

## 原位 X-射线衍射反应器的研制及应用

庞先杰 钟前则 贺仁近 钟邦克\*

(暨南大学化学系, 广州 510632)

**关键词:** 反应器 X-射线衍射 铍

多相催化反应通常是在高温和一定的气氛中活化及反应, 粉末 X-射线衍射仪一般均在室温和空气气氛下操作, 不能获得反应条件下催化剂的物相变化数据, 对正确阐明反应机理和催化作用机制有一定的困难. 我们从催化剂及动力学研究的需要出发, 参照有关文献<sup>[1, 2]</sup>, 与北京大学仪器厂合作设计, 并由后者制造了一台原位 X-射线衍射反应器, 经初步试验获得了满意的效果. 本文着重介绍原位反应器的结构及初步试验的结果.

反应器的结构如图 1 所示. 催化剂研细后置于样品室内, 其外表面压平, 并复盖 0.2 mm 厚的铍片, 作为 X-射线衍射的窗口. 反应体系的气体由进气管进入样品室的催化剂层, 经样品室下部的小筛孔进入出气管. 铍片贴紧样品, 用压盖紧固在反应器的外壳上以保证气路密封. 反应器由绕以电炉丝的炉管加热, 热电偶插入到样品室背后以测量和控制反应的温度. 炉管与壳体及后盖间用泡沫氧化铝作保温层. 在反应器底座设置冷却槽, 通入冷却水以防与反应器相连的测角仪过热. 反应器下部的锥孔按衍射仪的锥轴设计, 按光路的要求调好其方位并固定在锥轴上, 调整底座螺杆保证样品外表面与测角仪的旋转轴线重合. 出气管可连气体色谱仪对反应后气体进行分析. 反应器的材质为不锈钢, 外型尺寸 (不计底座) 长 × 宽 × 高 = 85 mm × 75 mm × 75 mm. 窗口及 Be 片均为园形, 直径分别为 20 和 27 mm. 在压盖和 Be 片间置一圈紫铜压垫, 这是使气路密封的关键.

反应器与一台国产丹东 Y-2 型 X-射线衍射仪联机. 该衍射仪经过线路改造, 并由北京大学仪器厂改用闪烁管记数, 配备了波高分析器 (PHA) 及单板机数据处理和打印系统.

为了考察复盖 Be 片后以及加热后衍射图谱的变化, 进行非反应条件下的试验. 以 Si 为样品, 用  $\text{CuK}_\alpha$  辐射, 管压 35 kV, 管流 13.5 mA, 作出常温 (293 K) Si 的衍射谱图 (图-2a) 和 Si 复盖 Be 片后的衍射谱图 (图-2b), 以及 Si 复盖 Be 后在 623 K 的衍射谱图 (图-2c).

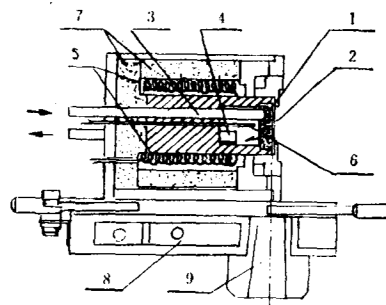


图 1 原位反应器示意图

Fig.1 A schematic diagram of reactor *in situ*

1. Sample
2. Be-window
3. Gas-inlet tube
4. Gas-outlet tube
5. Furnace
6. Thermocouple
7. Heat-insulator
8. Water cooler
9. Conical bore

为了考察该反应器使用的可靠性,以 CuO 为样品,从进气管通入氢气,分别在 423 K、523 K 作出衍射谱图(图-3a 和图-3b)。用反应器后扫描范围仍为原衍射仪的  $2\theta = 5 - 120^\circ$ 。BeO 剧毒,但 Be 在 DTA 中加热至 973 K 尚无明显的氧化迹象。

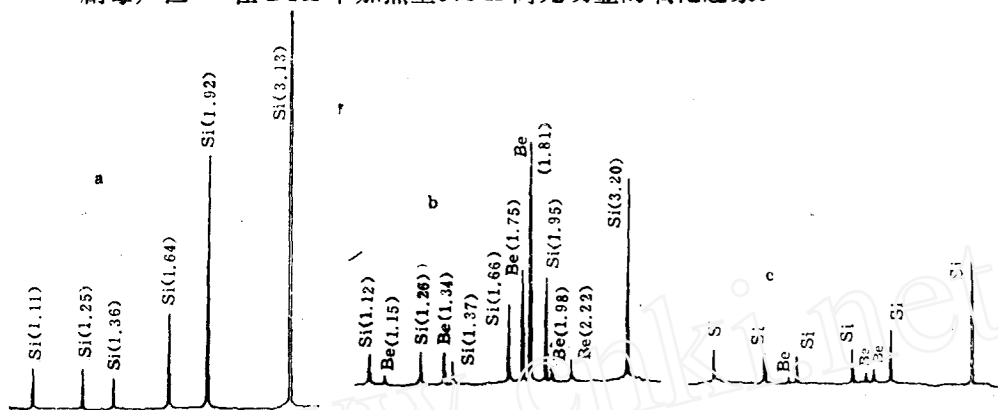


图 2 Si 和复盖 Be 片后 Si 的 X-射线衍射图  
Fig.2 XRD pattern of Si and Si covered with Be slice  
a, Si(293 K); b, Be-Si(293 K); c, Be-Si(623 K)

从图-2a、b、c 可见,复盖 Be 片后, Si 的衍射强度衰减,但不至于影响物相组成的检出。

复盖 Be 片后,样品的谱图上迭加了 Be 的衍射。Be 各衍射线的相对强度与 P.D.F. 卡片的数据相差甚远,这是因为经塑性加工后的 Be 片小晶粒高度择优取向的结果。又由于 Be 片表面偏离测角仪的轴线, Be 片各衍射线的位置亦有偏离,  $2\theta$  越小偏离越甚。表 1 列出常温下 Be 片的几个主要衍射线位置、强度与 P.D.F. 卡片数据的对照。

表 1 Be 片的衍射线与 Be 的 P.D.F. 卡对照  
Table 1 A comparison of XRD obtained and from the P.D.F. of Be

	Be 的 P.D.F. 卡片					Be 片				
$d/\text{\AA}$	1.97	1.79	1.73	1.33	1.14	2.220	1.814	1.753	1.339	1.150
$I/I_1$	20	14	100	12	12	9	100	46	12	3

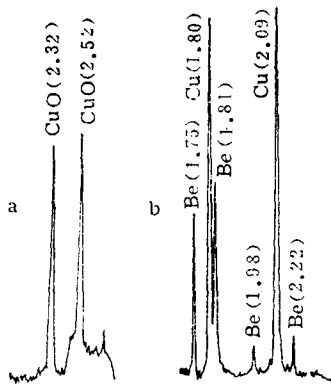


图 3 CuO 还原实验的 X-射线衍射图  
a, 423 K; b, 523 K  
Fig.3 XRD pattern for CuO during reduction

随温度的升高晶体中原子在平衡位置附近的振动加剧,导致了衍射强度的降低。温度的影响对不同的物质是不同的。由 293 K 升至 623 K, Si 的最强衍射降为 63%, 而 Be 片的最强衍射降为仅 7.4%, 即 Be 的衍射强度随温度的升高大幅度降低。

CuO 还原实验表明该反应器的气路密封良好,在反应条件下气路畅通。图 3a、b 表明在 423 K 下 CuO 未被  $H_2$  还原;在 523 K 下 CuO 被  $H_2$  还原为 Cu,不再出现 CuO 的衍射线,反应过程的物相变化在 X-射线衍射图谱上灵敏地反应出来。

从以上试验可见,置于反应器中的样品在受热后其衍射强度虽有所减弱,但一般来说不影响物相组成的检

出。从扫描范围, 气密性, 气体畅通性着都基本能满足催化剂和反应动力学研究的要求。

选用 Be 做膜片具有明显的优点: 吸收系数小; 在低角度 (对  $\text{CuK}\alpha$ ,  $2\theta < 40^\circ$ ) 无衍射; 使用温度满足一般的实验要求, 且随温度升高 Be 片迭加在样品图谱上的衍射强度大大减小以至接近消失, 有利于样品的物相分析。

鸣谢: 本装置在设计 and 制造过程中得到北京大学仪器厂江超华总工程师的指导和大力协助, 特此致谢。

#### 参 考 文 献

- 1 Siryaev P A, *et al. Kinet. and Catal.*, 1985, 25, 5(I): 990
- 2 Zieliński J, *et al. Appl. Catal.*, 1985, 13(2): 305

## STUDY AND APPLICATION OF A CHAMBER REACTOR WITH SIMULTANEOUS XRD

Pang Xianjie    Zhong Qianze    He Renjin    Zhong Bangke\*  
(Chemistry Department, Jinan University, Guangzhou 510632)

#### ABSTRACT

In this paper a chamber-reactor that makes it possible to investigate the kinetics of catalytic reaction with simultaneous X-ray diffraction phase analysis of the catalyst during the reaction is described. Two samples, the phase transformations of quartz powder during temperature variation and the reduction of CuO with  $\text{H}_2$  were investigated by this chamber reactor. An analysis of XRD spectrum leads to the conclusion that use of a Beryllium window have some special advantages.

**Keywords:** Reactor, XRD, Beryllium