

学校编码: 10384

分类号\_\_\_\_\_密级\_\_\_\_\_

学号: 20520111151651

UDC \_\_\_\_\_

厦 门 大 学

硕 士 学 位 论 文

**Mo(110)表面氧吸附及其氧化的 HREELS 研究**

**HREELS investigations of Oxygen absorption and oxidation of  
Mo(110) surface**

**徐超毅**

指导教师姓名: 陈明树 教授

专 业 名 称: 物 理 化 学

论文提交日期: 2015 年 月

论文答辩时间: 2015 年 月

学位授予日期: 2015 年 月

答辩委员会主席:

评 阅 人:

2015 年 月

厦门大学博硕士学位论文摘要库

A thesis submitted to Xiamen University for M.S. Degree

**HREELS investigation of Oxygen absorption and oxidation of  
Mo(110) surface**

**By Chaoyi Xu**

**Supervisor: Prof. Mingshu Chen**

**State Key Laboratory of Physical Chemistry of Solid Surfaces**

**College of Chemistry and Chemical Engineering**

**Xiamen University**

**June, 2015**

厦门大学博硕士学位论文摘要库

## 厦门大学学位论文原创性声明

本人呈交的学位论文是本人在导师指导下,独立完成的研究成果。本人在论文写作中参考其他个人或集体已经发表的研究成果,均在文中以适当方式明确标明,并符合法律规范和《厦门大学研究生学术活动规范(试行)》。

另外,该学位论文为( )课题(组)的研究成果,获得( )课题(组)经费或实验室的资助,在( )实验室完成。(请在以上括号内填写课题或课题组负责人或实验室名称,未有此项声明内容的,可以不作特别声明。)

声明人(签名):

年 月 日

厦门大学博硕士学位论文摘要库

## 厦门大学学位论文著作权使用声明

本人同意厦门大学根据《中华人民共和国学位条例暂行实施办法》等规定保留和使用此学位论文，并向主管部门或其指定机构送交学位论文（包括纸质版和电子版），允许学位论文进入厦门大学图书馆及其数据库被查阅、借阅。本人同意厦门大学将学位论文加入全国博士、硕士学位论文共建单位数据库进行检索，将学位论文的标题和摘要汇编出版，采用影印、缩印或者其它方式合理复制学位论文。

本学位论文属于：

1.经厦门大学保密委员会审查核定的保密学位论文，于 年 月 日解密，解密后适用上述授权。

2.不保密，适用上述授权。

（请在以上相应括号内打“√”或填上相应内容。保密学位论文应是已经厦门大学保密委员会审定过的学位论文，未经厦门大学保密委员会审定的学位论文均为公开学位论文。此声明栏不填写的，默认为公开学位论文，均适用上述授权。）

声明人（签名）：

年 月 日

厦门大学博硕士学位论文摘要库



<b>目 录</b>	
摘要.....	i
<b>Abstract</b> .....	ii
<b>第一章 绪论</b> .....	1
1.1 引言.....	1
1.2 Mo(110)表面的氧吸附过程.....	2
1.3 Mo(110)的氧化及表面氧化钼的形成.....	5
1.4 论文的构思与目的.....	8
1.5 论文的组成与概要.....	8
参考文献.....	8
<b>第二章 实验仪器与方法</b> .....	12
2.1 实验仪器描述.....	12
2.2 表面分析技术简介.....	13
2.2.1 电子能谱与表面灵敏度.....	13
2.2.2 高分辨电子能量损失谱(HREELS).....	14
2.2.3 俄歇电子能谱(AES).....	16
2.2.4 低能电子衍射(LEED).....	19
2.3 实验方法.....	20
2.3.1 Mo(110)单晶的清洁.....	20

2.3.2 表征手段说明.....	20
参考文献.....	21
<b>第三章 Mo(110)表面氧预处理及其氧吸附的研究.....</b>	<b>22</b>
3.1 室温吸附.....	22
3.2 降温吸附.....	23
3.3 573 K 吸附.....	29
3.4 本章小结.....	31
参考文献.....	31
<b>第四章 Mo(110)的氧化和 MoO<sub>x</sub> 膜的制备.....</b>	<b>34</b>
4.1 Mo(110)表面的高温氧化.....	34
4.1.1 实验结果.....	34
4.1.2 数据分析和讨论.....	38
4.1.2.1 氧化过程 1~4.....	39
4.1.2.2 氧化过程 5~8.....	40
4.2 氧化铝薄膜的还原处理.....	42
4.3 本章小结.....	44
参考文献.....	44
<b>第五章 结论与展望.....</b>	<b>47</b>
硕士期间发表论文目录.....	48
致谢.....	49

## Contents

<b>Abstract in Chinese</b> .....	i
<b>Abstract in English</b> .....	ii
<b>1. Introduction</b> .....	1
1.1 Introduction.....	1
1.2 Oxygen absorption on the Mo(110) surface.....	2
1.3 Oxidation of Mo(110) surface.....	5
1.4 Thesis design and objective.....	8
1.5 Outline.....	8
References.....	8
<b>2. Experimental</b> .....	12
2.1 Overall description.....	12
2.2 Introduction to relevant surface analytic technologies.....	13
2.2.1 Electron spectroscopy and surface sensitivity.....	13
2.2.2 High Resolution Electron Energy Loss Spectroscopy (HREELS).....	14
2.2.3 Auger Electron Spectroscopy (AES).....	16
2.2.4 Low Energy Electron Diffraction (LEED).....	19
2.3 Experimental methods.....	20
2.3.1 Cleanness of Mo(110) single crystal.....	20

2.3.2 Experimental details.....	20
References.....	21
<b>3. The oxygen absorption and pretreatment of Mo(110) surface.....</b>	<b>22</b>
3.1 Absorption at RT.....	22
3.2 Absorption under cooling conditions.....	23
3.3 Absorption at 573 K.....	29
3.4 Summary.....	31
References.....	31
<b>4. The oxidation of Mo(110) surface and preparation of MoO<sub>x</sub> film.....</b>	<b>34</b>
4.1 The intense oxidation of Mo(110).....	34
4.1.1 Results.....	34
4.1.2 Analysis and discussion.....	38
4.1.2.1 Oxidation steps: 1~4.....	39
4.1.2.2 Oxidation steps: 5~8.....	40
4.2 The reduction of prepared MoO <sub>x</sub> film.....	42
4.3 Summary.....	44
References.....	44
<b>5. Conclusions and outlook.....</b>	<b>47</b>
<b>List of publications.....</b>	<b>48</b>
<b>Acknowledgements.....</b>	<b>49</b>

## 摘 要

模型催化一直以来都是表面科学的研究热点。模型催化研究通过在单晶表面构建二维模型催化剂，在理想条件下简化催化过程。其目的是为了研究催化反应机理，建立催化剂结构与性能之间的微观联系，从而指导实际催化剂的合成与改进。制备规整结构的表面氧化物膜是其中关键的一步。

通过 HREELS, AES 和 LEED, 本论文研究了 Mo(110)表面与氧的相互作用, 包括氧在 Mo(110)表面的吸附, Mo(110)的氧化和氧化钼膜的制备。HREELS 发现在 0.67ML 覆盖度下, 大部分氧吸附在 Mo(110)的穴位( $600\text{cm}^{-1}$ )上, 还有少部分吸附在长桥位( $513\text{cm}^{-1}$ )上。随着覆盖度的增加, Mo(110)表面发生了吸附层重构, 从(6×1)变成复杂的(1×1)结构。同时, 在 HREELS 谱图中出现了一个新的主要振动( $642\text{cm}^{-1}$ ), 指认为穴位氧振动。穴位氧振动发生从 600 到 640 波数的偏移有可能是由氧吸附层之中相互排斥力增大引起的。而  $642\text{cm}^{-1}$  振动为 Mo(110)表面饱和吸附氧的振动, 对应的饱和氧覆盖度约为 0.78ML。另外, 清洁的 Mo(110)表面经过氧吸附预处理, 可以在 Mo(110)表面形成氧吸附层, 从而阻碍其他气体在 Mo(110)表面的吸附和表面积碳的形成。

Mo(110)表面在 573 K-1073 K 的温度范围内低氧压( $1\times 10^{-6}$  Torr)氧化后, 按所形成氧化物膜表面结构的不同, 氧化过程大致可以分成两个阶段。首先, 在 573-773 K, Mo(110)表面逐渐被氧化, 形成较薄的  $\text{MoO}_x$  膜。所形成的  $\text{MoO}_x$  表面存在许多台阶位, 表面结构与 Mo(110)接近。其次, 在高温氧化(873-1073K), Mo(110)表面形成了  $\text{MoO}_3$  膜, 且形成了新的表面结构。随着氧化的进行, 氧化钼的厚度渐渐增加。最后在 1073 K 氧化后, 形成了具有(2×2)长程有序性的  $\text{MoO}_3$  膜。根据  $\text{MoO}_3$  膜在高温低氧压下的稳定性, 推测最外层的  $\text{MoO}_3$  膜较薄, 可能为表面  $\text{MoO}_3$  物种, 且表面  $\text{MoO}_3$  与基底 Mo(110)之间可能形成了低价的  $\text{MoO}_x$ , 其中  $0 < x < 3$ 。生成的  $\text{MoO}_3$  膜经 e-Beam 还原后, 表面振动减弱直至消失,  $\text{MoO}_3$  膜被破坏, 但经过 1073 K 氧化后, 恢复为  $\text{MoO}_3$  膜。所制备的  $\text{MoO}_3$  膜可以用于负载型三氧化钼催化剂的模型催化研究。

**关键词:** Mo(110), 高分辨电子能量损失谱, 氧化, 吸附。

## Abstract

The chemical interaction between oxygen and transition metal surface is of considerable research and practical importance, which is common and crucial for many industrial oxidation reactions, and has attracted much attention in surface science. Oxygen absorption and the intense oxidation of the Mo(110) surface were studied by means of HREELS, AES and LEED. At 0.67 ML, most O ad-atoms reside in the hollow site, while few are located on the long bridge site, as evidenced by a dominant loss at  $600\text{ cm}^{-1}$  and a small feature at  $513\text{ cm}^{-1}$ . With increased oxygen exposure, a new peak at  $642\text{ cm}^{-1}$  appears and becomes the main feature in the vibrational spectrum after multiple oxygen exposures. This feature can also be attributed to the O-Mo vibration in the hollow site and the frequency shift of this vibration might be caused by a rise in the lateral interaction along with the increasing oxygen coverage. The loss at  $642\text{ cm}^{-1}$  is also the saturated vibration of oxygen absorbed on the Mo(110) surface and the saturated coverage of oxygen absorption on Mo(110) surface is approximately 0.78 ML, while the corresponding LEED pattern is a complex  $(1\times 1)$  structure. It was also found that the existence of the oxygen ad-layer can hinder the further absorption of other gases on Mo(110) surface in UHV chamber and keep the surface clean.

Successive oxidation of the Mo(110) surface as the temperature increases from 573 K to 1073 K was performed under low oxygen pressure ( $1\times 10^{-6}$  Torr). Below 773 K, a thin three-dimensional molybdenum oxide film is gradually formed on the Mo(110) surface, which produces numerous step sites on its surface and the surface structure is similar to that of Mo(110). Above 873 K, new patterns appear in the LEED and the oxide film goes thicker, and at 1073 K a proposed epitaxial structure of  $\text{MoO}_3/\text{MoO}_x/\text{Mo}(110)$  is produced, where  $0 < x < 3$ , with a well-ordered  $(2\times 2)$  surface structure. This oxide film eventually prepared has a potential application as a model catalyst for supported  $\text{MoO}_3$  heterogeneous catalysts.

**Key words:** Mo(110) surface, HREELS, oxidation, absorption.

## 第一章 绪论

### 1.1 引言

上世纪中叶以来,随着电子技术的发展和激光的发明,各种先进的表征手段和实验仪器不断被创造出来,如 X 射线光电子能谱 XPS(1954 年[1]),扫描隧道电子显微镜 STM(1981 年[2]),和频振动光谱 SFG(1987 年[3])等,让科学家突破了实验上客观条件的制约,能够在空间尺度—原子层面上,和时间尺度—在化学反应的一瞬间,来探究物质的结构和化学反应。

表面科学从微观角度考察发生在表面/界面上的各种现象。一方面,物质表面,特别是固体表面,由于表面/界面能的存在,常常展现出与体相不同的性质[4, 5]。这方面的研究可以进一步拓宽人们对物质和结构的认识。另一方面,许多物理过程,如传质,传热,光与物质的相互作用,和化学过程,如金属的腐蚀,多相催化过程,都发生在两相之间的这个微小尺度上。认识和理解发生在表/界面上物理化学过程的本质,具有重要的现实意义。

模型催化(Model Catalysis),是表面化学的研究热点之一[6-10]。它通过简化复杂的多相催化反应过程,从原子层面上来理解催化反应机理[11],研究催化反应中催化剂结构与性能之间的直接联系。

氧化物膜(Oxide Films)的制备是模型催化研究的关键[12]。首先,在工业上,氧化物是各种催化剂中不可缺少的一部分。氧化物不仅可以作为多相催化剂的载体,助剂,也能作为催化剂的活性成分,其化学组成和结构常常是影响催化剂活性或者选择性的关键;其次,模型催化的研究通常从制备规整氧化物膜开始,到构建模型催化剂,再进行动力学表征,最后研究模型催化剂的结构与性能之间的关系。因此,设计和制备出合适的氧化物表面是模型催化研究的开始和关键。

通常,在金属单晶表面制备氧化物膜通常使用蒸着法,例如  $\text{SiO}_2/\text{Mo}(112)$ [13],  $\text{TiO}_x/\text{Mo}(112)$ [12]等。通过金属单晶的氧化,也能得到规整的氧化物膜,比如  $\text{Fe}_3\text{O}_4(111)/\text{Fe}(110)$ [14],  $\text{Cr}_2\text{O}_3(0001)/\text{Cr}(110)$ [15]等。由于钼金属的高熔点,通过蒸着法

在其他单晶表面制备钼氧化物比较困难；另一方面，钼相比其他过渡金属更加活泼，通过氧化，在单晶表面制备氧化物膜的方法特别适合用于制备钼氧化物膜。

另一方面，金属钼是一种常见的合金金属，因为其熔点高，常常用来作为耐高温的结构材料，比如用于核裂变的反应堆中[16]。与其他过渡金属相比，金属钼较活泼，在空气中容易被氧化，特别是在高温环境中。为了避免/减轻其氧化/腐蚀的过程，从而提高它的使用寿命，研究钼金属表面与氧的相互作用具有重要的现实意义。

## 1.2 Mo(110)表面的氧吸附过程

氧气在 Mo(110)上的吸附是一个研究较多的体系，通过包括低能电子衍射(LEED)[17-23]，反射高能电子衍射(reflection high-energy electron diffraction)[24]，角度分辨光电子发射(angle-resolved photoemission)[25]，角度分辨光电子能谱(angle-resolved photoelectron spectroscopy)[26]，电子能量损失谱(EELS)[22, 27-29]，反射红外吸收光谱(RAIRS)[30]，扫描隧道显微镜(STM)[31]等实验手段，还有理论计算[32-35]。

Bauer 对在 Mo(110)上氧气的吸附量与不同 LEED 衍射图案关系做了重要的工作[17, 19, 20, 23]。Bauer[17]建立了 Mo(110)表面吸附氧覆盖度与对应的 LEED 衍射图案之间的关系，他发现在氧覆盖度  $\theta=0.25$  时，对应的 O/Mo(110)表面呈现了  $p(2 \times 2)$  的衍射图案；在  $\theta=0.28$  时，出现了一个新的  $p(2 \times 2)$  衍射点，并且强度随氧覆盖度的增加而增加，在 0.4 ML 左右强度达到最大。同时，超结构的衍射点(super structure spots)往[1-10]方向移动。覆盖度在  $0.45 \leq \theta \leq 0.60$  范围内，出现了复杂的衍射图案，其中超结构衍射点的分裂(splitting)随着吸附氧的增加而减少。在覆盖度超过 0.6 个单层时，出现了新的衍射图案，与此同时，原来的衍射图案消失了。覆盖度在 0.6~0.7 ML 时，LEED 出现了复杂的  $p(2 \times 1)$  图案：在  $p(2 \times 1)$  衍射点和  $(1/2, 1/2)$  位置附近出现了卫星衍射点(satellite)。而在  $\theta \geq 0.8$  后，除了 Mo(110)基底衍射点附近的点以外，其他的衍射点强度都变弱的，并且这个图案在超过满单层以后仍然可以看到。值得一提的是，不仅在  $\theta=0.25$ ，在低覆盖度范围内( $< \sim 0.3$  ML), 都有  $p(2 \times 2)$  的衍射图案[23]。

除了以上几种 O/Mo(110)二维表面结构，Kamei[24]在高氧覆盖度还发现了三种有序的一维表面结构，其中两种沿着 Mo[001]方向，剩下的一种沿着 Mo[-113]/[1-13]方向。



Degree papers are in the “[Xiamen University Electronic Theses and Dissertations Database](#)”.

Fulltexts are available in the following ways:

1. If your library is a CALIS member libraries, please log on <http://etd.calis.edu.cn/> and submit requests online, or consult the interlibrary loan department in your library.
2. For users of non-CALIS member libraries, please mail to [etd@xmu.edu.cn](mailto:etd@xmu.edu.cn) for delivery details.