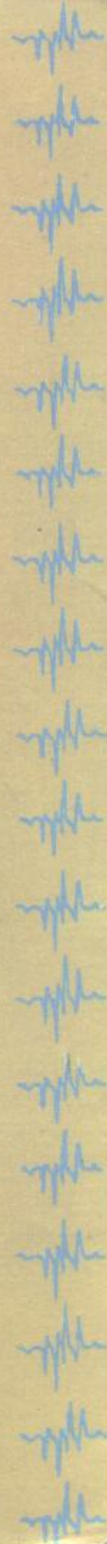
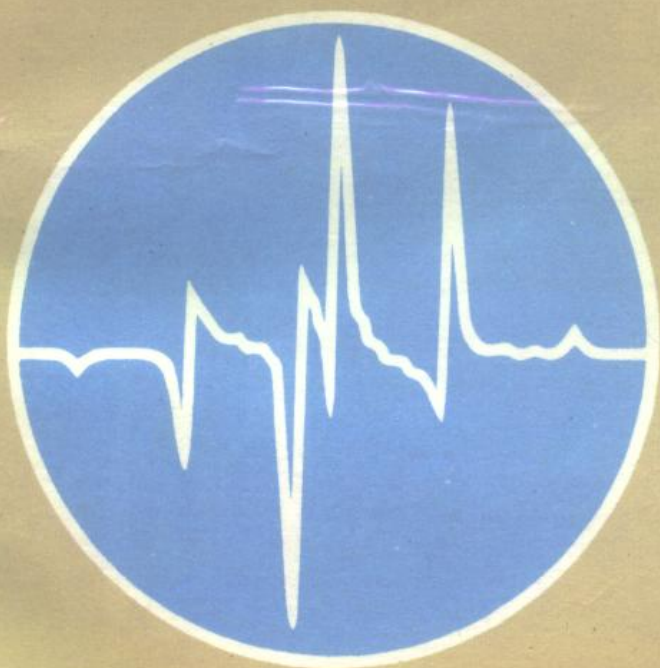


波谱学在多相催化中的应用

[美] W.N. 德尔加斯 G.L. 哈勒 R. 凯勒曼 J.H. 伦斯福德 合著

化学工业出版社



波谱学在多相催化中的应用

〔美〕 W. N. 德尔加斯. G. L. 哈勒
R. 凯勒曼. J. H. 伦斯福德 合著

刘希尧 等译

李赫喧 沙昆元 校

化学工业出版社

W. N. Delgass, G. L. Haller, R. Kellerman, J. H. Lunsford
Spectroscopy in Heterogeneous Catalysis
ACADEMIC PRESS New York San Francisco London 1979

波谱学在多相催化中的应用

刘希尧 等译

李赫喧 沙昆元 校

责任编辑: 何曙霓

封面设计: 季玉芳

化学工业出版社出版发行

(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经销

开本 $787 \times 1092^{1/32}$ 印张 $12^{1/4}$ 字数281千字

1989年9月第1版 1989年9月北京第1次印刷

印 数 1-1,700

ISBN 7-5025-0474-5/TQ·297

定 价5.60元

内 容 提 要

本书围绕红外光谱、拉曼光谱、紫外漫反射谱和光声谱、穆斯堡尔谱、电子自旋共振谱、核磁共振谱、X光电子能谱等八个近代波谱技术专题,从它们各自的量子跃迁类型出发,针对可能提供的催化剂表面原子对称性、氧化态、与吸附分子间的键合及吸附分子运动的信息,讨论了各种波谱技术的基本原理、表征本领、实验方法和注意事项,可为从事多相催化和表面物理化学的研究人员提供评价与设计各种波谱技术实验的基本知识。本书特别注重结合重要催化研究实例分析各种波谱技术的应用特点,可为进行催化表面化学的基础研究及解决应用问题提供有益的借鉴。

本书适合于从事多相催化和表面物理化学研究的科技工作者,以及有关的教学工作者、研究生阅读,也可作为有关的高年级大学生的参考教材。

本书第2、4章分别由张迪倡、孙连霞译出,其余各章由刘希尧翻译、并且汇总和初校了全书,由李赫喧教授和沙昆元副教授审校。

前 言

无论在催化科学方面还是多相催化剂的实际应用方面，波谱学都日益显示出它的重要作用，因而需要有一本书来介绍催化领域中最广泛使用的各类波谱技术。本书的写作目的即在于顺应这一需要，为从事多相催化工作的研究人员和可能从事这方面研究的科技工作者提供能够评价与设计各种波谱实验的可靠依据。书中各章内容包括所论及的每种技术的基本原理概述、性能、实验方法的足够理论依据与细节，以期对准备利用这些技术进行测量的同行们予以帮助；此外，每章还包括了各种业已证明是十分重要的、或具有潜在重要意义的应用实例。在指导以实验为依据解决实际问题，以及进行催化表面化学本性的基础研究方面，目前人们已经把注意力转向采用波谱测量。

我们以为从事工业生产和科学研究的读者对催化会有浓厚的兴趣，但未必具有某一类专门的波谱学基础知识。本书既可用作高等院校有关这方面的教材，也可供作积极从事工业催化研究与开发的科技工作者应用波谱学的一本实践指南。

绪论一章着重于说明各种波谱技术之间的相互关系，以及通过联合若干种波谱和动态测量进行研究所获得的优点。其后各章内容由下列各位作者撰写，但我们力求行文统一。红外光谱和拉曼光谱，Haller；漫反射与光声光谱，Kellerman；穆斯堡尔谱和光电子能谱，Delgass；ESR和NMR，Lunsford。

Lunsford是本书的倡导者。作者谨对审阅本书原稿的同事和学者们致以谢忱。

076000

目 录

前言

第一章 绪论	1
1.1. 在催化研究中波谱学的应用范围	1
1.2. 波谱学在沸石催化剂研究中的应用	9
文献	20
第二章 红外光谱	21
2.1. 引言	21
2.2. 理论	24
2.3. 解释	35
2.4. 谱带强度	38
2.5. 表面取向	40
2.6. 实验技术	41
2.7. 红外光谱在吸附和催化研究中的应用	50
2.8. 小结	65
文献	65
第三章 拉曼光谱	68
3.1. 引言	68
3.2. 拉曼效应理论	73
3.3. 实验注意事项	82
3.4. 拉曼光谱在吸附与催化研究中的应用	89
3.5. 其它应用	97
3.6. 小结	99
文献	99
第四章 漫反射光谱和光声光谱	102

4.1. 引言	102
4.2. 理论	103
4.3. 实验注意事项	116
4.4. 仪器设备	135
4.5. 应用	138
4.6. 小结	151
文献	151
第五章 穆斯堡尔谱	154
5.1. 引言	154
5.2. 理论	158
5.3. 实验方法	180
5.4. 应用	192
5.5. 小结	211
文献	212
第六章 电子自旋共振谱	217
6.1. 引言	217
6.2. 理论基础	219
6.3. 实验注意事项	237
6.4. 应用	251
6.5. 小结	259
附录	260
文献	279
第七章 核磁共振谱	281
7.1. 引言	281
7.2. NMR理论	283
7.3. 实验注意事项	296
7.4. 应用	304
7.5. 小结	314
附录	314
文献	316

第八章 X-光电子能谱.....	317
8.1. 引言	317
8.2. 概述	318
8.3. 理论	324
8.4. 实验仪器设备及操作方法	350
8.5. 应用	360
8.6. 小结	378
文献	379

第一章 绪 论

1.1. 在催化研究中波谱学的应用范围

催化剂的开发是一个复杂过程，其中包括诸如基础科学、直观知识、筛选程序和工艺技术等多种因素。催化剂的技术与科学相辅相成、共同发展。例如，利用负载双金属簇的技术进步，大大促进了合金与多金属体系的基础研究。同样可以想见，在较为彻底明瞭某一催化反应的结构与机理细节的情况下，必将直接或间接地导致开发出性能更为优良的新催化剂。

催化剂性能的最灵敏探针依然是催化反应速度与选择性。虽然这些宏观考察足以确定所研究的某种催化剂性能的优劣，但是，为了在推论反应机理时消除模糊概念，需要对动力学分析辅以微观信息，这些信息包括活性中心的性质、中间化合物的结构与反应活性、毒物鉴定等，它们的获得，则须仰赖于波谱学方法。

催化作用被阐明是一个动力学过程。因此可以预期波谱学用于多相催化研究，将会对稳态和动态反应条件下得到的反应中间化合物提供信息。但是，已经明确鉴别出中间化合物的文章很少，这表明欲达到这一目的十分困难；尽管如此，认识到除去研究中间化合物以外的其它各类波谱学实验仍然能够推动催化研究的进展，是十分重要的。较为常见的是研究与气相呈平衡态的吸附相，因为如果吸附物种能够探测与之键合的吸附中心的结构，或者可以预测或证明随着温度的提高和压力改

1106570

变、加入的第二反应物呈反应活性时，则吸附相与催化作用直接相关。不过给出波谱信息的稳定吸附物种常常和活性中间物共存，后者的表面浓度很低，难以监测；即便在这种情况下，由于实验提供了工作催化剂的表面结构与组成的信息，还是可以同催化行为关联的，所以采用波谱技术研究吸附时（物理吸附、化学吸附、可逆吸附和不可逆吸附等），总会提高我们认识催化作用的能力，因而成为催化科学必不可少的一个组成部分。

在逐一详述各种波谱学之前，曾试图把它们各自的研究范围都置于催化研究的全谱范围内作一些讨论，并使各种波谱技术之间彼此关联。图1-1为一催化反应器简图，展示出催化领域中的许多重要通性。在反应过程中催化剂是一种能够提供一条低活化能的新反应路线但不消耗其本身的物质，从而以较快的反应速度获取目的产物。由此从逻辑推理上首先提出的问题必然是：“什么是新反应路线”？对此，一般采用反应器模拟反应物与产物之间的转换关系加以回答，这种方法称为化学动态法。对于产物与反应物之间的因果关系，经典的稳态分析的含糊之处虽然可以通过同位素示踪法与非稳态反应分析求得解决，但即使在理想条件下也得不到表面中间产物的结构信息与活性中心的性质，而且单有动力学的数据也全然不能回答“为什么反应路线会发生改变”的问题。

就固体催化剂来说，只有当其直接与反应气体接触时才会提供新的反应途径，所以应把注意力直接集中于气-固界面。可以说，没有气-固界面就没有多相催化。虽然固体表面的物理表征、特别是表面积测量，已经得到很好地开展，但是波谱学在催化剂和气-固界面的化学表征领域中的发展，已经和必将继续对多相催化产生重大的影响。

催化剂表征可以取多种形式，每一种都程度不同地与主要目标、即界面化学相关联。固体的体相表征是一门发展成熟的实验科学，它是认识催化剂化学行为的出发点。实际上，表面也的确建筑在表面下的体相基础之上；但是很难从体相性质之

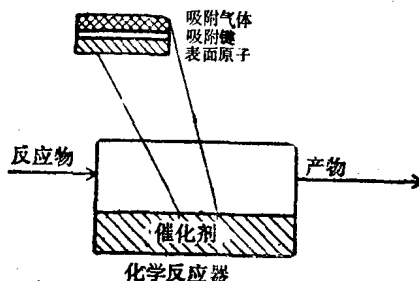


图 1-1 气-固界面示意图

中提取出表面化学、或确定表面化学，于是促进了对表面的直接观测，其中包括表面的化学组成、结构、电性质、以及化学特征，因此各种市售的具有表面专属性的实验手段似乎是最为重要的。

波谱技术的应用也具有层次性。催化剂放入反应器之前，即便在最佳条件下进行分析，其结果也不过是描述工作催化剂前身物的表面化学。这种信息与体相表征相比，能更直接地与将要参加反应的催化剂的有关问题进行关联，但是，甚至固体表面组成的化学计量也会随着气相变化而改变，这种观察强调了需要在吸附过程中、甚至是反应过程中进行原位表面表征。在图1-1中，我们可看到反应器内的气-固界面，该界面的展开（放大）图呈现三个有意义的区域：固体表面、被吸附分子、真正界面（即气-固键）。为了以原子尺度研究这些区域，我们必须观察各频段的电磁辐射与界面的相互作用，即必须进行各种波谱实验。与此同时，还必须证实观察到的化学行为是否是催化上重要的化学性质。要回答这个问题，必须将有关界面的知识与有关分子（尺寸）阶跃和反应速率的知识结合起来。这

今为止,通过瞬时改变反应物浓度、同位素混合物、温度等因素对反应体系进行扰动,并将界面和反应的动态响应加以比较,是达到这一目的最成功的办法。按照弛豫时间(相当于动力学分析需要的时间)可以区分动力学上重要的表面物种。重要的是要认识到,达到这一目的的关键是需要对这些表面物种有足够的波谱灵敏度。

通过上述途径所提出的这些基本问题的答案,将会构成使催化发展成为一门预言性科学的基础;但是,这一比较基本的途径仅代表催化研究与开发的一窄小部分,就一个实际化学反应器来说,则必须考虑随着时间的演变,催化剂的催化行为受到诸如杂质、操作条件失常、副反应、以及催化剂本身变化等因素的影响而发生变化。此外,如需在有限时间内解决某些问题和发展某些新工艺,常常不必以完全瞭解催化加工过程为前提,而是按所能得到的最佳信息作出选择。再者,应用研究的紧迫性,也迫使人们优先关注与催化剂的催化活性和界面直接有关的信息。波谱学应用于基础研究的那些优点,也同样适用于应用研究和开发。某些相关参数,例如吸附气体的红外频率或X射线光电子能谱峰的相对强度,可以根据不同催化剂指示的差异和推荐的催化剂最优化经验流程而控制实验程序。各种波谱技术对应用研究的独特优点将在以后各章中作适当的讨论。

应用于催化研究的理想波谱学,应不仅能鉴别吸附物种,还能提供有关吸附分子和表面原子的分子间键合和分子内键合、吸附分子的运动、以及表面原子的对称性和氧化态等信息,此外,还应能够在宽广的温度、压力范围内得到不受气体或催化剂体相干扰的谱图。虽然不存在这种理想的波谱学,但后面各章讨论的若干种波谱学,如果使用得当,仍能提供大量所需要的信息。

表 1-1 各类波谱学比较

波 谱 学	跃迁能量 eV ^①	跃迁类型	样品大小 (尺寸) 或形式	应用范围		重要信息	
				压力 atm (1×10^5 Pa)	温度, °C	固体 表面	分子表 面键合 子结构
红外	$(50 \sim 2.5) \times 10^{-2}$	振 动	10~100mg 压片	0~1	<200	×	×
拉曼	$(50 \sim 0.6) \times 10^{-2}$ ^②	振 动	100mg, 粉末	0~1	<1000		×
可见/近红外	0.5~6.5	电子振动	1~1000mg, 粉末	0~1	<300	×	×
穆斯堡尔	$10^4 \sim 10^5$	核	50~500mg	$0 \sim 2 \times 10^5$	<1500 ^③	×	④
ESR	$(14 \sim 3.8) \times 10^{-5}$	电子自旋	100~500mg 粉末	0~10	<300 ^⑤	×	×
NMR	$(2.5 \sim 8.3) \times 10^{-7}$	核自旋	1~5g 粉末	0~5	<400	×	×
X射线光电子	0.1~1500	键合电子到连续光谱	~0.1cm ² 表面	$0 \sim 10^{-4}$	<2500	×	⑥

注: ①—1eV = $8065.7 \text{ cm}^{-1} = 2.418 \text{ Hz}$ 。

②—入射和散射的能量范围约为2eV。

③—取决于同位素和样品。

④—探测样品中全部穆斯堡尔原子, 因此达到高表面灵敏度需要在表面上富集穆斯堡尔原子。

⑤—在高温下受到顺磁物种弛豫时间的强烈影响。

⑥—此种键合最好采用紫外光电子能谱(UPS)观察。

各种波谱学的适用性和局限性汇列于表1-1。第一行表示涉及每一专门波谱学的量子跃迁类型，多数情况下，测量的参数是与两个同类（即振动、电子自旋、核等）能级间的跃迁有关的能量，第二行标出这些跃迁的能量范围。因为光电子能谱是原子从某一电子能级跃迁到非束缚态（自由态），即发射一个光电子，所以对于上述通则是例外。光电子能谱使用的激发辐射源和检测方式也有别于其它波谱学，换言之，所有我们要研究的其它波谱学是监测辐射的吸收、发射（或散射）与能量之间的关系，而光电子能谱则测量光（X射线）致发射的光电子动能。

任何一种波谱技术都很难对各种催化剂的操作温度和压力全范围适用（见表1-1第4和5行）。压力范围常常因为被检测的光量子或电子的气相吸收而受到限制。由于即使是最合适的压力条件下，电子的平均自由程也很小，所以这个问题对于光电子能谱尤为苛刻。就穆斯堡尔谱而言，核跃迁与催化剂有关而和气相无关，因为这一点以及 γ 辐射的穿透本领，这种波谱几乎没有压力限。因为能级集居效应或弛豫效应，多数波谱学都有温度上限。对于热能可大于两个能级间跃迁能的波谱学，例如NMR和ESR，其温度的限制最大。红外（拉曼）光谱在高温下测量的是发射（反斯托克斯拉曼线），而不是吸收（斯托克斯拉曼线），原则上可以绕过这个问题，这是因为在此种情况下，受激的振动能级变成填充的能级。穆斯堡尔谱的核跃迁明显太大，以至不受热效应的影响；但是由于无反冲分数的降低，仍然存在一个温度限。观察 γ 射线荧光（穆斯堡尔谱）的极小自然线宽，需要将反冲的（发荧光的）原子锚定在固体的剩余部分上，从而使反冲能消耗到最低程度。在较高温度下，固体中穆斯堡尔原子的较高均方位移降低了无反冲吸收的

几率。

各种波谱学对所研究的样品的大小(尺寸)、形状和性质都有所限制。比如 ESR 谱要求样品含有未偶电子、具有 穆斯堡尔效应核的原子仅仅是少数,诸如此类的基本限制必然约束能够应用这些波谱技术的催化剂(或吸附剂)的种类,诚然这是我们看到的实际事实。但是有一些分子或原子具有这些波谱技术所需要的性质,如果把 它们用作探针,则上述对催化剂应用波谱技术的限制就会大为减少。例如多种多样催化剂上的吸附中心性质,可以通过测量被吸附的 NO 的 ESR 谱加以探测;再有,因为铁是一种优良穆斯堡尔原子、如将其离子交换到氧化物表面上、或与金属催化剂形成合金,则可用以探测其附近的局部表面化学。

本书所述的各种波谱技术,要求样品的形式可以取粉末或压片(非常类似于实际催化剂),但必须仔细控制颗粒大小和瓷片的厚度,以免过散射和吸收。对于如像穆斯堡尔谱使用的强穿透能力辐射源,因为体相中穆斯堡尔核易被检测且不提供表面信息,所以使负载的吸收原子达到高的表面/体积比也是十分重要的。光电子能谱的问题刚好相反,发射的光电子仅能穿透固体 1~10nm,这种情况决定了此项技术具有很高的表面灵敏度;但是这也意味着它仅能分析多孔催化剂的外表面,而发生催化作用的主要部位却在孔内。

各种波谱学的应用拟分章叙述,不过在表 1-1 的最后一行加了某些说明。如若仔细而巧妙地选择研究体系,有可能把各种波谱用于图 1-1 所示界面的全部三个区域,而就每种波谱来说,只能在界面的一个部分或多个部分找到其一般应用或专门应用。红外光谱、拉曼光谱、ESR 谱主要用于测定吸附分子内部的结构与键合。当发生吸附时,从观察到的结构与键合的变

化,往往能导出有关吸附中心的推论。可见光谱、穆斯堡尔谱和X光电子能谱能对表面组成和吸附中心提供更为直接的信息。NMR一般用于研究表面上的分子运动,偶尔也研究吸附分子与表面之间的键合。

红外光谱的主要优点是具有广泛的使用性能,几乎适用于所有的分散金属催化剂或氧化物催化剂。振动光谱提供分子结构的基本信息,所以人们把许多有关红外光谱的书籍称之为“分子结构”专著。从拉曼光谱可以得到与红外光谱同样的结构信息,对于许多催化剂,不同的选律可能使用扩展频率范围(相对于红外光谱可选的频区);不过这种能力在很大程度上由于灵敏度损失可观而被抵销。紫外-可见光谱能够用以测定过渡金属的区域对称性和氧化态,是一种探测离子所在位置类型的灵敏手段;然而这种光谱的应用范围并不局限于被测体系的过渡金属,也可以扩展到测量吸附分子的电子光谱。吸附分子的电子结构发生微扰,与其说是一种例外,还不如说是规律,而且只有紫外-可见光谱能够给出有关电子基态、以及其激发态的直接信息。在我们所讨论的各种波谱之中,ESR谱可能是最灵敏的技术,对于所研究的催化剂-吸附剂体系,简单证明顺磁性离子或原子的存在就可以成为重要的结构信息,在有利条件下,也有可能确定吸收原子和分子的电子结构、几何结构、对称性、以及反应性能。NRM谱对表面研究的重要应用是跟踪弛豫现象而不在于结构,从中有可能推断表面上的分子运动与磁性的相互作用。穆斯堡尔谱的特点是其对原位实验的适应性与其对穆斯堡尔原子的化学环境的灵敏性,可以用来检测氧化态、配位数和对称性,以及合金的形成、合金颗粒大小等;但是,如果想详细进行解释,则常常比较复杂。光电子能谱因为强度很大而应用广泛,可用于研究表面或表面上除氢以

外的任何元素，提供表面各组分含量及化学态方面的信息。虽然目前对多孔材料进行精确的定量分析和解释化学键合仍然是一个研究课题，但是这一波谱技术还是揭示出了大量有用的化学信息。

以上列举的应用范围不无遗漏，这里仅说明每种波谱学对于催化剂研究的重要性及其特殊的优越性。为了加深这方面的理解，我们不妨引用下述的一些具体应用实例加以进一步的说明。

1.2. 波谱学在沸石催化剂研究中的应用

为了说明波谱学在催化研究中的重要性，我们打算对应用六种波谱技术于一种催化剂(沸石)所得到的信息加以考察。这些孔窗结构的结晶硅酸铝，其在工业上的应用是催化史上最重要的发展之一。实际上，今天各种催化裂化操作过程都在使用沸石分子筛。这类催化材料在工业上迅速得到承认，与努力了解它们的显著功效的许多侧面也是并行不悖的。Venuto和Landis^[1]的精辟述评，为我们提供了一篇沸石催化化学的样本，有关沸石的一般资料可以从三次国际沸石分子筛会议论文集^[2a-c]和Breck的近著^[3]中找到。

1.2.1. 结构阐述

因为沸石结构常常对沸石的催化活性和选择性起着重要作用，所以测定新沸石的结构、以及检测该种沸石材料在合成和使用过程中结构发生的变化是至为必要的。给定某一种沸石的结构，常常以收集其X射线衍射数据(如有可能时采用单晶收集)为基础，图1-2为A型和八面沸石型两种类型沸石的轮廓图，X型和Y型是八面沸石的两个亚种。虽然衍射技术已经获得了其它方法所不能取得的大量结构信息，我们还是希望能够增补