

(苏) X.M. 米纳切夫 Г.В. 安托辛 E.C. 西比诺 编著

光电子能谱及其在 催化中的应用

Фотоэлектронная
спектроскопия
и ее применение
в катализе



化学工业出版社

光电子能谱及其在 催化中的应用

[苏] X.M.米纳切夫

Г.В.安托辛 E.C.西比诺

刘忠惠 刘希尧 黄志渊 译

烃 加 工 出 版 社

内 容 提 要

本书讨论了光电子能谱用于吸附和非均相催化的有关问题。叙述了方法的物理原理、实验技术及方法,并对光电子能谱和俄歇电子能谱方法的可用情况进行了对比分析。本书把注意力着重放在复杂的多组分非均相体系的能谱解释问题上。它阐述了金属、合金、单一和复杂的氧化物、沸石、负载体系等不同性质的催化剂的研究结果,并对揭示吸附络合物的几何结构和性质,以及表面反应机理等有关问题进行了探讨。

本书适合专门从事催化和表面物理化学领域研究的科技工作者和研究生阅读。同时对高等院校的教师和高年级学生也颇有裨益。

本书第一、二章由刘希尧翻译,第三章3.1、3.2、3.3节由黄志渊翻译,第三章3.4、3.5节和第四、五、六章及前言由刘忠惠翻译。译文请北京大学谢有畅教授进行了校阅。

Фотоэлектронная спектроскопия и ее
применение в катализе.

Миначев Х.М. Антошин Г.В. Шпирер Е.С.
Издательство «Наука», 1981 г

光电子能谱及其在催化中的应用

〔苏〕Х.М.米纳切夫
Г.В.安托辛 Е.С.西比诺
刘忠惠 刘希尧 黄志渊 译

轻加工出版社出版
海丰印刷厂排版
海丰印刷厂印刷
新华书店北京发行所发行

787×1092毫米 32开本 6¹/₁₆印张 154千字 印1-2,200

1987年10月北京第1版 1987年10月北京第1次印刷

书号: 15391·71 定价: 1.45元

前 言

固体表面催化作用机理的概念，目前正经历着一场具有实质性的变化。这一点，在很大程度上是由于新的研究方法的急剧发展所决定的；因为借助新的研究方法，能取得物质表面和接近表面的原子和电子结构，以及化学组成的各种有关信息。这些方法中，很多方法可以从电子能级的深度来弄清反应分子和表面原子相互作用的性质。在研究表面最有效的方法中包括有发射电子能谱 (*EES*)：俄歇电子能谱 (*AES*) 和光电子能谱 (*PES*)。

俄歇电子能谱远在二十五年前就研究出来了^(1,2)，但只是在近十年来里靠与低能电子衍射 (*LEED*) 相结合，它才开始成功地用于金属催化剂的研究。由于采用了这类方法进行研究，人们发现了在反应介质作用下，金属单晶表面的化学变化和结构变化^(3~5)。这类方法在催化中可能得到的主要应用，在有关专著中已有阐述。鉴于俄歇电子能谱仅限于用在金属催化剂上，因此作者把主要注意力着重放在功能更为广泛的 *X* 光电子能谱 (*XPS*) 和紫外光电子能谱 (*UPS*) 的叙述上。*X* 光电子能谱方法只是在五十年代中期，以西格班 (*Siegbahn · K*) 为首的瑞典学派研究出了能以高分辨率和高灵敏度进行光电子分析的设备以后，才找到了实际的应用。可以从单色 *X* 射线激发的电子能谱中分析出，被研究物质的内层电子和价电子的能量分布 (用这种方法还可分析 *X* 射线激发出的俄歇电子)。已完成的研究工作说明，当发

生化学变化时，芯级 (Основный Уровень) 光谱 (它在原子中的状况，过去被认为是固定的) 对物质电子结构的变化非常敏感^[6,7]。由于这种关系，这一方法又被称之为化学分析用的电子能谱 (ESCA)。同一年代里在苏联，维列索夫 (Вилесов · ф · И) 及其合作者^[8] 曾制订出供研究气体用的紫外光电子能谱的实用原理。目前这些方法在结构上已得到统一，并成功地用于气态和固态的研究中。

广泛采用光电子能谱来解决各种物理和化学课题起始于第一代系列仪器出现之后(1969年)。那时，此方法主要的应用范围仅限于络合物化学和元素有机化合物化学方面^[9~14] 随着实验技术的完善 (分辨能力的提高和真空度的改善)，X光电子能谱开始有效地用于研究固体的电子结构^[14~18]。目前沿着这一方向，已完成了数以千计的具有创造性的工作。

由于它所具备的一系列特点，光电子能谱最有发展前途的应用范围之一，是用于对表面现象的研究：催化、吸附、腐蚀等等。

1. 谱图能记录下与晶格基元 (Элемент Решетки) 不发生非弹性碰撞从而无能量损失的自样品逸出的光电子。当 E_k 约为 1000eV 时，逸出这类光电子的有效深度不超过 $20 \sim 30\text{\AA}$ ，当用紫外或同步辐射光源激发时，以及在小角度测量光致发射下，所分析的表面深度可能减少到 $2 \sim 3$ 个原子层。

2. 内层能级的谱图结构和谱线能量位置将表征元素的价态与配位状态、有效电荷和键的电离度；而价带则表征固体的层带结构。

3. 从吸附质发出的光电子能量分布和角度分布是测定

吸附键的形态和几何结构的基础。

4. 此法能进行吸附层和表面组成的定量分析。

5. 此方法可用于研究周期表所有的元素。

在我们研究工作开始以前(1972年), X-光电子能谱应用于催化领域的研究, 所完成的著作不超过十篇。而目前情况则发生了很大的变化。X-光电子能谱和紫外光电子能谱已被用来研究多种催化剂、吸附过程和典型催化反应。工作中涉及的问题也极为广泛: 如合金和氧化物催化剂中表面上的偏析, 微量金属簇团的电子结构, 催化和吸附动力学与机理。虽然光电子能谱应用于催化剂[4, 17, 19~24]和吸附[4, 17, 21, 25~34]研究的各个阶段情况已见之于一些文献综述, 但这一领域的高速发展和它对日益增多的广大研究工作者的吸引作用, 使得人们有必要对这些资料进行深入总结和评价。这正是作者在本书中所希望作到的。与此同时, 作者还对1972~1979年间苏联科学院有机化学研究所用X光电子能谱研究催化剂中积累的经验, 以及研究中所得到的结果, 在本书中也给予阐述。

在探讨各研究工作时, 作者力图弄清的首先是: 应用光电子能谱方法对了解某类催化剂的催化作用机理和活性表面构成机理方面, 能提供那些新的信息。如果要更多地了解各个部分的研究结果, 读者可自行查阅有关书目, 这些书目包括了迄今已完成的有关光电子能谱法用于催化和吸附的大部分研究情况。

在光电子能谱中还有一系列未获得解决的问题。对这些问题的实质, 本书也有所涉及。首先是伴随原发电离过程的多电子现象的理论性解释问题。这些现象限制了光电子和俄歇电子能谱精细结构的呈现, 限制了弛豫过程。这也正是电

子与物质能量相互作用的描述，它将决定光电子和俄歇电子逸出的深度，也就是说，将决定所能分析的原子层的深度。最后，还有一系列关系到催化剂定性、定量分析的专门问题。这些问题的解决，对扩大光电子能谱在研究表面性质方面可能得到非常重要的应用。从当前电子能谱方法在理论和实验方面的发展趋势来看，在最近几年里很多问题有希望获得解决。

值得注意的是：发射电子能谱成功地与其他方法结合使用。例如，在研究固体的电子结构时，用发射电子能谱所取得的结果与用X光衍射和穆斯堡尔谱所得到的数据有可能直接对比。此外，出现了综合利用各种研究表面的方法（包括：发射电子能谱、低能电子衍射、二次离子质谱、离子散射谱、低能电子能量损失谱等等），对各种催化剂样品，在同样条件下进行研究的可能。这种综合方法与理论计算相结合，就足以充分描述局部和整个表面性质及其在与反应分子相互作用时所作出的贡献，并且可能成为一般描述不同性质、结构和组成的催化剂作用机理的基础。

最后，还要指出的是，为了使所提供的这本书，对广大专门从事催化和物理化学表面现象的研究工作者得到更多的受益，作者尽可能地作了一些解释。在开始的两章里，介绍了光电子能谱的理论和实验的一般问题，（对其作出了系统的简明扼要的阐述）。第三章包括用光电子能谱法研究非均相催化剂中所得到的主要实验资料，而在第四章中对比了光电子能谱的数据和非均相体系催化性能研究结果。在第五章里，对俄歇电子能谱在研究催化剂中可能得到的应用进行了简短的讨论。

第六章阐述了利用发射电子能谱法的最有发展前途的方向之一——表面反应和吸附的研究^①。

●原文此段叙述中误将第三章与第五章内容写错，译者根据本书各章实际内容情况，已给予校正——译者注。

目 录

前言

第一章	光电子能谱方法的物理原理	(1)
1.1	方法基础	(1)
1.2	化学位移与芯级线宽、价带形式	(3)
1.3	芯级的多重裂分谱	(7)
1.4	多电子过程与X光电子能谱的伴峰结构	(7)
1.5	光电子能谱强度	(11)
1.6	吸附态光电子能谱	(14)
1.7	光电子角分布	(16)
1.8	俄歇电子能谱	(17)
第二章	实验方法与技术	(21)
2.1	近代电子能谱仪工作原理与构造特点	(21)
2.2	谱仪分辨率和灵敏度	(22)
2.3	光电子能谱的校准	(26)
2.4	样品准备与处理方法	(29)
2.5	表面分析系统	(33)
第三章	光电子能谱用于非均相催化剂的研究	(39)
3.1	金属与合金	(39)
3.2	氧化物催化剂	(58)
3.3	负载催化剂	(77)
3.4	沸石催化剂	(102)
3.5	其他催化剂	(114)

第四章	光电子能谱数据与非均相催化剂催化活性研究结果的对比	(117)
4.1	元素状态及其表面浓度对催化剂活性及选择性的影响	(117)
4.2	在反应介质作用下催化剂表面的改性 ...	(124)
第五章	俄歇电子能谱用于催化剂研究	(133)
第六章	发射电子能谱用于吸附和表面反应的研究	(142)
6.1	金属上的吸附	(142)
6.2	金属表面上的催化反应	(173)
6.3	某些非金属催化剂上的吸附和表面反应	(181)

参考文献

第一章 光电子能谱方法的物理原理

光电子能谱的物理原理，在一系列述评与专著中已有讨论〔6、7、9~11、14~16、33、34〕，有关应用X光电子能谱(XPS)研究固体电子结构的理论和实验方面的专著〔15〕也已问世，所以在这里我们打算尽可能简要地阐明有关以光电子能谱基本特征为基础的一些原理、及在分析其实验数据时要加的必要说明；解释能谱时，力求把读者的注意力引到某些要点的讨论。有关催化研究的一些专门问题将在第三~五章讨论。

1.1 方法基础

光电子能谱技术基于光电效应现象。籍单色X射线辐射或紫外辐射以研究物质发射的光电子，这种光电子按其动能的分布即为光电子能谱。在具有充分能量的光子作用下，X光电子能谱可再现原子从内层到价层的全部电子能级结构。

有关光电效应的能量守恒原则，可用爱因斯坦方程表示〔6〕。

$$h\nu = E_b + E_k + E_r, \quad (1)$$

式中： $h\nu$ ——光子能量；

E_b ——原子的电子结合能，即把原子中的电子送到动能为零的无限远处所需的能量；

E_k ——光电子动能；

E_r ——发射光电子的反冲能，在 $h\nu$ 约为1500eV、 $E_r < 0.1\text{eV}$ 的情况下〔6〕，此反冲能可忽略不计。

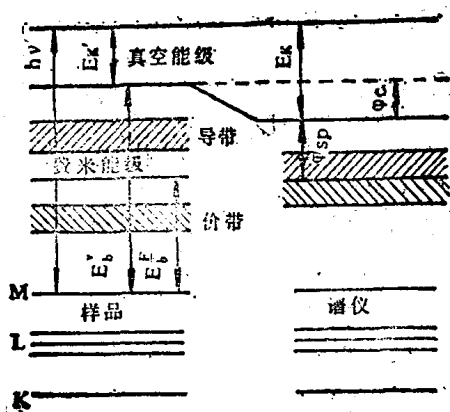


图1 固体样品与谱仪的能级示意图
(φ_C 为样品与谱仪界面的接触电位差)

如此，当测得 E_K 后，按照 $h\nu - E_K$ 的能量差，即可容易地确定能谱的基本特征——电子结合能。就气相分子来说，方程(1)可表示为

$$h\nu = E'_K + E_b^V \quad (2)$$

式中： E'_K ——光电子动能；

E_b^V ——相对于真空能级的电子结合能。

对于良导体的固体样品，因为发射光电子的样品处于和能谱仪接触状态，所以方程(2)的形式有所改变。图1表示能谱仪中样品(原子)的电子能级配置情况。在此种条件下，欲分析的电子动能 E_K 与单纯从样品发射的电子相应的动能 E'_K 略有不同， E_b 以相对于谱仪材料的费米能级的结合能表示(见图1)

$$h\nu = E_K + E_b^F + \varphi_{c,} \quad (3)$$

式中： E_b^F ——相对于谱仪材料费米能级的电子结合能；

$\varphi_{c,}$ ——谱仪材料的电子逸出功，即功函数；样品的

价带谱中存在明显的费米边时、或者利用标样 (A_u) 的能谱测量时, 都可得到这一数值, 从而能够精确测知样品内层能级相对于费米能级的位置。

确定半导体和绝缘体结合能的问题较为复杂, 因为这些样品与谱仪的电接触不良, 发射光电子时表面荷电, 因而有效费米能相对于谱仪的费米能级来说发生位移。一般情况下, 这种荷电可能为正、也可能为负 (取决于样品室壁二次电子的发射), 在确定结合能 E_b 值时必须予以考虑:

$$h\nu = E_K + E_b^F + \varphi_s \pm \varphi_e \quad (4)$$

式中: φ_e ——对样品的荷电校正值。

求得不良导体的荷电校正值与确定其结合能, 是X光电子能谱的一个重要实验方法问题, 多数情况下, 可用标准谱校正谱图的方法解决, 这一问题拟在第二章详加讨论。

1.2 化学位移与芯级线宽、价带形式

原子价层电荷分布的变化 (化合价、配位价、键的断裂与形成变化), 异至芯级 E_b 改变, 即发生化学位移。化学位移是有关化学键性质的基本信息来源, 为了计算其大小必须先求出芯级 E_b 。严格计算须采用量子力学从头计算法 (Hartree-Fock 计算法^① 或分子轨道的原子轨道线性组合半经验算法), 进行这种计算时通常使用单电子波函数, 并且假设它们在原子的始、终态是相同的。这意味着忽略中性原子与电离原子间在相关能 (量) 和相对论能 (量) 方面的差异 (6、10、15)。

基于点电荷简化模型的相同概念进行相似计算表

①即 Hartree-Fock-Slater-Dirac 原子波函数解。

明〔6,7,10,32,〕,内层电子的势能取决于该原子的有效电荷(价轨电势)以及周围原子的电荷。对于原子 A ,结合能可表示为〔10,15,32〕:

$$E_b(A) = kq_A + \sum_{i \neq A} (q_i/R_i) + l \quad (5)$$

式中: k ——内层电子与价电子间的库仑作用常数;

q_A ——原子 A 的有效电荷;

q_i ——原子 i 的有效电荷;

R_i ——原子 i 与 A 之间的距离;

l ——取决于读数能量(算出能量)的该能级的常数。

选择读数能级使 $l=0$,并令:

$$\Delta E(q) = kq_A + V = \sum_{i \neq A} (q_i/R_i)$$

则可得化学位移的表达式:

$$\Delta E_b(A) = \Delta E(q) + \Delta V \quad (6)$$

对于离子晶体来说〔6,7,10,32〕:

$$\Delta E_b = q(1/r - \alpha/R) \quad (7)$$

式中: q ——原子有效电荷;

r ——价层平均半径;

α ——马德伦常数;

R ——该原子与邻近原子电荷密度间的距离(近似原子间距)。

用Hartree-Fock-Slater-Dirac相对论方法对Pd原子内层能级计算的结果表明〔35〕,如果原子叠加一单电荷则3d电子结合能改变12eV。多数实验场合,单位电荷变更引起的化学位移不超过2~3eV。诚然,按照方程(6)和(7), ΔE_b 本身就有两种不同构成的表现,况且晶体中的马德伦作

用达到了相当大的值^[10]。同时，发现在许多情况下，一系列晶体结构化合物的 ΔE_b 与 q_A 之间存在着线性比例的对应关系^[6, 7, 10, 32]。这为根据实验 ΔE_b 值估算有效电荷提供了可能，而且也为根据化学位移得出晶体结构剩余原子电荷提供了计算方法^[36]。在离子化学位移与给电子体或受电子体性质的配位体之间建立起许多对应关系^[10]。所有这些使得研究化学位移成为一种足可普遍表征化学键性质的方法。

可以提供若干简单规律，藉以对化学位移作一级近似说明：

1) 许多环境相近的化合物。元素的氧化态每变化一个单位， E_b 约改变 $1eV$ ；

2) 当保持氧化深度不变时，键的离子性增强，引起正化学位移，而配位键增长，则伴之以负化学位移；

3) 总的化学位移具有各原子团(如功能团)产生的化学位移的加合性，即 $\Delta E_b = \sum \Delta E_{gi}$ 。

实验资料表明，许多情况并不遵循这些规律，实验值 E_b 和未考虑弛豫能 $E_{r,el}$ 的计算值之间有很大差别^[15]。

计算得到的 E_b 值高，与实验 E_b 值的差可达10多个电子伏，这说明使用X光电子能谱方法测定的 E_b 值中包括相当大数量的 $E_{r,el}$ 。最近提出了一些在一定的 E_b 与 ΔE_b 条件下计算 $E_{r,el}$ 的模型^[38~43]，根据这些模型， $E_{r,el}$ 可表示为两项：

$$E_{r,el} = E_{r,el}(a, inter.) + E_{r,el}(a, intra.) \quad (8)$$

式中 $E_{rel}(a, inter.)$ 是原子的内弛豫能，取决于该原子的电子与内层电子空穴的相互作用，物质的相态或化学状态的变化所引起的该值变化很小； $E_{rel}(a, intra.)$ 是原子间的弛豫能，取决于环境原子的电子与空穴的相互作用，它仅

对凝聚态存在。此外,由于许多化合物中空穴屏蔽的效应能够变化,所以 $E_{r,1}(a, intra)$ 的改变对 ΔE_b 值将赋予重要的影响。一般情况下, E_b 的变化应当包括其本身与弛豫能的变化:

$$\Delta E_b = \Delta E(q) + \Delta V + \Delta E_{r,1} \quad (9)$$

按此式计算 $E_{r,1}$, 大大改善了 ΔE_b 的理论值与实验值间的相近性^[41]。

芯级的自然线宽, 取决于空穴状态 (Coster-Kronig 跃迁^②、俄歇跃迁、辐射跃迁) 的寿命^[6, 15], 在给定的主量子数 n 的最高轨道量子数 l 的亚能级处, 可以看到最窄的线, 此时该能级的空穴不能由使芯级线大为加宽了的Coster-Kronig跃迁加以填充。因为某些跃迁是按照原子间的历程进行的, 所以原子的芯级线宽将根据化合物的化学类型变化。

芯级的能量结构在谱图中以各单个谱线形式反映出来, 这些单个的谱线代表着一定的原子, 因而该结构具有分离的特征, $E_i = f(Z)$ 。凝聚态价电子的这种能级以能带结构重叠在一起, 因此其能谱呈伪连续状。 $h\nu$ 大的X光电子能谱, 价带谱的特征由反映价电子能量状态占有密度的始态结构所决定; $h\nu$ 小时 (紫外光电子能谱), 根据相应的选择定则, 可能从一定的始态跃迁到一定的终态, 在此情况下, 价带的紫外光电子能谱强烈依赖于 $h\nu$ 、并可提供有关价电子始态与终态的信息^[30]。在该能量区, 除光电子波矢不发生变化直接带间跃迁外, 也有可能产生带有波矢变化的间接跃迁。后者可能取决于一种表面光电效应, 其结果产生表面等离子体, 即是一种取决于固体本身表面状态等因素的光

●Coster-Kronig跃迁——和空穴具有相同主量子数的轨道电子的俄歇跃迁。

致发射^[12]。

1.3 芯级的多重裂分谱

多重裂分谱是内层满层与未偶外层电子作用的结果^[10,15,32,45]。比如 s -能级光致电离以后,可能生成两种终态原子:留下的 s -电子和未偶的外层电子自旋平行时,为低能原子;不平行时为高能原子。所以 s -能级谱呈现双峰。如果电子是 $L \neq 0$ 的层上发射的,终态数可高于2。因为对多重裂分的主要贡献是轨道互作用,所以完全能够简单地算出多重裂分($\Delta E_{m,s}$)的预期值和谱线强度。实验上,在纯顺磁性分子(O_2 、 NO ^[46])以及过渡元素的顺磁性化合物中观察到这种效应^[10,15,32,45~50]。

应当指出,随着离子键的增强(存在一个或几个未偶电子时) $\Delta E_{m,s}$ 增大,未偶电子数增多时可以观察到这种情况。当次层能级的主量子数与外层电子的 d -或 f -能级主量子数相当时(例如 $3d$ -元素的 $3s$), $\Delta E_{m,s}$ 最大。但交换作用本身在 $2p$ -电子谱中有所反映,所以抗磁性的 C_0 和 C_r 化合物中^[51~53],交换作用的降低导致 $2p^{1/2}$ -和 $2p^{3/2}$ -次能级的自旋轨道裂分减少,因而相应的谱线变窄。因此,研究引起多重裂分的效应,会给予我们以化学键本性的辅助信息。

1.4 多电子过程与X光电子能谱的伴峰结构

由于电子被逐引起外电子屏蔽势的急剧变化,使光离子化原子处于极不稳定状态。体系的突然扰动能够引起第二个电子激发或电离,从而消耗附加的能量,文献上将这类过程称为 $Shake\ up$ (跃迁到更高激发态轨道能级的电子猝激)或 $Shake\ off$ (跃迁到连续自由态的电子猝离)。文献^[54]表明