

气相原子氢与Pt(111)表面的相互作用: 体相氢物种的直接证据^{*}

姜志全^① 黄伟新^{①**} 包信和^②

(^① 中国科学技术大学化学物理系, 合肥 230026; ^② 中国科学院大连化学物理研究所 催化基础国家重点实验室, 大连 116023)

摘要 在超高真空条件下利用高温钨丝裂解氢分子制备气相氢原子, 并研究了气相氢原子与 Pt(111)表面的相互作用. 热脱附谱(TDS)结果表明气相分子氢在 Pt(111)表面吸附生成表面吸附氢物种; 而气相原子氢在 Pt(111)表面吸附不仅生成表面吸附氢物种, 而且能够生成体相氢物种. Pt(111)表面体相氢物种的热稳定性低于表面氢物种, 表明体相氢物种具有更高的能量. 这种弱吸附体相氢物种有可能是 Pt 表面催化加氢反应的活性氢物种.

关键词 Pt(111)表面 体相氢物种 热脱附谱

多相催化反应在化工和环境保护领域有着举足轻重的作用, 但由于多相催化反应的复杂性, 其基础研究大部分都是通过通过在超高真空条件下研究相应模型催化剂表面的催化反应(表面科学研究)来实现的. 虽然表面科学研究能够给出被研究体系很明确的信息(如反应机理和反应动力学), 但其研究条件与实际多相催化反应条件存在很大的差异, 其中之一就是存在显著的压力差异, 即存在于模型催化剂的表面科学研究与实际多相催化反应之间所谓的“压力鸿沟”^[1-3]. 许多多相催化反应在一定压力条件下可以顺利进行, 而在超高真空条件下则不能发生^[4,5]. 产生“压力鸿沟”的原因在于在超高真空条件下气相反应

物分子与模型催化剂表面相互作用不能够生成实际多相催化反应中的活性物种, 或者生成的活性物种浓度太低以至于无法检测出来. 因此克服“压力鸿沟”的关键是超高真空条件下在模型催化剂表面制备能够检测到的实际多相催化反应中的活性物种.

Pt, Pd, Ni 催化剂具有很好的不饱和烃催化加氢性能. 实验结果表明 Raney 镍催化剂具有很高的催化乙烯加氢反应活性, 而且其催化加氢活性与催化剂中氢含量有着直接的关联^[6,7]. 但在超高真空条件下氢气在 Ni(111)表面吸附生成的表面氢物种却不能够与共吸附的乙烯进行加氢反应生成乙烷. Ceyer 等利用高能量的气相原子氢在超高真空条件下与 Ni(111)

收稿日期: 2005-11-06; 接受日期: 2006-03-10

^{*} 国家自然科学基金(批准号: 20503027)、中国科学院“引进国外杰出人才计划”和中国博士后科学基金(批准号: 2005038479)资助项目

^{**} E-mail: huangwx@ustc.edu.cn

表面相互作用, 不仅生成表面氢物种, 而且H渗入体相生成体相氢物种; 与表面氢物种相比, 体相氢物种与催化剂的相互作用更弱; 但反应结果证实了Ni(111)催化剂的体相氢物种表现出很高的加氢活性, 是Ni催化加氢反应的活性氢物种^[8~12]。这些结果首次表明利用具有高能量的反应物与模型催化剂相互作用能够在超高真空条件下制备出实际多相催化反应中的活性物种, 从而能够克服“压力鸿沟”, 在分子水平上真正理解多相催化反应。Pt, Pd模型催化剂表面催化加氢的研究结果也表明活性氢物种是弱吸附的氢物种, 而不是强吸附的表面氢物种^[13~16]。在超高真空条件下, 不饱和烃与Pd(111)和Pd(100)单晶表面吸附的表面氢物种不能进行加氢反应^[17,18], 但同样的加氢反应在Pd纳米颗粒上很容易进行, 研究结果表明氢分子与Pd纳米颗粒相互作用生成弱吸附的“次表层”氢物种在这个催化加氢过程中起着关键的作用^[15,16]。但Pt表面弱吸附氢物种的本质未见报道。本文中我们利用热脱附谱(thermal desorption spectroscopy, TDS)研究了高能量气相原子氢与Pt(111)表面的相互作用, 给出了Pt(111)表面能够生成弱吸附体相氢物种的直接证据。

1 实验

实验在德国 Leybold-Heraeus 公司生产的带有俄歇电子能谱(Auger electron spectroscopy, AES), 四极质谱(quadrupole mass spectrometer, QMS)等功能的ELS-22 电子能量损失谱仪上进行。超高真空腔基压约为 5×10^{-8} Pa, 配有钛升华泵来快速提升真空。Pt(111)单晶样品由两根 0.5 mm 钼丝固定在可以三维移动和绕轴心转动的样品杆上。通过钼丝电阻加热及液氮冷却, 样品温度可以在 100 K 和 1200 K 之间调控, 样品温度由点焊在背面的 NiCr-NiAl 热偶来测量。实验前 Pt(111)样品经过氧化、氩离子轰击和 1200 K 退火的循环处理, 直至俄歇电子能谱检测不到任何杂质为止。在进行热脱附实验时, 样品距质谱收集口大约 3 mm, 线性升温速率为 5 K/s。

高纯气体(氢气和氧气)的暴露通过微漏阀来控制。用于暴露氢气的微漏阀连接外径为 3 mm 的不锈钢管以对氢气起一定的准直作用。不锈钢管正前方

放置一自制的钨丝线圈(钨丝直径: 0.2 mm; 线圈直径: 4 mm; 线圈长度: 3 cm)。钨丝线圈通过恒流加热电源来控制加热。暴露氢气时, Pt(111)样品正对不锈钢管, 与钨丝线圈相距约 5 cm。暴露气相原子氢时, 先暴露氢气到一定的压力, 然后将钨丝线圈加热, 氢气通过高温钨丝线圈发生热裂解而产生气相原子氢。由于没有热偶与钨丝线圈相连, 我们无法测量钨丝线圈的温度, 因此在文中以恒流加热电源的电压和电流来表示高温钨丝线圈的相对温度。由于高温钨丝线圈的热辐射, 在暴露气相原子氢过程中样品温度会上升 10~15 K。本文中气体暴露量均以 Langmuir (L)表示($1 \text{ L} = 1.33 \times 10^{-4} \text{ Pa} \cdot \text{s}$)。

2 结果与讨论

我们利用质谱观察了气相氢分子浓度在暴露气相原子氢过程中的变化, 结果示于图 1。当向真空系统暴露 $\text{H}_2(P=8.0 \times 10^{-5} \text{ Pa})$ 并等 H_2 压力稳定后, 迅速加热钨丝线圈(加热电压为 20.7 V, 加热电流为 6.0 A), 气相氢分子浓度迅速降低并很快稳定, 表明有一部分 H_2 分子在通过高温钨丝线圈后发生热裂解作用而生成了气相原子氢。停止加热钨丝线圈, H_2 分子的热裂解反应终止, 气相氢分子浓度恢复到初始数值(钨丝线圈加热前后气相氢分子浓度的微小变化可能是由于微漏阀的漂移引起的)。图 1 结果表明, 高温钨丝线圈(加热电压为 20.7 V, 加热电流为 6.0 A)并不能很有效地将气相氢分子热裂解为气相原子氢(效率低的另一可能原因是在飞行过程中裂解的原子氢发生并合反应生成氢分子), 实际上暴露的是气相原子氢和氢分子($\text{H}+\text{H}_2$)的混合气体。多次试验结果表明图 1 所示的曲线的重复性很好, 因此在后面的暴露气相原子氢的实验中我们使用图 1 所示的条件。在暴露气相原子氢时, 氢气暴露量以钨丝线圈的加热时间乘以氢气压力来计算。在经过较长时间的气相原子氢暴露后, 我们用 AES 在样品表面没有检测到 W 的信号, 表明实验条件下没有发生 W 杂质污染。

图 2 给出 140 K 不同 H_2 暴露量在 Pt(111) 表面吸附后的 H_2 -TDS 谱图。当暴露量为 0.3 L 时, H_2 的 TDS 谱给出单一的对称的脱附峰, 峰温位于 430 K; 随着 H_2 暴露量的逐渐增加, 脱附峰的强度逐步增大, 并且脱

附峰位置向低温方向移动. 这是一个典型的二级脱附动力学过程, 表明 H_2 在 $\text{Pt}(111)$ 表面上解离吸附生成表面吸附氢原子; 当温度升高时, 两个吸附氢原子发生并合反应生成 H_2 分子从表面脱附^[19]. H_2 暴露量为 600 L 时, $\text{Pt}(111)$ 表面吸附氢物种趋于饱和, 对应 TDS 谱给出位于 334 K 单一的脱附峰.

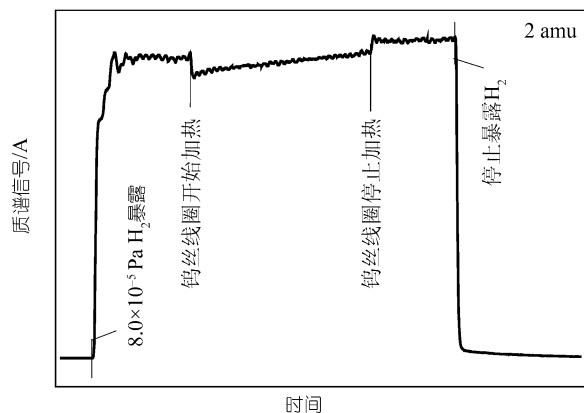


图 1 超高真空中气相氢分子浓度在暴露气相原子氢过程中的变化曲线
钨丝线圈加热电压 20.7 V, 加热电流 6.0 A

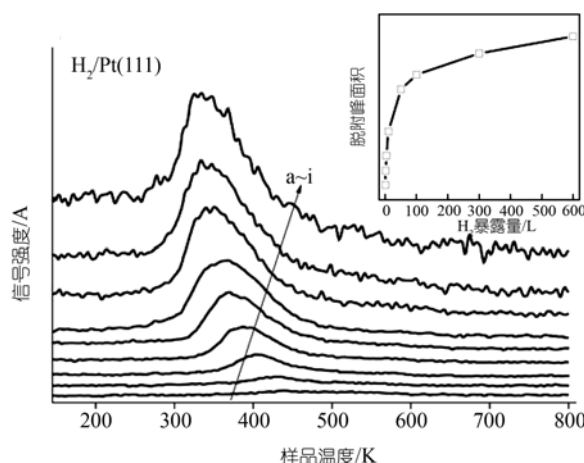


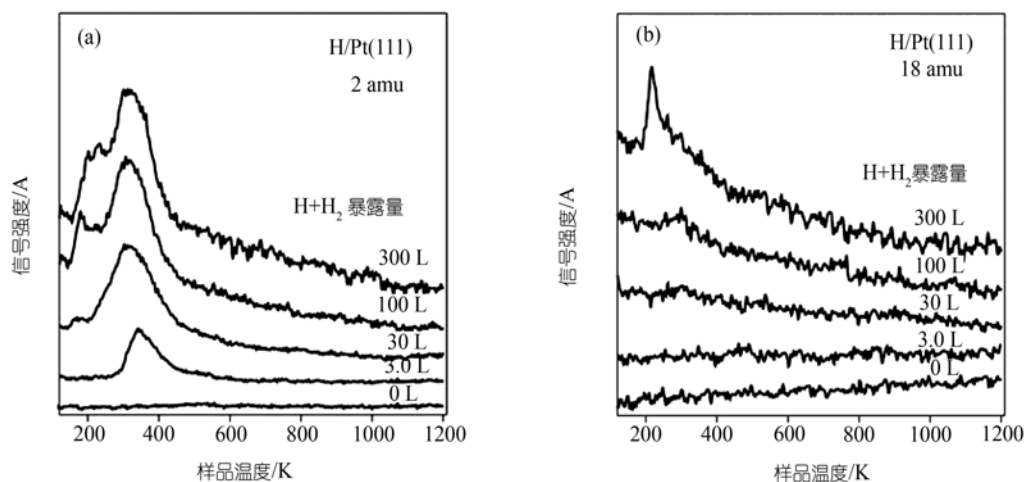
图 2 140 K 不同 H_2 暴露量在 $\text{Pt}(111)$ 表面吸附的热脱附谱
 H_2 暴露量: (a) 0 L; (b) 0.3 L; (c) 1.0 L; (d) 3.0 L; (e) 10 L; (f) 50 L; (g) 100 L; (h) 300 L; (i) 600 L. 插图是氢气脱附峰面积与氢气暴露量的关系

$\text{Pt}(111)$ 表面暴露气相原子氢后表现出不同于暴露氢分子的 H_2 -TDS 谱图. 图 3(a) 给出了 120 K 不同气相原子氢暴露量在 $\text{Pt}(111)$ 表面吸附后的 H_2 -TDS 谱图. 低气相原子氢暴露量(3.0 L)给出的 H_2 -TDS 谱图

与氢分子吸附在 $\text{Pt}(111)$ 表面的 H_2 -TDS 谱图类似, 表明生成氢物种是表面吸附氢原子. 当气相原子氢暴露量为 30 L 时, 表面吸附氢原子趋于饱和; 同时在 176 K 出现了一个新的 H_2 脱附峰. 由于其热稳定性要低于表面氢物种, 我们将其标记为弱吸附氢物种. 当氢分子在 $\text{Pt}(111)$ 表面吸附时, 弱吸附氢物种并没有被观测到, 表明气相原子氢与 $\text{Pt}(111)$ 表面相互作用生成弱吸附氢物种. 随着气相原子氢暴露量的继续增加, 对应于弱吸附氢物种的脱附峰强度随之增大, 并且直至气相原子氢暴露量为 300 L 时也没有饱和的迹象. 这结果暗示弱吸附氢物种位于 $\text{Pt}(111)$ 样品的次表层或体相. 图 3(a) 中观察到弱吸附氢物种的起始脱附温度和最高脱附速率对应的温度随气相原子氢暴露量的增加而稍微向高温移动. 这是由于在连续的 TDS 实验中, 暴露气相原子氢时高温钨丝线圈的热辐射导致样品温度的升高, 并且暴露时间越长, 样品温度越高.

当气相氢原子暴露量较高时(> 30 L), 质谱检测到少量水的脱附峰, 分别位于 298 K(气相氢原子暴露量为 100 L)和 216 K(气相氢原子暴露量为 300 L), 如图 3(b) 所示. 这两个脱附峰分别对应于 $\text{Pt}(111)$ 表面解离吸附和分子吸附水的脱附^[20]. 我们认为长时间暴露高温钨丝线圈热传递导致周围腔壁温度上升产生的少量水在 $\text{Pt}(111)$ 表面的吸附给出所观察到的水的脱附峰. 比较图 3(a) 和 (b) 可以看到, 气相原子氢暴露量为 100 L 时, 位于 182 K 的弱吸附氢物种的脱附峰非常明显, 而水只在 298 K 出现很弱的脱附峰. 这说明弱吸附氢物种的脱附峰并不是来自于表面脱附水的碎片峰.

TDS 实验结果证实了超高真空条件下气相原子氢与 $\text{Pt}(111)$ 表面相互作用不仅生成强吸附的表面吸附氢物种, 而且生成弱吸附的氢物种; 而相同条件下氢分子与 $\text{Pt}(111)$ 表面相互作用只生成强吸附的表面氢物种. Légaré 利用密度泛函理论(density functional theory, DFT)研究氢在 $\text{Pt}(111)$ 表面的吸附, 结果表明氢优先占据最稳定的表面吸附位; 但当表面吸附氢原子覆盖度超过 1 ML(monolayer)以后, 氢占据能量相对较高的次表层/体相位置^[14]. 因此我们将 TDS 观察到的弱吸附氢物种归属为体相氢物种. 与表面氢

图3 120 K 不同暴露量($H + H_2$)在 Pt(111)表面吸附的 TDS 谱图

钨丝线圈加热电压 20.7 V, 加热电流 6.0 A

物种相比, 体相氢物种从 Pt(111) 表面脱附温度至少低 120 K, 说明体相氢物种的脱附活化能要小于表面氢物种, 即体相氢物种具有比表面氢物种更高的能量. 因此可以预计体相氢物种具有比表面氢物种更活泼的反应性能. 在 Ni(111) 表面, 体相氢物种的能量比表面氢物种高 63 kJ/mol, 反应结果证明体相氢物种是真正的催化加氢反应的活性氢物种^[12]. 也有间接的实验结果表明 Pt 表面催化加氢的活性氢物种不是强吸附的表面氢物种, 而是弱吸附氢物种^[13]. 我们的研究结果第一次证明了 Pt(111) 表面能够生成弱吸附的体相氢物种.

Légaré 还计算了不同氢气压力下的 Pt-H 相图, 结果表明在实际催化加氢反应条件下 Pt(111) 表面能够生成次表层/体相氢物种^[14]. 而实验结果表明超高真空条件下氢气在 Pt(111) 表面的吸附只能生成表面吸附氢物种, 这实际上反映了超高真空条件与实际催化反应条件之间的“压力鸿沟”. 氢分子在金属表面解离生成体相氢物种的活化能要高于生成表面氢物种的活化能^[12]. 超高真空条件下, 氢分子能量只能够生成表面氢物种, 而不能生成体相氢物种; 或者具有生成体相氢物种的能量的氢分子数量太少, 我们检测不到. 而在实际催化反应条件下, 即使具有生成体相氢物种的能量的氢分子在全部氢分子中所占比例与超高真空条件下是一样的, 但由于氢分子总数

量非常大, 因此也能够生成足够多的体相氢物种来进行催化加氢反应. 但如果我们采用气相氢原子作为氢源, 由于气相原子氢的能量要比氢分子高 218.4 kJ/mol(1/2 的氢气解离能), 因此其与 Pt(111) 表面相互作用能够克服能垒, 生成所有可能存在的吸附氢物种(表面氢物种和体相氢物种), 其中也包括真实催化反应条件下的活性物种. Gland 等发现气相原子氢能够直接与金属单晶表面吸附的多种环状烷烃进行开环反应, 并且开环反应遵从 Eley-Rideal 反应机理^[21~25]. 因此即使在超高真空条件下, 气相原子氢与 Pt(111) 表面相互作用也能生成我们可以检测到的体相氢物种. 超高真空条件下利用气相原子氢能够成功地在模型催化剂表面制备真实催化加氢反应条件下的活性氢物种表明我们可以利用具有高能量的反应物(气相原子氢、气相原子氧、自由基等)与模型催化剂相互作用来在超高真空条件下制备出实际多相催化反应中的活性物种, 从而克服“压力鸿沟”, 在分子水平上真正理解多相催化反应.

最后我们比较了 100 L H_2 经过不同加热功率的钨丝线圈后在 Pt(111) 表面吸附的 H_2 -TDS 谱图(图 4). 100 L 氢分子在表面吸附只生成表面吸附氢物种; 当加热钨丝线圈时(加热电压为 17.9 V 和加热电流为 5.5 A), H_2 -TDS 谱图给出明显的体相氢物种脱附峰; 增加钨丝线圈的加热功率(加热电压为 20.7 V 和加热电

流为 6.0 A), 体相氢物种脱附峰的强度增加. 这说明我们可以通过增加钨丝线圈的加热功率来提高氢分子热裂解成气相原子氢的效率, 在低暴露量条件下有效制备体相氢物种, 从而消除图 3(b)所示的水的干扰. 同时, 图 4 对应的 TDS 实验过程中样品温度明显没有受到高温钨丝线圈热辐射的影响, 体相氢物种脱附峰的峰温随脱附强度增加而向低温方向位移, 这体现了体相氢物种并合生成氢分子从表面脱附的二级动力学行为.

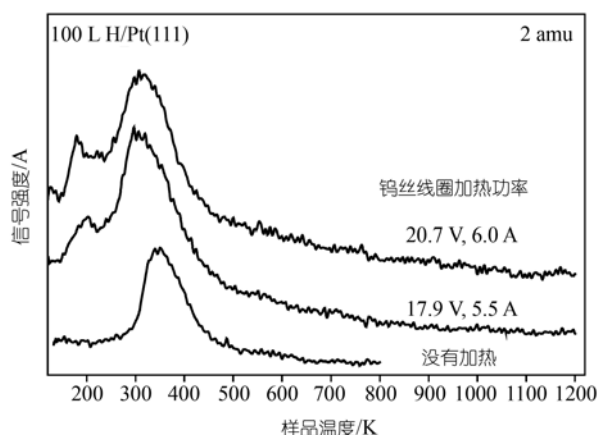


图 4 低温下 100 L H_2 经不同加热功率热裂解后在 Pt(111) 表面吸附的 TDS 谱图

3 结论

我们在超高真空条件下通过高温热裂解氢分子生成气相原子氢. 气相原子氢在 Pt(111) 表面吸附不仅生成表面氢物种, 而且生成体相氢物种; 而相同条件下氢分子的吸附只生成表面氢物种. 体相氢物种的脱附活化能比表面氢物种要低, 说明其具有比表面氢物种高的能量和反应活性. 在将来的工作中, 我们将研究 Pt(111) 表面的表面氢物种和体相氢物种的加氢反应活性, 鉴定 Pt 表面催化加氢的活性氢物种, 从而真正在分子水平上理解实际催化加氢反应的机理.

参 考 文 献

- 1 Zaera F. The surface chemistry of catalysis: new challenges ahead. *Surf Sci*, 2002, 500(1-3): 947—965 [\[DOI\]](#)
- 2 Goodman D W. Model catalysts: from imagining to imaging a working surface. *J Catal*, 2003, 216(1-2): 213—222 [\[DOI\]](#)
- 3 Freund H-J, Bäumer M, Libuda J, Risse T, Rupprechter G, Shaikh-

- hutdinov S. Preparation and characterization of model catalysts: from ultrahigh vacuum to *in situ* conditions at the atomic dimension. *J Catal*, 2003, 216(1-2): 223—235 [\[DOI\]](#)
- 4 Ceyer S T. New mechanisms for chemistry at surfaces. *Science*, 1990, 249: 133—139
- 5 Ceyer S T. Translational and collision-induced activation of CH_4 on Ni(111): phenomena connecting ultra-high-vacuum surface science to high-pressure heterogeneous catalysis. *Langmuir*, 1990, 6(1): 82—87 [\[DOI\]](#)
- 6 Kobes R J, Emmett P H. The role of hydrogen in Raney nickel catalysts. *J Am Chem Soc*, 1959, 81(19): 5032—5037
- 7 Kobes R J, Emmett P H. The activity of Raney nickel as a function of hydrogen content. *J Am Chem Soc*, 1960, 82(17): 4497—4501
- 8 Johnson A D, Daley S P, Utz A L, Ceyer S T. The chemistry of bulk hydrogen: reaction of hydrogen embedded in nickel with adsorbed CH_3 . *Science*, 1992, 257: 223—225
- 9 Daley S P, Utz A L, Trautman T R, Ceyer S T. Ethylene hydrogenation on Ni(111) by bulk hydrogen. *J Am Chem Soc*, 1994, 116(13): 6001—6002 [\[DOI\]](#)
- 10 Haug K L, Bürgi T, Trautman T R, Ceyer S T. Distinctive reactivities of surface-bound H and bulk H for the catalytic hydrogenation of acetylene. *J Am Chem Soc*, 1998, 120(34): 8885—8886 [\[DOI\]](#)
- 11 Haug K L, Bürgi T, Gostein M, Trautman T R, Ceyer S T. Catalytic hydrogenation of acetylene on Ni(111) by surface-bound H and bulk H. *J Phys Chem B*, 2001, 105(46): 11480—11492 [\[DOI\]](#)
- 12 Ceyer S T. The unique chemistry of hydrogen beneath the surface: catalytic hydrogenation of hydrocarbons. *Acc Chem Res*, 2001, 34(9): 737—744 [\[DOI\]](#)
- 13 Martins M E, Zinola C F, Andreasen G, Salvarezza R C, Arvia A J. The possible existence of subsurface H-atom adsorbates and H_2 electrochemical evolution reaction intermediates on platinum in acid solutions. *J Electroanal Chem*, 1998, 445(1-2): 135—154 [\[DOI\]](#)
- 14 Légaré P. A theoretical study of H surface and subsurface species on Pt(111). *Surf Sci*, 2004, 559(2-3): 169—178 [\[DOI\]](#)
- 15 Shaikhutdinov S, Heemeier M, Bäumer M, Lear T, Lennon D, Oldman R J, Jackson S D, Freund H-J. Structure-reactivity relationships on supported metal model catalysts: adsorption and reaction of ethene and hydrogen on Pd/ Al_2O_3 /NiAl(110). *J Catal*, 2001, 200(2): 330—339 [\[DOI\]](#)
- 16 Doyle A M, Shaikhutdinov S K, Jackson S D, Freund H-J. Hydrogenation on metal surfaces: why are nanoparticles more active than single crystals? *Angew Chem Int Ed*, 2003, 42(42): 5240—5243 [\[DOI\]](#)
- 17 Guo X-C, Madix R J. Selective hydrogenation and H-D exchange of unsaturated hydrocarbons on Pd(100)-p(1 $\times$ 1)-H(D). *J Catal*, 1995, 155(2): 336—344 [\[DOI\]](#)
- 18 Vasquez N, Madix R J. Reactivity of unsaturated linear C_6 hydro-

- carbons on Pd(111) and H(D)/Pd(111). *J Catal*, 1998, 178(1): 234—252 [\[DOI\]](#)
- 19 Christmann K, Ertl G. Interaction of hydrogen with Pt(111): the role of atomic steps. *Surf Sci*, 1976, 60(2): 365—384
- 20 Capitano A T, Gabelnick A M, Gland J L. Gas phase atomic hydrogen reacting with molecular and atomic oxygen to form water on the Pt(111) surface. *Surf Sci*, 1999, 419(2-3): 104—113 [\[DOI\]](#)
- 21 Son K-A, Gland J L. Carbon-carbon bond activation in cyclopropane by energetic forms of hydrogen on the Ni(100) surface. *J Am Chem Soc*, 1995, 117(19): 5415—5416 [\[DOI\]](#)
- 22 Son K-A, Gland J L. Gas phase atomic hydrogen induced carbon-carbon bond activation in cyclopropane on the Ni(100) surface. *J Am Chem Soc*, 1996, 118(43): 10505~10514 [\[DOI\]](#)
- 23 Son K-A, Gland J L. Gas phase atomic hydrogen-induced hydrogenation of cyclohexene on the Ni(100) surface. *J Phys Chem B*, 1997, 101(18): 3540—3546 [\[DOI\]](#)
- 24 Capitano A T, Gland J L. Gas-phase atomic hydrogen induced carbon-carbon bond activation in cyclopropane on the Pt(111) surface. *J Phys Chem B*, 1998, 102(14): 2562—2568 [\[DOI\]](#)
- 25 Capitano A T, Son K-A, Gland J L. Carbon-carbon bond activation in adsorbed cyclopropane by gas-phase atomic hydrogen on the Ni(111) surface. *J Phys Chem B*, 1999, 103(12): 2223—2227 [\[DOI\]](#)