

03;11

## **Влияние стехиометрии оксида титана на эффективность окисления молекул СО на поверхности системы Au/TiO<sub>x</sub>**

© Т.Т. Магкоев, Д. Розенталь, С.Л.М. Шредер, К. Кристман

Северо-Осетинский государственный университет, Владикавказ

Свободный университет, Берлин

E-mail: magkoev@osetia.ru

Поступило в Редакцию 12 мая 2000 г.

С использованием методов отражательной инфракрасной абсорбционной спектроскопии и рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии показано, что возможен процесс окисления молекул монооксида углерода СО на поверхности системы, образующейся при формировании металлических кластеров Au на поверхности слоев оксида титана, при температуре подложки ниже комнатной. При этом существенное влияние на эффективность данного процесса оказывает стехиометрия слоя оксида титана. Использование в качестве оксидной подложки слоя TiO<sub>x</sub>, стехиометрия которого отличается от стехиометрии TiO<sub>2</sub>, приводит к более эффективному окислению СО по сравнению с наблюдаемым для системы Au/TiO<sub>2</sub>. Важную роль в процессе окисления играет граница раздела Au–оксид.

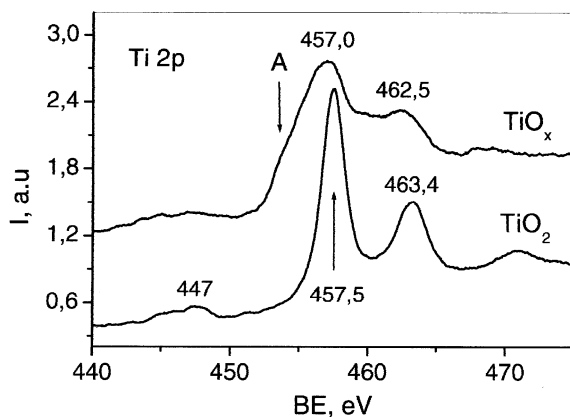
В последнее время широкое применение в гетерогенном катализе находят материалы, образующиеся при формировании металлических кластеров на поверхности оксидных подложек [1,2]. Одним из наиболее эффективных катализаторов, используемым, в частности, для окисления монооксида углерода СО, является система Au/TiO<sub>2</sub> [3]. Несмотря на большое число исследований, нет определенной точки зрения на природу высокой каталитической активности данного материала: с одной стороны считается, что она обусловлена свойствами непосредственно

самого металлического кластера Au [4], с другой — свойствами границы раздела Au/TiO<sub>2</sub> [5]. В связи с этим, для того чтобы иметь более полное представление о свойствах данной системы, необходимы дальнейшие исследования.

В настоящей работе представлены экспериментальные данные, свидетельствующие о том, что стехиометрия оксида титана играет существенную роль в процессе окисления молекул СО на поверхности системы Au/TiO<sub>x</sub>. Исследование проводилось в условиях сверхвысокого вакуума ( $2 \cdot 10^{-10}$  Torr) методами отражательной инфракрасной абсорбционной спектроскопии (ОИКАС), рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС), спектроскопии рассеяния медленных ионов (РМИ) и электронной Оже-спектроскопии (ЭОС). Используемые экспериментальные методы подробно описаны ранее [6–9], в связи с чем приведено лишь их краткое описание. В методе ОИКАС поляризованный в плоскости падения инфракрасный луч направляется на поверхность под углом 80°. Такая конфигурация обеспечивает максимальную чувствительность к внутримолекулярным колебаниям молекул, перпендикулярным поверхности, что и наблюдается для СО на поверхности большинства металлов. Разрешающая способность составляет  $4 \text{ см}^{-1}$ . Сформированные структуры Au/TiO<sub>x</sub> охлаждались до температуры 90 К, после чего производилась адсорбция СО и регистрация ИК-спектров. Все спектры СО нормализованы к фоновому спектру, регистрируемому до начала адсорбции СО. Для ЭОС использовался анализатор типа цилиндрического зеркала с коаксиальной пушкой и нормальным падением первичного электронного пучка. Фотоэлектронные спектры возбуждались рентгеновским излучением линии Al K<sub>α</sub> с энергией 1453 eV и регистрировались с помощью анализатора типа сферического дефлектора. Для возбуждения спектров РМИ использовались ионы He с энергией 1 keV при угле рассеяния в 135°. Этот метод является чрезвычайно чувствительным к состоянию поверхностного слоя и к механизму роста адсорбируемой пленки [10]. Величина плотности первичного тока ионов He не превышала  $3 \cdot 10^{-7} \text{ A/cm}^2$ , что при среднем времени регистрации одного спектра РМИ в 3 min позволяло надеяться на незначительное нарушение состояния системы, вызванного ионной бомбардировкой. Для калибровки потока термически напыляемых на поверхность атомов Ti и Au использовались результаты исследования механизмов роста пленок Ti и Au на поверхности Re (1000). 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  $TiO_x$  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/ $TiO_x$  методом ОИКАС.

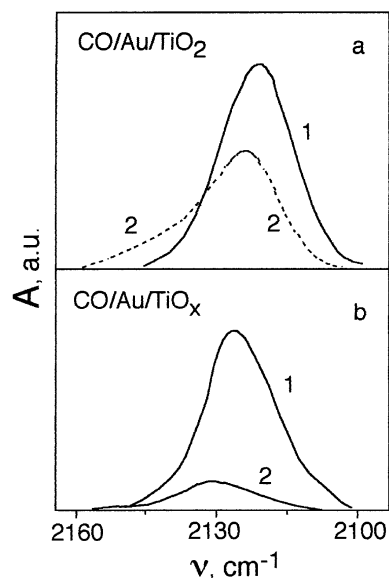
Использовались два режима получения слоев оксида титана. В первом случае на поверхность подложки Re (1000), поддерживаемую при температуре 700 K в атмосфере кислорода при давлении  $10^{-6}$  Torr напылялись атомы титана при скорости осаждения 0.5 ML/min. После формирования каждого пяти последующих монослоев (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 (нижняя кривая). Его



**Рис. 1.** Рентгеновские фотоэлектронные спектры слоев оксида титана разной стехиометрии, сформированных на поверхности Re (1000). Оценочная величина толщины слоев составляет 130 Å.

сравнение со спектром массивного кристалла  $\text{TiO}_2$  [11] свидетельствует о том, что при указанном режиме формирования слоя оксида титана его стехиометрия близка к наблюдающейся у  $\text{TiO}_2$ . Во втором случае процедура получения оксидного слоя была аналогична первой, за исключением того, что атомы  $\text{Ti}$  напылялись непрерывно до толщины 30 ML без промежуточной экспозиции системы в атмосфере кислорода. Полученный при этом спектр приведен на рис. 1 (верхняя кривая). Несмотря на близость положения основных максимумов, вид спектров в обоих случаях заметно отличается друг от друга. Большая ширина линий и наличие плеча А во втором случае свидетельствует о том, что степень окисления атомов  $\text{Ti}$  в данном случае меньше, чем в  $\text{TiO}_2$ , в связи с чем можно предположить, что данный спектр соответствует стехиометрии  $\text{TiO}_x$  ( $x < 2$ ).

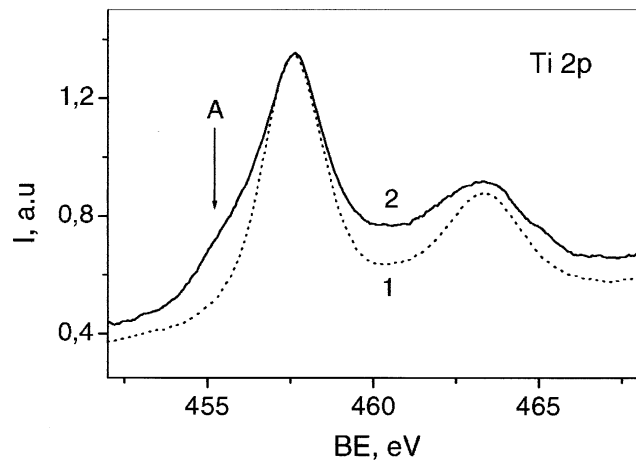
На поверхности указанных двух типов слоев оксида титана наносились атомы  $\text{Au}$  при температуре подложки 500 К до покрытия, соответствующего 8 монослоям. При этом, по данным спектроскопии РМИ и ЭОС, на поверхности обоих слоев формируются трехмерные кластеры  $\text{Au}$ , которые при  $\Theta = 8 \text{ ML}$  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  $\text{Au/TiO}_2$  и  $\text{Au/TiO}_x$  после охлаждения до температуры 90 К подвергались экспозиции монооксида углерода  $\text{CO}$  до значения 100L ( $1\text{L} = 10^{-6} \text{ Torr} \cdot \text{s}$ ). Соответствующие ИК-линии поглощения, обусловленные возбуждением внутримолекулярных колебаний  $\text{CO}$  на поверхности  $\text{Au}$ , приведены на рис. 2, *a* (1) и рис. 2, *b* (1). После нагрева полученных систем до температуры 250 К и последующей экспозиции кислорода при давлении  $10^{-6} \text{ Torr}$  в течение 30 min, интенсивность ИК-линий поглощения  $\text{CO}$  в обоих случаях уменьшается (рис. 2, *a* (2), 2, *b* (2)), причем для системы  $\text{CO/Au/TiO}_x$  данное уменьшение, как видно, более существенно, чем для системы  $\text{CO/Au/TiO}_2$ . При отжиге исследуемых систем при температуре 250 К без экспозиции кислорода ИК-спектры не претерпевают заметных изменений, в связи с чем можно предположить, что наблюдаемое уменьшение интенсивности ИК-линий может быть обусловлено окислением  $\text{CO}$ . Как видно из рис. 2, этот процесс протекает более эффективно на поверхности системы  $\text{Au/TiO}_x$ , чем  $\text{Au/TiO}_2$ . Это обстоятельство можно расценивать как указание на



**Рис. 2.** ИК-линии поглощения молекул СО на поверхности систем Au/TiO<sub>2</sub> (a) и Au/TiO<sub>x</sub> ( $x < 2$ ) (b) до (1) и после (2) взаимодействия с кислородом. Видно, что эффективность данного взаимодействия выше для системы Au/TiO<sub>x</sub> (b).

то, что оксидный слой играет существенную роль в процессе окисления монооксида углерода на поверхности системы Au/TiO<sub>x</sub>.

В пользу этого свидетельствуют и результаты исследования взаимодействия молекул СО с поверхностью системы Au/TiO<sub>2</sub>. На рис. 3 (1) приведен фотоэлектронный спектр системы Au/TiO<sub>2</sub>, полученный согласно вышеприведенной процедуре. После экспозиции этой системы монооксида углерода при давлении  $10^{-5}$  Торр в течение 1 h при температуре подложки 500 К, наблюдается спектр, приведенный на рис. 3 (2). Видоизменение спектра и, главным образом, появление низкоэнергетического плеча А основной линии, свидетельствует об уменьшении степени окисления доли атомов Ti, и, следовательно, о потере кислорода слоем TiO<sub>2</sub> в процессе взаимодействия с молекулами СО. Подобное поведение может указывать на то, что окисление СО может происходить на поверхности системы Au/TiO<sub>2</sub> с участием кислорода



**Рис. 3.** Рентгеновские фотоэлектронные спектры слоя оксида титана толщиной около 130 Å со стехиометрией  $\text{TiO}_2$  до (1) и после (2) взаимодействия с молекулами CO. Видоизменение спектра свидетельствует о потере кислорода слоем оксида титана.

оксида титана. Следует заметить, что экспозиция молекулами CO слоя  $\text{TiO}_2$  без нанесенных кластеров Au в условиях, аналогичных указанным выше, не приводит к видоизменению спектра подобно приведенному на рис. 3. В связи с этим можно полагать, что граница раздела Au/ $\text{TiO}_x$  играет важную роль в процессе окисления молекул CO.

В результате проведенного исследования можно сделать вывод, что стехиометрия слоя оксида титана играет существенную роль в процессе окисления молекул CO на поверхности системы Au/ $\text{TiO}_x$ . Использование в качестве оксидной подложки слоя  $\text{TiO}_x$ , стехиометрия которого отличается от стехиометрии  $\text{TiO}_2$ , приводит к более эффективному окислению CO по сравнению с наблюдаемым для системы Au/ $\text{TiO}_2$ . К участкам системы Au/ $\text{TiO}_2$ , обладающих каталитической активностью, следует отнести границу раздела Au–оксид.

Работа выполнена в рамках программы научного сотрудничества Россия–Германия немецкой службы академических обменов (DAAD) (грант № A9902853).

## Список литературы

- [1] *Dong Q., Wang J., Gao Y., Chen S.* // Catal. Lett. 1999. V. 58. P. 37–41.
- [2] *Campbell C.T.* // Surf. Sci. Reports. 1997. V. 27. P. 1–111.
- [3] *Hayashi T., Tanaka K., Haruta M.* // J. Catal. 1998. V. 178. P. 566–575.
- [4] *Lai X., Clair T., Valden M., Goodman D.W.* // Progr. Surf. Sci. 1998. V. 59. P. 25–52.
- [5] *Grunwaldt J., Kiener C., Woegerbauer C., Baiker A.* // J. Catal. 1999. V. 181. P. 223–232.
- [6] *Магкоев Т.Т., Сонг М.* // Поверхность. 1999. № 11. С. 45–52.
- [7] *Lenz P., Christmann K.* // Surf. Sci. 1996. V. 345. P. 41–52.
- [8] *Christmann K., Ertl G., Shimizu H.* // J. Catal. 1990. V. 61. P. 397–408.
- [9] *Magkoev T.T., Song M.-B., Fukutani K., Murata Y.* // Surf. Sci. 1996. V. 363. P. 281–288.
- [10] *Ernst K.H., Ludviksson A., Zhang R., Yoshihara J., Campbell C.T.* // Phys. Rev. B. 1993. V. 47. P. 13 782–13 798.
- [11] *Zhang L., Persaud R., Madey T.E.* // Phys. Rev. B. 1997. V. 56. № 16. P. 10 549–10 556.