

# C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> 在 Ru(10 $\bar{1}0$ ) 表面吸附与分解的研究\*

庄友谊 吴 悦 张建华 张寒洁 汪 健 李海洋 何丕模 鲍世宁

(浙江大学物理系 杭州 310027)

(2000 年 3 月 31 日收到)

用 X 射线电子能谱(XPS)、热脱附谱(TDS)和紫外光电子能谱(UPS)方法研究了乙烯(C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>)在 Ru(10 $\bar{1}0$ )表面的吸附.在低温下(200 K 以下)乙稀(C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>)可以在 Ru(10 $\bar{1}0$ )表面上以分子状态稳定吸附,在 200 K 以上乙稀(C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>)则发生了脱氢分解反应. TDS 结果表明乙稀(C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>)分解后的主要产物为乙炔(C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>).乙稀(C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>)分解后 C 的 1s 能级向低结合能方向移动了 0.3 eV,而价态  $\sigma_{CC}$  和  $\sigma_{CH}$  轨道能级向高结合能方向分别移动了 0.5 和 1.1 eV.

关键词:乙烯,钌(10 $\bar{1}0$ )表面,吸附与分解

PACC:8265,6830,6845

## 1 引 言

乙烯、乙炔等碳氢化合物都是重要的化工原料,在化学合成、能源工业领域有广泛的应用.同时对乙稀、乙炔等碳氢化合物小分子在过渡金属表面吸附的研究可以得到有关吸附结构和吸附电子态方面的多种信息,在基础研究领域具有重要的意义.近年来各种具有表面灵敏度的谱仪(包括 LEED,UPS, HREELS, TDS, XPS 等)曾经被广泛用来研究乙稀、乙炔等碳氢化合物小分子在 Pt, Pd, Ni, Cu 等过渡金属表面的化学吸附及共吸附状态<sup>[1-17]</sup>. Demuth 在 Pt(111), Ni(111) 表面的研究认为:低温下(100—200 K)乙稀和乙炔在过渡金属表面以分子吸附态存在,当吸附温度在 200—230 K 时,乙稀通常会发生脱氢反应生成其他反应产物并吸附于表面,分子构型和吸附取向会发生改变,同时反应时生成的氢会吸附在表面.当吸附温度超过 300 K 时,吸附物将会发生进一步的脱氢作用,并且随着温度的升高吸附的氢完全脱附使表面只留 C—C 键.在更高的温度下, C—C 键完全断裂使表面只有残留的碳<sup>[1-3]</sup>. Bao 等对乙稀在 Ni(111) 表面吸附的研究表明乙稀(C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>)可以在 Ni(111) 表面上以分子状态稳定吸附,在 200 K 以上乙稀(C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>)则发生了脱氢分解反应.乙稀在 Ni(111) 表面上分解的主要产物为乙炔(C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>).分解形成乙炔后, C 的 1s 能级向低结

合能方向移动、吸附结构发生了显著的变化<sup>[5]</sup>.

关于乙稀在 Ru 表面上吸附的研究报道较少,尤其是在 Ru(10 $\bar{1}0$ ) 表面上的吸附研究. Ru(10 $\bar{1}0$ ) 表面是一个二度对称的低对称性面,这更有利于研究分子轨道的对称性.我们曾经对 Ru(10 $\bar{1}0$ ) 表面 CO 吸附以及与 K, Cs 等碱金属共吸附的系统进行过 ARUPS 等研究,取得了有关吸附状态、吸附取向和吸附对称性方面的许多重要信息,对于深入了解 CO 在 Ru(10 $\bar{1}0$ ) 表面的吸附态,以及碱金属的助催化作用方面有重要的意义<sup>[18-20]</sup>. 本文通过 TDS, XPS, UPS 等实验手段,从不同角度研究乙稀在 Ru(10 $\bar{1}0$ ) 表面的分子吸附及脱附过程及形成的脱附产物,获得有关乙稀以及分解产物的吸附状态和吸附结构的重要信息.

## 2 实 验

本实验 TDS, XPS 是在 V. G. 公司生产的 ADES400 型电子谱仪上完成的,该谱仪具有角分辨紫外光电子能谱(ARUPS)、低能电子衍射(LEED)和俄歇电子能谱(AES),经过改造,还配备了 X 射线电子能谱(XPS)等功能.型号为 QMS200 的四极质谱仪产于德国.实验由计算机通过 PC7428 型 12 位 AD/DA 数据采集卡来采谱. Ru 样品为一直径 8 mm,厚为 2 mm 的圆片,加热钨丝置于其背部(不与样品接触),热电偶点焊于样品的侧面,冷却装置紧

\* 国家自然科学基金(批准号:19874053)和浙江省自然科学基金资助的课题.

贴样品架,整个装置安装在有五个自由度的样品架上.样品脱附时的升温由钨丝通直流电间接加热,由于钨丝离样品很近,所以加热时几乎只有样品温度的升高,而样品架本身的温度远低于样品.同时,样品用液氮冷却,最低可达 100 K.

样品在试验前经  $\text{Ar}^+$  离子剥离和高温退火多次循环处理后,表面清洁有序度经低能电子衍射(LEED)和 X 射线电子能谱(XPS)的检测.实验时分析室本底真空度优于  $2 \times 10^{-8}$  Pa.高纯乙烯气体经面密封微调漏阀精确控制进入分析室,暴露量以  $L(\text{Langmuir})$  ( $133.32 \times 10^{-6} \text{ Pa} \cdot \text{s} = 1 \text{ L}$ )为单位由超高真空计测量.

ARUPS 实验是在北京同步辐射的角分辨谱仪上完成的,该谱仪能量分析器为 SDA 型,能在分析器内转动.能量分辨率为 100 meV,接收角范围为  $\pm 5$  度,超高真空由涡轮分子泵和离子泵组成的抽气系统实现.

脱附过程的加热速度为  $3^\circ\text{C}/\text{s}$ ,每次吸附后先对样品预加热约 5 s,以去除未加热前灯丝表面吸附的气体,防止加热样品时灯丝放气对谱图的影响.

### 3 结果与讨论

图 1 显示的是 XPS 结果.实验选用的 X 射线为 Al 靶  $K\alpha$  线(能量为 1486.6 eV),入射 X 射线与样品法线的夹角为  $70^\circ$ ,光电子出射角为  $20^\circ$ .在清洁  $\text{Ru}(10\bar{1}0)$  表面的 X 射线电子能谱(见图 1(a))中, Ru 的  $3d_{3/2}$  和  $3d_{5/2}$  结合能能级分别出现在 283.9 eV 和 280 eV.在 100 K 温度条件下样品暴露 5 L 乙烯后,结合能能级在 283.9 eV 谱峰的相对强度明显增大,同时谱峰的能量位置移到了 284.28 eV 处.此时该谱峰应该主要代表了乙烯中 C 的  $1s$  能级.随着样品温度由 100 K 上升到 273 K,284.28 eV 处 C 的  $1s$  能级的谱峰的相对强度略有减小,该谱峰的结合能位置移动到了 283.98 eV,较 100 K 时 C 的  $1s$  能级向低结合能方向移动了 0.3 eV.谱峰的相对强度的减小表明样品温度升高后部分乙烯分子的脱附;C 的  $1s$  能级结合能位置的移动显示了在样品温度升高后,乙烯分解形成新的碳氢化合物吸附在  $\text{Ru}(10\bar{1}0)$  表面时化学价态发生的变化.乙烯在  $\text{Ni}(111)$  表面上分解形成乙炔后,C 的  $1s$  能级向低结合能方向移动了  $0.6 \text{ eV}^{[5]}$ .因此,乙烯在  $\text{Ru}(10\bar{1}0)$  表面分解形成新的碳氢化合物后,C 的  $1s$  能级向低

结合能方向的移动较在  $\text{Ni}(111)$  表面上时小.样品温度升高后,乙烯在  $\text{Ni}(111)$  和  $\text{Ru}(10\bar{1}0)$  表面上分解后,C 的  $1s$  能级的移动方向相同而移动大小不等,可能来自于乙烯在不同金属表面分解形成不同的碳氢化合物,即乙烯在  $\text{Ru}(10\bar{1}0)$  表面上分解可能形成乙炔以外其他的碳氢化合物.

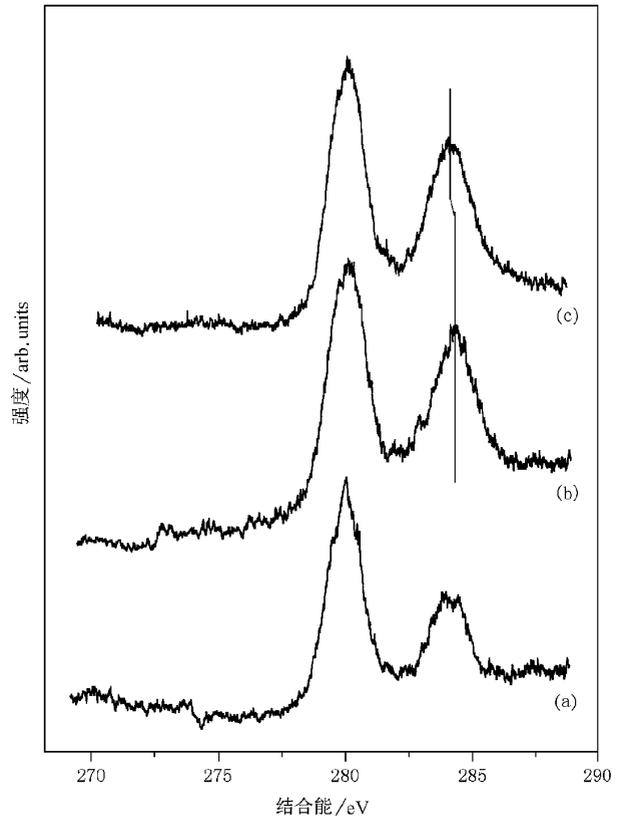


图 1 Al 靶  $K\alpha$  线 X 射线电子能谱(XPS) (a) 清洁  $\text{Ru}(10\bar{1}0)$  表面 (b) 在 100 K 温度条件下暴露 5 L 乙烯 (c) 样品温度由 100 K 上升到 273 K

图 2 是乙烯在  $\text{Ru}(10\bar{1}0)$  表面吸附的 TDS 谱,横坐标是温度(单位为 K),纵坐标是强度(任意单位).5 L 乙烯在 100 K 吸附后,分别记录了质量数为 28,27,26,15,14 和 13 等分子或原子团的脱附.TDS 谱显示了质量数为 28 的乙烯在 200 K 开始脱附,一个较宽的脱附峰出现在 250 K 左右.  $\text{Ru}(10\bar{1}0)$  表面上部分乙烯的脱附也反映在 X 射线电子能谱中  $\text{C}1s$  谱峰的相对强度在样品温度升高后减小.根据 TDS 谱中质量数为 27,26,15,14 和 13 的碳氢化合物分子或原子团的脱附可以确定乙烯在  $\text{Ru}(10\bar{1}0)$  表面分解形成的产物.质量数  $M=26$  的  $\text{C}_2\text{H}_2$  两个脱附峰出现在 640 K 和 740 K,而 TDS 谱中基本上观察不到质量数为 27( $\text{C}_2\text{H}_3$ ),15( $\text{CH}_3$ )和

$14(CH_2)$  等碳氢化合物分子或原子团的脱附. 质量数为 13 的脱附应该反映了  $Ru(10\bar{1}0)$  表面 CH 的生成. 该脱附曲线放大 5 倍后可以在 640 K 和 740 K 附近观察到两个脱附峰. 由于其脱附峰强度相对乙炔较小, 脱附位置与乙炔的相近似. 因此质量数为 13 的脱附峰更可能来自于乙炔在四极质谱仪离子化室里的分解或乙炔的双电荷电离 ( $C_2H_2^{++}$ ). 根据 TDS 谱的结果分析, 乙烯在  $Ru(10\bar{1}0)$  表面与其在  $Ni(111)$  表面上一样, 分解形成的主要产物应该是乙炔.

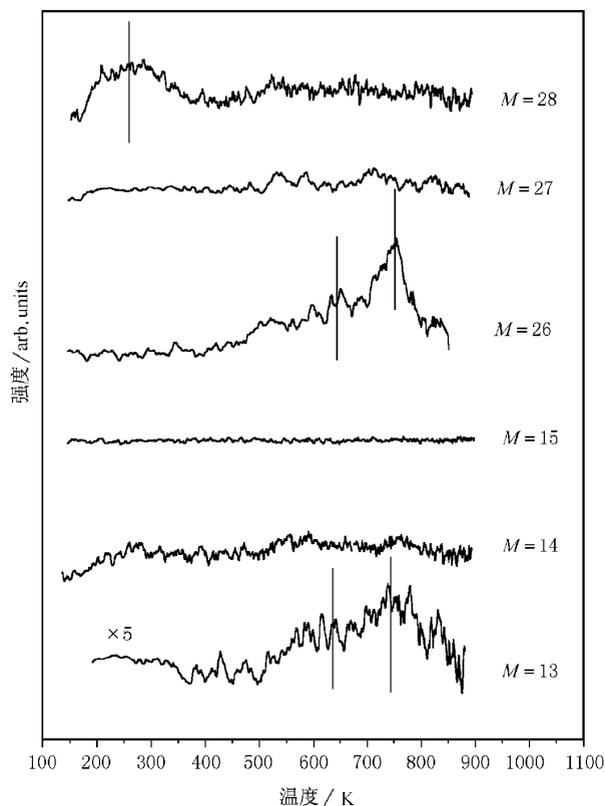


图 2 在 100 K 温度条件下 5 L 乙烯在  $Ru(10\bar{1}0)$  表面吸附的热脱附谱 (TDS)

乙烯在  $Ru(10\bar{1}0)$  表面上分解后和在  $Ni(111)$  表面上一样, 分解形成的主要产物都是乙炔, 但在  $Ru(10\bar{1}0)$  表面上 C 的  $1s$  能级向低结合能方向移动明显小于在  $Ni(111)$  表面上. C 的  $1s$  能级向低结合能方向移动表明了衬底金属电荷向碳氢化合物分子的转移. 在  $Ni(111)$  表面上乙烯分子吸附在沿衬底镍原子排列方向的桥位上, 即乙烯分子的两个碳原子近似地吸附在相邻的两个镍原子的顶位上. 乙烯分子在  $Ni(111)$  表面上分解形成乙炔后, 两个碳原子吸附在与衬底镍原子排列方向垂直的桥位上, 即

乙炔分子的两个碳原子吸附在相邻的两个三度中心位上<sup>[5,6]</sup>. 在  $Ni(111)$  表面上近似地吸附在镍原子顶位上. 乙烯分子的两个碳原子与衬底镍原子相距较远, 分解形成的乙炔后吸附位置的改变明显地缩小了碳原子与衬底镍原子层的距离, 因此较大地增强了衬底金属电荷向乙炔分子的转移. 反映在  $C1s$  的结合能能级上是向低结合能方向有较大的移动. 相对  $Ni(111)$  表面  $Ru(10\bar{1}0)$  表面是一个开放表面, 金属原子间距较大. 吸附在  $Ru(10\bar{1}0)$  表面的乙烯分子应该与衬底金属原子层的距离较近, 分解形成的乙炔后碳原子与衬底镍原子层的距离较乙炔改变不大, 衬底金属电荷向碳氢化合物分子转移的改变较小, 反映在  $C1s$  的结合能上的能级移动也因此较小.

乙烯分子在  $Ru(10\bar{1}0)$  表面上分解形成乙炔, 价电子轨道也发生了明显的变化. 图 3 为乙烯在清洁  $Ru(10\bar{1}0)$  表面上吸附的紫外光电子能谱 (UPS). 光子能量为 21 eV 的 P 偏振光沿与表面法向成 45 度角的方向入射, 能量分析器在表面法向接收出射光电子, 入射光和出射电子方向组成的平面垂直于表面并且与表面  $1210$  晶向平行. 在低温 (160 K) 下乙

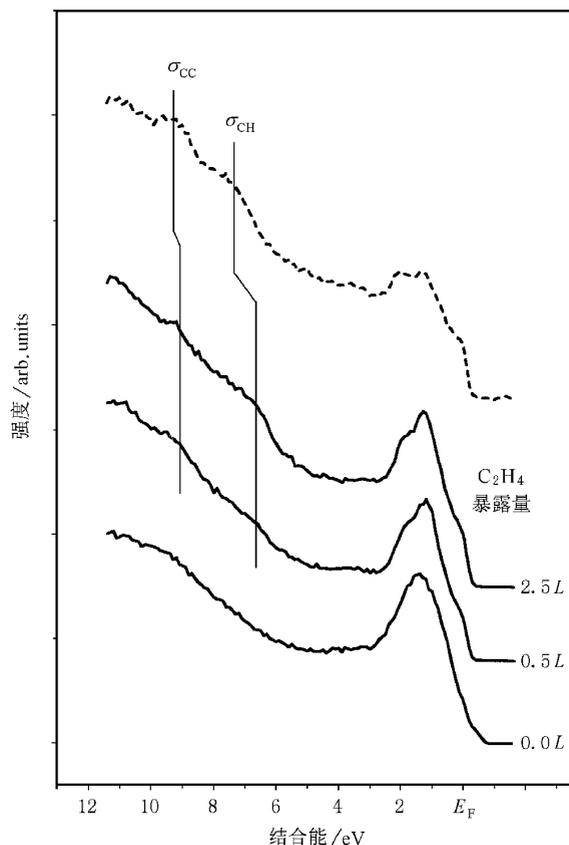


图 3 乙烯在清洁  $Ru(10\bar{1}0)$  表面上吸附的紫外光电子能谱 (UPS)

烯的暴露量分别为 0.0 L, 0.5 L, 2.5 L 的谱线见图 3 中的实线所示. 从谱图中可以看出, 随着乙烯的暴露量的增加, 费米能级以下 6.5 eV 和 9.0 eV 处的谱峰逐渐增大, 而谱峰位置并不随覆盖度增加而发生, 它们分别对应于乙烯分子的  $\sigma_{\text{CH}}$  和  $\sigma_{\text{CC}}$  轨道能级. 与清洁  $\text{Ru}(10\bar{1}0)$  表面一样, 费米能级以下 4.5 eV 以内的谱峰显然是与过渡金属的 d 电子有关. 当衬底温度升高至室温后, 费米能级以下 6.5 eV 和 9.0 eV 处的谱峰分别移至 7.6 eV 和 9.5 eV (见图 3 中虚线所示). 反映了乙烯分子分解形成乙炔后价电子轨道发生了的变化. 温度升高后, 在费米能级以下 4.5 eV 左右处的变化则反映了乙烯分子分解反应前后与衬底相互作用的改变引起金属 d 带的变化.

## 4 结 论

在低温下(200 K 以下)乙烯( $\text{C}_2\text{H}_4$ )可以在  $\text{Ru}(10\bar{1}0)$  表面上以分子状态稳定吸附, 在衬底温度升高至 200 K 以上时, 乙烯发生了脱氢分解反应. 乙烯分解后的主要产物为乙炔( $\text{C}_2\text{H}_2$ ). 乙烯分解后 C 的  $1s$  能级向低结合能方向移动了 0.3 eV, 而价态  $\sigma_{\text{CC}}$  和  $\sigma_{\text{CH}}$  轨道能级向高结合能方向分别移动了 0.5 和 1.1 eV. 分解前后  $\text{C}1s$  结合能能级的移动较小可能由于在  $\text{Ru}(10\bar{1}0)$  表面上分解前后乙烯和乙炔的吸附结构改变较小.

- [ 1 ] J. E. Demuth, *Surf. Sci.*, **80**(1979), 367.  
 [ 2 ] J. E. Demuth, *Surf. Sci.*, **76**(1978), L603.  
 [ 3 ] J. E. Demuth, D. E. Eastman, *Phys. Rev. Lett.*, **32**(1974), 1123.  
 [ 4 ] K. M. Schindler, Ph. Hofmann, V. Fritzsche, S. Bao, S. Kulikami, A. M. Bradshaw, D. P. Woodruff, *Phys. Rev. Lett.*, **71**(1993), 2054.  
 [ 5 ] S. Bao, Ph. Hofmann, K. M. Schindler, V. Fritzsche, A. M. Bradshaw, D. P. Woodruff, C. Casado, M. C. Asensio, *Surf. Sci.*, **323**(1995), 19.  
 [ 6 ] S. Bao, Ph. Hofmann, K. M. Schindler, V. Fritzsche, A. M. Bradshaw, D. P. Woodruff, C. Casado, M. C. Asensio, *J. Phys. Condens. Matter*, **6**(1994), L93.  
 [ 7 ] Ph. Hofmann, K. M. Schindler, V. Fritzsche, S. Bao, A. M. Bradshaw, D. P. Woodruff, *J. Vac. Sci. Tech.*, **A12**(1994), 2045.  
 [ 8 ] V. Fritzsche, S. Bao, Ph. Hofmann, M. Polcik, K. M. Schindler, A. M. Bradshaw, R. Davis, D. P. Woodruff, *Surf. Sci.*, **319**(1994), L1.  
 [ 9 ] S. Bao, Ph. Hofmann, K. M. Schindler, V. Fritzsche, A. M. Bradshaw, D. P. Woodruff, C. Casado, M. C. Asensio, *Surf. Sci.*, **307—309**(1994), 722.  
 [ 10 ] Bao Shining, Fan Chaoyang, Li Haiyang, Xu Yabo, *Science In China (Series A)*, **38**(1995), 813.  
 [ 11 ] L. Hammer, T. Hertlein, Muller, *Surf. Sci.*, **178**(1986), 693.  
 [ 12 ] Mark R. Albert, Larry G. Sneddon, *Surf. Sci.*, **120**(1982), 19.  
 [ 13 ] G. Scott Jones, Mark A. Barteau, John M. Vohs, *Surf. Sci.*, **420**(1999), 65.  
 [ 14 ] R. R. Rye, C. M. Greenlief, D. W. Goodman, E. L. Hardegree, J. M. White, *Surf. Sci.*, **203**(1988), 101.  
 [ 15 ] F. Bournel, C. Laffon, Ph. Parent, G. Tourillo, *Surf. Sci.*, **350**(1996), 60.  
 [ 16 ] A. Cassuto, S. Schmidt, Mane Mane, *Surf. Sci.*, **284**(1993), 273.  
 [ 17 ] L. L. Kesmodel, L. H. Dubois, G. A. Somorini, *J. Chem. Phys.*, **70**(05)(1979), 1.  
 [ 18 ] H. Y. Li, S. Bao, B. Xu, C. Y. Fan, *J. Phys. Condens. Matter*, **10**(1998), 9635.  
 [ 19 ] H. Y. Li et al., *Acta Physica Sinica*, **46**(1997), 544 (in Chinese) [李海洋, 鲍世宁, 张训生, 范朝阳, 徐亚伯, *物理学报*, **46**(1997), 544].  
 [ 20 ] H. Y. Li et al., *Acta Physica Sinica*, **48**(1999), 699 (in Chinese) [李海洋, 鲍世宁等, *物理学报*, **48**(1999), 699].

# THE DESORPTION AND DISSOCIATION OF ETHYLENE ( C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> ) ON Ru( 10 $\bar{1}$ 0 ) SURFACE \*

ZHUANG YOU-YI WU YUE ZHANG JIAN-HUA ZHANG HAN-JIE WANG JIAN

LI HAI-YANG HE PI-MO BAO SHI-NING

( Department of Physics , Zhejiang University , Hangzhou 310027 ,China )

( Received 31 March 2000 )

## ABSTRACT

The ethylene ( C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> ) adsorbed on Ru( 10 $\bar{1}$ 0 ) surface has been studied by X-ray photoelectron spectroscopy ( XPS ) , thermal desorption spectroscopy ( TDS ) and ultraviolet photoelectron spectroscopy ( UPS ). The results show that ethylene adsorbs in molecular state on Ru( 10 $\bar{1}$ 0 ) surface stably below 200 K. The dehydrogenation of ethylene occurs at 200 K. The main product of the dehydrogenation of the adsorbed ethylene is the acetylene ( C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> ). After the dehydrogenation of the adsorbed ethylene ,the C1s shifts 0.3 eV to low binding energy level ,and the binding energies of  $\sigma_{CC}$  and  $\sigma_{CH}$  bond have an increase of 0.5eV and 1.1eV respectively.

**Keywords :** Ethylene , Ru( 10 $\bar{1}$ 0 ) surface , adsorption and dissociation

**PACC :** 8265 , 6830 , 6845

\* Project supported by the National Natural Science Foundation of China ( No. 19874053 ) and the Natural Science Foundation of Zhejiang Province.