

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ
ПОВЕРХНОСТНЫХ ЯВЛЕНИЙ

УДК 544.7

МОДИФИЦИРОВАНИЕ ПОВЕРХНОСТИ Mo(110) АТОМАМИ БОРА
КАК СПОСОБ УПРАВЛЕНИЯ АДсорбЦИОННО-РЕАКЦИОННЫМИ
СВОЙСТВАМИ МОЛЕКУЛ CO И O₂

© 2022 г. Т. Т. Магкоев^{a,b,*}, И. В. Тваури^a, В. Б. Заалишвили^{a,b},
И. В. Силаев^a, А. П. Блиев^a, А. М. Туриев^a, З. Т. Созаев^a

^aФГБОУ ВО «Северо-Осетинский государственный университет им. К.Л. Хетагурова», Владикавказ, Россия

^bГеофизический институт – филиал Владикавказского научного центра РАН, Владикавказ, Россия

*e-mail: t_magkoev@mail.ru

Поступила в редакцию 19.10.2021 г.

После доработки 19.10.2021 г.

Принята к публикации 27.12.2021 г.

Поверхностно-чувствительными методами анализа в условиях сверхвысокого вакуума показано, что адсорбционно-реакционные свойства молекул оксида углерода (CO) и кислорода (O₂) на поверхности Mo(110) кардинально меняются при ее сплавлении с бором (B/Mo(110)). В отличие от диссоциативной адсорбции CO и O₂ на поверхности Mo(110), на поверхности сплава B/Mo(110) адсорбция как CO, так и O₂, имеет молекулярный характер с той особенностью, что при совместной адсорбции (CO + O₂) может происходить довольно активное окисление оксида углерода. При этом эффективность данного процесса существенно выше при меньшем, чем насыщающее покрытие CO, что указывает на ключевую роль свободных адсорбционно-реакционных центров модифицированной бором поверхности Mo(110). Показано, что формирование таких центров следует считать ответственным за трансформацию электронного состояния молекул CO и O₂ при сплавлении Mo(110) с бором и, как следствие, за наблюдаемое молекулярное превращение CO + O₂ → CO₂. В этом плане систему B/Mo(110) можно рассматривать как альтернативу катализаторам соответствующего действия, но, как правило, состоящим из драгоценных металлов.

Ключевые слова: физика поверхности, адсорбция, реакции на поверхности, молибден, борид молибдена, оксид углерода, кислород, методы анализа поверхности

DOI: 10.31857/S0044453722070196

Известно, что Mo(110), равно как и другие тугоплавкие металлы, практически полностью инертны в отношении окисления молекул оксида углерода на их поверхности [1–11]. Даже в случае поверхности металла с преадсорбированным кислородом основной процесс при взаимодействии с ней молекул CO – их диссоциация. Вместе с тем, в ряде случаев на поверхности некоторых двойных соединений тугоплавких металлов – карбидов, сульфидов, оксидов, фосфидов – характер адсорбции молекул, в частности CO, NO, O₂ и др., кардинально отличается от наблюдаемого на поверхности соответствующего чистого металла [12, 13]. Данное обстоятельство легло в основу разработки соответствующих катализаторов различного действия, в частности, окисления CO. Один из физических механизмов, ответственных за повышение каталитической эффективности переходных металлов при соединении с *sp*-элементами (C, N, P, O) – повышение степени заполнения *d*-зоны металла вследствие $d \leftarrow sp$ -

гибридизации, ситуации характерной для активных в этом плане благородных металлов [14–16]. В этом отношении практически неизученным остается влияние модификации поверхности соответствующего переходного металла бором [17–19]. Вместе с тем, именно этот элемент может быть более предпочтительным модификатором в плане достижения более высокой степени заполнения *d*-зоны металла вследствие его большего электроположительного характера по сравнению с C, N, P, O. В связи с этим, цель настоящей работы – установить особенности влияния модификации поверхности Mo(110) атомами бора на характер адсорбции и взаимодействия молекул CO и O₂. Показано, что сплавление поверхности Mo(110) с относительно небольшим количеством бора (субмонотонная область концентрации) меняет диссоциативный характер адсорбции CO на молекулярный, более того вызывает окисление молекулы при ее совместной адсорбции с кислородом.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Исследования проводились в условиях сверхвысокого вакуума на модифицированной установке VGS Escalab Mk II (давление остаточных газов: 2×10^{-10} мбар) методами электронной оже-и рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (ЭОС, РФЭС), инфракрасной фурье-спектроскопии (ИКС), термопрограммируемой десорбции (ТПД). Способ формирования сплава В–Mo(110) подробно описан ранее [17, 18]. Кратко, тонкая пленка бора толщиной несколько монослоев (монослоев) *in-situ* формировалась на поверхности атомно-чистого Mo(110) при комнатной температуре посредством электронно-лучевого испарения. Поверхностная концентрация атомов бора при этом составляет $5.5 \times 10^{15} \text{ см}^{-2}$, что примерно соответствует двум монослоевым слоям. Образующаяся пленочная система подвергалась термической обработке при температуре 1300 К, вследствие чего формировался достаточно стабильный аморфный поверхностный сплав. При отжиге часть нанесенных на поверхность Mo(110) атомов бора диффундировала в объем подложки таким образом, что в приповерхностной области в несколько атомных слоев сохранялось стабильное соотношение концентраций В/Mo $\approx 1/3$. Адсорбция молекул CO и O₂ осуществлялась посредством контролируемого заполнения сверхвысоковакуумной камеры соответствующими газами высокой степени очистки (99.998%) до парциального давления, не превышающего 10^{-7} мбар, при температуре подложки 95 К. Единица экспозиции 1 Ленгмюр (1 L) определялась как $1 \text{ L} = 10^{-6} \text{ мбар} \times 1 \text{ с}$.

Регистрация ИК-спектров осуществлялась с помощью спектрометра Nicolet iN10, адаптированного для измерения колебаний адсорбированных на поверхности молекул. Для этого блок интерферометра и детектор размещены на противоположные от исследуемого образца стороны для того, чтобы достичь скользящего падения луча (угол падения 85 град). При этом, при использовании *p*-поляризации ИК-луча достигается максимальная чувствительность к колебательным модам, ориентированным вдоль нормали к поверхности, что и соответствует фактической ориентации молекулы CO (перпендикулярно плоскости поверхности). Инфракрасное излучение вводилось и выводилось в/из сверхвысоковакуумной камеры через окна из CaF₂. ТПД-спектры регистрировались с помощью квадрупольного масс-спектрометра Hyden-Analytical, входная ось которого ориентирована вдоль нормали к поверхности и настроенного на одновременную регистрацию нескольких атомных масс (m/z) в течение одной температурной развертки. При этом система обратной связи позволяет достижение высокой степени линейности роста температуры,

т.е. минимизировать искажение формы ТПД-сигнала. Как правило, спектры регистрировались при скорости роста температуры порядка 4 и 6 К/с. Для ЭОС использован однокаскадный анализатор типа цилиндрического зеркала с коаксиальной пушкой с энергией первичных электронов 3 кэВ и регистрации спектров в виде $dN/dE(E)$. Как правило, угол падения первичного электронного луча составлял 0 град (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 использовалось монохроматизированное излучение антикатада Al K_α с энергией фотона 1486.6 эВ.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Особенность регистрируемых ИК-спектров адсорбированных молекул CO – их чрезвычайно высокая чувствительность к состоянию поверхности подложки. Это видно из приведенного на рис. 1 сопоставления спектров CO при насыщающем покрытии (10 L) на поверхности Mo(110) (спектр 1), сплава В/Mo(110) (спектр 2), Mo(110) и В/Mo(110) с преадсорбированными атомами O (O/Mo(110) и O/V/Mo(110)) (спектры 3 и 4, соответственно). Согласно результатам работ [3, 5, 7], волновая область 2000–2010 см⁻¹ соответствует линейно адсорбированным молекулам CO. Наблюдаемая для Mo(110) волновое число 2029 см⁻¹ (спектр 1) хорошо согласуется с величиной 2033 см⁻¹, полученной Гудманом и др. [7]. Имеющая же место низкочастотная волновая особенность (1880 см⁻¹) на поверхности Mo(110) при низкой экспозиции CO (2–5 L) [2, 3] не наблюдается в случае В/Mo(110) при всех исследованных покрытиях CO. Учитывая тот факт, что данная низкочастотная особенность приписывается молекулам CO, адсорбированным в мостиковых центрах [3, 5, 7, 10], ее исчезновение при сплавлении Mo(110) с бором следует отнести за счет блокировки соответствующих адсорбционных центров Mo(110) атомами В. В то же время, как следует из указанного выше соотношения поверхностной концентрации атомов В и Мо (В/Mo $\approx 1/3$), концентрации атомов В недостаточно для блокировки всех мостиковых центров адсорбции Mo(110). Это означает, что подавление низкочастотной колебательной особенности (1880 см⁻¹) CO при сплавлении Mo(110) с бором обусловлено не только геометрическим эффектом блокировки локальных центров адсорбции, но и трансформацией электронной структуры подложки в целом. Это подтверждается и сопоставлением спектров CO на поверхности Mo(110) (спектр 1) и В/Mo(110) (спектр 2). В последнем случае колеба-

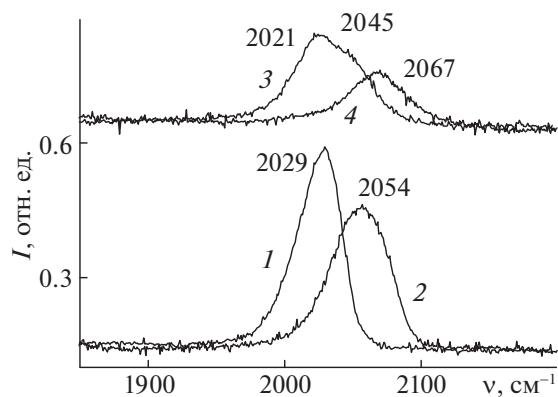


Рис. 1. Инфракрасные фурье-спектры поглощения CO (экспозиция 10 L) на поверхности Mo(110) (1), V/Mo(110) (2), O/Mo(110) (3), O/V/Mo(110) (4). Спектры 3 и 4 соответствуют насыщающей экспозиции кислорода, при которой отношение интенсивностей O KVV/Mo MNV = 0.26. Температура подложки при экспозиции CO и O₂ и при регистрации спектров 95 K.

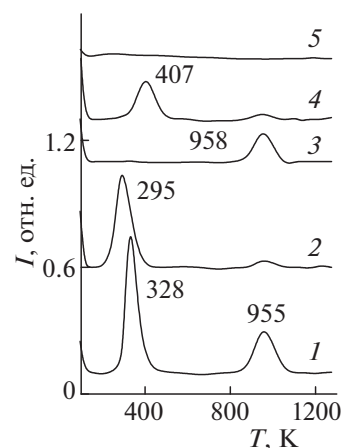


Рис. 2. Спектры термопрограммируемой десорбции для CO на поверхности Mo(110) ($m/z = 28$ (CO), спектры 1, 3) и на поверхности V/Mo(110) ($m/z = 28$ (CO), спектры 2, 4). Начальная экспозиция CO: 1, 2 – 10 L; 3, 4 – 3 L. Спектр 5 соответствует $m/z = 44$ (CO₂) для CO на поверхности Mo(110) с предадсорбированным кислородом при насыщающем покрытии и экспозиции CO 10 L. Скорость роста температуры 6 K/с.

тельная линия смещена в сторону больших волновых чисел на 25 cm^{-1} , а также уширена по сравнению со случаем CO на Mo(110). Уширение следует, по-видимому, приписать разупорядочению атомной структуры Mo(110) при ее сплавлении с бором, как показано ранее [17], а фиолетовый сдвиг волнового числа – усилению внутримолекулярной связи CO. В соответствии с моделью Блухолдера, это происходит вследствие ослабления переноса заряда из подложки на разрыхляющую $2\pi^*$ -орбиталь CO [20]. Следовательно, сплавление Mo(110) с бором снижает вероятность диссоциации адсорбированной молекулы CO.

Данное обстоятельство находит отражение и в ТПД-спектрах (рис. 2, спектры 1–4). В случае насыщающей экспозиции CO (10 L) на поверхности Mo(110) спектр состоит из двух линий, соответствующих низкотемпературной молекулярной (328 K) и высокотемпературной рекомбинативной (955 K) десорбции (спектр 1). В случае же CO на поверхности V/Mo(110) имеет место лишь молекулярная десорбция с одновременным понижением температуры десорбции на 33 K (спектр 2). Различия в ТПД-спектрах более выражены не при насыщающем, а при меньшем покрытии CO (3 L). Из сопоставления соответствующих спектров 3 и 4 видно, что рекомбинативная десорбция на Mo(110) при 958 K полностью трансформируется в молекулярную на V/Mo(110) при 407 K. Смещение десорбционного сигнала в сторону меньших температур (спектры 1 и 2) подтверждает сделанное предположение об изменении электронного состояния молекулы CO при переходе от Mo(110) к V/Mo(110). Оно обусловлено тем, что наряду с пониженным переносом заряда с d -зоны подложки на разрыхляющую $2\pi^*$ -орбиталь CO происходит уменьшение обратного переноса за-

ряда с молекулярной орбитали 4σ в подложку. Оба эти конкурирующих факта приводят к ослаблению энергии адсорбции молекулы CO (“холодный” сдвиг термодесорбционной линии), с одной стороны, и усилению внутримолекулярной связи CO (фиолетовый сдвиг колебательной линии) – с другой.

Инфракрасные фурье-спектры CO на поверхности Mo(110) и V/Mo(110), с предварительно адсорбированным кислородом, соответствующим насыщающему покрытию, приведены на рис. 1 (спектры 3 и 4, соответственно). В первом случае наблюдаемая колебательная линия может быть представлена в виде суперпозиции особенностей полос при 2021 и 2045 cm^{-1} , расположенных по обе стороны от соответствующей особенности для CO–Mo(110) (2029 cm^{-1} , спектр 1). Такое расщепление колебательной линии можно объяснить в рамках ранее обоснованного подхода [7], согласно которому, фиолетовая компонента обусловлена непрямым взаимодействием через подложку между атомными орбиталями кислорода и $2\pi^*$ -молекулярной орбиталью CO, а красный – прямым переносом заряда с несвязывающей $2p$ -орбитали кислорода на антисвязывающую $2\pi^*$ -орбиталь CO. По сравнению с поверхностью V/Mo(110), колебательная линия молекул CO, адсорбированных на поверхности O/V/Mo(110), смещена в фиолетовую область на 13 cm^{-1} (спектр 4). В основе такого смещения может быть конкуренция кислорода и бора за поверхностный заряд, что, в свою очередь, ослабляет эффективность переноса заряда из подложки на $2\pi^*$ -орбиталь CO.

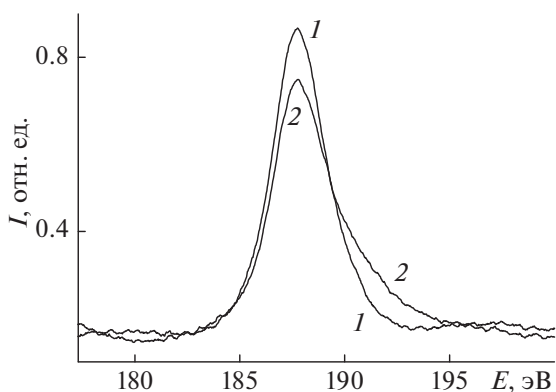


Рис. 3. Фотоэлектронные O 1s спектры кислорода, адсорбированного на поверхности Mo(110) (спектр 1) и V/Mo(110) (спектр 2).

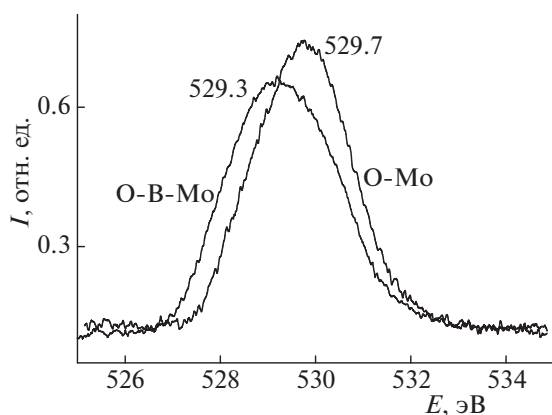


Рис. 4. Фотоэлектронные спектры B 1s, соответствующие системам V/Mo(110) (спектр 1) и O/V/Mo(110) (спектр 2). Экспозиция кислорода 10 L, температура подложки 95 K.

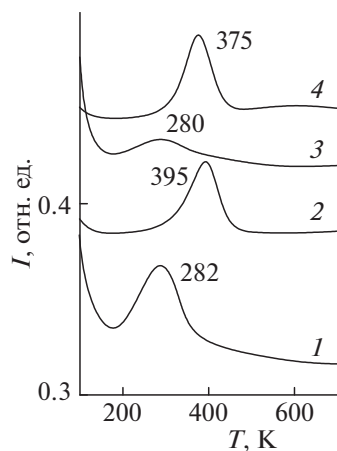


Рис. 5. ТПД-спектры CO (1, 3) и CO₂ (2, 4) для системы CO–O/V/Mo(110). Начальная экспозиция CO: 1, 2 – 0 L; 3, 4 – 4 L. Скорость роста температуры 4 K/с. Перед адсорбцией CO поверхность V/Mo(110) насыщена кислородом при температуре 95 K.

Наряду с этим, различно и электронное состояние кислорода, адсорбированного на поверхности Mo(110) и V/Mo(110). Об этом свидетельствуют результаты РФЭС, приведенные на рис. 3. Как видно, фотоэлектронная линия O 1s для системы O/V/Mo(110) смещена в сторону меньших энергий связи на 0.4 эВ по сравнению со случаем V/Mo(110), что можно расценивать как указание на различные величины переноса заряда между подложкой и кислородом для этих двух типов подложек. Также меняется и электронное состояние бора при адсорбции кислорода на поверхности V/Mo(110), о чем свидетельствует сопоставление соответствующих фотоэлектронных линий B 1s (рис. 4). Появление высокоэнергетического “хвоста” B 1s-линии (область 190–195 эВ) указывает на то, что определенная часть атомов бора на поверхности Mo(110) меняет свое электронное состояние при адсорбции кислорода. Такую взаимную трансформацию электронного состояния кислорода и бора в двойной системе O/V/Mo(110) можно рассматривать как обуславливающую наблюдаемые процессы адсорбции и взаимодействия молекул оксида углерода и кислорода, проявляемые, в частности, в ТПД-спектрах. Набор таких спектров для системы CO–O–V–Mo(110), соответствующих величинам $m/z = 44$ (CO₂) и $m/z = 28$ (CO), приведен на рис. 5. Спектры 1 и 2 соответствуют насыщающей экспозиции CO (10 L) на поверхности V/Mo(110) с преадсорбированным кислородом при температуре 95 K. При этом насыщающее покрытие кислорода характеризуется величиной отношения интенсивностей оже-линий O KVV/Mo MNV = 0.26. По данным [5], кислород, адсорбирующийся на поверхности Mo(110), поддерживаемой при температуре 90 K, диссоциирует, и образующиеся вследствие этого атомы O занимают мостиковые и дырочные адсорбционные центры. Подобные же центры занимают и атомы бора на поверхности Mo(110) [19]. Конкуренция атомов кислорода и бора за одинаковые адсорбционные центры приводит к их существенному взаимодействию, что проявляется в РФЭС (рис. 3, 4).

Как видно из ТПД-спектров (рис. 5), наряду с десорбционным сигналом CO (спектр 1, исходная экспозиция 10 L), наблюдается и сигнал, относящийся к десорбции CO₂ (спектр 2). Интенсивность его кардинально увеличивается при первоначальном покрытии CO, меньшем, чем насыщающее. Спектры 3 и 4 демонстрируют соответствующие ситуации при экспозиции CO 4 L. Видно, что, в отличие от случая насыщающей экспозиции CO (10 L), доминирующим сигналом является CO₂ (спектр 4). Следует отметить, что формирования CO₂ не наблюдалось на поверхности системы O–Mo(110) при всех исследованных экспозициях оксида углерода и кисло-

рода (характерный для этого спектр для $m/z = 44$ (CO_2) приведен на рис. 2, спектр 5). Следует полагать, что на поверхности Mo(110) с преадсорбированным кислородом происходит диссоциация молекул CO, в согласии с результатами предыдущих работ [3, 5, 7, 10].

Таким образом, сплавление поверхности Mo(110) с атомами бора приводит к подавлению канала диссоциации молекул CO и появлению нового канала — их окисления преадсорбированным кислородом. Эффективность данного процесса существенно выше при небольших поверхностных концентрациях CO, что указывает на ключевую роль свободных центров поверхности в процессе окисления. Из сопоставления спектров 1 и 2 (рис. 5) видно, что на начальном этапе определенная часть CO должна десорбироваться для того, чтобы освободить реакционные центры на поверхности подложки для последующей реализации процесса превращения CO в CO_2 . Именно эти центры следует рассматривать как области формирования интермедиатов вследствие поверхностной миграции и взаимодействия исходных частиц. Существенная трансформация поведения молекул CO на поверхности Mo(110) при ее сплавлении с бором, обусловлена, как указано выше, особым электронным состоянием CO и O на поверхности бориды молибдена В/Mo(110), существенно отличающимся от имеющего место для Mo(110).

Следует заметить, что процесс окисления оксида углерода довольно эффективно реализуется преимущественно на поверхности благородных металлов (Pd, Pt, Au, Rh), что связывается с особенностями их электронного строения, с одной стороны, и локальной структурой и морфологией поверхности — с другой [14, 21, 22]. В этом отношении обнаруженная активность системы В/Mo(110) в данном процессе может послужить предпосылкой для разработки альтернативы катализаторам на основе благородных металлов.

Таким образом, на поверхности бориды молибдена В/Mo(110), образующегося при отжиге тонкой пленки (два монослоя) бора на Mo(110), взаимодействие соадсорбированных оксида углерода и кислорода приводит к образованию CO_2 при температуре подложки 350–400 К. Окисление более эффективно при меньшем, чем насыщающее покрытие оксида углерода, что указывает на ключевую роль в этом процессе свободных центров поверхности. Формирование таких центров следует считать ответственным за трансформацию электронного состояния молекул CO и O_2 при сплавлении Mo(110) с бором и, как следствие,

за наблюдаемое молекулярное превращение оксида углерода в диоксид углерода.

БЛАГОДАРНОСТИ

Работа выполнена в рамках государственного задания Минобрнауки РФ Северо-Осетинскому государственному университету (код научной темы: FEFN-2021-0005). При выполнении работы использовано оборудование и техническая помощь персонала лаборатории физики адсорбционных явлений СОГУ.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Burghaus U.* // Surf. Sci. Rep. 2019. V. 74. № 2. P. 141.
2. *Shiotari A., Koshida H., Okuyama H.* // Ibid. 2021. V. 76. № 1. P. 100500.
3. *Yates J.T., Jr.* // Surf. Sci. 1994. V. 299/300. № 1. P. 731.
4. *Dononelli W., Moskaleva L.V., Kluner T.* // J. Phys. Chem. C. 2019. V. 123. № 13. P. 7818.
5. *Colaianni M.L., Chen J.G., Weinberg W.H., Yates J.T., Jr.* // J. Am. Chem. Soc. 1992. V. 114. P. 3735.
6. *Liu P., Qin R., Gang Fu G., Zheng N.* // Ibid. 2017. V. 139. № 6. P. 2122.
7. *He J.-W., Kuhn W.K., Goodman D.W.* // Surf. Sci. 1992. V. 262. № 1. P. 351.
8. *Kim Y.D., Boo J.-H., Lee S.-B.* // Ibid. 2009. V. 603. № 3. P. 1434.
9. *Yang T., Jee H., Boo J.-H. et al.* // Vacuum. 2010. V. 85. № 1. P. 65.
10. *Zaera F., Kollin E., Gland J.L.* // Chem. Phys. Lett. 1985. V. 121. № 2. P. 464.
11. *Tao F.F., Ralston W.T., Liu H., Somorjai G.A.* // J. Phys. Chem. B. 2018. V. 122. № 2. P. 425.
12. *Stottlemeyer A.L., Kelly T.G., Meng Q., Chen J.G.* // Surf. Sci. Rep. 2012. V. 67. № 9–10. P. 201.
13. *Pandey D., Gangwar R., Bhattachary J., Chakrabarti A.* // Surf. Sci. 2021. V. 714. P. 121910.
14. *Ivanova S., Tejada M.M.* // Catalysis. 2020. V. 10. № 2. P. 247.
15. *Anshu A., Hsieh M.-H., Jain R.* // Phys. Rev. Lett. 2018. V. 121. P. 190504.
16. *Abad E., Kozak J.J.* // Phys. Rev. E. 2015. V. 91. P. 022106.
17. *Magkoev T.T., Turiev A.M., Tsidaeva N.I. et al.* // J. Phys: Condens. Matter. 2008. V. 20. P. 485007.
18. *Magkoev T.T., Vladimirov G.G., Rump G.A.* // Surf. Sci. 2008. V. 602. P. 1705.
19. *Tucker C.W.* // Ibid. 1966. V. 5. № 1. P. 179.
20. *Blyholder G.* // J. Phys. Chem. 1964. V. 68. № 7. P. 2772.
21. *Chen J., Wanyan Y., Zeng J. et al.* // ACS Sustainable Chem. Engineer. 2018. V. 6. № 11. P. 14054.
22. *Yuan K., Guo Y., Huang L. et al.* // Inorg. Chem. 2021. V. 60. № 7. P. 4207.