ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2020, том 94, № 3, с. 453–456

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ ПОВЕРХНОСТНЫХ ЯВЛЕНИЙ

УДК 539.233

ВЛИЯНИЕ ОКИСЛЕНИЯ ПОВЕРХНОСТИ БОРИДА МОЛИБДЕНА НА АДСОРБЦИЮ И ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ МОЛЕКУЛ ОКСИДА УГЛЕРОДА И КИСЛОРОДА

© 2020 г. Т. Т. Магкоев[a,b,*], В. Б. Заалишвили[a], О. Г. Бурдзиева[b], Г. Э. Туаев[b], Г. С. Григоркина[a], Р. С. Эсенов[a], А. А. Такаев[a], K. Fukutani[c]

[a] *Северо-Осетинский государственный университет им. К.Л. Хетагурова, Владикавказ, Россия*

[b] *Российская академия наук, Владикавказский научный центр, Геофизический институт, Владикавказ, Россия*

[c] *University of Tokyo, Tokyo, Japan*

**e-mail: t_magkoev@mail.ru*

Поступила в редакцию 03.05.2019 г.
После доработки 13.06.2019 г.
Принята к публикации 18.06.2019 г.

Методами анализа поверхности в условиях сверхвысокого вакуума показано, что окисление сплава B–Mo(110) с субмонослойной концентрацией атомов бора приводит к кардинальному повышению эффективности превращения соадсорбированных молекул оксида углерода и кислорода в диоксид углерода. Показано, что это обусловлено различием свойств адсорбированных частиц до и после окисления борида молибдена, в частности, увеличением наклона молекулярной оси CO к плоскости поверхности адсорбента и ослаблением хемосорбционной связи кислорода с подложкой на поверхности тройного соединения $Mo_xB_yO_z$. Сделан вывод, что данную подложку можно рассматривать как модельную систему, альтернативную существующим катализаторам окисления CO на основе благородных металлов.

Ключевые слова:, металлические сплавы и оксиды, борид молибдена, адсорбция и взаимодействие молекул, монооксид углерода, кислород, модельные катализаторы, методы анализа поверхности

DOI: 10.31857/S004445372003019X

Ранее показано, что добавление субмонослойных концентраций бора к атомно-чистой поверхности Mo(110) кардинальным образом меняет его адсорбционные и реакционные свойства при взаимодействии с молекулами оксида углерода и кислорода [1]. Впоследствии подобная тенденция наблюдалась и для ряда других подложек, модифицируемых бором [2, 3]. Это связывается с особым состоянием, которое приобретают атомы бора на поверхности адсорбента, с изменением структуры подложки и ее электронного строения. Дальнейшего изменения свойств поверхности сформированных таким образом подложек и, следовательно, присущих им адсорбционных и реакционных свойств, можно ожидать при их окислении [4]. В связи с этим цель настоящей работы – установить закономерности изменения характера адсорбции и взаимодействия молекул оксида углерода и кислорода при окислении поверхностного сплава B–Mo(110) с субмонослойной концентрацией бора.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Для исключения неконтролируемого влияния чужеродных частиц исследования проводились в условиях сверхвысокого вакуума методами анализа поверхности – рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС), спектроскопии обратного рассеяния ионов низкой энергии (СОРИНЭ), инфракрасной фурье-спектроскопии (ИКС), термопрограммируемой реакции (ТПР) – методик, реализованных на модифицированной серийной установке VGS Escalab MkII. В методе ИКС поляризованный в плоскости падения инфракрасный луч направлялся на поверхность под углом падения 80°. Такая конфигурация обеспечивает максимальную чувствительность к внутримолекулярным колебаниям молекул, имеющим ненулевой динамический дипольный момент перпендикулярно поверхности, что и наблюдается, как правило, для CO. Фотоэлектронные спектры возбуждались монохроматизированным рентгеновским излучением линии Al K_α с длиной волны 1486.6 эВ и регистрировались с помощью анализатора типа сферического де-

флектора. Этот же анализатор использован для регистрации спектров СОРИНЭ с применением первичного пучка ионов He^+ с энергией 1 кэВ. ТПР-спектры регистрировались с помощью квадрупольного масс-спектрометра, ось которого ориентирована вдоль нормали к поверхности образца. Осуществлялось линейное повышение температуры образца со скоростью от 2 до 6 К/с. Для получения сплава B–Mo(110) атомы бора наносились на поверхность Mo(110), поддерживаемую при комнатной температуре, в результате их контролируемого испарения из массивного образца бомбардировкой электронами. Плотность потока испаряемых атомов бора определялась с помощью кварцевого резонатора и контролировалась по ослаблению интенсивности фотоэлектронных сигналов Mo(110). За один условный монослой атомов бора на поверхности Mo(110) принималась поверхностная концентрация $2.3 \times \times 10^{15}$ см$^{-2}$. Поверхностный сплав B–Mo(110) формировался после отжига при температуре 1300 К системы, образованной нанесением 2 монослоев бора на поверхности Mo(110). При этом часть атомов бора диффундирует в объем подложки. Полученный сплав подвергался окислению посредством заполнения сверхвысоковакуумной камеры кислородом до парциального давления 10^{-6} Торр и последующего отжига при температуре 900 К в течение 10 мин. Адсорбция молекул оксида углерода и кислорода осуществлялась напуском соответствующих газов в камеру до парциального давления, как правило, не превышающего 5×10^{-8} Торр, и температуре подложки 95 К. Экспозиции газов 1 Ленгмюр (1L) соответствует величина 10^{-6} Торр с. Более подробно методика проведения экспериментов описана ранее [1, 5].

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Для изучения состава непосредственно поверхности образца наиболее эффективен метод СОРИНЭ. Для более однозначной интерпретации спектров формируемого сплава B–Mo(110) и его оксида первоначально в качестве реперных зарегистрированы спектры, соответствующие Mo(110), с одной стороны, и сплошной пленке атомов бора, формируемой электронно-лучевым испарением – с другой. Соответствующий спектр поверхности Mo(110), характеризуемый спектральной особенностью при 807 эВ, приведен на рис. 1 (спектр *1*). В случае, когда поверхность Mo(110) покрыта сплошным слоем атомов бора, данная спектральная особенность исчезает, и появляется новая, расположенная при энергии 348 эВ (спектр *2*). После отжига системы, состоящей из двух моноатомных слоев бора на поверхности Mo(110), при температуре 1300 К в течение 3 мин спектр обратного рассеяния ионов низкой энергии приобретает вид, представленный кривой *3* на рис. 1. Появление особенности, соответствующей молибдену (807 эВ), свидетельствует о диффузии части атомов бора в подложку, в результате чего уменьшается первоначальная интенсивность линии бора (348 эВ). Сопоставление интенсивности линий бора до (спектр *2*) и после (спектр *3*) отжига свидетельствует о том, что относительная концентрация атомов бора на поверхности после отжига составляет порядка 1/3 монослойного покрытия. Как показано ранее, образующаяся таким образом система представляет собой достаточно стабильный поверхностный сплав борид молибдена [1, 5]. После экспозиции данного соединения при температуре 900 К и парциальном давлении кислорода 10^{-6} Торр в течение 10 мин спектр приобретает вид, представленный кривой *4* на рис. 1. Обращает на себя внимание появление новой спектральной особенности при энергии 476 эВ, соответствующей кислороду, а также, вопреки ожиданиям, повышение интенсивности линии бора (348 эВ), что достаточно хорошо видно из сопоставления соответствующих линий, приведенных на вставке. В случае линии бора, как и в случае линии Mo (807 эВ), следовало бы ожидать уменьшения интенсивности за счет эффекта экранирования атомов подложки адсорбирующимися атомами кислорода. Наблюдаемое же увеличение интенсивности линии бора свидетельствует о том, что часть атомов бора, находящихся в подповерхностной области, диффундирует на поверхность в процессе взаимодействия кислорода с боридом молибдена. При этом, как следует из наблюдающегося изменения энергии связи фотоэлектронных линий (в частности, B 1*s* – от 190 до 191 эВ и Mo $3d_{5/2}$ – от 228 до 229.5 эВ до и после взаимодействия с кислородом соответственно), происходит химическое взаимодействие компонентов сплава с кислородом. Такое поведение указывает на формирование тройного соединения Mo–B–O, наиболее предпочтительным из которых следует считать соединение типа бората молибдена $Mo_2B_4O_9$ [6]. Именно такое соединение характеризуется значительным относительным содержанием атомов бора, и его образование стимулирует наблюдаемую в данном случае их диффузию из объема борида молибдена на поверхность в процессе окисления сплава. При этом, учитывая пониженную размерность приповерхностной области сплава, следует ожидать формирование нестехиометрического тройного соединения $Mo_xB_yO_z$, не обладающего атомным порядком, характерным для массивного кристалла бората молибдена [6].

Окисление поверхности борида молибдена кардинальным образом меняет его адсорбционные свойства. Это видно, в частности, из сопоставления колебательных спектров адсорбиро-

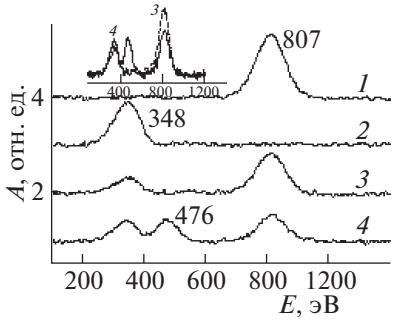

Рис. 1. Спектры обратного рассеяния ионов низкой энергии, соответствующие поверхности Mo(110) до (*1*) и после (*2*) нанесения сплошной пленки бора толщиной в 2 монослоя; бориду молибдена, полученному отжигом пленочной системы B–Mo(110) при 1300 K, (*3*) и системе, полученной окислением борида молибдена в атмосфере кислорода при температуре 900 K (*4*). На вставке приведено более наглядное сопоставление спектров *3* и *4*.

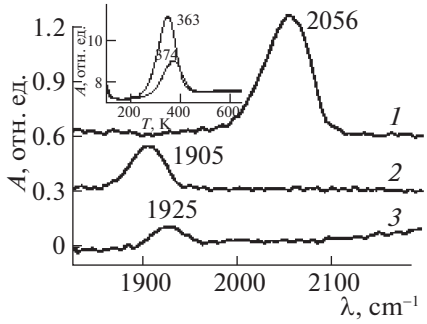

Рис. 2. Инфракрасные спектры поглощения молекул CO, адсорбированных на поверхности борида молибдена (*1*), его оксида (*2*) и на поверхности оксида с предадсорбированным кислородом (*3*) при насыщающей экспозиции CO (30 L). Температура подложки составляет 95 K, экспозиция предадсорбированного кислорода – 50 L. На вставке приведено сопоставление ТПР-спектров диоксида углерода CO_2, образующегося в результате взаимодействия соадсорбированных частиц оксида углерода и кислорода на поверхности борида молибдена (*1*') и его оксида (*2*').

ванных молекул CO, приведенных на рис. 2 (спектры *1, 2*). Видно, что на поверхности оксидированного сплава частота внутримолекулярных колебаний CO существенно смещена в красную область на 151 см$^{-1}$. Наряду с этим происходит уменьшение интенсивности колебательной линии. По крайней мере, две причины могут быть ответственны за такое поведение. Во-первых, красный сдвиг и уменьшение интенсивности колебательной линии может быть обусловлено более наклонной геометрией адсорбции молекулы CO на поверхности бората молибдена по сравнению с наблюдающейся на поверхности борида молибдена. Во-вторых, уменьшение величины волнового числа CO может быть, в соответствии с общепринятой моделью Блухолдера [7], обусловлено более эффективным заполнением разрыхляющей орбитали 2π* CO электронами подложки. Такое возможно в силу того, что в борате молибдена шесть связывающих молекулярных орбиталей тетраэдрической ячейки $[Mo]_4$ заполнены 12-ю полностью делокализованными электронами, что повышает эффективность их захвата близкой по энергии разрыхляющей орбиталью 2π* CO [6]. Предварительная адсорбция кислорода на поверхности $Mo_xB_yO_z$ до насыщающей экспозиции порядка 50 L приводит, при последующей адсорбции оксида углерода, к еще большему уменьшению интенсивности колебательной линии CO и к фиолетовому сдвигу ее волнового числа на 20 см$^{-1}$ (рис. 2, спектр *3*). Причиной уменьшения интенсивности колебательной линии следует считать увеличение угла наклона молекулярной оси CO от нормали к поверхности подложки при адсорбции CO на поверхности тройного соединения с предадсорбированным кислородом. Наблюдаемый фиолетовый сдвиг может быть обусловлен частичным переносом заряда с разрыхляющей орбитали 2π* CO на более электроотрицательные атомы кислорода, образующиеся в результате диссоциативной адсорбции молекулярного кислорода.

Следует отметить, что адсорбционные свойства оксидированного сплава борида молибдена существенно отличаются от таковых, характерных для борида молибдена с адсорбированным на его поверхности атомарным кислородом [1]. В последнем случае значение волнового числа адсорбированных молекул CO составляет 2067 см$^{-1}$, что на 142 см$^{-1}$ больше соответствующей оксидированному сплаву (рис. 2, спектр *3*). Это указывает на разные механизмы адсорбции и взаимодействия оксида углерода и кислорода на поверхности обоих типов подложек. Такое различие проявляется и в особенностях превращения адсорбированных частиц, реализующегося в процессе повышения температуры подложки. На вставке рис. 2 приведены спектры термопрограммируемой реакции, из которых видно, что в обоих случаях происходит окисление оксида углерода, однако на поверхности тройного соединения эффективность этого процесса, как видно из соотношения ТПР-сигналов (спектры *1*' и *2*'), приблизительно вдвое больше, чем на поверхности борида молибдена. Кроме того, в первом случае температура реакции на 21 K меньше, что также свидетельствует о более высокой реакционной активности тройного соединения $Mo_xB_yO_z$. Последнее можно связать с тем, что, согласно результатам расчетов [8], наклонная геометрия адсорбции молекулярной оси CO к поверхности подложки, (наблюдаемая на поверхности тройного соединения (рис. 2, спектр *3*)) более предпо-

чтительна с точки зрения взаимодействия с соадсорбированным кислородом с образованием диоксида углерода. Кроме того, эффективность окисления CO соадсорбированным кислородом повышается в случае более слабой хемосрбционной связи кислород–подложка [8]. С этой точки зрения, сравнивая борид молибдена и его оксид, можно предположить, что в последнем случае хемосорбированный кислород связан менее прочно, поскольку молекулярные орбитали атомов молибдена и бора уже связаны с кислородом, входящим в состав тройного соединения. Об этом свидетельствует указанное выше смещение энергий связи атомных уровней Mo и B при окислении борида молибдена.

Таким образом, окисление поверхностного сплава молибдена с бором B–Mo(110) приводит к кардинальному повышению эффективности окисления адсорбированных на поверхности образующегося оксида молекул CO соадсорбированным кислородом. Это обусловлено изменением состояния адсорбированных молекул на поверхности оксида, в частности, увеличением наклона молекулярной оси CO к плоскости поверхности и ослаблением хемосорбционной связи кислорода с подложкой. С прикладной точки зрения, с учетом высокой реакционной активности системы, формируемой окислением поверхностного сплава борида молибдена, она может рассматриваться как более выгодная альтернатива дорогостоящим каталитическим системам подобного действия на основе благородных металлов.

Работа выполнена в рамках госзадания СОГУ (№ 3.9281.2017/8.9) и поддержана Российским научным фондом в рамках проекта № 19-47-02010.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Tvauri I.V., Khubezhov S.A., Demeev Z.S., Turiev A.M., Tsidaeva N.I.* // Vacuum. 2013. V. 88. P. 8. (http://dx.doi.org/). https://doi.org/10.1016/j.vacuum.2012.08.004
2. *Fei H., Ye R., Ye G., Gong Y., Peng Z., Fan X., Samuel E.L.G., Ajayan P.M., Tour J.M.* // ACS Nano. 2014. V. 8. P. 10837. (DOI:). https://doi.org/10.1021/nn504637y
3. *Nunez R.E., Hernandez S.A., Hinojosa R.L., LuisGuzman R.G., Villanueva M.M., Trevino R.M.L.* // Catal. Today. 2018 (https://doi.org/). https://doi.org/10.1016/j.cattod.2018.11.061
4. *Qin L., Wang L., Yang X., Ding R., Zheng Z., Chen X., Lyv B.* // J. Catal. 2018. V. 359. P. 242. (https://doi.org/). https://doi.org/10.1016/j.jcat.2018.01.013
5. *Magkoev T.T., Turiev A.M., Tsidaeva N.I., Panteleev D.G., Vladimirov G.G., Rump G.A.* // J. Phys.: Condens. Matter. 2008. V. 20. P. 485007. (stacks.iop.org/JPhysCM/20/485007).
6. *Schmitt M.K., Janka O., Pottgen R., Benndorf C., de Oliveira M. Jr., Eckert H., Pielnhofer F., Tragl A-S., Weihrich R., Joachim B., Johrendt D., Huppertz H.* // Angew. Chem. Int. Ed. 2017. V. 56. P. 1. (DOI:). https://doi.org/10.1002/anie.201701891
7. *Hammer B., Morikawa Y., Norskov J.K.* // Phys. Rev. Lett. 1996. V. 76. P. 2141. (https://doi.org/). https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.76.2141
8. *Stampfl C., Scheffler M.* // Surf. Sci. 1999. V. 433-435. P. 119. (https://doi.org/). https://doi.org/10.1016/S0039-6028(99)00531-2