

讲 座

固体催化剂的研究方法

第八章 红外光谱法(上)

辛 勤,梁长海

(中国科学院大连化学物理研究所 催化基础国家重点实验室,辽宁 大连 116023)

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。过去,对大多数催化反应机理的研究和控制是通过经验方法进行,亦即从对反应物和产物的动力学观察推论表面中间物,并以此阐明反应机理。这些方法可以获得许多重要信息和对催化作用的深入理解,但是由于没有确切的有关表面吸附物种结构方面的知识依据,所获得的结果存在相当大的任意性,并且无法深入下去。分子光谱尤其是红外光谱在催化研究中是应用最广泛的表征方法。

由吸附分子的红外光谱可以给出表面吸附物种的结构信息,尤其可以得到在反应条件下吸附物种结构的信息。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。研究的对象可以从工业上实用的负载型催化剂、多孔材料到超高真空条件下的单晶或薄膜样品。它可以同热脱附(TPD)、四极质谱(MS)、色谱(GC)等近代物理方法在线联合,获得对催化作用机理更深入的了解。如果同原位X射线衍射仪、电镜、热分析技术相结合,可研究催化剂和功能材料的相变、体相组成结构的变化及表面官能团的变化。从分子固体的红外光谱和拉曼光谱还可以研究分子晶体的对称性、畸变晶体纵向和横向的变化以及缺陷造成的影响。

第一个进行吸附分子红外光谱研究的是荷兰的 De Boer。他在1930年研究了有机分子在碱金属卤化物上的吸附。尔后,前苏联的 研究了氨在 $\text{Fe}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 以及 Fe/SiO_2 上的吸附。而真正引起人们兴趣的工作是美国的 Eischens 等^[1]在1954年研究了CO在Pt和Ni上吸附的红外光谱。这些工作给人们以很大的启示,至今很多催化体系都已利用红外光谱进行了研究,并获得了有重要价值的信息。Eischens、Little、Hair 综述了60年代以来获得的结果^[1~3]。Basila、Yates、Miller、Blyholder、Pritchard 等进一步评述了70年代以来该领域的进展^[4,5]。Sheppard 等综述了90年代以来CO和烃类分子在过渡金属上吸附的振动光谱^[6,7]。虽然红外光谱在催化研究中获得了广泛的应用,尤其在参考光谱已知的情况下,可以有效地识别吸附物种的结构,但方法本身仍存在一定的局限性。如:(1)利用最广泛的透射方法在研究负载型催化剂时,由于大部分载体在低于

1000 cm^{-1} 处就不透明,所以很难获得这一波数以下的吸附分子的光谱;(2)金属粒子可以具有不同的暴露表面,边、角、阶梯、相间界面线等,这些都对吸附分子的光谱产生影响,使吸附态的光谱宽化,因而解释起来比较困难;(3)由于催化反应过程中,在催化剂表面,反应中间物的浓度一般都很低,寿命也很短(尤其是反应活性的承担者),而一般红外光谱的灵敏度不够高,跟踪速度也不够快(一般傅里叶变换红外光谱(FTIR)只是在毫秒级水平);(4)红外光谱只适用于有红外活性的物质。与红外光谱方法互补的是拉曼光谱方法。长期以来,拉曼光谱方法由于灵敏度等原因一直未能在吸附态研究中发挥重要作用,但采用激光做光源,提高了散射光的强度,又由于探测器方面的进步,拉曼光谱开始较多地应用于吸附物种和催化剂表征的研究中。

随着光谱技术的发展,这些局限性将逐步得到克服(详见以后章节)。本章概括地介绍透射红外光谱方法、漫反射方法和发射光谱方法等应用于催化剂表面吸附物种和催化剂表征(探针分子的红外光谱)以及反应动态学方面研究的情况。为了方便读者对这方面工作的了解,笔者列出了一些必要的工具书和资料,请参阅文献^[4~14]。

1 红外光谱的基本原理

原则上,光子、电子、中子都可以作为探针——激发源。光子作为激发源的振动光谱发展很快。由于技术上相对简单和广泛的适用性,透射红外吸收光谱(infrared transmission-absorption spectroscopy)和漫反射红外光谱(diffuse reflectance spectroscopy)获得了最广泛的应用。激光拉曼光谱(laser Raman spectroscopy)最近也获得了比较多的应用。红外发射光谱(infrared emission spectroscopy)对一些在材料研究中的特殊样品,也得到了较多的应用。相反地,内反射光谱



[作者简介] 辛勤(1939-),男,黑龙江省哈尔滨市人,研究员,中国化学会催化专业委员会秘书长。研究领域:催化基础研究。曾主持多项国际合作项目,在国内外核心期刊发表论文300余篇,编写专著4册,研究成果7次获中国科学院自然科学奖和国家级发明奖,并获中国科学院优秀博士生导师称号。电话 0411-4671991-735。

(internal reflection spectroscopy) 和光声光谱 (optoacoustic spectroscopy) 由于技术上的原因应用较少。非弹性电子隧道光谱 (inelastic electron tunneling spectroscopy) 是以电子为激发源, 它可以给出模型样品的高分辨的光谱, 但是由于技术和设备上的原因, 其应用也很少。非弹性中子散射谱 (inelastic neutron scattering spectroscopy) 是以中子为激发源, 也可以获得很好的振动光谱, 尤其对氢分子和原子有很好的分辨能力, 但是由于设备庞大应用得较少。

当固体物质同电磁波相互作用时, 其能量平衡可以由下式描述:

$$A + R + T = 1$$

其中: A 是吸收总能量的贡献; R 是反射或散射的总能量的贡献; T 是透射总能量的贡献。原则上, 为了获得漂亮的红外谱图, 当样品吸收适当且散射能量弱时, 可以利用透射法; 样品散射或反射能量大时, 则应利用漫反射方法; 当样品吸收很强时, 可用发射方法。

1.1 透射红外吸收光谱

1.1.1 样品的制备

将红外光谱应用于催化剂研究需要解决的第一个技术问题就是样品制备。由于研究对象不同, 在红外光谱研究中发展了许多样品制备方法, 如金属蒸膜技术、气溶胶膜方法。但目前应用最广泛的是负载型催化剂压片制备方法。在这一类样品中一个共同的特点是折光指数比较高, 所以要获得一幅质量好的红外谱图, 困难之一就是入射光散射问题。Smith 等讨论了这一复杂过程。简单地说, 散射损失取决于样品和周围介质之间的折光指数之差、所用的入射光波长及样品粒子的大小。因此, 为了减少散射损失, 样品粒度 d 应小于所用红外光波长 ($\lambda > d$)。在近红外区一般散射损失很大, 而在远红外区散射损失较小, 但是在此区域物质的体相吸收很大, 所以一般在 1000 cm^{-1} 以下常常很难获得质量好的红外光谱。

在红外光谱分析中常用的 KBr 锭片方法和石蜡糊方法对催化剂表面性质研究有相当大的局限性, 尤其不能用于原位研究, 只能在少数研究中应用。

目前, 非压片制样方法用得较少, 所以着重讨论自支撑片子的制备方法。用这种方法制样首先是 Mc Donald 在 1958 年提出的。这种片子一般压成圆形, 但光谱仪的狭缝像一般是 $25 \text{ mm} \times 6 \text{ mm}$, 所以为了充满红外光束, 片子直径最好是 $15 \sim 25 \text{ mm}$ 。图 1 是压片用的两种冲模。

压片用的冲模由模膛、柱塞、顶模、底模和底座等组成。模膛和底座材料可用不锈钢, 而顶模、底模和柱塞则由钨钢或工具钢 ($45^\#$ 钢) 制成。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。

为了压出足够薄的片子, 加料一定要均匀。对于催化剂压片, 根据笔者使用的情况, 图 1b 所示冲模适合于制备催化剂样品, 较容易获得足够薄的片子。经改进后的冲模由于可以均匀加料, 便于控制片子的厚度, 因此压片的成功率明显提高。压片的压力随样品种类而异, 通常在 $7 \sim 11 \text{ MPa}$ 。除此之外, 粉体的粒度一般要小于红外光入射波长。为了减少粘模, 往往采用云母片作垫片。

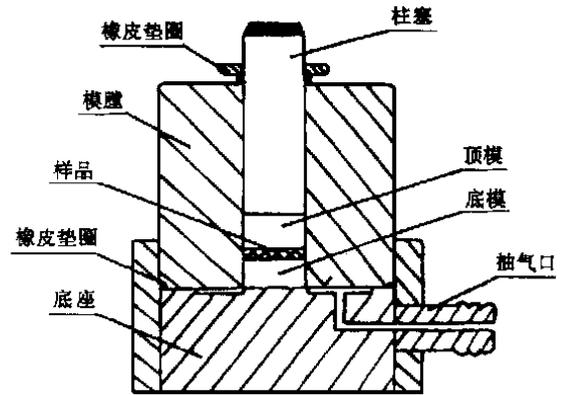


图 1a 压模的结构示意图

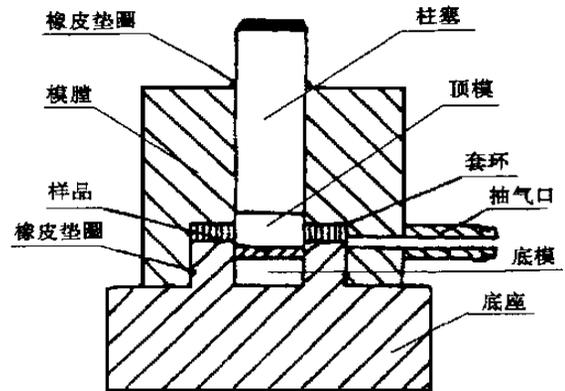


图 1b 改进后压模结构示意图

最合适的样品厚度应由样品本身的吸收和散射所决定。因为随样品厚度的增加, 吸附分子的吸收带强度越来越强, 同时可利用的部分能量也越来越小。一般选择在 4000 cm^{-1} 处透射率为 $10\% \sim 30\%$ 最好。

1.1.2 吸收池结构和性能

红外光谱用于催化剂表面研究时, 除了样品制备外, 另一个关键是需要一个结构和性能适合于催化研究用的红外吸收池。自从 Eischens 等^[1] 获得吸附分子的红外光谱以来, 人们就不断改进吸收池的结构和性能, 以适应不同研究对象的要求。但到目前为止, 还没有看到适合于催化剂表面性质研究的商品吸收池出售。往往根据需要, 研究者自己设计加工吸收池。

在设计红外吸收池时应主要考虑以下几点。

- (1) 能在吸收池内进行焙烧、流动氧化还原、抽高真空(脱气)、吸附、反应等处理。
- (2) 吸收池可以随时移出或移入到红外光谱仪的光路中, 而不受上述处理的影响。
- (3) 在吸附和反应时, 记录的红外光谱应不受气相组份的影响。
- (4) 尽可能减少吸收池本底对样品的干扰。

图 2 是笔者^[15] 在实验室里使用了多年的一种简单吸收池, 带水冷和外加热。该池外壁和中心样品之间, 在 200 时温差小于 27°C ; 在外壁温度为 500°C 时, 真空条件下温差可达 100°C 。李灿等^[15] 曾利用这种吸收池进行了甲烷在氧

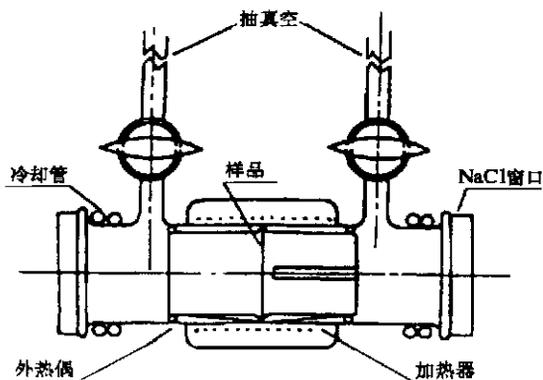


图2 红外吸附池(单池)

化铈、氧化镁、HY分子筛上低温化学吸附的研究。

图3是最简单的高温红外吸收池,Peri等^[16]利用该池研究了 SiO₂、Al₂O₃、Al₂O₃ - SiO₂ 上的结构羟基。利用小磁铁把样品从加热区移动到红外光谱的光路中,温度可从室温至 800 ,并可抽高真空。这种池(全部由石英玻璃制成)的缺点是,在温度高时池壁和中心样品间实际温差较大,最大可达 100 。

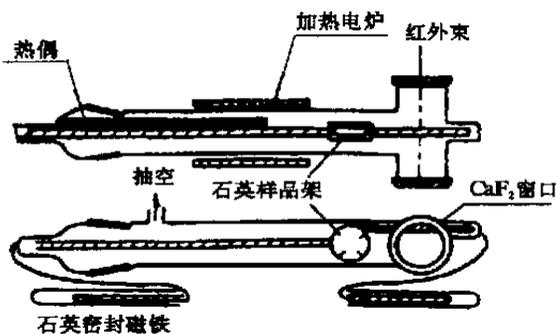


图3 高温红外吸收池

图4所示吸收池是严玉山等^[17]为研究 W/Al₂O₃ 上 CO 吸附所设计的。这种池可在室温至 1000 内使用。由于采用双光束池可以进行动态研究。

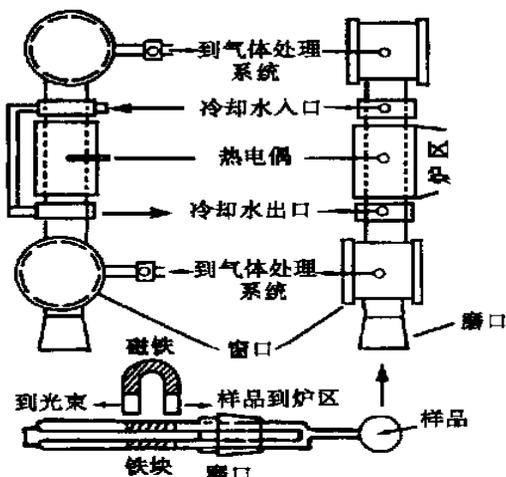


图4 高温双束石英红外池结构图

图5是笔者在实验室使用多年的双束吸收池^[18]。全部由石英制成,采用内加热式,盐片附近和磨口均加水冷套管。

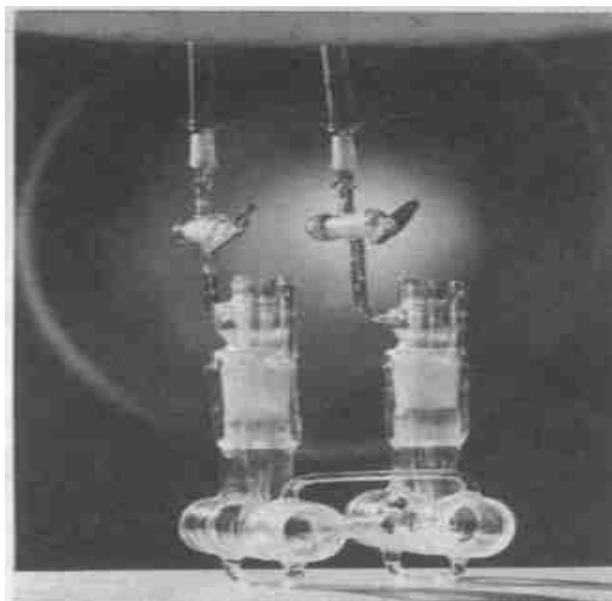


图5 双束石英红外吸收池

样品温度可从 - 195 ~ 600 ,真空度可达 1.3 × 10⁻⁴ Pa。可通气体进行流动氧化还原等预处理。由于采用双光束操作,气相组元的吸收均可被补偿。因此可用在反应定态下研究吸附物种(原位差分光谱)。吸收池也可以通过波纹管连接到真空系统或反应系统上。

图6是廖远琰等^[19]研制的可控气氛、压力、温度的金属不锈钢红外吸收池。这种池可在高温、高压下使用,同时也可以同色谱、质谱在线联合,广泛用于 CO 加氢、甲酰化及醇合成等原位研究。

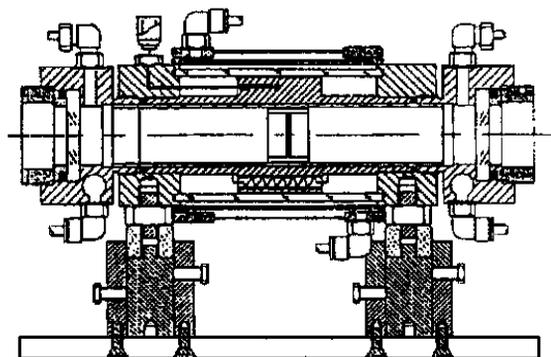


图6a 高温、高压、高真空石英原位透射红外样品池
性能:温度 800 ,精确度 ±2 ;压力 6 MPa;真空度 1.3 × 10⁻⁴ Pa;物相为气相 - 固相

总之,人们为了研究对象的需要,设计了各种不同结构的红外吸收池。但至今没有一种吸收池可以满足所有研究的要求,所以现在商品化的吸收池很少。

制作适用于不同需求的红外吸收池需要各种窗口材料,表1给出了常用的红外窗口材料及其性能表,供读者参考。

1.1.3 傅里叶变换红外光谱

红外光谱由棱镜光谱发展至光栅光谱,由于结构、性能以及价格上的优势,目前红外光谱已经完全是傅里叶变换红外光谱。目前这类仪器多用迈克尔逊(Michelson)干涉仪完

成干涉调频。迈克尔逊干涉仪是由分束器(分光板)和分振幅的双光束干涉仪组成。它是由相互垂直排列的两个平面

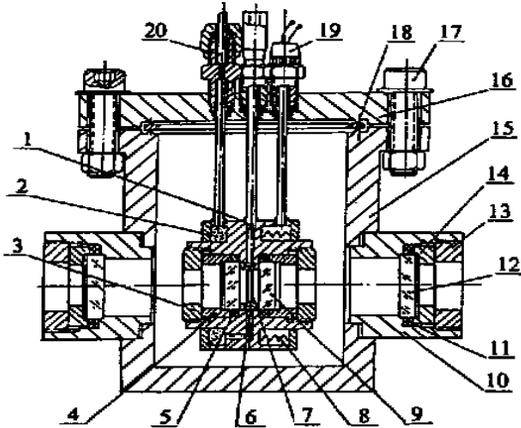


图 6b 原位微反红外吸收池

1. 铬镍合金/镍铝合金; 2. 预热密封件; 3. 内固定螺栓;
4. 扣环; 5. O 形圈; 6. 分配器; 7. 样品盘; 8. 加热器; 9. 内窗口(CaF₂); 10. 外窗口支撑体; 11. O 形圈; 12. 外窗口(CaF₂); 13. 外固定螺栓; 14. 扣环; 15. 下法兰; 16. 上法兰; 17. 螺栓; 18. 铜垫圈; 19. 加热器的接头; 20. 入口

反射镜 M₁、M₂ 和与两镜成 45° 角的分束器 P₁ 组成(见图 7)。可动镜 M₁ 可沿镜轴方向前后移动。分束器 P₁ 用一片合适的透光材料的第二平面涂覆特殊材料的半透膜制成。

红外辐射光照于其上时,一部分发生反射,一部分透过。

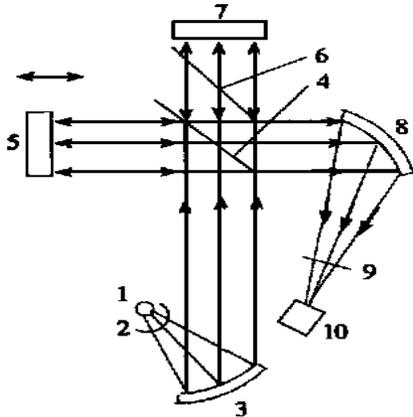


图 7 Michelson 干涉仪

1. 光源; 2. 斩光器; 3. 准直镜; 4. 分束器;
5. 可动镜; 6. 补偿板; 7. 固定镜;
8. 聚光镜; 9. 光谱滤光器; 10. 探测器

表 1 红外窗口材料及其性质

材 料	波数使用范围 /cm ⁻¹	反射损失 * (1000 cm ⁻¹) / %	溶解度(20 °C) /g(100 ml) ⁻¹	相对 价格	物 理 性 质
NaCl	> 5000 ~ 625	7.5	40	1.0	溶于水,硬,但易抛光和切割,潮解慢
KBr	> 5000 ~ 400	8.5	70	1.2	溶于水,较软,但易抛光和切割,潮解慢,价格高,范围宽
CsI	> 5000 ~ 180	11.5	80	7.8	溶于水,软且易划伤,不能切割,潮解慢
CaF ₂	> 5000 ~ 1000	5.5	难溶	3.5	难溶于水,耐酸碱,不潮解,忌用于铵盐溶液
BaF ₂	> 5000 ~ 750	7.5	不溶	6.2	类似于 CaF ₂ ,对热和机械振动敏感
SrF ₂	> 5000 ~ 850	6	不溶	5.1	类似于 CaF ₂ ,对热和机械振动敏感
AgCl	> 5000 ~ 450	19.5	不溶	6.6	不溶于水,但溶于酸和 NH ₄ Cl 溶液,可延展,长期暴露于紫外光变暗,腐蚀金属及合金
AgBr	> 5000 ~ 280	25	难溶	—	难溶于水,软且易划伤,冷变形,长期暴露于紫外光变暗
KRS-5	> 5000 ~ 250	28	0.1	9.1	微溶于水,溶于碱,但不溶于酸,软且易划伤,冷变形,剧毒
Infrasil (SiO ₂)	> 5000 ~ 2850	NA **	不溶	—	不溶于水,溶于 HF 溶液,微溶于碱难切割
聚乙烯	> 625 ~ 10	NA	不溶	1.6	不溶于水,耐溶剂,软,易溶胀,难清洗,可压片

* 两个面上的反射损失; ** NA 表示不透明。

补偿板 P₂ 与 P₁ 材质、厚度相同,但不涂膜,通常放在 P₁ 和固定镜之间,起补偿光路的作用。自辐射源发出的红外辐射,经准直镜 M₃ 后变成平行光束,在 P₁ 上被分成两束,一束被反射至 M₁,又被 M₁ 反射至分束器,并在 P₁ 上再次发生反射和透射,透射部分照向聚光镜 M₄ 方向;另一束透过 P₁ 和 P₂ 射向 M₂,并被 M₂ 反射回 P₁,在 P₁ 上再次发生反射和透射,反射部分也照向 M₄ 方向。因而这两复合的光束是相干光,移动 M₁,可改变两光束的光程差,并在 M₄ 的反射方向可以看到干涉条纹。在连续改变光程差的同时,记录中央干涉条纹的光强度变化,即得到干涉图。做出表示此干涉图函数的傅里叶余弦变换,得到一般的光谱。傅里叶变换的计算由计算机完成。这种谱仪有以下主要优点。

(1) 具有很高的光谱分辨本领。一般的棱镜光谱分辨

本领达到 1 cm⁻¹ 已经很不容易,而一般光栅光谱仪最好也不超过 0.2 cm⁻¹,但傅里叶变换光谱仪在整个光谱范围达到 0.1 cm⁻¹ 并不困难,现在商品傅里叶红外光谱仪已能达到 0.01 cm⁻¹ 以下。

(2) 具有极高的波数准确度,因为可动镜的位置是用 He - Ne 激光作为基准测定的,因此光程差可以测得非常精确,从而计算的光谱波数一般很容易准确至 0.01 cm⁻¹。

(3) 具有极短的扫描时间。一般棱镜或光栅式仪器扫描一个全谱需几分钟,最快也需几十秒,而傅里叶红外光谱仪可以在 1 s 内进行全扫描,因此可以观测瞬时反应,也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 ~ 10 cm⁻¹ 范围(原则上可从紫外到远红外)。

(5) 具有极高的灵敏度。一般的光谱仪为了保证一定的分辨能力,需利用合适宽度的狭缝截取一定的辐射能,经分光后单元光谱元的能量相当低;而傅里叶红外光谱仪是在单位时间内测量全部的(M 个)光谱元,因而探测器所获得的光电流比一般仪器高 M 倍,而信噪比也就提高 M 倍(M 一般大于100)。所以利用傅里叶红外光谱仪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有利。

为了方便读者比较,我们给出了国际上主要生产傅里叶红外光谱仪和激光拉曼光谱仪以及激光器的生产厂家,见表2。

表2 世界上分子光谱仪器生产厂家

公司名称	国别	仪器种类
Perkin - Elmer	美国	FTIR、FT - Raman
Bio - Rad	美国	FTIR、FT - Raman
Bruker	德国	FTIR、FT - Raman
Nicolet	美国	FTIR、FT - Raman
Jasco	日本	FTIR、FT - Raman
Bomem	加拿大	FTIR
Shimadzu	日本	FTIR
Hitachi	日本	FTIR
Speex	美国	Raman
Dilor	法国	Raman
Jobin - Yvon	法国	Raman
EG&G	法国	Raman
Spectra - Tech. Inc.	美国	光谱附件
Spectra - Physics Co.	美国	激光器
Princeton Instruments Ins.	美国	探测器
Coherent Co.	美国	激光器
Acton Research Co. (ARC)	美国	单色仪、光度计

1.2 漫反射红外光谱(DRIFT)

早在70年代,Körtüm和Griffiths等已经从理论上论述了漫反射红外光谱的基本原理。漫反射红外光谱可以测量松散的粉末,因而可以避免由于压片造成的扩散影响。它很适用于散射和吸附性强的样品,目前在催化剂研究中得到了广泛的应用。通常用DRIFT或DRIFTS表示漫反射傅里叶变换红外光谱。漫反射红外辐射的收集通常采用椭圆(ellipsoidal)镜收集器聚焦于探测器上。其红外吸收光谱用Kubelka - Munk函数描述:

$$\frac{K}{S} = \frac{(1 - R)^2}{2R}$$

其中, K 是吸收系数,是频率的函数; S 是散射系数; R 是无限厚的样品的反射比(一般厚度在几毫米即可满足上述条件)。

通常,漫反射辐射测量利用所谓积分球,是FTIR的一个附件。一般为避免法线方向的反射均采用非法线方向的入射角,亦即固定的离轴(off-axis)椭圆镜子。如图8和图9所示。最近Körte和Otto设计了一个light-pipe Blocker光楔可以隔断法线方向的反射影响。利用这些漫反射附件可以获得质量很好的漫反射红外光谱。目前,大多数FTIR仪器均设有做漫反射的模块,即Kubelka模,如果配备漫反射池,均可以方便地进行漫反射研究。为了进一步做一些原位

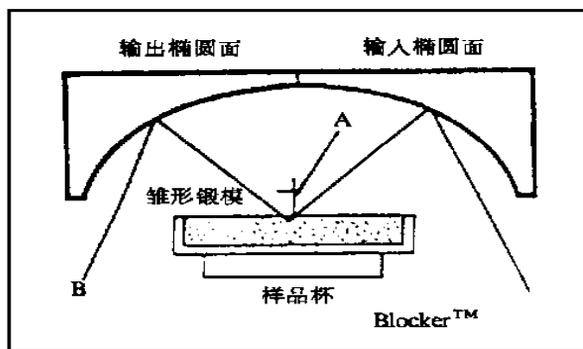


图8 漫反射池原理示意图

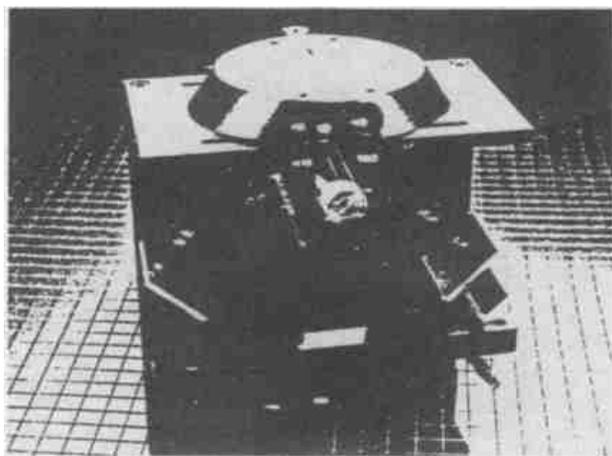


图9 漫反射附件照片

红外光谱研究,人们设计了可控气氛和压力的原位漫反射池。可以在室温至400或500、真空或加压条件下进行原位研究,见图10a。图10b是厦门大学设计原位漫反射吸收池^[14c]。

1.3 红外发射光谱

物质的红外发射强度随温度升高而增大,在一定温度下,红外辐射的强度随频率的变化与物质本身的结构性质有一定关系。因此,从原理上讲,可根据物质的红外辐射所提供的结构信息对其进行分析。这种关系早已被认识,并在天文遥测中得到应用。但由于红外探测器灵敏度和仪器的限制,红外发射技术在催化剂和其它材料的表征研究中一直未得到大的发展。70年代以后,由于高灵敏度红外探测器的发展和傅里叶变换红外光谱的应用,使红外发射光谱在催化剂以及其它材料的表征研究中逐渐得到重视。当前,红外光谱仪专门为做发射光谱设置了发射模块,可以方便地测定发射光谱。

Kirchhoff定律很好地描述了物质的红外辐射规律,在任一指定温度下辐射通量密度 W 与吸收率 A 之比对任何材料都是一个常数,并等于该温度下绝对黑体的辐射通量密度 W_{bb} ,即

$$W/A = \text{常数} = W_{bb}$$

根据Kirchhoff定律,在热平衡下一个物体的辐射能量等于其吸收能量,故物体的发射率 E 应等于其吸收率,即

$$A = E$$

对于理想黑体,可以完全吸收辐射到其上面的所有能量,

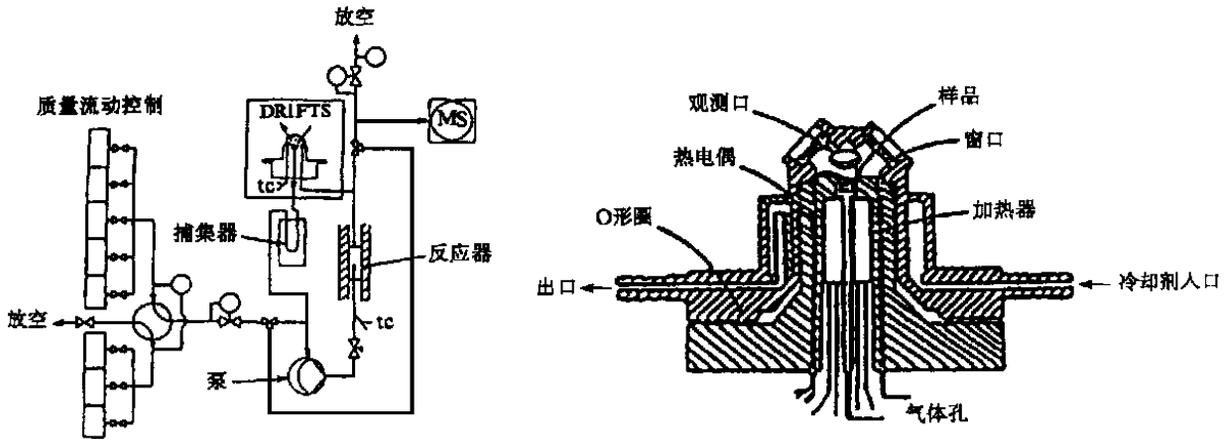


图 10a 原位漫反射池和气路连接图

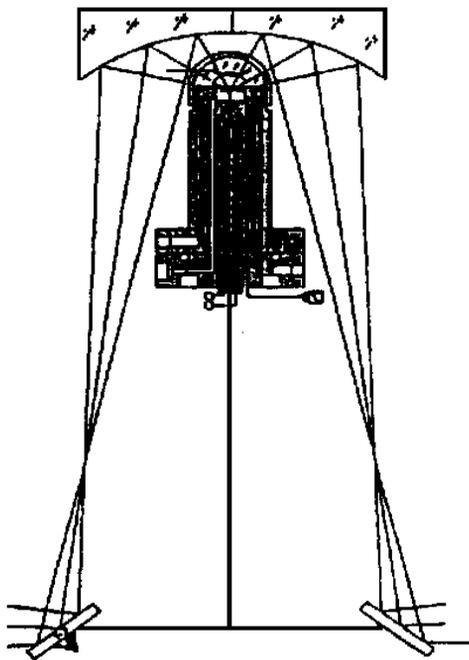


图 10b 漫反射原位红外样品池及其外光路设计

故 $W_{bb} = 1$, 其发射率也最大。对于一般物体, 其吸收率小于黑体的吸收率, 相应地其发射率也低于黑体的发射率, 故又称之为灰体, 其发射率在 $0 \sim 1$ 之间。在一般情况下, 设一个物体接受到辐射能时其透射率为 T , 反射率为 R , 吸收率为 A 。则由能量守恒定律, 有下述关系

$$T + R + A = 100\% = 1$$

在近似条件下, 设固体样品的反射率极小时, 上式变为

$$T + A = 1 \text{ 或 } T + E = 1,$$

即 $E = 1 - T$

上式说明透射率与发射率之间有直接对应关系。如果测得了以发射率为纵坐标的发射光谱, 很容易将其转换为透射光谱。但在一定温度下测定样品的吸收率或发射率并不容易, 必须准确测定该样品的辐射通量密度 W 和(非理想)黑体的辐射通量密度 W_{bb} 。这种情况下测得的发射率, 我们称为发射度 ($= W / W_{bb}$), 并不完全是上述定义下的发射

率, 但它能基本上代表样品的发射率。

根据光谱发射率, 辐射源可细分为三类: 黑体、灰体和选择性辐射体。对于黑体和灰体我们可认为其辐射强度随辐射光波呈光滑连续函数; 而对于选择性辐射体, 除具有象灰体那样的本体辐射外, 在一定的频率处产生特征的辐射峰。这些特征的辐射峰实际上起源于物体分子的选择振动跃迁, 即由激发态(主要为第一激发态)向基态跃迁而辐射特征频率的光。严格说, 选择性辐射体也是一种灰体, 但是由于其包含的选择性辐射峰正对应着物体的特征红外振动光谱, 所以可通过检测物体的红外发射光而获得红外振动光谱。

为了获取样品的红外发射光谱, 除具备红外光谱仪外, 需要一套适合于待测样品的发射光谱池。对于一般的有机物定性分析, 可将待测物涂敷于一可加热样品的支撑物上, 使样品温度高于室温即可检测到样品的红外发射光谱。在多相催化剂及一些其它固体材料的表征研究中, 要求能够对样品进行各种条件下的处理, 并在处理的原位条件下摄取光谱, 因此需要一种适合于原位研究的多功能红外发射池。关于发射光谱池的设计, 文献中有一些报道, 例如 Primet 等^[25]曾设计了一种用于催化研究的红外发射池, 可在池内对样品进行真空处理, 样品温度可升到 250, 样品衬底是用不锈钢抛光而制得。Borello 等用石英和 Pyrex 玻璃烧制成一种红外发射池, 使用金片作为衬底。

图 11 是在文献的基础上进一步改进的红外发射光谱池^[20,21], 其外壳由不锈钢制成(不用玻璃以避免外界光的干扰), 池内加热和样品架部分由石英烧制而成, 池内部分和池体之间用法兰盘密封。用电炉丝加热样品, 热电偶测量温度, 样品可加热到 700。用 KBr 和 NaCl 盐片作窗口。加热样品时窗口和法兰盘由冷却水套管保护。样品支撑片由不锈钢片镀金制成, 以避免在高温下支撑片的氧化和样品与支撑片之间的反应。试验时, 可将此红外发射池连接于真空系统或各种气路上, 以对池内样品进行焙烧、氧化还原反应等处理, 并在这些处理过程中原位获取红外发射光谱。将红外发射池置于傅里叶变换红外光谱仪的发射口(有些仪器没有设置发射口, 可将红外发射池置于仪器光源位置), 将红外发射光引入仪器的正常光路中, 其余部件(如分束器, 探测器等)与一般的透射红外光谱仪相同。

将待测的多相催化剂或其它固体样品研磨成细粉后用有机溶剂(丙酮或乙醇)调制成悬浮液,然后将此悬浮液均匀涂于支撑片上。本文所介绍的工作采用 MCT 和 DTGS 探测器、KBr 分束板,红外发射光谱在 Bomem DA - 3 FTIR 和 Perkin - Elmer 1800 FTIR 光谱仪上摄取。

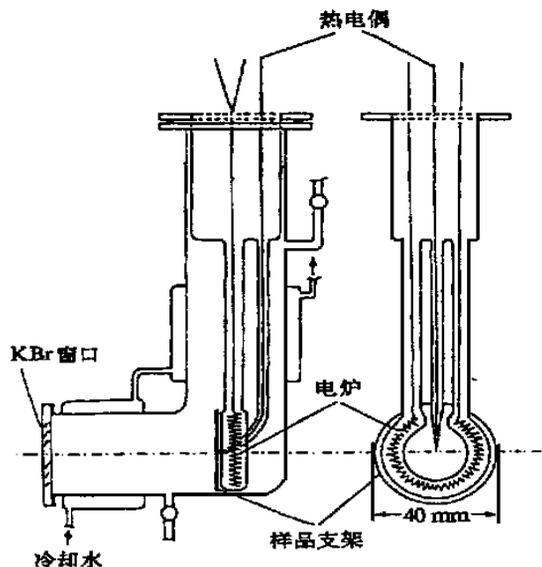


图 11 原位发射红外池

在文献中红外发射光谱的强度表示比较混乱,尚没有统一要求。一般情况下仪器所记录的单光束光谱的强度可标为 emission。根据定义发射率(emissivity)是样品辐射通量密度 W 与黑体辐射通量密度 W_{bb} 的比值。但测定黑体辐射通量密度比较困难,也可直接取相同温度下样品的发射光强度 L 和黑体的发射光强度 L_{bb} 之比 L/L_{bb} 作为发射光谱的一种强度表示,可称为发射度(emittance)。在实际测量中,我们曾采用涂炭黑的腔作为黑体测得本底光谱,并在同样条件下测得样品的光谱。将上述两种光谱相比可近似得到发射度。最近,进一步用灰体代替黑体测本底光谱,也能得到很好的红外发射光谱。但所得到的发射率不是物理上严格定义的发射率。然而在研究中测绝对的发射率或发射度并不重要,所以直接用样品支撑片近似作为灰体,又同时作为参考样品,在不同温度下先测得本底发射光谱,采用比光谱的办法扣除本底光谱,这样得到的光谱不仅扣除了样品支撑片的发射光,而且消除了仪器光路吸收和发射的影响。把以上得到的发射光谱的强度称为相对发射度(relative emittance, R),设样品单光束光谱为 $L_s(T)$;本底的单光谱为 $L_r(T)$,则相对发射度可写为

$$R = L_s(T) / L_r(T)$$

假设在同样条件下黑体的发射光谱为 $L_b(T)$,上式又可写为

$$R = L_s(T) / L_r(T) = [L_s(T) / L_b(T)] / [L_r(T) / L_b(T)] = \epsilon_s / \epsilon_r$$

即相对发射度是样品的发射度(ϵ_s)与参比的发射度(ϵ_r)之比,故称之为相对发射度。采用相对发射度后可以有效地避免本底和仪器本身的干扰。除此之外,样品的厚度有一定的

影响,这是由于样品的自吸收造成的。

2 吸附分子的特征及其红外光谱诠释

以上介绍了获得催化剂和吸附分子红外光谱的方法和手段,除上述有关实验上的技术关键、实验技巧外,对于利用分子光谱方法进行催化剂表征研究者,最困难的问题就是谱图分析,即如何从获得的谱带及其变化对谱带进行归属,进而得到有关它的结构和相互作用的信息及其变化规律。

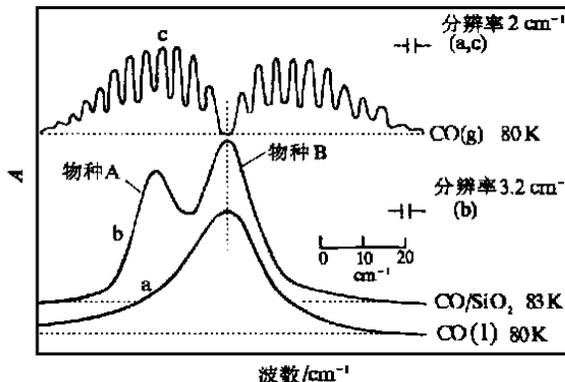


图 12 CO 不同状态下红外谱图的比较

从图 12 曲线 c 的气相 CO 的红外光谱可以看到,CO 除了振动运动外,尚可转动,亦即 CO 气相红外光谱是 CO 分子的振动 - 转动光谱;从图 12 曲线 a 可以看到液态的 CO 分子已经不能转动,只有振动光谱;从图 12 曲线 b 可以看到,物理吸附在 SiO₂ 上的 CO,由于同 SiO₂ 表面上的 OH 相互作用,使 CO 的振动、转动受到很大影响。

图 13 是 CO 化学吸附在 Pt/Al₂O₃ 上的红外光谱。由于 CO 和 Pt 中心的相互作用,已经非常明显的改变了 CO 的结构和性能。

对于简单体系,可以利用简正振动解释实验结果——通过简正振动坐标分析基频、谱带归属和结构关联。但是,催化剂表征研究中主要涉及化学吸附。化学吸附中由于吸附分子与表面形成某种键合,吸附分子的红外光谱比吸附前有较大变化,除了可以出现新的吸附键(表面键)的伸缩振动等谱带外,还可以影响原来分子的振动频率,导致一定的位移,如果在吸附后分子的化学结构有所改变(如双键打开等),则

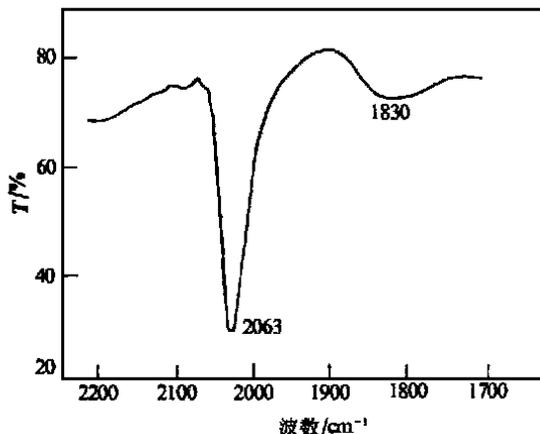


图 13 CO 在 3%Pt/ - Al₂O₃ 上化学吸附的红外谱图

相应的振动改变更大。此外, 固体点阵的晶格振动与化学吸附分子的振动频率相近时(一般在低频区)要发生偶合, 这就使得对低频区光谱的解释更要仔细。化学吸附分子的振动光谱尽管可以有较大的变化, 但它仍保留着吸附前的许多光谱特征。这有利于对吸附分子的鉴别, 通过吸附前后光谱的对比, 就可以获得有关吸附物种的信息, 进而关联有关的催化现象。

利用红外光谱识别表面吸附分子, 与一般红外光谱鉴别分子的方法相同, 大多是基于识别基团特征频率或同已知化合物的红外光谱对照。这一方法至今仍是十分有效和成功的。下面举例说明如何从吸附分子的红外光谱中推断出吸附分子的结构。

吸附态 CO 的红外光谱: 从气相 CO 分子的红外光谱可知, CO 分子只有一种振动方式($3 \times 2 - 5 = 1$), 当它与转动结合时(振动光谱), 在 2110 cm^{-1} 、 2165 cm^{-1} 处出现双峰(不出现 Q 支、O 间隙, 见图 12 曲线 c)。这是平行带的特征, 即偶极距变化平行于 CO 分子轴。当 CO 吸附在过渡金属上时, 转动结构完全消失(图 13)。

如果吸附态 CO 具有 $M-C \equiv O$ 构型, 应属于 $C_{\infty v}$ 点群, 则群的不可约表示为 $\Gamma = 2A_1 + E_1$ 。 A_1 类振动平行于键轴, 有两个基频分别为 C—O 键和 M—C 键的伸缩振动, E_1 类振动垂直于键轴, 为二重简并变角振动; 因此预期吸附态的 $M-C \equiv O$ 应当有三个红外活性的振动出现。如果具有 $M_2(CO)_n$ 构型, 属于 C_{2v} 点群, 则群的不可约表示为 $\Gamma = 2A_1 + 2B_1 + 2B_2$ 。 A_1 类为面内伸缩振动, 有两个基频分别为 C—O 键和 M—C 键的伸缩振动; B_1 类振动为面内变角振动, 有两个基频; B_2 类振动为面内变角振动, 也有两个基频。预期吸附态应当有六个具有红外活性的振动基频($3 \times 4 - 6 = 6$)。但是, 至今还没有完全看到这些谱带。目前在 Pt/ Al_2O_3 、Pt/ SiO_2 、Pt 多晶膜、Pt(111)、Pt(100) 以及多晶 Pt 带上, 利用透射法、反射法、电子能量损失谱(EELS)等方法, 只获得两个或三个谱带, 分别在 $2070 \sim 2040 \text{ cm}^{-1}$ 、 $1870 \sim 1810 \text{ cm}^{-1}$ 、 480 cm^{-1} 。

由于实验上还不能获得 CO 吸附在 Pt 上(以及其它过渡金属上)的全部谱带, 由振动分析理论上解决归属问题有困难。为了解决这个问题, Eischens 等采用类比方法, 从已知结构的金属羰基化合物的红外光谱总结出如下规律: 凡是端基羰基化合物的波数 ν_{CO} 高于 2000 cm^{-1} , 而桥基羰基化合物的 ν_{CO} 低于 2000 cm^{-1} (图 14)。

Eischens 等把这一规律推广到吸附态 CO, 即把 $\nu_{CO} > 2000 \text{ cm}^{-1}$ 归属为线式 CO 吸附态; 把 $\nu_{CO} < 2000 \text{ cm}^{-1}$ 归属为桥式 CO 吸附态。这一观点已为大多数人所接受, 并在许多体系中从不同方面得到证实。

CO₂ 和 H₂ 在 ZnO 表面上的吸附态: CO₂ 和 H₂ 在 ZnO 上反应达到定态时(200 s), 记录 ZnO 表面的红外光谱, 如图 15 所示。由图 15 发现在 1369 、 1379 、 1572 和 2870 cm^{-1} 处出现红外吸收带。利用室温 HCOOH 蒸汽吸附在 ZnO 上也出现同样的吸收带, 可以推知 CO₂ 和 H₂ 在 ZnO 表面上形成 HCOO—吸附物种, 因为 1369 cm^{-1} 和 1572 cm^{-1} 吸收带是

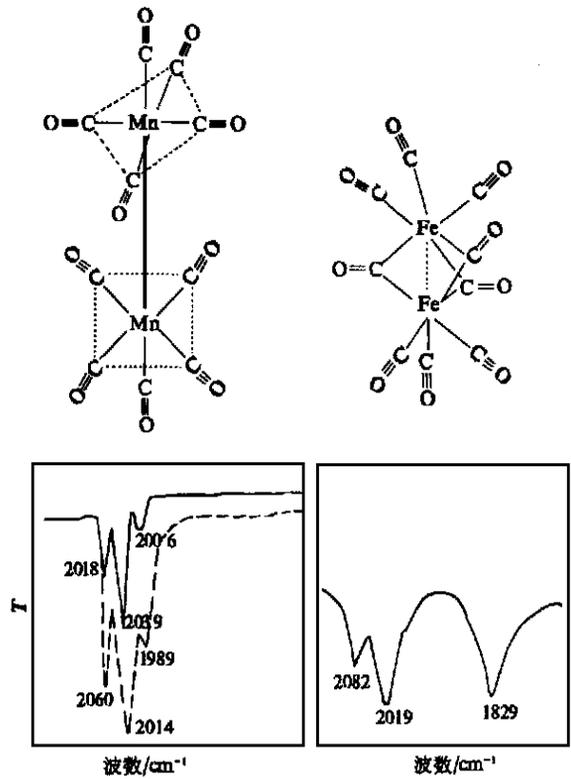


图 14 $Mn_2(CO)_{10}$ 、 $Fe_2(CO)_9$ 结构和红外谱图
曲线——气相谱; 曲线..... $Mn_2(CO)_{10}$ 在 CCl_4 中的红外谱图

—OCO 基的对称和反对称伸缩振动产生的谱带。 2870 cm^{-1} 和 1379 cm^{-1} 吸收带是 C—H 的伸缩和面内剪式振动产生的谱带。利用氘取代 C—H 中的 H 原子, 由 C—D 键振动的同位素位移 2190 cm^{-1} 和 1342 cm^{-1} 分别是 C—D 的伸缩振动和面内剪式振动, 进一步证实了上述归属。

C₂H₄ 在 Ni/ SiO_2 上的吸附: 室温下 C₂H₄ 在 Ni/ SiO_2 上

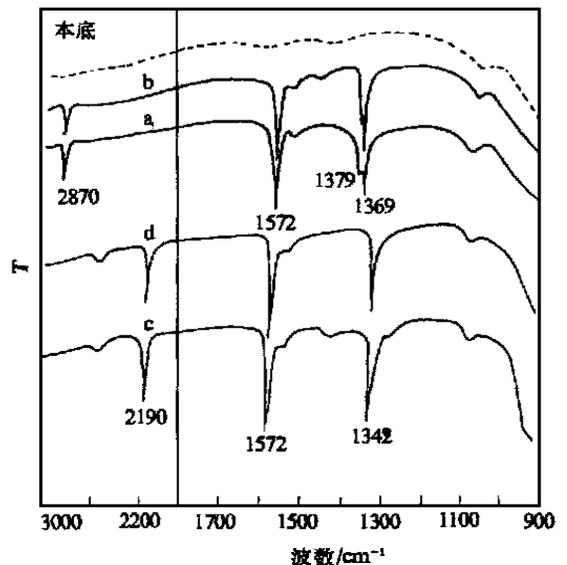
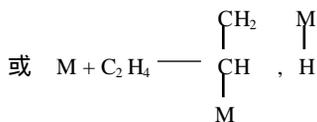
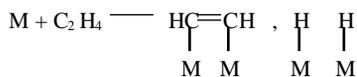


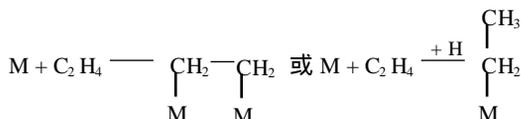
图 15 在 ZnO 上吸附态的红外谱图
a. CO₂ + H₂; b. HCOOH; c. CO₂ + D₂; d. DCOOD

的吸附是解离吸附还是非解离吸附,一直有争议。Eischens和 Pliskin^[1]利用红外光谱解决了这一问题。

解离吸附时:



非解离吸附时:



C₂H₄ 在 Ni/SiO₂ 上吸附的红外光谱吸收带分别为:2860 ~ 2940 cm⁻¹、1450 cm⁻¹以及 3020 cm⁻¹附近有很弱的吸收带。从上述吸收带归属可知,2860 ~ 2940 cm⁻¹是饱和烃中 C—H 伸缩振动,1450 cm⁻¹吸收带是 $\begin{array}{c} \diagdown \\ CH_2 \end{array}$ 基的变角振动,而 3020 cm⁻¹是烯烃伸缩振动的特征频率。这些谱带的出现说明大部分 C₂H₄ 在 Ni/SiO₂ 上是非解离吸附(双键打开),每一个 C 原子用一个键同 Ni 原子键合,另一个键同另一个 C 原子键合,其余键同 H 原子键合,在 3020 cm⁻¹处的弱吸收说明也发生少量的解离吸附。

当这个样品用 H₂ 处理后,产生新的吸收带分别在 2960, 2920, 1460 和 1380 cm⁻¹,是 —CH₃ 和 $\begin{array}{c} \diagdown \\ CH_2 \end{array}$ 特征带。这些谱带的存在说明表面物种加氢成吸附的乙基。因此,仔细分析 C—H 伸缩和弯曲振动频率,可以获得被吸附烃类的结构信息。

催化剂表征对于了解催化剂结构和组成在预处理、诱导期和反应条件下以及再生过程中所发生的变化至关重要。催化反应机理的知识,特别是结构、动态学和沿催化反应途径中生成的反应中间物的能量学,可为开发新催化剂和改良现有催化剂提供更深刻的认识。原位谱学观察又是阐明反应机理、分子与催化剂相互作用的动态学和中间物结构的最有效的技术。这些研究还可以提供有关催化剂和底物相互作用及有关活化势垒的热力学方面的信息。反应机理和动力学的研究,特别是对催化反应中间物的原位观察,对发展催化科学是非常必要的。因为这样的研究结果提供了催化作用的全面知识,并有助于阐明催化剂结构和功能的关系。

图 16 给出了红外光谱应用于催化研究中各个领域的框图。在这些研究中所谓探针分子的红外光谱,如:CO、CO₂、NO、NH₃、吡啶等可以提供催化剂表面活性位信息。近年来发展起来的双分子探针方法,得到了更广泛的应用。

3 红外光谱应用于金属催化剂表征

金属催化剂尤其负载型金属催化剂在工业上有广泛的应用,涉及许多反应,例如:加氢、脱氢、重整、芳构化、氨合成等。为了解决催化剂的活性、选择性和稳定性问题,人们采

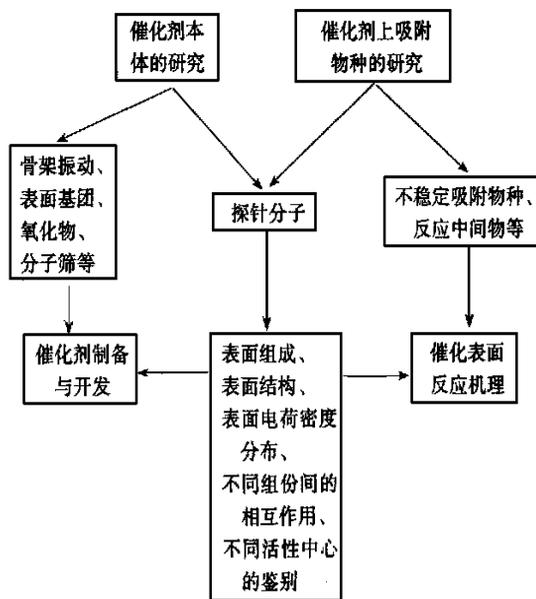
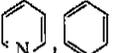


图 16 红外光谱应用于催化研究的各个领域
探针分子:CO,NO,CO₂,H₂O,NH₃,C₂H₄,C₂H₂,HCHO,
,CH₃OH,HCOOH 以及同位素取代物等

用化学吸附方法、TPR - TPD 方法、电子能谱方法以及红外光谱方法进行了大量的研究。红外光谱方法主要用来研究催化剂表面组成、载体和助剂的作用以及活性相之间的相互作用等。

近年来对合金催化剂开展了广泛的研究,在这方面 Moss、Whally、Sinfelt、Ponec、Clarke、Sachtler 和 van Santen 等做了大量的工作,大部分对象是在 A 族和 B 族间的合金,如 Pt - Au、Pt - Ag、Ni - Cu 以及 Pt - Rh、Pt - Ru、Pt - Re、Pt - Sn、Pt - Mo、Pt - W 等。在第二种金属引入后,明显改变了催化剂的活性和选择性,如图 17 所示^[22]。由图 17 可见,Cu - Ni 合金催化剂对环己烷脱氢和乙烷氢解成甲烷的活性,随 Cu 原子加入量的变化而明显不同。随 Cu 原子分数增加,Cu - Ni 催化剂对乙烷氢解活性明显下降;而对环己烷加氢的活性直至 Cu 原子分数达 90% 以前没有明显变化,超过 90% 才显著下降。目前在解释合金催化剂的选择性、活性和稳定性变化时,一般认为是由于所谓几何效应和电子效应所致。为了阐明几何效应和电子效应的作用本质,除了利用电子能谱等物理方法外,多采用化学吸附方法、TPD 方法以及红外光谱方法进行研究。

3.1 催化剂表面组成的测定

Sinfelt 和 Sachtler 指出,合金催化剂表面组成可以同体相有明显差别并导致催化性能的显著不同。例如 Cu - Ni 合金催化剂,由于表面组成的变化,使催化性能发生明显变化。因此,近年来发展了测定催化剂表面组成的许多方法,如二次离子质谱(SIMS)、离子散射谱(ISS)和俄歇电子能谱(AES)等。但是,这些方法大多具有两方面的局限:(1)仪器设备价格昂贵,一般实验室不易普及;(2)测得数据不是最表面层,因此不太容易和催化反应性能相关联。

利用一般化学吸附方法测定双金属催化剂的表面组成,

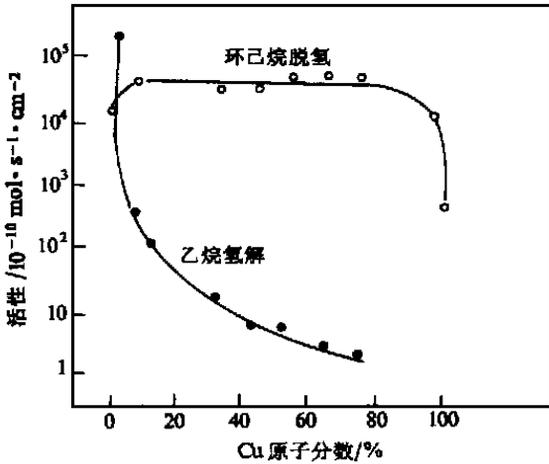


图 17 Cu - Ni 合金组成对乙烷氢解成甲烷和环己烷脱氢成苯的活性的影响 (活性指 316 时的反应速率)

仅限于 d 族元素和 B 族元素组成的合金催化剂,而对于 d 族之间以及其它过渡金属间的双金属催化剂通常是无能为力。利用两种气体混合物在双组份过渡金属催化剂上的竞争化学吸附并通过红外光谱测定其强度的方法,可以测定双金属负载型催化剂的表面组成。

利用双分子探针进行催化剂表面组成测定的典型例子是 Ramamoorthy 等^[23]用 CO 和 NO 共吸附对 Pt - Ru 双金属催化剂的红外光谱研究,图 18 是 CO 和 NO 混合气在 38% (原子分数) Ru 的 Pt - Ru/SiO₂ 上竞争吸附的红外光谱。竞争吸附结果:CO 吸附在 Pt 中心上(2068 cm⁻¹),NO 吸附在 Ru 中心上(1800 cm⁻¹,1580 cm⁻¹)。三个峰在室温抽真空都是稳定的。因此选择如下实验条件可以表征双金属催化剂样品:(1)在 6.67 kPa 的 CO 气氛下使样品达到吸附平衡,而后在室温抽真空 15 min;(2)与过量的 NO 吸附平衡,而后在室温抽真空 15 min;(3)再暴露于 6.67 kPa 的 CO 中 30 min。此时,CO 吸附峰(~2070 cm⁻¹)强度和 NO 吸附峰(1810 cm⁻¹)强度即可作为 Pt - Ru/SiO₂ 表面浓度的测量,其谱带强度经归一化处理后即可进行定量计算。

图 19 和表 3 为上述处理后的定量结果,可以看出:(1)随 Ru 含量增加,NO 峰(~1800 cm⁻¹)相对于 CO 峰(~2070 cm⁻¹)强度增加;(2)除谱带强度增强外,NO 吸收峰向高波数位移;(3)CO 谱带随 Ru 含量增加,谱带强度减弱;(4)CO 谱带随 Ru 含量增加向低波数位移。

表 3 NO 和 CO 在 Pt - Ru/SiO₂ 催化剂上的吸附数据

项 目	Ru 原子分数/ %						
	100	80	62	38	22	10	0
X _b (Pt)/ X _b (Ru)	0	0.250	0.615	1.630	3.560	9.000	
A _{CO}	—	0.0517	0.617	0.482	0.417	0.215	—
A _{NO}	—	0.204	0.914	0.381	0.267	0.072	—
A _{CO} / A _{NO}	0	0.253	0.675	1.27	1.56	2.98	
ν _{CO} /cm ⁻¹	2030	2050	2055	2068	2065	2074	2070
ν _{NO} /cm ⁻¹	1820	1817	1805	1800	1801	1804	1760

注: X_b(Pt)/ X_b(Ru) 表示体相组成(原子分数)。

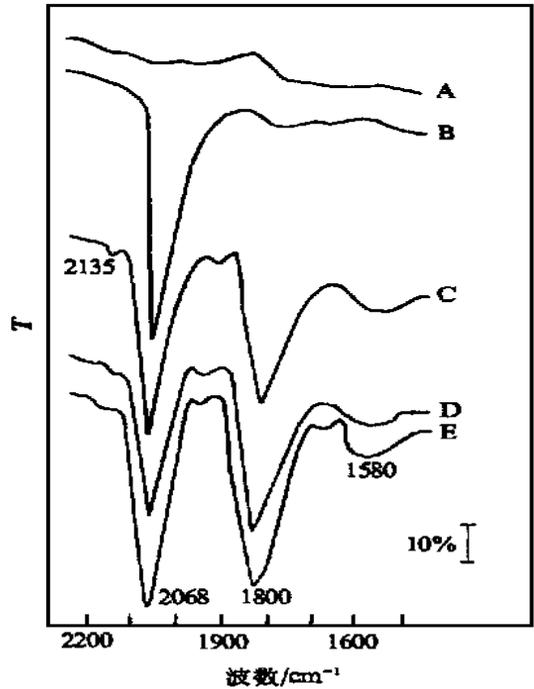


图 18 25 时 CO 和 NO 共吸附在含 38% Ru 的 Pt - Ru/SiO₂ 上的红外谱图

A. 本底; B. 全部覆盖 CO; C. NO 加至单层吸附; D. 加过量的 NO; E. 池子抽真空 5 min 后再加 6.67 kPa 的 CO

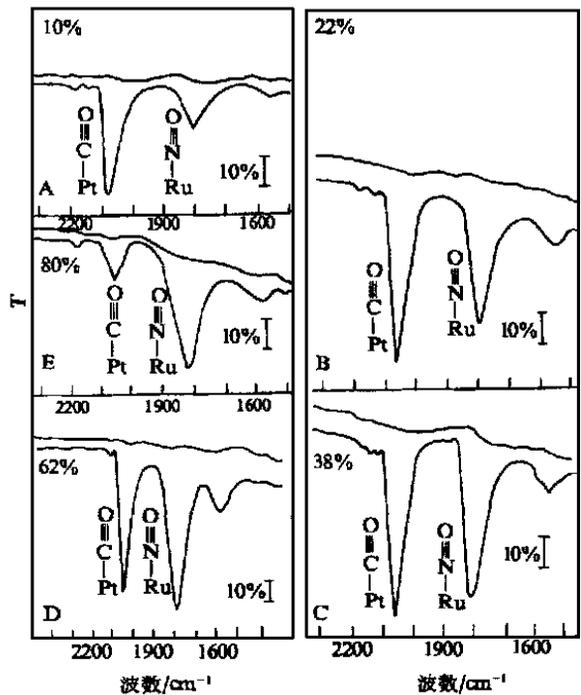


图 19 在不同体相组成的 Pt - Ru/SiO₂ 样品上 CO 和 NO 吸附的红外谱图

10%、22%、38%、62%、80% 为 N(Ru)/ N(Ru + Pt)

根据 d - 反馈模型,说明因 Ru 向 Pt 转移电子,Pt - C 键逐步变强, C=O 键变弱, Pt - C - O 反馈程度增加。Ru 含量增加,导致 Ru - N=O 中 Ru - N 键变弱, N=O 键加

强。如果消光系数 K_{CO} 和 K_{NO} 以及吸附构形系数 S_{CO} 和 S_{NO} 与表面组成(原子分数) $X_s(Pt)$ 和 $X_s(Ru)$ 无关,则

$$A_{CO} = K_{CO} \cdot S_{CO} \cdot X_s(Pt)$$

$$A_{NO} = K_{NO} \cdot S_{NO} \cdot X_s(Ru)$$

当 A_{CO}/A_{NO} 对 $X_b(Pt)/X_b(Ru)$ 做图时,得图 20。图 20 中相当一部分是直线关系,亦即表面组成和体相组成一致,进而也说明用双探针红外光谱方法可以测定双金属负载催化剂的表面组成,这样的方法有两个优点:(1)测得结果是最表面层的组成;(2)表面没有发生畸变。但仍需要进一步改进,如:定量精度尚不够高;理论消光系数变化规律不十分清楚;化学计量数随组成变化规律有待于进一步研究。

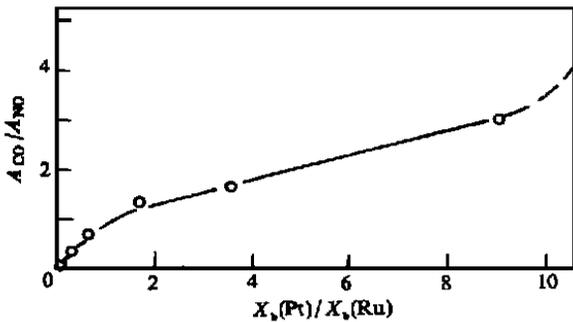


图 20 A_{CO}/A_{NO} 对 $X_b(Pt)/X_b(Ru)$ 的关系图

3.2 几何效应和电子效应的研究

1974 年 Somanoto 和 Sachtler^[24] 研究了 Pd - Ag/ SiO₂ 催化剂中的几何效应。Pd、Ag 金属总含量 9% (原子分数),合金物相及组成利用 X 射线衍射测定,合金晶粒大小用 X 光谱线宽化法和电镜测定。从图 21 红外光谱得出如下结果:(1) CO 吸附在 Pd 上,高于 2000 cm⁻¹ 谱带是 Pd—C—O (弱)带,而低于 2000 cm⁻¹ 是桥式吸附的 $\begin{matrix} \diagup \\ \text{C}=\text{O} \\ \diagdown \end{matrix}$ (强)带。(2) 当 Ag 含量增加时,桥式 CO 吸附态的红外吸收带强度明显下降,以至完全消失。线式 CO 吸收带强度明显增加。

上述实验表明,在 Pd - Ag/ SiO₂ 体系内 Ag 对 Pd 起稀释作用。由于 Ag 含量增加,成双存在的 Pd 浓度减少,因而桥式 CO 减少,线式 CO 增加,亦即几何效应在 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。在 Cu - Ni 体系也存在类似效应。

在 Cu - Ni 体系中进一步实验发现:(1) 线式 CO 吸附态和桥式 CO 吸附态比值变化与利用系统方法算出的双金属原子对(如 Ni、Pd)表面浓度随合金组成变化不一致;(2) 由合金化引起谱带的化学位移大于 CO 覆盖度变化引起谱带的化学位移。

只用几何效应无法解释上述事实。1976 年 Primet 和 Sachtler^[25] 又利用傅里叶红外光谱仪(Digilab FTS14)重新研究了 Pd - Ag 体系(所用样品完全相同)。采用双束结构吸收池扣除了在载体上的红外吸收。主要实验结果如图 22 和图 23 所示。线式 CO 及桥式 CO 吸附态红外吸收强度变化规律和 Somanoto 等^[24] 的研究结果一致。

进一步发现 CO 吸收带随合金组成变化发生位移,根据

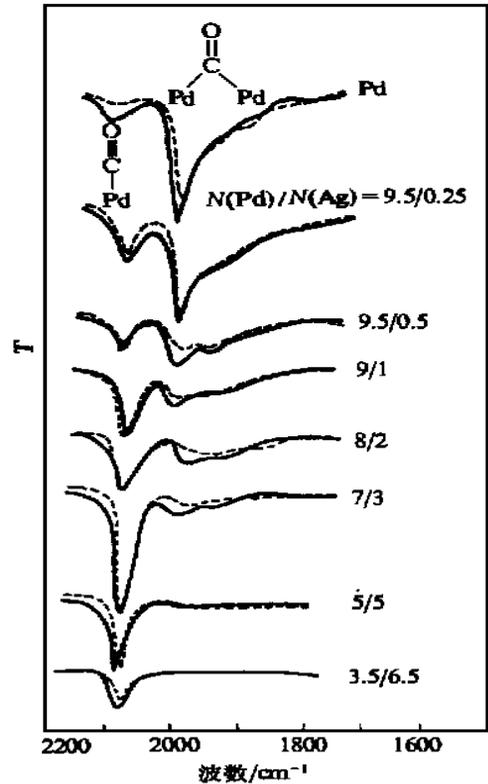


图 21 CO 在 Pd - Ag/ SiO₂ 上吸附的红外谱图
曲线 $p_{CO} = 1.33$ Pa; 曲线 —— $p_{CO} = 66.66$ Pa

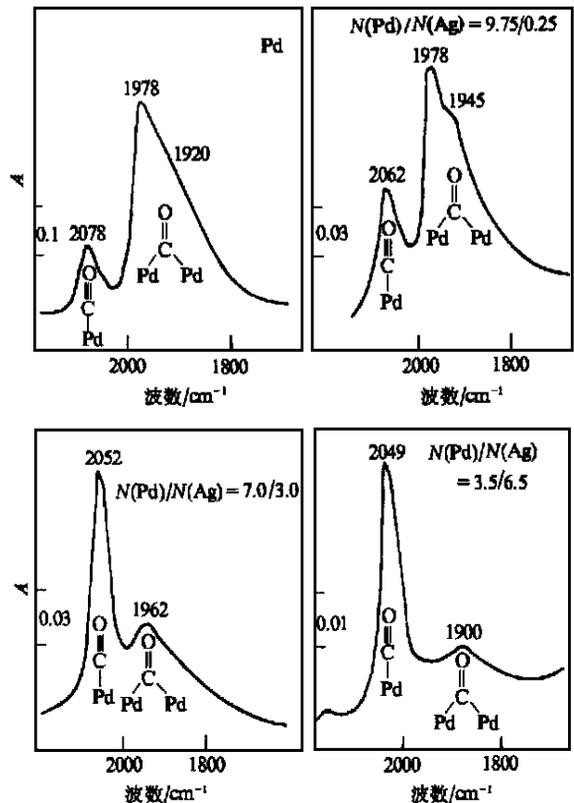


图 22 室温下 CO 在 Pd - Ag/ SiO₂ 上吸附的红外谱图

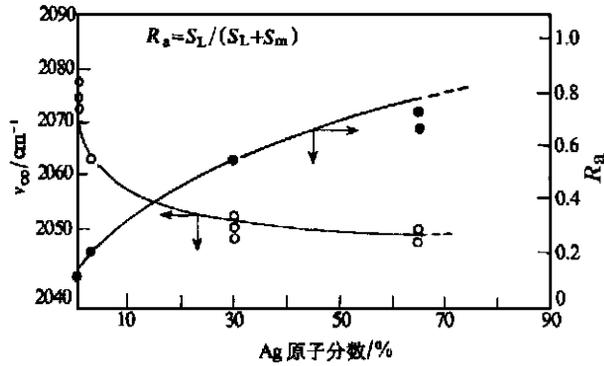


图 23 CO 和 R_a 随合金组成的变化
 S_L : 线式 CO 吸附态的积分光密度; S_m : 多中心 CO 吸附态的积分光密度

d- 反馈模型, CO 吸收带的波数向低波数位移, 说明由金属反馈到 CO 分子的电子增加, Ag 含量增加, 位移加大。

从图 23 中 $R_a = S_L / (S_L + S_m)$ 的变化看出, 当 Ag 原子分数大于 5% 时, 即使 Pd 原子全部被 Ag 原子包围, 也难以解释 R_a 值升高的原因。基于电镜和 X 射线衍射分析, 所得粒子大小或形状变化也不可能引起这样大的变化。而覆盖度变化引起的 CO 化学位移只有 9 cm^{-1} ($2062 \sim 2053 \text{ cm}^{-1}$), 但 Ag 原子分数从 0 ~ 65% 变化引起的化学位移为 29 cm^{-1} ($2078 \sim 2049 \text{ cm}^{-1}$), 如图 24 所示。因此, 只用几何效应解释不能令人满意。根据 *d*- 反馈原理说明 Pd - Ag 合金化过程中, Ag 含量增加使 Pd 的 *d* 电子密度增加, 这同磁性研究结果一致。但是 Pd 的 *d* 电子密度增加有两个可能: Ag 的 *s* 电子转移到 Pd 的 *d* 带; Pd 的 *s* 电子转移到 Pd 的 *d* 带。其中哪一种主要的, 尚没有判据说明。总之, 由 Ag 含量增加导致 CO 吸附带红移加大, 说明 Pd - Ag 之间存在电子效应。亦即对于 Pd - Ag / SiO₂ 体系, 几何效应和电子效应同时存在, 在 Ni - Cu 体系也发现了类似现象。

从上述实验结果可以看出, 在高分散金属催化剂中引入第二金属组元, 显著改变催化剂的吸附甚至催化性能的原因, 与几何效应和电子效应都有关系。在负载型 Ru / SiO₂ 催化剂中添加第二金属组元 Cu 后, 可以明显地降低乙烷氢解和 CO 加氢活性, 同时 H₂、CO 吸附量也明显下降, 并与 Ru 的分散度有关。Cu 对 Ru 的催化性能和吸附性能的影响, 引起了人们的浓厚兴趣。Ertl 等^[26] 将 Ru 的单晶表面溅射上 Cu 作为模型催化剂, 利用 LEED、H₂ 和 CO 的化学吸附以及功函数测量等方法进行研究, 结果发现 Ru - Cu 之间相互作用导致 Ru 的部分电荷转移给 Cu。郭燮贤、辛勤等^[27] 利用红外、H₂ 及 CO 化学吸附、TPD 以及 TEM 等方法研究了不同 Cu / Ru 原子比的 Ru - Cu / SiO₂ 体系。从 CO 在 Ru / SiO₂、不同 Cu / Ru 原子比的 Ru - Cu / SiO₂ 和 Cu / SiO₂ 上吸附的红外光谱发现, 随 Cu / Ru 原子比增加, Ru 上 CO 吸附态的红外谱带发生红移, 高频带的相对丰度减少(图 25); 并且室温吸附 H₂ 后进行 TPD 实验, 其 H₂ 脱附温度随 Cu / Ru 原子比增加而下降。上述实验说明, 虽然体相的 Ru 和 Cu 不混溶, 但分散在 SiO₂ 表面上时有明显的相互作用; Ru 上 CO 吸附态的谱带随 Cu / Ru 原子比增加而红移的现象, 表明 Cu 向 Ru 转移

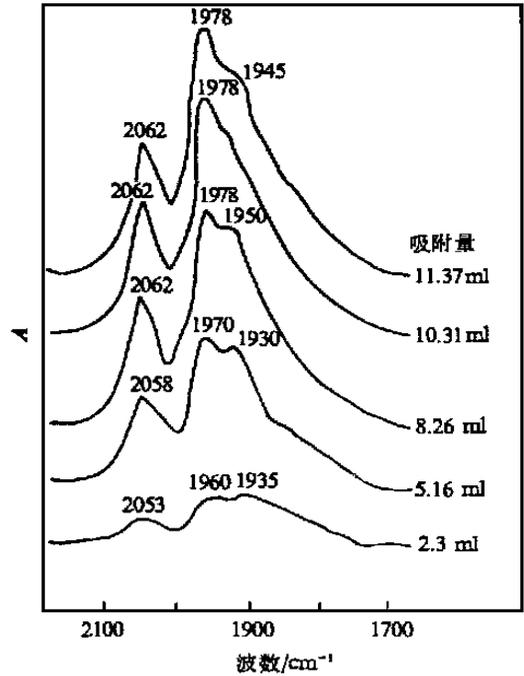


图 24 不同覆盖度下 CO 吸附于 Pd - Ag / SiO₂ 上的红外谱图

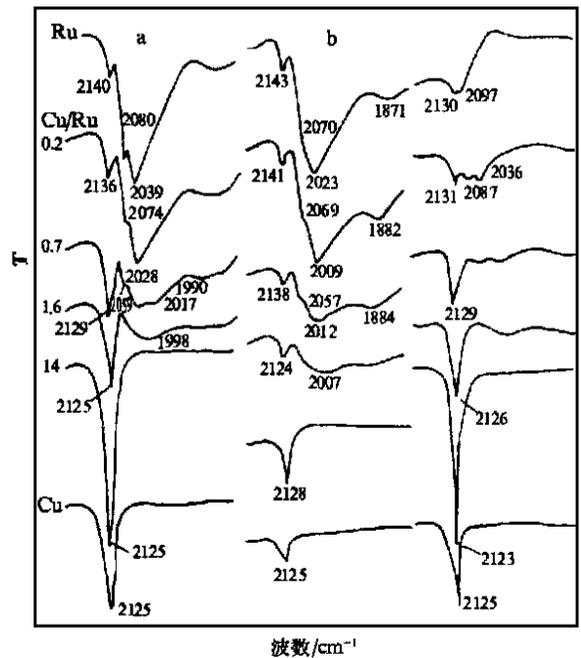


图 25 Cu / Ru 原子比对 Ru / SiO₂、Ru - Cu / SiO₂、Cu / SiO₂ 上 CO 吸附态红外光谱的影响
 a. $p_{\text{CO}} = 6.7 \text{ kPa}$, 室温下吸附的红外谱带;
 b. 室温抽空后的红外谱带

了电子; 同时发现 Cu 对在 SiO₂ 表面的 Ru 粒子有“簇化”再分散作用。实验结果表明, Cu - Ru 之间相互作用的强弱和电子转移的方向, 受载体性质以及预处理条件的影响。

最近, Rogemond^[28,30]、Levy^[29] 研究了 Pt - Rh / Al₂O₃ 催化剂, 发现 H₂ 化学吸附和环己烷脱氢反应活性有很好的线性关系。进而详细考察了 CO 和 NO 在 Pt - Rh / Al₂O₃ 催化

剂上竞争化学吸附的红外光谱,发展了利用 CO 和 NO 共吸附红外光谱方法测定三效催化剂 Pt - Rh/ Al₂O₃ 的表面组成方法。发现在 Rh/ Al₂O₃ 上,473 K 吸附一夜后只有 ~ 1910 cm⁻¹ 一个谱峰,对应于 Rh - NO⁺ 物种。在 NO 气氛下,将 Pt/ Al₂O₃ 同样处理之后,CO 在 298 K 吸附只有 ~ 2085 cm⁻¹ 一个谱峰。利用已知分散度的单一金属样品进行归一化校正后,在 473 K 吸附 NO 后于 298 K 吸附 CO 的实验条件下,将其应用于 3% 负载量的 Pt - Rh/ Al₂O₃ 催化剂 (Pt/ Rh 原子比从 0.4 ~ 3 的 4 组样品),可以分别测定 Pt、Rh 表面组成。这样测得的表面总原子数同化学吸附结果十分相符,并且发现在 Pt - Rh/ Al₂O₃ 表面有 Rh 的富集现象。

在此基础上,他们进一步利用 NO 在 473 K 吸附后于 298 K 吸附 CO 的 FTIR 方法,研究了模型和商品的 Pt - Rh/ Ce - Al₂O₃ 催化剂,Ce 的加入明显改变了 Pt 对 CO 的吸附性能。也发现 1273 K 老化后表面上发生离析,在表面上测不出 Rh。模型和商品的催化剂 Pt - Rh/ Ce - Al₂O₃ 具有类似的结果。

最近,Bell^[31,32]、Bocuzzi 等^[33] 在甲醇合成、水煤气变换反应方面也做了引人注目的工作。

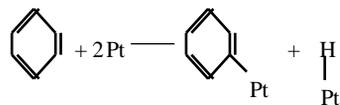
3.3 吸附分子相互作用研究

由于 CO 吸附在过渡金属表面时,存在 d - 反馈, ν_{CO} 同 d - 反馈程度有密切关系,因反馈键占 CO 结合能的大部分(有人计算了 CO 在 Ni 上吸附的结合能有 84% 是反馈键贡献的)。CO 和过渡金属之间的反馈键,同金属本身的 d 轨道情况有密切关系。因此,通过 CO 吸附态的红外吸收带的化学位移,可以考察其它分子在吸附时或在金属组元之间发生的电子转移过程。

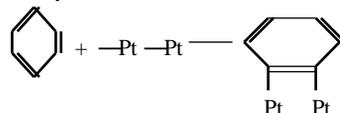
当 CO 与能够给出电子的 L 碱共吸附在 Pt 上时,根据 d - 反馈原理,吸附在 Pt 上的 CO 伸缩振动向低波数位移。如与 H₂O (I_p = 12.6 eV) 共吸附时,实验测得 ν_{CO} 由 2065 cm⁻¹ 位移到 2050 cm⁻¹。由于 H₂O 分子用氧的孤对电子同 Pt 成配位键,使 Pt 的反馈程度略增,因而 ν_{CO} 向低波数位移。而与 NH₃ (I_p = 10.5 eV) 共吸附时,实验测得 ν_{CO} 由 2065 cm⁻¹ 位移到 2040 cm⁻¹。因为 NH₃ 用氮上的孤对电子同 Pt 成配位键,使 Pt - CO 之间的反馈程度加强,导致 ν_{CO} 向低波数位移。当吡啶 (I_p = 9.2 eV) 共吸附时,实验测得 ν_{CO} 由 2065 cm⁻¹ 位移到 1990 cm⁻¹。因吡啶是利用氮的孤对电子同 Pt 成配位键,吡啶的 I_p 比 NH₃ 的 I_p 低,更容易给电子到 Pt 上,所以明显改变 Pt - CO 之间的 d - 反馈,导致较大的红移现象。

当接受电子的化合物共吸附在 Pt 上时,根据 d - 反馈原理,使 ν_{CO} 向高波数位移。如 HCl (I_p = 12.8 eV) 共吸附在 Pt/ Al₂O₃ 上时,发现 ν_{CO} 由 2065 cm⁻¹ 位移到 2075 cm⁻¹;而 O₂ (I_p = 12.1 eV) 共吸附时,发现 ν_{CO} 由 2050 cm⁻¹ 移到 2131 cm⁻¹ (O - C - Pt - O)。

从上述实例可以看出,由 ν_{CO} 的化学位移方向、大小可以有效地判断吸附过程中的电子转移方向和程度。例如,为了解释苯加氢和苯与 D₂ 交换反应,Farkas 提出解离化学吸附模型:



而 Horiuti 和 Polanyi 提出非解离吸附模型:



后来 Garnett 又提出了络合物模型,认为 C₆H₆ 电荷转移到 Pt 上,并认为络合物是苯加氢的中间态。但是,上述模型由于利用 C - H 键振动,只能区别双键是否打开,而难以区别电子转移方向。所以长期以来络合物模型一直未能得到实验证明。

Primet 等利用 CO 作为探针分子考察了 C₆H₆ 吸附在 Pt 上时电子转移的过程。其结果如图 26 所示。吸附 CO 后再吸附 C₆H₆,可看到 > 3000 cm⁻¹ 谱带存在。说明 C₆H₆ 同 Pt 键合时,大 π 键没有破坏,即 C₆H₆ 仍具有不饱和 C=C

上 C - H 的键性质,同时 ν_{CO} 由 2065 cm⁻¹ 红移至 2025 cm⁻¹;在加氢后 ν_{C-H} < 3000 cm⁻¹,呈现出饱和烃的 C - H 特征,而 ν_{CO} 又位移至 2055 cm⁻¹。共吸附 C₆H₆ 可使 ν_{CO} 向低波数转移。根据 d - 反馈原理,说明 C₆H₆ 在 Pt 上吸附时,电子是由 C₆H₆ 转移到 Pt 上,并且在 Pt 表面形成络合物吸附态,加氢后这一作用明显降低。

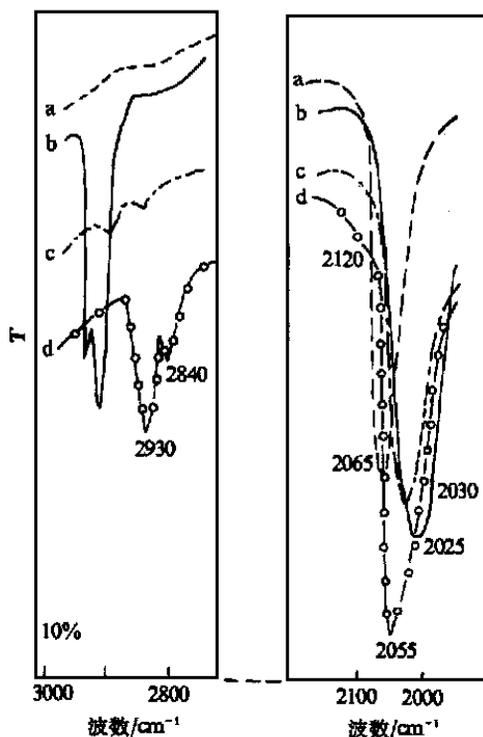


图 26 C₆H₆ 对 CO 吸附在 Pt/ Al₂O₃ 上红外谱带的影响
a. CO 吸附后(覆盖度 = 0.2), ν_{CO} = 2065 cm⁻¹; b. 引入 6.7 kPa 的 C₆H₆ 后, ν_{CO} = 2025 cm⁻¹; c. 室温抽真空后, ν_{CO} = 2030 cm⁻¹; d. 在室温引入 6.7 kPa 的 H₂, ν_{CO} = 2055 cm⁻¹

上述实例说明,利用 CO 作为探针分子,可以有效地考察吸附态之间活性中心和助剂间相互作用和电子转移过程^[34]。

[参 考 文 献]

- [1] Eischens R P, Pliskin W A. [J]. *Adv Catal*, 1958, **10**: 2 - 54.
- [2] Little L H, *Infrared Spectra of Adsorbed Species* [M]. London: Academic Press, 1966.
- [3] Hair M L. *Infrared Spectroscopy in Surface Chemistry* [M]. New York: Dekker, 1967.
- [4] Basila M R V. [J]. *Appl Spectrosc Rev*, 1968, **1**: 289.
- [5] Yates J C. [J]. *Catal Rev*, 1969, **12**: 113.
- [6] Sheppard N, Cruz C D L. [J]. *Adv Catal*, 1996, **41**: 1 - 105.
- [7] Sheppard N, Cruz C D L. [J]. *Adv Catal*, 1998, **42**: 181 - 301.
- [8] Fierro J L G. [J]. *Stud Surf Sci Catal*, 1990, **57**: 67 - 104.
- [9] Imelik B, Verdrine J C. *Physical Techniques for Solid Materials* [M]. London: Plenum Press, 1994. 11 - 44.
- [10] Knozinger M G. *Handbook of Heterogeneous Catalysis* (Ertl G, Knozinger H, Weitkamp J, eds) [M]. Weinheim: VCH, 1997, **2**: 539 - 574.
- [11] Bellamy L J. *复杂分子的红外光谱(黄维恒等译)* [M]. 北京: 科学出版社, 1975.
- [12] Pincha S. *Infrared Spectra of Labelled Compounds* [M]. New York: Academic Press, 1971.
- [13] Nakamoto K. *Infrared Spectra of Inorganic and Coordination Compounds* [M]. New York: Wiley - Interscience, 1970.
- [14a] 辛勤. *催化研究中的原位技术* [M]. 北京: 北京大学出版社, 1993.
- [14b] 尹元根. *多相催化剂研究方法* [M]. 北京: 化学工业出版社, 1988. 545 - 636.
- [14c] 廖远琰, 等. [J]. *化学物理学报*, 1992, **5**(5): 390 - 394.
- [15] 李灿, 辛勤, 等. [J]. *自然科学进展*, 1994, **4**(5): 632 - 634.
- [16] Peri J B, Hannan R B. [J]. *J Phys Chem*, 1960, **64**: 1526 - 1520.
- [17] 严玉山, 张慧, 聂其祥, 等. [J]. *石油化工*, 1992, **21**(1): 5 - 9.
- [18] 辛勤, 梁广智, 张慧, 等. [J]. *石油化工*, 1980, **9**(8): 461 - 467.
- [19] 廖远琰, 等. [J]. *化学物理学报*, 1992, **5**(5): 395 - 398.
- [20] 李灿, 王开力, 辛勤, 等. [J]. *物理化学学报*, 1992, **6**(1): 64 - 69.
- [21] 李灿, 张慧, 王开力, 等. [J]. *物理化学学报*, 1994, **8**(1): 33 - 37.
- [22] Bennett L H. *The Electron Factor in Catalysis on Metals* [M]. Washington: NBS Special Publication, 1975. 475.
- [23] Ramamoorthy R, Gonzalez R D. [J]. *J Catal*, 1979, **58**: 188 - 197.
- [24] Somanoto Y, Sachtler W N H. [J]. *J Catal*, 1974, **32**: 315 - 324.
- [25] Primet M, Mathieu M V, Sachtler W N H. [J]. *J Catal*, 1976, **44**: 324 - 427.
- [26] Shimizu H, Christmann K, Ertl G. [J]. *J Catal*, 1980, **61**: 412 - 429.
- [27] Guo X X, Xin Q, et al. *Processing of 8th International Congress on Catalysis* [C]. Berlin, 1984. vol. : 599.
- [28] Rogmond E, Essayem N, Frety R, et al. [J]. *J Catal*, 1997, **166**: 229 - 235.
- [29] Levy P J, Pitchon V, Perrichon V, et al. [J]. *J Catal*, 1998, **178**: 363 - 371.
- [30] Rogmond E, Essayem N, Frety R, et al. [J]. *J Catal*, 1999, **186**: 414 - 422.
- [31] Fisher I A, Chakraborty A K, Bell A T. [J]. *J Catal*, 1997, **172**: 222 - 227.
- [32] Schilke T C, Fisher I A, Bell A T. [J]. *J Catal*, 1999, **184**: 144 - 156.
- [33] Chiorino B F, Manzoli M, et al. [J]. *J Catal*, 1999, **188**: 176 - 185.
- [34] Niemantsverdriet J W. *Spectroscopy in Catalysis* [M]. Weinheim: VCH, 1995.

(本章未完待续)

(编辑 王改云)

欢迎订阅 2001 年《低温与特气》

《低温与特气》于 1983 年创刊,是国内外公开发行的刊物,刊号为 ISSN 1007 - 7804、CN21 - 1278/TQ,由光明化工研究设计院、全国特种气体信息站编辑出版。于 1996 年首批编入《中国学术期刊(光盘版)》(理工 B 辑),并在中国期刊网上发行电子版杂志。自 2000 年开始改为大 16 开、双月刊,每期定价 7 元,全年共 42 元。

本刊是介绍低温工程技术与特种气体技术的专业性科技期刊,设有综述评论、工艺与设备、特气制备、应用技术、分析与测试、低温材料、安全技术、低温容器、绝热与传热、冰箱与冷库、经验交流、技术讲座、供求信息、消息报道、文献消息等栏目,以技术性、实用性内容为主,面向实际,并有部分理论探讨内容。

《低温与特气》竭诚为航天、电子、光纤、化工、机械、石油、环保、医疗、食品及军工等领域的科研、设计、生产、使用、教学及管理等部门服务。需订购者可直接汇款至编辑部。

通讯地址:大连市 481 信箱《低温与特气》编辑部;邮编:116031;电话:(0411)6672081 - 2022;
传真:(0411)6672406。