

# 粉末X射线分析方法

- 定性相分析
- 定量相分析
- 晶胞参数精密测定
- 晶粒大小
- 晶面指数的确定

# 试样的测定

- 试样的预处理：晶体要细小，无择优取向
- X射线管的选择：铜靶，铁靶，钼靶，
- X射线单色化和背底消除
- 测定条件的选择

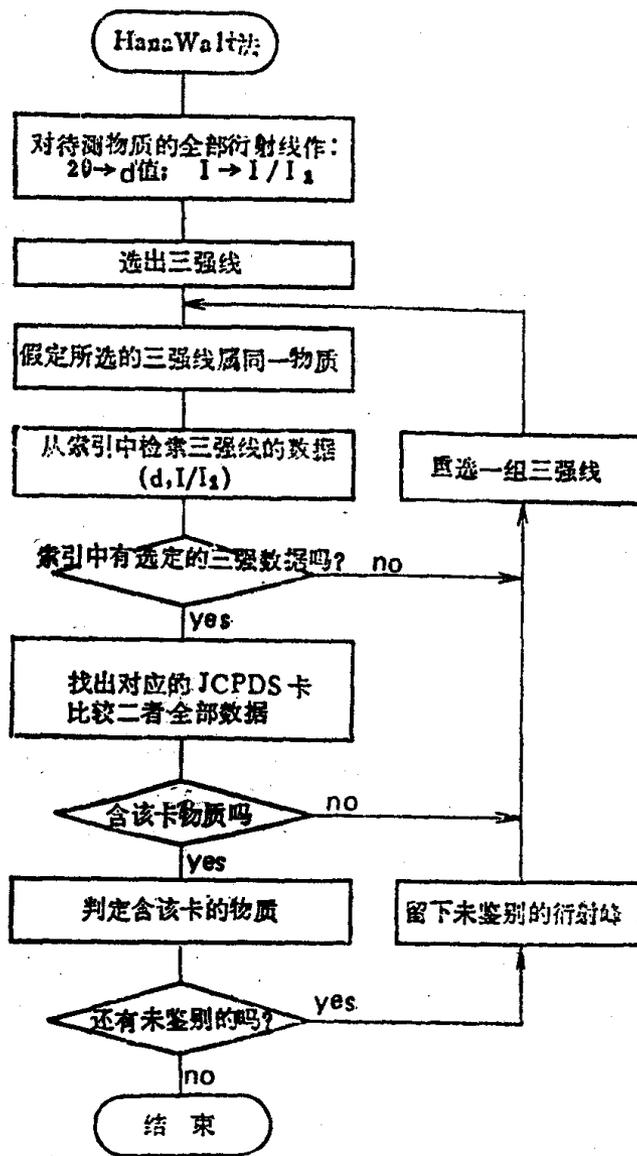


图2.4.4 Hanawalt法定性相分析步骤

# X射线定量分析方法

方法	质量吸收系数的关系	待测试样中所含相数	必要的标准试样	定量方法	适用范围	文献	
1	$(\mu/\rho)_J^{*2} = (\mu/\rho)_M^{*2}$	N相	J	待测试样中J相与纯J物质的强度比即是试样中J的重量百分数	$\alpha$ -石英, $\alpha$ -磷石英, $\alpha$ -方石英等同类异构物质测定	1)	
2	$(\mu/\rho)_J \approx (\mu/\rho)_L^{*2}$	两相	J, L	配制一系列J、L混合物, 计算试样中的J的衍射强度与纯J的衍射强度比, 画出定标曲线		1)	
3	$(\mu/\rho)_J \approx (\mu/\rho)_L$	两相	无	由J、L的衍射强度值比和R值求得体积百分数(直接比较法)	计算R值, 测定残余奥氏体量	3)	
4	a	$(\mu/\rho)_J \approx (\mu/\rho)_M$	N相 <sup>*5</sup>	J	待测试样中的J和纯J的衍射强度比用 $(\mu/\rho)^{*6}$ , $(\mu/\rho)_J$ 修正。(吸收衍射法)	$(\mu/\rho)$ 一般取实验值, 难以进行精确计算	4)-9)
	b	$(\mu/\rho)_J \approx (\mu/\rho)_M$	N相	J, S <sup>*7</sup>	J与标样S配成混合物, 每次加入不同量的S, 求得J与S的强度比, 画出定标曲线(内标法)	需测定多个试样	1) 2) 10)
	c	$(\mu/\rho)_J \approx (\mu/\rho)_M$	N相	J	在试样中加入不同量的被测相J, 测定被测相J与其它相L的强度比的关系求得J的含量(添加标样法)	测定试样的次数较少些。	5) 11)
5		N相	J, S <sup>*8</sup>	被测相的重量百分数与其衍射强度成正比(微量试样)取微量的待测试样测定, 用预先准备好的测量线求得	用于测定工作环境中漂浮粉尘中的游离硅酸, 石棉等。	12) 13)	

# 晶胞常数精密测定

- 晶体中各周期重复中的等同代表点叫做结点，连接晶体中的各结点可形成平行六面体型格子，叫做点阵或晶胞。连接晶胞中相邻结点形成的单位平行六面体，称为单位点阵或单位晶胞，平行于单胞棱线三个轴，称为晶轴，单胞的三个轴长 $a$ 、 $b$ 、 $c$ 及轴间夹角 $\alpha$ 、 $\beta$ 、 $\gamma$ 称为晶胞参数。

# 晶粒大小的测定

- 当晶粒度等于1000 Å，衍射峰呈尖锐的谱线；小于1000Å衍射峰逐渐变宽；小于10 Å时，衍射峰非常弥散与背景不易分开。Scherrer从理论上推导出晶粒大小与衍射线加宽的关系如下：

- $$D = \frac{K\lambda}{\beta \cos\theta}$$

- 实际测得的衍射峰宽度还要扣除仪器加宽度和Kα 双线加宽度，才是晶粒大小所引起的纯加宽度。

# 粉末衍射图含有的信息

- 特性 信息
- 峰位置 晶胞大小 ， 定性分析
- 非确定峰 晶体杂质
- 背底 无定型物质
- 峰的半高宽 晶体大小， 应力变形， 堆积缺陷
- 峰强度 晶体结构 ， 定量分析
- 系统性消失 对称性

# XRD在分子筛的应用

- 晶化产物的测定
- 改性产物的测定
- 结晶度的测定
- 点阵常数的测定

# X射线衍射在金属和金属氧化物 催化剂中的应用

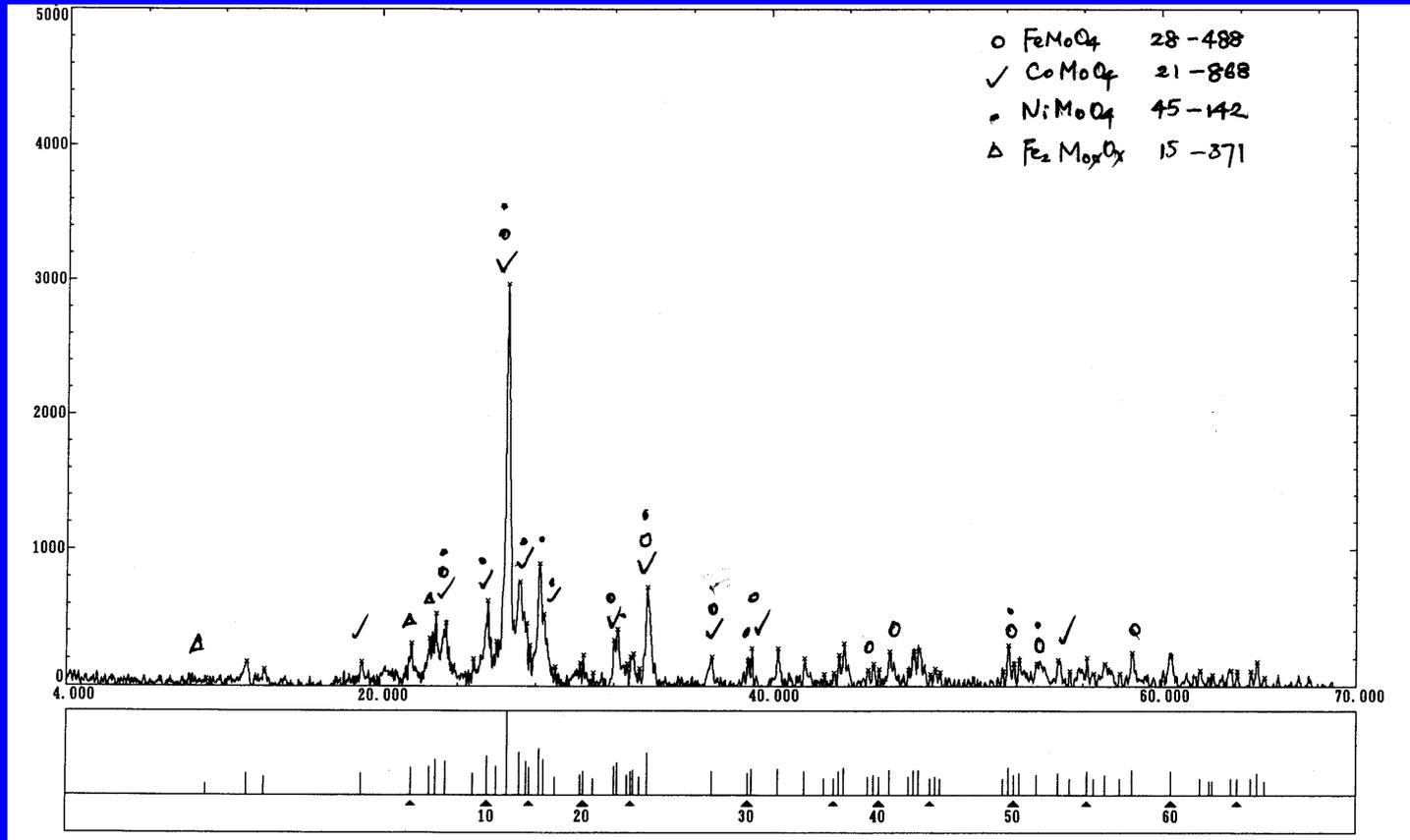
- 物相鉴定
- 催化剂制备条件与晶体结构关系的研究
- 晶胞常数的测定与催化活性
- 多晶体晶粒大小的测定与催化活性
- 原位X射线技术

# 分子筛的合成



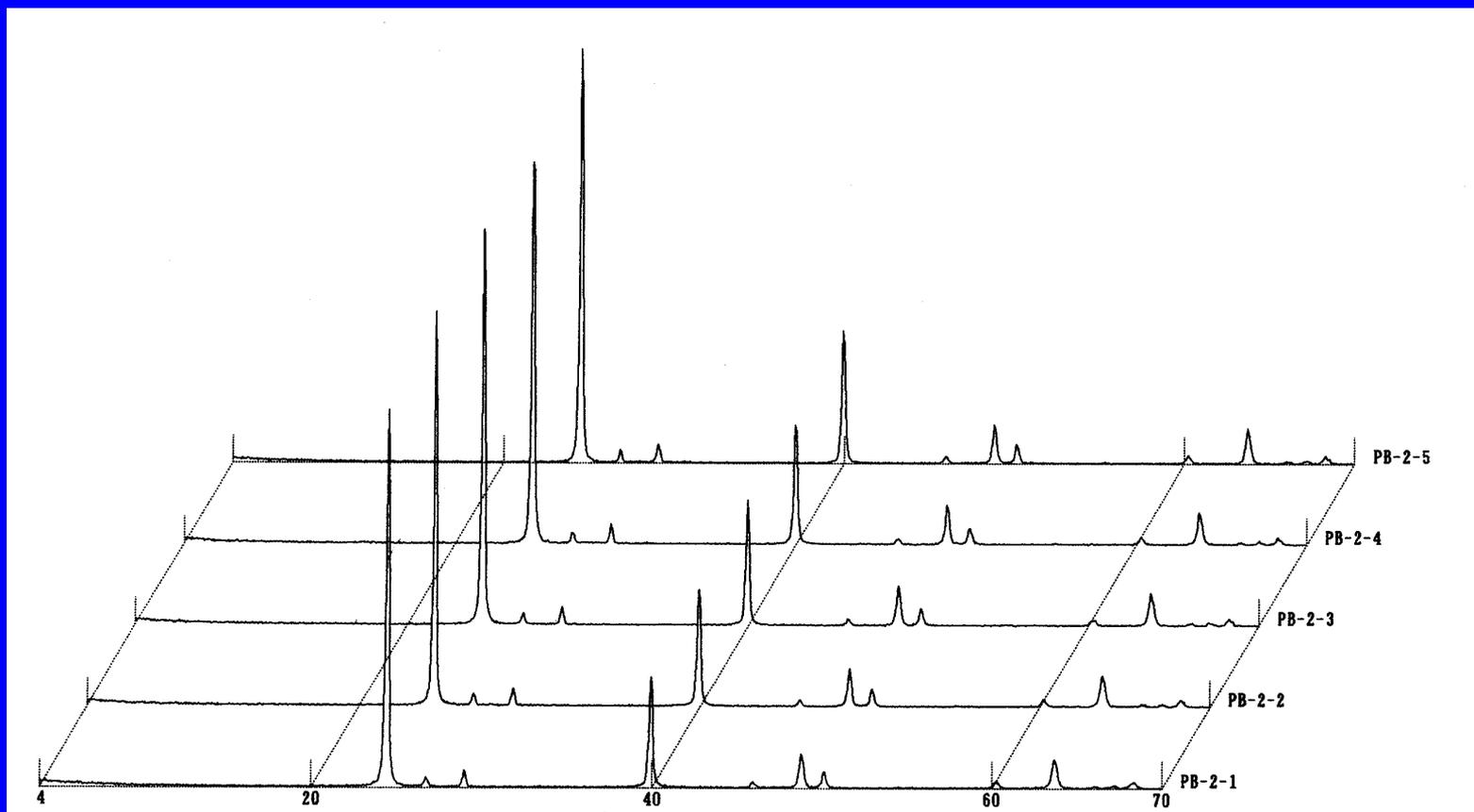
• 样品编号	99303-1	99303-2	99303-3	99303-4	99303-5
• 相对结晶度%	59.3	97.6	99.9	98.7	100.0
• 晶胞常数 a	18.16	18.20	18.27	18.27	18.20
• b	20.85	20.58	21.12	21.12	20.60
• c	7.50	7.51	7.51	7.51	7.51
• V	2839.77	2812.92	2897.83	2897.83	2818.38

# 钼铈催化剂

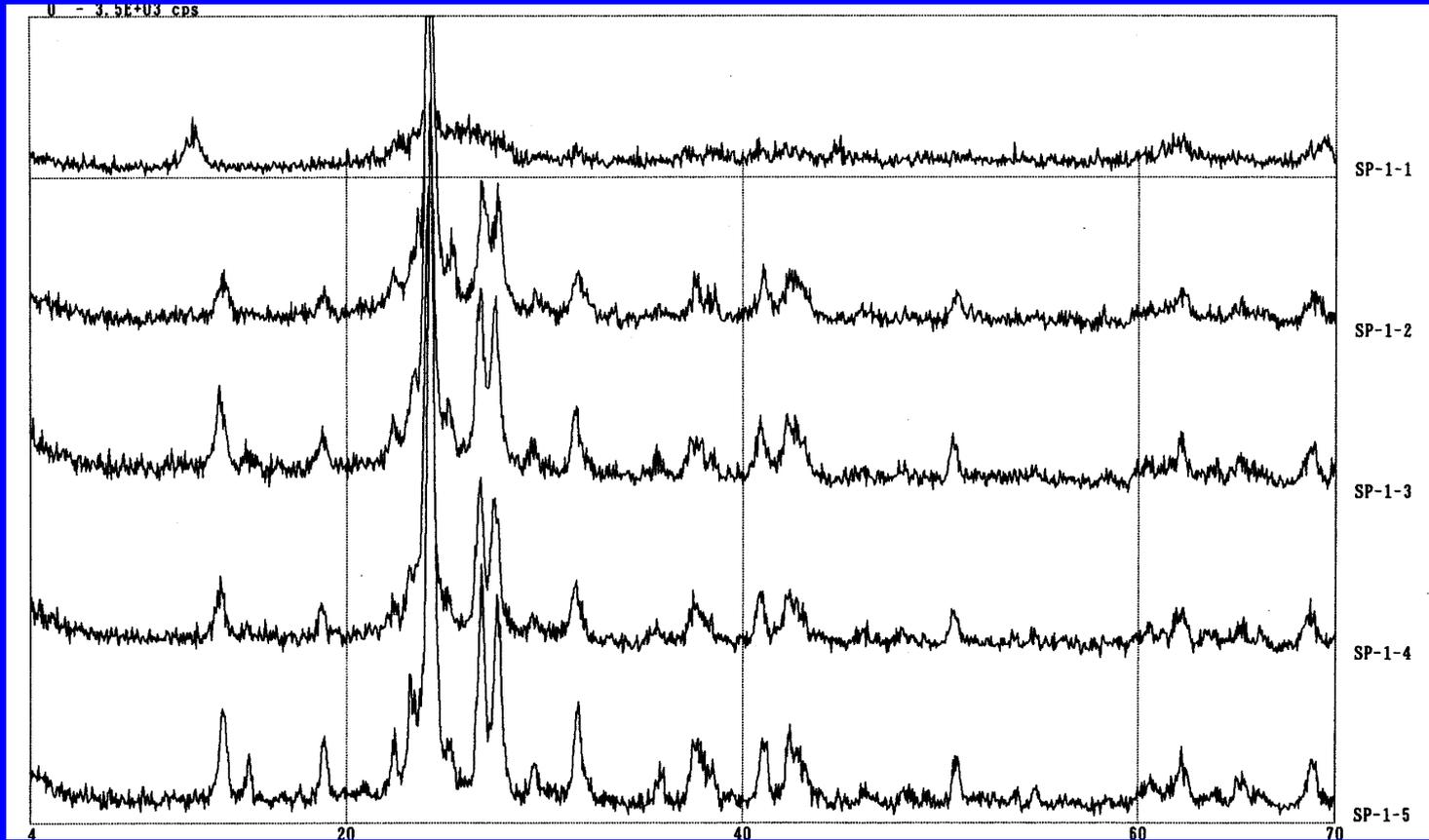


- 根据催化剂的化学组成和XRD测定结果进行晶相分析, 结果如下 1) 钼铋催化剂的主要物相为  $\text{FeMoO}_4$  (28-488),  $\text{CoMoO}_4$  (21-868),  $\text{NiMoO}_4$  (45-142),  $\text{Fe}_2\text{Mo}_x\text{O}_x$  (15-371). 次要物相为  $\text{Bi}_4\text{MoO}_9$  (12-149),  $\gamma\text{-Bi}_2\text{MoO}_9$  (33-209),  $\text{Bi}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$  (21-103),  $\gamma\text{-Bi}_2\text{MoO}_6$  (33-208),  $\text{Bi}_4\text{MoO}_9$  等物相. 2) 由于铁钴镍三种原子的半径和电荷性相似性, 比较容易进入对方的晶体化合物中, 形成固溶体, 引起晶体结构的变形和缺陷, 可以从d值的偏移和衍射峰的形态得到证明 3) 结晶(焙烧)温度变化可能引起晶体的变形和缺陷.

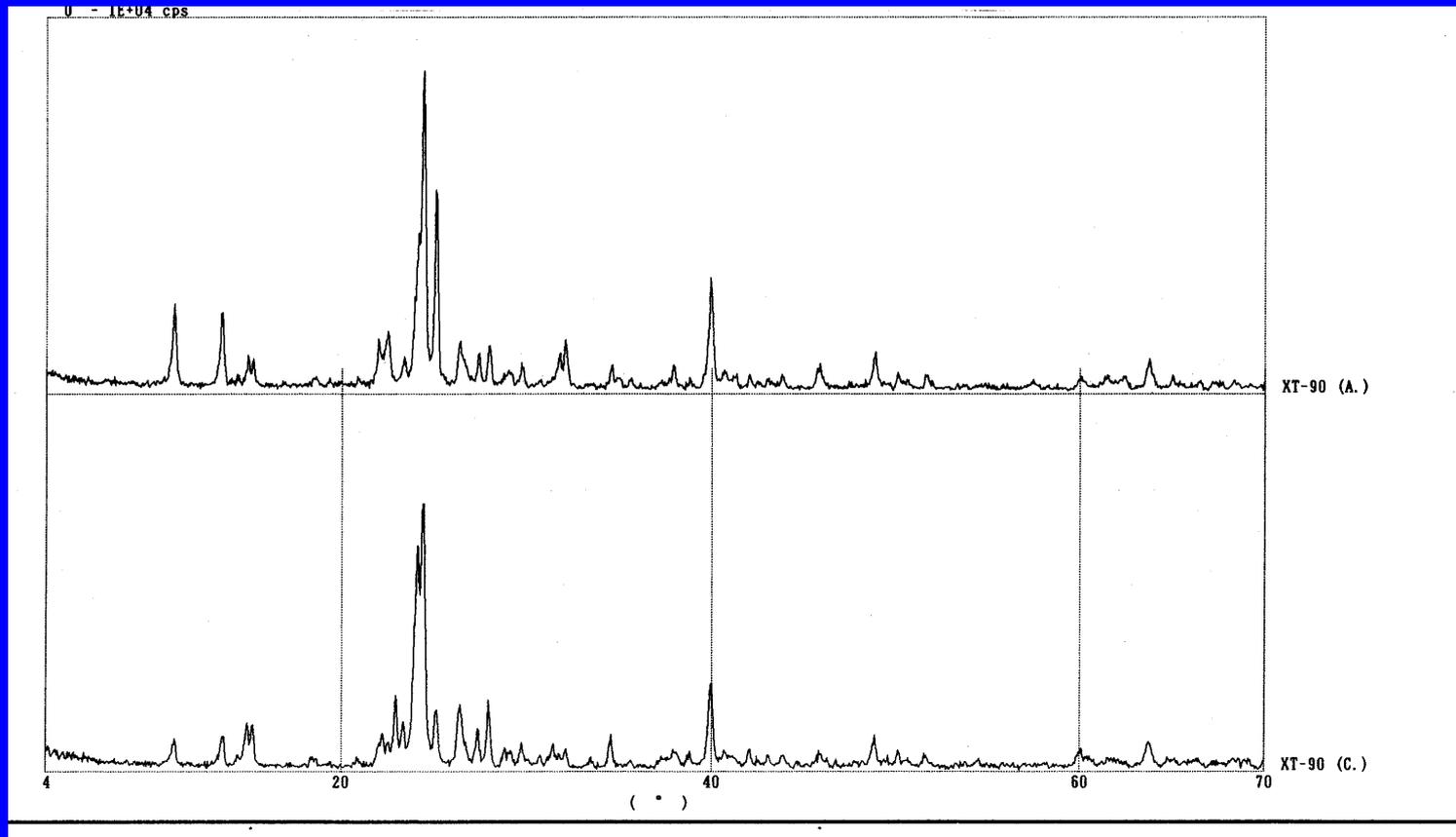
# 硼磷化合物



# 硅磷化合物

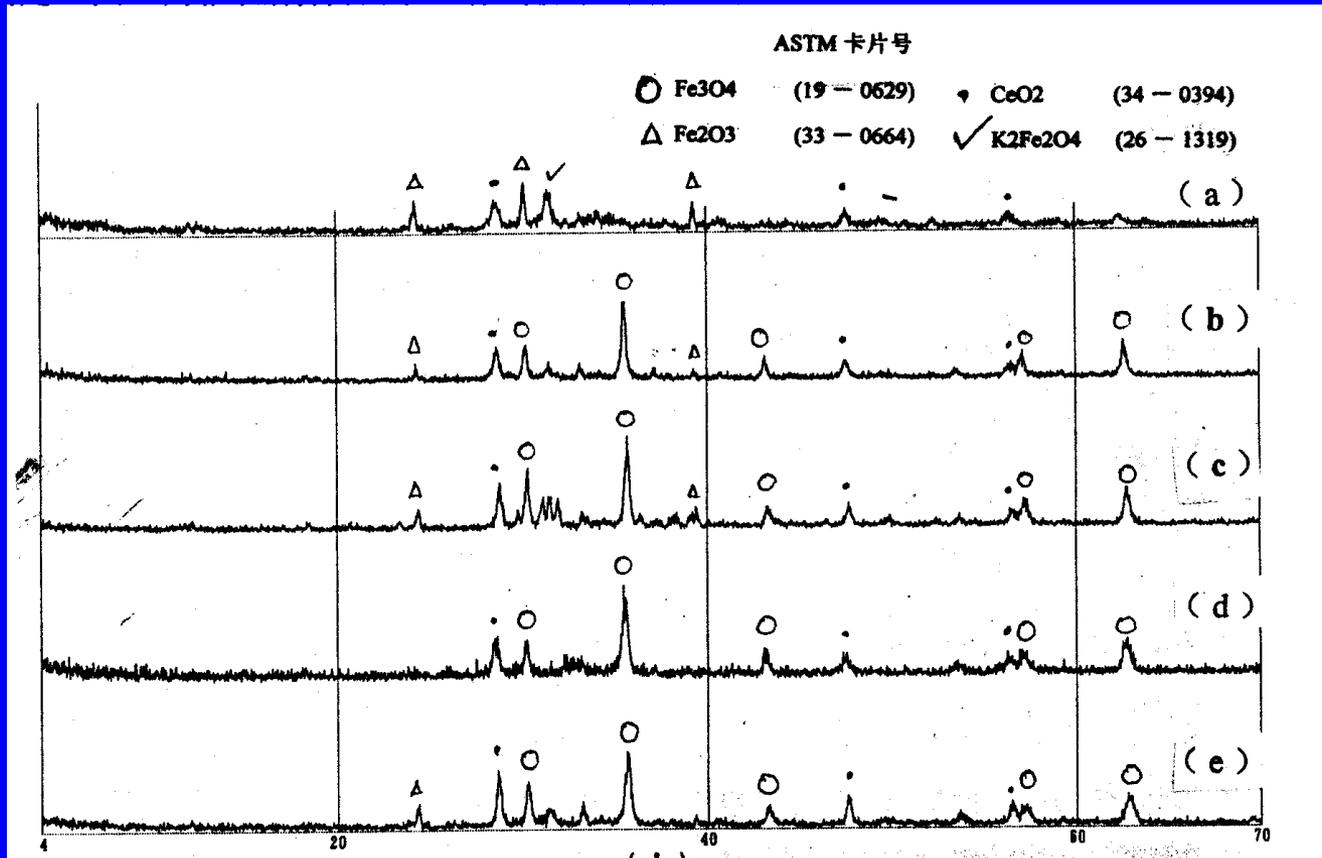


# 固体磷酸催化剂



- XRD测定结果可知a) 焙烧温度230°C–670°C, 磷硼生成磷酸硼物相. 随着焙烧温度的升高, 磷酸硼物相生成量基本不变(磷酸硼的ASTM卡片号为34-132), 无其他同素异构体生成. b) 焙烧温度230°C, 磷硅还没有形成磷硅晶体化合物. 340–670°C时, 生成焦磷酸硅结晶化合物(焦磷酸硅的ASTM卡片号为22-1320), 有同素异构体生成(其ASTM卡片号为39-0189), 随着焙烧温度的升高, 焦磷酸硅的晶粒增大, 晶格趋于完整. c) XT-90为硼磷酸硅催化剂, 活化前后的催化剂主要物相是 $\text{Si}_3(\text{PO}_4)_4$ .  $\text{SiP}_2\text{O}_7$ .  $\text{BPO}_4$ . 经过活化处理后, 正磷酸硅的含量有所增加, 焦磷酸硅的含量有所降低. 所以活化处理能提高催化剂的初活性, 有可能影响催化剂的寿命

# 铁系催化剂



- 不同反应时间催化剂中的CeO<sub>2</sub>晶粒大小

• 使用情况	未反应	70小时	1000小时	半年	一年
• 晶粒大小	201	201	219	237	284

- 反应时间的增加, 氧化铈的晶粒逐步增大, 样品的比表面逐渐减小, 也证明了氧化铈的晶粒的逐步增大. 由于氧化铈具有提供反应晶格氧的能力和 提高反应选择性的作用, 氧化铈的晶粒增大, 可能会影响氧化铈的助催化作用.



# 最新发展

- X射线衍射技术在催化研究中是重要的物化测试手段,能提供大量的结构信息,催化剂的相组成,反应的活性相,晶胞常数,晶粒大小,晶格畸变和相对结晶度.随着计算技术的发展, Malmros 和 Thomas, Young 等人把全粉末衍射图谱最小二乘拟合结构修正法引入X射线粉末衍射分析,称之为分子模拟(Rierveld法).

- 80年代中期, 北京大学的林炳雄等人用分子模拟法研究了CuNaX和ZSM-5分子筛精细晶体结构, 确定了分子筛中各原子的位置, 热振动参数, 占位数. Newsam等人用高分辨率电子显微镜, 电子衍射, X粉末衍射和分子模拟手段, 确定了 $\beta$ 沸石的晶体结构, 研究结果表明 $\beta$ 分子筛存在二种结构, 即四方晶体结构 ( $a=1.25\text{nm}$ ,  $c=2.66\text{nm}$ ) 和单斜晶体结构 ( $a=1.76\text{nm}$ ,  $b=1.78\text{nm}$ ,  $c=1.44\text{nm}$ ,  $\beta =114.5^\circ$  ).

- 吕光烈等人用分子模拟研究铁铬变换催化剂晶体结构, 前身 $\gamma$ - $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 的 $\text{Fe}_3\text{O}_4$ 比 $\alpha$ - $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 的 $\text{Fe}_3\text{O}_4$ 有更大的氧参数, 这样处于有利于催化剂低温活性的亚温结构状态. 同时认为 $\text{Cr}_2\text{O}_3$ 能进入 $\text{Fe}_3\text{O}_4$ 晶格, 未进入部分有增强八面体位Fe共价效应的作用. 分子模拟用于X射线粉末衍射技术, 使我们可能得到全部的结构信息,