

13

Взаимодействие молекул CO, NO и H₂ на поверхности металлооксидной системы Ni/MgO(111)

© Г.С. Григоркина¹, А.Г. Рамонова¹, Д.Д. Кибизов¹, К. Fukutani², Т.Т. Магкоев^{1,¶}

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

² The University of Tokyo, 153-8505, Japan

¶ E-mail: t_magkoev@mail.ru

Поступило в Редакцию 27 февраля 2017 г.

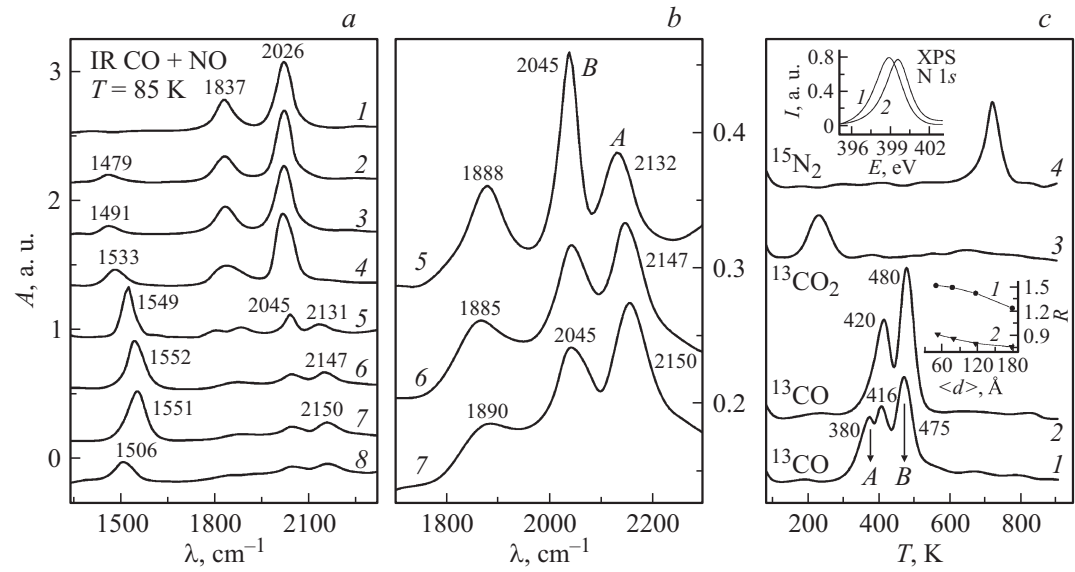
Адсорбция и взаимодействие молекул оксида углерода (CO), оксида азота (NO) и водорода (H₂) на поверхности системы, образованной при формировании наноразмерных кластеров никеля на поверхности пленки оксида магния с ориентацией поверхности, MgO(111), исследована в условиях сверхвысокого вакуума методами инфракрасной, термодесорбционной и рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии. Показано, что при малых поверхностных концентрациях молекулы CO и NO при температуре подложки 85 К адсорбируются преимущественно на поверхности частиц Ni, в то время как при больших покрытиях происходит вытеснение молекул CO на границу раздела Ni/MgO(111). Адсорбция водорода приводит к вытеснению на межфазную границу раздела и молекул NO. Особое состояние молекул на границе раздела металла и полярной поверхности оксида обуславливает наблюдаемые процессы превращения CO в CO₂ за счет восстановления NO до N₂.

DOI: 10.21883/PJTF.2017.13.44810.16757

В последнее время большое внимание уделяется исследованию адсорбции атомов и молекул на металлических кластерах, нанесенных на поверхность оксидов [1,2]. При этом практически неизученными остаются системы, состоящие из частиц металла на поверхности оксида особой атомной структуры, например MgO(111). Эта грань оксида является полярной, и ее изучение затруднено тем, что в случае массивного кристалла она нестабильна вследствие некомпенсированного дипольного момента, релаксирующего с образованием фасеток стабильной

структуры MgO(100) [3]. Тем не менее структура MgO(111) может быть сформирована в виде тонкой пленки на поверхности металлической подложки с близкими структурными параметрами, которая оказывает ориентирующее влияние на рост пленки в пределах нескольких монослоев [4]. Учитывая такую возможность, в настоящей работе ставилась цель установить особенности адсорбции и взаимодействия молекул оксида углерода (CO), оксида азота (NO) и водорода (H₂) на поверхности системы, сформированной при нанесении наноразмерных кластеров никеля на поверхность тонкой пленки MgO(111).

Исследования проводились в сверхвысоковакуумной системе на основе установки VGS Escalab MkII методами рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС), отражательной инфракрасной абсорбционной спектроскопии (ИКС) и термопрограммируемой десорбции (ТПД). 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, адсорбированным перпендикулярно поверхности, что и наблюдается для CO и NO на поверхности Ni. Сформированные структуры Ni/MgO(111) охлаждались до температуры 85 К, после чего производилась адсорбция молекул CO, NO, H₂ и регистрация ИК-спектров. Фотоэлектронные спектры возбуждались рентгеновским излучением линии AlK_α с длиной волны 1486.7 eV и регистрировались с помощью анализатора типа сферического дефлектора. Для калибровки потока атомов Ni, осаждаемых на поверхность, использовался кварцевый резонатор. Дополнительный контроль поверхностной концентрации осаждаемых частиц осуществлялся посредством регистрации ослабления интенсивности РФЭС линий подложки. При этом величина покрытия θ принималась равной одному монослою при поверхностной концентрации адатомов $1.55 \cdot 10^{15} \text{ cm}^{-2}$. Пленка MgO со структурой поверхности полярной грани (111), обладающей некомпенсированным дипольным моментом, толщиной около 2 nm формировалась на поверхности кристалла Mo(110) термическим напылением [4]. ТПД-спектры регистрировались с помощью квадрупольного масс-спектрометра, ось которого была ориентирована вдоль нормали к поверхности образца. Осуществлялось линейное повышение температуры образца со скоростью роста от 2 до 6 К/с. Во избежание взаимного наложения ТПД-сигналов использовались оксиды углерода и азота с изотопами ¹³C и ¹⁵N.



a — ИК-спектры при увеличении экспозиции NO на поверхности Ni/MgO(111) с преадсорбированными молекулами CO (2L). Толщина пленки MgO(111) составляет приблизительно 2 nm, эффективный размер кластеров Ni — 12 nm. Экспозиция NO, L: 1 — 0; 2 — 0.5; 3 — 1.0; 4 — 5; 5 — 2.0; 6 — 2.5; 7 — 3.0. *b* — для удобства приведена высокочастотная область спектров 5, 6, 7. После экспозиции системы, соответствующей спектру 7, в атмосфере водорода при экспозиции 1000 L образуется система, характеризующая спектром 8. *c* — ТПД-спектры ¹³CO при экспозиции NO, L: 1 — 3.0; 2 — 0.0. На вкладке справа приведены зависимости отношения R интенсивностей ИК (кривая 1) и ТПД (кривая 2) линий ($R = A/B$) от эффективного размера $\langle d \rangle$ кластеров Ni в ангстремах. 3 и 4 — ТПД-спектры ¹³CO₂ и ¹⁵N₂ соответственно. Вкладка сверху — РФЭ-спектры N 1s до (1) и после (2) экспозиции водорода 1000 L.

ИК-спектры, полученные при адсорбции CO (спектр 1) и последующей адсорбции NO (спектры 2–7) на поверхности Ni/MgO(111), приведены на рисунке, *a*. Спектр CO состоит из двух линий поглощения при 1837 и 2026 cm^{-1} . Согласно общепринятой интерпретации, эти линии приписываются молекулам CO, адсорбированным между двумя атомами подложки по мостиковой схеме (1837 cm^{-1} , двукратный мостиковый адсорбционный центр), и молекулам, связанным с одним атомом подложки с нормальной поверхностью ориентацией молекулярной оси (2026 cm^{-1} , линейный адсорбционный центр). При последующей адсорбции NO появляется новая линия поглощения при 1479 cm^{-1} , которая с ростом покрытия увеличивается по интенсивности и смещается в сторону больших значений волнового числа (спектры 2–7). Это обусловлено изменением геометрии адсорбции молекулы NO в мостиковом центре адсорбции от наклонной при низком покрытии до перпендикулярной поверхности при насыщающем покрытии. При увеличении экспозиции NO до 1.5 L колебательные линии поглощения CO не претерпевают существенных изменений. Наблюдается лишь незначительный рост интенсивности высокочастотной линии CO, сопровождаемый спадом интенсивности низкочастотной линии без изменения величины волнового числа в обоих случаях (спектры 2–4). Кардинальные изменения линий поглощения CO происходят при экспозиции NO в 2 L (спектр 5). Интенсивность обеих линий существенно уменьшается с одновременным фиолетовым сдвигом приблизительно на 20 cm^{-1} и появлением новой линии поглощения при 2131 cm^{-1} (спектр 5). Дальнейшее увеличение экспозиции NO приводит к увеличению волнового числа этой линии до 2150 cm^{-1} и росту ее интенсивности (обозначено как *A* на рисунке, *b*). Одновременно с этим наблюдается уменьшение интенсивности линии поглощения, первоначально расположенной при 2026 cm^{-1} (обозначено как *B* на рисунке, *b*, спектры 5–7). При этом концентрационная зависимость линии поглощения NO практически не чувствительна к наличию преадсорбированных молекул CO. Это указывает на то, что взаимное влияние адсорбированных молекул CO и NO друг на друга различно — свойства молекул CO претерпевают существенные изменения при адсорбции NO, в то время как наличие молекул CO на поверхности практически не оказывает влияния на свойства молекул оксида азота. Для установления природы линии *A*, учитывая зависимость частоты собственных колебаний от молекулярной массы, осуществлялась регистрация ИК-спектров поглощения CO с

использованием оксида углерода с изотопом ¹³C. Такие измерения показали, что все линии поглощения, приведенные на рисунке, *a, b*, смещены в область меньших значений волнового числа на 35 см⁻¹. Это свидетельствует о том, что линия *A* обусловлена молекулами CO, а не другими частицами, которые могли бы образоваться при совместной адсорбции CO и NO. При этом обращает на себя внимание тот факт, что волновое число линии *A* при экспозиции NO в 4 L (см. рисунок, *b*, спектр 7) больше величины, характерной для молекулы CO в газовой фазе — 2140 см⁻¹.

Дополнительная информация о свойствах рассматриваемых систем была получена с помощью метода ТПД. Термодесорбционные спектры ¹³CO, соответствующие системам, характеризуемым ИК-спектрами *I* и 7 рисунка, *a*, приведены на рисунке, *c* в виде кривых 2 и 1 соответственно. Как видно, несмотря на то что интенсивность колебательной линии CO существенно уменьшается после адсорбции NO (спектры *I* и 7, рисунок, *a*), общая концентрация молекул CO, как следует из сопоставимых интенсивностей ТПД-сигналов, остается практически неизменной. Вместе с тем форма термодесорбционного сигнала CO изменяется после адсорбции NO: интенсивность высокотемпературного пика *B* при 480 К уменьшается, сопровождаясь появлением дополнительной ТПД-особенности *A* при 380 К (см. рисунок, *c*). Эта особенность может быть приписана тем молекулам CO, которым соответствует колебательная линия при 2130–2150 см⁻¹, поскольку обе линии, обозначенные символом *A* в ИК- и ТПД-спектрах, появляются после адсорбции NO.

Результаты ТПД свидетельствуют о том, что наблюдаемое уменьшение интенсивности ИК-линии CO, вызванное адсорбцией NO, не обусловлено уменьшением концентрации молекул CO на поверхности. В связи с этим снижение ИК-интенсивности CO может быть связано, по крайней мере, со следующим: 1) уменьшение динамического дипольного момента молекулы CO в направлении, перпендикулярном плоскости поверхности адсорбента; 2) изменение центра и/или геометрии адсорбции молекулы CO. Спад интенсивности ИК-поглощения указывает на то, что после адсорбции NO молекулярная ось CO, первоначально ориентированная вдоль нормали к поверхности, приобретает наклонное положение. Такое изменение происходит только после достижения поверхностной концентрации NO, соответствующей экспозиции 1.5 L (рисунок, *a*, спектр 5). При этом появляется и новая высокочастотная ИК-линия поглощения *A* (рисунок, *b*, спектры 5–7). Относительная

стабильность ИК-линий CO до экспозиции NO 1.5 L свидетельствует о том, что до соответствующего этой экспозиции NO покрытия, соадсорбированные молекулы CO и NO практически не взаимодействуют друг с другом. Выраженное изменение ИК-линии поглощения CO при экспозиции NO 2 L и выше указывает на кардинальную трансформацию свойств адсорбированных молекул CO. Вероятной причиной спада интенсивности ИК-линии *B* приблизительно на порядок (см. рисунок, *a*, спектр 5) с ростом поверхностной концентрации NO является отклонение молекулярной оси CO от направления вдоль нормали к плоскости поверхности адсорбента за счет возрастания диполь-дипольного отталкивания. Появление высокочастотной линии *A* может быть объяснено, если предположить, что часть молекул CO при адсорбции NO смещается из своих первоначальных адсорбционных центров в другие. Принимая во внимание тот факт, что величина волнового числа линии *A* (2150 cm^{-1}) выше наблюдаемой для CO на гранях массивного кристалла Ni, а также выше величины для CO в газовой фазе, можно предположить, что адсорбция NO вызывает смещение молекул CO с поверхности металлических кластеров Ni на границу раздела металл/оксид. Одним из способов проверки данного предположения является регистрация изменения ИК- и ТПД-спектров при изменении эффективной области межфазной границы раздела металл/оксид за счет варьирования размера металлических кластеров. В связи с этим были измерены зависимости отношений ИК- и ТПД-линий $R = A/B$ от эффективного размера $\langle d \rangle$ кластеров Ni (рисунок, *c*, правая вставка). В обоих случаях наблюдается увеличение величин R с уменьшением размера кластера. Уменьшение размера нанесенных металлических кластеров приводит в целом к увеличению эффективной области металлооксидной границы раздела и тем самым к увеличению относительной заселенности межфазной границы раздела адсорбированными молекулами. Наблюдаемые на правой вставке рисунка зависимости R от $\langle d \rangle$ свидетельствуют, таким образом, о том, что спектральные особенности *A* соответствуют молекулам CO, адсорбированным на границе раздела Ni/MgO(111). Смещение молекул CO с поверхности нанесенных кластеров Ni на межфазную границу раздела может быть стимулировано достаточно сильным локальным полем, существующим на полярной поверхности MgO(111). Именно граница раздела металлического кластера с оксидом может являться преимущественным адсорбционным центром вследствие существенной трансформации электронной структуры металла в месте контакта с оксидом [1].

Адсорбция водорода на поверхности системы (CO + NO)/Ni/MgO(111) существенно меняет взаимодействие молекул оксидов углерода и азота. При этом, как видно из термодесорбционных спектров (см. рисунок, *с*, кривые 3, 4), такое взаимодействие, реализуемое при напуске молекулярного водорода в вакуумную камеру до парциального давления $5 \cdot 10^{-7}$ Torr, приводит к появлению новых соединений: ¹³CO₂ и ¹⁵N₂. Адсорбция водорода на поверхности Ni/MgO(111) при 85 К приводит и к существенному уменьшению интенсивности ИК-линии поглощения NO, что видно из рисунка, *а*, кривая 8. Как и в случае CO, это может быть связано с вытеснением, образующимся при диссоциации H₂ атомарным водородом молекул NO с поверхности кластеров Ni на границу раздела металл/оксид, где уже расположены молекулы CO. При этом, как следует из ТПД-спектров, при нагреве происходит окисление CO оксидом азота до CO₂, в результате чего NO восстанавливается до N₂. Этому способствует пространственная близость молекул CO и NO, сосредоточенных на границе раздела металл/оксид, и их соответствующее электронное состояние, обусловленное сильным локальным полем поверхности MgO(111), модифицирующим находящиеся на межфазовой границе атомы Ni. Изменение электронного состояния молекул при смещении с поверхности кластеров Ni на границу раздела Ni/MgO(111) видно, в частности, из сопоставления соответствующих фотоэлектронных линий N 1s, приведенных на рисунке, *с* (верхняя вставка). Такое поведение согласуется с результатами расчетов [5], свидетельствующих о том, что на поверхности оксида магния происходит активация молекулярных связей NO в результате их притяжения к поверхности оксида. Об активации молекулярных связей свидетельствует и красное смещение колебательной линии NO с 1551 до 1506 cm⁻¹ при адсорбции водорода (рисунок, *а*, спектр 8). Такое смещение обусловлено повышением степени заполненности разрыхляющей 2p*-орбитали, приводящей к ослаблению внутримолекулярной связи NO.

Таким образом, система Ni/MgO(111) может служить прототипом модельного катализатора, активного к преобразованию молекул, даже таких стабильных, как CO и NO. При этом ключевая роль в реализации такой активности может быть в значительной степени приписана особому состоянию межфазовой границы раздела между кластером металла и полярной поверхностью MgO(111).

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (гранты 16-02-00138-а, 17-42-150110-р_а) и госзадания Министерства образования и науки РФ СОГУ (проект № 3.9281.2017).

Список литературы

- [1] *Picone A., Riva M., Brambilla A. et al. // Surf. Sci. Reports. 2016. V. 71. P. 32.*
- [2] *Honkala K. // Surf. Sci. Reports. 2014. V. 69. P. 366.*
- [3] *Henrich V.E. // Surf. Sci. 1976. V. 57. P. 385.*
- [4] *Магкоев Т.Т., Тваури И.В., Цудаева Н.И., Туриев А.М.* Способ получения наноразмерной пленки MgO(111) на металлической подложке / Патент № 2442842 от 20.02.2012 г.
- [5] *Fuente S.A., Fortunato L.F., Domancich N. et al. // Surf. Sci. 2012. V. 606. P. 1948.*