

NO 在清洁和 Cs 覆盖的 Ru(10 $\bar{1}0$)表面上 吸附的热脱附谱*

张寒洁 颜朝军 李海洋 何丕模 鲍世宁 汪 健 徐纯一 徐亚伯

(浙江大学物理系 杭州 310027)

(1999 年 5 月 23 日收到;1999 年 7 月 25 日收到修改稿)

用热脱附谱等方法研究了 NO 分别在清洁和 Cs 覆盖的 Ru(10 $\bar{1}0$)表面上的吸附. 结果表明: 存在两种 NO 分子吸附态(a_1, a_2), 脱附温度分别处于 325 °C 和 550 °C 附近. Cs 的存在增加了 Ru(10 $\bar{1}0$)表面上 a_2 态的吸附位置, 提高了该态的脱附温度. Cs 在 Ru(10 $\bar{1}0$)表面上的存在同时促进了吸附 NO 分子的分解. NO 在 Ru(10 $\bar{1}0$)表面上分解后形成吸附 O 原子和 N 原子. N 原子复合以 N₂ 在约 500 °C 附近脱附, 同时 Cs 的存在也促进了 N₂O 的形成. 在 Cs 覆盖的 Ru(10 $\bar{1}0$)表面上, N₂O 的脱附温度约在 425 °C.

PACC: 8265; 8230; 6820

1 引 言

由于碱金属对吸附在 Ru 表面上的 CO 或 NO 的影响作用类似于异相催化反应中的助催化剂, 近年来得到了深入的研究^[1,2]. NO 气体在金属表面上的吸附与分解引起了人们的很大兴趣. 虽然 NO 比 CO 只多了一个 2 π 电子, 但这个 2 π 电子既能成为施主, 又能成为受主, 而且 NO 分子吸附方向既可直立, 又可倾斜, 因此 NO 比 CO 具有更复杂的吸附特性. NO 和 CO 都是研究异核双原子分子吸附的理想分子, 迄今对 NO 的研究远不如对 CO 深入.

高分辨率电子能量损失谱(HREELS)研究表明 NO 在 Ru(0001)面上有 5 种吸附状态^[3]. NO 在 Pd/ α -Al₂O₃(0001)面上吸附的热脱附谱(TDS)显示有脱附温度均为 550 K 的 NO, N₂ 和 N₂O 的脱附, 说明 NO 在 Pd 表面上分解后可形成 N₂O 分子^[4]. 角分辨紫外光电子能谱(ARUPS)研究^[5]表明, 脱附温度在 150 K 左右时, NO 在 Cu(110)表面上既有 NO 分子的倾斜吸附, 也有分解吸附; 暴露量在 5 L 时, 主要形成 O 原子和 N₂O 分子的吸附, 没有 NO₂. Schnitz 用 TDS 和 HREELS 对低温 75 K 时 NO 吸附在 NiAl(001)上的研究^[6]表明脱附产物包括 NO, N₂ 和 N₂O, 它们的脱附谱不但都具有双峰结构, 而

且对应的脱附温度相同; 对于无氧脱附, 作者认为 O 原子、N 原子与衬底协同形成了膜层; HREELS 表明表面上不存在吸附的 N₂ 分子, 因此认为 N₂ 分子属二级脱附. Sharpe 用 TDS 对 NO 吸附在 Pd(110)上的研究^[7]表明存在脱附温度分别为 260 K, 340 K 和 480 K 的三个 NO 分子脱附峰, 并把它们分别归结为 NO 的二聚体(dimer)吸附在顶位的 NO 分子和二度桥位的 NO 分子; N₂ 和 N₂O 的脱附温度均在 490 K, 与第三个 NO 峰的脱附温度较接近; O₂ 在 790 K 时有少量脱出, 分解后的 O 原子主要向体内扩散.

NO 在 Cs/Ru(10 $\bar{1}0$)表面上吸附的 ARUPS 研究^[8]表明, 低温下 NO 分子以倾斜吸附状态, Cs 对 NO 产生近程分解作用而形成 N₂O, 使之与 NO 共存, 也没有观测到 NO₂. 由于谱仪在紫外光电子能谱的分辨率不够, 因此对于 NO 分子状态数不能肯定. 本工作在前面的基础上, 用 TDS 手段及其分析方法^[9]研究 NO 在清洁和有 Cs 预覆盖的 Ru(10 $\bar{1}0$)表面上的吸附, 以期对吸附态、表面物种和有关反应路径有所了解.

2 实 验

本实验在 V. G. 公司生产的 ADES400 型电子

* 国家自然科学基金(批准号: 19774047 和 19874053)及浙江省自然科学基金资助的课题.

能谱仪上完成. 谱仪除具备 ARUPS 的功能外, 还有低能电子衍射 (LEED) 和俄歇电子能谱 (AES) 等. 系统的本底真空约为 10^{-8} Pa.

样品直径为 8 mm, 厚为 2 mm. 加热钨丝置于其背部 (不与样品接触). 热电偶 (铂铑) 点焊于样品的侧面, 整体装置安装在有 5 个自由度的样品架上. 样品退火和脱附时的升温均靠钨丝通直流电间接加热. 由于钨丝离样品很近, 所以用这样的加热方法, 在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. 样品同时可冷却到 300 K 左右. 为了保证四极质谱仪测到的信号主要来自有序的 $Ru(10\bar{1}0)$ 面, 在四极质谱仪的探测头上附加一个喇叭形的长筒, 使之正对着样品的有序面. 四极质谱仪控制单元的扫描模式均设置为外扫描, 实验由计算机通过 PC7428 型 12 位 AD/DA 数据采集卡来标定质量数, 并取得质谱的信号强度, 见图 1 所示, 横坐标的温度误差小于 10°C .

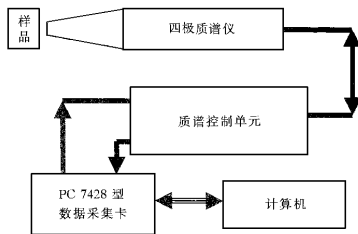


图 1 实验装置示意图

在超高真空室中处理样品, 先用 Ar 离子 ($1.5\text{ kV} \times 20\text{ min} + 1\text{ kV} \times 10\text{ min}$) 倾斜地刻蚀样品表面后再退火到 800 K, 循环十几个小时. 然后把离子枪的高压降在 1 kV, 逐步提高退火温度到 1200 K. 这样再循环多次, 直到用 AES 检测无明显的 S, C 和 CO 的俄歇峰 ($< 1\%$), 并具有清晰的 LEED (1×1) 图样, 至此已获得了清洁有序的 $Ru(10\bar{1}0)$ 表面.

Cs 是从充分除气的 Cs 源 (SAES 公司) 蒸镀到 $Ru(10\bar{1}0)$ 面上的, 其覆盖度由 Cs 与 Ru 俄歇强度的比值结合 LEED 图样来确定. NO 气体由面密封微调漏阀精确控制导入主真空室, NO 的暴露量由超高真空计测定 (单位为 Langmuir).

本实验测量了质量数为 30 (NO), 32 (O_2), 44 (N_2O), 46 (NO_2), 14 (N), 28 (N_2) 等的 TDS. 所有的实验 NO 吸附均在室温 300 K 下进行, 其暴露量为 5 L. 脱附过程的加热速率约为 3 K/s. 每次气体吸附

后都先将钨丝通电加热约 12 s, 这样在样品没有被加热以前去除钨丝上吸附的气体, 防止加热样品时钨丝放气对谱图的干扰.

3 结果与讨论

图 2 为 $Ru(10\bar{1}0)$ 表面上 $NO(30)$ 的 TDS. 无论是在清洁表面还是在有 Cs 表面覆盖 ($\theta_{Cs} = 0.25$) 的 $Ru(10\bar{1}0)$ 表面上, 在 300°C 和 500°C 以上都有两个 NO 的脱附峰, 它们分别代表了 NO 在 $Ru(10\bar{1}0)$ 表面上的两种吸附状态 (a_1 和 a_2). 比较清洁表面和有 Cs 覆盖表面上的脱附, 两者的脱附温度和两峰的

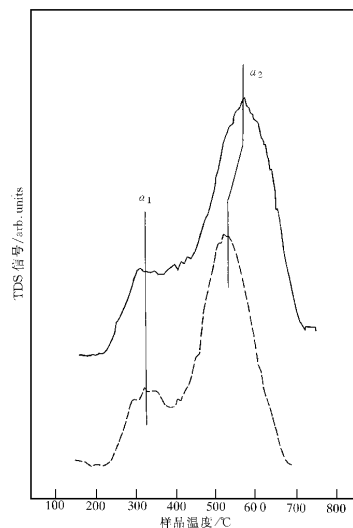


图 2 清洁的和有 Cs 覆盖 ($\theta_{Cs} = 0.25$) 的 $Ru(10\bar{1}0)$ 表面上 NO 质量数为 30 的 TDS. — 为 Cs 覆盖表面, --- 为清洁表面

相对强度都有所不同. 清洁表面的 TDS 两个 NO 脱附峰的脱附温度分别为 330°C 和 525°C , 而有 Cs 覆盖表面上的脱附温度则分别为 320°C 和 575°C . 很明显在有 Cs 覆盖的表面上, 脱附温度较高的 NO 脱附峰的脱附温度更高, 而脱附峰的相对强度也变大. 具有较高脱附温度的 a_2 态——NO 的吸附势能位置较低, 亦即吸附能较高. 由于 Cs 在 $Ru(10\bar{1}0)$ 表面上的出现, 使得 a_2 态——NO 的吸附势能位置变得更低, 亦即其吸附能增加了. 根据有 Cs 表面上的峰 a_2 与峰 a_1 的强度比值大于清洁表面上的比值, 表

明 Cs 的出现能够提供更多 a_2 态——NO 分子吸附位, 这一点与用 HREELS 研究 CO 吸附在有铯覆盖的 Ru(10 $\bar{1}0$) 表面上的结论类似^[10]. 这一结果说明, 碱金属的存在增加了不易脱附而易分解的 NO 吸附态, 并使其吸附能增加.

图 3 为清洁的和有 Cs 覆盖的 Ru(10 $\bar{1}0$) 表面上和 N₂(质量数为 28) 的 TDS. 可以看出两者脱附峰的峰位基本一致, 均位于 500 °C 左右. 基于两个谱图中谱峰位置不随 NO 脱附峰位置的变化而变化这一事实, 且在 TDS 中未发现相应 NO 脱附峰温度时有

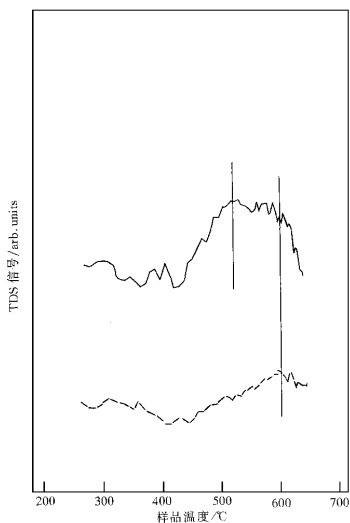
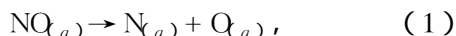


图 3 清洁的和有 Cs 覆盖 ($\theta_{\text{Cs}} = 0.25$) 的 Ru(10 $\bar{1}0$) 表面上 N₂(质量数为 28) 的 TDS. 图注同图 2

O₂ 脱附的出现, 可以认为 N₂ 脱附是 NO 在样品表面分解后形成吸附 N 原子和 O 原子, 吸附 N 原子在加热过程中符合形成 N₂, 而不可能产生于 NO 分子在四极离子室里的离化再形成 N₂. 对于 N₂ 的产生, 我们认为主要来自下面两个反应式:



O₂ 的脱附峰直到 600 °C 以上才出现, 因此, O 的吸附能要比 N 的吸附能大. 我们认为, 由于分解, 表面上的原子 O 通过扩散已成为衬底体内氧, 或者与衬底化合形成了化合物^[6,7]. 直到高温时才放出.

比较图 3 中清洁的和有 Cs 覆盖的 Ru(10 $\bar{1}0$) 表面上 N₂(质量数为 28) 的 TDS, 可以看出由于 Cs 在

Ru(10 $\bar{1}0$) 表面上的存在, N₂ 脱附峰的强度比在清洁表面上的大得多, 在清洁表面上 N₂ 脱附峰几乎没有 Cs 覆盖的表面上脱附温度较高的 a_2 态——NO 也较多的事实, a_2 态——NO 应该是一种与分解有关的吸附态. Cs 在 Ru(10 $\bar{1}0$) 表面上的存在提供更多的 a_2 态——NO 分子吸附态, 显然 Cs 在 Ru(10 $\bar{1}0$) 表面上促进了 NO 分子的分解.

图 3 中在约 600 °C 附近的小峰可能来源于样品上少量的 CO 玷污. 考虑到 CO 的离化截面比 N₂ 大得多, CO 的玷污量事实上很小.

NO 在样品表面上分解后, 形成吸附 N 原子和 O 原子. N 原子和 O 原子很可能与 NO 等复合, 生成 NO₂ 和 N₂O 化合物. 为此, 测量了 NO₂ 和 N₂O 的 TDS. 然而无论在清洁的还是 Cs 覆盖的 Ru(10 $\bar{1}0$) 表面上均没有观察到 NO₂ 的热脱附信号. 在有 Cs 覆盖的 Ru(10 $\bar{1}0$) 表面上, 观察到了 N₂O 的脱附峰(图 4). 尽管信号微弱, 但比较与清洁表面上的差异, 可以看到 N₂O 的脱附峰约在 425 °C. 亦即 Cs 在 Ru(10 $\bar{1}0$) 表面上的存在, 促进了吸附 NO 分子的分解, 也促进了 N₂O 分子的形成.

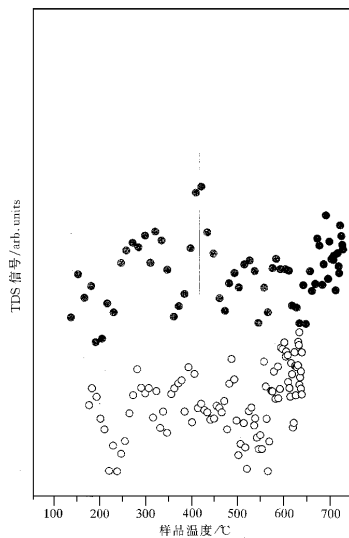


图 4 清洁的和有 Cs 覆盖 ($\theta_{\text{Cs}} = 0.25$) 的 Ru(10 $\bar{1}0$) 表面上 N₂O(质量数为 44) 的 TDS. ○为清洁表面, ●为 Cs 覆盖表面

从上面的结果中, 可以看出 NO 在 Ru(10 $\bar{1}0$) 表面上的吸附是一个复杂过程, 特别是在有 Cs 覆盖的

Ru(10 $\bar{1}0$)表面上, NO 既有分子吸附, 也有分解吸附. NO 分解后形成吸附 N 原子和 O 原子. 同时, 由于 Cs 的存在, 促进了 N₂O 分子的形成. 在脱附产物中, 除了有 NO 分子外, 还有 N₂ 和 N₂O 分子.

4 结 论

尽管 NO 在 Ru(10 $\bar{1}0$)表面上的吸附与分解过程复杂, 但根据本文的 TDS 研究, 可以得出以下结论: 对于 NO 在 Ru(10 $\bar{1}0$)表面上的吸附, 其脱附产物中, 除了有 NO 分子外, 还有 N₂ 和 N₂O 分子. 特别是在 Cs 覆盖的 Ru(10 $\bar{1}0$)表面上, Cs 的存在提供了更多的、脱附温度较高的 a_2 态——NO 分子吸附位, 而这是一种与分解有关的吸附态. 所以 Cs 在 Ru(10 $\bar{1}0$)表面上的存在, 促进了 NO 分子的分解. NO

分子在样品表面分解后产生了吸附 N 原子和 O 原子. 同时, Cs 的存在也促进了样品表面上 N₂O 分子的形成.

- [1] S. Bao, L. Zhu, C. Y. Xu *et al.*, *Surf. Sci.* **271**(1992), 513.
- [2] R. D. Diehl *et al.*, *Surf. Sci. Rept.* **23**(1996), A3.
- [3] U. Schwalke *et al.*, *J. Vac. Sci. Technol.* **A5**(1987), A59.
- [4] H. Cordatos *et al.*, *Surf. Sci.* **323**(1995), 219.
- [5] 张训生等, *物理学报*, **42**(1993), 1194 [Zhang Xun-sheng *et al.*, *Acta Physica Sinica* **42**(1993), 1194 (in Chinese)].
- [6] G. Schnitz *et al.*, *Surf. Sci.* **352-354**(1996), 161.
- [7] R. G. Sharpe *et al.*, *Surf. Sci.* **360**(1996), 21.
- [8] H. Y. Li *et al.*, *Chin. J. Chem. Phys.* **10**(1997), 217.
- [9] E. Tronconi, L. Lietti, *Surf. Sci.* **199**(1988), A3.
- [10] H. Y. Li, S. Bao, X. S. Zhang *et al.*, *J. Phys.: Condens. Matter* **9**(1977), 7291.

THERMAL DESORPTION SPECTROSCOPY STUDY OF NO ADSORPTION ON THE CLEAN AND Cs-PRECOVERED Ru(10 $\bar{1}0$) SURFACES*

ZHANG HAN-JIE YAN ZHAO-JUN LI HAI-YANG HE PEI-MO BAO SHI-NING

WANG JIAN XU CHUN-YI XU YA-BO

(Department of Physics, Zhejiang University, Hangzhou 310027)

(Received 23 May 1999; revised manuscript received 25 July 1999)

ABSTRACT

The adsorption of NO on the clean and Cs-precovered Ru(10 $\bar{1}0$) surfaces has been studied by means of thermal desorption spectroscopy (TDS). For NO adsorption on the clean surface, two adsorption states (a_1, a_2) for the desorption temperatures at 325 °C and 550 °C were observed. In the case of NO adsorption on the Cs-precovered Ru(10 $\bar{1}0$) surface, the existence of Cs resulted in more adsorption sites for a_2 states, and the desorption temperature of this state was also increased. Furthermore, the desorption species such as N₂ and N₂O were observed. This implies that part of NO molecules dissociate into N and O adatoms on the surface, and those adsorbed species recombine into N₂ and N₂O. This result gives evidence for the promoting effect of alkali-metals.

PACC: 8265; 8230; 6820

* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant Nos. 19774047 and 19874053) and the Natural Science Foundation of Zhejiang Province of China.