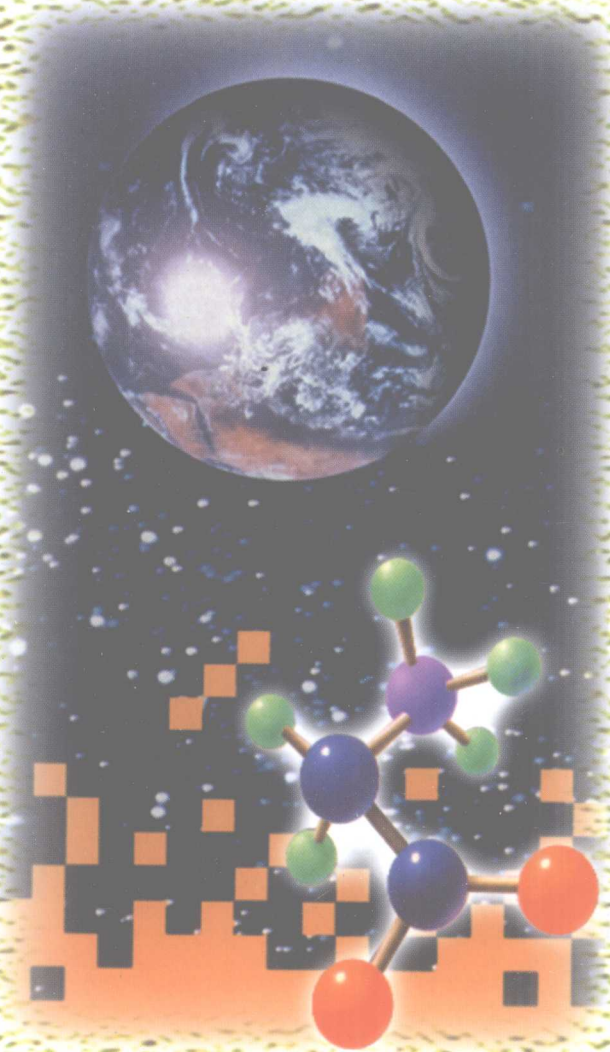





中国科学院研究生教学丛书



现代催化研究方法

辛勤 罗孟飞 主编

 科学出版社
www.sciencep.com

中国科学院研究生教学丛书

现代催化研究方法

辛 勤 罗孟飞 主编

科 学 出 版 社

北 京

内 容 简 介

考虑到研究生教材的需要,本书在《固体催化剂研究方法》一书的基础上,精选了十种最通用、最基本的方法,并增加了近十年的主要进展成果形成本书。全书包括催化剂的宏观物性测定、分析电子显微镜方法、热分析方法、X射线衍射分析、化学吸附和程序升温技术、分子光谱方法、核磁共振方法、光电子能谱方法、多相催化反应动力学。

本书可作为催化及材料专业硕士、博士研究生必读教材,也可作为相关专业科研技术人员的参考书。

图书在版编目(CIP)数据

现代催化研究方法/辛勤,罗孟飞主编. —北京:科学出版社,2009
(中国科学院研究生教学丛书)

ISBN 978-7-03-024377-5

I. 现… II. ①辛…②罗… III. 催化剂-研究生-教材 IV. TQ426

中国版本图书馆CIP数据核字(2009)第053276号

责任编辑:杨震 张淑晓 沈晓晶/责任校对:陈玉凤

责任印制:钱玉芬/封面设计:王浩

科学出版社出版

北京东黄城根北街16号

邮政编码:100717

<http://www.sciencep.com>

新蕾印刷厂印刷

科学出版社发行 各地新华书店经销

*

2009年4月第一版 开本:787×1092 1/16

2009年4月第一次印刷 印张:32 3/4

印数:1—2 500 字数:747 000

定价:98.00元

(如有印装质量问题,我社负责调换<明辉>)

总编委会

主 编：白春礼

副主任：何 岩 师昌绪 杨 乐 汪尔康

沈允钢 黄荣辉 叶朝辉

委 员：朱清时 叶大年 王 水 施蕴渝

余翔林 冯克勤 冯玉琳 高 文

洪友士 王东进 龚 立 吕晓彭

林 鹏

《中国科学院研究生教学丛书》化学学科编委会

主 编：汪尔康

副主编：朱清时

编 委：蒋耀忠 庞文琴 袁倬斌 张玉奎

于德泉

《中国科学院研究生教学丛书》序

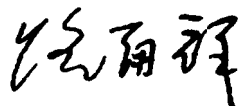
在 21 世纪曙光初露，中国科技、教育面临重大改革和蓬勃发展之际，《中国科学院研究生教学丛书》——这套凝聚了中国科学院新老科学家、研究生导师们多年心血的研究生教材面世了。相信这套丛书的出版，会在一定程度上缓解研究生教材不足困难，对提高研究生教育质量起着积极的推动作用。

21 世纪将是科学技术日新月异，迅猛发展的新世纪，科学技术将成为经济发展的最重要的资源和不竭的动力，成为经济和社会发展的首要推动力量。世界各国之间综合国力的竞争，实质上是科技实力的竞争。而一个国家科技实力的决定因素是它所拥有的科技人才的数量和质量。我国要想在 21 世纪顺利地实施“科教兴国”和“可持续发展”战略，实现邓小平同志规划的第三步战略目标——把我国建设成中等发达国家，关键在于培养造就一支数量宏大、素质优良、结构合理、有能力参与国际竞争与合作的科技大军，这是摆在我国高等教育面前的一项十分繁重而光荣的战略任务。

中国科学院作为我国自然科学与高新技术的综合研究与发展中心，在建院之初就明确了出成果出人才并举的办院宗旨，长期坚持走科研与教育相结合的道路，发挥了高级科技专家多、科研条件好、科研水平高的优势，结合科研工作，积极培养研究生；在出成果的同时，为国家培养了数以万计的研究生。当前，中国科学院正在按照江泽民同志关于中国科学院要努力建设好“三个基地”的指示，在建设具有国际先进水平的科学研究基地和促进高新技术产业发展基地的同时，加强研究生教育，努力建设好高级人才培养基地，在肩负起发展我国科学技术及促进高新技术产业发展重任的同时，为国家源源不断地培养输送大批高级科技人才。

质量是研究生教育的生命，全面提高研究生培养质量是当前我国研究生教育的首要任务。研究生教材建设是提高研究生培养质量的一项重要基础性工作。由于各种原因，目前我国研究生教材的建设滞后于研究生教育的发展。为了改变这种情况，中国科学院组织了一批在科学前沿工作，同时又具有相当教学经验的科学家撰写研究生教材，并以专项资金资助优秀的研究生教材的出版。希望通过数年努力，出版一套面向 21 世纪科技发展、体现中国科学院特色的高水平的研究生教学丛书。本丛书内容力求具有科学性、系统性和基础性，同时也兼顾前沿性，使阅读者不仅能获得相关学科的比较系统的科学基础知识，也能被引导进入当代科学研究的前沿。这套研究生教学丛书，不仅适合于在校研究生学习使用，也可以作为高校教师和专业研究人员工作和学习的参考书。

“桃李不言，下自成蹊。”我相信，通过中国科学院一批科学家的辛勤耕耘，《中国科学院研究生教学丛书》将成为我国研究生教育园地的一丛鲜花，也将似润物春雨，滋养莘莘学子的心田，把他们引向科学的殿堂，不仅为科学院，也为全国研究生教育的发展作出重要贡献。



前 言

现代化学工业、石油加工工业、能源、制药工业以及环境保护等领域广泛使用催化剂。在化学工业生产中，催化过程占全部化学过程的 80% 以上。因此，催化科学技术对国家的经济、环境和公众健康起着关键作用。当前，人们对生活质量和环境问题日益重视，而许多现代的低成本且节能的环境友好技术都同催化技术相关，因此，我国已经把催化技术作为国家关键技术之一，这给催化科学和技术的发展提供了更加广阔的前景。

到目前为止，人们认识到的催化剂是一种物质，它通过基元反应步骤的不间断重复循环，将反应物转变为产物，在循环的最终步骤，催化剂再生为其原始状态。更简单地说，“催化剂是一种加速化学反应而在其过程中自身不被消耗的物质”。许多种类的物质都可用来作催化剂，如金属、金属氧化物、硫化物、有机金属络合物及酶等。催化技术已成为调控化学反应速率与方向的核心科学。

催化本身是一门复杂的跨学科的科学。目前，人们已经拥有很多研究和表征催化剂的方法，有的给出宏观层次信息，有的给出微观层次信息。人们还在不断地探索将物理-化学新效应、新现象用于催化剂和催化过程的研究和表征，力求更精确地测定活性位的结构、数量，并向原子-分子层次发展，力求从时间-空间两个方面提高对催化剂表面所发生过程的分辨能力。

为使广大科技工作者较全面、系统地了解催化表征技术的应用和发展，早在 1978 年和 1980 年由当时的化工部科技司在上海、南京先后主办了应用光谱技术学习班并出版了《应用光谱技术》一书。《石油化工》杂志自 1980 年第 9 卷第 4 期至 1982 年第 11 卷第 2 期连续刊载了“催化剂研究方法”讲座，并在此基础上于 1988 年由化学工业出版社出版了《多相催化剂研究方法》一书。由于近代物理技术的发展对催化研究的影响越来越大，这些方法的应用使催化研究建立在更直接的实验基础上，从而使催化研究进入到分子水平。考虑到表面科学取得的进展，《石油化工》杂志 1990 年第 19 卷第 10 期至 1992 年第 21 卷第 4 期又连续刊载了“近代物理技术在多相催化研究中的应用”讲座。1994 年在大连举办了催化研究中的原位表征技术讨论班，并由北京大学出版社出版了《催化研究中的原位技术》一书。这些讲座和专著出版后受到了国内广大从事催化研究的科技工作者的欢迎和好评。十年过去了，催化科学技术获得了长足的发展。在这一新形势下，我们再次组织了“固体催化剂的研究方法”讲座（《石油化工》杂志 1999 年第 28 卷第 12 期至 2002 年第 31 卷第 9 期）。当时，从内容上界定于“固体催化剂”主要是考虑均相和多相催化在研究方法上有许多差异，不易兼容；且目前工业上大宗应用的催化剂都是固体催化剂。在内容的安排上，以催化剂的宏观物性测试：机械性质、形貌、物相（物理吸附、X 射线衍射、电子显微镜、热分析等）；活性相的表征：各种分子探针的谱学方法（化学吸附、色谱、分子光谱、磁共振、能谱、EX-

前 言

AFS/XANES 等)；催化动力学研究：各种动力学研究方法三大部分为主体。2004 年由科学出版社出版了《固体催化剂研究方法》一书。它已成为较全面的教学参考书。

近年来纳米科学与技术的发展和分子光谱、超高分辨率电子显微镜等理论和技术的进步使我们能对真实工业催化剂直接进行研究，为催化从技术走向科学奠定了非常坚实的基础。又由于国内业界的重视和投入的巨大，添置了大量催化剂研究和表征的仪器设备，为了使其充分发挥作用，2007 年在大连举办了“催化剂表征技术高级学习班”。它使我们认识到：工欲善其事，必先利其器；利器已在手，善事犹难为。要想将这些手段、方法用得好、用得得体，必须做到：原理须清晰，目标当准确；理论助技艺，仪器显威力。根据广大业界同仁和科学出版社的意愿，决定编写以研究生为主要对象的教学用书。本书拟作为材料、催化等领域的硕士、博士研究生的必修课的教材，希望能够达到预期的效果。

辛 勤 罗孟飞

2008 年 10 月于中国科学院大连化学物理研究所

目 录

前言

第 1 章 物理吸附和催化剂的宏观物性测定	1
1.1 吸附与物理吸附	1
1.1.1 固气表面上的吸附	1
1.1.2 物理吸附的理论模型	9
1.2 宏观物性测定	24
1.2.1 表面积	24
1.2.2 孔体积和孔径分布	31
1.2.3 颗粒度测定	41
1.2.4 密度测定	53
1.2.5 催化剂机械强度的测定	55
参考文献	57
第 2 章 透射电子显微镜	60
2.1 透射电子显微镜简介	61
2.1.1 电子枪	62
2.1.2 照明系统	63
2.1.3 物镜	64
2.1.4 中间镜和投影镜	65
2.1.5 记录系统	65
2.2 电子衍射和成像	66
2.2.1 电子物质相互作用	66
2.2.2 电子衍射	67
2.2.3 透射电子显微镜成像	72
2.3 扫描透射电子显微镜	80
2.4 分析电子显微镜	83
2.4.1 X 射线能谱	83
2.4.2 电子能量损失谱	86
2.5 电子显微镜中样品的辐射损伤	88
2.6 电子显微镜在多相催化中的应用	90
2.6.1 试样的制备	90
2.6.2 催化剂粒子大小分布	90
2.6.3 金属纳米颗粒的原子结构	92

目 录

2.6.4	二元金属粒子的化学组分和结构	95
2.6.5	金属载体相互作用	98
2.6.6	催化剂表面结构	103
2.6.7	过渡族金属氧化物催化剂	105
2.6.8	电子能量损失谱在研究催化材料中的应用	108
2.7	新型透射电镜	111
2.7.1	球差修正的透射电镜/扫描透射电镜	111
2.7.2	高能量分辨率扫描透射电子显微镜	112
2.7.3	三维电子显微技术	114
2.7.4	电子全息成像	115
2.7.5	原位环境透射电子显微镜	116
2.8	透射电子显微镜的局限性及应注意的事项	117
2.9	结束语	118
	参考文献	119
第3章	热分析方法	123
3.1	热分析的分类	123
3.2	几种常用的热分析技术	125
3.2.1	热重法	125
3.2.2	差热分析	127
3.2.3	差示扫描量热法	128
3.2.4	温度调制式差示扫描量热法	129
3.3	热分析动力学简介	131
3.4	热分析在催化研究中的应用	132
3.4.1	催化剂性能方面的研究	132
3.4.2	动力学研究	139
3.4.3	纯硅分子筛结构的热力学研究	142
3.5	热分析联用技术	143
3.5.1	热重分析与 FTIR 光谱仪联用	143
3.5.2	热重分析与质谱仪联用技术	145
3.5.3	热重-红外-质谱联用技术	146
3.6	热分析实验技巧	148
3.6.1	升温速率的影响	148
3.6.2	样品用量的控制	148
3.6.3	气氛的选择	149
3.6.4	坩埚加盖与否的选择	150
3.6.5	DSC 基线	150
3.7	结束语	151

参考文献	154
第4章 X射线衍射分析	156
4.1 XRD 的基本概念与基本原理	156
4.1.1 晶体的对称性	156
4.1.2 晶胞及晶胞的两个基本要素	156
4.1.3 晶面和晶面指标	157
4.1.4 晶体对 X 射线的衍射	158
4.1.5 布拉格方程	158
4.1.6 晶面间距与晶胞参数	158
4.1.7 电子的散射强度和原子的散射因子	159
4.1.8 衍射强度与晶胞中原子的分布	160
4.1.9 X 射线光源形成机制	160
4.1.10 物相分析	161
4.1.11 平均晶粒度的测定	161
4.2 XRD 在催化材料研究中的应用	162
4.2.1 物相结构分析	163
4.2.2 氧化铝的相含量估算	167
4.2.3 三氧化钨还原过程中晶相演变原位 XRD 分析	169
4.2.4 中孔材料的小角度 XRD 分析	171
4.2.5 催化剂晶粒度与分散度测定	173
4.2.6 XRD 图谱的全谱结构拟合分析	181
4.2.7 铁铬固溶体的固溶度	183
4.2.8 分子筛硅铝比	185
参考文献	186
第5章 化学吸附和程序升温技术	189
5.1 化学吸附的基本原理	190
5.1.1 化学吸附过程简单的热力学讨论	190
5.1.2 吸附速率	191
5.1.3 脱附速率	192
5.2 化学吸附的基本规律——3 种模型的吸附等温式	192
5.2.1 Langmuir 吸附等温式	192
5.2.2 Freundlich 吸附等温式	193
5.2.3 Temkin 吸附等温式	194
5.3 动态分析方法理论	195
5.3.1 程序升温脱附基本原理	195
5.3.2 TPD 实验装置和图谱定性分析	196
5.3.3 TPD 过程中动力学参数的确定	197

5.3.4	还原过程基本原理	199
5.3.5	程序升温氧化原理	202
5.3.6	程序升温表面反应	202
5.4	TPD 技术在催化剂表面酸碱性和氧化还原性能研究中的应用	203
5.4.1	NH_3 、 C_2H_4 和 $1\text{-C}_4\text{H}_8$ TPD 研究含硼分子筛的酸性质	203
5.4.2	脱铝 MCM-49 分子筛的结构、酸性及苯与丙烯液相烷基化催化性能	206
5.4.3	掺 Ag 对氧化锰八面体分子筛催化 CO 氧化性能的影响	207
5.5	TPR、TPO 技术在催化剂氧化还原性能研究中的应用	209
5.5.1	CuO-CeO_2 催化剂中 CuO 物种的确认	209
5.5.2	Ce-Ti-O 固溶体的氧化还原性能表征	211
5.5.3	PdO/CeO_2 催化剂的还原性能	213
5.5.4	$\text{V}_2\text{O}_5/\text{TiO}_2$ 催化剂的氧化还原性能研究	215
5.5.5	钴/氧化铝催化剂表面积碳研究	216
5.6	TPSR 技术在催化剂机理研究中的应用	218
	参考文献	219
第 6 章	拉曼光谱方法	221
6.1	拉曼光谱原理简述	221
6.1.1	拉曼光谱的发展历史	221
6.1.2	拉曼光谱的基本理论	222
6.1.3	荧光的发生机制	224
6.1.4	传统拉曼光谱遇到的困难和解决方法	224
6.2	拉曼光谱实验技术的发展	226
6.2.1	激光光源	226
6.2.2	外光路系统	227
6.2.3	样品池	227
6.2.4	单色仪	228
6.2.5	检测和记录系统	229
6.3	拉曼光谱在催化研究领域中的应用	229
6.3.1	金属氧化物催化剂	230
6.3.2	负载型金属氧化物催化剂	231
6.3.3	负载型金属硫化物	236
6.3.4	分子筛	236
6.3.5	表面吸附研究	243
6.3.6	原位反应研究	244
6.4	最新进展	246
6.4.1	共振拉曼光谱	246

6.4.2	傅里叶变换拉曼光谱	247
6.4.3	表面增强拉曼光谱	248
6.4.4	共焦显微拉曼光谱	250
6.4.5	紫外拉曼光谱	252
6.5	展望	269
	参考文献	270
第7章	原位红外光谱方法	276
7.1	红外光谱的基本原理和获取原位红外光谱的方法	278
7.1.1	透射红外吸收光谱	278
7.1.2	漫反射红外光谱	284
7.1.3	红外发射光谱	285
7.2	吸附分子的特征和它的红外光谱诠释	287
7.3	红外光谱应用于金属催化剂表征	292
7.3.1	催化剂表面组成的测定	292
7.3.2	几何效应和电子效应的研究	295
7.3.3	吸附分子相互作用研究	299
7.4	红外光谱方法应用于氧化物、分子筛催化剂的表征研究	301
7.4.1	体相氧化物的结构和活性相研究	301
7.4.2	表面羟基的研究	307
7.4.3	固体表面酸性的测定	314
7.4.4	氧化物表面氧物种研究和低碳烃的活化	321
7.4.5	室温下甲烷在 Zn/ZSM-5 上吸附、活化、反应研究	323
7.5	加氢精制催化剂活性相和助剂作用研究 (硫化物催化剂)	325
7.5.1	MoO ₃ /Al ₂ O ₃ 的表面结构及状态	325
7.5.2	Co 对 Mo/Al ₂ O ₃ 表面状态的影响	327
7.5.3	WO ₃ /Al ₂ O ₃ 的表面结构及状态	327
7.5.4	加氢脱硫催化剂活性相研究	328
7.6	原位红外光谱应用于反应机理的研究	331
7.6.1	HCOOH 在 Al ₂ O ₃ (ZnO) 催化剂上的分解机理	331
7.6.2	利用 DRIFT 和 TPSR 技术研究甲醇的合成	333
7.6.3	甲醇合成中助剂乙醇的作用	335
7.7	红外合频技术用催化剂表征研究	342
	参考文献	344
第8章	核磁共振方法	347
8.1	固体高分辨核磁共振技术: MAS 和 CP/MAS NMR	347
8.1.1	固体 NMR 的发展过程	348
8.1.2	MAS NMR	349

目 录

8.1.3 CP/MAS NMR 实验	349
8.1.4 高功率 ¹ H 去偶技术	350
8.2 分子筛结构的 MAS NMR 研究	350
8.2.1 ²⁹ Si MAS NMR 研究	351
8.2.2 ²⁷ Al MAS NMR 研究	353
8.2.3 ¹⁷ O MAS NMR 谱	355
8.2.4 ³¹ P MAS NMR 谱	357
8.2.5 ^{47,49} Ti MAS NMR	358
8.3 固体 NMR 在催化剂酸性研究中的应用	359
8.3.1 ¹ H MAS NMR 技术研究催化剂表面不同结构的 OH 基	359
8.3.2 酸强度测定	360
8.3.3 利用探针分子探测催化剂表面的 Lewis 酸中心	362
8.4 催化剂表面吸附分子的 NMR 研究	362
8.4.1 分子筛晶体孔道中吸附有机物的化学状态	362
8.4.2 分子筛吸附探针分子 ¹²⁹ Xe 的 NMR 研究	363
8.5 分子筛和分子筛催化反应的原位 MAS NMR 研究	368
8.5.1 原位 MAS NMR 研究方法	368
8.5.2 原位 MAS NMR 研究催化反应机理	369
8.6 MAS NMR 技术研究结炭引起的分子筛失活	372
8.6.1 ¹³ C MAS NMR 研究分子筛结炭	373
8.6.2 ²⁹ Si 和 ²⁷ Al MAS NMR 研究分子筛结炭	374
8.6.3 ¹ H MAS NMR 研究结炭	376
8.6.4 吸附氙的 ¹²⁹ Xe NMR 研究结炭	376
8.7 结束语	378
参考文献	378
第9章 X 射线光电子能谱	381
9.1 X 射线光电子能谱的进展	381
9.2 X 射线光电子能谱原理简介	384
9.2.1 光电子能谱主峰	385
9.2.2 光电子能谱次峰	385
9.2.3 光电子能谱中的自旋轨道分裂峰	385
9.2.4 光电子能谱中的俄歇电子峰	386
9.2.5 光电子能谱中的震激峰	387
9.2.6 光电子能谱中的能量损失峰	387
9.2.7 光电子能谱中的价电子峰	388
9.2.8 光电子能谱中的 X 射线卫星峰	389
9.2.9 光电子能谱中的本底	390

9.2.10 弛豫效应	390
9.2.11 光电子能谱主峰的化学位移	392
9.3 X 射线光电子能谱仪简介与实验技术	393
9.3.1 XPS 能谱仪的结构简介	395
9.3.2 XPS 能谱仪的实验技术	396
9.4 X 射线光电子能谱的定性分析	397
9.5 X 射线光电子能谱定量分析	398
9.6 XPS 的应用	399
9.6.1 X 射线光电子能谱在分子表面催化中的应用	400
9.6.2 X 射线光电子能谱在表面薄膜中的应用	405
9.6.3 X 射线光电子能谱在有机化合物和聚合物中的应用	411
9.6.4 X 射线光电子能谱在生物学中的应用	417
9.7 X 射线光电子能谱的最新进展	425
参考文献	426
第 10 章 多相催化反应动力学	429
10.1 一般动力学概念	430
10.1.1 化学计量方程和化学计量数	430
10.1.2 基元反应、反应途径和总包反应	431
10.1.3 反应度、反应速率、速率方程及动力学参数	431
10.1.4 转换数和转换频率	432
10.1.5 碰撞理论和过渡态理论	432
10.1.6 理想反应器中的反应速率	434
10.1.7 活塞流管式反应器中简单反应的积分式速率方程	435
10.1.8 复杂反应的速率方程及其解析	437
10.2 吸附和多相催化反应速率方程	442
10.2.1 吸附与吸附等温方程	442
10.2.2 速率控制步骤	443
10.2.3 双曲线式多相催化速率方程	443
10.2.4 幂式多相催化速率方程	446
10.3 多相催化动力学模型的建立和检验	448
10.3.1 催化动力学数据处理	448
10.3.2 动力学模型的线性和非线性回归分析	449
10.3.3 动力学数据回归分析实例	451
10.3.4 动力学模型判别准则与方法	454
10.3.5 非均匀表面上的催化动力学方程	456
10.4 多相催化中的传递过程	457
10.4.1 流体与催化剂外表面间的传递过程	457

目 录

10.4.2	简化的恒温粒内传质过程及对反应活化能和反应级数的影响	459
10.4.3	复杂情况下恒温粒内传质过程	462
10.4.4	非恒温反应中的有效因子	464
10.5	动力学测定方法和实验装置	465
10.5.1	实验室反应器	465
10.5.2	内扩散参数的测定	470
10.5.3	速率方程中吸附参数的测定——过渡应答法	473
10.5.4	本征动力学区的确定和排除传递过程干扰	475
10.6	非稳态催化过程动力学	478
10.6.1	积碳失活反应动力学	478
10.6.2	催化反应动力学中的多稳态与振荡	480
10.6.3	非稳态催化反应动力学方法——SSITKA	481
10.6.4	非稳态催化反应动力学方法——TAP	482
10.7	结论	483
	参考文献	487
附录 1	质谱仪用于催化表征和反应物/产物研究	489
附录 2	催化领域的期刊及会议论文集	502

第1章 物理吸附和催化剂的宏观物性测定

多相催化研究的一个根本问题就是固体催化剂的催化性能与它的物理和化学性质的关联。催化剂的物理性质主要包括其表面积、孔结构和机械性质等。

多相催化反应发生在固体催化剂的表面，为了获得单位体积或质量最大的反应活性，大多数催化剂被制成多孔，以提高其表面积。然而催化剂内的多孔结构和孔径大小分布不但会引起扩散阻碍，影响催化剂的活性和选择性，而且还会影响催化剂的机械性质和寿命。

固体催化剂的表面积和孔结构是表征催化剂性能的重要参数，二者都可以通过物理吸附来测量。

1.1 吸附与物理吸附

互不相溶解的两相接触所形成的过渡区域称为界面（interface），吸附作用发生在两相界面上。有气体参与形成的界面通常称为表面（surface），多相催化研究最关心的是固气表面的吸附。

1.1.1 固气表面上的吸附

1. 吸附现象以及有关的概念

当一定量的气体或蒸气与洁净的固体接触时，一部分气体将被固体捕获，若气体体积恒定，则压力下降，若压力恒定，则气体体积减小。从气相中消失的气体分子或进入固体内部，或附着于固体表面，前者被称为吸收（absorption），后者被称为吸附（adsorption）。吸收和吸附统称为吸着（sorption）。多孔固体因毛细凝聚（capillary condensation）而引起的吸着作用也视为吸附作用。

能有效地从气相吸附某些组分的固体物质称为吸附剂（adsorbent）。在气相中可被吸附的物质称为吸附物（adsorptive），已被吸附的物质称为吸附质（adsorbate）。有时吸附质和吸附物可能是不同的物种，如发生解离化学吸附时。

2. 固体表面

固体表面的吸附特性取决于其表面和吸附质的特性及其相互作用，首先是固体的表面特性。

一方面，固体具有刚性和抵抗应力性，其表面原子活动性极小，这决定了其表面几乎不可能处于平衡和等势能状态。因此，固体的表面性质取决于它的形成条件和储存状态，即其具有强烈的“历史”依赖性。因此，研究固体表面的吸附行为，一定要

先了解表面的“历史”（处理条件、表面反应和潜在的污染等），并与实际的实验结果一并分析。

另一方面，一个新生成的、洁净的固体表面通常具有非常高的表面自由能。固体无法通过表面塑性流动减小其总界面来降低表面自由能，因而固体表面趋于吸附气体、改变其表面原子的受力不平衡、降低表面自由能。固体表面势能的不均匀性决定了吸附将不是一个均匀的过程^[1]。

3. 物理吸附和化学吸附

固气表面上存在物理吸附和化学吸附两类吸附现象。二者之间的本质区别是气体分子与固体表面之间作用力的性质^[2]。

物理吸附（physisorption）是由范德华力（van der Waals 力），包括偶极-偶极相互作用（Keesom 力）、偶极-诱导偶极相互作用（Debye 力）和色散相互作用（London 力）等物理力引起，它的性质类似于蒸气的凝聚和气体的液化。

化学吸附（chemisorption）涉及化学成键，吸附质分子与吸附剂之间有电子的交换、转移或共有。

物理吸附提供了测定催化剂表面积、平均孔径及孔径分布的方法。而化学吸附是多相催化过程关键的中间步骤。化学吸附物种的鉴定及其性质的研究也是多相催化机理研究的主要内容。另外，化学吸附还能作为测定某一特定催化剂组分（如金属）表面积的技术。

物理吸附和化学吸附的严格界定需要采用如紫外光电子能谱（UPS）、电子顺磁共振（ESR）、红外光谱（IR）和拉曼光谱（Raman）等技术，仔细研究固体表面功函数、价态变化和表面吸附物种的结构等信息。但是由于吸附力性质的不同，化学吸附和物理吸附在吸附热、吸附速率、吸附层数、吸附发生的温度、吸附的可逆性和选择性等方面都有显著的区别。在一般情况下可以按表 1.1 的特征区分物理吸附和化学吸附。

表 1.1 物理吸附与化学吸附的基本区别

性质	物理吸附	化学吸附
吸附力	范德华力	化学键力
吸附热	较小，与液化热相似	较大，与反应热相似
吸附速率	较快，不受温度影响，一般不需要活化能	较慢，随温度升高速率加快，需要活化能
吸附层	单分子层或多分子层	单分子层
吸附温度	沸点以下或低于临界温度	无限制
吸附稳定性	不稳定，常可完全脱附	比较稳定，脱附时常伴有化学反应
选择性	无选择性	有选择性

1) 吸附热

物理吸附总是放热的。因为固体表面对气体的吸附是一个自发过程，所以此过程的自由能变化一定是负值。物理吸附发生时，吸附分子被局限于二维的固体表面，失