

碘乙醇在 Ni(100)表面的化学热反应

赵清^{1,2*} 张慧敏¹ Francisco Zaera²¹北京理工大学理学院物理系, 北京 100088; ²Department of Chemistry, University of California, Riverside, California 92521, USA

摘要 利用热脱附(TPD)实验和 X 射线光电子能谱(XPS)研究了碘乙醇在 Ni(100)表面的吸附和热反应过程. 实验结果表明, 碘乙醇在 100 K 温度下以两种分子的形式吸附在 Ni(100)的表面, 既有碘原子端的吸附也有碘原子端和羟基端同时吸附在表面. 热分解反应发生在 140 K, 伴有少量的乙烯和水产生. 碘乙醇在 150 K 经过 C—I 键断裂形成—O(H)CH₂CH₂—和羟乙基两种中间产物. 在 160 K 温度下—O(H)CH₂CH₂—脱去氢形成—OCH₂CH₂—氧金属环. 中间产物经过进一步分解氧化反应分别在 210 和 250 K 产生乙醛, 一部分乙醛从表面脱出, 而其余的则分解成氢气、水和 CO.

关键词: 碘乙醇, 热脱附(TPD), Ni(100)

中图分类号: O642

Chemical Thermal Decomposition of 2-iodoethanol on Ni(100)

ZHAO, Qing^{1,2*} ZHANG, Hui-Min¹ ZAERA, Francisco²¹ Department of Physics, College of Science, Beijing Institute of Technology, Beijing 100088, P. R. China;² Department of Chemistry, University of California, Riverside, California 92521, USA

Abstract The temperature-programmed desorption (TPD) and X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) were used to study the adsorption and thermal decomposition of 2-iodoethanol on clean Ni (100). The results show that 2-iodoethanol adsorbs molecularly at 100 K in two ways, either just by iodine atom or by both iodine and hydroxyl ends of the molecule. A thermal decomposition starts around 140 K with the production of small amounts of ethylene and water. The bulk of the 2-iodoethanol decomposes at about 150 K *via* a carbon-iodine scission to form —O(H)CH₂CH₂— and 2-hydroxyethyl intermediates. Around 160 K the —O(H)CH₂CH₂— dehydrogenates to an oxametallacycle species (—OCH₂CH₂—). The two intermediates further decomposes to acetaldehyde, at around 210 K and above 250 K, respectively, and some of the acetaldehyde desorbs while the rest decomposes to hydrogen and carbon monoxide.

Keywords: 2-iodoethanol, TPD, Ni(100)

随着复杂化催化过程的研究与发展, 催化的重点已经转移到怎样改进选择性催化^[1]. 如果催化反应在生成目标产物的过程中具有极高的可选择性, 那么这个过程将节省原料, 减少对费用昂贵且难度大的分离过程的需求, 减少废气, 从而降低污染. 在分子水平控制催化剂的选择反应是催化领域一个极具挑战性的研究方向^[2]. 工业生产中已经意识到选择性催化的问题, 突出表现在碳氢化合物的氧化, 因

为大多数的热反应都产生了水和 CO^[3-4]. 对非完全氧化过程的选择可以通过分子动力学的控制完成, 前提是充分认识表面化学反应机理^[2-5]. 本文研究了碘乙醇在 Ni(100)表面的化学热反应过程.

在用卤素碳氢化合物制备一系列表面中间产物(如烷基^[6-7]、碳烯^[8-9]、乙烯基^[10-11]、烯丙基^[12-13]和氧金属环^[14-15]等)的经验基础上, 选择碘乙醇作为制备氧金属环的表面中间产物. 采用碘乙醇的前提是, 碳-卤素

Received: April 5, 2006; Revised: June 14, 2006. *Correspondent, E-mail: qzhaoyuping@163.com; Tel/Fax: +8610-68948149.

美国能源部基础能源科学及北京理工大学(BIT-UBF-200507A4225)资助项目

键,尤其是碳-碘键很脆弱易于被吸收物质激活,并且产生的卤素对继续进行的化学反应影响不大^[6, 16-17]. 在本文的工作中我们发现实际上很大一部分碘乙醇可以转化成相应的金属环,对含有羧乙基和乙烯基中间产物的研究是很有意义的.

1 实验条件

本研究是在气压低于 1.3×10^{-8} Pa, 配有热脱附 (TPD) 和 X 射线光电子能谱 (XPS) 的超高真空 (UHV) 系统中完成的. TPD 可同时记录 15 个质量的原子团随温度变化的数据, 以 $10 \text{ K} \cdot \text{s}^{-1}$ 的速率线性升温. 镍单晶被固定在质谱仪探测器前 1 mm 位置.

XPS 光谱仪采用铝靶, 分辨率为 1.2 eV. 以 Cu 的 $2p_{3/2}$ (932.7 eV), Ni 的 $2p_{3/2}$ (852.65 eV), 和 Ni 的 $3p_{3/2}$ (66.2 eV) 为标准作能量校正.

样品表面清洁是经过氧化和氦离子轰击单晶表面三次以上, 直至 XPS 探测不到杂质. 气体的剂量以 Langmuirs ($1 \text{ L} = 1.33 \times 10^{-4} \text{ Pa} \cdot \text{s}$) 为单位.

2 结果与讨论

图 1a 是 100 K 时 8.0 L 碘乙醇吸附在干净的 Ni(100) 表面热脱附后得到的 TPD 吸收谱. 在 190 K 乙烯脱出; 在 210 K 有乙醛、乙烯、乙醇、碘乙醇放出, 在 250 K 和 400 K 之间乙醛脱出, 在 380 K 有 CO 脱出. 另外, 水的脱出在 160 K 达到高峰后持续脱出至 400 K, 氢气脱出主要在三个温度区: 300、370 和 420 K. 碘乙醇分子脱出发生在 210 K, 并随着碘乙醇吸附量的增加还没有达到饱和状态, 说明它对应的是多层分子碘乙醇.

图 1b 是 8.0 L 碘乙醇在预先吸附 50 L 氢气的 Ni(100) 表面的 TPD 结果. 和干净镍表面相比, 这里碳氢化合物的产生发生在 210 K, 表明预先沉积的氢气抑制了乙烯和乙醛的放出, 而在干净 Ni(100) 表面上, 则是在 180 K 和 300 K 产生. 此外, 乙醇的脱出在较低的温度下就开始了, 它的增加使乙烯、乙醛和 CO 的产量减少. 在碘乙醇吸附剂量较低时 (0.5 L), 乙烯和乙醛在高温 ($>300 \text{ K}$) 便已经开始产生, 而在干净表面 (未提供图) 则需要吸附 2.0 L 碘乙醇才开始产生. 但是, 在吸附剂量较高时, 乙烯和乙醛的产生又受到了抑制. 图 1c 是 8.0 L 碘乙醇在预先吸附 0.1 L 氧气的 Ni(100) 表面的 TPD 结果, 和干净的镍表面相比, 主要变化是乙烯、乙醇、乙醛和 CO 在 210 K 的产量大幅增加. 和干净的镍表面一样, 在

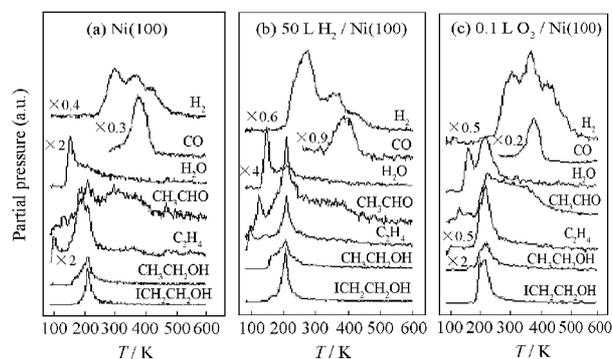


图 1 100 K 时 8.0 L 碘乙醇分别吸附在不同的 Ni(100) 表面后, 热脱附得到的 TPD 吸收谱

Fig.1 TPD spectra after 8.0 L exposures of 2-iodoethanol at 100 K

a) on clean Ni(100), b) 50 L H_2 pre-dosed Ni(100),
c) 0.1 L O_2 pre-dosed Ni(100); $1 \text{ L} = 1.33 \times 10^{-4} \text{ Pa} \cdot \text{s}$

温度高于 250 K 的范围内, 有大量的乙醛产生, 但是 180 K 产生的乙烯却受到抑制 (和预先吸附氢气的表面一样). 这三种不同条件的表面上氢气在高温的表现基本上类似.

图 2 是在预先吸附 50 L D_2 的 Ni(100) 表面上吸附 5.0 L 的 $\text{ICH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ 的 TPD 结果. 左图是分子量为 31、32、33、45、46、47 amu 的原始数据, 而右图则是经过去卷积后的结果. 用氘乙醇的质谱图来确定产物中含氘化合物的位置选择特性, 用氘作为示踪原子. 原始数据中没有 ethanol- d_2 产生 (注意: 没

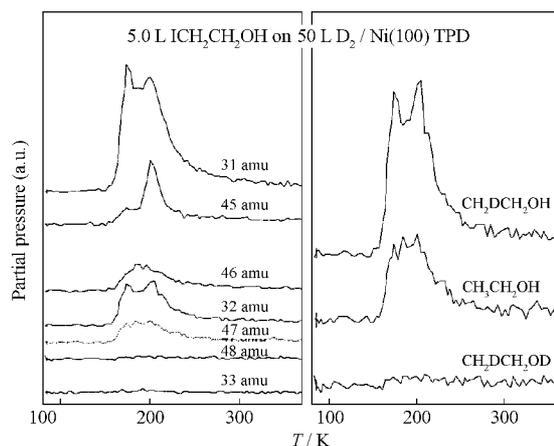


图 2 在预先吸附 50 L D_2 的 Ni(100) 表面上吸附 5.0 L 的碘乙醇的 TPD 脱附结果

Fig.2 TPD data for 5.0 L 2-iodoethanol adsorbed on 50 L D_2 -predosed Ni(100) surface

The left panel shows the raw traces, whereas the right frame contains the results from deconvolution with different deuterium substitutions.

有分子量为 48 amu 产物). 这里只讨论了乙醇的形成: 由吸附在表面的碘乙醇的 C—I 键断裂形成羟乙基(eth-1-yl-2-ol), 经过氢化反应产生了乙醇. 分子量为 32 amu 产生量很低, 证实了脱出的乙醇主要成分为 $\text{CH}_2\text{DCH}_2\text{OH}$.

经过实验发现, 3.0 L 碘乙醇吸附在 Ni(100) 表面时达到饱和状态, 因此在 XPS 实验中选择 3.0 L 的吸附量. 图 3 是 Ni(100) 表面分别在 100、140 和 200 K 时吸附 3.0 L 碘乙醇后 Ni(100) 表面 I 3d 的 XPS 光谱, 图中的插图是 3.0 L 碘乙醇和碘乙烷在不同温度下分别吸附在 Ni(100) 表面时 I 3d_{5/2} 的结合能随温度的变化趋势. 加热并没有使 I 3d_{5/2} 的 XPS 光谱的强度和形状发生明显变化, 但是 I 3d_{5/2} 的峰位发生了明显的平移, 从低温 100 K 的 620.2 eV (I $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ 分子状态) 平移到 200 K 的 619.6 eV (碘的原子状态). 这个位移发生在 150 K, 与 TPD 结果中碘乙醇的 C—I 键断裂和表面羟乙基、碘原子的产生过程相对应. 类似的 C—I 键断裂在碘乙烷中也观察到, I 3d_{5/2} 的 XPS 峰位下移到 619.8 eV.

图 4 是不同温度下 Ni(100) 表面吸附 3.0 L 碘乙醇 O 1s 的 XPS 结果. O 1s 结合能的变化范围在 1.5 eV, 即从 100 K 的 532.7 eV 移动到了 200 K 的 531.2 eV. O 存在三个明显的化学态: 分子吸附态中的氧位于 532.8 eV, 乙醇盐 $\text{XCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ 中的氧位于 531.8 eV 附近, 氧原子吸附态在 530.8 eV.

I 3d XPS(图 3)说明吸收的分子中碘化合物与

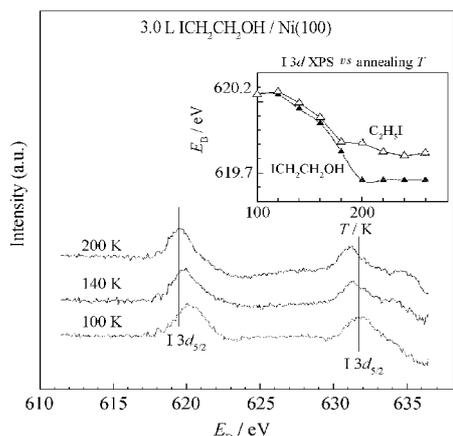


图 3 Ni(100)表面分别在 100、140 和 200 K 时吸附 3.0 L 碘乙醇后表面 I 3d 的 XPS 光谱

Fig.3 I 3d XPS of 3.0 L 2-iodoethanol adsorbed on Ni(100) as a function of annealing temperature

The inset shows the changes in I 3d binding energies as a function of temperature for 3.0 L 2-iodoethanol and ethyl iodide adsorbed on Ni(100).

Ni(100)之间有很强相互作用, 在图 4 的 O 1s XPS 显示存在着两种类型的吸附方式: 通过碘原子和氧原子吸附于 Ni(100) 上形成 $-\text{O}(\text{H})\text{CH}_2\text{CH}_2\text{I}$ 中间产物, 或只有碘原子与金属表面连接. I 3d 和 O 1s 的 XPS 结果显示, 这两种连接方式在 100 K 时保持分子结构不变.

碘乙醇在 Ni(100) 表面发生热分解的起始温度较低, 图 1 中 TPD 数据表明脱水发生在 140 K 以下, 显示中间产物乙烯产生的温度低于 120 K, 这些产物都来源于碘乙醇的直接分解. 低温下, 乙烯可能是通过中间产物 $-\text{O}(\text{H})\text{CH}_2\text{CH}_2\text{I}$ 中 C—I 和 C—O 键的同时断裂而产生的.

中间产物(羟乙基), 经过递减过程, 发生氢化反应生成乙醇, 该乙醇的脱出有两个阶段, 分别在 160 K 和 180 K(图 1). 在预先吸附氢的同位素氘的 Ni(100) 表面上的对比实验(图 2)显示脱出的乙醇均来自碘乙醇在 Ni(100) 表面上产生的中间产物与氢原子的结合, 没有发现乙醇-d₂, 这一结果证明 C—I 键先于 O—H 键断裂.

乙醇的脱出发生在 160 K 和 180 K 左右, 同时伴有乙醛的产生, 可以说这两个温度下产生的乙醇都可能由表面的中间产物——羟乙基产生. 乙醇在 Ni(100) 表面或气相状态均能发生异构生成乙醛. 产生乙醛和乙醇的动力学原理是完全不同的, 乙醛的生成是在吸附碘乙醇剂量较低时(2.0 L)在 160 K 产生, 而乙醇的生成则需要吸附碘乙醇 3.0 L,

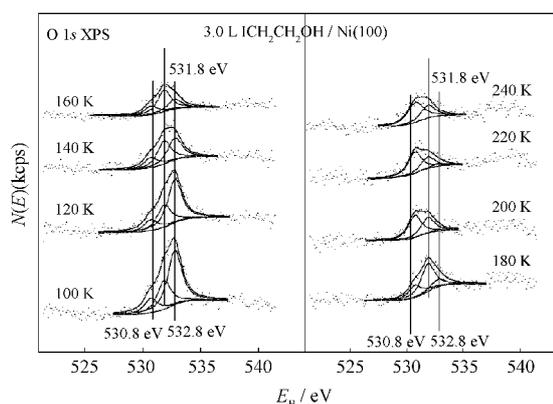


图 4 不同温度下 Ni(100) 表面吸附 3.0 L 碘乙醇后表面的 O 1s XPS

Fig.4 O 1s XPS peak fitting spectra of 3.0 L of 2-iodoethanol adsorbed on Ni(100) as a function of adsorbed temperature

Three Gaussian peaks fitted from raw data are centered around 530.8, 531.8, and 532.8 eV binding energies.

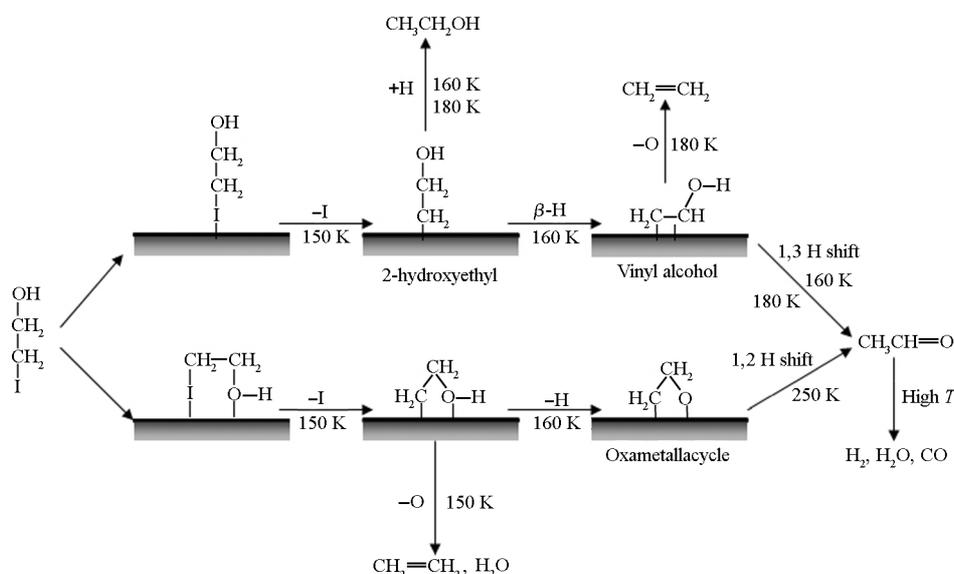


图 5 碘乙醇在 Ni(100) 表面的吸附和热分解反应过程的示意图

Fig. 5 Overall proposed reaction scheme for decomposition of 2-iodoethanol on Ni(100)

TPD 结果显示乙醛产生的温度比乙醇低 10~20 K. 这也促使表面的乙烯醇分解并在 200 K 产生少量的乙烯和水. 中间产物—O(H)CH₂CH₂—的热化学性质与羟乙基类似, 生成后很快在 160 K 经历了脱氢反应, 氢从羟基上脱离, 然后生成—OCH₂CH₂—氧金属环. 图 4 中 O 1s XPS 数据中随温度变化的结果证明了这个脱氢反应的发生. 在 250 K 以上一个较宽的温度范围内, —OCH₂CH₂—表面氧金属环通过 1、2 位氢的迁移产生乙醛. 在高温下 CO 和 H₂ 的脱出是由于部分乙醛的分解(见图 1). 图 5 是整个化学反应过程的示意图.

3 结论

(1) 碘乙醇在 100 K 温度下以分子形式吸附在 Ni(100) 表面, 并以两种可能的方式与镍表面连接, 即: —O(H)CH₂CH₂—通过碘原子和氧原子与金属表面相连, 或通过分子一端的碘原子与金属表面连接. 这两种连接均在 150 K 开始分解, 通过 C—I 键的断裂而分别生成—O(H)CH₂CH₂—和羟乙基两种中间产物.

(2) 碘的脱出产生中间产物——羟乙基, 在 160 K 发生两个竞争反应: 表面氢减少生成乙醇和 β-氢脱出生成表面乙烯醇. 在 175 K 和 210 K, 羟乙基发生氢化反应产生乙醇. 小部分的乙烯醇失去氧原子生成乙烯(约在 210 K), 剩余的部分发生异构分别在 180 K 和 210 K 产生乙醛.

(3) 中间产物—O(H)CH₂CH₂—在 160 K 脱去氢生成—OCH₂CH₂—表面氧金属环. 在较高温度, 氧金属环通过一个 1、2 位氢的迁移发生异构, 转化为乙醛, 一部分在 250 K 以上较大温度范围内脱出, 其它部分在高温下分解为 H₂ 和 CO.

References

- 1 Thomas, J. M.; Thomas, W. J. Introduction to the principles of heterogeneous catalysis. London: Academic Press, 1967
- 2 Zaera, F. *J. Phys. Chem. B*, **2002**, **106**: 4043
- 3 Haber, J. In: Handbook of heterogeneous catalysis. Ertl, G.; Knözinger, H.; Weitkamp, J. Eds. Weinheim: VCH, Vol. 5, 1997: 2253
- 4 Mavrikakis, M.; Barteau, M. A. *J. Mol. Catal. A*, **1998**, **131**: 135
- 5 Zaera, F. *Acc. Chem. Res.*, **2002**, **35**: 129
- 6 Tjandra, S.; Zaera, F. *J. Vac. Sci. Technol.*, **1992**, **A10**: 404
- 7 Lin, J. L.; Bent, B. E. *J. Phys. Chem.*, **1992**, **96**: 8529
- 8 Solymosi, F. *Catal. Today*, **1996**, **28**: 193
- 9 Janssens, T. V. W.; Zaera, F. *J. Phys. Chem.*, **1996**, **100**: 14118
- 10 Liu, Z. M.; Zhou, X. L.; Buchanan, D. A.; Kiss, J.; White, J. M. *J. Am. Chem. Soc.*, **1992**, **114**: 2031
- 11 Zaera, F.; Bernstein, N. *J. Am. Chem. Soc.*, **1994**, **116**: 4881
- 12 Celio, H.; Smith, K. C.; White, J. M. *J. Am. Chem. Soc.*, **1999**, **121**: 10422
- 13 Chrysostomou, D.; Zaera, F. *J. Phys. Chem. B*, **2001**, **105**: 1003
- 14 Scoggins, T. B.; White, J. M. *J. Phys. Chem. B*, **1999**, **103**: 9663
- 15 Chrysostomou, D.; Chou, A.; Zaera, F. *J. Phys. Chem. B*, **2001**, **105**: 5968
- 16 Zaera, F. *Prog. Surf. Sci.*, **2001**, **69**: 1
- 17 Zaera, F. *Appl. Catal.*, **2002**, **229**: 75