

助催化剂 Co 与单晶 MoS_2 边缘面区域及 离子溅射解理面相互作用

胡永军 林彰达 王昌衡 谢 侃

(中国科学院物理研究所)

1986年1月28日收到

提 要

为了阐明 Co 原子在钼硫化态催化剂表面上的助催化作用,本文利用 UPS, XPS 和 LEED, 研究了 Co—Mo 催化剂活性相的层状硫化物半导体 MoS_2 单晶边缘面区域的成分较高的表面以及离子溅射解理面上过渡金属 Co 的亚原子单层淀积过程. 在覆盖度为某个亚原子单层时, 表面上存在的与淀积上去的 Co 有关的界面态, 改变了 E_F 能级的钉扎位置 (提高了 0.30—0.35 eV), 使表面势垒下降, 表面功函数减小. 在 E_F 附近电子结构的明显变化和 LEED 研究的结果表明, 在 MoS_2 表面的无序缺陷位置上, 可能形成了有利于催化过程的 Co—Mo—S 类合金键型的活性相.

为什么过渡金属硫化物催化剂表面有很少量的过渡金属 (VIII 族) 原子存在时, 催化剂的催化活性会大大提高, 这种助催化作用产生的物理背景是什么? 这是目前关于加氢脱硫 (HDS) 催化剂研究中提出的重要课题之一^[1]. Co—Mo 催化剂体系是目前工业上加氢脱硫反应中应用最广泛、最典型的催化剂. 然而, 对于这些催化剂催化活性的起因和一般的原理, 特别是有关活性态的结构和过渡金属助催化作用的起因的了解还比较少^[1]. 最近二、三年, Topsøe 等人利用信息较强的原位 MES (Mössbauer emission spectroscopy) 和 EXAFS 研究了 Co—Mo 催化剂体系 (被载或非被载的)^[2], 并结合高分辨电子显微镜和扫描分析电子显微镜的分析, 他们提出 Co—Mo 催化剂活性相具有 MoS_2 的层状结构, Co 原子存在于 S—Mo—S 层的边缘上, 即形成 “Co—Mo—S” 相的结构^[3]. 这一模型目前被认为是解释 HDS 活性最有利的模型^[4]. 但是, 这样的活性相有什么样的电子结构, 反映怎样的相互作用, 仍然没有搞清楚. 本文利用综合多功能表面分析技术 UPS, XPS 和 LEED 等, 研究了被认为是 Co—Mo 催化剂活性相的层状过渡金属化合物半导体 MoS_2 单晶的边缘面区域的成分较高的表面 (highly edged surface) 以及离子溅射解理面上助催化剂过渡金属 Co 的亚原子单层淀积过程. 从表面成分、表面结构和表面电子态角度, 研究这种催化剂与助催化剂过渡金属的相互作用, 尤其是在电子结构方面的影响.

一、实验条件和样品的制备

实验采用的测试仪器是 VG 公司的 ESCA-LAB-5, 它的主分析室装有 UPS, XPS, AES 和 LEED^[5]. 预处理室的超高真空背景一般为 $1-2 \times 10^{-10}$ mbar, 其中装有国产的 1—240 amu 的四极质谱仪 (QMS), 可以作为剩余气氛的监测. 预处理室的蒸发源是利用炉丝 (Ta 丝或 W 丝) 将一块光谱纯的 Co 绕在其中制成的. 经过大量的测试表明, 数次反复去气之后得到的 Co 源比较清洁. 为了研究在半导体单晶表面上 Co 的亚原子单层淀积过程起见, 我们选择的蒸发速率为 $0.05-0.09 \text{ \AA}/\text{min}$ (在清洁 Ni 衬底上), 此时真空度为 $1-2 \times 10^{-9}$ mbar (真空计没有去气时的状态), 淀积厚度的定标方法可利用测量 AES 峰峰比或 XPS 面积比的方法^[6]. 定标完毕后, 把 MoS_2 单晶样品在同样稳定电流下蒸发 Co 原子, 每隔一段时间测量一次 UPS, XPS 和 LEED.

边缘面区域的成分较高的表面是在空气或干燥氮气中, 用单面刀片沿垂直 MoS_2 (0001) 解理面的方向, 切开大块 MoS_2 单晶获得的. 比较清洁的 MoS_2 边缘面区域的成分较高的表面, 可以直接把样品送入超高真空室之后原位加热到 $510-550^\circ\text{C}$ 半小时以上后得到.

XPS (MgK_α) 定标用 Ag 标样, Ag $3d_{5/2}$ 峰相对于 E_F 的动能 (K. E.) 为 885.3eV , 半高宽 (FWHM) 为 0.96eV .

二、在 MoS_2 边缘面区域的成分较高的表面上 Co 的淀积过程

1. XPS 芯能级和 UPS 价带谱的研究

在边缘面区域的成分较高的表面上 Co 的亚原子单层的淀积过程中, 我们利用 XPS 测量了 Mo $3d$, S $2p$ 和 S $2s$ 芯能级的变化情况 (见图 1). 在淀积 Co 达到某一亚原子单层覆盖度时 (见图 1, 淀积了 10min 左右, $0.033 \text{ \AA}$, 约 1.32% 单层), Mo $3d_{5/2}$, Mo $3d_{3/2}$, S $2p$ 和 S $2s$ 峰等都向高结合能 (B. E.) 端移动了 0.15eV (相对于淀积 Co 之前的谱), 而在以后更多的 Co 淀积量却不会再使这些谱峰移动, 说明这些芯能级峰位已钉扎不动. 可以利用计算机差谱技术仔细地测量这一钉扎过程什么时候完成, 这些谱峰的位移可在这种差谱中明显看出 (见图 2). 随着 Co 淀积量的增加, 没有看到芯能级峰形有明显的改变.

我们还利用 UPS (He I, He II) 观察了在此表面上淀积 Co 的过程. 图 3 给出类似上述钉扎过程出现的 UPS 价带谱的钉扎过程的变化情况 (钉扎时 Co 的覆盖度也是 $0.033 \text{ \AA}$). 最明显的变化是在钉扎过程前后, 整个价带谱向高结合能端移动了 0.3eV ; 同时, 在极少量淀积 Co 时, 在 E_F 以下 0.8eV 出现了一个明显带尾, 随着 Co 淀积量的增加, 这个带尾逐渐提高, 变成了价带顶的肩膀 (见图 3(a)).

图 4 给出 Co 淀积过程 XPS Co $2p_{3/2}$ 的变化. 从图 4 可以看到, 在少量 Co 淀积的起始阶段的峰形比较宽, 并且低结合能端成分 (777.8eV) 比较显著, 以后峰形逐渐变窄, 峰形主要上升在高结合能端 $778.6-778.7\text{eV}$, 说明可能有两种吸附状态存在. 根据一些文

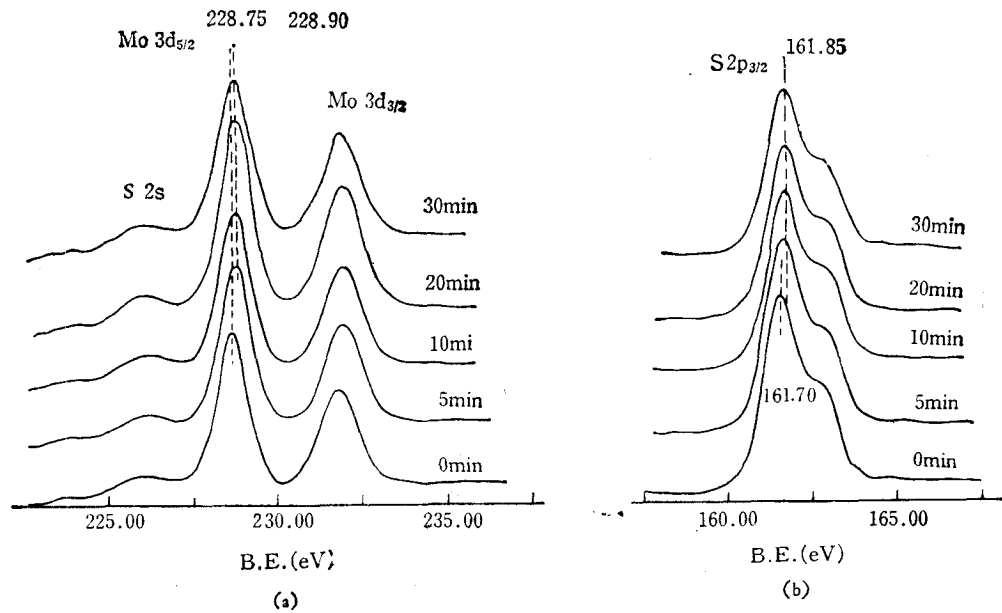


图1 不同 Co 的淀积量下 MoS_2 边缘面区域的成分较高的表面 Mo 和 S 芯能级的 XPS 谱

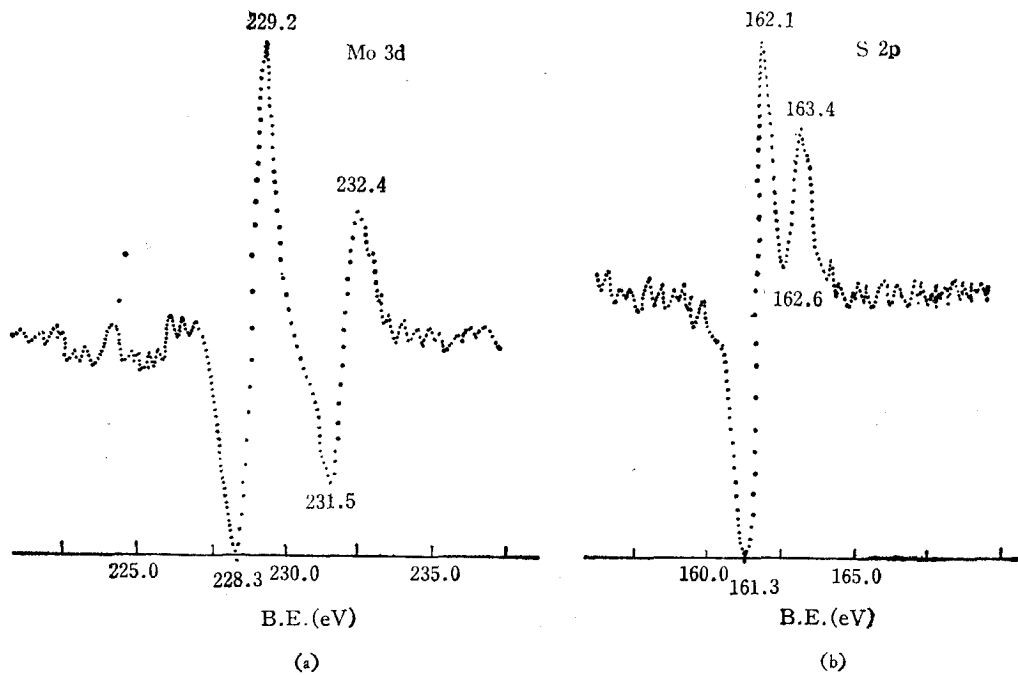


图2 边缘面区域的成分较高的表面淀积 Co 前后的 XPS 谱的差谱 ((10-0) min)

献的报道^[2], 可以知道这些淀积上的 Co 比较接近零价金属的峰位。

2. LEED 衍射斑点

比较清洁的 MoS_2 单晶边缘表面的 LEED 衍射图样的特点, 每一个一级衍射斑点都

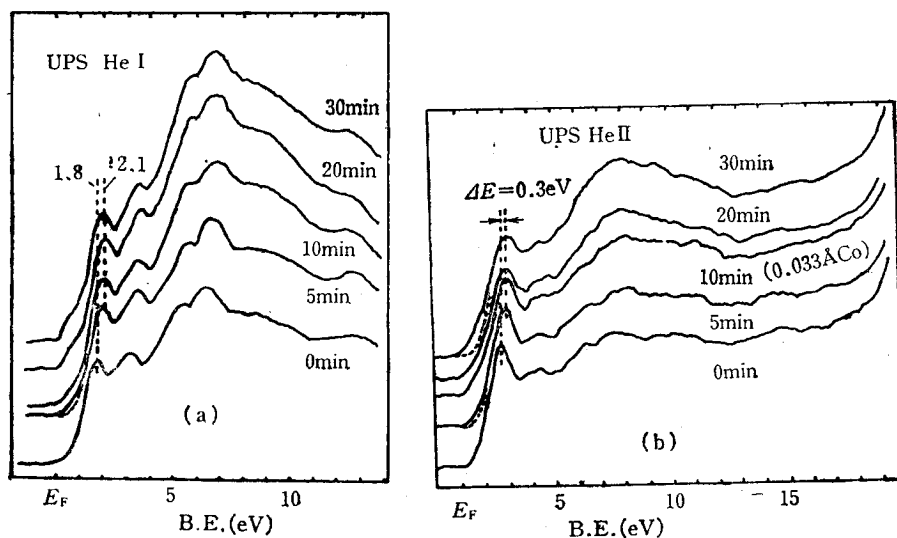


图3 不同 Co 的淀积量下 MoS₂ 边缘面区域的成分较高的表面的 UPS 谱

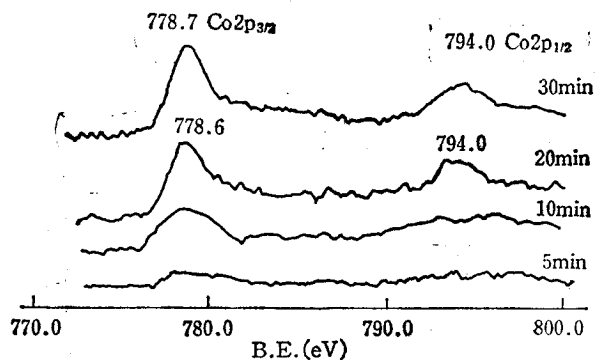


图4 在 MoS₂ 边缘面区域的成分较高的表面上不同 Co 的淀积量下的 Co 2p XPS 谱

具有六度对称,它分裂成了许多小的衍射斑点。根据 LEED 理论,这是六度对称的边缘面区域的成分较高的表面的特征^[7]。在少量 Co 的淀积的起始阶段,衍射图样的对比度并没有什么明显的变化;随着 Co 的淀积量的增加,LEED 衍射图样的背景有所增强,但没有重构出现。利用 LEED 研究表面缺陷的理论^[7],可知淀积上的 Co 是无序的,即淀积上的 Co 在 MoS₂ 边缘面上是无规则地与 MoS₂ 相结合,没有形成有序的结构。在边缘面上有大量无序的表面缺陷(缺 S 缺陷比缺 Mo 缺陷多一倍),一般认为 Co 可能吸附在这些缺陷上。

三、在离子溅射 MoS₂ 解理面上 Co 的淀积过程

1. XPS 芯能级和 UPS 价带谱

根据最近的 UPS 和 XPS 的研究结果,我们发现 MoS₂ 单晶边缘面区域的成分较高

的表面与适当轻微的离子择优溅射 (N^+ , 0.5 keV) MoS₂ 解理面有相近的表面电子结构和表面活性^[9], 特别是都具有使表面 E_F 钉扎位置非常相近的受主表面态。这些受主表面态(非本征)是由于表面活性中心缺 S 缺陷引起的^[9]。在离子溅射解理面上研究上述 Co 的淀积过程, 可以利用角度分辨的研究考察各向异性的 MoS₂ 能带对 Co 引起的界面态钉扎有何影响。

在前面研究边缘面区域的成分较高的表面的 UPS 谱都是采用惯用的光电子出射角, 即 θ 角为 15° 。图 5 为低能 N^+ 离子 (0.7 keV, $10 \mu A/cm^2$, 20 s) 溅射清洁的 MoS₂ 解理

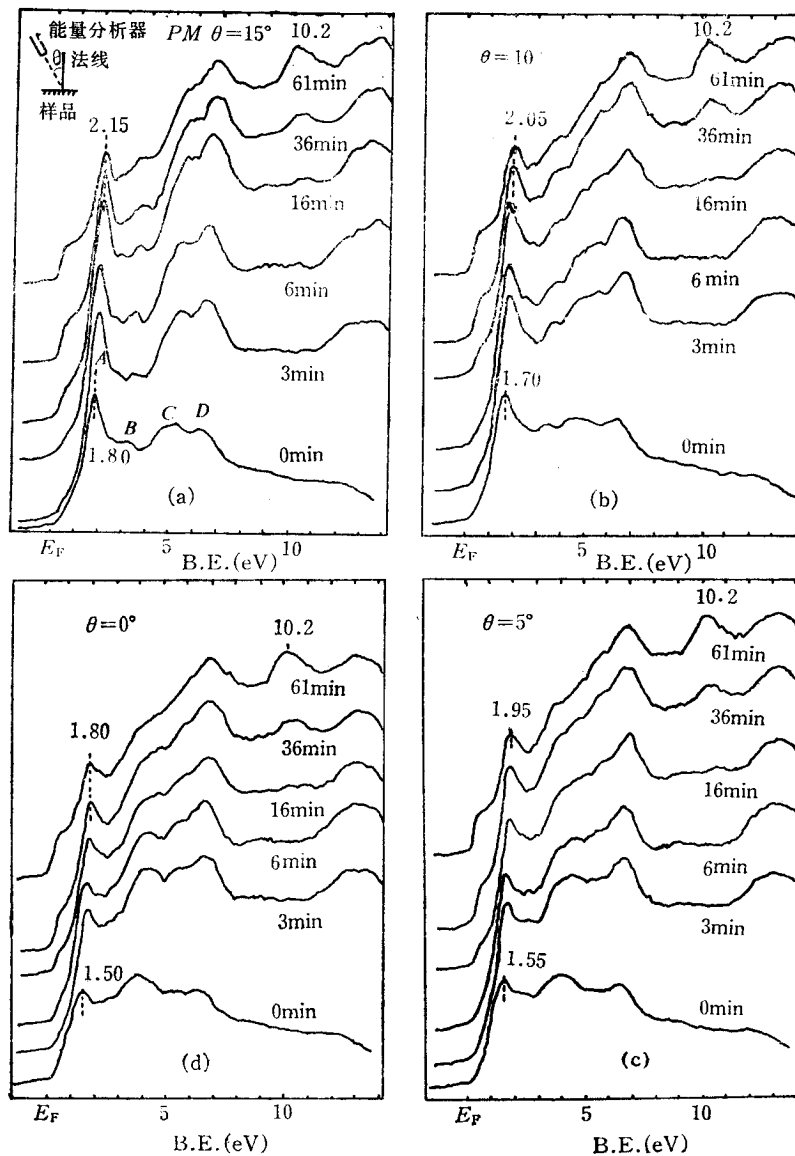


图 5 在低能离子溅射 (N^+ , 0.7 keV, 20s) 后的 MoS₂ 清洁解理面上不同 Co 的淀积量下的 UPS He I 谱 (θ 角沿布里渊区 ΓM 方向变化)

面后,在金属 Co 的亚单层蒸发过程中,UPS HeI 谱沿布里渊区 ΓM 方向, θ 角分别为 0° , 5° , 10° , 15° 的变化情形 (ΓK 方向的研究相似)。图中给出第三次蒸发 Co 之后 (约 16 min, $0.096 \text{ \AA}$, 3.8% 单层), 表面 E_F 已钉扎在新的平衡位置。根据图 5 几个不同角度价带谱的测量, 整个价带谱向高结合能端 (以 E_F 为零点) 移动了 $0.30\text{--}0.35 \text{ eV}$ 。可见能带各向异性对 E_F 钉扎位置的影响不大。第四、五次淀积时间比较长 (分别为 20, 25 min), 容易引起器壁放气, 所以在 E_F 下 10.2 eV 有一小峰出现, 根据一些文献数据^[8], 这是后淀积上的 Co 与表面污染的氧相互作用形成的, 对 E_F 的钉扎和 Mo, S 芯能级没有影响 (见图 5, 图 6)。

图 6 给出在此表面上 Co 淀积过程的 XPS Mo 和 S 芯能级的变化。图 7 是相应的计算机差谱, 在淀积 Co 使 E_F 重新钉扎过程中, 这些芯能级向高结合能端都有 $0.15\text{--}0.20 \text{ eV}$ 的位移 (淀积 Co 前后之差)。从图 6 可以看出, 随着 Co 淀积量的增加, Mo 和 S 芯能级的峰形也没有明显的改变。Co $2p_{3/2}$ (见图 8) 在少量 Co 淀积的起始阶段 (淀积 16 min 之前的阶段), 低结合能端的成分也很明显, 较大淀积量时高结合能端 (778.8 eV) 部分逐渐上升, 这种情形与前一节相似, 峰位也相近。

2. LEED 衍射斑点

在上述淀积 Co 的过程中, 我们同时利用 LEED 观察了整个表面低能电子衍射图样。适当的离子溅射的表面的衍射图样的特点是六度对称的一级衍射斑点仍较清晰, 只是束斑略粗一些, 对比度差一些^[9]。在淀积 Co 的起始阶段, 对比度也没有明显改变, 有些区域的 LEED 背景似乎变好了一些。但在有较多的 Co 淀积量之后 (如接近 $1/2$ 单层), 束斑逐渐变宽, 背景也明显增强, 但在整个淀积过程中都没有观察到重构的出现。结

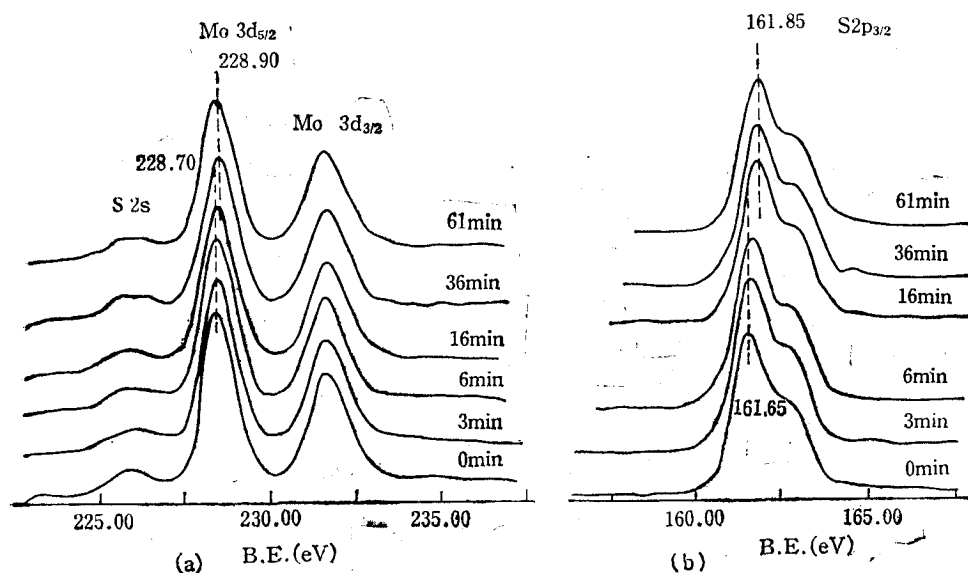


图 6 在离子溅射 (N^+ , 0.7 keV , 20 s) 后的 MoS_2 解理面上不同 Co 淀积量下的 Mo 和 S 芯能级

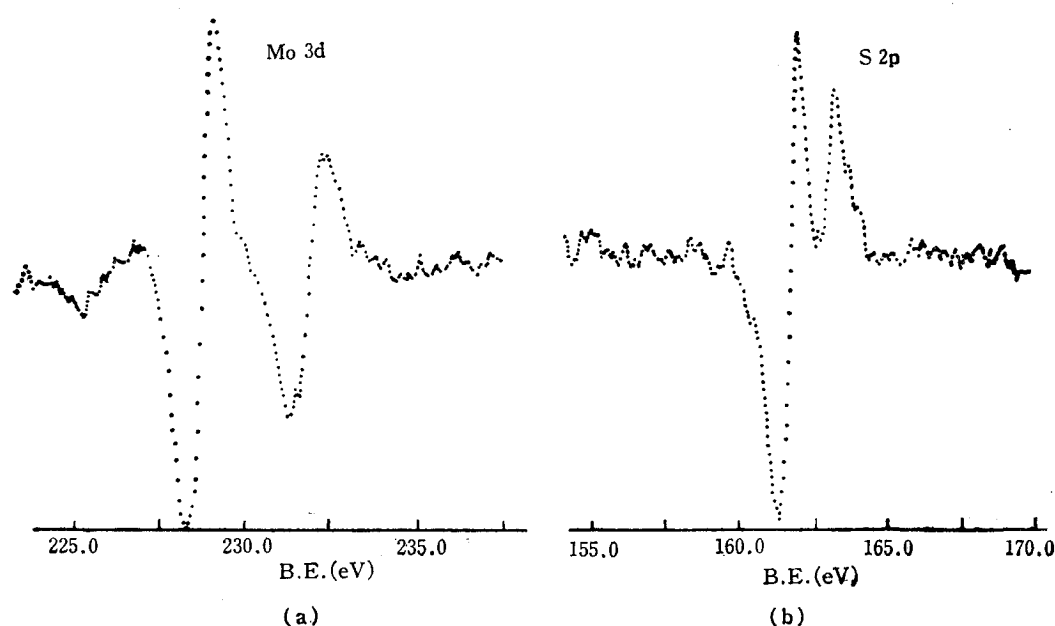


图 7 相应于图 6 的淀积 Co 前后的 XPS 谱的差谱 ((16-0)min)

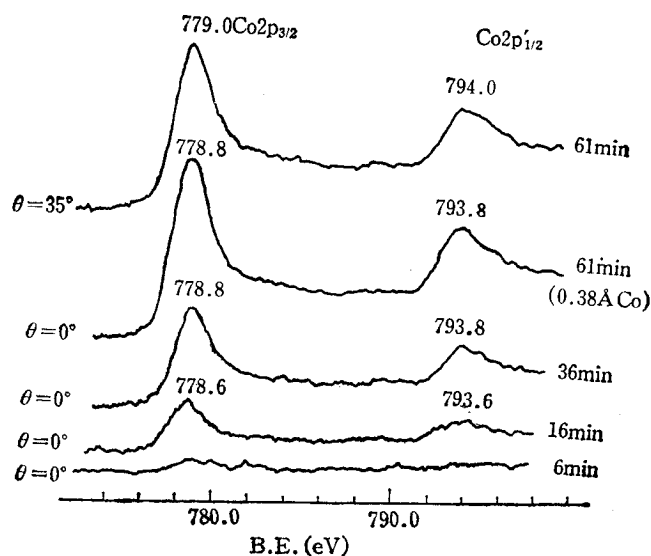


图 8 离子溅射表面上 Co 淀积过程的 XPS Co 2p 谱

合上述 $\text{Co } 2p_{3/2}$ 的变化,我们认为起始阶段淀积的少量 Co 原子主要吸附在离子溅射造成的表面缺陷上,使表面变得表观比较平整,对比度变好一些。当 Co 淀积量增多时,这种情形不再存在,使 LEED 图样出现了上述的变化。我们注意到在表面灵敏度非常高的 UPS 谱中(见图 5),非键 dz^2 峰(即 A 峰)也有先变尖锐一些,后逐渐变宽的情形。图 5 的

UPS 谱还给出了在淀积较多的 Co 之后 (E_F 钉扎之后), 少量 Co 淀积引起的价带顶新出现的较斜的带尾逐渐变成有很陡的边的肩膀态, 这说明后淀积上的 Co 有可能落在先淀积的 Co 之上(尽管还是亚单层), 与图 8 的 $\text{Co } 2p_{3/2}$ 的变化相符. 由于淀积上的 Co 只与无序的表面缺陷相互作用, 所以 LEED 没有观察到重构的出现^[7].

四、讨 论

我们曾发现^[9], MoS_2 边缘面区域的成分较高的表面的价带谱以及 Mo 和 S 的芯能级峰位, 与适当低能离子择优溅射 (N^+ , 约 0.5 keV) 之后的 MoS_2 解理面的相应电子结构很相似, 例如整个价带谱相对于没有能带弯曲的完整解理面的价带谱向低结合能端移动了 0.3—0.4 eV, 表面缺 S 缺陷产生的受主表面态使得表面的 E_F 钉扎不动 (天然单晶 MoS_2 是 n 型半导体^[9]). 这说明这两类缺陷表面的能带是向上弯曲的, 弯曲量约为 0.3—0.4 eV 左右. 在淀积了一定的助催化剂 Co 之后, 这些表面的价带谱都向相反方向(高结合能端)移动了约 0.30—0.35 eV (包括各向异性的表面), 从而补偿了上述的能带弯曲量 (见图 9). 这表明淀积上的 Co 可以除去原来定域于 S 缺陷的受主表面态, 在 MoS_2 的禁带中产生新的表面态(非本征), 可以重新使 E_F 钉扎. 从离子溅射解理面上 Co 的淀积过程来看 (见图 5), 表面能带的各向异性对 E_F 的重新钉扎没有明显影响 (都上升了约 0.30—0.35 eV), 反映了各向异性的 MoS_2 表面上淀积 Co 以后, E_F 可能均变化到同一位置. 结合 Mo 和 S 的芯能级位移的变化 (图 6) 非常接近, 我们提出这一新的表面态有可能是定域于 Co 的非本征表面态. 这些结果说明, 适当淀积的助催化剂 Co 使得表面能带弯曲减小, 表面势垒下降以及表面功函数减小, 这是有利于提高催化速率的过程^[1]. 最初淀积 Co 使 MoS_2 表面 E_F 上升, 说明有部分电荷从 Co 转移到 MoS_2 表面上, 这与起始阶段淀积的 $\text{Co } 2p_{3/2}$ 低结合能端成分较为明显的结果是一致的.

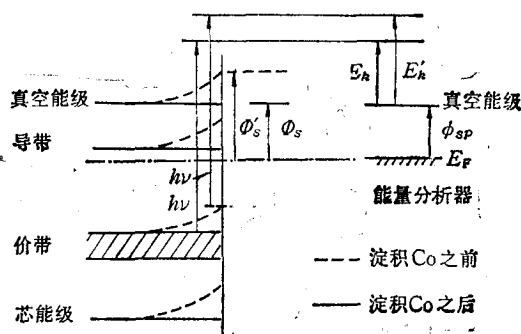


图 9 淀积 Co 前后表面能带弯曲的变化

随着 Co 淀积量的增加(包括 E_F 钉扎以后), 这两类表面的 Mo 和 S 的芯能级峰形都没有明显的改变. Chin 和 Hercules 在做实用 Co—Mo 催化剂的 XPS 分析中^[10], 曾发现 Co 成分的增加对 Mo 的硫化态没有影响. Topsøe 等人最近提出在这些 Co—Mo 催化剂表面上可能存在 “Co—Mo—S” 形式的活性相^[2]. 根据本文的实验结果, 我们提出

这种活性相可能是由于助催化剂 Co 原子落在 MoS₂ 边缘面上的表面缺陷形成的。按照 MoS₂ 的晶体结构^[9], 这种相的 Co—Mo 之间的相互作用可能很类似金属间化合物的键合类型。根据目前许多研究报道^[11,12], 这些金属间合金的芯能级峰位和形状相对于纯金属的情形没有明显变化, 而 E_F 附近占据的 d 电子态或未占据的空态分布的变化则比较显著, 并且这一过程电荷转移量并不很大, 主要的原因是由于各组成原子的波函数混杂引起的。在我们的 Co—Mo—S 系统中, 由于 Co 的淀积可能引起了价带结构的变化 (包括 E_F 以上和以下) 而不是电荷的大转移。根据 MoS₂ 缺陷表面与金属 Co 的功函数很接近 (约 5.0 eV)^[13,14], 按照有关合金相的实验和理论计算^[11], Co—Mo 能带之间的混杂更强, 造成 E_F 能级附近空态和占据态的密度分布有明显的提高, 我们观察到的受主表面缺陷态的改变和价带谱顶明显的带尾都有可能是这一因素造成的。从价带谱的变化过程中, 我们注意到整个价带谱没有一区域被明显减弱, 这是合金相研究中作为能带混杂的特征之一^[11]。加氢脱硫反应中带有 S 原子的杂环分子 (如 C₄H₄S), 除了具有明显的施主能力之外, 还有一定的受主作用 (如反 π 键空轨道)^[1]。因此目前催化理论认为, 催化剂 E_F 附近 d 电子定域占据态和空态的增强, 是有利于提高催化剂表面催化活性的^[1]。

至于在上述淀积 Co 过程中, UPS 价带谱和 Mo, S 芯能级 XPS 谱峰向高结合能方向的位移大小有差别 (前者约为 0.30—0.35 eV, 后者为 0.15—0.20 eV), Fuggle 等人认为这种现象主要是由于表面局域电子态的增加使得芯能级光电子动能相对增加^[15]。我们在前面讨论中已提出, 由于 Co—Mo 之间的类合金键合可能产生了定域于 Co 的较高的新表面态, 因此上述位移的差别定性上也反映了这种影响。

五、结 论

在 MoS₂ 边缘面区域的成分较高的单晶表面及离子溅射解理面上助催化剂过渡金属 VIII 族原子 Co 亚单层的淀积过程中, 淀积了某一亚单层的金属 Co, 使上述硫化物半导体表面的金属-半导体接触电子交换达到平衡, 再淀积上的 Co 对这种平衡已无影响, 说明有与先淀积上的 Co 有关的新的表面态存在。实验结果表明, 助催化剂 Co 的作用不是引起催化剂表面价态的变化, 而更可能的原因是: 一方面使催化剂表面功函数降低, 有利于电荷的交换; 另一方面价带结构以及 E_F 附近电子态分布的变化, 从而提高了催化剂表面的催化活性。

作者感谢与伍乃娟同志非常有益的讨论。

参 考 文 献

- [1] S. Harris, and R. R. Chianelli, *J. Catal.*, **86**(1984), 400.
- [2] H. Topsoe, Surface Properties and Catalysis by Non-Metals, edited by J. P. Bonnelle et al., (1983) by D. Reidel Publishing Company, 330.
- [3] O. Sørensen et al., *Applied Catalysis*, **13**(1985), 363.
- [4] J. Bachelier et al., *J. Catal.*, **87**(1984), 292.
- [5] 胡永军、林彰达、王昌衡、谢侃, 物理学报, **35**(1986), 50.
- [6] Y. Okamoto et al., *J. Phys. Chem.*, **84**(1980), 1833.
- [7] M. Henzler, Electron Spectroscopy for Surface Analysis, edited by H. Ibach, Springer-Verlag Berlin Heidelberg, New York, (1977), 117.
- [8] G. R. Castro and J. Kupperts, *Surf. Sci.*, **77**(1978), 647; *ibid.*, **123** (1982), 456.
- [9] R. Fivaz, *Helv. Phys. Acta*, **36**(1963), 1052.
- [10] R. L. Chin and D. M. Hercules, *J. Phys. Chem.*, **84**(1980), 2698.
- [11] John C. Fuggle et al., *Phys. Rev.*, **B27**(1983), 2145.
- [12] F. U. Hillebrecht et al., *Phys. Rev.*, **B27**(1983), 2179.
- [13] I. T. McGovern et al., *Surf. Sci.*, **46**(1974), 427.
- [14] H. B. Michaelson, *J. Appl. Phys.*, **48**(1977), 4729.
- [15] John C. Fuggle and D. Menzel, *Surf. Sci.*, **53** (1975), 21.

THE STUDIES OF THE INTERACTION BETWEEN THE PROMOTOR Co AND THE HIGHLY EDGED SURFACES OR ION SPUTTERED BASAL PLANE OF MoS₂ CRYSTAL

HU YONG-JUN LIN ZHANG-DA WANG CHANG-HENG XIE KAN

(Institute of Physics, Academia Sinica)

ABSTRACT

To elucidate the promotion action of cobalt on Mo sulfide catalysts, UPS, XPS and LEED have been applied to study the submonolayer deposit process of promotor metal Co on the active catalytic phase for Co-Mo catalyst—the highly edged surfaces and ion sputtered basal plane of MoS₂ crystal. At a certain submonolayer coverage of deposited Co, the new Co-correlated interface states could raise surface E_F to a new higher pinning position by about 0.30—0.35eV. So the surface barrier and work function for these catalytic active phases are decreased. The remarkable changes for electronic structure near E_F and the studies of LEED patterns reveal that the active phase Co—Mo—S, in which the Co—Mo bond appears to behave in much the same way as in the intermetallic bond, could be formed by locating the promotor Co at the surface disorder defects in edge sites.