

催化与材料化学研究生教学丛书

现代催化研究方法新编

下册

辛勤 罗孟飞 徐杰 主编



科学出版社

催化与材料化学研究生教学丛书

现代催化研究方法新编

(下册)

辛 勤 罗孟飞 徐 杰 主编



科学出版社

北京

内 容 简 介

本书在《现代催化研究方法》一书的基础上,根据催化与材料科学技术迅速发展的现状,及时充实新内容、扩大新领域,以“新编版”呈现。本书更注重新技术、新原理的引入和与生产实践相关联的实用性,并增加了能源科技等相关新领域的介绍。全书共分上、下两册。上册包括:物理吸附和催化剂的宏观物性测定、透射电子显微镜、热分析方法、多晶 X 射线衍射分析、化学吸附和程序升温技术、催化过程的拉曼光谱方法、原位红外光谱方法;下册包括:核磁共振方法、表面分析技术基础、多相催化反应动力学、电化学催化研究方法、扫描探针显微镜与纳米光谱技术。

本书可作为催化和材料专业硕士、博士研究生教材,也可作为相关专业技术人员参考书。

图书在版编目(CIP)数据

现代催化研究方法新编:全2册/辛勤,罗孟飞,徐杰主编. —北京:科学出版社,2018.7

(催化与材料化学研究生教学丛书)

ISBN 978-7-03-058051-1

I. ①现… II. ①辛… ②罗… ③徐… III. ①催化—研究方法
IV. ①0643-3

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2018)第 132781 号

责任编辑:李明楠 李丽娇

责任印制:张 伟 / 封面设计:铭轩堂

科学出版社出版

北京东黄城根北街 16 号

邮政编码:100717

http://www.sciencep.com

北京中石油彩色印刷有限责任公司印刷

科学出版社发行 各地新华书店经销

*

2018 年 7 月第 一 版 开本: B5 (720×1000)

2018 年 9 月第二次印刷 印张: 63 5/8

字数: 1280 000

定价: 238.00 元(上、下册)

(如有印装质量问题,我社负责调换)

本书由大连市人民政府资助出版

本书由中触媒新材料股份有限公司资助出版

2018 年现代催化研究方法高级讲习班

指定用书（预印版）

广东·广州

华南理工大学·化学与化工学院

催化与材料化学研究生教学丛书

总策划：辛 勤 徐 杰

《现代催化化学》

辛 勤 徐 杰 主编

《固体催化剂研究方法》

辛 勤 主编

《现代催化研究方法新编（上、下册）》

辛 勤 罗孟飞 徐 杰 主编

《催化反应工程（上、下册）》

阎子峰 陈诵英 徐 杰 辛 勤 主编

《催化史料》

辛 勤 徐 杰 主编

《中国催化名家（上、下册）》

辛 勤 徐 杰 主编

从 书 序

受科学出版社之邀，组织编写一套催化和材料领域研究生教学丛书。与一些同仁讨论、考虑再三，这套研究生教学丛书的定位和作用为何？大家一致认为：应当是在催化和材料领域起“路线图”、“地图”、“标志性建筑”的基本入门知识的作用，强调基础，不求最新。在此基础上启发学生会利用概念去判断、推理及运用综合分析方法去解决问题，进而培养及提高其科学思维 and 创新能力。基于此，规划设计了如下教材。

《现代催化化学》，简略给出有关催化的几乎全部主要内容，以期对催化有一大概了解，如催化研究的主要命题、当前科研瓶颈及工业化状况（2016年出版）。

《固体催化剂研究方法》，介绍近 20 种用于催化和材料方面研究入门的物理化学方法，强调这些方法是如何用于催化和材料研究的（2004年初版，2016年第三次印刷）。

《现代催化研究方法新编》，给出催化和材料领域的科研人员必须掌握的基本方法手段，在第一版基础上充实、更新部分内容（2018年出版）。

《催化反应工程（上、下册）》，给出从实验室研究成果到工业化应用所必需的基础知识，它包含“三传一反”、反应分离等，并通过范例加以说明。这方面内容弥补了目前研究生教育的短板（2017年出版）。

《催化史料》和《中国催化名家（上、下册）》，其设计背景为，化学工业占人类社会 GDP 的 15%~20%，而化学工业 80%产值都是由催化剂和催化过程产生。近百年来中国的催化工业从无到有、从小到大，尤其是改革开放至今中国已发展成 GDP 第二的世界大国，也成长为世界催化大国（当然，要成为催化强国还有很长的路要走）。如此辉煌的业绩同几代催化人的奋发努力分不开，作为后人有必要了解这段历史和有选择地传承。应中国化学会的邀请，我们收集、撰写了 1932~1982 年（吴学周主编，张大煜、蔡启瑞、闵恩泽等撰写）、1982~2012 年（辛勤、林励吾撰写）逾八十年的中国催化发展史，为便于比较，我们还整理了这一历史

时期的世界催化发展史，以及法国、日本、俄罗斯（含苏联）等国的催化发展史等。与此同时，我们还用逾十年的时间汇集、收集、撰写了百余位催化名家介绍。在做这些介绍时尽可能做到表达准确、客观、全面，不做评议、修改，允许有歧义，只想将这些“砖头”、“瓦块”收集起来留做他人后用（2017年出版）。

上述是我们关于这套丛书的基本想法，能否实现，待观后效！由于知识面和水平受限必有不到之处，敬请斧正！

辛 勤

2016年8月于大连

序

近年来，我国经济实力大增，催化与材料化学研究领域引进了大批高精尖精密仪器设备，但总的来说使用水平不高、利用效率低，极大地影响了人们创新能力的提高和由催化大国向催化强国的发展。2009年科学出版社出版的《现代催化研究方法》一书给以上研究领域的研究生提供了练就广博和扎实的专业基础本领的好途径，对研究生基础知识的夯实起到了很好的作用，广受好评，已经成为催化及相关领域研究生的主要教材、参考书。

根据目前催化科学和技术的迅速发展状况，该书所涉及的学术知识需要及时充实新内容、扩大新领域。国内各高等院校、企事业研究单位、科研院所从事催化、材料相关研究的队伍相当庞大，对新知识的需求是大量的、多方面的。尽快普及和提高这方面的专业知识有广阔的前景和重要意义；更为了与时俱进，跟上现代科学技术发展的步伐。

在从全国选出的造诣精深的知名教授主讲的七届“现代催化研究方法（高级）讲习班”的讲义基础上，我们对2009年出版的《现代催化研究方法》一书进行了如下改造：充实、更新、添加新内容。我们更注重新技术、新原理的引入和与生产实践相关联的实用性，充实更新了内容、更换了部分作者和内容，并考虑到新能源的研究进展，增加了对相关新领域的介绍，作为“新编版”拟于2018年下半年出版。希望广大读者喜欢。

感谢大连市人民政府对本书出版的资助！

感谢中触媒新材料股份有限公司对本书出版的资助！

辛 勤 徐 杰

2018年6月

《现代催化研究方法》前言

现代化学工业、石油加工工业、能源、制药工业以及环境保护等领域广泛使用催化剂。在化学工业生产中，催化过程占全部化学过程的 80% 以上。因此，催化科学技术对国家的经济、环境和公众健康起着关键作用。当前，人们对生活质量和环境问题日益重视，而许多现代的低成本且节能的环境友好技术都同催化技术相关，因此，我国已经把催化技术作为国家关键技术之一，这给催化科学和技术的发展提供了更加广阔的前景。

到目前为止，人们认识到的催化剂是一种物质，它通过基元反应步骤的不断重复循环，将反应物转变为产物，在循环的最终步骤，催化剂再生为其原始状态。更简单地说，“催化剂是一种加速化学反应而在其过程中自身不被消耗的物质”。许多种类的物质都可用来做催化剂，如金属、金属氧化物、硫化物、有机金属络合物及酶等。催化技术已成为调控化学反应速率与方向的核心科学。

催化本身是一门复杂的跨学科的科学。目前，人们已经拥有很多研究和表征催化剂的方法，有的给出宏观层次信息，有的给出微观层次信息。人们还在不断地探索将物理-化学新效应、新现象用于催化剂和催化过程的研究和表征，力求更精确地测定活性位的结构、数量，并向原子-分子层次发展，力求从时间-空间两个方面提高对催化剂表面所发生过程的分辨能力。

为使广大科技工作者较全面、系统地了解催化表征技术的应用和发展，早在 1978 年和 1980 年由当时的化工部科技司在上海、南京先后主办了应用光谱技术学习班并出版了《应用光谱技术》一书。《石油化工》杂志自 1980 年第 9 卷第 4 期至 1982 年第 11 卷第 2 期连续刊载了“催化剂研究方法”讲座，并在此基础上于 1988 年由化学工业出版社出版了《多相催化剂研究方法》一书。由于近代物理技术的发展对催化研究的影响愈来愈大，这些方法的应用使催化研究建立在更直接的实验基础上，从而使催化研究进入到分子水平。考虑到表面科学取得的进展，《石油化工》杂志 1990 年第 19 卷第 10 期至 1992 年第 21 卷第 4 期又连续刊载了“近代物理技术在多相催化研究中的应用”讲座。1994 年在大连举办了催化研究中的原位表征技术讨论班，并由北京大学出版社出版了《催化研究中的原位技术》一书。这些讲座和专著出版后受到了国内广大从事催化研究的科技工作者的欢迎和好评。十年过去了，催化科学技术获得了长足的发展。在这一新形势下，我们再次组织了“固体催化剂的研究方法”讲座（《石油化工》杂志 1999 年第 28 卷第

12 期至 2002 年第 31 卷第 9 期)。当时,从内容上界定于“固体催化剂”主要是考虑均相和多相催化在研究方法上有许多差异,不易兼容;且目前工业上大宗应用的催化剂都是固体催化剂。在内容的安排上,以催化剂的宏观物性测试:机械性质、形貌、物相(物理吸附、X 射线衍射、电子显微镜、热分析等);活性相的表征:各种分子探针的谱学方法(化学吸附、色谱、分子光谱、磁共振、能谱、EXAFS/XANES 等);催化动力学研究:各种动力学研究方法三大部分为主体。2004 年由科学出版社出版了《固体催化剂研究方法》一书。它已成为较全面的教学参考书。

近年来纳米科学与技术的发展和分子光谱、超高分辨电镜等理论和技术的进步使我们能对真实工业催化剂直接进行研究,为催化从技术走向科学提供了非常坚实的基础。又由于国内业界的重视和投入的巨大,增置了大量催化剂研究和表征的仪器设备,为了使其充分发挥作用,2007 年在大连举办了“催化剂表征技术高级学习班”。它使我们认识到:工欲善其事,必先利其器;利器已在手,善事犹难为。要想将这些手段、方法用得好、用的得体,必须做到:原理须清晰,目标当准确;理论助技艺,仪器显威力。根据广大业界同仁和科学出版社的意愿,决定编写以研究生为主要对象的教学用书。本书拟作为材料、催化等领域的硕士、博士研究生的必修课教材,希望能够达到预期的效果。

辛 勤 罗孟飞

2008 年 10 月于中国科学院大连化学物理研究所

目 录

丛书序

序

《现代催化研究方法》前言

第 8 章 核磁共振方法	525
8.1 固体高分辨核磁共振技术: MAS NMR 和 CP/MAS NMR	527
8.1.1 固体 NMR 的发展过程	529
8.1.2 魔角旋转固体核磁共振技术 (MAS NMR)	529
8.1.3 交叉极化/魔角旋转固体核磁共振技术 (CP/MAS NMR)	530
8.1.4 高功率 ^1H 去偶技术	531
8.2 分子筛结构的 MAS NMR 研究	531
8.2.1 ^{29}Si MAS NMR 研究	531
8.2.2 ^{27}Al MAS NMR 研究	534
8.2.3 ^{17}O MAS NMR 研究	536
8.2.4 ^{31}P MAS NMR 研究	538
8.2.5 $^{47,49}\text{Ti}$ MAS NMR 研究	539
8.3 固体 NMR 在催化剂酸性研究中的应用	540
8.3.1 ^1H MAS NMR 技术研究催化剂表面不同结构的羟基	540
8.3.2 酸强度测定	542
8.3.3 利用探针分子探测催化剂表面的 Lewis 酸中心	542
8.4 催化剂表面吸附分子的 NMR 研究	544
8.4.1 分子筛晶体孔道中吸附有机物的化学状态	544
8.4.2 分子筛吸附探针分子 ^{129}Xe 的 NMR 研究	546
8.5 分子筛和分子筛催化反应的原位 MAS NMR 研究	550
8.5.1 原位 MAS NMR 研究方法	550
8.5.2 原位 MAS NMR 研究催化反应机理	551
8.6 MAS NMR 技术研究积炭引起的分子筛失活	555
8.6.1 ^{13}C MAS NMR 研究分子筛积炭	555
8.6.2 ^{29}Si MAS NMR 和 ^{27}Al MAS NMR 研究分子筛积炭	556
8.6.3 ^1H MAS NMR 研究分子筛积炭	559

8.6.4 吸附氙的 ^{129}Xe NMR 研究分子筛积炭	560
8.7 结束语	562
参考文献	562
第9章 表面分析技术基础	567
9.1 关于表面	569
9.2 X射线光电子能谱(XPS)	573
9.2.1 XPS 历史进程	573
9.2.2 XPS 基本原理	577
9.2.3 XPS 仪器与主要组成部件	586
9.2.4 XPS 实验方式	605
9.2.5 电子结合能、初态效应与化学位移	615
9.2.6 终态效应及伴峰	617
9.2.7 XPS 分析中除芯能级谱外其他初级结构谱线的应用	623
9.2.8 XPS 定量(半定量)分析	630
9.2.9 XPS 数据的后期处理	633
9.2.10 XPS 分析中常遇到的一些问题	640
9.3 紫外光电子能谱(UPS)	662
9.3.1 UPS 基本原理	662
9.3.2 UPS 设备	664
9.3.3 UPS 的应用	666
9.3.4 UPS 与 XPS 的简单比较	669
9.3.5 UPS 实验要点	670
9.4 俄歇电子能谱(AES)	671
9.4.1 AES 历史进程	671
9.4.2 AES 分析原理	671
9.4.3 AES 相关仪器	676
9.4.4 AES 实验方式	678
9.4.5 俄歇分析获得元素化学态信息——化学位移	681
9.4.6 定量(半)分析	682
9.4.7 俄歇分析中常遇到的问题	683
9.5 离子散射谱(ISS)	688
9.5.1 ISS 概况	688
9.5.2 ISS 原理	688
9.5.3 ISS 相关仪器	689

9.5.4	ISS 实验中的几种效应	692
9.5.5	实验参数选择	693
9.5.6	应用实例	693
9.6	表面分析技术的应用	694
9.6.1	在材料分析中的应用	694
9.6.2	用于有机化合物与聚合物的研究	700
9.7	表面分析与催化	712
9.7.1	催化作用概述	712
9.7.2	表面分析能提供的信息	713
9.7.3	应用实例	713
9.7.4	准原位技术	717
9.8	XPS 技术进展简介	721
9.8.1	近常压 XPS 技术简介	721
9.8.2	脉冲 XPS 技术简介	728
	参考文献	730
第 10 章	多相催化反应动力学	735
10.1	一般动力学概念	739
10.1.1	化学计量方程和化学计量数	739
10.1.2	基元反应、反应途径和总包反应	739
10.1.3	反应度、反应速率、速率方程及动力学参数	739
10.1.4	转换数和转换频率	740
10.1.5	碰撞理论和过渡态理论	741
10.1.6	理想反应器中的反应速率	743
10.1.7	活塞流管式反应器中简单反应的积分式速率方程	744
10.1.8	复杂反应的速率方程及其解析	746
10.2	吸附和多相催化反应速率方程	752
10.2.1	吸附与吸附等温方程	752
10.2.2	速率控制步骤	753
10.2.3	双曲线式多相催化速率方程	754
10.2.4	幂式多相催化速率方程	757
10.3	多相催化动力学模型的建立和检验	759
10.3.1	催化动力学数据处理	759
10.3.2	动力学模型的线性和非线性回归分析	760
10.3.3	动力学数据回归分析实例	762

10.3.4	动力学模型判别准则与方法	766
10.3.5	非均匀表面上的催化动力学方程	768
10.4	多相催化中的传递过程	769
10.4.1	流体与催化剂外表面间的传递过程	770
10.4.2	简化的恒温粒内传质过程及对反应活化能和反应级数的影响	772
10.4.3	复杂情况下恒温粒内传质过程	776
10.4.4	非恒温反应中的有效因子	778
10.5	动力学测定方法和实验装置	779
10.5.1	实验室反应器	779
10.5.2	内扩散参数的测定	784
10.5.3	速率方程中吸附参数的测定-过渡应答法	788
10.5.4	本征动力学区的确定和排除传递过程干扰	790
10.6	非稳态催化过程动力学	793
10.6.1	积炭失活反应动力学	793
10.6.2	催化反应动力学中的多稳态与振荡	796
10.6.3	非稳态催化反应动力学方法-SSITKA	797
10.6.4	非稳态催化反应动力学方法-TAP	799
10.7	结论	800
	符号说明	800
	参考文献	804
第 11 章	电化学催化研究方法	807
11.1	电化学基本原理	809
11.1.1	电化学与催化过程关系	809
11.1.2	电化学涉及的基本概念	810
11.1.3	电势和电池热力学	812
11.1.4	电极反应动力学	814
11.1.5	静态电极过程中的物质传递影响	818
11.2	控制电势的研究方法	819
11.2.1	电势阶跃法	820
11.2.2	电势扫描法	826
11.2.3	极谱法和脉冲伏安法	829
11.3	控制电流与整体电解研究方法	833
11.3.1	控制电流技术	833
11.3.2	整体电解研究技术	839

11.4 流体动力学方法	847
11.4.1 流体动力学理论过程	847
11.4.2 电荷转移与传质影响分离技术	848
11.4.3 超微电极	854
11.5 阻抗研究方法	855
11.5.1 阻抗谱基本原理	855
11.5.2 阻抗技术在电催化领域中的应用	861
11.6 现场谱学技术及应用	866
11.6.1 现场红外光谱电化学	867
11.6.2 现场拉曼	870
11.6.3 现场质谱	873
11.6.4 荧光单分子单纳米粒子催化技术	875
参考文献	879
第 12 章 扫描探针显微镜与纳米光谱技术	885
12.1 扫描隧道显微镜 (STM) 基本原理	888
12.1.1 STM 的基本工作原理与结构	888
12.1.2 隧穿电流	889
12.1.3 扫描隧道谱	892
12.2 STM 在催化研究中的应用	892
12.2.1 催化反应机理和动力学的可视化研究	892
12.2.2 近常压 STM 研究	903
12.2.3 负载型纳米结构催化剂的模型研究	907
12.3 原子力显微镜 (AFM) 基本原理	913
12.3.1 针尖-样品间相互作用力	913
12.3.2 AFM 的结构与工作模式	914
12.4 AFM 数学分析模型	915
12.4.1 针尖-样品远离时的悬臂振荡模型	916
12.4.2 线性针尖-样品相互作用力的悬臂振荡模型	916
12.4.3 实际工作状态下微悬臂振动的一般性结论	917
12.5 AFM 在表面催化相关领域中的应用	918
12.5.1 氧化物表面结构表征	918
12.5.2 化学元素的单原子区分	920
12.5.3 金属团簇内部与衬底的键合结构确认	921
12.5.4 化学键的实空间成像	922