

研究简报

## 扫描电镜法测定载体银颗粒的 对数正态分布

朱 京 金倚天\*\* 蔡显鄂\* 严幼达\*\*\*

(复旦大学化学系, 上海)

测定载体催化剂上金属颗粒大小的方法不少, 但它们对同一样品的测定结果往往有些差异<sup>[1]</sup>. 我们曾指出<sup>[2]</sup>用脉冲色谱氧吸附法测得的值为表面积体积平均粒径, X射线粉末衍射线宽化法所得的为微晶的体积力矩平均粒径. 由电子显微镜方法得到的统计值则可以同时求得各种不同定义的粒径.

迄今为止, 用电镜方法测定颗粒分布, 一般采用透射电镜(TEM), 而扫描电镜(SEM)测定方法还未见报道.

本文提出用 SEM 来测定 Ag-SiO<sub>2</sub> 催化剂上银的粒子大小, 并用对数正态分布法处理测得的数据. 对数正态概率作图法早已用于处理一般颗粒的粒径分布<sup>[3]</sup>, 我们用它来处理载体上粒径为 1000 Å 左右的金属颗粒的扫描电镜测量数据. 该法迅速、简便, 结果较为满意.

### 实 验

扫描电子显微镜 JSM-35C 型, 分辨率 60 Å.

**Ag-SiO<sub>2</sub> 样品** 选用 60~80 目色谱用微球硅胶, 经高温水蒸汽处理后采用溶液还原法载上元素银微粒. 催化剂含银量及比表面积见表 1.

拍摄 SEM 照片时, 用导电胶将 Ag-SiO<sub>2</sub> 粘在样品台上, 再以喷涂法镀上一层金膜, 样品未受任何破坏.

表 1 Ag-SiO<sub>2</sub> 催化剂样品的含银量及比表面积

样品及编号	微球硅胶	经高温水 蒸汽处理	Ag-SiO <sub>2</sub>			
			1	2	3	4
含银量(wt%)	—	—	2.28	3.83	7.17	12.4
比表面积(m <sup>2</sup> /g)	353	209	165	154	149	137

1983 年 9 月 24 日收到. 平郑骅、沈和平同志承担了全部样品的扫描电子显微镜工作.

\* 通讯联系人.

\*\* 现在广西师范大学化学系.

\*\*\* 上海医药工业研究院.

## 结果与讨论

**数据及作图处理** 对各催化剂的 SEM 放大照片进行测量,从而计算银颗粒的数目及其直径。如用直方图形式表示,可以粗略地看出粒子分布的大致情况,但这些数据难以进一步计算,也较难与其它方法的测定结果作比较。我们试用对数正态概率作图纸来处理数据。首先根据照片测量结果,设定一个粒径起始值作为下限,然后可任意划分粒径范围。这里将粒径范围的上、下限比值定为公比  $\sqrt{2}$ ,按照这个公比,将粒径划分为若干个区间,并以区间的上、下限的平均值作为该区间的平均粒径  $\bar{X}_i$ ,数据见表 2。表中  $N$  为照片截取范围内银颗粒的总粒数;  $N_i$  表示第  $i$  个区间的粒子数;  $a$  为累计百分数,表示由最小颗粒累加至该粒径区间粒子总和占总粒子数的百分比。然后在对数正态概率纸上以  $a-\bar{X}_i$  作图 1。

由图 1 可明显地看出,各样品所得的结果线性良好,说明在 Ag-SiO<sub>2</sub> 系列的催化剂上,银颗粒的粒径分布确实服从对数正态规律,因此可以利用对数正态规律的有关方程进行计算,以获得银颗粒大小的一些信息。

表 2 SEM 法测量 Ag-SiO<sub>2</sub> 催化剂上银颗粒的粒径分布

Ag-SiO <sub>2</sub>		1		2		3		4	
总粒子数 ( $N$ )		1164		1070		810		624	
粒径区间 下限~上限 (Å)	$\bar{X}_i$ (Å)	$N_i$	$a$ (%)	$N_i$	$a$ (%)	$N_i$	$a$ (%)	$N_i$	$a$ (%)
200~282	242	0	0	16	1.5	0	0	0	0
283~400	342	8	0.69	50	6.2	5	0.62	0	0
401~566	483	93	9.1	298	34.0	65	8.6	12	1.9
567~800	683	254	30.9	394	70.8	241	38.4	100	18.0
801~1131	966	456	70.1	270	96.1	357	82.5	198	49.7
1132~1600	1370	250	91.6	40	99.81	119	97.2	142	72.4
1601~2263	1930	92	99.48	2	99.99	22	99.88	110	90.1
2264~3200	2730	6	99.99	0		1	99.99	58	99.36
3201~4525	3860	0		0		0		4	99.99

**对数正态概率作图计算法的基本关系式** 对数正态方程可表示为<sup>[3]</sup>:

$$\frac{d\Phi}{d \ln X} = \frac{1}{\sqrt{2\pi \ln \sigma_g}} \exp \left[ - \left( \frac{\ln X - \ln X_g}{\sqrt{2 \ln \sigma_g}} \right)^2 \right]$$

式中  $X$  为粒径;  $\Phi$  为频率通项,可以是长度、面积、体积或粒子数( $N$ )等;  $\sigma_g$  为几何标准偏差;  $X_g$  为几何平均粒径。

另一方面,根据粒径的定义,利用上式可以导出下列各关系式<sup>[3,4]</sup>:

粒数长度平均粒径

$$X_{NL} = \frac{\sum dL}{\sum dN} = \frac{\sum X_i dN_i}{\sum dN_i}$$

$$\ln X_{NL} = \ln X_g + 0.5 \ln^2 \sigma_g$$

得

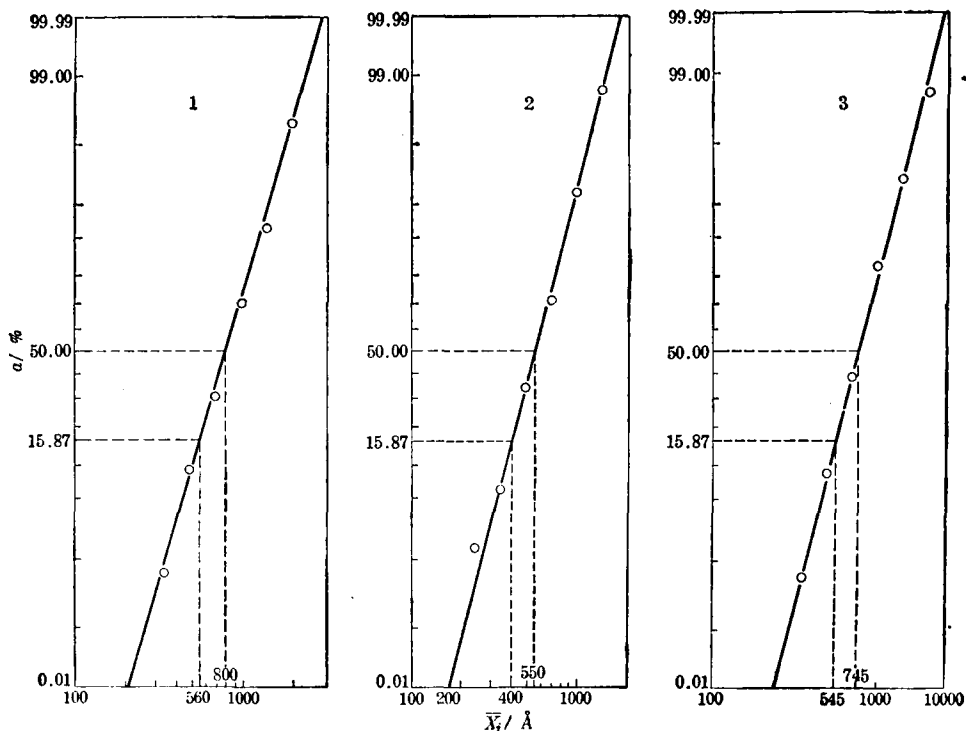


图1 Ag-SiO<sub>2</sub> 催化剂上银颗粒粒径的对数正态分布图

粒数表面积平均粒径

$$X_{NS} = \sqrt{\frac{\sum dS}{\sum dN}} = \sqrt{\frac{\sum_{i=0}^{\infty} X_i^2 dN_i}{\sum_{i=0}^{\infty} dN_i}}$$

得

$$\ln X_{NS} = \ln X_g + 1.0 \ln^2 \sigma_g$$

粒数体积平均粒径

$$X_{NV} = \sqrt[3]{\frac{\sum dV}{\sum dN}} = \sqrt[3]{\frac{\sum_{i=0}^{\infty} X_i^3 dN_i}{\sum_{i=0}^{\infty} dN_i}}$$

得

$$\ln X_{NV} = \ln X_g + 1.5 \ln^2 \sigma_g$$

表面积体积平均粒径

$$X_{SV} = \frac{\sum dV}{\sum dS} = \frac{X_{NV}^3}{X_{NS}^2}$$

得

$$\ln X_{SV} = \ln X_g + 2.5 \ln^2 \sigma_g$$

体积力矩平均粒径

$$X_{VM} = \frac{\sum_{i=0}^{\infty} X_i^4 dN_i}{\sum_{i=0}^{\infty} X_i^3 dN_i}$$

得

$$\ln X_{VM} = \ln X_g + 3.5 \ln^2 \sigma_g$$

由  $X_{SV}$  和密度  $\rho$  可得到单位重量表面积

$$S_w = \frac{6}{\rho X_{SV}}$$

体系颗粒的几何平均直径  $X_g$  即  $\bar{X}_{50.00\%}$ , 可由图1  $a=50.00\%$  直接读得。

几何标准偏差  $\sigma_g = \bar{X}_{84.13\%} / \bar{X}_{50.00\%} = \bar{X}_{50.00\%} / \bar{X}_{15.87\%}$ , 则可在对数正态概率图上读得  $a$  为

表3 Ag-SiO<sub>2</sub> 系列催化剂上银颗粒的平均粒径

测定方法	Ag-SiO <sub>2</sub>	1	2	3	4
SEM 数据对数正态分布 作图法的计算值	$\sigma_g$	1.43	1.38	1.37	1.45
	$X_g(\text{\AA})$	800	550	745	1040
	$X_{SV}(\text{\AA})$	1100	709	951	1460
	$X_{VM}(\text{\AA})$	1250	975	1050	1670
	$S_w(\text{m}^2/\text{每克银})$	5.19	8.06	6.01	3.92
TEM 数据作图的计算值 <sup>[2]</sup>	$X_{SV}(\text{\AA})$	360	294	263	333
脉冲色谱氧吸附法的测定值 <sup>[2]</sup>	$X_{SV}(\text{\AA})$	1110	894	907	1560

50.00%, 84.13% 或 15.87% 时的  $\bar{X}$  值算出。

由实验数据算得的结果见表3, 表中还列入 TEM 和脉冲色谱氧吸附法测定结果, 以作比较。

**SEM 法用于载体银粒径的测定** 由表3数据可见, SEM 法测定结果与脉冲色谱氧吸附法的实测值<sup>[2]</sup> 比较接近。TEM 法测得的数据约是其 1/3, 这可能与制样方法有关。SEM 法则比氧吸附法更为直观、方便。粒径在 100  $\text{\AA}$  以上的载体样品都可采用。

**对数正态分布规律的应用** 如按常规的定义式来计算平均粒径, 通常都要从照片上逐一测量, 然后加和计算。采用对数正态概率纸处理数据, 只要先确定若干粒径区间, 数出各区间范围内的粒子数目就可进行计算, 方法较为迅速、简便。

由  $a-\bar{X}_i$  的良好线性关系, 可以认为本文样品符合对数正态分布规律, 引入有关数学关系式来处理、表述其分散度是合理的。该方法用于处理 TEM 测定的结果, 尽管颗粒明显变小, 但同样获得了良好的线性关系。这说明它有一定普遍适用性。因此, 可将这个方法推广应用于高分散的载体金属催化剂。

### 参 考 文 献

- [1] Jarjoui, M.; Moraweck, B.; Gravelle, P. C.; Teichner, S. J.; *J. Chim. Phys. Phys-Chim. Biol.*, **1978**, 75, 1060, 1069.
- [2] 朱京, 金倚天, 蔡显鄂, 冯安春, 复旦学报(自然科学版), **1984**, 23, 241.
- [3] Allen, T., "Particle Size Measurement", 3rd. Edn., Chapman & Hall, London, **1981**, Chaps., 4, 6, 8.
- [4] Clark, A., "The Theory of Adsorption and Catalysis", Academic Press, New York, **1970**, p. 314.

# STUDY OF LOGARITHMIC GAUSSIAN NORMAL DISTRIBUTION OF PARTICLE SIZE OF Ag ON SUPPORT BY SCANNING ELECTRON MICROSCOPY

ZHU JING JIN YI-TIAN\*\* CAI XIAN-E\* YAN YOU-DA\*\*\*

*(Department of Chemistry, Fudan University, Shanghai)*

## ABSTRACT

Particle size of metallic Ag on SiO<sub>2</sub> support was determined by scanning electron microscopy. The results agreed with that of gas chromatographic oxygen adsorption method. Data were treated with the law of logarithmic gaussian normal distribution. The method is successful and simple, and might be suitable for some other supported catalysts.