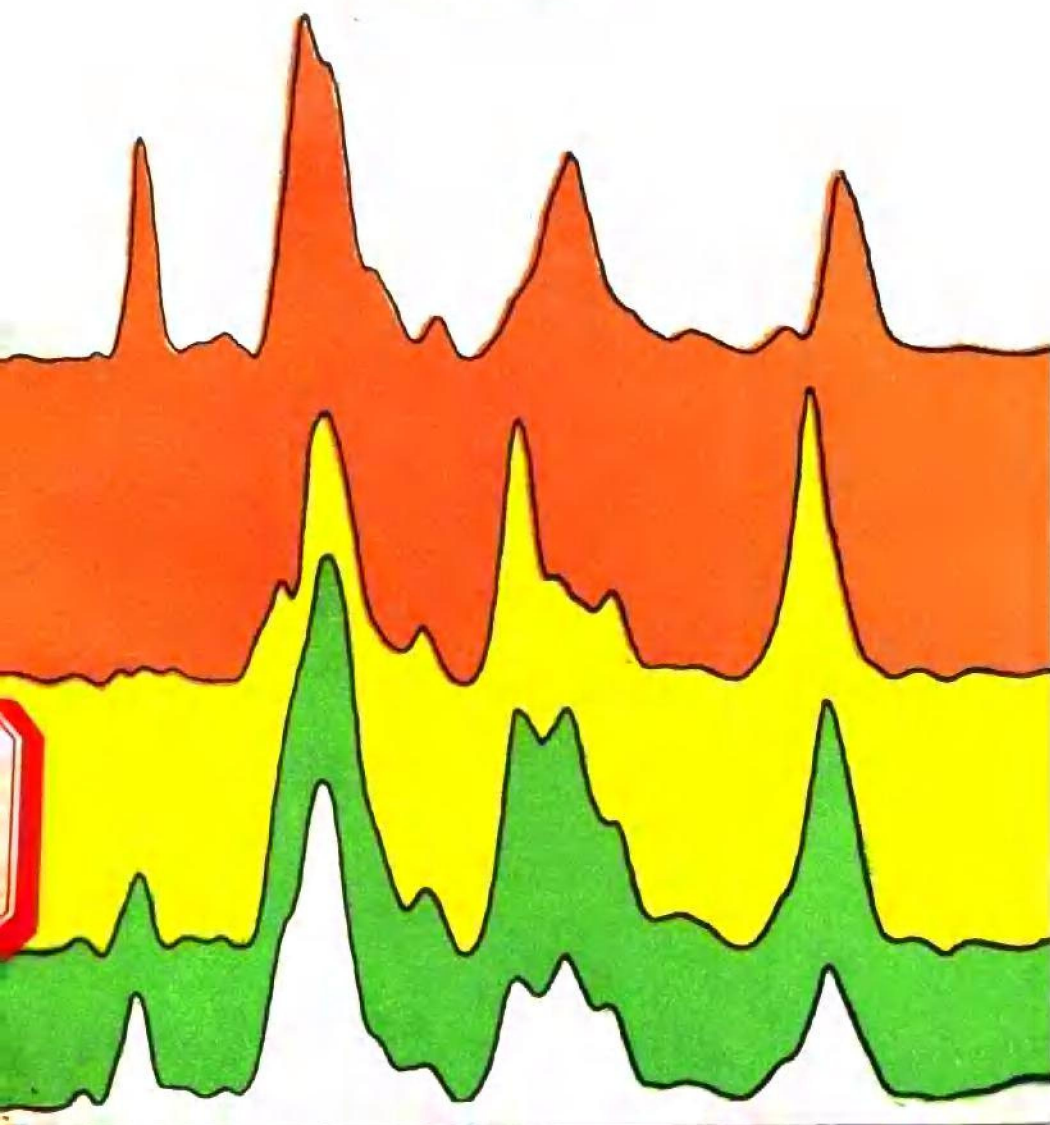


表面化学与多相催化

吴清辉 编著

化学工业出版社



表面化学与多相催化

吴清辉 编著

化学工业出版社

内 容 提 要

本书旨在把表面科学的原理及研究手段对多相催化的有关内容作比较系统和扼要地讨论,从而使一些对这两方面接触不多的人能易于吸收文献中有关表面能谱学及各种新手段的实验成果,乃至敢于考虑使用这些手段。书中包括了:固体化学基础;表面结构;表面热力学;半导体化学吸附理论;量子表面键合理论;低能电子衍射方法;光电子能谱学——紫外光电子能谱学及X-光电子能谱学;俄歇电子能谱学,以及外延X射线吸收光谱精细结构等9章内容,收录了大量的图象和文献。作者着力于将一些复杂难懂的东西用较简单的处理方法让读者易于掌握。

全书由香港浸会学院化学系吴清辉先生主笔,6.7章有幸请得该院物理系胡家齐及邓棠波两位先生共撰。

本书可供化学、化工专业高年级大学生、研究生以及催化研究工作阅读、参考。

表面化学与多相催化

吴清辉 编著

责任编辑:何曙霓

封面设计:许立

*

化学工业出版社出版发行

(北京和平里七区十六号楼)

化学工业出版社印刷厂印刷

新华书店北京发行所经销

*

开本850×1168¹/₃₂印张10⁷/₈插页1字数295千字

1991年2月第1版 1991年2月北京第1次印刷

印 数 1—2,900

ISBN 7-5025-0755-8/TQ·434

定 价8.10元

序 言

1983年承华东化工学院邀请赴上海讲了一个月的《表面科学与多相催化》课。在此期间，有机会与国内同行切磋及交流对讲课内容的意见，当时觉得反应还是相当使人鼓舞的，因此遂萌把讲课内容发展为书之意。在朋友们特别是华东化工学院汪仁、王润俦两教授的鼓励下和北京化学工业出版社的支持下，写作计划终得以落实。

正如当年讲课的目的一样，本书的主旨是要把表面科学的原理及研究手段对多相催化的有关部分作比较系统及扼要地讨论，希望有助于一些对近代表面科学及研究手段接触不多的高年级大学生、研究生及催化研究工作者能对这两方面有较全面及扎实的了解，从而让他们能易于吸收近代催化文献中有关表面能谱学及各种新手段的实验成果，乃至敢于考虑使用这些手段。为了达到这个目的，本书无意把最新的研究成果作讨论对象，它着重于把一些看来复杂难懂的东西用较简单的处理方法让读者能易于掌握。由于研究表面的方法愈来愈多，限于学养及篇幅，本书只选择一些在多相催化领域最常见的手段进行讨论，其中第六章LEED方法及第七章光电子能谱学还有幸分别请得香港浸会学院物理系的胡家齐及邓棠波两位先生参与共撰。此外，还加了一章固态化学基础，乃先有固体后有固体表面之意。

由于笔者近年转换工作环境，能力不逮，未能在适应新工作之余兼顾答应下来的撰写工作，使本书写作时间比原定的长3年多。对此延迟，笔者深以为憾，希望它还未完全失去原来设想的价值，并特此向化学工业出版社致歉。

本书还得香港浸会学院化学系黎淑贤博士校正部分手稿及提意见，出版时又蒙化学工业出版社多次谅解及大力支持，在此一一致

深切谢忱。由于笔者水平有限，本书的谬误之处必然不少，责任亦全是笔者的，恳切期待读者批评指正。

吴清辉

1988年11月香港

目 录

1. 固态化学基础	1
1.1. 缺陷——点、线、面及电子缺陷.....	1
1.1.1. 点缺陷 (Point defects)	1
1.1.1.1. 本征缺陷——肖德基与费莱柯缺陷	1
1.1.1.2. 杂质缺陷——外来的缺陷.....	2
1.1.2. 线缺陷——位错	
边位错与螺旋位错.....	2
1.1.3. 面缺陷	
堆垛层错与颗粒边界.....	5
1.1.4. 电子缺陷	
自由电子与正空穴, 激子	5
1.2. 平衡状态下的本征点缺陷数量.....	6
1.3. 离子活动及自我扩散.....	8
1.4. 离子电导率	12
1.5. 位错的物理化学性质及其影响	14
1.5.1. 边位错的运动——滑移与爬升	15
1.5.2. 位错的密度减少与增加	17
1.5.3. 位错的各类处理与金属 (合金) 强度的关系	18
1.5.4. 螺旋位错的运动及晶体成长	21
1.5.5. 低角度颗粒边界与位错	23
1.6. 能带理论	24
1.6.1. 电子气——自由电子模型 (free electron model).....	24
1.6.2. 修正自由电子论——近自由电子模型 (nearly free electron model)	25
1.6.2.1. 布里渊区, 带隙和正空穴.....	27
1.6.2.2. 二维晶格的布里渊区及能带分布.....	29
1.6.2.3. 三维晶格的布里渊区及能带分布.....	31
1.6.2.4. 费米能级和费米面——电子的分布.....	33

1.6.3. 紧束缚理论	35
1.7. 导体、半导体、绝缘体	36
1.8. 半导体的导电	37
1.8.1. 本征半导体 (Intrinsic semi-conductor)	37
1.8.2. 杂质半导体 (extrinsic semi-conductor)	43
1.8.2.1. n -型半导体	43
1.8.2.2. p -型半导体	46
1.8.2.3. 杂质原子电离及杂质半导体的电导	46
2. 表面结构	50
2.1. 前言	50
2.2. 表面的特殊性质	51
2.2.1. 原子水平上的不均匀性	51
2.2.2. 覆盖表面的吸附单分子层	55
2.2.3. 表面扩散、脱附和体相扩散	55
2.2.4. 表面自由能恒为正值	56
2.3. 表面——二维点阵	58
2.3.1. 对称性	58
2.3.2. 米勒指数及原子行间的距离	61
2.4. 二维结构——清洁表面及吸附了的表面	62
2.4.1. 底层结构与表面结构	62
2.4.2. 表面加气体	63
2.4.3. 伍德 (Wood's) 标记法	64
2.4.4. 矩阵标记法	65
2.4.5. 倒易点阵	66
2.4.6. 气体吸附后或重建后的表面结构	68
2.5. 一些有趣的表面结构	71
2.5.1. 金属表面	71
2.5.2. 低米勤指数的半导体表面	72
2.5.3. 半导体化合物及离子化合物	74
2.6. 表面相变	74
3. 表面热力学	76
3.1. 表面热力学函数	76
3.2. 单组分系统的表面功	76

3.3. 表面自由能 G^s 与温度的关系	78
3.4. 范德华 (van der Waals) 和古根海摩 (Guggenheim) 半经验关系式	79
3.5. 多组分体系的表面张力——吉布斯吸附方程式 (Gibbs Adsorption Isotherm)	80
3.6. 偏析作用 (Segregation)	83
3.6.1. 理想溶液	83
3.6.2. 非理想溶液	87
3.7. 表面层——多层模型	89
3.7.1. 单分子层模型的应用	89
3.7.2. 多分子层模型	89
3.8. 表面组成的经验估计、实验数据及理论比较	93
4. 半导体化学吸附理论	102
4.1. 界限层理论 (Boundary Layer Theory)	102
4.1.1. 空间电荷效应 (Space Charge Effects)	102
4.1.1.1. 表面双电层的类型	102
(1) 平行板型	102
(2) 空间电荷	102
4.1.1.2. 双电层的电荷与电位势	103
4.1.1.3. 耗尽层 (Depletion Layer)	107
4.1.2. 表面物种“注射”电子及空穴情况下之空间电荷效应	111
4.1.2.1. 积累层 (Accumulation Layer)	113
4.1.2.2. 倒置层 (Inversion Layer)	114
4.1.3. 表面与体相之间电子或空穴的传递速度	115
4.1.3.1. 经典模型——表面态密度低的电子 (空穴) 传递	116
4.1.3.2. 表面能垒变化大的电子 (空穴) 传递	119
4.2. 伏尔根斯坦 (Volkenstein) 化学吸附电子理论	122
4.2.1. 化学吸附中的“强”与“弱”键	122
4.2.2. 吸附粒子的反应性	123
4.2.3. 化学吸附中的电子转移	123
4.2.4. 不同类型的化学吸附的平衡——费米能级的作用	125
4.3. 半导体的导电性及吸附物种	127
5. 量子表面键合理论	130

5.1. 导言——表面位与表面态·····	130
5.2. 清洁表面态——自由或本征表面态·····	132
5.2.1. 晶体轨迹——半无限大晶体的分子轨迹方法·····	132
5.2.1.1. 单原子晶体·····	132
5.2.1.2. AB型固体·····	137
5.2.2. 马德隆能势方法·····	141
5.2.2.1. 离子表面态·····	142
5.2.2.2. 路易斯位和布朗斯台德位·····	144
5.2.3. 塔姆(Tamm)表面态及肖克莱(Shockley)表面态—— 悬挂键·····	145
5.2.4. 能态密度 (Density of states) ·····	148
5.3. 吸附表面态——外来表面态·····	149
5.3.1. 晶体轨迹——半无限大晶体的分子轨迹方法·····	149
5.3.1.1. 单原子晶体·····	149
5.3.1.2. AB型固体 ·····	152
5.3.1.3. 一维与三维晶格的比较·····	153
5.3.2. 马德隆能势方法·····	154
5.4. 表面键·····	156
5.4.1. 表面分子与“刚性能带”观念看表面键合·····	156
5.4.2. 共价键·····	157
5.4.3. 离子键及半导体上的离子吸附·····	159
5.4.3.1. p 型半导体上的阴离子化学吸附 ·····	160
1. A型积累性吸附 ·····	161
2. B型积累性吸附——阳离子性的阴离子吸附, C_n 态·····	163
3. C型积累性吸附 ——非定域态·····	164
4. 消耗性吸附——阳离子性的阴离子吸附, C_n 态 ·····	164
5.4.3.2. p 型半导体上的阳离子化学吸附, A_n 态·····	164
5.4.3.3. n 型半导体上的阴离子化学吸附, A_p 态·····	165
5.4.3.4. n 型半导体上的阳离子化学吸附, C_p 态·····	165
5.4.4. 金属键 ·····	166
5.4.4.1. 非定域性的表面金属键·····	166
5.4.4.2. 定域的表面金属键·····	166
1. 吸附质与一个或几个表面原子作用——简单表面分子·····	167

2. 簇的模型 (Cluster Model)	169
3. 相互作用的表面分子〔哈密顿 (算符) 分析模型〕	171
6. 低能电子衍射方法	176
6.1. 导言	176
6.2. 低能电子衍射的装置	178
6.3. 基本衍射理论	179
6.4. 低能电子衍射的各种方法	186
6.4.1. 从衍射峰位测定晶胞大小和结构	187
6.4.1.1. 从LEED图谱推导表面结构	187
6.4.1.2. 吸附后的LEED图谱及表面结构	189
6.4.1.3. 由方块 (Patch) 及领域 (Domain) 组成的吸 附层的LEED图谱	191
6.4.2. 表面缺陷的探测与证认	194
6.4.3. I - V 图的分析	203
6.4.4. LEED应用方法的实例	212
6.4.4.1. 苯与CO在Pt(111)面上吸附的结构	212
6.4.4.2. 硫对Cu(100)的毒化研究	220
6.5. 衍射图谱的其它特性	225
6.5.1. 衍射仪器的分辨能力	225
6.5.2. 强度和锐度与表面结构的关系	226
6.5.3. 温度的影响	226
6.5.4. 电子能量的影响	227
7. 光电子能谱学——紫外光电子能谱学及X-光电子能谱学	229
7.1. 基本原理	229
7.2. 结合能	232
7.3. “额外” 峰的来源	234
7.3.1. 自旋—轨道分裂	234
7.3.2. 多重劈裂: 自旋—自旋分裂	235
7.3.3. 姜—泰勒分裂 (Jahn-Teller Splitting)	236
7.3.4. 电子摔激和摔离	236
7.4. 跃迁几率	237
7.5. 取样深度——非弹性平均自由程 $\lambda_e(E)$	239
7.6. UPS和XPS的特征	241

7.7. 实验方法	243
7.7.1. 射光源	243
7.7.2. 单色仪	244
7.7.3. 电子分析器	244
7.7.4. 参比能量与校准	245
7.7.5. 样品	248
7.8. 定量分析	248
7.9. UPS谱数据演释	249
7.10. XPS谱数据演释	254
7.11. UPS及XPS应用实例	258
7.11.1. 颜料之光敏性能	258
7.11.2. 氨在硅表面上吸附的过程	259
7.11.3. 硫在镍表面的成键	261
7.11.4. Rb/C催化剂的烧结及颗粒大小的关系	264
7.11.5. Ru—Mo/Al ₂ O ₃ 加氢脱硫催化剂的研究	265
8. 俄歇电子能谱学(Auger Electron Spectroscopy, AES)	269
8.1. 俄歇电子, 俄歇电子能量	269
8.1.1. 俄歇电子及俄歇过程	269
8.1.2. 俄歇电子能量	270
8.2. 俄歇实验方法与俄歇信号	271
8.3. 俄歇数据的演释	274
8.3.1. 过程或谱线的命名	274
8.3.2. 俄歇峰的鉴定	276
8.3.3. 价电子光谱和化学位移	276
8.3.4. 俄歇精细结构	284
8.4. 俄歇能谱学在吸附及多相催化领域中的应用	285
8.4.1. 元素的鉴定	285
8.4.2. 定量分析	286
8.4.2.1. 俄歇电流 $I_{i,n}$	286
8.4.3. 样品深度成分分析	290
8.4.4. 横向分辨——表面影像 (Surface Imaging)	291
8.4.4.1. 物理影像——扫描电子显微镜, SEM	291
8.4.4.2. 化学影像——扫描俄歇微探针 (Scanning Auger	

Microprobe SAM)	291
8.4.5. 俄歇能谱的应用实例	293
8.4.5.1. 俄歇能谱测定反应中间物——在Fe(110) 面上 的NH ₃ 反应	293
8.4.5.2. 铜催化剂的表面毒化	294
8.4.5.3. Ni-Al甲烷化催化剂的硫毒化——SAM的应用	297
8.4.5.4. AES及LEED配合研究硫-氧在Cu (110) 表面反应的 动力学及机理	300
9. 外延X射线吸收光谱精细结构(Extended X-ray Absorption Fine Structure, EXAFS)	306
9.1. EXAFS 的基础	306
9.1.1. EXAFS 光谱及其起源	306
9.1.2. σ -德拜·瓦勒 (Debye Waller) 因子	309
9.1.3. 非弹性散射	311
9.1.4. 多重散射	311
9.1.5. 中央原子的电子构型 (configuration) 及电荷的影响	314
9.2. EXAFS数据分析	315
9.3. EXAFS实验	318
9.4. EXAFS的应用	320
9.4.1 生物化学体系——铁硫蛋白质的研究	321
9.4.2 催化领域的应用——双金属簇催化剂结构研究	323
参考书籍与文献	333

1. 固态化学基础

1.1. 缺陷——点、线、面及电子缺陷

热力学第三定律告诉人们，除了处在绝对零度，所有的物理系统，都存在不同程度的不规则分布（即熵不等于零）。所以在一个真实晶体中，总有一种或几种结构上的缺陷。这些缺陷对固体的物理化学性质起着十分重要的作用，例如对化学活性、催化活性、颜色、电导作用和扩散过程等等。

固体内的缺陷大致可分为以下几种。

1.1.1. 点缺陷 (Point defects)

1.1.1.1. 本征缺陷——肖德基与费莱柯缺陷

离子化合物

本征缺陷 (intrinsic defects) 有肖德基 (Schottky) 缺陷和费莱柯 (Frenkel) 缺陷两种类型。

一个肖德基缺陷是由一个阳离子缺位和一个阴离子缺位所组成，是成对出现的，原来的阳阴离子则跑到表面去，如图1-1所示。

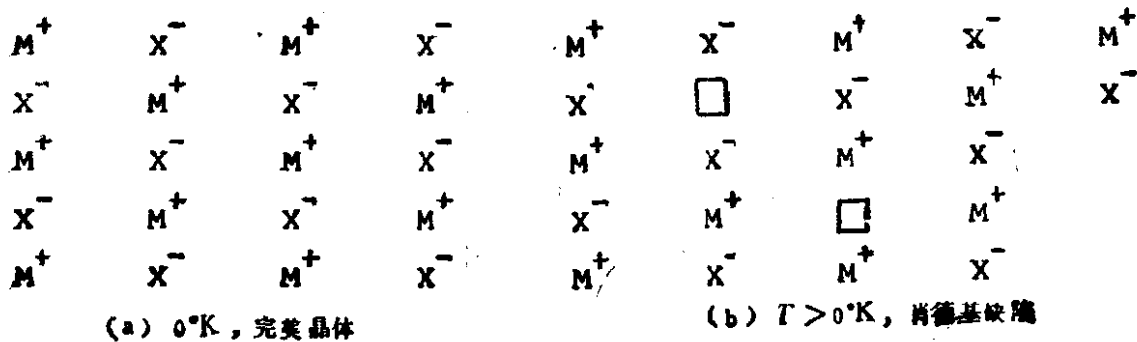
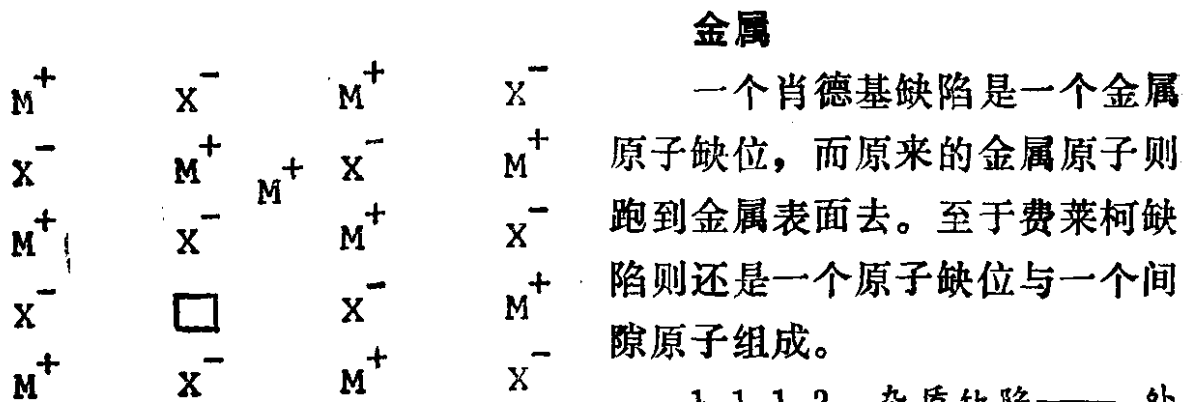


图 1-1 晶体在 $T > 0K$ 时具有缺陷

若晶体的组成为 MX_2 ，则为了保持表面的电荷中性，每一个肖德基缺陷将由一个M缺位和两个X缺位所构成，而一个费莱柯缺陷是由一只间隙离子和一个缺位所组成，这是由于晶格中的离子，离开了它的正常位置而移到晶格间隙所造成的，如图1-2。



1.1.1.2. 杂质缺陷——外

来的缺陷

图 1-2 费莱柯缺陷

当一个一价离子化合物 MX

渗入一些可以离化为二价阳离子的金属原子时，会产生阳离子缺位。每一个杂质原子的存在会产生一个阳离子缺位。这种缺陷叫外来缺陷(extrinsic defects)。其数量与温度无关，而只与杂质原子数目有关。即是说，对温度而言是个常数。NaCl渗入了Ca或Mg就是典型例子。当然，如果渗入的是Al，那么一个Al原子会产生两个Na离子缺位。

1.1.2. 线缺陷——位错

边位错与螺旋位错

顾名思义，线缺陷(Line defects)涉及一条原子线的误放，因此也叫位错(Dislocations)。常见的线缺陷为边位错(edge dislocation)及螺旋位错(screw dislocation)两种。

边位错

在一个完整的晶格上，如加上半个面的原子就产生一个边位错，如图1-3(a)所示。位错线通过图中 $\perp$ 点，垂直于纸面上， $\perp$ 点称为边位错显现点(point of emergence)。原子在这个固体内的滑动将会沿 AA' 面进行，因此 AA' 叫滑动面，图中的 $\perp$ 标志这个位错的符号。特加的半个原子面在 AA' 面之上。图1-3(b)则是

个三维空间的边位错模型。

螺旋位错

想像我们像图1-4中一样，把一块晶体割裂，然后把右边往下切，直至左边的 A 与右边的 A' 差了一个原子距离。如此一来，固体中原来彼此平行的每一个原子面现在变为参差不齐，好象一个螺旋一样。螺旋的轴（在 S 点伸出，与 Z 方向平行）就是位错线，显现点为 S ，滑动面则为 $AA'BB'$ 。

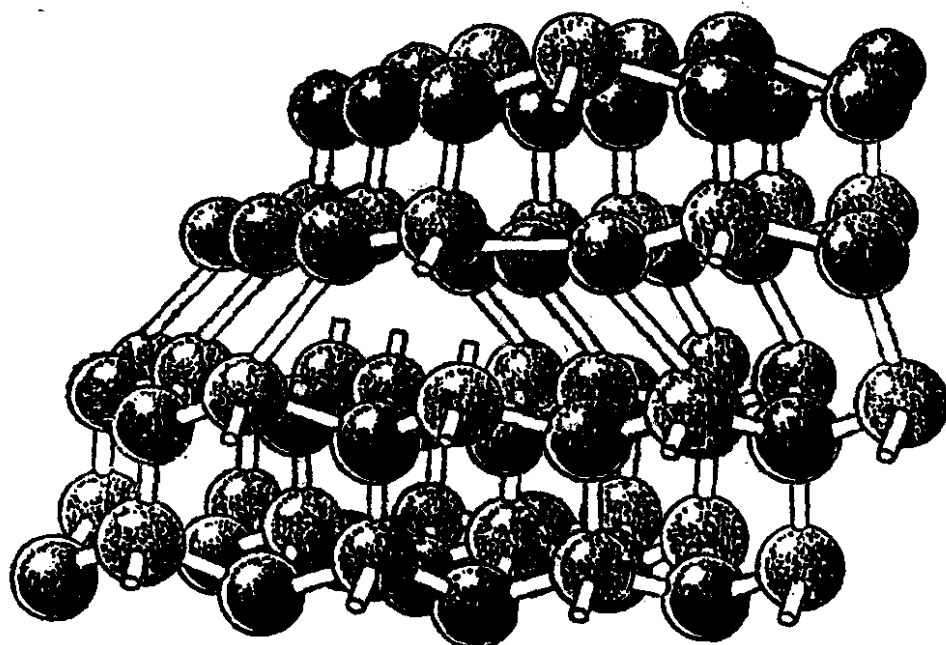
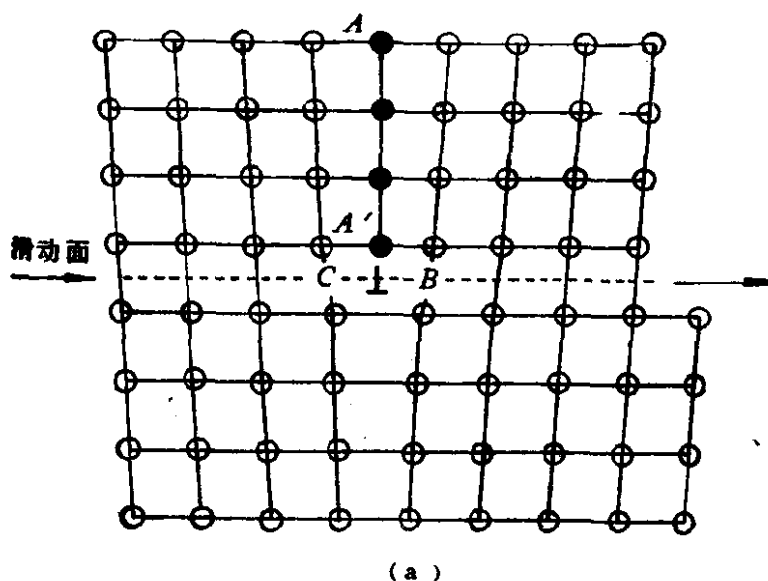


图 1-3(a) 边位错的二维切面；(b)三维波与棍的边位错模型〔参(1)〕

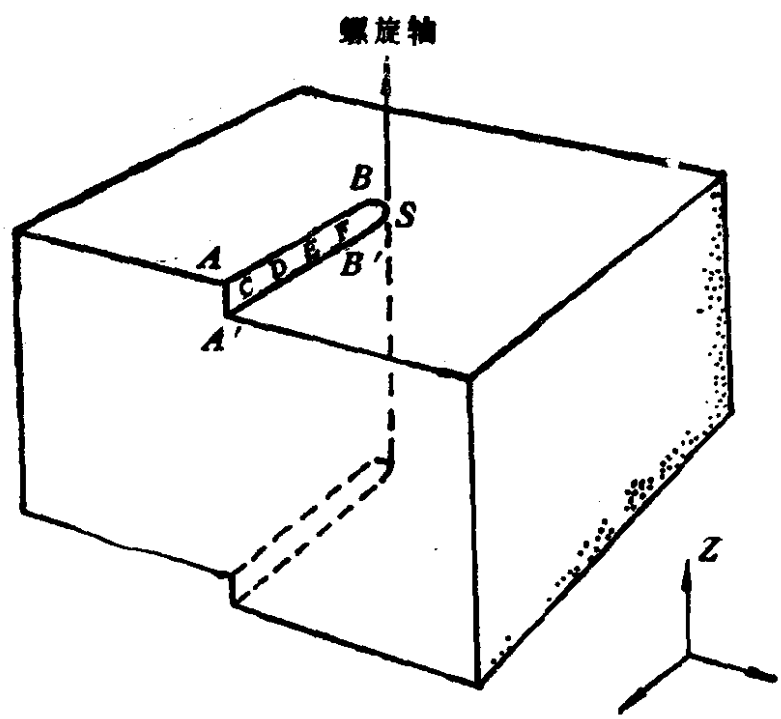


图 1-4 螺旋位错 (S为显现点)

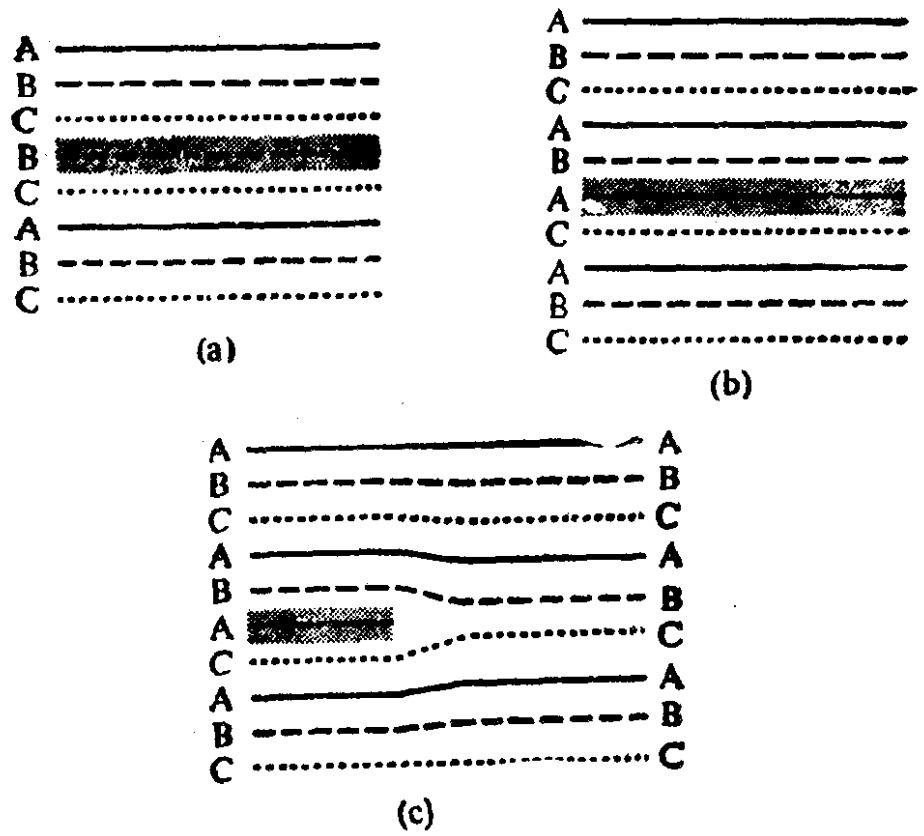


图 1-5 堆垛层错

(a) ABCABC规则层中少了一A层; (b) ABCABC规则层中多了一A层; (c) 在晶体中终止的层错——局部位错

1.1.3. 面缺陷

堆垛层错与颗粒边界

常见的面缺陷 (plane defects) 是堆垛层错 (stacking faults) 及颗粒边界 (grain boundaries)。

堆垛层错

由于晶面的错配 (mismatch) 和误位 (misplacing) 所造成。这可用图1-5来说明。对于一个面心立方的理想晶体, 其晶面应为 ABCABCABC 的顺序排列。在图1-5 (a) 中是少了一个 A 面; 1-5 (b) 中多了一个 A 面; 1-5 (c) 中多了半个晶面, 从而造成层错。同样, 对于六方密堆的晶体, 理想排列为 ABABAB, 它亦可以造成面缺陷——堆垛层错。

颗粒边界

任何实际晶体常常是由许多小块的晶粒拼嵌而成。小晶粒的中间部分结构是完整的, 但在晶粒之间的界域必然是非规则的。因为毗邻的晶粒的排列方向是不同的, 如图1-6所示。在晶粒 A 的中部虚线部分 C, 原子排列是规则齐整的, 但在边缘地带如 B, 原子排列是不规则的。颗粒边界因此是一种面缺陷。

1.1.4. 电子缺陷

自由电子与正空穴, 激子

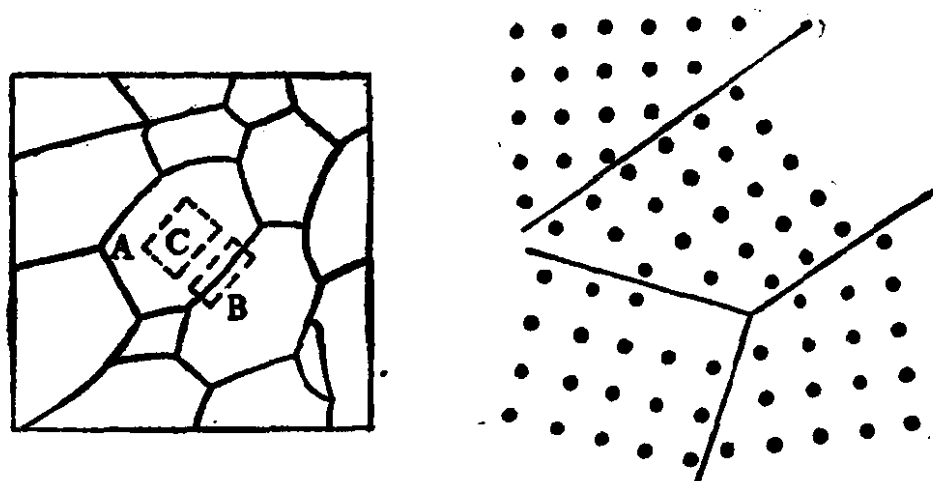


图 1-6 颗粒边界

在 C 部分内原子排列是完美的, B 为边界区, 右图显示晶粒中部及边界的原子排列〔参(2)〕