УДК 538.95

**ПОВЕРХНОСТНЫЙ СПЛАВ Тi-МО(110) И ЕГО ОКСИД
КАК ПОДЛОЖКИ ДЛЯ КОНТРОЛИРУЕМЫХ ПРОЦЕССОВ
АДСОРБЦИИ И ПРЕВРАЩЕНИЯ МОЛЕКУЛ СО, NO, H₂
В КАЧЕСТВЕ АЛЬТЕРНАТИВЫ
ПЛАТИНОИДНЫМ КАТАЛИЗАТОРАМ**

Тваури Инга Васильевна

канд. физ.-мат. наук, доцент, н.с.

Силаев Иван Вадимович

канд. тех. наук., доцент, н.с.

Блиев Александр Петрович

канд. физ.-мат. наук, проф, н.с.

ФГБОУ ВО «Северо-Осетинский государственный
университет им. К.Л. Хетагурова»

Научный руководитель: **Магкоев Тамерлан Таймуразович**

докт. физ.-мат. наук, профессор, н.с.

Аннотация: С помощью взаимодополняющего комплекса поверхностно-чувствительных методов анализа исследованы процессы формирования поверхностного сплава Ti-Mo(110), и его оксида как подложек для изучения адсорбции и взаимодействия молекул CO, NO, H₂. Соответствующий сплав сформирован как in-situ, в условиях сверхвысокого вакуума, так и ex-situ, в условиях реальной среды, посредством термической обработки тонкой пленки Ti на поверхности Mo(110), а его оксид отжигом сплава в атмосфере молекулярного кислорода при различных парциальных давлениях. Адсорбционно-реакционные свойства поверхности Mo(110) существенно изменяются при его сплавлении с титаном, претерпевая еще более существенные изменения при окислении сплава. Наиболее характерной особенностью является то, что в отличие от чистой поверхности Mo(110), на поверхности сплава и, в большей степени его оксида, происходит окисление молекул CO за счет восстановления NO, приводя к образования CO₂, несорбирующегося с поверхности в газовую фазу, и азотированию подложки образующимися атомами N. Такое повышение активности обусловлено формированием новых адсорбционных/реакционных центров, связанных

с локальными частицами, с одной стороны, и с трансформацией электронной структуры подложки в целом – с другой. Системы рассматриваемого типа по характеру действия и активности близки к катализаторам на основе драгоценных металлов, в связи с чем могут рассматриваться как недорогостоящая им альтернатива.

Ключевые слова: физика поверхности, тонкие пленки, адсорбция, взаимодействие молекул на поверхности, оксиды азота и углерода, модельные гетерогенные катализаторы, методы анализа поверхности.

**SURFACE Ti-Mo(110) ALLOY AND ITS OXIDE AS A SUBSTRATE
FOR CONTROLLED ADSORPTION AND CONVERSION
OF CO, NO, H₂ MOLECULES AS AN ALTERNATIVE
TO PRECIOUS METAL CONTAINING CATALYSTS**

Tvauri Inga Vasilievna

Silaev Ivan Vadimovich

Bliev Aleksandr Petrovich

Scientific advisor: **Magkoev Tamerlan Tajmurazovich**

Abstract: The processes of formation of the Ti-Mo (110) surface alloy and its oxide as substrates for studying the adsorption and interaction of CO, NO, and H₂ molecules were studied using a complementary set of surface-sensitive techniques. The corresponding alloy is formed both in-situ, in ultrahigh vacuum conditions, and ex-situ, in a real environment. by thermal treatment of a thin Ti film on the Mo (110) surface, and its oxide by annealing the alloy in an atmosphere of molecular oxygen at various partial pressures. The adsorption-reaction properties of the Mo (110) surface change significantly during its alloying with titanium, undergoing even more significant changes during alloy oxidation. The most characteristic feature is that, in contrast to the pure Mo (110) surface, on the surface of the alloy and, to a greater extent, its oxide, the oxidation of CO molecules occurs due to the reduction of NO, leading to the formation of CO₂, which desorbs from the surface into the gas phase, and nitriding the substrate by the formed N atoms. Such an increase in activity is due to the formation of new adsorption/reaction sites associated with local particles, on the one hand, and to the transformation of the electronic structure of the substrate as a whole, on the other. Systems of the type under

consideration are similar in their action and activity to catalysts based on precious metals, and therefore can be viewed as an inexpensive alternative to them.

Key words: surface physics, thin films, adsorption, interaction of molecules at the surface, nitrogen and carbon oxides, model heterogeneous catalysts, surface analysis techniques.

Введение

На протяжении многих лет гетерогенные катализаторы на основе драгоценных металлов (Pt, Pd, Rh, Au, Ir) находят широкое применение в различных областях химических и фармацевтических технологий, физического наноматериаловедения, технологиях защиты окружающей среды и др. [1-3]. Несмотря на высокую эффективность таких катализаторов, они обладают высокой себестоимостью, что существенно удорожает соответствующие технологии. Последнее обстоятельство обуславливает значительный интерес исследователей к поиску более дешевых аналогов катализаторов, в состав которых бы не входили драгоценные металлы, при сохранении их эффективности [4-6]. Несмотря на это, к настоящему времени пока не созданы такие альтернативные материалы, которые бы в полной мере обладали свойствами катализаторов на основе благородных металлов. В связи с этим, целью настоящей работы является поиск способов формирования композиционных материалов на основе неблагородных элементов, позволяющих реализацию контролируемых процессов адсорбции и превращения молекул на их поверхности. В качестве частных случаев основной фокус направлен на установление физико-химических закономерностей формирования поверхностной системы Ti-Mo(110), её оксида и процессов адсорбции молекул CO, NO, H₂ на их поверхности и подбор условий формирования адсорбентов, обладающих свойствами катализаторов на основе драгоценных металлов. При этом для достижения результата, имеющего высокую прикладную эффективность, методология проведения исследований объединяет два подхода: 1) установление фундаментальных физико-химических закономерностей формирования соответствующих адсорбционно-реакционных систем в условиях сверхвысокого вакуума для сохранения атомной чистоты и исключения искажения результатов за счет неконтролируемого влияния чужеродных частиц; 2) установление

особенностей формирования и функционирования рассматриваемых систем в условиях реальной среды – при обычном и повышенном давлении газов, повышенной температуре, влияния частиц, неконтролируемого присутствующих в рабочей среде.

Методы проведения исследований

Исследования проведены с использованием комплекса поверхностно-чувствительных методов анализа – электронной Оже-спектроскопии (ЭОС), атомно-эмиссионной спектроскопии (АЭС), Рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС), Рентгеновской дифракции (РД), инфракрасной Фурье микро- и спектроскопии, растровой электронной микроскопии (РЭМ), термодесорбционной спектроскопии (ТДС), атомо-силовой микроскопии (АСМ). Как указано выше, подготовка исследуемых образцов и измерения проведены в условиях сверхвысокого вакуума при давлении остаточных газов 2×10^{-10} мбар, с одной стороны, и в условиях реальной атмосферы – с другой. Для ЭОС использован однокаскадный анализатор типа цилиндрического зеркала с коаксиальной пушкой с энергией первичных электронов 3 и регистрации спектров в виде $dN/dE(E)$. Как правило, угол падения первичного электронного луча составлял 0 градусов (нормальное плоскости образца падение). Рентгеновские фотоэлектронные спектры регистрировались с помощью 150-градусного сферического электронного анализатора с энергией пропускания 15 эВ. В качестве первичного Рентгеновского излучения использовано монохроматизированное излучения антиматериала Al K α с энергией фотона 1486,6 эВ. Для установления чистоты материалов, используемых для пробоподготовки использован высокочувствительный метод атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно-связанной плазмой (ICPE-9000). Морфология поверхности образцов и их атомная структура исследовались методами РЭМ, АСМ, РД. Для этого использован комплекс приборов Shimadzu XRD-7000, Интегра-Аура и Интраскан. Регистрация инфракрасных спектров осуществлялась с помощью стандартного Фурье-спектрометра (Nicolet iN10), используемого как в штатном режиме работы, так и в режиме измерений колебательных мод молекул, адсорбированных на поверхности подложки. Для этого блок интерферометра и детектора были разнесены таким образом, что располагались с обеих сторон от образца, размещенного в сверхвысоковакуумной камере (Рис. 1).

Рис. 1. Схематическое изображение ИКС. 1 – ИК-монохроматор, 2 – ИК-прозрачные окна CaF_2 , 3 – сверхвысоковакуумная камера, 4 – образец, 5 – ИК-детектор. Электрические вектора падающего (1) и отраженного (2) лучей E_1 и E_2 и суммарный вектор E на поверхности образца (b)/ Модуль вектора E увеличивается с увеличением угла падения α ИК-луча.

При этом угол падения (равно как и угол отражения) инфракрасного луча на исследуемый образец составляет 85 градусов (скользящее падение). Луч при этом поляризован в плоскости падения (т.н. р-поляризация). Это необходимо для того, чтобы обеспечить максимальную чувствительность к молекулярным колебаниям в направлении вдоль нормали к поверхности. Этому способствует суперпозиция векторов электрических напряженностей падающей и отраженной электромагнитной волны в точке падения. Результирующий вектор, как видно из Рис. 1, направлен вдоль нормали к поверхности образца. Именно в этом направлении ориентируются оси двухатомных молекул CO , NO , O_2 , H_2 при адсорбции на поверхности подавляющего большинства подложек [7].

Формирование пленок титана на поверхности атомно-чистого $\text{Mo}(110)$ осуществлялось посредством термического напыления в сверхвысоком вакууме из ячейки Кнудсена. Поверхностная концентрация осажденных атомов измерялась с помощью методики кварцевого микровзвешивания и контролировалась по ослаблению амплитуды наиболее интенсивного Оже-сигнала подложки Mo MNV (188 эВ) в процессе роста пленки, начиная с субмонослойной области. С учетом эффективных размеров атомов молибдена и титана, величина покрытия пленки титана, выраженная в монослоях (ML)

принималась равной единице ($\theta=1$ ML) при поверхностной концентрации (n) атомов Ti, равной $1,45 \times 10^{15} \text{ см}^{-2}$. Поверхностный сплав Ti/Mo(110) получался in-situ и ex-situ посредством отжига сформированной на Mo(110) пленки Ti толщиной 4-5 монослоев при температуре 900 К в течение 5 мин. Оксид полученного сплава формировался при отжиге сплава в атмосфере кислорода при разных парциальных давлениях при температуре 800 К. Адсорбция молекул CO, NO, H₂, как на поверхности сплава, так и его оксида, осуществлялась на подложке, поддерживаемой при температуре 80 К, достигаемой с помощью азотного криостата манипулятора образца, а также при комнатной температуре образца.

Результаты и их обсуждение

При in-situ нанесении атомов Ti на поверхность Mo(110), поддерживаемой при комнатной температуре, при скорости роста пленки порядка 0,1 ML/min реализуется послойный механизм роста (т.н. механизм Франка-ван-дер-Мерве). В этом случае каждый последующий двумерный слой формируется после заполнения предыдущего, таким образом формируя сплошное покрытие. Об этом свидетельствует характер концентрационных зависимостей интенсивности Оже-сигналов пленки и подложки в процесс роста пленки (Рис. 2, кривые 1 и 2).

Рис. 2. Концентрационные зависимости интенсивностей (I) Оже-сигналов Mo MNV (1) и Ti LVV (2) и работы выхода ϕ (3) в процессе роста пленки Ti на поверхности Mo(110), поддерживаемой при температуре 300 К..

Как хорошо установлено, линейные участки этих зависимостей, наблюдаемые на Рис 2, свидетельствуют именно о послойном механизме роста [8]. Наблюдаемые изломы на этих зависимостях указывают на завершение формирования предыдущего и начало заполнения следующего сплошного слоя. Как видно из Рис. 2, в субмонослойных области покрытий, т.е. при $\theta < 1$, по мере повышения поверхностной концентрации атомов Ti происходит уменьшение работы выхода (ϕ) от значения 5,0 эВ, характерной для Mo(110) до значения 4,2 эВ при монослойном покрытии ($\theta = 1$) (кривая 3). Это свидетельствует о том, что хемосорбционная связь Ti-Mo является поляризованной в сторону подложки, тем самым приводя к формированию электроположительного дипольного слоя, приводящего к снижению электронного барьера на поверхности подложки, снижающего работу выхода. Величину дипольного момента (μ) одиночного адатома можно оценить из начального наклона концентрационной зависимости работы выхода по известной методике Гельмгольца из соотношения $\mu = 4\pi e \Delta\phi$ при $\theta \rightarrow 0$.

При отжиге пленочной системы Ti-Mo(110) при температуре 900 К происходит уменьшение интенсивности Оже-сигнала Ti LVV, сопровождаемое ростом интенсивности Оже-линии подложки MVV. При этом энергетическое положение линии Ti LVV смещается в сторону меньших кинетических энергий на 1,2 эВ. Оба эти факта являются свидетельством диффузии атомов Ti с поверхности Mo(110) в объем подложки и образования сплава с химической связью Ti-Mo. Указанный красный сдвиг Оже-линии Ti LVV коррелирует с поляризацией электронного заряда при адсорбции Ti на Mo(110), проявляемой в характере изменения работы выхода (Рис. 2). Появление двух типов адсорбционных центров в сплаве, в отличие от чистого Mo(110), а именно $Ti^{\delta+}$ и $Mo^{\delta-}$ приводит к кардинальному изменению адсорбционных свойств Mo(110) при его сплавлении с Ti. Это проявляется, в частности, в том, что, в отличие от Mo(110), на поверхности которого происходит диссоциативная адсорбция молекул CO, NO, H₂, на поверхности сплава эти молекулы не диссоциируют. Об этом свидетельствует наличие линий поглощения в спектрах ИКС, обусловленных внутримолекулярными колебаниями молекул CO и NO, адсорбированных на поверхности сплава Ti-Mo(110). Еще более кардинально меняются адсорбционные свойства сплава при его окислении. С электронной точки зрения, по данным РФЭС, особенностью оксида сплава является увеличение и соответствующее уменьшение величины δ для Ti и Mo,

соответственно, вследствие переноса заряда в сторону более электроотрицательного кислорода. Это обстоятельство, наряду с формированием дополнительных адсорбционных центров, связанных с внедренным в решетку кристалла кислородом, приводят к дальнейшей модификации адсорбционных свойств поверхности.

Характер влияния изменения свойств поверхности при окислении сплава на свойства адсорбированных молекул приведен на Рис. 3, на котором приведены ультрафиолетовые фотоэлектронные спектры молекул CO, адсорбированных на поверхности сплава Ti-Mo(110) и оксида Ti-O-Mo(110). Как указывает существенный энергетический сдвиг валентных молекулярных орбиталей CO 5σ , 1π , 4σ (порядка 3 эВ), электронное состояние молекулы на поверхности сплава и оксида кардинально различаются. Качественно подобная ситуация наблюдается и для молекул NO. Это лежит в основе различной каталитической эффективности сплава и его оксида.

Рис. 3. Ультрафиолетовые фотоэлектронные спектры при адсорбции молекул CO на поверхности сплава Ti-Mo(110) и оксида сплава Ti-O-Mo(110)

Данное обстоятельство демонстрируется термодесорбционными спектрами для систем, образующихся при совместной адсорбции молекул NO и CO на поверхности сплава Ti/Mo(110), с одной стороны и его оксида – с другой (Рис. 4). Спектрометр был настроен на регистрацию частиц с атомной массой $m/z=44$ (CO₂). Наличие соответствующего сигнала в обоих случаях свидетельствует о том, что и сплав и оксид являются каталитически активными для окисления CO как результат поверхностной реакции типа Лэнгмюра-Хинсельвуда $\text{CO} + \text{NO} \rightarrow \text{CO}_2 + \text{N}$. Однако, как видно из сопоставления спектров, в случае оксида интенсивность термодесорбционного сигнала CO₂ существенно выше, чем для сплава. Кроме того, как следует из сопоставления спектров 1 и 2, реакция на поверхности оксида происходит при меньшей на 30 К температуре. Это указывает на его большую каталитическую активность в процессе окисления CO молекулами NO на поверхности оксида сплава. Образующиеся при этом молекулы CO₂ десорбируются в газовую фазу, а азот приводит к азотированию поверхности подложки. В этом отношении оксид сплава Ti-O-Mo(110) ведет себя таким же образом, как и катализаторы на основе Pd и Rh [1,2], в связи с чем он может рассматриваться как альтернатива платиноидным катализаторам.

Рис. 4. Термодесорбционные спектры сигнала $m/z=44$ (CO₂) при совместной адсорбции CO и NO на поверхности сплава Ti-Mo(110) (1) и оксида сплава Ti-O-Mo(110) (2).

Физическим обоснованием данного обстоятельства служит то, что при сплавлении переходного металла с незаполненной d-оболочкой, как у молибдена, с другим металлом с sp-оболочкой происходит вследствие d←sp гибридизации эффективное заполнение d-оболочки и смещение эффективного центра d-зоны вниз относительно уровня Ферми, по типу благородного металла. В отличие от системы (CO+NO), особенностью двойной соадсорбционной системы (CO+H₂)/Ti-O-Mo(110) является то, что в процессе нагрева происходит образование метанола по механизму близкому к наблюдаемому на поверхности оксида молибдена [9], но с более высокой эффективностью.

Заключение

В результате проведенного исследования можно сделать вывод, что каталитическая активность поверхности Mo(110) существенно возрастает при переходе к его сплаву с атомами титана и к оксиду образованного сплава. Это обусловлено формированием новых адсорбционных/реакционных центров, связанных с локальными частицами, с одной стороны, и с трансформацией электронной структуры подложки в целом – с другой. Более высокая активность оксида сплава обусловлена формированием свойств поверхности, характерных для металлооксидных систем и межфазных границ раздела металл-кислород. Системы рассматриваемого типа по характеру действия и активности близки к катализаторам на основе драгоценных металлов, в связи с чем могут рассматриваться как недорогостоящая им альтернатива.

Работа выполнена в рамках государственного задания Минобрнауки РФ Северо-Осетинскому госуниверситету (код научной темы: FEFN-2021-0005). При выполнении работы использовано оборудование лаборатории физики поверхности и катализа СОГУ. Авторы выражают благодарность своим коллегам А.М. Туриеву, О.Г. Ашхотову, А.А. Такаеву, З.Т. Созаеву, Д.И. Гагловой, Т.В. Кадалаевой, Д.К. Гутновой за помощь при проведении исследований, а также профессору Francisco Zaera, Калифорнийский университет, Риверсайд (США) и профессору Katsuyuki Fukutani, Университет Токио (Япония) за сотрудничество.

Список литературы

1. J.H. Kim, D. Shin, J. Lee, D.S. Baek, T.J. Shin, H.Y. Jeong, A general strategy to atomically dispersed precious metal catalysts for unravelling their catalytic trends, *ACS Nano*. 2020. V. 14. No. 2. P. 1990–2001.
2. C.G. Freyschlag, R.J. Madix, Precious metal magic: catalytic wizardry, *Materials Today*. 2011. V. 14. No. 4. P. 134-142.
3. L. Liu, A. Corma, Price pressures on metals, *Nature Catalysis*. 2019. V. 2. P. 735-752.
4. A. Picone, M. Riva, A. Brambilla, A. Calloni, G. Bussetti, M. Finazzi, F. Ciccacci, L. Duo, Reactive metal–oxide interfaces: a microscopic view, *Surf. Sci. Rep.* 2016. V. 71. P. 32–76.
5. J.C. Vedrine, *Metal Oxides in Heterogeneous Catalysis*, Elsevier, 2018, ISBN 978-0- 12-811631-9, p. 618.
6. S. Chen, F. Xiong, W. Huang, Surface chemistry and catalysis of oxide model catalysts from single crystals to nanocrystals, *Surf. Sci. Rep.* 2019. V. 74. P. 100471.
7. C.J. Hirschmugl, *Frontiers in infrared spectroscopy at surfaces and interfaces*, *Surf. Sci.* 2002. V. 500. P. 577–609.
8. S. Ossicini, R. Memeo, F. Ciccacci, AES analysis of the growth mechanism of metal layers on metal surfaces, *J. Vac. Sci. Technol.* 1985. V. 3. P. 387–391.
9. И.В. Силаев, С.А. Хубежов, А.Г. Рамонова, А.Г. Калоева, А.Г. Калоева, З.С. Демеев, А.П. Блиев, D. Sekiba, S. Ogura, K. Fukutani, Т.Т. Магкоев, Фотоиндуцированное преобразование молекул углекислого газа и воды в метанол на поверхности оксида молибдена MoO_x ($x < 2$), *Письма ЖТФ*. 2016. Т. 42. № 5. С. 96-101.