

目 录

第一章 催化反应动力学	1
I. 引言.....	1
II. 反应速率及选择性的定义.....	4
III. 小实验反应器的类型.....	6
A. 流动反应器.....	7
B. 静态反应器.....	18
IV. 小反应器系统的某些细节.....	22
A. 反应器.....	23
B. 加热介质与控制装置.....	24
C. 液体进料泵.....	27
D. 气体循环泵.....	29
V. 催化动力学实验的简短讨论.....	30
A. 催化剂的预处理.....	30
B. 蒸发金属膜的制备.....	32
C. 动力学实验中标记分子的使用.....	33
D. 速率数据的经验分析.....	35
E. 中毒实验.....	37
参考文献	44
第二章 催化剂表面积和孔结构的测定	48
I. 引言.....	48
A. 概论.....	48
B. 术语和方程式.....	48
II. 物理吸附方法.....	52
A. 引言.....	52

B.	亨利定律区域	52
C.	单分子层区域	59
D.	单分子层以后区域	64
E.	孔隙率和密度	71
F.	吸附装置	75
G.	混合液体的选择吸附	85
H.	润湿热	86
III.	压汞法	88
IV.	化学吸附法	89
V.	X射线法	91
A.	引言	91
B.	小角度散射	92
C.	谱线宽化法	92
VI.	显微镜法	93
VII.	放射性同位素法	94
VIII.	流速法和扩散法	95
A.	通过填充床的强制流动	95
B.	通过催化剂颗粒的扩散流动	96
IX.	其他方法	96
A.	引言	96
B.	催化活性	96
C.	溶解速度	97
D.	电解极化	97
E.	沉降法	98
F.	光干涉法	98
G.	从孔中置换液体	98
H.	顺磁法	98
X.	各种方法的比较	99
XI.	具有分子大小孔的物质	99
符号表	99

参考文献	104
第三章 表面电位	113
I. 一般原理	113
A. 功函数	113
B. 接触电位差	115
C. 温度引起的功函数变化	116
D. 吸附引起的功函数变化	117
II. 功函数和表面电位的测量原理	119
A. 一般问题	119
B. 振动电容器	120
C. 静态电容器法	121
D. 热离子发射和二极管特性	121
E. 磁控管法	125
F. 量热计法	125
G. 光电法	126
H. 场发射法	130
I. 电子反射法	132
III. 实验方法	133
A. 概述	133
B. 测量表面的制备	133
C. 参比表面	136
D. 振动电容器法	139
E. 静态电容器法	152
F. 二极管法	156
G. 光电法	165
IV. 应用于催化问题	173
A. 化学吸附态	173
B. 吸附质的可动性	176
C. 化学吸附物种的浓度和状态	177
D. 催化剂表面结构的改变	178

E. 中间表面络合物的形成和性质	179
F. 应用于非金属催化剂	180
G. 结论	181
参考文献	181
第四章 场电子及场离子发射显微镜	186
I. 引言	186
II. 场发射显微镜	186
A. 场电子发射显微镜原理	186
B. 场发射显微镜的操作和应用	199
III. 场离子显微镜	218
A. 场致电离理论	220
B. 场离子显微镜的操作和应用	223
IV. 总结	230
V. 附录	230
参考文献	234
第五章 超高真空系统中的化学吸附	236
I. 引言	236
II. 闪脱谱法	237
A. 原理	237
B. 实验	247
C. 结果	260
III. 蒸发膜	278
IV. 结束语	281
参考文献	282
第七章 催化剂的半导性、光电导性以及有关性质的测量	285
I. 电导	292
II. 光催化现象和光电导的测量	303
III. 加热发光曲线	308
IV. 霍尔系数的测定	312

V.	光电磁效应	315
VI.	热电现象: 塞贝克效应	317
VII.	总结	319
参考文献		320
第九章 表面酸性的测量		325
I.	引言	325
II.	水相法	327
	A. 水浆的苛性碱滴定	327
	B. 离子交换	328
III.	非水液相法	330
	A. 吸附指示剂滴定	330
	B. 电位滴定	335
	C. 浸润热	335
IV.	气相吸附	336
	A. 氨	336
	B. 噻啉	344
	C. 吡啶中毒的气相色谱法	347
	D. 乙硼烷	348
	E. 二氧化碳	350
	F. 烯烃	350
	G. 酸性分子吸附物	351
V.	氢-氘交换反应	353
	A. 微分氢分析	353
	B. 竞争交换反应	355
VI.	指示反应	356
VII.	光谱法	359
	A. 表面羟基的红外光谱	359
	B. 吸附分子的红外光谱	360
	C. 吸附分子的可见和紫外光谱	361

VIII. 新的不常用的方法.....	362
A. H原子的低温 γ 辐射	363
B. 研究铝配位数的X射线发射光谱法	363
C. 吸附分子的介电常数	364
IX. 总结	365
参考文献	366
第十章 催化中的一般磁性测定方法.....	370
I. 磁性的种类	370
II. 磁性所产生的力.....	371
A. 磁矩	371
B. 抗磁体所受的力	372
C. 顺磁体所受的力	373
D. 作用于铁磁性物质上的力	376
III. 技术	380
A. 一般介绍	380
B. 古依系	383
C. 法拉第系	386
D. 磁感应方法	390
E. 用于校准的标样	392
IV. 应用	393
A. 抗磁性	393
B. 顺磁性	393
C. 铁磁性	395
V. 结论.....	401
符号表.....	401
参考文献.....	403
第十一章 电子自旋共振波谱学.....	405
I. 引言	405
II. 电子自旋共振波谱.....	408

A.	基本现象	408
B.	弛豫效应	411
C.	信号强度	414
D.	超精细相互作用	415
E.	相互作用	418
III.	固体中的共振	420
A.	过渡元素的离子晶体中的共振	420
B.	其他晶体中的共振	429
C.	分子自由基的电子自旋共振	431
IV.	各向异性效应	433
A.	单晶	433
B.	粉末与玻璃状物	434
V.	催化应用	439
A.	结构	439
B.	吸附分子的特性	443
C.	活性对比	444
VI.	结束语	445
参考文献	446
内容索引	450

第一章 催化反应动力学

Robert B. Anderson

Department of Chemical Engineering

McMaster University

Hamilton, Ontario

1. 引言

催化是一个动力学过程。大部分催化研究包括动力学现象的研究，即反应速率和影响速率因素的定量研究。催化剂增加反应速率，并且(或者)使反应向着生成所需产物的方向进行。对任何一种催化剂的价值的最终评定，要看它在所牵涉的有意义的化学反应中的行为如何；因此，动力学实验是重要的，并应合理地设计。动力学的最终目的是建立基本速率方程，该方程应与动力学数据相符合，并与反应机理的观察结果相一致。Burwell^[23]把催化反应机理定义为“通过任何一种信息把其他可以想象的机理都排除以后所剩下的那个东西”。同样的判据也可用于基本速率方程。但是，像实用经验速率方程那样较有限的结果，对于催化过程的理解和应用也是有价值的。一般来说，由于动力学主要涉及反应过程的较慢的步骤，因此，只用动力学的测定结果不能对催化反应给出完整的描述。

催化反应速率的研究，对于从经验性的活性测试到工程研究到基础动力学研究的不同目的，可以各种不同的方式进

行。本章只涉及从实验室或小型反应器中获得可靠动力学数据的方法。

一般来说，获得催化剂表面反应动力学方程的工作是够困难的，因此，必须尽可能地避免传质和传热所引起的复杂情况。对于与传质和传热结合在一起的反应，中等复杂的模型体系的微分方程的解可以用数值方法得到，对这种情况，有大量的文献可以利用，下列文献可作为初步参考^[65,67,79,81]。通常，对颗粒形状和孔结构性质作出使之简化的假定后，就可求得给定的速率方程的解。如果可能得到微分方程的精确解，与数值解相比常常也没有什么优越性，因为精确解对进行实验数据的简单作图来说，通常是太复杂了。研究者必须借助于作图法来匹配曲线，而这些曲线往往很少具有鲜明的特征。从这些讨论可作出的结论是：研究工作者在测定一个催化反应的动力学时，应当尽可能地避免传质和传热所带来的复杂性。一旦建立了动力学，其结果可用合理的近似外推到实际情况，此时传质和传热是重要的。在催化剂床中对传质和传热重要性进行估计的实用要领在文献上已有报道^[82]。因此，研究的目标应当是测定没有其他复杂因素时表面反应的动力学。

有用的反应器具有简单的流动型式，其中有不进行混合或完全混合两种类型。理想的催化剂床应当是恒温的，颗粒之间和颗粒内的传质和传热与反应速率和热产生速度相比，应该是很快的，并且流动型式应该是活塞型，或者是彻底的搅拌型。对简单动力学实验的其他要求是在相当长的时期内，最好是几天内，有稳定不变的催化行为，以及对某些或全部反应物和产物组分有精确的分析方法。

选择适当的反应器或用惰性颗粒稀释催化剂，则颗粒间传质和传热作为一个重要因素可被消除，而颗粒内传质和传热是催化剂的一种性质，但这一传递过程的影响可以通过把

颗粒度减小而减到最小*。 这些问题有时可以在某种条件下测定动力学来避免,比如反应进行慢,或者在惰性圆球或圆柱中浸涂薄层“活性催化剂”^[24],而制成特殊的催化颗粒。 但是,我们知道,在第一种条件下,例如,如果温度和压力大大降低的话,反应的动力学和机理可能变化;在第二种情况下,即使制备方法是类似的,专门做的催化剂可能并不能代表给定的实际催化剂。

实际工作中,研究人员应当首先做不同粒度催化剂样品的活性试验。 如果单位重量催化剂的活性随粒度减小而增加,并且最终成为常数,那末活性为常数的粒度可能就不受颗粒内传质的限制了。 颗粒内传质和传热的限制将改变速率方程常数与温度的关系。 对传质限制,表观活化能将随温度增加而减小,而对传热限制来说,放热反应的表观活化能随温度的增加而增加,吸热反应的表观活化能随温度上升而减小。 固定床中的总过热,除用惰性固体高度稀释的催化剂床外,可以通过直接测量温度或观察在一个温度范围内转化率随温度的变化来检测。 如果在升高温度时,转化率由低而高剧烈上升,或者若在降低温度时发生相反的情况,则催化剂床显著地过热。

在这一章中只考虑固定床或搅拌反应器,因为只有这两种类型(当使用适当时)得到的数据,才能直接予以解释。 小型流化床反应器对基础动力学研究是不合适的,因为气流与催化剂混合的型式很复杂,并且适当地流化只在很有限的气流大小范围内才出现,它们可能是同样重要的。

作者假定读者已具有一些反应器及实验系统组件的知识。 在大多数情况下,只给出反应体系的一般描述,而未给予详述,因为任一反应与催化剂的组合都可能需要具有自己的

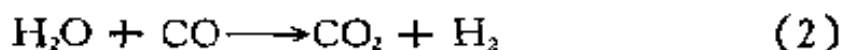
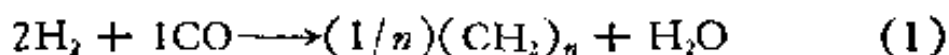
* 此段原文将“颗粒间”及“颗粒内”弄颠倒了,已更正。 ——译者注

特点。实验者针对自己的问题设计一反应系统，而不采用用于别的工作的装置，这常常是有利的。现在，对中压到高压操作系统，测量与控制的最好装置、可靠的阀和配件可利用现成商品；因此，这些部件就不加以考虑了。在整个这一章中，只描述了使用固体催化剂的体系；不过，搅拌静态反应器部分亦适用于均相及不溶混的液体催化剂。

首先给出微分反应速率与选择性的定义，接着描述流动态和静态反应器及解释速度数据的方法。第三部分研究一些小反应器系统的实验细节，如反应器及加热介质。这一章的最后一部分，提出了几项催化动力学选题，包括催化剂预处理、蒸发金属膜的制备、数据的经验分析，最后是一篇对中毒实验的中等篇幅的阐述。

II. 反应速率及选择性的定义

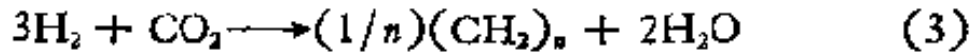
对任何一类反应器，必须选择某种或某些反应物或产物作为正向反应进程的指示。对于简单计量反应，如氨合成，可以选择任一反应物或产物组分用于计算反应速率。可是，出口气中氨的分数能够快速而准确地测定，因此，微分反应速率常以这一量为基础。对具有可变计量的更复杂的催化过程，组分的选择就有些任意了，可是，选择还必须是以利用具有中、高精度的简单分析方法为基础。在铁和钴上费-托 (Fisher-Tropsch) 合成是按下述连续反应进行的*：



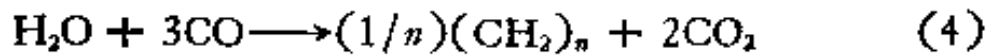
此处，烃类分布在从甲烷到高分子量蜡的范围内变动，而且，用实验室反应器中的少量样品作烃类全分析也是不可能的。

* 实际情况常因生成脂肪烃及含氧分子而要更复杂一些。

反应速率可以进料组分 H_2 、 CO 或 $H_2 + CO$ 为基础,选取后者是有利的,因为 3 克分子的 $H_2 + CO$ 产生 $1/n$ 克分子 $(CH_2)_n$,而与消耗的 H_2 与 CO 的比例无关.并且,这一关系式对费-托合成中一般不发生的下述反应也是成立的:



及



由于 1 克分子 CO 生成 1 克分子 H_2 ,所以,这一速率定义不受水蒸气变换反应[式(2)]的影响.

对搅拌反应器,微分反应速率表示为

$$r = (1/W)dn_i/dt \quad (5)$$

式中 n_i 是消耗反应物或生成产物 i 的分子数, t 是时间, W 是所用催化剂的某种量度:重量、体积、活性组分重量或者表面积.对固定床催化剂,反应速率是床层位置的函数,正如下节将描述的,式(5)只能用于床层的微分增量上.

在流动反应器中,用接触时间说明微分反应速率,甚至专家们也会推出不正确的方程. Hougen 和 Watson^[41] 的流动平衡法是比较好的,因为从它能直接得到正确的公式.

对于热力学上两种或几种产物都可能的反应,如费-托合成或加氢精制,以进料组分为基础描述反应速率是方便的,也常是适当的.各种产物的生成可用所谓“选择性”这个量来表示.在文献中,催化剂产生一特定产物或产物组分的倾向用各种方法表示;但是,某些定义很难认为是合理的.生成组分 h 的选择性 J_h 可以定义为

$$J_h = \frac{\Delta M_h}{\Delta M_i} = \frac{m_h}{x_i} \quad (6)$$

式中 ΔM_h 为当反应物 i 消耗了 ΔM_i 时所生成的 h 的量; m_h

是在反应器中引入单位量 i 组分时产生的 h 量, x_i 是组分 i 的转化分数. 在式(6)中,应当使用一致的单位,如克分子/克分子、重量/重量,并且反应物 i 也应当与定义反应速率时所用的组分一样.偶尔也使用混合单位;特别是某些有用的产物是蒸馏馏分时,如在费-托合成中,选择性常用每消耗一标准立方米的 $H_2 + CO$ 产生多少克产物来表示.

选择性 J_h 是一个积分量,表示时间从零到 t 在静态反应器中所生成的 h 量,或表示流动体系中从催化剂床进口到床的某一位置上所产生的 h 量(为简单起见,在讨论流动反应器时,只考虑具有恒定进料速率的体系,此时由改变床层长度来改变时间).在时刻 t 时,或在床层某一给定位置上,代表 h 的瞬时产量的微分选择性 j_h ,可以表示为

$$j_h = \frac{dM_h}{dM_i} = \frac{dm_h}{dx_i} \quad (7)$$

乘积 rj_h 是给定时间或床层位置上产生 h 的瞬时速率.至少,在原则上,微分选择性可以同给定时间或给定床层位置上的温度以及反应物和产物的分压或浓度关联起来.选择性方程加上对总包反应的速率方程提供了产物生成速率的完全数学描述.遗憾的是,大多数实验测量结果的总包精确度常常是太低了,以致对选择性数据不能进行微分.因此,微分选择性只在少数情况下才予以考虑,如在费-托合成中氢和一氧化碳的相对使用^[5].




III. 小实验反应器的类型

在这一章中,按照下述提纲分析各类反应器:

- A. 流动反应器
 - 1. 积分固定床反应器
 - 2. 微分反应器

3. 搅拌流动反应器
 4. 脉冲微型催化反应器
- B. 静态反应器

在描绘反应器的示意图中,图 1、图 2 及图 4—6,画斜线和交叉斜线的部分有下述含义:

-  加热介质及/(或)绝缘质
-  预热用的惰性固体固定床
-  催化剂固定床

流动反应器经常用于催化动力学研究中,所以将首先讨论。

A. 流动反应器

1. 积分固定床反应器

如图 1A 所示,此处反应器常为内径 1.5 厘米或更小的圆管,带有把催化剂固定在某一确定区域的装置,并放在一恒温介质中。原料以一可测匀速进入反应器,通过预热段,再经过催化剂床到达回收或测量产物的部分。为保持恒定操作压力必须使用适当的压缩机、进料泵、减压伐及背压调节器。对气态反应物,气体钢瓶是压缩气体的方便来源。小的液体进料泵将在以后讨论。

对积分反应器,微分反应速率在活塞型流动情况下,可由 Hougen 及 Watson^[44] 方程定义。为保证动力学遵守插塞型流动方程,催化剂床的长度与直径对颗粒直径之比,应当分别大于 30—100 和 6—10^[44]。如果进料组分 i 被用作正向反应进程的指标,那末组分 i 的消耗分数 x_i 将从零沿着床层增加。对于进料速度 Q_i ,比如为每秒多少克分子,在床层增量 dW 中起反应的 i 的量等于 $Q_i dx_i$, 并且

$$r dW = Q_i dx_i \quad (8)$$

于是
$$r = dx_i/d(W/Q_i) \quad (9)$$

当 W 用被催化剂所占据的反应器空间的体积来表示, 而 Q_i 是每小时组分 i 的体积(标准温度压力)时, 方程成为

$$r = dx_i/d(1/S_i) \quad (10)$$

式中 S_i 是组分 i 的小时空间速度, 而 r 为每小时每立方厘米催化剂所占的空间中起了反应的组分 i 的立方厘米数(标准态)。微分反应速率 r , 用于检验所假定的动力学方程, 是不能由积分反应器直接得到的。积分反应器所得到的是积分反应速率 $x_i S_i$ 。如式(9)所示, 反应速率数据可以这样取得: 在给定量催化剂时改变进料速率, 或在给定进料速率时改变催化剂量, 或两者同时改变。通常容易改变流速, 而不是改变催化剂用量。一般步骤包括在恒定的进料组成、压力和温度下, 对数种进料速率测量转化率和产物组成。对每个有兴趣的进料组成、温度和压力可以作类似系列的测定。因此, 每一

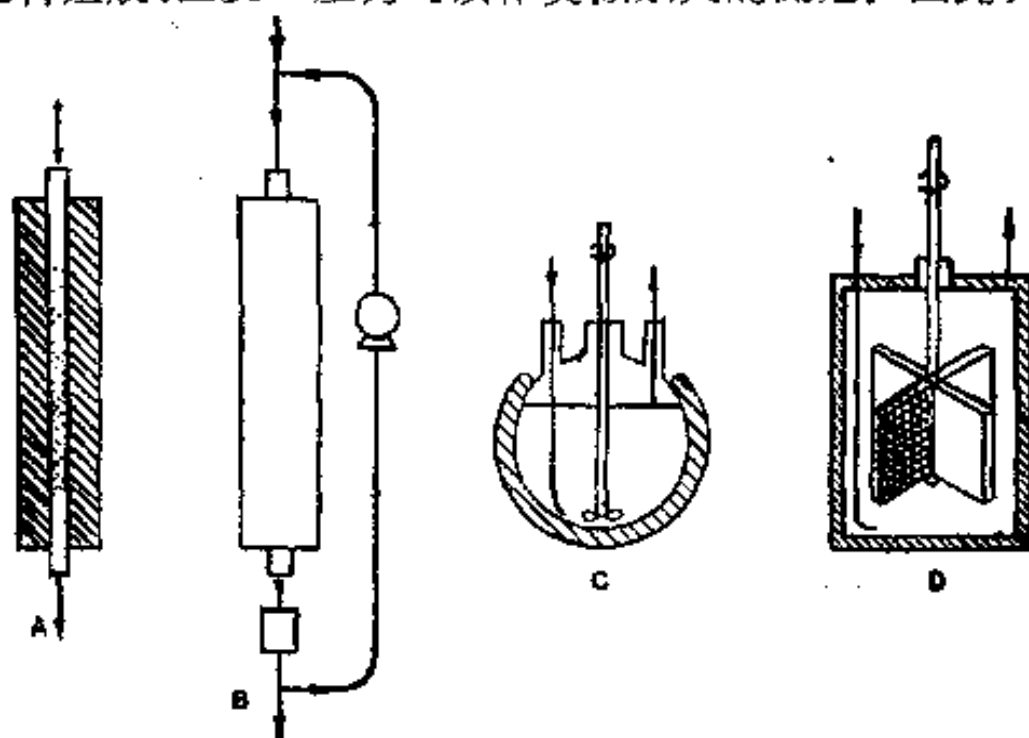


图1 流动反应器示意图: A, 单位固定床反应器; B, 循环固定床反应器, 反应器细节与 A 相同; C, 用于液体和粉状催化剂的简单搅拌反应器; D, Carberry 固定床搅拌反应器, 搅拌器叶片是一种金属网篮, 只在一个叶片上示出催化剂。

系列测定都提供了 x_i 及出口气组成作为 W/Q_i 或 $1/S_i$ 函数的数据。

所假定的动力学方程式可以用下述二种方法进行检验:

(a) 对积分速率数据作数值微分而求出 r , 再把 r 与所假定的速率方程作直接比较, 就能检验方程 f

$$r = dx_i/d(1/S_i) = f(P_A, P_B, \dots, P_R, P_S, T) \quad (11)$$

式中, P_A, P_B 和 P_R, P_S 分别为反应器出口处反应物及产物的分压。

(b) 方程式可以积分, 将所得到的方程用于检验积分数据

$$1/S_i = \int_0^{x_i} (1/f) dx_i = F(P_A, P_B, \dots, P_R, P_S, T) \quad (12)$$

如果反应的计量数是常数, 速率方程 f 可以表示为 x_i 的函数 $g(x_i)$, 并积分给出

$$1/S_i = \int_0^{x_i} [1/g(x_i)] dx_i = G(x_i) \quad (13)$$

方法 (a) 是最简单的; 但为了得到即使中等准确度的数值导数, 也要求有很准确的速率数据。采用方法 (b) 常得到复杂的方程, 其中某些常数还不得不用尝试法来求得。氨的合成是对一个表面上似乎简单的方程积分而实际上很复杂的极好例证^[6]。数值微分的最小二乘法已由 Hershey 等给予了很好的阐述^[39a]

沿着一个长固定床反应器的长度方向, 在不同部位作流体取样的反应器已有描述^[10, 29]。这种反应器的进料速率和催化剂量都是容易变化的。如果反应包括很大的体积变化, 可以在进料中添加如氩那样的惰性组分, 从惰性组分浓度的变化, 可以计算出体积的变化。这种类型的反应器, 由于可以在很短的时间间隔中, 在所有取样孔进行取样, 故可有效地用于活性随时间连续变化的催化剂。

说明颗粒间传质和传热重要性的试验是在恒定 w/Q_i 下, 测定反应物的不同线速时的转化率, 由改变催化剂床的长度来实现 w/Q_i 恒定不变. 如果在所研究的流速范围内转化率与线速度无关, 而传质和传热系数在此范围内又随线速度显著变化, 那就可作出结论: 传质和传热是不重要的. 然而, 由于小型实验反应器很多是在低雷诺数大约为 10 的条件下操作, 而此时传热传质几乎不依赖于线速度, 这样的诊断性试验可能就无效了^[40]. 因此, 对雷诺数小于 50 的情况, 这种试验就不必考虑了.

2. 微分反应器

如果分析方法有足够的准确度, 能够测出反应物转化率的很小变化或测出产物的很小浓度, 那末就通过在转化率低于 5% 的情况下进行实验, 数据分析就可以简化. 在这种条件下, 微分反应速率 r 近似地等于 $x_i S_i$, 也即

$$\text{Limit}_{x_i \rightarrow 0} x_i S_i = dx_i/d(1/S_i) = r \quad (14)$$

在这种条件下, 和催化剂接触的流体组分与进料组分近于相同. 原则上, 相应于任何转化率的组成都能够预先制备, 并用作催化剂的进料. 遗憾的是, 只对几个反应体系有足够准确的分析方法可供采用. 例如, 氨的合成^[18]和分解^[56,57]. 假如反应混合物比较简单, 那末利用灵敏鉴定器(如火焰离子化鉴定器)的现代气相色谱法或许是可以胜任的.

当测量组成的中等变化时, 使用循环法可以使每次气体通过时的转化率都保持相当低, 从而满足式(14)的要求. 循环系统的示意图见图 1B. 这里, 量 $x_i S_i$ 近似于 r, S_i 还是组分 i 的进料速度, 而 x_i 是 i 的转化分数. 如果循环比很高, $x_i S_i$ 能够与循环气的组成关联起来. 循环气的组成和微分反应速率可以因改变进料速率和组成而改变. 在某些实验中,

利用冷阱或化学吸收剂从循环气流中把反应产物除去是有利的。循环泵和导管常常接近室温，大多数在室温下为液体的化合物至少其中有一部分可从循环系统中除去。

Schwab 反应器^[68,79]是带有循环系统的有用的微分反应器，用于研究可蒸馏液体生成气态产物的催化分解反应，如甲酸分解成氢和二氧化碳。循环是用使液体恒速沸腾汽化的方法获得的。蒸汽向上流过催化剂床，再冷凝并返回到蒸馏瓶中。反应器可以保持在高于液体沸点的任一所要求的温度。

气态产物通过冷凝器流出，而微分反应速率从这气体产物的流速即可得到。沸腾汽化速度用冷凝器底部的数滴器来测量。为了决定分解反应是否只产生所希望的气态产物，必须对沸腾液和气体产物进行分析。例如，在某些催化剂上，甲酸分解成一氧化碳和水。为使冷凝蒸汽不返回到蒸馏瓶中，系统可以再作改进^[43]。

3. 搅拌流动反应器

搅拌反应器常应用于使用细粒度催化剂的液相反应。如图 1C 所示，当催化剂和溶液被一机械装置有效地搅拌的时候，进料由反应器一端进入，出口液体从另一端出来。如果搅拌适当，流体的温度和组成在整个反应器内将一样，微分反应速率等于 $x_i Q_i / W$ ， x_i 是组分 i 的转化率， Q_i 是 i 的进料速率，而 W 是催化剂的重量。

因为气体在液相中的溶解速率可能是较慢的过程之一，所以进行液体和气体间的催化反应(如加氢反应)是很难没有传质问题的。颗粒内扩散问题可能是同样难以克服的，因为液体的扩散率比气体常常要小 10^4 倍。因此，应当使用便于从液体分离出来的尽可能小的颗粒。

第 III 部分 A, 2 中描述的循环反应器同样可以看作是固

定床搅拌反应器的例子。搅拌作用是由循环泵提供的。Carberry^[24, 25]描述了一种固定床搅拌反应器,如图 1D 所示,在这种反应器中,催化剂床附装在搅拌器上。在快速转动催化剂组件时,流体被彻底地搅拌,并以很高而未知的流速流过催化剂颗粒,在这样的情况下,颗粒间的传质和传热应当是有效的。所报道的从负载型的钯催化剂上在 200--235℃ 时一氧化碳氧化数据,与以前在蒸发金属膜和金属丝上的结果是一致的。在这类或其他的搅拌反应器中为确定完全混合的最低转动速度,应当进行脉冲试验^[16, 54, 55]。

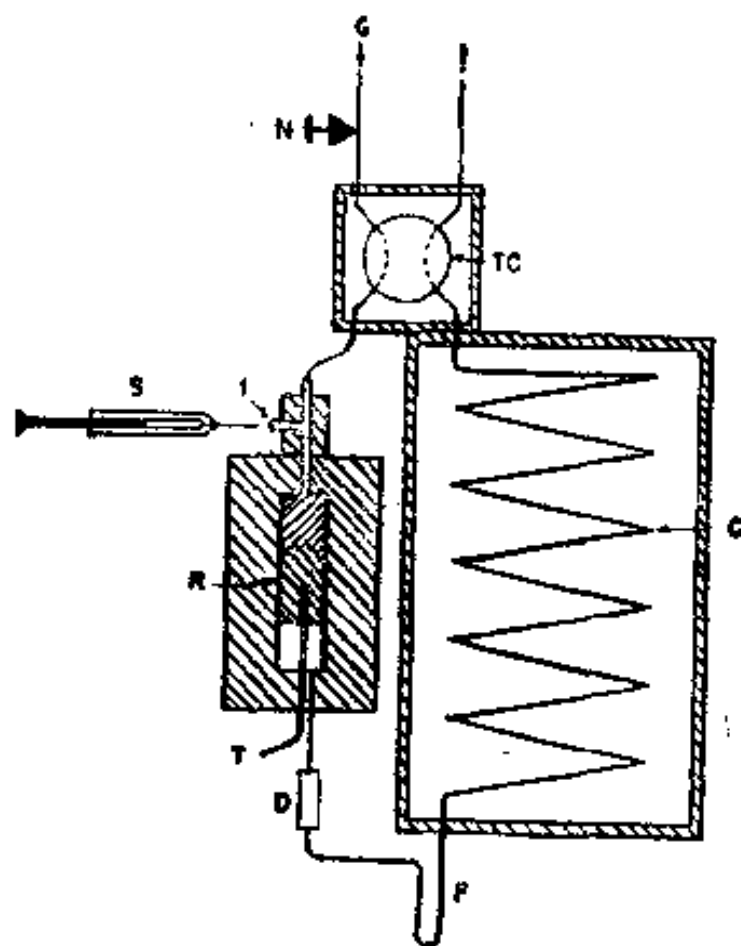


图 2 脉冲微型催化反应器; C, 气相色谱柱, G, 载气; I, 注入口; N, 针阀式流量控制器; R, 反应器; S, 标准微量注射器; T, 热电偶; TC, 热导池或其它鉴定器; 选配部件; D, 干燥器; F, 冷冻用阱。

4. 脉冲微型催化反应器

Tobin 等^[34,77]的微型催化反应器是由附装在气相色谱柱上的小反应器组成的,如图 2 所示.载气可以是惰性物质也可以是反应物之一,以一均速流过系统.一个小的反应物脉冲,几立方厘米气体或千分之几立方厘米的液体,在反应器的前方注入载气.进样系统应当仔细设计,以便脉冲的大小和浓度分布都是可重复的.反应器具有一放在留样网上的约 5 立方厘米催化剂和作为预热体的 5 立方厘米惰性固体.在大多数应用中,电加热的玻璃或石英反应器经证明是方便的.载气随后流到恒温浴中的气相色谱柱中,然后到鉴定器.常使用具有快速响应特性的热导池,如 GowMac 的交叉臂式热导池.然而,在一些情况下,其他鉴定器因其高灵敏度也可以使用.对微型反应器,色谱柱应当选择通常气相色谱上能将对研究项目有用的组分进行清晰分离的色谱柱,因为催化剂床中进行的过程可能使进入色谱柱的脉冲浓度分布加宽^[44].在某些情况下,催化剂床可以作为色谱柱^[44].

除了刚才描述的基本部件而外,某些附加部件(图 2 中已绘出一部分)在特殊体系中已证明是有用的:

(a) 在注入点与反应器间有几英尺空管作为样品分散段,将使浓度分布充分拉宽,以便使反应器中发生的进一步分散不致于很大.当载气是一种反应物时,在分散段上充分混合是有利的,以免当脉冲通过催化剂时脉冲完全取代了载气.为测量浓度分布,可直接在催化剂前和催化剂后安装辅助热导池^[59].

(b) 在色谱柱上水常是难以分辨的.如果水是一种反应产物,可以用含有 3A 或 4A 分子筛或适当化学干燥剂的干燥装置把它除去.

(c) 如果产物从催化剂上慢慢地洗提出来,可直接在反

反应器后放一个液氮冷阱。当把冷阱浸入热水中时，冷凝的样品可立刻进入色谱柱。

(d) 这一反应器的原始论文^[77]，还描述了附加一个流动型辐射计数器与色谱鉴定器串接，以便能够直接追踪 ^{14}C 标记分子的反应途径。

(e) 包括自动操作特性在内的关于基本系统的若干改进方法已见报道^[34,37]。

在考虑脉冲微型催化反应器的动力学之前，我们应注意到稳态操作条件往往是不能达到的。这一事实，可用于获得关于催化过程的附加信息；然而，用这类反应器作的筛选试验，可能不足以表示典型稳态操作的条件。如果反应物不是强烈地并且是可逆地吸附在催化剂上，则脉冲以载气速度通过反应器。对于线性吸附等温线，时间只须乘上亨利定律的常数即可^[44]。对于一级反应，脉冲浓度分布和通过反应器时发生的分散作用是不重要的；因为反应物每单位时间消耗掉一恒定的分数，而与浓度分布无关^[44]。其他级数和类型的反应，如按 Langmuir-Hinshelwood 动力学进行的反应，反应动力学则是浓度分布及催化剂床中进行的混合程度的函数；那末，若把转化率数据对载气流速作简单分析，就可能导致错误的速率方程。Merrill 等^[59]对几种类型的速率方程，提出了脉冲反应器中高斯型或其他型浓度分布的反应和流动微分方程的数值解。对在氧化铝上按 Langmuir-Hinshelwood 动力学进行的乙烯加氢反应，用数值解从脉冲反应器数据推导的动力学，与从流动积分反应器推导的动力学结果相同。Bassett 和 Habgood^[44]提出了 13X 分子筛上环丙烷转化为丙烯一级反应的详细分析。

一般来说，作微型催化实验与用积分流动反应器一样，使温度、压力和脉冲大小保持恒定，而由载气流速的变化得到转

化率与时间的关系。用载气流速代替反应物流速，式(9)和(10)仍可应用，脉冲大小的变化只改变浓度分布的幅度和分散范围，而不改变时间因素。气相色谱柱对每一所用的载气流速都必须进行校准。分析柱中的压力降常常是相当大的，当流速变化时，压力也会发生明显的变化。这些问题也可以避免，如利用低压力降的分析柱，或在柱前引入背压调节器并使反应器在恒定而略高于柱压的压力下操作。常常是使载气流速保持恒定而改变催化剂的温度，这一方法简单并对探索性研究来说是足够了，但它不能用于严格的动力学研究。

反应物的不可逆化学吸附或带有降解为碳质残渣的化学吸附可能使数据的解释复杂化，为确定不可逆化学吸附存在与否或存在程度如何，必须对出口气流进行全分析并计算物料平衡。在以氧作载气的烃类氧化中，美国矿物局的工作者^[72]发现在大多数负载在氧化铝上的金属氧化物上，温度低于 300℃ 时，C₃ 和 C₄ 烃类以碳质残渣形式被大量地化学吸附，例如，图 3 中 2,3-二甲基丁烷在氧化铝上和负载在氧化铝上的氧化铬上所出现的情况就是这样。当催化剂温度升高到 500 或 600℃ 时，化学吸附的物质被氧化成 CO₂。在加热周期中，产物被冷凝在冷阱里，随后再把冷阱浸入沸水中，产物就被一下子释放到色谱柱中。

通过反应器以后的色谱分离，除受到通常的限制外，还有如上所述的由于反应器的存在而引起的其他问题。因为保留时间随沸点的升高增加很快，所以用一根柱子在一恒定温度下把具有很宽沸点范围的混合物都进行仔细的分析通常是不可能的。虽然，在商品仪器上用标准气相色谱法常能提供所需要的分离效果；但是，实验工作者可能很快就会发现他的简单的微型催化反应器已经成为一台煞费苦心的巨型装置了，参见用于一氧化碳和乙烯混合物氧化的系统^[42]。

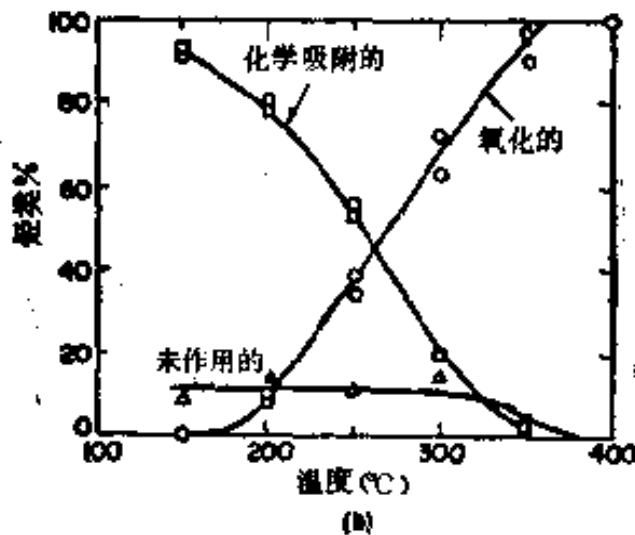
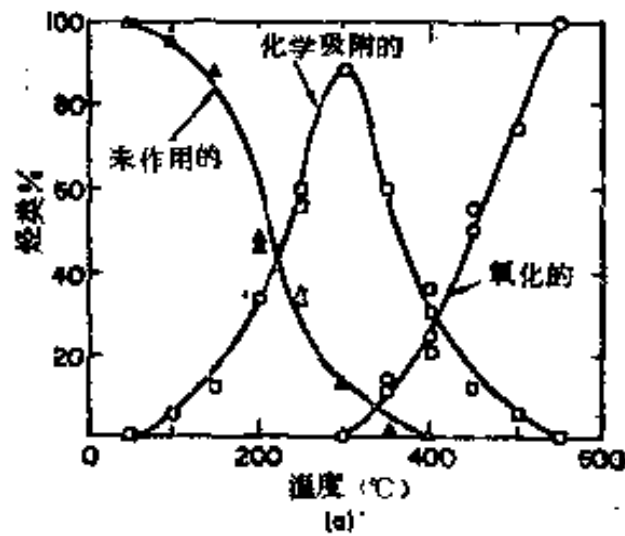


图3 2,3-二甲基丁烷在微型催化反应器中的催化氧化,以氧为载气,表明了氧化的“化学吸附的”,和未影响的烃类的百分数,作为温度的函数。

(a) 氧化铝上。

(b) 氧化铬/氧化铝上。

尽管有这些复杂情况,脉冲型反应器对研究催化反应有许多独特的特点。下面举出一些例子:

(a) 由于在脉冲中使用微量的反应物,所以即使对高度放热或高度吸热的反应,催化剂床的温度也不会出现很大的波动。例如,在甲烷催化氧化中,以氧为载气使用0.66立方厘米(标准状态)的甲烷脉冲,在5立方厘米催化剂上使该体

积的甲烷氧化所放出的热量应当小于 7 卡，那末催化剂床的总温度升高将小于 3°C ^[12]。不过，如果反应很快，也可能出现温度梯度。

(b) 可以得到非定态条件下的速率数据，这时催化剂表面尚未达到其正常“平衡”情况。虽然，这一特点对活性测量可能是不利的，但它对动力学和反应机理提供了深入的认识。例如 Hall 和 Emmett^[35] 发现，如果乙烯加氢的镍-铜合金催化剂预先用氢或氮处理，其活性有显著的变化。

(c) 在同一温度下使用连续脉冲，可以考察催化剂的调节过程。从物料平衡可以确定在催化剂上反应物以化学吸附或降解形式保留的量。

(d) 在某些情况下，可以通过反应气体如氢或氧的脉冲处理来研究调节过的催化剂上吸附络合物的反应。在惰性的或反应物的载气中升高经过调节的催化剂的温度，可以得到进一步的信息。产物可在加热期中连续跟踪或把它们在冷阱中收集起来，然后在操作结束时释放到色谱中去。后一种类型的数据，对氧化铝和氧化铬/氧化铝上 2,3-二甲基丁烷的表面络合物的氧化示于图 3 中。当在氧气中加热到 600°C 时，络合物以二氧化碳形式完全除去^[72]。

Amenomiya 和 Cvetanovic^[1-3] 发展了一种研究表面络合物反应的“闪脱”法。此处，一种分子被吸附在置于容量测定装置中的催化剂上。经过一定时间之后，使氮气通过催化剂管，然后通过热导池鉴定器。催化剂温度以每分钟 10 或 15°C 的速率上升。室温下吸附在氧化铝上的乙烯，其热导曲线在不同温度(或时间)处，出现了多至四个极大值。每一个极大值处脱附出来的物质被捕集下来并进行分析。前两个极大值主要含有乙烯，第三个是正丁烯，第四个是 C_6 及高级烃。丁烯和高级烃的量随着乙烯压力和催化剂接触乙烯的时间而

增加(还可参看第九章 IV 节 A, F).

B. 静态反应器

在静态反应体系中,在实验开始时装进反应物,并使体系封闭. 反应速率由浓度、压力或体积的变化来决定. 通常,在室温下把反应物装入,然后,很快地把反应器加热到所要求的温度. 经常是按照“标准”程序升温. 一般地,加热期并不提供什么有用的动力学信息. 即使反应物是在反应温度下装入的,实验开始的条件也是难以规定的. 常常是将组成数据外推到转化率为零来确定虚拟的反应时间坐标上的零点.

对充分搅拌的静态反应器,微分反应速率由下式给出:

$$r = (M_i/W) dx_i/dt \quad (15)$$

式中 M_i 是反应器中反应物 i 的量的量度,以重量或克分子表示, x_i 是 i 的转化分数; W 是所用催化剂量量的量度. 如同其他反应器一样,速度方程可用微分形式或积分形式进行检验. 在后一种情况下,积分可从时间的虚拟零点开始,或从反应器达到反应温度的时间开始.

静态反应器将按下述次序进行论述:液体和液-气反应及气体反应. 在粉末催化剂上的液体和液-气反应器其基本组成部分示于图 1C,但在操作时进料口和出料口是关闭的. 反应器是一个处于一恒温浴中的封闭容器,并带有使催化剂和液体充分搅拌的装置. 通常,反应物的量足够大,以便在频繁的时间间隔内取出小量的液体用于分析而不致使液体的量显著下降. 对于气-液反应,假如不生成挥发性产物,压力的降低可以用作反应程度的量度. 对简单的动力学解释来说,搅拌必须如此地有效,以致在整个液相里的组分都是一致的. 在气-液反应中,甚至当液体被充分搅拌时,气体向催化剂的传质过程也可能是速率控制步骤.

较大的催化剂颗粒可以这样使用,把催化剂集装起来,成为一个搅拌器组件,如 Carberry 所描述的那样^[24,25](参见图 1D)或者把催化剂装于筛网篮里浸在经搅拌的流体中。这些反应器在气体反应中将同样地运转很好。

气体反应,特别是体积发生变化的气体反应,经常是在静态反应器中进行研究。对于探索性研究,可以使用含有少量催化剂的大玻璃瓶,把它置于一恒温浴中。反应速率可以通过测量压力变化、恒压下的体积变化或者组分变化来进行考察。除非压力很低或反应很慢,否则可以预料扩散控制是严重的。

为 Weller 所描述的、使用小的固定床反应器和气体循环泵的静态玻璃系统^[50]避免了上述的许多复杂问题。一般地说,如果实验是在恒压下进行,数据将更容易解释。用一稳压装置从气体量管导入附加的反应物就能够达到恒压。但是在这种系统中,电解恒压装置应该用机械起动装置或者气动装置代替^[76]。低挥发性产物可用冷阱从循环流中除去。一般来说,大部分玻璃系统是在室温下操作的,反应物的选择就限于永久气体或者至少是室温下有中等蒸气压的物质。循环流速与反应速率相比必须是很大的,以使循环气的组成均匀。一种多用途的静态循环系统已由 Chambers 和 Boudart 予以报道^[22]。

许多交换反应是在静态反应器中研究的,例如图 4 所示的 Kemball^[50] 的静态反应器。这种反应器含有钨电极和夹具,以使用电加热金属丝,使在内壁上制成蒸发金属膜。一个大约每小时引出 0.5% 气体的毛细管漏孔连接到质谱仪的入口,使能频繁地进行分析。这种多用系统不需特别的操作技巧,既可以使用蒸发金属膜,也可以使用颗粒催化剂^[41]。对于许多种金属膜上各种各样有机分子的交换反应,这一系统

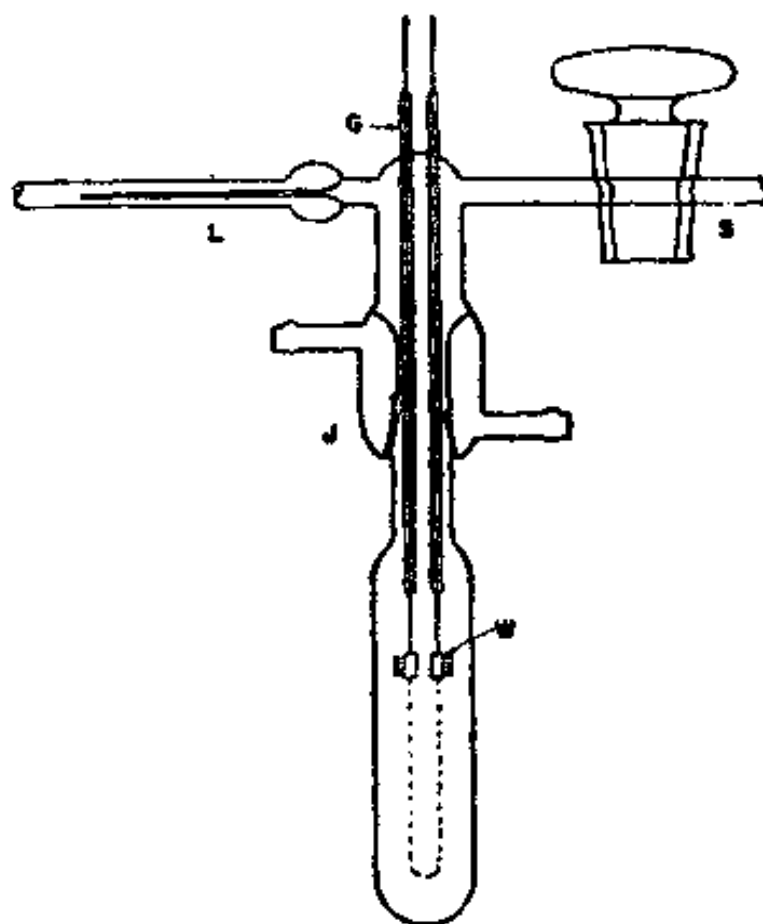


图4 在蒸发金属膜上，研究交换反应的玻璃静态反应器。G，玻璃包住的钨导线；J，水冷磨口连接；L，到质谱仪的漏孔；S，到真空泵及反应混合物制备系统的活塞，W，夹住蒸发金属丝的钨夹具。

经证明都是适用的。如果催化剂由于痕量汞蒸气的污染(来自样品制备部分)，受活塞脂上或未经高温抽空的玻璃表面上脱出的气体的污染，而对催化行为产生有害的影响，则可建立与此类似的系统，把反应器同仪器的其他部分封接在一起，并且采用现代超高真空工作中的金属阀和烘烤技术，参看第五章。因为交换反应常常在低压下进行研究(5—40托)，在大多数实验条件下扩散混合可能是足够了，可由式(15)定义微分反应速率。扩散问题对颗粒催化剂比对蒸发金属膜更为严重。

应频繁地进行质谱测定，特别是在实验的最初阶段，这时

氘化样品的相对变化较大。大多数质谱仪的扫描时间与动力学测量中有意义的时间间隔是同样大小的；因此，峰高可以作为时间的函数作图，并可以从通过数据点画出的光滑曲线上，于方便的时间间隔作峰高值的内插。Bond^[20]对怎样从质谱数据计算氘化品种浓度作了扼要的说明。质谱仪通常是在较低的电离电压下操作的，因此分析结果可以从母峰得到。如果有数据能够说明在裂解过程中没有氢和氘的重排，那末从碎片峰可能获得有用的结果。例如，在镍膜上苯甲醚的氘交换中，只有环上的氢进行了交换，因为从母峰计算的氘含量与失去甲基后的剩余部分计算的氘含量是一样的^[9]。

在大多数情况下，质谱仪只能指出导入的氘原子数，但不能指出它们在分子中的位置。对交换到已知程度的样品进行核磁共振测定，常常能够提供这一信息。这里的情况是，在交换进行到所要求的程度后，将反应器浸入液氮，使反应骤然停止。氢经抽空除去，被交换的分子随后在同反应系统以磨口连接的冷阱中回收。冷阱可从反应系统移开，并用磨口塞封住，但为了避免损失，在把样品移去之前，冷阱必须保持在液氮温度。最后，倒入几立方厘米的合适溶剂，并将冷阱加热到室温。将这一溶液作核磁共振和气相色谱分析。

交换反应本来遵从一级动力学，一次实验并不能说明反应级数和速率方程的性质。速率方程的形式必须从考察速率常数对反应物分压的依赖关系来决定。速率常数可以由以下类型的方程得到

$$\ln [(y_{\infty} - y_t)/(y_{\infty} - y_0)] = kt/(y_{\infty} - y_0) \quad (16)$$

式中， y 表示的量可以是 H_2 、 D_2 、 HD 、不含氘的分子分数或百分数，或者表示每个分子中引入的氘原子总数(ϕ)，并用下标 0、 t 和 ∞ 分别表示实验开始、时间为 t 和达到平衡时所测的值。速率常数 k 是以单位时间内反应器中物质的变化分

数来表示的。为了得到绝对单位的速率常数， k 必须乘以反应器中作为速率基础的组分之克分子数，并除以催化剂的重量或表面积^[54]。

对有机分子和氯化物的 D_2 交换反应，用式 (16) 可以得到两个速率常数：第一个 k_0 ，从不含氘分子的消失速率得到；第二个 k_ϕ ，由氘进入分子的速率得到，这里 $\phi = \sum i d_i$ ， d_i 是含 i 个氘原子的分子的百分数。按照式 (16)，不含氘样品 d_0 消失量的线性图，常常可满意地证明催化活性是恒定的。这一线性图还可用于确定假想的零点时间。如果分子中所有的氢以同样的速率交换，当然如果催化剂的活性也保持恒定的话，那末按照式 (16)， ϕ 的图也应当是线性的。

比值 $M = k_\phi/k_0$ 表示每反应一个分子所引入的氘原子数。按照式 (16)， ϕ 图的非线性关系可以看作是氢以不同速率交换的证明， M 这个量可以从 ϕ 在 $t = 0$ 时的极限斜率来求得。 M 同样可以从把组成数据外推到零点时间所得到的含氘样品产生的起始速率来求出。交换速率数据的更详细分析有多种不同方法，从根据几组可交换的氢来确定速率常数^[19,26,33,38,41]到对有等价氢的分子^[19,60]求速率方程的精确解，但这已越出本章的范围了。

IV. 小反应器系统的某些细节

测定固定床反应器中催化动力学所用的小反应器系统基本上是比较简单的。一般说来，控制并不困难，而且仪器也常常很少要求精密的机械加工。流速测量及少量反应物和产物的收集，特别是液体，则可能需要特殊的方法。现在，各种高质量的测量和控制温度、压力的阀、配件和装置已经商品化。对小实验反应器所有各个方面进行详细的描述已越出了本章

范围,而且在许多方面详述也不是很有用的,因为每一个反应和催化剂都具有各自的问题和设计特点。因此,我们将有选择性地考虑对许多反应体系有共同性的某些课题。催化反应系统的详细说明已由 Komarcwsky 和 Riesz 提出⁽⁵²⁾。

A. 反应器

1. 管式流动反应器

通常有一段具有所要求内径(通常小于 1.5 厘米)和适应操作压力壁厚的管子就足够了。反应器在所研究的反应中应当是惰性的。300 号不锈钢通常是适当的,但某些反应需要特别的材料,如 400°C 以上的一氧化碳反应需要衬铜反应器。在低压研究中可使用玻璃和石英反应器。这类反应器的壁厚常用氢氟酸浸蚀来减厚,以改进催化剂与加热浴的热接触。

大多数管式反应器是垂直安装的,反应物自上而下通过。催化剂床通常安放在由适当目数金属网构成的支撑物上,该金属网又牢牢地固定在所要求的位置上。简单的一束金属丝也能够用作支撑物。很细的颗粒可以放在一段较大的惰性颗粒的短床层上或者放在置于支撑物上的一团玻璃毛上。

反应物通常用一短的情性颗粒填充床(常小于 15 厘米长)预热到反应温度。预热器和催化剂床两者都应完全处于加热介质的恒温区中。对于直径小的反应器,在轴向固定一薄套管热电偶一般就行了。套管的直径和壁厚以及热偶丝的大小只要使用方便应当尽量地小,以尽可能地减少热的传导。在放入催化剂之前,应当先把热偶阱放在反应器中的合适位置。用裸露的热偶接点测量温度更为准确,对在只有几个大气压下操作的系统,在接近热偶接点处把套管去掉的不锈钢套管热电偶,使用起来几乎与热偶阱一样方便。

2. 搅拌反应器

搅拌反应器的大小、形状和结构材料可随打算使用的方式而广泛变化。最简单的系统由一个三颈瓶构成,如图 1C 所示。搅拌可以由通过机械密封的直接推动来提供,而对要求气密操作的系统,一般来说,磁性耦合比较好。磁力搅拌高压釜,如高压釜工程公司 (Autoclave Engineers) 的磁力驱动器 (Magnedrive) 对中压工作有很多人们希望具有的特点。这种搅拌机械似乎能够改进以用于如图 1D 中所示的更复杂的反应器。在高效搅拌反应器中,测温元件可以放在搅拌流体中的任一方便的地方。

B. 加热介质与控制装置

在这一章所描述的那类反应器中,适当的温度控制常常可以通过开关控制器来实现,但须遵循两条简单的规则。第一,控制器应当只把总功率的一小部分接通或关闭。一个简单的装置是由跨接在与电炉电流串联的电阻上的控制电键所组成的。第二,热传感元件应当接近加热元件,以尽可能地减小温度滞后。在这一装置中,温控受热元件温度可以与放在催化剂床中心的热偶温度有少许不同;但是,这一控制循环将有很小的幅度。控制反应器温度的另一种方法是利用稳压器作为电源,送入炉子的电流由可调变压器调节。除非周围条件有很大变化,反应器温度将无限期地保持恒定。如果要求很快的接近新的指定温度,那末,变化温度常常包括几次人工调节。因为反应器的热负荷基本上保持不变,这种简单的控制装置是可行的。

下面叙述常用的反应器加热方法。

1. 管式电阻炉

这类反应器炉*是由陶瓷管组成的,用加热元件缠绕陶瓷管或者把加热元件装置于管内。这种加热炉虽然比较简单,但常常是不合适的,只对反应热很小的反应才可考虑使用它。通过独立调节加热炉各部分的功率大小或在靠近炉子两端把电阻丝绕密,这样至少可以在反应器中间的三分之二以上的范围保持恒温。

2. 金属块

在这种情况下,加热炉的炉芯是由一个大金属圆筒组成的,在它周围加以电阻丝或者条形加热器。金属通常是铝或铝青铜,最好直接浇铸到金属反应器管上,以保证良好的热接触。简单控制器使用一微型开关,它由金属块与通过金属块孔或键槽中的石英杆之间的差热膨胀来起动^[9]。一种比较结实的变型所利用的是金属块与大约保持周围温度的金属反应器支架间热膨胀的不同。不很昂贵的 Fenwal 热开关(Fenwal 公司,阿希兰德,美国马萨诸塞州)安装在金属块的孔中,也能有效地控制温度。图 5 绘出了用于还原和预处理费-托催化剂的金属块反应器^[11]。整个反应器能够转动,以引入或除去催化剂。

3. 沸腾液浴

反应器放在一连接有回流冷凝器的电加热沸腾液浴中^[5,71],沸腾液体的高度保持高于催化剂床与预热器的顶点。反应器的温度由控制沸腾液体的压力来控制。Cartesian 潜入型压力控制器对于低于大气压和稍许正压是有效的。超过 1

* 原文掉一“炉”字。——译者注

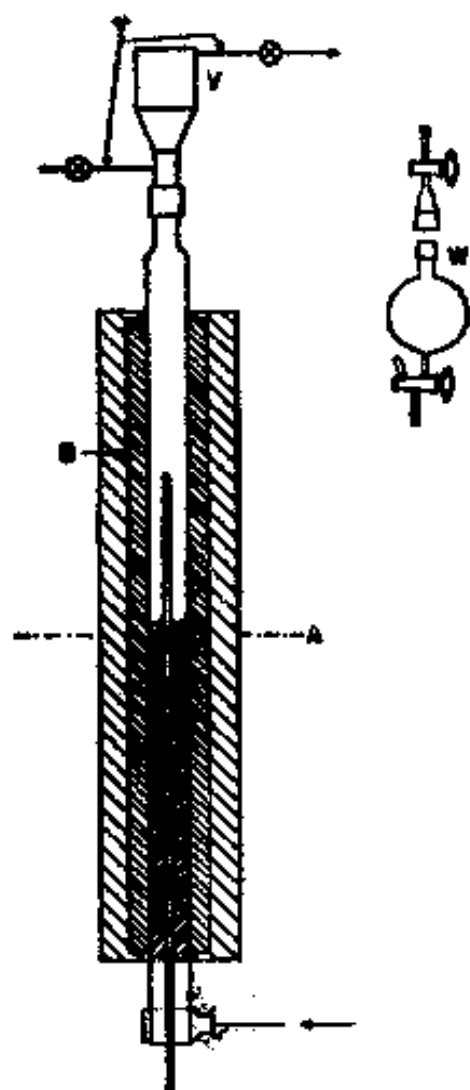


图 5 预处理催化剂的金属块反应器: A. 反应器;
B. 钢反应器周围铝、青铜铸造圆筒; T. 用 CO_2 清洗
转移器的导管; V. 铝转移器; W. Pyrex 称重瓶和盖.

个大气压(表压)的压力,能够利用减压阀用氮气加压来有效地控制。适用的液体包括水, $70-200^\circ\text{C}$, 四氢化萘, $180-220^\circ\text{C}$, 导热姆 (Dowtherm) A, $220-350^\circ\text{C}$ 。用长的垂直反应器应避免在小于 0.05 大气的绝对压力的浴压下操作,因为液体的静压差会引起反应器底部温度比顶部高。

4. 恒温液浴

这种情况下,可以把反应器放到恒温器中,或者让液体通过围绕反应器的夹套循环。所用液体从水到酯型油、到熔盐

或熔融金属。除了在较低温度能使用水的情况而外，恒温液浴常比沸腾液浴更为复杂，因为在较高温度下，恒温和有效的搅拌或循环都可能会是困难的。高温液浴是不很安全的，如果使用高液浴就应当仔细地设计。

在 -20 到 -100°C 范围内保持恒温的简单低温恒温器由一未镀银杜瓦瓶置于另一大的镀银杜瓦瓶中组成^[39]。两个杜瓦瓶中间充以液氮。里边的未镀银杜瓦瓶的夹套有一个导管连接到真空泵和压力计上，以便调节绝热夹套中的气体和压力，使得内杜瓦瓶中的戊烷浴向外散出所需要的热量。戊烷浴用干燥空气流搅拌，它的温度用铂电阻温度计控制，并用它触发小加热器。在较长的时间内，温度可以控制在 $\pm 0.3^{\circ}\text{C}$ 。

5. 流化固体浴

这一类恒温浴的一般特征示于图6中^[39]。用预热到比所要求温度低 10°C 左右的空气把固体流化起来。经常使用适当目数的砂子作固体介质。用加热夹套的外壁来控制温度，温控热偶放在浴中接近反应器的地方。这种系统具有结构简单和传热性能良好等优点。系统的热容较小，可以很快的改变温度。反应器可以方便地从流化浴移开，反应器上只附有少量灰尘。这比把反应器浸入油浴是一个很大的优点；浸入油浴的反应器在下次使用之前必须彻底清洗。与前述的金属块和沸腾液浴型中的最佳者相比，这种加热介质是比较好的。

C. 液体进料泵

每小时大约几立方厘米的稳定的小流量液体的加入常常是由如 Harrison 等描述的单程活塞泵来完成的^[39]。对于直到中压的一般用途来说，由同步电机带动的带有O圈的活塞，

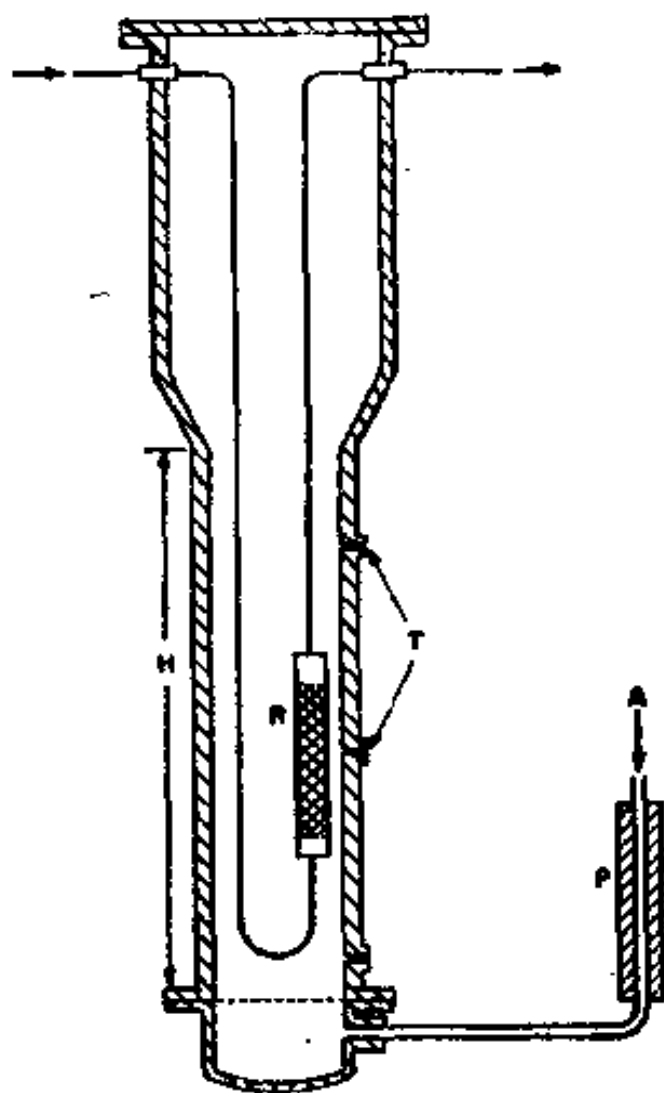


图6 催化反应器的流化浴：A，使浴中砂子流化的空气；H，在此段上控制浴温的加热丝；P，空气预热器；R，反应器；T，浴中置热电偶的窗口。

经适当的齿轮组配合以改变液体的位移速率是令人满意的。作者从前的实验室中常用的泵是利用一个附加的螺旋上的活塞，经过适当的齿轮组把螺旋(车床支架螺旋)连接到同步电动机上，速率的变化由改换电动机来实现，电动机是不贵的，而且在很大的转速范围内都有商品供应。有六个电动机，所要求的流速范围就全包括了。除水以外，对所有的液体直到20大气压，都用O圈作为可靠的活塞封闭体。圆筒的容量至少足够使用6—8小时而不必再行充填。对大气压下的工作，可以使用由恒速机构带动的皮下注射器。液体如何进入反应

器应当正确地设计，不论液体是否大量汽化，用伸到预热填料顶部的长注射针把液体送进去似乎是一种最好的方法。这一方法应当保证液体能合理地分布或者蒸汽有稳定的流速。

亦可以用恒温下的饱和器把液体送入反应物气流或惰性气流^[62]。

纯蒸气可以用使液体恒速沸腾的装置送入改进的 Schwab 反应器 (III, A, 2) 可以用于不需要蒸气准确流速的地方，例如，在某些微分反应器中。Emmett 和 Shultz 的蒸气发生器^[32]经过改进可用于其他液体，并且可能在非大气压的情况下使用。用这种仪器，蒸气进料能够精确控制。

有许多种装置^[47, 43]，在本质上是在中等压力下从计量管或校准刻度玻璃管中用手工控制把液体置换出来，这些装置也可能给出满意的结果，但与单程活塞泵相比，充其量它们也不过是不方便的。

D. 气体循环泵

对小的玻璃和金属反应系统提供气体循环经证明是困难的，因为循环泵应当是密封的，不含有能损害催化剂的污染成分，并且能在中等背压下进行抽运。在玻璃系统中，广泛使用两种泵：活塞型和涡轮型。可是，这两种类型泵，流速都常常随背压很快下降，因此催化剂床必须这样的安装，使之具有低压降并保持这一低压降。通常循环气体的流速是不测的，但只要流速足够大，这个数值是无关紧要的。

Porter 等描述的用螺线管提升活塞的玻璃活塞泵^[66]已被广泛采用。为了启动电磁铁，已使用了几种装置，从依靠电讯号的电动开关到方形波信号发生器。活塞亦也可通过在外部机械移动的永久磁铁来操纵，它的优点是可以把泵放在系统的加热部分^[64]。Boudart 等人叙述了这种泵的改进方案，使用

由聚四氟乙烯 O 圈作垫圈的水平活塞，并用两个螺线管推动^[27]。从吸入侧为一大气压输送到 200 托压力中，可以得到每分钟 5 升的流速。

常用的第二种泵是 Beck 等的玻璃涡轮^[28]，它可由旋转的外磁铁推动或者把磁性元件附加在涡轮上作为同步电机的电枢。这种玻璃轴承和轴容易碎，而且难以制作；对许多反应，轴承和涡轮系统可以用金属制作。

高于大气压操作的循环泵就更复杂了。根据操作压力大小，这种泵常常使用金属膜片的形变或波纹管，其中有一些有商品可买。当制作和使用适当时，这类泵不会向循环气流中引入油或外来蒸气。Shultz^[69] 叙述了一种循环泵，是由连接到小旋转叶轮泵上的电动机制成的，而电动机和泵都密封在加压容器内。这种泵有良好的操作特性和寿命，一个例子是连续操作了六个月以上。对操作压力的唯一限制是加压容器的构造。所叙述的装置，可以在 35 大气压下操作。对这一装置适当使用的要求是从电动机和泵放出的蒸气决不能影响催化剂，反过来，循环气也一定不要损害电动机和泵的操作部件。

V. 催化动力学实验的简短讨论

A. 催化剂的预处理

大多数催化剂在作动力学研究之前需要进行某种预处理，以除去水等外来的吸附物，在有些情况下是为了产生很大的化学变化。这些预处理步骤是很重要的，因为它们对同种材料样品的催化行为和重复性可能有很大的影响。预处理通常采用在预备实验中所确定的使催化剂能进入所希望的初始状态条件下就地进行。对涉及很大化学变化的预处理，常常

要把样品取出以进行分析和表征，所以另外设计一个反应器以取出和转移经过预处理的催化剂是可取的(如图5所示，用于氧化铁催化剂的还原、碳化和硝化)。一般还原好的催化剂可以在二氧化碳中通过磨口或橡皮连接进行转移。在图5所示的系统中，样品在氢气中还原，在某些情况下，随后就在处于标明位置的反应器中进行硝化或碳化。然后将反应器旋转 180° ，用一铁锤轻敲，使样品落入金属转移器中。待样品冷却到室温后， CO_2 气流通过导管引入转移器，然后，在 CO_2 气流中经一橡皮管将样品导入玻璃称量瓶。因为转移是能够定量完成的，所以重量变化可以用于计算还原度等。最后把样品拿去作分析，在 CO_2 流过反应器和称量瓶的情况下再将样品导入反应器；假如 CO_2 只和催化剂在室温下接触，对大多数还原金属来说，它是一种有效的转移介质。为某些目的，在使用前于反应器中用氢处理经还原的催化剂可能是需要的。

预处理催化剂常常有很高的初始活性，在通过并没有传热问题的反应器中可能发生由于过热而引起的不利的物理和化学变化。因此一个未知催化剂应当在对反应速率有所限制的条件下进行考察：低温、低进料速率、经过稀释的进料以及比最终实验所要求的低的压力。最终的操作条件常常经过几小时方才达到。

在最合适的情况下，催化剂的活性和选择性在调节期后达到稳定值，并维持几天或几周。动力学测量应当在这一稳定催化行为的期间内进行。催化行为的检验可以偶尔地在“标准”条件下操作而进行。然而，流速、温度、压力或者进样组成应当以无规的方式在很宽范围内变化，而不应顺序地连续变化，如温度一直上升。很多催化剂有温度、压力和进料组成的限制，越出此限制，就会发生永久性损害。这种对催化剂

有害的过程应当是另一类研究的课题，而不是动力学实验的部分了。

对某些反应，如烃类催化裂化，恒定的催化行为时期可能不存在或很短。可能采用的办法是在一个很短的时期内，用带有几个取样口的反应器收集数据(见 III, A, 1)，这样可以从一个进料速度的一次实验中得到转化率同空速倒数作图的数据，并对每一个温度、进料组分和压力都使用新催化剂样品并经过“标准”的预处理步骤。脉冲微型催化反应器也可以提供有用的数据。

B. 蒸发金属膜的制备

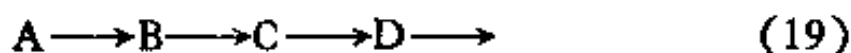
如图 4 所示的仪器中，使用稳压电源经过调压变压器和电流表接到灯丝，使灯丝用电加热。在初步实验中，对一定长度和直径的给定金属丝，确定两个电流读数。第一个给出刚好比金属蒸发温度低的温度值；第二个给出金属以中等速度(20—40 毫克/小时)蒸发的温度。某些金属(比如钼)在蒸发速度达到比较大之前就软化或者熔化了。这种情况下，可将金属以细丝状绕在钨丝上，确定一个蒸发电流，使低熔点金属丝蒸发，而不使钨蒸发。

如第三章和第五章所描述的，为净化金属丝采用了各种各样的方法。Kemball^[50] 的办法比较简单，并产生可重复的高活性膜。金属丝或金属绕在钨上的系统放在同辅助真空系统相连接的反应器中(图 4)。加热炉置于反应器周围，直到水冷连接管的底部。反应器加热到 450℃，抽空几小时，最后达到 10^{-6} 托真空度。然后，把金属丝加热到比蒸发温度略低的温度，在此温度加热 30 分钟或更长的时间。把炉子拿掉，反应器用空气流很快地冷却，并置于冰浴中。把电流加到蒸发点，按所需要的时间使金属蒸发，以产生所要求的蒸发金属

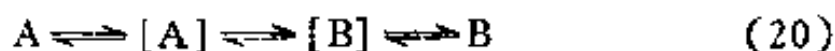
量,通常是15分钟。冷却以后,把金属丝称量,并放入原反应系统的洁净反应器中。重复进行加热容器、加热金属丝、最后进行蒸发的各个步骤。在此期间,于系统的另一部分制备反应混合物。在所要求的时间为把金属蒸发好以后,关闭金属丝电流,系统冷却1或2分钟。然后,在0°C把反应混合物导入反应器,关闭活塞,开始质谱分析。实验结束后,取出金属丝并称重以确定蒸发的金属量。从一条灯丝上,常常可以蒸发第三个金属膜;在这种情况下,预备性膜的蒸发可以省去。在这类实验中,蒸发膜应当尽可能快地使用,以免被反应系统中的残余气体和蒸汽污染。对钨来说,蒸发一个预备性的膜来进行净化是不必要的。

C. 动力学实验中标记分子的使用

标记分子的使用增加了从动力学和机理研究所能得到的信息。例如,III, B节中所叙述的,在催化剂上有机分子中氘交换的研究给出了氢原子相互交换的速率,而用正常氢的类似实验提供不了这种信息。这一课题的许多方面都已超出动力学这一章的范围,读者可参考 Emmett^[30]、Kemball^[31] 和 Boreskov^[21] 的卓越评论。在这里所考虑的课题涉及下述类型的总包反应



在所有这些反应中,必须包括附加的步骤以说明分子在催化剂上的吸附和脱附。因此,式(17)成为

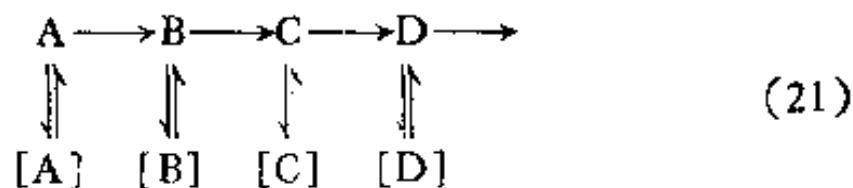


其中方括号表示吸附物种。式(17)和(20)的实例是烯烃的

顺、反异构反应，我们可能想查问逆反应速率的大小，以决定在速率方程中是否应当包括这一步骤。与反应物 A 一起引入少量如以 ^{14}C 标记的 B，在测量正反应速率的同一实验中，从 A 的放射性可以确定逆反应速率。

同样原则可用于式 (18) 的反应。因此，在 A 中加入少量标记的 B， $A \rightarrow B$ ， $B \rightarrow A$ ， $A \rightarrow C$ 和 $B \rightarrow C$ 的反应速率都可以测定了。测定应当在小转化率时进行，这样可以肯定标记分子 A 是由 $B \rightarrow A$ ，而不是由 $B \rightarrow C \rightarrow A$ 途径产生的。另一种组合，如正常 C 和标记 B 的组合，将求出反应图式中其余步骤的速率。Hightower 和 Hall^[40] 已求出了丁烯-1、顺式及反式丁烯-2 体系在氧化硅氧化铝上的所有总包速率常数。在铁上的费-托合成中，[式 (11) 和 (2)]，Hall 等^[36] 证明了 CO_2 按式 (2) 的逆反应和式 (3) 进行的反应并不以很大的速率进行。含有 1.4% 放射性 CO_2 的 $1\text{H}_2 + 1\text{CO}$ 混合物通过铁催化剂。不论在 CO 还是在烃类中都没有发现明显的放射性。

第三个反应图式中，催化反应的实际过程必须表示为



式中，括号指的是吸附中间体，它不一定与化学反应液体的物种一样。步骤 $B \rightleftharpoons [\text{B}]$ 可能包括化学变化，也可能由两个或更多个分子产生同一个吸附中间物种。在这些实验中，反应物 A 中有小量的如以 ^{14}C 标记的 B 通过催化剂。如果分子 B 形成物种 $[\text{B}]$ ，那末产物 C、D 等应当有同样的每克分子放射性。而且，如果中间物 B 聚集到足够把它分离出来的量，那末 C、D 等的克分子放射性应当等于从产物中分离出来的 B 的放射性。必须用后一个准则来确定 B 是反应序列中唯一的

中间体。Emmett 及其同事们在 $H_2 + CO$ 气体中使用 1% 以 ^{14}C 标记的乙醇或乙烯，说明了这些分子在费-托合成是中间吸附物的可能的前身^[36,53]。C₃ 和高级烃的克分子放射性基本上是常数，分子中结合进了中等分数的放射性。用标记甲烷的类似实验表明甲烷并不重新进入反应序列^[37]。

在这一节所叙述的实验类型中使用了放射性同位素，因为通常在很低的浓度下用记数器就能把它们检测出来。为了避免使正常反应途径受到干扰，通常只加入很低浓度的标记分子。放射性同位素还可用于很低浓度的组分分析，正如后面所叙述的中毒实验中硫的分析那样。

D. 速率数据的经验分析

速率数据的经验分析常常可用于描绘动力学的一般特征、指导进行基本动力学方程的选择以及检验数据的一致性。能够得到的几种有用资料包括速率与反应物或产物的分压（或浓度）、转化率、操作压力以及温度的关系。

对微分反应器，直接得到了微分反应速率 r ，并可把它与速率方程关连起来

$$r = k p_A^a p_B^b \cdots p_R^r p_S^s \quad (22)$$

式中 k 是常数，下标 A、B 和 R、S 分别地指各反应物和产物。这类方程被用于分析氨合成动力学^[40]和水煤气变换反应动力学^[47]。现代计算机可以很快求出式 (22) 中的各项，并提供方程与实验数据符合得好坏的程度。因为式 (22) 中的各个量具有不同大小的相对不确定性，所以从数值曲线拟合得来的结果应当严格地加以审查，以保证不要得到不合逻辑的关联。某些分压项，特别与实验误差相比在数量上较小的分压项可以系统化地从方程中消去，以确定能以中等精度重复数据的最简单式。

如果反应进行到接近平衡,那末式(22)的右边可以减去逆反应项,这个项应当这样地确定,使当 $r = 0$ 时,正反应与逆反应速率常数之比等于平衡常数。这些方程常常可用简单形式表示,使得速率常数和指数能够从一条线性作图上得到^[6]。

积分速率数据的经验分析可用简单的转化率函数,如

$$r = dx/d(1/S) = k(1-x)^n \quad (23)$$

的积分形式进行。因此,常数 k 是 $x = 0$ 时的 r 值,并可与进料组分、操作压力或温度关联起来。由于式(23)中 k 的值是在外推到 $x = 0$ 时求得,这些值的正确与否,可以通过将 xS 外推到零转化率或零进料速度倒数来验证。式(23)中指数 n 提供了反应速率随反应物的消耗或产物的生成而下降有多快的指标。对转化率低于 20% 时,式(23)的积分形式对 n 的值是不敏感的。不用积分的速率方程作图来求得 n 和 k 的方法已有论述 (Mullet 和 Nodding^[63])。

另一种确定速率对操作压力和温度依赖关系有用的经验方法,是把在一定转化率下的 xS 值进行比较。对于变数可分离的速率方程,如下式所示,这种方法是精确的。

$$r = dx/d(1/S) = f(x)g(P)h(T) \quad (24)$$

式中, $f(x)$, $g(P)$ 和 $h(T)$ 分别为只是转化率、操作压力和温度的函数。因此,在恒定 P 和 T 时积分,

$$S = g(P)h(T) / \int_0^x [1/f(x)] dx \quad (25)$$

其中,对一给定的 x 值积分是一个恒定的值,并且

$$(xS)_x = Cg(P)h(T) \quad (26)$$

式中,对一给定的 x 值 C 为一常数^[46]。

甚至在式(24)的条件不能确切地满足时,也能得到可靠的结果。如果在很宽的转化率范围,用这种方法得到基本上同样的压力或温度的依赖关系。这些结果就可以认为是可靠

的。

这一节所叙述的经验方法,对确定铁上费-托合成半基本动力学方程的必要条件是有用的^[8,45,46]。一般来说,几个不同操作压力下的动力学数据对于确定合理的动力学方程形式是很有用的。

E. 中毒实验

中毒实验常常难于做好,而且数据也可能不易解释。因此,在设计实验以前,实验工作者应当仔细考虑所需要得到的是哪一种信息。因为很多毒物在痕量时就是有效的,所以把已知浓度的毒物导入并进行分析,可能要求特殊的手段。反应系统还需要由不吸附毒物,也不与毒物反应的特殊材料制成。中毒数据的解释一般也是困难的,因为毒物在颗粒内部的吸附在位置上是不均匀的,对固定床中的催化剂来说,毒物吸附是床层长度的函数,也是不均匀的。在固定床催化剂中,毒物可能选择性地吸附在靠近床层的入口处,这样常常趋向于降低毒物的效用。在这种情况下,催化剂床的入口端起了净化装置的作用。与此相类似,在催化剂颗粒内部,孔相当于一个长反应器,毒物也常常选择地吸附在近于孔的入口处。由于颗粒的最易利用部分被优先中毒,因而这一因素增加了毒物的效用。某些毒物可能只化学吸附在催化剂表面上,至多形成单分子层。在另一些体系中,毒物可能与催化剂的体相起反应。如果体相反应在热力学上是可能的,这些反应更可能在较高温度下发生。

毒物可以分为暂时性毒物和永久性毒物。对暂时性毒物,当从反应混合物中把毒物除去后,催化剂很快地基本上又获得它原来的活性。这种情况下,毒物是一种严重的起抑制作用的组分,它与催化剂和反应混合物处于平衡。对永久性

毒物,当从反应混合物中把毒物除去后,活性不能恢复。为除去毒物就需要更剧烈的处理,而这种处理常常破坏了催化剂的结构,

中毒数据可以方便地表示为相对活性,即中毒催化剂活性与未中毒催化剂活性之比。活性应当用基本的或经验的动力学方程之速率常数来表示。除了零级反应或转化率小于10—20%的情况而外,通常习惯用反应物转化率表示活性是不正确的,因为转化率常常不与活性成线性关系。

为了尽可能地减小或避免毒物对床层位置的不均匀分布,可使用搅拌反应器或者在搅拌反应器中使催化剂预中毒,然后在固定床反应器中测试催化剂。毒物在各个颗粒内部的不均匀分布是很难避免的,但使用很细的颗粒,其作用可以尽可能地减小。Wheeler^[81]已发表了毒物均匀分布或吸附近孔口处等几种极限情况下,多孔催化剂中扩散与反应结合的微分方程解。

正如本节中在开头时已经提到的,实验上作者在设计实验以前对想要得到什么样的信息要有明确的想法。对属于基本性质的信息,如活性中心数,实验应当在搅拌反应器中或用预中毒催化剂来做,在这两种情况下都要使用便于处理的最小颗粒,对于实用性的信息,如在给定类型反应器中催化剂的寿命,使用含已知浓度毒物的原料,则在所有有关的特点方面,实验都应与实际情况完全一样。

各类型中毒实验按下述提纲讨论:

1. 搅拌反应器中的中毒
 - (a) 静态
 - (b) 流动态
2. 固定床反应器中的中毒
 - (a) 流动反应器

- (i) 预中毒催化剂
 - (ii) 进料中所含有的毒物
 - (iii) 脉冲毒物
- (b) 微型催化反应器

1. 搅拌反应器中的中毒

对于液体或液体与气体的催化反应,使用细目催化剂,充分搅拌的静态反应器是有效的。催化剂可以预中毒,或者把催化剂浸在含有已知毒物的溶剂(常为反应物之一)中,或者在实验开始时把已知量的毒物随反应物一起引入。通常,对每一毒物浓度分别进行实验。除非预备实验已确定毒物是定量地被吸附,否则应当对催化剂进行分析,以提供毒物对催化剂关键组分之比的数据。对于在反应物中加入毒物的情况,如果吸附不是定量的,也应当分析反应混合物,以便对毒物以及其他由毒物的化学反应生成的分子进行测定。反应产物也应当分析,以确定反应选择性是否是毒物浓度的函数。许多这种类型的实验已由 Maxted 予以报道^[50]。

如果毒物定量地被吸附,而且已经得到了这样的动力学方程,它能精确地表示反应速率一直到很大的转化率,那末毒物可以在一次实验过程中分多次以增量方式添加进去。在每次加入毒物后的操作期中,都能得到相对活性。另外一种操作方式是用一个新鲜的反应物加毒物的样品代替反应混合物,并用前次试验过的催化剂开始作一次新的实验。

把反应物倒入含细目催化剂的充分搅拌反应器中有两种可能的操作方式:第一,如前节中所叙述的可使催化剂预中毒;第二,含已知浓度毒物的反应物以一定速率加到催化剂上。除非毒物被催化剂定量地吸附,否则,反应混合物和催化剂的毒物含量都需要进行分析。

2. 固定床反应器中的中毒

从催化剂预中毒得到的固定床实验结果是最容易解释的。这种情况下，把催化剂浸入含已知浓度毒物的溶液中，那末可以预计每一颗粒上都有同样浓度的毒物。然后，中毒的催化剂加到固定床反应器并进行试验，这样毒物分布就不再是床层长度的函数了，但在颗粒内还可能是不均匀的。虽然，这些实验结果是有用的，并可直接予以解释，但它们不能直接关联到催化过程中的中毒作用。因为(a)在中毒时的催化剂可能不代表稳态催化剂，(b)预中毒催化剂也可能没有达到用纯进料操作的催化剂的稳态条件。在费-托合成的还原熔融氧化铁催化剂($\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-MgO-K}_2\text{O}$)上硫化化合物的预中毒实验说明了若干这类困难^[70]。表面积为约15米²/克Fe的还原催化剂放入含有硫化化合物的正己烷溶液中，取样分析，并在21.4大气压1H₂+1CO气氛中进行试验。大约每克Fe上以H₂S形式吸附8毫克的S减低相对活性到10%，而每克Fe上10毫克的S则降低到1%。后一个硫含量相应于所有表面铁上的化学吸附和同所有的碱进行了反应。以前的工作已证明在合成操作期间催化剂大部分被氧化。合成进行了10天以后，70%以上的铁转化成磁铁矿，Fe的表面积降低到约为1.0米²/克；而用纯气所作实验中的活性则保持不变。在固定床中用进料气中所含的H₂S使催化剂中毒，当每克Fe上只引入约0.6毫克S时，相对活性就下降到10%^[49]。在此例中，如果把预中毒数据外推到原位中毒，就会得到错误的预测。但是，这些数据可以很容易地用中毒时刻所能得到的表面积来解释。

裂化催化剂上碱性氮化合物和碱类的预中毒实验已被用于确定酸性中心的数目，这将在第九章中叙述。

当在进料中毒物以连续的或脉冲的形式加入到固定床催化剂时，毒物经常聚集在床的入口处。所得到的毒物分布是床层位置的函数，这就使数据的解释大大地复杂化了。所观察到的相对活性和毒物浓度是整个催化剂床的平均值。相对活性作为床层增量中毒物浓度的函数，以及毒物分布作为床层长度的函数，对这些假设方程的若干组合，已发表了相对活性作为毒物浓度函数的作图^[13]。这一研究的有意义的结果是相对活性随毒物浓度线性下降，直到床出口处出现一确定浓度的毒物，也即直到毒物“穿透”床层。显然，这一关系是带有普遍性的^[7]。直线部分的斜率是中毒和分布方程的形式以及方程中各参数值的函数。

对于在进料中引入毒物的实验，应当对产物的选择性及其中的毒物浓度进行分析，还应当对催化剂床中的毒物浓度作为催化剂床层长度的函数进行分析。后一测定要待试验结束以后，把催化剂分部位取出。必须用与反应器底部催化剂支撑筛网类似的床层隔板保证把床层的各部位隔开。隔板的设计可以多种多样，可是它们应当牢固地安装在合适的地方，但还能从反应器底部取出。在某些情况下，用一团玻璃毛可能是适当的。在另一些情况下，也可使用金属网将隔板稍微变形即可把金属网固定住。隔板底上装一小钩可使取出更为方便。在这些实验中，催化剂由反应器顶部加入。首先放进去一块隔板，倒入一份增量的催化剂，然后，放进去第二块隔板，第二份增量的催化剂再放进去，如此等等。用过的催化剂从反应器底部开始分部位地取出。在各部位催化剂的分析中，特别是整个催化剂床的分析中，为取得有代表性的部分，取样步骤必须合适，有效的步骤是把整份样品磨细，再取样分析。

由于可以使用气相色谱中的进样器，向固定床催化剂加入毒物脉冲常是比较简单的。但是，这一方法和预中毒或连

续加入毒物方法相比是较差的。因为作为床层长度函数的毒物分布是不知道的，而且这个分布与毒物连续加入所产生的结果可能是不同的。

毒物随进料连续加入的实验其优点至少是与实际情况相类似。进料中通常要求的毒物浓度大小，因而不能用计量装置精确地把毒物引入。因此，毒物常以进料中的溶液或以进料组份中的溶液而引入，这些溶液能够精确地计量而进入反应器。液体溶液可以简单地制成。气体混合物可在钢瓶中制备，在某些情况下，混合物有现成商品。某些毒物能被标准的气体钢瓶去除，那就须用特制钢瓶。对氢和一氧化碳中挥发性硫化物混合物的制备，假如制备混合物所用的气体中已先除去了羰基铁，那末不锈钢、铝及塑料(热固酚醛树脂)衬里的钢瓶是可以令人满意的^[21]。在某些情况下，已知浓度毒物的引入是将进料气通过保持在适当温度下的饱和器来进行的。

为使氨合成铁催化剂于大气压下中毒，Temkin 等使用了玻璃的气体循环系统^[22]。含有 S^{35} 的 H_2S 是将硫化钠酸化制成的， H_2S 气再与 $3H_2 + 1N_2$ 混合。这一混合物慢慢地被汞置换而进入循环气。为了作分析，一部分循环气通过氨和过氧化氢水溶液，回收以硫酸钡形式回收的硫，用来进行放射性测量，低至 0.01 毫克的硫也能够测定出来。

在反应器中进行原位中毒实验时，下述操作顺序常是令人满意的：把催化剂用纯进料预处理以获得恒定的活性和选择性，并把它们作为随后中毒数据的基础，常常最好是选择足够大的毒物浓度，以使中毒实验能在催化剂以纯进料显示比较恒定的活性和选择性的时间内完成。然后引入含有毒物的进料，活性、选择性可以作为加入的毒物量的函数来进行考察。对估计实用反应器中催化剂的性能，这种研究结果可能已经是足够的了。在固定床催化剂中，中毒过程的完全研

究需要在中毒期分几次对出口气中的毒物及其它可能由毒物转化而成的分子进行分析,以确定通过催化剂床的毒物量.另外,应当在中毒期间分几个时间间隔,对催化剂作为床层长度的函数进行分析,这些实验需要做分别的试验,连续地进行到所要求的中毒程度为止.很少中毒实验是这样彻底地研究过的.对铂在氧化铅上的噻吩中毒,测定了硫浓度作为床层长度的函数^[61].

用含毒物进料和纯进料交替操作,可以获得有价值的资料.对暂时性毒物,在用纯进料操作时,原来的活性,最后应近于完全恢复,毒物从催化剂上除去.对永久性毒物,可能由于催化剂上毒物的重新分布,在用纯进料气操作时,活性可稍微上升或稍微下降.

中毒实验也以在脉冲微型催化反应器中进行.最近两篇裂化催化剂中毒的论文将说明如何使用这一方法(这些结果对有关酸性中心数的讨论,可看第九章 IV, B, C). Misono 等^[62]用吡啶在反应器原位使催化剂预中毒,是用载气(氮)通过恒温饱和器来进行的.载气和吡啶通过催化剂,直到吡啶开始通过催化剂床.吸附的吡啶量从色谱数据计算.把吡啶饱和器从系统中取走,以脉冲注入几种不同烃类来试验催化剂的活性.通过改变饱和器的温度,就能够在很宽的范围内改变吸附的吡啶量.这种方法应当使催化剂床相当均匀地预中毒.

Turkevich 等^[70]研究了在异丙苯裂化中,喹啉使去阳离子分子筛中毒的情况.催化剂预处理后,交替注入喹啉和异丙苯脉冲.喹啉脉冲被完全吸附,用异丙苯的裂化作为活性指标.虽然这一方法是简单的,但毒物分布情况是不了解的.

[王其武 林培琰 王弘立 译校]

参 考 文 献

- [1] Amenomiya, Y., Chenier, J. H. B., and Cvetanovic, R. J., *J. Phys. Chem.* **68**, 52 (1964).
- [2] Amenomiya, Y., Chenier, J. H. B., and Cvetanovic, R. J., *Proc. 3rd Intern. Congr. Catalysis, Amsterdam, 1964* Vol. 2, p. 1135. Wiley, New York, 1965.
- [3] Amenomiya, Y., and Cvetanovic, R. J., *J. Phys. Chem.* **67**, 144 and 2046 (1963).
- [4] Anderson, N. K., and Rowe, C. A., *Ind. Eng. Chem.* **35**, 554 (1943).
- [5] Anderson, R. B., *Catalysis* **4**, 293 (1956).
- [6] Anderson, R. B., *Ind. Eng. Chem.* **52**, 89 (1960).
- [7] Anderson, R. B., *J. Catalysis* **1**, 393 (1962).
- [8] Anderson, R. B., and Kam, F. S., *J. Phys. Chem.* **64**, 805 (1960).
- [9] Anderson, R. B., and Kemball, C., *J. Catalysis* **6**, 82 (1966).
- [10] Anderson, R. B., Krieg, A., Friedel, R. A., and Mason, L. S., *Ind. Eng. Chem.* **41**, 2189 (1949).
- [11] Anderson, R. B., Shultz, J. F., Seligman, B., Hall, W. K., and Storch, H. H., *J. Am. Chem. Soc.* **72**, 3502 (1950).
- [12] Anderson, R. B., Stein, K. C., Feenan, J. J., and Hofer, L. J. E., *Ind. Eng. Chem.* **53**, 509 (1961).
- [13] Anderson, R. B., and Whitehouse, A. M., *Ind. Eng. Chem.* **53**, 1011 (1961).
- [14] Bassett, D. W., and Habgood, H. W., *J. Phys. Chem.* **64**, 769 (1960).
- [15] Beeck, O., Smith, A. E., and Wheeler, A., *Proc. Roy. Soc.* **A177**, 62 (1940).
- [16] Bischoff, K. B., and McCracken, E. A., *Ind. Eng. Chem.* **58**, 18 (1966).
- [17] Bohlbro, H., *Acta Chem. Scand.* **16**, 431 (1962).
- [18] Bokhoven, C., van Heerden, C., Westrik, R., and Zwietering P., *Catalysis* **3**, 331—333 (1955).
- [19] Bolder, H., Dallinga, G., and Kloosterziel, H., *J. Catalysis* **3**, 312 (1964).
- [20] Bond, G. C., "Catalysis by Metals", pp. 186—189. Academic Press, New York, 1962.
- [21] Borekov, G. K., *Advan. Catalysis* **15**, 286 (1964).
- [22] Bulatnikova, Yu, I., Apel'baum, L. O., and Temkin, M. I., *Zh. Fiz. Khim.* **32**, 2717 (1958).
- [23] Burwell, R. L., Jr., *Chem. Rev.* **57**, 895 (1957).

- [24] Carberry, J. J., *Ind. Eng. Chem.* **56**, No. 11, 39 (1964).
- [25] Chambers, R. P., and Boudart, M., *J. Catalysis* **5**, 517 (1966).
- [26] Chambers, R. P., and Boudart, M., *J. Catalysis* **6**, 141 (1966).
- [27] Chambers, R. P., Dougherty, N. A., and Boudart, M., *J. Catalysis* **4**, 625 (1965).
- [28] Crawford, E., and Kemball, C., *Trans. Faraday Soc.* **58**, 1 (1962).
- [29] Darby, P. W., and Kemball, C., *Trans. Faraday Soc.* **53**, 832 (1957).
- [30] Emmett, P. H., *Ann. Priestly Lectures* **36**, 120—154 (1962).
- [31] Emmett, P. H., and Kummer, J. T., *3rd World Petrol. Congr., Proc., The Hague, 1951 Sect. IV*, pp. 15—24. Brill, Leiden, Netherlands, 1951.
- [32] Emmett, P. H., and Shultz, J. F., *J. Am. Chem. Soc.* **51**, 3249 (1929).
- [33] Gault, F. G., Rooney, J. J., and Kemball, C., *J. Catalysis* **1**, 255 (1962).
- [34] Hall, W. K., and Emmett, P. H., *J. Am. Chem. Soc.* **79**, 2091 (1957).
- [35] Hall, W. K., and Emmett, P. H., *J. Phys. Chem.* **63**, 1102 (1959).
- [36] Hall, W. K., Kokes, R. J., and Emmett, P. H., *J. Am. Chem. Soc.* **79**, 2983 (1957); **82**, 1027 (1960).
- [37] Hall, W. K., MacIver, D. S., and Weber, H. P., *Ind. Eng. Chem.* **52**, 421 (1960).
- [38] Harper, R. J., Siegel, S., and Kemball, C., *J. Catalysis* **6**, 72 (1966).
- [39] Harrison, D. P., Hall, J. W., and Rase, H. F., *Ind. Eng. Chem.* **57**, No. 1, 18 (1965).
- [39a] Hershey, H. C., Zakin, J. L., and Simha, R., *Ind. Eng. Chem. Fundamentals* **6**, 413 (1967).
- [40] Hightower, J. W., and Hall, W. K., *J. Phys. Chem.* **71**, 1014 (1967).
- [41] Hightower, J. W., and Kemball, C., *J. Catalysis* **4**, 363 (1965).
- [42] Hofer, L. J. E., Gussey, P., and Anderson, R. B., *J. Catalysis* **3**, 451 (1964).
- [43] Horton, W. B., and Maatman, R. W., *J. Catalysis* **3**, 113 (1964).
- [44] Hougen, O., and Watson, K. M., *Ind. Eng. Chem.* **35**, 529 (1943).
- [45] Karn, F. S., Seligman, B., Shultz, J. F., and Anderson, R. B., *J. Phys. Chem.* **62**, 1039 (1958).
- [46] Karn, F. S., Shultz, J. F., and Anderson, R. B., *J. Phys. Chem.* **64**, 446 (1960).

- [47] Karn, F. S., Shultz, J. F., and Anderson, R. B., *Actes 2nd Congr. Intern. Catalyse, Paris, 1960*, Vol. 2, p. 2439. Editions Technip, Paris, 1961.
- [48] Karn, F. S., Shultz, J. F., and Anderson, R. B., *Ind. Eng. Chem., Process Design Develop.* **4**, 266 (1965).
- [49] Karn, F. S., Shultz, J. F., Kelly, R. E., and Anderson, R. B., *Ind. Eng. Chem., Prod. Res. Develop.* **2**, 43 (1963).
- [50] Kemball, C., *Proc. Roy. Soc. A207*, 539 (1951).
- [51] Kemball, C., *Advan. Catalysis* **11**, 223 (1959).
- [52] Komarewsky, V. I., and Riesz, D. H., in "Techniques of Organic Chemistry" (A. Weissberger, ed.), Vol. 2, pp. 1—78 Wiley (Interscience), New York, 1948.
- [53] Kummer, J. T., Podgurski, H. H., Spencer, W. B., and Emmett, P. H., *J. Am. Chem. Soc.*, **73**, 564 (1951).
- [54] Levenspiel, O., "Chemical Reaction Engineering". Wiley, New York, 1962.
- [55] Levenspiel, O., and Bischoff, K. B., *Advan. Chem. Eng.* **4**, 95—198 (1963).
- [56] Love, K. S., and Brunauer, S., *J. Am. Chem. Soc.* **64**, 745 (1942).
- [57] Love, K. S., and Emmett, P. H., *J. Am. Chem. Soc.* **63**, 3297 (1941).
- [58] Maxted, E. B., *Advan. Catalysis* **3**, 129 (1951).
- [59] Merrill, R. P., Blanton, W. A., Jr., and Byers, C. H., *Ind. Eng. Chem. Fundamentals* (in press).
- [60] Mikovsky, R. J., and Wei, J., *Chem. Eng. Sci.* **18**, 253 (1963).
- [61] Minachev, Kh. M., Kondrat'ev, D. A., and Slyunyaev, P. I., *Kinetics Catalysis (USSR) (English Transl.)* **2**, 690—693 622—624 (1961).
- [62] Misono, M., Saito, Y., Yoneda, Y., *Proc. 3rd Intern. Congr. Catalysis, Amsterdam, 1964*, Vol. 1, p. 408. Wiley, New York, 1965.
- [63] Mullet, G. M., and Nodding, C. R., *Science* **138**, 1346 (1962).
- [64] Pieters, W. J. M., private communication (1967).
- [65] Petersen, E. E., "Chemical Reaction Analysis," p. 276. Prentice-Hall, Englewood Cliffs, New Jersey, 1965.
- [66] Porter, F., Bardwell, D. C., and Lind, S. C., *Ind. Eng. Chem.* **18**, 1086 (1926).
- [67] Satterfield, C. N., and Sherwood, T. K., "The Role of Diffusion in Catalysis," p. 116. Addison-Wesley, Reading, Massachusetts, 1963.
- [68] Schwab, G. M., and Theophilides, N., *J. Phys. Chem.* **50**, 427 (1946).

- [69] Shultz, J. F., *Ind. Eng. Chem.* **54**, 34 (1962).
- [70] Shultz, J. F., Hofer, L. J. E., Karn, F. S., and Anderson, R. B., *J. Phys. Chem.* **66**, 501 (1962).
- [71] Shultz, J. F., Karn, F. S., and Anderson, R. B., *Ind. Eng. Chem.* **54**, 44 (1962).
- [72] Stein, K. C., Feenan, J. J., Hofer, L. J. E., and Anderson, R. B., U. S., *Bur. Mines, Bull.* **608**, 1—19 (1962).
- [73] Stein, K. C., and Schoeneweis, F. J., *Chem. Eng.* **60**, 200 (1953).
- [74] Storch, H. H., Golumbic, N., and Anderson, R. B., "The Fischer-Tropsch and Related Syntheses", pp. 153—156. Wiley, New York, 1951.
- [75] Tajbl, D. G., Simons, J. B., and Carberry, J. J., *Ind. Eng. Chem., Fundamentals* **5**, 171 (1966).
- [76] Taylor, H. S., and Strothers, C. O., *J. Am. Chem. Soc.* **56**, 586 (1934).
- [77] Tobin, H., Kokes, R. J., and Emmett, P. H., *J. Am. Chem. Soc.* **77**, 5860 (1955).
- [78] Turkevich, J., Nozaki, F., Stamires, D., *Proc. 3rd Intern. Congr. Catalysis, Amsterdam, 1964* Vol. 1, p. 586, Wiley, New York, 1965.
- [79] Weisz, P. B., and Prater, C. D., *Advan. Catalysis* **6**, 144—196 (1954).
- [80] Weller, S., *J. Am. Chem. Soc.* **69**, 2432 (1947).
- [81] Wheeler, A., *Advan. Catalysis* **3**, 250—327 (1951); *Catalysis* **2**, 105—166 (1955).
- [82] Yoshida, F., Ramaswami, D., and Hougen, O., *A. I. Ch. E. Journal* **8**, 5—11 (1962).

第二章 催化剂表面积和 孔结构的测定

W. B. Inner
Purad Inc.
Upland, California

I. 引 言

A. 概论

催化反应的速度主要取决于可利用的活性表面^[63,127,208]，因此，催化剂的表面积和孔结构对于催化作用具有很大的重要性。孔结构影响着表面的可利用度，表面的稳定性和抗毒能力，以及选择性和热传导^[1,168,174,181,186,187,208,209]。现在看来人们都认识到，对催化现象的深入了解必须从了解表面积和孔结构的信息开始，而这些信息用下述的许多方法就很容易得到。

自从1953年 Emmett^[63]对表面积这一总的课题发表了评论性文章以来，它一直受到很大的注意^[3,44,113,167]。本章试图将它的评论符合于近代的观点，并把重点放在对催化有意义的物质上。首先给出重要的关系式和定义，因为它们对于理解这个课题具有重要性。凡紧接在方程下未给出完善解释的一些符号和单位，都在本章末的符号表中给出定义。

B. 术语和方程式

1. 亨利 (Henry) 吸附定律

根据亨利定律，吸附量 V_s 与压力 P 和表面积 Σ 的关系由

下式表示

$$V_s = 10^{-4} k_H p \Sigma$$

如果 p 的单位为大气压, Σ 的单位为米²/克, 并且 k_H 为埃/大气压的话, 亨利定律常数 k_H 可以看作是气体在 1 大气压下对固体的等效穿透深度。

2. 朗格缪尔方程

描述单分子层吸附的朗格缪尔方程是这样推导出来的: 正比于未覆盖表面和气体压力的吸附速率等于正比于覆盖表面的脱附速率。从这得到

$$\theta = ap(1 - \theta)$$

或
$$p/V_s = 1/aV_L + p/V_L \quad (1)$$

其中 V_s 为吸附气体的体积(0°C, 1 大气压), a 为吸附等温常数, $\theta = V_s/V_L$ 为表面覆盖度。

3. 二维范德华 (van der Waals) 方程

二维范德华方程可应用于二维的吸附质, Ross 和 Olivier 曾用此方程作为一个状态方程, 同时也作为相应的吸附等温式^[175]

$$(\pi + \alpha/\sigma^2)(\sigma - \beta) = kT \quad \text{状态方程} \quad (2)$$

$$p = K[\theta/(1 - \theta)] \exp[\theta/(1 - \theta) - 2\alpha\theta/kT\beta] \quad \text{吸附等温式} \quad (3)$$

其中 $\theta = V_s/V_b$, p 是以大气压表示的压力, 其它符号参看符号表。

4. BET 方程

由 Brunauer 等推导的 BET 方程的简单形式^[30]可写为

$$p/V_s(p_0 - p) = 1/V_m c + p(c - 1)/V_m p_0 c \quad (4a)$$

它是 BET 法测表面积的基础。此处 V_a 和 p 的定义同上，其他各项在符号表中给出定义。推导上式时有以下的前提：一个平而均匀的表面，并且在最初的单分子吸附层的上面有不受限制的多层吸附，其能量关系与液态相同。

5. 表面不均一性

一个不均一表面可定义为这样一种表面，它可以用具有不同吸附能或亨利定律常数值的吸附中心的分布来描述^[175]。

由于不同的晶面、棱边、缺陷和杂质的存在，所有具备实际意义的表面在某种程度上都是不均一的。不均一性对于以均匀表面模型的假设为根据的所有表面积测定方法所得到的解释和定量结果，都给予了某种程度的修正。虽然没有一个简单的办法可适用于所有的体系，但假设一个能量范围为 5 千卡/克分子的高斯几率函数，再加上二维范德华方程，在拟合一个宽广范围的吸附等温线上是成功的，并且得到了一个有应用潜力的不均一性参数 h 。 h 值与表面能量分布范围的关系列于表 I，当 h 值超过 100 时，表示它是一个近于均一的表面。

正如 Ross 和 Olivier^[175] 所列出的那样，将不同 h 值时的 $\ln p$ 对 $\ln V_a$ 数据作图，并加以调整使之与计算机计算的 $\ln \theta$

表 I 不均一性参数与能量分布范围的关系

不均一性参数 h (千卡/克分子) ⁻²	在总表面中占一半的能量分布范围(千卡/克分子) ^a
1	0.95
3	0.55
5	0.43
10	0.30
100	0.095

^a $0.9538/h^{1/2}$ ，Ross 和 Olivier^[175] 用符号 r 代替 h 。

对 $\ln p/K$ 的作图相重合,这样就可能从一条吸附等温线得出范德华方程常数 K 和 V_p 以及 h 值。

6. 多分子层吸附

在物理吸附的吸附质上面发生的吸附是多分子层吸附。

7. 毛细管凝聚

在单分子层形成后将毛细管充满时发生的吸着作用称为毛细管凝聚。吸着平衡主要似由下述的开耳文 (Kelvin) 方程所决定。

8. 描述毛细管凝聚的开耳文方程

能从热力学推导出的这一关系式可写为如下形式^[10]：

$$r - t \Rightarrow d - 2t \Rightarrow 2\gamma M / [RT \ln(p_0/p)] \quad (4b)$$

此处 d 为表面之间的距离(平板模型), r 为孔半径(圆柱模型), t 为吸附层的厚度。上式表示在压力为 p 时,所有小于 d 或 r 的孔将由于毛细管凝聚作用而被表面张力为 γ 和饱和蒸气压为 p_0 的液体所充满。

9. 胶束或结构单元

大多数凝胶是由溶胶颗粒聚合而成,如这些胶粒基本上保持着它们原来的形状,则称之为“胶束”或“结构单元”。

10. 孔径分布

虽然大多数多孔性物质的结构非常复杂,以致难以完善地描述它,但根据一些理想的模型,例如圆柱型毛细管分布或平行的平板分布而计算得出的孔径分布(不同大小孔所占的体积百分数),可以部分地表征多孔性物质的结构。

II. 等容吸附热

q_{st} 定义为

$$q_{st} = RT^2(\partial \ln p / \partial T)_{v_s} \quad (5a)$$

在中等温度范围内它大体上为一常数。它可与通常测定的微分吸附热 q_d 相关联^[175]，它也可用来表示亨利定律常数温度系数的大小。即： $q_{st} = -RT^2(d \ln k_H / dT)$ (5b)

II. 物理吸附方法

A. 引言

物理吸附通常用来测定总表面积和孔结构。吸附等温线有三部分可以利用^[176]：

(a) 亨利定律区域，在该区域内吸附量与压力($p/p_0 < 0.01$)成正比，也与表面积和亨利定律常数成正比。

(b) 接近于单分子层覆盖的区域，在该区域($p/p_0 \sim 0.2$)吸附量开始趋平，并与压力成线性关系，大体上正比于表面积及吸附分子的面积。

(c) 多层吸附-毛细管凝聚区域(p/p_0 在 $0.3 \sim 1.0$ 之间)，在该区域由于这种类型的吸收作用，吸着量显著增加，当孔充满后则变平。高 p/p_0 部分可用来测定孔结构和表面积。

B. 亨利定律区域

1. 引言

由于多数物质在低覆盖度时的气体吸附符合亨利定律，因此，可以从低覆盖度时的一个吸附点计算得表面积。例如，在常温常压下的空气吸附，如 k_H 为已知，就可用来测定表面积。

由于在低覆盖度时多数吸附关系式与亨利定律也符合，因此将亨利定律常数 k_H 与其他吸附方程的常数作如下关联是有意义的：

$$k_H = V_m c \times 10^4 / p_0 \quad \text{BET 方程常数} \quad (6)$$

$$k_H = V_L a \times 10^4 / \Sigma \quad \text{朗格缪尔方程常数} \quad (7)$$

$$k_H = V_b \times 10^4 / K \Sigma \quad \text{二维范德华方程常数} \quad (8)$$

吸附中心的能量可以是中等程度地不均匀 (± 2.5 千卡) 而不影响测定的结果；即根据 Ross 和 Olivier 的工作^[175]，在高温时， k_H 的平均值及实验值二者非常符合，如式 (9) 所示：

$$(k_H \text{ 实验值}) = (k_H \text{ 平均值}) (\exp[-1/4h(RT)^2]) \quad (9)$$

不均匀表面在高温时对 k_H 的温度系数只进行了微小的修正，即通过式 (10) 的第二项予以修正。

$$\lim_{\theta \rightarrow 0} q_{st} = -RT^2 \left(\frac{d \ln k_H}{dT} \right) + \left(\frac{1}{2hRT} \right) \quad (10)$$

应用亨利定律测定表面积的下述方法使用了气体色谱及测定气体比重的装置。

2. 在低的相对压力下用色谱法测表面积

这类方法以一相对地不吸附的气体作为载气 (如 He、H₂、Ar、N₂)，从吸附气体的保留时间 t_c 去测得 k_H ^[189, 133, 155]。由 Ross 和 Olivier 给出的关系式可表示如下^[175]：

$$k_H = 2.73 \times 10^5 (t_c / \Sigma) (F_c / \rho_b V_c T_c) \quad (11)^*$$

此处 F_c 为柱子的气体流速， V_c 及 T_c 为柱体积及柱温， ρ_b 为吸附剂的堆密度。除了这些值以外，利用上式测定表面积 Σ 还必须要有已知的 k_H 值。

3. 气体比重仪测表面积

最近发表的几篇文献利用高温下气-固体系体积的精确

* 式中 F_c 原文误印为 F_s 。——译者注

测量来测定表面积^(73,74)。

Steele 及 Halsey 指出，不吸附气体(如高温时的氦)的 k_H 为负值，它是由于气体分子对固体表面接近有一极限距离而引起，如果极限距离 D_c 为已知⁽¹⁹⁰⁾，这些 k_H 值可用来测定表面积。另外一些作者⁽¹⁹⁵⁾也曾指出氦的骨架密度应该将这一效应考虑进去，即：

$$V(\text{表观吸附量}) = V(\text{真实吸附量}) - \Sigma D_c \times 10^4 \quad (12)$$

$$\text{或 } k_H(\text{测定值}) = k_H(\text{实际吸附值}) - D_c \quad (13)$$

表观吸附量用通常方法计算；即：

$$V(\text{表观吸附量}) = \text{气体总体积减去几何体积(即容器体积减去固体的计算体积)} \quad (14)$$

因此，在用外推法得到真实吸附量接近于零(例如高温的氦)的情况下测定表观吸附量，应有可能测得 D_c 值。由于假定 D_c 与温度无关，因此可以从理论上估算其值，已有人用这种方法计算出表面积⁽²⁰⁾。

这种做法看来是合乎逻辑的，用氦来进行的必需的高精确度体积测量，或许有可能发展成为一个实用的表面积测定法。但是 Steele 及 Halsey 的边界条件还值得探讨⁽¹⁹¹⁾。看来选取固体的外表平面比固体的原子中心连接面似乎更合适些，因为通常计算固体体积都用固体的外表平面。同时，从 Halsey 的关系式可以得出一个随着表面积改变而不真实地改变的氦的骨架密度。具有方英石间距的硅胶，对应于骨架密度为 2.32 克/厘米³就是一个例子。假定氦基本上不被吸附，根据 Steele 及 Halsey⁽¹⁹¹⁾的计算其 D_c 值为 2.5 埃，则对于表面积为 700 米²/克的样品它的“氦骨架密度”值应为

$$\rho_s(\text{He}) = \frac{1}{(1/2.32) + (700 \times 10^4)(2.5 \times 10^{-8})}$$

$$\rho_s(\text{He}) = 1.65 \text{ 克/厘米}^3$$

若以氮原子的范德华半径(1.3 埃)代替 D_0 算得的骨架密度仍然偏低(只有 1.92,而在常温下通过氮置换而得到的骨架密度为 2.21^[195])。这一偏差可以解释为测定时的温度不够高,不足以使氮达到基本上不吸附的条件。在做更多工作以前发展这个方法需要考虑的最重要因素也许是把测得的亨利定律常数,用于测定表面积时可能需要对它作大约 2 埃的校正。

另一种测定表面积的气体比重仪方法用一种商品化的设备,可在常温常压条件下快速测量一直到 50 毫升的固体物质体积,误差小于 0.1 毫升。由于吸附导致读数降低,所以它既是测量吸附也是测定骨架密度的有用工具^[195,196]。当 k_H 及固体体积为已知时,则可测定表面积。样品的骨架体积可从样品重量及骨架密度得出,或从下述的方法直接用氮测量。

4. k_H 值

为了应用亨利定律方法测定表面积,必须要知道 k_H 的值。 k_H 值取决于温度、吸附剂和吸附质。早期的吸附研究和使用固体的多数气体色谱工作都没有给出 Σ 值,因而就不能计算出 k_H 值。但是,作者收集了一些结果列于表 II_A II_B、II_C 和 II_D,它们对表征固体表面将是有价值的,同时对于将来把亨利定律用于表面积的测定也将是有用处的。希望在一些手册中能及时地有更多的这种性质的基本资料。这样的资料在催化动力学领域也同样需要的。

表 II_A 列出了各种烃类在硅胶和氧化铝上 105°C 吸附的 k_H 值及其温度系数参数 q_{st} 。这些数值是从已发表的数据^[13,107] 计算得来的。重要的是要注意到,硅胶表面的水含量对 k_H 值特别是它的温度系数有明显的影响。它以三种方式表现出来:

(a) 对不饱和烃, 随着硅胶表面水含量的减少, k_H 值增大;

(b) 当载气含有相当多的而且是恒定的水蒸气时, k_H 值随温度的变化减少. 载气水蒸气含量低时 q_{st} 值较高, 这可能是由于当温度升高时表面水有较大的改变;

(c) 当载气水蒸气含量低时, 出现歪斜的烯溜出峰, 这是

表 II_A 378°K时烃类在硅胶上的亨利定律常数

化合物	硅 胶 ^a		硅 胶 ^b		Fisher公司氧化铝 ^b	
	k_H (埃/大气压)	q_{st} (千卡/克分子)	k_H (埃/大气压)	q_{st} (千卡/克分子)	k_H (埃/大气压)	q_{st} (千卡/克分子)
乙 烯	87	6.6	86	3	52	5.1
乙 炔	133	8.4	130	4	262	5.3
丙 烯	295	10.0	318	2.5	174	5.8
正戊烷	715	8.9				
异丁烯	1110	10.1	954	4	348	8.1
正己烷	2190	12.7				
正丁烷			433	8	235	7.3

a 载气 N_2 中不含 H_2O ^[133] (结果随着样品预吸水的情况而异).

b 载气 N_2 中含 H_2O 1.1%^[107].

表 II_B 300°K时空气在多种不同表面上的吸附

吸附剂的性质 ^a	BET 表面积 (米 ² /克)	亨利定律常数 ^b (埃/大气压)
氧化铝	100—300	15.4
15%MoO ₃ 在氧化铝上	100—300	21.8
硅 胶	300—600	14.3
13%Al ₂ O ₃ -SiO ₂	100—700	12.6
25%Al ₂ O ₃ -SiO ₂	100—700	13.4

a 所有样品均于 1100°F 焙烧 1 小时.

b 根据 Foul 及 Innes^[196] 数据计算.

* 原文漏注. ——译者注

表面不均一性的标志。

表 II_c 不同温度下各种气体在 P-33 型活性炭上的吸附*

吸附质	温度 (°K)	k_H (埃/大气压)	q^b (千卡/克分子)	计算的 k_H^c , 300°K (埃/大气压)
氮	94	100	0.8	5.3
氩	240	71	2.3	27
氙	307	63	3.2	56
氡	303	277	4.0	260

a 于 2700°K 加热处理, 使成为表面积为 13 米²/克的近乎均匀光滑表面。

b 根据 Ross 和 Olivier^[173] 数据的表 VII-12 计算。

c 按下式计算 $\frac{k_H \text{于 } 300^\circ\text{K}}{k_H \text{于 } T^\circ\text{K}} = \exp \left[\frac{q_{st}}{RT} - \frac{q_{st}}{300R} \right]$ 。

表 II_D 吸附质的效应*

气体	沸点 (°K)	平均极性	偶极矩	四极矩	亨利定律常数
		相 对 值			
N ₂	78	1.00	0.0	1.00	1.00
CO	82	1.10	0.1	1.26	1.5
O ₂	91	0.89	0.0	0.34	0.87
NH ₃	170	1.28	1.5	1.05	25—200
CO ₂	195 (升华)	1.50	0.0	2.40	7—15
C ₂ H ₄	240	2.40	0.0	1.78	9—12

* 在不同的氧化钨及氧化铝为担体的 MoO₃ 及 CoO 催化剂上^[194]。

表 II_B 中通常条件下空气在焙烧过的氧化物表面上的 k_H 值具有相同的数量级。但是在氧化铝上添加氧化钨后使 k_H 值明显增大。表 II_C 中, 稀有气体 300°K 时的 k_H 值随着它们分子量的递增次序有规则地增大。而在表 II_D 中的数据表明, k_H 和吸附质的沸点有着粗略的关联, 其偏差又与分子的电学性质有关。

5. 亨利定律常数的理论计算

若吸附质与表面之间的引力和斥力场为已知，则可从理论上计算出 k_H 值。Steele^[190]，Barker 和 Everett^[20]，Hanlon 和 Freeman^[86]，Freeman 和 Kolb^[73,74]，Halsey^[84,85] 以及 Wolf 和 Sams^[20] 都作过尝试。他们使用 Lennard-Jones 的所谓 3—9 力场关系，假设引力随着间隔距离倒数的 3 次方减少，而斥力则随间隔距离倒数的 9 次方改变。此关系式在整个吸附空间使用计算机的积分结果列在表 III 中。吸附质与吸附剂原子中心的最近距离为 D_c ，相互作用位能为 ϵ^* 。 D_c 值可以从两相的原子间距和原子性质估算出来。 ϵ^* 可从 q_{st} 和吸附时相对地很小的动能变化计算出来^[86,175]。所以，若 q_{st} 为已知，从一个吸附点即可计算出 k_H 及 Σ 值。在一些情况下，这些方法给出的 k_H 和 Σ 值是合理的，但在另一些情况下， Σ 值与从单分子层计算值相差悬殊，而且，不同气体所得的 Σ 值也不相同^[20]，读者如欲详细了解可参考所列文献。

表 III 吸附能与亨利定律常数和 D_c 之比的关系^a

ϵ^*/RT	k_H/D_c
0.38	-0.5
0.78	0.0
1.53	1.5
2.3	4.0
3.46	12.4
6.14	131
7.70	527
10.00	4484
11.55	19,157

^a 根据报道的计算数据^[74]。

C. 单分子层区域

1. 引言

估算表面积最常用的一些方法是考察压力上升至接近单分子层, 吸附量开始趋平时的吸附。在这样的条件下, 与已知表面积的比较证明, 吸附质分子间的间距同液相或固相分子间的间距之差不超过 25%^[63]。

下述方法在达到完全的单分子层的判据方面是不同的, 而且计算吸附分子间距的方法也是不同的, 并且使用了不同温度下的多种吸附物。

2. 单分子层的判据

朗格缪尔方程是最早应用的方法之一, 在 $p/p_0 = 0.00-0.20$ 之间将 p/V_0 对 p 作图, 即可从所得直线的斜率中计算得到 V_L 值。

迄今最常用的一个改进方法仍是从 BET 方程中求 V_m 的值, 在 $p/p_0 = 0.05-0.35$ 范围内将 $p/V_0(p_0 - p)$ 对 p/p_0 作图, 从所得直线的斜率中得出 V_m 值。在液氮温度下的氮吸附是最常用的体系。

最近, Ross 和 Olivier 应用范德华方程, 经过对非均一表面的修正, 用曲线拟合技术得出 V_0 值^[173]。

Hill 等人^[97]以及 Pierce 和 Smith^[159] 发现被吸附相的积分熵在单分子层处有一极小值。

只需作 1 或 2 点测定和较少计算的近似方法也已使用, 其中包括以下几种:

(a) 从相对压力 (p/p_0) 为 0.20 时的吸附量得到 V_m ($V_m = 0.84V_{0.2}$)。此压力对于保证单分子层覆盖即使是不均一表面, 通常也是足够高的, 而对于很多的多层吸附或毛细管凝

聚,则除了极细的多孔物质而外,则是足够低了,以致不能发生多层吸附和凝聚^[100]。

(b) B点法,在相对压力大约为 0.1 至 0.4 之间,通过等温线上直线部分的两点或更多的点作一直线并延长到 $p = 0$,取等温线上偏离此直线时的吸附量为单分子层点。

(c) BET 方程一点法,假定某一固定 c 值,代入 **BET 方程** 计算 V_m 。

(d) Hansen 关系式^[87]:

$$V_m = V_0[1.03 - p/p_0] \quad \text{当 } p/p_0 = 0.2 - 0.4 \quad (15)$$

在一些文献中给出了几种方法相互比较的数据,从而得出以下结论:

(a) 除在低 p/p_0 时吸附量很低的情况外, B 点法所得 V_m 值与 BET 作图法所得 V_m 值偏差在 $\pm 5\%$ 以内^[63]。

(b) 在表 IV 中给出 $V_m/0.84V_{0.2}$ 值与 BET c 值的函数关系, c 值可从下式得到:

$$c = p_0/p \quad \text{在 } \theta = 0.5 \text{ 时}^{[100]}$$

(c) BET 一点法所得的上述相似的偏差数依 c 及 p 值而定。

(d) 从 Hansen 关系式得到的 V_m 值,对于一般的催化剂物质(有高的 c 值)与 BET 法 V_m 值相比,其偏差可望在 3% 以内^[87]。

(e) 在有限数量的吸附剂上应用范德华方程所得 V_0 值比 V_m 大约要高 7% ^[173]。但这可以通过在测定表面积时使用较小的分子截面积而使偏差得到补偿(参见下节)。

3. 分子的截面积

计算分子截面积 σ_m 的方法经提出并应用的有多种,它们是:

表 IV BET 常数 c 对一点法计算表面积值的影响^a

BET c 值	$V_m/0.84V_{0.2}$
40	1.10
75	1.00
100	0.98
1900	0.95

^a 假设 BET 方程是适用的。

a. 从液体或固体的克分子体积计算

假定吸附分子的间隔与同温度下的液相或固相分子相同。这种方法最早由 Brunauer 等在从 V_m 值计算表面积时应用^[55]。他们假设吸附分子为紧密堆积从而得出

$$\sigma_m = 1.091(M/N_p)^{2/3} \times 10^8 \quad (16)$$

以及
$$\Sigma = \sigma_m V_m N / (22,400 \times 10^{20}) \quad (17)$$

此两式将 σ_m 与分子体积 M/N_p ，以及将 Σ 与 σ_m 和 V_m 联系起来。在他们的工作中认识到，用不同吸附物在不同温度下计算得出的表面积有相当大的差别($\sim 20\%$)。

在积累了相当多的这类性质数据之后，Livingston 提出了一个更一般的关系式^[42]：

$$\sigma_m = F(M/N_p)^{2/3} \times 10^8 \quad (18)$$

除了吸附质与吸附剂的相互作用，或由于极细的孔结构吸附质难以完全进入而引起的各种影响而外，他试图对各种吸附质得到 F 因子的最佳值。他的经验方法是使不同吸附质得到尽可能相同的表面积数据，结果列于表 V。不同的 F 值归因于三维和二维相之间的不同堆积，可以用它解释 F 值在 0.87—1.09 范围之间的变动。具有实际意义的是他选择了在 -195°C 时氮的 σ_m 值为 15.4 埃²/分子，而不用 Emmett^[63] 的 16.2 埃²，因为 16.2 埃² 已被广泛地采用。最近，Pierce^[57]，Hansen^[88]，Kodera 及 Onishi^[125]，Brennan 等^[32]，以及 Ross 和

Olivier^[175]研究了这个问题,他们的工作认为由于不同的取向,不同的堆积方式以及与吸附剂相互作用的影响,氮分子的 σ_m 在-195°C时可以有从14.5到19埃²这个范围的值,当表面积绝对值关系重大时,用更为对称和更为惰性的氩为吸附质看来是个更好和更为普遍的选择, Livingston 估计-195°C时 σ_{Ar} 为14.6埃²似乎是合理的,用它应得出可利用表面积的绝对值误差为±5%。

表V 分子截面积值

气体	温度 (°C)	β_a^a (埃 ² /分子)	F^b	σ_m^c (埃 ² /分子)
H ₂	-253	12.0	0.64	8.3
CH ₄	-183	16.4	1.06	16.0
C ₂ H ₂	-78	18.6	1.23	21.1
C ₂ H ₆	-183	21.6	1.06	22.5
N ₂	-196	15.4	1.04	15.4
O ₂	-183	13.5	1.13	14.6
CO	-183	15.6	1.06	16.3
Ne	-253	9.0	1.10	10.0
Ar	-195	13.6	1.12	14.6
Ar	-183	13.6	1.17	15.5
Kr	-95	15.7	1.32	18.5

a 按式(19)计算。

b $\sigma_m = F(M/N_A L)^{2/3}$, BET计算时用的 F 值为1.091。

c Livingston 提出的最佳值^[142]。

b. 从范德华常数计算截面积

二维范德华方程式中的常数 β , 对应于分子本身占有的面积。假定吸附质分子间的相互作用与气相分子相同, 则从三维常数 b 应该可以计算出 β ^[175]。

β 的计算值,以脚注 *c* 标明,由下面的关系式给出

$$\beta_c = 0.96(b/N)^{2/3} \quad (19)$$

从式 (19) 得出的一些 β_c 值列于表 V, 这些值平均比 σ_m 值大约低 7%, 由于 V_b 值大约比 V_m 值高 7%, 因此在应用 β_c 值及范德华方程所得的表面积数据, 应该同 Livingston 用经验的 σ_m 值从 BET 方法得出的表面积数据基本相同。

一个主要区别是 β_c 在很大程度上不随温度而改变, 而 σ_m 与 $(1/\rho_L)^{2/3}$ 成正比, 但这并不一定意味着相对表面积数据将随温度而变化。

c. 不均一性对于用单分子层方法测定表面积的影响

当表面上有某些低能量的中心存在时, 用上述“均匀表面方法”计算将使表面积结果偏低。但是, 由于在 p/p_0 为 0.2—0.4 范围内, 在所有的吸附中心上通常都有高度的吸附, 因此只有表面有一宽的能量分布时才有明显的影响。Ross 和 Olivier 计算 V_b 值用的曲线拟合方法只考虑了表面上有限程度的不均一性问题。

虽然 BET 法是从均一表面推导而来, 但它实际上对于不均一表面得到了可靠的表面积数据。BET 方程并未指出对于均一表面会有阶梯式的等温线。

d. 底物对表面堆积及取向的影响

从气体的体相性质计算 σ_m 及 β , 对于小的、简单的、对称的非极性分子看来是合理的。但是如果不是这样的情况, 同底物的相互作用预计会影响表面吸附分子的间距。从这样的考虑出发, 通常就很容易使许多反常 V_m 值的例子得到合理的解释^[202], 但是由于它们的复杂性, 要确切地处理这些情况是困难的。当对表面的性质不了解而又要做表面积的定量测定时, 尽可能地用简单的、对称的、具有低截面积的小分子吸附质看来是比较合适的。

D. 单分子层以后区域

1. 引言

如吸附质完全等同于其液体表面，并和吸附剂有相同的面积，则当吸附达到饱和点（即将吸附剂润湿）时，所释放的净能量应与表面积、液体的表面张力 γ 或相应的表面热函 U 由式 (20) 或式 (21) 关联：

$$\Delta F(p_0 - p_x) = \Sigma \gamma \times 2.39 \times 10^{-4} \quad (20)$$

$$\Delta H(p_0 - p_x) = \Sigma U \times 2.39 \times 10^{-4} \quad (21)$$

Harkins 和 Jura 曾用热关系式 [式 (21)] 计算了非孔性的二氧化钛涂料的“绝对”表面积^[91]。他们将样品在接近饱和的压力 p_x 下使之达到吸附平衡，但假定此压力 p_x 尚不足以使粒子间的空间发生毛细管凝聚的情况下测定了润湿热。由于 U 为已知， Σ 即可测定。所得结果与 BET 法很一致，虽然人们对毛细管凝聚忽略不计的假定提出了疑问^[81,147,156]。

2. 孔径分布和表面积测定

Kistler 等^[123]曾首先用自由能方程 [式 (20)] 考察硅胶，他们计算了超过朗格缪尔单分子层以后的吸附自由能。Milligan 等^[145,146]则应用于以水为吸附质测定含水凝胶的孔径分布。由于氮分子在“平”的表面上的吸附不止一个单分子层这是人们所清楚的，Wheeler^[208]及其他人为了考虑多分子层吸附，把这个办法加以改进，这就得到了一系列的方法，这些方法给出孔径分布以及与 BET 法一致的表面积数据^[10,22,40,101,140,160,204]。在这些工作中，都假设一个简单的结构模型，即随着 p/p_0 而改变的吸附膜厚度 t ，并且在小于开耳文半径的全部孔中都发生毛细管凝聚，这些半径都经过吸附膜的校正。近来的一些方法利用逐步接近的计算步骤，从而得到了完全的或近于完全

的孔径分布和表面积分布。随着计算机计算的出现和用更为先进的技术表征催化剂,这些方法正在成为常规的方法。

虽然各种方法有许多共同之处,但是它们也有一些重要的区别,因此有必要在以下几方面标准化:

- (a) 在不同相对压力时平表面上吸附氮的厚度。
- (b) 计算用的模型。
- (c) 使用吸附等温线还是使用脱附等温线,或者使用介于其间的等温线。
- (d) 计算的步骤。

3. 吸附膜厚度与相对压力的关系

引用的数据主要是根据 Emmett 和 de Witt 在粗粉状样品上的实验吸附数据,对这种样品毛细管凝聚可以忽略不

表 Vi 几种粉状样品上在 50% 相对压力时的单分子层数^a

吸 附 剂	Σ_{BET}	$\left[\frac{V_a \text{ 在 } p/p_0 = 0.5}{V_m(\text{BET } \sigma_m = 16.2)} \right]$
ZnO	8.8	1.75
ZnO	9.5	1.71
ZnO	3.9	1.51
ZnO	0.7	1.55
ZrSiO ₄	2.8	1.60
C (石墨)	3.1	1.83
TiO ₂	9.9	1.60
BaSO ₄	4.3	1.65
锌钡白 a	3.5	1.56
锌钡白 b	1.4	1.62
锌钡白 c	3.4	1.47
Portland 水泥	1.1	1.67
平均		1.63
标准偏差		0.10

^a 根据 Emmett 和 de Witt 数据^[62]计算。

计^[62]。这些数据列于表 VI。

选择 $p/p_0 = 0.5$ 时的数值来作比较是因为在低 p/p_0 时的吸附值对表面积计算的影响较大。不同物质的数据符合得比可以预想到的还要好。虽然表 VI 中的数值并不需要引起人们很多的担心,但是,正如表 VII 所示,对单分子层厚度的不同假设,以及在高相对压力时数据的更多分散使所选择的 t 值有很大的差别。

表 VII 在平表面上得到氮膜厚度 t 的各种方法和 t 的值

研究者	计算方法	氮膜厚度 t (埃)			参考文献
		$p/p_0 = 0.2$	$p/p_0 = 0.5$	$p/p_0 = 0.9$	
Schull ^a	$t = 4.3 V_a / V_m$	5.0	7.0	15	[182]
Pierce	$t = 3.6 V_a / V_m$	4.4	6.4	20	[160]
Wheeler	$t = 4.3 \left[\frac{5}{\ln p_0 / p} \right]^{1/3}$	6.3	8.3	15.5	[209]
Cranston 和 Inkley ^b	$t = 3.55 V_a / V_m$	4.9	6.9	12.5	[46]
Lippens 等	$t = 3.54 V_a / V_m$	4.4 ^c	6.5 ^c	14.9 ^c	[141]

a Barrett等(BJH)^[23], Innes^[10], Anderson^[10]和 Wayne^[204]也用此数值。

b 膜厚度值看来不符合我们对该方法所作的解释。

c 根据 Lippens 等^[14]将 BJI 乘以 3.54/4.3 得出。

Schull 选择氮单分子层的厚度 t 为 4.3 埃,而不用 $t =$ 分子体积/分子面积 $= 57.5/16.2 = 3.55$ 埃,他未说明原因。这个数值对很小的圆柱形孔由于它们的曲率可能是合适的。Wheeler 的数值代表那些他认为在数学上与实验数据符合得最好的数值^[208]。其他属于曲线拟合性质的一些差别,特别是在高 p/p_0 时,可以部分归因于数据分散(部分是由于毛细管凝聚作用),虽然 Cranston 和 Inkley 的数值似乎与其标明的

计算方法不符^[46]。

用 3.55 因子所得的 t 值比 Schull 及其他作者^[182] 的 t 值低 18%。按照 Karnaukhov 的观点,根据表面的曲率,对于球粒聚集结构(如硅胶)而言, t 值的进一步降低也可以是合理的^[114-116]。他是用这样的办法来估算球状结构上吸附物的厚度,使得球状结构给出同平表面一样的体积吸附量。

然而由于以下一些原因, Schull 值是通常使用的,用它所得的表面积数据和 BET 法很好地符合,并且开耳文方程的应用也是不精确的,所以 Schull 值仍然是个合理和暂时可以使用的选择,不过要牢记以下几点:

(a) 结果并不是绝对的。

(b) 所得表面积值同用 $\sigma_m = 15.4$ 埃²/分子的单分子层方法比用 $\sigma_m = 16.2$ 埃²/分子的方法更为接近。

(c) 对于类似硅胶的球状聚物质,在低 p/p_0 时所计算的表面积和孔体积可能偏低。

对于非多孔性物质在相对压力为 0.3—0.8 的范围内,任何 p/p_0 值时的单位表面吸附量几乎是一常数,这就使得这类物质相对表面积的测定可以这样进行,应用一些简单的、本质上为经验性的式(4),或者测定一固定 p/p_0 时的吸附量,后者不大准确。这些经验性方程的例子有:

$$\Sigma = \frac{15.5 V_a}{t \text{ (参看表 VII)}} \quad \text{Lippens 等}^{[141]} \quad (22)$$

$$\ln p/p_0 = B - \frac{\Sigma^2 k_J}{V_a^2} \quad \text{Harkins 和 Jura}^{[91]} \quad (23)$$

$$-\ln p/p_0 = \frac{k_F}{(V_a/V_m)^2} \quad \text{Pierce}^{[161]}, \text{ FHH 方程} \quad (24)$$

其中 k_J 为一与吸附剂无关的常数(在 -195°C 时 N_2 为 4.06), k_F 为与吸附剂无关的常数(-195°C 时 N_2 为 1.3), B 为等温

式常数， s 则为与表面力随距离而衰减有关的常数(在 195°C 时 $N_2 \sim 3$)。当用 $\ln \ln p$ 对 V_s [式(24)] 或 V_s 对 z 作图偏离直线时，通常表示有毛细管凝聚^[141,162]，也有人用过更为复杂的吸附方程^[12,109]。

虽然，在 $p/p_0 = 0.6$ 时，在平表面上的氮膜厚度超过一个单分子层是一个已被证明了的事实，但是它的值远比 BET 方程给出的为低，据作者所知，还没有令人满意的理论处理能把 z 值从理论上计算出来。

如表面是平坦均一的，并且多分子层包括一个凝聚相以及相应的二维气相，正如通常看来是可能的那样，则从相律考虑将要求一层一层地加上去，每一层发生在一个固定的压力^[109]，看来已有少数这样的例子^[98,175]。在大多数表面上观察到的却是压力发生变化的等温线，其可能的原因是：

(a) 多层吸附过程的自由能是间接地从固体导出的，单层的吸附质不足以消除其影响。

(b) 对于通常的物质在单分子层吸附之后没有很清晰的阶梯形吸附，可能是固体表面能量变化的结果，这种表面能量的变化能够引起多层吸附能量的改变，从而影响平衡压力。预计表面曲率的变化也会有一些这种类型的影响。

(c) 温度过高，使第二层不能成为凝聚相。

(d) 当 $p/p_0 = 1.0$ 时，氮的多层吸附通常在三四层时趋于平坦，因为这已足够“完全”满足来自吸附剂的力。

4. 用吸附值还是用脱附值

由于在高 p/p_0 时多孔物质上的吸附是以滞后环为其特征的^[49a]，所以就发生了用吸附等温线还是用脱附等温线的问题。虽然早期的孔分布计算是根据脱附等温线来计算的^[10]，但是现在这一疑问已获得解决，对于大多数催化物质人们倾

向于使用吸附支^[50,51,92,101,120]。支持使用吸附支的证据为:

(a) 从吸附支得到的较宽的,也是更合理的孔径分布和电子显微镜观察到的相符。

(b) 在一些物质上的热测量表明,吸附是可逆的,而脱附却是不可逆的。

(c) 用吸附支所得到的表面积与 BET 表面积符合得更好些(有些情况下用脱附支符合得好可能与误差的对消有关)。

差不多所有的催化剂都有一些比通向外表面的通道更大的内部空间,在吸附质从内部空间释出以前,这些通向外表面的孔道必须首先排空,在这些基础上,前述的实验现象即可得到合理解释。通常在某 P/P_0 值时出现的非常陡的脱附或许就相当于非常紧密地堆积的胶束之间的孔的大小,这些孔在大的内部空间脱附以前必须首先排空。

另一方面,当催化剂的孔是一端封闭的圆锥形孔,对这样的物质亦可以预计到这种情况,就没有理由认为在吸附时不能达到平衡状态。对于吸附达不到平衡的唯一合理机理要求直通的开口孔^[72]。这看来不能适用于多数催化物质,因为它们具有聚集型的结构。

用脱附支的一个主要论据(与汞孔度仪的结果相符合)看来是有问题的,因为汞孔度仪的结果对“瓶颈孔”也是有误差的(见后)。

5. 所用模型

为了进行计算而设想的三种模型为:

- (a) 圆柱形毛细管。
- (b) 平行的平板。
- (c) 堆积的球。

虽然大多数研究人员使用模型 (a) [10,12,92,204,206], 但催化剂的电镜研究表明它不能很好地代表催化剂的一般结构 [15,105], 涉及孔曲率的数学处理的复杂性使计算困难。大多数催化剂具有聚集型结构, 同堆积球模型最为接近。堆积球结构和圆柱形模型不同, 那里最初被充满的空间是球与球相互接触的地方, 是凸形的孔空间, 而那些最后充满的孔空间则是凹形的。Venable 和 Wade^[199], Karnaukhov 等^[114,116]以及 Barrer 等^[24]设想了没有多分子层吸附的堆积球模型孔的毛细管凝聚, 以及没有毛细管凝聚的堆积球模型孔的多分子层吸附, 但是它们的复杂的结合还没有解决到适合于计算孔径分布的程度。

平行平板模型的计算方法比较简单, 因为孔的曲率是常数, 通常认为它是最好的选择。

6. 计算步骤

因为平板模型被认为更适用于催化物质, 所以把这种方法^[101]概述如下。这种方法就是把物质看成是一个平行平板体系, 平板之间的间隔距离 d 各不相同, 如图 1 所示。对于此体系可有:

$$X = V + A_i t \quad (25)$$

此处 X 为总吸附量(厘米³), V 为完全被液体充满的孔的体积(厘米³), A_i 为未完全充满的孔的表面积(厘米²)* 以及 t 为吸附层厚度(厘米)**, 对增量的改变为

$$\Delta X = \Delta V + A_i \Delta t + t \Delta A$$

和
$$\Delta A = 2\Delta V / \bar{d}$$

因而有

* 原文误为厘米³。——译者注

** 原文误为厘米³。——译者注

$$\Delta V = \frac{\bar{d}}{\bar{d} - 2\bar{t}} (\Delta X - \bar{A}_i \Delta t) \quad (26)$$

此处 \bar{d} 表示所考察的增量范围的平均值。这一步骤重复用于另一些小的吸附增量，如表 VIII* 所示。当 $V \rightarrow 0$ 时，所有的孔假定都是空着的，此时表面积即相当于总表面积 A_0 。这些关系使它有可能计算一完整的孔分布，最好从 $P/P_0 = 1$ 开始，此时 $X = V_0$ ， $A = 0$ ，一直到 $V = 0$ ， $A = A_0$ ，或者进行到开耳文方程还能适用的范围 ($\sim P/P_0 = 0.30$)。在后一种情况下，剩余的面积(米²/克)可以估算为 2100 乘以剩余孔体积 V (厘米³)^[101]。

工作步骤列在表 VIII 中，在工作表上做的一个完整的计算见表 IX，其中使用了经标明的较方便的单位。

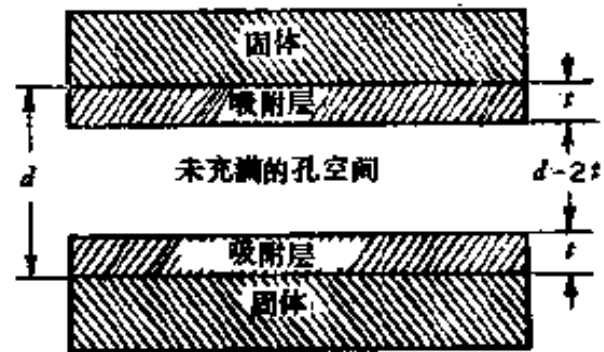


图 1 平行平板模型

E. 孔隙率和密度

1. 微孔体积

“微孔体积”一词用来描述每克物质中小于 500 埃左右的孔的总孔体积。在 $P/P_0 = 0.95$ 时，使吸附质-吸附剂达到平衡并测出总吸附量，即可很方便地测得这个孔体积值，在求这个体积时必须精确地知道 P_0 的数值。文献上报道了^[26,100]这类方法的许多变种。被充满孔的大小从开耳文方程计算。在有两种类型孔的情况下，包括由胶束结构形成的细孔和由原聚集体聚集形成的大孔(例如由压片操作生成)，微孔孔隙率和大孔孔隙率的知识是了解孔结构的最起码的信息。

* 原文误为表 VII. ——译者注

表 VIII 孔径分布的计算步骤

步骤	列表项	取得方法 ^a
1	P/P_0	可随需要选定,例如在 $P/P_0 = 1.0$ 之后可选 $P/P_0 = 0.90$ 作为第一增量.
2	d	从表 ^b 上查出 $P/P_0 = 0.90$ 时的值.
3	X	从吸附等温线读出 $P/P_0 = 0.90$ 时的吸附量值,换算为液体氮的体积.
4	ΔX (负值)	从等温线读出当 P/P_0 从 1.00 到 0.90 时的吸附量变化.
5	Δt (负值)	从 Schull 的 t 值表中查出 ($P/P_0 = 1.00 \rightarrow 0.90$)
6	$\bar{A}_t \Delta t$ (负值) ^c	取 $P/P_0 = 0.95$ 时的 (5) \times (12).
7	$[\Delta X - \bar{A}_t \Delta t]$ (负值)	(4) - (6).
8	$d/(d - 2t)$	从表 ^b 上查出 $P/P_0 = 0.90$ 时的值.
9	ΔV (负值)	(7) \times (8).
10	V	V_0 减去各 ΔV 值之和.
11	t	从表 ^b 上查 $P/P_0 = 0.90$ 时的值.
12	A_t	[(3) - (10)] / (11).
13	$(V/V_0) 100$	V/X ($P/P_0 = 1.0$ 时的 X 值).

^a 带括号的数码表示用该数码步骤的数值.

^b 从开耳文方程和 Schull t 值计算的值列成表格,表中数值可印在一计算表上或送入一计算程序中.

^c 取 P/P_0 的中间值,在这个区间 $\bar{A}_t = (-\Delta X_{P/P_0 = 1.00 \rightarrow 0.95})/d$, 在 $P/P_0 = 0.95$ 时).

2. 总孔体积

当催化剂的颗粒超过 20 微米时,总孔体积(V_0 厘米³/克)的测定是相当简单的^[202]. 可以用液体润湿来充满全部孔的空间,而不进入颗粒间的任何空间,从每克物质吸附的液体体

表 IX 孔径分布计算

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13
P/P_0	d	X^a	ΔX^b	Δt^b	A_i	$X - A_i \Delta t^b$	$d / (d - 2t)$	ΔV^b	V	t	A_i	V/V_0
	(埃)	(微升/克)	(微升/克)	(埃)	(微升/克)	(微升/克)		(微升/克)	(微升/克)	(埃)	(米 ² /克)	(%)
1.00		820					1.00		820	26.2	0	100
0.95	225						1.20			18.6	1	
0.90	120	789	31	11.2	0+	31		37	782	15.0	4	96
0.85	90						1.42			12.8	12	
0.80	69	715	74	3.6	4	70		99	684	11.4	27	83
0.75	52						1.59			10.3	50	
0.70	46	593	122	2.0	10	112		178	500	9.4	93	62
0.65	39						1.77			8.6	125	
0.60	35	470	123	1.4	17	105		187	319	8.0	189	39
0.55	30						1.94			7.5	214	
0.50	28	395	75	1.0	21	54		104	215	7.0	258	26
0.45	25						2.12			6.6	280	
0.40	23	339	56	0.8	22	34		71	143	6.2	315	18
0.35	21						2.32			5.9	343	
0.30	19	280	59	0.6	23	36		83	60	5.6	392 ^c	7

a 表中所列数值为 590°C 焙烧的新鲜硅铝催化剂的数据，以 -195°C 的液氮体积表示。

b 为负值。

c $\Sigma = 392 + 2100 \times 60 \times 10^{-3} = 518$ 米²/克 (见正文)，与用 $\sigma_{N_2} = 15.4$ 埃²/分子所得的 $\Sigma_{BBT} = 510$ 对比。

积即得出孔体积。

对于直径大于 2 毫米通常用于固定床反应的催化剂粒子，使孔充满而不使进入颗粒之间的空间是可以基本做到的，只需把颗粒浸入液体，然后“吸干”多余的液体。低速度的离心分离操作也可方便地用来除去颗粒之间的液体而不去掉孔中的液体。

对用于流动床催化反应器的细颗粒 (10—200 微米)，由

于可以利用表面张力，完全润湿的颗粒有粘结成块的倾向^[101]。应用这个方法时，要用液体(大多数情况下用水)去滴定流动床催化剂，一边摇动和搓碎团块使液体得到分布，直到催化剂不再能自由流动为止。在终点时，有少量的液体不在孔内，这和非孔性物质所保留的量相当。这个不大的校正可以对一个具有相同的外表面的非孔性物质作一次实验而予以测定。这个方法已广泛用于颗粒在 25—200 微米范围的流体化催化剂。也还有其他一些方法^[149]，但不一定适合于催化剂。

大孔孔体积可以很方便地用下述关系式测得：

$$\text{大孔体积} = \text{总孔体积} - \text{微孔体积} \quad (27)$$

孔隙率通常表示为空体积百分数 ε ，所以把它同总孔体积关联起来是重要的。显而易见的关系式为：

$$\varepsilon = \frac{V_p}{1/\rho_s + V_p} \quad (28)$$

3. 密度

骨架密度 ρ_s 通常用能完全填满某物质的孔空间的流体来测定。比重仪方法使用不吸附的气体例如氮^[125]，以及多种液体，从被固体所置换的流体体积算出骨架体积。如孔内流体的密度与其体相密度不同，则测得的密度就有误差。这可能由下列原因引起^[34]：

- (a) 当流体为一气体时有吸附。
- (b) 有流体进不去的孔空间。
- (c) 在孔中流体分子同在体相中的有效堆积程度多少有些不同。

经过沉降的堆密度通常是从催化剂床层的体积测得的，要把该催化剂床层摇动使体积达到最小然后测定。而表观堆

密度则是将催化剂经过一标准的灌注操作然后测定其体积而求得^[19]。

4. 总孔体积与密度的关系

总孔体积和密度之间的关系是很明显的，也是时常使用的：

$$\rho_b = C_p \rho_p \quad \text{及} \quad \rho_p = \frac{1}{1/\rho_s + V_0} \quad (29)$$

此处 ρ_b 为堆密度， ρ_p 为颗粒密度， C_p 为堆积因子，对于颗粒状物质此值大约为 0.5，视粒子大小、形状以及装填时使之沉降的操作而异。

5. 平均孔径

在表征催化剂时有时用平均孔径。从孔径分布可以测得 50% 孔体积的孔大于某孔径，50% 的孔体积小于此孔径。如孔是均一性，则简单的计算即可证明孔壁间距或孔半径 = $(2V_p/\Sigma) \times 10^4$ 埃，孔直径 = $(4V_p/\Sigma) \times 10^4$ 埃。

F. 吸附装置

1. 经典的装置

至今仍被广泛采用的经典的 BET 氮吸附装置如图 2 所示。吸附的测量包括如下一些步骤：

(a) 称量样品并放置于吸附瓶中。

(b) 在高温下抽空样品，然后把样品管浸入液氮中。

(c)* 打开通往样品管的活塞并提升压力计中的水银面使回到气体量管部分的原来位置，将氮气从校正过的气体量管部分引入样品段以测定“死空间”。如氮的吸附为零，从进气

* 原文中 (c) 的描述与图 2 所示不同，经修改以符合实际情况。——译者注

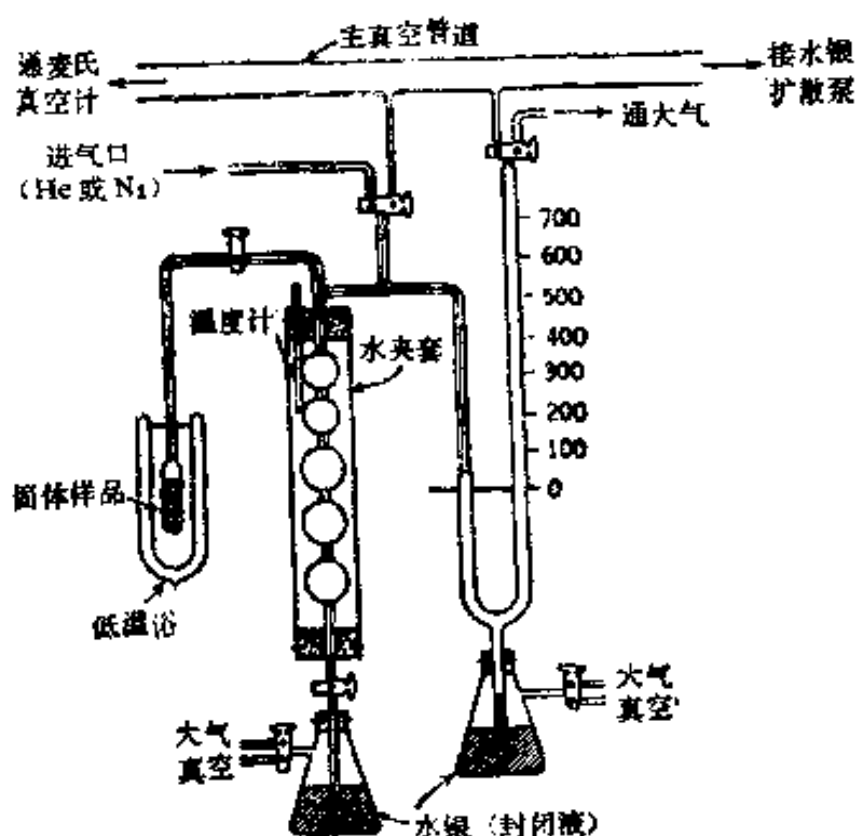


图2 BET 氮吸附装置图。

前后压力计读数之差就可得出吸附段的有效死空间。若氮的吸附不为零，则可在常温进行测定，然后再将结果校正到 -195°C 。

(d) 抽真空以除去氮。

(e) 提升量气管中的水银面把氮以逐步添加方式引入样品管，在每次平衡后读压力计读数。

(f) 吸附量从引入的气体量减去死空间的校正而求得，都按理想气体定律计算，对 -195°C N_2 作 5% 校正。当然，还有许多经过改进的方法^[141, 162, 175]。

(g) 对于大多数物理吸附测量，浸泡样品管的冷阱温度用蒸气压温度计测定。如蒸气压温度计中用的就是吸附质，则直接读得 P_0 。

由于死空间校正与压力成正比，并接近于低表面积物

质上的吸附量，因此使用饱和蒸气压比氮为低的气体较有利^[37]。氮在 -195.8°C 时 P_0 为 2.1 毫米汞柱，是较广泛应用的^[88]，这时需要一个低压范围的压力计如麦氏真空计^[160]，除此以外这个系统和用氮的系统基本一样。需要考虑由于热流逸^[175]和使用冷阱^[144]造成的误差。当 C 值不够高时，就很难得到直线的 BET 作图，推测这是和 P_0 的不确定有关（它应该相当于稳定的固相还是液相？）Haynes 建议应该选择使 BET 作图成为线性的 P_0 值^[94]。看来 B 点法是解决这个问题的一种方法。相的不确定度也表明对 σ_m 值采取经验的解决办法，这方面的数据表明 -195°C 时的 σ_m 为 18 埃^{2*}。

2. 氮为稀释剂的氮吸附

Dietz 发展了一种基本上和上述方法相同的方法，所不同的是最初用处于一个大气压的氮气，和一个循环泵使氮和氮迅速混合^[54]。在氮的压力为一个大气压时，逐步地增加加入的氮量，并在两次加入之间使达到平衡。假定氮分压不变，从所增加的压力就得出氮的分压。

此方法不需要真空设备，操作也较快。Halcy 描述了与此有些相似的方法^[83]。

3. 吸附质连续或半连续加入法

在通常的吸附操作中，每次加入的气体量比较大，平衡费时较长。连续法^[100,136]及半连续法^[18,19,87]的不同在于加入量及平衡时间都低，或者以一足够慢的速度连续加入气样使接近达到平衡。

主要的优点是体系易于自动化，在加入样品后即可自行

* 原文误为埃。——译者注

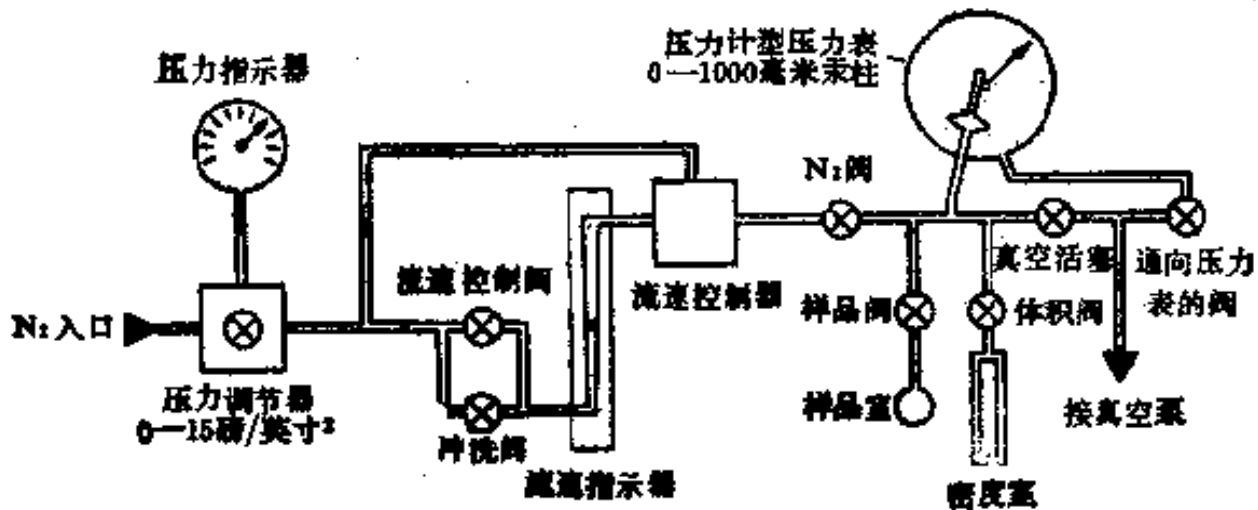


图3 连续流动吸附装置。

记录得出等温线。

正如从图3所见，连续流动法的关键部件是一个流速控制器，不管吸附物的室压大小，它能以恒定的低速将气体加入到吸附段去，从而使吸附加上死空间校正值直接与时间成正比。在这类方法中需要考虑的主要因素是接近平衡达到了什么程度。图4给出用这种方法考察的一例。在对测定表面积重要的 $P/P_0 = 0.2-0.3$ 的范围内，非常接近于达到了平衡。对于大孔物质，这种方法是比较准确的，因为在物理吸附中通常的控制步骤是向孔中扩散。在较高的 P/P_0 范围，已经发生毛细管凝聚，压力比平衡值高出很多。用较低的流速或较大的样品量使平衡的达到能和非连续法所能实现的同样地接近。使用这种方法时需要一个绝对压力记录器和低流速控制阀或毛细管。用这套装置作半连续的操作，可以在任何需要这样做的时候得到完全平衡的数据。

死空间校正与压力成正比，它可以先用空管做一次试验，并扣除样品的体积后得出，或者更准确地用一“密度室”测定骨架密度后求得。

Ballou^[48,49] 描述了同时用于吸附和脱附的半连续自动装

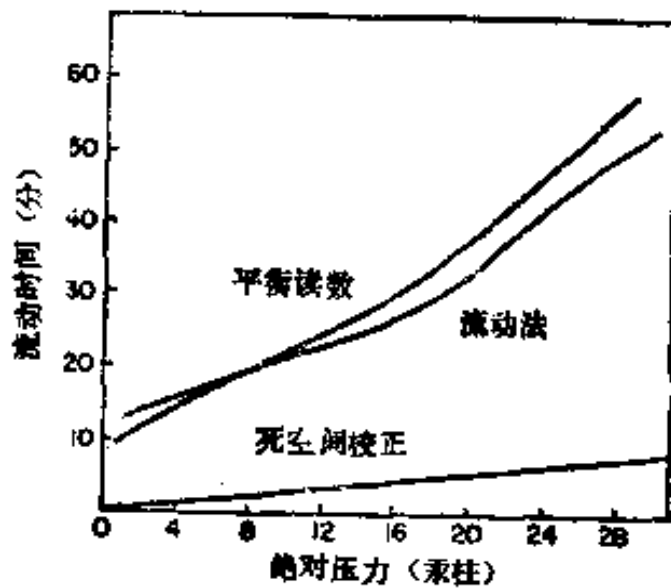


图4 连续流动法和平衡压力读数的比较。

置,他还讨论了流速和平衡的关系。Hansen 和 Littman^[87] 发展了另一种自动装置。

4. 固定压力流动法

由 Nelson 和 Eggertson^[48] 发展的方法示于图 5。具有已知组成、接近大气压的氮-氮气流连续地流经一个预处理过并浸于液氮中的样品。假定氮不影响样品对氮的吸附量,当移去液氮致冷剂时,吸附的氮脱附,并进入气流中,气流中脱附氮的浓度用热导池测量并记录于记录纸上。流出峰面积是流速、脱附和死空间的函数,并和以前的预吸附有关。面积可用面积仪或电子积分方法测定。峰高大体和面积成正比。用预先混合好的不同组成的混合气,可以得到一完整的等温线,从而计算出表面积和孔分布。从进气阀加入一已知量的氮气测定其响应值以校正该装置。

室温和大气压的变化、非线性响应、以及水蒸气的影响等都是误差的来源,只要适当注意,可以把它们减少到最低值^[47]。

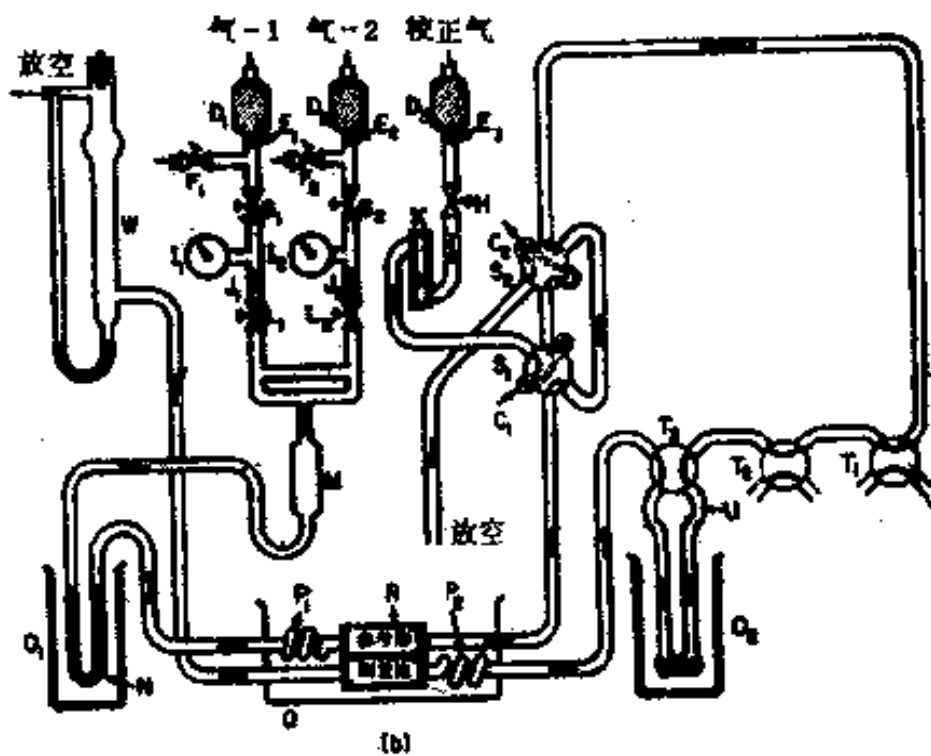
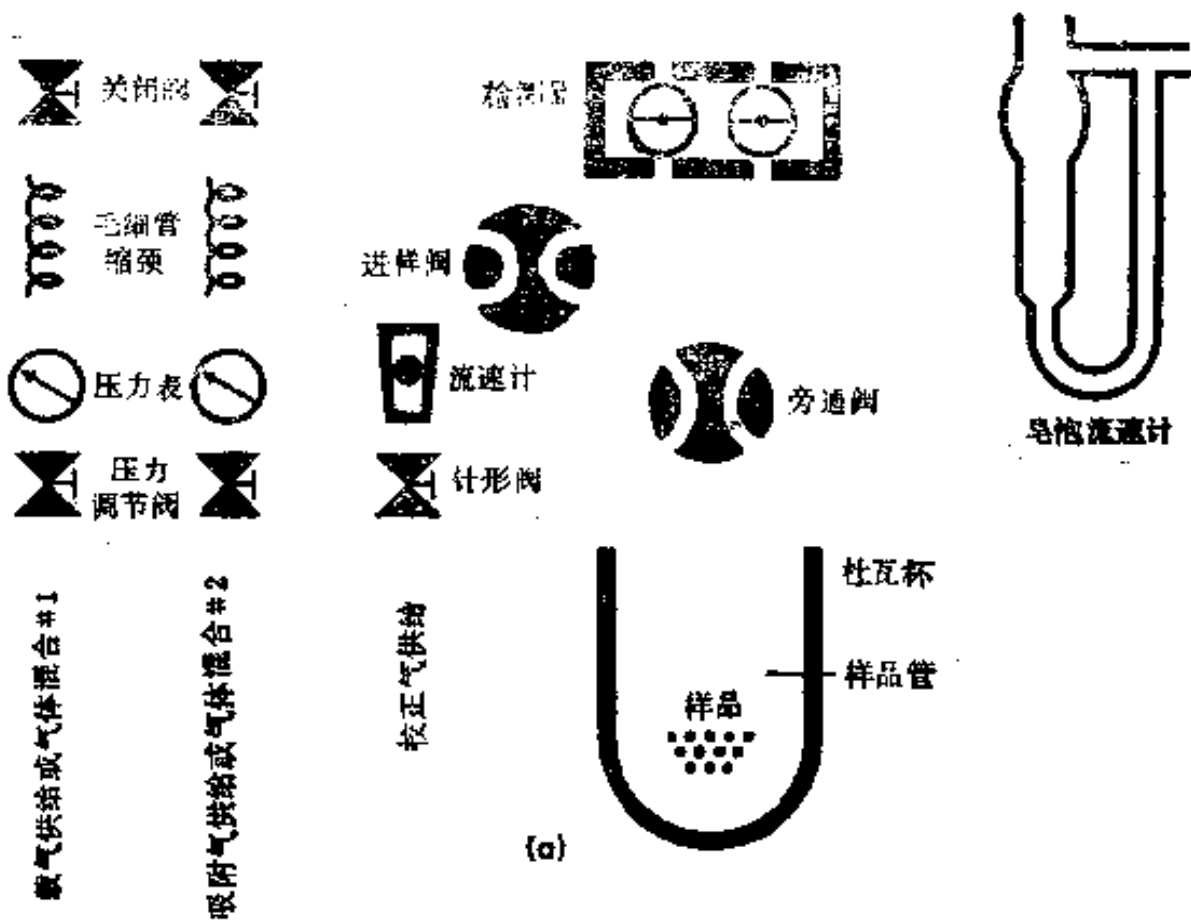


图5 (a) 测定使用固定总压力和流动气流的吸附装置。
 (b) D_1-D_3 , 干燥器; E_1-E_3 , 过滤盘; F_1-F_2 , 搬阻阀;
 G_1-G_2 , 压力调节器; H_1 , 针形阀; I_1-I_2 , 压力表; J_1-J_2 ,
 节流阀; K , 流速计; L_1-L_2 , 针形阀; M , 混合室; N ,
 冷阱; O_1-O_2 , 杜瓦瓶; P_1-P_2 , 热交换器; Q , 恒温槽;
 R , 检测装置; S_1-S_2 标样阀; T_1-T_3 , 样品管道系统中的
 样品旁通阀; U , 样品管; W , 皂泡流速计。气-1 为吸
 附质(氮)进口; 气-2 为载气(氮)进口; 校正气为标样气体
 (氮)进口。

本法的优点包括可以用快速的一点法测定表面积，样品用量小，重复性良好($\sim \pm 2\%$)以及结实的非玻璃的结构^[30]。

5. 差示压力法

这种类型的装置示于图6。样品经适当的热处理并在常压用氮吹扫后，关闭中间联结阀，将样品浸入液氮中，待平衡后测量压差^[31]，然后用下式计算表面积

$$P = C_1 P_0 - C_2 \Delta P \quad (30)$$

$$\Sigma = C_3 \frac{(P_0 - P)(K_1 + K_2 P) \Delta P}{W_s} \quad (31)$$

此处 ΔP 为冷却后的压差， P_0 为初始压力， C_3 、 C_1 、 C_2 、 K_1 及 K_2 为装置的常数， W_s 为样品重量(克)，通常选择其重量使总表面积在7—50平方米范围之内。此方法显然不考虑样品的死空间。对于大表面积催化剂，这是一个合理的近似，而对小表面积的物质，用氮做一次试验或从已知的骨架密度进行校正，估计可以得到适当的死空间校正。上面的方程式是以BET一点法为基础的。据称此方法的重复性为 $\pm 1\%$ ，分析快速，并可应用于低表面积样品。

6. 比重仪空气比较法

用一如图7所示的气体比重仪，在常温下作气体吸附，并应用亨利定律获得表面积，其步骤如下^[19]：

(a) 将样品于炉中加热至足够高的温度以除去物理吸附的水(对多数催化物质用 1000°F)。

(b) 将样品移至样品杯内，尽可能不暴露于空气中。

(c) 以氮作介质，用比重仪作一次体积测量以得出死体

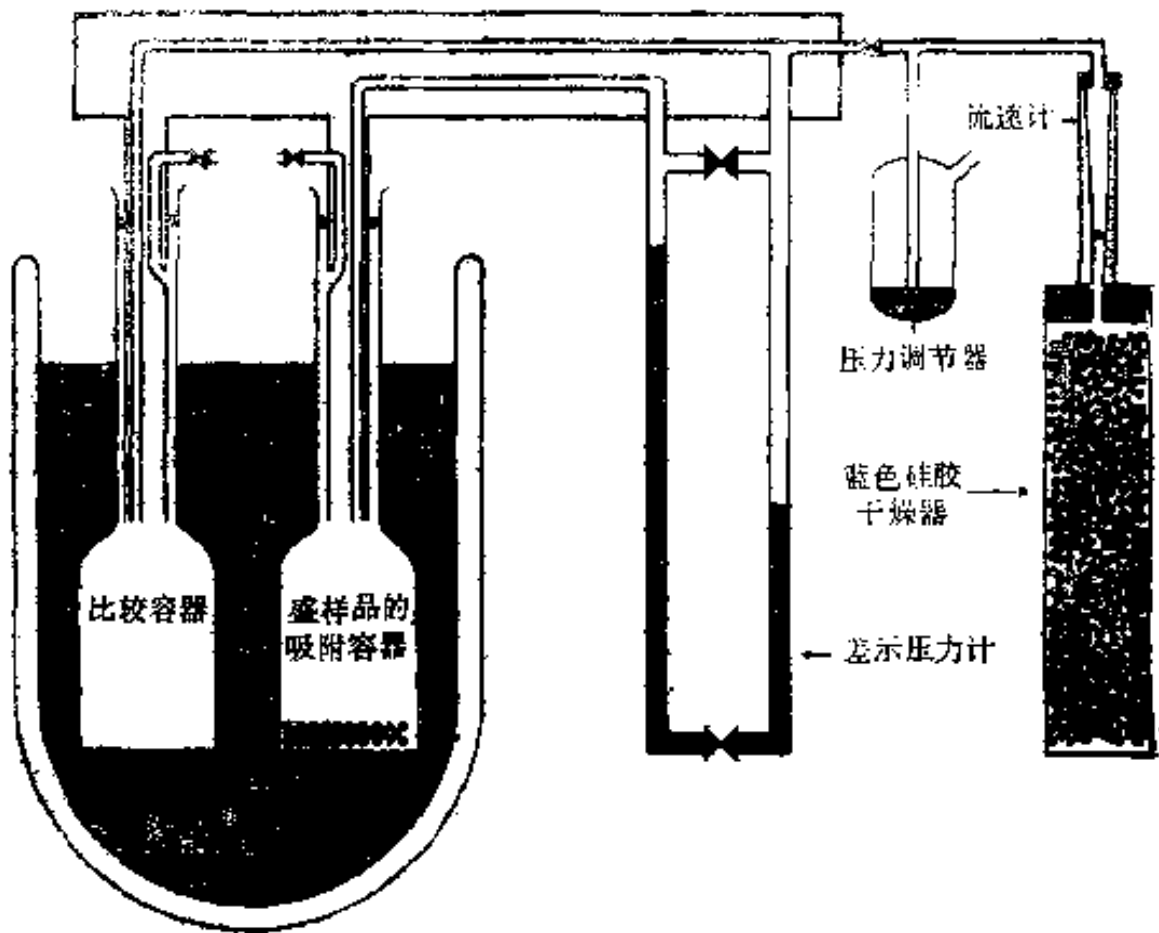


图 6 差示压力法装置。

积(如骨架密度为已知,这一步骤可省略)。

(d) 用空气重复上述测定。

(e) 将两次测量值相减得出空气吸附量。

(f) 将此值乘以适当因子,此因子与所考察物质的亨利常数有关。根据文献报道若干催化物质的因子值列于表X。

据称此方法的重复性良好(对 $200 \text{ 米}^2/\text{克}$ 样品其标准偏差为 0.5%),并且除预处理外,测定只需几分钟。此方法特别适用于表面积大且表面性质不是一个主要变数的物质。此方

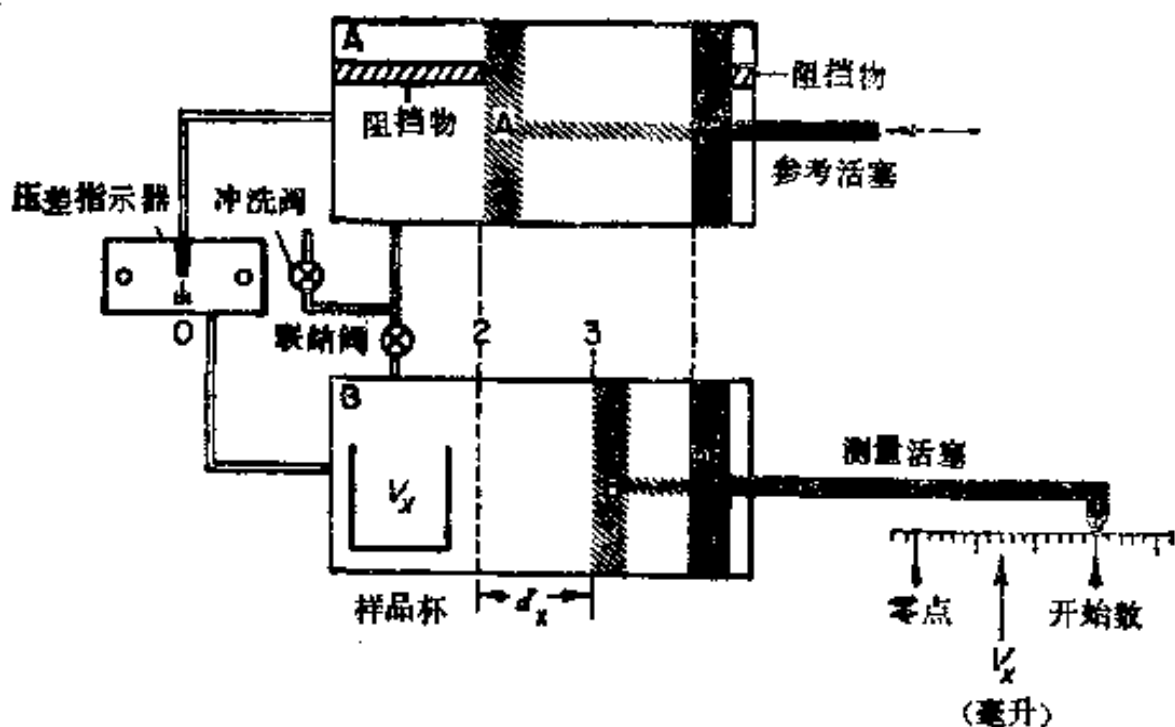


图7 常温下测定骨架密度及气体吸附的气体比重仪。

表 X 从常温常压下空气吸附量计算表面积的因素

物 质 ^a	表面积/空气吸附量 ^b [196] [米 ² /厘米 ³ (1大气压, 25°C)]
氧化铝	650
氧化铝-氧化铝	475
硅胶	700
硅酸铝	770

a 550°C 灼烧 1 小时。

b 引自 Tuul 及 Innes^[196]。

法不需要液氮。

7. 重量法

根据吸附质-吸附剂重量随条件而变化来测定吸附的方法是重要的, 尽管用处不大^[79, 94, 170, 171], 因为:

- (a) 累计误差的几率较压力测量法为小。
- (b) 容器器壁吸附所引起的误差较小。
- (c) 死空间的校正较小。

虽然早期的微量天平过于精巧而容易损坏，以致对大多数工业应用是用不上的，在许多实验室里现在却在使用 Cahn 微量天平，据报道既精确而且耐用，由于重量由电子仪器记录，因此，等温线的测定可以连续化而且自动化。

8. 商品仪器

关于商品化吸附仪器的资料归纳列入表XI中。

表 XI 用于表面积及孔结构测定的商品化设备

厂名	型号	原理	每台价格	参考文献
Numinco ^a	M/C系109	经典吸附	6,700美元	[150]
	AFA-4	连续吸附	2,198美元	[90, 130, 152]
美国仪器公司 ^b	Sor-BET	He为稀释剂的N ₂ 吸附	2,100美元	[8, 54]
	Adsorbomat	半连续自动测量	19,500美元	[6]
Fisher 科学仪器公司 ^c	Strohlein 表面仪	压差法		[70, 76, 192]
Perkin-Elmer 公司 ^d	212C, 212D 吸附仪	固定压力流动法	2,100美元	[154]
贝克曼公司 ^e	930 空气比较比重仪	空气吸附	600 美元	[25, 196]
Cahn 仪器公司 ^f		重量法		

^a Numec Instruments & Control Corp., 300 Seco Road, Monroeville, Pennsylvania.

^b American Instrument Co., 3030 Georgia Avenue, Silver Springs, Maryland.

^c Fisher Scientific Co., 1717 Frobes Avenue, Pittsburgh, Pennsylvania.

^d Perkin-Elmer Corp., Norwalk, Connecticut.

^e Beckman Instrument Co., Fullerton, California.

^f Cahn Instrument Co., Paramount, California.

G. 混合液体的选择吸附

当以下三个条件得到满足时，从混合液体中选择吸附某一组分可以提供—个简单、快速而可靠的表面积测定法：

(a) 吸附组分能进入孔结构。

(b) 吸附组分的分子面积为已知(例如与气体吸附法相比较或从分子大小及其取向的知识得出)。

(c) 吸附组分之吸附是如此之强使其他组分的吸附可忽略不计。

更一般地讲，混合物吸附将导致所有组分的吸附^[122]。选择吸附主要局限于单分子层看来是合理的。在大多数情况下，单分子层基本上是完成的。因此对于双组分体系提出了下列关系式^[176, 178]：

$$\Sigma = (n_1^s \sigma_1 + n_2^s \sigma_2) N / 10^{16} \quad (32)$$

及
$$-(n \Delta n_a)^* = n^s (n_a^s - n_a^l) \quad (33)$$

其中 n 为体系中的总克分子数， Δn_a 为由于选择吸附引起的液相克分子分数的变化， n_1^s 为每克吸附剂吸附的组分1的克分子数， n_2^s 为每克吸附剂吸附的组分2的克分子数， σ_1 ， σ_2 相应地为组分1，2每个分子的截面积(埃²/分子)， $n^s = n_1^s + n_2^s$ ， n_a^s ， n_a^l 为组分1吸附后在表面相及液相的克分子分数。

由于实验观察到的选择吸附本身并不能单独为表面积测定提供足够的信息，即使 σ 值为已知，因此应用是困难的，尽管有人作过尝试^[178]。然而，若表面性质不变，只是表面大小有改变，则选择吸附量与其表面积成正比。这类方法可用于

* 通常表示为组分1的选择吸附，当 $n_a = 1.0$ 时， $n_1^s = n^s = -n(\Delta n_a) / (1 - n_a^l)$ ； $\Sigma = n^s \sigma_1 N / 10^{16}$ 。

测定相对表面积值,其优点是测定快,设备价格低廉。

选择吸附用于表面积测定的例子在表 XII 中列出。

表 XII 溶液中选择吸附测定表面积的文献资料

吸附剂	吸 附 质	介 质	参考文献
氧化锌 涂料	硬脂酸甲酯, 棕榈酸二乙酯, 硬脂酸甘油酯, 十八烷基醇	苯	[68]
氧化钛*	油 酸	苯	[90]
氧化铝	十二酸	饱和直链烷烃	[49]
炭 黑	芳 烃	己 烷	[197]
木 炭	甲醇, 苯, 四氯化碳	甲醇, 苯, 四氯化碳	[103—106, 176, 183]
炭	脂肪酸, 醇类	水	[78]
PbSO ₄ , PbS, Bi ₂ S ₃ , BiPO ₄ , BaSO ₄ , C, 纺织纤维	各种染料	水	[34, p.277]
非多孔性 物质	三甲基十六烷基 基溴化铵	水	[133]
粘土物质	溴化 N-十六烷基吡啶	水	[80]

* 原文中将氧化钛误为吸附质,将油酸误为吸附剂。——译者注

某些情况下,用这样的数据与氮表面积测定数据相比较,可得出极细孔的面积,因两者的差值代表氮可进入而较大分子不能进入的面积(分子筛效应)。

H. 润湿热

润湿热早已被用来快速而粗略地测定表面积。在浸润时每单位面积放出的热能 H 可表示为^[41]:

$$\begin{aligned}\Delta H &= \Sigma(h_{SL} - h_S)2.39 \times 10^{-4} \\ &= \Sigma h_w \times 2.39 \times 10^{-4}\end{aligned}\quad (34)$$

其中 h_w 为润湿热(尔格/厘米²), h_{SL} 为固液界面的热能(尔

格/厘米²), h_s 为固体的热能(尔格/厘米²), ΔH 为当固体浸于液体中, 每克固体放出的总热能(卡/克), 因此, 若 h_w 为已知, 即可计算表面积 Σ .

对于各种表面现在已经得到了一定数量的数据^[41, 269] (如表 XIII 中所列), 因此, 有些物质已可使用此法而不需作校正。表面预处理对结果的影响很大, 特别由于水在硅胶、氧化铝一类物质上有化学吸附, 因此, 预处理条件必须标准化。适用的仪器从简单到复杂都有^[41]。一个带有低量程温度计的玻璃比重仪是简单设备的一个例子。将结果外推到时间为零以校正冷却效应即可用以计算大表面物质的表面积。

表 XIII 比润湿热的有关文献^a

化学性质	晶体构形	预处理温度 (°C)	水	乙醇	辛烷	参考文献
TiO ₂	金红石	400	550±36	397	140	[41]
C	石墨	400	32±12	110	127	[41]
SrCO ₃	与 KNO ₃ 类 似的正交晶系	400	650			[41]
石棉		400	20			[41]
SnO ₂	与 PbO 类同	400	451±32			[41]
PbO ₂		400	364±9			[41]
Cr ₂ O ₃		200	646±7			[41]
Fe ₂ O ₃	六方晶系	200	532±9			[41]
聚四氟乙烯			50±5			[41]
SiO ₂	石英	400	564±32			[200]
硅胶	方英石	200				[207]

a 常温, 尔格/厘米²,

III. 压汞法

汞与其他液体不同，它与大多数固体催化物质有一正的接触角，因此要使汞进入孔中必须施加压力。所用的数学处理与开耳文方程类似，但要引入接触角 θ_c 以得到 Washburn 方程：

$$d \text{ (平板间距) 或 } r \text{ (圆柱半径)} = \frac{2r \cos \theta_c}{P} \quad (35)$$

随着压力 P (达因/厘米²) 的改变，测量进入孔的汞体积的改变，即可根据 Washburn 方程计算而得不同孔径范围的孔体积。

现今已商品化的实验设备的发展主要因归功于 Ritter 和 Drake^[5,75,173]。商品化设备的详细说明书及综合性的文献目录都可以得到^[7,1511]。

为快速提供大孔分布^[111,177]的信息，这种方法是特别有用的，而且几乎是唯一的^[67]，但正如 Sarakhov^[177] 以及 Frevel 和 Kressley^[75] 所指出，它也有一些缺点，特别是把它用来测定微孔体积的分布时更是这样。这些缺点包括：

(a) 在大多数情况下，无论是加压等温线还是减压等温线都可认为是非平衡态。因此，直接应用 Washburn 方程严格来说是有疑问的，即瓶颈阻碍了两种等温线达到完全平衡。Frevel 和 Kressley，还有 Mayer^[143] 指出对堆积球的情况，这些数据怎样才能正确地予以解释。

(b) 通常取汞的接触角值为 $112-150^\circ$ ，这个值远不是知道得很确切，而且，随着汞的使用，由于沾污而使接触角发生变化，从而导致 30—40% 甚至更大的误差。当然，在同一种物质上的相对值还是比较可靠的。

(c) 对微孔需要高压容易导致低强度物质结构的变化。

IV. 化学吸附法

化学吸附是以表面与吸附质分子间生成强的、有选择性的键为其特征的，而吸附质分子间的相互作用在通常情况下是不重要的^[28,95,134]。金属上的化学吸附是个例外，在这里底物的特性可能受到由于电子转移所引起的邻近中心上吸附的影响。

化学吸附中吸附质分子的间距无疑主要取决于表面的吸附中心，作为化学吸附的特征，单分子层覆盖是在非常低的 P/P_0 时达到的，因此，单分子层吸附的判据与 P_0 无关。由于化学吸附是始发的化学反应而不是添加上去的凝聚，所以化学吸附通常发生在比临界温度高得多的温度，这时物理吸附已很少。朗格缪尔方程最初就是针对这类吸附推导的，假定表面中心是均一的，在相邻吸附质分子之间也没有相互作用。

如应用朗格缪尔方程，吸附中心表面积 Σ_s 可由下式计算：

$$\Sigma_s = \frac{V_L \sigma_s \times N \times 10^{-16}}{N_s \times 22,400} \quad (36)$$

其中 σ_s 为每个中心的面积(埃²)， V_L 为朗格缪尔方程常数(单分子层吸附)， N 为阿伏伽德罗 (Avogadro) 常数， N_s 为形成单分子层时每个吸附中心所吸附的分子数(通常为 1.00)。当数据不够作朗格缪尔图时，可以用等温线上已经变平部分的某个固定压力下的吸附量作为 V_L 的合适的近似值。

化学吸附对活性中心通常是有选择性的，因此，对于测定多组分催化剂的活性表面是一个有用的工具。化学吸附对表面积测定的早期应用有 Benton 的工作 (H_2 、 CO 、 O_2 在铂黑

上)和 Emmett 对合成氨催化剂中铁表面的测定^[27,64]。近期的工作列在表 XIV 中。

表 XIV 化学吸附考察活性表面

吸附质	温度(°C)	活性表面	其他组分	作者	参考文献
H ₂	200	Pt	Al ₂ O ₃	Spenadel 和 Boudart	[189]
H ₂	250	Pt	Al ₂ O ₃	Adler 和 Keavney	[5]
H ₂	0--400	Pt	SiO ₂	Boroskov 和 Karnaukov	[29]
H ₂	-18--0	Pt	SiO ₂	Adams 等	[2]
CO ₂ , O ₂	25	Ni	NiO	Teichner 等	[193]
CO ₂		Cu ₂ O			
CO		Ni	Al ₂ O ₃	Hill 和 Selwood	[96]
CO		Co	硅藻土 MgO ThO ₂	Anderson 等	[11]
CO ₂ , C ₂ H ₄		Ni	氧化硅	Schuit 和 Van Reijen	[181]
H ₂ O		Al ₂ O ₃		De Boer 等	[48]
CO		Pd	Al ₂ O ₃ , SiO ₂	Scholten 和 Van Montfoort	[179]
H ₂ S		Al ₂ O ₃	无	De Rosset 等	[52]
NH ₃		Al ₂ O ₃	无	Clark 等	[42]
O ₂		Cr ₂ O ₃	氧化铝	Bridges 等 Poole 等	[33] [166]
O ₂	200	Ag	Bi(OH) ₃ , SiO ₂ 等	Kholavenko等	[118]

在含少量铂(~0.5%)的石脑油重整 Pt-Al₂O₃ 催化剂上 H₂ 和 CO 的吸附,大概可作为说明化学吸附测量表面积方

法的价值的最好例子。这些研究使人们对于制备方法和使用条件影响催化性能的因子有了更好的了解。在酸性催化剂上碱的吸附(例如 NH_3)可用以测定表面酸性大小和强度,将在另一章中由 Goldstein 加以讨论。

化学吸附和物理吸附不同,可能由于活化吸附的慢速度而变得复杂化,在低温时尤其如此。物理吸附逐渐转变为化学吸附,特别是在提高温度以后,这种情况是常有的。因此用化学吸附测定表面积时速率因子的考虑是重要的^[103]。吸附必须在物理吸附可忽略不计的足够高的温度下进行,有时由于在高温时有体相反应发生,把化学吸附的研究限制在这样的温度,这时在化学吸附层上发生了相当数量的物理吸附。通常化学吸附等温线可以从原始等温线与二次等温线的差值得到,二次等温线在适当的温度下抽空除去物理吸附气体后测得。

当活性表面的中心是不均一时,计算一个有意义的表面积是更为困难了,因为实验数据可能不符合朗格缪尔方程,但是如果压力足够高,使全部中心都得到覆盖,从这样的吸附来合理地估计一个总表面中心的面积还是可以得到的。

V. X 射线法

A. 引言

X 射线衍射法在催化剂的表征上同气体吸附具有同等重要性。这种技术在 1954 年时的状况由 Eminent 很好地总结了^[63]。

小角度散射提供总的晶粒分布或孔分布信息,而谱线宽化则提供组分晶粒大小的信息。X 射线 K 吸收限光谱能给出第一过渡周期元素(如 Mn 和 Co)的结构信息,浓度可低至

1/2%，而且即使是以非晶形态存在亦能得到。不同原子量组分的X射线照相图，可对重元素的宏观分布提供信息（例如使用后的汽车尾气氧化催化剂中的Pb）。X射线衍射谱线还可对催化剂组分的价态和以何种晶相存在提供信息。

B. 小角度散射

根据均匀球体模型，X射线的散射强度 I 可用下式表示：

$$I = C \exp[4\pi^2 \phi^2 R_p^2 / 5\lambda^2] \quad (37)$$

其中 C 为散射中心数与比例常数的乘积， ϕ 为散射角弧度， λ 为X射线的波长， R_p 为散射“粒子”的半径，其单位与波长相同， $\pi = 3.1416$ 。因此原则上 R_p 可以从 $\log I$ 对 ϕ^2 作图的斜率计算出来。这个关系式已成功地推广应用于晶粒大小分布的测定^[61]。

BET 表面积和在一固定角度（接近 2° ）时的X射线散射结果发现有比例关系，因而此方法有可能用来对表面积作快速测定^[198]。

在解释小角度散射数据时，应该牢记只要有电子密度的不连续改变，就会发生X射线散射。气体分子达不到的一些结构缺陷处能产生电子密度改变，因此，如有这种情况，X射线散射法测得的表面积就比气体吸附法高。

C. 谱线宽化法

这种考察粉末样品的晶粒大小 L_c 的方法是以简化的 Scherrer 方程为依据的，

$$L_c = 0.94\lambda / [(W_x^2 - \omega^2)]^{1/2} (\cos \phi)$$

$$\text{或} \quad L_c = 0.9\lambda / (W_x - \omega^1) \cos \phi^* \quad (38)$$

* 原文在 0.9 后漏印 λ 。——译者注

其中 λ 为 X 射线的波长(单位同 L_c), ω 为以弧度表示的仪器宽度校正值, W_x 为 X 射线衍射图上“谱线”在半峰高处观察到的宽度(以弧度表示), ϕ 为入射线与衍射线间的夹角, ω' 为高度结晶物质的线宽。

此法对于粗略估计一个催化剂各种晶体组分的表面积是很有用的^[2,203], 但它不适用于非晶态物质。所考察组分的百分含量通常要求不能太低, 但对于高原子量元素(例如 Pt)则即使含量低也可测得其晶粒大小^[5,179,116a]。可用延长样品曝光时间的方法来增加灵敏度。如果晶体是半非晶态, 则谱线宽化法可能比气体吸附法得出更小的粒子大小(即气体的分子只测出胶束的外表面, 而 X 射线却能测出晶体的全部间面)。

VI. 显微镜法

1954 年用电子显微镜已能分辨 50 埃的小粒子, 而当时用紫外光所能得到的极限为 0.01 微米。以后改进了的电子显微镜使常规的分辩极限降低到大约 10 埃左右^[152], 现在看来分辨率有可能提高到 2 埃^[50]。比较专门的场发射显微镜的分辨率为 3 埃。

电镜法估计表面积的困难在于通常从复制象上只看到粒子的表面结构或边缘结构, 而粗糙系数就难以计算^[9]。将目视图象转换为表面积自然是困难的, 也是近似的。但是电子显微镜在提供一般结构信息方面是有重要价值的, 并可对孔径分布提供补充数据^[164]。由于电子吸收的差异, 有时高原子量的组分可与基底物质区别开来, 因此在测定高表面积的硅胶和氧化铝担体上的铂、钯“表面积”时经证明是有用的^[2,5,179]。

从电镜考察计算表面积(厘米²/厘米³)通常包括对大约 1000 个任意选择的粒子求面积和。常用的关系式为:

$$S_0 = 6 \Sigma(N_i d_i^2) / \Sigma(N_i d_i^3) \quad (39)$$

其中 N_i 为有效直径为 d_i 厘米的颗粒数。

VII. 放射性同位素法

这种类型的几种方法已用于测定表面积，虽然它们是一些多少有点专门化的方法。这些方法包括：

(a) Hahn-Mueller 法^[82,132]在制备催化剂时将镭或钍结合进去，然后测定氦或钍射气的放射性。此法可用以测定表面积，因为只有表面上的镭或钍才能将氦或钍射气释放到气相中去。

(b) Paneth 和 Vorwerk 放射性同位素指示剂法^[34]，该法从溶液中将放射性组分吸附。例如，用放射性钍盐去测定钍和其他同晶型化合物 (Pb, Sr, Ba 等)^[135,136]的表面积。测定含有底物离子的溶液因吸附引起的放射性变化，然后由分配关系式计算出铅的表面中心。如

$$\frac{k \text{ThB(表面)}^* / \text{ThB(溶液)}^*}{\text{Pb(表面)}^* / \text{Pb(溶液)}^*} = \quad (40)$$

其中 k 为两种盐类溶解度的比值，如能从晶体大小计算出每个中心的面积值，即可测得表面积。Imre 在此方法的应用方面做了很多工作^[99]。

(c) 直接测定吸附质的放射性^[40,43,133]。这种方法可以 J. T. Clarke 的工作来说明，用石墨吸附含有 Kr^{85} 的氮，从吸附剂容器发出的 γ 辐射可与 Kr 的吸附相联系，从而按 BET 法从等温线即可测得吸附剂的表面积。据称此法适用的范围为 0.001 至 10 米²/克。

* 为标明的物相中所考察元素的克分子数。——译者注

VIII. 流速法和扩散法

A. 通过填充床的强制流动

这种广泛用于涂料表面积测定的方法在催化剂方面却用得不多^[22,60,66,117,129,147],但是,因为反应物必须以同样的方式流经或扩散到活性中心才能产生催化作用,因而具有特殊的意义^[4].

如式(41)所示,视条件不同既可发生粘滞流动也可发生Knudsen 流动,液体只有粘滞流动,而气体则有两种流动,两者的相对重要性则取决于平均自由程与孔径之比^[129].

$$\frac{QL}{A\Delta P} = \frac{k_1 \epsilon^3 \bar{P}}{(1-\epsilon)^2 S_p \mu RT} + \frac{k_2 \epsilon^2}{(1-\epsilon) S_o (MRT)^{1/2}} \quad (41)$$

其中 Q 为流速(克分子/秒), L 为床层长度(厘米), ΔP 为床层两端之压降(达因/厘米), ϵ 为空体积百分数, k_1 为一个决定于几何形状的无量纲常数(~ 0.20), k_2 为取决于几何形状的无量纲常数(~ 0.47), S_p 为粒子外部的“光滑表面”(厘米²/厘米³), S_o 为不包括那些不通的孔的粒子总表面积(厘米²/厘米³), μ 为以泊表示的粘度, \bar{P} 为填充床层的平均绝对压力(达因/厘米²), A 为床层的截面积(厘米²), R 为气体常数(尔格/度·克分子).

根据在不同 \bar{P} 时的测量值以及从其他方法测定的 ϵ ,即可求得外表面积及内表面积.若将 $QL/A\Delta P$ 对 \bar{P} 作图,即可从所得直线的斜率和截距计算出表面积.已发表的数据看来局限于那些孔隙率较低的物质.如吸附不可忽略,则需加一表面扩散项^[67].已有一种按此法原理制作的商业化设备^[71].

B. 通过催化剂颗粒的扩散流动

当流体分子的平均自由程(通常为几百埃)大于孔径时,扩散常数 D_k 仅取决于孔径大小。因此,应该有可能在 Knudsen 流动条件下,通过测定扩散而求得表面积,因为表面积也是与孔径有关的^[47,77,201]。根据无序点核均一结构的模型,Weiss 推导了这样的关系式,用我们的术语表示即为:

$$S_0 = (1.75 \times 10^4) \epsilon^3 (T/M)^{1/2} / D_k \quad (42)$$

虽然这方法还没有就以这种形式来测定表面积,但是,它所得的数据与常温常压下均匀细孔催化剂上氢在氮中的扩散所得数据符合得很好。对于圆粒状催化剂的 D_k 测量是简单的^[206],对于其他形状的催化剂则可用另外一些技术^[77]。对于极细孔物质这样计算出的表面积偏高,因为可能存在的缩颈能使 D_k 显著变小,而对于有宽的孔径分布的物质则计算出的结果偏低,这些结果同理论是一致的。扩散常数可与有效因子相关联,有效因子直接与催化反应速度成正比^[274]。若有吸附发生,则在考虑气相扩散的同时也要考虑表面扩散。

IX. 其他方法

A. 引言

一些不常用的催化剂表面积和孔结构测定法列于表 XV,并将在下面予以讨论。

B. 催化活性

有简单动力学关系的催化反应活性可用以计量活性中心的数目,虽然这样得出的数据在同表面积或结构相关联时需要大量的解释。

表 XV 表面积和孔结构测定的其他方法

方法编号	方法的性质	应用范围	参考文献
1	有简单动力学关系的反应的催化活性	通用	[163]
2	对某溶剂的溶解速度	有合适溶剂的催化组分的表面积(例如玻璃及金属)	[63, 119, 139, 153]
3	电解极化 ^a	金属的表面积(例如 Ag, Pt, Ni, C 及 Ga)	[31, 139]
4	沉降速度	0.1—200 微米粒子的外部“光滑表面”	[16]
5	表面膜相干色	生成保护层膜的金属表面积	[45, 93, 139]
6	顺磁性	过渡族元素化合物的分散度	[153, 第四章]
7	非润湿性液体流速与压降增加的关系	具有大孔的多孔性薄片的孔分布	[65]
8	压降增加与流速增加的关系所指示的孔结构中非挥发性液体的置换	薄膜或多孔性薄片的孔径分布	[24, 126]

^a 例如测定在氢极化中产生 100 毫伏电位降所需要的电流 (166 米²/库仑)。

C. 溶解速度

如果传递过程不是溶解速度的控制步骤, 则溶解速率通常和表面积成正比, 有可能用以测定特别是负载型可溶活性组分的表面积, 但在近期的文献上没有这种例子报道。

D. 电解极化

由 Brunauer 总结的 Bowden 和 Rideal 的研究工作指出, 极化方法用来测定金属的表面积很有希望^[64], 但是没有见到近期有这样的应用, 可能是因为需要精细的电解设备, 燃料电池技术的新发展将使我们对此方法有更多的了解。

E. 沉降法

沉降法被广泛地应用于测定在 1—100 微米范围之内颗粒的直径和外表面。但是这样的表面通常与催化表面没有什么关系，因为大多数催化剂是多孔性物质^[19]。

F. 光干涉法

利用金属表面上保护膜的光干涉测定表面积的方法，通常包括通过光干涉色测定金属表面上有代表性的氧化膜的厚度，以及测定该氧化膜的氧含量。氧化物的体积与其厚度之比给出表面积。这种方法可能局限于这样的物质，其颗粒大小比用于得到所需干涉色的现有的光束大小要大得相当多（表面积 Σ 大约小于 4 米²/克）。

G. 从孔中置换液体

用各种液体置换以测定薄膜的孔分布的方法是由 Bechold 提出的^[24]。一种润湿性的不挥发的液体由气体从被液体润湿的多孔性固体的圆柱形毛细管中置换出来服从以下的关系：

$$r = 2\gamma/\Delta P \quad (43)$$

其中 r 为孔半径， γ 为液体的表面张力， ΔP 为压力降。因此对于均匀的直通型孔而言，由于流速与开口孔的大小及数目有关，因此在不同压降时测定流速就有可能得到孔径的分布。虽然这种方法到目前为止在催化领域看来用处不大，但是它们在将来可能是有用的，特别是用于薄膜形式的催化剂。

H. 顺磁法

测定过渡族元素的分散度或磁畴的顺磁方法将在第十章中讨论，Selwood 对这个问题写有专著^[183]。

X. 各种方法的比较

近年来单分子层氮吸附已成为测定表面积的标准方法。因此，许多其他方法都包括与单分子层氮吸附法的比较。文献中可相互进行比较的数据列于表 XVI。由于某些方法是间接地测定表面积或者测量的是不同类型的表面积，因此，在作相互比较时意识到这些差别是重要的。因此，将不同方法中那些真正决定表面积值的物理量列于表中，还给出了预期的相对数量级的值，数值的相对性根据前文一般是显而易见的。

XI. 具有分子大小孔的物质

当孔接近分子大小时，用分子大小的工具测得的表面积的意义的意义就成为模糊不清了。这类物质，有时称为“分子筛”，包括细孔活性炭、天然和人造沸石。它们通常具有一个由于失去挥发性组分而形成的骨架结构。Dubinin 及其同事们对此问题给予很多的注意¹⁵⁰⁻¹⁵⁹。

用已知大小及已知形状的各种分子，在饱和压力下，以吸附质/吸附剂之比的办法来表征这类物质的结构，看来比用表面积及孔径分布来表征更好。

符号表

A_i 未完全充满的孔的面积(厘米²)，式(25)

A_0 当 $V \rightarrow 0$ 时之 A_i 值(厘米²)

D 总包扩散常数(厘米²/秒)

D_k 假定为 Knudsen 扩散的扩散常数(厘米²/秒)，式(41)

D_0 吸附质至表面的“最近距离”埃，式(12)中(当相互作用能为零时的间隔) Barker 和 Everett¹⁶⁰ 用符号 Z_0 表示

$\Delta F(P_0 - P_*)$ 自 $P = P_*$ 开始的液相吸附自由能(卡/克)

表 XVI 各种方法的比较及提要

A. 作比较的文献				B. 方法的性质			
参考文献	比较的方法代号	参考文献	比较的方法代号	代号	方法提要	实际测定量	预期相对值 (米 ² /克为基础)
[2]	7, 9	[120]	2, 3	1	亨利定律物理吸附区域	$k_H \Sigma$ 之和	100
[5]	6, 7	[122]	2, 4				
[11]	2, 6	[124]	2, 14	2	单分子层物理吸附	Σ/σ	100
[23]	2, 3	[125] [129]	2, 9 2, 13, 11	3	单分子层后的物理吸附	V_s/σ	100
[41]	2, 5	[132]	2, 12	4	选择吸附	[参看式(32)和(33)]	<100
[42]	2, 6	[135]	2, 12				
[46]	2, 3	[139]	2, 3	5	润湿热	$k_w \Sigma$ 之和	100
[48]	2, 6	[140]	2, 3	6	化学吸附	Σ_s	<100
[49]	2, 4	[152]	2, 9	7	X射线谱线宽化	L_c 值	>100
[52]	2, 6	[160]	2, 3	8	X射线小角度散射	R_p	>100
[53] [58]	1, 2, 3 2, 16, 17	[166]	2, 6	9	显微镜考察	d_i 值 [式(39)]	<105

[60]	2, 10	[167]	通用	10	粘滞流速	S_e	<<100
[61]	2, 8	[177]	15, 16	11	“扩散流动”	S_e	<100
[68]	2, 4	[179]	6, 7	12	放射性方法	多种	100
[77]	2, 11	[181]	2, 6	13	催化活性	多种	<100
[78]	2, 5	[182]	2, 3	14	其他方法	多种	有不同值
[95]	2, 6	[184]	2, 13, 15	15	气体吸附测孔径分布		
[101]	2, 3	[189]	6, 7				
[108]	2, 9	[191]	1, 2	16	压汞法测孔径分布		
[109]	2, 3	[203]	2, 7				
		[204]	2, 3				
[111]	2, 3	[206]	2, 11	17	其他测孔径分布*		
[113]	2, 5	[207]	2, 5	18	X射线小角度散射测孔径分布		
[116*]	2, 7	[208]	2, 3				
		[209]	2, 3				
		[210]	1, 2				

* 显微镜法, 液体置换法.

- F 气体通过色谱柱的流速[厘米³(25°C, 1 大气压)/秒]
- F 单分子层堆积因子, 式(18)
- $\Delta H_{(P_0-P_x)}$ 从 $P = P_x$ 开始的从液相中吸着的热能(卡/克), 式(21)
- K 对应于范德华方程的吸附方程中的等温常数(大气压), 式(3)
- L 流程长度(厘米), 式(41)
- L_c 晶体大小(埃), 式(38)
- M 分子量(克/克分子)
- N 阿伏加德罗数(6.023×10^{23})
- \bar{P} 填充床中的平均压力(大气压), 式(41)
- Q 流速(克分子/秒), 式(41)
- R_p X 射线散射的粒子半径(埃), 式(37)
- R 气体常数(各种单位)
- S_e 颗粒的外部光滑表面(厘米²/厘米³), 式(41)
- S_0 颗粒总表面(厘米²/厘米³), 式(41)
- T 绝对温度, K
- U 润湿热(尔格/厘米²)
- V 全部充满液体的孔体积(厘米³)
- V_a 吸附体积(标准状态, 厘米³/克)
- V_m 由 BET 方程计算得的单分子层吸附量(标准状态, 厘米³/克)
- V_L 由朗格缪尔方程计算得的单分子层吸附量(标准状态, 厘米³/克)
- V_c 色谱柱的总体积(厘米³)
- V_b 由范德华方程计算的单分子层吸附体积(标准状态厘米³/克)
- $V_{0.2}$ 在 $P/P_0 = 0.2$ 时的吸附体积(标准状态, 厘米³/克)
- V_P 总孔容(厘米³/克)
- V_p 小于 500 埃的孔的总孔容(厘米³/克)
- V_0 总孔容(厘米³/克)
- W_x 半峰高处的 X 射线谱线宽度(弧度)
- W_s 样品重量(克), 式(31)
- X 按液氮计算的总吸附体积(厘米³), 式(25)
- a 朗格缪尔方程的等温吸附常数(大气压⁻¹)
- b 范德华方程常数(厘米³/克分子), 式(19)

- b BET 方程的等温常数,式(4)
 d 平行平板的间距(厘米)
 \bar{d} d 的平均值(厘米)
 b 不均一性参数(卡/克分子)⁻²,式(9). Ross 和 Olivier 用符号 γ
 k_H 亨利定律常数(埃/大气压),参看53页
 k 波耳兹曼常数 $(R/N)(1.38 \times 10^{-16})$ (尔格/分子/°C)*
 P 平衡压力(大气压)
 q_m 由吸附等压线计算所得的吸附热(卡/克分子),式(5a)
 r 孔半径(厘米)
 t 吸附层的厚度(厘米)
 \bar{t} t 的平均值(厘米)
 α 二维范德华方程常数[埃⁴ × 达因/(分子)²厘米]
 β 二维范德华方程常数(埃²/分子),式(2)
 β_c 从 b 值计算得的 β 值(埃/分子),式(19)
 γ 液体的表面张力(达因/厘米)
 ϵ 孔隙率(空体积百分数),式(28),(41)和(42)
 ϵ^* 在低覆盖度时吸附质与表面的相互作用位能(卡/克分子)
 θ 表面覆盖度,式(1),(3),(4)等
 θ_c 接触角(度)
 λ X 射线波长
 μ 粘度(泊),式(41)
 π 扩展压力(达因/厘米)
 ρ 液体或固体的密度(克/厘米³)
 ρ_b 堆密度(克/厘米³)
 ρ_s 骨架密度(克/厘米³)
 ρ_p 颗粒密度(克/厘米³)
 σ 表面上吸附分子占据的面积(埃²/分子)
 σ_m 完全的单分子层中每个分子的面积(埃²/分子)**

* 原文误为尔格/克分子/°C. ——译者注

** 原文中误印为(埃/分子). ——译者注

- σ 每一化学吸附中心的面积(埃²/分子)
- ϕ 入射线与衍射线间的夹角(度)
- ω X射线宽度校正(弧度)
- Σ 表面积(米²/克)
- $\Sigma(G)$ 某一特定气体G所能占用的表面积(米²/克)
- Σ_{BET} 由BET法计算得的表面积(米²/克)
- Σ_c 发生化学吸附的吸附中心表面积(米²/克)

[章素译 王弘立校]

参 考 文 献

- [1] Ablow, C., Motz, H., and Wise, H., *J. Chem. Phys.* 43, 10 (1965).
- [2] Adams, C., Benesi, H., Curtis, R., and Meisenheimer, R., *J. Catalysis*, 1, 336 (1962).
- [3] Adamson, A., "Physical Chemistry of Surfaces," Wiley (Interscience), New York, 1960.
- [4] Adamson, A., Lind, I., and Datta, S., *Advan. Chem. Ser.* 33, 62 (1961).
- [5] Adler, S. F., and Keavney, J. J., *J. Phys. Chem.* 64, 208 (1960)
- [6] American Instrument Co., "Bulletin on the Adsorptomat." Silver Springs, Maryland, 1965.
- [7] American Instrument Co., "Bulletin on the Aminco-Winslow Porosimeter." Silver Springs, Maryland, 1965.
- [8] American Instrument Co., "Bulletin on the 'Sor-BET'." Silver Springs, Maryland, 1965.
- [9] Anderson, J. R., Baker, B. G., and Sanders, J. V., *J. Catalysis* 1, 443 (1962).
- [10] Anderson, R. B., *J. Catalysis* 3, 50 and 301 (1964).
- [11] Anderson, R. B., Hall, W. K., and Hofer, L. J. E., *J. Am. Chem. Soc.* 70, 2465 (1948).
- [12] Anderson, R. B., *J. Am. Chem. Soc.* 68, 686 (1946).
- [13] Andereatch, A. J., and Innes, W. B., *Inst. Soc. Am., Preprint* 46, (1960).
- [14] Arnell, J. C., and Barss, W. M., *Can. J. Res.* A26, 236 (1948).
- [15] Ashley, K. D., and Innes, W. B., *Ind. Eng. Chem.* 44, 2857 (1952).
- [16] Ashley, K. D., and Innes, W. B., *Proc. Am. Petrol. Inst., Sect. III* 27, 9 (1947).

- [17] Atkins, J. H., *Anal. Chem.* **36**, 579 (1964).
- [18] Ballou, E. V., and Doolin, O. K., *Anal. Chem.* **32**, 532 (1960).
- [19] Ballou, E. V., and Barth, R. T., *Advan. Chem. Ser.* **33**, 133 (1961).
- [20] Barker, J., and Everett, D. H., *Trans. Faraday Soc.* **58**, 1608 (1962).
- [21] Barrer, R. M., McKenzie, N., and Reay, J., *J. Colloid Sci.* **11**, 479 (1956).
- [22] Barrer, R. M., and Grove, D. M., *Trans. Faraday Soc.* **47**, 826 (1951).
- [23] Barrett, E., Joyner, L., and Halenda, P., *J. Am. Chem. Soc.* **73**, 373 (1951).
- [24] Bechold, H., *Z. Physik. Chem.* **64**, 328 (1908).
- [25] Beckman Instrument Co., "Bulletin 786-C." Air Comparison Pycnometer. Fullerton, California, 1964.
- [26] Benesi, H. A., Bonnar, R. U., and Lee, C. F., *Anal. Chem.* **27**, 1963 (1955).
- [27] Benton, A. F., *J. Am. Chem. Soc.* **48**, 1850 (1926).
- [28] Bond, G. C., "Catalysis by Metals", Academic Press, New York, 1962.
- [29] Boroskov, G., and Karnaukhov, A., *Zh. Fiz. Khim.* **26**, 1814 (1952).
- [30] Botty, M. C., Davies, M. C., and Felton, C. D., *Anal. Chem.* **36**, 173R (1964).
- [31] Bowden, F. P., and Rideal, E. K., *Proc. Roy. Soc.* **A120**, 63 (1928).
- [32] Brennan, D., Graham, M. J., and Hayes, F. H., *Nature* **199**, 1152 (1963).
- [33] Bridges, J., MacIver, D., and Tobin, H., *Actes 2nd Congr. Intern. Catalyse, Paris*, 1960, p. 2161. Editions Technip. Paris, 1961.
- [34] Brunauer, S., "Adsorption of Gases and Vapors", Princeton Univ. Press, Princeton, New Jersey, 1943.
- [35] Brunauer, S., Emmett, P. H., and Teller, E. *J. Am. Chem. Soc.* **60**, 309 (1938).
- [36] Cahen, R. M., and Marechal, J. *Anal. Chem.* **35**, 259 (1963).
- [37] Cannon, W. A., *Nature* **197**, 1600 (1963).
- [38] Carr, P. H., *Vacuum* **14**, 37 (1964).
- [39] Cerny, S., and Smisek, M., *Chem. Listy* **36**, 296 (1962).
- [40] Chenebault, P., *J. Phys. Chem.* **69**, 2300 (1965).

- [41] Chessick, J. J., and Zettlemoyer, A. C., *Advan. Catalysis* **11**, 263 (1959).
- [42] Clark, A., Holm, V., and Blackburn, D., *J. Catalysis* **1**, 244 (1962).
- [43] Clarke, J. T., *J. Phys. Chem.* **68**, 884 (1964).
- [44] Clement, C., *Rev. Inst. Franc. Petrole Ann. Combust. Liquides* **18**, 420 (1963).
- [45] Constable, F. H., *Proc. Roy. Soc.* **A119**, 196 (1928).
- [46] Cranston, R. W., and Inkley, F. A., *Advan. Catalysis* **9**, 143 (1957).
- [47] Dacey, J. R., *Advan. Chem. Ser.* **33**, 172 (1961).
- [48] De Boer, J. H., Fortuin, J. M., Lippens, B. C., and Meijs, W., *J. Catalysis* **2**, 1(1963).
- [49] De Boer, J. H., Holben, G. M., Lippens, B. C., Meijs, W. H., and Walrave, W. K., *J. Catalysis* **1**, 1 (1962).
- [49a] De Boer, J. H., *Proc. Symp. Colston Res. Soc.* **10**, 64 (1958).
- [50] De Boer, J. H., Van Den Heuvel, A., and Linsen, B. G., *J. Catalysis* **3**, 268 (1964).
- [51] De Boer, J. H., *Advan. Catalysis* **9**, 131 (1957).
- [52] De Rosset, A. J., Finstrom, C., and Adams, C., *J. Catalysis* **1**, 235 (1962).
- [53] Dietz, V. R., *Ind. Eng. Chem.* **57**, 49 (1965).
- [54] Dietz, V. R., *Natl. Bur. Std. (U. S.), Tech. Rept.* **73** (1965).
- [55] Drake, L. C., *Ind. Eng. Chem.* **41**, 780 (1949).
- [56] Dubinin, M. M., *Zh. Fiz. Khim.* **37**, 426 (1963).
- [57] Dubinin, M. M., Zhukovskaya, E. G., and Mutsmaa, K. O., *Russ. J. Phys. Chem. (English Transl.)* **37**, 218 (1963).
- [58] Dubinin, M. M., Vishnyskova, M., Zhukovskaya, E., Leonto'ev, E., Lukyanovich, V., and Sarakhov, A., *Russ. J. Phys. Chem. (English Transl.)* **34**, 959 (1960).
- [59] Dubinin, M. M., and Sarakhov, A., *Chem. Abstr.* **25**, 2616 (1931).
- [60] Edmundson, J. C., and Toothill, J. P., *Analyst* **88**, 805 (1961).
- [61] Elkin, P. B., Schull, C. G., and Roess, L. C., *Ind. Eng. Chem.* **37**, 327 (1945).
- [62] Emmett, P. H., and de Witt, T., *Ind. Eng. Chem. Anal. Ed.* **13**, 28 (1941).
- [63] Emmett, P. H., *Catalysis* **1**, 31 (1954).
- [64] Emmett, P. H., and Brunauer, S., *J. Am. Chem. Soc.* **56**, 35 (1934).
- [65] Erbe, F., *Kolloid-Z.* **63**, 277 (1933).

- [66] Etgun, S., and Orning, A., *Ind. Eng. Chem.* **41**, 1179 (1949).
- [67] Etgun, S., and Owen, J., *Anal. Chem.* **25**, 1222 (1953).
- [68] Ewing, W. W., *J. Am. Chem. Soc.* **61**, 1317 (1939).
- [69] Figurovskii, N. A., *Compt. Rend. Acad. Sci. URSS* **20**, 453 (1938); *Chem. Abstr.* **33**, 3652 (1939).
- [70] Fisher Scientific Co., "Strohlein Area Meter Literature". Pittsburgh, Pennsylvania, 1965.
- [71] Fisher Scientific Co., "Sub-Sieve Sizer Model 14—311 Bulletin." Pittsburgh, Pennsylvania, 1965.
- [72] Foster, A. G., *J. Phys. and Colloid Chem.* **55**, 638 (1951).
- [73] Freeman, M. P., and Kolb, K., *J. Phys. Chem.* **67**, 217 (1963).
- [74] Freeman, M. P., *J. Phys. Chem.* **62**, 723 (1958).
- [75] Frevel, L. K., and Kressley, L. J., *Anal. Chem.* **35**, 1492 (1963).
- [76] Gall, L., *AM R. Angew. Mess. Regeltech. Ergaenzuegsh. Sprechsaal* **4**, 107 (1964).
- [77] Goring, R. L., and De Rosset, A. J., *J. Catalysis* **3**, 341 (1964).
- [78] Graham, D., and Hansen, R. S., *J. Phys. Chem.* **60**, 1153 (1956).
- [79] Grant, R. J., and Manes, M., *Ind. Eng. Chem. Fundamentals* **3**, 221 (1964).
- [80] Greenland, D. J., and Quirk, J. P., *J. Phys. Chem.* **67**, 2886 (1963).
- [81] Hackerman, N., and Wade, W. H., *J. Phys. Chem.* **68**, 1592 (1964).
- [82] Hahn, O., and Mueller, O., *Z. Elektrochem.* **29**, 189 (1923).
- [83] Haley, A. J., *J. Appl. Chem. (London)* **13**, 392 (1963).
- [84] Halsey, G. D., Jr., *J. Chem. Phys.* **16**, 931 (1948).
- [85] Halsey, G. D., Jr., *J. Phys. Chem.* **62**, 723 (1958).
- [86] Hanlon, J. F., and Freeman, M., *Can. J. Chem.* **37**, 1575 (1959).
- [87] Hansen, N., and Littman, W., *Z. Instrumentenk.* **71**, 153 (1963).
- [88] Hansen, N., *Vakuum-Tech.* **11**, 70 (1962).
- [89] Hapgood, H. W., and Hanlon, J. F., *Can. J. Chem.* **37**, 843 (1959).
- [90] Harkins, W. D., and Gans, D. M., *J. Phys. Chem.* **36**, 86 (1932).
- [91] Harkins, W. D., and Jura, G., *J. Chem. Phys.* **13**, 449 (1945).
- [92] Harris, M. R., *Chem. and Ind. (London)* **6**, 268 (1965).
- [93] Hauffe, E., "Surface Chemistry of Metals and Conductors," p. 439 (Wiley, New York, 1960).
- [94] Haynes, J. M., *J. Phys. Chem.* **66**, 182 (1962).
- [95] Haywood, D. O., and Trapnell, B. M., "Chemisorption", 2nd ed. Butterworth, London and Washington, D. C., 1964.

- [96] Hill, F. N., and Selwood, P. W., *J. Am. Chem. Soc.* **71**, 2522 (1949).
- [97] Hill, T. L., Emmett, P. H., and Joyner, L. G., *J. Am. Chem. Soc.* **73**, 5102 (1951).
- [98] Hill, T. L., *J. Phys. Chem.* **59**, 1065 (1955).
- [99] Imre, L., and Nagy, J., *Kolloid-Z.* **183**, 134 (1962).
- [100] Innes, W. B., *Anal. Chem.* **23**, 759 (1951).
- [101] Innes, W. B., *Anal. Chem.* **29**, 1069 (1957).
- [102] Innes, W. B., *Anal. Chem.* **28**, 332 (1956).
- [103] Innes, W. B., and Rowley, H. H., *J. Phys. Chem.* **46**, 694 (1942).
- [104] Innes, W. B., and Rowley, H. H., *J. Phys. Chem.* **51**, 1172 (1947).
- [105] Innes, W. B., Olney, R., and Rowley, H. H., *J. Phys. Chem.* **55**, 1324 (1951).
- [106] Innes, W. B., and Rowley, H. H., *J. Phys. Chem.* **51**, 1154 (1947).
- [107] Innes, W. B., and Bambrick, W. E., *J. Gas Chromatog.* **2**, 309 (1964).
- [108] Innes, W. B., *Catalysis* **1**, 245 (1954).
- [109] Isirkyan, A. A., and Kiselev, A. V., *J. Phys. Chem.* **66**, 205 (1961).
- [110] John, R., and Severin, D., *Chem.-Ing.-Techn.* **1**, 57 (1965).
- [111] Joyner, L. G., Barrett, E. P., and Skold, R., *J. Am. Chem. Soc.* **73**, 3155 (1951).
- [112] Joyner, L. G., and Emmett, P. H., *J. Am. Chem. Soc.* **70**, 2353 (1948).
- [113] Jura, G., in "Physical Methods in Chemical Analysis" (W. G. Berl, ed.), 2nd ed., Vol. 1, Academic Press, New York, 1960.
- [114] Karnaukhov, A. P., and Kiselev, A. V., *Zh. Fiz. Khim.* **34**, 2146 (1960).
- [115] Karnaukhov, A. P., Aristov, B. G., and Kiselev, A. V., *Russ. J. Phys. Chem. (English Transl.)* **36**, 1159 (1962).
- [116] Karnaukhov, A. P., *Chem. Abstr.* **53**, 210321 (1959).
- [116a] Keely, W. M., *Anal. Chem.* **38**, 147 (1966).
- [117] Khodakov, G. S., *Dokl. Akad. Nauk. SSSR* **148**, 581 (1965); *Chem. Abstr.* **58**, 11979 (1963).
- [118] Khol'yavchenko, K. M., and Rubanik, M. Ya., *Chem. Abstr.* **61**, 6424 (1964).
- [119] King, C. V., "Surface Chemistry of Metals and Semiconductors,"

- p. 356, Wiley, New York, 1960.
- [120] Kington, G. L., and Smith, P. S., *Trans. Faraday Soc.* **60**, 705 (1964).
- [121] Kipland, J., Sherwood, J. N., Shooter, P. V., and Thomson, N. P., *Carbon*, **1**, 321 (1964).
- [122] Kipling, J. J., *Quart. Rev. (London)* **15**, 60 (1961).
- [123] Kistler, S. S., Fischer, E. A., and Freeman, I. R., *J. Am. Chem. Soc.* **65**, 1909 (1943).
- [124] Kistler, S. S., *J. Phys. Chem.* **46**, 19 (1942).
- [125] Kodera, K., and Onishi, Y., *Bull. Chem. Soc. Japan* **32**, 356 (1959).
- [126] Kogan, V. G., and Lavroskii, V. A., *Colloid J. (USSR) (English Transl.)* **26**, 583 (1964).
- [127] Kramer, S. J., *J. Catalysis* **5**, 190 (1966).
- [128] Kratochvil, J. P., *Anal. Chem.* **36**, 458R (1964).
- [129] Kraus, G., and Ross, J. W., *J. Phys. Chem.* **57**, 334 (1953).
- [130] Krivanek, M., *Chem. Listy* **56**, 1350 (1962).
- [131] Kugl, Y., and Yoshikawa, Y., *Bull. Chem. Soc. Japan* **38**, 948 (1965).
- [132] Kurbatov, J. D., *J. Phys. Chem.* **45**, 851 (1941).
- [133] Kivel, J., Albers, F. C., Olsen, D., and Johnson, R., *J. Phys. Chem.* **67**, 1235 (1963).
- [134] Laidler, K. J., *Catalysis* **1**, 75 (1954).
- [135] Landspersky, H., *Jaderna Energie* **11**, 94 (1965).
- [136] Lange, K. R., *J. Colloid Sci.* **18**, 65 (1963).
- [137] Liebafsky, H. A., Winlow, E. H., and Pfeiffer, H. G., *Anal. Chem.* **34**, 282R (1962).
- [138] Lieser, K. H., and Hild, W., *Z. Anorg. Algem. Chem.* **320**, 117 (1963).
- [139] Lippens, B. C., and De Boer, J. H., *J. Catalysis* **3**, 44 (1964).
- [140] Lippens, B. C., and De Beer, J. H., *J. Catalysis* **4**, 319 (1965).
- [141] Lippens, B. C., Linsen, B. G., and De Boer, J. H., *J. Catalysis* **3**, 32 (1964).
- [142] Livingston, H. K., *J. Colloid Sci.* **4**, 447 (1949).
- [143] Mayer, R. P. and Stowe, R. A., *J. Colloid Sci.* **20**, 893 (1965).
- [144] Meinke, C., and Reich, G., *Vacuum* **13**, 579, (1963).
- [145] Milligan, W. O., and Adams, C. R., *J. Phys. Chem.* **57**, 885 (1953).
- [146] Milligan, W. O., and Rachford, H. H., Jr., *J. Am. Chem. Soc.* **70**, 2922 (1948).
- [147] Nelidov, V. A., *Tr. Gos. Vses. Inst. po Proektir. i Nouchn-Issled.*

- Rabotam v Tsementr Prom.* 24, 42 (1962); *Chem. Abstr.* 59, 12217a (1963).
- [148] Nelson, F. M., and Eggatson, F. T., *Anal. Chem.* 30, 1387 (1958).
- [149] Numinco, "Bulletin on the Air Displacement Porometer, Model MIC 302. Monroeville, Pennsylvania, 1965.
- [150] Numinco, "Bulletin on Model MIC 109 Mercury Porosimeter" Monroeville, Pennsylvania, 1964.
- [151] Numinco, "Bulletin, on Model AF-4 Surface Area-Density Apparatus" Monroeville, Pennsylvania, 1964.
- [152] Olert, L. G., *Zh. Prikl. Khim.* 37, 457 (1964).
- [153] Palmer, W. G., and Clark, R. E., *Proc. Roy. Soc.*, A49, 360 (1935).
- [154] Perkin-Elmer Co., "Bulletin on Model 212C Sorptometer," Wilton Connecticut, 1943.
- [155] Petrova, R. S., Khrapova, E. V., and Shcherbokova, K. D., *Chem. Abstr.* 60, 3519 (1964).
- [156] Pierce, C., *J. Phys. Chem.* 63, 1076 (1959).
- [157] Pierce, C., and Ewing, B., *J. Phys. Chem.* 68, 2562 (1964).
- [158] Pierce, C., Mooi, J., and Harris, R. E., *J. Phys. Chem.* 62, 655 (1958).
- [159] Pierce, C., and Smith, R. N., *J. Phys. Chem.* 54, 795 (1950).
- [160] Pierce, C., *J. Phys. Chem.* 57, 149 (1953).
- [161] Pierce, C., *J. Phys. Chem.* 64, 1184 (1960).
- [162] Pierce, C., and Ewing, B., *J. Am. Chem. Soc.* 84, 4070 (1962).
- [163] Pines, H., and Csicsery, S. M., *J. Catalysis* 1, 313 (1962).
- [164] Ponsolle, L., *Nucleus (Paris)* 5, 262 (1964); *Chem. Abstr.* 62, 11189d (1965).
- [165] Poole, C. P., Jr., and McIver, D. S., *J. Chem. Phys.* 41, 1500 (1964).
- [166] Poole, C. P., Jr., Kehl, W. L., and McIver, D. S., *J. Catalysis* 1, 407 (1962).
- [167] Pratashchyk, V. A., *Vestsi Akado Navuk Belareesk. SSR: Ser. Khim. Navuk.* 1, 46 (1965); *Chem. Abstr.* 63, 7672 (1965).
- [168] Rao, R. M., and Smith, J. M., *A. L. Ch. E. Journal* 9, 485 (1963).
- [169] Razouk, R., Nashed, S., and Mourad, W., *Carbon* 2, 359 (1965).
- [170] Rhodin, J. N., Jr., *J. Am. Chem. Soc.* 72, 4343 (1950).
- [171] Rhodin, J. N., Jr., *Advan. Catalysis* 5, 39 (1953).
- [172] Rideal, E. K., *Trans. Faraday Soc.* 28, 139 (1932).
- [173] Riter, H. L. L., and Drake, L. C., *Ind. Eng. Chem. Anal. Ed.* 17, 782 (1945).
- [174] Roberts, G. W., and Satterfield, C. N., *Ind. Eng. Chem., Funda-*

mentals 4, 288 (1965).

- [175] Ross, S., and Olivier, J. P., "On Physical Adsorption." Wiley (Interscience), New York, 1964.
- [176] Rowley, H. H., Olney, R., and Innes, W., *J. Am. Chem. Soc.* 72, 5180 (1958).
- [177] Sarakhov, A. I., *Žh. Fiz. Khim.* 37, 465 (1963).
- [178] Schay, G., and Nagy, L. G., *Magy. Kem. Lapja* 19, 173 (1964); *Chem. Abstr.* 61, 11364 (1964).
- [179] Scholten, J., and Van Montfoort, A., *J. Catalysis* 1, 85 (1963).
- [180] Schram, A., *Trans. Natl. Vacuum Symp.* 9, 301 (1962); *Chem. Abstr.* 59, 10783c (1963).
- [181] Schuit, G., and van Reijen, L., *Advan Catalysis* 10, 242 (1958).
- [182] Schull, C., Elkin, P., and Roess, L., *J. Am. Chem. Soc.* 70, 1410 (1948).
- [183] Selwood, P. W., "Adsorption and Collective Paramagnetism." Academic Press, New York, 1962.
- [184] Sfintescu, C., *Chem. Abstr.* 58, 7409g (1962).
- [185] Smisek, M., and Cerny, S., *Žh. Fiz. Khim.* 35, 939 (1961).
- [186] Smith, J. M., *A. I. Ch. E. Journal* 9, 419 (1963).
- [187] Smith, J. M., *J. Chem. Eng. Data* 8, 54 (1963).
- [188] Smith, R. N., and Pierce, C., *J. Phys. and Colloid Chem.* 52, 1115 (1948).
- [189] Spenadel, L., and Boudart, M., *J. Phys. Chem.* 64, 204 (1960).
- [190] Steele, W. A., *Advan. Chem. Ser.* 33, 269 (1961).
- [191] Steele, W. A., and Halsey, G. D., Jr., *J. Chem. Phys.* 22, 979 (1954).
- [192] Strohlein and Co., "Prospectus 844E on Area Meter." 4 Dusseldorf, W. Germany (cf 70, 110)
- [193] Teichner, S., Marcellini, R. P., and Rue, P., *Advan. Catalysis* 9, 458 (1956).
- [194] Tuul, J., *J. Phys. Chem.* 66, 1736 (1962).
- [195] Tuul, J., and DeBaun, R. M., *Anal. Chem.* 34, 814 (1962).
- [196] Tuul, J., and Innes, W., *Anal. Chem.* 34, 818 (1962).
- [197] Van der Waarden, M., *J. Colloid Sci.* 6, 443 (1951).
- [198] Van Nordstrand, R. A., and Hack, K. M., *Catalysis* 1, 65 (1954).
- [199] Venable, R., and Wade, W. H., *J. Phys. Chem.* 69, 1395 (1965).
- [200] Wade, W., Cole, H., Meyer, D., and Hackerman, N., *Advan. Chem. Ser.* 33, 35 (1961).
- [201] Wakao, N., and Smith, J. M., *Chem. Eng. Sci.* 17, 825 (1962)
- [202] Walker, W. C., and Zettleinoyer, A. C., *J. Phys. Chem.* 57, 182 (1953).

- [203] Watt, L. M., and Milligan, W. O., *J. Phys. Chem.* **57**, 883 (1953).
[204] Wayne, L. G., *J. Am. Chem. Soc.* **73**, 5498 (1951).
[205] Weidenbach, G., and Fuerst, H., *Chem. Tech. (Berlin)* **15**, No. 10, 589 (1963).
[206] Weiss, P. B., and Swartz, A. B., *J. Catalysis* **1**, 399 (1962).
[207] Whalen, J. W., *Advan. Chem. Ser.* **33**, 281 (1961).
[208] Wheeler, A., *Catalysis* **2**, 105 (1955).
[209] Wheeler, A., *Advan. Catalysis* **3**, 249 (1951).
[210] Wolf, R., and Sams, J. R., *J. Phys. Chem.* **69**, 1129 (1965).

第三章 表面电位

P. M. Gundry* and F. C. Tompkins†

Departments of Electrical Engineering and Chemistry**

Imperial College of Science and Technology

London, England

I. 一般原理

A. 功函数

金属中的电子分布在遵循费密-狄喇克 (Fermi-Dirac) 统计的可占有状态中, 其中能量为 E_i 的能态的占有几率 $f(E_i)$ 为

$$f(E_i) = \frac{1}{1 + \exp(E_i - E_F)/kT} \quad (1)$$

费密能 E_F 就是占有几率为 0.5 的能量。在低温时占有几率是一阶函数, 在费密能级 E_F 以下的所有能态是占满的, 而在 E_F 之上的所有能级是空的。这种情况示于图 1(a), 并且可以把功函数 $e\phi$ 看作是为了从金属中除去一个电子所需的最小的功。虽然提出这样一种见解是不明确的, 但精确的定义仍必须有赖于热力学。因为离散在固体中的电子是一带电的物体, 所以它的状态必须用它的电势 $\bar{\mu}$ 来描述。 $\bar{\mu}$ 定义为

$$\bar{\mu} = (\partial F / \partial n)_{T,V} \quad (2)$$

式中 F 是系统的温度为 T , 体积为 V 时的亥姆霍兹 (Helmholtz) 自由能, n 是电子的数目。统计学的处理^[34] 表明 $\bar{\mu}$ 是用

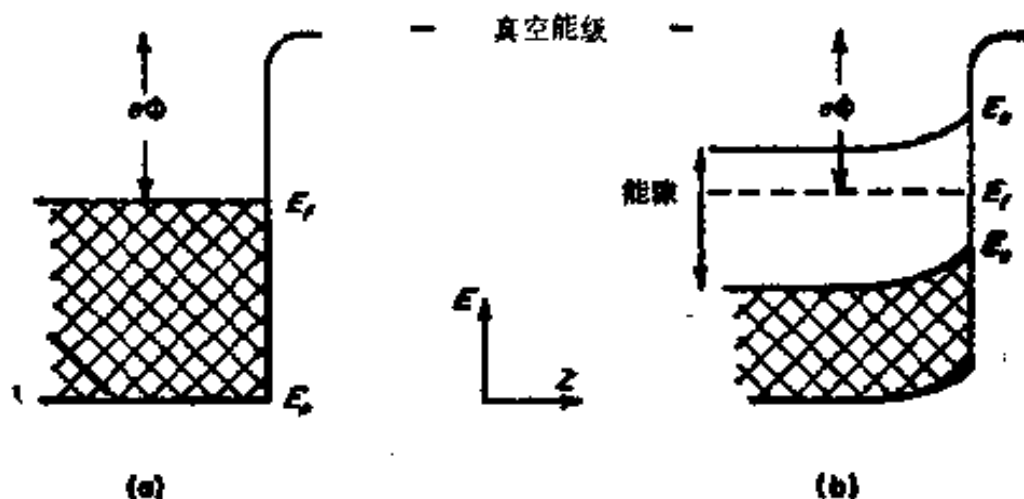


图1 近表面有电子减少的表面的电子能量(a)金属, (b) n型半导体, 阴影面积表示已充满的状态.

式(1)中的 E_F 确定的.

使得 δn 个位能和动能为零的电子从无限远到达界面并且分散在固体中所做的功是 $\bar{\mu}\delta n$. 显然, 该值——因而电化学势——依赖于固体的电位 ϕ_{inner} ; 由于这个电位而做的功将是一 $e\phi_{inner}$, 其中 e 是电子电荷. 这样我们可以通过把固体中的电子的化学势 μ 规定为

$$\mu = \bar{\mu} + e\phi_{inner} \quad (3)$$

以区分出电的一部分. 这样定义的化学势只与材料及其温度有关^[6].

现在, 功函数 $e\phi$ 定义为为了从固体中除去一个电子且把它置于距表面 x 处所需要的平均功, 在 x 处经典的镜像作用势 $-e^2/4x$ 恰恰达到可以忽略不计的程度, 距离为 10^{-4} 厘米就足以满足这个需要.

由于电子波函数延伸到表面之外, 在真空-固体界面上会有电荷释出. 如果把这种电荷释出看做是一个有电荷密度 σ 、相隔 d 的平面平行板电容的话, 那么这里存在一电位, 就是越过界面的表面电位 χ , 它由下式给出:

$$\chi = \phi_{\text{outer}} - \phi_{\text{inner}} \quad (4)$$

$$= 4\pi\sigma d \quad (5)$$

当一个电子脱离到表面之外 $\sim 10^{-4}$ 厘米时,它将具有一静电位能 $-e\phi_{\text{outer}}$,因而功函数就是

$$e\phi = -e\phi_{\text{outer}} - \mu \quad (6)$$

合并式(3),(4)和(6)

$$e\phi = -e\chi - \mu \quad (7)$$

所以功函数包含二部分: μ ,化学势,是一个单纯的整体性质(有时数值 μ/e 称为内部的功函数); χ ,表面势,是结构敏感的,且因为电子的过量溢出与表面原子的详细排列有关,所以表面势因单晶的各晶面而不同。同样,不规则性或表面杂质对 χ 有很大的影响,因而对功函数也就有很大的影响。测定这后一种影响是本章的主要课题。应该注意, μ 和 χ 在实验上是不能分开的^[6],但功函数的变化通常是 χ 的变化。

上面概述的理论不只限于金属,而且适用于半导体,即使费密能级一般处在能隙之内;所以,没有一个电子能处于如图1b上所能看到的 E_F 态。然而两种情况确有差别,半导体中镜像势不再为 $-e^2/4x$,并且紧靠界面之下的电子或空穴(即电子耗尽)浓度一般将对 χ 起相当的影响。图1(b)表明在界面上有电子耗尽的n型半导体的情形。有趣的是虽然依靠适当的施主或受主杂质, E_F 能在能隙里上升或下降,但是出现这样的情况,例如在Si里,紧接界面以下的位能在很大的范围里几乎正好补偿 μ 的变化,而且功函数基本上保持不变^[4]。某些需要电子处于 E_F 上的测量实验方法不能直接应用于半导体。

B. 接触电位差

假如二种物质接触放置并且处于热平衡和电平衡,那么

由式(2)可得出每种物质的电子的电化学势必须相等的结论:

$$\bar{\mu}_1 = \bar{\mu}_2 \quad (8)$$

这是通过初始接触时少量电荷从一物体流动到另一物体而达到的。恰在二物体边缘的点间接触电位差 (CPD) V_{12} 定义为:

$$V_{12} = \phi_{1outer} - \phi_{2outer} \quad (9)$$

或者合并式(6),(8)和(9)

$$V_{12} = \phi_2 - \phi_1 \quad (10)$$

两种相接触的金属之间的能量状态示于图 2。因而, 测量

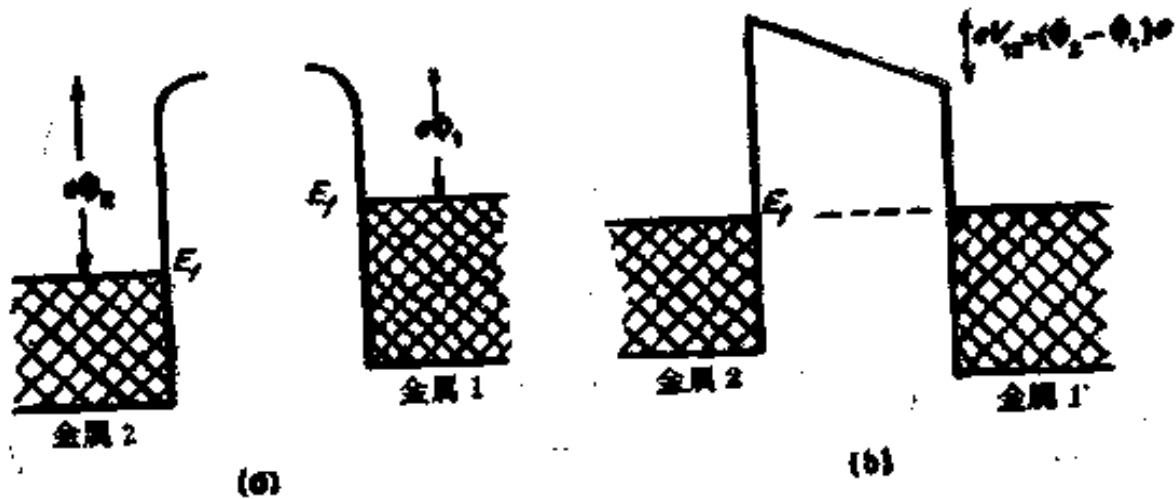


图 2 在显示 CPD V_{12} 的热平衡和电平衡中外部电路接通前(a)后(b)二金属的电子能量。

CPD 提供一个测定二物质间的功函数差的方法。因为部分功函数是结构敏感的 χ , 所以在同一物质的这一部分表面和另一部分表面之间也有一 CPD。二个这样的“小片”(patchy)状物质的表面之间的 CPD 是其平均功函数之差。

C. 温度引起的功函数变化

对金属来说, E_F 对在导带底部的能量 E_c 有一个小的负温度依赖关系, 因而 $\bar{\mu}$ 也如此。然而, 由于晶格的扩展, 这大部分由位能 E_c 的变化所补偿^[51]。通常发现总的温度系数小

至 10^{-5} 电子伏/度。对于半导体来说，情况比较复杂；本征型半导体 E_F 只是略微与温度有关，高浓度掺杂的样品与温度相当有关，而处在中间状态的样品则有非常强烈的依赖关系。一般地说，当温度增加时 E_F 趋于移至能隙的中部。对表面层的影响是难以预测的，除扩展效应外，它还依赖于对于电子的表面俘获中心的密度和能量。因而处理不同温度下的半导体的结果应该小心。

D. 吸附引起的功函数变化

离子或偶极子(无论是吸附质里的永久偶极还是由表面上电场引起的极化所致)的吸附产生一附加的双电层。如果垂直于表面的偶极矩分量是 M ，且这样的偶极子浓度每单位面积是 S ，那么表面电位会改变 $\Delta\chi$

$$\Delta\chi = 4\pi MS \quad (11)$$

这是从与式(5)样式相同的经典静电学推导出来的，假如偶极子正极端距表面较远(向外)，那 M 将是正的；如果向里，则 M 将是负的。由式(7)功函数 $\Delta\phi$ 将有一个和 $\Delta\chi$ 大小相等符号相反的变化。通常不很严格地把这个由吸附引起的表面电位变化称作表面电位 (sp)。然而，这种术语上的矛盾几乎没有出现分歧，因为绝对表面电位在实验上是不能得到的。

sp 可能与覆盖度相关

$$sp = 4\pi M\theta S_{\max} \quad (12)$$

式中 θ 是总的位置数 S_{\max} 被偶极子覆盖的部分，这里隐约地假定 M 不依赖于覆盖度(横向的相互作用、退极化效应等等是可以忽略的)而且能把偶极子密度的局部变化化为平均效应。如果这些假设被证实，那么吸附物种的偶极矩 M 可以在测定 sp 和 θS_{\max} 后从式(12)计算。但是应该注意， M 是

一个推导出来的量并没有 sp 的基本意义。尽管如此，把 M 和三种可能的吸附类型 (a) 物理的，(b) 离子的，(c) 共价的联系起来是有用的。从图 3 可以看出其差别。

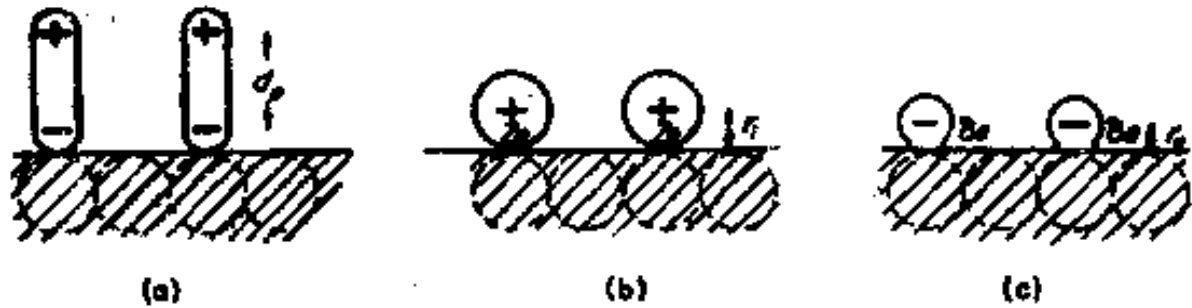


图 3 金属表面上的偶极子：在吸附质和金属表面之间(a)物理的、(b)离子的及(c)共价的结合。

(a) 对于物理吸附的分子来说，无论最初是否是偶极子， M 毫不含糊地是吸附物种的偶极矩； $M = e d_p$ ， d_p 是偶极子内电荷间距。

(b) 对于在金属上完全离子化的吸附质， M 由离子半径 r_i 和它的电荷 Z_i 的乘积给出。朗格缪尔^[6]最早考虑到在离子电荷和它在金属表面下的镜象之间存在偶极子。然而，如果金属传导延续到表面的话，那么补偿电荷实际上将停留在表面上^[6]，因而间距是 r_i 。图 3b 表示正离子吸附。

(c) 对于在金属上带有部分离子性质的共价吸附，如果假定金属的传导延续到表面的话，有效的电荷间距还是吸附原子的半径 r_a ，这样， M 由 $r_a \delta e$ 给出，其中 δe 是吸附质原子携带的部分电荷。这示于图 3c。另一方面，假如共价吸附除去了对表面金属原子的金属传导的贡献，那么 M 就是金属-吸附质“分子”的偶极矩 $\delta e d_{MA}$ ， d_{MA} 是键长。在任何一种情况下，我们已含蓄地假定偶极子完全由在吸附质-金属键里部分电荷转移而产生。事实上，情况必是更复杂的，二个原子有相同的负电性而其大小有不同，它们之间形成的键本身会有一偶极矩而没有电荷转移——这就是同极偶极子。如果键的

形成涉及吸附原子的杂化的话,情况甚至会进一步复杂化,因为一般是在新的轨道里的独对电子支配净偶极矩。这种观点稍微不同于以前的处理^[17]。

在半导体和绝缘体上 sp 和吸附物种之间的关系更是含糊的,因为必须包括接近表面但在表面之下的电荷移动。然而,图象将是大致相似的,而且符号无疑将清晰地表示电荷转移的方向。

II. 功函数和表面电位的测量原理

A. 一般问题

我们可以把已用作测量 sp 的许多方法分为两大类。第一类包括测定催化剂表面和某些参比电极之间的接触电位差 CPD (或由吸附引起的变化),其中没有穿过电极之间的空间的电子转移(第 I 节 B, 第 II 节 B 和 C)。第二类涉及测量流入或逸出催化剂表面的电子流的特性,自由电子是由热发射、光电发射或场发射得到的(第 II 节 D—I)。这后一类方法有如下缺点:

(a) 周围环境气体压力必须足够低,以使电子和气体分子碰撞引起的影响(例如离子化和共振吸收)可忽略不计。

(b) 吸附层受到自由电子的轰击并且得到自由电子源产生的能量,无论这是由高温、光量子轰击或是由象在场发射研究中的高场梯度所引起的。因此,吸附质与吸附剂之间的相互作用可能改变。例如,电磁辐射或低速电子轰击引起的脱附近来已日益受到注意。

在下一节里考虑这些方法的原理,并在后面详细论述那些对催化剂表面研究最为合适的方法。

所有的方法对金属和半导体都是可应用的,但当电子实

实际上由所研究的表面拉出时,对半导体来说,推导出来的数值并非必定等于功函数。尽管如此,一般仍可从吸附过程前后推导出来的数值之差得到 sp 值。

B. 振动电容器^[70,112]

通过外电路相连接,且处于同一温度下的二电极表面之间总是存在一个静电势,就是式(10)给出为 $V_{12} = \phi_2 - \phi_1$ 的 CPD。此外,该系统有一电容 C ,对平行平面构型来说, C 正比于电极的面积反比于它们的间距。因而在电极表面上也有一净电荷 q ,如

$$q = V_{12}/C \quad (13)$$

假如现在通过周期地改变电极的相对位置改变电容 C ,那么为了保持 V_{12} 不变,在外电路里将要有一交流电 dq/dt 流过。因引入一个和 V_{12} 大小相等方向相反的外偏压,这个电流就可降至零。这种零点可在示波器上或借助于电子管电压表观察,而 CPD 直接规定为为了达到零电流所用的偏压。这个方法由开耳文所开创,但更合适的改进是采用电容的正弦振荡,这种荣誉应归于蔡司曼 (Zisman)^[112]。

现在假如表面受到气体吸附质的影响,那么功函数将按式(12)变化,并且现在需要一个不同的偏压来把电流降低到零。如果参比电极对存在的吸附质是惰性的,那么偏压的改变就是吸附在催化剂上的气体的 sp 。

虽然催化剂的绝对功函数只是在假如参比电极的绝对功函数已知的时候才能加以计算,但如果能够找到相当惰性的电极的话,这个方法是有力的。只要催化剂表面上不同功函数的“小片”的大小相对于电极间距是小的,就得到平均 sp 值。此法能用于金属、半导体,而且在原理上甚至能用于半绝缘体,因为电流是很小的,而且测量只涉及到寻找零点。

C. 静态电容器法^[23,24]

当发生吸附作用而改变了催化剂表面相对于一惰性参比电极的功函数时, 因为 V_{01} 改变了, 而 C 是常数, 所以在连接它们的外电路中电荷趋于流动[见式(13)]。这种电流用一个有高内阻($> 10^{11}$ 欧姆)的直流放大器检测。假如电极之间的电容适当大(> 20 微微法), 那么直流放大器可以用来控制一个连接在电路里的电位计, 它自动地调整偏压, 使它等于 V_{01} 的变化, 因而把电流降低至零。只要这种调整是在比仪器的时间常数(输入电阻和电池电容的乘积)短时间内完成, 则几乎没有电荷漏经放大器。所以从电位器定位中得到了准确的直接的 sp 读数。这个方法的自动化性质使它很方便地记录功函数随时间的变化, 因为它可以直接联到记录仪上。缺点是即使惰性的参比电极的功函数已知的话, 也只能够测量 sp 。

在电容器法中对温度或压力的大小没有限制, 虽然如果电极处于不同的温度, 那么必须对温差电势的差别作校正。

D. 热离子发射和二极管特性^[9,50,51,79]

在一个二极管中, 温度为 T 的均匀阴极表面发射的电流密度 J 由 Richardson-Dushman 方程给出

$$J = (1 - \bar{r})AT^2 \exp(-e\phi'/kT) \quad (14)$$

其中 $(e\phi')$ 是电子为了到达阳极必须克服的能垒, \bar{r} 是阴极表面上的反射系数(通常很小), 而 A 是不依赖于温度的常数, 对理想的“自由电子”金属来说, A 值为 120 安培/厘米²·度², 但实际上 A 随阴极的性质而改变。重要的参数是能垒 $(e\phi')$, 它的物理性质依赖于二极管所用电压和阴极温度(所以依赖于从属的电流密度)。象图 4 表明的那样有三个明显的范围, 如下所示:

(a) 阳极足够负的情况——能垒是所用的电压和阳极功函数 ϕ_a 之和(反转偏压的二极管,图 4a) 而电流是很小的。

(b) 阳极略正的情况——流过一个稍大的电流且能垒是由于围绕阴极的电子云所造成的(空间电荷限制的二极管,图 4b)。

(c) 阳极电位增加得相当高的情况——电子云被剥除,此时能垒只是阴极功函数 ϕ_c (饱和二极管,图 4c)。

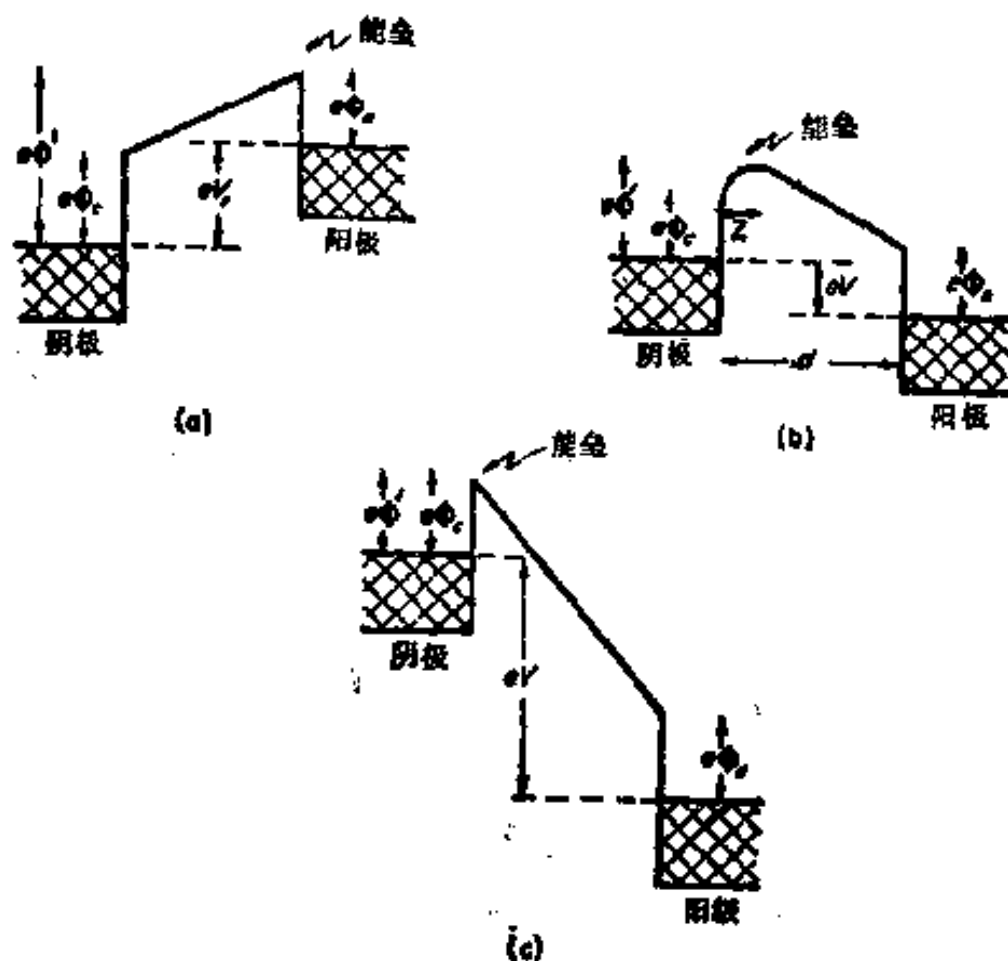


图 4 在不同的偏压下二极管阳极和阴极之间的电子能量。

(a) 阳极反转偏压(减速电场),能垒 $\phi' = \phi_c + V_a$ 。

(b) 空间电荷限制发射,能垒由恰好在阴极表面外的空间电荷产生。

(c) 饱和发射;能垒 $\phi' = \phi_c$ 。

所有这三种操作类型都有可能用来测量功函数和/或 s_p 。在电流密度约 10^{-5} 安培/厘米² 时出现 (a) 和 (b) 二种情况之间的转化,而 (b) 和 (c) 之间的转换强烈地依赖于阴

极温度,但一般大于 10^{-3} 安培/厘米²。

在 (a) 情况下,即反转偏压二极管, $\ln(J/T^2)$ 对 $1/T$ (T 是阴极温度)作图是一条斜率为 $-e(V_r + \phi_a)/k$ 的直线, V_r 是所用的反转电压,(注意,阴极温度可以从 $\ln J$ 对 V 作图的斜率间接测定),从这个斜率测出的阳极功函数不是一个真平均值,因为低功函数区域的贡献是超权重的。阳极上吸附引起的 sp 能从 $\ln J$ 对 $1/T$ 图的斜率的变化算出。

对于情况 (b),即空间电荷限制的二极管。实际上电流不依赖于阴极温度,因为 $e\phi'/kT$ 项由于补偿效应几乎和温度无关。在这些条件下,使用泊松方程的积分形式能计算电流密度。对于一个平行平面二极管来说,假定电子的初速为零,Child-Langmuir 定律

$$J = 0.233 \frac{V^{3/2}}{d^2} \text{ 毫安培/厘米}^2 \quad (15)$$

是合理的,其中 V 是所用电压, d 是阴极和阳极之间的间距。然而,式(15)是过于简化的一种形式。 V 这一项应该正确地用 $(V - \phi_a - \phi')$ 代替, $(\phi' - \phi_a)$ 是阳极和电子源之间的有效 CPD。进一步, d 应该减掉空间电荷位垒和阴极之间的间距 Z 。对于低电流密度和大阳极-阴极间距来说,这种误差通常是很小的,但这种误差依赖于阴极温度。电子发射的初速度不为零也以在最后方程的方括号中表示的因子增加电流密度,

$$J = 0.233 \frac{(V - \phi_a + \phi')^{3/2}}{(d - Z)^2} \times \left[1 + 0.0247 \left(\frac{T}{V - \phi_a + \phi'} \right)^{1/2} \right] \quad (16)$$

一般,如使用的是几何形状而不是平行平面装置的话,那么只是数字因子的改变。检查式(16)表明,在本范围内不可能测定阳极或阴极的功函数,但是,如果测量了在阳极上吸附前

后二者的电流电压特性的话，那么沿着整个特征曲线的电压轴的位移即 sp ，如象图 5 所示。这是由式(16)中第一项 ϕ_c 引起的结果，因为 ϕ' 只依赖于电流密度和阴极温度。对于反转偏压二极管得到一相似的沿电压轴的位移，它等于 sp ，而此处优点在于特性曲线对阴极温度的变化的敏感性小得多，而且得到的 sp 近乎是一个平均值。缺点是不能得到 ϕ_c 的绝对值。尽管如此，因为该法在实验上容易，所以它已被广泛地使用^[7]。

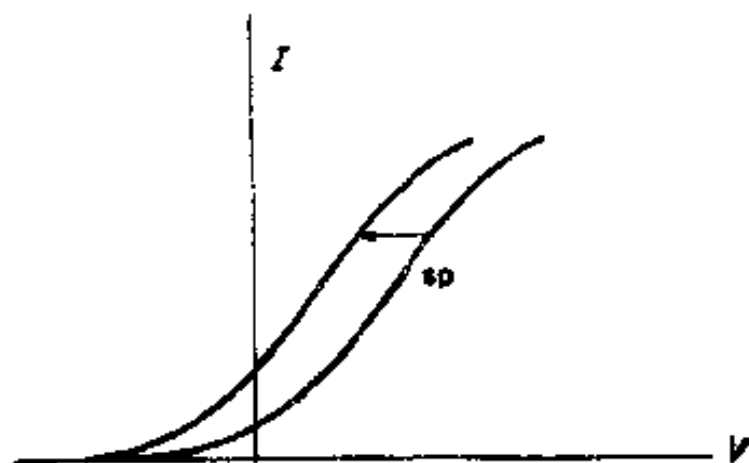


图 5 在阳极上吸附后沿 V 轴位移 sp 的典型的二极管电流伏特曲线(表明一正值的 sp)。

在 (c) 饱和二极管情况中，电流受到阴极功函数 ϕ_c 的限制，而且在原则上， $\ln(J/T^2)$ 对 $1/T$ 作图产生一斜率为 $-(\epsilon\phi_c/k)$ 的直线。然而为了达到饱和，在正极上需要相当高的正电压，而且在阴极产生的强电场降低其功函数[(肖脱基) Schottky 效应^[50,79]]。

为了结果正确，必须测定外推到外加电场为零的饱和电流密度，因为功函数下降正比于 $V^{1/2}$ ，所以常用 $\ln J$ 对 $V^{1/2}$ 作图且对每个阴极温度把得到的直线外推到 $V = 0$ 得到的 ϕ_c 值在有利于低值或在低值范围内时再次加权重，但是，与以前叙述的任何一种方法相对照，产生一个外推到 0°K 的功

函数。这可以由把 $\phi' = \phi_{c(T)} = \phi_{c(0)} + \alpha T$ 代入式(14)看到。从实际的观点来看，一重要的缺点是为了有效发射需要高温。虽然此法已应用于一系列金属^[69]，但是包括吸附物种的 sp 值测量一直局限于难熔金属；尽管如此，即使这样也出现了困难，除非一个吸附质很强地键合（例如 O 在 W 上）或者导致 ϕ_c 有相当大的减小而允许使用较低的温度（例如 Cs 在 W 上）；否则容易引起明显的脱附。Smith 叙述了一个典型的实验装置^[99]。

E. 磁控管法^[80,109]

对一圆柱形二极管采用一轴向磁场降低到达阳极的电子数。Oatley^[80] 已说明，减少 50% 电流的临界磁场 H_0 和所应用的二极管电压 V 有关

$$V + \phi_c - \phi_a + V_i = H_0^2 r^2 e / 8m \quad (17)$$

其中 $\phi_c - \phi_a$ 是 CPD， r 是阳极半径， e 和 m 是电子电荷和质量， V_i 代表电子的热能（对于一个在 $\sim 2000^\circ\text{C}$ 操作的 W 阴极来说，是 0.2 电子伏）， H_0^2 对 V 作图给出一直线，它在电压轴上的截距为零 ($\phi_c - \phi_a + V_i$)，由此能计算 CPD。在阳极上吸附后接着的测量把该直线沿电压位移一个等于 sp 的量值。

除了通常采用二极管测量的困难之外，还有一个外加的缺点，就是磁控管对圆柱对称性的偏差是很敏感的，所以一直没有广泛使用。

F. 量热计法^[107]

电子从一热阴极发射引起一冷却效应，因为发射能量是完全从阴极得来的；每个发射电子的冷却效应的大小是功函数加上电子的平均动能。假如发射电子的能量分布是麦克斯

韦 (Maxwellian) 分布, 那么平均能量为 $2kT$, T 是阴极(所以是电子)的温度; 这个能量包含垂直于表面方向上的 kT 和每个平行方向上的 $\frac{1}{2} kT$ ^[5,79]. 所以该法包括测量在正发生电子发射和不发生电子发射时为了维持阴极温度精确不变所必需的附加热量. 如果这个功率差是 P , 发射电流是 I , 那么给出功函数为

$$\phi_c = \frac{P}{I} - \frac{2kT}{e} \quad (18)$$

与饱和二极管 Richardson 方程作图法相比, 该法的优点是由式(18)计算出的功函数适用于测量温度. 在其它方面, 它有后一种方法所有的缺点.

反过来, 当一个电子收集在一电极上时, 能量是以一个等于收集极的功函数加上 $2kT_e$ 的数值被释放的, T_e 是电子的温度, 这个方法近来已用于^[36]使用惰性气体等离子体作为电子源的各种各样的收集极表面. 电子温度是从 $\ln I$ 对 V 作图的斜率 $-e/kT_e$ 推导出来的. I 是趋于保持负偏压 V 的收集极的电流. 用一个内加热器及有和没有电子收集(即分别在零和相斥的负电压的电位)时所需的加热器功率 Q 之差把收集极维持在一恒定的温度. 收集极的功函数由下式给出

$$\phi = \frac{Q}{I} - \frac{2kT_e}{e} \quad (19)$$

在任何收集极温度下都能进行测量, 并得到功函数的平均值, 但对于 sp 测量来说, 等离子体的存在可能将会是一个明显的缺点.

G. 光电法

观察图 1a 和式(1)表明, 对于金属来说, 在 0°K 电子不

能具有大于 E_p 的能量。如果能量为 $h\nu$ 的光子轰击表面时，就将它们的能量给予了金属中的电子，那么被激出的电子的最大动能 E_{\max} 由下式给出

$$E_{\max} = h\nu - e\phi \quad (20)$$

因而将有一个阈频率 ν_0 ，在 ν_0 以下不发生电子发射，所以

$$h\nu_0 = e\phi \quad (21)$$

这样，功函数可以从测量作为频率的函数的光电流和把曲线外推到零电流而推算出来。然而，这图线与电流轴的交点只能在 0°K 确定。所以在较高温度只得到一个近似的阈值。但是，否勒 (Fowler)^[33] 已推导出一个理论表达式，它在这范围内把光电流和功函数以及温度联系起来，即

$$\ln(J/N_\nu T^2) = B + F(x) \quad (22)$$

令 $x = (h\nu - e\phi)/kT$ ，这里 J 是光电流密度， N_ν 是频率 ν 的光子密度， B 是不依赖 ν 和 T 的常数， $F(x)$ 是以级数形式表示的通用函数：

$$\begin{aligned} \text{对于 } x \leq 0, \quad F(x) &= \ln\left(e^x - \frac{e^{2x}}{2^2} + \frac{e^{3x}}{3^2}\right) \\ x \geq 0, \quad F(x) &= \ln\left[\frac{\pi^2}{6} + \frac{x^2}{2} - \left(e^x - \frac{e^{2x}}{2^2} + \frac{e^{3x}}{3^2} - \dots\right)\right] \end{aligned} \quad (23)$$

在 du Bridge^[36] 中给出了数值。

否勒法需要测量 T 不变时作为 ν 的函数的 J 和 N_ν 。然后在同一图表上的 $\ln(J/N_\nu T^2)$ 和理论的 $F(h\nu/kT)$ 对 $h\nu/kT$ 的曲线之间作比较(见图 6)，实验曲线在理论曲线上的重合需要在垂直方向上位移 B 和水平位移 $e\phi/kT$ 。

此法的一个困难是必须知道光谱分布 N_ν ；一般这包括光源和单色仪的分别标定。但是，du Bridge^[36] 给出的一个

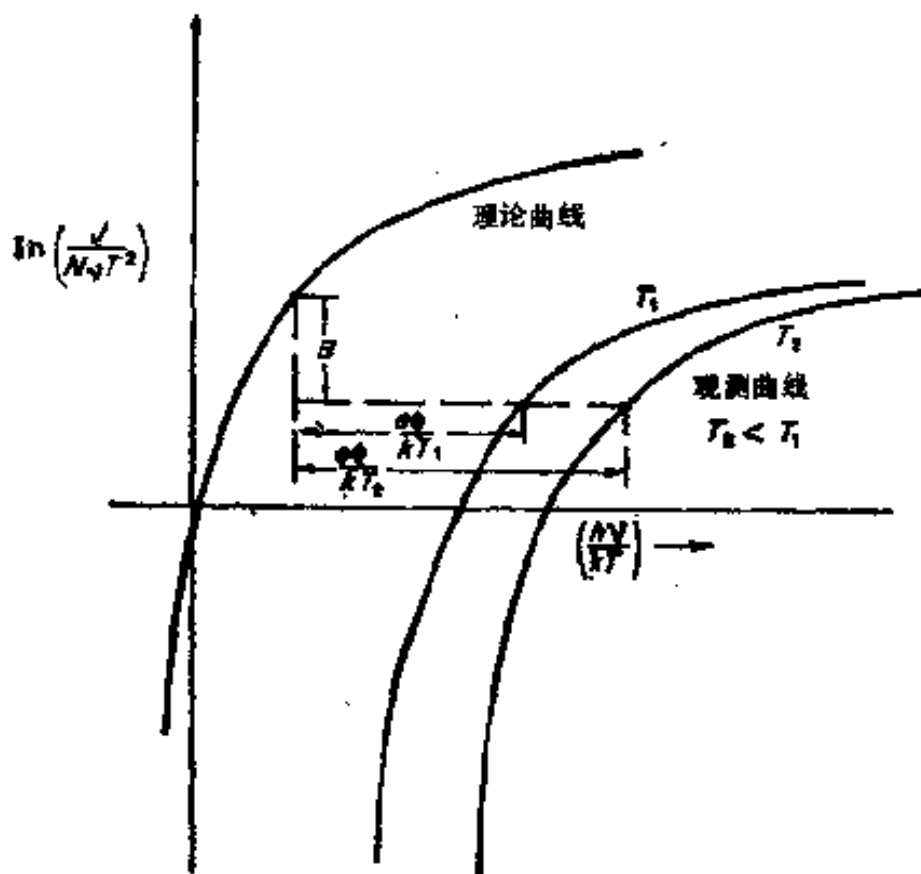


图6 光电子发射的否勒曲线。
理论曲线和在二个不同温度下的发射特性曲线。

相似方法避免了这一要求。使用一个固定强度和已知频率的光源，并且把光电流作为 T 的函数来测量，然后把否勒方程重新整理成这样的形式：

$$\ln(J/T^2) = B' + \mathcal{F}(Y) \quad (24)$$

因为
$$y = \ln\left(\frac{h\nu - e\phi}{k}\right) - \ln T$$

这里 B' 是一个相似的常数， $\mathcal{F}(y)$ 是一个新的通用函数，它很容易从式 (23) 推导出来。在 $\ln(J/T^2)$ 和 $\mathcal{F}(-\ln T)$ 对 $\ln T$ 所作图之间作比较，曲线的重合需要一个垂直位移 B' 和一个沿着 $\ln T$ 轴的位移 $\ln(h\nu - e\phi/k)$ 。这样，功函数是从后者推导出来。否勒法和 du Bridge 法以及阈值的粗略估算都可以结合起来以提供独立的对照。

上面的诸方法要求应该把所有受激发射的电子都收集起

来；也就是收集极必须有正偏压。另一方面，假如收集极电压逐渐变负，那么只有能量较大的电子被收集到，而最后就没有一个电子达到收集极。图 7a 表示一个典型的光电流对收集电压的曲线。在 B 点电流开始减小，所用的偏压 V_B 恰好补偿发射极和收集极之间的 CPD，因为实际速度为零的电子刚好能到达收集极。即

$$V_B = \phi_{col} - \phi_c \quad (25)$$

其中 ϕ_{col} 是收集极功函数而 ϕ_c 是发射极的功函数。V 向负方向进一步改变到 V_c 将得到电流为零。现在势垒是所用偏压加上收集极功函数 ϕ_{col} 。所以

$$V_c = \phi_{col} - h\nu \quad (26)$$

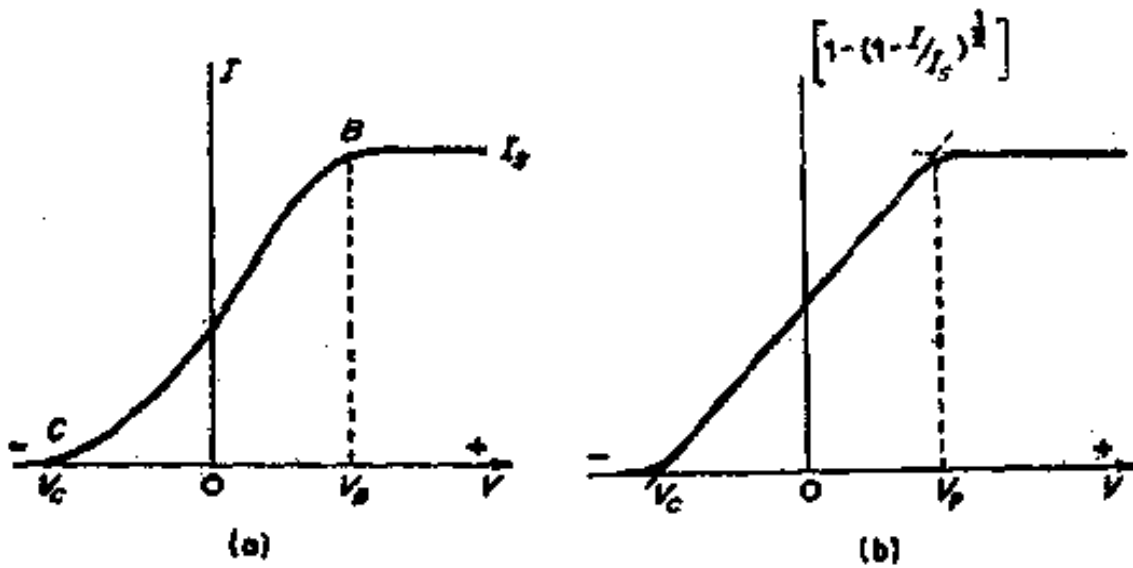


图 7 (a) 光电流作为收集极电压 V 的函数，(b) $1 - (1 - I/I_s)^{1/2}$ 对 V 的曲线，较精确地估计饱和偏压 V_B 和最大减速电压 V_c 。

从式 (25) 和 (26) 可以确定二个功函数。电压能直接从曲线估计出来，而通过象图 7b^[5] 所示 $[1 - (1 - I/I_s)^{1/2}]$ 对 V 作图可找到一更精确的数值。严格地说，这个方法象测量阈值一样，只是在 0°K 适用，但是即使在室温，它也是足够正确的，因此是有用的。通过吸附前后的测量来测定表面电位。通常使用一惰性的收集极，但这并不是必需的。此外，其它任一

方法也能用作核对。

所有光电法的一个共同的实际困难是涉及到非常小的电流,并且对于 ϕ 大的金属需要短紫外光。

H. 场发射法^[39,40,77]

如果把一个高电场($\sim 10^7$ 伏特/厘米)施加到一金属表面上,那么处于或接近费密能级 E_F 的电子会有隧道效应通过位垒的一定几率。场发射谱仪里^[39]在电抛光的金属尖端(半径 ~ 500 埃)可能很容易达到这样的电场。由否-诺(Fowler-Nordheim)方程^[35]给出电流密度 J

$$J = aV^2 \exp[-6.84 \times 10^7 \phi^{3/2}/\xi V] \quad (27)$$

其中 ξ 是一个依赖于针尖半径和把电场与所用电压 V 联系起来的几何图形的因子, a 是常数,给出为 $6.2 \times 10^6 \xi^2 (E_F/\phi)^{1/2} (E_F + e\phi)$ 。

这个方程假定 ϕ 与 V 无关的。当包括肖脱基(Schottky)效应时,得到一个稍微复杂的表达式^[40]。一般因子 ξ 是不知道的,但在针尖上吸附之后的 sp 可以从 $\ln(J/V^2)$ 对 V 作图的斜率的变化中测定[见式(27)]。

因为从金属中拉出的电子有接近于零的初速度,所以在荧光屏上放大的尖端图象描述不同功函数的区域。从不同的区域中测量作为所用电压的函数的电流,已用来测定各自的功函数^[25,55](场发射谱应用到吸附和催化中的拓扑学方面的问题在本卷其它地方论及)。

另一方面,场发射尖可以纯粹用作电子源来测定各别的收集电极的绝对功函数。由位于针尖和收集极之间的带正电的多孔加速电极从针尖拉出的电子将没有足够的能量到达收集极,当收集极直接和针尖相连接时。正如所能看到的,这种情况在图8出现,因为针尖和收集极的费密能级必须相一致

[式(8)], 并且场发射电子想象是从接近针尖的费密能级的能级上产生。实际上, 某些场发射将从 E_F 以下的能级产生, 还有些则从正好在费密能级之上的充满的能态产生。然而, 如果针尖处于低温的话, 这后一种贡献将是可忽略的。现在如果在收集极加上相对于针尖为正的偏压, 那么当所用的偏压恰好等于收集极功函数的時候, 收集极电流将急剧地增加。仪器中电压的类型必须达到抑制从收集极到加速阳极的反转场发射的程度。此外, 电子束必须对收集极有垂直的入射角。针尖的功函数与偏压没有关系, 且低功函数的针尖可允许使

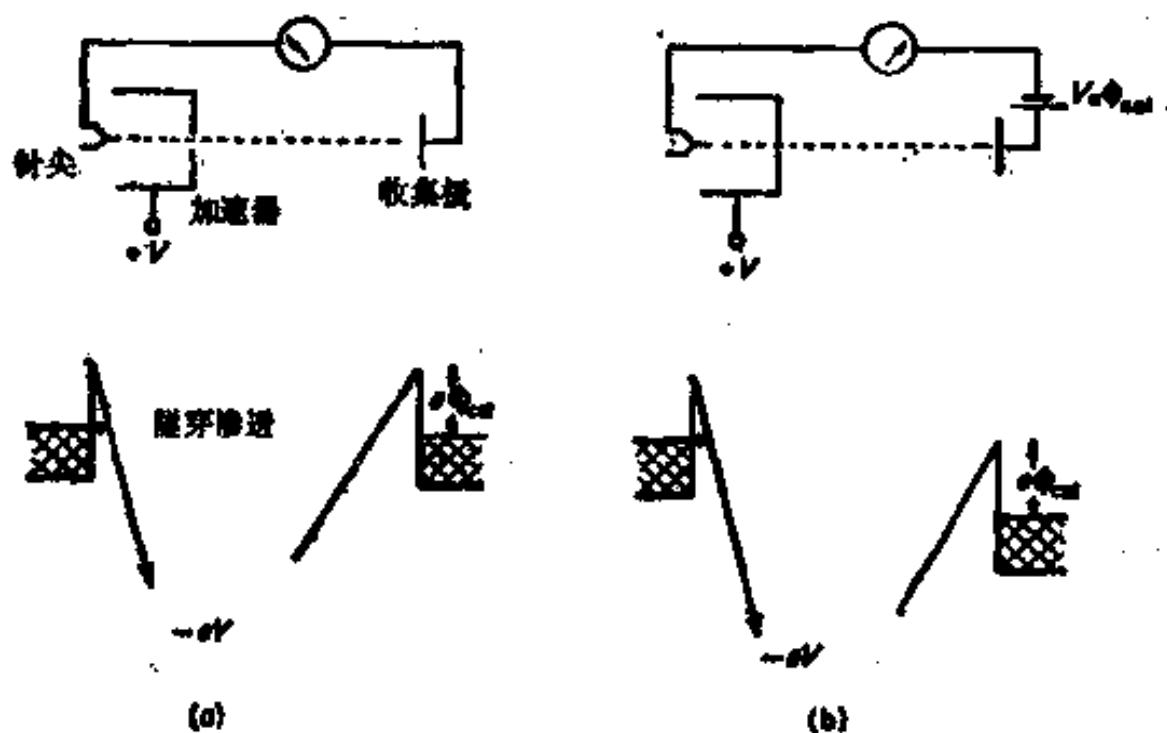


图8 场发射尖端, 加速电极和收集极之间的电路示意图和电子能量剖面图

(a) 当直接接到发射点时发射电子不能到达收集极。

(b) 收集电子所需的最小正偏压(等于 ϕ_c)。

用相对低的加速电压。出人意外这种方法几乎没有被使用, 但是近来已经有了一个使用这些原理的实验系统的报道^[55]。

I. 电子反射法^[9,49,60,111]

研究多相“小片”状表面的另一个可能很有用的方法是反射电子显微镜。图9是仪器的示意图，调节所研究的表面电位以便使聚集的电子束准确地到达使它反射的表面上，然后由一偏转磁铁把反射电子束在与入射方向相反的方向偏转，并且最后投射到荧光屏上。不同功函数的小片在表面上引起不同的接触电位，它转而使接近表面的电场变形。所以不同功函数的小片的放大图象是可以在荧光屏上见到的。已经达到80埃的分辨率^[111]。然而，此法相当专业化，介绍读者参看原始文献。

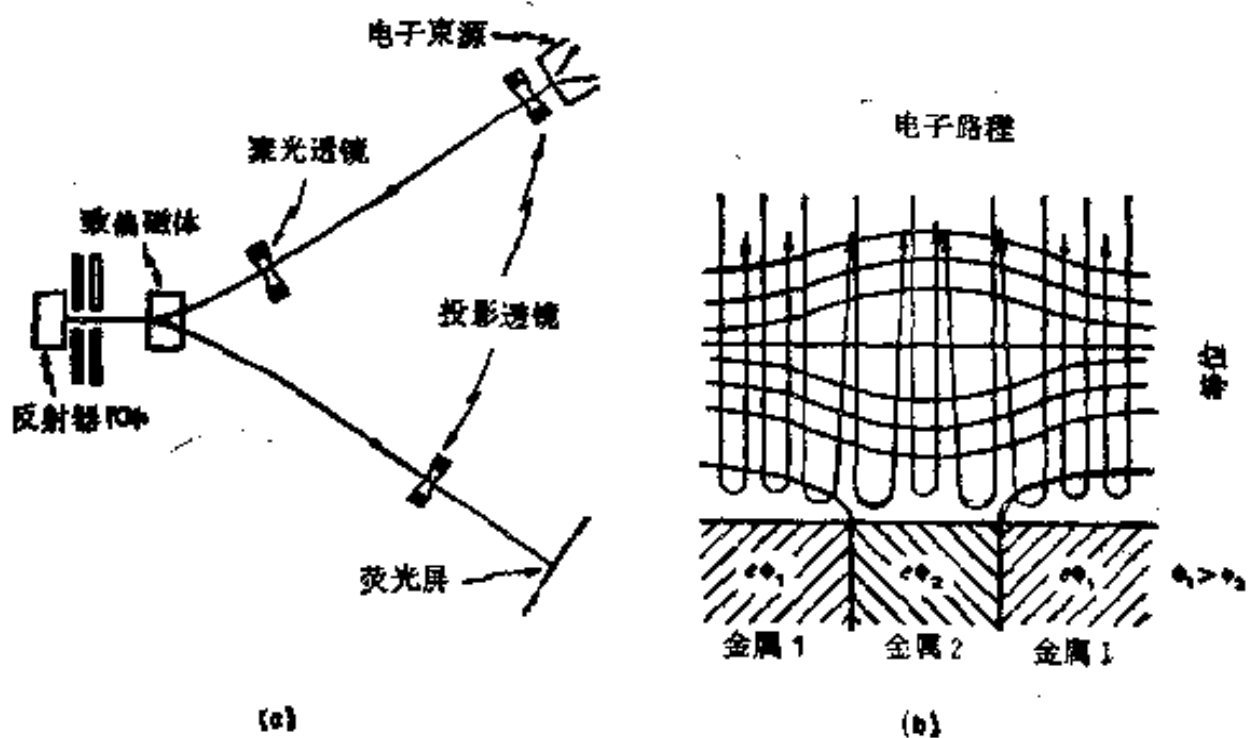


图9 电子反射法。

- (a) 装置的示意图(引自 Bartz 等[8]);
 (b) 在一小片表面环境中电子轨迹的详图
 (引自 Eberhagen[27]).

III. 实验方法

A. 概述

在第二节中略述的诸方法中，最广泛用作 sp 测量的方法如下：

振动电容器法

静态电容器法

二极管特性法

光电产生法

场发射法

除了最后一个之外(它在别处涉及到)，在这一节里给出这些方法的实验细节。但是，首先我们考虑许多方法所共同的实验方面的问题。

B. 测量表面的制备

首要的要求是制备一个没有各种污染的结构上高度稳定的表面，而且在表面上能暴露出一个明确的晶面。对于金属来说，至少满足第一个要求的最一般的方法是把蒸汽沉积在一个已很好脱气的底物上，通常是在玻璃或硅胶上^[54]。蒸气源可以是金属本身的细丝针，它用电加热，或可以使用一个有低挥发性的高熔点金属的辅助加热器，它是由金属丝绕成螺旋线或形成圆锥型的吊篮或者是由槽型的薄片等做成，要蒸发的金属置于其中。在后一类方法中，金属必须粘在灯丝或薄片上，在灯丝熔点以下有足够好的蒸气压(~ 10 托)，并且不与灯丝生成合金。也已成功地应用了采用在千伏范围内操作的常规的电子枪的电子轰击来加热^[20]。显然，一个高纯的金属作为源是必不可少的；尤其是它应该除去溶解的气体和

碳(它和必然存在的表面氧化物形成 CO)。由于氧化物表面层比母体金属有更大的挥发性,或者因为它在蒸发温度下分解引起污染,所以通过在高温下初步氢还原,接着通过接近在以后蒸发中所使用的灯丝温度下从金属上长时间脱氢以尽可能地除去氧化物表面层。大多由灯丝温度控制的蒸发速度往往采取一折中数值;温度太高趋于引起灯丝迅速烧坏,或者假如正好是使用一个辅助加热器的话,金属薄膜可能被加热器物质所污染;太慢的沉积速度可能引起由于来自装置其它部位的气体的慢吸附而导致污染。在任何情况下,应该通过在超高真空条件下彻底烘烤而把这种污染情况降至最低。沉积薄膜在物理上是不稳定的,因而在与继续把膜粘在底物上以及与所加热的底物很少的脱气相一致的高温下,沉积薄膜被热烧结。薄膜的主要缺点是:

(a) 它们的疏松结构给出一高的内表面积(在这上面的吸附是 sp 技术“感觉”不到的)。

(b) 它们的不确定的、未知的表面结构。

然而,通过仔细选择条件,已制得给出确定的单晶面的薄膜;例如在加热劈开的岩盐上沉积,给出有 B 族金属的 Ni 和 Pd 的 (100) 面^[24]。

产生一清洁金属表面的第二个方法是在高温下短周期“闪蒸”丝状或灯丝状的金属。这个方法已广泛用于 W, Ta, Nb 和 Re, 并已用于 Mo、Ni、Pt。虽然对后面这些金属是否完全除去所有的污染还是可疑的。近来,在高真空下经加热到 1550°K 已得到原子级的清洁 Si 表面^[2]。W 所用温度约 2300°K。对于其它熔点较低金属在驱除杂质所必须的温度以下发生灯丝的熔化毁坏。足够清洗污染质所需的温度已给出为 $(20\Delta H)^\circ\text{K}$, 其中 ΔH 是杂质克分子键能的千卡数^[25]。灯丝法的优点是可以任意再生清洁表面并能制得单

晶灯丝。

但是，应该注意避免在加热期间整体内的杂质扩散到表面上。在难熔的金属里经常发现一些溶解的碳，并有在加热时形成表面碳化物层的有力的证据。在W上，可通过低氧压力下加热除去碳^[10]。预先在氢中燃烧的方法也广泛应用。

人们已应用在真空中劈开或压碎的机械方法，但这些方法在实践中是难以建立的。这些方法只对少数物质是有用的，这些物质是脆的且易沿着特殊的裂面破碎。通常把一楔形物（例如刀片）打入晶体的定向小缝而实现裂开^[104]。通过不锈钢波纹管或用磁学方法都能把机械应力传送到楔形物上。也可通过一个应用到事先成形和划线的晶体上的弯曲力来进行劈开^[47]。这些方法中的某一种方法已应用于锗、硅、第 III—V 周期的半导体、碱金属的卤化物、云母、热解石墨、MgO 和 Bi_2Te_3 。在真空中用楔形砧系统已把铁劈开^[98]，但对其它金属来说一般劈开是困难的。压碎（挤进）法几乎没有得到什么好处，虽然此法应用于产生清洁的锗表面^[41]。但是，这个方法没有显示出单一的、很明确的晶面，而且因为对压碎的晶体来说 σ_p 测量必须的电接触将是难以做到的，所以似乎没有超过蒸发技术的优点。此外，在挤进和裂开二种方法中，当和机械系统接触时还有一些引进杂质的可能性。

最一般采用的方法，特别是对研究单晶面来说，是在超高真空系统中由离子轰击清洗表面的方法。这个方法取决于在 $\sim 10^{-3}$ 托 Ar 压下的辅助阳极和晶体阴极之间产生一高压（200—600 伏）辉光放电，因为正离子和电子二者都在阴极暗区获得它们最高的速度，因而产生离子的速度最大，所以这一空间是最有效的区域。轰击能是以通过溅射等从铝表面上除去氧化层，而这种表面氧化层无论在真空中或在 H_2 存在下，通过高温都是不能除去的。为了防止脱附出来的挥发性杂

质聚集而重新污染，首先通过电子轰击或感应加热多小时把晶体和装置加热到 500—1000°C 使它们脱气。与此类似，在进入放电之前，通常把高纯 Ar 通过 Mo 或 Ti 吸气剂进一步纯化，外表上保持放电以给出正离子流密度 10—100 微安培/厘米²；更高的电流密度引起广泛的小坑和表面损坏^[108]。在离子轰击时，必须保护晶体表面不受从壁上或支体上溅射出来的原子的影响^[91]。有值得重视的相对于外表面为单层的情性气体的吸附，正离子可能首先被金属表面的电子中和，然后由于它们的动能而穿透到 (20—40 埃那么大) 体相晶格中。所吸收的量随击中晶体的离子的总数以及它们的动能而增加，但它随情性气体原子量增加而减少，并且大多不依赖于金属 (Ni、W、Mo 和 Al)。在 700—800°C 脱气，足以除去所有的气体 (脱附热 ~50 千卡/摩尔)，例如，这已由把 W 晶体在真空中加热到 2500°K 所证实^[67]。

在轰击时于晶体最外层引起了相当的结构破坏 (空位，空位聚集，小坑和粗糙化)，但是在高温退火常给出最终表面，它们平行于构成轰击前表面的原子晶面。实际上，采用几次轰击、脱气/退火循环，所用条件对于专门的金属或半导体晶体是不同的。用离子轰击清洗表面实际上也已推广到绝缘体表面^[9]。由氧化一个蒸发的金属薄膜或通过氧化气氛中溅射作用可以得到半导性氧化物表面，但是其化学计量往往引起疑问。

C. 参比表面

从 CPD (接触电位差) 的变化引起的 ϕ_p (表面电位) 的测量需要一个参比表面。理论上、它必须是完全惰性的；即在研究条件下参比表面应该不物理吸附或化学吸附，或者不与气体吸附质反应。除了在真空中分离之外，要避免物理吸附

是不可能的。在许多方法中这一要求造成了值得注意的实际困难。表面应该是有传导性的,但应尽可能避免金属表面(除非故意要被污染),因为甚至对于惰性气体来说,金属表面上“物理”吸附的趋势也高于其它表面。在许多化学吸附研究中,物理吸附引起的误差是很小的,因为在很大程度上在参比表面上的吸附量和在所研究中的化学吸附表面上的吸附量是相似的。在二极管法中没有发生麻烦事情,因为在存在许多吸附质的情况下参比表面(通常是W丝)保持在高温下操作。无论如何,在空间电荷限制条件下的操作掩盖灯丝功函数的变化。在电容器法中,参比极可以由一不活泼的金属例如金构成,或在只用 N_2 时用 Pt 构成。现在一般采用的方法是涂一层氧化锡层于金属箔或硅片上面。把乙醇或甲醇与氯化锡(体积比 10:1)的混合物喷射在已加热的表面(400—500°C)上,然后彻底脱气。这种涂层有下列性质:它承受 600°C 的高温而不分解,它有好的机械强度,并且它是透明的和导电的(5—10 欧姆/厘米);此外,在玻璃吹制操作时它不影响玻璃。

如果已知道在通常的温度和压力条件下在参比表面上没有发生吸附的话,那么一般可以假设这样表面的可靠性[例如室温和 1 托压力下在 Pt 上不吸附 N_2 ^[46],所以在吸附 N_2 时用它作参比表面]。当不能得到这样的信息时,对任何一个实际体系来说,如果发现在活性表面上吸附之后 CPD 的变化或是和用绝对方法或是和用空间-电荷-限制二极管方法在活性表面上测得的活性表面的 sp 的变化相同的话,那么这样的参比表面是可以接受的。在许多场合中 Mignolet^[72] 已做了这样的核对。相类似, Delchar 和 Tompkins^[22] 已确定氧化锡覆盖的玻璃在低压下对活泼气体是惰性的(例如,无论是用金还是用氧化锡作参比表面,就 Ni 上的 H_2 测定的 sp 是相等的)。

一个变通方法是把一个可以瞬间闪脱清洗的表面用作参比表面。这样，Hopkins 等^[59]已确认一直到 1 托的氧压下，在玻璃上的金膜 (Au) 都是合适的参比物。在一个闪脱的 W 箔和在超高真空条件下制备和保存着的 Au 薄膜之间的 CPD 测得为 +0.16 伏特。O₂ 气进气到 1 托使之迅速改变到 -1.15 伏特。快速泵抽到 10⁻⁸ 托没有发生可以检测的变化，而在仪器中与 Au 膜隔开的部位 W 箔闪脱之后恢复了原来的 CPD + 0.16 伏特。在 1 托压力下 Au 上 O₂ 的 sp 是零，实验误差在 ± 0.02 伏之内。

如果参比表面的功函数已知的话，所研究的表面之绝对功函数可以由 CPD 数据推算出来。取用众多已发表的参比物质的数据时，必须小心。Hopkins 和 Riviee^[57] 已测定了许多参比物和其它蒸发膜的绝对功函数，并且已经表明，例如沉积在玻璃、W 和 Ta 底物上的多晶 Ag 薄膜的功函数分别为 4.30, 4.32 和 4.44 电子伏。这些数字应和多晶和单晶 [(100) 面] 整块 Ag 的 4.29 和 4.62 电子伏相比较。有人提出强烈主张倾向于把所有的 CPD 数据都以清洁的已很好老化的 W 薄膜为基准来比较^[56]，认为 W 膜功函数取值 4.545 电子伏，它有比任何其它物质更可信的数据。

除非做了独立的对照检验，否则，应该小心选择参比表面。例如 Dillion 和 Farnsworth^[24] 已经注明作为测量 Ge 的参比表面的金片上 O₂ 的 SP 为 -0.40 伏特。然而，这个结果或许与 Hopkins 等^[51] 的结果并不矛盾，因为这电极是由在 Ni 上负载的 24 开金片构成的，并且只在 350°C 烘烤净化。这样，活性的污染是可能的。

D. 振动电容法

正象在第 II 节 B 中所讨论的那样，基本的要求是一个真空系统，包含一个在参考电极和要研究的表面之间形成的电容器，其电容能作周期性改变。通过一片板相对于另一片板的振动（即通过间距的周期性变化）容易达到电容的变化。板面积为 A 间距为 s 的完全真空的平行板电容器的电容 C 给出为

$$C = A/4\pi s \quad (28)$$

在最简单的情况下，我们可以假设振动间距是个正弦变化

$$s = s_0 + S \sin 2\pi ft \quad (29)$$

其中 s_0 是平衡间距， S 和 f 是振动的振幅和频率。把式 (28) 以及 (29) 代入式 (13)，二极之间的 CPD 是 V_{12} 的极上的电荷为

$$\begin{aligned} q &= V_{12}A/4\pi s \\ &= A/4\pi(s_0 + S \sin 2\pi ft) \end{aligned} \quad (30)$$

在连接二极的外部的短路里流过的电流可以由微分得到

$$I = \frac{dq}{dt} = -V_{12} \frac{A2\pi f S}{4\pi(s_0 + S \sin 2\pi ft)^2} \cos 2\pi ft \quad (31)$$

假如由一个阻抗可以忽略、具有输出电压 V_{pot} 的电位计连接两板，那么电流给出为

$$I = (V_{pot} - V_{12}) \frac{AfS}{2(s_0 + S \sin 2\pi ft)^2} \cos 2\pi ft \quad (32)$$

式 (32) 有几个重要的特性。显然，当 V_{pot} 和 CPD V_{12} 恰好完全补偿时，在零点没有电流流过，当稍微偏离平衡时，电流的振幅正比于 AfS/s_0^2 ，即正比于频率、电容和电容的相对变化。

如果振动电容器是开路，那么没有电流流过且为了保持

CPD, 电容器里含有的电荷依然不变, 对 q 为常数的式 (13) 微分得

$$\frac{1}{V} \frac{dV}{dt} = -\frac{1}{C} \frac{dC}{dt} \quad (33)$$

这样, 电压不再是常数, 而直接随电容、等于 CPD 的交流电压峰值(或随等于偏离平衡电压的串联电位计)乘电容的最大分数偏差而改变。事实上, 无论开路或短路条件都是不能应用的, 因为电路必须由静电放大器的输入电阻 R 来使之完整, 而且一个清楚的解是复杂的。然而, 用一高阻 R , 小的板间距和高振幅的振动和相当的频率达到了最大的灵敏度。此外, 并联二板的固定电容必须保持最小, 因为这降低分数偏差。由于这个原因, 使用固定电极作为高阻抗联接到放大器并把振荡片连接到电路的接地端, 这一般都是合适的, 因为后者(振荡器)必然地更复杂且较难从其它的传导表面中分离。对噪音和信号干扰的判别也可以应用一个对振动频率 f 调谐的狭波段放大器来加以改进, 因为式 (32) 和 (33) 都说明信号主要是在这样一个频率区。但是, 应该小心避免相当于在放大器第一个静电计电子管中微音共振的振动频率。

从实际的观点来看, 振动可以在一板上发生作用, 这板包含在一固定容器里, 第二个板固定在容器里; 或者容器有一个附加在它上面的板, 容器可以振动, 由一很坚固的支体把固定板悬挂在容器中。后一种方法已更多地用在金属薄膜的化学吸附研究中, 而且在早期工作中倾向于相似于 Mignolet^[70] 设计的装置。设计元件示于图 10。一玻璃池构成形如字母 h (“空心调谐音叉”) 通过接 5 个直角旁管到长支管, 把长支管上端牢牢固定在有 Piccin 蜡的 50 千克铁块的相应空腔内。固定的参比板[已采用了混杂的镍箔, 金箔 (1 厘米² × 0.2 毫米薄) 或涂有导电的氧化锡的玻璃板或金属箔]连接在直径 0.3 英寸的

粗钨杆上,用 Dewar 封把钨杆熔化在长支管玻璃顶端振动板是一 Ni 箔窄条(0.3 毫米厚)熔焊在一片 W 窄条上, W 条的端点封接在接近长支管底部的玻璃上.二个板互相面对面排列,相隔距离可由 0.1 到 0.5 毫米变化,这样形成了一个电容器. h 管的较短的支管在它上面联着一个小铁板,管子和附加的铁板依靠振荡器-放大器联合装置输进来的电磁反馈而引起振动. 振动频率主要由长支管的长度所确定——10—15厘米的 Pyrex 玻璃有一本征频率 400—500 cps—但是共振频率的更精细的调整可以受短支管长度的变化所影响. 必要的驱动频率是共振频率的一半. 通过电加热位于负极的纯的阴极灯丝(或从绕在 W 加热线圈周围的金属丝)把要研究的金属薄膜

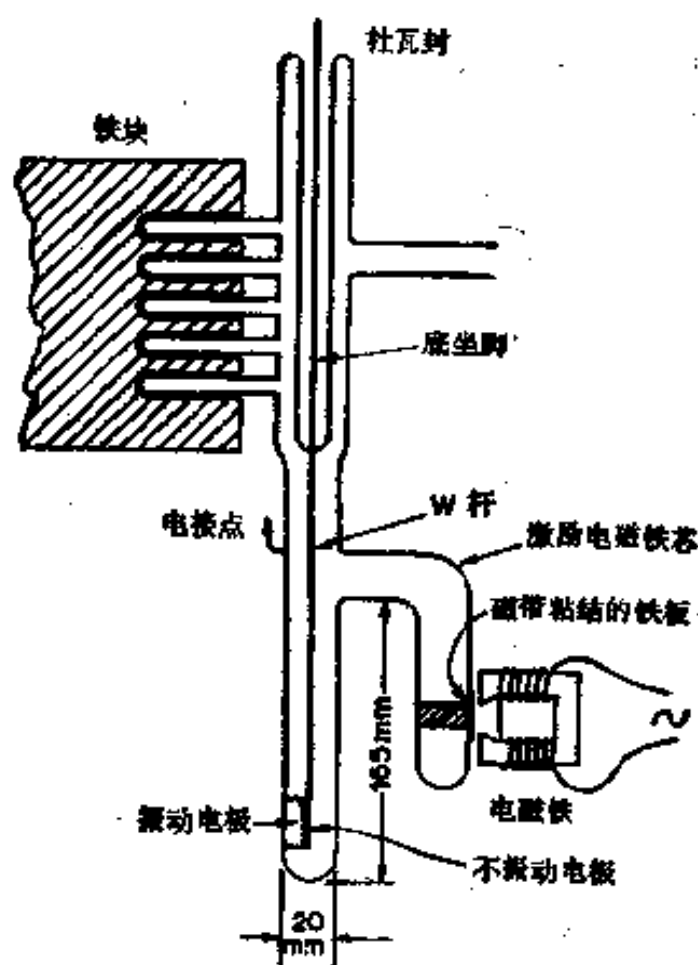


图 10 Mignolet^[70] 设计的 h 管振动电容器图
(未画出蒸发源灯丝).

直接蒸发沉积在振动板上.蒸发期间,由一磁装置把非振动的板在它所在的平面内移开,以便能在振动板上发生沉积作用.在有一种类型中,固定板带有一垂直固定于板上的长铁杆;杆的磁性位移弯曲平行金属丝并且横向移动这板.这个装置示于图 11a 右角二虚线部分,它的面积约是振动极的一半,以便能在二个不同的面积之任何一个上面沉积薄膜(图 11b).在另一种类型里,固定板点焊到较粗的(直径 1.5 毫米)中心 W

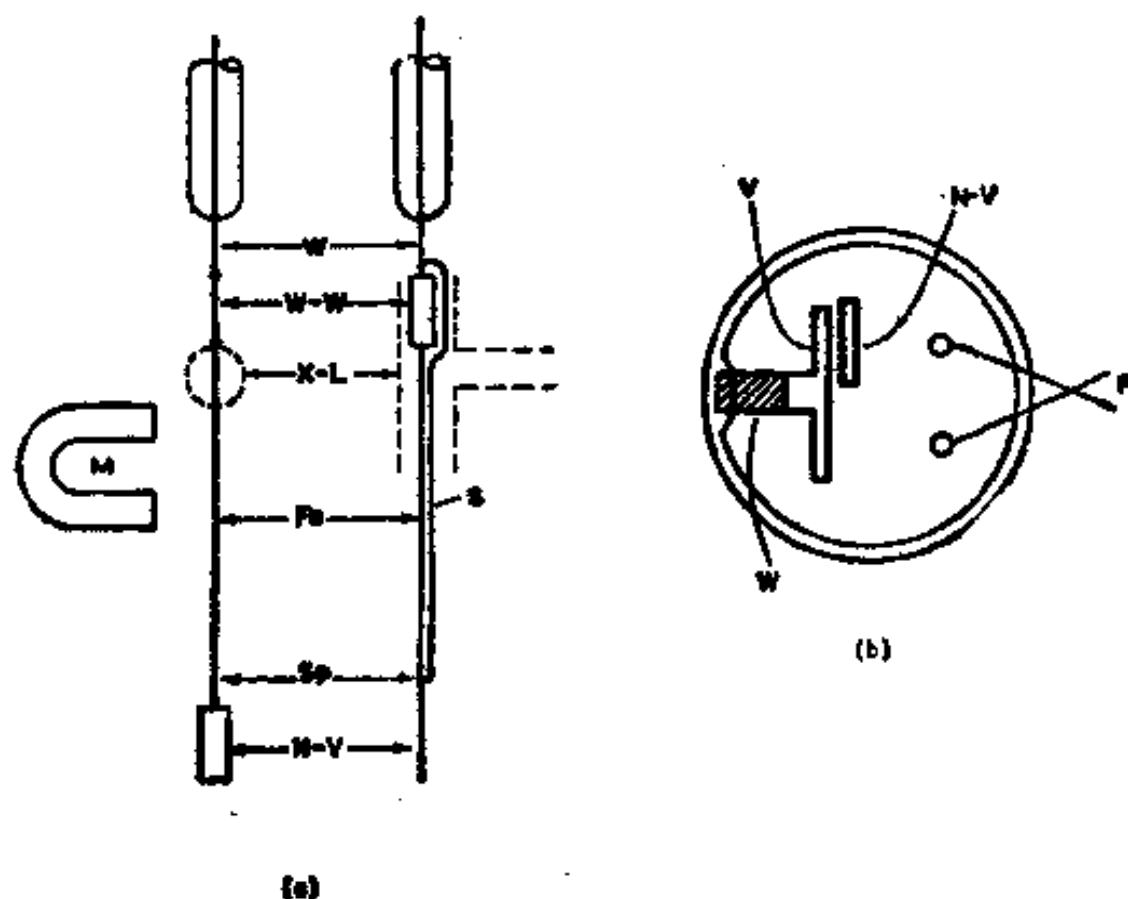


图 11 b管电容器详图

(a) 通过在激励铁心 (X-L) 面的非振动极 (N-V) 的可动负载装置互相成直角的垂直截面,显示铁和钨支杆 (Fe和W) 及一对平行的 $\phi 0.3$ 毫米的 W 丝 (W-W). (b) 通过在振动极面 (V) 的管子的水平截面,显示非振动极(N-V) 和灯丝蒸发源 (F) 的相对位置[引自 Mignolet^[10]].

引线上，它是二个在引线任一端的铁杆、然后由二个紧扣子把这个装置连结到原来的中心W杆上，它能在W杆周围旋转，细节示于图12。

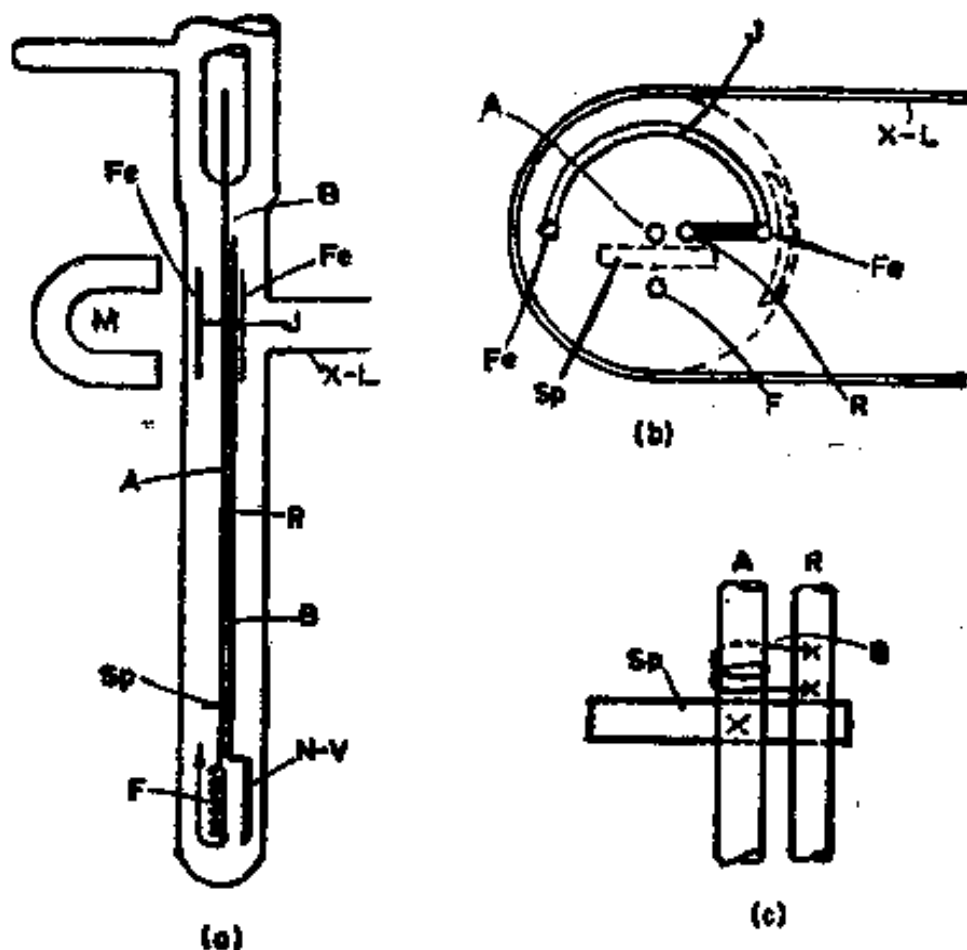


图12 h管电容器的另一个装置(引自 Mignolet^[10])。

(a) N—V通过有可转动的非振动极的管子的垂直截面。A, 轴, R, 转动的钩杆; B, Buckler; Fe, 铁杆; J, 铁杆和 R 之间的连接杆; F, 蒸发灯丝; SP, 截止器; M, 磁铁。(b) 在有激励铁心的连接处的 (X—L) 水平截面。
(c) Buckle 详图; X 表示点焊。(引自 Mignolet^[10])。

具有有效的静电防护和电磁屏蔽是极为重要的，不仅为了排除外来的检波，而且因为信号频率是由磁驱动频率的一级谐波且这种检波可能容易掩盖真正的信号。所以，在以普通的蒸发技术预先操作中，在长支管内部用镍沉积物一直覆盖到连结旁管，在镀膜操作期间用一隔板保护振动板、用胶质

(状)石墨涂玻璃容器外壁并接地可进一步降低干扰，外加一个“金属或软性铁磁屏或许也会是有益的。

来自振荡器的交流输入信号与一示波器 X 板相接，而来自振动电容器的由静止(参比)极得到的输出信号在一狭窄的经放大器校准的频带里放大且在 Y 极板上显示出来，用一个来自电位计的已知正电位加到与放大器和参比板串联着的金属膜上来把输出信号降低到它的最小值。化学吸附前后调节到零点的电位差值给出表面电位的变化。在优良的操作条件下，重复性是 1~2 毫伏，而一般的灵敏度约为 10 毫伏。浸泡在低粘度的适当的液体(或蒸气)槽里以实现温度控制。

在许多可选择的装置中，与其使容器壁振动不如使极板振动。Riviere¹⁹⁰¹ 已叙述了一个特别精致的仪器，示于图 13。电容器的极板 P_1 和 P_2 是 2.5 厘米直径的电抛光 W 薄板片，圆板厚 0.68 毫米，振动板 P_2 连到 W 杆 R_2 上，W 杆穿过并铜焊到 Kovar 帽 K，其平的一端已特别弄薄以易于允许振动(在一种较早期的管子里，仪器的部件的连结是由柔软的玻璃波纹管制成)，不振动的板 P_1 通过连杆 R_1 连结到 W 杆轴 R_3 ， R_3 能在一玻璃结构(框)内旋转并且通过 Kovar 套管轴承 B 伸到一玻璃封的控制磁块 S 中。通过一环状的 M_0 塞保护轴不由它的轴承中滑出，一个小的磁铁作用在 S 上能把 P_1 定位在 C_1 和 C_2 二个位置之一上(通过从玻璃框伸出的塞固定)，电接触由在极和在 K 上方的压紧封口之间的细 Ni 丝弹簧实现，在位置 C_1 ， P_1 能通过来自旁臂下的电子轰击而受闪烁(电子枪由经 M_0 柱体围绕的直径 0.3 毫米 W 丝绕成线圈的 W 丝极组成，以 12—15 千伏 40 毫安发射电子能达到 2600°K 的温度。在圆柱上需要 120—170 伏特的电位以使电子束均匀地分布在板上)。振动板 P_2 能由位于其下面的类似的电子枪清洁之，感兴趣的物质从蒸发闪烁源 T_2 沉积到置于 C_1 位置上的 P_1 上。相

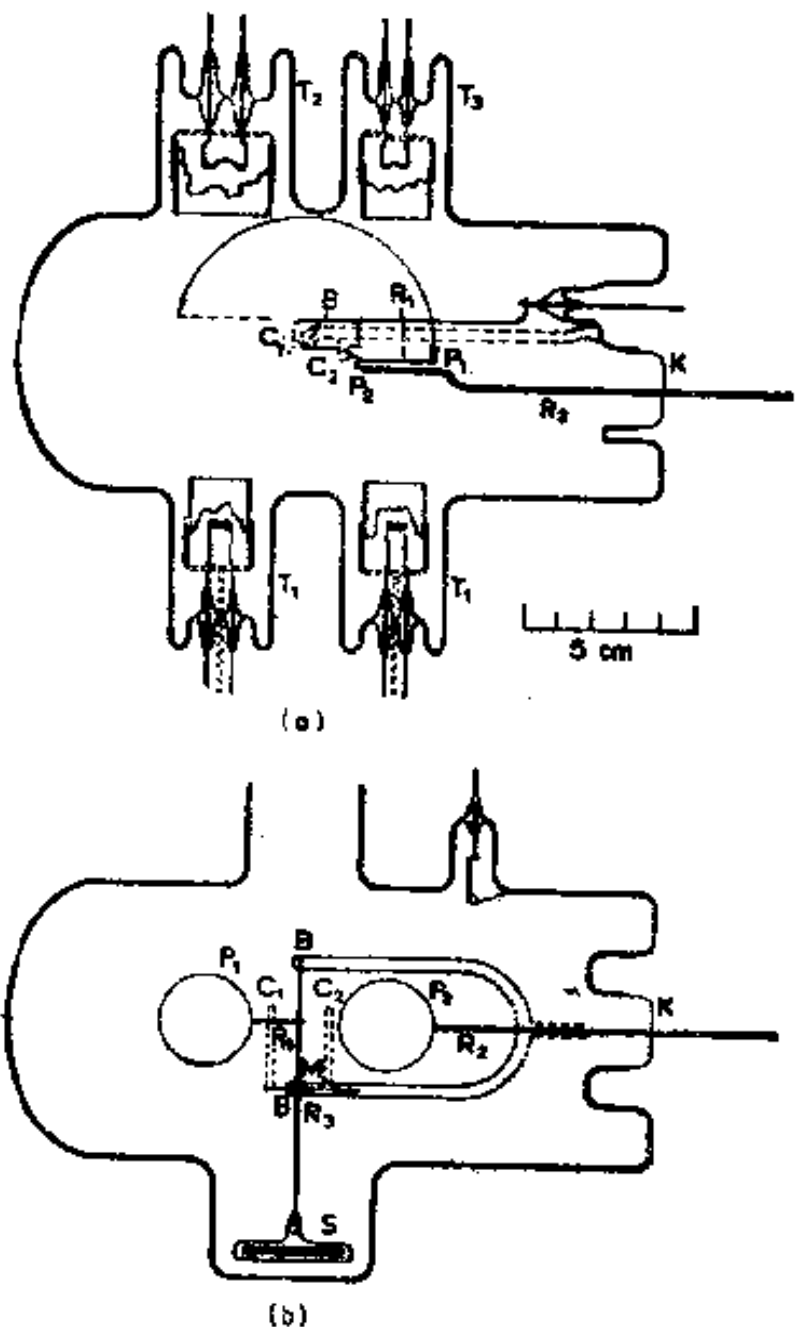


图 13 Riviere^[90] 设计的振动电容器表明通过管的

(a) 垂直 (b) 水平截面; P₁ 和 P₂ 为圆盘; R₁ 和 R₂ 连接 W 支杆; R₃ 允许 P₁ 旋转的轴 P₁ 在保持在方位 B 上且由磁铁块 S 移动的 C₁ 和 C₂ 的可能位置之间; T₁ 电子轰击枪; T₂ 和 T₃ 蒸发器, K 变细的 Kovar 罩 (引自 Riviere^[93]).

类似,一参比 Au 薄膜片能从蒸发器 T₃ 沉积。电子枪 T₁ 还能用于其后接着的退火处理。在仔细烘烤和用电子加热以后,甚至对加热的极板都达到了 8×10^{-4} 托。表面准备好以后,整个容器牢固地夹在一接地的金属盒内,里面的屏板接地且通

过把杆推进到 W_1 的尖出部分而传递有共振频率的机械振动 ($\sim 220\text{cps}$), 非振动板回到了 C_2 位置. 在这些条件下, 把来自策动器的拾音减至最小. 把信号送到一个二级放大器, 它有一输入阻抗 $\sim 10^{10}$ 欧姆, 输出显示在一示波器上. 正象 Mignolet 方法一样, 自串联电位计读得 CPD, 其读数在数值上等于在零点的 CPD. 一个稍相类似的仪器也已叙述^[76], 它具有水平的而不是垂直的运动的非振动板允许薄膜的沉积. 在这种仪器中没有使用直接的振动传递, 但振动频率或许是低的.

一个由 Lyando 等^[68]设计的在同一装置中可检出多种烧熔物圆片的振动电容器示于图 14, 参比电极是一金板, 面积 0.8 厘米². 装在一根通过在二氧化硅管的旁管中密封的杆上, 在这杆上加 $\sim 40\text{cps}$ 外激发. 烧熔的圆片样品放置在 Ni 板上排成一排, 它能依靠接触杆和磁块, 沿着二氧化硅条移动, 二氧化硅条外覆以锡氧化薄膜使之导电, 这些栅条有温盖电偶接点, 温盖电偶接点也用夹接触栅条因而和样品接触. 所有的内壁也用氧化锡被包膜且是直接接地或是通过补偿电位计接地. 样品相继位移到垂直地在参比电极的下面(校准大小以使平均间隔是 ~ 0.5 毫米). 对参比电极和相对来说是远的

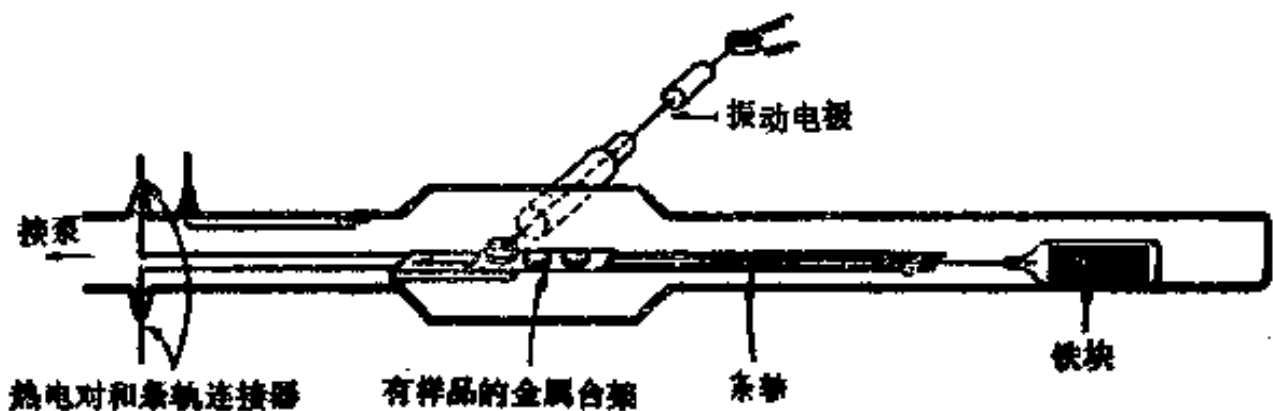


图 14 Lyando 等设计的测量在许多压结样品上的 ϵ_p 变化的振动电容器^[68].

容器传导壁之间的小 CPD 作了校正,虽然通过以氧化锡涂参比电极的上部可避免此举之必要。或许,在这样的仪器里得到的 sp 绝对值可能没有什么意义,因为在缺少专门的清洁技术时所有的表面都是界限不明的。但是在以相同的方法处理的不同样品上对比 sp 值(和功函数)时,这显得是有价值的。

振动电容器里主要的困难之一是信噪比,它限制了灵敏度。正如已指出的那样,在连结到一隶属于振动器的软铁部分的电磁铁中所需的频率是共振频率的一半。虽然在一调谐放大器里可能易于排除这种频率的拾音,但是这样的磁系统必然不得已是非线性的;所以在一级谐波——信号频率上将有一强噪音成分,而且通过较大的振动振幅增加信号强度的试图为增加传动功率引起的噪音级对应的增加所抵消。在那些能置于运动中而没有电磁感应的系统中(轻敲仪器等等)问题没有全部被除去,因为这样一个系统只是在振动共振频率很低时才是可能的,反过来只能得到小信号振幅。多半正是由于这些原因,测量灵敏度一直严重地受到限制(在大多数情况下为 ± 10 毫伏)。

Delchar 和 Ehrlich^[20,21] 在较早的 Simon^[19] 电路的匹配中对于这个问题以及对于需要一个连续地直接读数和记录的仪器提供了一个回答。电路的图示设计示于图 15。来自振动电容器的交流信号在高增益调谐放大器中放大整流并且反馈到电容器以平衡接触电位 V_{12} 。如果 G 是放大器波腹的全部增益,那么输出信号 V_E 给出为

$$V_E = V_{12}G/(G + 1) \quad (34)$$

当使用增益 1000 时,输出信号仅和 CPD 相差 0.1%。池电容是 $1\mu\mu\text{F}$ 而放大器的输入阻抗大于 10^{10} 欧姆,只检出与输入到振动器的信号同相位的那部分放大信号而把噪音问题降至最低。而且当振动极板横向移置而不是改变间距时,传动频率

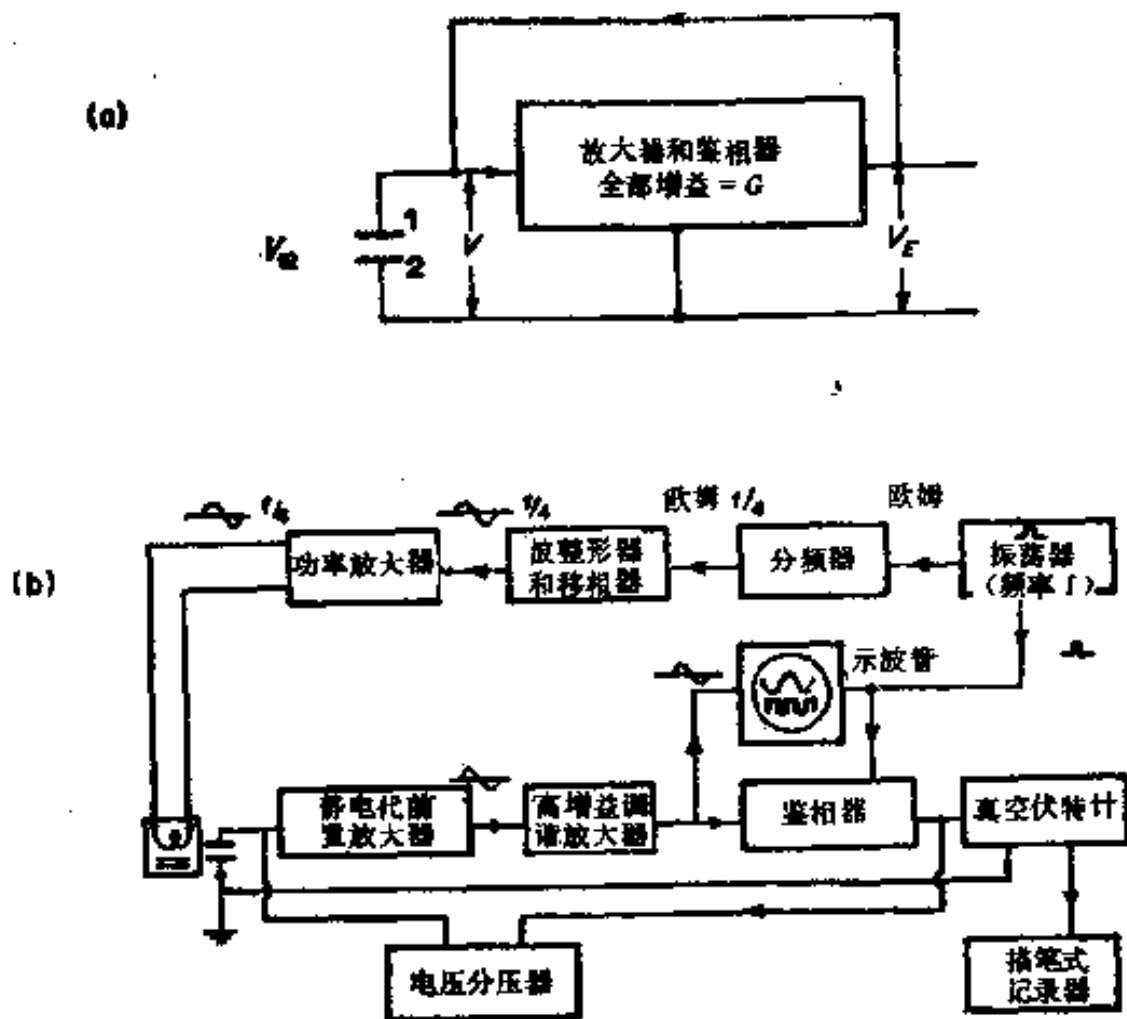


图 15 (a) 100% 负反馈放大器示意图. (b) 自动记录测量 CPD 的方块线路图(Delchar 和 Ehrlich^[20,21]).

是电容器基本的共振频率的 $1/4$ 。所以，只是传动频率的 $1/3$ 谐波的噪音会被检出。这只有很小的作用。在最灵敏的范围内，对于 0.1 伏特/秒的应答时间来说，噪音允许测量到 $\pm \frac{1}{2}$ 毫伏，对于更长的应答时间，灵敏度还能进一步增加。实验仪器的主要特征示于图 16。当所用的气体吸附质是氮时，参比电极是架在不锈钢管上的矩形 Pt 薄板，不锈钢管通过 Super-malloy 金属块 F 连到外部磁铁。这个装配由一其面垂直于极板的钨丝带悬吊起来，因而形成振动电极。在其上进行接触电位差测量的固定极板是架在 W 丝线圈上的 W 晶体

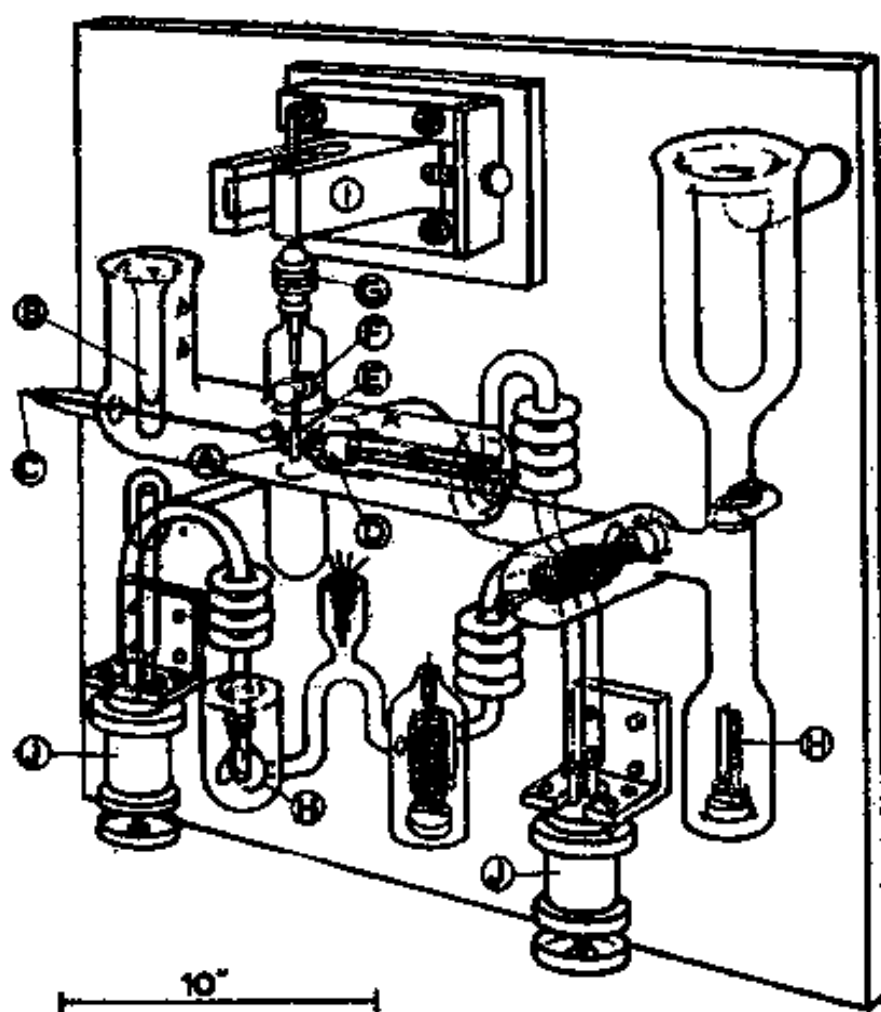


图 16 Delcher 和 Ehrlich^[20,21] 设计的实验装置。

- A, W单晶; B, Dewar 和支杆; C, 触电晶体; D, 脱气电子枪;
 E, 铂振动参比电极; F, 激励铁芯; G, 波纹管; H, 镍吸气剂;
 I, 振子支持组件; J, 金属阀。

上，W丝装在大W棒上。这W棒固定在大W棒上，以便能通过使用适当的保温浴改变晶体的温度。与晶体的电接触是通过接触点C进行的。一个由Pt构成有加速极板和聚焦电极的电子枪D与晶体共轴而置，所以电子轰击能使之有效脱气。除了在C和在枪脚之外，Pyrex玻璃池的内表面用导电的氧化锡涂盖。

在本工作中研究的表面都是沿着适当的面[(110)(100)或(111)面]切割的单晶，化学腐蚀、磨光并在蒸馏水中洗净。

在安装到仪器中之后,经常规超高真空技术达到 10^{-10} 托真空度,晶体由 3.5 千伏的电子加热到 2200°K , 参比表面和系统的其它部分相仿地通过磁性偏转电子束来清洗。在完全烘干之后, 振荡器杆由固在大块 Dural 装置 I 的狭口上的钢块所夹住, 它允许无论平行于还是垂直于晶体面地安置参比极板, 而且它也为激发振动传送电磁。振动的本征频率是 85cps. 振荡器、电子枪和涂在池上的氧化锡与地电位相连接, 接触电位差被连续记录。使用电子枪可使晶体脱气, 为进一步测量要再生清洁表面。

一个就其灵敏度而言颇有优点的稍微不同的仪器使用旋转电容器。这里极板之间的间隔保持不变, 但以一循环方式重迭面积。不顾边界效应, 极板之一横向位将引起在外部短路里流动的电流由式 (30) 得到为

$$I = \frac{dq}{dt} = \frac{V_{12}}{4\pi\epsilon_0} \frac{dA(t)}{dt} \quad (35)$$

其中 $A(t)$ 在此为重迭的面积, 这样, 信号的波形正确地跟随 $\left(\frac{dA}{dt}\right)$ 的波形; 因而信号频率能任意通过选择旋转速度和架在转子和定子上的许多样品所校准。此外, 如果机械系统装置很牢固, 那么可以使用非常小的电板间距 s_0 值 (0.1 毫米或更小), 相应地增加信号强度。

由 Pratt 和 Kolm^[83] 为测定功函数的旋转电容器的要点示于图 17 和 18. 欲进行测量的极板装在固定极板之下的一个旋转速度约 2000rpm 的圆盘上。旋转板与圆盘电接触, 圆盘本身依靠一滑动接触连接到仪器的金属架和起静电屏蔽作用的四周的 Ni 网上。固定板固定在瓷绝缘体上, 通过屏蔽的印刷电路连接到外电路, 然后这个极板经高电阻 ($\geq 10^7$ 欧姆) 接地, 而走过这电阻产生的 ac 电压被放大且显示在一示波器

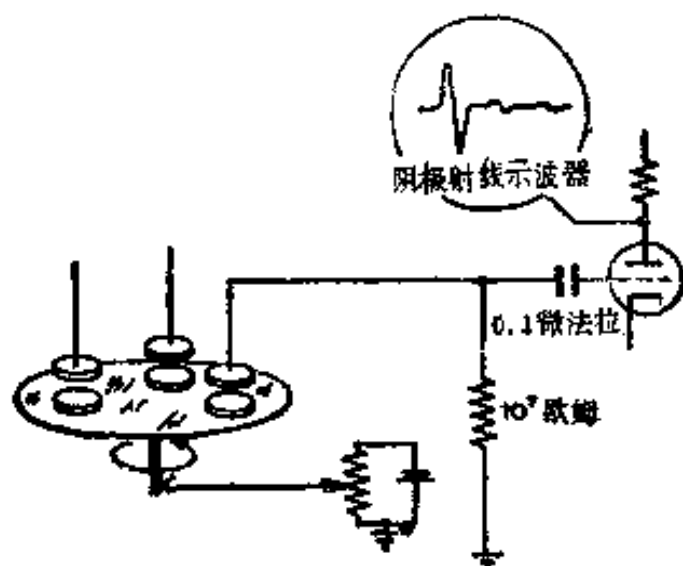


图 17 旋转电容器示意图 (Pratt 和 Kolm^[33]).

上。用一低阻抗的刻度电位计改变旋转系统相对于地的电位。一个玻璃真空室围罩整个仪器。依靠在两个球轴承中自由旋转的转动轴使旋转板接触到一感应风扇马达的转子上，转子延伸到 Ni 网之下，由在真空系统之外的线圈装置所推进。在转子和极板之间的一个大的软钢圆板提供磁屏蔽，所有的金属组分是镍的和钢的(除球轴承和瓷绝缘体外)且能烘烤和脱气以给出 10^{-8} 托的环境气体压力。沿着盘周围形成三个相似的电容、以便能连续观察六个表面的功函数变化；它们的兴趣在于由光和静电场越过间缝引起的长期功函数变化。然而，通过使用一个对于化学吸附在测量板上的气体是惰性的参比电极，并且包括一电子枪以帮助测量板脱气，这个方法能适于相宜的金属的单晶面。记录的灵敏度是 ± 1 毫伏。

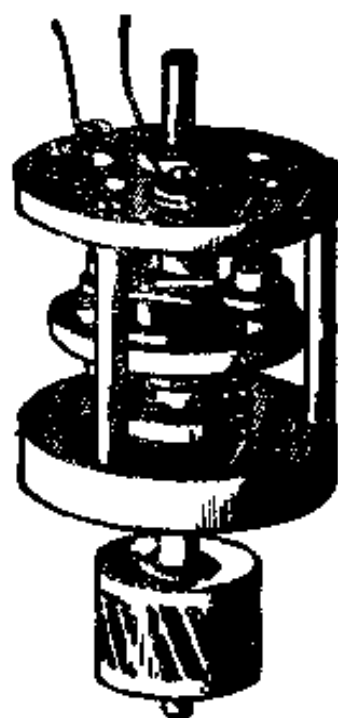


图 18 转子发动机和旋转电容器(引自 Pratt和Kolm^[33])。

E. 静态电容器法

与振动电容器技术相对比，避免了二个实际上的困难：

(a) 在真空中产生和维持一个电极的机械振动。

(b) 消除来自振荡器-策动器频率的谐波的电磁干扰。

虽然静态法易于实现，然而它需要高效地屏蔽电磁干扰和静电干扰。这种由 Delchar 等^[23]设计，用于蒸发薄膜的方法的主要特点扼要地示于图 19 和 20，池由所示形状的 Pyrex 玻璃外壳组成；在它里面是一个圆柱形的 Pyrex 玻璃参比圆筒，它能用连在一 Fe 块上的悬线提升到上面的位置(见图 19)，Fe 块位置可电磁控制。薄膜构成电容器的一个板，从一般设计的发射灯丝蒸发之后，薄膜沉积在 Pyrex 外壳惰性壁上，其面积用玻璃遮盖板加以限制。在惰性壁区域下部，细条的 Pt 箔已融合到玻璃器表面且形成在其上沉积薄膜的底物的一部分。一根以玻璃涂覆的 Pt 丝连结到箔上并且依靠 W-玻璃封与外电路连结。

另一细长的 Pt 箔在应用氧化锡和 1% 三氧化铋混合物涂层之前，用 Gomer 方法^[19, p. 168]熔接到参考圆筒的外玻璃表面上，这一外层形成电容器第二个极板的参比表面；从一边到另一边它的电阻是 ~ 10 欧姆，且一般气体在它上面的化学吸附是可以忽略的。一个未加涂层的绝缘玻璃定位在圆筒上，使圆筒与下部的薄膜保持相对定位而同时保持与其绝缘，并且使圆筒处于升起的位置，以便当喷射薄膜时保护圆筒不受金属沉积。把一可弯的 Ni 带的一端点焊到箔上并把其另一端点焊到第二个 W-玻璃封，允许电接通到外电路，并且也接通到涂在壳外的 Pt 的外屏蔽膜上，它已涂在外壳的外边。为了提供好的绝缘性，箔周围的玻璃用 Silicone 流体 MS1107 处理。

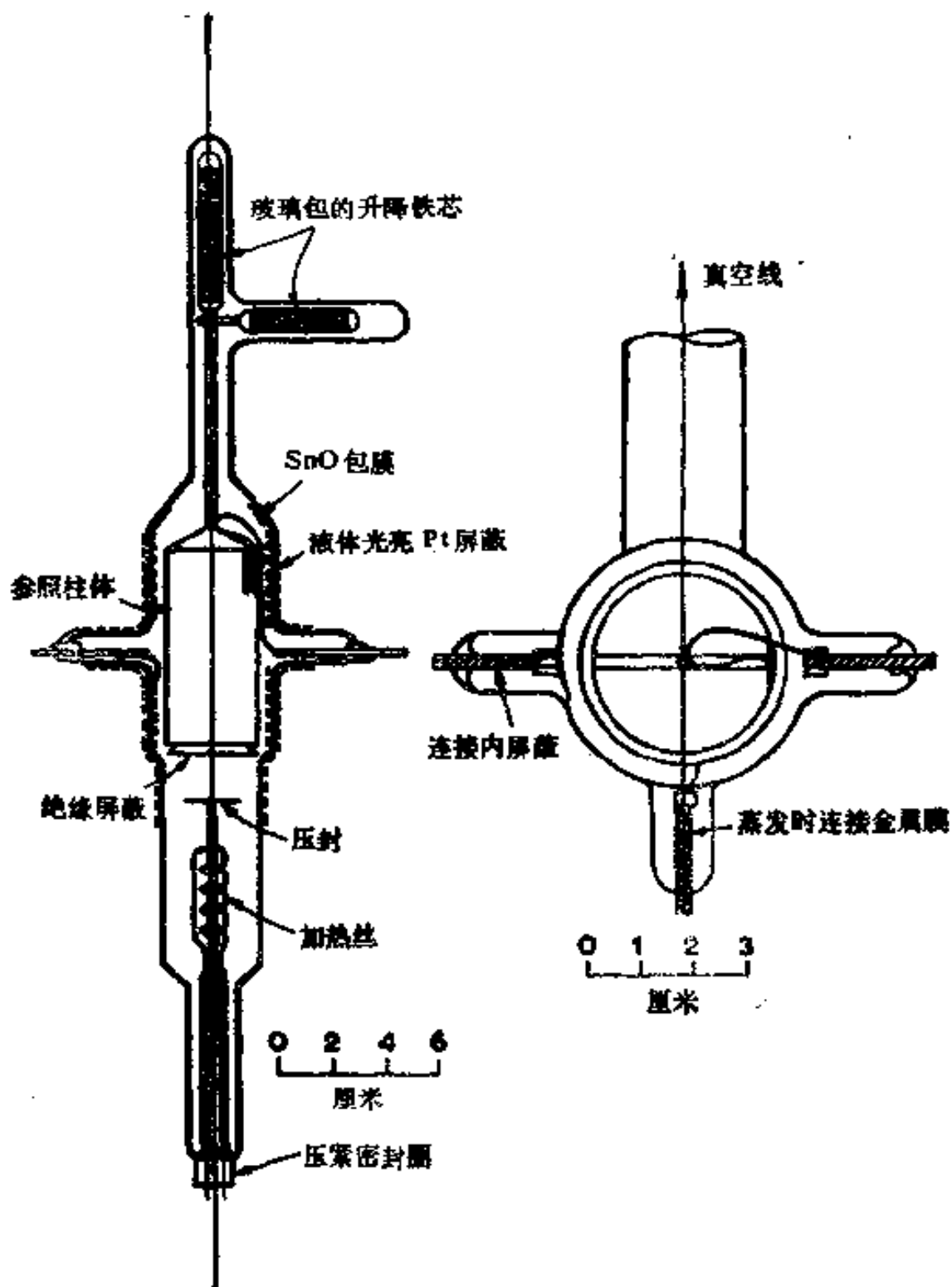


图 19 静态电容器及线性放大一倍的水平截面(引自 Delchar 等^[25])。

金属薄膜沉积之后,把参比圆筒降低,直到把它的下端置于池的锥形部分,并且在这位置正确地与薄膜同心,在它和参比涂层间有 2 毫米的间隔,由此二个同心圆筒组成的池约有 30 微微法的电容。所有内、外屏蔽涂层还有发射灯丝都接

地；薄膜本身对参考极起屏蔽作用，预放大器直接与参考圆筒的外部连结相合，以在此点提供好的静电屏蔽。把池和预放大器都覆蔽在一接地的箱子中，这箱子由厚 1 毫米的软铁构成，而主放大器和联结组件装在密闭的屏蔽柜架内；一个易弯曲的钢导管屏蔽电缆连结到预放大器。有了这些预防措施，外部干扰是可以忽略的。

图 20 表示电路；基本上它是个有高输入电阻 10^{12} 欧姆的积分的直流放大器，因此，输入时间常数是长的。电阻器形成了电容器的泄漏通路和静电计三极管预放大器的栅极电阻的泄漏通路。选择静电计真空管有一非常低的栅流 ($\sim 1.5 \times 10^{-6}$ 安培) 以便池电容量没有出现明显的充电。真空管输出端利用另点漂移补偿线路连结到主要的二级直流放大器上，然后连结到作为差分放大器的二个输出真空管。每个真空管的阳极电流给出操纵 dc 伺服电动机的分裂电场线圈的一半，伺服电动机的转子由 100 伏特直流电源供给。当接收一个输入信号，不平衡的电流引起伺服电动机旋转，它与精密螺旋线圈分压器相联；后者是把补偿电位提供给池的电位校准器的一部分。通过接通一标准电池的已知电位实现补偿电流的校准，操作伺服电动机的最小输入电压是 250 微伏，因此对化学吸附研究提供了有足够灵敏度的稳定性。总包应答时间是 ~ 0.5 秒，而输入电压的漂移只是 $\pm \frac{1}{2}$ 毫伏/5 小时，使用同一金属的不同薄膜以及用 CO 和 H_2 作吸附质时，接触电位差的重复性优于 0.03 伏特，况且，可以在应答时间 ~ 0.5 秒所影响的极限之内便利地研究瞬时的表面现象。

F. 二极管法

正如第 II 节 D 所述，一个二极管可以在三种工作范围的任何一种情况中用于 sp 测量：

(a) 允许测量阻极功函数和 sp 变化的反转负栅电压发射(阳极是负的)。

(b) 空间电荷限制发射，可以用来测量阳极上的 sp 变化，如果阴极不出现明显的变化。

(c) 饱和发射，允许测量阴极功函数和 sp 变化(以热脱附可以忽略为条件)。

最早的测量^[69]把 (b) 和 (c) 相结合并且应用到 W 灯丝对上，W 灯丝有紧密接近的区域，或者是不同曲率的细丝或者是交叉的金属丝^[11](图 21a)。这样的灯丝有这种优点，即它们可轮流用作阳极和阴极，并且可容易地经闪光清洗。由在冷灯丝(阳极)上吸附引起的表面电位差变化反映在二极管 I/V 特性曲线上约自零到正几伏特的狭窄范围之内沿着 V 轴的位移(图 5)。阴极保持稳定的温度，高至可以给出适度的饱和发射和防止在阴极表面发生吸附。阴极功函数的测定是由 $\ln I/T^2$ 对 $1/T$ 作图的斜率推算出来的，其中 I 是电流， T 是用光学高温计或阴极电阻测量的阴极温度。作为最接近的小区域的结果，特别是在空间电荷限制时电流是非常小的。

最近，(b) 区域的二极管法已广泛地用于在蒸发膜上紧接着吸附的 sp 测定。一根中心 W 丝阴极由用作阳极的薄膜包围着、因为现在灯丝的所有部分都对发射有贡献而不是在最接近阳极灯丝的小部分，所以电流相应地比较大。然而一个缺点是沿着发射灯丝将有一温度变化，并且二极管的特征将不仅依赖于平均温度并且依赖于温度的详细分布。因而，控制灯丝温度在薄膜二极管的条件下起着突出的作用。而且，

它的用途受压力的限制，在这种压力之下不仅电子平均自由程比之池的大小为长，而且灯丝气体冷却作用对沿着灯丝长度方向的温度分布要有很小的影响。这后一个要求常把应用压力限制在 10^{-1} 托以下，通过把灯丝连结为 Whesastone 电桥的一臂容易做到补偿平均温度的变化。

Mignolet^[72] 设计的池示于图 21b。一根直径 0.1 毫米的 W 丝线，先经 NaOH 溶液里交流电解清洗，而后点焊在适当长短的 W 杆上，W 杆封在一支管上并用作阴极。为了在由连结到上头的封口的针上蒸发薄膜产生了变动之后快速温度平衡，需要短的长度和在旁边的位置上（当通过相当长的导线也把一针相连接到上头的封口，这种针用作阴极时，遇见了严重的漂移），连结蒸发薄膜是依靠部分嵌在玻璃管内壁的导线或 Pt 箔进行的。一旦薄膜的蒸发完成，Mignolet 使用了一个电路（图 24）来维持恒定的平均灯丝温度并且测量二极管的特性，沿灯丝的温度分布取决于连结它的杆的温度（池浴温度），注意到在 83°K 左右特性曲线的改变为 1 毫伏/每度浴温。这种池的另外的缺点是蒸发器的针，由于它靠近灯丝而有一“栅极”作用且必须通过栅漏电阻器连结到灯丝以达稳定。但是，人们发现在这种二极管上 s_p 的测量和用振动电容器法得到的那些结果之间是紧密相符的。

Pritchard 和 Tompkins^[66] 已使用了类似于图 21c 所示的池。通过把蒸发器安置在大大低于阴极处，使蒸发点的栅极作用减之最小，而在这种地方蒸发器对阴极和阳极之间的空间电荷势垒没有什么影响。蒸发器本身或是由针组成或是由圆锥形的 Alundum（铝氧粉）坩埚组成，这种坩埚是固定在 1.5 毫米直径的 W 导线上的 0.5 毫米直径的 M_0 丝螺旋圈上形成的。正如以往的池一样，特性依赖于池浴温度。最近，Pritchard^[66]（图 21d）设计的池已消除了栅极作用并且把浴

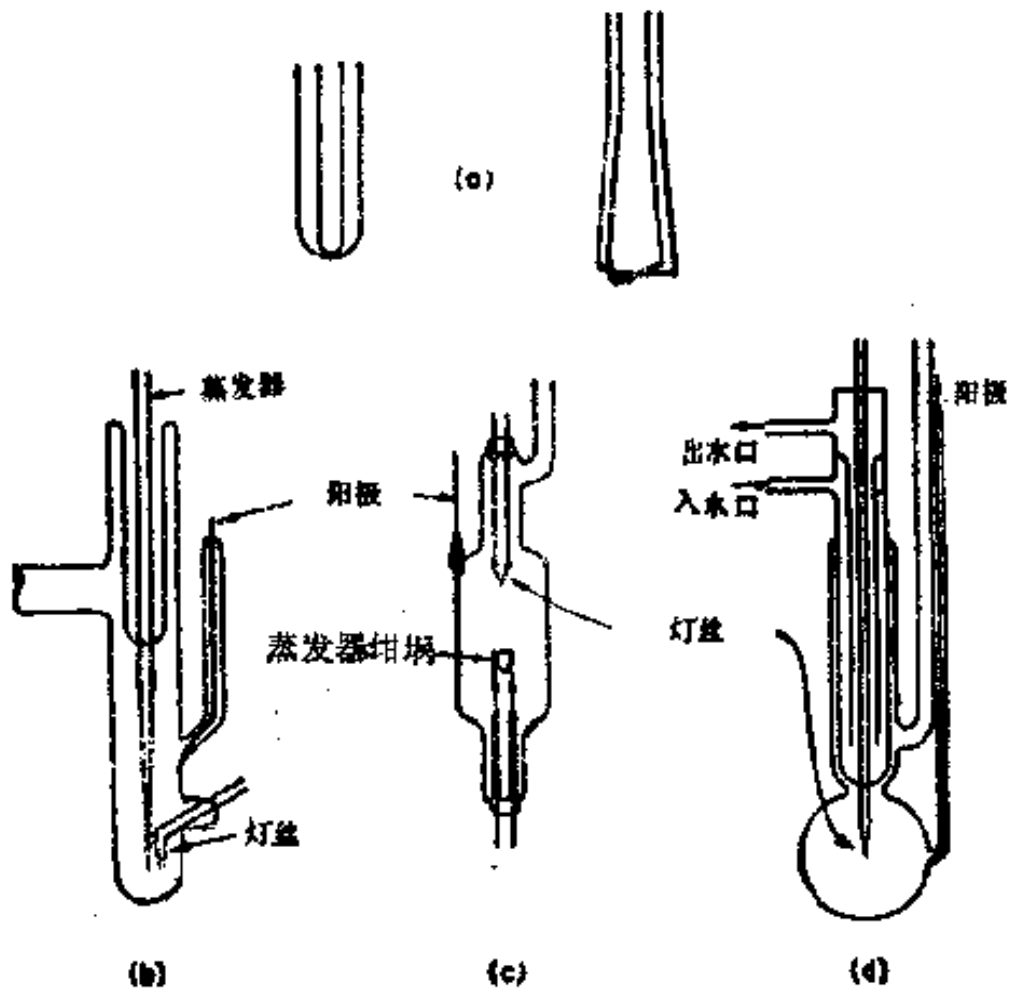


图 21 二极管池:

- (a) 双 L 型灯丝二极管和交叉灯丝形状;
- (b) Migmolet^[17] 设计的蒸发膜二极管;
- (c) Pritchard 和 Tompkins 设计的^[18]有坩埚蒸发器的薄膜二极管;
- (d) Pritchard^[19]设计的有冷却保护、有的灯丝支杆的薄膜二极管。

温对阴极温度分布的影响降至最低。阴极是 0.1 毫米直径的 W 丝圈，中心安装在经过一水冷凹形腔紧封的 1.5 毫米直径的 W 导线上。待蒸发的金属以 0.2 毫米直径重量约 5 毫克的纯丝小线圈放在阴极 V 处。脱气之后这金属在低气压下融在阴极上，再次脱气，最后完全蒸发在玻璃壁上。带有水蒸汽恒定温度的阴极负载导线，热漂移就减到最小，并且实际上操作不依赖于浴温。

用于测定 I/V 特性和保持一恒定的平均温度的最简单

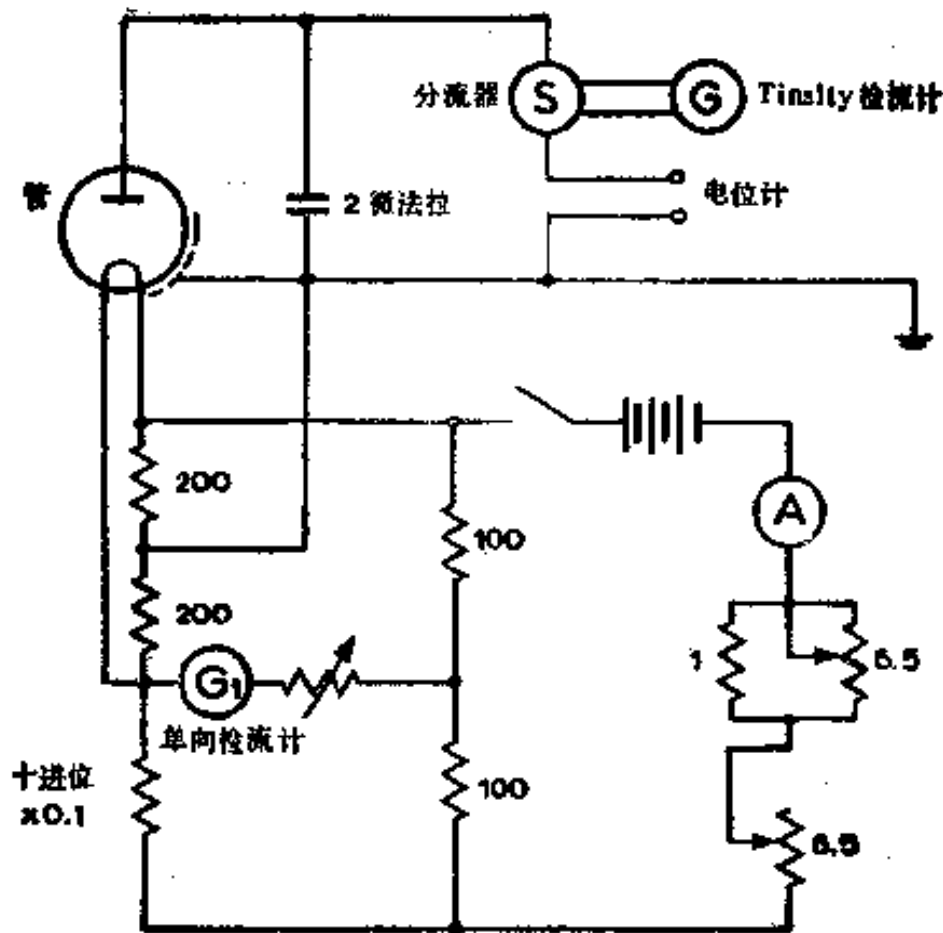


图 22 Pritchard 和 Tompkins 设计的测定 I/V 二极管特性曲线的线路^[86]。

的电路是 Prithard 和 Tompkins^[86] 所用的电路(图 22)、阴极形成下部 Wheatstone 电桥的一部分。这样选择桥值以给出约 2100°C 的阴极温度之后,经调整可变电阻器保持电桥平衡。从电位计把电压加到二极管上,电流直接在一灵敏度 10^{-9} 安培/毫米的精密阻尼电流计上测量、通过对二极管屏蔽所有的导线并且用接地的铁纱网包围二极管池,把电干扰降低到最低。对于这个方法的有效性来说,一个必不可少的标准是在吸附之后 I/V 曲线由沿着 V 轴的 sp 所代替,曲线精确地保持平行。从人们发现在很小的减速电位范围内,这个标准是很好地得到满足的。

如果易于得到有 $>10^8$ 欧姆的输入电阻的直流毫伏计,

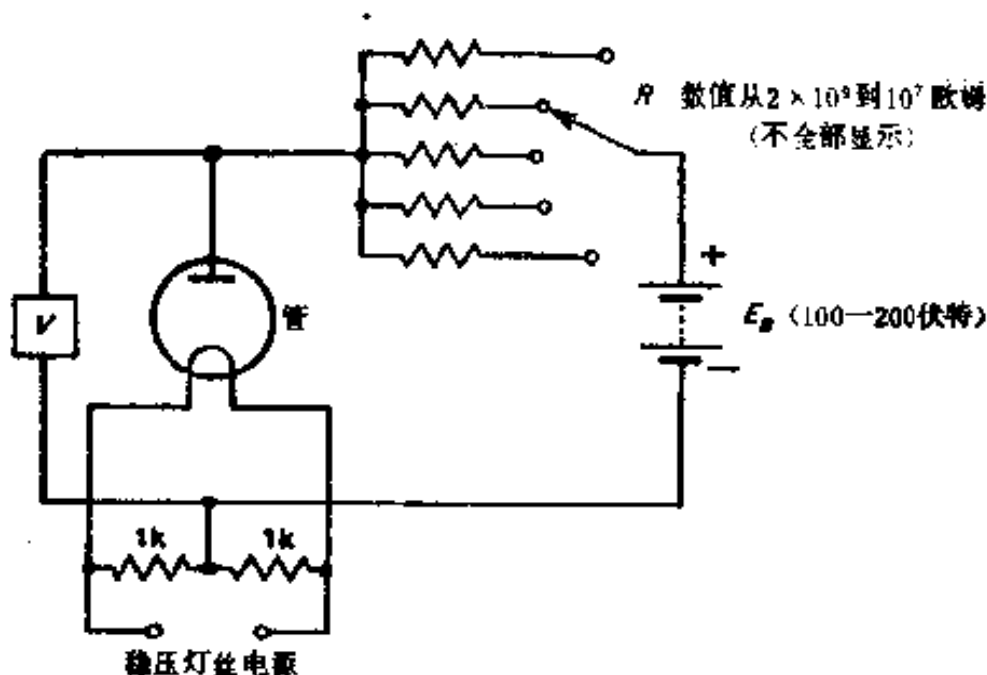


图 23 直接测量 sp 的简单电路。

那么可以直接用图 23 所示的线路测量 sp 。把相当高的电压源 ($E_B = 100-200$ 伏特) 和经开关(以由 10^7 到 2×10^9 欧姆的阶梯排列的值)选择的高电阻器相结合, 提供一个实际上是恒定的电流源 ($I = E_B/R$)。然后在一系列预先确定的电流上测量二极管电压, 吸附之后重复这过程得到每个电压值按 sp 的改变, 因此避免了画特性曲线的必要性, 相同的电流有稳定的电压差是对平行性的直接核对。二极管真实电流与计算值 (E_B/R) 的偏差是可以忽略的, 倘若所测二极管电压小于 1 伏特, 并且在任何情况下这种差别可以容易地从电压读数本身来计算。可以通过通常的电桥方法来实现阴极温度的稳定, 虽然作者已发现一个晶体管足以稳定电压电源, 如果池温保持不变的话^[41]。

为了直接读数, Mignolet 使用了一个略为更复杂的电路 (图 24)。主要是斜率电阻 $\partial V/\partial I$ 用作从属的可变量, 而不是电流本身。围在虚线内的桥路用来维持恒定的灯丝温度。二极管与直流 Kohlrausch 电位计串联, 然后组成另一个电桥的一臂, 在这电桥上, 在 450cps 加 ~ 0.01 伏特, 可以把各种电

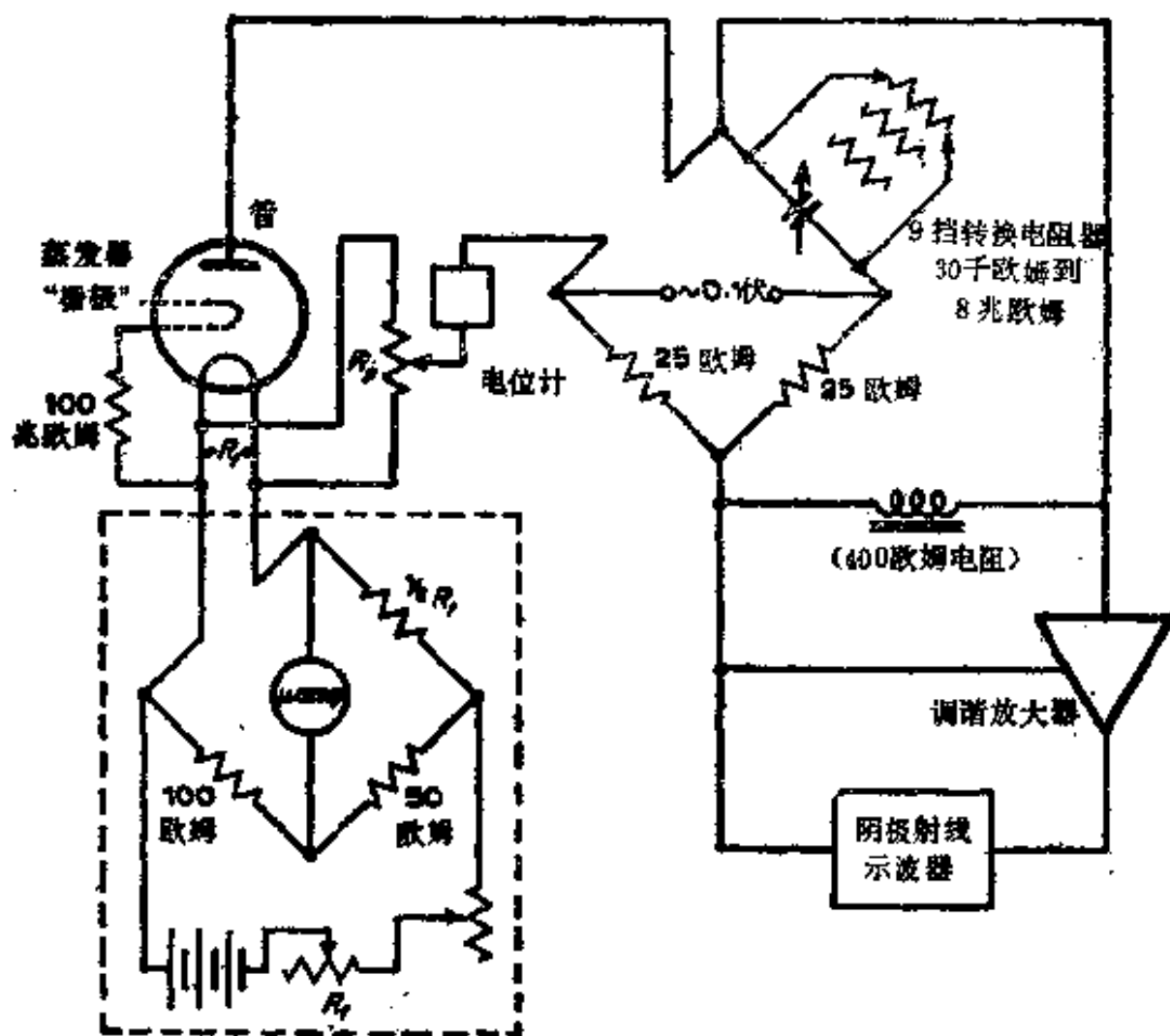


图24 Migndet 设计的 SP 测量电路:

虚线框里的电桥为保持灯丝 T 恒定;
直流电桥为确定二极管斜率电阻。

阻器接通到相对的一臂,再由二个等电阻构成整个电桥.用一个选频放大器把不平衡电压放大并且最后显示在一示波器上.对每个所选电阻,通过调整电位计把不平衡电压降至最小.这样,二极管的交流电阻等于所选择的电阻,吸附后重复这过程给出一系列新的由 sp 顶替出来的电位计伏特数.通过与加热器并联的电阻 R_p 来选择电桥的阴极参考点.所选的特殊点是在低压的惰性气体存在下随着冷却使特性曲线的变化降至最低的那一点.因为 I/V 特性曲线(图5) S 形,所

以用来平衡电桥的电压会有二个，Mignolet 只选择减速电位。选择斜率电阻而不是原来的 I 对 V 特性曲线，一个显著的优点是它允许使用灵敏的交流电方法。另一方面，似乎是斜率电阻的依赖关系可能意味着这个方法在 I/V 特性曲线线性范围内是很不灵敏的。

在闪脱实验中使用难熔金属导致了较老的二极管测定的再生，这种二极管有灯丝和作为阳极的条片。Jones 和 Pethica^[62] 已结合这样的方法对于 $W + N_2$ 系统得到 sp 对覆盖度的曲线。他们的池示于图 25。吸收阳极由卷拢的长 10 厘米宽 1.5 毫米厚 0.02 毫米的细长 W 片构成，细长 W 片依靠一个 0.5 毫米的 W 弹簧维持垂直和拉紧，为了在闪烁时额外的热传导，此弹簧是由 2 个 0.04 毫米厚的 W 片带旁通的。在点焊接点上，Pt 箔使用到允许反复在 $2400^{\circ}K$ 闪烁的 4 毫米直径的 W 支杆上。阴极是直径 0.8 毫米的 W 丝，它斜固在较细的 W 载杆上，且以 0.5 和 1.0 毫米之间的距离自闪烁带的表面通过并与之平行。为了防止机械不稳定，它也用一小 W 弹簧

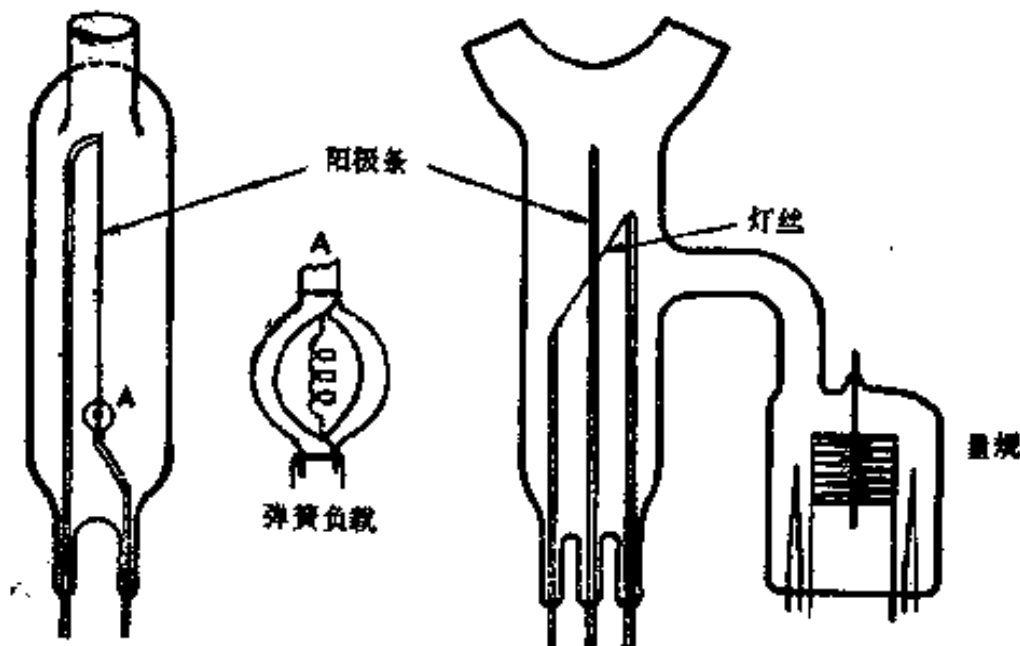


图 25 示于右角二位置上的 Jones 和 Pethica^[62] 设计的二极管池；

A 为阳极条的弹簧支撑。

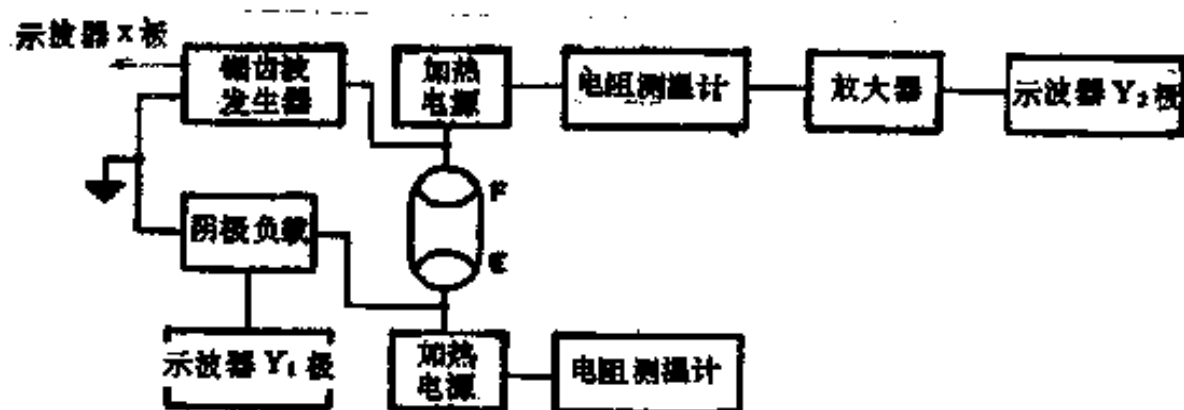


图 26 测量 sp 和闪光带阳极下温度的电路示意图 (取自 Jones 和 Pethica^[62])。

抓住拉紧。细带和阴极二者都由大功率电池供电，而后者作为 Wheatstone 电桥的一部分而保持在恒定的温度 1860°K 。连续记录带温和 I/V 二极管特性，二者都在双光示波器上显示出来。这种电子电路的方块图示于图 26。附加在选定的直流偏压上的线性的锯齿形振荡器作带阳极的电源，以给出 I/V 特性曲线线性部分(约引用 +6 伏特)的幅度。一旦已在各别的实验中得到特性曲线的斜率，那么 x 方向的位移立即给出 sp 。把电位加到在分别平行于灯丝和阳极丝的二个 100 欧姆电位计的中心抽头的二极管电路上，并且调整到当无论哪一个加热电流反极时，极特性曲线都不显出变化。操作时二极管受空间电荷限制。

人们已对在这一节开始所述的 (a) 范围的减速场内的二极管进行了一些实验。这样，Redhead^[88] 用一个有反偏压的十字丝二极管也研究了在 W 系统上的 N_2 。阳极是由能闪烁的直径 30 微米卷作一短螺旋的 W 丝组成，与阳极十字交叉的阴极是一维持在 1350°K 的由钨涂覆的 W 灯丝。这么低的阴极温度大大减少阳极的辐射受热。所有电极都在一细 W 丝网中屏蔽，且把反偏压调整到给出电流 $\sim 5 \times 10^{-9}$ 安培，完全在空间电荷限制区域之外。一个理想的测定功函数的减速场

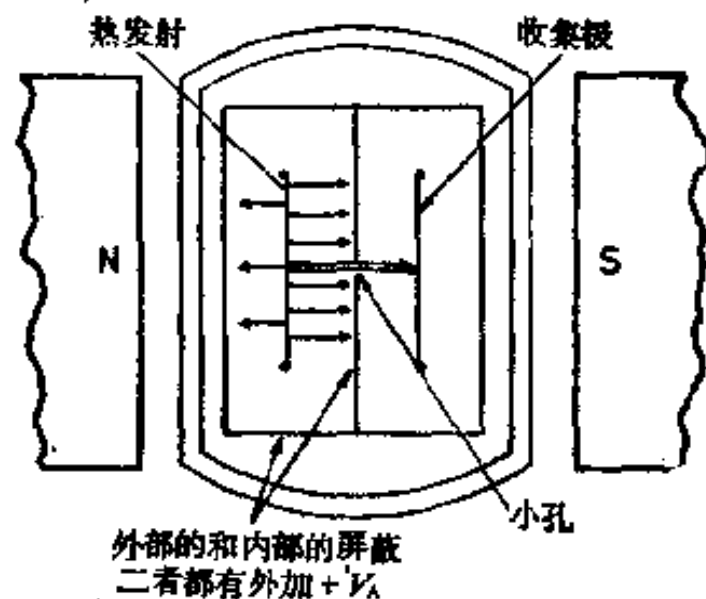


图 27 Shelton^[93] 设计的二极管剖面图,表明磁场和小孔如何平行瞄准电子和确定试用的电路的发射面和收集面。

二极管已由 Shelton^[96] 设计出来并示于图 27。它由二个在粗 W 支撑杆之间平行拉伸的钨丝组成。为正确测定温度的细 Ta 丝对点焊在与中心等距离且相当接近中心的相对位置上。要确定其功函数的小单晶点焊在分隔二者的屏蔽罩孔隙的对面丝带的中心上。整个池置于强磁场内，磁场强制所发射的电子以直线、非常窄的螺旋状路线运行。因此，从一个与阴极表面孔面积相等的面积上发射的电子到达阳极上一个相等的和正确确定的面积上。有孔隙保护罩保持在足够正的电位，以减少空间电荷效应且对于大小合适的阳极给出饱和电流，测量作为阴极温度和阳极减速电位二者的函数的阳极电流，允许正确决定二者的功函数。Kisliuk 使用了一个类似的仪器来研究单晶 W 丝，包括测量 N₂ 和 O₂ 吸附后的 $sp^{[64]}$ 。把阳极连结到发射丝得到一个快速、直接的 sp 读数。依靠一个 10^{10} 欧姆的电阻器和一个 45 伏特电池(阳极正电位)并且用一振簧电位计测量丝间电位。因为电池和电阻器提供一个恒定电流比饱和发射的电流低得多。所以二极管本身自动地调整

到减速场条件。况且，紧随着吸附和产生 sp 的结果，越过二极管的外部电压必须自己调整以保持丝带间的电场恒定。这样，外部的读数自动地紧随着任何的 sp 变化。

由二极管减速电位和振动电容器二种方法联合测量 W 和 Nb 丝片间的功函数差近来已由 Hopkins 和 Ross^[58] 进行，这二种方法的一致性是很好的。

G. 光电法

因为大多数金属(碱金属和碱土金属除外)的功函数都超过 4 电子伏，所以象式 (21) 那样给出的光发射的起始阈一般位于光谱的紫外端。石英水银放电灯并有光栅或石英稜镜单色器紧接着，通常用作光源。因为玻璃对大多数紫外光是不透明的，所以必须把一石英窗封在测量室上。即使如此，在整个光学系统如果没有特殊品位的石英，那么功函数的测量只能到 ~ 5 电子伏，如注意可扩展到约 6.5 电子伏的实际极限。

Suhrmann^[60] 发明的一种典型的仪器示于图 28a。光阴极催化剂表面 B 或是一能够由闪烁、离子轰击等等来清洗的金属箔，或是为可以从源 E 把金属催化剂沉积到它上面的一种导体基质。光在石英窗 A 处进入池，而所发射的光电子收集在导电池壁上，此壁或以 SnO 或以金属薄膜包复并在壁 C 处与放大器相连。区域 D 是石英和 Pyrex 玻璃之间的过渡封接，由 Sachtler 和 Dorgelo 设计的一种稍微修改过的地方于图 28b 加入一个磁铁操纵的闸 F 以阻止所发生的金属或其它的污染覆盖石英窗内侧、准备了二根连结导线 C 和 C'，允许同时测量在池壁上沉积的薄膜部分上吸附时电阻的变化。Pt 环保护罩 I 在蒸发或脱气时防止在光阴极支柱上泄漏线路的扩展。Eisinger 已应用一个多少更简单的池来研究功函数变化，它同时测量各种气体在单晶 W 带上固着的几率。把测定

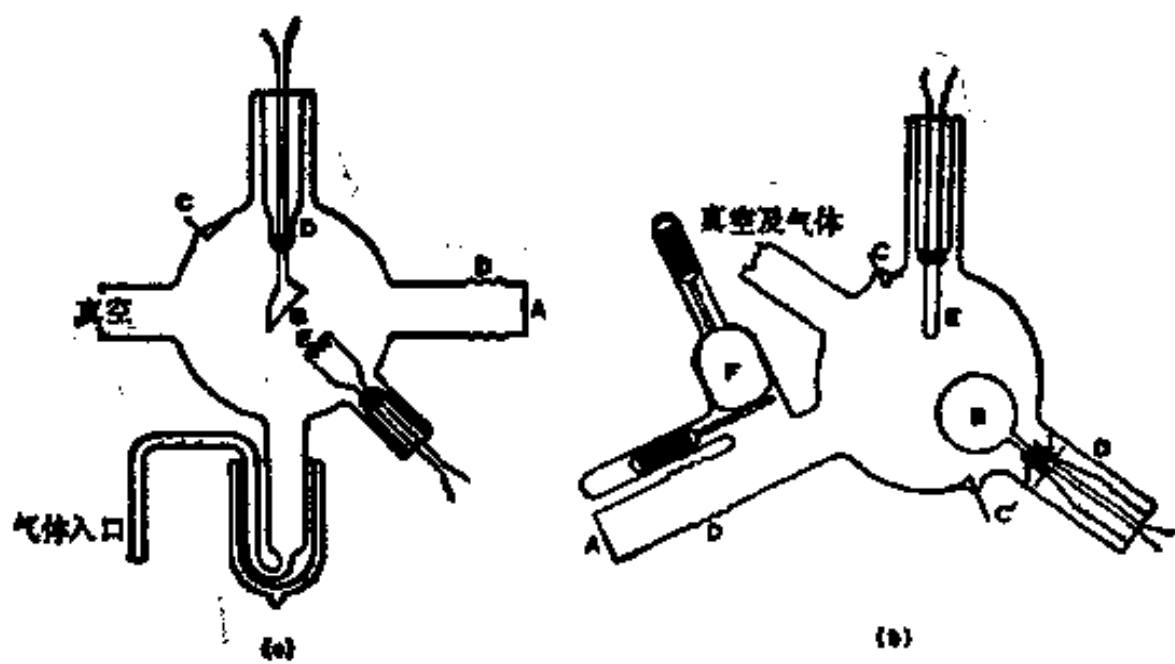


图 28 测量光电功函数的管

(a) Sahrman^[101] 和 (b) Sachtler 及 Dorgolo^[102] 设计。
 A, 石英窗; B, 试验表面; C, 收集极接点; D, 过渡接点;
 E, 蒸发源; F, 电磁控制阀; I, Pt 环形屏蔽。

功函数的丝带中心固定在直径 3 厘米的 Mo 集电管里，在管中割开一裂缝面对石英窗和单色光源。仪器图解示于图 29。使用了一个自动光学扫描装置以得到在吸附时功函数的周期性测定。

上面所述的实验装置或从阈值或由否勒(见第 II 节, G)法都适合于功函数(因而也是 ϕ)的测量。需要一个实际上能控制的光阴极温度的 du Bridge 法一直没有被广泛使用(但是可见 Apker 等^[52]), 对金属来说量子收率(每个光量子吸收的电子)是很低的, 因为光发射不仅需要能量守恒而且需要动量守恒。只有接近表面势垒的电子满足这后一要求^[100]。实验结果是总的光电流非常的小, 一般在 10^{-15} 到 10^{-11} 安培范围内。灵敏的电流计或振动簧放大器是必不可少的, 并且收集电极必须是负栅偏压以收集所有的发射电子。为达到这个目的所需的负栅偏压依赖于它的几何状态, 对于球面对称 +10

伏特就足够了。Eisinger^[29] 保持圆柱形的收集极在 +20 伏特。应避免大的负栅偏压值，由于功函数的肖脱基降低和场发射对电流可能有作用。应测量离开光阴极的电流而不是测量所收集的电流以避免包括反射到其它表面或要不然散射到其它表面的光引起的假的光发射电流。一般说来，由于电离碰撞对总电流的贡献，在周围的气体压力存在 $>10^{-5}$ 托时不能进行测量，虽然如果能保持一恒定的周围压力的这种过程可能有某些优点。如，Sachtler 和 Dorgelo^[93] 在低 Ar 压下做了全部测量，发现一线性的电流放大率约 35（就所需的 Ar 压而论，没有给出信息，但是倍增作用的最宜气体压力一般在 10^{-2} —1 托范围内并且灵敏地依赖于几何形状和负栅偏压。）惰性气体倍增作用的另一优点是能够对分压高得多的活泼性气体进行精确测量。

已由直接检察光电流对波长的曲线得到了阈频率^[7]，但更精确的测量是每个人射光量子的光电流的平方根对光量子

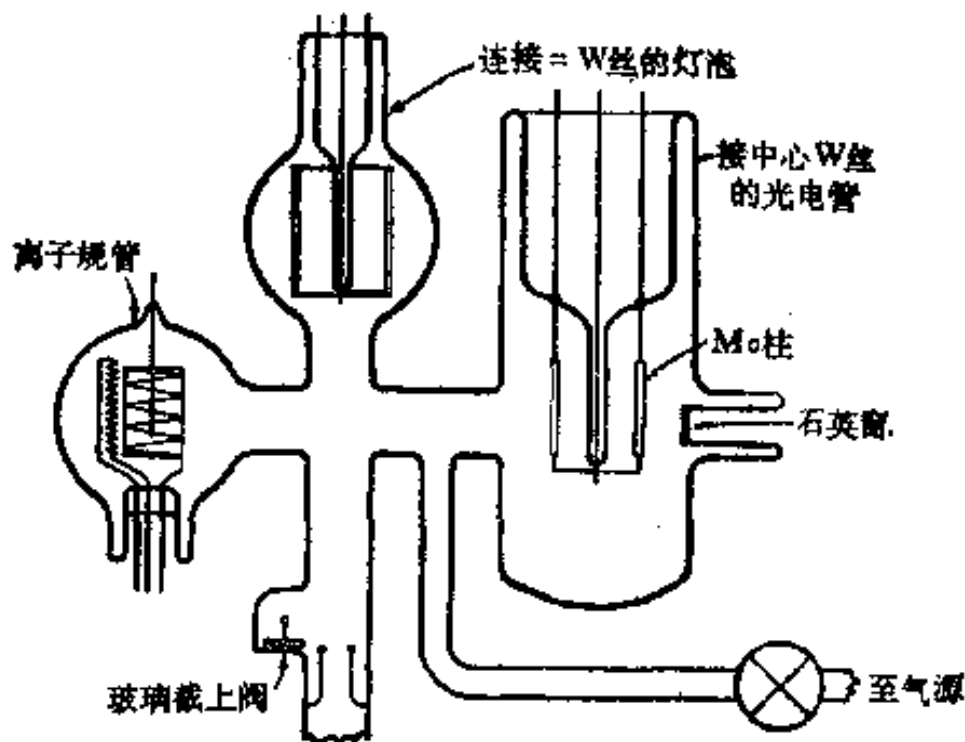


图 29 Eisinger^[29] 设计的装置的中心部位同时测量粘着几率(二灯丝管)和功函数(光电管)。

能量的曲线^[29]，因为一般在 $(h\nu - e\phi) \approx 1.0$ 电子伏到 $h\nu = e\phi$ 范围内发现一个允许正确地外推的线性关系，其中 $e\phi$ 是功函数用否勒函数的测定也需要知道每个频率范围内的光量子密度。校准由光源和单色仪来的人射强度作为选定波长的函数通常都是用真空热电堆或一校准过的光电管来进行的。事实上，否勒理论需要测定后吸收的光量子密度而不是人射光量子密度，但是一般假定在光谱区域上的恒定的反射似乎是一适当的近似，至少对金属来说是这样。事实上 Cardwell^[45] 已通过反转负栅偏压和测量为光阴极所收集的电子流这样的简单过程而得到了反射光强度的估计。对 Fe 薄膜来说，没有发现重大的反射变化。其它的工作者也已发现了类似的结果。光谱强度的校准在本质上必须在象光发射测量期间一般的相同条件下进行。光源强度的缓慢漂移使得各次强度的光量子发射的测量相对地不正确，这可通过把镜片安置在一旋转桌上并允许光轮流照在光阴极和热电堆上而避免之，不过用一聚集在热电堆的反射镜周期性地遮断光线，这一般来说更简单。光谱强度依赖于单色仪的分辨力，它通常能由缝宽来控制。必须在变化和强度之间建立一妥协，已发现线宽在 3—30 埃之间是适当的。然而应该仔细核对，验证在单色仪里有无光散射，因为短波长光子的存在能相当地模糊阈值。

应该强调，在第二章 G 中略述的否勒和 du Bridge 理论只能用到“自由电子”金属，而且确实对清洁的金属来说光电功函数是与那些由其它方法推导出来的结果密切相符的。另一方面对满覆盖度金属表面光电测定得到的 s_p 值往往与其它方法的测量不符，一般，光电法给出较低的值。光脱附可作为对此的一种解释，这已在 Ni + CO 系统中^[65]观察到了。然而，表面态密度的影响以及小片结构的影响将是不可忽略的。

所以，例如 Farnsworth 和 Winch^[32] 已测量了 Ag 单晶 (111) 和 (100) 面的功函数并在相同的仪器中，通过振动电容器法测量了它们之间的 CPD。在光电功函数之差与 CPD 之间表现很好相符，如果表面是清洁的。在闪烁一靠近的 Ta 薄膜之后，接受一些未知的吸附物之后不再保持这种一致性。而且，光电数据不再精确适合否勒函数。近来，Anderson 和 Klemperer^[4] 已研究了在大致类似于图 28 所示，但带有薄膜沉积在 Dewar 凹形管的外表面上的池中的氧化(而后还原)的 Ni 薄膜的功函数变化——一种在沉积和测量期间允许精密控制温度的装置。以 O₂ 部分覆盖之后，光谱应答表明来自二个分离的功函数的贡献的混合结果，这二个功函数在光电产率的平方根对光量子能量的阈值图中测定，得到二根相交的直线。二个功函数的存在持续到全覆盖度。而且进一步氧化不过增加二者的数字。这样的结果在揭示的时候是与在第 II 章 G 中略述的否勒理论相矛盾的。相类似，即使不存在活性气体，Oman 和 Dillon^[31] 发现了 Nb 单晶的光电收率不遵从否勒函数，在短暂的 Ar 离子轰击($\sim 10^{16}$ 离子/厘米)之后，虽然对退火后的表面发现了极好的吻合在重轰击($> 10^{17}$ 离子/厘米)之后就要差些。所用仪器示于图 30，离子轰击和退火是在中心

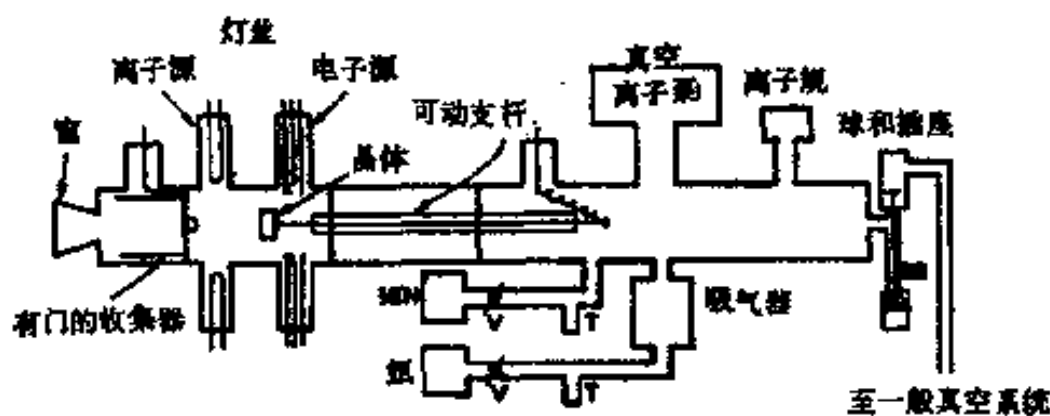


图 30 Oman 和 Dillon 设计的^[31] 测量离子轰击清洗的单晶光电功函数的装置示意图。T，收集阱；V，金属阀。

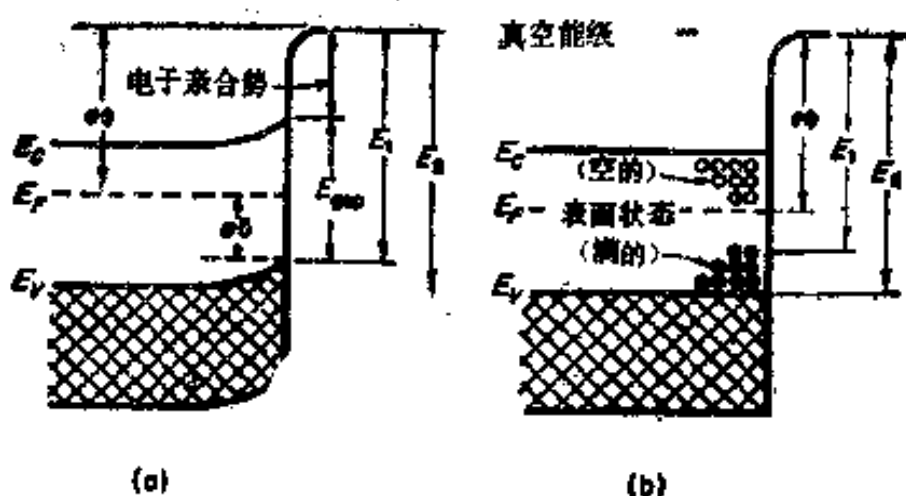


图 31 在显示二个阈值 E_1 和 E_2 的半导体表面上的电子能量图。
 (a) 没有高密度的表面状态 (E_2 是直接转移而没有光子相互作用);
 (b) 有高密度的表面状态。

部位进行的。为了测量光电收率，然后把晶体移至收集极，收集电极有一中心门口装置。

在半导体(和绝缘体)上的光电效应是复杂的。Fowler 作用是不能应用的，并且即使阈频率一般与式 (21) 的功函数无关，还是往往把由它推导出来的参数称之为“光电功函数”。逸出一个电子所需要的最小光量子能量依赖于最高充满态的能量。通常导带电子密度小到足以被忽略，所以光电功函数 E_1 是价带顶和空能级间的能量差。从图 31a 能看出这个能量是能隙和电子亲合力之和。然而，这样一个解释是含糊的，因为正象 Scheer 和 Van Laar^[95](图 31b) 所假定的那样，阈值可以从在能隙内的充满的表面捕集态上开始。在这种情况下，当光量子能量对可发生的二个过程足够高时，光电收率对频率的图将呈现二个斜率突变的阈值。例如已发现，对劈裂的 P 型 Si 单晶来说，总包的光电收率 Y 符合下列关系：

$$Y = C_1(h\nu - E_1)^{5/2} + C_2(h\nu - E_2)^{3/2} \quad (36)$$

其中把 E_1 认为是满表面态的阈， E_2 发射价带电子的最小能

量。Cobeli 和 Allen 已经发现了表明 $\text{Si}^{[4]}$ 和 $\text{Ge}^{[37]}$ 劈开单晶的二个阈的收率曲线。然而，他们把第一个阈解释为从价带到空能级的间接转换(光量子动量平衡)，并且把在第二个阈值较陡的上升归之于来自价带内较低能级的更有效的直接转移。虽然在图 31a 中第二阈 E_2 是任意描绘的，但 Kane 已给出一个理论处理^[63]。

对于化学吸附引起两个阈值的位移没有多少实验资料，但是，近来一研究^[469] 工作表明，在裂开的 $\text{Si}(111)$ 表面上 In 原子覆盖 3% 导致二个阈向上位移 0.55 电子伏，在扣除阈频位移之后量子收率依然相同。这说明费密能级和价带边二者都已向上移动了相同的量，即唯一的效果是电子亲合力下降，然而，这不是唯一可能的结果。

在有恒定的强度和频率的光照下，光电流作为收集极减速电位的函数的分析，可用来测定收集极(集电极)的功函数和阴极与收集极之间的 CPD [见式(25)和(26)]。这个方法已由 Apker 等人^[4] 用到 W 螺旋丝上。他们发现这样推算出来的功函数与否勒和 du Bridge 函数推算出来的功函数非常紧密相符。所用装置示于图 32 把 W 丝装在涂有石墨的球面玻璃收集极中央。由于支撑杆 Ni 屏蔽板和收集极之间的 CPD 引起的电位扰动用外电路来补偿。然后，灯丝发射电流作为收集极电位的函数来测量。球面对称是必要的，因为分析鉴别电流对减速电位的关系，以它来测定发射电子的总能量分布。因收集极和光阴极面平行配置，电流对减速电位的关系将只反映由于垂直于表面的动量而引起的电子能量分布，对于其它几何形状的正确解释是困难的。

延迟场方法已应用到半导体光阴极^[6]。一般来说，因为由光量子从半导体中激出的最大能量的电子是出现在真空能级之下的光电阈 E_1 处而不是功函数 $e\phi$ 处，所以对于发射来

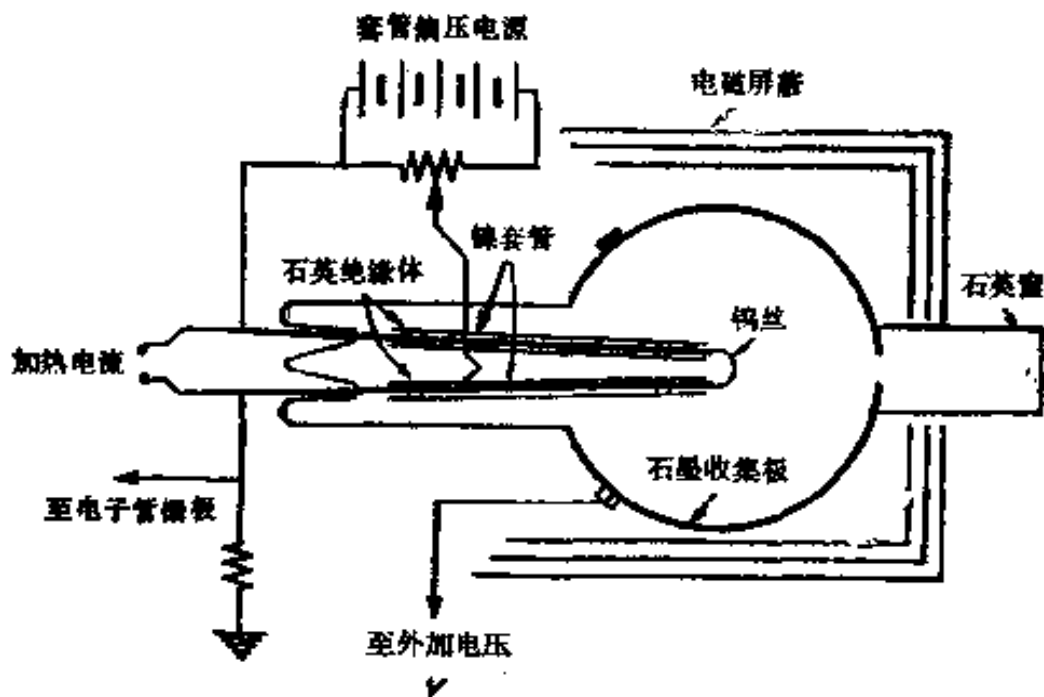


图 32 Apker 等^[65]设计测量减速电场的管。

说，它们最大的动能比相同功函数的金属发射的电子小一个量 $e\delta = E_1 - e\phi$ (见图 31a)。为阻止这样的电子达到收集极[式(26)]所恰好需要的延迟电压 V_c ，其值是

$$V_c = \phi_c + \delta - h\nu/c \quad (37)$$

式(25)保持不变，因为饱和状态的最小电压依然是正好补偿半导体发射体和收集极之间的 CPD。如果收集极物质是惰性的且有已知的功函数，那么单一实验里测量 δ 和半导体功函数是可能的。所以，Quinn 和 Roberts^[67] 已用延迟电位差测量表示从一个由 O_2 覆盖的 Ni 表面到半导体金属氧化物的表面层的变化。对于点焊到粗支撑杆上的 Ni 丝 ($3 \times 0.5 \times 0.008$ 厘米) 进行了测量。这丝按置在半径 3 厘米的大金圆筒中央，它带有一割开的小缝允许紫外光照射到丝上。使用从汞灯出来的 2150 埃并且在 +10 到 -10 伏特收集极电压的范围内测出来自丝的电。

IV. 应用于催化问题

A. 化学吸附态

在催化过程中人们通常认为反应至少涉及到一种反应物处于化学吸附态。因此任何一个催化反应的详细机理必须包括化学吸附键的电子结构。表面电位的测定和推算出来的偶极矩能在这方面提供有用的资料。例如，从吸附在 $W^{[103]}$ 上的碱金属的 sp 测定依靠式(12)计算得出的偶极矩在低覆盖度时与假设带单电荷的离子所估算出来的偶极矩很好地相符[见第 I 节 D(b)]。在较高的覆盖度下从 sp 推算得的偶极矩低于期望值，如同对于碱土金属的吸附一样表明表面键有部分共价的特性。根据金属吸附质和吸附剂的负电性和表面双电层对后者的影响而作出的近代理论处理对于在耐熔金属上碱金属、碱土金属和 Th 的整个覆盖度范围内给出了值得注意的良好的一致性。这些系统对催化工作者并无直接的兴趣，但就其最简单而言，为了在理论上解释，它们还是最容易的。

双原子气体 N_2 、 O_2 、 H_2 和 CO 在金属上吸附通常产生负的 sp ，计算的偶极矩一般很小（除了某些 O_2 吸附的情况外），并且这本身表明是共价键合。这种观点进一步由这样的事实所证实，即在许多情况下，计算表明作为一负离子（对于负 sp 的另一种可能的解释）的吸附是强吸热的^[44]。在金属上负 H sp 也已被解释为由于本质上假定有共振价键的金属结合^[71]以及被吸附的 H 原子带有一净正电荷且位于在表面金属原子间的空间里的金属电子双层之下。这种结构的有效偶极是负的朝外，尽管 H 原子带的正电荷。然而，乍看起来这和从金属的整体性质的改变推算出来的电子转移方向不一致，

当金属处于充分弥散的状态，使表面效应起到可以测量的作用时，如氢在 Ni 蒸发薄膜上的吸附引起电阻率的增加^[52]表示导带电子通过吸附氢而迁移。（简单的双原子气体在过渡金属上吸附后的这种电阻率的增加已广为观察到^[40]）。分散的 Ni 的磁化强度在吸附氢之后也降低^[73]，表明 d 带电子有些配对——这一事实或与包括 d 轨道的贡献的共价键的形成相一致，或与电子授于金属正离子静电键合相一致。简单的共价键合与所有这三种观察结果相符，但并没有排斥金属结合，因为电子在空穴中的组成和定位可能很好地导致电导性下降。后一模型也可解释氢容易接着以部分质子形式扩散到许多金属中去，人们一直选择 Ni/H 因为它揭示一组物理测量的价值。类似的研究已引出这样的观点，即氧是共价键合而带有一定的离子性且 CO 在过渡金属上的键合同以自由的碳基键合密切相近。

对于 CO 在 Cu、Ag、Au 薄膜上的吸附所观察到的 sp 是正的^[18]，不象在过渡金属薄膜上所观察的那样。相类似，对在 Cu 上的 N_2 发现了正的 sp ^[74]。在这样的体系中的吸附热始终如一是低的，而且一般认为所涉及的是物理吸附。的确，金属上的正 sp 值看来是物理吸附的特征，在 Xe/金属相互作用中碰到了相当大的数值。无疑，所有的已研究过的明显地是物理吸附的情况都产生正 sp 值。这种通性的一种解释^[74]已在电荷转移的模型中所提供——Mulliken 表征的非键共振现象^[75]。然而，计算^[19]提出这些正 sp 值（至少在稀有气体的情况下）可能相当好地作为极化的结果而出现。

对于能够假定为共价键的元素气体的吸附而言， sp 值已用于理论上估计吸附热。Eley^[30] 对于一个吸附物原子 A 和金属表面之间的单键能 $E(M-A)$ 已采用简单的 Pauling^[22] 表示法。

$$E(M-A) = \frac{1}{2}[E(M-M) + E(A-A)] \\ + 23.06 (X_M - X_A)^2$$

其中 X_M 和 X_A 是金属和吸附质的电负性, $(X_M - X_A)$ 之差与由 sp 数据推算出来的偶极矩相一致. 对于在种种金属上的 H_2 吸附来说, 与实验数据的相符是相当好的, 但如果电负性是由金属的功函数和 H 的第一电离能和电子亲和势的平均值计算出来的话, 这种相互关系更加改进. 由 Higuchi 等^[53] 设计出来的一种较复杂的量子力学计算, 使用推算出来的偶极矩去估计键中的离子性质的百分数, 多少改善了一些一致性. 在所有的理论中, 这种一致性对 H_2 比任何其它气体好得多, 而且可能只是在 M-H 键中偶极矩才能简单地与键中的电子移动相关联. Delcher 和 Ehrlich^[20,21] 在 W 单晶上做的近代实验已揭示了甚至 W-N 偶极符号与表面结构也有一个复杂的依赖关系. 室温下 N_2 不在 W 晶体的平滑的 (110) 面上吸附. 在更低的温度下发现了一个弱的. 解离的称为 γ 态 sp, 在最大覆盖度时为 +0.15 伏特. 在 (100) 面上情况总是更为复杂. 但有有力的证据, 二个弱键合的 γ 态具有相反的偶极极性和不同的动力学, 在低温下与普通的强结合的 β 态一起被发现, β 态在 (100) 面上产生正 sp ($\sim +0.4$ 伏特). 在粗糙的 (111) 面上有三种不同的结合态: 有正偶极子的 γ 态, 与较大的负偶极子稍微强结合的 d 态, 和普通一般的高温 β 态, 它有一负的 sp (~ -0.2 伏特). 闪脱实验表明在 (111) 和 (100) 面上 β 态的结合能在实验误差范围内是相同的, 但是偶极矩显然在方向上是相对的. 这些结果与 FEM 测量相结合提出, 氮在 W 上的强键合形式在就原子而言的粗糙表面上有一负的偶极, 而在平滑面上有正的偶极. 由 FEM 数据没有证明这种行为在任何地方是近乎如此复杂, 但 W-N 体系的

结果为对共价吸附特别是在涉及多晶表面时简单解释 sp 值提出警告是足够显著的。

人们已做了些努力把吸附热随覆盖度下降与功函数的改变联系起来。如, Boudart^[12] 和后来的 Mignolet^[74] 以功函数增加时从金属中把一个电子移动去形成共价键逐渐变得更困难为理由, 已分别地提出吸附热的下降可能等于 $e\Delta\phi/2$ 及 $e\Delta\phi$, 然而把偶极层看作为始终如一的电荷分布, 论据是不令人信服的。Gomer^[38] 已使用离散的电荷分布估算了其相互作用, 并且发现在一广宽的覆盖范围内, 预言的吸附热下降是可以忽略的。事实上, 即使没有采取这种观点, 预言的下降一般太低以至不能对那些观察的实验进行解释。如象 Higuchi等^[53] 提出的那样, 人们得到与 $2e\Delta\phi$ 较好的相符的结果。但这个假设几乎没有得到论证; 必须结论为至今没有确立 sp 值与在金属上吸附热随覆盖度下降之间的直接关系。

在氧化物或其它的半导体上吸附后的 sp 值的实验资料是非常不足的, 目前不能作为任何一般讨论的证据。

B. 吸附质的可动性

早期有关吸附质可动性的研究是在吸有 $\text{Th}^{[13]}$ Cs , Na 和 $\text{K}^{[10]}$ 的 W 丝和 W 片上进行的, 通过热离子法测定 sp 决定被吸金属的分布状态。与催化作用有更多关联的可动性测量已在一具有在发射针尖的一边沉积吸附质气体的 FEM (见 Gomer^[39]) 之一个非常精致的方法中进行, 显微镜作为一整体浸在液 He 里以防止在分子束从器壁反射以后在针尖另一面上发生任何吸附, 在加热针尖之后在显微镜屏上接着直接观察到表面迁移。然而, 这种技术放在这卷书的别处处理而且对我们将没有更进一步的关系。

蒸发膜的表面积一般比它们的外表面积大得多。接触小

量吸附气体引起在外表面上最初的吸附。如果吸附质自由迁移，那么在多孔的结构中重新分布是快的，而如果不是这样，那么内表面的充满将只是随着更进一步的气体用量通过扩散到开口的孔内而进行，表面电位就其性质而言只反映出有关外表面的信息；因此如果总覆盖度低时 sp 值很快地上升到它的饱和值，那么吸附质是难以移动的，单原子的增加反映出在吸附温度下的自由迁移，这种推断是可能的。在这方面例如已显示出 CO 在 Au 上于 -78°C 是迁移的，而在 -183°C 不迁移^[43]。Xe 在金属薄膜上甚至在低温时的迁移已产生一个测定它们的总表面积^[44]的精确的方法。人们观察到了 sp 为加到系统里去的 Xe 量的函数。满覆盖度相当于 sp 中的一突变的饱和值。

C. 化学吸附物种的浓度和状态

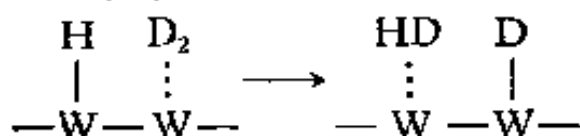
原则上在预先校准单一吸附反应物的量和由它引起的 sp 的变化之后，一种吸附物种的浓度能由 sp 测定来检出。在可能的地方，这样直接测定表面浓度在解释催化反应动力学方面会提供很大的方便。一般假定 sp 和表面浓度间是线性关系，虽然这可能对于在多相表面上的可移动吸附物来说不是很好地适用的。的确，对于在 (310) 面上覆盖度从 0.25 到 1.0 的 W-N 系统，已证实是一线性关系。这说明对共价吸附来说，由去极化场引起的偶极矩之变化是可以忽略的。

当多种反应物吸附时，观察到的 sp 值是它们的单独作用和它们之间的相互作用也许形成一中间络合物的某种平均值。通常，反应产物吸附得弱得多，并且它对 sp 的影响可以忽略不计。已经可能利用这种技术的一个反应是在 Pt 表面^[52]上 CO 多相氧化为 CO_2 的反应；化学吸附的氧在满覆盖时给出一高的负 sp ， -1 伏特，并且在一大范围的浓度范围里功

函数的变化和化学吸附氧的量之间有一线性关系，另一反应物 CO 也被吸附，但是幸而实际上即使单覆盖层也未引起 sp 的变化，所以化学吸附的氧的吸附原子数能连续地加以检测。

在另一些情况下， sp 值已对在一催化反应系统中的吸附物种的性质提供了强有力的证据。如 N_2O 在 Pt 表面上吸附导致类似于当存在氧原子但是 Pt 未与 O_2 或 N_2 分子^[62] 接触时所观察的一个负的 sp 值。这样， N_2O 在 Pt 上分解的反应机理可以描述为一电子从金属转移到 N_2O 分子，紧接着释出 N_2 ，最后吸附的氧原子脱附。

众所周知，在许多过渡金属上增加氢吸附最初引起一渐增的负的 sp ，在某覆盖度随之渐减的 sp ，而在有些情况下将符号反转。把 H-金属偶矩小符号的这种改变归之于去偶化效应这是不可能的。无疑，必定是由于不同的吸附态，已经讨论到，至少对于吸附在 W 上的正偶极子，氢的形态是分子；这是支持 $H_2 + D_2$ 交换反应 Rideal 机理的强有力的证据。



的确，人们已经证实，在 Ni 上不管结构如何，吸附氢的正的形态对于交换反应来说是起作用的，因为这种弱的 H 层被弱吸附的 N_2 分子(它产生 sp 在正方向上的一个甚至更强的振幅)局部层取代完全阻碍这种交换^[62]。

D. 催化剂表面结构的改变

sp 依赖于与底物的表面相关的化学吸附种的“结构”。因而，当氧在 -195°K 时化学吸附在镍上时得到 sp “极大值”， -1.40 电子伏。在加热时虽无氧的脱附，而 sp 量值下降，并且在更高温度下 sp 甚至变为正的^[67]。这种效应起因于最初化学吸附的氧以负离子形式透入 Ni 底物；这样的表面“热发

生“恢复一些,但不是全部的表面化学吸附特性,因此产生新的“Ni位置”。然而,这样的位置不同于相对应的原来的金属位置, sp 随化学吸附量改变的速度现在是显著地大于原来的化学吸附;况且通过进一步氧吸附得到最初的高负极大值 sp 为 -1.4 电子伏是决不可能的。虽然到目前为止,一直不可能把这种方法发展到评定,例如在氢或一氧化碳催化氧化中镍的高效能所需要的表面性质,但是这些结果强调,在研究催化反应包括的主要表面过程时,有必要考虑在一催化剂的最外层之内的运动的容易程度。

E. 中间表面络合物的形成和性质

sp 一般的线性方式与在表面上的单个反应物的吸附物种的量有关这样的事实提出至少对共价吸附来说以相同的方向定向的偶极子之间的相互作用是不大的。所以,有了二个不同化学吸附物种的偶极子的大小的知识以及它们各自在表面上的浓度,那么混合吸附层的 sp 就可粗略预言了,倘若二个物种不相互作用形成一个新的表面络合物的话。因此,CO 和 H_2 在 Ni 上吸附时,这二种气体各自给出负的 sp ; 当它们一起在表面上时出现一大的正值 sp , 与负的相加值差 ~ 2 伏特^[97], 与在有机化合物中的 $-CHO$ 和 $-OH$ 基团的已知偶极矩相类似,人们期望这些基团给出负的 sp 值,所以,据推论唯一可能的构型相应于一个二维的氢羰基的构型,遗憾的是,所用的条件(在二极管灯丝上的气相H原子发生器和较低温度)使得对这个 $CO + H_2$ 工艺过程的机理有直接关系的这个结果成为非常纯理论性的,但是它确实证实一个可在催化条件下利用的可能的潜在方法。相类似,似乎有清晰的证据,在低温下以氧、一氧化碳、氢等化学吸附层饱和的表面上H原子的吸附总是导致有一个正 sp 的高活性的可移动的H

吸附原子存在,这可能在一些催化过程中是重要的。

N_2 、 H_2 和 NH_3 在 Fe 和 Ni 薄膜上吸附时, sp 的研究已引起某些关于在相当低的温度下 NH_3 在这些金属上分解和合成的推测性的结论^[49], 虽然,所述的某些观点的正确性现在是有些疑问的。但是,有清楚的证据,在 Fe 上高温和低 H 分压导致一个逐渐增负的 sp, 它可归因于带有一些可能从 $Fe=NH$ 贡献来的 $Fe\equiv N$ 表面层。而且,无论直接通过进 NH_3 气还是直接通过把 H_2 加入到一个主要是 N 吸附质的吸附层里或通过把 N_2 加入一 H 层中都会形成一个有小 sp 的包含较多量氢的络合物。 NH_3 在 Ni 上吸附也形成这样一种络合物;但是它不能由 H_2 和 N_2 分别加入而产生,也不能形成一负的 $Ni\equiv N$ 层,这二事实是与 Ni 作为一个氨合成催化剂之失败相符合的。

F. 应用于非金属催化剂

在这领域里的实验测定当前因其缺乏而引人注目(但可见 Volkenstein^[106])。另一方面已经做了大量工作努力使半导体氧化物催化剂的催化活性与其整体的电性质诸如电阻,霍尔效应和热电功率有相互关系。这些研究已扩展到考察已知影响导带电子和正空穴浓度的掺杂杂质的作用。这样的实验的价值在于我们必须记住催化活性是一种表面现象,而且即使当催化的电子机理牵涉半导体催化剂里的载流子浓度时,也正是在表面层里的载流子浓度才是有关系的。反过来这些浓度在催化剂的导带结构范围内受表面上费密能级的位置的控制,有关这些位置的信息只能完全由功函数的测量或在能够从整体的电导系数中分离出表面电导系数的测量中推论出来。的确,半导体的表面性质在有足够高的表面态浓度时可变得与它的整体性质(例如掺杂能级和电导性)完全无

关。相类似,边界层理论的结果将服从于由功函数和 sp 测定的直接核对。甚至更可能的是,关于在近绝缘的催化剂上存在质子和正碳离子可能变的易于得到信息。

G. 结论

现在人们可以建造许多仪器以便在金属和半导体上于—宽广的温度范围和很短的时间间隔内能够正确地测量表面电位的变化。无论对单晶或者对多晶态都可得到应用。我们可以推断到从其它测量中得不到的信息。但解释往往不是毫不含糊的,因而这样的测量要和它的技术相结合以使得这样的信息更有用更确切。

[陆世维 译 陈拾壹 校]

参 考 文 献

- [1] Allen, F. G., and Gobelli, G. W., *Phys. Rev.* **127**, 150 (1962).
- [2] Allen, F. G., Eisinger, J., Madstrum, H. D., and Law, J. T., *J. Appl. Phys.* **30**, 1563 (1959).
- [3] Anderson, G. S., Maye, W. N., and Wehner, G. K., *J. Appl. Phys.* **33**, 2991 (1962).
- [4] Anderson, J. A., and Klemperer, D. F., *Proc. Roy. Soc.* **A258**, 350 (1960).
- [5] Apker, L., Taft, E., and Dickey, J., *Phys. Rev.* **73**, 46 (1948).
- [6] Apker, L., Taft, E., and Dickey, J., *Phys. Rev.* **74**, 1462 (1948).
- [7] Baker, M. Mc. D., and Rideal, E. K., *Nature* **174**, 1185 (1954).
- [8] Bartz, G., Weissenberg, G., and Wiskott, D., *Proc. 3rd Intern. Conf. Electron Microscopy, London, 1954* p. 395. Roy. Microscop. Soc., London, 1956.
- [9] Becker, J., *Advan. Catalysis* **8**, 135 (1955).
- [10] Becker, J. A., Becker, E. J., and Brandes, R. G., *J. Appl. Phys.* **32**, 411 (1961).
- [11] Bosworth, R. C. L., and Rideal, E. K., *Proc. Roy. Soc.* **A178**, 429 (1941); Copley, M. J., and Spence, R. W., *J. Am. Chem. Soc.* **61**, 3027 (1939); Burshstein, R., *J. Chim. Phys.* **54**, 106 (1957).
- [12] Boudart, M., *J. Am. Chem. Soc.* **74**, 3556 (1952).
- [13] Brattain, W. H., and Becker, J. A., *Phys. Rev.* **43**, 428 (1933).
- [14] Bruck, L., *Ann. Physik* [5] **26**, 233 (1936); Pashley, D. W.,

- Advan. Phys.* **5**, 173 (1956).
- [15] Cardwell, A. B., *Phys. Rev.* **92**, 554 (1953).
- [16] Coulson, C. A., "Electricity." Oliver and Boyd, Edinburgh and London, 1951.
- [17] Culver, R. V., and Tompkins, F. C., *Advan. Catalysis* **11**, 67 (1959).
- [18] Culver, R. V., Pritchard, J., and Tompkins, F. C., *Proc. 2nd Intern. Congr. Surface Activity, London, 1957* Vol. 2, p. 243. Butterworth London and Washington, D. C., 1957.
- [19] de Boer, J. H., *Chemisorption, Proc. Symp., Keele, 1956* p. 108 Butterworth, London and Washington, D. C., 1957; Gundry, P. M., and Tompkins, F. C., *Trans. Faraday Soc.* **56**, 846 (1960).
- [20] Delchar, T. A., and Ehrlich, G., *J. Chem. Phys.* **42**, 2686 (1965).
- [21] Delchar, T. A., and Ehrlich, G., *J. Chem. Phys.* **42**, 2686 (1965). G. E. Res. Lab. Rep. 64-RL-3771 M (1965).
- [22] Delchar, T. A., and Tompkins, F. C., unpublished Work (1964).
- [23] Delchar, T. A., Eberhagen, A., and Tompkins, F. C., *J. Sci. Instr.* **40**, 105 (1963).
- [24] Dillon, J. A., Jr., and Farnsworth, H. E., *J. Appl. Phys.* **28**, 174 (1957); Dillon, J. A., private communication reported in Riviere (90).
- [25] Drechsler, M., and Muller, E. W., *Z. Physik.* **134**, 208 (1953).
- [26] du Bridge, L. A., *Phys. Rev.* **39**, 108 (1932); **43**, 727 (1933); "New Theories of the Photoelectric Effect." Hermann, Paris, 1935.
- [27] Eberhagen, A., *Fortschr. Physik* **8**, 245 (1960).
- [28] Eberhagen, A., Jaেকে, R., and Strier, F., *Z. Angew. Phys.* **11**, 131 (1959).
- [29] Eisinger, J., *J. Chem. Phys.* **27**, 1206 (1957); **28**, 165 (1958); **29**, 1154 (1958).
- [30] Eley, D. D., *Discussions Faraday Soc.* **8**, 34 (1950).
- [31] Farnsworth, H. E., in "Surface Chemistry of Metals and Semiconductors" (H. C. Gatos, ed.), p. 21. Wiley, New York, 1960.
- [32] Farnsworth, H. E., and Winch, R. P., *Phys. Rev.* **58**, 812 (1940).
- [33] Fowler, R. H., *Phys. Rev.* **38**, 45 (1931).
- [34] Fowler, R. H., and Guggenheim, E. A., "Statistical Thermodynamics." Cambridge Univ. Press, London and New York, 1939.
- [35] Fowler, R. H., and Nordheim, L., *Proc. Roy. Soc.* **A119**, 173 (1928).
- [36] Gabor, D., Richard, C., and Termanis, A., unpublished work (1962).
- [37] Gobeli, G. W., and Allen, F. G., *Surface Sci.* **2**, 402 (1964).

- [38] Gomer, R., *J. Chem. Phys.* **21**, 1869 (1953).
- [39] Gomer, R., "Field Emission and Field Ionization." Harvard Univ. Press, Cambridge, Massachusetts, 1961.
- [40] Good, R. H., and Muller, E. W., in "Handbuch der Physik", **21**, (S. Flusse, ed.), p. 190. Springer, Berlin, 1956.
- [41] Green, M., Kafalas, J. A., and Robinson, P. H., *Semicond. Surface Phys., Proc. Conf. Philadelphia*, 1956 Univ. of Pennsylvania Press, p. 349. Philadelphia, Pennsylvania, 1957.
- [42] Gundry, P. M., *Actes 2nd Congr. Intern. Catalyse, Paris*, 1960 Vol. 1, p. 1083. Editions Technip, Paris, 1961.
- [43] Gundry, P. M., and Norgate, P., unpublished work (1964).
- [44] Gundry, P. M., and Tompkins, F. C., *Quart. Rev. (London)* **14**, 257 (1960).
- [45] Gundry, P. M., Haber, J., and Tompkins, F. C., *J. Catalysis* **1**, 363 (1962).
- [46] Gyftopoulos, E. F., and Levine, J. D., *J. Appl. Phys.* **33**, 67 (1962).
- [47] Haneman, D., *J. Phys. Chem. Solids* **11**, 205 (1959); Lander, J. J., Gobeli, G. W., and Morrison, J., *J. Appl. Phys.* **34**, 2298 (1963); **35**, 1629 (1964).
- [48] Hayward, D. O., and Trapnell, B. M. W., *Chemisorption*, 1964 p. 75.
- [49] Henneberg, W., and Recknagel, A., *Zh. Tekhn. Fiz.* **16**, 621 (1935).
- [50] Hermann, G., and Wagener, S., "The Oxide-coated Cathode," Vol. II. Chapman and Hall, London, 1951.
- [51] Herring, C., and Nichols, M., *Rev. Mod. Phys.* **21**, 185 (1949).
- [52] Heyne, H., and Tompkins, F. C., *Proc. Roy. Soc. A* **292**, 460 (1966).
- [53] Higuchi, I., Ree, T. and Eyring, H., *J. Am. Chem. Soc.* **79**, 1330 (1957).
- [54] Holland, L., "Vapour Deposition of Thin Films," Wiley, New York, 1960.
- [55] Holscher, A. A., *Surface Sci.* **4**, 89 (1966).
- [56] Hopkins, B. J., and Riviere, J. C., *Proc. Phys. Soc. (London)* **81**, 590 (1963).
- [57] Hopkins, B. J., and Riviere, J. C., *Brit. J. Appl. Phys.* **15**, 941 (1964).
- [58] Hopkins, B. J., and Ross, K. J., *Brit. J. Appl. Phys.* **15**, 89 (1964).
- [59] Hopkins, B. J., Mee, C. H. B., and Parker, D., *Brit. J. Appl. Phys.* **15**, 865 (1964).
- [60] Hottenroth, G., *Ann. Physik* [5] **30**, 689 (1937).

- [61] Hulburt, H. M., *Catalysis* **2**, 167 (1955).
- [62] Jones, P. L., and Pethica, B. A., *Proc. Roy. Soc.* **A256**, 454 (1960).
- [63] Kane, E. O., *Phys. Rev.* **127**, 131 (1962).
- [64] Kisliuk, P., *Phys. Rev.* **122**, 405 (1961).
- [65] Lange, W. J., and Riemersma, H., *Trans. Nat. Vacuum Symp.* **8**, 167 (1961).
- [66] Langmuir, I., *Chem. Rev.* **13**, 147 (1933).
- [67] Leck, J. H., *Chemisorption, Proc. Symp., Keele, 1956* p. 162. Butterworth, London and Washington, D. C., 1957.
- [68] Iyando, V. A., Alabuzhev, Yu. A., Sazonova, I. S., and Sazonov, L. A., *Kinetika i Kataliz* **3**, 794 (1962).
- [69] Michaelson, H. B., *J. Appl. Phys.* **21**, 536 (1950).
- [70] Mignolet, J. C. P., *Discussions Faraday Soc.* **8**, 326 (1950).
- [71] Mignolet, J. C. P., *Bull. Soc. Chim. Belges* **64**, 126 (1955).
- [72] Mignolet, J. C. P., *Rec. Trav. Chim.* **74**, 685 (1955).
- [73] Mignolet, J. C. P., *Rec. Trav. Chim.* **74**, 701 (1955).
- [74] Mignolet, J. C. P., *Chemisorption, Proc. Symp. Keele, 1956* p. 118, Butterworth, London and Washington, D. C., 1957.
- [75] Moore, L. E., and Selwood, P. W., *J. Am. Chem. Soc.* **78**, 697 (1956); Broeder, J. J., van Reigen, L. L., Sachder, W. M. H., and Schuit, G. C. A., *Z. Elektrochem.* **60**, 838 (1956).
- [76] Moppett, D. J., *Bull. Inst. Phys.* **12**, 292 (1961).
- [77] Muller, E. W., *Naturwissenschaften* **24**, 533 (1941); *Ergeb. Exakt. Naturw.* **27**, 290 (1953).
- [78] Mulliken, R. S., *J. Am. Chem. Soc.* **72**, 600 (1956); **74**, 811 (1952).
- [79] Nottingham, W. B., in "Handbuch der Physik" (S. Flügge, ed.), Vol. 21, p. 1. Springer, Berlin, 1956.
- [80] Oatley, C. W., *Proc. Roy. Soc.* **A155**, 218 (1936); *Proc. Phys. Soc. (London)* **51**, 318 (1939).
- [81] Oman, R. M., and Dillon, J. A., *Surface Sci.* **2**, 227 (1964).
- [82] Pauling, I., "The Nature of the Chemical Bond." Oxford Univ. Press, London and New York, 1960.
- [83] Pratt, G. W., and Kolm, H. H., *Bull. Am. Phys. Soc.* [2] **1**, 145 (1956).
- [84] Pritchard, J., *Nature* **194**, 38 (1962).
- [85] Pritchard, J., *Trans. Faraday Soc.* **61**, 437 (1965).
- [86] Pritchard, J., and Tompkins, F. C., *Trans. Faraday Soc.* **56**, 540 (1960); see also Culver, R. V., Pritchard, J., and Tompkins, F. C., in "Surface Activity" (J. H. Schulman, ed.), Vol. 2, p. 243.

- Academic Press, New York, 1958.
- [87] QUINN, C. M., and ROBERTS, M. W., *Trans. Faraday Soc.* **61**, 1775 (1965).
- [88] Redhead, P. A., *J. Chem. Phys.* **38**, 566 (1963).
- [89] Reimann, A. L., *Phil. Mag.* [7] **20**, 594 (1935); *Proc. Roy. Soc. A163*, 499 (1937).
- [90] Riviere, J. C., *Proc. Phys. Soc. (London)* **80**, 116 (1962); *Brit. J. Appl. Phys.* **15**, 1341 (1964).
- [91] Roberts, R. W., and van der Slice, T. A., "Ultra High Vacuum Technique and its Applications," p. 136. Prentice-Hall, Englewood Cliffs, New Jersey, 1963.
- [92] Sachtler, W. M. H., *J. Chem. Phys.* **25**, 751 (1956).
- [93] Sachtler, W. M. H., and Dorgelo, G. J. H., *J. Chim. Phys.* **54**, 27 (1957).
- [94] Scheer, J. J., and van Laar, J., *Rept. Intern. Conf. Phys. Semicond. Exeter*, 1962, p. 827.
- [95] Scheer, J. J., and van Laar, J., *Phys. Letters* **3**, 246 (1963).
- [96] Shelton, H., *Phys. Rev.* **107**, 1553 (1957).
- [97] Siddiqui, M. M., and Tompkins, F. C., *Proc. Roy. Soc. A268*, 452 (1962).
- [98] Simon, R. E., *Phys. Rev.* **116**, 613 (1959).
- [99] Smith, G. F., *Phys. Rev.* **94**, 295 (1954).
- [100] Sommer, A. H., and Spicer, W. E., *Methods Expl. Phys.* **6**, Part B, 385; see also du Bridge (26) and Fowler (33).
- [101] Suhrmann, R., *Z. Elektrochem.* **56**, 69 (1950).
- [102] Suhrmann, R., *Advan. Catalysis* **7**, 303 (1955).
- [103] Taylor, J. B., and Langmuir, I., *Phys. Rev.* **44**, 423 (1933); Bosworth, R. C. L., and Rideal, E. K., *Proc. Roy. Soc. A162*, 1 (1937), Bosworth, R. C. L., *ibid.* **A154**, 112 (1936).
- [104] Vandershuer, T. A., and Whetten, N. R., *J. Chem. Phys.* **37**, 535 (1962).
- [105] van Laar, J., and Scheer, J. L., *Surface Sci.* **3**, 189 (1965).
- [106] Volkenstein, F. F., "The Electronic Theory of Catalysis on Semiconductors," p. 90. Pergamon Press Oxford, 1963.
- [107] Wehnelt, A., and Jentzsch, F., *Ann. Physik* [5] **6**, 270 (1930).
- [108] Wehner, G. K., *Advan. Electron. Electron. Phys.* **7**, 239 (1955).
- [109] Weissler, G. L., and Wilton, T. N., *J. Appl. Phys.* **24**, 472 (1953).
- [110] Wheeler, A., "Structure and Properties of Solid Surfaces" pp. 439 and 455. Univ. of Chicago Press, Chicago, Illinois, 1953.
- [111] Wiskott, D., *Optik* **13**, 463 and 481 (1956).
- [112] Zisman, W. A., *Rev. Sci. Instr.* **3**, 367 (1932).

第四章 场电子及场离子发射显微镜

Robert S. Hansen and Nelson C. Gardner

Iowa State University

Ames, Iowa

I. 引 言

由于对表面的表征很差以及对吸附物种性质的不全面了解,而使多相催化作用的研究受到了阻碍,这一点在近几年来愈加明显了. 为了扭转这个局面,发展了一些在高度理想条件下研究表面反应的新实验技术. 这些技术包括接触电位差的测量、金属丝闪脱谱、低能电子衍射和场电子和离子发射显微镜. 除金属丝闪脱谱外,所有这些技术和过去所用实验技术的不同之处是在反应过程中直接研究吸附层,而不是出现在气相中的物种.

上述技术都很新颖,因此除了少数例外,都还没有应用到表面化学的任何经典问题中去,例如合成氨,不饱和烃类的加氢或催化氧化反应. 虽然还不可能研究在催化过程进行时的表面反应,但现在重要的是弄清楚在很确定的表面上简单反应物的表面反应.

II. 场发射显微镜

A. 场电子发射显微镜原理

场发射显微镜的阳极是一个非常细的金属针尖(曲率半径一般为 1000—3000 埃),通过在阴极和针尖之间使用高电

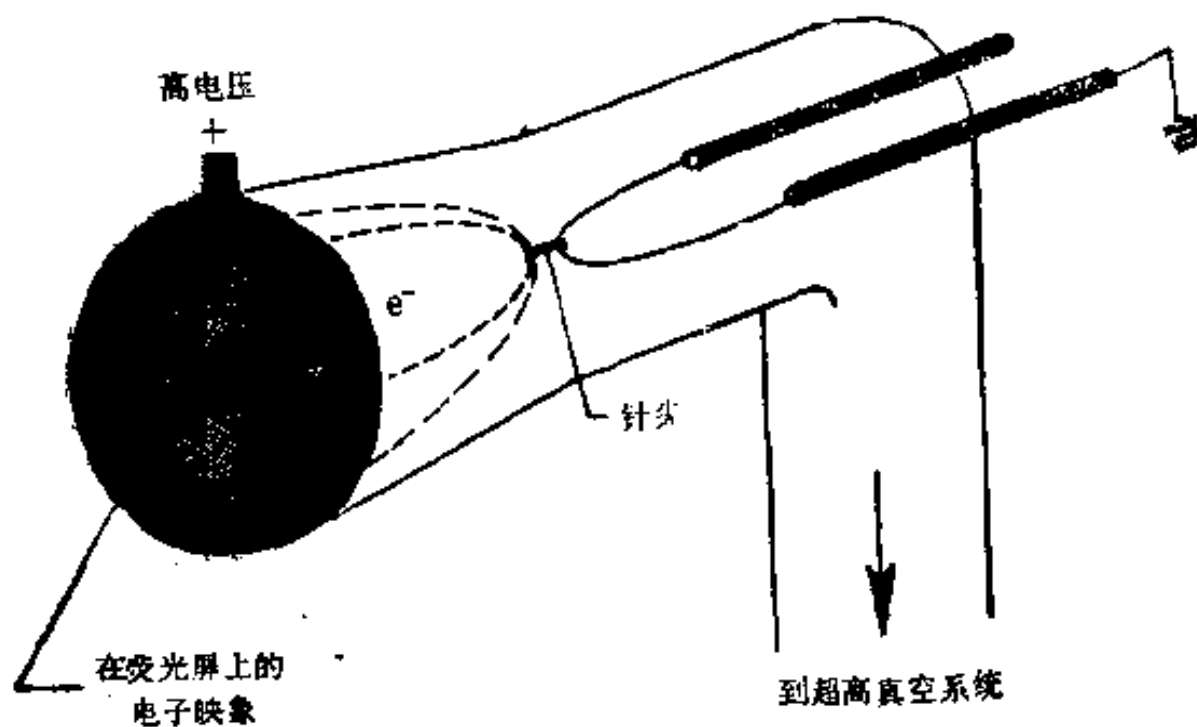


图1 场电子发射显微镜。电子径向地发射到荧光屏上产生放大的针尖象。

压,使针尖发射电子。发射电流和所用电压有关,也和发射体的功函数有关,而功函数又因吸附在发射表面上的分子数目和类型不同而有灵敏的变化。因而有可能通过测量所伴随的功函数变化来追踪表面反应过程。

现代研究所用的场发射管,在原理上是从1937年 Müller^[32]所研制的显微镜发展而来的。图1表示显微镜管的基本特征。显微镜管内的一部分涂上了磷剂,在功能上像一个小电视屏。电子冲击在屏上,使之发磷光而产生针尖的象,它反映针尖表面上功函数的变化。针尖很小,一般制成单晶发射体。

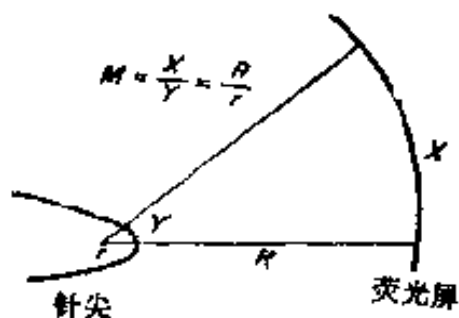


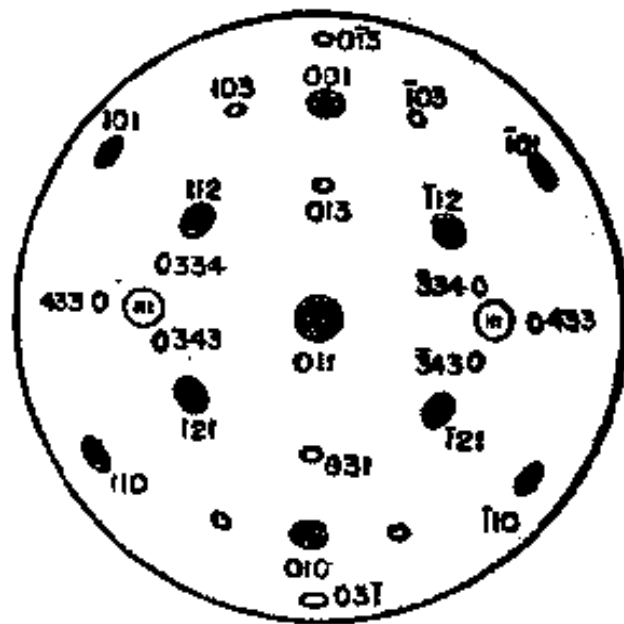
图2 表明针尖到屏距离 R 和针尖半径 r 之比为放大倍数 M 的示意图。

由于从针尖发射出的电子(假设发射部分为球形)随着力线辐射到屏上,从图2可以清楚地看到象放大了 R/r 倍,在

此 R 为针尖到屏的距离, r 为针尖半径. 当针尖到屏的距离为 2--5 厘米, 针尖半径为 1000 埃 (10^{-7} 厘米) 时, 放大倍数大



(a)



(b)

图 3 洁净钨针尖的场电子象: (a) 标以晶体学上晶面指数的照片, (b) 以 $[011]$ 方向为轴的半球立方晶体的投影.

约为 10^5-10^6 ，分辨率约为 20 埃^[12]。

图 3a 是钨的场电子发射图样典型照片。图 3b 是 110 取向的体心立方晶体正投影。亮区由高指数晶面组成并相应于低功函数区域。相反，暗区则表示高功函数晶面并由密堆积的低指数晶面构成。Nicholas^[46] 写了一本书，名为《晶体表面模型图集》(An Atlas of Models of Crystal Surfaces)，其中包括很多用场发射技术观察到的晶面照片，对于解释谱图很有帮助。

1. 场电子发射理论

图 4 表示金属势阱中电子的势能图。假设在金属内部任何部位的势能均为常数，那么电子就可描述为势箱模型中的

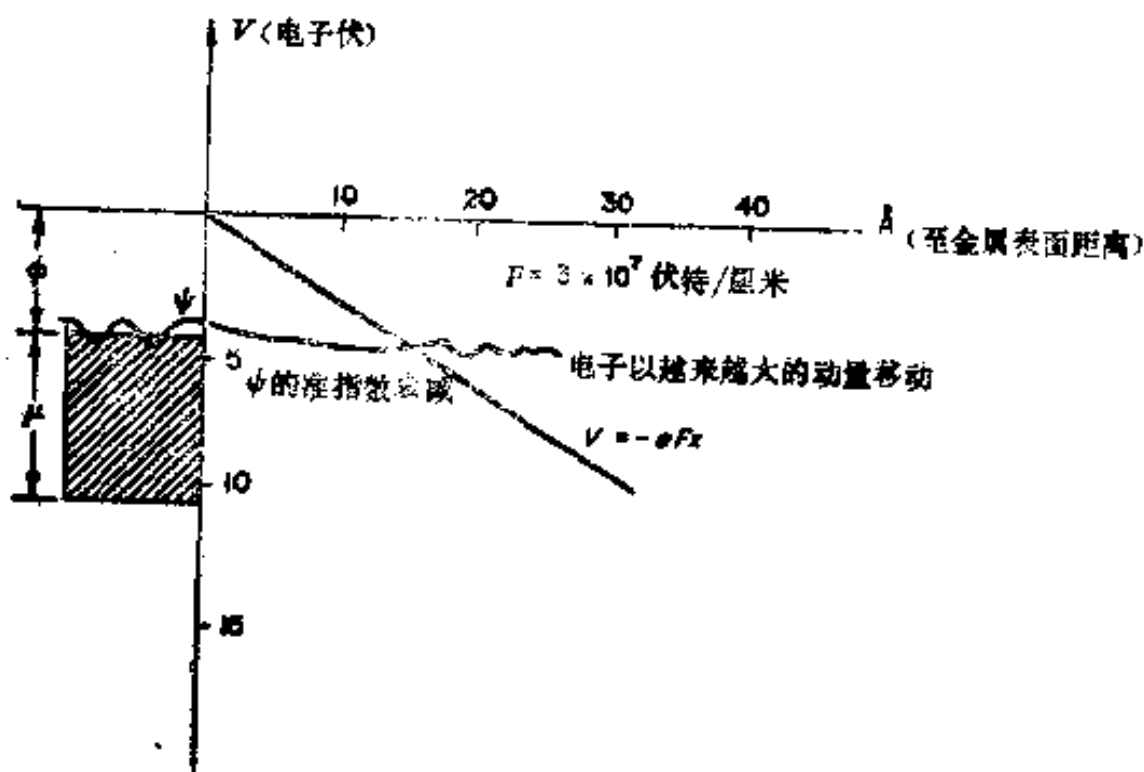


图 4 在场的作下金属内电子势能。在势阱中电子波函数 ψ 用示意图表示为驻波，当电子穿透势垒时呈准指数衰减，而当电子离开势垒区后，波长减短，动量增加。

质点。由于泡里不相容原理，在由有限体积的边界条件所形成的能级中，电子成对地被接纳，直到把电子用完为止。在 0°K 时的最高占有能级为费米能级 μ ，费米能级和势垒顶的能量差为金属的功函数 φ 。

外电场 F (伏特/厘米) 迭加了一个附加电位 $-eFx$ ；在图 4 中示出了包括场贡献的总势能曲线。另外还有电子和它在金属中的象之间静电吸引产生的象电位 $-(e^2/4x)$ ，虽然把它考虑在内的各种修正在以后还要提到，但为了简化，在图 4 以及在下述理论的介绍中被省略了。

当电子离开势阱时发生电子发射。按经典力学，只有提供足够的能量，将电子提高到超出势垒顶才有可能发生发射。在金属中能级的密度是大部分电子具有接近费米能级的能量，所以必须提供能量 φ ，以激发它们超越势垒。此能量通常由热来提供，其所产生的现象叫“热离子发射”，发射电流近似地和 $\exp(-\varphi/RT)$ 成正比（正如由于相似的论据，液体的蒸发速度正比于 $\exp(-\Delta H/RT)$ ）。

由于电子的波动性质，因而有可能在有外场存在下使电子不必克服势垒而逸出势阱。不是所有射到势垒上的电子都能反射回来，而是有一些被折射，有一些被减弱，若势垒为有限的厚度，则还有一些电子能通过势垒。在场发射中，势垒降低到有限的厚度，而且它的厚度取决于所用的场（从图 4 中可以明显看出场愈强，势垒愈薄）。由于金属能级上的电子分布和温度关系不大，所以场发射电流密度也和温度关系不大，但是和场的关系很大。用动力学理论可以计算任何能量的电子对势垒的碰撞率，透过几率可以用量子力学计算，这两者的乘积就是该能量的电子对电流密度的贡献，把此对电子的能量分布进行积分，就得到总电流密度。其结果就是肖特基-诺方程，可以把它看成是场发射的基本方程。

$$J = 6.2 \times 10^0 \frac{(\mu/\varphi)^{\frac{1}{2}}}{(\mu + \varphi)} F^2 \cdot \exp - [(2/3)(8m/\hbar^2)^{\frac{1}{2}} \varphi^{\frac{1}{2}} / eF] \quad (1)$$

假如 F 为以伏特/厘米表示的场强度, m 为电子质量, \hbar 为普朗克常数除以 2π , 那么电流密度 J 即为安培/厘米². 此方程一般对于催化研究所需要的解释是足够了. 如要定量求得功函数的绝对值, 就需对否-诺方程进行象电位的修正, 结果方程成为:

$$J = 1.54 \times 10^{-6} \frac{F^2}{\varphi} \cdot \exp - (6.8 \times 10^7 \varphi^{\frac{1}{2}} v(y) / F) \quad (2)$$

函数 $v(y)$ 是变数 $y = 3.79 \times 10^{-4} (F/\varphi)$ 的椭圆积分. 在大多数的通常实验条件下, 它的值在 $0.8 < v(y) < 1.0$ 的范围.

电场强度和所用电压大小的关系是 $F = V/(kr)$, ($k \sim 5$), 电流密度和电流的关系是 $I = JA$, 在此 I 为电流(安培), A 为发射面积. 否-诺方程的简写形式就是:

$$I = aV^2 \exp - (b\varphi^{\frac{1}{2}}/V) \quad (3)$$

其中 $a = 1.54 \times 10^{-6} A/\varphi(kr)^2$ $b = 6.8 \times 10^7 v(y)kr$.

Good 和 Müller^[23] 的评论文章中包括了否-诺方程的完整推导. Dyke 和 Dolan^[7] 对场发射现象的定量研究作了评述. 在 Gomer^[19] 的书中对场发射显微镜的理论和应用进行了广泛的讨论, 它是在这一问题上最完整而唯一的资料.

2 化学吸附时功函数的变化

气体在金属表面上吸附, 使表面上的势垒起了变化. 虽然变化的细节并不太清楚, 但是从实验的证据已经提出了一个有广泛应用性的经典模型.

例如，Schmidt 和 Gomer^[47] 用场发射技术测定了钾在钨上吸附时的功函数变化，结果见图 5。

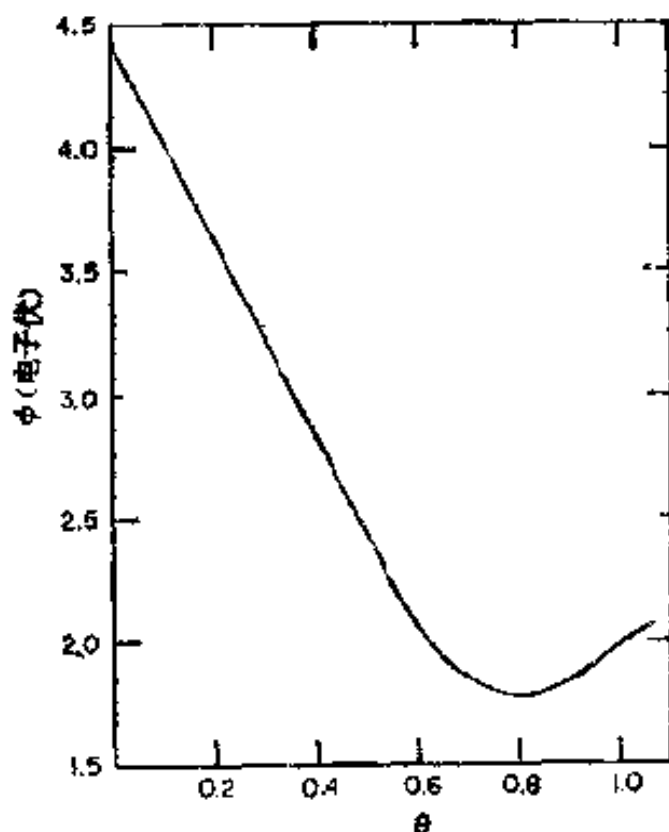


图 5 钾在钨上吸附时的功函数变化。

曲线的显著特点是一直到表面覆盖度接近一个单分子层时，都为线性。由于具有均匀电荷密度的两块平行板之间的电势差和电荷密度、两块板之间距离的乘积成正比，表面势可以认为是由偶极层造成的，偶极层产生的电荷密度为 $N_s\theta q$ ，其中 N_s 为每单位面积中的总表面中心数， θ 为发生吸附的表面中心分数即覆盖度， q 为电荷。若 d 为从吸附原子的中心到表面的距离，则表面势可表示成：

$$\Delta\varphi = 4\pi N_s\theta qd = 3.76 \times 10^{-19} N_s\theta M \quad (4)$$

其中 M 为每个吸附原子的偶极矩，单位为德拜，并假设它和覆盖度无关。0.01 单分子层吸附质（偶极矩只有 0.5 德拜）的吸附，在表面可造成 0.02 电子伏的变化。这一变化能用场发射

技术分辨出来。关于表面势的各种实验和表面势数据理论解释的广泛讨论，在 Gundry 和 Tompkins 所写的前一章中可以见到。

3. 功函数的测定

由于式(3)中 b 项和所用电压关系不大，所以功函数可以从 $\ln I/V^2$ 对 $1/V$ 作出的否-诺图的斜率来求得，斜率 s 是

$$d(\ln I/V^2)/d(1/V) = -b\varphi^{3/2}s(y) = S \quad (5)$$

在此 $s(y)$ 随电压变化很慢^[23]，所以在测定功函数时可假设为常数。令 S_0 和 S_{ad} 分别为从洁净表面及部分覆盖表面得到的斜率，吸附后， φ_{ad} 可从下式计算。

$$\varphi_{ad} = (S_{ad}/S_0)^{2/3}(b_0/b_{ad})^{2/3}\varphi_0 \quad (6)$$

比率 (b_0/b) 可假设为 1。

测定功函数变化的另一个吸引人的方法是把功函数与产生恒定发射电流所需要的电压联系起来^[40]。令式(3)的右边项相等，可以很容易证明

$$V_{ad}/V_0 = (\varphi_{ad}/\varphi_0)^{2/3} + (V_{ad}/b\varphi_0^{3/2})\ln(a_0V_0^2/a_{ad}V_{ad}^2) \quad (7)$$

对于很多有意义的体系，右边第二项[式(7)]比第一项小，因此可以近似地表示为

$$\varphi_{ad} = (V_{ad}/V_0)^{3/2}\varphi_0 \quad (8)$$

由此可见，若 $\Delta\varphi/\varphi_0$ 比 $(V_{ad}/V_0)^{3/2}\varphi_0$ 小得多，式(8)则可加以改进，得到

$$\Delta\varphi = \frac{2}{3}(\Delta V/V_0)\varphi_0 \quad (9)$$

在使用式(9)测定功函数变化前，对于所研究的每一体系来说，它应从实验上得到证实。

实际场发射针尖的表面由不同功函数的区域组成，在这样的情况下，所测量的电流 I 为许多单个表面小块的电流的

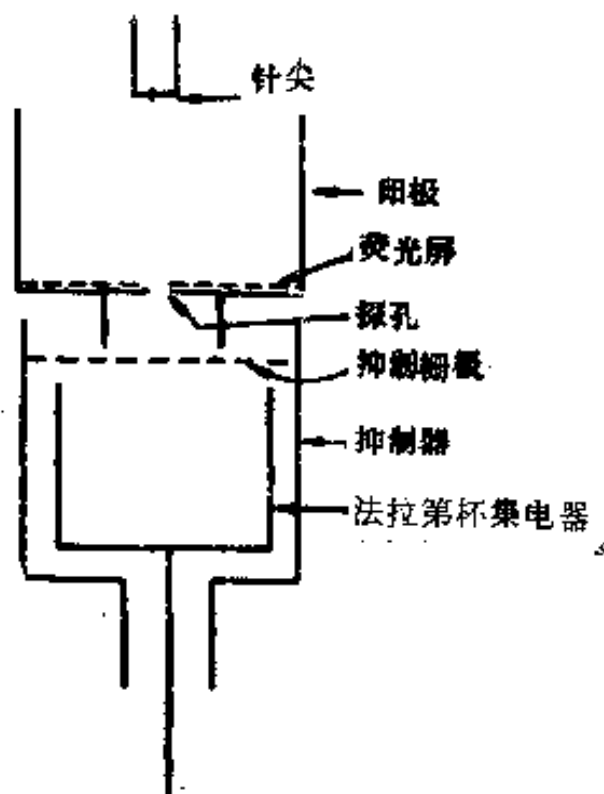


图6 适用于研究单晶面的场电子发射管示意图。

总和,那么

$$I/V^2 = \sum_k i_k/V^2 = \sum_k a_k \exp - (b_k \varphi_k^{3/2}/V) \quad (10)$$

i_k 是第 k 个表面小块的电流。

平均功函数 $\bar{\varphi}$ 定义为

$$I/V^2 = \bar{a} \exp - (\bar{b} \bar{\varphi}^2/V) \quad (11)$$

可以很容易证明⁽²⁷⁾

$$\bar{\varphi}^2 = \sum_k (i_k/I) (b_k/b) \varphi_k^2 \quad (12)$$

将不同晶面上的功函数平均时,量 i_k/I 在功能上是一个权重因子。由于低功函数晶面发射最强,因而它们在平均值中也反映得最强,所以平均功函数值近似于在式中表示的最小功函数。例如,若只有两个面积相等而功函数为 4.5 和 5.0 伏特的晶面对电流有贡献,则从否-诺作图得到的平均功函数将为 4.53 伏特。很明显,在解释关系到表面上所发生变

化的平均功函数变化时,必须很谨慎,因为对于很多催化上有意义的体系来说,当发生反应时,发射的各向异性发生了变化。

测定针尖各个区域的功函数,可以避免这一困难。这一点首先是由 Müller^[38] 设计了一种管子来实现的,电流经过屏中的一个小探孔,直接用法拉第杯或电子倍增器来测定(图6),这样就能测定各个晶面的功函数^[39]。

通过 Delchar, Ehrlich^[6] 和 Holscher^[26] 最近的重要研究,这种设备的必要性已经很明显了。他们分别测定了单晶面的接触电势和单晶面的场发射,发现由于氮的吸附所引起的功函数变化,甚至它的符号也随着发生吸附的晶面不同而不同。这说明吸附时表面势的变化比一般所认为的要更为复杂,并强有力地指出了在场发射研究中进行单晶面测量的必要性。

4. 势垒形状的影响

由于场发射是一种量子力学现象,牵涉到电子通过势垒的隧道效应,用场发射技术测定功函数既和势垒高度有关,也和势垒的形状有关。因此,场发射法测定的功函数可能与接触电势或热离子法测定有很大不同,这些方法和势垒形状的关系并不一样。

为了对势垒形状的影响作定性推算,考虑一下否-诺方程指数部分^[19]的简单原理是有益的。根据 Wentzel-Kramers-Brillouin 方法电子穿过势垒的几率为:

$$D(V, E) \approx \exp - \left\{ (8m/\hbar^2)^{\frac{1}{2}} \int_0^{x_0} [V(x) - E]^{\frac{1}{2}} dx \right\} \quad (13)$$

在此, $D(V, E)$ 为透过几率, $V(x)$ 和 E 为电子的势能和动能。对于图 7a 中的洁净表面,

$$V(x) = \mu + \varphi - eFx$$

因此，

$$D(V, E) \approx \exp - \left[(8m/\hbar^2)^{\frac{1}{2}} \int_0^{x_0} (\mu + \varphi - eFx - E)^{\frac{1}{2}} dx \right] \quad (14)$$

现在只要 $E < \mu$ ，能量在 E 和 $E + \Delta E$ 之间的电子数就随着 E 陡增，但是没有电子（至少在 0°K ）具有比 μ 大的能量。由于这一点以及指数形式的原故，可以预计几乎所有的发射发生于 $E \approx \mu$ 的电子，我们因而主要将关心透过几率。

$$D(V) \approx \exp - \left[(8m/\hbar^2)^{\frac{1}{2}} \int_0^{\varphi/eF} (\varphi - eFx)^{\frac{1}{2}} dx \right] \quad (15)$$

积分简化成

$$\int_0^{\varphi/eF} (\varphi - eFx)^{\frac{1}{2}} dx = 2\varphi^{\frac{3}{2}}/3eF \quad (16)$$

则透过几率为

$$D \approx \exp - \left[(2/3)(8m/\hbar^2)^{\frac{1}{2}} \varphi^{\frac{3}{2}}/eF \right] \quad (17)$$

上式和否-诺方程的指数部分是等同的。

运用这个方法，研究势垒形状对功函数测定的影响就比较简单了。三种适当的势垒形状表示在图 7b、7c、7d。

在图 7b 中，表面上加了一层厚度为 d 的均匀偶极层，功函数增加了 $\Delta\varphi$ ，透过系数成为：

$$D(V) \approx \exp - (8m/\hbar^2)^{\frac{1}{2}} \left\{ \int_0^d (\varphi + \Delta\varphi x/d - eFx)^{\frac{1}{2}} dx + \int_d^{x_0} [\varphi + \Delta\varphi - eFd - eF(x-d)]^{\frac{1}{2}} dx \right\} \quad (18)$$

求式 (18) 中左边项积分，

$$\int_0^d [\varphi - x(eF - \Delta\varphi/d)]^{\frac{1}{2}} dx = - (2/3) \left[\varphi^{\frac{3}{2}}/(eF - \Delta\varphi/d) \right] \left[1 - (eF - \right.$$

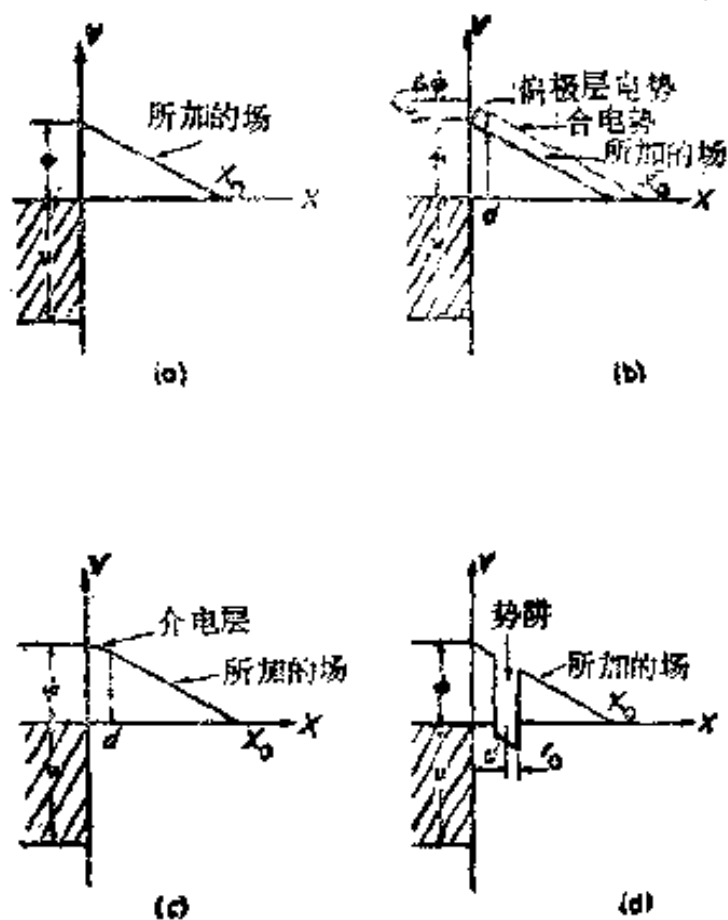


图7 四种势垒形状的势能图：(a) 洁净表面，(b) 偶极层吸附表面，(c) 介电层吸附表面，(d) 加上了高度吸引的势阱。

$$\Delta\varphi/d)d/\varphi)^{\frac{1}{2}} - 1] \quad (19)$$

由于 $(eF - \Delta\varphi/d)/\varphi \ll 1$ ，根据二项式定理，

$$\begin{aligned} [1 - (eF - \Delta\varphi/d)d/\varphi]^{\frac{1}{2}} \\ \approx 1 - (3/2)(eF - \Delta\varphi/d)d/\varphi \end{aligned} \quad (20)$$

积分简化成 $\varphi^{\frac{3}{2}}d$ 。

若对右边积分进行类似的演算，用一级近似，透过系数为：

$$\begin{aligned} D \approx \exp - \{ (2/3)(8m/\hbar^2)^{\frac{1}{2}}(\varphi + \Delta\varphi)^{\frac{1}{2}}/eF \} \\ \exp + \{ (\Delta\varphi d/2\varphi^{\frac{1}{2}})(8m/\hbar^2)^{\frac{1}{2}} \} \end{aligned} \quad (21)$$

上述表达式只有第一指数项和场有关，所以，否-诺作图方法对功函数变化给出了正确的求值。值得注意的是若 $\Delta\varphi$ 是正

的,则和场无关的指数项大于 1 (趋向于增加场发射电流);而和场有关的指数项,若 $\Delta\varphi$ 是正的,当然就减小了。

若吸附质的作用象介电系数为 K 的介电层,势垒就变成图 7c 所表示的形状。用类似的推理对这个影响进行求值,在一级近似中得到透过几率为:

$$D \approx \exp - [(2/3)(8m/\hbar^2)^{\frac{1}{2}}\varphi^{\frac{3}{2}}/eF] \cdot \exp + \{(8m/\hbar^2)^{\frac{1}{2}}d\varphi^{\frac{1}{2}}[(1/K) - 1]\} \quad (22)$$

显然吸附介电层的作用是改变了否-诺图中的截距,而斜率(功函数从斜率计算)保持不变。

对于极化率为 α_p 的可极化表面物种的吸附,在势垒中必须加上附加的和场有关的功函数

$$\Delta\varphi_p = 4\pi N_s \theta \alpha_p e F \quad (23)$$

然而分析这个效应后得到透过几率为:

$$D = \exp - \left[\frac{2}{3} (8m/\hbar^2)^{\frac{1}{2}}\varphi^{\frac{3}{2}}/eF \right] \cdot \exp [(8m/\hbar^2)^{\frac{1}{2}}\varphi^{\frac{1}{2}}4\pi N_s \theta \alpha_p] \quad (24)$$

否-诺图上的斜率亦是和任何极性项无关,这些项只影响截距。

也有几种可以想象到的吸附模型,对它们说来,一般地解释否-诺图,会得到错误的功函数值。例如考虑这样的情况,吸附质的存在给势垒增加一个半径为 r_0 的高度吸引势阱(图 7d),透过几率很容易得到为:

$$D = \exp 2r_0\varphi^{\frac{1}{2}}(8m/\hbar^2)^{\frac{1}{2}} \exp - [(8m/\hbar^2)(2\varphi^{\frac{3}{2}}/3eF + r_0eFd/\varphi^{\frac{1}{2}})] \quad (25)$$

因而,否-诺图的斜率为:

$$\begin{aligned} & d(\ln J/F^2)/d(1/F) \\ & = -(8m/\hbar^2)^{\frac{1}{2}}(2\varphi^{\frac{1}{2}}/3e + r_0eF^2d/\varphi^{\frac{1}{2}}) \end{aligned} \quad (26)$$

所以功函数不能从否-诺图正确地求得。用这个模型,在高场

下否-诺图将出现相当大的弯曲。

要对势垒形状的影响求更为定量的关系，应该包括象电位项，通常是把象电位单独考虑，然后按照上述的分析，再求极化的贡献等等，这样 Gomer 等能够解释钾^[47]和一氧化碳^[34]在钨上的吸附，其指数前项随覆盖度而变化。

B. 场发射显微镜的操作和应用

场电子发射显微镜必须满足两个必要条件。首先，为了在实验期间保持表面的洁净，必须有一个超高真空设备，在压力不高于 2×10^{-10} 托的情况下操作。此外，必须采取措施将气体引入显微镜，这一方法就是使得未被吸附在针尖上的分子能够立即抽掉。在研究表面扩散时，由于在开始时针尖被对向它的气源蒙上一层气体，所以这一点就特别重要。

1. 设备和操作

对于催化研究有两种基本的管子设计：一种是 Gomer^[19]所描述的封闭式显微镜，它整个浸没在液氮或液氢中，另一种是由 Müller 为场离子发射研究而首先设计的连续抽气管，后来 Ehrlich^[9]将其用于场电子发射研究化学吸附。

a. 完全浸没管

示于图 8 的是一个典型的完全浸没管，用于研究烃类的脱氢^[2]，有关屏、导电涂层及针尖的制备手续见附录。

对于研究化学吸附，用一般超高真空技术至少要将管子抽到 1×10^{-9} 托，针尖表面的洁净程度可用观察场发射图样来检验。然后管子中充以少量（10—100 托）所研究的气体，当用合适的冷却剂使气体冷凝到冷指中后，用手灯将厚壁的旁臂封死，显微镜放在低温恒温器内（图 9）。加上液氮后，管内压力立即降低到 10^{-12} 托以下。冷指就用可以控制的方式

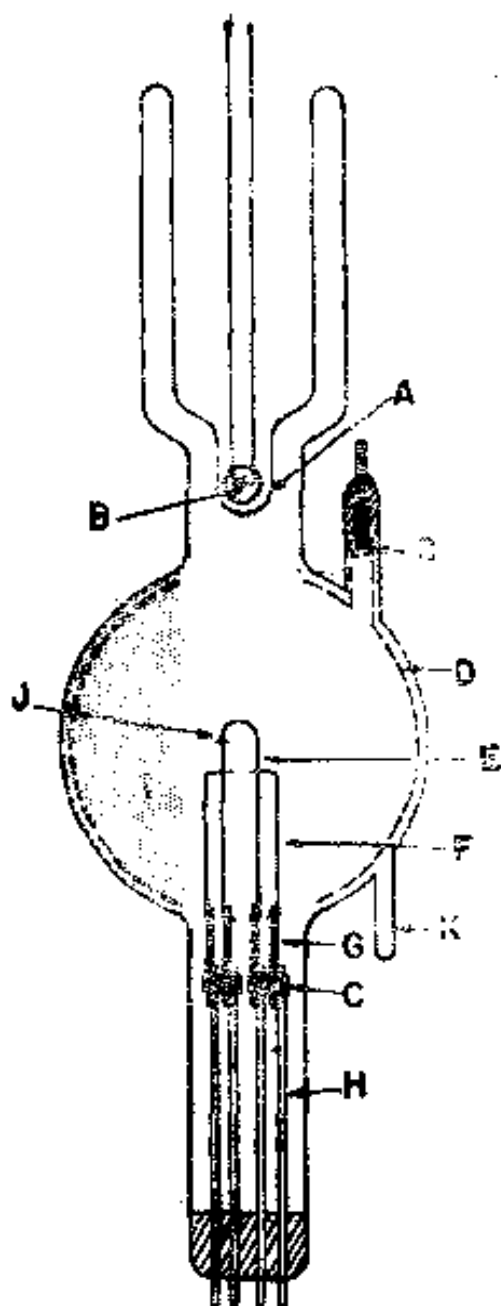


图8 完全浸没型场电子发射显微镜：A，液氮冷指；B，用Sauereisen 粘合剂固定在球中的镍铬加热器；C，高压引入线；D，氧化锡导电涂层；E，金属灯丝；F，电位传导引线；G，镍铬插入物*；H 钨杆；I，磷光屏；J 针尖；K，厚壁旁臂。

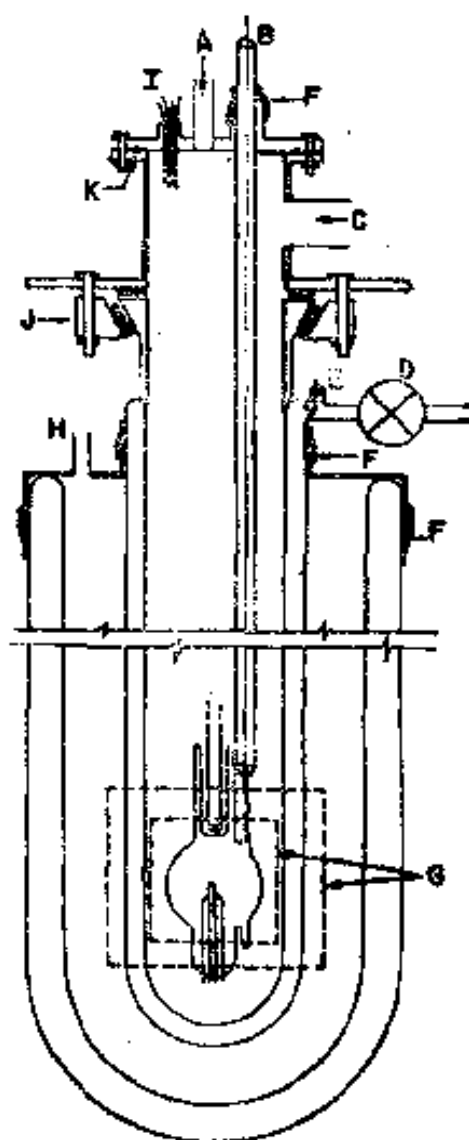


图9 完全浸没管的低温恒温器图：A，输送管入口；B，封死在抽空的玻璃管中的高压引线；C，抽气口和突刹阀；D，内杜瓦器夹套的开关阀；E，压封，用作杜瓦器内部镀银的电接触；F，橡皮衬套；G，窗口；H，液氮入口（液氮出口没有表示出来）；I，引入电线；J，管子的法兰盘；K，橡胶O形卷。

* 原文为 inert，恐系 insert 之误。——译者注

加热，以蒸发少量气体到发射针尖上去。所有未击中针尖的气体分子撞击管子的冷壁（4°K）和支杆。用这样的方法，气体只是在有意加热气源时才到达针尖。

Gomer 成功地用氢化锆^[15]产生氢及用氧化亚铜^[16]产生氧作为化学气源。他还描述了一种由一块可加热的薄的铂箔构成的通用气源^[18]，气体冷凝在铂箔上。

标准的低温操作技术^[19]只需作很小的改动就可作为场发射研究中的低温技术之用。为了照相，在低温恒温器装氢和氮的杜瓦瓶中，必须有不镀银的窗口（图9）。此外在照像时必须采取措施使氮不鼓泡，这很容易通过对氮加压来解决^[19]。

为了避免在氢气中发生高压击穿，正极引入线封死在抽空的玻璃管中，为了使场发射电流（ 10^{-14} — 10^{-5} 安培）测量时没有噪音，杜瓦器内层镀银部分必须接地。关于管子和低温恒温器的结构和操作的细节可参考 Gomer 的著作^[19]和附录。

完全浸没管的主要优点是容易得到任意长时间的超高真空条件，并能够处理可凝聚的气体。缺点是需要附加低温恒温器的设备和所需要的技术，此外如果在管中希望有两种以上的气源会遇到很多困难。

b. 连续抽气管

连续抽气管提供了在针尖上同时研究两种或更多种非凝聚气体的可能性。此外照相技术也简化了。一种适用于研究催化作用的设计及其所属超高真空系统示于图10。气源是由一直径小的管子从气体调节系统入场发射管。泄入速度和持续时间可以很容易地用可烘烤的阀（ V_3 ）来调节。用液氮冷却的外杜瓦器作为内杜瓦器热辐射的防护层，而内杜瓦器用液氢或液氮冷却。用这种装置使没有冷凝在针尖及针尖系统上的气体分子，到达冷却的杜瓦器表面上并被捕集。进

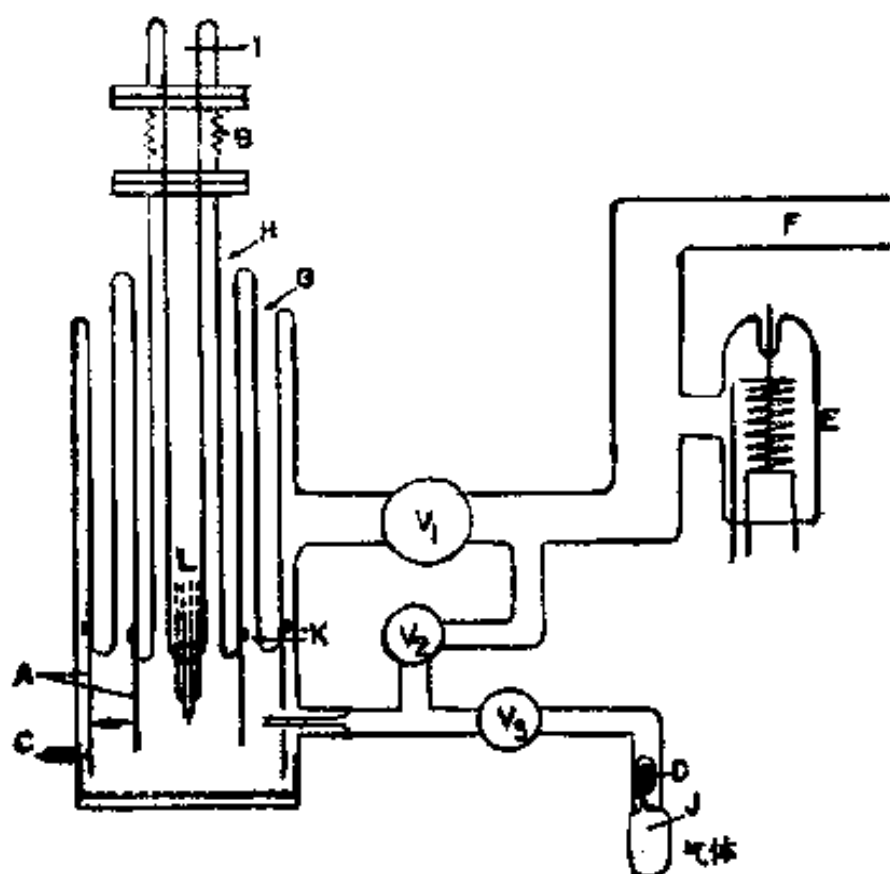


图 10 连续抽气管：

A, 铂圆柱体屏蔽物； B, 法兰盘和波纹管； C 高压引入线, 同时和导电涂层及屏蔽物接触； D, 装在玻璃管中的铁弹丸, 利用磁性操作, 以打碎气源 J 的可断细尖； E, 电离真空计； F, 到扩散泵口； G, 液氮杜瓦器； H 和 I、液氮或液氢杜瓦器； L, 接到针尖系统的引线； V_1 、 V_2 和 V_3 为能烘烤的超高真空阀。

气时用阀 V_2 来使气体调节系统和抽气系统隔绝。

波纹管组件和法兰盘支撑内杜瓦器和针尖系统, 可用以调整在气流中针尖的位置并使更换针尖更为容易。

c. 针尖的制备

制备不沾污的, 半径足够小的针尖在场发射显微镜研究中可能是比较困难的技术之一。针尖一般用电化蚀刻方法来制备, 每种特定技术要根据金属种类、重结晶程度及金属上存在哪些污染物而定。表 I 列出了对于某些金属的合适蚀刻剂, 针尖蚀刻的一般操作可见附录。

在金属丝中,时常可以看到晶粒的选择蚀刻,这取决于晶粒的取向,并形成粗糙的针尖。有时对于一个给定取向的晶粒,利用特定的蚀刻剂,可能制出光滑且很尖的针尖。例如 KCN 和浓 NaOH 分别地都可选择蚀刻铯,但它们并不蚀刻同一的晶粒,混合这两种溶液及调整其相对浓度,有可能制成一种并不选择蚀刻的溶液。

针尖和针尖组件在真空中用电阻丝加热来净化,其加热温度要高到足够能分解和脱附污染物。在实用中,脱附污染物所需温度粗略地为以千卡计的污染物吸附热的二十倍,所以一般温度需要高于 1500°K 。净化过程也能使发射表面光滑,因为在这个温度,金属原子在它自己晶格上的表面活动已经相当可观了。为了避免针尖的变形和可能发生的破坏,针尖的加热和退火必须在没有场的情况下进行。表面净化的判据有两个:

(a) 图样应“显示”得很干净。所有体心立方金属的 110 面为暗的,112 和 100 面通常显得稍暗,所有面心立方金属的 111 和 100 面都非常暗,而有时 110 和 112 面也明显的暗。干净金属图像照片的参考文献列于表 I。

(b) 图象强度的分布(图样)应该和退火温度无关。当针尖已在高温下加热净化,冷却后再加热到相对较低的温度时($800-1200^{\circ}\text{K}$),有时可发现如硅和碳等非挥发性杂质从金属内部扩散到表面。例如钨、铂和铯由于这一现象而很难净化,有时甚至金属内部只存在不大于 100 p. p. m. 的杂质浓度时也很难净化。在我们的实验室,显示有这种行为的铯样品是利用高密度直流电的电泳效应^[52]来成功地净化的。在真空中把丝状样品用直流电加热到接近其熔点 24 小时,使得杂质赶扫到丝的末端,丝的中间一半用来做针尖组件及针尖。铯用此法处理后,在 700 到 1100°K 之间长时期加热仍可保

表1 一些金属的合适蚀刻剂

金 属	针 尖 制 备
C	晶须 [17]
Ta	醋酸和 HNO_3 、 HF 、 H_2SO_4 的混合物, 11 伏特直流 [29]
Nb	熔融 NaNO_2 , 6 伏特交流 [30]
Pt	KCN 水溶液, 5.5—6 伏特直流 [40], 晶须 [20]
Pd	30% HCl -70% HNO_3 , 3 伏特交流 [40]
Al	晶须 [17]
Cu	浓 H_3PO_4 , 1—5 伏特交流 [40], 晶须 [17]
Fe	1% HCl , 0.5—1 伏特交流 [40], 晶须 [17]
Si	21:4 HNO_3 - HF 混合物, 50—100 伏特交流 [1], 晶须 [20]
Ge	同 Si [1], 晶须 [20]
Ir	5% HF , 35 伏特直流 [50]
Rh	7% HF , 40 伏特直流 [50]
Hg	晶须 [13]
Mo	1N NaOH , 1—5 伏特交流 [40]
Os	3% HCl , 7 伏特直流 [49]
Rc	7% H_2SO_4 , 5 伏特直流 [49]
Ru	3% HCl , 7 伏特直流 [49]
Ag	晶须 [20]
Au	50% HCl , 50% HNO_3 , 10 伏特交流 [40], 晶须 [20]
Ni	40% HCl , 1—4 伏特直流 [40]
Ti	40% HF , 4—12 伏特直流 [40], 晶须 [20]
V	NaNO_2 , 1—5 伏特交流 [40], 晶须 [20]
Ba	晶须 [20]
W	1N NaOH , 1—4 伏特交流 [40]

持洁净表面, 而用交流电热处理的样品则由于杂质从体内扩散到表面而沾污。

正如后面将描述的, 也可能可用场蒸发来净化发射针尖的头, 但是发射体的杆及灯丝组件可因杂质经表面扩散回到针尖而仍被沾污, 一般说来, 只经过场蒸发净化的针尖是不该用于催化作用的研究的。

d. 针尖组件

针尖支架组件见图 8，灯丝一般是与针尖同一种金属的直径为 0.005—0.010 英寸的丝，所有金属和金属的联接，都用点焊(所需要的焊接能从 0.5 到 40 瓦/秒范围)。钨一般用压封的办法。由于大多数金属容易和铂焊接而不容易和钨焊接，金属和钨焊接最好是这样进行，在钨杆上绕上二到三圈 1 密耳的铂箔，然后把金属点焊在铂箔衬底上。

把灯丝作为一个电阻温度计，测量经过灯丝的电流和电压来确定电阻，温度就被测定了。由于丝的末端经常处在冷冻剂的温度，所以在稳态条件下，丝上温度不均匀，非常接近抛物线分布。因此电位引线必须足够靠近灯丝的中心，使得测量的平均温度和针尖温度之差不超过 1%。一般若电位引线间的距离小于灯丝总长的 15%，这一条件就能满足。

假若针尖系统冷却到 100°K 或更低，必须在灯丝和温控冷浴之间插上一块合金作为热障(图 8)。这样做的原因是纯金属不只是热导率和电导率很高，而且在低温时它们随温度变化的速率也非常大，以致小的电流变化可能突然发生很大的温度变化。

e. 电设备

场发射显微镜在电的方面所需要的主要设备是高电压直流电源(1—30 千伏范围)，一个能测定 10^{-14} — 10^{-5} 安培电流的静电计，一个测定电压的分压器，还有一个针尖温度控制器(图 11)。

在催化研究中，为了得到可靠的数据，功函数变化需要测到 0.02 电子伏以内。在实际使用时，这就要求几千伏的电压需要测量到 0.1% 以内， 10^{-10} — 10^{-6} 安培的电流需要测量到 1—3% 以内。能调节到 0.05% 以内，均方根脉动小于 0.02% 的电源是可以买到的。能测量在微微安范围内电流的静电计

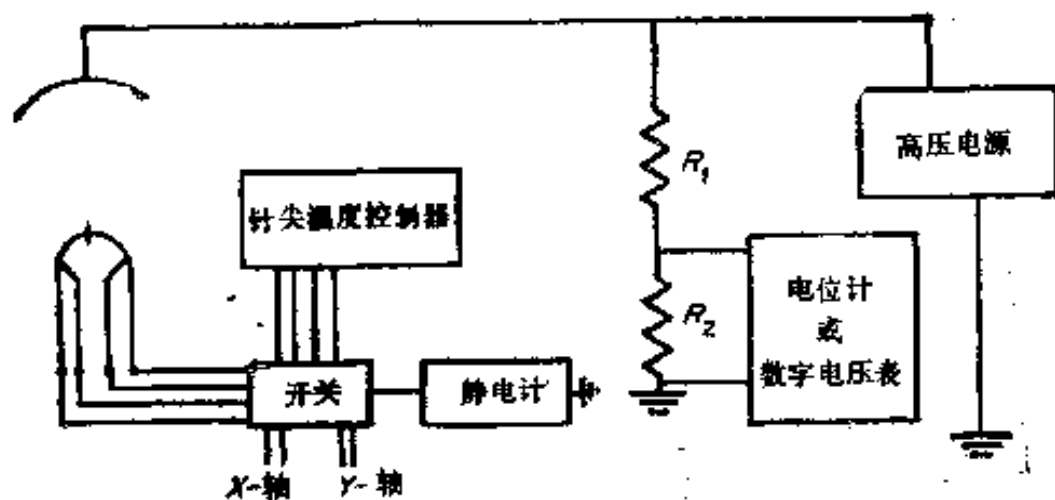


图 11 场电子发射研究电设备流程简图。

也是这样。

测定电压可用数字电压表或电位计，在一20—50兆欧精密电阻分压器的适当部位抽头跨接，分压器和高压电源及场发射管并联。

若反应在恒温下进行，动力学数据分析就简化了。针尖在开始时和致冷剂处于热平衡，必须在不超过1秒或更短的时间内加热到所需的温度(50—2000°K)，而且不能过头。在图12中用示意图表示可用商品化部件构成能满足这种要求的针尖温度控制器。它使用一个开耳文双桥式线路来达到控制的目的。直流差分放大器从桥路上检测出错误信号时，电源的加热电流就很快地调整，直到标准电阻和回路电阻相等为止。对于大多数应用来说，一个遥控程序调节的0—10安培直流电源是足够了。

电源只需要作较小的变动。由于在无电流条件下指示亦为“零”，这个“零”必须用在桥路上通过一个小的恒定电流来消除，这个小电流(10—100毫安)可用电源的预调节输出来提供。取决于抽出点的电压，选择 R 以达到这一恒定电流的值。

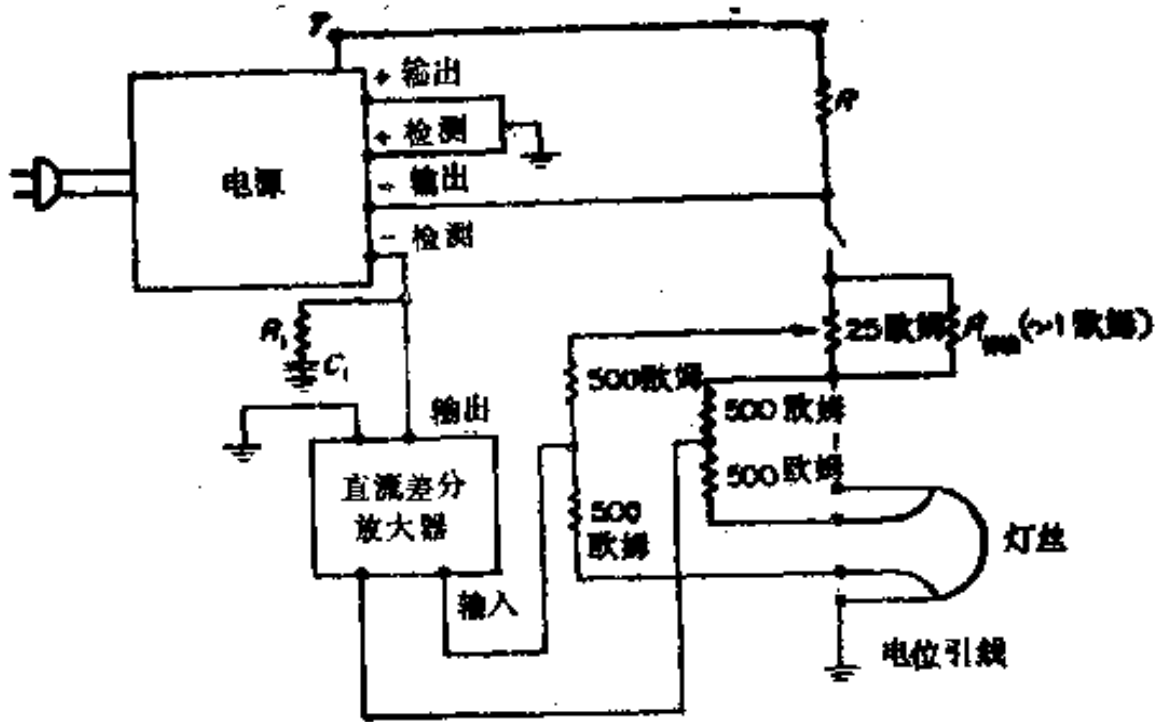


图 12 针尖温度控制器流程示意图:

T是电源预调节部分的抽出点;调节R使直流放大器为开环输出时,经过桥路的电流为10—100毫安。R₁和C₁为阻尼线路;R₂和C₁值决定于针尖组件的时间常数。

2. 表面扩散

由于对作用于移动着的吸附原子上的表面力变化很明显地可以看得见,场发射显微镜对于表面扩散的研究是很合适的。若针尖起始温度足够低,适当安排针尖及气源,可使吸附质只覆盖一部分发射面,在这以后的加热引起表面扩散,扩散过程可以照相。

已观察到扩散有三种一般的类型^[15],扩散类型很大程度上取决于表面覆盖度和温度。

扩散类型 I: 表征是边界清晰,此边界在整个针尖上的移动几乎是均匀的。

扩散类型 II: 表征是边界清晰,但此边界在整个针尖上的移动是不均匀的。

扩散类型 III: 表征是无边界的不均匀扩散。

观察到清晰边界本身是很有意义的，因为它意味着在有限数目的表面中心上很快沉积的扩散。扩散最简单地可看成是个随机游动过程，在时间 t 内，边界游动的距离为

$$X = (2Dt)^{\frac{1}{2}} \quad (27)$$

在此 D 是扩散系数。扩散系数可表示为

$$D = l^2 \nu_d \exp - (E_d/RT) \quad (28)$$

l 是平均跳跃距离， ν_d 是频率因子（大约等于 kT/h ）， E_d 是扩散活化能。

类型 I 扩散发生在高起始覆盖度表面上的上限和下限温度之间，其扩散活化能为 0.5—3 千卡。其机理看来是物理吸附气体在固定化学吸附层上的迁移，并在化学吸附层的边缘上沉积^[15]。

类型 I 的扩散几乎在所有研究过的气体中都能观察到，氢在镍上的吸附是个例外。乙炔在钨上的迁移是此类型扩散的一个很有趣的例子。图 13 表示了扩散过程的顺序。由于乙炔吸附降低了功函数，所以被乙炔覆盖的区域在发射图样中显得比洁净钨表面明亮。在 77°K 发射体上进样的沉积物在整个针尖上几乎均匀地移动，一直到遇上 110 区域，移动才大大减慢（图 13a）。在图 13b 中，通过从后面填充，吸附层已将 110 面包围，这可能说明有利于乙炔化学吸附中心的密度在密堆积的 110 面上是大大增加了。当将发射体加热到 400°K 时，从由乙炔覆盖的面积变暗而得到证明已发生了表面反应。但是边界并不移动，说明化学吸附层本身是固定的。

类型 II 扩散被证明为化学吸附层的迁移^[15]。和类型 I 扩散相比，此类型扩散发生在较高温度和较低的覆盖度，并且有相应较高的能量（在钨上氢的吸附为 5.9 千卡^[15]，氧为 25.5 千卡^[16]）。扩散速率和结晶取向的关系非常大，一般沿着主要是

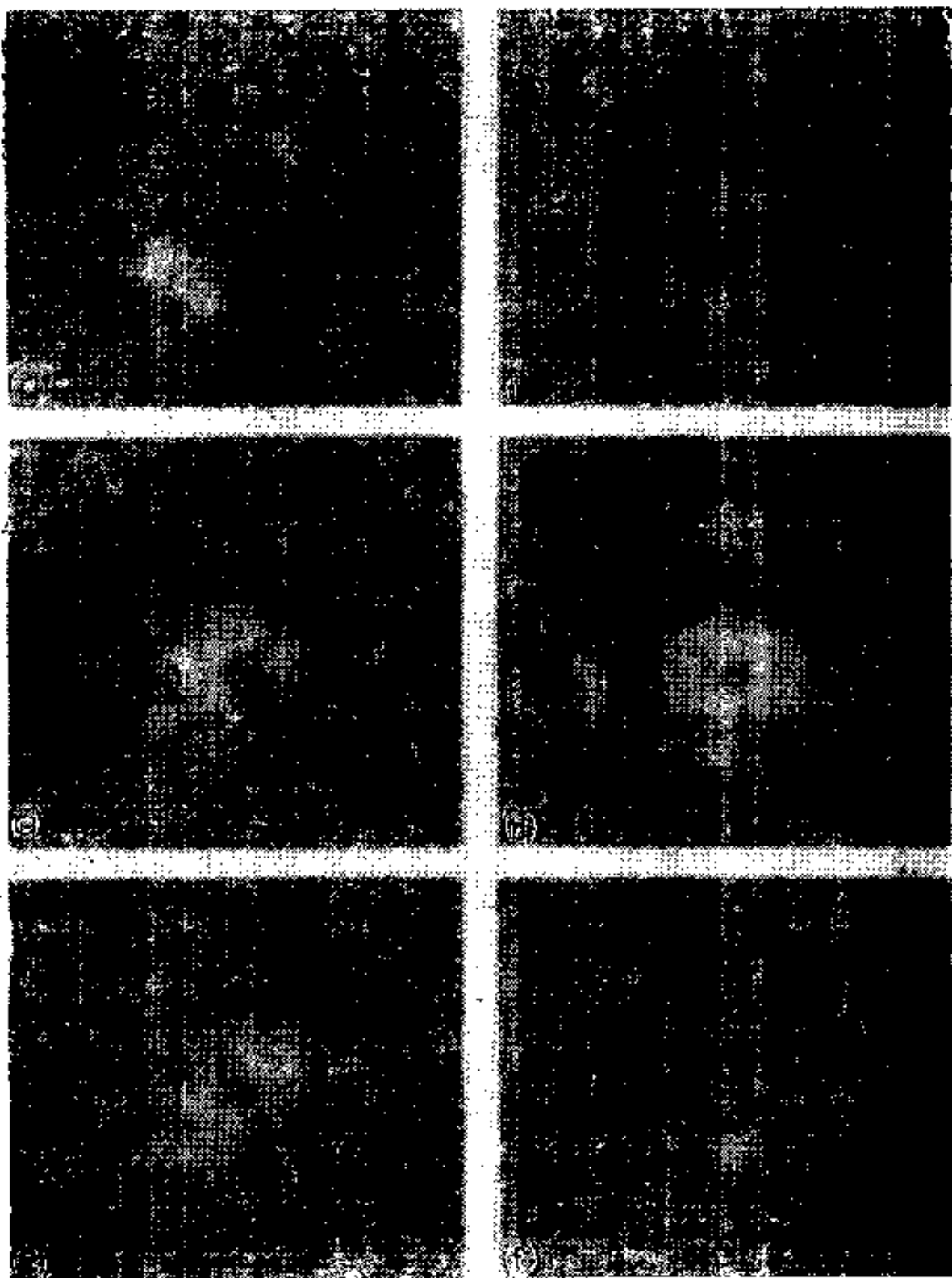


图 13 乙烯在钨上的类型 I 扩散。

(a), 洁净钨。 (b) 发射体的针尖上半部有气体吸附, 针尖温度为 77°K 。 (c) 77°K 时的进一步迁移。 (d) 由于吸附气体的耗尽, 边界停止移动。 (e) 在 300°K 闪脱 20 秒。 (f) 在 400°K 闪脱 20 秒。

由 110 平面所组成而且是密堆积的 110—112 区域扩散速率最大。类型 II 扩散归因于化学吸附层的迁移。它经过表面上的扩散中心并沉积在表面上的捕集中心，捕集中心的密度是足够大的，以致它们之间的平均距离小于显微镜的分辨力^[15]。

类型 III 扩散在低覆盖度时发生，和类型 II 不同之处是观察不到清晰的边界，扩散活化能一般比较高^[15]。不同的是对于类型 III 扩散来说，捕集中心之间的平均距离超过了显微镜的分辨力，在此又是将扩散归因于化学吸附层的迁移和沉积。

3. 表面反应

金属表面的总功函数可考虑为洁净表面功函数加上由于存在反应物及产物而形成的附加功函数项的总和。一般来说，反应物和产物在表面上有不同的偶极矩；因此当发生反应时，总的功函数将有变化，通过观察功函数随时间变化的速率就可以确定表面反应的能量关系和动力学。

为了说明在这样分析中的技术上和理论上的问题，考察一个比较简单的反应，乙炔和乙烯在铍上的分解^[20]是有教益的。在能够完全离解的温度范围，化学吸附层是固定的；因而可以用使在针尖上形成阴影沉积物的方式来进样，并依靠类型 I 扩散以覆盖整个针尖的发射面积，然后用加热办法将物理吸附层驱除，从而得到一个均匀覆盖的表面。此外，吸附质的不流动性确保了功函数的变化确实是反应程度的一个量度，而不会由于反应物从针尖发射面扩散而复杂化。假若反应物是可移动的，这就需要一种不同的进样技术，以避免沿着针尖和灯丝组件有浓度梯度。

图 14 表示出分解的定性特征。功函数对温度的作图是这样得到的，在 4°K 时向针尖进样，在没有场的情况下将针尖加热到温度 T ，并在此温度下保持 60 秒针，然后冷却到 4°K

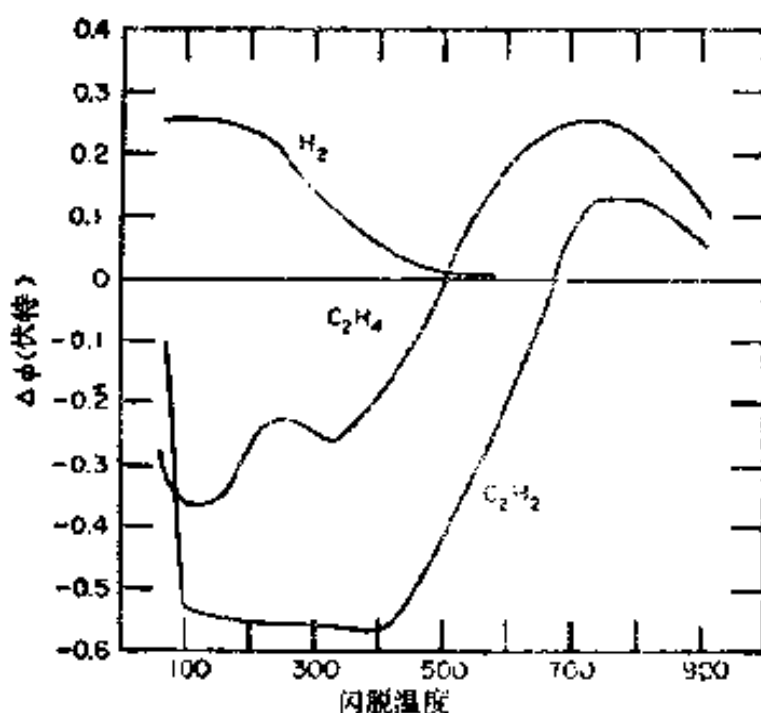


图 14 在恒温加热 60 秒钟后乙烯、乙炔和氢在铌上功函数的变化。

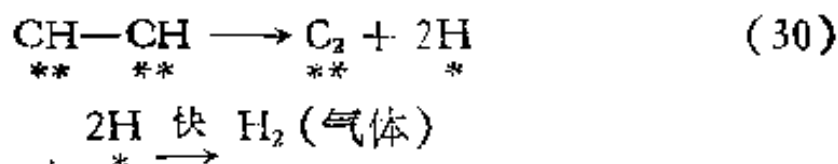
并测量功函数。由于始终在 4°K 测量功函数，避免了在较高温度时可能发生的场诱致反应，在 50—100K 范围内开始时功函数有所减小，这是由于乙炔物理吸附层脱附的结果。在 500—700°K 范围内功函数明显地增高，必定是表面反应，可能是脱氢反应，而不仅仅是乙炔脱附，因为没有获得纯净铌的功函数。

被乙烯覆盖的铌和被乙炔覆盖的铌两条曲线的定性的不同只是在接近 250°K 时前者有个小峰。这个小峰的上升部分可以解释为是由于乙烯在表面上解离成氢和乙炔的化学吸附层，在此区域功函数的增加是由于加上了化学吸附的氢



(注意，纯氢的化学吸附使功函数增加)。此峰的下降部分是用解离氢的脱附来解释，并发生在和纯氢脱附近似地相同的温度间隔内。从 400 至 700°K 剩下部分的曲线几乎和乙炔的

曲线一样,是由于以下的反应.



400 和 700°K 之间脱氢的能量关系和动力学,可以通过在恒温下测定功函数随时间变化的速率来决定.向针尖进样,用类型 I 扩散使生成均匀的饱和层,然后用开耳文双桥控制器,加热到预定的温度并保持一给定的时间.中断加热电流后,将发射体冷却到 4°K,测定功函数.重复此过程一直到功函数变化的速率非常小为止.用这个方法得到一系列等温功函数变化对时间的曲线(图 15).

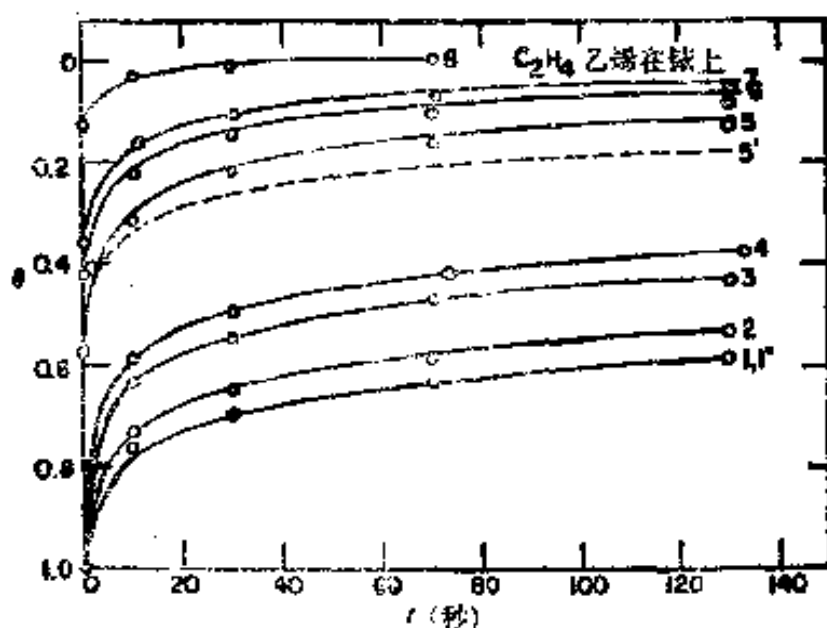


图 15 在不同闪脱温度时,乙烯在镍上表面覆盖度和时间的关系.

因为测定的是功函数变化 $\Delta\varphi$, 而不是没有反应品种的表面覆盖度 θ , 所以需要从 $\Delta\varphi$ 推算 θ . 假定总的功函数变化为:

$$\Delta\varphi = \Delta\varphi_{\text{C}_2\text{H}_2\text{最大}} \theta_{\text{C}_2\text{H}_2} + \Delta\varphi_{\text{C}_2\text{最大}} \theta_{\text{C}_2} + \Delta\varphi_{\text{H最大}} \theta_{\text{H}} \quad (31)$$

只有在温度足够高,此时氢的脱附应该非常快,所以在表面上

只有 C_2H_2 和 C_2 有相当大的量，反应才有可观的速度，因此

$$\theta_{C_2} = 1 - \theta_{C_2H_2} \quad (32)$$

并且可知

$$\theta_{C_2H_2} = \frac{\Delta\varphi_{最大} - \Delta\varphi}{\Delta\varphi_{最大} - \Delta\varphi_{最小}} \quad (33)$$

式中 $\Delta\varphi$ 的极值相应于对乙炔而言在 $\theta = 1$ 及 $\theta = 0$ 时的值。

若假设分解的 ΔH 和覆盖度无关，速度常数立即可从下式算出：

$$d\theta/dt = k\theta^n \quad (34)$$

积分后得到

$$\begin{aligned} \ln \theta/\theta_0 &= k\Delta t & \text{一级} & \quad n = 1 \\ 1/\theta_0 - 1/\theta &= k\Delta t & \text{二级} & \quad n = 2 \end{aligned} \quad (35)$$

由于

$$k = \nu_n \exp - (\Delta H/RT) \quad (36)$$

其中 ν_n 是频率因子， ΔH 是反应活化焓，从 $\ln k$ 对 $1/T$ 作图将得到直线，斜率为 $\Delta H/R$ ，截距为 ν_n 。可是图 15 的曲线如果用这个方法来分析，就发现不论根据一级还是二级关系作图都不能得到直线。因此必须假设 ΔH 不是常数而是覆盖度的函数。

可以预计 ΔH 同功函数变化成线性关系是有理论根据的^[25]，在此情况下，相当于假设

$$\Delta H = \Delta H_0 - \alpha\theta \quad (37)$$

将式 (30)、(32)、(33) 结合起来，我们得到

$$d\theta/dt = \nu_n \theta^n \exp - (\Delta H_0/RT) \exp(\alpha\theta/RT) \quad (38)$$

推导到这一步，我们考察一下在什么程度时 $n, \nu_n, \Delta H_0, \alpha$ 能够唯一地从速度方程来决定是有意义的。这个问题可以将式 (38) 写成另一种微分形式来简单地说明。从式 (39) 很

容易看到

$$\begin{aligned} d(\ln \theta)/dt &= \nu_1 \exp - (\Delta H_0/RT) \exp(\alpha\theta/RT) \\ &\quad n = 1 \\ &= \nu_2 \theta \exp - (\Delta H_0/RT) \exp(\alpha\theta/RT) \\ &\quad n = 2 \end{aligned} \quad (39)$$

若 $\alpha\theta/RT$ 近似于 1 或大于 1, 那末连反应级数都难以确定, 因为指数和 θ 的相关性将掩盖一级和二级分析之间的任何区别。这不是一个不重要的问题, 因 α 值在 10—30 千卡/单分子层-克分子是很普通的。例如考虑一个反应, 其 ΔH_0 为 40 千卡, α 为 20 千卡/单分子层-克分子。为了使 $\alpha\theta/RT$ 项小于 1, 就要将研究工作限制在小于约 0.07 单分子层的表面覆盖度, 这就会使 $\Delta\varphi_{最大}$ 和 $\Delta\varphi_{最小}$ 之间的范围大大地减小, 把这个方法用于研究是不现实的。

假如可以得到 $\alpha\theta/RT$ 小为 1 的数据, 那么将低覆盖度的数据收集起来, 并假设在很小的覆盖度间隔内, ΔH 几乎为常数, 就有可能试求 ΔH_0 和反应级数。因而可利用式 (35), 反应级数可比较 $\ln \theta$ 对 t 作图及 $1/\theta$ 对 t 作图的线性情况来决定。可是应该意识到在判断两种作图的线性程度时可能的错误。若反应服从一级动力学, 并用上面提到的方法来分析, 则可用下列方程:

$$\begin{aligned} d(\ln \theta)/dt &= -\nu_1 \exp - (\Delta H_0/RT) \exp(\alpha\theta/RT) \\ &\quad \text{一级反应(作图为一)} \end{aligned} \quad (40)$$

$$\frac{d\theta^{-1}}{dt} = \nu_1 (1/\theta) \exp - (\Delta H_0/RT) \exp(\alpha\theta/RT)$$

一级反应(作图为二级)

一级反应用二级作图得到 S 形曲线, 其拐点在 $1/\theta = \alpha/RT$, 但用一级作图就没有拐点。若拐点接近实验范围的中点, 一级反应用二级作图, 就可能比一级作图更接近于线性, 其动力

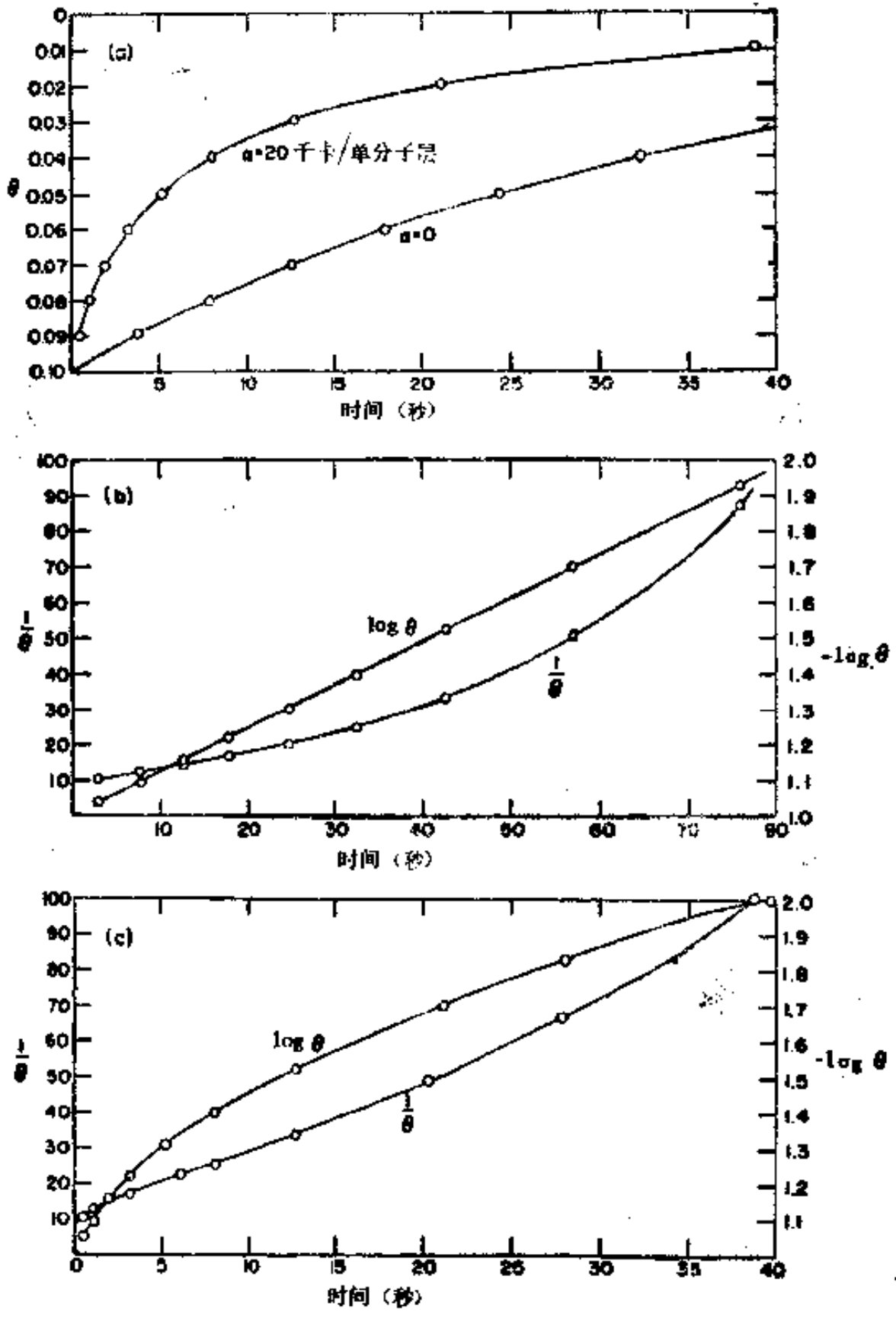


图 16 表面反应的动力学分析中,热焓随表面覆盖度变化的效应。(a) 覆盖度 θ 对时间的曲线,对于一级反应,取热焓为 $\Delta H = \Delta H_s - \alpha\theta$ 而 $\Delta H_s = 30$ 千卡时所作出的温度取 450°K (上面曲线 $\alpha = 20$ 千卡单分子层,下面曲线 $\alpha = 0$)。(b) 曲线 (a) 中 $\alpha = 0$ 的动力学分析(要注意一级图为线性)。(c) $\alpha = 20$ 千卡/单分子层曲线的动力学分析(要注意二级的图比一级的图更接近线性)。

学级数就可能搞错。由于下述事实会使问题更复杂化，即当 θ 降低时， $\exp(\alpha\theta/RT)$ 会降低，而 $1/\theta$ 却增加。两项的乘积趋于接近常数。

图 16 说明了这一点。 α 取 20 千卡/单分子层及 0 两个值 (图 16a)，令 $\Delta H_0 = 30$ 千卡，对于一级反应，用式(38)得到了覆盖度-时间曲线。比较 $\alpha = 0$ 时的一级和二级作图，得出了平常的结果，反应确实是一级的 (图 16b)。但当 $\alpha = 20$ 千卡/单分子层时，反应可能被错误地认为是二级，因为图 16c 中 $1/\theta$ 的比 $\ln\theta$ 的图看起来更接近线性。

将二级速率方程作类似的分析表明，要把二级反应鉴别为一级是不大可能的。

对于乙炔在铍上速度数据的分析，Arthur 和 Hansen^[2] 假定 ν_s 由简单速度理论给出，即一级为 (kT/h) ，二级为 $\sigma(\pi kT/m)^{1/2}$ ，其中 σ 为刚球碰撞直径，从而将速率方程简化成三个参数的问题。将式(38)积分，我们得到：

$$\begin{aligned} \nu_s [\exp - (\Delta H_0/RT)] t & \\ &= E_1(x) - E_1(x_0) \quad n = 1 \\ &= \alpha/RT [(1/x)\exp - (x) - 1/x_0 \exp - \\ &\quad (x_0) + E_1(x) - E_1(x_0)] \quad n = 2 \quad (41) \end{aligned}$$

在此，

$$E_1(x) = \int_x^\infty e^{-y}/y dy \quad x = \alpha\theta(t)/RT \quad x_0 = \alpha\theta_0/RT$$

指数积分 $E_1(x)$ 的值已列成表格^[11]。可选择 ΔH_0 、 α 和 n 值，使其尽量符合实验等温线。表 II 列出了温度和假设乙烯为一级动力学用此法得到的 ΔH_0 和 α 值。在图 15 中空圈为实验数据，实线为计算曲线。假设二级动力学并选择参数以符合在 468°K 的曲线，算得了曲线 1'。然后以符合曲线 1' 所用的同样参数 ΔH_0 和 α 在 553°K 算得了曲线 5'，说明

表 II 图 15 中乙烯脱附曲线所用的参数

曲线编号	温度 (°K)	ΔH^0 (千卡/克分子)	α (千卡/单分 分子层·克分子)
1	468	40	10
1	468	39.5	10
2	477	40	10
3	494	40	10
4	502	40	10
5	553	40	10
5	553	39.5	10
6	579	41.2	12
7	587	41.2	12
8	638	42.5	20

假设为一级动力学和实验数据更为一致。

若作下面的近似，含三个参数的曲线拟合就大大地简化了：

(a) 由于在 $0 < \theta < 0.8$ 时

$$\int_{\alpha\theta/RT}^{\infty} (1/y) \exp - (y) dy \geq 100 \int_{\alpha/RT}^{\infty} (1/y) \exp - (y) dy \quad (42)$$

和 $E_1(x)$ 相比较， $E_1(x_0)$ 可以忽略。

(b) 再者 E_1 可以用下式^[24]近似

$$E_1(x) = (1/x)f(x) \exp - (x) \quad (43)$$

在此，当 $2 < x < \infty$ ， $0.72 < f(x) \leq 1$ ，并且对于现在的目的来说， $f(x) \approx 1$ 是足够精确的。因此，

$$E_1(x) \approx 1/x e^{-x}$$

式(41)现在简化成：

$$\begin{aligned} \nu_n \exp - (\Delta H_0/RT) &= (RT/\alpha\theta) \exp - (\alpha\theta/RT) \quad n = 1 \\ &= (2/\theta) \exp - (\alpha\theta/RT) \quad n = 2 \quad (44) \end{aligned}$$

从给出的简单速率理论表示式中取 ν_n 的值，我们得到：

$$\begin{aligned}
 T &\approx -\alpha\theta/69 + \Delta H_0/69 & n = 1 \\
 &\approx -\alpha\theta/65 + \Delta H_0/65 & n = 2
 \end{aligned}
 \quad (45)$$

此式在恒定的 30 秒钟时间间隔内,给出了覆盖度作为温度函数的关系。式(45)可用来得到 ΔH_0 和 α 的粗略近似值,然后这些值就能用式(41)更精确地确定。

用场发射技术研究吸附和脱附动力学和能量关系,像在这一段中讨论表面反应一样,受到了同样考虑的影响。已经开展了许多有意义的研究,其目的在于了解对化学吸附的结构影响以及吸附物种的本质。在氮在钨上吸附体系的研究中,Ehrlich 说明了用三种不同的技术(金属丝闪脱,场电子发射和场离子发射)所得到的信息如何互相补充^[9]。Gomer 等在一氧化碳在钨上的一系列精细研究中,阐明了原始态, α 和 β 态的相对丰度、相对偶极矩及绝对粘附系数^[22]。他们发现三种成键模式能用它们的电子碰撞脱附截面^[34]加以区别,而从场脱附研究则能得到吸附的势能曲线^[21]。

III. 场离子显微镜

场发射显微镜用电子作为映象粒子,它不能在原子分辨水平上来描绘发射体表面。因为根据测不准原理,来源于测准范围为 ΔX 的表面位置的电子,其动量在 X 方向的分量有测不准极限 $h/(2\pi\Delta X)$ 。因此,其横向速度不准确程度在 $h/(2\pi M\Delta X)$ 之内。而电子不是只以径向速度来发射,由于横向速度的存在而使映象模糊不清。第二个导致象模糊并同上述原因密切有关的因素是这样的事实,在金属中接近费密能级的电子(实质上只有这些电子对场发射有贡献),其动能在 0°K 时大约为 6 电子伏,具有任意取向的速度。在隧道效应中,只有垂直于表面方向的速度分量是重要的,但发射电子

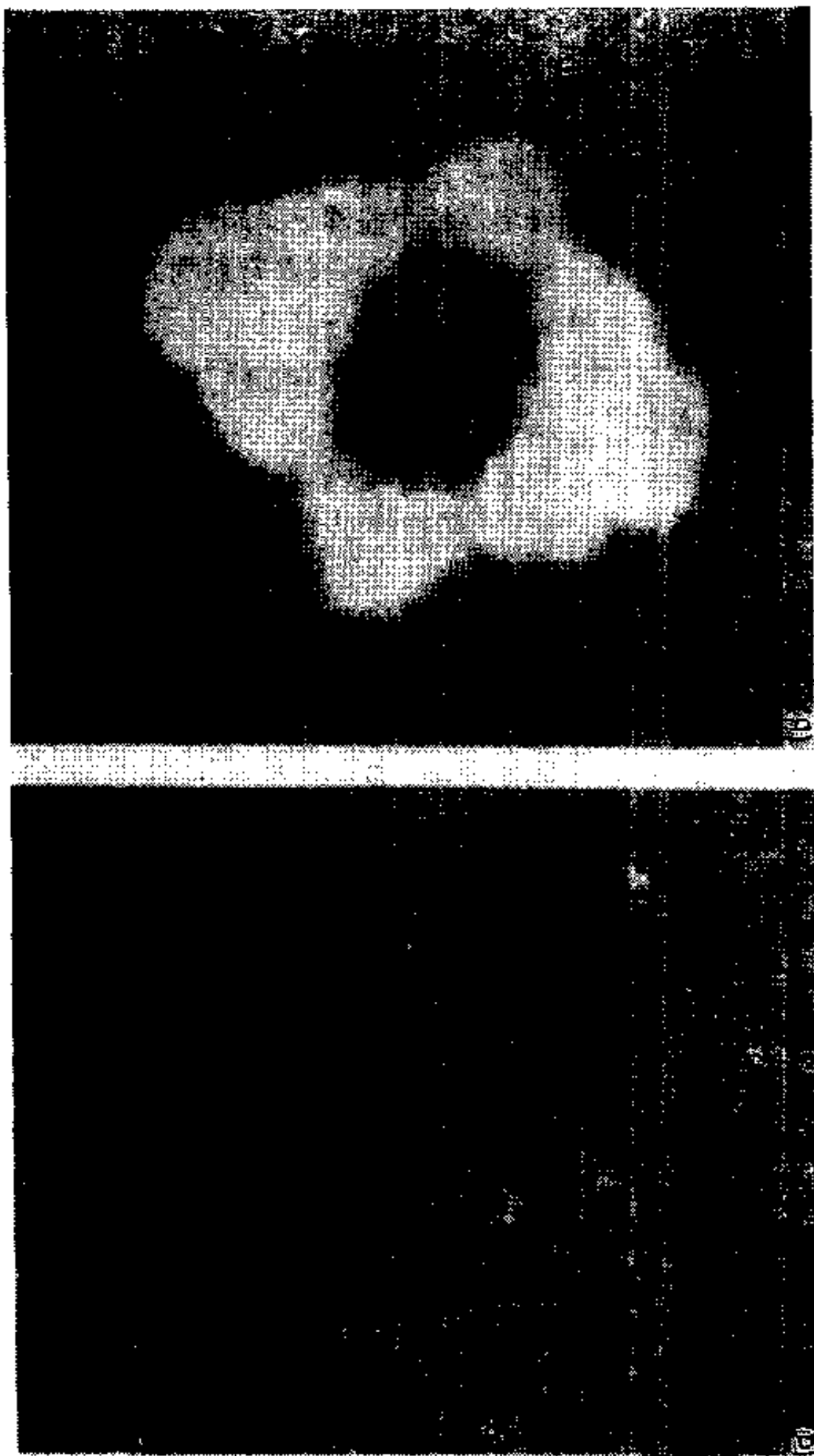


图 17 (a) 钨的场离子发射象；(b) 在相似钨针尖上的场电子象。

仍保留了其它的(横向的)速度分量。单是测不准原理就将场发射电子显微镜中的分辨率限制到大概只有 8 埃；但由于横向速度的统计分布,实际分辨极限大约为 20 埃。

1951 年, Müller^[37] 发明了场离子显微镜。在这个装置中,映象的介质是在靠近针尖高场中能够电离的气体；离子被场加速到达磷光屏上。因为离子的质量(最常用的氦)至少是电子的 7000 倍,根据测不准原理,其分辨极限相应地减少 7000 倍。由于离子是由稀薄气体供给的,将气体冷却可以大大地减小它的动能,这就由于横向动量分量的减小而导致分辨力的进一步提高。和分辨力为 20 埃的场电子象相比,场离子显微镜一般能分辨间隔 2.7 埃的原子。在图 17 中^[4]钨发射体的场离子象和同样针尖的场电子象作了比较。

A. 场致电离理论

离子流 i 可表示为:

$$i = ZD \quad (46)$$

其中 Z 是每秒钟到达针尖的气体原子数目, D 是总电离几率。将离子流对电压(或场)作图,得到了两段具有显著不同斜率的接近线性的部分,第一部分斜率比第二部分斜率约高 10 倍^[48]。第一线性部分,电离几率和供应函数都随着场的增加而很快增加。在曲线的断开处达到了一个临界场 F_c (它是针尖温度、所用金属及气体、还有针尖半径的函数),此处电离几率基本成为 1。此后,电流受到供应函数 Z 的限制。Tsong 和 Müller^[51a] 最近的研究表明,针尖的几何形状甚至是在映象区域也是一个重要的因素。场离子的观察经常是在相应于曲线的第二线性部分的场的情况下进行的。

简单气体动力学理论预言了 Z 具有 $4\pi r^2 P / \sqrt{2\pi m k T}$ 的形式,而实际上供应给针尖的气体原子数目比此大约大十倍。

这种供应的增加是由于每个具有极化度 α 的气体原子产生了诱导偶极矩 αF 以及其后在不均匀场中针尖上的吸引而引起。Brandon 比较详细地讨论了这个问题^[5]，并报道对于半径为 r 的圆球发射体，其供应函数为：

$$Z = [4\pi r^2 P / \sqrt{\pi m k T}] [\pi \alpha F^2 / 2 k T]^{1/2} \quad (47)$$

映像原子的势能由于极化而大约降低了 0.1 电子伏 ($E_p = -\frac{1}{2} \alpha F^2$)；相应地其动能增加到这样一个值，这值从热能上 ($\frac{3}{2} kT$) 需要 1100°K 才可得到。气体原子可能需要和针尖表面进行几百次碰撞才可将此过剩的动能传递给针尖。气体原子从而一次再一次地以弹跳运动的方式回到表面，

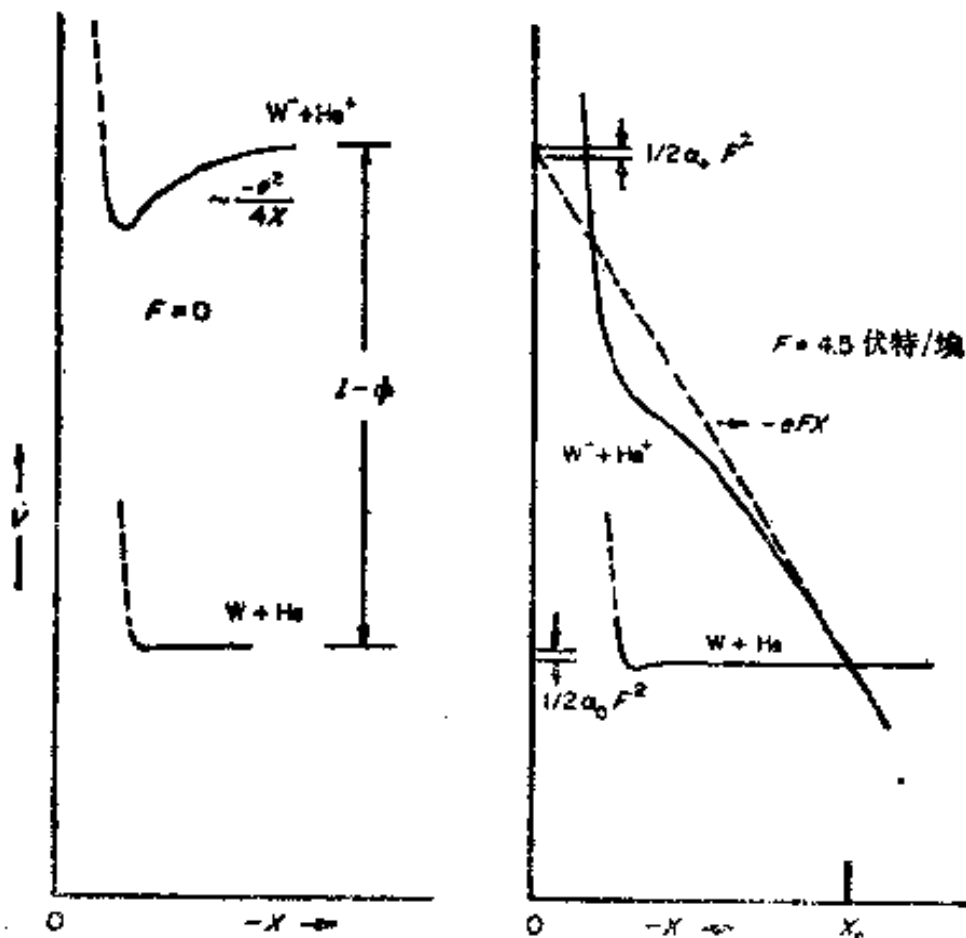


图 18 场致电离的能量关系：(a) 场为零的情况，
(b) 场为 4.5 伏特/埃的情况。

其振幅则逐渐地减小。在几百次弹跳以后，振幅减小到一临界值 x_c ，此时的电离几率是高的。

可以从场致电离能量关系的研究来求距离 x_c (图 18)。当不存在电场时，将一个电子从气体原子转移到金属上需要输入能量 $I = \varphi$ ，而场的存在使离子能量降低 $\frac{1}{2}\alpha + F^2 + eFx$ ，

其中 eFx 是最重要的一项。结果，离子和原子的势能曲线在 x_c 相交。

对于 x_c 处的等能电离为：

$$I - \varphi = (1/2)(\alpha_{\text{离子}} - \alpha_{\text{原子}})F^2 + eFx_c \quad (48)$$

由上式对于用氮映象的钨求得 x_c 近似地为 4.3 埃^[40]。在这个临界距离的一个氮原子的势能图见图 19。对于氮的 1s 电子，

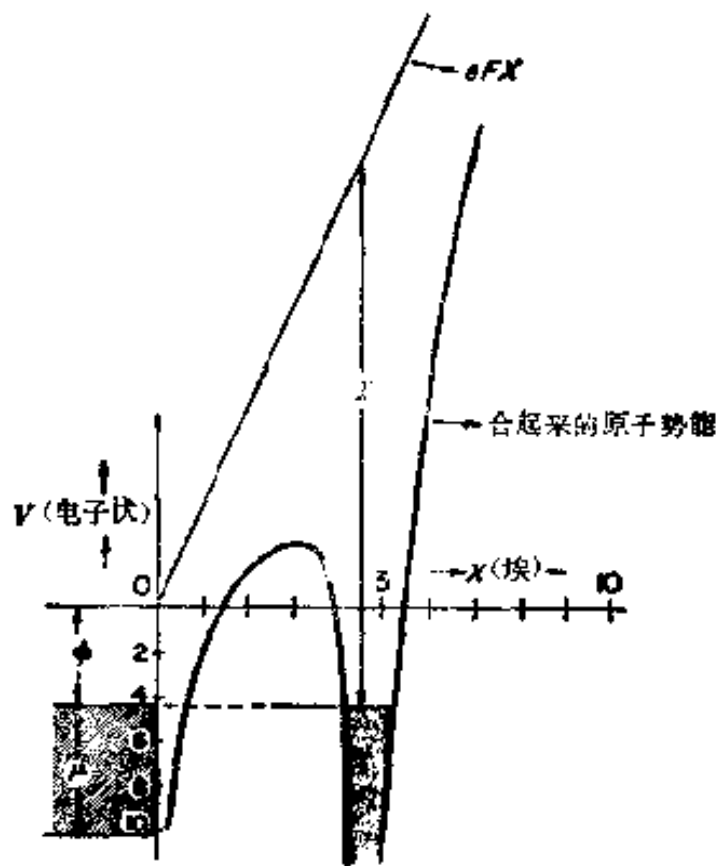


图 19 接近钨表面 ($\varphi = 4.5$ 电子伏) 的氮原子势能图，所加的场为 4.5 伏特/埃。合起来的原子势能是象电位 ($-e^2/4x$)，氮原子的类库仑势 ($1.6e/x$) 及场电位 (eFx) 的加和。

场的效应 (eFx) 及象电位 ($-e^2/4x$) 已和类库仑势结合在一起。图 19 表示氦原子中的电子能级与金属的费米能级准确地处于一个水平上的情况，这就表示电离的最大几率。若气体原子要离开表面更远，势垒厚度和高度就要增加。当原子和金属间距离比 x_c 更近时就不能发生电离 (至少在 0°K)，因为没有合适能量的空态以接受传递来的电子。

在 x_c 距离的一个氦原子电离几率，可以用场电子发射的肖-诺方程推导中的同样方法来估算 [见式 (13)]。结果是：

$$D \propto \exp - (6.8 \times 10^3 I^{3/2} / F) \quad (49)$$

在离开表面大约为 x_c 的距离，在密堆积面如 (110) 面上的场可能变化很小，小到 1%^[40]。用式 (43) 说明场强 1% 的差别会导致电离速度约为 30% 的差别。结果造成低的衬比，这意味着在密堆积面上，只能分辨处在晶面边上的原子。在某些较高指数晶面上，由于那里场的波动比较大，所以有可能分辨面上的原子。

Gomer^[19] 和 Müller^[40] 对场离子现象作了详尽的处理。

B. 场离子显微镜的操作和应用

场离子显微镜对于观察在金属表面上单个的吸附物分子及确定它在表面中心上的位置提供了可能性。在所研究的物种以外，不允许有其它物种的沾污，所以显微镜一定要有超高真空性能。只要配备将映象气体加入显微镜中的装置，并加上高压测量计 (10^{-4} — 10^{-2} 托)，因为映象气体的压力大约在 10^{-3} 托^[40]，图 10 中的管子和真空系统就很容易改装用于场离子显微镜。

1. 设备和操作

显微管和针尖系统的构造细节几乎和场电子发射显微镜

一样，唯一不同是场离子显微镜需要较薄的屏（前者为 4--5 毫克/厘米²，而后者为 1--2 毫克/厘米²）。同时针尖的制备更要仔细，场离子发射需要 4.5 伏特/埃的场，而场电子发射只需要 0.3 伏特/埃。这意味着以场离子方式操作时，场电子针尖应该在 2000 伏特以下就发射，才能在电源（一般为 3000 伏特）的范围内操作。

a. 针尖温度

虽然在室温下有可能得到场离子象，但将发射体冷却则可大大增加映象强度和分辨力^[40]。对于给定的体系，在 77°K（液氮）时的发射强度约五倍于室温时的发射强度，而且分辨力也好得多。将液氮抽吸能够得到进一步的改进，但是氮在 63°K 时固化，趋向于从高压导线脱离开，从而使冷却效率降低^[32]。在 21°K（液氢）发射强度为 77°K 的两倍，图象分辨力和衬比也再次得到很大的改进。在离子显微镜中液氮亦被广泛地采用，Klipping 和 Vanselow^[30a] 描述了一个可以在 4°K 以上任意温度研究的连续蒸发体系。

b. 发射体的成形

在场电子发射显微镜中，场发射体用加热来净化和成形。可是此方法对于场离子显微镜是不实用的，这会使发射体太纯，而使达到必要的电离场需要过高的电压，因此这一点是不能容许的，幸亏对于场离子发射体可以不用加热成形的办法而用另外的方法代替，这种技术就是场脱附，即用高的正电场以除去金属表面的吸附质，再用更高的场就有可能将针尖上的金属本身也除去，这个现象叫“场蒸发”^[36]。

用场蒸发成形的发射体最终形式和用加热成形的针尖很不相同，加热成形体可以呈现出很大的热无序^[12]。表面上任何原子的不平滑之处都能引起高的局部场而被它所除去。结果是用场蒸发成形的晶体表面呈现几乎完全有序的晶面。

对于用氦离子成功地获得金属针尖映象，有两点极为重要：

(a) 在场蒸发过程中，针尖是否会产生很大的机械应力。

(b) 是临界场强度 F_c 还是蒸发场强度 F_e 先达到。

只有 W、Ta、Ir、Pt、Rh、Au^[42] 和 Ru^[28] 能经得住在真空中蒸发场的场应力，并形成理想的最终形状；Re、Mo、Nb、V、Pd、Fe、Ni 和 Co 会变形，但只是在一些特定的结晶区域，针尖的其它区域仍保留理想形状。作为降低所需蒸发场的方法，氢的场诱导反应的应用（显然包括金属和氢的共蒸发）可望有很大的用处^[43]。更新近的处理方法可参考文献 45a。小量的氢或氘经发现可以使蒸发场足够地减小，以致一般要变形的 Nb 针尖区域可以发展成为接近理想的形状。显然所有金属都发生这个现象，但是相互作用的程度有显著不同。

c. 映象气体

用氦比其他任何映象气体分辨力和映象强度要好得多。虽然氦的临界场强比氩低 40%，但氦在最佳映象条件下的场强（BIV）比氩的低 20%。用氦几乎可能使所有金属在它们的蒸发场强或低于这个值时成象，但是氦象比氩象暗很多倍（W 在最佳映象条件的场强下，21°K 时氦映象所需的曝光时间为氩映象的 30 倍^[44]）。氦的分辨力和氩的映象差不多，但是后者的衬比要好得多。

对于用在吸附物种的映象，用比氦或氩具有更低电离势的映象气体是有意义的，否则吸附物种会由于场的作用而脱附。最近发现有希望用氦对一般过渡金属映象^[45]，初始实验是加少量氦到氩映象气体中，映象的衬比得到了改善而最好的映象场稍为降低了一些。这个效应归因于通过弱吸附的氦而提高了氩的适应性。氢（或氘）对碰撞体能提供较好的匹配，当用了 0.1—10% 氢或氘后，在只是过去氩的最佳映象电压

的 66% 时,得到了一个新的清晰的象,这个新象全完是由氦产生的。

d. 目视考察和照像

假如有足够的时间来适应黑暗(大约在加高电压前的十分钟),有可能直接用眼睛来观察映象。对于完全适应了的眼睛,最细的映象细节也可观察到,这可能需 30 分钟。映象考察可用放大镜或 5—10 倍的望远镜来进行。

在拍摄离子象时,试验者必须同时对非常低的映象强度和极为精细的映象细节作出努力。用 $f/1$ 号的透镜是有利的,虽然对于多数的应用, $f/1.4$ 或 $f/2$ 号透镜也可够用。应当使用专门设计的近距聚焦的透镜,因为设计在无穷远处有最好的清晰度的透镜在最短的工作距离内使用时,映象的清晰度就要受到损害。

要在一个离子显微谱中得到所有有用的信息,不可缺少的最后一步照相技术是色的迭加^[39]。需要确定金属针尖特征在两张照片上是不同的。第一张照片用绿色照明,第二张用红色照明。然后将两张照片迭加起来,把它用彩色软片来照像。在两张照片中都具有的所有特征将显现黄色,只在第一张照片中出现的那些原子显绿色,而只在第二张照片中出现的就显红色。

c. 象的增强

有不同的方法用来有效地产生较亮的象;既可从内部用小线圈将针尖与场隔开而屏蔽^[43](线圈对于催化研究来说,是一个潜在的重要污染源),也可从外部用光电图象增强器^[44]。线圈用来减小针尖邻近的场,因而在针尖和屏之间需要较高的电压来产生针尖上所需要的场。使用较高电压的结果使离子在碰撞到屏以前得到较大的动能;所以能得到较亮的象并且曝光时间也随之缩短(可小到一百倍)。Müller 等^[31]在外部

应用光电图象增强器最为成功。他们在增益为大约 10^5 时能复制最精细可分辨的象上间隔,由于这样大的放大倍数,场离子显微镜用于催化研究应成为更加实际可能了。

2. 应用

场离子显微镜的最大用处是在冶金领域;在这里,它的描绘原子晶格的能力显示了用其它实验工具只能推知的晶格缺陷。Müller 在一篇很好的关于场离子发射的评论文章中^[40],介绍了金属晶体缺陷研究中的一些应用,其它的应用是质谱、表面吸附和扩散,这最后两项在催化中非常重要。

离子显微谱图中吸附原子的形貌在文献中已有充分的记载。图 20^[41] 说明乙烯在钨上的吸附,在图 20a 中表示了几乎洁净钨上的图样。图 20b 表示存在含 10p.p.m. 乙烯映象气体时使场降低的效应,出现了几个新的发射中心。在较长的吸附时间间隔时,整个针尖被覆盖如图 20c 所示。

虽然吸附物种很容易被观察到,但它们成象的机理并不完全清楚。一般来说吸附原子的象点看起来比金属原子象要相对地大些和亮些,并且甚至在看来是以分子吸附物种为主的吸附研究中,也只检测出个别斑点。Müller 认为象点面积和吸附物种大小无关,而是和金属表面中耗尽导电电子的区域有关^[42]。

为获得离子象所需的高场可以预计在某些吸附质的成象时会造成困难。在氢的最好映象条件 21°K 时,场为 4.5 伏特/埃。为了能得到映象,吸附质必须能经受住合起来的高场应力。据文献报道,在 21°K 从 (110) 面除去吸附质所需要的电场,对于 CO 为 5.3 伏特/埃,对于 N_2 为 4.6 伏特/埃,而钨原子则在场大于 5.0 伏特/埃时被除去^[9]。从钨上去除氢需要 5.4 伏特/埃或更高的场。但是在离子显微镜中,还没有观察



图 20 乙烯在钨上的场致解离显微照片：(a) 钨表面，(b) 吸附少量乙烯分子，(c) 加入大量乙烯。

到吸附的氢^[9]。已经确定在最佳映象条件下，不存在映象气体时，场电子发射中吸附氢是稳定的。然而试图在离子显微镜中观察吸附层时，结果发现氢并不存在。因此映象气体存在时，由于某种原因促进了氢的脱附。Müller 等得出这样的结论：吸附层的脱去是由于受到具有偶极吸引、功能为 $1/2\alpha F^2$ 的中性原子的轰击，促进了场脱附^[40]。这种偶极吸引效应对于具有较高极化率的映象气体，即氖或氩最为严重，在吸附研究中可能使它们的使用受到限制。

高能电子的碰撞也观察到使吸附分子碎裂。例如在钨和铱上一氧化碳的研究中，底物金属原子同吸附层一起除去可以用氧的存在来解释，而氧是由于电子碰撞使吸附的一氧化碳离解而产生的^[41]。

离子显微镜用于吸附研究中还有一个可能出现的问题是场致解离。例如吸附的

烃类分子可以直接或间接地被场致电离，把“悬挂”着的氢拉下来，如果这样的氢从表面伸出足够远的话，烃类也可因吸附而裂为碎片。当然离子显微镜并不能确定吸附物种是原来的烃还是烃的碎片。尽管如此，离子显微镜用于诸如烃类吸附体系，还是有希望得到重要的信息。例如在我们实验室里，发现在低于 700°K 时，乙炔在钨上是固定的，因此可以预期离子显微镜能显示乙炔在吸附时所展现的结构特征。

如氮在钨上吸附的最近的研究所说明的那样^[9,10]，场离子显微镜可以有力地补充场电子显微镜。对场电子发射来说，不管是在洁净面还是充氮的面， 77 或 300°K 时^[9] 中间的 (110) 面都是暗的，因此单用场电子显微镜不能确定这个面上氮的吸附。而用场离子显微镜就可能确定，在低于 145°K 时这个面上有氮的存在，加热时氮脱附，以及在 300°K 时氮消失。

Müller 在场诱导表面反应研究中^[11] 能够区别原子和分子的吸附中心。他观察到在 78°K 时吸附的氮原子直接位于点阵平面中部的表面钨原子上面，而 78°K 时钨上的吸附已知是分子型的，则观察到一个氮分子在两个邻近的钨原子中间。

a. 表面扩散

用场离子显微镜已观察到单个原子的表面扩散。Ehrich 和 Hudda^[11] 研究了钨面上吸附钨原子的扩散，发现了如所预期的那样原子是沿着原子的行而不是穿过原子的行而运动的。不过钨吸附原子在 (211) 面上比在 (110) 面上更易移动，而在体心立方金属中，(110) 面是原子最紧密堆积的。观察到的在晶面上迁移率的次序为 $(211) > (321) \sim (110) > (111)$ 。在 (211) 面上活化能为 13 千卡/克分子，而 (110) 面则为 22 千卡/克分子。在 (110)，(211) 和 (321) 面的边界上也观察到移动着的吸附原子的反射。

IV. 总 结

在催化反应中的五个一般步骤 [(1) 反应物扩散到表面; (2) 一种或多种反应物进行化学吸附; (3) 吸附物种之间进行反应或是吸附物种和气相物种之间进行反应; (4) 产物脱附; (5) 产物离开催化剂的扩散], 场电子和场离子发射显微镜能对步骤 (2) 到 (4) 提供信息。对于步骤 (2) 能测定化学吸附速率和相对粘附系数。对于步骤 (3) 除了测定表面反应的速率和能量关系外, 还可能直接观察反应物在表面的迁移率, 以及扩散能量关系同结晶方向依赖程度。最后对于步骤 (4) 有可能测定产物脱附的速率和能量关系。

迄今为止, 场发射的研究在催化作用中主要是用于双原子气体表面反应的考察, 并且已得到了有关这些反应相当多的信息。现在这些信息已在手边, 我们可以预期场发射技术将更多地应用于研究催化作用中有意义的分解, 加氢和氧化反应的机理及动力学。

V. 附 录

场电子和离子发射显微镜的构造细节在文献中已有记载 (例如可看 Gomer 等的报道^[14,15,19,40])。这里概括的是一些特别有用的技术。

a. 导电涂层

透明导电涂层是这样涂上去的, 将无水氯化锡的烟雾用氮气将它吹到管中, 在涂膜时管子置于炉中, 炉温保持在 500 到 540°C 之间。若和氯化锡同时吹入流速很慢的空气流则形成非常光亮而导电的膜。可以很方便地在管子上所有不

要涂层的地方覆盖上铂涂料或胶体石墨 (aquadag), 因为带有涂层的玻璃是很难封接的。

铂涂料可以用氢氟酸除去, 胶体石墨可以用水擦去。导电涂层的联接可用钨丝弹簧接触 (图 21) 或者用 Melmed 的方法^[30]。

b. 屏

对于球形管上屏的沉积, 喷雾技术^[19]很简单并能生成均匀的屏。将八到十滴浓磷酸溶解在一毫升丙酮中, 把几滴这样的溶液 (3—5 滴) 加到管中, 并用少量玻璃珠将其扩展开以覆盖到所需要的面积上。丙酮挥发后, 用喷雾器将磷光剂喷上 (图 22), 直到获得密度均匀而不透光的屏为止。用棉花蘸水擦去过剩的磷光剂后, 屏在 400—500°C 烘烤一个小时。正硅酸锌对于场电子和场离子发射都是满意的磷光剂^[30]。对于平的场离子屏, 将磷光剂从溶液中沉淀下来^[4]是方便的。制备两种溶液:

溶液 A: du Pont 公司 300 号 K_2SiO_3 溶液用水稀释到 1:3, 使每升形成的溶液中含 70 克 K_2SiO_3 。

溶液 B: 每升含 0.44 克 $Ba(NO_3)_2$ 。

在玻璃器皿彻底用 10% NH_4HF_2 清洗后, 两种溶液都用布氏漏斗过滤, 溶液 B 加到管内将屏覆盖。把磷光剂加到溶液 A 中, 此混合物用超声波搅拌二分钟, 待溶液沉降, 一分钟后倒入溶液 B 中。用两个小时就足够使磷光剂沉淀下来。过剩的水小心地虹吸出来, 将磷光剂弄干, 最后在 400°C 烘烤就做成了屏。场离子屏需要磷光剂的量为 1—2 毫克/厘米²

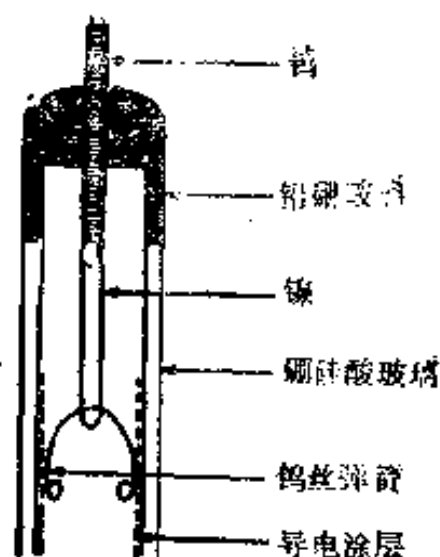


图 21 用于和导电涂层高压连接的金属丝弹簧接触。

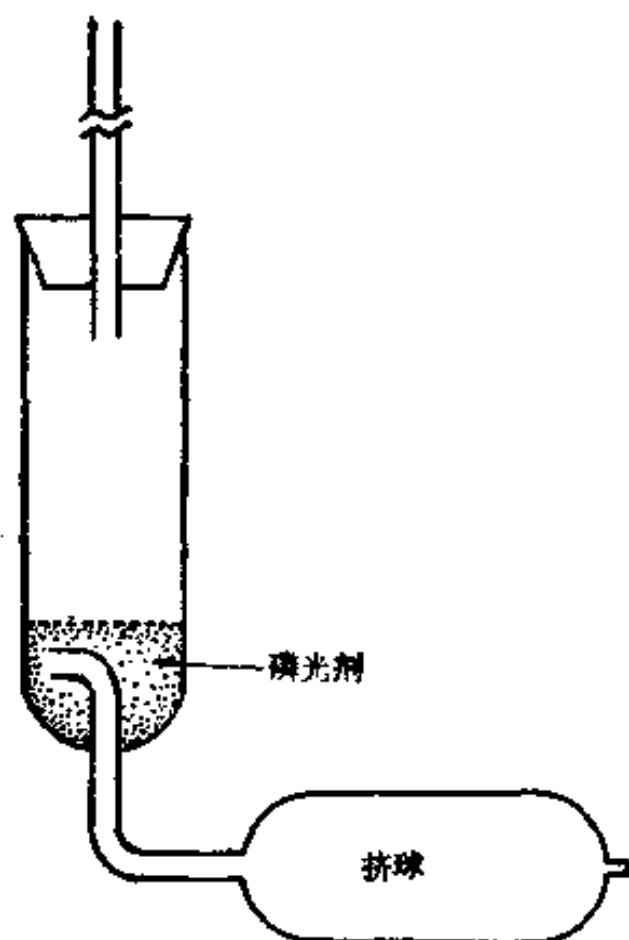


图 22 用于沉积磷光屏的喷雾器。

屏面积,所需溶液 A 和 B 的量可以用近似规则计算一下:

每一克磷光剂需要 8 克 K_2SiO_3 和 0.5 克 $Ba(NO_3)_2$ 。水的量可以有很大变化。

c. 针尖蚀刻

所有针尖应该尽可能地有以下三个特性。

(a) 针尖应很尖,半径为 1000—5000 埃。若针尖尖端的大小用 400—500× 放大率还很难分辨,则这个要求一般得到了满足。

(b) 针尖应该有一个细长光滑的锥体。针尖的锥度若太大,在加热时会过分变钝。

(c) 由于针尖通常必须和灯丝处于同一温度,所以针尖的总长要尽量短。

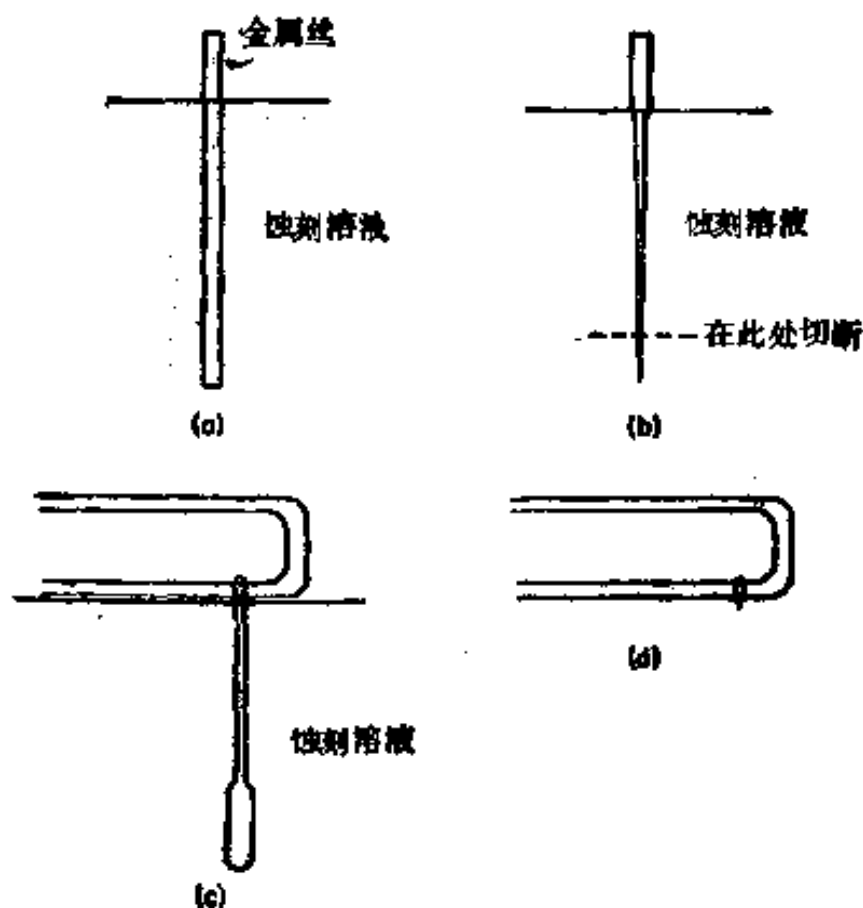


图 23 针尖蚀刻: (a) 丝的浸没, (b) 进行蚀刻直到头上变尖, 将变尖的一端切掉, 留下的金属丝点焊在灯丝上, (c) 金属丝垂直浸在蚀刻液中, (d) 针尖的最后形状。

图 23 中说明了一般能生产良好针尖的技术, 一根长度约 2 英寸, 直径为 0.005 或 0.010 英寸的金属丝, 接近完全浸没在电化蚀刻剂溶液中 (图 23a), 在适当电压下进行蚀刻, 一直到它变成很尖 (图 23b), 为了看得清楚起见, 所示锥度被放大了, 这时把金属丝从变尖的一端切去一小段, 然后将细的一端点焊在灯丝上 (图 23c)。在这一阶段, 整个针尖组件都浸没在溶液中, 并短时间地蚀刻一下, 以避免乱真发射。然后, 金属丝尽可能垂直地放在蚀刻溶液中, 放入的深度为蚀刻溶液几乎接触到灯丝 (图 23c*), 将此金属丝进行蚀刻, 一直到断开为止 (断开处接近灯丝), 此时蚀刻过程立即停止, 在这一阶段中, 针尖应当具有示于图 23d 的一般形状。对于尖的针尖,

* 原文中误为图 23d, 已更正。——译者注

有时有必要在降低电压下,再进行短时间的最后蚀刻。

〔林培琰 王其武
陈荣 王弘立 译校〕

参 考 文 献

- [1] Allen, F. G., *J. Phys. Chem. Solids* **19**, 87 (1961).
- [2] Arthur, J. R., and Hansen, R. S., *J. Chem. Phys.* **36**, 2062 (1962).
- [3] Arthur, J. R., and Hansen, R. S., *Ann. N. Y. Acad. Sci.* **101**, 756 (1963).
- [4] Arthur, J. R., private communications (1966).
- [5] Brandon, D. G., *Brit. J. Appl. Phys.* **14**, 474 (1963).
- [6] Delchar, T. A., and Ehrlich, G., *J. Chem. Phys.* **42**, 2686 (1965).
- [7] Dyke, W. P., and Dolan, W. W., *Advan. Electron. Electron Phys.* **8**, 89 (1956).
- [8] Ehrlich, G., and Hudda, F. G., *J. Chem. Phys.* **35**, 1421 (1961).
- [9] Ehrlich, G., *Advan. Catalysis* **14**, 225 (1963).
- [10] Ehrlich, G., *Proc. 3rd Intern. Congr. Catalysis, Amsterdam, 1964* p. 113. Wiley, New York, 1965
- [11] Ehrlich, G., and Hudda, F. G., *J. Chem. Phys.* **44**, 1039 (1966).
- [12] George, T. H., and Stier, P. M., *J. Chem. Phys.* **37**, 1935 (1962).
- [13] Gomer, R., *J. Chem. Phys.* **28**, 457 (1958).
- [14] Gomer, R., *Advan. Catalysis* **1**, 93 (1955).
- [15] Gomer, R., Wortman, R., and Lundy, R., *J. Chem. Phys.* **26**, 1147 (1957).
- [16] Gomer, R., and Hulm, J. K., *J. Chem. Phys.* **27**, 1363 (1957).
- [17] Gomer, R., and Melmed, A. J., *J. Chem. Phys.* **30**, 586 (1959).
- [18] Gomer, R., *J. Phys. Chem.* **63**, 468 (1959).
- [19] Gomer, R., *Field Ionization and Field Emission*. Harvard Univ. Press, Cambridge Massachusetts, 1961 (Library of Congress No. 60—15237).
- [20] Gomer, R., and Melmed, A. J., *J. Chem. Phys.* **34**, 1802 (1961).
- [21] Gomer, R., and Swanson, L. W., *J. Chem. Phys.* **39**, 2813 (1963).
- [22] Gomer, R., and Bell, A. A., *J. Chem. Phys.* **44**, 1065 (1966).
- [23] Good, R. H., and Müller, E. W., in "Handbuch der Physik" (S. Flügge, ed.), Vol. 21, p. 176. Springer, Berlin, 1956.
- [24] Hasting, C., "Approximations for Digital Computers." Princeton Univ. Press, Princeton, New Jersey, 1955.
- [25] Higuchi, I., Ree, T., and Eyring, H., *J. Am. Chem. Soc.* **79**, 1330 (1957).

- [26] Ho'scher, A. A., *J. Chem. Phys.* **41**, 579 (1964).
- [27] Klein, R., *J. Chem. Phys.* **31**, 1306 (1959).
- [28] Klein, R., and Melmed, A. J., *J. Less Common Metals* **10**, 225 (1960).
- [29] Klein, R., and Leder, L. B., *J. Chem. Phys.* **38**, 1863 (1963).
- [30] Klein, R., and Little, J. W., *Surface Sci.* **2**, 167 (1964).
- [30a] Klipping, G., and Vanselow R., *Z. Physik. Chem.* **52**, 13 (1967).
- [31] McLane, S. B., and Müller, E. W., and Nishikawa, O., *Rev. Sci. Instr.* **35**, 1297 (1964).
- [32] McLane, S. B., and Müller, E. W., A Versatile Field Ion Microscope Contract: Nonr-656 (23) Task: NR017-443. Department of the Navy, Office of Naval Research, Washington, D. C., 1962.
- [33] Melmed, A. J., *Rev. Sci. Instr.* **34**, 307 (1963).
- [34] Menzel, D., and Gomer, R., *J. Chem. Phys.* **41**, 3329 (1964).
- [35] Müller, E. W., *Z. Physik.* **106**, 541 (1937).
- [36] Müller, E. W., *Phys. Rev.* **102**, 618 (1956).
- [37] Müller, E. W., *Z. Physik* **131**, 136 (1951).
- [38] Müller, E. W., *J. Appl. Phys.* **26**, 732 (1955).
- [39] Müller, E. W., *J. Appl. Phys.* **28**, 1 (1957).
- [40] Müller, E. W., *Advan. Electron. Electron Phys.* **13**, 83 (1960).
- [41] Müller, E. W., and Mulson, J. F., *J. Chem. Phys.* **38**, 2615 (1963).
- [42] Müller, E. W., *Surface Sci.* **2**, 484 (1964).
- [43] Müller, E. W., and Nishikawa, O., *Rev. Sci. Instr.* **36**, 556 (1965).
- [44] Müller, E. W., and Nishikawa, O., *J. Appl. Phys.* **35**, 2806 (1964).
- [45] Müller, E. W., Nakamura, S., Nishikawa, O., and McLane, S. B., *J. Appl. Phys.* **36**, 2496 (1965).
- [45a] Müller, E. W., Nakamura, S., Nishikawa, O., and McLane, S. B., *Trans. 3rd Intern. Vacuum Congr.* Vol. 2, p. 431, Pergamon Press, Oxford, 1966.
- [46] Nicholas, J. F., "An Atlas of Models of Crystal Surfaces." Gordon and Breach, New York, 1965 (Library of Congress No. 64—8381).
- [47] Schmidt, L., and Gomer, R., *J. Chem. Phys.* **42**, 3573 (1965).
- [48] Southon, M. J., and Brandon, D. G., *Phil. Mag.* [8] **8**, 582 (1963).
- [49] Stark, D., and Kollman, W., *Z. Physik.* **178**, 39 (1964).
- [50] Stark, D., *Z. Physik* **172**, 503 (1963).
- [51] Trubey, D. K., A Table of Three Exponential Integrals, ORNL-2750. Oak Ridge National Laboratory, Oak Ridge, Tennessee, 1959.
- [51a] Tsong, T. T., and Müller, E. W., *J. Appl. Phys.* **37**, 3065 (1966).
- [52] Verhoeven, J. D., *J. Metals* **18**, 26 (1966).

第五章 超高真空系统中的化学吸附

Robert S. Hansen and Victor J. Mimeault

Iowa State University, Ames, Iowa

I. 引言

气体和金属表面的相互作用,由于在催化、腐蚀、粘接及电子发射等种种问题中显示了其重要性,因而使它在科学及实践中都具有重要意义。这些问题涉及对表面沾污非常敏感的表面的化学及物理性质,并且为了对这些性质有足够的了解,要求对清洁表面以及在精心控制下沾污的表面进行研究。

超高真空对研究非常稀薄的气体与清洁金属表面的相互作用是必不可少的。在 10^{-6} 托,大约 3 秒钟内就有足够的分子与表面碰撞而形成一个完整的单层,而在 10^{-10} 托最大的吸附速率约为 0.1 单层/小时。因此把污物的分压限制在 10^{-10} 托以及在样品净化处理后,几分钟内就可完成吸附实验,沾污问题得以实质上消除。表面上的杂质一般既能通过高温加热,也能通过电子或离子的轰击而除去。

在超高真空系统中研究化学吸附现象有几种途径:它们是蒸发膜的催化反应活性^[7,35,53,54]、场电子发射^[17]、闪脱谱法^[12,13,47]以及低能电子衍射^[16,27,30]。在这篇评论中所讨论的是其中的两种方法——蒸发膜的研究及闪脱谱法——的操作程序及优缺点,并将给出具体的例子。

II. 闪脱谱法

闪脱谱法是一种研究稀薄气体与宏观金属丝样品相互作用的灵敏工具。很多样品通过高温加热可以很容易地得到清洁表面,而且应用这个技术可检测一个单层的很小分数($\theta \approx 0.005$)。这个技术包括快速加热一根在一定温度和压力吸附气体的金属细丝;当金属丝的温度增加时,在密闭系统中气体逸出的速率也增加,结果导致压力的增加;从温度与压力增加的关系可得到有关导致气相中出现分子的表面速率过程的信息。压力增加的最大值是对最初存在于样品表面上的物质量的直接测量。此技术也适合于观察表面覆盖度对此种速率过程的影响。

如果吸附质能接连发生复杂反应,如烃类吸附的情况,则一个灵敏的质谱仪可用以鉴定脱附产物。研究吸附层中同位素的混合情况可对吸附层的本质提供关键性的实验证明,在此,质谱仪是必需的。

A. 原理

在一个密闭系统中,从加热的样品丝脱附的分子数可以从理想气体定律得到

$$-\Delta n = \frac{V \Delta P}{k T A} \quad (1)$$

其中 n 是单位面积吸附的分子数, V 是系统的体积, A 是样品丝的面积。实际上没有一个系统是完全密闭的。

所有的真空系统都有泵,有些是在设计中就有的,有些是因不易避免而设置的。到扩散泵的可控泄漏阀属于第一种。用来测量压力的离子计抽去某些产物(如氢)的力很猛,特别在

高灯丝温度操作时是这样。这些装置是在无意中成为泵的例子，假如当样品产生易于凝聚气体时，冷表面(由用于控制进气温度的恒温浴所造成)也是一个例子。所有的真空系统也包含着气源，例如从进样系统漏气(有意的或偶然的)及实验池的壁(在实验过程中从此处气体能脱附)。设 N 是环境中分子的总数， S (升/秒)是所有泵的总抽速， L (分子/秒)是所有泄漏的总数(除样品外的气相中分子的来源)，及 n (分子/厘米²)是吸附在样品上的表面分子密度。则

$$\frac{dN}{dt} = -A \frac{dn}{dt} - \frac{S}{V} N + L \quad (2)$$

应当注意到检测装置(如离子计与质谱计等)与反应池常用管道隔开；因此检测器池中的压力变化要滞后于反应池中的变化。当闪脱速率越大，这种滞后也越大，因而就会产生误差；连接管道的长度越短，管径越大，则滞后时间就越小。此外时间的滞后亦由对检测器响应进行记录的电路(放大器、示波器、记录器等)所引入。下面我们假设所设计的管道和电子仪器总的时间滞后相比于实验的时间可忽略不计。实际上这需要仔细地注意；如果脱附的产物与器壁有强烈的相互作用(如水与玻璃壁)，在通常的闪-丝系统中可观的时间滞后实际上一定会发生的。

因为在 $\sim 10^{-7}$ 托压力时，分子的平均自由程要比池及管道大得多，因此脱附的分子在达到检测器前一定要和玻璃罩进行多次的碰撞。所以可假设包括从样品闪脱出来在内的气相中的分子是与玻璃罩处于热平衡的。

设 $T = T_0$ ，此处 T_0 为玻璃罩温度，从理想气体定律可得

$$N = \frac{PV}{kT_0} \quad (3)$$

将此结果代入式(2)并重新整理，得到

$$-\frac{dn}{dt} = \frac{V}{AkT_0} \left[\frac{dp}{dt} + \frac{S}{V} P - \frac{LkT_0}{V} \right] \quad (4)$$

在闪脱前的定态, $\frac{dP}{dt} = 0$, $\frac{dn}{dt} = 0$ 及 $P = P_0$. 这样得到

$$P_0 = \frac{LkT_0}{S} \quad (5)$$

将 P_0 代入式(4), 并设 $\Delta P = P - P_0$, 即得

$$-\frac{dn}{dt} = \frac{V}{AkT_0} \left[\frac{d\Delta P}{dt} + \frac{S}{V} \Delta P \right] \quad (6)$$

因而

$$-\Delta n = \frac{V}{AkT_0} \left[\Delta P + \frac{S}{V} \int_{t_0}^t \Delta P dt \right] \quad (7)$$

其中 $-\Delta n = n_0 - n$

式(7)给出从表面脱附出物质的量与时间的函数关系, 其中泵所抽出的量已经校正. 这是闪脱谱法所提供的实验信息; 从这个信息推论详细的动力学机理对复杂反应序列是非常困难的, 但是这个分析方法能用来说明较简单的情况. 假设气体逸出的等温速率可由 Polanyi-Wigner 式给出,

$$-\frac{dn}{dt} = \nu_k n^k \exp \left[-\frac{\Delta H}{RT} \right] \quad (8)$$

式中 n 为每平方厘米吸附分子数, ν_k 为频率因子, k 为在脱附过程中速率控制步骤的动力学级数. 即使这样一个比较简单的速率定律, 在闪脱情况下速率方程[式(8)]的积分也存在严重的问题, 因为 ΔH 是瞬间表面密度 n 的函数而表面温度 T 是时间的函数. 在某些过程中(如氮从钨的脱附^[24]) ΔH 碰巧几乎是与 n 无关. 在其他过程(如氢从钨脱附^[21])从近于空的表面或近于覆盖的表面脱附, 两者 ΔH 差别是非常大的, 但是最初进气密度 n_0 可以选择得足够小, 以使 n_0 密度的 ΔH 与密度为零的 ΔH 的差别可忽略不计. 表面温度随时间的

变化关系可通过适当的实验设计而简化；对很多的金属，一个恒定电流通过丝可导致在一限定温度范围内温度-时间的关系能很近似于 $\frac{1}{T} = a + bt$ 。若温度-时间的关系是这种形式以及若 ΔH 能作为常数，式(8)就可积分而得到很好的近似。

$$\ln \ln \frac{n_0}{n} = -\frac{\Delta H}{RT} + \ln \frac{R\nu_1}{\Delta H[-d(1/T)/dt]}$$

若 $k = 1$ (9a)

$$\ln \frac{n_0 - n}{nn_0} = -\frac{\Delta H}{RT} + \ln \frac{R\nu_2}{\Delta H[-d(1/T)/dt]}$$

若 $k = 2$ (9b)

假如式(9a)或(9b)的左端是随 $1/T$ 线性变化，那么上式就相当于反应是一级或二级，直线的斜率是 $-\Delta H/R$ 。式(9a)或(9b)作图往往在 n_0 很小时是线性的，而在 n_0 较大时有显著的弯曲，这常常表明活化能 ΔH 是随覆盖度变化的，这种变化至少在一级近似下应该是线性的(亦即 $\Delta H = \Delta H_0 - \alpha n$)，而此式对很多实际系统相当近似；在这种情况下对二级反应而言，我们从式(8)就得到

$$-\frac{dn}{dt} = \nu n^2 \exp \left[-\frac{\Delta H_0 - \alpha n}{RT} \right] \quad (10)$$

确定 α 值至少有两个方法。第一种方法，用在低的初覆盖度实验中从式(9b)得到的 ΔH_0 及 ν 值，对大的初覆盖度脱附曲线的拐点处(即 $\frac{d^2n}{dt^2} = 0$)来解式(10)中的 α 。这个方法是不精确的，因为难于得到 $\frac{dn}{dt}$ 的精确值。第二种方法，参数 ΔH_0

及 ν 仍从低覆盖实验中确定，并对参数 α 进行极小值的例行求值方法，应用计算机对式(10)作数值积分；将 α 系统地变化，直到 n 的计算值和实验值之差的平方之和在一组 t 时通

过一个极小值,我们发现第二种方法得到的 α 是合理的,且这模型符合许多金属的氢脱附数据,具有合理小的标准偏差.

服从一级及二级动力学的逸出气体的压力-时间曲线的很大区别在于其形状及对初覆盖度的关系,反应级数常常能单独地从这些判据去确定(见第四章发射显微镜对这一点讨论了某些重要保留).

图 1a 为从式(8)计算各种的 n_0 , 以 $\frac{(n_0 - n)}{n_0}$ (归一化脱

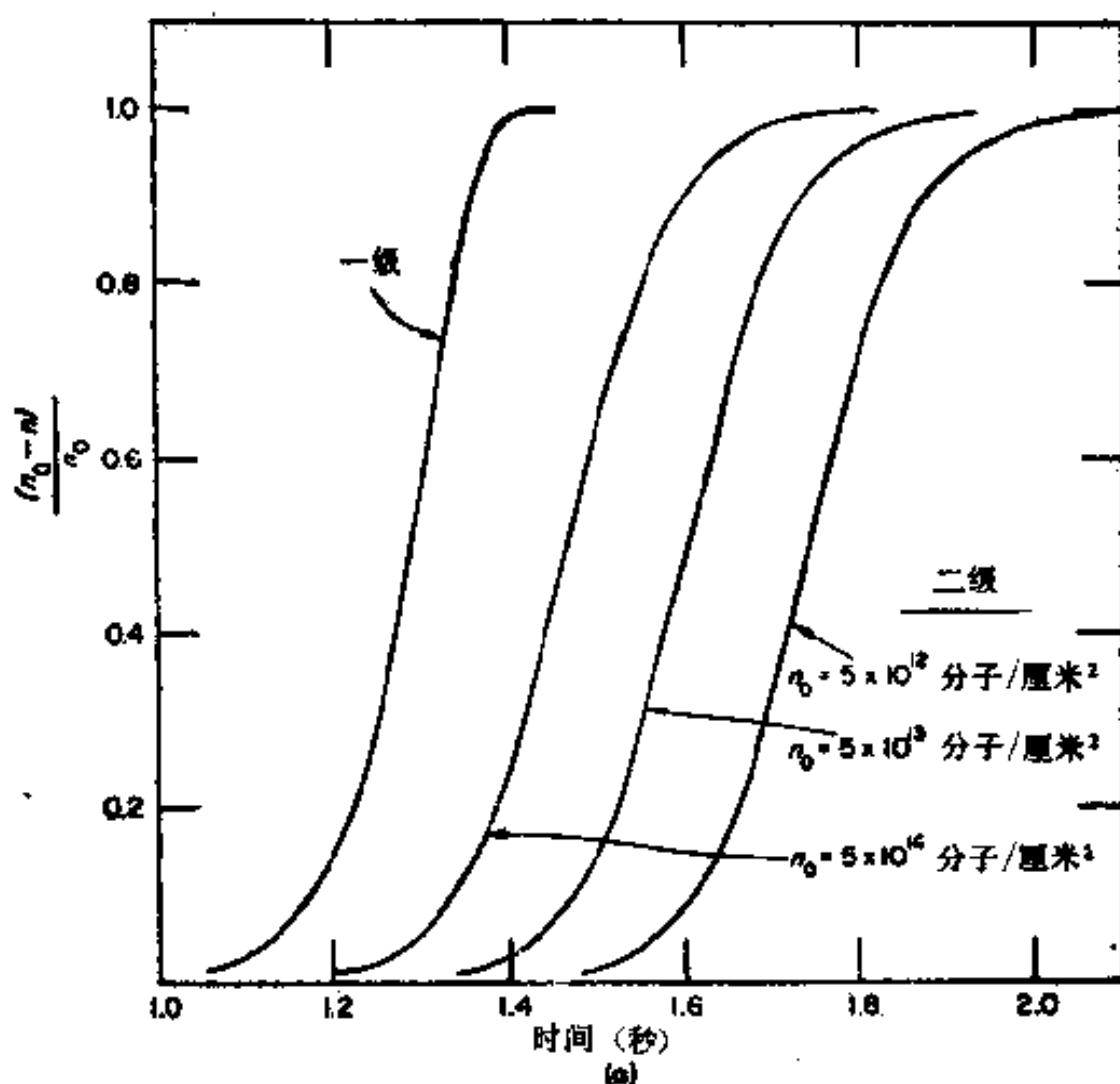


图 1 脱附曲线与速率定律的关系: (a) 一级与二级脱附:

$$\frac{1}{T} = a + bt, \quad a = 3.33 \times 10^{-3} (\text{°K})^{-1}, \quad b = -1.10 \times 10^{-3} (\text{°K} \text{ 秒})^{-1};$$

$$\Delta H = 30 \text{ 千卡/克分子}, \quad \nu_1 = 4.0 \times 10^{13} \text{ 秒}^{-1}, \quad \nu_2 = 6.0 \times 10^{-3} \text{ 分子}^{-1} \text{ 秒}^{-1} \text{ 厘米}^2;$$

附曲线)对 t 作图。加热程序固定, 活化能为一恒定值, 30 千卡/克分子, 既有一级也有二级脱附动力学。按照式 (7) 如果忽略泵的抽速 ΔP 对 t 作图可得相同的形状。注意一级反应曲线不取决于最初进样量, 而二级反应则当最初进样量增加时曲线就显著地向较短时间位移, 这和等温匀相动力学的现象是相似的; 一级反应的半衰期与初浓度无关, 而二级反应的半衰期反比于初浓度。如果脱附活化能随覆盖度变化则一级反应就不再是与初进样密度 n_0 无关了; 图 1b 表明以 $\Delta H =$

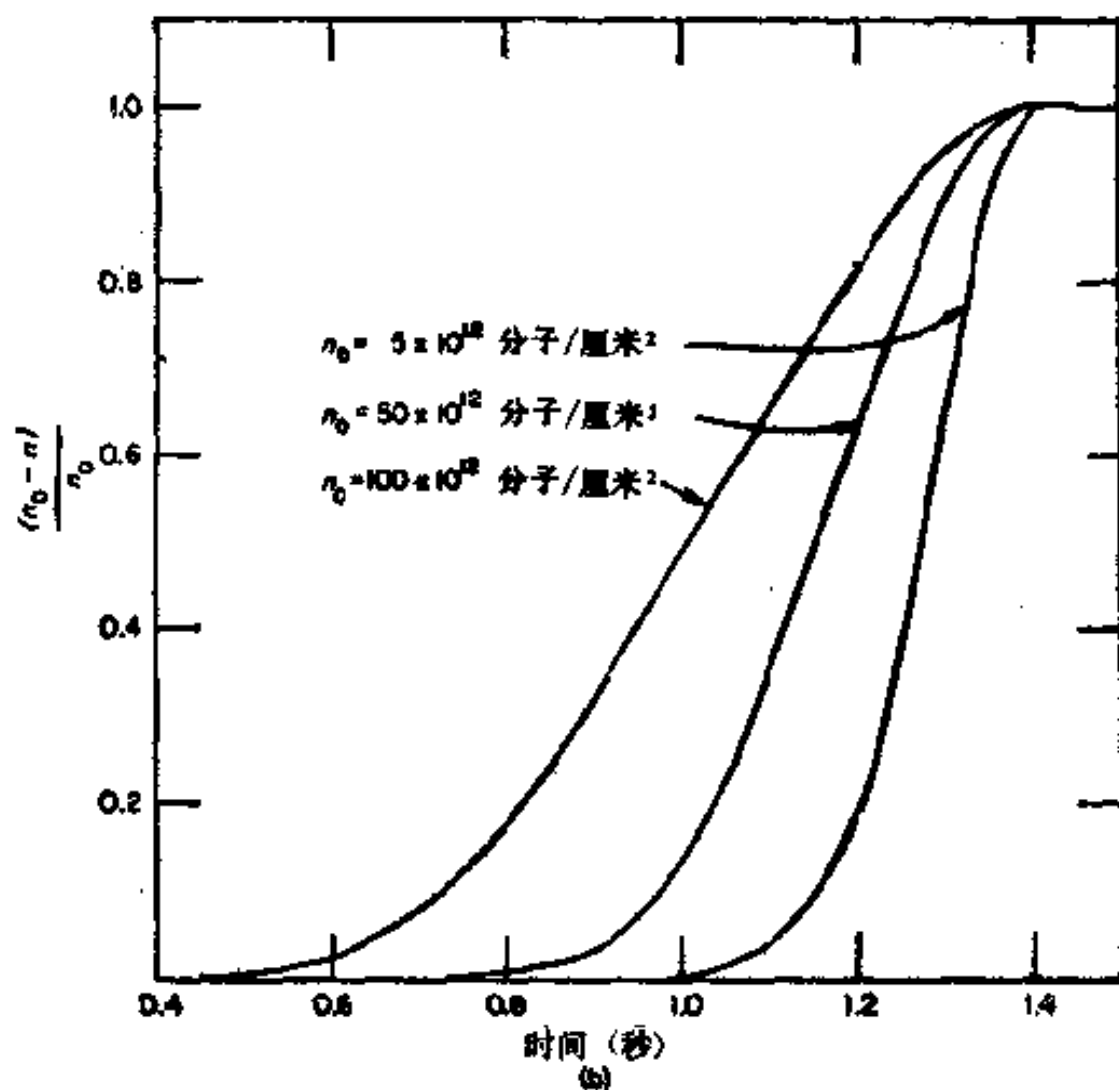


图 1 脱附曲线与速率定律的关系: (b) 一级变化热, $\Delta H = \Delta H_0 - \alpha n$; $\Delta H_0 = 30$ 千卡/克分子, $\alpha = 60$ 卡/克分子/ 10^{12} 分子/厘米²。

$\Delta H_0 - \alpha n$, $\Delta H_0 = 30$ 千卡及 α 约 15 千卡/单层所得到的 一组曲线, 其加热程序与得到图 1a 曲线时相同。当进气量增加时, 脱附 1% 吸附层所需要的时间显著地位移到较短时间(因活化能显著降低), 但是脱附 99% 所需要的时间(从闪热开始测量)相对地和进气量无关(因为在所有情况中, 最后脱附的增量是从几乎清洁的表面以几乎同一的活化能脱附)。如果对一给定加热程序 99% 脱附所需的时间与进样量几乎无关, 那么即使活化能取决于覆盖度, 脱附很可能是一级的。

加热速度与抽速对脱附曲线的影响, 能够最好地用由计算机产生的脱附曲线来说明, 在这些曲线中把所有参数都保持恒定, 分别把抽速及加热速度除外, 式(6)重新整理后得到

$$\frac{dP}{dt} = \frac{AkT_0}{V} \left(-\frac{dn}{dt} \right) - \frac{S}{V} \Delta P \quad (6a)$$

将式(8)代入 $\left(-\frac{dn}{dt} \right)$, 对二级反应得到

$$\frac{dP}{dt} = \frac{AkT_0}{V} \left[vn^2 \exp \left(-\frac{\Delta H}{RT} \right) \right] - \frac{S}{V} \Delta P \quad (11)$$

把式(11)作数值积分得到下式

$$\Delta P_{i+1} = \frac{AkT_0}{V} (-\Delta n_i) - \frac{S}{V} P_i \Delta t_i \quad (12)$$

其中 $P_i = \sum_{j=1}^i \Delta P_j$, 及 Δn_i 是从式(8)得到的。从图 2 中加

热速度对脱附谱线影响的曲线可明显看出抽气所损失的能够被增加加热速度所补偿。但是较高的加热速度不仅使峰高增加, 而且也使气体的逸出向较高温度位移。当加热速度保持恒定, 增加抽气速度就如图 3 所示的可观地降低了峰高。我们已经发现用式(7)及(9)去分析在高速度抽气系统中的闪

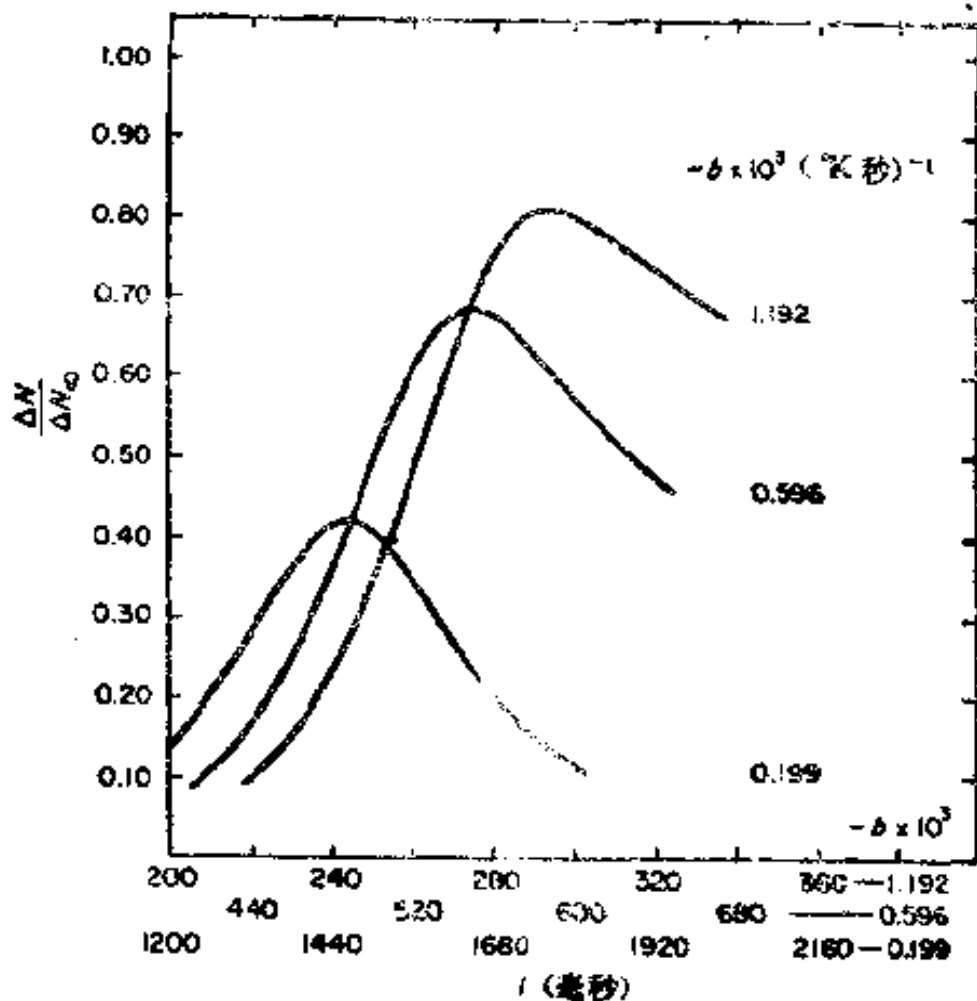


图2 在固定出口速度 ($S/V = 4.8 \text{ 秒}^{-1}$) 时加热速率对逸出曲线的变化. 一级脱附: $E_D = 80 \text{ 千卡/克分子}$, $\nu_1 = 5.4 \times 10^{13} \text{ 秒}^{-1}$. 加热程序, $1/T = a + bt$, $a = 9.95 \times 10^{-4} (\text{°K})^{-1}$ (根据参考文献 [12] 复制, 获得许可).

脱曲线可能导致重复的, 但却是错误的动力学参数^[37]. 虽然这些结果是在铍及铯的氢脱附研究中获得的, 但此结论很可能是普遍适用的. 非常大的抽气项对脱附过程的影响可通过重新整理式 (6) 来很好地阐述, 即

$$\frac{d\Delta P}{dt} + \frac{S}{V} \Delta P = - \frac{AkT_0}{V} \frac{dn}{dt} \quad (6b)$$

如果 $(S/V)\Delta P \gg (d\Delta P/dt)$, 那末在闪脱时压力的增加是对表面覆盖度的时间导数的测量, 而不是对表面覆盖度随时间变化的测量.

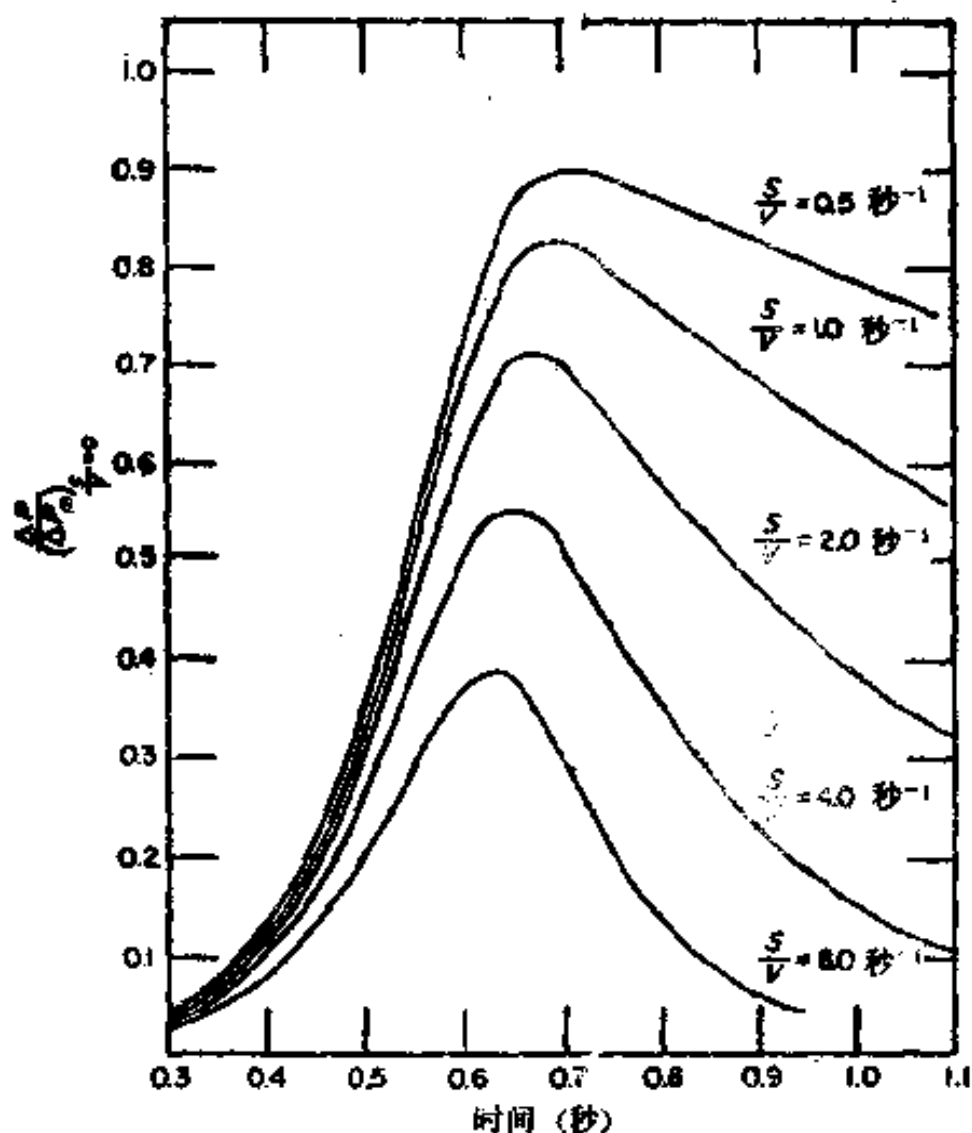


图3 在固定加热速率时抽气速度对脱附谱线的影响。
 二级脱附； $\Delta H = 20$ 千卡/克分子， $\nu_2 = (kT/h)$ 加热
 程序。 $1/T = a + bt$ $a = 3.33 \times 10^{-3} (^{\circ}\text{K})^{-1}$ ， $b =$
 $-1.10 \times 10^{-3} (^{\circ}\text{K秒})^{-1}$

Redhead^[47] 的分析方法利用了这样的事实：在一个有高抽气率及一个慢加热速率($\sim 20^{\circ}/\text{秒}$)的系统中闪脱所增加的压力是对覆盖度的时间导数的测量，因此峰的极大值相当于脱附速率最大值由此可估算脱附活化能，脱附过程的级数是从最大脱附速率随覆盖度的变化而测定的，这个方法较适合于分析含几个分离峰的脱附谱线，如 CO 在钨上^[48]，而且也适于分析离子型的捕集气体的脱附^[25]。Redhead 分析方法的优点之一是它既可用于线性温度-时间关系，即 $T = a + bt$ ，又可

用于温度倒数-时间的关系,即 $1/T = a' - b't$.

假设样品温度随时间是线性变化,即 $T = a + bt$ (用一个恒定电压的电源得到的温度-时间关系近似于这一形式),而且假设脱附活化能与覆盖度无关,把式(8)微分后求解就可得到脱附速率为最大的温度 (T_p). 那么

$$\frac{\Delta H}{RT_p^2} = \frac{\nu_1}{b} \exp\left(-\frac{\Delta H}{RT_p}\right) \quad k = 1 \quad (13a)$$

$$= 2 \frac{n_p \nu_2}{b} \exp\left(-\frac{\Delta H}{RT_p}\right) \quad k = 2 \quad (13b)$$

$$\simeq \frac{n_0 \nu_2}{b} \exp\left(-\frac{\Delta H}{RT_p}\right)$$

式中 n_p 为 $T = T_p$ 时二级反应的覆盖度,且 $n_0/n_p \simeq 2$.

式(13a)表明对具有恒定 ΔH 一级反应, T_p 与表面覆盖度无关,因此假设一个 ν_1 的数值就可直接从 T_p 的测定得到 ΔH ; 然而活化能可通过改变加热速度和以 $\log T_p$ 对 $\log b$ 作图来测定而不必对 ν_1 假设数值.

式(13b)表明在二级反应情况下, T_p 依赖于表面覆盖度,如果把 $\log(n_0 T_p^2)$ 对 $1/T_p$ 作图就得到一个斜率为 $\Delta H/R$ 的直线;代入后就可求得 ν_2 .

如果样品按 $\frac{1}{T} = a' - b't$ 式加热(例如用一个恒电流电源),则解式(8)就得

$$\frac{\Delta H}{R} = \frac{\nu_1}{b'} \exp\left(-\frac{\Delta H}{RT_p}\right) \quad k = 1 \quad (14a)$$

$$= \frac{n_0 \nu_2}{b'} \exp\left(-\frac{\Delta H}{RT_p}\right) \quad k = 2 \quad (14b)$$

这个分析方法是不适于处理活化热强烈地依赖于表面覆盖度的系统,如果应用到此种系统(它并不是不普遍的)甚

至能导致错误地指定动力学的级数。

B. 实验

1. 超高真空技术

对清洁表面的性质及研究极纯气体与这些表面的相互作用，在超高真空范围(低于 10^{-9} 托)压力的测量是必不可少的，这些表面现象的研究最适合于小体积(约 2 升)的玻璃系统中进行。

超高真空产生技术仅在近 15 年中才为人们所熟悉，关于超高真空的产生及测量已经写出了许多极好的论文^[11,38,48,57]，但是这个评论的目的仅将关键性的发展加以讨论。

1953 年 Alpert^[11]详细地叙述了获得超真空的方法。他的主要贡献是提出了一个能测量压力低到 10^{-11} 托的离子计；此较低的极限是由收集极放出的光电子流所决定，后者由电子轰击栅极放出的软 X 射线所造成，此极限称为离子计的 X 射线极限，Venema^[67]能用一个特殊设计的汞扩散泵得到 10^{-12} 托的压力，高频质谱仪 (omegatron) 开始是 Sommer 等^[58]为了测量原子常数而发展的，后来为 Alpert 及 Buritz^[21]作为一种质谱计用以测量超高真空残余气体的分压。高频质谱仪为发展用于超高真空系统中具有更高灵敏度及更好分辨率的更为精密的分压分析器^[8,10,21]铺平了道路。

在一个系统中当泵抽气速率同从所有来源产生气体的速率相等时，最终压力就被确定了，将装置烘烤合适时间有可能使吸附在器壁及测量部分等的气体显著地减少，这样在室温时从这些来源所供应的气体可大为降低，从而得到低得多的极限压力。从玻璃逸出水气是烘烤时的主要气源，这种水是化学结合在玻璃上^[64,65]，通过正常烘烤 (350—400°C) 能足够地去除，虽然这种除气过程并不是简单的脱附。

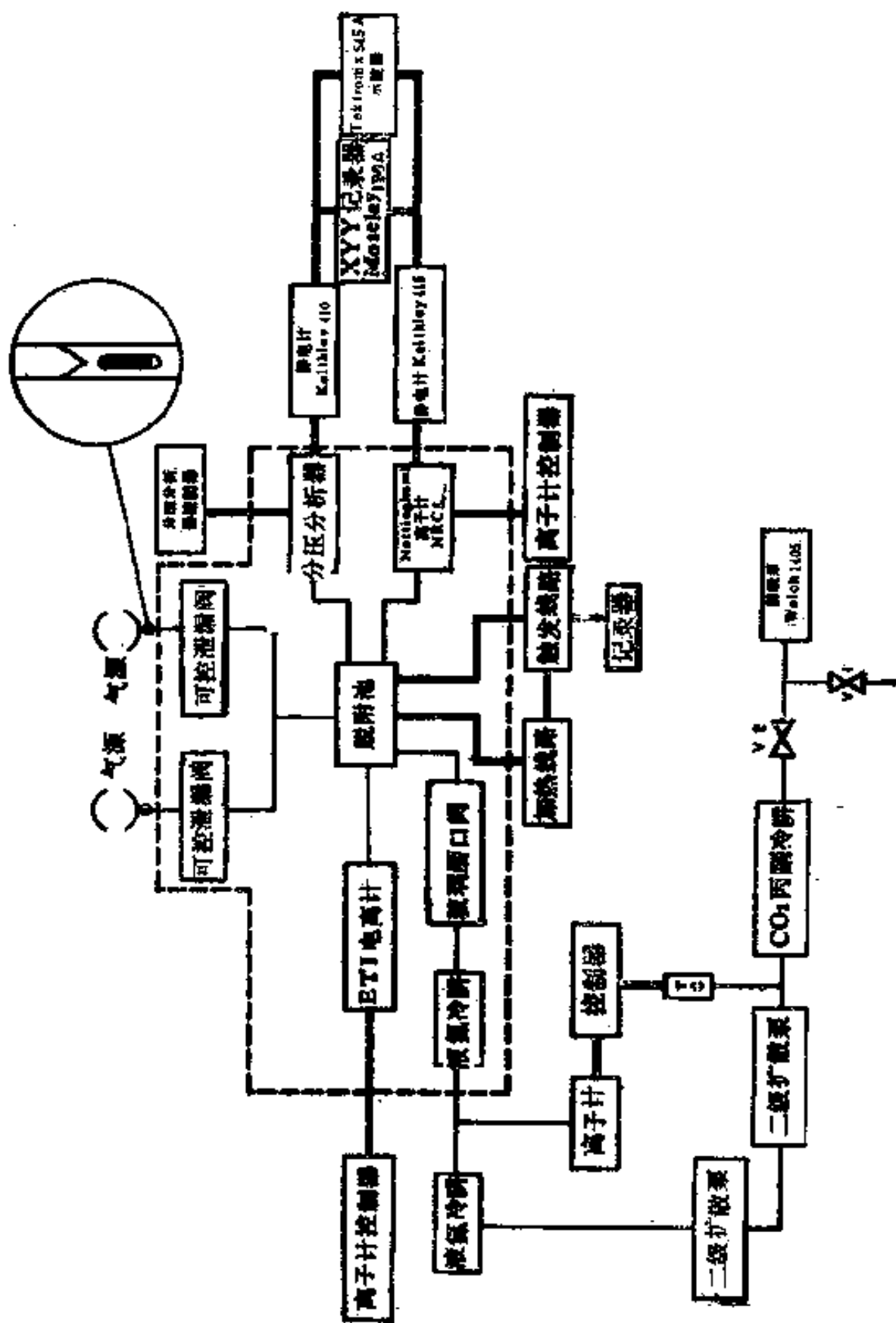


图 4 用于研究金属丝上脱附及气体同位素混合的真空系统及联结的电子线路方框图。

1. 闪脱池及真空系统

在依阿华州立大学所设计的闪脱谱仪是相当典型的，在图 4 给出它的方框图。真空系统是由佳硼玻璃 (Corning 7740) 所构成。包括两个串联的二级水银扩散泵及一个旋转式前级泵，在扩散泵后紧接着有两个冷阱，用一个磁操作的玻璃磨口阀与工作区隔开。在第一个冷阱之外整个系统都能密闭在一个可搬动的炉子中烘烤到 350°C 以去除吸附的气体。用以吸附研究的气体保存在玻璃安瓿瓶中，每一个都带有一个待碎裂的尖顶，并用一个 Granville Phillips 公司的可控泄漏阀与工作区隔开。工作区包括一个脱附池、两个离子计及一个质谱计。

脱附池示于图 5，其构造是在金属丝之上紧连一个容器

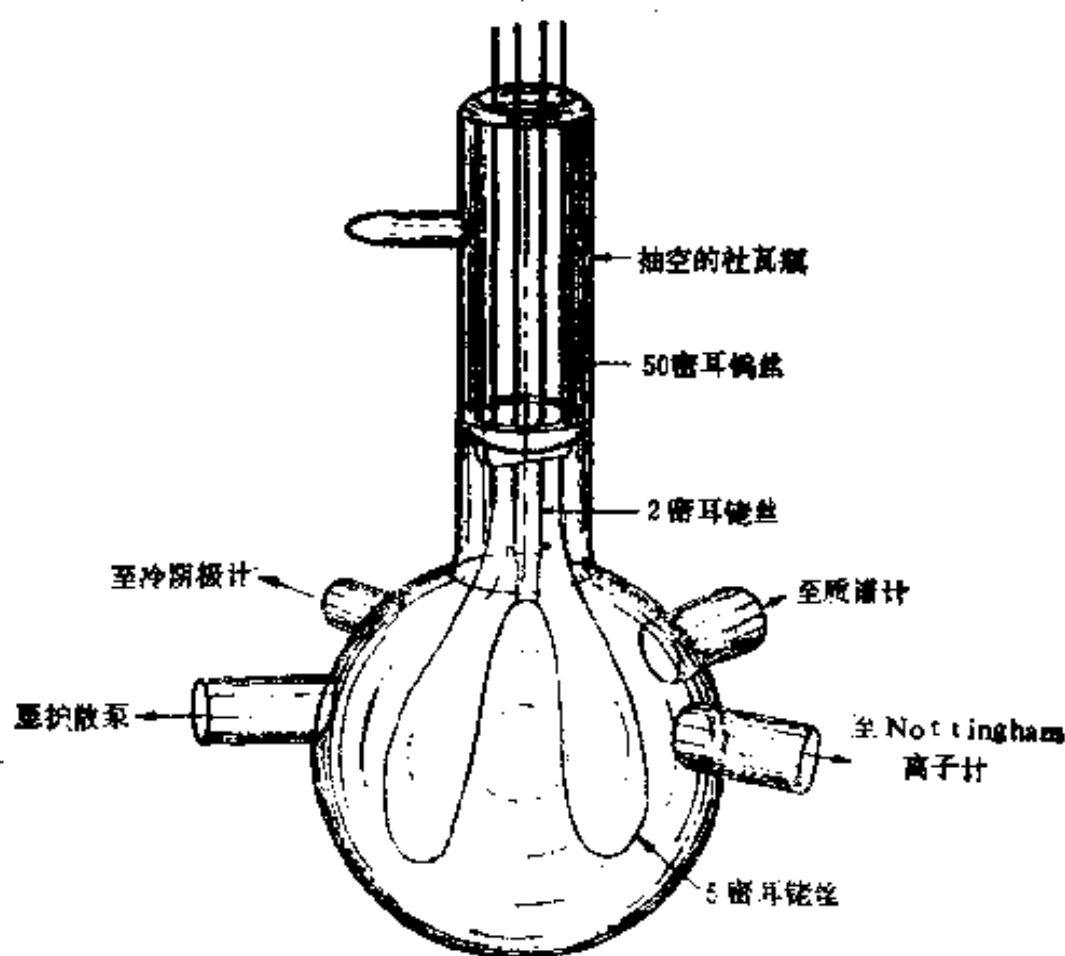


图 5 闪脱实验中所用的脱附池。

可以充满冷却剂使在吸附时保持丝于固定温度；典型的冷却剂是液氮及水。有两种型式的容器可用于池；一种是通常的冷端设计适用于研究氢及氮的脱附；另一种由特殊设计的杜瓦瓶所组成(图5)能焊接到反应池，这种设计大大地减少了冷却表面暴露于反应气的面积，而且也使这些面积与杜瓦瓶中冷却剂的液面无关。这种型式的容器较适于研究一氧化碳、烃类、氨以及其它可凝聚气体的脱附。

b. 超高真空计及其操作

闪脱谱仪中在原理上适合用作检测器的真空计有两种通用类型，即磁控管计及某些形式的 Bayard-Alpert 计；Redhead^[43]所发展的磁控管计是一种冷阴极离子计，具有磁场及径向电场，能测量 10^{-5} — 10^{-12} 托范围的压力。业已证明^[43,66]，在正常操作点(6000 伏特及 1000 高斯)，压力和离子流的关系在 10^{-9} 到 5×10^{-10} 托范围内是线性的；在更低的压力下关系式为 $I_i = CP^n$ ，指数 n 大约为 1.5。磁控管计的灵敏度比标准离子计约大 45 倍，因为它没有热灯丝，所以可测量氢及其他在热离子的离子计中会被热灯丝所分解的活泼气体的压力。磁控管计的这些特点看来使它理想地适于用闪丝技术研究乙烯、乙炔、氨及氢与金属表面的相互作用。然而有一些重要的限制，Redhead^[46] 声称冷阴极计并不适于精确压力的测量，因为它的高抽速是不易降低的。我们已经观察到一个可变化的抽速是取决于真空计沾污的状态；也观察到几乎在所有情况中真空计中离子流的振荡现象，频率和振幅两者都在变化。我们的经验是真空计的不稳定及离子流的振荡行为使这种真空计不适于作闪-丝测量。

Nottingham^[40] 离子计在两个重要方面不同于常用的 Bayard-Alpert 计。第一，圆柱形的栅极在顶端及底部密封，由此阻止了那些具有轴向速度分量的离子逃到计壁，从而增加了

收集极效能。第二，在壁上涂了氧化亚锡，通常接地，使壁的电位恒定，免除了交流拾波，这样增加了小的离子流的测量灵敏度，这些修改使 Nottingham 计的灵敏度为 Bayard-Alpert 计的 2 至 3 倍。

离子计也可作为泵，通过多种途径除去气体，清洁的电极或玻璃罩都能吸附一定气体，真空计可作为离子泵，在栅极外面所形成的离子被捕集在带负电的电极或壁上，在热灯丝上可能发生热解离，解离的产物由于附着或再结合到真空计壁上而被去除，在定量闪脱谱法中，将数据对抽气进行校正正是必要的，而且看来抽气速率越小校正后的数据就更为准确。在闪脱前仅等待稳定状态的到达就可使真空计的吸附抽气率得到降低。通过减少电子发射电流能降低离子抽率，但是因此也成比例地减少了测量压力所依赖的离子流，因此这种减少离子抽率的方法显然是有限度的。将灯丝紧靠着栅极，在栅极加上一个大的正偏压，以便从灯丝发射的电子在进入收集空间前只有很少的作离子化碰撞的机会，这种合适的真空计设计也将减少离子抽率。通过减少灯丝操作温度能够减少热解离作用，但是这样也降低了电子发射及离子电流。例如在 Nottingham 计中甚至在 20 微安发射的情况（几乎在所用范围的底部）钨丝的温度是 1600℃，这仍远高于氢快速热解离所需的温度（~900℃）^[21]。在 900℃ 只有用特殊低功函数的灯丝代替常规离子计灯丝才可获得足够的发射电流，即使如此将改进的真空计与对 10^{-9} 安培量程有快速响应的静电计组合起来仍然是可取的。作者^[38]以及 Hickmott^[22]所用的系统满足这些要求，下面将两者都叙述一下。在作者用以研究氢脱附特征的真空计中，将一个经过调整的 Bayard-Alpert 计^[44,46]的电极结构装架在半升体积的圆底烧瓶中（图 6），增加真空计的尺寸可减小对玻璃罩的加热但对系统的体积增加相当

大。在这个真空计中应用了两种低功函数灯丝，一种是涂有氧化钪的钨丝^[46]，它在 $\sim 1100^{\circ}\text{K}$ 给出 40 微安电子流，而在 $\sim 1400^{\circ}\text{K}$ 时给出 4 毫安。另一种为涂有氧化铯及氧化钡混合物的铂带，其正常操作条件是栅极-丝电压 +130 伏特，丝-收集极电压 +45 伏特，在此条件下此真空计的离子流是压力的线性函数。

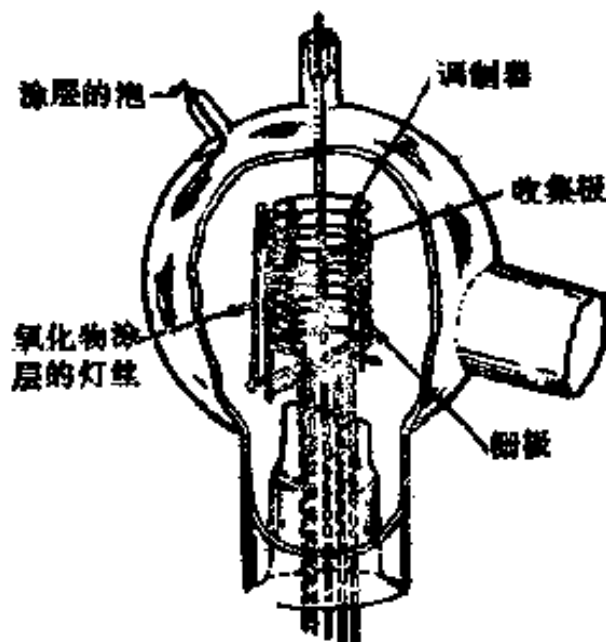


图 6 调制的 Bayard-Alpert 计^[2]。

氧化钪-钨灯丝在足够高的加热温度使所涂氧化物分解而被活化，灯丝的活性可能取决于系统中以后所用的气体，如烃类使达到一给定发射电流的温度增加；在氢中操作则能使活性恢复。结果是使灯丝被一层低功函数的金属(钪)所覆盖。在氧化物涂层的铂灯丝中，铂作为氧化物层的支撑体，发射从钡-金属氧化物混合物产生。这些涂物是多孔性的，因而其真实表面积相当大。在活化灯丝时必须小心，因为在高温长时间的加热会导致低功函数材料由于蒸发而损失。

Hickmott^[22] 用一个硼化镧涂层的钽灯丝代替钨丝中的一根以更改常规的 Bayard-Alpert 离子计^[2]。硼化物涂层灯丝的制备是将悬浮在醋酸戊酯中的六硼化镧细粉沉积在卷有 5 密

耳钼丝的 10 密耳的钼丝上,卷丝的空间能更好地用机械方式捕集硼化物,因此减少了六硼化钼的剥落损失。Hickmott 发现六硼化钼涂层应当很薄,以减少从灯丝上逸出气体(大部分是 CO)。涂层的灯丝在 $\sim 1600^{\circ}\text{K}$ 烧结 30 分钟,其后将灯丝活化,将离子计用 5 微安的栅极电流操作直至活化开始,以后灯丝温度可升到较高水平。要减少灯丝的出气可将离子计在高发射电流(即 1 毫安)操作直到系统压力变低了,这样当离子计在 50 微安或更小电流操作出气就可忽略了。

c. 分压分析器

在真空系统中连接一个灵敏的质谱计可以改进对真空的检测。质谱计在以下几个重要方面补充离子计的不足:第一,残余气及脱附气的组成都能测;第二,质谱计一般没有 X 射线极限;第三,质谱计的离子抽速比常用离子计要小得多。在闪脱试验中有多种分压分析器用作检测器,一种是高频质谱仪(omegatron)^[2,30],其操作原理是基于回旋加速器,共振的离子以阿基米德螺旋式抵达收集极,此仪器可分辨质量数到 30 的相邻的峰。高频质谱仪及所附带的静电计之响应时间太慢,因此不能用于闪丝技术进行动力学研究[除非用非常慢的加热速率^[31,32]],但尽管如此,它仍然是很适用于鉴定脱附产物。

其他质谱计如磁性扇形^[10]、电四极^[8]以及单极分压分析器所具有的收集极范围都不限大小,从而能为离子收集器连接离子流倍增器;这些质谱计可典型地测量 10^{-12} — 10^{-14} 托范围的分压,分辨相邻质量数至少可到 100,检测质量数可达 200,而且能在预先定好的质量范围扫描,速度可达每毫秒 1 原子质量单位。这些仪器很好地适合于快速检测闪脱实验中特定组分的分压;为此目的质谱计集中使用在所要知道的物种上,检测单一质量峰,并且电子倍增器输出连接到一个高速微微电流表上。

d. 超高真空条件的获得

在得到闪脱谱之前,系统按照以下步骤抽空,系统(图 4)最初用扩散泵抽到约 10^{-7} 托,然后将烤炉放上,以足够慢的速度把温度升到 300°C 而不使系统压力增加到高于 10^{-7} 托.当压力降到 1×10^{-7} 托将烤炉撤去,并将所有系统的金属部分广泛地脱气,经这样脱气后把烤炉放上,将图 4 中虚线所包括的系统加热到 350°C . 在此烘烤循环中,离子计的灯丝用 1 毫安发射电流操作,这样的电流高得足以阻止灯丝上发生吸附,也低得足以阻止玻璃外罩的过热.当系统中压力降到小于 10^{-7} 托之后,将烤炉关掉,并将离子计仔细地脱气.在这种情况下离子计所逸出的大部分气体被扩散泵所排除,因为系统太热,气体不能在壁上发生吸附.氧化物涂层的灯丝在活化时产生大量 CO ,因此在烘烤时活化可大大地减少灯丝的活化时间.在把真空计除气后,冷阱用液氮冷却并且将炉子撤去,然后将样品丝脱气,在这以后系统压力一般在 2×10^{-10} 托,而且能保持数周的时间.在此压力下的残余气体是 CO 、 H_2 及 H_2O .

在超高真空范围内,压力成为研究表面现象的一种常规手续.以上讨论并没有全面地论述超高真空的课题,但阐述了真空工作的基本原则,即系统中的最后压力是受气体逸出速率与排除速率的平衡所决定.关于真空技术的详细讨论及真空系统中所使用的各种元件在参考资料中列出^[11,13,48].

2. 温度的测量及控制

如果要从闪脱数据得到定量的动力学信息,就必须了解金属丝温度与时间的依赖关系.丝的温度最好是将丝作为一个电阻温度计来测量,把丝的加热速度改变并在预定温度终止加热亦是可取的.

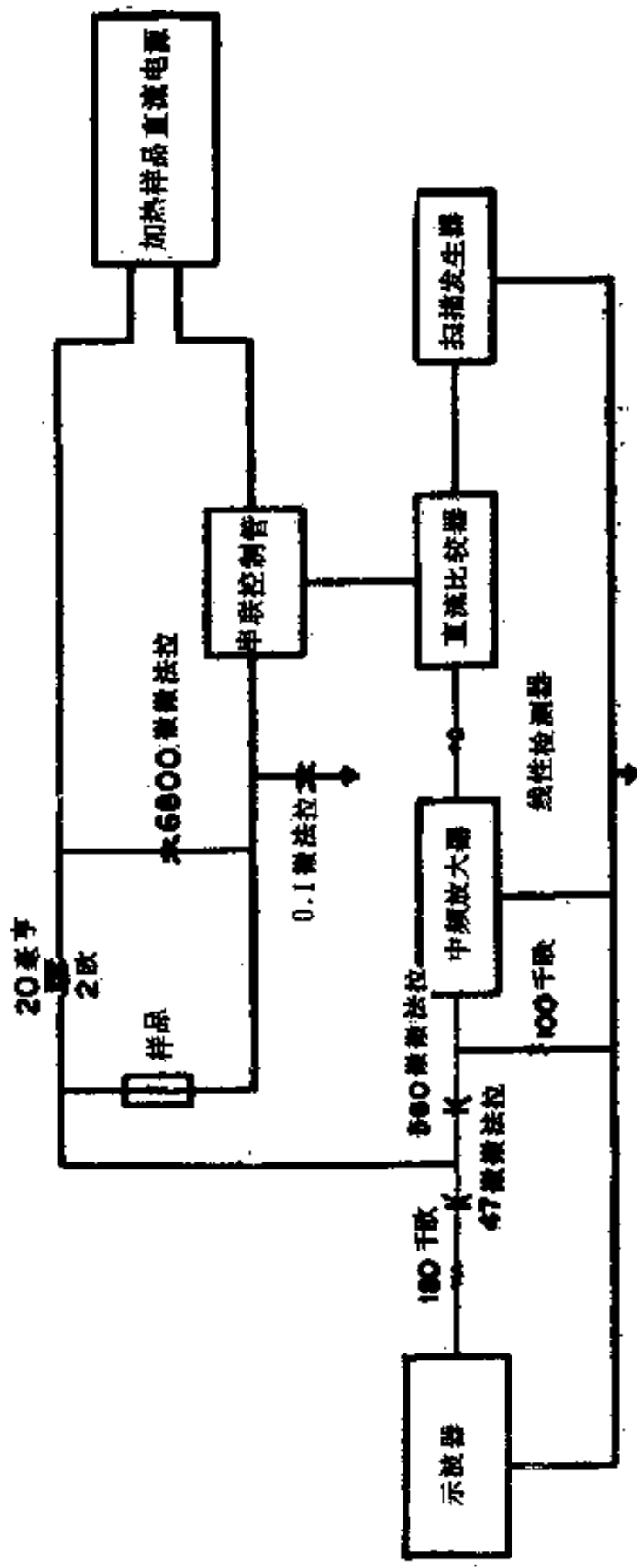


图7 Redhead 所用的温度控制装置简图[47]。

对于慢加热速度($\sim 25^\circ/\text{秒}$)可以用一个机械设备调节样品两端的电压来改变丝温。这是 Redhead^[47] 及其同事^[49,50,52] 所用的方法。对于比这要大一个数量级的加热速度,温度的调节更适宜用电子方法。温度-时间曲线的确切形式并不是必不可少,因为数据可通过任意的加热曲线而进行分析^[37]。

Redhead^[47] 发展了一个简单电路(图 7)以控制室温下电阻为 20 欧姆钨丝的温度扫描。样品电阻的监测是从一个稳定电源通很小的射频电流经过样品,正比于样品电阻的射频电压经放大后检测。所得到的信号与标准扫描电压对比,误差讯号用以控制提供给样品的直流电源。此种电路的优点在于标准扫描电压能随时间线性或倒数地改变,并且具有这样的形式使对钨丝样品的电阻-温度特性小的非线性有所补偿。

对于快加热速率($200-1200^\circ/\text{秒}$),丝($R_{300} \approx 2$ 欧姆)的加热可用一个能供给约 10^4 安培/厘米² 恒定电流密度的电源输出。典型的电源如图 8 所示,用这样的电路加热速度可在 ~ 50 到 $\sim 1200^\circ/\text{秒}$ 范围内变化,实验中丝两端的电压降可由记录器监测,对给定的电流这就是对丝电阻的直接测量,亦即丝的温度的直接测量。在一给定的实验中,丝最后达到的温度由如下方法测定:通过丝的电压降,用一个如图 8 所示的直流电平检测器(触发线路),当电压降达到某一预定值时,将触发线路上的继电器关闭,使电流从丝转到虚荷载。最后的温度由加到丝上的电流及触发线路上的电压来确定;电压在 0.5 到 9.5 伏特的范围内可以调节,相当于最终温度在 ~ 150 至 1700°K 的范围。在高温净化金属丝时触发线路是旁路的。

金属丝的电阻与温度的关系是通过测量浸在不同恒温浴退火样品的电阻而测定的,所用恒温浴是:液氮, 77°K ; 干冰-丙酮, 189°K ; 水, 295°K ; 沸腾丙酮, 325°K ; 沸腾水,

373°K; 沸腾一氯化萘, 464°K; 沸腾 Narcoil-10, 640°K. 图 9 为钨, 铀及铯的电阻比对温度的关系线.

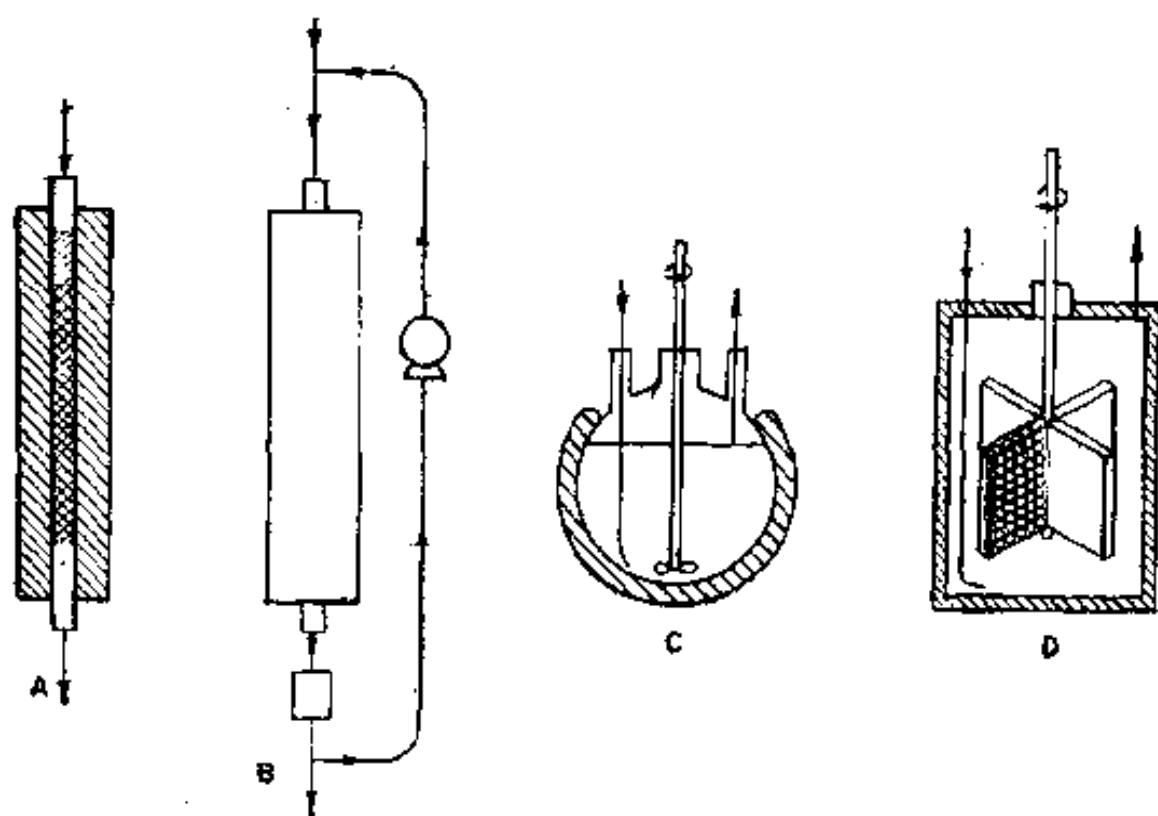


图 9 电阻比对温度 a, 铀; b, 铯; c, 钨.

在闪脱谱法中, 假设在任何一闪的时刻丝的温度除丝的靠近末端焊接于钨导线的小部分外, 在整个长度中是均一的. 在丝的长度中温度的变化可能由丝的不均一性所引起, 这是能够看出来的; 对于丝状样品一般并不成为问题. 但对于金属带样品这是很严重的. Hill 等^[22a]报道电阻温度计的办法不能用于测量薄的钨带温度. Ehrlich^[12]通过测量与丝接触的电位探针的电压降实际测定了在闪热时及在稳定态时的温度分布, 他发现在 200—1480°K 的整个温度范围内, 丝温度在闪热时比稳定态时要均一得多, 更精确地讲, 丝偏离稳定态越

远, 温度分布就越均匀, 而这用 电流密度 5×10^4 到 1×10^4 安培/厘米² 就可达到。

3. 闪脱实验

系统抽空如前述情况, 将离子计脱气并把低功函数的丝小心地活化, 当系统压力为 3×10^{-10} 托或更小时, 将可调泄漏阀关上, 把气体安瓿打开, 丝通过高温闪热使之净化尔后保持在某一较低温度使无吸附发生; 显然对于在闪热及进气温度之间在丝上有分解的气体, 这种技术必须进行修改。在这种情况下, 闪热净化必须在进气之前在超高真空中进行, 用以隔离池和泵的 玻璃磨口气体阀要调节到使抽速非常小 (~ 50 厘米³/秒), 然后小心开启到气源的阀, 直至池内压力增加到大约 1×10^{-8} 托, 当池中压力稳定后, 把丝冷却并在进气温度下 (如 100 或 300°K) 放置不同的时间使之吸附。吸附之后丝就在所要的加热速度下闪脱, 将总离子流、分离离子流及金属丝两端的电压降作为时间的函数记录下来。在给定实验中通常在一个双笔记录仪上只记录其中两个变数。脱附循环终了时把丝净化并保持在不发生吸附的温度 (对 H_2 而言 $\sim 800^\circ\text{K}$), 为了不改变阀的位置, 脱附的气体就通过部分关闭的阀抽走, 只是在压力降到早先的数值时再开始下一个吸附周期。

按照上述程序从脱附谱线动力学分析以得到定量结果, 亦即最多对脱附过程中的抽空损失量必须作一小的校正。在研究多峰的脱附谱线时此程序需作修改, 在这种情况下气源的阀应当打开, 直到池中压力增加到约 5×10^{-8} 托, 而这时通到泵的阀是打开的, 脱附实验再如前述进行。较高的抽速对重叠峰能有较好的分离, 但脱附谱图则不能作精确的动力学分析。

C. 结果

1. 双原子气体的脱附特性

a. 氢

在钨上低表面覆盖度的典型氢脱附谱线示于图 10, 此曲线是从样品闪脱时离子流的变化所得到的归一化表面覆盖度, 曲线再用式 (9a) 及 (9b) 分析, 结果示于图 11, 用二级反应所作的图为一一直线表明 H_2 从钨上脱附速率的控制步骤

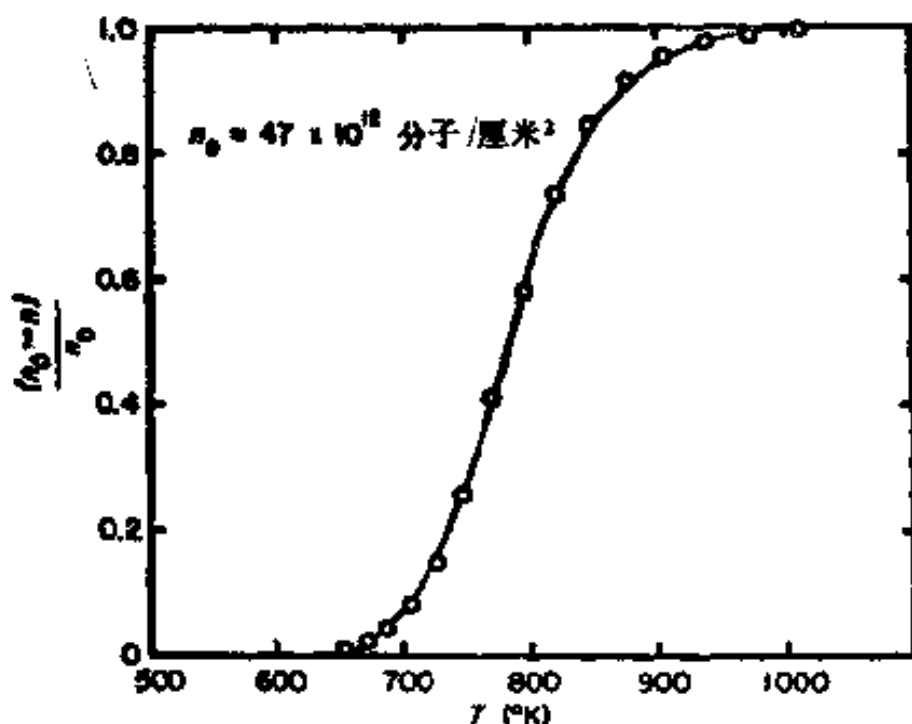


图 10 钨在 300K 进氢的脱附.

是一个二级过程;此有力地认为氢在表面上是独立的、可流动的氢原子, 从二级图线上所测定的脱附活化能是 35 千卡/克分子, 从式 (9b) 计算的频率因子为 2×10^{-3} 厘米²/分子·秒, 从二维的刚球体碰撞理论所计算的氢频率因子 $\sigma(\pi kT/m)^{1/2} \approx 3.6 \times 10^{-3}$, 二者是相当符合的. 为了检验方法的一致性, 式 (8) 用一个计算机数值积分得到 n_0 、 ΔH 及 ν 的值, 经计算

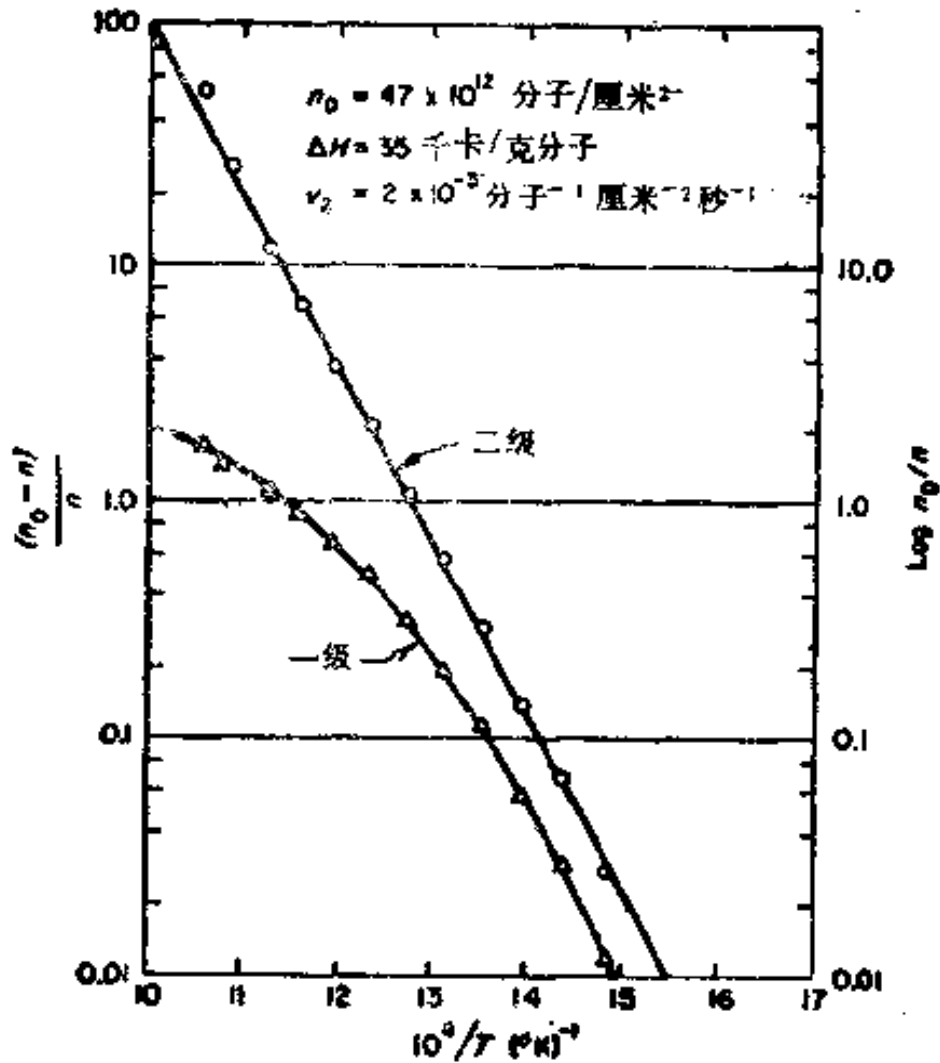


图 11 在 300°K 进气, 钨上氢的压力-温度数据用一级与二级动力学分析.

得到的点(圈)标在图 10 脱附曲线上.

氢在钨上覆盖度小于 50×10^{12} 分子/厘米² 时, 用二级作图是有一个恒定斜率的直线, 这说明对于低覆盖度而言, 在脱附时脱附活化能的变化是可忽略的. 图 12 为氢在钨上于 300°K 当增加最初进样量时所得到的典型归一化脱附谱线. 当最初进样量较大时, 开始逸出的温度以及脱附完全的温度皆向较低方向位移, 这种行为就是二级过程的特征^[12]. 在 n_0 的值大于 50×10^{12} 分子/厘米² 时, 同二级作图线性的偏离成为很明显而且斜率下降(图 13)表明活化能降低. 这种对直线的

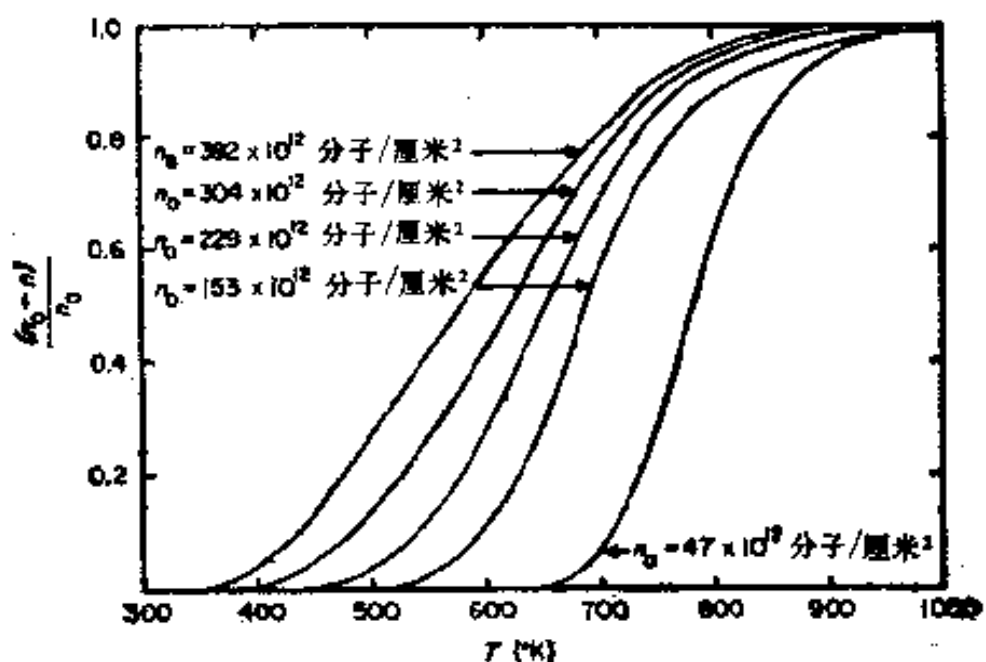


图 12 氢在钨上增加初始覆盖度的归一化脱附谱线。

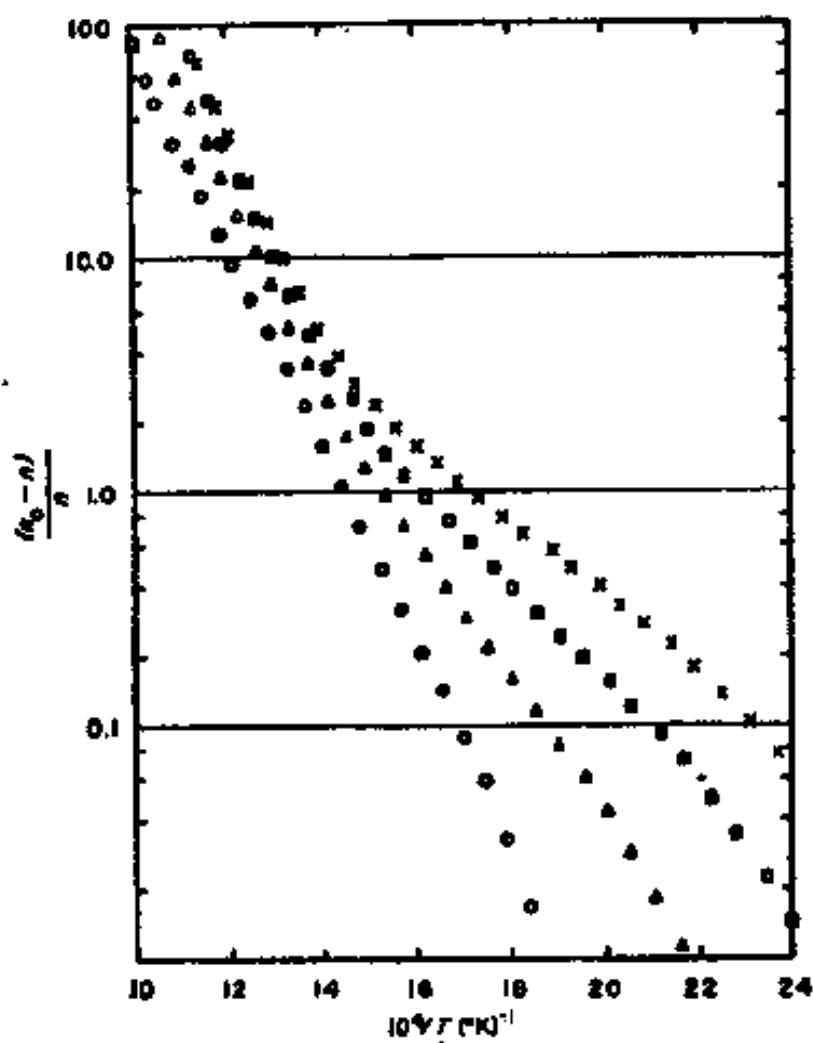


图 13 在不同初始覆盖度时氢从钨脱附,按二级反应分析: (○) $n_0 = 153 \times 10^{12}$ 分子/厘米², (△) $n_0 = 229 \times 10^{12}$ 分子/厘米², (□) $n_0 = 304 \times 10^{12}$ 分子/厘米², 及 (×) $n_0 = 392 \times 10^{12}$ 分子/厘米²。

偏离是对随覆盖度增加脱附活化能改变的量度。如果我们假设脱附热为线性变化(即 $\Delta H = \Delta H_0 - \alpha n$)*, 那么 α 参数可用在低的初覆盖度的数据所得到的 ΔH_0 及 ν 来测定, 这里 αn 量与 ΔH_0 相比可忽略不计, 让一个计算机对 α 进行最小值的常规检索, 应用这种方法所得结果汇集在表 I.

表 I 在钨、铌、铯上氢的进样量与脱附动力学参数

	$n_0 \times 10^{-12}$	(厘米 ² ν / 分子/秒)	ΔH_0 (千卡/克分子)	$(n_0)_{\max}^a \times 10^{-12}$	α (卡/克分子/10 ¹² 分子/厘米 ²)
钨	47	2×10^{-3}	35	400	28 ± 2
铌	38	2.2×10^{-2}	24	230	14 ± 1
铯	20	1.3×10^{-3}	18	100	24 ± 2

* $(n_0)_{\max}$ 为用以测定 α 的最大初覆盖度.

在给定温度及压力时, 可以通过增加吸附时间直到 n_0 值恒定来获得 n_0 的最大值, 氢于 300°K 和 5×10^{-8} 托下在钨上吸附最大量为 4.8×10^{14} 分子/厘米²

设 $\Delta H = \Delta H_0 - \alpha n$ 可能过分简化了 ΔH 与进样量的关系, Rigby^[50] 用一个慢线性扫描脱附 (27°/秒) 研究在室温进样的氢在钨上的脱附, 当清洁丝用氢饱和, 所得脱附谱包含三个 β 峰 (图 14). 只有当脱附时把氢压保持大于 10^{-6} 托时才可观察到 325°K 的峰, 高温 β_2 氢峰 (~600°K) 具有二级活化能 28 千卡/克分子, 但是当表面覆盖度增加时, β_2 峰的极大值行为并不具有二级过程的特征^[47], 这归因于氢在系统

* 原则上, 有一种明确地测定脱附活化能随覆盖度而变化的方法; 即在不同的初覆盖度下得到一组脱附曲线, 然后对每一条曲线可得到一个在固定覆盖度而不同温度的 dn/dt 斜率值; 因此在 n 恒定时将 $\ln(dn/dt)$ 对 $1/T$ 作图, 即得到在给定表面覆盖度下的脱附热. 可惜的是在高闪脱速率时不可能精确地测量 dn/dT 以使这个方法有用; 而在慢闪脱速率 (<20°/秒) 时能稍精细地测量平均 dn/dT , 但在这种情况下丝温度的非均一性使解释复杂化^[51].

壁上可逆吸附的影响。β₁峰极大值发生在 405 及 470°K，其相应的一级脱附活化能为 26，29 千卡/克分子，这假设指前因子为 10¹³秒⁻¹。然而，正如 Rigby 所曾指出，这些脱附过程的真正动力学级数是不能够测定的。

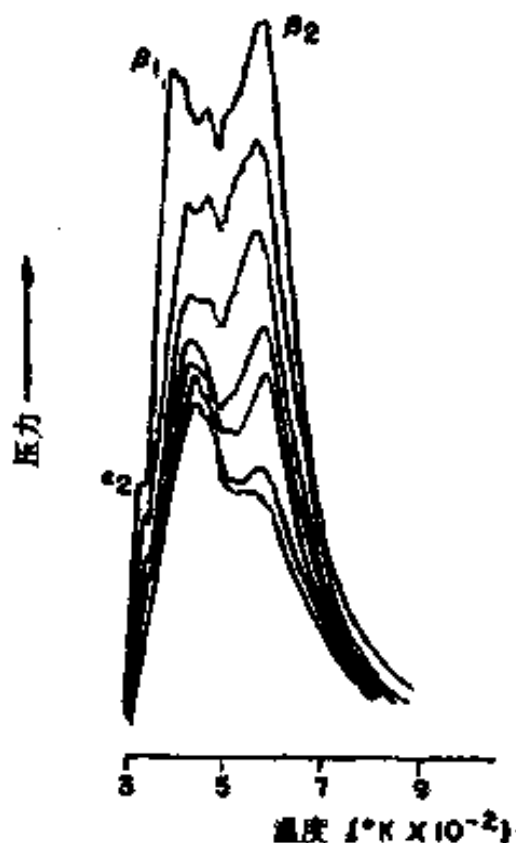


图 14 氢从钨脱附，进样在 300°K，用慢加热速率^[40]

在低温 (~100°K) 下对大多数金属的氢吸附表明至少有两种结合态^[23, 26, 42, 63]。图 15 是在 100°K 进样的氢从铌上脱附的典型谱图。低温 α 峰在 β 峰达到 70—80% 饱和后才成为很明显，这和氢在钨上低温时^[37] 的行为是相似的；α 峰发生在高温 (280°K)，与钨的 180°K 相对比，因而铌上的 α 峰不像是分子氢吸附的结果，可认为是结合能小于 β 氢峰的原子氢吸附的结果。这些峰由于是重迭的峰没有一个能够用现在的方法去分析 [式 (9a) 及

(9b)]；但是吸附物种的性质能够通过在这些金属上的氢及氘同位素混合的研究弄清楚，这方面将在 II 节，C，2 中讨论。

b. 氮

从钨上脱附氮已经有很多的研究^[4, 14, 15, 41]，对总的脱附特性有了普遍一致的看法，但最近对某些结合状态的精细结构则有所争论^[31, 44, 51]，然而由于这些广泛工作的结果，使氮在钨上的体系为校正闪脱-金属丝技术提供了很好的基础。

在 300°K 进样的氮从钨上的闪脱典型曲线示于图 16，闪脱速率约为 900°/秒，低温 α 峰在 400—500°K 范围脱附，而

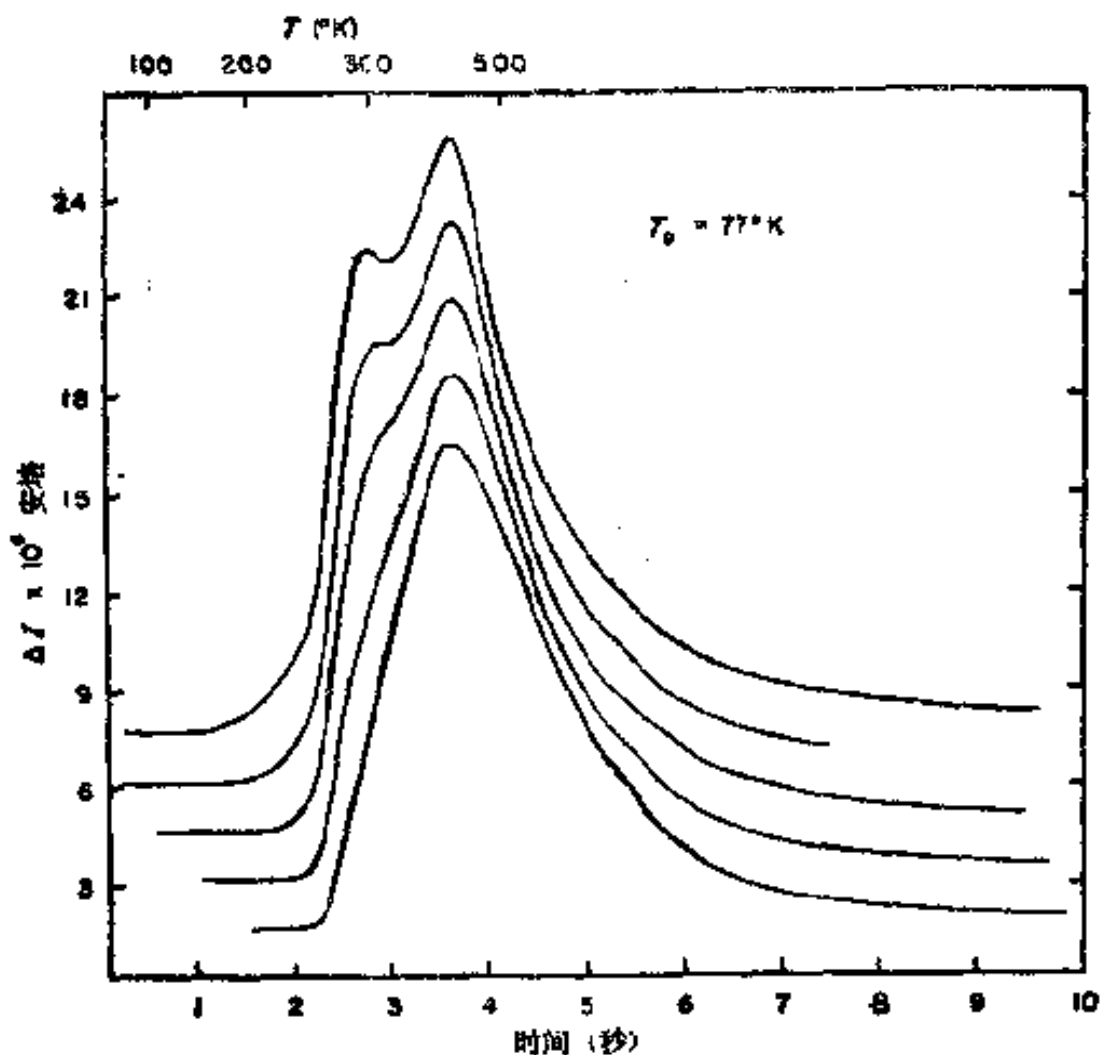


图 15 在 100°K 增加初始进样量的氢从铌上脱附。

高温 β 峰从 1350 到 1900°K 脱附；这两个峰都能用式 (9a) 及 (9b) 分析，因为有很大的温度范围 ($\sim 900^{\circ}\text{K}$) 分开这两个峰而且不存在离子计的抽气。 α 及 β 峰的压力-温度数据的动力学分析示于图 17。

Rigby^[51] 也研究了氮从钨上脱附，他用 $27^{\circ}/\text{秒}$ 的线性加热速率，他的结果示于图 18，表现出有一 β_1 峰而在快速加热谱线中则未能发现(与图 16 比较)，此 β_1 峰的极大值当覆盖度增加时并不向低温位移，表明它是一级脱附，假设指前因子为 10^{13}秒^{-1} ，Rigby 得到 β_1 相的一级活化能为 73 千卡/克分子，正如将在后面讨论到的， β_1 及 β_2 峰都存在同位素交换作用，考虑到这些事实以及定量分析紧密缔合的峰的困难，作者

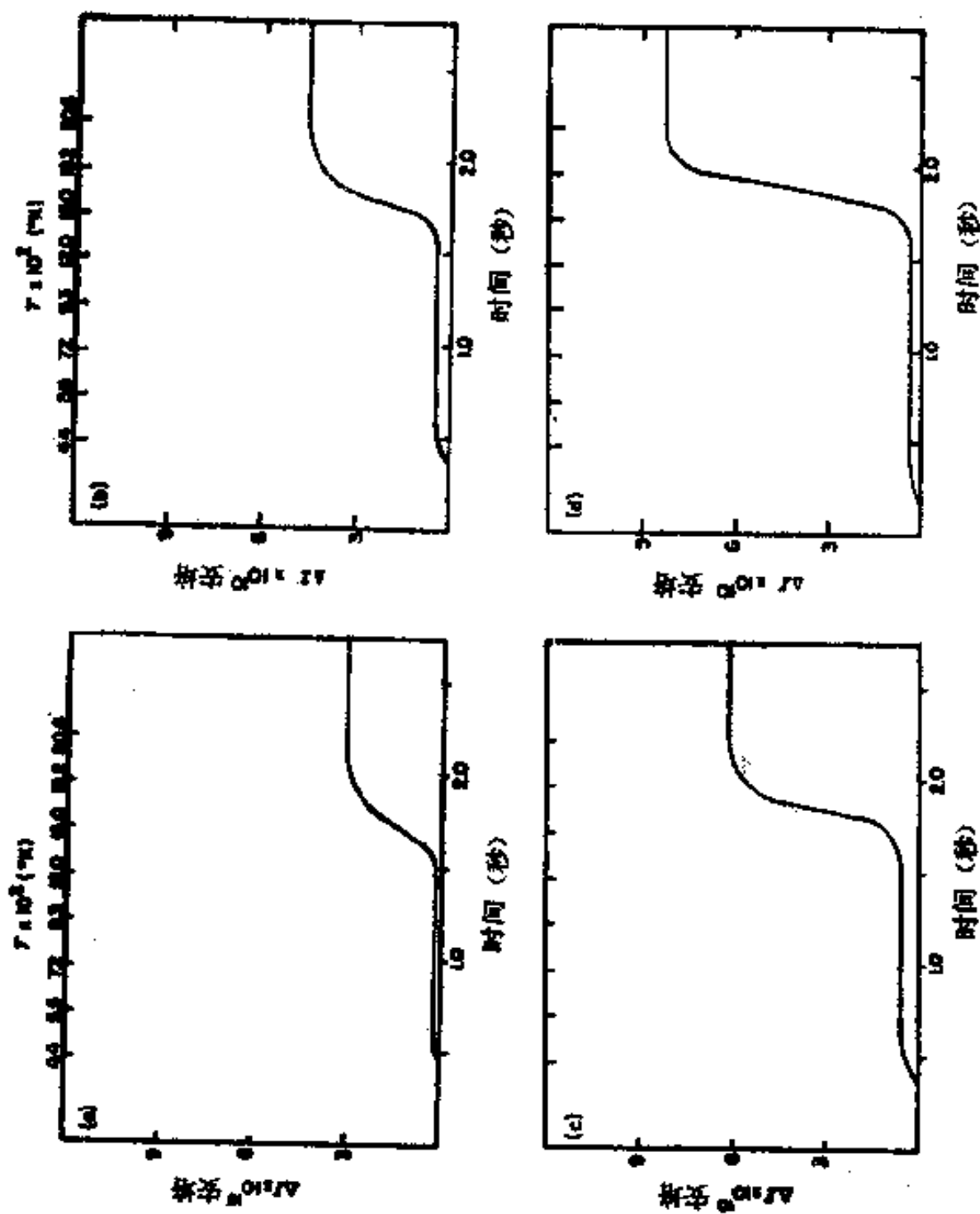


图 16 在 300K° 增加初进样量的氮从钙上脱附, (a) $n_0 = 78 \times 10^{12}$ 分子/厘米², (b) $n_0 = 114 \times 10^{12}$ 分子/厘米², (c) $n_0 = 150 \times 10^{12}$ 分子/厘米², (d) $n_0 = 206 \times 10^{12}$ 分子/厘米²

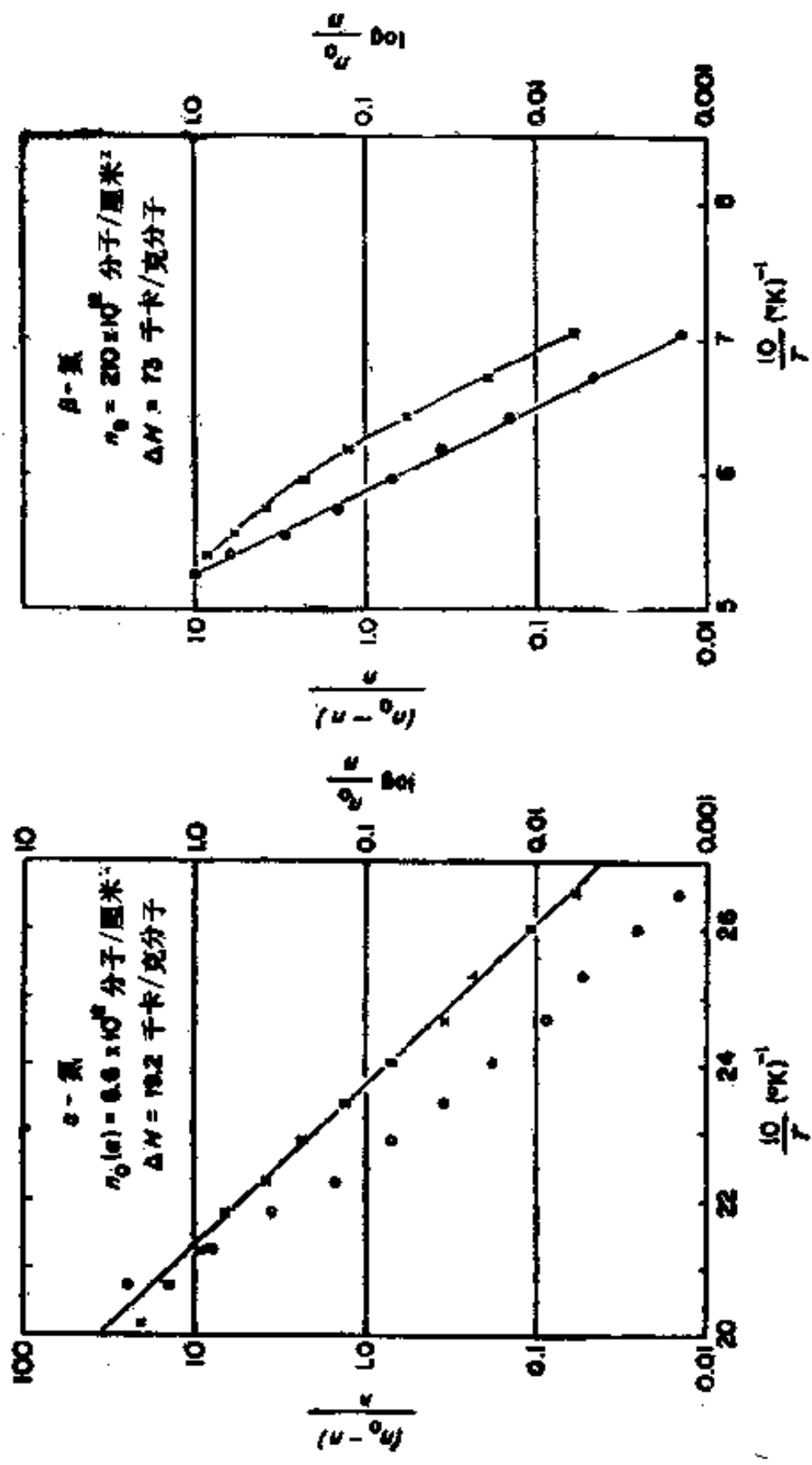


图 17 氮从铁上脱附的分析, (×) 以一级反应 (○) 以二级反应.

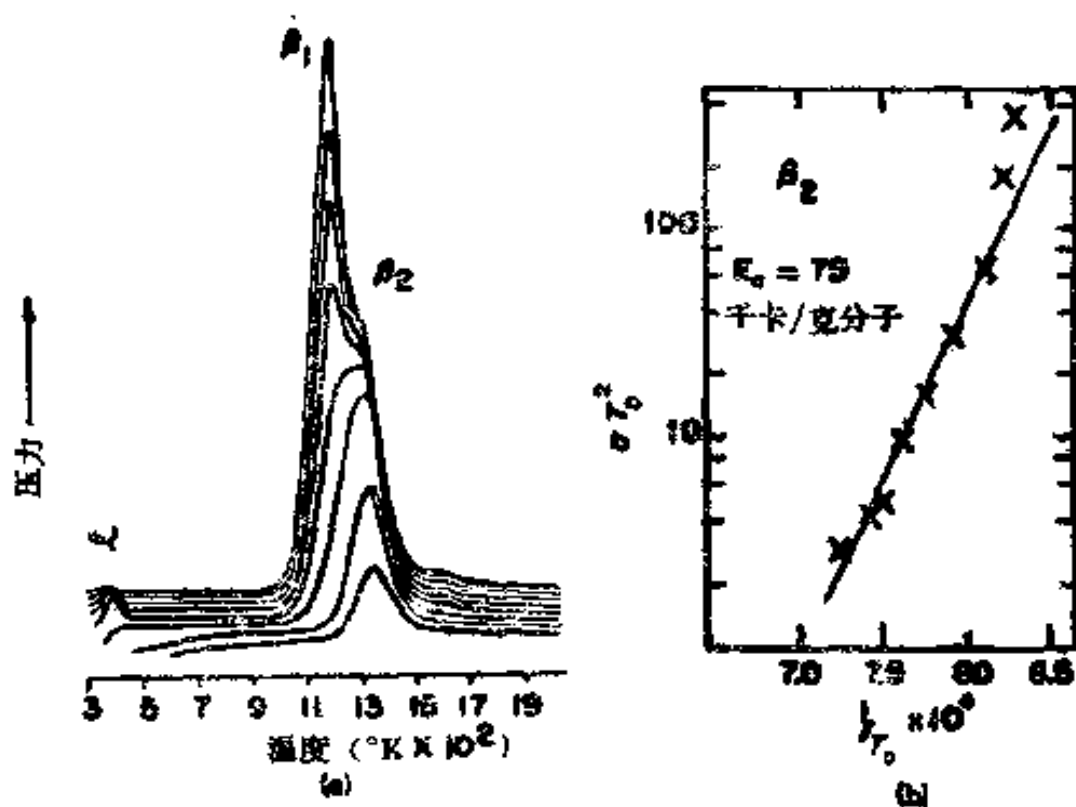


图 18 (a) 随 300°K 初进样的增加, 氮从钨的脱附谱线, 所用加热速率为 $27^\circ\text{K}/\text{秒}^{[11]}$; (b) 低覆盖度时氮的 β_2 脱附相, 以二级作图。

感到对 β_1 动力学级数的测定产生某些怀疑是可以的。

氢-钨与氮-钨这两个例子清楚地表明两种闪脱谱方法的优缺点; 应用快速加热及抽速为零的方法, 更有助于对含有很好分离相的脱附谱线作精确分析; 另一方面, 慢加热速率与高的抽速联用较适用于解迭和解析含有部分分离峰的脱附谱线。

2. 双原子气体同位素混合物的脱附特性

在吸附-脱附过程中的同位素混合研究, 在实验上是相当简单的, 而且常常有力地补充由其他表面性质研究所获得的信息。

a. $\text{H}_2\text{-D}_2$ 交换

假如氢和氘以原子吸附, 在脱附时任意地结合, 则在脱附产品中能很容易地得到 H_2 、 HD 及 D_2 的预期分布, 设 P_{H} 及

P_D 分别为氢和氘原子在表面的分数, n_{H_2} 、 n_{HD} 及 n_{D_2} 分别为 H_2 、 HD 及 D_2 在脱附产品中的克分子数, 则

$$n_{H_2}:n_{HD}:n_{D_2} = P_H^2:2P_HP_D:P_D^2 \quad (15a)$$

$$1:\frac{n_{HD}}{n_{H_2}}:\frac{n_{D_2}}{n_{H_2}} = 1:2\frac{P_HP_D}{P_H^2}:\frac{P_D^2}{P_H^2} \quad (15b)$$

质谱计的离子流会反映 H_2 、 HD 及 D_2 的平均速度差别; 如果 $I_{H_2}^+$ 、 I_{HD}^+ 及 $I_{D_2}^+$ 为相应的离子流, 最后就得到

$$1:\frac{I_{HD}^+}{I_{H_2}^+}:\frac{I_{D_2}^+}{I_{H_2}^+} = 1:1.63\frac{P_HP_D}{P_H^2}:\left(\frac{1}{2}\right)\frac{\sqrt{2}P_D^2}{P_H^2} \quad (16)$$

表 II 中汇集了在铯, 铷及钨上于 $300^\circ K$ 进气的 H_2 - D_2 交换实验结果, 从表 II 明显地看出脱附相中的同位素在实验误差范围内是统计地分布, 而周围环境中的分布显然是非统计的. 此结果同氢在这些金属上吸附的流动吸附原子模型是一致的.

表 II 样品丝*脱附产品中的氢同位素分布

样品	吸附时间 (分)	环境分布	产品分布
铯	4	1.00:2.26:1.28 ^b	1.00:1.54:0.63 ^b
		1.00:1.16:1.12 ^c	1.00:1.31:0.64 ^c
	10	1.00:2.23:1.25 ^b	1.00:1.48:0.55 ^b
		1.00:1.14:1.18 ^c	1.00:1.32:0.58 ^c
铷	3	1.00:2.24:1.39 ^b	1.00:2.09:1.09 ^b
		1.00:0.83:1.19 ^c	1.00:1.77:1.08 ^c
	6	1.00:2.52:1.60 ^b	1.00:2.08:1.15 ^b
		1.00:0.80:1.37 ^c	1.00:1.75:1.12 ^c
钨	5	1.00:0.60:0.09 ^b	1.00:0.68:0.12 ^b
		1.00:0.23:0.22 ^c	1.00:0.68:0.12 ^c
	10	1.00:0.55:0.05 ^b	1.00:0.65:0.11 ^b
		1.00:0.10:0.24 ^c	1.00:0.61:0.12 ^c

a 氢和氘混合物在 $300^\circ K$ 进样.

b 统计的分布.

c 观察到的分布.

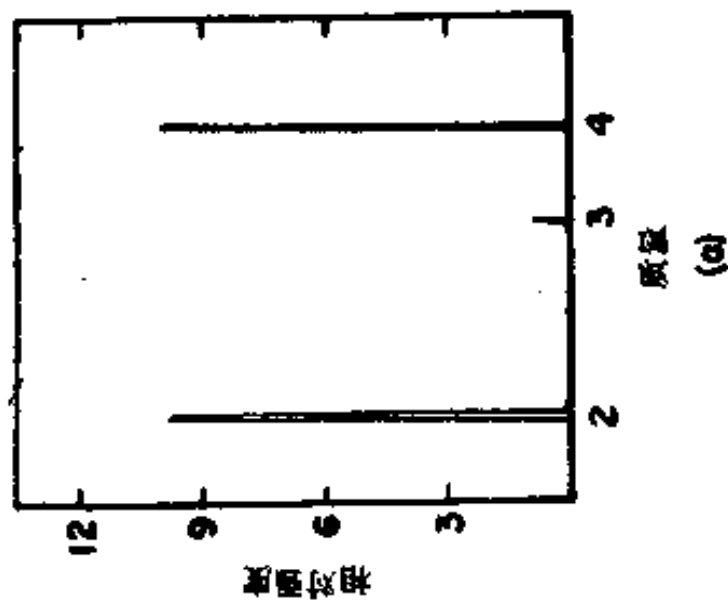
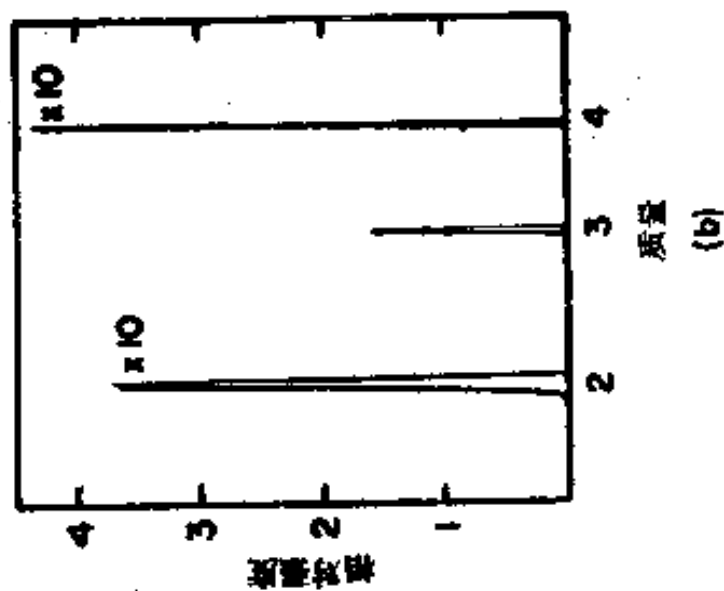
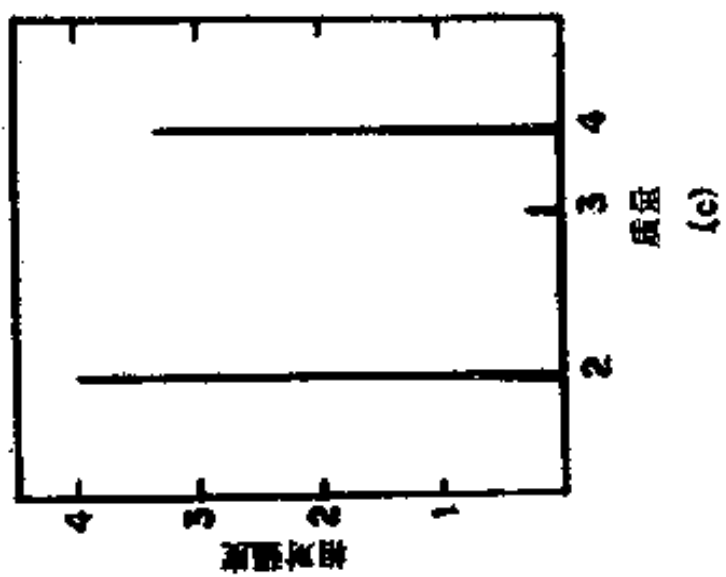


图 19 环境中氢同位素的平衡分布:
(a) 铈, (b) 铈, (c) 铈.

氧化物涂层金属丝的离子计操作温度会使周围环境中的 HD 增加，这个问题在只用质谱计记录每个物种压力变化时可明显地减少，在此情况下少量存在于周围环境中的 HD 来自在质谱计丝上的交换(图 19)。当应用闪-丝技术研究在铌、铯及其他低熔点金属上的 H_2 - D_2 交换时，一定要很小心地避免在高温净化时沉积一层金属薄膜，因为这将导致在周围环境中大量的 HD。

在这些金属上的低温($100^\circ K$) H_2 - D_2 交换是很不一样的；在铌上(图 20a)对 H_2 , HD 及 D_2 可观察到两个峰；高温 β 峰和低温 α 峰的比值对所有这三个物种都是相同的，表明不管是 α 峰还是 β 峰都来自原子吸附物种，其结合能 α 氢要比 β 氢小，但并不小得很多。对于钨(图 20b)其 α 峰和铌的 $280^\circ K$ 相比，出现于远为低的温度 ($\sim 170^\circ K$)，而且如果丝是用 H_2 及 D_2 的混合物进样则几乎不给出 HD；因此在 α 峰中同位素混合是可忽略的，所以 α 峰能用分子态吸附氢来解释，但是注意下述的情况是重要的，如果 H_2 是以原子态吸附而在邻近点上成对的吸附原子并不能独立地流动，则也可得到同样的结果。在此情况下后一种模型更为可能。

b. $^{28}N_2$ - $^{30}N_2$ 交换

在 $300^\circ K$ 进气的氮从钨上脱附^[14]至少包含两个峰， α 及 β 。 α 相在动力学上是一级的， β 相是二级的，活化能分别为 ~ 20 和 ~ 75 千卡/克分子。这些结果表明 α 相是由化学吸附的分子氮生成的，而 β 相则是由原子氮生成的。在钨上吸附 $^{28}N_2$ 及 $^{30}N_2$ 混合物，其脱附产物中氮同位素的分布表明 α 峰确实是分子氮，因在脱附谱中不存在 $^{29}N_2$ (图 21)。结合牢固的 β 相在脱附时同位素混合很完全，表明在这个状态中氮是以原子形式吸附的，证实了脱附动力学是二级的。由于在脱附产物中一氧化碳也是在质量数为 28 时被检测出来，因此对于

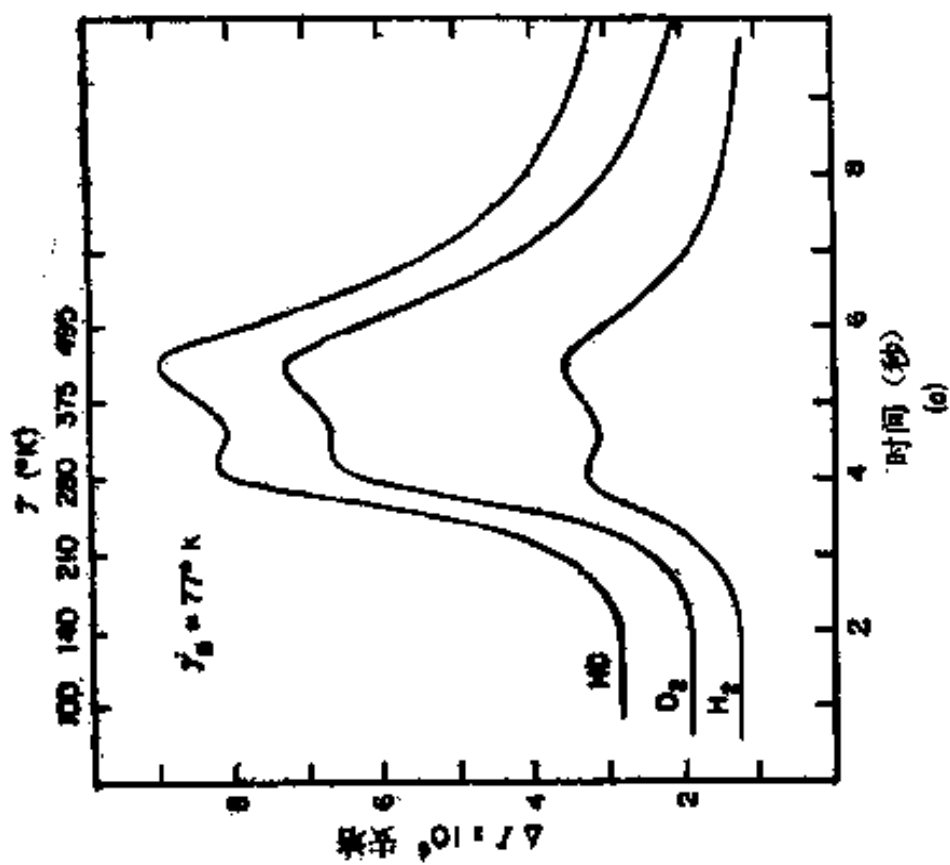
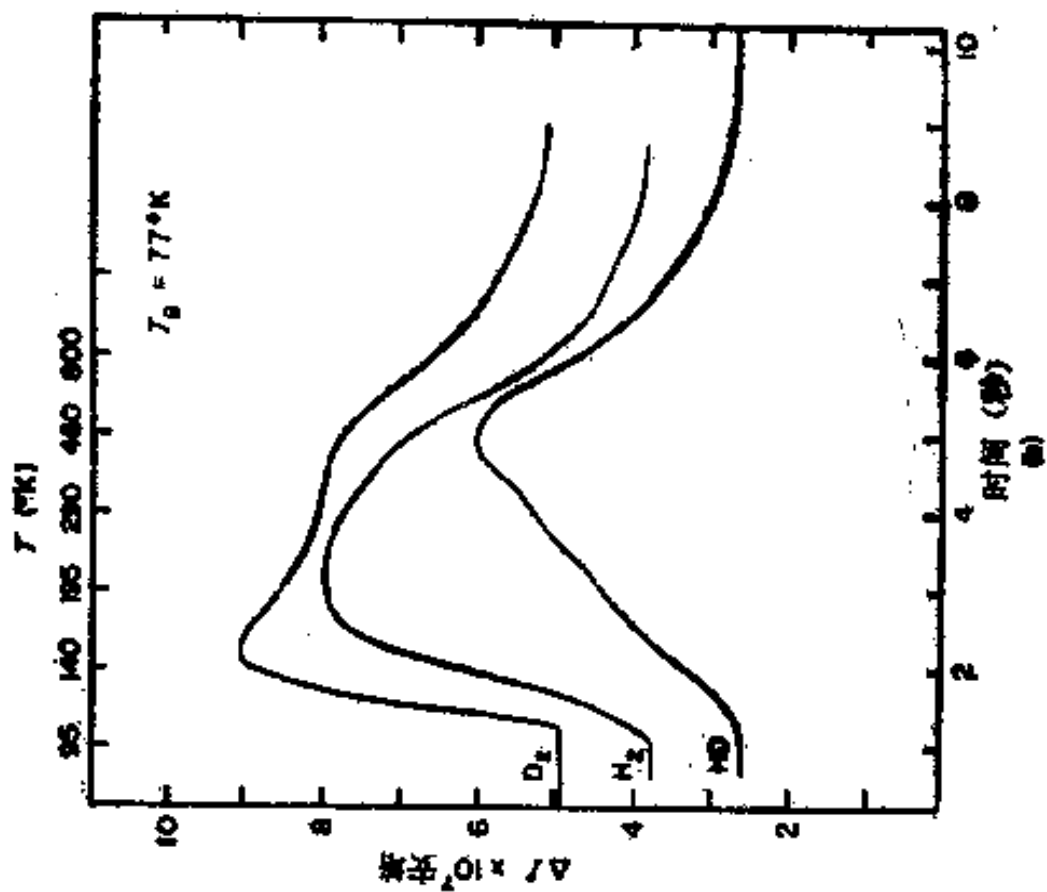


图 20 氢同位素脱附谱线: (a) 铀在 $100^\circ K$ 进样, (b) 铀在 $100^\circ K$ 进样.

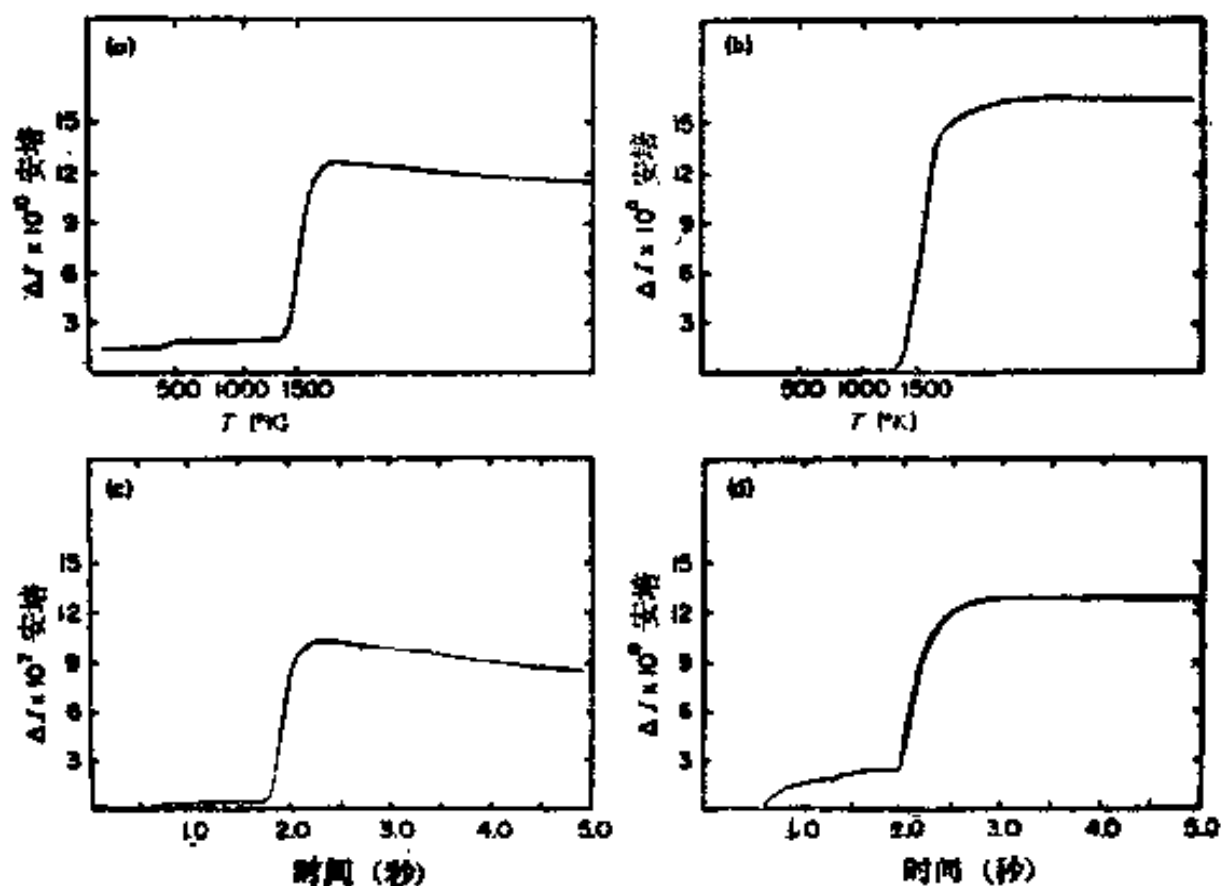


图 21 在 300°K 以 $^{28}\text{N}_2$ 与 $^{30}\text{N}_2$ 混合物进样，从钨上氮同位素的脱附谱线：(a) 总压，(b) 质量数 29，(c) 质量数 28，(d) 质量数 30。

闪脱中质量数为 28 的峰，由氮所贡献的部分要从 $^{28}\text{N}_2$ 及 $^{30}\text{N}_2$ 的裂解图样中所存在的物种比例值来测定，所以对一给定吸附时间要得到五根脱附曲线，质量数各为 14、15、28、29 及 30。

Rigby^[31] 和 Madey 及 Yates^[31] 也研究了钨丝上的氮同位素脱附，在 300°K 用 $^{28}\text{N}_2$ 及 $^{30}\text{N}_2$ 的混合物进样。除了发现在 α 相无混合而在 β_2 相有混合而外，他们还发现在 β_1 相有完全混合，其动力学为一级^[31]。他们^[31]用四中心的吸附络合物来解释此种 β_1 氮同位素混合行为，络合物中的四个氮原子都同表面成键。

3. 烃类的闪脱

烃类在热丝上非常容易发生热分解，而在冷表面上则容易发生凝聚作用和/或物理吸附，因此用闪-丝脱附谱法研究它们是困难的。低功函数灯丝的离子计能减少烃类在热丝上的分解，但并不能消除此作用^[20]。在系统中金属的总量应当尽量减到最少，虽然有些量是必不可少的，如真空计部件及阀；但在流动系统中操作并使试验气体的供应速率远远大于烃类在饱和金属部件的分解速率，那么分解产物所产生的沾污效应可以减小。用这样的办法金属部件上所生成的分解产物很容易减少到小于周围环境中的 2%。正如前面所述的，具有高流速及高抽速的系统中很适合于把复合脱附峰分解开，但是数据不能进行确切的动力学分析[如对式 (9a) 及 (9b)]，因而数据必须用近似的分析方法，如 Redhead 的方法^[47] [见式 (13) 及 (14)] 来处理。

在铱上于 5×10^{-8} 托进乙烯 8 分钟的典型闪脱曲线示于图 22，图 22a 表明在 300°K 进乙烯的铱上存在一个脱附过程，脱附范围 ($360-700^\circ\text{K}$) 大致是在另外一个场发射研究中^[3] 所观察到功函数显著增加的范围，后者是用氢脱附来解释的。质量数为 2 的谱线表明氢是主要脱附产物，在脱附产物中也可观察到乙烯约 5%，这在另外的实验中监测到质量 26 及 28 而得到证实。脱附的温度范围 ($360-520^\circ\text{K}$) 强烈地意味着来源于化学吸附，乙烯或者来自化学吸附的乙烯(这充其量是在脱附温度下的一个次要的表面组分)，或者来自其他化学吸附表面物种的分解或加氢。在 100°K 铱上进气的乙烯脱附谱线基本上同在 300°K 所得到的一样，只是在 $\sim 110^\circ\text{K}$ 产生一个乙烯的低温峰，可能是由于物理吸附乙烯的脱附(结合能 5—7 千卡/克分子^[47])。

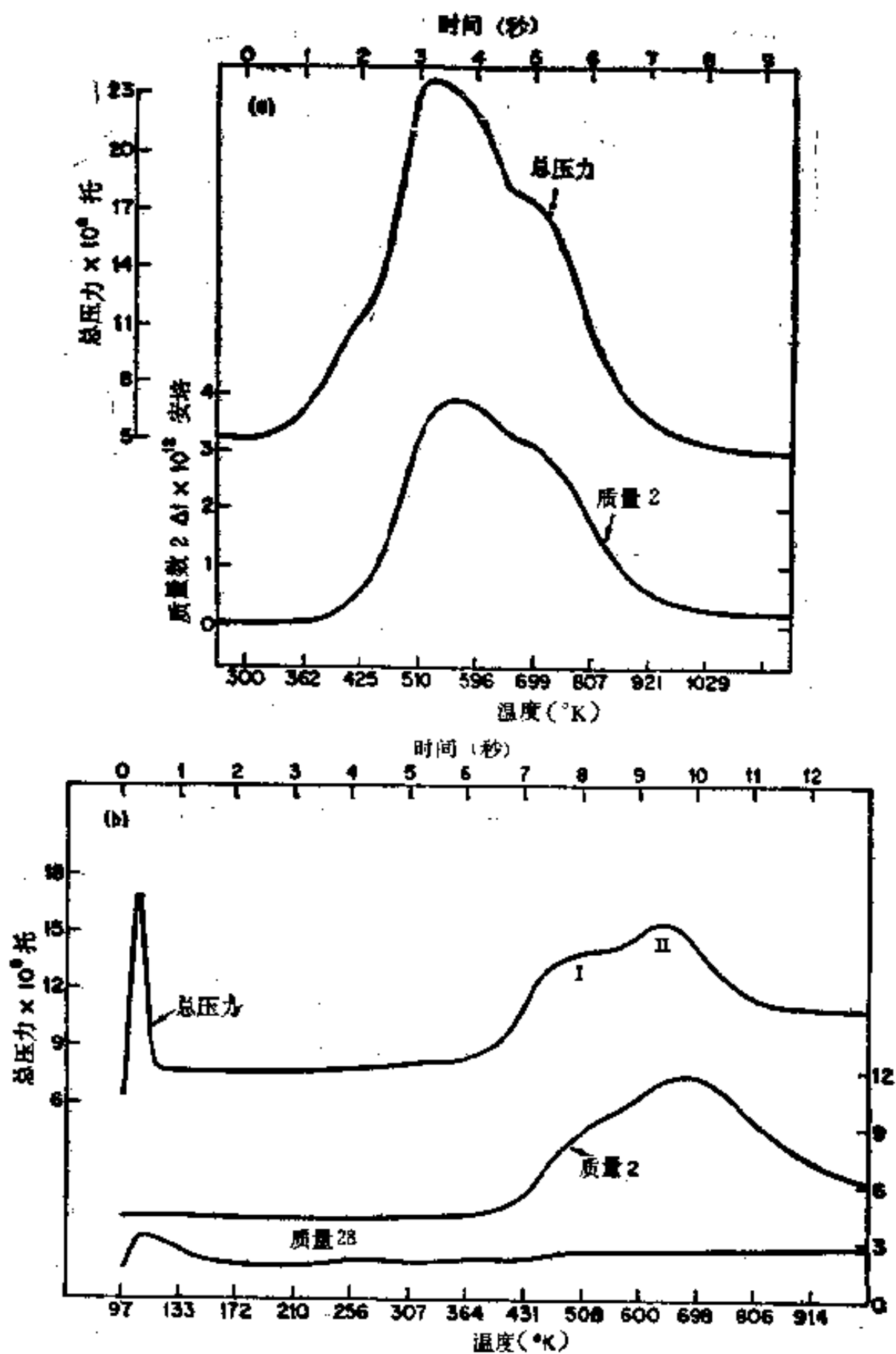
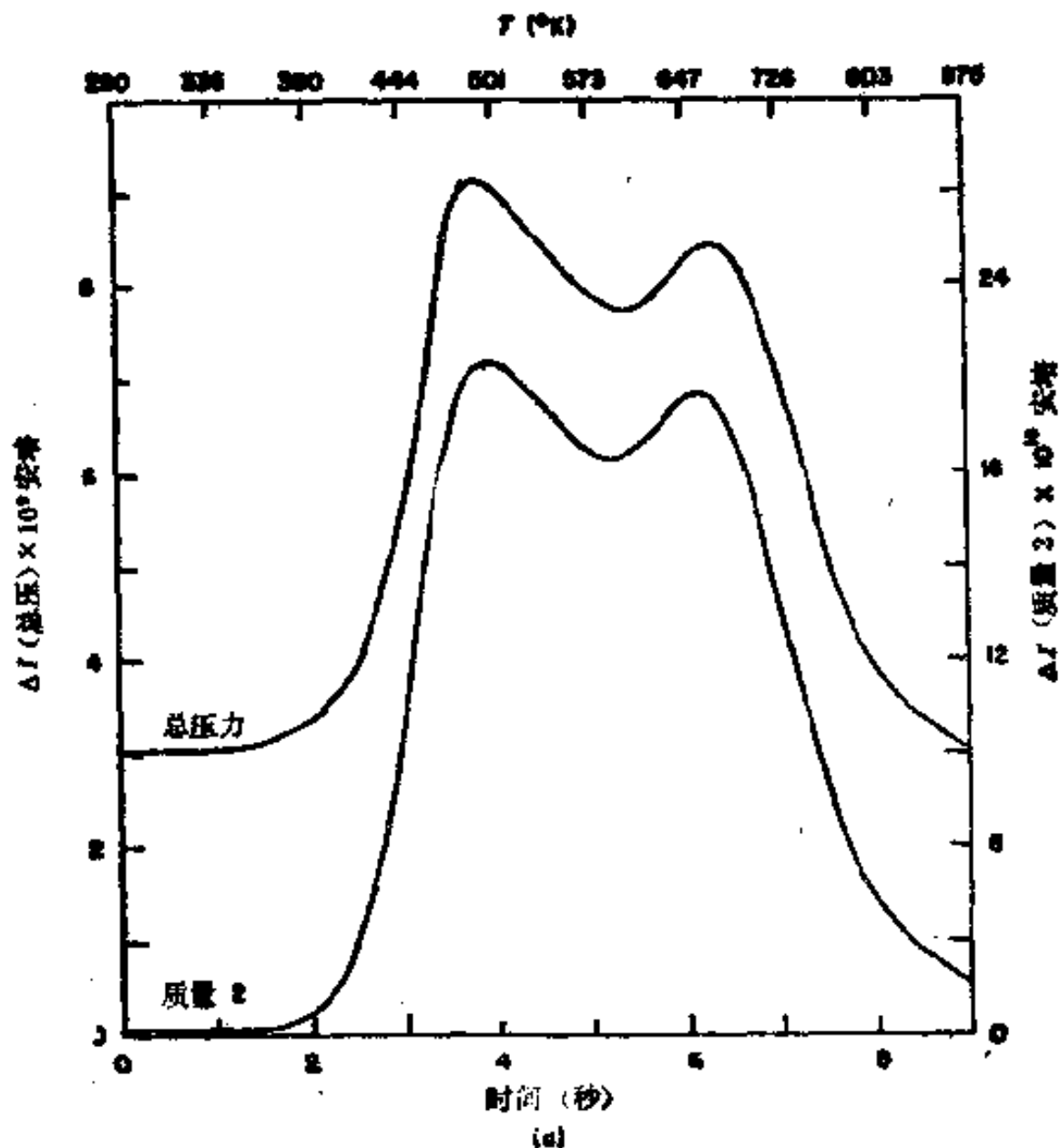


图 22 铪的乙烯脱附 (a) 300°K 进样, (b) 100°K 进样.

乙炔在铌上的脱附(图 23)与乙烯的差别仅仅在于两个氢峰的比值,低温峰($\sim 100^{\circ}\text{K}$)是物理吸附乙炔的脱附,在高于 200°K 脱附的产物中就检测不出烃类的物种。

4. 混合吸附

活性气体对于不同气体吸附层的影响是有意义的,因为能得到有关给每种气体提供的吸附中心的信息。Beek^[6], Wagener^[68] 及最近 Nasini 和 Ricca^[69] 进行了在氮单分子层上添加各种气体的研究。



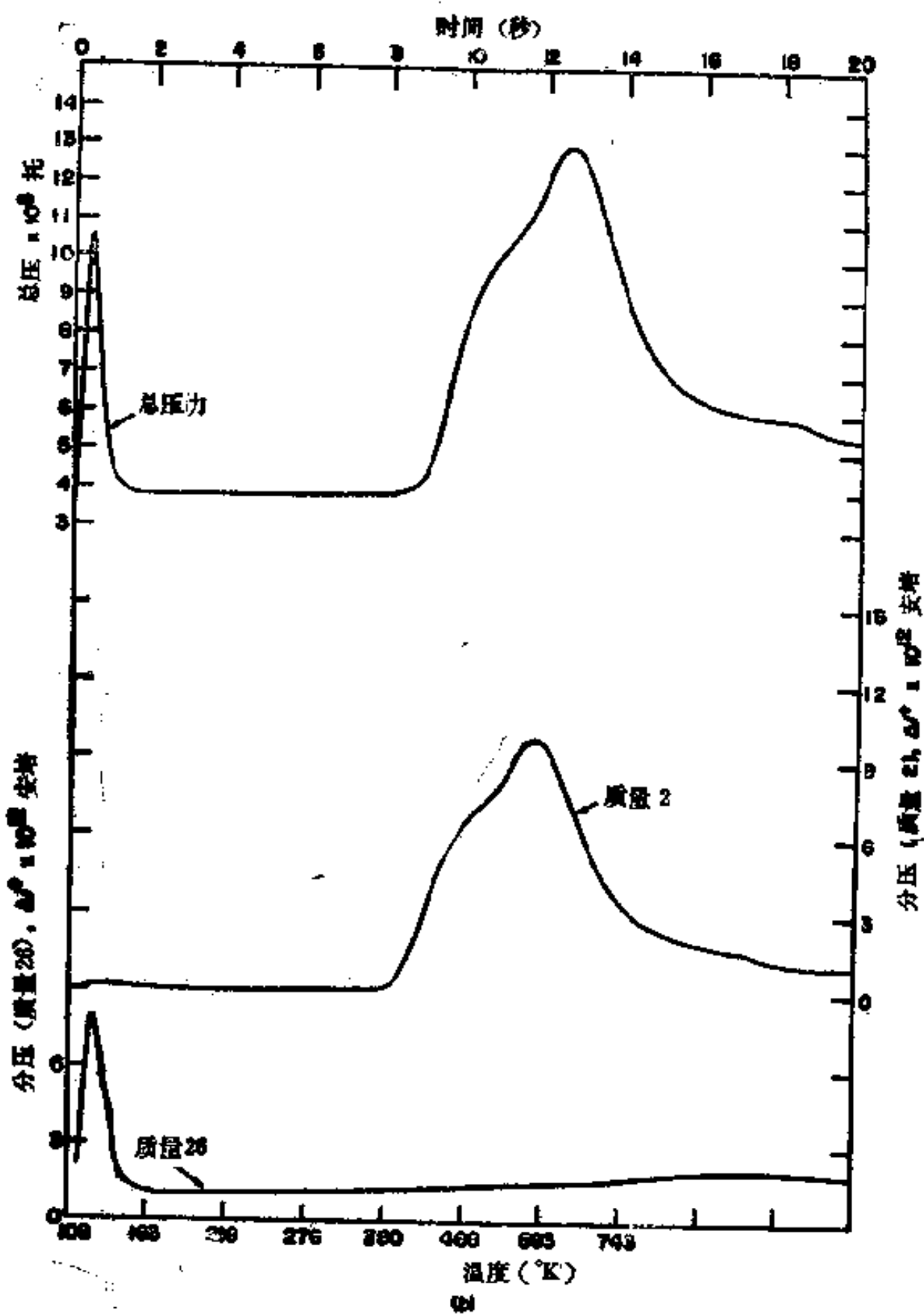


图 23 银上的乙炔脱附 (a) 300°K 进样, (b) 100°K 进样.

用来研究混合吸附的实验程序同闪脱金属丝谱法基本一样。Rigby^[49] 用一机械开关装置对质谱计交替提供两种预定的加速电压,因此能够同时记录相应于两种气体的离子流;这并不是必不可少的,但为了得到一定量的信息,这确实减少了所必需的实验次数,在研究分子的混合吸附时,对最常用的同位素而言,这些分子(如 N_2 及 CO)会具有同样的质量数,因此,其中一个最好用一个特殊的同位素($^{30}N_2$)。

Nasini 及 Ricca^[39] 加不同量的氮到一钨箔上,然后测量以后的一氧化碳的吸附量,发现 N_2 和 CO 的总吸附量保持恒定,即预吸附一个给定量的氮使随后吸附的 CO 减少了同等量。他们将次序反过来,先吸附不同量的 CO , 然后以 N_2 饱和,发现 CO 加 N_2 的总量仍然基本上保持恒定,而且等于一个氮单层的分子数。这个结果为 Rigby^[49] 用闪-丝技术研究 CO 和 N_2 的混合吸附所证实。他发现预吸附氮减少了 β_2 及 β_3 态^[45],但对 α 及 β_1 态则无影响,同时他也证明 N_2 置换了一些 β - CO 分子,这是将暴露于 N_2 的 CO 单分子层脱附谱与 CO 单分子层的脱附谱相比较而得来的。用同样的方法他在钨上吸有 N_2 或 CO 层后分别暴露在 $^{30}N_2$ 及 ^{13}CO 中,观察到在 CO 中有置换而在 N_2 中则没有,因此在实验时间范围内,至少有一些 CO 是可逆吸附的,而所有的化学吸附 N_2 是不可逆的。

III. 蒸 发 膜

蒸发膜实验一般处理面积为 10^3 — 10^4 厘米²的样品,而闪-丝样品面积则在 1 厘米²的范围。薄膜具有大得多的面积,使有可能在比丝可实现的高得多的压力去分辨由于表面反应而引起的气相变化。另外,样品面积比系统的其他金属部件(例如阀及压力计的表面)来得大,因此由这些部件引起的假

效应就相对地不严重。另一方面，薄膜一般是多孔的，因此在孔中的扩散就可能是速率过程中的一个因子，薄膜一旦沉积就不能进行高温脱气。虽然沉积薄膜和完成实验之间的时间间隔，要比丝闪热净化和闪脱实验之间的时间大得多，而且进气压力一般高得多，但是少量吸附很牢的污物的沾污问题，在蒸发膜研究中并不比闪丝脱附法更为严重，因为前者在一静态系统中有很大表面积。这两种方法的相对优缺点彼此是很好地互相补充的，闪脱谱法特别适于研究简单分子的吸附，脱附及交换过程及研究只包括表面物种，机理比较简单的反应，在所观察的时间中温度显著地发生变化这样一个事实对复杂反应进行动力学分析成为一项困难的任务。蒸发膜方法适于研究等温速率过程以及研究表面物种和从气相向它们碰撞上去的那些物种之间的反应。

金属薄膜的制备^[23]及性质^[19]已有若干极好的专著，因此本评论将局限于一些具有代表性的实验方法。

薄膜最普通的沉积方法是通过电阻加热金属丝或带。在沉积前金属源需在高真空中长期加热脱气，所取温度低到足以避免显著的蒸发，然后升高温度在容器壁上生成一层蒸发膜。对周围罩上的辐射热可能引起污物的脱附而污染薄膜，这种污染物可采用脉冲加热金属源而得到避免。对于在熔点时由于蒸气压太低而不能得到合适的蒸发速率的金属，可以将它绕在一个耐高温金属上（如钨或钼），或放在一个耐高温坩埚内蒸发。大多数蒸发膜为多孔的，具有较高的表面积，为了避免在实验过程中面积发生很大的变化，应当在研究前以实验中所要达到的最高温度进行烧结。

图 24 是 Roberts^[56] 所用的系统示意图，也是用以研究蒸发膜催化活性的典型系统，从图 24 可以看出这些部件基本上和闪脱谱法所用的是一样的，对系统的处理和测量过程也是

如此，但所用的压力范围扩展到了更高的压力 (10^{-1} — 10^{-6} 托)，因此需要用不同的压力计。Roberts 在 10^{-8} — 10^{-4} 托范围内用了一个小体积 (~ 25 厘米³) 的 Bayard-Alpert 计并在 10^{-4} — 10^{-1} 托范围内用了一个可烘烤的热敏电阻计。系统的体积

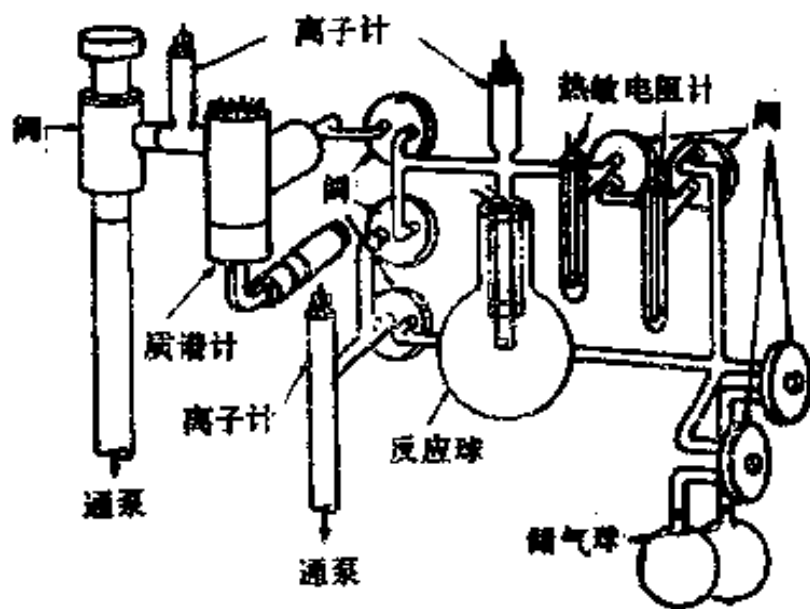


图 24 用以研究气体和洁净金属膜相互作用的真空系统示意图^[50]。

是通过将一标准体积的惰性气体(氩)膨胀到系统中去来精确地测定的，薄膜表面积用 BET^[51] 技术测定而薄膜密度(单位面积的重量)则用 X 射线发射谱仪测定^[29]。

Roberts^[53] 研究了在铯蒸发膜上的烃类分解，薄膜平均厚度为 10—180 埃。将已知量的试验气体加到系统，用热敏电阻计测出反应池中压力随时间的变化。反应间隙地骤冷以测定在液氮中不能冷凝物种的压力，他还用一个小的可烘烤的质谱计周期性地采集气体样品进行分析，蒸发膜的温度通过将反应池浸泡在恒温浴中而得到控制。

Roberts 发现乙烷在铯膜上的分解只产生甲烷，将膜上残留物进行氧化主要产生氧化甲烷，从残留物及气相中都观察到大量的甲烷证明甚至在低到 273°K 的温度也能发生饱和的 C—C 键的断裂。Roberts^[54] 还发现甲烷在 300 及 373°K 吸

附于铍膜上都不发生分解,乙烷在铍上 300°K 时分解为氢和甲烷,而在 373°K 则分解为甲烷. 乙烯在铍上 300°K 时进行自加氢生成乙烷并产生少量甲烷.

最近, McElligott 及 Roberts^[33] 研究了硼蒸发膜的性质,用 BET^[9] 方法观察表面形貌的变化,还应用此方法研究了 H_2 、 N_2 、 O_2 及 CO 在 BET 表面积为 $1000-1200$ 厘米²的硼膜上的吸附.

Suhrmann^[59] 测量了蒸发膜的电阻以测定金属膜的电子气和吸附在膜上外来分子之间的电子相互作用的程度. 同薄膜的电接触可以通过很多方法. 但最容易的方法是用铂条焊接到整个容器壁上. 电阻测量方法的优点在于可以直接地观察到气体对薄膜的影响; 也即不像接触电位的测量那样需要有一个参考电极.

重要的是薄膜的厚度,要厚到这样程度使它是连续的,但也要薄到这样程度使能测量出由于膜的最外表面层电子相互作用所引起的电阻变化.

Suhrmann^[60-62] 已研究了多种气体(如 H_2 、 O_2 、 CO 及 C_6H_6) 和 Ni 蒸发膜之间的电子相互作用. 通过使用一个灵敏的电桥,他能测量出远低于 1% 的电阻变化,以及求出加入到池的气体量,他就能将电阻的变化和表面覆盖度关连起来.

IV. 结 束 语

闪脱谱法及蒸发膜的催化活性考察是研究超高真空系统中吸附现象的两个有用的途径,两种办法都得到了广泛的应用,因此已成为标准化的技术. 虽然实验程序已经得到简化,但在解释实验结果时必须非常谨慎. 目前,这两种技术中的哪一种都不适于研究表面结构对吸附的影响,但是当它与其他

技术如场电子发射, 低能电子衍射以及红外光谱等联合使用时, 它们就能对了解表面现象提供有力的途径。

[戴璟龄 译 王弘立 校]

参 考 文 献

- [1] Alpert, D., *J. Appl. Phys.* 24, 860 (1953).
- [2] Alpert, D., and Buritz, R. S., *J. Appl. Phys.* 25, 202 (1954).
- [3] Arthur, J. R., and Hansen, R. S., *J. Chem. Phys.* 36, 2062 (1962).
- [4] Becker, J. A., and Hartman, C. D., *J. Phys. Chem.* 57, 153 (1953).
- [5] Beeck, O., *Discussions Faraday Soc.* 8, 118 (1950).
- [6] Beeck, O., *Advan. Catalysis* 2, 151 (1950).
- [7] Brennan, D., *Philos. Trans. Roy. Soc. London A258*, 325 (1965).
- [8] Brubaker, W. M., *Rev. Sci. Instr.* 35, 1007 (1964).
- [9] Brunauer, S., "The Adsorption of Gases and Vapours: I. Physical Adsorption." Princeton Univ. Press, Princeton New Jersey, 1945.
- [10] Davis, W. D., and Vanderslice T. A., *Natl. Symp. Vacuum Technol. Trans.* 7, 417 (1961).
- [11] Dushman, S., "Scientific Foundations of Vacuum Technique," 2nd. ed. Wiley, New York, 1962.
- [12] Ehrlich, G., *J. Appl. Phys.* 32, 4 (1961).
- [13] Ehrlich, G., *Advan. Catalysis* 14, 255 (1963).
- [14] Ehrlich, G., *J. Chem. Phys.* 34, 29 (1961).
- [15] Ehrlich, G., *J. Phys. Chem.* 60, 1388 (1956).
- [16] Germer, J., Scheibner, E., and Hartman, C. D., *Philos. Mag.* [8] 5, 222 (1960).
- [17] Gomer, R., "Field Emission and Field Ionization." Harvard Univ. Press, Cambridge, Massachusetts, 1961.
- [18] Gundry, P. M., and Tompkins, F. C., *Trans. Faraday Soc.* 52, 1609 (1956).
- [19] Haas, G., "Physics of Thin Films." Academic Press, New York, 1963.
- [20] Hansen, R. S., Arthur, J. R., Mimeault, V. J., and Rye, R. R., *J. Phys. Chem.* 70, 2787 (1966).
- [21] Hickmott, T. W., *J. Appl. Phys.* 31, 128 (1960).
- [22] Hickmott, T. W., *J. Chem. Phys.*, 32, 810 (1960).
- [22a] Hill, M. P., Lecchini, S. M. A., and Pethica, B. A., *Trans. Faraday Soc.* 62, 229 (1966).
- [23] Holland, L., "Vacuum Deposition of Thin Films." Chapman and

- Hall, London, 1963.
- [24] Hudson, T. B., and Watters, R. L. *IEEE Transactions on Instrumentation and Measurement* **IM 15**, 94 (1966).
 - [25] Kornelsen, E. V., *Natl. Symp. Vacuum Technol., Trans.* **8**, 281 (1961).
 - [26] Lafferty, J. M., *J. Appl. Phys.* **22**, 299 (1951).
 - [27] Lander, J. J., *Surface Sci.* **1**, 125 (1964).
 - [28] Lewin, G., "Fundamentals of Vacuum Science and Technology." McGraw-Hill, New York, 1965.
 - [29] Liebhafer, H. A., Pfeiffer, H. G., Winslow, E. H., and Zeman, P. D., "X-ray Absorption and Emission in Analytical Chemistry." Wiley, New York, 1960.
 - [30] Macrae, A. U., *Science* **139**, 379 (1963).
 - [31] Madey, T. E., and Yates, J. T., *J. Chem. Phys.* **44**, 1675 (1966).
 - [32] Madey, T. E., Yates, J. T., and Stern, R. C., *J. Chem. Phys.* **42**, 1372 (1965).
 - [33] McElligott, P. E., and Roberts, R. W., *J. Appl. Phys.* **37**, 1992 (1966).
 - [34] McElligott, P. E., and Roberts, R. W., *J. Chem. Phys.*, (1967) (在印刷中).
 - [35] Mignolet, J. C. P., *Discussions Faraday Soc.* **8**, 105 (1950).
 - [36] Mignolet, J. C. P., *J. Chem. Phys.* **54**, 19 (1957).
 - [37] Mimeault, V. J., Unpublished Ph. D. Thesis, Ames, Iowa, Library, Iowa State University of Science and Technology, 1965.
 - [38] Mimeault, V. J., and Hansen, R. S., *J. Chem. Phys.* **45**, 2240 (1966).
 - [39] Nasini, A. G., and Ricca, F., *Ann. N. Y. Acad. Sci.* **101**, 791 (1963).
 - [40] Nottingham, W. B., *Vacuum Symp., Trans., Comm. Vacuum Techn. Boston*, 1954, p. 76 (1954).
 - [41] Oguri, T., *J. Phys. Soc. Japan* **18**, 1280 (1963).
 - [42] Pliskin, W. A., and Eischens, R. P., *Z. Physik. Chem. (Frankfurt)* [N. S.] **24**, 11 (1960).
 - [43] Redhead, P. A., *Can. J. Phys.* **37**, 1260 (1959).
 - [44] Redhead, P. A., *Rev. Sci. Instr.* **31**, 343 (1960).
 - [45] Redhead, P. A., *Trans. Faraday Soc.* **57**, 641 (1961).
 - [46] Redhead, P. A., *Can. J. Phys.* **40**, 1814 (1962).
 - [47] Redhead, P. A., *Vacuum* **12**, 203 (1962).
 - [48] Redhead, P. A., Hobson, J. P., and Kornelsen, E. V., *Advan. Electronics Electron. Phys.* **17**, 323 (1962).
 - [49] Rigby, L. J., *Can. J. Phys.* **42**, 1256 (1964).
 - [50] Rigby, L. J., *Can. J. Phys.* **43**, 1020 (1965).

- [51] Rigby, L. J., *Can. J. Phys.* **43**, 532 (1965).
- [52] Robins, J. L., *Natl. Symp. Vacuum Technol., Trans.* **9**, 510 (1962).
- [53] Roberts, R. W., *Trans. Faraday Soc.* **58**, 1159 (1962).
- [54] Roberts, R. W., *J. Phys. Chem.* **67**, 2035 (1963).
- [55] Roberts, R. W., McElligott, P. E., and Jernakoff, G., *J. Vacuum Sci. Technol.* **1**, 62 (1964).
- [56] Roberts, R. W., and St. Pierre, L. E., *Science* **147**, 1529 (1965).
- [57] Roberts, R. W., and Vanderslice, T. A., "Ultrahigh Vacuum and Its Applications." Prentice-Hall, Englewood Cliffs, New Jersey, 1963.
- [58] Sommer, H., Thomas, H. A., and Hipple J. A., *Phys. Rev.* **82**, 697 (1951).
- [59] Suhrmann, R., *Z. Elektrochem.* **56**, 351 (1952).
- [60] Suhrmann, R., and Schulz, K., *Z. Physik. Chem. (Frankfurt)* [N. S.] **1**, 69 (1954).
- [61] Suhrmann, R., and Schulz, K., *J. Colloid Sci. Suppl.* **1**, 50 (1954).
- [62] Suhrmann, R., *Advan. Catalysis*, 303 (1955).
- [63] Suhrmann, R., Wedler, G., and Gentsch, H., *Z. Physik. Chem. (Frankfurt)* [N. S.] **25**, 69 (1960).
- [64] Todd, B. J., *J. Appl. Phys.* **26**, 1238 (1955).
- [65] Todd, B. J., *J. Appl. Phys.* **27**, 1209 (1956).
- [66] Torney, F. L., and Leakes, F., *Rev. Sci. Instr.* **34**, 1041 (1963).
- [67] Venema, A., *Vacuum* **9**, 54 (1959).
- [68] Wagener, S., *J. Phys. Chem.* **61**, 267 (1957).
- [69] For preparation and properties of evaporated films, see also, Transactions of the National Vacuum Symposium. Pergamon Press, 1961. New York, N. Y.

第七章 催化剂的半导性、光电导性 以及有关性质的测量

T. J. Gray

State University of New York College of Ceramics
at Alfred University, Alfred, New York

现在几乎普遍承认固体表面电子结构和在表面上发生的吸附、脱附和反应过程之间存在着普遍的联系。这种相互关联的最早看法出现在1916年Pisarzhevskii^[54]和1918年朗格缪尔^[63]的工作中，在Roginskii及其同事们^[58,59]所做的工作中也包含了这一内容。这些较模糊看法的发展应归功于Wagner^[66]及Nyrop^[52]的工作，Garner及其同事们^[26]及Volkenshtein^[80-81]在同时发展了催化作用的电子理论，使这些看法达到了可用的形式。除了在许多尝试中为了得到定量的关系作了朴素的、过分的简化而外，当代的看法本质上都是一样的。

简单地说，表面催化活性的本质和在填满的价带顶和导带之间禁区中存在的定域电子能级有关，和Tamm能级或定域的表面态有关。这些电子能级的存在是由于固体缺陷结构造成的。尤为特殊的是存在晶格的不完整性，诸如肖脱基或Frenkel缺陷、杂质（在催化中是助剂的同义词）以及物质的不规则性如位错等。这些晶格的不完整性以及其它电子特性在大量固体物理的书籍^[27,49,65]中都有详细的研究。这些研究应用于催化的范例可参考Gray^[27,28]，Stone^[65,66]，Volkenshtein^[81]及其他人发表的文章。

在研究固体电子性质中已确认，表面上外来物种的吸附可使表面态的占有状况起很大变化，在某些情况还影响到体相物质的电子结构。这些效应已广泛地研究于光电导和各种晶体管作用。事实上，除了这些研究和 Gray 及其同事的工作外，很少对吸附、反应、脱附同当时的半导性能变化进行直接的关联。电子性质和催化作用之间的关联，其大多数数据都是从单个的、独立的对各种参数进行测量，并且是在真实催化过程中可能得不到的条件下取得的。例如，虽然取得了活性和掺杂的关系，但在反应条件下，由于周围气氛的性质对化学计量的偏离完全掩盖了“控掺杂”效应。与此同时，由另一类型控制杂质所引入的少数陷获能级的重要性却很可能被漏掉或忽视了。尽管很多人主张采用 Hauffe^[35] 和 Aigrain^[1] 所提出的“边界层”理论，而 Sandomirskii^[61]、Gray^[27-31] 和其他人再三强调“边界层”理论所没有明说的假设是站不住脚的。虽然有的解释在表观上和实验定性地符合，但这对证实这个模型并没有什么帮助。模型中假设生成离子键并完全忽略较弱的部分电子键，这是不能接受的，因为 Clark^[17,18] 证明正是那些较弱的吸附中心，才是催化作用中最重要的。Volkenshtein^[80-84] 着重指出，边界层理论的倡导者假设电子能级是和吸附物种相联系的，这个假设恰恰使能够接受或给出电子的定域表面电子态概念完全失去了意义。

Volkenshtein^[80-84] 在很多文章中注意到用许多固体物理的观点来详细探讨催化作用的电子理论，由于对强键和弱键、表面和体相特性的不同以及这些特性对结构的敏感性都有适当考虑，表明有成为一个正式理论的可能性。遗憾的是由于假设了纯离子的结构，并且忽略了对表面态作任何现实的考虑，使得他的论述受到了极大的限制。少数载流子，深层陷获能级的俘获截面，以及这些能级的分布和占有状况的变化，在

各篇文章中都没有看到它们的重要性，在对光致吸附和脱附的处理中简单而肤浅使这点成为十分明显了，而且也没有考虑到由周围的气体通常是 P 型的物质上产生 α 型表面区所引起的那些情况。

表面上看起来这些考虑似乎只适用于半导体物质，但必须认识到吸附层会把金属表面立即沾污，而这个吸附层将有半导体的主要特性。同样，作为催化剂和载体使用的“绝缘体”物质一般至少在表面区域也具有可观的半导体特性。然而，始终应当注意到，由于“金属的”或“离子的”导电过程可能占主要地位，所以用这种方式看待催化物质，通常只是为了方便起见才能说是合理的。

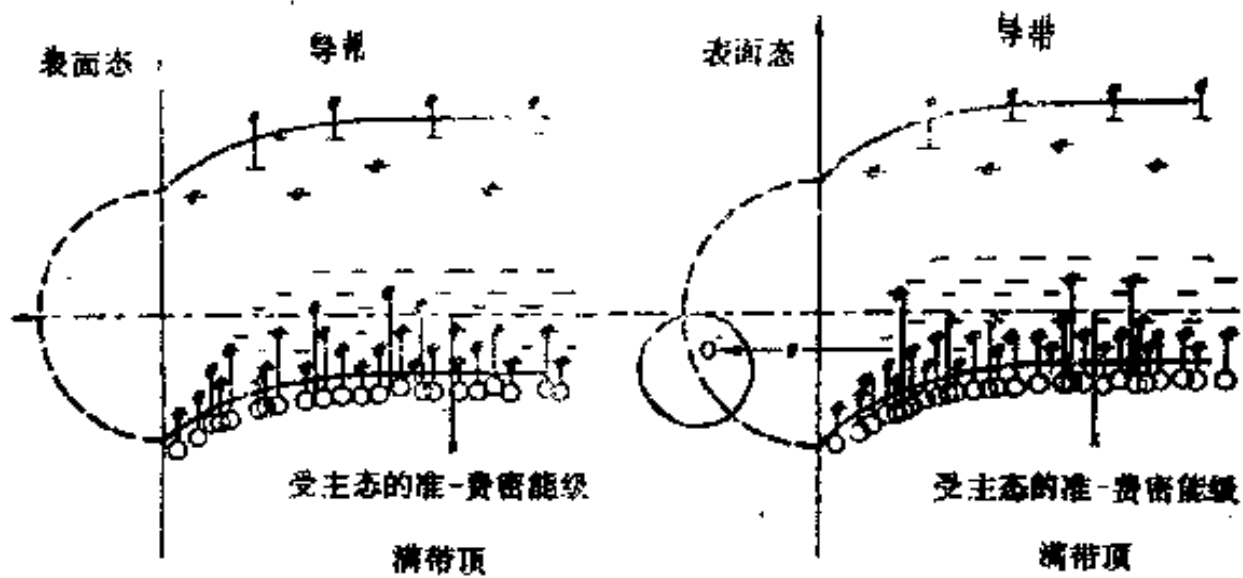
很多催化剂是准无定形或至少结晶度很差；尽管如此，仍可用电子能带结构来描述，由于它和晶格周期性来比，有更宽广的基础。Ioffe^[58] 对这方面已有详尽的考虑。

为了领会对确定并研究催化反应和电子因素之间的任何联系所必需的实验测量的性质，必须考虑我们所能得到的最好的半导体表面模型。这种模型示于图 1，并按照 Bardeen^[8] 所采用的方式示出了满带顶和导带之间能级的典型分布，也表示了 Tamm^[69,70] 能级或定域表面态。

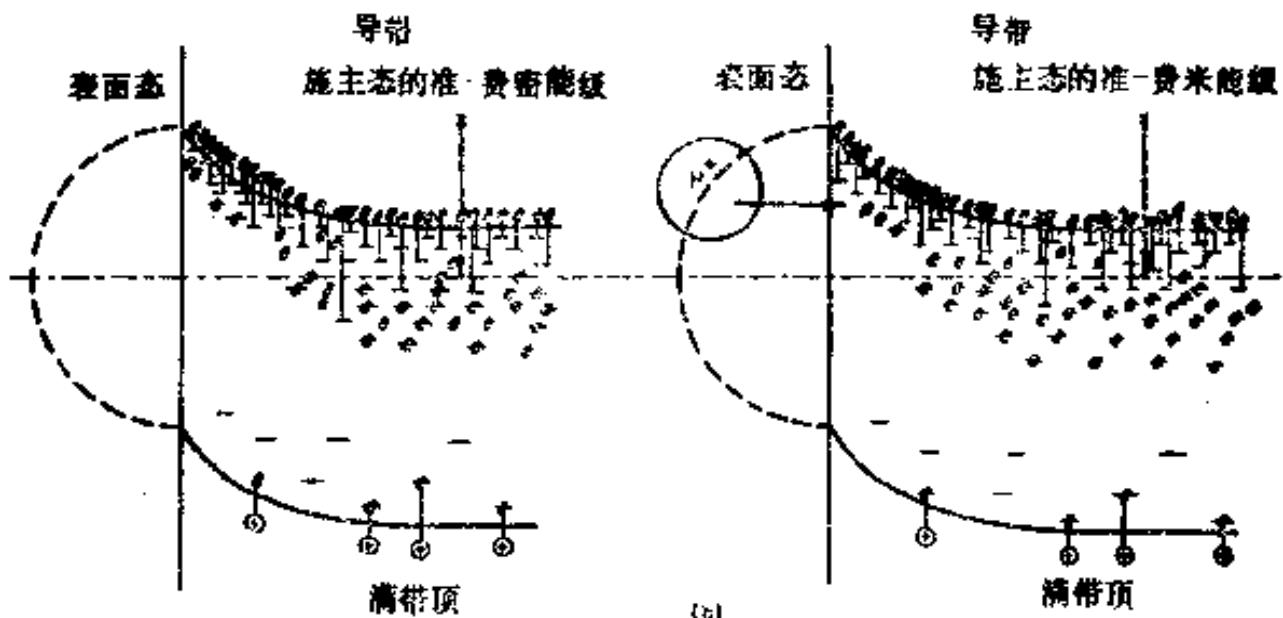
应注意到在选择 P 型*半导体的那些图上引入了相当数量的受主能级，而在选择 α 型半导体的那些图上，则引入了相当数量的施主能级。而且指明态的分布是不均匀的，这样做是有意识的，为了强调没有哪种单一的电测量方法能够或可望对吸附与催化现象之间详细关系的发展给出完全令人满意的说明。

对表面态以及表面附近的各种电子杂质能级，能引起定

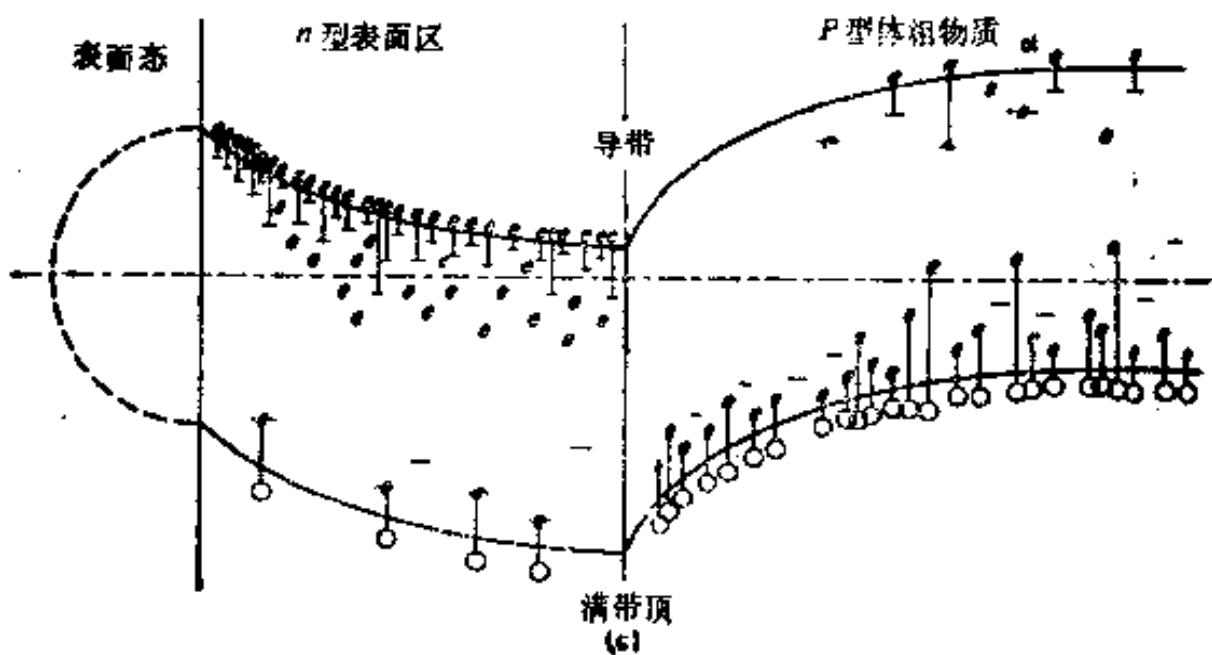
* 原文误为 α 型。——译者注



(a)



(b)



(c)

域吸附和键合的可能性作一定性的考虑,就可得出与实验观察相一致的两个重要推论。首先是“弱”和“强”结合吸附物种的比率由于受到表面影响而变化很大,但受体相特性的影响则很小,而在催化中最重要的是“弱”结合态。其次,可以证明反应活性决定于表面能态的位置、特点和占有状况,以及那些非常靠近表面的杂质能级。

一个实际使用的催化剂表面是极其复杂的,因而排除了对它进行严格理论处理的可能性。事实上,若是能够如此完全地和准确地规定一个表面,乃至值得从理论上给以评价,则几乎可以肯定这个表面不会是活性好的催化剂。因此用定性方法来研究表面情况是更有收获的。

表面上“弱”键的形成,可以看作或者是直接或者是通过表面态而与离化杂质态之间的电子转移,导致键的定域化。这个概念以及与此相应的杂质能级重新建立热离化平衡,同在吸附过程中形成自由载流子的活化能变化是完全一致的。Sandomirskii^[61] 同意对这过程细节的解释并对此进行了理论上的研究。

在这个基础上, n 型氧化物如氧化锌上氢的吸附是这样发生的,电子直接或间接地转移到空的施主能级,形成比较弱的,但是有化学活性的类质子键。这个施主能级占有率的增

图1 (a) 主要特征为 p 型的半导体。(左) 没有气体吸附的表面: 离化受主态和非离化态平衡,从满带顶取出电子产生正空穴,以满带中电子反向迁移而引起 p 型导电。(右) 氧吸附: 在已占有的受主能级和吸附氧之间产生电子转移, $O_2 + e \rightarrow O + O^-$, 进一步促进离化,在满带中正空穴数目增加,重新建立平衡。(b) 主要特征为 n 型的半导体。(左) 没有气体吸附的表面: 离化施主态和非离化态在给定温度下平衡,导带中有相应的“自由”电子数。(右) 氢吸附: 电子从吸附氢转移到空施主态,引起离化平衡的再调整,导带中“自由”电子数增加。(c) 复杂的催化表面。催化剂典型处理时常包括还原步骤,使 p 型半导体表面还原成 n 型半导体,并在接近表面处产生 n-p 结。

加被进一步热激发离化，使电子进入导带而得到抵销。施主态的准费密能级提高、接近了导带，可以从导电过程温度系数的降低而观察到这一点。实质上，这个概念和烃类吸附时假设形成了烃基阳碳离子很类似，但它的优点是容易更详细地去研究其基本特征。

在 P 型氧化物上，电子受体的吸附同样可以设想为弱键*的产生，是由于从离化受主能级得到电子，此空着的受主能级通过产生更多的正空穴而使热平衡重新得到调整，电导增加，并使导电过程中的温度系数降低。

然而，这只是研究了两种最简单的模型。许多催化剂是过渡金属，Morin^[46]指出 d 带的导电可以是非常复杂的，Gray 等^[47]的实验结果说明 TiO₂ 表面在温和的还原条件下能变成假金属性的，就证实了这个想法。同样很多硫化物催化剂也显示金属导电性质，虽然另外一些硫化物可能类似半导体的性质。

始终应当注意到，在考虑实际使用的催化剂时，可能而且在多数情况下确实存在着很多相抵触的特征。从对光电导、发光及类似的研究中，我们知道少数载流子、陷获能级和类似的研究非常重要。对于催化来说，同样的情况几乎肯定也是对的。为了得到好的选择性而确立的对各种特征进行平衡的原则，就是反映了这一特点。只有接受一个很复杂的模型，从多方面、有时是相互抵触的方面进行详细的研究，并同从多种测量中得到的大量实验数据相结合，才能清楚地、准确地推断出电子结构和催化作用之间的关系。

为了合适地规定在有代表性的模型中所描述的表面特征，至少需要以下的各种信息：

* 原文中为 Weak band (弱带)，应为 Weak bond (弱键)。——译者注。

- (a) 多数载流子的数目、类型及随温度的变化。
- (b) 少数载流子的数目、类型及随温度的变化。
- (c) 禁带宽度和能级分布。
- (d) 能级占有率与温度的函数关系。
- (e) 在所有情况下载流子的迁移率。
- (f) 表面态的本质、浓度和特征。

另外,为了充分了解电子结构和催化作用之间的联系,必须确定在气体吸附、反应和脱附时这些特征的变化。

为了避免陷入由于不合理地过分简化而引起的危险,这在很多引证的参考文献中是很明显的。我们有意识地强调了问题的复杂性和其内在的困难。若明智地认识到这个问题,就有可能取得重要的资料,其真实性最好是建立在总包的自洽结果之上,尽管目前还只具有定性的性质。

在明确为了确定体系的电子结构所必需的一系列参数之后,现在就可以逐个考虑各种测量方法了。虽然测量传统的单晶半导体样品的各个参数的专门技术已比较好地建立起来了,但是主要由于物质的物理形态关系,将这些技术应用于催化物质常常有极大的困难。而且还会遇到一个附加的困难,如果一个物质能用一些稳定的参数完全和准确地把它下定义的话,那么这种物质就不会是催化剂,因为催化剂的真正本质要求电子的调变非常易于进行。

一般常规测定半导体性和温度的关系作为吸附物种的函数,可以得到这样一些信息,即同它合作的占优势的载流子数目和类型、受主或施主态费米能级的位置。为了确定在简单情况下载流子数目和迁移率,必须测定霍尔系数或磁阻效应,虽然更通常的是必须通过研究光电磁效应(PEM)来解决多数载流子/少数载流子的相对重要性的问题。光电导和加热发光曲线结合起来可以得知态的分布、占有情况以及禁带

宽度。可以有利地应用更高级的实验技术，但是在所有情况下，多晶的复杂性以及对于结果的解释都成为主要问题了。

I. 电 导

催化物质的本质必然对所有电参数的测量带来了复杂性。样品的接触问题总是极其困难的，甚至在研究结构明确的晶体时也是如此，而在粉末催化剂情况下，更常常是无法解决的。欧姆接触是最合乎理想的，但实行起来也很困难，通常采用折衷的办法，常使用贵金属网，这对于有良好的气体通路是绝对必要的。当对电导测量进行试验时，真正合格的测量方法只有在宽频率范围内进行的交流电方法。在 Wagner^[64]，Sillars^[64]，Koops^[41] 和 Volger^[77-79] 的解析基础上，在某些条件下，用这种方法可以分别计算表面和体相对电导的贡献。

为了进行电分析，可以将催化剂看成是体相、表相有各自介电性质的颗粒集合体。图 2 表示的是具有各自的体相和表面性质以及颗粒间接触性质的不规则颗粒集合体，把它简化为两相介电组合体，并确定了它的等效电路。

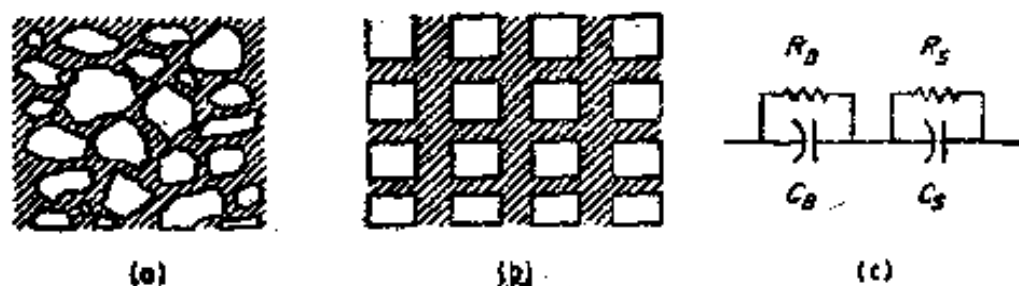


图 2 表示催化剂颗粒组合体：(a) 催化剂颗粒不规则的组合体，(b) 外形的模型，(c) 等效电路。

理想模型中介电常数 ϵ 、电导率 σ 、电阻率 ρ 及介质损耗 $\tan \delta$ 同频率的关系示于图 3。

对于烧结金属氧化物，Verwey^[75,76]发现和上述情况很一致。近似的分析得出在低频率时的并联电阻率为 $(\rho_s + \rho_B)$ ，在高频率时，从复杂的导纳可以得到

$$\frac{\rho_s \rho_B (C_s + C_B)^2}{\rho_s C_s^2 + \rho_B C_B^2}$$

近似于 ρ_B 。相应的低频率时电容值为

$$\frac{\rho_B^2 C_B + \rho_s^2 C_s}{(\rho_B + \rho_s)^2}$$

近似于 C_s ，而在高频率时 $(C_s C_B)/(C_s + C_B)$ 值和 C_s 值近似，这些结果只有当 $\rho_s > \rho_B$ 及 $C_s \gg C_B$ 时才能得到，过渡金属氧化物、尖晶石及类似物质的烧结组合体常常是这个情况。

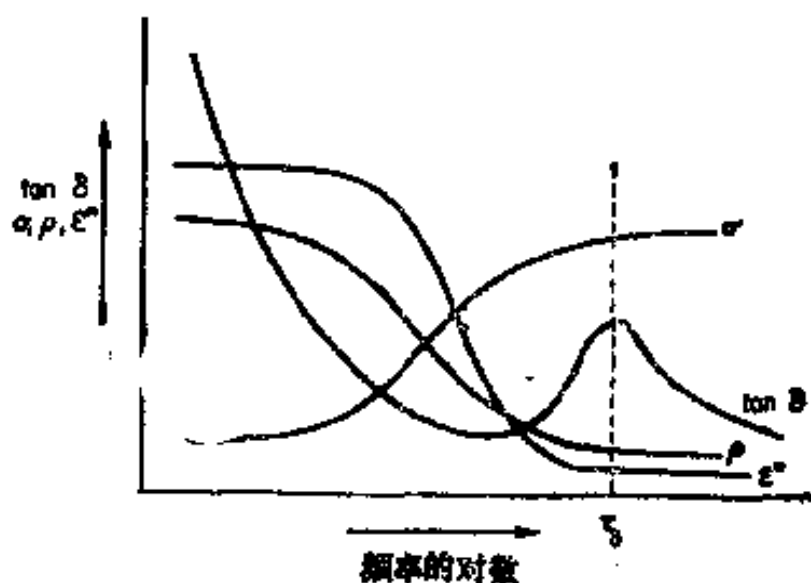


图3 电性质和频率的关系。

Gray^[27-31]和Volger^[77-79]对模型给予了详尽的解析。根据Volger的工作，上述分析能完全适用的条件列于表I。

遗憾的是即使简化的模型也常常不能有确切的解。当表面以及接触区域电导比体相电导高得多时，此解析方法就不适用。这种情况在研究催化剂时经常遇到，这时表面电导基

表 I 双层模型中各种量的近似表示假设 $\epsilon_1 = \epsilon_2 = \epsilon_1$ 及 $d_1 \ll d_2^*$

	$\frac{\rho_1}{\rho_2} \ll \frac{d_1}{d_2}$	$\frac{d_1}{d_2} \ll \frac{\rho_1}{\rho_2} \ll \left(\frac{d_2}{d_1}\right)^{1/2}$	$\left(\frac{d_2}{d_1}\right)^{1/2} \ll \frac{\rho_1}{\rho_2} \ll \frac{d_1}{d_2}$	$\frac{d_2}{d_1} \ll \frac{\rho_1}{\rho_2}$
ϵ_s	ϵ_1	ϵ_1	$\frac{d_1 \rho_1^2}{d_2 \rho_2^2} \epsilon_1$	$\frac{d_2}{d_1} \epsilon_1$
ϵ_w	ϵ_1	ϵ_1	ϵ_1	ϵ_1
ρ_s	ρ_2	ρ_2	ρ_2	$\frac{d_1}{d_2} \rho_1$
ρ_w	$\frac{d_2}{d_1} \rho_1$	ρ_2	ρ_2	ρ_2
τ_0	$\epsilon_0 \epsilon_1 \rho_1$		$\left(\frac{d_2}{d_1}\right)^{1/2} \epsilon_0 \epsilon_1 \rho_2$	$\left(\frac{d_2}{d_1}\right)^{1/2} \epsilon_0 \epsilon_1 \rho_2$
	接近吸收峰		接近吸收峰	接近吸收峰
Tan δ	$\tan \delta =$		$\tan \delta =$	$\tan \delta =$
	$\frac{d_1}{d_2} \frac{\omega \tau \delta}{1 + \omega^2 \tau \delta^2}$		$\left(\frac{d_2}{d_1}\right)^{1/2} \frac{\omega \tau \delta}{1 + \omega^2 \tau \delta^2}$	$\left(\frac{d_2}{d_1}\right)^{1/2} \frac{\omega \tau \delta}{1 + \omega^2 \tau \delta^2}$

* 在所指定的 ρ_1/ρ_2 范围有效; d 为厚度; τ 为比弛豫时间。

本上使体相效应短路。不过对于特定情况,常可得到近似解。当体相性质因气体气氛的改变而不断变化时,也即一般称催化剂被“活化”时,这种近似解有时是可能得到的。

有必要在这里提请注意的是,颗粒间的接触会发生界面极化。这种现象可能非常显著,能使介电常数值增加几个数量级。在 Tallan^[67,68] 的文章中认为当表面电导比体相电导高时,界面极化可以用弛豫时间特性来鉴别,弛豫时间是由 $\tan \delta$ 极大值的温度系数中得到的。

介电性质的测量在作为测定复杂催化物质中详细的交流电导性能的方法时,要使用能够高分辨力地测定电容和电导的精密电桥,由桥路、引线和样品夹的并联电容所产生的误差必须尽可能地小,而且在测量中必须校正。

对于分析复杂的介电物质、诸如粉末状催化剂、在所需的全部频率范围中,单用一个交流电桥不能得出满意的测量结果。在低于 1 赫到几个兆赫的整个频率范围内,至少必须分

别使用三台仪器。有很多交流桥路都可以使用，这在不少具有权威的参考书中有详细的讨论^[39,38]。

在频率极低范围内的测量很困难，因此，低于 0.5 至 200 赫的重要范围常常就被忽略，而只有在这个频率区域，常可观察到频散曲线的展平。对于无定形物质以及需要确定介质损耗峰性质的情况，将测量延伸到这个区域是极为重要的。最早成功的测量方法中的一个是由 Volger 等^[79]研究出来的，他们用直接耦合发生器和用 Wagner 接地方式的串联电容电桥，测量频率低于 0.1 赫，但是这种电桥对于测量催化剂中最常遇到的低电导是不适合的。

Weingarten^[87]、Hereoux^[37] 和 Nakajima、Saito^[50] 提出了另外一些电桥。在低频率范围内，催化研究中最合适的电桥可能是 Scheiber^[62] 所描述的，这在图 4 中说明。

在极低频率范围内要碰到桥路操作中的一些特殊问题，这时变压器耦合失效而必须直接耦合，除非采取特殊的预防措施，否则在电桥两端就会发生电容和电导分量的不平衡。在所示的 Scheiber 电桥中，所有杂电都在电阻臂两端，并包含在 C_3, C_4 中，或在检测器两端 R_1, R_2 和 R_4 之间接点的杂电除外，这些都和 R_1 并联，而 R_1 的最大值为 111.0 欧姆，所以频率即便高至 1 千赫，误差也可小到可以忽略。待测样品的切换把它交替地跨接在 C_3^* 上而不使它浮接，因浮接会在 C_3^* 上留下不确定的残量。合适的平衡条件为：

$$C_x = \Delta C_1 + C_1' \frac{\Delta R_1}{R_1} K + (C_3 - C_4) \frac{\Delta R_1}{R_2} K$$

和

$$G_x^{**} = \frac{\Delta R_1}{R_2 R_1} [1 + C_1' R_2 \omega^2 C_4 R_1 K^2]$$

* 原文中为 C_3 ，可能有误。——译者注

** 原文中 G_x 误为 G_1 。——译者注

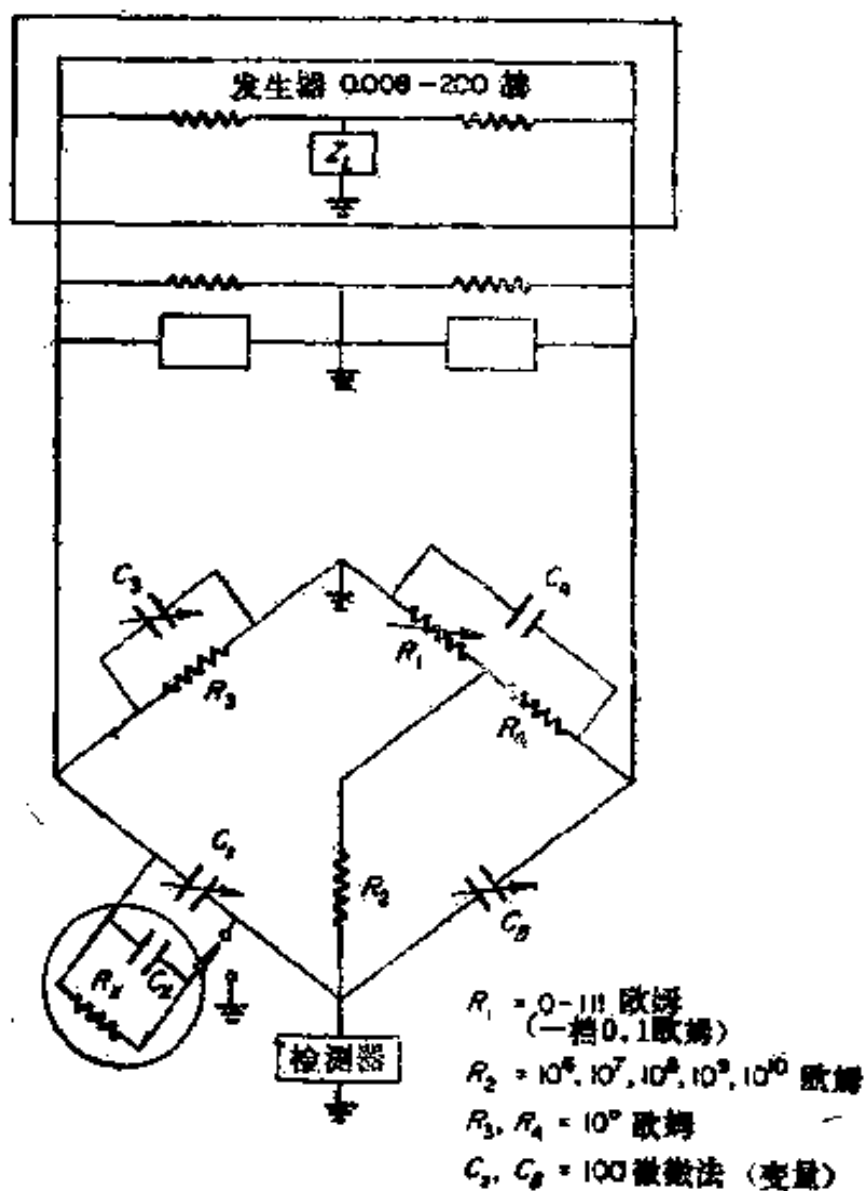


图4 低频交流电桥(引自 Scheiber^[62]).

其中 $K = J_2/J_2 + R_1 = 0.136$, C_1^* 是把待测样品从电路中取出后的调整读数(对 C_1 作相应的补偿).

下一个频率范围是从 200 赫一直延伸到 100 千赫, 在这个范围内可以使用许多不同类型的电桥来把这个量程包括进去. 市场上许多极好的交流电桥中, 典型的一种是 General Radio 型 716C 电桥. 这是一种倒转的 Schering 型电桥. 图

* 原文中 C_1 误为 C_2 .——译者注

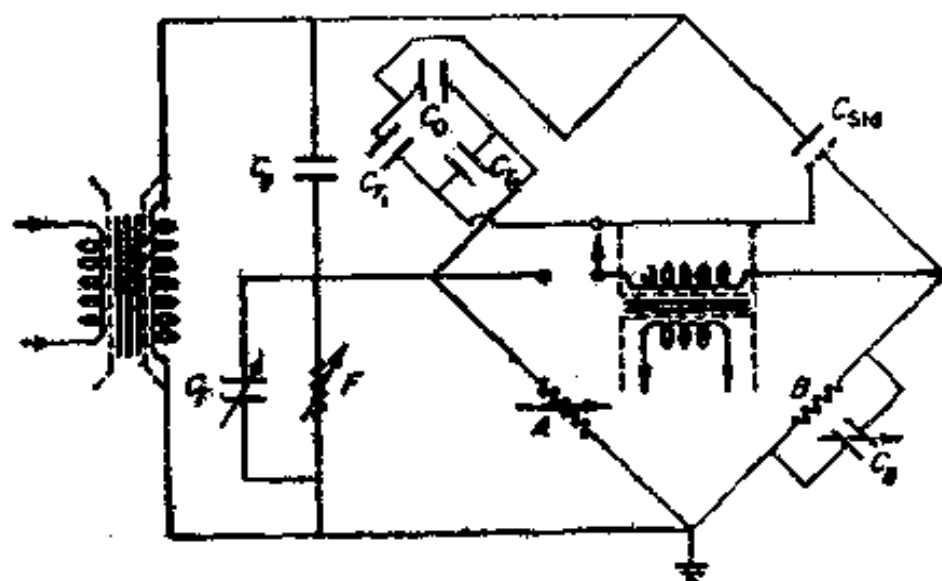


图5 Schering 电桥和防护电路。

5 中说明了它和 Wagner 接地防护电路的联用。

未知电容器 C_D 和两个端头电容 C_{T_1} 或 C_{T_2} 结合在一起，它的影响可用华格纳接地或类似的防护电路来消除。标准电容 C ，在图上亦表示为三端头电容器，将杂散电容带到防护电路中去。从原理上，依次在主电桥两端和防护电路接点进行零点调整，当在开关的两个位置上得到调整的重合时，就说明所有杂散电容和漏泄都被排除了。输出变压器有三个分开的屏蔽物，所以不会在比率臂的两端引入任何接地电容。

von Hippel⁽⁸⁵⁾ 在 General Radio 型 716C 电桥装置中加上测微控制辅助电容器，这对于有些测量是很有利的，可以扩大量程，用到绝缘性较高的范围，这在催化剂没有活化前是常常遇到的，这个办法还有利于测定零点平衡。

另一类可供选择的电桥叫 Mayo 电桥，它排除了 Schering 电桥和 Wagner 接地中有关平衡的一些问题，见图 6 说明。

Mayo 电桥（以及从这类电桥发展出来的商品化设备如 Wayne Kerr 电桥）的突出优点是杂散电容能够很容易平衡掉，并可在相当大的距离进行测量而不降低精确度。在原来

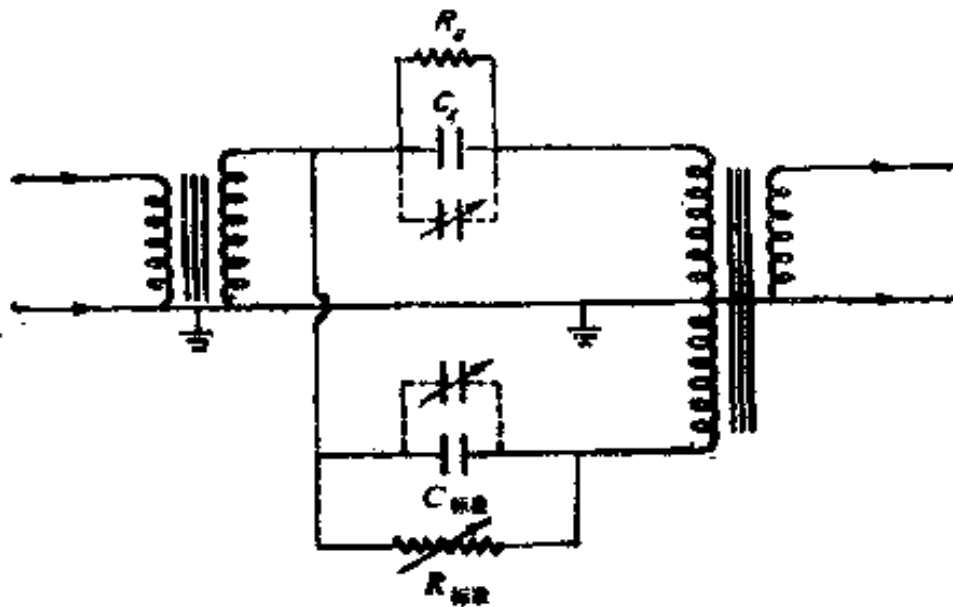


图6 Mayo 电桥.

的设计中，为了要得到很高的耦合，用了银带绕阻环形变压器，有效地消除了低频噪声。在以后商品化发展中，标准臂一般由一个 Ayrton-Perry 线绕电位计供给，跨接在用来扩大使用范围的输入变压器和自耦变压器的接头上。但这样使电桥失去了某些原有的优点。此类型的各种电桥可以测量从比较低的频率到非常高的频率（100 兆赫或更高），并能基本上排除引线 and 电极的误差。

还有一些类似的变压器电桥，如 General Radio 变压器电桥亦可应用于低频。但是当样品有高阻抗时，这些电桥容易引起很大的误差，除非采取特殊的预防措施把保护环的引线电阻减到最小。在某些情况下，可用四极装置^[67,68]来解决这个问题。

在应用这些电桥时，必须使用一个有很低谐波的振荡器并且准确地监测加到样品上的电压。由于催化剂大多数是在电热炉环境中进行测量的，所以对于主电源频率来说，检测器应该接上一个双 T 形拒波滤波器。不论是用示波器或是电表显示的调谐放大器和相敏检测器都是很好的。这些技术极大

地提高了测量精度,并使电桥非常容易达到平衡,从而使电桥在原来实际上不可能进行测量的条件下而得以操作。

在催化剂样品研究中,样品夹的设计是很困难的,如果有固体圆片型的样品,可使用 Tallan^[57,68] 设计的电极装置,见图 7。样品夹是这样设计的,使平行路程的阻抗减小到最低程度,并对测量引线有良好的屏蔽。可是很多催化剂是粉末状物质,样品夹就可以参见图 8 中 Gray^[30] 所使用的形式。

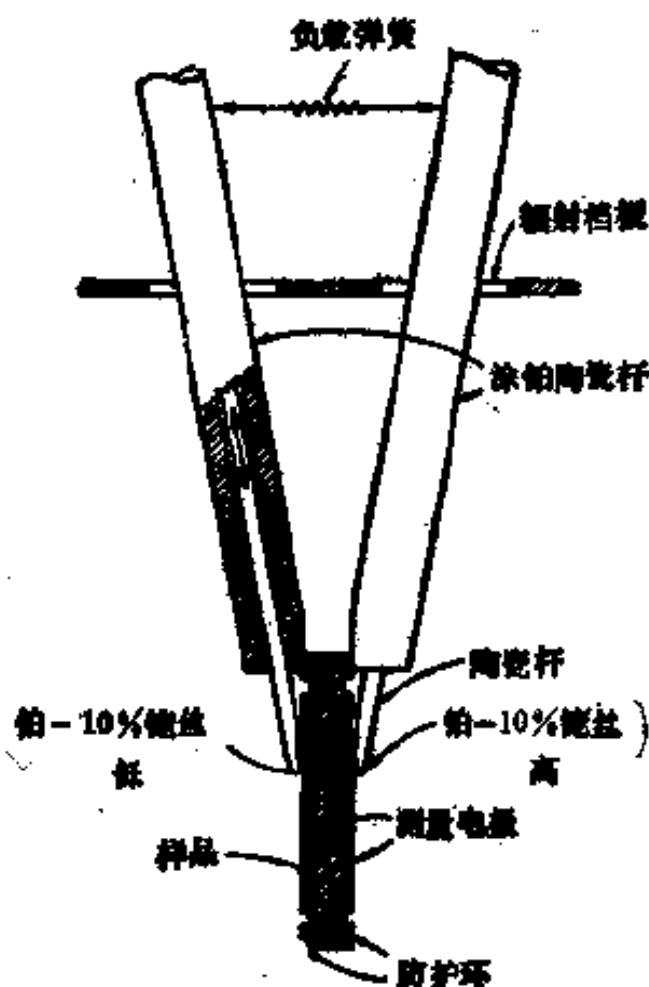


图 7 样品夹。

在这个样品夹中,催化剂在烧结玻璃管中被上部的铂圆片电极轻轻压住,管底末端也有相应的铂圆片电极。这两个电极都有测电导和热电偶的引线,通过双孔熔融石英管,石英管绕有螺旋状铂箔屏蔽。在多孔玻璃管外用作为防护电极的铂丝

网屏蔽。整个反应管外面也用铂箔屏蔽。所有引线都经过铂管 Pyrex 玻璃封口接出，从而保持屏蔽作用。在催化作用条件下若需要把铂对体系的影响减到最小，可以镀金。这样的反应管装置既提供了良好的气体通路，也在频率一直到高达 100 千赫时为交流电导的测定给出令人满意的重复性。

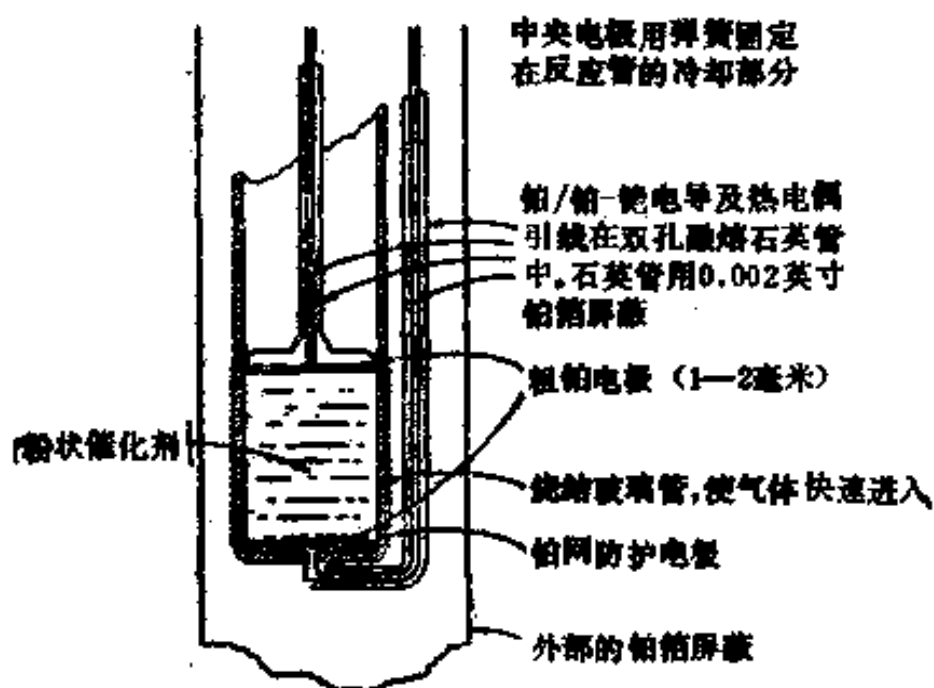


图 8 用于粉末催化剂的样品夹。

应该注意到我们在开始的时候就强调了交流测量，在电导测量中很少出现这样的情况，可以应用直流测量而对这个方法没有严重的保留。但当遇到界面极化或离子电导使结果混淆时，直流测量对解决这样的问题就具有特殊的重要性。有很多优良的静电计类型商品直流测量仪器，能够在很低的外加电压下，直流测量一直到 10^{11} 至 10^{16} 欧姆的电阻率。典型的是 Keithley 装置，最新型的完全是固体电路，优点是有高稳定性。在标度的另一端，Keithley-Kelvin 电桥可在毫欧范围直接测量。由于所测得的电阻通常对电压的变动很灵敏（非欧姆的），在进行这些测量时加上非常低而恒定的电位是重要

的, Anderson^[2-6] 设计的用于催化剂直流电阻测定的典型装置见图 9, 通过使用常规的四极探针技术, 在某种程度上避免了接触电阻的问题, 但其它的局限性对它仍然适用。

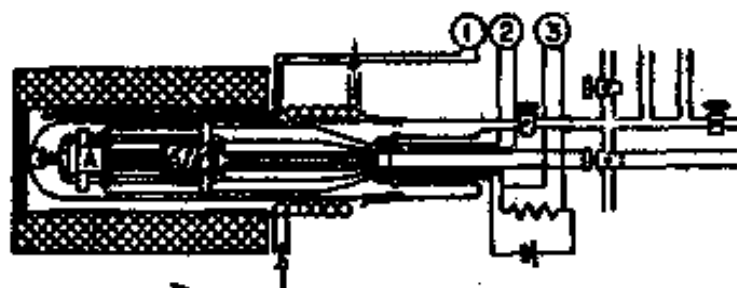


图 9 直流电阻测量装置。

迄今为止讨论到的所有电导测量方法都和物质的和电的接触有关, 这些接触经常引起严重的误差. 对这些测量一种可供选择的方法, 本质上是和涡电流有关, 这就主要局限于对表面的测量. 这种测量对催化研究是特别有价值的, 但至今还没有广泛地探索. 这方法的重要基本特点是既适用于半导体物质也同样适用于金属, 因为在金属样品中趋肤效应 (skin effect) 是显著的, 并且能够根据频率和电阻的关系来进行分析.

图 10 为一个适用的反应管装置. 线圈阻抗 $Z_{\text{eff}} = R_{\text{coil}} + 2\pi ifN\varphi' / I$, R_{coil} 为线圈单独的交流电阻, f 是 N 匝线圈中电流 I 的频率, φ' 是线圈中总磁通量, 它和样品性质有关.

Johnson^[39] 计算了固体圆柱形样品表面现象的影响, 但相应的研究不能广泛地应用到各种很不相同的催化体系中去, 对这些体系的分析最好用模拟校准, 而且一般来说只有阻抗的变化才是重要的. 这个实验技术可采用两种不同的测量体系, 一种是阻抗电桥, 另一种是 Q 表.

很多种电桥都可测量由于催化剂存在所引起的线圈阻抗的变化, 图 11 所描述的奥温电桥可能是最合适的. 选择原则是增量精度高, 电路的残量效应小以及至少对通常的使用情

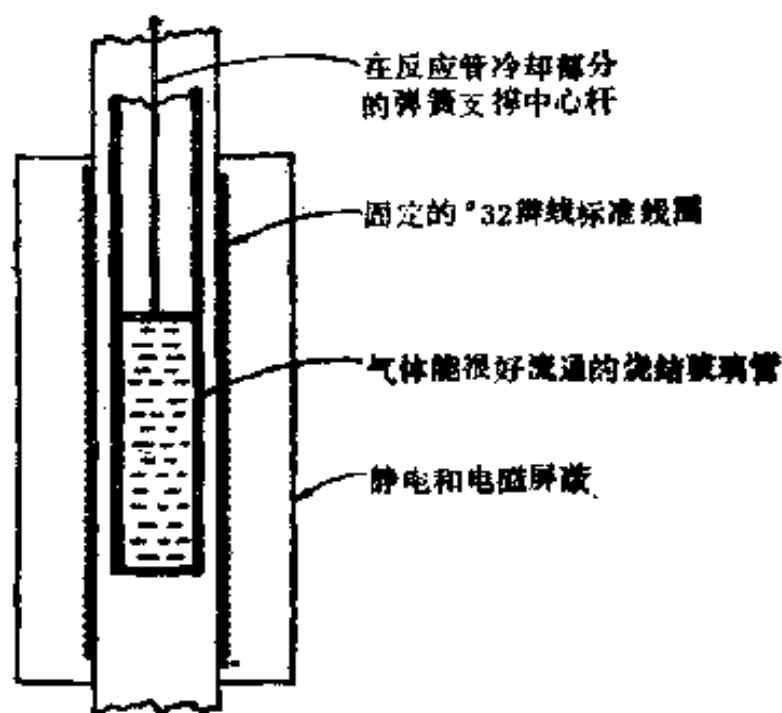


图10 反应管装置。

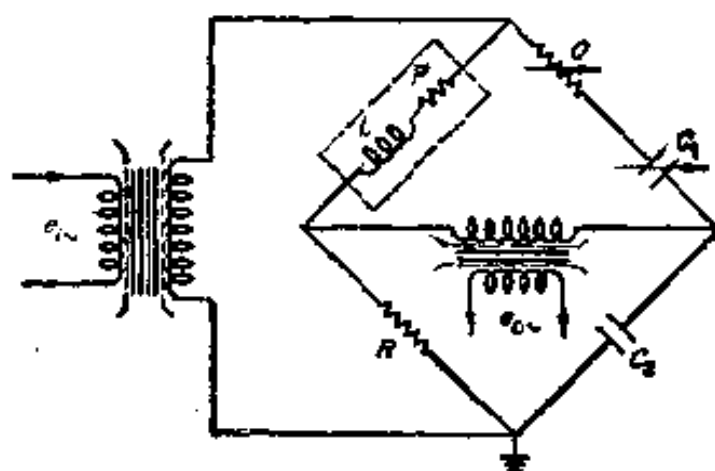


图11 Owens 阻抗电桥, $L = C_2QR$, $P = C_2R/C_1$.

况电桥平衡方程与频率无关。在 30—250 千赫的范围使用商品化的十进电阻器及电容器时，对这种电桥能典型地得到满意的结果。

注意到这样一点或许是很重要的，应用图12中所示的变型，奥温电桥非常适宜于偏压下的阻抗测量，并且能够应用于需要研究迭加直流变化影响的很多情况。

对于超过 100—200 千赫的频率范围，用 Q 表进行无电极

测量是有利的。Q表有很多不同商品型号,从根本上来讲,所有的Q表都是直接读数仪表,测量线圈Q的放大率,一般表示为 $f/\delta f$, f 为谐振频率, δf 是电压增益为极大值和极大值的 $1/\sqrt{2}$ 时两点间的频率差。从原理上可用图12线路的某种变型来进行测量,来自变频振荡器的输入信号在热电偶上得到一固定读数,所确定的输入信号典型地大约为10毫伏。跨接在输入端的低电阻必须比线圈电阻小。通过调节标准电容器使回路谐振,从输出电压和输入电压之比就得到经过校准的放大率。在典型催化剂测量中,为了要观察相对很小的电压变化,时常需要将商品仪器的电压表加以修改以提高其灵敏度。

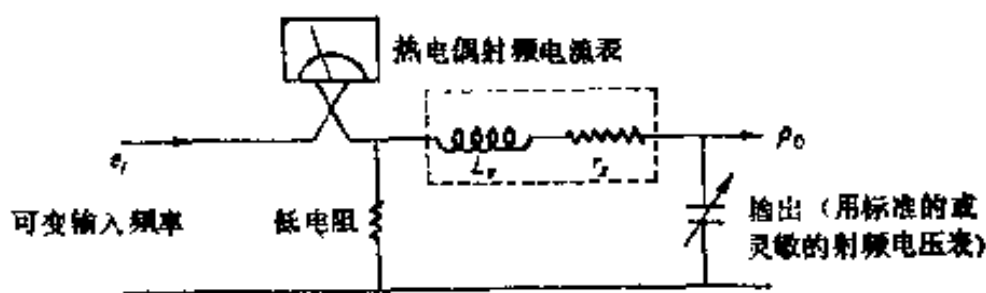


图 12 高频测量阻抗的线路。

II. 光催化现象和光电导的测量

半导体表面上的吸附在受到辐射后所引起的变化,对于物理学家和化学家来说都是确认的。前者主要关心吸附引起的光电导变化,而后者的较大兴趣在于吸附量及催化性质的变化。所有光催化反应中,从直接或间接的意义上,最广泛研究的是过氧化氢的生成,尤其是在锌和镉的氧化物、硫化物、硒化物及碲化物的表面上,亦对二氧化钛进行了广泛的研究,而对很多其它化合物则只作了多少是比较粗糙的考察。

典型的光催化现象是 Fujita 和 Kwan^[24, 231], Terenin 和 Solonitzin^[71]、Stone^[65, 66]、Gray 和 Carpenter^[31] 和 Molinari 等^[45] 研究的在氧化锌上氧的光吸附或光脱附。如图 13 所示, 可以看到制备方法、预处理、或化学掺杂对吸附和脱附的影响。

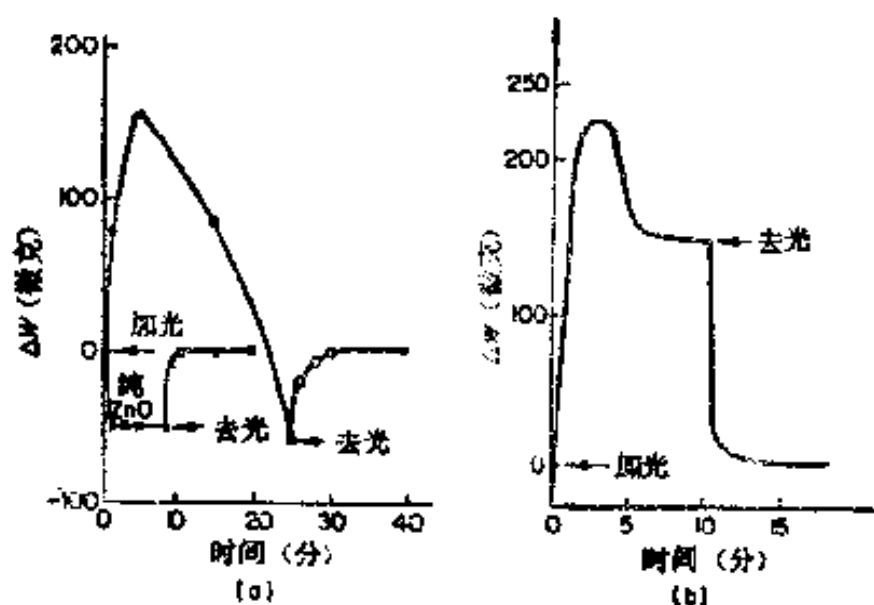


图 13 用微量天平测量 ZnO 上氧的光吸附。

- (a) Cu-活化(发光) ZnO 上光吸附和非活化氧化物上光脱附对照,
 (b) 在 Cu-活化发光 ZnS 上光吸附, 可与 (a) 图比较。

其它有重要意义的光催化作用是 Solonitzin^[71] 首先观察到的, 在光的作用下硅胶上的 SiOH 基团发生断裂, 从而有利于氧吸附。

把 Ritchey 和 Calvert^[56] 所研究的氧化亚铜上一氧化碳的光氧化和 Dumbleton^[39] 所研究的光电特性相比较(见图 14) 就能看出要得到确切的相互关系是困难的。

虽然已有不少人详细研究了光催化机理, 但是吸附动力学过程和电子结构的详细变化同光电导及有关现象之间的准确的对应关系, 还没有建立起来。Volkenshtein^[80-84] 所发表的一系列文章只能看成是一些进行推测的练习, 丝毫没有对确定相互关系提供根据。Stone^[65, 66] 的优秀评论并没有谈

到这方面的情况。当然,这也是不足为奇的,因为光电导有其独特的复杂性。在 Mark^[44] 所研究的硫化镉上氧吸附的特殊情况中,对此有比较清楚的认识,这是很明显的。

从现象学上看,光电导包含了物质的电导因受到辐射而增加的全部过程。具体地讲,它包括了电子激发越过禁带并同时形成空穴的过程,低自由态或束缚态电子激发到较高能级并进行种种复合的过程,结果使一些载流子

再次俘获,但是处于稳态的自由载流子数仍有净的增加。此现象不只限于半导体,有很多高绝缘体物质如玻璃态硒及很多有机化合物也是如此。Moss^[47]、Garlick^[24]、Breckenridge^[10]、Bube^[12,13] 和 Rose^[60] 对此发表了优秀的评论文章,但这里只提到几个例子。

各种类型的辐射引起电导的上升,可以很容易地作些基本描述。若 n 是导带中的电子数目,照射影响可以表示成 $dn/dt = \text{光产生速度} + \text{热产生速度} - \text{复合速度}$,类似的表示式也适用于正空穴的产生。这些表示式的精确形式决定于复合动力学的详细性质。对于这些效应,Rittner^[57] 和其他人已给出了数学表达式。

最重要的是载流子重新陷获到定域的分立能态中,从而使激发过程的循环终止。形式上,俘获截面可以归因于这样的状态,在此状态中,载流子的寿命 τ 可以表示成

$$\tau = 1/S\nu N$$

其中 S 为俘获截面, ν 是自由载流子的速度, N 为中心的数量

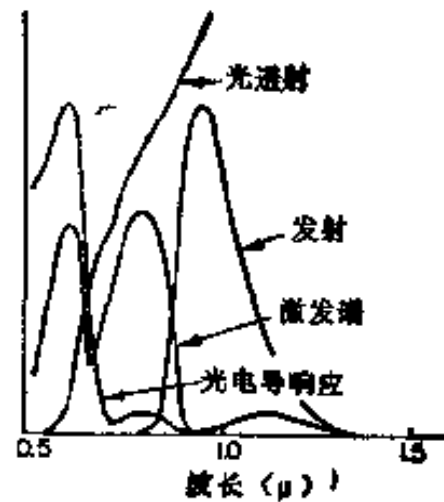


图 14 Cu_2O 上的光透射, 激发, 荧光谱图和光电导响应 (引自 Dumbleton^[19]).

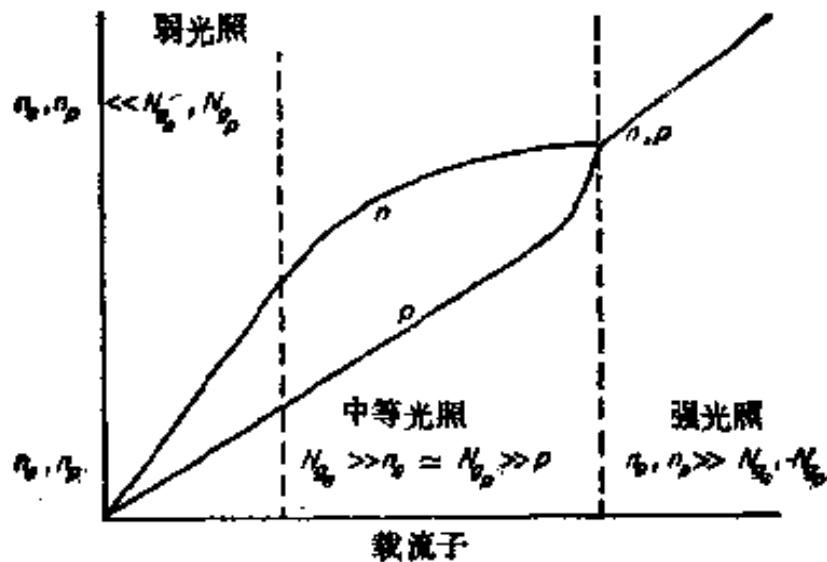


图 15 N_A 和 N_D 分别为电子和正空穴的数目。

目。多少有点使人惊异的是 τ 的变化范围可以从 10^1 秒一直小到 10^{-12} 秒,而寿命的测定对于物理学家和化学家来说是同样重要的。

在实际光照过程中,稳态费米能级向导带和满带移动,基态的实际数目增加了。若占优势类型的态是均匀分布,则光子流和光照强度呈现线性关系。可是当态密度在接近能带边缘处时达到最大,就可观察到分数关系,这时具有不同俘获截面的受主和施主态的数目和分布有很大的差别,分数或指数关系都可能出现,这已总结于图 15 上。

虽然光电导的直接测定在本质上是简单的,但也必须细心一些,尤其是研究催化物质更应如此。前面提到的大部分电导的测量技术,对于各种具体情况也可以采用,但用强度为已知并经准确调整的单色光源作为光照方法来提供基本上完全的光照是困难的。用对于入射光透明的电导玻璃 (NESA 玻璃)作为电极常常是有利的,尤其是对于蒸发膜或粉末状催化剂的薄层更是如此。

很多半导体需要很长的时间才能达到无照电流的状态,了解这一点是很重要的,另外,用单色仪扫描常常因从长到短

的波长或是从短到长的波长而得到不同的结果，因为较高能量的辐射会引起陷获中心占有率的变化，在单色仪转向低能量辐射时，这些变化不能恢复，常常可以通过加上第二个辐射源（一般在红外区）以引起在很多硫属化合物上观察到的光电导猝灭而得到附加的数据。

更有价值的关于陷获过程的信息，常常可以从受到特定辐射后的光电导衰减来获得。这是比较好的测定少数载流子寿命的方法之一。原则上是将样品和直流发生器联接，然后以脉冲光照射，用照相记录的示波器观察光子流的升降。Farnsworth^[20] 曾用这个技术研究了吸附氧对氧化物覆盖的锗表面上复合速度的影响。用类似的方法，Novototskii 和 Sinyukov^[51] 研究了许多极性分子的吸附对锗表面上复合过程的影响。

少数载流子寿命的测定对于充分评价光电导有极大的意义，对促进更好地了解光催化现象也同样是重要的。Mark^[44] 已在硫化镉上氧吸附的研究中鲜明地指出了它的重要性。所用到的一些不同测量技术和基本理论已在 Bemski^[9] 的评论中提到。最广泛采用的方法很可能是将一个合适的样品接受短时间的强脉冲光照后观察光电导的衰减。

一般使用下面两种测量技术之一。第一种是非常仔细地将样品进行欧姆接触，然后在电极之间用短时间强光脉冲照射，照射是细心地定向进行的，使电极不发生光致电压效应。从示波器或是从记录仪观察光电导的上升和下降，示波器或记录仪跨接一个标准电阻，标准电阻与样品及稳压电源串联。第二种是用无接触技术，使用和样品电容耦合的高频率电流，从而避免了电极的问题。这二种测量技术，都可以直接从闪光放电管或从一个稳定高强度光源得到很高强度的光照，光源用克尔盒或旋转镜来断续，光可以直接聚焦到样品上

或是经过适当选择的滤光器，用合适波长光的短脉冲来激发多数或少数载流子，光照中断的时间要比少数载流子的寿命来得短，这是必不可少的。若用直流电测量，在准备欧姆接触时，必须特别小心，必须把它们屏蔽起来使不受到光，以防止产生光致电压效应而干扰测量，在接触处也必须避免载流子的注入。这些影响可用交流电测量技术而把它们排除。

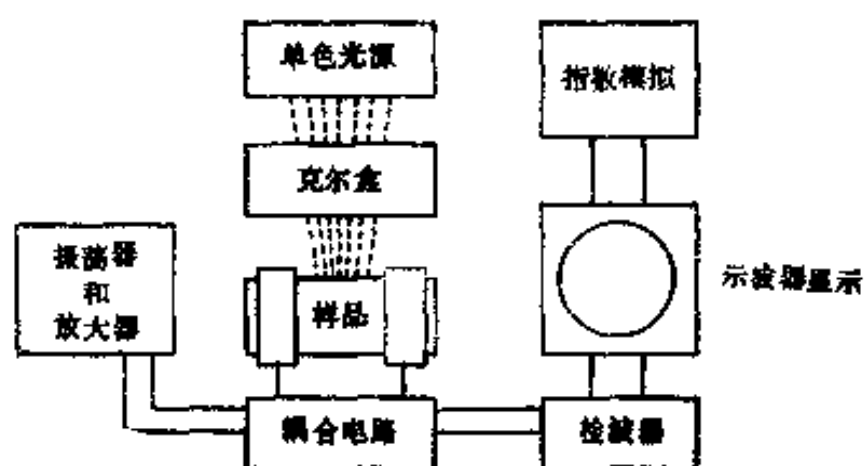


图 16 测量系统。

图 16 为典型测量系统的方块图，这里表示一种受到推荐的无接触方法。

催化剂可放在薄壁熔融石英管中，因为这样的管不干扰测量。由于几何及其它因素，表面复合可能会占优势，若研究单晶这是要避免的，而对于研究催化剂来说，由于主要取决于表面，这倒可能是有利的。假若也想取得体相的性质，可以研究组成相当的单晶，也可采用脉冲 X 射线激励技术。这种技术大大地避免了表面复合效应，但是进行起来比较困难。

III. 加热发光曲线

关于电子陷获能级的存在首先由 Vrbach^[72] 在有关氯化

钠发光的工作中提供了直接证明。以后 Randall 和 Wilkins^[55] 系统地应用这个技术研究了大量发光物质。最近 Garlick^[24]、Bube^[14,15] 等已经在这领域进行了大量的研究。

加热发光的基本情况是这样,将一个半导体在低温下,通常是在液氮温度下给予适当的激发,然后在暗处以均匀缓慢速度加热,观察其光发射和电导的变化。在低温下照射引起在导带和价带分别产生电子和空穴,而杂质能级的占有决定于照射过程中各该能级的俘获截面和复合动力学。去除照射后,自由电子和空穴或是复合或是被陷获,导致陷获电子非平衡分布的冻结。当温度缓慢均匀上升时,电子受热而释放出来,从而观察到电子电导的非连续增加,这取决于陷获载流子的数目 n_i 和玻尔茨曼温度系数 $\exp(-\Delta E_i/kT)$ 。电导随温度上升而继续增高,一直到剩下的陷获载流子不能维持其增加为止,然后电导下降,回到正常的无照电流。时常能观察到几个最大值,这意味着有不同的陷获能级。

峰的位置可以用来确定陷获能级的能量,就像光发射一样,能够把它方便地观察到,如果它有足够的强度的话。很多著者已力图对此现象作出确切的定量理论分析,一般是根据 Randall 和 Wilkins^[55] 的最初工作,其中有 Heijne^[36]、Broser 和 Warminski^[11] 以及 Garlick^[24] 等,可是对催化领域感兴趣的复杂体系还只能有定性的解释。已经为陷获能级的位置提供了重要而详细的信息,而且这项技术可以扩展到为研究空间——电荷层提供一种手段。典型的实验装置示于图 17。

对于研究催化剂,主要是样品测量需在气体容易进入的条件下来进行。在这个仪器中,均匀的催化剂薄层担在较低位置的多孔银电极上,银电极安放在一个经过电镀的铜块(作为吸热设备)的凹口,铜块浸在液氮中,铜块的下端装有散热片,

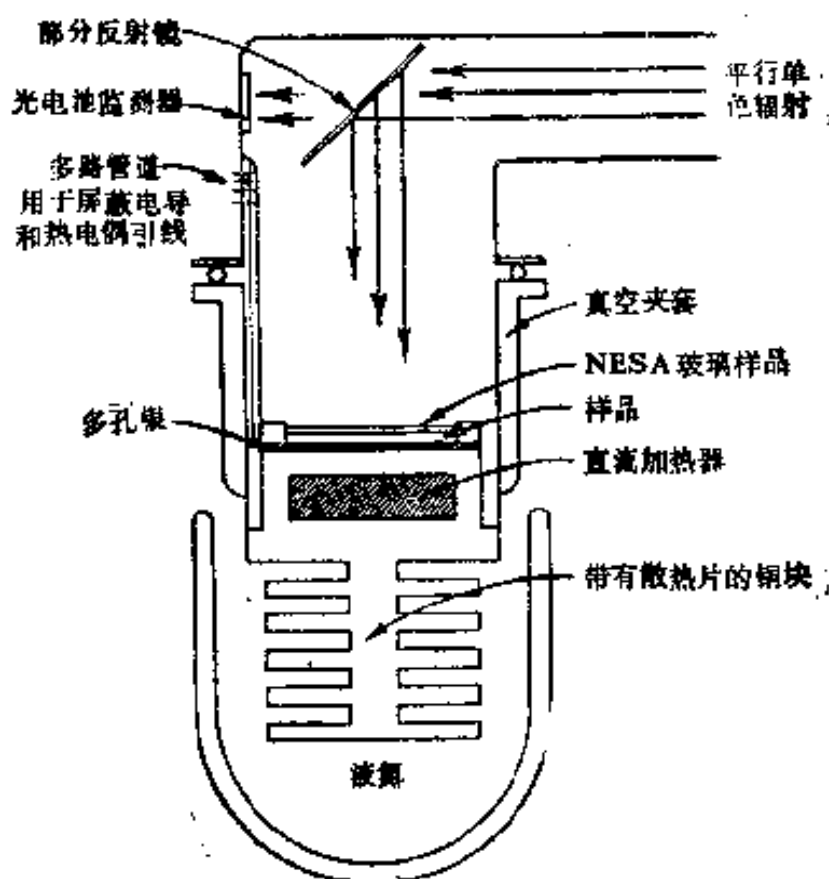


图 17 典型实验装置。

使铜块可以很快被液氮所冷却。内部的电加热器既作为低温恒温器，为了在光照射时能保持恒定的低温，也是为了控制随后温度的上升，上升速度可以在从 1 到 15℃/分的范围内进行调整。样品用来自单色仪或窄带干涉滤色器的平行辐射进行照射，照射由光电池和部份反射镜连续监测。光电导的测量是在用弹簧固定在样品上部表面的 NESAs 导电玻璃电极和多孔银底层电极之间进行的，并用静电计放大器测量电流。加热发光曲线为电流对温度作图，用 XY 记录仪进行记录。在超纯氧化铅上得到的典型结果见图 18^[36]。

在变化氧的压力或变化起始照射度的条件下，从所得到的这些和其他曲线可以鉴别出下列的陷获能级：A、B 和 E，分别在价带以上 0.23、0.33 和 0.38 电子伏；C，在导带以下 0.26 电子伏。此外还确定，在这个物质中能级 B 的位置和氧

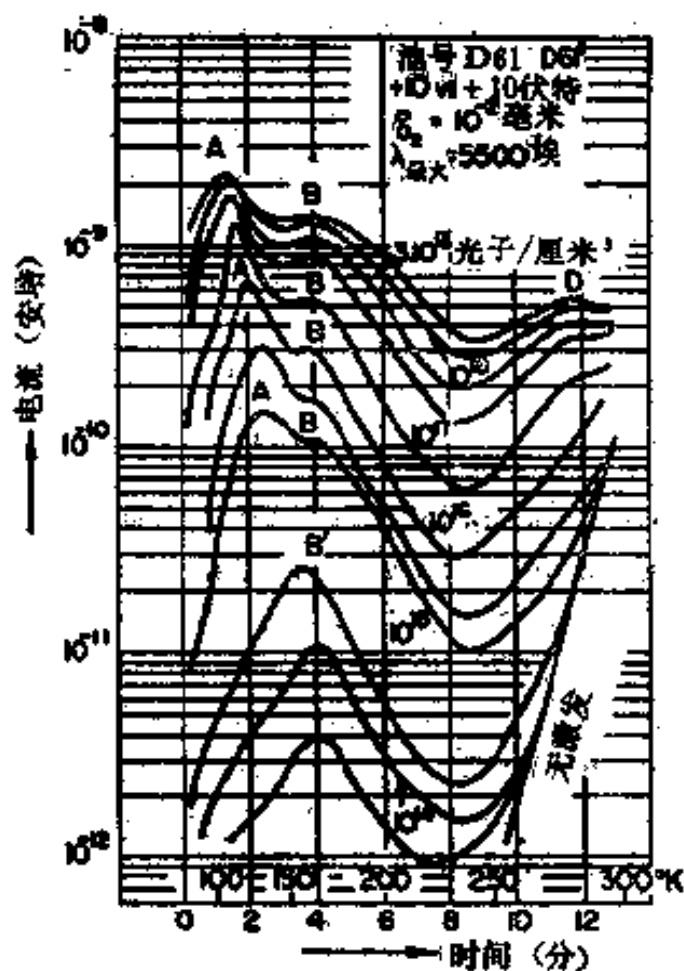


图 18 氧化铅的加热发光曲线，表示了不同程度照射的影响
(引自 Heijne^[34])。

的压力关系很大。

在几个不同的测定陷获能 E 的方法中，用得最广泛的是 Garlick 和 Gibson^[32] 的方法，Haering 和 Adam^[33] 所提出的方法是其中更为直接的。这些著者已经指出，对于热激励的陷获载流子的释出，其电导对温度的曲线为

$$-\ln \left[\frac{\sigma(T_m)}{\sigma_0} \right] = \frac{E}{KT_m} + 1$$

其中 T_m 是温度最高值，在这个温度的电导率 $\sigma(T_m)$ 同无照电导率 σ_0 相比较。若 $\sigma(T_m)$ 从几种不同加热速度来测定，则以 $\ln \sigma(T_m)$ 对 $1/KT_m$ 作图，所得直线的斜率即为 E 。

IV. 霍尔系数的测定

为了确定一个半导体中载流子的数目、类型和迁移率,测定霍尔系数是一种常用的方法。当半导体中载流子在电场影响下迁移时,如果在和电场垂直的方向受到一个磁场的作用,那末在同电场和磁场都垂直的平面上就产生了一个电动势,叫做“霍尔电动势”。可用图 19 加以说明。

从基本理论计算,亦能得到霍尔系数,其值为

$$R_H = \frac{Ed}{IH} = \frac{3\pi}{8} \frac{1}{nfc}$$

其中 E 是厚度为 d 的样品两端所产生的横向电势, H 和 I 为所用的磁场和原电流, n 为自由载流子数目, c 为光速。

虽然对单晶半导体样品的测定在本质上是简单的,但是对催化剂霍尔系数的测定,无论是做实验还是对结果进行解释都是极端困难的,然而所能提供的数据对于完全了解物质的电子结构和催化倾向之间的关系却是必不可少的。假若样品可以制成平板形,就可用图 20 所表示的方法来测量。

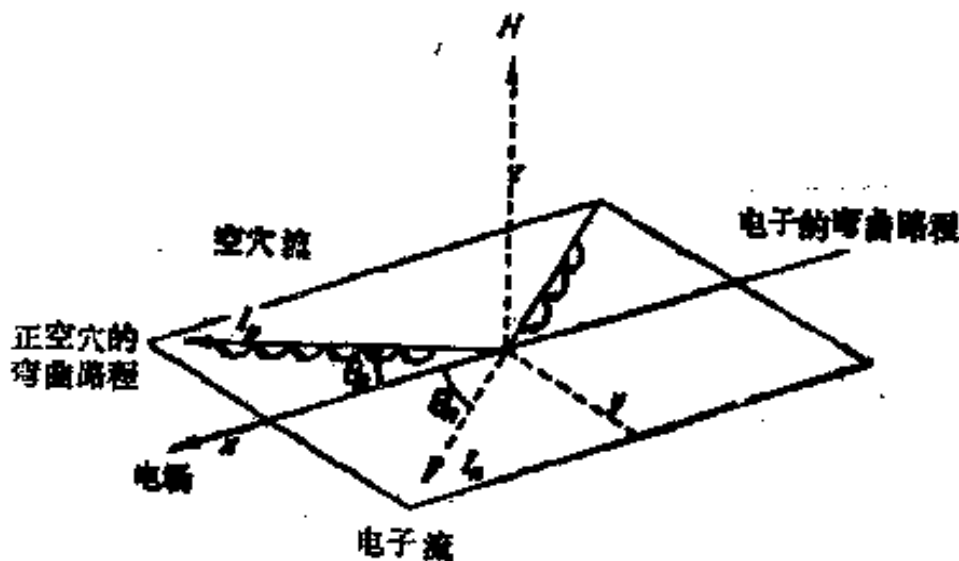
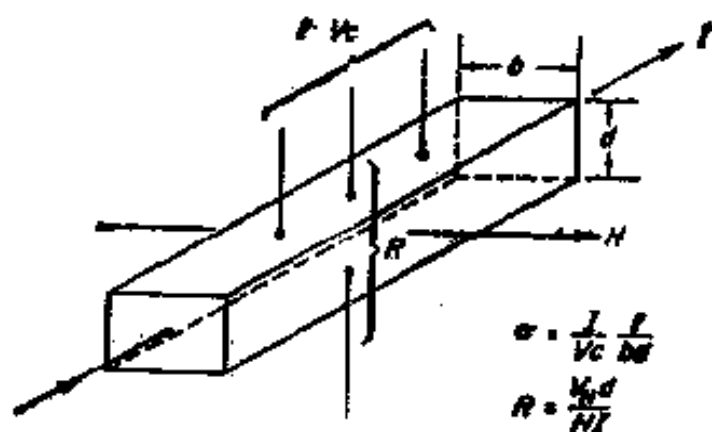


图 19 霍尔效应。



$$R_H = \frac{V_H}{I} = \frac{1}{nq} \frac{l}{d} \frac{1}{H} ; U_{OHM} = \tan \theta$$

图 20 霍尔效应的测定。

在多数情况下,样品有高阻抗,因而要求所用静电计的输入阻抗至少为 10^{12-14} 欧姆,这样才能在对具有 10^9 欧姆或比这低的电阻率的样品进行测量时令人满意地操作。因为霍尔探针不能合适地调整到准确的电对称,图中示出了三探针的一段,使用这三探针组可在不加磁场时人为地调零。

虽然这个测定技术是最为简单的并在某些情况下能得到满意的应用,但是使用交流电类型测量方法中的一种对高阻抗催化剂更为可取,因为这个测定方法已经成功地应用于薄膜,所以对于这种类型催化剂的研究有特殊的意义。用交流电测量霍尔系数时,电场或是磁场,或是电场磁场两者都是以正弦式变化的,这就消除了由于温差电效应和 Ettinghausen 效应所引起的误差。另外,对于高阻抗电路,在检波和测量线路中使用交流放大器也是简单而优越的。图 21 说明一个典型的体系,它同时使用交流原激发和交流磁场。这个体系的优点是霍尔电动势是两种激发的合调制,因而能在调谐窄带放大器中放大,其输出和霍尔电动势成正比。

霍尔系数的测定于是提供了占优势的载流子类型、数目和迁移率的数据。应该理解的是这个霍尔迁移率和确定电导亦即 $\sigma = ne\mu$ 式中的迁移率不同。而且倘若两种类型载流

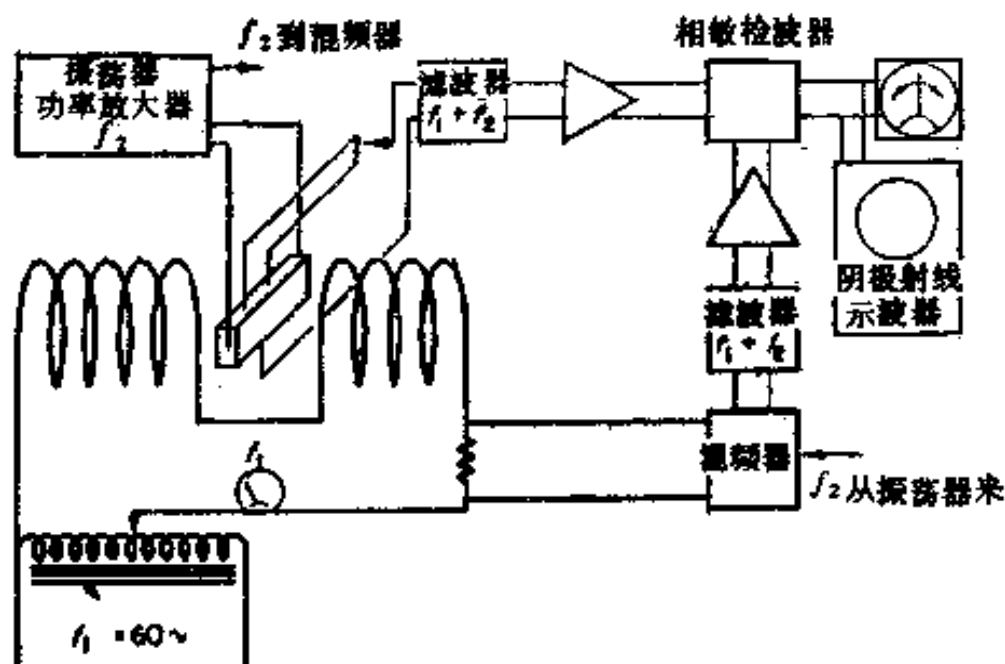


图 21 霍尔效应的交流电测量法。

子都有相当大的数量时，简单关系式就不成立了，霍尔系数这时由下式来确定：

$$R_H = - \frac{3\pi}{8} \frac{n_p \mu_p^2 - n_c \mu_c^2}{(n_p \mu_p + n_c \mu_c)}$$

$$= - \frac{3\pi}{8} \frac{n_p c^2 - n_c}{(n_p c + n_c)}$$

其中 c 为两种载流子迁移率之比。

在这些条件下，为了得到更有意义的信息，还有必要研究有关的现象、光霍尔效应及光电磁效应 (PEM)。对最常见于催化剂的高电阻率物质，它的光电现象测量一般只限于光电导的测定。即使是最近 Chan 和 Prater^[16] 对掺杂的氧化锌催化剂上霍尔系数的测定，也忽略了更重要的光霍尔效应测定。通过对 Bube 和 MacDonald^[14,15] 以及 van der Maesen^[23] 所描述和分析的那种测定技术的改进，这些测量是可以进行的。霍尔系数能够随着电导类型、光激发强度以及温度而变化，这一性能补充了光电导测量的不足，尤其是当一种载流子

变成两种载流子时更是如此。

必须理解的是当存在含亚铁磁性或铁磁性物质时，霍尔电势反映样品的磁化强度，而且是以不同的方式表示的：

$$V_H = (R_0 H + R_1 M) I / l$$

其中 R_0 为正常霍尔系数，单位是伏特·厘米/安培·奥斯特， R_1 为反常霍尔系数，单位是伏特·厘米/安培·高斯， H 是磁场强度用奥斯特表示， M 是磁化强度用高斯表示， I 是通过边长为 l 的样品矩形截面的电流； R_0 通常是从霍尔电势对磁场作图上曲线的斜率取得，所用磁场高于样品饱和值，此时 M 基本上是常数。这对于催化研究有特殊意义，因为许多最广泛应用的催化剂中都包含有亚铁磁特性的过渡金属。

V. 光电磁效应

光电磁效应有时称光磁电效应 (PME)，一个半导体同在测量霍尔效应时一样，在磁场中有一定的取向，这时如受到直接光照就产生光电磁效应。若固体受到频率接近于它的基本吸收限的光照射，在被照射的表面附近就产生了电子-空穴对。若过剩载流子浓度足够大，则在被照射表面和无照表面之间就产生了扩散电流。当有垂直于此电流的磁场存在时，则在同这二者都垂直的方向就产生一个电动势，这个现象称为光电磁效应 (PEM)。光电磁效应电流的大小和光子通量、磁感应、电子及空穴的寿命和迁移率、表面复合速度以及温度有关。

测定光电磁效应的突出重要性在于它是能够分别考察多数载流子和少数载流子的极少数几种技术之一。由于光电导和光催化的研究，非常重视表面上的复合中心，而这些中心又和少数载流子有关，其含意就很显然了。短路光电磁效应和

过剩自由载流子寿命的平方根成正比，而光电导率是直接和寿命成正比，产生这个差别的原因在于对光电磁效应来说，有一个同 dn/dy 成正比的梯度。把这两种测量方法结合起来是非常有利的，特别是因为载流子的寿命可能会短到这样的程度使各种瞬变测量方法都不能应用。

从历史上看，首先是 Kikoin 和 Noskov^[40] 在氧化亚铜上观察到了光电磁效应，而 Frenkel 则对此成功地进行了解释。但是对这方面的兴趣比较有限，一直到 1953 年 Argrain^[41]，Moss^[42] 及其同事们同时“再发现”了这个效应。基本表达式得到了发展，使在某些特定条件下，并根据许多对有些情况置之不顾的假设，得到了合理满意的解析。早期的理论分析是 Frenkel^[21]、Moss^[42] 等做的，他们是以一个站不住脚的假定作为基础的：在断路条件下，所产生的电流处处为零。更近期的理论分析是 Roosbroeck^[43] 和 Zitter^[42] 做的。

光电磁效应的理论对于弱磁场来说相对地简单一些，这时光电磁效应电势的变化和磁场强度成线性关系。在确定的光通量下，同时测定光电磁效应和光电导可得到寿命 τ_{PEM} 和 τ_{PC} ，根据 Zitter 的理论，可用下式表示：

$$\tau_{PEM} = \frac{\tau_n + c\tau_p}{1 + c}; \quad \tau_{PC} = \frac{\tau_n + (\tau_p/b)}{1 + 1/b}$$

式中 b 为电子和空穴迁移率之比 (μ_n/μ_p)， c 是电子和空穴平衡数目之比 (n_0/p_0)， τ_n 和 τ_p 分别为电子和空穴的寿命。

一般用连续进行监测的高强度光子源，通常配有窄带滤波器，经正弦式调制后引向恒温的样品，就象测定霍尔效应那样，样品在一均匀而稳定的磁铁间隙中有一定的取向，磁场可高达 5000—7500 高斯(0.5—0.75 韦伯/米²)。光电导和光电磁效应的测量在断路及通路条件下进行，操作必须很细心，因为光电磁电流通常不超过 10^{-12} 到 10^{-10} 安培。

从 Auth^[2] 的结果能得到一些启示, 说明有可能将这项技术应用于催化研究上, 他的工作表明, 在 CdS 表面上先严格抽空, 然后再吸附氧, 对光电磁效应可产生一百倍的变化。在文献上肯定还能找到更多同样类型的例子。

VI. 热电现象: 塞贝克效应

在多晶、无序体系以及类似的体系(催化材料几乎总是属于此类体系)中测量霍尔系数极端困难, 而且往往几乎是不可能测定, 所以常常用测定塞贝克系数的办法来确定催化剂中载流子的类型。早在 1822 年塞贝克就发现, 若两种不同金属连接成一回路, 接点处于不同的温度, 则在回路中就有电流。断开电路后, 发现有一个值和温度差成比例, 用此值来描述塞贝克系数, 表达为:

$$F_s = \int_{T'}^{T''} - \frac{1}{e} \left(\frac{\Delta E}{T} + \ln \frac{n_t}{n_b} \right) dT$$

塞贝克的观察不只限于金属, 还包括很多半导体, 最近关于温差电现象的工作大都与它有关。利用此现象测定催化剂的一个重要优点是它能够指示出反应过程进行时以及局部环境如表面、颗粒间区域等所发生的变化, 尤其重要的是当催化剂进行典型“活化”预处理的, 常常能把正常 P 型材料的表面区域转变成 n 型。

按照 Ioffe^[3a] 和 Pisarenko^[3b], 他们考虑了两种类型的载流子, 可以从理论上证明塞贝克系数以下式表示:

$$\alpha = \frac{k}{e} \left\{ u_n n_c \left[A + \ln \frac{2(2\pi m_c^* k T)^{3/2}}{h^3 n_c} \right] - u_p n_p \left[A + \ln \frac{2(2\pi m_p^* k T)^{3/2}}{h^3 n_p} \right] \right\}$$

其中常数 A 值和载流子散射机理有关, n 和 u 为下标所表示的载流子的数目和迁移率, m^* 为有效质量, σ 是电导率, 其它项有通常的含意. 由上式显然可以看出, 塞贝克系数的正负号说明了占优势的载流子类型. 由于 α 和 σ 很容易测定, 为了实用目的, 对于一种载流子占优势的体系来说, 上面的这个表示式可以重新写成下述形式:

$$\alpha = \pm \frac{k}{e} \left[A + \ln \frac{2(2\pi m^* kT)^{3/2} e u}{h^3} \right] - \frac{k}{e} \ln n_c u$$

假如杂质控制或非化学计量在相当宽的限度内有效而不影响迁移率 u , 则:

$$\alpha \cong \text{常数} - 86 \times 10^{-6} \ln \sigma$$

关于塞贝克系数的测量不需要提出什么意见, 因为在多数情

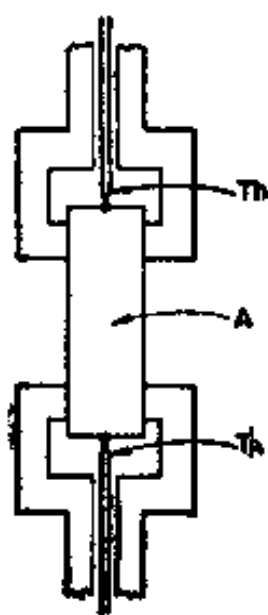


图 22 塞贝克系数测量装置 (Ioffe^[33]). 样品 A 放在两个金属夹 B 之间*. 热电偶 Th 在恒温区域和样品接触, 所以样品和热电偶之间没有热流.

况下, 只要求得同一个标准电动势作对比的电动势方向. 一般对于催化剂来说, 将球状或粉末状物体压在有相当大热容量的电极之间, 就可以得到满意的结果. 其中一个电极装有一个辅助加热器以提供小的热梯度. 典型实验仪器见图 22, 可是同温差电测量所采用的通常做法相反, 在测定中允许有最大量的变化, 使能观测到由于周围气氛, 加热或其它活化过程所引起的改变. 半导体和准绝缘体物质的塞贝克系数, 常常高达 1000 微伏/度, 在观测中不会遇到什么困难. 但由于样品的高阻抗, 要求使用静电计类型的仪器. 在样品上时常能同时测定

* 原文在图 22 中没有标出 B. ——译者注

交流和直流电导,这是有利的。

在研究催化剂表面时,可常用的另一技术是热探针,用简单的微操作器使探针在表面上移动并轻轻落下以提供局部热接点。典型设备是一个有2毫米直径的铂棒,其接触端为锥形,直径很小,用绕在它上面的绝缘加热丝加热,成为既是热探针也是电拾波器的设备。这个技术对于考察表面的不均匀性有极大价值。

最后有必要提出一点注意来结束关于温差电效应的讨论,离子型品种特别是水在催化剂上的吸附,常常能产生电动势,完全掩盖了温差电效应,因此明显地必不可少的是要肯定这种混乱情况并不出现。

VII. 总 结

关于催化剂的半导性及有关电子性质的测量,并且合理地同吸附、反应和脱附特性相联系,本文已将可以方便地采用的各种实验技术予以回顾,在回顾中并没有想缩小测量方法所固有的相当大的各种困难。为了在与催化现象有最可靠关联的条件下,能同时获得各个方面的最多信息,个人的独创性对发展实验方法是很关键的。虽然很明显地不可能同时进行所有已经提出的各种测量,但是在同一个时间进行几种测量还是合理的。同样地,若做起来相对很简单,再花少量时间和精力就可以进行的那些测量,如果没有去做则必须认为是不可原谅的了。例如在某个温度、压力范围内,作为吸附、反应、脱附的函数,霍尔系数的测量总是能够和光霍尔效应、光电磁效应、半导性、光电导性以及光导衰减等测量加以比较。对于一个特定体系的研究,也可类似地将几种测定方法结合起来使用。

各种电子测量方法中的任何一种，如果由于吸附物种的存在而使测量结果出现变化，那末在某种情况下都能够对催化剂表面上发生的动力学过程提供有用的数据。自从 Gray 和他的同事们所进行的初创性工作以来，吸附、反应和脱附过程中半导性的变化受到了广泛的研究，虽然能将电导增量和一般吸附研究的简单动力学分析直接地关联起来，但是还没有可能证实 Sandominskii 和以后 Volkenshtein 所提出的更为复杂的模型。

虽然人们很推崇这些理论探讨，但是对其细节还是存在异议的，而且这些理论还不能严格地应用到一个体系中去，尽管所有有关数据都已具备。以现在广泛用于固体物理研究中的技术，进行精密的、综合的测量，使能对那些在许多情况下必须被认为在很大程度是猜测性的东西有更好的了解，这样的时间早已到来。

只有通过接受一个复杂的电子模型，这个模型的细节只有通过大量的各种各样的测量才能解决，才有可能得到一个现实的办法以较好地认识缺陷结构和催化作用间的关联。至于动力学的计算、反应的专一性以及催化活性的其它特点的认识，只能是在对此有所了解之后而决不是在这之前。

【林培琰 王其武 王弘立 译校】

参 考 文 献

- [1] Aigrain, P., and Bulliard, H., *Compt. Rend.* 236, 595 and 672 (1953).
- [2] Anderson, J. S., *Proc. Roy. Soc.* A185, 69 (1946).
- [3] Anderson, J. S., Bevan, D. J. M., and Shelton, J. P., *J. Chem. Soc.* p. 1729 (1948).
- [4] Anderson, J. S., and Greenwood, N. N., *Proc. Roy. Soc.* A215, 353 (1952).

- [5] Anderson, J. S., and Bevan, D. J. M., *Discussions Faraday Soc.* **8**, 238 (1950).
- [6] Anderson, J. S., and Roberts, L. E. J., *Australian J. Sci. Res.* **2**, 1 (1952).
- [7] Auth, J. J., *Phys. Chem. Solids* **18**, 261 (1961).
- [8] Bardeen, J., *Phys. Rev.* **75**, 1777 (1949).
- [9] Bemski, G., *Proc. IRE* **46**, 990 (1958).
- [10] Breckenridge, R. G., ed., "Photoconductivity Conference." Wiley, New York, 1956.
- [11] Broser, I., and Warminski, R., *J. Appl. Phys.* **4**, 90 (1955).
- [12] Bube, R. H., *Phys. Rev.* **99**, 105 (1955); **101**, 1688 (1956); **106**, 703 (1957).
- [13] Bube, R. H., in "Photoconductivity Conference" (R. G. Breckenridge, ed.), p. 575. Wiley, New York, 1956.
- [14] Bube, R. H., and MacDonald, H. E., *Rev. Sci. Instr.* **33**, 721 (1962).
- [15] Bube, R. H., and MacDonald, H. E., *Phys. Rev.* **128**, 2002 and 2071 (1962).
- [16] Chan, H., and Prater, C. D., *Discussions Faraday Soc.* (1967) (in press).
- [17] Clark, A., and C. C. Bailey, *J. Catalysis* **2**, 230, 241 (1963).
- [18] Clark, A., and Holm, V. C. F., *J. Catalysis* **1**, 244 (1962); **2**, 16 and 21 (1963).
- [19] Dumbleton, M. J., *Proc. Phys. Soc. (London)* **B68**, 53 (1955).
- [20] Farnsworth, H. E., and Madden, H. H., *Phys. Rev.* **112**, 793 (1958).
- [21] Frenkel, J., *Physik. Z. Sowjetunion* **5**, 596 (1934); **8**, 185 (1935).
- [22] Fujita, Y., and Kwan, T., *J. Res. Inst. Catalysis, Hokkaido Univ.* **7**, 24 (1959).
- [23] Fujita, Y., and Kwan, T., *Bull. Chem. Soc. Japan* **31**, 380 (1958).
- [24] Garlick, G. F. J., in "Handbuch der Physik" (S. Függe, ed.), Vol. 29, Springer, Berlin 1956.
- [25] Garlick, G. F. J., and Gibson, A. F., *Proc. Roy. Soc.* **A184**, 574 (1948).
- [26] Garner, W. E., ed., "Chemistry of the Solid State." Academic Press, New York, 1955.
- [27] Gray, T. J., "Defect Solid State." Wiley (Interscience), New York, 1957.
- [28] Gray, T. J., and Savage, S. D., *Discussions Faraday Soc.* **28**, 159 (1959).
- [29] Gray, T. J., Masse, N. G., and McCain, C. C., *J. Phys. Chem.* **63**, 472 (1959).

- [30] Gray, T. J., *Actes 2nd Congr. Intern. Catalyse, Paris, 1960* pp. 1561—1571. Editions Technip. Paris, 1961.
- [31] Gray, T. J., and Carpenter, D. O., *Proc. 3rd Intern. Congr. Catalysis, Amsterdam, 1964* pp. 463—473. Wiley, New York, 1965.
- [32] Grosvalet, A. A., *J. Ann. Radioelect.* **10**, (1955).
- [33] Haering, R. R., and Adams, E. N., *Phys. Rev.* **117**, 451 (1960).
- [34] Hague, B., "Alternating Current Bridge Methods." Pirman, New York, 1957.
- [35] Hauffe, K., and Engell, H. J., *Z. Elektrochem.* **56**, 366 (1952); **57**, 762 (1953).
- [36] Heijne, L., *Philips Res. Rept. Suppl.* 4 (1956).
- [37] Hereoux, L., *J. Appl. Phys.* **29**, 1639 (1958).
- [38] Ioffe, A. F., and Regel, A. R., in "Progress in Semiconductors," Vol. 4 Heywood, London, 1960.
- [39] Johnson, E. W., and Johnson, H. H., *Rev. Sci. Instr.* **35**, 1510 (1964).
- [40] Kikoin, I. K., and Noskov, M. M., *Physik. Z. Sowjetunion* **5**, 586 (1934).
- [41] Koops, C. G., *Phys. Rev.* **83**, 121 (1951).
- [42] Kurnick, S. W., and Zitter, R. N., *J. Appl. Phys.* **27**, 278 (1956).
- [43] Langmuir, I., *J. Am. Chem. Soc.* **40**, 1361 (1918).
- [44] Mark, A. A., *Trans. N. Y. Acad. Sci.* [2] **27**, 946 (1965).
- [45] Molinari, E., Cramarossa, F., and Paniccia, F., *J. Catalysis* **4**, 415 (1965).
- [46] Morin, F. J., *Bell System Tech. J.* **37**, 1047 (1958).
- [47] Moss, T. S., "Photoconductivity of the Elements." Butterworth, London and Washington, D. C., 1952.
- [48] Moss, T. S., Pincherle, L., and Woodward, A. M., *Proc. Phys. Soc. (London)* **B66**, 743 and 993 (1953).
- [49] Mott, N. F., and Gurney, R. W., "Electronic Processes in Ionic Crystals." Oxford Univ. Press (Clarendon), London and New York, 1940.
- [50] Nakajima, T., and Saito, S., *J. Poly Sci.* **31**, 423 (1958).
- [51] Novototskii, Yu., and Sinyukov, M. P., in "Surface Properties of Semiconductors" (A. N. Frumkin, ed.), Consultants Bureau, New York, 1964.
- [52] Nyrop, J. E., *Phys. Rev.* **39**, 967 (1932).
- [53] Pisarenko, N. L., *Semiconductor Thermoelements*, A. F. Ioffe. Infosearch, London p. 27, 1957.
- [54] Pisarzhevskii, L. V., *Theorie Electronique de la Catalyse*, Volken-shtein, Masson, Paris 1961.
- [55] Randall, J. T., and Wilkins, M. F. H., *Proc. Roy. Soc.* **A184**,

390 (1945).

- [56] Ritchey, W. M., and Calvert, J. G., *J. Phys. Chem.* **60**, 1465 (1956).
- [57] Rittner, E. S., in "Photoconductivity Conference" (R. G. Breckenridge, ed.), p. 215. Wiley, New York, 1956.
- [58] Roginskii, S. Z., and Shultz, E. I., *Ukr. Chem. J.* **3**, 177 (1928).
- [59] Roginskii, S. Z., and Volkenshtein, F. F., *Zh. Fiz. Khim.* **29**, 483 (1955).
- [60] Rose, A., "Concepts in Photoconductivity and Allied Problems." Wiley, New York, 1956.
- [61] Sandomirskii, V. B., *Bull. Acad. Sci. USSR* **61**, 211 (1957).
- [62] Scheiber, D. J., *J. Res. Natl. Bur. Std.* **C65**, 23 (1961).
- [63] Shockley, W., "Electrons and Holes in Semiconductors," Van Nostrand, Princeton, New Jersey, 1950.
- [64] Sillars, R. W., *J. Inst. Elec. Engrs. (London)* **80**, 378 (1937).
- [65] Stone, F. S., *Discussions Faraday Soc.* **29**, 211 (1959).
- [66] Stone, F. S., and Barry, T. I., *Proc. Roy. Soc.* **A255**, 124 (1960).
- [67] Tallan, N. M., Ph. D. Thesis, Alfred University (1900).
- [68] Tallan, N. M., *Rev. Sci. Instr.* **33**, 1087 (1962).
- [69] Tamm, I., *Z. Physik* **76**, 849 (1932).
- [70] Tamm, I., *Physik. Z. Sowjetunion* **1**, 733 (1932).
- [71] Terenin, A. N., and Solonitzin, Yu., *Discussions Faraday Soc.* **29**, 28 (1959).
- [72] Urbach, F., *Sitzber. Akad. Wiss. Wien., Math-Naturw. Kl. Abt. III* **139**, 353—372 (1930).
- [73] van der Maesen, F., *Philips Res. Rept.* **15**, 107 (1960).
- [74] van Roosbroeck, W., *Phys. Rev.* **101**, 1713 (1956).
- [75] Verwey, E. J. W., *Chem. Weekblad* **43**, 229 (1947); **49**, 705 (1948).
- [76] Verwey, E. J. W., "Colloques réactions état solide," Paris 1948.
- [77] Volger, J., in "Semiconductor Materials" (H. K. Henisch, ed.), p. 162, Butterworth, London and Washington, D. C., 1951.
- [78] Volger, J., in "Progress in Semiconductors," Vol. 4, p. 207. Heywood, London, 1959.
- [79] Volger, J., Stevels, J. M., and von Amerongen, C., *Philips Res. Rept.* **8**, 452 (1952).
- [80] Volkenshtein, F. F., *Advan. Catalysis* **12**, 189.
- [81] Volkenshtein, F. F., "Electron Theory of Catalysis on Semiconductors," Fitzmatgiz, 1960.
- [82] Volkenshtein, F. F., *Kinetika i Kataliz* **2**, 481 (1961).
- [83] Volkenshtein, F. F., *Trans. Faraday Soc.* **31**, 209 (1961).
- [84] Volkenshtein, F. F., in "Surface Properties of Semiconductors."

(A. N. Frumkin, ed.), p. 79, Consultants Bureau, New York, 1964.

- [85] von Hippel, A. R., Progr. Rept. No. 24, p. 5. Laboratory for Insulation Research, M. I. T., 1959.
- [86] Wagner, K. W., *Ann. Phys.* **40**, 817 (1913).
- [87] Weingarten, I. R., *Ann. Rept. Conf. Elec. Insulation* **53** (1955).
- [88] Zitter, R. N., *Phys. Rev.* **112**, 852 (1958).

第九章 表面酸性的测量

Marvin S. Goldstein

American Cyanamid Company
Stamford Connecticut

I. 引言

很多催化剂都被认为具有酸性表面，该表面决定催化剂的催化效率。这种酸性被设想为定位于特定的酸性中心上。若对这些酸性中心进行描述，就需要给出它们的性质和数量这两个方面的信息；遗憾的是两者并非总是互不相关。现在一致的意见是：这些酸性中心的强度是不均匀的；但对于它们的性质，比如究竟是路易氏酸 (Lewis acid)，还是勃朗德酸 (Brönsted acid) 至今看法不一。

除路易氏酸中心和勃朗德酸中心的概念外，还有一些其它表面酸性概念。有人提出，活性中心是否只是简单的酸性中心，而碱性中心是否就一定不那么重要。还有人认为定位中心的概念太具体了，用具有特征力场的表面块斑这样一个较简单的概念却可能更为有用。然而，所有各种概念都坚持认为：表面上总是存在着一种类似于溶液化学中所谓酸性那样的物质。原来，催化剂酸性表面概念的引入，只是为了解释一些催化反应的产品分布，而非由于对表面中心有什么事先设想好的观点。

正碳离子向来都被认为是烃类反应，例如催化裂化，异构

化和聚合等的中间产物。这些正碳离子则可能来自烃类与酸类间的反应。如果是属于勃朗德类型的酸，则质子添加到烃类分子中不饱和部分而生成正碳离子。若为路易氏酸型，则正碳离子可自烃类分子中消去一氢负离子 H^- 而得到。迄今为止，大多数实验方法都不能把路易氏酸中心和勃朗德酸中心加以区分，而只是不问其类型把总的酸性中心测量出来，也许还能按这些酸中心的强度而予以区别。

已经发现催化剂表面上酸性中心的密度和强度预期值的范围。对硅-铝裂化催化剂来说，预期酸中心密度大约为 10^{12} — 10^{13} 个中心/厘米²表面，其强度则用更为任意的单位来表示。如用酸性中心与有机胺碱反应时所放出的能量来表示强度，则其数量级为 10—100 千卡/克分子。低值为蒸发热或升华热的数量级，这也许与物理吸附有关。在等于或小于 10^{13} 个中心/厘米²这样较低表面覆盖度下，其能量增加很快。看来，活性中心的能量分布为指数形式，具有最大能量的中心只是极少数。

不同的作者常常用不同的单位表示酸性中心的密度。一般说来，人们有足够的把这些单位从一种形式换算成另一种形式。有时表面积未知，密度表示为每单位重量催化剂的活性中心数。一般的氧化物，其表面积的常用近似值为 300 米²/克。氧化铝或许比这小 100 米²/克，而硅-铝则可能比这大 100 或 200 米²/克，并且随硅含量提高而大得更多。平衡态催化剂的表面积比新鲜催化剂低，但通常不少于上面所列值的一半。本章中表面酸性中心密度的单位全部用每平方厘米的中心数表示。

假设某一探针分子的截面积为若干，乘以该分子在表面上的化学吸附量，就可以估计出酸性中心在总表面积中所覆盖的份额。如每个酸性中心的平均面积估计为 20 埃²，则具

有 10^{12} — 10^{14} 个中心/厘米²的表面就有 0.2—20% 被酸性中心所覆盖。本章中这些数字或与此类似的数字已被用来说明哪些结果可以认为是合理的，它们可作为新的和不为人们所熟悉的实验方法的检验标准，遗憾的是，这些估计本身是经验性的，然而，无论如何，实际测定表面酸性中心的密度，有了一个理论上的上限，这上限就是用作酸性中心探针的碱性分子的截面积的倒数，如果设想探针分子的截面积仅 1 埃²那么能与该分子相互作用的酸性中心的最大密度将是 1/埃²，或 10^{16} 个/厘米²。

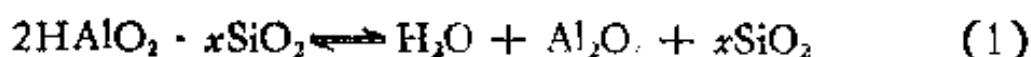
本章所涉及的各项实验方法根据采用的技术不同可分成几节。许多情况下，这些节又由于所用探针分子的不同而进行细分。这里采取的方式是评述本领域中有关的工作，即应用实例说明实验方法并为这方面的文献资料提供一个人门。

II. 水 相 法

A. 水浆的苛性碱滴定

当常用的裂化催化剂在水中分散成浆液时，其液相 pH 值常常减小。浆液或其溶液的一部分可用标准碱溶液滴定至电位计终点或指示剂终点。然而，由这种实验计算出来的滴定度未必能度量出催化剂的酸度。氧化硅-氧化镁提供了一个适当例子，即当它在水中浆化时，其 pH 值增加而不是减少，如果是增加，常常可达 10.3，这个数值是由 $Mg(OH)_2$ 溶解度所造成的，因为水和催化剂中过量的 MgO 发生反应生成了 $Mg(OH)_2$ 。根据催化剂的性能，它应该是酸性的，但从滴定结果来看，它却是碱性的。

氧化硅-氧化铝水浆液的情况更为复杂。Oblad 等曾研究过这个问题，提出了其中有如下平衡存在：



式(1)左边物种为硅铝酸。当其浆液或其溶液一部分用类似 NaOH 这样的碱滴定时,终点在几分钟内即能到达。但若将滴定过的浆液放置几小时,其 pH 值就要降低,要重新到达终点,就另外需要一些碱。其原因是,当铝硅酸被中和时,式(1)的平衡就要缓慢地自动转向左边而生成更多的酸。

新制备的硅-铝催化剂是一种水凝胶。在这种形式下,催化剂具有的离子交换能力,等于每克原子铝有一个单位的阳离子电荷。当它随后被干燥,例如在约 600°C 加热后,它的离子交换能力将减少到 1/10。式(1)反应大概是向右进行,而且由于失去水,这个反应就象是不可逆的。那么当催化剂再在水中浆化时,该反应缓慢地逆向进行,其再平衡的速度似乎是被碱所催化的。然而这也可简单地认为,当酸一旦生成就立即被碱所中和,因而保持着这个逆反应的推动力。

需要记住的重要事实是,当酸度的测定在水介质中进行时,水本身并不是一种惰性物质,而是将以某种方式参加反应,导致影响酸性中心。

B. 离子交换

在 I 节, A 中介绍的水相滴定实际上就是离子交换反应。催化剂上的阳离子就是水合氢离子,其它一些不包含水合氢离子与氢氧离子中和作用的离子交换反应,对测定表面酸性也很有用处。对分子筛及由非晶态催化剂和离子交换的分子筛混合而成的新型裂化催化剂尤其这样。这些催化剂上的酸性中心是与阳离子有关的。具有一价阳离子(也许质子要除外)的分子筛不能用作裂化催化剂,但当一价阳离子被高价阳离子交换或者被脱除后,它们就会变成活泼的催化剂,还有人认为,分子筛活性中心可能就是那些具有高静电场强度

的区域。有人也意识到,酸性中心附近碱性中心的影响,所以认为催化活性存在于酸碱中心之间的区域。

1. 实验方法

分子筛很易进行阳离子交换反应。这反应可在室温下流动态或静态体系中进行。交换溶液的 pH 值不宜过低,否则分子筛晶体结构就会被破坏。其临界 pH 值取决于分子筛的 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 比。当 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 比值为 2 时, pH 值应大约是 4 或 4 以上。此比值较高时, pH 值可容许较低,当 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 比为 5 时, pH 值可低至 2。

用铵离子交换,然后加热以除去氨和水,就可以得到去阳离子的分子筛。至于交换时使用哪种铵盐,关系不大,只要是个强电解质就行。氢氧化铵是个弱电解质,由于它的溶液中铵离子浓度太低,用它来进行离子交换是不能令人满意的。

与非晶态 $\text{SiO}_2-\text{Al}_2\text{O}_3$ 不同,分子筛的离子交换能力不因干燥而被破坏。但低 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 比(大约为 2)的去阳离子的分子筛是个例外。它们因高温干燥而分解,似乎反应也按式(1)进行,正如非晶态氧化硅-氧化铝一样。

不同的研究者采用了不同的滴定方法。在一种情况下,是用一种碱金属阳离子与催化剂进行离子交换,取出一份份溶液作为时间的函数进行滴定,然后外推至时间零,以便把式(1)的逆反应所产生影响减到最小强度。在另一种情况下,用铵离子交换水合氢离子。根据交换度与样品量的函数关系就可计算出酸性中心的密度及其强度指数。

2. 数据解析

数据的详细解析随研究的不同而异。但在绝大多数情况下,都是把它作为与催化性质的关联指标。

III. 非水液相法

A. 吸附指示剂滴定

非水滴定法常常叫做“Benesi”或“Tamole”法。本法是以 Walling 对在表面上吸附的酸-碱指示剂和酸性中心相互作用的分析为基础^[16]。

1. 实验方法

实验所用方法从首次为 Benesi 所采用以来没有发生太大的变化^[10,11]。其步骤可简介如下：称取少量预干燥的催化剂样品，用惰性溶液浸没，然后加入已知量的碱。经过一定时间平衡后，加入一种指示剂，该指示剂吸附于催化剂表面上，并显示它的酸性或碱性色泽。其慢步骤为碱与酸性中心间的平衡。Bertolacini^[12]提出了一种改进方法，能使平衡时间从几小时减至几分钟。他能作到这一点是由于把盛有催化剂浆液、溶剂和碱的小玻璃瓶悬浮于充水超声罐中进行搅拌。

这些实验中最常见的误差来源可能是微量水的干扰。在这种情况下，水将与指示剂及其它碱争夺酸性中心。催化剂通常是靠加热来干燥的。氧化硅-氧化铝催化剂经 600°C 空气干燥后，仍能保留大约 0.5% 的水。若这些水都与表面中心缔合，如催化剂表面积为 300 米²/克，那么可以算出，每平方厘米表面将有 5×10^{13} 个中心，此数与经常遇到的表面酸性中心密度值非常接近。

滴定终点常常由目测检定，因而对带色催化剂来说，做这种实验是困难的。但是，如果把有色催化剂与无色的参考催化剂相混合，就有可能用二者的差值来测定有色催化剂的酸

度^[55]。由于粒子大小不仅影响平衡所需时间，还要影响观察各种颜色的难易程度，因而在这些实验中，必须对粒子大小加以重视。

苯和正丁胺是常用的一组溶剂和碱。异辛烷也常用作为溶剂而与下列碱相配合使用：乙二胺、喹啉和吡啶。溶剂必须是惰性的，并且要考虑碱的强度和立体化学，这些都很重要。

实验所能得到的合理精度约为 0.02 毫克当量/克，或表面积为 200 米²/克时精度大约为 6×10^{12} 个中心/厘米²。

2. 数据解释

解释这些滴定数据的出发点是指示剂的平衡：



其酸、碱形式分别为 HI^+ 和 I ， H^+ 代表勃朗德酸型的表面酸性中心，指示剂的 $\text{p}K_a$ 是：

$$\text{p}K_a = -\log A_{\text{H}^+} + f_{\text{I}}/f_{\text{HI}^+} - \log C_{\text{I}}/C_{\text{HI}^+} \quad (3)$$

式中 A 为活度， f 为活度系数， C 为浓度。式(3)中等号右边第一项可定义为 Hammett 酸度函数 H_0 ^[27]

$$H_0 = -\log A_{\text{H}^+} f_{\text{I}}/f_{\text{HI}^+} \quad (4)$$

对于多相体系， H_0 可作为表面酸性中心强度的量度。

当滴定到等当点时， $C_{\text{I}}/C_{\text{HI}^+} = 1$ ，从而 $\text{p}K_a = H_0$ ，因此用一系列 $\text{p}K_a$ 值不同的指示剂来滴定同一催化剂，可得到用 H_0 来表示的酸强度分布。

图 1 中的曲线是作者实验室所测定的氧化硅-氧化铝裂化催化剂的酸强度分布曲线。当 H_0 大于 -6 时，这两条曲线形状相同，只是相互分开，发生位移的原因在于新鲜催化剂每平方厘米该种强度中心的数目多出 2×10^{13} 个。这个差值也能解释曲线其余部分的所有位移。当样品在 715°C 经水蒸

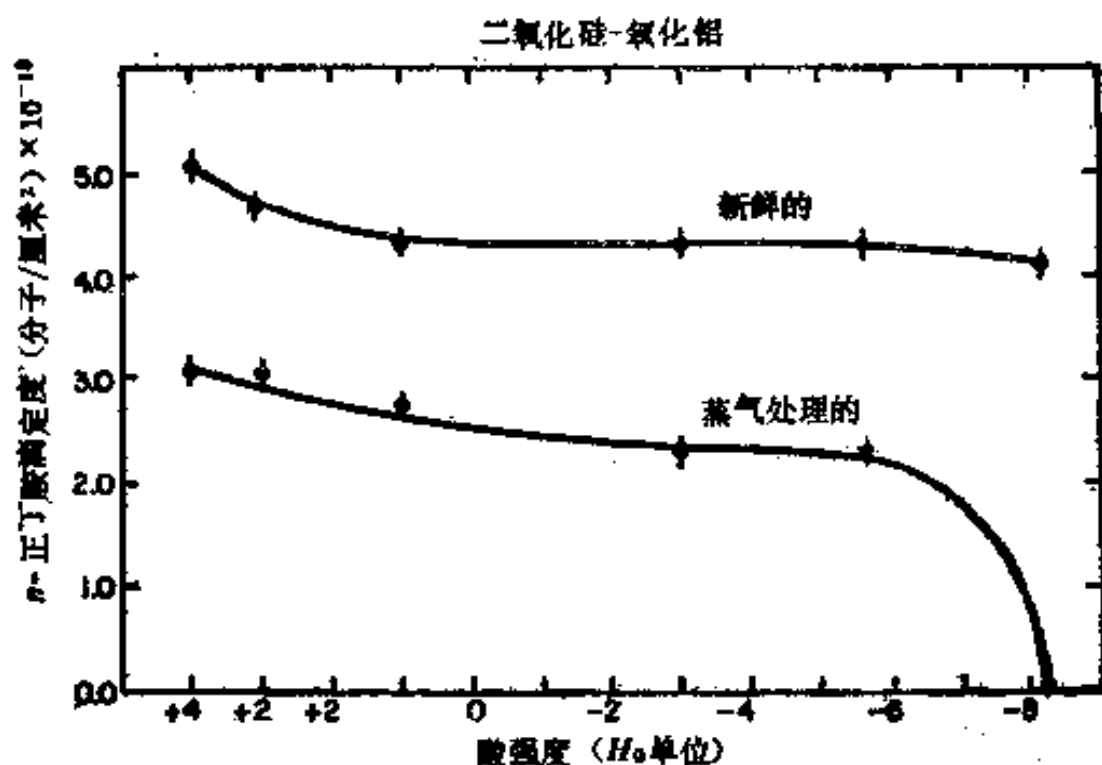


图 1 在单位表面上二氧化硅-氧化铝的酸强度分布

气处理后就不能再干燥,因此,认为两种样品实际上具有相同的酸强度分布,但经蒸气处理过的催化剂上最强的中心已被水中毒,看来是合理的。

图 1 中的曲线是用催化剂单位表面上的中心数来作图的,有时则表示为单位重量催化剂上的中心数可能更为有用。但在这种情况下,新鲜催化剂的表面积是蒸气处理后的催化剂的两倍以上,而上面所作的解释就不那么明确了。

通常假设酸强度指数 H_0 是表面质子不稳定性的一种简单度量。然而,式 (4) 指出, H_0 也与活性系数的比值有关,并且很少有人证明过吸附在表面上的指示剂的活性系数比等于 1^[10]。同样,几乎只是极少数情况下才发现, H_0 指示剂吸附时所显示的色泽变化是由于质子传递所引起的。表 I 列出了一些 H_0 指示剂。其中四种最近用分光光度法作过研究^[21];这四种中有两种不能用来测定质子酸性,另一有二个终点,此

表 I H_0 指示剂

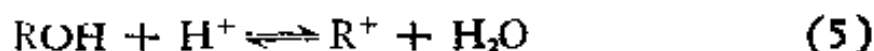
指示剂	pK_a	酸性	碱性
对-乙氧基柯衣定	+5.0	红	黄
4-苯偶氮基-1-萘亚甲胺	+4.0	红	黄
胺基偶氮二甲苯	+3.5	红	黄
<i>N, N</i> -二甲基-对苯基偶氮苯胺	+3.3	红	黄
2-胺基-5-偶氮甲苯	+2.0	红	黄
1,4-二异丙胺萘醌	+1.7	红	蓝
4-苯基偶氮二苯胺 ^a	+1.5	紫	黄
4-二甲基偶氮胺-偶氮-1-萘	+1.2	红紫	黄
对-硝基苯偶氮-(对'-硝基)-二苯胺	+0.43	紫	橙
邻-氯苯胺	-0.17	无色	
对-氯-邻-硝基苯胺	-0.91	无色	
二肉桂叉酮 ^b	-3.0	红	黄
苯叉乙酰苯 ^a (查耳酮)	-5.6	黄	无色
蒽醌 ^a	-8.2	黄	无色

^a 不宜使用^[21].

^b pK_a 终点 -3.0 应该是橙色而不是黄色^[21].

中之一常用的终点，所给定 pK_a 值不够适当，最后一种则较适用(即表 I 中加脚注的那几种)。同时，除酸碱色泽的简单的出现或消失外还常发生吸附带的位移。这种位移可能是由于电荷传递的扰动所导致的，比如路易氏酸性中心所给与的扰动一样。这一非常适时的报道正引起人们的重视，至少，可以告诫新的实验工作者，过去这类错误是相当普遍的。

最近几年越来越多采用的另一系列指示剂是 H_R 指示剂。详见表 II。它们的使用方法与 H_0 指示剂相同，但 H_R 指示剂都是些芳香醇，故可认为它们应对质子酸有特效^[20]。其酸碱形式分别是 R^+ 和 ROH ，以下列方式进行反应：



每一种 H_R 指示剂都有和式 (3) 与 (4) 相对应的平衡常数方

程:

$$pK_R = -\log A_{H^+f_{ROH}/f_{R^+}} - \log C_{ROH}/C_{R^+} - \log A_{H_2O} \quad (6)$$

$$H_R = -\log A_{H^+f_{ROH}/f_{R^+}} - \log A_{H_2O} \quad (7)$$

表 II H_R 指示剂*

4,4',4''-三甲氧基三苯基甲醇	+0.82
4,4',4''-三甲基三苯基甲醇	-4.02
三苯基甲醇	-6.53
3,3',3''-三氯三苯基甲醇	-11.03
二苯基甲醇	-13.3
4,4',4''-三硝基苯基甲醇	-16.27
2,4,6-三甲基苯基醇	-17.38

* 取自 Hirschler^[28].

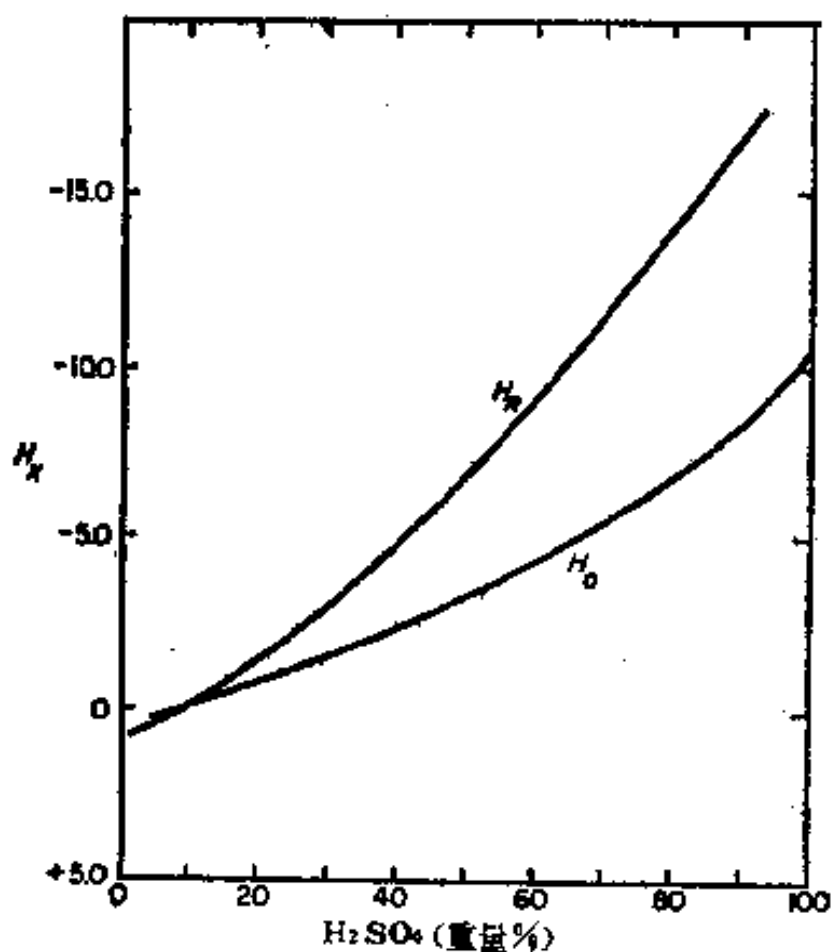


图 2 H_0 和 H_R 值与 H_2SO_4 在水溶液中重量百分数的关系。

B. 电位滴定

下面还将研究另外二种非水液相法。其中之一是另一滴定方法。催化剂粉末先在乙晴中浆化，然后用正丁胺来滴定此浆液。滴定过程可由浸在液浆中的玻璃甘汞电极对所给出的电位信号进行测定。整个操作过程已经全部自动化^[16]。这个方法的缺点是电位信号的原因尚不十分清楚。尽管如此，用该法所测结果与用 H_0 指示剂得到的结果极相符合。在这种情况下电位信号的大小与酸强度相对应。

H_R 和 H_0 的数值相同并不代表相同的酸强度。但通过图 2 可把 H_R 和 H_0 与一个通用的参考值——硫酸水溶液的酸强度关联起来。

C. 浸润热

本章中还将考察另一种方法——浸润热的测定。这是一种量热法，已被用来测定催化剂样品，以正丁胺作为碱性物质^[14,61]。此法要点为：把固体样品突然浸入液体正丁胺中，然后精确地测量所放出的热量。将每个量热体系所特有的外界因素对所得热量进行校正便可得到浸润热。这是一种积分反应热。但 Chessick 和 Zettlemyer^[14,61] 用他们独特的方法测得了微分吸附热。他们的作法是：在浸入之前先将固体样品与不同量的正丁胺进行预平衡。这样就可测出积分热和表面覆盖度间的函数关系。这些曲线的斜率即为微分热。

图 3 中的曲线就是微分吸附热与表面覆盖度间的函数关系。这些曲线也可用来作为酸性强度的分布。曲线 K-2 在表面覆盖度接近 0.25 处有一个拐点。约在 0.35 处出现一极大值，然后随覆盖度的增加而下降。这现象可作如下解释：当表面上的吸附分子开始渐趋密集时，吸附物之间放热的相互作用将要加剧。这样，只要吸附物之间相互作用将要加剧。这样，只要吸附物之间相互作用的能量(放热)超过吸附物与渐

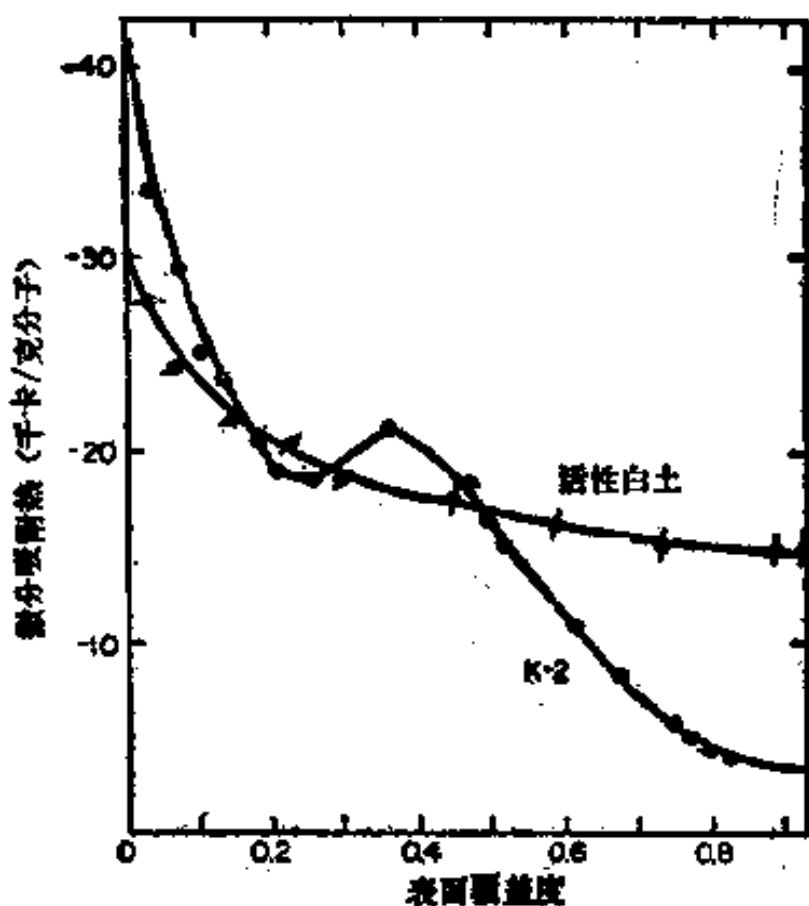


图3 正丁胺在高岭土压型催化剂 (K-2) 和活性白土上于 25°C 时的微分吸附热。

趋减弱的表面中心之间的反应热(吸热),就会引起放热作用。一旦表面中心能量减少又占主导地位,曲线又再次下行。从表面覆盖度为 0.2 或稍高开始,整个能量分布曲线都受吸附物之间的相互作用所干扰。类似的现象也可在其它量热实验中看到,例如第 IV, A 节介绍的氨就是如此。

IV. 气相吸附

A. 氨

气相法对研究催化剂的表面酸性有着一定的优越性。但很可惜,用氨所得的结果往往不能与催化性能进行关联。这可能是氨在酸性中心上吸附太强,以致难以区别不同强度的

酸性中心，尽管如此，氨仍不失作为一个重要实验方法而被广泛地应用。

1. 实验方法

在进行吸附实验之前，必须对吸附剂进行预处理，即使不是为了取得清洁的表面，至少也是为了创造条件，以保证实验的重复性。对表面上的挥发性污染物可采取抽空或用惰性气体吹扫的方法都可除去。像氧化铝或氧化硅-氧化铝那样的材料在 500 和 600℃ 下都还稳定，因而可在这样的温度下进行预处理。通常，不挥发性的表面杂质可用氧或氢转化成挥发性物质。但重要的是实验工作者往往发现表面对最后处理过的气体常有记忆作用：例如，经氧处理以后，表面可能含有过量的氧，而经氢处理之后，则可能氧不足。因此，若在特殊的预处理后进行吸附实验，就应知道，相当于这种特殊预处理的表面积。

常用的平衡吸附法可用于氨的吸附，但需作某些修改，因为所用的温度相当高而压力又很低。经验还告诉人们，应谨防氨与表面羟基间的交换反应导致水和表面 NH_2 残留基的生成^[46,59]。这个副反应可能只涉及吸附氨中的很少一部分，因而很难用气相分析方法予以检测，特别是气相体积很大时更为困难。另一个用来考察此类反应是否发生的方法是，通过温度或压力的升降，使体系经过一循序的吸附-脱附循环，很可能只有可逆吸附的氨才能参加这些循环。

对氨来说有很多的脱附方法可以应用，它们包括下列各法：

- (a) 热脱附至真空^[35,57]。
- (b) 闭合体系中的热脱附^[6]。
- (c) 闪发脱附至载气流中^[11,2-4]。

在所有这些方法^[57]中，吸附剂都预先用定量的氨进行平衡。有一种(a)类方法，其样品的温度以某一定的增量逐渐升高，而在每一温度下收集脱附出来的氨收集 30 分钟。在另一种(a)类方法^[58]，在两个温度下测定其脱附速度，第二个温度稍高于第一个，然后把这两个温度下的脱附速度外推至一共同的表面覆盖度，这样就可计算出在此覆盖度下的脱附活化能。

Ballow 等^[6]介绍的(b)类方法因其适于自动操作而引人注目。体系是闭合的，所以当温度升高时，氨被脱附出来，同时体系的压力升高。从这些实验所得的结果和将氨脱附至真空的结果是相似的，因为在酸性中心上的氨吸附对压力的依赖关系远比其对温度的关系要小得多。

闪脱法是首由 Amenomiya 和 Cvctanavic 在烯烃-氧化铝体系上发展起来的^[1,3,5]，但在 Chenier 的一些工作中，他们也用这种方法研究氨和氧化铝^[4]。该法是把氨连续脱附至氨气流中，然后使其通过热导池。样品按大约每分钟升高 15°C 的程序加热。在任何实验中，加热速度均保持不变，但在不同实验中却使用不同的升温速度。特征脱附温度是加热速度的函数，根据前者的位移即可计算出脱附活化能。

氨在催化剂表面上的吸附热也可由直接量热法测出。在两篇这样的研究报告中^[52,54]均使用在催化剂上加进少量氨脉冲的方法以测出其微分热。用大约 1 克左右的催化剂，即可测出少至 1 卡的放热量。因而，氨的最小添加量相当于每平方米 1 或 2×10^{13} 个分子的表面覆盖度。

2. 数据解析

获得足够的的数据后就可计算吸附热和吸附熵。Clark 等在一系列 SiO_2 和 Al_2O_3 不同组成上作了大量的数据，从而进

行了这种计算。由于所有实验都使用同样的碱(氨)，因而所计算出来的微分吸附热可望作为测量酸性中心强度的尺度。作者同时也计算了微分吸附熵，并把它与吸附物种的淌度关联。这些可与催化性能关联，作者认为吸附物种的淌度在催化作用上象酸性中心强度一样重要。如果某一活性中心太强，反应物分子将不可能在上面移动，甚至对进一步反应产生毒化作用。

大多数吸附数据都不如上述那样的齐全，并常常只是在相当高的表面覆盖度(即 10^{13} 个中心/厘米²的数量级)下取得的。因而，难于对酸性强度分布进行分辨性计算。同样，要在低表面覆盖度下进行吸附的测定，也是件困难的事。从表 III 中的数据可以看出，将需要多高的温度和多低的压力才能给出数量为 10^{12} — 10^{13} 克分子/厘米²的表面覆盖度(这些数据系由 Clark 的数据外推得出¹⁵¹)。表 III 的最后两行是氧化铝(eta)的数据，如是用以说明，当将样品上的氨抽气到用液氨冷阱所产生的真空时，究竟可以达到多大数量级的平衡表面覆盖度。这是某些热脱附实验所用的真空源^{153,157}。

对在真空下或在一定压力下脱至某一体积的热脱附实验的解释是相似的，而且都很简单。低温下的吸附容量可作为酸性中心总数的量度。高温下的吸附容量可作为强中心的量

表 III 在低表面覆盖度下氨吸附的计算条件

催化剂	N (分子/厘米 ²)	T (°C)	P (毫米汞柱)
二氧化硅-氧化铝(82% 氧化硅)	1×10^{13}	100	2.4×10^{-7}
	1×10^{13}	400	6.2×10^{-8}
	1×10^{12}	100	8.0×10^{-14}
	1×10^{12}	400	4.5×10^{-9}
氧化铝	3.1×10^{13}	100	2×10^{-7}
	2.5×10^{12}	400	2×10^{-8}

度，同样中间温度下的吸附容量也是如此。事实上，吸附容量与温度间的曲线关系如图 4,5 中所示，这可作为“经验酸谱”来表征表面。图 4 中的曲线直接取自 Barth 和 Balou 的工作^[7]，其吸附容量以单位重量为基础表示。图 5 由图 4 的数据算出，它是以单位面积为基础表示的。此处提出的这两条曲线是想说明同一结果能以多么不同的形式出现。以单位重量计，二氧化铝-氧化铝比氧化铝具有较多的酸中心，而以单位面积为基准则恰相反。硅胶未在图 5 中再次画出，因为如

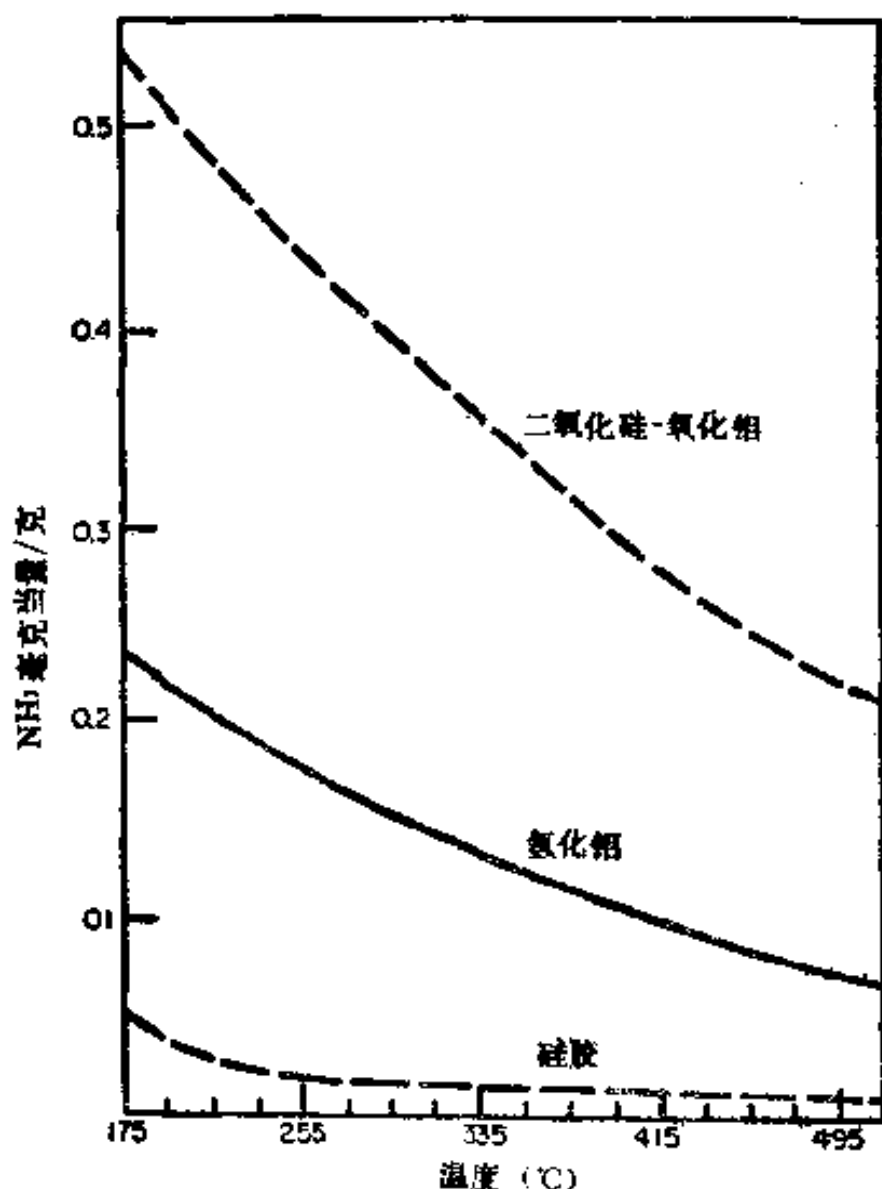


图 4 在环境压力下热脱附试验所得氨吸附容量(曲线的绘制的单位重量为基础)^[7]。

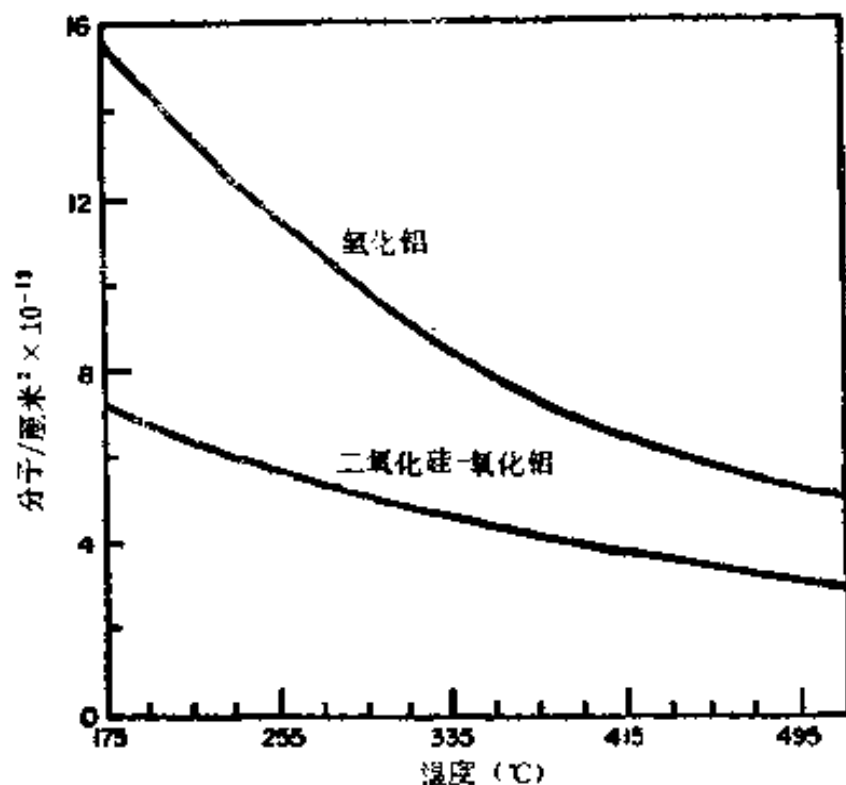


图5 在环境压力下热脱附试验所得氨吸附容量(曲线的绘制以单位面积为基础)。

以此单位面积计,其酸度实际上近乎零。

图6中的曲线是乙烯在氧化铝上的闪脱图谱^[1];图7中的曲线是氨在氧化铝上的闪脱图谱^[2]。图中乙烯出现两个峰,这相当于具有不同吸附能量的两种中心,如果样品预先在100°C下抽空处理,第一个峰消失,但第二个峰却依然存在,对氨来说,却只有一个峰;当样品在较高温度下连续抽空处理时,其结果只是简单地减少该峰的面积,并且同时它的峰最大值向高温移动。这表明,对乙烯而言,只有两种能量不同的中心存在,在同一表面上对NH₃来说,中心能量之不均匀是如此之大,以至所有各峰都重叠在一起了,氨的表面覆盖度也大约10倍于乙烯的。

如在不同加热速度 β 下进行一系列实验,那么根据式(8)就能由这些谱图计算出脱附活化能,那么峰顶 T_m 可位

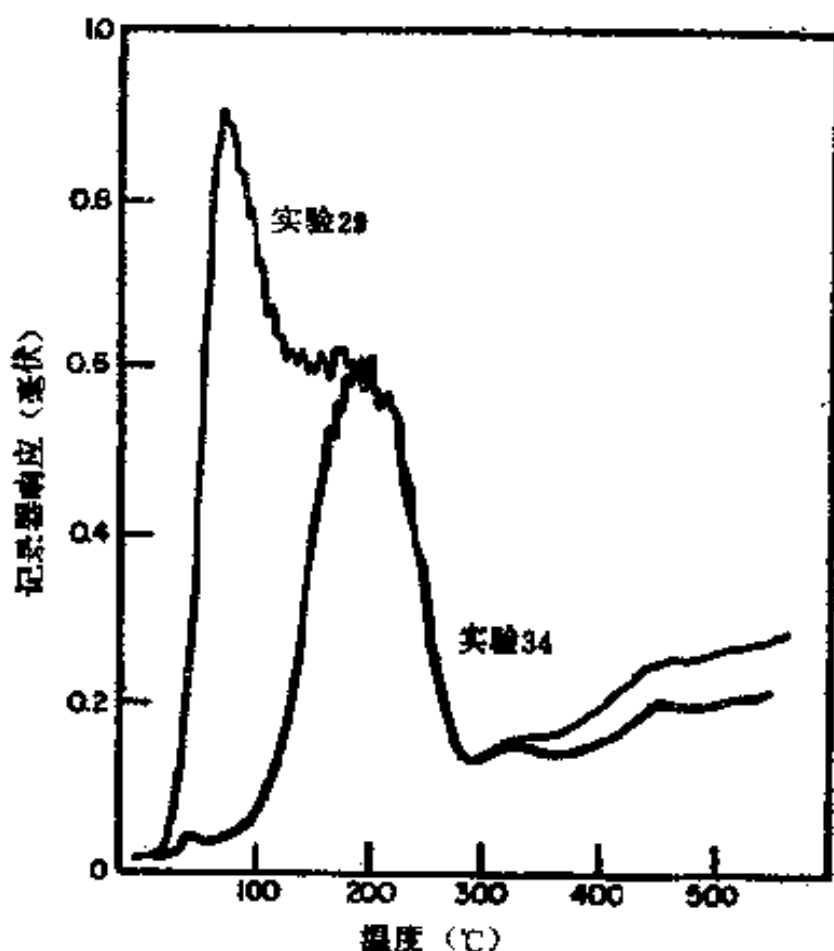


图6 闪脱峰谱

试验 29: 闪脱前室温抽空 10 分钟 $\beta = 16.03^\circ/\text{分}$.

试验 34: 闪脱前在 100° 抽空 60 分钟 $\beta = 15.90^\circ/\text{分}^{(4)}$.

移至不同数值。

$$2 \log T_m - \log \beta = E_d / 2.3RT_M + \log E_d V_m / Rk_0. \quad (8)$$

此处 E_d 为脱附活化能, R 是气体常数, V_m 是吸附质的吸附容量, 而 k_0 为脱附速度常数中与温度无关。在乙烯实验中, 当 β 从 10.08°C 增至 $20.70^\circ\text{C}/\text{分}$ 时, 低温峰峰顶位置从 74°C 移至 79°C , 故其活化能为 33.7 千卡/克分子。

在氮的情况下, 其吸附中心能量不均匀, 式 (8) 中所采用的 T_M 值, 必须是由预处理过的样品得到, 这样, 在闪脱开始时, 它们的表面覆盖度都是一样的。很可能在某些实验中脱附速度是扩散控制。在 Amenomiya 和 Cvetanovic 的文章^[5]发

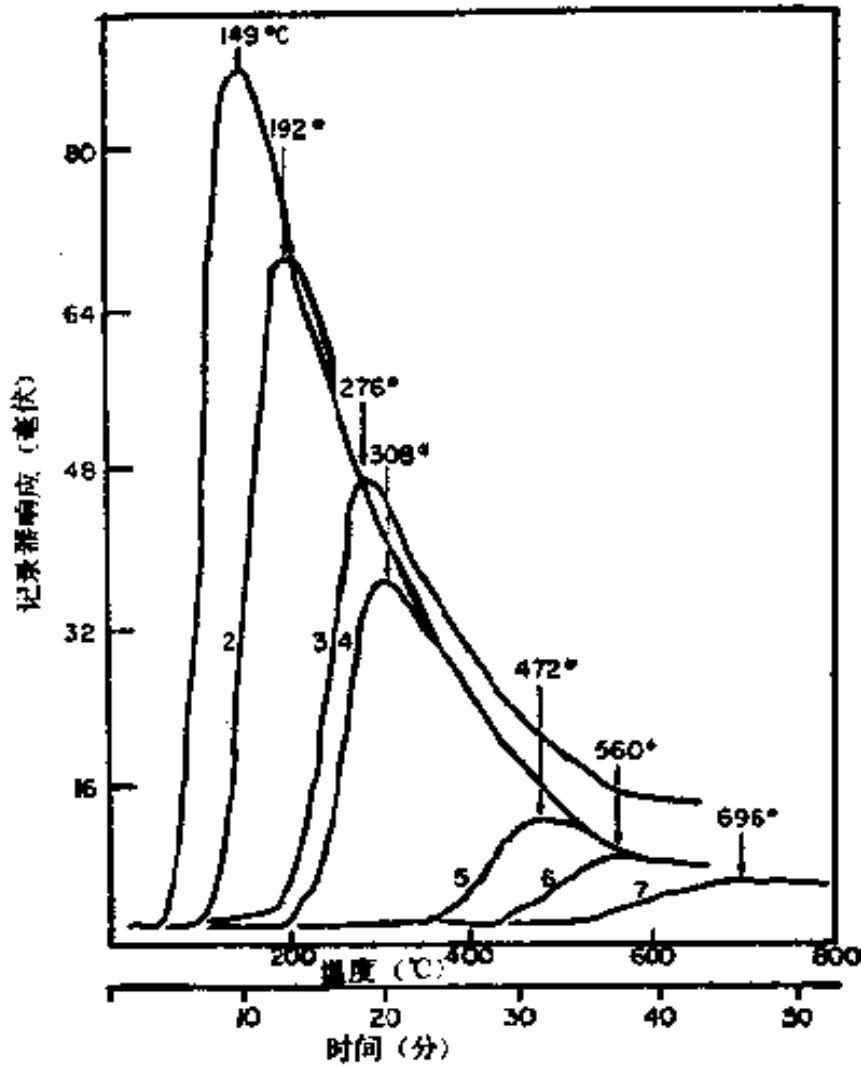


图7 不同量氨的闪脱峰谱。
 闪脱速率 $15.2^{\circ}/\text{分}$ ，为了简化
 闪脱前在下述温度下抽空 2.5 小时：曲线 1 为 24°C ；
 曲线 2 为 75°C ；曲线 3 为 150°C ；曲线 4 为 175°C ；
 曲线 5 为 325°C ；曲线 6 为 400°C ，曲线 7 为 $500^{\circ}\text{C}^{(1*)}$ 。

表以后，Cvetanovic 曾对此加以评述。如果真是扩散控制，那么它在较高加热速度时可能变得更为重要，因而将 $2 \log T_M - \log \beta$ 对 $1/T_M$ 作图，则不是得到直线，而在较高加热速度下曲线斜率变小。

实际测定脱附速度的方法也可得出脱附活化能，其结果与闪脱法得到的很一致^[35]。在接近 10^{14} 分子/厘米² 这样高的表面覆盖度下，用这两种方法得到的活化能在 7 千卡/克分子左右。氨的气化热和升华热分别是 5.8 和 7.6 千卡/克分子，

因此高覆盖度下的表观活化能就是脱附物理吸附氨时所需要的热量。低表面覆盖时,活化能增加,例如覆盖度大约为 4×10^{13} 分子/厘米²时,活化能约为 40 千卡/克分子。

当以量热实验直接测量微分吸附热时^[10,11],在 K-2 上所得出的正丁胺吸附的微分热曲线,与图 3 的非常相似。这些曲线中的最大值也可以同样方法予以解释,即这是由于吸附 NH_3 分子间的放热相互作用所引起的,而当表面上 NH_3 的吸附量不太大时,则吸有吸附分子的表面却不会发生那样的事。然而,最大值的最高点表明,它要比单由吸附质间的范德华力相互作用所能产生的大得多。还提出了一些其它可能性^[11]:

- (a) 吸附 NH_3 与表面羟基间的氢键结合。
- (b) 表面配位络合物的生成。
- (c) 毛细管凝聚。

B. 喹啉

喹啉一直作为测定表面酸性的探针,可以有两种不同的途径:作为吸附质或作为催化毒物。实质上,两种方法相似,因为两者都把表面所摄取的喹啉分子数作为表面酸性中心数。

由于喹啉吸附迅速,在温度高达 300—400°C 时仍很稳定,并且在大小和结构上与石油进料中的含氮化合物相似,因此它首先选作裂化催化剂的探针分子^[10,11]。早期吸附实验采用重量法,喹啉从惰性载气流中被吸附。因为喹啉的蒸气压很低(103.8°C 时 10 托,163.2°C 时 100 托)在静态系统中使用起来很不方便,故选择了这种流动法。

所有吸附实验中存在着一个共同问题,就是如何区别物理吸附与化学吸附。两者间的区别很难分明;因而为除去物

理吸附物常选择某一脱附条件；比如，经 3 小时，315℃ 下氮气流(10 厘米³ N₂/克催化剂/分钟)处理后仍保留下来的喹啉称之为“化学吸附”。工业用 SiO₂-Al₂O₃ 裂化催化剂(不含分子筛)的典型化学吸附容量是 300℃ 下大约为 6×10¹¹ 个分子/厘米²和 400℃ 下为 3×10¹² 个分子/厘米²。这些数值约为相应物理吸附法的十分之一。

据报道有一种新的中毒实验方法，系应用微型反应器技术，以异丙苯裂化作为指标反应。喹啉和异丙苯脉冲依次通过催化剂。喹啉全部被吸附，每个分子毒化一个吸附中心。异丙苯则裂解成苯和丙烯，可就地用气相色谱进行分析(微型反应器技术已在第一章中讨论)。测定每次脉冲异丙苯的转化率，最后，当喹啉的总加入量足以令所有活性中心中毒，转化

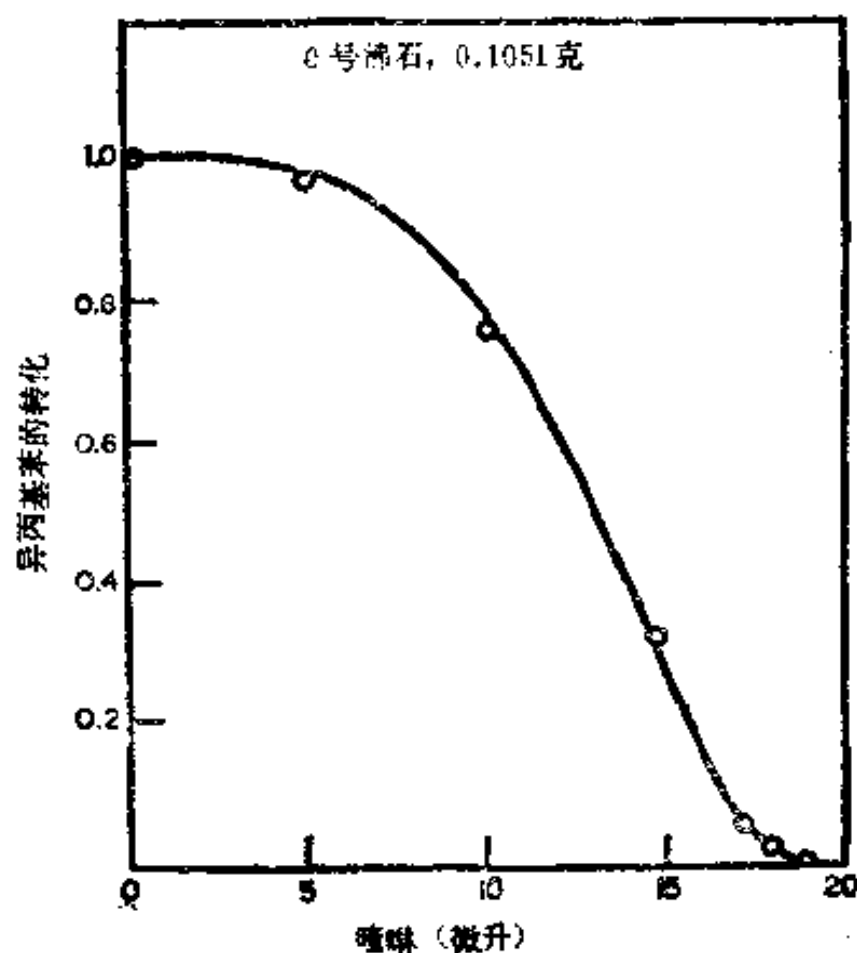


图 8 催化剂表面上的毒物滴定^[14]。

率成零。

中毒实验的典型曲线示于图 8。在该实验中先加入几微升噻啉，对异丙苯的转化率没有影响，然后，异丙苯转化率随噻啉的加入量呈线性下降，直至为零。曲线开始时的水平段是由于反应器中的催化剂量大于在该温度和空速下每个脉冲异丙苯完全转化所需的量。

除了获得有关催化剂上活性中心数的信息之外，Turkevich 等^[24]还设计了一些实验以取得每个中心的有效活性的信息。他们所用催化剂为脱阳离子的分子筛。他们假设：脱阳离子中心是活泼的，而钠交换的中心则是惰性的。他们从钠型分子筛制备了一系列脱阳离子程度不同的样品。由于那些没有脱除阳离子的中心已有效地被钠所中毒，这就构成了第一个中毒步骤。第二步进行常规的噻啉脉冲实验。图 9 展示了他们的实验结果。该图中线性部分的斜率与图 8 中的相

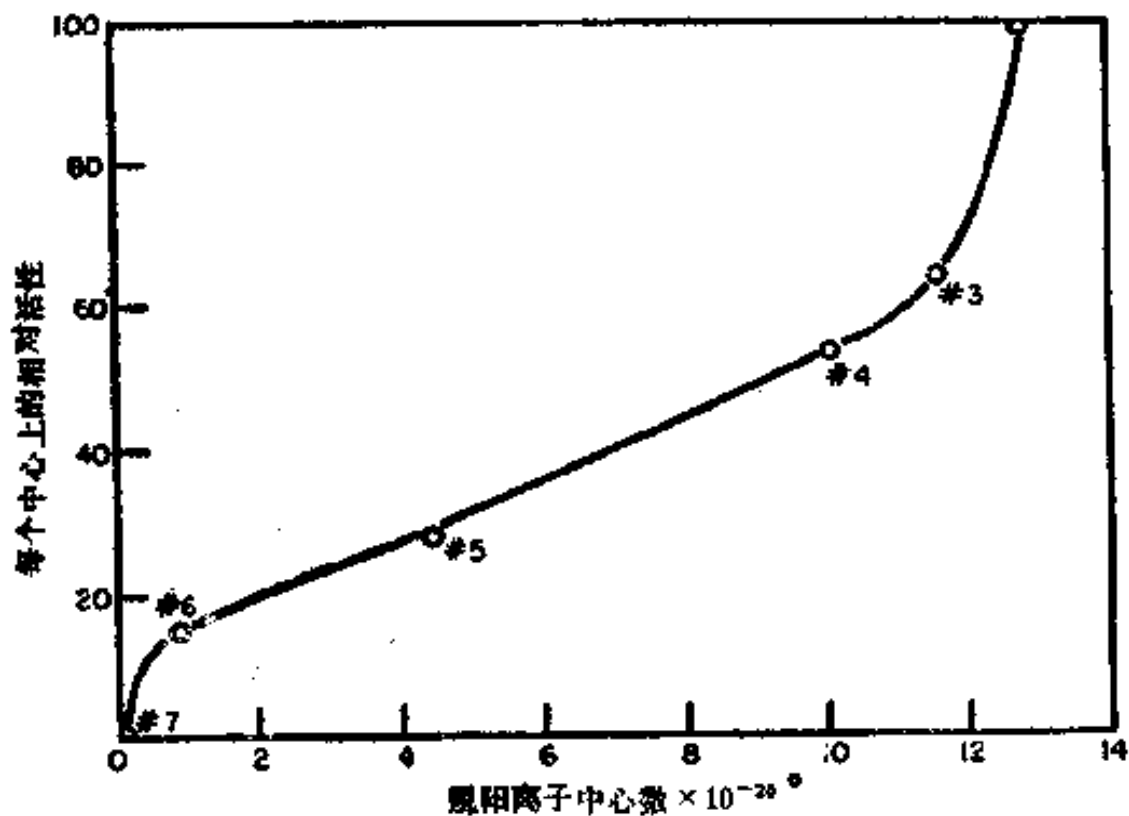


图 9 每个中心上异丙基苯裂化的相对活性与脱阳离子中心数的关系 [24, p. 589].

像，这可当作每个中心催化活性的量度，图 9 中每一点相当于含钠量不同催化剂的喹啉滴定曲线斜率，这些实验结果或许会令人奇怪；那些活性中心密度较大的催化剂，则其每个中心的相对催化活性就更大些。当然，所有这些工作与酸性有关，是由于活性中心可能就是酸性中心。

C. 吡啶中毒的气相色谱法

该法是先由碱性物质吡啶使催化剂表面中毒，然后在不同中毒程度下用选定的指标反应测转化率。在有关介绍该法文章中^[41]，作者还测定了在吡啶中毒程度不同的催化剂上的苯吸附热。他们希望这些吸附热能给出与反应中心有关的数字指标。这对各种不同反应类型来说是非常重要的。

吸附由气相色谱法测定，而反应则采用微型反应器法，两者共使用一个实验系统。苯的保留体积 V_R 根据式 (9) 由保留时间数据算出：

$$V_R = (t - t_0) \frac{T_c}{T_r} \cdot \frac{3}{2} \frac{(P_i/P_0)^2 - 1}{(P_i/P_0)^3 - 1} \cdot \frac{F}{W} \quad (9)$$

其中 $(t - t_0)$ 为苯和惰性气体的保留时间之差， T_c 和 T_r 分别为柱温和气流测量点的温度； P_i 和 P_0 为柱子进口和出口压力； F/W 则为每单位重量催化剂的空速或流速。

在特定的吡啶覆盖度下，苯的等容吸附热可根据式 (10) 由 V_R 计算出来：

$$\log [(-dV_R/dB)/RT_c] = A(T_c) + \frac{q_0}{RT_c} \quad (10)$$

此处 B 为吡啶的吸附容量， q_0 为苯的等容吸附热。这里没有考虑温度对 $A(T_c)$ 轻微影响。如将式 (10) 左边部分对数项对 $1/T_c$ 作图，得到的曲线斜率由此可计算出 q_0 值。大多数 q_0 值都是在表面覆盖度大于 10^{15} 个分子/厘米²下算

出的，却都在 16.54 卡/克分子左右。在较低的表面覆盖度下， q_0 值似乎有开始增加的趋势。

化学反应的实验结果归纳于表 IV 中，骨架异构化仅发生

表 IV 吡啶中毒后的二氧化硅-氧化铝的催化活性

反应	在 200°C 下终止反应所需的毒物的表面密度(分子/厘米 ²)
骨架异构化: 异丁烯 → 正丁烯	5.9×10^{12}
脱羟基作用: 叔丁基苯	5.9×10^{12}
正丁烯平衡: 双键和顺-反-异构化	1.6×10^{13}
二异丁烯 → 丁烯	1.6×10^{13}
脱水: 丁醇 → 丁烯	5.9×10^{13}

在最强的活性中心上，而这种中心的数目在 $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ 上少于 5.9×10^{11} /厘米²。丁醇脱水则发生在表面浓度较大的弱活性中心上。

D. 乙硼烷

乙硼烷能在 Al_2O_3 、 SiO_2 及 $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ 催化剂的表面上发生反应。该反应能产生氢，进入气相，而将含硼物种留在表面上。Weiss 等^[58]曾研究过这些体系，并认为乙硼烷可作为一个探针分子，借以区别硅和铝原子上的羟基。但是他们得出的有关 $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ 上羟基的结论却与 Basila^[8]由红外实验及霍耳等^[25]由核磁共振实验得出的结论相矛盾。这些作者发现，在经充分干燥的 $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ 表面上的所有羟基都属于硅原子的。

该实验^[58]主要由两步组成：首先将催化剂样按某一定程序加热抽空进行预处理，然后将样品暴露于已知体积的乙硼

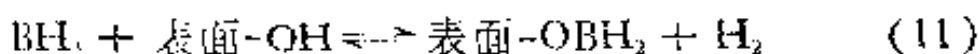
烷中，约经一两小时，反应便可完成。没有反应的乙硼烷冷凝于液氮冷阱中，而氢则可予以测量。氢经测量后抽空，再令乙硼烷气化至一已知的体积中，然后进行测量。这样由差值

表 V 与 B_2H_6 的表面反应

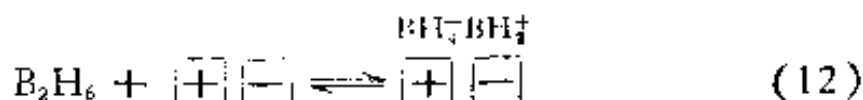
	二氧化硅	氧化铝	二氧化硅-氧化铝
反应速度	慢	快	中等
B_2H_6 和表面生产的 H_2 /消耗的 B_2H_6	2-3	1	1-2
不稳定硼(%)	100	50	中等

便可算出残留在表面的硼量或由氢量计算相结合的硼量。按此方法，用另一体积的乙硼烷重复此实验。第二份体积的乙硼烷应含较浓的 B^{10} 同位素。从这些实验数据可以计算出残留于表面的硼原子数，这部分硼原子能和气相乙硼烷进行交换反应。

Weiss 等所得出结果列于表 V 中。酸性氧化物催化剂表面可设想成由表面羟基和由其它羟基脱水生成的正、负电荷中心所组成^[38,45]。根据这个模型，表 V 中的结果可以解释为：这是由下列两个不同的反应得到的：



和



与羟基反应的硼是不稳定的，而按式 (12) 反应的硼则很稳定。因此，稳定的硅可作为路易氏酸-碱中心对数目的量度。

这种解释基于下述假设，即诸如式 (12) 中这样电荷中心只存在于 Al_2O_3 和 $Al_2O_3-SiO_2$ 表面上，而不存在于 SiO_2 表面上。这个假设是否真实，还未得到验证。由于这种解释较

简单且与其它研究结果较为一致，所以常认为这是除外斯(Weiss)等所作解释外的另一种说法。式(12)中电荷中心很可能就是路易氏酸-碱对。

E. 二氧化碳

从红外吸收光谱可在酸性表面上看到少量物理吸附的 CO_2 。在硅-铝催化剂上， CO_2 在中心位于 2375 厘米^{-1} 处的很强的特征谱带。Peri^[47] 研究了 this 体系，并发现大约有 5×10^{12} 个中心/厘米²。但是，他并不肯定这些中心是酸性中心，而是把它们叫做 α 中心，这种表面中心密度大约为吸附胺的中心的十分之一。

实验过程是在 2—3 托和室温下进行， CO_2 于红外池中吸附在透明的 $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ 薄片上。仔细记录红外光谱以确保吸附的发生，而多余的 CO_2 则被泵抽走。但抽空时必须十分小心，否则已吸附的 CO_2 也将被除掉。为确定 α 中心的数目，可在红外池中加入第二种气体，当这种气体吸附时，就将 CO_2 置换出来。当丁烯-1 作为第二气体时，需要 5×10^{12} 个分子/厘米² 才能置换吸附的全部 CO_2 ，因此，该数目即作为 α 中心的表面密度。当以 NH_3 或 H_2O 蒸气为第二气体时，则需要比上述数字多 4—10 倍的分子才能置换出全部 CO_2 。

当丁烯-1 吸附在 α 中心上时，也能发生反应生成类似于吸附着的顺丁烯-2 的异构化物种和一些二聚或高聚物种，因此这种 α 中心很可能具有与酸性中心相类似的催化活性。

F. 烯烃

在大多数场合，烯烃用来作为表面酸性的探针，同时也有把它们用于化学反应的。但是在 CO_2 实验中选用丁烯-1，以

及这里将要介绍的实验中所用的乙烯，它们的吸附性质也不容忽视。

闪脱法已在第 IV 节, A 中介绍过了, 图 6 的曲线就是乙烯在 Al_2O_3 上的闪脱峰谱图。在同一工作深入延伸过程中^[3], 曾利用该技术分析氧化铝表面的残留物, 即乙烯在上面反应后所生成的聚合物。所得到的色谱图显出二种通常类型的峰 I 和 II, 此外还有第三个和第四个峰。当第三, 第四个峰出现时, 类型 II 的峰的强度就减弱; 因而, 似乎可以说乙烯是在第 II 类型的中心上, 而不是在第 I 类型上进行反应的。这也曾在用氘化乙烯 C_2D_4 进行的另一些实验中进一步得到证实。只是在类型 II 的中心上, 乙烯才与表面进行氢交换, 而且这种交换大多数是每个乙烯分子只交换一个氘原子。

作者认为, 在 II 类中心上吸附的乙烯很可能是吸附(正)碳离子, 它是由从布朗斯特酸性中心的质子加到乙烯上而生成的。但 Larson 和霍尔则提出了另一种解释。他们认为这种 II 类中心可能就是与羟基相邻的路易氏酸碱对。如果氘化乙烯解离成 D^+ 和 C_2D_3^- 吸附, 那么质子会从相邻的羟基传递出来而生成 $\text{C}_2\text{D}_3\text{H}$, 这样出现在脱附产物中。这两种不同的解释表明, 阐明表面酸性中心的本质是个十分复杂的问题。

G. 酸性分子吸附物

大多数用作探测表面酸性的分子本身具有碱性。本节将举出一些例子以说明酸性探针分子的应用。硫化氢曾被用来探测较强的酸性中心, 而三氟化硼则试图用来作用碱性中心的探针。因为三氟化硼能与表面羟基发生反应而复杂化, 所以这样的实验很可能是失败的, 但还是列出了因为由此能引出一些与表面酸性有关的关于杂质及半导体理论的某些设想。

1. 硫化氢

DeRossett 等^[18]在高温、低压下将 H_2S 吸附在 Al_2O_3 上。其实验过程是将 H_2 与 H_2S 混合物在加热的催化剂上进行循环。令每个混合物保持 4—16 小时以达平衡。该系统中备有一个气体取样球， H_2S 就通过该球定量地添加到体系中，而平衡气样也可由此取出。气样先冲洗至水溶液中，再用醋酸汞进行滴定可分析出低至 1ppm（或总压为 1 大气压中的 10^{-3} 托）的浓度的 H_2S 。

某样品上 H_2S 单层覆盖相应于 2×10^{14} 个分子/厘米²。等容吸附热与表面覆盖度的函数关系也计算了。这些数值随样品预处理的温度不同而在 -25 到 -35 千卡/克分子的窄范围内波动。作者还把他们的吸附热数据与另外一套水在 Al_2O_3 上的吸附热数据进行比较。他们根据热化学的类比，认为硫化氢的吸附是通过硫原子与配位不完全的铝原子键合的。事实上他们提出硫化氢是表面路易氏酸中心上的一种特殊吸附质。

2. 三氟化硼

如果表面上有酸性中心，那么很可能也有碱性中心。Schwab 和 Kral^[53] 曾试图在酸性中心上吸附 NH_3 ，而在碱性中心上吸附三氟化硼。他们选用了氧化铝作为吸附剂，并掺入各种阳离子以调节其半导体性质。

Al 在 Al_2O_3 中的正常价态为正 3 价，把低于正 3 价的阳离子掺入（如氧化锂、氧化镁），由于产生出空的电子接受中心而成为 P 型掺杂质。同理按酸碱理论，这些电子接受中心就是路易氏酸，而若把大于正 3 价的阳离子如氧化锆、氧化钒或氧化钨掺入氧化铝，就成为 n 型掺杂质。这些中心就是与

路易斯碱相对应的电子给与中心。

吸附实验在 400°C 下用重量法进行，NH₃ 在 100 托下吸附，而 BF₃ 则在 30 托下吸附，表面吸收的 BF₃ 量比 NH₃ 大约多 10 倍。然而表面上这么高的 BF₃ 吸取量可能是由于它与表面羟基发生水解所引起的。因此，遗憾的是尚难于从这些实验得出肯定的结论。

V. 氢-氘交换反应

研究氢在这些催化剂表面上的反应是探测表面酸性中心本质的一种途径。每一个勃朗德酸中心至少需要一个氢原子。另一方面，只是由于表面上有足够的氢以构成酸性中心，但并不意味着它们一定属于勃朗德型酸。Mellon 研究所霍耳等作了很多关于催化固体上所含氢的本质的研究，其中有一些是有关与氘的交换反应。

A. 微分氢分析

微分氢分析 (DHA) 是用以区别表面上不同类型氢的一种技术。图 10 是所用装置的简化方框图^[23]。该法实质是先將催化剂预处理，用氘充满系统，然后使气体在其中循环，同时按大约为 2°C/分的程序升温速度将催化剂加热。由催化剂的热脱羟基生成的水收集于冷阱中，并在实验之后把它气化至气体容量测量系统中，从而测定其含量。气相中的 H/D 比例可由热导池加以连续监测。

当 SiO₂、Al₂O₃ 和 SiO₂-Al₂O₃ 样品经 500°C 下抽空过夜预处理后，它们的表面羟基含量就基本上相同了。其比表面密度为 1.5~4.5 × 10¹⁴ 个羟基/厘米²，这足可构成它们表面上所有的酸。当实验进行到 1040°C 时，脱羟基基本上已

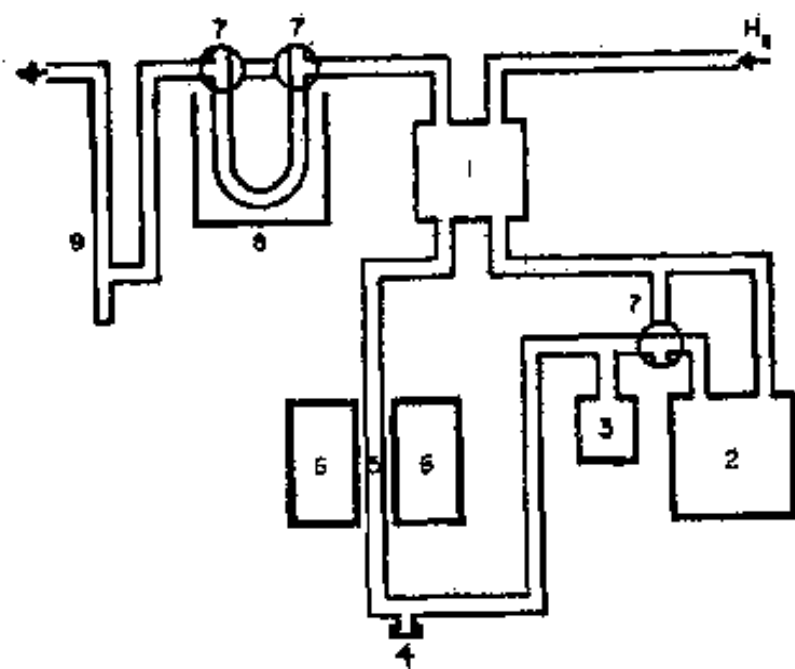


图 10 微分氢分析体系：1. 催化剂；2. 程序升温控制炉；3. 可进行气相体积测量的真空体系；4. 冷阱。

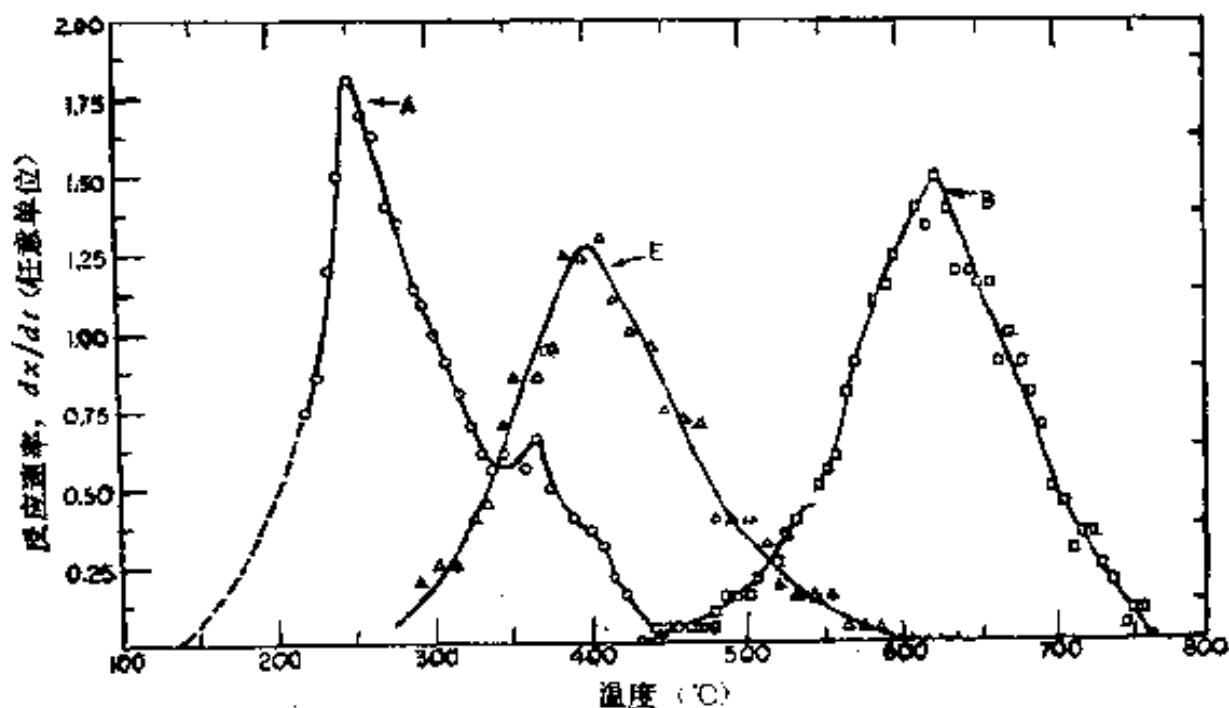


图 11 用 DIIA 法测定的表面羟基中氘交换的相对速率^[22, P. 510]：A, 氧化铝；B, 二氧化硅；E, 二氧化硅-氧化铝。

经完成。

这三种材料上的表面羟基密度相等,但它们的氢-氘交换

速度却不相同。图 11 是霍耳等人所得图谱的一部分^[25],该图示出了氘的交换速度。氧化铝上羟基的氘-氢交换最易进行,二氧化硅最难,而二氧化硅-氧化铝则居两者之间。

B. 竞争交换反应

为区别活泼的和惰性的表面氢,测定反应分子中和表面上的氢交换的相对速度是很有用的。作为一个例子,有人曾研究过 CH_4 与氘化的催化剂之间以及 CD_4 与氢化的催化剂之间的氢-氘交换反应^[38]。其实验系统与图 10 相类似,但是用热导池进行分析就不再能令人满意了。为此,以质谱仪代替热导池,进料由系统连续泄漏提供。

当 CD_4 与氢化的二氧化硅-氧化铝表面进行交换时,所得实验结果表明,主要反应产物为 CD_3H , 并且催化剂上的氢只有很小的部分 ($<2\%$) 能在相当于 CD_4 半衰期时间内发生交换。以氧化铝进行实验,交换反应能在较低温度下进行,那里表面上的氢活动性较小。在这种情况下只有不到 1% 的表面氢是在 CD_4 的半衰期内交换的。有一次用氘进行交换实验之后,立即进行氢的反交换的第二次实验。第一次交换中涉及大约 1% 的表面氢,而在反交换中,也正是这一数目。由此可以清楚地看到,虽然表面上可能高达 1.5×10^{14} 氢/厘米²,但其中只有 3×10^{12} 在交换实验中是活泼的。

另外一些类似实验也已表明其极为有益;比如,环丙烷异构化成丙烯^[37]可能是酸性催化反应。如果用氘化环丙烷或者氘化催化剂进行反应,那么就可比较氢交换和异构化的相对速度。从这类实验所得到的数据都与表面上氢是否为酸性有关。

VI. 指示反应

在催化剂表面上进行的化学反应的速度，不仅取决于诸如温度、压力和气相组成这样一些常见的动力学参数，而且还与表面活性中心的浓度有关。对酸催化反应而言，它们就是酸性中心；因而，进行动力学实验是研究活性中心的一个重要方法。当然，实际上之所以采用催化剂就是要调节化学反应的速度。因此，某催化剂的任何性质（酸性只是其中之一）比起催化剂是如何在化学反应中起作用的毕竟还是次要的。

酸性中心的强度及其分布不仅能对化学反应速度产生影响，而且对反应产品分布也会发生作用。例如在中等强度的酸性中心上，烯烃可以聚合成二聚或三聚物，而在较强酸性中心上则全部变成焦，但在较弱酸性中心上则可能完全不进行反应。

在第一章中已介绍过催化化学反应中所用的实验方法和反应器类型。这一章已举出了几个化学反应例子，用来研究表面酸性。这里还要介绍另一个例子，因为它有力地表明，如何细心地选择反应物质，怎么能把从化学反应研究中得到的各种信息加以综合的。

在氧化铝催化剂上 Pines 和 Haag^[49] 研究了三个化学反应：丁醇脱水，环己烯骨架异构化和 3,3-二甲基丁烯骨架异构化反应。已知醇的碱性比烯烃强，所以丁醇脱水所需酸中心的强度要比烯烃异构反应所要求的更弱一些。从中毒实验得知丁醇脱水的活性中心密度约为 10^{14} /厘米²，而环己烯异构的活性中心数则为 10^{11} /厘米²。

异构反应在 350 和 450°C 下进行。环己烯的反应选择性很高，产物是甲基环戊烯。但 3,3-二甲基丁烯能产生好几种

产物,包括十一种不同的己烯以及一些轻质裂化产物.用来作为解释这两个烯烃反应数据的判据,是正碳离子异构体的相对稳定性.这就是叔碳 > 仲碳 > 伯碳 ($3^\circ > 2^\circ > 1^\circ$). 环己烯和 3,3-二甲基丁烯的骨架异构化反应示于图 12 和 13 中. 环己烯先生成仲碳离子 2° , 然后重排成为较不稳定的伯碳 1° , 最后成为叔碳 3° , 继而能生成产物甲基环戊烯. 为使不稳定的伯碳离子中间物稳定下来,使之在转变为叔碳前有足够时间转化成 3° , 就需要相当强的酸性中心来稳定它.

对 3,3-二甲基丁烯来说, 第一个反应图式 (a) 包括仲碳

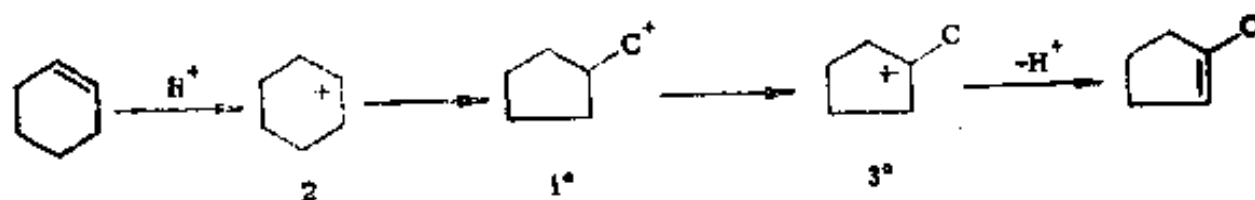


图 12 环己烯骨架异构化^[49, P. 2472].

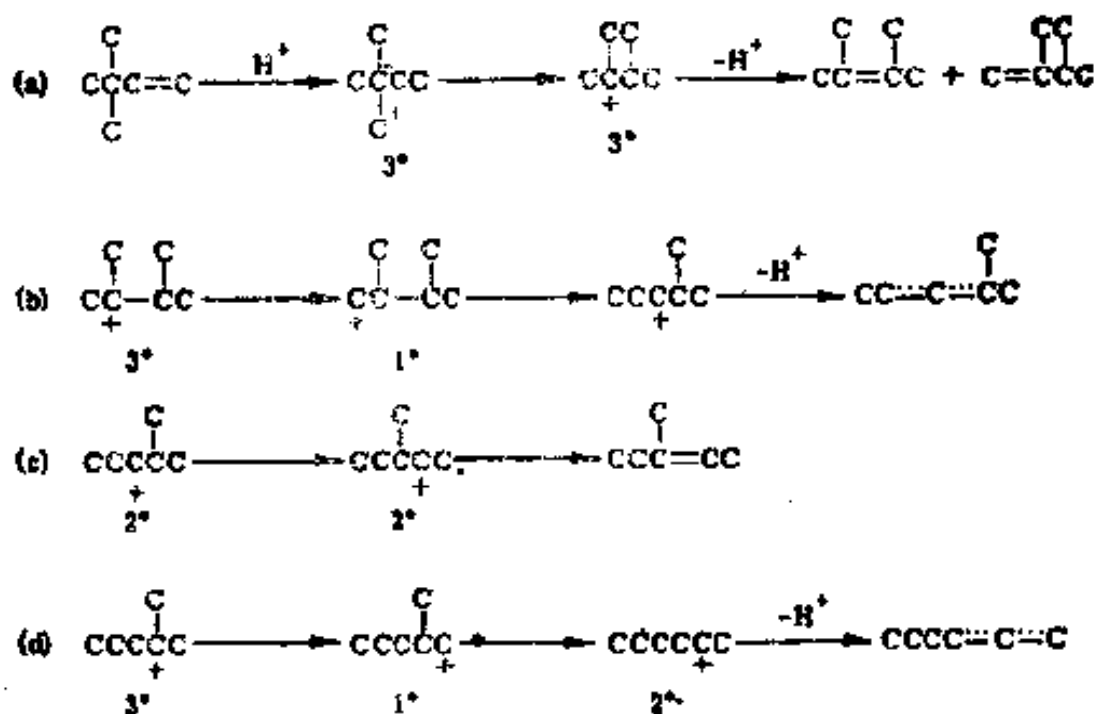


图 13 3,3-二甲基丁烯骨架异构化^[49, P. 2472]

2° 的生成以及转化成更稳定的叔碳 3°。实现该反应不很困难，在弱和强中心上都可以进行。反应图式 (b) 和 (c) 生成甲基戊烯。在这二个图式中，叔碳 3° 必须转变为较不稳定的伯碳 1°；因而，必须要有较强的酸性中心。对于图式 (d) 中正己烯的生成，可运用同样的理由。

3,3-二甲基丁烯因表面酸性强度不同而可形成不同的产物，这样就能在一个实验中得到好多种信息，因此，使用象 3,3-二甲基丁烷那样的反应物有很多优越性。但缺点是产品

表 VI 用来研究表面酸性的一些化学反应

反应物	产物	温度(°C)	系统	参考文献
3,3-二甲基丁烯	甲基戊烯+己烯	350	流动法	[49]
环己烯	甲基环戊烯	350	流动法	[49],[50]
丁醇	丁烯	350	微型反应器	[41]
异丙苯	苯+丙烯	325	微型反应器	[54]
叔丁苯	苯+丁烯	200	微型反应器	[41]
乙烯	聚合		闪脱法	[3]
			静态法	
丙烯	聚合	200	静态法	[33]
			流动法	[30]
戊烯-1	双键异构化		流动法	[59]
丁烯-1	双键异构化	200	微型反应器	[41]
异丁烯	双键异构化	200	微型反应器	[41]
正辛烷	脱氢,脱氢环化和裂化	550	流动法	[15]
邻二甲苯	二甲苯异构物	350	流动法	[15]
H ₂ 和 D ₂	同位素交换	-95 到 300	循环密闭回路	[24,50]
异丁烷	裂化和脱氢	470	流动法	[52]
甲苯	歧化反应	480	流动法	[52]
环丙烷	异构化和氢同位素交换	150	微型反应器	[37]
瓦斯油	裂解		流动法	[1,42]
二异丁烯	丁烯+其它	200	微型反应器	[41]

分析可能很复杂。

不同的作者使用不同的反应体系研究了催化剂表面的酸性。表 VI 列出了其中的某些体系。

VII. 光 谱 法

用光谱法研究催化剂表面上的羟基和吸附分子,可得到有关表面酸性的信息。这两种类型的研究都使用红外区。在研究吸附分子时大多采用可见区和紫外区。本卷第八章的内容就是讨论各种实验方法以及光谱数据的一般性解释,因此,这里不再重复。

A. 表面羟基的红外光谱

将二氧化硅-氧化铝催化剂上的羟基光谱与纯氧化铝和纯氧化硅上的进行比较,研究了二氧化硅-氧化铝催化剂上羟基的性质。已经断定,二氧化硅-氧化铝催化剂上的羟基与硅胶上的羟基相同而却与氧化铝上的不同^[41]。二氧化硅-氧化铝上的羟基在 3745 厘米^{-1} 处有一个单独强而窄的吸收谱带。这个谱带与硅胶上的羟基吸收谱带相同,而氧化铝上的羟基则在五个不同的波长处有吸收峰(其中只有三个是较易分辨的)。

在氧化铝上,可以证明,不同的吸收谱带是由于羟基处于不同中心上所引起的,而不是由于同一羟基的不同振动-转动模式所致。这个结论可由干燥条件不同对它们的相对强度的影响中得出。因为各个吸收强度并不以同一种方式变化,所以可以假设,这些吸收峰源自不同的物种^[44]。Peri 用羟基的随机凝聚过程建立了氧化铝表面脱水的模型^[45],他的模型解释了最近邻环境的五种不同的羟基。不同种类羟基的表面密

度与所观察到的五个明显的红外谱带的强度性质极为一致。

B. 吸附分子的红外光谱

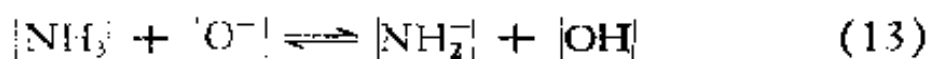
如用吸收谱带强度作为吸附分子的浓度的度量，一般假设消光系数保持恒定。事实上这是一个危险的假设，因为消光系数随覆盖度变化也是相当普遍的现象；然而作为一级近似，它还是有用的。

铵离子的红外吸收与氨的很为不同，因而这种区别常常用来估算勃朗德(铵离子)型和路易氏(氨分子)酸性中心的相对数目。在某种场合白土样品上的铵离子可在 1440 厘米^{-1} 处测定之，同时用硼酸抽提样品然后分析溶液中的氮含量，以测定氨的吸附总量^[51]。这两数值之差可作为路易氏键合的氨分子的度量。

用吡啶在二氧化硅-氧化铝催化剂上也进行了同样的实验。Parry^[43] 发现研究 1440 到 1700 厘米^{-1} 的光谱区是有用的。这个区域的红外吸收不是由于氮原子振动，而是由于碳原子环振动的结果。他发现，这个区域的光谱吸收峰较尖锐，并且仍然与氮原子与酸性中心相互作用的方式有关。 1450 厘米^{-1} 附近的吸收带是由于吡啶与路易氏酸性中心键合，而 1540 厘米^{-1} 附近的吸收带则由吡啶正离子所致。他还发现，二氧化硅上无酸性，氧化铝上有路易氏酸中心，而 $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ 上既有路易氏酸中心，又有勃朗德酸中心。好些类似的研究的结论似乎都是一致的。

Basila 等^[9] 也研究了吡啶-二氧化硅-氧化铝体系。他们发现，在吸附吡啶的浓度与非氢键键合羟基的浓度之间存在着线性反比关系，因而他们推断吸附吡啶分子系与表面羟基以氢键形式结合。他们提出了一个表面酸性模型，即所有酸性中心都是路易氏酸中心，而吸附在路易氏酸中心上的碱分

子则以氢键与表面羟基键合。若这些羟基足够接近，就会有质子转移发生；酸-碱之间的相互作用，先开始的是路易氏酸中心的作用，而后则是勃朗德酸中心作用。如果吸附的碱分子与表面羟基相距甚远，以致质子转移不能发生，那么相互作用仍然与路易氏酸中心的作用相似。有些分子是解离吸附的，对这类实验数据的解释必须非常小心。Peri^[46] 指出一些氨分子在氧化铝上的吸附属于此种情况。在高温下所作的实验中，他观察到在 200℃ 时 3700—3800 厘米⁻¹ 间的羟基吸收强度有所增加，而同时某些 N—H 振动有波长位移发生。如温度更高，这种现象更为显著。很可能有如下反应发生：



他还分析了气相组成，发现有元素氢和氮存在。600℃ 以前，分解产物量接近吸附质总量的 10%。

吸附分子特征吸附带的频率位移或波长位移也可用来作为吸附剂的酸强度的标志。Chapman 和 Hair 试图以苯甲醛作为探针分子，但它太易氧化生成苯甲酸盐离子^[43]。后来，他们又试用六氯丙酮分子^[23]。六氯丙酮不易氧化，而且温度较高时我们发现其羰基振动频率有位移，但是从不断加高温度可以使之脱附。升高温度时吸收谱带向低频处位移。其原因是，较强的酸性中心就是较强的吸电子中心。电子的吸留引起了羟基频率向较低能量处转移。然而，当把电子从分子中拉出来时，则其特征谱带频率却不一定会降低，反之亦然，每一个特定的情况，需要作特定的分析。比如，Parry^[43] 发现，当吡啶在越来越强的中心上吸附时，环中 C—C 振动的吸收频率却逐渐增加。

C. 吸附分子的可见和紫外光谱

为了区别勃朗德酸中心和路易氏酸中心，作了很多这样

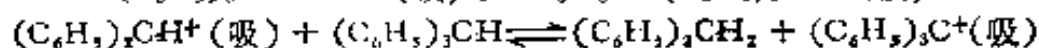
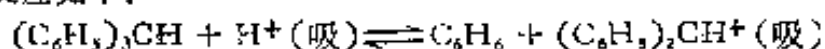
的工作。三苯基碳离子在这个光谱区域里有吸收谱带，据报道，它可在氧化硅-氧化铝催化剂上由于从三苯基甲烷^[39]中分离出一氯化物离子，或者由于质子加到三苯基甲醇的同时脱去一个水分子而生成^[29]。主张第一种方式的认为裂化催化剂上都是路易氏酸中心，而主张后一方式的则说是勃朗德酸中心，双方在争论中各持己见，但问题仍未得到解决。为解决这两种观点或甚至调和这两者，看来都还需要再做一些实验工作^{[26]*}。

为解释同一区域中发现的另一谱带，提出了另一类物种，即吸附的阳离子基^[39]。除光谱法之外，电子自旋共振(ESR)也被用来研究这种基团物种^[19]；为了进一步弄清这种情况，在分子筛上做了很多工作^[20]。显然，这种阳离子基团，不单是烃类与酸中心相互作用的一种产物，恐怕氧也是不可或缺的。

VIII. 新的不常用的方法

本章中的这些方法比前面提到的其它方法较新，只是由于此而非其它因素，它们与催化剂的特征酸性间也较少直接联系。一般，它们与酸性间的关联仅仅在于它们的性状颇类似我们习惯上称之为“酸性固体”的那些材料，基于此而采用的新方法当然没什么错，可是同时在解释数据时，要防止循环推理。

* 三苯基碳离子的生成机理似乎已获解决。显然参与作用的是勃朗德酸中心，其化学反应如下：



苯和二苯基甲烷也是反应产物^[59a]。

A. H 原子的低温 γ 辐射

于 -196°C 下,用 $\text{Co}^{60}\gamma$ 射线辐射二氧化硅-氧化铝后,就可检测出俘获到的H原子的信号^[22]。所俘获的H原子数可与催化剂上酸性中心的浓度关联,它们可能来源于勃朗德酸中心或者来自于催化剂上某些结合水。这些H原子一旦生成,必须立即予以俘获,否则这些H原子信号将转瞬即逝。很可能这些原子是在路易氏酸中心上被俘获的。

有关这些实验的报告发表于1962年。此后,该作者就再没有引证此一工作。实验是在液氮温度下用 $\text{Co}^{60}\gamma$ 射线照射催化剂样品,其照射速度大约为 2×10^{17} 电子伏/克/分。总照射时间约为50小时,然后样品以电子顺磁共振仪分析。电子自旋共振技术在本书第十一章介绍。

如以催化剂表面上每平方厘米所含H原子数为单位,则H原子所引起的电子自旋数,在二氧化硅-氧化铝上约为 $2.4 \times 10^{11}/\text{厘米}^2$,而无论在 SiO_2 上,或 Al_2O_3 上大约都只有 $0.2 \times 10^{11}/\text{厘米}^2$ 。这比其它方法测定的表面酸中心密度在数量上要小100倍。

B. 研究铝配位数的X射线发射光谱法

从氧化铝-氧化硅催化剂中铝离子的配位数可得到有关催化剂酸性的信息。在硅铝酸复合阴离子中,铝离子是4重配位,而氧化铝中的铝离子则是6重配位。氧化硅-氧化铝催化剂的酸性是与硅铝酸阴离子有关。铝在X射线萤光中所发射出来的 K_{α} 线波长,与铝原子在该材料中的配位数稍有依赖关系。

对任何原子来说, K_{α} 射线都是电子从L层跃迁到K层的结果。一般地说,随着这种电子跃迁所产生的能量变化是与

价电子层中电子能量的任何微扰无关；因此，任何原子 K_{α} 射线一般和化学效应无关。然而，象 Al^{+3} 这样的轻离子，其价电子层就是 L 层，因此，当 Al^{+3} 具有不同的配位数时，L 层上电子的能量，因而其 K_{α} 射线，也就受到影响。

K_{α} 的变化可从带有辅助单晶的衍射实验结果按布喇格方程计算之。实验中所用 X 射线源是金属铝 K_{α} 线。

$$\Delta K_{\alpha} = \frac{2d}{n} \Delta \sin \frac{2\theta}{2} \quad (14)$$

其中 d 是辅助晶体中反射面之间的距离， n 是反射阶数，而 θ 是反射角。因为 4 和 6 配位的 Al 离子间的 ΔK_{α} 很小，所以精确的测量 2θ 实属重要。如果在实验过程中辅助晶体竟被加热，那么 d 就要随之而变，从而引进误差，为此，辅助晶体必须采取恒温措施，在这里所引用的例子中^[47]，温度保持在 $\pm 1^{\circ}C$ 。

采用已知配位数的信号源， K_{α} 位移就能用 2θ 值来加以校定。4 配位的铝可采用 $AlPO_4$ ，而 6 配位的铝则可采用 Al_2O_3 。 K_{α} 辐射线的强度也是重要的，它取决于信号源的铝原子的浓度。硅酸铝中铝的浓度低限大约为 16%（重量）。

实验中^[47]当测量的 K_{α} 值处于这些标准值之间时，这可以解释为该材料是 4 配位铝和 6 配位铝的混合数，每种铝都按其浓度对位移作出贡献。

C. 吸附分子的介电常数

绝大多数测量表面酸性的方法都和某种形式的吸附有关。介电常数法和别的方法相似，也包含了吸附过程，但不同的是它应用了一个新的性质，这种方法尚未被广为采用，因此用表面酸性对此结果进行解释的就更少了。人们想得到的信息是如下各种类型的相互作用：（活性）中心-吸附物间，（活

性)中心-(活性)中心间和吸附物-吸附物间。所有这些相互作用,对于解释任何种类吸附中心(其中包括酸性中心)中的能量分布都是非常重要的。

必须用实验来测定欲测的吸附剂-吸附质体系的电容。Young 和 Crowell^[60]在他们的一本有关物理吸附书中讨论了实验上可能遇到的问题 and 实验数据的处理方法。“吸附层性质”一章对五十年代末以前所用的方法作了很好的评述。

IX. 总 结

早期的催化剂酸性研究都在水相浆液中进行,因为水不是一种惰性溶剂,所得结果不能令人满意。后来所用方法不是从非水溶剂中就是从气相中吸附碱性分子。然而,即使在这些方法里,水的混杂仍然是发生干扰的常遇的来源。

用 NH_3 和正丁胺测定的酸性滴定值比用大多数其它分子得出的要大,很可能是由于这两种碱分子选择性不很高。在采用 NH_3 时,还有证据说明其间有不可逆分解发生。

估计无定形二氧化硅-氧化铝催化剂表面上酸性中心密度大约为 10^{13} 个中心/厘米²,而在氧化铝催化剂上其中心数与此大体相同,但在氧化硅上却基本上没有酸性中心。经脱除阳离子或与多价阴离子交换后的分子筛也具有酸性表面,但一价阳离子的分子筛却无酸性。分子筛的表面酸中心密度实际上就是它们阳离子交换中心的表面密度。在相近二氧化硅/氧化铝比下,分子筛的表面酸中心密度比脱除阳离子的非晶态氧化硅/氧化铝大约大 50 倍。

在大多数催化剂表面上,酸性中心存在有一定的强度分布。最强的中心并不一定是最有利的,因为,如果它们太强了,催化反应则由于脱附速度过慢而会受到抑阻。最合适的

中心是那些虽然其强度可能是最弱却仍足可达到完成所需的化学变化的中心。

关于表面酸性中心的本质，已经争论了好一段时间。过去认为表面上主要路易氏和勃朗德酸中心。但迄今为止，所有实验方法也还不能加以区别。最近提出一其它新的见解。Basila 的临界相互作用距离概念^[9]就是其中之一，它将二氧化硅-氧化铝催化剂上的所有酸中心定为路易氏酸中心。可是，如果一个分子吸附在一路易氏酸中心上它和表面羟基基团的距离在临界相互作用距离之内，那么质子传递就会在羟基到吸附碱分子上发生。经质子传递后这个酸性中心就可看成一个勃朗德酸中心。因此，这理论就能解释，因实验条件不同勃朗德酸和路易氏酸中心的比例随之而发生的变化。

半导体理论已被用来解释酸碱表面中心的本质。酸中心可视为 P 型电子受体中心，而碱性中心则为 n 型电子给予体中心^[53]。在某些催化剂上强静电场也被视作真正具备催化活性的区域。这些观点的提出，是研究分子筛催化剂的结果^[48]。

最近很多的研究工作，都是有关分子筛催化剂表面酸性的研究。因为分子筛是晶体材料，并且它对实验者提供了一个易于重复的表面，其结构又是较为清晰的，所以分子筛正在取代非晶态氧化物催化剂。

有关催化剂表面上酸性中心本质的研究没有受酸性定义的限制。催化中心之为酸性中心的真正标志是它们参与了正碳离子中间生成物的反应。

[赵亚平 译 郑禄彬 校]

参 考 文 献

- [1] Adams, C. E., Kimberlin, C. N., Jr., and Shoemaker, D. P., *Proc. 3rd Intern. Congr. Catalysis, Amsterdam, 1964* Vol. 2, p. 1310.

Wiley, New York, 1965.

- [1a] Amenomiya, Y., Chenier, J. H. B., and Cvetanovic, R. J., *J. Phys. Chem.* **67**, 54 (1964).
- [2] Amenomiya, Y., Chenier, J. H. B., and Cvetanovic, R. J., *J. Phys. Chem.* **68**, 52 (1964).
- [3] Amenomiya, Y., Chenier, J. H. B., and Cvetanovic, R. J., *Proc. 3rd Intern. Congr. Catalysis, Amsterdam, 1964* Vol. 2, p. 1135 Wiley, New York 1965.
- [4] Amenomiya, Y., and Cvetanovic, R. J., *J. Phys. Chem.* **67**, 144 (1963).
- [5] Amenomiya, Y., and Cvetanovic, R. J., *J. Phys. Chem.* **67**, 2046 (1963).
- [6] Ballou, E. V., Barth, R. T., and Flinn, R. A., *J. Phys. Chem.* **65**, 1639 (1961).
- [7] Barth, R. T., and Ballou, E. B., *Anal. Chem.* **33**, 1080 (1961).
- [8] Basila, M. R., *J. Phys. Chem.* **66**, 2223 (1962).
- [9] Basila, M. R., Kanter, T. R., and Rhee, K. H., *J. Phys. Chem.* **68**, 3197 (1964).
- [10] Benesi, H. A., *J. Am. Chem. Soc.* **78**, 5490 (1956).
- [11] Benesi, H. A., *J. Phys. Chem.* **61**, 970 (1957).
- [12] Bertolacini, R. J., *Anal. Chem.* **35**, 599 (1963).
- [13] Chapman, I. D., and Hair, M. L., *Proc. 3rd Intern. Congr. Catalysis, Amsterdam, 1964* Vol. 2, p. 1091. Wiley, New York, 1965.
- [14] Chessick, J. J., and Zettlemyer, A. C., *Advan. Catalysis* **11**, 263 (1959).
- [15] Clark, A., Holm, V. C. F., and Blackburn, D. M., *J. Catalysis* **1**, 244 (1962).
- [16] Clark, R. O., Ballou, E. V., and Barth, R. T., *Anal. Chim. Acta* **23**, 189 (1960).
- [17] Day, D. E., and Rindone, G. E., *J. Am. Ceram. Soc.* **45**, 579 (1962).
- [18] DeRossett, A. J., Finstrom, C. G., and Adams, C. J., *J. Catalysis* **1**, 235 (1962).
- [19] Dollish, F. R., and Hall, W. K., *J. Phys. Chem.* **69**, 4402 (1965).
- [20] Dollish, F. R., and Hall, W. K., *J. Phys. Chem.* **71**, 1005 (1967).
- [21] Drushel, H. V., and Sommers, A. L., *Anal. Chem.* **38**, 1723 (1966).
- [22] Emmett, P. H., Livingston, R., Zeldes, H., and Kokes, R. J., *J. Phys. Chem.* **66**, 921 (1962).
- [23] Hair, M. L., and Chapman, I. D., *J. Phys. Chem.* **69**, 3949 (1965).
- [24] Hall, W. K., *J. Catalysis* **1**, 53 (1962).
- [25] Hall, W. K., Leftin, H. P., Cheselske, F. J., and O'Reilly, D. E., *J. Catalysis* **2**, 506 (1963).

- [26] Hall, W. K., and Porter, R. P., *J. Catalysis* **5**, 544 (1966).
- [27] Hine, J., "Physical Organic Chemistry", p. 59. McGraw-Hill, New York, 1955.
- [28] Hirsfelder, A. E., *J. Catalysis* **2**, 428 (1963).
- [29] Hirsfelder, A. E., and Schneider, A., *J. Chem. Eng. Data* **6**, 313 (1961).
- [30] Holm, V. C. F., Bailey, G. C., and Clark, A., *J. Phys. Chem.* **63**, 129 (1959).
- [31] Holm, V. C. F., and Clark, A., *J. Catalysis* **2**, 16 (1963).
- [32] Hsieh, P. Y., *J. Catalysis* **2**, 211 (1963).
- [33] Johnson, O., *J. Phys. Chem.* **59**, 827 (1955).
- [34] Kevorkian, V., and Steiner, R. O., *J. Phys. Chem.* **67**, 769 (1963).
- [35] Kubokawa, Y., *J. Phys. Chem.* **67**, 769 (1963).
- [36] Kubokawa, Y., *J. Phys. Chem.* **69**, 2676 (1965).
- [37] Larson, J. G., Gerberich, H. R., and Hall, W. K., *J. Am. Chem. Soc.* **87**, 1880 (1965).
- [38] Larson, J. G., and Hall, W. K., *J. Phys. Chem.* **69**, 3080 (1965).
- [39] Leftin, H. P., and Hobson, M. G., Jr., *Advan. Catalysis* **14**, 115 (1963).
- [40] Mills, G. A., Boedeker, E. R., and Oblad, A. G., *J. Am. Chem. Soc.* **72**, 1554 (1950).
- [41] Misone, M., Saito, Y., and Yoneda, Y., *Proc. 3rd Intern. Congr. Catalysis, Amsterdam, 1964* Vol. 1, p. 403. Wiley, New York, 1965.
- [42] Oblad, A. G., Milliken, T. H., Jr., and Mills, G. A., *Advan. Catalysis* **3**, 199 (1951).
- [43] Parry, E. P., *J. Catalysis* **2**, 371 (1963).
- [44] Peri, J. B., *J. Phys. Chem.* **69**, 211 (1965).
- [45] Peri, J. B., *J. Phys. Chem.* **69**, 220 (1965).
- [46] Peri, J. B., *J. Phys. Chem.* **69**, 231 (1965).
- [47] Peri, J. B., *Proc. 3rd Intern. Congr. Catalysis, Amsterdam, 1964* Vol. 2, p. 1100. Wiley, New York, 1965.
- [48] Pickert, P. E., Rabo, J. A., Dempsey, F., and Schomaker, V., *Proc. 3rd Intern. Congr. Catalysis, Amsterdam, 1964* Vol. 1, p. 714. Wiley, New York, 1965.
- [49] Pines, H., and Haag, W. O., *J. Am. Chem. Soc.* **82**, 2471 (1960).
- [50] Pines, H., and Ravoire, J., *J. Phys. Chem.* **65**, 1859 (1961).
- [51] Russel, J. D., *Trans. Faraday Soc.* **61**, 2284 (1965).
- [52] Sato, M., Aonuma, T., and Shiba, T., *Proc. 3rd Intern. Congr. Catalysis, Amsterdam, 1964* Vol. 1, p. 396. Wiley, New York, 1965.
- [53] Schwab, G. M., and Kral, H., *Proc. 3rd Intern. Congr. Catalysis,*

- Amsterdam*, 1964 Vol. 1, p. 433. Wiley, New York, 1965.
- [54] Turkevich, J., Nozaki, F., and Stamires, D., *Proc. 3rd Intern. Congr. Catalysis, Amsterdam*, 1964 Vol. 1, p. 586. Wiley, New York, 1965.
- [55] Voltz, S. E., Hirschler, A. E., and Smith, A., *J. Phys. Chem.* **64**, 1594 (1960).
- [56] Walling, C., *J. Am. Chem. Soc.* **72**, 1164 (1950).
- [57] Webb, A. N., *Ind. Eng. Chem.* **49**, 261 (1957).
- [58] Weiss, H. G., Knight, J. A., and Shapiro, I., *J. Am. Chem. Soc.* **81**, 1823 (1959).
- [59] Wilmot, W. H., Barth, R. T., and MacIver, D. S., *Proc. 3rd Intern. Congr. Catalysis, Amsterdam*, 1964 Vol. 2, p. 1288. Wiley, New York, 1965.
- [59a] Wu, C. Y., and Hall, W. K., *J. Catalysis* in press (1967).
- [60] Young, D. M., and Crowell, A. D., "Physical Adsorption of Gases," Butterworth, London and Washington D. C., 1962.
- [61] Zetteymoyer, A. C., and Chessick, J. J., *J. Phys. Chem.* **64**, 1131 (1960).

第十章 催化中的一般磁性测定方法

E. J. E. Hofer

Mellon Institute
Pittsburgh, Pennsylvania

I. 磁性的种类

一切形态的物质都能响应磁场的作用,因此,它们都是磁性的。有些物质由于有未抵消的自旋电子体系或作轨道运动的电子体系而含有永久磁矩,这样一些物质称之为带有顺磁性。在某些固体中,在低于一特定温度(居里点)时,由于强相互作用引起了偶极共同取向,这现象称为铁磁性,并作为顺磁性的一种特殊情况。在另一些固体中,相互作用使偶极相互对消,这种现象称为反铁磁性,再若是偶极部分对消,称为亚铁磁性。

然而,大多数形态的物质不含有永久偶极,但当磁场存在时,作轨道运动和自旋的电子仍与磁场相互作用,产生诱导偶极。由诱导而产生的磁性为抗磁性。一切形态的物质都有抗磁性,即使它们已有顺磁性或铁磁性,也显示抗磁性。

一般来说,顺磁性材料被磁场所吸引,而抗磁性材料则被排斥。但这一简单定义是有缺点的,因为它没有考虑到含有顺磁性的和抗磁性的两种分子或组分的混合体系。在本文中则使用上面所述的抗磁性、顺磁性和铁磁性的更基本的定义。

II. 磁性所产生的力

磁性首先通过它所受的机械力而被认识，而且机械力至今还是测量磁性的经典方法。在这一节内，将讨论几个主要的物理量，它们决定了因磁性而作用于材料上的力的大小^[1,2,24]。所考虑的概念只是那些在数据处理中常用的概念。

A. 磁矩

按定义，在磁场 H 中，北磁极 p 受到的力

$$F = pH \quad (1)$$

而南磁极在同一磁场中所受到的力大小恰好与之相等，但方向相反。因为任何磁体都由距离为 l ，符号相反的两个极组成，它将受到一个转矩 L 的作用，其值为

$$L = plH \sin \varphi \quad (2)$$

式中 φ 是磁轴与磁场方向间的夹角。当 $\varphi = 0$ 时，即磁体与磁场同向排列时， $L = 0$ ，磁体处于能量最低的位置。

如果一个磁棒，从零磁场进入一个与磁轴垂直的磁场 H 中，则不需要供给能量，因为移动一个极所得到的能量恰好等于移动另一极所消耗的能量。如果这时让磁棒靠它自己与磁场同向排列，它将放出大小等于 plH 的能量。

$$U = plH \quad (3)$$

因此， U 是与磁场同向排列的磁棒的位能。公式中含有乘积 pl ，它是磁体的特性，称为磁矩 M 。

磁棒所受的力，现在可写为

$$F = dU/dx = M(dH/dx) \quad (4)$$

磁矩可表示为重量 m 和每克样品的磁矩或比磁化强度 σ 的乘积。同样，可把它表示为体积 V 与单位体积磁矩或磁性强度

I 的乘积,

$$F = dU/dx = \sigma m dH/dx = IV dH/dx \quad (5)$$

如果现在我们考虑一个 i 种磁体的集合, 每一种有它的特征磁化强度 σ_i , 则式(5)成为

$$F = (dH/dx) \sum_i m_i \sigma_i = (dH/dx) \sum_i I_i V_i \quad (6)$$

对在居里点以上的抗磁体、顺磁体和铁磁体, 比磁化强度和磁场强度是线性关系。

因此, 可以定义另一个量——磁化率 χ_g

$$\chi_g = \sigma/H \quad (7)$$

对抗磁性、顺磁性和铁磁性材料(居里点以上)

$$F = H(dH/dx) \sum_i m_i \chi_i \quad (8)$$

B. 抗磁体所受的力

在磁场中抗磁体所受的力几乎与温度无关。在实际使用上, 与温度无关这一性质可以用来测定在磁场中由抗磁性而受到的那部分力。

正如上面所指出的, 抗磁性是一种诱导磁性, 它是由于抗磁性样品中作无规则轨道运动的电子与磁场相互作用而产生。对于质量为 m , 半径为 \bar{r} , 含有 z 个电荷为 e 的轨道电子的原子, 含有 N 个原子的克原子磁化率为

$$\chi_a = \frac{Nz e^2}{6m} \sum \bar{r}^2 \quad (9)$$

帕斯卡 (Pascal) 认为抗磁性有加和性, 并在有机分子取得很大成功。他的常数与结构校正因子列于表 1。帕斯卡的方法可用于有机分子, 在有机分子中, 帕斯卡方法在磁化学上最有用的功能是可以估计顺磁性现象之下的抗磁性成分。因此, 可以精确地把顺磁性产生的力分离出来。企图把加和性

概念应用于无机体系一般来说未见什么成效，这可能是由于难于考虑在各种价态时离子大小的广泛变化对磁化率的影响。

表 I 元素的帕斯卡常数^a

元 素	结 构	加和性常数或结构校正值
H		-2.93
C		-6.00
C'	芳香原子(单环部分)	-6.24
C''	芳香原子(双环部分)	9.1
C'''	芳香原子(三环部分)	-10.2
N	(开链)	-5.55
N	环	-4.61
N	单胺*	-1.54
N	二胺*	-2.11
O	醇酯	-4.61
O	醛	+1.72
2O	羧基	-7.95
O	酮	-12.5

^a 单位为克分子⁻¹厘米⁻³ × 10⁶。

C. 顺磁体所受的力

1. 居里-外斯 (Curie-Weiss) 定律

典型顺磁性物质上所受的力如在抗磁性情况下一样，可以方便地用磁化率 χ_g 来表示。因为磁化率与温度常常有线性关系，所以磁化率可以用居里定律表示

$$\chi_m \text{ 或 } \chi_g = C/T \quad (10)$$

式中 C 是居里常数， T 是绝对温度。在很多情况下，磁化率的更精确的表示式是居里-外斯定律，可写为

* 原文中为酰胺，恐有误。——译者注

$$\chi_m \text{ 或 } \chi_a = C/(T - \Delta) \quad (11)$$

式中 Δ 是顺磁居里点。这些表示式对大多数顺磁固体、液体和气体是近似正确的。当 $(T - \Delta) \rightarrow 0$ 时,容易发生偏差。在其它的情况下偏差是很小的,只有在要求较高的精确度时,偏差才是重要的。如果体系表示一个有不同磁化率物质的变化着的化学平衡,有可能产生很大的偏差。阐明在固体中或固体表面上因化学变化所产生的磁性偏差是磁化学和磁催化的主要课题。

2. 顺磁性测量中对抗磁组分的校正

抗磁性和顺磁性的区别在于抗磁性几乎与温度无关和在磁场中被排斥而不是被吸引。但这些判据都很难在实验上用来把顺磁效应与抗磁效应分开。

分子中顺磁性的来源,在很多情况下仅仅是单个未充满的电子壳或其它形式未成对的电子。分子的其余部分,相比之下可能很大,它可在所受到的力中相应地构成很大的抗磁组分。此外,在复合体系中也可能存在完全是抗磁性的分子。因此,顺磁性可能完全被掩盖,以至于尽管它含有未充满电子壳和未成对电子,体系作为一个整体将被磁场所排斥。

在含有完全抗磁化合物及部分抗磁(顺磁)化合物的复合体系中,完全抗磁化合物的贡献很容易由其组成及其磁化率来计算。

这样仍留下部分抗磁(顺磁)化合物的抗磁性需要求出。在很多情况下,这种连带在一起的抗磁性被忽略了或者是假定它很小。因为每克的抗磁磁化率比顺磁磁化率小了近十倍,很容易让人们把连带在一起的抗磁性忽略掉了。在少数情况下,通过测量不带顺磁原子的类似体的磁化率,可对一个顺磁化合物的磁化率中抗磁成分的大小作出估计。这种技

术特别适用于金属络合物，其中络合剂的磁化率能够单独测量。

幸而帕斯卡^[20,21]证明了有机分子的磁性具有组分加和性，因此，

$$\chi_m = \sum_i n_i \chi_i + \lambda \quad (12)$$

式中 n_i 是原子磁化率为 χ_i 的原子数目， λ 是结构校正。表 I 列出了各种帕斯卡常数及几种常用的结构校正值。表 I 中的数据可用来确定有机残余部分产生抗磁性的基础。Dorfman^[6] 最近从更近代的结构理论观点重新估算了帕斯卡因子，重新估算的数据肯定可以使认识更为深入，并且可能比帕斯卡的更为精确。

石墨、碳黑或活性碳状态的碳有抗磁磁化率，它显然依赖于温度和结构特征，如结晶大小、取向和形状。此外，碳还有未成对电子产生的顺磁性。

抗磁性的讨论到目前为止只涉及了有机化合物，也有人试图把帕斯卡或 Dorfman 方法引用到无机体系或固体中去。即使是现有的很初步的处理方法对多相催化剂和催化载体也是有根本意义的，但是用加和因子简单地估算无机化合物的抗磁性一般来说并没有被证明是行得通的。对所有这些因子单个地估计其贡献是磁化学在催化剂和催化载体研究中的一项比较艰巨的任务。

3. 顺磁性测量对铁磁组分的校正

铁磁性表现为磁偶极通过交换力而完全或近于完全地一致排列，其结果就得到比抗磁性或顺磁性强得多的磁力^[1,15]因此痕量的铁磁性将掩盖或淹没由抗磁性和顺磁性产生的力。所以研究顺磁性时，重要的是要找到分离或区分痕量铁磁性

所产生的力的方法。

在很强的磁场中,铁磁杂质可以假定已被饱和,因此铁磁体所受的力就与 dH/dx 成正比。抗磁性、顺磁性或二者混合物所受的力将与 $H(dH/dx)$ 成比例。那么样品的总表现磁化率可写成

$$\chi_g = \chi_p/f_p + \chi_d/f_d + \sigma_{\infty,T}(1 - f_p - f_d)/H \quad (13)$$

式中 χ_g 为每克总磁化率, χ_p 为顺磁组分磁化率, f_p 为顺磁组分分数, χ_d 为抗磁组分的磁化率, f_d 为抗磁组分分数, $\sigma_{\infty,T}$ 为铁磁组分的饱和磁化强度。如将抗磁性忽略,即 $f_d = 0$, 公式可写为

$$\chi_p = \chi_g/f_p - \sigma_{\infty,T}(1 - f_p)/Hf_p \quad (14)$$

或者若 f_p 接近于 1

$$\chi_p = \chi_g - \sigma_{\infty,T}(1 - f_p)/H \quad (15)$$

这就是最常用的 Honda-Owen 公式的形式。从表观磁化率对 $1/H$ 作图,在 $1/H = 0$ 的截距为 χ_p , 而斜率为 $\sigma_{\infty,T}(1 - f_p)$ (见图1)。

上述公式,只能应用于法拉第方法及其变型。对古依法,式(14)近似成为

$$\chi_p = \chi_g - 2\sigma_{\infty,T}(1 + f_p)/H + W/H^2 \quad (16)$$

在通常情况下, H 足够大, $1/H^2$ 项可以略去。

D. 作用于铁磁性物质上的力

1. 与磁场的关系^[1,14,15,23]

铁磁性物质的比磁化强度 σ 是很复杂的,而且是很多因素的函数。图2中示出了有代表性的初始原磁化强度曲线,并与顺磁体和抗磁体的磁化曲线加以比较,进而也与整个滞后曲线作了比较。对大多数与催化有关的目的来说,只需要考察这种初始磁化曲线。饱和磁化强度 $\sigma_{\infty,T}$, 特别是 0°K 的 $\sigma_{\infty,0}$

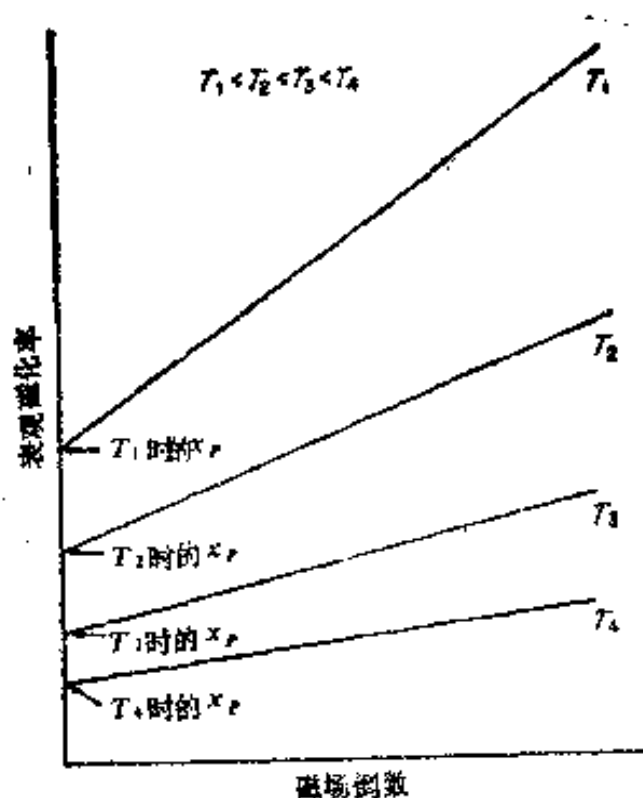


图1 洪达-奥温公式对于补偿催化剂中痕量铁磁性的应用。

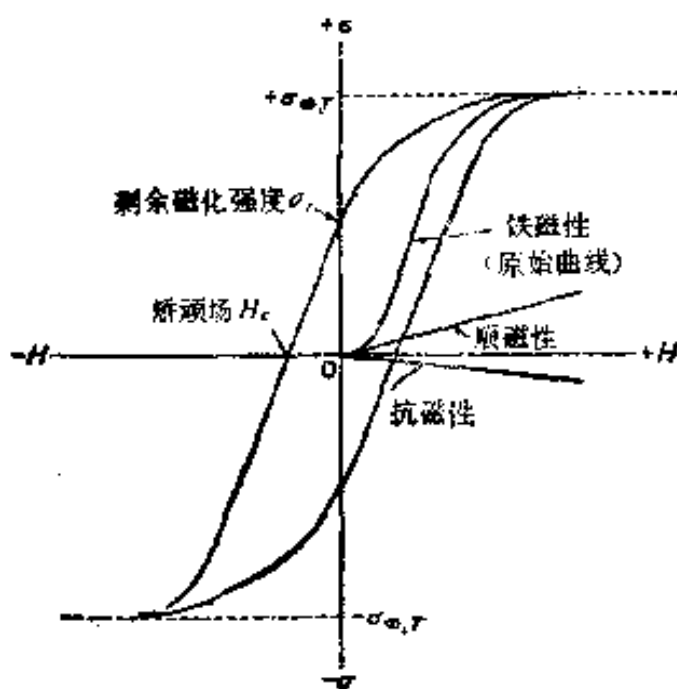


图2 磁化强度曲线。

的值是特别有意义的，因为它和分子磁矩有关。

$\sigma_{H,T}$ 和磁场强度关系的一般公式是

$$\sigma_{H,T} = \sigma_{\infty,T} (1 - a/H - b/H^2) \quad (17)$$

在这一式中,因子 b/IF 很小,特别是在高磁场时,所以一般把它忽略. 另外,因子 a 随着颗粒的减小和其它形式的无序性而剧烈增加,以致催化材料甚至钢和其它合金的 a/H 项都大大超过了其它项. 因子 a 常常被称为磁硬度系数. 如图 3 将 $\sigma_{H,T}$ 作为 $1/H$ 的函数作图,磁硬度因子 a 和 $\sigma_{\infty,T}$ 都能测定,当温度降低时斜率的增加,就是磁硬度随温度降低而增加的量度.

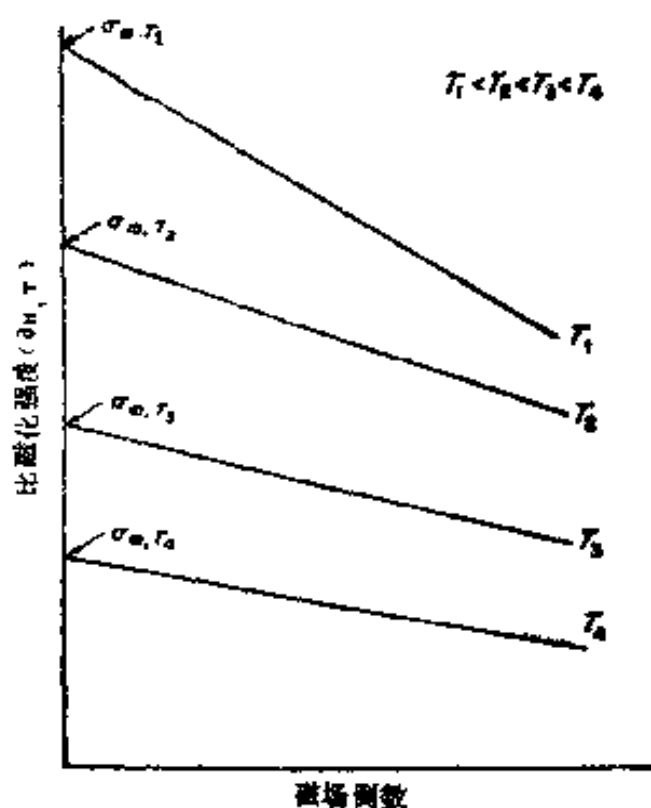


图 3 铁磁性催化剂饱和磁化强度的测定.

2. 去磁

迄今的讨论中,假定放入磁场中的铁磁性样品实际上受了当该物质不存在时所测量的磁场的作用. 可是样品是个磁偶极,它自己有磁极,而且其磁场同样品所放入的磁场方向相反. 为了得到样品真正所受的磁场,必须用下式引入去磁因子 $N^{[1,2,4]}$

$$H_E = H_A - \mu_0^{-1} N d \sigma \quad (18)$$

式中 μ_0 是真空中磁导率, d 是样品的密度, σ 是样品的比磁化强度, H_E 和 H_A 分别为有效磁场和所加磁场。

去磁因子是样品形状的函数。对于一个旋转椭球, 它的长轴平行于磁场, 其半轴为

$$l_\alpha = l_\beta = l_\gamma (1 - e^2)^{1/2} \quad (19)$$

式中 e 为偏心率, 麦克斯韦推导出以下的公式

$$N = 4\pi \left(\frac{1}{e^2} - 1 \right) \left(\frac{1}{2e} \log \frac{1+e}{1-e} - 1 \right) \quad (20)$$

应用式(20)可以计算出对应于不同 l_γ/l_α 值的 N 值, 如表 II 所示。

表 II 旋转椭球的去磁因子

$$N = 4\pi \left(\frac{1}{e^2} - 1 \right) \left(\frac{1}{2e} \log \frac{1+e}{1-e} - 1 \right)$$

m^a	N	m^a	N
0.00	12.58	1.00	4.20
0.01	12.35	2.00	2.18
0.05	11.63	5.00	0.70
0.07	11.30	7.00	0.44
0.10	10.80	10.00	0.25
0.50	6.51	20.00	0.09
0.70	5.34	50.00	0.02

^a $m = l_\gamma/l_\alpha$, 其中 $l_\alpha = l_\beta = l_\gamma (1 - e^2)^{1/2}$, $l_\alpha, l_\beta, l_\gamma$ 是旋转椭球的半轴。

对高密度, 高比磁化强度和不利形状或取向的样品, 去磁因子是特别重要的。对一个 $\sigma = 222$ 尔格/高斯·克, $d = 7.86$ 克/厘米³, $N = 4.20$ 的铁球, 去磁校正为 7300 奥斯特, 当我们考虑到最易达到的磁场是在 10000—15000 奥斯特范围时, 这就是一个很大的校正值了。只需要使用一圆柱状样品, 其长度为直径的 5 倍, 去磁因子就降到 0.70, 对铁来

说去磁场就成为 1200 奥斯特。如果使用一个 10,000 奥斯特的磁场的话, 这样一个去磁校正常常是可以接受的。因为在室温下铁有最高的已知比磁化强度(几种铁钴合金和钆除外), 长为直径 5 倍的圆柱体, 在大多数磁催化问题中, 对铁磁性来说常常是令人满意的样品形状。

3. 与温度的关系

当每一铁磁体的特征居里点 θ , 磁化强度很小, 且高于铁磁居里点几度时, 磁性就与顺磁体性质一样了^[1]。

在温度

$$T/\theta \lesssim 0.5 \quad (21)$$

或更低时, 铁磁体的磁化强度, 可很好地表示为一般式:

$$\sigma_{\infty, T} = \sigma_{\infty, 0}(1 - AT^2 - BT^4) \quad (22)$$

式中 $\sigma_{\infty, T}$ 、 $\sigma_{\infty, 0}$ 和 T 为以前所定义的, 而 A 和 B 是任意常数。例如, 渗碳体的 $A = 0.41 \times 10^6 (\text{°K})^{-2}$, 而 $B = 9.36 \times 10^{12} (\text{°K})^{-4}$ 。上式可用于从高温外推来确定 $\sigma_{\infty, 0}$ 。对催化科学家来说, 接近居里点的温度关系不是特别有意义的, 不过经典的和改进的量子化形式的郎之万 (Langevin) 方程式相当好地表达了这一依赖关系。

III. 技 术

A. 一般介绍

测量比磁化强度、磁化率、居里点等磁性量的经典方法取决于如何测量处于非均匀磁场中样品上的力。利用此种非均匀磁场的两种常见方法是:

(a) 古依法^[1, 3, 19]

(b) 法拉第法^[23]

在古依法中，磁场效应是从最大磁场强度体积中的零磁场梯度点积分到零磁场强度处的零梯度点。因此，样品被放到磁场强度从零到最大值的整个范围内，而且必需从最大磁场处的零磁场梯度点延伸到零磁场处的零磁场梯度点。一般来说，古依法对测量顺磁性和反磁性材料有用，此时，磁化率不是磁场强度的函数。

在法拉第法中，样品被放在恒定磁场梯度区域中，梯度值可以用磁场测绘法确定或用已知比磁化强度的样品来校正。因为恒定磁场梯度的空间一般是比较小的，同时不希望把样品放在强度很不相同的磁场中，所以只能使用体积小的样品。因此这一方法也不太容易用于测量顺磁性或抗磁性。如果同磁场有依赖关系的测量是重要的，如在很多铁磁性测量中的情况，那么法拉第装置是必不可少的。

古依法中的两极块之间零磁场梯度部位，用图 4b 中所示的对称磁极块是容易实现的。而法拉第方法所要求的恒定磁场梯度区，可用图 4a 中所示不对称磁极块来实现。极面外形、磁场、磁场梯度和样品位置之间的关系示于图 5 和图 6。

法拉第法中，所用的均匀磁场梯度还有其他的产生方法，一种很有意义的形式是法拉第极块安装形式^[16]，此处，操作的

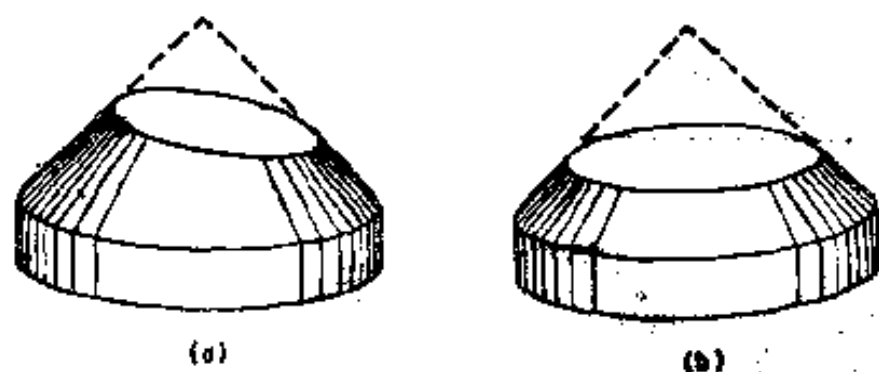


图 4 典型磁极件
(a) 法拉第系，(b) 古依系。

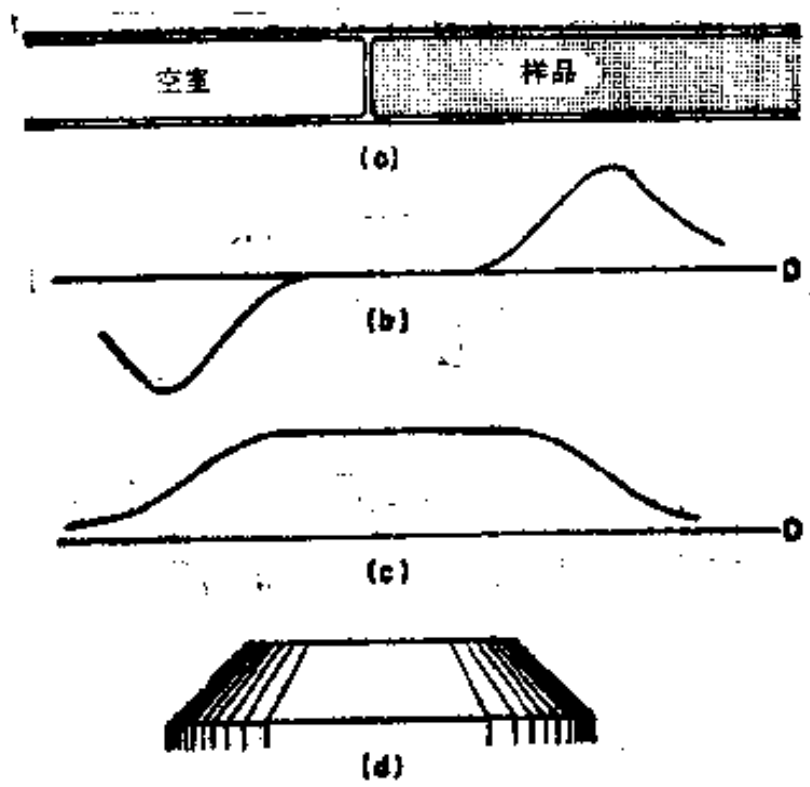


图 5 古依法中
 (a) 样品位置, (b) 磁场梯度 dH/dx , (c) 磁场, (d) 极面外形.

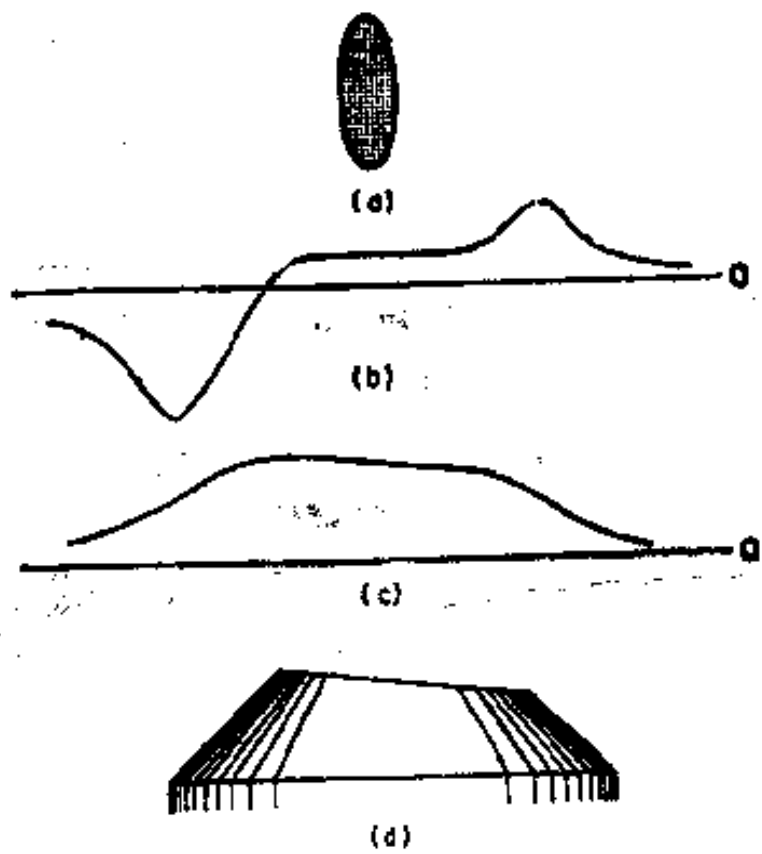


图 6
 (a) 样品位置, (b) 磁场梯度 dH/dx , (c) 磁场, (d) 极面外形.

两个极块的形状和大小都不同，小极块的正面是平的或者稍突出，而大极块的正面是凹面，这种方式示于图7中，所用梯度处于两极块的连结轴方向上，与法拉第和古依装置相比有所不同，那里所用梯度与极块连结轴相垂直。

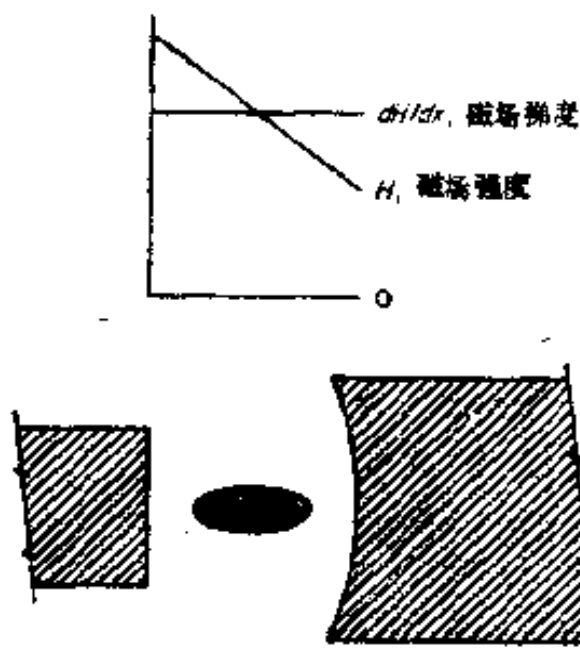


图7 表明了磁场强度和磁场梯度的 Faraday 极块，所施加的力指向小极块。

体现古依法和法拉第法各种仪器的区别仅仅在于测量力的方式不同。在这里我们把它们分为古依系和法拉第系。某些类型的仪器可以用于两种体系，虽然未必一样好用。以下各节将用于讨论各类仪器的优点和缺点。

B. 古依系

1. 常规古依装置

一台分析天平，最好是半微量型(灵敏度 0.01 毫克/每格)天平，是大多数古依系装置的基础，虽然其他测量力的设备——应力仪、扭力天平、安培秤等亦都可应用。一个带有上下两室的长样品管悬挂在天平梁上，以便样品的一端位于最大磁场而另一端位于零磁场。样品所受的力是

$$F = \frac{1}{2} (\chi_v - \chi_0) \alpha (H^2 - H_0^2) \quad (23)$$

式中 χ_v 是样品的体积磁化率, χ_0 是介质的体积磁化率, α 是样品的横截面。 H 为磁场中心处的磁场, H_0 则为相当远距离处的磁场。一般地说, 样品应有大约 10—15 厘米长, 具有均匀的横截面。如果 H 为 10,000 奥斯特数量级, H_0 一般可以忽略, 精度损失仅 100 p. p. m., 所测量的磁化率是体积磁化率, 因此在用粉末和催化剂时, 则与装填体积有关, 在整个样品管长度上必须装填均匀。正如通常操作那样, 古依法需要比较大量的筛目均匀的样品, 以防发生筛分, 因为样品是垂直装填的, 并受磁力的作用, 筛分是很可能发生的。

水平方向的磁场梯度是不可能避免的, 它将趋向于把样品拉向一个极块或另一个极块。这些水平方向的力对所测量

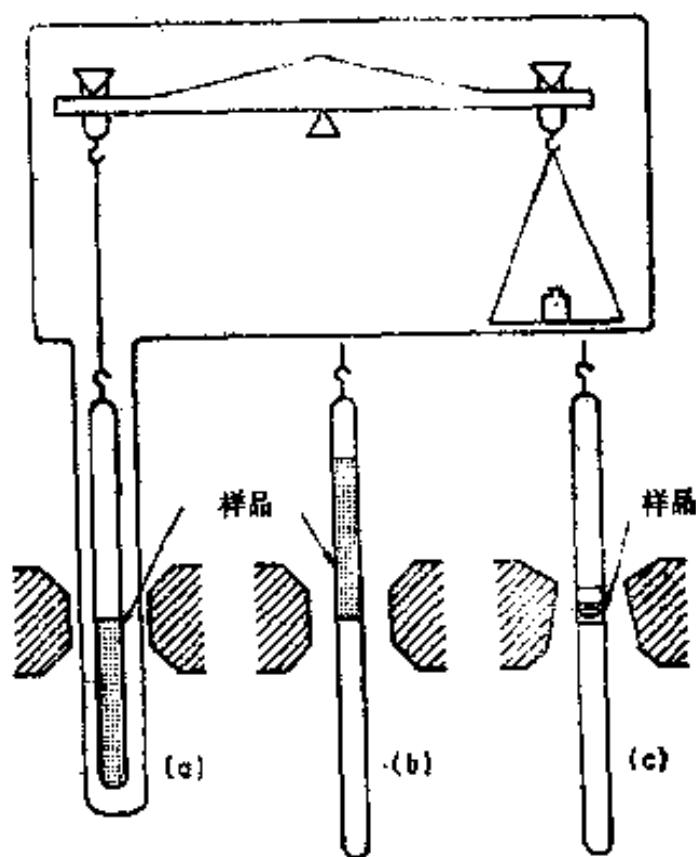


图 8

(a)、(b) 古依法中, (c) 法拉第法中所用的杠杆式磁天平。

的力不能有所贡献,但它将干扰测量的进行,因此必须减小到最低限度。如图 8 那样悬挂样品,水平位移可以减小,样品上端处于强磁场中,下端处于弱磁场中。这一作用还可通过加重样品管负荷或使用重样品管来进一步减小。为了使样品保持在中心位置,也有报道使用弹簧或橡皮筋的方法。当然,对于高顺磁性样品或含有大量铁磁杂质的样品,横向位移是显著地增加了。

上述装置经过下述两方面的重大修改后同样可用于法拉第法:

(a) 极块必须换以法拉第型极块。

(b) 长管(或棒)必须带有格间,以便放置样品,并使之当天平平衡时处于磁场中梯度恒定的部分。

因为法拉第法不是一个绝对方法,必须作好准备。在样品所处的准确位置上用已知磁矩 m_0 的标样来代替它。在实际操作上,这就意味着必须总是用同一样品架并且同样的悬挂高度进行校正。为了试验 dH/dx 的均匀性,还必须采取这样的措施在一系列相隔一毫米的 3 个或 4 个高度上悬挂样品管,如果在四个位置上对天平有同样的拉力,就表示样品处于恒定梯度的磁场。

这一装置的具有吸引力的特点是,样品管将绕其长轴旋转,以便样品采取最小去磁因子的位置。这一体系的很大缺点是高度的横向不稳定性,这种性能上的缺陷是如此地严重,以至使这一装置一般仅作临时使用或者用于比磁化强度较低 的样品。

2. Quincke 装置

Quincke 装置^[19,23]很类似于古依装置,是在后者的基础上加以改装以适用于研究液体、溶液、胶体悬浮物和浆状物。基

本装置示于图 9，样品就是一根液柱，液体从最大磁场强度、

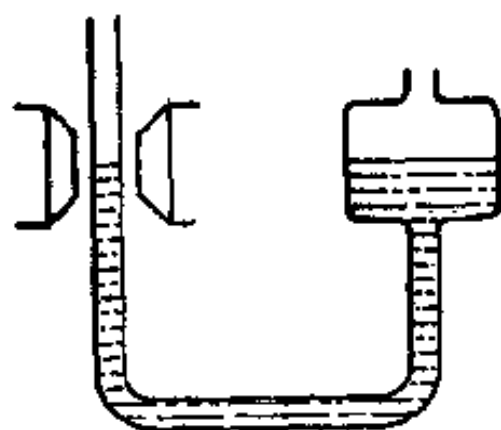


图 9 古依法的 Quincke 型式。

零磁场梯度点延伸到足够远的磁场基本为零的地方。

Quincke 装置的基本方程式是

$$\frac{1}{2} \chi_v H^2 = dgh = P \quad (24)$$

式中 χ_v 是单位体积的磁化率， H 是最大磁场， d 是液体密度， h 是磁场中液面高度与磁场外液面高度之差， g 是重力常数。乘积 dgh 显然为液体静压力之差 P 。

窄臂的内径必须是常数，内径还应足够大，以便减小弯月面和表面张力的影响。在浆状物或胶体测量中使用 Quincke 装置时，操作必须细心，以免发生分离现象。

C. 法拉第系

法拉第测量系统特别适用于测量铁磁性的、亚铁磁性的和反铁磁性物质所产生的磁力不适用于测量抗磁性及顺磁性物质，因为样品在测量中只受单一磁场强度的作用。因此，磁场变化对力的影响或者可以测定出或者可以把它排除。法拉第方法所需要的样品比古依法小——在很多情况下这种考虑是很有价值的。

1. 双悬丝搗杆式磁天平^[19]

如图 10 中所示,双悬丝搗杆式天平装置通常用于研究铁磁性材料。它在原理上相当简单,并能用作反射读数仪器或作为调零仪器。作为调零仪器使用时保证了样品始终处于磁场的同一部分——这正是法拉第系统中的重要考虑。

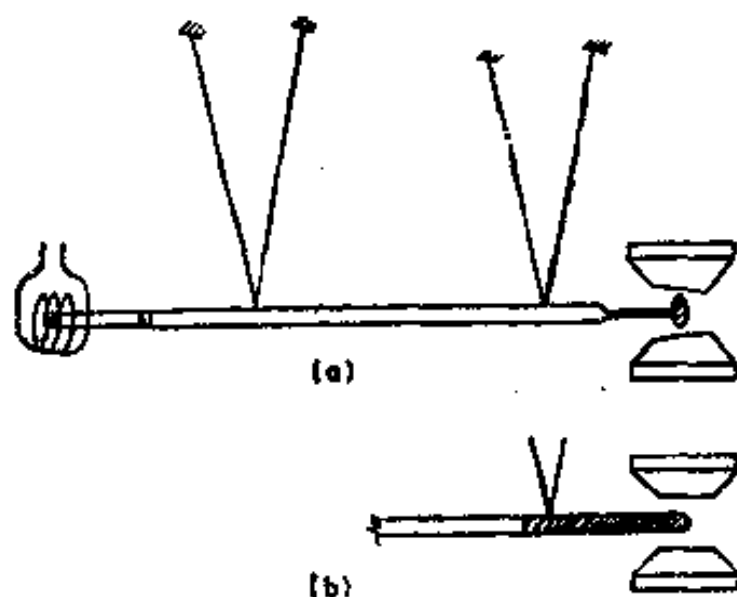


图 10 双丝搗杆式磁天平:
(a) 法拉第法, (b) 古依法。

双丝悬挂法改进了磁场中的横向稳定性,这一稳定性随悬挂元件间夹角的增加而增加,但这一稳定性是以降低灵敏度而取得的。搗杆式天平制作非常简单,除了磁铁以外,材料也较便宜。它可以在广泛的范围内研制成各种水平的精制品。这种天平的主要缺点是它不易保持校准状态,几何情况稍一变动都需要重新校准。

测量力的基本方法,与所有法拉第法装置一样,由式(8)表示。

二重双悬丝搗杆式天平同样可以改装用于古依法,如图 10 所示。对古依法,力的校正用式(6),但是力必须用先前的

校准来求得。

2. 塞克史密 Sucksmith 环式磁天平

为使法拉第法获得磁场中的稳定性和校正的稳定性作了很多努力,导致了儿种重要的解决办法,其中最巧妙的方案之一是塞克史密的环式磁天平^[16],它能用于快速测量铁磁性或亚铁磁性物质的磁化强度。它很简单,就是一个磷青铜环,环的灵敏度由尺寸大小决定。

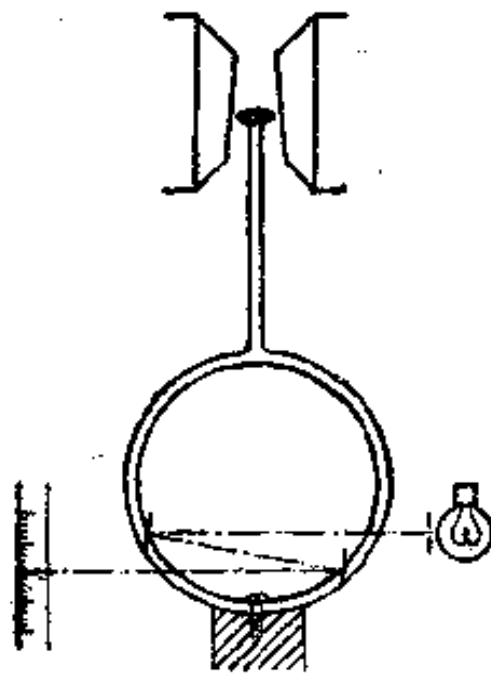


图 11 塞克史密环式磁天平。

图11中画出环式磁天平,牢牢地固定在顶部,施于样品上的向下力使环发生畸变,引起反射光线的位移。位移的大小严格地同负荷与磁力之和成正比。

3. Mathieu 摆式磁天平^[17]

图 12 中所示 Mathieu 摆式磁天平有很好的横向稳定性,并在很长时间内很好的保持校准值不变,简而言之,它很适合于那些能用塞克史密环式磁天平测定的铁磁性材料的测定。它还有通过简便地增减重量而改变其灵敏度的优点。这一天

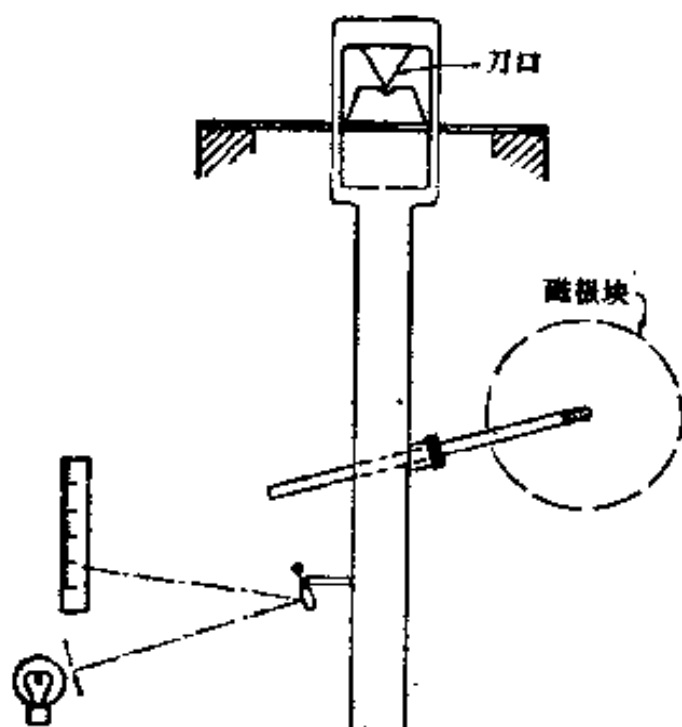


图 12 玛秀摆式磁天平。

平的高度稳定性使有可能仔细地研究铁磁性体系的性质，而不必校准。

4. Foner 簧片法

利用力测量磁化率的方法具有某些严重的局限性。其中之一是测量磁化强度始终不能在真正均匀的磁场中进行。因为要产生可测力，在一定有限距离内必须有磁场梯度。对所有磁矩是磁场函数的材料，亦即铁磁体和亚铁磁体，这一局限性是重要的。

Foner^[7] 研制出一种特别有效的振动样品的办法见图 13，在这一装置中样品通过一精密扬声器组件对所加磁场作垂直振动。振动样品的振荡磁场在固定检测线圈中感应产生一电位，电位与样品的磁矩成比例，第二个电位由附加于同一扬声器组件的小永磁体在第二组参考线圈中感应产生。两个

电压进行电量比较,这样进行的测量对振幅变化、振动频率变化和放大的非线性等都不敏感。装置适用于顺磁性样品也适

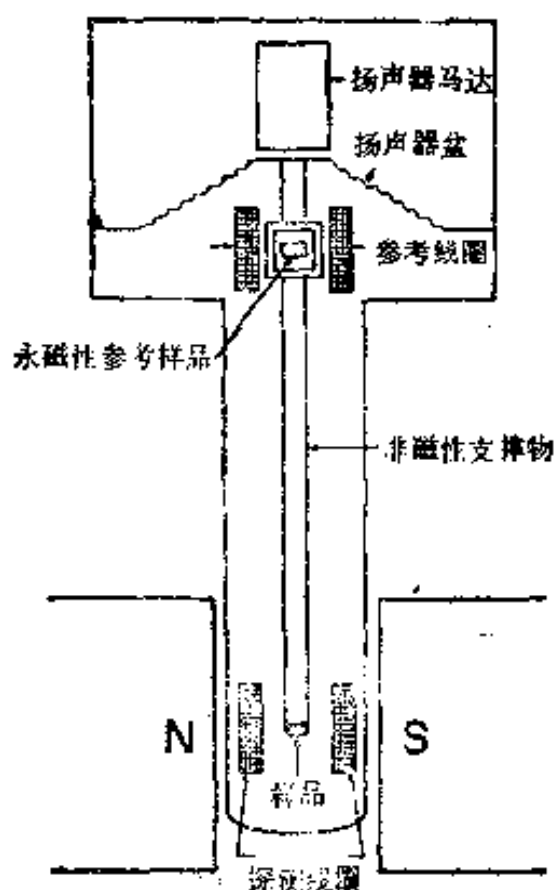


图 13 振动样品磁强计。

用于铁磁性样品。据称该装置具有高度的灵敏度和稳定性。在测量导电体的磁性时遇到了问题,因为产生了涡流。对大多数催化体系,因为催化剂颗粒很小并且一般彼此是电绝缘的,涡流将不会成为问题。

D. 磁感应方法

磁感应方法的基本内容是,当施加于样品的磁场变化时测定在检测线圈内的感应电压。在最简单的形式中,样品作为变压器的芯子,把已知电压和持续时间的脉冲通过初级线

圈,或者把已知频率和电流的交流电通过初级线圈,这时次级线圈中的电压就是芯子的磁化强度的量度(图 14)。

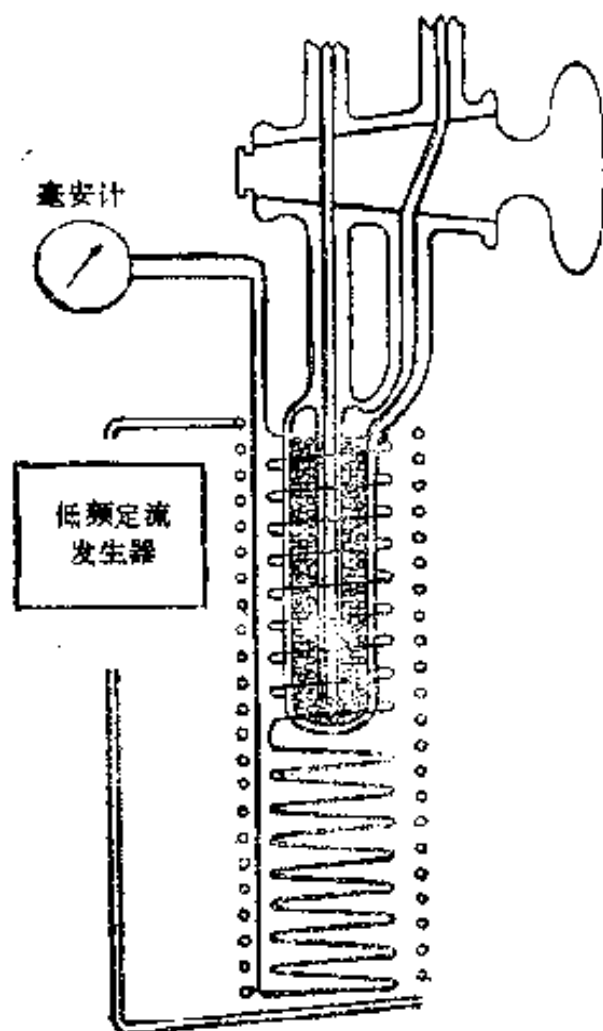


图 14 感应表量。

感应法很大的优点在于不需要笨重的电磁铁或永久磁铁,样品和反应物可以完全封闭起来,并与测量仪器或传感器分开。这些优点对于催化现象的研究者特别有用,他们常常希望正在催化时的情况下,也就是在反应条件下有反应气体存在时来研究催化剂。与此相似该体系可用于研究吸附现象。

感应法的缺点是它难得测量到饱和磁化强度。对于磁化

强度的相对测量来说,这不是什么大问题,由于缺少饱和磁化强度的值,绝对测量一般是不可能的或者是很困难的。再一个缺点是感应法只限于测量这样的磁化强度,它们在短时间内就达到其极大值,如对 60 周交流电就是六十分之一秒。已经知道很多材料的亚铁磁性在开始加磁场后几分钟甚至几小时之内都不能达到充分的程度。某些使用较慢脉冲的感应法较少遇到上述问题。

感应法可以非常好地用于测量由吸附粒子产生的磁化强度变化,因为在吸附过程中观察磁化强度的变化,从而可以考察动力学效应。

E. 用于校准的标样

假定横截面具有已知的精确度,而且样品又是均匀的,那么古依法是绝对的,虽然如此对于操作步骤和测量装置来说,用可靠的标样进行校准仍然是很好的检验方法。法拉第法要在高磁场下测量小的磁场梯度,这是很困难的,那就更要依赖于校准了。

标样的选择是受到了很大限制的。顺磁体和抗磁体的标样应当不含痕量的铁磁性杂质,甚至对粗糙的实验,也要限制在 10^{10} 分之一的范围内。与此相类似,抗磁性标准物也不能含有痕量的顺磁性物质,虽然要求没有那么严格。抗磁性和顺磁性的标样应当易于重结晶,以便除去杂质。应当认识到标样本身的分解产物可能是铁磁性杂质。

铁磁性标样不属于这样的问题,它们应是纯的,并加工成具有低去磁因子的形状。与磁场平行取向的一个线段就是很好的材料。一般地,标准物应当有尽可能低的磁硬度系数。

表 III 中的标样经作者使用多年,能予以推荐。

表 III 用于校准的标样

顺磁性和抗磁性物质	磁化率 10^6 厘米 ³ /克	温度(°C)
水	-0.271	20
汞	-0.168	18
蔗糖	-0.566	
硫酸亚铁铵	32.6	18
$\text{FeSO}_4 \cdot (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	$9500/(T + 1)$	
铁磁性物质	比磁化强度 25°C (尔格/高斯·克)	居里点°C
铁	218	770
镍	54.6	353

IV. 应 用

A. 抗磁性

抗磁性研究迄今还没有对催化提供很多直接的信息。近来 Dorfman^[6] 对帕斯卡处理结构的方法重新作了估算, 显示有希望应用于高表面碳、可能还有其他的载体。而顺磁性和铁磁性则更易于同催化现象关联。

B. 顺磁性

1. 自由基

自由基或未成对电子的存在很容易从它们的顺磁性来证明^[23]。顺磁性一般用居里常数 C 和有效磁矩来表示, 二者都出现在居里关系式中。

$$\chi_m = C/T = N\beta^2 \mu_{eff}^2 / 3kT \quad (25)$$

式中 N 为阿佛加德罗常数, β 为玻尔磁子值, μ_{eff} 为玻尔磁子数, k 为玻尔兹曼常数, T 为绝对温度。未成对电子在很多化合物中都被观察到了, 其中半醌和二苯甲基自由基是著名

的例子，六芳基乙烷已知在溶液中解离为自由基，这一解离程度可用磁学方法求得。

大的稳定有机自由基，包括芳基甲基型在内，在文献上受到很大的注意。在这些自由基上测定磁矩时，为了测出未成对电子的顺磁性，需要精确补偿分子作为一个整体对抗磁性所作的贡献。

气体氧 (O_2)、臭氧 (O_3)、一氧化氮 (NO) 和二氧化氮 (NO_2) 都可以看作自由基；因此，经典的顺磁性方法可以用于这些气体的分析也可用于研究它们处于吸附态的行为。

含有自由基的有意义的体系是活性炭、碳黑和煤。自由基浓度对磁学行为的贡献是如此之大，以至某些碳被相当厉害地吸向磁场，也就是它们的顺磁性超过了抗磁性；的确，大多数碳类的抗磁性，比从它们石墨化程度所预期的要小得多。

2. 过渡元素和过渡元素化合物

很多催化剂都以过渡元素或其化合物为基础，也就是它们有未填满的 d 或 f 壳层。在 102 种元素中，这类元素有 53 种。此外，还有一些元素，在元素状态 d 或 f 壳层是填满的，但在化合物中由于成键，其 d 或 f 壳层也是未填满的。

第一过渡系 Sc^{3+} 到 Zn^{2+} 的磁化率由下述关系式很好地表示出来。

$$\chi_0 = N\beta^2[4S(S+1)]/3kT \quad (26)$$

式中 S 是自旋量子数，其它量定义同前。

稀土系的磁化率很准确地以下式表示

$$\chi_0 = Ng^2\beta^2[J(J+1)]/3kT \quad (27)$$

其中 J 是轨道矩和自旋矩 S 的矢量和， g 是朗德 (Lande) 劈裂常数。

由顺磁磁化率测出的居里常数所得到的 S 和 J 的知识，

可以与过渡离子的平均价态关联起来。Selwood 成功地利用了这一现象^[23]，测定了分散在氧化铅助剂的铬的价态。

其他过渡元素的磁化率是电子结构的复杂函数，对于这一性质很多还是未知的。

3. 聚集态

海森伯 (Heisenburg) 计算了居里温度为

$$\Delta = 2Qz[S(S+1)]/3k \quad (28)$$

式中 z 是最近邻磁矩的数目， Q 是交换积分。在这里需要考虑的重要因素是，式中含有 z 作为因子，这样一来， Δ 就是固体中原子磁矩分布的函数。如果每一偶极与其邻近偶极远远隔开，则 $\Delta \rightarrow 0$ 。然而，如果这些偶极集结在一块， Δ 就能成为很大。例如 Selwood^[23] 证明对分散在氧化铝上的氧化铬， Δ 可以由 0 变到 200°K。对于适当的体系，磁学方法提供了简单而容易解释的数据，而电子自旋共振，给这一简单模型又增加了很多内容。

C. 铁磁性

催化剂的铁磁性提供的数据及信息与顺磁性或抗磁性大不相同。铁磁性仅限于几个元素，即铁、钴、镍和钐及数目略大的这些元素的各种化合物和合金，以及某些化合物、合金和元素，特别是锰和铬，它们是潜在的铁磁性物质^[14]。一般情况下，这些化合物和合金的磁性是集成的，也就是说，它们的结构是这样的，即每一磁偶极能与其他磁偶极在很短的距离发生相互作用^[15]。正如所预料的，间充化合物（如氢化物、氮化物和碳化物）常是铁磁性的。其他化合物：氧化物、硫化物、磷化物、砷化物、锑化物、硅化物和锡化物，有时也表现为铁磁性的。赫斯勒 (Heusler) 合金有相当大的实际和理论上的重

要性。因催化性质与磁性之间的关系而受到很大注意的铁磁性物质可能是镍-铜体系^[9]。铁磁性碳化铁与费-托法合成的关系也受到相当大的注意^[12]。在镍-铜体系和费-托法催化剂中所表现的铁磁性有很大意义,因为这是 3d 壳层未填满的直接证明。

1. 痕量铁磁体

在很多情况下,铁磁体的磁化率 χ , 是正常顺磁性或抗磁性物质的 10^4 — 10^5 倍,因此痕量铁磁体通过居里点的研究或洪达 (Honda)-奥温公式的应用(见图 1) 是很容易检测的,正是这痕量的铁磁体,常常具有主要的催化功能。

2. 铁磁体的定性测定(热磁分析)

比磁化强度作为温度函数的研究所提供的数据,常用来鉴定存在的是哪一种铁磁体^[23]。这类研究结果的示意图见图 15, 曲线上的折点标志了铁磁组分的居里点。把磁化强度对温度的导数作为温度函数作图,这些折点就更清楚了,如在低到 1000 奥斯特左右的磁场强度下工作,居里点常常就更为显著。

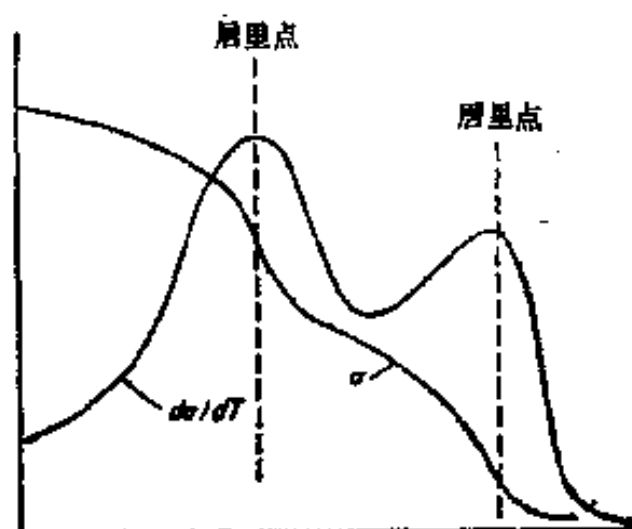


图 15 比磁化强度作为温度函数的示意图。

3. 铁磁性的定量分析

由于任一温度下的饱和磁化强度 $\sigma_{\infty, T}$ 或绝对零度下的磁化强度 $\sigma_{\infty, 0}$ 只是磁矩和温度的函数, 因此把实验中得到的磁化强度与所研究的纯组分的已知磁化强度相比较, 就给出了该组分存在的量。

在某些情况下, 两种或更多种铁磁相的数量可以用这种方法测定出来。所用的基本方程式是式(29), 表 IV 列出了常用的比磁化强度数据

表 IV 热磁常数

物 质	化 学 式	$\sigma_{\infty, 0}$ (尔格/高斯·克)	$\sigma_{\infty, 298}$ (尔格/高斯·克)	居里点(°C)
铁	Fe	221.9	218.0	770
钴	Co	162.3	161.0	1115
镍	Ni	57.5	64.5	353
钆	Gd	253.5	—	16
磁铁矿	Fe ₃ O ₄	—	~80	570
渗碳体	Fe ₃ C	175.3 ^a	147.3 ^a	210
α 碳化铁	Fe ₂ C	173.9 ^a	142.5 ^a	250
β 碳化铁	Fe ₂ C	171.1 ^a	160.4 ^a	380
δ 氮化铁	Fe ₂ NFe ₃ N	—	—	+375—200 ^b
γ 氮化铁	Fe ₄ N	—	220.0	480—500 ^b

a. 尔格/高斯·克铁。 b. 与组分有关。

虽然式(6)对饱和磁化强度是精确地适用的, 但进行这样的测量必须用高磁场, 这常常是不方便的。假定下列关系得到满足,

$$\left(\sum_i \sigma_{\infty, T, i} m_i - \sum_i \sigma_{H, T, i} m_i \right) / \sum_i \sigma_{\infty, T, i} m_i \geq 0.8 \quad (29)$$

则可以使用较低的磁场, 在这种情况下, 可以说明磁化强度的主要部分。

4. 磁硬度和颗粒大小

式(17)中的常数 a 具有磁汤强度的单位(奥斯特),它随着铁磁体颗粒度的减小、所掺夹的非磁体以及各种缺陷结构的存在而越来越起主要作用。因此,常数 a 应该同铁磁体物质晶粒的表面积相联系^[22,23]。

一块所谓非磁化铁是由其磁化强度的取向相互抵消的许多微小体积或畴组成的,加了磁场的结果是使取向不利的畴反向,取向有利的畴,随着相邻的取向不利的畴的减小而增长、以及磁化强度的取向转到更有利的方向,这些变化的结果是图2的磁化强度曲线,它对通常的铁磁体来说是正常的。

虽然铁磁畴的尺寸可以达到如此之大,如果适当地使用铁磁粉以显示其轮廓时,肉眼都可以看见,但是它们有个下限,大约是 10^{-6} 厘米,因此小于 10^{-6} 厘米铁磁物质的胶体颗粒是单畴铁磁体,其行为就像一个磁矩为 σ_m 的小永久磁体一样,这种颗粒的悬浮物在相互磁引力的作用下会凝结在一起,这样的单畴颗粒系统将趋向于有很大的磁硬度系数。

因为铁磁性是关于原子集合体中原子之间的交换相互作用的群体现象,所以就有一个尺度的下限,在此下限铁磁现象也就不显示了。尺度小于这一值的颗粒仍是顺磁性的,并有

表 V 颗粒大小对催化颗粒磁性的影响

	磁 性 种 类			
	铁磁多畴	铁磁单畴	顺磁(未稀释)	顺磁(稀释)
磁性系数 a	低	高	—	—
顺磁居里点 Δ	接近铁磁居里点	接近铁磁居里点	0°K 与铁磁居里点之间	0°K
常用颗粒大小范围(厘米)	$>10^{-6}$	$10^{-8} < 10^{-7}$	$<10^{-7}$	$\ll 10^{-7}$

很大的顺磁外斯常数 Δ ，它们也特别适于测量吸附物种对磁矩的作用^[21]。

在更大的分散度时，各个磁偶极是如此地孤立以至没有可测的外斯 (Weiss) 常数。

上述关系，扼要地列于表 V。

5. 吸附时的电子交换^[21]

用很小的铁磁微晶时，处于表面上的原子占很大比例。例如一个镍的立方体，每边十个晶胞 (35 埃)，立方体的原子就有 15% 位于表面。这样一个镍立方体，按照表 VI，可能象一个具有很大大外斯常数的未稀释顺磁体。

吸附分子或吸附分子的碎片与表面原子间形成化学键的

表 VI 镍催化剂上每吸附分子的键数^[22]

化 合 物	温 度 (°C)	键 数 ^a
硫化氢	25	2
二甲基硫	25	2
	120	10
环己烷	150	~4—6
环己烯	0	5.3
	120	8
苯	25	5.5
	100	6.0
	150	10.5
	200	18
乙烷	27	8
乙烯	0	2
	33	3.6
	100	8.4
二氧化碳	25	2

^a 氯的键数为 2。

结果是使表面原子的磁偶极减弱或受到破坏，从而减弱了底物作为一个整体的比磁化强度，作这样的假设是合乎逻辑的，因此，假定在近饱和时测量磁化强度，就应该有可能把吸附分子数与使底物磁化强度减少的玻尔磁子数得出一个关系，Selwood 及其合作者把这一关系用于确定每一吸附分子所形成的键的数目^[24,25]。通过测定所考察分子使底物磁化强度减少的量与氢使同一基底磁化强度减少的量之比，某些模糊之处就能得到消除。然后，假定一个氢分子形成两个键，那些其他任何一种吸附质分子所形成的键的数目就能够确定了。这些键数列于表 VI。显然，从这些数据可以进行一些有意义的理论推导，但那已越出了本章的范围了。

6. 原子铁磁矩

绝对零度时的饱和比磁化强度能由下式转换到等效的原子磁矩。

$$\mu_{Fe} = M\sigma_{\infty,0}/N\beta \quad (30)$$

式中的这些量都已经定义了。对铁、钴和镍， μ_{Fe} 值分别为 2.22、1.71 和 0.54。这原子铁磁矩就是

$$\mu_{Fe} = n \quad (31)$$

式中 n 为未成对电子数。铁磁矩 μ_{Fe} 与从顺磁磁化率测量所得到的值 μ_p (只考虑自旋的公式)

$$\mu_p = g\beta[S(S+1)]^{1/2} = [n(n+2)]^{1/2} \quad (32)$$

不完全一样。

上述计算不仅适用于固态反应，而且也适用于前述的铁磁体表面上的电子交换。

7. Hedvall 效应

如果我们不提到 Hedvall 效应^[42]，那么关于常规磁学方

法应用的讨论就不能说是完全的。有很多例子已经在文献上引证过了,其中铁磁催化剂催化活性与温度关系的考察表明,活化能在居里点发生了变化。这些变化可能是由于功函数或者晶格参数在居里点发生变化的结果。

V. 结 论

常规磁学方法既便宜,速度又快,它只需要最基本的设备,而常常得到结论性的答案。甚至在有其它方法可以使用时,用常规方法把问题明确也是必不可少的。作者认为,任何关于磁性的问题,在用本章所述的常规方法在这个领域进行探索之前都不应当企图用电子自旋共振、中子衍射或者铁磁共振去进行研究。

符 号 表

- A* 常数 ($^{\circ}\text{K}$)²
- a* 磁硬度系数(奥斯特) $[\mu_0^{-1/2}(\text{尔格/厘米}^3)^{1/2}]$
- B* 常数 ($^{\circ}\text{K}$)⁴
- C* 居里常数(厘米³ $^{\circ}\text{K}$ /克分子)
- d* 密度(克/厘米³)
- e* 电子电荷 (4.8028×10^{-10} 静电单位)
- e* 偏心率
- F* 力(达因)
- f_a* 抗磁组分分数
- f_p* 顺磁组分分数
- g* 重力常数(厘米/秒²);同时也表示朗德劈裂常数
- H* 磁场强度 $[\mu_0^{-1/2}(\text{尔格/厘米}^3)^{1/2}]$
- H_A* 所加磁场强度 $[\mu_0^{-1/2}(\text{尔格/厘米}^3)^{1/2}]$
- H_B* 所受磁场 $[\mu_0^{-1/2}(\text{尔格/厘米}^3)^{1/2}]$
- h* 高度(厘米)
- I* 磁化强度(高斯)或 $[\mu_0^{1/2}(\text{尔格/厘米}^3)^{1/2}]$ 或(尔格/高斯·厘米³)
- I_i* 第 *i* 组分的磁化强度(高斯)或 $[\mu_0^{1/2}(\text{尔格/厘米}^3)^{1/2}]$ 或(尔格/高斯·厘

米³)

- J 自旋轨道磁矩组合量子数
- K 玻尔兹曼常数 1.3805×10^{-16} 尔格/°K
- L 转矩(尔格)
- l 长度(厘米)
- l_a 椭球半轴(任意长度单位)
- l_b 椭球半轴(任意长度单位)
- l_c 旋转椭球的长轴(任意长度单位)
- M 磁矩(尔格/高斯)
- m 质量(克)
- m_e 电子质量 9.108×10^{-28} (克)
- m_i 第 i 组分的质量(克)
- N 阿佛加德罗常数 6.025×10^{23} /克分子
- N_g 去磁因子
- n 玻尔磁子数
- P 磁极强度 ($\mu_0^{1/2} \cdot \text{达因}^{1/2} \cdot \text{厘米}^{-1}$)
- Q 交换积分
- r 投射到与磁场垂直平面上的轨道半径均方根值(厘米)
- S 自旋量子数
- T 温度 (°K)
- U 位能(尔格)
- V 体积(厘米³)
- V_i 第 i 组分的体积 (厘米³)
- x 距离(厘米)
- z 轨道电子数, 原子系数, 也是磁配位数
- β 玻尔磁子 (0.9273×10^{-20} 尔格/高斯)
- Δ 外斯常数 (°K)
- θ 居里温度 (°K)
- λ 帕斯卡定律中的结构校正(厘米³/克分子)
- μ 磁导率 (μ_0)
- μ_0 真空磁导率=1(cgs 制)
- μ_{Fe} 每克的铁磁矩(玻尔磁子)
- μ_p 每克的顺磁矩(玻尔磁子)
- σ 比磁化强度(尔格/高斯·克)
- σ_i 第 i 组分的比磁化强度(尔格/高斯·克)
- $\sigma_{H,T}$ 磁场 H 温度 T 时的比磁化强度(用 i 下标表示第 i 组分)(尔格/高斯·克)
- $\sigma_{\infty,T}$ 温度 T 时的饱和磁化强度(用 i 下标表示第 i 组分)(尔格/高斯·克)

φ 角度

χ_a 每克原子的磁化率(厘米³/克原子)

χ_d 抗磁组分的磁化率(厘米³/克)

χ_i 每克磁化率(厘米³/克)

χ_i 第 i 组分的磁化率(厘米³/克原子)

χ_m 每克分子的磁化率(厘米³/克分子)

χ_o 抗磁磁化率(厘米³/克)

χ_p 顺磁磁化率(厘米³/克)

χ_v 每立方厘米的磁化率(厘米³/克)

[王其武 林培琰 王弘立 译校]

参 考 文 献

- [1] Bates, L. F., "Modern Magnetism," 3rd ed. Cambridge Univ. Press, London and New York, 1951.
- [2] Becker, R., and Doring, W., "Ferromagnetismus." Springer, Berlin, 1939.
- [3] Bhatnagar, S. S., and Mathur, K. N., "Physical Principles and Applications of Magnetochemistry." Macmillan, New York, 1935.
- [4] Bozorth, R. M., "Ferromagnetism." Van Nostrand, Princeton, New Jersey, 1951.
- [5] Chikazumi, S., "Physics of Magnetism." Wiley, New York, 1964.
- [6] Dorfman, Ya. G., "Diamagnetism and the Chemical Bond" (Translation). Elsevier, New York, 1965.
- [7] Foner, S., *Rev. Sci. Instr.* **30**, 548—557 (1959).
- [8] Goodenough, J. B., "Magnetism and the Chemical Bond." Wiley (Interscience), New York, 1963.
- [9] Gray, T. J. in "Chemistry of the Solid State" (W. E. Garner, ed.), pp. 123—156. Academic Press, New York.
- [10] Hedvall, J. A., *Advan. Catalysis* **8**, 1—18 (1956).
- [11] Heusler, O., *Ann. Physik* [5] **19**, 155 (1934).
- [12] Hofer, L. J. E., *Catalysis* **5**, 373—441 (1956).
- [13] Hofer, L. J. E., in "Colloid Chemistry" (J. Alexander, ed.), Vol. VII. pp. 113—124. Wiley, New York 1950.
- [14] Hofer, L. J. E., *U. S. Bur. Mines, Bull.* 431 (1967).
- [15] Hofer, L. J. E., and Cohn, E. M., *J. Am. Chem. Soc.* **81**, 1576—1582 (1959).
- [16] Hofer, L. J. E., Cohn, E. M., and Peebles, W. C., *J. Am. Chem. Soc.* **71**, 189—195 (1949).

- [17] Hofer, L. J. E., and E. W. Toot, *Rev. Sci. Instr.* **33**, 417—422 (1962).
- [18] Hoselitz, K., "Ferromagnetic Properties of Metals and Alloys." Oxford Univ. Press (Clarendon), London and New York, 1952.
- [19] Klemm, W., "Magnetochemie," Akad. Verlagsges., Leipzig, 1936.
- [20] Pascal, P., *Ann. Chim. Phys.* [8] **19**, 5 (1910).
- [21] Pascal, P., *Ann. Chim. Phys.* [8] **25**, 289 (1912).
- [22] Selwood, P. W., "Adsorption and Collective Paramagnetism." Academic Press, New York, 1962.
- [23] Selwood, P. W., "Magnetochemistry." Wiley (Interscience), New York, 1956.
- [24] Van Vleck, J. H., "The Theory of Electric and Magnetic Susceptibilities." Oxford Univ. Press, London and New York, 1932.

第十一章 电子自旋共振波谱学

Richard J. Kokes

Department of Chemistry
The Johns Hopkins University
Baltimore, Maryland

I. 引 言

电子自旋共振 (ESR), 顾名思义, 是与电子自旋有关联的现象。让我们考察此现象的最基本的特征。假定有一个其中电子完全处于孤立的样品。则在没有磁场的空间中我们无从确定与电子自旋有关的磁矩的取向。但是, 假如我们施加一外磁场, 那么我们知道对应于此磁场电子的取向只可能是两种中的一种。此时, 电子的一个能级便被差值为 $g\beta H$ 的两个能级所替代, 此处 $g = 2.0023$, $\beta = 1.39967$ 兆周/秒/高斯, H 为外加磁场强度。若此样品受到不同频率的电磁波的辐照, 则此样品将吸收频率 ν 满足于方程 $h\nu = g\beta H$ 的辐射。

若所有不成对电子被当作是孤立而且是静止的, 那么 ESR 技术的用处就很有限了。那时所有波谱(对于一给定的磁场强度), 都在同一频率处出现一条谱线而且信号强度将正比于不成对的自旋的数目。幸而, 从 ESR 波谱学有用的观点出发, 波谱受到周围环境的显著影响。我们可以从这些效应推断出周围环境的一些性质。当然, 这样做时, 我们就必须应用一些比在第一段中提到的更高深些的理论, 而为了要使

之条理化，即使麻烦一点也是值得的。我们首先只肤浅地来考察一下影响 ESR 波谱的各种因素。

在一自由原子中的不成对电子，确实是不自由且是不静止的。通常，一个电子的轨道运动即有相应的磁矩（S 态除外），这与一环形电流有其相应的磁矩十分类似。轨道磁矩与自旋磁矩之间的相互作用恰如两块磁铁间的作用；因此，在磁场中自旋的取向取决于轨道运动的特性。即使对于一个自由原子，这也会影响到出现共振的位置。我们可从波谱推引出电子的轨道磁矩，进而可讨论与电子相关联的波函数。

在某些自由原子中，核本身有自旋及与之相应的磁矩。它也和电子的自旋磁矩相互作用而影响到波谱。此效应的大小决定于电子在核处停留时间的多少。因此，根据波谱，我们可得到波函数在核处的密度值。假如我们考虑各种类型分子中的不成对电子，那就可能从这些核的相互作用中去推断不成对电子的杂化作用。

大多数催化学者所关心的不是自由的原子或分子，而是凝聚相的原子或分子。这时不仅能获得上述信息，而且还能获得其它的信息。近邻效应也变得十分重要。原子或分子，作为不成对电子的宿主，受到近邻所产生的场的强烈影响。若邻近没有不成对电子，那么此场就可近似地看成是一电场，它反映近邻的特性及它们在空间的排列。这样的场会使电子的轨道运动受到强烈影响，同时通过自旋-轨道耦合也使共振波谱受到影响。由于晶体场可使共振波谱变化，从而为我们提供了一个可以确定不成对自旋的环境的一个手段。例如，确定一个表面吸附基所处的电场（在原理上）是可能的。若近邻有不成对自旋，对于其浓度或电子穿过晶格扩散的速度不准有所描述。假如宿主分子是在转动的，那么通过它便可测定转动的快慢或对此运动的温度效应。若具有不成对自旋的物质

有好几种,我们可以确定每种类型的数量;有时还可能确定哪些是在表面,哪些是在体相。而且,我们还常常可以对不成对电子的激发态有所描述。

当然,上述许多结论原则上也可从其他种类的光谱学中得到。但是,有些特征却是 ESR 波谱学所独有的。第一,在紫外或红外光谱中,我们所涉及的是量级为千卡/克分子的分离能级之间的跃迁;而在 ESR 波谱中则是数量级为卡/克分子的分离能级之间的跃迁。这样,在红外或紫外光谱中一些很难看出的微小环境效应往往在 ESR 波谱中却十分显著。其次,虽然把 ESR 波谱与环境效应联系起来的理论是十分复杂的,但是却比其它光谱的理论易于应用。第三个有趣的特征是更为精细。迄今为止,我们一直很清楚地说明 ESR 波谱学只着眼于不成对电子而不是成对电子。由此可以推断对那些通常认为是抗磁性的物质就不适用了。但是只要一抗磁物质含有百万分之一数量级的顺磁物质,不论是一缺陷或是一杂质原子,通常都可当成是顺磁性的。这些缺陷或杂质原子通常都可在 ESR 中被检测出,更由于波谱对环境的灵敏性,从而可起到灵敏探测器的作用去探索固体内部的情况。

本章的目的是向催化学者们介绍 ESR 技术。我们的叙述常常会显得冗长,因为假如我们要对此有所了解就避不开理论问题,再者也不可能避开气体与单晶的简单例证就去讨论我们感兴趣的催化系统。希望这篇介绍能使还不熟悉 ESR 方法的人对了解其潜力和缺点能有所帮助;并为引导研究这方面的专题文献提供一个基础。必要的更进一步的阐述也有一些安排,但是,为了只在中等水平上提供背景素材和已有典型结果的概况,我们只好删去了或者说回避了许多理论专题,而只选了与催化有关的体系来讨论。因为这个缘故,虽然叙述中包含了到 1965 年在催化方面的文献,但本章不应作为到

1965 年为止的全部文献综述。

II. 电子自旋共振波谱

A. 基本现象

1. 原子的基项⁽²³⁾

考察 V^{3+} 离子^{*}，它有两个 d 电子填充于电子的外壳层，我们可以用 d^2 来说明外壳层结构。可是，对组态 d^2 有四十五个态；因此，这种标记是不完全的。根据组态 d^2 我们知道，每一电子有 2 个“单位”的轨道角动量。它们可经矢量组合而得出用量子数 L 来规定的离子合成角动量。 d^2 离子的 L 值可为 0, 1, 2, 3 或 4，通常分别用符号 S, P, D, F 及 G 来表示。与此相似，每一电子的自旋角动量相当于 $+\frac{1}{2}$ 或 $-\frac{1}{2}$ 单位。它们也能经矢量组合而得出数值为 0 或 1 的自旋量子数 S 。电子运动间的关系使得基项有最大的 S 值和最大的 L 值 [洪德 (Hund) 定则]。 [当然，这些值必须符合泡利 (pauli) 不相容原理。] 对于 d^2 离子，最大 S 值为 +1，其中一个电子可有最大的 $m_l = 2$ ，但由于电子的自旋相同，另一个电子至多是 $m_l = 1$ 。这导致 $L = 3$ 或 F 项。自旋量子数是用上标 $2S + 1$ 来表示的；因此， d^2 的基项惯用的标记是 3F 。

2. 自旋-轨道耦合

非零值的 S 及 L 对应于环流的电荷；因此，每个电子都产生磁矩。自旋及轨道角动量的耦合正如有耦合趋势的两

* V^{3+} 是以简单的形象来表示变化项是怎样借 (Russel-Saunders) 耦合由 d^n 组态引起的。 V^{3+} 的 ESR 波谱不易被检测到，其理由将在后面讨论。

块磁铁一样。此耦合的强度则以参数 λ 来估量。当 λ 为正值时,在最低能态 S 与 L 的方向是相反的;当 λ 为负值时,在最低能态 S 与 L 则是增强的。值 $L + S \equiv J$ 代表离子的总角动量。这样,要表明离子的最低能态,我们必须确定基项,同时也要确定 J 。通常, J 用一个下标来标示,并用 $2J + 1$ 来确定基态的简并度。从表 I 中 λ 的值,我们断定 d^2 离子的基态是 3F_2 。

表 I 典型过渡金属离子的性质

d 电子数	占有数	典型离子	自由离子基态	λ (厘米 ⁻¹) ^a
1	d^1	Ti ³⁺	${}^2D_{3/2}$	154
2	d^2	V ³⁺	3F_2	104
3	d^3	Cr ³⁺	${}^4F_{3/2}$	87
4	d^4	Mn ³⁺	3D_0	85
5	d^5	Fe ³⁺	${}^6S_{5/2}$	—
6	d^6	Fe ²⁺	3D_4	-100
7	d^7	Co ²⁺	${}^4F_{9/2}$	-180
8	d^8	Ni ²⁺	3F_4	-335
9	d^9	Cu ²⁺	${}^2D_{5/2}$	-828

a 引自参考文献[8]。

3. 磁场的效应

当一自由离子置放于一匀强磁场 H_0 之中,则角动量矢量 J 绕磁场方向进动。 J 相对于磁场仅有 $2J + 1$ 个可能的取向^[32]。这些取向对应于不同的能量,

$$EM_j = g_j \beta M_j H_0 \quad (1)$$

此处, β 是玻尔磁子,为一常数, M_j 是取值从 $-J$ 到 J 的整数或半整数*。此方程 g_j 通常是 J 、 L 及 S 的函数,当 $S = 0, L \neq 0$ 时其值为 1;当 $L = 0, S \neq 0$ 时,精确地等于 $2.0023 \equiv g_e$ 。

4. 电子自旋共振波谱

图 1a 表示一离子当 $L = 0$ 、 $S = \frac{1}{2}$ 时的能级，若此样品在一确定的磁场中经受电磁辐照，则吸收将在满足下列方程的频率下发生：

$$\Delta E = h\nu = g_e \beta H_0 \quad (2)$$

计算表明，当磁场为甚易达到的 10^2 — 10^4 奥斯特时，与其相应的辐照波长应在 1 毫米至 30 厘米的微波范围。可用速调管来产生固定频率的辐射，其相应波长为 9 厘米 (S 波段)、3 厘米 (X 波段) 及 1 厘米 (K 波段)。因此，为了测试的方便，使样品经受固定频率 ν_0 的电磁波辐照，而改变磁场直到出现吸收时为止。这样就可认为，吸收是随场强而变的并可把它当作波长的函数 (图 1b)。由于在磁场中电子自旋取向改变而导致的吸收波谱称为“电子自旋共振”波谱。

许多波谱分析仪中，磁场增强时受到比任一条谱线线宽都小的振幅的调制^[70]。在这种情况下，且只有在这种情况下，

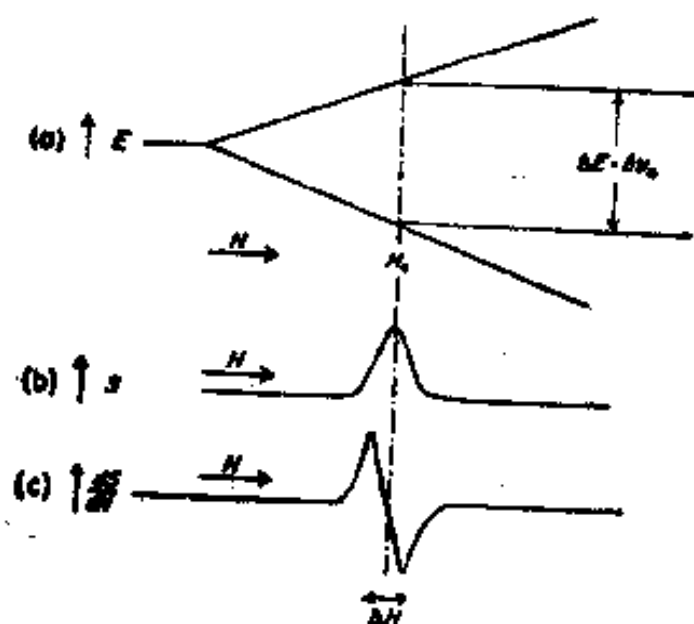


图 1 S 原子的能级与波谱。

输出是吸收曲线的微商径迹,如图 1c 所示。其中心线位置通常可用 H_0 来确定,但 H_0 则取决于频率 ν_0 。因此,谱线的位置通常用 g 值来确定, g 值与使用的场强和频率无关。

B. 弛豫效应

1. 弛豫时间

假定将一强度为 H_0 的磁场于某一瞬时加在一群有不成对自旋的 S 态原子(晶格)上。最后,高能态及低能态的分布数 n_2 及 n_1 达到由玻耳兹曼方程所确定的平衡值 n_2^0 及 n_1^0 :

$$n_2^0/n_1^0 = \exp(-h\nu_0/kT) \quad (3)$$

式中 T 是晶格的温度。当然,晶格平衡的建立不是瞬时的,平衡速率由下式确定^[4,54]:

$$\frac{dn}{dt} = -\frac{1}{T_1} (n - n_0) \quad \begin{array}{l} n = n_1 - n_2 \\ n_0 = n_1^0 - n_2^0 \end{array} \quad (4)$$

常数 T_1 称为纵向弛豫时间^[11];它是自旋系统与晶格之间能量转移所需要的特征时间。现在假定在平衡建立后, H_0 的方向突然改变 90° 。则在此瞬间,在和场强垂直的方向上将有一数值等于 $(n_2^0 - n_1^0)\beta g$ 的磁化强度的分量。若每一自旋确实是孤立的,那么它们都以同一频率 γH_0 环绕新的磁场取向而进动(γ 为旋磁比)。但是,事实上它们不是孤立的,而是相互影响的。某一自旋所感受到的场强不是 H_0 而是 $H_0 \pm \delta$, 此处 δ 为由邻近自旋所引起的场强。由于这些相互作用,各个自旋在 $\omega = \gamma(H_0 \pm \delta)$ 的频率范围内进动。因而有些自旋绕场强方向的进动要比另外一些快一点,在垂直于场强方向上的磁化强度分量的瞬时值最后将变为零。其值降至原值的 $1/e$ 所需的时间称为横向弛豫时间 T_2 ^[11]。和纵向弛豫相反,横向弛豫不涉及能量变化;因之,横向弛豫不引起能量流自或流向晶格。

常常，但不总是， $T_1 \gg T_2$ 。当此式成立，我们可以把自旋与晶格看成是热接触不良的两个分离系统^[4]。此时，自旋系统内部的平衡速率是以自旋-自旋弛豫时间 $\tau' = T_2$ 来表征的；自旋系统与晶格之间的平衡速率则以自旋-晶格弛豫时间 $\tau = T_1$ 来表征。

2. 线宽

在一恒定的外加磁场中，局部场强的起伏在引起横向弛豫的同时也使高低能态都派生出一列能级。我们若注意到这点（图 2），则可发现共振吸收能被一定范围的磁场所检测；也就是说，共振谱线有一明确的宽度。此宽度与弛豫过程有关；若以频率来表示，线宽的数量级常为 $1/\tau'$ 。若 τ 充分小，那么，线宽即为 $\frac{1}{\tau} + \frac{1}{\tau'}$ 数量级^[4]。

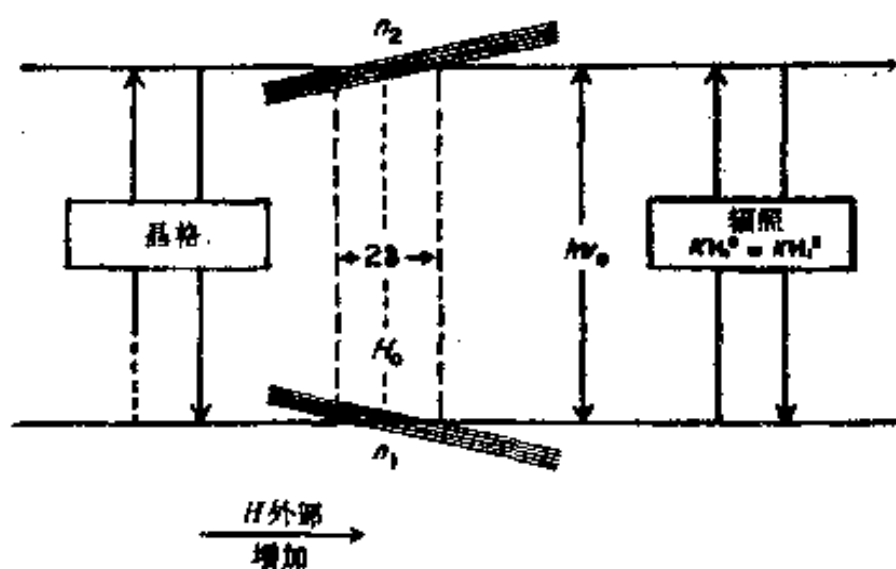


图 2 能级与弛豫。

3. 饱和^[4,5]

当存在微波辐射场时，式（4）就不完善了；而必须计入辐射-诱导跃迁。于是，可将式（4）改写为：

$$\frac{dn}{dt} = -\frac{1}{T_1} (n - n_0) - 2KH_1^2 n \quad (5)$$

式中 H_1 为辐射振幅, KH_1^2 为每秒内诱导跃迁的几率. 在稳定态

$$n = \frac{n_0}{1 + 2KH_1^2 T_1} \quad (6)$$

这样, 有两个对抗的过程来确定稳定态: 自旋-晶格弛豫[式(5)第一项]有利于使 $n_1 > n_2$ 的热平衡; 辐射-诱导跃迁[式(5)第二项]有利于使 $n_1 = n_2$ 的稳定态. 合成结果[式(6)]

取决于何者速率快一些. 依据式(6)可得出当 $\frac{1}{T_1}$ 甚大(或

H_1 甚小), 则 n 趋近于平衡分布 n_0 ; 反之, 当 $\frac{1}{T_1}$ 甚小(或 H_1 甚大), 则 n_1 趋近于 n_2 , 即 n 趋近于零.

能量的吸收速率等于高、低能态跃迁数的差值乘以 $h\nu$, 即 $h\nu KH_1^2 n$. 据式(6)乃得:

$$\frac{dE}{dt} = \frac{n_0 h\nu KH_1^2}{1 + 2KH_1^2 T_1} \quad (7)$$

因此, 当 H_1 非常小时, 能量吸收速率与入射辐照强度成正比, 但当 H_1 甚大时, 能量吸收速率就与入射辐照强度无关. 此效应称为“饱和”, 是 Beer 定律的一个违反.

4. T_1 及 T_2 的确定

顺磁样品所吸收的能量正比于 $\chi'' H_1^2$, 此处 χ'' 通常是频率的函数, 如下式^[11]:

$$\chi'' = \frac{\frac{1}{2} \chi_0 \omega_0 T_2}{1 + T_2^2 (\omega - \omega_0)^2 + \gamma^2 H_1^2 T_1 T_2} \quad (8)$$

上式中, χ_0 是静态磁化率, ω_0 为共振频率, 场强受到调制的波谱仪的输出正比于 $\chi'' H_1$ 的微商^[10]. 当 H_1 足够小, 则上式

分母中的最后一项甚小, 此时不出现饱和。那样, T_2 与微商径迹的峰-峰宽度 ΔH 有关 (图 1), 如下式:

$$T_2 = \frac{2}{3^{1/2}\gamma\Delta H} \quad (9)$$

在高功率 ($\propto H_1^2$) 时, 出现均匀加宽, 输出信号在某一确定的功率 H_{1M} 处增至极大值而后衰落下来, 我们可得^[70]

$$T_1 = \frac{1}{2T_2\gamma^2 H_{1M}^2} \quad (10)$$

对非洛仑兹型或非均匀加宽, 则上式不适用。若自旋系统在共振时是平衡的, 则出现均匀加宽。Portis 指出^[57]若均匀加宽来自自旋系统之外的相互作用, 即来自外部场的不均匀性, 那么饱和特性就大不相同了。对于均匀加宽, 强度有一极大而 ΔH 是增加的, 但对于非均匀加宽, ΔH 一般是不变的。

若自旋-晶格弛豫时间较长, 在频率 ω_m 处调制的磁场会使微商径迹发生畸变。实际上, 如果 $\omega_m T_1 \geq 1$, 而且信号是部分饱和的, 那么径迹呈现为吸收曲线^[38, 58], 或为其他形式的畸变^[31]。

C. 信号强度

1. χ_0 的弛豫

在不出现饱和的情况下, 式 (8) 分母中的第三项可略去。对之积分乃得

$$\int_{-\infty}^{+\infty} \chi'' dH = \pi/2\chi_0 H_0 \quad (11)$$

若磁矩仅由 S 确定而且居里定律成立, 我们可写出:

$$\chi_0 = \frac{Ng^2\beta^2[S(S+1)]}{3kT} \quad (12)$$

式中, N 为顺磁体的数目。这样, 自旋浓度 N 可从积分强度算出。

2. 自旋浓度

实用上，是在等同的实验条件下比较一已知信号与一未知信号的积分强度而定出自旋浓度的^[70]。假如我们分别用带撇及不带撇的符号来代表已知及未知的信号参量，则联立式(11)及(12)可得：

$$N = \frac{Ag'^2H_0'S'(S'+1)}{A'g^2H_0S(S+1)} N' \quad (13)$$

式中 A 为积分强度，对于一场强受调制的波谱仪：

$$A = \frac{1}{H_1} \int_{-\infty}^{+\infty} \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{d(\chi''H_1)}{dH} dH dH \quad (14a)$$

或用简便一些的式子：

$$A = \left| \frac{1}{H_1} \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{Hd(\chi''H_1)}{dH} dH \right| \quad (14b)$$

上述方法所采用的标准样品有 DPPH^[43] (α , α -二苯基 β 苦基-苯肼)，苯中的氧钒卟啉 I (vanadyl etioporphyrin I)^[52] 与 KCl 中的沥青^[60]。如用替换样品来进行比较，必须注意此二样品的尺寸应相仿佛并在腔中占据同样部位。如已知及未知二者在介电性能上差异甚大，例如未知者是有损耗的，则此方法无效。这时，必须采用的方法是使未知及对照样品同时插入腔内^[60,62]。

D. 超精细相互作用

1. 氢原子

原子在 S 态而又只有一个不成对电子的最简单的例子是基态氢原子(已在第 II 节, A 中讨论过)，但是即使在这个例子中，其波谱也比我们已讲述过的要复杂得多。复杂性是由于质子也有其自身的自旋角动量以及与之相应的磁矩而引起的。当磁场不存在时，质子磁矩与电子磁矩或是平行或是相

反，当二者相反时，能量最小^[27]。自旋-平行态与自旋-相反态的能级间距是很小的，为 0.05 厘米^{-1} 数量级 ($1 \text{ 厘米}^{-1} = 2.859 \text{ 卡/克分子}$)。

图 3 表示氢原子此二态的能级是怎样随磁场变化的。对于弱磁场，能态可由组合量子数 $F \equiv I + S$ 最佳地确定，此处 I 是核自旋，对于氢等于 $1/2$ (见根据 Strominger 等编纂的表 II^[63])。对于中等强度的磁场，能态主要由量子数 S 来确定，但对每个电子自旋应与核自旋 $a \pm \frac{1}{2}$ 关联。因为允许跃迁的条件是核自旋不改变，所以氢原子在以虚线表示的一条谱线分裂为两条；以虚线表示的共振强度曲线则表现为两个等强的峰 (图 3)。在一非常强的磁场中，信号在场强 $h\nu_0/g_e \equiv H_0^*$ 的两边有均等的位移；但对 α 波段而言，场强 (~ 3300 奥斯特) 并未达到强磁场的程度。例如，对陷获的氢原子^[38]，高场强信号从 H_0 向上位移了 236 奥斯特而低场强信号却向下

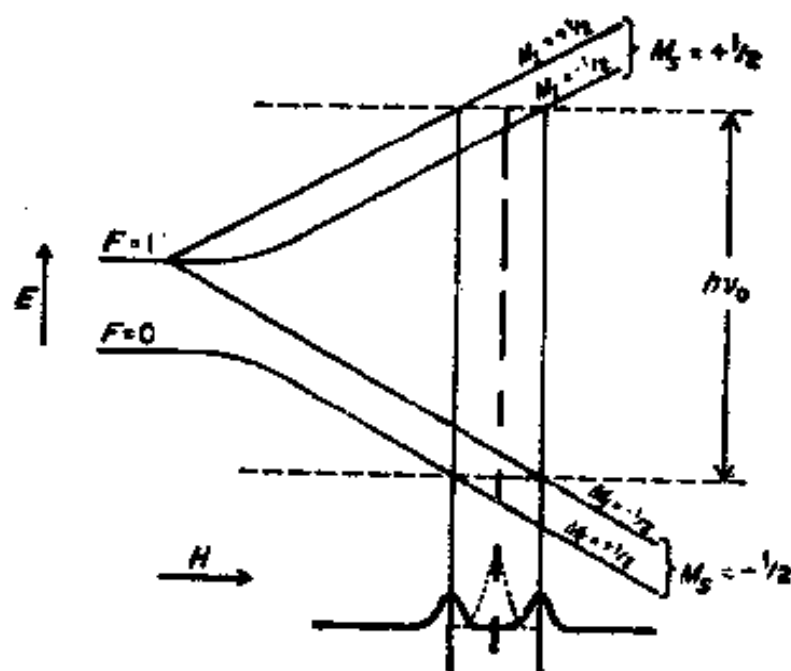


图 3 在磁场中氢原子的超精细相互作用。

* 原文如此，疑有误。据式 (2) $H_0 \equiv \frac{h\nu_0}{g_e \beta}$ 。——译者注

位移了 272 奥斯特。

2 其他原子

表 II 列出了我们感兴趣的原子的核自旋。作为一级近似,我们可用下述方程来确定允许跃迁:

$$h\nu_0 = g\beta H_0 + AM_I$$

或

表 II 核自旋与磁矩

元 素	质 量 数	丰度(%)	I	磁矩(尔格/高斯 $\times 10^{23}$)
电子	—	—	—	1,854
H	1	100.0	1/2	2.79
D	2	0.02	1	0.85
C	13	1.2	1/2	0.70
N	14	99.6	1	0.40
	15	0.4	1/2	-0.28
O	17	0.04	5/2	-1.89
F	19	100.0	1/2	+2.62
Mg	25	10.2	5/2	-0.85
Al	27	100	5/2	+3.64
Si	29	4.7	1/2	+0.55
Sc	45	100	7/2	+4.75
Ti	47	7.5	5/2	-0.79
	49	5.5	7/2	-1.10
V	50	0.25	6	3.34
	51	99.75	7/2	5.14
Cr	53	9.6	3/2	-0.47
Mn	55	100.0	5/2	3.46
Fe	57	2.2	1/2	<0.05
Co	59	100.0	7/2	4.64
Cu	63	69.1	3/2	2.22
	65	30.9	3/2	2.38
Zn	67	4.1	5/2	+0.87

$$H_c = \frac{h\nu_0}{g\beta} - \frac{A}{g\beta} M_I \quad (15)$$

式中 M_I 取所有 $2I + 1$ 个各可能值， A 取决于核。这样，按照式 (15)，对氘 ($I = 1$) 我们预期有 (也检测到) 三条谱线 ($M_I = 1, 0, -1$)，但是，当然，其劈裂是不同于氢的。

A 的量值正比于核磁矩除以 I ，再乘以核所在处电子的 ψ^2 ^[38]。鉴于此，原则上我们可以根据多原子系统的 A 值描绘出核所在处不成对电子的密度。

[读者也许会预期波谱的所有超精细组分都是在相同的程度下饱和的。但通常不是这样，例如，低温时氘的超精细谱线强度在饱和条件下是不相等的^[39]。]

E. 相互作用

1. 自旋哈密顿函数

对于一个完全自由的没有核自旋的基态原子或离子，其能级可由下列形式的扰动哈密顿函数精确地表示：

$$\mathcal{H} = \beta H(L + 2S) \quad (16)$$

求其解，可得能级表示式 (1)，式中 g_i 为一比例常数用来确定在磁场中能级的分离程度。

现在我们来考虑晶体中近邻全是氧离子的某一离子；例如 Cr^{3+} 的基态。自由离子的能级被近邻氧离子的强电场所劈裂，描述基态的波函数与自由离子的波函数很少相似。实际上，电子的运动因受到约束而不再具有 d 电子的轨道运动特征。因此，晶体中 Cr^{3+} 的基态与其说是 F 态离子的不如说是 S 态离子的^[27,28]。自旋通过自旋-轨道耦合而受到轨道运动的约束，因而对轨道运动的任何强烈制约也要使自旋受到制约(不很强烈)。当我们施加一磁场时，制约就明显了。磁场的效应通常取决于它相对于电场的方向；即相对于晶轴的方向。

向。对某些方向，自旋很容易顺着磁场取向；而对另外一些方向自旋很难顺着磁场取向。从而，由于电场的各向异性，所以 g 常常是各向异值的。同样的效应也使超精细相互作用受到影响，也使其各向异性。

在许多情况下，晶场是轴向对称的。那时，基态离子(不再是自由的了)的相对能级可由下列形式的哈密顿函数确定^[8]：

$$\mathcal{H}_1 = DS_z^2 + g_{\parallel}\beta S_z H_z + g_{\perp}\beta [H_x S_x + H_y S_y] + AI_x S_x + B(I_x S_x + I_y S_y) + PI_z^2 \quad (17)$$

上式称为“自旋哈密顿函数^[1]”。第二及第三项计及 g 值的各向异性；即平行与垂直于晶轴各有不同的值。第四*及第五项计及各向异性的超精细相互作用。第一项反映了在晶体的电场中(甚至无磁场时)能量依赖于 S_z 。最后一项计量在核所在处的四极场与核自旋的相互作用；这通常是次要的。Bleaney 已计算出式(17)在强场近似条件下的能级^[9,47]。从这些方程及 Ingram 的文章^[37]，可以计算出与对称轴成任意角度 θ 的共振位置及 $D, g_{\parallel}, g_{\perp}, A, B, P$ 和 S 诸参量的值。

当我们逐项地来考察式(17)时，其注释就很简单。举例来说，当考虑只有含 g 的项有意义时，那么，在 $S = \frac{1}{2}$ 时，我们可将式(17)写成：

$$h\nu_0 = g\beta H_0 \quad g = (g_{\parallel}^2 \cos^2\theta + g_{\perp}^2 \sin^2\theta)^{1/2} \quad (18)$$

对于场与对称轴之间的所有固定夹角 θ ，我们得到的都是一条谱线，但当 θ 从 0 变化至 $\pi/2$ 时谱线的位置从 $H_{\parallel} = h\nu_0/g_{\parallel}\beta$ 移至 $H_{\perp} = h\nu_0/g_{\perp}\beta$ 。

藉自旋哈密顿函数之助，依据少数几个参量及选择定则

* 原书为第三及第四项，按式(17)应为第四、第五项

$\Delta M_s = 1$, $\Delta M_l = 0$, 我们甚至可以描述相当复杂的波谱。理论学者已向我们揭示这些参量与顺磁质结构的关系^[1,3,4,6,7,15,26,27,30,50,54], 因此, 对这些谱项的分析就可以使我们更好地了解我们所感兴趣的系统的性质。

III. 固体中的共振

A. 过渡元素的离子晶体中的共振

1. 晶场劈裂^[6,16,27,53]

取一级近似, 许多过渡金属(M)的化合物或络合物是金属在八面体的中心而角上则是偶极子或离子配位体。两类轴向畸变经常叠加在基元结构之上(图4)。第一种情形, 沿四重轴Z的配位体和 在 xy 平面上的四个配位体相比, 距M或远一些或近一些; 这称为“正方畸变”。第二种情形, 垂直于三重轴BB'的两个三角形面上的配位体会移向或离开M从而破坏了八面体的对称性; 这称为“三角畸变”。

图5表示在有一个d电子的气体离子例如 Ti^{3+} 中有相等占据几率的五个 $3d$ 轨道的图象

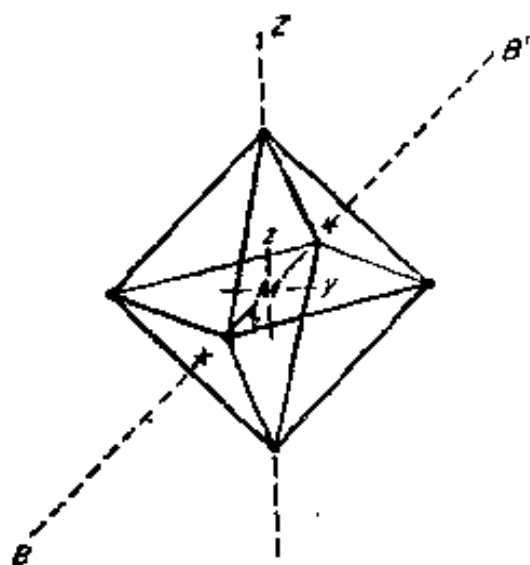


图4 在八面体环境中的正离子。

我们来考虑六个配位体, 比如说氧离子, 沿着各个直角坐标逼近时会发生什么情况。假如配位体实际上是一个负电荷, 那么在 d_z^2 或 $d_{x^2-y^2}$ 轨道中的电子将不太稳定, 就是说比在其他轨道中的电子有较高的能量。图6用能级图表示出这些结论。虚线代表在由球形场

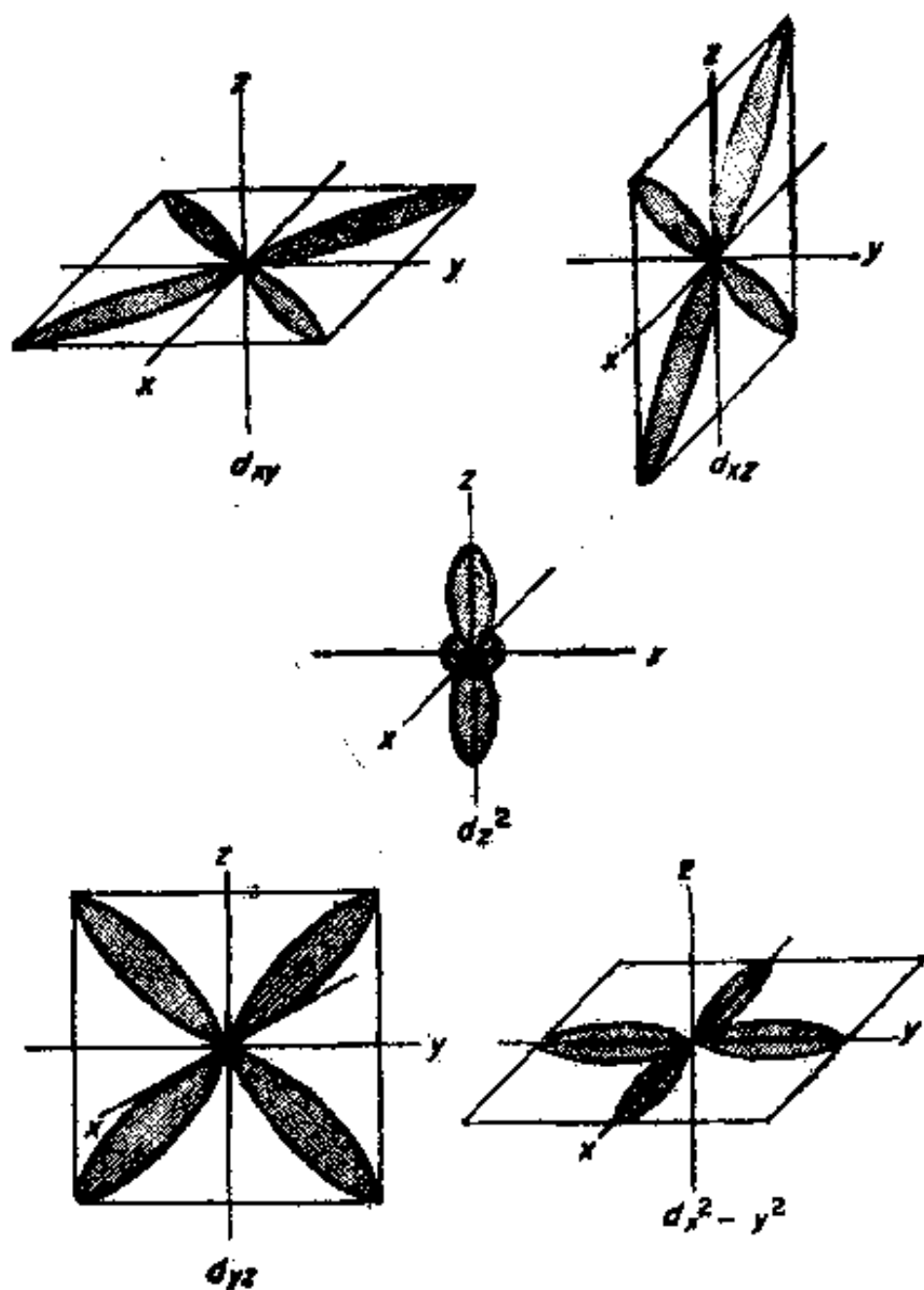


图5 d 轨道图象.

中所有 d 轨道的能级；实线代表在与指明的对称性相一致的场中的能级。读者可自行校验沿着四方晶轴的压缩会导致图6所示的结果。

2. 晶场稳定能量^[6,27,30,33]

习惯上用 t_{2g} 标记在八面体场中的低轨道；以 e_g 标记高

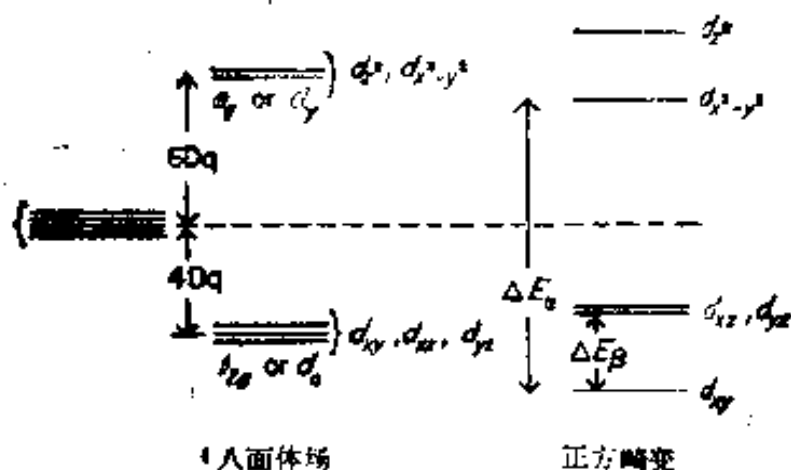


图6 晶场中 d^1 离子的能级。

能级。与原子结构中的原理相似^[32]，我们设想在八面体中一 d^n 离子的最低能态可由 t_{2g} 及 e_g 轨道的“占有数”来确定。有两种极限情况。若晶场， $10D_q$ ，是很强的，则电子即使化费出自旋配对所需能量也要去占据最低的能级。这称为“强场情况”。若晶场稍许弱一些，则电子可能在没有成对自旋的情况下去占据最低能级，这称为“弱场情况”。

首先考察在弱场中的离子。表 III 列出了 t_{2g} 及 e_g 能级的预期占有数。晶场稳定能量的总和，即比球对称场降低的能量列于表的最后一列。注意此处对每个被占据的 t_{2g} 能级下降 $4D_q$ ，而对每个被占据的 e_g 能级则上升 $6D_q$ 。

对于在强场中的离子，即使形成成对自旋也首先占据最低能级。这样， d^4 ； d^5 ； d^6 及 d^7 离子有与 t_{2g}^4 ； t_{2g}^5 ； t_{2g}^6 及 $t_{2g}^6e^1$ 相对应的结构；其晶场稳定能量 (CFSE) 相应为 $-16D_q$ ， $-20D_q$ ， $-24D_q$ ，及 $-18D_q$ 。增加的 CFSE 有一部分被引起成对自旋所需的能量损耗所抵消^[6, 30, 53]。

3. 基态项

表 III 中所列占有数的组态与原子结构中的组态相似。例

表 III 在弱八面体场中的基项

d 电子数	占有数	轨道简并度	自旋简并度	基态项	预期 CFSE ^a (Dq)
1	(t_{2g})	3	2	${}^2T_{2g}$	-4
2	$(t_{2g})^{2b}$	3	3	${}^3T_{1g}$	-8 ^b
3	$(t_{2g})^3$	1	4	${}^4A_{1g}$	-12
4	$(t_{2g})^3(e_g)$	2 ^c	5	3E_g	-6
5	$(t_{2g})^3(e_g)^2$	1	6	${}^6A_{1g}$	0
6	$(t_{2g})^4(e_g)^2$	3	5	${}^3T_{1g}$	-4
7	$(t_{2g})^4(e_g)^{2b}$	3	4	${}^4T_{1g}$	-8 ^b
8	$(t_{2g})^4(e_g)^3$	1	3	${}^3A_{2g}$	-12
9	$(t_{2g})^4(e_g)^3$	2 ^c	2	2E_g	-6

a 此处 CFSE 代表晶场稳定能量。

b 对于 d^2 及 d^7 离子来说,电子之间的相关作用力实际上导致 t_{2g} 及 e_g 能级的占有数为一分数,对于 d^2 离子, t_{2g} 及 e_g 的占有数实际上是 $\frac{6}{5}$ 及 $\frac{1}{5}$ 而不是 2 与 0;对于 d^7 离子则是 $\frac{24}{5}$ 及 $\frac{11}{5}$ 而不是 5 与 2。这些非整数的占有数使晶场稳定能量受到影响,使之实际上是 $-6Dq$ 。

c 参见正文。

如,组态 t_{2g}^2 与早先在第 II 节, A 中讨论过的组态 d^2 具有相同的限制。在该节中,我们曾说明在考虑了洪德定则,不相容原理及自旋-轨道耦合后,可以对离子的最低能态进行精确得多的描述。对在八面体晶场中的离子也适用同样的步骤。

有三重轨道简并的 t_{2g} 能级可看做一个 P 能级那样来处理,不过,在讨论自旋-轨道耦合时,对这些能级 λ 应取相反的符号^[28]。有两重简并的 e_g 能级在原子结构中没有相似的能级,但可看成两重简并的 S 能级那样来处理^[18] [在任何实际系统中, e_g 能级对杨-特勒 (Jahn-Teller) 畸变十分敏感^[28,31];这意味着在有一个或三个 e_g 态电子的任何离子中,畸变可能会引出两个分离的非简并态]。

按照上边的叙述,在表 III 中我们列出了在弱晶场中基

态离子的轨道及自旋简并^[12]。今对一 t_{2g}^3 离子进行分析。最大多重性要求 $S = 1$ ，因而是三重自旋简并。符合泡利原理的最大“ L ”值是1，因而是三重 $(2L + 1)$ 轨道简并。同样，我们可推论出半填满的 t_{2g} 壳层的 t_{2g}^3 是无轨道简并的。表III中倒数第二列列出基态的通用标记^[16,27,50]。在这些符号中， A 对应于轨道非简并能级， E 对应于二重轨道简并， T 对应于三重轨道简并。

根据以上方式，可以很容易地将基态上的自旋-轨道耦合效应约略估算出来。举例来说，一 t_{2g}^2 离子的 T_{1g} 项，相应于不同的“ L ”及 S 组合，其有效 J 值可为2, 1或0。基态上的自旋-轨道耦合效应或强杨-特勒畸变^[12,28]已在图7中表明。在各个能级上标明了简并数。要注意对所有情况总简并数都是由表III中的自旋简并与轨道简并的乘积定出来的。

对于图7中的 d^3 、 d^4 、 d^5 、 d^8 及 d^9 离子，假如其轨道简并完全被环境效应所排除，那么基态简并就如所列出的那样。对过渡元素的离子，这种情况通常会出现；这时，我们说轨道

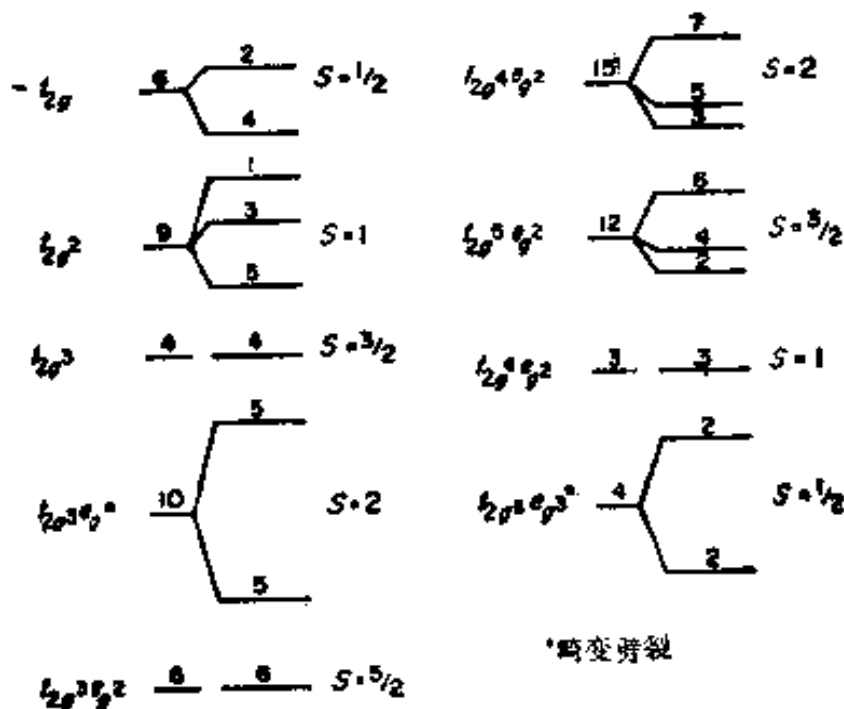


图7 八面体场中离子的基态能级。

动量受到抑制而磁性由自旋单独决定。与此相符，上述离子的 ESR 波谱的样子，假若在自旋哈密顿函数中有效 S 等于自由离子时，则和所预期的一致。

对于 d^1 、 d^2 、 d^6 及 d^7 离子，图 7 列出的最低能态简并不和所预期的只有自旋的情况相符。理论指明^[4,37]，这些没有自旋-轨道耦合而有轨道简并的离子，很可能有小小的畸变以除去轨道简并，而使离子处于二重简并态（假如有偶数电子，甚至处于单重态）。当此情况出现时，此离子就像是一个在基态的有效自旋为 $\frac{1}{2}$ 的离子。不过，假如畸变较小，例如说当离子处在近似八面体对称的晶体中时，最低能级具有十分靠近的邻近能级而明显地使波谱受到影响。

4. 四面体场^[30,33]

假如所考虑的离子是被处于四面体角上的配体所围绕，则图 6 中八面体的能级要倒转过来。仅基于此，可为在四面体环境中的离子编制一个与表 III 类似的表。读者不用费什么气力就可校验出从 d^1 至 d^9 的各弱场基态项相应是 2E_g 、 ${}^3A_{2g}$ 、 ${}^4T_{1g}$ 、 ${}^5T_{2g}$ 、 ${}^6A_{1g}$ 、 5E_g 、 ${}^4A_{2g}$ 、 ${}^3T_{1g}$ 、 ${}^2T_{2g}$ 。

5. S 及 g 值

表 IV 概括的参量得自近似八面体环境中过渡金属离子的自旋哈密顿函数。 S 值对所有情况都与前一节中所预期的相符，而 g 值却并不是在任何情形下都等于 g_e 。

g 值与 g_e 的偏离提供了一种方法去量度基态的轨道动量对磁矩的影响。假如我们仅考虑基项，对一种离子如 Cr^{3+} 来说， g 值确实有两个值。计算磁场中的能级以及基态的自旋-轨道耦合效应时，我们必须考虑高能态的相互作用。自

旋-轨道耦合愈强, 这些高能态的作用就愈重要; 在给定的耦合强度中, 那些离基态较近的高能态最显得重要. 因此, 对 g 值常用下式表示, 也就不会觉得奇怪了,

$$g = 2.00 - \frac{\alpha\lambda}{\Delta E} \quad (19)$$

式中 α 是一数值因子, 其范围约自 2 至 8; λ 是自旋-轨道耦合系数, 而 ΔE 是至某一高能态的能量间隔 (α 及 ΔE 的近似值可由理论确定, 通常, 随 g_{\parallel} 和 g_{\perp} 而不相同.)

现在我们来考察表 IV 中的数据. 前此, 已指出 d^3 、 d^4 、 d^5 、 d^6 及 d^9 离子的高能级要比 d^1 、 d^2 、 d^6 及 d^7 离子的高能级相对远得多. 依据式 (19), 我们得出前者的 g 值较后者的更接近于 g_e . 还值得注意, 对 d^8 及 d^9 离子, g 值偏离 g_e 是正的且较大; 而对 d^3 及 d^4 离子, g 则以负的且较小的值偏离于 2.

表 IV 在近似八面体环境中过渡金属离子的哈密顿函数参量

离子	S	g_{\parallel}	g_{\perp}	D(厘米 ⁻¹)	B(厘米 ⁻¹)	A(厘米 ⁻¹)
Ti ³⁺ (d^1) ^b	1/2	1.25	1.14	—	—	—
V ³⁺ (d^2)	—	—	—	—	—	—
Cr ³⁺ (d^3)	3/2	1.98	—	0.045	—	—
Cr ²⁺ (d^4) ^c	2	1.95	1.99	2.24	0.10	—
Mn ²⁺ (d^5)	5/2	2.00	—	0.027 ^d	0.003	-0.0092
Fe ²⁺ (d^6) ^b	1/2	8.97	0	—	—	—
Co ²⁺ (d^7) ^b	1/2	5.82	3.44	—	—	0.0184 0.0047
Ni ²⁺ (d^8)	1	2.29	—	1.93	0	—
Cu ²⁺ (d^9)	1/2	2.22	2.23	—	—	0.0021 0.0028

- a' 引自参考文献[12].
- b 仅在低温时检测的磁谱.
- c 非八面体环境.
- d 零场劈裂规范需有非典型项.

这从式(19)也可看出。据表IV,我们发现 λ 值对于 d^4 及 d^8 离子是正的且较小,而对 d^3 及 d^9 离子则是较大的负值。

对于 d^4 、 d^6 及 d^7 离子, g 值自2的偏离相当大;正如预期,该处离子的高能级是很靠近的。再次提请注意从 $g=2$ 算起的偏离方向是按 λ 的符号而定的(表I)。

高能级的位置不仅使 g 值受到影响,同时也使自旋-晶格弛豫时间 τ 也受到影响。晶格的热能是以振动形式呈现的,和轨道简并态有强烈相互作用的晶场因这些振动而发生变化。但是,通常,基态是轨道非简并的;由之,晶格振动靠高能态来和自旋系统耦合。当高能态靠近基态而 λ 较大时,高能态对基态的耦合非常显著。因此,对 d^4 、 d^6 及 d^7 离子,除了 g 值较大地偏离于2以外,我们还可预期自旋-晶格弛豫时间是相当短的。先前已指明,很短的 T_1 会使共振线加宽,甚至使得波谱观察不到;除非在低温时,那时 T_1 就变得长一些了**。对于表IV中的 d^4 、 d^6 及 d^7 离子,检测所得是与预期相符的。

对 g 值中所包含的内容也许最好是用 d^1 离子作为例证来描绘。在一近似八面体场中, Ti^{3+} 的 T_1 很短以致仅在近于液氮的温度下才能检测到共振。对于 d^1 离子 $V^{4+[2]}$ 及 $Cr^{5+[26]}$,无论如何,配位基中总有一个比其他五个更靠近些。在这样一个畸变场中(图6),计算出来的 g 值是^[7]:

$$g_{\perp} = 2 \left(1 - \frac{\lambda}{\Delta E_g} \right) \quad (20)$$

$$g_{\parallel} = 2 \left(1 - 4 \frac{\lambda}{\Delta E_a} \right)$$

* 原文如此,按表IV数据, d^3 应为 d^4 。

** 可断言此效应使得近似八面体环境中的 d^1 离子即使在甚低的温度下也检测不到波谱。

式中, ΔE_x 及 ΔE_y 已在图 6 中标出. ΔE_x 及 ΔE_y 的值可用光谱来确定. 举例来说, 仅仅根据光谱, 对 $\text{VO}(\text{H}_2\text{O})_5^{2+}$ 可预期 $g_{\perp} = 1.983$ 及 $g_{\parallel} = 1.940$. 即 $\bar{g} = \frac{1}{3} g_{\parallel} + \frac{2}{3} g_{\perp} = 1.969$; 而实测值为 $\bar{g} = 1.962$. 对溶于 TiO_2 中的 V^{4+} , 此时场十分近似于八面体, 我们可预期 ΔE_y 会较小而 ΔE_x 则较大, 而此效应必使 g_{\perp} 较小而 g_{\parallel} 较大; 实验得出 $g_{\perp} = 1.914$ 而 $g_{\parallel} = 1.957^{[6]}$. 在第一例中, $g_{\perp} > g_{\parallel}$; 第二例中 $g_{\perp} < g_{\parallel}$. 因此, g 值对环境是十分敏感的.

6. 零场劈裂

考虑在轴向对称的晶场中一个 $S \neq \frac{1}{2}$ 的而且轨道非简并的基态离子. 假如没有自旋-轨道相互作用, 那么 g 精确地等于 g_e , 而波谱将呈现一条谱线 (假定没有超精细相互作用)^[27]. 而当有自旋-轨道相互作用时, 那么即使磁场不存在, 每对 \pm 取向的自旋也各自占据分开的能级; 例如 $S = \frac{3}{2}$, 则有两组对应于 $S = \pm \frac{3}{2}$ 及 $S = \pm \frac{1}{2}$ 的能级. 这种与式(17)中的 D 项相联系的劈裂, 常在 1 厘米^{-1} 或更小的数量级. 在这种情况下, 高、低能级二者都对波谱有贡献.

图 8 表示在八面体环境中具有正方或三角畸变的一个 $S = \frac{3}{2}$ 、 $g = 2$ 的离子, 其能级与磁场的关系 (此图仅在 $g\beta H \gg D$ 时才是正确的; 参见图 15). 如所预期, 劈裂依赖于磁场相对于晶轴的取向. 与此相应, 我们得到两组能级, 一组对应于 $\theta = 0$; 另一组对应于 $\theta = 90^\circ$. 可看出会有三种预期的跃迁 ($\Delta M = \pm 1$). 当角度从 0° 开始向上增加时, 三条线同时移动, 在 $\theta = \cos^{-1}(1/3)^{1/2}$ 时合并, 继之, 再分开, 进而得

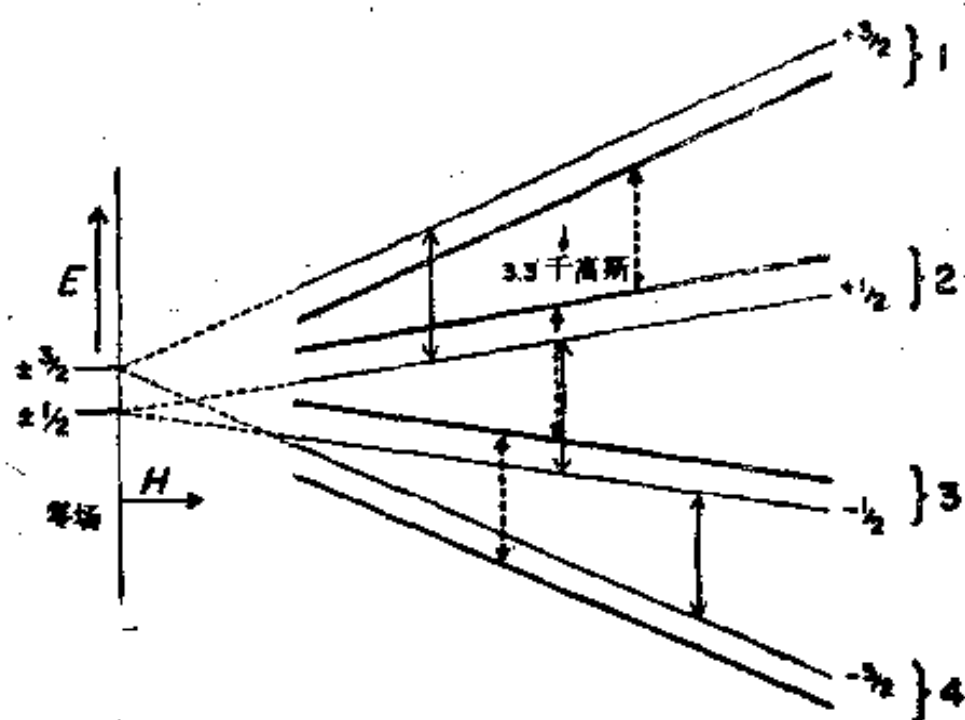


图 8 加在零场劈裂之上的强磁场效应;细实线表示 0° 而粗实线表示 90° 。出在 90° 时的波谱^[7,39]。

B. 其他晶体中的共振

1. 色心

当用 X 射线或 γ 射线来轰击离子固体时，晶体往往是带色的，其色心经常显示电子自旋共振。对碱金属卤化物及氧化镁进行过详细的研究^[4,57]。在 KCl 中来自这些 F 心（阴离子空位）的信号是宽的且定位在 $g = g_r$ 附近。宽度当归因于电子与钾离子核自旋之间的相互作用^[57]。利用双共振技术进行实验可确定超精细相互作用因子。此结果也可认为实际上 F 心处电子波函数的弥散已足够引起电子与所有邻近钾离子产生相互作用^[4]。

2. 半导体

已在许多种半导体中检测过发自施主能级中的电子以及传导电子的 ESR^[20,43,45]。对掺杂的硅样品^[26]，传导电子及施

主电子二者都有与 g_s 相近的 g 值。例如对铋施主 g 值是 2.0003 而此时传导电子的 g 值是 1.99875。通常,发自施主电子的共振出现显著的与施主核的超精细相互作用,而发自传导电子的共振则否。量度它们与施主原子及宿主晶格原子的超精细相互作用的大小,可以得到在每个核处的电子密度图^[20]。所得结果揭示:施主电子云与在真空中原子的电子云相比是大大地耗尽了,从而进一步证实了当前的半导体理论。

对其他半导体如氧化锌^[43]及硫化锌^[45],仅知其粉末波谱。对氧化锌,信号在 $g = 1.96$ 处出现;对氯化物掺杂的硫化锌则在 1.76 处。铝掺杂或镓掺杂的氧化锌样品在 -196°C 时不出现超精细相互作用,即使所有施主全都有核自旋也罢。这样就弄不清楚信号到底是传导电子还是施主电子引起的。

3. 导体

已在许多碱金属及少数其他金属如铍及锡中检测过发自传导电子的共振^[4,17,21,72]。在一般情况下,可从信号强度来度量顺磁性;但对金属,顺磁性却不由式(12)决定。

发自金属的电子自旋共振并不总能检测到。线宽决定于自旋-晶格弛豫时间,而后者是随着 λ 的增大而减小的。对重金属, λ 通常是相当大的;因此可使发自这些金属的信号宽到检测不出来^[4]。

当样品的颗粒大小小于集肤深度的时候,发自传导电子的信号才是简单的(集肤深度是量度微波场透入深度的一种特征长度)。对典型金属,此深度大于 10^{-4} 厘米;因此,对催化有意义的金属颗粒,只要它们是相互隔开的,集肤深度效应就是不重要的^[60]。

利用 ESR 技术已检测过发自过渡金属例如锰的内壳层电子的信号^[4]。当信号是得自铁磁物质例如铁时,则称“铁磁

C. 分子自由基的电子自旋共振

1. g 值

表 V 列出了一些简单的自由基的 g 值。对于一定的自由基, 其 g 值受到环境的很大影响。从这些数据看来, 虽然某些原子以及少数双原子分子的 g 值和 g_e 是大不相同的, 但许多复杂的多原子分子的 g 值却很接近于 g_e ^[36]。看来, 在多原子分子中有强的非对称场时, 轨道角动量被有效地猝灭了, 因此 g 值接近于仅有自旋时的值。

表 V 自由基(根)的代表性 g 值

基(根)	g_x	g_y	g_z	参考文献
H 自由		2.002256 ^a		[38]
H(CH ₄ 中)		2.00207 ^a		[38]
N 自由		2.00215 ^a		[38]
N(CH ₄ 中)		2.00203 ^a		[38]
CH ₃ (CH ₄ 中)		2.00242 ^a		[38]
HCO	2.0041	2.0027	1.9960	[3]
Cl ₂ ⁻	2.043	1.9909	2.0098	[64]
O ₂ ⁻	2.00	2.00	2.17	[64]
NO ₂ (NaNO ₃ 中)	2.0057	1.991	2.0015	[64]
NO ₂ (Ar中)	2.0037	1.990	2.0037	[64]
O ₂ ⁻	2.0025	2.0174	2.0013	[64]
F ₂ Cl ₂ Br(气体)		1.3333 ^a		[67]

^a 对称 g 值。

2. 与束缚氢原子的超精细相互作用

我们在前面(图 3)已看到在氢原子($I = \frac{1}{2}$)中电子的超精细相互作用引发两条共振谱线而不是一条。若某自由

基具有几个氢原子，那么电子与每个核都有相互作用。这导致两个效应：首先，因为在核处电子浓度较小因而发自任一氢原子的超精细劈裂通常较小；其次，超精细相互作用不止引发两条谱线。

由 n 个氢原子引起的超精细结构可以设想为每个氢原子相继地引起共振谱线的双重劈裂的结果（假定强场方程成立）。这样，若有 n 个相互作用不等同的氢原子，我们应看到 2^n 条强度相等的谱线。但是，如此复杂的波谱却很少有，因为总有一些氢原子是等同的。

现以图 9 所示的劈裂图来说明上述观点（将书转过 90° ）

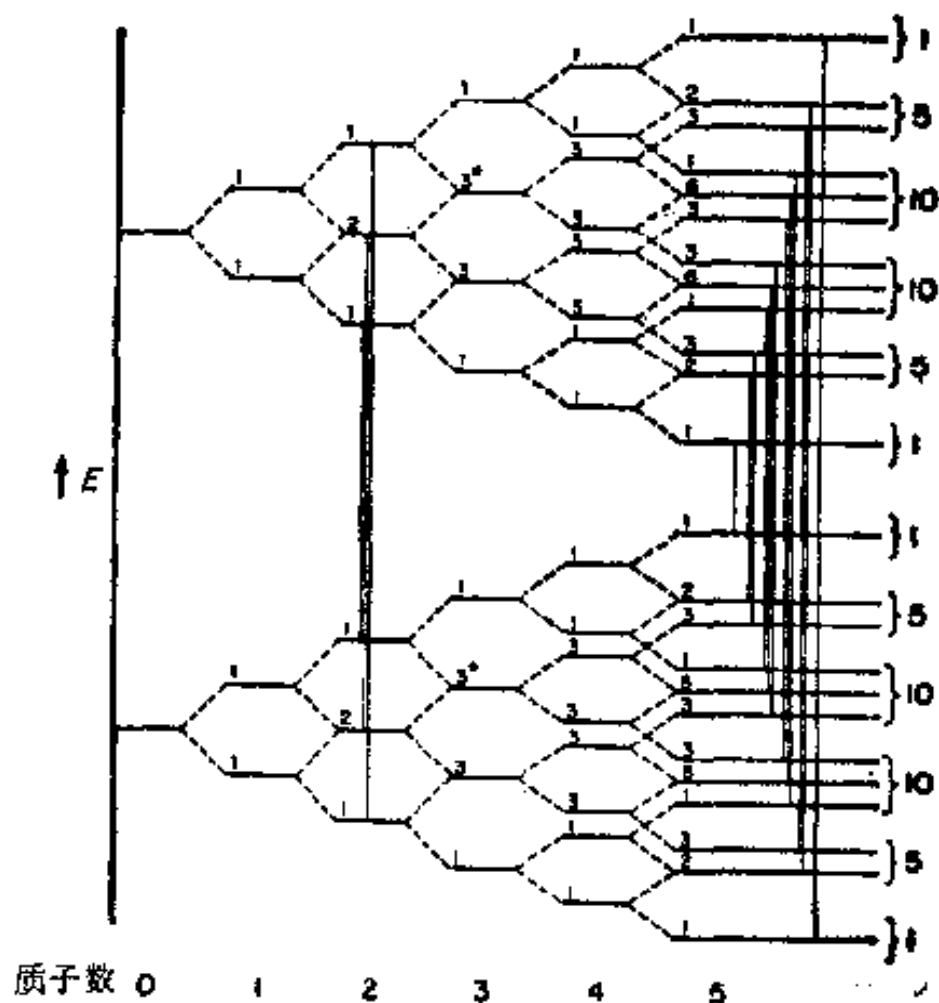


图 9 有五个束缚氢原子的基的超精细劈裂。

并注意上面或下面一列能级)。首先来考虑 -CH_2^+ 离子的波谱。第一个氢原子将共振线劈裂为二，第二个会将每个组分再劈裂为二。但假如两个氢原子劈裂是相同的，我们得到如图9所示的能级图，图中四个能级中有两个是简并的。跃迁在 $\Delta M_I = 1$ 及 $\Delta M = 0$ 时出现；由之，我们可得到（如已指明）三条共振线对称地排列在 g_e 附近。而由两个能级所引发的中心谱线的强度则将大一倍。

图9也指明了有五个氢原子的自由基的劈裂结构。前一组三个(1、2、3)之间而后一组两个(4'、5')之间是相互等性的，但此二组的劈裂常数则不同。这样一个分子[即自由旋转的 C_2H_5]的12个允许跃迁的强度也在劈裂图中用1、2、3等等数值标出。假如所有氢原子都是等同的，那么我们总共获得相对强度为1、5、10、10、5、1的6条线。注意依此法计算超精细劈裂，其相对强度的总和等于共振线组分的数目即(2)⁵。

对低温下的烷基的全面研究可参看参考文献[22]。

严格地讲，如在第II节，D中指出的，超精细组分的间距并不精确地相等。此外，若出现四极相互作用，则禁止跃迁 $\Delta M_I \neq 0$ 也可出现^[36,37]。但对烷基来说，通常这种情况并不突出。

IV. 各向异性效应

A. 单晶

1. 公式^[2,47,54]

若设 P 为零且仅考虑自旋哈密顿函数[式(17)]中的对角线项，则在轴向对称场中，能级由下式给出：

$$\begin{aligned}
E[M_s, M_t] = & \bar{g}\beta HM_s + aM_s M_t \\
& + \left(\frac{D}{2} M_s^2 + \frac{1}{3} b M_s M_t + \frac{1}{3} \Delta g \beta H M_s \right) \\
& \times (3\cos^2\theta - 1)
\end{aligned} \tag{21}$$

式中, $\Delta g = g_{\parallel} - g_{\perp}$ 而其他符号前面都已用到过了。对高场且当 Δg 、 b 及 D 都较小时, 此近似方程最适用。根据选择定则, $\Delta M_s = 1$ 及 $\Delta M_t = 0$; 因而对一自 M_s 至 $M_s - 1$ 的跃迁, 此处 M_s 是 $2J + 1$ 个可能值中的一个, 我们得到一系列由下式确定的谱线:

$$\begin{aligned}
h\nu_0(M_s \rightarrow M_s - 1) = & \bar{g}\beta H + aM_s \\
& + \left\{ D \left(M_s - \frac{1}{2} \right) + \frac{1}{3} b M_s + \frac{1}{3} \Delta g \beta H \right\} \\
& \times \{3\cos^2\theta - 1\}
\end{aligned} \tag{22}$$

下面, 我们将把含 $(3\cos^2\theta - 1)$ 因子的那一项称为非对称项。

若 Δg 或 b 较大, 可用 Bleaney 提出的更为精确的式子^[9,47]。若强场近似不成立, 则需更详尽的分析(参见参考文献^[15])。

B. 粉末与玻璃状物

1. g 值

今就一个 $S = \frac{1}{2}$ 且无超精细相互作用的离子来研究非对称项。对单晶来说, 单共振线的位置随角度 θ 之变化而转移(见图 10)。然而, 在一多晶物质中, 存在晶轴的各种取向。这样, 每种取向都对波谱有贡献。要得到总波谱, 我们必须先求出某一随机定向的波谱乘以晶粒在此取向的百分率, 然后把各种取向的贡献全部加起来。如果所有取向都是可能的, 那么晶轴取向和磁场交角为 θ (在 $d\theta$ 内) 的几率等于在单位

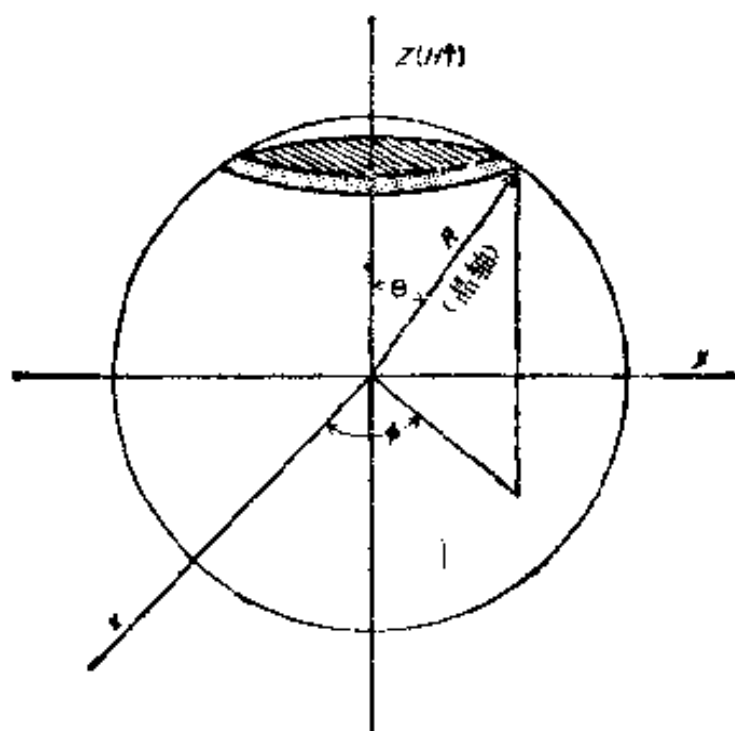


图 10 晶轴相对于磁场的取向。

球上晶轴所对面积的比值*(见图 10); 即:

$$P(\theta) = \frac{1}{2} \sin \theta d\theta \quad (23)$$

这样, 对于给定的 $d\theta$, 晶粒垂直于晶轴取向比平行于晶轴取向更有可能。据式 (18), 上式可不用 θ 而改用 g_{\perp} , g'' 及共振场强 H 来表示。这时, 函数 $P(H)$ 有如图 11a 所示的形式。对一多晶样品, 可得如图 11a 底部所示的全部共振。在 H_{\perp} 附近做出贡献的晶粒要比在 H_{\parallel} 附近做出贡献的多些 (参看参考文献 [10])。对非对称项中的任何因子都可获得相似的结果。

检测到的共振是图 11a 底部有确定线宽的共振与 $P(H)$ 的乘积。由此得到的吸收信号如图 11b 所示, 而微商径迹则示

* 原文如此, 疑有漏字。按晶轴取向在立体角 $d\Omega$ 之内的几率当与 $d\Omega$ 成正比。而按图 10, 球上圆形面积元之面积为 $2\pi R^2 \sin \theta d\theta$; 则此面积所对应之立体角为:

$$d\Omega = \frac{2\pi R^2 \sin \theta d\theta}{4\pi R^2} = \frac{1}{2} \sin \theta d\theta.$$

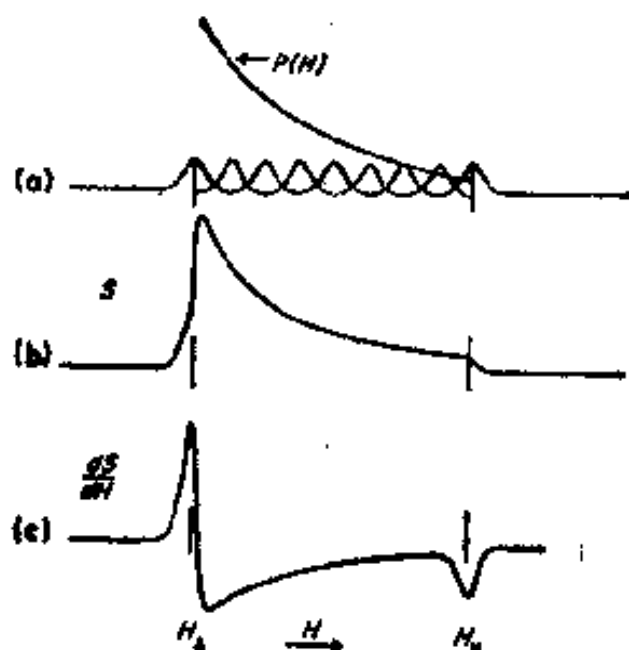


图 11 各向异性效应(图解式): (a) 得自粉末的共振(见正文),
(b) 粉末的吸收曲线, (c) 粉末的微商径迹.

于图 11c, 经上述分析似可看清楚在微商径迹中第一个及最后一个峰值分别对应于 $H_{\perp}(g_{\perp})$ 及 $H_{\parallel}(g_{\parallel})$. Kneubühl^[42] 曾用比较多晶样品与单晶样品的结果而来检验此方程, 他所得的结果是相同的; 实验误差在 ± 0.001 之内, 此分析更详尽的细节(包括推广到有三个主 g 值的样品)可在其他资料中找到^[42,61].

2. 超精细相互作用

图 12a 表示在式 (22) 中非对称为零的 $-\text{CH}_2^+$ 基的综合波谱, 如前面所指出过的, 三个超精细信号的强度之比为 1:2:1.

图 12b 表示 g 值是各向异性的而相互作用是各向同性的一个 CH_2^+ 根的综合波谱, 注意每一超精细组分有平行的非对称性; 同时双峰在每一信号的前面.

图 12c 表示超精细相互作用是各向异性^[14]而 g 值是各向

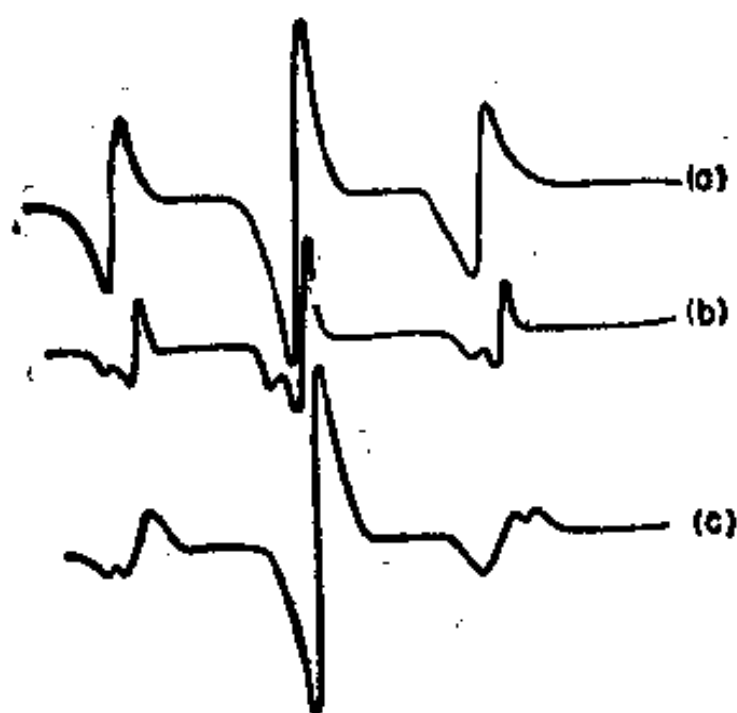


图 12 $\text{CH}_3\dot{\text{C}}$ 的超精细相互作用(图解式): (a) 各向同性的相互作用-各向同性的 g , (b) 各向同性的相互作用-各向异性的 g , (c) 各向异性的相互作用-各向同性的 g .

同性的 $\text{CH}_3\dot{\text{C}}$ 根的综合波谱。有些图样值得注意：首先，中间峰没有非对称。其次，信号强度比不再是 1:2:1。最后，和 g 值非对称比较，在中心两边所显示的非对称性是不一样的，即对第一个超精细组分双峰是超前的；而对最后一个超精细组分则是落后的。换句话说，波谱有一翻转中心。这是由于中间组分的非对称项为零；而总超精细项自低组分到高组分改变了符号。

最后，考虑仅有一个氢原子的基(根) $\left[S = \frac{1}{2}\right]$ ，其 g 值及超精细均非对称的情况[式(22)]。设 b 及 Δg 都是正的。那么，当 $M_I = \frac{1}{2}$ ，非对称因子中的两项是相加的；当 $M_I = -\frac{1}{2}$ ，则此二项部分抵消。这意味着当 $\Delta g\beta H$ 及 bM_I 二者可比较时，一个组分的非对称性比另一个大得多。图 13

为 Adrian 等所得的甲酰基波谱的两个组分^[3]。对此自由基，超精细相互作用及 g 值都是各向异性的。可以清楚地看出，高

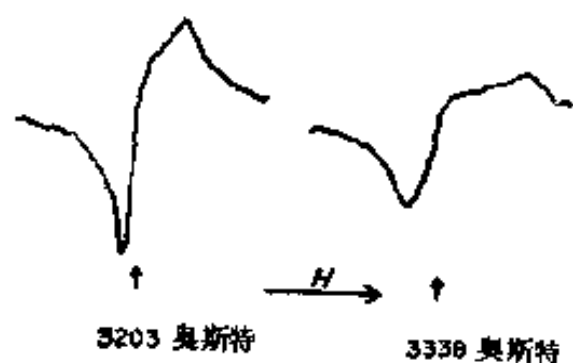


图 13 甲酰基^[3]。

场组分为两个非对称的叠加，而在低场组分中，它们部分抵消了（即使各向异性不是轴向对称的，此效应也很显著）。

当超精细相互作用是各向异性时，就不易分辨

出 g 值的各向异性。在甲酰基的研究中，若考察氘化甲酰基的波谱，则此困难变为最小。如早先所指出的，对于 $M_I = 0$ 的组分，超精细各向异性是不存在的，因而，考察此组分，即可很容易确定 g 值各向异性的大小。

3. 零场劈裂

与 g 值及超精细的贡献不同，零场劈裂的贡献整个都在各向异性项中。这就带来了一些困难。例如，假定 $S = 1$ ， $\Delta g = 0$ 及 $a = b = 0$ ，那么对 $M_I = 1$ 及 $M_I = 0$ ，就会有两个型式如图 11 所示的重叠信号；其中一个场的范围在 $(h\nu_0/g\beta) - (D/g\beta)$ 与 $(h\nu_0/g\beta) + (D/2g\beta)$ 之间，另一个则在 $(h\nu_0/g\beta) + (D/g\beta)$ 与 $(h\nu_0/g\beta) - (D/2g\beta)$ 之间。而波谱将由于重叠而变得复杂。

4. 分子运动

假如分子运动是很快的，非对称项的平均值可为零。若以 ω_R 代表再取向的频率，那么使式 (22) 中各向异性项

$\left(S = \frac{1}{2}\right)$ 消失的条件^[2]为：

$$\frac{1}{3} bM_1 + \frac{1}{3} \Delta g\beta H \ll h\omega_R \quad (24)$$

有时,可能仅绕一个轴旋转。在这种情况下,自由基的特征 g 值将会改变^[2]。

V. 催化应用

A. 结构

1. 过渡金属氧化物

具有几种氧化态的顺磁性过渡金属氧化物催化剂特别适宜于 ESR 的研究。在此类氧化物催化剂中,具有 $\text{Cr}^{6+}(d^0)$ 、 $\text{Cr}^{5+}(d^1)$ 、 $\text{Cr}^{4+}(d^2)$ 、 $\text{Cr}^{3+}(d^3)$ 及 $\text{Cr}^{2+}(d^4)$ 等常见的氧化态铬氧化物的研究较之其他可以说已经比较深入^[5,13,40,51,52,55,56,69,71]。与此相应,我们将对此类系统作比较详尽的讨论。

在氧化铝上含有 5.3% 铬的样品^[56],其 ESR 波谱略如图 14a 所示。此波谱可由型式如图 14b、c 及 d 的三种分立的共

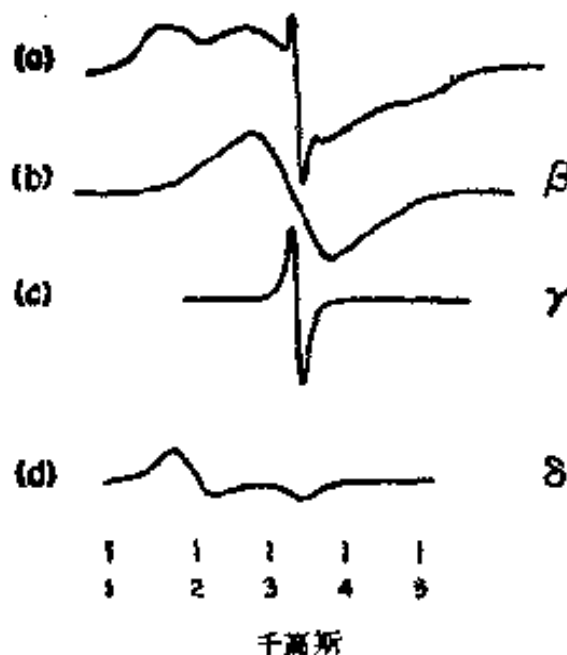


图 14 发自氧化铝上的铬的共振: (a) 实验^[56], (b)、(c)、(d)分析(图解式)。

振来合成。图 14b 中的共振起因于“ β 相”；且已判明大部分是由分布在表面上的 Cr_2O_3 所引发的^[52]（在 Cr_2O_3 中电子的强交换相互作用将零场劈裂效应消除而成为单共振）^[29]。其他共振则需更细致的讨论。

起因于 γ 相的信号形状（图 14c）与氧化铬的浓度无关。这说明此信号是在特定的环境中由特定物质提供的。经过使 β 相衰减的氧化处理^[52, 69]，此强度有所增强。这样，表面上看来， γ 相是包含一高氧化态离子或是包含一个特殊配位的 Cr^{3+} 离子。今分别考虑其可能性。在一严格的八面体场中，一个 $\text{Cr}^{3+}(d^3)$ 离子会发出一个窄的完全对称的信号且无零场劈裂^[72]，但在 K 频段的结果显示 γ 相有一些非对称^[40, 52]；因之，此归属被排除。通常， d^2 离子（如 Cr^{4+} ）在常温时不会有共振；再者；理论指示^[1]假如共振可检测到，那么相应的自旋哈密顿函数将包含一个相当大的零场劈裂项，这会引发出一个宽的而不是一窄的信号。所以， γ 相信号最后归属为唯一剩下的顺磁离子 $\text{Cr}^{2+}(d^4)$ 。

δ 相共振被认为是由在铝晶格中孤立的 Cr^{3+} 所引发的。此设想符合于共振不大受氧化或还原影响的化学事实^[69]。让我们来看一下如何会得到这样的波谱。早先已指出（表 IV），在一近似八面体场中 Cr^{3+} 的自旋哈密顿函数，其 $S = \frac{3}{2}$ 且有一零场劈裂项。假如晶体是轴对称的且 D 较小，则能级与共振将如图 8 所示；但若 D 并不小，此图就不适用了。当然，对任何场，我们都可计算出能级^[12]。计算结果如图 15 所示（很清楚，当 $g\beta H \gg D$ ，图 15 中的能级必须趋近于图 8 中所示的能级。为了便于比较，我们用数码 1、2、3、4 标明图中各能级）。图中并已指明允许跃迁。当 $\nu = 9.3$ 千兆周/秒时，在强场区域的允许跃迁对应于 3.3 千高斯及 1.7 千高斯。

假如我们仅仅考虑这些跃迁,我们将得到如图 11 所示的粉末信号图象;而在 1.7 千高斯处 ($\theta = 90^\circ$) 微商曲线有一较大的极值. 这就组成如图 14d 所示的信号形状.

上述对 δ 相的讨论是过于简化的,其前提是假定对强磁场适用的跃迁规则总是成立. 但是假如 $D \sim g\beta H$, 那么图 15 中虚线箭头所指的“禁止跃迁”也可预期得到;虽然它们可能相对地弱一些^[15]. 考虑了这些因素的更为详尽的分析已由 O'Reilly 得出^[51].

用磁化率的测量来补充 ESR 的研究时,曾断定还原的铬-铝晶体也包含 Cr^{2+} 离子^[69]. 但是,在 ESR 波谱中却提不出有此物种的证据. 假如对此离子所预期的零场劈裂足够大^[11], 那么可能检测不到对应于 X 波段的一个 $h\nu$ 的允许跃迁. 对 Cr^{2+} 的杜通 (Tutton) 盐, 发生的就是这种情况^[1,8]. 因而,值的研究的是 K 波段的跃迁.

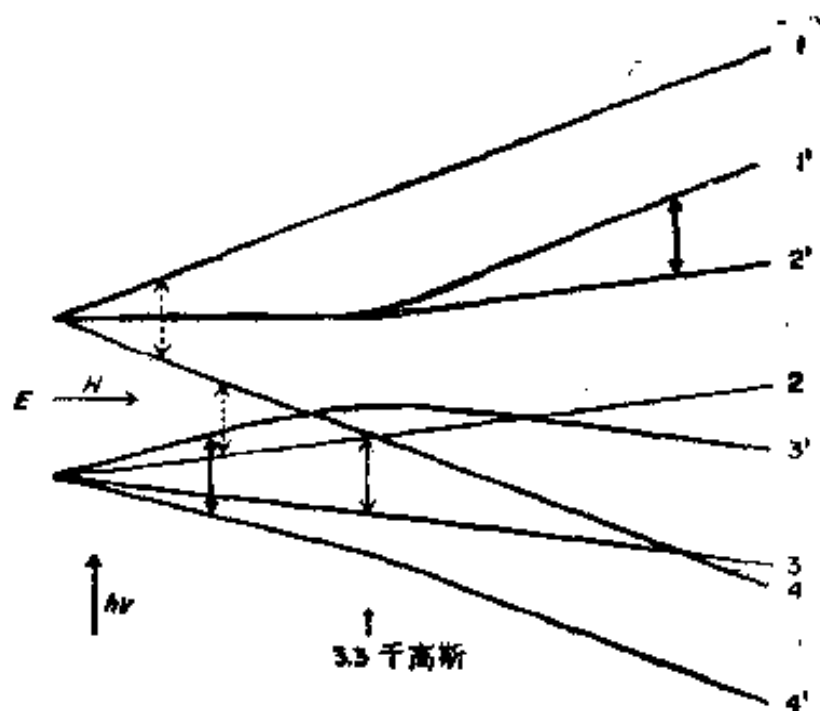


图 15 在零场劈裂上的弱磁场效应;细实线表示 0°C ,粗实线 90°C .

对二氧化硅上的铬的研究可加深上述印象。在二氧化硅晶格中，环境是四面体的。由于 Cr^{3+} 在四面体环境中是不稳定的，因此实际上消除了 δ 相。此外， γ 相波谱此时也按四面体配位中所预期的方式变更^{[71] (也参见68)}。

用 ESR 技术也对由氧化钼^[71]、钼及氧化钒^[41]制成的催化剂进行过研究。和铬比较，钒的构成是核自旋为 $\frac{7}{2}$ 的同位

素占优势。这就使得数据分析来得简单一些。例如： $-\text{V}_2\text{O}_5 \cdot \text{MoO}_3$ 混合物所示的 ESR 信号可能是 V^{4+} 所引发也可能是 Mo^{3+} 所引发。但从八线超精细结构就可弄清楚信号是与 V^{4+} 有关的。

2. 活性炭

活性炭的信号接近于 g_e ，且深受吸附气体的影响，而 g 随预处理的不同而变化。已经发现活性炭上正仲氢转换及氢-氘交换的催化活性取决于这些中心的电子相互作用的特征^[69]。

3. 半导体

研究氧化锌^[43,60]时可以得到一个与传导电子及(或)施主能级有关的 ESR 信号。在有化学吸附的氢的情况下，信号增强；在有化学吸附的氧的情况下则减弱。

4. 金属

多载型的镍催化剂的铁磁性共振在有或者没有化学吸附氢的情况下都已被考察过^[55]。体相磁化率测量启示氢的化学吸附应导致信号的减弱，而且，检测结果也确实是这样。更新近的研究表明^[46]，在某些情况下，氢的化学吸附可使发自镍的

铁磁共振完全猝灭。

5. 辐射损伤

若硅胶、硅铝酸或氧化铝受到致电离辐照，则在与铝(作为在硅中的杂质)^[71]有关的部位形成缺陷。再者，从表面羟基中会产生出氢原子^[39]。这些氢原子在-195℃是十分稳定的；但温度稍许高一点就会和其他物种起反应^[39]。这些被捕获的氢原子的浓度看来像是与催化剂的酸性有关，因为对硅铝酸来说，浓度要比氧化硅或氧化铝高一个数量级^[10](烧结的石英管经受紫外辐照即使在-195℃也能发出来自捕获氢原子的 ESR 信号，这就必须就此情况作些修正或将之排除)。

B. 吸附分子的特性

1. 在酸性催化剂上的烃类

1961年 Rooney 及 Pink 发表文章^[59]说二萘嵌苯及并三苯吸附在硅铝催化剂上所发出的有超精细结构的 ESR 信号与溶在 98% 的硫酸中所发出的信号相似。此后，又对吸附在各种裂化催化剂^[24,25,29,34,46,66]甚至在 PtO_2 催化剂上^[19]的多种芳香烃进行了研究。可以置信这些离子自由基反映了这些催化剂的酸性，但是预处理的异常效应^[25,46]及饱和效应^[29]给信号注释带来困难。据最近的一篇文章^[33]，目前，有已检测到一些非芳香烃如戊烯-2 的 ESR 信号；对这些吸附物的信号诠释也许会比较简单一些。

2. 吸附在半导体上的氧

当氧化学吸附在抽净的氧化锌^[44]或二氧化钛^[39]上时，出现不对称信号。这是由于，至少是部分由于， O_2^- 根的存在而引起的。此物种在半导体的光催化氧化作用中可以是一重

要的中间物。当然，应该指出，对暴露在顺磁气体中的固体，其信号无须发自吸附物质；信号可因表面缺陷而产生，当弛豫时间有所改变时，其波谱可以测出来^[31]。

3. 表面基的反应

Kazanskii 及 Parilsky^[39] 曾发表在绝缘体表面上许多烷基经辐照而产生的波谱。其中大部分与这些自由基在气态时或在惰性气体的本体中所发出的 ESR 波谱相似。这样就可设想这些自由基与表面的相互作用并不强烈，这些自由基仅在低温时才能稳定这一事实巩固了此结论。无论如何，利用此技术，自由基在低温时的反应是可以研究了。

最近，已有文章陈述受辐照的氧化镁表面上由于二氧化碳的吸附而形成自由基^[49]。把在这些文章中得出的 g 值与在其他研究及测量富集有 C^{13} -二氧化碳的超精细相互作用时所得出的 g 值进行比较，似可将归属弄清楚。结果指出，在受辐照的氧化镁上的二氧化碳属于非线性结构。

C. 活性对比

1. 聚合催化剂

根据 ESR 的研究，曾推断 Cr^{5+} 是乙烯聚合时在氧化铬催化剂中的活性中心^[43]，这个令人颇为信服的关联是有争论的^[47]。深度上略次一些的研究^[71]提出 Mo^{5+} 是氧化钼催化剂中的活性中心。

2. 酸性催化剂

已注意到硅铝催化剂的三苯胺基的形成能力与其对异丙基苯裂化的活性之间的关联。对合成沸石，相应的平行关系也已得出^[66]。

3. 加氢催化剂

承载在氧化铝上的钨催化剂呈现三条共振线^[66]。其中邻近 $g = 2$ 的一条非常窄。据辨认推测，系由表面电子键所引发。氢、一氧化碳或乙烯吸附后，此信号发生变化。乙烯加氢的催化活性直接与此信号的强度成正比。

在铬的氧化物凝胶中，产生最强的电子-电子相互作用和获得最佳的 H_2-D_2 平衡催化剂的予处理条件是一致的^[55]。

4. 脱氢催化剂

还原的有载体的氧化铬催化剂对环己烷脱氢是活泼的催化剂。两个不同的作者们提出了涉及不同的组分的定性的关联。van Reijen 等认为 Cr^{2+} 是活性中心^[69]；而 Voevodskii 则认为活性中心是不带羟基的 Cr^{3+} ^[70]。

VI. 结 束 语

ESR 波谱对多相催化的研究是很有用的技术，这几乎是无疑的。但须强调美中不足之处是其信息注释有时是困难的。因此，有必要就这方面做一些必要的说明。

首先，就其本性而言，ESR 波谱所涉及的能级差异是非常精细的，即在 1 厘米^{-1} 数量级。因此，波谱深受环境的影响，而这正导致它在催化系统中的潜在价值。当然，由于同样原因，将相似法论证用于此处较之用于其他形式的波谱中就要担更多的风险。

第二，本章我们侧重于描述一般的特征图谱。如同文献中展示的那样，并非所有系统都和这种特征图谱相一致。且

举二例：晶场并非总是轴对称的；再则，零场劈裂所涉及的，可高于二次项。

第三，ESR 技术如同其他技术一样，当和别的方法联用时，就非常有效了。和化学状况相关的吸附测定往往可为减少注释波谱的困难提供线索。而当谱线加宽或其他效应致使顺磁离子的波谱不能被检测到时，就更是这样了。

最后，波谱强度须经常校核。饱和效应经常会导致谱线形状发生甚大的变化。

〔郭俊贤 胡智汉 译校〕

参 考 文 献

- [1] Abragam, A., and Pryce, M. H. L., *Proc. Roy. Soc. A* **205**, 135 (1951).
- [2] Adrian, F. J., Cochran, E. L., and Bowers, V. A., *Advan. Chem. Ser.* **36**, 50 (1962).
- [3] Adrian, F. J., Cochran, E. L., and Bowers, V. A., *J. Chem. Phys.* **36**, 1661 (1962).
- [4] Al'tshuler, S. A., and Kozyrev, B. M., "Electron Paramagnetic Resonance." Academic Press, New York, 1964.
- [5] Ayscough, P. B., Eden, C., and Steiner, H., *J. Catalysis* **4**, 278 (1965).
- [6] Ballhausen, C. J., "Introduction to Ligand Field Theory." McGraw-Hill, New York, 1962.
- [7] Ballhausen, C. J., and Gray, H. B., *Inorg. Chem.* **1**, 111 (1962).
- [8] Bleaney, B., and Stevens, K. W. H., *Rept. Progr. Phys.* **16**, 108 (1953).
- [9] Bleaney, B., *Phil. Mag.* [7] **42**, 441 (1951).
- [10] Bleaney, B., *Proc. Phys. Soc. (London)* **75**, 621 (1960).
- [11] Bloch, F., *Phys. Rev.* **70**, 460 (1946).
- [12] Bowers, K. D., and Owen, J., *Rept. Progr. Phys.* **18**, 304 (1955).
- [13] Bukanaeva, F. M., Pecherskaya, Y. I., Kazanskii, V. B., and Dzisko, V. A., *Kinetics Catalysis (USSR) (English Transl.)* **3**, 315 (1962).
- [14] Cochran, E. L., Adrian, F. J., and Bowers, V. A., *J. Chem. Phys.* **34**, 1161 (1961).
- [15] Davis, C. F., Jr., and Strandberg, M. W. P., *Phys. Rev.* **105**,

447 (1957).

- [16] Dunn, T. M., McClure, D. S., and Pearson, R. G., "Crystal Field Theory." Harper, New York, 1965.
- [17] Dyson, F. J., *Phys. Rev.* **98**, 349 (1955).
- [18] Emmett, P. H., Livingston, R., Zeldes, H., and Kokes, R. J., *J. Phys. Chem.* **66**, 921 (1962).
- [19] Ernst, I. T., Garnett, J. L., and Sollich-Baumgartner, W. A., *J. Catalysis* **3**, 568 (1964).
- [20] Feher, G., *Phys. Rev.* **114**, 1219 (1959).
- [21] Feher, G., and Kip, A. F., *Phys. Rev.* **98**, 337 (1955).
- [22] Fessenden, R. W., and Schuler, R. H., *J. Chem. Phys.* **39**, 2147 (1963).
- [23] Feynman, R. P., Leighton, R. B., and Sands, M., "The Feynman Lectures on Physics." Addison-Wesley, Reading, Massachusetts, 1965.
- [24] Flockhart, B. D., and Pink, R. C., *J. Catalysis* **4**, 90 (1965).
- [25] Fogo, J. K., *J. Phys. Chem.* **65**, 1919 (1961).
- [26] Gray, H. B., and Hare, C. R., *Inorg. Chem.* **1**, 363 (1962).
- [27] Griffith, J. S., "The Theory of Transition-Metal Ions." Cambridge Univ. Press, London and New York, 1961.
- [28] Griffith, J. S., *Trans. Faraday Soc.* **54**, 1109 (1958).
- [29] Hall, W. K., *J. Catalysis* **1**, 53 (1961).
- [30] Hare, C. R., Bernal, I., and Gray, H. B., *Inorg. Chem.* **1**, 831 (1962).
- [31] Haul, R., Karra, J., and Turkevich, J., *J. Am. Chem. Soc.* **87**, 2092 (1965).
- [32] Herzberg, G., "Atomic Spectra and Atomic Structure." Dover, New York, 1964.
- [33] Hirschler, A. E., Neikam, W. C., Barmby, D. S., and James, R. L., *J. Catalysis* **4**, 631 (1965).
- [34] Hodgson, R. L., and Raley, J. H., *J. Catalysis* **4**, 6 (1965).
- [35] Hollis, D. P., and Selwood, P. W., *J. Chem. Phys.* **35**, 378 (1961).
- [36] Ingram, D. J. E., "Free Radicals as Studied by Electron Spin Resonance." Butterworth, London and Washington, D. C., 1958.
- [37] Ingram, D. J. E., "Spectroscopy at Radio and Microwave Frequencies." Butterworth, London and Washington, D. C., 1955.
- [38] Jen, C. K., Foner, S. N., Cochran, E. L., and Bowers, V. A., *Phys. Rev.* **112**, 1169 (1958).
- [39] Kazanskii, V. B., and Pariisky, G. B., *Proc. 3rd Intern. Congr. Catalysis, Amsterdam, 1964* Vol. I, p. 367. Wiley, New York, 1965.

- [40] Kazanskii, V. B., and Pecherskaya, Y. I., *Kinetics Catalysis (USSR) (English Transl.)* 2, 417 (1961).
- [41] Kazanskii, V. B., Ezhkova, Z. I., Lyubarskii, A. G., Voevodskii, V. V., and Ioffe, I. I., *Kinetics Catalysis (USSR) (English Transl.)* 2, 782 (1962).
- [42] Kneubühl, F. K., *J. Chem. Phys.* 33, 1074 (1960).
- [43] Kokes, R. J., *J. Phys. Chem.* 66, 99 (1962).
- [44] Kokes, R. J., *Proc. 3rd Intern. Congr. Catalysis, Amsterdam, 1964* Vol. I, p. 484. Wiley, New York, 1965.
- [45] Lambe, J., and Kikuchi, C., *Phys. Chem. Solids* 8, 492 (1959).
- [46] Leftin, H. P., Hobson, M. C., and Leigh, J. S., *J. Phys. Chem.* 66, 1214 (1962).
- [47] Low, W., *Solid State Phys. Suppl.* 2 (1960).
- [48] Loy, B. R., and Noddings, C. R., *J. Catalysis* 3, 1 (1964).
- [49] Lunsford, J. H., and Jayne, J. P., *J. Phys. Chem.* 69, 2182 (1965).
- [50] Moffett, W., and Ballhausen, C. J., *Ann. Rev. Phys. Chem.* 7, 107 (1956).
- [51] O'Reilly, D. E., *Advan. Catalysis* 12, 31 (1960).
- [52] O'Reilly, D. E., and MacIver, D. S., *J. Phys. Chem.* 66, 276 (1962).
- [53] Orgel, L. E., "An Introduction to Transition-Metal Chemistry: Ligand Field Theory." Methuen, London, 1960.
- [54] Pake, G. E., "Paramagnetic Resonance." Benjamin, New York, 1962.
- [55] Peckerskaya, Y. I., Kazanskii, V. B., and Voevodskii, V. V., *Kinetics Catalysis (USSR) (English Transl.)* 3, 90 (1962).
- [56] Poole, C. P., Kehl, W. L. and MacIver, D. S., *J. Catalysis* 1, 407 (1962).
- [57] Portis, A. M., *Phys. Rev.* 91, 1071 (1953).
- [58] Portis, A. M., *Phys. Rev.* 100, 1219 (1955).
- [59] Rooney, J. J., and Pink, R. C., *Proc. Chem. Soc.* p. 70 (1961).
- [60] Sancier, K., *J. Catalysis* 3, 293 (1964).
- [61] Sands, R. H., *Phys. Rev.* 99, 1222 (1955).
- [62] Singer, L. S., *J. Appl. Phys.* 30, 1463 (1959).
- [63] Strominger, D., Hollander, J. M., and Seaborg, G. T., *Rev. Mod. Phys.* 30, 585 (1958).
- [64] Symons, M. C. R., *Advan. Chem. Ser.* 36, 76 (1962).
- [65] Turkevich, J., and Laroche, J., *Z. Physik. Chem. (Frankfurt) [N. S.]* 15, 399 (1958).
- [66] Turkevich, J., Nozaki, F., and Stamires, D., *Proc. 3rd. Intern. Congr. Catalysis, Amsterdam, 1964* Vol. I, p. 586, Wiley New York, 1965.

- [67] Vanderkooi, N., Jr., and Mackenzie, J. S., *Advan. Chem. Ser.* **36**, 98 (1962).
- [68] Van Reijen, L. L., Cossee, P., and Van Haren, H. J., *J. Chem. Phys.* **38**, 572 (1963).
- [69] Van Reijen, L. L., Sachtler, W. M. H., Cossee, P., and Brouwer, D. M., *Proc. 3rd Intern. Congr. Catalysis, Amsterdam, 1964* Vol. II, p. 829. Wiley, New York, 1965.
- [70] Varian Associates, Publ. No. 87-100-123.
- [71] Voevodskii, V. V., *Proc. 3rd Intern. Congr. Catalysis, Amsterdam, 1964* Vol. I, p. 88. Wiley, New York, 1965.
- [72] Yafet, Y., *Solid State Phys.* **14**, 1 (1964).

内 容 索 引

二 画

二极管法 156
Mathieu 摆天平 (Mathieu pendulum balance) 388

四 画

分子筛 99, 328
 去阳离子筛 329
分子截面积 60
开耳文 (Kelvin) 方程 51, 71, 72
气体再循环泵 29
气体色谱 13
 吸附 53
反应器 6—30
 气体再循环泵 29
 Carberry 反应器 12
 加热剂 24
 金属块 25
 沸腾液槽 Schwab 反应器 11
 差示(微分)反应器 10
 脉冲型微量催化反应器 13
 控制设备 24
 悬浮固体槽 27
 液槽 26
 集成(积分)固定床 7
 搅拌反应器 11, 19, 24
 输液泵 27
 置换反应 19
 管式反应器 23
 静态反应器 18
反应器加热剂 24
化学吸附
 化学吸附物的态 177
 半导体 287
 功函数变化 115, 172, 178
 光吸附 304

吸附物迁移率 176
场致电子发射 212
场致离子发射 227, 229
表面积 89
超高真空系统 236
磁力作用 398

毛细凝聚 51
中毒 37
 固定床反应器 38
 持久中毒 37
 相对活性 38
 毒物分布 37, 41, 43
 毒物脉冲添加 39, 43, 345
 费-托 (Fischer-Tropsch) 合成 40
 预中毒 38
 氮合成 42
 原位中毒 42
 裂化催化剂 43
 暂时中毒 37
 搅拌反应器 39
 罐内硫化物的储存 42
水银挤入(压汞)法 88
 Washburn 方程 88

五 画

电子化学势 114, 286
电子自旋共振 (ESR) 405
 分子运动 438
 分子基 431
 电子自旋 405
 四面体场 426
 色中心 429
 各向异性效应 433
 导体 430
 自旋-轨道耦合 408

自旋浓度 415
自旋哈密顿函数 418
参量 426
过渡元素的离子性晶体 420
过渡金属离子 409
弛豫时间 411, 414
泡利不相容原理 408
固体的 ESR 420
饱和 412
线宽 412
单晶 433
ESR 波谱 410
相互作用 418
信号强度 414
氢原子 415
洪德 (Hund) 定则 408
 g 值
 粉末与玻璃状物的 g 值 434
 基的 g 值 431
粉末与玻璃状物 434
核自旋与磁矩 416
基本现象 408
基项 408
裂化催化剂 362, 363
晶场稳定能量 421
晶场劈裂 420
超精细相互作用 415, 431, 436
催化应用 439
 半导体 429, 442
 半导体中的氧 443
 加氢催化剂 445
 吸附分子的性质 443
 过渡金属氧化物 439
 在酸性催化剂上的烃类 443
 钒 442
 表面基 444
 钨 445
 结构 439
 活性对比 444
 活性炭 442

钼 442
铬 439, 444
脱氢催化剂 445
辐照损伤 443
聚合催化剂 444
零场劈裂 428, 438
电子显微术 93
电子偏转 132
电导率(参见“半导体电导率”、“光电导率”)
 交流方法 292
 交流电桥 294
 阻抗测量 301
 Q表 303
 直流测量 300
 金属薄膜 281
 奥温 (Owen) 电桥 302
 欧姆接触 292, 307
 结束语 319
 样品座 299
 Mayo 电桥 298
 频率关系 293
 Schreiber 电桥 297
 Schering 电桥 297
电极化 97, 294
半电导率(参见“电导率”) 285
 电子自旋共振 429, 442
 半导体上的吸附 291
 固体的电性质 286
 n型半导体 289
 p型半导体 289
 结束语 319
 缺陷 285
 霍尔系数 312
可变电容器法 150
功函数 113, 193
 二极管方法 156
 二极管特性 121, 156
 电子反射 132
 半导体 180
 可变电容器 150
 光电功函数 127, 164

在吸附时的变化 115,172,177,
178,191,212
在解吸时的变化 212
吸附物的可动性 176
场致发射 130
固定电容器 152
表面预处理 133
参照表面 136
测量 119,133
振动片电容器 120,139
热离子发射 121,154
随温度的变化 115
量热计的功函数 126
磁控管 125
闪蒸脱附 17,162,237
双原子气体的特征 260
 同位素混合物 268
电子学 248
实验方法 247,259
实验谱 261
质谱测定 269
烃类 274
真空系统 249
真空规 250
真空泵 249
混合吸附 276
理论 237
液体恒温槽 249
脱附池 249
脱附曲线 241,243,245
脱附谱 263
温度测量与控制 254
超高真空技术 247
蒸发薄膜 278
H₂-D₂ 置换 268
¹⁵N₂-¹⁴N₂ 置换 271
酸度测量 338,341
正碳离子 325,357
古依 (Gouy) 天平 386,383

六 画

动力学 1

一般概念 1
反应速率定义 4
反应器,见“反应器”专节
中毒实验 37
实验方法 1
标记分子 33
脉冲型反应器 13
选择性 4
测试速率方程 9
解吸 212
催化剂预处理 30
数据经验分析 35
置换反应 19
动力学经验分析 35
光干涉 98
光电导性 285,303
 光电磁效应 315
结束语 319
荧光光谱 305
衰减曲线 307
热辉光 308
理论 306
照明度 306
光电效应 126,165
光电磁效应 315,319
光吸附或解吸 304,320
光催化 303,319
同位素 19,21,33,94,353
吸附
 化学吸附,见“化学吸附”专节
 物理吸附 48—75
 二维范德华 (van der Waal)
 方程 49,53,59,62
 分子截面积 60
 (Kelvin) 方程 51,71,72
 气体比重仪法 53
 气体色谱法 53
 BET 方法 49,60,61,280
 毛细凝聚 51
 吸附层厚度 70
 吸附热 52
 亨利 (Henry) 定律 48,53

单层区域 59—63
单层判据 59
表面不均匀性 50,60,63
表面积 52—71,85
B点法 60
润湿热 86
朗格缪尔(Langmuir)方程
49,59
微孔分布计算 70
微孔孔径分布 51,64,88
微孔体积 71
微孔直径 75
溶液吸附 85
吸附热 52
吸附装置 75
BET 75
分压 80
气体非理想性 77
吸附物连续叠加 77
死空间 77
有氮稀释剂的吸附装置 77
空气比重仪 81
重力吸附装置 83,303
流水作业法 78
商品仪器 84
场致电子发射显微术 186
反应动力学分析 212
气源 199
分辨率 220
电设备 205
功函数 129
 测量 193
导电敷层 230
完全浸润管 199
纯净触点试验 203
连续泵送管 201
表面反应 210
表面扩散 207
势垒形状效应 195
实验步骤 198,199
指数积分 216
屏 231

原理 186
脱附动力学 212
触点(针尖)装配 205
腐蚀剂 202
场致离子发射显微术 186,218
 化学吸附 227
 分辨率 219
 目测 226
 导电敷层 230
 场致离解 229
 场致蒸发 225
 色叠加 226
 成像气体 225
 表面扩散 229
 实验步骤 223,228
 势能图 222
 屏 231
 显微图 228
 理论 220
 触点(针尖)调节 224,232
 触点(针尖)温度 224
 摄影术 226
 像亮化器 96
扩散实验 95

七 画

否勒(Fowler)方程 127
否勒-诺德海姆(Fowler-Nordheim)
 方程 130,191
沉降 98
纯净金属表面 32,133,203
低温技术 201
抗磁性 372,393

八 画

空气比重仪 81
液体的电子能量 113,286,319
居里(Curie)定律 393
居里点 375
居里-外斯(Wiess)定律 373,397
固定电容器法 152
法拉第(Faraday)天平 380,385,

- 表面反应 210
 表面不均匀性 50,60,63
 表面扩散 207,229
 表面势(参见“功函数”) 113
 表面络合物 179
 表面面积 48-99
 方法比较 99
 化学吸附 89
 电子显微术 93
 其他方法 96
 放射性同位素 94
 物理吸附 52-71,84
 脱水膜 280
 强迫流动实验 95
 溶液吸附 85
 溶解速率 97
 表面酸度(参见“酸度测定”) 325
 正碳离子 325,357
 吸附数据 339
 结束语 365
 勃朗德(Brönsted)酸 325,
 331,349,350,359-362,366
 密度 325
 强度 325,331
 路易斯(Lewis)酸 325,333,
 349,350,359-362,366
 酸度分布 332
 Polanyi-Wigner 方程 239
 金属块加热炉 25
 金属膜 32,278
 参比表面 136
 质谱仪 21,252
 闪蒸脱附 269
 置换反应 21
 范德华方程 49,53,59,62
- ### 九 画
- 重力吸附法 83,303
 标记分子(参见“同位素”) 34
 差示(微分)反应器 10
 费密(Fermi)能 113

- 哈迈脱(Hammett)酸度函数 331
 选择性 4
 恒温槽 256
 指数积分 216
 顺磁性(参见“电子自旋共振”) 373,
 393

十 画

- 流水作业法测定吸附
 热电现象
 热离子发射法
 热辉光(加热发光) 308
 热脱附,见“闪蒸脱附”
 热磁分析 396
 振动片电容器法 120,139
 真空技术,见“超高真空技术”
 缺陷 286
 浸渍热 86,335,347
 核磁共振 21
 铁磁性 376,395

十一 画

- 理查森-德舒曼(Richardson-Dushman)方程 121
 接触电势(参见“功函数”)

十二 画

- 集成(积分)固定床反应器 7
 强迫流动实验 95
 搅拌反应器 11,19,24
 超高真空技术 199,236,247
 分压测定器 253
 化学吸附 236
 阿尔珀特(Aipert)规 247,250
 电离真空规抽空 251
 压力测量 247
 质谱仪 253
 退火技术 247,254
 诺丁汉(Nottingham)规 250
 真空系统 249
 真空泵 249

超高真空的获得 254

磁控管真空规 250

十三画

微孔分布 48—52, 64, 70, 88

微孔体积 71, 88

微孔直径 75

微孔结构

水银渗入 88

微孔分布 88

计算 70

微孔体积 71, 88

微孔直径 75

微孔率 64

微孔率 64

微孔排液量 98

微量天平 84, 303, 337

微量催化反应器 13

催化剂密度 74, 88

催化剂预处理 30

蒸发膜 251

福纳 (Foner) 振动簧片法 399

路易斯 (Lewis) 酸位 325, 333,

349, 359, 366

输液泵 27

H₂-D₂ 置换 268, 353

¹⁴N₂-³⁰N₂ 置换 271

置换反应 19, 268

CH₄-CD₄ 355

动力学分析 21

D₂ + 有机分子 22

H₂-D₂ 置换 268, 353

¹⁴N₂-³⁰N₂ 置换 271

塞贝克 (Seebeck) 效应 317, 318

十四画

溢压器 19

静态反应器 18

磁性(参见“电子自旋共振”, “核磁共振”) 370

帕斯卡 (Pascal) 常数 375

反磁性 372, 393

吸附效应 399

居里点 375, 397

居里-威斯定律 373

退磁作用 378

顺磁性 373, 393

铁磁性 376, 395

铁磁原子磁矩 400

铁磁常数 397

铁磁磁畴 398

温度关系曲线 373, 380

磁场关系曲线 376

磁性形式 370

磁性硬度与粒子大小 398

赫德瓦尔 (Hedvall) 效应 400

磁测量 370

分度标准 392

自由基 393

过渡元素及化合物 394

极片 381

法拉第方法 380, 384, 386

奎因克 (Quincke) 配置 385

洪达-欧文 (Honda-Owen) 方程 376

顺磁性校正 375, 376

古依方法 380, 383

热磁分析 397

铁磁质分析 396

铁磁径迹 396

捣杆式天平 387

福纳振动簧片法 389

磁感应方法 390

塞克斯密 (Sucksmith) 环天平 388

凝聚态 395

磁控管 125

磁感应法 390

酸度测定 325

乙硼烷 348

二氧化碳 350

三氟化硼 352

贝尼西-塔墨尔 (Benesi-Tamele) 方法 330

介电常数 364
不同反应中的酸度 356
气体色谱法 347
气柜吸附 336
水解 328
电势滴定 335
闪蒸脱附 337,341
红外光谱 359
吸附热 338,344
异构化反应 356
 α 位 350
含水悬浮体的苛性滴定 327
沃林 (Walling) 指示剂 330
非水方法,液相 330
指示剂 330
 H_0 指示剂 333
 H_R 指示剂 334
差示(微分)氢分析 353
氢 336
离子交换 328
预处理 337
竞争交换反应 355
X射线发射光谱 363
浸渍热 335,347

热脱附 338,350
烯烃 350
硫化氢 352
噻啉 344
噻啉的脉冲添加 345
 γ 辐射 363
 H_2-D_2 置换 353

十六画

霍尔 (Hall) 系数测定 312
亚铁磁性及铁磁性材料 315,
319
光霍尔效应 314

其他

BET 方法 49,60,61,280
吸附装置 75
B点法 60
Methieu 摆天平 (Methieu pendulum
balance) 388
X射线发射光谱 363
X射线衍射 91
小角度散射 92
谱线加宽 92