

УДК 541.128.5:541.18.02

Применение методов рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии и сканирующей туннельной микроскопии для изучения модельных катализаторов

А. В. БУХТИЯРОВ^{1,2}, А. В. НАРТОВА^{1,2,3}, Р. И. КВОН¹, И. П. ПРОСВИРИН^{1,3}, А. М. СОРОКИН¹, В. И. БУХТИЯРОВ^{1,2,3}

¹Институт катализа им. Г. К. Борескова Сибирского отделения РАН, проспект Академика Лаврентьева, 5, Новосибирск 630090 (Россия)

E-mail: avb@catalysis.ru

²Научно-образовательный центр энергоэффективного катализа при Новосибирском государственном университете, ул. Пирогова, 2, Новосибирск 630090 (Россия)

³Новосибирский государственный университет, ул. Пирогова, 2, Новосибирск 630090 (Россия)

Аннотация

С использованием современных методов и подходов “науки о поверхности” изучены модельные нанесенные катализаторы Au/AlO_x и Ag/ВОПГ в реакциях разложения NO и окисления этилена соответственно. Сделано предположение, что совместное применение методов рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии и сканирующей туннельной микроскопии оказывается чрезвычайно информативным для установления причин каталитического действия модельных катализаторов и может применяться в исследованиях, направленных на улучшение каталитических свойств реальных катализаторов.

Ключевые слова: рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия, сканирующая туннельная микроскопия, нанесенные металлические катализаторы, модельные системы, поверхностные интермедиаты реакции

ВВЕДЕНИЕ

“Зеленая” химия как новый подход к производству химических веществ становится популярной в странах с развитой промышленностью. Каталитические процессы отвечают ряду принципов “зеленой” химии [1, 2] и могут быть отнесены к “зеленым” технологиям. Использование в приготовлении катализаторов методов молекулярной сборки, основанных на фундаментальных знаниях о природе каталитического действия различных систем, позволяет снизить объемы вредных отходов и энергосотраты в производстве катализаторов.

Разработке принципов молекулярной сборки эффективного катализатора предшествует изучение природы активных центров и механизмов каталитических реакций. С этой

целью все чаще привлекаются поверхностно-чувствительные физические методы изучения структуры и свойств гетерогенных катализаторов. Эти методы составляют основу науки о поверхности (Surface Science). С развитием этой области знаний связан значительный прогресс в изучении нанесенных металлических катализаторов, в которых частицы активного компонента нанометровых размеров нанесены на носитель с высокой удельной поверхностью. Именно этот класс гетерогенных катализаторов служит объектом данного исследования.

Одна из фундаментальных задач науки о поверхности в катализе – исследование поверхности функционирующего катализатора. Для ее решения необходима спектральная информация о составе адсорбционного слоя

на поверхности катализатора, структурная информация об изменении морфологии наночастиц с одновременным тестированием каталитических свойств изучаемого образца при управлении параметрами протекания реакции (температура, парциальные давления реагентов).

Несмотря на эффективность такого подхода, его практическая реализация имеет ряд серьезных методических трудностей. Одна из них заключается в проблеме “разрыва давлений” (pressure gap). Действительно, большинство физических методов исследования поверхности эффективны только в условиях высокого вакуума, когда скорость протекания многих каталитических реакций мала. Хорошо известно, что воздействие реакционной среды может значительно изменять морфологию и зарядовое состояние активного компонента. Кроме того, при высоких давлениях могут возникать новые легкосвязанные адсорбционные формы, образующиеся только в условиях реакции, что сказывается на каталитических свойствах изучаемых образцов [3]. Для решения проблемы pressure gap необходимо провести серию экспериментов в режиме *in situ* при давлениях реакционной среды, которые на несколько порядков превышают значения в стандартных экспериментах Surface Science.

Другая проблема, осложняющая изучение каталитической активности металлов на нанесенных катализаторах, – “несоответствие материала” (material gap). Она заключается в том, что природа модельных систем (массивные металлы – монокристаллы и фольга), исследуемых физико-химическими методами, и реальных катализаторов, которые служат объектами моделирования, существенно различается. Действительно, при использовании массивных образцов необходимо учитывать два фактора: отсутствие носителя, который может участвовать в реакции и/или взаимодействовать с активным компонентом [4, 5], а при переходе к нанесенным системам – изменение свойств металла при уменьшении размера частицы до нанометровой шкалы [6]. В случае модельных катализаторов на планарных носителях с контролируемым размером частиц активного компонента можно детально изучать изменение их электронных, адсорбционных и каталитических свойств в зависимости от размера частиц металла, при-

роды носителя, способа приготовления и условий тестирования образца [7].

В данной работе проведено сравнительное исследование массивных (монокристаллы золота и серебра) и модельных нанесенных катализаторов (Au/AlO_x и Ag/ВОПГ, где ВОПГ – высокоориентированный пиролитический графит) в реакциях разложения NO и окисления этилена.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия

Измерение рентгеновских фотоэлектронных спектров выполнено на трех различных спектрометрах.

Эксперименты по исследованию взаимодействия NO с модельными катализаторами Au/AlO_x и монокристаллом Au(310) проводились на фотоэлектронном спектрометре VG Escalab HP (Великобритания) [3, 8, 9]. Этот спектрометр имеет ячейку высокого давления, встраиваемую в аналитическую камеру спектрометра, и дифференциальную откачку источника рентгеновского излучения и анализатора кинетических энергий электронов. Благодаря этому можно измерять фотоэлектронные спектры непосредственно в потоке реакционной смеси над образцом при давлении до 0.1 мбар.

Эксперименты по исследованию взаимодействия NO с монокристаллами золота Au(111) и Au(533) выполнены на РФЭС-станции (линия 9.3.2) источника синхротронного излучения Advanced Light Source (Беркли, США). Станция оборудована полусферическим анализатором Scienta со специальной системой дифференциальной откачки входной линзы, что позволяет проводить измерения при давлении реакционной смеси в камере анализатора до 1 мбар [10]. Остаточное давление в камере спектрометра составляло $\sim 1 \cdot 10^{-9}$ мбар. Для количественных измерений спектры линий золота, азота и кислорода записывались для фотоэлектронов с кинетической энергией 280 эВ. Это обеспечивало одинаковую глубину анализа, которая соответствовала минимуму на универсальной кривой средней длины свободного пробега фотоэлектронов от их

кинетической энергии [11]. Атомное отношение N/O рассчитывалось с учетом значений сечений фотоионизации, приведенных в [12]. При определении значений энергии связи линии N1s использовались соответствующие спектры Au4f и N1s, полученные при одной и той же энергии первичного излучения.

Образцы массивного Ag и нанесенного Ag/ВОПГ исследовали на инновационной станции для спектроскопии в режиме *in situ* (Берлинский центр материалов и энергии им. Гельмгольца, HZB/BESSY II, Германия) [3, 13]. Спектрометр позволяет измерять рентгеновские фотоэлектронные спектры при давлении газа над образцом до нескольких миллбар. Прибор оснащен полусферическим электронным анализатором PNOIBOS-150-MCD-9 с базовым давлением менее $1 \cdot 10^{-9}$ мбар. Для количественных измерений РФЭ-спектры записывались для фотоэлектронов с кинетической энергией 200–220 эВ. Положение фотоэлектронных линий корректировали по уровню Ферми.

Сканирующая туннельная микроскопия

Измерения образцов Au/AlO_x проводились на высоковакуумном сканирующем туннельном микроскопе UHV 7000 VT (RHK Technology, США). СТМ-исследование образцов Ag/ВОПГ проводили с использованием высоковакуумного сканирующего туннельного микроскопа GPI-300.02 (ИОФ РАН, Москва) [14]. Оба прибора позволяют получать атомарно-разрешенные изображения проводящей поверхности при комнатной температуре образца. Измерения проводились в режиме постоянного тока. Одновременно записывались два скана, соответствующие движению иглы микроскопа при прямом и обратном ходе сканера. Для калибровки сканеров применялись стандартные образцы, которые представляют собой монокристалл кремния (111) с реконструкцией 7×7 и ВОПГ. Скорость дрейфа сканера микроскопа в обоих случаях составляла от 0.2 до 1.5 нм/мин и зависела от условий проведения измерений (температуры окружающей среды, вибрации фундамента и т. п.). В СТМ-исследованиях использовались иглы из Pt/Ir-проволоки диаметром 0.25 мкм (NanoScience Instruments).

Обработка и анализ полученных СТМ-изображений проводились с использованием пакета управляющих программ микроскопа UHV 7000 VT XPMPPro 2.0, а также компьютерной программы WSxM [15]. Гистограммы распределения частиц по размерам получены по результатам обработки не менее 200 частиц для каждого образца.

Модельные золотые катализаторы

Для приготовления модельных нанесенных золотых катализаторов в качестве подложки использовался стальной FeCrAl-сплав ALFA-IV (Allegheny Ludlum Corp.) [16]. На поверхности подложки путем окисления сформирована тонкая пленка оксида алюминия толщиной 2–3 нм [17]. Модельные золотые катализаторы Au/AlO_x/FeCrAl готовили методом термического вакуумного напыления (ТВН) золотых частиц [18].

Образцы фольги сплава FeCrAl диаметром примерно 8 мм и толщиной 0.6 мм с помощью точечной сварки закреплялись на держателе вольфрамовой проволокой (0.19 мм), которая использовалась для резистивного нагрева образца. Температура измерялась хромель-алюмелевой термопарой, закрепленной с обратной стороны образца.

Предварительная подготовка образцов монокристаллического золота с ориентацией поверхности (111), (310) и (533) состояла из нескольких циклов очистки, включающих травление поверхности золота ионами аргона и отжиг образца в режиме попеременного нагрева-охлаждения в интервале температур 600–1000 К в потоке кислорода при давлении $3 \cdot 10^{-7}$ мбар. Финальную очистку поверхности образцов проводили после полного исчезновения спектральных линий от примесных элементов, чередуя мягкое ионное травление поверхности (длительностью 20–30 с) и отжиг образцов в вакууме до температуры 960 К. Для всех монокристаллов температура измерялась хромель-алюмелевой термопарой, приваренной непосредственно к торцевой стороне образцов.

Модельные серебряные катализаторы

Монокристалл Ag(100) (7 × 7 × 2 мм, 99.95 %) очищали за несколько циклов аргонового

травления, затем отжигали при температуре до 500 °С до полного исчезновения пиков от примесей в обзорном фотоэлектронном спектре.

С использованием пластины из нержавеющей стали исследуемый образец закреплялся на держателе, изготовленном из сапфира. Образец нагревали с помощью ИК-лазера, температуру образца фиксировали с помощью хромель-алюмелевой термопары, прижатой к его поверхности. Этиленоксид в составе продуктов реакции детектировали с использованием масс-спектрометра (Ionicon Analytic, Австрия), в основе работы которого лежит реакция переноса H^+ от созданного в специальном источнике иона H_3O^+ к молекуле этиленоксида (C_2H_4O) и последующее детектирование иона $C_2H_5O^+$ (m/z 45).

Для приготовления модельных нанесенных серебряных катализаторов в качестве подложки использовались образцы ВОПГ ($7 \times 7 \times 1$ мм, HOPG SPI-3, Structure Probe Inc.). Методика приготовления включала мягкое аргоновое травление поверхности носителя, необходимое для создания дефектов на поверхности, напыление частиц серебра методом ТВН и последующий прогрев образцов в вакууме до 300 °С для отжига дефектов ВОПГ и стабилизации частиц металла [19].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Взаимодействие NO с модельными золотыми катализаторами

Последние несколько десятилетий активно исследуется восстановление оксидов азота до молекулярного азота с целью решить одну из актуальнейших проблем охраны окружающей среды – проблему очистки газовых выбросов стационарных источников и автомобильного транспорта от токсичных оксидов азота (NO_x). Наиболее практичным и удобным методом нейтрализации NO считается реакция его каталитического восстановления с использованием несгоревших компонентов, содержащихся в выхлопных газах автомобильных двигателей – CO и углеводородов. Обычно для этого используют трехмаршрутные катализаторы, которые в качестве активных компонентов содержат платину, палладий и родий. Сообщается [20], что родий

и/или платину в таких системах можно заменить золотом и это обеспечит более низкие температуры реакции (т. е. решит проблему “холодного старта”), меньший выход побочного продукта (N_2O) и удешевление производства катализаторов.

Исследованию золотых катализаторов посвящено много работ [4–6, 20, 21], однако единого мнения относительно природы каталитического действия наночастиц золота нет. Подавляющее большинство исследователей считает, что именно малый размер частиц золота обеспечивает высокую скорость каталитических реакций.

Нами изучено влияние структуры поверхности и/или размера частиц Au на состав адсорбционного слоя, образующегося при взаимодействии NO с модельными золотыми катализаторами, в зависимости от температуры образцов, общего давления и состава реакционной смеси. В качестве основных методов исследования выбраны сканирующая туннельная микроскопия СТМ, дифракция медленных электронов (ДМЭ) и рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия (РФЭС) в режиме *in situ* при субмиллибарном давлении реакционной смеси над образцом.

Монокристаллы золота с различной структурой поверхности

Хотя массивное золото считается неактивным в реакции восстановления NO, авторы [22] обнаружили, что NO может адсорбироваться на поверхности ступенчатой грани золота (310) при температуре жидкого азота и оставаться на поверхности вплоть до комнатной температуры. В этой связи на первом этапе работы в качестве объектов исследования для изучения адсорбции NO выбраны различные грани золота: (310), (111) и (533). Их тестирование в высоковакуумных условиях (поток NO, давление $5 \cdot 10^{-5}$ Па, температура 300–525 К) показало, что адсорбционный слой, как и ожидалось, не сформировался. Поэтому в дальнейшем адсорбция NO проводилась при повышенных давлениях (3–40 Па). Полученный результат однозначно доказывает существование проблемы pressure gap в данной системе.

РФЭС-эксперименты *in situ* показали, что в зависимости от условий адсорбции и струк-

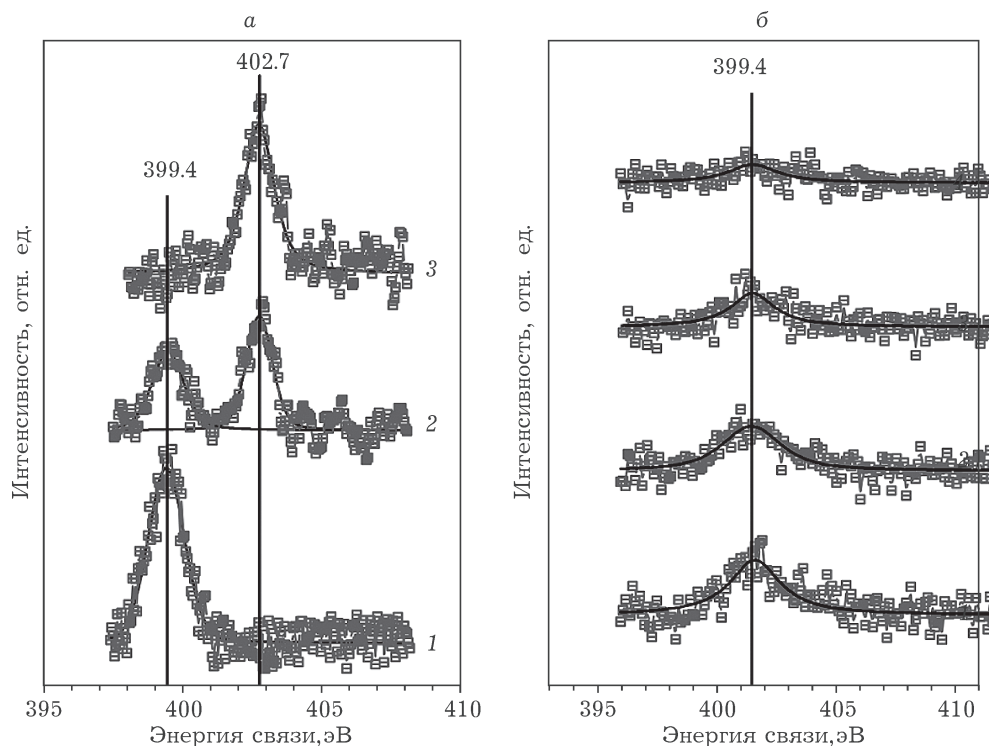


Рис. 1. Рентгеновские фотоэлектронные спектры N1s, измеренные в процессе адсорбции NO на монокристаллах Au(533) (а) и Au(310) (б): а – $P = 7$ Па, T ; К: 475 (1), 300 (2, 3); t , мин: 30 (2), 15 (3); б – $P = 3$ Па; T ; К: 300 (1), 340 (2), 400 (3), 460 (4).

туры поверхности образуются две азотсодержащие адсорбционные формы с энергиями связи линии N1s, равными 399.4 и 402.7 эВ (рис. 1) [23]. На основе атомных соотношений N/O эти формы идентифицированы как атомарно адсорбированный азот и N_2O на поверхности золота соответственно.

Таким образом, при повышенных давлениях NO на ступенчатых гранях массивных золотых образцов достигаются высокие покрытия азотсодержащими адсорбционными формами в диапазоне температур 300–475 К. Кроме того, согласно данным РФЭС, только ступенчатые грани массивных золотых образцов проявляют активность в адсорбции и разложении NO. На поверхности монокристалла золота Au(111) в используемых условиях не возникает каких-либо адсорбционных состояний, и только разупорядочивание поверхности этого образца “мягким” ионным травлением приводит к появлению небольшого количества атомарно адсорбированного азота. Это указывает на заметную роль специфических центров адсорбции в проявлении ка-

талитической активности наночастиц золота в реакции восстановления NO.

На грани Au(310) образуется только атомарно адсорбированный азот, в то время как у монокристалла Au(533) в состав адсорбционного слоя входят $N_{\text{адс}}$ и адсорбционный комплекс N_2O . По-видимому, адсорбционные центры на разных гранях имеют разную структуру.

На поверхности монокристалла золота Au(310), которая состоит из террас (100) и ступеней (110) (рис. 2, а), “ступенчатые атомы” золота располагаются не по соседству (темные круги на рис. 2, а). Образующийся атомарно адсорбированный азот $N_{\text{адс}}$, по-видимому, не может вступать в реакцию с молекулой $NO_{\text{адс}}$, адсорбированной на ближайшем ступенчатом атоме золота, и участвовать в образовании $N_2O_{\text{адс}}$.

Нагрев поверхности массивного золотого образца приводит к рекомбинации атомарно адсорбированных атомов азота и последующей десорбции N_2 в газовую фазу:



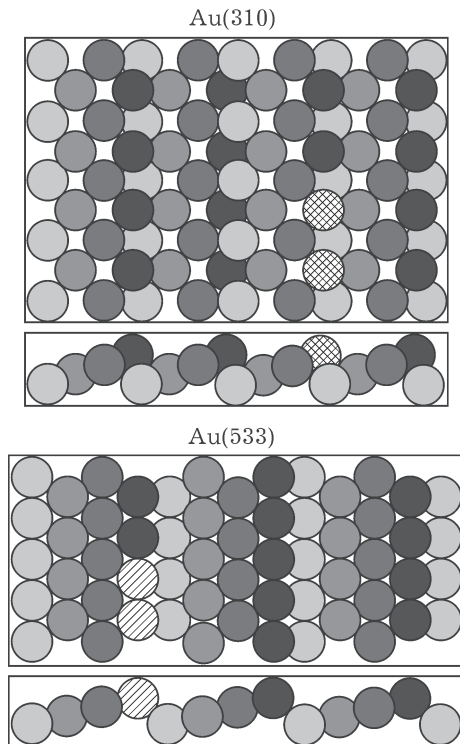
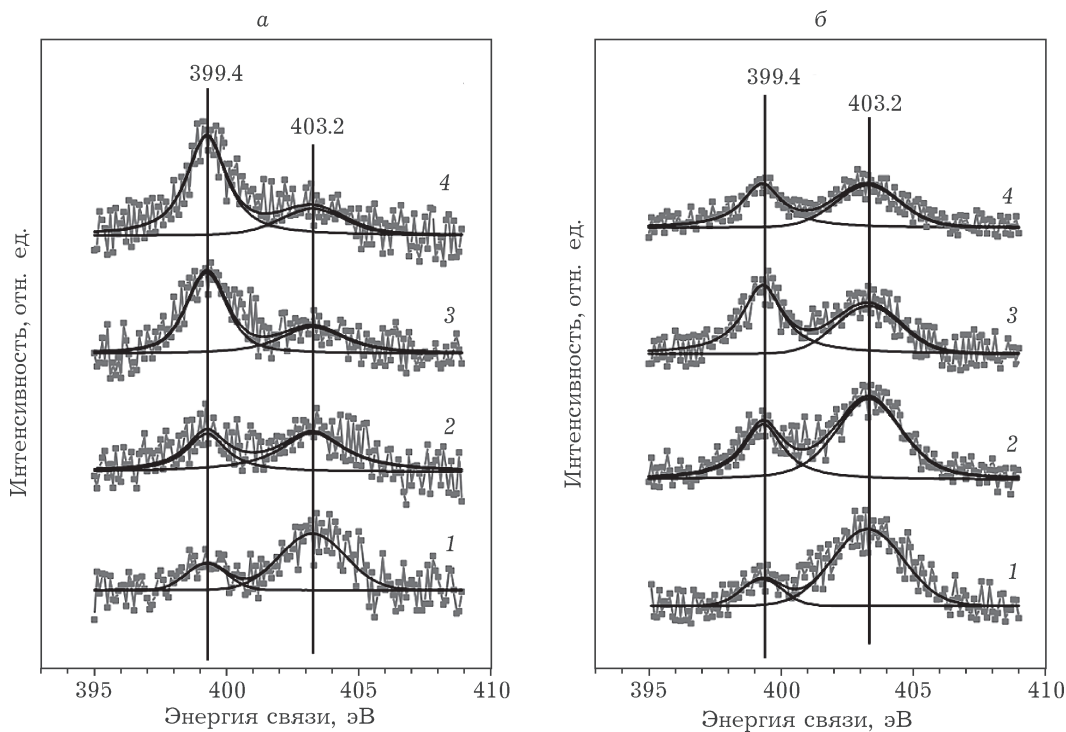


Рис. 2. Структуры поверхности граней Au(310) и Au(533).

Такой механизм адсорбции NO также объясняет и данные, полученные для поверхности монокристалла золота Au(533) (см. рис. 1). Основное отличие структуры поверхности этой грани от грани Au(310) состоит в том, что “ступенчатые атомы” золота как бы соприкасаются друг с другом (см. рис. 2, б, структура (533)). В результате атомарно адсорбированный азот $N_{\text{адс}}$, получающийся при диссоциации адсорбированного NO на “ступенчатых атомах” золота, может взаимодействовать с соседней молекулой $NO_{\text{адс}}$, образуя $N_2O_{\text{адс}}$. Действительно, только эта адсорбционная форма фиксируется на поверхности монокристалла золота Au(533) на начальной стадии взаимодействия с NO [23] (см. рис. 1).

Нанесенные модельные катализаторы Au/AlO_x/FCA

Приготовленные образцы Au/AlO_x/FeCrAl исследованы методами РФЭС и СТМ. В результате по описанной выше методике получены частицы с размером 2–7 нм с достаточно узким распределением по размерам. Размерные эффекты в адсорбции и разложе-

Рис. 3. Рентгеновские фотоэлектронные спектры N1s, измеренные в процессе адсорбции NO на образцах Au/AlO_x/FeCrAl с $\langle d_{\text{Au}} \rangle$, равными 2.0 (а) и 7.0 нм (б). $P = 1$ Па; T , К: 325 (1), 375 (2), 425 (3), 475 (4).

нии NO исследованы методом РФЭС в режиме *in situ* при повышенных давлениях NO в газовой фазе на образцах Au/AlO_x/FeCrAl со средними размерами частиц нанесенного золота, равными 2, 4 и 7 нм [24].

На рис. 3 показаны спектры N1s, записанные в ходе *in situ* РФЭС-экспериментов при давлении NO, равном 1 Па, для двух образцов со средними размерами золотых частиц 2 и 7 нм. Видно, что обработка оксидом азота образцов с нанесенными частицами золота при температурах 325–475 К приводит к появлению в спектрах N1s двух линий с энергиями связи $E_{св}$, равными 399.4 и 403.2 эВ; соотношение их интенсивностей изменяется как для разных образцов, так и с изменением температуры. Так, в результате прогрева до 425 К образца со средним размером золотых частиц ~2 нм практически полностью исчезает линия с $E_{св} = 403.2$ эВ, которая доминировала в спектре, измеренном при $T = 325$ К (см. рис. 3, а).

На основании этого можно утверждать, что в адсорбционном слое формируются два состояния азота. Согласно нашим данным по взаимодействию NO со ступенчатыми гранями монокристалла Au, линии N1s с $E_{св} = 399.4$ и 403.2 эВ можно отнести к атомарному азоту и к комплексу со стехиометрией N₂O, ад-

сорбированному на поверхности золотых частиц, соответственно. Атомарно адсорбированный азот на наночастицах золота образуется уже в высоковакуумных условиях ($P_{NO} > 10^{-5}$ Па) в отличие от монокристаллических образцов золота, а при давлениях NO, примерно равных 1 Па, и в интервале температур 325–475 К атомарно адсорбированный азот и адсорбционный комплекс состава N₂O сосуществуют [24].

На рис. 4 представлены количественные данные по изменению общей степени заполнения Θ поверхности золотых частиц азотсодержащими комплексами (N_{адс}, N₂O_{адс}) и индивидуальных адсорбатов N_{адс} и N₂O_{адс} в ходе адсорбции NO при $P = 1$ Па в зависимости от размера нанесенных частиц золота и температуры адсорбции. Видно, что средний размер нанесенных частиц золота влияет как на заполнение поверхности азотсодержащими комплексами, так и на характер его изменений в зависимости от температуры. Наибольшей активностью в адсорбции NO обладают золотые частицы со средним размером 4 нм.

Для образца с $\langle d_{Au} \rangle = 4$ нм при повышении температуры величина $\Theta(N_{общ})$ постоянно растет, для образца с $\langle d_{Au} \rangle = 7$ нм — уменьшается, а в случае образца с минималь-

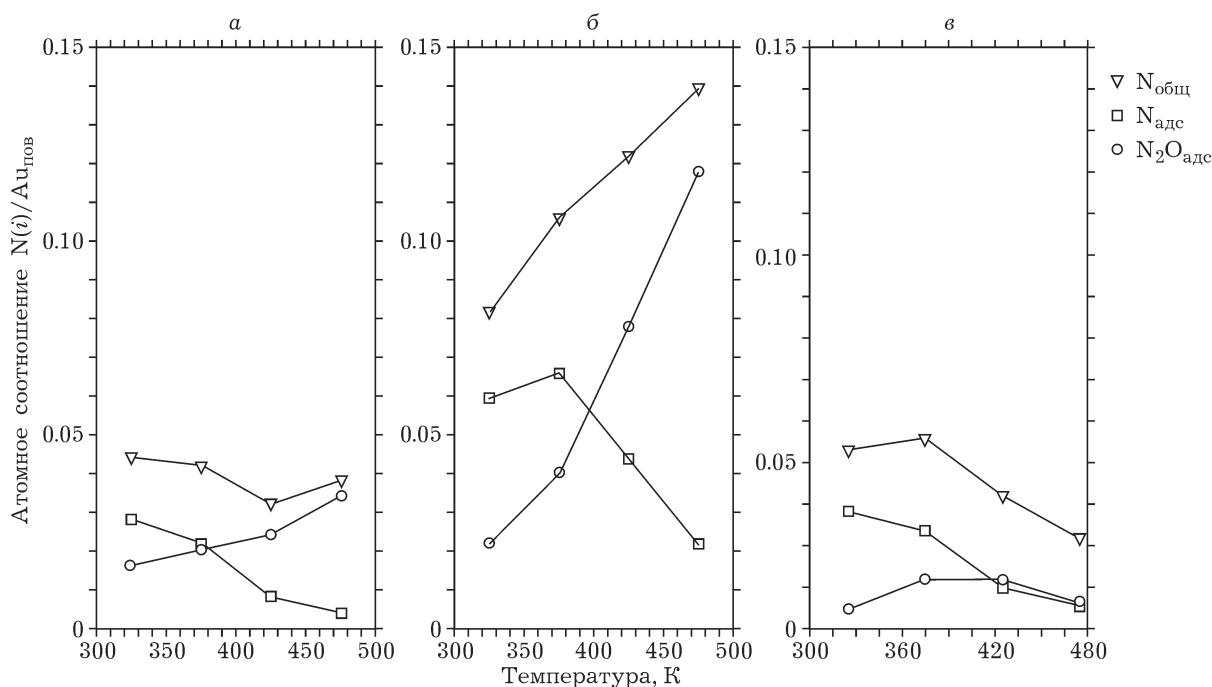


Рис. 4. Изменение атомных соотношений $N(i)/Au_{пов}$ для N_{адс}, N₂O_{адс} и общей степени покрытия поверхности азотсодержащими формами N_{общ} в зависимости от температуры для образцов с различными размерами нанесенных частиц золота, нм: 2.0 (а), 4.0 (б), 7.0 (в). $P = 1$ Па, $T = 325$ –475 К.

ным размером частиц ($\langle d_{Au} \rangle = 2$ нм) она практически не изменяется.

Образцы со средними размерами золотых частиц, равным 2 и 4 нм характеризуются близкими зависимостями изменения покрытий от температуры: заполнение поверхности атомарно адсорбированным азотом растет с увеличением температуры, а заполнение формой со стехиометрией оксида азота (I) — уменьшается. В случае образца с наименьшим средним размером золотых частиц снижение величины $\Theta(N_2O_{адс})$ практически количественно компенсируется ростом $\Theta(N_{адс})$ (см. рис. 4, а), поэтому общее покрытие остается примерно постоянным (см. рис. 4, б). Для образца со средним размером золотых частиц 4 нм наблюдается схожая зависимость параметра $\Theta(N_2O_{адс})$ от температуры, но гораздо более резкий рост поверхностной концентрации атомарно адсорбированного азота (см. рис. 4, б). В результате общее заполнение адсорбированными формами для этого образца увеличивается с повышением температуры. Для образца с крупными частицами золота (7 нм) заполнение $N_{адс}$ характеризуется кривой с максимумом при $T = 375$ К, при этом постоянное уменьшение величины общего покрытия при нагреве образца (см. рис. 4, в) связано с более резким изменением параметра $\Theta(N_2O_{адс})$.

В работе [25] показано, что при температуре 323 К в реакции восстановления NO преимущественно образуется оксид азота (I), а селективность по молекулярному азоту возрастает с повышением температуры. При $T = 473$ К единственным продуктом становится N_2 , при этом достигается максимальная степень конверсии NO. Такие изменения каталитических свойств качественно соответствуют нашим данным по изменению состава адсорбированного слоя в зависимости от температуры. Действительно, увеличение поверхностной концентрации $N_{адс}$ с ростом температуры, сопровождающееся уменьшением покрытия по $N_2O_{адс}$, означает повышение селективности в образовании атомарно адсорбированного азота, рекомбинация которого и приводит к десорбции N_2 в газовую фазу.

Методом РФЭС *in situ* впервые показано, что при $P(NO) > 10^{-2}$ мбар и $T > 300$ К адсорбция NO на ступенчатых поверхностях монокристалла золота и на частицах золота нано-

метрового размера, нанесенных на тонкие пленки оксида алюминия, приводит к образованию двух азотсодержащих состояний: атомарно адсорбированного азота ($N_{адс}$) и адсорбированного комплекса с соотношением $N/O = 2$ ($N_2O_{адс}$). Соотношение форм сложным образом зависит от структуры поверхности, размеров золотых частиц, давления NO в газовой фазе и температуры адсорбции.

Судя по отсутствию адсорбционных состояний на гладкой грани (111) монокристалла Au, адсорбция NO протекает на атомах золота, расположенных на ступенях. Показано, что на грани Au(310) образуется только атомарно адсорбированный азот, в то время как для поверхности Au(533) в составе адсорбционного слоя обнаружены как $N_{адс}$, так и $N_2O_{адс}$. Этот факт указывает на различие в структурах адсорбционных центров на разных гранях.

Продемонстрирован размерный эффект в адсорбции и разложении NO на модельных нанесенных золотых катализаторах. Различия в покрытиях между образцами Au/ AlO_x связаны со структурными эффектами, а не с различием в электронных свойствах нанесенного золота.

Эпоксидирование этилена на серебре

Серебро широко используется в качестве активного компонента в катализаторах для промышленно важных химических реакций: эпоксидирования олефинов [26–28], восстановления оксидов азота [29, 30], гидрирования α, β -ненасыщенных альдегидов [31, 32], окисления монооксида углерода [33], формальдегида [34], спиртов [35–37] и аммиака [38]. Реакция получения этиленоксида прямым окислением этилена кислородом на серебре — самый известный на сегодня и важный промышленный процесс, в котором используются серебряные катализаторы. При изучении механизма этой реакции показано, что маршруты окисления этилена зависят как от природы адсорбированных на серебре форм кислорода, так и от размера частиц активного компонента, а это предполагает существование для данной реакции размерного эффекта в образовании этиленоксида [39–41].

В этой связи нами изучена реакция окисления этилена на массивных и на модельных

серебряных катализаторах методами РФЭС и масс-спектрометрии непосредственно в условиях протекания реакции в субмиллибарном диапазоне давлений (<1 мбар). Особое внимание уделялось исследованию влияния размера частиц активного компонента на его электронные и каталитические свойства. В качестве модельного катализатора выбрана система Ag/ВОПГ. В отличие от реальных Ag/

Al₂O₃-катализаторов, она позволяет различать адсорбированные на поверхности серебра и графита формы кислорода в O1s-фотоэлектронных спектрах, исходя из анализа значений энергии связи измеренных пиков.

Для исследования влияния размеров частиц серебра на образование этиленоксида выбраны два образца Ag/ВОПГ с размерами металлических частиц 8 и 40 нм, которые охва-

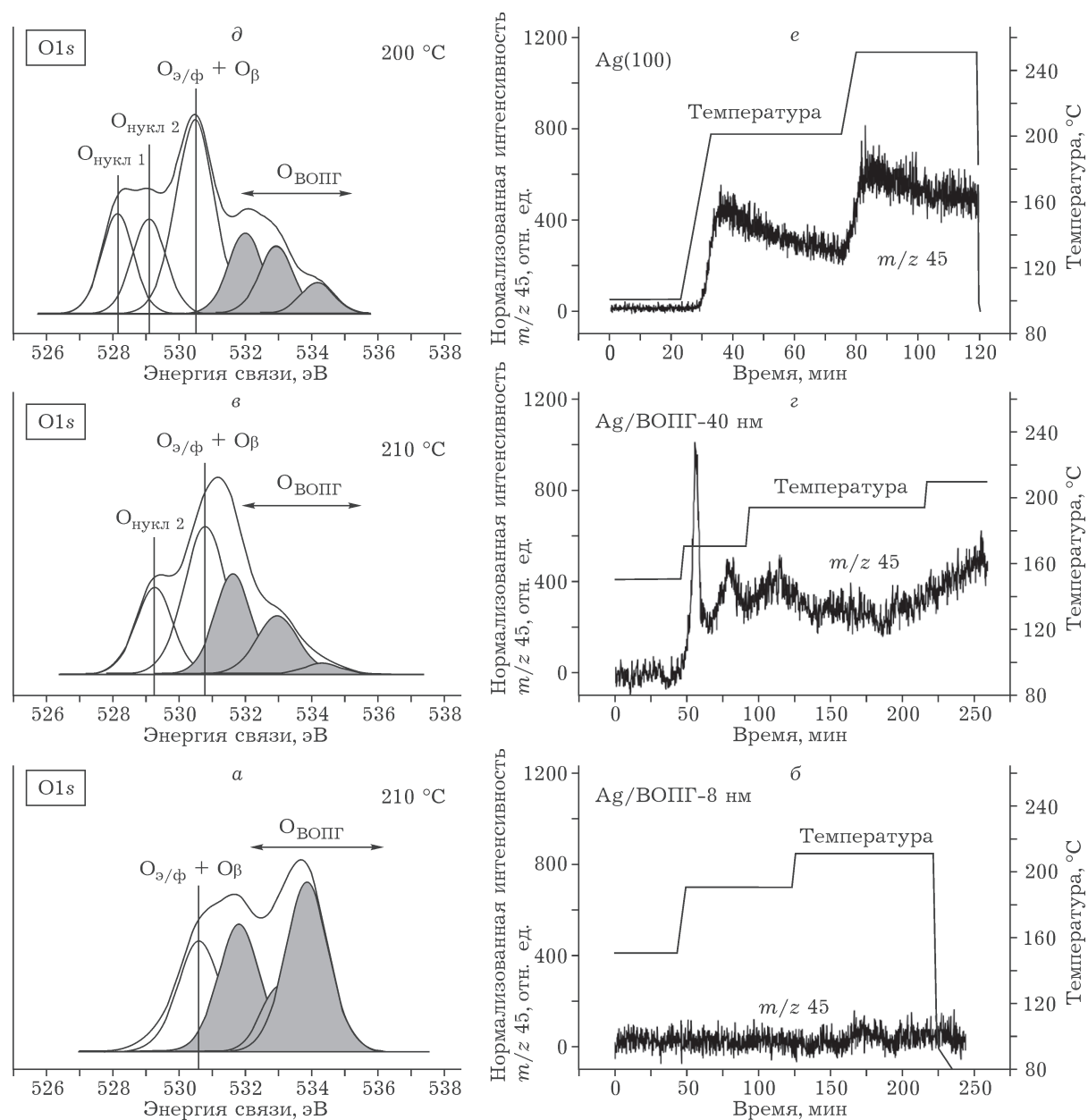


Рис. 5. Рентгеновские фотоэлектронные спектры O1s для образцов Ag/ВОПГ с различными размерами частиц (а, в) и для Ag(100) (д) и соответствующие изменения масс-спектрометрического сигнала с m/z 45 от этиленоксида (б, г, е) в зависимости от температуры и времени реакции. Размер частиц, нм: 8 (а), 40 (в).

тывают весь диапазон проявления размерного эффекта в реакции эпоксицирования этилена [40]. Предварительно образцы охарактеризованы методами СТМ и РФЭС (морфология и электронные свойства частиц серебра) [19, 43].

Электронные и каталитические свойства этих модельных катализаторов в реакции эпоксицирования этилена исследовали в следующих условиях: соотношение этилен/кислород = 2 : 1, давление реакционной смеси 0.5 мбар, температурный интервал 150–210 °С. Одновременно с записью РФЭС регистрировалось содержание этиленоксида в продуктах каталитической реакции (рис. 5). Из анализа фотоэлектронных спектров уровня O_{1s} следует, что они содержат несколько компонент. Согласно проведенной с использованием литературных данных идентификации, в высокоэнергетической области спектра O_{1s} (>531.5 эВ) расположены сигналы от кислородных групп, содержащихся на поверхности носителя (ВОПГ). Сигналы от кислородных форм, адсорбированных на поверхности активного компонента катализатора (серебра), наблюдаются в диапазоне меньших значений энергий связи (<531 эВ). На поверхности серебряных частиц со средним диаметром примерно 8 нм в условиях реакции преобладает кислород с энергией связи 530.6 эВ (см. рис. 5, а), причем интенсивность этого пика с повышением температуры образца существенно возрастает. Отсутствие роста сигнала m/z 45, характерного для этиленоксида (см. рис. 5, б), позволяет сделать вывод, что образец с мелкими частицами серебра ($d_{cp} = 8$ нм) не проявляет активности в эпоксицировании этилена.

В фотоэлектронном спектре O_{1s} образца с крупными частицами серебра ($d_{cp} = 40$ нм), полученном непосредственно в реакционной смеси при 210 °С, можно выделить два пика. Они соответствуют формам кислорода, присутствующим на поверхности частиц серебра (см. рис. 5, в): интенсивный пик с $E_{cb} = 530.6$ эВ и более слабый пик с $E_{cb} = 529.2$ эВ.

При нагреве данного образца в реакционной смеси методом масс-спектрометрии зафиксирован рост сигнала с m/z 45, соответствующего протонированной молекуле этиленоксида (см. рис. 5, г). Резкое увеличение интенсивности этого сигнала на 30-й минуте, скорее всего, связано с интенсивным выде-

лением этиленоксида из адсорбированных комплексов, устойчивых на поверхности серебра при $T < 165$ °С. Далее образование этиленоксида выходит на стационарный уровень.

Данные, полученные для модельных катализаторов Ag/ВОПГ, сопоставлены с результатами исследования массивного образца в качестве, которого использовался монокристалл Ag(100). Эксперименты проводились непосредственно в реакционной смеси $C_2H_4/O_2 = 1 : 1$, общее давление реагентов 0.5 мбар, диапазон температур 100–200 °С [44].

Масс-спектрометрические данные (см. рис. 5, е), однозначно свидетельствуют об образовании этиленоксида при $T \sim 200$ °С, что указывает на активность монокристалла Ag(100) в реакции эпоксицирования этилена. Уменьшение интенсивности сигнала m/z 45 во времени, возможно, связано с постепенной реконструкцией поверхности Ag вследствие ее взаимодействия с кислородом из реакционной среды. В условиях образования этиленоксида в спектре O_{1s} можно выделить несколько компонент (см. рис. 5, д). Пики с $E_{cb} = 528.2$ и 529.1 эВ относятся к нуклеофильным формам кислорода $O_{нукл1}$ и $O_{нукл2}$ соответственно. В интенсивность пика с максимумом $E_{cb} = 530.6$ эВ вносят вклад электрофильная ($O_{э/ф}$) и растворенная ($O_{р}$) формы кислорода [44]. В высокоэнергетической области спектра (>531 эВ) лежат пики от кислорода, связанного с углеродом на поверхности катализатора. Предшественником для образования соединений углерода на поверхности, скорее всего, служит этилен из реакционной смеси.

Важно отметить, что сопоставление активности изученных образцов для каждого образца проводилось с учетом нормировки масс-спектрометрических сигналов (см. рис. 5, б, г, е) на площадь поверхности серебра, которая доступна для реакционной смеси.

Полученные результаты позволяют связать наблюдаемые эффекты в изменении природы адсорбированных форм с размером частиц Ag. На мелких частицах серебра ($d_{cp} = 8$ нм) формируется преимущественно кислород с $E_{cb} = 530.6$ эВ, который может быть отнесен к формам $O_{э/ф}$ и $O_{в}$. На крупных частицах в реакционных условиях образуется кислород с $E_{cb} = 529.2$ эВ, который может быть отнесен к нуклеофильному состоянию $O_{нукл2}$,

а также форм $O_{\text{э/ф}}$ и $O_{\text{в}}$ с $E_{\text{св}} = 530.6$ эВ. Именно появление электрофильного кислорода определяет селективность серебра в реакции эпоксицирования этилена, что и объясняет размерные эффекты, описанные в ряде работ [40, 45–48].

Таким образом, впервые методом РФЭС *in situ* исследован размерный эффект в реакции окисления этилена на модельных Ag/ВОПГ-катализаторах. Показано, что природа размерного эффекта связана с изменением заселенности поверхности серебра нуклеофильными и электрофильными формами кислорода при переходе от наночастиц серебра с размерами менее 10 нм к массивному серебру. На мелких частицах серебра возможно образование только электрофильного и растворенного кислорода, которые не реагируют с молекулой этилена из газовой фазы, поэтому образования этиленоксида не происходит. Появление нуклеофильного кислорода на крупных частицах (40 нм) и на массивном серебре сопровождается образованием ионов Ag^+ , которые способны фиксировать этилен на поверхности серебра в виде π -комплекса. В момент термической диссоциации π -комплекса становится возможным присоединение электрофильного кислорода к молекуле этилена и образование молекулы этиленоксида – ключевого продукта реакции. Таким образом, нуклеофильный кислород, несмотря на свою активность в полном окислении этилена, оказывает положительное влияние, ускоряя адсорбцию этилена. Последнее необходимо для последующего образования этиленоксида через взаимодействие π -комплекса этилена с электрофильным кислородом.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, совместное применение таких поверхностно-чувствительных физических методов, как РФЭС и СЭМ, в изучении модельных планарных катализаторов позволило установить особенности протекания каталитических реакций разложения NO и окисления этилена на золотых и серебряных нанесенных металлических катализаторах соответственно. Так, использование РФЭС в режиме *in situ* позволило идентифицировать

несколько адсорбционных состояний, возникающих только при определенных давлениях реакционной среды над образцом и не регистрируемых в высоковакуумных условиях. В реакции разложения NO на золотых катализаторах это адсорбционные частицы $N_{\text{адс}}$ и $N_2O_{\text{адс}}$, которые, как мы полагаем, являются интермедиатами в маршрутах образования молекулярного азота (целевой продукт) и оксида азота (I) (нежелательный продукт). Это позволило изучить размерный эффект в реакции разложения NO и рекомендовать средний размер частиц золота в 4 нм как оптимальный для обеспечения максимальной селективности по молекулярному азоту. В реакции окисления этилена при давлениях *in situ* экспериментов в дополнение к хорошо известному нуклеофильному $O_{\text{адс}}$ состоянию адсорбированного кислорода обнаружено электрофильное состояние. Сравнение данных *in situ* РФЭС о составе адсорбционного слоя на поверхности серебряных образцов с масс-спектрометрическими данными по выходу этиленоксида (целевой продукт реакции) позволяет заключить, что именно электрофильный кислород принимает участие в маршруте эпоксицирования этилена в отличие от $O_{\text{нукл}}$, активного только в полном окислении C_2H_4 до CO_2 и H_2O .

Результаты модельных исследований могут быть использованы для синтеза нанесенных металлических катализаторов, оптимально обеспечивающих максимальную селективность по целевым продуктам и минимальный выход побочных продуктов в соответствии с принципами “зеленой химии”.

Работа выполнена при финансовой поддержке Фонда “Сколково” (Соглашение о предоставлении гранта российской образовательной организации от 28.11.2013 года № 1) и гранта Президента РФ для государственной поддержки ведущих научных школ РФ (НШ-5340.2014.3).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1 Anastas P. T., Warner J. C. Green Chemistry: Theory and Practice. NY: Oxford Univ. Press, 1998. P. 30.
- 2 Луни В. В., Тундо П., Локтева Е. С. Зеленая химия в России. М.: МГУ, 2004.
- 3 Knop-Gericke A., Kleimenov E., Havecker M., Blume R., Teschner D., Zafeirotos S., Schlögl R., Bukhtiyarov V. I., Kaichev V. V., Prosvirin I. P., Nizovskii A. I., Blum H.,

- Barinov A., Dudin P., Kiskinova M. // *Adv. Catal.* 2009. Vol. 52 P. 213–272.
- 4 Schubert M. M., Hackenberg S., Veen A. C. van, Muhler M., Plzak V., Behm R. J. // *J. Catal.* 2001. Vol. 197. P. 113–122.
- 5 Haruta M., Tsubota S., Kobayashi T., Kageyama H., Genet M. J., Delmon B. // *J. Catal.* 1993. Vol. 144 P. 175–192.
- 6 Cho A. // *Science.* 2003. Vol. 299. P. 1684–1685.
- 7 Бухтияров В. И. // *Усп. химии* 2007. Т. 76. С. 596–627.
- 8 Joyner R. W., Roberts M. W., Yates K. // *Surf. Sci.* 1979. Vol. 87. P. 501–509.
- 9 Bukhtiyarov V. I., Kaichev V. V., Prosvirin I. P. // *Top. Catal.* 2005. Vol. 32. P. 3–15.
- 10 Grass M. E., Karlsson P. G., Aksoy F., Lundqvist M., Wannberg B., Mun B. S., Hussain Z. and Liu Z. // *Rev. Sci. Instr.* 2010. Vol. 81. P. 053106.1–053106.7.
- 11 Анализ поверхности методом Оже- и рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии / Под ред. Д. Бриггса и М. П. Сиха. М.: Мир, 1987. С. 600.
- 12 Yeh J.-J. and Lindau I. // *At. Data Nucl. Data Tables.* 1985. Vol. 32. P. 1–155.
- 13 URL: <http://www.helmholtz-berlin.de/> (дата обращения: 15.10.2014)
- 14 Сверхвысоковакуумный СТМ GPI-300. Руководство пользователя. М.; 2000. Общее описание прибора. 15 с. Краткое техническое описание. 31 с. Вакуумный модуль. 18 с. Программное обеспечение. 41 с.
- 15 Horcas I., Fernandez R., Gomez-Rodriguez J. M., Colchero J., Gomez-Herrero J., Baro A. M. // *Rev. Sci. Instr.* 2007. Vol. 78. P. 013705–013713.
- 16 ALFA-IV ALLOY. Compendium of Physical, Mechanical, and Oxidation Properties. Allegheny Ludlum Corp., 1996.
- 17 Nartova A. V. and Kvon R. I. // *Chem. Sustain. Dev.* 2003. Vol. 1. P. 209–214.
- 18 Bukhtiyarov A. V., Nartova A. V., and Kvon R. I. // *Kinet. Catal.* 2011. Vol. 52, No. 5. P. 756–760.
- 19 Demidov D. V., Prosvirin I. P., Sorokin A. M., Bukhtiyarov V. I. // *Catal. Sci. Technol.* 2011. Vol. 1. P. 1432–1439.
- 20 Thompson D. T. // *Gold Bull.* 1999. Vol. 32, No. 1. P. 12–19.
- 21 Hayashi T., Tanaka K., Haruta M. // *J. Catal.* 1998. Vol. 178. P. 566–575.
- 22 Vinod C. P., Hans J. W. N. and Nieuwenhuys B. E. // *Appl. Catal. A.* 2005. Vol. 291. P. 93–97.
- 23 Bukhtiyarov A. V., Kvon R. I., Nartova A. V., Prosvirin I. P., Bukhtiyarov V. I. // *Surf. Sci.* 2012. Vol. 606. P. 559–553.
- 24 Bukhtiyarov A. V., Kvon R. I., Nartova A. V. and Bukhtiyarov V. I. // *Rus. Chem. Bull.* 2012. Vol. 6, No. 10. P. 1977–1984.
- 25 Ueda A., Haruta M. // *Gold Bull.* 1999. Vol. 32, No. 1. P. 3–11.
- 26 Van Santen R. A., Kuipers H. P. C. E. // *Adv. Catal.* 1987. Vol. 20. P. 265–321.
- 27 Nijhuis T. A., Makkee M., Moulijn J. A., Weckuysen B. M. // *Ing. Eng. Chem. Res.* 2006. Vol. 45. P. 3447–3459.
- 28 Monnier J. R. // *App. Catal. A: Gen.* 2001. Vol. 221. P. 73–91.
- 29 Ramnani S. P., Sabharwal S., Kumar J. V., Reddy K. H. P., Rao K. S. R., Prasad P. S. S. // *Catal. Commun.* 2008. Vol. 9. P. 756–761.
- 30 Carucci J. R. H., Arve K., Eränen K., Murzin D. Y., Salmi T. // *Catal. Today.* 2008. Vol. 133–135. P. 448–454.
- 31 Bron M., Teschner D., Knop-Gericke A., Steinhauer B., Scheybal A., Hövecker M., Wang D., Födisch R., Wootsch A., Schlögl R., Claus P. // *J. Catal.* 2005. Vol. 234. P. 37–47.
- 32 Mertens P. G. N., Cuypers F., Vandezande P., Ye X., Verpoort F., Vankelecom I. F. J., De Vos D. E. // *Appl. Catal. A: Gen.* 2007. Vol. 325. P. 130–139.
- 33 Gac W., Derylo-Marczewska A., Pasieczna-Patkowska S., Popivnyak N., Zukocinski G. // *J. Mol. Catal. A: Chem.* 2007. Vol. 268. P. 15–23.
- 34 Tang X., Chen J., Li Y., Li Y., Xu Y., Shen W. // *Chem. Eng. J.* 2006. Vol. 118. P. 119–125.
- 35 Yang Z., Li J., Yang X., Xie X., Wu Y. // *J. Mol. Catal. A: Chem.* 2005. Vol. 241. P. 15–22.
- 36 Dai W.-L., Cao Y., Ren L.-P., Yang X.-L., Xu J.-H., Li H.-X., He H.-Y., Fan K.-N. // *J. Catal.* 2004. Vol. 228. P. 80–91.
- 37 Waterhouse G. I. N., Bowmaker G. A., Metson J. B. // *Appl. Catal. A: Gen.* 2004. Vol. 266. P. 257–273.
- 38 Gang L., Anderson B. G., Van Grondelle J., Van Santen R. A. // *Appl. Catal. B: Environ.* 2003. Vol. 40. P. 101–110.
- 39 Seyedmonir S. R., Plischke J. K., Vannice M. A., Young H. W. // *J. Catal.* 1990. Vol. 123. P. 534–549.
- 40 Harriott P. // *J. Catal.* 1971. Vol. 21. P. 56–65.
- 41 Verykios X. E., Stein F. P., Coughlin R. W. // *J. Catal.* 1980. Vol. 66. P. 368–382.
- 42 Бальжинимаев Б. С. // *Кинетика и катализ.* 1999. Т. 40, № 6. С. 879–897.
- 43 Demidov D. V., Prosvirin I. P., Sorokin A. M., Rocha T., Knop-Gericke A., Bukhtiyarov V. I. // *Kinet. Catal.* 2011. Vol. 52. P. 855–861.
- 44 Rocha T. C. R., Oestereich A., Demidov D. V., Hävecker M., Zafeiratos S., Weinberg G., Bukhtiyarov V. I., Knop-Gericke A. and Schlögl R. // *PCCP.* 2012. Vol. 14. P. 4554–4564.
- 45 Goncharova S. N., Paukshtis E. A., Bal'zhinimaev B. S. // *Appl. Catal. A: Gen.* 1995. Vol. 126. P. 67–84.
- 46 Tsybulya S. V., Kryukova G. N., Goncharova S. N., Shmakov A. N., Bal'zhinimaev B. S. // *J. Catal.* 1995. Vol. 154. P. 194–200.
- 47 Bulushev D. A., Paukshtis E. A., Nogin Y. N., Bal'zhinimaev B. S. // *Appl. Catal. A: Gen.* 1995. Vol. 123. P. 301–322.
- 48 Bukhtiyarov V. I., Prosvirin I. P., Kvon R. I., Goncharova S. N., Bal'zhinimaev B. S. // *J. Chem. Soc., Faraday Trans.* 1997. Vol. 93. P. 2323–2329.