

用ISS研究负载型催化剂中活性组 分与载体间的相互作用

黄惠忠 郭沁林 桂琳琳* 周宇 刘英骏 唐有祺

(北京大学物理化学研究所)

用惰性离子作射体与固体表面原子相互作用,在低能区(0.5~3keV),一般认为,主要是弹性碰撞。由电子云交迭所产生的电子效应往往可以忽略,或者说这类非弹性碰撞效应与弹性碰撞能量损失相比往往很小,实验上的能量分辨不足以探测这类非弹性效应即电子效应^[1,2]。本文选择氧化物和氯化物负载型催化剂体系并从实验上采取了一些方法,使由于电子效应而引起的散射惰性离子的能量损失可以得到分辨。众所周知,电子效应与化学键力密切相关。有人虽曾对由于电子效应等而引起被测元素原子的“质量”变化提出过“有效质量”的概念^[1,2],但未发表过有关化学方面的工作。本文对 $\text{MoO}_3/\text{TiO}_2$, $\text{MoO}_3/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, $\text{MoO}_3/\text{SiO}_2$, $\text{CuO}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, $\text{CuCl}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 等催化剂体系进行了研究,发现由于电子效应而产生的“质量增值”可以作为活性物质与载体相互作用强弱的量度,从而使离子散射谱(ISS)不仅能进行表面元素分析,而且可以探测表面化学信息。

实 验

所用仪器为VG ESCALAB-5多功能电子能谱仪,离子枪型号为AG61,入射离子(He^+)能量为1.5keV,束流为10nA左右,束斑直径 $\phi \sim 1\text{mm}$,散射角 $\theta = 122.49^\circ$ 。离子能量分析器采取CAE工作模式,HV=200eV。分析室真空度 $\sim 3 \times 10^{-9}\text{mb}$ 。实验采用标准物。标准物的要求:(1)与被测元素质量数相差较大,使谱峰易于分辨,以减少测量误差;(2)导电性好,并且柔软易展开,将所测粉末样品均匀压在上面,以避免荷电效应;(3)表面不易污染或氧化。含Mo系列样品采用Pb作为标准物,含Cu系列样品采用In作为标准物。实验过程中曾用XPS与ISS联用检验样品的荷电效应。只要制样恰当,荷电效应可以避免。

实验所用样品除 MoO_3 , CuO , CuCl 为市售分析纯试剂外其余样品均属自制。0.052g $\text{MoO}_3/\text{TiO}_2$, 0.050g $\text{MoO}_3/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, 0.048g $\text{MoO}_3/\text{SiO}_2$ 经XRD, XPS, 氨溶等实验研究证实,在这些样品中活性组分 MoO_3 以单层形式分散在各个载体表面上;0.202g $\text{MoO}_3/\text{TiO}_2$, 0.300g $\text{MoO}_3/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, 0.299g $\text{MoO}_3/\text{SiO}_2$ 均系已超过 MoO_3 在这些载体表面上可能呈单层分散的最大分散量,单层分散后多余的 MoO_3 以晶相存在^[3,4,5]。同样,0.068g $\text{CuCl}/\gamma\text{-}$

1987年4月23日收初稿,6月2日收修改稿。

* 通讯联系人。

Al_2O_3 , $0.110\text{g CuCl/g}\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, $0.100\text{gCuO/g}\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, $0.130\text{g CuO/g}\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 均为单层分散样, 而 $0.320\text{gCuCl/g}\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 系超过单层分散量而有 CuCl 晶相共存的样品^(6,7)

图1图2示出 ISS 测定的典型谱图。表1表2列出 ISS 测定的实验数据。

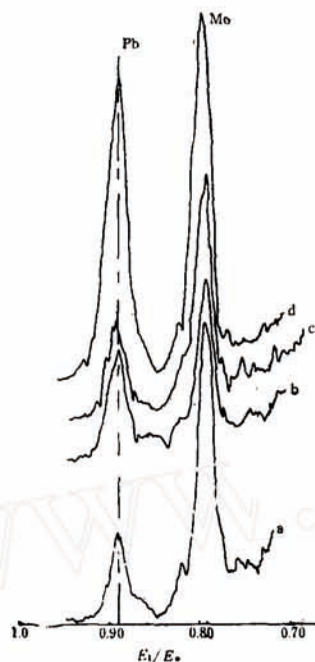


图1 含 Mo 系列样品 (Pb 为标准物) 的 ISS 谱图
 a— MoO_3 , b— $0.048\text{gMoO}_3/\text{gSiO}_2$, c— $0.050\text{gMoO}_3/\text{g}\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, d— $0.052\text{gMoO}_3/\text{gTiO}_2$
 Fig. 1 ISS spectra for Mo content samples (pb as standard)

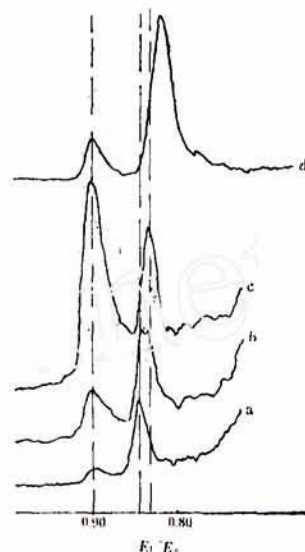


图2 含 Cu 系列样品 (In 为标准物) 的 ISS 谱图
 a— $0.11\text{gCuCl/g}\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, b— $0.32\text{gCuCl/g}\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, c—CuCl, d—Cu.
 Fig.2 ISS spectra for Cu content samples (In as standard)
 Left—In, Right—Cu

表1 含钼样品的 ISS 结果

Table 1 The ISS results of Mo content samples

Sample No.	Samples	ISS	
		Difference between He^+ scattering peak values from Pb and Mo (eV) *	
1	MoO_3	160	
2	$0.202\text{gMoO}_3/\text{gTiO}_2$	161	(~0)
3	$0.052\text{gMoO}_3/\text{gTiO}_2$	144	(+9.25)
4	$0.300\text{gMoO}_3/\text{g}\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	161	(~0)
5	$0.050\text{gMoO}_3/\text{g}\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	147	(+7.27)
6	$0.299\text{gMoO}_3/\text{gSiO}_2$	162	(~0)
7	$0.048\text{gMoO}_3/\text{gSiO}_2$	154	(+3.44)
8	$\text{Al}_2(\text{MoO}_4)_3$	129	(+17.51)

* Experimental error Within $\pm 2\text{eV}$. The value of "mass increment" is in brackets.

** Specific surface area, $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ $178\text{m}^2\text{g}^{-1}$, TiO_2 $60\text{m}^2\text{g}^{-1}$, SiO_2 $310\text{m}^2\text{g}^{-1}$.

表2 含铜样品的 ISS 结果

Table 2 The ISS results of Cu content samples

Sample No.	Samples	ISS	
		Difference between He ⁺ scattering peak values from In and Cu (eV) *	
1	Cu	111	
2	CuCl	105	(+1.59)
3	0.068gCuCl/γ-Al ₂ O ₃	94	(+4.49)
4	0.110gCuCl/γ-Al ₂ O ₃	94	(+4.49)
5	0.320gCuCl/γ-Al ₂ O ₃	105, 94**	(+1.59, +4.49)
6	CuO	101	(+2.65)
7	0.100gCuO/γ-Al ₂ O ₃	98	(+3.57)
8	0.130gCuO/γ-Al ₂ O ₃	97	(+3.57)

* Experimental error Within ± 2 eV. The value of "mass increment" is in brackets.

** Two He⁺ scattering peaks from Cu are overlapped.

*** Specific surface area of γ-Al₂O₃ for CuO/γ-Al₂O₃ samples is 256 m² g⁻¹, for CuCl/γ-Al₂O₃ samples is 343 m² g⁻¹.

讨 论

在低能区，通常认为惰性离子与表面原子的相互作用是两个孤立的自由粒子的弹性碰撞，导出的关系式如下^[1]

$$\frac{E_1}{E_0} = \left(1 + \frac{M_2}{M_1}\right)^{-2} \left\{ \cos\theta + \left[\left(\frac{M_2}{M_1}\right)^2 - \sin^2\theta\right]^{\frac{1}{2}} \right\}^2 \quad (1)$$

当 $M_2 > M_1$ 时

式中各符号的意义见图3。实际上表面原子与周围原子（包括基底原子）有较强的相互作用，也就是说有电子效应，因而在我们谱图中导致所测元素的 He⁺ 散射峰向高动能端位移。这种情况下，若仍用二体弹性碰撞的关系式来处理，则所测元素的质量似乎有所增加，有人称之为“有效质量”。

我们将(1)式微分

$$\begin{aligned} \frac{\Delta E_1}{E_0} = & -\frac{2\Delta M_2}{M_1} \left(1 + \frac{M_2}{M_1}\right)^{-3} \left\{ \cos\theta + \left[\left(\frac{M_2}{M_1}\right)^2 \right. \right. \\ & \left. \left. - \sin^2\theta\right]^{\frac{1}{2}} \right\}^2 + 2\Delta M_2 \frac{M_2}{M_1^2} \left(1 + \frac{M_2}{M_1}\right)^{-2} \left\{ \cos\theta + \left[\left(\frac{M_2}{M_1}\right)^2 - \sin^2\theta\right]^{\frac{1}{2}} \right\} \left[\left(\frac{M_2}{M_1}\right)^2 \right. \\ & \left. - \sin^2\theta\right]^{-\frac{1}{2}} \end{aligned} \quad (2)$$

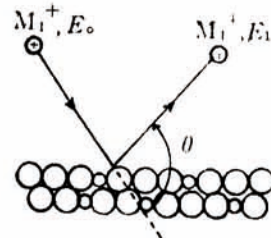


图3 二体碰撞离子散射示意图
Fig. 3 Sketch map for ion scattering by binary collision approach

这样，就可以从散射峰的位移推算所测元素的原子质量的“增加值” ΔM_2 。含Mo样品以MoO₃中被Mo散射的He⁺峰为基准，含Cu样品则以金属Cu的He⁺散射峰为基准，然后将具

体值代入, $M_1 = 4.0026$, M_2 若 Cu 为 63.4, Mo 则为 95.94, $\theta = 122.49^\circ$, 即可计算出在各样品中所测元素的“质量增值”, 计算值见表 1、表 2。“质量增值”与所用标准物无关, 可以作为电子效应强弱的量度。

从表 1 数据可见, 以 MoO_3 中被 Mo 散射的 He^+ 峰为基准 (即认为 MoO_3 中 Mo 的“质量增值”为零), 3, 5, 7 号样 Mo 的“质量增值”分别为 9.25, 7.27, 3.44。这三个样品分别为 MoO_3 在三个载体即 TiO_2 , $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, SiO_2 上的单层分散样, 即 MoO_3 以单层形式分散在各载体的表面上。众所周知 ISS 是表面灵敏技术, 被测的原子是处在表面顶层的原子。“质量增值”反映了 Mo 受周围原子作用力有所不同。在这里可以认为“质量增值”的大小反映了 MoO_3 在载体上单层分散后与载体相互作用的大小。2, 4, 6 号样品均为超过单层分散量而有大量 MoO_3 晶相共存的样品。因为所选的 2, 4, 6 号样均已大大超过单层分散量, 表面上覆盖着大量的 MoO_3 晶相 (其量超过最大单层量一倍或二倍以上)。因此所测信号主要为 MoO_3 中 Mo 所提供的, 所以这三个样品的 Mo 的“质量增值”几乎为 0。而 8 号样, $\text{Al}_2(\text{MoO}_4)_3$ 的“质量增值”要大得多。这说明在这化合物中 Mo 与 Al 的结合很强, 也说明了 MoO_3 分散在 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 表面上没有形成 $\text{Al}_2(\text{MoO}_4)_3$ 体相化合物而是形成了一种特定的表面化合物。这些结果都与我们以往发表的工作是一致的^[3,4]。从而也说明了用低能 ISS 的方法可以提供化学信息。

表 2 所列数据是以金属 Cu 的 He^+ 散射峰为基准的。3, 4 号样均为 CuCl 以单层形式分散在 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 载体表面的样品, 它们的“质量增值”均为 4.49。5 号样为刚超过最大分散量而有少量 CuCl 晶相共存的样品。因此在 5 号样谱图上得到了可以分辨的双峰, 计算所得的“质量增值”各为 4.49 和 1.59, 正好与分散状态 CuCl 中的 Cu 和晶相 CuCl 中的 Cu 的“质量增值”相一致。从这个例子看, 这个方法是灵敏的, 可以从一个方面来确定活性物质在载体表面上的状态。7, 8 号样为 CuO 以单层形式分散在 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 载体表面的样品, 它们的“质量增值”为 3.57。这和我们预期的结果相一致, CuCl 在 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 表面上与 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 结合力要比 CuO 与 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 的结合力强。而 CuO 本身 Cu 的“质量增值”为 2.65 比 CuCl 的“质量增值”1.59 要大, 这也与 CuO 中 Cu 与 O 结合力比 CuCl 中 Cu 与 Cl 的结合力要强相一致。

结 论

以上工作说明, 应用低能 ISS, 采用适当的实验技术, 研究氧化物、卤化物等含有负离子配位的中心金属原子的 He^+ 散射峰可以分辨由于电子效应而引起的 He^+ 散射峰的位移。这是因为有了配位场后, 中心金属原子的能级有所分裂从而电子效应明显, 而纯金属则电子效应甚小而不能在实验上分辨。在相同实验条件下, 我们计算了金属 Cu 的“质量增值”, 其结果近于零。因此我们认为低能 ISS 是一个可以探测表面物种化学信息的有效工具, 预计这个方法可以与 XPS 的化学位移相辅相成。

参 考 文 献

- [1] Smifh, D. P., *J. Appl. Phys.*, 38, 340 (1967)
- [2] Suurmeijer, E. P. Th. M. and Boers, A. L., *Surface Science* 43, 309 (1973)
- [3] 刘英骏、谢有畅、解刚、唐有祺, 催化学报, 6, 101 (1985)
- [4] Gui Linlin, Liu yinqun, Guo Qinlin, Huang Huizhong and Tang youqi, *SCIENTIA SINICA (seri-*

es B) Vol. xxvIII, No. 12, 1233 (1985)

[5] 桂琳琳、钟边笑、唐有祺, 物理化学学报, 1, 222 (1985)

[6] Gui Linlin, Guo Qinlin, Xie youchang and Tang youqi *SCIENTIA SINICA* (Series B) Vol. xxVII, No. 5, 445 (1984)

[7] 赵璧英、张玉芬、段连运、谢有畅、唐有祺, 催化学报, 3, 101 (1982)

APPLICATION OF ISS TO INVESTIGATING THE INTERACTION BETWEEN ACTIVE COMPONENT AND CARRIER IN SUPPORTED CATALYSTS

Huang Huizhong Guo Qinlin Gui Linlin Zhou Yu Liu Yingjun Tang Youqi
(*Laboratory for Structure of Matter, Institute of physical
Chemistry, Peking University*)

ABSTRACT

Low energy (1.5 KeV) ISS is a surface sensitive technique for identification of element on the top layer of material. The energy losses of primary particle during the collision in low energy ISS technique are assumed to be completely kinetic, i.e. the electronic interaction energy transfer is generally small and will be neglected. In this paper, however, the electronic effect is measurable for certain supported oxide or halide catalysts by improved experimental technique. The shift of scattering He^+ peak due to electronic effect is remarkable and different for Mo in $\text{MoO}_3/\text{TiO}_2$, $\text{MoO}_3/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, $\text{MoO}_3/\text{SiO}_2$ and Cu in $\text{CuO}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, $\text{CuCl}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$. The corresponding "mass increment" was calculated by the binary collision approach. We find out that the "mass increment" may characterize the interaction between active component and carrier in supported catalysts. Thus, low energy ISS is not only a good tool for surface elemental analysis but also an effective probe for chemical information of surface species.