10^{-4})$
		低场				高场	
		$H_2O(S)$	$H_2O(P)$	H(SP)	SiOH(T)	H(R), H(I)	
SiO_2	–		4.0				
	H_2/1 h	~7.0			2.0		
Rh/SiO_2	H_2/1 h	~7.0		3.0	2.0	~ −110	11.364
	H_2/1 h 和 He/1 min	~7.0		3.0	2.0	~ −110	1.506
	H_2/1 h 和 He/5 min	~7.0		3.0	2.0	~ −110	4.307
	H_2/1 h 和 He/10 min	~7.0		3.0		~ −110	8.117
	H_2/1 h 和 He/60 min	~7.0		3.0	2.0	~ −110	1.255

a) $H_2O(S)$: 强吸附水; $H_2O(P)$: 物理吸附水; H(SP): 溢流氢; SiOH(T): 端式 Si-OH; H(R): 可逆氢; H(I): 不可逆氢; I_{UF}/I_{DF}: 高/低场总信号积分强度之比

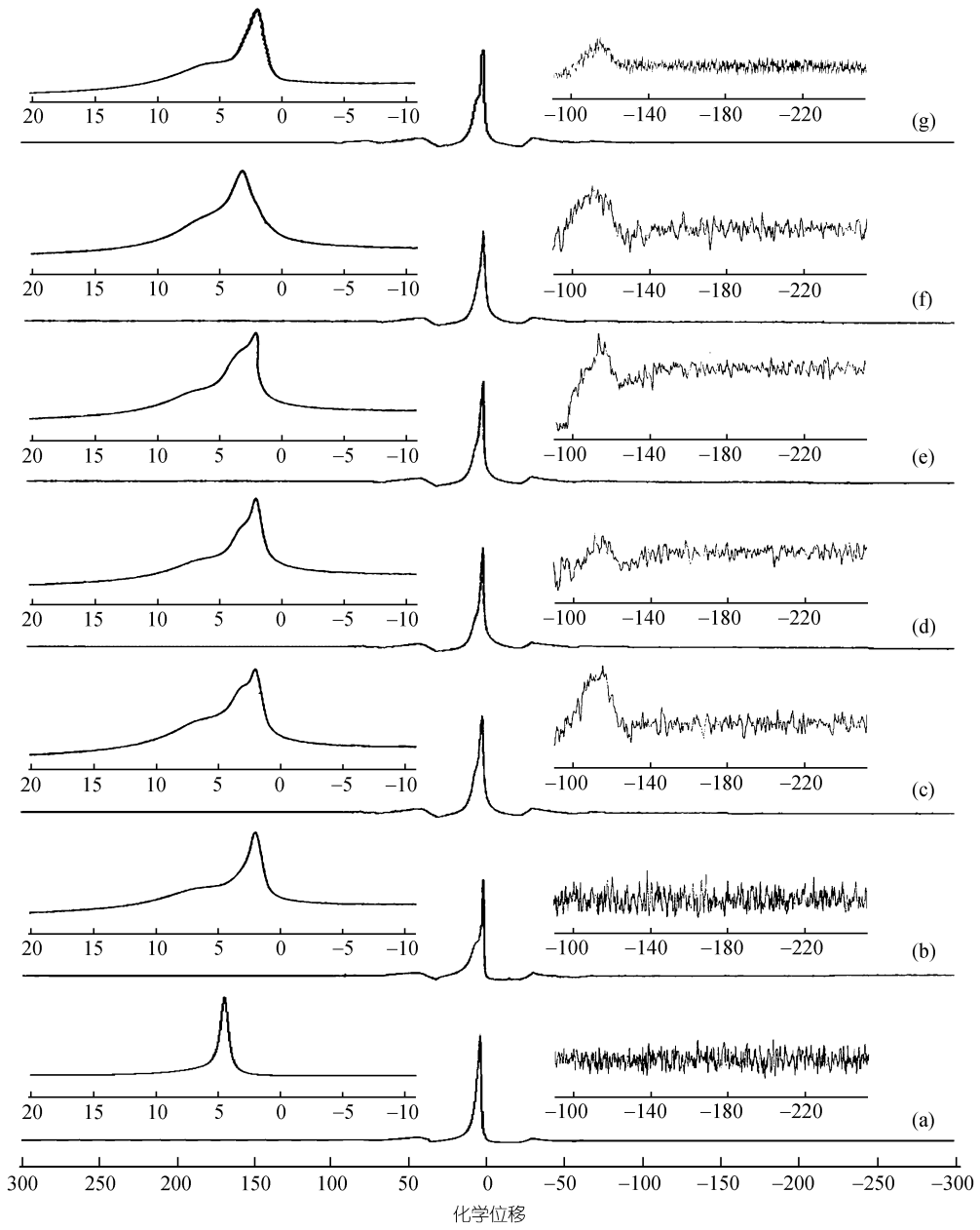


图 1　经 773 K 氢气处理的样品在室温下进行氦气吹扫前/后的 ^1H MAS NMR 谱图

(a) SiO_2 未经任何处理; (b) SiO_2 经氢气处理 1 h; (c)~(g) Rh/SiO_2 催化剂经氢气处理 1 h 后再于室温分别进行 0, 1, 5, 10 及 60 min 的氦气吹扫

对于 4.0 信号，由于仅存在于未经任何处理的 SiO_2 上，很显然是由物理吸附水所致. 这与文献中所报道的在硅胶[15,16]和硅铝分子筛[17]上吸附水后检测到的物理吸附水信号(3.5~4.8)一致. 对于~7.0 及 2.0 处的信号，由于在氢气处理后的 SiO_2 上及在不同时间氦气吹扫的 Rh/SiO_2 上均能存在，且随氦气吹扫时间的改变，其信号强度变化不大(吹扫时间为 10 min 的谱图除外),

因此应主要与 SiO_2 本身的特性和/或某种强吸附的含氢物种有关. 许多研究表明, 硅胶、无定形 Si-Al 及各种硅铝酸盐分子筛中所含的端式 SiOH 均具有 1.7~2.6 的化学位移[15~19], 而其 Lewis 酸位、Brønsted 酸位或桥式羟基(Si-OH-Al)等强吸附位上所吸附的水则具有 5~7 的化学位移[16, 17, 19]. 因此, 在本研究中上述 2.0 及约 7 处的信号可分别归属 SiO_2 和催化剂载体 SiO_2 上的端式 SiOH 及吸附在因氢气还原所致的少量晶格氧缺陷位上的强吸附水.

对于 3.0 和–110 附近的信号, 由于不存在于 SiO_2 上, 因此可以认为是由于 H_2 在 Rh/SiO_2 催化剂上解离吸附后产生的氢物种所致. 在文献报道中, 解离吸附于负载型贵金属催化剂中金属组分上的氢物种均具有高场化学位移, 其中在 Rh 上为–100 ~ –160[3, 20~22]. 它们一般地主要是由可逆(弱吸附)的氢物种和不可逆(强吸附)的氢物种所组成. 而 Bhatia 等[7]在采用原位 ^1H MAS NMR 技术研究氢与 Ru/SiO_2 的相互作用时, 发现在 Ru 上存在着化学位移介于–30 ~ –60 之间的 3 种氢物种, 即: 强吸附(不可迁移)的α_I, 弱吸附(可迁移)的α_M及很弱吸附(高度可迁移)的β氢物种, 且其化学位移绝对值具有$\alpha_I > \alpha_M > \beta$ 的顺序. 在抽真空状态下的催化剂上主要存在着α_I 氢物种, 而催化剂暴露于氢气氛且随着氢气压力升高((10~760) × 133.332 Pa), α_M 和β 氢物种浓度增加, 在氢气压力最高时催化剂上主要存在着β 氢物种. 这种β 氢物种被描述为弥散在金属内及其表面上的“氢云”(hydrogen cloud)或“氢雾”(hydrogen fog). Mate 等[23]进一步认为, β 氢物种在金属上吸附是以一种独特的“离域氢”的形式存在. 由于与金属的相互作用较弱, β 氢具有高度的迁移性, 这使得其在金属上的成键位置难于固定. 在本研究中, 随着氦气吹扫时间的增加, 约–110 附近信号的强度经历了减小-增加-减小的变化, 且上述变化主要发生在信号的低场端, 即–90 ~ –110. 这表明, 解离吸附于 Rh 上的氢物种也是由可逆(弱吸附的)氢物种和不可逆(强吸附的)氢物种所组成, 可逆氢物种的浓度会随氦气吹扫而发生改变. 而在氦气吹扫时间为 5~10 min 时可逆氢物种信号增强, 则暗示了在 Rh 上还可能存在着第 3 种解离吸附氢物种. 该氢物种与可逆氢物种之间存在着动力学平衡, 并且应具有足够高的浓度, 至少不会低于可逆吸附在 Rh 上的氢物种的浓度. 在氦气吹扫作用下及原有的可逆氢物种被部分除去后, 第 3 种解离吸附氢物种向可逆吸附的氢物种转化, 从而形成了新的可逆吸附的氢物种. 由此可见, 上述所推断存在的第 3 种解离吸附氢物种, 可类似地归属为β 氢物种, 并具有“离域氢”的本质. 在 ^1H MAS NMR 谱图中虽然未能直接观察到β 氢物种的信号, 但它可能被低场部分信号的自旋边带所掩盖了, 如图 1 所示. 因此, 推测其化学位移值可能介于–20 ~ –50 之间. 许多研究者认为, 解离吸附于负载型金属催化剂上的可逆(弱吸附的)氢物种易从金属位上脱附和/或向载体上发生氢溢流[1~4], 所形成的溢流氢物种可能弱吸附于载体中的桥式晶格氧上且与金属位相邻近[3]. 而众所周知, 硅铝分子筛骨架中弱酸性和强酸性羟基(Si-OH-Al)上的氢一般分别具有 3.8~4.6 和 4.8~5.8 的化学位移, 且分子筛酸性越强, 其酸性羟基上氢的化学位移越偏向低场[17,18,24]. 这是由于酸性位的去屏蔽效应所致. 对于溢流氢而言, 如果它的确是如文献中所预测的那样, 弱吸附于载体中的桥式晶格氧上且与金属位相邻近, 由于 Si-OH-Si 中氢所受到的去屏蔽效应明显弱于 Si-OH-Al, 则溢流氢的共振应出现在后者的高场方向. 另一方面, 由于 Si-OH-Si 中氢的酸性高于端式 Si-OH, 则其共振应出现在后者的低场方向. 因此, 溢流氢的化学位移应介于 2.0~3.8 之间. 可见, 有理由将本研究中上述由解离吸附的氢物种所引起的 3.0 归属为溢流氢物种. 文献中有关溢流氢物种的存在, 曾有过种种推测, 但一般都只能给出间接的证据, 或仅仅是推断溢流氢信号可能被强的载体信号所掩盖, 而本研究则首次在实验中直

接观察到了溢流氢的信号.

Wu 等[2]在对 Ru/SiO_2 催化剂上吸附的氢物种所进行的 ^1H MAS NMR 研究中发现, 弱吸附于载体 SiO_2 中桥式氧原子(Si-O-Si)上并与 Ru 相邻近的溢流氢物种, 易通过在 SiO_2 载体表面上迁移并重新复合而进入气相, 溢流氢物种与 Ru 上可逆氢物种之间存在动力学平衡. 如前所述, 可逆氢物种与β 氢物种之间也存在动力学平衡. 因此, 在本研究中, Rh/SiO_2 催化剂上氢物种信号强度随氦气吹扫时间的改变而发生的变化(如表 1 所示), 是由溢流氢物种、可逆吸附的氢物种及β 氢物种之间的动力学平衡发生了移动所致. 对催化剂进行短时间氦气吹扫(1 min)后, Rh 上的可逆氢物种部分地转化为溢流氢物种, 而溢流氢物种部分地从催化剂载体 SiO_2 桥氧上脱除, 导致了溢流氢信号、可逆吸附氢物种以及高/低总信号强度之比均减小; 当氦气吹扫时间增加(5~10 min)时, 受吸附平衡移动的影响, β 氢物种向可逆吸附氢物种及溢流氢物种转化, 导致了溢流氢信号、可逆吸附氢物种以及高/低总信号强度之比均增加; 当氦气吹扫时间为 10 min 时, β 氢物种向可逆吸附氢物种及溢流氢物种的转化达到极大值, 以致溢流氢物种的信号几乎掩盖了 Si-OH 的信号. 当氦气吹扫时间进一步增加(60 min)时, 除强吸附氢物种外, 其他解离吸附的氢物种大部分已被脱除, 导致了溢流氢信号、可逆吸附氢物种以及高/低总信号强度之比均减小. 这些结果表明, 溢流氢物种产生于 Rh 上解离吸附的氢物种(可逆氢物种和/或β 氢物种)向载体上的迁移转化.

图 2 为经 973 K 氢气或氧气处理的 SiO_2 及相应的处理后再于室温下暴露于空气中吸水的 SiO_2 的 ^1H MAS NMR 谱, 各谱线上的信号及其归属列于表 2. 可以看出, 在高温处理(氢气氛或氧气氛中)而未暴露于空气中吸水的 SiO_2 上, 均存在着强吸附水和端式 SiOH 信号以及 1.5 和 1.0 处 2 个新信号, 且在氢气处理情况下, 还存在着物理吸附水信号, 强吸附水信号以及 1.5 和 1.0 处 2 个新信号也比氧气处理情况下更强. 而在所有吸水的 SiO_2 上则仅存在着物理吸附水信号. 这些结果表明, 氢气或氧气高温处理过程除了导致 SiO_2 中物理吸附水的脱附外, 在氧气氛下 SiO_2 中还由于部分 SiOH 缩合脱水而形成少量的晶格氧缺陷位, 而在氢气氛下 SiO_2 中则由于部分 SiOH 缩合脱水及部分晶格氧还原而形成较大量的晶格氧缺陷位. 因此, 1.5 和 1.0 处 2 个信号应与 SiO_2 中的晶格氧缺陷位有关. 由于晶格氧缺陷位会从环境中捕获电子以维持电中性, 从而对其附近的 SiOH 产生了屏蔽效应, 导致 SiOH 信号向高场方向移动. 取决于在晶格中所处的位置, 如: 晶格内部、晶格表面及氧缺陷位相互邻近等, 氧缺陷位处可能具有不同的化学环境, 使得受屏蔽的 SiOH 信号向高场方向的位移具有不同的数值. 因此, 1.5 和 1.0 处的信号应归属为具有不同化学环境的晶格氧缺陷位附近的 SiOH.

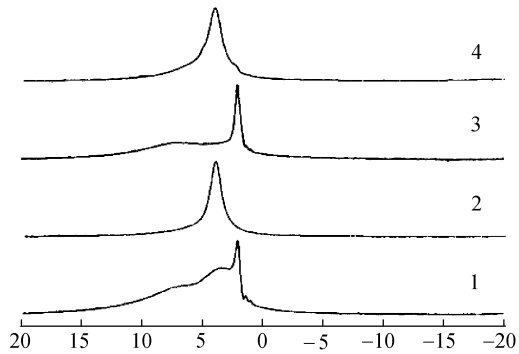


图 2　不同条件下处理的 SiO_2 上 ^1H NMR 谱图

1 示 973 K 氢气处理 1 h; 2 示氢气处理后再在室温下暴露于空气中吸水 24 h; 3 示 973 K 氧气处理 1h; 4 示氧气

图 3 为经 973 K 氧气或氢气处理的 Rh/SiO_2 催化剂及相应的处理后再于室温下暴露于空气中吸水的催化剂的 ^1H MAS NMR 谱. 各谱线上的信号及其归属列于表 3. 可以看出, 在经氧气处理后而未暴露于空气中吸水的催化剂上, 存

表 2 经 973 K 氢气或氧气处理的 SiO_2 在室温下暴露于空气中吸水前/后的 ^1H NMR 信号及其归属

处理条件	信号及归属
H_2/1 h	7.0 (强吸附 H_2O), 4.0 (物理吸附 H_2O), 2.0 (端式 Si-OH), 1.5, 1.0 (受氧缺陷位屏蔽的 Si-OH)
H_2/1 h, 空气/24 h	4.0 (物理吸附 H_2O)
O_2/1 h	7.0 (强吸附 H_2O), 2.0 (端式 Si-OH), 1.5, 1.0 (受氧缺陷位屏蔽的 Si-OH)
O_2/1 h, 空气/24 h	4.0 (物理吸附 H_2O)

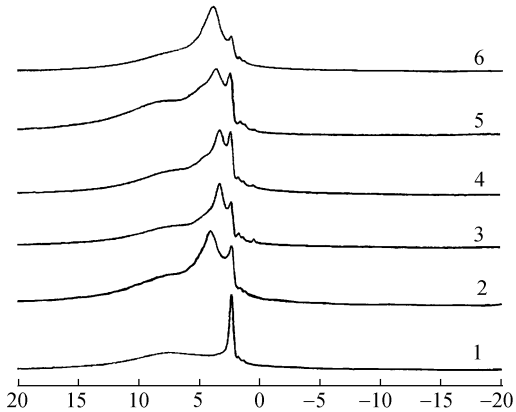


图 3 不同条件下处理的 Rh/SiO_2 上 ^1H NMR 谱图
1 示 973 K 氧气处理 1 h; 2 示氧气处理后再在室温下暴露于空气中吸水 24 h; 3 示 973 K 氢气处理 1 h; 4~6 示氢气处理后再在室温下暴露于空气中吸水 3, 12 和 24 h

在着强吸附水、端式 SiOH 及受晶格氧缺陷位屏蔽影响的 SiOH 信号, 而催化剂暴露于空气中吸水后, 还存在着约 3.8 处的信号. 该信号与 SiO_2 上的物理吸附水信号相似, 因此也作相同的归属. 与 SiO_2 相比较, 在催化剂上的物理吸附水信号向高场发生了轻微的位移, 这可能是金属组分的屏蔽效应所致. 催化剂经氢气处理后而未暴露于空气中吸水时, 除了存在着与上述相应的氧气处理的催化剂上的信号外, 还存在着溢流氢信号和 0.0 处的新信号. 当催化剂暴露于空气中吸水后, 随着暴露时间的延长, 溢流氢信号和 0.0 处的信号强度减弱, 而强吸附水的信号增强. 当催化剂长时间暴露于空气中吸水后, 溢流氢信号和 0.0 处的信号消失, 而在约 3.5 处产生了又一个新的信号. 该信号与 SiO_2 及氧气处理的催化剂上的物理吸附水信号相似, 因此也应作同样的归属. 并且由于氢气处理的催化剂上金属组分更强的屏蔽效应, 该信号具有大的向高场的位移. 对于 0.0 处的信号, 一方面, 可以排除该信号与较高温度(973 K)下催化剂的还原有关的可能性, 因为在 TPR 实验中发现, 催化剂在低于 473 K 的温度下即可被完全还原, 而在氢气较低温度(773 K)处理后的 Rh/SiO_2 上并不存在 0.0 处的信号(比较图 1 与图 3); 另一方面, 该信号应与氢在催化剂上的解离吸附有关, 因为在氢气高温(973 K)处理后的 SiO_2 上及在氧气处理的催化剂上并不存在该信号. Lenz 等[25]曾采用原位 ^1H MAS NMR 技术, 并以 Pt/Al_2O_3 为溢流氢源, 研究了 SiO_2 上的氢溢流现象. 经解叠-拟合后, 发现谱图中存在着约位于 6, 4 及–1 ~ –2 处的 3 种信号, 且–1 ~ –2 处的信号仅在高真空和高温活化处理条件下存在. 它们可分别归属

表 3 经 973 K 氢气或氧气处理的催化剂在室温下暴露于空气中吸水前/后的 ^1H NMR 信号及其归属 a)

处理条件	信号与归属					
	H_2O(S)	H_2O(P)	H(SP)	SiOH(T)	SiOH(S)	Si-H
O_2/1 h	7.0			2.0	1.5, 1.0	
O_2/1 h, 空气/24 h	7.0	3.8		2.0	1.5, 1.0	
H_2/1 h	7.0		3.0	2.0	1.5, 1.0	0.0
O_2/1 h, 空气/3 h	7.0		3.0	2.0	1.5, 1.0	0.0
O_2/1 h, 空气/12 h	7.0			2.0	1.5, 1.0	0.0
O_2/1 h, 空气/24 h	7.0	3.5		2.0	1.5, 1.0	

a) H_2O(S): 强吸附水; H_2O(P): 物理吸附水; H(SP): 溢流氢; SiOH(T): 端式 Si-OH; H(R): 可逆氢; H(I): 不可逆氢; SiOH(S): 受氧缺陷位屏蔽的 Si-OH; Si-H: 吸附在氧缺陷位上的氢物种

为吸附在 SiO_2 上的氢分子、SiOH 及吸附在 SiO_2 中活性位上的溢流氢物种. Lenz 认为溢流氢物种具有自由基形式, 而活性位具有高的电子密度. 溢流氢与 SiO_2 的相互作用具有类似于“金属-H”键的性质, 因此其信号偏向于高场. Lenz[25]和其他一些研究者[8, 9]进一步指出这种活性位可能是某种顺磁中心或者可能是(Si-O)-或 Si-等 F 型缺陷中心. 因此, 本研究中上述 0.0 处的信号, 也可类似地归属为吸附在(Si-O)-或 Si-等 F 型缺陷中心上的氢物种, 即 Si-H 物种.

值得指出的是, 在 973 K 氧气处理的催化剂上所存在的受晶格氧缺陷位屏蔽影响的 SiOH 信号, 在相应的 SiO_2 上并未检测到. 其具体原因有待于进一步研究, 但推测很可能是由于催化剂制备过程(773 K)中少量 $RhCl_3$ 未完全氧化分解, 而在高温(973 K)氧气处理条件下这部分残余的 $RhCl_3$ 进一步氧化分解并与 SiO_2 载体发生键合, 使得 Si-O-Si 键断裂形成了晶格氧缺陷位.

比较图 1 和图 3 也可以发现, 在经 973 K 氢气处理的 Rh/SiO_2 上溢流氢物种的信号强度比 773 K 氢气处理时要高得多, 从而表明高温有利于溢流氢物种的形成. Rh/SiO_2 上溢流氢物种的存在对于其用作甲烷部分氧化制合成气反应的催化剂具有足够重要的意义. 由于溢流氢物种可以从载体晶格中夺取晶格氧并形成活性氧物种 OH^-[8, 9, 26], 而热力学研究表明升高温度有利于甲烷部分氧化制合成气反应的进行[27~29], 因此由溢流氢物种活化 SiO_2 中的晶格氧所形成 OH^-有可能成为甲烷部分氧化制合成气反应的活性氧物种. 有关这方面的研究将在后续发表的论文中进行探讨.

3　结论

H_2 在 Rh/SiO_2 催化剂上解离吸附后可以多种形式存在, 包括存在于 Rh 上的不可逆吸附氢物种和可逆吸附氢物种(化学位移均为约–110)及具有离域氢形式的β 氢物种(化学位移在–20 ~ –50 之间), 以及存在于载体 SiO_2 中桥式晶格氧上的溢流氢物种(化学位移为 3.0)和晶格氧缺陷位上的氢物种, 即 Si-H 物种(化学位移为 0.0). 可逆吸附氢物种和/或β 氢物种从 Rh 上向载体 SiO_2 上的迁移, 形成了溢流氢物种和 Si-H 物种. 高温 H_2 处理促进了溢流氢物种和 Si-H 物种的形成.

参　考　文　献

1　Yang C H, Goodwin J G. Reversible chemisorption on highly dispersed Ru catalysts. J Catal, 1982, 78: 182~187

2　Wu X, Gerstein B C, King T S. Characterization of silica-supported ruthenium catalysts by hydrogen chemisorption and nuclear magnetic resonance of adsorbed hydrogen. J Catal, 1989, 118: 238~254

3　Root T W, Duncan T M. Characterization of hydrogen on silica-supported rhodium with ^1H NMR spectroscopy. Chem Phys Lett, 1987, 137(1): 57~61

4　King T S, Wu X, Gerstein B C. Direct evidence for spillover of hydrogen from ruthenium to copper in supported Cu-Ru. SiO_2 catalysts: A study by NMR of chemisorbed hydrogen. J Am Chem Soc, 1986, 108: 6056~6058

5　Feulner P, Menzel D. The adsorption of hydrogen on ruthenium (001), adsorption states, dipole moments and kinetics of adsorption and desorption. Surf Sci, 1985, 54: 465~488

6　Conrad H, Scala R, Stenzel W, et al. Adsorption of hydrogen and deuterium on Ru (001). J Chem Phys, 1984, 81: 6371~6378

7　Bhatia S, Engelke F, Pruski M, et al. Interaction of hydrogen with supported Ru catalysts: High pressure *in situ* NMR studies. J Catal, 1994, 147: 455~464

8　Apple T M, Gajardo P, Dybowski C. NMR, ESR and TPD study of H_2 adsorption on Rh/TiO_2 catalyst. J Catal, 1981, 68:

103~108
9 Apple T M, Dybowski C. Effect of coadsorption of CO on the adsorption of H_2 on Rh/TiO_2. J Catal, 1981, 71: 316~319
10 Sanz J, Rojo J M, Malet P, et al. Influence of the hydrogen uptake by the support on metal-support interactions in catalysts. Comparison of the Rh/TiO_2 and $Rh/SrTiO_3$ systems. J Phys Chem, 1985, 89: 5427~5433
11 Miller J B, DeCanio S J, Michel J B, et al. Magnetic resonance study of TiO_2, V_2O_5/TiO_2 and V_2O_5 supported rhodium catalysts. J Phys Chem, 1985, 89: 2592~2596
12 DeCanio S J, Miller J B, Michel J B, et al. Electron spin resonance and nuclear magnetic resonance study of the reduction of Rh/TiO_2 systems at 298 K. J Phys Chem, 1983, 87: 4619~4622
13 Conesa J C, Malet P, Munuera J G, et al. Magnetic resonance studies of hydrogen-reduced Rh/TiO_2 catalysts. J Phys Chem, 1984, 88: 2986~2992
14 Chao Z S, Yan Q G, Wu T H, et al. Mechanistic studies of methane partial oxidation to synthesis gas over SiO_2-supported rhodium catalyst. In: Corma A, Melo F V, Mendioroz S, eds. 12th International Congress on Catalysis. Studies in Surface Science and Catalysis, 130. Amsterdam: Elsevier, 2000. 3555~3560
15 Bronnimann C E, Zeigler R C, Maciel G E. Proton NMR study of dehydration of the silica gel surface. J Am Chem Soc, 1988, 110: 2023~2026
16 Bronnimann C E, Chuang I S, Hawkins B L, et al. Dehydration of silica-aluminas monitored by high-resolution solid-state proton NMR. J Am Chem Soc, 1987, 109: 1562~1564
17 Hunger M, Freude D, Pfeifer H, et al. Magic-angle spinning nuclear magnetic resonance studies of water molecules adsorbed on BrØnsted- and Lewis-acid sites in zeolites and amorphous silica-aluminas. J Chem Soc, Faraday Trans, 1991, 87(4): 657~662
18 Freude D, Hunger M, Pfeifer H. Study of BrØnsted acidity of zeolites using high-resolution proton magnetic resonance with magic-angle spinning. Chem Phys Lett, 1982, 91: 307~310
19 Batamack P, Morin C D, Fraissard J, et al. Broad-line and high-resolution studies concerning the hydroxonium ion in HSM-5 zeolite. J Phys Chem, 1991, 95: 3790~3796
20 Sheng T C, Gay I D. Proton resonance of hydrogen adsorbed on supported platinum metals. J Catal, 1982, 77: 53~56
21 Chang T H, Cheng C P, Yeh C T. Deuterium nuclear magnetic resonance characterization of particle size effect in supported rhodium catalysts. J Catal, 1992, 138: 457~462
22 Savargaonkar N, Khanra B C, Pruski M, et al. Influence of hydrogen chemisorption on the surface composition of $Pt\text{-}Rh/Al_2O_3$ catalysts. J Catal, 1996, 162: 277~283
23 Mate C M, Somorjai G A. Delocalized quantum nature of hydrogen adsorbed on the Rh(111) crystal-surface. Physical Review B-Condensed Matter, 1986, 34(10): 7417~7420
24 Freude D, Hunger M, Pfeifer H. ^1H MAS NMR studies on the acidity of zeolites. Chem Phys Lett, 1986, 128(1): 62~66
25 Lenz D H, Conner W C, Fraissard J P. Hydrogen spilloer on silica Ⅲ. Detection of spillover by proton NMR. J Catal, 1989, 117: 281~289
26 Dmitriev R V, Detjuk AN, Minachev C M, et al. Investigation of hydrogen spillover on metal containing catalysts by isotopic exchange. In: Pajonk G M, Teichner S J, Germain J E, eds. Spillover of Adsorbed Species. Studies in Surface Science and Catalysis, Amsterdam: Elsevier, 1983, 17~29
27 Hickman D A, Schmidt L D. Steps in CH_4 oxidation on Pt and Rh surface——high temperature reactor simulation. AICHE J, 1993, 39: 1164~1177
28 Dissanayake D, Rosynek M P, Kharras K C C, et al. Partial oxidation of methane to carbon monoxide and hydrogen over a Ni/Al_2O_3 catalyst. J Catal, 1991, 132: 117~127
29 Tsang S C, Claridge J B, Green M L H. Recent advances in the conversion of methane to synthesis gas. Catal Today, 1995, 23: 3~15