

空气主要组分在 Ag 表面的吸附行为研究

游丽玲^a, 刘剑雄^{a*}, 郭胜惠^b, 赵国林^a, 孙琬婷^a
(昆明理工大学 机电工程学院^a 云南省特种冶金重点实验室^b, 昆明 650500)

摘要: 空气中熔融的 Ag 能够溶解自身体积的 22 倍氧气, 冷却固化过程中其他气体(N₂、CO₂ 等) 几乎为零。吸附是气体溶解的第一步, 本文基于量子化学和簇模型的方法建立空气主要组分 N₂、O₂、CO₂ 于 Ag 表面的吸附模型, 研究 Ag 表面对空气主要组分的吸附行为。结果显示, O₂ 在 Ag(100)、Ag(110)、Ag(111)上的吸附能都为最大, 空气中 Ag 的周围主要吸附 O₂, 且几乎不产生与其他非氧组分的直接接触; Ag 表面上 N₂、O₂、CO₂ 的解离都需要一定的热激活条件, O₂ 在 Ag 表面的解离能垒低于 N₂ 和 CO₂, 更容易解离成 O 吸附在表面。因此, Ag 对空气中的 O₂ 具有选择性吸附的功能。

关键词: Ag; 空气主要组分; 簇模型; 吸附; 解离

中图分类号: TG146.3+2 **文献标识码:** A **文章编号:** 1004-0676(2023)02-0022-07

Study on adsorption behavior of the main components of air on Ag surface

YOU Liling^a, LIU Jianxiong^{a*}, GUO Shenghui^b, ZHAO Guolin^a, SUN Wanting^a

(School of Mechanical and Electrical Engineering^a, Yunnan Provincial Key Laboratory of Intensification Metallurgy^b, Kunming University of Science and Technology, Kunming 650500, China)

Abstract: The molten Ag in air is capable of dissolving 22 times its own volume of oxygen, but the amounts of other gases (N₂, CO₂ etc.) released from silver during the cooling and curing process are almost zero. Adsorption is known to be the first step of gas dissolution, so the adsorption behavior of N₂, O₂ and CO₂, the main components of air, on the Ag surface was investigated by the method based on quantum chemical theory and clusters model. The results show that the adsorption energy of O₂ on Ag (100), Ag (110) and Ag (111) is the largest, so the surrounding area of Ag in air is mainly adsorbed with O₂ and almost no direct contact with other non-oxygen components can be observed. The dissociation of N₂, O₂ and CO₂ on the Ag surface requires certain thermal activation conditions, and the dissociation energy barrier of O₂ on the Ag surface is lower than that of N₂ and CO₂. As a result, O₂ is more readily dissociated into O atoms which are adsorbed on the surface. Therefore, Ag can selectively adsorb O₂ in air.

Key words: Ag; the main components of air; clusters models; adsorption; dissociation

通常空气中的 Ag 以微弱的非定向范德华力对其各组分产生物理吸附。在满足一定条件时, 各组分与 Ag 表面的 Ag 原子发生电子的转移和交换, 形成化学吸附。Ag 原子的外层电子为 4d¹⁰5s¹, 稀有气体的外层电子为全充满, 因此其与 Ag 的化学

吸附较弱; N 的外层电子为 2s²2p³, 要能达到稳定状态还需要 3 个电子; C 外层电子为 2s²2p², 还需要 4 个电子才能达到稳定; O 外层电子为 2s²2p⁴, 只需要 2 个电子就能达到稳定。由此可知 O 更容易与 Ag 原子发生电子转移和交换而达到稳定。

收稿日期: 2022-10-06

基金项目: 国家自然科学基金项目(51664035)

第一作者: 游丽玲, 女, 硕士研究生; 研究方向: 机械结构断裂机理及强度理论; E-mail: 2095083263@qq.com

*通信作者: 刘剑雄, 男, 博士, 教授; 研究方向: 机械结构断裂机理及强度理论; E-mail: jxlkmust@163.com

Zhang 等^[1]用多种膜反应器分离氮氧的过程中发现氧在 Ag 中有很高的渗透性, 并得出随着温度升高, 氧在 Ag 中的扩散速率增加。Dembovský^[2]利用理论和实验研究了气体在熔融态金属中的溶解度, 结果表明解离或电离活化能越低的气体越容易溶解到熔融态金属中去。Chen 等^[3]的研究表明, Ag 表面主要由 3 个低 Miller 指数的(100), (110), (111)面无规则排列组成。Tang 等^[4]和 Lee 等^[5-6]研究了 Ag(110)上 O₂ 的吸附及活化解离过程, 结果表明 O₂ 在 Ag(110)的穴位吸附最稳定, 且解离的 O 也吸附于穴位。Stegelmann 等^[7]建立 O-Ag 体系的微观动力学模型, 研究了 Ag(111)上 O₂ 的吸附、解离和脱附过程, 得出了 O 在 Ag(111)上的吸附能和吸附热大于 O₂ 的结论。于杰等^[8]利用第一性原理计算 Ag(111)上吸附 O₂ 的构型和电子态, 得出桥位是 O₂ 的最佳活性吸附位。Guo 等^[9]研究了 Ag(110)上 CO₂ 的吸附机理, 发现 CO₂ 直接吸附力较弱, 而在 Ag(110)上预先覆盖氧, CO₂ 吸附力增强, 并提出了 Ag(110)化学吸附 CO₂ 的单元细胞结构模型。Vyshnepolsky 等^[10]研究了 Ag(100)上 CO₂ 的吸附行为, 结果显示 Ag(100)与 Ag(110)对 CO₂ 的吸附现象差异不大。Zhao 等^[11]研究了 Cu、Ag 和 Au 对 N₂ 的吸附能力, 得出 Ag 和 N₂ 核外电子轨道间的相互作用较弱, 且 Ag 对 N₂ 的吸附能比 Cu 和 Au 小得多。Chen 等^[12]研究 Ag(111)上 HC 和 H₂ 助 NO 的选择性催化还原反应, 计算得到 O、N 和 C 在 Ag(111)上的吸附能分别为 -3.29 eV、-2.01 eV 和 -3.31 eV, 且 N₂ 的吸附能为 0.04 eV, 其解离成 N 并吸附在 Ag(111)上需吸热 5.66 eV。

前人用不同的模型和计算方法对空气单一组分在不同状态 Ag 表面的吸附、解离及脱附过程进行了研究。由于模型和计算方法的不同, 很难对前述研究结果进行横向比较, 得出空气中 Ag 对其某一组分更具选择性吸附的结论。为解释空气中 Ag 对氧的选择性溶解现象, 有必要用统一的方法研究 Ag 表面对空气中各组分的吸附、解离、扩散和脱附能力, 进而探索 Ag 的选择性溶氧机理。

本文基于量子化学程序和簇模型, 计算空气的主要组分包括 N₂、O₂、CO₂ 在 Ag(100)、Ag(110)、Ag(111)晶面上的吸附能和解离能, 从理论上探索气体在 Ag 表面的吸附行为和空气中熔融态 Ag 选择性溶解氧的微观机理。

1 分子吸附

空气中的稀有气体以单原子分子形式存在, 通过范德华力与 Ag 原子形成引力作用, 当原子间的距离变小时, 不会与 Ag 原子进行电子交换产生化学吸附, 而是产生斥力作用发生解吸。因此, 本文主要利用量子化学程序并通过能量关系, 在温度为 298.15 K、压强为 1 标准大气压的条件下, 研究空气主要组分 N₂、O₂、CO₂ 于 Ag 表面的吸附行为。不失一般性, 构建 Ag(100)、Ag(110)、Ag(111)表面的一层 12 个 Ag 原子簇模型, 如图 1 和图 2 所示, 为使后续分析计算收敛性更好和有效提高计算速度, 采用 PBE0 杂化泛函和 def2-svp 赝势基组优化所建模型, 且 Ag 晶格常数为 $a=4.0855 \text{ \AA}$ ^[13]。

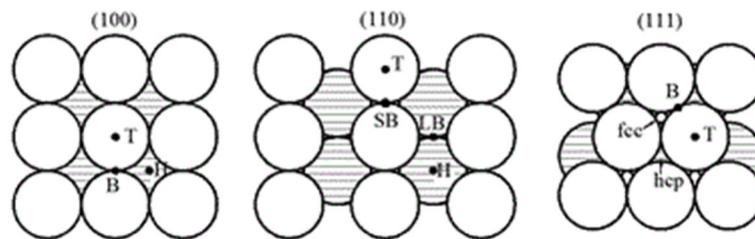


图 1 Ag 表面的吸附位

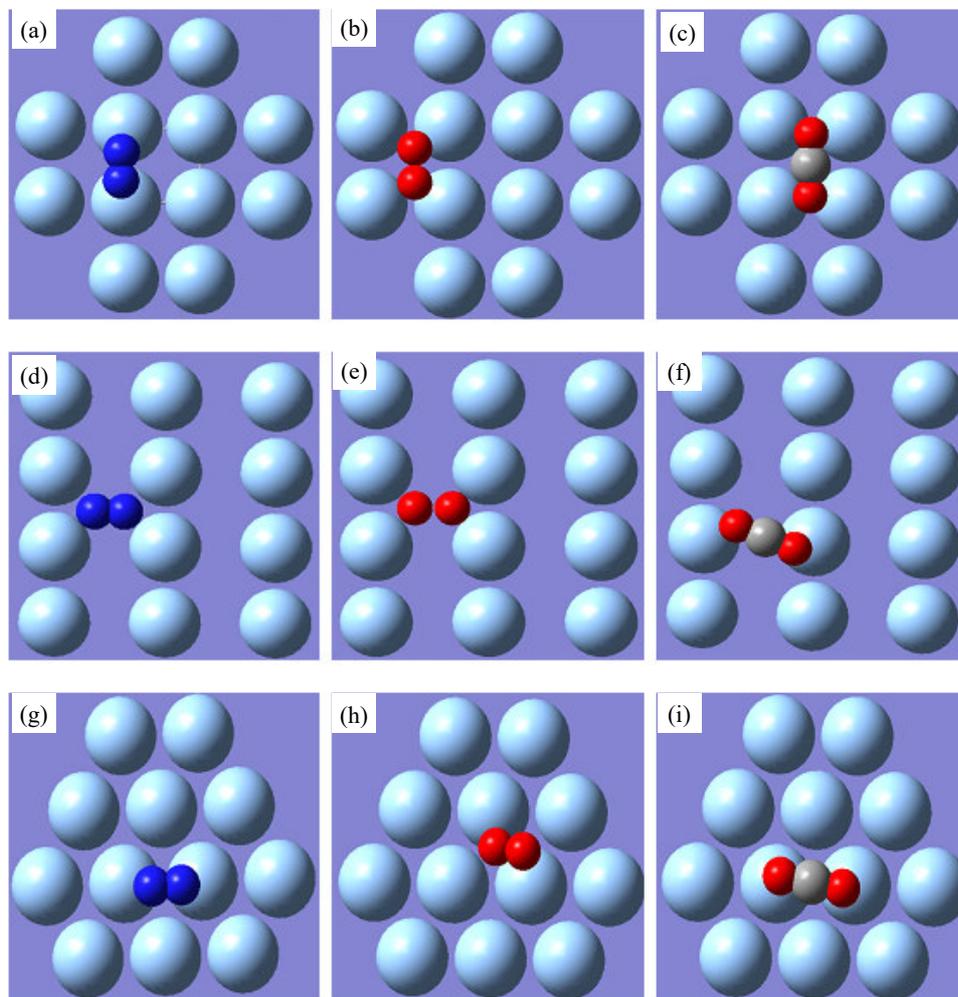
Fig.1 Adsorption sites on the Ag surface

图 1 为 Ag 的三类表面上所有可能的吸附位。Ag(100)上的吸附位有顶位 T (Top site), 桥位 B (Bridge site)和穴位 H (Hollow site); Ag(110)上的吸附位有顶位 T, 短桥位 SB (Short bridge site), 长桥

位 LB (Long bridge site)和穴位 H; Ag(111)上的吸附位有顶位 T, 桥位 B, fcc (face-centered cubic)和 hcp (hexagonal close-packed)三重穴位, 因单层原子结构 fcc 和 hcp 位性质相同, 故均将其归为穴位 H。

首先建立空气主要组分 N_2 、 O_2 、 CO_2 在 $Ag_{12}(100)$ 、 $Ag_{12}(110)$ 、 $Ag_{12}(111)$ 团簇上的吸附模型, 其中 N_2 、 O_2 、 CO_2 分别水平置于 $Ag_{12}(100)$ 、

$Ag_{12}(110)$ 、 $Ag_{12}(111)$ 团簇正中央上方 3 \AA 的位置, 并冻结团簇边缘原子以避免边界效应, 图 2 所示为优化后的各吸附模型。



(a). $Ag_{12}(100)-N_2$; (b). $Ag_{12}(100)-O_2$; (c). $Ag_{12}(100)-CO_2$; (d). $Ag_{12}(110)-N_2$; (e). $Ag_{12}(110)-O_2$;
(f). $Ag_{12}(110)-CO_2$; (g). $Ag_{12}(111)-N_2$; (h). $Ag_{12}(111)-O_2$; (i). $Ag_{12}(111)-CO_2$

图 2 N_2 、 O_2 、 CO_2 在 Ag 表面上吸附模型优化后的俯视图

Fig.2 Top views of the adsorption structure of N_2 , O_2 , CO_2 on the Ag surfaces

Ag 表面气体分子吸附能 E_{ads} 为:

$$E_{ads} = E_{Ag+m} - E_{Ag} - E_m \quad (1)$$

式中: E_{Ag+m} 为气体分子吸附到 Ag 表面后的总能量, E_{Ag} 为 Ag 的表面能量, E_m 为单个空气主要组分 N_2 、 O_2 或 CO_2 分子的能量。

式(1)中的吸附能 E_{ads} 表明了上述气体在 Ag 表面上的吸附状态。如果吸附能为正则吸热吸附, 且两者间的吸附能力较弱; 如果吸附能为负则为放热吸附, 且放热吸附过程吸附能的绝对值越大, 两者间的吸附能力越强。放热吸附过程中, 随着吸附

能绝对值的不断增大, 吸附会由物理吸附向化学吸附转化, 物理吸附向化学吸附转化的临界值为 E_c , 即: 吸附能的绝对值小于 E_c 则为物理吸附, 如果吸附能的绝对值大于 E_c 则产生化学吸附。

图 2 吸附模型的研究表明: $Ag_{12}(100)$ 上, N_2 吸附于桥位 B, O_2 和 CO_2 则吸附到穴位 H; 吸附后 N-N 键的长度几乎未发生变化, O-O 键和 C-O 键有所伸长, O-C-O 键的夹角变小。 $Ag_{12}(110)$ 上, N_2 和 O_2 吸附到穴位 H, CO_2 则吸附到长桥位 LB 并产生空间倾斜; 吸附后 N-N 键的长度几乎未变, O-O

键和 C-O 键的长度有所增加, O-C-O 键的角度变小。Ag₁₂(111)上, N₂ 吸附于桥位 B, O₂ 则旋转吸附于桥位 B, 吸附在桥位 B 上的 CO₂ 产生了空间倾斜; 吸附后 N-N 键的长度未变, O-O 键长有所伸长, C-O 键也未变, O-C-O 键得角度变小。

对 N₂、O₂、CO₂ 在 Ag₁₂(100)、Ag₁₂(110)和 Ag₁₂(111)团簇上的吸附模型进行研究, 可分别计算得到单个 N₂、O₂ 和 CO₂ 气体分子吸附到三类不同 Ag 表面后的吸附能, 同时研究得到自由 N₂、O₂ 或 CO₂ 气体分子的稳定构型、分子键长和化学解离能, 结果分别列于表 1。

从表 1 可看出, 自由 N₂、O₂、CO₂ 分子的计算分子键长和实验分子键长相差不大, 且 N₂、O₂ 和 CO₂ 分子键长间的关系为: O₂>CO₂>N₂。通过价层电子互斥理论和杂化轨道理论得出分子键长与键

表 1 N₂、O₂、CO₂ 的键长

Tab.1 The bond length of N₂, O₂ and CO₂

种类	计算分子键长/Å	实验分子键长/Å	化学解离能/eV
N ₂	1.098	1.0977 ^[14]	16.038
O ₂	1.188	1.21 ^[15]	5.511
CO ₂	1.159	1.162 ^[16]	6.054

能之间的关系, 键长越长键能越小, 越容易断裂且分子的热稳定性越弱。空气主要组分 N₂、O₂、CO₂ 中 O₂ 的分子键长最长, 因此其分子键更容易断裂而发生化学解离, 且化学解离能最低。

表 2 列出了 N₂、O₂、CO₂ 分别吸附于 Ag₁₂(100)、Ag₁₂(110)、Ag₁₂(111)团簇上的吸附能和分子键长的变化。

表 2 N₂、O₂、CO₂ 分别在 Ag 表面的吸附能和几何参数

Tab.2 Optimized energies and geometrical parameters of N₂, O₂ and CO₂ on the Ag surface

系统	$E_{ads}/\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	$d_{\text{N-N}}/\text{Å}$	$d_{\text{O-O}}/\text{Å}$	$d_{\text{C-O}}/\text{Å}$	$h^*/\text{Å}$
Ag ₁₂ (100)-N ₂	-7.770	1.098	-	-	3.732
Ag ₁₂ (100)-O ₂	-49.765	-	1.266	-	1.984
Ag ₁₂ (100)-CO ₂	-12.942	-	-	1.160, $\angle\text{OCO}=179.196^\circ$	3.435
Ag ₁₂ (110)-N ₂	-17.277	1.098	-	-	3.213
Ag ₁₂ (110)-O ₂	-212.645	-	1.363	-	0.96
Ag ₁₂ (110)-CO ₂	-10.315	-	-	1.160, $\angle\text{OCO}=179.695^\circ$	3.333
Ag ₁₂ (111)-N ₂	-5.785	1.098	-	-	3.805
Ag ₁₂ (111)-O ₂	-38.223	-	1.231	-	2.599
Ag ₁₂ (111)-CO ₂	-11.980	-	-	1.159, $\angle\text{OCO}=179.262^\circ$	3.484

*注: h 为 N₂、O₂、CO₂ 分别到 Ag₁₂(100)、Ag₁₂(110)、Ag₁₂(111)上的距离。

首先, 由表 2 可知, N₂、CO₂、O₂ 在 Ag 的三个表面上的吸附能都为负值, 表明上述吸附均为放热吸附; 从吸附能的绝对值上看, Ag₁₂(100)和 Ag₁₂(111)上 N₂、O₂ 和 CO₂ 的吸附能力依次为: O₂>CO₂>N₂; 而 Ag₁₂(110)上的吸附能则依次为: O₂>N₂>CO₂, 这表明 O₂ 更容易吸附到 Ag 表面上, 且在 Ag(110)面上的吸附能力最强, 结果是 Ag 对 N₂ 和 CO₂ 均产生较 O₂ 更弱的物理吸附。

其次, 从表 2 中的 h 来看, 也可以看出不同 Ag 表面对 N₂、O₂ 和 CO₂ 吸附能力的强弱, h 越小, 吸附能力越强, 由此可知 Ag 对 O₂ 的吸附能力较 N₂ 和 CO₂ 强。因此, 空气中 Ag 的周围主要吸附了 O₂, N₂ 和 CO₂ 几乎被 O₂ 隔开, 而很少与 Ag 直接接触。

通过以上研究不难看出, 置于空气中常温状态

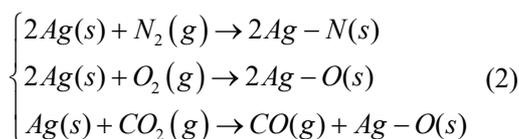
下的 Ag 对空气中的 O₂ 相比 N₂ 和 CO₂ 具有更强的物理吸附能力, 正是物理吸附于 Ag 表面的 O₂ 将 N₂ 和 CO₂ 与 Ag 分隔开来, 并在 Ag 表面形成一个较为稳定的 O₂ 吸附层, 从而使空气中的 Ag 几乎不与其它非氧组分产生直接接触。随着 Ag 温度升高, 直接裹覆于 Ag 表面 O₂ 的温度也同步升高, Ag 及其表面 O₂ 的能量均有所增加, 但是 Ag 表面的 O₂ 与 Ag 间的相对能量关系并未发生改变, 因此能量升高后的 O₂ 也不会挣脱 Ag 表面对它的束缚而脱附。

2 解离化学吸附

以上述空气主要组分 O₂、N₂、CO₂ 分子于 Ag 表面的物理吸附态作为研究其解离过程的初始态,

构建过渡态^[17](Transition state, TS)的初猜模型寻找解离过渡态。根据初始态结构的特征和孤立原子在 Ag 表面上的稳定吸附情况建立解离终态, 得到 O₂、N₂、CO₂ 分子在 Ag 表面上发生解离的能垒, 获得发生解离的条件及解离后化学吸附的稳定性。

N₂、O₂ 和 CO₂ 在 Ag 表面上的解离化学吸附 (Dissociative chemisorption, DC) 反应式为^[18-19]:



$$\Delta E' = E_{TS} - E_{IS} \quad (3)$$

$$\Delta E = E_{FS} - E_{IS} \quad (4)$$

式中: $\Delta E'$ 、 ΔE 、 E_{IS} 、 E_{TS} 和 E_{FS} 分别为气体分子在 Ag 表面上的解离能垒、解离反应热、解离初始态总能量、解离过渡态总能量和解离终态总能量, 其中 $E_{IS} = E_{Ag+m}$ 。

式(3)和(4)表明上述气体分子在 Ag 表面上的解离化学吸附能量关系。由此可知, 解离能垒 $\Delta E'$ 越小, 则解离活化能越低, 气体分子越容易解离; 反

之, 则亦然。解离后原子在 Ag 表面上吸附的相对稳定性由 $\Delta E + E_{ads}$ 决定, $\Delta E + E_{ads}$ 越小则吸附越稳定; $\Delta E + E_{ads}$ 越大则越容易发生脱附。

不同的 Ag 表面, N₂、O₂、CO₂ 具有不同的解离路径。在 Ag₁₂(100) 上, 吸附于桥位 B 的 N₂ 和吸附于穴位 H 的 O₂ 都解离成两个原子, 并分别迁移到邻近的穴位 H, 如图 3(a)、(b) 所示; 吸附于穴位 H 的 CO₂ 解离路径为 C-O1 键键能减小, 键长逐渐伸长并断键, O1 靠近 Ag₁₂(100), C-O2 双键键长缩短形成 C-O2 三键的 CO(g), O 吸附在一个穴位 H, CO 以 C 朝下垂直吸附在附近的一个桥位 B 上, 如图 3(c) 所示。在 Ag₁₂(110) 上, 吸附于穴位 H 的 N₂ 和 O₂ 都解离成两个原子分别迁移到邻近的穴位 H; 吸附于长桥位 LB 的 CO₂ 解离成一个 O 和一个 CO, O 吸附在一个穴位 H 处, CO 以 C 朝下倾斜吸附在长桥位 LB 处。Ag₁₂(111) 上, 桥位吸附的 N₂ 和 O₂ 都解离成两个原子分别迁移到邻近的穴位 H 处; CO₂ 解离成一个 O 和一个 CO, O 吸附在一个穴位 H 处, CO 以 C 朝下, 垂直吸附在附近的穴位 H 处。

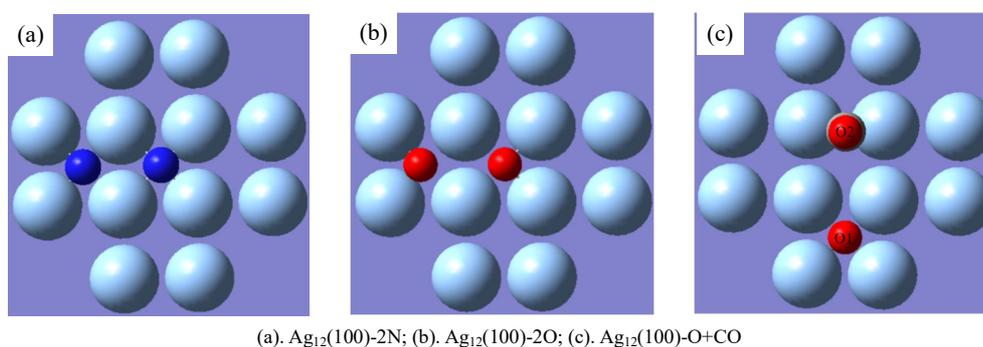


图 3 N₂、O₂、CO₂ 在 Ag(100) 上解离吸附模型的俯视图

Fig.3 Top views of the DC structure of N₂, O₂, CO₂ on the Ag surface

由式(3)和式(4)可以计算得到 N₂、O₂ 和 CO₂ 分别在 Ag₁₂(100)、Ag₁₂(110)、Ag₁₂(111) 团簇上解离吸附的解离能垒和反应热, 见表 3、图 4。图 4 为 N₂、O₂、CO₂ 在 Ag₁₂(100)、Ag₁₂(110)、Ag₁₂(111) 团簇上的解离能量变化路径。Ag₁₂(100) 上, N₂ 的解离化学吸附过程中, N₂ 分子首先形成解离初始态, 并放出 7.770 kJ·mol⁻¹ 的热, 再经过渡态 TS 形成产物 Ag-N, 反应能垒为 844.870 kJ·mol⁻¹, 反应热为 732.596 kJ·mol⁻¹; O₂ 分子形成稳定吸附态, 放热 49.765 kJ·mol⁻¹, 经过渡态 TS 形成 Ag-O, 反应能垒为 116.865 kJ·mol⁻¹, 反应热为 45.300 kJ·mol⁻¹; CO₂ 分子形成稳定吸附态, 放热 12.942 kJ·mol⁻¹,

表 3 解离吸附的解离能垒和反应热 / (kJ·mol⁻¹)

Tab.3 Reaction energy barrier, and rection heat of DC

系统	$\Delta E'$	ΔE	$\Delta E + E_{ads}$
Ag ₁₂ (100)-2N	844.870	732.596	724.826
Ag ₁₂ (100)-2O	116.865	45.300	-4.465
Ag ₁₂ (100)-O+CO	461.011	411.608	398.666
Ag ₁₂ (110)-2N	947.835	920.681	903.404
Ag ₁₂ (110)-2O	189.699	139.156	-73.489
Ag ₁₂ (110)-O+CO	286.756	258.261	247.946
Ag ₁₂ (111)-2N	910.267	883.563	877.778
Ag ₁₂ (111)-2O	170.372	31.706	-6.517
Ag ₁₂ (111)-O+CO	473.606	436.163	424.183

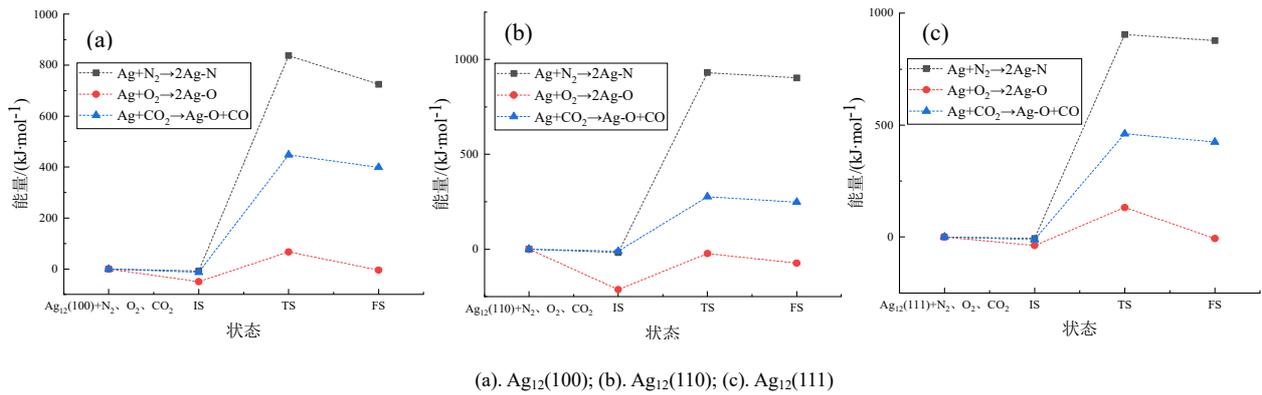


图 4 不同解离路径的能量变化

Fig.4 The energy profits of dissociating on the Ag surfaces

经过渡态 TS 形成产物 Ag-O 和 CO(g)，反应能垒为 461.011 kJ·mol⁻¹，反应热为 411.608 kJ·mol⁻¹。Ag₁₂(110)上，N₂ 分子达到稳定吸附态，放热 17.277 kJ·mol⁻¹，经过渡态 TS 形成产物 Ag-N，反应能垒为 947.835 kJ·mol⁻¹，反应热为 920.681 kJ·mol⁻¹；O₂ 分子形成稳定吸附态，放热 212.645 kJ·mol⁻¹，经过渡态 TS 形成产物 Ag-O，反应能垒为 189.669 kJ·mol⁻¹，反应热为 139.156 kJ·mol⁻¹；CO₂ 分子形成稳定吸附态，放热 10.315 kJ·mol⁻¹，经过渡态 TS 形成产物 Ag-O 和 CO(g)，反应能垒为 286.756 kJ·mol⁻¹，反应热为 258.261 kJ·mol⁻¹。Ag₁₂(111)上，N₂ 分子形成稳定吸附态，放热 5.785 kJ·mol⁻¹，经过渡态 TS 形成产物 Ag-N，反应能垒为 910.267 kJ·mol⁻¹，反应热为 883.563 kJ·mol⁻¹；O₂ 分子形成稳定吸附态，并放热 38.223 kJ·mol⁻¹，经过渡态 TS 形成产物 Ag-O，反应能垒为 170.372 kJ·mol⁻¹，反应热为 31.706 kJ·mol⁻¹；CO₂ 分子在其上形成稳定吸附态，放热 11.980 kJ·mol⁻¹，经过渡态 TS 形成产物 Ag-O 和 CO(g)，反应能垒为 473.606 kJ·mol⁻¹，反应热为 436.163 kJ·mol⁻¹。

从表 2 和表 3 可知，N₂、O₂、CO₂ 在 Ag 表面上解离初态总能量比解离终态总能量小，发生解离都需要一定的热激活条件并吸收能量；解离后的 N₂ 和 CO₂ 在 Ag 表面上的解离能垒比其物理吸附和解离化学吸附的吸附热都高，需要吸收很多能量才能发生解离，由此表明 Ag 对 N₂ 和 CO₂ 的解离化学吸附较弱；O₂ 在 Ag 表面上的解离能垒很小，比 N₂ 和 CO₂ 都低，表明 O₂ 在 Ag 表面的解离活性较高，更容易发生解离形成更强的化学吸附；与上述自由的 N₂、O₂、CO₂ 分子的解离能相比，吸附在 Ag 表面上 N₂、O₂、CO₂ 分子的解离能较低，可见吸附于 Ag 表面的 N₂、O₂、CO₂ 分子的解离能力增

强，Ag 对 N₂、O₂、CO₂ 的解离有催化作用。解离后原子在 Ag 表面上吸附的相对稳定性由 $\Delta E + E_{ads}$ 决定，由表 3 和图 4 得出 O 在 Ag 表面上吸附的稳定性较高，且在 Ag(110)上的吸附稳定性最高；而 N₂ 和 CO₂ 解离吸附的稳定性较弱，可能会发生脱附，更不可能向 Ag 的内部扩散。

实际空气中，Ag 对 O₂ 具有较强的物理吸附能力，物理吸附于 Ag 表面的 O₂ 几乎将 N₂ 和 CO₂ 与 Ag 分开。即使如此，也会有极其微量的 N₂ 和 CO₂ 穿越 Ag 周围 O₂ 的物理吸附层而与 Ag 产生直接接触，但由于 O₂ 于 Ag 表面吸附能的绝对值大于 N₂ 和 O₂ 的解离能垒低于 N₂ 和 CO₂，因此与 Ag 直接接触产生物理吸附、进而解离生成化学吸附的 N₂ 和 CO₂ 几乎可以忽略不计。所以从解离化学吸附角度来看，Ag 对空气中的氧具有选择性吸附功能。随着温度的升高，物理吸附于 Ag 表面 O₂ 的能量增加并达到其化学解离能垒，O₂ 则解离成为两个 O。解离后的 O 立即在 Ag 表面形成更稳定的化学吸附，由于固态 Ag 仍然保持紧密的晶格结构，解离而化学吸附于固态 Ag 表面的 O 仍然不可能大量到固态 Ag 中去，仅仅只是为阶跃性的溶入 Ag 做好了充分的准备。

3 结论

1) N₂、CO₂、O₂ 在 Ag(100)、Ag(110)和 Ag(111)上的吸附研究结果显示，吸附过程全为放热过程，在热力学上均有利于吸附；O₂ 在 Ag 表面上的吸附能力高于 N₂ 和 CO₂。

2) 对 N₂、CO₂、O₂ 在 Ag(100)、Ag(110)和 Ag(111)上的解离化学吸附过程进行研究，结果显示 O₂ 在 Ag 表面解离能垒低于 N₂ 和 CO₂，更容易

解离成 O 吸附在表面。因此, Ag 对空气中的 O₂ 更具有选择性吸附的能力。

参考文献:

- [1] ZHANG S D, WANG S D, JIN Y, et al. One stone two birds: Simultaneous realization of partial oxidation of methane to syngas and N₂ purification via robust ceramic oxygen-permeable membrane reactors[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2021, 419: 129462.
- [2] DEMBOVSKY V. Thermodynamics of dissolution and liberation of gases in the atomization of molten metals by plasma-induced expansion[J]. *Journal of Materials Processing Technology*, 1997, 64(1/3): 65-74.
- [3] CHEN Q Z, SWITZER J A. Electrodeposition of nanometer-thick epitaxial films of silver onto single-crystal silicon wafers[J]. *Journal of Materials Chemistry C*, 2019, 7(6): 1720-1725.
- [4] TANG Z Y, CHEN T, LIU K, et al. Atomic, molecular and hybrid oxygen structures on silver[J]. *Langmuir*, 2021, 37(39): 11603-11610.
- [5] LEE M, KAZUMA E, CHI ZHANG, et al. Dissociation mechanism of a single O₂ molecule chemisorbed on Ag(110)[J]. *Journal of Physical Chemistry Letters*, 2021, 12(40): 9868-9873.
- [6] LEE M, KAZUMA E, JUNG J, et al. Dissociation of single O₂ molecules on Ag(110) by electrons, holes, and localized surface plasmons[J]. *Chemical Record*, 2022, 22(6): e202200011.
- [7] STEGELMANN C, STOLTZE P. Microkinetic analysis of the oxygen-silver system[J]. *Surface Science*, 2004, 522(1/3): 260-272.
- [8] 于杰, 卢雯婷, 黎文明, 等. Ag(111)面吸附 O₂ 的第一性原理研究[J]. *昆明理工大学学报(自然科学版)*, 2012, 37(1): 21-24.
- YU J, LU W T, LI W M, et al. Study on the chemisorption of Ag(111)/O₂ surface by first principle[J]. *Journal of Kunming University of Science and Technology (Natural Science Edition)*, 2012, 37(1): 21-24.
- [9] GUO X C, MADIX R J. CO₂+O₂ on Ag(110): Stoichiometry of carbonate formation, reactivity of carbonate with CO, and reconstruction-stabilized chemisorption of CO₂[J]. *Journal of Physical Chemistry B*, 2001, 105: 3878-3885.
- [10] VYSHNEPOLSKY M, MORGENSTERN K. Common structures of CO₂ on structurally different coin metal surfaces[J]. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2020, 22(2): 497-506.
- [11] ZHAO S, TIAN X Z, LIU J N, et al. Density functional study of molecular nitrogen adsorption on gold-copper and gold-silver binary clusters[J]. *Journal of Molecular Modeling*, 2014, 20 (11): 2467.
- [12] CHEN B W J, KIRVASSILIS D, BAI Y, et al. Atomic and molecular adsorption on Ag(111)[J]. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2019, 123(13): 7551-7566.
- [13] ANIS I, DAR M S, BHAT G A, et al. Probing the site-specific and catalytic activity of Ag_n(n=15-20) silver clusters[J]. *ACS Omega*, 2022, 7(23): 19687-19693.
- [14] ZHOU J, YUAN D W, HUANG B W, et al. Highly effective Ru-based Heusler alloy catalysts for N₂ activation: A theoretical study[J]. *Applied Surface Science*, 2022, 575: 151658.
- [15] 邱伟, 陶阳, 蒋炜, 等. 壁载氨氧化催化剂 X/TiO₂(X=Pt, Pd, Au)制备与反应机理[J]. *化工进展*, 2017, 36(11): 4093-4098.
- QIU W, TAO Y, JIANG W, et al. Preparation of wall-loaded X/TiO₂(X=Pt, Pd, Au) catalysts for ammonia oxidation process and the reaction mechanism[J]. *Chemical Industry and Engineering Progress*, 2017, 36(11): 4093-1098.
- [16] BERONIO E R A, HIPOLITO A N P, OCON J D, et al. Cluster size effects on the adsorption of CO, O, and CO₂ and the dissociation of CO₂ on two-dimensional Cu_X (X=1, 3 and 7) clusters supported on Cu(111) surface: A density functional theory study[J]. *Journal of Physics: Condensed Matter*, 2020, 32(40): 405201.
- [17] 常青芳, 张喜林. 氧气在碳化钨负载的铜-金合金单层上吸附与解离的第一性原理研究[J]. *原子与分子物理学报*, 2022, 39(4): 13-20.
- CHANG Q F, ZHANG X L. First-principles research of oxygen adsorption and dissociation on copper-gold alloy monolayer supported on tungsten carbide[J]. *Journal of Atomic and Molecular Physics*, 2022, 39(4): 13-20.
- [18] 赵晓光, 曲亚坤, 张荣俊. 甲烷干重整反应中 CO₂解离路径的分子模拟[J]. *石油学报(石油加工)*, 2021, 37(1): 218.
- ZHAO X G, QU Y K, ZHANG R J. Molecular simulation on CO₂ disaggregation of methane dry reforming reaction [J]. *Acta Petrolei Sinica (Petroleum Processing Section)*, 2021, 37(1): 218.
- [19] QIAO Y X, XU L L, ZHANG H, et al. O₂ dissociative adsorption on the Cu-, Ag-, and W-doped Al (111) surfaces from DFT computation[J]. *Surface and Interface Analysis*, 2021, 53(1): 46-52.