

CO 在 Pt-Fe 催化剂的 Pt/Fe/Pt(111)表面的吸附研究

马 腾^{1*}, 焦科燃¹, 徐美奇¹, 陈 伟¹, 王亚琴^{1,2*}

(1. 沈阳农业大学 理学院 沈阳市 110866; 2. 沈阳理工大学 环境与化学工程学院 沈阳 110159)

摘要: 低温(110~130 K)下, 将次表层 Fe 结构的 Pt-Fe 模型催化剂(即 Pt/Fe/Pt(111)结构)暴露于不同量 CO 气体, 经不同温度退火后, 采用高分辨电子能量损失谱(HREELS)研究催化剂表面 CO 分子的振动谱。结果表明, 当 CO 的暴露量低于 0.2 L (Langmuir)时, Pt/Fe/Pt(111)表面只存在顶位吸附; 当暴露量大于 0.4 L, 除了顶位吸附外, 桥位吸附开始出现; 顶位吸附分子的 C-O 键振动峰随着暴露量的增加不断向高波数方向偏移。退火温度影响 Pt/Fe/Pt(111)表面 CO 的吸附形式, 低于 255 K 时, 顶位吸附分子的脱附速率大于桥位吸附分子; 高于 255 K 时, 桥位吸附分子的脱附速率较大, 并先于顶位吸附的 CO 从表面完全脱附, 其完全脱附温度比 Pt(111)表面低 50 K。

关键词: 模型催化剂; 次表层 Fe 结构; CO 吸附; 高分辨电子能量损失谱(HREELS); 脱附

中图分类号: TM911.4, TG146.3⁺3 **文献标识码:** A **文章编号:** 1004-0676(2019)01-0001-05

CO Adsorption on Pt/Fe/Pt(111) Surface of Pt-Fe Model Catalysts

MA Teng^{1*}, JIAO Keran¹, XU Meiqi¹, CHEN Wei¹, WANG Yaqin^{1,2*}

(1. Institute of Science, Shenyang Agricultural University, Shenyang 110866, China;

2. School of Environmental and Chemical Engineering, Shenyang Ligong University, Shenyang 110159, China)

Abstract: Vibration spectra of adsorbed CO molecules have been probed on subsurface Fe structure of Pt-Fe model catalysts, designated as Pt/Fe/Pt(111), after CO exposures at cryogenic temperatures (110~130 K) and UHV annealing at stepwise temperatures, by high resolution energy loss spectroscopy (HREELS) technique. When the CO exposure was < 0.2 L, CO species were observed to adsorb only at top-sites. When the exposure was increased to around 0.4 L, CO species at bridge-sites were observed too. Furthermore, the peak of C-O bonds of top-site CO was observed to shift gradually towards higher wavenumbers. The adsorption of CO molecules on Pt-Fe/Pt(111) surface was also influenced by the annealing temperatures. At 255 K, the desorption rate of top-site CO was higher than that of bridge-site CO. While above 255 K, bridge-site CO molecules had a high desorption rate than that of top-site CO molecules, and the complete desorption temperature of bridge-site CO molecules is 50 K lower than that of Pt(111).

Key words: model catalyst; Pt/Fe/Pt(111) structure; CO adsorption; high resolution energy loss spectroscopy (HREELS); desorption

H₂ 原料气中的微量 CO 杂质(一般工艺条件下约 30×10⁻⁶)对氢质子膜燃料电池的应用具有较大的危害。在较高的电流密度下, 即使百万分之几的 CO 也会引起燃料电池性能的严重下降, 因此如何高效

地去除 CO 一直备受工业界和学术界关注。在可行的方案中, 采用 CO 的优先催化氧化法具有较大的优势, 应用前景也好^[1-3]。由于实用催化剂成分以及结构的复杂性, 工作中通常需要根据催化剂体系的

收稿日期: 2018-10-26

基金项目: 沈阳农业大学天柱山学者计划、国家自然科学基金(No.21401131)。

*第一作者: 马 腾, 男, 副教授, 研究方向: 表面化学与催化、纳米材料。E-mail: mateng77@126.com

*通讯作者: 王亚琴, 女, 副教授, 研究方向: 纳米材料与化学测量学、光催化。E-mail: m15802436358@163.com

特点对其进行一定程度的简化, 比如根据研究的侧重点不同有选择性地去除助剂、载体等因素的影响, 并在构造不同的催化剂模型后进行深入的研究^[4-5]。在此前的研究中, 本文笔者以性能表现突出的 Pt-Fe 催化剂为原型, 构造了多种模型催化剂表面结构, 包括 FeO 薄膜负载的 Pt 粒子(Pt/FeO/Pt(111))、FeO 的岛状薄膜(FeO/Pt(111))、次表层 Fe(Pt/Fe/Pt(111)) 等, 已取得一些有意义的实验结果^[6-9]。在以上的模型结构中, Pt/Fe/Pt(111)不仅在真空和 H₂ 气氛中具有稳定的热力学结构, 而且符合 CO 优先氧化反应的一些特点, 能较好地模拟常压 H₂ 中工作的 Pt-Fe 实用催化剂^[10]。

Pt/Fe/Pt(111)结构的表层与 Pt(111)相同, 是密排的铂原子面; 但是它的次表层中存在 0.5 单层的铁原子, 从而使得表层费米边内 0~2.0 eV 处的电子态密度低于 Pt(111), 即它的表层电子结构发生了变化。表层电子结构的变化进而影响了 Pt/Fe/Pt(111)表面的物理化学性质, 使 CO 等分子的吸附强度出现了不同程度的减弱。例如, 程序升温的紫外光电子能谱(TP-UPS)实验结果显示, 饱和吸附的 CO 在 Pt/Fe/Pt(111)表面完全脱附的温度为 370 K, 其完全脱附温度比 Pt(111)表面低 50 K 左右^[9]。然而, 上述 TP-UPS 实验结果并不能给出不同温度下 CO 吸附形式的变化信息。这是因为 UPS 谱图可以反映 Pt/Fe/Pt(111)表面的电子结构随 CO 吸附分子数量变化的信息, 但无法确定 CO 吸附的具体形式。另外, 当微量 CO 在 Pt/Fe/Pt(111)表面吸附, 或者说 CO 的吸附尚未达到饱和时, 相对应的吸附形式仍未见报道。而这种情况恰好与催化剂实际使用条件比较接近, 因而显得比较重要。以上这两种不同条件下 CO 的吸附形式均是模型催化剂的研究过程中有待解决的基本问题, 但是需要仪器具有较高的灵敏度, 能对分子的吸附形式进行识别。

目前的表面技术中, 红外(IR)和高分辨电子能量损失谱(HREELS)都可以用来测量表面吸附分子的振动信息, 并可根据吸附分子的振动谱峰数量与频率判断表面吸附物种的状态(如解离吸附或者分子吸附)与具体的吸附形式(如顶位、桥位)等相关信息。HREELS 与 IR 在功能上虽然相似, 但是工作原理却不同, 它通过一束单色化的低能电子和样品表面相互作用, 其中的一部分电子会在样品表面发生非弹性碰撞而损失能量, 根据电子能量损失的情况就可以获得吸附分子或原子的振动信息^[11-12]。与红外技术相比, HREELS 有两个优点: 一是 HREELS

可以对低波数的化学键振动进行表征, 而红外技术由于窗口玻璃的限制在测量 800 cm⁻¹(≈100 meV)之内的振动谱时会受到明显的限制; 二是 HREELS 可以同时镜面散射方向和非镜面散射方向采集谱图, 并不会受到红外技术中选律的影响, 得到的谱图信息更加丰富。

本文采用 HREELS 技术对 Pt/Fe/Pt(111)表面 CO 的吸附进行研究。首先考察液氮温度下不同覆盖度(暴露量)的 CO 吸附, 然后考察不同温度对 CO 吸附的影响。有关 Pt/Fe/Pt(111)表面结构的详细表征与 CO 氧化反应的结果此前已经报道过^[7, 9], 本文仅针对 CO 的吸附进行论述。

1 实验

1.1 实验仪器

实验在德国 Omicron 公司制造的超高真空多功能纳米探针上完成, 实验过程中系统的基压一般保持在 1.0~3.0×10⁻¹⁰ mbar 之间。该系统主体由样品制备室、能谱分析室和显微镜室 3 个真空腔体组成, 各个腔体之间传送样品也不会破坏各自的真空。其中样品制备室装有 Si、Fe、Pt 等多种蒸镀源及大束流离子枪, 可以对样品进行清洁、退火、沉积金属和氧化物薄膜或者纳米粒子等表面处理^[7]。样品制备室的一侧还装配了自有专利技术的电子束轰击加热样品台, 用于快速或高温处理样品, 最高温度可以达到 1800℃^[13]。能谱分析室配备有半球型能量分析器和 X 射线枪、紫外光源、小束流离子枪多种激发源, 以及高分辨电子能量损失谱仪 LK-ELS5000。不同的激发源与半球型能量分析器组合后实现的功能也不同, 如 X 射线光源可实现 X 射线光电子能谱(XPS), 紫外光源可实现紫外光电子能谱(UPS), 小束流离子枪则可以实现离子散射谱(ISS)功能。高分辨电子能量损失谱仪中单色化低能电子的能量设为 7.287 eV, 以相对样品法线方向 60°角的方向入射, 在镜面散射方向收集电子并经倍增器对信号进行放大。显微镜室装配了可变温的扫描探针显微镜(FM), 有 STM 和 AFM 两种工作模式。

1.2 样品及实验程序

本论文使用的样品是一块 $\Phi 10 \times 2$ mm 的 Pt(111) 单晶片。Pt(111)样品在每次实验前均经过 800 K 氧化(5.0×10⁻⁷ mbar O₂), 2.0 KeV 氩离子轰击, 1000 K 真空退火的多次循环处理, 直至 STM, XPS 或者 HREELS 检查不到表面上有任何杂质存在为止。

次表层 Fe 结构的制备分为两步:首先在洁净的 Pt(111)样品表面 487 K 沉积 1.0 ML(Monolayer, 原子单层)的金属 Fe 制备出 Fe/Pt(111); 然后经过 850 K 真空退火 6 min 后形成次表层 Fe 结构, 即 Pt/Fe/Pt(111)。实验中所使用的 Fe 源是自制的, 由 Fe 丝($\Phi 0.1$ mm)绕在 $\Phi 0.5$ mm 的钨丝上并弯成螺旋状制成, 束流大小通过直流电源控制 Fe 源的加热温度进行调节, 并通过 XPS 与 STM 进行较准。Ar、He、CO 和 O₂ 等高纯气体通过蓝宝石微漏阀引入真空腔体, 暴露量以 L(Langmuir, 1 L = 1.33×10^{-6} mbar·s)为计量单位。

2 结果与讨论

2.1 低暴露量时 CO 的吸附

考虑到 HREELS 具有较高的表面灵敏度且系统中残余的 CO 会造成一定的影响, 实验前 Pt/Fe/Pt(111)表面需要在 400 K 退火 1~2 min, 这样可以除去样品传递时吸附的少量 CO。图 1 为 130 K 时, 低暴露量的 CO 在 Pt/Fe/Pt(111)表面吸附后的 HREELS 谱图。

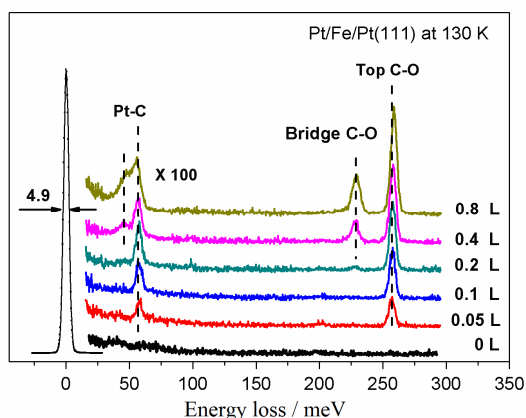


图 1 低暴露量的 CO (0.05~0.8 L, 130 K)在 Pt/Fe/Pt(111)表面吸附后的 HREELS 谱图

Fig.1 HREELS spectra of the Pt/Fe/Pt(111) surface after low CO exposures (0.05~0.8 L) at 130 K

由图 1 可见, 当 CO 暴露量控制在 0.05~0.2 L 之间时, 分别在 57.8 和 257.1 meV ($1 \text{ meV} = 10^{-3} \text{ eV}$) 两处出现能量损失峰; 当 CO 的暴露量进一步增大到 0.4 L 时, 在 46.5 和 228.1 meV 处出现了新的能量损失峰。CO 气体分子 C-O 键振动频率约为 265.7 meV (2143 cm^{-1}), 在金属 Pt(111)表面吸附后振动会受到限制, 其中顶位吸附的振动频率约为 259.1~261.0 meV, 而桥位吸附的振动频率约为 226.9~

233.1 meV^[14]。一些 Pt-Fe 合金表面 CO 的振动频率也与上述数据相近^[9, 15], 所以低 CO 暴露量时 Pt/Fe/Pt(111)表面首先观察到的 57.8 和 257.1 meV 两处损失峰是由顶位吸附的 CO 引起的, 而随后在 46.5 和 228.1 meV 处出现的损失峰则是由桥位吸附的 CO 引起的。CO 分子在 Pt 等金属表面吸附时通过 C 原子与金属原子结合连接形成化学键, 在 HREELS 谱中 Pt-C 键的能量损失峰位置比 C-O 键的损失峰更靠近弹性峰, 即处于低波数方向。因此, Pt/Fe/Pt(111)的 HREELS 谱中, 处于 46.5 和 57.8 meV 处的能量损失峰可归属为 Pt-C 键伸缩振动峰, 而 228.1 和 257.1 meV 处的能量损失峰可归属为 C-O 键伸缩振动峰。

实验中还发现, 随着 CO 暴露量的增加, Pt/Fe/Pt(111)表面顶位吸附的 CO 的 C-O 键振动频率开始向高波数方向偏移, 如图 2 所示。

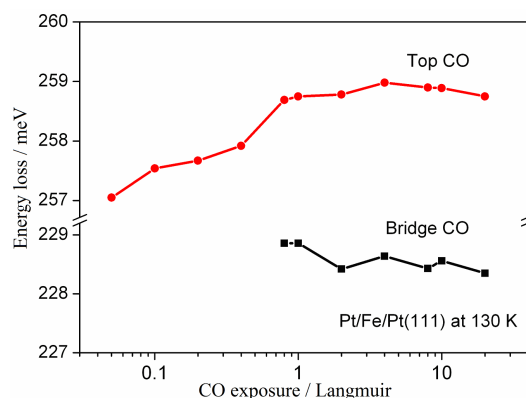


图 2 Pt/Fe/Pt(111)表面 CO 分子 C-O 键的振动频率随暴露量(0.05~20 L, 130 K)的变化

Fig.2 The vibrational frequency of C-O bonds varies with different CO exposures (0.05~20 L) on the Pt/Fe/Pt(111) surface at 130 K

由图 2 可见, 顶位吸附 CO 的 C-O 键振动频率的变化可能是因为当吸附的 CO 量增多时, 吸附分子之间的偶极-偶极相互作用也增强了, 并导致顶位吸附 CO 与 Pt/Fe/Pt(111)之间的化学键削弱; 而反映在 C-O 键上则是键长减小且振动加强。与顶位吸附 CO 不同的是, 桥位吸附 CO 的振动频率随着 CO 暴露量的增加反而向低波数偏移。直到 Pt/Fe/Pt(111)表面的 CO 暴露量接近 2.0 L 时, C-O 键振动频率才开始保持固定, 它和 CO 暴露量之间不再有明显的依赖关系, 此时顶位吸附的振动频率为 258.8 meV, 而桥位吸附的振动为 228.9 meV。

综上所述, 对于不同吸附形式的 CO 分子, 其 C-O 键的振动频率随 CO 暴露量的增加具有不同的

变化趋势。这个结果表明 CO 吸附分子振动频率的偏移除受上述偶极-偶极相互作用的影响之外,还可能受到化学键的对称性、吸附分子排列的空间构型等因素的制约^[14]。当 Pt(111)、Pt/Fe/Pt(111)等表面的 CO 只有顶位吸附时,吸附分子并不足以覆盖整个表面,所吸附分子所形成的构型往往是短程有序的^[16]。桥位吸附 CO 出现时,它一般是插入到顶位吸附 CO 短程有序的构型中,这时可供吸附的位置有限且紧靠顶位吸附^[17],它受到偶极-偶极相互作用较大。随着 CO 暴露量的增加,吸附分子的构型会从短程有序向长程有序过渡,但由于桥位吸附 CO 是二重对称性的,长程有序结构的周期性使得其距顶位吸附 CO 的距离增大并导致偶极-偶极相互作用减弱,所以桥位吸附 CO 的振动频率向低波数偏移。

本研究认为,当 CO 暴露量接近 2.0 L 时 CO 在 Pt/Fe/Pt(111)表面的吸附趋于饱和,吸附分子从短程有序的构型向长程有序的构型过渡已经完成,相互之间距离与偶极-偶极相互作用不再变化,所以 Pt/Fe/Pt(111)表面的 C-O 键振动频率才会保持在基本稳定的数值。

2.2 温度对 CO 吸附形式的影响

为了研究 Pt/Fe/Pt(111)表面 CO 的吸附形式随温度的变化,选取 Pt(111)作为对照样品,饱和和吸附 CO 的样品先在不同温度下退火 120 s,降温后再进行 HREELS 谱的测量。CO 在两个表面的暴露量为 20 L,这样能确保每个表面上均处于饱和吸附状态。图 3 示出了 110 K 时 CO 饱和吸附的 Pt/Fe/Pt(111)和 Pt(111)表面在不同退火温度下的 HREELS 谱图。

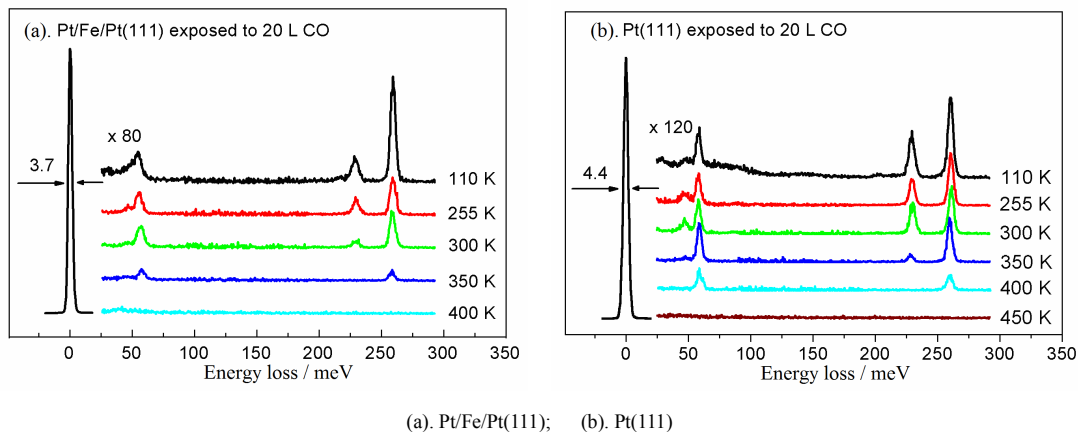


图 3 表面饱和和吸附 CO(暴露量为 20 L, 110 K)并经不同温度退火的 HREELS 谱图

Fig.3 HREELS spectra of the surfaces saturated with 20 L CO at 110 K and annealed at different temperatures

从图 3 中可以发现, Pt/Fe/Pt(111)表面在 350 K 退火后,桥位吸附的 CO 会完全脱附,仅剩少量顶位吸附的 CO;而在 400 K(TP-UPS 结果为 370 K^[9])进一步退火后,顶位吸附的 CO 才完全脱附。与 Pt/Fe/Pt(111)不同的是, Pt(111)表面在 350 K 退火后,桥位吸附和顶位吸附的 CO 仍都存在(强度分别下降了 85.9%和 49.7%);桥位吸附的 CO 在 400 K 完全脱附,而顶位吸附的 CO 则在 450 K(TP-UPS 结果为 420 K^[9])才完全脱附。由于 HREELS 结果不是实时连续测量,它得到的完全脱附温度没有 TP-UPS 准确。但是 HREELS 和 TP-UPS 结果具有较好的一致性,它能证明 CO 在 Pt/Fe/Pt(111)表面两种形式的吸附强度均比 Pt(111)表面存在明显减弱。

HREELS 的退火实验还表明,在 110~300 K 的区间内,CO 在 Pt/Fe/Pt(111)和 Pt(111)两种表面的吸附形式是顶位和桥位共存的。为了直观地显示两者

比例的变化,以桥位吸附占两种吸附形式的比例,即以图 3 中 HREELS 谱图中桥位吸附的能量损失峰面积与两种形式的能量损失峰面积总和的比例作为纵坐标,相应的退火温度为横坐标进行绘图,结果如图 4 所示。

由图 4 可以看出, Pt/Fe/Pt(111)和 Pt(111)两个表面在 110 K 暴露 20 L CO 后, Pt/Fe/Pt(111)表面的桥位吸附 CO 比例为 0.23,它明显小于 Pt(111)的 0.36,这表明桥位吸附的 CO 在 Pt/Fe/Pt(111)表面受到了抑制。根据经典的 Blyholder 模型,CO 在 Pt 表面吸附时形成 σ - π 配键主要涉及 CO 的 5σ 和 $2\pi^*$ 分子轨道和 Pt 的 d 能带轨道之间的相互作用,其中 CO 向 Pt 的 d 能带空轨道提供孤对电子形成 Pt-C σ 键,而充满后的 d 能带轨道再向 CO 的 $2\pi^*$ 分子轨道提供反馈电子形成反馈 π 键^[18-19]。桥位吸附和顶位吸附分子由于对称性不同,其中的桥位吸附分子的反馈

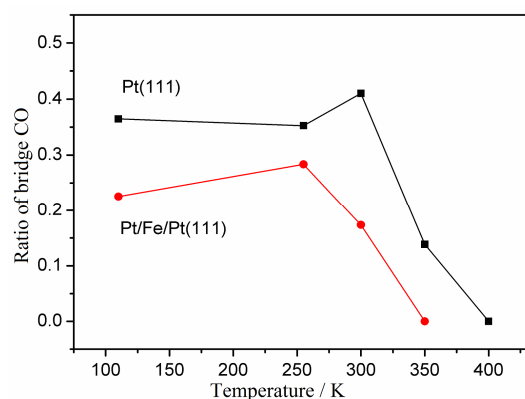


图 4 CO 在 Pt/Fe/Pt(111)和 Pt(111)表面饱和吸附并经不同温度退火后, 桥位吸附的 CO 所占比例的变化

Fig.4 The ratios of bridge CO species varies with the annealing temperature of the Pt/Fe/Pt(111) and Pt(111) surfaces saturated with 20 L CO

π 键在其 σ - π 配键的比例更大, 所以受到金属表面电子结构变化的影响明显^[19]。Pt/Fe/Pt(111)的次表层铁原子降低了表层费米边内 0~2.0 eV 处的电子态密度, 使 Pt/Fe/Pt(111)向 CO 的 $2\pi^*$ 轨道提供反馈电子的能力受限, 这样不利于桥位吸附形式的形成, 从而桥位吸附 CO 的比例出现明显降低。

除了表面电子结构的影响外, Pt/Fe/Pt(111)表面 CO 的吸附形式还受到样品温度的影响。当样品退火到 255 K 时, 桥位吸附的 CO 在 Pt/Fe/Pt(111)表面的比例却提高至 0.28, 这表明 255 K 退火时桥位吸附的 CO 的脱附速率要低于顶位吸附的 CO。这是因为, Pt/Fe/Pt(111)表面的 CO 覆盖度高, 顶位吸附分子受到了较强的偶极-偶极相互作用, 其吸附能降低且小于桥位, 更易于受到热激发从表面脱附。随着当 CO 覆盖度降低到一定程度, 偶极-偶极相互作用变弱, 顶位吸附 CO 的脱附速率才会减小。当退火温度进一步升高到 300 K, Pt/Fe/Pt(111)表面桥位吸附的 CO 的比例开始下降至 0.17, 这表明 300 K 退火时桥位吸附的 CO 脱附速率开始明显超过顶位吸附的 CO, 并且这种变化趋势一直持续到 350 K, 即桥位吸附的 CO 完全从 Pt/Fe/Pt(111)表面脱附为止。Pt(111)表面也存在类似的规律, 但是桥位吸附的 CO 的比例开始升高发生在 300 K, 与 Pt/Fe/Pt(111)表面相比转折点高 45 K。

3 结论

1) 液氮温度(130 K)下, 当 CO 的暴露量低于 0.2 L (Langmuir)时, HREELS 谱图上在 57.8 meV 处

有一个 Pt-C 键振动峰, 同时在 257.1 meV 处有一个 C-O 键振动峰, Pt/Fe/Pt(111)表面只存在顶位吸附; 当暴露量大于 0.4 L, 除了顶位吸附外, 桥位吸附开始出现, HREELS 谱图上分别增加一个 Pt-C 键振动峰(46.5 meV 处的肩峰)和一个 C-O 键振动峰(228.1 meV 处); 此外, 顶位吸附分子的 C-O 键振动峰(即 257.1 meV 处谱峰)随着暴露量的增加不断向高波数方向偏移, 直到暴露量接近 2.0 L 时才稳定在 258.8 meV 附近。

2) Pt/Fe/Pt(111)表面 CO 的吸附形式受到温度的影响较明显。255 K 退火时, 顶位吸附分子的脱附速率大于桥位吸附分子, 退火后的表面桥位吸附的 CO 分子所占比例增大(由退火前的 0.23 变为 0.28); 当退火温度大于 255 K 时, 桥位吸附的 CO 脱附速率较大, 并先于顶位吸附的 CO 从表面完全脱附, 完全脱附温度比 Pt(111)表面低 50 K。

3) 论文的研究结果将有助于识别 CO 优先氧化反应中 Pt/Fe/Pt(111)表面在 CO 分子吸附活化后的结构, 并为反应机理的深入研究提供有力的支持。

致谢: 感谢中国科学院大连化物所包信和研究员在实验方面给予的指导和帮助。

参考文献:

- [1] JARDIM E O, RICO-FRANCÉS S, COLOMA F, et al. Preferential oxidation of CO in excess of H₂ on Pt/CeO₂-Nb₂O₅ catalysts[J]. Applied catalysis A: General, 2015, 492: 201-211.
- [2] LIU K, WANG A, ZHANG T. Recent advances in preferential oxidation of CO reaction over platinum group metal catalysts[J]. ACS catalysis, 2012, 2(6): 1165-1178.
- [3] LI S, JIA M, GAO J, et al. Infrared studies of the promoting role of water on the reactivity of Pt/FeO_x catalyst in low-temperature oxidation of carbon monoxide[J]. Journal of physical chemistry C, 2015, 119(5): 2483-2490.
- [4] GOTTERBARM K, SPÄTH F, BAUER U, et al. Reactivity of graphene-supported Pt nanocluster arrays[J]. ACS catalysis, 2015, 5(4): 2397-2403.
- [5] MA T, SURNEV S, NETZER F. Growth of ceria nano-islands on a stepped Au(788) surface[J]. Materials, 2015, 8(8): 5205-5215.