

催化、表面科学与穆斯堡尔谱学

李永希 夏元复 编译

科学出版社

催化、表面科学与 穆斯堡尔谱学

李永希 夏元复 编译

科学出版社

1986

内 容 简 介

近年来, 穆斯堡尔谱学广泛地应用于基础科学和应用研究中, 在化学方面, 特别是在催化和表面科学的研究中, 已取得十分引人注目的成就。本书从理论和实际应用的角度出发, 深入浅出地介绍了穆斯堡尔谱学的物理基础、实验方法和技巧, 并详细介绍和分析了在工业上具有重要意义的各类催化剂体系。篇末汇集了大量基本数据以供读者查阅。

本书可供从事催化、表面科学、穆斯堡尔谱学的有关科研人员参考, 也可供大专院校师生阅读。

催化、表面科学与穆斯堡尔谱学

李永希 夏元复 编译

责任编辑 陆晓明

科学出版社出版

北京朝阳门内大街 137 号

中国科学院印刷厂印刷

新华书店北京发行所发行 各地新华书店经售

*

1986 年 6 月第 一 版 开本: 787×1092 1/32

1986 年 6 月第一次印刷 印张: 9 7/8

印数: 0001—2,800 字数: 224,000

统一书号: 13031·3200

本社书号: 4703·13—4

定 价: 2.35 元

编译者的话

催化作用和表面现象在自然界中广泛存在。催化过程以及有关的表面现象在现代化工业生产(例如石油工业、化学工业、轻工业等)中占有十分重要的地位。虽然随着催化剂和催化工艺的发展,出现了石油、化工、轻工等各方面的新产品,但是,自本世纪初以来,技术的发展还只依靠经验和“手艺”技术的积累。直到近二十年,催化作用的基础理论研究才受到真正的重视。这在很大程度上是由于现代物理科学、计算机科学的发展,并越来越多地渗透到这一领域所致。

在许多近代物理方法中,穆斯堡尔谱学方法在催化作用和表面现象的研究中的成就是十分引人注目的。穆斯堡尔谱学方法有很高的能量分辨本领,并且它既能在高真空条件下进行测量,又能在各种不同条件(高温、低温、外加磁场、加压及通以一定的气体)下进行实地研究。对于催化作用和表面现象的研究,这类测定得到的信息较真实地表明特定条件下微观结构的特征。但是,能够同时进行这二方面工作的物理手段并不多,因此穆斯堡尔谱学方法的这些特点,就成为受到许多催化工作者及物理工作者重视的主要原因。

在这样的情况下,不少科学工作者都希望能用穆斯堡尔谱学这样一种近代物理方法,说明催化作用和表面现象的微观机理,并且在现象的分析中要有正确的物理概念和方法。从上述两方面考虑,编译出此书,既希望能将穆斯堡尔谱学按原著系统地介绍给催化及表面科学工作者,又希望能使读者“无需再去研究种种参考文献”。我们希望本书的出版有益于

催化及表面科学工作者、物理学者及计算数学工作人员密切配合、相互渗透,在催化及表面研究和生产发展上取得进展。

本书所辑的两篇是近年来国际上有影响的学术著作。第一篇选自 Adv. Catal., Vol. 26(1977); 第二篇选自 Application of Mössbauer Spectroscopy, Vol. 2(1980)。这两部分的内容,几乎包含了自发现穆斯堡尔效应以来,在催化和表面研究和实践中,利用穆斯堡尔谱学所取得的主要进展。我们将此书题以新的书名《催化、表面科学与穆斯堡尔谱学》。原著者在穆斯堡尔谱学的理论,实验研究方面有较高造诣和丰富的经验,在应用方面又组建有庞大的催化剂公司。因此原著不仅学术价值较高,而且应用方面的成就亦颇引人注目。正因为如此,原著曾被广泛引用。在编译此书的过程中得到了南京大学、苏州大学、南开大学、华中师范学院、上海石油化工总厂、石油化工科学研究院等单位许多同志的支持和帮助,并提出不少有益的建议,编译者深表感谢。

近年来,我国在应用穆斯堡尔谱学于催化和表面研究方面已有蓬勃的发展。我国举行的两届全国穆斯堡尔谱学会议(1981, 南京; 1983, 广州)上,已显示出这支研究队伍的活跃和壮大。穆斯堡尔谱学工作者,计算数学工作者及催化、表面科学工作者已经自然地互相了解、支持和协作。希望本书将有益于这一趋势,有益于理论基础研究与应用研究的结合,有益于社会生产力的发展。

我们的水平有限,无论在译文中或是对原义深度的理解上难免有误,尚祈读者指正。

李永希 夏元复

1984.2.10

目 录

编译者的话.....	v
------------	---

第一篇 穆斯堡尔谱学在多相催化中的应用

I. 引言	1
A. 穆斯堡尔谱学的一般评述	1
1. 穆斯堡尔谱学技术的优点	1
2. 文献	2
3. 本篇的内容	3
4. 穆斯堡尔谱学的简要介绍	4
B. 穆斯堡尔谱学;共振吸收和核能级的微扰	6
1. 穆斯堡尔效应的出现	6
2. 核能级的化学微扰	10
C. 穆斯堡尔谱学;取得的催化信息	18
1. 无反冲分数	18
2. 同质异能移	20
3. 四极分裂	23
4. 磁超精细分裂和超顺磁性	26
5. 谱线强度和形状	31
II. 实验	37
A. 穆斯堡尔同位素和用于研究的可能性	37
1. 放射源	37
2. 化学信息	39
B. 谱仪	44
1. 速度调制和校正	44

2. 探测器和核计数系统	47
3. 几何布置	49
C. 样品制备和研究	51
1. 穆斯堡尔谱学样品室和样品架	51
2. 样品“厚度”和源-探测器间距	54
3. 数据处理	56
III. 应用于多相催化	57
A. 催化剂的制备、成因和特征	57
1. 表面淌度和体相淌度	57
2. 结构助催化剂和化学助催化剂	62
3. 颗粒大小及其分布	69
4. 与负载型金属催化剂载体的相互作用和在载体上的位置	76
B. 催化剂的表面性质	84
1. 表面化学态	84
a. 测量	84
b. 与催化性质的相互关系	90
2. 表面结构	93
a. 一般描述	93
b. 表面结构的测量	96
C. 化学吸附和反应	102
1. 表面位置与气体的相互作用	102
2. 慢过程的动力学	106
3. 稳态效应	115
4. 作为一种化学探针的穆斯堡尔同位素	121
IV. 结语	125
附录 I. 穆斯堡尔同位素的核数据	126
附录 II. 穆斯堡尔同位素的催化剂研究可行性	136
参考文献	142

第二篇 催化作用和表面科学

I. 引言	151
II. 方法学	153
A. 催化研究用的实地样品室	153
B. 外加磁场	156
C. 重要的穆斯堡尔同位素	157
D. 掺入穆斯堡尔同位素的实验和放射源实验	157
E. 背散射实验	158
F. 穆斯堡尔谱的分析	161
III. 表面研究	163
A. 表面研究的可行性	163
B. 来自穆斯堡尔谱的表面信息	165
C. 表面原子的扩散和振动	166
1. 吸附物实验	166
2. 表面原子的振动	172
D. 结构和电子性质	174
1. Grafoil 上吸附物的研究	175
2. 薄膜研究	176
3. 小颗粒的研究	180
E. 化学吸附作用的研究	181
F. 表面和界面磁性	185
1. 引言	185
2. 源的实验	187
3. 薄膜研究	188
4. 小颗粒研究	197
G. 采用背散射技术的表面研究	200
IV. 催化剂的研究	205

A. 概述	205
B. 颗粒大小和分散度的测量	206
C. 负载型催化剂	210
1. 负载型金属铁催化剂	211
2. 载体的电子相互作用的证据	224
D. 合金催化剂	225
E. 合成氨催化剂	237
1. 经典的合成氨催化剂	237
a. 未还原催化剂的结构	238
b. 未还原催化剂的活化	239
c. 活性催化剂的结构	241
2. 催化剂表面的组成和结构	245
3. 新的催化剂体系	249
F. 烃类合成催化剂	250
1. 负载型催化剂中碳化物的生成	251
2. 碳化物的催化意义	255
G. 应用 ^{99}Ru 进行的催化剂研究	258
H. 部分氧化催化剂	265
I. 加氢脱硫 (HDS) 催化剂	277
1. 焙烧后的状态	278
2. 硫化后的状态	280
3. 助催化剂原子的化学状态	282
J. 非电性催化剂和电性催化剂	284
V. 结束语	295
参考文献	296

第 一 篇

穆斯堡尔谱学在多相催化中的应用

[美] J. A. Dumesic [丹麦] H. Topsøe



I. 引 言

A. 穆斯堡尔谱学的一般评述

1. 穆斯堡尔谱学技术的优点

本篇的目的是讨论穆斯堡尔谱学* 对于研究多相催化中的各种问题的应用。

近年来,通过一些谱学技术和其它技术,在认识催化现象方面有了很大的进展。但是,许多新的谱学技术必须在远离催化过程实际条件的情况下操作,因此使用价值受到了一些限制。也就是说,很多谱学技术要在超高真空条件下使用,并且只有薄膜、丝状或单晶等形式的样品研究得最充分。但是,这样的样品和组成真实催化剂的那些小颗粒有很大的差别。因而研究者们正在寻找新的谱学技术,以便针对这些真实催化剂进行研究,并且不需要超高真空条件,而可在典型的反应条件下进行考察。也就是说,所寻找的是一种允许实地研究真实催化剂样品的谱学技术。

* 穆斯堡尔谱学技术有时被称为 γ 射线共振谱学,特别在苏联文献中多用这个名称。

穆斯堡尔谱学在很大程度上可以满足理想谱学技术的这些“标准”。因为，人们在穆斯堡尔谱仪中用的是能量在千电子伏量级的 γ 射线，所以不需要超高真空，这样的技术就很容易用于实地研究。而且，这种技术特别适用于小颗粒体系，在有些实例中，还可以得到颗粒大小方面的信息。穆斯堡尔谱学的独特优点在于这项技术有极高的能量灵敏度。这就可以得到表面上原子或是体相中原子的详尽的化学、结构和磁学方面的信息。

虽然原则上穆斯堡尔谱学是催化研究的一项理想技术，但是在某种程度上似乎被人认为，它实际上只能用于含有铁或锡的催化剂的催化课题上。因此，本文主要目的之一是指出穆斯堡尔谱学怎样才能直接扩大到用于其它“穆斯堡尔原子或穆斯堡尔同位素”上（如铟，铈、镍、钆、金和钨）。也许更重要的是，指出这种技术怎样才能扩展到获取有关不含“穆斯堡尔原子”体系的信息。

2. 文献

穆斯堡尔谱学开始主要是作为物理学家的工具。但是，化学家也很早就认识到了它的潜力；当今，穆斯堡尔谱学广泛用于像核物理、固体物理、化学、生物学、冶金学、陶瓷、考古学等领域，甚至也用于美术（雕塑、绘画、建筑）这样的领域。因此，有关穆斯堡尔谱学的大量文献是各个不同领域的科学家们所撰写的，所以或多或少造成了阅读上的困难。

我们试图以一种完整的和自成系统的方式来写这本书，以求无需再去研究这种种参考文献。但是，我们尽量在文献中列举出充分的和最新的参考资料，使读者得到更为详尽的知识，特别是有关穆斯堡尔谱学技术的应用方面的实例。

对于要想系统查阅穆斯堡尔谱学文献的人们来说，我们

推荐查阅“Mössbauer Effect Data Index (穆斯堡尔效应数据索引)”^[1-7b], 这是由 Stevens 夫妇按年编辑的有关穆斯堡尔谱学的文献目录*。除此而外, 还有论述无机和有机金属化合物的穆斯堡尔谱学的年度综论^[8-13]。

穆斯堡尔谱学方法学和应用方面不断地有所发展, 这些进展定期地在“Mössbauer Effect Methodology (穆斯堡尔效应方法学)”中介绍^[14]; 并且每二年在“Analytical Chemistry”杂志中有系统的介绍^[15-18]。每年都举行穆斯堡尔谱学会议并广泛发行会议文集^[19-24]。已出版了一些有关穆斯堡尔谱学方面的书籍^[25-33], 并且也发表了一些关于催化研究的重要综述^[34-38]。

3. 本篇的内容

在本篇中, 我们将讨论各种归属于催化作用并能通过穆斯堡尔谱学研究的化学现象。为了做到这一点, 首先简要介绍穆斯堡尔谱学的物理基础以及所得到的穆斯堡尔参数 (第 I 部分, A, 4)。

在第 I 部分 B 节中, 要更详细地讨论观察穆斯堡尔效应所必需的条件, 并且将介绍穆斯堡尔参数的由来。虽然这一部分较完整地提供了使用穆斯堡尔谱学所必需的基础知识, 但是即使不通读这一部分, 仍然可以理解本文实质。

经过这种侧重于数学方面的处理之后, 我们将在第一部分 C 节中, 讨论穆斯堡尔谱学侧重于化学方面的概况, 特别着重在催化方面的信息。

并非所有元素都能观察到其穆斯堡尔效应, 这是广泛应用穆斯堡尔谱学的最大限制; 至于妨碍穆斯堡尔谱学用于某

* 1978 年起, 改以月刊形式发行, 每年一卷, 刊名为“Mössbauer Effect Data and Reference Journal”。——译者注

些同位素的诸因素要在第 II 部分 A 节中讨论。在这一节中，要指出哪些穆斯堡尔同位素可以用来获取化学信息；这些同位素又怎样以一种间接方法能用来获取其它没有穆斯堡尔效应的有关元素的类似信息。

最后，在第 III 部分，我们利用一些文献上的例子阐明穆斯堡尔谱学在各类催化研究中的用途。

4. 穆斯堡尔谱学的简要介绍

穆斯堡尔实验可以描述如下(如图 1 所示)：

- (1) 放射源中的一个原子(穆斯堡尔同位素)由核激发态跃迁到核基态发射出 γ 射线。
- (2) γ 射线能量受一个小变量 δE 的调制。
- (3) 在吸收体内相同穆斯堡尔同位素的原子产生调制后

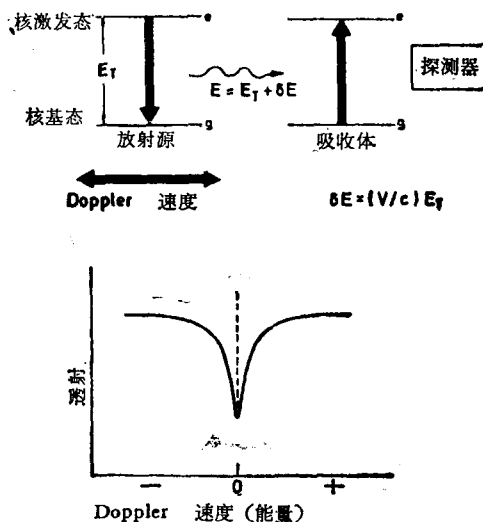


图1 穆斯堡尔谱学实验。

的 γ 射线的共振吸收。

(4) 由探测到的透过吸收体的 γ 射线强度对调制能量作图, 得到穆斯堡尔谱。

为了观察共振吸收(第3步), 发射的 γ 射线(第1步)必须具有基态和激发态之间的全部跃迁能 E_T ; 也就是说, 核跃迁必须以“无反冲”方式进行, 同时由原子的集合体来分担反冲动量。发生这种跃迁的百分数由**无反冲分数**给出, 因此, 通常只有束缚于固体里或固体上的原子才能观察到穆斯堡尔效应。核能级的化学微扰是非常小的, 因此只需要对原有的 γ 射线能量加上微小的能量调制, 就可以测量这种效应。利用 Doppler 效应, 在源和吸收体之间提供很小的相对速度 V , 就能很方便地产生这种能量调制。在探测到 γ 射线之后(第4步), 穆斯堡尔谱就被记录下来, 它表现为透射 γ 射线强度(**透射数**)对 **Doppler 速度**的关系曲线。

如果放射源和吸收体中的穆斯堡尔同位素处于相同的化学环境, 二者之间的核能级就相同, 观察到的共振位于零相对速度($\delta E = 0$)处。然而, 不同的化学环境就产生不同的核能级微扰, 在穆斯堡尔共振中就能观察到谱线的位移和分裂, 或者二者之一。我们可以把这些化学微扰归纳为三类:

(1) **同质异能移 δ** (许多人也称之为**化学位移**), 这是由一定体积内的核电荷和同体积内存在的电子电荷密度之间的 Coulomb 相互作用而引起的;

(2) **四极分裂 ΔE_Q** , 起源于核四极矩和原子核所在处电场梯度之间的相互作用;

(3) **磁超精细相互作用**, 起源于核磁偶极矩和原子核所在处磁场之间的相互作用。

这三种相互作用引起不同类型的穆斯堡尔谱线。

导致同质异能移的 Coulomb 相互作用造成能级的移动,

而原子核基态的和激发态的移动是不同的。因此,对于一个给定的放射源,不同电子结构(例如不同的价态)的吸收体就可用不同的同质异能移来表征。也就是说,共振吸收峰对于零相对速度有不同的移动。

四极相互作用部分地消除了核能级的简并,从而产生几个可能的共振。例如, ^{57}Fe ,能产生二个不同的跃迁,在这二个跃迁之间的能量差,或者说分裂差 ΔE_Q ,是对原子核周围电子分布对称性的一种度量。 ΔE_Q 值大,对立方对称性的偏离就大。一般来说,四极分裂与同质异能移同时存在,观察到的穆斯堡尔谱线是偏离零速度为 δ 的一个多峰图象。

磁超精细相互作用完全消除了核简并,消除 ^{57}Fe 核简并有六个允许的跃迁。从所观察到的分裂,可以测定原子核所在处的磁场,由谱线位置能得到有关同质异能移和四极分裂的信息。

B. 穆斯堡尔谱学; 共振吸收和核能级的微扰

1. 穆斯堡尔效应的出现

观察到穆斯堡尔效应的条件,可通过能量守恒和动量守恒的系统描述定性导出^[29,30,32](图2)。一个原子核从能量为 E_c 的激发态跃迁到能量为 E_g 的基态时,在 x 方向发射的 γ 射线具有相应动量 $\frac{E}{c}$,其中 E 是 γ 射线能量, c 为光速。一般来说, E 不等于 $E_c - E_g (\equiv E_T)$,可见下文。对于一个总质量为 M_1 、速度为 V_1 的原子集合体,发射时动量守恒要求 V_{1x} (V_1 在 x 方向的分量)减少 $\frac{E}{M_1 c}$,由能量守恒, E 比 E_T 要少 $E_R - E_D$,其中 E_R 是反冲能量 $\frac{E^2}{2M_1 c^2}$; E_D 是 Doppler

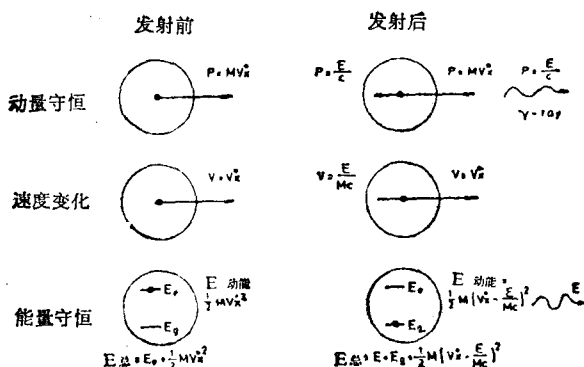


图2 γ 辐射的守恒和速度关系。

位移 $\left(\frac{EV_{1x}}{c} \right)$ ，这是由发射核的运动引起的。为了使 γ 射线被处于总质量 M_2 、速度 V_2 的原子集体中的，化学上与发射核相同的那些原子核所共振吸收，动量守恒要求 V_{2x} 增加 $\frac{E}{M_2 c}$ ，能量守恒则要求 E 必须比 E_T 大 $E_R + EV_{2x}/c$ 。如果每个原子集体作随机运动，那么不同的 E_D 值将使 γ 射线发射和吸收的能量分布加宽，而 E_R 值会使这二种分布在能量上产生移动，如图2中所示。对于热运动， $\langle V_x^2 \rangle = kT/M$ (式中 k 是 Boltzmann 常数)，使得 $\langle E_D \rangle$ 等于 $(2E_R kT)^{\frac{1}{2}}$ 。

一个孤立原子的反冲能量 E_R 的典型值 E_R^0 与室温下的 kT 值同数量级 (10^{-2} 电子伏)，所以 E_R 和 $\langle E_D \rangle$ 具有同样的数量级，即发射线和吸收线的分布在能量上的移动同它们的宽度具有相同的数量级。因此，在气相中，可观察到共振吸收相应于发射线和吸收线能量分布的重叠部分。但是，如以下所见，“化学信息”仅是通过 $\sim 10^{-7}$ 电子伏的 γ 射线能量分辨取得的，因而使这种气相共振在化学和催化研究中很少有用。

减少以致最后消除这种 $\langle E_D \rangle$ 加宽效应 (Doppler 加宽效应) 使得问题简化为研究反冲能量损失。

原子核激发态的有限平均寿命 τ_n ($\tau_n = \ln 2 \times \tau_{\frac{1}{2}}$, 式中 $\tau_{\frac{1}{2}}$ 为半衰期) 导致 γ 射线能量分布的特征宽度, 称为自然线宽 Γ_n 。它可以通过测不准原理 $\Gamma_n \tau_n = \hbar$ 求出, 式中 $\hbar$ 为 Planck 常数除以 2π 。 τ_n 的典型值为 10^{-7} 秒, 相应于自然线宽数量级 10^{-8} 电子伏。的确, 这种线宽已小到足以得到化学信息。但是, 这个值比自由原子反冲能量 E_R^0 小六个数量级, 因此在化学和催化研究中要能利用 γ 射线共振, 只有通过消除这种大的反冲效应才能实现(图 3)。

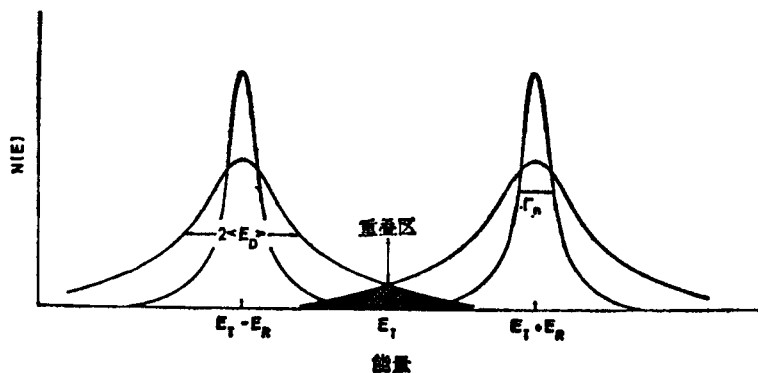


图 3 有反冲的发射和吸收中光子能量的分布。
 $N(E)dE$ = 能量在 E 和 $E + dE$ 之间的光子数目。

当一个原子束缚于一个原子集合体中 (其键能 E_B 要大于 E_R^0), 这个条件可以实现。这时原子集合体共同分担产生的反冲动量。因此, 就可能观察到在固体或是粘稠液体中的共振现象, 一般讲, 固体和粘稠液体的键能 E_B 约为 1 电子伏。因此, M 有效值增加, 从而使 E_R 减少。例如, 对几十毫微米