[Preface]

doi: 10.3866/PKU.WHXB201804192

www.whxb.pku.edu.cn

表面物理化学

吴凯

北京大学化学与分子工程学院, 北京 100871

Surface Physical Chemistry

WU Kai

College of Chemistry and Molecular Engineering, Peking University, Beijing 100871, P. R. China.

Email: kaiwu@pku.edu.cn

表面物理化学是物理化学中的重要分支之一, 主要涵盖表面化学与物理。表面物理化学探究固体表面物理化学过程的基本原理, 在多相催化、电化学、能源化学以及纳米科技等领域具有广泛的应用。例如, 2007 年的诺贝尔化学奖得主 G. Ertl 教授曾指出“整个纳米技术领域实际上就是由表面反应控制的”¹。随着现代表面科学技术的快速发展和理论化学的进步, 人们现在可以在原子和分子层次上揭示表面物理化学过程。

表面物理化学的重要研究方向之一是表面催化。催化的核心使命是以更加经济、高效和环境友好的方式将原料转化为具有高附加值的化工品和燃料等, 涉及化学、食品、医药、汽车以及石油化工等重大支柱性产业, 在人类文明进步和经济发展中占有举足轻重的地位。催化一般分为多相与均相催化。在能源和化工等规模化化学工业生产中, 90%以上的过程涉及多相催化²。

多相催化研究经历了长期的历史发展过程, 不断汲取和借鉴化学及相关学科中发展起来的新的科学原理、方法和技术来探索催化过程中的基本化学和物理性质³。多相催化过程主要在催化剂固体表面或界面上发生, 其研究通常分为两部分: 从固体表面的视角, 包括固体表界面组成、结构、电子性质和能量等; 从反应分子的视角, 包括分子结构变迁与化学键的断裂和形成。催化化学的研究关键是揭示催化转化过程中的构-效关系, 即催化体系的结构与性能之间的关系⁴。

多相催化的研究极为复杂, 需要多学科的综合交叉, 涉及化学与物理, 表面与反应工程, 理论

与实验, 谱学与动力学, 以及纳米科技与材料科学等等。工业催化剂是复杂的材料, 其物理和化学特性往往依赖于其组成、结构、形态和粒子形貌等参数。因此, 多相催化基本原理的发展大多依赖于对理想反应器中、温和条件下的模型催化剂和模型催化反应体系的研究, 而不是实际工业生产条件下、混合进料体系以及复杂反应器中的商用催化剂的催化性能数据⁵。但这些模型催化体系的研究推动了催化科学的发展, 引导着人们开发新的催化剂和催化过程⁶。

实验室中的催化研究通常涉及实用催化剂的设计制备和催化反应性能。前者涉及固体表面的活性位点(或活性中心), 包括活性位点的原子结构与组分及其在反应条件下的动态变化; 后者包括过程条件下目标产物的选择性、反应速率、催化剂寿命以及活性位点的可接触性等。

要揭示这些催化基本原理, 原子或分子层次的研究方法与技术是必不可少的。催化本质上是动力学过程, 无论是在动力学数据测量还是活性位点的结构与成份变化、反应机理以及催化过程中体系的能量变化的研究中, 超高空间和时间分辨的检测技术均发挥了重要作用, 这涉及到表面物理化学的方方面面⁷。

然而, 由于技术方法的本身限制, 催化原理的研究常常缺乏翔实的可用数据, 如催化反应机理, 反应活性中间物种的检测、基元反应步骤的确定以及反应过程的能量变化等。在大量实验数据的基础上, 人们也发展了诸多理论与计算方法来分析这些数据、建立模型、探讨催化机理与规律⁸。

因此, 实验与理论的紧密结合对于催化研究至关重要。

多相催化中的表面物理化学研究涵盖了催化剂的设计与制备、催化反应性能、表面活性位点、反应机理和能量变化等方面开展实验与理论相结合的研究。特别地, 人们期望能够综合利用超高空间和时间分辨的表面科学技术与方法, 在原子和分子水平上对实用和模型催化剂表面的物理和化学过程进行详细的研究, 为新型催化体系的研发提供科学基础。

在多相催化模型研究中, 人们通常关注以下关键科学问题: (1) 催化剂表面活性位点的结构与动态演化, 涉及金属颗粒的尺寸与形貌, 以及电子性质的调控与催化性能的关联。不同晶面的催化活性差异, 金属-载体界面结构、电荷转移与催化性能, 以及反应过程中表面组成与相变等导致的活性位点变化。(2) 表面位点与反应分子间的作用, 包括反应分子诱导的结构变化, 位点-分子和分子间的电荷转移与能量传递等。

本特刊专辑邀请了国内部分从事表面物理化学研究的学者团队, 介绍他们近年来在表面物理化学若干方面的研究进展和总结。主要分为三类: 表面单分子性质的研究; 规整单晶表面上小分子的吸附、活化与反应的研究; 模型催化剂制备及其催化性质的研究。

下面对这些研究和总结进行扼要介绍。

(1) 表面单分子性质的研究

王兵研究小组⁹在 Au(111)表面制备高质量的 N@C₆₀ 分子, 并利用扫描隧道显微镜 (STM) 研究了表面上该分子的结构及电子态。

(2) 规整单晶表面上小分子的吸附、活化与反应的研究

陈明树研究小组¹⁰利用高分辨电子能量损失谱 (HREELS)、俄歇电子能谱 (AES) 和低能电子衍射 (LEED) 研究了镍单晶表面氧物种及 CO 与 O₂ 的共吸附。

刘志研究小组¹¹及其合作者利用近常压光电子能谱 (APXPS) 和 STM 原位研究了 H₂ 在 ZnO(10 $\bar{1}$ 0) 表面上的活化和解离。

许维研究小组¹²综述了近年来人们利用 STM 和密度泛函理论 (DFT) 计算方法研究超高真空环境下碱基及其衍生物与碱金属、碱土金属和过渡金属的相互作用, 总结了碱基与金属的作用位点及反应发生的机理。

(3) 模型催化剂制备及其催化性质的研究

杨帆研究团队¹³利用 NO₂ 或 O₂ 作为氧化剂,

研究了氧化锌在 Au(111) 和 Cu(111) 上的生长和结构, 并进行了详细表征。

朱俊发研究小组¹⁴研究了 CeO₂(111), 部分还原的 CeO_{2-x}(111) (0 < x < 0.5) 以及 Ca 掺杂的 CeO₂ 模型催化剂的形貌、电子结构以及它们与 CO₂ 分子间的相互作用。

邵翔研究小组¹⁵在 Au(111) 表面上制备了由蜜勒胺分子形成的具有周期性孔道结构的自组装薄膜, 在室温下暴露 CO 气体, 在表面上成功制备得到稳定的 Au 单原子。

陆军岭研究小组¹⁶综述了原子层沉积 (ALD) 技术方法在负载型单金属和双金属催化剂精细设计中的进展, 特别是单原子和双原子结构金属催化剂的制备。

王煜研究小组¹⁷合成了一种直接生长在泡沫镍基底的 NiS-Ni₃S₂ 树状异质结阵列, 在电解水的阳极反应中表现出高效电催化性能和超高稳定性。

希望《物理化学学报》的广大读者能够喜欢这些文章, 阅读愉快, 并从中得到启迪。

References

- (1) Ertl, G. *Reactions at Solid Surfaces*; John Wiley & Sons, Inc.: Hoboken, New Jersey, 2008.
- (2) Ertl, G.; Knözinger, H.; Schüth, F.; Weitkamp J. (Eds.) *Handbook of Heterogeneous Catalysis* (2nd Ed.); Wiley-VCH, Verlag GmbH: Weinheim, Germany, 2008.
- (3) Zecchina, A.; Califano, S. *The Development of Catalysis – A History of Key Processes and Persona in Catalytic Science and Technology*; John Wiley & Sons, Inc.: Hoboken, New Jersey, 2017.
- (4) Somorjai, G. A.; Li, Y. *Introduction to Surface Chemistry and Catalysis*; John Wiley & Sons, Inc.: Hoboken, New Jersey, 2010.
- (5) Thomas, J. M.; Thomas, W. J. *Principles and Practice of Heterogeneous Catalysis*; VCH Verlagsgesellschaft mbH: Weinheim, Germany, 1997.
- (6) Frenken, J.; Groot, I. (Eds.) *Operando Research in Heterogeneous Catalysis*; Springer International Publishing AG: Cham, Switzerland, 2017.
- (7) Park, J. Y. (Ed.) *Current Trends of Surface Science and Catalysis*; Springer Science + Business Media: New York, 2014.
- (8) Groß, A. *Theoretical Surface Science—A Microscopic Perspective*; Springer-Verlag: Berlin, Germany, 2009.
- (9) Zhao, Y. L.; Wang, B. *Acta Phys. -Chim. Sin.* **2018**, *34* (12), 1312. [赵烨梁, 王兵. 物理化学学报, **2018**, *34* (12), 1312.] doi: 10.3866/PKU.WHXB201803011
- (10) Duan, Y.; Chen, M. S.; Wan, H. L. *Acta Phys. -Chim. Sin.* **2018**, *34*

- (12), 1358. [段园, 陈明树, 万惠霖. 物理化学学报, **2018**, *34* (12), 1358.] doi: 10.3866/PKU.WHXB201803071
- (11) Liu, Q.; Han, Y.; Cao, Y. J.; Li, X. B.; Huang, W. G.; Yu, Y.; Yang, F.; Bao, X. H.; Li, Y. M.; Liu, Z. *Acta Phys. -Chim. Sin.* **2018**, *34* (12), 1366. [刘强, 韩永, 曹云君, 李小宝, 黄武根, 余毅, 杨帆, 包信和, 李毅敏, 刘志. 物理化学学报, **2018**, *34* (12), 1366.] doi: 10.3866/PKU.WHXB201804161
- (12) Wang, X. Y.; Xie, L.; Ding, Y. Q.; Yao, X. Y.; Zhang, C.; Kong, H. H.; Wang, L. K.; Xu, W. *Acta Phys. -Chim. Sin.* **2018**, *34* (12), 1321. [王心怡, 谢磊, 丁元琪, 姚心仪, 张弛, 孔惠慧, 王利坤, 许维. 物理化学学报, **2018**, *34* (12), 1321.] doi: 10.3866/PKU.WHXB201802081
- (13) Zhao, X. F.; Chen, H.; Wu, H.; Wang, R.; Cui, Y.; Fu, Q.; Yang, F.; Bao, X. H. *Acta Phys. -Chim. Sin.* **2018**, *34* (12), 1373. [赵新飞, 陈浩, 吴昊, 王睿, 崔义, 傅强, 杨帆, 包信和. 物理化学学报, **2018**, *34* (12), 1373.] doi: 10.3866/PKU.WHXB201804131
- (14) Wang, Y.; Li, X.; Hu, S. W.; Xu, Q.; Ju, H. X.; Zhu, J. F. *Acta Phys. -Chim. Sin.* **2018**, *34* (12), 1381. [王岩, 李雄, 胡善玮, 徐倩, 鞠焕鑫, 朱俊发. 物理化学学报, **2018**, *34* (12), 1381.] doi: 10.3866/PKU.WHXB201804092
- (15) Huang, L. L.; Shao, X. *Acta Phys. -Chim. Sin.* **2018**, *34* (12), 1390. [黄丽丽, 邵翔. 物理化学学报, **2018**, *34* (12), 1390.] doi: 10.3866/PKU.WHXB201804191
- (16) Wang, H. W.; Lu, J. L. *Acta Phys. -Chim. Sin.* **2018**, *34* (12), 1334. [王恒伟, 陆军岭. 物理化学学报, **2018**, *34* (12), 1334.] doi: 10.3866/PKU.WHXB201804201
- (17) Luo, P.; Sun, F.; Deng, J.; Xu, H. T.; Zhang, H. J.; Wang, Y. *Acta Phys. -Chim. Sin.* **2018**, *34* (12), 1397. [罗盼, 孙芳, 邓菊, 许海涛, 张慧娟, 王煜. 物理化学学报, **2018**, *34* (12), 1397.] doi: 10.3866/PKU.WHXB201804022