

学校编码: 10384
学号: 20520141151592

分类号_____密级_____
UDC_____

廈門大學

硕士学位论文

Cu/Al₂O₃/ZnO(0001)-Zn 和 Cr₂O₃/ZnO(0001)-Zn 模型

催化剂的构筑与表征

Preparation and Characterization of

Cu/Al₂O₃/ZnO(0001)-Zn and Cr₂O₃/ZnO(0001)-Zn Model

Catalysts

宋艳英

指导教师姓名: 陈明树教授

专业名称: 物理化学

论文提交日期: 2017年 月

论文答辩时间: 2017年 月

学位授予日期: 2017年 月

答辩委员会主席: _____

评 阅 人: _____

2017年 月

厦门大学博硕士学位论文摘要库

厦门大学学位论文原创性声明

本人呈交的学位论文是本人在导师指导下,独立完成的研究成果。本人在论文写作中参考其他个人或集体已经发表的研究成果,均在文中以适当方式明确标明,并符合法律规范和《厦门大学研究生学术活动规范(试行)》。

另外,该学位论文为()课题(组)的研究成果,获得()课题(组)经费或实验室的资助,在()实验室完成。(请在以上括号内填写课题或课题组负责人或实验室名称,未有此项声明内容的,可以不作特别声明。)

声明人(签名):

年 月 日

厦门大学博硕士学位论文摘要库

厦门大学学位论文著作权使用声明

本人同意厦门大学根据《中华人民共和国学位条例暂行实施办法》等规定保留和使用此学位论文，并向主管部门或其指定机构送交学位论文（包括纸质版和电子版），允许学位论文进入厦门大学图书馆及其数据库被查阅、借阅。本人同意厦门大学将学位论文加入全国博士、硕士学位论文共建单位数据库进行检索，将学位论文的标题和摘要汇编出版，采用影印、缩印或者其它方式合理复制学位论文。

本学位论文属于：

1. 经厦门大学保密委员会审查核定的保密学位论文，
于 年 月 日解密
，解密后适用上述授权。

2. 不保密，适用上述授权。

（请在以上相应括号内打“√”或填上相应内容。保密学位论文应是已经厦门大学保密委员会审定过的学位论文，未经厦门大学保密委员会审定的学位论文均为公开学位论文。此声明栏不填写的，默认为公开学位论文，均适用上述授权。）

声明人（签名）：

年 月 日

厦门大学博硕士学位论文摘要库

摘要.....	I
Abstract.....	III
第一章 绪论	1
1.1 多相催化与表面科学.....	1
1.2 CO 加氢制甲醇反应.....	4
1.3 费托(F-T)合成反应.....	6
1.4 论文构思与目的.....	9
1.5 论文组成与概要.....	10
参考文献.....	11
第二章 实验部分	23
2.1 实验装置.....	23
2.2 低能离子散射谱.....	25
2.3 X-射线光电子能谱.....	26
2.4 实验方法.....	28
2.4.1 单晶表面的清洁.....	28
2.4.2 模型催化剂的制备.....	28
2.4.3 氧化物膜的表征.....	29
参考文献.....	29
第三章 Cu/ZnO/Al₂O₃ 模型催化剂的构筑和表征	31
3.1 前言.....	31
3.2 Cu/ZnO(0001)-Zn 模型催化剂的构筑与表征.....	31
3.2.1 Cu/ZnO(0001)-Zn 模型催化剂的制备.....	31
3.2.2 结果与讨论.....	32
3.3 Al ₂ O ₃ /ZnO(0001)-Zn 模型催化剂的构筑与表征.....	46
3.3.1 Al ₂ O ₃ 膜在 ZnO(0001)-Zn 表面的生长模式.....	46

3.3.2 不同厚度的 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{ZnO}(0001)\text{-Zn}$ 膜的稳定性考察.....	47
3.4 $\text{Cu}/\text{Al}_2\text{O}_3/\text{ZnO}(0001)\text{-Zn}$ 模型催化剂的构筑与表征	50
3.4.1 $\text{Cu}/\text{Al}_2\text{O}_3/\text{ZnO}(0001)\text{-Zn}$ 模型催化剂的制备.....	50
3.4.2 $\text{Cu}/\text{Al}_2\text{O}_3/\text{ZnO}(0001)\text{-Zn}$ 膜的生长模式.....	51
3.4.3 不同覆盖度的 $\text{Cu}/\text{Al}_2\text{O}_3/\text{ZnO}(0001)\text{-Zn}$ 的稳定性考察	52
3.4.4 不同覆盖度的 $\text{Cu}/\text{Al}_2\text{O}_3/\text{ZnO}(0001)\text{-Zn}$ 膜的氧化还原	57
3.5 $\text{Cu}/\text{Al}_2\text{O}_3/\text{ZnO}(0001)\text{-Zn}$ 三元模型催化剂的构筑与表征	69
3.5.1 $\text{Cu}/\text{Al}_2\text{O}_3/\text{ZnO}(0001)\text{-Zn}$ 三元模型催化剂的制备.....	69
3.5.2 $\text{Cu}/\text{Al}_2\text{O}_3/\text{ZnO}(0001)\text{-Zn}$ 三元模型催化剂的生长.....	69
3.5.3 $\text{Cu}/\text{Al}_2\text{O}_3/\text{ZnO}(0001)\text{-Zn}$ 三元模型催化剂的氧化还原.....	70
3.6 本章小结	75
参考文献.....	76
第四章 $\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{ZnO}(0001)\text{-Zn}$ 模型催化剂的构筑和表征.....	79
4.1 前言.....	79
4.2 实验部分	79
4.3 结果讨论	80
4.3.1 Cr_2O_3 在 $\text{ZnO}(0001)\text{-Zn}$ 上的生长模式	80
4.3.2 不同覆盖度的 $\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{ZnO}(0001)\text{-Zn}$ 的稳定性考察.....	81
4.3.3 不同厚度的 $\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{ZnO}(0001)\text{-Zn}$ 膜对其氧化还原的影响	83
4.4 小结.....	87
参考文献.....	87
第五章 结论.....	89
硕士期间发表论文目录.....	91
致谢.....	93

Contents

Abstract in Chinese	I
Abstract in English	III
Chapter 1 Introduction	1
1.1 Heterogeneous catalysis and surface science	1
1.2 Methanol synthesis reaction	4
1.3 Fischer-Tropsch synthesis reaction	6
1.4 Objectives of this thesis	9
1.5 Outline of this thesis	10
References:	11
Chapter 2 Experiment	23
2.1 Experimental equipment	23
2.2 Low Energy Ion Scattering	25
2.3 X-ray photoelectron spectroscopy	26
2.4 Preparation method	28
2.4.1 Cleanness of single crystals.....	28
2.4.2 Preparation of the model catalysis.....	28
2.4.2 Characterization of oxide films.....	29
References	29
Chapter 3 Preparation and characterization of Cu/ZnO/Al₂O₃ model catalysts	31
3.1 Introduction	31
3.2 Preparation and characterization of Cu/Zn(0001)-Zn model catalysts	31
3.2.1 The preparation of the Cu/ZnO(0001)-Zn model catalysts.....	31
3.2.2 Results and discussion.....	32
3.3 Preparation and characterization of Al₂O₃/Zn(0001)-Zn model catalyst ..	46
3.3.1 The growth of Al ₂ O ₃ films on the ZnO(0001)-Zn surface.....	46

3.3.2 Stability study.....	47
3.4 Preparation and characterization of Cu/Al₂O₃/Zn(0001)-Zn model catalyst	
.....	50
3.4.1 The preparation of the Cu/Al ₂ O ₃ /ZnO(0001)-Zn model catalysts	50
3.4.2 The growth of Cu on the Al ₂ O ₃ /ZnO(0001)-Zn films	51
3.4.3 Stability study.....	52
3.4.4 Redox study	57
3.5 Preparation and characterization of Cu/Al₂O₃/Zn(0001)-Zn ternary model catalyst	
.....	69
3.5.1 The preparation of the Cu/Al ₂ O ₃ /ZnO(0001)-Zn ternary model catalysts.....	69
3.5.2 The growth of Cu/Al ₂ O ₃ /ZnO(0001)-Zn ternary model catalysts	69
3.5.3 The redox of Cu/Al ₂ O ₃ /ZnO(0001)-Zn ternary model catalysts	70
3.6 Summary.....	75
References:	76
Chapter 4 Preparation and characterization of Cr₂O₃/ZnO(0001)-Zn model catalysts.....	79
4.1 Introduction	79
4.2 Experiment.....	79
4.3 Results and discussion	80
4.3.1 The growth of Cr ₂ O ₃ on the ZnO(0001)-Zn surface	80
4.3.2 Stability study.....	81
4.3.3 Redox study	83
4.4 Summary.....	87
References	87
Chapter 5 Summary	89
List of publication.....	91
Acknowledgements	93

摘要

催化剂的表面组成和结构(几何结构和电子结构)对其催化性能有显著影响。但真实多相催化体系比较复杂,很多表面灵敏表征手段无法直接应用。因此构筑结构明确均一的模型催化剂体系是深刻理解催化剂活性中心本质和催化反应机理的一种重要方法。

铜基催化剂($\text{Cu}/\text{Al}_2\text{O}_3/\text{ZnO}$)是甲醇合成反应的工业催化剂,但目前对于该反应的活性位及机理的争论还比较多,而且大量研究主要集中在 Cu/ZnO 二元组分间的相互作用,缺乏对 Al_2O_3 的深入认识。本论文工作分别构筑了 $\text{Cu}/\text{ZnO}(0001)\text{-Zn}$, $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{ZnO}(0001)\text{-Zn}$, $\text{Cu}/\text{Al}_2\text{O}_3/\text{ZnO}(0001)\text{-Zn}$, $\text{Cu}/\text{Al}_2\text{O}_3/\text{ZnO}(0001)\text{-Zn}$ 等二元和三元模型催化剂,并对其氧化还原性能进行了X-射线光电子能谱(XPS)及低能离子散射谱(LEIS)的分析。结果显示,Cu在 $\text{ZnO}(0001)\text{-Zn}$ 单晶表面先以二维岛状生长随后开始三维岛状生长, Al_2O_3 在 $\text{ZnO}(0001)\text{-Zn}$ 表面以层层生长的模式进行生长,Cu首先高度分散在 Al_2O_3 膜上随后开始三维岛状生长。对于三元 $\text{Cu}/\text{Al}_2\text{O}_3/\text{ZnO}(0001)\text{-Zn}$ 体系,Cu主要沉积于 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{ZnO}(0001)\text{-Zn}$ 的界面处,且 Al_2O_3 越多, Cu^{2+} 越难还原为 Cu^0 ,在还原过程中 ZnO_x 会将Cu部分包覆起来,因此我们推测在 H_2 还原后Cu基催化剂的活性位包含有 Cu^+ 。

$\text{Cr}_2\text{O}_3\text{-ZnO}$ 催化剂在费托合成中具有很高的活性及对低碳烯烃的选择性。目前对于 $\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{ZnO}$ 催化剂表面组成及其相互作用的认识还不够清楚,论文工作拟在 $\text{ZnO}(0001)\text{-Zn}$ 单晶表面上制备出较均一的铬氧化物模型催化剂,并对其氧化还原性能进行了探究。结果显示, Cr_2O_3 在 $\text{ZnO}(0001)\text{-Zn}$ 单晶表面上首先可以二维岛状生长到0.4个单层,随后开始三维岛状生长。在本实验条件下, Cr^{3+} 可以稳定存在于催化剂表面,氧化时只能部分被氧化至 Cr^{6+} ,纯 H_2 不能将 Cr^{3+} 还原至 Cr^0 ,在氧化还原过程中 $\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{ZnO}(0001)\text{-Zn}$ 膜表面没有发生明显的团聚或收缩,可能发生了结构重整。

关键词: $\text{Cu}/\text{Al}_2\text{O}_3/\text{ZnO}(0001)\text{-Zn}$; $\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{ZnO}(0001)\text{-Zn}$; XPS&LEIS

厦门大学博硕士学位论文摘要库

Abstract

The surface composition and structure of the catalyst (geometric structure and electronic structure) has a significant influence on the catalytic performance. However, the heterogeneous catalytic system is complex, making it difficult to be characterized. Therefore, using well-defined model catalyst can establish a more reliable structure-catalytic performance relationship and offer a better way to understand the reaction mechanism and active sites.

Copper based catalyst ($\text{Cu}/\text{ZnO}/\text{Al}_2\text{O}_3$) has been widely employed in the industrial catalyst for converting syngas (H_2 , CO , CO_2) into methanol. Although a topic of intense research, the nature of the active site as well as the reaction mechanism is still under debate. The copper-based catalyst has also been investigated using model surfaces, but most of them were focused on Cu/ZnO binary ones. The absence of Al_2O_3 is partly because of its electrical insulation, restricting the use of surface electron spectroscopies. In this study, the $\text{Cu}/\text{Al}_2\text{O}_3/\text{ZnO}(0001)\text{-Zn}$ ternary model catalysts were prepared and characterized, as well as the growth models of the binary model ones: $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{ZnO}(0001)\text{-Zn}$, $\text{Cu}/\text{ZnO}(0001)\text{-Zn}$ and $\text{Cu}/\text{Al}_2\text{O}_3$. It was found that Al_2O_3 grew on the $\text{ZnO}(0001)\text{-Zn}$ surface by a layer-by-layer model, while Cu grew on the $\text{ZnO}(0001)\text{-Zn}$ surface and Al_2O_3 surfaces by the form of high dispersion at the beginning and then three dimensional clusters. For ternary model catalyst of $\text{Cu}/\text{Al}_2\text{O}_3/\text{ZnO}(0001)\text{-Zn}$, Cu was preferred on the interface of $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{ZnO}(0001)\text{-Zn}$. The more Al_2O_3 existed, the more hardly Cu^{2+} was reduced to Cu^0 , Cu could be covered by a thin ZnO_x film during the reduction processes. Therefore, the active sites may consist of Cu^+ ions.

$\text{Cr}_2\text{O}_3\text{-ZnO}$ catalyst show very high activity and selectivity to light olefins in Fischer Tropsch synthesis. The understanding of the surface composition and the interaction of $\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{ZnO}$ are not clear enough by now. Thus Cr_2O_3 thin films were prepared on the $\text{ZnO}(0001)\text{-Zn}$ surface, Its redox properties were also investigated. It was found that Cr_2O_3 grows in two dimensional up to 0.4 ML then three dimensional

clusters. Cr^{3+} is stable and can be partially oxidated to Cr^{6+} .

Key Words: Cu/ Al_2O_3 / $\text{ZnO}(0001)$ -Zn; Cr_2O_3 / $\text{ZnO}(0001)$ -Zn; XPS-LEIS

厦门大学博硕士学位论文摘要库

第一章 绪论

1.1 多相催化与表面科学

1835年，Berzelius首次提出了催化的概念^[1]，简单地说催化剂就是一种可以加速化学反应且不会消耗其本身的一种物质^[2]。随后几年里催化剂的作用引起了学者们的广泛研究，研究发现Berzelius提出的催化的概念在有些反应里并不是太适用，有些催化剂的加入反而会阻碍反应的进行，因此学者们注意到催化的解释有一些不全面，约到了1900年，W. Ostwald提出了更为合理且让大多数人认同的关于催化剂作用的解释，他指出催化剂是一种可以改变化学反应速率而不会成为产物的一部分的物质^[3]。

众所周知，化学反应的实质是原子间旧键断裂和新键形成的过程，而提高温度和降低反应活化能均可以加速此过程。如图1.1所示，部分催化剂之所以可以加快反应进行主要就是因为其加入大大减小了反应活化能从而提高了反应速率^[4]。

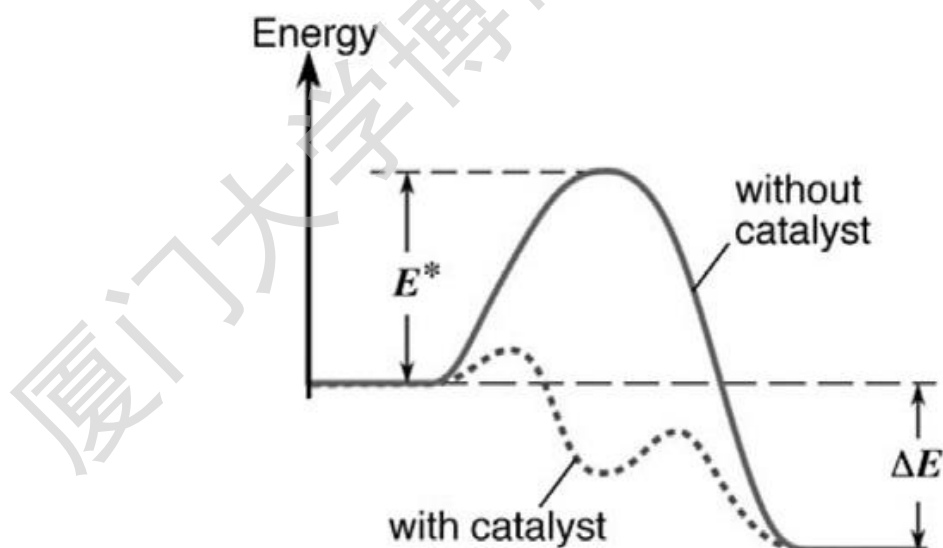


图1.1催化和非催化反应的能量转换图

Figure 1.1 Energy diagram illustrating the progress of a chemical reaction with and without catalyst^[4]

催化主要包括均相催化、多相催化等，其中多相催化已经在有机合成，污染防治，石油加工等领域占据了重要的位置^[5]。多相催化反应总是发生在催化剂的

表面,其过程^[6]主要包括吸附,表面扩散,分子在表面活性位重排及脱附等步骤。所以其表面组成和结构(电子结构和几何结构)影响了催化剂的性能。但由于大部分真实催化剂^{[7][8]}是由高度分散的催化活性金属和比表面积高,孔隙多的氧化物载体组成,其样品的表面及界面结构,粒子形貌等信息较难准确获得,无法准确将催化活性与表面结构进行关联。从而认识催化剂将反应物分子转化成目标产物的过程具有极大的挑战性。为了在分子水平上更深入地了解催化剂的构效关系,催化表面科学应运而生。

表面分析技术^[9-13]是利用超高真空表面科学研究手段,通过构筑模型催化体系来研究微观粒子与表面的相互作用从而获得样品表面的形貌、化学组分、原子结构、原子态、电子态等信息的一门科学技术,该技术被认为是催化表面物理化学中最有效的研究方法^[14-16]。为了更好的模拟真实催化剂,可以将金属簇沉积在单晶表面以克服由于真实催化剂的复杂性引起的与模型催化剂间的“材料鸿沟”,同时设计样品转移腔来克服“压力鸿沟”^[17]。表面分析技术多种多样,其中用于分析样品表面形貌及结构的主要是原子力显微镜(AFM)及扫描隧道显微镜(STM),用于研究表面组分的主要有低能离子散射谱(LEISS),X-射线光电子能谱(XPS)等。

目前模型催化的研究主要是利用半导体氧化物单晶或者金属单晶表面上外延生长的金属和氧化物薄膜^[18-21]。此项研究不仅简化了真实催化体系的复杂性,而且可以在超高真空中生长尺寸不同、薄膜厚度不同的负载型粒子,另外还易于控制催化剂的温度从而也解决了传统氧化物负载型催化剂的导电导热问题。目前氧化物薄膜的制备主要有同时氧化和后氧化两种方法。前者是金属先在氧气气氛中沉积在基底上而后进行退火处理。其优点是氧化过程主要由蒸发速度、氧压和基底温度等控制。后者是先在基底上蒸着金属而后再进行氧化,由于这种方法在氧化过程中一般需要较高的氧暴露量,所以主要采用同时氧化法。一般用单层(Monolayer, ML)来表示薄膜的厚度(1 ML相当于表面一层原子的数目)。常用来标定薄膜厚度的方法有石英微天平、X-射线光电子能谱(XPS)、低能离子散射谱(LEIS)等。其中XPS蒸着金属与基底的峰面积比值随着不同覆盖度对应的生长模式的不同而不同,因此可以通过它们的比值来判断薄膜的生长模式及标定薄膜的量^[22]。

Degree papers are in the "[Xiamen University Electronic Theses and Dissertations Database](#)". Full texts are available in the following ways:

1. If your library is a CALIS member libraries, please log on <http://etd.calis.edu.cn/> and submit requests online, or consult the interlibrary loan department in your library.
2. For users of non-CALIS member libraries, please mail to etd@xmu.edu.cn for delivery details.

厦门大学博硕士论文摘要库