

学校编码：10384
学号：20620091151240

分类号____ 密级____
UDC_____

厦 门 大 学

硕 士 学 位 论 文

模型氧化钛、氧化钒薄膜的制备和表征

Preparation and Characterization of Model TiO_x and VO_x
Thin Films

王少林

指导教师姓名：陈明树 教授

专 业 名 称：工业催化

论文提交日期：2012 年 12 月

论文答辩时间：2012 年 12 月

学位授予日期：2012 年 月

答辩委员会主席：_____

评 阅 人：_____

2012 年 12 月

A Thesis Submitted to Xiamen University for M.S. Degree

**Preparation and Characterization of Model TiO_x and VO_x
Thin Films**

By Shaolin Wang

Supervisor: Prof. Mingshu Chen

State Key Laboratory of Physical Chemistry of Solid Surfaces

College of Chemistry and Chemical Engineering

Xiamen University

December , 2012

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:

年 月 日

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：

年 月 日

目录

| | |
|---|----|
| 中文摘要 | I |
| 英文摘要 | II |
| 第一章 绪论 | 1 |
| 1.1 引言 | 1 |
| 1.2 Au/TiO _x 模型催化剂上的 CO 氧化 | 2 |
| 1.2.1 研究背景和意义 | 2 |
| 1.2.2 金催化剂上的 CO 低温氧化 | 2 |
| 1.2.2.1 金催化剂上 CO 氧化反应机理 | 3 |
| 1.2.2.1.1 涉及到氧化物载体和金的氧化态的机理 | 3 |
| 1.2.2.1.2 涉及到金颗粒本身的机理 | 5 |
| 1.2.2.2 金催化剂上 CO 氧化反应的活性物种 | 6 |
| 1.3 氧化钛薄膜的制备 | 6 |
| 1.3.1 TiO _x /Mo | 6 |
| 1.3.1.1 TiO _x /Mo(110) | 6 |
| 1.3.1.2 TiO _x /Mo(112) | 7 |
| 1.3.2 TiO _x /Ni(110) | 7 |
| 1.3.3 TiO _x /Pt(111) | 7 |
| 1.3.4 TiO _x /Ru(0001) | 9 |
| 1.3.5 TiO _x /Cu(100) | 9 |
| 1.3.6 TiO _x /W(100) | 9 |
| 1.4 钒基催化剂上的丙烷氧化反应 | 10 |
| 1.4.1 研究背景和意义 | 10 |
| 1.4.2 钒基催化剂上丙烷氧化的活性相 | 10 |
| 1.5 钒氧化物膜的制备 | 11 |
| 1.5.1 VO _x /Au(111) | 11 |
| 1.5.2 VO _x /Pd(111) | 11 |

| | |
|--|-----------|
| 1.5.3 VO _x /Rh(111)..... | 12 |
| 1.6 论文的构思与目的..... | 12 |
| 参考文献..... | 13 |
| 第二章 实验部分 | 22 |
| 2.1 实验仪器 | 22 |
| 2.2 仪器原理 | 23 |
| 2.2.1 俄歇电子能谱(AES)..... | 23 |
| 2.2.2 低能电子衍射(LEED)..... | 24 |
| 2.2.3 高分辨电子能量损失谱(HREELS)..... | 25 |
| 2.2.4 反射吸收红外光谱(RAIRS)..... | 26 |
| 2.3 样品的制备 | 27 |
| 2.3.1 样品的清洁..... | 27 |
| 2.3.2 氧化物膜的制备和表征..... | 27 |
| 参考文献..... | 30 |
| 第三章 TiO_x/Pd(100) 模型催化剂的制备和表征 | 33 |
| 3.1 TiO_x/Pd(100)的制备 | 33 |
| 3.1.1 逐步氧化法..... | 33 |
| 3.1.2 一步氧化法..... | 37 |
| 3.2 温度对 TiO_x/Pd(100)薄膜结构的影响 | 39 |
| 3.3 退火对 TiO_x/Pd(100)薄膜结构的影响 | 45 |
| 3.4 氧化时间对 TiO_x/Pd(100)薄膜结构的影响 | 48 |
| 3.5 TiO_x/Pd(100)薄膜上 Au 的生长 | 49 |
| 3.6 本章小结 | 52 |
| 参考文献..... | 52 |
| 第四章 VO_x/Pt(111) 模型催化剂的制备和表征 | 55 |
| 4.1 VO_x/Pt(111)薄膜的制备 | 55 |
| 4.2 VO_x/Pt(111)薄膜的表征 | 56 |
| 4.2.1 低于 0.5 ML 的 VO _x /Pt(111)的膜结构和性质..... | 56 |
| 4.2.2 0.8 ML、1.0 ML 的 VO _x /Pt(111)的膜结构和性质..... | 58 |

| | |
|---|-----------|
| 4.2.3 1.0 ML-2.0 ML 的 VO _x /Pt(111)的膜结构和性质 | 62 |
| 4.2.4 大于 2.0 ML 的 VO _x /Pt(111)的膜结构和性质 | 65 |
| 4.3 CO 在 VO_x/Pt(111)上的吸附 | 67 |
| 4.4 本章小结 | 68 |
| 参考文献 | 69 |
| 第五章结论 | 71 |
| 硕士期间发表论文目录 | 73 |
| 致谢 | 74 |

Table of Contents

| | |
|--|----|
| Chinese abstract | I |
| English abstract | II |
| Chapter 1 General Introduction | 1 |
| 1.1 Introduction | 1 |
| 1.2 CO oxidation on Au/TiO_x model catalyst | 2 |
| 1.2.1 Research background | 2 |
| 1.2.2 Low temperature CO oxidation on Au catalyst..... | 2 |
| 1.2.2.1 Reaction mechanism of CO oxidation on Au catalyst | 3 |
| 1.2.2.1.1 Mechanism about support and Au oxide state | 3 |
| 1.2.2.1.2 Mechanism only about Au particle | 5 |
| 1.2.2.2 Active oxygenspeciesof CO oxidation on Au catalyst..... | 6 |
| 1.3 Preparation of TiO_x thin film | 6 |
| 1.3.1 TiO _x /Mo..... | 6 |
| 1.3.1.1 TiO _x /Mo(110) | 6 |
| 1.3.1.2 TiO _x /Mo(112) | 7 |
| 1.3.2 TiO _x /Ni(110)..... | 7 |
| 1.3.3 TiO _x /Pt(111)..... | 7 |
| 1.3.4 TiO _x /Ru(0001) | 9 |
| 1.3.5 TiO _x /Cu(100) | 9 |
| 1.3.6 TiO _x /W(100) | 9 |
| 1.4 Propane oxidation onV-based catalysts | 10 |
| 1.4.1 Research background | 10 |
| 1.4.2Active species of propane oxidation onV-based catalysts..... | 10 |
| 1.5 Preparation of VO_x thin film | 11 |
| 1.5.1 VO _x /Au(111) | 11 |
| 1.5.2 VO _x /Pd(111) | 11 |

| | |
|--|-----------|
| 1.5.3 VO _x /Rh(111)..... | 12 |
| 1.6 Idea of this thesis..... | 12 |
| References | 13 |
| Chapter 2 Experiment | 22 |
| 2.1 Experimental instruments | 22 |
| 2.2 Principles of instrument..... | 23 |
| 2.2.1 Auger electron spectroscopy (AES)..... | 23 |
| 2.2.2 Low energy electron diffraction (LEED)..... | 24 |
| 2.2.3 High resolution electron energy loss spectroscopy (HREELS) | 25 |
| 2.2.4 Reflection absorption infrared spectroscopy (RAIRS)..... | 26 |
| 2.3 Preparation of sample | 27 |
| 2.3.1 Cleanness of sample | 27 |
| 2.3.2 Preparation and characterization of oxide film | 27 |
| References | 30 |
| Chapter 3 Preparation and characterization of TiO_x/Pd(100) | 33 |
| 3.1 Preparation of TiO_x/Pd(100)..... | 33 |
| 3.1.1 Stepwise oxidation..... | 33 |
| 3.1.2 Direct oxidation..... | 37 |
| 3.2 Influence of oxidation temperature on TiO_x/Pd(100)..... | 39 |
| 3.3 Influence of annealing temperature on TiO_x/Pd(100)..... | 45 |
| 3.4 Influence of oxidation time on TiO_x/Pd(100) | 48 |
| 3.5 Growth of Au on TiO_x/Pd(100)..... | 49 |
| 3.6 Conclusions | 52 |
| References | 52 |
| Chapter 4 Preparation and characterization of VO_x/Pt(111)..... | 55 |
| 4.1 Preparation of VO_x/Pt(111) film | 55 |
| 4.2 Characterization of VO_x/Pt(111) film | 56 |
| 4.2.1 $\theta < 0.5$ ML VO _x /Pt(111) film structure | 56 |
| 4.2.2 0.8 ML and 1.0 ML VO _x /Pt(111) film structure..... | 58 |

| | | |
|------------------------------------|---|-----------|
| 4.2.3 | 1.0 ML-2.0MLVO _x /Pt(111) film structure..... | 62 |
| 4.2.4 | $\theta > 2.0$ MLVO _x /Pt(111) film structure..... | 65 |
| 4.3 | CO adsorption onVO_x/Pt(111) | 67 |
| 4.4 | Conclusions | 68 |
| | References | 69 |
| Chapter 5 Conclusions | | 71 |
| List of publication | | 73 |
| Acknowledgements | | 74 |

摘要

用规整有序的金属氧化物薄膜在原子尺度上模拟高分散的负载金属催化剂已经成为近年来研究的热点。利用表面科学多种多样的分析手段可能从分子水平上去了解催化反应的发生,为真实催化剂的设计提供有效的指导和借鉴。本论文主要采用高分辨电子能量损失谱 (HREELS)、低能电子衍射 (LEED) 和俄歇电子能谱 (AES)、反射吸收红外光谱 (IRAS) 对 $\text{TiO}_x/\text{Pd}(100)$ 和 $\text{VO}_x/\text{Pt}(111)$ 模型薄膜的生长模式、表面结构和热稳定性进行了考察,为阐明催化剂的构效关系提供重要依据。

在 $\text{Pd}(100)$ 单晶上生长氧化钛薄膜,采用逐步氧化法可以形成结构均一的单层 Ti_2O_3 , 而采用一步氧化法可以得到含多层的氧化钛膜。一步氧化法制得的 0.8 ML 到 1.2 ML- TiO_x 为表面 Ti_2O_3 物种,对应的 LEED 图是 (13×1) 。表面 Ti_2O_3 不稳定,在 600K 退火就团聚生成纳米粒子。覆盖度增加到 2.2 ML 的时候,出现 57、68、76、126 meV 四个振动,归属为体相 Ti_2O_3 。体相 Ti_2O_3 在 750K 退火保持稳定,在氧氛围中退火,可部分转变成表面 Ti_2O_3 。室温下 Au 在 $\text{Pd}(100)$ 上可以按层层生长的模式生长,而在 1.0 ML- $\text{TiO}_x/\text{Pd}(100)$ 薄膜表面,则呈现 SK 生长模式(二维单层生长至一个单层后形成三维纳米粒子)。且在低压和高压下暴露 CO, 均可以看见 CO 在 Au 上的吸附。

钒氧化物在 $\text{Pt}(111)$ 表面可按层-层生长模式生长。0.5 ML 以下时,形成高分散 V=O 物种。0.5-1 ML 时,形成特征能量损失峰为 69 meV 的表面 V_2O_3 。1-2 ML, 形成特征能量损失峰为 62 meV 的双层膜结构的(VO_x)。大于 2 ML 时,可能形成在双层结构上堆叠含有 V=O 的三层结构或体相 V_2O_3 和双层结构共存。低压 CO 吸附表明钒氧化物不影响 $\text{Pt}(111)$ 上 CO 吸附的振动波数,1 ML 以上的钒氧化物能很好地覆盖 $\text{Pt}(111)$ 表面。

关键词: 钛氧化物; 钒氧化物; $\text{Pd}(100)$; $\text{Pt}(111)$; 薄膜

Abstract

Well-ordered, thin oxide films have drawn much attention in recent years as suitable oxide supports for modeling highly dispersed metal catalysts at the atomic scale. It provides opportunities to better understand the occurrence of a catalytic reaction at the molecular level using full-equipped surface science techniques. This thesis work mainly focuses on the growth modes, surface structures and thermal stability of $\text{TiO}_x/\text{Pd}(100)$ and $\text{VO}_x/\text{Pt}(111)$ thin films by High-resolution electron energy loss spectroscopy (HREELS), Low-energy electron diffraction (LEED), Auger electron spectroscopy (AES) and Infrared reflection absorption spectroscopy (IRAS). These studies are very important in understanding the structure-activity relationships.

Using the stepwise oxidation can only form a monolayer two-dimensional (2D) surface $-\text{Ti}_2\text{O}_3(s\text{-Ti}_2\text{O}_3)$ on the $\text{Pd}(100)$ surface. Using the post oxidation can obtain multilayer TiO_x on the $\text{Pd}(100)$ surface. For $0.8 < \theta < 1.2$ ML, a $s\text{-Ti}_2\text{O}_3$ forms with (13×1) LEED pattern and feature energy loss at 89 meV. The $s\text{-Ti}_2\text{O}_3$ is unstable upon annealing at 600K under UHV condition. Further increase the coverage up to 2.2ML, bulk $-\text{Ti}_2\text{O}_3$ forms with the feature energy loss peaks at 57, 68, 76, 126 meV, respectively. The bulk $-\text{Ti}_2\text{O}_3$ is stable at 750K under UHV, while partly transforms into the $s\text{-Ti}_2\text{O}_3$ under O_2 condition. Au growth on the $\text{Pd}(100)$ surface at room temperature follows a layer-by-layer mode, but a SK mode on the 1 ML- $\text{TiO}_x/\text{Pd}(100)$. Which are confirmed by both HREELS and RAIRS using CO as a probe molecule.

Under 1×10^{-7} Torr O_2 at 623K oxidation, VO_x films can grow as layer-by-layer on the $\text{Pt}(111)$ surface up to multilayers. For $\theta < 0.5$ ML, a highly dispersed VO_x species with $\text{V}=\text{O}$ termination forms with a loss peak at 129 meV. For $0.5 < \theta < 1$ ML, VO_x forms a two-dimension surface $\text{V}_2\text{O}_3(s\text{-V}_2\text{O}_3)$ with a feature energy loss peak at 69 meV and a (2×2) LEED pattern. The $s\text{-V}_2\text{O}_3$ is stable under annealing both in O_2 and UHV condition. For $1 < \theta < 2$ ML, a bilayer (VO_x) film is formed with a wagon-wheel LEED pattern and a feature energy loss peak at 62meV. When $\theta > 2$ ML, there may

coexist of bilayer (VO_x), s- VO_x and bulk V_2O_3 . CO adsorption confirms the growth modes.

Key Words: Titanium oxide; Vanadium oxide; Pd(100);Pt(111) ;Thin films

厦门大学博硕士学位论文摘要库

第一章 绪论

1.1 引言

典型的金属催化剂^[1-3]是由多孔隙、高比表面的氧化物载体(像 Al_2O_3 , TiO_2 , SiO_2 等)和高度分散的催化活性金属组成。催化剂的催化性能良莠通常是由催化剂的转化率、选择性和寿命三个主要因素来评估。而这三个主要因素受催化剂自身和其他的多种因素影响,包括:载体的影响、活性金属相的种类和性质、催化剂粒径大小、颗粒的原子和电子结构、催化剂的前驱体、催化剂的处理方式和反应的温度和压力等^[1, 4-10]。已有很多分析工具(包括透射电子显微镜、X 射线衍射仪等)初步阐明催化剂的粒子结构和总体催化性能之间有着很大的关系,那么在分子水平上去深入了解催化剂的构效关系就变得十分关键且具有挑战性。

表面分析技术^[11-15]是研究表面的形貌、化学组分、原子结构、原子态、电子态等信息的实验技术,它是通过研究微观粒子与表面的相互作用获得表面信息的。过去几十年间表面敏感技术以及超高真空技术的发展极大的促进了人们利用表面分析技术在分子水平上了解气体的表面吸(脱)附行为以及表面化学反应的过程。

表面分析技术有很多种,可按所获得的信息来分类,即按组分分析、结构分析、形貌分析及表面键合状况如原子态、电子态的分析等划分。扫描电子显微镜(SEM)和透射电子显微镜(TEM)是最常用的形貌分析技术,可用于分析导体、半导体及绝缘样品,对样品的形状也没有限制;扫描隧道显微镜(STM)、原子力显微镜(AFM)用来观察样品表面形貌及结构,它们能直接给出表面三维图像,并可能获得原子分辨率,从而较精确地确定表面原子结构。研究表面键合状况的分析技术有紫外光电子能谱(UPS)、高分辨电子能量损失谱(HREELS)及红外光谱(IR)、拉曼光谱(RAMAN)等。研究表面结构的分析技术,常用到低能电子衍射技术(LEED),由其衍射图像可得到表面二维晶胞的大小、对称性、表面重构、表面缺陷及相变等信息。而研究表面组分分析方法有X光电子能谱(XPS)、俄歇电子能谱(AES)、离子散射谱(ISS)及次级离子质谱(SIMS)等技术。

使用表面分析技术，需要一个干净的表面，这样就需要超高真空（UHV）环境，但是工业催化剂的反应压力至少都需要一个大气压（1 atm）。这两者之间的差异就叫做压力鸿沟^[16-18]（Pressure gap）。表面科学家们为了克服这种差异，就设计一个样品转移仓，可以使样品在真空环境和开放大气环境（Open air）之间切换，以克服压力鸿沟。类似的，工业催化剂都是多孔、高比表面积的材料，但是表面分析中的单晶表面规整，这就是两者之间存在的材料鸿沟（Material gap）。为了克服这些，可以在超薄的氧化物薄膜表面沉积金属簇，这样就可以模拟真实的工业催化剂，克服材料鸿沟。因此利用表面分析的手段可能从分子水平上去了解催化反应的发生，从而有效阐明催化剂的构效关系，为真实催化剂的设计提供有效的指导和借鉴。

1.2 Au/TiO_x 模型催化剂上的 CO 氧化

1.2.1 研究背景和意义

CO 是一种无色无臭无味的具有窒息性的有毒气体，是许多工业和室内环境中的主要污染物之一。CO 主要来自于含碳物质的不完全燃烧，源头包括汽车尾气、石化工业、热电厂、炼钢厂等。一般条件下，CO 氧化消除所需要的温度较高而且还极易发生爆炸事故，因此研究低（常）温 CO 催化氧化对消除 CO 污染具有非常重要的实际意义^[19-23]。

1.2.2 金催化剂上的 CO 低温氧化

关于CO 低温氧化催化剂的研究较多^[24-31]，目前已经研制开发了多种具有CO 低温催化氧化性能的催化剂，这些催化剂大致可以分为以下两类：过渡金属氧化物催化剂，以及负载型贵金属催化剂。过渡金属氧化物催化剂如铜、锰、钴等具有潜在的优越性：价格低廉并且对某些催化剂毒物（如氯等）不敏感。而贵金属Au、Pd、Pt 等催化剂具有较高的活性，并且寿命长、耐高温，能燃烧多种气体，但其价格昂贵。金催化剂被证明有比铂族其他金属更好的CO低温氧化活性。原因是因为Pt、Pd、Rh金属很容易的在低温下就解离氧，并且和CO、原子氧牢固结合，这样吸附质就需要克服很大的能垒去反应，使得反应发生要求比较高的温度。而在金催化剂上CO吸附的没有那么牢固，反而有利于反应的发生，

所以就有很好的低温活性。

金由于其化学惰性和难于高分散，在催化性能方面不及铂族金属活泼，长期以来被认为是催化惰性的。20世纪70年代末以前，人们考察过多种含金催化剂，如负载在氧化物上的金催化剂，以及非负载的金丝、金粉、金棉等，但是并未发现它比其它贵金属催化剂有更好的催化性能。直到1987年，Haruta课题组^[32]发现当负载于氧化物上的金颗粒小于5nm的时候，呈现出独特的CO低温氧化催化性能。此后，有关Au催化剂^[33-36]的研究和开发日益活跃，领域不断扩展。负载型Au催化剂可应用于丙烯环氧化、乙醇和乙醛氧化、CO低温氧化、氢气氛下微量CO的消除、NO_x催化还原、水汽转化反应和H₂O₂的直接合成等反应。

1.2.2.1 金催化剂上 CO 氧化反应机理

1.2.2.1.1 涉及到氧化物载体和金的氧化态的机理

Haruta提出的机理（图1.1所示）：Haruta课题组是第一个发现当负载于氧化物上的金颗粒小于5nm的时候，有很好的CO低温氧化性能。他们认为^[37-40]CO氧化反应发生在金属与载体的界面处，CO在还原态的金上被活化，而O₂则在载体TiO₂上被活化。即首先CO可逆地吸附在Au表面，O₂不可逆地吸附在Au和载体界面上，然后吸附氧与吸附的CO在表面发生反应生成CO₂。这个机理的提出是基于以下事实：(1)当金被完全还原时，催化剂有最高的活性；(2)可还原的载体如TiO₂、Fe₂O₃等比不可还原的载体如SiO₂、Al₂O₃等有更好的CO氧化活性，O₂能吸附并在载体上被活性；(3)半球形的金颗粒比球形金颗粒的催化活性好，是因为半球形近颗粒有更大的接触周长。

Degree papers are in the "[Xiamen University Electronic Theses and Dissertations Database](#)". Full texts 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 for delivery details.

厦门大学博硕士论文摘要库