

MoO₃/Al₂O₃ 催化剂中 Mo 分散的正电子研究^{*}

张宏俊^{1)†} 王 栋¹⁾ 陈志权¹⁾ 王少阶^{1)‡} 徐友明²⁾ 罗锡辉²⁾

1) 武汉大学物理科学与技术学院, 武汉 430072)

2) 中国石化抚顺石油化工研究院, 抚顺 113001)

(2008 年 4 月 21 日收到, 2008 年 5 月 22 日收到修改稿)

用浸渍法制备了一系列不同 Mo 含量的 MoO₃/Al₂O₃ 催化剂, 测量了这些样品的正电子湮没寿命谱(PALS)与符合多普勒展宽(CDB)谱, 以研究其孔洞结构以及 Mo 分散. 正电子寿命测量结果表明, Al₂O₃ 载体中存在两种不同尺寸的孔洞. 掺入 MoO₃ 之后, Mo 原子主要进入 Al₂O₃ 的大孔中, 使孔洞体积减小. 符合多普勒展宽谱结果表明, 当 MoO₃ 的质量含量仅为 3% 时, 多普勒展宽谱即发生了显著的改变. 这表明 Mo 已分散至 Al₂O₃ 的孔洞中, 使得正电子测量所得到的电子动量分布发生改变. 在 MoO₃ 含量达到 18% 之后, Al₂O₃ 中大孔的体积减小到尺寸与小孔相当, 此后正电子寿命和多普勒展宽谱不再随 MoO₃ 含量变化, 表明 Mo 分散逐渐达到饱和.

关键词: MoO₃/Al₂O₃ 催化剂, 正电子湮没寿命谱, 符合多普勒展宽, Mo 分散

PACC: 7870B, 8255G, 8265J

1. 引 言

MoO₃/Al₂O₃ 催化剂在一系列重要的化学反应中起着重要作用, 如丙烯复分解、丙烯氧化、甲醇氧化、乙醇氧化脱氢、光化学反应等. MoO₃/Al₂O₃ 催化剂的最重要应用——加氢脱硫反应, 是石油化学工业中最主要的三类反应之一. 因此, 研究这种催化剂有着重要的意义^[1-2].

MoO₃/Al₂O₃ 催化剂的表征手段主要有高分辨率透射电镜(HR-TEM), NMR(核磁共振), X 射线衍射(XRD), X 射线光电子能谱(XPS)以及激光拉曼谱(LRS)等, 但这些方法很难用于研究其微结构. 对于氧化铝载体中的小尺度的微孔洞结构, 即使使用 HR-TEM 也很难观察到. 对于 MoO₃ 分散的研究, 当 MoO₃ 含量不高时, XRD 观察不到含 Mo 化合物的衍射线. XPS 可以在任意 MoO₃ 含量下观察到 Mo 原子 3d 电子形成的峰, 但是我们无法知道 Mo 原子的组成形态, 也无法得知 Mo 原子的分散位置^[3].

本文运用正电子谱学测量技术中的正电子湮没寿命谱(PALS)和符合多普勒展宽(CDB)谱对 MoO₃/

Al₂O₃ 催化剂进行了研究. 正电子是对原子尺度空位型缺陷极其敏感的微探针^[4]. 正电子入射到多孔材料后, 会在几个皮秒之内迅速失去动能, 然后在体内扩散. 在扩散过程中, 一部分正电子俘获一个电子而湮没, 另一部分正电子会在孔内与一个电子结合形成一种亚稳态的正电子素(Ps)原子. Ps 原子的湮没, 受其周围环境的影响, 其寿命与所处的自由体积大小有关, 自由体积越大, 寿命就越长. 另外, 正电子湮没产生的 γ 光子还携带着正电子所在位置的局域电子动量分布信息. 因此, 通过测量正电子寿命, 可以得到材料中缺陷的尺寸及浓度, 而多普勒展宽测量则可以了解缺陷周围的化学环境.

符合多普勒展宽谱(CDB)是近年来迅速发展起来的一种新兴实验技术. 相对于传统的单探头多普勒展宽测量而言, 符合多普勒展宽谱在高动量区域具有极低的本底. 采用符合后, 峰对本底的比升至 $1 \times 10^5:1$ 以上, 比传统的单探头测量提高了 3 个数量级. 符合多普勒展宽谱所测得的核心电子动量分布, 与原子的电子层结构相关, 反映了不同元素的特征, 使得我们可以准确判断湮没处的化学环境^[5-6].

^{*} 国家自然科学基金(批准号:10475062)和教育部 2006 年新世纪优秀人才项目资助的课题.

[†] E-mail: macjohn2050@163.com

[‡] 通讯联系人. E-mail: sjwangh@yahoo.com.cn

2. 实 验

2.1. 样品制备

以拟薄水铝石($\alpha\text{-AlOOH}$)粉为原料,加入适量的助剂和质量分数 3%—5% 稀硝酸水溶液,混捏成可塑状,挤成三叶草状湿条,在空气中晾干.经 110℃ 干燥 2 h 后,在 700℃ 下焙烧,制得载体 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$. 以含 Mo 的溶液为浸渍液,在室温下浸渍载体 3 h,滤去多余浸渍液后,在空气中晾干,经 450℃ 焙烧,制成 $\text{MoO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ 催化剂.

本实验共制备了 9 种样品: $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 载体; MoO_3 的质量含量分别为 3%、6%、8%、12%、16%、18%、20%、24% 的 8 种催化剂样品.将样品压制直径 10 mm,厚 2 mm 的圆片.测量前在电烤炉中 60℃ 左右烘烤约 2 h,以除去水分.烘烤过的样品,迅速冷却到室温.

2.2. 实验测量

正电子寿命采用快-快符合谱仪测量,谱仪的时间分辨率为 280 ps,放射源采用 ^{22}Na ,其活度为 20 μCi .正电子源夹在两片相同的样品之间.每个寿命谱的计数为 10^6 .

符合多普勒展宽谱用两个性能相近的高纯锗 (HPGe) 探头进行测量.两探头与样品放置在同一条直线上,探头与样品相距 20 cm,每个符合谱多普勒展宽的总计数约为 1.2×10^7 ,计数率约为 70 s^{-1} .正电子湮没发出的两个 γ 光子同时由两个平行放置的探头分别记录,经谱放大器放大后输入双通道多道分析器,经计算机处理得到二维多普勒展宽谱.通过计算两个 γ 光子的能量差 ($\Delta E = E_1 - E_2 = cP_L$) 得到一维谱. P_L 为正电子-电子对动量在探头方向上的分量, c 为光速, m_0 为电子的静质量.在计算中选择符合 $2m_0c^2 - 2.0 \text{ keV} < E_1 + E_2 < 2m_0c^2 + 2.0 \text{ keV}$ 条件的事件,以进一步去除本底计数.得到的一维多普勒展宽谱峰对本底之比优于 $1 \times 10^5 : 1$.所有的测量均在室温下进行.多普勒展宽谱利用 S 参数和 W 参数进行表征,分别对应于低动量湮没电子 ($|P_L| < 0.681 \text{ keV}$) 数和高动量湮没电子 ($2.866 \text{ keV} < |P_L| < 5.733 \text{ keV}$) 数与湮没电子总数的比例.

3. 实验结果与讨论

3.1. 正电子寿命谱结果与讨论

所测样品的正电子寿命谱用 PATFIT 程序拟合.在 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 载体中存在四个寿命分量. τ_1, τ_2 为短寿命分量, τ_1 约为 204 ps,对应着正电子在体相中的湮没和 p-Ps 的自发湮没, τ_2 约为 432 ps,对应着正电子的俘获态湮没.长寿命分量 τ_3 和 τ_4 为 1.77 ns 和 11.0 ns 左右,分别为 o-Ps 在 Al_2O_3 小孔和大孔中的湮没寿命.这表明在 Al_2O_3 中存在两种不同尺寸的孔洞.

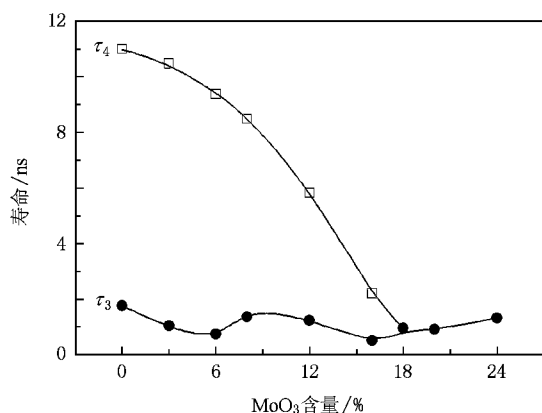


图 1 τ_3 和 τ_4 随 MoO_3 含量的变化

实验结果发现,当 Al_2O_3 中掺入 MoO_3 后, τ_1 和 τ_2 变化很小. τ_3 也基本保持不变,约为 1 ns.但 τ_4 随 Mo 含量的增加发生了明显的变化.图 1 显示的是 τ_3 和 τ_4 随 MoO_3 含量的变化.

由图 1 可以看出,随着 MoO_3 含量的增加, τ_3 基本保持不变,但 τ_4 明显下降.这表明 MoO_3 只能进入 Al_2O_3 中的大孔内.Eldrup 等曾经得出 o-Ps 的湮没率 τ_p (o-Ps 寿命的倒数)与自由体积半径 R 的关系^[7]

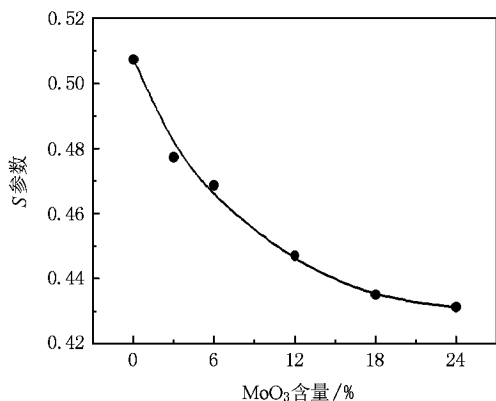
$$\lambda_p = 2.0 \left[1 - \frac{R}{R_0} + \frac{1}{2\pi} \sin \left(2\pi \frac{R}{R_0} \right) \right],$$

式中, $R_0 = R + \Delta R$. ΔR 为自由体积内表面电子层厚度(对于分子固体, $\Delta R = 0.166 \text{ nm}$).根据这个关系,计算得到 Al_2O_3 载体的小孔和大孔的半径分别为 0.263 nm 和 0.682 nm.而 Mo 原子的半径约为 0.13 nm.通过计算,可以看出,小孔的尺度与 Mo 原子接近,不利于 Mo 原子的进入.

当 MoO_3 的含量增加到 18% 以后, τ_4 与 τ_3 已

不可区分,此时催化剂内只存在一个长寿命分量.这说明随着 MoO₃ 的掺入,Al₂O₃ 中的大孔逐渐变小,当 MoO₃ 含量增加到 18% 左右时,大孔体积已减小至与小孔体积相当.随着 MoO₃ 的含量进一步增加到 24%,正电子寿命不再发生变化,再次表明 MoO₃ 不能进入小孔内.

τ_4 随 MoO₃ 的含量减小,除了因为 Mo 占有孔洞的体积,另一个原因可能为 P_s 与 Mo 发生化学反应,



缩短了 P_s 的湮没寿命.

3.2. 符合多普勒展宽谱结果与讨论

为了进一步详细研究进入 Al₂O₃ 大孔中的 Mo 原子的微观结构,我们选取了 6 种样品测量符合多普勒展宽谱.这 6 种样品为: γ -Al₂O₃ 载体; MoO₃ 的质量含量分别为 3%, 6%, 12%, 18%, 24% 的 5 种 MoO₃/Al₂O₃ 催化剂.

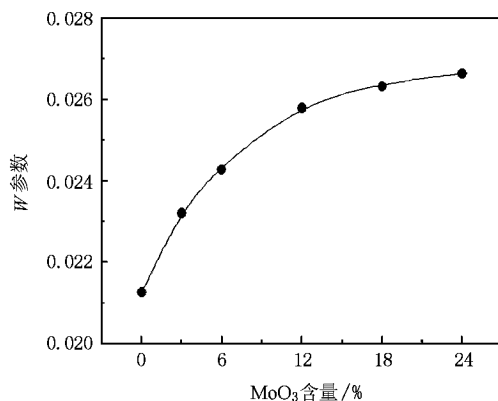


图 2 S 参数与 W 参数随 Mo 含量变化的关系

图 2 为 6 种样品的 S 参数与 W 参数随 MoO₃ 含量变化的关系图.由图 2 可以看出,随着 MoO₃ 含量的增加,S 参数迅速下降,W 参数则迅速上升.由此可以判断,随着 MoO₃ 含量的增加,正电子与低动量电子湮没概率逐渐减小,而与高动量电子湮没概率逐渐增加.这可能是由于,一方面随着 MoO₃ 的掺入,Al₂O₃ 中的大孔的体积逐渐减小,因此与高动量核心电子湮没的概率增加.另一方面正电子与 Mo 的电子发生湮没,也可以改变电子动量分布.当 MoO₃ 含量超过 18% 后,S 参数与 W 参数逐渐趋于平缓.这表明 Mo 的分散达到饱和.这与图 1 得到的结论完全相符.

我们进一步画出了符合多普勒展宽的 S-W 图,如图 3 所示.图中 6 个样品的 S-W 连成一条直线.这说明催化剂样品孔洞内的化学环境完全相同,只是发生了 MoO₃ 含量的改变.

将 6 种样品中的多普勒展宽谱总计数归一化到 1×10^7 .用 5 种分散了 MoO₃ 的催化剂样品中的多普勒展宽谱分别与 Al₂O₃ 载体的谱进行对比,得到电子动量的比率谱.如图 4 所示.

图 4 中可以看出,在低动量部分 ($P_L < 10 \times 10^{-3} m_0 c$),比率曲线迅速上升,并在 $(5-10) \times 10^{-3} m_0 c$

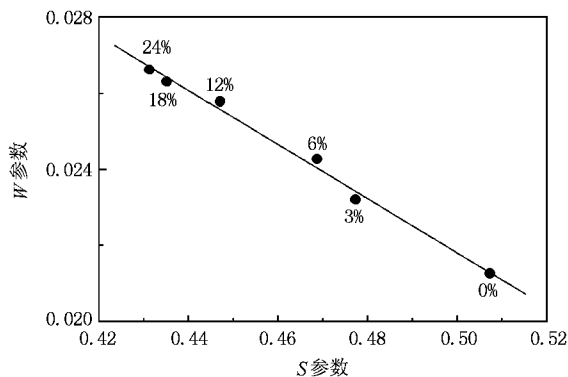


图 3 不同 MoO₃ 含量样品的 S-W 相关曲线

左右形成第一个峰.之后,曲线下降,在 $20 \times 10^{-3} m_0 c$ 左右出现一个低谷.然后曲线在 $25 \times 10^{-3} m_0 c$ 与 $35 \times 10^{-3} m_0 c$ 之间形成比较宽的第二个峰.之后,曲线逐渐下降并逐渐靠近比率 1.

Ghosh 等曾经在理论上计算了 Mo 相对于金属 Al 的符合多普勒展宽谱的比率曲线.曲线的形状与我们的试验结果基本符合^[8].这表明,在掺入 MoO₃ 之后,湮没电子动量分布的改变,归因于正电子与 Mo 原子核心电子的湮没.

当 MoO₃ 的质量含量为 3% 时,催化剂中 Mo 原

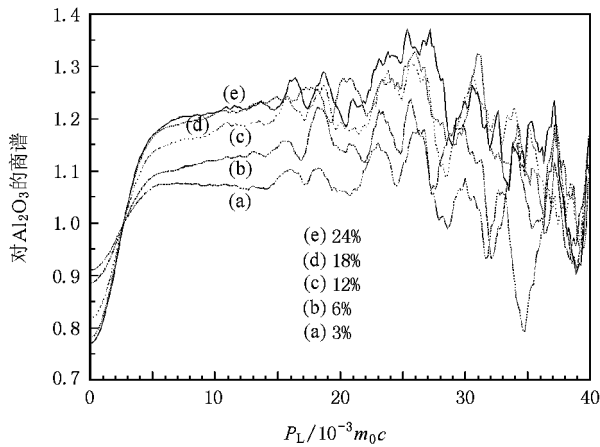


图4 氧化钼含量为(a)3% (b)6% (c)12% (d)18% (e)24%的催化剂分别对氧化铝载体的符合多普勒展宽比率曲线

子的数目仅占样品总原子数的0.43%。但是从图4可以看到,此时湮没电子的动量分布已发生明显的变化, S 参数也由0.50738下降到0.48034,下降幅度达到5.3%。如果 MoO_3 仅是均匀分散至 Al_2O_3 的晶格中,正电子湮没参数不可能表现出如此高的灵敏

度。这说明电子的动量分布改变,应主要归因于正电子与大孔内 Mo 原子核心电子的湮没,即 MoO_3 主要分散于 Al_2O_3 载体的孔洞中,而正电子对孔洞具有很高的灵敏度,因此即使 Mo 的原子浓度仅为0.43%时,正电子湮没参数即发生显著变化。

4. 结 论

正电子湮没寿命谱结果表明,在 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 载体中存在两种不同尺度的孔洞。掺入 MoO_3 之后, Mo 原子主要进入 Al_2O_3 的大孔中,使大孔体积减小。 MoO_3 含量达到18%后,随着大孔体积的减小, Al_2O_3 内部只存在小孔,正电子寿命不再随 MoO_3 含量变化。

符合多普勒展宽谱结果表明,当 MoO_3 的质量含量仅为3%时,样品内电子的动量分布即发生了显著的改变。这表明, Mo 已分散至 Al_2O_3 的孔洞中,使得正电子测量所得到的电子动量分布发生改变。 MoO_3 含量达到18%之后,多普勒展宽谱不再随 MoO_3 含量变化,表明 Mo 分散逐渐达到饱和。

- [1] Wang X Y, Zhao B Y, Jiang D E *et al* 1999 *Appl. Catal. A: Gen.* **188** 201
- [2] Chen K D, Xie S B, Bell A T *et al* 2001 *J. Catal.* **198** 232
- [3] Heracleous E, Lee A F, Vasalos I A *et al* 2003 *Catal. Lett.* **88** 47
- [4] Dupasquier A, Mills A P Jr. 1995 *Positron Spectroscopy of Solids* (Amsterdam: IOS Press)
- [5] Lynn K G, MacDonald J R, Boie R A *et al* 1977 *Phys. Rev. Lett.*

38 241

- [6] Asoka-Kumar P, Alatalo M, Ghosh V J *et al* 1996 *Phys. Rev. Lett.* **77** 2097
- [7] Eldrup M, Lightbody D, Sherwood J N 1981 *Chem. Phys.* **63** 51
- [8] Ghosh V J, Alatalo M, Asoka-Kumar P *et al* 2000 *Phys. Rev. B* **61** 10092

Positron annihilation study of Mo dispersion in MoO₃/Al₂O₃ catalysts *

Zhang Hong-Jun¹⁾ Wang Dong¹⁾ Chen Zhi-Quan¹⁾ Wang Shao-Jie^{1)†}
Xu You-Ming²⁾ Luo Xi-Hui²⁾

¹⁾ *Department of Physics, Wuhan University, Wuhan 430072, China*

²⁾ *Fushun Research Institute of Petroleum and Petrochemicals, SINOPEC, Fushun 113001, China*

(Received 21 April 2008 ; revised manuscript received 22 May 2008)

Abstract

A series of MoO₃/Al₂O₃ catalysts was prepared by the impregnation method. The positron annihilation lifetime spectra (PALS) and coincidence Doppler broadening (CDB) spectra of the samples were measured to study the pore structure and dispersion of MoO₃. The PALS result shows that there are two types of pores with different size in the Al₂O₃ support. After MoO₃ was loaded in the support, Mo species are mainly dispersed inside the large pores of the support, and thus decrease the volume of the large pores. The CDB spectrum shows significant change while MoO₃ loading is just 3%. This indicates that the Mo species are dispersed into the pores, and cause the change of the electron momentum distribution seen by positrons. As the MoO₃ loading exceeds 18%, the size of the large pores is decreased to the similar size of the small pores, and the positron annihilation parameters show nearly no change with further Mo loading, which indicates saturation of the dispersion of Mo species.

Keywords : MoO₃/Al₂O₃ catalysts, positron annihilation lifetime spectroscopy, coincidence Doppler broadening, Mo dispersion

PACC : 7870B, 8255G, 8265J

* Project supported by the Program for New Century Excellent Talents in University and the National Natural Science Foundation of China (Grants No. 10475062).

† Corresponding author. E-mail : sjwangh@yahoo.com.cn