

C_2H_4 在清洁和有 Cs 覆盖的 Ru(0001) 表面吸附的 TDS 研究*

庄友谊† 吴 悦 张建华 张寒洁 李 波 李海洋 何丕模 鲍世宁

(浙江大学物理系 杭州 310027)

(2000 年 8 月 4 日收到, 2000 年 11 月 2 日收到修改稿)

用热脱附谱(TDS)方法研究了乙炔(C_2H_2)在 Ru(0001)表面上的吸附.在低温下(200 K 以下)乙炔可以在清洁及有 Cs 的 Ru(0001)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,乙炔发生了脱氢分解反应.乙炔分解后的主要产物为乙炔(C_2H_2).在清洁的 Ru(0001)表面,乙炔有两种吸附状态,脱附温度分别为 275 K 和 360 K.而乙炔的脱附温度为 350 K.在 Ru(0001)表面有 Cs 的存在时,乙炔分解为乙炔的概率增大,乙炔和乙炔的脱附温度均随着 Cs 覆盖度的增加而提高.

关键词:乙炔,钌(0001)表面,铯/钌(0001)表面

PACC: 8265, 6830, 6845

1 引 言

乙炔、乙炔等碳氢化合物是重要的有机化工原料,对乙炔、乙炔等碳氢化合物小分子在过渡金属表面的化学吸附和化学反应的研究,能够得到有关吸附结构和吸附电子态方面的多种信息,可以帮助理解乙炔、乙炔等碳氢化合物小分子在过渡金属表面的化学过程和异相催化的微观机理,是一项有明确应用背景的有意义的基础研究工作.

乙炔在 Pd, Pt, Ni, Cu 等金属表面吸附的研究结果表明:低温下(低于 200 K)乙炔以分子吸附态存在.当衬底温度超过 200 K 时,乙炔通常会发生脱氢反应生成其他碳氢化合物并与分解生成的氢共同吸附于表面.乙炔在 Ni, Cu 等金属表面吸附的研究结果表明:乙炔发生脱氢反应生成的主要产物是乙炔^[1-7].

金属 Ru 是一种重要的催化材料,然而关于乙炔在 Ru 表面上吸附的研究报道较少.近期我们用 X 射线电子能谱(XPS)、热脱附谱(TDS)和紫外光电子能谱(UPS)方法研究了乙炔(C_2H_2)在 Ru(10 $\bar{1}0$)表面的吸附^[8].在低温下(200 K 以下) C_2H_2 也可以以分

子状态在 Ru(10 $\bar{1}0$)表面上稳定吸附,在 200 K 以上 C_2H_2 则发生了脱氢分解反应. TDS 结果表明 C_2H_2 分解后的主要产物也为乙炔(C_2H_2).

与 Ru(10 $\bar{1}0$)表面相比, Ru(0001)表面是一个紧密面.研究乙炔在 Ru(0001)表面的吸附与分解.比较 Ru(10 $\bar{1}0$)和 Ru(0001)上的结果可以得到有关衬底表面不同结构对碳氢化合物吸附与分解的影响.

K, Cs 等碱金属对吸附在 Ru 表面上分子的影响类似于异相催化反应中的助催化剂的作用.碱金属的存在能改变吸附分子的吸附状态,促进吸附分子的分解及分解产物的形成^[9-11].乙炔与 K, Cs 等碱金属在 Pt 表面共吸附的研究结果表明:乙炔在 Pt 表面既有以 $d_{\pi}-\sigma$ 键吸附的分子状态存在,也有以 π 键吸附的分子状态存在, K, Cs 等碱金属能明显加强了 C_2H_2 与 Pt 原子的化学键作用,促进乙炔的分解^[12-14].

本文在前面工作的基础上,通过 TDS 实验手段,研究乙炔在清洁及有 Cs 的 Ru(0001)表面上的吸附和脱附过程,研究分解产物的形成,以获得有关乙炔及分解产物的吸附状态以及碱金属原子对吸附状态的影响等方面的重要信息.

* 国家自然科学基金(批准号:19874053)和浙江省自然科学基金(批准号:198022)资助的课题.

† 永久工作单位是温州师范学院物理系.

2 实 验

本实验是在 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 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 数据采集卡来标定质量数并采集质谱信号强度及经放大 200 倍的镍镉-镍铝热电偶的温度信号,温度信号的误差小于 10 K.

Ru 晶体经过定向切割、机械和化学抛光,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),镍镉-镍铝热电偶点焊于样品的侧面,冷却装置紧贴样品架,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,用于钨丝离样品很近,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.

样品在试验前在超高真空条件下,经长时间的 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 LEED 检测.实验时分析室本底真空度优于 2×10^{-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 Langmuir(1.3×10^{-4} Pa, $s = 1$ L)为单位由超高真空计测量.碱金属 Cs 是从充分除气的 Cs 源(SAES 公司生产)直接通电流加热蒸镀到 Ru(0001)表面上的,其覆盖度由 Cs 蒸镀到 Ru 表面的功函数的变化量并结合 LEED 图样来确定.

本实验在 100 K 低温下样品暴露量 5 L 乙烯后,通过加热样品,分别记录了质量数为 28, 26, 15, 14 和 13 等分子或原子团的脱附的 TDS 谱.脱附过程的加热速度为 3 K/s,每次吸附后先对灯丝预加热约 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 是 5 L 乙烯在清洁的 Ru(0001)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 温度下吸附后,分别记录了质量数为 28, 26, 15, 14 和 13 等分子或原子团的脱附谱.TDS 谱显示:质量数为 28 的 C_2H_4 在 200 K 左右开始脱附,两个脱附峰分别出现在 275 K

和 360 K 左右,分别联系着乙烯在清洁的 Ru(0001)表面上的两种吸附状态.根据 TDS 谱中质量数为 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清洁的 Ru(0001)表面吸附后分解形成的产物.在 TDS 谱中基本上观察不到质量数为 15 的脱附峰,这表明乙烯在清洁的 Ru(0001)吸附,没有形成质量数为 15(CH_3)的碳氢化合物原子团.而质量数 $M = 26$ 的 C_2H_2 在温度为 350 K 位置出现一个脱附峰,说明与在其他过渡金属表面一样,乙烯在清洁的 Ru(0001)表面吸附,分解形成的主要产物应该是 C_2H_2 ^[2-5].乙烯在清洁的 Ru(0001)表面上有两种吸附状态.脱附温度为 275 K 的乙烯显然与分解无关,该吸附状态的乙烯在它分解之前早已脱附了.乙炔的脱附峰位置与乙烯 360 K 的脱附峰位置近似相同,脱附温度为 360 K 的乙烯应该是一种与分解有关的吸附状态,它在 Ru(0001)表面上脱附前能够去氢成为乙炔.分解形成的乙炔的脱附峰位置与该吸附状态的乙烯的脱附峰位置相似的事实表明,分解形成的乙炔并没有在 Ru(0001)表面上吸附,形成后随即便脱附了.

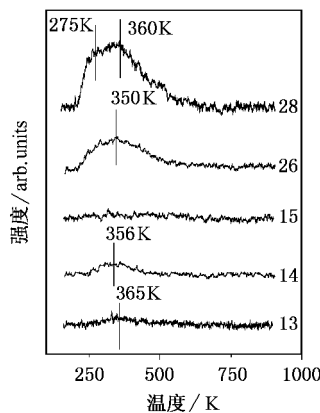


图 1 在 100 K 温度条件下 5 L 乙烯在清洁的 Ru(0001)表面吸附的 TDS

质量数为 14 的脱附峰较微弱,它出现在 356 K,它可能与 CH_2 原子团有联系.该脱附峰强度较弱,虽然没有像乙烯那样有两个脱附峰,但峰较宽且峰位大致在乙烯的两个脱附峰之间,因此更可能是乙炔(质量数为 28)的双电荷电离脱附峰.质量数为 13 的脱附峰非常微弱,如果它是乙炔的双电荷电离脱附峰,那么表明分解形成的主要产物乙炔较少.

乙烯在 Ru(10 $\bar{1}$ 0)表面的吸附时,在 200 K 以上也发生了脱氢分解反应,分解后的主要产物也为 C_2H_2 .在 Ru(10 $\bar{1}$ 0)表面上分解形成的乙炔并没有立

即脱附,分解形成的乙炔吸附在 $Ru(10\bar{1}0)$ 表面上直至 600 K 以上.开放的 $Ru(10\bar{1}0)$ 表面上原子之间的间距大,乙炔分子可以与衬底原子之间形成较强的相互作用,使乙炔在 $Ru(10\bar{1}0)$ 表面上的脱附温度远高于在 $Ru(0001)$ 表面上.

图 2 是 5 L 乙烯在 C_s 覆盖为 $\frac{1}{4}$ mL 的 $Ru(0001)$ 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).在 100 K 温度时吸附 5 L 乙烯后,也分别记录了质量数为 28,26,15,14 和 13 等分子或原子团的脱附.TDS 谱显示了质量数为 28 的 C_2H_4 在 200 K 左右开始脱附,并在温度为 346 K 和 472 K 位置出现两个脱附峰.比较清洁表面,脱附温度明显提高了.

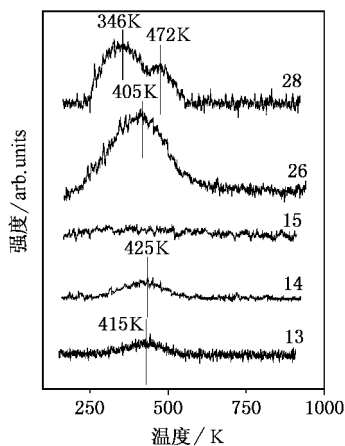


图 2 在 100 K 温度条件下,5 L 乙烯在蒸有 $\frac{1}{4}$ mL 的 C_s 的 $Ru(0001)$ 表面吸附的 TDS

与在清洁的 $Ru(0001)$ 表面一样,乙烯在有 C_s 的 $Ru(0001)$ 表面吸附,分解形成的主要产物应该还是乙炔.质量数 $M=26$ 的乙炔在温度为 405 K 位置出现一个脱附峰.较之在清洁的 $Ru(0001)$ 表面,乙炔脱附峰的脱附温度明显提高,相对强度明显变大,因此分解的比例增加了. C_s 在 $Ru(0001)$ 表面的存在,促进了乙烯的分解,同时也加强了乙炔与衬底的相互作用.

和在清洁的 $Ru(0001)$ 表面一样,在 TDS 谱中基本上观察不到质量数为 15 的脱附峰,表明乙烯在有 C_s 的 $Ru(0001)$ 表面吸附,也没有形成质量数为 15 (CH_3) 的碳氢化合物分子或原子团.质量数为 14 和 13 的脱附峰,相对强度较小,峰位与乙烯和乙炔的脱附位置相近,同样可能来自于乙烯和乙炔在四极质谱仪离子化室里的分解或来自于乙烯和乙炔的双电

荷电离.质量数 = 13 的脱附峰强度变大则与乙烯分解形成乙炔的概率增加有关.

图 3 是 5 L 乙烯吸附在清洁的、 C_s 覆盖度为 $\frac{1}{4}$ mL 和 $\frac{1}{2}$ mL 的 $Ru(0001)$ 表面上,质量数为 28,26 的 TDS 谱.图中谱线 a 和 d 即图 1 中 $M=28$, $M=26$ 的 TDS 谱,谱线 b 和 e 即图 2 中 $M=28$, $M=26$ 的 TDS 谱; C_s 覆盖度为 $\frac{1}{2}$ mL 时 $M=28$, $M=26$ 的 TDS 谱分别见谱线 c 和 f .谱图的横坐标为温度(单位为 K),纵坐标为信号强度(任意单位).与乙烯和 C_s 在 Pt 等金属表面上共吸附的结果一样^[9-11] 随着 C_s 覆盖度的增加,质量数为 28 的 C_2H_4 的脱附峰位置向更高的脱附温度移动.当在 $Ru(0001)$ 表面沉积了 $\frac{1}{2}$ mL 的 C_s 时,乙烯的两个脱附峰仅剩脱附较高的一个.较高的脱附温度对应着较高的分解比例.乙烯分解的主要产物(质量数为 26 的乙炔)的脱附峰强度随着 C_s 覆盖度的增加而增大.

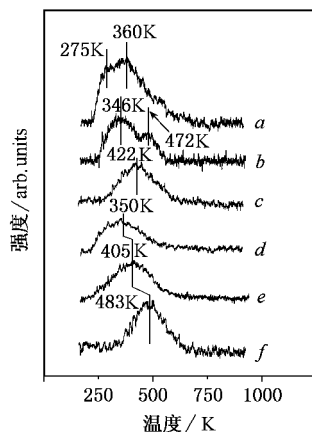


图 3 在 100 K 温度条件下,5 L 乙烯吸附在清洁、蒸有 $\frac{1}{4}$ mL 的 C_s 的和 $\frac{1}{2}$ mL 的 C_s 的 $Ru(0001)$ 表面的质量数为 28,26 的 TDS(谱线 a 和 d 即图 1 中 $M=28$, $M=26$ 的 TDS,谱线 b 和 e 即图 2 中 $M=28$, $M=26$ 的 TDS,谱线 c 和 f 为蒸有 $\frac{1}{2}$ mL 的 C_s 时的 $M=28$ 和 $M=26$ 的 TDS)

质量数为 26 的 C_2H_2 ,在清洁的 $Ru(0001)$ 表面吸附时,其脱附峰出现温度为 350 K 的位置.在蒸了 $\frac{1}{4}$ mL 的 C_s 的 $Ru(0001)$ 表面,脱附峰位置移到 405 K,当 C_s 覆盖度增加到 $\frac{1}{2}$ mL,脱附峰移动到更高的 483 K.因此,随着蒸 C_s 量的增加,质量数为 26 乙炔

的脱附峰位置也向更高的脱附温度移动. 随着 Ru(0001)表面 Cs 覆盖度的增加, 乙烯和乙炔与衬底之间的相互作用都加强了.

4 结 论

在低温下(200 K 以下) C₂H₄ 可以在清洁及有 Cs 的 Ru(0001)表面上以分子状态稳定吸附. 在清洁的

和覆盖度较低的 Ru(0001)表面, 乙烯有两种吸附状态. 而在较高 Cs 覆盖度的 Ru(0001)表面上, 乙烯只有一种吸附状态. 在衬底温度升高至 200 K 以上时, C₂H₄ 发生了脱氢分解反应, 乙烯分解后的主要产物为 C₂H₂. Cs 的存在, 一方面能促进乙烯的分解, 另一方面, 提供更多吸附势能更低的吸附位置, 从而提高乙烯及其分解产物乙炔的脱附温度.

- [1] J. E. Demuth, *Surf. Sci.* **80**(1979) 367.
- [2] K. M. Schindler, Ph. Hofmann, V. Fritzsche, S. Bao, S. Kulkarni, A. M. Bradshaw, D. P. Woodruff, *Phys. Rev. Lett.* **71**(1993) 2054.
- [3] 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.
- [4] 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.
- [5] Shi-ning Bao, Chao-yang Fan, Hai-yang Li, Ya-bo Xu, *Science in China*(series A) **38**(1995) 813.
- [6] L. Hammer, T. Hertlein, Muller, *Surf. Sci.* **178**(1986) 693.
- [7] Han-jie Zhang, Zhao-jun Yan, Hai-yang Li, Pi-mo He, Shi-ning Bao, Jian Wang, Chun-yi Xu, Ya-bo Xu, *Acta Physica Sinica*, **49**(3) (2000) 577 [in Chinese] 张寒洁、颜朝军、李海洋、何丕模、鲍世宁、汪健、徐纯一、徐亚伯, *物理学报* **49**(3)(2000) 577].
- [8] You-yi Zhuang, Yue Xu, Jian-ha Zhang, Han-jie Zhang, Bo Li, Hai-yang Li, Pi-mo He, Shi-ning Bao, *Acta Physica Sinica*, **49**(10) (2000) 2101 [in Chinese] 庄友谊、吴悦、张建华、张寒洁、李波、李海洋、何丕模、鲍世宁, *物理学报* **49**(10)(2000) 2101].
- [9] F. Bourmel, C. Laffon, Ph. Parent, G. Tourillo, *Surf. Sci.*, **350**(1996) 60.
- [10] A. Cassuto, Mane Mane, M. Hugenschmidt, P. Dolle, J. Jupille, *Surf. Sci.* **273**(1990) 63.
- [11] A. Cassuto, S. Schmidt, Mane Mane, *Surf. Sci.* **284**(1993) 273.
- [12] A. Cassuto, Mane Mane, G. Tourillon, P. Parent, J. Jupille, *Surf. Sci.* **287/288**(1993) A60.
- [13] H. Y. Li, S. Bao, B. Xu, C. Y. Fan, *J. Phys. Condens. Matter.* **10**(1998) 9635.
- [14] Hai-yang Li, Shi-ning Bao, Xun-sheng Zhang, Zhao-yang Fan, Ya-bo Xu, *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].

TDS STUDY OF ETHYLENE ON CLEAN AND Cs PRE-COVERED Ru(0001) SURFACE*

ZHUANG YOU-YI WU YUE ZHANG JIAN-HUA ZHANG HAN-JIE LI BO LI HAI-YANG HE PI-MO BAO SHI-NING

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

(Received 4 August 2000; revised manuscript received 2 November 2000)

ABSTRACT

The ethylene (C₂H₄) adsorbed on Ru(0001) surface has been studied by using thermal desorption spectroscopy (TDS). The results show that ethylene (C₂H₄) adsorbs in molecular state on Ru(0001) surface stably below 200 K. The dehydrogenation of ethylene occurs at 200 K. The main product of the dehydrogenation of the absorbed ethylene (C₂H₄) is acetylene (C₂H₂). There are two adsorption states of ethylene on the clean Ru(0001) surface. Their desorption temperature is 275 K and 360 K respectively. The desorption temperature of acetylene is 350 K. The desorption temperature of both acetylene and ethylene rises with increasing Cs coverage.

Keywords: ethylene, Ru(0001) surface, Cs/Ru(0001) surface

PACC: 8265, 6830, 6845

* Project supported by the Natural Science Foundation of China (Grant No. 19874053) and the Natural Science Foundation of Zhejiang Province, China (Grant No. 198022).