

03;13

Фотоиндуцированное преобразование молекул углекислого газа и воды в метанол на поверхности оксида молибдена MoO_x ($x < 2$)

© И.В. Силаев¹, С.А. Хубежов¹, А.Г. Рамонова¹, Г.С. Григоркина¹,
А.Г. Калоева¹, З.С. Демеев¹, А.П. Блиев¹, D. Sekiba²,
S. Ogura², K. Fukutani², Т.Т. Магкоев¹

¹Северо-Осетинский государственный университет им. К.Л. Хетагурова, Владикавказ, Россия

²The University of Tokyo, 153-8505 Tokyo, Japan

E-mail: t_magkoev@mail.ru

Поступило в Редакцию 27 октября 2015 г.

Методами рентгеновской и ультрафиолетовой фотоэлектронной спектроскопии показано, что при воздействии импульсного лазерного излучения с энергией фотона 6.4 eV на поверхность нестехиометрического оксида молибдена MoO_x ($x < 2$) происходит эффективное образование метанола из адсорбированных молекул углекислого газа и воды. Ключевыми факторами следует считать процессы адсорбции и активации связей молекул CO_2 и H_2O на дефектах поверхности подложки, усиленные воздействием фотонов.

Вопросы получения метанола как одного из наиболее значимых промышленных продуктов привлекают повышенный интерес как с фундаментальной, так и с прикладной точки зрения. При этом наибольший интерес имеет технология получения метанола из продуктов отхода, таких, например, как углекислый газ. К настоящему времени среди таких технологий наиболее разработанной является каталитическое получение метанола из углекислого газа и водорода с использованием металлооксидного катализатора Cu/ZnO [1]. Тем не менее гораздо более привлекательной была бы технология каталитического получения метанола из углекислого газа и воды. Несмотря на многочисленные исследования, не удается пока создать эффективный в этом отношении катализатор [2]. В связи с этим целью представленной работы являлось

выяснение эффективности оксида молибдена в качестве модельного катализатора в процессе преобразования молекул углекислого газа и воды в метанол. Выбор оксида молибдена обусловлен тем, что одним из его характерных свойств является возможность контролируемого изменения стехиометрии за счет формирования анионных вакансий в результате как термической обработки, так и ионной и электронной бомбардировки [3]. Такие дефекты, как хорошо известно, являются эффективными центрами адсорбции и трансформации молекул. В данной работе впервые показано, что на поверхности оксида молибдена с определенной плотностью анионных вакансий MoO_x ($x < 2$) происходит довольно эффективное формирование метанола в результате фотоиндуцированного взаимодействия углекислого газа и воды.

Исследования проведены в стандартной сверхвысоковакуумной системе VG Escalab МП с использованием методов рентгеновской и ультрафиолетовой фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС, УФЭС). В качестве источников излучения использовались AlK_α и He II с энергией фотонов 1486.6 и 40.8 eV соответственно. В качестве подложки использован кристалл $\text{Mo}(110)$, смонтированный на держателе, что позволяет обеспечить охлаждение и нагрев образца до 95 и 2400 К соответственно. Очистка образца от чужеродных примесей заключалась в стандартной процедуре высокотемпературного отжига последовательно в атмосфере кислорода и водорода. Пленка оксида молибдена формировалась в ходе нагрева $\text{Mo}(110)$ при 1300 К в атмосфере кислорода с парциальным давлением 10^{-6} Торг в течение 6 min, после чего температура уменьшалась до 950 К, и экспозиция кислорода продолжалась 15 min. Согласно данным работы [3], в результате формируется поверхностный оксид $\text{MoO}_2(010)$, характеризующийся сильной адгезией к подложке, после чего при снижении температуры термической обработки образуется толстая пленка, представляющая собой комбинацию поверхностных структур $\text{MoO}_2(021)$ и $(02\bar{1})$. РФЭС-спектр сформированной таким образом пленки оксида молибдена представлен на рис. 1 (кривая 2). Тот факт, что в спектре отсутствуют линии, соответствующие $\text{Mo}(110)$ (кривая 1), свидетельствует о том, что пленка оксида полностью покрывает поверхность $\text{Mo}(110)$ и обладает достаточной толщиной, чтобы задерживать фотоэлектроны подложки. С учетом кинетической энергии этих фотоэлектронов в 1200 eV можно считать, что толщина оксидной пленки составляет не менее 7 nm.

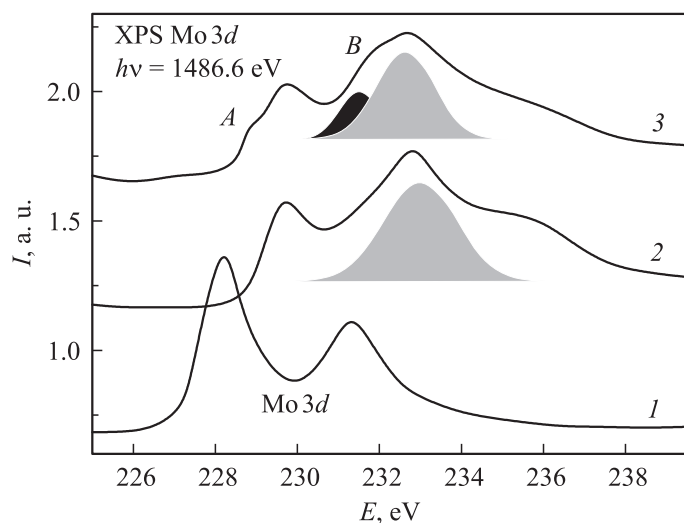


Рис. 1. Рентгеновские фотоэлектронные спектры Mo(110) (1), пленки MoO₂ толщиной порядка 7 nm (2) и пленки оксида после облучения ионами аргона с энергией 1 keV и плотностью тока 10 mA/cm² в течение 5 min (3).

Сформированная таким образом пленка оксида молибдена подвергалась воздействию расфокусированного пучка ионов Ar при энергии 1 keV и плотности тока 10 mA/cm² в течение порядка 5 min. Зарегистрированный после этого РФЭ-спектр приведен на рис. 1 (кривая 3). Видно, что воздействие ионов приводит к частичному восстановлению оксида, проявляемому в появлении новых низкоэнергетических фотоэлектронных сигналов A, B. Качественный анализ изменения интенсивности линий при ионной бомбардировке свидетельствует о том, что образуется порядка 1/4 анионных вакансий от первоначальной плотности ионов кислорода. После формирования такой нестехиометрической пленки оксида молибдена (MoO_x, $x < 2$) подложка охлаждалась до 95 K и подвергалась экспозиции Co₂ и H₂O.

Углекислый газ и вода высокой степени очистки напускались в вакуумной камере последовательно: сначала вода до давления 10⁻⁸ Torr, затем углекислый газ до давления 10⁻⁶ Torr. В процессе выдержки в атмосфере указанных газов подложка подвергалась воздействию фотонов,

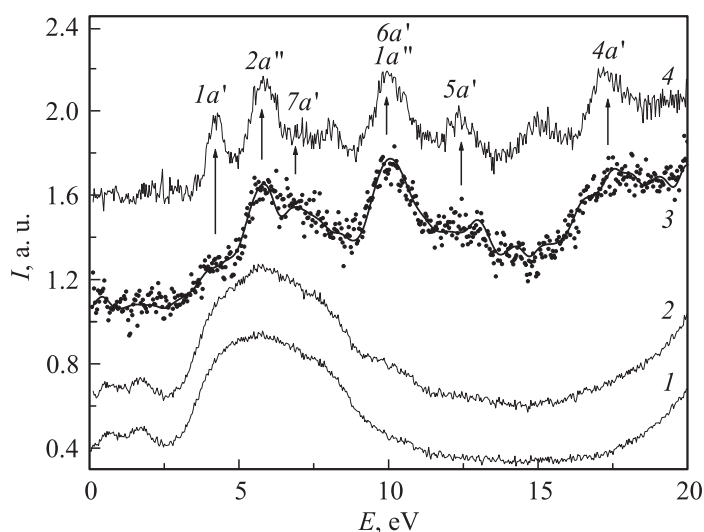


Рис. 2. Ультрафиолетовые фотоэлектронные спектры Mo (110) (кривая 1), Mo(110) после экспозиции в атмосфере CO₂ и H₂O при 95 K, суммарном парциальном давлении 10⁻⁶ Torr и воздействии лазерных импульсов с энергией 6.4 eV в течение 5 min (кривая 2). Для наглядности приведено сопоставление разностного спектра 2–1 (кривая 3) со спектром конденсированной на поверхности MoO_x пленки метанола (кривая 4).

генерируемых импульсным эксимерным лазером ArF с энергией 6.4 eV, длительностью и частотой повторения импульсов 9 ns и 10 Hz соответственно, плотностью энергии в импульсе 4 mJ/cm². Соответствующие УФЭ-спектры до и после воздействия лазерного излучения в течение 5 min приведены на рис. 2 (кривые 1 и 2). Для достижения большей наглядности также приведен спектр, полученный после реализации процедуры вычитания спектра 2 из спектра 1 (кривая 3). Интерпретация этого спектра оказалась обоснованной после сопоставления его со спектром конденсированной на поверхности MoO_x многослойной пленки метанола, полученной в данной работе в тех же экспериментальных условиях после экспозиции подложки в метаноле в 100 L (1L = 10⁻⁶ Torr · s) при 95 K (кривая 4). Качественное согласие этих двух спектров (рис. 2, кривые 3 и 4) свидетельствует о том, что при

воздействии фотонов на систему $(\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O})/\text{MoO}_x$, поддерживаемую при низкой температуре, происходит формирование молекул метанола. Близость интенсивностей основных фотоэлектронных линий в спектрах 3 и 4 свидетельствует о достаточно заметной доле преобразования молекул углекислого газа и воды в метанол и формировании соответствующего конденсированного слоя. Следует отметить, что в отсутствие воздействия фотонов практически не наблюдалось формирования характерного спектра CH_3OH (кривая 3). Аналогичным образом использование в качестве подложки стехиометрической пленки MoO_2 при сохранении других условий эксперимента также не приводит к формированию спектральных особенностей, характерных для метанола.

В связи с этим следует предположить, что в качестве ключевых факторов, ответственных за формирование метанола из углекислого газа и воды, являются наличие анионных вакансий и воздействие фотонов. В качестве объяснения наблюдаемого эффекта можно привлечь известные механизмы адсорбции молекул CO_2 и H_2O на поверхности оксидов [4,5]. Например, хорошо установлено, что молекула CO_2 адсорбируется на стехиометрической поверхности оксида металла с образованием карбонатподобных соединений за счет формирования связей между кислородом молекулы и кислородом подложки и между углеродом и металлом подложки. При наличии же анионных вакансий преимущественной геометрией адсорбции является заполнение анионной вакансии кислородом молекулы углекислого газа. При этом в обоих случаях за счет переноса заряда из подложки на π -орбиталь молекулы происходит деформация молекулярной оси CO_2 и формирование неустойчивой конфигурации $\text{CO}_2^{\delta-}$. Вероятность формирования такой отрицательно заряженной конфигурации возрастает за счет заполнения анионных вакансий фотовозбужденными электронами.

При адсорбции молекулы H_2O на поверхности оксида молибдена происходит диссоциация на H^+ и OH^- [5]. При наличии избытка заряда, который в данном случае также генерируется за счет фотовозбуждения носителей подложки, происходит эффективное образование формиат-иона СНОО^- , который, взаимодействуя с ионом водорода, приводит к образованию СНООН . Дальнейший механизм преобразования СНООН при наличии избытка ионов водорода, формируемых за счет усиленной воздействием фотонов и дефектов подложки диссоциации H_2O , как установлено, происходит по механизму $\text{СНООН} \rightarrow \text{СН}_2\text{O} \rightarrow \text{СН}_3\text{O} \rightarrow \text{СН}_3\text{OH}$ [4]. При этом необходима

аккомодация образующихся в процессе реакции $\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H}^+ + \text{OH}^-$ гидроксид-ионов подложкой, что возможно за счет формирования оксигидроксид-ионов металла $\text{MoO}(\text{OH})^-$. Такие комплексы с наибольшей вероятностью образуются на стехиометрической поверхности оксида [5]. Это является объяснением того, что для реализации описанных превращений оксид молибдена нестехиометрическим должен быть только частично — определенная доля поверхности подложки должна сохранять стехиометрию MoO_2 .

В результате проведенного исследования показано, что в условиях сверхвысокого вакуума на поверхности оксида молибдена MoO_2 с субмонослойной концентрацией анионных вакансий при температуре подложки 95 К под воздействием лазерного излучения с энергией фотонов 6.4 eV происходит эффективное формирование метанола из углекислого газа и воды. Ключевыми являются процессы адсорбции и активации связей молекул CO_2 и H_2O на дефектах поверхности подложки, усиленные воздействием фотонов.

Работа выполнена с использованием оборудования ЦКП СОГУ „Физика и технологии наноструктур“, частично в рамках госзадания СОГУ Минобрнауки РФ (№ 114111940171) и частично при финансовой поддержке РФФИ в рамках научных проектов 16-52-50023-ЯФ-а, 16-02-00138-а и гранта правительства РСО-Алания № 04рк-2-2015.

Список литературы

- [1] *Lyle M.J., Warschkow O., Delley B., Stampfl C.* // Surface Sci. 2015. V. 641. P. 97.
- [2] *Burghaus U.* // Progr. Surface. Sci. 2014. V. 89. P. 161.
- [3] *Radican K., Berdunov N., Shvets I.V.* // Phys. Rev. B. 2008. V. 77. P. 085 417.
- [4] *Ge Q.* // New and Future Developments in Catalysis. Ed. S.L. Suib. Amsterdam: Elsevier, 2013. Ch. 3. P. 49–80. ISBN 978-0-444-53888-6.
- [5] *Ray M., Waller S.E., Saha A., Raghavachari K., Jarrold C.C.* // J. Chem. Phys. 2014. V. 141. P. 104 310.