

学校编码: 10384

分类号__密级__

学号: 20520131151636

UDC__

廈門大學

硕士学位论文

Co(0001)表面上小分子的活化转化及 $\text{TiO}_x/\text{Ni}(111)$ 模型催化剂的制备和表征

Activation and Conversion of Small Molecules on Co(0001) and Preparation, Characterization of $\text{TiO}_x/\text{Ni}(111)$ Model Catalyst

王丹丹

指导教师姓名: 万惠霖教授

陈明树教授

专业名称: 物理化学

论文提交日期: 2016年 月

论文答辩时间: 2016年 月

学位授予日期: 2016年 月

答辩委员会主席: _____

评阅人: _____

2016年 月

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

摘 要.....	I
Abstract	II
第一章 绪论	I
1.1 引言.....	1
1.2 论文的构思和目的	4
1.3 论文的组成与概要	5
参考文献.....	5
第二章 实验部分	8
2.1 实验仪器简介	8
2.2 表面分析技术的基本理论	9
2.2.1 俄歇电子能谱(AES)	9
2.2.2 低能电子衍射(LEED).....	12
2.2.3 高分辨电子能量损失谱(HREELS).....	13
2.3 实验方法	13
2.3.1 样品清洁.....	13
2.3.2 氧化物模型的制备及表征.....	14
参考文献	14
第三章 Co(0001)表面小分子的活化转化	16
3.1 研究进展	16
3.1.1 钴基催化剂 CO 加氢机理	17
3.1.2 不同晶面的对比研究.....	18
3.1.3 负载型钴基催化剂的研究.....	20
3.2 实验部分	21
3.2.1 Co(0001)的清洁	21
3.3 实验结果	22

3.3.1 Co(0001)-O 相互作用	22
3.3.2 Co(0001)-CO 相互作用	26
3.3.3 CO-O 在 Co(0001)表面的相互作用	28
3.3.4 CO-H ₂ 在 Co(0001)表面共吸附及相互作用	31
3.4 本章小结	33
参考文献	34
第四章 TiO_x/Ni(111)模型催化剂的制备和表征.....	38
4.1 研究进展	38
4.1.1 TiO _x /Pt(111)	38
4.1.2 TiO _x /Ru(0001).....	40
4.1.3 TiO _x /Mo	40
4.1.3.1 TiO _x /Mo(100).....	40
4.1.3.2 TiO _x /Mo(110).....	40
4.1.3.3 TiO _x /Mo(112).....	41
4.2 样品制备	41
4.2.1 Ni(111)单晶的清洁和氧化	41
4.2.2 TiO _x 膜的制备	41
4.3 实验结果和讨论	42
4.3.1 Ni(111)表面的氧化	42
4.3.2 TiO _x /Ni (111)模型催化剂的制备及表征.....	44
4.3.2.1 温度对 TiO _x 膜生长的影响	44
4.3.2.2 TiO _x 膜生长的表征	44
4.3.2.3 氧分压对 TiO _x 膜生长的影响	51
4.4 本章小结	54
参考文献	54
第五章 结论	57
硕士期间发表论文目录	58
致 谢.....	59

Contents

Chinese Abstract	I
English Abstract	II
Chapter 1 Introduction	I
1.1 Introduction	1
1.2 Conceptions and design	4
1.3 Outline of this thesis	5
References	5
Chapter 2 Experiment	8
2.1 Introduction of experimental instruments	8
2.2 Theories for surface analytic technologies	9
2.2.1 Auger electron spectroscopy (AES).....	9
2.2.2 Low energy electron diffraction (LEED).....	12
2.2.3 High-resolution electron energy loss spectroscopy(HREELS).....	13
2.3 Experimental methods	13
2.3.1 Cleanness of sample.....	13
2.3.2 Preparation and characterization of the oxide thin film.....	14
References	14
Chapter 3 Activation and conversion of small Molecules on Co(0001)	16
3.1 Research progress	16
3.1.1 Mechanism for CO hydrogenation on Co-based cataylysts.....	17
3.1.2 Comparsion of different crystal faces	18
3.1.3 Research for supported Co-based cataylysts.....	20
3.2 Experiment	21
3.2.1 Cleanness of Co(0001).....	21
3.3 Results	22

3.3.1	Interaction of O ₂ with Co(0001)	22
3.3.2	Interaction of CO with Co(0001).....	26
3.3.3	Interaction of CO with O ₂ on Co(0001).....	28
3.3.4	Coadsorption and interaction of CO with H ₂ on Co(0001).....	31
3.4	Conclutions	33
	References	34
Chapter 4 Preparations and characterization of TiO_x/Ni(111).....		38
4.1	Research progress	38
4.1.1	TiO _x /Pt(111)	38
4.1.2	TiO _x /Ru(0001).....	40
4.1.3	TiO _x /Mo	40
4.1.3.1	TiO _x /Mo(100).....	40
4.1.3.2	TiO _x /Mo(110)	40
4.1.3.3	TiO _x /Mo(112)	41
4.2	Preparations of sample	41
4.2.1	Cleanness of Ni(111).....	41
4.2.2	Preparations of TiO _x	41
4.3	Results and discussion	42
4.3.1	Oxidation of Ni(111).....	42
4.3.2	Preparations and characterization of TiO _x /Ni(111).....	44
4.3.2.1	Effects of tempreture on the growth of TiO _x	44
4.3.2.2	Characterization of the growth of TiO _x	44
4.3.2.3	Effects of oxygen pressure on the growth of TiO _x	51
4.4	Conclutions	54
	References	54
Chapter 5 Conclutions.....		57
List of Publication		58
Acknowledgements		59

摘要

大多数固体催化剂中由三部分组成：活性组分、载体和助剂，共同作用影响催化剂的活性以及选择性。但往往存在结构复杂、不均一等特点，难以深入理解其催化剂作用机理。模型催化剂可以通过选择组成简单、结构规整的表面，从分子水平研究催化剂的构效关系。在超高真空体系下，通过高分辨电子能量损失谱(HREELS)、俄歇电子能谱(AES)、和低能电子衍射(LEED)等表面敏感的表面表征手段，对表面吸附、氧化物的结构及生长方式进行详细的考察，研究小分子与表面的作用机制以及金属载体之间的强相互作用(SMSI)。

一、室温下， O_2 在 $Co(0001)$ 表面解离成原子氧，表面存在两种氧物种：化学吸附氧及不稳定的近表面区域氧物种。升温氧化可以转变为 Co_3O_4 。室温条件下，表面吸附的 CO 可以被表面吸附氧氧化，而表面 CoO_x 则需要在较高温度下才能被 CO 还原。

二、选择氧分压在 1×10^{-7} Torr，温度 873 K 的条件，在 $Ni(111)$ 表面采用后氧化的方式制备的 TiO_x 膜。 TiO_x 膜覆盖度 $\theta \leq 1$ ML 时，表面 NiO 和 TiO_x 共存，HREELS 出现位于 70、82.3、122 meV 的能量损失峰，至一个单层时完全覆盖满整个基底表面；当 $\theta \geq 1$ ML，形成较为紧密的 $Ti-O-Ti$ 的二维结构 TiO_x 膜；覆盖度继续增加，则形成更为紧密的单层二维 TiO_x 膜排列。

关键词： 吸附； 氧物种； TiO_x 膜

Abstract

Most heterogeneous catalysts are composed of three parts: active components, supports and/or promoters. Catalytic activities and selectivities are affected by their interactions. Since a detailed investigation of catalytic processes is often hampered by complex structures of industrial catalysts, the real catalyst is not an object for the study of catalytic reaction mechanisms. Model catalyst with simple compositions and ordered structures could be used to explore the structure-activity relationship at the molecular level. The investigation of the adsorption behavior, structure, growth mode, the interaction mechanism of small molecules with the model surface, as well as the strong metal support interaction effects could be done by surface sensitive tools under UHV, such as HREELS、AES、LEED et al.

The oxygen molecule was found to be dissociated into oxygen atom at room temperature (RT). Two types of oxygen species exist on the surface: chemisorbed oxygen and unstable subsurface oxygen species. Co_3O_4 can also form by increasing the temperature. CO on the Co(0001) surface could be oxidized by the chemisorbed oxygen at RT, while the reduction of CoO_x by CO requires a higher temperature and CO pressure.

Ordered TiO_x films can be prepared by post-oxidation of Ti in 1×10^{-7} Torr O_2 at 873 K. Three energy loss peaks of 70、82.3、122 meV were observed by HREELS at submonolayer coverage. TiO_x films can cover the whole surface at a coverage of 1 ML. At coverage higher than 1 ML, a compact two-dimensional network of Ti-O-Ti forms. Further increase the coverage to more than 2 ML, a more compact two-dimensional network forms.

Key Words: adsorption; oxygen species; TiO_x film

第一章 绪论

1.1 引言

催化在国民经济发展中有着非常重要的地位，90 % 以上的化工过程，60 % 以上的产品与催化技术有关^[1]。催化剂的改良对于反应的活性、选择性有着非常重要的影响，进而提高反应产率带来更多的经济效益。当今社会，能源和环境已成为时代主题，对催化剂的设计和改进行有深远的意义。这要求我们从分子原子的尺度去了解反应的本质。而多相催化剂本身结构复杂、不均一，并不适合反应机理的研究，因此为表面科学的发展提供了良好的契机。

吸附和催化是材料表面化学研究的重要领域，外来的气体分子通过表面的吸附作用而被“活化”，发生“催化”反应生成新物种。固体表面只起到加速化学反应的作用，在反应前后，本身的结构并没有发生变化，因而被称为“催化剂”。表面上原子的几何排列、电子结构、元素组成以及化学状态等已经与体相完全不同，因而在宏观有许多独特的物理化学性质。在模型催化中，多选择表面均一、规整的模型表面作为研究对象，进而可以有效的帮助我们关联催化剂结构和活性，从分子、原子的水平上，对固体表面的化学结构进行表征，进一步理解表面现象，认识并解决表面问题^[2]。

超高真空(Ultra-High Vacuum, UHV)技术手段是于 20 世纪 60 年代成熟发展起来的，在超高真空的条件下，可以有效避免单晶表面污染，进而实现在分子原子尺度进行研究，这是保证可以在分子、原子尺度研究表面问题的前提。此外，固态理论和化学键理论的成熟与发展，促进了表面物理化学的发展。可对分子吸附、薄膜生长及原子结构进行微观考察。近年来出现许多表面分析技术也进一步促进了这一研究领域的发展。如 X 射线光电子能谱(X-ray Photoelectron Spectroscopy, XPS)、XANES (X-ray absorption near edge structure, X 射线吸收近边结构、扫描隧道显微镜(Scanning Tunneling Microscopy, STM)、俄歇电子能谱(Auger electron spectroscopy, AES)、低能电子衍射(Low Energy Electron Diffraction, LEED)、原子力显微镜(Atomic Force Microscopy, AFM)、高分辨电子能量损失谱(High Resolution Electron Energy Loss Spectroscopy, HREELS)、次级离子质谱(Secondary Ion Mass spectrometry, SIMS)等等。为表面物理化学的研究提供了非

常强大、有效的工具。

模型催化一般要具备真实催化剂的基本特点,即同样是由(金属氧化物)载体和负载于表面的活性金属所组成。通常主要包括三个方面,即金属单晶、金属单晶上外延生长氧化物薄膜、氧化物薄膜上担载金属纳米粒子。单晶基底对于分子的吸附、解离、脱附有比较多的研究。通过暴露不同晶面,建立几何结构与催化性能的关系,对反应机理方面提供了很多有用的信息。多相催化剂大多在氧化物载体上担载纳米粒子,纳米粒子具有特殊的结构和电子特性,导致明显的粒径效应,对催化行为有明显的影 响。而氧化物载体,例如氧化硅、氧化铝等等,不仅可以提供较大的比表面积实现较好的分散度,同时,金属和载体之间的强相互作用也被人们广泛研究。金属和载体之间的界面的组成、结构、电子效应。载体和助剂对催化剂活性、选择性和寿命的影响。氧化物单晶大多为半导体或绝缘体,使得大多数超高真空体系下的电子激发手段受到很大的限制,因此制备“倒易模型催化剂”(inverse model catalyst),以及金属单晶上蒸着氧化物薄膜单载纳米粒子两种模型,结合表面科学的表征手段,可以更好的模拟真实催化体系,对于金属-氧化物界面催化反应原理提供更直接的证据。

通过模型催化的手段,对反应的机理进行研究,已经得到一些非常有用的信息。Ertl 教授等^[3]通过对氨合成和 CO 氧化的机理进行了深入的研究,建立了模型催化体系,为从分子原子水平深入理解反应机理做出突出贡献,并因此获 2007 年诺贝尔化学奖。Somorjai 等^[4]对 Fe 的不同晶面进行了活性表征,发现对于氨合成反应,Fe(111)面的活性最好,进一步验证了合成氨是结构敏感的反应。CO 氧化是常用的探针反应,主要由于该反应涉及分子数目少,比较适合研究反应机理以及催化剂活性中心等。Goodman 等^[5]于 1998 年发现,在钛氧化物薄膜上,蒸着尺寸在 1-6 nm 范围内的 Au 纳米粒子,对于 CO 的催化氧化有非常好的活性。通过 STM 对 Au/TiO₂ 这一体系的形貌进行表征发现,具有 2 个原子层厚度的 Au 簇的催化活性优于单层及多层结构的 Au 纳米粒子活性。作者认为 Au 团簇的催化活性是由量子尺寸效应引起的。而陈等^[6]进一步通过一种独特的方式准备了 Mo(112)-(8×2)-TiO_x 模型氧化物薄膜(在 Mo(112)-c(2×2)-SiO₄ 表面氧化物上蒸着一个单层的 Ti,于氧气分压压 1×10^{-8} Torr, 1400 K 高温退火 10 min,可将氧化硅膜完全除去,可得规整钛氧化物膜,LEED 呈现清晰(8×2)的结构)。基

于这个模型载体，分别制备了(1×1)和(1×3)-Au 两种结构的模型，发现双层结构时，活性明显优于单层。图 1.1。

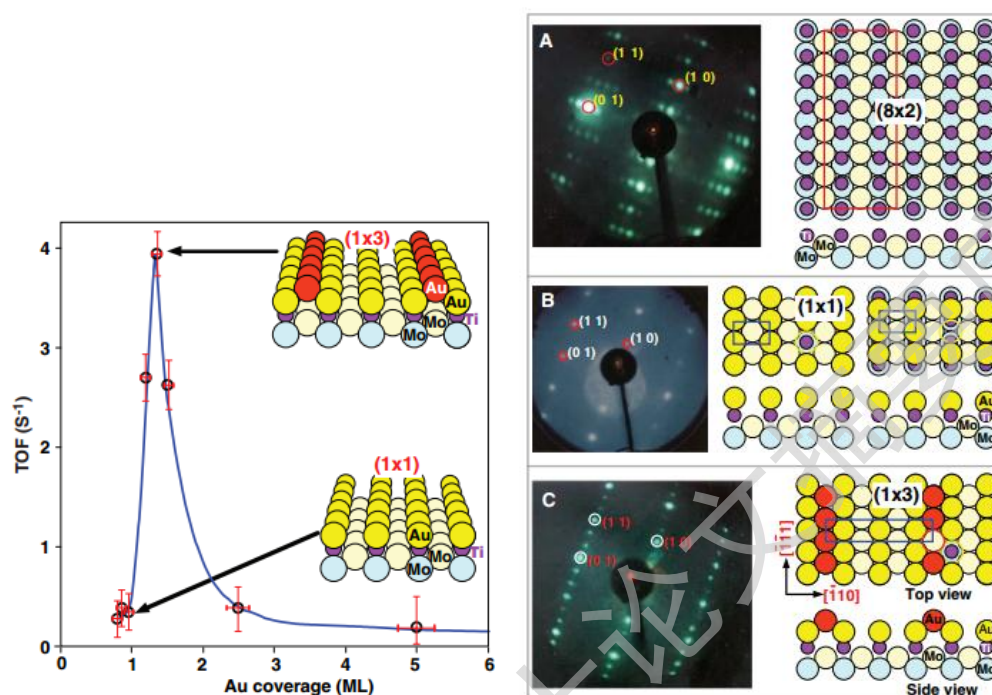


图 1.1 CO 氧化的活性图及 Mo(112)-(8×2)-TiO_x 和 Mo(112)-(1×1)-(TiO_x, Au)、Mo(112)-(1×3)-(TiO_x, Au)的 LEED 衍射图和结构模型

Fig 1.1 Activity for CO oxidation and LEED patterns and structural models, top and side views for(A) the Mo(112)-(8×2)-TiO_x; (B) the Mo(112)-(1×1)-(TiO_x, Au); and (C) the Mo(112)-(1×3)-(TiO_x, Au)

1978 年 Tauster^[7] 等发现：沉积到 TiO₂ 载体上的贵金属，经过高温还原处理后，可以有效抑制对 CO 和 H₂ 的吸附能力，随后，在其他的可还原的过渡金属氧化物载体上沉积贵金属，并高温还原，也陆续发现类似的现象^[20]。主要原因是金属和氧化物之间存在某种物理和化学作用，广义定义为“强金属载体相互作用”(SMSI)。其本质的原因归属为异质界面的原子迁移、扩散和电荷转移这两个基本过程。二者之间复杂的相互作用会导致其对金属表面化学吸附性能和反应能力的影响。这一过程中，衬底的 TiO₂ 被部分还原，生成低价态的 TiO_x 物种，生成的 TiO_x 会迁移到金属表面，将金属表面的活性位覆盖、堵塞，因而导致催化剂失去对 CO 和 H₂ 的吸附能力。在 Ni/CeO_x 体系^[21]中也有类似的现象，见图 1.2。

这种解释称之为几何效应^[19]。到目前为止，对 SMSI 本质的研究还没有形成统一的认识。

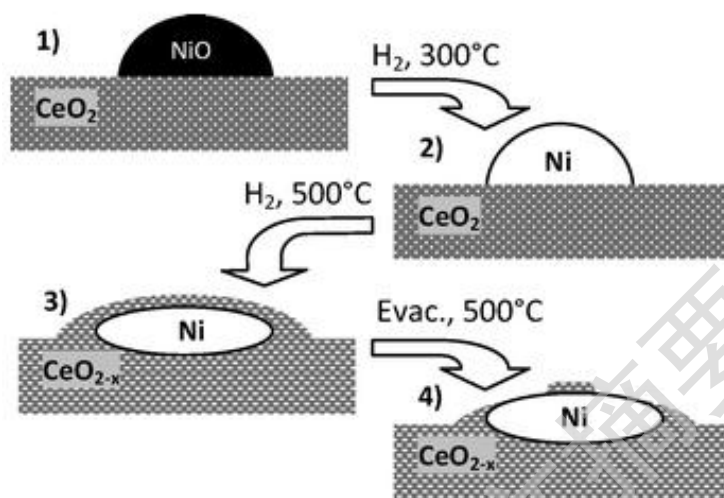


图 1.2 Ni/CeO_x 体系还原疏散图示

Fig 1.2 Schematic evolution of the Ni/ceria system submitted to reduction and evacuation treatments

催化剂在高温还原后，存在的独特的催化性能已经多个反应中得到验证。有明确的证据显示 TiO₂ 的存在增强了反应的活性，同时，改变了 H₂ 和含有羰基的有机分子反应的选择性，例如：CO^[8-9]、丙酮^[10]、丁烯醛^[11-14]、肉桂醛^[15]、苯甲醛^[16]、乙酰苯^[17]、苯乙醛^[18]等等。

1.2 论文的构思和目的

对于单晶及单晶负载氧化物薄膜这样的倒易模型催化剂，可以有效的选择不同的暴露晶面，通过对规整表面的物理化学性能的考察进而与催化活性相关联。真实的催化剂中的纳米粒子往往会暴露不同晶面，彼此之间相互作用，影响反应的活性，其活性往往非各个晶面的简单加和，所以，在单晶或氧化物薄膜上单载纳米粒子的模型可以更为有效的克服模型体系与真实催化剂之间的“材料间隙”，更好的将构效关系关联。模型体系由简单至复杂，可以针对不同类型的催化体系，构筑不同催化剂，实现从分子原子的水平理解反应机理。

FT 合成(Fischer-Tropsch synthesis)中，Fe、Co、Ru、Rh、Ni 等 VIII 族金属常作为催化剂活性组分，其中钴基催化剂有较高的活性和长链烃的选择性，且有

较高的抗水失活的能力。因此,深入理解其反应机理对催化剂设计和改进具有重要意义。本论文中选择 Co(0001)单晶, CO、O₂、H₂ 等小分子作为探针分子,研究其在表面的吸附行为及共吸附过程对彼此的影响。同时,由于催化剂在真实反应条件下不可避免的发生氧化,这也有可能是反应失活的原因之一。因此,我们进一步对 Co(0001)表面的氧化过程进行了深入考察。

传统的镍基催化剂在 CO 加氢的过程中易导致甲烷化,对于 Ni/TiO₂ 体系,除了反应有较高的活性外,对于高链烷烃的生成也有较好的选择性。作者认为该过程并非为 SMSI 引起的,很可能是形成新的界面活性中心导致的,涉及到被还原的 TiO_x 膜表面的氧空位或 Ti³⁺ 参与了 CO 加氢过程中 CO 的解离,并将这种界面作用称之为界面金属-载体之间的相互作用 (Interfacial Metal Support Interaction, IMSI)^[22-23]。TiO₂ 有较强的得失氧的能力,是多相催化剂中常用的载体, SMSI 作用机制需要进一步的深入研究和探讨。在此,我们选择 TiO_x/Ni(111) 倒易模型催化剂体系。通过选择不同条件来制备 TiO_x/Ni(111), 构造 TiO_x-Ni(111) 界面,考察 TiO_x 膜在不同条件下的生长方式、结构变化以及和基底 Ni(111) 之间的相互作用。

1.3 论文的组成与概要

本论文主要包括以下五个部分:

第一章: 绪论。简单介绍课题背景、发展情况及选题的目的及意义。

第二章: 实验部分。对实验过程中所涉及的仪器分别从原理及应用进行阐述。同时,介绍实验的手段和方法。

第三章: Co(0001)表面小分子的活化转化。本章主要研究了小分子在 Co(0001) 表面的作用,系统考察 Co(0001)表面氧化过程中,表面氧物种的变化过程。

第四章: TiO_x/Ni(111)模型催化剂的制备和表征。本章主要通过选择合适的生长条件制备结构规整的 TiO_x 膜,考察 TiO_x 膜的生长模式及在氧气氛下的变化情况。

参考文献

- [1] 吉林大学化学系.催化作用基础[M]. 科学, 1980.
- [2] 曹立礼.材料表面科学[M]. 清华大学出版社, 2007.

- [3] E. Gerhard. Reactions at surfaces: from atoms to complexity (Nobel Lecture)[J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2008, 47(19):3524-3535.
- [4] W. Staffan, W. Chen, C. Keng, et al. High-pressure ammonia adsorption and dissociation on clean Fe(111) and oxygen-precovered Fe(111) studied by sum frequency generation vibrational spectroscopy[J]. *Journal of Physical Chemistry B*, 2004, 108(20):6374-6380.
- [5] X. Lai, T.P.S Clair, M. Valden, et al. Scanning tunneling microscopy studies of metal clusters supported on TiO₂(110): Morphology and electronic structure[J]. *Progress in Surface Science*, 1998, 59(1):25-52.
- [6] S. Wendt, M. Frerichs, T. Wei, et al. The interaction of water with silica thin films grown on Mo(112)[J]. *Surface Science*, 2004, 565(2):107-120.
- [7] S.J. Tauster, S.C. Fung. Strong metal-support interactions: Occurrence among the binary oxides of groups IIA–VB[J]. *Journal of Catalysis*, 1978, 55(1):29-35.
- [8] M.A. Vannice, R.L. Garten. Metal-support effects on the activity and selectivity of Ni catalysts in CO/H₂ synthesis reactions[J]. *Journal of Catalysis*, 1979, 56(2):236-248.
- [9] M.A. Vannice, C.C. Twu. SMSI effects on CO adsorption and hydrogenation on Pt catalysts: Part II. Influence of support and crystallite size on the kinetics of methanation[J]. *Journal of Catalysis*, 1983, 82(1):213-222.
- [10] B. Sen, M.A. Vannice. Metal-support effects on acetone hydrogenation over platinum catalysts[J]. *Journal of Catalysis*, 1988, 113(1):52-71.
- [11] M.A. Vannice, B. Sen. Metal-support effects on the intramolecular selectivity of crotonaldehyde hydrogenation over platinum[J]. *Journal of Catalysis*, 1989, 115(1):65-78.
- [12] M. Englisch, A. Jentys, J.A. Lercher. Structure Sensitivity of the Hydrogenation of Crotonaldehyde over Pt/SiO₂ and Pt/TiO₂[J]. *Journal of Catalysis*, 1997, 166(1):25-35.
- [13] A.A. Wismeijer, A.P.G. Kieboom, H.V. Bekkum. Selective hydrogenation of citronellal to citronellol over Ru/TiO₂ as compared to Ru/SiO₂[J]. *Applied Catalysis*, 1986, 25(1-2):181-189.

- [14] R.M. Makouangou, D.Y. Murzin, A.E. Dauscher, et al. Kinetics of Crotonaldehyde Hydrogenation over a Titania-Supported Platinum Catalyst[J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 1994, 33(8):1881-1888.
- [15] A.D. Silva, E. Jordao. Effect of metal-support interaction during selective hydrogenation of cinnamaldehyde to cinnamyl alcohol on platinum based bimetallic catalysts[J]. *Applied Catalysis A General*, 1997, 148(148):253-264.
- [16] O.B Belskaya, R.M. Mironenko, V.A. Likholobov. Effect of carbon support nature and palladium content on the properties of Pd/C catalysts in hydrogenation of benzaldehyde[J]. *Theoretical & Experimental Chemistry*, 2013, 48(6):381-385.
- [17] S.D. Lin, D.K. Sanders, M.A. Vannice. Influence of metal-support effects on acetophenone hydrogenation over platinum[J]. *Applied Catalysis A General*, 1994, 113(1):59-73.
- [18] D. Poondi, M.A. Vannice. The influence of SMSI (metal-support interactions) on phenylacetaldehyde hydrogenation over Pt catalysts[J]. *Journal of Molecular Catalysis A Chemical*, 1997, 124(124):79-89.
- [19] 曹立礼, 赵燕来, L.D. Schmidt. 用变角 X 射线光电电子谱(VAXPS)研究 Rh/TiO₂ 体系的载体金属强相互作用(SMSI)[J]. *真空科学与技术学报*, 1993(3).
- [20] S.J. Tauster, S.C. Fung. Strong metal-support interactions: Occurrence among the binary oxides of groups IIA–VB[J]. *Journal of Catalysis*, 1978, 55(1):29-35.
- [21] A. Caballero, J.P. Holgado, D.V.M. Gonzalez, et al. In situ spectroscopic detection of SMSI effect in a Ni/CeO₂ system: hydrogen-induced burial and dig out of metallic nickel[J]. *Chemical Communications*, 2010, 46(46):1097-1099.
- [22] M.A. Vannice, R.L. Garten. CO hydrogenation reactions over titania-supported nickel[J]. *Journal of Catalysis*, 1980, 66(1):242–247.
- [23] R. Burch, A.R. Flambard. Strong metal-support interactions in nickel/titania catalysts: The importance of interfacial phenomena[J]. *Journal of Catalysis*, 1982, 78(2):389-405.

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