

催化与材料化学研究生教学丛书

# 现代催化研究方法新编

上册

辛 勤 罗孟飞 徐 杰 主编



科学出版社

催化与材料化学研究生教学丛书

# 现代催化研究方法新编

(上册)

辛 勤 罗孟飞 徐 杰 主编

科 学 出 版 社

北 京

## 内 容 简 介

本书在《现代催化研究方法》一书的基础上,根据催化与材料科学技术迅速发展的现状,及时充实新内容、扩大新领域,以“新编版”呈现。本书更注重新技术、新原理的引入和与生产实践相关联的实用性,并增加了能源科技等相关新领域的介绍。全书共分上、下两册。上册包括:物理吸附和催化剂的宏观物性测定、透射电子显微镜、热分析方法、多晶 X 射线衍射分析、化学吸附和程序升温技术、催化过程的拉曼光谱方法、原位红外光谱方法;下册包括:核磁共振方法、表面分析技术基础、多相催化反应动力学、电化学催化研究方法、扫描探针显微镜与纳米光谱技术。

本书可作为催化和材料专业硕士、博士研究生教材,也可作为相关专业科研技术人员的参考书。

### 图书在版编目(CIP)数据

现代催化研究方法新编:全2册/辛勤,罗孟飞,徐杰主编。—北京:科学出版社,2018.7

(催化与材料化学研究生教学丛书)

ISBN 978-7-03-058051-1

I. ①现… II. ①辛… ②罗… ③徐… III. ①催化-研究方法  
IV. ①0643-3

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2018)第 132781 号

责任编辑:李明楠 李丽娇

责任印制:张伟/封面设计:铭轩堂

科学出版社出版

北京东黄城根北街 16 号

邮政编码:100717

<http://www.sciencep.com>

北京中石油彩色印刷有限责任公司印刷

科学出版社发行 各地新华书店经销

\*

2018年7月第一版 开本:B5(720×1000)

2018年9月第二次印刷 印张:63 5/8

字数:1280 000

定价:238.00元(上、下册)

(如有印装质量问题,我社负责调换)

本书由大连市人民政府资助出版

本书由中触媒新材料股份有限公司资助出版

# 2018 年现代催化研究方法高级讲习班

## 指定用书（预印版）

广东·广州

华南理工大学·化学与化工学院

# 催化与材料化学研究生教学丛书

总策划：辛 勤 徐 杰

《现代催化化学》

辛 勤 徐 杰 主编

《固体催化剂研究方法》

辛 勤 主编

《现代催化研究方法新编（上、下册）》

辛 勤 罗孟飞 徐 杰 主编

《催化反应工程（上、下册）》

阎子峰 陈诵英 徐 杰 辛 勤 主编

《催化史料》

辛 勤 徐 杰 主编

《中国催化名家（上、下册）》

辛 勤 徐 杰 主编

## 从 书 序

受科学出版社之邀，组织编写一套催化和材料领域研究生教学丛书。与一些同仁讨论、考虑再三，这套研究生教学丛书的定位和作用为何？大家一致认为：应当是在催化和材料领域起“路线图”、“地图”、“标志性建筑”的基本入门知识的作用，强调基础，不求最新。在此基础上启发学生会利用概念去判断、推理及运用综合分析方法去解决问题，进而培养及提高其科学思维 and 创新能力。基于此，规划设计了如下教材。

《现代催化化学》，简略给出有关催化的几乎全部主要内容，以期对催化有一大概了解，如催化研究的主要命题、当前科研瓶颈及工业化状况（2016年出版）。

《固体催化剂研究方法》，介绍近 20 种用于催化和材料方面研究入门的物理化学方法，强调这些方法是如何用于催化和材料研究的（2004 年初版，2016 年第三次印刷）。

《现代催化研究方法新编》，给出催化和材料领域的科研人员必须掌握的基本方法手段，在第一版基础上充实、更新部分内容（2018 年出版）。

《催化反应工程（上、下册）》，给出从实验室研究成果到工业化应用所必需的基础知识，它包含“三传一反”、反应分离等，并通过范例加以说明。这方面内容弥补了目前研究生教育的短板（2017 年出版）。

《催化史料》和《中国催化名家（上、下册）》，其设计背景为，化学工业占人类社会 GDP 的 15%~20%，而化学工业 80% 产值都是由催化剂和催化过程产生。近百年来中国的催化工业从无到有、从小到大，尤其是改革开放至今中国已发展成 GDP 第二的世界大国，也成长为世界催化大国（当然，要成为催化强国还有很长的路要走）。如此辉煌的业绩同几代催化人的奋发努力分不开，作为后人有必要了解这段历史和有选择地传承。应中国化学会的邀请，我们收集、撰写了 1932~1982 年（吴学周主编，张大煜、蔡启瑞、闵恩泽等撰写）、1982~2012 年（辛勤、林励吾撰写）逾八十年的中国催化发展史，为便于比较，我们还整理了这一历史



时期的世界催化发展史，以及法国、日本、俄罗斯（含苏联）等国的催化发展史等。与此同时，我们还用逾十年的时间汇集、收集、撰写了百余位催化名家介绍。在做这些介绍时尽可能做到表达准确、客观、全面，不做评议、修改，允许有歧义，只想将这些“砖头”、“瓦块”收集起来留做他人后用（2017年出版）。

上述是我们关于这套丛书的基本想法，能否实现，待观后效！由于知识面和水平受限必有不到之处，敬请斧正！

辛 勤

2016年8月于大连

# 序

近年来，我国经济实力大增，催化与材料化学研究领域引进了大批高精尖精密仪器设备，但总的来说使用水平不高、利用效率低，极大地影响了人们创新能力的提高和由催化大国向催化强国的发展。2009年科学出版社出版的《现代催化研究方法》一书给以上研究领域的研究生提供了练就广博和扎实的专业基础本领的好途径，对研究生基础知识的夯实起到了很好的作用，广受好评，已经成为催化及相关领域研究生的主要教材、参考书。

根据目前催化科学和技术的迅速发展状况，该书所涉及的学术知识需要及时充实新内容、扩大新领域。国内各高等院校、企事业研究单位、科研院所从事催化、材料相关研究的队伍相当庞大，对新知识的需求是大量的、多方面的。尽快普及和提高这方面的专业知识有广阔的前景和重要意义；更为了与时俱进，跟上现代科学技术发展的步伐。

在从全国选出的造诣精深的知名教授主讲的七届“现代催化研究方法（高级）讲习班”的讲义基础上，我们对2009年出版的《现代催化研究方法》一书进行了如下改造：充实、更新、添加新内容。我们更注重新技术、新原理的引入和与生产实践相关联的实用性，充实更新了内容、更换了部分作者和内容，并考虑到新能源的研究进展，增加了对相关新领域的介绍，作为“新编版”拟于2018年下半年出版。希望广大读者喜欢。

感谢大连市人民政府对本书出版的资助！

感谢中触媒新材料股份有限公司对本书出版的资助！

辛 勤 徐 杰

2018年6月

## 《现代催化研究方法》前言

现代化学工业、石油加工工业、能源、制药工业以及环境保护等领域广泛使用催化剂。在化学工业生产中，催化过程占全部化学过程的 80% 以上。因此，催化科学技术对国家的经济、环境和公众健康起着关键作用。当前，人们对生活质量和环境问题日益重视，而许多现代的低成本且节能的环境友好技术都同催化技术相关，因此，我国已经把催化技术作为国家关键技术之一，这给催化科学和技术的发展提供了更加广阔的前景。

到目前为止，人们认识到的催化剂是一种物质，它通过基元反应步骤的不断重复循环，将反应物转变为产物，在循环的最终步骤，催化剂再生为其原始状态。更简单地说，“催化剂是一种加速化学反应而在其过程中自身不被消耗的物质”。许多种类的物质都可用来做催化剂，如金属、金属氧化物、硫化物、有机金属络合物及酶等。催化技术已成为调控化学反应速率与方向的核心科学。

催化本身是一门复杂的跨学科的科学。目前，人们已经拥有很多研究和表征催化剂的方法，有的给出宏观层次信息，有的给出微观层次信息。人们还在不断地探索将物理-化学新效应、新现象用于催化剂和催化过程的研究和表征，力求更精确地测定活性位的结构、数量，并向原子-分子层次发展，力求从时间-空间两个方面提高对催化剂表面所发生过程的分辨能力。

为使广大科技工作者较全面、系统地了解催化表征技术的应用和发展，早在 1978 年和 1980 年由当时的化工部科技司在上海、南京先后主办了应用光谱技术学习班并出版了《应用光谱技术》一书。《石油化工》杂志自 1980 年第 9 卷第 4 期至 1982 年第 11 卷第 2 期连续刊载了“催化剂研究方法”讲座，并在此基础上于 1988 年由化学工业出版社出版了《多相催化剂研究方法》一书。由于近代物理技术的发展对催化研究的影响愈来愈大，这些方法的应用使催化研究建立在更直接的实验基础上，从而使催化研究进入到分子水平。考虑到表面科学取得的进展，《石油化工》杂志 1990 年第 19 卷第 10 期至 1992 年第 21 卷第 4 期又连续刊载了“近代物理技术在多相催化研究中的应用”讲座。1994 年在大连举办了催化研究中的原位表征技术讨论班，并由北京大学出版社出版了《催化研究中的原位技术》一书。这些讲座和专著出版后受到了国内广大从事催化研究的科技工作者的欢迎和好评。十年过去了，催化科学技术获得了长足的发展。在这一新形势下，我们再次组织了“固体催化剂的研究方法”讲座（《石油化工》杂志 1999 年第 28 卷第

12 期至 2002 年第 31 卷第 9 期)。当时,从内容上界定于“固体催化剂”主要是考虑均相和多相催化在研究方法上有许多差异,不易兼容;且目前工业上大宗应用的催化剂都是固体催化剂。在内容的安排上,以催化剂的宏观物性测试:机械性质、形貌、物相(物理吸附、X 射线衍射、电子显微镜、热分析等);活性相的表征:各种分子探针的谱学方法(化学吸附、色谱、分子光谱、磁共振、能谱、EXAFS/XANES 等);催化动力学研究:各种动力学研究方法三大部分为主体。2004 年由科学出版社出版了《固体催化剂研究方法》一书。它已成为较全面的教学参考书。

近年来纳米科学与技术的发展和分子光谱、超高分辨电镜等理论和技术的进步使我们能对真实工业催化剂直接进行研究,为催化从技术走向科学提供了非常坚实的基础。又由于国内业界的重视和投入的巨大,增置了大量催化剂研究和表征的仪器设备,为了使其充分发挥作用,2007 年在大连举办了“催化剂表征技术高级学习班”。它使我们认识到:工欲善其事,必先利其器;利器已在手,善事犹难为。要想将这些手段、方法用得好、用的得体,必须做到:原理须清晰,目标当准确;理论助技艺,仪器显威力。根据广大业界同仁和科学出版社的意愿,决定编写以研究生为主要对象的教学用书。本书拟作为材料、催化等领域的硕士、博士研究生的必修课教材,希望能够达到预期的效果。

辛 勤 罗孟飞

2008 年 10 月于中国科学院大连化学物理研究所

# 目 录

丛书序

序

《现代催化研究方法》前言

第 1 章 物理吸附和催化剂的宏观物性测定	1
1.1 吸附与物理吸附	3
1.1.1 固气表面上的吸附	3
1.1.2 物理吸附的理论模型	12
1.2 催化剂的宏观物性测定	32
1.2.1 表面积	32
1.2.2 孔容和孔尺寸分布	43
1.2.3 颗粒度测定	61
1.2.4 密度测定	75
1.2.5 催化剂机械强度的测定	78
参考文献	80
第 2 章 透射电子显微镜	85
2.1 透射电子显微镜简介	88
2.1.1 电子枪	89
2.1.2 照明系统	90
2.1.3 物镜	91
2.1.4 中间镜和投影镜	93
2.1.5 记录系统	93
2.2 电子衍射和成像	94
2.2.1 电子物质相互作用	94
2.2.2 电子衍射	95
2.2.3 透射电子显微镜成像	101
2.3 扫描透射电子显微镜	110
2.4 分析电子显微镜	113
2.4.1 X 射线能谱	113
2.4.2 电子能量损失谱	117

2.5	电子显微镜中样品的辐射损伤	119
2.6	电子显微镜在多相催化中的应用	121
2.6.1	试样的制备	122
2.6.2	催化剂粒子大小分布	122
2.6.3	金属纳米颗粒的原子结构	124
2.6.4	二元金属粒子的化学组分和结构	128
2.6.5	金属载体相互作用	131
2.6.6	催化剂表面结构	136
2.6.7	过渡族金属氧化物催化剂	140
2.6.8	电子能量损失谱在研究催化材料中的应用	143
2.7	新型透射电镜	147
2.7.1	球差修正的透射电镜/扫描透射电镜	147
2.7.2	高能量分辨率扫描透射电子显微镜	149
2.7.3	三维电子显微术	151
2.7.4	电子全息成像	154
2.7.5	原位环境透射电子显微镜	154
2.8	透射电子显微镜的局限性及注意事项	160
2.9	结束语	162
	参考文献	163
<b>第3章</b>	<b>热分析方法</b>	<b>169</b>
3.1	热分析的分类	171
3.2	几种常用的热分析技术	174
3.2.1	热重法	174
3.2.2	差热分析	175
3.2.3	差示扫描量热法	177
3.2.4	温度调制式差示扫描量热法	178
3.3	热分析动力学简介	180
3.4	热分析在催化研究中的应用	181
3.4.1	催化剂性能方面的研究	182
3.4.2	动力学研究	190
3.4.3	纯硅分子筛结构的热力学研究	193
3.4.4	在储氢、制氢领域中的应用	194
3.5	热分析联用技术	201
3.5.1	热重分析与 FTIR 光谱仪联用 (TG-IR) 技术	201

3.5.2	热重分析与质谱仪联用 (TG-MS) 技术	203
3.5.3	热重-红外-质谱联用 (TG-IR-MS) 技术	205
3.5.4	X 射线吸收精细结构谱-差示扫描量热联用 (XAFS-DSC) 技术	207
3.5.5	X 射线衍射-差示扫描量热联用 (XRD-DSC) 技术	208
3.6	热分析实验技巧	209
3.6.1	升温速率的影响	209
3.6.2	样品用量的控制	209
3.6.3	气氛的选择	209
3.6.4	坩埚加盖与否的选择	210
3.6.5	DSC 基线	211
3.7	结束语	212
	符号说明	212
	参考文献	215
<b>第 4 章</b>	<b>多晶 X 射线衍射分析</b>	<b>219</b>
4.1	晶体学基础: 周期性与对称性	222
4.1.1	晶体的空间点阵与周期性	222
4.1.2	晶体的对称性	223
4.1.3	晶面与晶面符号, 晶面指标与衍射指标	232
4.2	X 射线的性质及其与物质的作用	234
4.2.1	X 射线谱: 连续谱和特征谱	234
4.2.2	X 射线与物质的相互作用	235
4.2.3	K 吸收、二次荧光与 X 射线的单色化	236
4.3	衍射的几何原理: 倒易空间与衍射方法	238
4.3.1	倒易格子与正格子的关系	238
4.3.2	倒易点阵的应用: X 射线衍射原理	239
4.3.3	衍射方法与衍射数据的获得	242
4.4	晶体对 X 射线的衍射	244
4.4.1	衍射峰的位置与晶面间距	244
4.4.2	多晶 X 射线衍射峰的强度	245
4.4.3	原子的散射因子与晶体的结构因子	247
4.4.4	衍射的系统消光	250
4.5	X 射线衍射物相鉴定与相定量分析	254
4.5.1	X 射线衍射物相定性分析	254
4.5.2	X 射线衍射物相定量分析	258

4.6	衍射图的指标化	264
4.6.1	立方晶系指标化方法: 解析法	265
4.6.2	Hesse-Lipson 解析法	266
4.6.3	常见指标化程序原理和方法	267
4.6.4	指标化结果的判断: 品质因子	268
4.7	衍射峰的宽化与 Scherrer 方程	270
4.7.1	Scherrer 方程: 物理意义与数学表达	270
4.7.2	衍射峰分析与 Scherrer 方程应用	274
4.8	多晶 X 射线衍射结构分析的重要方法——Rietveld 法	278
4.8.1	Rietveld 方法的基本原理	279
4.8.2	峰性拟合	283
4.9	多晶 X 射线衍射数据分析数例	284
4.9.1	晶胞参数的精修	284
4.9.2	催化材料物相的确认与相定量	286
4.9.3	ZnO 晶粒大小分析	287
4.9.4	已知沸石及其修饰结构的解析与精修	289
4.9.5	新型沸石的合成与结构解析: 从 RUB-39 到 RUB-41	293
4.10	Debye 方法简介与低维材料散射图的模拟	295
4.10.1	有序-无序结构 X 射线散射原理	295
4.10.2	(拟) 薄水铝石散射/衍射图的模拟与结构分析	296
4.10.3	二硫化钨散射/衍射图的模拟与结构分析	297
	参考文献	299
<b>第 5 章</b>	<b>化学吸附和程序升温技术</b>	<b>301</b>
5.1	化学吸附的基本原理	304
5.1.1	化学吸附过程简单的热力学讨论	304
5.1.2	吸附速率	305
5.1.3	脱附速率	306
5.2	化学吸附的基本规律——三种模型的吸附等温式	307
5.2.1	Langmuir 吸附等温式	307
5.2.2	Freundlich 吸附等温式	308
5.2.3	Temkin 吸附等温式	309
5.3	动态分析方法理论	310
5.3.1	程序升温脱附基本原理	311
5.3.2	TPD 实验装置和谱图定性分析	312



5.3.3	TPD 过程中动力学参数的确定	313
5.3.4	还原过程基本原理	316
5.3.5	程序升温氧化原理	319
5.3.6	程序升温表面反应	320
5.4	TPD 技术在催化剂表面酸碱性和氧化还原性能研究中的应用	320
5.4.1	$\text{NH}_3$ 、 $\text{C}_2\text{H}_4$ 和 $1\text{-C}_4\text{H}_8$ TPD 研究含硼分子筛的酸性性质	320
5.4.2	脱铝 MCM-49 分子筛的结构、酸性及苯与丙烯液相烷基化催化性能	324
5.4.3	掺 Ag 对氧化锰八面体分子筛催化 CO 氧化性能的影响	325
5.5	TPR、TPO 技术在催化剂氧化还原性能研究中的应用	327
5.5.1	$\text{CuO-CeO}_2$ 催化剂中 CuO 物种的确认	327
5.5.2	Ce-Ti-O 固溶体的氧化还原性能表征	329
5.5.3	$\text{PdO/CeO}_2$ 催化剂的还原性能	332
5.5.4	$\text{V}_2\text{O}_5/\text{TiO}_2$ 催化剂的氧化还原性能研究	334
5.5.5	钴/氧化铝催化剂表面积炭研究	335
5.5.6	$\text{H}_2$ -TPR 过程中的一些定性及定量方法	336
5.6	TPSR 技术在催化剂机理研究中的应用	338
5.7	总结	340
	参考文献	340
第 6 章	催化过程的拉曼光谱方法	343
6.1	拉曼光谱原理简述	345
6.1.1	拉曼效应	345
6.1.2	拉曼光谱的基本理论	346
6.1.3	荧光的发生机制	350
6.2	拉曼光谱实验技术的发展	350
6.2.1	激光光源	351
6.2.2	外光路系统	352
6.2.3	样品池	353
6.2.4	光谱仪	354
6.2.5	检测和记录系统	355
6.3	拉曼光谱在催化研究领域中的应用	355
6.3.1	金属氧化物催化剂	356
6.3.2	负载型金属氧化物催化剂	357
6.3.3	负载型金属硫化物	362
6.3.4	分子筛	363