

## 金属铌表面氧化物的热稳定性研究\*

赵良仲

(中国科学院化学研究所)

在早期人们认为金属铌只有在高温下才氧化<sup>[1,2]</sup>, 后来用表面分析方法对金属铌氧化作用的研究结果表明, 它在室温下也能氧化<sup>[3,4]</sup>。本文用X光电子能谱(XPS)研究了金属铌的氧化行为及其氧化物的热稳定性, 发现金属铌的室温表面Nb<sub>2</sub>C<sub>6</sub>在真空中加热时能转变成金属Nb及其低价氧化物, 而高温表面Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>在同样条件下则不能转变成金属或其低价氧化物。

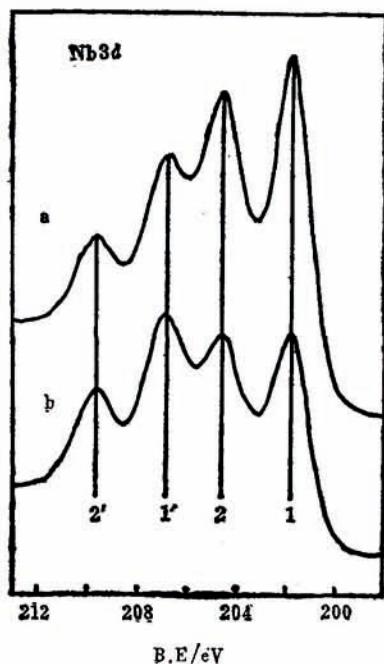
### 实 验

XPS谱图用KRATOS ES300型电子能谱仪记录。泵油碳氢化合物的C1s谱线(285.0 eV)用作校正。测定时谱仪室内的真空度约10<sup>-6</sup>Pa。测定前用机械方法清洁纯金属铌片的表面。空气中室温氧化在干燥器中进行, 加热氧化在电阻炉中进行。

### 结 果 和 讨 论

图1是金属铌片在室温下被空气氧化后测得的Nb3d电子能谱, 其中峰1和2对应的结合能分别为201.8和204.6eV, 它们分别与金属铌的Nb3d<sub>5/2</sub>和3d<sub>3/2</sub>电子峰的位置符合; 峰1'和2'对应的结合能分别为206.9和209.7eV, 它们分别与Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>的Nb3d<sub>5/2</sub>和3d<sub>3/2</sub>峰的位置符合<sup>[5,6]</sup>。由于从Nb<sup>0</sup>到Nb<sup>5+</sup>每增加+1价其3d电子结合能增加达1eV左右, 所以可根据其化学位移识别不同价态的铌的氧化物。文献<sup>[5]</sup>报道铌的低价氧化物在空气中易被氧化成Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>。文献<sup>[7]</sup>则报道铌膜经充分氧化后虽然在Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>与Nb之间可

图1 金属铌在室温氧化后的Nb3d XPS谱  
Fig.1 Nb3d XPS spectra of Nb metal after air exposure at room temperature  
a) 2 minutes b) 4 hours



1987年5月12日收到初稿, 1988年3月19日收到修改稿。

能存在低价氧化物，但在 XPS 谱图中不能直接观察到它们的峰，只观察到金属 Nb 和  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  的电子峰。本文的结果与上述报道符合。比较图 1 中曲线 a 和 b 可知，随着暴露空气的时间增加，金属铌的信号强度下降。XPS 角分布测试证明生成的  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  薄层复盖于金属表面。在室温下氧化的金属铌在谱仪中在  $350^\circ\text{C}$  加热 30 分钟后，表面的  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  已基本上被还原成金属，见图 2b<sub>1</sub>。这种室温表面氧化物在真空中加热时被还原的现象虽然已在某些过渡金属中被观察到<sup>[8]</sup>，但对于铌尚无报道。从图 2b<sub>1</sub> 还可看到，金属 Nb 的  $3d_{3/2}$  峰的高结合能端呈现不对称结构，它可能来自未被还原的  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  或 Nb 的低价氧化物。由于表面  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  被还原，其

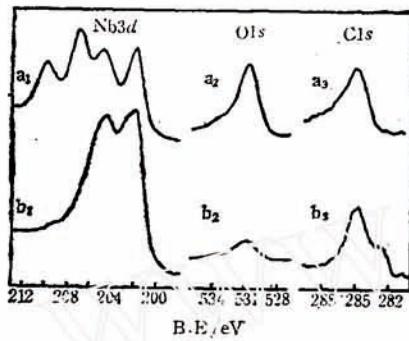


图2 金属铌表面的 Nb3d, O1s 和 C1s XPS 谱

Fig.2 Nb3d, O1s and C1s XPS spectra of Nb metal after different treatments

- a) 18 hours air exposure at room temperature
- b) subsequent heating at  $350^\circ\text{C}$  in the spectrometer for 30 minutes

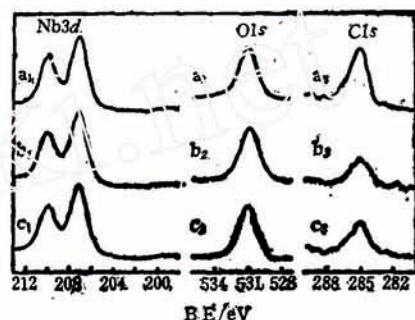


图3 金属铌表面的 Nb3d, O1s 和 C1s XPS 谱

Fig.3 Nb3d, O1s and C1s XPS spectra of Nb metal after different treatments

- a) 2 hours air exposure at  $300^\circ\text{C}$
- b) subsequent heating at  $350^\circ\text{C}$  in the spectrometer for 1 hour
- c) subsequent heating at  $350^\circ\text{C}$  in the spectrometer for 4 hours

O1s 峰的强度大大降低（见图 2b<sub>2</sub>），C1s 峰的低结合能端出现了对应于碳化物的肩峰（见图 2b<sub>3</sub>），文献[8]已把金属铌的室温表面氧化物在真空加热时发生的类似还原现象归结于表面氧原子向金属晶格内扩散所致。作为对照，如果金属铌在空气中在  $300^\circ\text{C}$  氧化 2 小时，则生成的表面  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  在谱仪中于  $350^\circ\text{C}$  加热长达 4 小时仍无还原迹象（见图 3c<sub>1</sub>），O1s 峰的强度也不改变（图 3c<sub>2</sub>），C1s 谱无对应于碳化物的肩峰（图 3c<sub>3</sub>）。这些都说明高温表面  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  有较高的热稳定性。

上述室温高溫表面  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  在相同真空加热条件下呈现不同的还原行为，这一现象在催化等研究领域中有一定意义。从定性上考虑，体相  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  的生成热 ( $-1898 \text{ kJ mol}^{-1}$ ) 表明它在热力学上十分稳定。正如图 3 显示的那样高溫氧化时生成的体相或类体相  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  在真空加热时不能还原。但是对于极薄的室温表面  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  层而言情形有所不同。图 1 和图 2a<sub>1</sub> 的结果（图中氧化物和金属的谱线共存）表明室温表面  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  层的厚度不超过光电子逸出深度。在这一薄层  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  中表面和次表面原子所占原子总数的比例很大。表面和次表面原子则处于上下不对称的力场之中。这是不稳定因素之一。而且， $\text{Nb}_2\text{O}_5$  薄层与基底金属铌或其低价氧化物的密切接触有利于表面  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  在分解或还原时其氧原子向基底层扩散，即基底金属铌或其低价氧化物能对  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  的还原起促进作用。上述因素或许是导致室温表面  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  的热稳定性较低的部分原因。

## 参 考 文 献

- [1] 松翠娜, O.A. 著, 唐帛铭, 李进隆译, “稀有金属”, p.139, 高等教育出版社, 1958.
- [2] 沙穆索诺夫, Г.В.和康士坦丁诺夫, В.И.著, 卜宝林, 刘恩鸿译, “钽与铌”, p.4, 中国工业出版社, 1962.
- [3] Sanz, J.M., Hofmann, S., *J. Less Common Metals*, 1983, 92, 317.
- [4] Grundner, M., Halbritter, J., *Surface Sci.*, 1984, 136, 144.
- [5] Bahl, M.K., *J. Phys. Chem. Solids*, 1975, 36, 485.
- [6] Wagner, C.D., Riggs, W.M. et al, “Handbook of X-ray Photoelectron Spectroscopy”, p.102, Perkin-Elmer Corporation, Eden Prairie, Minn., 1979.
- [7] Karulkar, P.C., Nordman, J.E., *J. Vac. Sci. Technol.*, 1980, 17, 462.
- [8] Hirokawa, K., Honda, F., Oku, M., *J. Electron Spectroscopy*, 1975, 5, 335.

## XPS STUDY OF THE THERMAL STABILITY OF NIOBIUM SURFACE OXIDES

Zhao Liangzhong

(*Institute of Chemistry, Academia Sinica*)

### ABSTRACT

XPS studies show that the dominant surface oxide is  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  for air exposed Nb metal at both room temperature and 300°C. The thickness of the room temperature  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  formed by 18 hours air exposure is less than the photoelectron escape depth. The room temperature  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  can be converted into Nb metal after heating the sample in vacuum at 350°C for 30 minutes. If the surface  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  is formed at above 300°C, however, it can not be converted into Nb metal after heating the sample in vacuum at 350°C for as long as 4 hours. It is suggested that the very thin room temperature surface  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  can differ from the bulk  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  on thermodynamical property.