

固体表面化学过程 ——2007年度诺贝尔化学奖成果简介

马秀芳^{1,2}, 邓辉球², 李微雪¹

1. 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

2. 湖南大学物理与微电子科学学院, 长沙 410082

[摘要] 瑞典皇家科学院将2007年度诺贝尔化学奖授予德国科学家 Gerhard Ertl, 以表彰他在固体表面化学过程研究中做出的开拓性贡献。Gerhard Ertl 不仅成功地描述了合成氨、CO 氧化、H 在金属表面的吸附等基本化学反应的具体过程, 而且建立的一套表面化学研究方法, 奠定了现代表面化学研究的基础。

[关键词] 诺贝尔化学奖; 合成氨; CO 氧化

[中图分类号] O647, O6-09

[文献标识码] A

[文章编号] 1000-7857(2007)24-0025-05

Chemical Processes on Solid Surfaces —Introduction to the 2007 Nobel Prize in Chemistry

MA Xiufang^{1,2}, DENG Huiqiu², LI Weixue¹

1. State Key Laboratory of Catalysis, Dalian Institute of Chemical Physics, Chinese Academy of Sciences, Dalian 116023, Liaoning Province, China

2. College of Physics and Microelectronics Science, Hunan University, Changsha 410082, China

Abstract: The 2007 Nobel Prize in Chemistry is awarded by the Royal Swedish Academy of Sciences to Gerhard Ertl for his thorough studies on fundamental molecular processes at the gas-solid interface. Ertl has not only succeeded in providing a detailed description of chemical reactions such as ammonia synthesis, CO oxidation and hydrogenation adsorption taking place on surfaces, but also developed a general methodology applied to the molecular surface science, which is one of the foundations for modern surface chemistry.

Key Words: the Nobel Prize in Chemistry; ammonia synthesis; CO oxidation

CLC Numbers: O647, O6-09

Document Code: A

Article ID: 1000-7857(2007)24-0025-05

0 引言

2007年10月10日, 瑞典皇家科学院宣布将2007年度诺贝尔化学奖授予德国科学家 Gerhard Ertl^[1](图1), 以表彰他对“固气界面基本分子过程的研究”所做出的杰出贡献^[2]。

Gerhard Ertl 现年71岁, 1936年生于德国斯图加特, 1965年获得慕尼黑技术大学(Technical University of Munich)物理化学博士学位。此后, 他一直致力于研

究发生在固体表面的物理和化学反应过程。Gerhard Ertl 在1973-1986年担任路德维希-马克西米利安大学(Ludwig Maximilians University)教授及该校物理化学研究所所长。1986年至2004年出任德国马普学会弗里茨-哈伯研究所(Fritz-Haber-Institut der Max-Planck-Gesellschaft)所长, 2004年至今, 仍在该所从事科学研究工作, 担任该所的名誉教授。

Gerhard Ertl 的研究工作是围绕着气体分子与固体

收稿日期: 2007-11-20

作者简介: 马秀芳, 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, 研究方向为表面化学物理;

E-mail: xiufangma@gmail.com

李微雪(通讯作者), 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, 研究员, 研究方向为表面催化;

E-mail: wxli@dicp.ac.cn



图1 2007年度诺贝尔化学奖获得者 Gerhard Ertl
Fig. 1 The winner of the 2007 Nobel Prize in Chemistry: Gerhard Ertl

表面发生碰撞后究竟会发生怎样的变化这一问题进行的。气体分子在运动过程中接触到固体表面时,可能吸附在固体表面或被弹回到气相中。如果分子吸附在固体表面,分子既可能直接与表面发生作用引起表面化学性质的变化,又可能因分子与表面的强烈作用导致分子的解离吸附,还可能与表面上吸附的其他分子发生化学反应^[1]。这些气体分子与表面相互作用的基本过程的研究对催化工业及半导体工业的发展、金属腐蚀的研究及新能源的开发等具有重要意义;同时,由于表面环境更接近真实体系,研究目标简单易行,因此其成果对基础化学也十分重要。

Gerhard Ertl 的贡献在于他不仅综合运用多种实验技术成功地描述了一些化学反应的具体过程,而且建立了一套表面化学研究方法,奠定了现代表面化学研究的基础。H 在金属表面吸附过程的研究、合成氨反应过程的催化机理的认识和表面非线性反应动力学理论的建立,是 Gerhard Ertl 教授对固体表面化学过程研究的 3 个最典型的重要贡献^[1]。

1 研究背景

催化、电化学及表面相的热力学研究始于 18 世纪。1912 年,法国科学家 P. Sabatier 因使用金属镍粉做催化剂而发现了一种制取氢化不饱和烃的有效方法,与 Paul Sabatier 分享了 1912 年度的诺贝尔化学奖。该方法是有有机物氢化反应的基础,其中关键的步骤是控制氢以分子形式在金属表面吸附(氢分子在金属表面容易发生解离吸附)。但氢在金属表面是如何参与反应的这一问题仍一直困扰着科学界,其研究不仅有助于理解有机物氢化反应的过程,而且对诸如金属电极中氢的产生与利用等电化学问题的研究也有重要作用。

F. Haber 因合成氨法的发明而获得 1918 年度诺贝尔化学奖。在 Haber-Bosch 过程中, $N_2+3H_2 \rightarrow 2NH_3$,氮气与氢气在高温高压条件下用掺杂钾的铁粉做催化剂生成氨。这个反应由于其巨大的经济价值,20 世纪 70 年代中期已被广泛研究,虽然人们已经通过动力学的研

究发现氮气的吸附是反应的速控步骤,但对其反应机理与反应物的种类及其基元反应过程仍不清楚,对参与反应的是氮原子还是氮分子存在很大的争议。

美国科学家 I. Langmuir 因提出并研究表面化学获 1932 年度诺贝尔化学奖。他为异相催化与水气界面过程的研究做出了一系列开创性贡献,其名字与 Langmuir 吸附等温线、异相催化反应中的 Langmuir-Hinshelwood 机理等紧密联系在一起^[1]。从 1932 年起,表面化学过程领域还没有获得过诺贝尔化学奖。

20 世纪 60 年代以前,由于缺乏可以直接探测表面分子反应的实验技术,只能通过测量气相中的化学组分来推测分子在表面发生的化学反应,得到的结果可靠性不高。加之制备表面时难以精确控制表面的组分与形状,而且表面具有极高的化学活性,很容易吸附气体分子或与之发生反应。因此,自 Langmuir 的工作以后,在相当长时间内表面化学领域都缺乏开创性的研究工作。直到 20 世纪 50-60 年代半导体工业领域真空技术的发展,出现了一些在高真空条件下研究表面的新方法,可以从微观水平上对表面现象进行研究,现代表面化学才开始成为一项独立的基础学科并迅猛发展起来。

2 2007 年度诺贝尔化学奖研究成果简介

2.1 H 在金属表面的吸附

20 世纪 60 年代,由于半导体领域真空技术的发展,化学家可以在真空条件下制备表面样品,并且出现了紫外光电子能谱(UPS)、X 射线光电子能谱(XPS)、低能电子衍射(LEED)等一系列在真空条件下研究表面性质的新技术。Gerhard Ertl 是最早认识到真空技术在固体表面化学过程研究中具有巨大潜力的科学家之一,他充分利用 LEED 这一新技术,结合其他实验手段,首先研究了 H 在金属表面的吸附。1974 年,Ertl 报道了他同时利用 LEED、俄歇电子能谱(AES)、电子能量损失谱(EELS)、快速脱附与激光诱导热脱附等 5 种技术对 H 在 Ni(111)、Ni(100)与 Ni(110) 3 个晶面的吸附进行研究的结果,给出了吸附热及吸附后的结构变化等信息^[3]。1979 年,他又通过 LEED、热脱附谱(TDS)与功函数的测量得到了 H 在 Ni(111)吸附的几何结构^[4]。他还对 H 在 Pd(110)、Pd(111)与台阶面的吸附过程用 LEED, TDS 进行了研究^[5]。以上研究不仅为当时探讨有机物氢化反应的催化机理提供了重要信息,而且展示了如何把 LEED 方法与其他实验技术结合起来以获得可靠的实验结果(许多化学过程的研究很难依靠单一的实验方法得出正确的结论)。Gerhard Ertl 还常常用新的实验技术研究他以前研究过的问题,例如,早在 1976 年 Ertl 就曾用 LEED, EELS, AES 和 TDS 对 H 在 Pt(111)面的吸附过程及随覆盖度的变化进行过研究^[6],最近他又通

过高分辨电子能量损失谱 (HREELS) 与 LEED, TDS 的测量结合第一性原理计算研究了 H 在 Pt 表面吸附的吸附和振动态^[7-9] (图 2^{8]}。

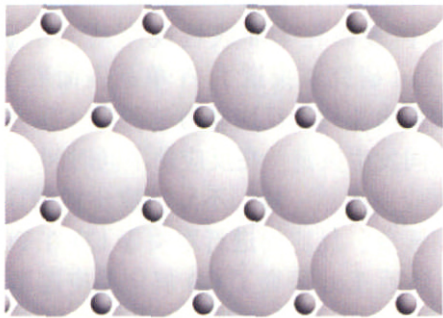


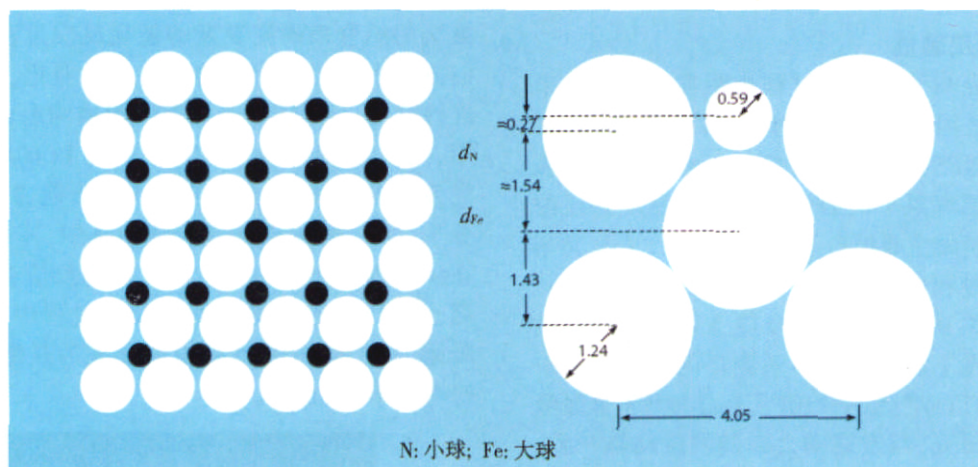
图 2 1 层 H 原子 (小球) 在 Pt(111) 面 (大球) 吸附的结构
Fig. 2 Illustration of how H atoms, small spheres, are organized in 1ML on Pt(111)

2.2 Haber-Bosch 过程中催化反应的分子机制

2.2.1 氮的解离及氮原子的确定

20 世纪 70 年代中期, Gerhard Ertl 开始转向 Haber-Bosch 过程分子机制的研究。Haber-Bosch 过程

符合 Langmuir-Hinshelwood 机理, 反应的第一步是氢气与氮气在铁表面的吸附。Ertl 从其早期研究中知道氢分子在铁表面很容易解离, 以氢原子形式吸附在表面^[9]。对于氮气, 由于氮氮三键的键能非常大, 在 Fe 表面能否解离尚不清楚, 在 Haber-Bosch 过程中参与反应的是氮分子还是氮原子, 长期以来一直争论不休。Ertl 用 LEED, AES, UPS, TDS 与功函数的测量研究了氮在不同温度时在 Fe(111)^[10], Fe(100)^[10] 与 Fe(110)^[11] 面的吸附过程, 发现 N 在铁的表面可以解离吸附, 并用 LEED 方法测出了氮原子在 Fe(100) 面吸附的结构 (图 3)^[12]。至此, 虽然知道氮在 Fe 表面可以解离, 但在反应中氮气是直接和氢反应还是解离后再与氢反应仍不清楚。为了解决这个问题, 他设计了一个理想的模型实验: 把清洁的铁表面放在真空腔中, 一边向体系不断通入氢, 一边用 XPS 与 UPS 测量铁表面氮原子的浓度。如果氮原子的浓度不随氢的加入而变化, 则参与反应的就应该是氮分子; 反之就是氮原子。实验发现, 加的氢越多, 铁表面氮原子的浓度越低, 从而证实了参与反应的是氮原子^[13]。



(a) 顶视图
(a) top view
(b) 侧视图 (单位: Å)
(b) side view (unit: Å)

图 3 N/Fe(100) 面结构模型

Fig. 3 Structure model for N/Fe(100) atoms

2.2.2 氨的生成

氮解离后, 其他的后续反应步骤都是在瞬间进行的, 速率非常快, 所以在氨被合成并离开表面前不可能观测到任何中间过程, 因此很难找到一种方法研究其他的反应速率, 而且, 氢原子是一个一个吸附到 N 原子上还是同时吸附的也不清楚。Gerhard Ertl 注意到这个反应是可逆反应, 反应进行的方向取决于注入系统的气体是氨气还是氢气加氮气, 因此他决定从这个反应的逆过程 (NH₃ 的分解) 来研究。Ertl 首先研究氨在铁粉表面上的吸附与分解^[14], 并用二次离子质谱仪 (SIMS) 探测 NH₃ 分解后的表面物种, 发现了 NH 的存在^[15], 为了测定 NH₂

的存在, 他向反应系统中加入重氢 D (在一些测量中会给出与普通氢不同的信号), 可以测出氨释放 1 个氢原子并接收 1 个重氢原子的速率, 从而证实了 NH₂ 的存在并测出了这步反应的速率^[16]。

2.2.3 K 的作用

K 的加入对氨的合成有促进作用, 但原因还不清楚, Gerhard Ertl 用 AES, LEED, TDS 与功函数的测量研究了 K 对氮气在 Fe(100) 面解离吸附的影响, 不仅证实 K 的加入确实可以促进氨的合成而且解释了产生这一结果的原因: K 的价电子转移到 Fe 上, 使氮原子在铁表面的吸附能增加了 10~15 kJ/mol, 加速了 N₂ 的解离, 进

而加速了氨的生成^[17]。

2.2.4 合成氨反应的分子机制

确定了氮的解离与中间产物后, Haber-Bosch 过程已非常清楚:

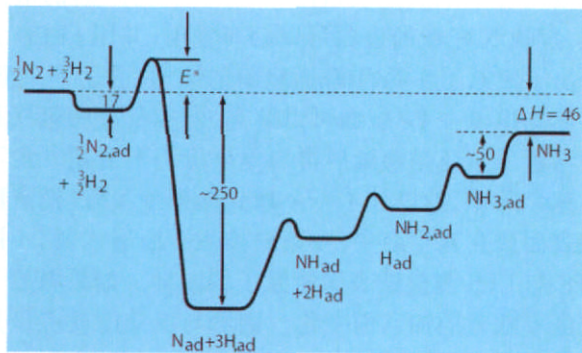
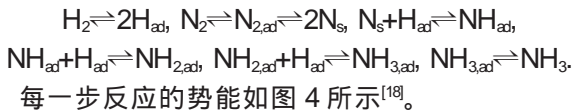


图 4 合成氨反应势能图(能量单位: kJ/mol)

Fig. 4 Potential energy diagram for the process of ammonia synthesis (energies unit: kJ/mol)

2.2.5 模型体系的正确性

模型体系研究与工业生产过程相距甚远, 其结果对工业过程是否适用有待验证。因此, 1979 年 Gerhard Ertl 利用 AES 与 XPS 测量了制备好的工业催化剂的表面组分与其在还原气氛下的表面组分, 他发现在还原气氛下, 催化剂表面主要组分是 Fe 与 K^[19]。Ertl 又用 AES 分析了反应过程中催化剂表面吸附氮物种浓度与氢气压力的变化关系, 发现高压反应条件下的变化关系与低压反应条件下模型催化体系测得的变化关系一致。他对氮在 Fe(111)^[10, 20], Fe(110)^[11], Fe(100)^[10] 3 个面吸附速率的动力学研究, 与宏观动力学的测量结果一致, 从而证实了在这个催化反应体系中, 模型催化体系表面化学研究结果可以推广到工业催化生产体系。这些研究对建立表面科学方法在工业催化生产领域的信任度至关重要。

Ertl 用一个精确控制的模型系统, 成功地测量了每一步反应的速率与反应活化能, 使人们逐渐相信模型体系研究复杂反应的正确性, 对模型体系的发展起了重要作用。他对 Haber-Bosch 合成氨反应机理的研究, 已成为合理利用多种现代表面科学研究手段的组合来研究并理解复杂催化反应相关的表面化学过程的典范。

2.3 CO 氧化与非线性反应动力学

在 Haber-Bosch 过程中, 总体反应速率与基元反应速率一致, 但并非所有的反应都是这样。在一些异相催化反应中, 总体反应速率会出现震荡, 即产生非线性动力学行为。为了研究这类反应的速率变化, Gerhard Ertl

选择了一个典型的催化反应: CO 在 Pt 表面的氧化, 该反应在当时是表现非线性反应动力学行为唯一实际的催化反应。

Ertl 用模型体系对这个催化反应进行了深入研究, 开创了固体表面化学非线性反应动力学研究领域。1982 年, Ertl 研究组报道了 Pt 单晶表面催化的 CO 氧化反应表现出非线性反应动力学行为, CO₂ 的生成速率随反应时间发生振荡。在反应的不同时间, 反应中不同步骤的反应速率不一样, 不同反应步骤的速率会在不同速率间振荡, 反应的进行取决于 CO 在 Pt 表面的覆盖度^[21]。随后, Ertl 研究了 CO 氧化反应速率与 Pt 表面反应物种浓度、Pt 单晶表面结构之间的原位关系^[22-29], 提出了 Pt 单晶表面催化 CO 氧化反应非线性反应动力学的微观模型: 在 Pt(100) 与 Pt(110) 表面会出现表面重构, 而 CO 更易吸附在重构前的表面上, 因而 CO 覆盖度足够大时会引起表面结构的再重构(还原), 而 O 容易吸附在重构后的表面上, 所以反应速度的增加会导致 O 的覆盖度的降低与表面的再重构。因此随着 CO 与 O 在 Pt 表面浓度的不同会导致反应速率的振荡。

通过实验, Ertl 展示了如何利用表面物理化学实验方法的结合来研究复杂的催化反应过程。他用高压原位方法来研究吸附物的覆盖度的变化, 用傅里叶变换红外光谱 (FT-IR) 来研究吸附物与表面之间的相互作用, 用 X 射线衍射 (XRD) 来研究 Pt 的状态, 用 LEED、光发射电子显微镜 (PEEM) 等低能方法测量表面组分^[1]。他们发现, 在振荡反应体系中, 体系变量依赖于其在体系内的空间位置, 因此振荡反应会表现出时空斑图, 并用 PEEM 观察到振荡反应过程中吸附 CO 物种和吸附 O 物种在 Pt 单晶表面形成的从螺旋波到混沌的时空斑图(图 5)^[30]。

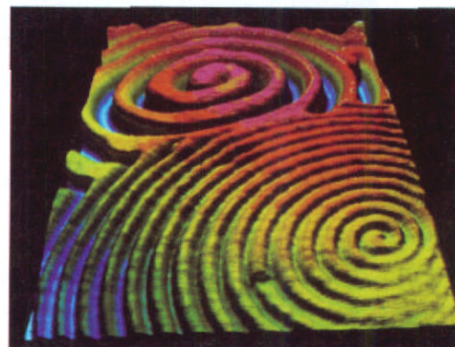


图 5 PEEM 观测到的 CO 在 Pt(110) 面形成的螺旋波
Fig. 5 PEEM-image of CO spiral waves on Pt(110)

这一看似简单的过程比 Haber-Bosch 过程要复杂得多, 因为 CO 需要额外的氧原子变成二氧化碳; 且这个反应不是可逆反应, 比 Haber-Bosch 过程更难研究。Ertl 详尽研究了这一过程, 表明其研究方法对更复杂的反应也能起作用, 使该方法成为表面化学过程研究的标准。

3 展望

Gerhard Ertl 是最先在分子原子层次上对表面化学开展研究的科学家之一。通过他的研究,对 H 在金属表面的吸附过程及合成氨反应的分子机制有了清晰的认识,对 CO 在 Pt 表面氧化所表现出的非线性动力学行为的分子机制有了更进一步的了解。他为表面化学的研究创建了一套规范的系统研究理论和实验方法,其建立的研究方法、手段和概念对实际应用体系中更深入地认识表面化学的本质起到了重要作用,将其理论和概念运用到相关体系中将会衍生出更为惊人的科学新发现。

参考文献 (References)

- [1] The Nobel Prize in chemistry 2007 is awarded to Gerhard Ertl[EB/OL]. [2007- 10- 15]. <http://www.fhi-berlin.mpg.de/ertl07.epl>.
- [2] HÅKAN WENNERSTRÖM, SVEN LIDIN. Chemical processes on solid surfaces: Scientific background on the Nobel Prize in Chemistry 2007[EB/OL]. [2007- 10- 10]. http://nobelprize.org/nobel_prizes/chemistry/laureates/2007/chemadv07.pdf.
- [3] CHRISTMANN K, SCHÖBER O, ERTL G, et al. Adsorption of hydrogen on nickel single crystal surfaces [J]. *J Chem Phys*, 1974, 60: 4528- 4540.
- [4] CHRISTMANN K, BEHM R J, ERTL G, et al. Chemisorption geometry of hydrogen on Ni (111): Order and disorder[J]. *J Chem Phys*, 1979, 70: 4168- 4184.
- [5] CONRAD H, ERTL G, LATTI E E. Adsorption of hydrogen on Pd single crystal surfaces[J]. *Surf Sci*, 1974, 41: 435- 446.
- [6] CHRISTMANN K, ERTL G, PIGNET T. Adsorption of hydrogen on a Pt (111) surface [J]. *Surf Sci*, 1976, 54: 365- 392.
- [7] BADESCU S C, SALO P, ALA- NISSILÄ T, et al. Energetics and vibrational states of hydrogen on Pt(111)[J]. *Phys Rev Lett*, 2002, 88: 136101.
- [8] BADESCU S C, JACOBI K, WANG Y, et al. Vibrational states of a H monolayer on the Pt (111) surface [J]. *Phys Rev B*, 2003, 68: 205401.
- [9] BOZSO F, ERTL G, GRUNZE M, et al. Chemisorption of hydrogen on iron surfaces [J]. *Appl Surf Sci*, 1977, 1: 103- 119.
- [10] BOZSO F, ERTL G, GRUNZE M, et al. Interaction of nitrogen with iron surfaces I. Fe(100) and Fe(111) [J]. *J Catal*, 1977, 49: 18- 41.
- [11] BOZSO F, ERTL G, WEISS M. Interaction of nitrogen with iron surfaces II. Fe(110)[J]. *J Catal*, 1977, 50: 519- 529.
- [12] IMBIHL R, BEHM R J, ERTL G, et al. The structure of atomic nitrogen adsorbed on Fe(100) [J]. *Surf Sci*, 1982, 123: 129- 140.
- [13] ERTL G, HUBER M, LEE S B, et al. Interactions of nitrogen and hydrogen on iron surfaces [J]. *Appl Surf Sci*, 1981, 8: 373- 386.
- [14] WEISS M, ERTL G, NITSCHKÉ F. Adsorption and decomposition of ammonia on Fe (110) [J]. *Appl Surf Sci*, 1979, 2: 614- 635.
- [15] DRECHSLER M, HOINKES H, KAARMANN H, et al. Interaction of NH₃ with Fe (110): Identification of surface species by means of secondary ion mass- spectroscopy (SIMS)[J]. *Appl Surf Sci*, 1979, 3: 217- 228.
- [16] The Nobel Prize in chemistry 2007. Information for the Public[EB/OL]. [2007- 10- 10]. http://nobelprize.org/nobel_prizes/chemistry/laureates/2007/info.pdf.
- [17] ERTL G, WEISS M, LEE S B. Role of potassium in the catalytic synthesis of ammonia[J]. *Chem Phys Lett*, 1979, 60: 391- 394.
- [18] ERTL G. Primary steps in catalytic synthesis of ammonia [J]. *J Vac Sci Tech A*, 1983, 1: 1247- 1253.
- [19] ERTL G, THIELE N. XPS studies with ammonia- synthesis catalysts[J]. *Appl Surf Sci*, 1979, 3: 99- 112.
- [20] ERTL G, LEE S B, WEISS M. Kinetics of nitrogen adsorption on Fe(111)[J]. *Surf Sci*, 1982, 114: 515- 526.
- [21] ERTL G, NORTON P R, RÜSTIG J. Kinetic oscillations in the platinum catalyzed oxidation of CO [J]. *Phys Rev Lett*, 1982, 49: 177- 180.
- [22] BEHM R J, THIEL P A, NORTON P R, et al. The interaction of CO and Pt(100) I. Mechanism of adsorption and Pt phase transition[J]. *J Chem Phys*, 1983, 78: 7437- 7447.
- [23] COX M P, ERTL G, IMBIHL R. Spatial self- organization of surface- structure during an oscillating catalytic reaction[J]. *Phys Rev Lett*, 1985, 54: 1725- 1728.
- [24] IMBIHL R, COX M P, ERTL G, et al. Kinetic oscillations in the catalytic CO oxidation on Pt(100): Theory[J]. *J Chem Phys*, 1985, 83: 1578- 1587.
- [25] EISWIRTH M, MÖLLER P, WETZL K, et al. Mechanisms of spatial self- organization in isothermal kinetic oscillations during the catalytic CO oxidation on Pt single- crystal surfaces[J]. *J Chem Phys*, 1989, 90: 510- 521.
- [26] JAKUBITH S, ROTERMUND H H, ENGEL W, et al. Spatiotemporal concentration patterns in a surface reaction : Propagation and standing waves, rotating spirals and turbulence[J]. *Phys Rev Lett*, 1990, 65: 3013- 3016.
- [27] IMBIHL R, COX M P, ERTL G. Kinetic oscillations in the catalytic CO oxidation on Pt (100): Experiments [J]. *J Chem Phys*, 1986, 84: 3519- 3534.
- [28] KIM M, BERTRAM M, POLLMANN M, et al. Controlling turbulence by global delayed feedback: Pattern formation in catalytic CO oxidation on Pt(110) [J]. *Science*, 2001, 292: 1357- 1360.
- [29] BETA C, MOULA M G, MIKHAILOV A S, et al. Excitable CO oxidation on Pt(110) under nonuniform coupling[J]. *Phys Rev Lett*, 2004, 93: 188302.
- [30] <http://www.fhi-berlin.mpg.de/surfimag/>. [2004- 12- 03].

(责任编辑 岳 岳)