

## Cu(111) 面 K-O 复合物的形成\*

朱 立 鲍世宁 徐亚伯 徐纯一

浙江大学物理系, 杭州 310027;

中国科学院表面物理国家重点实验室, 北京 100080

1991年3月13日收到

本工作对室温 Cu(111)面 CO, O<sub>2</sub> 和 K 的共吸附进行研究. 高分辨电子能量损失谱(HRE-ELS)的实验结果表明: 由于 K 的出现, 室温下 Cu 表面上可以有分子状态的 CO 存在. CO 与 K 在 Cu(111) 面上共吸附时, CO 分子中的 O 可以和 K 形成 “K-O” 复合物, “K-O” 复合物的形成与 K 在 Cu 表面上的状态有关. 只有在 K 覆盖度大于 0.04 时, K 原子出现退化化时, “K-O” 复合物才被观察到.

PACC: 7920H; 8265

### 一、引 言

近年来, 为了研究 K 对催化过程的催化机制, CO 和 K 在过渡金属表面的共吸附引起人们极大兴趣. 众多的研究工作<sup>[1-7]</sup>已在许多过渡金属表面上完成. 然而, 对于 CO 和 K 的相互作用模型, 仍未能得到肯定的回答.

对于在过渡金属表面的 K 对 CO 分子的影响, 实验上观察到的主要现象有以下几个方面: 1) C-O 振动频率的降低; 2)  $\omega$  分子脱附温度的升高; 3) CO 分子分解概率的增加. 对于这些实验现象的解释, 主要基于 Weimer 等人的  $sp^2$  杂化模型<sup>[8,9]</sup>和 Eberhardt 的直接作用模型<sup>[10]</sup>. 而对 Cu(111) 表面 CO 和 K 的共吸附的研究表明, Lackey 等人<sup>[11]</sup>根据 Cu(110) 表面 CO 和 K 共吸附的研究结果, 提出 CO 和 K 形成复合物的可能性. 而 Solymosi 等人<sup>[12]</sup>用热脱附 (TDS) 作了进一步的研究, 他们认为 K 的作用并不是与 CO 分子形成盐类, 而是使 CO 分子分解, 形成 K-O 复合物. 了解 Cu(111) 表面上 K-O 复合物的形成有益于确定 CO 和 K 的相互作用模型. 因此对 Cu(111) 表面 CO 和 K 的共吸附作进一步研究是必要的.

本工作通过对 Cu(111) 面, CO 和 K 以及 O<sub>2</sub> 和 K 共吸附的研究, 在实验上证实 K-O 复合物的形成.

### 二、实 验

实验工作是在 L-H 公司生产的 ELS-22 型高分辨能量损失谱仪上进行的. 样品

\* 国家自然科学基金资助的课题.

经机械、化学抛光后，在真空室中经离子剥离和退火后得到清洁有序的表面。表面的清洁有序经 HREELS 和低能电子衍射 (LEED) 检验。系统的本底真空度好于  $5 \times 10^{-11}$  Torr。K 通过加热商品 K 源蒸发到样品上。K 的表面覆盖度通过测量蒸 K 后功函数的变化得到。高纯 CO 气体 (99.9%) 经漏阀导入，暴露量由  $B-A$  规测定。HREELS 的入射电子能量为 5eV，从样品上得到的信号分辨率为 12meV。

### 三、结果与讨论

图 1 和图 2 是 Cu(111) 表面上覆盖 0.08 层 K 后分别在 150 和 300 K 吸附 CO 分子以后的 HREELS。由图 1 可以看到：与在 Ni, Ru, Fe 表面上一样<sup>[4-7]</sup>，由于 K 的存在，C-O 伸缩振动频率下降，在 Cu(111) 面上与 C-O 伸缩频率有关的损失峰出现在 193meV 处远低于 CO 在清洁 Cu 表面上的结果。随着 CO 的继续吸附，此峰逐渐变大，而峰位向高损失能量方向移动。在 CO 暴露量大于 0.2L 后此峰逐渐趋近于饱和，随之在 255meV 处又出现新的能量损失峰，该损失峰的位置已接近于 CO 在清洁 Cu(111) 面上吸附时的结果。当 CO 暴露量继续增大，255meV 处损失峰的强度也跟着增大，直至 CO 暴露量达到 5L 时才趋近饱和。在 CO 暴露过程中，193 和 255meV 处的两个损失峰位都向高损失能量方向移动。饱和时分别位于 218 和 258meV。它们代表受 K 强相互作用和弱相互作用下 CO 分子的 C-O 伸缩振动。损失峰位向高损失能量方向移动 (即 C-O 的增强) 反映 CO 分子数目增加后，K 对每一个 CO 分子的影响减弱。

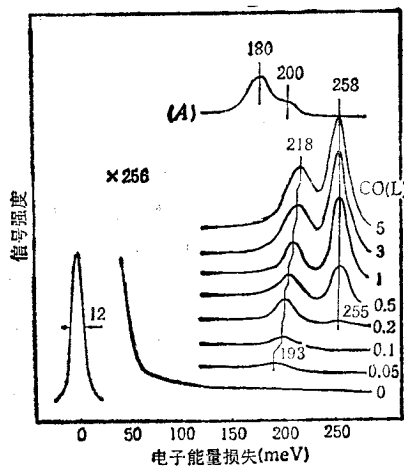


图 1 150K 时 CO 在  $\theta_K = 0.08$  的 Cu(111) 表面上吸附的 HREELS

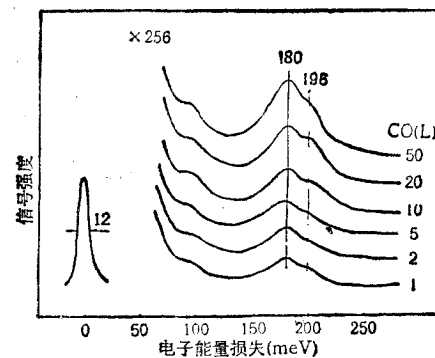


图 2 300K 时 CO 在  $\theta_K = 0.08$  的 Cu(111) 表面上吸附的 HREELS

当衬底温度升到 200K 以上后 (见图 1 谱 (A))，位于 258meV 处的损失峰完全消失，表明受 K 弱作用下的 CO 分子的吸附状态与它在清洁 Cu 面上吸附时相似，因而它的脱附温度几乎与 CO 分子在清洁 Cu(111) 面上吸附时相同。随着样品温度的升高，位于 218meV 处的损失峰的强度变小，它的损失能量位置降低到 200meV 左右，表明在衬底温度升高时，受 K 强相互作用的 CO 分子部分脱附后仍有一定数量的 CO 吸附在 Cu(111)

表面上,由于 CO 分子数目减少,因此每个 CO 分子与 K 的相互作用增强, C-O 伸缩振动频率下降。CO 分子数目减少后,与 C-O 伸缩振动相关的能量损失峰位与 CO 低暴露量时的结果相一致。

衬底温度升高后,另一个同样显著的变化是在损失能量更低的位置 (180meV) 上出现一个新的损失峰。几乎相同的结果也可以从室温下 CO 在相同的表面上吸附时得到(见图 2)。接近 200meV 处损失峰的存在表明,在室温下 CO 可以在有 K 的 Cu(111) 面上以分子状态存在,这是一种受 K 强相互作用的状态。180meV 处的损失峰是否联系着另外一种受 K 更强作用的 CO 分子吸附状态呢? Heskett 等人<sup>[3]</sup>在 CO + K/Cu(100) 系统中也观察到相类似的损失峰,他们认为它联系着一种新的 CO 吸附态,但也不排除其它的可能性。为了确定该损失峰的本质,我们进行了 O 和 K 在 Cu(111) 面上共吸附的 HREELS 研究。其结果如图 3 所示: 200meV 处与 CO 分子 C-O 伸缩振动有关的能量损失峰不再被观察到,只有两个损失峰分别位于 61 和 180meV。180meV 处的损失峰在 K 和 O 共吸附时存在表明,它是一个联系着 CO 吸附态的假定应该排除。与 O 原子在衬底上振动有关的损失峰位于 61meV。180meV 处的损失峰只有在有 K 表面上才出现表明,它联系着 K-O 复合物中的一种振动频率。因此关于 CO + K/Cu(111) 和 CO + O<sub>2</sub>/Cu(111) 共吸附系统的 HREELS 研究进一步证实, Solymosi 等人提出的 CO 分子在金属表面上可以与 K 形成 K-O 复合物的推断。

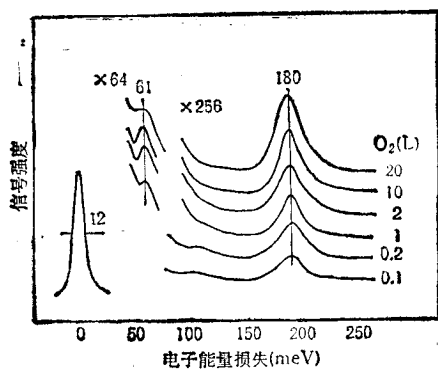


图 3 O 和 K 在 Cu(111) 表面上吸附的 HREELS  
T = 300K;  $\theta_K = 0.08$

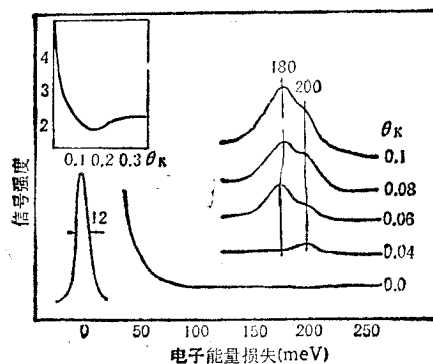


图 4 室温下, 200L CO 在不同 K 覆盖度的 Cu(111) 面上吸附的 HREELS

图 4 是室温下, 200L CO 在不同 K 覆盖度的 Cu(111) 面上吸附时的 HREELS。除了室温下 CO 分子不在清洁 Cu 表面上吸附而没有观察到损失峰外, 在不同 K 覆盖度的 Cu(111) 表面上暴露 CO 后都可以观察到 200meV 处的损失峰, 随着 K 覆盖度的增加, 它的强度也随之增大, 表明 K 覆盖度增大后, 受 K 强相互作用的 CO 吸附位的增多。而 180meV 处与 K-O 复合物有关的损失峰在  $\theta_K \leq 0.04$  时并未被观察到, 它只出现在 K 覆盖度较大时。这表明 K-O 复合物的形成是与 K 在 Cu 表面上的覆盖度有关。对于 K 在金属表面上的沉积, 理论与实验都有研究<sup>[13-15]</sup>, 一般认为 K 在表面上覆盖度较小时, 表面 K 的电子轨道与衬底原子的电子轨道互相重叠, 发生电子轨道杂化, 形成某种形式的化学键。电子密度在交界处增大使得 K 原子的电荷分布出现极化, 随着 K 覆盖度的增加, 功

函数值表现为线性减小(见图4左上曲线)。当K覆盖度进一步增大时( $\theta_K \geq 0.04$ ),功函数值的变化就偏离线性,而逐渐趋近于纯金属K的功函数值。功函数值随K覆盖度的变化偏离线性,表明退极化的出现,即K的状态向原子状态过渡。从K-O复合物的形成与Cu面上K覆盖度的关系看,不同覆盖度的K的化学状态是不一样的。CO只与处于退极化状态的K相互作用形成K-O复合物,而不与极化状态的K形成K-O复合物。

感谢中国科学院表面物理国家重点实验室王昌衡、张清哲同志在实验技术上给予的大力帮助。

- [1] D. Heskett, E. W. Plummer, R. A. dePaola and W. Eberhardt, *Phys. Rev.*, **B33**(1986), 5171.  
 [2] J. E. Crowell and G. A. Somorjai, *Appl. Surf. Sci.*, **19**(1984), 73.  
 [3] D. Heskett, I. Strathy, E. W. Plummer and R. A. dePaola, *Phys. Rev.*, **B32**(1985), 6222.  
 [4] L. J. Whitman and W. Ho, *J. Chem. Phys.*, **83**(1985), 4808.  
 [5] H. P. Bonzel and H. J. Krebs, *Surf. Sci.*, **117**(1982), 639.  
 [6] J. Paul, *Surf. Sci.*, **224**(1989), 348.  
 [7] M. D. Alvey, A. M. Lanzillotto and J. T. Yates, Jr., *Surf. Sci.*, **177**(1986), 278.  
 [8] J. J. Weimer, E. Umbach and D. Menzel, *Surf. Sci.*, **155**(1985), 132.  
 [9] J. J. Weimer, E. Umbach and D. Menzel, *Surf. Sci.*, **159**(1985), 83.  
 [10] W. Eberhardt, F. M. Hoffmann, R. A. dePaola, D. Heskett, I. Strathy, E. W. Plummer and H. R. Moser, *Phys. Rev. Lett.*, **54**(1985), 1856.  
 [11] D. Lackey, M. Surman, S. Jacobs, D. Grider and D. King, *Surf. Sci.*, **152/153**(1985), 513.  
 [12] F. Solymosi and A. Berko, *Surf. Sci.*, **201**(1988), 361.  
 [13] Ru-qian Wu, Kai-lai Chen and Ding-sheng Wang, *Phys. Rev.*, **B38**(1988), 3180.  
 [14] G. Broden and H. P. Bonzel, *Surf. Sci.*, **84**(1979), 106.  
 [15] 李海洋、朱立、徐亚伯、蔡连珍, *物理学报*, **40**(1991), 625.

## FORMATION OF K-O COMPLEXES IN COADSORPTION OF CO AND K ON Cu(111) SURFACE

ZHU LI BAO SHI-NING XU YA-BO XU CHUN-YI

Department of Physics, Zhejiang University, Hangzhou 310027;

Laboratory of Surface Physics, Academia Sinica, Beijing 100080

(Received 13 March 1991)

### ABSTRACT

CO, O and K coadsorption on Cu(111) at room temperature was investigated using high resolution electron energy loss spectroscopy (HREELS). The experimental results show that CO can adsorb on Cu(111) surface precovered with K at room temperature and coadsorption of CO and K produce the K-O complexes. The K-O complexes can form only from the depolarized K at higher K coverage ( $\theta_K > 0.04$ ).

PACC: 7920H; 8265