

甲烷在Ni表面及La薄膜上激活解离化学吸附

邵淑敏* 席光康 王君容 李胜林 杨学柱

王金合 周志强 贺添喜 于宝霞

(南开大学电子科学系, 天津 300071)

摘要 利用分子束技术改变甲烷的平动能 E_{\parallel} 来研究 E_{\parallel} 及其法向分量 E_{\perp} 对甲烷在Ni表面及La薄膜上激活解离吸附的影响。对 CH_4/Ni 及 CH_4/La 系统, 当甲烷的平动能 E_{\parallel} 分别低于 $58.5 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 及 $52.8 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 时, 没观察到甲烷的解离吸附。当甲烷的平动能超过此阈值时, 即对 CH_4/Ni 系统, 当 $E_{\parallel} = 58.5$ 增至 $63.8 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 时, 初始沾着几率 s_0 由 0 至 0.54 线性增加; 对 CH_4/La 系统, 当 $E_{\parallel} = 52.8$ 增至 $63.8 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 时, s_0 由 0 至 0.49 线性增加。这些结果表明, 两个系统的化学吸附是不经过前态的直接化学吸附。最后求出 CH_4/Ni , CH_4/La 系统的表现活化能分别为 $46.8 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 和 $38.1 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。

关键词: 甲烷 镍 铜 激活化学吸附 分子束技术

1 引言

解离化学吸附是许多表面反应的出发点, 对双原子分子, 其基本步骤包括双原子分子本身断键及与表面形成新键。不少学者对 CH_4/Ni 系统吸附做过一些研究。Kemball^[1] 用加热表面的方法, 测得 CH_4 在 Ni 蒸发膜上吸附活化能为 $44.0 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。Ceyer^[2] 用分子束技术对 $\text{CH}_4/\text{Ni}(111)$ 系统测得初始沾着几率 s_0 随平动能垂直分量增加而指数增加。Hanza^[3] 用同样技术测得 $\text{CH}_4/\text{Ni}(100)$ 系统, 在平动能小于 $33.0 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 时没有激活化学吸附发生, 大于此值时 s_0 随平动能垂直分量增加而线性增加。Beebe^[4] 测得 CH_4 在 $\text{Ni}(111)$ 、 $\text{Ni}(100)$ 、 $\text{Ni}(110)$ 上吸附活化能分别为 52.7 、 26.8 、 $55.6 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。本文采用载气法改变 CH_4 的平动能, 研究了 CH_4 在超高真空条件下在 Ni (多晶) 表面及 La 薄膜上的激活解离化学吸附。

2 实验装置与方法

实验装置如图 1^[5-6]。它由分子束源室, 分子束调制室及超高真空散射分析室等组成。分子束源系统采用

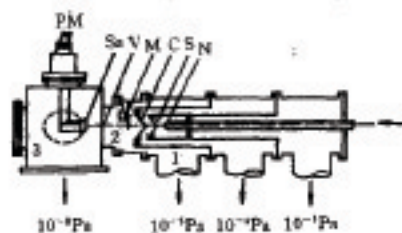


图1 实验装置

Fig.1 Experimental apparatus
1) molecular beam system,
2) beam modulation chamber,
3) scattering UHV chamber
N) nozzle, S) skimmer,
C) collimator, M) modulator,
V) sliding gate valve,
Sa) sample, PM) manipulator

差级抽气，真空度分别为 10^{-2} 、 10^{-4} 、 10^{-6} Pa，而超高真空分析室采用无油超高真空机组排气，极限真空可达 10^{-8} Pa。该室内装有作表面分析用的俄歇谱仪，清洁表面用的氦离子枪，作分压强测量用的四极质谱计等。在五维可调的样品架上装有纯度(质量分数)优于 99.99% 的 Ni 箔或以 Ni 箔为基片蒸镀一层纯 La 薄膜的样品。

两种样品采用相同的实验步骤：

(1) 清洁样品表面：用氦离子轰击及通氧加热的方法除去表面硫、碳等杂质成分，其清洁程度用俄歇谱仪来检验。

(2) 改变 CH_4 的平动能：按不同比例混合好的 CH_4 (试验气体) 与 H_2 (载气) 混合气送入贮气瓶中。当这些不同混合比的气体分别通过超声速喷嘴进行绝热膨胀后，即可得到不同平动能的 CH_4 束，不同 CH_4 质量分数所对应的 CH_4 平动能及其法向分量如表 1^[1]。

表 1 不同 CH_4 质量分数 w_{CH_4} 所对应的平动能 E_k 及其法向分量 E_n (载气: H_2 , 喷嘴温度 $T_s = 300\text{K}$)

Table 1 The translational kinetic energy E_k and its normal component E_n of CH_4 molecules obtained from different mass fraction of CH_4 — w_{CH_4} (carrier gas: H_2 , nozzle temperature $T_s = 300\text{K}$)

w_{CH_4}	1	0.1	0.03	0.01	0.006	0.0024	0.001
$E_k/\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$	30.1	38.8	53.6	60.3	61.8	63.3	64.0
$E_n/\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$	7.5	29.3	40.1	45.1	46.4	47.7	48.1

(3) 测量初始沾着几率 s_0 ^[2]：起始时 ($t \leq t_0$)，隔离阀未启开，分子束未进入超高室。此时测得试验气体本底分压强 p_0 ，时间 t_0 时，启开隔离阀，让分子束对准样品表面。同时让样品恒温至 500K (避免载气 H_2 在表面吸附)，由于束中试验气体在表面吸附，部分由表面反射，可用四极质谱计测得反射试验气体分压强 p_1 。随着时间增加，表面复盖度增加，沾着几率下降，直到复盖饱和，沾着几率为零。此时测得稳定的反射试验气体分压强 p_2 ，则初始沾着几率 s_0 ：

$$s_0 = (p_2 - p_1) / (p_2 - p_0) \quad (1)$$

因此，在打开束源室与超高室之间的隔离阀让分子束作用于样品表面后，用四极质谱计测定被表面反射的试验气体 CH_4 的分压强 p_{CH_4} 随时间 t 的变化曲线。根据式(1)即可求得该平动能下 CH_4 的初始沾着几率 s_0 。

3 实验结果

经过表面清洁处理后，进行吸附实验的测量结果如图 2—3，它们表示样品恒温于 500K 时， CH_4 束以不同的平动能入射，与 Ni (多晶) 及 La 薄膜作用后测得的吸附曲线。

由图 2—3 可以看出，部分试验气体在表面吸附，部分由表面反射。随着暴露时间 t 的增加，表面复盖增强，而沾着几率下降，直至饱和复盖，沾着几率为零。图中还表明，被表面吸附的试验气体随着束平动能的增加而增大，反射部分减小。比较两个图还可看出产生同样吸附对 La 薄膜比对 Ni 表面只需要较小的平动能，这说明 CH_4 在 La 薄膜上更容易产生解离化学吸附。

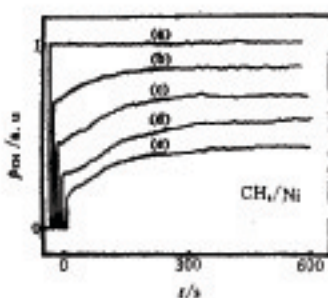


图2 P_{CH_4} (CH_4 的分压) 作为 t (暴露时间) 的函数关系 ($\theta_i = 30^\circ$, $T_s = 500K$)

Fig.2 The partial pressure of methane P_{CH_4} as a function of exposure time t following the opening of the beam valve ($\theta_i = 30^\circ$, $T_s = 500K$)

- (a) $s_0 = 0$ ($E_k \leq 39.3 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$)
- (b) $s_0 = 0.20$ ($E_k = 43.9 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$)
- (c) $s_0 = 0.36$ ($E_k = 48.1 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$)
- (d) $s_0 = 0.50$ ($E_k = 53.3 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$)
- (e) $s_0 = 0.54$ ($E_k = 58.5 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$)

对于一维势垒模型, s_0 仅与法向分量的平动能 $E_n = E_k \cos^2 \theta_i$ 有关, 本实验 $\theta_i = 30^\circ$, 故 $E_n = \frac{3}{4} E_k$. 图4为 CH_4 在两种样品表面恒温于 500K 时, 初始沾着几率 s_0 随平动能法向分量 E_n 的变化曲线. 图4表明, 对于 CH_4/Ni (多晶) 系统, 法向平动能小于 $43.9 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 时, 没有出现吸附现象. 大于此值开始出现吸附, 当 E_n 增至 $48.1 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 时 s_0 增至 0.54. 对 CH_4/La 系统, $E_n \leq 39.3 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 没有吸附出现, 但 $E_n > 39.3 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 开始出现吸附, 当 $E_n = 48.1 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 时, s_0 增至 0.49. 两个系统的法向阈值能分别为 $43.9 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 与 $39.3 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$.

4 讨论

由图4表明, 对两个系统, CH_4 的初始沾着几率随着法向平动能的变化规律是一样的, 即初始沾着几率 s_0 随法向平动能的增加而线性增加. 这说明两种系统产生的吸附不是经过前趋态的化学吸附, 而属于直接的化学吸附.

下面我们估算一下产生这种化学吸附所需克服表面位垒的高度或表现活化能. 为此需要把 $s_0(E_n)$ 换算成 $s_0(T)$, 两者的联系可用下列积分来表示^[4]:

$$s_0 = \int_0^\infty F(E_n) \cdot s_0(E_n) \cdot dE_n \quad (2)$$

其中 $F(E_n)$ 为归一化法向动能束流分布, 即

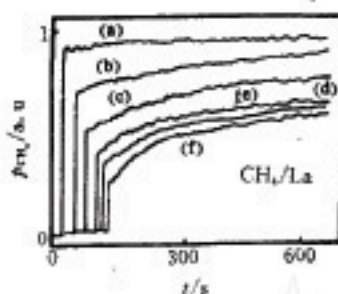


图3 P_{CH_4} (CH_4 的分压) 作为 t (暴露时间) 的函数关系 ($\theta_i = 30^\circ$, $T_s = 500K$)

Fig.3 The partial pressure of methane P_{CH_4} as a function of exposure time t following the opening of the beam valve ($\theta_i = 30^\circ$, $T_s = 500K$)

- (a) $s_0 = 0$ ($E_k \leq 39.3 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$)
- (b) $s_0 = 0.12$ ($E_k = 43.9 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$)
- (c) $s_0 = 0.33$ ($E_k = 48.1 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$)
- (d) $s_0 = 0.40$ ($E_k = 53.3 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$)
- (e) $s_0 = 0.45$ ($E_k = 58.5 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$)
- (f) $s_0 = 0.49$ ($E_k = 64.0 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$)

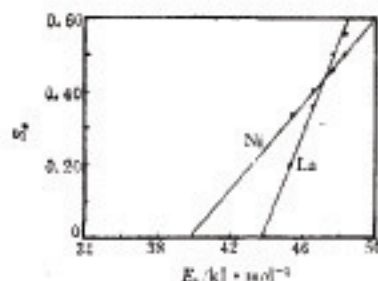


图4 s_0 (初始沾着几率) 作为 E_n (平动能 E_k 的法向分量) 的函数关系 ($T_s = 500K$)

Fig.4 The initial sticking probability s_0 as a function of E_n — kinetic energy normal to the sample ($T_s = 500K$)

更正: 图中“Ni”与“La”应交换位置; S_0 应为 s_0 , 图5亦同此。

$$\int_0^{\infty} F(E_n) \cdot dE_n = 1 \quad (3)$$

气体速度按麦克斯威-波兹曼分布, 即

$$F(E_n) \cdot dE_n = (kT)^{-1} \exp[-E_n/(kT)] \cdot dE_n \quad (4)$$

故

$$s_0(T) = \int_0^{\infty} (kT)^{-1} \cdot s_0(E_n) \cdot \exp[-E_n/(kT)] \cdot dE_n \quad (5)$$

为了用(5)式确定 $s_0(T)$, $s_0(E_n)$ 对所有能量必须是已知的。由于分子束实验仅在有限能量范围内测量 $s_0(E_n)$, 对有限能量以外的区域必须对 $s_0(E_n)$ 作某种假设: $s_0(E_n)$ 小于阈值能时为零, 高于阈值能时线性增加。由此得出:

对 CH_4/Ni 系统:

$$s_0(E_n) = \begin{cases} 0 & E_n < 43.9 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \\ 0.135(E_n - 43.9) & 43.9 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \leq E_n \leq 51.4 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \\ 1 & E_n > 51.4 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \end{cases} \quad (6)$$

对 CH_4/La 系统

$$s_0(E_n) = \begin{cases} 0 & E_n < 39.3 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \\ 0.0654(E_n - 39.3) & 39.3 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \leq E_n \leq 54.6 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \\ 1 & E_n > 54.6 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \end{cases} \quad (7)$$

将 $s_0(E_n)$ 代入 $s_0(T)$, 求得 $s_0(T)$ 与温度 T 的关系曲线如图 5。由其斜率可求得解离化学吸附表现活化能 ΔE , 对 CH_4/Ni 系统: $\Delta E = 46.8 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, 对 CH_4/La 系统: $\Delta E = 38.1 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。

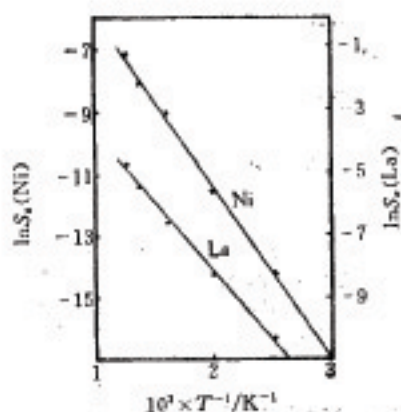


图5 热沾着几率 $s_0(T)$ 作为温度倒数 T^{-1} 的半对数函数关系曲线

Fig.5 Semilogarithmic plot of the thermal sticking probability $s_0(T)$ vs reciprocal temperature T^{-1}

用同样的方法对 Hanza⁽³⁾, Ceyer⁽⁸⁾ 测得的 $s_0 \sim E_n$ 关系曲线进行计算, 得到 $\text{CH}_4/\text{Ni}(100)$, $\text{CH}_4/\text{Ni}(111)$ 系统的表现活化能 ΔE 分别为 $37.2 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 和 $51.4 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, 与我们对 Ni (多晶), La 薄膜求得的 ΔE 值不同。这说明表现活化能与样品本身的性质与结构有关。

由我们的实验表明, CH_4 在 Ni (多晶), La 薄膜上产生解离吸附, 必须加大 CH_4 的平动能以克服表面势垒才有可能。这可能就是化学反应中“压强效应”的原因。所谓“压强效应”是指在低压条件下不能进行的化学反应, 在高压强下可以进行。这是因为当压强低时, 试验气体分子总数不多, 能克服表面势垒进行反应的分子数更少。当压强很高时, 虽然能克服势垒的分子数占总分子数的比例不变, 但由于总分子数增多, 因而能克服表面势垒的分子数增多, 相应的反应产物增多到可检测程度。分子束技术能将全部分子的平动能提高到相当高的程度, 因此可在超高真空条件下用为数不多的分子可进行在高压条件下才能进行的反应, 这就是分子束技术在超高真空条件下可用来研究诸如多相催化等在常压或高压进行的反应的优势所在。

参 考 文 献

- 1 Kemball C. *Proc. Roy. Soc. Lond. Ser.*, 1951, A 207: 35
- 2 Ceyer T S, *et al. J. Chem. Phys.*, 1986, 85: 1693
- 3 Hanzl V A, *et al. Surf. Sci.*, 1987, 87: 2305
- 4 Beebe P T, *et al. J. Chem. Phys.*, 1987, 87: 2305
- 5 唐光康等. 真空科学与技术, 1987, 7: 237
- 6 唐光康等. 物理化学学报, 1990, 6: 32
- 7 Abuaf N, *et al. Science*, 1967, 155: 997

ACTIVATED CHEMISORPTION OF CH₄ ON Ni SURFACE AND La FILM

Shao Shumin* Xi Guangkang Wang Junrong
Li Shenglin Yang Xuezhu Wang Jinhe
Zhou Zhiqiang He Tianxi Yu Baoxia

(Department of Electron Science, Nankai University, Tianjin 300071)

ABSTRACT

The effect of translational kinetic energy E_k on the activated chemisorption of CH₄ on Ni (polycrystal) surface and La film has been investigated using supersonic molecular beam technique. No dissociative adsorption was observed for CH₄/Ni system when $E_k \leq 58.5 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ and for CH₄/La system when $E_k \leq 52.3 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$. Above these threshold values, the initial sticking probability s_0 increases linearly from 0 to 0.54 for CH₄/Ni system as E_k increases from 58.5 to 63.8 $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ and from 0 to 0.49 for CH₄/La system as E_k increases from 52.3 to 63.8 $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$. These results indicate that a rather direct chemisorption process, rather than a classical precursor mechanism proceeds in these systems. Finally the apparent activation energies obtained are 46.8 $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ and 38.1 $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ for CH₄/Ni and CH₄/La systems respectively.

Keywords: CH₄, Ni, La, Activated chemisorption, Molecular beam technique