

# Ni(110) 上氯和氧共吸附表面的结构和性质 \*

庄叔贤 季明荣 吴建新 屠 竞 方文秀 俞爽英

(中国科学技术大学化学物理系和结构研究开放实验室, 合肥 230026)

K. Wandelt

(Institute of Physical Chemistry, University of Bonn, Germany)

**摘要** 用 XPS, UPS, AES 和功函数测定等方法考察了氯和氧在 Ni(110) 上的共吸附。氯强烈阻碍了氧的接续吸附; 相反, 氯接续吸附的速度和吸附量却因氯能驱使预吸附的氧溶入体相而没有明显影响。角分辨 XPS 分析为这一共吸附模型提供了进一步的证据。共吸附表面上氯和氧的热脱附和两者单独在 Ni(110) 表面上热脱附过程相似, 但两者的脱附温度都有明显的降低。对共吸附和热脱附的机理进行了详细的讨论。

**关键词** 氯吸附 氧吸附 氯和氧的共吸附 Ni(110)面 光电子能谱

氯和氧都是高电负性的活泼气体, 两者在金属表面的吸附是腐蚀和多相催化的一个基本阶段。然而由于两者的分子和原子参数不同, 而出现不同的表面反应性质。氧与金属表面相互作用因其在技术上的重要性而成为用电子能谱仪研究得最多的体系之一<sup>[1]</sup>。相反, 氯/金属体系的研究却极少见。在催化过程中, 氯主要作为电负性表面修饰物种影响催化剂的活性和选择性。我们曾对首次发现的室温下氯和氧在 Ni(110) 上的共吸附现象作了简要的报道<sup>[2]</sup>。本文应用 XPS, UPS, AES 和功函数测定等现代表面科学技术仔细考察了这一共吸附表面的结构和性质。

## 1 实验部分

实验在装有 XPS, UPS 和 AES 的 VG ESCA LAB-M II 电子能谱仪中进行。清洁表面用 Ar 离子溅射和于 1100 K 退火的循环操作获得。固体电解池 Ag/AgCl/Pt 置于电子能谱仪分析室中用作氯气发生源, 操作温度为 ~150°C, 放电电流为 10 μA。氯气暴露量用 μA·min 表示 (即放电电流 × 时间)。功函数变化由 UPS He(I) 谱得到。热脱附实验通过对样品的电阻加热到指定的高温, 并保持 2 min, 再冷至室温进行表面分析。吸附质的表面覆盖度 θ 用 AES 测定, 并定义为  $\theta = H/S$ , 其中 H 和 S 分别为 Cl(KLL), O(KLL) 和 Ni(MVV) 的 AES 峰高及灵敏度因子。

## 2 实验结果

### 2.1 氯和氧分别在 Ni(110)上的吸附和热脱附

在文献[2]中,曾叙述了室温下氯和氧分别在 Ni(110)上吸附的部分结果。随氯气暴露量的增加,氯吸附量和功函数线性快速上升,然后缓慢到达饱和。UPS 显示氯 Cl( $3p$ )单峰在 Fermi 边以下 5.0 eV 处,并随氯吸附至饱和而位移至 5.6 eV,系 Cl 原子之间横向斥力所致。

进一步的 XPS 测定(谱图未列出)未观察到氯吸附引起 Ni( $2p_{3/2}$ )和 Cl( $2p$ )峰的明显位移,表明 Ni-Cl 键带有明显的共价键性质。图 1 示出氯吸附的表面在退火期间由 AES 测得的氯的相对覆盖度  $\theta/\theta_0$  和功函数的变化。在 700 K 以下氯覆盖度保持不变,而功函数则有轻微的增加,可能由于吸附层重构所引起。高于~750 K,氯覆盖度和功函数迅速下降。已知氯在 Ni 上高温脱附是以  $\text{NiCl}_2$  的形式升华进入真空的<sup>[3]</sup>。退火过程中表面的 UPS He(I)谱(谱图未列出)发现位于 5.6 eV 的 Cl( $3p$ )峰逐渐反向位移回到 5.0 eV, Ni( $3d$ )带与化学吸附氯相互作用所产生的位于~1 eV 的衍生峰逐渐消失,而  $\text{Ni}^0$  峰则逐渐生长。恰好和室温下氯在 Ni(110)表面上吸附至饱和时 UPS 谱的变化情况相反。此外,XPS 未发现退火过程中 Ni( $2p_{3/2}$ )谱有明显变化。

室温下氧在 Ni(110)上吸附随氧暴露量的变化(即吸附动力学曲线)明显反映了氧和 Ni 表面作用的著名的三阶段模式<sup>[1]</sup>,即快速的解离化学吸附(低于~10L)、表面氧化物的缓慢成核和氧化物的较快速生长与增厚。表明在较高氧暴露量时,化学吸附的氧可溶入亚表层和体相而生成表面氧化物,并引起了功函数的剧烈下降,直至低于清洁表面之值。

图 2 中 a~d 示出室温下氧在 Ni(110)上吸附引起的 UPS He(I)谱的变化。氧的解离化

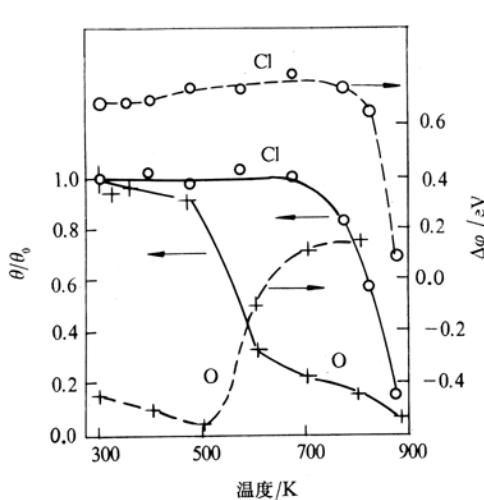


图 1 300 K 在 Ni(110)上吸附的氯( $250 \mu\text{A min}$ )和氧( $208 \text{ L}$ )的相对覆盖度  $\theta/\theta_0$ (300 K)和功函数变化与退火期间表面温度的关系

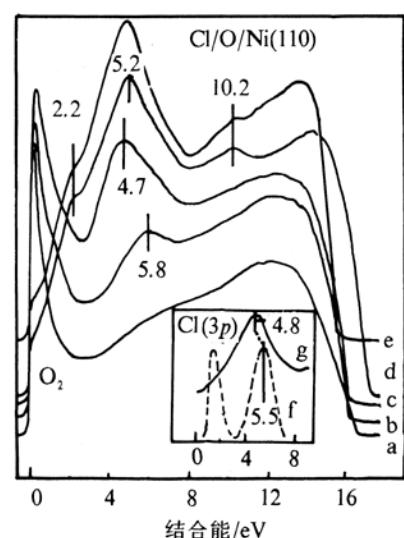


图 2 室温下 Ni(110)上预吸附氧后的 UPS He(I)谱与氧暴露量的关系谱  
氧暴露量: a 为 0L, b 为 2L, c 为 8.5L, d 为 208L。为 e  
接续吸附氯( $600 \mu\text{A min}$ )后的谱图中小框内为差谱(见本文 2.2 节的说明)

学吸附(2.5 L 氧暴露量)引起 Fermi 边附近 Ni(3d)峰高的压缩和峰的宽化, 以及在 5.8 eV 出现 O(2p)峰; 但此时 XPS Ni(2p<sub>3/2</sub>)峰未检测到明显变化(谱图未列出). 氧化物成核阶段(8.5 L 氧暴露)使 O(2p)峰位移到 4.7 eV, 此时 XPS 发现 Ni(2p<sub>3/2</sub>)峰在~855 eV 处出现肩峰. 在氧化物生长阶段(18.5~208 L 氧暴露), 位于 855 eV 的肩峰连续生长; 而价带谱中(图 2 中 d)则见到 Ni(3d)带的连续宽化和 O(2p)峰从 4.7 eV 位移至 5.2 eV, 在 2.2 和 10.2 eV 处出现的新峰和表面生成的 NiO 相有关<sup>[4]</sup>.

在氧饱和吸附的 Ni(110)表面退火过程中, 覆盖度和功函数变化曲线可以近似地分为 3 个温度区(见图 1), 在中间温区 500~700 K 之间, 氧覆盖度迅速下降而功函数则迅速上升. 由于质谱计没有发现气体氧从表面脱附, 故只能解释为表面氧化物中的氧向体相深层溶解. 在同一温度区, XPS 发现 855 eV 的肩峰强度强烈下降. 至 800 K, Ni(2p<sub>3/2</sub>)峰已接近于清洁表面.

## 2.2 氯和氧在 Ni(110)上的共吸附

室温下氯和氧在 Ni(110)面上的共吸附现象取决于吸附的次序, 氯的预吸附强烈阻碍了氧的进一步吸附; 反之, 氧的预吸附则对氯的接续吸附没有明显的影响. 图 3 示出的室温下饱和吸附了氧的 Ni(110)面上的氯吸附动力学曲线提供了有力证据. 表 1 列出了室温下氯在清洁的和有氧预吸附的 Ni(110)上接续吸附引起的表面相对覆盖度和功函数的变化. 从表 1 可以归纳出氯共吸附的主要影响:

(1) 300 μA·min 暴露量的氯吸附到 7 L 氧预暴露(相当于形成一个化学吸附氧单层)的 Ni(110)表面形成的氯的相对覆盖度  $\theta_{\text{Cl}}/\theta_{\text{Ni}} = 0.16$ , 此值和清洁表面 Ni(110)面上吸附相同暴露量的氯得到的值  $\theta_{\text{Cl}}/\theta_{\text{Ni}} = 0.17$  十分接近. 而在 208 L 氧预吸附的表面上亦获得相似的结果.

(2) 氯的接续共吸附使氧的相对覆盖度  $\theta_{\text{O}}/\theta_{\text{Ni}}$  值明显下降.

(3) 氯的接续共吸附所引起的功函数的增加值, 明显低于相同暴露量的氯在 Ni(110)上单独吸附所引起的功函数的增加值.

这些效应能用共吸附的氯驱使预吸附的氧向体相扩散来解释. 为证实这一共吸附模型, 分别对 O/Ni(110)和 Cl/O/Ni(110)表面进行了角分辨 XPS 测定. 图 4 示出了 O/Ni(110)和 Cl/O/Ni(110)表面上 XPS 强度比随出射角  $\theta$  的变化. 当  $\theta$  增加时, 位于最外表面的物种的信号强度将增大. 由图可见,  $I(\text{Cl}2p)/I(\text{Ni}2p)$  对  $\theta$  的变化十分灵敏; 而对  $I(\text{O}1s)/I(\text{Ni}2p)$  而言,  $\theta$  大于 30° 时随出射角增加而上升, 不过在氧单独吸附的表面上明显快于含氯的共吸附的表面.

图 2 中(e)示出氯在氧预吸附的 Ni(110)面上接续吸附后的价带谱. 图下部小方框内的曲线 f 和 g 分别代表 600 mA·min 的氯在清洁的和氧饱和预吸附的 Ni(110)面上接续吸附后的差谱, 表明了氧的存在使 Cl(3p)峰向低结合能方向位移了 0.7 eV.

表 1 室温下氯在清洁的和有氧预吸附的 Ni(110)表面吸附时, 氧和氯的相对覆盖度  $\theta_{\text{O}}/\theta_{\text{Ni}}$  和功函数变化与气体暴露量的关系

暴露量 /L	氯的预吸附		氯的接续吸附		
	$\theta_{\text{O}}/\theta_{\text{Ni}}$	暴露量 /μA·min	$\theta_{\text{Cl}}/\theta_{\text{Ni}}$	$\theta_{\text{O}}/\theta_{\text{Ni}}$	$\Delta\varphi$ /eV
0	0	300	0.17	0	0.75
7	0.10	300	0.16	0.08	0.50
0	0	600	0.23	0	1.10
208	0.29	600	0.22	0.21	0.80

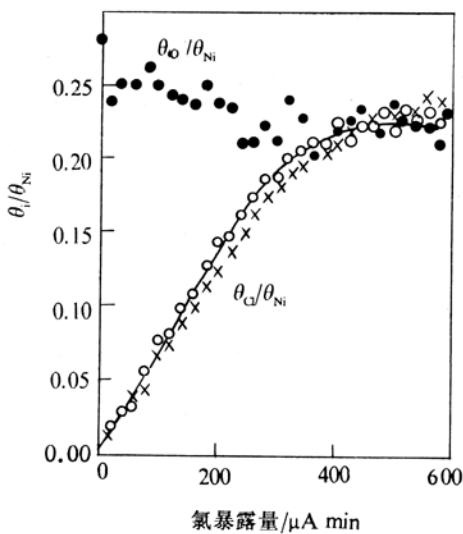


图3 室温下预吸附氧(208 L)的Ni(110)面上接续吸附氯的动力学曲线  
×表示氯在清洁表面上的吸附曲线,用于比较

### 2.3 加热对氯和氧共吸附的Ni(110)表面的影响

用AES,XPS和UPS考察了在室温下Ni(110)上先吸附208 L氧再接着吸附600  $\mu\text{A}\cdot\text{min}$ 的氯所得到的共吸附表面的热稳定性。图5显示的表面温度对氯和氧的相对覆盖度及功函数变化的影响可分成3个温区来描述。在300~400 K, 氯和氧的相对覆盖度没有变化, 而功函数却下降了0.5 eV。

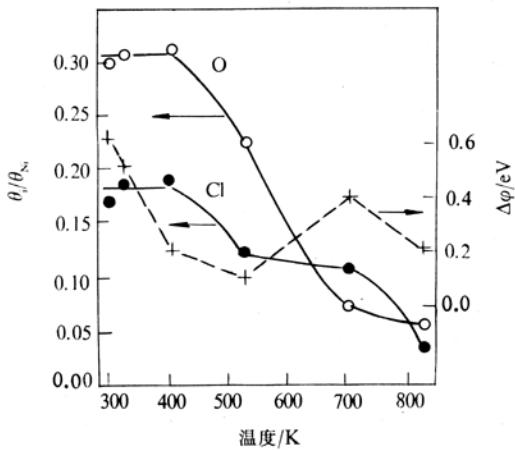


图5 与图4相同的共吸附表面的相对覆盖度和功函数变化(虚线)与退火温度的关系

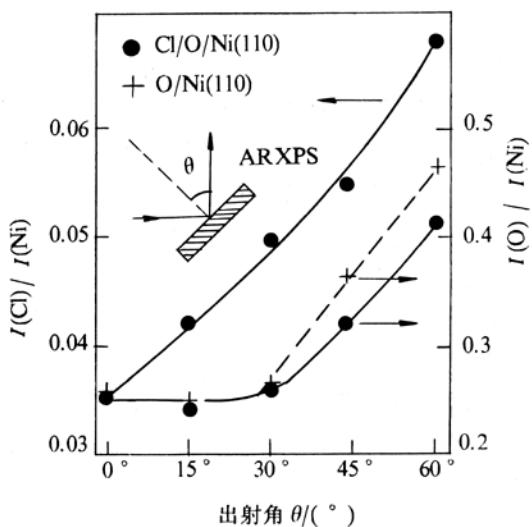


图4 室温下预吸附氧(208 L)再吸附氯(600  $\mu\text{A}\cdot\text{min}$ )的Ni(110)面上,XPS强度比与出射角θ的关系

在400~700 K, 氧覆盖度强烈下降, 而功函数先轻微下降而后迅速上升, 十分相似于图1所示的O/Ni(110)表面。氯的相对覆盖度有小的下降。在700~822 K, 氯脱附引起了氯覆盖度和功函数的进一步降低。

图6和图7分别代表共吸附表面在退火期间价带和芯能级Ni( $2p_{3/2}$ )的变化。在360 K, 位于855 eV代表氧化物中Ni<sup>2+</sup>组分的肩峰强度继续增加, 显示Ni的进一步氧化。在534 K, 氧向体相深层的扩散引起Ni( $2p_{3/2}$ )中Ni<sup>+2</sup>肩峰强度的锐减和Ni( $3d$ )带位于0.5 eV处Ni<sup>0</sup>尖峰的重新出现。在700 K, Ni( $2p_{3/2}$ )及价带中的Ni<sup>2+</sup>峰剧烈下降, 而价带中Ni<sup>0</sup>强度显著增强。而823 K的Ni( $2p_{3/2}$ )和价带已十分接近于清洁表面。

## 3 讨论

### 3.1 氯吸附的Ni(110)表面的性质

文献中已有的室温下氯-金属相互作用的研究表明:氯吸附可以有解离化学吸附和生成表

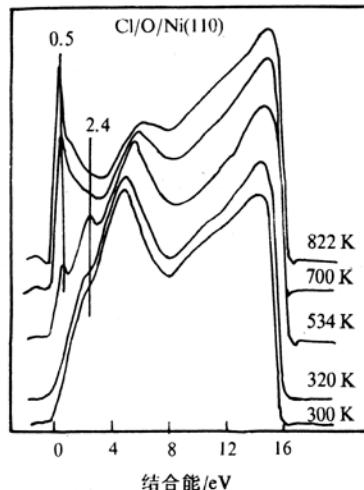


图 6 与图 4 相同的共吸附表面的 UPS He(*I*)谱  
在退火过程中随表面温度的变化

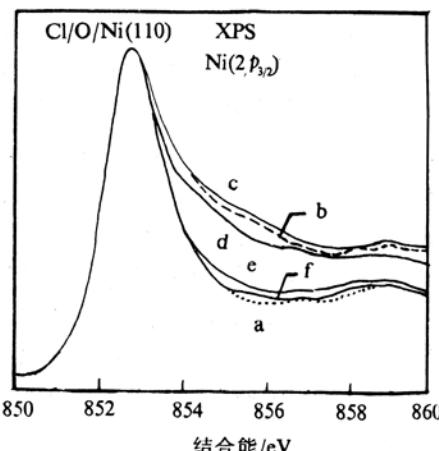


图 7 与图 4 相同的共吸附表面的 Ni(2p<sub>3/2</sub>)谱随退  
火温度的变化  
a 为清洁表面的谱, b 为 300 K, c 为 360 K, d 为 534 K, e 为  
700 K, f 为 822 K

面氯化物(即腐蚀或反应吸附)两种形式。前述的各种实验结果说明在超高真体系中, 氯在 Ni(110)上仅生成解离的化学吸附单层, 并可维持到高温脱附之前。形成鲜明对照的是室温下氧在 Ni(110)上的吸附和氯在活泼过渡金属(如 Cr(110)<sup>[5]</sup>)上的吸附: 氯在 Cr(110)上化学吸附单层达到后氯吸附量仍缓慢增加, 表明有氯化物相形成。相应的芯能级谱(Cr(2p)和 Cl(2p))及价带均出现了代表氯化物的 Cr<sup>2+</sup> 和 Cl<sup>-</sup> 离子的新峰。这些结果和氧在 Ni(110)上的反应吸附十分相似。

### 3.2 在 Ni(110)面上氯和氧共吸附表面的结构和性质

由表 1 可见, 300 μA·min 暴露量的氯在清洁的和有 7 L O<sub>2</sub> 预吸附(相当于一个氧解离吸附单层)的 Ni(110)面上吸附得到相近的氯相对覆盖度  $\theta_{\text{Cl}}/\theta_{\text{Ni}}$  分别为 0.17 和 0.16, 由于氯在清洁 Ni(110)表面吸附的饱和值为  $\theta_{\text{Cl}}/\theta_{\text{Ni}} = 0.23$ , 故可估计约 70% 的最外表面为 Cl 原子占据, 而实验测得  $\theta_{\text{O}}/\theta_{\text{Ni}}$  却仅由氯接续吸附前的 0.10 降至 0.08(即仅下降 20%)。另一方面, 氯的共吸附引功函数的增加却比在清洁表面上吸附时的相应值低约 30%(分别为 0.50 和 0.75 eV)。这些实验证明了氯的共吸附驱使位于最外表面的预吸附的氧原子溶入次表层和体相, 而不是取代氧使之进入真空。在 208 L 氧预吸附的表面也有类似结果, 证明了实验结论的可靠性。图 8 示出了这一共吸附的模型。角分辨 XPS 实验为这一模型提供了另一个可靠的证据, 当出射角大于 30° 时, 随出射角的增加, 强度比  $I(\text{O}1s)/I(\text{Ni}2p)$  的上升在共吸附表面明显低于 O/Ni(110)表面。上述结果表明共吸附表面的最外层为

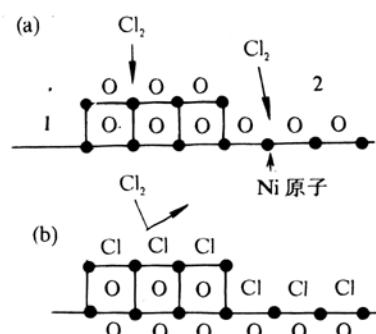


图 8 Ni(110)上氯和氧的共吸附模型  
(a) 和 (b) 分别代表氯接续吸附前和后的表面结  
构示意图 1 为氧吸附岛, 2 为氧的吸附层

氯原子占据。而氧原子处于次表层和体相,从而降低了  $I(O1s)/I(Ni2p)$  值对掠角出射的灵敏度。此外,共吸附表面的 Cl(3p) 峰位比氯在清洁表面的峰位向低结合能方向明显位移了 0.7 eV,可能是强电负性氧的存在降低了共吸附的氯原子的电荷密度所引起。

### 3.3 氯和氧共吸附表面的热稳定性和脱附现象

共吸附表面在 300~400 K 间出现了 Ni 的进一步氧化,而功函数降低值 0.5 eV 远大于 O/Ni(110) 表面在同一温区内功函数的降低值(0.1 eV),表明在室温下的共吸附表面处于亚稳态,受热可能引起表面的重构和稳定化。在 400~700 K,氧覆盖度急剧下降和功函数的增加,是表面氧化物的氧向体相溶解的特征现象。然而在共吸附表面上,氧覆盖度在约~400 K 即开始急剧下降,比 O/Ni(110) 表面要提前约 100 K,表明氯的共吸附使氧向体相的扩散变得易于进行。另一方面,这一温区功函数的增加值约为 0.3 eV,远低于 O/Ni(110) 表面上因表面氧化物的氧向深层扩散所引起的功函数的增加值 0.6 eV。再考虑到氯覆盖度的下降表明氧的存在亦使氯的脱附温度降低。当表面温度大于 700 K 时,引起了氯的进一步脱附和功函数的下降,和氯从清洁表面的脱附相似。

## 参 考 文 献

- 1 Wandelt K. Photoemission studies of adsorbed oxygen and oxide layer. *Surf Sci Report*, 1982, 2:1
- 2 Zhuang S, Ji M, Wu J et al. Coadsorption of chlorine and oxygen on nickel. *Surf Sci*, 1991, 251/252:759
- 3 Erley W E. Chlorine on (110)faces of Ni, Pd and Pt. *Surf Sci*, 1982, 114:47
- 4 Komeda T, Sakisaka Y, Onchi M et al. ARUPS of oxygen on Ni(110)II. *Surf Sci*, 1987, 188:45
- 5 Foord J S, Lambert R M. Chlorine chemisorption on Cr(110). *Surf Sci*, 1982, 115:141