

陈明树教授课题组

表面化学与模型催化的研究

指导教师：陈明树 教授
助研：王欣 博士生



**State Key Laboratory of Physical Chemistry
of Solid Surfaces**

Xiamen University, Xiamen 361005, China

**固体表面物理化学国家重点实验室
厦门大学**

陈 明 树 简 介

1987-1991年 成都科技大学应用化学系(物理化学,学士)

1991-1994年 厦门大学化学系研究生

(催化,硕士学位,导师:张藩贤教授)

1994-1997年厦门大学化学系博士生

(催化,博士学位,导师:万惠霖教授)

1997-1999年 留校做助研/讲师(万惠霖教授课题组)

1999-2002年 日本九州大学 表面科学(获日本文部省奖学金、
工学博士学位,导师:**Prof. Hiroshi Tochihara**)

2002-2004年 美国德州农工大学博士后 表面化学/模型催化
(**Texas A&M Univ., Prof. D. Wayne Goodman**)

2004-2007年 美国德州农工大学研究员 表面化学/模型催化

2007,9 厦门大学特聘教授

主要兴趣: 表面化学、催化化学、材料科学

多相催化与模型催化

多相催化

多相催化在能源、化工、环境及材料领域中均具有极其重要的作用。

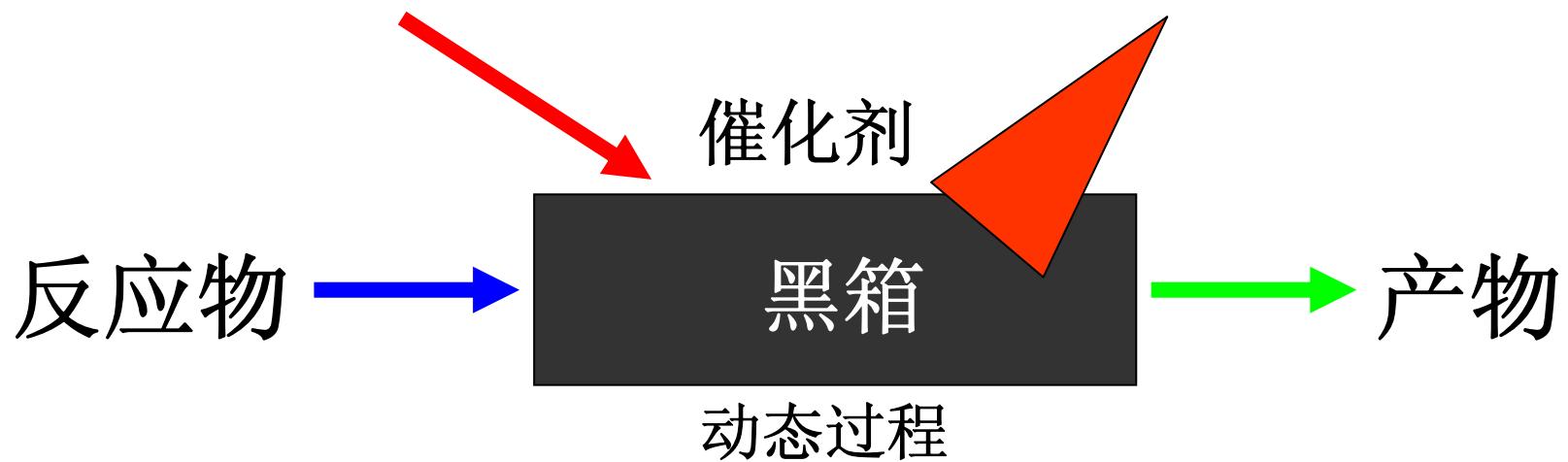
在确凿实验基础上阐明多相催化反应机理及其反应活性中心对于反应条件的优化、现有催化剂的改进和新型催化剂的设计、新路线的开发、新产品的合成等是不可或缺的。



多相催化反应机理的研究

(表观) 动力学研究
反应物途径的变化、机理的一个侧面
一种本征性(Eigen)的研究方法

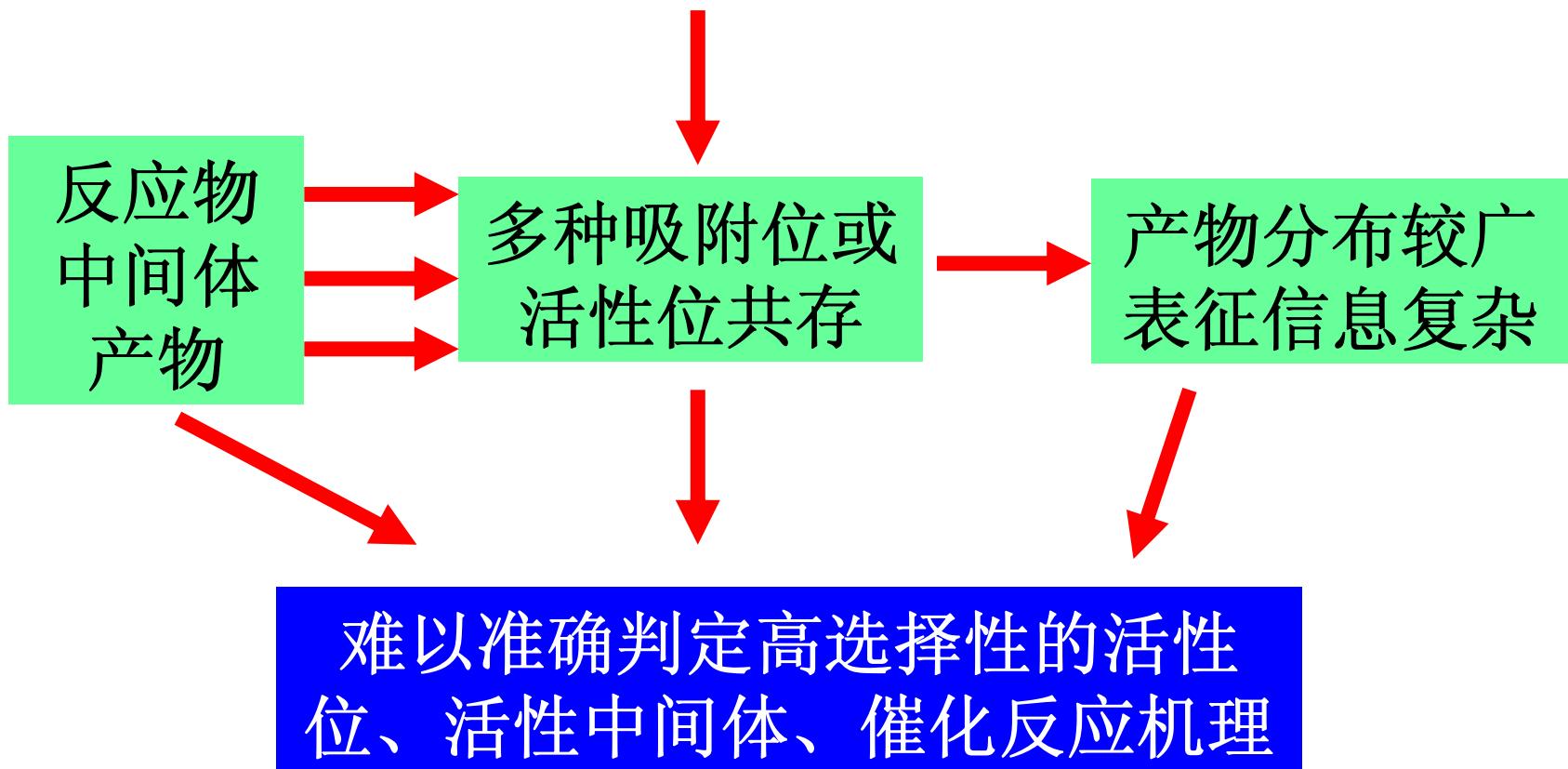
从静态到动态
表面信息原位表征—谱学等
表面结构—TEM、SEM、STM



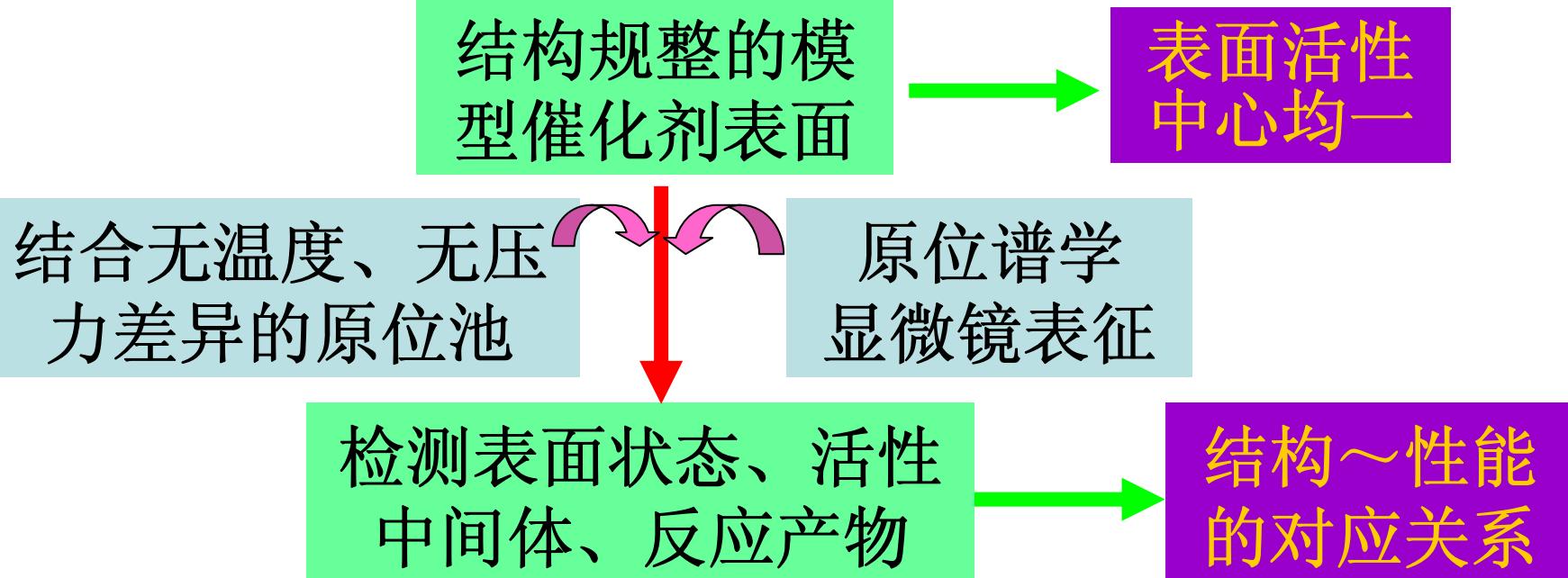
长期以来，催化剂的选择和配制主要依靠实验筛选，因此被认为是一种技艺而不是科学。主要是因为大多数催化活性位和反应机理仍未被探明，而被人们称为“黑箱”！

多相催化的复杂性：

颗粒度、多晶面、表面与
体相差异、与载体作用



模型催化的研究

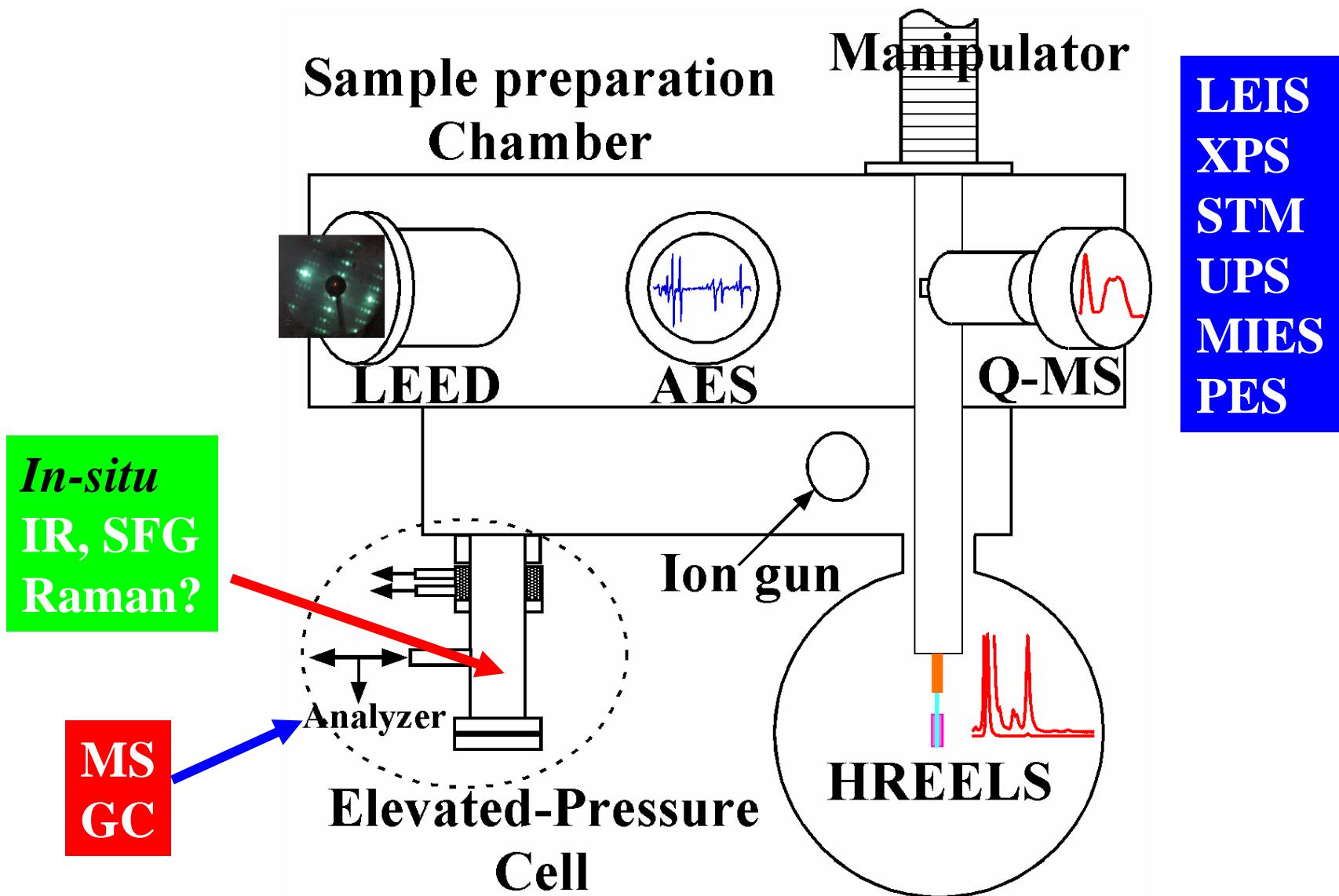


得到更为准确的催化活性位、活性中间体信息
更为完满诠释催化反应机理

与常规多相催化研究相比，模型催化通
常能提供更为准确并令人信服的证据

仪器设备

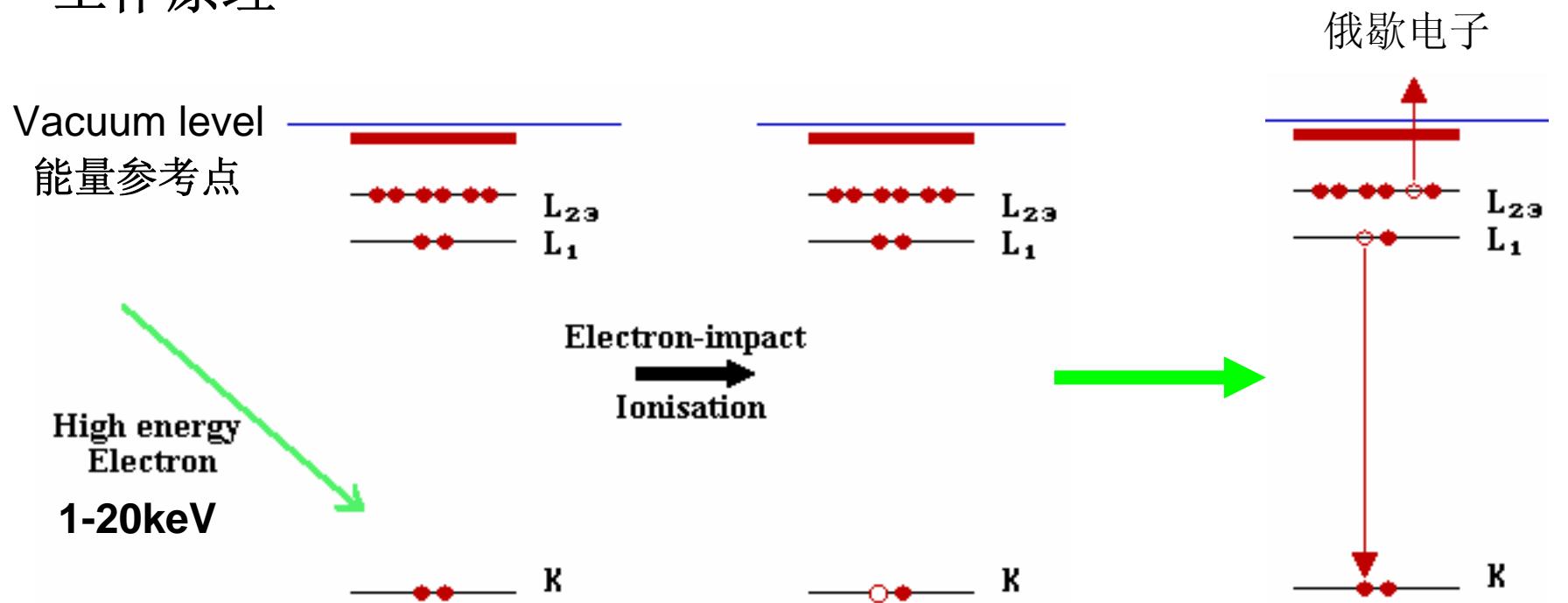
研究模型催化的方法和设备



俄歇电子能谱

Auger Electron Spectroscopy (AES, Auger)

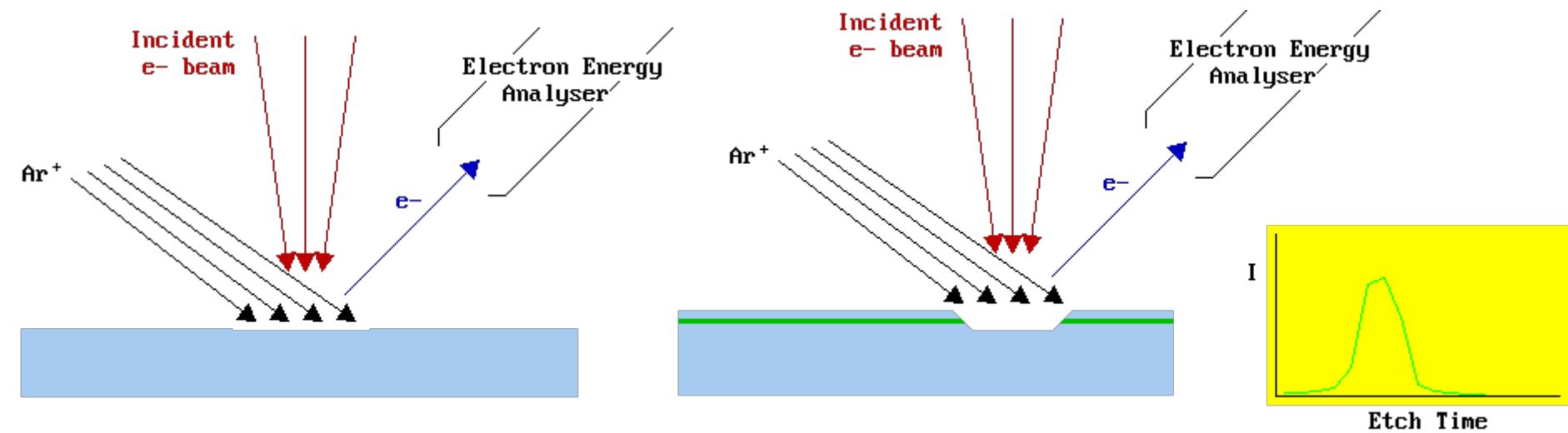
工作原理



$$E_k = E_K - E_{L1} - E_{L23}$$

AES深度分析

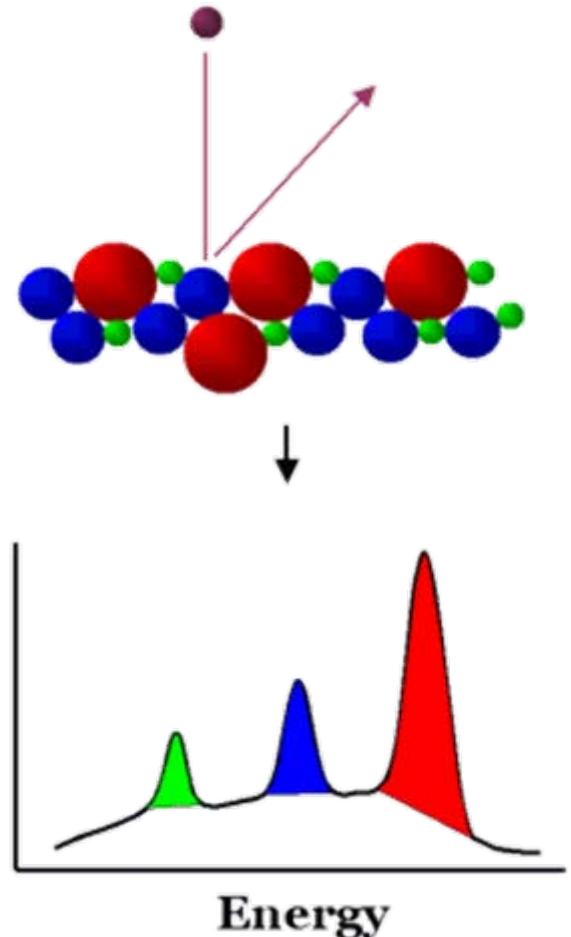
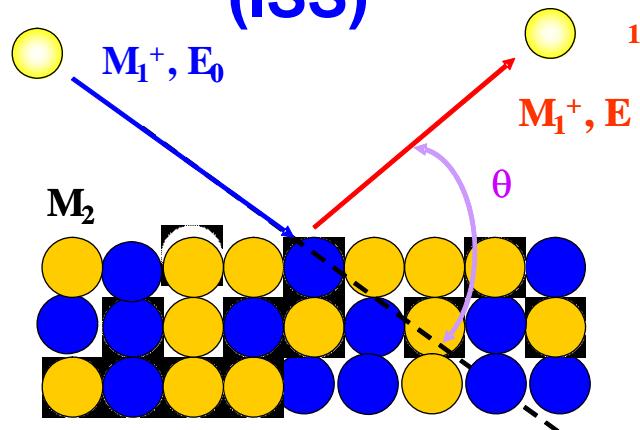
Auger Depth Profiling



低能离子散射谱

仅检测最外层的一个原子层厚度
研究表面组成、结构的最有效手段之一

Ion Scattering Spectroscopy (ISS)



而XPS检测的是表面 5~10 nm厚度
因此在催化领域低能离子散射谱有极其重要的意义，
因仅最外层的原子起直接催化作用。

振动光谱

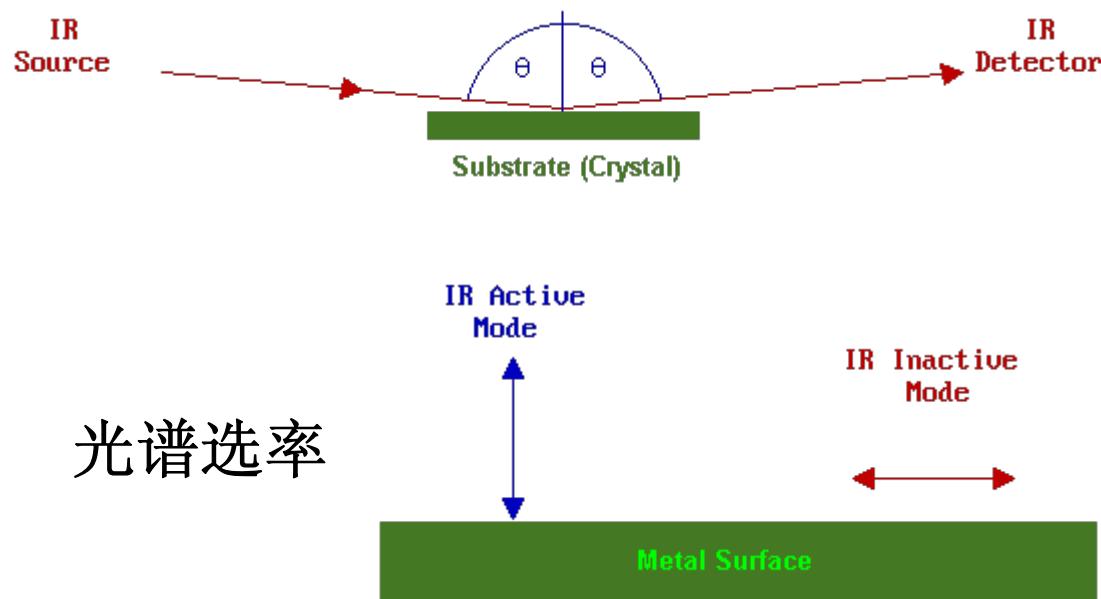
最有效的检测表面吸附物种的手段，常用的有
红外光谱(**IR**)

电子能量损失谱(**Electron Energy Loss Spectroscopy**)

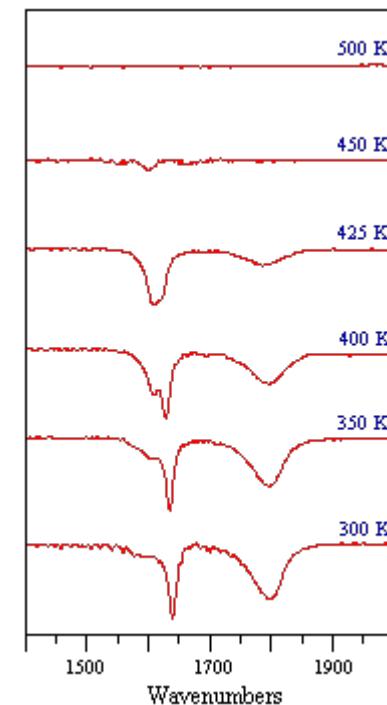
拉曼光谱(**Raman**)

合频波产生光谱(**Sum Frequency Generation**)

Reflection-Absorption IR Spectroscopy (RAIRS)红外镜面反射吸收谱



光谱选率



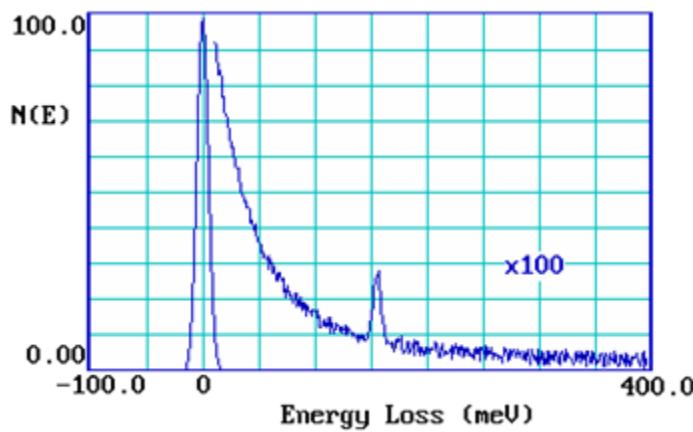
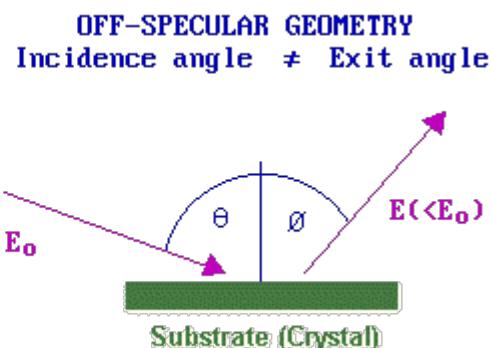
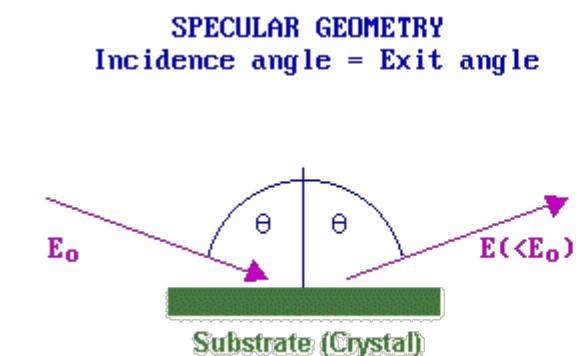
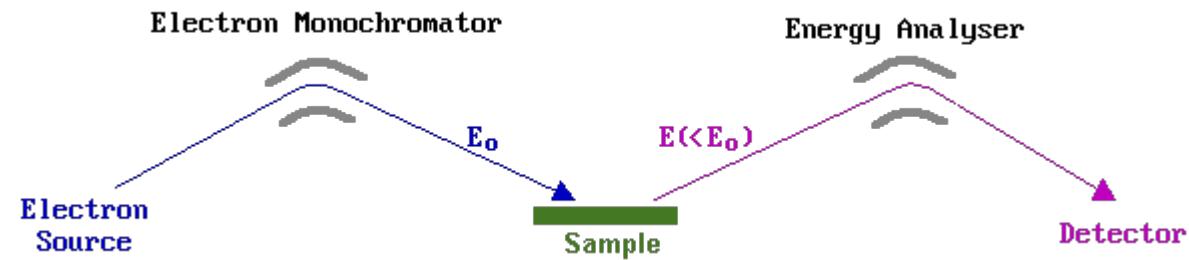
Nitric Oxide (NO) adsorption
on a Pt Surface

高分辨电子能量损失谱

(High-Resolution Electron Energy Loss Spectroscopy)

优点：高灵敏度、能测到很低波数
避开红外选择规律

工作原理



高分辨电子能量损失谱



原位催化反应池

原位谱学表征
(IR, Raman)

研究方向

● 模型催化剂表面上C₁和轻质烃活化/转化反应机理的研究

● 新材料的催化性能及其反应机理研究

● 汽车尾气/空气的净化

● 纳米(膜)催化剂的研制

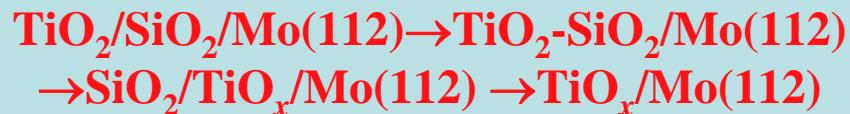
● 太阳能的利用
光催化新材料的研发

● 氨合成反应机理的研究

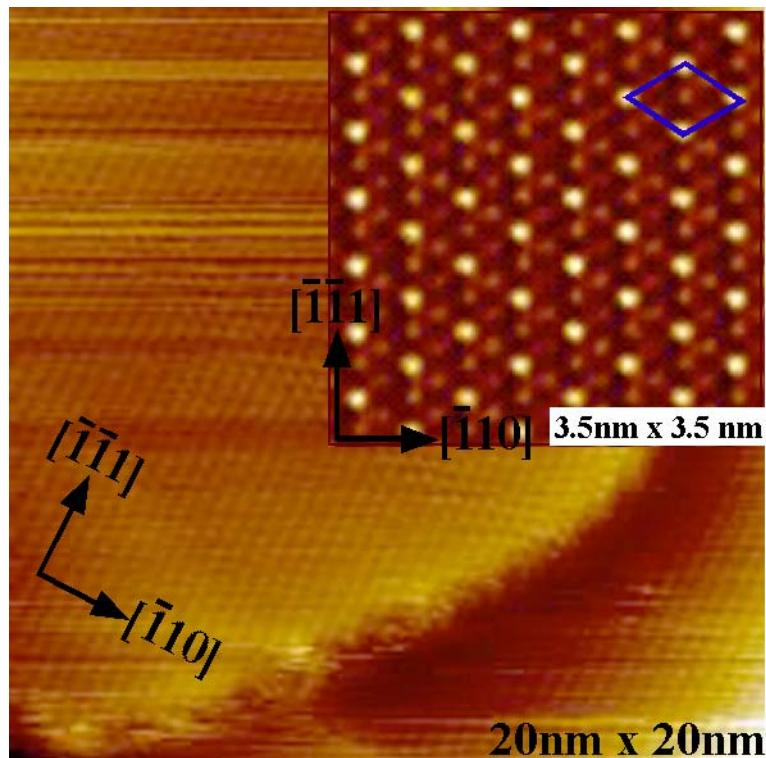
相关成果

氧化物膜 Mo(112)-(8x2)-TiO_x的制备

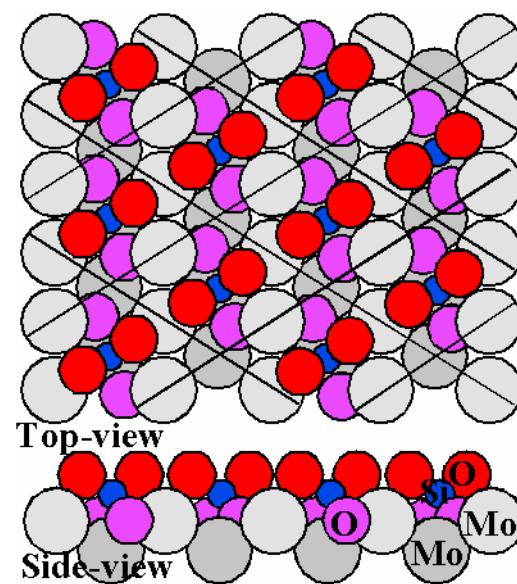
Start from a SiO₂(1ML)/Mo(112) to get better quality of the film



Chen, Goodman, Surf. Sci. 574 (2005) 259.



Deposit ~1 ML Ti, following subsequent oxidation at 800 K in 5×10^{-8} Torr O₂, annealing at 1200 K and 1400 K.

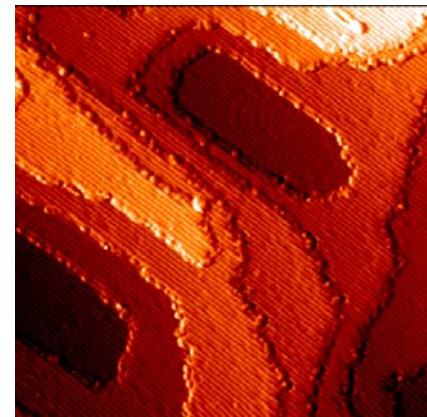


Chen & Goodman, Phys. Rev. B 69 (2004) 155404; Surf. Sci. 600 (2006) L255.

模型氧化物负载的金属催化剂

e.g.
 TiO_2

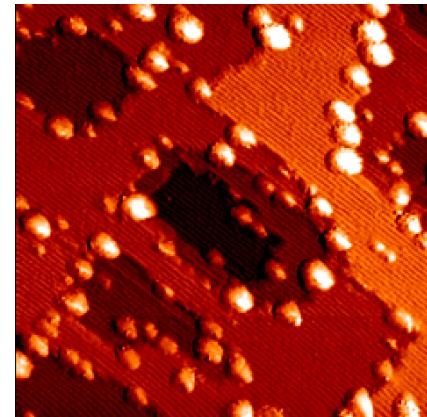
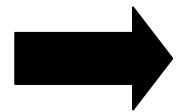
氧化物单晶



$\text{TiO}_2(110)$

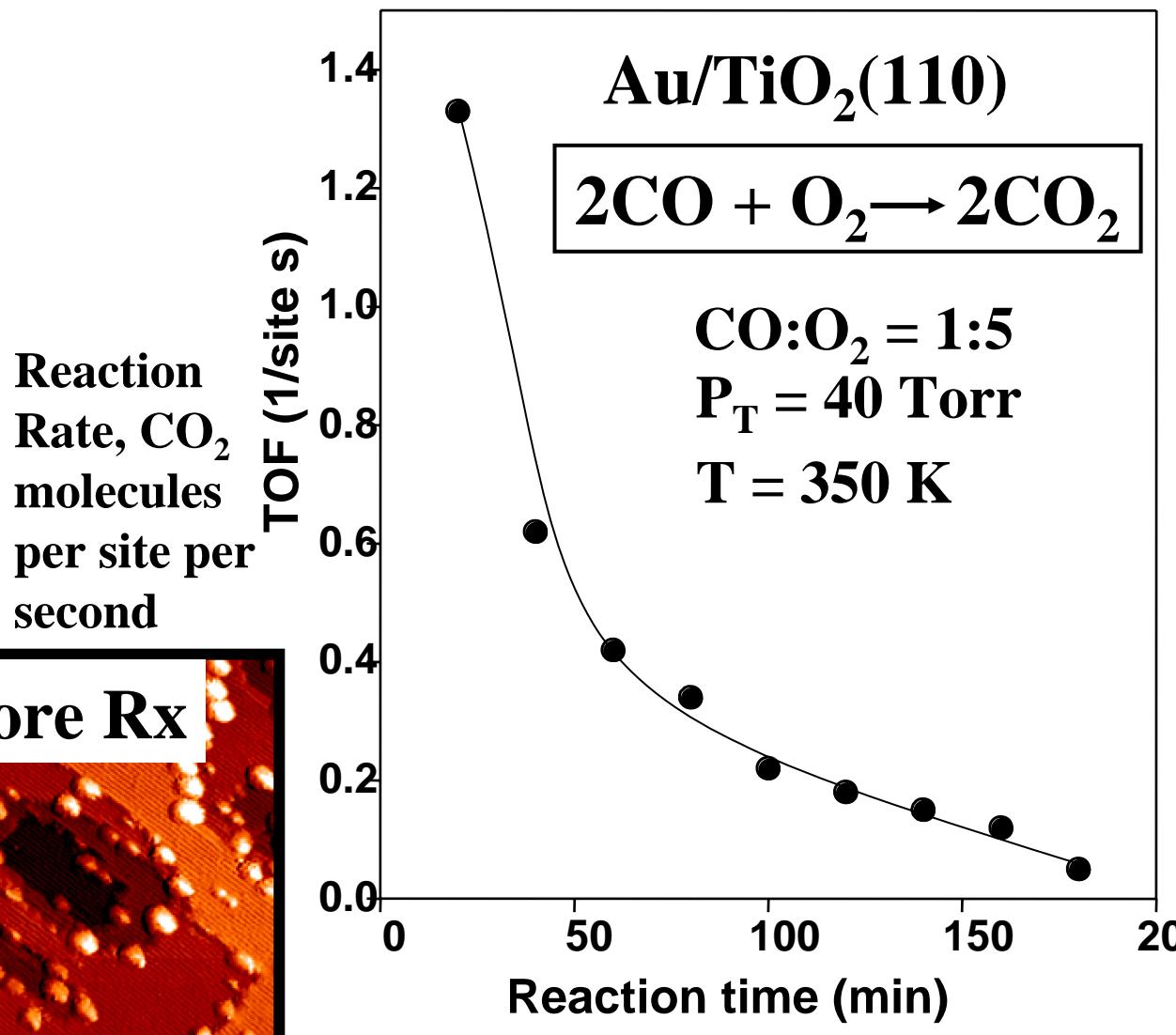
Metal Clusters
1.0-50 nm →

氧化物单晶

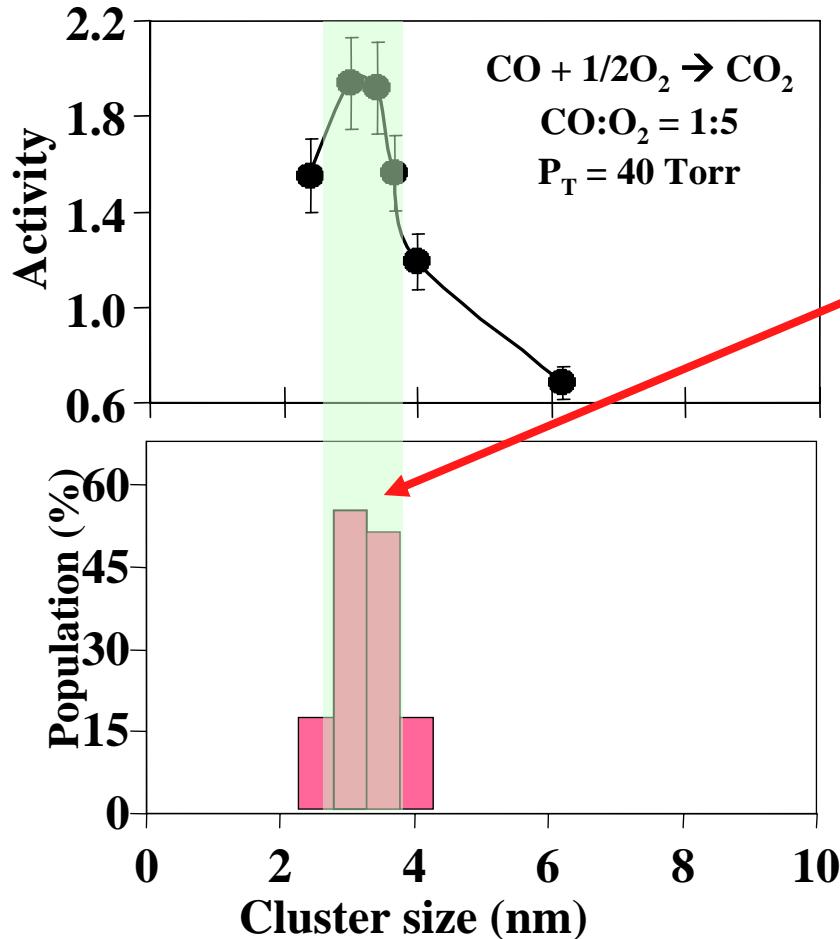


$\text{TiO}_2(110)$
+
0.25 Au

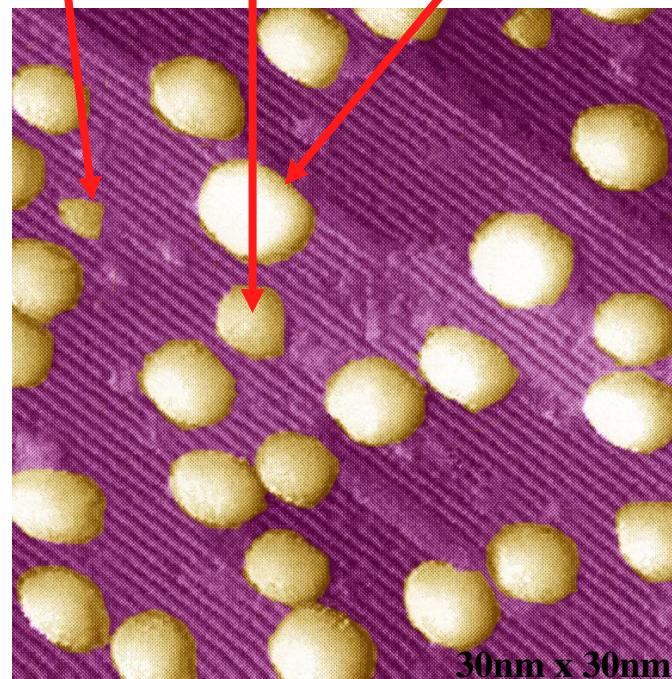
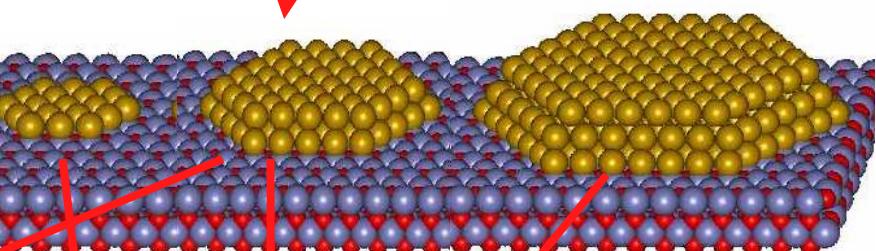
Au/TiO₂ CO的催化氧化



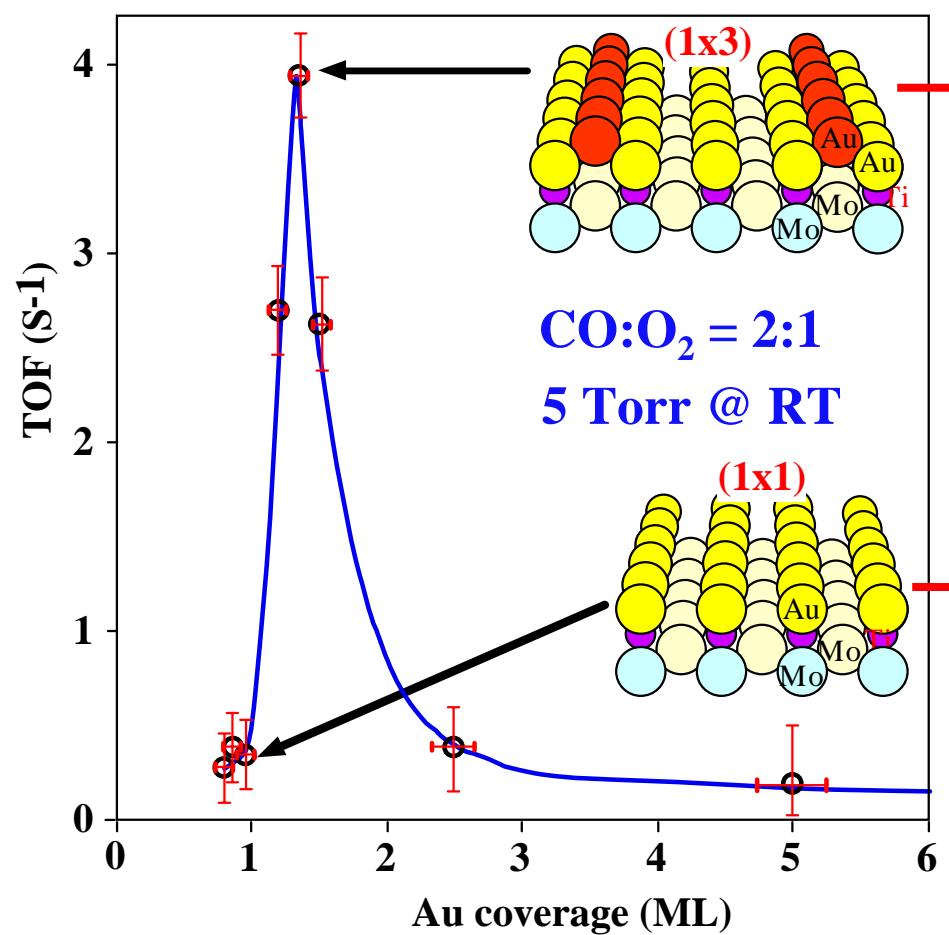
Au/TiO₂(110)的独特催化活性



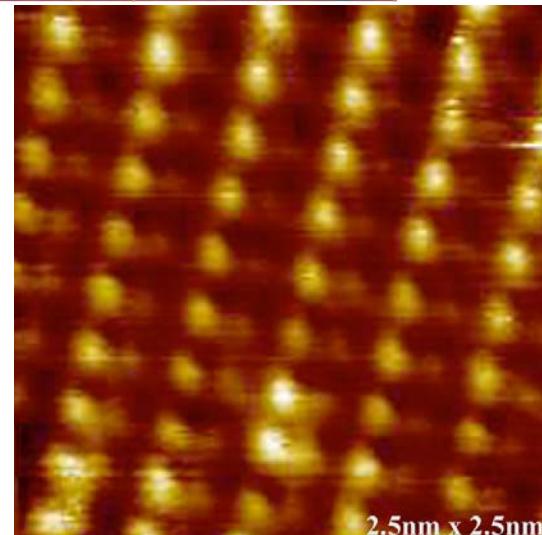
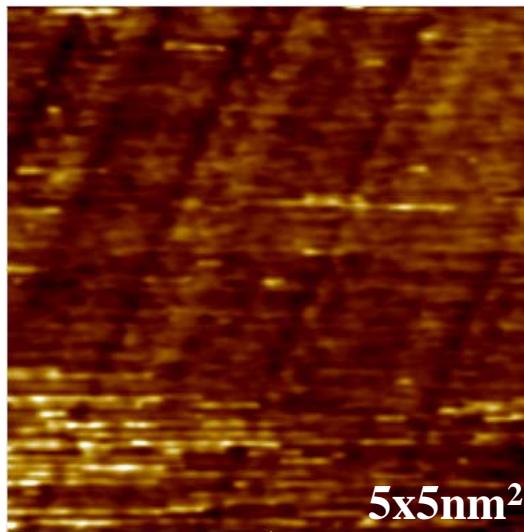
Two-atomic-layer-thickness



高活性金催化剂的研制



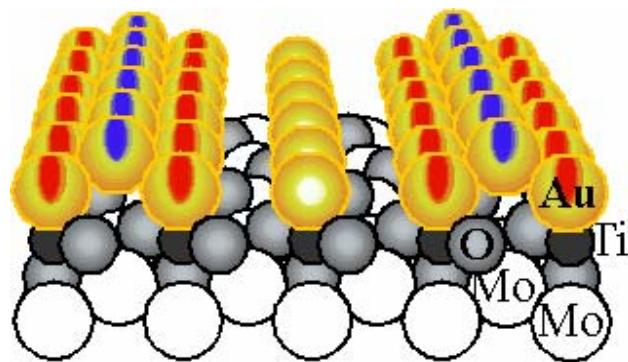
Chen & Goodman, Science 306 (2004) 252.



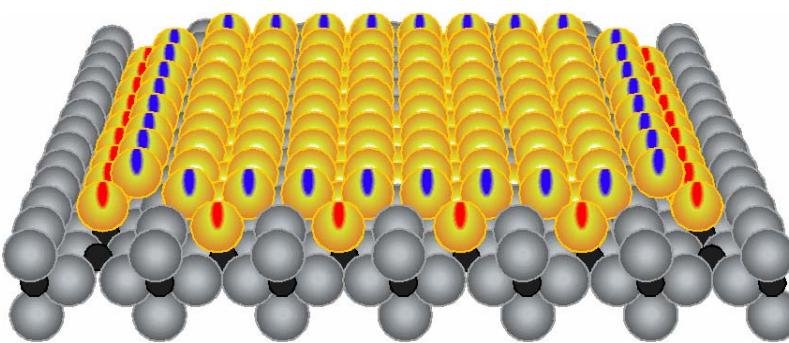
- Science 306 (2004) 252.
Acc. Chem. Res. 39 (2006) 739-746.
J. Am. Chem. Soc. 128 (2006) 6341.
Catal. Today 111 (2006) 22.
Surf. Sci. 601 (2007) 632.
Top. Catal., 44, 41-47 (2007).
Chemical Society Review, Invited Review 2008.

高活性金催化剂的研制

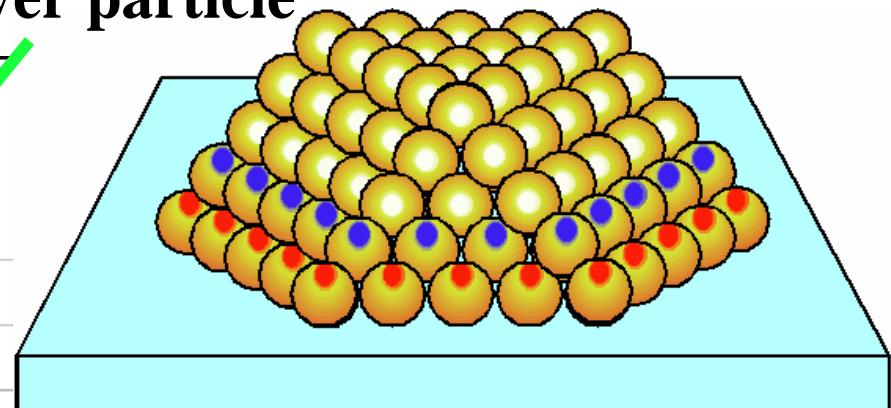
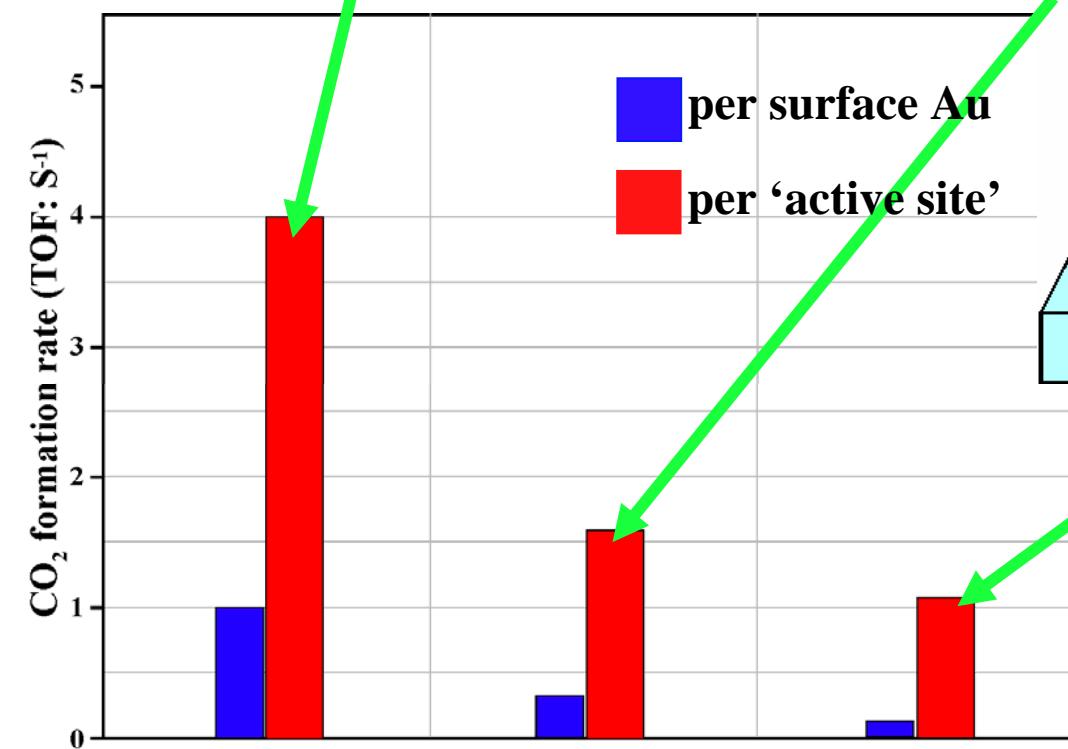
活性位的结构



(1x3) bi-layer film



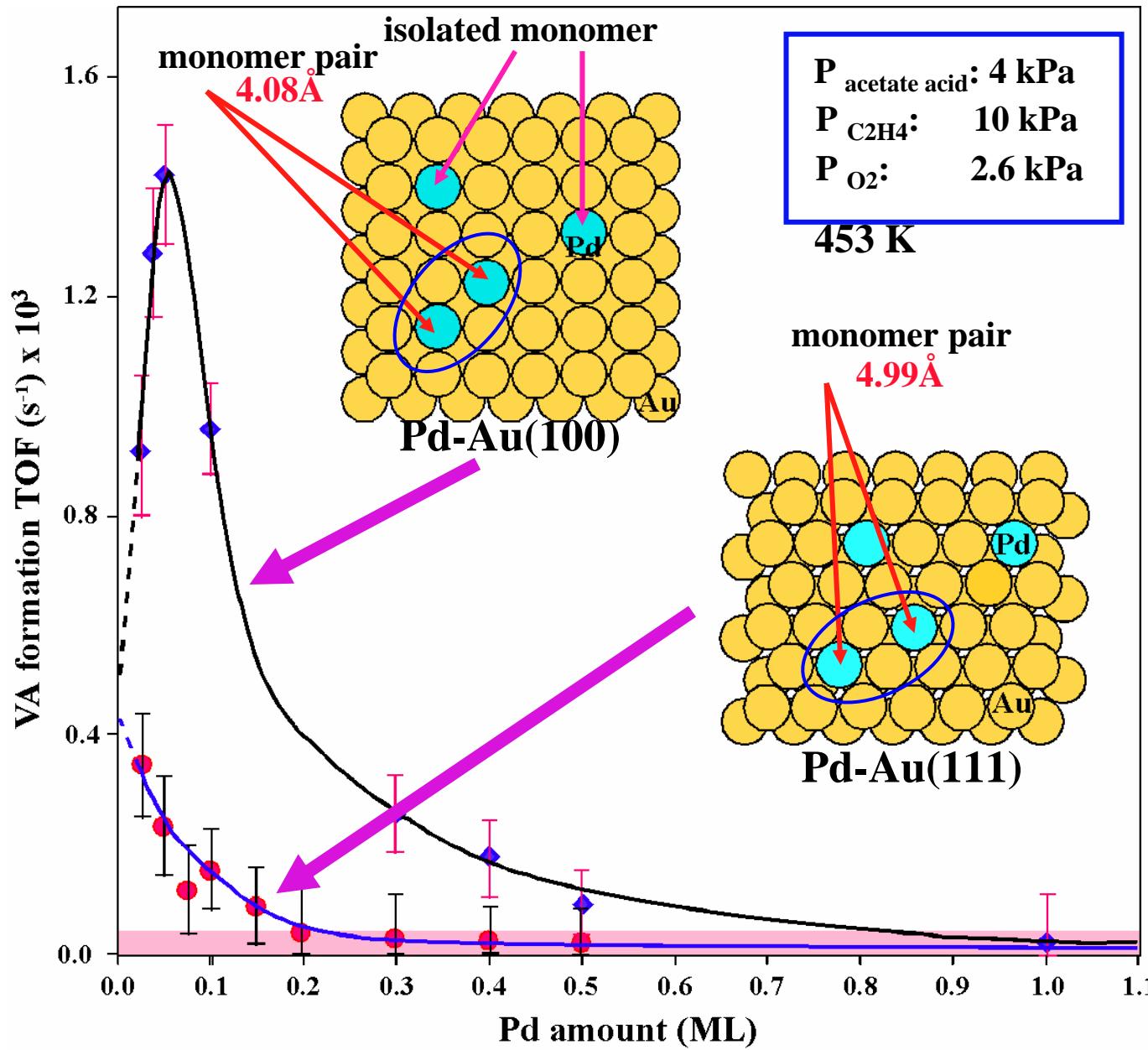
bi-layer particle



Spherical particle

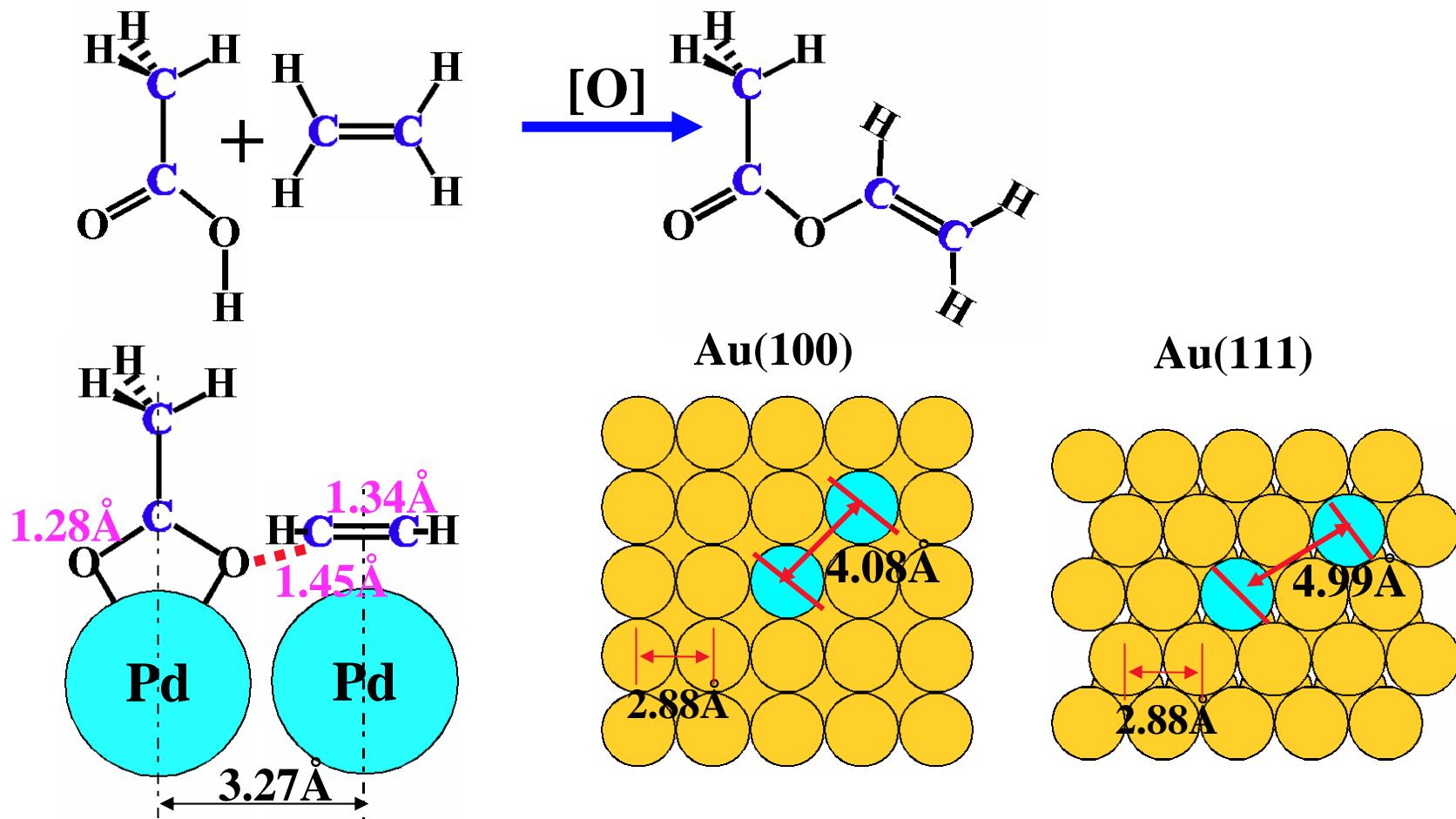
Chen and Goodman, Acc. Chem. Res. 39 (2006) 739.

Pd/Au(111)和 Pd/Au(100) 催化活性比较



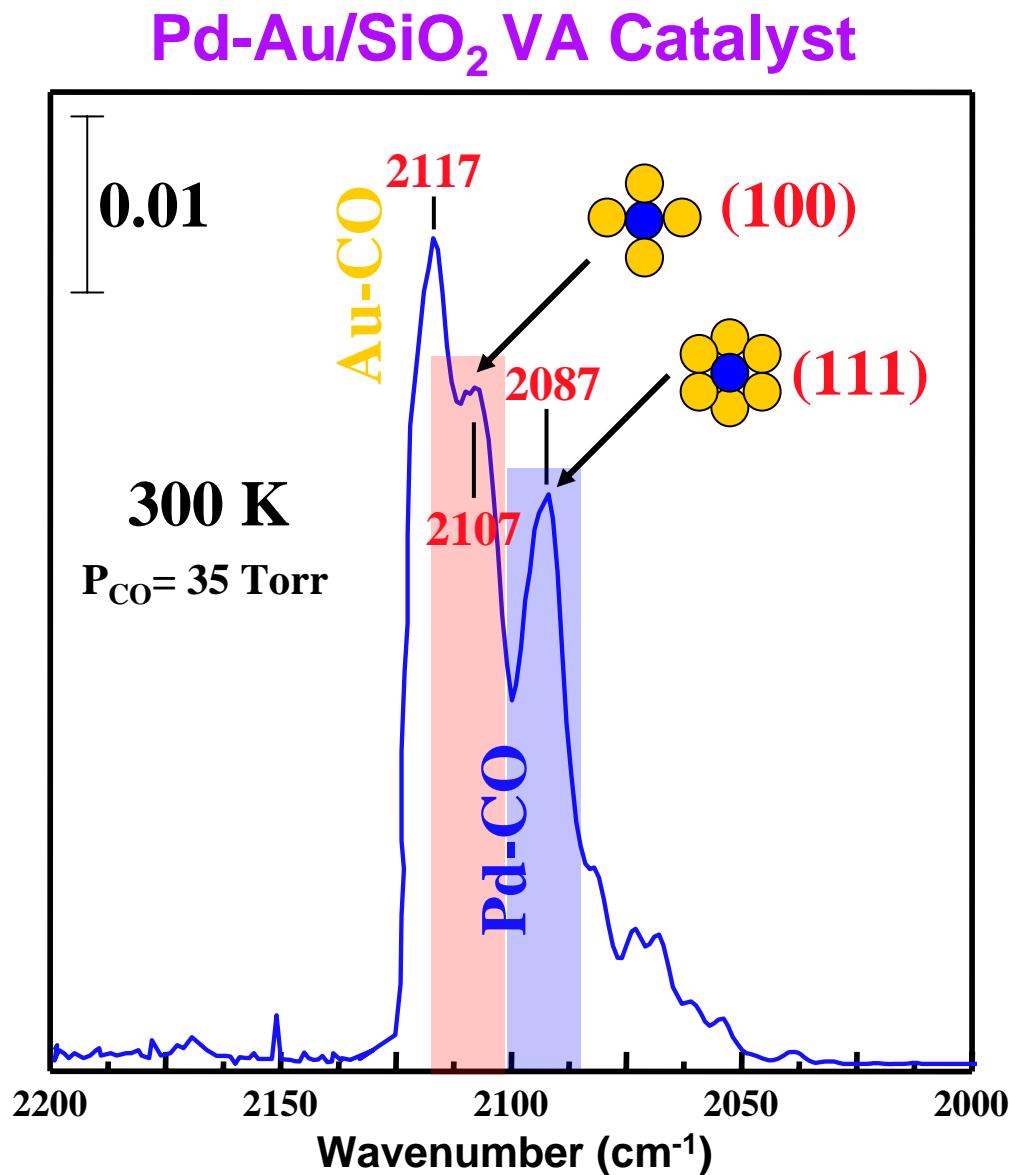
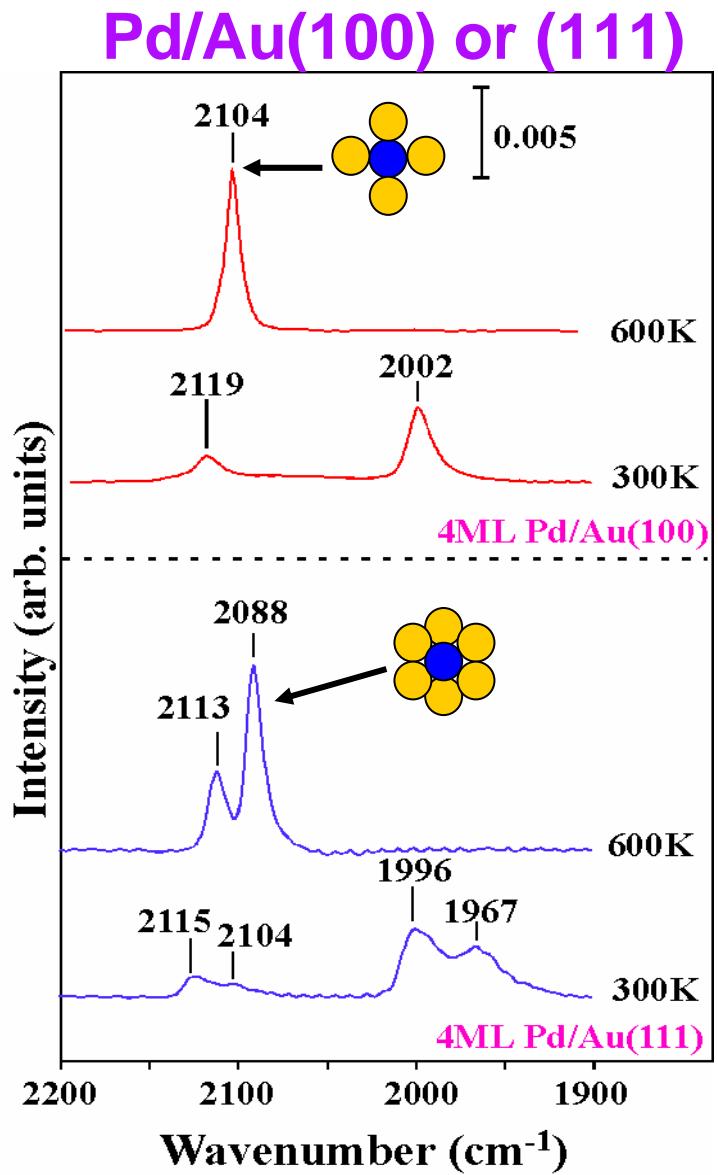
M. S. Chen, D. Kumar, C.-W. Yi and D. W. Goodman,
Science 310 (2005) 291.

反应活性位模型



一对活性位间的键合距离

孤立Pd原子活性位存在的实验证据 CO吸附的IRAS/DRIFTS



金的助催化作用机制

1. 隔离表面Pd原子形成孤立Pd原子活性中心；
2. 削弱CO的吸附，从而增加活性，因CO是反应的一种中间物或产物；
3. 削弱乙烯的吸附、并抑制乙烯的深度分解，而提高产物选择性，进而提高活性。

Science 310 (2005) 291.
Catal. Today, 117(2006)37.
Catal. Lett. 106 (2006) 1.
Catal. Today, 123 (2007) 77.

暑期主要任务

暑期主要任务：

制备 TiO_2 - SiO_2 复合氧化物
建立有关表征方法

主要用程序升温脱附和原位红外透射光谱表征 TiO_2 的覆盖度及 TiO_2 - SiO_2 作用

简要实验流程：

1. 制备不同负载量的 TiO_2 / SiO_2 复合氧化物
 - 用探针分子表征 TiO_2 的覆盖度（程序升温脱附和红外光谱）
 - 明确预处理对 TiO_2 - SiO_2 作用的影响

主要参考文献

- **M. S. Chen** and D. W. Goodman, **Topics in Catal.**, 44, 41-47 (2007).
- **M. S. Chen** and D. W. Goodman, **Accounts of Chemical Research** 39 (2006) 739-746.
- **M. S. Chen** and D. W. Goodman, **Catalysis Today** 111 (2006) 22-33.
- **M. S. Chen** and D. W. Goodman, **Surface Science** 574 (2005) 259.
- **M. S. Chen** and D. W. Goodman, **Science** 306 (2004) 252.

Welcome to Xiamen University!

