

SEELFS 对 MgO 在 γ -Al₂O₃ 载体表面 自发单层分散的研究

黄小华 黄惠忠 江德恩 赵壁英

(北京大学物理化学研究所 北京 100871)

摘要 应用 EXAFS 类似原理,对不同负载量粉状 MgO/ γ -Al₂O₃ 负载型催化剂 Mg-K 边的 SEELFS (Surface Extended Energy Loss Fine Structure) 一阶微分谱进行数据处理,得到了 Mg-Mg 和 Mg-O 键长。研究发现, MgO 在 γ -Al₂O₃ 载体上表面自发单层分散。

关键词 SEELFS(表面扩展能量损失精细结构) 负载型 MgO/ γ -Al₂O₃ 催化剂 单层分散

众所周知,许多氧化物和盐类可在载体表面自发形成单层分散。这是由于分散是盐类或氧化物由三维有序的晶相变为二维单层分散状态,是一个无序度大大增加因而熵大大增加的过程,是热力学上较稳定的状态。自发单层分散现象已为 XRD, XPS, AES, ISS, SIMS, Mössbauer 谱, LRS 等谱学证明。

X-射线外延吸收边精细结构(EXAFS)^[1]是从微观上研究单层分散体系的常用分析技术。从 Mg-O 与 Mg-Mg 峰位和峰强度的变化可明显证明单层分散现象。然而它需要特定的同步辐射加速器作为 X 光激发源,这使得它不能成为一般的表面科学实验室的日常分析工具。近年来,一种新型的表面灵敏分析技术—表面扩展电子能量损失精细结构谱(SEELFS)^[2],由于其独特的优点而受到了广泛的关注。它利用低能入射电子与物质表面相互作用,电子能量部分损失,表现为在中心原子吸收边附近产生振荡信号。这种振荡信号包含了配位距离、配位数等结构信息。SEELFS 应用 EXAFS 类似原理和数据处理方法,但同 EXAFS 及其他 EXAFS-like 分析方法相比,它有如下特点及优点:

1. 仪器简单,只需普通的超高真空实验设备、电子枪和电子能量分析器;

2. SEELFS 信号与短程有序有关,不要求表面原子长程有序;

3. 低能量的初级入射电流,避免了样品热效应和表面损伤。

因此,SEELFS 对实验设备要求不高,可以作为一种日常例行的分析技术。目前,它已广泛用于清洁表面、化学吸附体系、金属/Si 界面、金属簇

合物等各领域,测定中心原子与配位原子间距、配位数、背散射振幅和相位移等。

本文利用 SEELFS 分析方法研究了 MgO 在 γ -Al₂O₃ 载体表面的微观结构。Mg-K 边的径向分布函数特征证明了 MgO 在 γ -Al₂O₃ 上是一种单层分散现象。这不但为单层分散原理增添了一种新的谱学证据,而且拓宽了 SEELFS 的应用范围。

1 实验部分

1.1 样品的制备

由 Mg(NO₃)₂·6H₂O 在 500℃ 焙烧 4h 得到 MgO。在 Mg(NO₃)₂ 中加入固体 MgO,用水浴加热,初步干燥后移到马弗炉中,在 773K 焙烧 4h 即得 MgO/ γ -Al₂O₃。

1.2 实验方法

1.2.1 X 射线衍射(XRD)

本实验使用北大仪器厂生产的 BD-86 型 X 光衍射仪测定了 MgO 在 γ -Al₂O₃ 的分散情况。

1.2.2 表面扩展能量损失精细结构谱(SEELFS)

SEELFS 的原理与 EXAFS 基本类似,但在实验技术上有所不同。它采用低能电子($E_p = 100 \sim 3000\text{eV}$)代替 X 射线,由电子的非弹性碰撞激发内层能级电子。由于邻近配位原子的存在,导致反射电子波与出射电子波的干涉叠加,使非弹性散射截面发生变化,从而在吸收边附近产生电子的能量损失振荡谱,理论表达如(1)式:

$$N(E) \propto \frac{d\sigma}{dE} \propto |\langle \Psi_f | \epsilon_q \cdot r_a | \Psi_i \rangle|^2 \quad (1)$$

$N(E)$: 散射电子数,

E : 电子的动能,

σ : 非弹性散射截面,

Ψ_i : 初态电子波函数;

Ψ_f : 非弹性散射后的电子波函数

ϵ_q : q 矢量的单位矢量,

q : 转移到原子的动量,

r_a : 电子与原子核之间的距离。

通过对 (1) 式的数据处理, 可得到有关结构参数的信息。

2 结果与讨论

2.1 XRD 数据

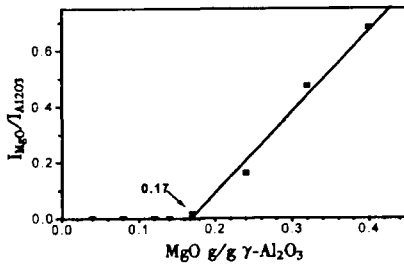


图1 MgO/ γ -Al₂O₃ 体系相定量结果

图1是不同氧化镁负载量的 MgO/ γ -Al₂O₃ X 光衍射图。从图中看出, 当 MgO 负载量较低时, MgO 晶相完全消失。当 MgO 负载量较高时虽仍有晶相, 但晶相量明显减少, MgO 峰强度很低。当 MgO 负载量很大时, MgO 峰强度明显增强, 而且随着 MgO 含量的增加, 峰强度线性增加。这说明 MgO 在 γ -Al₂O₃ 上是一种单层分散现象, 其分散阈值为 0.17 gMgO/g γ -Al₂O₃。

2.2 SEELFS 数据处理^[2]

为了得到键长、配位数等结构参数, 需对按电子产率收集的 SEELFS 振荡进行进一步的数据处理。以纯 MgO 为例, 处理过程如下:

(1) 能量空间转化为波矢空间

$$K(\text{nm}^{-1}) = \frac{\sqrt{2mE}}{h} \quad E = E_{\text{Loss}} - E_{\text{bind}} \quad (2)$$

E_{Loss} : 散射电子的能量损失, E_{bind} : 内层能级结合能。

图2 (a) 为 MgO 在能量空间的 SEELFS 谱, 图2 (b) 为转化后在波矢空间的 SEELFS 谱。

(2) 扣除背底, 得到 SEELFS 振荡信号 (如图3)。

在 SEELFS 中有明显的非弹性散射产生的背底, 这些背底常常覆盖了 SEELFS 信号, 为了提高信噪比, 常使用原始数据的一阶或二阶导数, 消除背底的影响, 特别是内层能级损失和近边结构的影响, 并把能量损失延伸到吸收边以外几百

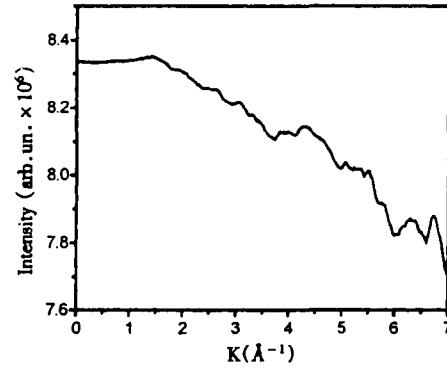
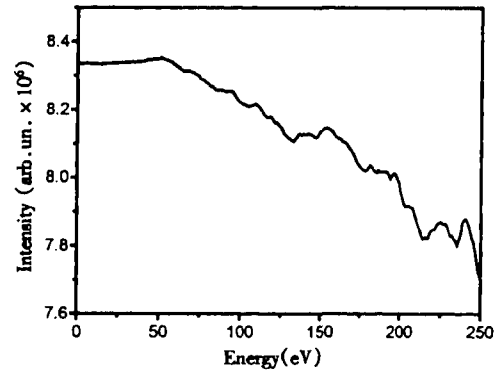


图2 纯 MgO 粉末 Mg-K 边 SEELFS 谱

(a) 能量空间的 SEELFS; (b) 波矢空间的 SEELFS。

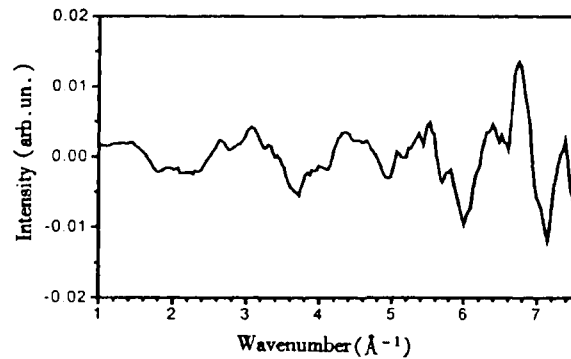


图3 扣除背底后的 MgO SEELFS

电子伏特。延伸范围与研究元素和吸收边有关, 一般超出吸收边 300 ~ 400eV。

(3) 傅里叶变换得到径向分布函数

$$|F(R)| = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int_{K_{\min}}^{K_{\max}} x(K) \omega(K) K^n e^{-2iKR} dK \quad (3)$$

一般 $K_{\min} \geq 0.2 \text{nm}^{-1}$, $K_{\max} = 0.7 - 1.0 \text{nm}^{-1}$ 。

$\omega(K)$: 窗口函数

图4中位于 1.70Å 的峰来自于 Mg 的第一壳层的 Mg-O 配位, 位于 2.70Å 的峰来自于 Mg 的第二壳层的 Mg-Mg 配位。峰值值未经相移校正。

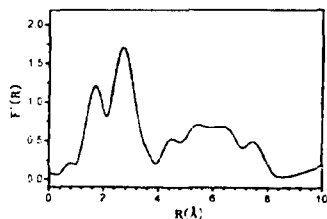


图4 MgO中Mg-K边径向分布函数

2.3 不同负载量 MgO/ γ -Al₂O₃ 的 SEELFS 结果与分析

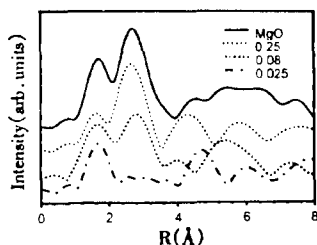


图5 SEELFS的傅立叶变换图

从图5和表1看出,在MgO/ γ -Al₂O₃中,随着MgO负载量的变化,位于1.70Å左右的Mg-O峰位和峰强度不发生变化,而位于2.70Å左右的Mg-Mg峰位和峰强度发生明显的变化。当MgO负载量很低时,在镁离子近邻只观测到Mg-O峰。当MgO负载量增大时,在镁离子第二近邻观测到Mg-Mg峰,并且峰强度明显增加,峰值减小。当MgO负载量继续增加时,Mg-Mg峰位特征与纯MgO相似。这说明MgO在Al₂O₃上是一种单层分散现象。在单层分散前,MgO的含量低,MgO完全分散在Al₂O₃表面,镁离子周围只有氧配位;当MgO含量逐渐增加时,出现Mg-Mg第二壳层,由于铝离子的加入,使Mg-Mg距离比晶相MgO的Mg-Mg距离偏大,镁配位数偏小,表现为Mg-Mg峰强度偏小。当MgO含量继续增加

时,Mg-Mg配位数逐渐达到饱和,因此,Mg-Mg峰强度增加。在单层分散后,Al₂O₃表面出现MgO的晶相,这时,SEELFS探测到的是表面晶相氧化镁层,因而,镁的配位环境与纯MgO相同,表现为Mg-Mg峰特征与晶相中的一致而不再有变化。而且,阈值在0.025与0.08 gMgO/g γ -Al₂O₃之间。我们的SEELFS结果与XRD比较,吻合很好。

表1 由SEELFS测得的Mg/ γ -Al₂O₃中Mg近邻原子配位距离(未经相移校正,相移校正一般在0.3~0.5Å之间)。

Sample	Distance measured	length(Å)	
		SEELFS	Crystallographic
MgO	Mg-O	1.71 ± 0.05	2.10
	Mg-Mg	2.68 ± 0.05	2.97
0.25 gMgO/g γ -Al ₂ O ₃	Mg-O	1.66 ± 0.05	
	Mg-Mg	2.66 ± 0.05	
0.08 gMgO/g γ -Al ₂ O ₃	Mg-O	1.68 ± 0.05	
	Mg-Mg	2.81 ± 0.05	
0.025 gMgO/g γ -Al ₂ O ₃	Mg-O	1.68 ± 0.05	
	Mg-Mg	-	

3 结论

本文应用SEELFS研究了MgO在 γ -Al₂O₃表面的分散情况。MgO和 γ -Al₂O₃负载的MgO中Mg-K边径向分布函数表明,在一定量内MgO自发单层分散在 γ -Al₂O₃表面。此结论与XRD结果符合很好。

参考文献

1. E. Stern, D. Sayers, F. W. Lytle, *Phys. Rev. B*, 1975, 11, 4836
2. M. D. Crescenzi, *CRC Crit. Rev. Solid State Mater. Sci.*, 1989, 15(3), 279

Investigation of the Dispersion of MgO onto γ -Al₂O₃ by SEELFS

Huang XiaoHua Huang HuiZhong Jiang DeEn Zao BiYing

(Institute of physical Chemistry, Peking University Beijing 100871)

Abstract SEELFS mechanism was outlined and the Fourier transform function of Mg k-edge of powder MgO and γ -Al₂O₃ supported MgO with different loading were obtained. The variation of peak position and peak intensities in Mg-O and Mg-Mg verified MgO was spontaneously monolayer dispersed onto γ -Al₂O₃

Key words SEELFS(Surface Extended Energy Loss Fine Structure) EXAFS(Extended X-ray Absorb Fine Structure) MgO/ γ -Al₂O₃ Monolayer dispersion