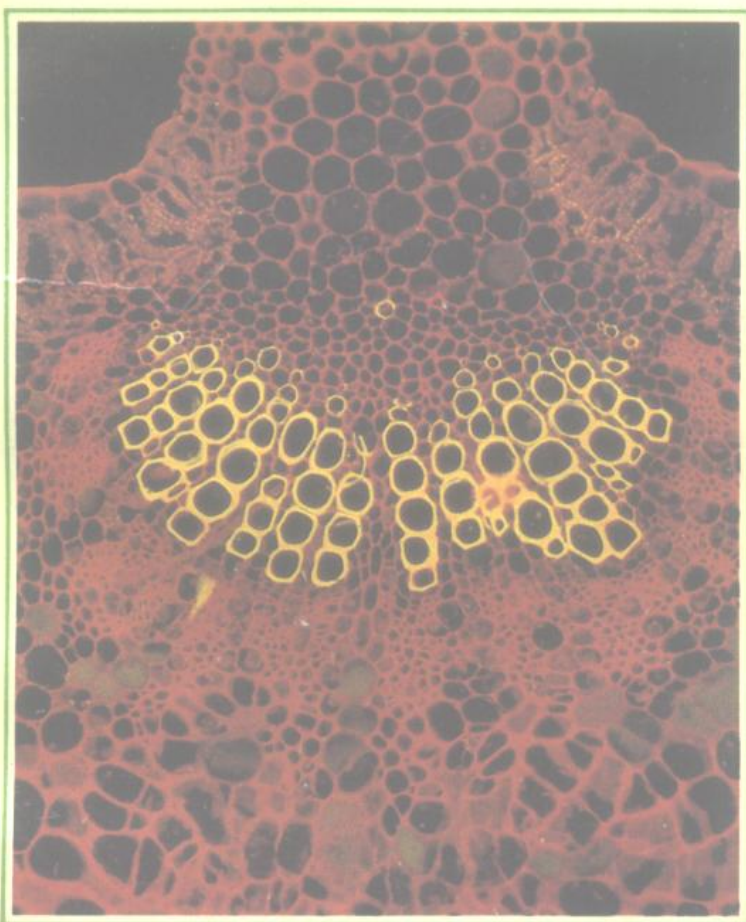


多相催化剂的研究方法

尹元根 主编



化学工业出版社

多相催化剂的研究方法

尹元根 主编

化学工业出版社

本书系统地介绍了当代常用的多相催化剂的研究方法,共分十四章。从比较经典的宏观物性测定、热分析、磁性测量方法、顺磁共振波谱法、物理吸附、化学吸附、气相色谱法到利用不同波长和能量的光子、电子作探针的近代物理方法,如紫外、红外、电镜、X-光衍射、电子能谱及穆斯鲍尔谱,以至动力学方法等,均作了较为广泛的叙述。着重于各种方法的基本原理、所用仪器、装置的特点、操作技术要点、应用实例及方法的有效范围等。

本书内容实用、文字通畅、文献丰富。各章分别由具有实际经验的同志编写(列名见各章首),并分别由国内外的有关专家审定。

可供从事工业催化剂研制、生产、应用的有关科技人员阅读,掌握和运用所述方法;也可供科研单位、高等学校学习催化专业的学生、研究生及教师参考。

多相催化剂的研究方法

尹元根 主编

责任编辑:何曙霓

封面设计:许立

化学工业出版社出版

(北京和平里七区十六号楼)

化学工业出版社印刷厂印刷

新华书店北京发行所发行

开本 $850 \times 1168 \frac{1}{32}$ 印张25 字数702千字

1988年10月第1版 1988年10月北京第1次印刷

印 数: 1 1,030

ISBN 7 5025-0083-9/TQ·45

定 价8.85元

KG 07/05
序 言

催化剂的重要性对从事化学工业、石油炼制工业、石油化学工业等应用到化学变化的科技人员来说，是深有体会的。因为在这些工业中，每5吨产品就有4吨左右在生产过程中至少遇到一次催化剂（主要是多相催化剂）的作用。催化作用不仅大大加速化学反应，而且在同时发生的几个反应中，可选择地加快其中某一反应，从而使原料的利用率得以大幅度的提高。应用新的催化剂，往往能使某种价廉丰富的原料获得新用途。近年来，在防止或消除污染及扩大能源方面催化剂的重要性也日益突出。有人预测，从现在起到1990年，催化剂和催化过程的出售总值将以每年8.8%的速度递增，比其它领域高出很多。因此，许多工业化国家投入大量人力、物力，一方面探索新的催化体系，另一方面从事于现有催化剂的改进和提高，特别是用各种物理-化学技术来弄清催化作用的控制因素、机理和本质。我国现已有一支很大的从事催化剂的研究、开发、制造和应用的科技队伍，掌握催化科学已成为他们的迫切愿望之一。

尽管对在“催化”后面系以“科学”桂冠还存在着一些保留意见；尽管催化科学还很年青，尚保留着很多“技艺”性的东西，但毕竟“催化科学”已经是在形成中了。在催化科学中已经确立的规律、观点、概念、方法、技术，可在实践中起重要的指导作用。其中主要的一项工作是用各种已有的和正在涌现的方法，对催化剂的结构（表面的和体相的，尤其是前者）和性能分别作出表征，并予以关联，以取得或加深人们对所考察催化剂的了解，从而有助于改进催化剂或创制新的催化剂，并提出新的概念，发现新规律。

人们现在已经有很多研究、表征催化剂的方法，有的给出宏观层次的信息，有的给出微观层次的信息。而且人们还在不断探索将物理-化学的新效应、新现象用于催化剂的研究和表征，力求更精确地

测定活性位的结构和数量，并向原子-分子的微观层次发展，还力求提高时间-空间两方面对催化表面所发生过程的分辨能力。

目前的这些研究方法可以划分为结构表征（如表面积、晶相、表面形貌、表面价态和结构等）的方法和性能表征（如动力学参数、吸附性能、机械强度、稳定性等）的方法。从事催化的专家们都认为就目前的技术、工具和方法而言，综合运用几种方法往往能得到对催化剂更深刻、更全面的了解。当然，要综合运用几种方法，就必须对所使用方法的长处和局限有很好地了解。在实际上，往往有的催化剂确也只需要一、两种方法就足以克奏肤功，而这更有赖于对所考察催化剂和所用方法特点的深入了解。正是在这一背景上，《石油化工》杂志自1980年的第9卷第4期至1982年的第11卷第2期连续刊载了“催化剂研究方法”的讲座，得到了我国从事催化剂研制、生产、应用的有关人员的欢迎。目前国外以催化剂表征为题的专书已有两本，但都有其侧重，不够全面。化学工业出版社根据广大读者的反映和要求，组织原讲座各章的作者补充、修订了他们原撰的各章，汇成一书出版。在动笔前，经过讨论，进一步明确了这本书各章应包含：各种方法的基本原理，所用的仪器、装置的特点，操作的技术要点，应用实例及方法的有效范围等方面，以便读者系统地了解这些方法。当然，由于篇幅有限和资料浩繁，不可能对各种方法都作出极详尽的论述。不过，各章作者均为读者提供了一些文献，俾有兴趣和需要的读者可以进一步详考。

本书对多相催化剂在当代常用的研究方法作了较广泛的叙述，包括比较经典的、利用物质的机械性质（宏观物性测定）、热学性质（热分析）、磁性质（磁性测量方法、顺磁共振波谱法）、用分子作探针的物化方法（物理吸附、化学吸附、气相色谱法），到利用不同波长和能量的光子、电子作探针的近世物理方法（紫外光谱、红外光谱、电子显微镜、X-光衍射、电子能谱及穆斯鲍尔谱），以至动力学方法等。有些较新的研究方法，如STEM EELS/ μ -衍射、EXAFS/XANES、及拉曼光谱/EELS/IETS INS等也分别包括在电子显微镜、X-光衍射及红外光谱等章中。

需要指出的是,个别多相催化剂研究方法还没有在本书中得到反映。这主要是因为本书目的在于为从事工业催化剂的有关工作者提供运用这些方法的基本知识,而对主要研究理想催化剂(如单晶、箔、丝)的方法则有所限制。有的如近年来有较大进展的固态核磁共振法,则因国内缺少研究条件而付阙如。示踪原子法除在动力学中作了介绍外,其它不少应用亦未列入。尽管如此,我们期望本书能有助于在科研单位、高等院校和产业部门的实验室和工厂中从事与多相催化有关的工作者掌握,并运用这些方法推动我国催化理论和实践的大踏步前进。本书也适用于催化专业的研究生作为参考书。

由于当代与催化有关的文献信息以极快的速度发展,真是浩如烟海。在改写时各章作者已作了不少最新材料的补充。但在稿子一再修订的进程中,又看到不少新材料而苦于不能再添入,加以编者、作者功力所限,本书当然也存在不少缺点,甚至错误,欢迎广大读者指正,以为后事之鉴。

本书各章分别由以下同志审定:

- | | | |
|--------|---------|----------------|
| 第一、二章 | 臧璟龄 | 中国科学院大连化学物理研究所 |
| 第三章 | 彭少逸 | 中国科学院山西煤炭化学研究所 |
| 第四章 | 唐有祺、林柄雄 | 北京大学化学系 |
| 第五章 | 杨祖保 | 美国纽约州立水牛城大学化工系 |
| 第六、十三章 | 尹元根 | 北京化纤工学院化工系 |
| 第八章 | 郑禄彬 | 中国科学院大连化学物理研究所 |
| 第九、十章 | 吴清辉 | 香港大学化学系 |
| 第十一章 | 郭燮贤、胡皆汉 | 中国科学院大连化学物理研究所 |
| 第十二章 | 陆婉珍 | 北京石油化工科学研究院 |
| 第十四章 | 高滋 | 复旦大学化学系 |

编者

目 录

第一章 物理吸附	1
1.1. 物理吸附理论的简单介绍	2
1.1.1. 吸附现象	2
1.1.2. 吸附位能曲线	4
1.1.3. 吸附热	5
1.1.4. 吸附等温式	6
1.1.4.1. 兰格缪尔吸附等温式	7
1.1.4.2. 费劳里希吸附等温式	8
1.1.4.3. B E T 吸附等温式	8
1.1.4.4. 三参数B E T 方程和匹克特方程	10
1.1.4.5. 泡兰义吸附势理论和杜比宁学派的微孔体积充填理论 (TVFM)	11
1.2. 物理吸附在催化剂物化性能测试中的应用	14
1.2.1. 催化剂及其它多孔固体比表面的测定	14
1.2.1.1. 气体或蒸气吸附量的测定	15
1.2.1.2. 由吸附数据计算单分子层吸附量 ν_m 和比表面S的讨论	20
1.2.1.3. 比表面计算方法的进展—— $\nu-t$ 作图法及 $\nu-a_s$ 作图法	21
1.2.2. 孔径分布的测定	25
1.2.2.1. 毛细凝聚	26
1.2.2.2. 中孔分布的DH 算法	28
1.2.2.3. 中孔孔径分布计算的改进——“修正无模型”算法(ML 法)	29
1.2.2.4. 微孔孔半径分布(M P 法)	32
1.2.3. 比表面、孔半径分布测定在催化剂性质表征等方面的应用实例	34
1.2.4. 物理吸附在催化研究中的其它应用	40
符号说明	42
参考文献	44
第二章 化学吸附	46
2.1. 概论	46
2.2. 化学吸附量的测定	47
2.2.1. 吸附仪器的选型	48

2.2.1.1. 材质的选择	48
2.2.1.2. 吸附剂的性质决定仪器尺寸和形状	48
2.2.1.3. 其它要求	48
2.2.2. 容量法测定吸附量	49
2.2.2.1. 吸附装置的体积校正	50
2.2.2.2. 非等温条件下吸附量的测定	50
2.3. 化学吸附的选择性与催化剂表面上活性组份的测定	54
2.3.1. 化学吸附的选择性(专一性)	54
2.3.2. 化学吸附法研究催化剂的活性表面	55
2.3.2.1. 负载型催化剂中金属表面的测定	56
2.3.2.2. 选择性化学吸附法测定活性表面的局限性	57
2.3.3. 固体表面酸碱性的测定	58
2.3.3.1. Hammett指示剂法	58
2.3.3.2. 碱性蒸气不可逆吸附法	60
2.3.3.3. 固体催化剂表面碱性的测定	60
2.4. 吸附热测定在催化研究中的应用	61
2.4.1. 吸附热的测定方法	61
2.4.2. 吸附热测定法研究催化剂表面能量状态的分布和吸附质分子在表面上的反应性	64
2.4.3. 微分吸附热测定法研究固体表面酸强度分布	65
2.4.4. 吸附热的测定与催化剂活性组份的选择	67
2.5. 吸附速率及吸附活化能与催化研究	70
2.5.1. 闪灼脱附法研究吸附和脱附过程	71
2.5.2. 程序升温热脱附法研究吸附过程	73
2.5.3. 吸附动力学法研究乙烯氧化为环氧乙烷的机理	75
2.6. 化学吸附法研究吸附层结构与催化剂表面活性集团原子数	77
2.6.1. 吸附法测定吸附位的原子数	78
2.6.2. 磁化学-吸附等温线法和动力学法测定被吸附分子与金属原子成键数的方法	79
2.7. 结束语	81
参考文献	82
第三章 气相色谱法	85
3.1. 吸附等温线及催化剂宏观结构的研究	85
3.1.1. 理论基础	85
3.1.1.1. 保留理论	85
3.1.1.2. 吸附等温线和保留体积的关系	87

3.1.1.3. 保留体积和温度的关系	88
3.1.1.4. 色谱过程的一级质量守恒方程和吸附量的计算公式	88
3.1.2. 气固吸附等温线和催化剂宏观结构的测定方法	90
3.1.2.1. 迎头色谱法	90
3.1.2.2. 脉冲色谱法	94
3.1.2.3. 热脱附色谱法	95
3.1.2.4. 迎头脉冲色谱法测定催化剂比表面	99
3.2. 催化剂表面性质和活性位性质的研究	100
3.2.1. 化学吸附法和化学滴定法研究催化剂的表面性质	100
3.2.1.1. 吸附热的测定	100
3.2.1.2. 催化剂表面酸性的测定	100
3.2.1.3. 催化剂表面金属分散度的测定	101
3.2.2. 程序升温脱附法 (TPD) 研究催化剂的表面性质	104
3.2.2.1. 理论部分	105
3.2.2.2. TPD 法研究催化剂实例	110
3.2.3. 程序升温还原法 (TPR) 研究金属催化剂的表面性质	112
3.2.3.1. TPR 法的理论	112
3.2.3.2. TPR 法研究负载型金属催化剂	113
3.2.4. 其它程序升温色谱法	115
3.2.5. 催化中毒法研究金属催化剂的活性位性质	115
3.3. 催化动力学及反应机理的研究	117
3.3.1. 催化色谱技术的一般介绍	117
3.3.2. 脉冲催化色谱动力学	119
3.3.3. 脉冲催化色谱法研究催化反应机理	120
3.3.3.1. 乙烯选择氧化生成环氧乙烷	120
3.3.3.2. 丁烯选择氧化反应机理	121
3.3.4. 脉冲断流色谱法	123
3.3.5. 程序升温表面反应动力学	125
3.3.6. 其它催化色谱法	128
3.4. 结束语	128
符号说明	129
参考文献	131
第四章 多晶 X-射线衍射技术	134
4.1. X-射线的产生及性质	134
4.1.1. X-射线的产生	134
4.1.2. X-射线与物质的相互作用	135

4.2. 晶体几何学基本知识	138
4.2.1. 晶体	138
4.2.2. 点阵、格子、晶胞	138
4.2.3. 晶面、晶面指数、面间距	139
4.2.4. 晶体的对称性、点群、空间群、晶系、布拉菲格子	139
4.3. X-射线衍射基本原理及粉末衍射技术	143
4.3.1. 布拉格方程	143
4.3.2. X-射线衍射仪	144
4.3.3. 制样	146
4.3.4. 实验条件的选择	147
4.4. 物相鉴定及相定量	147
4.4.1. 物相鉴定	147
4.4.2. 物相定量	150
4.4.2.1. 外标法	150
4.4.2.2. 内标法	151
4.4.2.3. 稀释外推法	152
4.4.2.4. 基体冲洗法	152
4.4.2.5. 自冲洗绝热方法	153
4.4.2.6. 无标样相定量方法	153
4.4.3. 物相分析的应用	157
4.5. 晶胞参数测定	159
4.6. 线宽法测平均晶粒大小	160
4.7. 其它方法	162
4.7.1. 线形分析测晶粒分布	162
4.7.2. 小角散射 (SAXS) 测颗粒分布	162
4.7.3. 大角散射测径向电子密度分布 (RED)	162
4.7.4. 多晶结构测定	163
4.7.5. 广延X-射线吸收精细结构 (EXAFS)	163
4.7.6. 应用	164
4.8. 结束语	167
参考文献	169
第五章 电子显微镜法	171
5.1. 引言	171
5.2. 电镜基础	172
5.2.1. 分辨力与光学显微镜	172
5.2.2. 电子波与电子源	172

5.2.3. 电子束与试样的交互作用	173
5.2.4. 电子透镜	174
5.2.5. 电镜的分类	176
5.3. 扫描电镜及其应用	176
5.3.1. CTEM的结构原理	176
5.3.2. CTEM的操作型式	178
5.3.2.1. 亮场像	178
5.3.2.2. 暗场像	178
5.3.2.3. 选区电子衍射	181
5.3.2.4. 衍射图的分析	181
5.3.3. TEM技术	183
5.3.3.1. 仪器性能的检测	183
5.3.3.2. TEM的试样制备技术	185
5.3.4. TEM的应用	195
5.3.4.1. 催化剂物性的检测	195
5.3.4.2. 研究负载型催化剂	199
5.3.4.3. 在催化剂制备过程研究中的应用	214
5.3.4.4. 在催化剂失活、再生研究中的应用	220
5.3.5. 控制气氛样品室(环境室)及超高压电镜的应用	222
5.4. SEM及其应用	223
5.4.1. SEM的结构原理	224
5.4.2. SEM的操作型式及像衬度	224
5.4.2.1. 二次电子像与形貌衬度	225
5.4.2.2. 背散射电子像与原子序衬度	226
5.4.3. SEM的分辨力与放大倍数	226
5.4.4. SEM的应用	228
5.4.5. SEM/EPMA(或AES)及其应用	229
5.4.5.1. SEM/EPMA及其基本原理和结构	229
5.4.5.2. SEM/EPMA显微分析过程	233
5.4.5.3. SEM/EPMA的空间分辨力与检测极限	235
5.4.5.4. SEM/EPMA的应用	235
5.4.5.5. SEM/AES	236
5.5. STEM和电子显微术的进展	236
5.5.1. STEM与CTEM	238
5.5.2. 薄样品的EDS显微分析	240
5.5.3. μ -衍射	240

5.5.4. 电子能量损失谱 (EELS)	241
5.6. 结束语	246
参考文献	247
第六章 催化剂的宏观物性测定	250
6.1. 颗粒度测定	250
6.1.1. 颗粒度	250
6.1.2. 筛分法	251
6.1.3. 沉降法	252
6.1.3.1. Stokes 公式	252
6.1.3.2. 重力沉降法	253
6.1.3.3. 气动筛分法	253
6.1.4. 其它测定方法	254
6.1.4.1. 显微镜法	254
6.1.4.2. 光散射法	255
6.1.4.3. 电导法	255
6.2. 密度测定	256
6.2.1. 真密度	256
6.2.2. 颗粒密度	258
6.2.3. 堆密度	259
6.3. 孔容及孔分布测定	259
6.3.1. 孔容及孔分布测定概述	259
6.3.2. 四氯化碳吸附法测定孔容	260
6.3.3. 水滴定法测定孔容	262
6.3.4. 压汞测孔法测定孔分布	263
6.3.4.1. 手动压汞仪	264
6.3.4.2. 自动压汞测孔仪	266
6.3.4.3. 压汞法测定催化剂孔分布的某些问题	268
6.4. 催化剂机械强度测定	272
6.4.1. 压碎强度测定方法	273
6.4.2. 固定床催化剂磨损率的测定	274
6.4.3. 流化床催化剂磨损性能的测定	274
符号说明	276
参考文献	277
第七章 多相催化反应动力学	279
7.1. 概论	279
7.1.1. 动力学研究作为多相催化剂研究方法的意义和范围	279

7.1.2. 多相催化动力学的内涵	280
7.1.3. 多相催化反应的分类	281
7.1.3.1. 消除反应	281
7.1.3.2. 双组元加成反应	282
7.1.3.3. 多组元加成反应	282
7.1.3.4. 串行反应	282
7.1.3.5. 平行反应	282
7.1.3.6. 串行-平行反应	282
7.2. 一般动力学概念	283
7.2.1. 速率、速率方程和动力学参数	283
7.2.2. 碰撞理论和过渡态理论	285
7.2.3. 反应器中反应速率的基本表达式	287
7.2.4. 活塞流管式反应器中简单速率方程的积分式	289
7.2.5. 复杂反应的速率方程及其解析	291
7.2.5.1. 可逆反应	291
7.2.5.2. 串行反应和平行反应	292
7.2.5.3. 串行-平行反应	293
7.2.5.4. 动力学同位素方法(KIM)及其扩展	296
7.2.5.5. 集算方法	299
7.3. 吸附和多相催化反应速率方程	301
7.3.1. 吸附与吸附等温方程	301
7.3.2. 控速步骤	302
7.3.3. 双曲线式多相催化反应速率方程	303
7.3.4. 多相催化的幕式速率方程	307
7.4. 多相催化反应动力学模型的建立和判别	310
7.4.1. 催化动力学数据处理	310
7.4.2. 动力学模型的线性和非线性回归分析	311
7.4.3. 动力学数据回归分析实例	313
7.4.4. 动力学模型判别准则	317
7.4.5. 模型判别新方法	319
7.4.6. 反应多段控速和催化表面非匀性对动力学方程的影响	320
7.5. 多相催化过程中的物理传输	321
7.5.1. 热-质传输在催化过程中的地位	321
7.5.2. 气-固相间传质(外扩散)	322
7.5.3. 恒温粒内传质(内扩散)——简化情况	324
7.5.4. 内扩散对反应活化能和反应级数的影响	327

7.5.5. 恒温粒内传质——复杂情况	328
7.5.5.1. 双组份反应	328
7.5.5.2. 伴有总摩尔数变化的反应	329
7.5.5.3. 催化颗粒形状的影响	329
7.5.5.4. 双曲线式速率方程的相应有效因子	330
7.5.5.5. 可逆反应	330
7.5.6. 非恒温反应中的有效因子	331
7.6. 动力学测定方法和实验装置	333
7.6.1. 实验室反应器	333
7.6.1.1. 积分反应器	333
7.6.1.2. 微分反应器	335
7.6.1.3. 外循环反应器	335
7.6.1.4. 内循环反应器	337
7.6.1.5. 搅拌反应器	338
7.6.1.6. 传输床反应器	340
7.6.1.7. 无梯度反应器的性能表征和与其它反应器的比较	340
7.6.2. 排除物理传递干扰的判据	341
7.6.3. 内扩散参数的测定	343
7.6.3.1. 求有效因子的方法	343
7.6.3.2. 单锭扩散反应器	345
7.6.4. 速率方程中吸附参数的测定——过渡应答法	346
7.7. 非稳态过程的动力学	350
7.7.1. 失活与动力学	350
7.7.2. 多重态与振荡	357
7.8. 结束语	358
符号说明	359
参考文献	363
第八章 热分析方法	366
8.1. 引言	366
8.2. 热分析的定义及分类	366
8.2.1. 热分析定义	367
8.2.2. 热分析分类	367
8.3. 几种常用热分析技术	368
8.3.1. 差热分析	368
8.3.1.1. 基本原理	368
8.3.1.2. 差热分析仪及其工作原理	369

8.3.1.3. 差热曲线	369
8.3.1.4. 差热曲线的应用	371
8.3.2. 差示扫描量热法	375
8.3.2.1. 功率补偿的三种方式	376
8.3.2.2. 差示扫描量热计及其工作原理	376
8.3.2.3. 差示扫描量热曲线	377
8.3.2.4. DSC 曲线的应用	377
8.3.3. 热重法	380
8.3.3.1. 热天平及其工作原理	381
8.3.3.2. 热重曲线	382
8.3.3.3. 热重曲线的应用	384
8.4. 热分析曲线的影响因素	386
8.4.1. 试样因素	386
8.4.1.1. 颗粒大小的影响	386
8.4.1.2. 试样重量的影响	387
8.4.2. 条件因素	388
8.4.2.1. 试样装填的影响	388
8.4.2.2. 加热速度的影响	388
8.4.2.3. 记录纸速的影响	389
8.4.2.4. 气氛的影响	389
8.4.3. 仪器因素	390
8.4.3.1. 坩埚材质的影响	390
8.4.3.2. 热电偶的影响	391
8.5. 热分析在催化研究中的应用	391
8.5.1. 催化剂活性的评选	391
8.5.2. 催化剂制备条件的选择	395
8.5.3. 催化剂组成的确定	398
8.5.4. 研究活性组份与载体的相互作用	402
8.5.5. 助剂作用机理的研究	405
8.5.6. 催化剂老化和中毒的研究	409
8.5.7. 固体催化剂表面酸性测量	411
8.5.8. 催化剂积炭行为的研究	413
8.5.9. 多相催化反应动力学研究	419
8.5.10. 吸附和表面反应机理的研究	423
8.5.10.1. 脉冲热动力学法	423
8.5.10.2. 用PTK技术研究氢-乙烯吸附及其机理	424

8.6. 结束语	426
参考文献	427
第九章 磁性测量方法	429
9.1. 引言	429
9.2. 理论基础	430
9.2.1. 物质的磁性	430
9.2.2. 磁化率	434
9.2.2.1. 抗磁磁化率	434
9.2.2.2. 顺磁磁化率	434
9.2.2.3. 与温度无关的顺磁性	435
9.2.3. 有效磁矩 μ_{eff} 与未成对电子数	436
9.2.4. 磁有序物质	437
9.2.4.1. 铁磁性、反铁磁性与亚铁磁性	438
9.2.4.2. 超顺磁性	438
9.2.4.3. 颗粒大小及其分布	443
9.3. 实验方法	447
9.3.1. Gouy 式磁天平	447
9.3.2. Faraday 式磁天平	449
9.3.3. 低磁场强度下磁化强度的测定——磁感应法	451
9.3.4. 振动样品磁强计	452
9.3.5. 高磁场强度下磁化强度的测定——Weiss 提升法	453
9.4. 催化剂的活性组份在载体表面上的分散状态和价态	454
9.4.1. 脱氢芳构化催化剂 $\text{Cr}_2\text{O}_3/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 体系的磁化学研究	454
9.4.2. 催化剂活性组份的价态	456
9.4.2.1. $\text{MnO}_2/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 和 $\text{MnO}_2/\text{TiO}_2$ 体系	456
9.4.2.2. $\text{Fe}_2\text{O}_3/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 和 $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$ 体系	457
9.5. 催化剂活性组份的鉴别与结构环境	458
9.5.1. $\text{Co-Mo}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 加氢脱硫催化剂中钴离子的结构环境	458
9.5.2. $\text{Co-Mo}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 加氢脱硫催化剂的活性组份	459
9.6. 吸附和催化机理	461
9.6.1. 化学吸附与磁化强度的变化	461
9.6.2. Ni 、 Co 、 Fe 催化剂的研究——吸附键数	462
9.6.3. 苯在 Ni /硅藻土催化剂上的催化加氢反应机理	466
9.7. 催化剂的颗粒大小及分布的测定	470
9.8. 综合应用举例	473
9.8.1. 用磁性测量和 ESR 谱研究 $\text{Co-Mo}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 催化剂中 Na^+ 的存在对 Co	

的性质的影响	474
9.8.1.1. 磁性测量的结果	474
9.8.1.2. ESR的测量结果	476
9.8.2. 磁性测量与穆斯鲍尔谱方法的综合应用——氢在Fe/MgO催化剂上 的活化状态的研究	478
9.8.2.1. 氧化态催化剂的结果	478
9.8.2.2. 还原样品的结果	479
9.8.2.3. H ₂ 与Fe/MgO 催化剂的作用	481
9.9. 结束语	482
符号说明	482
参考文献	484
第十章 电子顺磁共振技术	487
10.1. 引言	487
10.2. 电子顺磁共振的基本原理	487
10.2.1. 顺磁性物质	487
10.2.2. 电子顺磁共振	488
10.2.3. 弛豫、线型和线宽	490
10.2.4. g 因子	491
10.2.5. 超精细结构和精细结构	493
10.2.6. 过渡金属离子	499
10.3. 电子顺磁共振的实验方法	504
10.3.1. 电子顺磁共振波谱仪	504
10.3.2. 电子顺磁共振仪的主要组成	504
10.3.2.1. 微波桥系统	504
10.3.2.2. 共振腔系统	507
10.3.2.3. 调制和检测系统	508
10.3.2.4. 电磁铁系统	509
10.3.3. 实验条件的选择	509
10.3.3.1. 调制	510
10.3.3.2. 微波	510
10.3.3.3. 浓度	511
10.3.3.4. 温度	511
10.3.3.5. 扫场和时间常数	512
10.3.3.6. 信号平均	512
10.3.4. 磁场校准和测量 g 因子	513
10.3.5. 自旋浓度的测定	514