甲酸在轻微氧化的 Nb(110) 表面吸附的 HREELS 研究*

汪寅生 魏绪明 田志坚 翟润生**

(中国科学院大连化学物理研究所催化基础国家重点实验室, 大连 116023)

牛窪孝 佐藤啓一

庄叔贤

(日本三菱化学株式会社, 东京)

(中国科学技术大学化学物理系, 合肥 230026)

摘要 用高分辨电子能量损失谱(HREELS)研究了甲酸在轻微氧化的 Nb(110) 表面(O/Nb 原子比=0.2)上的吸附与分解, 提出了相应的表面反应模式. 140 K 时, 低暴露量的甲酸在该表面解离生成甲酸根(HCOO), 生成的甲酸根以单齿形式键合在 Nb 上, 同时也有少量甲酸分解生成吸附态的 CO; 高暴露量时则生成多层物理吸附的固体甲酸. 升温至 ~190 K, 物理吸附的甲酸脱附, 此时的表面为单齿键合的 HCOO 和 CO 所覆盖. 温度升至 250~300 K 时, HCOO 的吸附态由单齿式转变成桥式, 同时表面吸附的 CO 分子消失. 升温过程的 HREELS 表明 HCOO 的分解导致了 Nb 的氧化. 暴露量较高时表面的甲酸根比较稳定以致于在 540 K 的高温时仍不完全分解.

关键词 甲酸吸附 Nb(110)表面 HREELS

氧化铌因其特有的表面性质可用作催化剂载体和促进剂, 并对许多催化反应显示出高活性^[1]. 但目前对铌及其氧化物的表面性质的研究却很少. 甲酸作为探针分子, 在一系列清洁的及氧预吸附的过渡金属和 IB 族金属表面上的吸附与分解已进行过广泛的研究. 在大多数过渡金属表面上, 低温时甲酸以分子形式吸附, 吸附的甲酸在升温过程中部分分解成吸附态的 HCOO. 预吸附氧能增加表面的 Bronsted 碱性, 从而使 Pt(111) 表面吸附的甲酸分解生成甲酸根的量增加 7 倍^[2], 预吸附氧也增强了 HCOO 的稳定性从而提高其分解温度. 预吸附氧的存在还使 Ag(110)^[3] 等不活泼金属表面也可在低温时使甲酸解离生成 HCOO. 本文报道了甲酸在部分氧化的 Nb(110) 上的低温吸附及升温过程中的 HREELS 结果.

1 实验

实验在德国 Leybold-Heraeus 公司生产的 ELS-22 高分辨电子能量损失谱仪上进行, 仪器

1996-01-22 收稿, 1996-05-14 收修改稿

* 国家自然科学基金资助项目

** 联系人

分辨率为 $80 \sim 120 \text{ cm}^{-1}$, 分析室基压为 $(1 \sim 3) \times 10^{-8} \text{ Pa}$. HREELS 操作时初始入射电子束能量为 5 eV , 入射方向为 60° , 镜面反射方向检测电子. 单晶表面的处理过程为反复进行 Ar^+ 刻蚀及约 1200 K 退火, 直到 AES(Auger 电子能谱)和 HREELS 检测不到除氧以外的其他杂质. 由于 Nb 单晶体相中溶解的氧只有加热到 2000 K 以上才能完全清除, 可是我们的电阻加热装置最多只能达到 1200 K , 故不可能获得无氧的清洁表面. 但在固定操作条件下, 可以获得一个达到稳定组成和结构的低氧有序表面. 此时 LEED 花样为带有重点的 (1×1) 结构, AES 分析得到表面的 O/Nb 原子比为 0.2 . 我们将这一稳定的有序表面作为我们研究的起点, 文中亦称“清洁”表面. 甲酸经多次冷冻-抽除-融化处理后由泄漏阀引入真空室, 其暴露量以 L 计 ($1 L = 1.33 \times 10^{-4} \text{ Pa} \cdot \text{s}$). 升温的 HREELS 实验是这样进行的: 用电流加热样品至预定温度并在该温度保持 30 s , 然后再冷却至液氮温度录谱.

2 结果与讨论

2.1 甲酸在 Nb(110)上低温吸附的 HREELS

图 1 示出了低温下不同暴露量的甲酸在“清洁”表面上吸附的 HREELS. 在暴露量为 $0.05 L$ 时, 在 $560, 1240$ 和 1600 cm^{-1} 有比较强的损失峰出现, 而在 $944, 1840, 2464$ 和 2848 cm^{-1} 处出现了弱峰. 其中 560 cm^{-1} 的峰为我们“清洁”所固有的声子峰. 金属表面的 HCOO 通过氧原子与表面有 3 种键合方式^[2-4], 即具有 C_{2v} 对称性的双齿式和桥式及具有低对称性的单齿式构型:

经验上, 根据 X-射线晶体结构和红外光谱对有机金属化合物分析的结果^[5] 人们认为这 3 种构型可通过 OCO 伸缩振动的反对称和对称模式的频率差 $\Delta = \nu_{\text{as}}(\text{OCO}) - \nu_{\text{s}}(\text{OCO})$ 的大小来区别. 实验证明, 双齿、桥式和单齿构型的 Δ 值分别为 < 80 , ~ 200 和 $\sim 300 \text{ cm}^{-1}$. 因受表面偶极选择定则^[6] 的限制金属表面的桥式甲酸根的 $\nu_{\text{as}}(\text{OCO})$ 振动往往观察不到, 此时 HCOO 是否是桥式构型可以从观察到的 $\nu_{\text{s}}(\text{OCO})$ 的频率和自由 HCOO 离子的伸缩振动频率是否相近而加以判断. 表 1 和表 2 分别示出了 HCOO 和 HCOOH 在不同金属晶面上的振动频率及其归属. 相互比较可知, 1240 和 1600 cm^{-1} 的峰分别代表了 HCOO 在 Nb(110) 面上的单齿式键合的 $\nu_{\text{s}}(\text{OCO})$ 和 $\nu_{\text{as}}(\text{OCO})$ 的特征振动. 而位于 944 和 2464 cm^{-1} 的弱肩峰则分别归属于 $\delta(\text{OH})$ 和 $\nu(\text{OH})$ 的损失峰, 说明有少量的甲酸分子吸附于表面, 其 $\nu(\text{C}-\text{O})$ 和 $\nu(\text{C}=\text{O})$ 特征振动分别被 HCOO 的 $\nu_{\text{s}}(\text{OCO})$ 和 $\nu_{\text{as}}(\text{OCO})$ 所掩盖. 而位于 1840 cm^{-1} 的肩峰可归属为吸附的 CO 分子的伸缩振动, 表明此时表面的 HCOO 有少量分解.

表 1 自由 HCOO⁻及 HCOO⁻在一些金属表面上的振动及其频率/cm^{-1a)}

模式	HCOO ^[7]	Al(111) ^[4]	Pt(111) ^[2]		Nb(110) [*]	
		(桥式)	(单齿式)	(桥式)	(单齿式)	(桥式)
$\nu(\text{M-O})$	—	450	—	—	—	—
$\delta(\text{OCO})$	772	765	780	780	—	—
$\pi(\text{CH})$	1 073	—	—	—	—	1 056(1 040)
$\nu_s(\text{OCO})$	1 366	1 380	1 290	1 330	1 232	~1 312
$\delta(\text{CH})$	1 377	—	—	—	—	—
$\nu_{as}(\text{OCO})$	1 567	—	1 620	—	1 640	1 584
$\nu(\text{CH})$	2 841	2 975	2 920	2 920	2 880(2 920)	2 880(2 920)

表 2 甲酸晶体及甲酸分子在不同金属表面上的振动及其频率/cm^{-1a)}

模式	HCOOH ^[8]	HCOOH ^[9]	$\beta\text{-HCOOH}$ ^[10]	Al(111) ^[4]	Pt(111) ^[2]	Nb(110) [*]
	(单聚体)	(二聚体)	(晶 体)			
晶格振动	—	—	232	250	250	256
$\delta(\text{OCO})$	636	697	720	735	715	720~760
$\delta(\text{OH})$	636	917	947	980	970	944
$\pi(\text{CH})$	1 033	1 050	1 078	—	—	—
$\nu(\text{CO})$	1 105	1 218	1 248	1 245	1 235	1 200
$\delta(\text{CH})$	1 387	1 365	1 378	—	—	1 392
$\nu(\text{C=O})$	1 770	1 745	1 620	1 720	1 720	1 680
$\nu(\text{OH})$	3 570	3 110	2 540	2 620	~2 900	~2 640
$\nu(\text{CH})$	2 943	2 957	2 960	2 990	2 944	2 920

a)表中 ν 为伸缩, δ 为面内弯曲或变形, π 为面外弯曲,*为本研究结果

当甲酸暴露量增至 0.25 L 时,相应于 $\delta(\text{OH})$ 和 $\delta(\text{CH})$ 的 944 和 1 328 cm⁻¹的肩峰强度增强,说明以分子态吸附的甲酸的量增加. 当甲酸暴露量为 0.75 L 时,谱图发生了强烈变化: 944 cm⁻¹处的峰明显增强从而成为谱中的主峰之一,1 328 cm⁻¹处的肩峰增强并位移到 1 360 cm⁻¹处. 由图可以看出,随甲酸暴露量的增加,甲酸根振动峰逐渐消失,这归因于这些振动模式逐渐为甲酸覆盖层所屏蔽,表明酸层处在甲酸根层之上. 当暴露量增至 10 L 时,出现了 256 cm⁻¹处甲酸分子的晶格振动,表明此时的表面已全为固体甲酸分子所覆盖. 这也体现于表征 $\nu_s(\text{OCO})$ 和 $\nu_{as}(\text{OCO})$ 的 1 216 和 1 640 cm⁻¹的振动峰分别位移到 1 200 和 1 680 cm⁻¹. 在图 1 (c,d)中,位于 1 360~1 392 cm⁻¹的峰在甲酸暴露量较高时出现并且伴随 $\delta(\text{OH})$ 而同步增长,故只能归属为甲酸分子的 $\delta(\text{CH})$ 振动.

2.2 升温对 Nb(110)上甲酸吸附层的影响

2.2.1 低甲酸暴露量的表面 图 2 示出了 140 K 时暴露了 0.5 L 甲酸的 Nb(110)表面不同温度时的 HREELS. 图 2(a)的峰形与图 1(b)相似,表明表面吸附物种为 HCOO⁻,同时伴有少

图 1 140 K 时不同暴露的 HCOOH 在 Nb(110)表面上吸附时的 HREELS

图 2 140 K 时暴露了 0.5 L 甲酸的 Nb(110) 表面
不同温度脱附再冷却至 140 K 时的 HREELS

处出现了弱峰。为了便于比较,我们同时列出了室温(298 K)时暴露了 5 L 甲酸时的 Nb(110) 表面的 HREELS, 示于图 3。比较图 2(e) 和图 3, 可以发现低温时暴露 0.5 L 甲酸升温至 340 K 的 HREELS 结果与室温时暴露了 5 L 甲酸的 HREELS 结果非常相似。当温度升至 440 K 时, 原来位于 1304 cm^{-1} 的峰转变为 1328 cm^{-1} 处的弱峰, 表明表面 HCOO 的量已很少; 而这时 $720, 960\text{ cm}^{-1}$ 处的峰进一步增强。根据我们对 Nb(110) 表面氧化的研究¹⁾, 我们把 $960, 720\text{ cm}^{-1}$ 的峰分别归属为表面氧化铌中 Nb—O 和 Nb—O—Nb 伸缩振动, 图 4 示出了 Nb(110) 表面氧化过程中的 HREELS 结果。当氧暴露量为 2 L 时, 出现了 944 cm^{-1} 的损失峰, 同时有 720 cm^{-1} 处肩峰的出现; 当暴露量增至 100 L 时, 两峰同时增强而成为谱中的强峰。相互比较可以发现, 甲酸的离解导致了 Nb(110) 表面的氧化。这与 Al(111)^[7] 表面甲酸吸附的结果一致。

2.2.2 高甲酸暴露量的表面

图 5 示出了暴露了 10 L 甲酸的 Nb(110) 表面随温度变化的 HREELS。图 5(a) 为一含有序固体甲酸覆盖层的特征谱。195~440 K 间的谱图变化与低暴

量的甲酸分子吸附。加热至 160 K, 谱图未见明显变化。温度升至 190 K 时, 位于 944 cm^{-1} 处的 $\delta(\text{OH})$ 振动峰彻底消失, 表明吸附的分子甲酸已完全脱附, 表面为 HCOO 所覆盖。位于 1232 和 1640 cm^{-1} 的峰的出现表明此时的甲酸根以单齿键合在表面上, 而位于 1824 cm^{-1} 的 CO 分子振动峰 $\nu(\text{CO})$ 的出现则说明有分解产物 CO 存在。升温到 240 K 时, 原来位于 1232 cm^{-1} 处的 $\nu_s(\text{OCO})$ 峰向高频方向位移到 1296 cm^{-1} , 而 1640 cm^{-1} 处 $\nu_{as}(\text{OCO})$ 峰的强度相对于 $\nu_s(\text{OCO})$ 峰则有所下降, 表明此时 HCOO 吸附态中开始出现桥式构型。同时 $\nu(\text{CO})$ 的特征峰消失, 说明表面已没有吸附的 CO 分子。而 1056 cm^{-1} 处新出现的弱峰可归属为 HCOO 中的 $\pi(\text{C—H})$ 变形振动。HCOO 的红外光谱研究^[6] 表明 1070 cm^{-1} 处 $\pi(\text{C—H})$ 峰的强度只有 $\nu_s(\text{OCO})$ 强度的 6%。进一步加热至 340 K 引起原来位于 1632 cm^{-1} 处的振动基本消失而成为位于 1584 cm^{-1} 处的极弱峰, 并且在 1304 cm^{-1} 处出现强峰, 这正是典型的桥式吸附的 HCOO 的 $\nu_s(\text{OCO})$ 峰; 同时 960 和 720 cm^{-1}

图 3 “清洁” Nb(110) 表面的 HREELS(a)
(a); 5 L HCOOH 吸附后 Nb(110) 表面的 HREELS(b)

图 4 室温下不同氧暴露量的 Nb(110) 表面的 HREELS

图 5 140 K 时暴露了 10 L 甲酸的 Nb(110) 表面不同温度脱附再冷却至 140 K 时的 HREELS

露量时的变化十分相似。195 K 的 HREELS 表明绝大多数分子甲酸已脱附, 表面主要是单齿键合的 HCOO 和少量的 CO 分子, 这与文献[2]报道的甲酸分子的脱附温度为 170 K 一致。265 K 时原先处于 1248 cm^{-1} 处的峰位移到 1312 cm^{-1} , 后者正是桥式结构的 HCOO 的 $\nu_s(\text{OCO})$ 的特征振动峰, 表明此时吸附的 HCOO 中开始出现桥式构型。同时, CO(a) 的 $\nu(\text{CO})$ 特征振动消失。与低暴露量甲酸吸附不同的是, 在升至 340 K 时表征单齿 HCOO 吸附的 $\nu_{\text{as}}(\text{OCO})$ 的 1640 cm^{-1} 峰并没有消失, 而只在 1584 cm^{-1} 处出现了肩峰, 表明此时表面的 HCOO 为单齿和桥式的混合构型。这可能是因为表面的 HCOO 的量比较多, 由于空间位阻效应, HCOO 在尽可能采取桥位吸附的同时也采取单齿式吸附。另外, 即使温度升至 540 K (图中没有示出), $1312, 1640\text{ cm}^{-1}$ 的峰仍然没有消失, 表明此时表面的甲酸根仍没完全分解, 和图 2 相比较也说明了暴露量较高时表面的甲酸根比较稳定。

综合上述, 我们可为甲酸在 Nb(110) 上的吸附与分解给出如下的表面化学反应模式:

(1) 吸附时, 当甲酸的暴露量较低时, 甲酸部分离解生成甲酸根, 甲酸根有少量离解生成 CO 吸附于表面。随暴露量的增加, 吸附的分子甲酸的量增加并覆盖于甲酸根表面。

(2) 热分解过程中, 当温度升至 190 K 时, 分子甲酸脱附同时有甲酸根解离生成 CO 吸附于表面; 250~300 K 间, 吸附态的 CO 分子消失; 同时甲酸根在表面由单齿式吸附转变为桥式吸附。

(3) 甲酸根的分解导致了 Nb(110) 表面的氧化。

(4) 暴露量较高时表面的甲酸根比较稳定以致于到 540 K 也不能完全分解。

参 考 文 献

- 1 Pittman R, Bell A T. Raman studies of the structure of $\text{Nb}_2\text{O}_5/\text{TiO}_2$. J Phys Chem, 1993, 97:12 178~12 185
- 2 Avery N R. Adsorption of formic acid on clean and oxygen covered Pt(111). Appl Surf Sci, 1981, 11/12:774~783
- 3 Sexton B A, Madix R J. A vibrational study of formic acid interaction with clean and oxygen-covered silver(110) surfaces. Surf Sci, 1981, 105:177~195
- 4 Crowell J E, Chen J G, Yates J T Jr. A vibrational study of the adsorption and decomposition of formic acid and surface formate on Al(111). J Chem Phys, 1986, 85:3 111~3 122
- 5 Nakamoto K. Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds, 4th ed. New York: John Wiley & Sons Inc, 1986. 231~232
- 6 Ibach H, Mills D L. Electron Energy Loss Spectroscopy and Surface Vibrations, 2nd ed. New York: Academic, 1982. 12~15
- 7 Ito K, Bernstein H J. The vibrational spectra of the formate, acetate and oxalate ions. Can J Chem, 1956, 34:170~178
- 8 Millikan R C, Pitzer K S. Infrared spectra and vibrational assignment of monomeric formic acid. J Chem Phys, 1957, 27: 1 305~1 308
- 9 Millikan R C, Pitzer K S. The infrared spectra of dimeric and crystalline formic acid. J Am Chem Soc, 1958, 80:3 515~3 521
- 10 Mikawa Y, Brasch J W, Jakobsen R J. Infrared spectra and normal coordinate calculation of crystalline formic acid. J Mol Spectr, 1967, 24:314~329