

# 脱附过程中表面物种的迁移效应\*

胡云行 万惠霖 蔡启瑞

(厦门大学化学系, 固体表面物理化学国家重点实验室, 厦门 361005)

**摘要** 提出了含有吸附物种表面迁移效应的双吸附位 TPD 方程式, 并以此为模型, 采用计算机理论模拟 TPD 谱, 揭示了吸附物种表面迁移行为对复杂 TPD 谱线的峰位、峰型及分辨率产生的极大影响。

**关键词** 程序升温脱附 吸附物种 表面迁移 模拟

脱附是研究表面物种与表面相互作用以及表面性质的有效方法<sup>[1,2]</sup>, 而 TPD 方法 (Temperature-Programmed Desorption) 的出现, 则是自 Langmuir 以来, 化学吸附领域中最重要的发展之一, 也是目前表面科学和催化科学研究中, 最有效和应用最广泛的研究方法。发展 TPD 理论, 使它成为研究催化剂表面吸附性能、表面酸碱性以及表面均匀性的一种准确的定量方法, 是 TPD 的发展方向<sup>[3~8]</sup>。采用计算机理论模拟化学动力学和化学动态学过程, 则是物理化学领域中一个属前沿性学科<sup>[9~11]</sup>。

吸附物种的表面迁移是一种普遍现象, 也是双分子脱附和双功能催化剂催化反应的重要步骤。研究表明<sup>[12~14]</sup>, 吸附物种的表面迁移比其脱附要容易的多, 吸附物种表面迁移活化能一般只相当于脱附活化能的 10%~20%。因此, 在多吸附位表面吸附物种的程序升温脱附 (TPD) 过程中, 各种吸附位上吸附物种的相互迁移, 必然会对 TPD 谱图产生影响。但是, 到目前为止, 在 TPD 谱的理论研究和应用中, 还没有人考虑到吸附物种表面迁移这一重要行为对多吸附位表面 TPD 所产生的效应。为此, 本文通过理论分析, 提出了含有吸附物种表面迁移效应的多吸附位 TPD 方程式, 并采用计算机理论模拟 TPD 谱图, 揭示了吸附物种的表面迁移对 TPD 谱线产生的影响。

## 1 理论模型

### 1.1 基本假设

人们已经知道: 当表面吸附物种的迁移活化能 ( $E_m$ ) 很小于  $RT$  时, 吸附物种将可在二维表面上发生自由迁移 (如物理吸附); 当  $E_m \gg RT$  时, 吸附物种主要在平衡位上发生定位振动 (即化学吸附), 不过, 如果以某种方式使吸附物种得到足够的能量克服迁移活化能, 化学吸附物种就可发生明显的表面迁移<sup>[12]</sup>。图 1 为气体分子 ( $X$ ) 在双吸附位 (a 和 b) 表面上的吸、脱附

1993-12-03 收稿, 1994-05-17 收修改稿

\*国家自然科学基金资助课题

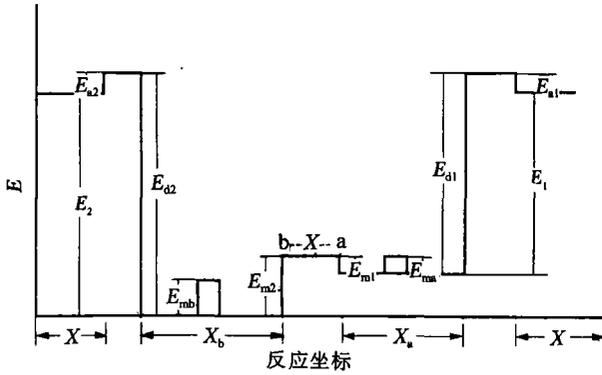


图 1 气体分子(X)在双吸附位(a和b)表面上的吸、脱附位能图  
 $E_{a1}$ ,  $E_{a2}$  分别为吸附位 a 和 b 上吸附物种 ( $X_a$  和  $X_b$ ) 的脱附活化能;  $E_{a1}$ ,  $E_{a2}$  分别为气体分子(X)吸附到 a 和 b 位上的吸附活化能;  $E_{ma}$ ,  $E_{mb}$  分别为吸附位 a 和 b 上吸附物种 ( $X_a$  和  $X_b$ ) 在同种吸附位上的迁移活化能;  $E_{m1}$ ,  $E_{m2}$  分别为 a 位物种 ( $X_a$ ) 向 b 位迁移和 b 位物种 ( $X_b$ ) 向 a 位迁移的活化能

表 1 脱附活化能与表面物种迁移活化能的相对数值

$E_{a1}/E_{a2}$	$E_{m1}/E_{a1}$	$E_{m2}/E_{a2}$
0.90	$\leq 0.20$	$\leq 0.28$
0.80	$\leq 0.20$	$\leq 0.36$
0.70	$\leq 0.20$	$\leq 0.44$
0.60	$\leq 0.20$	$\leq 0.52$
0.50	$\leq 0.20$	$\leq 0.60$
0.40	$\leq 0.20$	$\leq 0.68$
0.30	$\leq 0.20$	$\leq 0.76$
0.20	$\leq 0.20$	$\leq 0.84$
0.10	$\leq 0.20$	$\leq 0.92$

位能图, 研究表明<sup>[12~14]</sup>, 吸附物种在同种吸附位之间的迁移活化能一般只相当于其脱附活化能的 10% ~ 20%, 即

$$E_{ma} \approx 10\% \sim 20\% E_{a1} \tag{1}$$

和

$$E_{mb} \approx 10\% \sim 20\% E_{a2} \tag{2}$$

当高位能吸附位 (a) 上的吸附物种 ( $X_a$ ) 向低位能吸附位 (b) 迁移时, 其迁移活化能应该小于或等于  $E_{ma}$ , 即

$$E_{m1} \leq E_{ma} \tag{3}$$

由 (1) 和 (3) 式, 得

$$E_{m1} \leq 20\% E_{a1} \tag{4}$$

根据反应的微观可逆性原理, 可知吸附位 (b) 上的物种 ( $X_b$ ) 向吸附位 (a) 迁移的活化能为

$$E_{m2} = (E_2 - E_1) + E_{m1} \tag{5}$$

因为吸附活化能远小于脱附活化能, 所以

$$E_{m2} \approx (E_{a2} - E_{a1}) + E_{m1} \tag{6}$$

由 (4) 和 (6) 式, 得

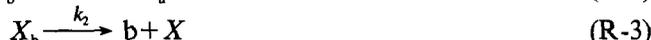
$$E_{m2} \leq E_{a2} - 80\% E_{a1} \tag{7}$$

其中,  $E_1$ ,  $E_2$  分别为 X 在 a, b 位上的吸附能。

根据 (4) 和 (7) 式, 我们对表面物种迁移活化能进行了估算, 结果列于表 1 之中。当  $E_{a1}$  与  $E_{a2}$  相差不太大 ( $E_{a1}/E_{a2} \geq 0.5$ ) 时, 物种在两种吸附位间迁移的活化能比其脱附活化能要小的多。因此, 在一般的情况下, 双吸附位表面吸附物种在两种吸附位之间迁移的活化能比其脱附活化能小的多。所以, 在程序升温脱附过程中, 表面吸附物种在脱附之前可获得足够的能量克服迁移活化能, 而发生吸附物种在两种吸附位之间的迁移。为推导含有表面吸附物种在不同吸附位之间迁移的脱附动力学方程, 我们做如下合理的基本假设:

(1) 表面上存在双吸附位, 即 a 和 b, 其表面浓度 (即摩尔分数) 分别为  $\theta_{0a}$  和  $\theta_{0b}$ ; 分子 X 吸附在 a, b 上的表面物种分别为  $X_a$  和  $X_b$ ; 其表面浓度 (即摩尔分数) 分别为  $\theta_1$  和  $\theta_2$ .

(2) 因为吸附物种在不同吸附位之间迁移的活化能一般都很小于其脱附活化能, 所以, 在脱附过程中, 不同吸附位上吸附物种间的相互迁移相对于脱附步骤, 可看成是平衡的, 即脱附过程可表示为



其中  $k_1$  和  $k_2$  分别为吸附位 a 和 b 上吸附物种脱附的速率常数.

## 1.2 迁移速率

吸附物种在表面上迁移的线速度可表示为<sup>[14]</sup>

$$V = L/t = 2(Dt)^{1/2}/t = 2(D/t)^{1/2}, \quad (8)$$

其中  $V, L, t$  和  $D$  分别为迁移线速度、线性距离、时间和迁移系数.

因为吸附物种 (X) 在 a, b 间的相互迁移不仅与物种的迁移线速度有关, 而且与其在 a, b 上的覆盖度 ( $\theta_1, \theta_2$ ) 以及 a, b 未被覆盖的表面浓度也有关, 因此, X 由 a 吸附位向 b 吸附位迁移的速率可表示为

$$R_1 = V_1 \theta_1 \theta_b \quad (9)$$

和 X 由 b 吸附位向 a 吸附位迁移的速率可表示为

$$R_2 = V_2 \theta_2 \theta_a, \quad (10)$$

其中  $\theta_a, \theta_b$  分别为 a, b 未被覆盖的表面浓度;  $V_1, V_2$  分别为单个 X 从 a 迁移到 b 和从 b 迁移到 a 的线速度,  $R_1, R_2$  分别为 X 在单位时间内从 a 迁移到 b 和从 b 迁移到 a 的量 (即迁移速率).

## 1.3 脱附模型

根据以上假设, 在脱附过程中, 迁移可看成是平衡的, 即,  $R_1 = R_2$ , 因此, 由 (9) 和 (10) 式可得

$$V_1 \theta_1 \theta_b = V_2 \theta_2 \theta_a, \quad (11)$$

上式整理, 得

$$\frac{\theta_1 \theta_b}{\theta_2 \theta_a} = \frac{V_2}{V_1}, \quad (12)$$

由 (8) 式可得

$$\frac{V_2}{V_1} = \frac{(D_2)^{1/2}}{(D_1)^{1/2}}, \quad (13)$$

其中  $D_1$  和  $D_2$  分别为 X 由 a 迁移到 b 和由 b 迁移到 a 的迁移系数.

因为<sup>[14]</sup>

$$D = \alpha^2 \gamma \exp[-E_m/RT], \quad (14)$$

其中  $\alpha$  为跳跃距离 ( $\approx 0.3 \text{ nm}$ ),  $\gamma$  为跳跃频率 ( $\approx 10^{12} \text{ s}^{-1}$ ),  $E_m$  为迁移活化能. 所以

$$V_2/V_1 = \exp[-(E_{m2} - E_{m1})/2RT], \quad (15)$$

由 (6) 式可知

$$E_{m2} - E_{m1} \approx E_{d2} - E_{d1}, \quad (16)$$

代入(15)式,得

$$V_2/V_1 = \exp[-(E_{d2} - E_{d1})/2RT], \quad (17)$$

令

$$K = \exp[-(E_{d2} - E_{d1})/2RT], \quad (18)$$

即

$$\theta_1\theta_b/\theta_2\theta_a = K, \quad (19)$$

因为

$$\theta_a + \theta_b + \theta_1 + \theta_2 = 1, \quad (20)$$

$$\theta_a + \theta_1 = \theta_{0a}, \quad (21)$$

$$\theta_b + \theta_2 = \theta_{0b}, \quad (22)$$

令

$$\theta = \theta_1 + \theta_2, \quad (23)$$

由(19)~(23)式可得

$$\frac{\theta_1(\theta_{0b} + \theta_1 - \theta)}{(\theta - \theta_1)(\theta_{0a} - \theta_1)} = K, \quad (24)$$

展开,得

$$(1-K)\theta_1^2 + (\theta_{0b} - \theta + K\theta_{0a} + K\theta)\theta_1 - K\theta\theta_{0a} = 0, \quad (25)$$

解方程,得

$$\theta_1 = \frac{-(\theta_{0b} - \theta + K\theta_{0a} + K\theta) \pm [(\theta_{0b} - \theta + K\theta_{0a} + K\theta)^2 + 4(1-K)K\theta\theta_{0a}]^{1/2}}{2(1-K)}. \quad (26)$$

因为  $\theta_1 > 0$ , 所以

$$\theta_1 = \frac{[(\theta_{0b} - \theta + K\theta_{0a} + K\theta)^2 + 4(1-K)K\theta\theta_{0a}]^{1/2} - (\theta_{0b} - \theta + K\theta_{0a} + K\theta)}{2(1-K)}. \quad (27)$$

令

$$f(\theta, T) = \theta_1, \quad (28)$$

即

$$f(\theta, T) = \frac{[(\theta_{0b} - \theta + K\theta_{0a} + K\theta)^2 + 4(1-K)K\theta\theta_{0a}]^{1/2} - (\theta_{0b} - \theta + K\theta_{0a} + K\theta)}{2(1-K)}. \quad (29)$$

因为

$$-\frac{d\theta}{dt} = \left(-\frac{d\theta_1}{dt}\right) + \left(-\frac{d\theta_2}{dt}\right), \quad (30)$$

对于线性升温,  $dt/dt = \beta$ , 根据 Polangi-Wagner 方程, 上式可变为

$$-\frac{d\theta}{dT} = (k_1/\beta)\theta_1^n + (k_2/\beta)(\theta - \theta_1)^n, \quad (31)$$

所以

$$-\frac{d\theta}{dT} = (k_1/\beta)f(\theta, T)^n + (k_2/\beta)[\theta - f(\theta, T)]^n. \quad (32)$$

将  $k_1$  和  $k_2$  用 Arrhenius 方程代入, 得

$$-\frac{d\theta}{dT} = \frac{A_1}{\beta} \exp\left(-\frac{E_{d1}}{RT}\right) f(\theta, T)^n + \frac{A_2}{\beta} \exp\left(-\frac{E_{d2}}{RT}\right) [\theta - f(\theta, T)]^n. \quad (33)$$

其中,  $A_1, A_2$  分别为  $a, b$  位吸附物种的脱附动力学方程的指数前因子,  $T$  为温度,  $\beta$  为升温速率,  $n$  为脱附级数。

方程 (33) 为含有吸附物种表面迁移效应的双吸附位 TPD 方程, 与人们通常使用的 TPD 方程有很大不同<sup>[2]</sup>。以该方程为模型, 并通过理论模拟, 可描述吸附物种在不同吸附位之间表面迁移对脱附过程产生的效应, 而且, 也能解析实际的 TPD 谱图, 获得脱附动力学参数。

## 2 理论模拟

我们采用数值方法解析 (33) 式的非线性微分方程式, 并以此为理论基础, 编写在 IBM-486 上运行的计算机程序, 对存在吸附物种表面迁移效应的脱附过程进行理论模拟。获得了含有吸附物种表面迁移效应的理论 TPD 谱图 (图 2 和图 3)。

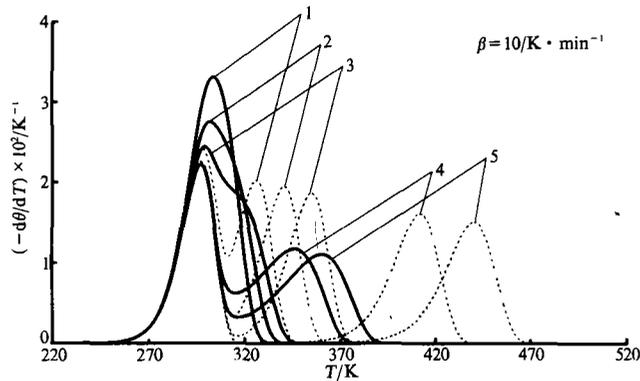


图 2 含有吸附物种表面迁移效应的双吸附位一级 TPD 理论谱图

— 为含有吸附物种表面迁移效应, ..... 为不考虑吸附物种表面迁移效应; 1 —  $A_1 = 10^{13} \cdot s^{-1}, E_{d1} = 83.680 \text{ kJ/mol}, A_2 = 10^{13} \cdot s^{-1}, E_{d2} = 92.048 \text{ kJ/mol}$ ; 2 —  $A_1 = 10^{13} \cdot s^{-1}, E_{d1} = 83.680 \text{ kJ/mol}, A_2 = 10^{13} \cdot s^{-1}, E_{d2} = 96.232 \text{ kJ/mol}$ ; 3 —  $A_1 = 10^{13} \cdot s^{-1}, E_{d1} = 83.680 \text{ kJ/mol}, A_2 = 10^{13} \cdot s^{-1}, E_{d2} = 100.416 \text{ kJ/mol}$ ; 4 —  $A_1 = 10^{13} \cdot s^{-1}, E_{d1} = 83.680 \text{ kJ/mol}, A_2 = 10^{13} \cdot s^{-1}, E_{d2} = 117.152 \text{ kJ/mol}$ ; 5 —  $A_1 = 10^{13} \cdot s^{-1}, E_{d1} = 83.680 \text{ kJ/mol}, A_2 = 10^{13} \cdot s^{-1}, E_{d2} = 125.520 \text{ kJ/mol}$

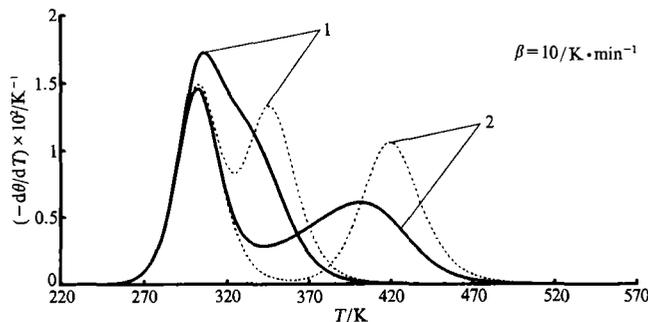


图 3 含有吸附物种表面迁移效应的双吸附位二级 TPD 理论谱图

— 为含有吸附物种表面迁移效应, ..... 为不考虑吸附物种表面迁移效应; 1 —  $A_1 = 10^{13} \cdot s^{-1}, E_{d1} = 83.680 \text{ kJ/mol}, A_2 = 10^{13} \cdot s^{-1}, E_{d2} = 96.232 \text{ kJ/mol}$ ; 2 —  $A_1 = 10^{13} \cdot s^{-1}, E_{d1} = 83.680 \text{ kJ/mol}, A_2 = 10^{13} \cdot s^{-1}, E_{d2} = 117.152 \text{ kJ/mol}$

图 2 中的曲线 1 和 2 分别为脱附活化能相差  $8.368 \text{ kJ/mol}$  (即 10%) 和  $12.552 \text{ kJ/mol}$  (即 15%) 的双吸附位模拟 TPD 谱线, 从中可以看出, 当不考虑表面迁移时, 谱线明显表现为部分

重叠的两个峰;而考虑表面迁移时,两个峰完全重叠为一个峰.图 2 的曲线 3 为脱附活化能相差 16.736 kJ/mol(即 20%)的双吸附位 TPD 谱,不考虑表面迁移的谱线为几乎完全不重叠的两个峰;而考虑表面迁移的谱线,则表现为重叠很大的两个峰.这表明吸附物种表面迁移对 TPD 谱峰的分辨产生了很大影响. Carter 通过理论分析<sup>[15]</sup>,曾提出 TPD 谱相邻谱峰能否分辨的判据:“如果两脱附活化能满足  $E_{d1}/(E_{d2}-E_{d1}) \leq 20$ , 那么这两脱附峰能分辨”.对于图 2 的曲线 2,  $E_{d1}/(E_{d2}-E_{d1}) = 6.7 < 20$ , 不考虑表面迁移的谱峰基本上是能分辨的,但是,考虑表面迁移的谱峰则是完全重叠的,不能分辨;对于图 2 的曲线 3,  $E_{d1}/(E_{d2}-E_{d1}) = 5 < 20$ , 不考虑表面迁移的谱峰是完全分开的,而考虑表面迁移的谱峰则基本上是重叠的,难于分辨.由此可见, Carter 的判据只实用于不含有吸附物种表面迁移行为的 TPD 谱,不实用于含有吸附物种表面迁移行为的 TPD 谱.在前面的理论分析中,我们已经表明,吸附物种表面迁移是升温脱附过程中必然发生的现象,因此,实际的 TPD 谱由于存在吸附物种表面相互迁移而使其分辨率比 Carter 提出的要小得多,换句话说, Carter 的判据对于实际 TPD 谱是不正确的.

由图 2 中的曲线 4 和 5 可见,尽管脱附活化能相差较大(分别为 33.472 kJ/mol, 即 40% 和 41.840 kJ/mol, 即 50%),并且,其不考虑表面迁移的谱线为分离很开的两个峰,但考虑表面迁移的谱线仍然表现为重叠峰.这是由于物种的表面迁移使高温峰发生前移和宽化,从而导致了谱峰的重叠,同时也说明了为什么实际的 TPD 谱图往往表现为重叠峰<sup>[5~8]</sup>.由此可以推测,如果用通常的无表面迁移效应 TPD 方程去解析实际双峰 TPD 谱图,由高温峰求得的脱附活化能必然会小于其实际值.

由图 3 与图 2 比较可以看出,吸附物种表面迁移对二级脱附的影响与一级脱附相似.

### 3 结论

表面物种的相互迁移对多吸附位表面 TPD 谱产生了很大影响,主要表现为高温峰的前移和宽化,从而导致 TPD 谱峰的变形和重叠,这不仅使 TPD 谱的分辨率大幅度下降,而且,也会给人们定性和定量分析 TPD 谱增加困难.因此,表面物种的相互迁移是研究和应用 TPD 谱时必须加以考虑的一个重要因素.

### 参 考 文 献

- 1 Cvetanovic R J, Amenomiya Y. Application of a temperature-programmed desorption technique to catalyst studies. *Adv Catal*, 1967, 17: 103~149
- 2 Malet P. Thermal desorption methods. In: Fierro J L G ed. *Studies in Surface and Catalysis*, Vol. 57. Amsterdam-Oxford-New York-Tokyo: Elsevier Science Publishers, 1990. B333-382.
- 3 胡云行, 万惠霖, 蔡启瑞. 程序升温脱附导数谱. *高等学校化学学报*, 1993, 14: 238~243
- 4 胡云行, 黄爱民, 蔡俊修等. 单纯形加速法解析 TPD 谱图. *高等学校化学学报*, 1992, 13: 953~955
- 5 Tokero Y, Uchijima T, Yoneda Y. Analysis of thermal desorption curve for heterogeneous surfaces II. Nonlinear variations of activation energy of desorption. *J Catal*, 1979, 56: 110~118
- 6 Muhler M, Nielsen L P, Tornqvist E *et al*. Temperature-programmed desorption of H<sub>2</sub> as a tool to determine metal surface areas of Cu catalysts. *Catal Lett*, 1992, 14: 241~249
- 7 Arnand Y P. Surface coordination number and surface redox couples on catalyst oxides, a new approach of the interpretation of activity and selectivity. *Applied Surface Science*, 1992, 62: 21~35
- 8 Stuchlu, V, Klusace K. Unsteady-state carbon monoxide methanation on an Ni/SiO<sub>2</sub> catalyst. *J Catal*, 1993,

内9: 62~71

- 9 Levy A S, Avnir D. Kinetics of diffusion-limited adsorption on fractal surfaces. *J Phys Chem*, 1993, 97: 10 380~10 384
- 10 Kawczynski A L, Gorecki J. Molecular dynamics simulations of a thermochemical system in an excitable regime. *J Phys Chem*, 1993, 97: 10 358
- 11 Beniere F M, Boutin A, Simon J M *et al.* Molecular dynamics study of the phase transitions in sulfur hexafluoride clusters of various size. *J Phys Chem*, 1993, 97: 10 472~10 477
- 12 Muetterties E L, Rhodin T N, Band E *et al.* Clusters and surface. *Chem Rev*, 1979, 79: 91~137
- 13 Gomer R. Surface diffusion. *Vacuum*, 1983, 33: 537~542
- 14 Gomer R. Chemisorption on metals. *Solid State Phys*, 1975, 30: 93~225
- 15 Carter G. Thermal resolution of desorption energy spectra. *Vacuum*, 1962, 12: 245~254