


 讲座

## 近代物理技术在多相催化研究中的应用(XIX)

## 第十四章 STM在多相催化表面研究中的应用(下)

白春礼 郭 军

(中国科学院化学研究所, 北京100080)

## (2) 金属原子簇催化剂的观察

对于金属原子簇化合物的研究在催化剂结构及催化机理研究中具有特殊的意义。以往的实验及理论分析指出, 一个簇内含有2到100个原子的原子簇, 会有某些其它任何形式的固体所没有的、很独特的体相性质和表面性质。例如当簇中原子数目从一个增加到几百个时, 原子或分子的能级逐渐转变为能带, 中等大小簇的能级图在理论上和实验上都是令人感兴趣的课题。在建立吸附、催化活性与存在的台阶及有关位置之间的联系时, 有两种类型的测量方法, 其一为测量原子簇在活性上的差别; 另一种是用表面谱学方法测定在单晶台阶表面上的反应和吸附。

科学工作者们利用STM已对金属原子簇的结构及性能进行了初步的研究。Illinois大学的Lyding等人利用STM观察了吸附在石墨上的磷钨酸和铼羰基原子簇化合物<sup>[2]</sup>。对于磷钨酸 $H_3PW_{12}O_{40} \cdot H_2O$ , 观察到短程(4 Å周期)、长程(110 Å周期)两类原子簇的形成。在石墨表面用丙酮溶液旋涂的 $[Et_4N]_3[Re_7C(CO)_{21}]$ 表现出两种非石墨的周期性, 其一呈列状, 与吸附的丙酮单层有关(4 Å周期); 另一呈六方形(10 Å周期), 代表一组单个的金属原子簇分子(见图17、18)。

诸如Re之类的金属羰基原子簇化合物具有某些特殊的催化活性。当负载于Al上且经热处理活化后, 这些化合物能够催化CO与 $H_2$ 形成甲烷的反应。一种可能的催化机理是Re羰基原子簇在热处理的基础上聚集为一个集合体, 协同作用提高了反应的催化性能。为了验证此假设, 对催化剂进行了STM观测研究。Re原子簇用丙酮溶液旋涂在经 $H_2SO_4$ 阳极化处理的Al膜载体

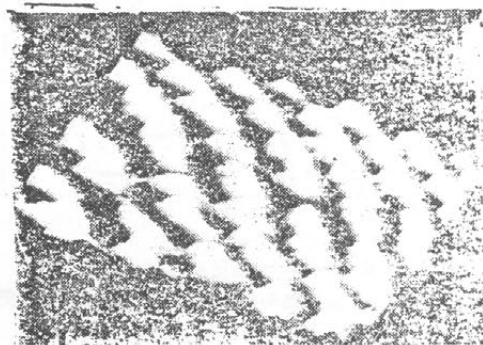


图 17 石墨上 $[Et_4N]_3[Re_7C(CO)_{21}]$ 原子簇的六边形阵列(10 Å间距,  $50 \times 50 \text{ Å}^2$ )

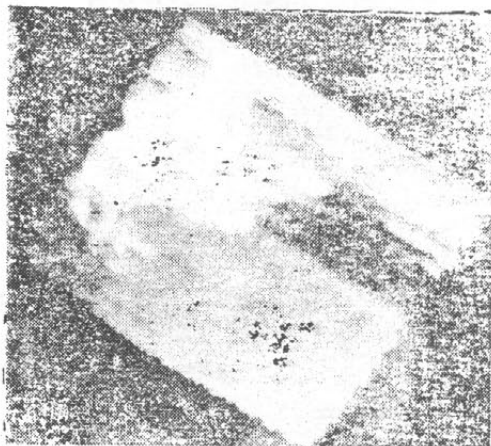


图 18 石墨上 $[Et_4N]_3[Re_7C(CO)_{21}]$ /丙酮溶液的形貌图( $100 \times 100 \text{ Å}^2$ )  
(可以看到石墨背景上有较大的原子簇集合体)

上, 通过这种制样方式获得了较好的STM图象。从图象上观察到了前述的两类周期性, 其中4 Å周期大致对应于丙酮分子尺寸。以纯丙酮旋涂在新裂解的石墨

表面得到的STM图象中，也观察到了同样的周期性，证明是丙酮吸附分子的特征。随后再观察直接沉积在石墨上的未旋涂的Re原子簇化合物（含丙酮），看到了 $10 \text{ \AA}$ 间隔的六边形凸块阵列，大小与Re原子簇分子相近，同时还从图中观察到了在石墨背底上的原子簇集合体（见图18）。初步证实了协同作用的催化机理，更进一步系统观察与解释工作还有待于深入进行。

以上结果表明，某些催化反应体系可以在石墨衬底上进行STM观察，亦可研究使用不同溶剂和热处理引起的变化。

STM方法，配合以IR光谱，有助于确定吸附物种的电子结构。

Berkeley的Ganz等人把少量Ag、Au、Al原子沉积在裂解石墨载体上，在真空条件下利用STM观察到了单体、单体群、二聚体及一个三聚体<sup>[6]</sup>，如图19、图20、图21所示。从图象上直接观察测定了吸附位和原子间距，其中Ag和Al单体通常吸附在石墨 $\beta$ 位上。通过实验分析得出结论：对于单个原子和很小的原子簇，载体-吸附质间相互作用对体系产生的影响是较大的，即使对化学惰性的石墨也是如此。

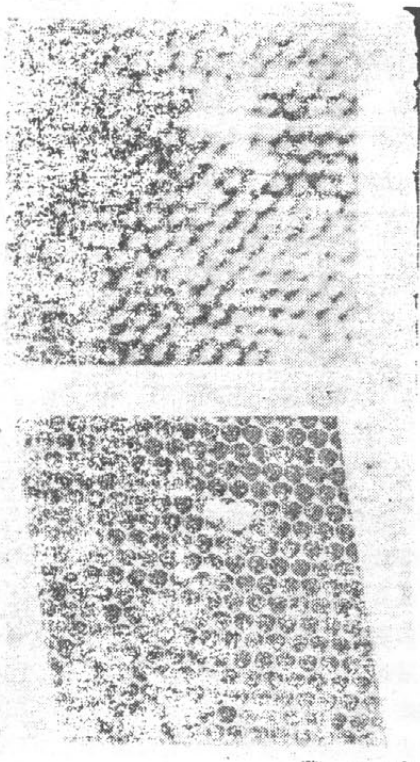


图19 Au二聚体图象 ( $36 \times 40 \text{ \AA}^2$ )  
(原子在 $\beta$ 位)

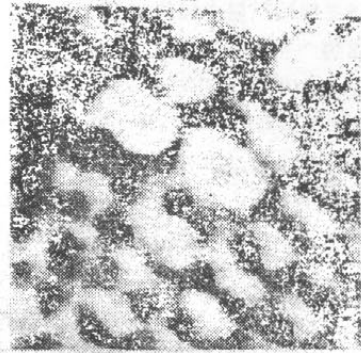


图20 一组Ag原子簇的图象 ( $16 \times 16 \text{ \AA}^2$ )



图21 (a)、(b)连续采集的图象  
显示Al三聚体与周围的单体

### (3) 其它金属化合物催化剂

$\text{MoS}_2$ 是一种层状晶格化合物，可用作固体润滑剂和催化剂。Gary等通过STM研究了 $\text{MoS}_2$ 的解理面，在空气环境中对样品加负的偏压（即隧道电流从 $\text{MoS}_2$ 的电子占据态流向探针的空电子态），获得了表面STM图象<sup>[2]</sup>。

$\text{MoS}_2$ 的分子轨道结构呈S-Mo-S的一种“三明治”构型，从垂直于解理面的方向上观察，外层的S原子

与处于第一“三明治”层中间的Mo原子以相等的数目出现。在外部的“三明治”层中，无论是表层S原子，还是Mo原子的图象都显示出三角对称性，原子间距为0.316nm。观察结果可用MoS<sub>2</sub>的分子轨道模型来解释。样品与探针功函数之间必须有一定的重叠，以使隧道电流流过。实验中隧道电流极可能是由于Mo *dz<sub>2</sub>*轨道在探针与样品之间强电场作用下延伸向探针而产生的。

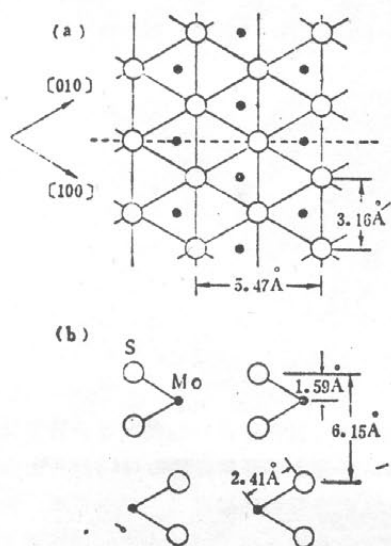


图 22 X-射线衍射测定的MoS<sub>2</sub>晶格结构

加州理工学院Weimer与白春礼等人在真空条件下采用恒电流模式和恒高度模式观察2H-MoS<sub>2</sub>表面<sup>[13]</sup>，获得的形貌图上显示出表面单胞的三角对称性及两类不同的原子位，验证了人们所熟知的X-射线衍射测量的晶体结构。形貌图如图23所示。

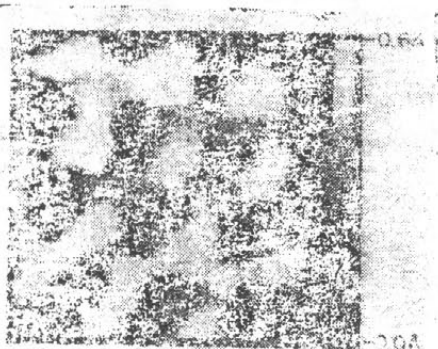


图 23 2H-MoS<sub>2</sub>表面形貌图  
( $V_T = 140\text{mV}$ ,  $I_T = 2\text{nA}$ )

从图中可以看到由若干亮点(S原子)组成的带心六边形，三种不同的位置对应于两类组份原子和一个表面空心。角落处有四个亮点，反映了单胞的半部有一个第二层的原子位，另一半则为空心。这与X-射线衍射的测量结果是一致的。

关于2H-MoS<sub>2</sub>能带结构的理论研究指出，在很强的共价键作用当中，Mo的4*d*轨道位于价带的顶端和导带的底部。因此可以推测，隧道电流主要来自于Mo的4*d*能级，而非S的3*p*能级。

层状化合物，特别是过渡金属二硫化化合物，如MoS<sub>2</sub>、TaS<sub>2</sub>、TaSe<sub>2</sub>，是用于STM观察研究的一类主要样品，而研究的重点往往放在其中的金属元素上。这类化合物大都是半导体。

## 2. 催化剂的表面吸附现象，表面化学反应与表面化学键研究

对于催化剂载体上的吸附质的描述，已知有两种截然不同的模型，即“表面分子”模型和“刚性能带”模型。据推断，真正的吸附质-固体相互作用总是一种折衷情况，然而至今在催化文献中还没有看到采用这两种极端模型的折衷模型。使用STM观察催化剂载体上吸附质的表面吸附情况，有利于获得对吸附引起的表面重构、超晶格结构以及吸附与表面化学键作用、表面电子态之间关系的更深入认识，进一步建立吸附、催化活性与催化剂表面存在的台阶及有关位置的联系。并希望以此对两种表面吸附模型有所补充和改进。

(1) 催化剂表面吸附现象、吸附体与表面的相互作用

首先介绍在STM实验中使用最广泛的石墨表面吸附实例。

Illinois大学的Hubacek等人使用了变温STM来研究一些简单极性分子如丙酮、DMSO在石墨表面上的吸附和有序化过程<sup>[14]</sup>，并且研究了温度变化对吸附和有序化的影响。在研究者们的早期工作中，发现丙酮等极性分子能够吸附在石墨解理面上形成有序的单分子吸附层。其后在使用变温STM进行实验时，他们把新裂解的石墨暴露于丙酮蒸气中，在STM图象中即显示出云状的丙酮块斑沿石墨表面漂移，单个分子仍不可辨，随后又观察到有序的单层形成，具有三角对称性和与基底结构相关的2×2周期性(见图25)。在观察石墨表面的DMSO时也看到相似的结果(图26示)，只是单层较多的呈密堆积状，与基底结构不匹配。研究者们所做的另一项工作是制造石墨解理面上的活性

位。把石墨解理面在室温下用硝酸处理5—20分钟,然后用水漂洗,结果产生了很多台阶及表面重构。这个结果可能会引导与石墨非解理面化学活性有关的研究工作深入进行,STM在其中的作用将更显得重要。

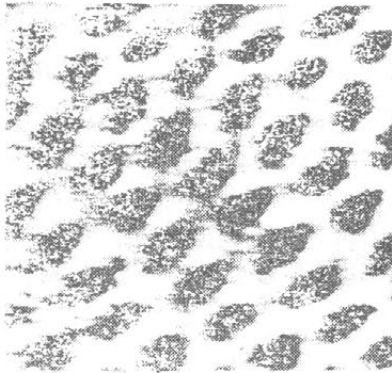


图 24 石墨表面有序的丙酮单分子层  
(-50mV, 20nA, 水平方向扫描)

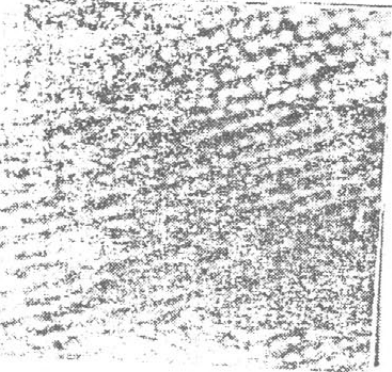


图 25 石墨表面有序的DMSO单分子层

荷兰van de Walle等人通过STM及STS在真空条件下研究了Ni的(111)表面及原子台阶,并观察了H在Ni表面的吸附<sup>[12]</sup>。H在Ni(111)表面吸附后,表面结构为六边形,其大小为Ni单晶单胞的两倍,表面的起伏为1 Å,在表面台阶处起伏增加。这表明在H<sub>2</sub>的高分压诱导下,形成一个p(2×2)2H单层。Ni原子台阶的形态显示出在台阶角处突出了1—3 Å,吸附位上的态密度有所增加。Ni(111)平面的台阶表明在边缘和低谷处增加了山状的起伏。图27为根据STM图象绘制的硬球模型图,每个单胞内含两个H原子。

IBM公司Ohtani等人观察了共吸附在Rb(111)表面的C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>及CO分子,看到了有序的(3×3)超晶格结构<sup>[9]</sup>。单胞的组成为:一个平躺的C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>分子与两个直立的CO分子,共同化学吸附在hcp型的三重空位上。这种结构显示了与单个C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>分子有关的有序的三重环状阵列(图27示),而CO没有在图象中被分辨出来。

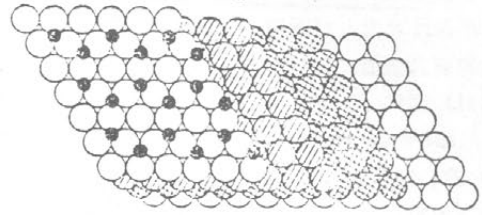


图 26 单层H覆盖的台阶状Ni(111)表面的硬球模型图

H原子,形成(2×2)2H的石墨状超结构。氢原子占据三重空位中的两个不等价空位bABC及cABC,在第二层的Ni原子或空位之上。其它吸附质一般只占一个空位。

对图象做进一步的分析,可看出区域界限、台阶边缘等结构特征,并且找到了表面扩散的证据。实验者从中得出的结论为:共吸附技术有助于减少表面扩散,且能把费米能级E<sub>F</sub>移向分子态。经过仔细选择的金属-吸附质表面,经过STM观察,可以更好地研究表面化学过程,如分子扩散、成核作用及与台阶、缺陷有关的反应活性。

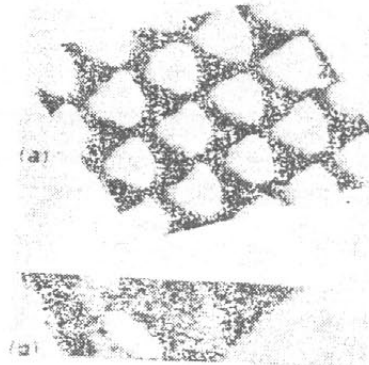


图 27

(a) 三维STM形貌图,显示环状阵列; (b) 三个台阶及在每个(111)平台上(3×3)超晶格结构。

在研究表面吸附现象时,有时仅靠分析表面形貌图得不到足够的信息,有必要同时测量出扫描隧道谱(STS)及具有空间分辨能力的表面势垒高度(功函数)谱。对几种谱图进行综合分析,才能获得较好的研究结果。

(2) 表面重构现象及表面化学反应

Si作为一种半导体材料,与催化学科的关系并不大。然而由于目前STM对催化剂及机理的研究正处于起步阶段,通过对Si的表面吸附及表面化学反应等现象的观察,可以有助于类似模型催化剂的研究工作,进而使STM在多相催化研究中逐步发挥其作用。

Si(111)7×7重构是在30年前发现的,但重构后表

面原子排列的细节却是在1983年宾尼发表Si(111)7×7的STM图象后才为人们所知。此后又有若干关于Si表面重构的研究报道，如1987年Nogami等人获得In诱导的Si(111)面 $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ 及4×1重构的STM图象<sup>[10]</sup>，1988年Nedder Meyer等人通过STM观察到Si(110)的4×5及2×1重构<sup>[11]</sup>。此外，Kuk等还观察到室温下的Ni(110)-H表面化学吸附的诱导重构，在STM图象上能看到沿着(001)方向的小区域Ni5×2重构<sup>[6]</sup>，如图28图、29示。Ni原子的势垒高度的不对称性表明H原子占据着低对称性的桥式吸附位。

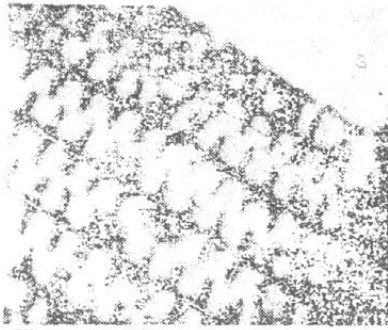


图 28 Ni(110)-H(5×2)重构图象  
重构后的单胞在图中示意出，反相界限以箭头指示。

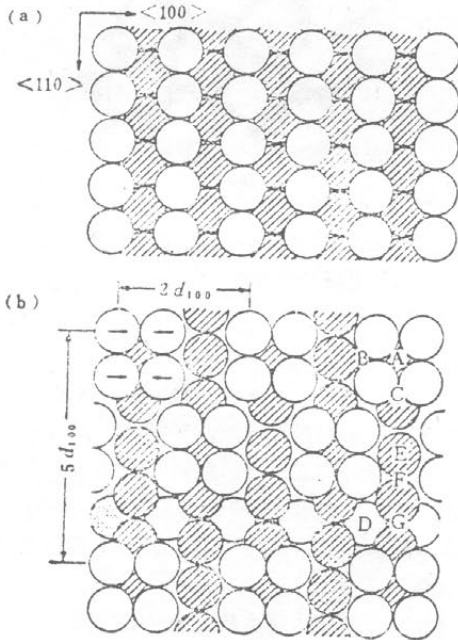


图 29 表面结构示意图

- (a) 未重构的Ni(110)-1×1;
- (b) Ni(110)-H(5×2)。

(空心圆圈代表第一层，阴影圆圈代表第二层)

有关Si与NH<sub>3</sub>的表面化学反应及表面化学键变化，此处举二研究实例，以略加说明。

IBM公司的Wolkow等人通过对Si与NH<sub>3</sub>反应STM观察，研究了Si(111)-7×7的悬键状态的反应活性<sup>[7]</sup>。研究结果不仅揭示了悬键与表面活性之间的关系，而且还描述了悬键状态本身的一些性质。Si(111)-7×7表面在一个表面单胞范围内包含有几个不同活性位的悬键，所以可以探测到局域环境对悬键态的性质及化学活性的影响。实验结果发现三个坐标轴上Si-7×7单胞的不同活性位是化学不等价的，不同位之间的电荷传递强烈影响着活性。研究者们提出一个更高级化的图示来说明表面活性：在Si(111)-7×7与NH<sub>3</sub>反应的表面上，Si的未吸附原子比吸附原子活性大；在吸附原子当中，中心原子又比角落原子活性大(图30示意)。在清洁表面和NH<sub>3</sub>吸附表面上探测悬键状态，即发现了Si吸附原子与其下方的Si原子的键相互作用，还有表面位之间的电荷传递和由表面反应引起的相互作用的变化(图31)。悬键状态的离域较大地影响了表面活性。

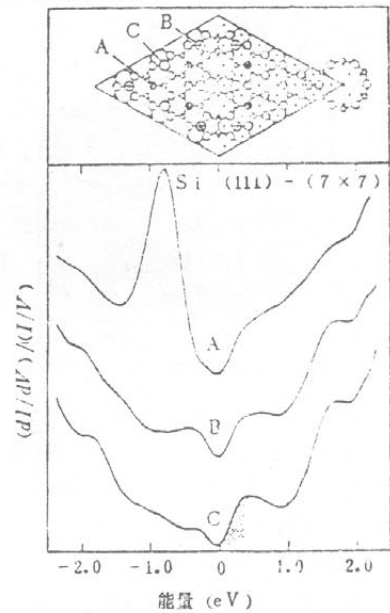


图 30 Si(111)-7×7表面重构的Takayanagi模型  
A未吸附原子；B角落吸附原子；C中心吸附原子。



图 31 未上器态形貌图

- (a) 清洁Si(111)-7×7表面 ( $V_r=0.8V$ );
- (b) 部分反应的表面 ( $V_r=0.8V$ );
- (c) 部分反应的表面 ( $V_r=3.0V$ )。

IBM公司的Hamers等人研究了在表面化学键作用过程中,化学吸附诱导引起的变化<sup>[9]</sup>。以STM观察NH<sub>3</sub>在Si(001)面上的解离吸附,发现保持着(2×1)的局域对称性(见图32)。STM图象还揭示了占据电子态的空间分布的变化,使得Si(001)的参与反应的及未反应的二聚体能被区分出来。因为Si原子位置在H吸附下也保持不变,故由化学反应诱导的占据电子态的变化可直接归因于Si—Si及Si—H成键状态的不同空间分布。NH<sub>3</sub>在Si(001)面上的解离吸附形成了S<sub>i</sub>(001)-(2×1)H的表面层,测量了隧道谱如图33所示,根据其中的定域Si—H成键轨道可解释反应表面的STM图象。这些研究结果形成了NH<sub>3</sub>在Si(001)面上解离吸附的新模型。

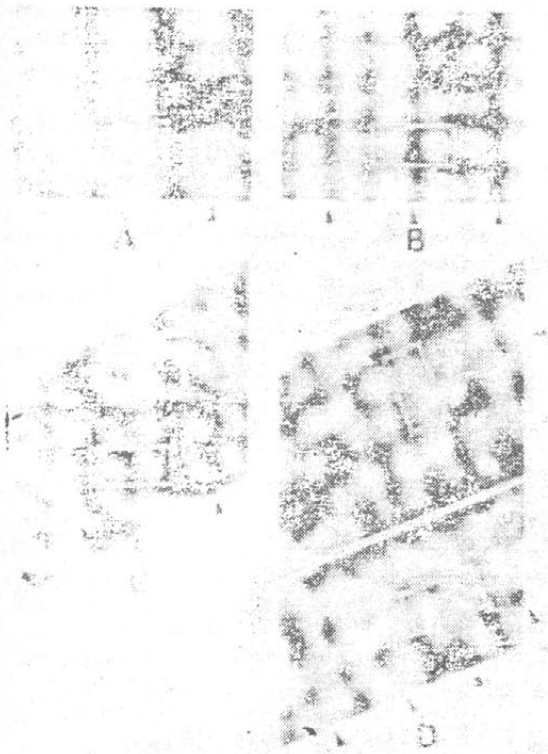


图 32 STM表面形貌图

- (A) 清洁Si(001)的占据表面态 ( $V_T = -2V$ );
- (B) 清洁Si(001)的未占据表面态 ( $V_T = +1.2V$ );
- (C)、(D) NH<sub>3</sub>吸附的Si(001)占据态 ( $V_T = -2V$ )。

在每幅图中,箭头方向为 $\langle 1\bar{1}0 \rangle$ 方向,并且直接指向二聚体阵列的中心。矩形框内为(2×1)单胞二聚体居中心。(D)图中,中间一条线指出单原子台阶的位置,“U”与“L”标示上、下平台。

综上所述,STM作为一种新颖的表面测试和分析仪器,发展至今还不到10年时间,仪器自身也有待于

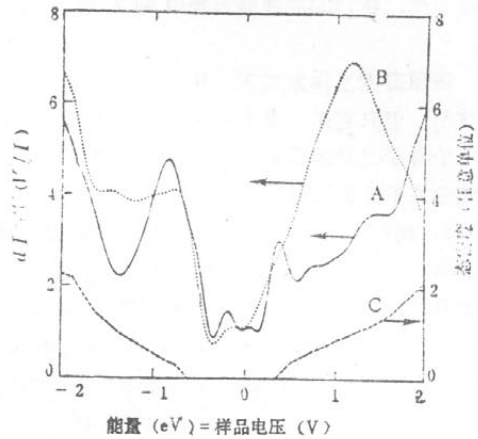


图 33 有序(2×1)区域的隧道谱  
A. 清洁Si(001)表面; B. NH<sub>3</sub>吸附的Si(001)表面;  
C. Si体相态密度的计算值。

进一步改进和完善。STM用于多相催化研究的历史则更短,目前尚处于起步阶段。有关研究报道也多为一些零散的、具有某种特征的研究实例。更为广泛深入的、系统化的研究工作还有待进一步开展,理论上的总结、分析及突破还有待于上升到更高的层次。建立STM关于多相催化的研究理论已是迫在眉睫。今后可望凭借STM所具有的得天独厚的优势,能够对多相催化理论的发展有实质性的贡献。

### 五、仪器的局限性与发展前景

STM的仪器局限性主要表现在两方面。

1. 由于STM的恒电流工作模式,造成它对样品表面微粒之间的某些沟槽不能准确探测,与此相关的分辨率较差。图34摘自前述的一个研究实例附图),显示了STM探测方式上的缺陷:Pt粒子之间的沟槽被探针扫描过的曲面所遮盖,在形貌图上表现得很窄,而Pt粒子的粒径却因此增大了。STM与TEM图象的区别

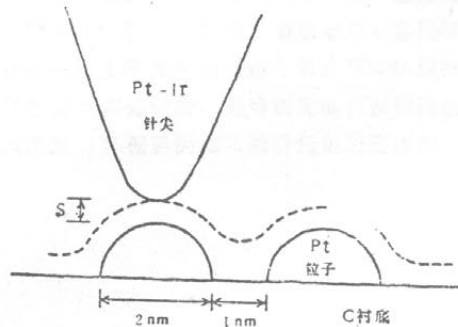


图 34 STM恒电流工作方式观测超细金属微粒(Pt/C样品)

就在于此,在TEM的观测实验中则不会出现这种问题。

在恒高度工作方式下,从原理上这种局限性会有所改善。但只有采用非常尖锐的探针,其针尖半径应远小于原子之间的距离,才会避免这种缺陷。在观测超细金属微粒扩散时这一点显得尤为重要。

2. 如前文原理部分所述,STM所观察的样品必须具有一定程度的导电性,对于半导体,观测的效果差于导体;对绝缘体则根本无法观察。1986年,宾尼等人又研制成功了原子力显微镜(Atomic Force Microscope,简称AFM)。其结构原理是在接近STM的探针针尖下端处另安装一微悬臂,以微悬臂针尖与样品接触。通过测量探针与微悬臂之间隧道电流的变化,或用激光束测量微悬臂与样品表面之间微弱的排斥力,来获得样品表面的结构信息。

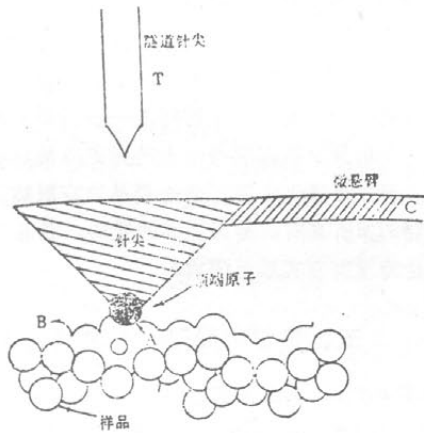


图 35 AFM工作原理示意图

AFM的价值在于,它不仅能观察导体、半导体表面,还能用于绝缘体表面结构的研究。众所周知,许多催化剂是不导电的,在这种情况下,使用STM只能观察模型催化剂,对真实催化剂则无能为力。AFM的出现则使直接观察绝缘体催化剂的表面形貌成为可能。利用AFM可在原子级分辨率水平上进一步对催化剂的最表层结构如表面台阶、表面缺陷及位错等具有活性的表面部位进行深入观测与研究,这为人们深

入探讨催化过程和催化机制创造了有利条件。

目前AFM在稳定性、重复性等方面还有待于进一步改善。

### 参 考 文 献

- [1] "Proceedings of the First International Conference on Scanning Tunneling Microscopy", *Surf. Sci.*, 181[1-2], (1987).
- [2] "Proceedings of the Second International Conference on Scanning Tunneling Microscopy", *J. Vac. Sci. Technol.*, A6[2], (1988).
- [3] "Proceedings of the Third International Conference on Scanning Tunneling Microscopy", *J. Microscopy*, 152[1], (1988).
- [4] "Proceedings of the Fourth International Conference on Scanning Tunneling Microscopy/Spectroscopy", *J. Uac. Sci. Technol.*, A8[1], (1990).
- [5] Hamers, R. J., et al., *Phys. Rev. Lett.*, 59, 2071(1987).
- [6] Ganz, E., et al., *J. Vac. Sci. Tech.*, A6, 419 (1988).
- [7] Wolkow, R., et al., *Phys. Rev. Lett.*, 60, 1049 (1988).
- [8] Kuk, Y., et al., *Phys. Rev. Lett.*, 59, 1452 (1987).
- [9] Ohtani, H., et al., *Phys. Rev. Lett.*, 60, 2398 (1988).
- [10] Wu, X., et al., *Phys. Rev. Lett.*, 61, 2604(1988).
- [11] Hallmark, V. M., et al., *Phys. Rev. Lett.*, 59, 2879(1987).
- [12] Ganz, E., et al., *Phys. Rev. Lett.*, 60, 1856 (1988).
- [13] Nogami, J., et al., *Phys. Rev. B* 36, 6221(1987).
- [14] Cardillo, M. J., *Phys. Today*, Jan., 20(1989).
- [15] Weimer, M., et al., *Phys. Rev.*, B 37, 4292 (1988).
- [16] Kuk, Y., et al., *Rev. Sci. Instrum.*, 60, 155 (1989).
- [17] IBM, *J. Res., Develop.*, 30[4,5], (1986).
- [18] 白春礼等, *物理化学学报*, 2,3(1989).
- [19] 白春礼、傅亨, *百科知识*, 3,71(1987).
- [20] 白春礼, *大学化学*, 3,1(1989).
- [21] 阮理科、白春礼, *百科知识*, 8,55(1989).
- [22] Morrison S. R. 著, 赵璧英等译, "表面化学物理", 北京大学出版社, 1984.