

利用 NO₂ 的分解在 Au(997) 表面制备吸附氧原子

张玉林^{①②}, 邬宗芳^{①②}, 陈博昊^{①②}, 许令顺^{①②}, 潘海斌^③, 马运生^{①②}, 姜志全^{①②},
朱俊发^③, 黄伟新^{①②*}

① 中国科学技术大学合肥微尺度物质科学国家实验室(筹), 化学物理系, 合肥 230026;

② 中国科学院能量转换材料重点实验室, 合肥 230026;

③ 中国科学技术大学国家同步辐射实验室, 合肥 230029

* 联系人, E-mail: huangwx@ustc.edu.cn

2010-02-06 收稿, 2010-04-08 接受

国家自然科学基金(20803072, 20973161)、国家重点基础研究发展计划(2010CB923302)和德国马普学会-中国科学院伙伴小组资助项目

摘要 利用以同步辐射光为激发光源的高分辨光电子能谱研究了 NO₂ 与 Au(997) 单晶表面的相互作用. 芯能级和价带光电子发射结果都表明 170 K 低温条件下, 低暴露量时 NO₂ 在 Au(997) 表面上发生分解, 形成 NO(a) 和 O(a) 的共吸附表面物种. 当样品在 300 K 退火时, NO(a) 发生脱附, 而 O(a) 依然吸附在 Au(997) 表面上. 退火温度升至 750 K 时, 表面上 O(a) 的信号完全消失. 结果表明, 在超高真空条件下, 利用 NO₂ 的热分解是在 Au(997) 表面上制备原子氧吸附物种的有效方法.

关键词

Au(997)

NO₂

原子氧

同步辐射光电子能谱

长期以来 Au 一直被认为是催化惰性的元素, 直到 Haruta 等人^[1]报道了负载在过渡金属氧化物上的细小金纳米粒子具有很高的低温催化 CO 氧化活性. 从那时起在一系列的催化氧化反应中都报道了负载的金纳米催化剂具有很高的活性^[2]. 在金催化方面取得的巨大进展也引发了相关的基础研究. 虽然这方面的研究取得了很大的进展, 但依然有许多问题尚待解决, 甚至最简单的 CO 氧化反应还存在着很多有争议的议题, 特别是关于反应活性位和反应机理的本质^[3-6]. 超高真空条件下模型催化体系的表面科学研究已经被证明是多相催化反应基础研究的有效手段. 然而, 模型催化体系的表面科学研究在纳米金催化问题上却遇到了困难, 因为作为反应物之一的氧在超高真空条件下不能够吸附在金单晶表面上, 无论是以分子形式还是解离成原子形式^[7]. 于是, 人们做出了很多努力, 以便能够在金单晶表面上可控地制备化学吸附的原子氧物种, 并找到了一些行之有效的办法, 如 O₂ 的直接热裂解^[7,8]、在纯氧气中微波放电^[9]、极低温度下利用光子或电子轰击来活化物理

吸附的 O₂^[10]、O⁺溅射^[11,12]、暴露能够沉积氧原子的气体(如臭氧)^[13-17]、以及电化学氧化方法等^[18].

在超高真空条件下, NO₂ 的热分解已经被证明是在许多金属单晶表面(包括比较惰性的 Ag(111) 表面)上制备吸附原子氧物种(O(a))和表面氧化物的一种非常有效的方法^[19-22]. 已经有文献报道过 NO₂ 在金单晶表面(主要是 Au(111) 表面)上的化学吸附和反应^[23-30]. Bartram 和 Koel 研究^[30]发现, 100 K 温度下 NO₂ 以分子形式化学吸附在 Au(111) 表面上, 大暴露量时形成了 N₂O₄ 多层吸附, 升高温度时两种吸附物种均未发生分解, 而是以分子形式从表面脱附. 然而 Sato 等人^[25]认为, 在加热过程中一小部分化学吸附在 Au(111) 表面上的 NO₂ 会发生分解, 并在 507 K 位置处产生一个氧的脱附峰. Wang 等人^[23]则报道了通过在 NO₂+H₂O 凝聚膜中的反应可以在 Au(111) 表面制备 O(a). 本文报道利用以同步辐射光作为激发光源的高分辨光电子能谱研究 NO₂ 在 Au(997) 单晶表面上的化学吸附. 实验结果表明, 170 K 温度下 NO₂ 在 Au(997) 表面上发生分解, 形成了 NO(a) 和 O(a) 的共

英文版见: Zhang Y L, Wu Z F, Chen B H, et al. Generating oxygen adatoms on Au(997) by thermal decomposition of NO₂. Chinese Sci Bull, 2010, 55, doi: 10.1007/s11434-010-4043-1

吸附表面物种. 退火至 300 K 时, NO(a)发生脱附而 O(a)依然吸附在 Au(997)表面上. 上述结果证明了 NO₂的热分解是在 Au(997)表面上可控制备吸附原子氧物种的轻而易举的方法, 这有利于进行 Au(997)表面上氧化反应的基础研究.

1 实验

该实验在国家同步辐射实验室光电子能谱站进行. 超高真空系统由一个分析室和一个制备室组成, 样品可以在二者之间很方便地进行传送. 分析室装备了 SCIENTA R3000 半球型能量分析器、低能电子衍射(LEED)和溅射枪, 其基压为 6.0×10^{-8} Pa. 光子能量在 60~1000 eV 之间连续可调, 其中价带光电子能谱使用的光子能量为 170 eV, 通过能为 5 eV; 而芯能级光电子能谱使用的光子能量为 650 eV, 通过能为 20 eV. 光谱强度使用入射光子流强度进行归一化处理.

Au(997)购买于 MaTeck 公司, 通过两根点焊的钨丝将单晶固定在钨样品托上, 然后传到分析室的样品架上. 样品温度由点焊在背面的镍铬-镍铝热偶监测, 既可以通过液氮冷却至 150 K, 也可以通过固定在背面的 W 线圈发射电子加热至 1200 K. Au(997)表面经过 Ar⁺刻、800 K 温度下退火的循环处理, 直到 LEED 给出清晰的衍射花样, 并且光电子能谱检测不到其他杂质为止. 通过一个距样品表面 2 mm 的准直不锈钢进样器(直径 10 mm)向 Au(997)表面暴露 NO₂, 暴露结束后进样器可回撤 50 mm. 这种方法可以有效地防止暴露过程中 NO₂ 压力发生不必要的升高. 本文中所有暴露量均以 Langmuir (简称为 L, 1 L = 1.0×10^{-6} Torr·s)为单位, 并没有对进样器的增强效应和真空规的灵敏度进行校正.

2 结果与讨论

通过约 7°角的偏移量切割 Au(111)单晶而制备得到 Au(997)表面, 以在 $[1\bar{1}0]$ 方向上获得被(111)平台分开的单原子高度的台阶, 其表面结构如图 1(a)所示. 面心立方金属的(997)表面都是由密堆积的(111)平台和单原子台阶的{111}微面共同组成的. 图 1(b)给出了清洁 Au(997)表面的 LEED 衍射花样, 由分裂斑点构成的对称六边形在图中清晰可见, 这和 Pt(997)及 Cu(997)表面的 LEED 衍射花样比较相似^[31,32].

图 2(A)和(B)给出了 170 K 温度下 Au(997)表面上

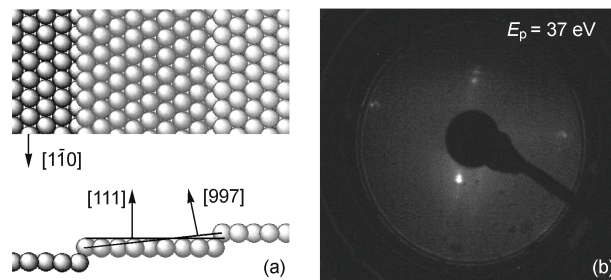


图 1 Au(997)表面的结构模型示意图(a)和干净表面的 LEED 衍射花样(b)

暴露 NO₂ 后 N 1s 和 O 1s 的芯能级光电子能谱. 暴露 0.1 L NO₂ 后在 401.6 eV 结合能位置处出现了一个半峰宽 (FWHM) 为 0.9 eV 的峰, 说明此时在表面上只形成了一种含 N 物种. 随着 NO₂ 暴露量的增加, 这个峰在逐渐增强, 并在 NO₂ 暴露量为 0.5 L 时达到饱和, 整个过程中并没有观察到其他 N 1s 峰出现. 在不同的金属单晶表面上 NO₂(a), NO(a)和 N(a)的 N 1s 结合能分别位于 403~404, 400.9~402.1, 399.5 eV 处^[33~36]. 因此实验中观察到的 N 1s 峰可以归结为 NO(a)的光电子信号, 表明 170 K 时 NO₂ 在 Au(997)表面上形成了解离吸附. 当 NO₂ 的暴露量为 0.1 L 时, O 1s 谱同样只在结合能 531.0 eV 处出现了一个半峰宽为 1.5 eV 的单峰, 并且随着暴露量的增加而增强, 在暴露量为 0.5 L 时达到饱和, 这个过程中并没有观察到其他 O 1s 峰的出现. 根据 N 1s 光电子能谱的结果, 170 K 时 NO₂ 在 Au(997)表面上发生了分解, 生成了 NO(a)和 O(a)两种含氧的表面吸附物种, 因此 O 1s 谱中应出现两种氧物种的光电子信号. 然而在我们的实验中只观察到了一个 O 1s 谱峰. 以前的许多研究发现, NO₂ 在金属单晶表面上分解而形成了 NO(a)+O(a)共吸附物种, 由于两种含氧的表面物种之间强烈的排斥作用导致两种 O 1s 的结合能不可分辨^[37], 因此只在 530.4~531.9 eV 之间^[36~39]出现了一个 O 1s 单峰. 另外 NO₂ 吸附在金属单晶表面上, 其 O 1s 谱峰的结合能应在 533 eV 以上^[37~39]. 因此 O 1s 光电子能谱的结果也表明 170 K 时 NO₂ 在 Au(997)表面上发生了分解, 这与 N 1s 光电子能谱的结果相一致.

图 2(C)中给出的价带光电子能谱进一步证明了 170 K 时 NO₂ 在 Au(997)表面上形成解离吸附. Au(997)价带谱的特征是具有一个陡峭而较低的费米边以及费米能级以下 2~8 eV 处强的 d 带结构, 它们分别是由 Au 的 6s 和 5d 电子产生的^[40]. 当表面上暴

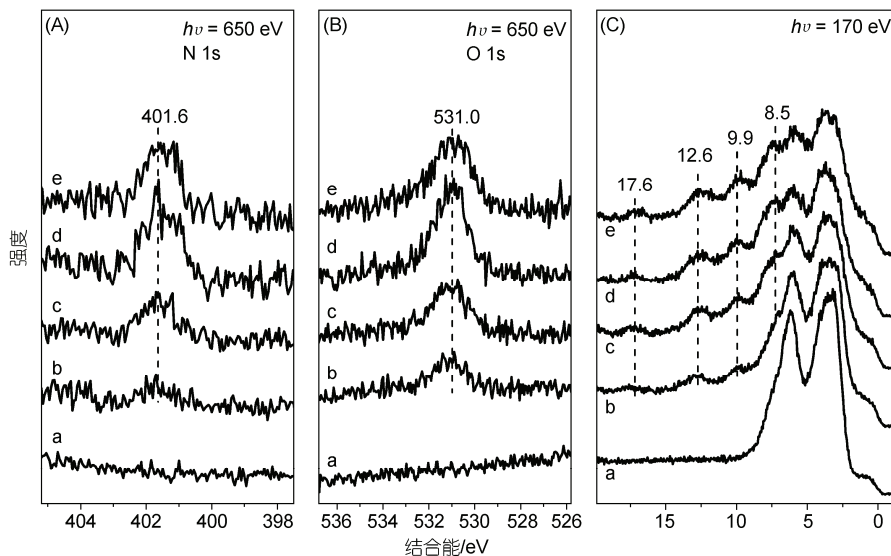


图2 NO₂/Au(997)的 N 1s(A), O 1s(B)同步辐射芯能级光电子能谱和同步辐射价带谱(C)
NO₂ 的暴露量为: a, 0 L; b, 0.10 L; c, 0.25 L; d, 0.5 L 和 e, 1.0 L

露 NO₂ 时, 价带光电子谱在 8.5, 9.9, 12.6 和 17.6 eV 处出现了 4 个比较明显的光发射信号, 并且随着暴露量的增加而增强. 在费米能级以下 8.5, 9.9 和 12.6 eV 处的 3 个峰与利用 UPS 测定的 Ag(111)^[37], W(110)^[38] 和 Ag(110)^[41] 表面上 NO(a)+O(a) 共吸附物种的价带谱非常相近, 而与 NO₂(a) 吸附物种的价带谱完全不同^[37,38]. 因此上述 3 个峰可分别归属为 Au(997) 表面上 NO(a) 吸附物种的 4σ, 5σ, 1π 分子轨道的光电子信号. 费米能级以下 17.6 eV 处的小峰归属为 Au(997) 表面上 O(a) 吸附物种的 2s 轨道的光电子信号. 以前也报道过, Rh(110)^[42] 和 Pt(111)^[43,44] 表面上 O(a) 吸附物种的 2s 轨道的光电子发射信号位于费米能级以下 ~21 eV 处. 与 O(a)/Rh(110) 和 O(a)/Pt(111) 体系相比, O(a)/Au(997) 体系中 O 2s 光电子发射信号向低结合能方向位移, 这可能是由于 NO(a) 和 O(a) 吸附物种之间存在着强烈的排斥作用所致. 综上所述, N1s, O1s 芯能级和价带光电子能谱都明确地表明 170 K 时 NO₂ 在 Au(997) 表面上发生了分解, 形成 NO(a)+O(a) 共吸附表面物种.

图 3 给出了 170 K 时在 Au(997) 表面上暴露 1 L NO₂ 并随后在更高温度下退火的 N 1s 和 O 1s 芯能级光电子能谱. N 1s 峰退火至 250 K 时减弱, 并在 300 K 退火时完全消失, 表明 250 K 时 NO(a) 发生部分脱附, 300 K 时脱附完全. 当 250 K 退火时, 由于 NO(a) 的部分脱附, 结合能在 531.0 eV 处的 O 1s 峰减弱; 同时

在结合能 529.4 eV 处出现了一个新的 O 1s 峰, 其结合能大小和典型的金属上 O(a) 吸附物种的光电子信号相一致. 这表明由于 NO(a) 的部分脱附, 在 Au(997) 表面上产生了没有强相互作用的 O(a) 表面物种, 因此表现出典型的 O 1s 结合能. 进一步退火至 300 K 时, 531.0 eV 处的 O 1s 峰完全消失, 而 529.4 eV 处的 O 1s 峰明显增强并稍微位移至 529.8 eV. 然而在结合能 531.5 eV 处观察到了一个新的 O 1s 峰, 可以归结为化学吸附在 Au(997) 表面上的羟基信号. 由于真空残余气体中的 H₂O 化学吸附在 Au(997) 表面上, 并与 O(a) 发生反应而生成这种表面羟基. 完成一次退火实验(包括退火、冷却、扫谱)大约需要 90 min. 在目

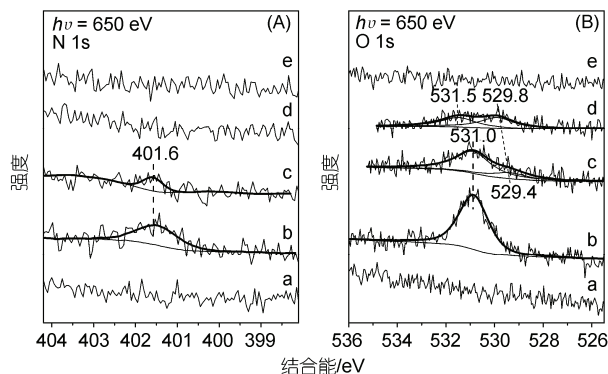


图3 N 1s(A)和 O 1s(B)芯能级光电子能谱
a, 干净 Au(997) 表面; b, 170 K 时在 Au(997) 表面上暴露 1.0 L NO₂, 然后退火至 c, 250 K; d, 300 K 和 e, 750 K

前实验条件下通过NO₂的分解在Au(997)表面生成原子氧物种的覆盖度较小, LEED衍射花样没有观察到明显的表面重构. 这种现象也说明, Au(997)表面上的O(a)具有很高的活性. 退火至700 K后, 表面上所有的吸附物种均已脱附, 表面恢复为清洁的Au(997)表面.

我们的研究表明, 170 K时NO₂在Au(997)表面上形了解离吸附. 以前的研究结果^[25,30]表明, NO₂以分子形式吸附在Au(111)表面上, 至多在加热过程中有很小一部分NO₂发生分解, 剩余的大部分吸附质以分子形式发生脱附. 于是Au(997)表面表现出比Au(111)表面更高的反应活性. 这两个表面之间的结构差异在于Au(997)表面暴露出单原子台阶. 位

于台阶处的Au原子比位于(111)平台上的Au原子配位不饱和度更大, 因此表现出更高的反应性能. 由此我们的结果也说明了Au表面上台阶和缺陷在催化反应活性中的重要性.

3 结论

总之, 我们明确论证了170 K时NO₂在Au(997)表面上形了解离吸附, 生成了NO(a)和O(a)的共吸附表面物种. NO(a)在退火温度达到300 K之前已经完全脱附了, 而此时O(a)依然吸附在Au(997)表面上. 结果表明, 在超高真空条件下, 利用NO₂的热分解能够在Au(997)表面上制备出原子氧吸附物种, 这将有利于开展Au(997)表面上氧化反应的表面科学研究.

参考文献

- 1 Haruta M, Kobayashi T, Sano H, et al. Novel gold catalysts for the oxidation of carbon monoxide at a temperature far below 0°C. *Chem Lett*, 1987, 16: 405—408
- 2 Hashmi A S K, Hutchings G J. Gold catalysis. *Angew Chem Int Ed*, 2006, 45: 7896—7936
- 3 Meyer R, Lemire C, Shaikhutdinov S K, et al. Surface chemistry of catalysis by gold. *Gold Bull*, 2004, 37: 72—124
- 4 Kung M C, Davis R J, Kung H H. Understanding Au-catalyzed low-temperature CO oxidation. *J Phys Chem C*, 2007, 111: 11767—11775
- 5 Qian K, Sun H X, Huang W X, et al. Restructuring-induced activity of SiO₂-supported large Au nanoparticles in low-temperature CO oxidation. *Chem Eur J*, 2008, 14: 10595—10602
- 6 Chen M S, Goodman D W. Catalytically active gold on ordered titania supports. *Chem Soc Rev*, 2008, 37: 1860—1870
- 7 Sault A G, Madix R J, Campbell C T. Adsorption of oxygen and hydrogen on Au(110)-(1×2). *Surf Sci*, 1986, 169: 347—356
- 8 Canning N D S, Outka D, Madix R J. The adsorption of oxygen on gold. *Surf Sci*, 1984, 141: 240—254
- 9 Linsmeier C, Wanner J. Reactions of oxygen atoms and molecules with Au, Be, and W surfaces. *Surf Sci*, 2000, 454-456: 305—309
- 10 Gottfried J M, Schmidt K J, Schroeder S L M, et al. Spontaneous and electron-induced adsorption of oxygen on Au(110)-(1×2). *Surf Sci*, 2002, 511: 65—82
- 11 Pireaux J J, Liehr M, Thiry P A, et al. Electron spectroscopic characterization of oxygen adsorption on gold surfaces: II. Production of gold oxide in oxygen DC reactive sputtering. *Surf Sci*, 1984, 141: 221—232
- 12 Gottfried J M, Elghobashi N, Schroeder S L M, et al. Oxidation of gold by oxygen-ion sputtering. *Surf Sci*, 2003, 523: 89—102
- 13 Saliba N, Parker D H, Koel B E. Adsorption of oxygen on Au(111) by exposure to ozone. *Surf Sci*, 1998, 410: 270—282
- 14 Parker D H, Koel B E. Chemisorption of high coverages of atomic oxygen on the Pt(111), Pd(111), and Au(111) surfaces. *J Vac Sci Technol A*, 1990, 8: 2585—2590
- 15 King D E. Oxidation of gold by ultraviolet light and ozone at 25°C. *J Vac Sci Technol A*, 1995, 13: 1247—1253
- 16 Krozer A, Rodahl M. X-ray photoemission spectroscopy study of UV/ozone oxidation of Au under ultrahigh vacuum conditions. *J Vac Sci Technol A*, 1997, 15: 1704—1709
- 17 Baker T A, Xu B, Liu X, et al. Nature of oxidation of the Au(111) surface: Experimental and theoretical investigation. *J Phys Chem C*, 2009, 113: 16561—16564
- 18 Peuckert M, Coenen F P, Bonzel H P. On the surface oxidation of a gold electrode in 1N H₂SO₄ electrolyte. *Surf Sci*, 1984, 141: 515—532
- 19 Bare S R, Griffiths K, Lennard W N, et al. Generation of atomic oxygen on Ag(111) and Ag(110) using NO₂: A TPD, LEED, HREELS, XPS and NRA study. *Surf Sci*, 1995, 342: 185—198
- 20 Jirsak T, Kuhn M, Rodriguez J A. Chemistry of NO₂ on Mo(110): Decomposition reactions and formation of MoO₂. *Surf Sci*, 2000, 457: 254—266
- 21 Huang W X, Jiang Z Q, Jiao J, et al. Decomposition of NO₂ on Pt(110): Formation of a new oxygen adsorption state. *Surf Sci*, 2002, 506: L287—L292
- 22 Huang W X, White J M. Revisiting NO₂ on Ag(111): A detailed TPD and RAIRS study. *Surf Sci*, 2003, 529: 455—470

- 23 Wang J, Voss M R, Busse H, et al. Chemisorbed oxygen on Au(111) produced by a novel route: Reaction in condensed films of $\text{NO}_2 + \text{H}_2\text{O}$. *J Phys Chem B*, 1998, 102: 4693—4696
- 24 Wang J, Koel B E. Reactions of N_2O_4 with ice at low temperatures on the Au(111) surface. *Surf Sci*, 1999, 436: 15—28
- 25 Sato S, Senga T, Kawasaki M. Adsorption states and photochemistry of NO_2 adsorbed on Au(111). *J Phys Chem B*, 1999, 103: 5063—5069
- 26 Wang J, Koel B E. IRAS studies of NO_2 , N_2O_3 , and N_2O_4 adsorbed on Au(111) surfaces and reactions with coadsorbed H_2O . *J Phys Chem A*, 1998, 102: 8573—8579
- 27 Rodriguez J A, Hrbek J. Decomposition of NO_2 on metal surfaces: Oxidation of Ag, Zn, and Cu films. *J Vac Sci Technol A*, 1994, 12: 2140—2144
- 28 Sato S, Yamaguchi D, Nakagawa K, et al. Adsorption states of NO_2 over water-ice films formed on Au(111). *Langmuir*, 2000, 16: 9533—9538
- 29 Zhang T F, Liu Z P, Driver S M, et al. Stabilizing CO on Au with NO_2 : Electronegative species as promoters on coinage metals? *Phys Rev Lett*, 2005, 95: 266102
- 30 Bartram M E, Koel B E. The molecular adsorption of NO_2 and the formation of N_2O_3 on Au(111). *Surf Sci*, 1989, 213: 137—156
- 31 Hahn E, Schief H, Marsico V, et al. Orientational instability of vicinal Pt surfaces close to (111). *Phys Rev Lett*, 1994, 72: 3378—3381
- 32 Giesen M, Linke U, Ibach H. Restructuring of the vicinal Cu(997) surface. *Surf Sci*, 1997, 389: 264—271
- 33 Jirsak T, Kuhn M, Rodriguez J A. Chemistry of NO_2 on Mo(110): Decomposition reactions and formation of MoO_2 . *Surf Sci*, 2000, 457: 254—266
- 34 Jirsak T, Dvorak J, Rodriguez J A. Adsorption of NO_2 on Rh(111) and Pd/Rh(111): Photoemission studies. *Surf Sci*, 1999, 436: L683—L690
- 35 Sugai S, Takeuchi K, Ban T, et al. Adsorption and dissociation of NO on Pt(100) and (310) studied by AES, UPS and XPS. *Surf Sci*, 1993, 282: 67—75
- 36 Jiang Z Q, Huang W X, Tan D L, et al. Surface chemistry of NO and NO_2 on the Pt(110)-(1 \times 2) surface: A comparative study. *Surf Sci*, 2006, 600: 4860—4869
- 37 Polzonetti G, Alnot P, Brundle C R. The adsorption and reactions of NO_2 on the Ag(111) surface: I. XPS/UPS and annealing studies between 90 and 300 K. *Surf Sci*, 1990, 238: 226—236
- 38 Fuggle J C, Menzel D. XPS, UPS and XAES studies of the adsorption of nitrogen, oxygen, and nitrogen oxides on W(110) at 300 and 100 K: I. Adsorption of N_2 , N_2O and $\text{NO}_2/\text{N}_2\text{O}_4$. *Surf Sci*, 1979, 79: 1—25
- 39 Brundle C R. XPS and UPS studies of the interaction of nitrogen-containing molecules with nickel: The use of binding energy patterns and relative intensities to diagnose surface species. *J Vac Sci Technol*, 1976, 13: 301—309
- 40 Gottfried J M, Schmidt K J, Schroeder S L M, et al. Oxygen chemisorption on Au(110)-(1 \times 2) II. Spectroscopic and reactive thermal desorption measurements. *Surf Sci*, 2003, 525: 197—206
- 41 Bao X H, Wild U, Muhler M, et al. Interaction of nitric oxide and oxygen on Ag(110) surface. *Chin J Catal*, 1998, 19: 18—23
- 42 Morgante A, Cvetko D, Santoni A, et al. A synchrotron radiation study of NO and oxygen on Rh(110). *Surf Sci*, 1993, 285: 227—236
- 43 Ranke W, Kuhr H J. Oxygen 2s spectroscopy. *Phys Rev B*, 1989, 39: 1595—1601
- 44 Puglia C, Nilsson A, Hernnäs B, et al. Physisorbed, chemisorbed and dissociated O_2 on Pt(111) studied by different core level spectroscopy methods. *Surf Sci*, 1995, 342: 119—133