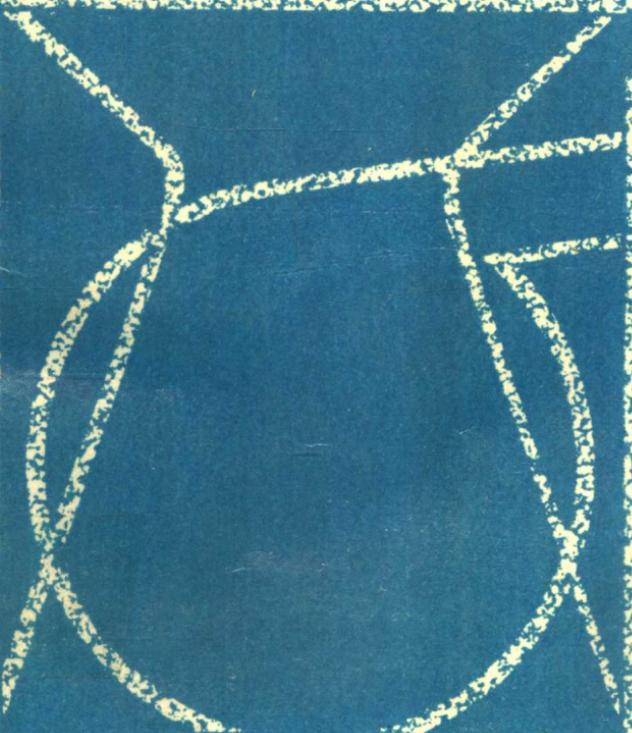


# 表面化学

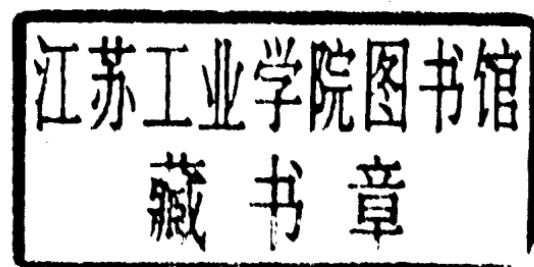
甄开吉 编著



吉林大学出版社

# 表面化学

甄开吉 编著



吉林大学出版社

# 表面化学

甄开吉 编著

---

责任编辑:孟亚黎

封面设计:孙 泓

吉林大学出版社出版

吉林大学出版社发行

(长春市东中华路 29 号)

吉林农业大学印刷厂印刷

开本:850×1168 毫米 1/32

1995 年 2 月第 1 版

印张:13

1995 年 2 月第 1 次印刷

字数:323 千字

印数:1—700 册

---

ISBN 7-5601-1681-7/O ·189

定价:11.50 元

## 编者的话

表面化学，做为一门专业课程，已在许多高等院校广泛开设。一些专著已相继问世，并具有很高的水平和参考价值。但从教材的要求来看，应考虑到学生原有知识基础和接受能力而在内容选择上有所侧重，并兼顾深度及广度。

本人在数年讲授表面化学课程的基础上，参阅现有的涉及表面化学和表面物理的专著，编写了此书。

本书将着重介绍表面化学的研究方法、表面热力学基础、洁净固体表面及吸附层表面结构、固体表面电势、重要的吸附体系、固体表面反应的基础研究、复合氧化物表面化学、氧化物在固体表面的自发单层分散、金属载体间强相互作用，以及表面活性剂和 L-B 膜材料。

限于本人的水平及知识面，书中难免出现错误及不当之处，恳请广大读者批评、指正。

甄开吉

# 目 录

## 绪论

第一章 研究表面的现代技术	( 8 )
1.1 低能电子的几个性质	( 8 )
1.2 X 射线光电子能谱	( 11 )
1.2.1 X 射线光电子的发射过程	( 11 )
1.2.2 X 射线光电子的能量关系	( 11 )
1.2.3 X 射线光电子发射的充分及必要条件	( 11 )
1.2.4 X 射线光电子的命名	( 15 )
1.2.5 X 射线光电子能谱的谱图	( 15 )
1.2.6 X 射线光电子能谱上的伴峰	( 17 )
1.2.7 X 射线光电子结合能的化学位移	( 17 )
1.2.8 X 射线光电子能谱技术的定性及定量分析	( 25 )
1.2.9 X 射线光电子能谱的应用举例	( 27 )
1.3 紫外光电子能谱	( 29 )
1.3.1 紫外光电子的发射过程	( 29 )
1.3.2 紫外光电子的能量关系	( 29 )
1.3.3 紫外光电子能谱的图谱	( 32 )
1.3.4 紫外光电子能谱谱带的位置和形状	( 32 )
1.3.5 紫外光电子能谱的应用	( 33 )
1.4 俄歇电子能谱	( 38 )
1.4.1 电子的两种驰豫过程	( 38 )
1.4.2 原子体系中各能级间电子跃迁的选律	( 39 )
1.4.3 俄歇电子的动能	( 39 )

1.4.4	俄歇电子能谱的微分曲线	(42)
1.4.5	俄歇电子能谱的定性和定量分析	(46)
1.4.6	俄歇电子能谱的应用举例	(50)
1.5	电子能量损失谱	(51)
1.5.1	电子能量损失谱概述	(51)
1.5.2	电子能量损失谱的基本原理	(51)
1.5.3	电子能量损失谱谱图的特征	(52)
1.5.4	电子能量损失谱的主要功能	(53)
1.5.5	电子能量损失谱的应用举例	(56)
1.6	低能电子衍射	(60)
1.6.1	低能电子衍射的基本原理	(61)
1.6.2	应用 Ewald 球确定电子被二维晶格原子 衍射的方向	(62)
1.6.3	低能电子衍射图案的某些性质	(64)
1.6.4	五种二维表面点阵及其倒易点阵	(67)
1.6.5	低能电子衍射技术在表面吸附层研究中 的应用	(69)
1.6.6	低能电子衍射技术中谱图的强度分析	(76)
1.7	程序升温脱附技术	(78)
1.7.1	程序升温脱附技术的主要操作步骤	(79)
1.7.2	程序升温脱附技术的实验设备及典型谱图 举例	(79)
1.7.3	程序升温脱附技术的理论分析	(83)
1.7.4	用 TPD 技术研究一些经典吸附体系所得的 结果	(89)
	参考文献	(92)
<b>第二章</b>	<b>固体表面热力学性质</b>	(94)
2.1	引言	(94)
2.2	表面热力学函数的性质	(95)

2.3 体系的化学势 .....	(98)
2.4 固体表面的吸附现象 .....	(102)
2.4.1 吸附过程的势能曲线 .....	(103)
2.4.2 化学吸附的几种情况 .....	(105)
2.4.3 吸附等温线 .....	(106)
2.4.4 吸附过程速度及脱附过程速度 .....	(109)
2.4.5 耶洛维奇吸附速度方程的实际应用 .....	(112)
2.5 表面偏析过程 .....	(115)
2.5.1 表面偏析的定义 .....	(115)
2.5.2 表面偏析过程的理论处理 .....	(116)
2.5.3 二元组分合金表面偏析现象的应用举例 ...	(125)
2.5.4 表面多层偏析过程的描述 .....	(130)
2.6 固体表面原子的振动现象 .....	(138)
2.6.1 晶体中原子振动 .....	(138)
2.6.2 经典热容理论的修正 .....	(143)
2.6.3 固体表面热容 .....	(155)
2.6.4 N 原子体系振动模对热容的总贡献 .....	(157)
参考文献.....	(161)
<b>第三章 洁净固体表面几何结构 .....</b>	<b>(162)</b>
3.1 引言 .....	(162)
3.2 洁净固体表面结构模型 .....	(162)
3.3 洁净固体表面的弛豫和重构 .....	(164)
3.4 低密勒指数的半导体晶面结构 .....	(167)
3.5 化合物半导体表面结构 .....	(168)
3.6 氧化物表面结构 .....	(171)
3.7 高密勒指数表面 .....	(175)
3.8 规则台阶表面的低能电子衍射图案的特征 .....	(178)
3.9 固体表面的相变 .....	(181)
参考文献.....	(181)

<b>第四章 固体表面吸附层的结构</b> .....	(183)
4.1 吸附单层的有序化 .....	(183)
4.1.1 温度对吸附单层有序化的影响 .....	(183)
4.1.2 高密勒指数晶面对吸附层有序化的影响 ..	(184)
4.2 固体表面吸附层的结构 .....	(185)
4.2.1 C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> 在 Pt(100) 晶面上的吸附构型 .....	(186)
4.2.2 C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> 在 Pt(111) 晶面上的吸附构型 .....	(187)
4.2.3 C <sub>4</sub> H <sub>6</sub> -1, 3 在 Pt(111) 晶面上的吸附构型 .....	(187)
4.2.4 反式丁烯-2 在 Pt(111) 晶面上的吸附构型 .....	(188)
4.2.5 C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> 在 Pt(111) 晶面上的吸附构型 .....	(188)
4.2.6 CO 分子在 Pt(100) 晶面上的吸附构型 .....	(189)
4.2.7 正烷烃分子在 Pt 和 Ag 表面上的吸附构型 .....	(191)
4.2.8 苯分子在 Pt(111) 面上吸附构型 .....	(191)
4.2.9 乙烯、乙炔分子吸附在 Pt(111) 面上形成的乙川(ethylidyne)构型 .....	(198)
4.2.10 氨基酸在 Cu 晶面上的吸附构型 .....	(201)
4.2.11 分子晶体在表面的结构 .....	(201)
4.3 吸附分子对洁净固体表面结构的影响 .....	(215)
4.4 吸附分子在固体表面排列的规则 .....	(216)
参考文献 .....	(217)
<b>第五章 固体表面空间电荷</b> .....	(218)
5.1 两种表面电荷区 .....	(218)
5.2 描述固体表面空间电荷区的两个基本公式 .....	(219)
5.3 空间电荷层及空间电荷区表面电势的性质 .....	(219)
5.4 半导体材料表面性质 .....	(224)
5.5 本征半导体 Fermi 能级的位置及导带和价带载 .....	

流子密度 .....	(226)
5.6 杂质半导体的 Fermi 能级的位置及载流子 密度.....	(228)
5.7 固体表面官能团的产生 .....	(233)
5.7.1 碳表面官能团 .....	(233)
5.7.2 氧化硅表面的官能团 .....	(236)
5.7.3 金属氧化物表面的官能团 .....	(237)
5.7.4 固体表面官能团的反应——表面修饰 .....	(241)
参考文献.....	(246)
<b>第六章 重要的吸附体系.....</b>	<b>(247)</b>
6.1 吸附热 .....	(247)
6.2 若干小分子在金属表面的吸附热 .....	(247)
6.3 Ag 表面吸附 Cl 的行为及其对氧吸附的影响 ...	(255)
6.3.1 Ag(111)样品的制备和表征 .....	(255)
6.3.2 Cl <sub>2</sub> 在 Ag(111)表面上的吸附.....	(257)
6.3.3 O <sub>2</sub> 在 Ag(111)表面上的吸附 .....	(264)
6.3.4 Cl 的吸附对 O <sub>2</sub> 在 Ag(111)表面上吸附的 影响 .....	(266)
6.4 CO 和 K 在 Fe(110)面上的共吸附 .....	(268)
6.4.1 CO 在 Fe(110)面上的吸附.....	(269)
6.4.2 K 预吸附的 Fe(110)面上 CO 吸附行为 ...	(270)
6.5 CeO <sub>2</sub> 上氧的吸附 .....	(272)
6.5.1 实验方法 .....	(273)
6.5.2 主要结果 .....	(273)
6.5.3 不同氧种在氧化物上形成的机理 .....	(276)
6.6 甲醇在 Mo 单晶表面上吸附及解离过程 .....	(276)
6.6.1 纯 Mo(100)面上甲醇的吸附行为及中间 物种.....	(277)
6.6.2 ( $\sqrt{5} \times \sqrt{5}$ )R26°34'-O/Mo(100)上甲醇	

的吸附行为 .....	(278)
6.6.3 (1×1)O/Mo(100)晶面上甲醇吸附和解 离的行为.....	(279)
参考文献.....	(279)
<b>第七章 固体表面反应的基础研究.....</b>	<b>(281)</b>
7.1 引言 .....	(281)
7.2 单晶样品模拟催化反应的实验设备 .....	(281)
7.3 多相催化反应的构敏性和非构敏性 .....	(283)
7.4 多相催化反应的广义构敏性 .....	(288)
7.5 表面反应中间物种的鉴定 .....	(289)
7.6 甲醇在 MoO <sub>3</sub> 上催化氧化反应 .....	(291)
7.7 CO 的氧化 .....	(295)
7.8 合成氨 .....	(298)
7.9 光化学反应——太阳能的利用 .....	(306)
7.9.1 简述 .....	(306)
7.9.2 太阳能转换的方法 .....	(307)
参考文献.....	(311)
<b>第八章 钙钛石型复合氧化物的表面化学.....</b>	<b>(312)</b>
8.1 引言 .....	(312)
8.2 钙钛石复合氧化物的制备 .....	(313)
8.3 La <sub>1-x</sub> M <sub>x</sub> CoO <sub>3</sub> (M : Sr 或 Th)的表面性能及催 化活性 .....	(314)
8.3.1 LaCoO <sub>3</sub> 的还原 .....	(314)
8.3.2 La <sub>0.8</sub> Th <sub>0.2</sub> CoO <sub>3</sub> 的还原 .....	(316)
8.3.3 La <sub>0.6</sub> Sr <sub>0.4</sub> CoO <sub>3</sub> 的还原 .....	(317)
8.4 调变的钙钛石复合氧化物表面吸附性能 .....	(325)
参考文献.....	(327)
<b>第九章 金属氧化物及其盐类在载体表面上的自发 单层分散.....</b>	<b>(328)</b>

9.1	引言 .....	(328)
9.2	单层分散的现象及性质 .....	(329)
9.2.1	单层分散的现象 .....	(329)
9.2.2	活性氧化物在载体氧化物表面分散的极限 容量(阈值) .....	(331)
9.2.3	自发单层分散的性质 .....	(333)
9.2.4	载体表面氧化物自发分散单层的另一有效 制备方法 .....	(336)
9.3	由若干谱学测试获得的自发单层分散的信息 ...	(339)
9.3.1	XPS 技术 .....	(339)
9.3.2	Ramman 光谱技术 .....	(340)
9.3.3	差热分析(DTA)技术 .....	(341)
9.3.4	表面酸度的测定 .....	(341)
9.3.5	吸附性能 .....	(342)
9.4	单层分散原理在多相催化中的应用 .....	(343)
9.4.1	高活性单层分散催化剂的制备 .....	(343)
9.4.2	利用单层分散的氧化物及盐类做表面调变 剂 .....	(344)
9.4.3	利用单层分散氧化物制备负载型金属催化 剂 .....	(344)
9.4.4	调变分子筛的内表面 .....	(345)
9.5	氧化钒单层催化剂 .....	(345)
9.5.1	氧化钒单层催化剂制备的一般方法 .....	(346)
9.5.2	单层容量的估算 .....	(348)
9.5.3	负载的 VO <sub>x</sub> 单层催化剂的性能表征 .....	(348)
9.5.4	负载的 VO <sub>x</sub> 单层催化剂的结构 .....	(352)
9.5.5	负载单层 VO <sub>x</sub> 催化剂在多相催化中的 应用 .....	(353)
	参考文献.....	(356)

<b>第十章 金属-载体间强相互作用</b>	.....	(357)
10.1 引言	.....	(357)
10.2 TiO <sub>2</sub> 负载的第VII族贵金属(Ru, Rh, Pd, Os, Ir, Pt)的体系	.....	(357)
10.3 贵金属与载体氧化钛之间作用机理	.....	(363)
10.4 V-TiO <sub>2</sub> 体系	.....	(366)
10.5 Cu-SiO <sub>2</sub> 体系	.....	(371)
<b>参考文献</b>	.....	(374)
<b>第十一章 表面活性剂及 L-B 膜</b>	.....	(376)
11.1 表面活性剂	.....	(376)
11.2 表面活性剂的分类	.....	(377)
11.2.1 阳离子型表面活性剂	.....	(377)
11.2.2 阴离子型表面活性剂	.....	(378)
11.2.3 非离子型表面活性剂	.....	(379)
11.3 表面活性剂的某些重要性质	.....	(383)
11.3.1 表面活性剂在溶液表面上的吸附	.....	(383)
11.3.2 胶团化作用(或称胶束化作用)	.....	(385)
11.3.3 表面活性剂的亲水性与憎水性	.....	(395)
11.4 L-B 膜	.....	(398)
11.4.1 L-B 膜的合成	.....	(398)
11.4.2 L-B 膜的结构	.....	(400)
11.4.3 L-B 膜的某些性质	.....	(401)
<b>参考文献</b>	.....	(403)

## 绪 论

表面科学是当代国际上最活跃的学科之一。它涉及物理学、化学、数学、生物学、半导体科学、材料科学等许多基础学科和应用学科，而逐渐形成多学科交叉的发展极为迅速的一个科学领域。

尽管表面科学是多学科交叉的科学，然而它涉及到日常生活、工业生产、生命科学等许多方面，有很强的实用性。近些年来，随着现代表面测试及研究手段不断发展及创新，使人们有可能从更深层次观察多种体系的表面和界面现象，对表面及界面发生的化学过程和物理过程都可获得直观的信息。因此，研究工作也得到很大的发展。另一方面，由于表面科学的基础理论研究取得了一定的进展，从而推动了与其密切相关的科学技术和工业生产的进步。

做为表面科学的一个重要分支，表面化学主要研究对象是表面的形成、表面组成结构和表面进行的吸附、扩散以及化学反应的能力。

### 一、表面化学研究内容

表面化学可概括许多表面或界面现象。现简单介绍几个方面如下：

(1)金属材料的腐蚀：将 Cr 镀在不锈钢表面，由于 Cr 对空气或氧以及酸类有很大的惰性，可使钢材防腐蚀。

(2)半导体材料的界面改性：人们为了制得完善的半导体单晶材料，而在金属-半导体、半导体-半导体、介质-半导体及金属-氧化物-半导体(MOS)体系领域进行了广泛而深入的研究。

究，积累了大量研究成果，为开发新的高效电子器件提供了理论依据。

(3) 太阳能的转换：如光解水制 H<sub>2</sub> 的研究成果可为实现利用水中氢资源开辟途径。

(4) 膜材料的研制及应用。

(5) 表面活性剂的开发：人们熟悉的如肥皂、洗涤剂、清洁剂等，都是表面有活性的物质。在工业生产领域里，纺织、造纸、矿山都离不开高效工业表面活性剂，就连实现强化采掘石油也需加入表面活性剂以有效地降低岩芯与石油混合物之间的表面张力以及粘度。

(6) 催化作用：目前全世界约有 85% 左右的化学产品是经催化作用实现的。如合成氨、合成橡胶、费托合成（即由 CO 及 H<sub>2</sub> 两个简单的无机分子经催化剂的作用转化成一系列烷烃、烯烃、芳烃以及醇醛等含氧有机化合物），以及由煤经液化或气化，进行碳化学的催化过程等，都同催化剂的表面性质和分子同催化剂表面的反应性能密切相关。近些年来，由于表面技术的发展及应用，人们愈来愈多地使用金属及氧化物单晶材料来模拟复杂催化剂的活性组分，从而获得十分有用的结果。

## 二、表面的特殊物理化学性质

(1) 固体表面从原子水平来看是不均匀的。近代表面结构研究充分表明：任何真实的固体表面都存在一定的缺陷。可有各式各样的表面结构的非化学计量性 (non-stoichiometry)，这些缺陷在一定化学或物理环境下还可在表面水平方向移动，有时也向体相扩散。另一方面，表面上存在着不同的缺陷，在化学性质上也表现很大的区别。化学家最感兴趣的是，不同缺陷位置的原子对其它分子吸附性质不同，而且对断裂 H—H 键、C—H 键、N—O 键、C=O 键等的活性亦有很大差别。

(2) 固体表面在多数实验条件下都接近于单层覆盖，至少

表面一段处于大气环境中，因此决不会是洁净的或不吸附其它分子的（在室温下可以有物理吸附）。根据气体动力论的原理，分子接近固体表面时，分子或原子与表面可生成一种净吸引势垒，结果使得此分子或原子吸附在表面上，这就是人们称之为吸附的过程。还应注意，在给定的压力条件下，测定吸附质将表面覆盖一个单层（monolayer）所需要的时间常是十分重要的。因为根据这个时间数据，人们可以设计一组表面测试研究的实验，从而保证在表面覆盖一个单层之前，完成上述设计的表面研究。为了计算这个时间，我们可引用气体分子动力论的一个关系，即每秒钟分子撞击单位表面的分子流量与环境压力的关系：

$$F(\text{分子} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}) = 3.52 \times 10^{22} P(MT)^{-\frac{1}{2}}$$

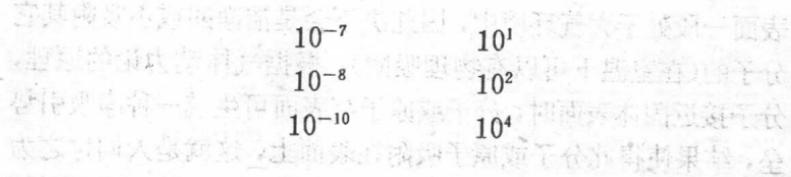
式中  $M$  为气体的分子量， $T$  为绝对温度。如以 CO 为例，撞击表面，以  $M=28\text{mol}^{-1}$ ，及  $T=300\text{K}$  代入上式，得

$$F(\text{分子} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}) = 3.84 \times 10^{21} P$$

如取平均值，以每平方厘米覆盖一单层大约需  $2.0 \times 10^{15}$  分子（或原子）。根据上式计算出覆盖一个表面单层需要在一定压力下暴露的时间乘积大约为  $1.33 \times 10^{-4}\text{Pa} \cdot \text{s}$ 。在表面科学领域里，以此值称做 1Langmuir (1L)，做为暴露量的单位。

由此可见，欲令表面被覆盖一个单层，可从气体的压力  $P$  和时间两方面来调节，不同压力和时间的乘积只要能达  $1.33 \times 10^{-4}\text{Pa} \cdot \text{s}$ ，都可形成一个覆盖单层。于是，可改变气体的压力来控制达到覆盖单层的时间，如下所述：

$P (\times 133\text{Pa})$	$t(\text{s})$
$10^{-6}$	1
$10^{-5}$	$10^{-1}$
$10^{-4}$	$10^{-2}$
$10^{-3}$	$10^{-3}$



可见，气体的压力愈高，达到覆盖单层的时间愈短。例如，当压力仅为  $1.33 \times 10^{-3}$  Pa 时，只需 0.1s 便可形成覆盖单层，在这么短时间里，人们很难从事并完成任何精细的研究工作。相反，如气体压力很低，例如， $1.33 \times 10^{-8}$  Pa，则需用  $10^4$  s ( $\sim 2.5$  h) 才能达到覆盖单层。在这么长的时间里，人们可以自如地从事所计划的表面测试工作。

(3)许多表面性质是同表面活性点的数量直接关联，而活性点多，是因为材料表面具有大的表面积。在表面科学领域，常用表面积与体积的比值即  $S/V$  来表征这种特征。日常生活中或科技领域里表面性能好的体系都具有  $S/V$  比大的特点。人们熟知的有：

#### ①人的大脑：

人的大脑见图 0.1

具有很大的表面积。人脑的表面积比猿脑的表面积大有十倍。

#### ②叶绿素、珊瑚藻类(见图 0.2、0.3)：

因为也具有很大的  $S/V$  值，所以可提供许多表面活性点，从而进行光合作用。

#### ③高效计算机的集成电路：

表面元件非常密集可提供稳定的和很高的运算速度。

#### ④多相催化剂：

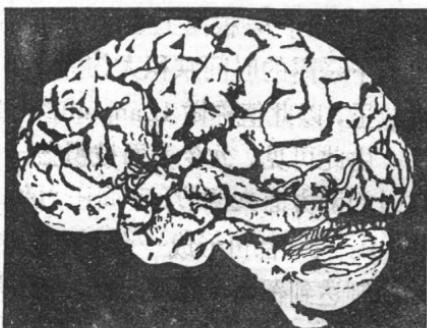


图 0.1 人脑

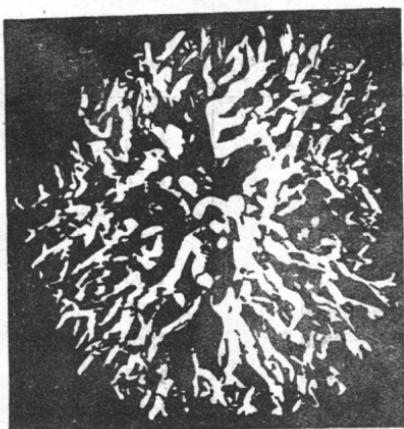


图 0.2 珊瑚

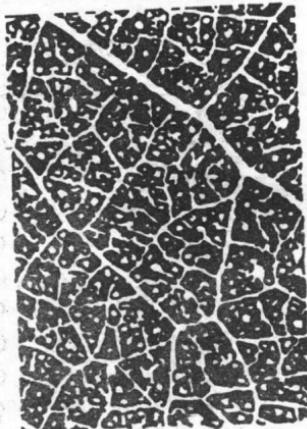


图 0.3 叶绿素

例如活性碳的比表面可高于  $10^3 \text{m}^2/\text{g}$ , 硅胶、铝胶的比表面都达  $500\text{m}^2/\text{g}$  左右, 从而提供丰富的活性中心, 有的还可做为载体材料.

#### (4) 表面自由能量总为正值:

产生一个单位的表面积所需要的能量总是正的. 相对而言, 没有表面的固体(或流体), 其总的能量应该最低. 比表面自由能(或表面能)的大小与固体(或液体)的化学键性质有关. 对于金属, 其数量级约为  $10^{-2}\text{J}/\text{cm}^2$ , 大多数离子晶体和氧化物, 其表面自由能的数量级为  $10^{-3}\text{J}/\text{cm}^2$ , 室温下水的表面能为  $82 \times 10^{-3}\text{J}/\text{cm}^2$ . 表 1 给出了某些固体及液体的正表面能.

表面自由能值为许多表面化学组成的变化提供了热力学的驱动力, 是十分重要的物理量. 关于表面自由能的性质将在有关章节中论及.