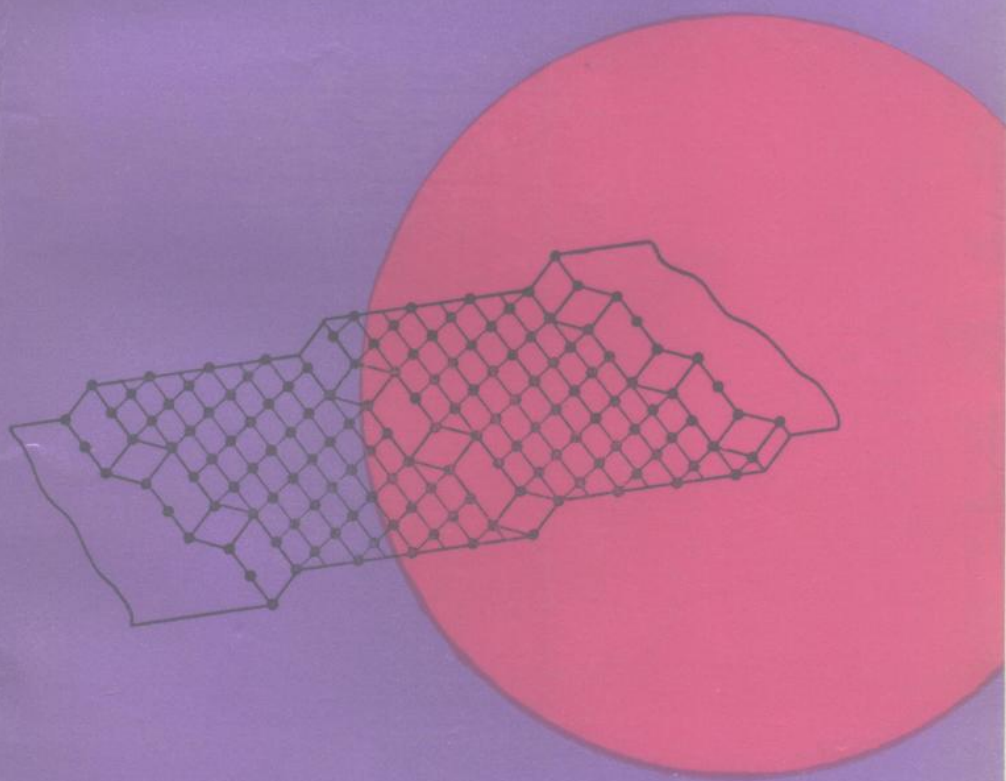


金属的化学吸附 和催化作用导论

〔美〕 R. P. H. GASSER 著
赵璧英 吴念祖 卜乃瑜 译
谢有畅 桂琳琳 校



北京大学出版社

金属的化学吸附和 催化作用导论

〔美〕 R. P. H. GASSER 著
赵璧英 吴念祖 卜乃瑜 译
谢有畅 桂琳琳 校

北 京 大 学 出 版 社

内 容 简 介

本书介绍了气体分子与金属表面之间相互作用的现象和过程,在此基础上进一步讨论吸附和催化之间的关系,全书对有关的基本原理和实验技术进行了广泛的探讨,并且精选一些典型实例加以评述。

本书原为美国耶鲁大学化学工程系的专业课教学讲义,此中译本可供国内学习或从事吸附、催化、表面科学以及物理化学等有关专业的学生、教师、科学技术人员阅读和参考。

An Introduction to Chemisorption and Catalysis by Metals

CLARENDON PRESS·OXFORD·1985

金属的化学吸附和催化作用导论

〔美〕R. P. H. GASSER 著

赵璧英 吴念祖 卜乃瑜 译

谢有畅 桂琳琳 校

责任编辑:赵学范

*

北京大学出版社出版

(北京大学校内)

北京大学印刷厂印刷

新华书店北京发行所发行 各地新华书店经售

*

850×1168毫米 32开本 8.5印张 220千字

1991年5月第一版 1991年5月第一次印刷

印数:0001—4,000册

ISBN 7-301-01487-2/O·244

定价:5.50元

序 言

象许多科学书籍一样，本书是由一门课程讲义经进一步整理写出的。我非常感谢耶鲁大学化学工程系邀请我做访问演讲，给正在进行初期学位研究的研究生讲课。

本书旨在使学生掌握一般的热力学、动力学和量子力学的知识，能阅读理解表面研究方面所发表的原始文献的主要内容，尽管未必能了解其细节。因此，本书不仅适于化学系和化学工程系研究生阅读，也应适合这两个系高年级学生阅读。

本书主要目的是尽可能解释范围广阔的、由气体分子和金属表面碰撞引起的相互作用和过程。因此，本书范围包括从仅仅发生能量交换的物理相互作用，经由物理吸附作用和化学吸附作用，一直到某些催化过程的讨论。然而，复相催化作用的课题本身是非常广泛的，必须进行精密挑选。本书所选择的论题，一是要阐明吸附和催化之间在理论上和实验上的紧密联系，二是要补充与实际结合较直接的催化作用方面的文献。在后一方面，有两本出色的著作值得参考：C.N.Satterfield写的“实用复相催化”(*Heterogeneous catalysis in practice*, McGraw Hill, 1980)和B. C. Gates, J.R.Kratzer与G.C.A.Schuit写的“催化工艺化学”(*Chemistry of catalytic processes*, McGraw Hill, 1979)。

根据本书宗旨，我们将不对表面化学键作严谨的论述。表面键合理论如此困难，打算以这样的篇幅在有心的读者和文献之间架起一座桥梁，似乎是不可能的。具有高深量子理论知识的读者可饱览T.N.Rhodin和G.Ertl编写的“表面化学键的性质”一书(*The nature of the surface chemical bond*, North Holland, 1979)。

在实际可能的范围内，我试图通过实例说明，那些积极研究

吸附和催化的人们如何从实际出发进行他们的实验工作和如何解释他们的实验结果。象本书这样的介绍性著作，想讨论当今可能实施的全部技术是不恰当的。因而，我宁肯讨论那些在文献中经常遇到的和有助于提高我们对气体-金属界面了解的那些技术。

任何一位作者都会感谢走在前面的前辈们。列一个目录会令人感到累赘，但应当特别指出，当我阅读M.W.Roberts 和 C. S. McKee 的“金属-气体界面化学” (*Chemistry of the metal-gas interface*, Clarendon Press, 1978)、F.C.Tompkins 的“气体在金属上的化学吸附” (*Chemisorption of gases on metal*, Academic Press, 1978) 以及前面提到的两本关于催化工艺方面的书时，我确实深感心情愉快和获益甚多。

最后，我感谢我在耶鲁和牛津的一些同事和学生。我曾同他们一起讨论问题，他们也友好地查看过这份手稿的早期草稿。我尤其要感谢剑桥大学的R.M.Lamber 博士，正是由于他仔细阅读本手稿并发表鼓励我的评论，本书才得以问世。

R. P. H. Gasser

1983年夏于牛津

(卜乃瑜 译)

目 录

第一章 基本原理	(1)
1.1 引言	(1)
1.2 分子间相互作用——物理吸附和化学吸附	(2)
1.3 势能曲线	(5)
1.4 吸附热和吸附等温线	(8)
1.4a 吸附热	(8)
1.4b 吸附等温线	(10)
第二章 碰撞期间的初级过程	(17)
2.1 弹性碰撞	(17)
2.2 非弹性碰撞和俘获	(17)
2.3 表面过程	(18)
2.4 物理吸附分子的行为	(20)
2.5 气体-表面碰撞	(22)
2.5a 调节系数	(22)
2.5b 分子束散射	(23)
2.6 气相中的能量交换	(24)
2.7 在表面上的能量交换	(25)
2.7a 线性谐振子链模型	(25)
2.7b 硬-方块和软-方块模型	(28)
2.7c 方形势阱模型	(34)
2.7d 用飞行-时间质谱仪测定散射和俘获	(35)
第三章 吸附与脱附	(40)
3.1 吸附	(40)
3.1a 引言	(40)

3.1b	化学吸附作用的前驱态理论	(42)
3.1c	粘附几率曲线与温度的关系	(47)
3.1d	粘附几率曲线的两个特例	(50)
3.1e	获得粘附几率曲线的几种实验方法	(53)
3.2	脱附	(67)
3.2a	脱附曲线的分析	(68)
3.2b	脱附中的一些复杂情况	(73)
第四章	金属结构和金属键	(79)
4.1	引言	(79)
4.2	金属结构	(79)
4.3	Miller 指标和表面结构	(81)
4.4	台阶平面	(83)
4.5	正点阵和倒易点阵	(85)
4.6	Ewald图解法	(90)
4.7	金属中电子的特性	(95)
4.7a	自由电子模型	(95)
4.7b	能带模型	(99)
4.8	表面波函数	(102)
第五章	低能电子衍射	(105)
5.1	引言	(105)
5.2	非弹性散射	(105)
5.3	晶体电势	(106)
5.4	LEED实验	(108)
5.5	LEED的平面波理论	(109)
5.6	倒易点阵和平面波在LEED解释中的比较	(111)
5.7	LEED图指标化	(112)
5.8	覆盖层点阵的命名	(113)
5.9	相干长度和表面重构	(117)
5.10	LEED斑点的强度	(118)

5.10a	运动学理论	(118)
5.10b	一维衍射栅	(119)
5.10c	二维衍射栅	(120)
5.10d	有关内层的运动学理论	(121)
5.10e	多重散射 (即动力学法)	(125)
第六章	电子发射	(131)
6.1	引言	(131)
6.2	紫外光电子能谱 (UPS)	(133)
6.2a	Koopmans定理	(136)
6.2b	金属的UPS	(136)
6.2c	UPS和CO吸附	(138)
6.3	X射线光电子能谱 (XPS)	(143)
6.4	俄歇电子能谱 (AES)	(147)
6.5	场发射显微镜和场离子显微镜	(153)
6.5a	场发射显微镜 (FEM)	(153)
6.5b	场离子显微镜 (FIM)	(158)
第七章	表面电势和振动谱	(161)
7.1	引言	(161)
7.2	表面电势测量	(162)
7.2a	实验方法	(163)
7.2b	表面电势和吸附	(165)
7.3	吸附层的红外光谱	(167)
7.3a	透射红外及其应用——铱表面上的CO	(167)
7.3b	其它红外技术	(171)
7.4	电子能量损失谱 (EELS)	(173)
第八章	复相催化作用的一般基础及其对氢同位素 反应的应用	(179)
8.1	引言	(179)
8.2	催化剂制备	(180)
8.3	复相催化过程的一般描述	(181)

8.4	复相反应的过渡状态理论	(182)
8.5	催化作用中的专一性和选择性	(184)
8.6	催化活性与化学吸附的强度	(187)
8.7	Langmuir-Hinshelwood 机理	(191)
8.7a	单分子表面反应	(191)
8.7b	双分子表面反应	(193)
8.7c	速度具有一个极大值的反应	(195)
8.8	Eley-Rideal 机理	(197)
8.9	在确定复相反应机理时的一般考虑	(198)
8.10	涉及氢同位素的催化反应	(199)
8.10a	正氢和仲氢	(199)
8.10b	氢-氘平衡	(201)
第九章	一氧化碳在钨和铂上的催化氧化	(208)
9.1	引言	(208)
9.2	被吸附的一氧化碳	(209)
9.2a	键合和表面结构	(209)
9.2b	吸附和脱附	(213)
9.3	被吸附的氧	(216)
9.3a	键合和表面结构	(218)
9.3b	吸附和脱附	(221)
9.4	共吸附	(223)
9.5	一氧化碳在钨和铂上的催化氧化	(225)
9.6	一般考虑	(225)
9.7	一氧化碳催化氧化机理的证据	(227)
9.7a	Langmuir-Hinshelwood 机理	(227)
9.7b	Eley-Rideal 机理	(227)
9.8	调制分子束的实验结果	(228)
9.9	其它非稳态结果	(236)
9.9a	钨	(236)
9.9b	铂	(238)

9.10	稳态氧化	(244)
9.10a	氧化速度与温度的关系	(244)
9.10b	氧化速度与压力的关系	(246)
9.11	有关负载钨晶粒的反应性能	(251)
9.12	后记	(255)
参考文献		(256)

第一章 基本原理

1.1 引言

本书涉及的吸附和复相催化过程是由气体分子与固体表面碰撞引起的。碰撞的结果不外乎几种，可列举如下：

1. 分子可能从表面上弹回来 这个过程可以是弹性的，即不发生能量交换；也可以是非弹性的，即在能量交换之后发生。

2. 分子可能被吸附 吸附可以分成两大类：

(a)物理吸附 (physical adsorption 或 physisorption) 它所涉及的是所有分子间都存在的那种比较弱的物理吸引力 (van der Waals 力)。物理吸附的吸附焓比较小，一般在 -40 kJ mol^{-1} 左右。

(b)化学吸附 (chemical adsorption 或 chemisorption) 它涉及到被吸附气体分子 (吸附质) 和金属表面 (吸附剂) 间的电子交换和化学键的形成。化学吸附的焓变范围可以很大，就象形成正规的化学键一样，但是典型值大约是 -400 kJ mol^{-1} 。

3. 可能在表面发生反应 可以是进来的这个分子单独发生反应，例如分解反应；也可以与已经吸附在表面上的其它粒子发生反应。如果吸附质是单一的，后一种情况就可以导致歧化反应；如果被吸附的是气体混合物，就可以产生新的物种。

4. 可能发生脱附 脱附粒子可以与进来的分子相同，也可以是表面化学反应所产生的某些新粒子。脱附可以由碰撞直接引起，也可以受决定化学反应速度的一些常见因素 (如反应物浓度、反应速率常数) 的支配。当一个化学反应在一个表面上比在气相中更容易发生时，即在相同的温度、压力条件下产物分子生

成的速率更快时,这个吸附剂对此特定过程就起了一个催化剂的作用。应该指出,一种金属很可能对进料分子的几种反应都起催化剂作用。在那种场合,可以用形成两种产物的速率比来定义这个催化剂在两个竞争反应之间的“选择性”。

虽然原子在表面上排列的不连续性赋予固体表面某些特殊的性质,但是首先就几个方面进行某些讨论是有益的。在这些方面,其他领域里已确立的一些概念可能会对理解气-固过程有所帮助。我们首先考虑的是物理吸附和化学吸附的一般特点。

1.2 分子间相互作用——物理吸附和化学吸附

物理吸附是由相互不起反应的分子间的吸引力,即 van der Waals 力引起的。可以把这些力简便地划分如下(Atkins,1982):

1. 色散力 也叫 London 力,是普遍存在的。它来源于原子或分子内电子分布的瞬时涨落。由此产生的瞬时偶极矩可以诱导邻近分子的偶极矩。这些瞬时偶极子之间的相互作用就引起了吸引力。可以用二级微扰理论处理与此相关的电子涨落,所得的色散能为

$$E_1 = -\frac{C}{R^6}.$$

在此, R 是分子间的距离,常数 C 取决于所研究分子的电离势和极化率。

2. 偶极力 当一个极性分子接近另一个分子时,无论它是极性的还是非极性的,都会有吸引力。如果第二个分子是极性的,所产生的吸引能由式

$$E_2 \propto -\frac{\mu_1 \mu_2}{R^6}$$

给出。在此, μ_1 和 μ_2 为偶极矩。如果第二个分子是非极性的,那么通过极化分子对此非极性分子(极化率为 α_2)的诱导极化,就会产生一种吸引力,而且

$$E_3 \propto -\frac{\mu_1^2 a_2}{R^6}.$$

可见, 对于所有这些力, 吸引能全都与 R^{-6} 成比例。当分子间距为 $3\text{\AA}$ ($3 \times 10^{-10}\text{m}$), 这些分子参数取典型值时, 吸引能大致在 $1-5\text{ kJ mol}^{-1}$ 范围内。

当分子彼此靠得更近时, 电子云之间的排斥力开始占上风。这类排斥力不适于作定量处理, 因此用一个经验函数来表达其随距离下降而急剧上升的关系。最熟知的一个排斥力函数是 R^{-12} , 它是 Lennard-Jones 提出来的。最终得到的分子间势能方程可以写成

$$E = 4\epsilon \left[\left(\frac{\sigma}{R} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{R} \right)^6 \right].$$

式中 ϵ 和 σ 的定义如图 1.1 所示。这个方程被称为 Lennard-Jones (12-6) 势*。当一个分子接近一个表面时, 情况就复杂得多了。要把

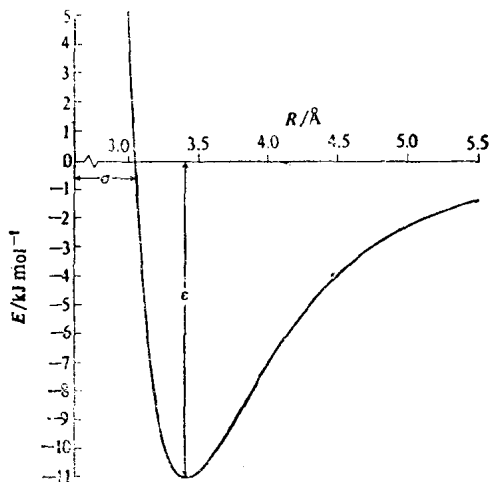


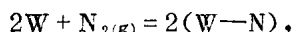
图1.1 “阱深” 11 kJ mol^{-1} 、 $\sigma = 3.05\text{\AA}$ 的体系的 Lennard-Jones (12-6) 势, 这条曲线对 $(\text{W} + \text{O}_2)$ 体系的应用示于图 1.2。

* 括号内的两个数字分别指势能式中两个相减的多项式的方次, 下同——译者注。

进来的那个分子和所有表面原子之间的一对对的相互作用都加起来才能得到势能和距离的关系。所得结果接近(9-3)势，其形状与(12-6)势没有多大差别。从上面的考虑得出的结论是，物理吸附会具有以下一般特点：

1. 不是专一的——在适当的情况下，任何气体都可以吸附在任何固体上；
2. 吸附热的数量级接近蒸发潜热；
3. 鉴于上述考虑，预期物理吸附仅在低温下才能广泛存在。

现在再来讨论化学吸附作用。首先我们注意到，气体与表面结合反应的反应性是高度专一的。因此，不但不同金属(这可以从金属化学性质的差别预料到)，而且同一种金属的不同晶面，对一种特定气体的反应性也可以表现出相当大的差别。当需要一个分子解离才能形成表面键时，人们很容易看出产生这种专一性的热力学原因。氮在钨上的解离化学吸附就是一个很好的例子，这个反应可以写成



其焓变为

$$\Delta H_{ad} = D_{N_2} - 2\chi.$$

这里， χ 是W—N表面键的强度， D_{N_2} 是氮的解离热。发生反应的一般热力学判据是自由能的变化必须是负的，即在方程

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S$$

中， ΔG 是负值。对于大多数类型的吸附，当一个气相分子被局限于表面的二个自由度时，运动自由度的损失会导致负的熵变。因此 ΔH_{ad} 通常应该是负的，即吸附常常会放热。在一个分子由于吸附而解离成在表面上具有高度流动性的粒子的特殊场合下，可以设想会有吸热吸附的可能性。但是，我们现在正在讨论的例子不是这种情况。所以，为了让 ΔH 为负值，就要求

$$\chi > D_{N_2}/2.$$

在此, D_{N_2} 是氮的解离能, 为 941 kJ mol^{-1} 。

因此, W—N 键的强度是关键, 是否能观察到吸附作用就取决于它。即使一个特定的表面晶面(表面的命名法将在第四章描述)可以与氮原子形成强键, 除非这个键的键能超过 $(941/2) \text{ kJ mol}^{-1}$, 否则仍然不会有可以测量到的吸附发生。实验上已发现, 尽管在室温下氮分子很容易在 W(100) 面上化学吸附, 但在 W(110) 面上却不是这样。

尽管在解离吸附的场合化学吸附热是两个大能量项(D 和 $2x$)的差值, 大多数气体-金属体系的化学吸附热还是相当大的, 并因而成为区别物理吸附和化学吸附的一个有用实验判据。然而还是有某些两可的情况, 在这些情况下, 物理吸附可以归并到弱化学吸附中去, 要对它们作出区别就需要一些另外的标准。

一种气体一旦以相当有利的焓变被吸附, 从 van't Hoff 方程

$$\frac{d(\ln K)}{dT} = \frac{\Delta H}{RT^2}$$

可以看出, 要消除它就需要高温。那么, 比如说要把所有的氮都从多晶钨表面上脱附掉, 温度就得超过 1000K 。

化学吸附的一般特征可以归结为:

1. 吸附焓的数值相当大;
2. 对于气-固体系具有专一性;
3. 吸附层能在较高的温度下保持稳定。

1.3 势能曲线

为了讨论双原子分子的成键问题, 在分子谱学中已广泛应用了势能曲线。由此类推, 也可以用 Morse 曲线描述吸附粒子(吸附质)和金属表面(吸附剂或底物)之间的化学键。Morse 势的数学表达式是

$$\text{Morse 势} = D_0 \{1 - \exp[-a(R - R_0)]\}^2.$$

这里, D_e 是把粒子结合在一起的势阱的深度(图 1.2 中的 χ_{W-O}), R 是原子间的距离, R_e 是粒子的平衡间距(即阱的底), a 是一个常数。Morse 曲线总的形状和图 1.1 所示的 Lennard-Jones

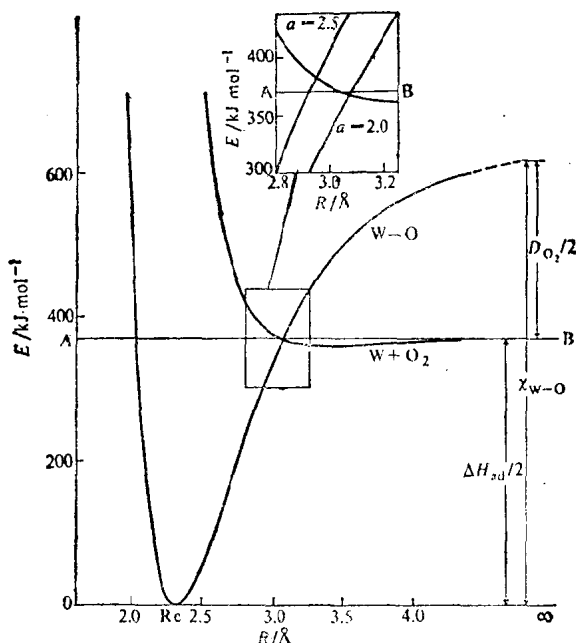


图 1.2 氧在钨上物理吸附 ($W + O_2$) 和化学吸附 ($W-O$) 的计算曲线
插图表示 Morse 势形状变化所造成的影响, 它的形状反映在常数 a 中: $a = 2.0$ 时,
两条曲线在能量等于 0 的 AB 线下相交, 因此化学吸附是非活化的;
 $a = 2.5$ 时, 化学吸附变成活化的。

势类似。然而应该注意到两个重要的差别。首先, Morse 势的阱深要大得多, 例如, HCl 的 D_e 是 4.6 eV, 而 Ar_2 的势阱只有 0.012 eV。其次, Morse 势极小值处的间距要小得多, 因而对 HCl, R_e 是 1.27 Å; 而对于 Ar_2 , R_e 是 3.8 Å。

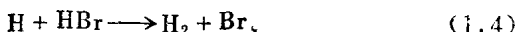
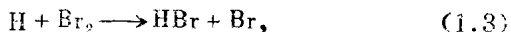
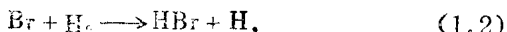
对于气体和固体表面的相互作用, 上面考虑的这些问题所具有的含义都可以在图 1.2 那样的势能图上得以表达。为方便起

见，在这个图中用 (12-6) 势和 Morse 势描述一个分子的解离吸附。选择氧在钨上的解离吸附作为示范。计算所用的各参数指定如下：

1. 常数“ a ”取两个典型值；
2. 氧原子和表面钨之间的平衡距离取 $2.32 \text{ \AA}$ ，这是氧原子的单键半径和钨晶格参数的 $1/2$ 之和；
3. 物理吸附的势阱深度取 11 kJ mol^{-1} ，而 σ 采用氧分子的碰撞直径和钨晶格参数总和的 $1/2$ ，即 $3.05 \text{ \AA}$ 。

图 1.2 这种势能图的一个重要特点在于从物理吸附曲线转到化学吸附曲线的那个交叉点。当交叉点如图 1.2 中那条主要曲线所表示的那样时，体系的能量低于分子和表面分离开来的能量（即在 AB 线下面），一种吸附就能转化为另一种吸附，此时无需克服活化能垒即可发生化学吸附。氧在钨上化学吸附的实际情况就是如此。但是，如果交叉点在能量较高处，即在 AB 线之上，如图 1.2 的插图中 $a = 2.5$ 时所示的那样，化学吸附就是活化的。实际情况究竟如何，就要看物理吸附与化学吸附曲线的形状及其叠合起来的情形。然而，经验表明，清洁金属表面和简单气体之间的许多反应实质上都是非活化的。其原因值得探究。

为此目的，可以先描述一下表面反应和原子或自由基与分子间气相反应的某些类似之处。原子反应的特点是它们倾向于有低的活化能。例如在气相中氢和溴之间通过链机理发生反应，其步骤为 (Gimblett, 1970)：



各个步骤的焓变和活化能都可以得到。把反应 (1.2) 和 (1.4) 一起加以考虑，即