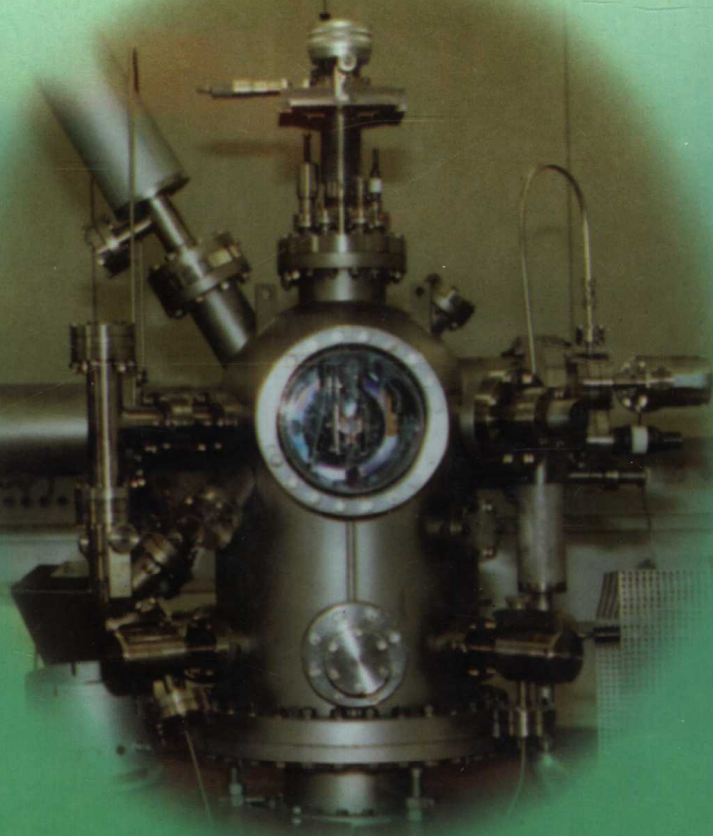


中国和奥地利 1995 ~ 1997 年政府间科技合作项目
广西自然科学基金资助

氢在金属上的吸附

江 峰 编译



广西师范大学出版社

中国科学院上海冶金研究所 1956—1957 年科研成果汇编
上海科学技术出版社出版

氢在金属上的吸附

王 德 编著



上海科学技术出版社

本项目得到广西自然科学基金资助

本书是中国和奥地利 1995 ~ 1997 年政府间科技合作项目

本书献给中奥科技合作十周年

氢在金属上的吸附

江 峰 编译

广西师范大学出版社

·桂林·

图书在版编目 (CIP) 数据

氢在金属上的吸附 / 江峰编译. — 桂林: 广西师范大学出版社, 1999. 12

ISBN 7-5633-2955-2

I. 氢… II. 江… III. 氢-吸附-金属
IV. O647.31

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (1999) 第 48810 号

广西师范大学出版社出版发行

(桂林市中华路 36 号 邮政编码: 541001)
(电子信箱: pressz@public.glptt.gx.cn)

出版人: 萧启明

全国新华书店经销

广西师范大学出版社印刷厂印刷

(广西桂林市临桂县一中北侧 邮政编码: 541100)

开本: 850 mm × 1 168 mm 1/32

印张: 14.375 字数: 360 千字

1999 年 12 月第 1 版 1999 年 12 月第 1 次印刷

印数: 0 001 ~ 1 000 定价: 20.00 元

如发现印装质量问题, 影响阅读, 请与印刷厂联系调换。

内 容 提 要

本书是中国与奥地利 1995 ~ 1997 年间两国政府间科技合作项目之一。书中收集了奥地利格拉茨工业大学 80 年代后期至 1995 年关于氢在各类金属表面吸附的主要研究成果。全书共分 7 篇 27 章,包括综合述评,氢吸附的基本特征,表面几何与缺陷对吸附的影响,用分子束研究吸附动力学,表面化学中的催化促进剂和抑制剂的机理,解吸分子的激光光谱以及微量气体的绝对测量方法等内容。书中共收集插图和实验曲线 211 幅,涉及参考文献 800 余篇。本书精确研究了氢的吸附机理,揭示了氢和金属表面相互作用的规律。氢是最重要的能源工业气体之一,它除了直接用作火箭原料之外,还是重要的工业催化剂,广泛用于石油产品加工,合成燃料生产和薄膜技术等领域。同时,氢吸附系统也是多种气体-固体反应的模型系统。所以,本书不但对氢的储藏和使用有重要意义,对应用基础科学也很有参考价值。

本书可供表面科学实验研究人员以及石油、化工、薄膜技术等专业的科技人员和高等学校师生参考。

JIANG FENG

ADSORPTION OF HYDROGEN ON METALS

This is the project of scientific-technological cooperation between the governments of China and Austria for 1995—1997.

This is the project supported by the Fund for Natural Science Research of Guangxi, China.

This book is dedicated to 10 year scientific-technological cooperation between China and Austria.

Guangxi Teachers University Press
Guilin China

前 言

科学具有多方面的含义,它是认识世界和利用这种认识为人类服务的途径。一个方面的含义是纯粹科学,它通过探索来揭示自然规律;另一个方面的含义是技术,它力图利用科学规律来谋取人道的或经济的利益。很少有像气体-表面相互作用的科学和技术那样把科学的这两个方面结合得如此紧密的。例如合成燃料的生产需要发生在微量催化活性物质上的原子过程的详细知识。关于吸附中发生的精细原子过程的知识一直在发展,它不以任何直接应用为目的,时机成熟时这种知识就会导致对催化剂物理和化学更直接的理解。

在所有反应气体中,氢在技术上无疑是最重要的。其重要性可从下面的过程看到:未来核聚变技术的应用,用催化方法消除有

害环境气体的放射污染,金属储氢用作发动机的燃料以及氢在食品加工中的应用等等。如果没有氢吸附过程的知识,就不会有氢技术。

这本关于氢与金属表面相互作用的文集试图作为氢技术基本知识的基础。过去 30 年里,研究气体-表面相互作用的方法已经取得了巨大的进展。本书不仅是吸附研究领域的导论,而且也是近年发展起来的表面物理试验与分析方法的描述。

克劳斯·伦都里弛博士,教授
阿道夫·维因克勒博士,教授
1996 年于桂林/格拉茨

FOREWORD

Science in its approach to understand the world and to use this understanding for a betterment of mankind has many facets. On the one hand there is pure science with the quest to unravel the laws of nature, at the other extreme there is technology which attempts to gain humanitarian and financial use from the applications of the laws of science. Rarely are these two faces of science so closely intermingled as in the science and technology of gas – surface interactions. For example the production of synthetic fuels is dependent on the detailed knowledge of the atomic processes happening on minute amounts of catalytically active substances. The knowledge of these detailed atomic processes occurring in adsorption has been developed without any immediate aim of application. Yet when the time was ripe this knowledge led to an instant understanding of the physics and chemistry of catalysis.

Amongst all reactive gases hydrogen is certainly technologically the most important. Its importance is seen in the production of synthetic fuels, the possible future uses in nuclear fusion technology, the catalytic detoxification of environmentally undesirable gases, the storage of hydrogen in metals for use as motor fuel, as well as in the role of hydrogen in food processing. All above mentioned processes involve the interaction of hydrogen with metal surfaces. There can be no hydrogen technology without the understanding of the process of hydrogen adsorption.

This compilation of papers on the interaction of hydrogen with metal surfaces is intended as a base for the understanding of the fundamental

steps in hydrogen technology. During the past 30 years tremendous progress has been made in experimental methods to investigate gas – surface interactions. This book is not only an introduction into the field of adsorption but also a description of experimental and analytical methods in surface physics developed during the recent years.

Graz/Guilin 1996

Prof. Dr. Klaus Rendulic

Prof. Dr. Adolf Winkler

目 录

1. 综述评	(1)
1.1 用分子束技术看到的吸附与解吸动力学	(2)
1.2 附着和解吸: 述评	(32)
1.3 分子氢在简单金属、贵金属和过渡金属表面的吸附	(52)
1.4 H_2/Ni 吸附运动学及其与表面结构、表面杂质、气体温度以及入射角的关系	(96)
1.5 表面缺陷与外来原子对吸附运动学的影响	(106)
2. 氢吸附的基本特征	(143)
2.1 氢在镍上吸附和氢氧共吸附的运动学	(144)
2.2 测量角度分析闪解吸谱的精密技术	(160)
2.3 H_2 在 $Ni(111)$ 的附着系数是粒子能量与入射角的函	

数:精细平衡试验	(167)
3. 表面几何结构与缺陷对吸附的影响	(179)
3.1 H_2 和 D_2 在各种平整的和有台阶的镍表面上的附着 系数	(180)
3.2 氢在 Ni(111)上吸附和解吸时表面缺陷的作用	(196)
3.3 氢吸附动力学中见到的 Pt(110)(1×2)重结构微观表 面	(207)
4. 用分子束研究吸附动力学	(217)
4.1 H_2/Ni 和 $H_2/Pd(100)$ 系统广域喷管束的吸附数据	(218)
4.2 $H_2/Cu(111)$ 、 $H_2/Cu(110)$ 、 $H_2/Cu(100)$ 系统的吸附与 解吸运动学	(242)
4.3 氢在钨上的吸附——预备吸附粒子途径加直接吸附 途径	(261)
4.4 H_2/Fe 吸附系统的喷管束实验.....	(270)
4.5 $H_2/Cu(110)$ 和 $H_2/Al(110)$ 系统振动辅助吸附的研究	(277)
4.6 氢在 Fe(100)上的吸附中振动与平动的配合:状态分 析附着系数	(293)
5. 表面化学·催化促进剂和抑制剂的机理	(307)
5.1 在促进剂和抑制剂调节的镍表面上氢的吸附动力学	(308)
5.2 H_2 从 Al(100)、Al(110)、Al(111)的解吸运动学	(328)
5.3 覆盖氢的铝单晶表面上铝氢化物的解吸	(337)
5.4 氢在调整过的 Al(110) 表面上的吸附和解吸运动学	(356)
5.5 氢和钾在银单晶表面上的共吸附	(364)

CONTENTS

1. Comprehensive Reviews	(1)
1.1. Adsorption and Desorption Dynamics as Seen Through Molecular Beam Techniques	(2)
1.2. Sticking and Desorption: A Review	(32)
1.3. Sticking of Molecular Hydrogen on Simple, Noble and Transition Metal Surfaces	(52)
1.4. Adsorption Kinetics of H_2/Ni and its Dependence on Surface Structure, Surface Impurities, Gas Temperature and Angle of Incidence	(96)
1.5. The Influence of Surface Defects and Foreign Atoms on the Adsorption Kinetics	(106)
2. Basic Feature of Hydrogen Adsorption	(143)
2.1. Adsorption Kinetics for Hydrogen Adsorption on Nickel and Coadsorption of Hydrogen and Oxygen	(144)
2.2. An Accurate Technique to Measure Angle-Resolved Flash Desorption Spectra	(160)
2.3. The Sticking Coefficient of H_2 on $Ni(111)$ as a Function of Particle Energy and Angle of Incidence: A Test of Detailed Balancing	(167)
3. The Influence of Surface Geometry and Defects on Adsorption	(179)
3.1. Adsorption Probabilities of H_2 and D_2 on Various Flat and	

Stepped Nickel Surfaces	(180)
3.2. The Role of Surface Defects in the Adsorption and Desorption of Hydrogen on Ni(111)	(196)
3.3. Microfacets of the (1 × 2) Reconstructed Pt(110) Surface Seen in the Adsorption Dynamics of H ₂	(207)
4. Adsorption Dynamics Investigated with Molecular Beams	(217)
4.1. Wide Range Nozzle Beam Adsorption Data for the Systems H ₂ /Ni and H ₂ /Pd(100)	(218)
4.2. Adsorption and Desorption Kinetics in the Systems H ₂ /Cu(111), H ₂ /Cu(110) and H ₂ /Cu(100)	(242)
4.3. Adsorption of Hydrogen on Tungsten; A Precursor Path plus Direct Adsorption	(261)
4.4. Nozzle Beam Experiments on the Adsorption System Hydrogen/Iron	(270)
4.5. An Investigation of Vibrationally Assisted Adsorption: The Case H ₂ /Cu(110) and H ₂ /Al(110)	(277)
4.6. Coupling of Vibrational and Translational Energy in the Adsorption of H ₂ on Fe(100); State-Resolved Sticking Coefficients	(293)
5. Surface Chemistry· Mechanism of Catalytic Promoters and Inhibitors	(307)
5.1. Dynamics of Hydrogen Adsorption on Promoter - and Inhibitor- Modified Nickel Surfaces	(308)
5.2. Desorption Kinetics of H ₂ from Al(100), Al(110) and Al(111)	(328)
5.3. Aluminum Hydride Desorption from Hydrogen Covered	



1. 综合述评

1.1 用分子束技术看到的 吸附与解吸动力学*

【摘要】本章记述关于吸附和解吸动力学知识的历史。个别地方包含了吸附和解吸粒子的非余弦、非马克斯韦尔分布的处理,描述了精细平衡在其发展中作为联系吸附和解吸数据的工具。接下来的一节讨论预备吸附粒子中介吸附概念和用分子束方法的证明。本章还简要讨论了表面缺陷问题。分子束技术的完善最终使吸附和解吸过程的状态分析动力学成为可能。

1.1.1 引言

本章将讨论分子束技术在吸附动力学和解吸动力学研究中的应用。特别要讨论反应气体(H_2, O_2, N_2)的离解化学吸附。从理论上,离解化学吸附是一个最有意义的课题,因为吸附动力学不但受平动能量的极大影响,而且受撞击分子量子状态(振动,转动)的极大影响。实际上,阐明多相催化的机理也包括对离解化学吸附

* 本章编译自 K.D. Rendulic and A. Winkler, *Surf. Sci.* 299/300(1994)1~16。

** 本书各章采用的论文,除特别说明的外,都得到奥地利科学研究基金资助。

的理解。

对离解化学吸附的深入研究开始于雷纳德·琼斯(Lennard Jones)的天才文章《固体表面的吸附与扩散过程》(发表于1932年^[1])。大家都知道离解化学吸附一维模型的概念:如分子和原子状态的两条非绝热曲线在表面前沿相交形成一个活化垒。这篇文章用大量的篇幅,讨论以前涉及的横过单胞截面的活化垒高度变化,第一次提出了活化吸附中分子的振动状态和自旋状态的作用。

当然,现在已经知道,不可能用雷纳德·琼斯模型描述吸附和解吸动力学的许多特征(如分子内能的作用)。用现在的话来说,理解吸附的目的在于建立一个合适的多维势能表面来描绘吸附与解吸动力学。这样一个势能表面必须从实验导出,如果提出一个理论模型,也必须经受实验的检验。

如何用实验来确立这样的势能表面呢?为了探索势能表面,需进行不同的微分附着实验,从而可以选择,或者至少可以随意分析粒子的性质。例如,附着系数将被确定是入射角、平动能、量子态,甚至可能是分子取向的函数。一般认为这种测量是为了确定吸附动力学。动力学测量包括分子束的应用。用一个调节理想的、上述某些或全部参数都是已知的分子束撞击样品表面,就可确定附着粒子对撞击粒子总数的比值。用准直仪在一确定的解吸角选择一束解吸粒子,解吸性质可以由分子束技术导出。此外分析技术可用来确定解吸粒子的速度和量子状态分布。

这种应用分子束技术来研究吸附和解吸动力学的简短介绍看来十分简单,但大量实验和概念上的困难有待克服,至少直到实现某些目的。采用最复杂的表面物理实验来研究动力学,无疑现在还看不到这一研究的尽头,但可以说,这些技术是和“表面科学”同时诞生的。

下面是关于吸附和解吸动力学知识有限进展的概述,也是关于这一进展的一个主观意见,对于科学的发展过程,每个人都可以