[Article]

doi: 10.3866/PKU.WHXB201301241

www.whxb.pku.edu.cn

NO₂在Ag/Pt(110)双金属表面上的吸附和分解

李金兵¹ 姜志全^{2,*} 黄伟新^{2,*}

(¹中国石化北京北化院燕山分院, 北京 102500; ²中国科学技术大学化学物理系, 合肥微尺度物质科学国家实验室(筹), 中国科学院能量转换材料重点实验室, 合肥 230026)

摘要: 利用俄歇电子能谱(AES)和程序升温脱附谱(TDS)研究了NO₂在Ag/Pt(110)双金属表面的吸附和分解。室温下NO₂在Ag/Pt(110)双金属表面发生解离吸附, 生成NO(ads)和O(ads)表面吸附物种。在升温过程中NO(ads)物种发生脱附或者进一步分解。500 K时NO₂在Ag/Pt(110)双金属表面发生解离吸附生成O(ads)表面吸附物种。Pt向Ag传递电子, 从而削弱Pt—O键的强度, 降低O(ads)从Pt表面的并合脱附温度。发现能够形成具有稳定组成的Ag/Pt(110)合金结构, 其表现出与Pt(110)-(1×2)相似的解离吸附NO₂能力, 但与O(ads)的结合明显弱于Pt(110)-(1×2)。该AgPt(110)合金结构是可能的低温催化直接分解氮氧化物活性结构。

关键词: Ag/Pt(110)双金属表面; 二氧化氮; 化学吸附; 分解; 助剂作用

中图分类号: O643

Adsorption and Decomposition of NO₂ on Ag/Pt(110) Bimetallic Surface

LI Jin-Bing¹ JIANG Zhi-Quan^{2,*} HUANG Wei-Xin^{2,*}

(¹Yanshan Branch of SINOPEC Beijing Research Institute of Chemical Industry, SINOPEC, Beijing 102500, P. R. China; ²Hefei National Laboratory for Physical Sciences at the Microscale, Chinese Academy of Sciences, Key Laboratory of Materials for Energy Conversion, Department of Chemical Physics, University of Science and Technology of China, Hefei 230026, P. R. China)

Abstract: The adsorption and decomposition of NO₂ on Ag/Pt(110) bimetallic surfaces have been investigated by Auger electron spectroscopy (AES) and thermal desorption spectroscopy (TDS). At room temperature, NO₂ undergoes dissociative chemisorption on Ag/Pt(110) bimetallic surfaces, forming chemisorbed NO(ads) and O(ads). Upon heating, NO(ads) undergoes both desorption from the surface and further decomposition. At 500 K, NO₂ chemisorbs dissociatively on Ag/Pt(110) bimetallic surfaces, forming O(ads). Electron transfer occurs from Pt to Ag, therefore, the presence of Ag on Pt(110) surface weakens the binding energy of O(ads) with the surface and decreases the temperature required for the recombinative desorption of O(ads) from the surface. We observed the formation of a Ag/Pt(110) alloy structure that exhibits catalytic activity towards NO₂ decomposition similar to that of Pt(110)-(1×2) but with a binding energy towards O(ads) much lower than that of Pt(110)-(1×2). Such a Ag/Pt(110) alloy structure may be active in catalyzing the direct decomposition of NO_x at relatively low temperatures.

Key Words: Ag/Pt(110) bimetallic surface; NO₂; Chemisorption; Decomposition; Promotion effect

1 引言

由于氮氧化物是空气污染物主要成分之一, 因此氮氧化物的催化消除具有重要的研究意义。以

Pt、Pd、Rh 贵金属为活性组分的“三效”催化剂能够成功地同时催化消除汽车尾气中的CO、烃类和氮氧化物。氮氧化物催化消除的另一理想途径是催化

Received: November 28, 2012; Revised: January 21, 2013; Published on Web: January 24, 2013.

*Corresponding authors. JIANG Zhi-Quan, Email: jzhiquan@ustc.edu.cn; Tel: +86-551-63606447; Fax: +86-551-63602803. HUANG Wei-Xin, Email: huangwx@ustc.edu.cn; Tel: +86-551-63600435; Fax: +86-551-63600437.

The project was supported by the National Natural Science Foundation of China (11079033).

国家自然科学基金(11079033)资助项目

© Editorial office of Acta Physico-Chimica Sinica

直接分解成为 N_2 和 O_2 . 该反应在热力学上非常有利, 关键在于研发高活性的催化剂. 贵金属也同样表现出较好的氮氧化物直接分解催化活性. 为了加深对这些催化反应体系的理解, 氮氧化物与 Pt、Pd、Rh 贵金属单晶表面之间的相互作用得到了广泛的研究.¹⁻¹⁵ 文献研究结果表明, 反应气氛中 O_2 的存在对于贵金属催化剂催化消除氮氧化物具有较强的抑制作用. 在“富氧(贫燃)燃烧”条件下, NO 首先被氧化成 NO_2 , 随后形成的 NO_2 与催化剂表面上的烃类物质发生反应.^{16,17} 汽车尾气中过量的 O_2 在贵金属表面吸附, 抑制了氮氧化物的吸附和分解.¹⁸ 反应气氛中 O_2 的存在对 NO 在 Pt/ Al_2O_3 催化剂¹⁹ 和 Cu/ZSM-5 催化剂²⁰ 上的直接分解具有严重的抑制作用.

在氮氧化物直接分解催化反应过程中, 氮氧化物在贵金属催化剂表面分解生成的吸附原子氧物种($\text{O}(\text{ads})$)从贵金属催化剂表面并合脱附是控制催化活性的关键步骤之一. 当反应温度低于吸附原子氧物种并合脱附温度时, $\text{O}(\text{ads})$ 在贵金属催化剂表面积累, 占据活性中心并最终导致催化剂中毒. 因此只有当反应温度高于 $\text{O}(\text{ads})$ 并合脱附温度(即两个吸附态氧原子发生反应生成氧分子并从表面脱附的温度)时, 贵金属催化剂才能表现出好的氮氧化物直接分解催化活性. 由于 $\text{O}(\text{ads})$ 与贵金属催化剂表面的相互作用很强, 其从贵金属催化剂表面的并合脱附温度都比较高. 因此, 氮氧化物直接分解催化反应体系的一个挑战就是寻找合适助剂在不降低贵金属催化剂催化氮氧化物直接分解活性的前提下降低 $\text{O}(\text{ads})$ 从贵金属催化剂表面的并合脱附温度. 文献研究结果表明 Ag 是较合适的助剂. 少量 Ag 的添加能够增强 Co_3O_4 和 Pd/ Al_2O_3 催化剂催化氮氧化物直接分解的活性, 这种促进作用归因于 Ag 的添加削弱了催化剂上金属—氧的化学键强度.^{21,22} 程序升温氧化也证实了 Ag 的添加能够弱化 Pd—O 键强度, 促进 PdO 向金属 Pd 的还原.²² 因此在微观层次研究并理解氮氧化物和氧与 Ag-贵金属双金属表面的相互作用具有重要的研究意义.

本文中, 我们制备了具有不同表面组成和结构的 Ag/Pt(110) 双金属模型表面并详细研究了 NO_2 在 Ag/Pt(110) 双金属模型表面上的吸附和分解. 结果表明, Ag 的存在削弱 Pt—O 键的强度, 降低 $\text{O}(\text{ads})$ 从 Pt 表面的并合脱附温度; 能够形成稳定的 Ag/Pt(110) 合金结构, 其表现出与 Pt(110)-(1 $\times$ 2) 相似的解离吸附 NO_2 能力, 但与 $\text{O}(\text{ads})$ 的结合明显弱于

Pt(110)-(1 $\times$ 2). 该 AgPt(110) 合金结构是可能的低温催化直接分解氮氧化物活性结构.

2 实验部分

所有实验都在德国 Leybold-Heraeus 公司生产的超高真空系统中进行的. 超高真空系统基压为 2×10^{-8} Pa, 详细的实验系统描述参见文献.^{15,23-25} 该系统装备的表面分析技术有俄歇电子能谱(AES), 低能电子衍射(LEED)和程序升温脱附谱(TDS).

Pt(110) 单晶样品通过两根钼丝固定在样品杆上. 分别通过电阻加热和液氮冷却, 样品可以被加热到 1300 K 和冷却到 100 K. 样品温度通过点焊在样品背面的 NiCr-NiAl 热电偶测定. 实验前 Pt(110) 单晶经过氧化、氩离子刻蚀和高温退火循环处理, 直到 AES 检测不到杂质的存在, LEED 显示出清晰的(1 $\times$ 2)重构表面衍射花样. 室温下 Pt(110) 单晶表面上 Ag 的沉积通过自制的蒸镀源来实现, Ag 覆盖度由 Auger 信号(AS)— t 生长曲线来确定.^{23,24} 反应气体 NO_x (纯度为 99.5%) 通过微泄漏阀引入超高真空系统, 气体暴露量以 Langmuir (L) 计算($1 \text{ L} = 1.33 \times 10^{-4} \text{ Pa} \cdot \text{s}$).

TDS 实验以 $8 \text{ K} \cdot \text{s}^{-1}$ 的线性升温速率将样品加热至 1000 K, 利用多通道四极质谱(QMS)检测 $\text{NO}(m/e=30)$ 、 $\text{N}_2(m/e=28)$ 、 $\text{N}_2\text{O}(m/e=44)$ 和 $\text{O}_2(m/e=32)$ 从表面的脱附信号. 由于 N_2 与 CO 、 N_2O 与 CO_2 具有相同的荷质比, 在质谱中较难区分. 为避免真空残余气体中 CO 吸附对 TDS 实验的影响, 在 TDS 实验过程中利用液氮冷却样品至室温, 尽量缩短两次 TDS 实验之间的时间间隔, 实验结果表明这方法是有效的.^{14,15} 另外, 通过空白实验, 测得真空残余气体中 CO 在 Pt(110) 表面的脱附峰位于 543 K.

3 结果与讨论

我们前期研究结果^{23,24} 表明 Ag 在 Pt(110) 表面的生长遵循 Stranski-Krastanov 模式, 并且温度对 Ag/Pt(110) 双金属表面组成和结构具有较大影响. 为了保持 Ag/Pt(110) 双金属表面组成和结构在 TDS 实验过程中的相对稳定以及排除双金属表面催化剂制备过程中真空残余气体中 CO 吸附的干扰, 我们设计了如下 NO_2 在 Ag/Pt(110) 双金属表面上吸附和分解的实验步骤: 室温下制备 Ag/Pt(110) 双金属表面后, 加热到 700 K 退火 2 min, 降至室温后以 AES 测定表面组成; 快速升温至 700 K 脱附来自真空残余

图1 经过不同处理过程的Ag/Pt(110)双金属表面的AES图

Fig.1 Auger electron spectra (AES) of Ag/Pt(110) bimetallic surfaces after various treatments

(a) clean Pt(110)-(1×2), (b) a Ag/Pt(110) model surface with initial Ag coverage of 2 ML (monolayer) at room temperature (RT), (c) surface (b) upon annealing at 700 K for 2 min, (d) surface (c) after two successive thermal desorption spectroscopy (TDS) measurements for 6 L Langmuir NO₂ exposure at room temperature and at 500 K

气体中吸附的CO, 降温至室温后进行6 L NO₂吸附和分解的TDS实验; 再将该样品维持在500 K, 进行6 L NO₂吸附和分解的TDS实验; 最后降温至室温后利用AES测定表面组成. 对于室温下NO₂的吸附和脱附实验, 采用第一次AES数据来表示Ag/Pt(110)双金属模型表面组成; 对于500 K温度下NO₂的吸附和脱附实验, 采用第二次AES数据来表示Ag/Pt(110)双金属模型表面组成. 图1示出了室温下初始Ag覆盖度为2 ML(monolayer)的Ag/Pt(110)双金属表面在上述处理过程中的一系列AES谱图. 经700 K退火2 min后, 模型表面上Pt的信号增加, Ag的信号降低, 计算Ag(351 eV)/Pt(64 eV)的俄歇峰强度比并对照之前确定的AS-*t*生长曲线^{23,24}得出Ag的覆盖度为0.74 ML, 这对应着Ag部分扩散至Pt(110)次表层或者Ag岛在表面的长大; 经过两次连续的TDS实验后, Ag的Auger信号继续降低, Pt的Auger信号继续增加, 计算Ag(351 eV)/Pt(64 eV)的俄歇峰强度比并对照之前确定的AS-*t*生长曲线^{23,24}得出Ag的覆盖度为0.39 ML, 这对应着TDS实验过程中快速升温到1000 K导致的部分Ag的脱附.²⁴

图2给出室温下6 L NO₂在不同表面组成Ag/Pt(110)双金属表面吸附后NO、N₂、N₂O和O₂的TDS谱图. 6 L暴露量是室温及更高温度下NO₂在清洁Pt(110)-(1×2)表面的单层饱和暴露量.¹⁴ 室温下NO₂在Pt(110)-(1×2)表面和Ag/Pt(110)双金属表面吸附

的TDS实验均未检测到原子质量单位(amu)为46 (NO₂)的脱附信号, 说明室温下NO₂发生完全解离吸附, 生成NO(ads)和O(ads)表面吸附物种. 在清洁Pt(110)-(1×2)表面上, NO的高温脱附峰和低温脱附峰分别归属为表面上桥式吸附NO(ads)物种和线式吸附NO(ads)物种.^{14,26} NO(ads)之间的排斥作用以及NO(ads)和共吸附物种之间的排斥作用对Pt(110)-(1×2)表面上桥式吸附和线式吸附NO(ads)物种之间的比例影响很大. 排斥作用越大, 线式吸附NO(ads)物种越多. 室温下NO在清洁Pt(110)-(1×2)表面上饱和吸附对应的TDS谱图中桥式吸附NO(ads)物种的脱附峰面积大于线式吸附NO(ads)物种.¹⁴ 当NO₂吸附时, 表面同时存在NO(ads)和O(ads), NO(ads)之间的排斥作用以及NO(ads)和O(ads)之间的排斥作用使得线式吸附NO(ads)物种的脱附峰面积要大于桥式吸附NO(ads)物种.¹⁴ 室温下NO₂在Ag/Pt(110)双金属表面上解离生成的NO(ads)脱附峰面积小于清洁Pt(110)-(1×2)表面, 表明Ag/Pt(110)双金属表面NO(ads)和O(ads)覆盖度要低于清洁Pt(110)-(1×2)表面. 相应的, Ag/Pt(110)双金属表面NO(ads)和O(ads)吸附物种之间的排斥作用弱于清洁Pt(110)-(1×2)表面, 从而与清洁Pt(110)-(1×2)表面相比, 线式吸附NO(ads)物种脱附峰面积在逐渐减小. N₂和N₂O脱附谱图形状与NO的相似, 可以归因于加热过程中部分NO(ads)的解

图2 室温下(RT) 6 L NO₂在Ag/Pt(110)双金属表面的TDS图

Fig.2 TDS of 6 L NO₂ on Ag/Pt(110) bimetallic surfaces at room temperature

Ag coverage: (a) 0 ML, (b) 0.14 ML, (c) 0.30 ML, (d) 0.44 ML, (e) 0.66 ML, (f) 0.90 ML, (g) 3.06 ML. 6 L NO₂ was dosed on the model surfaces. amu: atomic mass unit

离.¹⁴

有趣的是不同表面组成 Ag/Pt(110)双金属表面上 O₂的脱附行为. 在清洁 Pt(110)-(1×2)表面上, 室温下 NO₂的吸附给出了主峰位于 740 K 加上高温肩峰的 O₂脱附峰. 这可以归属为 NO₂在表面解离生成的 O(ads)从表面的并合脱附峰.^{9,12,14} 分子 O₂暴露到清洁 Pt(110)-(1×2)表面时, 在这个温度区间内也观察到了类似的 O(ads)从表面发生并合脱附的脱附峰.^{27,28} 在 Ag/Pt(110)双金属表面上, 当 Ag 的覆盖度从 0 ML 增加到 0.30 ML 时, 随着 Ag 覆盖度的增加, O₂脱附峰形状与从清洁 Pt(110)-(1×2)表面脱附峰形状相似, 但脱附峰面积逐渐减小(图 3), 并且脱附峰温度明显向低温方向移动, 从清洁 Pt(110)-(1×2)表面上的 740 K 降到 0.30 ML-Ag/Pt(110)双金属表面的 705 K, 这说明 Ag 覆盖度较低时 Ag/Pt(110)双金属吸附解离 NO₂的活性中心仍为 Pt, 但表面上 Ag 的存在能够有效地削弱 Pt—O 键的强度, 降低了 O(ads)的并合脱附温度. 理论计算和实验结果都表明, 在 AgPt 双金属表面, 电荷转移是从 Pt 转移到 Ag.^{24,29,30} 这种电荷转移能够降低 Pt 的态密度, 从而削弱 Pt—O 键强度. 当 Ag 的覆盖度增加到 0.44 ML 时, O₂脱附峰由 658 K 的主峰加上高温肩峰组成, 而且脱附峰面积稍微增加(图 3); 当 Ag 覆盖度增加到 0.66 ML 时, O₂脱附峰面积显著增加(图 3), 并且位于 658 K 的主峰不再位移, 而高温肩峰表现出类似于 Pt 表面 O(ads)并合脱附峰的形状; 当 Ag 的覆盖度进一步增加到 0.90 ML 时, O₂脱附峰形状和 0.66 ML-Ag/Pt(110)双金属表面相似, 由 658 K 的主峰加上类似

于 Pt 表面 O(ads)并合脱附峰的高温肩峰组成, 但脱附峰面积有所降低(图 3). 这些结果表明 Ag 覆盖度较高的 Ag/Pt(110)双金属表面存在两种吸附解离 NO₂的活性位: 具有相对稳定组成的 AgPt 合金活性位和 Ag 修饰的 Pt 位. NO₂在 AgPt 合金位解离吸附生成的 O(ads)并合脱附给出 658 K 的 O₂脱附峰, 而在 Ag 修饰的 Pt 位解离吸附生成的 O(ads)并合脱附给出形状类似于 Pt(110)表面的高温肩峰, 但脱附温度要低于 Pt(110)表面. 在前期报导的研究工作中,²⁴ 系统研究了 Ag/Pt(110)双金属表面随退火温度的变化情况, 结果表明 Ag/Pt 的 XPS 信号强度比在 500–700 K 基本保持不变, 说明在该温度区间内形成了 Ag-Pt 表面合金. 另外, 通过 CO 的滴定实验研究了 Ag-Pt 合金的表面结构:^{23,24} 初始 0.5 ML Ag 填充在 Pt(110)-(1×2)再构表面的缺失原子列中, 形成 Pt(110)-(1×1)-0.5 ML Pt-0.5 ML Ag 的表面结构; 随后沉积的 0.5 ML Ag 继续落位在填充于缺失原子列中的 Ag 原子上; 再继续增加 Ag 的覆盖度到 1.5 ML 时, Ag 落位在表面裸露的 Pt 原子上. 此时形成的相对稳定的 AgPt 合金结构应该与上述的生长结构相关. 从图 3 可以看出, NO₂在由 AgPt 合金活性位和 Ag 修饰的 Pt 位组成的 0.66 ML-Ag/Pt(110)双金属表面解离生成的 O₂脱附峰仅稍弱于其在清洁 Pt(110)-(1×2)表面解离生成的 O₂脱附峰, 但 O₂脱附温度远低于清洁 Pt(110)-(1×2)表面解离生成的 O₂脱附温度约 100 K. 这说明 AgPt(110)合金表面表现出与 Pt(110)-(1×2)相近的解离吸附 NO₂的能力, 但与 O(ads)的结合显著弱于 Pt(110)-(1×2), 即 AgPt(110)合金表面是可能的低温催化直接分解氮氧化物活性结构. 当 Ag 的覆盖度为 3.06 ML 时, NO、N₂、N₂O 和 O₂脱附谱峰的形状与 Pt(110)-(1×2)表面和 Ag/Pt(110)双金属表面差别很大, 表明室温下 NO₂与 Ag 膜的相互作用不同于其与 Pt(110)-(1×2)表面和 Ag/Pt(110)双金属表面的相互作用.

我们还利用 TDS 研究了 500 K 时 6 L NO₂在不同表面组成 Ag/Pt(110)双金属表面吸附解离行为(图 4). 在该反应温度下, NO₂解离吸附生成气相的 NO 和 O(ads)吸附物种, 因此在 TDS 谱图中只检测到 O₂的脱附峰信号; 同时由于不存在 NO(ads), 催化剂表面能够提供更多的活性位来吸附解离 NO₂生成的 O(ads)物种, 因此 500 K 时 6 L NO₂在 Pt(110)-(1×2)和 Ag/Pt(110)双金属表面解离吸附给出的 O₂脱附峰面积均远远高于室温下的情形(图 3). 500 K 时 NO₂

图3 室温暴露和 500 K 暴露时氧脱附量随 Ag 覆盖度的变化趋势

Fig.3 Dependence of oxygen desorption amount on Ag coverage for 6 L NO₂ dosed on Ag/Pt(110) bimetallic surfaces at room temperature and at 500 K

图4 500 K温度下6 L NO₂在 Ag/Pt(110)双金属表面的TDS图

Fig.4 TDS from Ag/Pt(110) bimetallic surfaces with 6 L NO₂ dosed on the model surfaces at 500 K

Ag coverage: (a) 0 ML, (b) 0.14 ML, (c) 0.24 ML, (d) 0.35 ML, (e) 0.48 ML, (f) 0.52 ML, (g) 0.63 ML;
QMS: quadrupole mass spectrometer

的解离吸附给出了主峰位于750 K的O₂脱附峰,在高温和低温同时伴有肩峰.主峰位于750 K的O₂脱附峰和高温肩峰可归属为O(ads)从Pt(110)-(1×2)的并合脱附峰.我们之前研究结果已经确定低温肩峰来自于Pt(110)表面次表层氧化物O(sub)的并合脱附,¹³该物种的形成与500 K温度下NO₂解离吸附诱导的Pt(110)-(1×2)向Pt(110)-(1×1)动态重构相关.在Ag覆盖度较低的Ag/Pt(110)双金属表面,随着Ag覆盖度的增加,O₂脱附峰形状与Pt(110)-(1×2)相似,但主峰向低温方向移动,同时脱附强度减小.当Ag覆盖度为0.35 ML时,O₂脱附峰演化为位于680 K的脱附峰加上类似于Pt表面O(ads)并合脱附的高温肩峰组成,而且脱附峰面积显著增加.随着Ag覆盖度的进一步增加,O₂脱附峰形状基本不变,脱附峰面积在0.48 ML-Ag/Pt(110)双金属表面达到极大,随后减小.随脱附峰面积减小观察到O₂脱附主峰峰温稍向高温位移是O(ads)并合脱附二级脱附动力学的典型特征.500 K时6 L NO₂在不同表面组成Ag/Pt(110)双金属表面吸附解离行为与室温下的情形一致,即Ag覆盖度较低时Ag/Pt(110)双金属吸附解离NO₂的活性中心仍为Pt,但表面上Ag的存在能够有效地削弱Pt—O键的强度,降低了O(ads)的并合脱附温度;Ag覆盖度较高的Ag/Pt(110)双金属表面存在两种吸附解离NO₂的活性位,即具有相对稳定组成的AgPt合金活性位和Ag修饰的Pt位.NO₂在AgPt合金位解离吸附生成的O(ads)并合脱附给出

680 K的O₂脱附峰,而在Ag修饰的Pt位解离吸附生成的高温肩峰,但脱附温度要低于Pt(110)表面的O(ads)并合脱附给出形状类似于Pt(110)表面的高温肩峰,但脱附温度要低于Pt(110)表面.500 K时NO₂在由AgPt合金活性位和Ag修饰的Pt位组成的0.48 ML-Ag/Pt(110)双金属表面解离生成的O₂脱附峰仅稍弱于其在清洁Pt(110)-(1×2)表面解离生成的O₂脱附峰,但O₂脱附温度远低于清洁Pt(110)-(1×2)表面解离生成的O₂脱附温度约70 K.这同样说明AgPt合金表面表现出与Pt(110)-(1×2)相近的解离吸附NO₂的能力,但与O(ads)的结合显著弱于Pt(110)-(1×2),即AgPt合金表面是可能的低温催化直接分解氮氧化物活性结构.这里需要指出的是,500 K时Ag/Pt(110)双金属表面组成数据采用的是两次TDS之后的数据,因此500 K暴露NO₂时Ag/Pt(110)双金属表面Ag的覆盖度要高于采用的数据.

我们结果清晰地表明了Ag的存在对于NO₂在Pt(110)-(1×2)解离吸附的影响.当Ag的覆盖度较低时,Ag/Pt(110)双金属表面解离吸附NO₂的活性结构为Pt,Ag的存在削弱Pt—O键强度,降低O(ads)从Pt位的脱附温度,但同时Ag的存在也降低了Pt活性位的数目,O₂脱附量随Ag覆盖度的增加而减小;当Ag的覆盖度较高时,Ag/Pt(110)双金属表面能够形成具有稳定组成的AgPt合金结构,该结构为解离吸附NO₂的主要活性结构,并且AgPt合金结构表现出与Pt(110)-(1×2)相近的解离吸附NO₂的能力,但与O(ads)的结合显著弱于Pt(110)-(1×2).该AgPt合金表面的组成和结构需要更加深入的研究,但目前结果表明AgPt合金表面是可能的低温直接分解氮氧化物活性结构.这些结果为高效低温氮氧化物直接分解催化剂的研发提供了有价值的信息.

4 结 论

利用俄歇电子能谱和程序升温脱附谱研究了NO₂在Ag/Pt(110)双金属表面的吸附和分解.室温下NO₂在Ag/Pt(110)双金属表面发生解离吸附,生成NO(ads)和O(ads)表面吸附物种.500 K下NO₂在Ag/Pt(110)双金属表面发生解离吸附生成O(ads)表面吸附物种.Pt向Ag传递电子,从而削弱Pt—O键的强度,降低O(ads)从Pt表面的并合脱附温度.发现能够形成具有稳定组成的AgPt合金结构,其表现出与Pt(110)-(1×2)相似的解离吸附NO₂能力,但与O(ads)的结合明显弱于Pt(110)-(1×2).该AgPt(110)合金结构是可能的低温催化直接分解氮氧化物活性结构.

References

- (1) Garin, F. *Appl. Catal. A* **2001**, 222 (1–2), 183. doi: 10.1016/S0926-860X(01)00827-4
- (2) Zhdanov, V. P.; Kasemo, B. *Surf. Sci. Rep.* **1997**, 29 (2), 31. doi: 10.1016/S0167-5729(97)00009-5
- (3) Permana, H.; Ng, K. Y. S.; Peden, C. H. F.; Schmieg, S. J.; Lambert, D. K.; Belton, D. N. *J. Catal.* **1996**, 164 (1), 194. doi: 10.1006/jcat.1996.0375
- (4) Nakamura, I.; Fujitani, T.; Hamada, H. *Surf. Sci.* **2002**, 514 (1–3), 409. doi: 10.1016/S0039-6028(02)01660-6
- (5) Brown, W. A.; King, D. A. *J. Phys. Chem. B* **2000**, 104 (12), 2578. doi: 10.1021/jp9930907
- (6) Ge, Q.; Neurock, M. *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, 126 (5), 1551. doi: 10.1021/ja036575o
- (7) Bartram, M. E.; Windham, R. G.; Koel, B. E. *Langmuir* **1988**, 4 (2), 240. doi: 10.1021/la00080a001
- (8) Bartram, M. E.; Windham, R. G.; Koel, B. E. *Surf. Sci.* **1987**, 184 (1–2), 57. doi: 10.1016/S0039-6028(87)80272-8
- (9) Huang, W. X.; White, J. M. *Surf. Sci.* **2003**, 529, 455. doi: 10.1016/S0039-6028(03)00332-7
- (10) Schwalke, U.; Niehus, H.; Comsa, G. *Surf. Sci.* **1985**, 152–153, 596.
- (11) Parker, D. H.; Bartram, M. E.; Koel, B. E. *Surf. Sci.* **1989**, 217 (3), 489. doi: 10.1016/0039-6028(89)90443-3
- (12) Devarajan, S. P.; Hinojosa, J. A.; Weaver, J. F. *Surf. Sci.* **2008**, 602 (19), 3116. doi: 10.1016/j.susc.2008.08.008
- (13) Huang, W. X.; Jiang, Z. Q.; Jiao, J.; Tan, D. L.; Zhai, R. S.; Bao, X. H. *Surf. Sci.* **2002**, 506 (3), L287.
- (14) Jiang, Z. Q.; Huang, W. X.; Tan, D. L.; Zhai, R. S.; Bao, X. H. *Surf. Sci.* **2006**, 600 (21), 4860. doi: 10.1016/j.susc.2006.08.007
- (15) Li, J. B.; Huang, W. X.; Jiang, Z. Q.; Bao, X. H. *Chin. J. Catal.* **2006**, 27 (1), 65. [李金兵, 黄伟新, 姜志全, 包信和. 催化学报, **2006**, 27 (1), 65.]
- (16) Sasaki, M.; Hamada, H.; Kintaichi, Y.; Ito, T. *Catal. Lett.* **1992**, 15 (3), 297. doi: 10.1007/BF00765274
- (17) Iwamoto, M.; Zengyo, T.; Hernandez, A. M.; Araki, H. *Appl. Catal. B* **1998**, 17 (3), 259. doi: 10.1016/S0926-3373(98)00018-6
- (18) Iwamoto, M.; Yahiro, H. *Catal. Today* **1994**, 22 (1), 5. doi: 10.1016/0920-5861(94)80089-8
- (19) Amirmazmi, A.; Benson, J. E.; Boudart, M. *J. Catal.* **1973**, 30 (1), 55. doi: 10.1016/0021-9517(73)90051-1
- (20) Iwamoto, M.; Yahiro, H.; Shundo, S.; Yoshihiro, Y.; Mizuno, N. *Appl. Catal.* **1991**, 69 (2), L15.
- (21) Hamada, H.; Kintaichi, Y.; Sasaki, M.; Ito, T. *Chem. Lett.* **1990**, 19 (7), 1069.
- (22) Wu, R. J.; Chou, T. Y.; Yeh, C. T. *Appl. Catal. B* **1995**, 6 (2), 105. doi: 10.1016/0926-3373(95)00005-4
- (23) Huang, W. X.; Jiang, Z. Q.; Tan, D. L.; Zhai, R. S.; Bao, X. H. *Surf. Sci.* **2001**, 478 (1–2), L345.
- (24) Huang, W. X.; Jiang, Z. Q.; Dong, F.; Bao, X. H. *Surf. Sci.* **2002**, 514 (1–3), 420. doi: 10.1016/S0039-6028(02)01662-X
- (25) Li, J. B.; Jiang, Z. Q.; Huang, W. X. *Chin. J. Chem. Phys.* **2011**, 24 (6), 735. doi: 10.1088/1674-0068/24/06/735-740
- (26) Gorte, R. J.; Gland, J. L. *Surf. Sci.* **1981**, 102 (2–3), 348. doi: 10.1016/0039-6028(81)90034-0
- (27) Wilf, M.; Dawson, P. T. *Surf. Sci.* **1977**, 65 (2), 399. doi: 10.1016/0039-6028(77)90456-3
- (28) Imbihl, R.; Sander, M.; Ertl, G. *Surf. Sci.* **1988**, 204 (1–2), L701.
- (29) Rodriguez, J. A.; Kuhn, M. *J. Phys. Chem.* **1994**, 98 (44), 11251. doi: 10.1021/j100095a004
- (30) Härtel, T.; Strüber, U.; Küppers, J. *Thin Solid Films* **1993**, 229 (2), 163. doi: 10.1016/0040-6090(93)90359-W