

表面反应性 及催化作用的重要概念

李嘉珞 韩风娟 译 崔之栋 校

大连理工大学出版社

表面反应性及催化作用 的重要概念

〔美〕 H. 怀 斯 著

〔法〕 J. 奥达尔

李嘉珞 韩凤娟 译

崔之栋 校

大连理工大学出版社

(辽) 新登字 16 号

内 容 提 要

这是一本有关催化学科的新书, 系统深入地阐述了若干催化反应、表面科学有关的重要理论概念。扼要地介绍了晶体学和化学吸附的有关基本理论, 深入系统地探讨了催化剂的金属与载体之间在界面上的反应; 金属氧化物、多组分金属氧化物及非金属催化剂的晶格缺陷带来的特性; 晶体界面的表面物理及化学性质以及金属与电解质界面接触面处的反应等。若干概念在国内外是首次系统地阐述。

本书可供化学、化工、材料特别是催化学科的大学生和研究生学习和参考, 也可供有关的科技人员参考。

表面反应性及催化作用的重要概念

Biaomian fanyingxing Ji Cuihua zuoyong de zhongyao gainian

李嘉珞 韩凤娟 译

大连理工大学出版社出版发行

邮政编码: 116024

大连理工大学印刷厂印刷

开本: 850×1168 1/32

印张: 8

字数: 206 千字

1992 年 9 月第 1 版

1992 年 9 月第 1 次印刷

印数: 0001—1000 册

责任编辑: 予欣

封面设计: 姜严军

责任校对: 寸土

ISBN 7-5611-0656-4/TQ·20 定价: 4.20 元

译者的话

近半个世纪以来，催化学科有着极其广泛的发展，尤其是近些年来，现代大型先进科研仪器的出现，表面分析技术不断发展和完善，催化学科的发展已十分深入，各国科学家进行了大量的工作，发表在杂志上的论文数目庞大，但是，还没有一本书籍系统地阐述催化反应系统中，表面及界面处处的物理和化学性质等重要概念。今夏一位朋友从美国带回 1990 年刚出版的此书。书中对催化表面科学的有关基本知识扼要介绍之后，深入地探讨了催化剂的金属与载体间的界面上的反应；金属氧化物、多组份金属氧化物以及非金属催化剂的晶格缺陷对催化作用的影响；晶粒界面的表面物理及化学性质等；最后阐述了金属与电解质界面处的反应特性。我们认为这是一本有关催化科学、表面科学的新书，系统阐述了许多新的基本理论概念，国内外都是首次出现，在此译出，以供国内有关科学工作者参考。

本书可供化学、化工、材料特别是催化化学学科的大学生和研究生学习和参考，也可供有关的科技及研究人员参考。

由于水平所限，译文不当之处，敬请读者批评指出。

译者

1991 年 11 月

序

表面科学领域中的最新进展，对于我们了解表面和界面（interface）特性作出了重大的贡献。使用各种先进实验技术如低能电子光谱，电子能衰光谱和其它的表面分析仪器如瞬时吸附和脱附技术进行实验，得到了结晶固体表面和吸附层原子级结构和化学吸附组成有关的信息。研究结果对于在许多工业应用中如半导体加工、薄膜生长、腐蚀和催化作用等方面开发新过程均有影响。某些新近出版的书籍中，相当详细地研究了界面面处的反应动力学和机理等，本书研究的主题是反应系统中表面的物理和化学性质。我们力图阐明影响金属和非金属中界面面反应的那些表面特性，其内容包括表面科学的一些基本原理。这是一本基础书籍，可作为学习材料科学和固体化学及催化作用的大学生和研究生使用，也适用于从事研究工作的专业技术人员。

著 者

目 录

第一章 结构特性	(1)
一、对称性	(1)
二、晶面	(3)
三、填充率	(7)
四、表面覆盖层	(11)
五、催化剂载体	(15)
六、体内和表面缺陷	(16)
参考文献	(21)
第二章 晶体形态学	(22)
一、表面能及晶体形状	(22)
二、金属-载体间的相互作用	(26)
三、表面能及晶体取向	(29)
四、多元体系的表面能	(30)
参考文献	(38)
第三章 界间面平衡	(40)
一、吸附等温线和等容线	(40)
二、模型等温线	(53)
参考文献	(59)
第四章 吸附和脱附动力学	(61)
一、Lennard-Jones 位能曲线	(61)
二、吸附动力学	(63)
三、脱附动力学	(68)
参考文献	(75)

第五章 结合状态及吸附质结构	(77)
一、低能电子衍射 (LEED) 法	(77)
二、光电子发射光谱法	(82)
三、吸附质—诱导的表面重建	(96)
参考文献	(100)
第六章 金属与载体物质间的界间面反应	(103)
一、金属—载体间的反应	(103)
二、金属互化物	(105)
参考文献	(112)
第七章 非金属催化剂的电子特性	(113)
一、结构缺陷	(113)
二、点缺陷	(115)
三、热力学缺陷	(117)
四、表面状态	(120)
五、催化应用	(123)
参考文献	(130)
第八章 多组分金属氧化物的无序性	(131)
一、金属氧化物	(131)
二、尖晶石	(131)
三、钙钛矿	(133)
四、白钨矿	(137)
五、金属氧化物晶体的剪切结构缺陷	(140)
参考文献	(143)
第九章 金属氧化物的催化作用	(144)
一、尖晶石	(144)
二、钙钛矿	(148)
三、白钨矿	(152)
参考文献	(156)

第十章 晶粒界面的表面性质	(158)
一、晶粒界面的结构	(158)
二、晶粒界面能量学	(168)
三、晶粒界面处的组分偏集	(172)
四、模型等温线	(175)
五、多元组分体系中的选择偏集	(181)
六、晶粒界面结构对偏集的影响	(186)
参考文献	(191)
第十一章 金属表面氧化层的形成	(194)
一、一般原理	(194)
二、氧化层成核与生长过程	(196)
三、扩散控制的金属氧化作用	(200)
四、界间面反应控制的金属氧化作用	(209)
五、挥发性物种的形成	(212)
六、外延生长的氧化层形成	(215)
七、应力效应	(217)
八、合金的氧化作用	(224)
参考文献	(229)
第十二章 金属—电解质界面	(231)
一、一般原理	(231)
二、金属—电解质的界间面平衡	(232)
三、金属—电解质界间面上的吸附作用	(233)
四、金属沉积动力学	(240)
参考文献	(245)

第一章 结构特性

一、对称性

固体界面面处的化学键，大多强烈地受到表面结构和组成的影响，这与其本体的物理和化学性质有关。对于金属催化剂，立方晶系结构 (bcc, fcc) 和六立方密堆结构具有主要意义。对于非金属，需要考虑更复杂的结构。晶体的周期性可用平移和旋转的对称操作来描述。为此，晶体中的每一原子可用一个点标明^[1,1]，可用三维中的 n 个等效点表示一个面网 (net)，三维的各等效点 (equivalent point) 可表示一个晶格 (lattice) (表 1.1)。晶格点 (或称阵点) 二维 (2-D) 的排列，列于图 (1.1) 平移操作

$$\tau_2 = n_1 X_1 + n_2 X_2$$

足以能够确定该空间的面网，式中 X_1 和 X_2 代表两条线性平移矢量， n_1 和 n_2 为整数系数 (integral coefficients)。由两个矢量确定的平行四边形所得到的单元面积，称为基本单元网格 (Primitive unitmesh)。如果平移操作 τ_2 达到面网中的等效点位 (equivalent sites)，则平移矢量 X_1 和 X_2 定义为基本矢量。

表 1.1 2-D 和 3-D 结构符号表示法

描述项目	三周期的	二周期的
	(体积)	(表面)
等效点	晶格	面网
维阵	晶胞	单元网格

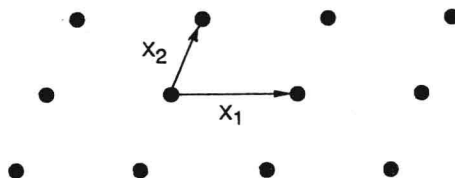


图 1.1 二维平移操作

在具有周期性正交于表面的三周期结构中，增加第三平移以确定形成三维晶格的等效点。在这种情况下，该空间单元是一个晶胞 (unit cell) 该三个非共面平移操作可用下列矢量和表示

$$\tau_3 = n_1 X_1 + n_2 X_2 + n_3 X_3$$

由于在给定的晶格中，整数系数 n_1 、 n_2 和 n_3 保持不变，平移方向可用简化符号 $[n_1 \ n_2 \ n_3]$ 表示。

为表达二维或三维晶格，选择晶胞时存在很多可能的选择，可重复平移操作以描述晶格的对称性。图 (1.2) 中的平面网表明两对

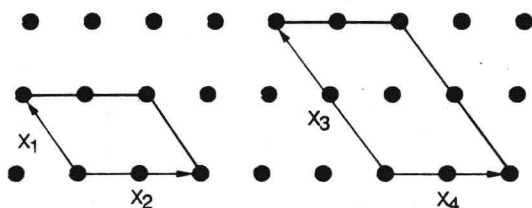


图 1.2 基本和多级网格

平移。由平移 X_1 和 X_2 所得到的单元网格与四个邻近单元结构的每个单元网格角共有晶格点。另一方面，联合平移 X_3 和 X_4 ，使得该网格内还有一个晶格点。无论是选择基本网格 (Primitive mesh) 或选择多级网格 (multiple mesh)，均可以用来描述单元网格，以表示面网或晶格的对称性。

为了描述面网中晶格点的方向和位置，采用通过晶格点的一组

平行线比较方便。由示于图 (1.3) 中通过单元网格的线，我们发现

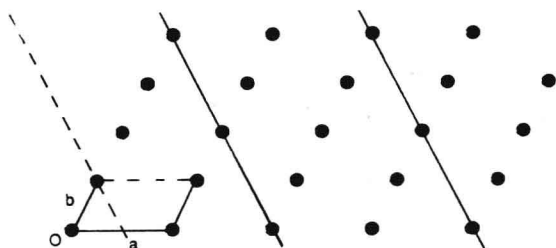


图 1.3 通过单元网格 ($a \times b$) 指数为 (2.1) 的线

它在随后的单元网格的成倍数的整数处截取面网轴 $2a$ 和 $4b$ 最靠近坐标原点 (O)。按常规，可用 Miller 指数描述三维晶格中的晶格平面，对于 2-D 系统，我们采用标明该线截距的倒数， $(1/2, 1/4)$ ，消除分数，成为两个最小的整数 (2.1)，以得到 2-D Miller 指数 (h, k)。因此，指数为 (2.1) 的线在 $a/2$ 和 b 处 (图 1.3) 截取单元网格。由 Miller 指数 (h, k) 可知，从单元网格的坐标点到该线的距离可用下式表示

$$d = [(h/a)^2 + (k/b)^2]^{-1/2}$$

二、晶面

对于三维晶体，通过晶格点的晶面，需要用三个 Miller 指数来描述。例如，图 1.4 中的 (111) 的面，在

$a=1, b=1$ 和 $c=1$ 处与三个轴相切。(112) 面在 $a=1, b=1$ 和 $c=1/2$ 处相切。简单的立方晶格，体

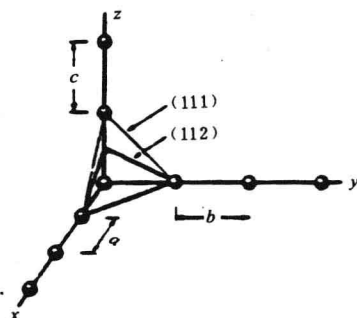


图 1.4 三维晶格中 (111) 和 (112) 平面

心立方晶格和面心立方晶格的各种晶面及其 Miller 指数如图 1.5 所示。按照惯例，晶面是用放在圆括号内的 Miller 指数 (hkl) 来表示的。方括号 $[hkl]$ 用来说明晶体方向 (crystal directions) (图 1.6)。计算晶面间距的 d_{hkl} 时，Miller 指数作为下标而不简化至最小素质数。例如，在立方晶系中，晶面间距用 $d_{hkl} = a / (h^2 + k^2 + l^2)^{1/2}$ 表示。在表 1.2 中我们列出了有关立方结构，面心立方结构和体心立方结构的最小晶面间距。

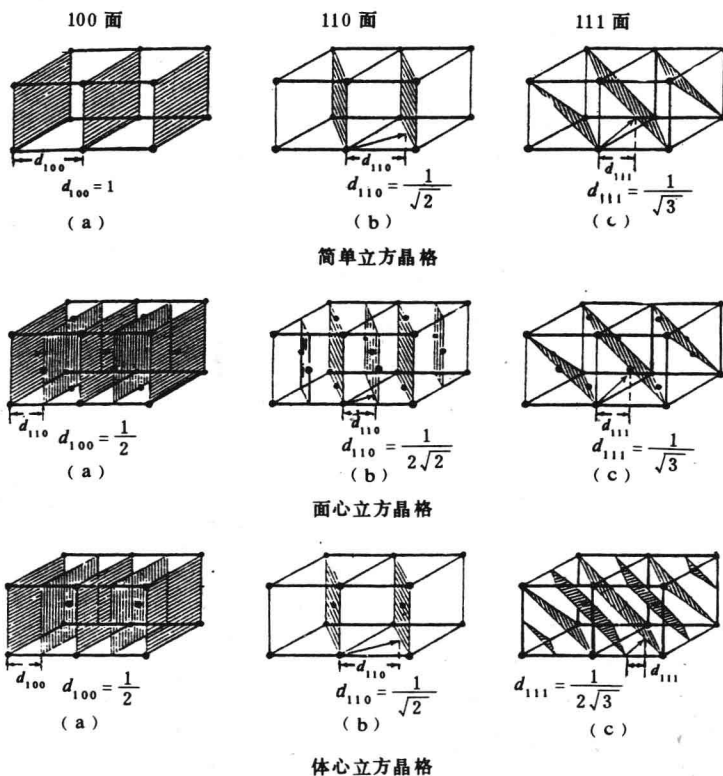


图 1.5 晶面和 Miller 指数 (注 d_{hkl} 是根据晶格常数 a 得到的即 $d_{hkl} a$)

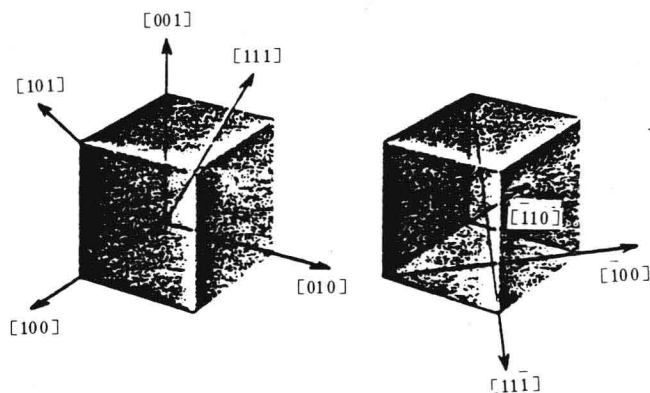


图 1.6 立方晶格中的晶体方向

表 1.2 立方晶系晶体的晶面间距

晶体结构	晶面 (hkl)	晶面间距 (d_{hkl})
简单晶格	100	a
立方晶格	110	$a/\sqrt{2}$
	111	$a/\sqrt{3}$
面心立方晶格	100	$a/2$
	110	$a/(2\sqrt{2})$
	111	$a/\sqrt{3}$
体心立方晶格	100	$a/2$
	110	$a/\sqrt{2}$
	111	$a/(2\sqrt{3})$

虽然大多数金属不能晶化为简单的六方晶系结构，但许多含有不同原子的固体化合物却显示出简单的六方晶系结构，许多含有不同原子的固体化合物显示出六方晶系晶胞和六方密堆晶系晶胞。在六方晶格中，我们发现两个等长度的轴倾斜 120° （平面角），而第三轴垂直于该两轴的平面（ 90° 直角）（图 1.7）。与此不同，六方密堆（hcp）结构中一层中的每一个原子，位于其相邻上层或下层中原子

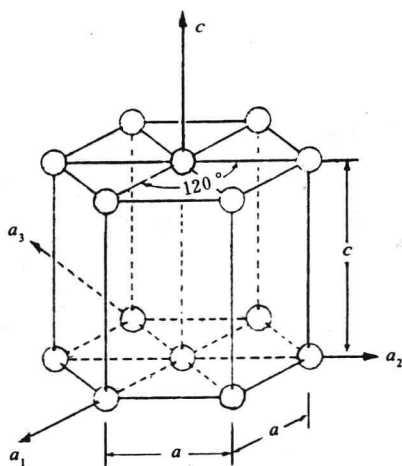
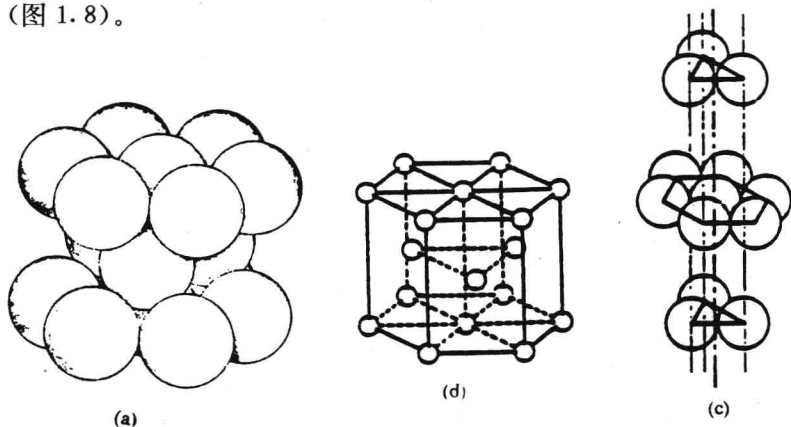


图 1.7 六方晶系晶胞

所形成的间隙中。因此，这种结构具有配位数 12，因为每一个原子由每个相邻层中的三个原子和其自身平面中的六个原子所围绕的（图 1.8）。



(a) 硬球模型；(b) 晶格点结构；(c) 原子层的堆积顺序

图 1.8 六方密堆结构

对于简单的六方结构，三共面轴 a_1 , a_2 和 a_3 的对称当量可用下式表示

$$a_1 + a_2 = -a_3$$

因为是对称当量，指数 i 可由下式得出，

$$h + k = -i$$

于是 Bravais — Miller 指数 (hki) 可写成 ($hk \cdot l$)，如用 ($11\bar{2}1$) 表示的六方晶系，在数字上写一个横号表示负指数，相当于 i ，用一个点代替，可缩写成 ($11 \cdot 1$)。

三、填充率 (Packing Fractions)

由于原子间距和最邻近的原子数（面心立方晶格中原子配位数为 12，体心立方晶格中其配位数为 8，而六方密堆晶格中其配位数为 12）不同，原子的填充率随晶体空间而不同。原子的填充率 (x_i) 定义为原子所占有晶胞的体积分率。例如，简单立方晶系结构的每一晶格原子，占有晶胞的八分之一，因此晶胞中的原子总数是 1。设想晶格原子是半为 r 的坚硬球体，可得到原子的填充率为

$$x_{\text{cubic}} = \frac{4\pi r^3/3}{(2r)^3} = 0.52$$

表明占有晶胞体积的 52%。

对于体心立方结构的金属，如铁，我们发现一个中心原子由八个邻近的角原子所围绕（图 1.9）。因此，在每个晶胞中相当于总共有两个原子，中心原子提供一个原子体积，而每一角上的原子只提供一个原子体积的八分之一。晶胞总体积可由具有晶格常数 $a = 4r/\sqrt{3}$ 的正六面体得到。因此

$$x_{\text{bcc}} = \frac{2(4\pi r^3/3)}{(4r/\sqrt{3})^3} = 0.68$$

最后，对于面心立方金属，如 Pt，其角上的原子提供总数相当

于一个原子，面心立方的每一平面上，提供总数相当于三个原子，则每一晶胞中（图 1.10）原子总数为四。

$$\chi_{\text{fcc}} = 4(4\pi r^3/3)/(4r/\sqrt{2})^3 = 0.74$$

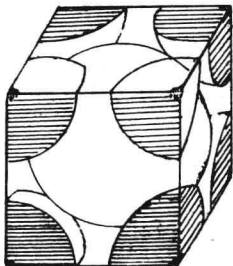


图 1.9 体心立方晶格的晶胞

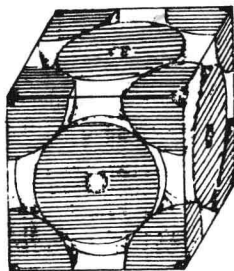


图 1.10 面心立方晶格的晶胞

式中，晶格常数 $a = 4r/\sqrt{2}$ ，用于计算晶胞体积。由于面心立方结构可得到立方体系晶格中最高的 χ 值，为此，常将面心立方晶格称为立方密堆结构。

镁呈现出的六方密堆晶格结构 $\chi_{\text{hex}} = 0.74$ ，可以预料到在这种结构中的每一个原子的配位数为 12。然而，面心立方晶格物质的结构与六方密堆晶格物质结构之间的显著差别是层叠顺序不同。面心立方晶格物质的层叠顺序表明，它是以每隔两层重叠，即 ABC ABC ABC……（图 1.11），而在特有的六方密堆晶格中，每一交替晶面是对正的，即层叠顺序具有周期 ABABABA……（图 1.11）。应该注意，在六方密堆晶格的晶体中，一个六方密堆晶格层放置于另一层之上。A 球表示第一层，在其上面的那一层可配置在 B 晶格点位上或配置在 C 晶格点位上（图 1.12），即在 A 层中的三角形空隙上面，此空隙口向上或向下（图 1.13）。

在六方密堆晶格中，其中的原子是用相同大小的球体表示的，存在两种类的三角形空隙。球 B 直接由密堆晶格层（A 原子）形成

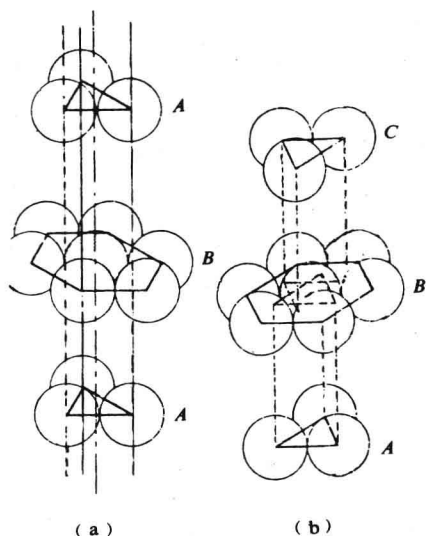


图 1.11 层叠顺序: (a) 六方密堆晶格金属具有交替 (0001) 晶面重叠 (从 $[0001]$ 方向观察); (b) 面心立方晶格金属每隔两个晶面 (111) 重叠 (从 111 方向观察) (引自 L. H. Van Vleck, "Elements of Materials Science" ©1964, Addison-Wesley Publishing Co/TMAXnc. Reading, Massachusetts. Fig. 3. 34 on page 72. Reprinted with permission of the publisher.

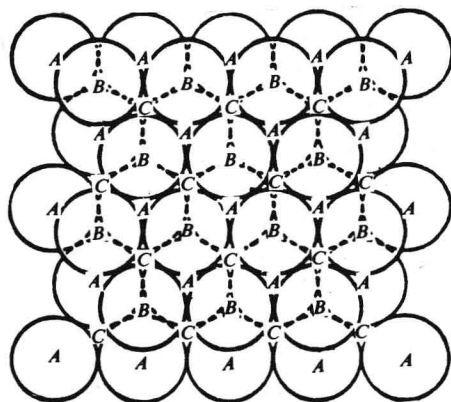


图 1.12 六方密堆晶格的晶体结构中的层叠排列