



固体催化剂实用研究方法

刘维桥 孙桂大 编著

中国石化出版社

DF36/15
固体催化剂实用研究方法

刘维桥 孙桂大 编著



中国石化出版社

内 容 提 要

本书比较系统地介绍了固体催化剂的常用测试方法,其中包括催化剂活性的测试,催化剂比表面积和孔结构测定,催化剂金属分散度和酸性测定,多晶X射线衍射技术,热分析技术,红外光谱法,电子显微镜法,电子能谱方法以及核磁共振和时间微分扰动角关联等核物理技术。书中对各种方法的基本原理、所用仪器装置特点、实验技术以及各种方法的应用情况都作了详尽的介绍。

本书可作为高等院校催化专业的本科生、研究生的教材或教学参考书,也可供催化剂研究、生产和使用部门的专业技术人员阅读参考。

图书在版编目(CIP)数据

固体催化剂实用研究方法/刘维桥,孙桂大编著.

—北京:中国石化出版社,1999

ISBN 7-80043-824-3

I. 固… ①刘… ②孙… III. 催化剂, 固态—研究方法 IV. TQ43-3

中国版本图书馆CIP数据核字(1999)第70398号

中国石化出版社出版发行

地址:北京市东城区安定门外大街58号

· 邮编:100011 电话:(010)84271859

<http://press.sinopec.com.cn>

北京金剑照排厂排版

北京京丰印刷厂印刷

新华书店北京发行所经销

*

850×1168毫米 大32开本 9印张 239千字 印1—1500

2000年3月第1版 2000年3月第1次印刷

定价:14.00元

前 言

催化剂是催化反应工艺和工程的核心。研究催化剂就是为了揭示寻找其内在的规律，以便制备出活性高、选择性好和寿命长的优良工业催化剂。

催化剂本身的结构、物理化学性质、催化作用及其催化反应过程都是极其复杂的。到目前为止，催化理论的发展还远远不能达到直接从理论上可以完全预见的水平。就是说，至今对催化作用的研究还处在积累资料、摸索规律阶段，多种多样的催化现象还远远不能得到满意的解释，人类实践所取得的成就和经验还有很大的局限性。因此，迫切地需要催化工作者有目的、有意识地采取各种研究技术和方法，通过大量的实验研究来揭示催化作用的规律和机理，加速催化剂的研制过程，为催化事业做出贡献。

由于催化科学的边缘性，表征催化剂的技术主要依靠多种学科和工业技术的理论知识，所用的实验方法比较分散，要深入理解和掌握所有这些技术比较困难。目前系统介绍这方面资料的专著不是很多，特别是适合于大专院校学生易于学习理解的关于催化剂各种研究方法的参考书和教科书就更少了。

本书的编写正是基于以上考虑，并在作者为抚顺石油学院的本科生和研究生讲授《催化剂研究方法》的基础上，结合作者多年从事催化剂分析测试工作所常用的催化剂研究方法和实践经验及体会编写而成。全书比较系统地介绍了通用于固体催化剂的基本分析测试方法和一部分最新的物理测试技术。对各种测试方法和技术的介绍主要包括：各种方法的基本原理、所用仪器、装置特点，操作的技术要点，应用实例及方法的有效范围等方面，以便读者能系统了解这些方法。本书由孙桂大拟定写作提纲，第一章至第八章和第九章第一部分由刘维桥执笔，第九章第二部分由孙

· 桂大执笔，并由孙桂大对整个书稿进行了审阅修改。这本书的出版是抚顺石油学院催化教研室有关同志共同努力的结晶。

本书承蒙北京大学李宣文教授审阅全稿，在学术内容和文笔等方面提出了许多宝贵意见，并得到北京石油化工科学研究院何鸣元院士的关心和帮助。中国石油化工集团公司人教部对本书的编写出版给予了大力支持，并主持召开了本书的审阅定稿会，由胡永康院士对本书进行了审定把关。作者在此一并致以衷心感谢。

由于编者水平所限，书中疏漏甚至错误之处在所难免，欢迎读者批评指正。

编 者

目 录

第一章 催化剂反应性能的测试	1
1.1 催化剂反应性能的测试目标	1
1.1.1 催化剂的活性	2
1.1.2 催化剂的收率和选择性	4
1.2 催化剂活性测试方法	4
1.2.1 流动法	4
1.2.2 微量催化色谱法	5
参考文献	8
第二章 催化剂比表面积和孔结构测定	9
2.1 物理吸附理论简单介绍	9
2.1.1 吸附现象及其描述	9
2.1.2 吸附等温方程	12
2.2 表面积计算	15
2.2.1 BET 法	15
2.2.2 B 点法	17
2.2.3 经验作图法	18
2.2.4 其他方法	20
2.3 孔容和孔分布计算	20
2.3.1 比孔容积	21
2.3.2 孔分布及其计算	23
2.4 蒸气吸附实验技术	27
2.4.1 容量吸附法	27

2.4.2	重量吸附法	29
2.4.3	动态法	30
	参考文献	36
第三章	催化剂金属分散度与酸性测定	37
3.1	负载型催化剂金属分散度测定	38
3.1.1	氢吸附法	38
3.1.2	HOT 法	42
3.2	多相催化剂酸性及其测定方法	44
3.2.1	固体表面的酸和碱	44
3.2.2	Hammett 指示剂法	46
3.2.3	碱性气体吸附-脱附法	49
	参考文献	55
第四章	多晶 X 射线衍射技术	57
4.1	X 射线的产生及性质	57
4.1.1	X 射线的产生	57
4.1.2	X 射线与物质的相互作用	59
4.2	晶体几何学基本知识	61
4.2.1	晶体	61
4.2.2	点阵、格子	62
4.2.3	晶胞	63
4.2.4	晶面及晶面指数	66
4.2.5	晶面间距	67
4.3	X 射线衍射的基本原理	68
4.4	X 射线粉末衍射技术	71
4.4.1	X 射线衍射仪	71
4.4.2	样品制备	74
4.4.3	衍射数据的测量	75

1.4.4 实验条件的选择	76
4.5 物相鉴定及物相定量	77
4.5.1 物相鉴定	77
4.5.2 物相定量	80
4.6 晶胞参数测定	85
4.7 线宽法测平均晶粒大小	87
参考文献	89

第五章 热分析

5.1 差热分析(DTA)	91
5.1.1 基本原理	91
5.1.2 差热分析实验装置	92
5.1.3 差热曲线	94
5.1.4 差热曲线的应用	95
5.1.5 影响 DTA 曲线的因素	99
5.2 差示扫描量热法(DSC)	106
5.2.1 基本原理	106
5.2.2 差示扫描量热计及其工作原理	107
5.2.3 差示扫描量热曲线	108
5.2.4 DSC 曲线的应用	109
5.3 热重法(TG)	112
5.3.1 热天平及其工作原理	113
5.3.2 热重曲线	114
5.3.3 热重曲线的应用	116
5.3.4 热重曲线的影响因素	117
5.4 热分析在催化研究中的应用	121
5.4.1 催化剂组成的确定	122
5.4.2 催化剂制备条件的选择	124
5.4.3 催化剂活性的评价	126

5.4.4	研究活性组分与载体的相互作用	127
5.4.5	研究催化剂的中毒和老化	129
5.4.6	催化剂积炭行为的研究	130
5.4.7	固体催化剂表面酸性测定	131
	参考文献	132
第六章 红外吸收光谱法		133
6.1	红外光谱基本理论	134
6.1.1	红外光谱的产生	134
6.1.2	分子振动方程式	135
6.1.3	分子振动形式	137
6.1.4	红外光谱的吸收强度	139
6.1.5	影响吸收峰峰位的因素	139
6.2	吸附分子的红外光谱	140
6.3	红外光谱仪	141
6.3.1	双光束光学自动平衡式红外光谱仪	141
6.3.2	双光束电学自动平衡式红外光谱仪	143
6.3.3	计算机红外光谱仪	144
6.3.4	傅立叶变换红外光谱仪	141
6.4	红外光谱的实验技术	147
6.4.1	样品制备	147
6.4.2	红外吸收池	149
6.5	红外光谱在催化研究中的应用	150
6.5.1	固体表面酸性的测定	150
6.5.2	双金属催化剂的化学表征	152
6.5.3	金属-载体间相互作用研究	156
6.5.4	作为探针分子的 CO 吸附态	157
6.5.5	反应动态学的研究	158
	参考文献	162

第七章 电子显微镜法	163
7.1 透射电子显微镜	163
7.1.1 电子显微镜的电子光学基础	163
7.1.2 透射电子显微镜(TEM)构造	172
7.1.3 透射电子显微图像的衬度原理	174
7.1.4 透射电子显微镜实验技术	181
7.1.5 TEM 在催化剂研究中的应用	186
7.2 扫描电子显微镜	192
7.2.1 扫描电镜成像原理	192
7.2.2 SEM 的操作形式及像衬度	194
7.2.3 SEM 的分辨力与放大倍数	197
7.2.4 SEM 仪器构造	197
7.2.5 SEM 在催化剂研究中的应用	199
7.3 电子探针显微分析(EPMA)简介	200
参考文献	202
第八章 电子能谱法	203
8.1 光电子能谱	204
8.1.1 光电子能谱和光电子能量公式	204
8.1.2 X 射线光电子能谱	208
8.1.3 谱峰位移	212
8.2 俄歇电子能谱(AES)	215
8.2.1 俄歇效应和俄歇电子能量公式	215
8.2.2 俄歇电子能谱	218
8.3 电子能谱仪和实验技术	220
8.3.1 仪器设备	220
8.3.2 实验技术	222
8.4 电子能谱在催化研究中的应用	223

8.4.1	组分鉴别	225
8.4.2	价态分析	226
8.4.3	半定量分析	229
8.4.4	金属分散度测定	230
8.4.5	酸性测定	232
8.4.6	催化研究中其他一些方面的应用	233
	参考文献	234

第九章 核物理技术及其在催化研究中的应用 235

9.1	核磁共振技术及其在催化研究中的应用	235
9.1.1	核磁共振原理	235
9.1.2	核磁共振谱仪	245
9.1.3	实现核磁共振的方法和核磁共振谱	247
9.1.4	核磁共振技术在催化研究中的应用	248
9.2	时间微分扰动角关联技术	250
9.2.1	TDPAC 原理	251
9.2.2	TDPAC 实验装置	260
9.2.3	实验数据处理	263
9.2.4	同位素的选择和样品制备	265
9.2.5	TDPAC 在钨基催化剂表面结构研 究中的应用	269
	参考文献	274

第一章 催化剂反应性能的测试

1.1 催化剂反应性能的测试目标

催化剂活性的测试可以包括各种各样的试验，这些试验就其所采用的试验装置和解释所获信息的完善程度而有很大差别。因此，首先必须十分明确地区别所需要获得的是什么信息，以及用于何种最终用途。催化剂活性测试最常见的目的是：

(1) 催化剂制造厂家或用户进行的常规质量控制检验。这种检验可能包括在标准化条件下，在特定类型催化剂的个别批量或试样上进行的反应。

(2) 快速筛选大量催化剂。这种试验通常是在比较简单的装置和温和的条件下进行。根据单个反应参数的测定来作解释。

(3) 更详尽地比较几个催化剂。这可能涉及在最可能的工业应用范围的条件下进行测试，以确定各个催化剂的最佳操作区域。可以根据若干判据，对已知毒物的耐受性以及所测的反应气氛来加以评价。

(4) 测定特定反应的机理，这可能涉及标记分子和高级分析装置的使用。这种信息有助于建立合适的动力学模型，或在探索改进催化剂中提供有价值的线索。

(5) 测定在特定催化剂上反应的详尽动力学，失活或再生的动力学也是有价值的，这种信息是进行工业规模的工厂或演示装置所必需的。

(6) 模拟工业反应条件下催化剂的连续长期运转。通常是在

1107877

一个具有与工业体系相同结构的反应器中进行的，并且可能包括一个单独的模件（如一根与反应器管长相同的单管）或者是反应器实际尺寸缩小的形式。

在估量一个催化剂的价值时，通常认为有四个最重要的性能，它们是：（1）活性；（2）选择性；（3）寿命；（4）价格。

在实验室中催化剂检验的目的在于确定这些性能中前三个中的一个或几个。通常在确定一个催化剂对特定的应用所具有的潜力时，这些性能通常是最重要的，催化剂选择中的经济因素已超出本书的范围，它在专门文献中有所讨论。另外，催化剂的机械性质也是相当重要的。

1.1.1 催化剂的活性

活性高低表示催化剂对反应加速作用的强弱。表示催化剂活性的方法很多，常用的有以下几种：

（1）转换频率（Turnover Frequency） 转换频率定义为单位时间内每个活性中心引发的总包反应的次数。虽然这个表示活性的方法很科学，但测定起来却不容易，目前只限于理论方面的应用。

（2）反应速率 反应速率(r)表示反应的快慢，采取的基准不同，表示的形式也不同。一般有以下几种形式：

以催化剂装填体积为基准时，

$$r(V) = -\frac{1}{V} \frac{dn_A}{dt} = \frac{1}{V} \frac{dn_P}{dt} \quad (1-1)$$

式中 dn_A ——反应物在 dt 时间内减少的物质的量；

dn_P ——反应产物在 dt 时间内增加的物质的量；

V ——反应器中催化剂的装填体积。

以催化剂的重量为基准时，

$$r(W) = -\frac{1}{W} \frac{dn_A}{dt} = \frac{1}{W} \frac{dn_P}{dt} \quad (1-2)$$

式中 W ——反应器中催化剂的装填重量。

以催化剂表面积为基准时，

$$r(S) = -\frac{1}{S} \frac{dn_A}{dt} = \frac{1}{S} \frac{dn_P}{dt} \quad (1-3)$$

式中 S ——反应器中催化剂的表面积。

在工业生产中，催化剂的生产能力往往以催化剂单位体积或单位重量为基准，而实验室往往以催化剂单位重量为基准，来表示催化剂的活性。因为实验室内所用催化剂样品量很少，测量体积常会带来很大误差。虽然用表面积为基准更能反应固体催化剂的固有催化性能，但是严格地说，还应考察表面上的活性中心的浓度，故一般不常用。若知道催化剂的堆密度和比表面的数值，则上述三种表示方法可以互相换算。

(3) 速率常数 用速率常数比较活性时，要求温度相同，在不同催化剂上进行同一反应时，仅当反应的速率方程在所测催化剂上有相同的形式时，用速率常数比较活性大小才有意义。

(4) 活化能 一般来说，一个反应在某催化剂上进行时活化能高，则表示该催化剂的活性低；反之，活化能低时，则表明催化剂的活性高，通常都是用总包反应的表观活化能作比较。

(5) 达到某一转化率所需的最低反应温度，最低反应温度数值大的，表明该催化剂的活性低，反之亦然。

(6) 转化率 这是常用的比较催化剂活性的参量。转化率 (C) 定义为：

$$C = \frac{\text{某一反应物的转化量}}{\text{该反应物的起始量}} \times 100\% \quad (1-4)$$

在用转化率比较活性时，要求反应温度、压力、原料气浓度和接触时间(停留时间)相同。若为一级反应，由于转化率与反应物质浓度无关，则不要求原料气浓度相同的条件。转化率是针对反应物而言的。如果反应物不只一种，根据不同反应物计算所得的转化率数值可能是不一样的，但它们反映的都是同一客观事实。通

常我们所感兴趣的是关键组分的转化率。

1.1.2 催化剂的收率和选择性

转化率系针对反应物而言，收率(Y_R)则是对反应产物而言，其定义为：

$$Y_R = \left| \frac{\nu_A}{\nu_R} \right| \frac{\text{反应产物的生成量}}{\text{关键组分的起始量}} \times 100\% \quad (1-5)$$

ν_A 和 ν_R 分别为关键组分 A 和反应产物 R 的化学计量系数。式中引入化学计量系数比的原因是使收率的最大值为 100%。显然上式又可改写成如下的形式：

$$Y = \frac{\text{生成反应产物所消耗的关键组分量}}{\text{关键组分的起始量}} \times 100\% \quad (1-6)$$

评价复合反应时，除了采用转化率和收率外，还可应用反应选择性这一概念。反应物沿某一途径进行的程度，与沿其余途径进行反应的程度的比较，即为催化剂对某一反应的选择性。选择性(S)的定义式为：

$$S = \frac{\text{生成目的产物所消耗的关键组分量}}{\text{已转化的关键组分量}} \times 100\% \quad (1-7)$$

反应选择性说明了主副反应进行程度的相对大小。结合式(1-4)、(1-6)及(1-7)可得转化率、收率和选择性三者的关系：

$$Y = S \cdot C \quad (1-8)$$

1.2 催化剂活性测试方法

催化剂活性的测定可以有各种各样的方法，即根据研究的目的不同，采用不同的测定方法，也可以根据反应的不同或反应条件要求的不同，而采取不同的测定方法。

1.2.1 流动法

流动法测定活性时，将反应物料以一定的空速通过充填催化

剂的反应器，然后分析反应后产物的组成，或者在某些情况下，分析一种反应物或一种反应产物。

由于反应物料在反应器中的运动状态比较复杂且依赖于反应器及催化剂的几何特征。人们从经验中得出一些流动法测催化剂活性的原则和方法，以便将宏观因素对活性测定和动力学研究的影响减到最小。为消除气流的管壁效应和床层过热，反应管直径 d_t 和催化剂颗粒直径 d_g 之比一般为： $6 < \frac{d_t}{d_g} < 12$ 。当管直径与粒径之比 $\frac{d_t}{d_g}$ 过小时，反应物分子与管壁频频相撞，严重影响了扩散速度；若 $\frac{d_t}{d_g}$ 过大，将给床层的散热带来困难。催化剂床层横截面中心与径向间温度差由下式决定：

$$\Delta t = \frac{\omega Q d_t^2}{16\lambda} \quad (1-9)$$

式中 ω ——单位催化剂体积的反应速度；

Q ——反应的热效应；

d_t ——反应管直径；

λ ——床层的有效传热系数。

可见， $\Delta t \propto d_t^2$ ，在其他因素不变时，床层温度差随反应器直径的增加而迅速增加。

催化剂床层的高度和床层直径也要有适当的比例，一般要求层高应超过直径的 2.5~3.0 倍。究竟多大的 $\frac{d_t}{d_g}$ 和高径比合适，要视具体情况而定。此外，还要根据测试目的，考虑内外扩散的影响，即在排除内外扩散影响的基础上来测试催化剂活性。这方面的内容可参阅有关专著，在此不作详尽论述。

1.2.2 微量催化色谱法

色谱分析方法具有高效、高灵敏度、快速和易于自动化的优点。现已成为石油与化工生产和科研工作中最广泛采用的分析方

法。色谱分析法的基本原理是根据各种物质的吸附性能不同，进行分离，从而达到分析目的。利用色谱分析法的原理研究催化剂的活性和催化反应动力学的方法统称为微量催化色谱法。常用的方法有两种，即脉冲微量催化色谱法和稳定流动微量催化色谱法。前者在实验时每隔一定时间向反应器中加入反应物，因而催化剂层中的化学反应是周期性的以脉冲形式进行的，然后连接色谱仪进行分析，故称为脉冲色谱法。后者和一般的流动法相似，其差别仅在于实验装置与色谱仪相联结、周期取样在线分析。正是由于色谱法的灵敏度高，可以采用微型反应器，即催化剂的装量可以从几十毫克到几克，因此上述方法才称之为微量催化色谱法。下面将对这两种常用的微量催化色谱法分别进行介绍。

1. 脉冲微量催化色谱法

脉冲色谱法的实验方案有如下两种：

(1) 单载气流法 单载气流法就是通过反应器和色谱柱的载气为同一载气流。实验时将少量的反应物(气体或液体)用注射器注射到汽化室，与载气混合后被带进反应器。反应后的产物经输出管保持气相状态，进入色谱在线分析。这样就完成一次脉冲实验。

单载气流法的装置和操作比较简单，为许多工作者所采用。但此法存在着比较严重的缺点，即同一载气流经反应器和色谱柱，反应器中浓度梯度变化不能控制，这样就不便于用改变载气流速的办法来改变反应的接触时间，而又不破坏色谱柱的最佳操作条件，也不可能利用流经反应器和色谱柱的不同性质的载气流，例如，氧气通过反应器，而氢气通过色谱柱。当用两路载气分别通过反应器和色谱柱的双载气流法时，则可避免上述缺点。

(2) 双载气流法 双载气流法的实质是通过反应器和分析系统的载气互相独立、互不干扰。它的基本原理如图 1-1 所示，载气通过六通阀 1、反应器 2 和六通阀 3。当转动阀 1 时，反应混合物由校正了体积的定量管 5 流入反应器 2。反应产物进入色谱分析。

在上述流程中，经过分析系统的载气的流速不变。在分析系统中，条件的标准化和分析样品的富集，都有助于提高测定的精确度。这样就有可能在反应的低转化率(10%)下操作，因为在低转化率下反应放出的热很少，催化剂层中实际上不存在温度梯度。

2. 稳定流动微量催化色谱法

该法实质是采用了微型反应器的一般流动法的反应系统，反应器隔着取样器与色谱分析系统相联(见图 1-2)。反应物以恒定流速进入微型反应器 R，反应后的混合物经取样器 S 流出。载气经鉴定器 D，在取样器中将一定量的反应后的混合物送至色谱柱 C，分离后再经鉴定器流出。这样即可对稳定的反应进行周期取样分析。该方法对评价催化剂活性、稳定性和寿命有很大的实用意义。目前在实验室被广泛采用。

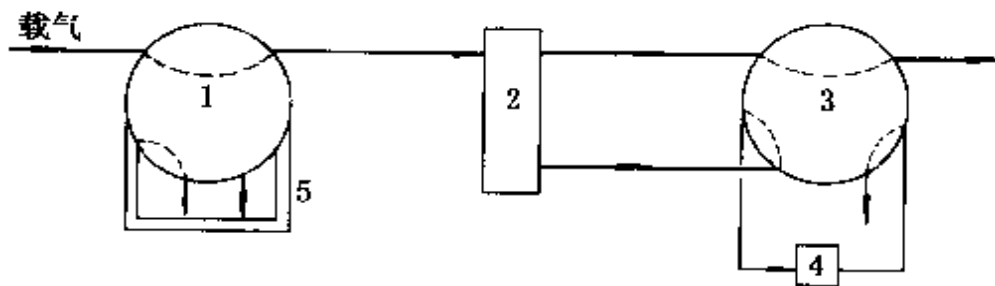


图 1-1 双载气流法示意图

1—进料六通阀；2—反应器；3—色谱六通阀；4—色谱；5—定量管

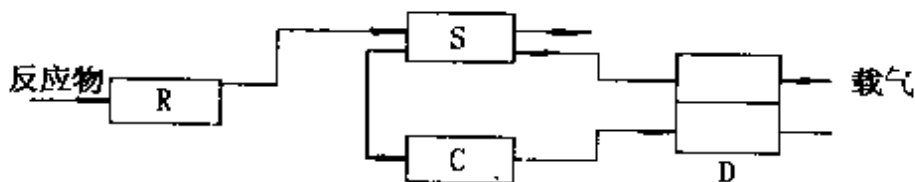


图 1-2 稳定流动微量色谱法示意图

R—反应器；S—取样器；C—色谱柱；D—鉴定器

催化剂活性测定，除上述介绍的几种常用方法外，还有其他一些方法，如流动循环法、沸腾床技术和静态法等等，在此不作叙述，感兴趣可参阅有关专著。

参 考 文 献

1. Campbell, J. S. Catalyst Handbook (Imperial Chemical Industries Ltd), London: Wolfe Scientific Books, 1970
2. Trimm, D. L., Design of Industrial Catalysts Amsterdam: Elsevier, 1980
3. Thomas, A. H. and Brundrett, C. P., *Chem. Eng. Prog.*, 1980(76): 41
4. Dewing, J. and Davies, D. S., *Advance in Catalysts*, 1975(24): 221
5. Bew, D. G. *Catalysis and Chemical Processes* (Pearce, R. and Patterson, W. R., eds). London: Blackie and Son Ltd, 1981
6. 李荣生, 甄开吉, 王国甲, 催化作用基础. 科学出版社, 1990

第二章 催化剂比表面积和孔结构测定

当催化剂的化学组成和结构一定时，单位重量(或体积)催化剂的活性取决于其比表面的大小。人们常以催化剂单位面积上呈现的活性——比活性来衡量各种物质的催化性能。

固体催化剂一般都是多孔的颗粒。同比表面一样，工业催化剂的孔结构特征不但直接影响物料分子的扩散，影响催化剂的活性和选择性，而且直接影响到催化剂的强度和寿命。

固体催化剂的比表面积和孔结构是表征其催化性能的重要参数，二者都可以由物理吸附来测定。

2.1 物理吸附理论简单介绍

2.1.1 吸附现象及其描述

目前常用催化剂比表面测定方法是吸附法，吸附现象是催化剂比表面测定的基础。吸附作用指的是一种物质的原子或分子附着在另一种物质表面上的过程，也就是物质在界面上变浓的过程。这是由于界面上的分子与相里面的分子所受的作用力不同而引起的，所以吸附作用发生在两相界面上。如对气-固接触面来说，由于固体表面分子所受的力不均衡，就产生一个剩余力场，这样就对气体分子产生吸附作用。

固体表面上的分子受四周分子作用力处于受力不平衡状态。当气体分子与表面接近到一定程度时，气体分子会被固体表面吸附，但被吸附的分子仍是在不断运动的(例如振动)。如果这种运

动能克服固体表面的引力，则被吸附的气体分子会离开表面造成脱附。在一定条件下，吸附与脱附之间可以建立动态平衡。

我们把能吸附别的物质的固体(如固体催化剂)称作吸附剂，被吸附的物质称作吸附质。吸附质和吸附剂合称为吸附体系。由于吸附体系和条件不同，吸附质和吸附剂产生的吸附作用力不同。这样在吸附现象上就分为物理吸附和化学吸附两种类型。

物理吸附是吸附质分子靠范德华力(分子引力)在吸附剂表面上吸附，它类似于蒸气的凝聚和气体的液化。表面上剩余力场是表面原子配位不饱和造成的，作用力较弱，致使物理吸附分子的结构变化不大，接近于原气体或液体中分子的状态。

化学吸附类似于化学反应，吸附质分子与吸附剂表面原子间形成吸附化学键。被化学吸附的分子与原吸附质分子相比，由于吸附键的强烈影响，结构变化较大。

由于化学吸附同化学反应一样只能在特定的吸附剂—吸附质之间配对进行，所以具有专一性，并且在表面上只能吸附一层。相反，物理吸附由于是范氏力起作用，而范氏力在同类或不同类的任何分子间都存在，所以是非专一性的，在表面上可吸附多层。

吸附作用发生在固体表面上，因此表示吸附现象的最合理方法是在一定条件下单位吸附剂表面上吸附的吸附质的量(气体的量或体积)。但因固体吸附剂的比表面通常是个未知数，所以常用单位重量的固体吸附剂所吸附的吸附质的量或体积(一般换算成标准状态)来表示。在测量吸附量过程中发现，吸附剂吸附一种气体吸附质时，其吸附量(α)与吸附温度(T)和气体压力(p)有关。即

$$\alpha = f(T, p) \quad (2-1)$$

在测量时常常固定一个变数，求出其他两个变数间关系，因此就有三种描述吸附现象的曲线：

$$T = \text{常数} \quad \alpha = f(p) \text{称吸附等温线} \quad (2-2)$$

$$p = \text{常数} \quad \alpha = f(T) \text{称吸附等压线} \quad (2-3)$$

$$\alpha = \text{常数} \quad p = f(T) \text{称吸附等量线} \quad (2-4)$$

吸附等压线与吸附等量线可由一系列吸附等温线求得。对吸附现象的描述主要是采用吸附等温线形式。假设温度控制在气体临界温度以下，式(2-2)转化为下式：

$$a = f(p/p_0) \quad (2-5)$$

式中 p_0 —— 吸附质饱和蒸气压。

方程(2-2)和(2-5)表示在一定温度下吸附气体的量与其压力或相对压力之间的关系，通称吸附等温线。气体吸附量普遍采用的是以换算到标准状态(STP)时的气体体积容量(cm^3 或 ml)表示，于是方程(2-5)改写为：

$$v = f(p/p_0) \quad (2-6)$$

人们已经实际测定了上万种吸附容量 v 对相对压力 p/p_0 的吸附等温线，但都可归之于布朗诺尔(Brunauer)分类的五种等温线类型，见图 2-1。其中 I、II、IV 型曲线是凸形的，而 III、V 型是凹形的。IV 型和 V 型曲线则有吸附滞后环，即吸附量随平衡压

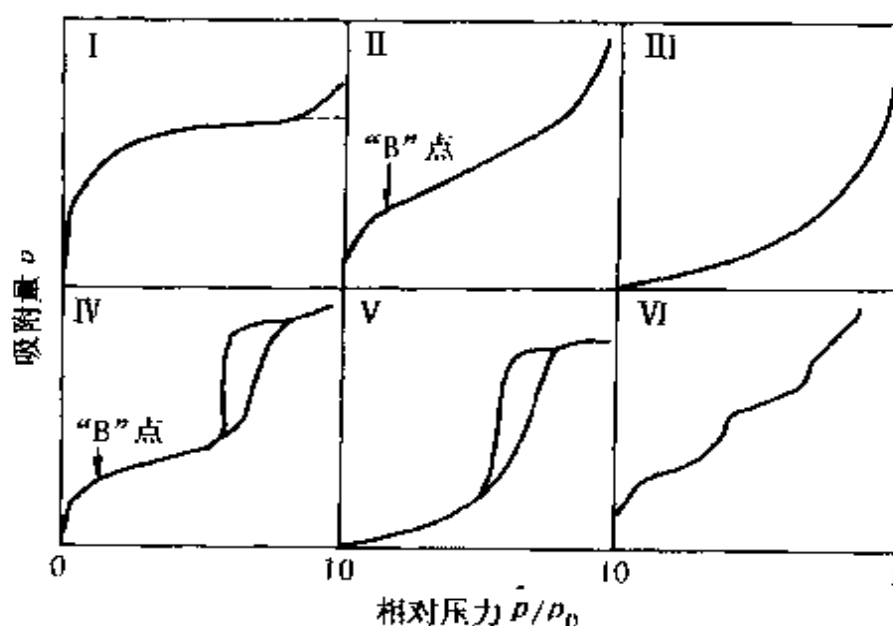


图 2-1 吸附等温线的 BDDT 分类(I ~ V 型) 和阶梯形的 VI 型吸附等温线

力增加时测得的吸附分支和压力减小时测得的脱附分支，两者不相重合，形成环状。在此区域内，在相同的压力脱附时的吸附量总是大于吸附时的吸附量。这种现象可作如下解释：吸附是由孔壁的多分层吸附和在孔中凝聚两种因素产生，而脱附仅由毛细管凝聚所引起。这就是说，吸附时首先发生多分子层吸附，只有当孔壁上的吸附层达到足够厚时才能发生凝聚现象；而在与吸附相同的 p/p_0 比压下脱附时，仅发生在毛细管中的液面上的蒸气，却不能使 p/p_0 下吸附的分子脱附，要使其脱附，就需要更小的 p/p_0 ，故出现脱附的滞后现象，实际就是相同 p/p_0 下吸附的不可逆性造成的。除 I 型至 V 型外，有人提议把阶梯形吸附等温线划为 VI 型。I 型等温线相应于朗格缪尔单层可逆吸附过程。II 型等温线相应于发生在非孔或大孔固体上自由的单一多层可逆吸附过程，位于 $p/p_0 = 0.05 \sim 0.10$ 的 B 点，是等温线的第一个陡峭部，它表示单分子层饱和吸附量。III 型等温线不出现 B 点，表示吸附剂与吸附质之间的作用很弱，这种等温线十分少见，水蒸气在活性炭或其他非孔吸附剂上的吸附可以显现这种行为。IV 型等温线是中孔固体最普遍出现的吸附行为，多数工业催化剂都呈 IV 型等温线。V 型等温线很少遇到，而且难以解释，虽然反映了吸附质与吸附剂之间作用微弱的 II 型等温线特点，但在高压区又表现出有孔充填。VI 型等温线是一种特殊类型的等温线，反映的是固体均匀表面上谐式多层吸附的结果（如氩在某些清净的金属表面上的吸附）；实际上固体的表面，尤其是催化剂表面，大都是不均匀的，因此很难遇到这种情况。

2.1.2 吸附等温方程

吸附现象的描述除用上述的等温线外，有些吸附现象可以用数学方程来描述。目前描述吸附现象比较重要的数学方程有朗格缪尔等温方程、BET 等温方程、弗朗德利希等温方程及焦姆金等温方程等。它们都各有自己的适用范围，这一点在引用时应特别

注意。下面将对朗格缪尔等温方程和 BET 等温方程作进一步叙述，其他几种等温方程的应用已超出本书范围，不再赘述。

1. 单分子层吸附等温方程

固体表面的几何外形总是起伏凹凸，棱角裂缝十分不均匀的，它的表面力场也是不均匀的。所以从理论上分析吸附作用以及对固体表面上的化学吸附作定量处理时十分不便。需要建立适当的吸附模型。最简单而又常用的吸附模型是理想吸附模型。该模型的基本假定是：

- (1) 吸附表面在能量上是均匀的，即各吸附位具有相同能量；
- (2) 被吸附分子间的作用力可略去不计；
- (3) 属单层吸附，且每个吸附位只能吸附一个质点；
- (4) 吸附是可逆的。

满足这些条件的吸附称为理想吸附或朗格缪尔吸附。在这个前提下，如果用 θ 表示覆盖度，即吸附剂表面被气体分子覆盖的分数，未被覆盖分数应为 $(1-\theta)$ ，则

$$\text{吸附速率} = k_a p(1-\theta) \quad (2-7)$$

$$\text{脱附速率} = k_d \theta \quad (2-8)$$

达到动态平衡时，

$$k_a p(1-\theta) = k_d \theta \quad (2-9)$$

$$\theta = \frac{k_a p}{k_d + k_a p} = \frac{K p}{1 + K p} \quad (2-10)$$

其中 $K = \frac{k_a}{k_d} = K_0 \exp(q/RT)$

式中 p ——吸附质蒸气吸附平衡时的压力；

k_a, k_d ——分别为吸附和脱附速率常数；

K ——该吸附过程的吸附系数，即吸附平衡的平衡常数；

K_0 —— K 指数表达式的指前因子，近似认为与温度无关。

如果用 $v(\text{STP, ml/g})$ 表示吸附量， $v_m(\text{STP, ml/g})$ 表示单分子层饱和吸附量，则 $\theta = v/v_m$ ，式(2-10)化简得：

$$p/v = 1/v_m K + p/v_m \quad (2-11)$$

式(2-10)与式(2-11)都称为朗格缪尔吸附等温式,它们在用 v 对 p 作图时的形状与 I 型吸附等温线相同。实际上,分子筛或只含微孔的活性炭吸附蒸气时的吸附等温线就是 I 型的,因此 I 型又称为朗格缪尔吸附等温线。

式(2-11)在用 p/v 对 p 作图时是一条直线。其斜率为 $1/v_m$, 截距为 $1/v_m K$, 由此可以求出单分子层饱和吸附量 v_m 。

2. BET 吸附等温式(多分子层吸附等温方程)

单分子层吸附等温方程无法描述除 I 型等温线以外的其他等温线。为了解决这个困难,布朗诺尔(Brunauer)、埃米特(Emmett)和泰勒(Teller)提出了多分子层吸附模型,并且建立了相应的吸附等温方程,通常称为 BET 方程。

BET 模型假定:

- (1) 吸附表面在能量上是均匀的,即各吸附位具有相同能量;
- (2) 被吸附分子间的作用力可略去不计;
- (3) 固体吸附剂对吸附质——气体的吸附可以是多层的,第一层未饱和吸附时就可有第二层、第三层等开始吸附,因此各吸附层之间存在着动态平衡;
- (4) 自第二层开始至第 n 层($n \rightarrow \infty$),各层的吸附热都等于吸附质的液化热。

按照朗格缪尔吸附等温方程的推导方法同样可得到 BET 吸附等温方程式:

$$\frac{p}{v(p_0 - p)} = \frac{1}{v_m C} + \frac{C - 1}{v_m C} \cdot \frac{p}{p_0} \quad (2-12)$$

式中 p_0 ——吸附温度下吸附质的饱和蒸气压;

v_m ——单分子层饱和吸附量;

C ——BET 方程 C 常数,其值为 $\exp \{(E_1 - E_2)/RT\}$, E_1 为第一吸附层的吸附热。

由式(2-12)可见,当物理吸附的实验数据按 $p/v(p_0 - p)$ 与 p/p_0

p_0 作图时应得一条直线。直线的斜率 $m = (C-1)/v_m C$ ，在纵轴上的截距为 $b = 1/v_m C$ ，所以

$$C = m/b + 1 \quad (2-13)$$

$$v_m = 1/(m+b) \quad (2-14)$$

2.2 表面积计算

固体吸附剂的表面积常以比表面积求出，每克固体吸附剂(包括催化剂)的总表面积为比表面(积)，以符号 S_g 表示。

2.2.1 BET 法

由前面有关吸附等温方程的讨论可以知道，当经过实验测量出一系列不同 p/p_0 对应的吸附量后，以 $p/v(p_0-p)$ 对 p/p_0 作图，利用 BET 吸附等温方程(2-12)可以得到直线的斜率 $(C-1)/v_m C$ 和直线在纵轴上的截距 $1/v_m C$ ，由此通过下式求出单层饱和吸附量 v_m ：

$$v_m = \frac{1}{\text{斜率} + \text{截距}} \quad (2-15)$$

设每一吸附质分子的平均横截面积为 $A_m(\text{nm})^2$ ，此 A_m 就是该吸附质分子在吸附剂表面上占据的表面积，当 v_m 取 ml/g 为单位时， S_g 由下式给出：

$$S_g = A_m \times N_A \times \frac{V_m}{22414} \times 10^{-18} \quad \text{m}^2/\text{g} \quad (2-16)$$

式中 N_A ——阿伏加德罗常数(6.02×10^{23})。

埃米特和布朗诺尔曾经提出 77K(-195 C)时液态六方密堆积的氮分子横截面积取 0.162nm^2 ，将它代入式(2-16)后，简化得到 BET 氮吸附法比表面积的常见公式：

$$S_g = 4.353v_m \quad \text{m}^2/\text{g} \quad (2-17)$$

实验结果表明，多数催化剂的吸附实验数据按 BET 作图时的

直线范围一般是在 p/p_0 0.05~0.35 之间。

式(2-12)中的 C 常数与吸附质和表面之间作用力场的强弱有关。给定不同的 C 值,并以 v/v_m 对 p/p_0 作图,就得到如图 2-2 的一组曲线。

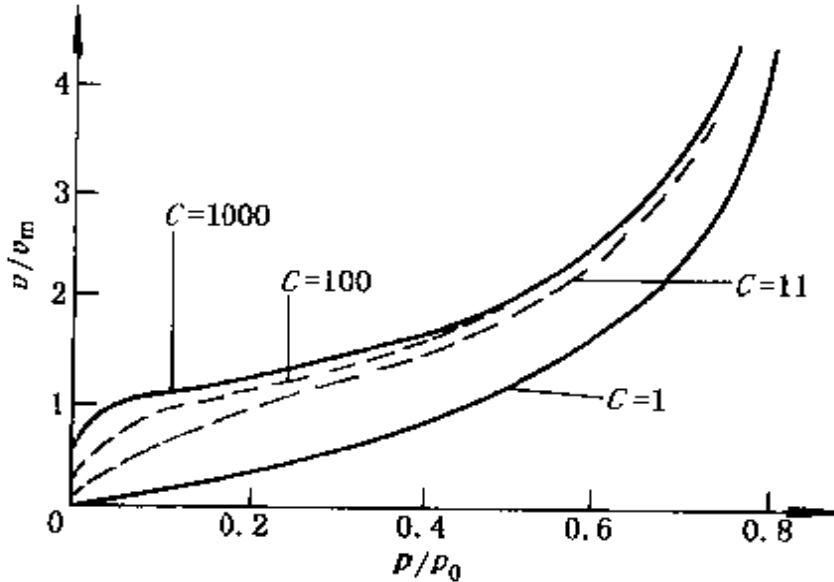


图 2-2 不同 C 值时 BET 方程的曲线形状

由图 2-2 可见,随 C 值的增加,吸附等温线由 III 型变成 II 型,曲线在 $v/v_m=1$ 处的弯曲越来越接近直角。这反映了第一吸附层和其他各层之间吸附力场的差异越来越大。所以当 C 值很大时,就可以由实验数据准确确定 v_m 的值。相反,在 C 值比较小时,尽管也可以由 BET 公式计算得到 v_m 数值,但此时由于实验数据的微小变动就能引起 v_m 值较大变化。从图形上看,随着曲线弯曲的趋于平缓而不明显, v_m 的不确切加大。当 C 值接近于 1 时,甚至根本无法求算 v_m 值。

但另一方面,即从 C 值和 A_m 的关系来说,由于 C 值大时第一层吸附分子和表面的作用力远比液相中分子间的作用力强得多,这就使得第一层吸附分子在表面上的排列和正常液体中的情形偏离甚远。又因为每个吸附分子所占面积 A_m 是按正常液态计算出

来的，所以在 C 值很大时，尽管可以得到确切的 v_m 值，但 A_m 值却与实际情况不符。

由于 v_m 和 A_m 这两个量对于 BET 方程 C 常数的相互抵触的依赖关系，所以按 BET 公式计算比表面时， C 值最好在 50 到 200 ~ 300 之间。77K 时大多数固体上 N_2 的吸附就是如此。

1. 一点法

氮吸附时 C 常数通常都在 50 ~ 200 之间，由于 C 常数较大，所以在 BET 作图时的截距 $1/v_m C$ 常常很小，在比较粗略的计算中可以忽略，即可以把 p/p_0 在 0.20 ~ 0.25 左右的一个实验点和原点相连，由它的斜率的倒数计算 v_m 值，通常称为一点法或单点法。

一点法大大简化了实验手续，从而缩短了测试时间，许多 BET 氮吸附快速比表面测定仪器(或方法)就是采用一点法。但是，正如前面已经指出，只有当 C 值 $\gg 1$ 的前提下，一点法的实验结果才比较近似于常规 BET 方法的测定值，二者的误差一般在 10% 以内。催化剂制造厂家，生产单一品种的催化剂，如果已知 BET 曲线的截距很短时，使用一点法可以满足产品质量的控制分析。

2. 多点法

相对于一点法来说，常规 BET 作图测定比表面要进行多个实验点(一般取五点)测量，因此又称多点法。

2.2.2 B 点法

埃米特和布朗诺尔将 I 型等温线和 IV 型等温线上的第二段直线部分起始的扭转点称为 B 点。当 C 值很大时，B 点相应的吸附量 v_B 可以当作饱和吸附量，因此可由吸附等温线上的 B 点直接确定 v_m ，通过式(2-16)计算比表面 S_g ，这种方法称为 B 点法。

B 点法也是一种近似方法，它与多点法的误差直接取决于确定 B 点的正确性，后者又依赖于 C 值的大小。 $C > 100$ 时，B 点容易确定， v_m 与 v_B 近似相等； $C < 80$ 时，B 点难以确定； $C \leq 20$ 时，

无法辨出 B 点。由于氮与含羟基的 SiO_2 等催化材料之间的吸附作用很强，因而许多石油化工催化剂的氮吸附 BET 图上的 B 点陡突，C 值大于 100。当然，因为 B 点法建立在研究吸附等温线的基础之上，所以不是比表面的快速测定方法。

2.2.3 经验作图法

60 年代后，对多孔体的吸附等温线作了较深入的研究，在此基础上提出了许多测定表面积的经验方法。例如德·博尔(De Boer)等人建立起来的 $v-t$ 作图法和辛格(Singer)提出的 $v-\alpha_s$ 作图法等，这两种经验作图法可以把样品中的微孔吸附、中孔吸附以及毛细凝聚现象区别开来，从而可以对样品的吸附现象及其表面结构有进一步深入的了解。下面我们将对比较重要的 $v-t$ 作图法作比较详细的论述。

对于固体表面上无阻碍地形成多分子层的物理吸附，BET 理论给出吸附层数 \bar{n} ：

$$\bar{n} = \frac{v}{v_m} = \frac{C \cdot p/p_0}{(1-p/p_0) [1+(C-1)p/p_0]} \quad (2-18)$$

上式可以由 BET 方程式导出，具体步骤在此从略。式(2-18)中右端的 C 为常数时，则可改写为：

$$\bar{n} = f_c(p/p_0) \quad (2-19)$$

令单层的厚度为 t_m (nm)，则吸附层厚度 t (nm) 由下式给出：

$$t = \bar{n} \cdot t_m = t_m \cdot f_c(p/p_0) = F_c(p/p_0) \quad (2-20)$$

$F_c(p/p_0)$ 表达了吸附层厚度随 p/p_0 而改变的函数关系。对于 77.4K 时固体表面上的氮吸附来说，C 值虽然不可能在各种样品上都相等，但 $F_c(p/p_0)$ 受 C 变动的影 响并不大，已由德·博尔等人从实验上求得，称为氮吸附的公共曲线。

自德·博尔等人提出了 $v-t$ 作图法后，文献中发表了不少有关 N_2 吸附公共曲线方面的工作。Lecloux 和 Pirard 在总结这些工作的基础上，考虑到吸附剂表面性质的差异，进一步按 C 常数的

大小把氮吸附公共曲线分成五条。这样一来就消除了应用 $v-t$ 作图法时出现的许多困难(如 $v-t$ 图有负载距等)。这五条曲线可以按实测样品的 BET 的 C 常数分别选用。

利用氮吸附公共曲线,可以把某样品的氮吸附实验数据 $v-p/p_0$ 转换成 $v-t$ 的关系,即吸附实验数据 $v-p/p_0$ 结合 N_2 吸附公共曲线 $t-p/p_0$ 就可以得到吸附量与吸附厚度的关系,即得到通用的 $v-t$ 图,见图 2-3,它具有三种特征行为:

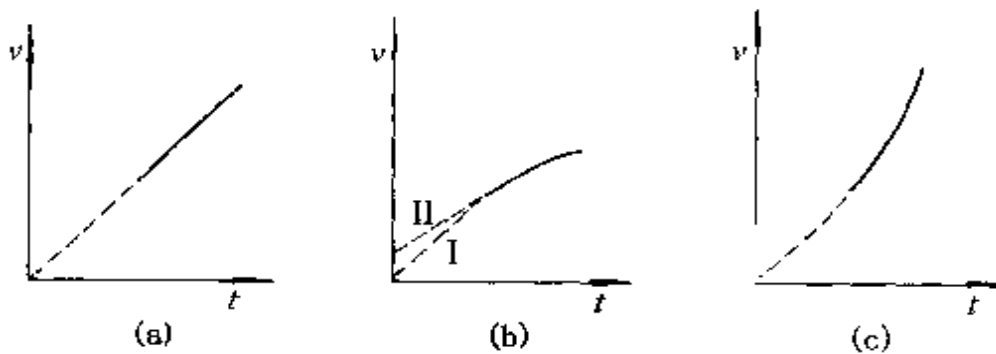


图 2-3 $v-t$ 图

(1) 对于图 2-3 的曲线(a),是一条通过原点的直线,这是因为多层吸附在无空间阻碍时,表面的吸附液膜体积 v_L (ml/g)应该等于吸附层厚 t (nm)和表面积 S_L (m^2/g)的乘积,即

$$v_L = v \times 0.001547 = S_L \times t / 10^3 \quad (2-21)$$

所以 $S_L = 1.547 \times v/t \quad (2-22)$

式中 S_L ——用 $v-t$ 作图法算得的比表面;

常数 0.001547 ——标准状态下 1ml 氮气凝聚后的液态氮毫升数。

曲线(a)所表明情况说明该样品不存在微孔,因而不发生微孔体积充填和毛细凝聚现象。在这种情况下,吸附剂总面积 S_L 就可由 $v-t$ 图的斜率按式(2-22)直接给出。式(2-22)中的 v 是以换算成标准状态下的 ml 数表示的氮吸附量(ml/g)。

(2) 对于图 2-3 的曲线(b),在低相对压力区发生偏离直线向

下弯曲的现象，这说明随 p/p_0 增大，由于吸附剂含的微孔被氮吸附的多层充填堵塞，而有碍于多层的进一步发展。图上发生弯曲处与原点的连线部分位于中间相对压力处，因此该直线的斜率与中孔的表面积相对应，可由其斜率和利用式(2-22)计算出来。但是不能直接算出低相对压力区的微孔表面积。

(3) 对于图 2-3 的面线(c)，表示当 p/p_0 增大到一定值时发生毛细凝聚现象，由于表观吸附量大于多层吸附量，所以 $v-t$ 曲线出现上翘，在此情况下，只能由初始斜率计算出中孔表面积。

2.2.4 其他方法

以上所介绍的计算比表面积的方法，无论是 BET 法、B 点法还是 $v-t$ 经验作图法，在原理上都是一致的，都是以吸附质分子的单分子-多分子层吸附为基础，因此它们也只能适用于 II 型和 IV 型等温线。也就是说上述介绍的计算比表面积的方法所使用的理论基础均是 BET 吸附模型。对于微孔吸附剂($r < 2.5\text{nm}$)的物理吸附可使用朗格缪尔等温方程式来描述。因此，在这种情况下，可以利用朗格缪尔方程式求出其单层饱和吸附量 v_m ，然后按照公式(2-16)求出该微孔吸附剂的比表面积。

测定表面积使用的吸附质，除氮以外，最常用的还有氩、氪等，后者尤其适用于小表面积。不用 BET 方程处理表面积实验结果的研究也一直在进行，其中以朱瓦诺维克(Jovanovic)方程最为突出，由该方程求出的表面积，不仅在精确测量吸附压力的范围内与 BET 表面积相符，而且据说此种方法的可测参数也比 BET 参数可靠，并且能够用于 III 型等温线。

2.3 孔容和孔分布计算

催化剂孔结构特征可以从催化剂密度、孔容积、孔隙率、平均孔径和孔径分布等几个方面来表示。其中尤以孔容积和孔径分

布最为重要，下面将对这两个参数作详细介绍。

2.3.1 比孔容积

1 克催化剂颗粒内所有孔的体积总和，称为比孔容积，或称为比孔容，亦称孔体积(孔容)，以 V_g 表示。

催化剂的孔容常用四氯化碳法测定，该法是在一定四氯化碳蒸气压力下，利用四氯化碳将孔充满并在孔中凝聚，凝聚了的四氯化碳的体积，就等于催化剂内孔的体积。孔容可用下式计算：

$$V_g = \frac{W_2 - W_1}{W_1 d} \quad \text{ml/g} \quad (2-23)$$

式中 W_1 —— 表示催化剂重量；

W_2 —— 表示催化剂孔内充满四氯化碳后的重量；

d —— 四氯化碳密度。

发生凝聚现象的蒸气压力 p/p_0 与孔半径 r_k (cm) 的关系由开尔文方程给出：

$$r_k = \frac{-2\gamma V_M \cos\theta}{RT \ln(p/p_0)} \quad (2-24)$$

式中 γ —— 吸附质液体表面张力， 10^{-5} N/cm；

V_M —— 吸附质液体的摩尔体积，ml/mol；

θ —— 弯月面与固体壁的接触角，通常在液体可以润湿固体表面时 θ 取零度；

p_0 —— 大块平坦液面上的饱和蒸气压；

p —— 实验时的液面上达到平衡的蒸气压；

R, T —— 意义如前所述。

对于四氯化碳在 25 C 达到吸附平衡时，把四氯化碳的表面张力 $\gamma = 26.1 \times 10^{-5}$ N/cm，摩尔体积 $V_M = 97.1 \text{ cm}^3/\text{mol}$ 以及与固体的接触角 $\theta = 0^\circ$ 代入式(2-24)中，则对应于 $p/p_0 = 0.95$ 时的孔半径 r_k 为 40nm。所以由在此条件下测得的四氯化碳吸附量，经四氯化碳在 25 C 时的密度值换算，即可测出 $r_k \leq 40\text{nm}$ 的总孔容。如果 $p/$

$p_0 > 0.95$, 四氯化碳将在催化剂颗粒间凝聚, 使孔容测定结果偏高。为保持 $p/p_0 = 0.95$, 推荐采用向四氯化碳中加入 13% (体积比) 的十六烷 (其蒸气压很低), 由监测四氯化碳-十六烷二元体系的折光值 1.457~1.458 控制四氯化碳的 $p/p_0 = 0.95$ 。

实验装置的核心是真空干燥器, 见图 2-4。

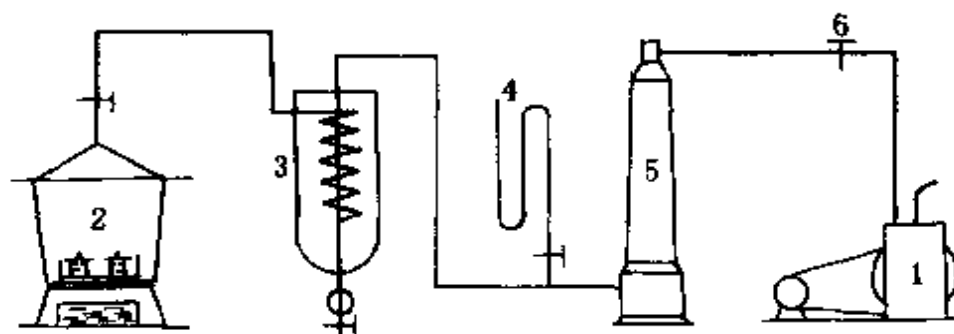


图 2-4 CCl_4 法测定孔体积装置

1—真空泵; 2—吸附器; 3—冰盐冷阱;
4—水银压力计; 5—干燥塔; 6—放空阀

向真空干燥器中加入四氯化碳-十六烷混和液 200ml, 四氯化碳 10ml, 以小称量瓶称取 1~2g 经 480°C 焙烧 1 小时后的样品 (称准至 0.2mg), 置于真空干燥器中, 同时装入一已知重量的空称量瓶, 以校正吸附在瓶上的四氯化碳重量。盖好真空干燥器, 冷阱中装入冰盐, 抽空到冷阱中凝结 10ml 四氯化碳时关闭干燥器上端活塞, 在室温下放置 16 小时, 使四氯化碳在样品中吸附达到平衡, 然后打开干燥器, 迅速盖上称量瓶称重。然后根据式 (2-23) 可以计算该样品孔容:

$$V_g = \frac{W_{\text{CCl}_4} - W}{W_s \cdot d_{\text{CCl}_4}} \quad \text{ml/g} \quad (2-25)$$

式中 W_{CCl_4} —— 装有样品的称量瓶吸附的四氯化碳重量, g;
 W —— 空称量瓶吸附的四氯化碳重量, g;

W_s ——样品重量, g;

d_{CCl_4} ——吸附温度下四氯化碳的密度, g/ml。

2.3.2 孔分布及其计算

催化剂是由具有各种半径的孔组成的多孔物质。只知道它的总孔容积是不够的,还必须了解其各种孔所占的体积百分数。这就是催化剂孔分布的测定,也就是指催化剂内大孔(一般指 $r > 100\text{nm}$)、中孔($1.5\text{nm} < r < 100\text{nm}$)和微孔($r < 1.5\text{nm}$)各占百分之几。根据孔径范围的不同,孔分布的测定可选用不同方法。用压汞法可以测定大孔孔径分布和孔径 4nm 以上的中孔孔径分布;用气体吸附法测定半径为 $1.5 \sim 1.6\text{nm}$ 到 $20 \sim 30\text{nm}$ 的中孔孔径分布。

1. 气体吸附法

气体吸附法测定孔径分布是基于毛细管凝聚现象。当吸附质的蒸气与多孔固体表面接触时,在表面吸附力场的作用下形成吸附质的液膜,在孔内的液膜则随孔径的不同面发生不同程度的弯曲,而在颗粒外表面上的液膜相对比较平坦。蒸气压力增加时吸附液膜的厚度也增加。当达到某一时刻,弯曲液面分子间的引力足以使蒸气自发地由气态转变成液态,并完全充满毛细孔,这种现象称之为毛细凝聚。

由上述所知,毛细凝聚是与液面发生弯曲密切相关的。能否发生毛细凝聚的压力分界线——临界蒸气压与液面的曲率半径有关。开尔文(Kelvin)由热力学推导得到,半球形(凹形)液体弯月面的曲率半径 r_k (cm)和液面上达到平衡的蒸气压 P 之间有下列关系:

$$\ln(p/p_0) = -\frac{2\gamma V_M \cos\theta}{RT r_k} \quad (2-26)$$

式中 p_0 ——是大块平坦液面上的饱和蒸气压;

γ ——吸附质液体表面张力, 10^{-5}N/cm ;

V_M ——吸附质液体的摩尔体积, ml/mol;

θ ——弯月面与固体壁的接触面, 通常在液体可以润湿固体表面时 θ 取零度;

R, T ——意义如前所述。

由式(2-26)可见 $p/p_0 \leq 1$, 而且 r_k 越小, p/p_0 也越小。这就意味着对于很细的孔来说, 在蒸气压力远远小于吸附温度下的饱和蒸气压 p_0 时就可以发生毛细凝聚。而且 r_k 还具有临界孔径的意义, 即在平衡蒸气压 p 时, 凡固体中孔半径小于或等于式(2-26)给定值 r_k 的孔, 都发生毛细凝聚; 而孔半径大于式(2-26)给定值的就不会发生, 而只有孔壁上的多分子层液膜。因此, 如果近似地忽略发生毛细凝聚前已经存在的液膜体积时, 则多孔固体在两个不同蒸气压下吸附量之差(按液体体积计), 就是孔半径介于两个相应 r_k 之间孔的体积。

为了得到孔分布, 只需实验测定在不同相对压力 p/p_0 下的吸附量, 即吸附等温线($v \sim p/p_0$); 然后借助开尔文公式($r_k \sim p/p_0$) 计算出相应吸附相对压力 p/p_0 下的临界半径 r_k ; 这样即可得到吸附量与临界半径的关系, 即 $v \sim r_k$ 。以孔半径 r_k 对吸附量(体积以液体计)作图, 得到所谓结构曲线。在结构曲线上用作图法求取当孔半径增加 Δr 时液体吸附量的增加体积 Δv (即孔容的增加值)。然后以 $\Delta v/\Delta r$ 对 r 作图, 即得到催化剂的孔分布曲线。

Wheeler 考虑了包括进吸附质液膜的毛细凝聚, 如图 2-5, 即当蒸气在孔内凝聚时, 总的来说是厚度为 t 的多分子层吸附和在孔核内毛细凝聚两者的加合。

对于尚未发生毛细凝聚的孔, 它们并不是“空”的, 而是壁上有着厚度为 t 的液膜; 因此圆筒形孔的孔半径 r_p 和孔核半径 r_k 之间有如下关系:

$$r_k = r_p - t = -\frac{2\gamma V_M}{RT \ln(p/p_0)} \quad (2-27)$$

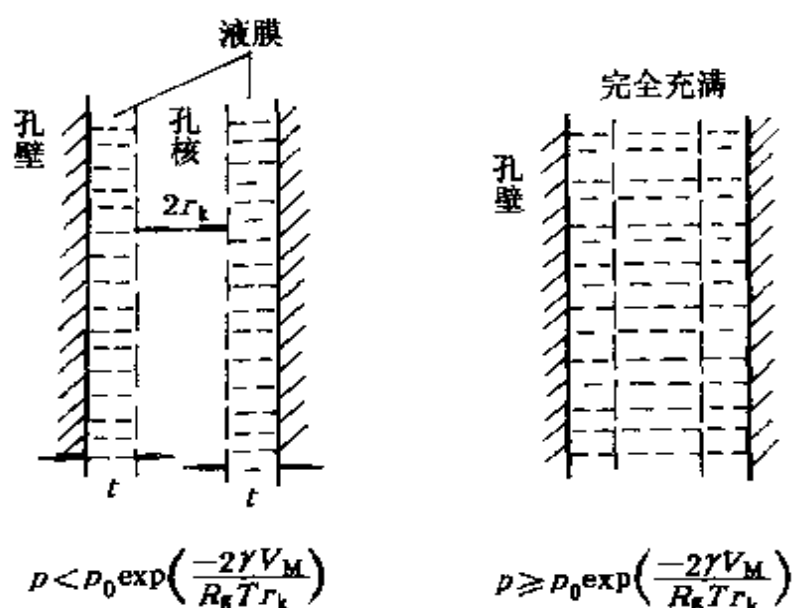


图 2-5 毛细凝聚示意图

吸附层的厚度 t 通常按 Halsey 公式计算，对于氮吸附：

$$t = 0.354 \left[\frac{-5}{\ln(p/p_0)} \right]^{2/3} \quad (2-28)$$

由式(2-27)和式(2-28)就可以求得在某平衡压力 p 时发生毛细凝聚的临界孔半径 r_p 。多孔物质中此时凡半径小于或等于 r_p 的孔都发生毛细凝聚。然后再借助吸附等温线，即可求得样品的孔分布。

2. 压汞法

汞对大多数固体是不润湿的，其接触角 θ 大于 90° ，当它浸入毛细管孔时，由于汞的表面张力，使它受到阻碍，必须外加压力，克服毛细管阻力，汞才能进入毛细孔。

作用在半径为 r 的毛细孔截面上的力为：

$$\pi r^2 p, \quad p - \text{外加压力}$$

沿毛细孔周长由表面张力引起的阻力为：

$$-2\pi r \gamma \cos\theta, \quad \gamma - \text{汞的表面张力}$$

当外力与阻力相等时，汞才能进入半径为 r 的毛细管，所以 $\pi r^2 p = -2\pi r \gamma \cos\theta$ ，化简得到：

$$r = \frac{-2\gamma \cos\theta}{p} \quad (2-29)$$

对于汞来说, 取 $\theta=140^\circ$, $\gamma=480 \times 10^{-5} \text{N/cm}$, 则式(2-29)进一步简化为:

$$r = \frac{7500}{p} \quad (2-30)$$

式中 r —— 孔的半径, nm;

p —— 外加压力, kg/cm^2 ($1 \text{kg/cm}^2 = 98.1 \text{kPa}$)。

方程(2-30)表明, 压汞测孔法所测孔半径的大小仅与外压 p 有关。当 $p=98.1 \text{kPa}$ 时, 汞不能自动进入小于 7500nm 的孔中。随外压 p 升高, 压入催化剂孔隙中的汞量增多, 直至达到某一给定的外压力值时, 汞进入并充满所有半径大于由式(2-30)计算所得的孔中。因此, 由给定的孔分布可得唯一的压力曲线; 相反, 根据压力曲线则可计算孔的分布。实验时, 记录一定外压 p 所压入的汞量, 然后借助式(2-30)计算出相应的外压下孔的半径, 这样就可求出对

应尺寸的孔体积, 得到孔体积随孔尺寸变化的曲线, 从而得出催化剂孔径分布。

图 2-6 为压汞测孔仪(压汞仪)示意图。仪器由三部分组成, 即样品管、加压系统和电桥。A 为玻璃样品管, 管的上部为 $2 \sim 4 \text{mm}$ 、内径均匀的毛细管, 管中有一根拉紧的铂丝, 铂丝的两端与电桥联接。加压系统由耐高压圆桶 B、氮气钢瓶、油压泵和

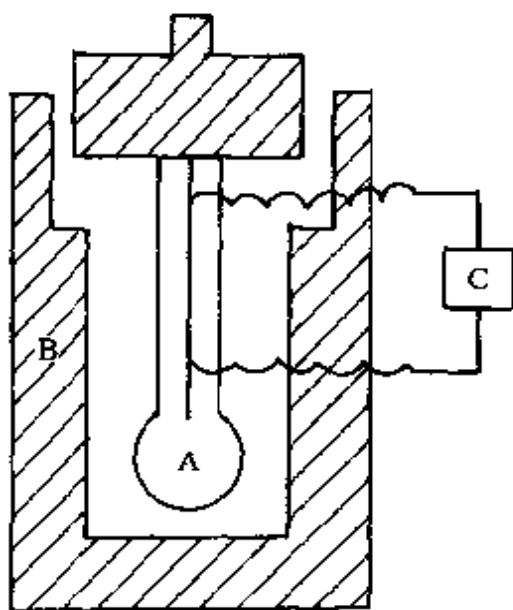


图 2-6 压汞仪示意图

A 样品管; B—耐高压圆桶; C—电桥

压力表组成。压力小于 $9.81 \times 10^5 \text{Pa}$ ，用氮气钢瓶；大于 $9.81 \times 10^6 \text{Pa}$ 时用油压泵。电桥 C 用于测量样品管中铂丝-汞电阻的变化。

实验测定前，先将一定量催化剂装入样品管中，在特制的玻璃装置中加热，抽真空脱气，然后充汞，将充了汞的样品管放进加压系统的耐高压圆桶里，圆桶置于水浴中以保持恒温。

当测定开始后，汞随压力的增加不断进入催化剂颗粒的孔中，使玻璃毛细管中汞的液面不断下降，露出汞面的铂丝也不断增长。因为汞实际上可以看作是没有电阻的导体，所以铂丝电阻的增加可以作为汞面降低的量度。如果样品管内径均匀，则可求得孔径随压力的变化。

2.4 蒸气吸附实验技术

吸附法测定固体表面积、孔分布都以吸附等温线为基础，所以在恒温下测量不同蒸气压下各种蒸气在吸附剂上的吸附量，便成为进行这方面研究的基本实验内容。吸附量的测量可以用不同方式实现，普遍使用的是静态容量法、静态重量法与动态法。第一种方法，经典、严格，但设备庞大，操作复杂；静态重量法比静态容量法简捷，然而仍免不了真空装置；动态法具有不需抽空的优点，但实验结果不够准确，相对高压力区的测量也比较困难，适合于常规比表面测定。

2.4.1 容量吸附法

文献报道有各种容量法吸附装置，但测量的基本原理相同，即对一定量吸附质进行温度、压力、体积测量后，计算吸附质气体的量；在恒温、恒压下使吸附剂-吸附质系统达到平衡，再计算吸附质气体的量。始终态气体量的差则表示吸附质由气相转变为吸附相的部分，即吸附量。吸附量的精确测定取决于死空间的精确

测定。当将盛有样品的样品管浸入液氮到固定标记刻度处，在液氮温度和吸附平衡压力下，样品管中未吸附的(氮)气体体积(标准态)称为死空间或死体积。

因为吸附量是进入死空间的气体量与平衡时仍留在死空间的气体量之差，差值越大，越有利于计算，所以死空间的体积应减到最小，最好小到和样品管宽度允许的合理泵抽速率相一致。

吸附体积的计算，都以还原到标准态(0℃、101325Pa)时的体积为准，这就带来一个换算时低温下氮或其他蒸气的非理想性问题。对此，应将浸于液氮冷阱的部分死空间中的气体体积乘以一校正转换因子(α_p)，其中 p 以 Pa 表示，对于 -196℃ 的氮，其 $\alpha = 6.6 \times 10^{-7}$ 。对于其他气体的 α 值可查阅有关专著。

静态氮气吸附容量法一直是公认的测定比表面大于 $1\text{m}^2/\text{g}$ 样品的标准方法，如果样品比表面小于 $1\text{m}^2/\text{g}$ ，最好采用低温氮吸附法。下面将对经典的氮吸附容量法作一简单介绍。图 2-7 是经典的氮吸附容量装置。量气管 G 由五个球组成，外罩水恒温套，五个球的体积分别为 5、15、25、50、130ml；压力计采用 U 形汞压差计；真空泵未绘出，采用机械泵串联扩散泵。将吸附质气体引入量气管 G，测量其压力后，打开样品和量气管之间的旋塞 A，待平衡建立后由压力计测量平衡压力，导入样品球的气体体积正比于打开旋塞前后的压力差，等于导入的气体体积减去充满样品球和量气管接头内死空间所需的气体体积。

死空间测算：将冷阱放到样品管周围合适位置，调节液氮液面到样品管上的固定位置 β (一般保证液氮液面高于被测样品放置位置 5cm 以上)，并在整个实验期间保持不变，压力表调到参考零点 α ，然后小心打开旋塞 B 对系统充氮到压力约为 $8 \times 10^1 \sim 12 \times 10^4 \text{Pa}$ 时，记录压力为 p_1 (从实验上考虑，记录 torr 比 Pa 方便)，系统温度为 T_1 ，算出此时系统体积为 V_1 。打开旋塞 A，使氮气充入样品，待平衡后(约 5min)记录压力为 p_2 、温度为 T_2 。重复上述实验步骤至少两次，然后从系统中除氮，抽空到约 1Pa 以下，关

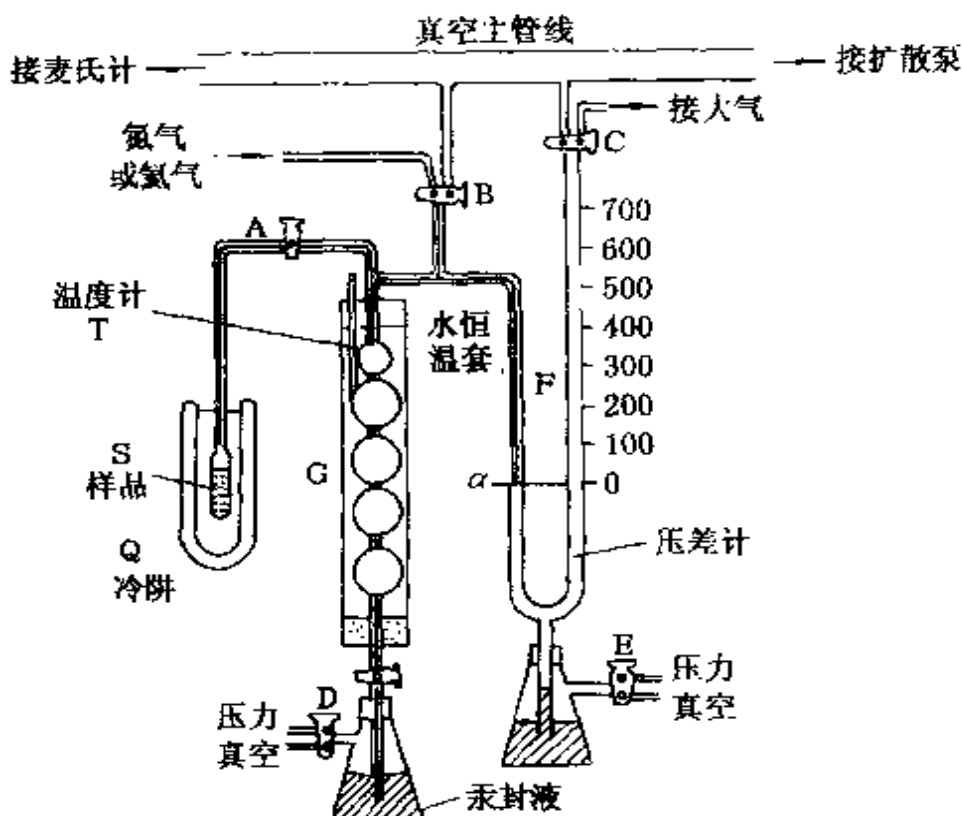


图 2-7 经典容量吸附装置

A、B、C、D、E—真空旋塞；F—U形压差计；
G—量气管；S—样品球；Q—冷阱

闭旋塞 A，准备进行吸附量测定。由实验结果按下式计算死空间 V_s ：

$$V_s = \frac{273V_d}{760p_2} \left[\frac{p_1}{(T_1 + 273)} - \frac{p_2}{(T_2 + 273)} \right] \quad (2-31)$$

2.4.2 重量吸附法

容量法的缺点是仪器复杂，必须测定死体积及可靠地校正仪器中大部分空间的体积，而且还必须用差减法间接计算吸附量。这些缺点在使用静态重量法时就可避免。重量法是用石英弹簧秤（或其他材质的弹簧）或真空微量天平，直接测出吸附、脱附时重量的

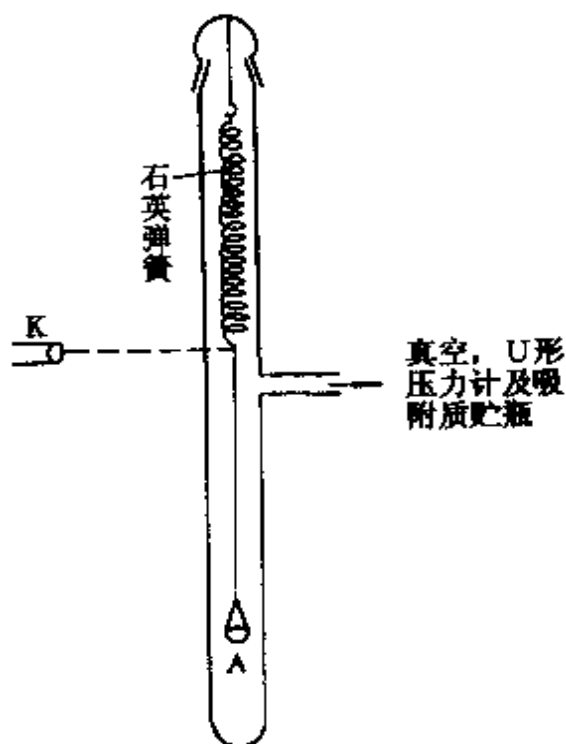


图 2-8 静态重量法装置

改变。装置示意图如图 2-8 所示。样品放在吊篮 A 中，悬于石英弹簧上。先把样品加热并抽真空脱气（一般与容量法中的条件相同），再通入吸附质蒸气静置，使之达到吸附平衡，由压力计测出平衡压力。图中的 K 是测高仪观察镜筒，由盛样品弹簧的伸长量与吸附后的伸长量两者之比就是每克样品吸附的蒸气量（克）。

$$v = \frac{l_2 - l_1}{l_1 - l_0} \text{ g/g} \quad (2-32)$$

式中 l_0 ——空载时弹簧长度，cm；
 l_1 ——载样后弹簧长度；cm；
 l_2 ——吸附平衡后弹簧长度，cm。

室温下是液体的吸附质，无法用容量法测定它在固体上的吸附量，一般都用静态重量法。此法简便，而且可以同时儿根弹簧上进行若干样品的测量，因而很适合于工厂实验室的常规检测、控制分析。本法的缺点是弹簧的最大载量和感量有限，所以灵敏度比较低，通常在 $10^{-5} \sim 10^{-4} / \text{g}_{\text{吸附剂}}$ 左右。

2.4.3 动态法

利用气-固色谱技术测量吸附等温线的方法，称为动态法。实验在常压下进行，避免了静态法需要真空系统、汞及吸附平衡时

间长等优点。从应用角度分类，动态法又分为连续流动色谱法和迎头色谱法。

1. 连续流动色谱法

流程如图 2-9 所示。图中氮气为吸附质，氦(或氢气)为稀释气。两者按一定比例混合后称为平衡气。平衡气首先经过热导池 3 的参考臂，然后进入样品管 4，管中底部放有准确称量过的样品细粒；气体由 4 出来后进入热导池测量臂，最后由皂沫流量计 6 计量后放空。

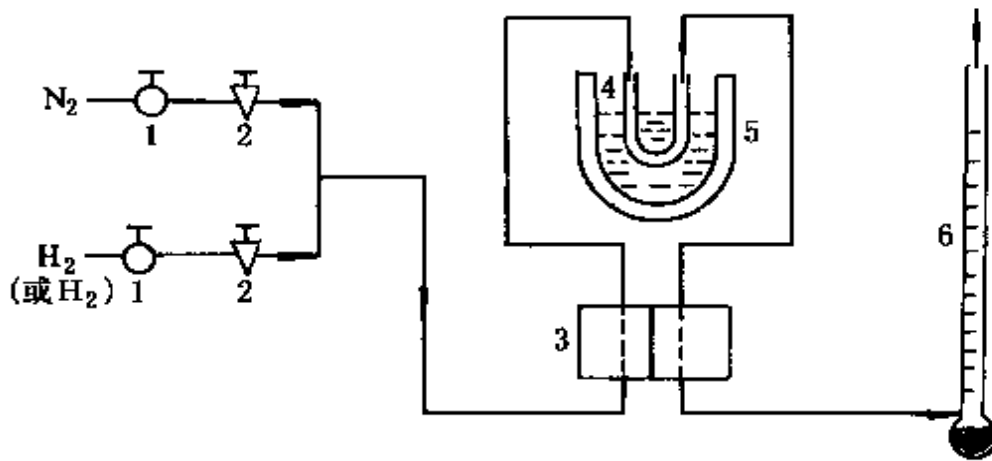


图 2-9 单气路法流程示意图

- 1—三通放空阀；2—流量调节阀；3—热导池检测器；
4—样品管；5—液氮贮瓶；6—皂沫流量计

当样品管未浸入液氮贮瓶时，样品在室温下不吸附氮，热导池两臂气体组成相同，无信号输出，记录笔走基线。当样品管浸入液氮后，温度逐渐下降到液氮温度(-196°C)，平衡气中氮被吸附下来，致使进入测量臂的气体中氮浓度低于参考臂中浓度，产生信号，出一个吸附峰。吸附达平衡后，样品不再吸附氮，热导池两臂组成恢复相同，记录笔回到基线。此时将液氮贮瓶取走。由于温度回升到室温，样品表面吸附的氮会脱附出来，又造成热导池两臂气体组成有差别，出现一个脱附峰(见图 2-10)。

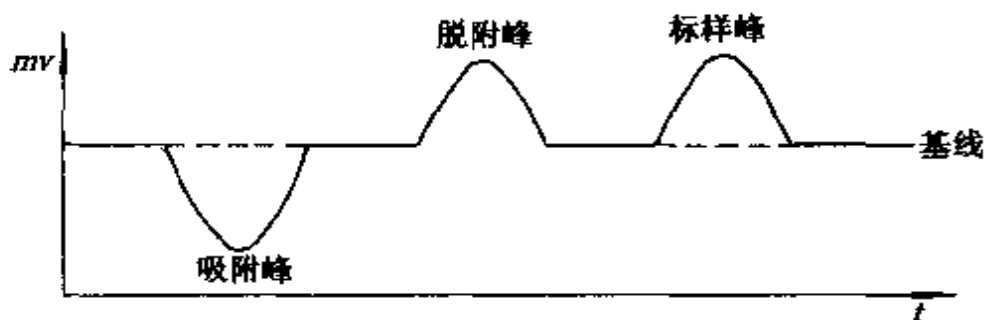


图 2-10 连续流动色谱法谱峰图

相对压力 p/p_0 的计算按下式进行:

$$\frac{p}{p_0} = \frac{p_A \cdot R_{N_2} / R_t}{p_0} \quad (2-33)$$

式中 R_{N_2} —— N_2 气流量, ml/min;

R_t —— 平衡气 ($N_2 + He$ 或 H_2) 的总流量, ml/min;

P_A —— 实验时系统总压, Pa;

P_0 —— 液氮沸点下氮的饱和蒸气压, Pa。

可见,通过调节氮气和平衡气的流量,就可以得到 N_2 的不同的相对压力。下面的问题是如何求相应的相对压力下氮的吸附量。每次在脱附峰出完之后,接着向热导池测量臂注入一已知确切体积 ($V_{标}$) 的纯 N_2 气(一般用于先精确测量过定量管体积及死体积的六通阀进行),记录仪上出现一个标样峰(见图 2-10),其峰面积为 $A_{标}$,若样品的脱附峰面积为 A_d ,则脱附量(约等于吸附量)为:

$$V_d = \frac{V_{标}}{A_{标}} \cdot A_d \quad (2-34)$$

连续流动色谱法由于使用 N_2-He (或 H_2)混合气同时兼作载气与吸附平衡气,当高相对压力时,随混合气中 $N_2\%$ 的升高,吸附和脱附对混合气氮含量影响下降,热导池响应困难。为克服这一方法的缺陷,可改进为纯载气冲洗热解析法,也称“双气路”法。

混合气仅用作吸附平衡气,另以纯氮(或氢)气作载气。采用图 2-11 所示气路,当吸附平衡后改以纯氮载气冲洗样品吸附管,

同时移去液氮冷阱，使吸附氮脱附。这种改进的结构能够减少吸附氮的本底，延长热导池线性范围，从而有可能实现动态法测定孔分布。

改用纯载气冲洗，对于动态法的发展无疑作出了贡献，但是这必然要带来死空间校正的问题。此外，由于吸附时混合气不流经热导池，通过热导池两臂的仅仅是纯载气，因而没有讯号输出，这又带来了无法判断吸附平衡时间的问题，对此只能采取预先作吸附时间试验或以脱附峰高对时间的变化加以判断。这些缺点又会限制它的广泛应用。

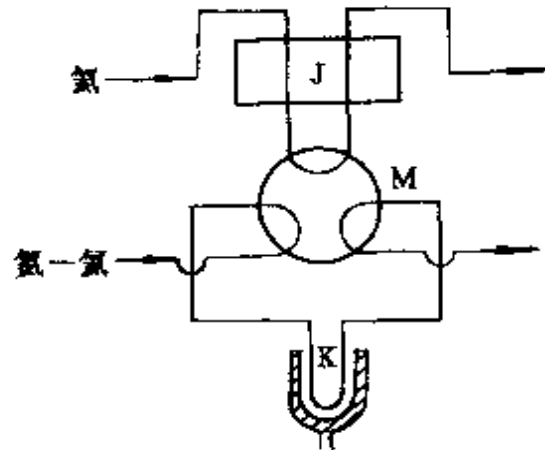


图 2-11 纯载气冲洗热解析法气路
J—热导池；M—六通阀；K—样品吸附管

2. 迎头色谱法

在气相色谱分离和气-固间能瞬时建立起吸附平衡的基础上，当以待测样品作为固定相，吸附质——惰性载气作为流动相时，可以在高于液氮温度下，借助色谱多路阀(如四通阀)通过切换流经样品的流动相组分，实现吸附质对样品的吸附与脱附，而不是基于温度的变化。利用这种现象研究特定的吸附质在某一固体样品上吸附量的变化方法，称为迎头色谱法。实验气路见图 2-12。吸附质为有机蒸气如苯、乙醇、戊烷等。在常温常压下测定平衡吸附量。

氮气由钢瓶来，分成三路，最下面一路作载气，中间一路到饱和器 4，将苯的饱和蒸气带出，并与最上而一路氮气混合稀释成平衡气。吸附时，四通阀 6 以实线相连的两孔相通，以虚线相连的两孔不通。因此平衡气进入样品管 7 被吸附，然后进入热导池 8 的测量臂，此时参考臂是纯载气。平衡气接触到固体新鲜表面

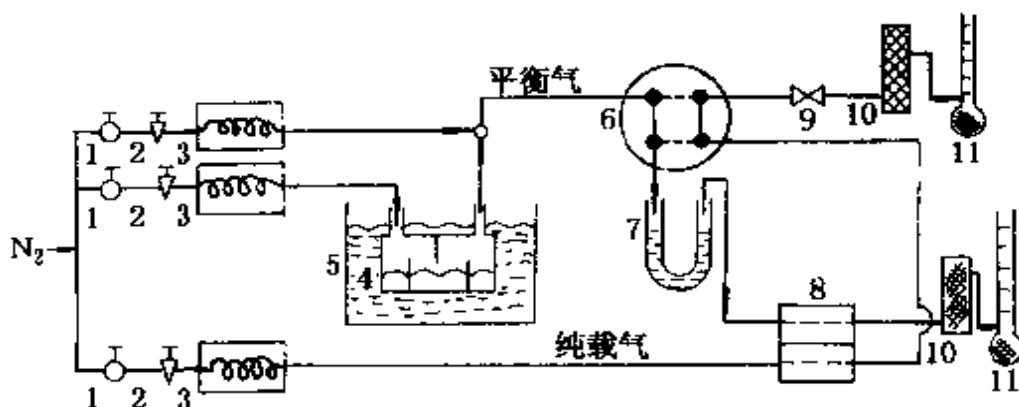


图 2-12 苯吸附法流程示意图

- 1 三通放空阀；2 流量调节阀；3—预热器；4—苯饱和器；
5—恒温水浴；6—四通阀；7—样品管；8—热导池；
9—阻力阀；10—干燥器；11—皂沫流量计

时，会将苯全部吸附下来，但随着样品的吸附量的增加，样品管出口处平衡气中苯的浓度由零逐渐增加。至吸附平衡后，出口平衡气浓度等于入口处浓度而且是一个恒定值。所以热导池产生的信号如图 2-13 中的 $ABCD$ 曲线。 CD 线平行于基线，说明吸附达到平衡。此后将四通阀旋至虚线相通，平衡气由阀 9 直接到皂沫流量计放空，不进入样品管。纯载气由热导池参考臂出来后经四通阀进入样品管，将样品脱附的苯带入热导池测量臂。信号为图 2-13 中的 DEF 曲线。计算吸附量多用脱附峰面积（图中阴影部分）。如此，通过逐次改变混合气的组成而变动吸附质的相对压力，即可完成一系列平衡吸附过程，从而可以获得吸附等温线。在实验上，基于平衡色谱原理，色谱曲线下的峰面积与混合气中吸附质浓度 c 之间有式 (2-35) 和式 (2-36) 表示的函数关系：

$$f(c) = v = \frac{K_v \cdot S^*}{u \cdot W} \quad (2-35)$$

$$p/p_0 = 22.4Kh p_A / p_0 \quad (2-36)$$

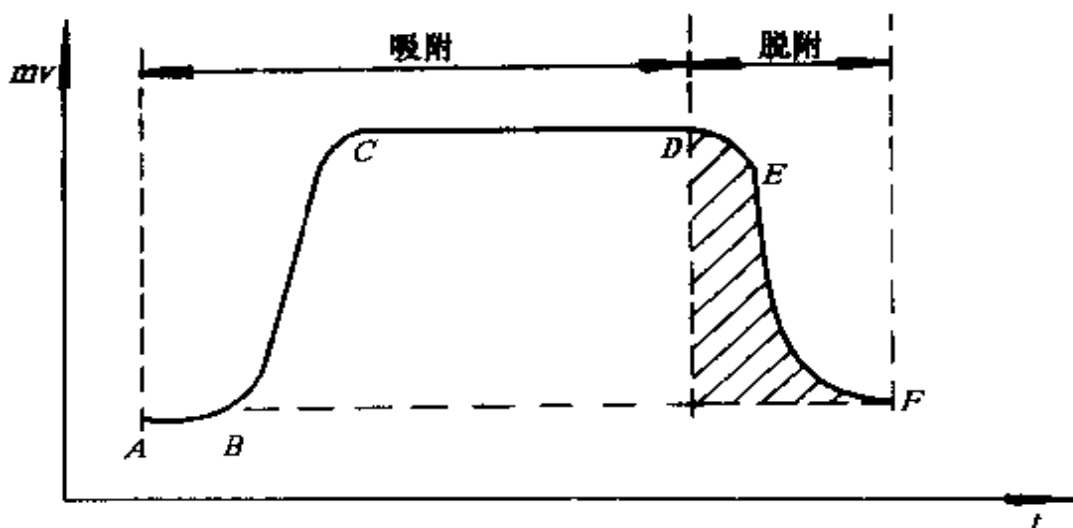


图 2-13 迎头色谱曲线

- 式中 K —— 仪器常数, $\text{mmol/ml 载气} \cdot \text{min}$;
 ν —— 气体流速, ml/min ;
 u —— 记录纸走速, mm/min ;
 S^* —— 色谱峰面积, mm^2 ;
 h —— 色谱峰高, mm ;
 p_A —— 大气压强, Pa ;
 p_0 —— 实验温度下吸附质饱和蒸气压, Pa ;
 W —— 吸附剂重量, mg ;
 v —— 吸附量, mmol/mg ;

$K_{\text{th}} = c_i$, 为吸附质在载气中的浓度, 以 mmol/ml 载气 表示, 因此当 c_i 一定时, p_i/p_0 恒定, 并可通过式(2-35)和式(2-36)求出相应的吸附量 v_i , 然后由 BET 二参数方程计算吸附剂的比表面积 S_g 。

K 因子实际上受实验条件影响。为克服这一不足, 也可由气体分压定律导出不含 K 值的相对压力与平衡吸附量的计算法:

$$p_i/p_0 = \frac{\nu}{\nu_1 + \nu_2(1 - p_0/p_A)} \cdot \frac{h_i}{h_i} \quad (2-37)$$

$$v_i = \frac{\nu_i p_0}{22.4(p_A - p_0)Wu} \cdot \frac{S_i^*}{h_i} \quad (2-38)$$

式中 h_t ——吸附平衡时的峰总高度, nm;

ν_1 和 ν_2 ——分别是流经气路 1 和气路 2 的氮气流速, ml/min。

式(2-38)换算成标准状态时, 应乘一因子 $273 \cdot p_A/760T$, 于是该式变为:

$$\nu_1 = \frac{273 p_A p_0 \nu_1}{22.4 \times 760 T (p_A - p_0) W_u} \cdot \frac{S_t^*}{h_t} \quad (2-39)$$

参 考 文 献

1. Lunsen, B. G., Physical and Chemical Aspects of Adsorbents and Catalysts. New York: Academic Press, 1970
2. Lippens, B. C., de Boer, J. H. J. Catal., 1965(4): 319
3. 刘希尧, 李国英, 倪月琴, 刘家钧. 催化剂、吸附剂表面积测定方法. 催化学报, 1987(8): 4, 402
4. 尹元根. 多相催化剂的研究方法. 化学工业出版社, 1988
5. P. H. Emmett and S. Brunauer. JACS, 1937(59): 1553
6. B. C. Lijlens and J. H. de Boer. J. cat., 1965(4): 319
7. J. H. de Boer, B. C. Lippens, et al. J. Cat., 1965(4): 469
8. G. D. Halsey. J. chem. Phys. 1984(16): 931
9. J. H. de Boer. J. Colloid Interface Sci., 1958(21): 405
10. D. H. Everett. Characterisation of Porous Solids (Eds: S. J. Gregg, K. S. W. Sing and H. F. stoeckli). London: Soc. chem. Ind., 1979
11. 催化剂、吸附剂表面积测定法. 中华人民共和国国家标准, GB5816-86
12. Test Method of Davison chem. Co., 1973. 303
13. L. G. Joyner, et al. JACS, 1951(73): 3155
14. ASTM D3667-78
15. Ketjen Test Method KTM, 1974. 242
16. 刘希尧. 石油化工, 1984(8): 538
17. R. J. Good and M. N. Koo. J. Colloid Interface Sci., 1981(71): 283
18. P. H. Emmett. 12th Report of the committee on catalysis, Physical Adsorption in the study of the catalysis surface, wiley, NY, Ch. 4
19. 严继民. 张启之. 吸附与凝聚. 科学出版社, 1979
20. 黄茂春. 第三届全国色谱会议文集. 1965; 中山大学报, 1965(2): 217
21. F. M. Nelson and F. T. Eggertsen. Anal. chem., 1958(30): 1387

第三章 催化剂金属分散度与酸性测定

催化裂化、异构化、烷基化、加氢裂化、歧化、重整、加氢处理等石油化工过程，都是(或者涉及)固体酸性催化剂的催化过程，催化剂的酸性与其反应活性、选择性直接相关，因此测定催化剂的酸性，对于研究这类催化剂的催化特性来说，其重要意义是不言而喻的。

负载型金属催化剂是石油化工中广泛使用的一大类催化剂，载体为 Al_2O_3 、 SiO_2 、活性炭、 TiO_2 等，活性组分则有 Pt、Pd、Rh 等贵金属和 Ni、Co 等过渡金属元素，后者在载体上的有效分散、粒子的大小及其分布，涉及到有效活性表面利用率的问题，因而直接影响这些催化剂的活性、选择性和稳定性。

如前所述，吸附作用有两种类型，即物理吸附和化学吸附。物理吸附时，被吸附分子与表面间的作用力为范德华力。这种作用力无选择性，因而在气-固相之间都可以发生物理吸附。在第二章中已经介绍了，借助于物理吸附的普遍性，可以测定催化剂的总表面和孔结构。在化学吸附时，吸附分子与固体表面间的作用力为化学亲和力。这种作用力使吸附质分子与固体表面之间形成化学键。一般说来，在金属表面上的吸附易形成共价键，或者是含有相当离子键成分的配价键。在半导体型氧化物以及某些化合物表面上，多形成较为明显的离子键。因而化学吸附具有显著的选择性。借助于化学吸附的选择性，可以测定催化剂中活性组分的表面积、负载型金属催化剂的金属分散度以及固体催化剂的酸性等。本章将主要介绍以化学吸附为基本原理测定负载型金属催化剂的金属分散度和固体催化剂的表面酸性的方法。

3.1 负载型催化剂金属分散度测定

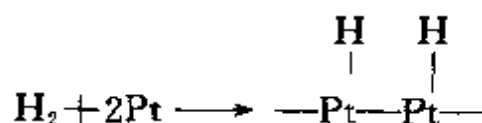
应用化学吸附和表面反应相结合的方法,可以测定各种负载型过渡金属(如 Pt、Pd、Ni、Co、Fe 等)催化剂的金属分散度。

金属分散度系指分布在载体上的表面金属原子数和载体上总的金属原子数之比,用 D 表示。金属分散度常常和金属的比表面 S_g 或者金属粒子的大小相联系。测定金属粒子大小的方法很多,在第四章将要介绍的 X 射线衍射线宽化法不适于测定 $<3\text{nm}$ 的粒子, X 射线小角散射测定粒子尺寸的下限是 $1.5\sim 2\text{nm}$,而且技术上也比较复杂,透射电镜测定金属粒子直观、方便;但必须是高分辨电子显微镜才能测定小于 1nm 的粒子;实际上,测定金属分散度最普及的方法是设备简单的选择性化学吸附法。

所谓选择性化学吸附,就是某些气体对载体 Al_2O_3 、 SiO_2 等不发生化学吸附,而是选择性地吸附在 Pt、Pd、Rh 等贵金属和 Ni、Co 等过渡金属表面上,其中 H_2 、 O_2 、CO 等气体对上述金属的吸附具有明确的计量关系,因此可以通过吸附量计算出金属分散度与活性表面 S_g 和颗粒尺寸 d 。对 Pt、Pd、Ni 这类金属催化剂,一般认为用 H_2 吸附法或氢氧滴定(HOT)法测定金属的分散度可以得到满意结果。CO 吸附法也是常用的方法,但是由于 CO 在金属上存在着线式和桥式两种吸附方式,而且两种方式所占比例的不确定性,使这种方法的可靠性相对较差。因此下面重点介绍氢吸附法和 HOT 法。

3.1.1 氢吸附法

下面以铂重整催化剂($\text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3$)为例说明氢吸附法测定金属 Pt 的分散度。实验证明,氢在 Pt 上呈原子态吸附:



所以被吸附的氢原子数即等于暴露在催化剂表面上的铂原子数。如果以 V_a 表示氢的吸附量, ml(STP), 则根据金属分散度定义, 很容易导出金属 Pt 的分散度 D 为:

$$D = \frac{\text{催化剂表面上的 Pt 原子数}}{\text{催化剂中总的 Pt 原子数}} = \frac{2V_a/22414}{W \cdot P/M_{Pt}} \quad (3-1)$$

式中 M_{Pt} —— Pt 的相对原子质量(等于 195);

W —— 实验时催化剂的重量, g;

P —— 催化剂中 Pt 的质量分数。

式(3-1)可进一步化简为:

$$D = \frac{2V_a \cdot M_{Pt}}{22414W \cdot P} \quad (3-2)$$

如果用 Pt 的比表面 S_{Pt} (m^2/g_{Pt}) 表示 Pt 的分散情况, 也容易导出:

$$S_{Pt} = \frac{2V_a \cdot N_0 \cdot \sigma_{Pt}}{22414WP} \quad (3-3)$$

式中 N_0 —— 阿佛加德罗常数(6.023×10^{23});

σ_{Pt} —— Pt 原子的截面积, $0.089nm^2$;

W 、 P 、 V_a —— 意义如前述。

式(3-3)化简可得

$$S_{Pt} = \frac{4.79V_a}{W \cdot P} \quad (3-4)$$

比较式(3-2)和式(3-4)可得:

$$S_{Pt} = 275.0D \quad (3-5)$$

S_{Pt} 和晶粒直径 d_{Pt} ($10^{-10}m$) 之间有以下关系:

$$d_{Pt} = \frac{5 \times 10^4}{\rho_{Pt} \cdot S_{Pt}} = \frac{233.1}{S_{Pt}} \quad (3-6)$$

式中 ρ_{Pt} —— Pt 的密度, $21.45g/cm^3$ 。

测定分散度装置流程图如图 3-1 所示。

氢吸附法操作步骤如下。取 40~80 目样品在烘箱中于 $200^\circ C$ 下脱水 1h, 取出后称取 1g 左右装入仪器, 在 H_2 流 ($30ml/min$)

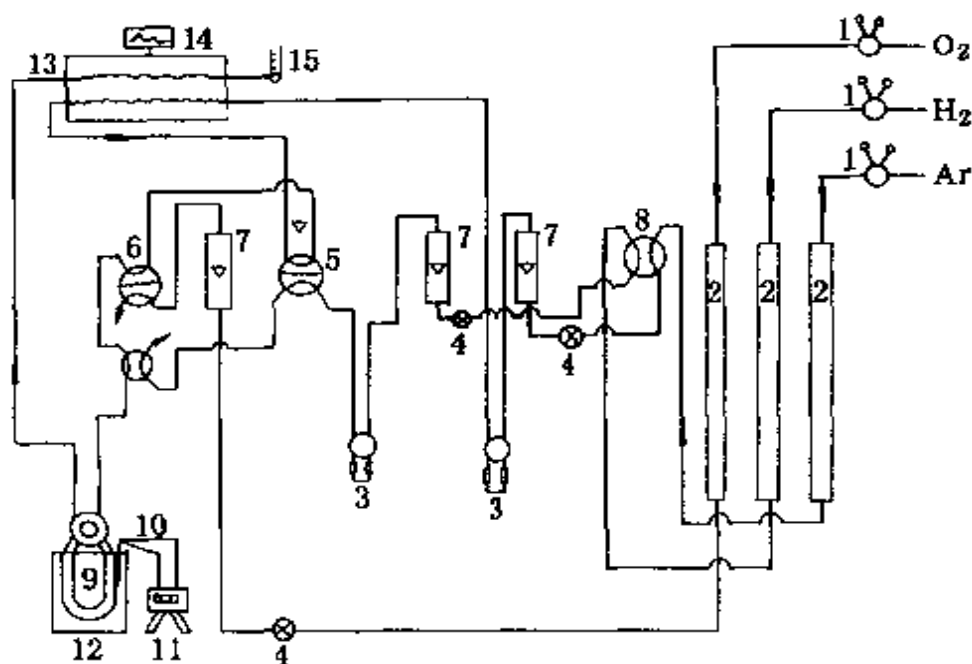


图 3-1 氢吸附、H₂O-T 装置流程图

- 1—氧气表；2—脱水剂；3—脱氧剂；4—微调阀；
 5—六通阀(H₂)；6—六通阀(O₂)；7—浮子流量计；8—四通阀；
 9—样品管；10—热电偶；11—温控；12—加热炉；
 13—热电池；14—积分仪；15—皂沫流量计

以 10 C/min 速度程序升温至 480 C 还原 2h，然后升温至 500 C，Ar 气流 (30ml/min) 吹扫 1h，降至室温 (或者某适宜温度)。用定量管进氢进行化学吸附。第一次进氢由于大部分氢被吸附，剩余的未被吸附的氢以很小的色谱峰信号在记录器上显示。第二次、第三次或更多次进氢时，氢峰逐渐增大，一直进氢到色谱峰面积或峰高大小不变，化学吸附测定即告完成。氢的出峰情况见图 3-2。

取达到恒定的峰面积作为标准峰，用 A_s 表示其峰面积，它和每次进氢的体积 V_s (STP) 对应，这时总的氢吸附量 v_a 可按下式计算：

$$v_a = \frac{V_s}{A_s} [(A_s - A_1) + (A_s - A_2) + \dots] \quad (3-7)$$

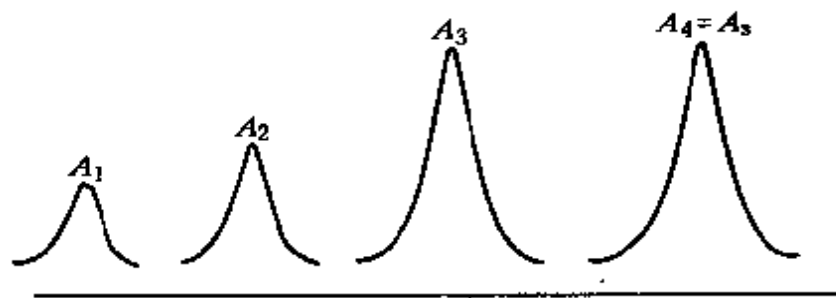


图 3-2 氢吸附或 HOT 测定时氢的出峰情况

式中 V_s ——定量管体积，ml(STP)；
 A_s ——进氢达到恒定值的色谱峰面积；
 A_1, A_2, \dots ——各次进氢的色谱峰面积。

定量管体积要准确标定，具体步骤如下。由于定量管安装到六通阀上，接头和阀体内孔道中也充满氢气，实验进氢时，这部分氢气也对峰面积有贡献，所以 $V_s = V_{管} + \Delta V$ 。其中 $V_{管}$ 是未装上六通阀前定量管的真正容积，可用灌汞或蒸馏水方法测其容积；而 ΔV 是接头及阀孔体积，称为死空间，不宜直接测量，可用多根体积不同的定量管来测定。将它们分别装入同一六通阀，逐个脉冲进氢，测得相应峰面积。在热导池的线性范围内，各定量管的 $V_{管}$ 与峰面积 A 应有如图 3-3 所示的线性关系。直线延长与横轴相交于 D 点， OD 即表示死空间 ΔV ，数值由横轴读出。

化学吸附法测定催化剂金属分散度时，应该注意以下几点：
 (1)除要测的组分外，催化剂中其他组分不参与吸附；
 (2)载体的差异或金属颗粒度的差异不改变吸附态；
 (3)吸附质与金属体相不发生反应，吸附质也不溶解于体相；
 (4)吸附温度要选择适当，每种物质发生化学吸附的温度范围是不同的，要注意选择吸附温度。

以上我们是以 Pt/Al₂O₃ 催化剂为例说明氢吸附法测定 Pt 分散度的方法，其他金属如 Ni、Co、Pd、Fe、Ag、Cu 等的分散度测定原理和上述大同小异，具体可参阅有关文献。

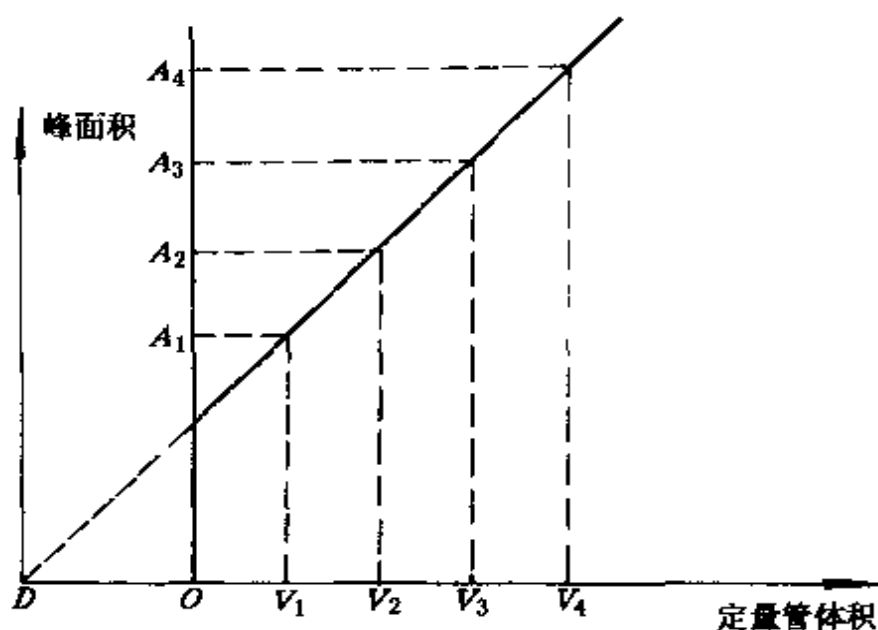
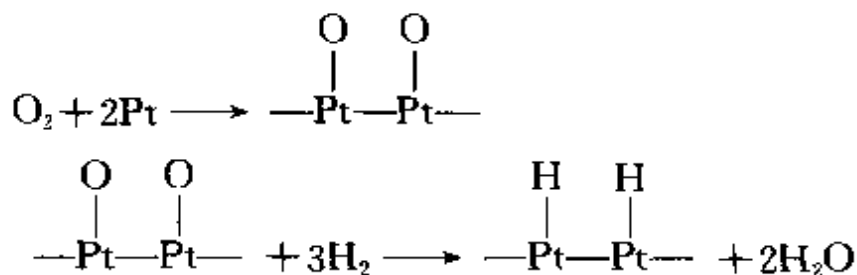


图 3-3 求 ΔV 的实验曲线

3.1.2 HOT 法

上述的氢吸附法测定金属分散度时有两个缺点：由于氢溢流现象，计算的金属比表面积偏高；灵敏度较低。采用化学吸附氧的氢滴定技术，可以克服上述两个缺点。

下面仍以 $\text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 催化剂为例，说明 HOT 法测 Pt 的分散度。所谓 HOT 法就是氧先化学吸附到 Pt 上，然后用氢气滴定 Pt 上化学吸附的氧，最后利用滴定氧所消耗的氢的量来计算金属 Pt 的分散度。该过程的机理一般认为如下式所示：



一个 Pt 原子消耗三个氢原子，而上述的氢吸附法是一个 Pt 原子消耗一个氢原子。所以 HOT 法同氢吸附法比较灵敏度可以提高。此外，HOT 法由于是氧先化学吸附在 Pt 上，然后氢气与 Pt 上的氧反应，所以不存在氢溢流现象，可减少测量误差。

如果用 V_T 表示氢滴定表面氧所消耗的氢量，ml(STP)，则根据该过程机理，很容易导出分散度为：

$$D = \frac{\text{催化剂表面上 Pt 原子数}}{\text{催化剂中 Pt 原子总数}} = \frac{2/3V_T/22414}{W \cdot P/M_{Pt}} \quad (3-8)$$

式中 M_{Pt} ——Pt 的相对原子质量(195)；

W ——催化剂的重量，g；

P ——催化剂中 Pt 的质量分数。

如果用 Pt 的比表面 S_{Pt} (m^2/g_{Pt}) 表示 Pt 的分散情况，也很容易导出：

$$S_{Pt} = \frac{\frac{2}{3}V_T N_0 \sigma_{Pt}}{22414W \cdot P} = \frac{1.60V_T}{W \cdot P} \quad (3-9)$$

式中 σ_{Pt} ——Pt 的原子截面积， $0.089nm^2$ 。

比较式(3-8)和式(3-9)可得：

$$S_{Pt} = 275.0D \quad (3-10)$$

S_{Pt} 和晶粒直径 d_{Pt} ($10^{-10}m$) 之间的关系仍如式(3-6)所示。

HOT 装置流程图如图 3-1 所示。实验操作步骤如下。在上述的氢吸附法实验完成之后，过量进氧，使催化剂上的 Pt 表面被氧所饱和，然后以 Ar 气流吹扫 5~10min，再以 H_2 滴定到吸附饱和为止。即最后 H_2 滴定操作步骤完全同上述的氢吸附法操作。滴定表面氧所消耗的氢气量以 V_T 表示，则 V_T 仍可按式(3-7)计算。

尽管选择性化学吸附法提供了其他物理方法所不能给出的有关金属表面积和分散度的数据，并且成为研究负载型金属催化剂的重要手段，但是要得到准确的结果还是相当困难的。首先，在化学吸附过程中，虽然尽量选择使能实现专一化学吸附的条件，但

仍不能避免在低温下伴生物理吸附，在高温下发生溢流或其他副反应。由于金属表面只占总表面的很少一部分，如果有少量氢从Pt的表面溢流到载体上去，就会造成显著误差。另外，化学计量数的不确定性也会给测量结果造成相当大的误差。化学计量数通常是由块状金属化学吸附的单层容量与BET表面积求出，然后假定在高分散状态时仍服从这样的化学计量数。实际上，这一假定是不可靠的。例如由于催化剂形态的不同，氧与表面Ni的化学计量比可在1~4间变动。取化学计量数为1和4，计算的分散度可有4倍之差。因此在应用这一方法时必须十分注意。

3.2 多相催化剂酸性及其测定方法

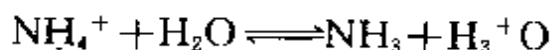
3.2.1 固体表面的酸和碱

有关酸碱的定义，大体有三种：

阿累尼乌斯(Arrhenius)定义：在水溶液中能给出质子的物质称为酸，如硫酸、硝酸等；在水溶液中给出氢氧根离子的物质称为碱，如氢氧化钠、氢氧化铵等。这是一种狭隘的特殊定义，不适用于固体物质。

另外两种酸碱定义是一种广义的酸碱定义，它们适用于固体物质。一种是布朗斯德特(Bronsted)定义，一种是路易士(Lewis)定义。

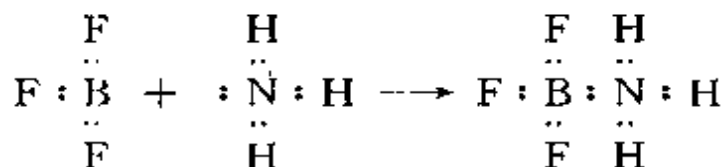
布朗斯德特定义：一个物质具有“给出质子”的倾向(或能力)就称为布朗斯德特酸(B酸)。又称“质子酸”；一种能或倾向于“接受质子”的物质称为布朗斯德特碱(B碱)。分别以 $B_{酸}$ 和 $B_{碱}$ 表示。例如：



其中 NH_4^+ 是释出质子的B酸， H_2O 是接受质子的B碱；反之，

H_3O^+ 是释出质子的B酸， NH_3 是B碱。

路易斯定义：一个物质具有“接受电子对”的倾向(或能力)称为路易斯酸(L酸)；具有“给出电子对”倾向(或能力)的物质称为路易斯碱(L碱)。分别以 $L_{\text{酸}}$ 和 $L_{\text{碱}}$ 表示。例如：



其中 BF_3 得到电子对因而为L酸；而 NH_3 是作为电子对的施体的L碱。

根据上述定义，固体表面的酸性和碱性的完整描述应包括酸碱中心的类型(B酸与L酸；B碱与L碱)、数量及强度。由于固体酸催化在石油化学工业中占有重要地位，因此本节着重讨论有关固体酸的测定，而固体碱的测定可参阅有关专著。

1. 酸类型

前面已经提到，酸类型是指固体表面的B酸和L酸。文献提到的区分二者的方法有离子交换法、电位滴定法、高温酸性色谱测量法、红外光谱法、紫外-可见光谱法、顺磁共振谱法等，真正有效的是各种光谱法，其中红外光谱法应用最为广泛，详细内容将在第六章介绍。

2. 酸强度

固体酸强度的含义是指给出质子(B酸)或接受电子对(L酸)的能力，衡量酸强度的标准随采用的测试方法不同而不同。例如，指示剂法用哈密特(Hammett)酸函数 H_0 表示；碱性气体吸附-脱附法以脱附活化能表示。详细内容将在各种测定方法中叙述。

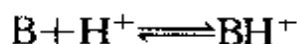
3. 酸度

酸度又称为酸浓度或酸量，是指某一酸强度范围内酸性部位(中心)的密度，以单位重量样品的酸部位数或单位面积样品上的酸部位数表示，记以 mmol/g 催化剂和 mmol/cm^2 催化剂。固体酸催化剂表面的不同酸部位有不同的酸强度，每一强度范围的酸部

位数又有不同，因此酸度对酸强度有一分布。

3.2.2 Hammett 指示剂法

若以 B 代表碱性的 Hammett 指示剂， H^+ 代表酸部位的质子，当 B 接受 H^+ 后生成共轭酸 BH^+ ，指示剂由未与酸作用的碱型色而变为共轭酸的酸型色。



共轭酸的解离平衡常数为：

$$K_a = \frac{a_{H^+} \cdot a_B}{a_{BH^+}} = \frac{a_{H^+} \cdot [B] \cdot f_B}{[BH^+] \cdot f_{BH^+}}$$

式中 a_B 、 f_B 、 $[B]$ ——分别是指示剂的活度、活度系数和浓度。

a_{H^+} ——代表质子活度；

a_{BH^+} 、 f_{BH^+} 、 $[BH^+]$ ——分别代表共轭酸的活度、活度系数和浓度。

上式两边取对数并加以整理得到：

$$\log \frac{[BH^+]}{[B]} = -\log K_a + \log \frac{a_{H^+} \cdot f_B}{f_{BH^+}} \quad (3-11)$$

定义 $H_0 = -\log \frac{a_{H^+} \cdot f_B}{f_{BH^+}}$ ，称为 Hammett 酸函数。代入式(3-11)

中，并将式(3-11)中的 $-\log K_a$ 记作 pK_a ，则式(3-11)变为：

$$\log \frac{[BH^+]}{[B]} = pK_a - H_0 \quad (3-12)$$

由式(3-12)可知，当 $[BH^+]/[B]$ 增大， H_0 变小，表明酸性催化剂表面释出质子使 B 转化为共轭酸 BH^+ 的能力增大，酸强度增强。因此 H_0 可以用作表征固体酸催化剂表面酸强度， H_0 越小表明酸性越强，反之酸强度越小。

对于给定指示剂， pK_a 为常数，因此 H_0 决定于 $[BH^+]/[B]$ ，当 $[BH^+] = [B]$ 时， $H_0 = pK_a$ ，达到固体酸强度 H_0 的等当点。因此，如同化学分析用的酸碱指示剂能分类水溶液的 pH 值一样，利用具有不同 pK_a 值的指示剂可以求得不同酸强度的 H_0 ，对固体表面不同强度的酸部位进行分类。即若某 pK_a 值已知的 Hammett

指示剂吸附在催化剂表面上呈酸型色，则此催化剂的酸强度 H_0 应小于该指示剂的 pK_a 值，这从式(3-12)可以明显看出来。例如能使二肉桂丙酮($pK_a = -3.0$)变红(酸型色)而不能使苯亚甲基乙酸苯($pK_a = -5.6$)变黄(酸型色)的催化剂，其酸强度范围为： $-5.6 < H_0 < -3.0$ 。实验常用的 Hammett 指示剂列于表 3-1 中。

表 3-1 常用 Hammett 指示剂

指示剂名称	pK_a	酸型色	碱型色	相当于 H_2SO_4 %
中性红	+6.8	红	黄	8×10^{-8}
苯偶氮苯胺	+4.0	红	黄	5×10^{-8}
二甲基黄	+3.3	红	黄	3×10^{-4}
苯偶氮二苯胺	+1.5	紫红	黄	0.02
结晶紫	+0.8	黄	紫兰	0.1
二肉桂丙酮	-3.0	红	黄	48
苯亚甲基乙酸苯	-5.6	黄	无色	71
葱醌	-8.2	黄	无色	90

按上述方法测得酸强度后，可立即进行胺滴定以测定固体表面上的酸中心数目。滴定所用的碱必须是比指示剂更强的碱，通常采用 pK_a 为 +10 的正丁胺。加入的正丁胺首先吸附在固体表面最强的酸部位上，随着正丁胺加入量的增加，逐渐吸附在弱酸部位上，最后从固体酸上取代指示剂分子。当指示剂大体被取代时，颜色发生变化，即指示剂由酸型色又变回碱型色。这样用消耗正丁胺的量可以测定固体表面酸度；而借助于系列指示剂的显色可以判断表面酸强度，并可求出表面酸度按强度的分布。例如以葱醌($pK_a = -8.2$)检测催化剂酸强度呈酸型色(黄色)，表明该催化剂含有强度 $H_0 < -8.2$ 的酸部位，然后用亚丁胺-惰性溶剂标准溶液滴定至葱醌显示出碱型色(无色)，消耗正丁胺量若为 0.20mmol/g

催化剂,说明此催化剂中酸强度 $H_0 \leq -8.2$ 的酸度为 0.20 mmol/g 催化剂。改变 $pK_a = -5.6$ 的指示剂苯亚甲基乙酰苯,用正丁胺滴定又得到一酸量(度),设为 0.46 mmol/g 催化剂,即为 $H_0 \leq -5.6$ 的酸度为 0.46 mmol/g 催化剂,因此固体酸催化剂的表面酸强度范围为 $-8.2 < H_0 \leq -5.6$ 的酸度为 $0.46 - 0.20 = 0.26 \text{ mmol/g}$ 催化剂。同理可得各酸强度范围的酸度,见表 3-2。由表 3-2 可知该例子中催化剂的总酸度为 0.6 mmol/g 催化剂。

表 3-2 某裂化催化剂酸强度与酸度

酸强度	酸度/ $\text{mmol} \cdot \text{g}^{-1}$	酸强度	酸度/ $\text{mmol} \cdot \text{g}^{-1}$
$H_0 \leq -8.2$	0.20	$H_0 \leq -3.3 \sim -5.6$	0.05
$H_0 \leq -5.6 \sim -8.2$	0.26	$H_0 \leq +3.3 \sim -3.3$	0.09

由 Hammett 指示剂法测得的酸度,是 B 酸和 L 酸的总和,因为在表面上无论质子给体或电子受体都可以和指示剂中的电子对($-\ddot{N}-$)或胺中的($\equiv N:$)形成络合键。这种方法难于在带色的试样上应用,因为这时无法观察颜色变化。然而这种困难可以用分光光度计法加以克服,或渗入已知酸强度的白色固体予以稀释。另外,用该法测固体表面酸性,要注意所用试剂的干燥和纯度,特别注意实验条件确保达到吸附平衡,否则很难得到可靠的结果。在实际测定过程中,为了加速平衡状态的建立,可采用超声波振荡器加强搅拌。

用 Hammett 指示剂法测定微孔物质(例如分子筛)的表面酸性时,必须考虑孔径大小对指示剂分子和有机碱分子扩散的抑制作用,以便判断该方法能否用于酸性测定。当测定孔径较大的 Y 型分子筛催化剂时,其孔径大小可以使指示剂和有机碱分子自由出入;一般可以得到较为准确的结果。当用于测定孔径只有 $0.5 \sim 0.6 \text{ nm}$ 的丝光沸石和 ZSM-5 时,由于指示剂分子太大,有可能把

孔堵塞，这样就只能测定部分表面(外表面)上的酸性。

此外，有人怀疑用 Hammett 指示剂法在室温测定的酸性，能否反映在高温催化反应条件下酸部位的性质。但将正丁胺滴定结果与催化活性进行关联取得的成功使人认为，Hammett 指示剂的局限性与其优点相比只是第二位的。

3. 2. 3 碱性气体吸附-脱附法

当碱性气体分子与固体催化剂表面接触时，除了发生气-固物理吸附外，还会发生化学吸附，即碱性气态分子在催化剂酸性部位上的强吸附。此种吸附作用先以催化剂的强酸部位开始，逐步向弱酸部位发展，脱附过程与此相反。因此，对于某一给定的催化剂，可以选择合适的碱性气体，利用各种测量气体吸附、脱附的实验技术测量催化剂的酸强度与酸度。其中比较常用的是程序升温脱附法，该方法所使用的实验技术是一种重要的色谱技术，除了用来研究催化剂表面酸性以外，还广泛用于金属、合金及负载型金属催化剂的表面性质等方面的研究。下面，我们首先介绍一下程序升温脱附法的基本原理，然后介绍其在测定催化剂表面酸性中的应用。

1. 理论部分

程序升温脱附(Temperature Programmed Desorption, TPD)方法就是把预先吸附了某种气体分子的催化剂，在程序加热升温下，通入稳定流速的气体(通常用惰性气体，如 He 气)，使吸附在催化剂表面上的分子在一定温度下脱附出来，随着温度升高而脱附速度增大，经过一个最大值后面脱附完毕。对脱附出来的气体，可用色谱技术检测出其浓度随温度变化的关系，得到 TPD 曲线(见图 3-4)。TPD 曲线的形状、峰的大小及出现最高峰的温度 T_m 等，都与催化剂的表面性质和反应性能有关。通过对 TPD 曲线的分析及其数据的处理，可以获得许多反映催化剂表面性质的重要参数。如表面吸附中心的性质、浓度、脱附反应级数、脱附活化能等。因

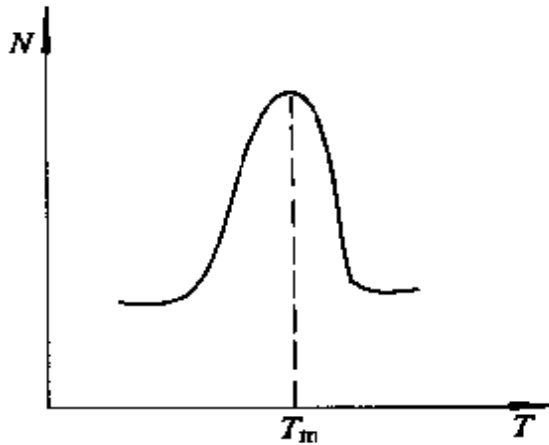


图 3-4 程序升温脱附峰

此, TPD 技术已经成为研究催化剂的重要方法之一, 而且越来越得到广泛使用。

Cvetanovic 和 Amenomiya 对于多孔催化剂, 利用质量平衡原理提出一个处理 TPD 的动力学方法。作者首先提出以下几个假设, 以简化理论

处理。

- (1) 在脱附过程中不存在再吸附现象;
- (2) 脱附过程是一级反应;
- (3) 催化剂表面是均匀的;
- (4) 不存在扩散现象。

由于吸附质从均匀表面脱附时不受扩散效应的影响, 即脱附速率可用下式表示:

$$N = -\frac{d\theta}{dt} = -k_d\theta^n - k_a c(1-\theta)^n \quad (3-13)$$

或

$$N = -\frac{dv}{dt} = -v_m \frac{d\theta}{dt} = v_m k_d \theta^n - v_m k_a c(1-\theta)^n \quad (3-14)$$

式中 N ——脱附速率;

θ ——催化剂表面吸附分子已覆盖的分数;

k_a, k_d ——分别为吸附速率常数和脱附速率常数;

n ——脱附级数;

v_m ——单位体积催化剂上的单分子层饱和吸附体积;

c ——气体流中吸附质浓度。

实验中采用线性升温, 即:

$$T = T_0 + \beta t \quad (3-15)$$

式中 β 为升温速率, $K \cdot \text{min}^{-1}$ 。所以

$$N = -v_m \beta \frac{d\theta}{dT} = v_m k_d \theta^n - v_m k_a c (1-\theta)^n \quad (3-16)$$

吸附分子在催化剂表面和气相之间存在物料平衡, 所以,

$$F_i \cdot C = V_s [V_m k_d \theta^n - V_m k_a c (1-\theta)^n] \quad (3-17)$$

V_s 为催化剂体积。

由于假设 TPD 过程不发生再吸附过程, 因此,

$$N = -V_m \beta \frac{d\theta}{dT} = V_m k_d \theta^n \quad (3-18)$$

又因表面是均匀的, 所以,

$$k_d = \nu \exp(-E_d/RT) \quad (3-19)$$

式中 ν ——指前因子;

E_d ——脱附活化能;

R ——气体常数;

T ——热力学温度。

将式(3-19)代入式(3-18)得:

$$\frac{d\theta}{dT} = -\frac{\nu \theta^n}{\beta} \exp(-E_d/RT) \quad (3-20)$$

在 TPD 曲线最高峰处:

$$\frac{d}{dT} \left(\frac{d\theta}{dT} \right) = 0$$

因此
$$\frac{d[\theta^n \exp(-E_d/RT)]}{dT} = 0 \quad (3-21)$$

解此方程, 经整理后得:

$$\left(\frac{d\theta}{dT} \right)_{T_m} = -\frac{\theta_m E_d}{nRT_m^2} \quad (3-22)$$

式中 T_m ——脱附速率达最大值时的峰温;

θ_m —— $T = T_m$ 时的覆盖度。

将式(3-22)代入式(3-20)后得:

$$\frac{E_d}{RT_m^2} = \frac{n\nu\theta_m^{n-1}}{\beta} \exp(-E_d/RT_m) \quad (3-23)$$

两边取对数:

$$2\log T_m - \log \beta = \frac{E_d}{2.303RT_m} + \log \frac{E_d}{\nu R n \theta_m^{n-1}} \quad (3-24)$$

此式即为均匀表面上,不发生再吸附时的 n 级 TPD 方程,对于一级 TPD 过程,上式简化为:

$$2\log T_m - \log \beta = \frac{E_d}{2.303RT_m} + \log \frac{E_d}{\nu R} \quad (3-25)$$

根据以上的理论处理,下面介绍测量脱附动力学系数(E_d 、 ν)的一种方法。

根据式(3-25),改变不同的 β 值, T_m 随 β 变,通过 $(2\log T_m - \log \beta)$ 对 $\frac{1}{T_m}$ 作图,从直线斜率可算出 E_d ; 从截距和 E_d 值便可算出 ν 。 $n > 1$ 时, T_m 和 θ 有关,但只要保持一定的 θ 值, $(2\log T_m - \log \beta)$ 对 $\frac{1}{T_m}$ 作图仍可得一条直线。所以脱附级数不能定为 1 时,一定要在恒定的 θ 值下做 TPD 实验。

催化剂表面不均匀主要是指表面上的能量分布不均匀,即 E_d 随 θ 变化。从峰形分析,如果出现几个峰,或者几个峰相互重叠,即表明表面不均匀。不均匀表面上 TPD 过程的理论处理比较复杂,在这里就不作介绍,感兴趣者可参见有关文献。

2. TPD 测定催化剂酸性的实验方法

TPD 测定的实验装置流程图见图 3-5。吸附的主要部分是样品管,它是一根内径约为 0.4~0.5cm 的 U 形不锈钢管。进样可以用针筒,也可用定量进样管脉冲注入。通常实验过程如下;在反应器中装入少量催化剂(一般约为 20~100mg),于程序控制加热升温炉中进行加热,并通入惰性载气(如 He、Ar 或 N₂)进行脱附、净化,直到检定器分析流出气体的信号不变化为止。切断载气,通

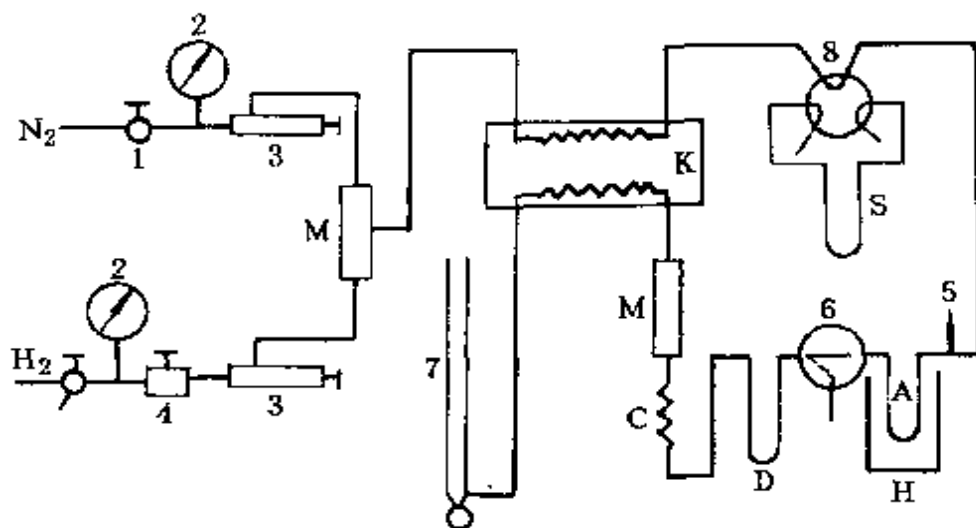


图 3-5 TPD 装置流程

- 1 稳压阀；2—压力表；3—针形阀；4 稳流阀；
 5 进样器；5 三通阀；7 皂沫流量计；8—六通阀；
 A—吸附管；C—冷却器；D—干燥管；H—加热炉；
 K—热导池；M—混合器；S—定量管

入预处理气体进行还原或其他预处理(如果需要的话),同样在检测器中分析其结果,至预处理完毕。降温至室温后,先通入惰性气体以赶走在系统中和催化剂表面上的剩余气体,直到无信号变化,这时催化剂已被活化。然后在载气流中脉冲注入吸附气体,直到吸附饱和为止。然后进行升温脱附。按一定的程序进行升温,并同时检测其脱附气体中脱附出来的气体组成,直到脱附完全为止。惰性气体的流速及升温速率的确定是根据所研究的催化剂在各个温度下载气中的被测组分能检出为原则。在升温脱附过程中,吸附的气体发生脱附,随着温度的升高,脱附速率开始时呈指数变化,然后经过一个最大值,最后下降到零。这时已升到足够高的温度,所以吸附的气体都能全部脱附完全。催化剂的温度、表面覆盖度及相应的气体组成都是时间的函数,都同时记录在 TPD 曲

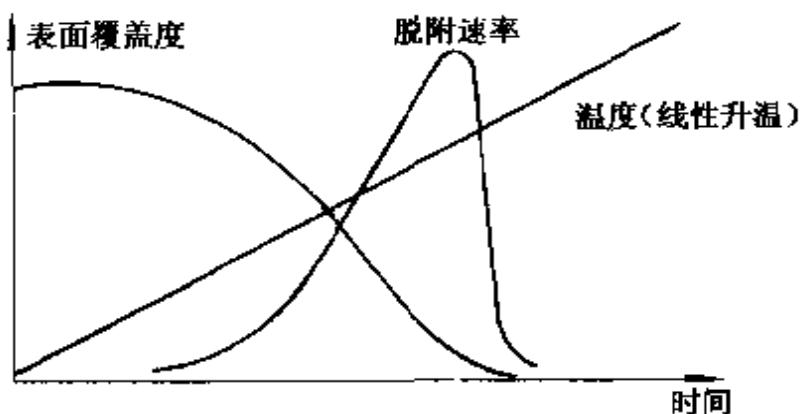


图 3-6 在 TPD 过程中表面覆盖度、脱附速率、温度与时间的关系图

线上，如图 3-6 所示。

酸性测定：在选 80 目左右的待测样品，准确称量 0.1g，在 250~500 C 范围内某一温度下焙烧 2h 后，将样品装入样品管，在 350 C 下以 He 气流吹扫 1h，再冷却到 120 C，恒温 30 分钟，然后注入 NH_3 ，在 $(15 \sim 20 \text{ C})/\text{min}$ 的升温速率下，选择 45ml/min 左右的载气流速进行脱附。由低到高逐渐改变 NH_3 进样量，如果 TPD 谱仅出一个峰，表明只有一种吸附中心，在 NH_3 吸附情况下，就是只有一种类型的酸部位；若出现两个或多个脱附峰，表明有两种或多种吸附中心（酸类型），而且后出现的脱附峰代表较强的吸附中心（酸部位），例如图 3-7 中 NH_3 的脱附峰 II 表征样品的强酸中心，峰 I 表征弱酸中心。

在 TPD 相邻峰之间的交界处，分段切割程序脱附物，并以气相色谱外标法测定每一脱附峰面积所代表的 NH_3 量。一般都假定一个吸附中心吸附一个 NH_3 分子，根据每一脱附峰的含 NH_3 量，可以算出每克催化剂上每类吸附中心的数目，即每克催化剂上每类酸的酸部位数。

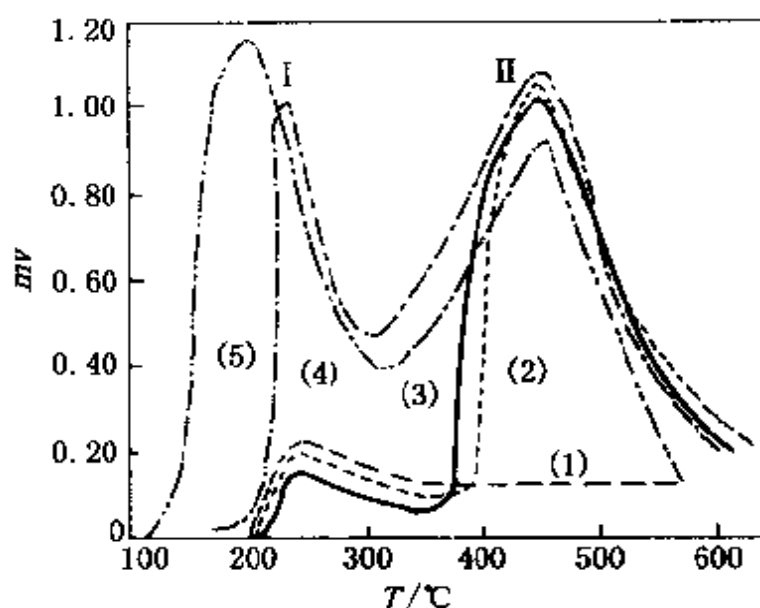


图 3-7 HZSM-5 分子筛上 NH_3 的 TPD 谱

- (1) 氨进料量(ml)0, 加热速度 β ($^{\circ}\text{C}/\text{min}$)14.0;
 (2) 氨进料量(ml)1.0, 加热速度 β ($^{\circ}\text{C}/\text{min}$)14.2;
 (3) 氨进料量(ml)1.5, 加热速度 β ($^{\circ}\text{C}/\text{min}$)15.8;
 (4) 氨进料量(ml)2.0, 加热速度 β ($^{\circ}\text{C}/\text{min}$)13.3;
 (5) 氨进料量(ml)4.0, 加热速度 β ($^{\circ}\text{C}/\text{min}$)14.6

参 考 文 献

1. L. Spenadel and M. Boudart. *J. Phys. Chem.* . 1960(64) : 204
2. ASTM D 3908-82
3. *Ibid.* . 1969(4) : 343
4. *Ibid.* . 1968(3) : 935(1968)
5. Maher, P. K., et al., *Molecular sieve Zeolites-I*(Advanced in chemistry series 101),
 Washington; Amer. Chem. Soc. , 1971
6. 于勤等. *石油炼制* . 1980(9) : 1
7. Gallezot, P. *Catal. Rev.* , 1979(20) : 121
8. Gallezot, P. *J. Catal.* 1975(39) : 334
9. Gallezot, P. *Adv. Chem. Ser.* , 1973(2) : 66

10. 田部浩三. 固体酸碱及其催化性质. 化学工业出版社, 1979
11. H. A. Benesi and B. H. C. Winquist. *Adv. Catal.* , 1978(27) : 97~182
12. B. S. Greenfelder, et al. *Ind. Eng. Chem.* , 1949(41) : 2573
13. C Walling. *JACS*, 1950(72) : 1161
14. O. Johnson. *J. Phys. Chem.* , 1955(59) : 827
15. H. A. Benesi. *J. Phys. Chem.* , 1957(61) : 970
16. Y. Okamoto, et al. *Bull. Chem Soc. Japan*, 1970(43) : 3353
17. J. A. Rabo and M. L. Poutsma. *Adv. Chem.* 1971(102) : 284
18. H. Masamoto, et al. *Bull. Chem Soc. Japan*, 1971(441) : 3170
19. P. A. Jacobs, et al. *J. Catal.* , 1974(33) : 17
20. G. A. Mills, et al. *JACS*, 1950(12) : 1554
21. F. S. Stone, et al. *J. Catal.* , 1967(8) : 173
22. J. Turkevich, et al. *Proc. 3rd Intern. Conger. Cat.* , 1964(1) : 586
23. Y. Okamoto, T. Imanaka and S. Teranishi. *Bull. Chem. Soc. Japan*, 1970(43) : 3353
24. R. J. Cveranovic. *Adv. Cat.* , 1967(17) : 103
25. J. L. Falconer, and J. A. Schwarz. *Cat. Rev. Sci. Eng.* , 1983(2) : 141
26. 王吉祥, 谢筱帆. *催化学报*, 1980(1) : 229
27. J. L. Falconer and R. J. Madix. *J. Phys. Chem.* , 1963(67) : 144

第四章 多晶 X 射线衍射技术

1912 年，劳厄(Laue)首先指出，X 射线穿过晶体时，能够产生衍射现象，不久实验证实了这一预见。劳厄并推导出著名的劳厄衍射方程，从而奠定了 X 射线衍射学基础。

X 射线衍射是揭示晶体内部原子排列状况是有力的工具，应用 X 射线衍射方法研究催化剂，可以获得许多有用的结构信息，使催化剂的许多宏观物理化学性质从微观结构特点找到了答案，丰富了人们对催化剂的认识，推动了催化剂的研究工作。

X 射线衍射分为单晶衍射和多晶衍射。催化材料，尤其是工业用多相催化剂大都是多晶物质，所以本章的内容仅局限于多晶 X 射线衍射分析的基本原理及其在催化剂测试中的应用。

4.1 X 射线的产生及性质

4.1.1 X 射线的产生

X 射线是一种电磁波，波长范围为 $10 \sim 0.001 \text{ nm}$ ，晶体结构分析使用的 X 射线波长约 $0.25 \sim 0.05 \text{ nm}$ 。高速运动的电子轰击金属靶子，产生 X 射线。所以凡可以发生高速运动的电子，并在其定向运动的路程上设置障碍的设备都能产生 X 射线。产生 X 射线的设备称为 X 射线发生器。

X 射线发生器由 X 射线管、X 射线管电源(提供稳定高压的变压器和提供加热灯丝的低压变压器)以及电气控制和指示装置三部分构成，其工作原理见图 4-1。

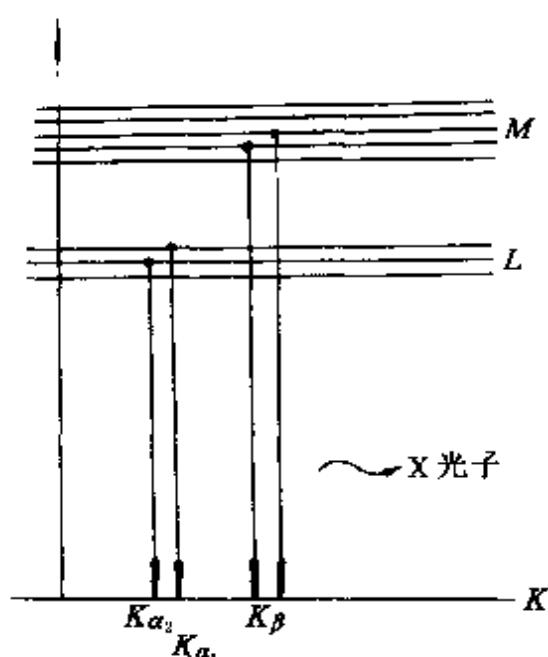


图 4-1 特征 X 射线谱的产生

X 射线由连续谱和特征谱两部分构成。高速运动的电子，在靶原子核附近的强电场作用下降低能量，这个能量差以光子的形式释放出来，这样产生的 X 光，其波长分布是连续的，称为连续谱。高速运动的电子激发靶原子的内层电子，外层电子跃迁到低能级，并以电磁波的形式放出能量。由于电子能级是不连续的，因而电子跃迁时放出的

能量也是不连续的，这样辐射的 X 光就具有特定的波长，称为特征 X 射线谱。

L 层电子向 K 层跃迁产生 K_{α} 射线；M 层电子向 K 层跃迁产生 K_{β} 射线， K_{α} 射线和 K_{β} 射线统称为 K 系射线（见图 4-1 所示）。 K_{α} 射线又由 K_{α_1} 和 K_{α_2} 组成， K_{α_1} 射线强度是 K_{α_2} 的两倍。外层电子向 L 层跃迁产生 L 系射线。不同元素的特征 X 射线谱都是由 K、L 等线系构成，但其波长不同，靶材原子序数越大，波长越短。

X 射线衍射主要应用 K_{α} 射线，其波长取 K_{α_1} 和 K_{α_2} 的平均值。

$$\lambda_{K_{\alpha}} = \frac{2\lambda_{K_{\alpha_1}} + \lambda_{K_{\alpha_2}}}{3} \quad (4-1)$$

连续 X 射线谱在衍射分析中仅产生噪声，从而提高了 X 射线衍射谱图的背底，常采用滤波器消除连续谱和 K_{β} 射线。有时为了某种目的也需要消除 K_{α_2} 谱线，采用单色器等一系列措施可以得到几乎单色的 K_{α_1} 谱线。

4.1.2 X射线与物质的相互作用

X射线本质是一种电磁波，具有波粒二象性，具有动量和动能。直线传播，传播速度与光速相同，与物质相遇会发生各种复杂的物理、化学作用，就X射线分析所关心的能量转换来说，当其通过物质时，可发生散射、吸收与穿透。

1. X射线强度衰减

X射线穿过物质后，一部分能量被吸收。设入射光的强度为 I_0 ，穿过厚度为 l 的物质后强度为 I ，二者存在如下关系：

$$I = I_0 \cdot e^{-\mu l} \quad (4-2)$$

式中 μ ——线性吸收系数， cm^{-1} ；

l ——物质的厚度， cm 。

线性吸收系数与物质的种类、聚集状态和X光波长有关。波长越短，吸收系数越小。

式(4-2)可进一步改写成：

$$I = I_0 \cdot e^{-(\frac{\mu}{\rho}) \rho l} \quad (4-3)$$

式中 μ/ρ ——质量吸收系数；

ρ ——物质的密度。

质量吸收系数仅与物质的组成和X光波长有关，与物质的聚集状态无关。质量吸收系数与原子序数的四次方成正比。对于多元素组成的物质，质量吸收系数为各元素质量吸收系数按质量分数的加和：

$$\left(\frac{\mu}{\rho}\right) = W_1 \left(\frac{\mu}{\rho}\right)_1 + W_2 \left(\frac{\mu}{\rho}\right)_2 + \cdots + W_n \left(\frac{\mu}{\rho}\right)_n \quad (4-4)$$

式中 W_1, W_2, \cdots, W_n 为该物质中各元素的质量分数。

X光波长越短，质量吸收系数越小。当X光波长小到某一特定值 λ_0 时，即当光子能量大到刚好能够激发原子的K(或L)层电子时，光子的能量被大量吸收，造成吸收系数的突变，称为K(或L)吸收现象。物质产生K吸收时，K层电子被激发，外层电子跃

迁到 K 层，产生 X 射线，称为二次荧光。图 4-2 表示铅的质量吸收系数与波长的关系。

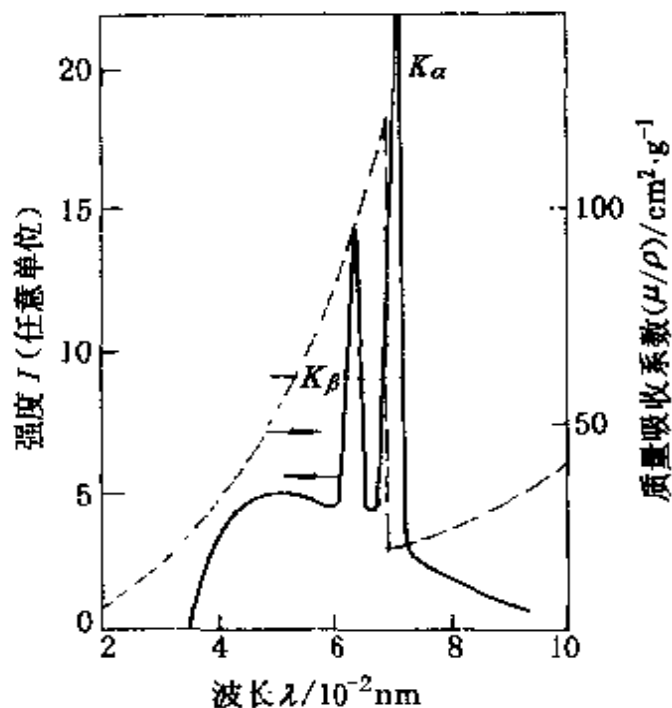


图 4-2 铅辐射上迭加铅的吸收曲线

二次荧光波长大于入射 X 光波长，与入射 X 光不发生干涉，使衍射谱图的本底提高。因而要注意适当选择靶子材料，避免荧光。靶子的原子序数应当小于或等于样品中含量较高的原子的原子序数，或比样品中主要原子的原子序数大 3 以上，这样可以避免产生大量荧光。

X 射线衍射实验中，应用 K 吸收现象，选择一定元素制成的滤波片，使它的吸收边刚好位于光源 X 光的 K_{α} 和 K_{β} 波长之间，把滤波片插到 X 光光路中，大量吸收 K_{β} 射线，保留 K_{α} 射线。滤波片的原子序数应当小于靶子原子序数 1~2 个单位。

2. X 射线散射

X 射线与原子作用而改变方向，称为散射。散射分为相干散射和非相干散射两种。

相干散射又称瑞利(Rayleigh)散射或弹性散射。X射线入射散射体时，在其电磁场作用下，散射体的电子会受迫振动而成为新的辐射电磁波源，此新辐射源的散射波长与入射波相同，所以新散射波间可以发生干涉作用。入射X射线束遇到散射体的所有电子都可成为新辐射波源，于是构成群相干的波源，故称相干散射。相干散射仅改变X射线的传播方向，而不改变波长，是X射线在固体中产生衍射现象的基础。

非相干散射又称康普顿(Compton)散射或非弹性散射。X射线与散射体发生非弹性碰撞的结果，使部分原子的外层电子获得动能成为反冲电子，而X射线能量减少，方向改变，波长增大。X射线波长越短，散射体原子序数越小，越容易发生非相干散射。由于非相干散射的散射波长稍大于入射X光波长，不能产生衍射，而成为衍射谱图的本底。

4.2 晶体几何学基本知识

X射线衍射技术应用于催化材料的目的是研究晶体空间结构的特征，揭示其构成特点与催化反应的关系。因此从事催化剂X射线衍射分析的人员，必须具备晶体学的基本知识。

4.2.1 晶体

晶体是由原子(离子或分子)在三维空间中周期性排列而构成的，原子的无序排列构成无定形物质，晶体和无定形物质之间没有截然分开的界线，从晶态到无定形是原子周期排列重复次散由多到少的量变到质变的过程。人们通常把晶体到无定形物质之间的过渡区域叫作微晶。

由于晶体内部原子的周期性排列，使晶体具有特定的熔点，规则的多边形外形，在晶体的不同方向上具有不同的导热、导电、光学等物理性质。

4.2.2 点阵、格子

为了简便地描述晶体内部原子(离子或分子)的周期性排列,把原子(离子或分子)抽象成一个几何的点,将这个点沿空间的三个方向 a 、 b 、 c 周期地、无限地排列下去,构成点阵(见图 4-3)。将表示各类等同质点的抽象几何点称为点阵点,点阵点的空间周期排列则构成空间点阵。

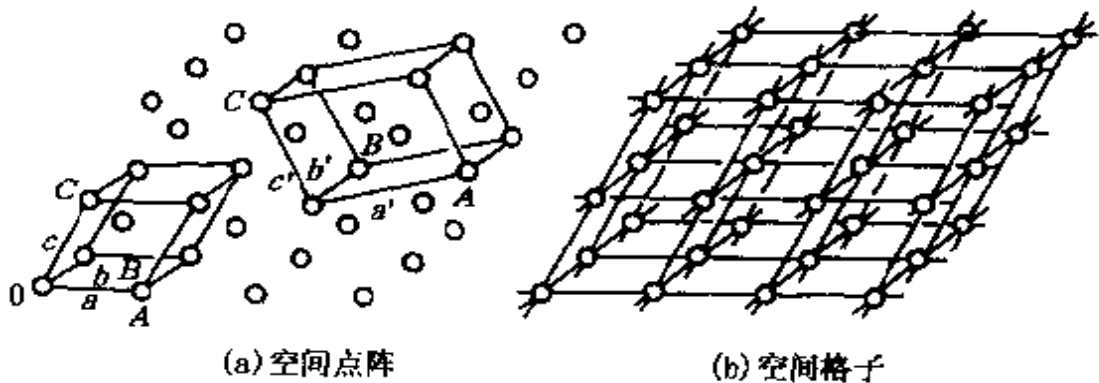


图 4-3 空间点阵与空间格子

分布于二维空间内的点阵称平面点阵或二维点阵,单位向量为 a 。如果把直线点阵上的各个点阵点用一组能使它们发生周期性重复的平移矢量联接起来,便构成了行列。

分布于二维空间内的点阵称平面点阵或二维点阵(图 4-4),单位向量为 a 、 b 。如果把平面点阵内的各个点阵点用两组能使它们发生周期性重复的平移矢量联接起来,则整个平面点阵将被划分成一系列排列的平行四边形格子,称平面格子。

同理,分布于三维空间内的点阵称空间点阵。如果把空间点阵内的各个点阵点用三组能使它们发生周期性重复的平移矢量联接起来,则整个空间点阵将被划分成一系列平行并置的平行六面体格子,便构成空间格子[图 4-3(b)]。

如果每个格子单位拥有一个点阵点,称为素格子,占有二个

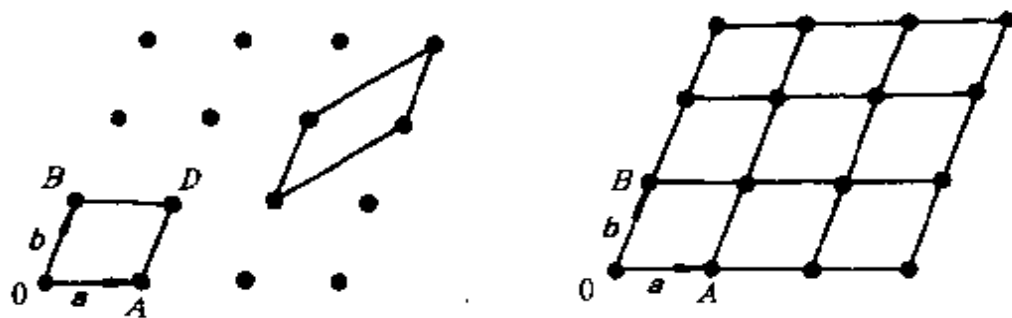


图 4-4 平面点阵与平面格子

或二个以上点阵点的格子单位称为复格子。为方便起见，通常将空间格子按复格子单位划分，使某些点阵点位于面心、体心或底心位置，每个复格子拥有两个或两个以上的点阵点。每个格子单位占有的点阵数由下式给出：

$$N = N_1 + \frac{N_2}{2} + \frac{N_3}{8} \quad (4-5)$$

式中 N_1 ——格子单位内的点数；

N_2 ——面上的点数；

N_3 ——顶角上的点数。

4.2.3 晶胞

空间格子中的平行六面体单位叫做阵胞，对晶体而言，则称为晶胞。晶胞的大小和形状可用一组晶胞参数来描述。它们是三个方向的重复周期 a 、 b 、 c (或晶胞中三个基本向量 a 、 b 、 c) 以及三个方向的夹角 α 、 β 、 γ (夹角 $\angle bc = \alpha$ ， $\angle ac = \beta$ ， $\angle ab = \gamma$)，参见图 4-5。

晶胞是点阵的一个最小单位，它对整个点阵具有典型代表性。因而只要清楚一个晶胞的结构，则整个晶体的结构就清楚了。晶胞的选取原则是根据：(1)使晶胞与宏观晶体有相同的对称性；(2)棱与棱之间的直角数量最多；(3)在满足这样的条件下体积最

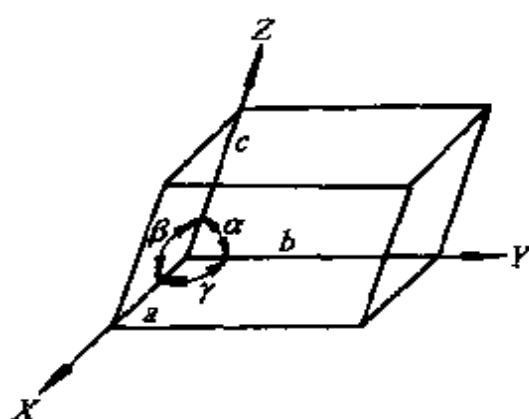


图 4-5 晶胞参数表示

小。研究证明, 尽管点阵各不相同, 但按照晶轴与晶角关系来看, 单位晶胞只有七种, 称为七个晶系。在空间格子中还可根据一定的要求, 划分素单位与复单位空间格子, 分别称为素晶胞与复晶胞。布拉维根据每个点阵点的周围环境相同的原理, 证实了只有 14 种可能的点阵型式。因此叫作 14 种空间点阵型式(布拉维点阵)。七个晶系的晶胞特征及其对应的空间点阵见表 4-1 和图 4-6。

表 4-1 七个晶系的晶胞参数特点

晶 系	晶 胞 参 数
立方	$a=b=c, \alpha=\beta=\gamma=90^\circ$
六方	$a=b \neq c, \alpha=\beta=90^\circ, \gamma=120^\circ$
三方	$a=b=c, \alpha=\beta=\gamma \neq 90^\circ$
四方	$a=b \neq c, \alpha=\beta=\gamma=90^\circ$
正交	a, b, c 不等, $\alpha=\beta=\gamma=90^\circ$
单斜	a, b, c 不等, $\alpha=\gamma=90^\circ, \beta \neq 90^\circ$
三斜	a, b, c 不等, $\alpha \neq \beta \neq \gamma \neq 90^\circ$

晶胞包括二个要素: 一是晶胞的大小、型式, 二是晶胞的内容。晶胞的大小、型式主要是指三个基本周期的大小和方向(垂直或成一定角度), 以及是简单格子(素晶胞)还是带心格子(复晶胞)。晶胞的内容主要是指晶胞中有哪些原子、分子以及它们在晶胞中的分布位置。图 4-7 给出 NaCl 的晶胞和相应的点阵单位。NaCl 的晶胞参数为 $a=b=c=0.564\text{nm}$, $\alpha=\beta=\gamma=90^\circ$ 。考虑相邻晶胞在 NaCl 晶胞中顶点位置有一个 Cl^- (共 8 个顶点, 8 个 Cl^- , 每个顶点被 8 个晶胞所公用), 面心位置有三个 Cl^- (共 6 个面, 面心

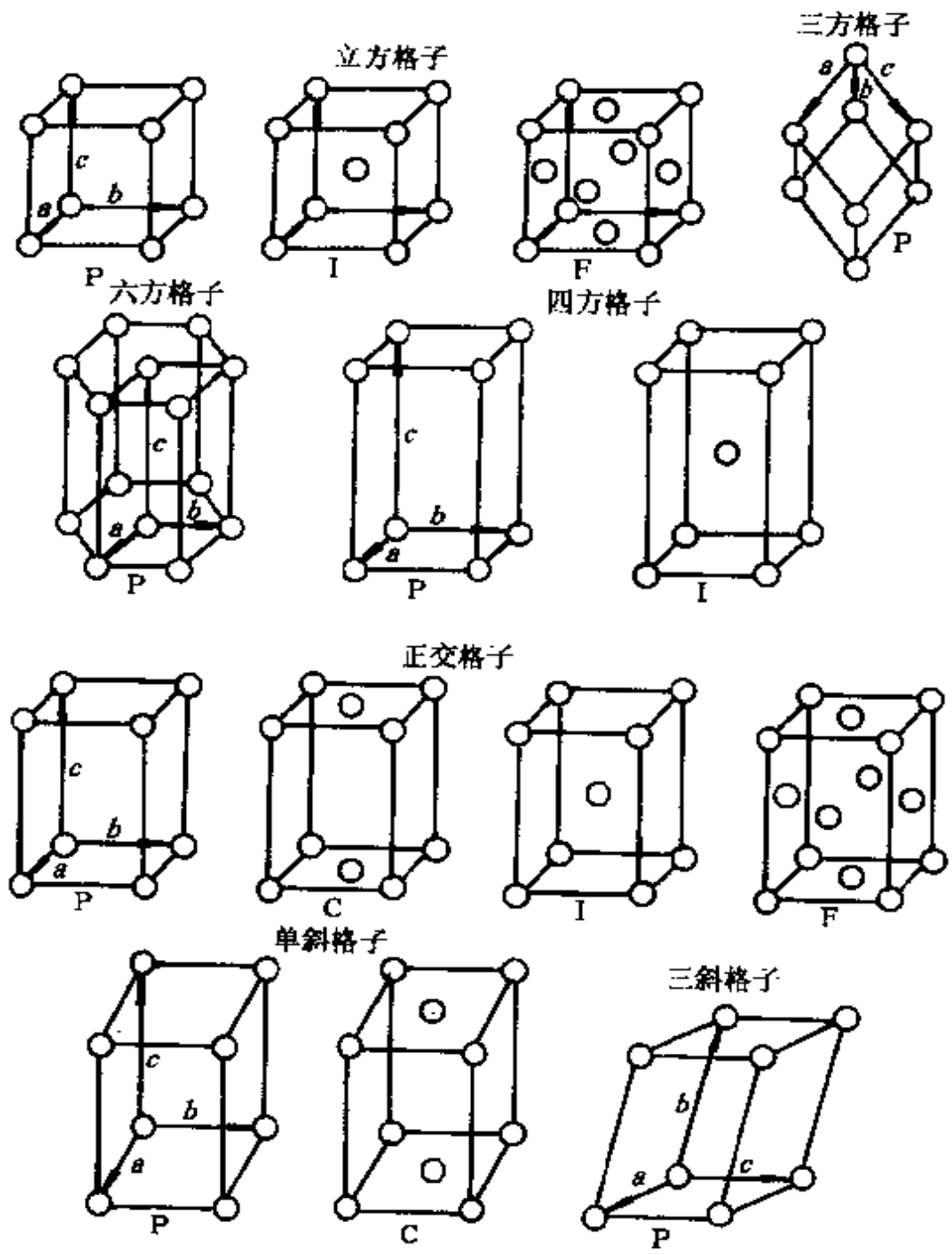


图 4-6 14 种布拉维格子形式

P—表示简单格子；I—表示体心；F—表示面心；C—表示底心格子

共 6 个 Cl^- ，每个面为两个晶胞所公有），体心位置有一个 Na^+ ，棱心位置有 3 个 Na^+ （共 12 个棱，棱心共 12 个 Na^+ ，每个棱被 4 个晶胞所公用）。所以 NaCl 晶胞中共有 4 个 Na^+ 和 4 个 Cl^- 。 NaCl 晶胞相应的点阵或格子称为立方面心点阵或立方面心格子，是一个包含四个点阵点的复单位。图 4-7(b) 中虚线所示为 NaCl 的只包括一个点阵点的素单位，这个素单位中只含有一个 Na^+ 和一个 Cl^- 。由于 NaCl 结构的对称性很高，在一般情况下，都选用能反映其高度对称性的立方体形状的复单位作为晶胞，这种晶胞为复晶胞。

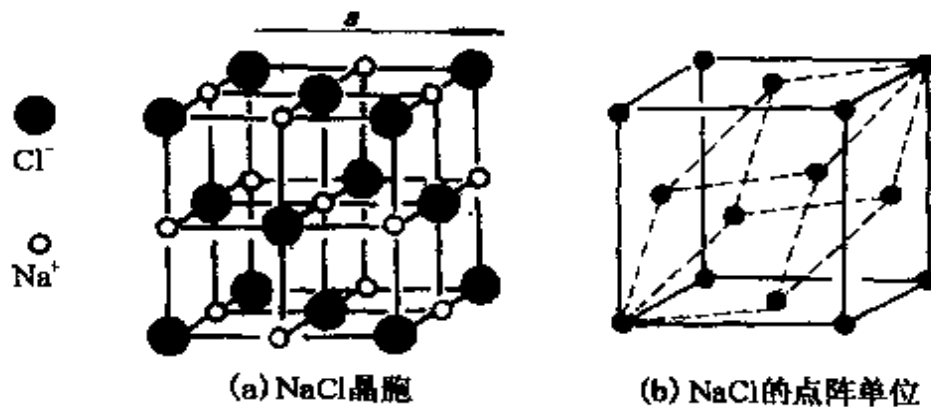


图 4-7 NaCl 的晶胞和点阵单位

4.2.4 晶面及晶面指数

连接空间点阵的点阵点，可以构成一系列平面，称为晶面。一系列等间距的且互相平行的晶面组成一组晶面，称为晶面族。在该晶面族中，各晶面上的点阵点分布情况完全相同。晶面可以用晶面指数来表示。求晶面指数的方法如下：

(1) 在空间点阵中选取一套 X 、 Y 、 Z 三轴相交的坐标轴系统（三轴间彼此夹角为 α 、 β 、 γ ）与一晶面相交；

(2) 用点阵周期 a 、 b 、 c 为单位来度量，量出它在三个坐标轴上的截距；

(3) 写出三个截距的倒数；

(4) 将三个倒数分别乘以分母的最小公倍数，把它们化为三个互质整数，并用括弧括起来，即为该组晶面的晶面指数。

例：图 4-8 中的晶面，在坐标轴上的截距分别为 3、3、5，其倒数为 $\frac{1}{3}$ 、 $\frac{1}{3}$ 、 $\frac{1}{5}$ ，

将三个倒数化为简单整数为 5、5、3，则该晶面的晶面指数为 (5 5 3)。

为泛指某一晶面指数时，一般用 (hkl) 表示。如果晶面与某坐标轴的负方向相交时，则在相应的指数上加一负号来表示。例如 $(h\bar{k}l)$ 即表示晶面与 Y 轴的负方向相交。当晶面与某坐标轴平行，则表示晶面与该轴的截距为 ∞ ，其倒数为 0。

图 4-9 给出了立方体的几个主要晶面，并标出了它们的晶面指数。

4.2.5 晶面间距

一族平行晶面中最邻近两个晶面间的距离称为晶面间距。属于 (hkl) 族中两最邻近晶面的间距用 $d_{(hkl)}$ 表示 (有时简写为 d)。在晶体中晶面指数最低的晶面总是具有最大的晶面间距。所以在点阵常数 a 、 b 、 c 相近的某一晶体中属于 (100) 、 (010) 或 (001) 的这类晶面族的晶面间距最大，在立方或四方晶系中，其值分别等于 a 、 b 、 c 。这些晶面上的质点密度也最大。

各种晶系的晶胞参数与晶面间距 d 存在着一定的关系，例如：

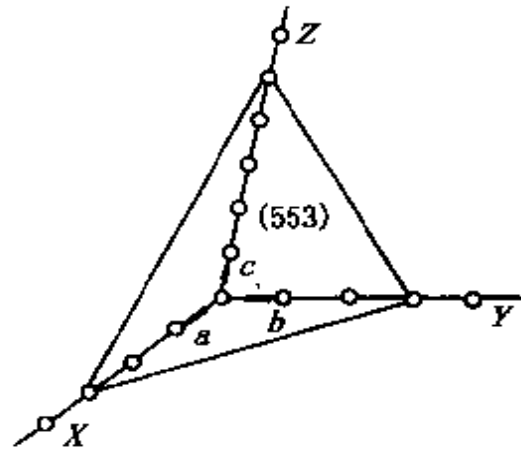


图 4-8 晶面(553)指数

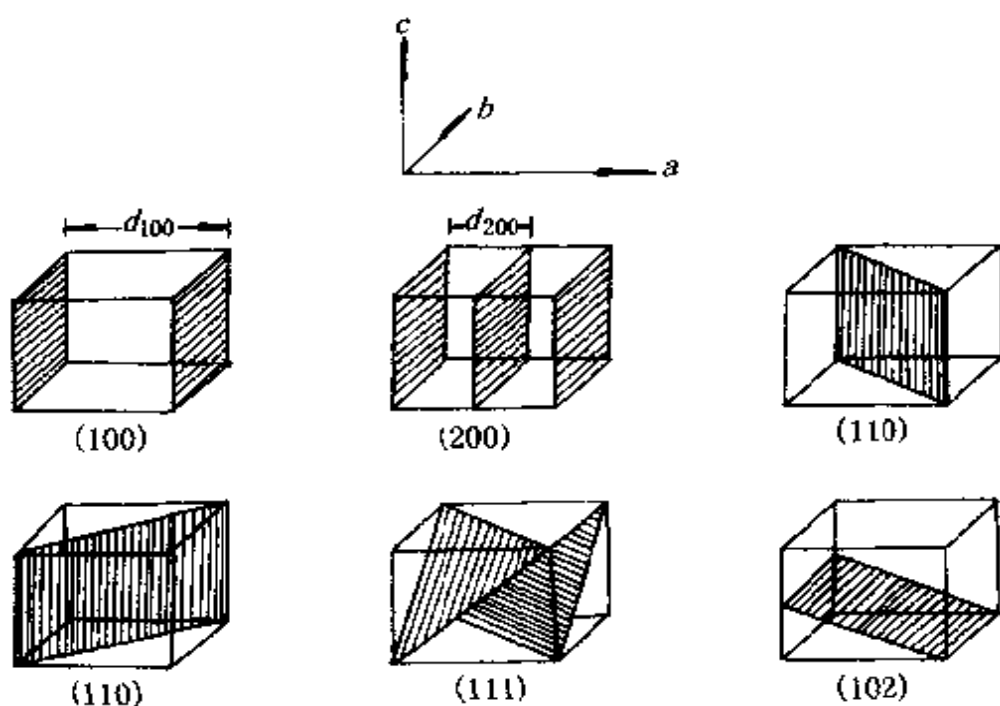


图 4-9 若干晶面米勒指数

立方晶系:
$$d_{(hkl)} = \frac{a}{\sqrt{h^2 + k^2 + l^2}} \quad (4-6)$$

四方晶系:
$$\frac{1}{d_{(hkl)}^2} = \frac{h^2 + k^2}{a^2} + \frac{l^2}{c^2} \quad (4-7)$$

正交晶系:
$$\frac{1}{d_{(hkl)}^2} = \frac{h^2}{a^2} + \frac{k^2}{b^2} + \frac{l^2}{c^2} \quad (4-8)$$

其他晶系可参看有关文献。

4.3 X 射线衍射的基本原理

X 射线衍射简称 XRD(X-Ray Diffraction)。X 射线是一种波长很短的电磁波，其波长与原子半径的大小在同一数量级(0.1~0.2nm)。X 射线经过一个电子、原子、晶体时都会发生散射现象。如果散射后的 X 射线波长与入射时相同且同相，则这些散射可以

相互干涉加强，称为相干散射，这就是晶体对 X 射线产生衍射现象的基础。晶体对 X 射线产生衍射时必须满足特定条件：一束波长为 λ 的平行 X 射线，射到晶面间距为 d 的一组平行晶面时，如果入射角为 θ ，晶面间的反射线的光程差恰巧是波长的整数倍，则在这一特定的角度下，各晶面的反射必将相互加强，此时在反射角为 θ 的方向上，可以观察到晶面间距为 d 的那组晶面对 X 射线的“反射”，这种特定条件的反射就是晶面对 X 射线的衍射(图 4-10)。这一条件可用下式表示：

$$2d\sin\theta = n\lambda \quad (4-9)$$

式中 d ——晶面间距，nm；

λ ——入射 X 射线的波长，nm；

n ——衍射级数，为整数；

θ ——X 射线对晶面的入射角，或称掠射角或布拉格角， 2θ 称为衍射角。

以下我们就图 4-10 进行讨论，图中晶面 1 为晶体点阵中的任一晶面，晶面 2、3……与晶面 1 平行，它们构成一个晶面族，相邻晶面间距为 d 。当波长 λ 的入射 X 射线射入这些晶面时，对晶面

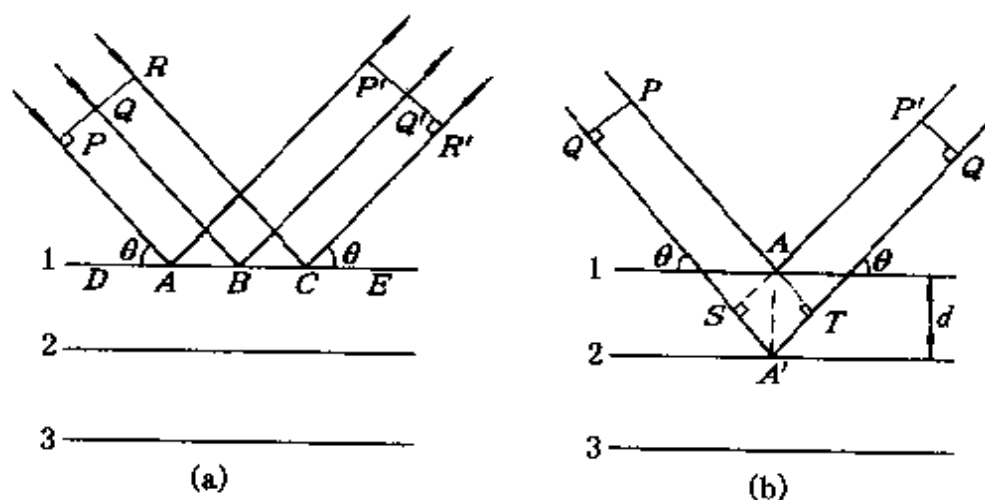


图 4-10 布拉格方程的推导

1 的情况(图 4-10(a))讨论如下。入射 X 射线束在 P 、 Q 、 R 时位相相同, 当它们与晶面 1 相遇时, 分别被晶面 1 上的原子所散射, 如果散射的波长在 P' 、 Q' 、 R' 处仍相同, 则它们会相互干涉加强而形成衍射线束。这时每一条射线 PAP' 、 QBQ' 、 RCR' 都经过了同样长的路程, 即 $PAP' = QBQ' = RCR'$ 。要满足这个条件只有两种可能:

- (1) PA 、 QB 、 RC 继续按原方向前进, 这是入射线的继续;
- (2) $\angle QBD = \angle RCD = \angle PAD = \angle P'AE = \angle Q'BE = \angle R'CE = \theta$ 。

即入射线束受到晶面 1 的反射, 在任何入射角 θ 的情况下都可以得到这种反射。

其次讨论晶面 2、3……等的情况(图 4-10(b))。入射 X 射线 PA 受到晶面 1 的原子 A 散射, 另一条平行的人射线 QA' 受到晶面 2 的原子 A' 散射。如果散射 AP' 、 $A'Q'$ 在 $P'Q'$ 处同相, 则 PAP' 和 $QA'Q'$ 间的程差应为 X 射线波长 λ 的整数倍, 否则它们互相干涉抵消而不发生衍射。由图 4-10(b)可看出:

$$QA'Q' - PAP' = SA' + A'T = n\lambda \quad (4-10)$$

其中 n 为 0、 ± 1 、 ± 2 ……等整数。

因为 $SA' = A'T = d\sin\theta$, 所以代入式(4-10)得:

$$2d\sin\theta = n\lambda \quad (4-11)$$

此式就是著名的布拉格方程。它揭示了在一定波长 λ 下发生衍射时, 晶面间距 d 同入射角 θ 之间的关系。布拉格方程形式简单, 但说明了衍射的基本关系, 所以在 X 射线衍射工作中应用极为广泛。

由以上讨论可知, 在 X 射线衍射中, 仅有符合布拉格方程式关系的一定数目的人射角, 而其他的人射角不发生 X 光衍射现象; X 射线照射晶体发生 X 射线衍射时, 不仅是晶体表面, 晶体内层原子平面也同时参与反射。

4.4 X 射线粉末衍射技术

多晶 X 射线衍射实验方法有照相法和衍射仪法两种。照相法是利用照相底片来记录衍射线的位置、强度和形象的。衍射仪法使用衍射仪自动记录多晶衍射线的衍射角和衍射强度。与照相法相比，可以省去装拆底片、长时间曝光处理底片及测量衍射相片上衍射线弧对间距、强度等繁复费时的工作，因此具有测试方便、工作效率高的优点。催化剂晶体研究和物相分析，大多使用衍射仪。

4.4.1 X 射线衍射仪

X 射线衍射仪由 X 射线发生器、测角仪和测量记录系统三大部分构成，近代衍射仪配备了计算机控制和数据处理系统，见图 4-11。

1. X 射线发生器

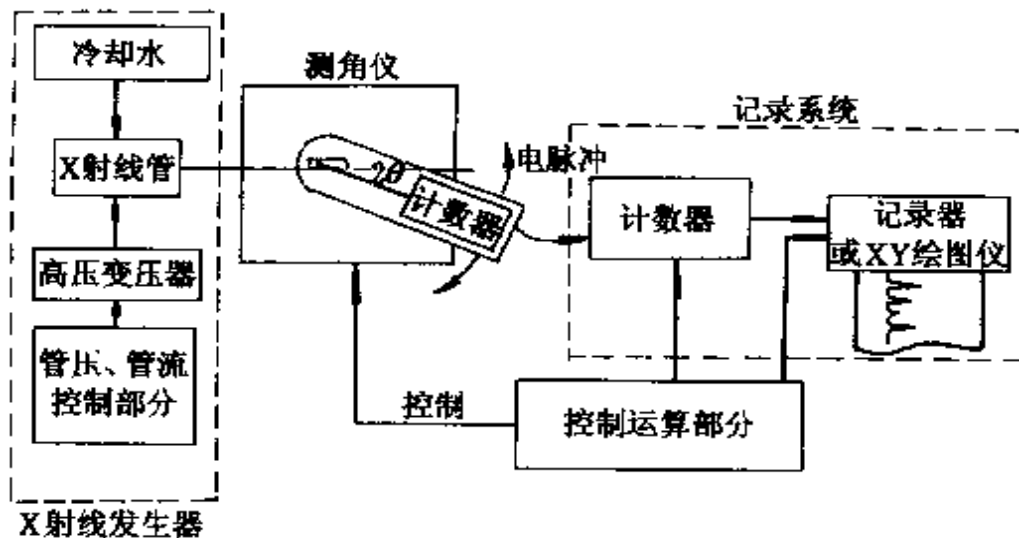


图 4-11 X 射线衍射仪构成图

X 射线发生器由高压发生器及 X 射线管组成。高压发生器包括整流、稳压、稳流、高压变压器、自动保护及冷却水循环装置。高压发生器产生的直流高压加在 X 射线管上，加速灯丝产生的电子，高速电子轰击金属靶面产生 X 射线。

X 射线的强度与管电流成正比，与管电压的关系为：

$$I \propto (V - V_0)^{1.5} \tag{4-12}$$

式中 I ——产生的 X 射线强度；

V ——高压；

V_0 ——激发电位。

2. 测角仪

粉末 X 射线衍射测角仪是按几何聚焦原理设计的。图 4-12 为

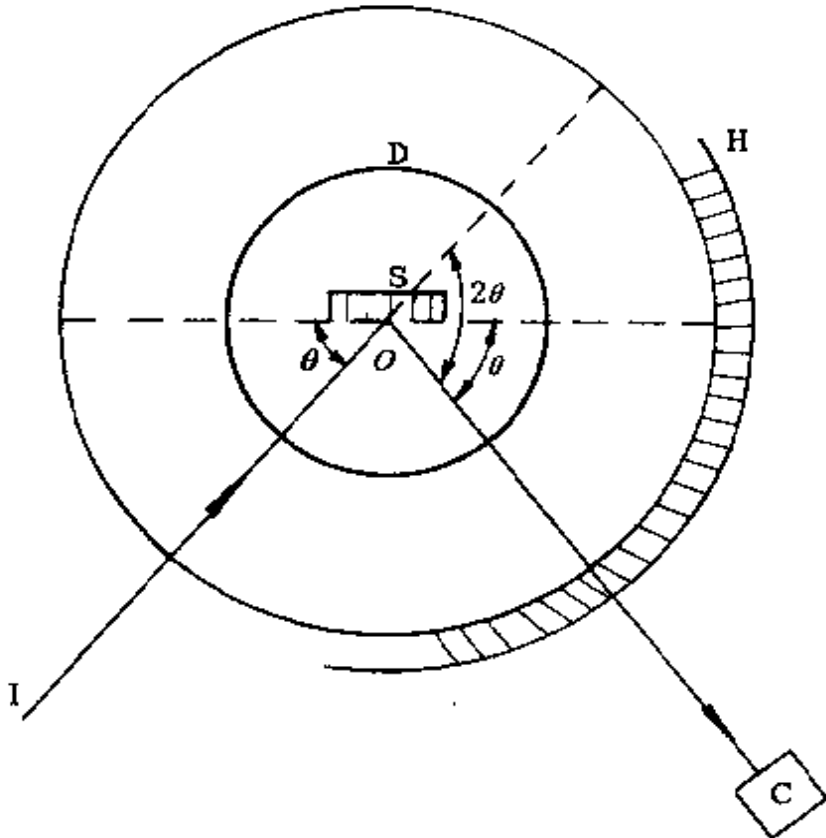


图 4-12 测角仪构造示意图

测角仪的构造示意图。

垂直于纸面的平面试样 S 固定于轴座 D 上，轴座 D 正处于测角仪圆的中心 O，并可绕中心 O 旋转。入射 X 射线 I 射到试样 S 上，产生的衍射线光束由计数器 C 来接收。轴座 D 和计数器 C 联合绕中心 O 转动，并使 D 每旋转 θ 角度时，C 同时旋转 2θ 角度。这样由试样产生的任何衍射线束正好进入计数器中，转动的角度可以在刻度盘 H 上读出。

为了限制 X 射线束，提高分辨率，在测角仪系统中安装了 Soller 狭缝 S_1 和 S_2 ，发散狭缝 DS，接收狭缝 RS。为了限制空气散射进入探头，安装了防散射狭缝 SS。为了滤掉 K_β 射线，保留 K_α 射线，在样品后(或前)插上适当的滤波片，见图 4-13。当测角仪位于 $\theta=2\theta=0^\circ$ 时，靶面光斑、发散狭缝、测角仪轴线、样品表面及接收狭缝位于同一条直线上。轴线到光源的距离等于轴线到接收狭缝的距离，称作测角仪的扫描半径。

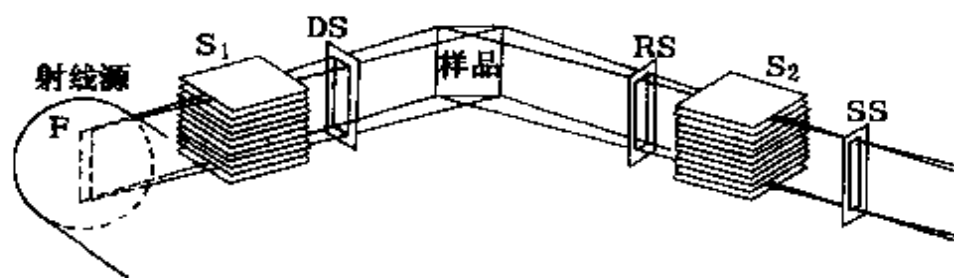


图 4-13 X 射线衍射仪狭缝系统

样品架一般用铝板或玻璃板制成，中间开一方孔，粉末样品压入方孔内，样品架插到测角仪的轴线位置。

粉末样品是由无数小晶体组成，这些小晶体沿空间各个方向随机分布，当测角仪旋转到一定角度时，总有一些小晶体的 hkl 晶面基本平行于样品面，而且满足布拉格方程，产生衍射。测角仪旋转到另一角度，又会有另一些小晶体，其 $h'k'l'$ 晶面基本平行样品面，产生另一条衍射。这样，在测角仪旋转过程中，在不同的

角度上，就会产生不同的 hkl 衍射，这些衍射峰所对应的角度 2θ 与晶面间距的关系为 $2\left(\frac{d}{n}\right)\sin\theta=\lambda$ 。根据这个公式可以算出各个衍射峰对应的 $\frac{d}{n}$ 值，习惯上称 $\frac{d}{n}$ 为面间距， n 为衍射级数。

3. 强度记录系统

强度记录系统包括闪烁计数器、脉冲高度分析器、定标器、定时器、脉冲时率计和记录仪。

一个 X 光光子打到闪烁计数器上，在输出端产生一个电压脉冲，这些脉冲信号经过脉冲高度分析器处理后，送入脉冲时率计，脉冲时率计将每秒钟脉冲次数的多少转换成电流的大小再输送到记录仪上，记录笔的偏移量与输入到记录器上的电流成正比，而与射到计数器上的 X 光强度（以每秒光子数表达）成正比。在测角仪的扫描过程中，记录仪同时记录衍射强度及探头位置 2θ 角标，以便查找衍射峰对应的 2θ 角。

除了用记录仪记录强度外，还可以用定标器、定时器进行定时计数或定数计时。将测角仪固定在某一个 2θ 角位置，设定一个时间间隔，测量在此时间间隔内的脉冲数，叫作定时计数法。若设定某一个脉冲数目，测量达到这一脉冲数目所需要的时间，叫作定数计时法。定时法或定数法的脉冲次数除以时间，也可以得到每秒脉冲数，即 X 光的强度。

4.4.2 样品制备

在衍射仪法中通常采用平板装样品。样品板是一表面平整光滑的矩形铝板或玻璃板（ $35\text{mm}\times 50\text{mm}$ ）。在铝板的中间开有一小矩形的窗口（ $20\text{mm}\times 18\text{mm}$ ）；而玻璃板则为中间不开口的矩形凹槽，适合样品较少时使用。把样品预先用玛瑙研钵充分研磨成所需的粒度（一般以几个微米为宜，无颗粒感）。将样品板的光滑面倒放在一块玻璃板上，并将样品粉末填入窗孔内，并进行均匀地适当压紧（上盖一小玻璃板压紧）。若用玻璃的凹槽样品板时，要求

压紧后的样品表面与样品板表面一样平。

制样时一般不需加胶，只要样品粉末磨得足够细，压紧适度，粉末不会掉下。对不易压紧的粉末样品，可在适当压紧后，在其上滴入数滴 5% 虫胶的酒精溶液，再撒入一层粉末适当压紧即可。

对于微量样品，可在玻璃板上涂一层胶，将粉末样品薄薄地撒在胶上即可。

4.4.3 衍射数据的测量

在获得一张衍射图后，就可以从图上得到各个衍射峰的衍射角和衍射强度 I 值的数据，以便进行以后的有关计算和分析用。

1. 衍射峰 2θ 值的测量

在衍射强度分布图上，每一条衍射线表现为一个高出背景的衍射峰。由于 X 射线管发出光源总有一定的宽度，再加上其他因素的影响，因此任一条衍射峰都有一定的宽度，而且往往是不完全对称的，确定衍射峰的 2θ 位置常用的方法有两种：

(1) 峰顶法：以衍射峰的顶点位置作为该峰的 2θ 位置，如图 4-14 所示。在一般的定性分析中，当衍射峰较为尖锐，或者要求不太精确时，通常采用该法定 2θ 值。

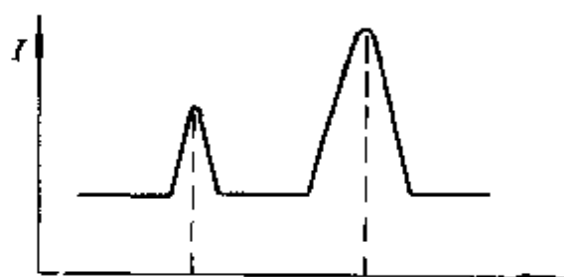


图 4-14 峰顶法定 2θ 位置

(2) 半高宽中点法：以衍射峰的半高宽的中点作为定该峰的 2θ 值的位置，即在背景以上衍射峰最大高度的一半处的峰宽的中点作为测定 2θ 值的位置。当衍射峰弥散变宽不宜用峰顶定 2θ 位置时，或对衍射峰 2θ 值要求精确测定（如宽化法测晶粒大小）时，一般采用此法，见图 4-15。

2. 衍射强度的测量

一般衍射仪上都有记录仪和定标器两种记录衍射强度的方

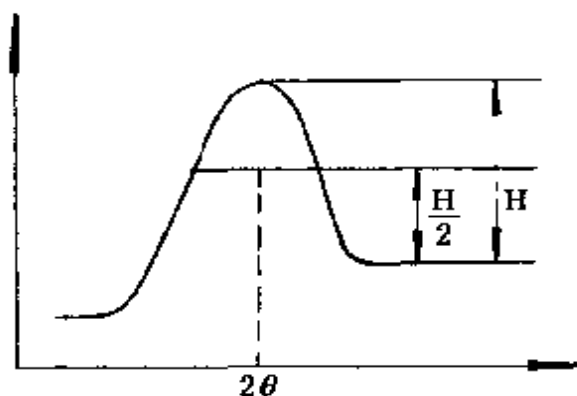


图 4-15 半高宽中点法定 2θ 位置

法的优点是简便、直观；缺点是峰的高度往往受实验条件及样品等因素影响较大，不够精确。但在大多数情况下，尤其是物相定性分析，只需要对比同一次扫描所得的各衍射峰之间的相对强度，这时以最强峰为 100，以此对各个衍射峰进行对比测定。因此在对衍射峰强度值要求不高时，常采用峰高强度表示。

(2) 积分强度：以整个衍射峰在扣除背景以后的面积作为峰的强度。一般在精确测量时采用。测定时使用定标法。定标法一般与阶梯扫描相匹配使用。定标法又分为定时法和定数法。这两种方法的含义前已叙述，在此不再赘述。

4.4.4 实验条件的选择

合理选择实验条件是成功地进行每一个 X 射线衍射实验的前提。为获得高质量的衍射谱图，必须适当地选择实验条件，包括 X 光管电压、电流、狭缝宽度、记录仪满量程、时间常数、扫描速度和走纸速度。

选择适当的 X 光管电压、电流及记录仪满量程，使记录纸记录下来的衍射峰尽量高，但又不超出记录纸以外。

发散狭缝宽度影响 X 光的通量，狭缝越宽，记录的 X 光强度越高。但狭缝太宽，射线会照到样品面以外，影响衍射强度的可比性。样品面的照射宽度与测角仪的位置及狭缝宽度有一定关系，

法。根据实验目的、要求，衍射峰强度常用峰高强度和积分强度两种方法表示。

(1) 峰高强度：在连续扫描法所得的 $2\theta-I$ 衍射图上，以衍射峰的高度(扣除了背景)作为整个衍射峰的强度。此

当狭缝一定时，角度越低，照射面越宽。测角仪说明书上，一般都给出各种不同狭缝宽度的照射宽度与 2θ 角关系曲线，用户可根据这些曲线和扫描起始角度合理地选择狭缝宽度，使射线照在样品面以内。发散狭缝宽度以角度单位($^{\circ}$)表示，表明 X 射线在水平方向的发散度。

防散射狭缝防止仪器外界的散射、辐射进入计数器，它与发散狭缝成对使用，宽度相同，其大小分为 0.5° 、 1° 、 2° 、 4° 等。

接收狭缝限制进入探测器的 X 射线束宽度，单位是 mm。接收狭缝越宽，记录的 X 射线强度越高，但分辨率差，容易造成峰重叠；接收狭缝越窄，即射线束宽度小，分辨率好，但强度低，应当兼顾二者合理选择接收狭缝宽度。

脉冲时率计时间常数的选择受扫描速度和接收狭缝宽度的限制，三者之间存在一定的关系，例如日本理学电机生产的多晶衍射仪要求：

$$5 \leq \frac{\omega \cdot r}{r} \leq 10 \quad (4-13)$$

式中 τ ——时间常数，s；

ω ——扫描速度， $(^{\circ})\text{min}^{-1}$ ；

r ——接收狭缝宽度，mm。

时间常数大，衍射谱线光滑，但时间常数太大，则对瞬间强度变化反映不灵敏，一些弱的衍射线反映不出来；时间常数太小，记录笔抖动严重，弱的衍射峰与噪音区分不开，强峰也会迭加上一些毛刺，影响测量。

4.5 物相鉴定及物相定量

4.5.1 物相鉴定

在一般的多晶体物质中，用化学分析、光谱分析方法，只能

得出样品的化学组成,而不能得出各元素之间结合存在的状态。特别是同一种元素或同成分的化合物,其化学组成相同,但内部结构不一样,形成多种物相。例如 TiO_2 的内部结构有三种形式,即金红石、板钛矿和锐钛矿,因此就 TiO_2 而言,它可能形成三种物相,我们称这三种物相为同分异构体。对于常用固体催化剂载体的 Al_2O_3 ,其同分异构体的种类则更多。所以对一个固体样品进行分析,仅知道化学组成是远远不够的,必须对它进行物相鉴定分析,知道其物相后才能真正了解和推测此固体样品的特性。利用 X 射线衍射分析就可以得知这些物质存在的物相,这也是 X 射线衍射分析方法的特点。

X 射线物相鉴定分析是以物质对 X 射线衍射效应为基础的,任何一个结构的固体化合物都给出一套独立的 X 射线衍射图谱,而每一种物质的衍射峰的位置及强度完全取决于这种物质的自身内部结构特点。每一种晶体物质都有其特定的结构参数,它包括晶体结构类型、晶胞大小、晶胞中原子、离子或分子数目的多少以及它们所在的位置等。所以某种物质不论是纯态或作为混合物的一相存在,在给定波长的 X 射线辐射下,都能够产生该物质特有的 X 射线衍射花样,即对应自己的一套衍射线条 $d_{(hkl)}$ 及其强度 $I_{(hkl)}$ 值。也就是说,某种物质的衍射花样就是该物质的晶体结构特征的反映。当物质是由几个物相混合组成时,这几个物相给出各自的衍射花样,彼此独立,互不相干(指衍射互不相干,不是指衍射线条的重叠)。这样就可以对多种物相组成的样品进行物相鉴定分析。

物相鉴定都采用和标准衍射谱对照的方法,一般的鉴定步骤是:(1)选择合适的实验条件,摄取样品的粉末衍射谱图;(2)查表或由布拉格公式计算各衍射线的 $d_{(hkl)}/n$ 值(简称为 d);(3)以衍射谱图中最强衍射线的强度 I_1 值与各衍射线强度 I 相除,计算出各衍射线的 I/I_1 值,然后按 I/I_1 值由大到小顺序排成系列,并与各自的 $d_{(hkl)}$ 值相对应;(4)查找标准衍射 $d-I$ 数据卡,进行对照,

并最后确定鉴定结果。

标准衍射 d - I 数据卡是由国际粉末衍射标准联合会 (Joint Committee On Powder Diffraction Standard) 把发表的已知物相衍射数据以卡片形式汇编成册, 称为 JCPDS 卡片集。每张卡片都列出卡片编号、各个 hkl 衍射的 d 值和相对强度 I/I_1 、样品的化学名称及分子式、矿物学名称及结构式、样品的来源及化学性质、样品的物性数据、晶体学数据、实验条件以及卡片可靠性级别代号。

为便于找到所需卡片号, JCPDS 组织还建立了一套卡片集索引。根据检索方法不同, 索引分为数字索引和字母索引两大类。根据化合物不同, 又分成无机和有机两本。

(1) 数字索引 就每一条索引来说, 其格式为: 规格符号、8 条最强衍射线的 d 值和相对强度、化学式、卡片号。规格符号表示该卡片的可靠性符号。 d 值的下标代表相对强度, 8 个 d 值中的前 3 个是 $2\theta < 90^\circ$ 的 3 条最强线的 d 值。

数字索引的编排顺序为: 先按 8 个 d 值中第 1 个 d 值的大小范围分组, 在同 1 组中, 按第 2 个 d 值由大到小顺序往下排, 第 2 个 d 值相同, 按第 3 个 d 值由大到小排列, 依次类推。

(2) 字母索引 无机化合物字母索引分为无机化合物名称索引和矿物名称索引。无机化合物名称索引的格式为: 规格符号、化合物英文名称、化学式、3 条最强衍射线的 d 值和强度。卡片号, 各条索引按化合物英文名称第 1 个字母的顺序排列。矿物名称索引的格式为: 规格符号、矿物英文名称、化学式、3 条最强衍射线 d 值和强度、卡片号, 各条索引按英文名称第 1 个字母顺序排列。

有机化合物字母索引分为化合物名称索引和分子式索引, 前者按英文名称第 1 个字母的顺序排列, 格式为: 规格符号、化合物名称、分子式、3 条最强衍射线的 d 值和强度、卡片号; 后者按碳原子数排列, 碳原子数相同, 按氢原子数排列, 氢原子数相同, 按分子式中第 3 个字母字顺排列。每条格式为: 规格符号、分子式、化合物名称、3 条最强衍射线的 d 值和强度、卡片号。

卡片集索引中用得最多的是字母索引，因为样品一般都经过化学分析，大致知道化学组成，可以局限在几种化合物中寻找需要的卡片，查找比较方便。

最后要说明的是，由于卡片上注明的实验条件与我们进行衍射分析的实验条件不完全一致，加之实验误差，使得实验得到的 d 值与卡片上的 d 值不完全相等，允许存在一定误差，大致范围如下：

d 值约 0.1nm 时，允许误差为 $\pm 0.0003\text{nm}$ ；

d 值约 0.35nm 时，允许误差为 $\pm 0.003\text{nm}$ ；

d 值约 0.8nm 时，允许误差为 $\pm 0.025\text{nm}$ 。

若误差在这些范围内，则认为实验 d 值与卡片相符。至于强度 I ，只要没有太大出入，就认为该值与卡片值相符。

4.5.2 物相定量

物相定量分析就是用 X 射线衍射方法来测定多相混合物中各物相的质量分数。这种分析法主要是根据某种物相所产生的衍射线的强度与其在混合物中的含量有关。

对于若干物相构成的样品，样品中某一物相 i 的某个 hkl 衍射强度 I_i 与该物相的含量(质量分数) X_i 存在如下关系：

$$I_i = \frac{K_i X_i}{\rho_i \mu_m^*} \quad (4-14)$$

式中 ρ_i —— i 物相单独存在时的密度；

μ_m^* ——整个样品的质量吸收系数；

K_i ——常数，与仪器、波长有关，与布拉格角即选择的衍射峰有关，与物相 i 的结构有关，与物相 i 的含量无关。

μ_m^* 可按式(4-4)计算，其中各种元素的质量吸收系数可由《X-射线晶体学国际表》第三卷 162 页查到。

结合式(4-4)和式(4-14)可以看出，当 X_i 变化时，即样品的各相的组成发生变化时，样品的质量吸收系数 μ_m^* 也要随之变化。因

此, I_i 与 X_i 不是简单的直线关系。这种现象是由于基体的吸收所造成的, 简称基体效应。它给 X 射线物相定量分析带来了困难。目前已建立的各种定量测定催化剂相组分的方法, 都是以式(4-14)为出发点推导出来的。各种方法中, 以外标法、内标法和稀释法应用最为广泛。

1. 外标法

对(a+b)两相混合物, a相的某个 hkl 衍射峰强度 I_a 为:

$$I_a = \frac{K_a X_a}{\rho_a \mu_m^*} \quad (4-15)$$

式中 X_a —— (a+b)两相中物相 a 的含量;

μ_m^* —— (a+b)两相的质量吸收系数。

对于纯 a 相的样品, 测其同一个 hkl 衍射峰强度 I_a^0 为:

$$I_a^0 = \frac{K_a}{\rho_a \mu_{ma}} \quad (4-16)$$

式中 μ_{ma} 为纯 a 相的质量吸收系数。

式(4-15)与式(4-16)相除, 得到下式:

$$\frac{I_a}{I_a^0} = \frac{\mu_{ma}}{\mu_m^*} X_a \quad (4-17)$$

如前所述, 由于基体效应, μ_m^* 随 X_a 变化而变化, 因此欲测 a 物相在(a+b)两相中的质量分数, 首先需配制一系列 a 相的质量分数为 X_{a1} 、 X_{a2} 、 X_{a3} ……已知的标准混合样品, 以及一个纯的 a 相标准样品。在完全相同的实验条件下, 分别测定各个样品中 a 相同一个衍射指标 hkl 衍射线之强度 I_{a1} 、 I_{a2} 、 I_{a3} 、……、 I_a^0 。然后以 I_{a1}/I_a^0 、 I_{a2}/I_a^0 、 I_{a3}/I_a^0 ……对对应样品的质量分数 X_{a1} 、 X_{a2} 、 X_{a3} ……作图, 得到标准工作曲线, 见图 4-16。

对待测混合物样品(a+b), 也在相同的实验条件下, 测定其同一衍射指标 hkl 衍射线的衍射强度 I_a , 求出 I_a/I_a^0 , 查标准工作曲线(图 4-16)可求出 a 相在(a+b)相中的质量分数 X_a 。

对于同分异构体组成的多相体系, 体系中由于各物相的化学

组成相同，仅仅结构不同，因此各物相的质量吸收系数相等，等于整个样品的质量吸收系数，此时式(4-17)可简化为：

$$X_a = \frac{I_a}{I_a^0} \quad (4-18)$$

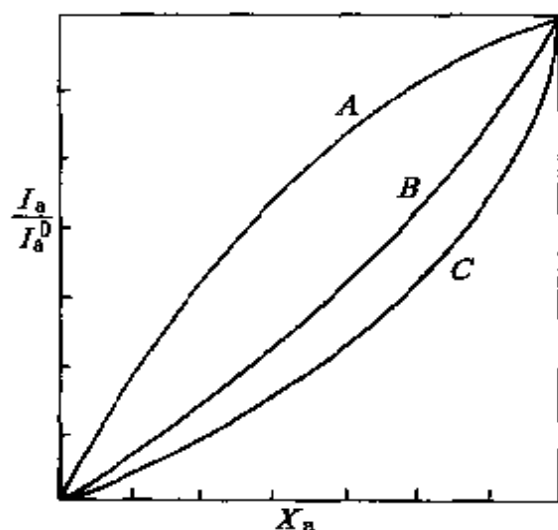


图 4-16 外标法的标准工作曲线

$A—a+b$; $B—a+b'$; $C—a+b''$

这时要测定 X_a ，不需要做工作曲线（其工作曲线实际为图 4-16 中的 B），而只需在相同实验条件下，分别测定混合样品中 a 相的某个衍射峰 hkl 的衍射强度 I_a 以及纯物相 a 的同一个衍射峰 hkl 的衍射强度 I_a^0 ，然后代入式(4-18)，即可求出 X_a 。

对于非同分异构体组成的多相体系，如果质量吸收系数已知，则求 X_a 方

法与同分异构体体系一样简单，否则的话，首先必须对未知样品进行物相鉴定，然后才能制作其标准工作曲线。

外标法操作的计算简单，要求测定的仪器综合稳定度高，样品压片厚度与致密度重现性好。

2. 内标法

样品中外加一定量的标准物质，然后测量样品中的待测物相某一衍射线强度与内标物的衍射强度，比较此二强度可以求出待测物相质量分数，外加的标准物质称为内标物。

假设要求某样品中 i 物相含量 X_i ，首先在样品中加入一定量的标准物（样品中不含的纯物相），即内标物 S，设内标物 S 与原来待测样品的质量比为 X_s ，研磨均匀，记录谱图。测量 i 物相衍射强度 I_i 及内标物 S 的衍射强度 I_s ，代入下式计算样品中 i 物相含

量 X_i 。计算公式为：

$$\frac{I_i}{I_s} = K \frac{X_i}{X_s} \quad (4-19)$$

式中 $K = K_i \rho_s / (K_s \cdot \rho_i)$ 是常数，与物相 i 及内标 S 的常数 K_i 、 K_s 及密度 ρ_i 、 ρ_s 有关，与选择的衍射峰有关，与样品的质量吸收系数无关。

式(4-19)的推导与式(4-17)类似，在此不作推导。下面只介绍一下如何利用式(4-19)来求样品中 i 物相的含量 X_i 。为了应用式(4-19)，首先必须求出常数 K 。具体作法是：将纯物相 i 物质与内标物 S 以不同的比例 (X_i/X_s) 配制成一系列样品，对于每个样品分别测定其 I_i/I_s 值，以 I_i/I_s 对 X_i/X_s 作图，即得到标准工作曲线。根据式(4-19)知，该标准工作曲线为一直线，直线斜率即为 K 。

选择合适的内标物是内标法的关键。在选择内标物时，首先应考虑其衍射峰与样品中待测组分的测试峰靠近且不与其他峰重叠；再就是内标衍射峰要较强，这样可以加少量的内标；最后应保证内标物结晶完整性高，没有择优取向，物理性质稳定，不潮解，不与试样起化学反应。

内标法由于是在同一张谱图上测量两个衍射峰的强度比，故能消除制样等所引起的误差。另外一个优点就是只要选用的内标物相同，衍射峰相同，所制得的 $I_i/I_s - X_i/X_s$ 标准工作曲线对各种不同混合物体系统中的同一种物相具有通用性。如果由于某种原因要更改衍射峰时，只要测出新选择的衍射线强度 I'_i (或 I'_s) 后，原工作曲线上的各点的相对强度乘以 I'_i/I_i (或除以 I'_s/I_s) 即可获得新的工作曲线。

3. 稀释法

此方法是在样品中加入一定比例的与待测物相相同的纯物质。假设样品中的待测相是 i ，则可以把纯 i 物相以不同比例加入到原样品之中，然后选择样品中某一具有较强衍射的其他物相 j

的衍射线作为强度参考线,使用作图的方法求出*i*物相在样品中的含量 X_i 。

假设*i*物相在原来的多相混合物样品中的质量分数为 X_i ,*j*物相在原来的多相混合物样品中的质量分数为 X_j ,向样品中加入不同比例的纯物相*i*,使原样与加入的纯物相*i*的质量比为 $1:Y_i$,则在新混合体系样品中,*i*物相的质量分数将变为:

$$X'_i = \frac{X_i + Y_i}{1 + Y_i} \quad (4-20)$$

*j*物相的质量分数变为:

$$X'_j = \frac{X_j}{1 + Y_i} \quad (4-21)$$

将式(4-20)和式(4-21)分别代入式(4-14),然后两式相除,整理可得:

$$\frac{I_i}{I_j} = \frac{K_i \rho_i}{K_j \rho_j X_j} (X_i + Y_i) \quad (4-22)$$

式中 $K_i \rho_i / (K_j \rho_j X_j)$ 为一常数,它与*i*相和*j*相、晶体结构特点及*j*相在原来样品中的质量分数有关。由上式可以看出, I_i/I_j 对 Y_i 作图将得到一直线;此直线与 Y_i 轴相交于 $-X_i$ 。

实验时,先将样品分成几份,在每份样品中分别加入不同比例 Y_{i1} 、 Y_{i2} 、……的纯*i*物相,制成若干样品,然后分别测定每个

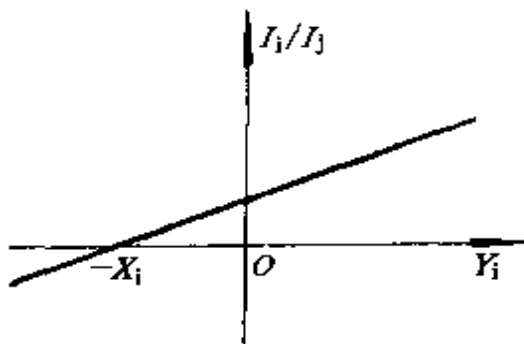


图 4-17 稀释法 I_i/I_j - Y_i 曲线

新样品中的*i*物相和*j*物相产生的同一对衍射线的强度 I_i 和 I_j ,以 I_i/I_j 对相应的 Y_i 作图,将得到一直线,此直线不通过原点,而与 Y_i 坐标轴交于 $-X_i$,见图4-17。由此即可定出*i*相在原来样品中的质量分数。

4.6 晶胞参数测定

晶体中对整个晶体具有代表性的最小的平行六面体，称为晶胞。一种纯的晶态物质在正常条件下晶胞常数(晶胞参数)是一定的，即平行六面体的边长都是一定的，其夹角也是一定的。但是当有其他物质存在，并能生成固溶体，同晶取代或缺陷时，晶胞常数可能发生变化，因而可能改变催化剂的活性和选择性。

用 X 射线衍射方法测定晶体的晶胞参数是一种间接方法。它的实验依据是测定样品的一个或几个衍射峰的 $d_{(hkl)}$ 值，然后根据晶胞参数与晶面间距 d 之间的关系式，可以计算晶胞参数值。晶胞参数与 d 值之间的关系请参见 4.2.5 节所述。对于立方晶系，需要测定样品的一个衍射峰的 $d_{(hkl)}$ 值，然后代入式(4-6)即可求得晶胞参数 a 值；对于四方晶系，一般需要测定样品的两个衍射峰的 $d_{(hkl)}$ 值，然后分别代入式(4-7)中，联立求解方程组，即可求出该晶胞的晶胞参数 a 和 c 值；对于正交晶系，一般需要测定样品的三个衍射峰的 $d_{(hkl)}$ 值，然后分别代入式(4-8)中，联立求解这三个方程即可求出该晶系的晶胞参数 a 、 b 、 c 值。

晶面间距 d 值是根据衍射峰的 2θ 角，由布拉格方程计算得到的。一个衍射峰是由 K_{α_1} 和 K_{α_2} 衍射加和构成的，如果 K_{α_1} 和 K_{α_2} 衍射峰可明显地分开，则可以测量 K_{α_1} 衍射 2θ 角，相应的布拉格方程中的 λ 值就取 K_{α_1} 波长；但如果 K_{α_1} 和 K_{α_2} 衍射峰分不开，则在峰高 $\frac{1}{2}$ 处画弦，取弦的中点，对应的角度即为 2θ ，相应地，布拉格方程中的 λ 取 K_{α} 波长。 K_{α} 波长计算公式见式(4-1)。

原则上，利用衍射图上每条衍射线都可以计算出晶胞参数值。但由于误差的存在，哪一条衍射峰确定的晶胞参数值才是最接近真实值呢？由布拉格方程可知，晶胞参数值的精确测定取决于 $\sin\theta$ 这个量的精确度，而不是 θ 角测量值的精确度。由三角函数表可

知，当 θ 接近 90° 时， $\sin\theta$ 值随 θ 的变化是极其缓慢的。因此，当衍射线位置的测量误差 $\Delta\theta$ 一定时，越是接近 90° 的衍射线，其 $\sin\theta$ 值误差越小，由此所计算出的晶胞参数也越精确。这也可以由布拉格方程微分而得到证明。对布拉格方程 ($2d\sin\theta=n\lambda$) 微分得到下式：

$$d\cos\theta \cdot d\theta + d\sin\theta = 0 \quad (4-23)$$

整理式(4-23)得到：

$$\frac{dd}{d} = -\text{ctg}\theta \cdot d\theta \quad (4-24)$$

因此，晶面间距 d 的误差表示为：

$$\frac{\Delta d}{d} = -\text{ctg}\theta \cdot \Delta\theta \quad (4-25)$$

由式(4-25)可看出，当 $\theta=90^\circ$ 时， $\text{ctg}\theta=0$ ，故 $\frac{\Delta d}{d}=0$ ，即晶面间距的误差 $\Delta d=0$ ，因此晶胞参数的误差亦为零。实际上测定中不可能使 $\theta=90^\circ$ ，但是当 θ 趋近于 90° 时， $\text{ctg}\theta$ 就趋近于 0， Δd 也就趋近于 0，即晶胞参数误差趋近于 0，可以得到精确的晶胞参数值。因此在实际测定中，应当选择合适的辐射，使得衍射图中 $\theta > 60^\circ$ 的区域尽可能出现较多的强度较高的衍射线，尤其是最后一条衍射线的 θ 值应尽可能接近 90° ，只有这样所求得的晶胞参数值才更精确。

尽管 θ 值越接近 90° 所测晶胞参数的精度越高，但是在实验过程中误差总是存在的，应尽量设法消除。由于仪器本身的系统误差存在，需要对测得的 2θ 角进行校正。通常采用结晶完好的标准物质(如石英、硅粉)与试样混合，记录试样与标准物的衍射峰(两峰靠近)，用标准物的理论角度与测量角度之差，校正试样峰的角度。对于偶然误差，由于它是测量仪器的偶然因素引起的，没有固定的变化规律，也不可能完全排除，因此只能通过多次重复测量使它降至最小。

4.7 线宽法测平均晶粒大小

在多相催化的催化剂研究中，往往需要对催化剂的活性组分及载体进行晶粒大小测定，因为催化剂的性能如活性、选择性、比表面积、孔容、强度及寿命等都直接与其晶粒大小有着密切关系。在研制新催化剂制备工艺条件或对已使用过的催化剂了解其物性变化、机械强度、失活原因等，也需要考虑其晶粒大小的变化情况，所有这些都需要晶粒大小的测定。

测定晶粒大小方法很多，但利用 X 射线的衍射线宽化法测定平均晶粒大小是一种常规的测定方法，它具有简便、快速和直观的优点。

许多物质实际上是由许多细小晶体紧密聚集而成的二次聚集态，这些细小的单晶称为一次聚集态，即晶粒。晶粒小于 200nm 以下，由于每一个晶粒中晶面数目减少，使得衍射线条弥散而产生明显宽化，晶粒越小衍射线条的宽化就越严重，使衍射线强度在 $2\theta \pm \Delta\theta$ 范围内有一个较大分布。当晶体内不存在应力和缺陷时，可以利用晶粒大小与衍射线宽化程度的关系来测量晶粒大小。谢乐(Scherrer)推导出了晶粒大小与衍射线的加宽的关系：

$$D = \frac{0.89\lambda}{B \cos\theta} \quad (4-26)$$

式中 D ——晶粒大小，表示晶粒在垂直于 hkl 晶面方向的平均厚度，nm；

λ ——X 射线波长，nm；

θ ——布拉格角(半衍射角)；

B ——衍射线的本征加宽度，又称晶粒加宽，即经双线校正和仪器因子校正得到的完全由于晶粒大小引起的衍射线加宽。通常用衍射峰极大值一半处的宽度表示，rad。

式(4-26)即是有名的谢乐方程。谢乐方程测定晶粒大小适宜范围为3~200nm。

实验测得的衍射峰半高宽 B_{1+2} ，除了由于晶粒大小引起的晶粒加宽 B 外，还有由于仪器本身构造所引起的仪器加宽以及 $K_{\alpha 1}$ 和 $K_{\alpha 2}$ 衍射迭加造成的双线加宽。因此从衍射图上得到的衍射峰半高宽 B_{1+2} 应经仪器因子校正和双线校正才能得到晶粒加宽 B ，然后代入式(4-26)才能计算出晶粒大小 D 。

仪器因子校正曲线和双线校正曲线一般都由装置负责人或者衍射仪生产厂家预先制好，实验者可直接查阅应用这些曲线。

测定晶粒大小的实验步骤如下：

(1) 按照测定校正曲线时的衍射条件(一般常选用条件为 $DS=1^\circ$, $RS=0.3\text{mm}$, $SS=1^\circ$, 扫描速度 $=1/8^\circ$, 走纸速度 $=20\text{mm}/\text{min}$)扫描粉末样品，记录某一条 hkl 衍射峰。此峰不能与其他峰重叠并有足够强度。量出其半高宽 B_{1+2} 和 2θ 角；

(2) 选取一个无晶粒加宽效应的晶体粉末标准样(一般选用 $5\sim 15\mu\text{m}$ 的 $\alpha\text{-SiO}_2$)，用同样的衍射几何条件和扫描速度，在与试样测试峰靠近的位置，记录某一条 hkl 衍射峰，量出其半高宽 b_{1+2} 和 2θ 值；

(3) 由公式：

$$\Delta(2\theta) = \frac{2\Delta\lambda}{\lambda} \text{tg}\theta \quad (4-27)$$

$$\Delta\lambda = \lambda_{K_{\alpha 2}} - \lambda_{K_{\alpha 1}}$$

计算或由曲线查得双线分离度 $\Delta(2\theta)$ ，单位是度($^\circ$)。

(4) 根据双线校正曲线 $B_1/B_{1+2} - \Delta(2\theta)/B_{1+2}$ 和 $b_1/b_{1+2} - \Delta(2\theta)/b_{1+2}$ ，分别查出 B_1/B_{1+2} 和 b_1/b_{1+2} ，然后分别计算出测试样品和标准样品的 $K_{\alpha 1}$ 衍射峰半高宽 B_1 和 b_1 。

(5) 根据上面得到的 B_1 和 b_1 值，由仪器因子校正曲线 $B/B_1 - b_1/B_1$ 查出 B/B_1 值，算出晶粒加宽 B 值。

(6) 最后把 B 值代入式(4-26)就可计算出晶粒大小 D 值。

半高宽的具体量法是，在峰的极大值一半处平行本底画一横线，与衍射峰相交两点(图 4-18)，两点间的角度间隔即为半高宽。

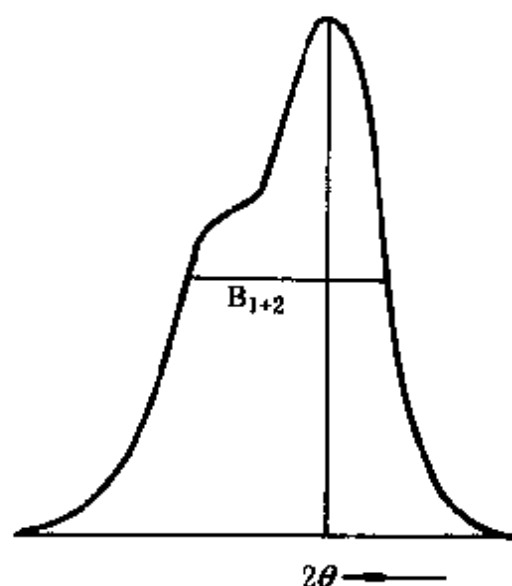


图 4-18 衍射峰半
高宽 B_{1+2}

参 考 文 献

1. 周公度. 晶体结构测定. 科学出版社, 1981
2. 徐光宪, 王祥云. 物质结构. 高等教育出版社, 1987
3. Alexander, L. E., Klug, H. P. . Anal. Chem. , 1948(20) : 886
4. H. P. Klug, and L. F. Alexander. X-ray Diffraction Procedure for Polycrystalline and Amorphous Materials, 2nd. Ed. , Wiley, 1974
5. 唐有祺. 结晶化学. 高等教育出版社. 1957
6. B. D. Cullity. Elements of X-ray Diffraction. Addison-Wesley Publ. Comp. Inc. , Reading Massach-Usetts, 1959
7. 日本理学电机株式会社编. X-射线衍射仪的概论. 1982
8. R. W. Rex. Advances in X-ray Analysis, Vol. 10. New York; Plenum Press, 1967
9. 林丙雄. 多晶 X-射线衍射法. 高等教育出版社, 1986

第五章 热 分 析

热分析是研究物质在受热或冷却过程中其性质和状态的变化，并将此变化作为温度或时间的函数，来研究其规律的一种技术。它是在程序控制温度下，测量物质的物理性质与温度关系的一类技术。由于它是一种以动态测量为主的方法，所以和静态法相比有快速、简便和连续等优点，是研究物质性质和状态变化的有力工具。

1977年国际热分析协会(International Confederation for Thermal Analysis, 简称ICTA)将热分析划分为9类17种技术(见表5-1)。热分析技术目前已广泛应用于各个学科领域，包括有机化学、无机化学、高分子化学、生物化学、冶金学、石油化学、矿物学、地质学、材料科学以及食品医药等方面。热分析已发展成为日常的实验方法，是近代重要的分析手段之一。

表 5-1 热分析技术分类及命名

物理性质	中文名	英文命名	缩写
质量	热重法	Thermogravimetry	TG
	等压质量变化测定	Isobaric mass Change determination	
	逸出气检测	Evolved gas detection	EGD
	逸出气分析	Evolved gas analysis	EGA
	放射热分析	Emanation thermal analysis	
	热微粒分析	Thermoparticulate analysis	
温度	升温曲线测定	Heating-Curve determination	
	差热分析	Differential thermal analysis	DTA

续表

物理性质	中文名	英文命名	缩写
热量	差示扫描量热法	Differential Scanning Calorimetry	DSC
尺寸	热膨胀法	Thermodilatometry	
力学特性	热机械分析	Thermomechanical analysis	TMA
	动态热机械法	Dynamic thermomechanometry	
声学特性	热发声法	Thermosonometry	
	热传声法	Thermoacoustimetry	
光学特性	热光学法	Thermophotometry	
电学特性	热电学法	Thermoelectrometry	
磁学特性	热磁学法	Thermomagnetometry	

热分析技术应用于催化方面的研究非常广泛。利用热分析可以跟踪催化反应中的热变化、重量变化、状态变化等。不仅用于催化剂原料分析、催化剂制备过程分析等方面，还可以研究催化剂的中毒失活和再生等方面。

本章着重介绍在催化研究中使用最多的三种热分析方法，即差热分析(DTA)、差式扫描量热法(DSC)和热重法(TG)。

5.1 差热分析(DTA)

5.1.1 基本原理

差热分析的基本原理如图 5-1 所示。它是把试样和参比物放在相同的加热和冷却条件下，记录二者随温度变化所产生的温差(ΔT)。由于采用试样与参比物相比较的方法，所以要求参比物的热性质为已知，且在测量温度范围内不发生任何化学变化和相变化的稳定物质(如 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$)。两者之间温差测量采用差式热电偶。

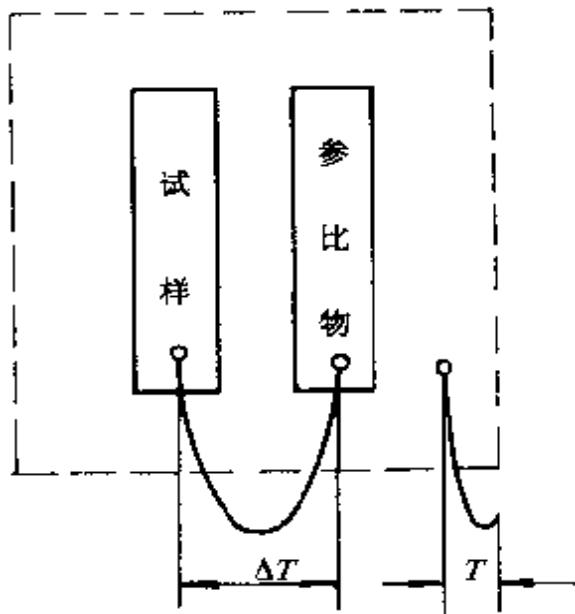


图 5-1 DTA 原理

所谓差式热电偶就是将两根组成完全相同的热电偶反向对接起来，构成双端热偶。将它的两端分别插入试样和参比物中。在加热或冷却过程中，当样品不出现热效应时，试样和参比物温度相等， $\Delta T = 0$ ，无温差信号；当试样出现热效应时，试样和参比物温度不等， $\Delta T \neq 0$ ，有温差信号输出。由于记录

的是温差随温度的变化，所以称差热分析。

5.1.2 差热分析实验装置

差热分析仪是由试样部分、加热部分、温度调节部分和测定记录部分组成。

差热分析仪分为常量和微量两种。早期的常量型多采用点接触式电偶检测器，由于接触面小，热传导不好，样品和热电偶之间热阻大，热滞现象严重，灵敏度低。近年出现的微量型，普遍采用较前者灵敏度高的哑铃型面接触，所以接触面大，热传导好，样品池与检测器之间热阻小，灵敏度高。图 5-2 为微量型差热分析仪工作原理图，差热分析仪主要由试样部分、加热部分、温度调节部分和测量记录部分组成。

1. 试样部分

由样品池和样品架组成，样品架支托样品池。样品池一般由石英、 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 、金属镍或铝等制成，最好使用 20% 铂铑制造，它具有传热快而且稳定，耐腐蚀等优点。样品架是由热导率低的高

强度陶瓷或刚玉制成。

2. 加热部分

即加热炉，它是 DTA 仪器的关键部件，要求热对称性好，恒温区大；线性升温，无噪声；热容量小，对温度控制器响应快。在结构上要求装样取样方便，经常做成能升降的立式管状结构的炉子，炉丝常用镍铬丝（0~1100℃）或铂丝（0~1500℃）。

3. 温度调节部分

也叫温度控制单元，

是热分析装置的主机，能与热分析装置的各个附件联接，按实验程序自动升温或降温。目前一般都由晶体管集成电路制成商品的电子仪器。

4. 测定记录部分

包括测量热电偶，DTA 直流放大器和双笔记录仪组成。高温哑铃检测器由一根白金丝和两根 Pt-Rh(10%)丝焊接在哑铃型铂板上而组成。两根 Pt-Rh(10%)丝作为差示热电偶，而 Pt 丝和一根 Pt-Rh(10%)丝作为测温热电偶。热电偶瓷管外而有金属保护管。中温检测器是由一根铬合金丝和两根铝合金丝焊接在哑铃型的铬合金板上而或的。两根铝合金丝作为差示热电偶，一根铬合金丝和一根铝合金丝作为测温热电偶，其他与高温检测器一样。差示热电偶是测量温差的主要部件，要求两支反向对接的热电偶完全相同，而且由温差产生的热电势大，化学稳定性好。热电偶的直径要适中，不能太粗，也不能太细。太粗了，热电偶质量大，热容量大，灵敏度会受到影响；直径太细了容易损坏。目前常用0.2~

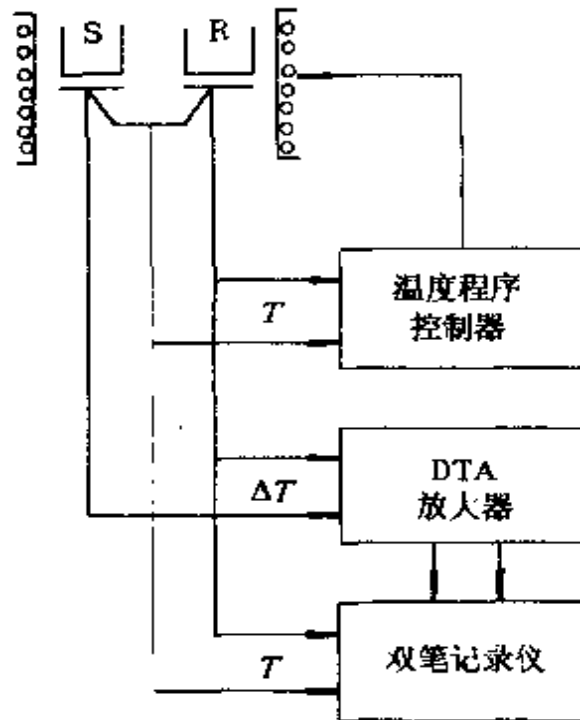


图 5-2 差热分析装置工作原理图

0.5mm 粗的铂铑-铂丝(0~1600℃)和镍铬-镍铝或镍铬-镍硅丝(0~800℃)。因为温差热电势是非常微弱的电势讯号,有时甚至只有几微伏。一般记录仪往往不能记载这样小的电势。所以要经直流微伏放大器放大后由双笔记录仪记录。其中一支笔记录温度,另一支笔记录温差信号。

差热分析时,将试样和参比物对称地放在样品架上的样品池内,并将其置于炉子的恒温区内。当程序加热或冷却时,若样品没有热效应,样品与参比物没有温差, $\Delta T=0$,此时记录曲线为一水平线。若样品有热效应,则样品与参比物有温差, $\Delta T \neq 0$ 。如果是放热反应, ΔT 为正值,曲线偏离基线移动,直至反应終了,再经过试样与参比物之间的热平衡过程而逐渐恢复到 $\Delta T=0$,形成一个放热峰。如果是吸热反应, ΔT 为负值,曲线偏离基线移动的结果形成了一个吸热峰。这样连续记录两者温差(ΔT)随温度(T)而变化的曲线称为差热曲线(或 DTA 曲线)。

5.1.3 差热曲线

典型的 DTA 曲线如图 5-3 所示。

纵坐标是温差,曲线向下表示吸热反应,向上表示放热反应。横坐标是温度 T 或时间 t 。

DTA 曲线上相应 ΔT 近似于零的部分(图 5-3 中的 AB 和 DE)称为基线(base line)。 B 点曲线开始偏离基线,说明样品温度开始发生变化,称起始转变温度点。 C 点为样品与参比物温差最大的点,这一点对应温度称为峰顶温度。起始转变温度和峰顶温度表示了峰的位置。同一物质发生不同的物理或化学变化,其对应的峰顶温度不同,不同物质发生的同一物理或化学变化,其对应的峰温也不同。因此通常用峰顶温度作为鉴别物质或其变化的定性依据。

BC 为峰的前沿, CD 为峰的后沿。 BCD 为吸热峰。该峰的峰宽(Peak width)是指离开基线点至回到基线点间的温度或时间间

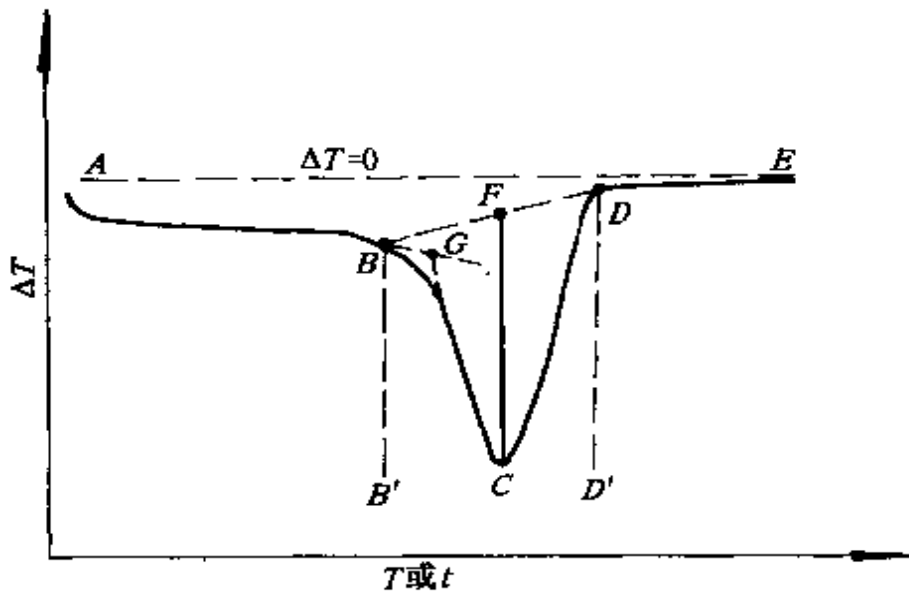


图 5-3 典型 DTA 曲线

隔(图 5-3 中 $B'D'$)。峰高(Peak height)是垂直温度轴或时间轴的峰顶 C 至内插基线的距离(图 5-3 中的 CF)。所谓内插基线是相对于恒温基线而言的,图 5-3 中 AE 为恒温基线, $\Delta T=0$ 。 BD 为内插基线。实验证明, 峰的形状与实验条件(如加热速度、纸速、灵敏度、样品量及样品装填情况等)有密切关系。但在给定条件下, 峰的形状取决于样品的变化过程。从峰的大小, 峰宽和峰的对称性等可以推断与反应速度有关的参数, 因此峰的形状是提供动力学参数的依据。

由内插基线与差热峰围成的面积称为峰面积(Peak area)(图 5-3 中 $BCDB$)。实验表明, 在某一定量样品范围内, 样品量与峰面积呈线性关系, 而且还与热效应成正比, 所以可以用峰面积作为计算热效应的定量依据。

5.1.4 差热曲线的应用

1. 确定转变温度

前而提到曲线上开始偏离基线的温度称起始转变温度, 但经

不同国家不同工作者用不同仪器实验的结果，认为用外推法求起始转变温度更接近于热力学平衡温度，约有1~3℃之差。我们称它为外推起点(Extrapolated Onset) T_{∞} 或转化平衡温度。如图 5-3 所示，外推起点 T_{∞} 是指峰的前沿最大斜率点的切线与外推基线的交点 G 。

2. 计算反应热

差热分析方程首先是由 Speil 提出的，之后又有人进行了推导，虽然所考虑的影响因素不同，但峰面积正比于反应热大小是一致的。它的数学表达式为：

$$\Delta H = K \int_a^{\infty} \{\Delta T - (\Delta T)_a\} dt = K \cdot S \quad (5-1)$$

式中 ΔH ——反应热；

K ——比例系数；

ΔT ——试样与参比物之间温差；

$(\Delta T)_a$ ——基线位置；

S ——峰面积。

由此可见，只要测得峰面积和比例系数，就可以按式(5-1)计算反应热。但是应当指出，在建立这一方程时，没有考虑试样或参比物与容器之间的热传导，也没有考虑试样的热损失，试样与参比物热性质的差别以及辐射、对流等传热问题。因此该方程只是对差热分析过程的近似描述，所以在使用时要严格保持操作条件相同，所用的参比物尽可能与试样的相同，热损失也要尽可能减少。

(1) 比例系数的标定。

由于影响比例系数的因素很多，理论上不易计算。要用标准物质标定得到。具体方法是用精确已知热效应的标准物质进行差热分析，由差热曲线求出峰面积，标定出单位面积相当的热量，即比例系数。由于比例系数随温度而变，不同温度下单位峰面积所代表的热量不同，所以必须测定比例系数与温度的关系曲线，以

便求得某反应温度下的比例系数值。

标定通常用高纯物质的熔化热焓来进行，这样可以避免化学反应放出的分解产物可能引起的复杂行为。表 5-2 给出了 DTA 热焓标定实验常数 K 的某些常用标准物质。

标定最好使用铂样品池，有惰性气体保护。

(2) 峰面积的测量。

目前比较先进的热分析仪上都配有微处理机，可由积分仪直接进行面积测量。一般情况下可采用称重法，即用均匀的绘图纸描下峰的形状，然后剪下来称重，与已知面积的同类纸重进行比较，即可求得峰面积。在实验过程中，由于试样发生变化，其密度、导热系数、比热容等热性质也随之变化，因此差热曲线的终点很难回到原来的基线，因而形成各种各样不规则的峰形。出现这种峰形时，如何计算其峰面积？ICTA 在第二次国际实验程序中规定了一种计算峰面积的作图法，我们称它为外推起点、终点法，如图 5-4a 所示。 F 为外推起点， G 为相应的终点，连接 FG ，则 FBG 所包围的面积即为所要测量的峰面积。

表 5-2 DTA 仪器标定热测量比例常数用的一些标准物

标准物	熔点/ $^{\circ}\text{C}$	熔融热或转变热/ $\text{J}\cdot\text{g}^{-1}$
萘	80.3	149.10
苯甲酸	122.4	148.09
In	156.6	30.06
Sn	231.9	60.75
AgNO_3	161	14.32

Wilburn 和 Cunningham 提出的另一种作图法，适用于对称性较差的峰面积的计算，其方法是从峰顶向恒温基线作垂线，然后延伸峰的前沿基线和后沿基线与垂线分别交于 E 、 D 两点，则 $ABCDEA$ 所包围的面积，就是所求的峰面积，如图 5-4b 所示。

以上介绍的两种作图方法都是前人的经验总结，在实际工作

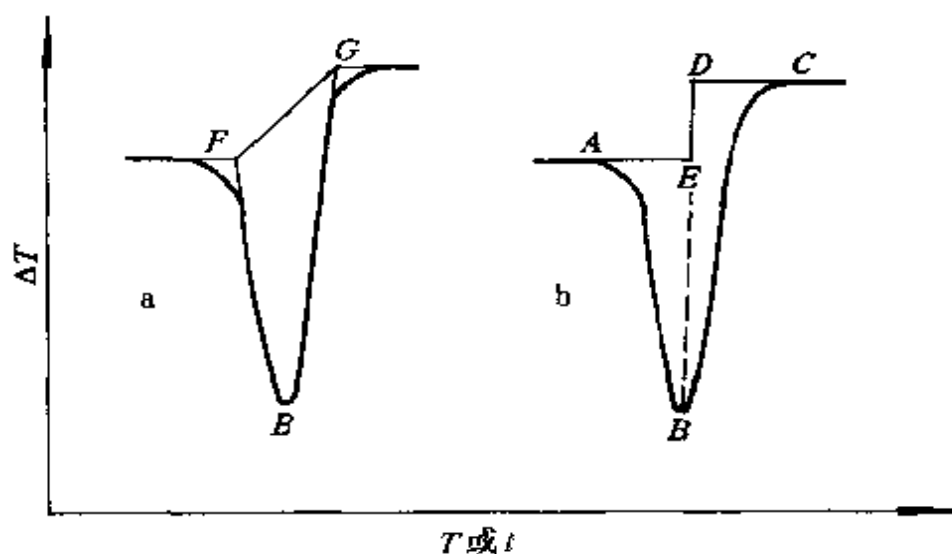


图 5-4 测量峰面积方法

中要结合具体情况选择运用。必要时，还要进行实验校核。

总之，DTA 不但可以进行定性分析，而且也可以进行定量分析。但由于比例系数和峰面积测量上的误差较大，DTA 定量时的准确度较差，一般情况下误差有1%~2%，有时高达5%的误差或者更高。尽管如此，由于DTA快速、简便，在热定量准确度要求不高时，DTA 定量仍有一定实际意义。

3. 计算动力学参数

Kissinger 研究了单分子反应 DTA 曲线，发现峰温、峰形状与加热速度有关，而峰的对称性则依赖于反应级数。他从基本的动力学方程出发，建立了如下关系式：

$$\frac{d[\ln(\phi/T_m')] }{d(1/T_m)} = -\frac{E}{R} \quad (5-2)$$

$$S=0.63n^2 \quad (5-3)$$

式中 ϕ ——加热速度，C/s；

T_m ——峰顶温度，K；

E ——活化能，J/mol；

R ——气体常数, $\text{J/mol} \cdot ^\circ\text{C}$;

S ——峰形指数;

n ——反应级数。

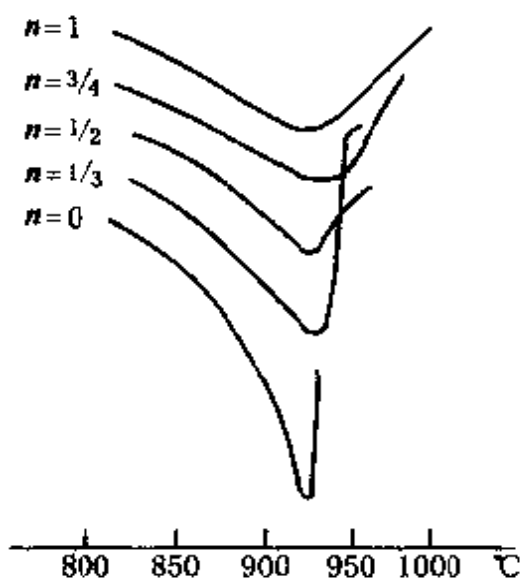


图 5-5 反应级数对峰形状的影响

性可以用峰形指数(或形状指数)表征。峰形指数定义为切于差热峰两边斜率的比值,即 $S = a/b$, 如图 5-6 所示。

由图 5-6 求得差热峰的峰形指数 S , 根据式 (5-3) 即可求出反应级数 n 。

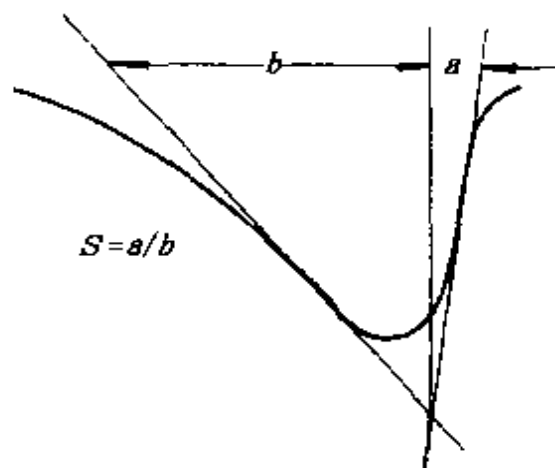


图 5-6 形状指数测定方法

5.1.5 影响 DTA 曲线的因素

差热分析是一种动态技术,影响因素很多, Oswald 和 Wiedeman 将其归为三类:试样因素、条件因素和仪器因素。试样因素主

根据式(5-2), 测量不同升温速度下的 T_m 值, 然后以 $\ln(\phi/T_m^2)$ 对 $\frac{1}{T_m}$ 作图, 由直线的斜率即可求得活化能 E 。

由图 5-5 可以看出, 当反应级数减小时, 相对应的差热峰将更加不对称。这样就可以用差热峰不对称程度来表征反应级数。而差热峰的不对称

要包括：颗粒尺寸、热传导性、热容量、试样重量、膨胀性、收缩性、结晶性、试样内部释放气体及其分压、试样化学成分和晶体结构、试样状态和形状、试样孔隙度和表面特性等；条件因素主要包括：试样装填情况、试样预处理情况、试样稀释情况、加热或冷却速度、环境气氛及压力流量、参比材料的选择等；仪器因素主要包括：炉子的形状和尺寸、样品支持器的材料形状和尺寸、样品池的材料形状和尺寸、样品支持器与样品池热接触情况、热电偶尺寸及端点安装情况、样品池和热电偶的热接触情况、热电偶直流放大器和记录器之间响应速度等。下面对实验过程中应该注意的几个主要因素进行讨论。

1. 样品粒度的影响

粒度大小对 DTA 曲线的影响比较复杂，因为当粒度发生变化时，其他因素如孔隙度、热传导性等也随之变化。此外，对于受扩散控制的热分解反应，颗粒度自然是影响动力学结果的一个因素。但是，一般催化剂相变研究和不受扩散控制的反应，颗粒度影响不大。实验时力求保持试样与参比物有相近的颗粒度。

2. 试样量的影响

早期的常量型差热分析仪，试样量一般在 200mg 以上，有的甚至用几克。近年来发展的微型热分析仪一般用 5~20mg 左右，最新仪器有用 1~6mg 的。目前一般习惯把 50mg 以上算常量，50mg 以下算微量。

试样用量越多，内部传热时间越长，形成的温度梯度越大。导致 DTA 峰形扩张、分辨率下降，温度滞后严重，因此峰温向高温移动。尤其是在静态气氛下的脱水反应，当试样装量过多时，在坩锅内试样上部形成一层水蒸气，有一定的水蒸气分压。根据克拉柏龙方程可知，此时将使转变温度大大升高。而用量在 10mg 以下时基本不出现此问题。可见，同一试样，只因样品用量不同，峰温可相差几十倍之多。在流动气氛中这种差别将会减少。

在定量差热分析中，实验证明，每种样品只有在一定量的范

围以内, 样品量才能与 DTA 峰面积成线性关系。这是由于真正能满足试样装量与 DTA 峰面积呈线性关系的是热偶热端点周围的样品, 因此在定量实验中, 在满足称量误差要求的前提下, 应当尽量减少试样用量。表 5-3 和图 5-7 是透闪石 (tremolite) 样品量和峰面积的关系。可以看出, 只有当样品装置在 60mg 以下时, 样品量才与峰面积成线性关系。

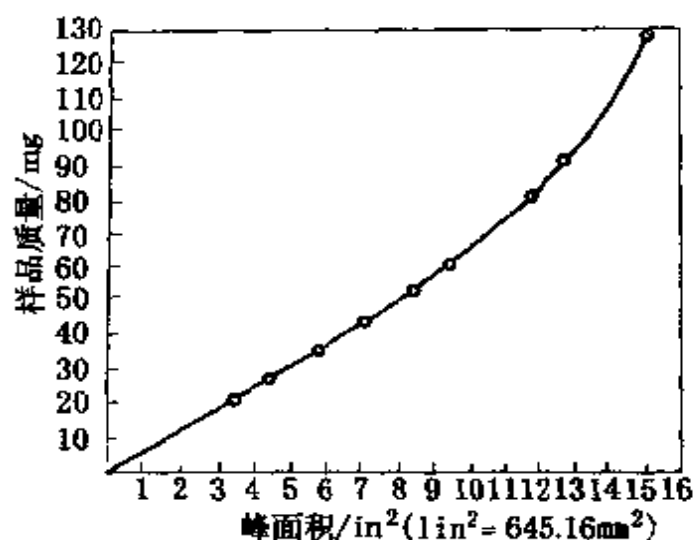


图 5-7 透闪石 (tremolite) 样品量和峰面积的关系

表 5-3 透闪石 (tremolite) 的样品重量和峰面积的关系

实验号	样品重量/mg	峰面积/in ²
1	130	1.50
2	115	1.42
3	90	1.25
4	80	1.16
5	58	0.93
6	52	0.84
7	42	0.70
8	34	0.57
9	25	0.44
10	20	0.35

注: $1 \text{ in}^2 = 645.16 \text{ mm}^2$

3. 试样装填的影响

试样装填情况主要影响样品的热传导。一般来讲，试样填充的越紧，粒子之间接触越好，越有利于热传导。但另一方面，试样填充越紧，气体越不易逸出。具体装填方式可分为三种方式：紧压、松散和夹层。紧压方式装样的结果重复性好，基线易平直。松散方式装样容易造成样品颗粒间形成大空隙，不同次实验间的试样重量也不易接近，因此，由于气体导热等因素容易造成实验重复性差，基线不平等问题。但是，当需要气体流动穿过试样和氧化实验时，却必须采用松散方式装样。夹层方式装样是先在试样的样品池下部装一层参比物并压紧，然后在热偶热端点的附近部位装一浅层试样，再在上面覆盖参比物到装满为止。这种方式得到的 DTA 基线平直，峰形清晰。此外，近来实验表明，采用自然装填法，即试样放入样品池后，轻轻敲打样品池数次，这样试样装填密度均匀，也能获得较好的再现性。

4. 加热速度的影响

加热速度对热分析曲线的影响十分明显。图 5-8 是不同升温

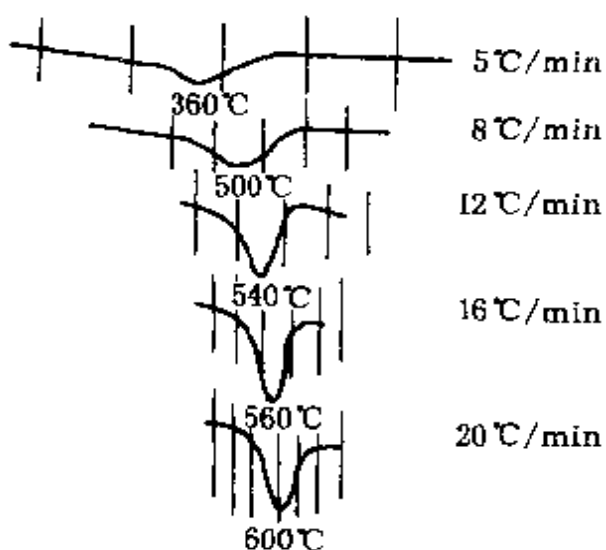


图 5-8 加热速度对高岭土 DTA 曲线影响

速度下高岭土脱水反应的 DTA 曲线。可以看出，随着加热速度的增加，DTA 峰变高且峰顶温度向高温移动。这是由于加热速度提高，在同一时间间隔将有较多的反应发生，因而单位时间产生的热效应大，所以温差大，差热峰变高。而加热速度增大导致热惯性也增大，

因此使得峰顶温度向高温方向移动。

图 5-9 为 $\text{CuSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 在各种升温速率下的 DTA 曲线。可以明显看出，随着升温速率增加，不但峰顶温度向高温移动，峰高增大，而且相邻两峰的分辨率降低。因此在测量时选择合适的升温速率是很重要的。为了使每次测量结果能相互比较，必须采用相同的升温速率。升温速率的选择通常以反应速度的快慢来选择，一般催化剂 DTA 分析的升温速率选用 $5 \sim 12^\circ\text{C}/\text{min}$ 。

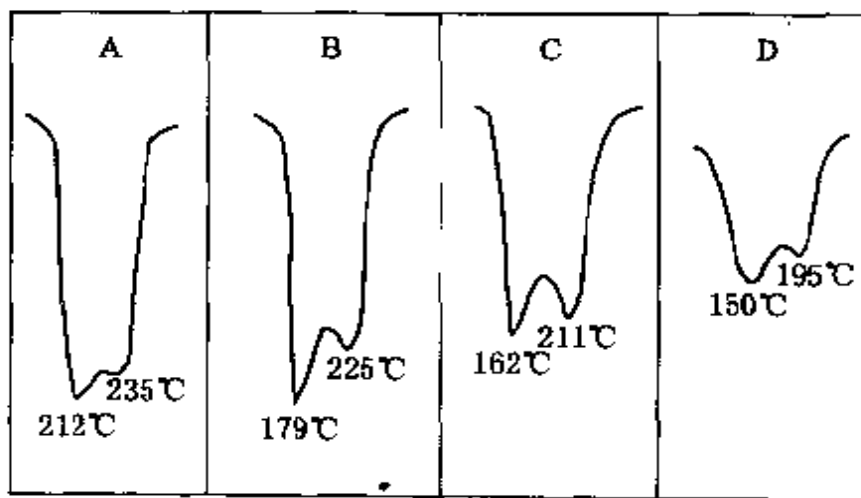


图 5-9 不同升温速率对 $\text{CuSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ DTA 脱水峰的影响

A— $16.2^\circ\text{C}/\text{min}$; B $7.7^\circ\text{C}/\text{min}$;

C $5.9^\circ\text{C}/\text{min}$; D— $2.1^\circ\text{C}/\text{min}$

5. 记录纸速的影响

记录纸速对 DTA 曲线的影响也很明显，对快反应可选择较高的纸速，对慢反应选择较低的纸速。通常，加热速度为 $5 \sim 15^\circ\text{C}/\text{min}$ 时，记录纸要选为 $125 \sim 250\text{mm}/\text{h}$ 较为合适。若反应速率特快或特慢时，记录纸速可作适当调整。

6. 气氛的影响

气氛和气氛状态对 DTA 曲线有很大影响。如果试样没有气体产物时，主要考虑环境气氛对试样的影响。例如可以被氧化的

试样在空气或含有氧气的气氛中会出现氧化放热峰，而在氮气或其他惰性气氛中就没有氧化峰。如果试样有气体产物时，环境气氛对试样反应的影响有时也应考虑。图 5-10 是白云石在氮气和二氧化碳气氛中的 DTA 曲线。在氮气气氛中，第一峰是碳酸镁的分解峰。当碳酸镁还未完全分解时，碳酸钙就开始分解了，因而使两个峰发生重叠。在二氧化碳气氛中，碳酸镁分解温度不变，可是碳酸钙的分解温度明显脱后了，因而两个峰被分开。

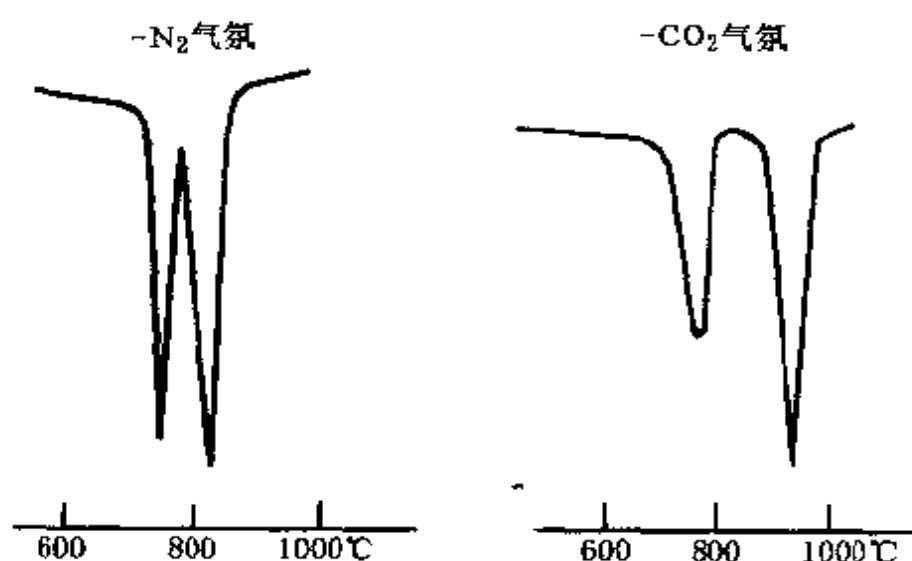


图 5-10 气氛对白云石 $[\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2]$ DTA 曲线的影响

当试样有气体产物时，除考虑环境气氛对其影响以外，还应考虑到气体产物对试样反应的影响。若气体产物可以随时移出，则不影响其反应速率。否则，气体产物分压逐渐增大，不但影响了反应速率，而且有可能改变试样的反应历程。

7. 参比物的选取及其影响

用作热分析的参比物必须具备两个条件：第一，在测量温度范围内，无任何物理化学变化，即没有热效应发生。否则，它会以相反的信号在记录仪上出现，如参比物在热分析实验过程中出现吸热反应，则在 DTA 曲线上将出现一个放热峰。第二，热性质

已知且与被测试样的热性质(比热容、热传导率等)要尽可能相同或接近。这样 DTA 曲线的基线平稳, 漂移小。目前所用的参比物一般都用 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, 即高温下处理过的氧化铝粉末。此外, 也有人用石英粉、 MgO 粉作无机试样的参比物; 用硅油, 聚苯乙烯、苯、邻苯二甲酸二辛酯等作有机试样的参比物; 用铜粉、银粉等作金属试样的参比物。目前比较先进的热分析仪都有基线校正装置, 所以靠选择参比物来改善基线的必要性就不是很重要了。

8. 样品池材质的影响

一般要求样品池的材质对试样及其产物和气氛环境都是惰性的, 因此其材质的选择应因试样的化学性质而异。Newkirk 曾发现碳酸钠分解温度在石英和陶瓷样品池中比在白金样品池中低。因为碳酸钠与石英或陶瓷样品池中的二氧化硅于一定温度下生成硅酸钠。Doyle 发现聚四氟乙烯一类试样也与陶瓷、玻璃、石英样品池发生化学反应生成挥发性硫化物。同样, 白金样品池也不适合做含磷、硫和卤素的样品分析。此外, 样品池形状、大小对 DTA 曲线也有一定影响。目前使用的样品池多为浅盘式, 小而轻, 热传递好。

9. 热电偶的影响

对于常量分析, 热电偶放置位置十分重要。因为样品池大, 装样量多, 差示热电偶的热端不易完全放到样品池的中心点。图 5-11 给出由于差示热电偶放置位置不当引起的 DTA 图形变化。

目前常用的微量型差热分析仪, 由于普遍采用面接触式哑铃形热电偶, 与样品池接触良好, 重现性好, 测量准确度高, 在使用时注意保持样品池底部平整, 以便与热电偶接触良好。

总之, 影响 DTA 曲线的因素很多, 而且各种影响因素相互交织在一起, 完全消除这些因素是不可能的, 但是应设法控制这些因素的影响以便得到较好的结果。

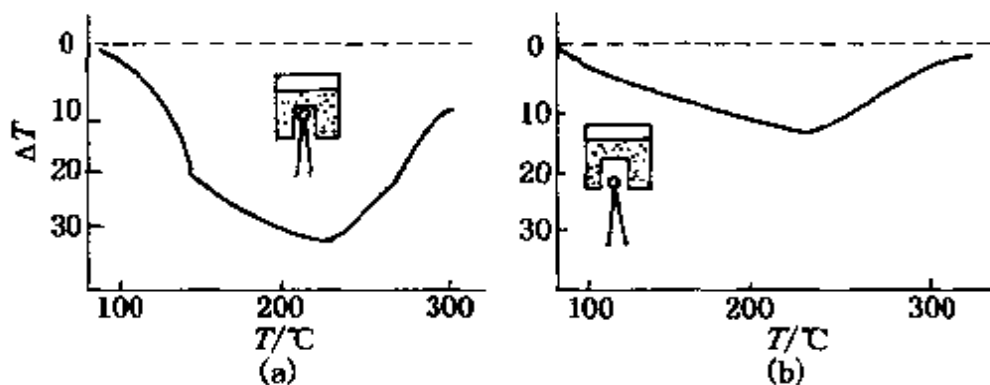


图 5-11 差热电偶放置位置对 NaY 沸石脱水 DTA 峰形的影响

(a) 差示热偶端点正在样品池中心上；

(b) 差示热偶端点偏离样品池中心 2mm

5.2 差示扫描量热法(DSC)

差热分析用于测量物质的转变温度比较准确和方便,但测量热量时比较麻烦,而且由于样品与参比物之间热传导的存在使定量结果存在一定误差。美国学者沃特森(Watson)等人在 DTA 的基础上于 1964 年发明了差示扫描量热法(Differential Scanning Calorimetry),简称 DSC。它是在程序控制温度下测量输入到物质和参比物的功率差与温度关系的一种技术。由于它测量的是能量变化而不是温度变化,所以更适于测量反应热和比热容,在恒温或极低的加热速率下测量时具有不损失灵敏度的优点,对催化剂研究具有很大潜力。

5.2.1 基本原理

DSC 按其操作方式可分为热流式和功率补偿式两种,前者属温差测量型,后一种属温度伺服测量型。这里着重介绍功率补偿型 DSC,其原理如图 5-12 所示。样品 S 和参比物 R 下面除分别设有测温元件外,还分别设有加热器单独加热,这样可以采用“零

位平衡”原理进行工作。即要求样品与参比物之间的温差无论试样吸热或放热都要处于零位平衡状态，即 $\Delta T \rightarrow 0$ 。一旦由于试样的放热或吸热效应使得样品与参比物之间出现温差，通过及时调节试样与参比物下面的加热器的功率进行补偿，使得试样与参比物之间温差为零。功率的补偿通常有三种方式，下面分别对其进行简单介绍。

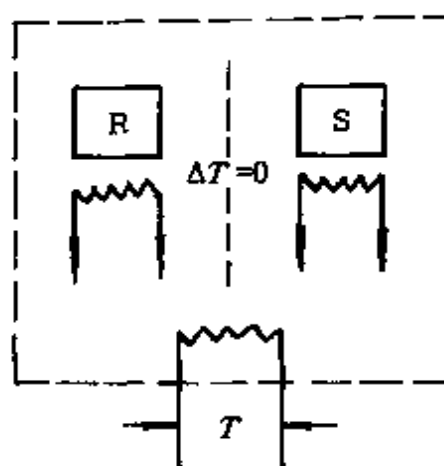


图 5-12 DSC 原理

(1) 保持参比物侧以给定的升温速率升温，通过变化试样侧的供热来达到补偿作用。如果试样发生放热效应，则试样侧少加热；反之则多加热。此方案比较合理，它不破坏炉子的程序升温。

(2) 在程序控制过程中，同时变化两侧的电流量以达到 $\Delta T \rightarrow 0$ 。如果试样发生放热效应，则试样侧少加热，参比物多加热；试样发生吸热效应时则相反。这种加热方式对程序升温有些影响，但不大。

(3) 在程序升温过程中，当试样放热时，只对参比物加热；试样吸热时，只对试样加热，使 $\Delta T \rightarrow 0$ 。这种加热方式对程序升温影响大。

与 DTA 相比，DSC 的最大优点是能够随时维持样品与参比物之间无温度差出现，实现了样品与参比物之间的隔热，即两者之间没有热传导问题，克服了 DTA 在原理上存在的缺陷。

5.2.2 差示扫描量热计及其工作原理

以日本岛津 DT-20 系列中的功率补偿式差示扫描量热计为例，其工作原理如图 5-13 所示。

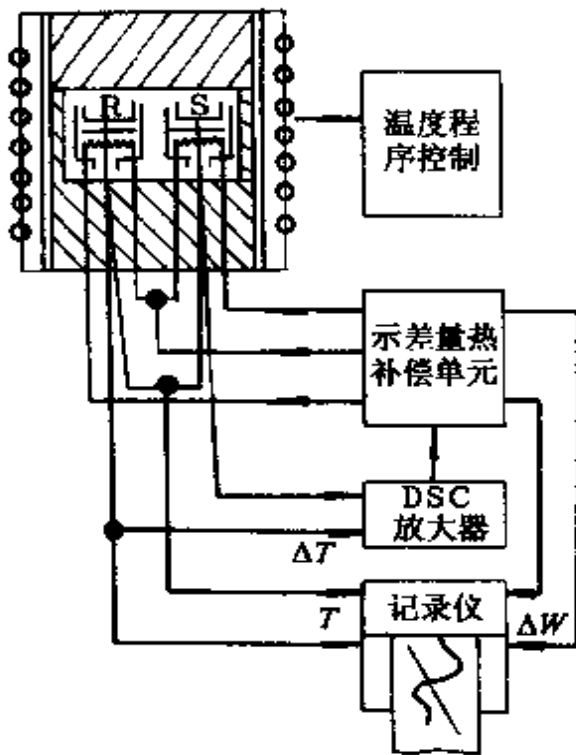


图 5-13 差示扫描量热计工作原理

试样和参比物对称地固定在炉子的恒温区中。当试样发生热效应时，二者之间的温度差仍由差示热电偶检测，但不作记录。此温差信号 ΔT 经 DSC 放大器放大输入到差示量热补偿单元。补偿单元通过控制试样与参比物各自的加热器功率以便及时消除此温差。在程序升温过程中，如果试样吸热，则补偿于试样侧；如果试样放热，则补偿于参比物的一侧，这样

随时维持二者之间的温度差为零。这个补偿的功率就是在程序升温过程中，试样吸收或放出的热量，由记录仪记录下来。连续记录二者功率差随温度或时间的变化曲线，即为差示扫描量热曲线（或 DSC 曲线）。

这种差示扫描量热计本身热容量很小，试样用量少，热传递好。此外，系统的响应时间短，即一旦试样有热效应产生，辅助加热器立即动作，而且立即恢复平衡，所以 DSC 的灵敏度高，DSC 曲线的分辨率高。

5.2.3 差示扫描量热曲线

图 5-14 所示为一条理想的 DSC 曲线。可以看出 DSC 曲线与 DTA 曲线十分相似。曲线的纵坐标为试样与参比物之间的焓差，单位为 mJ/s ；横坐标为温度或时间。但对吸热和放热在纵坐标上

的方向问题，目前尚未作统一规定。有的规定放热峰为正，吸热峰为负，这与 DTA 规定相同；但也有的规定与此正好相反。至于 DSC 曲线上所用的术语以及 DSC 曲线定性定量依据与 DTA 相同，这里不再赘述了。

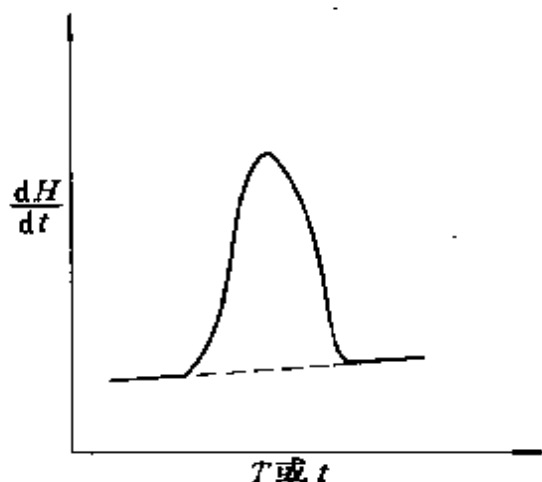


图 5-14 理想的 DSC 曲线

5.2.4 DSC 曲线的应用

1. 计算反应热

试样的反应热仍用公式(5-1)计算。由于 DSC 曲线的纵坐标是以 mJ/s 为单位，横坐标是以时间 s 为单位。所以一旦量程和记录仪走纸速度给定以后，与单位面积相当的热量——比例系数可由给定条件算出。例如，当量程用 $\pm 21\text{mJ/s}$ ，纸速采用 40mm/min 时，比例系数 K 可这样计算。假设以 1min 为计算基准，则 1min 内记录纸走过的面积为：

$$250\text{mm} \times 40\text{mm} = 100 \text{ cm}^2$$

式中 250mm 为记录纸的有效宽度。

1min 内差示功率补偿器补偿的热量为：

$$\pm 21\text{mJ/s} \times 60\text{s} = 42\text{mJ/s} \times 60\text{s} = 2520 \text{ mJ}$$

每单位面积相当的热量为：

$$2520 \div 100 = 25.2 \text{ (mJ/s)}$$

25.2mJ/s 就是比例系数 K 。将 K 和峰面积代入式(5-1)就可很方便地算出试样的热效应。

由于 DSC 的放大系统和检测器的微小变化会改变给定条件

下的比例系数。因此，为准确测量，尚需用已知转化热的标准物质进行标定。目前国际市场上的一些先进的 DSC，它们的比例系数基本不随温度的改变而变化，这样只要在某一个温度下进行一次标定就可以了。通常，人们采用熔融热焓值已精确知道的高纯金属来作为标准物质。最常用的标准物质是铟，其 $\Delta H(\text{熔融}) = 28.46\text{J/g}$ ，熔点为 156.4°C 。用微量天平称出 $5\sim 10\text{mg}$ 铟，放于铝制样品池中。选定加热速率、量程、走纸速率进行实验。根据扫描出来的 DSC 曲线求出峰面积，然后按下式算出标定比例常数 K ：

$$K = \frac{\Delta H(\text{熔融}) \times M}{S} \quad \text{mJ/cm}^2 \quad (5-4)$$

式中 $\Delta H(\text{熔融})$ ——标准物质的熔融热， mJ/mg ；

M ——标准物质的质量， mg ；

S ——标准物质的 DSC 曲线的峰面积， cm^2 。

在得到 K 值后，试样的反应热则可按下式计算：

$$\Delta H_s = K \cdot \frac{S_s}{M_s} \quad (5-5)$$

式中 ΔH_s ——为试样的热效应， mJ/mg ；

S_s ——为试样的 DSC 曲线的峰面积， cm^2 ；

M_s ——为试样的质量， mg 。

2. 测量比热容

研究表明，当升温速率不变时，DSC 曲线基线的偏移只与试样和参比物的热容差有关。因此可以利用基线偏移来测定试样比热容。

由热力学知道：

$$\Delta H = mC_p \Delta T \quad (5-6)$$

对 DSC 则有：

$$\frac{dH}{dt} = mC_p \frac{dT}{dt} \quad (5-7)$$

式中 dH/dt ——热量变化速率，DSC 曲线的纵坐标；

C_p —— 试样比热容；

m —— 试样重量；

dT/dt ——升温速率。

实验时，首先将试样池和参比池空载，在低于测量温度下限 T_1 的温度下恒温到基线稳定，然后以一定的升温速度升温至测量温度上限 T_2 作出基线 a ，如图 5-15 所示。然后将样品装入样品池，参比池空载，按上述相同方法得到曲线 b ，量出曲线 b 偏离基线 a 的高度，记为 $y(\text{cm})$ 。假设纵坐标单位长度值为 $K(\text{J}/\text{cm} \cdot \text{s})$ ，则式(5-7)改写成：

$$K \cdot y = m \cdot C_p \cdot \frac{dT}{dt} \quad (5-8)$$

因此，只要在 DSC 曲线上量出某一温度下的 y 值，利用上式即可求出该温度下的 C_p 值。

通常为减少由于纵坐标的读数 dH/dt 以及升温速率所带来的误差，可采用与已知比热容的标准物质比较的方法来测定试样比热容 C_p 。

仍然假设以 K 表示纵坐标单位长度值， $\text{J}/$

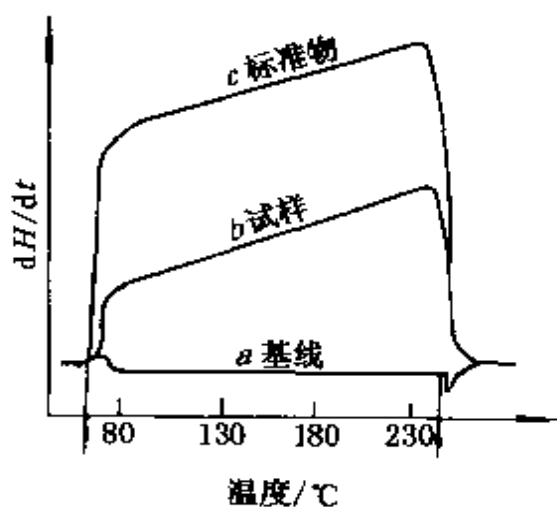


图 5-15 DSC 法测比热容

$\text{cm} \cdot \text{s}$ ， y 和 y' 分别表示试样和标准物在纵坐标上对基线的偏离 (cm)。则对试样有式(5-8)所示的关系，对标准物有如下关系：

$$Ky' = m' C'_p \frac{dT}{dt} \quad (5-9)$$

式中 m' ， C'_p 分别为标准物的质量和比热容。式(5-9)和式(5-8)相

除得：

$$C_p = C_p' \frac{m' y}{m y'} \quad (5-10)$$

实验时，基线 a 和曲线 b 的测量前已叙述。将标准物装入试样池，参比池空载，按前述相同方法得到曲线 c ，量出某一温度下的 y 和 y' 值，由式(5-10)即可求出该温度下试样的 C_p 值。其准确度一般在1%~5%。

用 DSC 测定比热时，必须注意升温速率的影响，速度慢灵敏度低，速度快不易平衡。一般以 10°C/min 的升温速度较为合适。

3. 计算动力学参数

DSC 曲线是由热流率对温度或时间作图。与 DTA 一样，在某一温度或时间，反应进行的程度可用该点 DSC 扫过的面积表示。同样可以用各种近似方法处理。动力学分析的原理和方法基本上与 DTA 相同，在此就不再赘述，有兴趣读者可参阅有关专著。

最后说明一点，有关对 DSC 曲线的影响因素同影响 DTA 曲线的因素基本类似，在此不再重复。

5.3 热重法(TG)

热重法，简称 TG，是在程序控制温度下，测量物质的质量与温度的关系的一种技术。热重法的原理如图 5-16 所示。可以看出，TG 实际上就是利用热天平进行热分析的方法，热天平与一般天平原理相同，所不同的是在受热情况下连续称重。从结构上按梁、样品皿、炉子的相对位置有上皿式、下皿式和水平式之分。

TG 的温度是通过电偶检测。其重量的测定，最早采用加码配平的方法，后来采用弹簧计测定仪，由弹簧的伸长量得到重量的变化。近年来已发展成为将重量变化转化为电讯号进行检测，有变位法和零位法两种。利用在可测量的重量范围，天平梁的倾斜度与重量变化成比例关系，直接检测倾斜度的方法称为变位法；探测元件按倾斜度大小经回零反馈系统触发外力使梁复原，由施加

的外力与样品重量的比例关系检测重量变化的方法称回零法。探测元件使用差动变压器或光敏元件。

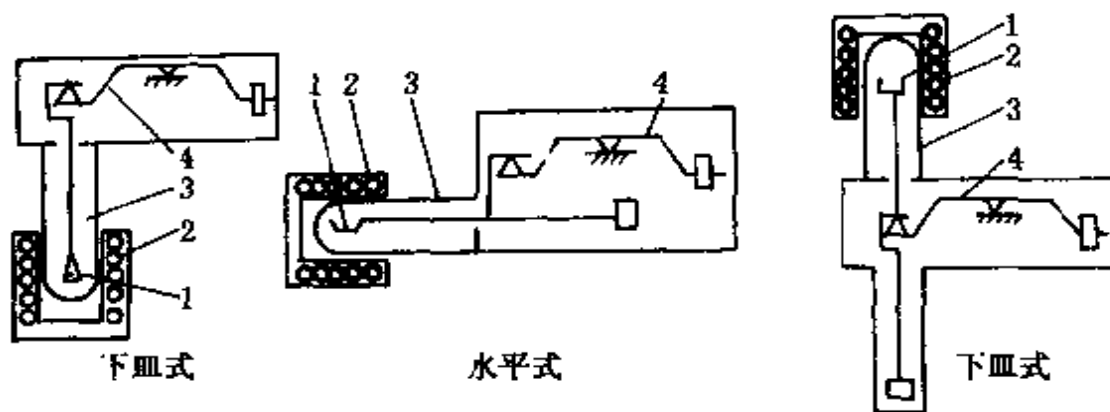


图 5-16 各类热天平示意图

1—坩埚支持器；2—炉子；3—保护管；4—天平

5.3.1 热天平及其工作原理

现以日本岛津 DT-20B 型热分析仪为例说明其结构和工作原理。参见图 5-17。整个装置包括四部分：热天平部分（包括加热炉）、温度控制器、热重放大器和双笔记录仪。TG-20B 型热分析仪采用了光电检测元件和张丝结构，具有较高灵敏度。当样品重量在 5~20mg，其灵敏度为 0.01mg，而且可以在各种气氛下进行实验。其工作原理如下。

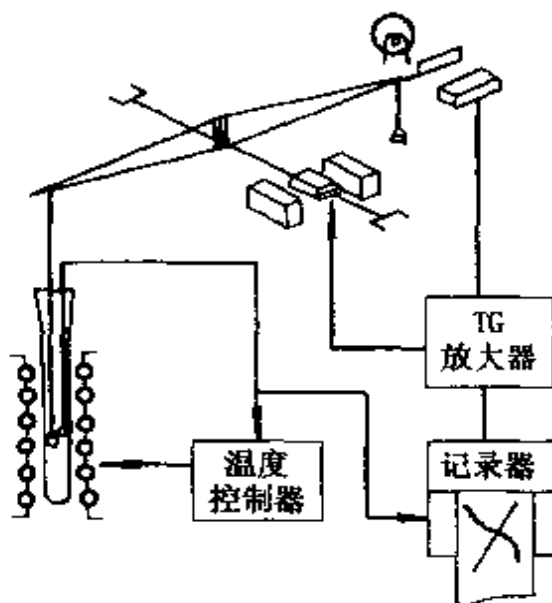


图 5-17 微量热天平工作原理

将样品放在样品篮内，样品篮系在天平梁的一端，并悬吊于石英管内。砝码盘挂在天平梁的另一端，通过加砝码使天平处于平衡状态。当温度变化引起样品重量变化时，天平梁发生倾斜，从而通过附在天平梁砝码端的光闸的光通量发生变化，即照到光电转换器上的光通量发生变化，因而光电转换器上产生的电流也发生变化。电流的大小和方向与光闸上下移动的大小和方向有关。这一电流经过放大器放大后反馈到附在张紧带上的反馈线圈上。由于反馈线圈是处在永久磁场中，在磁场的作用下产生一个相反的平衡力矩，使天平梁恢复平衡，回到原来位置。这个加到反馈线圈上的电流大小与样品重量变化的大小成比例关系，因此将其引入记录仪即可得到样品重量随温度变化的曲线，即 TG 曲线。

5.3.2 热重曲线

图 5-18 为一条典型的热重曲线。其纵坐标是重量(mg)，向下表示重量减少；横坐标是温度。

图中 AB、CD 部分表示样品质量基本不变，称之为平台；从 B 点起样品开始失重，TG 曲线开始偏离基线，我们称 B 点的温度为起始温度，即累积质量变化达到热天平可以检测的温度；到达 C 点 TG 曲线达到最大失重量，我们称 C 点温度为终止温度，即累积质量变化达到最大值的温度；B 点和 C 点之间称为反应区间，

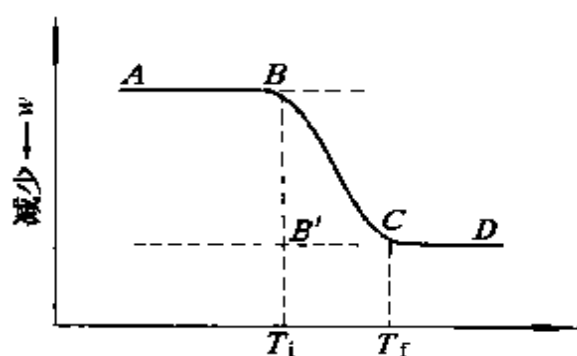


图 5-18 典型 TG 曲线

即起始温度与终止温度间的温度间隔(如图 5-18 中的 $T_i \sim T_f$)；两个平台 AB 与 CD 之间的垂直距离称为阶梯。如果反应分多步进行，上述术语同样适用。

TG 技术在热分析中占有重要地位，利用

TG 曲线可以进行定性和定量分析。其定性分析和定量分析的依据如下。

(1) 阶梯位置 由于热重法是测量过程中的重量变化，所以凡是伴随重量改变的物理或化学变化，在其 TG 曲线上都有相对应的阶梯出现，阶梯位置通常用反应温度区间表示。同一物质发生不同的变化，如蒸发和分解，其阶梯对应的温度区间是不同的；不同的物质发生同一变化时，其阶梯对应的温度区间也不同。因此，可以利用阶梯的温度区间作为鉴别变化的定性依据。

(2) 阶梯高度 阶梯高度代表重量变化的多少，由它可计算中间产物或最终产物的量以及结晶水分子数和水含量等。故阶梯高度是进行各种计算的定量依据。

(3) 阶梯斜度 阶梯斜度与实验条件有关，但在给定的实验条件下，阶梯斜度取决于变化过程。一般阶梯斜度愈大，反应速率愈快。反之，则慢。由于阶梯斜度与反应速率有关，由此可以求得动力学参数。

在这里顺便提一下微商热重法，简称 DTG。它是 TG 技术的一种衍生技术。它是在程序控制温度下，测量样品重量变化速率随温度或时间变化的一种技术。实际上 DTG 是从 TG 曲线得出对温度或时间微商的一种技术，原理与 TG 法相同，仅在测量部分增设一微分线路。图 5-19 是同一过程的 TG 曲线与 DTG 曲线的比较图。

从图 5-19 可以看出，DTG 曲线上的峰与 TG 曲线上的反应区间相对应，DTG 曲线的最高点相应于同一试样的 TG 曲线的斜率最大点，显然，DTG 曲线上的峰

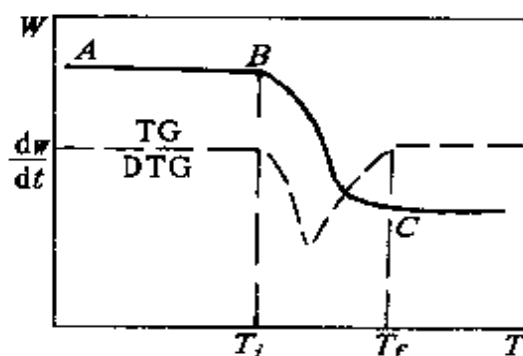


图 5-19 TG 及 DTG 曲线

顶温度表示了重量变化速率最大的温度。

试样物质的失重反应是一个决定于温度的变化速率的过程，它不一定在某一特定温度下失重，而是可在某一温度范围失重，因而当一些非单阶反应发生重叠时，得到的 TG 曲线呈一定交叠的曲线，拐点不清，难以辨出试样重量发生变化的转折温度（即起始温度）。而同样过程的 DTG 曲线上各微分失重峰分辨清晰，因此能够很好地显示出重叠反应，区分各个反应阶段。此外，DTG 曲线峰面积精确地对应着变化了的样品重量，因而较 TG 能更精确地进行定量分析。

5.3.3 热重曲线的应用

1. 测定结晶水或水含量

在催化剂制备过程中，常常需要了解所制备的样品或试剂中的结晶水或水含量。此时可以利用 TG 技术，由 TG 曲线获得失水百分数，然后利用下式计算结晶水的分子数。

$$W\% = \frac{M_{H_2O} \cdot x}{M + M_{H_2O} \cdot x} \cdot 100\% \quad (5-11)$$

式中 $W\%$ ——失水百分数；

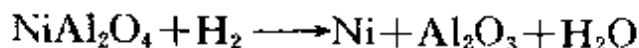
M_{H_2O} ——水相对分子质量；

M ——试样相对分子质量；

x ——结晶水分子数。

2. 计算生成物的量

例如 NiO/Al_2O_3 是高温蒸气转化制氢反应的催化剂，催化剂通过高温处理后，有部分活性组分与载体生成了铝酸镍。由于它的还原温度（一般在 800C 以上）远远高于 NiO 的还原温度（大约为 400C ），所以可以用还原法确定铝酸镍生成量。铝酸镍还原过程的失重是由于铝酸镍中氧原子的失去，铝酸镍的生成量可由其还原方程算出。



$$x = \frac{M \cdot m \cdot W\%}{M_{\text{O}}} \quad (5-12)$$

式中 x —— 铝酸镍的生成量；

M —— 铝酸镍的相对分子质量；

m —— 试样重；

$W\%$ —— 失重百分数；

M_{O} —— 氧相对原子质量。

此外,根据还原失重还可获得某些负载型催化剂的金属含量、活性组分的还原度以及价态变化等数据。

3. 计算动力学参数

过去几十年,人们开始广泛应用动态热重法(区别于静态热重法——即恒温下的重量变化)研究热分解反应动力学。一条动态 TG 曲线相当于无数条等温 TG 曲线,换句话说,一次动态热重实验可以代替很多次等温热重实验,而且动态热重实验是在同一样品中得到的,显然消除了样品间的误差,但是动态热重技术受到许多因素的影响,因此虽然数学推导严密,但其结果仍然是经验的。具体分析方法请参阅有关专著。

5.3.4 热重曲线的影响因素

和 DTA 一样,热重曲线的影响因素也包括三个方面,即试样因素、条件因素和仪器因素。研究它们的目的是为了得到重复性曲线和准确可靠的数据。下面对几个主要的影响因素进行讨论。

1. 样品用量与粒度

试样量对 TG 曲线的影响,一是试样吸热或放热,会使其温度偏离线性程序温度,因而改变 TG 曲线的位置,试样量越大,这种影响越大;二是反应产生的气体通过试样粒子间空隙向外扩散速率受试样量影响,试样量越大,这种扩散阻力越大;三是试样量越大,其本身的温度梯度也就越大,因此,为了减少这些影响,样品用量应在热天平灵敏度范围内,尽可能少用试样。

试样粒度主要影响气体产物的扩散，从而改变反应速度，影响 TG 曲线形状。一般来讲，试样粒度小，反应表面大，反应速度快，因而 TG 曲线的 T_i 和 T_f 都低，反应区间变窄。图 5-20 为羟基硫酸钴水合物粒度大小对 TG 曲线的影响。可以看出，粒度为 $0.3\mu\text{m}$ 时大约在 80°C 开始脱水，而粒度为 $250\mu\text{m}$ 时直到 300°C 才开始脱水。此外，脱水速度也不同，粒度越小，脱水速度越快。

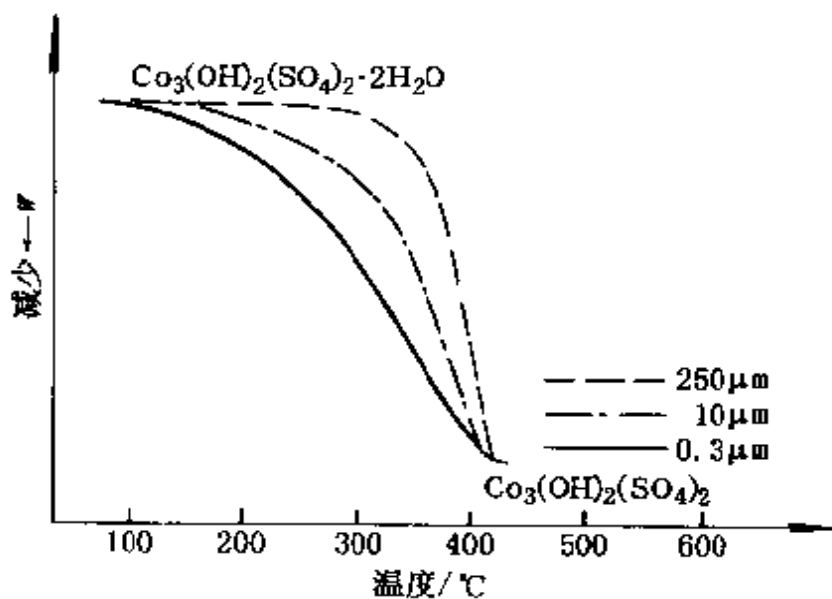


图 5-20 羟基硫酸钴水合物粒度大小对 TG 曲线的影响

2. 挥发物的再冷凝问题

在热分析中，样品逸出的挥发物有可能在热天平其他部件上冷凝，如反应管的上部及吊丝的上部，这不但污染了仪器，而且使得所测失重量偏低。当温度进一步上升后，这些冷凝物又再挥发造成假失重现象，使 TG 曲线变形。为此，在进行 TG 实验时，一方面可以采用适当办法使挥发物离开反应管前不冷凝，另一方面可以向天平内通入适量气体，对上皿式热天平要从下往上通气，对下皿式热天平要从上往下通气，使逸出的挥发物能及时离开反应管。

3. 升温速率

图 5-21 是三种不同升温速率对 $\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 的 TG 曲线的影响。可以看出,升温速率增大,三个反应阶段的起始温度和终止温度都相应增高。而且随着升温速率增大,反应区间也变宽。因此,在进行 TG 测定时,不宜采用太高的升温速率。对传热差的高分子试样,一般用 $5 \sim 10^\circ\text{C}/\text{min}$;对无机物,金属试样采用 $10 \sim 20^\circ\text{C}/\text{min}$ 。

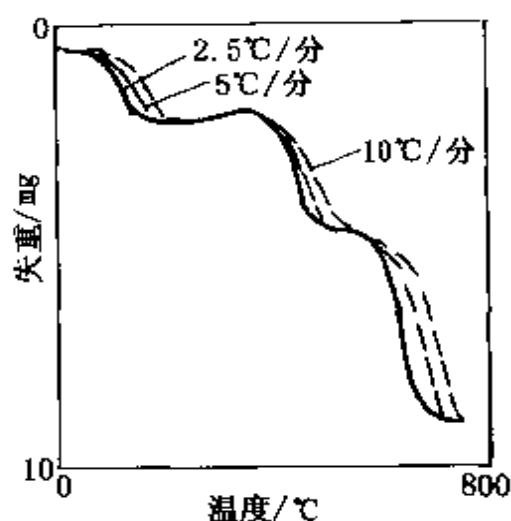


图 5-21 升温速率对 $\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 的 TG 曲线的影响

4. 走纸速率

一般来说,记录纸走纸速率快,往往能增大 TG 曲线的分辨力,但 DTG 曲线的分辨力却往往降低,尤其是对于慢速反应。因此适当选择走纸速率也很重要。如果加热速率为 $1 \sim 6^\circ\text{C}/\text{min}$ 的话,走纸速率通常选为 $0.25 \sim 0.50\text{cm}/\text{min}$ 为宜。

5. 气氛的影响

试样周围的气氛对热分解过程有较大的影响,有的气氛在试样加热时,能起氧化或还原作用。有的气氛如果压力不同或者因其是动态或静态的差别,都能不同程度地影响 TG 曲线。一般来说,气氛对 TG 曲线的影响,取决于反应类型、分解产物的性质和气氛种类。如果所用的是惰性气氛,则将使分解反应放出的气体带走(动态气氛的话)。

气氛有时还可影响试样的反应历程。图 5-22 为气氛对四水合磷酸氢镉 TG 曲线的影响。从中可以看出,样品池敞开时,四水合磷酸氢镉从 250°C 时开始脱水;而将样品池封闭时,由于试样处于饱和水蒸气气氛下而出现一水合和二水合中间产物。

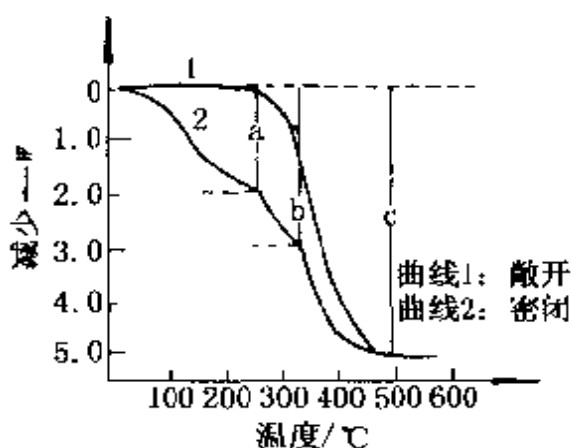


图 5-22 气氛对四水合磷酸氢镉 TG 曲线的影响

气氛对试样的分解温度也能造成影响。例如， CaCO_3 在 CO_2 气氛中 900 C 开始分解，914 ~ 1043 C 终止分解，而在 N_2 气中，500 C 即开始分解，683 ~ 891 C 终止分解。

任何物体在空气中都要受到周围气氛对它的浮力，浮力大小与周围气氛密度、温度以及

物体本身的体积有关。所以热天平在加热过程中，尽管样品篮和样品体积没有变化，但由于温度升高，空气密度降低，即排开的空气重量在减少，因而样品和样品篮受到的浮力在减少。换句话说，在样品重量没有变化的情况下，由于温度升高好象样品增重了。这种现象称表观增重。其增重值可由下式计算：

$$\Delta W = Vd \left(1 - \frac{273}{T} \right) \quad (5-13)$$

式中 ΔW ——由于温度改变而引起的表观重量变化；

V ——试样和样品篮的体积；

d ——标准状态下的气氛密度；

T ——热力学温度。

此外，由于气氛的动态或静态以及自然对流等不同方式，对试样和样品篮造成不同的浮力变化，从而引起试样的表观重量变化而造成的测量误差也是不可忽视的。

为了获得准确的测量结果，消除表观重量变化对 TG 曲线的影响，在用动态气氛进行 TG 测量时，应在试验所用气氛及流速下称取试样量，同时采用与实验相同的条件进行空载（或装与试样同

等重量的热惰性材料)TG 试验, 以此得出校正曲线以校正之。校正曲线温度至少应高于所需要的最高温度 100 C。

6. 样品池和样品吊篮材料的影响

热重分析用的样品池和样品吊篮(包括吊丝)的材料要求对试样、中间产物、最终产物和气氛都是惰性的。既不能有反应活性, 也不能有催化活性, 否则不但对实验结果有影响, 而且还会损害仪器。因此在 TG 实验时, 应根据样品的特性选用合适的样品池和样品吊篮。

7. 试样的装填对 TG 曲线的影响

试样的装填方式对 TG 的影响也不可忽视。试样装填紧, 颗粒接触好, 有利于传热。但不利于气氛与试样颗粒接触, 而且对逸出气体的扩散不利。为了得到重复的结果要求每次装填情况一致。

5.4 热分析在催化研究中的应用

热分析技术目前已成为催化研究中的重要手段之一。可以用来测定催化剂的原料组成和活性组分; 催化剂活性的快速评价; 催化剂制备条件的选择; 活性组分与载体的相互作用研究, 催化剂积炭行为的研究以及研究催化反应机理和中毒原因等等, 总之, 在催化剂的研制和使用过程中, 热分析技术越来越得到广泛地应用。尽管有时热分析技术给出的信息是定性的或反映了某一个侧面, 但由于它是一种动态测量方法, 所以由它提供的某些数据可以说更接近实际反应情况。而且所花的人力、物力和时间比常规反应实验少得多。因此热分析在催化研究上是一种不可低估的实验技术。但热分析和其他分析测试技术一样, 有它自己的特点和局限性。有时借助单独的热分析技术就可以得到所需要的数据, 例如用热分析技术跟踪热变化, 重量变化和相变化等。但有时由热分析单独给出的数据不足以说明和解决问题, 此时就需要与其他技术联合。

5.4.1 催化剂组成的确定

根据催化剂在热处理过程中所发生的物理化学变化，用热分析技术来判断确定催化剂组成。下面举例说明。

1982年刘金香在研究临氢常压氨烷基化铜-镍/白土催化剂时，利用DTA-TG技术考察了活性组分碱式碳酸铜-镍的组成。

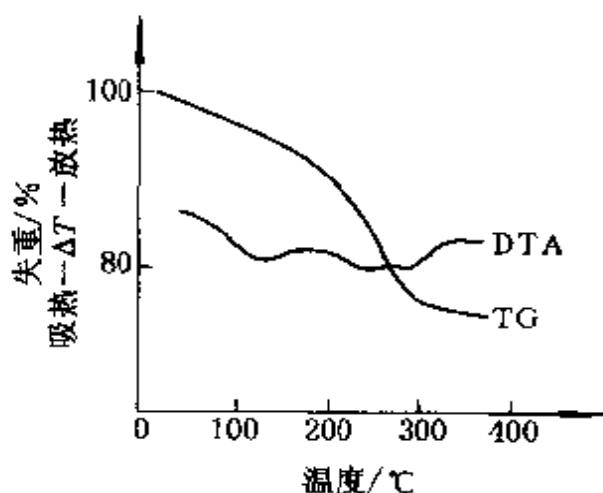


图 5-23 碱式碳酸铜沉淀 DTA-TG 曲线

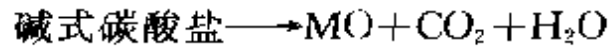
铜-镍/白土催化剂是用沉淀法将碱式碳酸铜-镍负载在白土上，于氢气下还原而成。而碱式碳酸铜-镍是硝酸铜、硝酸镍分别与碳酸钠反应生成的沉淀物，这两种沉淀物可能存在的形式见表 5-4。为确定这两种碱式盐的组成，首先在空气中进行了 DTA 和 TG 的测量。结果见图 5-23 和图 5-24。

成，首先在空气中进行了 DTA 和 TG 的测量。结果见图 5-23 和图 5-24。

表 5-4 碱式碳酸铜-镍的组成

碱式碳酸铜	碱式碳酸镍
$\text{Cu}_2(\text{OH})_2 \cdot \text{CO}_3$	$\text{Ni}_2(\text{OH})_2 \cdot \text{CO}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$
$\text{Cu}_3(\text{OH})_2 \cdot (\text{CO}_3)_2$	$\text{Ni}_3(\text{OH})_4 \cdot \text{CO}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$
	$\text{Ni}_3(\text{OH})_6 \cdot (\text{CO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$

可以看出，在它们的 DTA 曲线上皆出现两个吸热峰，而且在 TG 曲线上有对应的失重。第一个峰是表面吸附水或结晶水的脱附，第二个峰为碱式碳酸盐分解：



然后对这两种沉淀物的几种可能组成按该分解方程分别计算出理论重量，其中与 TG 曲线给出的实验失重量相符者即为碱式碳酸盐的确切组成。表 5-5 列出了理论失重量的计算结果，并与实验失重量进行比较。

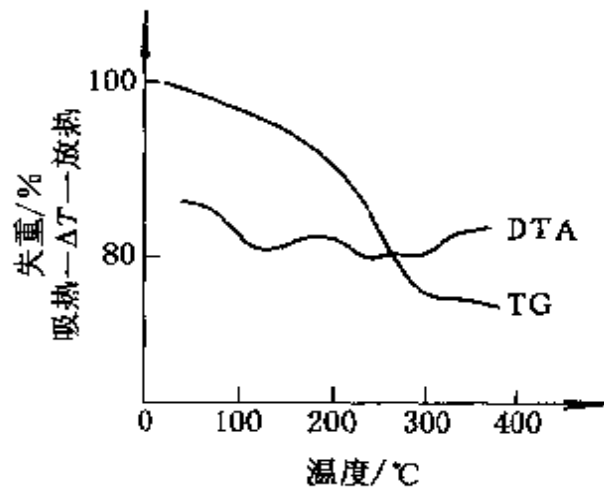


图 5-24 碱式碳酸镍沉淀 DTA-TG 曲线

结果表明，碱式碳酸镍按表 5-5 中(3)式计算的理论失重量与实验值接近。故认为碱式碳酸镍的组成为 $\text{Ni}_2(\text{OH})_2\text{CO}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 。而碱式碳酸铜按(1)、(2)式计算的理论失重量皆大于实验值，而且相差很大。故其组成难以确定。后经 X-衍射分析确定，碱式碳酸铜的确切组成为： $\text{Cu}_2(\text{OH})_2\text{CO}_3$ 和 CuO 。氧化铜在碱式碳酸铜分解温度区间没有任何重量变化，因而 TG 曲线上的失重只是碱式碳酸铜分解的结果。故由 TG 曲线失重计算 $\text{Cu}_2(\text{OH})_2\text{CO}_3$ 的含量占 7%，而其余为氧化铜。

表 5-5 碱式碳酸盐分解失重计算值与实验值的比较

分子式	失重量/mg	
	计算值	实验值
(1) $\text{Cu}_2(\text{OH})_2 \text{CO}_3$	56.08	39
(2) $\text{Cu}_3(\text{OH})_2 (\text{CO}_3)_2$	61.52	39
(3) $\text{Ni}_2(\text{OH})_2 \text{CO}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	94.56	91
(4) $\text{Ni}_3(\text{OH})_4 \text{CO}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	80.83	91
(5) $\text{Ni}_5(\text{OH})_6 (\text{CO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	72.84	91

5.4.2 催化剂制备条件的选择

固体催化剂的催化性能主要决定于它的结构和化学组成。但是由于制备方法不同,催化剂的物性(如表面积,孔结构)、晶相结构及表面化学组成也会有所不同。因此选择催化剂的最佳制备条件对获得一个性能理想的催化剂是很重要的。

下面以蒸气转化制氢催化剂($\text{NiO}/\text{Al}_2\text{O}_3$)的制备方法和制备条件的选择为例说明热分析技术在这方面的应用。

烃类转化反应温度较高,要求催化剂有较高的稳定性。研究表明,活性组分 NiO 与载体 Al_2O_3 在适当的高温下生成铝酸镍结构有利于提高催化剂的稳定性。浸渍法和干混法两种方法制备的还原 TG 曲线见图 5-25。可以看出,浸渍法制备的 1[#] 催化剂在 400 $^{\circ}\text{C}$ 开始还原,说明 1[#] 催化剂的活性组分主要以氧化镍(还原温度一般为 300~500 $^{\circ}\text{C}$)形式存在;以干混法制备的 2[#] 和 3[#] 催化剂

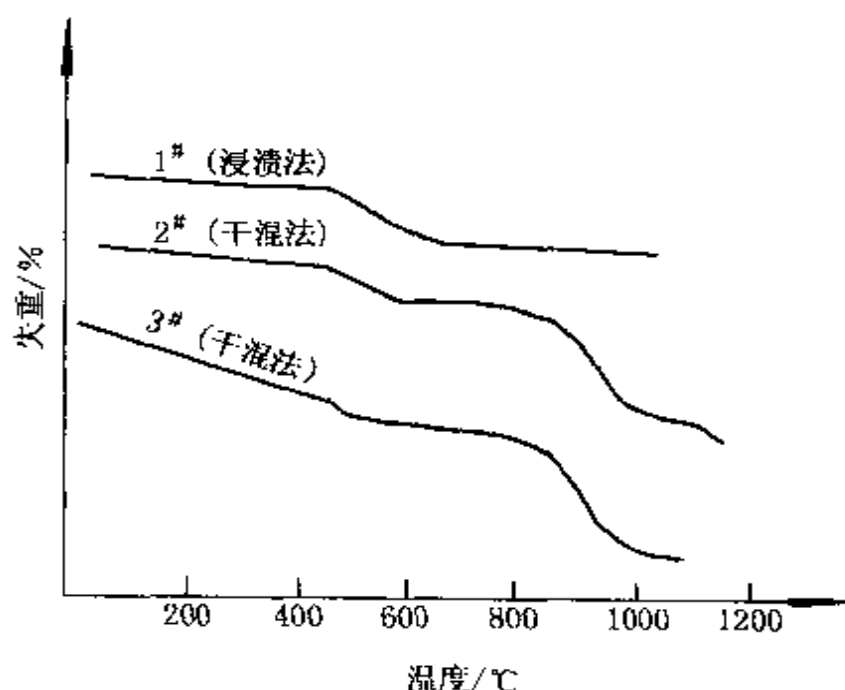


图 5-25 不同制备方法所得镍催化剂的还原 TG 曲线

的还原 TG 曲线上, 除 400℃ 失重阶梯外, 在 800℃ 还有一失重阶梯, 相当于铝酸镍(还原温度约为 800℃)还原, 而且从其失重量来看, 800℃ 时失重量远大于 400℃ 失重量。说明 2[#] 和 3[#] 催化剂的活性组分大部分与载体作用生成了铝酸镍, 而浸渍法制备的 1[#] 催化剂几乎没有铝酸镍生成。因此干混法比浸渍法有利于提高催化剂的稳定性。

干混法制得的 2[#] 催化剂经不同温度焙烧后其还原 TG 曲线如图 5-26 所示。可以看出, 1000℃ 以上焙烧的催化剂, 需在 800℃ 以后才能被大量还原, 而 900℃ 焙烧的催化剂在 800℃ 以前就被大量还原了。这说明 1000℃ 以上焙烧的催化剂, 活性组分主要是铝酸镍, 而 900℃ 焙烧的催化剂只生成少量的铝酸镍。而且铝酸镍的起始还原温度和生成量皆随焙烧温度的升高而增高。因为前文已提到, 铝酸镍结构稳定, 催化活性好, 有利于提高催化剂的寿命, 所以从铝酸镍的生成量来看, 焙烧温度越高越好, 但从还原温度

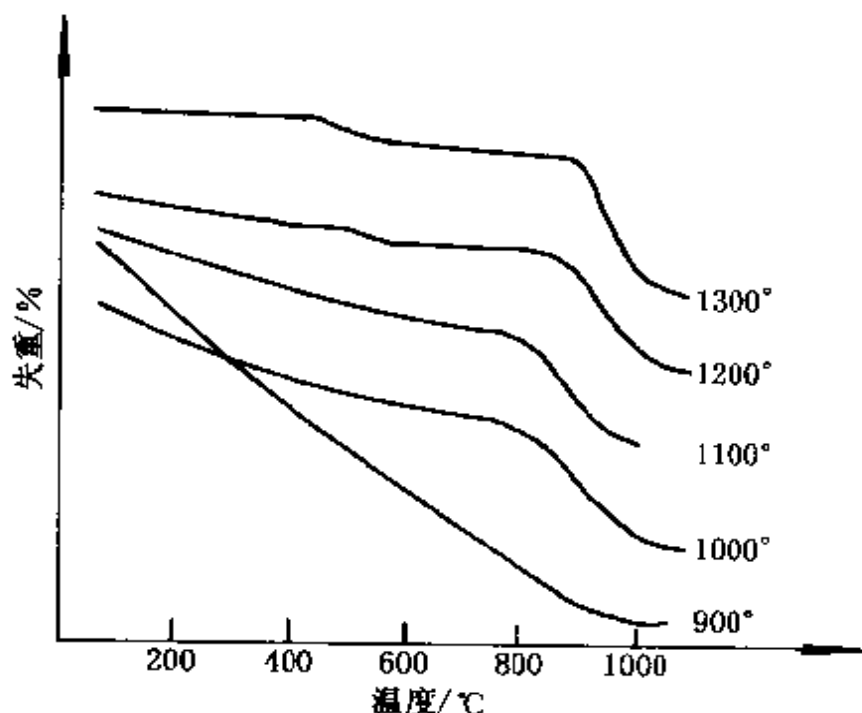


图 5-26 不同温度焙烧的 2[#] 催化剂还原 TG 曲线

和还原难易程度来看，焙烧温度低有利。因此综合考虑，工业上焙烧温度以 1000℃ 为宜。

5.4.3 催化剂活性的评价

1957 年 Stone 等利用流动态差热分析法，在 5min 内测定了裂化催化剂的活性。该法是以某种活性气体在催化剂和参比物上化学吸附所产生的温差为依据的。

实验时，将催化剂和参比物分别放入试样池和参比池，在流通的惰性气氛下将温度控制在预定温度上。然后切换活性气体，此时由于活性气体在催化剂表面上的强烈化学吸附而出现一个放热峰。然后切换为惰性气体，由于脱附而出现一个小的吸热峰。总温差为：

$$\Sigma\Delta = \Delta - \Delta' = \frac{M_{\text{c}} \cdot \Delta H_{\text{c}}}{W_{\text{c}} \cdot C} \quad (5-14)$$

式中 M_{c} —— 催化剂化学吸附气体量；

ΔH_{c} —— 活性气体化学吸附热；

W_{c} —— 催化剂量；

C —— 催化剂比热容；

Δ 、 Δ' —— 吸附热使样品和参比物所产生的温差。

由式(5-14)可以看出，化学吸附峰高 $\Sigma\Delta$ 正比于吸附气体量和它的化学吸附热。由于 $M_{\text{c}} \cdot \Delta H_{\text{c}}$ 与催化剂的活性位数有关，因此化学吸附峰高可用来表征催化剂的相对活性。这种方法适用于硅铝催化剂和其他固体酸催化剂的快速评价。

此外，还可以根据 DTA 曲线上反应峰温的高低来评价催化剂活性的好坏。因为对同一个反应来说，如果催化剂的活性越好，则反应活化能越低，所以反应峰温也必然低。1968 年石井等在研究煤加氢反应时，为比较催化剂的活性而采用 DTA 技术，并且是以反应峰温来比较催化剂活性大小的。实验是在高压 DTA 装置上进行的。图 5-27 为在锡系催化剂存在下煤加氢的 DTA 曲线。

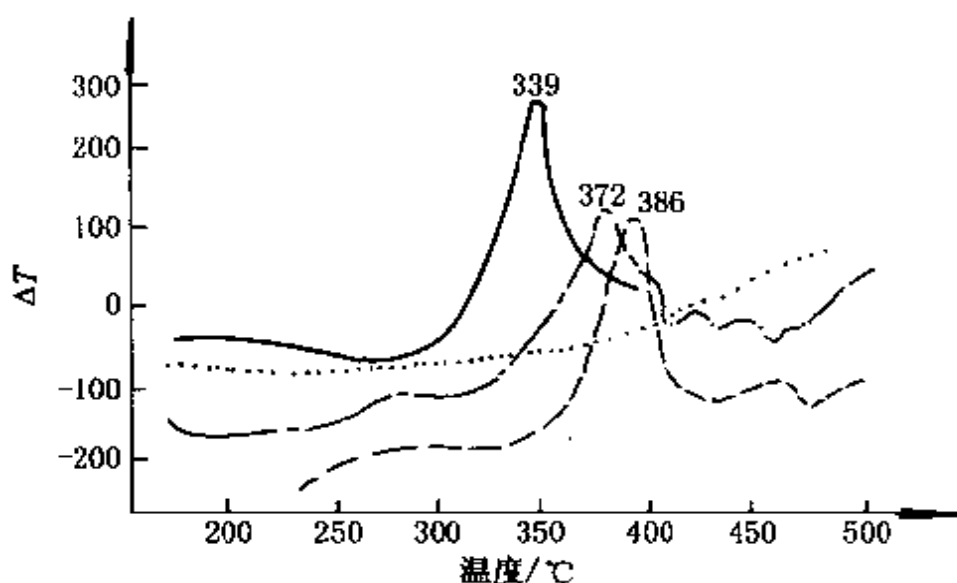


图 5-27 锡系催化剂的煤加氢 DTA 曲线

— 煤 + $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$; 煤 + SnO
 - · - 煤 + SnS ; ····· 煤 + $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}(\text{He})$

可以看出，在惰性气氛下没有任何反应发生，而在氢气下皆出现比较尖锐的放热峰。同时可以看出，同一金属的不同化合物，其反应峰温不同。按其峰温催化剂的活性次序排列如下： $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}(339^\circ\text{C}) > \text{SnS}(372^\circ\text{C}) > \text{SnO}(386^\circ\text{C})$ 。

5.4.4 研究活性组分与载体的相互作用

负载型催化剂的活性、选择性与活性组分之间以及活性组分和载体之间的相互作用有很大关系。活性组分与载体之间的相互作用必然对活性组分的热性质以及载体的热性质造成影响。因此，活性组分的热性质与其负载在载体上后的热性质的差异，或者载体的热性质与负载了活性组分以后的载体的热性质的差异，可以作为活性组分是否与载体发生相互作用的依据。

1974年 Ratnasamy 利用 DTA-X 射线技术研究了 $\text{Co-Mo}/\text{Al}_2\text{O}_3$

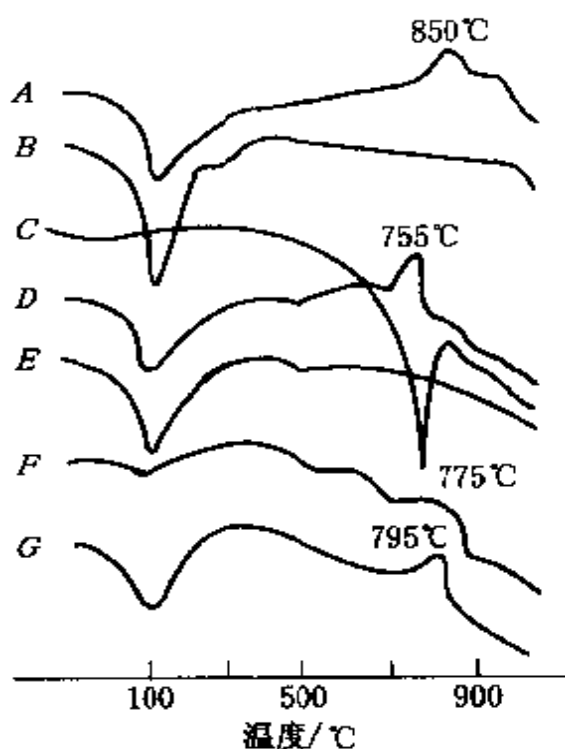


图 5-28 各种样品的 DTA 曲线
 A——工业 $\text{CoO} \cdot \text{MoO}_3 / \text{Al}_2\text{O}_3$ 催化剂；
 B—— $\gamma\text{-}\eta\text{-Al}_2\text{O}_3$ ；C—— MoO_3 ；
 D—— $\text{MoO}_3 / \gamma\text{-}\eta\text{-Al}_2\text{O}_3$ ；
 E—— $\text{CoO} / \gamma\text{-}\eta\text{-Al}_2\text{O}_3$ ；
 F—— $\text{MoO}_3 / \alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ ；
 G—— $\text{CoO} \cdot \text{MoO}_3 / \gamma\text{-}\eta\text{-Al}_2\text{O}_3$

曲线 B 在 700~900 °C 温度区间没有放热峰出现； $\text{MoO}_3 / \gamma\text{-}\eta\text{-Al}_2\text{O}_3$ 的 DTA 曲线 D 在 755 °C 出现一个放热峰，而 $\text{CoO} / \gamma\text{-}\eta\text{-Al}_2\text{O}_3$ 的 DTA 曲线 E 在 700~900 °C 温度范围内没有任何峰出现。由此说明， $\text{MoO}_3 / \gamma\text{-}\eta\text{-Al}_2\text{O}_3$ 的 DTA 曲线在 755 °C 出现的放热峰是由于 MoO_3 与 $\gamma\text{-}\eta\text{-Al}_2\text{O}_3$ 发生相互作用的结果，而 CoO 与 $\gamma\text{-}\eta\text{-Al}_2\text{O}_3$ 没有发生相互作用。曲线 F 是 $\text{MoO}_3 / \alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 的 DTA 曲线，结果在 700~900 °C 温度范围内没有任何放热峰出现。这进一步证明了 MoO_3 与 $\gamma\text{-}\eta\text{-Al}_2\text{O}_3$ 之间存在相互作用。曲线 G 是为了考察 CoO 在催化剂中的作用而制备的 $\text{CoO} \cdot \text{MoO}_3 / \gamma\text{-}\eta\text{-Al}_2\text{O}_3$ 催化剂的 DTA

催化剂的活性组分 MoO_3 与载体 Al_2O_3 相互作用情况，结果见图 5-28。

曲线 A 为工业 $\text{Co} \cdot \text{Mo} / \text{Al}_2\text{O}_3$ 催化剂的 DTA 曲线，100 °C 出现的吸热峰为脱水峰。850 °C 出现的放热峰原因不清。为查明原因，进行了单独活性组分 MoO_3 、单独载体 $\gamma\text{-}\eta\text{-Al}_2\text{O}_3$ 以及负载型催化剂 $\text{MoO}_3 / \gamma\text{-}\eta\text{-Al}_2\text{O}_3$ 和 $\text{CoO} / \gamma\text{-}\eta\text{-Al}_2\text{O}_3$ 的 DTA 测定。结果发现， MoO_3 的 DTA 曲线 C 只在 775 °C 出现与其熔点 (795 °C) 相对应的吸热峰； $\gamma\text{-}\eta\text{-Al}_2\text{O}_3$ 的 DTA

曲线。结果发现 CoO 的存在使 700~900℃ 的放热峰峰温提高了 40℃。

利用热重技术进行分析,结果表明曲线 A 和 D 在 700~900℃ 温度区间没有失重,进一步证明此放热峰是由于 MoO₃ 与 γ - η -Al₂O₃ 相互作用产生晶相变化而引起的。而当有 CoO 存在时,这种晶相变化被延缓了。这一结果也由 X 射线分析所证明。

5.4.5 研究催化剂的中毒和老化

催化剂在使用过程中,有时被原料气或反应产物中的杂质毒害,使其活性降低或完全失去活性;或者由于长期使用,催化剂微孔强烈化学吸附或堵塞,晶粒的长大或烧结等均能引起催化剂失活而造成催化剂的老化和中毒。由于催化剂老化和中毒前后的热行为不同,因此可借助热分析技术研究催化剂的老化和中毒现象。

1960 年 Locke 和 Rase 用 DTA 技术对氨、水和二氧化硫等对镍/硅藻土催化剂的中毒作用进行了研究。结果发现氨、水对催化剂的中毒是暂时性中毒,用氮气吹扫的方法把氨和水除去之后,最终并不影响催化剂对氢的吸附峰高。而二氧化硫的中毒是永久性中毒,因为新鲜催化剂的氢吸附峰高为 9.0cm,而经二氧化硫处理后峰高降低为 1.44cm,即使用氮气吹扫半小时,氢吸附峰高仍维持在这一低水平。值得注意的是,有一些并非毒物的化合物亦能使氢吸附峰高下降,因此差热法所测定的氢吸附峰高并不是鉴定毒物的普遍有效方法。

1981 年王琪等用活性炭催化剂在常压下进行氯化氟气相催化聚合,利用 DTA-TG 技术研究催化剂的失活机理。图 5-29 是活性炭催化剂在中毒前后的各种样品的 DTA 曲线。

曲线 a 和 b 分别为催化剂使用前后的 DTA 曲线,可以发现催化剂使用后的 DTA 曲线在 330℃ 出现了一个新的吸热峰。为了考察催化剂失活原因是否与此峰有关,将完全失活的催化剂的 DTA

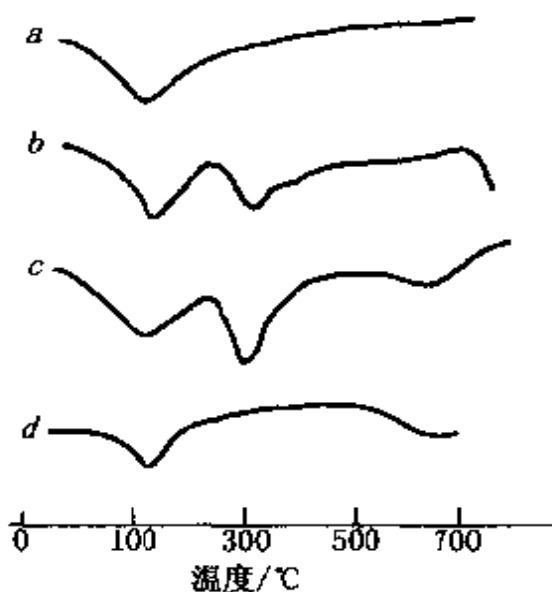


图 5-29 各种催化剂样品的 DTA 曲线

- a——反应前催化剂；
- b··· 反应后催化剂；
- c——完全失活催化剂；
- d——对 c 于 380℃ 用 N₂ 气吹扫 4 小时后催化剂

曲线 *c* 与 *b* 相比, 结果发现它们非常相似, 而且曲线 *c* 的第二个吸热峰更明显, 显然催化剂失活与第二个吸热峰有关。为进一步探索催化剂失活机理, 将完全失活催化剂在 380℃ 下用氮气吹扫 4h 之后, 再进行 DTA 测定, 得到曲线 *d*。结果发现 330℃ 的吸热峰消失了, 同时催化剂活性也得到了部分恢复。后期的研究结果证实了活性炭催化剂失活是和反应副产物(主要是

是四聚物和少量多聚物)有关, 这些聚合物堵塞了催化剂的细孔或覆盖了催化剂的内表面而导致活性下降。第二个吸热峰为四聚氯氰分解为三聚氯氰的结果, 它可以通过氮气吹扫予以除去, 而多聚物则难以分解和除去。

5.4.6 催化剂积炭行为的研究

催化剂的积炭是在石油加工中常见的, 它可导致催化剂活性降低, 甚至反应器堵塞。所以对积炭行为的研究也是非常重要的课题。由于催化剂积炭, 烧炭过程都伴随着重量变化, 因此采用热重技术来研究催化剂的积炭是比较方便的。

1974 年刘金香在研制烃类蒸气转化催化剂时, 用 TG 技术对几种 NiO/Al₂O₃ 催化剂的抗积炭性能进行了考虑。

以甲烷为原料气的主要成分, 对三种催化剂的积炭速率进行

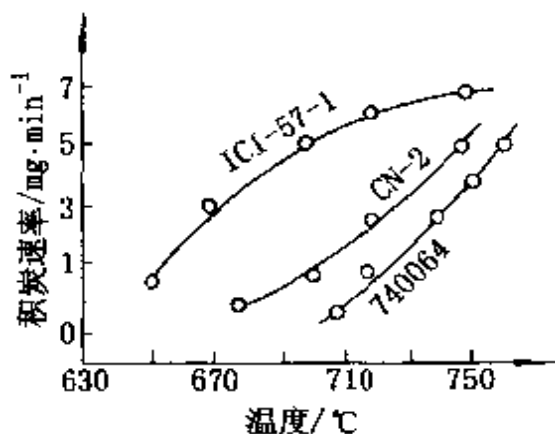


图 5-30 不同催化剂积炭速率与反应温度关系

三种催化剂的抗积炭能力顺序为：740064 > CN-2 > ICI-57-1。

5.4.7 固体催化剂表面酸性测定

表面酸性测定方法很多，目前最常用的是正丁胺滴定法。但该方法只能用于白色或浅色固体酸性测定。其次是碱性气体吸附法，即以固体表面化学吸附碱量或吸附热作为表面酸性的量度，可采用热分析技术测量。这种方法具有快速和不受颜色限制的优点。

1968 年白崎等采用 DTA-TG 技术测量了固体催化剂表面上的酸量和酸强度。

具体方法：先将催化剂预处理后吸附碱性气体，然后用氮气吹扫，除去物理吸附部分，再在 DTA-TG 装置上进行程序升温脱附。结果见图 5-31。

TG 曲线表示程序升

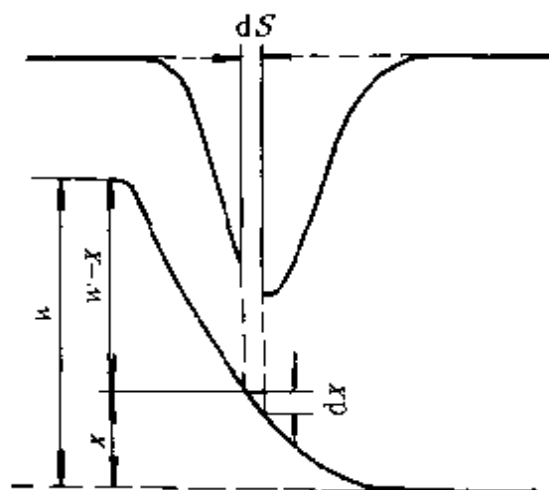


图 5-31 碱性气体脱附 DTA-TG 曲线

了测量，结果见图 5-30。从中可以看出，三种催化剂的积炭速率皆随温度的增高而增高；三种催化剂的开始积炭温度不同；此外，在相同温度下它们的积炭速率也不同。显然，积炭趋势大的催化剂开始积炭的温度低，积炭速率也快。因此得知，三种

温下的脱附碱量 x ，DTA 曲线上的脱附峰面积 S 表示程序升温下的脱附吸热量。因而程序升温每变化 dT ，就可由脱附 DTA-TG 曲线求出对应的 dx 和 dS 值。由 dS/dx 对 x 作图可以给出不同酸强度的酸量，总的吸附碱量可作为催化剂的总酸量。这种方法具有快速、简便且同时获得酸强度分布的信息。

此外在 5.4.3 节中曾提到，吸附总温差与单位质量催化剂的化学吸附热成正比，因此总温差可以看成是样品酸度的量度，不同温度下的温差则反映了样品酸强度的变化。这种测定酸性方法称为碱性气体吸附-差热法。

参 考 文 献

1. 神戸傳太郎. 热分析(H). 南江堂, 1975
2. CIPM. Metrology, 1969(2): 35
3. Du Pont 910 Differential Scanning Calorimeter System Instruction Manual, 1978
4. M.J. O'Neill and R. L. Fyams. Design of Differential Scanning Calorimeters and the Performance of a New System. Perkin-Elmer Corp., 1971, 06852
5. Kambe H. Thermochim. Acta, 1978(26): 209
6. Mackenzie R. C. J. Therm. Anal., 1978(13): 387
7. Kissinger H. E. Anal. Chem., 1957(29): 1702
8. O'Neill M. J., Anal. Chem., 1966(38): 1331
9. Oswald H. R., et al. J. Therm. Anal., 1977, 12[2]: 147
10. 刘金香等. 石油化工, 1980(9): 402
11. 刘金香. 催化学报, 1984(5): 190
12. 白崎高保等. 分析机器(H), 1967(5): 59
13. 大连化学物理所. 石油化工, 1976(5): 37
14. Ratnasamy P. et al., J. Catal., 1974(32): 63
15. 王琪等. 石油化工, 1980(9): 580
16. Stone R. I., et al., Anal. Chem., 1957(29): 1237
17. Ropp R. C., et al., Chem., 1962(34): 128P
18. 石井忠雄等. 日本工业化学杂志, 1968(71): 1783
19. 尹元根. 多相催化剂的研究方法. 化学工业出版社, 1983

第六章 红外吸收光谱法

红外辐射是波长接近于可见光但能量比可见光低的电磁辐射,红外辐射的名称就是因为其能量低于可见光区的红光而取的。红外光的波长范围大约从 $0.7\sim 500\mu\text{m}$ 。红外光的能量通常用波数代表,而不用波长或频率。当用 cm 作为波长的单位时,波数定义为波长的倒数:

$$\bar{\nu}(\text{cm}^{-1}) = \frac{1}{\lambda(\text{cm})} \quad (6-1)$$

例如 $\lambda=2.8\mu\text{m}$ 的红外线,它的波数为:

$$\bar{\nu} = \frac{10^4}{2.8} = 3.6 \times 10^3 \text{cm}^{-1}$$

根据红外线波长,习惯将红外光谱分成三个区域(表 6-1)。测定这三个区域的光谱所用仪器不同,得到的信息亦不同。其中中红外区是研究、应用得最多的区域。

表 6-1 红外光谱区分类

名称	波长/ μm	波数/ cm^{-1}	能级跃迁类型
近红外(泛频区)	$0.78\sim 2.5$	$12820\sim 4000$	O-H, N-H 及 C-H 键的倍频吸收
中红外(基本振动区)	$2.5\sim 50$	$4000\sim 200$	分子中原子的振动及分子转动
远红外(转动区)	$50\sim 300$	$200\sim 33$	分子转动,晶格振动

红外吸收光谱(Infrared Absorption Spectroscopy, IR)简称红

外光谱。自问世以来，已在医药、化工、石油等领域得到广泛的应用。由于吸附分子的红外光谱可以给出表面吸附物种的结构信息，并可以得到在反应条件下吸附物种结构的信息，因此许多年以前人们就对红外光谱用于催化研究十分感兴趣。目前红外光谱技术已经发展成为催化研究中十分普遍和行之有效的方法。

6.1 红外光谱基本理论

6.1.1 红外光谱的产生

任何分子就其整个分子而言，是呈电中性的，但由于构成分子各原子因价电子得失的难易，而表现出不同的电负性，分子也因此显示不同的极性。通常用分子的偶极矩 μ 来描述分子极性大小。设正负电中心的电荷分别为 $+q$ 和 $-q$ ，正负电荷中心距离为 d ，如图(6-1)，则

$$\mu = q \cdot d \quad (6-2)$$

由于分子内原子处于在其平衡位置不断地振动的状态，在振动过程中 d 的瞬时值亦不断地发生变化，因此分子的偶极矩 μ 也发生相应的改变，即分子具有确定的偶极矩变化频率。显然，单原子或同核双原子分子其 $d=0$ ，因此这类对称分子中原子的振动并不引起偶极矩 μ 的变化。

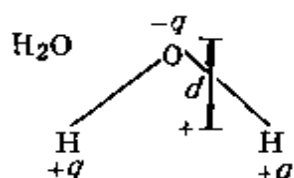
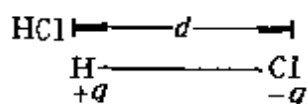


图 6-1 HCl、H₂O 的偶极矩

红外光谱的产生是由于分子振动能级的跃迁(同时伴随转动能级的跃迁)而产生的。分子振动能级的跃迁只有在吸收外界红外光的能量之后才能实现，即只有将外界红外光的能量转移到分子中去才能实现振动能级的跃

迁，而这种能量的转移是通过偶极矩的变化来实现的。将有偶极矩变化的振动基团视为一个偶极子，由于偶极子具有一定的原有振动频率，因此，只有当辐射频率与偶极子频率相匹配时，分子才与辐射发生相互作用(振动偶合)而增加它的振动能，使振动加激(振幅加大)，即分子由原来的基态振动跃迁到较高的振动能级。可见，并非所有的振动都会产生红外吸收，只有发生偶极矩变化的振动才能引起可观测的红外吸收谱带，我们称这种振动为红外活性，反之则称为非红外活性。

当一定频率的红外光照射分子时，如果分子中某个基团的振动频率和红外光的一样，二者就会产生共振，此时光的能量通过分子偶极矩的变化而传递给分子，这个基团就吸收一定频率的红外光，产生振动跃迁；如果红外光的振动频率和分子中各基团的振动频率不符合，该部分的红外光就不会被吸收。因此若用连续改变频率的红外光照射某试样，由于该试样对不同频率的红外光的吸收不同，使通过试样后的红外光在一些波长范围内变弱(被吸收)，在另一些范围内则较强(不吸收)。将分子吸收红外光的情况用仪器记录，就得到该试样的红外吸收光谱图。

6.1.2 分子振动方程式

分子中的原子以平衡点为中心，以非常小的振幅(与原子核之间的距离相比)作周期性的振动，即所谓简谐振动。这种分子振动的模型，用经典的方法可以看作是两端联接着的小球的体系。最简单的例子是双原子分子，可用一个弹簧两端联着两个小球来模拟，如图6-2所示。 m_1 、 m_2 分别代表两个小球的质量(原子质量)，弹簧的长度 r 就是分子化学键的长度。运

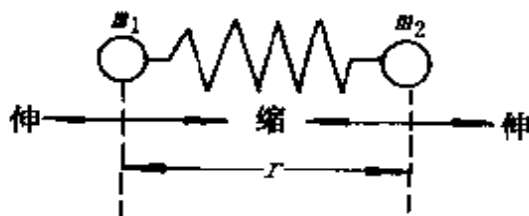


图 6-2 谐振子振动示意图

用虎克定律，这个体系的振动频率 $\bar{\nu}$ (以波数表示)可表示如下：

$$\bar{\nu} = \frac{1}{2\pi c} \sqrt{\frac{k}{\mu}} \quad (6-3)$$

式中 c ——光速， 2.998×10^{10} cm/s；

k ——弹簧的力常数，即联结原子的化学键的力常数，dyn/cm；

μ ——两个小球(即两个原子)的折合质量，g。

$$\mu = \frac{m_1 \cdot m_2}{m_1 + m_2} \quad (6-4)$$

根据小球的质量和原子量的关系，式(6-3)改写为：

$$\bar{\nu} = \frac{N^{1/2}}{2\pi c} \sqrt{\frac{k}{M}} \quad (6-5)$$

式中 N 为阿佛加德罗常数(6.02×10^{23})， M 是折合相对原子质量，如两原子的相对原子质量为 M_1 和 M_2 ，则折合相对原子质量 M 为：

$$M = \frac{M_1 \cdot M_2}{M_1 + M_2} \quad (6-6)$$

式(6-3)或式(6-5)即所谓分子振动方程式。由此可见，影响基本振动频率的直接因素是相对原子质量和化学键的力常数。

由于各个有机化合物的结构不同，它们的相对原子质量和化学键的力常数各不相同，就会出现不同的吸收频率，因此各有其特征的红外吸收光谱。

值得说明的是，上述用经典的方法处理分子的振动，只是便于对概念的理解，它没有真正反映实际情况。真实分子的振动能量的变化是量子化的，而非连续的，因此分子的运动应运用量子理论方法加以处理。此外，根据分子振动方程式计算基频峰的位置，只适用于双原子分子或多原子分子中影响因素小的谐谱子。

6.1.3 分子振动形式

双原子分子只有一种振动形式——伸缩振动,而多原子分子却有多种振动形式,但可以把它振动分解为许多简单的基本振动。

一个原子在空间的位置需用 X 、 Y 、 Z 三个坐标来描述,即每个原子在空间的运动有三个自由度,所以含有 n 个原子的分子在空间的运动就有 $3n$ 种运动状态。这 $3n$ 种运动状态包括三个整个分子的质心沿 X 、 Y 、 Z 方向的平移运动和三个整个分子绕 X 、 Y 、 Z 轴的转动运动。由于分子作为一个整体的运动有平动、转动和振动三种形式,因此由 n 个原子组成的分子中振动形式有 $(3n-6)$ 种。但对于直线型分子,由于它的转动自由度为 2,因此直线型分子的振动形式为 $(3n-5)$ 种。

在多原子分子中,虽然存在多种振动形式,但大体上可归纳为伸缩振动和弯曲振动两大类。

(1) 伸缩振动:是指原子沿着键轴方向作使键长发生变化的往复运动,以符号 ν 表示。相对于中心原子而言,两个相同原子沿键轴的运动方向相同为对称伸缩振动,以 ν_s 表示;两个相同原子沿键轴的运动方向相反则为反对称伸缩振动,以 ν_{as} 表示。

(2) 弯曲振动:也称为变形振动,是指原子沿垂直于它的键轴方向的运动,它可能有键角的变化。弯曲振动又分为面内弯曲振动及面外弯曲振动两种。

面内弯曲振动是指弯曲振动在几个原子所构成的平面内进行,以符号 γ 表示。它又分为剪式振动和面内摇摆振动。剪式振动是指两个相同原子在同一平面内彼此相向弯曲的振动,键角发生变化;面内摇摆振动是指两个相同原子在同一平面内向同一方向弯曲振动,键角不发生变化。

面外弯曲振动是指弯曲振动在几个原子所构成的平面上下进行,以符号 r 表示,它又分为扭曲振动和面外摇摆振动两种。扭曲振动是指两个相同原子方向相反,相对于纸平面上下方向所作的

弯曲振动,键角发生变化;面外摇摆振动是指两个相同原子向同方向,相对子纸平面上下方向所作的弯曲振动,键角不发生变化。

为便于理解,图 6-3 给出了亚甲基($-\text{CH}_2-$)的几种基本振

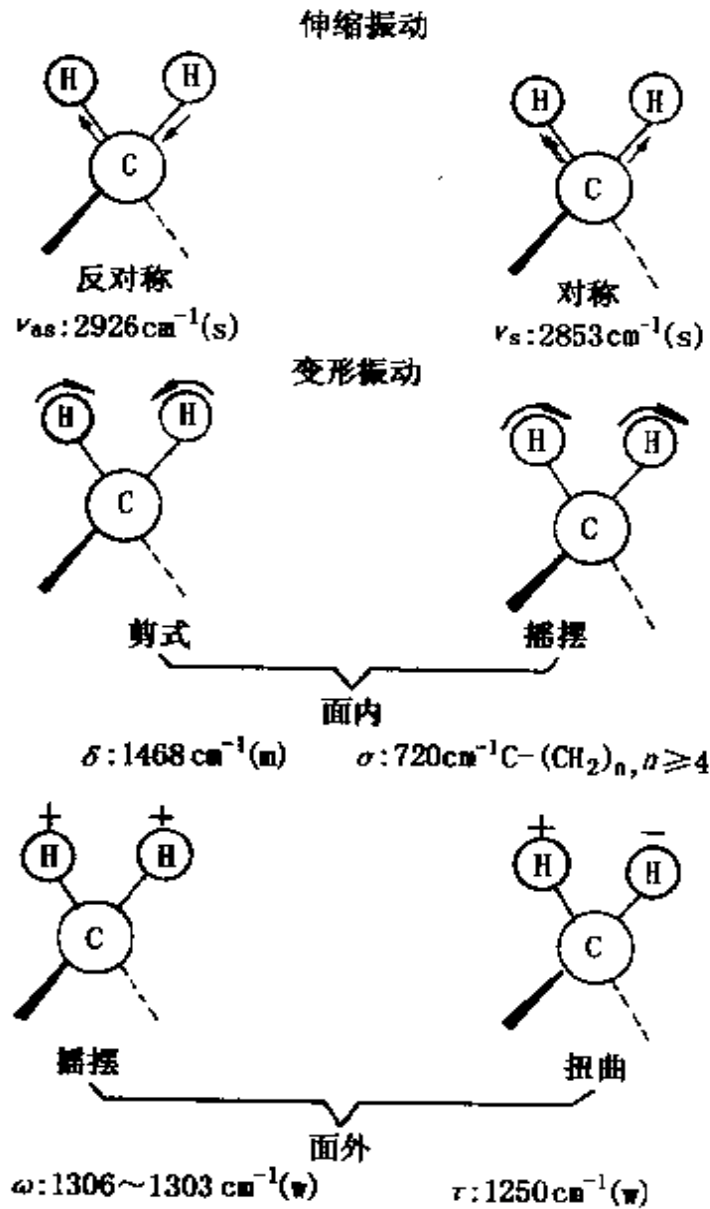


图 6-3 亚甲基的基本
振动形式及红外吸收
s—强吸收; m—中等强度吸收;
w—弱吸收

动形式。

上述每种振动形式都具有其特定的振动频率，也即有相应的红外吸收峰。因此红外吸收光谱的谱峰一般较多。实际上，反映在红外光谱中的吸收峰有时会增多或减少。除了由于仪器分辨率不高引起吸收峰数目减少外，并不是所有的分子振动形式都能在红外区中观察到。分子的振动能否在红外光谱中出现以及其强度大小均与偶极矩的变化有关。此外，在中红外光谱上除基频峰（基团由基态向第一振动能级跃迁所吸收的红外光的频率称为基频）外，还有由基态跃迁至第二激发态、第三激发态等所产生的吸收峰，这些峰称为倍频峰。除倍频峰外，还有合频峰 $\nu_1 + \nu_2$, $2\nu_1 + \nu_2$, ……，差频峰 $\nu_1 - \nu_2$, $2\nu_1 - \nu_2$, ……等。倍频峰、合频峰及差频峰统称泛频峰。所有这些都影响到吸收峰的数目。

6.1.4 红外光谱的吸收强度

吸收峰的强度主要取决于振动进程中偶极矩的变化及能级的跃迁几率。根据量子理论，红外光谱的强度与分子振动时偶极矩变化的平方成正比。跃迁几率是指在能级跃迁过程中，激发态分子所占分子总数的百分数。基频峰的跃迁几率大，倍频峰跃迁几率小。

6.1.5 影响吸收峰峰位的因素

基团的伸缩振动频率主要取决于基团中原子的质量及化学键的力常数，但基团的振动并不是孤立的，而是受到分子中其他部分，特别是邻近基团及化学键的影响，使基团振动频率在某范围内变化。此外，吸收峰的频率还受到测定条件、溶剂种类等外部因素的影响。总之，可将影响吸收峰峰位的因素归纳为内部因素及外部因素两类。内部因素是指分子内各种结构因素的影响，如诱导效应、共轭效应、氢键、共振偶合、张力效应及空间效应等；外部因素包括试样状态、测定条件及溶剂极性的影响等等。在这

里不准备对此部分内容作详细讨论。读者可参阅有关仪器分析书籍，其中有详细论述。

6.2 吸附分子的红外光谱

一般认为催化反应过程是通过反应物吸附在表面上，被吸附分子或者同另一被吸附分子反应，或者与另一气相分子反应，生成的产物最后脱附，使表面再生而进行的。可见对表面吸附物种结构的认识 and 了解，对催化工作者具有重要意义。当前红外光谱法主要应用于催化剂表面吸附物种和催化剂表征方面(探针分子的红外光谱)以及反应动态学方面的研究。

分子吸附在固体表面上时，如果发生的是物理吸附，则吸附的分子受表面的影响很小，所以它的红外光谱与吸附前分子的红外光谱几乎一样，因而对物理吸附分子的识别鉴定与吸附前分子的红外光谱鉴定方法一样。如果分子吸附在表面上发生的是化学吸附，则由于吸附分子与表面形成化学键，导致吸附分子的红外光谱与吸附前相比具有较大变化。首先由于化学吸附面出现的吸附键(表面键)的键伸缩振动的谱峰；其次，由于化学吸附必然会影影响原来分子的振动频率而导致一定的位移，如果吸附后分子的化学结构有所改变时，则相应的振动改变更大；最后要特别注意的是，面体点阵的晶格振动与化学吸附分子的振动频率相近时，要发生偶合作用。化学吸附分子的红外光谱与吸附前相比尽管有较大的变化，但它毕竟保留了吸附前的许多光谱特征。通过分析化学吸附前后分子的红外光谱变化情况，可以获得有关吸附物种的信息，而这正是催化研究所关心的。

吸附分子的红外光谱的分析与一般红外光谱的分析方法相同，即基于识别基团特征频率或同已知参考化合物的红外光谱进行对照。

6.3 红外光谱仪

红外光谱仪种类很多。本节主要从催化研究的角度对红外光谱仪进行介绍。目前使用最广泛、最普遍的红外光谱仪是双光束自动记录式红外光谱仪，对此本节将详细介绍其原理。70年代以后发展起来的计算机红外光谱仪与傅立叶变换红外光谱仪，具有独特的优点，受到人们越来越多的重视，对此将作简单介绍。

6.3.1 双光束光学自动平衡式红外光谱仪

双光束光学自动平衡系统也称光学零位系统。此类仪器应用最广泛，它是由光源、吸收池、单色器、检测器与放大记录系统五个基本部分组成。图 6-4 为该光谱仪工作原理图。

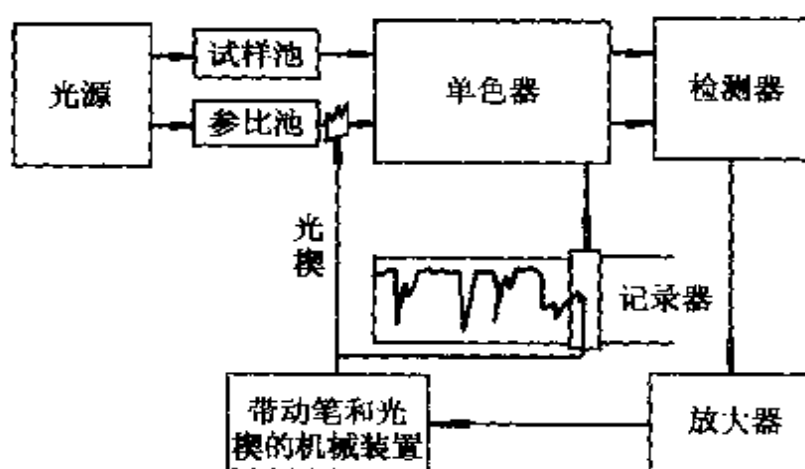


图 6-4 双光束红外分光光度计原理图

从光源发出的红外辐射分成二束，一束通过试样池，另一束通过参比池，然后进入单色器。在单色器内光通过以一定频率转动的扇形镜(斩光器)，周期地切割两束光，使试样光束和参比光束交替地进入单色器中的光栅，最后进入检测器。随着扇形镜的转动，检测器交替地接受这二束光。

双光束光学零点原理是通过自动移动光学衰减器(光楔)在光路中的位置以改变参比光束的强度,使参比光束与样品光束的强度相等,系统达到平衡状态。在某一波长下,当样品无吸收时,照到检测器上的两束光的强度相等,检测器输出一直流信号,不被交流放大器放大,放大器无输出;当样品光束被样品吸收一部分时,则投射到检测器上的样品光束强度 I_s 小于参比光束强度 I_r ,检测器输出一交流信号[图 6-5(a)],通过交流放大器放大,此讯号即可通过伺服系统驱动参比光路中的光学衰减器(光楔)进行补偿,减弱参比光束强度,直到两光束强度差减至零,系统又处于平衡状态[图 6-5(b)];当在某一波长,样品对红外光束的吸收变小时,便出现新的不平衡[图 6-5(c)],此时参比光路中的光楔将向移出光路的方向移动,以便使两束光强度重新处于平衡。

记录笔与光楔同步,因而光楔部位的改变相当于试样的百分透光度,它作为纵坐标直接被描绘在记录纸上。由于单色器内光栅的转动,使单色光的波数连续地发生改变,并与记录纸的移动

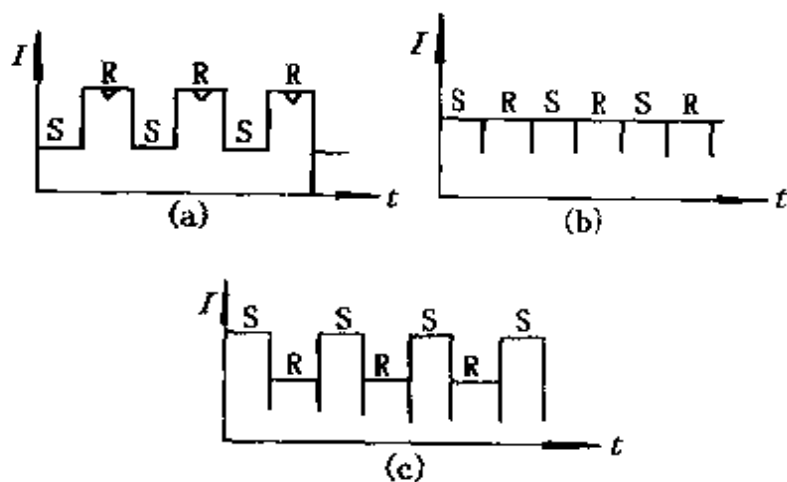


图 6-5 照射到探测器上两光束强度 I 的变化

- (a) 样品对红外辐射有吸收时, $I_{\text{样品}} < I_{\text{参}}$;
- (b) 平衡状态时, $I_{\text{样品}} = I_{\text{参}}$;
- (c) 样品变为对红外辐射没有吸收时, $I_{\text{样品}} > I_{\text{参}}$

同步,这就是横坐标。这样在记录纸上就描绘出百分透光度 $T\%$ 对波数的红外光谱吸收曲线。有时也表示成百分吸收率 $A\%$ 对波数的形式。

6.3.2 双光束电学自动平衡式红外光谱仪

双光束光学自动平衡式红外光谱仪结构比较简单、价格便宜。但它存在一个严重的缺点是,当样品透过率很低时,仪器灵敏度明显下降,尤其在透过率接近零时,光楔把参比光束全部挡上,这时两光路几乎没有光辐射通过,整个系统处于死区,严重影响了测量准确性。此外,大部分双光束光学自动平衡式红外光谱仪的斩光器(扇形镜)是放置于样品与光栅之间,这样样品本身的红外辐射也被叠加到样品光束中而被检测,因而无法准确测定较高温度的样品。上述两点对催化研究十分关键,因为多数催化剂透过性不太好,而反应条件下吸附物种研究都希望在一定温度下进行。为克服双光束光学自动平衡设计的不足,在70年代后期出现了双光束电学自动平衡式红外光谱仪。

这种仪器的特点是:第一,在样品光路及参比光路中,于光源和吸收池之间各放一个不同转动频率的斩光器,使通过样品及参比池的光束成为间断的脉冲光束,可消除样品温度变化的影响,因为样品发射的红外光在检测器上产生直流信号,不为交流放大器放大;第二,由于样品光路与参比光路中斩光器的转动频率不同,因此,在检测器上便产生不同频率的电信号,经放大器放大后,用调谐电路按频率将二者分离,再用相敏检波器将交流信号转变为直流信号。两直流信号的比率即为透光度。两直流信号的比率,一般采用将样品直流信号与参比直流信号反极性串联,加到一个串接的电阻和滑线电阻上。经放大驱动记录笔,画出红外谱图。这类仪器透过率灵敏度高,尤其在接近零透过率时,仍有相当的灵敏度。

6.3.3 计算机红外光谱仪

随着计算机的发展和普及,在70年代后期出现了多种型号的计算机红外光谱仪,它在某些方面的性能与傅立叶变换红外光谱仪相当,但价格却便宜得多,因此受到人们的普遍重视。

在这种系统中,计算机除了作为控制机使光谱仪的控制参数最佳比、简化操作外,还可进行数据加工,它明显地提高了信噪比、灵敏度和准确度,而且还大幅度地扩大了光谱仪的功能。特别是有的仪器中设有定量专用程序。在定量专用程序中可以用峰高、峰面积、一次导数最大值、一次导数最小值、二次导数等方法定量,可以大大推动吸附态定量研究工作。

6.3.4 傅立叶变换红外光谱仪

傅立叶变换红外光谱仪主要由光源、样品室、检测器、迈克尔逊干涉仪、电子计算机及记录仪等部分组成。它利用迈克尔逊干涉仪完成干涉调频。图6-6为迈克尔逊干涉仪的结构原理图。

干涉仪主要由互相垂直排列的可移动镜 M_1 及固定镜 M_2 与

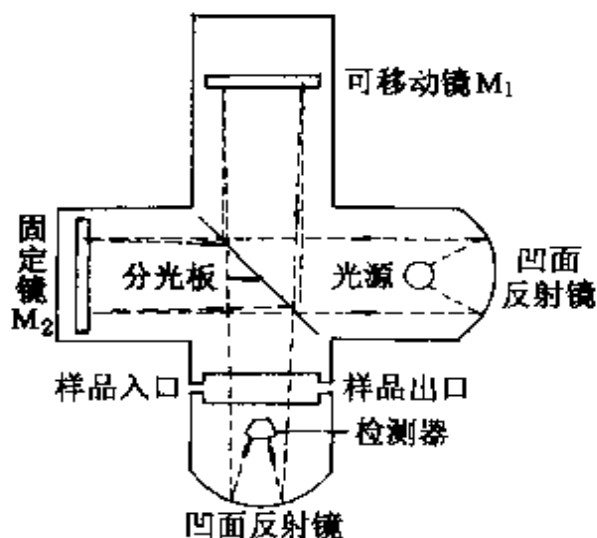


图 6-6 迈克尔逊干涉仪的结构原理图

两反射镜成 45° 角的分光板所组成。分光板的作用是使照射到它上面的人射光分裂为等强度的两束,即使入射光的 50% 透过,50% 反射。分光板为在一片透光材料(如 KBr、CsBr、KRS-5 等)的平面上涂以硅或锗而制成的半透膜。自光源发出的红

外光由凹面反射镜变成平行光束，经分光板被分裂为透射光束与反射光束。透射光束被固定镜 M_2 反射沿原路回到分光板，再被分光板反射到检测器；反射光束则由可移动镜

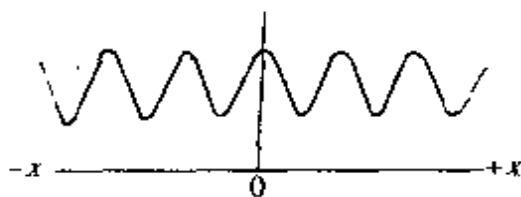


图 6-7 用迈克尔逊干涉仪获得的单色光的干涉图

M_1 反射沿原路通过分光板到达检测器，这样在检测器上所得到的两光束是干涉光。如果入射光是波长为 λ 的单色光，开始时因镜 M_1 和 M_2 距分光板等距离，两光束到达检测器时相位相同，发生相长干涉，亮度最大；当可移动镜移动 $\lambda/4$ 的奇数倍时，两光束到达检测器的光程差 x 为 $\pm \frac{\lambda}{2}$ 、 $\pm \frac{3}{2}\lambda$ ……，发生相消干涉；当可移动镜移动 $\lambda/4$ 的偶数倍时，则光程差 x 为 $\pm \lambda$ 、 $\pm 2\lambda$ 、 $\pm 3\lambda$ ……，发生相长干涉。使可移动镜以匀速向分光板移动，并以检测器所接收的光强度对可移动镜的移动距离作图，即得一干涉图。此干涉图可用图 6-7 所示的余弦曲线来表示，其数学表达式为：

$$I(x) = B(\bar{\nu}) \cos 2\pi \bar{\nu} x \quad (6-7)$$

式中 $I(x)$ ——干涉图上某点的强度，它是光程差 x 的函数；

$B(\bar{\nu})$ ——样品吸收光谱上某点的强度，它是频率 $\bar{\nu}$ 的函数。

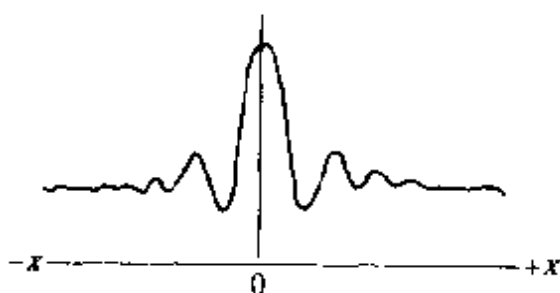


图 6-8 用迈克尔逊干涉仪获得的复色光的干涉图

如果入射光为复色光，则所得干涉图为所有各单色光干涉图的加合，如图 6-8 所示，显然，其数学表达式为式 (6-7) 的积分，即

$$I(x) = \int_{-\infty}^{+\infty} B(\bar{\nu}) \cos 2\pi \bar{\nu} x d\bar{\nu} \quad (6-8)$$

谱 6-2 一些商品红外光谱仪的比较

型 号	厂 家	系 统 形 式	光 谱 范 围/cm ⁻¹	分 辨 率/cm ⁻¹	透 过 率 精 度	数 据 系 统
P. E983G	Perkin-Elmer	光栅、比例记录	5000~180	0.5/1000	<0.1%	P-E 7500
SP3-300	Pye-Unicam	光栅、比例记录	4000~200	1.5/1000	±0.5%	SP3-050
IR-4260	Beckman	光栅、比例记录	4000~200	0.35/1000	±1.0%	Wang 2200
PE 580B	Perkin-Elmer	光栅、比例记录	4000~180	0.4/1000	±0.2%	P-E 3600
PE1800	Perkin-Elmer	FTIR 双束	4500~450	<0.2	0.2%	P-E 7500
IFS 85	Broker	FTIR 双束	4800~400	0.5	0.1%	ASPECT 1000
FTS-11E/D	Digilab	FTIR 单束	4000~450	0.5	<±0.1%	NOVA 4
20SX (3600)	Nicolet	FTIR 单束 吹扫型	5500~400	0.5	0.1%	Nicolet IR80
170SX	Nicolet	双束、吹扫型	25000~10	0.06	<0.1%	Nicolet IR 80
IFS113V		FTIR				
		FTIR				
	Bruker	双束、真空型	25000~4	<0.03	<0.2%	Aspect 3000
FTS-20E/D	Digilab	双束、真空型	10000~10	0.08	<0.1%	NOVA 4
		FTIR				

可见，由迈克尔逊干涉仪不能直接获得样品的吸收光谱，只能得到样品吸收光谱的干涉图。为获得样品的吸收光谱图，必须对式(6-8)进行傅立叶变换：

$$B(\bar{\nu}) = \int_{-\infty}^{+\infty} I(x) \cos 2\pi x \bar{\nu} dx \quad (6-9)$$

式(6-9)是傅立叶变换光谱学的基本方程式。这一套变换处理工作十分繁杂，必须使用电子计算机才能完成。

这种傅立叶变换红外光谱仪具有以下优点：

- (1) 具有很高的光谱分辨本领，能达到 0.05cm^{-1} 以下；
- (2) 具有极高的波数准确度，可准确到 0.01cm^{-1} ；
- (3) 具有极短的扫描时间，可在 1s 内进行全扫描，因此可以观察瞬时反应，亦即可以在毫秒级范围内进行光谱跟踪；
- (4) 可研究很宽的光谱范围，一般可覆盖 $4000 \sim 10\text{cm}^{-1}$ 范围；
- (5) 具有极高的灵敏度，这对测量微弱的发射光谱和微量的弱信号样品，尤其对吸附态的研究更有利。

为了对目前国外生产的红外光谱仪的性能和结构有个比较，表 6-2 汇集了部分型号的仪器性能。

6.4 红外光谱的实验技术

红外光谱法用于催化研究有两个关键问题。一是制样技术；二是吸收池的结构和性能要适合。下面分别就这两个问题进行论述。

6.4.1 样品制备

固体催化剂样品即可制成本体锭片，也可制成 KBr 锭片，后者锭片的透过红外辐射能力强，制片容易，但在处理温度过高的高真空条件下，KBr 会分解而干扰测定，因此一般都推荐使用样品本体锭片（也叫自支撑片子）。图 6-9(a)、(b) 是压片用的两种

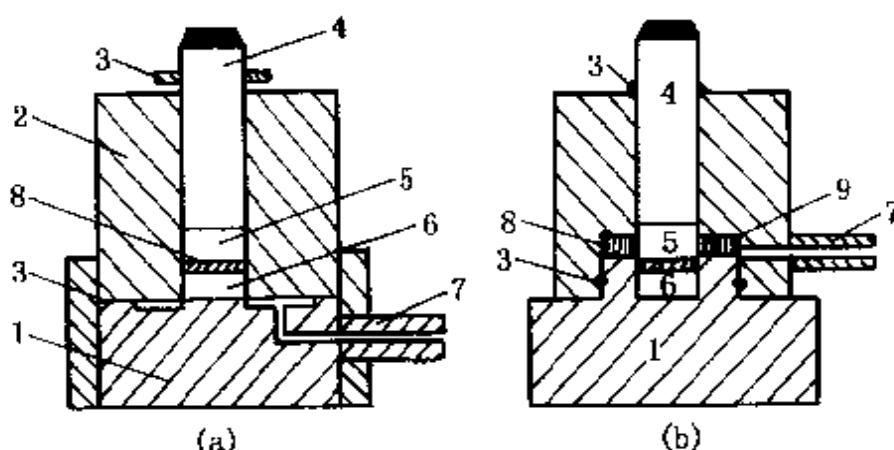


图 6-9 压模的结构图

1 底座；2-模腔；3 橡皮垫圈；1-柱塞；
5-顶模；6-底模；7-抽气口；8 样品；9-套筒

冲模。

压片用的冲模由模腔、柱塞、顶模、底模和底座等组成。模腔和底座材料一般为不锈钢，而顶模、底模和柱塞则用钨钢或工具钢(45[#]钢)做成。顶模和底模要经过精磨和淬火，光洁度一般要求在 $\nabla 13\sim 14$ 以上，平面性要求在 $\pm 1\mu\text{m}$ 以内。

錠片厚度的适宜对获得良好的红外谱图十分重要。錠片薄，则有利于红外辐射透过，但厚度太薄，透射的吸收度太低也会影响实验结果的准确性，而且制片技术难度也较大。一般来说，Y型分子筛等沸石样品的厚度常选用 $5\sim 7\text{mg}/\text{cm}^2$ ，氧化铝负载的金属型催化剂的厚度，以 $10\sim 15\text{mg}/\text{cm}^2$ 为宜。样品錠片面积要求不得小于入射红外光束的束斑面积。

为了获得良好的红外谱图，还应注意样品颗粒不能太大，因为颗粒大时，对红外辐射的散射大而造成能量损失，所以必须仔细研磨，样品至少不得大于 $40\mu\text{m}$ 。另外，粉末样品在模具的底模上要分布十分均匀。压片过程中还应根据样品粘接性质调节样品的湿度等等。

6.4.2 红外吸收池

红外吸收池的性能与结构要求：

- (1) 较宽的使用温度范围；
- (2) 与试验用的各种气体不起化学反应，对样品无污染；
- (3) 能在吸收池内进行样品焙烧、流动还原、抽高真空(脱气)、吸附、反应等处理和操作；
- (4) 吸收池可以随时移出或移入到红外光谱仪的光路中，而不受上述样品处理的影响；
- (5) 短红外辐射光程。

对于吸收池的这些要求，最好根据本身工作性质和要求，自己设计加工。

作者实验室使用的双光束吸收池，是由中国科学院大连化学物理研究所的辛勤等人设计和加工的，见图 6-10。

该吸收池全部用石英做成，采用内加热式，盐片附近和磨口均加水冷套管。样口温度可以 $195\sim 600\text{C}$ ，真空度可达 $1.3\times 10^{-4}\text{Pa}$ 。可通气进行流动还原等预处理。由于采用双光束操作，气相组元的吸收均可被补偿。因此，可以用来在反应定态下研究吸附物种。吸收池可以通过波纹管

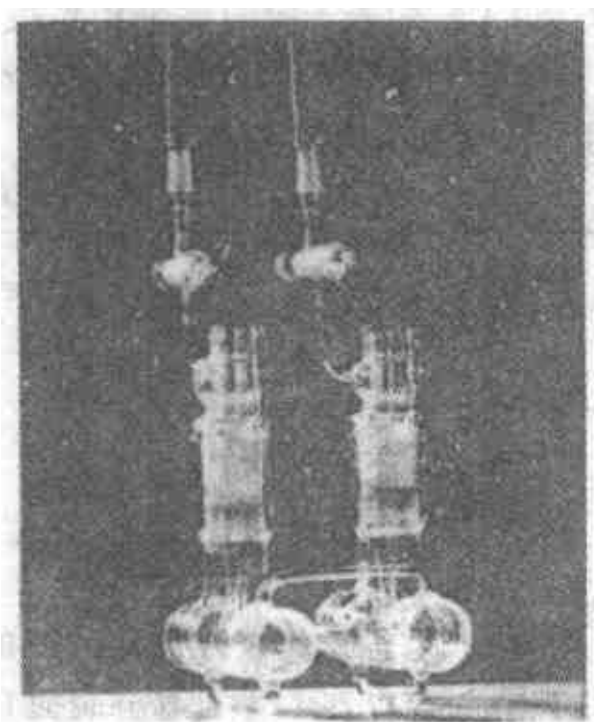


图 6-10 双束石英红外吸收池

传动连接到真空系统或反应系统上。

6.5 红外光谱在催化研究中的应用

6.5.1 固体表面酸性的测定

利用红外光谱表征催化剂的表面酸性，可以有效地区分 L 酸和 B 酸。

实验时，首先在高真空系统中进行脱气净化催化剂表面，然后选择吡啶、氨等碱性气体，在它们的一定蒸气压下进行气-固吸附，再以红外光谱测量吸附物种的振动谱带。吡啶分子即可与 B 酸作用生成吡啶离子 $C_5H_5NH^+$ (BPY)，又可与 L 酸作用生成配合物 (LPY)。它们各自的特征红外谱带的归属见表 6-3。对于物理吸附的吡啶 (PY) 在室温下抽真空可以除去，而以氢键吸附在表面羟基上的吡啶 (HPY) 要在 420K 才能抽去。从表 6-3 中可以看出，BPY 和 LPY 的若干吸收谱带相距很近，甚至相互重叠，但 BPY 的 $1545cm^{-1}$ 吸收带和 LPY 的 $1450cm^{-1}$ 吸收带不受干扰，它们分别用作 B 酸和 L 酸存在的表征。

表 6-3 催化剂表面吸附吡啶的红外振动谱带 cm^{-1}

BPY	LPY	HPY	PY
1638	1620	1614	1580
1620	1577	1593	1572
1490	1490	1490	1482
1545	1450	1438	1439

图 6-11 为若干代表性催化材料的表面酸性的红外光谱。(a) $\eta-Al_2O_3$ 表面仅存在 L 酸部位，表征它的是 $1453cm^{-1}$ 和 $1457cm^{-1}$ 构成的双峰谱带；(b) 谱表明，在转为苛刻的抽空条件下， $1453cm^{-1}$ 吸收带消失，证明 $\eta-Al_2O_3$ 表面上有两种强度不同的 L

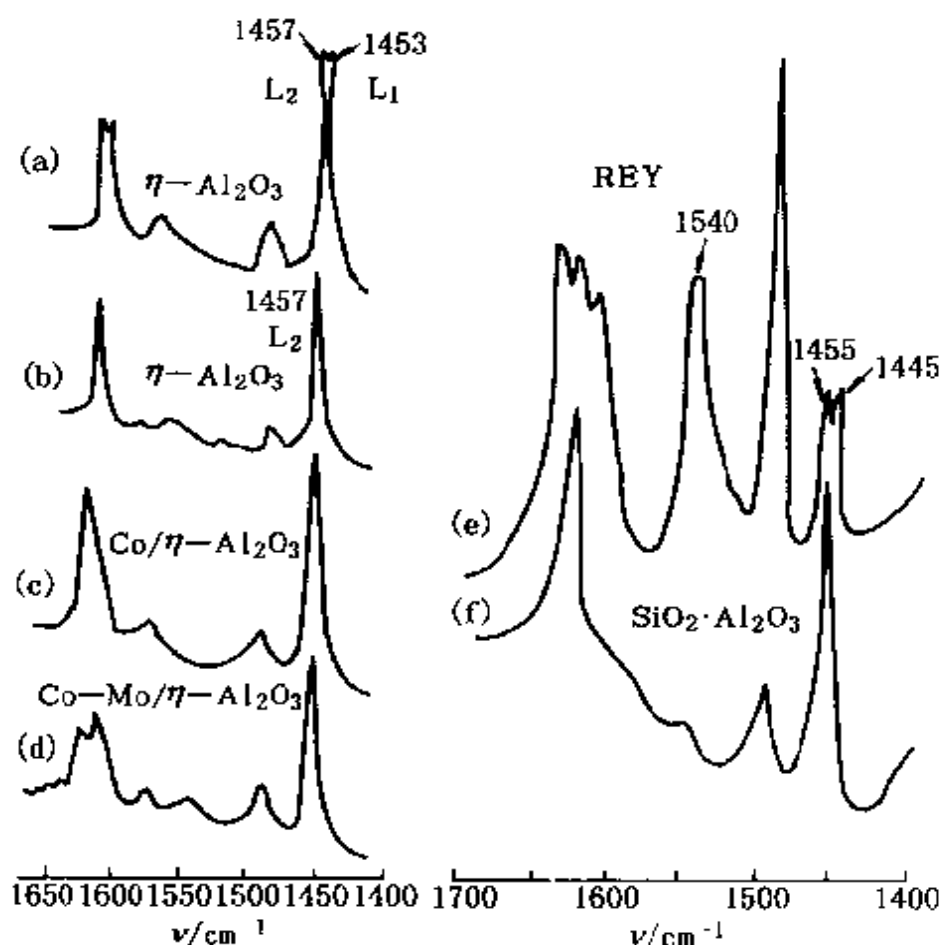


图 6-11 若干催化剂表面酸性的红外光谱

(a) 150°C, 1.6×10^4 Pa 吸附吡啶 1 小时后, 150°C 抽空 16h;
 (b) (a) 步骤后, 在 500°C 抽空 1h; (c) 150°C, 1.6×10^4 Pa 吡啶下 9%
 Co/ η - Al_2O_3 ; 吸附 1 小时后, 150°C 抽空 16h; (d) 同 (c) 条件, 2% Co-
 10% Mo/ η - Al_2O_3 ; (e) 同 (d) 条件, REY; (f) 同 (e) 条件, $SiO_2 \cdot Al_2O_3$

酸部位; (c) 谱表明, Co/ η - Al_2O_3 催化剂上不存在 B 酸部位; (d) 谱为 Co-Mo/ η - Al_2O_3 催化剂吸附吡啶的红外光谱, 表明此时存在 B 酸部位, 反映出该催化剂体系中 Co 与 Mo 之间产生了某种相互作用; (e) 谱是 REY 的吸附吡啶红外光谱, 1540 cm^{-1} 谱带强度大, 表明样品表面 B 酸部位较多, 其中的 1445 cm^{-1} 带是吡啶与沸石中阳离子 RE^{3+} 以共价键结合的反映; (f) 谱的 1540 cm^{-1} 带强度很低, 表明 $SiO_2 \cdot Al_2O_3$ 的 B 酸部位比 REY 的少。

NH_3 也是常用的测定催化剂表面酸性的探针分子。当 NH_3 吸

附在 L 酸部位时, 是用氮的孤对电子配位到 L 酸部位上。被吸附 NH_3 的反对称伸缩振动 $\nu_{\text{N-H}} \cong 3330\text{cm}^{-1}$, 变形振动 $\delta_{\text{N-H}} \cong 1610\text{cm}^{-1}$; NH_3 吸附在 B 酸部位接受质子形成 NH_4^+ 。被吸附的 NH_4^+ 的反对称伸缩振动 $\nu_{\text{N-H}} \cong 3230\text{cm}^{-1}$, 变形振动 $\delta_{\text{N-H}} \cong 1430\text{cm}^{-1}$ (表 6-4)。因此, 利用 NH_3 吸附也可区分 B 酸和 L 酸部位 (主要以 $\delta_{\text{N-H}}$ 变形振动来区别)。

表 6-4 NH_3 吸附在硅酸铝上的红外光谱归属

波数/ cm^{-1}			吸附形式 ^①	归 属
Basila	Carl	Fripiat		
3341	3335		$\text{LNH}_3 \cdot \text{MNH}_3$	$\nu_3(\text{e})$ ν_{NH}
3280	3280		$\text{LNH}_3 \cdot \text{MNH}_3$	$\nu_3(\text{a}_1)$ ν_{NH}
3230	3270		NH_4^+	$\nu_3(\text{t}_2)$ ν_{NH}
3195			NH_4^+	$\nu_4(\text{a}_1)$ ν_{NH}
1620	1610	1595	$\text{LNH}_3 \cdot \text{MNH}_3$	$\nu_4(\text{d})$ δ_{HNH}
1432	1410	1420	NH_4^+	$\nu_4(\text{t}_2)$ δ_{HNH}

- ① LNH_3 系指 NH_3 分子吸附在 L 酸部位;
 NH_4^+ 系指 NH_3 分子吸附在 B 酸部位;
 MNH_3 系氢键结合的 NH_3 。

6.5.2 双金属催化剂的化学表征

1. 表面组成的测定

合金的表面组成与体相组成有明显的不同。因此对合金表面组成的研究更有意义。近几年发展了许多测定表面组成的方法, 如二次离子质谱 (SIMS) 和俄歇电子能谱 (AES), 但这些仪器价格较贵, 一般实验室很难普及, 再者它们测得的数据不是最表面层, 因此不太容易得到最表面层的准确结果。如果利用选择化学吸附法测定双金属催化剂表面组成, 仅限于第 VIII 族元素同 VB 族元素组成的合金催化剂, 而对子第 VIII 族元素之间以及和其他过渡金属间

的双金属催化剂通常是无能为力的。

利用两种气体混合物在双组元过渡金属催化剂上的竞争吸附，通过红外光谱测其吸附在不同组元上吸收带强度，然后参比来自相应的单一金属体系上的数据，可以测定双金属催化剂的表面组成。

Ramamoorthy 等利用 CO 和 NO 混合气体在 Pt-Ru/SiO₂ 上竞争吸附的红外光谱来测定 Pt-Ru/SiO₂ 催化剂的表面组成。竞争吸附的结果如图 6-12 所示。CO 选择性地吸附在 Pt 上 (2068cm⁻¹)，而 NO 选择性地吸附在 Ru 上 (1800cm⁻¹, 1580cm⁻¹)。

具体实验可如下进行：

(1) 在 6.67kPa CO 中使 CO 达到吸附平衡，然后室温抽空 15min；

(2) 通过量的 NO 达到吸附平衡，然后室温抽空 15min；

(3) 再在 6.67kPa 的 CO 中处理 30min。此时 CO 吸收峰 (2070cm⁻¹) 强度和 NO 吸收峰 (1810cm⁻¹) 强度即可作为 Pt-Ru/SiO₂ 表面浓度的测量。结果见图 6-13。

2. 几何效应和电子效应的研究

利用 CO 作为研究合金催化剂中的几何效应的分子探针，比

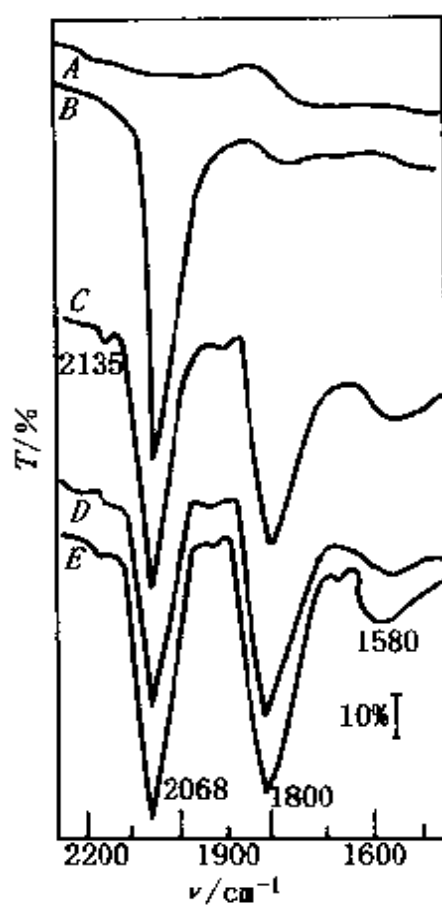


图 6-12 在 25℃ 时，CO 和 NO 共吸附在含 38% Ru 的 Pt-Ru/SiO₂ 上的红外光谱
 A - 本底；B - 全部覆盖 CO；
 C - NO 加至单层吸附；
 D - 加过量的 NO；
 E - 池子抽空 5min 后再加 6.67kPa 的 CO (25℃)

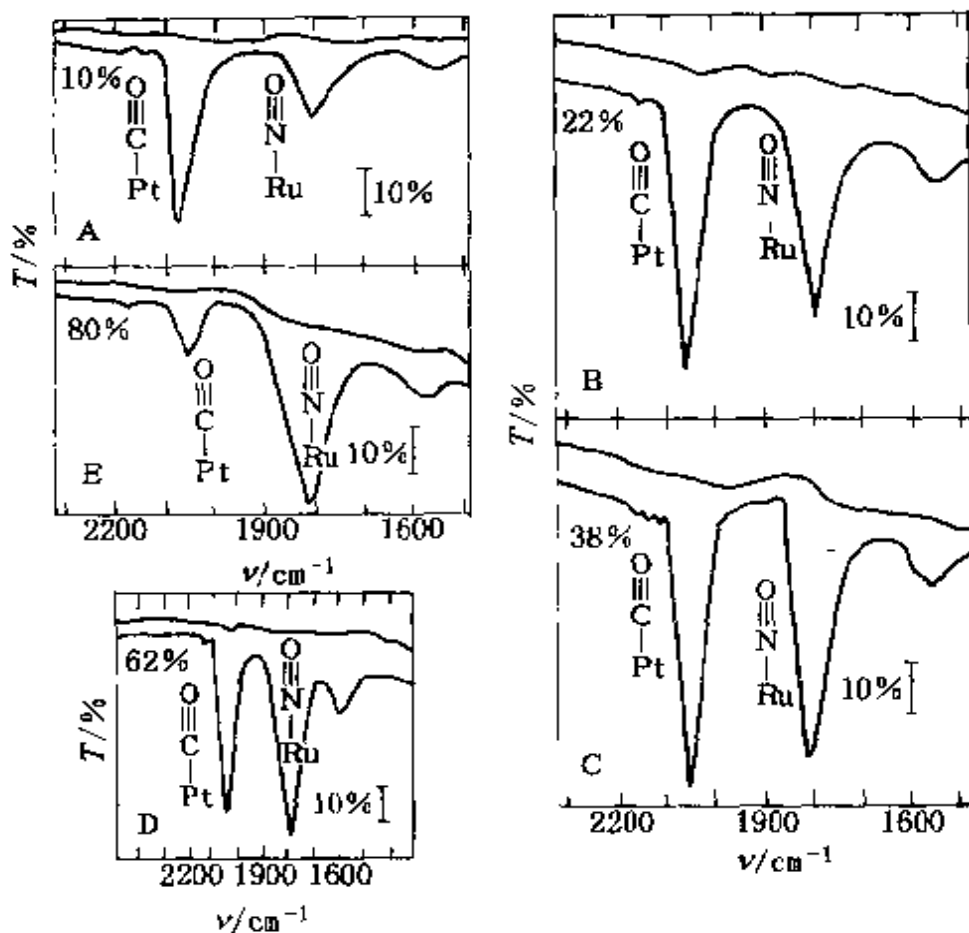


图 6-13 在不同体相组成的 Pt-Ru/SiO₂

样品上 CO 和 NO 吸附的红外光谱

A--10%；B--22%；C--38%；

D--62%；E--80% Ru/Pt + Ru

较成功的例子是 Pd-Ag/SiO₂ 催化剂中几何效应的研究。该催化剂中 Pd、Ag 金属总量为 10%，两种金属配比不同的样品的红外光谱图见图 6-14。

由于 CO 只选择性地吸附在 Pd 上，而且存在两种吸附形式。一种形式是 CO 以直线式 Pd-C≡O [$\nu(\text{C}-\text{O})$, 1980~2120cm⁻¹]

吸附在金属表面；另一种形式是 CO 以桥式

$$\begin{array}{c} \text{Pd} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{C}=\text{O} [\nu(\text{C}-\text{O})] \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{Pd} \end{array}$$

1830~1960 cm^{-1}] 吸附在金属表面上。因此,在该催化剂体系中,当 Ag 含量由小到大变化时,Ag 对 Pd 的稀释作用增强,使得成双存在的 Pd 浓度减少,因而桥式 CO 减少,线式 CO 增加。这从其红外谱图中可明显观察到,即随着 Ag 含量的增加,低于 2000 cm^{-1} 的桥式 CO 的谱带强度越来越弱,以至完全消失;而高于 2000 cm^{-1} 的线式 CO 的谱带越来越强。

上述讨论证明,几何效应在 Pd-Ag/SiO₂ 体系中是催化剂对 CO 吸附性质改变的主要影响因素。

从图 6-14 中,我们除了观察到两种吸收带强度随着 Ag 含量变化而变化外,同时可以看到吸收带的位移,即两个吸收带都随着 Ag 含量的增加面向低频率位移。这说明 Pd-Ag/SiO₂ 体系中由于 Ag 的增加使 Pd 原子的 d 电子密度增加,因而使 CO 吸收带的波数向低波数位移。可见,几何效应和电子效应同时存在于 Pd-Ag/SiO₂ 催化剂体系中。在硅胶负载的镍-铜体系中也发现了类似的规律。

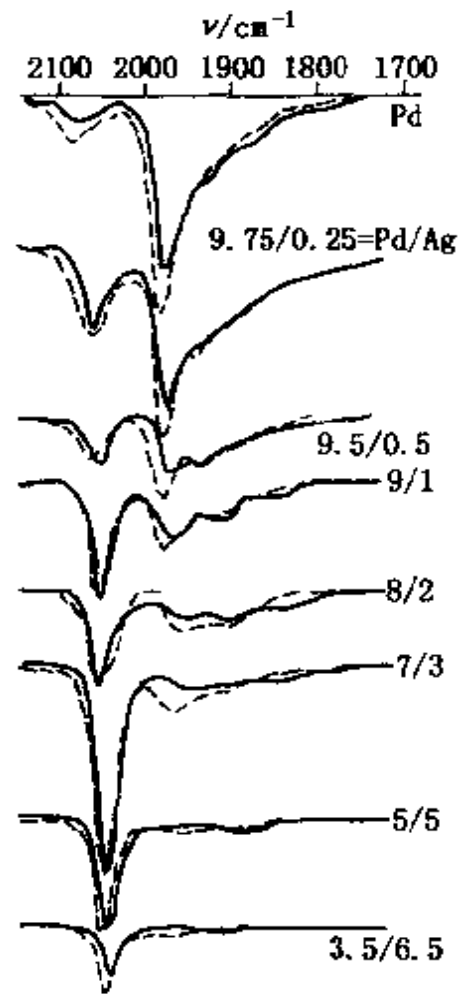


图 6-14 一氧化碳吸附在硅胶负载的钯-银合金催化剂上的红外光谱
 $p_{\text{CO}}=1.33\text{Pa}$;
 $p_{\text{CO}}=66.7\text{Pa}$

6.5.3 金属—载体间相互作用研究

固体催化剂的活性常常受到载体上金属组分状态的影响，而金属组分的状态却往往与浸渍物质以及载体的性质有关。因此研究浸渍物质或负载金属组分与载体之间的相互作用，将有助于提高人们对催化剂表面的真实状态的认识。当前金属—载体相互作用研究已经成为催化基础研究的一个重要课题。例如 Pt、Os、Ir 等第Ⅷ族过渡金属高分散在氧化物上时，CO、H₂ 的吸附量明显降低。表明在高分散负载催化剂中由于金属—载体的相互作用，使其金属组元失去某些金属特征。

考察金属—载体间的相互作用，可以用 CO 作为探针分子，由于 CO 在纯金属上和与载体发生了相互作用后的状态上的吸附红外光谱图不同，因此，通过研究其红外光谱图来判断金属组分与载体相互作用情况。例如：CO 在 Rh/TiO₂、Rh/SiO₂、Rh/Al₂O₃、Rh/高岭土上的吸附态红外光谱如图 6-15 所示。可以发现，Rh 在 TiO₂ 和 SiO₂ 上最容易还原成金属 Rh，但所有样品都含有 Rh(I)中心；在 Al₂O₃ 上的 Rh 最难还原，含有大量的非金属态 Rh 部位，说明载体 Al₂O₃ 与 Rh 相互作用明显地改变了金属 Rh 的性质。

通过以上的讨论，可以看出，红外光谱在固体表面酸性的测定、双金属催化剂的化学表征、金属—载体间相互作用研究等方面都有一个共同之处，这就是都利用探针分子来进行表征研究。在上述三个研究领域，CO、NO、NH₃ 和 C₃H₅N 都用来作为探针分子，通过研究探针分子的红外谱带特征和变化情况来达到研究催化剂的目的。这种方法也是红外光谱目前在催化研究中应用最有效和最广泛的。这方面的研究文献资料非常多，在上述的讨论中，我们只给出几个简单的例子说明该方法的应用原理，想详细了解有关情况，请查阅有关文献资料。

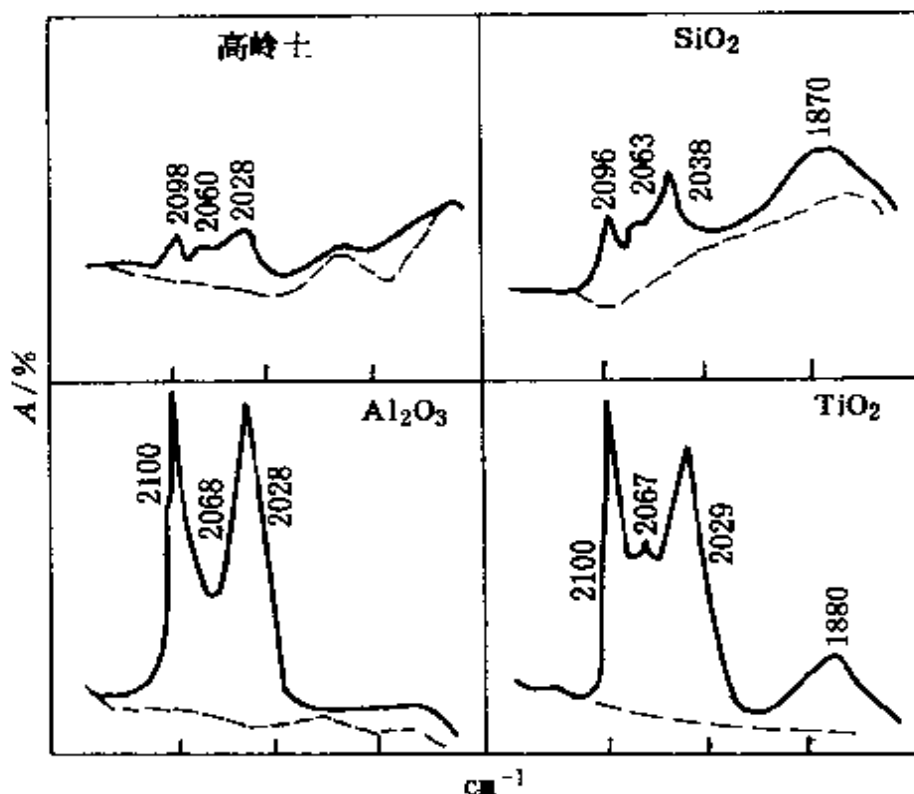


图 6-15 CO 室温吸附在 2.2%Rh/X 上的红外光谱
X—代表 SiO₂、Al₂O₃、TiO₂、高岭土

6.5.4 作为探针分子的 CO 吸附态

由前面的论述已经知道，CO 可以作为探针分子来研究催化剂的性质。但由于 CO 同许多重要的催化反应有密切关系，例如羰基合成反应、水煤气合成以及 CO 氧化等等；同时 CO 具有电子受授性质，未充满的空轨道很容易同过渡金属相互作用，因此，CO 在过渡金属表面吸附态的研究是一个十分广泛的研究课题。为此专门讨论一下 CO 作为探针分子来考察吸附态之间相互作用和电子转移情况，即通过 CO 吸附态的红外吸收带的化学位移，考察其他分子在吸附时或在金属组元之间发生的电子转移过程。

例如，当 CO 与 L 碱共吸附在 Pt 上(L-Pt-C≡O)时，根据 d-π 反馈原理，吸附在 Pt 上的 CO 伸缩振动频率向低波数位移，即

导致红移现象。例如 H_2O (能够给出电子) 与 CO 共吸附在 Pt 上时, 由于 H_2O 分子的氧的孤对电子同 Pt 成配价键, 使 Pt 的反馈程度略增, 因而 ν_{CO} 由 2065cm^{-1} 位移到 2050cm^{-1} 。同样的情况比如 NH_3 与 CO 共吸附在 Pt 上, 由于 NH_3 分子的氮的孤对电子同 Pt 成配价键, 使 Pt-CO 之间的反馈程度加强, 因而 ν_{CO} 由 2065cm^{-1} 位移到 2040cm^{-1} 。

当 CO 与接受电子的受主化合物共吸附在 Pt 上时, 根据 $d-\pi$ 反馈原理, ν_{CO} 向高波数位移, 出现紫移现象。例如 O_2 与 CO 共吸附在 Pt 上时, ν_{CO} 由 2050cm^{-1} 位移到 2131cm^{-1} 。

从上述例子可以看出, 通过 CO 的伸缩振动频率位移方向和大小, 可以有效地判断吸附过程中的电子转移方向和程度。

Primet 等利用 CO 作为探针分子考察了 C_6H_6 吸附在 Pt 上时电子转移过程。红外谱图见图 6-16。可以看出, 吸附 CO 后再吸附 C_6H_6 , 观察到具有不饱和 $\text{C}=\text{C}$ 上的 C-H 键的振动频率 ($> 3000\text{cm}^{-1}$ 的谱带), 证明 C_6H_6 同 Pt 键合时, 大 π 键没有破坏。而加氢以后, 大于 3000cm^{-1} 的谱带消失, 而出现具有饱和烃 C-H 键的振动频率 ($< 3000\text{cm}^{-1}$ 谱带)。从图 6-16 中同时可以看出, CO 与 C_6H_6 共吸附在 Pt 上时, ν_{CO} 向低波数位移, 根据 $d-\pi$ 反馈原理, 说明 C_6H_6 在 Pt 上吸附时, 电子是由 C_6H_6 转移到 Pt 上, 并且在 Pt 表面而形成 π 络合物吸附态。

6.5.5 反应动态学的研究

为了阐明催化作用机理, 只利用反应物和产物的吸附数据是不够的, 进行反应条件下的吸附物种研究是十分必要的。因为, 在反应条件下的吸附物种类型、结构和性能与在吸附条件下的吸附物种类型、结构和性能有很大差别, 而且在反应条件下, 催化剂表面上常常不只是一种吸附态存在, 而每种吸附态是否对反应有贡献也不尽相同。利用原位红外光谱技术研究吸附物种的动态行

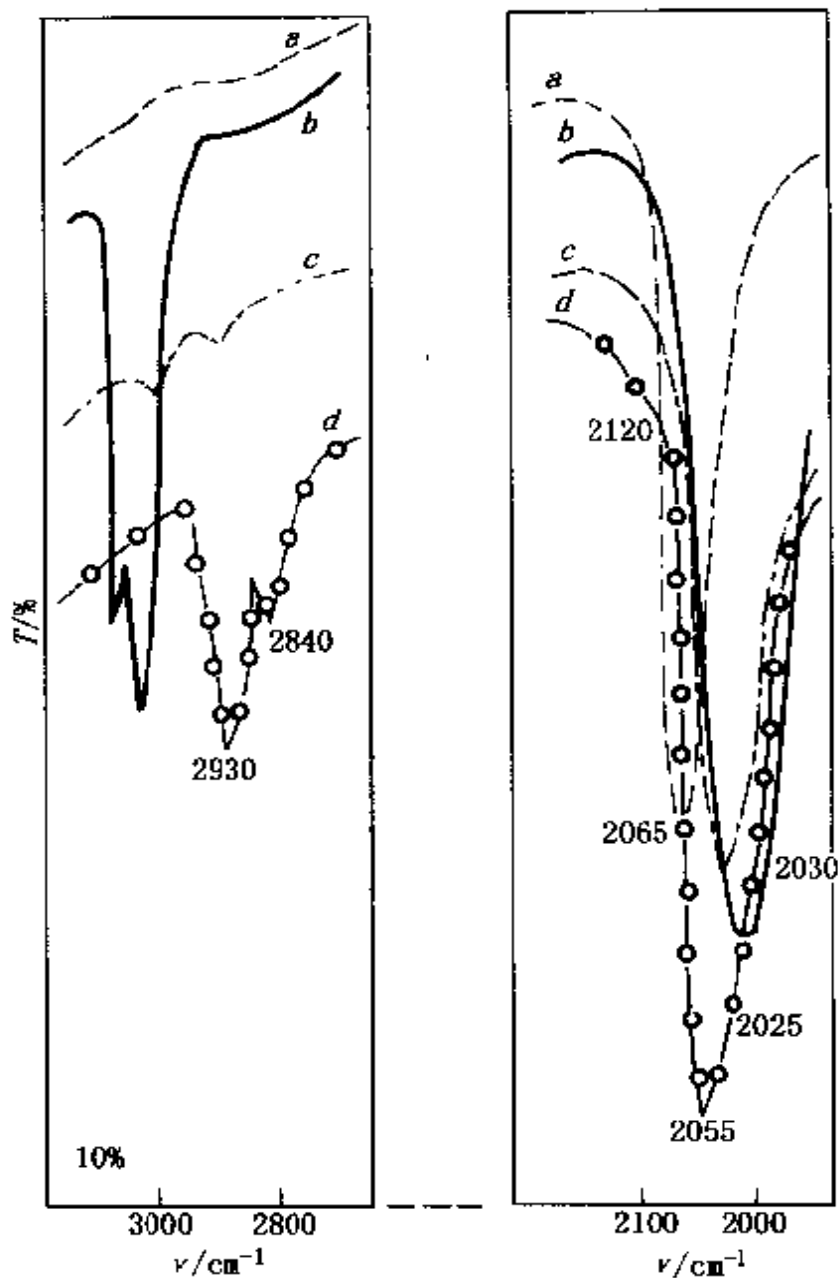
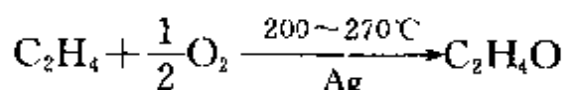


图 6-16 C_6H_6 对 CO 吸附态在 $\text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 上的 IR 谱带影响
 a - CO 吸附后 ($\theta=0.2$), $\nu_{\text{CO}}=2065\text{cm}^{-1}$; b - 引入 $6.7 \times 10^4 \text{Pa}$
 (50torr) C_6H_6 后, $\nu_{\text{CO}}=2025\text{cm}^{-1}$; c - 室温抽空后, $\nu_{\text{CO}}=2030\text{cm}^{-1}$;
 d - 在室温引入 $6.7 \times 10^3 \text{Pa}$ (50torr) H_2 , $\nu_{\text{CO}}=2055\text{cm}^{-1}$

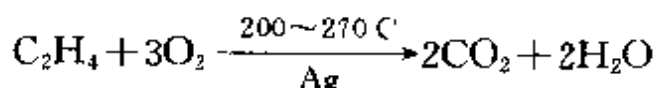
为，同时测定总包反应速率来研究反应机理，目前已有许多成功的例子。例如， C_2H_4 氧化机理、NO 还原机理、F-T 合成($CO + H_2$)机理、NO 和 NH_3 在 V_2O_5/Al_2O_3 上的反应机理、 $HCOOH$ 在 Al_2O_3 或 ZnO 催化剂上的分解机理等。下面以 C_2H_4 氧化反应为例，说明利用红外光谱法研究反应条件下的吸附物种的结果。

C_2H_4 氧化制 C_2H_4O 早已是工业化的重要反应，但对其反应机理争议一直较大。

C_2H_4 在 Ag 催化剂上的氧化反应，主反应为：



副反应为：



在非反应条件下已测得了 C_2H_4 吸附在预吸附了 O_2 的 Ag 催化剂上的红外光谱图。各谱带的归属如下：

$$2940cm^{-1}、2840cm^{-1} : \nu_{CH_2};$$

$$1440cm^{-1}、1458cm^{-1} : \delta_{CH_2};$$

$$870cm^{-1} : \nu^{16}O-^{16}O;$$

$$865cm^{-1} : \nu^{16}O-^{18}O。$$

研究表明，Ag 催化剂表面存在 $-CH_2-CH_2-O-O-Ag$ 中间物。

另外，根据已有的研究结果认为，在 Ag 催化剂上至少存在两种吸附物种的氧，一种是 O_2 ，另一种是 O^- 。其中 O_2 是生成 C_2H_4O 的中间物而 O^- 则是导致副反应发生的中间物。

为了搞清楚 C_2H_4 氧化反应机理，Bell 等人利用差分红外光谱方法研究了 Ag 催化剂在反应定态下的吸附物种，记录了反应达到定态时的红外光谱图，同时测定了反应物分压、产物分压随时间的变化关系以及反应速率(活性)、选择性与时间的变化关系。通过对单一组分(C_2H_4 或 CO_2 或 C_2H_4O)和 O_2 在 Ag 催化剂上吸附

的红外光谱研究,对所得的反应定态下的吸附物种进行了归属,结果见表 6-5。

表 6-5 Ag 催化剂表面吸附物种红外吸收带归属表

ν/cm^{-1}	吸附物种结构
3130	$\begin{array}{c} \text{CH}_2=\text{CH}_2 \\ \vdots \\ \text{Ag} \end{array} \quad (\text{I})$
3090	
3020	
2980	
2270	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \\ \text{C} \\ \\ \text{O} \\ \\ \text{Ag} \end{array} \quad (\text{II})$
2350	$\begin{array}{c} \text{O}-\text{C}-\text{O} \\ \vdots \\ \text{Ag} \end{array} \quad (\text{III})$
$\left. \begin{array}{l} 1365 \\ 1230 \\ 1035 \\ 810 \\ 605 \end{array} \right\}$	$\begin{array}{c} \text{O} \quad \text{O} \\ \diagdown \quad / \\ \text{C} \\ \\ \text{O} \\ \\ \text{Ag} \end{array} \quad (\text{IV}) \text{ 和}$
	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \\ \text{C} \\ / \quad \backslash \\ \text{O} \quad \text{O} \\ \quad \\ \text{Ag} \quad \text{Ag} \end{array} \quad (\text{V})$
2970	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{CH} \\ \\ \text{O} \\ \\ \text{Ag} \end{array} \quad (\text{VI})$
2920	
2890	
1080	
860	

由此可见,在反应定态下 Ag 催化剂表面存在着多种吸附物种。通过对反应定态下吸附物种的红外光谱研究, Bell 等人认为,在反应条件下, Ag 催化剂表面上不存在 O_2 吸附态以及 $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}-\text{O}-\text{Ag}$ 吸附态,而存在 O 吸附态。最后提出了如下的反应机理:气相 C_2H_4 和吸附态 O 反应生成 $\text{C}_2\text{H}_4\text{O}$, 反应按 Ride-

al-Eley 机理进行; 吸附态、 $\text{CH}_2=\text{CH}_2$ 同吸附态 O^- 反应生成 CO_2
和 H_2O , 反应按 langmuir-Hinshelwood 机理进行。

参 考 文 献

1. 刘立行. 仪器分析. 中国石化出版社, 1997
2. W. N. 德尔加斯, G. L. 哈勒, R. 凯勒曼, J. H. 伦斯福德. 波谱学在多相催化中的应用. 化学工业出版社, 1989
3. 辛勤等. 石油化工, 1980(9): 461
4. Peri, J. B., Preprints, Div. Petrol. Chem. ACS, 1978(23): 1281; J. Phys. Chem., 1982(86): 1615
5. Bell, A. T., Vibrational Spectroscopies For Adsorbed Species, Acs, Symposium Series, 1980, NO. 137: 2~13
6. 王宗明等. 实用红外光谱学. 石油工业出版社, 1982
7. Primet, M. J. Catal., 1973(29): 213; 1984(88): 273
8. 辛勤等. 催化学报, 1980(1): 195
9. Ramamoorthy, R. et al., J. Catal., 1979(58): 188
10. Soma-Noto, Y. and Sachtler, W. M. H., J. Catal., 1974(32): 315
11. Worley, S. D., J. Phys. Chem., 1982(86): 2714
12. Force, E. L. and Bell, A. T., J. Catal., 1975(38): 440
13. 胡皆汉, 洪祖培等. 光谱学与光谱分析, 1983, 3(3): 27
14. 胡皆汉, 宋永哲等. 光谱学与光谱分析, 1984, 4(2): 22
15. 朱明华. 仪器分析. 高等教育出版社, 1987
16. 刘希尧. 工业催化剂分析测试表征. 烃加工出版社, 1990

第七章 电子显微镜法

在可见光的照射下，人的肉眼所能观察到的细微结构是有限度的，一般在最佳条件下(亮度、衬度)也仅能分辨 $0.1\sim 0.2\text{mm}$ 的细节。自从发明了光学显微镜，可以把物体放大1000倍，开阔了人们的眼界。但由于光波衍射效应使得光学显微镜的极限分辨本领也只能达到 $0.2\mu\text{m}$ 。要观察更细微的结构，例如原子、分子大小及其结构，光学显微镜就无能为力了。自从1932年德国的Knoll和Ruska等在柏林制成了第一台电子显微镜以来，电镜已广泛地应用于生物学、医学、物理学、化学和材料科学等领域，成为一门具有微区成分分析和显微形貌观察与二维几何结构研究本领的新技术。目前透射电镜的点分辨率优于 0.3nm ，晶格条纹分辨率可达 0.15nm ，扫描电镜分辨率优于 5nm 。由于电子显微镜能够使我们获得微小物体的体内成分、表面形貌和几何结构的有关信息，并可以在原位进行观察操作，因此电子显微镜是一种能在原子、分子尺度上并可以在原位进行催化剂表征的有效工具。

7.1 透射电子显微镜

7.1.1 电子显微镜的电子光学基础

1. 分辨率与光学显微镜

分辨率又称为分辨本领。简单地说，分辨率是指能够清晰地辨认物体细节的本领。通常是以能分清的两点间最小距离 δ 来衡量， δ 越小，分辨率越高。分辨率可由下式表达：

$$\delta = \frac{0.61\lambda}{n \cdot \sin\alpha} \quad (7-1)$$

式中 λ —— 光源波长；

n —— 介质折射系数；

α —— 透射孔径角(入射光与物镜光轴的夹角)。

$n \cdot \sin\alpha$ 通称数值孔径，以 N.A. 表示。由式(7-1)可以看出，对于光学显微镜的分辨本领，取决于光的波长和数值孔径，而数值孔径和透镜加工精度有关，并且有一定限值，因此分辨本领的提高主要取决于光源的波长。对于油浸透镜的光学显微镜，在提高介质折射率的情况下，N.A. 值可增大到 1.0~1.5，分辨率为 $0.3 \times 10^{-3} \text{mm}$ (300nm)，即使加上目镜的放大功效，光学显微镜的极限放大倍数不过 1000 倍左右。为提高分辨率，只有寻找波长更短的照明光。

2. 电子的波动性及电子波的波长

电子具有波动性，其波长为：

$$\lambda = h/mv \quad (7-2)$$

式中 h —— 普朗克常数；

m —— 电子质量；

v —— 电子运动速度。

初速度为零的电子，受到电位差为 V 的电场的加速，根据能量守恒原理，电子获得的动能为：

$$\frac{1}{2}mv^2 = eV \quad (7-3)$$

式中 e —— 电子电荷；

V —— 电子加速电压。

从式(7-3)可以得到

$$v = \sqrt{\frac{2eV}{m}} \quad (7-4)$$

将式(7-4)代入式(7-2)中可以得到：

$$\lambda = \frac{h}{\sqrt{2meV}} \quad (7-5)$$

由于电子显微镜所用的电压在几十千伏以上，电子的运动速度很快，所以必须考虑相对论效应。经相对论修正后，电子波长与加速电压之间的关系为：

$$\lambda = \frac{h}{\sqrt{2m_0eV \left(1 + \frac{eV}{2m_0c^2} \right)}} \quad (7-6)$$

式中 m_0 ——电子的静止质量；
 c ——光速。

由式(7-6)可以看出，加速电压愈高，电子波波长愈短。如加速电压为 100kV 时，电子波波长仅为 0.0037nm。表 7-1 给出了不同加速电压下得到的电子波波长值(经过相对论修正)。

表 7-1 电子波长与加速电压关系

加速电压/kV	10	20	30	40	50	
波长/nm	0.0122	0.00859	0.00698	0.00602	0.00536	
加速电压/kV	60	70	80	90	100	200
波长/nm	0.00487	0.00448	0.00418	0.00392	0.00370	0.00251

3. 电子的微粒性与折射定律

电子同光一样，具有波动和微粒二象性。因此电子同样具有折射现象，它服从折射定律。当电子射线由一种介质进入另一种与其电位不同的介质时，电子速度改变，符合下面的关系：

$$\sin\theta_1/\sin\theta_2 = n_1/n_2 \quad (7-7)$$

$$\sin\theta_1/\sin\theta_2 = \sqrt{v_1}/\sqrt{v_2} \quad (7-8)$$

式中 θ_1 和 θ_2 ——电子射线在两种介质的界面处的入射角及折射角；

n_1 和 n_2 ——分别为电子射线在第一种介质和第二种介质中的折射率；

v_1 和 v_2 ——分别为电子在第一种介质中和第二种介质中的运动速度。

由式(7-7)和式(7-8)可以得到电子射线在任意介质中的折射率 n 为：

$$n = k \sqrt{v} \quad (7-9)$$

式中 $k = \frac{1}{c} \sqrt{\frac{2e}{m}}$ ，其中 c 为光速； e 为电子电荷； m 为电子质量。

由式(7-9)可以看出，在一定电场内，电子运动速度的平方根与折射率成正比。

电子射线的折射决定了它能在电磁场中聚焦，成为电子几何光学的基础。

4. 电子透镜

沿轴旋转对称的电磁场，可以使轴上发出的电子会聚在另一点，表现出和光学透镜会聚光线的类似作用，因此把沿轴旋转的电磁场称作为电子透镜。电子透镜可分为静电透镜和磁透镜两种。

带电的旋转对称的电极在空间形成旋转对称的静电场，轴对称的弯曲电场对电子束有会聚成像的性质，这种旋转对称的电场空间系统被称为静电透镜。只有静电场才可能使自由电子增加动能，从而得到由高速运动电子构成的电子束，所以各种电子显微镜的电子枪单元都是采用静电透镜。

通电流的圆柱形线圈产生旋轴对称(即轴对称)的磁场空间。这种旋转对称磁场对电子束具有会聚成像的性质，在电子光学中称之为磁透镜。磁透镜并不改变电子束的能量，而是改变电子束的方向。在电子显微镜中，采用磁透镜来做会聚透镜和各种成像透镜。由于电子显微镜的放大倍数很高，所以要求磁透镜具有很强的会聚能力，因此电子显微镜中所用的磁透镜都是强磁透镜。它

是带有极靴的短磁透镜。如图 7-1 所示。所谓短磁透镜是指磁场沿轴延伸的范围远小于焦距的透镜，此时物和像都处于磁场作用范围以外，进入场内的电子强烈向轴偏转，从而使处在离轴不同处的平行进入该透镜的近轴电子会聚成像。磁透镜外加的屏蔽铁壳一般是用软铁等磁性材料制成；在磁

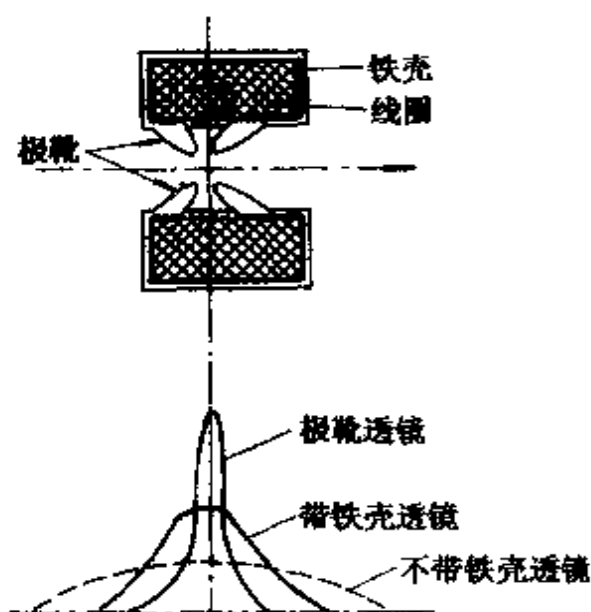


图 7-1 带极靴的磁透镜

透镜内加的极靴一般采用铁钴合金或铁钴镍合金等饱和磁通密度高的铁磁性材料制造。所谓极靴就是在磁透镜中心间隙放置一对内孔直径为 D ，间矩为 S 的圆锥形极靴材料。

图 7-1 同时表示了无铁壳的磁透镜、有铁壳的磁透镜和同时带有铁壳和极靴的磁透镜在透镜轴上的磁场分布。可以看出，加极靴后，使得磁场更强而且更集中，其磁场强度可达到 $10^4 \sim 10^5 \text{ A/m}$ 。

对于短磁透镜，有以下两个基本关系式：

$$\frac{1}{f} = \frac{e}{8mV} \int_{-\infty}^{+\infty} H^2(z) dz \quad (7-10)$$

$$\frac{1}{p} + \frac{1}{q} = \frac{1}{f} \quad (7-11)$$

式中 f ——透镜的焦距；

p ——物距；

q ——像距；

m ——电子质量；

V ——加速电压；

e ——电子电荷；

$H(z)$ ——透镜轴上磁场强度分布。

将磁透镜有关的结构参量代入式(7-10)，得到

$$f = k \frac{V}{(NI)^2} R \quad (7-12)$$

式中 V ——加速电压；

NI ——透镜线圈的安培匝数；

R ——线圈的半径；

k ——与透镜结构条件有关的常数($k > 0$)。

在有铁壳屏蔽和极靴的情况下，需要对式(7-12)进行修正焦距 f ，以下式表示：

$$f = 48.4 \frac{DFV}{(NI)^2} \quad (7-13)$$

式中 D ——极靴内孔直径；

F ——透镜的结构系数；

V, NI ——意义同上。

从式(7-13)可以看出， $f > 0$ ，表明磁透镜总是会聚透镜； $f \propto \frac{1}{I^2}$ ，表明当励磁电流稍有变化时，就会引起透镜焦距大幅度的改变。因此，可以用调节电流的办法来改变磁透镜的焦距。在电子显微镜中，通过改变励磁电流，来改变放大倍数及调节图像的聚焦和亮度；焦距 f 和加速电压 V 有关，随着 V 的变动会引起 f 的变动或波长改变，有可能造成色差。因此，为了要得到好的图像，必须保持 $V/(NI)^2$ 的高度稳定，所以配备良好的稳压、稳流调制电流是电子显微镜必不可少的设备。

5. 磁透镜像差

电子线在磁透镜中的近轴区的运动轨迹称高斯轨迹，所形成的像称为高斯像。而电子线在磁透镜中偏离近轴条件时，电子运动的实际轨迹与高斯轨迹发生偏离，产生几何像差。几何像差包

括球差、彗差、畸变和像散等；当实际电子束的各电子线波长不等时而产生色差；此外，还会产生衍射像差以及磁透镜特有的旋转像差等缺陷。各种各样的像差的存在，影响图像的清晰度和真空性，决定了透镜只具有一定的分辨本领，从而限制了电子显微镜的分辨本领。下面介绍磁透镜主要的几种像差。

(1) 球差：和光学透镜一样，磁透镜的中心区域和边缘区域对电子的会聚能力不同，处于轴上不同孔径角的电子经过透镜时折射不同，磁透镜边缘部分对射线折射能力比旁轴区域的强，如图 7-2 所示。

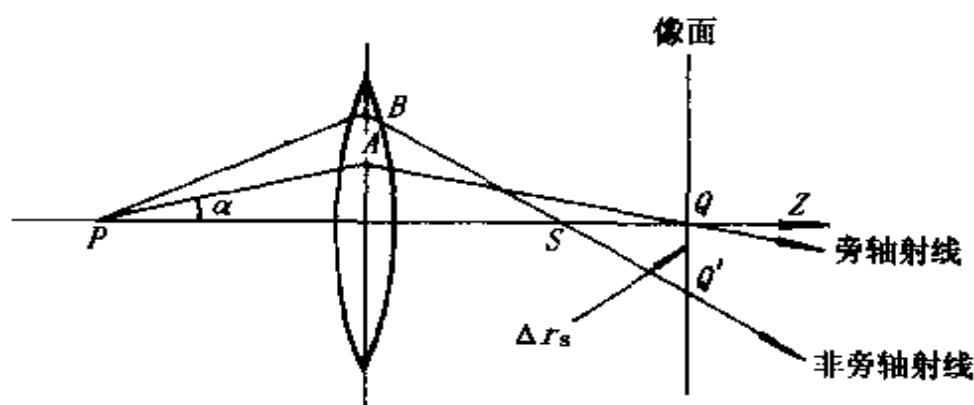


图 7-2 透镜的球差

由图 7-2 可以看出，从轴上部点发射的近轴射线 PAQ 经透镜会聚在像面和光轴交点 Q 处，而非近轴射线 $PBSQ'$ 则与光轴交于 S 点，与像面相交则形成半径为 QQ' (即 Δr_s) 的像斑，而

$$\Delta r_s = C_s \alpha^3 \quad (7-14)$$

式中 C_s ——透镜的球差系数；

α ——透镜物方孔径角。

由式(7-14)可以看出，球差是限制电镜分辨力的主要因素之一。根据式(7-14)，似乎只要用小的透镜孔径角，就可使球差迅速减小。然而从电子波动性这点来考虑，孔径角又不能太小，见式(7-1)，否则衍射效应可引起像质量变差的问题，这同样是不可忽

视的。所以要顾及二者，得出一合适透镜孔径角大小，以获得最高分辨力。目前，在设计上成像透镜理论分辨力和最佳孔径角分别为：

$$\delta = 0.43\lambda^{3/4}C_s^{1/4} \quad (7-15)$$

$$\alpha = 1.4\lambda^{1/4}C_s^{-1/4} \quad (7-16)$$

(2) 彗差：近轴的轴外点产生的高斯平面上的彗星光斑。如图 7-3 所示，物点 P 的近轴和远轴电子线在像平面上的像点分别为 P' 、 P'' 和 P''' 等，结果得到的由与光阑孔径相切的电子束内各电子线形成的一系列圆，这一系列圆的公切线张角为 $\pm 30^\circ$ ，形成以高斯像点为亮斑，在 60° 扇形角内径向分布由窄到宽，亮度由明到暗的彗形拖尾。

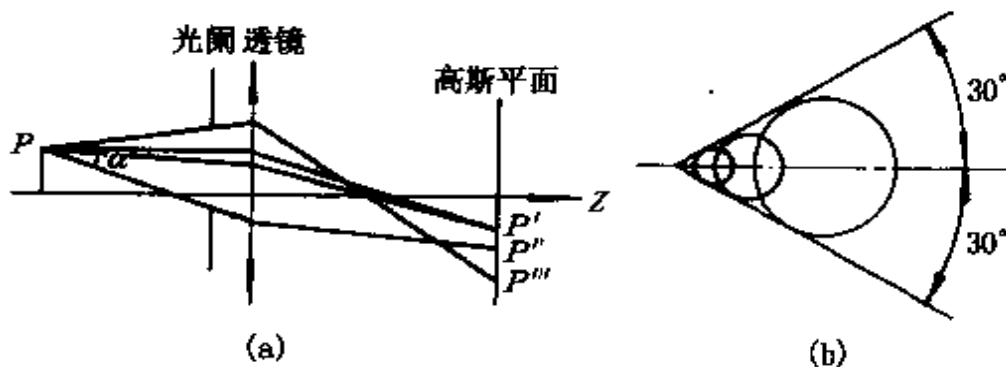


图 7-3 彗差缺陷

(a) 彗差形成；(b) 彗差拖尾

(3) 畸变：这是由于离轴远近不同的物点，受到径向场作用力强弱不同引起成像时横向放大率不同的现象，在其他像差消除的情况下，出现与原物比例失真的清晰图像(见图 7-4)。畸变像与高斯像尺寸的偏差 r_{dis} 为：

$$r_{dis} = C_{dis}r_b \quad (7-17)$$

式中 C_{dis} ——径向畸变系数；

r_b ——物点离轴距离。

像平面横轴放大率随物点离轴距离 r_b 的增大而增大时，表现

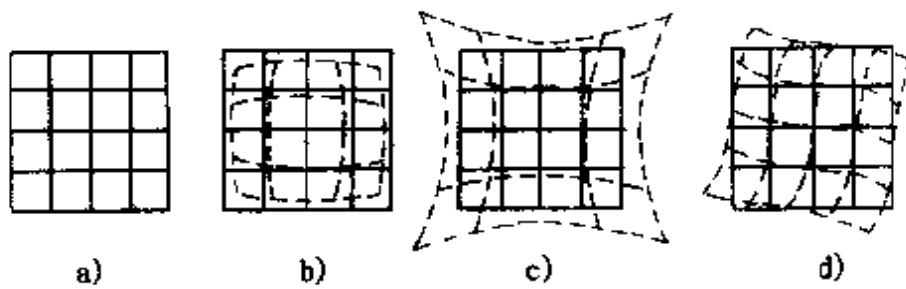


图 7-4 畸变缺陷

- (a) 正方形网状物无畸变；(b) 负畸变(桶形畸变)；
(c) 正畸变(枕形畸变)；(d) 扭曲畸变

为枕形畸变，反过来为桶形畸变。由于透镜磁场中螺旋运动的电子转角离轴距离的变化而产生的畸变，表现为 S 形扭曲畸变。

畸变的消除，只能采取透镜组合方式使各透镜间畸变互补。低倍成像应当考虑畸变，高倍成像时畸变影响不大。

(4) 像散：磁透镜的磁场不对称时，电子束在不同方向的折射强弱不同，于是在不同方向上形成不同的焦距，结果像平面上的像点变为弥散圆，如图 7-5 所示。像散的大小决定于最大焦距差 Δf_{am} ，若以 r_{sm} 表示像散弥散圆半径，则 r_{sm} 与 Δf_{am} 有以下关系：

$$r_{sm} \approx \frac{1}{2} \Delta f_{am} \alpha \quad (7-18)$$

引起像散的磁场不对称性，主要来源于极靴机械加工的不对称性或装配误差，极靴材料的各向导磁性以及极靴内部污染也会引起像散。

通常电子显微镜都附加弱磁场的电磁消像

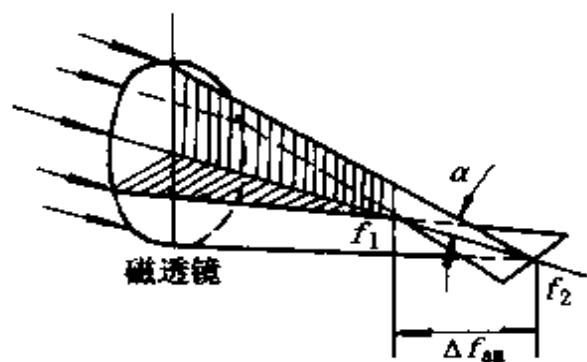


图 7-5 磁透镜像散

散器，可用以缩小或消除像散缺陷。

7.1.2 透射电子显微镜(TEM)构造

透射电子显微镜一般由镜筒、真空系统和电源三部分组成。镜筒部分是主单元，真空系统和电源两部分是辅助单元。镜筒的构造如图 7-6 所示，类似于光学显微镜，包括照明系统、成像放大系统和观察记录系统。

1. 照明系统

由电子枪和双聚光镜组成，提供可调电子束照明试样。常用电子枪是叉式钨丝热阴极发射枪，近几年发展了如 L_0B_0 阴极电子枪及场发射电子枪。这些电子枪的亮度大，电子束能量分散性

小，有利于提高电镜的分辨本领。

钨丝叉式电子枪一般由发热叉式钨丝阴极、接地阳极和相对阴极为负电位的栅极构成。使阴极发射的电子聚焦在阳极附近成像为“电子枪交叉点”，作为照明系统的真正电子源，即电子显微镜中的虚光源(见图 7-7)。阴极与阳极间的电位差称为加速电压，TEM 的加速电压一般在 50~200kV 之间，200kV 以上的电子枪常采用多级加速的办法，即在阳极后排列若干个加速级，最后一

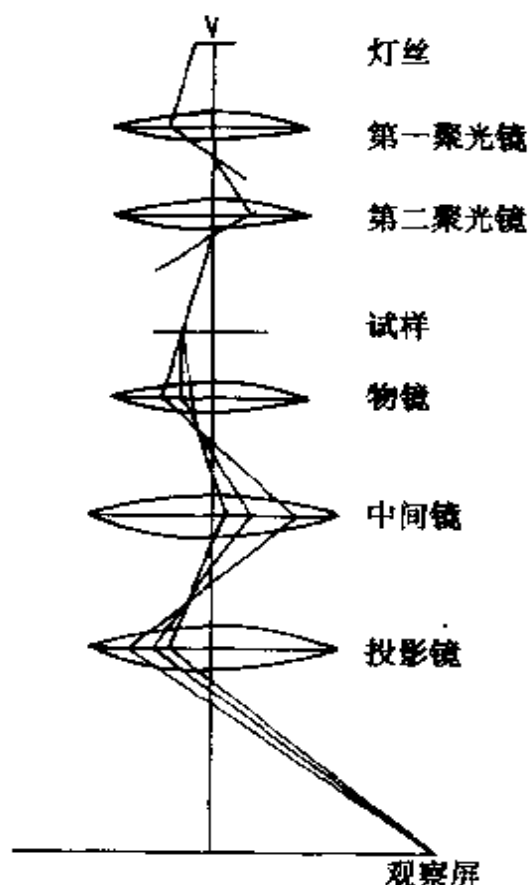


图 7-6 CTEM 的电子光学系统(镜筒)

个加速电极与阴极之间的电位差为总的加速电压。超高压电镜的加速电压在1000kV以上。

聚光镜用于电子枪发射的电子聚集成束，使会聚照明到试样平面上，调节会聚镜电流可以改变试样平面处电子束的孔径角、束电流密度及照明斑点的大小。有的电镜只用一个聚光镜，但为了便于调节照明斑点，现代电镜一般采用双聚光镜。

2. 成像放大系统

由物镜形成试样的初像在它的像平面上(形成的衍射花样在它的背焦面上)，再经中间镜和投影镜连续放大，终像呈现在荧光屏上。因为是由物镜形成一次电子图像及电子衍射谱，所以物镜是最关键的电子光学部件，透射电镜的分辨本领主要取决于物镜。物镜的焦距应尽量短，产生的球差、色差及像散等像差应尽量小，以便获得高放大倍率和高分辨本领。

在调节透射电镜的放大倍数时，一般物镜和投影镜的电流是设定的，电镜在整个范围内的倍率变化仅仅是通过改变中间镜电流来实现的。目前高性能的透射电镜和放大倍数可从数百倍一直连续放大到上百万倍。

3. 观察记录系统

镜筒的下部是图像观察和记录系统。观察器是一荧光屏，最终像呈现在荧光屏上供观察。一般都是操作者利用它观察试样上的研究区域，矫正像散和进行完善聚焦。记录器采用相机，由于

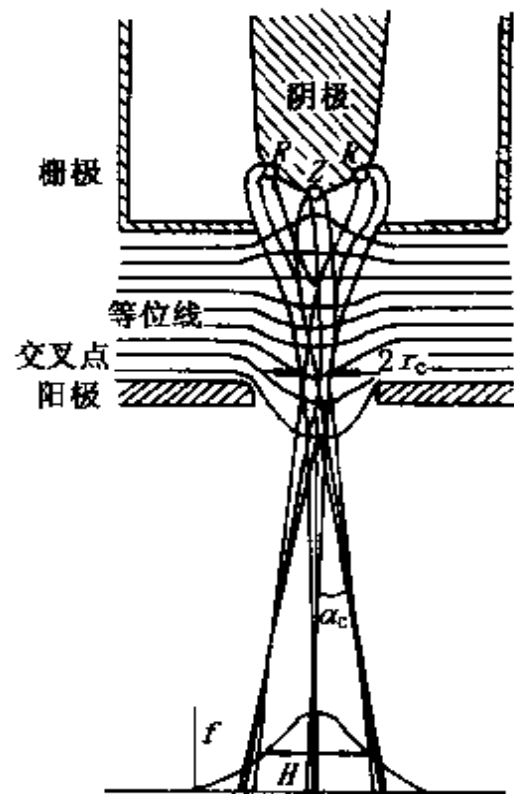


图 7-7 发叉式电子枪交叉点的形成

电子显微镜的焦深很长，所以放置照相底片位置对于获得清晰图像不成问题，需要注意的是放大倍数以哪个位置为准。

4. 真空系统

要求电镜的镜筒必须呈高真空状态。因为：(1)在空气中，运动的电子与气体分子碰撞而散射，使得电子的平均自由路程很小；(2)电子枪中的高压需要处于高真空中，以免引起放电；(3)高真空可以延长电子枪中灯丝的寿命；(4)试样处于高真空中可以减少污染等。

通常用旋转机械泵抽前级真空，再用油扩散泵抽到高真空，若要更高的真空度，可以采用液氮冷却系统，或者用离子吸收泵。

5. 样品室

被观察试样放在覆有支持膜的样品支持栅网上，固定在试样支持器中，先置于真空外室，待达到一定的真空度后，移入电子光路中。试样能在垂直于光轴的平面上移动，以便改变观察位置。在近代电镜中，配有各种特殊功能的支持器，例如倾斜台、旋转台、冷却台、加热台及拉伸台等等。其中使用旋转倾斜台能使试样倾斜和旋转，它显近代电子显微镜不可缺少的一种附件。

样品的支持膜要具备对电子呈透明、本身无结构、抗辐射、机械强度和热稳定性好等特点。常用的是火棉胶、Formvar膜和真空蒸发碳膜。碳膜具有抗化学性和高的机械强度，但它的憎水性不利于粉末制样。该缺点可用阴离子表面活性剂处理或真空蒸发SiO₂覆盖，更常用的是采取离子轰击碳膜表面的方法加以克服。普通的样品支持栅网是3mm外径的铜网(200目)，支持网还可以用其他材料如Au、Pt、Mo等制作。同时，网孔的大小和形状也可多种多样，以适合各种不同类型的样品和实验要求。

7.1.3 透射电子显微图像的衬度原透

试样的细节经过显微镜放大成像并为人眼观察到，取决于两个因素：一是透镜所能提供的分辨本领；二是要有足够的像衬度，

或称为图像的反差,即像的各部分强度与其背景的平均强度之比,或者说是图像上明、暗(或黑、白)的差异。光学显微镜形成的光学像,主要是由于试样各部分对光线的吸收不同,反映了试样本身结构的差异。这种由于对相同波长光吸收强弱不同而引起的衬度,形成黑白像。而电子显微镜图像的衬度主要取决于电子与试样作用的物理现象。

运动电子与物质作用的过程很复杂,在透射电镜中,电子的加速电压很高,采用的试样很薄,而且所接受的是透过的电子信号,因此这里主要考虑电子的散射、干涉和衍射等作用。电子束在穿越试样的过程中,与试样物质发生相互作用,穿过试样后带有试样特征的信息。但是人的眼睛不能直接感受电子信息,需要将其转变成眼睛敏感的图像。这就要求图像具有衬度。在不同情况下,电子图像上的衬度形成的原理不同,它所能说明的问题也就不同。透射电子显微镜的图像衬度主要有振幅衬度、衍射衬度和相位衬度。衬度原理是分析电镜图像的基础。

1. 电子的散射

电子与固体试样作用类似于X射线与固体的作用,会发生吸收、直接透射、散射等物理现象,详见第二节和第三节有关讨论。就散射来说,又分弹性散射(因而发生样品对电子的衍射)与非弹性散射。对非弹性散射,电子的散射量与试样的负量厚度成正比。

2. 振幅衬度的形成

薄试样对入射电子的吸收很少,透射样品的电子主要产生散射现象。由于试样的不同部位具有不同的质量厚度,因而引起不同量的电子散射。如果在试样的后面(一般在物镜后焦面处)装一物镜光阑截留部分散射角大的散射电子,使像平面处仅收集散射角小的散射电子,则由于样品中大质量厚度部分光阑挡住的散射电子多而像呈暗区;小质量厚度部分光阑挡住的散射电子少而透过的电子多,因而像呈亮区。可见,当入射电子通过试样时,因试样各部分的质量厚度差别引起的对电子的散射程度不同,其中

散射程度大的即被物镜光阑所截住。这样相应到达荧光屏上电子数目的多少就不同，因而形成像的衬度，称为振幅衬度。对于较大结构(粒径 $d \geq 1 \sim 1.5 \text{nm}$)样品的透射电子像，振幅衬度是主要的衬度机制，所以通过控制物镜光阑的直径大小，可以达到提高与降低衬度的目的。此外，入射电子的加速电压是影响入射电子散射的又一因素，散射角约与加速电压的平方成反比，所以对 TEM 的极薄样品也可采用低加速电压，提高衬度。

用上述挡掉散射电子的方法所得到的图像称亮场像[图 7-8 (a)]，即部分小角散射电子和直接透射的非散射电子通过物镜光阑成像，质量厚度低处散射的电子少，像明亮；质量厚度高处散射的电子多，像暗。电镜中通常观察的都是亮场像。另外还可以用物镜光阑挡住直接透过的电子，仅让散射电子从光阑孔穿过成像，这样得到的电子图像称暗场像。对于一般非晶态试样，暗场像与亮场像的亮暗是相反的，即在亮场像中暗的部分在暗场像中是亮的。反之亦然，实现暗场像常用的方法有两种。一是仅通过移动物镜光阑的办法，挡住直接透射电子束，即使光阑孔偏离透

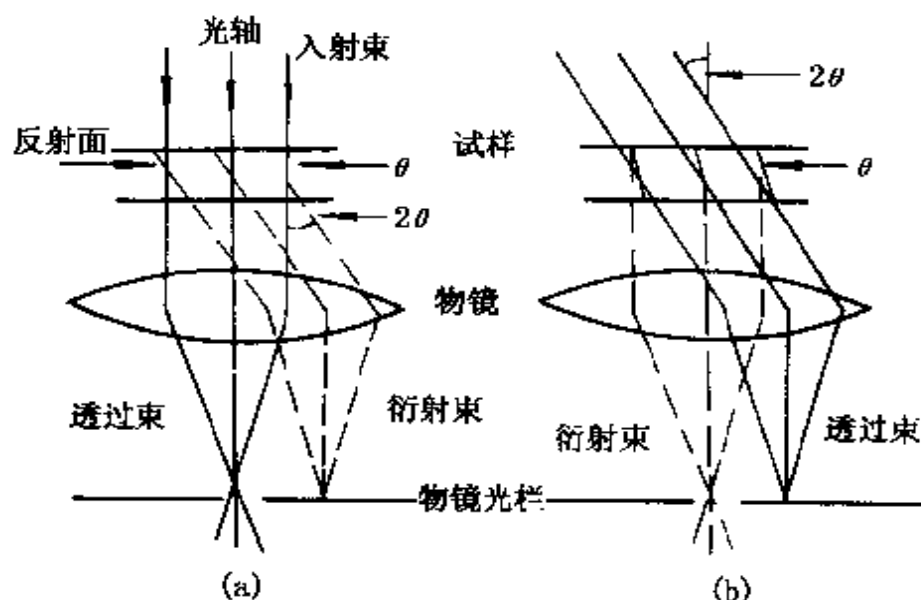


图 7-8 CTM 的成像操作

(a) 亮场像；(b) 中心暗场像

射轴而让散射电子从光阑孔中穿过，由散射电子在荧光屏上形成图像。但是，这种办法由于是离轴电子成像，透镜的球差和像散将使得像的质量变得很差。为保持暗场像的分辨力，通常采用另一种办法来实现暗场像，即物镜光阑位置不变，仅通过倾斜入射电子束的办法，只让散电子从光阑孔中穿过，由散射电子在荧光屏上形成电子图像，如图 7-8(b)所示。这种方法保持了近轴电子成像的特点，成像分辨率比较高。

3. 衍射衬度的形成

试样若为结晶材料时，反映试样各部分满足布拉格衍射条件的不同而产生的衬度称为衍射衬度。

前而介绍的振幅衬度适用于非晶态或者是晶粒非常小的试样。而对于薄晶试样来说，它的厚度可视为均匀的，样品上各部分的平均原子序数也相差不多，不能产生足够的振幅衬度。因此，薄晶试样的电镜图像衬度是衍射衬度。

因为电子束产生了衍射，在符合布拉格方程的方向上衍射很强，相应地在直接透射样品的电子束部分的强度必有变化，若通过物镜光阑挡住衍射束，由透射电子成像，此时对应样品强衍射部分的像为暗区，背景呈亮区，这样得到的衍射图像称为衍射亮场像。如果通过倾斜电子束(或者移动物镜光阑)的办法，让衍射束穿过物镜光阑孔成像而挡住透射电子束，这样得到的衍射图像与亮场像正好相反，样品强衍射区对应于像上亮区，背景为暗区，称为暗场像。因此，厚度均匀的多晶样品在同一电子束照明条件下，由于不同晶粒取向不同而表现为有明有暗的衍射衬度像，它的特点是，轻微变动样品倾斜角，由于取向的改变而更换原来的明、暗部位。

由于晶体试样上各部位满足布拉格条件的程度的差异所形成的电子显微图像是衍射图像，衍射图像反映试样内部的结晶学特征，不能将衍射像与实物简单地等同起来。因此，对于薄晶样品，将衍射衬度像与电子衍射图结合起来可以得到有用的信息。

下面我们简单介绍一下电子衍射图。我们已经知道，电子束具有一定波长，电子束与晶体物质作用，可以发生衍射现象，而且与 X 射线衍射类似，电子衍射也遵循布拉格定律，即波长 λ 的电子束照射到晶体上，当电子束的入射方向与晶面距离为 d 的一组晶面之间的夹角 θ 满足关系式

$$2d\sin\theta = n\lambda \quad (7-18)$$

时，就在与入射束成 2θ 方向上产生衍射束，上式中的 n 为整数，在电子衍射中，一般只考虑一级衍射（或者作为 d/n 间距的一级衍射），可以将(7-18)式改写成：

$$2d\sin\theta = \lambda \quad (7-19)$$

在电镜中，电子透镜使衍射束会聚成为衍射斑点，晶体试样的各衍射点构成了电子衍射花样。

当电子束透过结晶材料试样时，透过束及衍射束经物镜作用使他在后焦面上造成透射衍射花样，在他的像面上则产生一次放大像。减少中间镜电流，使其物面与物镜后焦面相重，即把物镜后焦面上所形成的衍射花样投射到他的像面，也即投影镜的物面上，再经投影镜放大而使衍射花样呈现在荧光屏上，并用照相底板记录。在电镜中作电子衍射时，电子的波长比 X 射线的波长短得多，因此电子衍射的衍射角很小，一般为 $1^\circ \sim 2^\circ$ ；另外，由于物质对电子的散射作用比 X 射线强，因此电子衍射比 X 射线衍射强得多，摄取电子衍射花样的时间只需几秒钟，而 X 射线衍射则需数小时，所以电子衍射有可能研究晶粒很小或者衍射作用相当弱的样品。正因为电子的散射作用强，电子的穿透能力很小，所以电子衍射只适于研究薄晶体。值得一提的是，在结果的精确性和实验方法的成熟程度方面，电子衍射不如 X 射线衍射分析。

如果有一限制视场光阑（孔径为 D ）放置在物镜像面上，那么相当于在样品上只有 D/M （ M 为物镜放大倍数）的面积为选区大小。这种操作型式称为选区电子衍射。常见的衍射花样，对多晶试样为环花样，对单晶试样为点花样，见图 7-9。

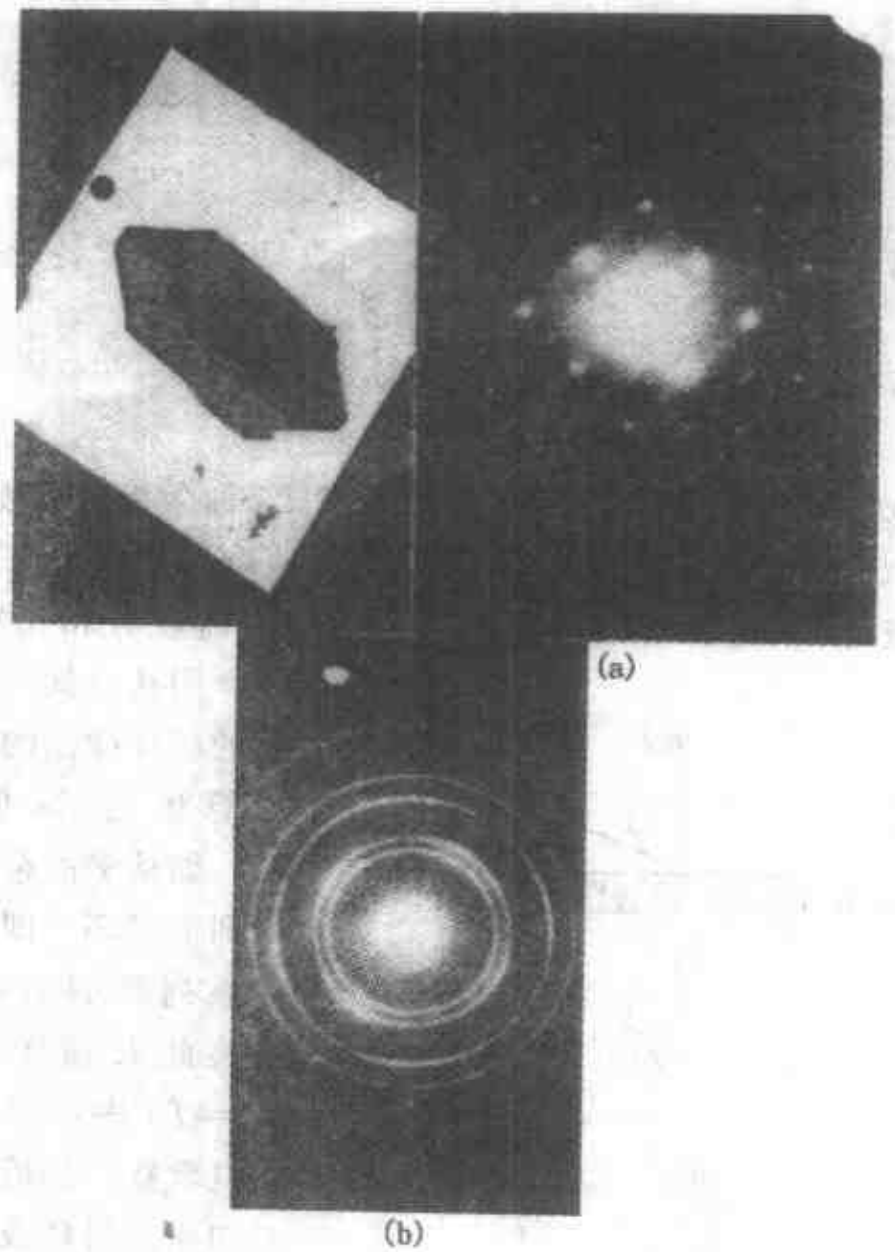


图 7-9 选区电子衍射花样和标准多晶金膜衍射环

(a) MoO₃ 单晶选区显微图及相应区域的点衍射花样；

(b) 多晶金膜衍射环

电子衍射的基本几何关系如图 7 10 所示。图中衍射斑点(P)到中心斑点(O)的距离(R),有效镜筒长度(L)和衍射角(θ)三者之间的关系是:

$$R/L = \text{tg}2\theta \quad (7-20)$$

由布拉格定律得到：

$$\frac{\lambda}{d} = 2 \cdot \sin\theta \quad (7-21)$$

式中 λ ——入射电子束波长；

d ——晶面间距。

因为在电子衍射中的衍射角非常小，一般只有 $1^\circ \sim 2^\circ$ ，所以，

$$\text{tg}2\theta \approx 2\sin\theta \quad (7-22)$$

结合式(7-20)、式(7-21)和式(7-22)，得到：

$$Rd = L\lambda \quad (7-23)$$

式(7-23)就是电子衍射的基本公式。这里 $L\lambda$ 称为相机常数。假使电镜整个系统几何位置保持不变，则 $L\lambda$ 值取决于加速电压和各透镜电流。在实际操作中 $L\lambda$ 值是变化的，故需在分析衍射花样

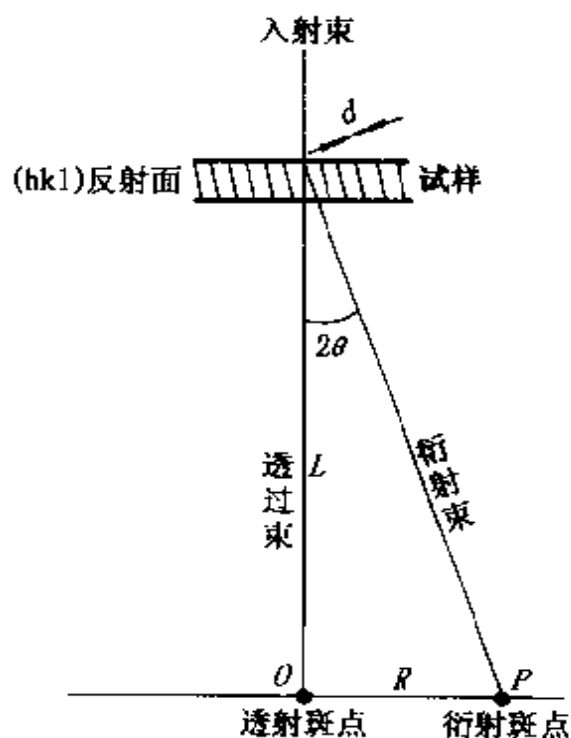


图 7-10 照相机长度(L)，Bragg 角(θ)和衍射花样中心斑到衍射点的距离(R)之间的关系

时，用从已知面间距 d 值的标准样品的衍射花样算出的 $L\lambda$ 值来校正。如从多晶金膜标样得到衍射环，即可量出一系列环的半径(R)，而将此 R 值代入到式 $Rd = L\lambda$ 中，即可求得相机常数。然后通过对未知相衍射环或衍射点的测量，可求得半径或衍射点到中心斑点距离(R)，由式 $d = L\lambda/R$ 即可计算出产生该衍射环或衍射斑点相应的晶体之晶面间距 d 。在获得一系列未知相的晶面间

距值 d 后, 核对衍射数据标准卡片, 就可以确定未知相的结构。

4. 相位衬度简介

对于轻元素极薄样品的细微结构(粒径 $d < 1\text{nm}$)成像, 相位衬度变成主要的衬度机制。

通过极薄样品的非弹性散射电子散射角很小(约 10^{-4}rad), 几乎都可以通过物镜光栏。由于其能量损失波长变长, 速度减慢, 因而与非散射电子形成相位差, 在样品后面会由此产生干涉波, 若干涉波与非散射电子的波不同, 则形成相位衬度。

7.1.4 透射电子显微镜实验技术

为获得高质量的电子显微图, 特别是在高放大倍数下观察时, 仪器的状态、操作条件的选择、所制试样的质量等是关键的因素。但随着电镜性能、仪器操作自动化程度的不断提高, 因此电镜制样在电子显微技术中是一项尤需考虑的问题。

1. 仪器性能的检测

仪器性能的检测主要从以下两方面进行。

(1) 分辨力的测定。TEM 分辨力除受照明光波长、透镜孔径角、透镜像差的影响外, 还与电源稳定度、镜筒刚度(或环境的振动)、杂散磁场的干扰等有关。

最常用仪器分辨力检测法有所谓重金属蒸发粒子法(测点分辨力)和晶面间距法(测晶格条纹分辨力)。有以下三种类型样品作为 TEM 分辨力检测标准样品。

单晶金膜: 测晶格条纹像中相应的面间距 $d(002) = 0.2039\text{nm}$; $d(020) = 0.1442\text{nm}$ 。

部分石墨化炭黑: 测晶格条纹像中相应的面间距 $d(002) = 0.34\text{nm}$ 。

重金属真空蒸发粒子: 直接测定显微图上两个可分辨点之间最小距离(假设在像中的两个点在同一物面上, 实际样品是有一定厚度的)。

(2) 放大倍数的校正。放大倍数校正常用的方法，采用标准胶乳球(一般用于低倍放大倍数校正)、衍射光栅复型(适于低、中倍放大倍数校正)和直接晶格条纹像(适于高放大倍数校正)作标尺的方法。校正手续为在某加速电压下，以连续变化的中间镜电流对放大倍数作图。一般校正的精度可达2%~5%。乳胶球、光栅复型和晶格条纹像的电子显微图，见图7-11。

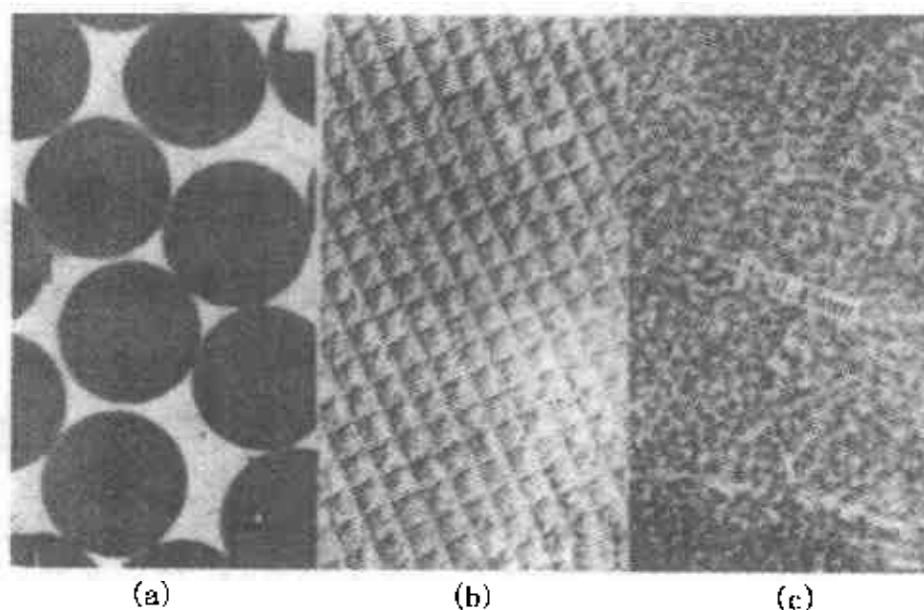


图7-11 TEM放大倍数校正标尺
(a) 胶乳球；(b) 光栅覆型；(c) 单晶晶格条纹像

2. TEM的试样制备技术

TEM的试样制备是获取高分辨真实像的前提。为了避免或减少电子穿透试样时的能量损失，从而减少色差，试样要制做得足够薄，一般需薄于100nm；但又要尽可能地保持试样原来状态。具体所采用的制样方法取决于催化剂样品的性质和实验的目的。催化剂制样大体分为三类，首先是为了一般的物相、形态观察及颗粒度等测定，使用粉末制样法；其次是表面覆型法，用于观察如沸石类晶状催化材料的表面形貌，可以作为扫描电镜二次电子像的高放大倍数的补充；第三是超薄切片，适合于观察块状多相

催化剂样品的内部结构，如催化剂的孔结构、活性组分在载体上的分散情况等。在 7.1.2 节中已经说明，TEM 样品大都需放置在有支持膜的样品支持栅网上供观察。对于三种制样方法中的表面覆型法，不需另做支持膜，而其他两类方法均须先将试样微粒用支持薄膜支托，再放置到支持栅网上进行观察。

(1) 粉末制样法。一般粉末状样品的电镜试样有干法和湿法两种制备方法，包括如悬浮法、糊状法、干撒布法和烟尘法等。

悬浮法制备简便，效果好，关键是选择有效的悬浮剂。将粉末样品与水或乙醇混成悬浮液，然后将悬浮液滴到支持膜上，使试样粉末自然沉积在膜上，或自然干燥，或以滤纸沿支持膜吸去水分(或乙醇)后即可。为了改善分散效果，可以采用超声波振荡处理，也可加入 0.3% 六偏磷酸钠助分散剂数滴，或二者结合使用。

干撒布法是用一小块棉花团蘸取少许粉末，以同一方向涂抹在覆有支持膜的样品栅网上，然后用洗耳球吹去未附牢的多余的粉末即可。通常当悬浮法选择不到合适的悬浮剂时，采用此法常常可达到分散粉末的目的(因机械剪切作用)。样品粉末愈细，成功率愈高。

根据 TEM 成像原理，对衬度差的样品可经投影处理，即将载有试样粉末的支持网膜放入真空蒸发喷涂器中，以一定角度在试样上喷涂一薄层铂、钨、金等重金属原子，以提高图像的衬度。投影原理见图 7-12。

(2) 表面覆型法。使用火棉胶、纯碳等覆型材料进行覆型。覆型分为一级覆型和二级覆型和萃取覆型。它们分别图示于图 7-13 中。一级覆型的分辨力可达 2~5nm，二级覆型分辨率约为 15~20nm，因此在催化剂的测试中很少使用二级覆型法制样，而一级覆型法对试样表面的形貌观察还是十分有效的。图 7-14 为 Na-Y 沸石的碳一级覆型的电子显微图。

一级覆型时，将试样粉末分散在清洁的玻璃载片上，用透明

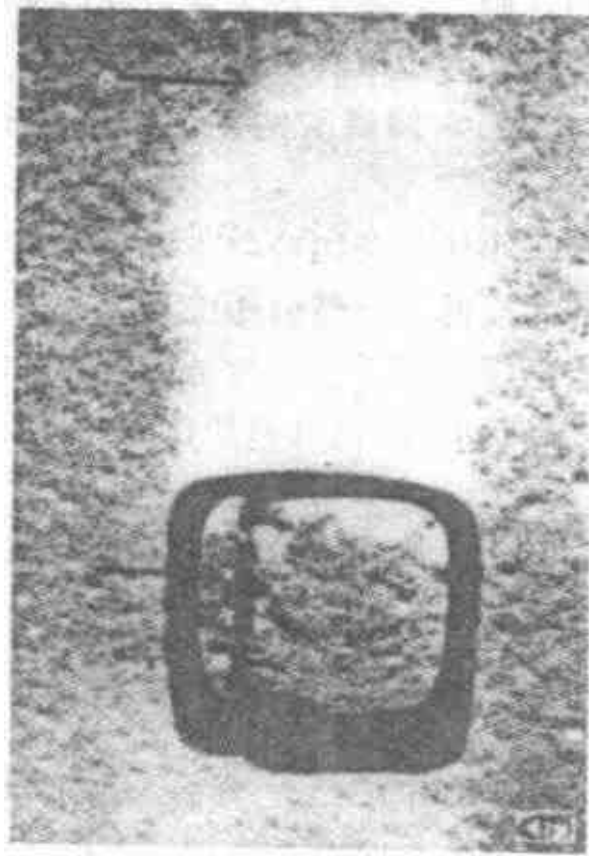
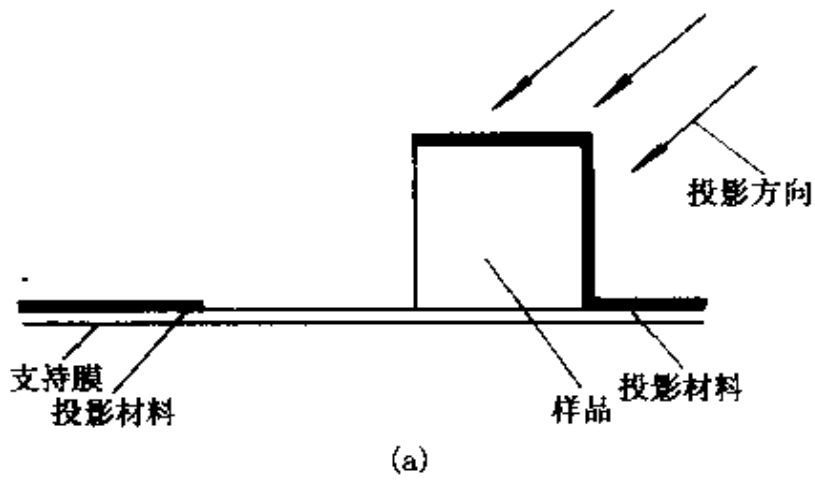


图 7-12 投影技术图解
 (a) 投影示意图；(b) 投影后的 NaCl 晶体
 (显示表面台阶高为 60nm) 的电子显微照片

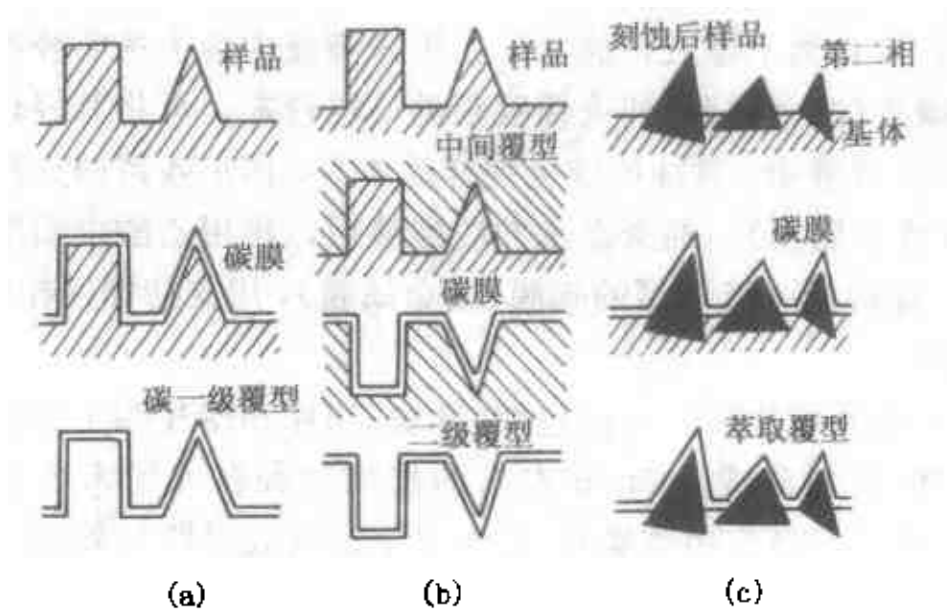


图 7-13 覆型法图像

(a) 碳一级覆型；(b) 二级覆型；(c) 萃取覆型

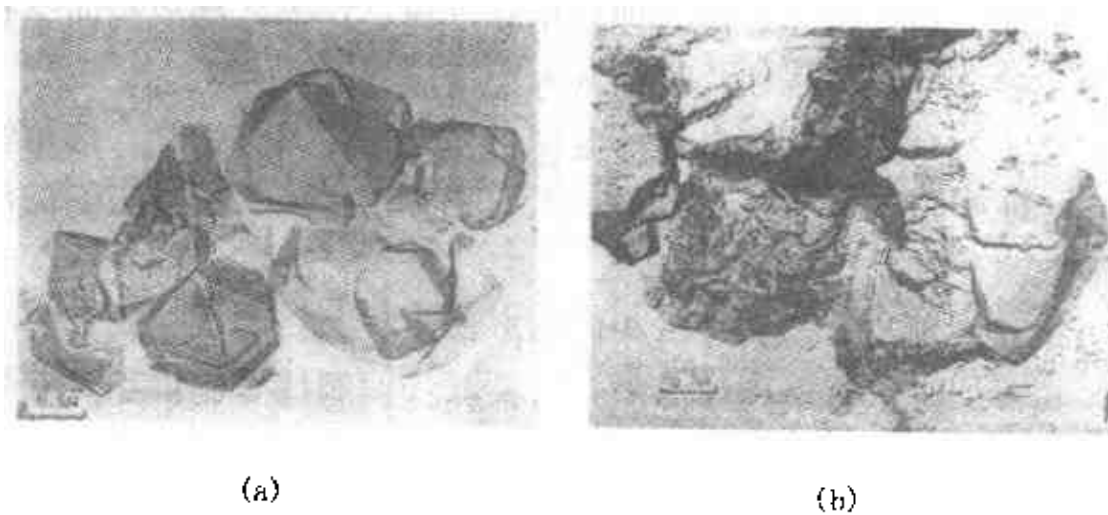


图 7 14 Na-Y 沸石的碳一级覆型电子显微照片

(a) Na-Y 沸石(相对结晶度 91%)；

(b) Na-Y 沸石(相对结晶度 70%)

胶纸粘下，然后将此粘有试样粉末的胶纸放到真空蒸发喷涂器中喷涂碳膜或投影重金属膜。喷涂后的样品，再均匀地涂覆一薄层火棉胶，待自然干燥后，放置于二甲苯溶液中溶去透明胶纸，得到覆有碳膜(或金属膜)和火棉胶膜的试样粉末，再将其轻轻放入HF-HNO₃溶液中，腐蚀掉催化剂样品本身，捞出残留的火棉胶膜—碳膜(或金属膜)，经蒸馏水冲洗酸液后，再用乙酸戊酯溶去火棉胶膜，即得到一级覆型的碳膜(或金属膜)，用支持栅网捞起，供实验观察。

(3) 超薄切片法。包括包埋、修块、切片和捞片四个步骤。

包埋:将粉碎成 0.3mm 左右的催化剂颗粒或粉末装入包埋模具(可使用干净药用胶囊)，移入真空脱气装置脱气处理 1h 后，迅速注入配好的包埋剂至满，加盖模具盖(胶囊盖)，然后移置到恒温烘箱，先经 35~40℃ 烘干 1~2h，然后在 75~80℃ 恒温 8h 以上聚合固化。包埋剂一般使用甘油环氧树脂，并以过氧化苯甲酰为引发剂，也可使用甲基丙烯酸甲酯或甲基丙烯酸乙酯等作包埋剂。引发剂的浓度一般为 0.5%~1%(质量分数)。

修块:将已包埋好的包埋块用砂纸或小锉等修磨成端面呈长方形的锥体，尺寸视切片机卡具大小而定。

切片:采用硬度大极薄的金刚石超薄切片刀刃切片。选用慢刀速，可得 30~100nm 的超薄样片、切片用水或乙醇或它们的混合液收集。

捞片:用与粉末制样法相同的办法将样品捞到支持膜上。

超薄切片法所得图像清晰，衬度好，但制样手续烦琐，并要十分细致。

7.1.5 TEM 在催化剂研究中的应用

TEM 应用于多相催化剂的研究，主要有以下几个方面：催化剂的表征(物性检测)，催化剂制备的跟踪及对在催化剂处理、使用中失活、再生的观察研究。其中催化剂物理检测是应用 TEM 研

究的基础。目前，在负载金属催化剂的研究中应用较为广泛。

1. 催化剂物性的检测

(1) 物相鉴别。不同物相材料的 TEM 显微图像常常呈现不同的特征形态，可依据图像进行物相或晶形的鉴别。例如 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 和 $\eta\text{-Al}_2\text{O}_3$ ，尽管它们起始于不同晶型的水合氧化铝，但它们的 X 射线衍射图十分相近，难以鉴别；而电子显微图的差别却很显著，容易识别，见图 7-15。

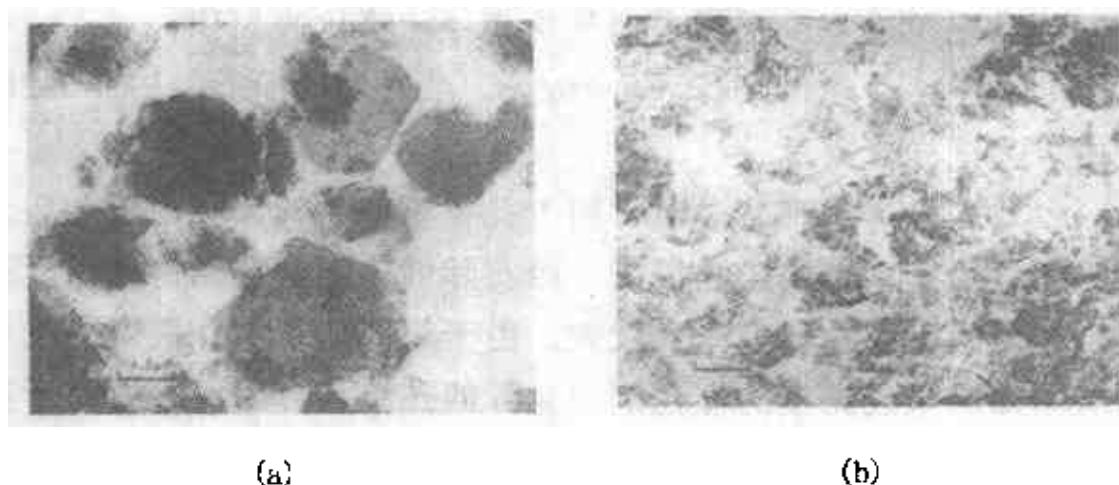


图 7-15 根据形态识别 $\eta\text{-Al}_2\text{O}_3$ 、 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$

(a) $\eta\text{-Al}_2\text{O}_3$; (b) $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$

$\eta\text{-Al}_2\text{O}_3$ 表现为由数纳米原级粒子堆积形成球形、片状或条状的颗粒； $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 则呈现为狭长带缝隙的薄片状颗粒。

需要指出的是，利用 TEM，根据形态来鉴别催化材料只是一种经验方法，必须严格以 X 射线衍射分析结果作依据，和进行大量已知物的图像积累，切忌仅仅根据一二张 TEM 图像作主观的臆断。

(2) 粒子(或晶粒)大小及其分布的测定。TEM 粒度测量方法之一是在获得合适放大倍数的显微图后，在它上面沿相垂直的两个方向随机量测一定数量(根据实际粒径分布情况和所要求的

统计精度而定,通常须测量数百颗至上千颗粒子)的粒子最大直径;然后把它们分成若干个间隔,画出粒径分布图,并计算算术平均直径:

$$d_n = \sum n_i d_i / \sum n_i \quad (7-24)$$

或表面平均直径:

$$d_s = \sum n_i d_i^3 / \sum n_i d_i^2 \quad (7-25)$$

式中 d_i ——量测的粒子直径读数;

n_i ——每个直径增量中的粒子数。

当然还可进一步根据表面平均直径计算比表面积:

$$S = 6 / \rho d_s \quad (7-26)$$

式中 ρ 为试样真密度。

(3) 孔结构的观察。通常用于孔径测定的气体吸附法和压泵法受假设的模型结构影响很大,而实际催化剂的孔结构是很复杂的,与所假设的孔模型出入较大。由于超薄切片制样摄得的电子显微图像能呈现完整的催化剂的实际的孔结构,因而很适合于直接观察催化剂的孔形、大小及其分布。测定方法类同于粒度分析法。如果对试样连续切片,则可以获得有关孔隙空间构型的信息。

TEM 测定孔结构可以直接观察到晶粒的排列、堆积状况,但是因为受到制样技术的限制、表面粗糙度的影响、摄像选区的局限,TEM 法的结果不能作孔结构定量测定结果报出,最好和吸附法结合,互为补充。

2. 研究负载型催化剂

负载型催化剂是指载体上载有金属或氧化物、硫化物、盐类等催化活性组分构成的催化剂,目前已广泛应用于许多重要的化工过程中,其中负载金属催化剂是应用 TEM 研究较充分的领域。目前的研究工作主要集中在关于金属分散度(或金属粒子大小)、金属粒子的结构及烧结研究这些重要的课题上。

TEM 应用于负载金属催化剂的分散度的研究,实际就是 TEM 测定金属粒子大小的催化剂的表征,具有直观粒子形貌、大

小及分布的优点，但直观粒子大小自然也因此受到仪器分辨率的限制。同时负载金属催化剂烧结的电镜研究也是以粒子大小及其分布测定为基础的，所以在仪器分辨率范围内，可以充分利用 TEM 技术研究催化剂的不同制备、处理条件与催化剂活性金属组元的抗烧结性能的规律。

负载型金属催化剂中金属粒子大小测定方法很多，除电镜法外，主要有 X 射线衍射线宽法、气相选择性化学吸附法、X 射线光电子能谱法等。它们都有其各自的适用范围，但大多数都只能测定平均粒子大小。TEM 法比其正常用的方法有利之处是可直接观察粒子的形状、粒子内部结构和粒子在整个载体上空间分布情况，另外可获得关于粒子大小分布的结果。这几点在催化剂研究中极为重要。

图 7-16 为一烧结的 Pt/ η -Al₂O₃ 催化剂的电子显微图。由图中可看到 Pt 晶粒被包埋或镶嵌在结构变化了的 Al₂O₃ 孔中。这样金属粒子和载体间接触面积变得很大，自然暴露表面十分小。

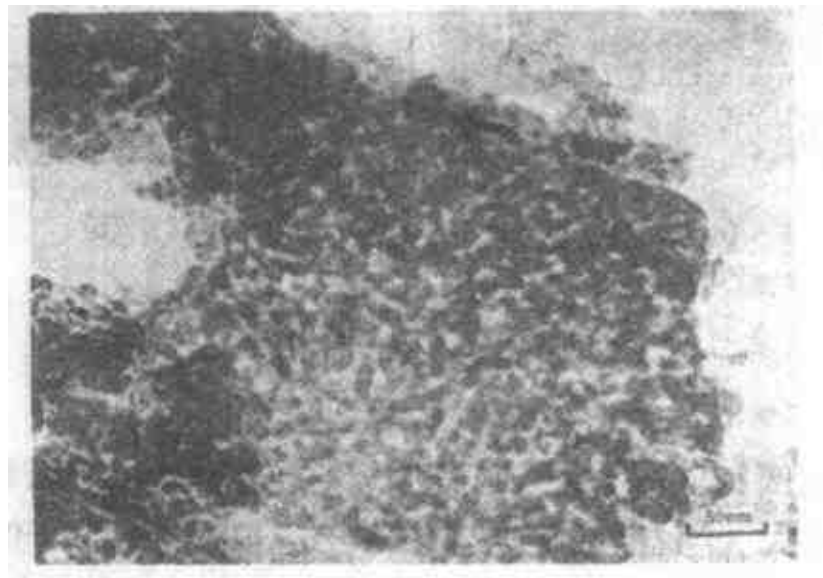


图 7-16 Pt/ η -Al₂O₃ 烧结后，Pt 晶粒(图中上部箭头所示)镶嵌在 Al₂O₃ 的孔中

3. 在催化剂制备过程研究中的应用

仅仅对催化剂始态或终态研究,往往不能很好地说明问题;如果对其过程进行研究,不论是对催化剂的制备,还是下面将要讲到的催化剂失活、再生,都将会显得更有价值。

薛用芳曾利用 TEM 就硅酸铝催化剂的制备条件对最终干胶孔结构的影响进行了观察,包括制备各阶段(成胶后、老化后、加铝后、喷雾干燥前后)的系列样品的观察。结果表明,成胶步骤是构成硅酸铝微孔结构的决定性步骤。在较高温度(35~40℃)和较低温度(10~20℃)下成胶得到的硅酸原级粒子大小及其分布不同,见图 7-17。这决定了最终硅酸铝成品孔结构的差别。

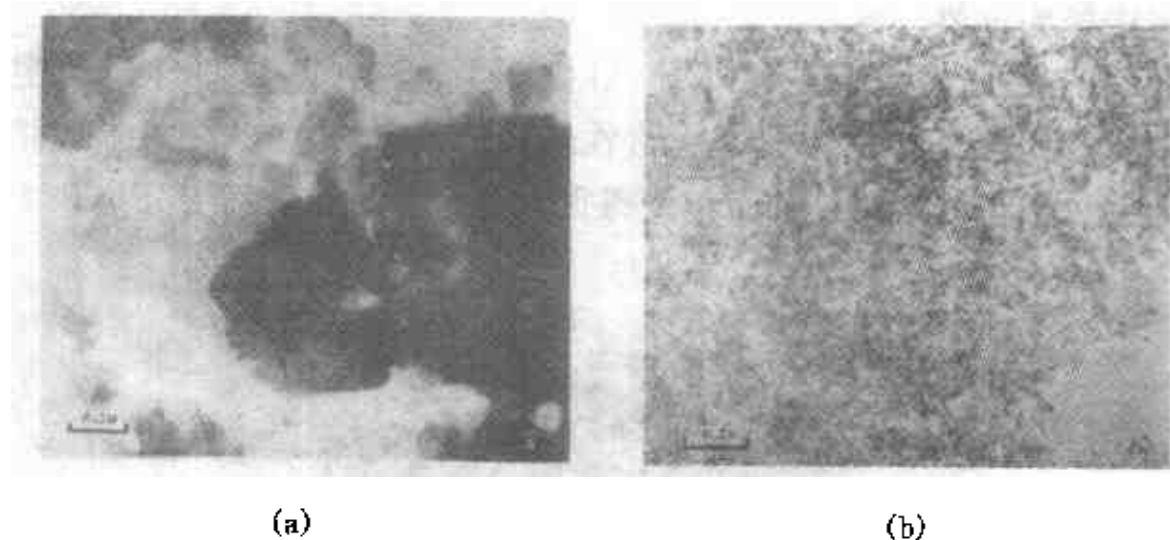


图 7-17 不同温度下硅酸铝成胶的电子显微图

(a) 35~40℃下成胶; (b) 10~20℃下成胶

在催化剂制备的不同阶段其形态差异很大,这在沸石的晶化过程中表现尤为明显,在不同阶段采样,拍摄 TEM 图像,不仅对工业制备工艺条件可提供必要信息,而且可以用来进行晶化动力学等方面的基础研究。

在催化剂制备过程研究中,应用 TEM 成功的关键是取样及随后的处理,应设法保持此刻催化剂或中间体的原来状态。

4. 在催化剂失活、再生研究中的应用

催化剂失活的各种因素会在结构变化中有所反映，可以借助于 TEM 进行观察。例如工业 Pt/Al₂O₃ 重整催化剂由于水氯控制不善出现的 Pt 晶粒聚集长大；操作超温引起 Pt 烧结，则 Pt 晶粒长大，同时载体 Al₂O₃ 结构改变，催化剂使用中大量“炭”沉积；以及催化剂在再生中沉积的污染物(硫酸盐等)，都能从 TEM 图像中表现出特征，如图 7-18 所示。

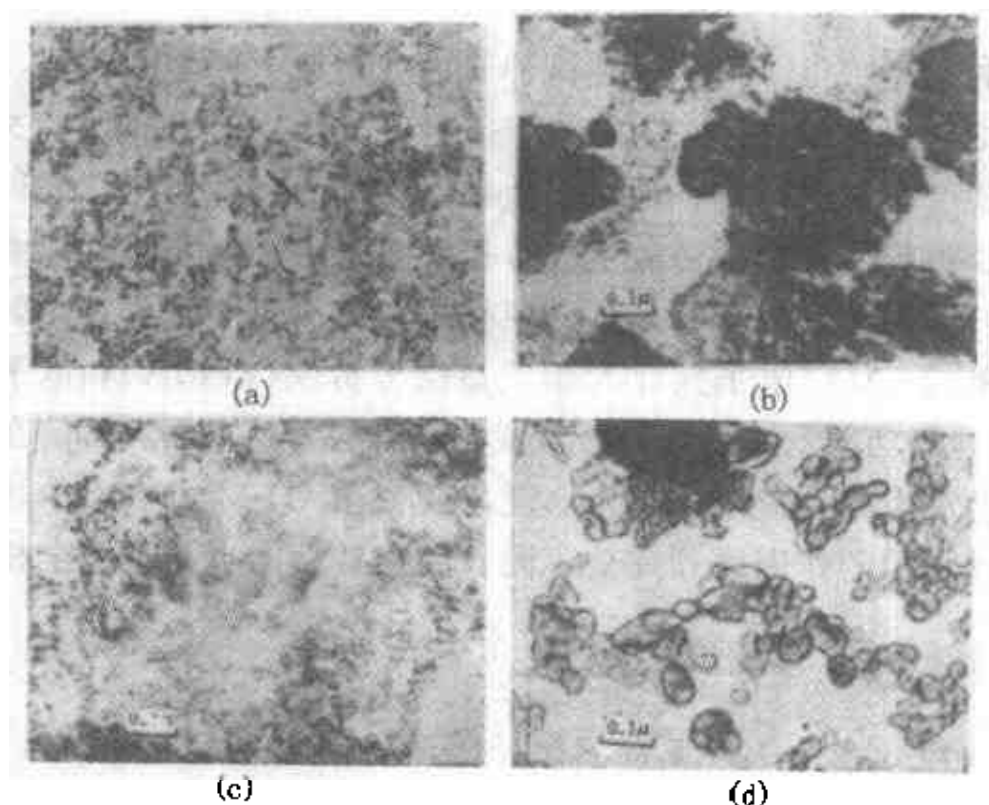


图 7-18 失活 Pt 重整催化剂的电子显微图

(a) Pt 晶粒长大；(b) 超温烧结；(c) 积炭；(d) 硫酸盐污染

5. 超高压电镜的应用

超高压电镜除了高压部分和更强的透镜外，在结构和原理上同常规透射电镜。它的加速电压有的高达 300kV，分辨已达 0.204nm。

超高压电镜比常规 TEM 具有某些优点，主要是电子束能量

高，能穿透较厚的样品。另外，它具有较大的物镜，极靴间隙较大，可装置一些复杂的机构，如热台、冷台、样品拉伸装置以及环境样品室等。附件中的环境室，使得电镜能进行原位研究气-固和固-固反应过程中催化剂形态的动态观察。在此尽管与实际反应条件还相差很大，但是无疑这是电镜中原位研究催化剂的一种较为理想的模型试验。

7.2 扫描电子显微镜

利用扫描电子束从固体试样表面获得放大图像的仪器，称为扫描电子显微镜(SEM)，简称扫描电镜。从1965年问世以来，扫描电镜已在材料科学、地质、生物、医学、物理、化学等科学领域逐步得到应用。为适应不同分析的要求，相继安装了许多专用附件，实现了一机多用，从而使扫描电镜成为同时具有透射电子显微镜(TEM)、电子探针X射线显微分析仪(EPMA)和电子衍射仪(ED)等功能的一种快速、直观、综合的分析仪器，目前在催化剂中已逐步得到应用。作为电镜，SEM和TEM虽有不少相似之处，但它们的作用原理完全不同，因而其功能也并不完全相同。

7.2.1 扫描电镜成像原理

1. 电子束与固体试样的交互作用

一定能量的电子与试样的交互作用，主要是指由入射初级电子与试样原子弹性碰撞引起的弹性散射，以及非弹性碰撞引起样品原子的激发和初级电子本身能量的损失，同时产生多种物理效应，见图7-19所示。

入射电子与样品原子核场的作用结果改变了它的方向，但没有能量损失，称弹性散射。因弹性散射可使电子束发生相位移、干涉和散射，这些都能构成电子像衬度。当样品较厚时，电子在样品中发生多重散射，电子扩散区尺寸将比落在样品面上的电子束

斑要大，特别是块状样品作用区更大，呈“泪滴状”，见图 7-19 (b)。入射电子在样品中的多重弹性散射，还产生背散射电子。

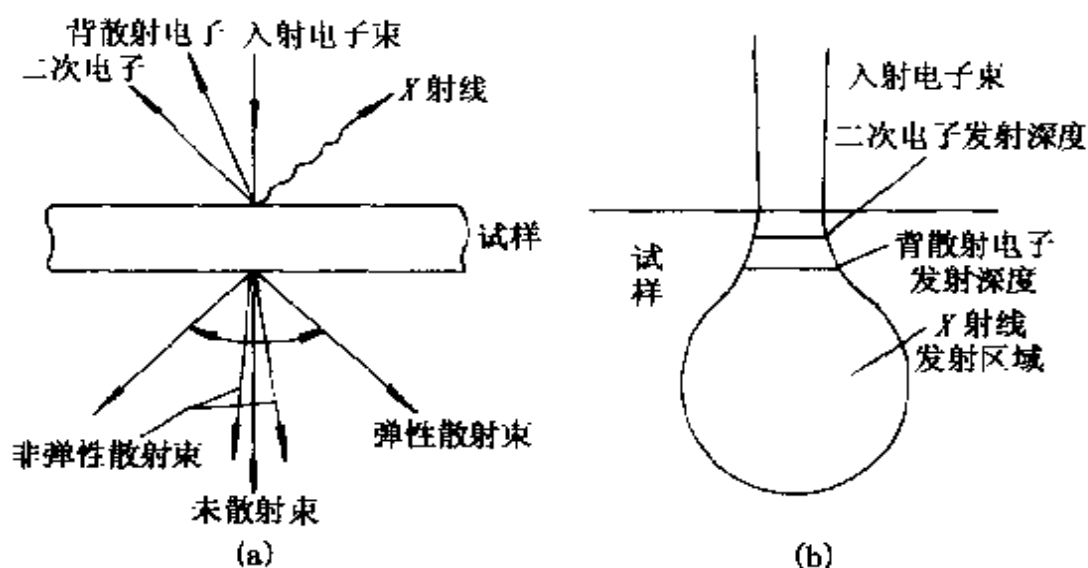


图 7-19 入射电子与试样原子的交互作用
(a) 薄样品；(b) 块状样品

如果入射电子与样品原子核外电子相作用，将遭受特征能量损失，其入射方向则改变不显著，称非弹性散射。这时，样品原子遭到某种强度的激发，可能产生二次电子；而在去激过程中或产生俄歇电子或发射 X 射线。

由以上分析可知，电子与物质的相互作用是一个很复杂的过程，其中 99% 以上的人射电子能量将转变成样品热能，余下约 1% 的人射电子能量，将从样品中激发出各种有用的信息。上节已经提到具有一定能量的电子束与薄样品相互作用会产生吸收、透射和散射等现象，并且利用这些现象(尤其是散射电子)的电子光学特性发展了 TEM 技术。而电子与块状样品相互作用所激发的二次电子、背散射电子、俄歇电子等信息将是扫描电镜成像的依据。

高能入射电子束轰击样品时，从样品中激发出来的各种不同信息，反映了样品本身不同的物理、化学性质。扫描电镜的功能

就是根据不同信息产生的机理，采用不同的信息检测器，以实现选择检测。任何一种信息都要被转变成放大的电信号，并在显像管荧光屏上以二维图像形式显示出来，或者通过纸带记录仪记录下来。

2. SEM 的成像原理

扫描电镜成像过程与电视显像过程有很多相似之处，而与透射电镜的成像原理完全不同。透射电镜是利用电磁透镜成像，并一次成像；而扫描电镜的成像则不需要成像透镜，其图像是按一定时间空间顺序逐点形成，并在镜体外显像管(CRT)上显示。

电子枪发射的电子经过电子透镜聚焦缩小成细电子束，由扫描线圈控制在试样表面上扫描时，将会激发试样产生二次电子等各种物理信息，通过二次电子探头等各种探测器接收，又经过电子学视频放大器放大处理后输送到显像管的栅极，用以调制显像管的亮度。由于镜筒中的扫描线圈和显像管偏转线圈的扫描电流严格同步，因此镜筒中照射在样品上的电子束和显像管中轰击荧光屏的电子束严格同步扫描，因此由探测器逐点检取的电子信号在显像管上所显示的像，对应于样品上作样区域，见图 7-20。每台仪器至少有两个显像管，一个长余辉的作观察用；一个短余辉的为照相记录。

由于电子束在样品表面上扫描和显像管中电子束在荧光屏上扫描由同一扫描电路控制，保证了它们之间完全同步，即保证了样品上的“物点”与荧光屏上的“像点”在时间与空间上一一对应。

7.2.2 SEM 的操作形式及像衬度

SEM 像中衬度的形成主要取决于操作形式。SEM 没有成像透镜，所以它不象 TEM 由非弹性散射电子提供的振幅衬度成像；而是由探测器收集随样品形貌(二次电子像)、组成(X 射线像)变化的信息，处理成信号衬度，再调制显像管亮度而成像的。由于

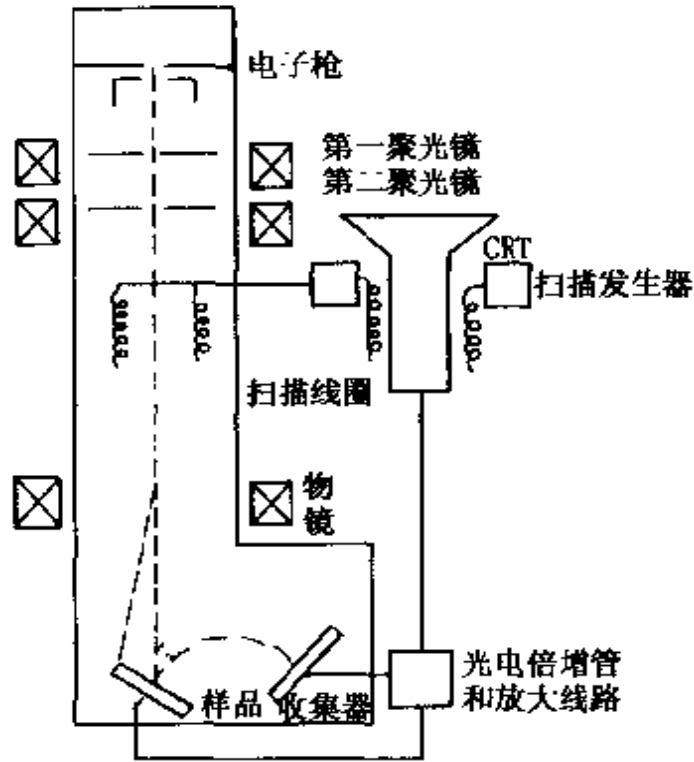


图 7-20 SEM 方块图

SEM 是利用电信号成像的，所以可通过电子线路的设计来改善和控制图像的衬度及亮度等。

1. 二次电子像与形貌衬度

由入射电子使样品原子离化产生二次电子，对给定材料，它的产率 η_s (即每一个入射电子所能产生的二次电子数目) 的最大值对应于一特定的人射电子能量 E_0 (相应于某一加速电压)。实际二次电子的产率 η 主要是随试样上某一点的电子入射角 i 而变化，即随样品表面的形貌而变化。二次电子产率的高低还与表面电荷的累积、样品局部密度有关，见图 7-21。二次电子的产率表达式为：

$$\eta_s(i) = N_s(0) \sec i \quad (7-27)$$

式中 $N_s(0)$ 是当入射束垂直于试样表面时的二次电子产率值。最

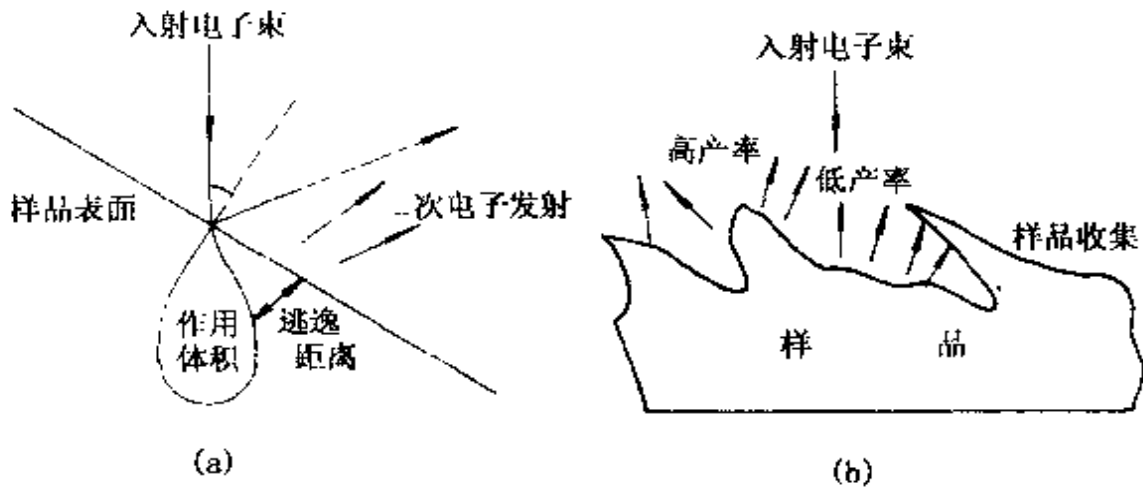


图 7-21 样品形貌与二次电子产率

- (a) 表面对入射束倾斜，引起二次电子逃逸距离的减小；
 (b) 在样品表面二次电子的产率及样品的收集现象

终信号大小与收集份额也有关系，并决定于收集器的方位。这种随试样表面形貌而形成的像衬度称形貌衬度。

二次电子像是扫描电镜所获得的各种图像中应用最广泛、分辨本领最高的一种图像，而且所显示的像明显地具有立体观的特色。

2. 背散射电子像与原子序衬度

入射电子多重弹性散射而造成的背散射电子的产率 η_0 与入射束能量 E_0 无关，而是随着样品的原子序数的增加而变大。因为样品表面元素原子序数越大，对入射电子散射能力越强，即背散射电子发射量也越大。因此构成背散射电子像的衬度称为原子序衬度，可以用它来标明样品作样区中组成元素。

在背散射电子像中，形貌衬度也是重要的，也就是背散射电子产率 η_0 除与样品的原子序数有关以外，还与入射电子束的入射角有关。因此，背散射电子像兼具样品表面平均原子序数分布与形貌特征，即背散射电子像即可显示试样形貌，也可表现平均原

子序数的影响。通过采用特殊的检测器(如两组对称放置的半导体PN结检测器),并对所获得信号中运算放大器进行数学处理,可以单独获得背散射电子形貌像和元素组成像。

7.2.3 SEM的分辨力与放大倍数

总的来说,SEM的分辨力比TEM分辨力差;SEM的放大倍数也较TEM放大倍数低。影响SEM的分辨力的主要因素有:

(1) 入射电子束探针的束斑大小及电子束在样品中的发散效应。SEM图像最佳分辨率不会小于探针束斑直径,其大小取决于电子束的加速电压、电子光学透镜系统缩小率及像差;电子束在试样中的扩散,不同深度和广度的信息分辨力不同。

(2) 信噪比。

(3) 杂散磁场及震动。

因二次电子具有相对低的能量($\leq 50\text{eV}$),所以它来自样品较浅的区域,二次电子像的分辨力优于 10nm ;背散射电子具有的能量接近于入射电子的能量,它来自样品较深的区域,分辨力只有 100nm 左右。

SEM的放大倍数由扫描发生器所控制,不同放大倍数是通过改变样品作样屏面对CRT屏面的比率获得。当放大倍数增加时,电子束在样品上的扫描角减小。在标准仪器中, $20\sim 50\ 000$ 倍是有效的。

7.2.4 SEM仪器构造

SEM仪器由镜筒、探测记录系统、真空系统和电气部分构成。

1. SEM镜筒

扫描电镜的镜筒实际上起着样品信息激发源的作用。由这一部分提供一个能量、强度和斑点直径可调的电子束,并将其打到样品上。它主要由电子枪、透镜系统构成的电子光学系统与样品室组成。

(1) 电子枪。提高仪器分辨率，尤其是二次电子像分辨率的措施，除了改进电子光学系统的设计，减小像差到最低限度外，最主要的是采用高亮度的电子源。表 7-2 列出了不同电子源的性能及其二次电子像可达分辨率。

表 7-2 几种典型电子源性能

性能	场发射枪 (冷阴极)	LaB ₆	钨丝叉叉式
亮度/ $A \cdot cm^{-2} \cdot Sr^{-1}$	10^9	10^7	10^1
交叉点直径/nm	<10	10^4	$>10^4$
能量展宽/eV	0.2	1.0	1.0
使用寿命/h	>1000	1000	40
操作真空度/Pa	10	10^{-3}	10^{-1}
二次电子像可达分辨率/nm	2~4	4~5	6~7

(2) 电子透镜。在 SEM 镜筒中通常有三个电子透镜，靠近电子枪的两个电子透镜叫聚光镜(或会聚透镜)，主要是用来调节打到样品上入射电子束的强度，以改变图像亮度和反差；靠近样品的透镜叫物镜，其主要作用是用来调节电子束斑直径并实现图像聚焦。

显然，电子透镜在 TEM 中和 SEM 中的作用正好相反。在 TEM 中，电子透镜是放大透镜，而在 SEM 中电子透镜是缩小透镜。

(3) 样品室。样品室一般处于镜筒的下方，内部装有样品台，装有样品的样品座就放在这个台上。调节样品台的微动机械结构可使样品作各种运动，以实现从各个方向对任何复杂表面结构的样品进行分析观察。为了扩大扫描电镜的应用范围，目前大部分仪器的样品室还都装有 X 射线光谱仪、X 射线能谱仪及其他一些附件的探头。

2. 真空系统

与 TEM 的真空系统相同。

3. 电气系统

包括供给 SEM 各部分的电源和放大电路,但对 SEM 特殊的是扫描系统。常用一扫描发生器驱动透镜上的扫描线圈及视频显像管的扫描线圈,使电子束在试样上及显像管上同步扫描,并尽量减少偏转像差。

4. 探测记录系统

由探测器(探头)、视频放大器和显像管构成。通过不同的信号检测器对电子束在样品上激发出来的信号加以检测,放大,最终得到表征样品形貌或物理、化学等性质的电子图像。

7.2.5 SEM 在催化剂研究中的应用

SEM 的优点之一是可直接以块体试样进行测试,制样要求十分简单。但是考虑到大多数催化剂都是非导体及对电子束敏感的材料,荷电现象严重,因此解决样品导电问题成为制样的中心问题,也是获得良好 SEM 图像的关键。通常在样品表面用真空蒸涂或离子溅射,使之涂上一层 Au、Pd 等金属导电层,这样不但可以避免试样表面电荷的累积、过热或热点的形或,而且能够增加二次电子的产率,改善信噪比。

原则上讲,SEM 的应用同于 TEM,如催化剂粒子大小、孔结构的测定、载体上活性组分分布情况等的观察,但因其分辨力差,受到一定的限制。目前没有任何一项催化剂性能必须专门由 SEM 测试,也不可能单由 SEM 对催化剂进行重大的课题研究。但是,针对研究的目的与要求,充分利用 SEM 技术特点,并与其他研究手段相配合,可在催化剂的工业生产或基础研究方面发挥较大的作用。

SEM 对催化剂较有成效的应用,至今还限于几个课题,如合或氨三促进铁催化剂的还原研究;乙烯氧化 Ag 催化剂烧结的研究;多种合或沸石晶化过程的研究;对 NH_3 氧化或 HCN 合成的

Pt-Rh 催化剂使用中表面上小面晶生长的研究等。

7.3 电子探针显微分析(EPMA)简介

目前在多相催化剂的研究中,对电镜的兴趣已不单是样品的形态,而是希望知道样品中特定微区内的组成和结构。SEM 因其样品室空间大,可灵活地与 X 射线光谱仪(WDS)、Y 射线能谱仪(EDS)相结合,构成 SEM/EPMA 组合仪器。这些仪器已成为当前日常的显微分析工具。下面对其原理和在催化剂研究中的应用作一简单介绍。

利用电子束激发试样产生的特征 X 射线进行试样微区成分分析,称为电子探针显微分析(EPMA),或 X 射线显微分析。由于扫描电子束径小,为一电子探针束,所以简称电子探针分析。早期的 EPMA 的电子束为固定束,只能作定点分析,后来吸收了 SEM 的特点,制成了扫描式电子探针,1970 年前后逐渐和 SEM 结合,成为 SEM/EPMA 组合仪器。

第二节已提到,当具有一定能量的入射电子束激发样品时,样品中的不同元素将受激发射特征 X 射线。各种元素特征 X 射线波长与其原子序数 Z 之间存在着一定的关系,用莫斯莱定律表示:

$$\sqrt{\gamma} = \sqrt{\frac{hc}{\lambda}} = K(z - \sigma) \quad (7-28)$$

式中 γ ——特征 X 射线频率;

λ ——特征 X 射线波长;

z ——元素原子序数;

c ——为光速;

K 、 σ ——均为常数。

因此,只要能测出元素的特征 X 射线波长 λ 或测出特征 X 射线光子能量 $h\gamma$,便可确定原子序数 z ,这样即可确定特征 X 射线发射区中所含的化学元素。通常把这种测量特征 X 射线波长的方法称之

为波长色散法(Wavelength Dispersion of X-ray, WDX),而测量特征 X 射线能量的方法,叫做能量色散法(EDS),相应的仪器分别称之为 X 射线光谱仪和 X 射线能谱仪。目前,一般扫描电镜均可用上述两种方法进行元素分析。因此,SEM 同时装有上述两种仪器,以满足快速定性和精确定量分析的要求。表 7-3 比较了两种方法的优缺点。

表 7-3 X 射线能谱仪与 X 射线光谱仪的比较

	X 射线 能谱仪	X 射线 光谱仪		X 射线 能谱仪	X 射线 光谱仪
检测元素范围	$N_5^{11} \sim U^{92}$	$Be^4 \sim U^{92}$	多元素同时分析	易	不便
污染程度	小	大	低倍元素分析	20 倍	30 倍
对样品的损伤	小	大	最小分析区域	$1\mu\text{m}$ 以下	$1\mu\text{m}$ 以上
定性分析速度	2~3min	20~30min	维 护	用液 N_2	易
定量分析精度	较好	好	占地空间	小	大
容许样品起伏	数 mm 内	$\pm 3\mu\text{m}$ 内			

由于 EPMA 分析的体积(微米尺寸)对催化剂的研究还嫌过大,同时对轻元素不灵敏,故在催化剂研究中应用有一定的局限性。它在催化剂研究中的应用大体上分为三类:

(1) 测定负载催化剂活性组分浓度分布。对待测催化剂样品选定研究部位后,以线分布方式研究活性组分沿不同方向(一般取径向)的浓度分布,这是 EPMA 在催化剂测试、研究中广为使用的一种方式。

(2) 复合催化剂体系中判别新相。对于复合氧化物体系的新相探测和含助催化剂体系中助催化剂鉴别是 EPMA 又一方面的催化应用。测试时,也对试样作 SEM 形貌观察,然后结合试样的处理条件和要求,在不同形貌微区进行 EPMA 分析,由检测元素浓度变化判别有无新相生成或组分偏析,从而找出它们与该催化剂体系制备和处理条件的关系。

(3) 常规元素分析。为了研究催化剂制备和使用中出现的问题,可以利用 EPMA 对催化剂原料、成品、运转过的催化剂进行常规分析与剖析。

参 考 文 献

1. 杜廷发编. 现代仪器分析. 国防科技大学出版社, 1991
2. D. Faulkner, et al. J. Catal., 1972(25): 446
3. 郭可信等. 显微分析技术资料汇编. 科学出版社, 1978
4. 薛用芳. 电子显微学报, 1984, 3(4): 109
5. C. W. Oatley. The Scanning Electron Microscopy. Great Britain: Cambridge University press, 1972
6. 吴自勤. 物理, 1983(9): 77
7. 刘永康等. 电子探针 X 射线显微分析. 科学出版社, 1973
8. I. S. Briks. Electron Probe Microanalysis. London: Wiley Interscience, 1971
9. Sudo, et al. Electron Micrographs of clay Minerals. Amsterdam: Elsevier, 1981
10. Baker, R. T. K.; Harish, P. S. J. phys. E., 1972(5): 793
11. Satterfield, C. N. Heterogeneous Catalysis in Practice. Now York: McGraw-Hill, 1980
12. Broers, A. N. Ultramicroscopy, 1982(8): 137
13. Hearle, T. W. S., et al. The use of Sem. Oxford: Pergamon, 1972

第八章 电子能谱法

电子能谱是 60 年代末和 70 年代初才逐步发展起来的一种研究表面的新型物理方法，它是建立在电子技术，弱信号检测技术和超真空技术发展的基础之上的。发达国家在 60 年代末电子能谱仪就进入了商品化，我国在 70 年代末才相继研制成功，80 年代初能批量生产这些仪器。一定量的电子、X 射线或紫外光等作用于样品，将样品表面原子中不同能级的电子激发成自由电子，这些电子带有样品表面的信息，并具有特征能量，收集这类电子并研究它们的能量分布，这就是电子能谱分析。

本章将介绍电子能谱中最常用的和研究样品表面组成和结构最为有效的两种能谱，即光电子能谱和俄歇电子能谱。

光电子能谱，简称 ESCA (Electron Spectroscopy For Chemical Analysis)，它是由 X 射线或紫外光作用于样品表面而产生光电子，分析这些光电子能量分布得到的光电子能谱，它实际上包括两种能谱：X 光电子能谱(简称 XPS)和紫外光电子能谱(UPS)。由于 XPS 在使用方面比 UPS 更为普遍，所以常把 XPS 称为 ESCA。

俄歇电子能谱，简称 AES (Auger Electron Spectroscopy)，它是分析电子与物质相互作用而发生多种效应产生的各种次级电子中的俄歇电子的能量分布得到的。俄歇电子能谱可用于快速、高灵敏度的表面成分分析。由于电子束易于实现扫描，因此现在通常把 AES 制成扫描俄歇显微探针，简称 SAM (Scanning Auger Microprobe)。

ESCA 和 SAM 已成为现代表面分析不可缺少的两大能谱仪，它们在材料科学、电子学、环境科学以及催化、物理、量子等理

论与实际应用中，日益发挥着特有的作用。

由于电子能谱所获得的信息直接反映了样品表面原子或分子的电子层结构，具有对样品表面元素组成及其状态变化的分析能力，因此，目前电子能谱在催化研究中得到迅速发展。

8.1 光电子能谱

早在 1887 年就发现了光电现象，1905 年爱因斯坦确立了光电子能量公式，直到 1954 年瑞典 Uppsala 大学 K·Siegbahn 教授利用高分辨仪器研究 X 光电子，分辨出了光电子谱线，终于找到了光电子与内层电子结合能的关系，并于 1957 年首次发表了“化学位移”方面的资料，证明内层电子的结合能与该原子的化学结合方式有关。10 年后，他们发表了电子能谱技术方面的先驱著作，为人们展示了这门新谱学的潜力和前景，这一方法才迅速地发展起来，成为表面分析中一个重要研究手段。几乎在同一时期，英国的 Turner 等从另一方面发展了紫外光激发的光电子能谱，最初主要用来研究气体分子，后来随着物理探索的不断深入和仪器的发展，便越来越多地用于固体表面分析。

X 光电子能谱是以 X 射线作激发源，它的能量比较高，可以激发内层电子；而紫外光电子能谱用紫外线作激发源，它只能激发原子的价电子。两者的基本原理相同，而前者的应用比后者更为普遍，本节只介绍 X 光电子能谱。

8.1.1 光电子能谱和光电子能量公式

光子打入样品，可以被原子内的电子吸收或散射，对于能量小于 5keV 的软 X 射线可以忽略散射效应。电子吸收光子后跃迁到更高能级，如果被吸收的光子的能量大于电子的结合能及样品的功函数，该电子可以逃逸出样品表面，跑到真空中，并且还具有一定的动能，这就是光电效应。

在电子能谱仪中，光电效应产生光电子这一过程，从能量守恒角度来说，可描述如下：原子中的一个电子吸收了一个光子的全部能量($h\nu$)后，克服原子核的束缚和其他电子的作用，消耗一部分能量到达样品的费米能级，这个过程消耗的能量称为该电子的结合能(E_b)；这时，该电子已不再受原来那个原子核的吸引，但要继续前进，还必须克服整个样品晶格对他的引力而做功，这个过程消耗的能量称为样品的功函数(W_s)；此时，该电子刚刚离开样品表面，进入真空自由电子能级。样品和仪器在电气上是相连的，由于两种材料不一样，因此在样品和仪器源缝之间有一个接触电势梯度，光电子通过源缝时受该电场加速(或减速)，然后穿过电子透镜、能量分析器(经过能量选择后)，打入电子倍增管，形成脉冲电讯号为电子线路接收，见图 8-1 所示。此外，电子离开原来的原子时，必须遵守动量守恒，使原子有一个后退的反冲运动，因此，电子吸收光子后，有一部分能量还要传递给原子，这部分能量称之为反冲能量(E_r)。

根据以上分析，光电子产生过程中，被吸收光子的能量分配在如下几个方面：

$$h\nu = E_b + W_s - e(V_i - V_s) + E_k + E_r \quad (8-1)$$

式中 $e(V_i - V_s)$ ——样品和源缝之间的接触电势差对光电子加速所做的功，其中 e 取正值；

V_i ——仪器源缝处的接触电势；

V_s ——样品表面的接触电势；

E_k ——光电子通过源缝时具有的动能。

图 8-2 表示了上述过程。

设 W_i 为源缝材料的功函数， W_s 如上所述是样品的功函数。如果 $W_s > W_i$ ，则当两种材料电接触后，功函数小的源缝材料中的电子便向功函数大的样品材料处移动。这些由于热运动而迁移过来的电子分布在样品表面，使样品带负电位，而源缝由于缺少电子带正电位，从而在它们之间产生了一个接触电势差。这个电场

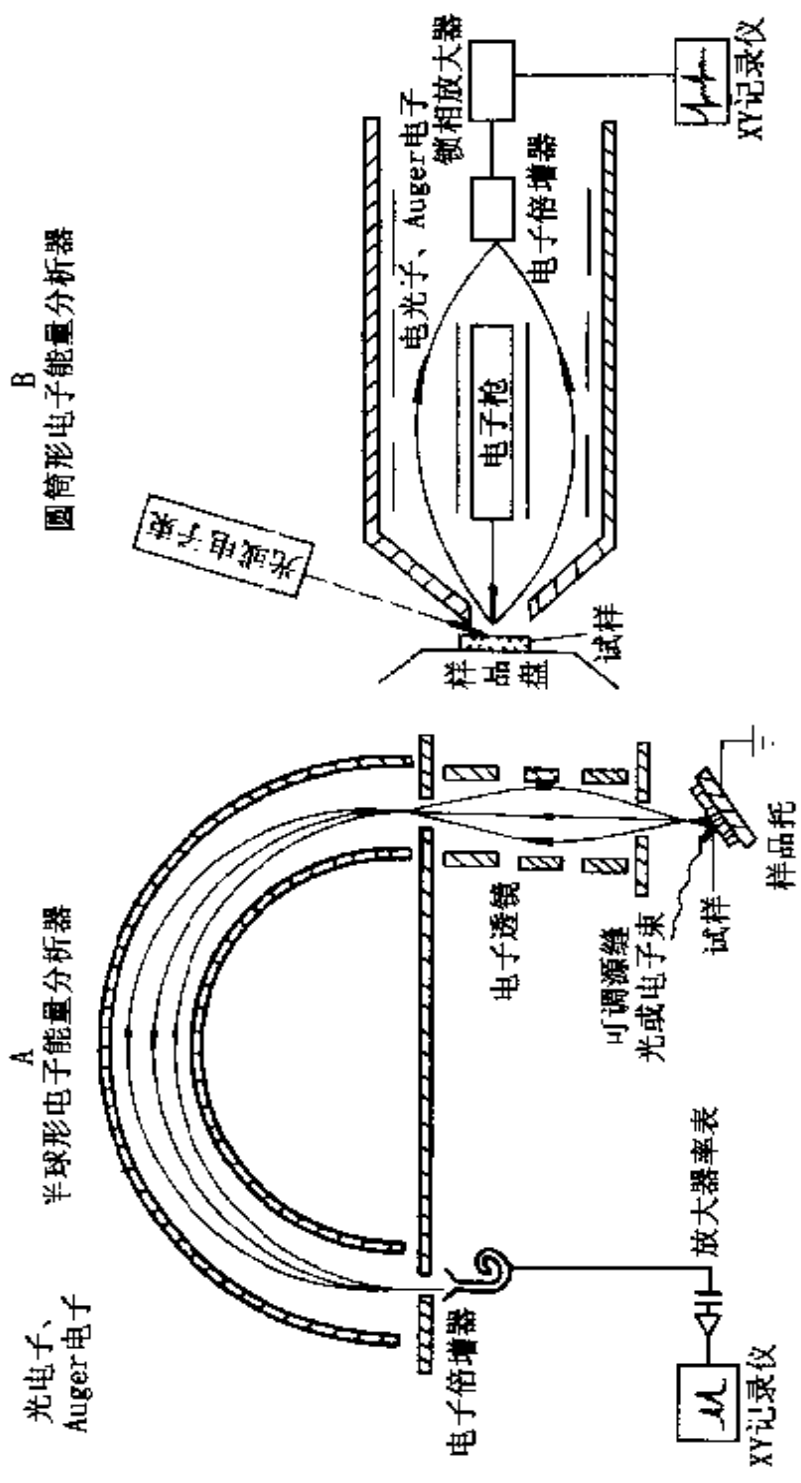


图 8-1 电子能谱仪中光电电子、Auger 电子的产生和接收原理图

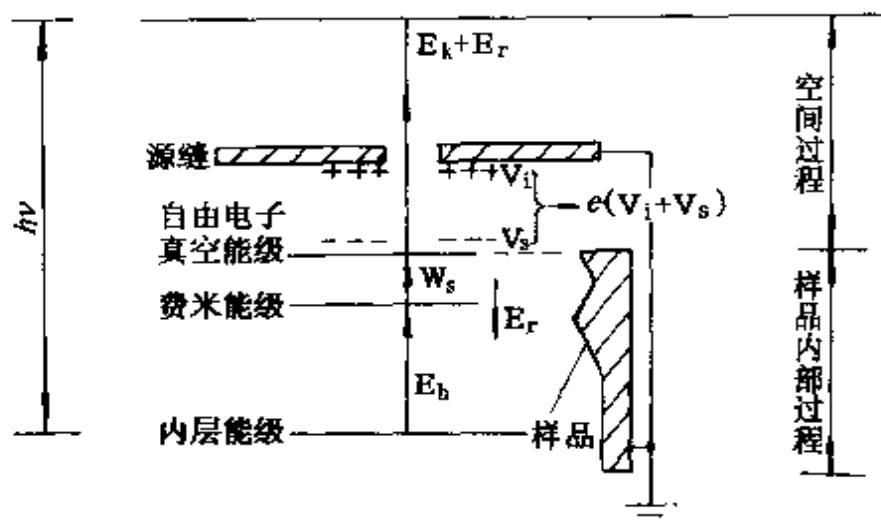


图 8-2 光电子产生过程中能量分配示意图

将阻碍电子继续从源缝向样品移动，当两者达到动态平衡时，两种材料的化学势相同，其费米能级也完全相同。因此，两种材料功函数之差便等于电子克服该静电场所做的功，即

$$W_s - W_1 = e(V_1 - V_2) \quad (8-2)$$

同样可以证明，当 $W_s < W_1$ 时，式(8-2)仍然成立。将式(8-2)代入式(8-1)中，得到：

$$h\nu = E_b + W_1 + E_k + E_r \quad (8-3)$$

关于 E_r 可按下式计算：

$$E_r = \frac{1}{2} (M - m) V_s^2 \quad (8-4)$$

式中 M 与 m ——分别代表原子与电子的质量；

V_s ——激发态原子的反冲速度。

XPS 一般都用 Mg 或 Al 靶作为主激发源，其 X 射线能量分别为 1253.6eV 和 1486.8eV，此时原子的反冲能量 E_r 近似为：

$$E_r \doteq h\nu \frac{m}{M} \quad (8-5)$$

电子的质量相对于原子是很小的，因此 E_r 的数值一般小于 0.1eV，可以忽略不计，这样，式(8-3)可简化为：

$$h\nu = E_b + W_i + E_k \quad (8-6)$$

$W_i \equiv W$ ，常称为仪器功函数，如果源缝表面污染不太严重，它是一个常数，约为 4eV 左右。所以，

$$E_k = h\nu - E_b - W \quad (8-7)$$

这就是电子能谱技术中的光电子能量公式。

已知激发源的能量 $h\nu$ 和仪器功函数 W 之后，利用能谱仪准确测出光电子之能量 E_k ，由式(8-7)便可求出固体样品的电子结合能 E_b 。各种原子、分子的轨道电子的结合能是一定的，这样便可利用 ESCA 来鉴别各种原子或分子，从而获得样品表面的重要信息。

8.1.2 X 射线光电子线谱

1. 光电子谱峰

利用纯银片的 XPS 典型谱图(图 8-3)作为例子，对 XPS 谱图

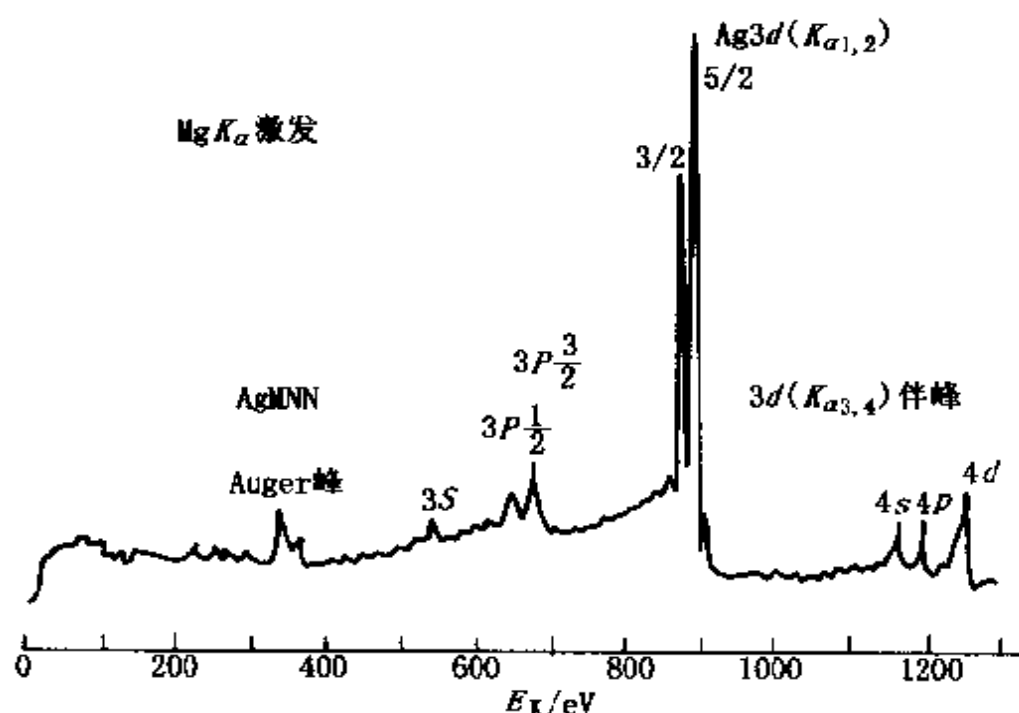


图 8-3 Ag 的光电子全扫描图

的特征简要综合说明如下。

X 射线作用于样品，使样品原子中各轨道的电子都有可能被激发成为光电子，为了便于区别各种光电子，通常采用被激发电子所在能级来标志光电子。能级用 $E = E_{nlj}$ 表示，其中 n 为主量子数， l 为轨道角量子数， j 为内量子数（或总角动量子数）。例如，由 K 层激发出来的光电子称 $1s$ 光电子，由 L 层激发出来的分别记为 $2s$ 、 $2p \frac{1}{2}$ 、 $2p \frac{3}{2}$ 光电子，依此类推（见表 8-1）。

图 8-3 是 Ag 的光电子能谱图，其横坐标表示电子的结合能（由于 E_k 和 E_b 之间存在着——对应的关系，所以常见的光电子能谱图一般都采用 E_k 作为能量横坐标），纵坐标为光电子强度。Ag 原子的 K 层和 L 层电子，由于 Mg K_α 能量不足，没有激发出来； M 层和 N 层都有光电子产生，其峰分别标记为 $Ag3s$ 、 $Ag3p \frac{1}{2}$ 、 $Ag3p \frac{3}{2}$ 、 $Ag3d \frac{3}{2}$ 、 $Ag3d \frac{5}{2}$ 、 $Ag4s$ 、 $Ag4p \frac{1}{2}$ 、 $Ag4p \frac{3}{2}$ 、 $Ag4d \frac{3}{2}$ 、 $Ag4d \frac{5}{2}$ 。由图 8-3 可以看出， $Ag3d \frac{3}{2}$ 和 $Ag3d \frac{5}{2}$ 光电子是 Ag 的两个最强特征峰，彼此相距 6eV。一般都用元素的最强特征峰来鉴别元素，有时最强特征峰与其他元素的光电子峰发生重叠，此时可选用其他光电子峰来鉴别元素。

此外，由图 8-3 可见，Ag 的第三壳层峰比第四壳层峰强。一般说来，就能出峰的能级而言， n 小的壳层的峰比 n 大的壳层的峰强；同一壳层内， l 越大峰越强， l 越小峰越弱；对于两个自旋分裂峰，自旋和轨道角动量同方向的 ($j = l + \frac{1}{2}$)，比反方向的 ($j = l - \frac{1}{2}$) 峰强些。

光电子峰的强度主要取决于光致电离截面和光电子能量。所谓光致电离截面，是指一定能量的 X 射线与样品原子作用时，从某个能级激发出一个电子的几率。显然它与原子的能级有关， K 层电子的电离截面远大于 L 层、 M 层。因此，就能级而言，由 K

表 8-1 某些元素的离子结合能 (eV)*

	K	L_1	L_2	L_3	M_1	M_2	M_3	M_4	M_5	N_1	N_2	N_3	N_4	N_5	N_6
	$1s \frac{1}{2}$	$2s \frac{1}{2}$	$2p \frac{1}{2}$	$2p \frac{3}{2}$	$3s \frac{1}{2}$	$3p \frac{1}{2}$	$3p \frac{3}{2}$	$3d \frac{3}{2}$	$3d \frac{5}{2}$	$4s \frac{1}{2}$	$4p \frac{1}{2}$	$4p \frac{3}{2}$	$4d \frac{3}{2}$	$4d \frac{5}{2}$	$4f \frac{5}{2}$
1H	14	∴	∴	∴	∴	∴	∴	∴	∴	∴	∴	∴	∴	∴	∴
2He	25	∴	∴	∴	∴	∴	∴	∴	∴	∴	∴	∴	∴	∴	∴
∴	∴	∴	∴	∴	∴	∴	∴	∴	∴	∴	∴	∴	∴	∴	∴
6C	284	∴	∴	7	∴	∴	∴	∴	∴	∴	∴	∴	∴	∴	∴
7N	399	∴	∴	9	∴	∴	∴	∴	∴	∴	∴	∴	∴	∴	∴
8O	532	24	∴	7	∴	∴	∴	∴	∴	∴	∴	∴	∴	∴	∴
12Mg	1305	89	∴	52	∴	∴	∴	∴	∴	∴	∴	∴	∴	∴	∴
∴	∴	∴	∴	∴	∴	∴	∴	∴	∴	∴	∴	∴	∴	∴	∴
19K	3608	377	297	294	34	18	∴	∴	∴	∴	∴	∴	∴	∴	∴
20Ca	4038	438	350	347	44	26	∴	5	∴	∴	∴	∴	∴	∴	∴
21Sc	4493	500	407	402	54	32	∴	7	∴	∴	∴	∴	∴	∴	∴
∴	∴	∴	∴	∴	∴	∴	∴	∴	∴	∴	∴	∴	∴	∴	∴
26Fe	7114	846	723	710	95	56	∴	6	∴	∴	∴	∴	∴	∴	∴
∴	∴	∴	∴	∴	∴	∴	∴	∴	∴	∴	∴	∴	∴	∴	∴
35Br	13474	1782	1596	1550	257	189	182	70	69	27	5	∴	∴	∴	∴
∴	∴	∴	∴	∴	∴	∴	∴	∴	∴	∴	∴	∴	∴	∴	∴
42Mo	20000	2866	2625	2520	505	410	393	230	227	62	35	2	∴	∴	∴
∴	∴	∴	∴	∴	∴	∴	∴	∴	∴	∴	∴	∴	∴	∴	∴

* 表中 1s1/2 等代号中, 1 示能量状态, s 示轨道角动量, 1/2 表示包括自旋在内的总角动量。

层产生的光电子几率最大。但是，当 X 射线能量不够大，而元素的原子序数又较大，即使该元素的 K 层电离截面很大，也不能激发出 K 层电子，这正是前面讲的 Ag 的 XPS 谱图中没有 K 层和 L 层光电子峰的原因。在同一壳层内，电离截面随 l 增大而增大。由于 X 射线穿透能力较大，但是它所产生的光电子由于其能量比较小，它的平均自由程比较短，只有在样品表面很薄一层的光电子才能进入 ESCA 分析器。所谓电子的平均自由程，是指电子在物质内部两次非弹性碰撞之间的平均距离，它是电子动能的函数：

$$\lambda(E_k) = \frac{E_k}{a(\ln E_k + b)} \quad (8-8)$$

式中 a 与 b 为与样品有关的常数。

由于各能级电子的 E_k 不同，故其平均自由程亦不相同。用 MgK_{α} 或 AlK_{α} 射线为激发源所激发的光电子，其平均自由程范围为：金属 0.5~2nm，氧化物 2~4nm，有机聚合物 4~10nm。由此可见，ESCA 是一种表面分析的仪器。在上述这些平均自由程范围内，能量大的光电子有较大的平均自由程，因此对谱峰有贡献的原子层可以深一些；能量小的光电子有较小的平均自由程，只有表面几层原子对谱峰才有贡献。

由上述分析我们可以知道，光致电离截面大，光电子能量大，光电子峰的强度高。当然，谱峰的高度与样品中原子浓度直接相关。因此，在知道光电离截面和光电子平均自由程后，从光电子能谱可以作一些定量分析工作。在不知道它们的情况下，对同一元素的不同状态的原子，也可作一些相对定量分析；对不同元素，只要通过校正方法求得灵敏度因子，作些相对估计也是可能的。这便是 XPS 的另一重要用途。

2. 伴峰

XPS 谱图中常常出现伴峰(又称卫星峰)，它有两种：一种是 X 射线的伴线产生的，例如图 8-3 中的 $3d(K_{\alpha_{3,4}})$ 伴峰，Mg 靶或 Al 靶形成的 X 射线主要是 $K_{\alpha_{1,2}}$ ，但也有相对强度为 $K_{\alpha_{1,2}}$ 近十分之一

的 K_{α_1} 伴线, 它们所激发的光电子在图谱上构成了主峰的伴峰。当然, 如果用 X 射线单色器, 将伴线滤除, 则这类伴峰也就不会出现了。另一种伴峰是由于样品受到辐射时, 除放出一个光电子以外, 在原子中还同时发生其他非常复杂的物理过程, 如摔激 (Shake-Up)、摔离 (Shake-Off) 以及多重劈裂效应 (Multiplet Splitting) 等, 这些效应也会产生伴峰。在摔激和摔离两种效应中, 由于原子的电荷发生变化, 可能把原子的结合电子从一定能级摔到未被电子占有的较高能级, 或者脱离原子成为自由电子。多重劈裂效应是由于光电效应发射一个内层电子后, 所形成的空穴可以和动态不等子零的角动量 J 以多种方式耦合, 形成多于一个的终态, 相应于每一个终态就有一条谱线。

在 ESCA 谱图分析过程中, 特别要注意把伴峰与主峰的化学位移区别开来, 避免相互混淆, 导致错误的结论。

3. Auger 电子峰

X 射线作用于原子时, 受激和弛豫两个过程是同时存在的, 前者放出 X 光电子, 后者则是 Auger 电子, 因此在 XPS 谱图中也会接收一些 Auger 电子峰。从图 8-3Ag 的光电子谱图上可以看到, Ag 在 300~400eV 间有两个明显的 Auger 谱峰。

对某些轻元素, 如 Na、Zn、Cu 等, 用 X 光激发, 常常出现相当强的 Auger 峰, 既多又尖锐, 又往往出现在常见元素的光电子谱峰区域, 因此很容易混淆。但是, 由于 Auger 峰与激发能量无关, 所以只要改变激发源 (如交替使用 MgK_{α} 和 AlK_{α} 射线), 光电子谱峰发生位置变化, 而 Auger 峰位置不变, 即可分辨。

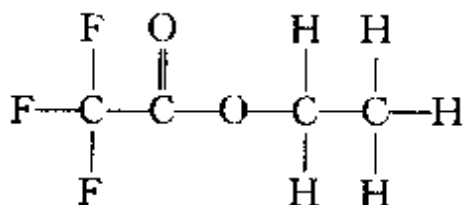
8.1.3 谱峰位移

光电子结合能在 ESCA 谱上显示的值有时偏离表 8-1 给出的数值, 这种现象称为谱峰的位移。引起谱峰位移有两种因素: 化学因素和物理因素。前者是由于原子周围的化学环境的改变所引起的位移, 称为化学位移; 物理因素包括样品的荷电效应, 自由

分子压力效应以及固体热效应等。

1. 化学位移

原子价态的变化，原子与电负性不同的原子相结合，即原子的化学环境发生改变所引起的光电子谱峰发生的化学位移，在 ESCA 中是一种很有用的信息，通过对化学位移的研究，可以了解原子的状态，可能处于的化学环境以及分子结构等。例如，三氟醋酸乙酯，其结构式为：



其中 C1s 电子结合能应为 284eV，但由于该分子中不同 C 周围环境不同，从而出现四条谱线，最大谱线位移达 8.2eV，见图 8-4 所示。

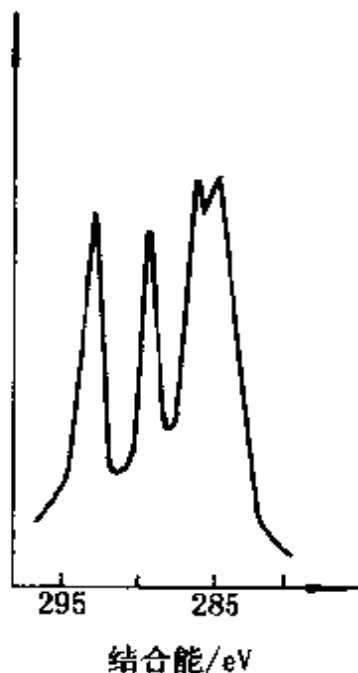


图 8-4 三氟乙酸乙酯的碳 1s 光电子谱

化学位移现象可以用原子的静电模型来解释。原子中的内层电子主要感受到电子核的库仑力，使电子在原子内具有一定的结合能，同时内层电子又受到外层电子的屏蔽作用(排斥力)。内层电子在平衡状态下，平衡力等于库仑力加上排斥力。当外层电子密度降低(原子氧化态增加或与电负性大的原子结合等)，屏蔽作用降低，排斥力变小，因此库仑力就必然要增大以维持电子在内层的平衡轨道运动。而原子内层电子的结合能，主要取决于电子与核间的库仑力，所以，内层电子的结合能增加，导致化学位移增大。例如， $S^{6+} 2p$ 、 $S^{4+} 2p$ 和 $S^2 2p$ 与 $S^0 2p$ 相比，化学位移分别为 +5.8eV、+4.5eV 和 -2.0eV； $Mo^{6+} 3d$ 、 $Mo^{4+} 3d$ 与 $Mo^0 3d$ 相比，化学位移分别为 5.0eV 和 1.6eV； $Ni^{3+} 2p$ 、 $Ni^{2+} 2p$ 与 $Ni^0 2p$ 相

比，化学位移分别为 1.8eV 和 1.0eV 等。再如前面我们提到的三氟醋酸乙酯结构式中，两端的 C 原子分别与 3 个 F 和 3 个 H 原子相联，由于 F 的电负性很强，而 H 的电负性比 F 小，所以这两个 C 原子的 1s 谱线各在一端，与 F 原子相连的 C 化学位移最大。由上述的例子我们可进一步看到，通过对化学位移的研究，反过来判断原子的状态，他们所处的化学环境以及分子结构，这正是电子能谱的重要用途之一。

应当注意，原子氧化态与结合能位移之间并不存在数值上的对应关系，因此，在测得某原子的电子结合能之后，也难以判定该原子的氧化态，往往需要用标准样来对照，找出各种氧化态与位移的对应关系。

另外，由 X 光激发的 Auger 谱峰也存在一定的化学位移现象，特别是 XPS 化学位移不明显的一些元素，它却有着比较明显的 Auger 谱峰的化学位移，例如，In、Zn、Ag、Cd 等。因此，Auger 电子峰化学位移的测定可以作为 X 光电子峰化学位移分析的补充。

2. 物理位移

样品中化学环境并没有变化，而是由于表面荷电效应、自由分子的压力效应以及固体的热效应等物理因素引起的电子结合能的变化，称之为物理位移。

在进行电子能谱研究时，尽量注意避免和消除这些物理位移，以便减少对化学分析的干扰。

对于测试催化材料的 XPS 谱来说，最重要的物理位移是荷电效应所致。X 射线激发样品大量光电子离开样品表面，致使样品带正电，这就是一种荷电效应，其结果造成样品所有的谱峰（无论阳、阴离子）移向高结合能方向。影响电子结合能的正确测量。

消除办法：①若为金属样品，只需与仪器样品架保持良好接触，即可消除影响；非金属样品不导电，可用中和电子枪中和样品表面正电荷。②将样品薄薄地涂在金属衬底上，可减小正电荷

至 0.1eV 以下。③仪器内部安装校正器进行校正。

8.2 俄歇电子能谱(AES)

俄歇现象早在本世纪 20 年代就已发现,但直到 60 年代末,采用电子能量分布微分方法解决了二次电子能量分布曲线上俄歇峰与本底分离问题后,才得到迅速发展,目前已成为表面能谱的一个重要分支——俄歇电子能谱学,是研究固体表面组成的有力分析手段。

8.2.1 俄歇效应和俄歇电子能量公式

用电子束或光子激发样品,一次粒子使体系产生空穴后,外层电子便向空穴弛豫。弛豫结果出现两种物理效应:一是辐射,外层电子跳入空穴,放出特征 X 射线,原子呈单电离状态;二是无辐射,一外层电子填补空穴,其能量耦合给外层轨道的另一电子,射出该电子,原子呈双电离态。后一效应称为俄歇(Auger)效应,因该效应而放出的电子,称为俄歇(Auger)电子。可见,俄歇电子的产生是原子能量弛豫无辐射的发射电子过程。这两种效应相互竞争,对于原子序数 $Z > 33$ 的重元素,前者占优势;对于 $Z < 33$ 的轻元素,后者占优势。

为进一步理解俄歇效应并与光电效应进行比较,请见图 8-5。

由图 8-5 可以明显地看出俄歇效应和光电效应机理完全不同。光电子发射是一种一级过程,它是在 X 射线作用下直接发生的过程,光电子的能量与 X 射线源有关;而一个激发态原子在弛豫过程中释放的能量只能用于一种发射,或者发射特征 X 射线,或者发射 Auger 电子,而这种发射是激发态原子特有的一种过程,相对于光电子发射,它们是二级过程。

由图 8-5B 可知, Auger 电子的动能为:

$$E_k = E_i - E_f - W \quad (8-9)$$

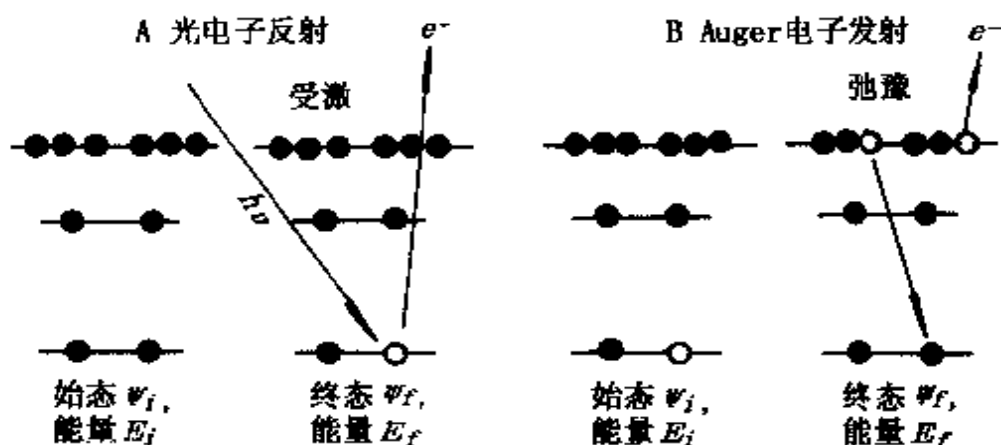


图 8-5 光电子和 Auger 电子的发射机理

其中 W 为功函数。由式(8-9)可见, Auger 电子能量与激发源能量无关。目前俄歇电子能谱仪都采用电子枪作激发源, 其优点是: (1)电子束电离原子的能力远大于 X 射线, 可以获得更大强度的俄歇电子流; (2)电子束易于聚焦和扫描, 有利于提高测量分辨率和进行微区分析。

Auger 谱峰的符号由始态和终态的空穴符号表示, 由于产生 Auger 电子一般涉及始态一个空穴, 终态两个空穴, 所以 Auger 谱峰符号要用 3 个原子轨道符号表示。以 KL_pL_q 为例, 其物理含义是: 始态 K 轨道有一空穴, L_p 轨道有一电子填入该空穴, L_q 轨道射出一 Auger 电子, 同时该俄歇电子称为 KL_pL_q 俄歇电子。再如 KL_2L_2 俄歇电子, 表示 K 层电子电离形成空穴, L_2 层一个电子跳入 K 层, 同时释放的能量又使 L_2 层另一电子变成俄歇电子。原子序数 3~10 之间的原子, 只能产生 KLL 俄歇电子; 原子序数大于 13 的元素, 除了 KLL 外, 还有 KLM、LMM、MNN 等俄歇过程。随着原子序数的增大, K 层电子的电离截面很快减少, 产生 KLL 俄歇电子几率大大降低, 故从 Si($Z=14$)以后, 主要是 LMM 俄歇电子; 当 $Z>40$ 后, MNN 俄歇过程占优势。

由式(8-9)计算俄歇电子动能, 涉及体系的终态和始态能量, 除非采用复杂的量子力学计算, 否则式(8-9)只有理论上的意义。

对于原子序数为 Z 的原子，俄歇电子能量用 $E_{wxy}(Z)$ 表示，下标 W 、 X 、 Y 表示电子壳层，说明 W 空穴被 X 电子填充， Y 电子成为俄歇电子。还可用下面的经验公式计算俄歇电子的能量：

$$E_{wxy}(Z) = E_w(Z) - E_x(Z) - E_y(Z + \Delta) - W \quad (8-10)$$

$$Z \geq 3, \Delta = \frac{1}{3} \sim \frac{1}{2}$$

式中 W ——功函数；

$E_w(Z) - E_x(Z)$ —— X 电子填充 W 空穴放出的能量；

$E_y(Z + \Delta)$ —— Y 电子电离能，但并不等于 Z 原子中 Y 电子的电离能（前者是在少一个 X 电子下 Z 原子的电离能）。

因为少一个 X 电子的 Z 原子对 Y 电子的吸引力，接近 $Z+1$ 原子对 Y 电子的作用，当然 Δ 并不等于 1，实验得出的 $\Delta = \frac{1}{3} \sim \frac{1}{2}$ 。根据 Z 和 $Z+1$ 原子的 Y 电子电离能，就可估算出 $E_y(Z + \Delta)$ 。各元素电子的电离能可借用表 8-1 数值，因此利用式 (8-10) 即可算出 $E_{wxy}(Z)$ 。例如，碳的 KL_2L_2 俄歇电子能量为：

$$E_{KL_2L_2}(6) = E_K(6) - E_{L_2}(6) - E_{L_2}(6 + \Delta) - W$$

由表 8-1 查得 $E_{L_3}(6) = E_{L_2}(6) = 7$ ， $E_{L_2}(7) = E_{L_3}(7) = 9$ ，故 $E_{L_2}(6 + \Delta) \approx 8$ 。查得 $E_K(6) = 284$ ，设 $W = 3$ ，代入前式，得

$$E_{KL_2L_2}(6) = 284 - 7 - 8 - 3 = 266 \text{ eV}$$

由上述讨论的俄歇电子能量公式可以看出，俄歇电子能量只与发生俄歇的过程有关，而与激发源无关，即它的能量具有特征性，因此只要测出样品成分的俄歇电子的能量，对照现有的俄歇电子能量图表，就可以确定样品表面成分，这种方法就称为俄歇能谱分析。

俄歇电子的强度是很小的。同光电子强度一样，在知道原子的电离截面和电子的平均自由程等参数后，俄歇电子强度也可用公式计算，并且已经用于定量分析，但是俄歇电子能谱目前仍主

要用于非定量方面的工作。

8.2.2 俄歇电子能谱

一束聚焦电子射入样品后将发生两种散射，即弹性散射和非弹性散射。前者只改变电子方向，无能量变化，后者既改变方向又有能量损失，同时还产生其他多种电子信息。把各种电子信息的电子数按其能量分布绘图，得到如图 8-6 所示电子能谱曲线。可以看出谱图上分成三个区域：①弹性散射区，电子能量大致等于入射电子能量；②二次电子区，由非弹性碰撞产生的二次电子，甚至三次电子、四次电子；③非弹性散射区，电子数目较少，它们产生的原因很多，其中靠近二次电子峰附近的小峰就是俄歇电子峰。

由图 8-6 可以看到，由于俄歇电子的强度很小，在总能量分布关系 $N(E)-E$ 图中仅呈微弱小峰。一般二次电子产额大于或等于 1，俄歇电子产额约为 10^{-4} ，弹性散射电子产额约为 0.1，所以俄歇信息实际上总是淹没在二次电子峰和弹性散射电子峰的当中。

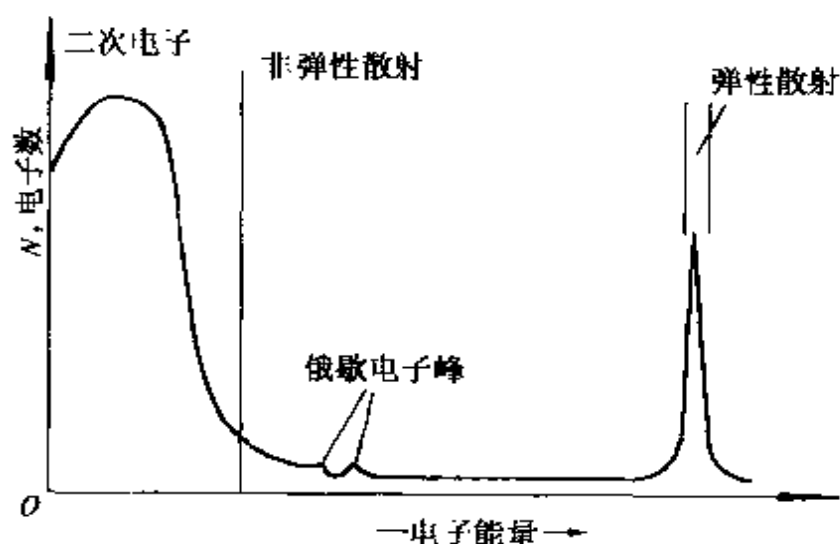


图 8-6 入射电子与原子碰撞后的各种电子能量分布图

为了清楚显示俄歇谱峰，采用微分处理的办法，即在多道分析器的直流扫描电压上附加一定频率的微小交流调制，用一个同步放大器检测输出信号，得到的能量分布曲线呈如图 8-7 所示的 $dN(E)/dE-E$ 微分谱，相对而言，原来的 $N(E)-E$ 曲线被称为积分谱。值得注意的是，大多数俄歇电子微分峰并不是对称的，负的部分要比正的部分明显，通常用负区的极小值来标志俄歇电子的能量，它和真正的俄歇电子能量稍有差别。

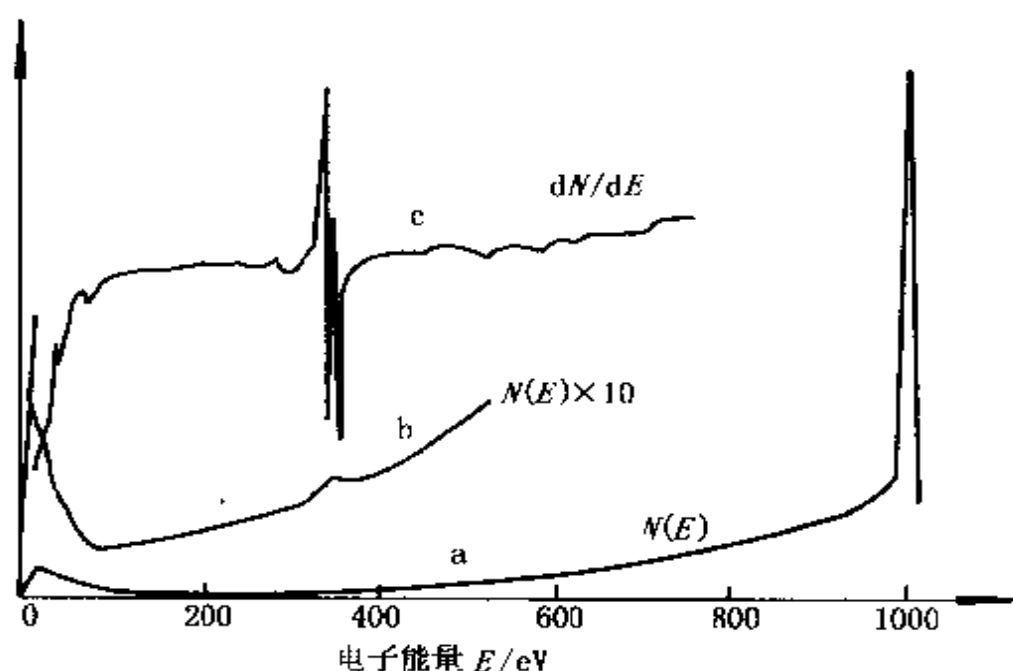


图 8-7 Ag 的俄歇电子谱

因为俄歇电子的能量涉及二个以上能级，化学环境的变化将对电子结合能产生影响，因而引起俄歇电子峰位移，称为化学位移。AES 化学位移比 XPS 化学位移复杂，测量得到的位移值不易解释，通常俄歇位移约 $1\sim 20\text{eV}$ 。因此俄歇电子能谱一般不作化学位移分析。

俄歇电子的另一种显示方法就是俄歇电子图像。根据二次电子调制成 SEM 图像的原理，若在特定的俄歇峰能量处使发射的俄歇电子讯号在调节分析器电极的偏转电压条件下，以同步放大

器的输出强度作为视频显像管的亮度调节讯号，则在入射的一次电子对样品表面上的位置扫描和视频显像管亮度扫描同步时，可以实现表面元素的 AES 二维分析。为此，必须将静态 AES 的大束斑电子束更换为微细束斑的电子束。这种动态的俄歇能谱技术称为扫描俄歇显微探针分析，简称 SAM。

8.3 电子能谱仪和实验技术

8.3.1 仪器设备

X 光电子能谱仪和俄歇电子能谱仪都是测量低能电子，只是激发源有所不同。他们均由以下几部分组成：激发源、样品室、能量分析器、检测器和记录系统，以及其他相应的配套系统。他们的相互关系如图 8-8 所示。

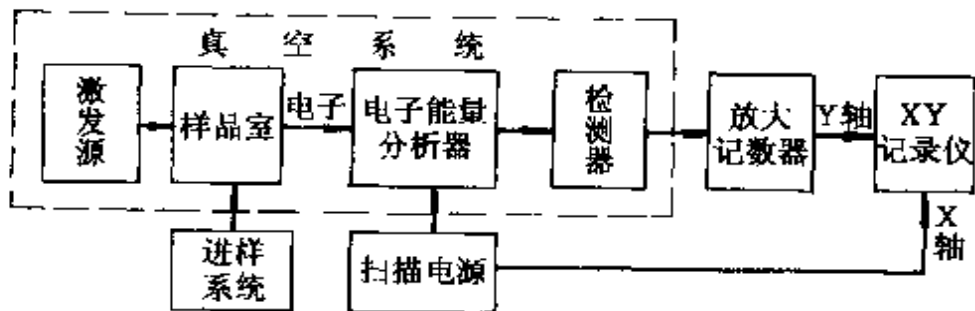


图 8-8 电子能谱仪结构方框示意图

1. 激发源

(1) 标准 X 射线枪。XPS 常选用特征 X 射线 $MgK_{\alpha_{1,2}}$ (1253.6eV) 和 $AlK_{\alpha_{1,2}}$ (1486.6eV) 作为自己最主要的激发源。一方面由于这两种特征射线具有激发各种轻、重元素内层和次内层电子的能力，在不大的功率条件下，对大多数元素具有足够的灵敏度；另一方面，它们的自然线宽比较小，分别为 0.70eV 和

0.90eV, 这有利于提高谱峰的分辨力。

为了让尽可能多的 X 射线照射样品, 需将 X 射线枪安装得十分靠近样品, 枪头和样品室之间用一极薄的铝箔或铍箔隔开以防靶面受到样品蒸气污染, 并滤掉部分连续辐射和大量杂散电子。

(2) 电子枪。AES 激发源是双枪式结构的电子枪, 一支装在分析器内并与分析器同轴, 电子束直射样品表面; 另一支装在分析器外面, 电子束与样品表面成 $10^{\circ}\sim 30^{\circ}$ 角。对于导电样品, 两支枪均可使用; 对于绝缘体, 为提高二次电子发射效率, 减少荷电效应影响, 只能采用斜射。

电子束的束电压 $0\sim 10\text{kV}$, 束电流 $0\sim 200\mu\text{A}$, 能量 $1\sim 5\text{keV}$ 。这种激发源的优点是能量和强度均可调节, 易于聚焦, 束斑直径可以小到 $25\mu\text{m}$ 。但要注意的是, 使用电子枪往往易使样品表面遭到破坏。

2. 样品室和样品预处理室

仪器的样品室为一超高真空腔室, 周围尽可能多地设有各种窗口, 以便最大限度地安装多种激发源、进样系统、分析器、真空抽气及监测系统。

样品预处理室为一附属装置, 其主要是用于样品在分析前的处理工作, 包括物理处理和化学处理。例如, 为减少对激发源和分析器等的污染, 样品分析前, 在预处理室进行种种冷、热、离子刻蚀、喷镀、氧化和还原等气氛处理。有的在样品预处理室内还带有小型反应装置, 处理后的样品不暴露于大气, 通过开启阀门直接送入样品室, “原位”分析, 这对模拟实际环境进行催化研究十分有利。

3. 电子能量分析器

电子能量分析器是电子能谱仪的核心部分, 电子能谱仪的性能指标、结构等的好坏主要取决于电子能量分析器。

电子能量分析器按场的形式分为两种: 磁场型和静电型。前者有很高分辨力, 但因结构复杂, 磁屏蔽要求严格, 目前已很少

采用。商品型电子能谱仪都采用静电式能量分析器，它的优点是体积小，外磁场屏蔽简单，易于安装和调整。常用的静电式能量分析器有球形分析器、球扇形分析器和镜筒型分析器等。XPS 的商品仪器大多配置球形或球扇形的静电场球形聚焦分析器，AES 主要使用镜筒型静电场聚焦分析器。

4. 真空系统

电子能谱仪对真空的要求非常高，它的激发源、样品室、分析器和检测器都必须处在超高真空下。通常，操作压力为 $1.33 \times 10^{-5} \sim 1.33 \times 10^{-6} \text{Pa}$ 左右，某些严格的表面态分析要求在 $1.33 \times 10^{-8} \text{Pa}$ 以下。一方面由于逸出的电子能量不高，易为残存气体分子碰撞；另一方面由于这个方法本身对表面极其灵敏，要求表面非常清洁和真实。

电子能谱仪的真空系统由前级机械泵配接超高真空泵构成。作为超高真空泵，可以使用油扩散泵，也可使用钛泵、涡轮分子泵等，但是由于后者有较高噪声和振动，并且不能避免油污染，实际上很少使用。

5. 外磁场屏蔽

电子在磁场中运动将受到洛仑兹力作用发生偏转，脱离原轨道。为了使谱仪中的电子轨道仅由能量分析器的电磁场所决定，因此，在谱仪光路系统中必须对仪器附近的磁场，即外磁场进行严格的屏蔽。静电场型分析器通常采用具有高导磁率的双层 μ 金属来屏蔽。它相当简便，可使内部干扰磁场的强度小到 20mG 以下。此外，电子光路中的一切机械零件都不允许带有磁性。

仪器的检测、扫描、放大、记录和数据处理系统，与其他大型仪器大同小异，此处不再赘述。

8.3.2 实验技术

1. 谱图的能量校正

通常，一台准备就绪的电子能谱仪，经过操作人员能量定标

后,在扫描电压读数与电子能量之间已经建立了一一对应关系。通过扫描,在记录仪 X 轴上给出的电压读数就是电子的动能坐标。但是,由于绝缘固体样品表面的荷电效应,气体样品在出口缝处的表面产生的电位,以及基准电压随时间的漂移和仪器功函数随源缝表面污染程度的变化等,往往引起仪器常数 W 的变化,产生谱峰整体移动。这种移动有时可达几个电子伏特的程度。因此,为了精确测定电子结合能,需要对谱图的能量坐标进行校正。基本方法是利用谱图中已知结合能的峰,这样的峰称为校正峰。利用校正峰的结合能 $E_b(\text{校})$ 和动能 $E_k(\text{校})$,谱图中任一未知峰(X)的结合能 $E_b(X)$ 可表示为:

$$E_b(X) = E_k(\text{校}) + E_b(\text{校}) - E_k(X) \quad (8-11)$$

2. 样品制备方法

在催化剂研究中,很少直接对液体和气体进行电子能谱分析,只有需要对均相催化作用机理、吸附态进行研究和对于用作比较的标样进行测定时,可能会碰到液体,甚至气体。在此,只对固体样品的制备作一简单介绍。

粉状样品可擦、涂在基片上。基片可以是纸片(如滤纸)、金属(Al、Cu、Ag、Au、Pb)片等。样品应均匀牢固地盖满基片。基片再用螺钉、夹片、双面胶带、快速面化的胶水等固定在杆式或转盘式进样器的端部(见图 8-9)。擦涂不上基片的粉末,可直接粘附在双面胶带上。

研不碎的固体,或者要求对催化剂颗粒表面进行不破坏分析,应使用特殊的样品托固定,或者简单地粘附在双面胶带上进样。

8.4 电子能谱在催化研究中的应用

X 光电子能谱和 Auger 电子能谱均具有对样品化学组成及其状态分析的能力。但是,由于这些电子逸出样品的平均自由程很短,故信息只能取自表面几个单原子层,改变实验条件,甚至可

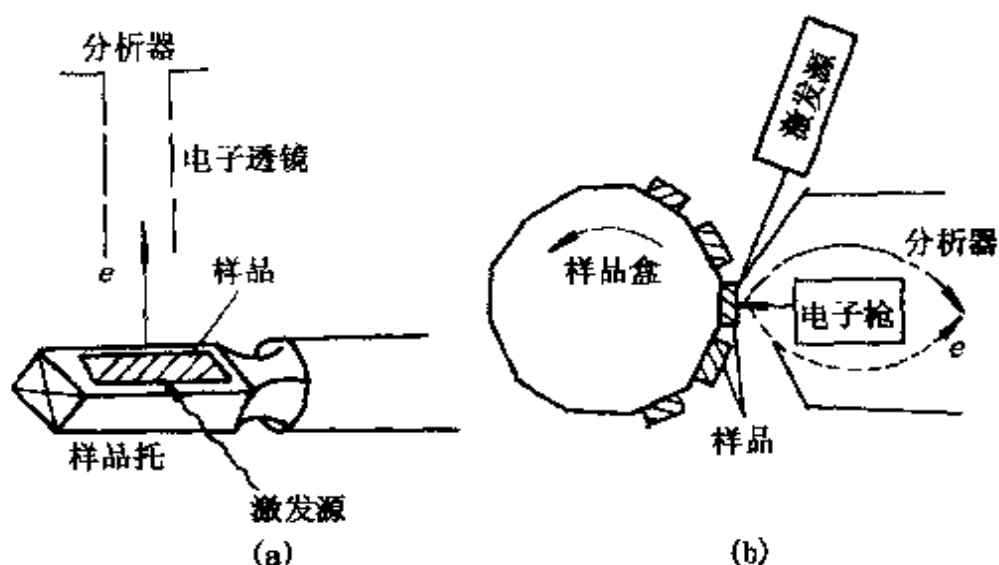


图 8-9 两种常见的样品托
(a) 杆式；(b) 转盘式

以灵敏到百分之几到千分之几个单原子层，这是绝大多数测试方法所无法比拟的。不同的是，XPS 能获得内、外层光电子能谱，对检测轻、重元素都相当有效，谱峰容易识别，大多数元素的化学位移比较明显，并易于解释。如果采用单色器或计算机处理技术，由于分辨力的提高，对导带、价带状态密度的研究更为直接。因此 XPS 在催化研究中应用得最为广泛。但对固相灵敏度不高，一般为百分之几到千分之几，在分析微量金属载体催化剂时，常常遇到困难。

AES 对表面分析具有更高的灵敏度(可达 0.1% 个单原子层)和更快的分析速度，对某些金属氯化物，化学位移比较显著。此外，电子束可以聚焦、扫描，从而实现微区及二维表面分析，SAM 给出的结果也比较直观。AES 在催化剂表面元素鉴定方面有较多的应用，但在化学状态分析方面远不如 XPS，因而在催化研究中较少应用。

下面主要对 XPS 在催化研究领域中的应用作一简单

介绍。

8.4.1 组分鉴别

除 H 和 He 以外，每个元素都有自己的 XPS 和 AES 特征峰，而且各元素最强特征峰之间很少有重叠，这些特征峰组成了每个元素固有的能谱图，成为识别元素的标记，可以根据特征峰出现的位置定性分析样品表面的元素组成，这是 XPS 的一个重要用途。

最引人注目的表面组成分析的例子是 XPS 分析乙烯氧化的银催化剂。催化剂经过 γ 辐射照射之后，乙烯氧化活性大为提高，原因是表面上富集了体内的 Ca 和 Na 后，有利于中间产物 H_2O_2 的生成和分解。另一个早期的著名例子是 AES 分析两种工业铜催化剂活性不同的原因，催化剂本身用于氯化甲烷与硅作用生成甲基氯硅烷。分析的结果表明，虽然活性高的 A 样品含 Pb 0.26%，低活性的 B 样品含 Pb 0.20%，但是 A 样品的表面 Pb 含量为 1.66%，而 B 样品表面 Pb 含量高达 4.98%，因此断定铅的表面富集，是这类催化剂中毒的主要原因。再如作为双烯选择加氢制单烯烃的 Pb/Al_2O_3 催化剂，工业长期使用后发生自失活，AES 分析其失活的原因，不是催化剂表面沉积了 S 和 Cl，而是铁覆盖住活性表面所致。

图 8-10 是一吸附分离剂的 XPS 全扫描图。样品是涂在纸上进行的。根据谱峰结合能的位置知道，该催化剂主要元素是 Ba、Si、Al 以及 O。从图中还可以看到 $C1s$ 峰，它主要来自泵油污染和纸中的物质。另外，该试验采用的 Mg 激发源中含有少量 Al 的成分，因此在产生射线 $MgK_{\alpha 1,2}$ 的同时，也产生少量的 $AlK_{\alpha 1,2}$ 射线。谱图中标记为 $O1s AlK_{\alpha 1,2}$ 的就是 $AlK_{\alpha 1,2}$ 所激发的 $O1s$ 光电子谱峰。

最后需要说明的是，电子能谱检测元素的灵敏度一般在常量范围，表面的相对含量在 0.1% 以下的组分检测不到，因此无法测

出催化剂中的少量添加元素。但是由于电子能谱是一种表面技术，即催化剂中所加入的少量元素因制备工艺的缘故又常常富集在催化剂表面，使得表面相对含量超过 0.1%，因而可以使用电子能谱对这类催化剂进行分析。

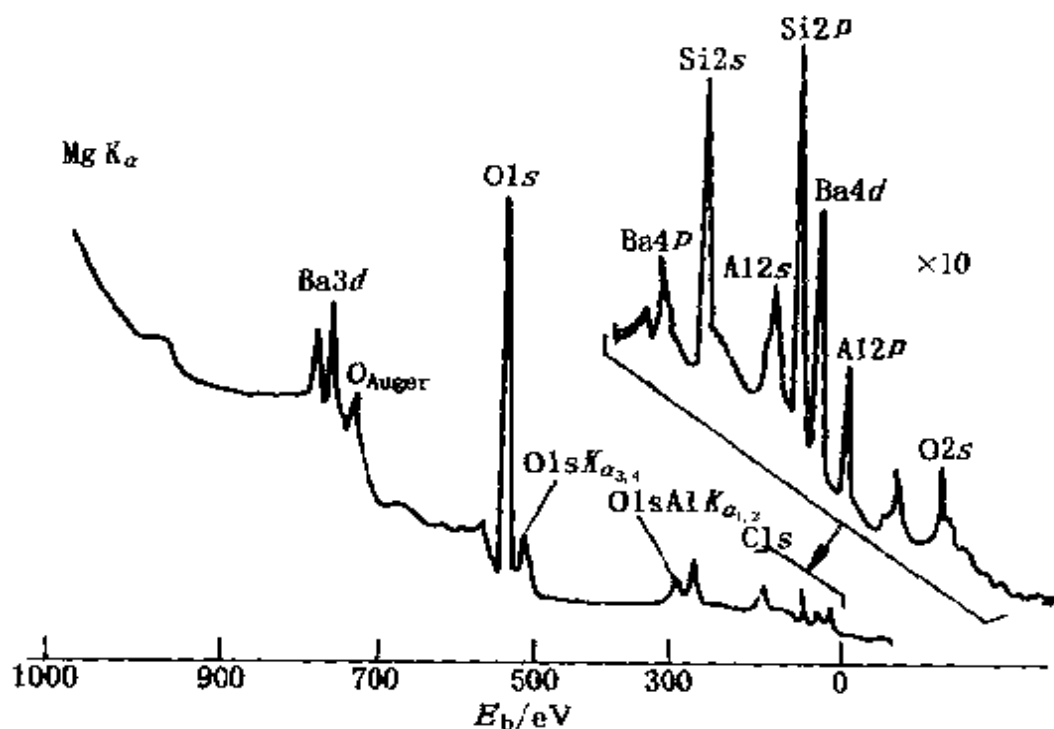


图 8-10 某吸附分离剂的 XPS 全谱图

8.4.2 价态分析

催化反应过程中，催化剂活性组分的价态往往有变化，而催化活性又与组分价态有一定的关联，因此对催化剂价态进行研究是催化研究中一个重要方面。

前面已经论述，价态分析的依据就是化学位移，当化合物的结构不同，反应的化学环境改变时，催化剂组元相应地发生价态变化，表现为不同的 XPS 化学位移。虽然不同的化学环境变化和不同的能级可能引起化学位移出现不同的变动和差异，但是，从文献中已有的大量数据中仍可以得出一般性结论：表观电荷改变

2~3 个单位, 化学位移约 2~4eV; 氧化度变化一个单位, 约引起 1eV 的化学位移。过渡元素价态变化引起的化学位移见表 8-2。

价态分析一般用 XPS 进行, 这是 XPS 除组分鉴定外又一个重要的直接用途。价态分析最好在同一台仪器, 同一条件下进行, 连续测定一系列样品和标样的结合能及峰形, 相互对照, 这样结果才能比较准确。

表 8-2 过渡元素价态变化相应的化学位移

元素	氧化度	化合物	化学位移	
			电子能级	eV
Cr	$\text{Cr}^0 \rightarrow \text{Cr}^{6+}$	$\text{Cr} \rightarrow \text{CrO}_3$	Cr 3p	5.0
	$\text{Cr}^{3+} \rightarrow \text{Cr}^{6+}$	$\text{Cr}_2\text{O}_3 \rightarrow \text{CrO}_3$	Cr 3p _{3/2}}	2.5
Fe	$\text{Fe}^0 \rightarrow \text{Fe}^{2+}$	$\text{Fe} \rightarrow \text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	Fe 3p	2.3
	$\text{Fe}^0 \rightarrow \text{Fe}^{3+}$	FeNaY	Fe 3p _{3/2}}	3.5
Co	$\text{Co}^0 \rightarrow \text{Co}^{+1}$	CoNaY	Co 2p _{3/2}}	1.2
	$\text{Co}^0 \rightarrow \text{Co}^{3+}$	Co_2O_3	Co 2p _{3/2}}	2.8
Ni	$\text{Ni}^0 \rightarrow \text{Ni}^{2+}$	Ni/SiO ₂ , Al ₂ O ₃	Ni 2p _{1/2}}	3.5
	$\text{Ni}^0 \rightarrow \text{Ni}^{2+}$	NiNaY	Ni 2p _{3/2}}	4.0
	$\text{Ni}^0 \rightarrow \text{Ni}^{2+}$	$\text{Ni} \rightarrow \text{NiO}$	Ni 2p _{3/2}}	2.5
Cu	$\text{Cu}^0 \rightarrow \text{Cu}^{2+}$	$\text{Cu}_2\text{O} \rightarrow \text{CuO}$	Cu 2p _{3/2}}	1.4
Pd	$\text{Pd}^0 \rightarrow \text{Pd}^{2+}$	$\text{Pd} \rightarrow \text{K}_2\text{PdCl}_6$	Pd 3d _{5/2}}	1.7
	$\text{Pd}^{2+} \rightarrow \text{Pd}^{4+}$	$\text{K}_2\text{PdCl}_4 \rightarrow \text{K}_2\text{PdCl}_6$	Pd 3d _{5/2}}	4.6
	$\text{Pd}^0 \rightarrow \text{Pd}^{2+}$	$\text{Pd} \rightarrow \text{K}_2\text{PdCl}_4$	Pd 3d _{5/2}}	1.9
	$\text{Pd}^0 \rightarrow \text{Pd}^{2+}$	Pd(O)	Pd 3d _{5/2}}	1.7
Pt	$\text{Pt}^0 \rightarrow \text{Pt}^{4+}$	$\text{Pt} \rightarrow \text{K}_2\text{PtCl}_6$	Pt 4f _{7/2}}	4.4
	$\text{Pt}^0 \rightarrow \text{Pt}^{4+}$	$\text{Pt} \rightarrow \text{PtO}_2$	Pt 4f _{7/2}}	3.8
	$\text{Pt}^{2+} \rightarrow \text{Pt}^{4+}$	PtNaY	Pt 4f _{7/2}}	2.2

作为价态分析的例子, 如图 8-11 所示。图 8-11 是 Pd/C 催化剂的 XPS 全谱和窄扫描谱。通过对样品经氩离子刻蚀前后的谱图进行比较, 可以发现, 刻蚀后 Pd3d 峰向低结合能处移动约 0.4eV,

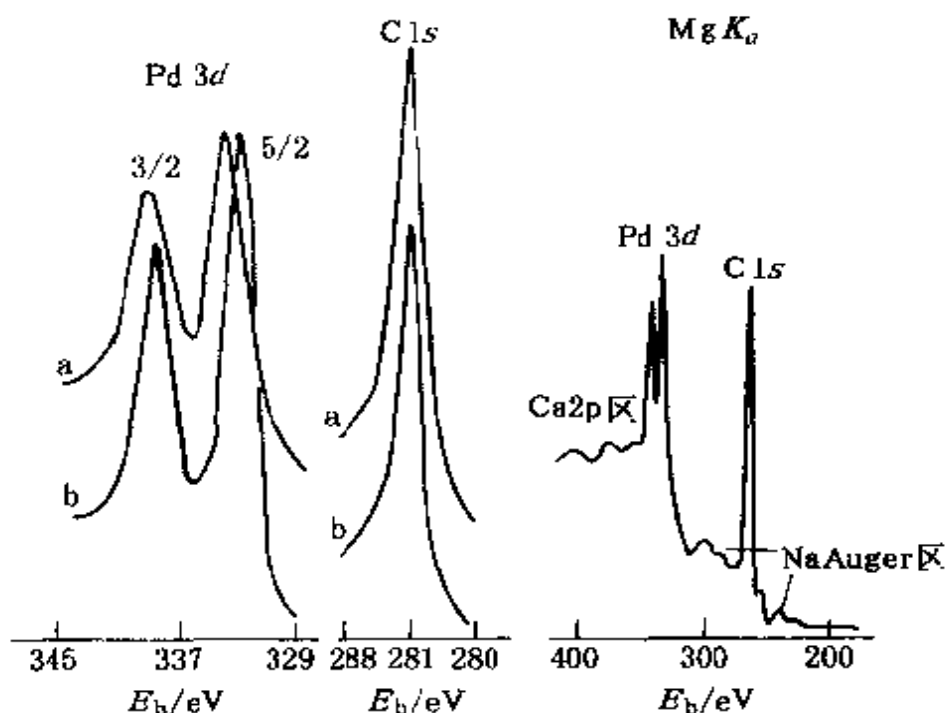


图 8-11 Pd/C 催化剂的 XPS 全谱(右)和窄扫描谱(中及左)

a—Ar 刻蚀前；b—Ar 刻蚀 10min 后

并且峰形变窄，峰谷变深。这直观地表明，后者具有零价金属峰的特征，前者具有金属氧化态的特征。这说明该催化剂中 Pd 的状态是还原态，由于长期放在大气中，表面已被氧化。该催化剂中 Pd 的金属态同纯 Pd 片中金属态的峰位和半高宽不完全一样，反映了 Pd 和活性炭载体之间存在一定的相互作用。这种作用引起 Pd 内层电子结合能发生轻微的增加，导致峰位左移和峰的宽化。

近年来，有人用 XPS 系统地研究了各种硫化处理对 Co/Al₂O₃、Mo/Al₂O₃、Co-Mo/Al₂O₃ 引起的状态变化，结果表明，在 H₂-H₂S 硫化条件下，Co/Al₂O₃ 中的部分 Co²⁺ 被还原到 Co⁰，而 Co-Mo/Al₂O₃ 中的钴却生成 Co₉S₈，而且在这两种催化剂中都发现了尖晶石型铝酸钴；就钼来说，无论 Mo/Al₂O₃ 或 Co-Mo/Al₂O₃，都由 Mo⁶⁺ 被还原到 Mo⁴⁺ 呈 MoS₂。

8.4.3 半定量分析

由于影响电子能谱峰强度的因素很多，由单一谱峰强度求出样品中某种原子的绝对含量，即使进行种种校准，也是不可能的。好在大多数情况下，我们所感兴趣的是同一样品中某种原子相对另一种原子的相对含量，这样问题便得到简化。

1. AES 半定量分析

设样品中有 N 种元素，在录谱条件相同情况下， x 元素的原子数目占总原子数目之比 n_x 为：

$$n_x = \frac{I_x/S_x}{\sum_j I_j/S_j} \quad (8-12)$$

式中 I_j ——元素 j 的峰-峰高(正、负峰之间的距离)；

S_j —— j 元素相应的相对灵敏度因子；

I_x 、 S_x ——分别为待测元素的峰-峰高及其相对灵敏度因子。

S_j (S_i)一般由标准样品预先测出。

同一样品中相同条件下录谱的两个元素之间的相对原子数之比，如元素 i 相对于元素 j 的原子数之比 n_i/n_j 为：

$$\frac{n_i}{n_j} = \frac{I_i}{I_j} \times \frac{S_j}{S_i} \quad (8-13)$$

由于 S 本身测量误差很大($\pm 20\%$)，同时式(8-12)和式(8-13)只能给出原子数目的相对比，因此这种定量方法称之为半定量方法。

2. XPS 半定量分析

式(8-12)和式(8-13)同样适用于 XPS 谱的半定量分析，此时 I_j 为 j 元素的相应峰的面积， S_j 为 j 元素相应的灵敏度因子。 S_j 可通过下式近似计算得到：

$$S_j = \sigma_j \cdot \lambda_j \quad (8-14)$$

σ_j 、 λ_j 为 j 原子某特定轨道的光电离截面和光电子的平均自由程，

目前有理论计算和近似表达式。

由于 S_i 本身误差和不对称峰的面积无统一的定义，所以对 XPS 来说，用式(8-12)和式(8-13)计算原子数目比，同样有误差。

8.4.4 金属分散度测定

不同的测试方法，分散度的具体定义是不一样的。金属组分在载体表面上的分散度与其表面颗粒大小成反比。在负载量较低

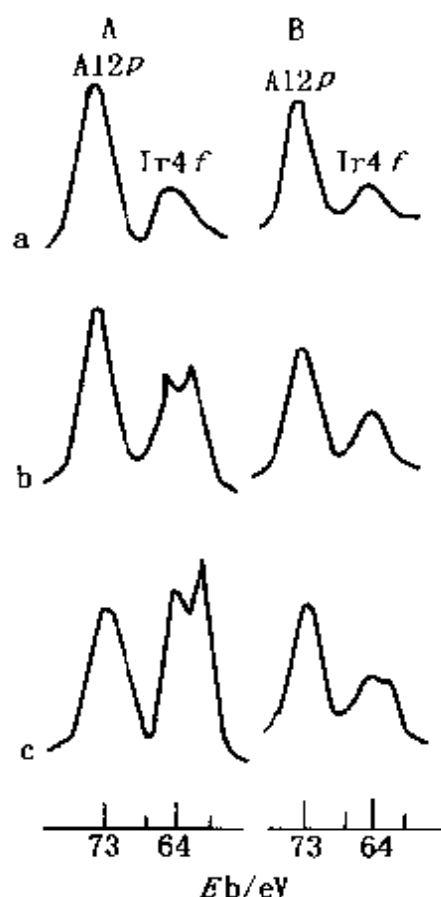


图 8-12 A、B 两组 Ir/Al₂O₃ 催化剂的 XPS 谱

A: a Ir13.8%; b—Ir24.4%;
c Ir34.6%
B: a—Ir10.7%; b Ir25.3%;
c Ir35.5%

的情况下，金属覆盖载体表面的面积也比较小，有时有无金属组分对载体元素的特征峰的强度并无多大改变。而金属粒子的大小却对金属组分自身的特征峰强度有很大影响，这是因为电子能谱是一种表面分析技术，粒子线度比其光电子的平均自由程越大，其峰越弱。所以在电子能谱测量中，如果其他条件相同或不起主要作用时，便可用金属组分的峰强同载体组分的峰强之比（简称为强度比） R_d 表征金属组分的相对分散程度。

图 8-12 为 A、B 两类 Ir/Al₂O₃ 催化剂的 XPS 谱。A、B 两类铱催化剂均用浸渍法制备，载体 Al₂O₃ 表面积分别为 245m²/g 和 280m²/g，Ir 含

量为 10%~35% (质量分数)。由图中可以看出, 在 Ir 负载量接近情况下, 强度比 $R_d(\text{Ir}4f/\text{Al}2p)$, A 类比 B 类大 2~3 倍, 说明 A 类催化剂晶粒比较小, B 类催化剂晶粒比较大, A 类比 B 类分散度好。

为进一步考察 XPS 方法的结果, 表 8-3 列出了几种方法测定的数值。从这些方法的实验结果看, A 型催化剂的分散度皆比 B 型大, 说明 XPS 方法与其他方法测定分散的趋势是一致的。根据各测定方法特点, 一般认为 H_2 吸附法比较可靠, 但实验周期长; 而 XPS 法测定样品用量少、速度快, 所得结果也较符合规律, 因此, 有人建议可用 R_d 与活性金属负载量之比作为 XPS 分散度的定义。

表 8-3 不同方法测定分散度数值的比较

样 品		H_2 吸附		X 衍射 峰宽化	电子显微镜			XPS $R_d\left(\frac{\text{Ir}4f}{\text{Al}2p}\right)$
		Ir 比表面 $/\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$	平均晶 粒/nm	平均晶 粒/nm	粒子大小/nm			
					最小	多数	最大	
A	反应前	153.0	1.74	2.05	2.0	6.0	11.0	2.90
	反应后	100.0	2.70	3.13	2.5	10.0	17.0	3.00
B	反应前	31.5	8.50	14.30	3.0	7.0	10.0	0.92
	反应后	24.4	10.90	32.50	3.5	7.8	18.0	0.95

XPS 法相对化学吸附法是一门较年青的技术, 用这个方法测量负载金属催化剂的金属分散度, 虽然说明了一些问题, 但还有待进一步研究。由于 XPS 是一种表面分析技术, 不可能接受到催化剂小孔内的活性组分的信息, 因此, 它所测得的活性组分的峰强不仅与活性组分的分散度有关, 而且还与活性组分在载体表面上的分布有关, 只有当活性组分在载体的孔内外分布都是均匀的时候, 测出的结果才比较可靠。近几年来, 一些学者已注意到, XPS

不仅可以测零价金属，而且可以测金属氧化物在载体表面上的分散度，而化学吸附法用于非金属(氧化物)满意的分散度测定方法还很少。对于 XPS 用于测定非金属的分散度的研究目前仍在探索之中。

8.4.5 酸性测定

在红外光谱法一章中已经论述，区分 B 酸和 L 酸的方法，一般利用吸收光谱带波数的不同，用红外分光光度计区分并定量这两种酸。而 XPS 也可以区分 B 酸、L 酸的相对强度。在室温、真空条件下，使吡啶分子沉积在分子筛上。在样品处于 -90°C 情况下，用 XPS 记录 $N1s$ 峰。实验录到 $N1s$ 峰有两个，彼此相隔 2eV ，它们均属于氧化态。经分析知道，其中结合能高的一个同 B 酸有关，结合能低的一个与 L 酸有关。这是因为此处 B 酸意味着催化剂固体表面有质子存在，吡啶分子中的 N 接受了质子而被氧化，这样吡啶分子带正电吸附在 B 酸部位上；而 L 酸意味着固体表面存在着接受电子对的部位，吡啶分子中的 N 有一对自由电子，可以与固体表面 L 酸部位共价或配位，这样吡啶分子中的 N 的外层电子总的来说远离了一些， N 也氧化了，但没有像在 B 酸部位上接受质子而氧化得那样强烈。同时，用强度比 R_d 可以表示这两种酸在催化剂表面上的相对强弱程度，请看下而的例子。

Doffosse 等对 $\text{NH}_4\text{-Y}$ 型分子筛 ($\text{Si}/\text{Al}=2.2$)，用 XPS 测得吸附吡啶的高低两个 $N1s$ 峰的强度与 $\text{Si}2p$ 常压的比值 R_{d1} 及 R_{d2} ，其数值见表 8-4。由表中数据可以看出，在分子筛活化温度低时，B 酸为主；在活化温度高时，L 酸为主。

表 8-4 温度对 $\text{NH}_4\text{-Y}$ 型分子筛表面 B 酸和 L 酸的强弱的影响

脱气温度/ $^{\circ}\text{C}$	未作任何处理	300	400	500	600
L 酸, R_{d1}		0.0	0.02	0.18	0.11
B 酸, R_{d2}	0.33	0.13	0.13	0.02	0.0

8.4.6 催化研究中其他一些方面的应用

由谱峰位置, 化学位移和峰强所提供的信息在催化剂组分鉴别、价态分析和半定量分析方面的应用, 是 XPS 最基本的和最直接的应用。其他方面的一些应用都是以此为基础而逐渐发展起来的。下面再介绍 XPS 应用于催化研究中的两个重要课题。一是催化剂组分间的相互作用研究; 二是失活和中毒机理分析。这两方面的研究主要都是以化学位移以及组分鉴定为基础的 XPS 的应用。

1. 催化剂组分间的相互作用研究

我们已经知道, 催化剂组分间的相互作用包括金属组分与载体之间的相互作用以及金属组分之间的相互作用。相互作用的研究是近来十分受注意的课题之一, 其研究手段也很多, 例如前几章我们介绍过的 TPD 和 TPR、热分析方法、红外光谱法等都可用来进行相互作用研究。下面将举例说明 XPS 在这方面的应用情况。

通过 XPS 对 $W/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 和 W/SiO_2 催化剂进行测定, 可以充分看到金属组分与载体之间的相互作用情况。若在 H_2 中还原, 无载体的 WO_3 随温度上升还原度增加, W_{4f} 峰指示表层 WO_3 被完全还原为金属钨。 WO_3/SiO_2 焙烧后, 主要为 W^{6+} , 同时存在少量的低价 W, 经高温 H_2 还原后转为以低价钨为主, 但没有金属 W 出现, 说明金属组分与载体之间发生了相互作用而导致 WO_3 的还原特性发生变化。 $\text{WO}_3/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 焙烧后主要为 W^{6+} , 经高温 H_2 还原仍以 W^{6+} 为主, 说明 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 与 WO_3 之间不但存在相互作用, 而且 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 对金属组分的影响比 SiO_2 更强。

$\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 若载 Pt 和 Ge 的价态分析工作表明, 没有 Pt 时, 在 H_2 、650°C 时 Ge 很难还原; 有 Pt 时, 在 H_2 、550°C 时, Ge^{4+} 能被还原成 Ge^{2+} 、 Ge^0 , 说明 Pt 和 Ge 之间存在相互作用。进一步研究指出, 在 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 上, Pt 和还原所生成的 Ge^0 形成合金, 防止 Ge

的流失，Pt-Ge/Al₂O₃ 催化剂上的 Pt 比 Pt/Al₂O₃ 上的 Pt 更缺电子。

2. 失活和中毒机理分析

工业催化剂使用一段时间后，活性逐步下降，最后失活而需再生。催化剂失活原因很多，电子能谱可在以下一些方面发挥作用：活性中心大量积炭；或者覆盖一层有机物，使活性中心与反应物隔开；活性组分发生不可逆的变化，与其他物质生成稳定化合物；活性组分晶粒变大，使活性表面变小；多元活性组分中各元素之间的比例失调，深层分布改变，甚至于个别组分在表面消失等。

参 考 文 献

1. 清华大学分析化学教研室编. 现代仪器分析. 清华大学出版社, 1983
2. 江绍猷, 张永福. 石油化工, 1978(7): 269
3. 张永福等. 金属学报, 1981(7): 529
4. Doffosse, C. and Canesson, P. *Jes Faradag Trans. I*, 1976(72): 2565
5. P. Biloen and G. T. Pott. *J. catal.*, 1973(30): 169
6. J. J. Carberry. *J. Catal.*, 1974(34): 356
7. M. M. Bhasin. *J. Catal.*, 1975(38): 218
8. R. H. Dederck-Grimee, et al. *J. Phys. Chem.*, 1972(82): 885
9. 伊元根. 多相催化剂的研究方法. 化学工业出版社, 1988

第九章 核物理技术及其 在催化研究中的应用

核磁共振谱，穆斯堡尔谱和时间微分扰动角关联都是研究超精细相互作用的核物理技术，可以获得原子核周围物理和化学环境的信息。现已应用于催化领域，而且前面两种技术已有标准设备应用于化学实验中。在我们的科研工作中经常应用核磁共振谱和时间微分扰动角关联谱，因此本章主要介绍这两种技术。

9.1 核磁共振技术及其在催化研究中的应用

核磁共振及其在催化研究中的应用，目前是比较活跃的一个研究领域。利用核磁共振技术，可以鉴别分子、测量细微电子效应、测定结构、研究化学反应中的中间产物和跟踪分子或分子中原子基团的运动，通过这些详尽的信息，可使我们进一步提高从分子水平上认识多相催化的能力。

9.1.1 核磁共振原理

核磁共振(Nuclear Magnetic Resonance, 简称为 NMR)是一种研究原子核在核外磁场中的能级及其跃迁的波谱方法。只有自旋不等于零的核才能与外磁场相互作用，具有核磁共振的条件。在强磁场的激励下，一些具有某些磁性的原子核的能量可以裂分为 2 个或 2 个以上的能级，如果此时外加一个能量，使其恰好等于裂分后相邻 2 个能级之差，则该核就可能吸收能量(称为共振吸收)，从低能态跃迁至高能态，而所吸收能量的数量级相当于频率范围

为0.1~100MHz的电磁波(属于无线电波范畴,或简称射频)。因此,所谓核磁共振就是研究磁性原子核对射频能的吸收。

下面以¹H核为例对NMR理论进行阐述。

1. 原子核的磁性

众所周知,原子是由原子核及绕核旋转的电子组成的,原子核带正电荷,这些正电荷主要分布在原子核的表面上。由于原子核的自转,根据电磁学原理,电荷的运动产生磁场,于是原子核便有了磁性。原子核磁性大小一般用磁矩 μ 表示:

$$\mu = \gamma \cdot \frac{h}{2\pi} \cdot I \quad (9-1)$$

式中 h ——普朗克常数;

γ ——各种核的特征常数,称磁旋比,每种核都有其固定值,它实质上是原子核磁性大小的度量,其值越大表示原子核的磁性越强,反之亦然;

I ——自旋量子数,简称自旋。

I 表征了磁矩的空间量子化情况,即可能的量子状态。例如质子的 $I = \frac{1}{2}$,表示质子的磁矩在外加磁场中有两种可能的取向,相应于 $m = \pm \frac{1}{2}$; ¹⁴N核的 $I = 1$,则表示其磁矩在磁场中有三种可能的取向,相应于 $m = 0, \pm 1$ 。因此,磁量子数 m 可能的数值是 $I, I-1, \dots, -I+1, -I$ 共有 $(2I+1)$ 个可能值。

核自旋 I 与原子核质量数 A 及原子序数 Z 的关系如表9-1所示。

表 9-1 核自旋 I 与原子核质量数 A 和原子序数 Z 的关系

A	Z	I	例
奇 数	奇或偶数	半 整 数	¹ H, ¹³ C, ¹⁵ N
偶 数	偶 数	零	¹² C, ¹⁶ O, ³² S
偶 数	奇 数	整 数	² H, ¹⁴ N, ¹⁰ B

对于 $I > \frac{1}{2}$ 的核, 它具有另一个性质, 称为核的电四极矩 (Q)。四极矩的来源是由于核上的电荷偏离了球形对称的分布。 Q 与原子序数 Z 的关系如下:

$$Q = \frac{2}{5} Z (a^2 - b^2) \quad (9-2)$$

式中 a —— 旋转轴半径;

b —— 赤道平面半径, 见图 9-1。

当 $a = b$ 时, $Q = 0$; 当 $a > b$ 时, $Q > 0$; 当 $a < b$ 时, $Q < 0$ 。

Q 与核自旋 I 的关系如下:

$$Q = CI(2I - 1) \quad (9-3)$$

式中 C —— 常数。

由式(9-3)可以看出, 当 $I = \frac{1}{2}$ 时, $Q = 0$,

也就是只有 $I > \frac{1}{2}$ 的核才具有电四极矩。

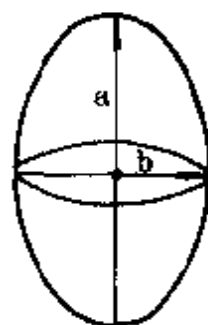


图 9-1 核表面电荷分布与 a, b 轴

综上所述, 由于原子核的自旋状态和核表面电荷分布的不同, 可以把原子核分为四种类型:

(1) 核自旋 $I = 0$ 的核, 核外表电荷分布均匀, 它的行为类似于一种非自旋的球体, 没有磁矩, 同时电四极矩也为零。这种核在磁场中不会产生核磁共振现象, 如 ^{12}C , ^{16}O , ^{32}S 等。

(2) 核自旋 $I = \frac{1}{2}$ 的核, 核电荷均匀分布在表面上, 这类核可以当作一种电荷均匀分布的自旋球体, 它具有磁矩, 在磁场中可以产生核磁共振现象。但它的电四极矩也为零, 例如 ^1H , ^{13}C , ^1N , ^{29}Si 等。

(3) 核自旋 $I > \frac{1}{2}$ 的核, 它的行为类似于非球体电荷分布的自旋体。这类核具有磁矩, 在磁场中会产生核磁共振现象, 同时它也具有电四极矩, 也会产生四极共振现象。

表 9-2 所示为一些常见的某些原子核的核磁共振特性。

表 9-2 某些核的磁共振特性

核	核自旋	天然丰度	相对灵敏度	电四极矩 $Q/10^{-24}\text{cm}^2$
^1H	1/2	99.98	1.00	0
^2H	1	1.5×10^{-2}	9.65×10^{-3}	2.73×10^{-3}
^7Li	3/2	92.58	0.29	3.0×10^{-2}
^{11}B	3/2	80.42	0.17	3.55×10^{-2}
^{13}C	1/2	1.108	1.59×10^{-2}	0
^{15}N	1/2	0.365	1.04×10^{-3}	0
^{17}O	5/2	3.7×10^{-2}	2.91×10^{-2}	-2.6×10^{-2}
^{19}F	1/2	100.00	0.83	0
^{23}Na	3/2	100.00	9.25×10^{-2}	0.14~0.15
^{27}Al	5/2	100.00	0.21	0.149
^{29}Si	1/2	4.70	7.84×10^{-3}	0

2. 核磁共振现象

如前所述, 如果将某一磁性核置于外加磁场 H_0 中, 则它对外加磁场可以有 $(2I+1)$ 种取向。以氢核为例, 由于其自旋 $I = \frac{1}{2}$, 所以它只能有两种取向: 一种与外磁场平行, 这时能量较低, 以磁量子数 $m = \frac{1}{2}$ 表征; 一种与外磁场逆平行, 这时氢核的能量稍高, 以 $m = -\frac{1}{2}$ 表征。

在低能态(或高能态)的氢核中, 如果有些氢核的磁场与外磁场不完全平行, 外磁场就要使它取向于外磁场的方向。也就是说, 当具有磁矩的核置于外磁场中, 它在外磁场的作用下, 核自旋产生的磁场与外磁场发生相互作用, 因而原子核的运动状态除了自旋外, 还要附加一个以外磁场方向为轴线的回旋, 它一面自旋, 一面围绕着磁场方向发生回旋, 这种回旋运动就是著名的拉摩尔进动或拉摩尔旋进(Larmor precession)。这种进动与陀螺在重力场中的进动有相似之处。陀螺本身在自转时, 当陀螺的旋转轴与重力

的作用方向有偏差时，就产生摇头运动，这就是进动。经过一定时间，陀螺自转速度变慢，于是进动频率也相应变小，最后自转停止，进动亦停止，陀螺倒在地面上(平衡位置)。但二者也有不同之处，核“自转”的速度是不变的(对于某种核， γ 值和 I 值是面定的，因而 μ 也是固定的)，只要外磁场强度 H_0 不变，进动频率(拉摩尔频率) ν_0 自始至终也不会改变。自旋核的角速度 ω_0 ，拉摩尔频率 ν_0 与外加磁场强度 H_0 的关系可用拉摩尔公式表示：

$$\omega_0 = 2\pi\nu_0 = \gamma H_0 \quad (9-4)$$

两种进动取向不同的氢核的能量如下：

$$m = -\frac{1}{2}, E_2 = \mu H_0$$

$$m = +\frac{1}{2}, E_1 = -\mu H_0$$

两个能级的能量差等于：

$$\begin{aligned} \Delta E &= E_2 - E_1 \\ &= 2\mu H_0 \end{aligned} \quad (9-5)$$

由式(9-4)可以看出，当外加磁场时， $I = \frac{1}{2}$ 的原子核能级发生裂分

(如图 9-2 所示)，

其能量差与核磁矩 μ 和外磁场强度有关。因此在磁场中，

一个核要从低能态向高能态跃迁，必须吸收 $2\mu H_0$ 的能量，也就是说，当氢核吸收 $2\mu H_0$ 的能量后，便产生核磁共振吸收，此时核由低能态跃迁至高

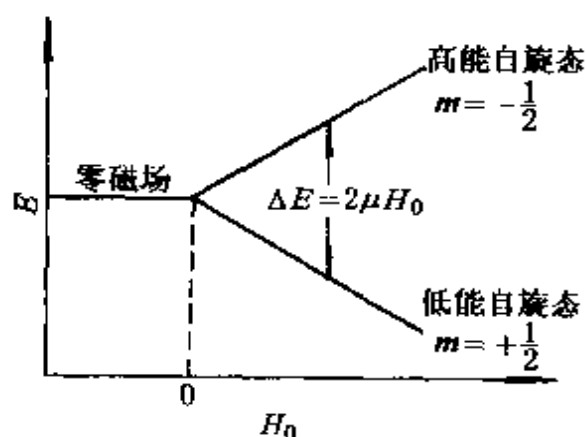


图 9-2 在外磁场作用下，核自旋能级的裂分示意图

能态。如果在垂直于磁场的方向上放置一个射频振荡线圈，产生射电频率的电磁波，使之照射原子核，当磁场强度为某一数值时，核进动频率与振荡器所产生的旋转磁场频率相等，则原子核与电磁波发生共振，此时将吸收电磁波的能量而使核跃迁到较高能态 ($m = -\frac{1}{2}$)。

可见，当电磁波的能量符合下式时：

$$E = h\nu_0 = 2\mu H_0 \quad (9-6)$$

进动核便与辐射光子相互作用(共振)，体系吸收能量，核由低能态 ($m = \frac{1}{2}$) 跃迁至高能态 ($m = -\frac{1}{2}$)，式(9-6)中 $\nu_0 =$ 光子频率 = 进动频率。

对比式(9-1)和式(9-6)可以得到：

$$\nu_0 = \frac{\gamma H_0}{2\pi} \quad (9-7)$$

式(9-7)是核磁共振条件方程式，它是核磁共振的数学基础。它说明了发生共振时，射电频率 ν_0 与磁场强度 H_0 之间的关系。

由核磁共振条件方程式可以看出，对于不同原子核，由于磁旋比 γ 不同，发生共振时的外加磁场强度 H_0 及吸收射频波的频率 ν_0 不同，即发生共振时 ν_0 与 H_0 的相对值不同。在 H_0 固定时，不同的核磁共振频率不同；在 ν_0 固定时，不同的核磁共振磁场强度不同。表 9-3 列举了数种磁性核的磁旋比和它们发生共振时 ν_0 与 H_0 的相对值。

表 9-3 数种磁性核的磁旋比及共振时 ν_0 和 H_0 的相对值

同位素	$\gamma (\omega_0/H_0)$ (rad/10000 G·s)	ν_0 /MHz	
		$H_0 = 14090\text{Gs}$	$H_0 = 23500\text{Gs}$
^1H	2.68	60.0	100
^2H	0.411	9.21	15.4
^{13}C	0.675	15.1	25.2
^{19}F	2.52	56.4	94.2

续表

同位素	$\gamma(\omega_0/H_0)/$ (rad/10000 Gs · s)	ν_0/MHz	
		$H_0=14090\text{Gs}$	$H_0=23500\text{Gs}$
^{31}P	1.086	24.3	40.5
^{203}Tl	1.528	34.2	57.1

由核磁共振条件方程还可以看出，对于同一种核， γ 值一定，共振频率 ν_0 与外加磁场强度成正比，即每给定一个频率 ν_0 ，则必有一个对应的磁场强度 H_0 ，见表 9-3。

3. 弛豫

当外加磁场不存在时， $I=1/2$ 的原子核对两种可能的磁量子数并不优先选择任何一个，此时具有简并的能级，即 $m=\frac{1}{2}$ 及 $m=-\frac{1}{2}$ 的核的数目完全相等。当磁性核置于外加磁场中，则倾向于具有 $m=\frac{1}{2}$ 。也就是说，在有外加磁场情况下， $m=\frac{1}{2}$ 比 $m=-\frac{1}{2}$ 的能态更为有利。然而核处于 $m=\frac{1}{2}$ 的趋向可被热运动所破坏。在热平衡时，高能态的 ^1H 核数 n_2 与低能态的 ^1H 核数 n_1 的分布服从波兹曼分布，即

$$\frac{n_2}{n_1} = e^{-\Delta E/KT} = e^{-\gamma H_0 h / 2\pi KT} \quad (9-8)$$

式中 ΔE ——核磁能级差。

通过式(9-8)计算可以得到，在室温(300K)及 14000Gs 强度的磁场中， $n_1/n_2=1.0000099$ ，这说明处于低能态的核反比高能态的核稍多一些，约多百万分之十左右。核磁共振正是依据这微弱过量的低能态核吸收射频能跃迁到高能态而产生核磁共振信号的，所以，核磁共振的灵敏度低。如果没有途径使高能态核回到低能态，那么，在射频照射样品时，很快就会使两能态的粒子数相等而达到饱和，不再产生核磁共振信号。在实际上，无论射频

波照射样品多久，总会产生核磁共振信号，这是由于弛豫过程的存在。高能态的原子核通过非辐射形式放出能量而回到低能态的过程叫弛豫过程。在核磁共振中，正是由于弛豫过程的存在，才使得较高能态的核能够及时回复到较低能态，保证得到稳定的核磁共振信号。

弛豫过程有两种，即自旋-晶格弛豫和自旋-自旋弛豫。

在自旋-晶格弛豫过程中，高能态的自旋核把能量以热能形式传递给周围的粒子而回到低能态。周围的粒子，对固体样品是指晶格，对液体样品是指周围的同类分子或溶剂分子。这种弛豫的结果，对全体核而言，总的能量是下降了，所以又称为纵向弛豫。

一个体系通过自旋-晶格弛豫过程而达到热平衡状态所需要的时间叫纵向弛豫时间，通常以激发态核(即高能态核)的半衰期 T_1 表示。 T_1 越小，表示自旋-晶格弛豫过程的效率越高， T_1 越大则效率越低，越容易达到饱和。气体、液体的 T_1 约为1s左右，固体和高粘度的液体 T_1 较大，有的甚至可达数小时或更长。

自旋-自旋弛豫是高能态核与低能态核之间相互交换能量的过程。即两个能态不同的相同核，在一定距离内时，它们会相互交换能量，改变进动方向。通过自旋-自旋弛豫，体系中核的总能量未变，所以又称之为横向弛豫。虽然自旋-自旋弛豫与保持体系共振条件无关，但它却使某一特定激发态核的平均寿命缩短，导致谱线变宽。

自旋-自旋弛豫时间以 T_2 表示，一般气体、液体的 T_2 约为1s左右；固体及高粘度试样中由于各个核的相互位置比较固定，有利于相互间能量的转移，故 T_2 极小，可低至 10^{-4} s。而在固体中各个磁性核在单位时间内迅速往返于高能态与低能态之间，其结果使共振吸收峰的宽度增大，分辨率降低。

弛豫时间虽有 T_1 和 T_2 之分，但对某一种核而言，其激发态核的平均寿命只取决于 T_1 和 T_2 中的最小者。

4. 化学位移

同一核(例如 ^1H 核)由于化学环境不同,在核磁共振波谱上共振吸收峰位置发生位移的现象叫化学位移。通过化学位移的研究可以了解分子中存在什么类型的 ^1H 核,提供分子精细结构信息。

当氢核处于磁场中时,在外加磁场的作用下,电子的运动产生感应磁场,其方向与外加磁场相反,因而外围电子云起到对抗磁场的作用,这种对抗磁场的作用称为屏蔽作用。由于核外电子云的屏蔽作用,使原子核实际受到的磁场作用减小,为了使氢核发生共振,必须增加外加磁场的强度以抵消电子云的屏蔽作用。屏蔽作用的大小与核外电子云密切相关,电子云密度越大,屏蔽作用也愈大,共振时所需的外加磁场强度也越强。而电子云密度又和氢核所处的化学环境有关,与相邻的基团是推电子还是吸电子等因素有关,因此化学位移实质上是由屏蔽作用引起共振时磁场强度的移动现象。可见凡是影响电子云密度的各种因素都将影响化学位移。

因为化学位移的差异很小,不能精确地测出绝对值,所以常以相对位移表示。对于 ^1H 核,一般以四甲基硅(TMS)为标准。它只有一个吸收峰,把它与样品放在一起作内标测出核磁共振谱,以TMS吸收峰为零点,其他H核的吸收峰与零点之间的相对距离作为化学位移。化学位移以下式计算:

$$\delta = \frac{H_{\text{TMS}} - H_{\text{试样}}}{H_{\text{TMS}}} \approx \frac{\nu_{\text{试样}} - \nu_{\text{TMS}}}{\nu_{\text{TMS}}} \quad (9-9)$$

由于TMS共振时的磁场强度H最高,现在人为地把它的位置常数定为零作为标准,因而一般化合物中H核的位置常数 δ 都是负值。为了方便起见,负号都不加。这样凡是 δ 值较大的氢核,就称为低场,位于谱图的左面; δ 值较小的氢核是高场,位于谱图的右面。TMS峰位于谱图的最右面。 δ 值大,说明屏蔽效应小,共振峰位于低场。

在文献中也有将TMS的位置常数定义为10,并用 τ 来表示

化学位移。此时

$$\tau = 10 - \delta \quad (9-10)$$

这样，大多数试样的化学位移都成为较小的正值。 τ 值小，屏蔽效应小，共振峰位于低场。

5. 自旋-自旋偶合

化学位移解决了核磁共振波谱中吸收峰的数目及峰位，但解决不了为什么一个吸收峰常常会以多重峰出现。自旋-自旋偶合能解决形成多重峰的问题。

自旋-自旋偶合的产生是由于磁不等价核间相互作用(相互偶合)的结果。

将 ^1H 核置于外磁场中，假设它自旋产生的自旋磁场强度为 H 。当一个 ^1H 核的自旋取向为 $m = \frac{1}{2}$ 时，它产生的自旋磁场方向与外磁场方向相同，使邻近 ^1H 核的实受磁场强度增大；反之，自旋取向为 $m = -\frac{1}{2}$ 时，自旋磁场方向与外磁场方向相反，使邻近 ^1H 核实受磁场强度减弱。在众多的样品分子中，一部分邻近 ^1H 核实受磁场强度稍大，另一部分邻近 ^1H 核实受磁场强度稍小，因此在化学位移标定的吸收峰峰位左右会出现稍微分离的多重峰。在同一分子中，核自旋和核自旋之间这种相互作用的现象称为自旋-自旋偶合，简称自旋偶合。由自旋偶合产生的谱线分裂现象叫自旋-自旋裂分，简称自旋裂分。

一般来说，裂分规律可以应用 $(n+1)$ 规律，即

$$\text{多重峰数目} = n + 1 \quad (9-11)$$

式中 n ——相邻基团上 ^1H 核的数目。

而裂分后各组多重峰的强度比为：二重峰 1 : 1；三重峰 1 : 2 : 1；四重峰 1 : 3 : 3 : 1。即比例数为 $(a+b)^n$ 展开后各项的系数。

裂分后各个多重峰之间的距离称为偶合常数，以 J 表示，单位为 Hz。 J 值的大小是自旋偶合强度的量度，是物质分子结构的特征。因此， J 值是定性及结构分析的重要依据之一。

9.1.2 核磁共振谱仪

核磁共振谱仪主要包括下面一些部件：(1)静磁场；(2)射频源；(3)探头；(4)接收机；(5)匀场线圈；(6)扫描线圈；(7)示波器和记录仪；(8)计算机等。图 9-3 为连续波 NMR 谱仪示意图。下面就一些主要部件作简单介绍。

1. 磁场

磁场的作用是使核自旋体系的磁能级发生分裂。目前 NMR 谱仪所采用的磁场可分为三个类型。

(1) 永久磁铁：用高硬磁合金制成片状然后合并而成。磁极用纯铁制成，需抛光至光学平，磁场强度可高达 2.1T，相应于质子工作频率 90MHz。其优点是稳定性较好，但用久了磁性要变。

(2) 电磁铁：用纯铁制成，外边绕空心铜线，通以大电流(数十安培)及冷却水，场强可达 2.35T，相应的质子工作频率 100MHz。其优点是磁场受温度影响小，磁隙较大，可以容纳较大的样品管；但是具有消耗电能和冷却水的缺点。

(3) 超导磁铁：用铌钛或铌锡合金导线绕制成空心螺线管并浸于液氮之中(4.2K)，一次通电之后便可产生强大而稳定的磁场。场强可达 10~15T，相应的质子工作频率为 400~600MHz。其优点是磁场强度高，稳定性好；但需要消耗液氮，其价格昂贵。

2. 射频源

射频的作用是激发核磁能级之间的跃迁。目前采用的射频源

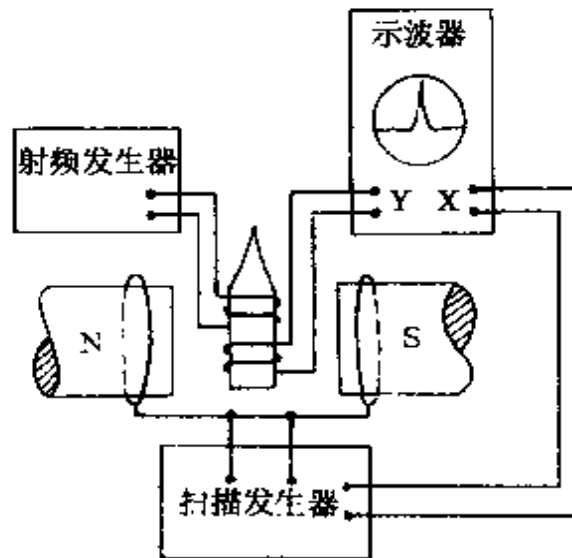


图 9-3 连续波 NMR 谱仪示意图

分为两种。

(1) 连续波：用连续的射频场作用于核自旋体系可直接得到 NMR 谱。早期的 NMR 谱仪都是采用这种射频源的。其优点是结构简单，不必使用计算机；但是灵敏度低。

(2) 射频脉冲：用短而强的射频脉冲作用于核自旋体系，得到的是所谓“自由感应衰减”信号，经电子计算机进行傅立叶变换后才得到一般的 NMR 谱。其优点是灵敏度高；但是结构比较复杂，且需配备电子计算机。

3. 探头

探头是 NMR 谱仪的心脏，也是放置测试样品的地方。样品管周围绕着线圈，射频源作用于样品线圈以完成对核自旋状态的激发。同时，把共振时样品线圈所发生的变化(核磁共振吸收信号)转交给接收机。探头的线路原理或工作方式主要分为两种。

(1) 单圈法：激发和接收合用一组线圈并成为射频电桥的一臂，因此也称“射频电桥法”。该方法结构简单，但不能承受大的射频功率。主要用于连续波的 NMR 谱仪。

(2) 双圈法：激发和接收分别使用两组相互垂直的线圈，在正常情况下，接收线圈无信号输出，只有发生“共振”时，接收线圈才能“感应”出共振信号。该方法结构较复杂，但可承受较大的射频功率。主要用于脉冲傅立叶变换的 NMR 谱仪。

4. 接收机

将调制在射频中的微弱的 NMR 信号加以放大，检波，变成直流的 NMR 信号。

5. 示波器、记录仪

用于显示和记录 NMR 信号。

6. 匀场线圈

用多种具有各种形状线圈(印刷电路)“贴”在磁极面上，线圈通以直流电，调整电流的大小可以改变线圈产生的各种磁场的强度，用以校正外加磁场的不均匀性。

7. 扫描线圈

在磁极头各绕一组线圈，通以直流电，改变电流大小以改变外加磁场的强度，使之满足共振条件。

8. 电子计算机

在脉冲 NMR 谱仪中用于进行快速傅立叶变换，也可用于控制操作和进行数据处理。

9. 1. 3 实现核磁共振的方法和核磁共振谱

1. 实现核磁共振的方法

(1) 扫频法：固定外加磁场强度 H_0 不变，改变射频振荡器的频率 ν_0 进行扫描。

(2) 扫场法：使用固定频率的射频振荡器，逐步增大外磁场强度，使 H_0 由小到大进行扫描。按方程 $\nu_0 = \gamma H_0 / 2\pi$ 将磁场强度的增值折合成频率而被记录下来，即得 NMR 谱。

目前大多数仪器是采用扫场法，这是因为制造高稳定性固定频率的射频振荡器要比制造高稳定性可变频率的射频振荡器容易得多。

2. 核磁共振谱

以吸收信号的强度为纵坐标，以外加磁场强度 H_0 或射频频率 ν_0 为横坐标所画的曲线叫核磁共振谱。

由于核磁共振应用于催化研究中主要是研究固体的 NMR 谱，所以下面只对固体的 NMR 谱作一简单介绍。

在固体中，由于磁偶极之间的相互作用，存在着相当强的局部磁场，故谱线很宽，谱宽可达数十高斯，实际上观察到的是一条包络线(图 9-4)。由于谱线很宽，故称宽谱

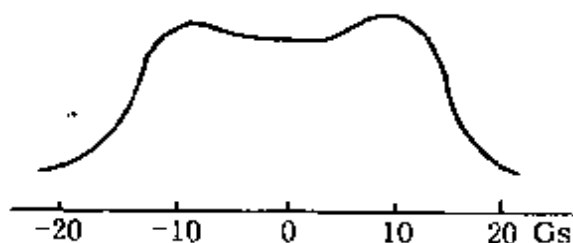


图 9-4 氯化铵多晶的 NMR 宽谱线

线。显然，此时不可能测量化学位移和自旋-自旋偶合，只能获得弛豫时间和有限的结构信息的数据。

应用 NMR 谱研究固体表面的最新进展之一是使用多重脉冲技术。采用电磁辐射的强多重脉冲循环，有可能除去同核和异核的偶极作用，以及静磁场不均匀性的影响，从而使谱线窄化，得到高分辨 NMR 谱。

得到固体高分辨谱的另一技术是让样品在与磁场方向成 $54^{\circ}44'$ 的轴上作快速旋转，当旋转速度满足一定条件(3kHz 左右)时，观察到 NMR 谱线明显变窄了。由于这一角度具有魔术变化般的功能，所以又称魔角(magic angle)，这一方法也称“魔角旋转法”。利用魔角旋转，再结合核磁共振中的其他技术，如交叉极化和大功率质子去偶等，就可以消除自旋核之间的直接偶极相互作用、四极相互作用及化学位移各向异性的影响，从而大大提高了固体 NMR 谱的分辨率。把具有魔角旋转探头的核磁共振称为魔角旋转核磁共振(MASNMR)。

9.1.4 核磁共振技术在催化研究中的应用

1946 年发现核磁共振现象以来，初期只被物理学家用作物质磁性的研究。随着化学位移的发现，以及高灵敏度和高分辨率的 NMR 谱仪的制成，使化学家产生了极大的兴趣。直到 1972 年发表了第一篇 NMR 在多相催化研究中的论文以来，NMR 技术开始在催化研究中引起重视，并有了很快发展。

^1H 由于丰度大，核磁共振信号灵敏度高，容易测定，又是组成有机化合物的基本元素之一，所以 ^1H 核磁共振谱应用广泛，发展成熟。由于固体酸在多相催化中的重要性，因此 ^1H 核磁共振谱在催化研究中也广泛应用。在能化研究中，其他常用的核还有 ^{13}C 、 ^{29}Si 、 ^{27}Al 、 ^{23}Na 等。特别是近年来， ^{23}Na 、 ^{29}Si 、 ^{27}Al 固体 NMR 谱的研究比较涌跃，使固体 NMR 技术已成为研究沸石各个方面的有力工具。

NMR 在催化研究中的应用大致分为以下三方面内容:

(1) 对催化剂的组成和结构方面的特殊问题进行考察, 如表面酸碱度, OH 基团的排列, 分布性质, Na、Al 等金属原子、离子的位置、分布等;

(2) 探索面体催化剂上吸附态的性质;

(3) 阐明反应机理。

例 1 由 ^{27}Al -MASNMR 检测沸石中 Al 原子的配位、含量和位置。

图 9-5(a) 是 NaY 沸石中 ^{27}Al -MASNMR 谱。图中只有一个峰, 化学位移为 61.3×10^{-6} , 相当于沸石骨架中四面体配位的 Al 原子。图 9-5(b) 和 (c) 是用 SiCl_4 置换脱 Al 的 NaY 沸石 ^{27}Al -MAS

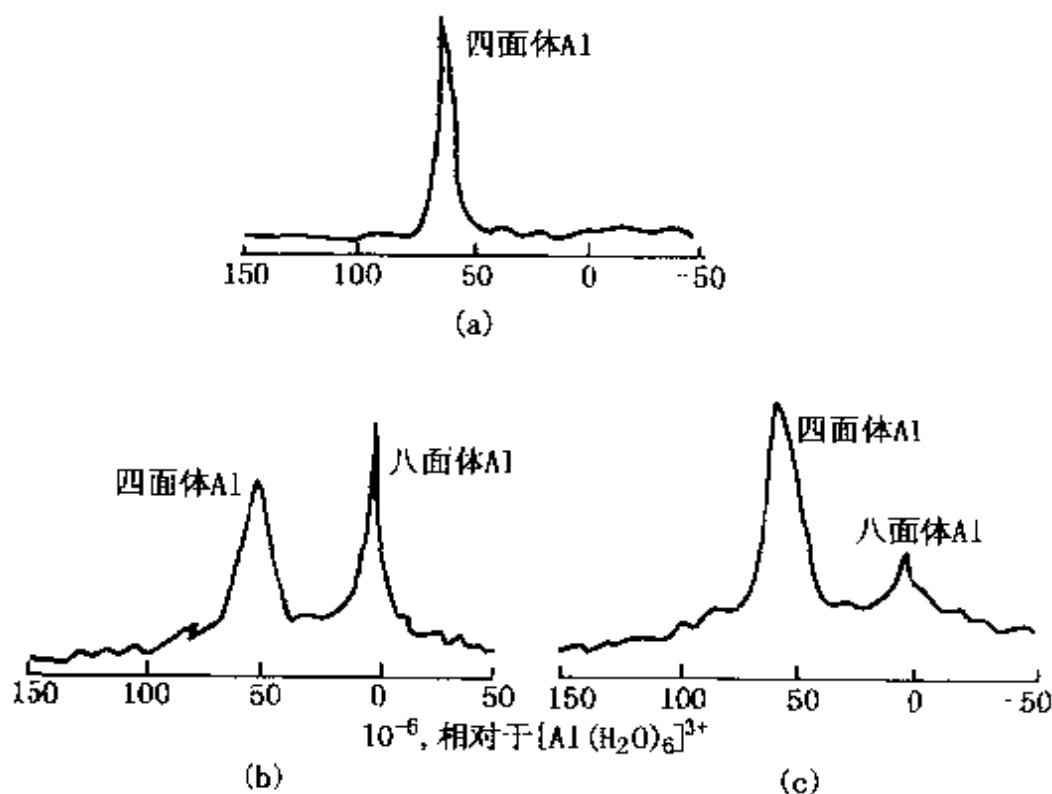


图 9-5 ^{27}Al -MASNMR 谱

(a) 起始角 NaY 沸石谱(到中心峰等距离的二个低强度信号是旋转边带);

(b) 用 SiCl_4 处理后适当洗涤的样品;

(c) 用 SiCl_4 处理后充分洗涤的样品

NMR。图中有两个峰,其中一个较宽的峰化学位移是 54.8×10^{-6} , 相当于沸石骨架中四面体配位的 Al 原子。脱 Al 后 NaY 沸石骨架中四面体配位的 ^{27}Al -MASNMR 化学位移与起始 61.3×10^{-6} 有一定的偏差。这是由于脱 Al 后沸石中 Al 原子少了, Al 原子周围化学环境发生了变化,引起了化学位移变化所致。图 9-5(b)和(c)中另一个较锐的峰化学位移为 0.2×10^{-6} , 它是沸石骨架上掉下来的 Al 离子没被水彻底洗掉,吸附在沸石笼中阳离子的位置上,相当于八面体配位的 $[\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ 。

由图 9-5(b)和(c)可以看出,脱 Al 后的八面沸石充分洗涤时,八面体的 Al 减少,所以它的峰强度显著降低,但不能将所有八面体的 Al 全部洗掉,这说明在洗涤过程中, Na^+ 离子与 $[\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ 竞争阳离子的位置,最后建立离子交换的平衡。

例 2 ^{13}C -MASNMR 用来研究催化剂上的吸附态。

固体高分辨 ^{13}C -MASNMR 具有化学位移区域大、谱线比较窄和简单、容易解释等优点,适合于研究催化剂上的吸附分子的状态。例如目前已测得了吸附在分子筛上的 1-丁烯、顺(反)-2-丁烯、异丁烯和正己烯等的 ^{13}C -MASNMR 谱,从而求出一套谱线的化学位移、强度、线宽及弛豫时间等参数,从中可以得出一些有价值的关于吸附的信息。

9.2 时间微分扰动角关联技术

时间微分扰动角关联技术(Time Differential Perturbed Angular Correlation, 简记为 TDPAC)是一种研究超精细相互作用的核物理技术,自 60 年代起其研究内容逐渐扩展到固体物理、磁学、生物学、材料科学、化学等领域,但在催化领域中应用还是在 80 年代末期开始的。目前,时间微分扰动角关联不仅没有定型的成套设备,而且在化学实验中应用也极其有限,因此对化学工作者来说还是比较陌生的。

TDPAC 更适合于催化剂的原位测定，比其他物化方法有其特殊优越性，主要理由是：第一，样品可以在任意温度和压力下以及有腐蚀的气氛中测定；第二，盛装样品的容器或反应器基本上不受限制；第三，样品可以是晶体，也可以是无定形或液体状态；第四，样品用量少，一般情况下0.5~100mg 样品足够测定用。这种方法的主要不足之处是需要把放射性探针核掺杂到被研究的样品中去，或标记在被研究的特定的分子部位上，因此需要有一个放射化学实验室。

TDPAC 在催化剂或化合物中应用原理是测定某种被研究的化合物中的特定原子的核电四极矩和核外所有邻近电荷形成的电场梯度(EFG)之间的相互作用(NQI)。某些化合物含有可用于TDPAC 测定的某一特定原子，则其中每一化合物都有一套特征的NQI 参数。因此，TDPAC 可以提供催化剂表面上活性物种的数量和性质等许多有价值的信息。

9.2.1 TDPAC 原理

TDPAC 的基本原理是处于激发态的原子核发射 γ 光子往往和原子核自旋轴有一定的方向关联，即发射 γ 光子的几率依赖于核自旋取向，这种发射方向与核自旋取向之间的相关性是基于角动量守恒原理。在一个放射性原子核系综里，自旋取向通常是无规则分布的，所以观察不到辐射的这种关联，也就是说放射性样品各向同性地发射 γ 光子，或者说各方向上发射的几率相同，如图9-6(a)所示。相反地，当原子核自旋均取一定方向后(如在极低温下处于强磁场中的核)， γ 光子的发射是各向异性的，即在不同方向上发射几率不同，才能观测到 γ 光子发射对核自旋取向的角分布，如图9-6(b)所示。

对于一个原子核系综，人们可以选择这个无规则核自旋取向的系综中的一个子系综，只观察一个特定方向的 γ 光子发射，即不是所有的原子核都向这个方向发射 γ 光子，只有那些碰巧有合

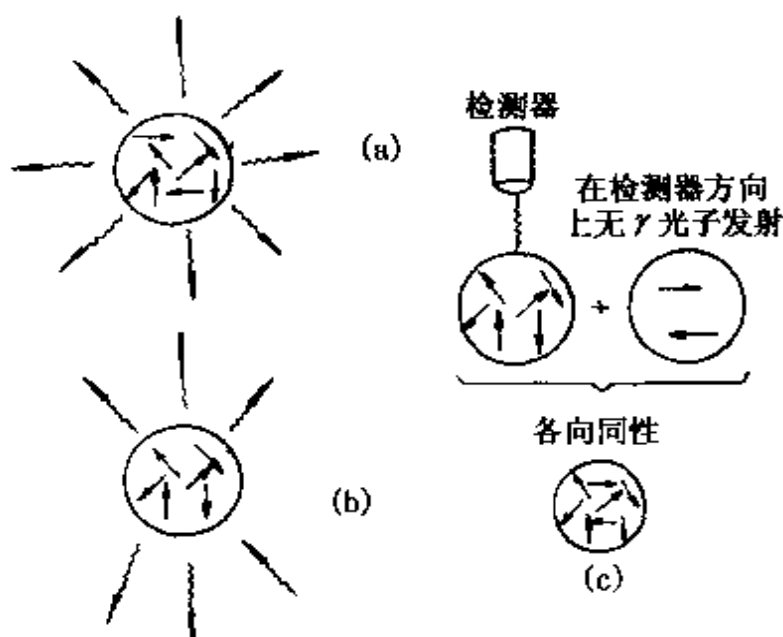


图 9-6 γ 光子的发射情况

- (a) 具有无规则自旋取向的核各向同性发射 γ 光子；
- (b) 具有一定自旋取向的核各向异性发射 γ 光子；
- (c) 在某一确定方向上的 γ 光子观测

(选择为具有线性排列的子系统核)

适的自旋取向的那些核才向这个观测方向发射 γ 光子，这种情况可参见图 9-6(c)。

一个具有核自旋量子数 I_i 和磁量子数 m_i 的起始激发态核通过辐射具有多极级 L 的 γ 光子而到达末态 I_f, m_f ，如果衰变核 $I_i \neq 0$ ，则 γ 光子的发射几率是各向异性的，为核自旋和发射方向之间角度的函数，可表示为：

$$\omega(\theta) = 1 + B_2 P_2(\cos\theta) + B_4 P_4(\cos\theta) + \dots \quad (9-12)$$

式中， $\omega(\theta)$ — γ 光子发射几率；

B_k — 角关联系数(表示取向的程度)；

$P_k(\cos\theta)$ — Legendre 多项式(式中取 $k > 2$ 则足够了)；

θ — 发射方向与量子化轴之间的夹角。

在图 9-6(b)的情况下， γ 光子发射几率可用式(9-12)表示。

同样的规律也适用于放射性原子核的两个 γ 光子(γ_1 与 γ_2)

的级联发射过程(参见图 9-7), 即当两个 γ 光子是由同一个激发态核相继发射出来时, γ_2 的发射是与 γ_1 的发射相关联的, 即 γ_1 和 γ_2 的符合发射几率 $\omega(\theta)$ (也称符合计数率) 是两个 γ 光子发射方向之间夹角 θ 的函数, 或者说 $\omega(\theta)$ 随着 θ 的不同而呈现出各向异性的变化, 这就是所说的 γ - γ 角关联, 可用下面公式描述:

$$\omega(\theta) = 1 + \sum_{k=2}^{k_{\max}} A_k P_k(\cos\theta) \quad (9-13)$$

式中 A_k 为角关联系数, 是由级联跃迁的三个能级的自旋 (I_i, I, I_f) 和 γ 辐射的多极级 L 所决定的, 其表示两个 γ 光子角关联的程度, 通常也称为各向异性, 其值为常数。一般情况下, 式中 $k > 2$ 的项可以省略。

为了确定两个 γ 光子是由同一个核发射出来的, 必须测定与先发射的 γ_1 相关的 γ_2 的角度分布。因此, 任何 γ - γ 角关联测定的核心问题是一个激发态核相继(级联)发射两个 γ 光子。 γ - γ 角关联的测定仪器可简示于图 9-8 中。

图中所示的固定检测器测定 γ_1 光子, 可移动的检测器测定 γ_2 光子, 在测定于两个检测器之间角度 θ 所对应的符合计数率时, 角关联的各向异性 A_2 也同时获得。

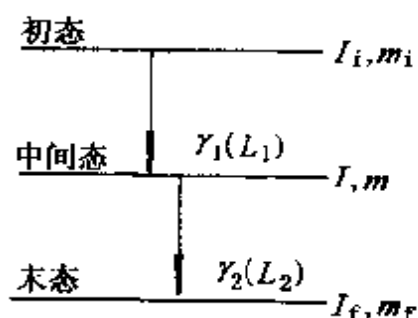


图 9-7 γ - γ 级联发射过程的核状态图

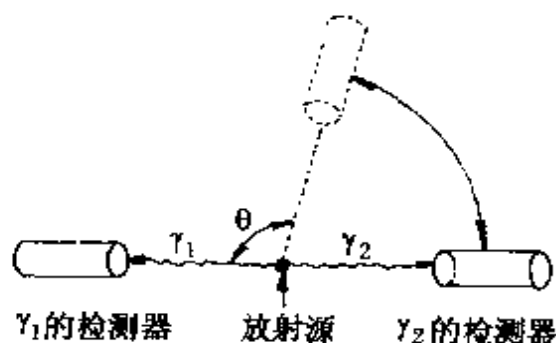


图 9-8 γ - γ 角关联测定的实验装置图

如果核在 γ_1 - γ_2 级联发射过程中的中间激发态的寿命为 τ_N (例如图 9-9 所示的 ^{99}Mo 的衰变中核中间激发态寿命为 5.39ns, 不仅有两个 γ 光子的级联发射过程, 还有三个 γ 光子的级联发射过程), 且不受核外场的作用, τ_N 又比仪器分辨时间长, 则可以进行时间微分测量。时间微分角关联函数 $\omega(\theta, t)$ (γ_1 和 γ_2 之间符合计数率) 为两个 γ 光子发射方向之间夹角 θ 和时间 t 的函数:

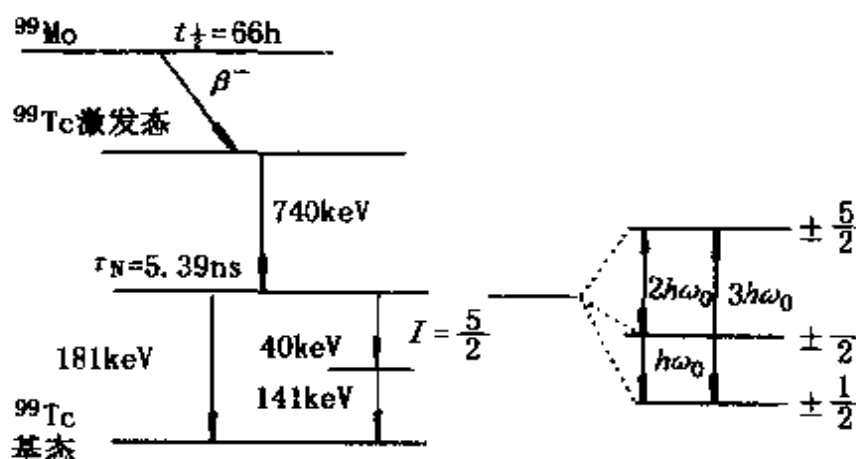


图 9-9 ^{99}Mo 的衰变简图(左)和 $I = \frac{5}{2}$

核中间态能级分裂图

$$\omega(\theta, t) \approx \exp(-t/\tau_N) [1 + A_2 P_2(\cos\theta) + \dots] \quad (9-14)$$

式(9-14)只有在角关联于中间激发态核寿命 τ_N 时间内不受到核外场(例如磁场或非均匀的电场)的作用(干扰)时才是正确的。一般情况下, 磁场或非均匀电场这两种核外场可分别同核的磁偶极子或电四极矩相互作用, 而且当核处于中间激发态时还可发生核自旋方向的改变。例如, 在中间激发核态存在的 τ_N 时间内, 原子核的电四极矩与核周围存在的电场梯度发生相互作用(NQI), 核自旋取向在核处于中间态时间内会发生变化, 在扭力矩作用下引起核自旋随着外场旋进(进动), 相应的角关联被扰动, 这称为时间微分扰动角关联, 其函数形式为:

$$\omega(\theta, t) \approx \exp(-t/\tau_N) [1 + A_2 G_2(t) P_2(\cos\theta) + \dots] \quad (9-15)$$

$G_2(t)$ 即是所谓的扰动函数，它包含了探针核在中间状态存在时所受作用和反应核的变化的所有相关信息，这些信息还与探针核所处环境中电荷密度的强度和电核分布有关。

为了进一步说明扰动函数 $G_2(t)$ 的意义，下面具体讨论放射源 ^{99}Mo 的时间微分扰动角关联的详细情况。

由图 9-9 可以看出， ^{99}Mo 经 β 衰变所产生的子核 ^{99}Tc 的 γ - γ 角关联测定是在两个级联发射过程中进行的，即 740-181keV 级联发射和 740-(40)-141keV 级联发射，这两个级联发射过程都是用于 $I = \frac{5}{2}$ 的中间核态的相互作用的研究，而且可观测到同样的扰动函数。740-181keV 级联发射具有正的各向异性 ($A_2 \approx +10\%$)，而 740-(40)-141keV 级联发射是一个三个 γ 光子连续发射的过程，且中间态的 40keV 的 γ 光子是不能被仪器检测到的，因而具有负的各向异性 ($A_2 \approx -11\%$)，但这不影响实验测定，也不会产生任何复杂情况，因为此中间态的核电四极矩与寿命的乘积很小。在 $^{99}\text{Mo}(\beta^-)^{99}\text{Tc}$ 的时间微分扰动角关联测定中，由于 740keV 中间核态的寿命较短 ($t_{\frac{1}{2}} = 3.6\text{ns}$)，各向异性较小，核电四极矩相对来说也较小，因此在一定程度上限制了对不同组分的分辨性能。此种不足可通过同时测定两个级联发射得到部分弥补，因为 740-(40)-141keV 级联产生稍高的各向异性和稍高的符合计数率。

核自旋 $I = \frac{5}{2}$ 的中间态核具有一个非零的但仍不详知的电四极矩，若核外(最邻近原子形成的电场)不均匀(非球形对称)，这个核将相对于电场梯度取某些确定的方向。对于处在轴对称电场梯度中的核，量子力学处理得到下面的分裂能级公式：

$$E_m = 3e^2qQm^2/4I(2I-1) \quad (9-16)$$

$$m = -I, -I+1, \dots, I-1, I。$$

式中 eQ ——核的电四极矩；

I ——核自旋；

m ——磁量子数，描述核自旋可能的取向，取值为 $m = -I, -I+1, \dots, I-1, I$;

eq ——电场梯度张量的最大分量，上面已经假定电场梯度为轴对称的，故 $eq = V_{zz}$, $V_{xx} = V_{yy}$ 。

电场梯度为“无痕迹”张量，即 $V_{xx} + V_{yy} + V_{zz} = 0$ ，可以是轴对称的，也可以是非轴对称的，在主轴坐标系中可以描述为：

$$\begin{bmatrix} V_{xx} & 0 & 0 \\ 0 & V_{yy} & 0 \\ 0 & 0 & V_{zz} \end{bmatrix}$$

如果我们假定这些分量的大小顺序为 $|V_{zz}| \geq |V_{xx}| \geq |V_{yy}|$ ，即 $eq = V_{zz}$ ，则可以定义不对称参数 η 为：

$$\eta = \left| \frac{V_{xx} - V_{yy}}{V_{zz}} \right|。$$

如果 $V_{xx} = V_{yy}$ ，则 $\eta = 0$ ，电场梯度对于 Z 轴是轴对称的，除此之外 η 为 $0 < \eta \leq 1$ 。由此可见，电场梯度张量可由 V_{zz} 和 η 两个参数来确定，因此满足式(9-16)的电场梯度张量的条件为 $V_{zz} = eq$, $V_{xx} = V_{yy}$ 。电场梯度张量与核外电核密度分布 $\rho(\vec{r}')$ 之间的关系式为：

$$V_{KK}(\vec{r}) = \int d^3r' \rho(\vec{r}') \frac{3KV - \delta_{KV}r'^2}{|\vec{r} - \vec{r}'|^5} \quad (9-17)$$

式中， $K, V = X, Y, Z$ ； δ_{KV} 为 Kronecker 符号， $K = V$ 时 $\delta = 1$ ， $K \neq V$ 时 $\delta = 0$ 。

核自旋为 $\frac{5}{2}$ 的中间态核在电场梯度作用下可能分裂成三个能级（见图 9-9），若电场梯度为轴对称（ $\eta = 0$ ），所分裂的三个能级之间的能量差可由式 9-16 直接计算得到，即

$$\Delta E_{m_1, m_2} = E_{m_1} - E_{m_2} = 3e^2qQ(m_1^2 - m_2^2)/40 \quad (9-18)$$

则 $\Delta E_{-\frac{5}{2}, \pm\frac{1}{2}} = 6e^2qQ/40 = h\omega_0 = h\omega_1$

$$\Delta E_{\pm\frac{3}{2}, \pm\frac{5}{2}} = 12e^2qQ/40 = h2\omega_0 = h\omega_2$$

$$\Delta E_{\pm \frac{5}{2}, \pm \frac{5}{2}} = 18e^2qQ/40 = h3\omega_0 = h\omega_3$$

式中的 ω_0 定义为 $\omega_0 = 6e^2qQ/40h$, 与拉莫尔(Larmor)进动(旋进)相似, 可以认为这是具有频率 $\omega_n = n\omega_0$ ($n=1, 2, 3$) 的核自旋的进动(旋进)。在此条件下(即 $\eta=0, I=\frac{5}{2}$, 如 $^{99}\text{Mo}(\beta^-)^{99}\text{Tc}$ 的 TDPAC 测定), 扰动函数 $G_2(t)$ 取如下形式:

$$G_2(t) = \sum_{n=0}^3 a_n \cos(n\omega_0 t) \\ = a_0 + a_1 \cos(\omega_0 t) + a_2 \cos(2\omega_0 t) + a_3 \cos(3\omega_0 t) \quad (9-19)$$

式中: $a_0 = 0.200, a_1 = 0.371, a_2 = 0.286, a_3 = 0.143$ 。

如果电场梯度偏离轴对称, 则能级发生分裂, 进动频率 ω_n 及系数 a_n 均随之而变化, $\omega_1 : \omega_2 : \omega_3$ 不再是简单的 $1 : 2 : 3$, 但保持 $\omega_3 = \omega_1 + \omega_2$ 的关系。有关 $\omega_2/\omega_1, a_n$ 与 η 的函数关系示于图 9-10 中。

在下述特殊情况下, 扰动函数 $G_2(t)$ 要做某些修正:

(1) 单个晶胞中的不等价晶格位置上的探针核或试样中多种组分(或相)共存而形成的不等价探针核将导致扰动函数的叠加,

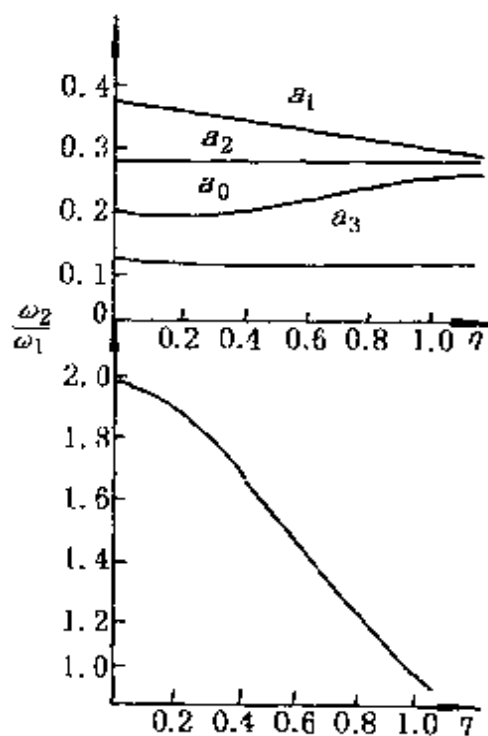


图 9-10 $\omega_2/\omega_1, a_n$ 与 η 关系图

$$G_2(t) = \sum_i \alpha_i G_2^i(t) \\ \sum_i \alpha_i = 1$$

式中 α_i 为 i 组分的相对含量, 以分数或小数表示, i 组分可由 ω_i^j, η_i 和 α_i 来确定。

(2) 由非均匀性引起的围绕平均旋进频率 ω_1 周围的有限频率分布, 比如具有半个半波宽 $\delta\omega_1$ 的 Lorentz 频率分布, 将导致 $G_2(t)$ 振动衰减或 Fourier 变换峰形加宽:

$$G_2(t) = \sum_{n=0}^3 a_n \exp(-n\delta\omega_1 t) \cos(n\omega_1 t)$$

(3) 仪器的有限时间分辨在很大程度上抑制了较高频率组分的测定, 扰动函数做为 $\exp(-t/\tau_N)G_2(t)$ 与仪器分辨时间的函数 (具有宽度为 τ_{res} 的高斯形式) 的褶合变换的粗略近似, 可得到如下形式:

$$G_2(t) = \sum_{n=0}^3 a_n \exp\left(-\frac{1}{2}\tau_{res}^2 n^2 \omega_0^2\right) \cos(n\omega_0 t)$$

这一有限的时间分辨 τ_{res} 并未使 $G_2(t)$ 振动衰减, 而只单纯地改变了 \cos 项的幅度。

(4) 探测器之间有限的空间角度会降低所观测的各向异性 A_2 。

下面简单介绍具有 $I = \frac{5}{2}$ 中间态核和纯核电四极矩相互作用 (NQR) 的一些典型扰动函数 $G_2(t)$ 及其 Fourier 变换谱图 (图 9-11)。

最简单的情况是无任意 NQR 存在 (图 9-11(a)), 其 $G_2(t) = 1$, 所对应的 Fourier 变换谱图是一个中心在频率零处的单峰, 峰宽是由观测 $G_2(t)$ 的时间窗口的宽度来确定。

图 9-11(b) 描述了快速弛豫过程 (如液体样品), 其 $G_2(t)$ 为一简单的指数函数, 即 $G_2(t) = \exp(\lambda_2 t)$, λ_2 为弛豫常数, 取值为 $2.8(\omega^2)\tau_c$, 其中 ω^2 表示以时间平均的 NQR, τ_c 为重新取向的相关时间。此过程的扰动函数 $G_2(t)$ 的 Fourier 变换谱图是一个与仪器分辨时间重合的 Lorentz 函数。

第三种情况是设电场梯度轴对称的条件下 ($\eta = 0$), 扰动函数为 $G_2(t) = 0.2 + 0.371\cos(\omega_0 t) + 0.286\cos(2\omega_0 t) + 0.143\cos(3\omega_0 t)$, 其两个周期示于图 9-11(c) 中。该扰动函数的 Fourier 变换谱图由

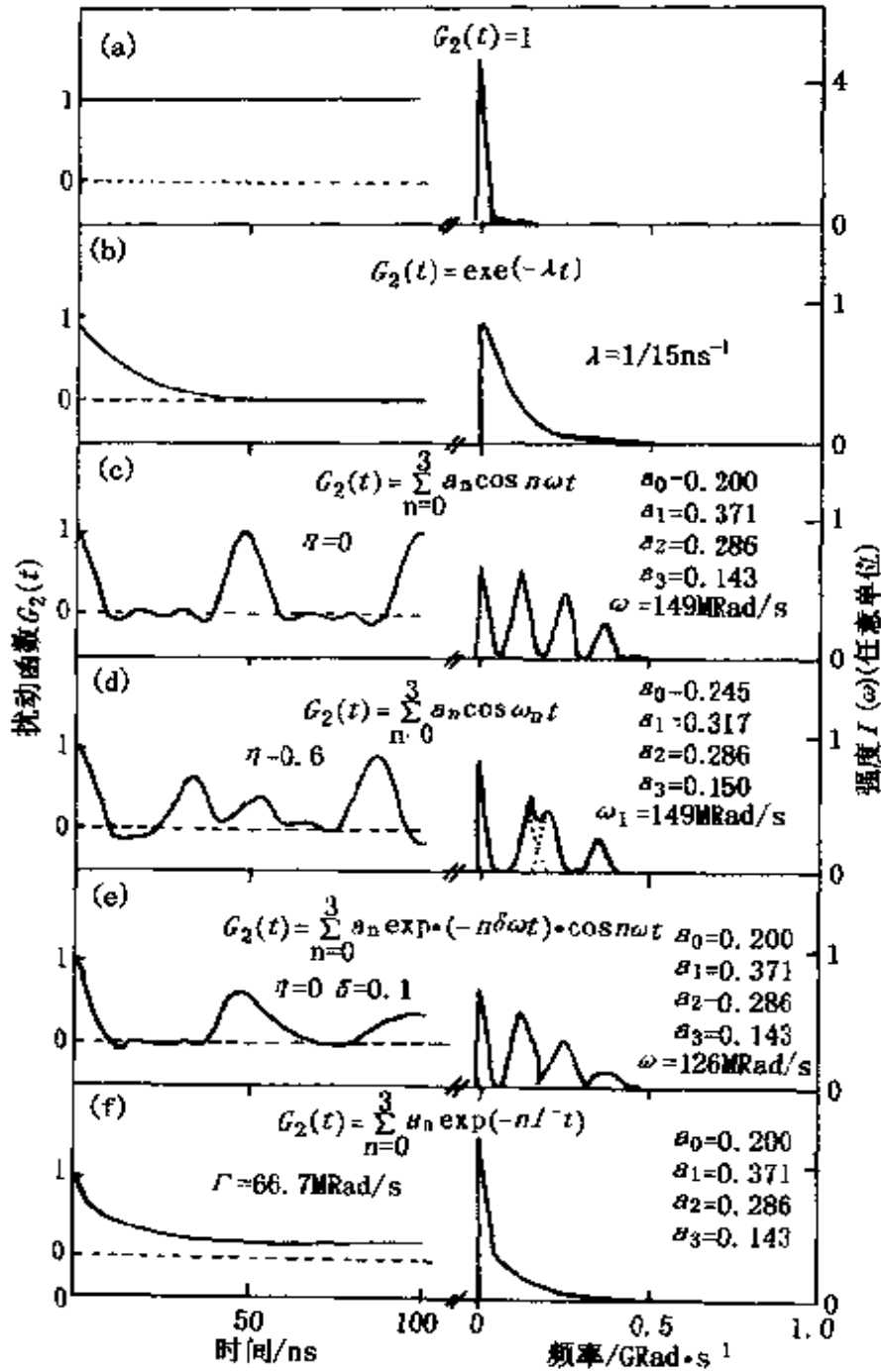


图 9-11 具有 $I = \frac{5}{2}$ 和纯 NQI 的典型扰动函数

$G_2(t)$ (左) 及其 Fourier 变换谱图 (右)

- (a) 不存在扰动的情况；(b) 快速弛豫情况；(c) 静态轴对称的 NQI；
 (d) 静态非轴对称的 NQI；(e) 带有某一确定频率扰动的静态轴对称
 的 NQI (导致时间谱图急减和谐带宽化)；(f) 带有一个在零频率
 周围频率分布的静态 NQI

四个峰组成,第一个峰的频率中心在零处,强度为 0.2,其他三个峰中心分别在 ω_0 、 $2\omega_0$ 和 $3\omega_0$ 处,对应强度分别为 0.372、0.286 和 0.143。具有强度为 0.2 的与时间无关的一项是纯样的量子力学效应。

图 9-11(d)给出了在电场梯度不对称情况下($\eta=0.6$)的 $G_2(t)$ 的起始部分,其 Fourier 变换谱图中各峰之间距离是不等的。除了零位峰外,其余三个峰位置分别为 ω_1 、 ω_2 、 ω_3 ,且 $\omega_1 : \omega_2 : \omega_3 \approx 1 : 2 : 3$,但规则 $\omega_3 = \omega_1 + \omega_2$ 还是成立的。

再一种情况是当 $\eta=0$ 时,相互作用频率 ω_0 周围存在一个有限的 Lorentz 频率分布,这种分布是由较小的不均匀性引起的。这种情况会引起振动幅度随时间的降低,也就是说在时间谱图中呈现衰减或者 Fourier 变换谱图上出现线宽化。图 9-11(e)示出了一个具有半波宽为 $\delta\omega_0$ 的 Lorentz 频率分布峰图。

图 9-11(f)给出了一种特殊情况,即在频率零周围存在一个具有半波宽为 Γ 的频率分布,其扰动函数 $G_2(t)$ (或各向异性)不像快速弛豫那样衰减趋于零,而趋于一个常数值 a_0 。需要指出的是一个谱图可以由几个组分的谱图组合而成,例如可由含有两个不同频率的图 9-11(c)型的两个图形组成,根据其相对强度能够很容易进行两个不同组分的识别。

实验上符合装置的有限分辨时间将会进一步修正谱图。如果对有限时间分辨的影响作粗略估算,我们可以应用近似的振幅衰减因子 $f_n = \exp(-0.09\omega_n^2 \tau_R^2)$,其中 τ_R 表示时间分辨功能的宽度(持续时间)。应该指出,较高频率组分将被有限分辨时间所抑制,但并不使其波峰衰减和宽化。

9.2.2 TDPAC 实验装置

常用的 TDPAC 装置是一个能够对级联发射的 γ_1 - γ_2 光子进行快慢符合测量的由处于同一平面相互垂直的四个探测器组成的谱仪(图 9-12),每个探测器都是由安装在光电倍增管上的 NaI

(T1)闪光晶体组成。该装置时间分辨可达到 2.5ns。由探测器获得的信息通过两个不同的线路单独分析处理。在所谓的“快线路”中，可以精确分析两个脉冲之间的时间差(例如“开始”探测器接收 γ_1 到达时间，“终止”探测器接收 γ_2 到达时间)。探测器接收的时间信号由恒比甄别器(CFT)检出，并送入时间脉冲高度转换器(TAC)，由 TAC 输出的模拟信号通过模拟数字转换器(ADC)储存在多道分析器中(MC)。在“慢线路”中，与能量成正比的“慢”信号通过能谱放大器到达单道甄别器(SCA)，对 γ_1 (“开始”信号)和 γ_2 (“终止”信号)进行区别，并作慢符合记录，一旦这些慢符合信号到达 ADC 的门，从 TAC 出来的脉冲信号才能通过 ADC 进入多道储存系统(MC)，从不同的两个探测器组合所获得的相应分组谱图于多道分析器中编址储存。这样从表 9-4 中的 12 种可能组合中选取前 8 组符合分组谱图同时在 MC 中编址并记录了 8 个符合分组谱图，每个分组都含有一个如图 9-13 所示式样的谱图。从分组谱图上去掉由偶然符合产生的固定本底可以得到一个指数衰减的“真正”符合曲线，扰动函数 $A_2G_2(t)$ (或者说是核自旋进动信号)的原始数据迭合在这个曲线上。

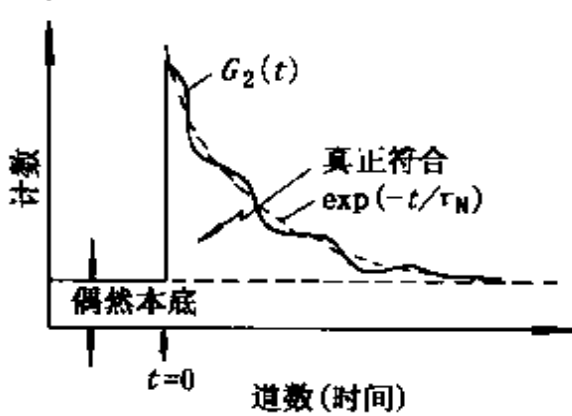


图 9-13 多道分析器中的分组谱图的存储内容

扰动函数 $A_2G_2(t)$ (或者说是核自旋进动信号)的原始数据迭合在这个曲线上。为了在 MC 中更好地储存分组的谱图，时间谱零点作了适当的延迟。如果“开始”探测器检测 γ_1 ，则指数曲线向右表减；如果“开始”探测器检测 γ_2 ，曲线则向左衰减(图 9-14)。

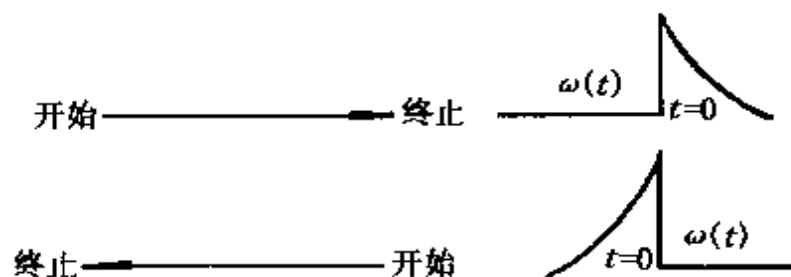


图 9-14 MC 中分组谱图的衰减方向

表 9-4 在四探测器装置上的 12 种可能探测器组合

序号	接收 γ_1 的探测器序号	接收 γ_2 的探测器序号	$\theta/(^\circ)$
1	1	3	180
2	3	1	180
3	2	4	180
4	4	2	180
5	3	2	90
6	2	3	90
7	1	4	90
8	4	1	90
9	1	2	90
10	2	1	90
11	3	4	90
12	4	3	90

9.2.3 实验数据处理

TDPAC 的实验数据处理按下述过程进行。首先从每个分组数据减去本底(偶然符合)。为了计算这个本底,使用了完全不含

有真正符合的谱图部分，即时间为负的区域(图 9-13 的左半部)。然后将所有向左衰减的谱图都转变为向右衰减，再将所有谱图都转变为一个共同时间起点 t_0 ，对每个分组的 t_0 预先都通过测定即时符合(例如由 ^{60}Co 源)来决定，这种 t_0 确定方法可以推导出中心位置和分辨时间 τ_k 。根据下式用计算机处理各个分组数据得到一个总的 $A_2G_2(t)$ 谱图(数据)，并可同时进行 Fourier 变换：

$$R = A_2G_2(t) = \frac{(\omega_{13}\omega_{31}\omega_{24}\omega_{42})^{\frac{1}{4}} - (\omega_{14}\omega_{41}\omega_{23}\omega_{32})^{\frac{1}{4}}}{(\omega_{13}\omega_{31}\omega_{24}\omega_{42})^{\frac{1}{4}} + 2(\omega_{14}\omega_{41}\omega_{23}\omega_{32})^{\frac{1}{4}}} \quad (9-20)$$

式中 ω_{ij} 表示在“开始”探测器 i (接收 γ_1 光子)和“终止”探测器 j (接收 γ_2 光子)之间的真正符合计数率(已对偶然本底进行校正)。式(9-20)为一个分式，因此指数衰减因子被消去了，而且由于每个探测器对于每个 γ 光子能量在分子和分母中各出现一次，所以探测器的影响也同样被抵消了。

对于 $^{93}\text{Mo}(\beta^-)^{93}\text{Tc}$ 的 TDPAC 测定，实验数据可从两个级联发射过程获得，再将其加和在一起。由于 $A_2(740-181)$ 是正值， $A_2(740-40-141)$ 为负值，加和形成总的 $A_2G_2(t)$ 时有一个权重差，即 $A_2G_2(t) = \omega R(740-181) - (1-\omega)R(740-40-141)$ ，此处权重 ω 是正比于每个数据点上的统计准确度。每个数据点的统计准确度随 γ_1 和 γ_2 之间衰变时间的增加而降低，因为较后时间测定的真正符合是很少的。

最后根据合适的理论公式对 $A_2G_2(t)$ 数据进行最小二乘法拟合，得到 $A_2G_2(t)$ 图中的拟合曲线(图中实线)，再进行 Fourier 变换，可以得到进动频率 $\omega_0(\omega_1)$ ，具有半波宽度 $\delta\omega_0$ 的可能频率分布，不对称性参数 η 以及样品有多种不等价组分(或相)共存时的组分数目和相对含量 α_i 。图 9-16 给出了仲钼酸铵 $(\text{NH}_4)_2\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (APM)和 MoO_3 的 TDPAC 谱图及其 Fourier 变换谱图。

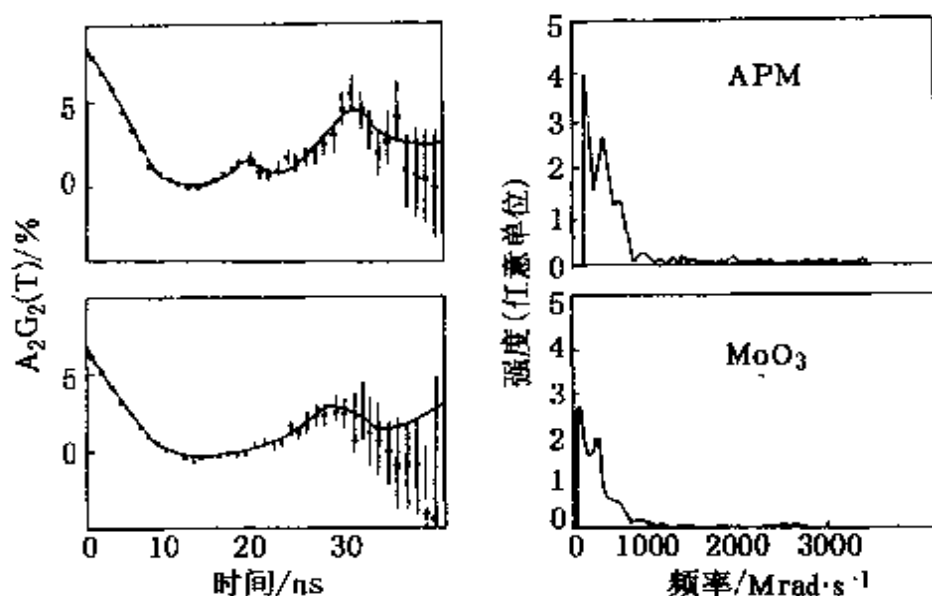


图 9-15 APM(上)和 MoO₃(下)的 TDPAC 谱图(左)和 Fourier 变换(右)

9.2.4 同位素的选择和样品制备

TDPAC 研究需要有放射性的同位素探针核，放射性同位素可以在核反应堆或者在加速器或回旋加速器中生产。适合于 TDPAC 研究的放射性同位素需具备下述要求：母同位素核要有较长的寿命，级联过程有大的各向异性，不太低的 γ 光子能量，中间态核有较长的寿命和较大的电四极矩。表 9-5 给出了一些适合 TDPAC 研究的放射性同位素。

对于某一特殊研究，同位素选择应该考虑下列问题：

(1) 理想情况下被测定样品的一种成分含有一种具有同分异构衰变的同位素，此时没有发生核的蜕变，也就是说即无样品制备问题，也无“热原子化学问题”（原子或电子的后效应）。

(2) 如果母核是样品的一个组分，虽不存在样品的制备困难，但必须考虑到测定是在另一种原子上进行的（杂原子或子核原子），这时化学后效应即弱键的断裂可能会发生。如果电子层的重排（对于电子捕获情况下会有俄歇级联过程）与起始能级的寿命相

表 9-5 TDPAC 研究中一些适用的放射性同位素

母核	半衰期	衰变方式*	子核	初态能级 能量/keV	中间态能级		$A_2/\%$
					能量/keV	自旋 平均寿命/ns	
^{99}Mo	2.75d	β^-	^{99}Tc	740	181	$\frac{5}{2}$	3.6 +10
					(40), 141	$\frac{5}{2}$	3.6 -12
^{99}Rh	15d	EC, β^+	^{99}Ru	528	90	$\frac{3}{2}$	20.7 -22.1
				353	90	$\frac{3}{2}$	20.7 -13.1
^{100}Pd	3.6d	EC	^{100}Rh	84	75	2	214.5 +17.3
$^{111\text{m}}\text{Cd}$	48.6m	IT	^{111}Cd	151	245	$\frac{5}{2}$	84.1 +17.5
^{111}In	2.8d	EC	^{111}Cd	171	245	$\frac{5}{2}$	84.1 -18.0
$^{116\text{m}}\text{Sb}$	60.4m	EC, β^+	^{116}Sn	543	1072	5	370 +13
^{117}Cd	2.4h	β^+	^{117}In	90	345	$\frac{3}{2}$	58.7 -36

续表

母核	半衰期	衰变方式*	子核	初态能级		中间态能级		$A_2/\%$
				能量/keV	能量/keV	能量/keV	自旋 平均寿命/ns	
^{118m}Sb	5h	EC, β^+	^{118}Sh	254	1092	5	21.7	+10.7
^{140}La	40.3h	β^-	^{140}Ce	329	487	4	3.5	-9.2
^{155}Tb	5.3d	EC	^{155}Gd	180	87	$\frac{5}{2}$	6.4	-12.7
^{172}Lu	6.7d	EC	^{172}Yb	91	1094	3	7.8	+38
^{181}Hf	42.4d	β^-	^{181}Ta	133	482	$\frac{5}{2}$	10.8	-25.8
^{187}W	23.9h	β^-	^{187}Re	480	72	$\frac{9}{2}$	563	-12
^{199m}Hg	42.6m	IT	^{199}Hg	374	158	$\frac{5}{2}$	2.45	+25
^{204m}Pb	67m	IT	^{204}Pb	911	375	4	270	+24
^{186}Re	16.7h	β^-	^{186}Os		155	2	1.0	

* 衰变方式: EC为电子捕获, IT为同分异构转变为子同位素核。

比进行得太慢时，电子后效应也会出现。这种现象在金属中不会发生，但有可能在半导体和绝缘体上出现。

(3) 如果子核是测定样品的一种组分，可能只在样品制备期间存在特殊杂质效应问题。

(4) 如果母核和子核都不是测定样品的一种组分，可能在样品制备和测定中都会出现特殊杂质效应问题。

上面给出的问题涉及的范围很宽，但并不表示所有这些情况都总能发生，只是提示人们在实验前要考虑这些问题。对于系统的重要应用研究，定会用到杂质探针试样，例如核蜕变、掺杂物和有杂质缺陷的化合物等。一般说来，希望得到探针试样的某种取样部位，如果所研究的母/子同位素核和基质物质能形成同晶化合物或完全互溶的合金，这种取代现象是非常希望得到的。

通常有两种样品制备过程可供选择，一种为在样品制备过程中将放射性探针物质引入样品中去，第二种是放射性探针物质是在制备好的样品中通过核反应来生成的，此时除了所希望的同位素外不要产生其他活性物。在第二种制备过程中，通常要去除同时产生的辐射损伤，例如通过热处理来去除。原则上 $10^{16} \sim 10^{17}$ 个探针原子足够实验测定用，但并不存在对样品数量的要求限制。

用 TDPAC 研究钼基催化剂和钼的化合物时，待测样品必须含有 ^{99}Mo 放射源， ^{99}Mo 的制备是含钼化合物在热中子流中经中子照射进行的。例如 MoO_3 经 24h 中子照射后由于辐射损伤变为深蓝色，通过在 $700 \sim 720^\circ\text{C}$ 下升华处理得到无色透明的条形片状晶体，这一处理过程称为辐射损伤恢复过程。仲钼酸铵 (APM) 经 2h 中子照射后也变为深蓝色，这种辐射损伤可通过溶于水并在空气中搅拌得以恢复，然后加入乙醇使 APM 沉淀出来。其他一些含钼化合物 (例如 MoS_2 、 $\text{Al}_2(\text{MoO}_4)_3$ 等) 还未显示出明显的辐射损伤效应。待测的钼基催化剂样品的制备是应用含有 ^{99}Mo 的 APM 或 MoO_3 与载体通过浸渍和混合热处理来完成的。

9.2.5 TDPAC 在钼基催化剂表面结构研究中的应用

TDPAC 应用到钼基催化剂研究是测定探针核 ^{99}Mo 经 β^- 衰变后生成的子核 ^{99}Tc 的电四极矩和核外邻近电荷形成的电场梯度之间的相互作用(NQI), 给出每种钼物种的一套 NQI 参数(ω_1 , $\delta\omega_1$, η 和 α 等)。分析这些 NQI 参数, 并与标准化合物的特征 NQI 参数对比, 可以获得有关催化剂表面结构的一些有价值的信息。

表 9-6 列出了几种典型的钼化合物和金属钼的 NQI 参数。金属钼为最简单的例子, 由于其立方点阵结构, 核外电场球形对称, 应该观测到一个非扰动的各向异性($\omega_1=0$), 最小二乘法拟合时给出了很低的 ω_1 值($\omega_1=10$ Mrad/s), 这可能与样品晶体结构中的杂质和缺陷有关。具有 Mo-O/S 配位的孤立四面体结构的钼化合物(例如 $\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3$ 、 $\text{Al}_2(\text{MoO}_4)_3$ 和 $(\text{NH}_4)_2\text{MoO}_4$)显示了较慢衰减的各向异性, 给出了一个含量为 100% 的在频率零周围的一个频率分布的组分, 所列三种化合物的半波宽 F 分别为 45(4)、93(21)和 53(9)Mrad/s。总之, 具有 Mo-O/S 孤立四面体配位结构的钼化合物的 NQI 为零或很小, 即理想四面体配位的钼化合物由于其核外电场对称性而导致 NQI 消失, 可以认为这些化合物中的配位四面体是未变形的。具有 Mo-O/S 变形八面体配位的钼化合物, 主要有 MoO_2 、 MoO_3 、APM、三角棱柱层状物 MoS_2 和无定形的 MoS_3 , 由于八面体配位的钼原子的缩聚引起多面体变形, 从而产生了非零的 NQI, 每种化合物都有一个或两个特征的 NQI 频率值。 MoO_3 的 TDPAC 谱图给出一个较高频率的组分($\omega'_1=716$ Mrad/s), 这应是由辐射损伤未能完全恢复所致, 如果经长时间的升华处理, 这个高频组分则不再存在。APM 未经辐射损伤恢复处理(仍呈蓝颜色)时, TDPAC 谱图给出一个高频组分($\omega''_1=800$ Mrad/s), 这是由于辐射损伤而使 Mo-O 配位体中存在氧空位引起的。由于 APM 的每个分子中有 7 个钼原子(其中有 4 个钼原

表 9-6 几种钼化合物和金属钼的 NQI 参数

样品	$\omega_1 /$ Mrad · s ⁻¹	$\delta\omega_1 /$ Mrad · s ⁻¹	η	$\alpha /$ %	$\omega'_1 /$ Mrad · s ⁻¹	$\delta\omega'_1 /$ Mrad · s ⁻¹	η'	$\alpha' /$ %
AlM	180(3)	0	0.45(3)	76(2)	416(10)	0	0.28(4)	21
MoO ₃	184(4)	4	0.47(4)	83(2)	716(34)	21	0.65(6)	17
	或 175(4)	0	0.55(5)	100				
Al ₂ (MoO ₄) ₃	0	93(21)	0	100				
Fe ₂ (MoO ₄) ₃	0	45(4)	0	100				
MoO ₂	73(2)	18(5)	0	100				
MoS ₂	112(2)	0	0	100				
M ^{3±} EDTA	141(11)	0	0.60(12)	100				
M ^{6±} EDTA*	310(4)	0	0.25(6)	75(2) ^b				
金属钼	10(3)	0	0	100				

* 因样品中含六价钼，故其余 25% 为 M^{6±}EDTA。

子含有端基氧),可能含有7套不同的NQI参数,但经过大量样品测试所得到的一个较好的拟合数据表明APM中只含有两类不等价的钼位,即 $\omega_1=180\text{Mrad/s}$ 和 $\omega'_1=416\text{Mrad/s}$ 的两种化学环境不同的钼原子,前者含量约为76%。

一般说来,对称性好的孤立四面体配位的钼化合物显示了一个消失的或很低的NQI频率值,而缩聚变形的八面体配位的六价钼化合物给出了 $\omega_1=140\sim 190\text{Mrad/s}$ 的特征NQI频率值,缩聚变形的八面体配位的四价钼化合物具有 $\omega_1=70\sim 120\text{Mrad/s}$ 的特征NQI值,并随着O/Mo或S/Mo原子比增大钼化合物的NQI频率也增大。

具有桥式结构 $\left[\begin{array}{c} \text{O} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{Mo} \quad \text{Mo} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{O} \end{array} \right]$ 的五价钼化合物给出 $\omega_1=290\sim 340\text{Mrad/s}$ 的特征NQI频率值,这一较大的NQI参数是归因于核外单电子所引起的较大的电四极矩极化。另外,化合物中钼原子周围的配位缺陷会产生很高的NQI频率值,而且配位体氧原子被硫原子取代也会导致NQI频率值增大。

抚顺石油学院工业催化教研室已经应用TDPAC技术系统地对浸渍法Mo/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 催化剂和热处理的MoO₃/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 机械混合物进行了研究,表9-7给出了浸渍法制备的Mo/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 催化剂的TDPAC测定结果,分析表中数据可以归纳出下述关于浸渍法制备的Mo/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 催化剂表面钼的状态的几点结论性意见。

所有氧化态催化剂都有两种或两种以上具有不同化学环境的钼物种,NQI频率为零的钼物种应是孤立四面体MoO₄²⁻,频率为140~180Mrad/s的钼物种是聚合八面体配位的钼(记为Mo[O]');频率为410~500Mrad/s的钼物种(记为Mo[O]"')可能为类似APM的第二种钼组分(不含端基氧的钼原子);频率为220~350Mrad/s的六价钼物种推断为以Al-O-Mo键与载体表面连接的严重变形的八面体配位钼(记为Mo[O]"'),是加氢脱硫活性中心的前身态。在低钼含量催化剂表面上主要存在MoO₄²⁻和Mo[O]"'两种钼物种,在中等钼含量催化剂上主要含有Mo[O]'和Mo

表 9-7 Mo/γ-Al₂O₃ 催化剂的 NQI 参数

样品 状态	$\omega_1 /$ Mrad · s ⁻¹	$\delta\omega_1 /$ Mrad · s ⁻¹	η	$\alpha /$ %	$\omega_1 /$ Mrad · s ⁻¹	$\delta\omega_1 /$ Mrad · s ⁻¹	η'	$d /$ %	$a_0^{**} /$ %	$\Gamma^{**} /$ Mrad · s ⁻¹	$C_4H_4S /$ %
Mo4	230(9)**	26	0.36	78	—	—	—	—	20(2)	40	34.6
Mo9	302(11)	0	0.44	59	168(9)	0	1	41(4)	0	—	54.0
CoMo9	218(13)	0	0.24	54	165(21)	0	1	31(6)	15(3)	0	58.2
Mo22	453(42)	0	0.63	17	160(11)	13	0.35	79(5)	4(3)	—	11.2
氧化态											
H ₂ -Mo4	112(14)	0	0	40(3)	458(27)	57	0.30	60	0	—	39.1
H ₂ -Mo9	147(9)	0	1	62(3)	395(17)	0	0.51	37	1(3)	0	47.0
H ₂ -CoMo9	115(8)	0	1	46(3)	289(19)	0	0.76	54	0	—	58.3
H ₂ -Mo22	125(14)	0	1	58(3)	354(43)	28	0.46	30	12(5)	0	51.4
H ₂ -APM	73(8)	0	1	85(3)	—	—	—	—	15(13)	0	—
H ₂ -MoO ₃	93(8)	0	0	53	441(19)	0	1	19	28(3)	0	—
硫化态	S-Mo11	115	0	65	789	0	0.71	35	—	—	56

* 样品名称后的数字为催化剂中的钼含量(以 MoO₃ 计)。

** a_0 表示频率分布为零的钼物种的含量($\omega=0$ 的含量), Γ 表示 $\omega=0$ 的频率分布的半波宽度。

*** 括号内数值为误差值。

[O]^{IV}两种钼物种，在高钼含量催化剂上检测到 Mo[O]^{IV}、Mo[O]^{IV}和 Mo[O]^{IV}三种钼物种，Mo[O]^{IV}的存在可推断催化剂可以多层形式存在。

氧化态 Mo/ γ -Al₂O₃ 催化经氨水溶解处理后的 TDPAC 测定结果(见表 9-8)表明，氨水溶解过程主要溶掉催化剂表面的 Mo[O]^{IV}和 Mo[O]^{IV}，而 MoO₄²⁻和 Mo[O]^{IV}较难被氨水溶去，这说明后两种钼物种与载体表面有较强的相互作用。在同样的氨水溶解处理条件下，MoO₃和 APM 可被氨水全部溶解。氨水溶解处理的催化剂的噻吩加氢脱硫反应活性比氨水溶解前同种催化剂降低得不是很多，说明氨水溶解处理主要溶去了催化剂表面上非活性的钼物种，而且高钼含量的催化剂上溶去非活性钼物种后，使活性钼物种暴露出来更有效地发挥作用，所以其噻吩转化率明显提高。

表 9-8 氨水溶解处理的 Mo/ γ -Al₂O₃ 催化剂的 NQI 参数

氨溶的 样品	催化剂上剩 余钼含量/%	ω /Mrad · s ⁻¹	$\delta\omega_1$ /Mrad · s ⁻¹	η	α /%	ω'_1 /Mrad · s ⁻¹
Mo4	2.6	252(10)	30	0.45	65	—
Mo11	5.5	296(10)	0	0.43	60	153(14)
Mo22	7.7	288(12)	0	0.64	10(7)	168(16)
CoMo9	3.6	216(10)	22	0.19	95	—

氨溶的 样品	$\delta\omega'_1$ /Mrad · s ⁻¹	η'	α' /%	α_0 /%	Γ /Mrad · s ⁻¹	C ₆ H ₆ S /%
Mo4	—	—	—	33(2)	30	23.8
Mo11	0	1	37(4)	3(3)	0	54.1
Mo22	0	1	34	2(2)	0	56.8
CoMo9	—	—	—	3(2)	0	57.7

还原态的 Mo/ γ -Al₂O₃ 催化剂主要含有两种化学环境不同的钼物种，其中 $\omega=110\sim 140$ Mrad/s 和假设 $\eta=1$ 的钼物种(假设 $\eta=0$ 时, $\omega=70\sim 100$ Mrad/s)应是类似 MoO₂ 并与载体有一定相互作用的六配位的四价钼， $\omega=280\sim 400$ Mrad/s 的钼物种为严重变形的多面体配位钼，为加氢脱硫活性中心。与 APM 的还原产物对

比,只有 Mo22 催化剂观察到少量金属钼,说明催化剂表面上的钼物种比 APM 难于被还原。另外,从 CoMo9 催化剂还原后的 TD-PAC 数据可看出,Co 原子的加入有增加还原过程中活性中心生成数量的作用,并能适当减弱钼物种与载体之间的相互作用。

硫化态的 Mo/ γ -Al₂O₃ 催化剂(Mo-11)主要含有两类钼物种, $\omega=115\text{Mrad/s}$ 的钼物种为类似 MoS₂ 的八面体配位的聚合钼化合物,而 $\omega=789\text{Mrad/s}$ 的钼物种应为配位不饱和的钼位(具有空的配位),为加氢脱硫反应的活性中心,其含量约为催化剂,上总钼量的 30%,可能位于 MoS₂ 片状体的边角棱上。

用 TDPAC 技术研究 MoO₃ 和 γ -Al₂O₃ 机械混合物在热处理过程中的变化情况,已经发现该混合物在热处理过程中 MoO₃ 在 γ -Al₂O₃ 表面分散的同时,两者还发生一定的相互作用,在 γ -Al₂O₃ 表面上 MoO₃ 转化为 Mo[O]′、Mo[O]″、Mo[O]‴和 MoO₄²⁻ 等钼物种,适量水蒸气的存在有助于这一转化过程,过量水蒸气又抑制这一转化。控制适当的热处理条件(如温度、时间、水蒸气含量等)可以通过机械混合物的热处理制得与浸渍法表面结构相似的催化剂。

综合分析钴原子的作用,可明显看出,钴原子的加入能减弱 Mo[O]′与载体的相互作用,有利于 Mo[O]‴在载体表面上的分散和稳定存在,并保持 Mo[O]‴与载体之间的相互作用适度,抑制 Mo[O]‴向 Mo[O]′的转化反应,因此可以增加活性中心的数量。

参 考 文 献

1. 杨文火,王宏钧,卢葛覃编.核磁共振原理及其在结构化学中的应用.福建科学技术出版社,1988
2. 朱明华编.仪器分析.高等教育出版社,1987
3. Packer, K. J. . Prog. Nucl. Magn. Reson. Spectrosc, 1967(3): 81
4. Lunsford, J. H. . Crit. Rev. Solid State Sci. , 1976(6): 337
5. Pfeifer, H. . Phys. Rep. . 1976(26): 293
6. Butz T. et al. . J. Catal. , 1989(116): 31

7. Butz T. et al. *Hyperfine Interactions*, 1983(15/16) : 915
8. Knözinger H. *Proc. 9th Intern. Congr. Catal.*, Calgary, Canada, 1988(5) : 20
9. 倪新伯. 扰动角关联及其应用. 原子能出版社, 1985
10. 孙桂大. 石油化工高等学校学报, 1992(5/3) : 1
11. Vogdt C. et al. *Polyhadron*, 1986(5) : 95
12. Leri A. et al. *Hyperfine Interactions*, 1985(15/16) : 921
13. Guida Sun et al. *Chemical Physics Letters*, 1988(151) : 54
14. Ni Xinbo. Sun Guida et al. *Chemical Physics*, 1988(123) : 455
15. S. Guida et al. *Proc. 10th Intern. Congr. Catal.*, Budapest, 1992, 1895
16. Sun Guida et al. *Proc. 34th IUPAC Congr.*, Beijing, 1993. 62