

催化研究中的实验方法

第三卷

表面和吸附物种的表征

[美] R. B. 安德森 编
P. T. 道森

科学出版社

内 容 简 介

《催化研究中的实验方法》详细叙述了现今催化研究中的最新技术,共三卷。本书为这套丛书的第三卷。全书共七章,各章都包括有对某一方法及其原理、所用设备、所得数据及其注释的描述。第一、二章是关于表面能谱和固体表面的电子能谱的介绍;第三章叙述衍射方法;第四章阐述分子束散射在催化研究中的应用;第五章介绍离子散射能谱;第六章叙述吸附方法;最后一章介绍红外光谱。本书可作为有关催化的科学研究人员及大专院校师生参阅的工具书。

EXPERIMENTAL METHODS IN CATALYTIC RESEARCH Vol. III

Characterization of Surface and Adsorbed Species

Edited by R. B. Anderson and P. T. Dawson
Academic Press, New York, 1976

催化研究中的实验方法

第三卷

表面和吸附物种的表征

[美] R. B. 安德森 P. T. 道森 编

尹元根 高滋 沈师孔 等译

责任编辑 王丽云 陆晓明

科学出版社出版

北京朝阳门内大街137号

中国科学院印刷厂印刷

新华书店北京发行所发行 各地新华书店经售

*

1986年6月第一版 开本: 787×1092 1/32

1986年6月第一次印刷 印张: 11 5/8

印数: 0001—2,500 字数: 261,000

统一书号: 13031·3190

本社书号: 4229·13—4

定价: 2.75元

序 言

在本世纪内，催化已从一种实验室的研究探索发展成为化学和石油工业的一种重要组成部分。在将来生产代用流体燃料的新过程中，催化仍将起同样重要的作用。催化剂的发展最初是一门神秘的技艺，需要费力而又单凭经验的试验工作。这些试验今后可能永远是催化剂发展工作的一部分，但是通过利用现有的大量科学的和实践的资料，并使用现代研究工具，这个过程可以加快进行。在实践发展的同时，应用了新的研究工具来考察催化剂和催化反应。在这些新的实验方法中，有些是专为催化而发展的，而其余则取自化学和物理学。这些改进了的研究工具以及因使用这些工具而产生的概念，消除了关于催化的很多神秘之点，然而，它们也揭示了许多新的、有待解决的问题。自从1935年以来，用于催化研究的实验方法在种类和复杂性上都增加了，因此要掌握所有可用的技术是困难的。

在六十年代中，在纯粹研究和应用研究（分别以清洁表面和沾污表面的研究为代表）对于推进我们对催化的了解上究竟孰优孰劣的问题，经常发生热烈的争辩。到七十年代中这些争辩已经平息下来，那时研究人员认识到这两种探讨方法都是必需的，而且也只有较少的实验人员现在还在表面清洁度方面坚持这一边或那一边。此外，表面物理学家用以研究简单的非反应系统的精致方法，现已成为应用催化实验室的必要表征工具。第三卷即是由这一领域专家们撰写的，对这些方法提供了一系列说明材料。如象在第一卷中一样，各章都

包括有对于某一方法及其基本原理、所用设备、所得数据及其诠释的描述,最后是关于与催化研究有关的专门问题的说明。第二卷介绍的是实际催化剂的制备和考察,而第三卷则是表面与吸附物种 (species) 的表征。

过去十年中,我们看到了用于表征表面和吸附物种的很多种卓有成效的技术引入到表面科学中。现在这些技术在或大或小的程度上正用以研究催化剂及催化过程。第三卷对这些严格的实验方法及其理论基础提供了一个实用的指南。表面科学家为他们的这些技术用了一些方便而又令人迷惑的首字母缩略词 (LEED, AES, PES, ESCA, FIM 等)。第一章为这一大批表面能谱描绘了一个有用的概貌,并可用以给读者指点方向。其余各章是对这些方法中最有用的技术进行详细的说明。电子从固体出来的逃逸深度极短,这一点使它成为探测表面性质(无论是几何的还是电子的)的最重要的粒子。第二章叙述正迅速成为必不可少的表面分析工具的各种电子能谱。第三章概述了低能电子衍射在表面结构测定中的应用。现在散射技术正变得越来越重要,而第四、五两章就是分别讨论分子束散射和离子散射的。用得最多的表征吸附物种的技术包括可用几种不同方法中的任一种来进行的增层(adlayer)的脱附;而第六章就讨论这些脱附方法。最后,第七章叙述用于表面研究的红外光谱的现状。

显然任何一个实验室要选择一个与其所研究的问题和预算相称的表征技术是不应有困难的。但是人们普遍认为要对表面作出明确而不含糊的描述,是需要同时应用几种表面探测技术的,最好是结合在单一的实验系统中。

编者要求本卷各章的作者以在这些专业方面没有经验的物理化学家所能理解的水平来描述他们的专业。这些描述应能为理论和实验程序都提供一个适宜的介绍。这些目标已大

体上达到。编者一般地都接受各作者所选定的计量单位制，这些计量单位可能就是读者在这一特殊领域的现时文献中将要遇到的。

编者感谢 J. A. Davies, T. E. Madey, K. A. R. Mitchell, P. A. Redhead 和 B. R. Williams 等各位博士所提有益意见。

目 录

第一章 表面能谱介绍	1
I. Propst 图	1
II. 评价方法	2
A. 带宽和统计噪声	3
B. 灵敏度和本底	4
C. 分辨率和仪器响应函数	6
D. 取样深度——能量损失机理	7
III. 能谱技术	9
A. 化学分析用电子能谱 (ESCA)	9
B. 微分能谱术	18
C. 出现势能谱	23
D. 衍射	25
E. 光谱	32
F. 离子反向散射	35
G. 质谱	37
IV. 小结	40
第二章 固体表面的电子能谱	42
I. 引论	42
II. 表面及其表征	43
A. 定义	43
B. 表面原子的几何结构	45
C. 表面原子组成	46
D. 表面电子结构	46
III. 表面电子能谱	49
A. 分类和说明	50
B. 电子跃迁过程	51

C. 电子能谱可以测量什么	58
IV. 实验方法	61
A. 一般要求	61
B. 电子、离子和光子源	63
C. 电子分析器	66
D. 样品制备	70
V. 光发射能谱 (PES; UPS, XPS)	72
A. 引论和一般特点	72
B. 轨道结合能	73
C. 跃迁几率	75
D. 内禀表面态	78
E. 化学吸附价轨道	82
F. XPS 结果	86
VI. Auger 电子能谱 (AES)	89
A. 一般评论	89
B. Auger 电子的能量分布	90
C. Auger 电子能量	93
D. ccc Auger 过程	94
E. ccv 及 cvv Auger 过程	97
F. Auger 发射电流	100
G. AES 的应用	106
VII. 场发射能谱与离子中和能谱 (FES, INS)	111
A. 一般特征	111
B. 跃迁几率	112
C. 数据简缩 (Data Reduction)	115
D. 试验结果及讨论	117
VIII. 出现势能谱及能量损耗谱 (APS, ELS)	119
A. 引言	119
B. 原子鉴定	119
C. 未填满电子态能谱	121
D. 填满价态及表面态能谱	123

E. 多电子和原子振荡的能耗	125
IX. 结束语	129
第三章 衍射方法	131
I. 引论	131
II. 表面的电子衍射	131
A. 衍射图样	131
B. 表面结构	138
C. 强度分布图	142
D. 衍射束的角宽	144
E. 反相畴 (Antiphase Domain)	145
F. 温度效应	145
G. 重结构	146
H. 形成小平面 (Faceting)	147
I. 电子激发脱附和解吸	148
J. 多种联合技术对吸附的研究	148
III. 用衍射技术研究催化作用	149
A. 粘附几率	150
B. 反应物的表面扩散	151
C. 分解	152
D. 合成	152
IV. 影响催化反应的因素	155
A. 阶梯表面	155
B. 多晶	157
C. 合金表面	157
D. 不饱和烃和芳烃的吸附	158
E. 阶梯表面上的催化	159
V. 结论	160
第四章 分子束散射在催化研究中的应用	161
I. 引论	161
A. 分子束散射作为分析技术	162

B. 分子束散射作为研究技术	163
II. 实验方法	164
A. 中性分子束源	165
B. 中性束的截取 (Neutral Beam Tailoring)	167
C. 表面制备	170
D. 检测	170
III. 分子束散射在表面表征中的应用	172
A. 表面静态性质	172
B. 表面动态性质	176
C. 表面吸附物	179
IV. 用分子束散射研究多相催化反应	182
V. 结束语	186
第五章 离子散射能谱	188
I. 引论	188
II. 物理原理	191
A. 弹性散射	191
B. 能量损失过程	193
C. 散射离子的中和作用	195
D. 沟道效应	203
III. 高能散射	204
A. 表面分析与催化研究	204
B. 纵深分析 (Depth Analyses)	209
IV. 中能散射	212
V. 低能散射	214
A. 表面成分分析	216
B. 吸附层的结构	219
C. 双散射与表面缺陷分析	221
VI. 核技术和 X 射线技术	223
VII. 结论	225
第六章 脱附方法	226

I. 引论	226
II. 热脱附法	227
A. 引言	227
B. 实验方法	228
C. 热脱附谱的理论解释	232
D. 应用热脱附法研究催化反应	242
III. 电子激发脱附	249
A. 引言	249
B. 理论	249
C. 实验方法	252
D. 应用 ESD 研究 CO/W 体系	261
IV. 次级离子质谱法	266
A. 引言	266
B. 理论	266
C. 实验方法	267
D. SIMS 方法的应用	272
V. 场脱附质谱法	277
A. 引言	277
B. 场脱附理论	279
C. 实验方法	283
D. 场脱附质谱法的应用	292
VI. 光子和声子脱附	293
A. 光脱附	293
B. 声子脱附	299
VII. 结束语	300
第七章 红外光谱	301
I. 引论	301
II. 红外光谱的概况	302
A. 基团频率和化学分析	302
B. 吸收带的强度	306

III. 透射光谱	310
A. 氧化物和担载金属	310
B. 蒸发薄膜	315
IV. 反射光谱	321
A. 概述	321
B. 金属表面上的反射	323
C. 反射-吸收光谱的实验情况	329
D. 内反射红外光谱	339
E. 振动光谱的其他代替方法	339
V. 结论	340