

利用扫描隧道显微镜研究水分子在 Cu(110) 表面的吸附与分解

庞宗强 张悦 戎舟 江兵 刘瑞兰 唐超

Adsorption and dissociation of water on oxygen pre-covered Cu(110) observed with scanning tunneling microscopy

Pang Zong-Qiang Zhang Yue Rong Zhou Jiang Bing Liu Rui-Lan Tang Chao

引用信息 Citation: [Acta Physica Sinica](#), 65, 226801 (2016) DOI: 10.7498/aps.65.226801

在线阅读 View online: <http://dx.doi.org/10.7498/aps.65.226801>

当期内容 View table of contents: <http://wulixb.iphy.ac.cn/CN/Y2016/V65/I22>

---

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

铜箔上生长的六角氮化硼薄膜的扫描隧道显微镜研究

[Scanning tunneling microscopy study of h-BN thin films grown on Cu foils](#)

物理学报.2016, 65(11): 116801 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.65.116801>

界面合金化控制柔性 Al/PI 薄膜应力的研究

[Study on controlling the stress in flexible Al/PI film by interface alloying](#)

物理学报.2015, 64(21): 216802 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.64.216802>

潮湿空气对碘化铯薄膜结构和性质的影响

[Influence of air exposure on the structure and properties of cesium iodide film](#)

物理学报.2014, 63(14): 146801 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.63.146801>

脉冲敲击技术对 PI 微球表面粗糙度的影响

[Influence of pulse tapping technology on surface roughness of polyimide capsule](#)

物理学报.2013, 62(19): 196801 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.62.196801>

染料敏化太阳能电池中 TiO<sub>2</sub> 颗粒界面接触对电子输运影响的研究

[Effect of interface contacts between TiO<sub>2</sub> particles on electron transport in dye-sensitized solar cells](#)

物理学报.2011, 60(11): 116802 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.60.116802>

# 利用扫描隧道显微镜研究水分子在Cu(110)表面的吸附与分解\*

庞宗强<sup>1)†</sup> 张悦<sup>1)</sup> 戎舟<sup>1)</sup> 江兵<sup>1)</sup> 刘瑞兰<sup>1)</sup> 唐超<sup>2)</sup>

1)(南京邮电大学自动化学院测控技术与仪器系, 南京 210023)

2)(南京邮电大学信息材料与纳米技术研究院, 南京 210023)

(2016年7月13日收到; 2016年8月23日收到修改稿)

利用扫描隧道显微镜研究水分子在吸附有氧原子的Cu(110)表面的吸附与分解过程. 室温条件下, 氧原子(O)在Cu(110)表面吸附并自组装形成规则的沿[001]方向的 $(2 \times 1)$  Cu-O链状结构. 将吸附有氧原子的Cu(110)样品置于77 K低温条件下观察水分子的吸附与分解, 发现在低温下水分子通过氢键与Cu-O链中的氧原子键合而吸附于Cu-O链的顶部和周围, 吸附于Cu-O链周围的水分子自组装形成规则的六边形网状结构. 通过针尖隧穿电子激发, 六边形网状结构中的水分子与氧原子发生化学反应, 反应生成的羟基与未参与反应的水分子键合在裸露的Cu(110)表面形成蜂窝网状结构. 研究表明, Cu(110)表面吸附的氧原子有助于水分子在金属表面的吸附和组装, 同时可以催化金属表面水分子的分解反应, 对水汽转换实验研究具有一定的指导意义.

**关键词:** 水分子, 吸附, 分解, 扫描隧道显微镜

**PACS:** 68.37.-d, 68.37.Ef, 33.15.Fm, 88.30.ew

**DOI:** 10.7498/aps.65.226801

## 1 引言

由于水分子在金属表面的吸附在催化、腐蚀、电化学和环境科学等研究领域的重要意义, 近年来, 人们分别在理论和实验上对转变金属表面的水分子吸附与反应机理进行了大量的研究工作<sup>[1-4]</sup>. 其中, 最为知名的当属1982年Doering和Madey提出的水分子吸附双层模型, 认为水分子的六边形结构分别以两个不同高度的吸附层存在, 其中, 底层水分子与金属表面具有较强的吸附作用力, 而顶层水分子通过氢键与底层水分子连接形成六边形结构<sup>[5]</sup>. 随着各种新型的表面研究技术的不断涌现, 越来越多的证据表明水分子的双层模型已经不能完美地解释金属表面吸附的水分子结构<sup>[6-8]</sup>.

通过紫外线光电子能谱、X射线光电子能谱, 热解吸能谱等技术, 已对洁净和在有氧吸附的

Cu(110)表面的部分水分子分解实验进行了大量的研究, 研究结果虽然给出了不同温度下金属表面吸附物的成分, 但是并没有给出吸附物各组成成分之间的组成结构<sup>[9-13]</sup>. 因此, 时至今日, 有关金属表面的水分子吸附与反应过程仍然不能够完全为人们所知.

为了解决实验结果与已知水分子双层模型之间的分歧, 2002年, Feibelman<sup>[14]</sup>利用密度泛函理论计算提出了水分子部分分解模型, 理论计算表明, 水分子分解产生的羟基与未分解水分子键合形成的结构, 其稳定性远高于水分子双层吸附的模型. 借助于扫描隧道显微镜(STM)的研究结果, 文献<sup>[15, 16]</sup>提出了Bierrum缺陷模型, 即在六边形结构中, 其中相邻的两个氧原子之间存在着两个氢原子. 在Bierrum缺陷模型中, 通过水分子贡献一个氢原子给相邻的羟基使其氢氧强键的数量最多,

\* 国家自然科学基金青年科学基金(批准号: 11604158)和江苏省自然科学基金青年科学基金(批准号: BK20140862)资助的课题.

† 通信作者. E-mail: zqpang@njupt.edu.cn

而未键合的羟基将通过其悬挂氢键继续吸附下一层水分子。

本文利用低温扫描隧道显微镜对吸附有氧原子的Cu(110)表面的水分子吸附与分解反应进行了研究。研究表明,低温下,水分子倾向于通过氢键与Cu-O链中的氧原子键合而吸附于Cu-O链顶部和周围,然后在Cu-O链中间的空白Cu(110)表面进行自组装形成规则的六边形网状结构。利用扫描探针针尖的隧穿电子激发,可以控制六边形网状结构中的水分子与Cu-O链中的氧原子发生化学反应( $\text{H}_2\text{O} + \text{O} \rightarrow 2\text{OH}$ ),反应生成的羟基与未进行反应的完好水分子键合在Cu-O链周围的Cu(110)表面形成蜂窝网状结构。实验结果直观地呈现了在有氧吸附的Cu(110)表面水分子的吸附位置和结构,以及水分子与氧原子的反应过程,这对转变金属表面的水分子吸附与分解的研究具有重要意义,同时也对水汽转换实验研究具有一定的指导意义。

## 2 实验过程

实验在一台低温超高真空扫描隧道显微镜系统中进行,腔体背底压力低于 $5 \times 10^{-11}$  Torr ( $1 \text{ Torr} = 1.33322 \times 10^2 \text{ Pa}$ ),所用探针针尖为经电化学腐蚀获得的钨针尖。实验采用恒流模式扫描,针尖接地,样品施加偏压。样品表面的清洁是经过多次对单晶Cu(110)样品进行反复的氩离子轰击和退火处理来实现,处理结果通过STM进行检验。样

品表面处理完成后,在样品准备腔内室温条件下,将其暴露于 $5 \times 10^{-7}$  Torr的氧气环境中40 s,随后转移至STM腔体内冷却至77 K。通过针尖阀和正对样品的不锈钢管将水气分子沉积于吸附有氧原子的Cu(110)表面( $5 \times 10^{-7}$  Torr, 40 s),在使用前,水气分子(Sigma Aldrich, 去氘处理, 99.9999%)需要经过多次反复的冷冻-真空-解冻的提纯处理。

## 3 结果与讨论

图1(a)是在77 K条件下获得的具有原子分辨率的Cu(110)表面的STM形貌,观测到Cu原子沿[001]方向排列成 $(1 \times 1)$ 结构,在一定程度上反映出实验的样品质量<sup>[17,18]</sup>。在样品准备腔内室温条件下,将Cu(110)暴露于 $5 \times 10^{-7}$  Torr的氧气中40 s,氧原子在Cu(110)表面沉积并自组装形成规则的沿[001]方向的Cu-O链,如图1(b)所示。其中,氧原子的覆盖率大小可以通过样品在氧气环境中暴露的时间长短进行调节。

在77 K温度下,将吸附有氧原子的Cu(110)样品暴露于 $5 \times 10^{-10}$  Torr水气环境下90 s,如图2所示,在Cu-O链周边形成了规则的六边形网状结构。相对于洁净Cu(110)表面,在77 K温度下,水分子将在其表面自组装形成规则的沿[001]方向的Z字型链状结构<sup>[19]</sup>。形成这种结构是因为在有氧原子吸附的Cu(110)表面,如图2(b)内插图所示,水分子更倾向于通过氢键与Cu-O链中的氧原子键合,

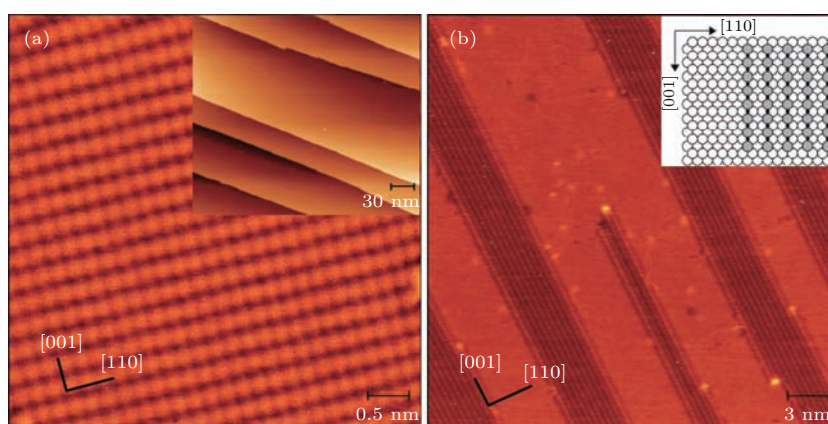


图1 (网刊彩色) (a) 洁净Cu(110)表面STM形貌图(扫描范围为 $5 \times 5 \text{ nm}^2$ , 隧穿电流为70 pA, 偏压为115 mV), 内插图Cu(110)表面大范围STM形貌图(扫描范围为 $300 \times 300 \text{ nm}^2$ , 隧穿电流为30 pA, 偏压为100 mV); (b) 吸附有氧原子的Cu(110)表面STM形貌图(扫描范围为 $30 \times 30 \text{ nm}^2$ , 隧穿电流为100 pA, 偏压为500 mV), 内插图为Cu-O链结构模型

Fig. 1. (color online) (a) STM topographic image of clean Cu(110) surface at 77 K ( $V_{\text{sample}} = 115 \text{ mV}$ ,  $I = 70 \text{ pA}$ ,  $5 \times 5 \text{ nm}^2$ ), the inset is a large area STM topographic image ( $V_{\text{sample}} = 100 \text{ mV}$ ,  $I = 30 \text{ pA}$ ,  $300 \times 300 \text{ nm}^2$ ); (b) submonolayer coverage of  $\text{O}_2$  on Cu(110) at 77 K ( $V_{\text{sample}} = 500 \text{ mV}$ ,  $I = 100 \text{ pA}$ ,  $30 \times 30 \text{ nm}^2$ ), the inset is the model of Cu-O chains.

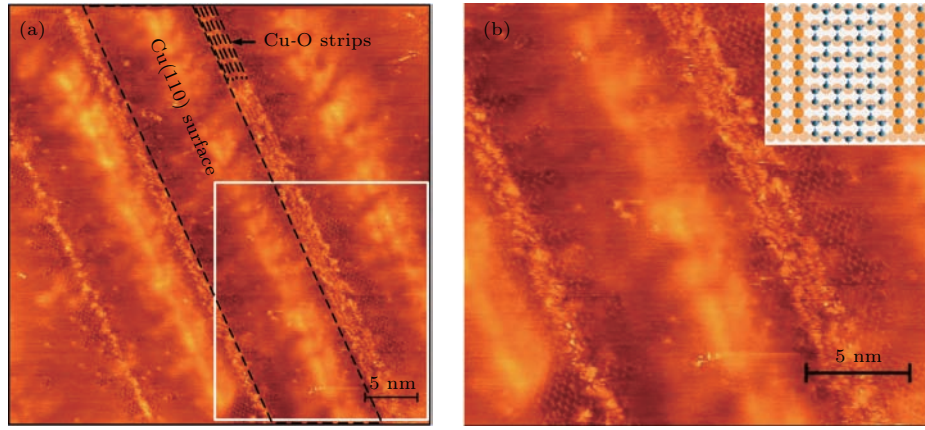


图2 (网刊彩色)(a) 77 K 温度下吸附有水分子和氧原子的 Cu(110) 表面 STM 形貌图 (扫描范围为  $20 \times 20 \text{ nm}^2$ , 隧穿电流为 0.8 nA, 偏压为 100 mV); (b) 图 (a) 中白色虚线框区域的放大图, 内插图为吸附于 Cu-O 链周围的六边形网络结构模型; 棕色球表示衬底 Cu 原子, 橙色球表示吸附在衬底上的表层 Cu 原子, 深蓝色球表示氧原子, 浅蓝色球表示氢原子  
 Fig. 2. (color online) (a) STM image of water adsorbed on oxygen pre-covered Cu(110) at 77 K ( $V_{\text{sample}} = 100 \text{ mV}$ ,  $I = 0.8 \text{ nA}$ ,  $20 \times 20 \text{ nm}^2$ ); (b) expanded view of image (a) showing hexagonal network, the inset is a structural model for hexagonal network which hydrogen-bond with the oxygen atoms from Cu-O borderline chains; brown spheres correspond to substrate Cu atoms, orange ones to copper atoms, blue ones to oxygen atoms.

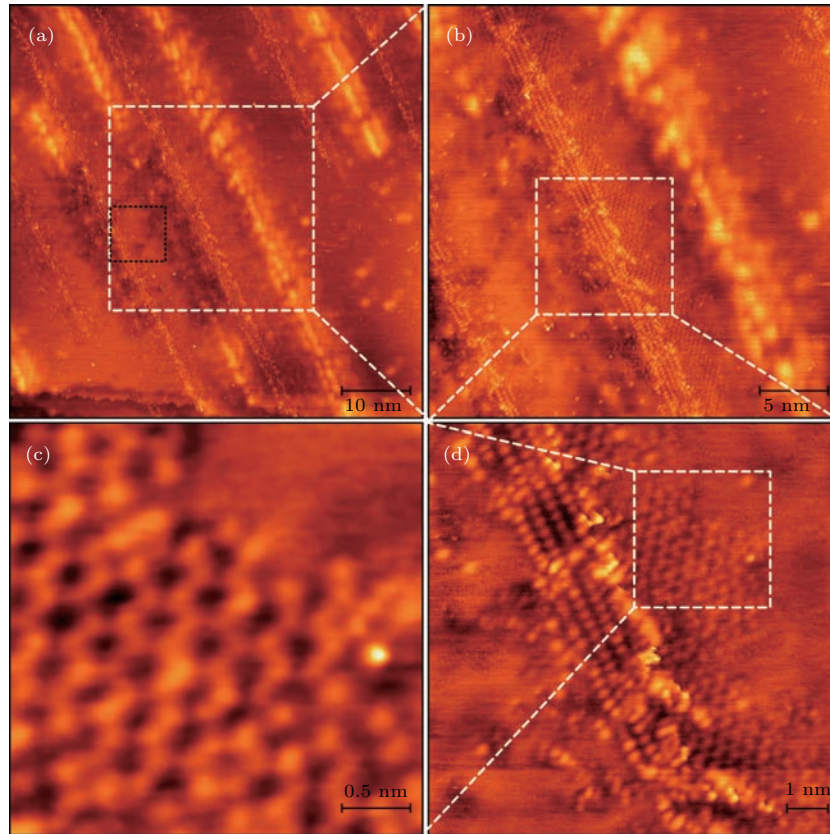


图3 (网刊彩色) (a) 样品黑色虚线框区域  $8 \times 8 \text{ nm}^2$  范围施加 5 V 偏压后扫描的 STM 形貌图 (扫描范围为  $60 \times 60 \text{ nm}^2$ ); (b) 图 (a) 中白色虚线框区域的 STM 形貌图 (扫描范围为  $30 \times 30 \text{ nm}^2$ ); (c) 图 (b) 中白色虚线框区域的 STM 形貌图 (扫描范围为  $10 \times 10 \text{ nm}^2$ ); (d) 图 (c) 中白色虚线框区域的 STM 形貌图 (扫描范围为  $3 \times 3 \text{ nm}^2$ ); 扫描参数: 偏压 50 mV, 隧穿电流 0.8 nA, 77 K  
 Fig. 3. (color online) (a)  $60 \times 60 \text{ nm}^2$  STM topographic image of water adsorbed on oxygen pre-covered Cu(110) after application of a 5 V bias voltage within the  $8 \times 8 \text{ nm}^2$  rectangular region marked by dotted boundary at 77 K; (b)  $30 \times 30 \text{ nm}^2$  expanded view of dashed white line area of image (a); (c)  $10 \times 10 \text{ nm}^2$  expanded view of dashed white line area of image (b); (d)  $3 \times 3 \text{ nm}^2$  expanded view of dashed white line area of image (c). Scanning conditions:  $V_{\text{sample}} = 50 \text{ mV}$ ,  $I = 0.8 \text{ nA}$ .

然后其他水分子再与之结合形成稳定的六边形网状结构. 前期的研究表明<sup>[20]</sup>, 仅当Cu(110)表面的氧原子覆盖率低于0.125 ML时, 水分子才会在Cu-O链之间的洁净Cu(110)表面自组装形成Z字形链状结构. 在图2中的在六边形网状结构顶部可观测到一些明亮的覆盖物, 我们归结其为六边形网状结构中悬挂的氢键吸附的第二层水分子团簇<sup>[13,15,16]</sup>.

为了消除六边形网状结构顶层吸附的水分子团簇, 我们在样品上施加了一个5 V的偏压进行扫描, 扫描区域为图3(a)中的黑色虚线框内的 $8 \times 8 \text{ nm}^2$ 的范围. 5 V偏压提供的隧穿电子具有足够高的能量克服水分子脱吸附和分解势垒(真空和低温条件下的势垒高度约为0.5—0.55 eV)<sup>[11,21,22]</sup>.

如图3(a)所示, 在隧穿电子的激发下, 六边形网状结构顶层的亮斑消失了, 受高压扫描影响的区域面积大于实际扫描区域. 通过聚焦于如图3(b)—(d)中所示的小范围扫描, 我们同样观测到吸附于Cu-O链周边的由羟基和水分子构成的六边形网状结构<sup>[15,16]</sup>, 因为在高能隧穿电子激发下, 水分子与Cu-O链中的氧原子发生化学反应( $\text{H}_2\text{O} + \text{O} \rightarrow 2\text{OH}$ ), 生成的OH与未参与反应的水分子键合形成蜂窝网状结构. 然而, 我们并未观测到反应生成的H原子, 这是由于77 K条件下氢原子仍然保持高速的热运动而不易被观察. 此外, 我们发现高压扫描后, 原本沿着[001]方向的规则的Cu-O链结构变窄和变得弯曲, 从另一方面反映了Cu-O链中的氧原子参与到了水分子的分解反应.

## 4 结 论

我们利用扫描隧道显微镜对吸附有氧原子的Cu(110)表面的水分子吸附和分解过程进行了一定研究. 研究表明, 在低温条件下, 相比于洁净Cu(110)表面, 吸附有氧原子的Cu(110)表面更有助于水分子的吸附, 通过氢键将水分子吸附在其顶部和周围, 形成更加稳定的规则的六边形网状结构. 通过针尖隧穿电子激发, 六边形网状结构中的水分子与氧原子发生化学反应, 反应生成的羟基与未进行反应的水分子键合在Cu(110)表面形成六边形网状结构. 然而, 77 K条件下, 吸附的氧原子是否与水分子发生了化学反应还需要通过X射线光电子能谱进行进一步的测试分析.

感谢美国劳伦斯国家实验室的Miquel Salmeron教授和Byoung Y Choi博士以及奥地利因斯布鲁克大学的Stefan Durrbeck博士的讨论.

## 参考文献

- [1] Stamenkovic V, Mun B S, Mayrhofer K J, Ross P N, Markovic N M, Rossmeisl J, Greeley J, Norskov J K 2006 *Angew. Chem. Int. Ed.* **45** 2897
- [2] Stamenkovic V, Mun B S, Arenz M, Mayrhofer K J, Lucas C A, Wang G F, Ross P N, Markovic N M 2007 *Nature Mater.* **6** 241
- [3] Norskov J K, Bligaard T, Rossmeisl J R, Christensen C H 2009 *Nature Chem.* **1** 37
- [4] Chemelewski W D, Lee H C, Lin J F, Bard A J, Mullins C B 2014 *J. Am. Chem. Soc.* **136** 7
- [5] Doering D L, Madey T E 1982 *Surf. Sci.* **123** 305
- [6] Hodgson A, Haq S 2009 *Surf. Sci. Rep.* **64** 381
- [7] Carrasco J, Michaelides A, Forster M, Haq S, Raval R, Hodgson A 2009 *Nature Mater.* **8** 427
- [8] Kumagai T, Shiotari A, Okuyama H, Hatta S, Aruga T, Hamada I, Frederiksen T, Ueba H 2011 *Nature Mater.* **11** 167
- [9] Spitzer A, Luth H 1985 *Surf. Sci.* **160** 353
- [10] Ammon C, Bayer A, Steinruck H P, Held G 2003 *Chem. Phys. Lett.* **377** 163
- [11] Andersson K, Gomez A, Glover C, Nordlund D, Ostrom H, Schiros T, Takahashi O, Ogasawara H, Pettersson L, Nilsson A 2005 *Surf. Sci.* **585** 183
- [12] Yamamoto S, Andersson K, Bluhm H, Ketteler G, Starr D E, Schiros T, Ogasawara H, Pettersson L G M, Salmeron M, Nilsson A 2007 *J. Phys. Chem. C* **111** 22
- [13] Andersson K, Ketteler G, Bluhm H, Yamamoto S, Ogasawara H, Pettersson L, Salmeron M 2008 *J. Am. Chem. Soc.* **130** 9
- [14] Feibelman P J 2002 *Science* **295** 99
- [15] Forster M, Raval R, Hodgson A, Carrasco J, Michaelides A 2011 *Phys. Rev. Lett.* **106** 046103
- [16] Carrasco J, Hodgson A, Michaelides A 2012 *Nature Mater.* **11** 667
- [17] Jensen F, Besenbacher F, Lmsgaard E, Stensgaard I 1990 *Phys. Rev. B: Condensed Matter* **42** 14
- [18] Kuk Y, Chua F M, Silverman P J, Meyer J A 1990 *Phys. Rev. B: Condensed Matter* **41** 18
- [19] Shi Y, Byoung Y C, Salmeron M 2013 *J. Phys. Chem. C* **117** 17119
- [20] Pang Z Q, Duerrbeck S, Calvin K, Bertel E, Somorjai G, Salmeron M 2016 *J. Phys. Chem. C* **120** 17
- [21] Kumagai T, Kaizu M, Okuyama H 2009 *Phys. Rev. B* **79** 035423
- [22] Ren J, Meng S 2006 *J. Am. Chem. Soc.* **128** 9282

# Adsorption and dissociation of water on oxygen pre-covered Cu(110) observed with scanning tunneling microscopy\*

Pang Zong-Qiang<sup>1)†</sup> Zhang Yue<sup>1)</sup> Rong Zhou<sup>1)</sup> Jiang Bing<sup>1)</sup> Liu Rui-Lan<sup>1)</sup> Tang Chao<sup>2)</sup>

1) (College of Automation, Nanjing University of Posts and Telecommunications, Nanjing 210023, China)

2) (Institute of Advanced Materials, Nanjing University of Posts and Telecommunications, Nanjing 210023, China)

( Received 13 July 2016; revised manuscript received 23 August 2016 )

## Abstract

The adsorption and dissociation of water on the oxygen pre-covered Cu(110) surface are studied with scanning tunneling microscopy (STM). At room temperature, oxygen atoms are adsorbed on the Cu(110) surface and self-assembled into ordered  $(2 \times 1)$  Cu-O chains along the [001] direction. The relative proportion of clean and  $(2 \times 1)$  O-strips can be tuned by the sample exposure time to oxygen gas. When the oxygen pre-covered Cu(110) sample is exposed to water molecules at 77 K, the water molecules are adsorbed at the edges and on the top of the Cu-O chains. On the bare Cu (110) surface, we observe the formation of a hexagonal structure right next to the Cu-O stripes at 77 K. This is different from the water molecule adsorption on the clean Cu(110) surface, in which water molecules are adsorbed and self-assembled into ordered zig-zag chains along the [001] direction. While on oxygen pre-covered Cu(110) surface, water molecules prefer to hydrogen bond with oxygen atoms inside the Cu-O chains and then bond with the other water molecules, forming stable hexagonal network. From our earlier STM results, we find that water forms zig-zag chains only when oxygen pre-coverage is lower than 0.125 ML. On the top of hexagonal network, we observe the bright spots and attribute them to the 2nd layer water clusters. The fact that the 2nd layer clusters form on the top of the hexagonal water-hydroxyl regions rather than at the other locations on the Cu(110) surface indicates that the mixed hexagonal network may have more H-dangling bonds that facilitate the 2nd layer growth. In order to remove the upper layer water molecules, we apply a 5 V bias voltage for scanning, for which the tunneling electrons provide enough energy for overcoming the water desorption and dissociation barrier (0.5–0.55 eV at UHV and low temperature). With the excitation of tunneling electrons from the tip, the water molecules in the hexagonal network react with oxygen atoms inside the Cu-O chains ( $\text{H}_2\text{O} + \text{O} \rightarrow 2\text{OH}$ ). According to Forster proposed Bjerrum defect model, the hexagonal network is formed by water donating hydrogen to hydroxyl, in which two hydrogen atoms are located between two adjacent oxygen atoms. Our results demonstrate that the oxygen atoms pre-adsorbed on the Cu(110) surface act as nucleation centers for water adsorption and catalyze its dissociation, which is important in water gas shift reaction study. However, we still need more X-ray photoelectron spectroscopy experiments to certify whether the water molecules react with the pre-covered oxygen atoms at low temperature (below 100 K).

**Keywords:** water molecules, adsorption, dissociation, scanning tunneling microscopy

**PACS:** 68.37.-d, 68.37.Ef, 33.15.Fm, 88.30.ew

**DOI:** 10.7498/aps.65.226801

\* Project supported by the Young Scientists Fund of the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 11604158) and the Young Scientists Fund of the Jiangsu Province Natural Science Fund, China (Grant No. BK20140862).

† Corresponding author. E-mail: [zqpang@njupt.edu.cn](mailto:zqpang@njupt.edu.cn)