

## К механизму окисления оксида углерода на поверхности системы нанокластеры золота—оксид титана

© И.В. Тваури, Д.Ф. Ремар, А.М. Туриев, Н.И. Цидаева,  
К. Fukutani, Т.Т. Магкоев

ГОУ ВПО „Северо-Осетинский государственный университет“,  
Владикавказ  
Университет Токио, Япония  
E-mail: t\_magkoev@mail.ru

Поступило в Редакцию 3 ноября 2009 г.

Методами термодесорбционной, инфракрасной и рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии исследован процесс окисления оксида углерода на поверхности системы, образующейся при нанесении наноразмерных кластеров золота на тонкие пленки оксида титана разной стехиометрии, формируемые на поверхности кристалла Re(1000). Показано, что кислород, входящий в состав оксида титана, играет существенную роль в процессе превращения молекул CO в CO<sub>2</sub>. Эффективность данного процесса на поверхности системы Au/TiO<sub>x</sub> ( $x < 2$ ) значительно выше, чем в случае Au/TiO<sub>2</sub>.

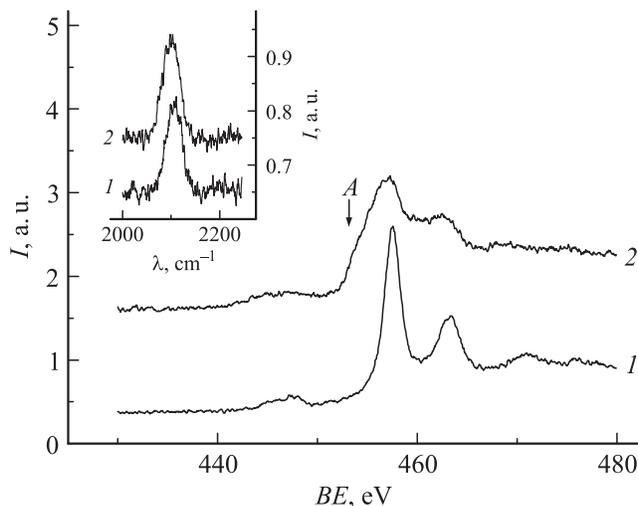
В последнее время значительное внимание уделяется установлению механизма высокой активности системы, образующейся при нанесении наноразмерных кластеров золота на поверхность оксида титана, в отношении преобразования оксида углерода в двуокись углерода [1,2]. Несмотря на интенсивные исследования, проводимые в данном направлении, нет однозначной точки зрения на механизм этой активности. С одной стороны, считается, что он обусловлен особыми электронными и/или морфологическими свойствами нанокластеров золота, существенно отличающимися от свойств массивного металла, с другой — эффектом межфазовой границы Au/TiO<sub>2</sub> [1,3]. Результаты ряда работ свидетельствуют о том, что в последнем случае существенную роль в процессе окисления CO до CO<sub>2</sub> следует приписать кислороду, входящему в состав оксида титана [3,4]. Данная точка зрения, однако, не получила широкого распространения ввиду того, что не было проведено исследований, однозначно указывающих на это [1].

В связи с этим целью настоящей работы является установление роли, которую играет кислород оксида титана в процессе окисления оксида углерода. Для этого в условиях сверхвысокого вакуума осуществлялось формирование модельных систем, состоящих из наноразмерных кластеров золота, нанесенных на поверхность тонкой пленки оксида титана, выращенной на поверхности кристалла Re(1000) посредством реактивного напыления металлического титана в атмосфере кислорода. Для того чтобы иметь возможность однозначного установления роли кислорода, входящего в состав оксида титана, в процессе превращения оксида углерода в двуокись углерода, формирование пленки оксида титана осуществлялось в атмосфере „меченых“ молекул кислорода  $^{18}\text{O}_2$ . Последнее обусловлено тем, что в случае участия кислорода оксида титана в процессе каталитического окисления молекул оксида углерода следует ожидать соответствующего изотопного состава образующихся молекул двуокиси углерода. Принимая во внимание отсутствие подобных сообщений в литературе, можно предположить, что данный подход к изучению систем рассматриваемого типа впервые применен в настоящей работе.

Исследования проведены с использованием цельнометаллической сверхвысоковакуумной системы Escalab фирмы VG Scientific, давление остаточных газов в которой в рабочем режиме поддерживалось на уровне  $(2-3) \cdot 10^{-10}$  Торр. Для определения изотопного (массового) состава образующихся в процессе окисления на поверхности Au/TiO<sub>2</sub> молекул двуокиси углерода использовался метод термодесорбционной спектроскопии (ТДС) с применением квадрупольного масс-анализатора фирмы Hiden Analytical, встроенного в камеру. Контроль процесса формирования пленок оксида титана и нанесенных кластеров золота осуществлялся с помощью метода рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС), реализованного на базе анализатора типа полусферического дефлектора с возбуждением фотоэлектронов излучением характеристической линии  $K_\alpha$  алюминиевого антикатада с энергией кванта 1486.6 eV. Состояние молекул оксида углерода до и после взаимодействия с кислородом изучалось методом инфракрасной (ИК) Фурье-спектроскопии (Nicolet-Nexus 860), адаптированной для измерения колебательных частот адсорбированных молекул. Для этого инфракрасный луч, поляризованный в плоскости падения, направлялся на исследуемую поверхность, находящуюся в сверхзвуковом вакууме, под скользящим углом (угол падения 83°). При этом суперпозиция электрических векторов падающей и отраженной волн приводит к уси-

лению вектора электрической напряженности в нормальном плоскости поверхности направлении, что повышает чувствительность метода к молекулярным колебательным модам. Дополнительным преимуществом метода является высокая разрешающая способность волнового числа  $\lambda(\Delta\lambda \sim 1 \text{ cm}^{-1})$  и неразрушающий характер, что принципиально для таких „деликатных“ объектов, как адсорбированные молекулы газов. Для калибровки потока термически напыляемых на поверхность атомов Ti и Au использовались результаты исследования механизмов роста пленок Ti и Au на поверхности Re (1000) [4,5]. При адсорбции атомов данных материалов на подложке, поддерживаемой при комнатной температуре, при скорости роста 0.15 ML/min в обоих случаях реализуется послойный механизм роста пленки. Величина покрытия  $\theta$  принималась равной единице при завершении формирования первого сплошного монослоя (ML) адатомов. При этом толщина моноатомной пленки приравнивалась диаметру соответствующего металлического атома.

В качестве оксидной подложки использовались слои оксида титана толщиной около 130 Å, сформированные на поверхности кристалла Re (1000). Использование таких слоев, в отличие от массивных кристаллов оксида титана, позволяло, во-первых, получать необходимую стехиометрию слоя в зависимости от режима его формирования, и, во-вторых — проводить исследования системы CO/Au/TiO<sub>2</sub> методом отражательной ИК-спектроскопии [1]. Использовались два режима получения слоев оксида титана. В первом случае на поверхность подложки Re (1000), поддерживаемую при температуре 700 K в атмосфере кислорода при давлении 10<sup>-6</sup> Torr напылялись атомы титана при скорости осаждения 0.5 ML/min. После формирования каждого пяти последующих монослоев (до общей толщины в 30 ML) напыление Ti прерывалось и система выдерживалась в атмосфере кислорода при указанной температуре в течение 10 min. Соответствующий фотоэлектронный спектр для полученного таким образом слоя оксида титана приведен на рис. 1 (кривая 1). Его сравнение со спектром массивного кристалла TiO<sub>2</sub> [6] свидетельствует о том, что при указанном режиме формирования слоя оксида титана его стехиометрия близка к наблюдающейся у диоксида титана. Во втором случае процедура получения оксидного слоя была аналогична первой, за исключением того, что атомы Ti напылялись непрерывно до толщины 30 ML без промежуточной экспозиции системы в атмосфере кислорода. Полученный при этом спектр приведен на рис. 1 (кривая 2). Несмотря на близость положения основных максимумов, вид спектров в обоих случаях заметно отличается друг от друга. Большая

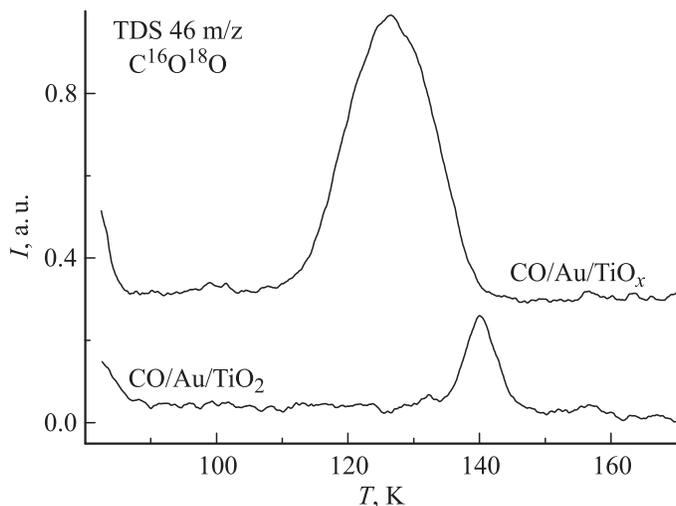


**Рис. 1.** Рентгеновские фотоэлектронные линии Ti 2*p* пленок оксида титана разной стехиометрии на поверхности Re(1000): 1 — TiO<sub>2</sub>; 2 — TiO<sub>*x*</sub> (*x* < 2). На вставке приведены ИК-линии поглощения в области внутримолекулярных колебаний оксида углерода, соответствующие системам, образующимся при адсорбции 100 L CO на поверхности систем Au/TiO<sub>2</sub> (кривая 1) и Au/TiO<sub>*x*</sub> (*x* < 2), поддерживаемых при температуре 80 К.

ширина линий и наличие плеча *A* во втором случае свидетельствуют о том, что степень окисления атомов Ti в данном случае меньше, чем для TiO<sub>2</sub>, в связи с чем можно предположить, что данный спектр соответствует стехиометрии TiO<sub>*x*</sub> (*x* < 2).

На поверхности указанных двух типов слоев оксида титана наносились атомы Au при температуре подложки 500 К до покрытия, соответствующего 8 монослоям. При этом, согласно результатам исследований, полученным ранее [4], на поверхности обоих слоев формируются трехмерные кластеры Au, которые при  $\theta = 8 \text{ ML}$  занимают в обоих случаях около 70% поверхности оксида титана. Предполагая, что островки имеют одинаковую полусферическую форму, можно оценить их высоту, которая при данном покрытии составляет приблизительно 40 Å.

Сформированные таким образом системы Au/TiO<sub>2</sub> и Au/TiO<sub>*x*</sub> после охлаждения до температуры 80 К подвергались экспозиции оксида угле-



**Рис. 2.** Термодесорбционные спектры частиц с массовым числом 46 ( $C^{16}O^{18}O$ ), соответствующие системам  $CO/Au/TiO_2$  и  $CO/Au/TiO_x$  ( $x < 2$ ), характеризующих ИК-спектрами 1 и 2 рис. 1 соответственно.

рода CO до значения  $100L$  ( $1L = 10^{-6} \text{Torr} \cdot \text{s}$ ). Соответствующие ИК-линии поглощения, обусловленные внутримолекулярным колебанием CO, приведены на вставке рис. 1. Обращает на себя внимание сходство наблюдаемых линий в обоих случаях, за исключением небольшой разницы в значениях волновых чисел, обусловленной, по-видимому, различием стехиометрии оксида титана. Гораздо более существенное влияние стехиометрии оксида проявляется в процессе взаимодействия сформированных систем  $CO/Au/TiO_2$  и  $CO/Au/TiO_x$  с кислородом. Такое взаимодействие реализовано посредством напуска молекулярного кислорода  $^{16}O_2$  в вакуумную камеру до давления  $10^{-6} \text{Torr}$  и последующего медленного нагрева системы со скоростью приблизительно  $2 \text{K/s}$ . Соответствующие термодесорбционные спектры частиц, зарегистрированные с помощью квадрупольного масс-анализатора, настроенного на массу  $46 \text{m/z}$  ( $C^{16}O^{18}O$ ), приведены на рис. 2. Факт регистрации данного десорбционного пика является довольно однозначным свидетельством в пользу прямого участия кислорода, входящего в состав оксида титана, в процессе каталитического окисления CO на поверхности систем  $Au/TiO_2$  и  $Au/TiO_x$ . Существенно большая его интенсивность

в последнем случае указывает на большую эффективность системы Au/TiO<sub>x</sub> в данном процессе по сравнению с Au/TiO<sub>2</sub>, хотя и следовало бы предположить обратное, учитывая большую концентрацию кислорода в случае TiO<sub>2</sub>. Подобная закономерность имеет место и в случае непосредственного взаимодействия оксида углерода с системами Au/TiO<sub>2</sub> и Au/TiO<sub>x</sub>: в последнем случае эффективность преобразования CO в CO<sub>2</sub> выше [4]. По-видимому, в данном процессе решающую роль играет не столько величина абсолютной концентрации кислорода, сколько его электронное состояние как непосредственно в оксиде, так и на межфазовой границе металл/оксид. Кроме того, следует предположить, что взаимообмен кислородом между газовой фазой и оксидом титана играет существенную роль в процессе транспорта атомов кислорода на поверхности адсорбента к молекулам CO. В пользу такой возможности свидетельствует тот факт, что спектры РФЭС в области Ti 2p, весьма чувствительные к степени окисления Ti, идентичны до и после многократных циклов адсорбции–десорбции оксида и двуокиси углерода. Учитывая наблюдающийся при этом „уход“ кислорода оксида титана (<sup>18</sup>O) в виде C<sup>16</sup>O<sup>18</sup>O, следовало бы ожидать изменение степени окисления оксида титана и соответственное изменение формы фотоэлектронной линии Ti 2p. Данное обстоятельство свидетельствует о том, что меньшая энергия связи и большая степень делокализации кислорода в случае TiO<sub>x</sub> по сравнению с TiO<sub>2</sub> является существенным фактором, способствующим большей эффективности процесса окисления оксида углерода на поверхности системы Au/TiO<sub>x</sub>.

В результате проведенного исследования можно сделать вывод о том, что в процессе окисления оксида углерода на поверхности системы нанокластеры золота — оксид титана существенную роль играет кислород, входящий в состав оксида титана. При этом имеет место обмен атомами кислорода между газовой фазой и оксидом титана. Эффективность процесса окисления оксида углерода на поверхности системы Au/TiO<sub>x</sub> ( $x < 2$ ) значительно выше, чем в случае Au/TiO<sub>2</sub>.

Работа выполнена в рамках программы международного научно-го сотрудничества Российского фонда фундаментальных исследований и Японского фонда развития науки (грант № 09-02-92109-ЯФ\_a) и аналитической ведомственной целевой программы Федерального агентства по образованию „Развитие научного потенциала высшей школы“ (проект № 2.1.1/3938) с использованием оборудования центра коллективного пользования „Физики и технологии наноструктур“ (ГК № 02.522.11.7035).

## Список литературы

- [1] *Meyer R., Lemire C., Shaikhutdinov S.K., Freund H.-J.* // Gold Bulletin. 2004. V. 37. N 1. P. 72–124.
- [2] *Bond G.C., Louis C., Thompson D.T.* / Catalysis by Gold. London: IC Press, 2006. P. 347.
- [3] *Weiher N., Beesley A.M., Tsapatsaris N., Delannoy L., Louis C., Jeroen Bokhoven J.A. Schroeder S.L.M.* // J. Amer. Chem. Soc. 2007. V. 129. N 8. P. 2240–2241.
- [4] *Магкоев Т.Т., Розенталь Д., Шредер С.Л.М., Кристман К.* // Письма в ЖТФ. 2000. Т. 26. В. 20. С. 1–7.
- [5] *Rosenthal D., Zizak I., Darowski N., Magkoev T.R., Christmann K.* // Surf. Sci. 2006. V. 600. N 14. P. 2830–2240.
- [6] *Zhung L., Persaud R., Madey T.E.* // Phys. Rev. B. 1997. V. 56. N 16. P. 10549–10556.