

УДК 544.023.2+544.022.3+542.943+544.72+546.55

**ИССЛЕДОВАНИЕ НАНОСТРУКТУРИРОВАННЫХ ПЛЕНОК ОКСИДА МЕДИ CuO  
МЕТОДАМИ РФЭС, УФЭС И СТМ**© 2008 А.И. Стадниченко<sup>1</sup>, А.М. Сорокин<sup>1</sup>, А.И. Боронин<sup>1,2\*</sup><sup>1</sup>Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН, Новосибирск<sup>2</sup>Новосибирский государственный университет, Новосибирск

Статья поступила 8 июня 2007 г.

Методом низкотемпературного окисления металлической меди в плазме кислорода получена оксидная пленка состава  $Cu_1O_{1,7}$ , содержащая значительное количество сверхстехиометрического кислорода. Исследование методом СТМ структуры полученной оксидной пленки показало формирование нанокристаллитов оксида меди плоской структуры с размерами  $\sim 10$  нм с упаковкой частиц параллельно поверхности исходного металла. Метод РФЭС позволил установить, что спектральные характеристики линий  $Cu2p$  и  $O1s$  указывают на образование частиц с решеткой оксида меди  $CuO$  ( $E_{св}(Cu2p_{3/2}) = 933,3$  эВ и наличие shake-up сателлита,  $E_{св}(O1s) = 529,3$  эВ). Дополнительный сверхстехиометрический кислород локализуется в межблочном пространстве в местах контакта наночастиц и характеризуется состоянием с энергией связи  $E_{св}(O1s) = 531,2$  эВ. Установлено, что вследствие наноструктурирования пленок при низкотемпературном плазменном окислении полученный оксид меди обладает существенно более низкой термической стабильностью по сравнению с обычным кристаллическим оксидом  $CuO$ .

**Ключевые слова:** оксид меди, кислород, поверхность, РФЭС, УФЭС, СТМ, плазма, наночастица, оксидная пленка.

**ВВЕДЕНИЕ**

Медь-оксидные катализаторы в течение длительного времени широко применяются в различных каталитических процессах, но наибольшее применение получили катализаторы, используемые в окислительном катализе [ 1, 2 ]. В частности, катализаторы, имеющие в своем составе оксид меди  $CuO$  в качестве активного компонента, являются одними из наиболее перспективных для дожигания  $CO$  при получении сверхчистого водорода для топливных элементов [ 3 ]. Для этого процесса важными являются не только высокие активность и селективность катализатора, но также высокая активность при относительно низких температурах  $< 400$ — $500$  К. Как правило, оксид меди, как активный компонент, наносится на носители для максимального диспергирования, при этом наночастицы оксида меди модифицируются при взаимодействии с носителем или промоторами типа  $SeO_2$ ,  $ZrO_2$ , что в совокупности приводит к сильному каталитическому эффекту низкотемпературного окисления  $CO$ . Считается, что низкотемпературное окисление возможно только при диспергировании активных компонентов на носители. Однако в недавно опубликованной работе Пилая и Диви [ 4 ] была показана чрезвычайно высокая каталитическая активность нанопорошков оксида меди  $CuO$  без их какой-либо модификации промоторами или нанесения на носители. В этой работе порошки были получены разложением гидроксида меди контролируемым образом. В этом же направлении опубликованы работы [ 5, 6 ], продемонстрировавшие эффект резкого увеличения реакционной способности решеточного кислорода  $CuO$  за счет формы и размера наночастиц оксида меди. В этих ра-

\* E-mail: boronin@catalysis.ru

ботах авторы обсуждают, что размер и геометрическая форма наночастиц оксида меди напрямую должна быть связана с состоянием решеточного или адсорбированного кислорода, проявляющего высокую реакционную способность при низких температурах. К сожалению, в цитированных работах устанавливается только кинетический эффект и не представлены данные о состоянии и природе связи реакционноспособного кислорода в наноразмерных структурах CuO.

В связи с этим приобретают особую значимость исследования уникальных каталитических свойств наноразмерных частиц оксида меди во взаимосвязи с их электронной и геометрической структурой, а также состоянием решеточного и адсорбированного кислорода. В этом отношении наиболее информативными методами являются методы фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС, УФЭС) и метод сканирующей туннельной микроскопии (СТМ). Так как применение этих методов требует высоковакуумных условий, то необходимо получение наноструктурированных образцов непосредственно в вакуумных камерах приборов. В качестве такого метода нами применен метод воздействия на поверхность поликристаллической меди активированного кислорода, возбуждаемого радиочастотным разрядом. Применение этого метода возможно при низких температурах, что позволяет получать метастабильные наноструктурированные объекты, в отличие от методов, связанных с высокотемпературной прокалкой [ 7, 8 ].

В данной работе с применением методов РФЭС, УФЭС и СТМ нами исследованы электронные состояния меди и кислорода, а также структура поверхности поликристаллической медной фольги после различных термических и плазменных воздействий кислородом.

#### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Эксперименты проводили на фотоэлектронном спектрометре "VG ESCALAB HP" производства фирмы VG Scientific (Thermolectron, Великобритания). Вакуумная система прибора включает в себя камеру анализатора и камеру подготовки. Величина остаточного давления фоновых газов в ходе экспериментов не превышала  $1 \times 10^{-9}$  мбар. В камере подготовки проводили очистку и обработку образцов газами и активированным кислородом. Очистку поверхности образцов проводили при помощи последовательных циклов аргонового травления и отжига образцов при 1000 К. Чистоту использованных в ходе экспериментов газов контролировали с помощью масс-спектрометра. В качестве образцов была использована медная поликристаллическая фольга чистотой 99,99 % толщиной 20 мкм. В ходе проведения экспериментов на поверхности образцов не было обнаружено примесей на уровне чувствительности метода РФЭС. Образцы размером 8×23 мм закрепляли на держателе при помощи точечной сварки. Держатель специальной конструкции обеспечивал возможность контролируемого нагрева образцов до 1100 К с точностью до 1 К. Образцы нагревали с помощью тока, пропускаемого через образец. Температуру измеряли с помощью Pt—Pt/Rh термодпары. Управляли температурой образца с помощью терморегулятора, соединенного с компьютером IBM PC.

Для возбуждения фотоэлектронов использовали первичное излучение линий  $AlK_{\alpha}$  ( $h\nu = 1486,6$  эВ) и He II ( $h\nu = 40,8$  эВ). Спектрометр был откалиброван по линиям Au4f с  $E_{св} = 84,0$  эВ и  $Cu2p_{3/2}$  с  $E_{св} = 932,6$  эВ [ 9 ]. Окисление меди проводилось как в атмосфере чистого кислорода термическим образом, так и в радиочастотной плазме (ВЧ разряд). Термическое окисление проводилось при 620 К и  $P(O_2) = 500$  Па в течение 2—4 ч. Радиочастотная активация  $O_2$  проводилась при 300 К, амплитуду возбуждающего излучения варьировали в пределах 600—800 В, диапазон частот 7—12 МГц, держатель с образцом заземляли, давление кислорода устанавливали в пределах 10—30 Па, время плазменной обработки меняли от 1—10 мин.

Исследование термической стабильности оксидных пленок меди было проведено методом РФЭС в режиме спектрокинетического варианта (метод динамической фотоэлектронной спектроскопии (DXPS)). В этом варианте используется запись интенсивности на максимуме линии (в данном случае  $O1s$ ) от времени с нормировкой либо на основную линию субстрата, либо на район фона.

СТМ изображения всех образцов были получены на высоковакуумном сканирующем туннельном микроскопе GPI-300.02 (разработки ИОФ РАН, Москва) при комнатной температуре

и давлении остаточных газов в камере микроскопа  $\sim 10^{-7}$  Торр. Зона анализа составляла поле размером  $1 \times 1$  мм примерно в центре каждого образца, и ее точное положение определялось геометрическими особенностями применяемой иглы (использовались платиновые иглы диаметром 0,02 мм и длиной  $6 \div 10$  мм). Изображения регистрировали в режиме постоянно-токовой топографии в диапазоне значений туннельного тока  $I_T = 0,2407$  нА и напряжении туннельного промежутка  $U_T = -5004 \div 2500$  мВ. Для каждого образца было получено  $50 \div 70$  изображений при двух размерах поля сканирования: 1 мкм и 100 нм (шаг сканирования: 20 и 2 Å соответственно).

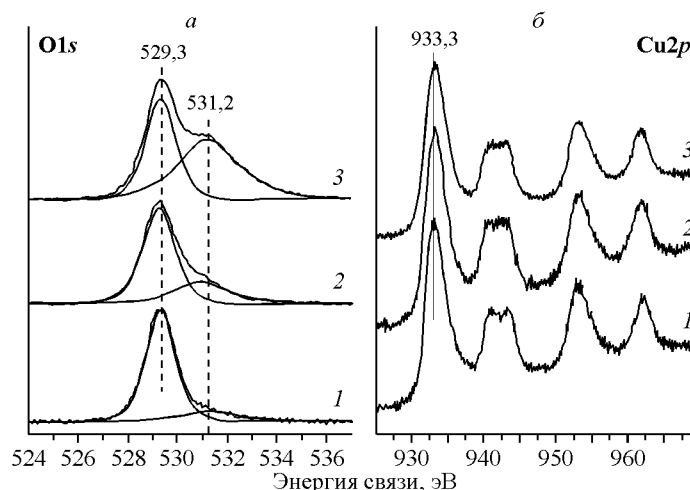
### РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

**Исследование остовных уровней.** Использование стандартного способа окисления поверхности меди молекулярным кислородом при повышенных температурах позволило через 1 ч воздействия сформировать слой оксида меди  $\text{Cu}_2\text{O}$  толщиной более  $100 \text{ \AA}$ , что определялось по изменению интенсивностей фотоэлектронных и Оже-линий. При дальнейшем воздействии кислорода в течение 2—4 ч происходило значительно более медленное формирование оксида меди  $\text{CuO}$ . Непосредственно определение состояния меди в виде  $\text{Cu}(0)$ ,  $\text{Cu}(1+)$ ,  $\text{Cu}(2+)$  производили по линиям  $\text{Cu}2p$ ,  $\text{O}1s$  и  $\text{Cu-LMM}$ . Следует отметить, что на самых начальных этапах формирования оксида меди(II) частицы  $\text{CuO}$  были неустойчивы к воздействию рентгеновского излучения. Даже после незначительного времени воздействия рентгеновского излучения (20 мин) происходило полное разложение оксида меди(II) в оксид меди(I). В дальнейшем, при формировании толстого слоя пленки оксида меди  $\text{CuO}$ , этот слой был индифферентен к воздействию рентгеновского излучения. В данных экспериментах воздействие рентгеновского излучения в течение 4—5 ч не приводило к восстановлению оксида меди. Таким образом, обсуждаемая в литературе неустойчивость  $\text{CuO}$  при воздействии рентгеновского излучения, скорее всего, относится к кластерам малых размеров, а крупные частицы  $\text{CuO}$  достаточно устойчивы к воздействию излучения.

При термическом способе окисления формируется оксид меди  $\text{CuO}$ , характеризующийся одним состоянием меди (дублет  $\text{Cu}2p_{3/2-1/2}$  с расщеплением 19,9 эВ,  $E_{\text{св}}(\text{Cu}2p_{3/2}) = 933,3$  эВ) и практически одним состоянием кислорода  $E_{\text{св}}(\text{O}1s) = 529,3$  эВ (рис. 1, а, б, кр. 1). В спектре  $\text{Cu}2p$  присутствует характерный для состояния  $\text{Cu}^{2+}$  "shake-up" сателлит, отстоящий на  $\sim 9$  эВ от основного пика ( $E_{\text{св}} \sim 942$  эВ и  $\sim 962$  эВ для компонент  $\text{Cu}2p_{3/2}$  и  $\text{Cu}2p_{1/2}$  соответственно). В спектре  $\text{O}1s$  кроме основного пика наблюдается небольшое плечо со стороны больших энергий связи. Представленные на рис. 1 спектры  $\text{Cu}2p$  и  $\text{O}1s$  являются типичными для образцов оксида  $\text{CuO}$  и хорошо совпадают с литературными данными [10, 11].

Метод активации кислорода высокочастотным разрядом в газовой фазе  $\text{O}_2$  успешно применяется для окисления металлов [7, 8, 12] и позволяет проводить интенсивное окисление поверхности при комнатной температуре и при существенно более низких давлениях кислорода.

Рис. 1. Спектры  $\text{O}1s$  с их разложением на компоненты (а) и спектры  $\text{Cu}2p$  (б) поверхности оксидных пленок меди, полученных окислением медной фольги в атмосфере кислорода  $P(\text{O}_2) = 500$  Па,  $T = 620$  К,  $t = 4$  ч (кривая 1) и окислением в кислороде, активированном высокочастотным разрядом при  $T = 300$  К,  $t = 10$  мин (кривая 2) и  $t = 30$  мин (кривая 3)



Так, в наших экспериментах уже через 5 мин воздействия активированным кислородом при 300 К образуется слой оксида CuO, толщина которого превышает 100 Å. Получение промежуточного оксида меди(I) при данном способе окисления практически невозможно, так как процесс окисления идет слишком быстро и остановить процесс на стадии образования Cu<sub>2</sub>O трудно. Получить оксид Cu<sub>2</sub>O удастся только при помощи термического разложения CuO в Cu<sub>2</sub>O или при воздействии активированным кислородом при повышенной температуре образца, большей, чем температура перехода Cu(II) в Cu(I) ( $T > 800$  К).

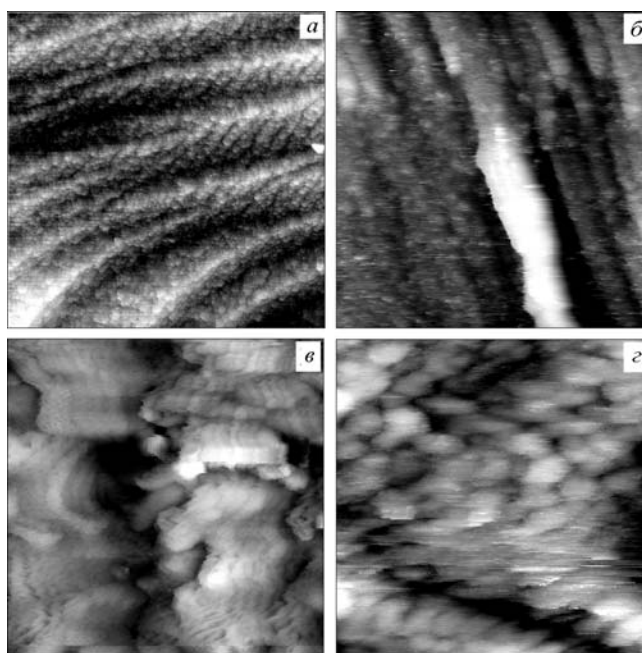
В случае окисления молекулярным кислородом при температуре  $T > 620$  К толщина оксидного слоя на поверхности фольги может быть весьма существенной. При образовании CuO наблюдалось почернение поверхности фольги, что говорит о формировании оксидного слоя толщиной не менее 1 мкм. В случае окисления в ВЧ разряде цвет фольги не изменялся, свидетельствуя о формировании достаточно тонкого слоя оксида. Однако сопоставление спектров Cu2p, полученных от толстых и тонких оксидных пленок, показывает (см. рис. 1, б, кр. 1, 2), что в обоих случаях спектры практически идентичны, т.е. в обоих случаях медь находится в состоянии (2+), а толщина оксида, получаемого при воздействии ВЧ разряда, не менее 100 Å.

В спектрах O1s, полученных от двух типов оксида меди, наблюдается существенно более значительное различие (см. рис. 1, а). При окислении активированным кислородом в спектре O1s присутствует основная компонента, соответствующая кислороду в составе оксида CuO, характеризующая энергией связи  $E_{cb}(O1s) = 529,3$  эВ, а также наблюдается вторая компонента в виде хорошо выраженного плеча с энергией связи  $E_{cb}(O1s) = 531,2$  эВ. Отметим, что незначительная по интенсивности данная компонента наблюдалась также в случае оксида CuO, полученного термическим окислением в O<sub>2</sub> (см. рис. 1, а, кр. 1) Однако в случае окисления в высокочастотном разряде вклад данной компоненты существенно увеличивается (см. рис. 1, а, кр. 2, 3). При увеличении времени воздействия активированным кислородом происходит увеличение вклада компоненты с большей  $E_{cb}(O1s)$ . Количественные расчеты показывают, что при стандартном термическом окислении стехиометрия полученной оксидной пленки меди составляет Cu:O = 1:1, то в случае окисления в высокочастотном разряде в течение 5 мин соотношение Cu:O составляет уже 1:1,3. Если взять в расчет стехиометрии только компоненту кислорода с  $E_{cb}(O1s) = 529,3$  эВ, то полученное соотношение медь-кислород будет близко к 1, то есть практически стехиометрия оксида CuO сохраняется. При увеличении времени воздействия активированным кислородом до 30 мин вклад компоненты с энергией связи  $E_{cb}(O1s) = 531,3$  эВ возрастает до ~50 % и выше от суммарного количества решеточного кислорода CuO с  $E_{cb}(O1s) = 529,3$  эВ (см. рис. 1, а, кр. 3), так что расчет стехиометрии приводит к составу Cu<sub>1</sub>O<sub>1,7</sub>.

Повышенное значение энергии связи второй компоненты по сравнению с энергией связи кислорода в составе CuO означает уменьшение эффективного отрицательного заряда на атоме кислорода и образование более ковалентных связей. Образование более ковалентных связей кислорода, находящегося вне структуры решетки CuO, может быть объяснено по аналогии с данными для серебра, при окислении которого в высокочастотном разряде образуются квазимолекулярные или ассоциативные формы кислорода типа пероксидных или озонидных [7, 13—15]. В данном случае химический сдвиг уровня O1s составляет 1,9—2,0 эВ, что вполне может быть описано в рамках диссоциативности—молекулярности кислорода, находящегося в решетке CuO и межблочном пространстве соответственно.

Отсутствие в фотоэлектронных спектрах каких-либо примесей позволяет связать образующиеся сверхстехиометрические количества кислорода только с оксидом меди. Отсутствие значительных изменений в спектрах Cu2p в зависимости от времени окислительной обработки показывает, что медь сохраняет степень окисления 2+ и в целом структуру оксида CuO. Таким образом, сверхстехиометрический кислород связать непосредственно со структурой решетки CuO не представляется возможным. Такое сильное превышение стехиометрии O/Cu в пленках, полученных в высокочастотном разряде, скорее всего, можно было бы объяснить морфологическими особенностями данных пленок.

Рис. 2. СТМ изображения поверхностей чистой медной фольги (*a* —  $1 \times 1 \text{ мкм}^2$ ,  $I_t = 0,3 \text{ нА}$ ,  $U_s = 1000 \text{ мВ}$ ; *б* —  $100 \times 100 \text{ нм}$ ,  $I_t = 0,3 \text{ нА}$ ,  $U_s = 1000 \text{ мВ}$ ) и оксида меди, полученного окислением поликристаллической медной фольги в кислороде, активированном высокочастотным разрядом при  $T = 300 \text{ К}$ ,  $t = 30 \text{ мин}$  (*в* —  $1 \times 1 \text{ мкм}$ ,  $I_t = 0,5 \text{ нА}$ ,  $U_s = 1000 \text{ мВ}$ ; *г* —  $100 \times 100 \text{ нм}^2$ ,  $I_t = 0,5 \text{ нА}$ ,  $U_s = 1000 \text{ мВ}$ ). Изображения *в* и *г* соответствуют спектрам 3 на рис. 1)



#### ИССЛЕДОВАНИЕ МЕТОДОМ СТМ

С целью выявления морфологических особенностей полученных пленок нами были проведены эксперименты *ex situ* с помощью метода СТМ. Обработанную в высокочастотном разряде кислорода фольгу меди переносили через атмосферу в вакуумную камеру сканирующего туннельного микроскопа в течение не более 10 мин. Предварительная проверка на одном из образцов показала, что кратковременное воздействие атмосферы на окисленную фольгу меди не приводит к каким-либо заметным изменениям спектров РФЭС. В связи с этим мы полагаем, что эксперименты *ex situ* с помощью метода СТМ в данном случае являются достаточно адекватными с точки зрения надежности получаемых результатов.

Проведенные СТМ исследования поверхности образцов меди после наиболее интенсивного окисления в кислороде, активированном высокочастотным разрядом, показали, что по сравнению с поверхностью чистой меди (рис. 2, *a*, *б*), оксидная пленка характеризуется сильной шероховатостью (см. рис. 2, *в*, *г*): видно, что слой оксида меди состоит из отдельных частиц размерами  $\sim 10\text{--}20 \text{ нм}$  и их конгломератов. Мы полагаем, что наблюдаемые частицы имеют состав оксида  $\text{CuO}$ . Полученные СТМ изображения позволяют предположить, что в процессе плазменного воздействия в кислородной атмосфере образование оксидных наночастиц сопровождается интенсивным массопереносом атомов и ионов меди, приводящим к интенсивному взрывлению поверхности. При этом дополнительный кислород (состояние с  $E_{\text{св}} = 531,3 \text{ эВ}$ ) может быть локализован в морфологических неоднородностях типа межблочных и межкристаллитных границ пленки  $\text{CuO}$ .

Кроме того, СТМ изображения поверхности обработанной меди показывают наличие ступенчатых (возможно, слоистых) структур (см. рис. 2, *в*). Мы полагаем, что они образовались в результате окисления выходящих на поверхность микрокристаллитов. Сравнение этих изображений с результатами исследования поверхности исходной меди позволяет предположить различную скорость протекания реакции окисления на разных гранях поверхности кристаллов.

#### ИССЛЕДОВАНИЕ ВАЛЕНТНОЙ ЗОНЫ

Для проверки высказанного выше предположения было проведено исследование методом УФЭС (рис. 3). Из рис. 3 видно, что спектр валентной зоны образца  $\text{CuO}$ , полученного методом термического окисления, характеризуется зонами с  $E_{\text{св}} = \sim 3,0, 6,0, 9,0, 12,5 \text{ эВ}$ , а также зоной, прилегающей к уровню Ферми. Представленный на рис. 4 спектр (кр. 1) аналогичен спектрам,

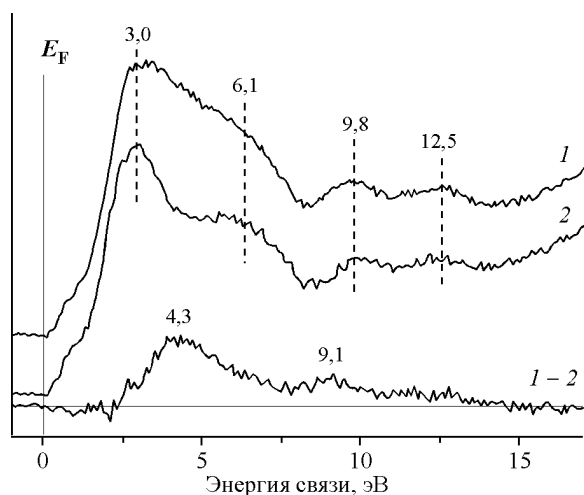


Рис. 3. УФЭ спектры валентной зоны (излучение HeII,  $h\nu = 40,8$  эВ) оксидных пленок, полученных окислением медной фольги в кислороде, активированном высокочастотным разрядом при  $T = 300$  К,  $t = 10$  мин (кривая 1) и окислением в атмосфере кислорода при  $P(\text{O}_2) = 500$  Па,  $T = 620$  К,  $t = 4$  ч (кривая 2). Кривая 3 — разностный спектр кривых 1 и 2.

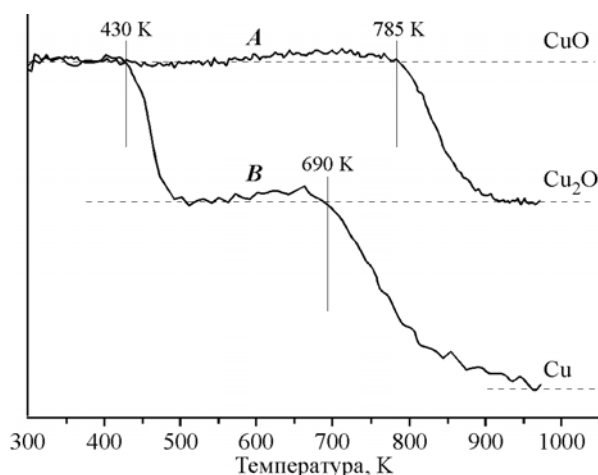


Рис. 4. Изменение количества кислорода в зависимости от температуры при прогреве оксидных пленок, полученных окислением в атмосфере кислорода при  $P(\text{O}_2) = 500$  Па,  $T = 620$  К (кривая A) и окислением в кислороде, активированном высокочастотным разрядом при  $P(\text{O}_2) = 20$  Па,  $T = 300$  К (кривая B). Кривые получены с применением РФЭС в динамическом режиме по изменению интенсивности сигнала O1s, нормированной на спектральный фон

приведенным в литературе [10, 11]. В случае высокочастотного окисления наблюдается уширение и существенное размытие существующих зон, особенно в области 0—8 эВ. Разностный спектр, представленный на рис. 3 позволяет оценить различие в структуре валентной зоны оксидов, полученных двумя разными способами. Несмотря на четко выделяемые в разностном спектре две основные зоны с максимумами плотности на 4,3 и 9,1 эВ, следует отметить, что прирост интенсивности в виде слабоинтенсивных пиков наблюдается практически во всем диапазоне валентной зоны — от 2,5 до 13 эВ. Очевидно, что структура разностного спектра 1, 2 на рис. 3 напрямую связана с наличием в пленках CuO достаточно больших количеств дополнительного кислорода. При этом, основываясь на результатах работы [10], следует сказать, что образование зон в диапазоне до 12 эВ имеет смешанный  $\text{O}2p$ — $\text{Cu}3d$ -характер, поэтому образование дополнительного (межслоевого, межблочного) кислорода с  $E_{\text{св}}(\text{O}1s) = 531,2$  эВ связано со взаимодействием с катионами меди, т.е. координация атомов кислорода, локализованных в межблочном пространстве, с решеткой CuO осуществляется через катионы меди. Что касается того, что состояние кислорода может быть в димеризованной (квазимолекулярной) форме, то прямых указаний на это в спектрах УФЭС нет. Так, ни спектр валентной зоны пленки CuO (см. рис. 3, кр. 2), ни разностный спектр (см. рис. 3, кр. 3) не содержат пиков в диапазоне 13—20 эВ, существование которых указывало бы на молекулярное состояние кислорода, локализованного в интерфейсных слоях. Таким образом, спектры УФЭС показывают, что дополнительный кислород формирует новые зоны в структуре валентной зоны CuO. Это позволяет предположить, что дополнительный кислород встраивается в структуру оксида CuO по поверхности контакта наночастиц CuO. Возможно, что образование широкой зоны в области валентных электронов указывает на образование единой структуры, включающей в себя как оксид меди CuO, так и дополнительный кислород с делокализацией валентных электронов по всей частице.

#### ИССЛЕДОВАНИЕ ТЕРМИЧЕСКОЙ СТАБИЛЬНОСТИ

На рис. 4 приведены результаты экспериментов по исследованию термической стабильности пленок оксида меди, полученных термическим прогревом фольги в кислороде и с помощью

высокочастотной активации. Эти результаты показывают, что пленка оксида меди, полученная с помощью ВЧ активации, обладает существенно более низкой термической стабильностью, чем оксид меди, полученный классическим способом. Из рис. 4 видно, что разложение наноструктурированного  $\text{CuO}$  начинается уже при 430 К (кр. А), в то время как кристаллический оксид меди, полученный химическим окислением, начинает разлагаться только при 785 К (кр. В). Более того, образующийся в ходе термического разложения  $\text{Cu}_2\text{O}$  также обладает различной термической стабильностью. В случае оксида, полученного высокочастотным разрядом, разложение  $\text{Cu}_2\text{O}$  наблюдалось уже при 690 К (кр. В), а при 1000 К на поверхности не наблюдается никаких окисленных состояний меди. С другой стороны, оксид  $\text{Cu}_2\text{O}$ , полученный разложением кристаллического оксида  $\text{CuO}$ , не разлагается даже при 1000 К. Эти данные в совокупности с результатами, полученными методами РФЭС и СТМ, демонстрируют сильную зависимость свойств кислорода от степени диспергирования оксидов меди  $\text{CuO}$  и  $\text{Cu}_2\text{O}$  и их граничного (контактного) взаимодействия. Именно вследствие образования наноструктурированной системы термическая стабильность оксидов снижена, однако появление сверхстехиометрического кислорода, вполне вероятно, может привести новые каталитические свойства, и не исключено, что полученный наноструктурированный оксид меди, обладающий более низкой термостабильностью, будет проявлять высокую активность в низкотемпературном катализе окисления СО.

#### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, в настоящей работе окислением поликристаллической фольги меди кислородом, активированным высокочастотным разрядом, получен оксид меди состава  $\text{Cu}_1\text{O}_{1,7}$ , содержащий значительное количество сверхстехиометрического кислорода. Исследование структуры полученной оксидной пленки при помощи метода СТМ показало формирование нанокристаллитов оксида меди  $\text{CuO}$  слоистой структуры с размерами  $\sim 10$  нм. Несмотря на высокую шероховатость поверхности, ориентация кристаллитов относительно друг друга постоянна — частицы пакуются параллельными плоскостями друг к другу и параллельно поверхности исходного металла. Метод РФЭС указывает на образование частиц с решеткой оксида меди  $\text{CuO}$  ( $E_{\text{св}}(\text{Cu}2p_{3/2}) = 933,3$  эВ, shake-up сателлит,  $E_{\text{св}}(\text{O}1s) = 529,3$  эВ). Дополнительный сверхстехиометрический кислород локализуется в межблочном пространстве в местах контакта наночастиц и характеризуется состоянием с  $E_{\text{св}}(\text{O}1s) = 531,2$  эВ. Появление сверхстехиометрического кислорода в наноструктурированном оксиде меди приводит к сдвигу электронной плотности в валентной зоне в сторону больших энергий связи, свидетельствуя об усилении ковалентного характера связи атомов кислорода этого типа с поверхностью оксидных наночастиц. Установлено, что вследствие наноструктурирования пленок при низкотемпературном плазменном окислении полученный оксид меди обладает существенно более низкой термической стабильностью по сравнению с обычным кристаллическим оксидом  $\text{CuO}$ .

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Liu W., Stephanopoulos F.M. // J. Catal. – 1997. – **153**, N 2. – P. 304 – 316.
2. Boccuzzi F., Chiorino A., Manzoli M. et al. // Catal. Today. – 2002. – **75**. – P. 169 – 175.
3. Wang S.-P., Wang X.-Y., Zheng X.-C. et al. // React. Kinet. Catal. Lett. – 2006. – **89**, N 1. – P. 37 – 44.
4. Pillai U.R., Deevi S. // Appl. Catal. B: Environmental. – 2006. – **64**. – P. 146 – 151.
5. Ta-Jen Huang and De-Hao Tsai. // Catal. Lett. – 2003. – **87**, N 3-4. – P. 173 – 178.
6. Zhou K., Wang R., Xu B., Li Y. // Nanotechnol. – 2006. – **17**. – P. 3939 – 3943.
7. Boronin A.I., Koscheev S.V., Murzakhmeyov K.T. et al. // Appl. Surf. Sci. – 2000. – **165**, N 1. – P. 9 – 14.
8. Koslowski B., Boyen H.-G., Wilderotter C. et al. // Surf. Sci. – 2001. – **475**, N 1-3. – P. 1 – 10.
9. Анализ поверхности методами Оже и рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии. / Ред. Д. Бриггса, М. Сиха – М.: Мир. – 1987.
10. Ghijsen J., Tjeng L.H., van Elp J. et al. // Phys. Rev. B. – 1988. – **38**, N16. – P. 11322 – 11330.
11. Mariot J.-M., Barnole V., Hague C.F. et al. // Z. Phys. B. – Condensed Matter. – 1989. – **75**. – P. 1 – 9.
12. Linsmeier C., Wanner J. // Surf. Sci. – 2000. – **454**. – P. – 305 – 309.
13. Боронин А.И., Авдеев В.И., Коцеев С.В. и др. // Кинетика и катализ. – 1999. – **40**, № 5. – С. 721 – 741.
14. Zhidomirov G.M., Avdeev V.I., Boronin A.I. Molecular Mechanism of Ethylene Epoxidation on Silver: State of the Problem and Theoretical Approaches. // Computational Materials Science, Eds. C.R.A. Catlow and E.A. Kotomin. NATO Science Series III: Computer and Systems Science. – 2003. – **187**. – P. 334 – 355.
15. Avdeev V.I., Zhidomirov G.M. // Surf. Sci. – 2001. – **492**, N 1-2. – P. 137 – 151.