

## Titlul Fazei: Sinteza de nanoparticule încărcate pe suprafețe feroelectrice și studiul *in situ* al reactivității acestor suprafețe.

**Obiective:** Se urmărește sinteza de nanoparticule din metale nobile cu proprietăți catalitice, pe suprafețe feroelectrice și caracterizarea lor complexă, inclusiv în raport cu chimismul specific acestora

**Rezultate estimate inițial:** Obținerea de probe feroelectrice cu suprafață curată, caracterizarea lor compozițională și din punct de vedere al stării de polarizare prin spectroscopie de fotoelectroni (XPS, UPS), structural, prin difracție de electroni (LEED, RHEED), depunerea de metale nobile cu proprietăți catalitice, caracterizarea stării de încărcare prin XPS și UPS și studiul *in situ* al adsorbției și desorbției de molecule simple pe aceste suprafețe, prin spectroscopie de fotoelectroni cuplată cu spectrometrie de masă.

**Rezultate obținute (scurtă descriere a celor mai importante rezultate, cu 1-2 imagini/grafice de impact care susțin rezultatele):**

Reacțiile de suprafață care implică monoxidul de carbon sunt de mare interes, din cauza nocivității acestei molecule, a necesității de a o elimina din gazele de eșapament sau de a o transforma în combustibili prin sinteza Fischer-Tropsch sau prin metanare [1]. Materialele feroelectrice, a căror polarizare poate fi schimbată cu ușurință de parametri externi (câmpuri electrice, tensiune sau temperatură), oferă capacitatea de a modula energiile de adsorbție sau de desorbție [2,3]. Activitatea chimică și catalitică a suprafețelor feroelectrice este cercetată în mod activ de aproape două decenii [4,5]. Catalizatorii „tradiționali” pentru reacțiile legate de CO sunt metalele nobile (Pd, Pt), datorită, în principal, transferului de sarcină complex (donare de la electronii  $\sigma$  la metal, retro-donare a electronilor  $d$  din

metal în orbitalii antibonding  $\pi^*$ ) care apare atunci când CO este adsorbit pe ele [6]. O alegere naturală este combinarea metalelor nobile cu suprafețele feroelectrice, ceea ce s-a făcut în acest studiu. Au-ul este depus pe suprafețe de zirconat de plumb (Pb(Zr,Ti)O<sub>3</sub>(001)), cu polarizare spre interior, atomic curate, apoi experimentele de adsorbție și desorbție a monoxidului de carbon sunt investigate *in situ* prin spectroscopie de fotoelectroni folosind radiația de sincrotron (fig. 1). Pb(Zr,Ti)O<sub>3</sub>(001) este preparat prin depuneri laser pulsate pe un monocristal de titanat de stronțiu. Primul pas, pentru a obține rezultate optime, este obținerea

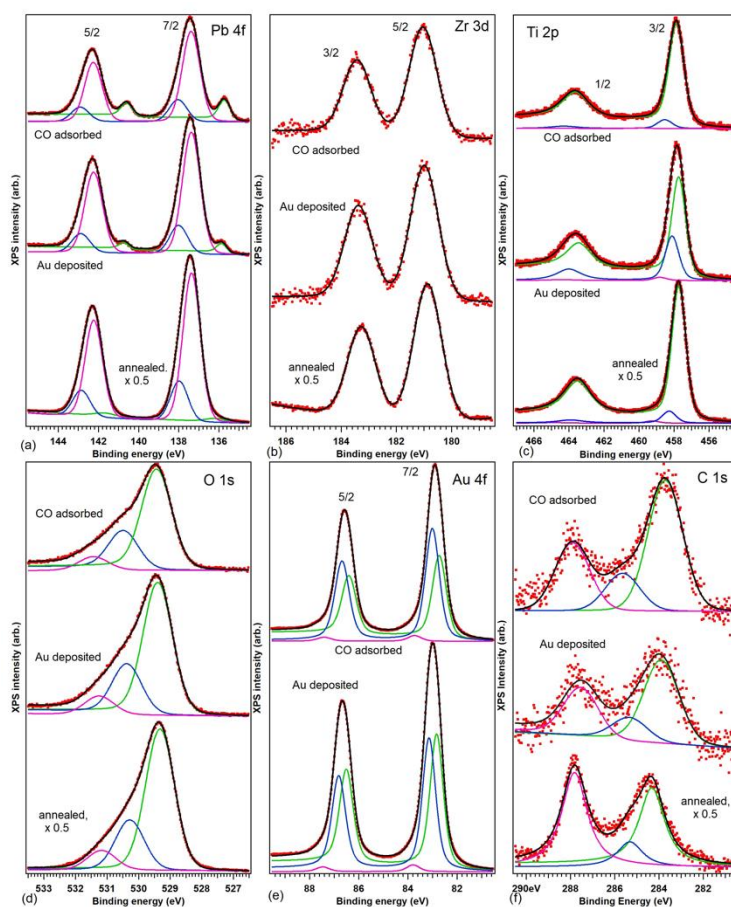


Fig. 1 Spectre XPS obținute folosind radiația de sincrotron după depunerea a 1 nm Au și după dozarea a 45.000 Langmuir de CO pe heterosuprafață: (a) Pb 4f, (b) Zr 3d, (c) Ti 2p, (d) O 1s, (e) Au 4f, (f) C 1s.

suprafețelor atomic curate. Microscopia de forță atomică și spectroscopia de fotoelectroni cu rezoluție înaltă sunt în concordanță privind formarea nanoparticulelor de dimensiunea 50-100 nm, iar nivelul profund al Au-lui indică o stare de încărcare negativă. În cazul unui experiment similar efectuat pe ziro-titanat de plumb feroelectric cu o stare de polarizare similară și fără Au depus, s-a aratat că acoperirea de saturație după expunerea la monoxid de carbon crește cu 68 % și aproape tot carbonul adițional este găsit fiind într-o stare de oxidare. Experimentele de desorbție, urmărite in situ prin spectroscopie de fotoelectroni, sunt investigate in functie de temperatura. Se pare ca adsorbția de carbon neutru este strict legată de starea de polarizare a filmului feroelectric, în timp ce carbonul găsit sub forma de CO este atribuit adsorbției pe nanoparticulele metalice. XPS-ul, prin capacitatea sa de a discrimina între diferitele stări ionice sau de legătură ale atomilor sau moleculelor de suprafață [7,8] combinată cu capacitatea de a obține curbura benzilor de suprafață și de a evalua local stările de polarizare [9–14] este instrumentul ideal pentru aceste investigații.

Tabelul 1. Raporturi de intensitate atomică obținute din niveluri profunde reprezentate în Figura 1, după normalizarea cu intensitatea fascicului și secțiunile transversale de fotoemisie atomice.

Probă	Raport atomic	Pb/(Zr + Ti)	Zr/(Zr + Ti)	O/(Zr + Ti)	Au/Pb	C/Pb
PZT(001) tratat termic		2.58	0.200	3.56	-	0.254
1 nm Au depus		1.52	0.206	3.52	2.95	0.347
45 kL CO dozat		1.39	0.200	3.32	2.98	0.712

*Concluzii si perspective:*

- depunerea de Au pe suprafețe de Pb(Zr,Ti)O<sub>3</sub>(001), polarizate spre interior, conduce la formarea de nanoparticule încărcate negativ
- îmbunătățirea adsorbției de CO la temperatura camerei prin decorarea cu nanoparticule de Au a probelor de Pb(Zr,Ti)O<sub>3</sub>(001)
- majoritatea carbonului redus pare să fie absorbit doar pe zonele de suprafață curată.
- posibile efecte sinergice ale nanoparticulelor metalice și substratelor feroelectrice ar putea fi: (i) pentru substrat, stabilizarea unei polarizări mai pronunțate în materialul feroelectric prin ecranarea extrinsecă oferită de nanoparticulele metalice; (ii) pentru nanoparticule, inducerea stării de încărcare negativă care ar putea influența legăturile de carbonil
- toate obiectivele au fost realizate în conformitate cu tema programului de lucru
- rezultatele obținute au fost diseminate sub forma unei lucrări trimise spre publicare într-o revistă cotate ISI: Nicoleta G. Apostol, Marius A. Hușanu, Daniel Lizzit, Ioana A. Hristea, Cristina F. Chirilă, Lucian Trupină, Cristian M. Teodorescu, CO adsorption, reduction and oxidation on Pb(Zr,Ti)O<sub>3</sub>(001) surfaces decorated with negatively charged gold nanoparticles, Catal. Today, trimis pe data de 22 august 2019.

*Referințe:* [1] K.W. Kolasinski, Surface Science. Foundations of Catalysis and Nanoscience, Third Edition, Wiley, Chichester, 2012; [2] A. Kakekhani, S. Ismail-Beigi, ACS Catal. 5 (2015) 4537–4545; [3] C.Y. Chao, Z.H. Ren, Y.H. Zhu, Z. Xiao, Z.Y. Liu, G. Xu, J.Q. Mai, X. Li, G. Shen, G.R. Han, Angew. Chem. Int. Ed., 51 (2012) 9283–9287; [4] A.M. Kolpak, I. Grindberg, A.M. Rappe, Phys. Rev. Lett., 98 (2007) 166101(1–4); [5] S. Kim, M. Rutenberg Schoenberg, A. M. Rappe, Phys. Rev. Lett. 107 (2011) 076102(1–4); [6] M.A. Khan, M.A. Nadeem, H. Idriss, Surf. Sci. Rep. 71 (2016) 1–31; [7] L.E. Ștoflea, N.G. Apostol, L. Trupină, C.M. Teodorescu, J. Mater. Chem. A 2 (2014) 14386–14392; [8] C.M. Teodorescu, L. Pintilie, N.G. Apostol, R.M. Costescu, G.A. Lungu, L. Hrib, L. Trupină, L. C. Tănase, I.C. Bucur, A.E. Bocîrnea, Phys. Rev. B 96 (2017) 115438(1–15); [9] L.C. Tănase, N.G. Apostol, L.E. Abramiuc, C.A. Tache, L. Hrib, L. Trupină, L. Pintilie, C.M. Teodorescu, Sci. Rep. 6 (2016) 35301(1–18); [10] E. Ramos-Moore, J.A. Baier-Saip, A.L. Cabrera, Surf. Sci. 600 (2006) 3472–3476; [11] Y. Yun, L. Kampschulte, M. Li, D. Liao, E.I. Altman, J. Phys. Chem. 111 (2007) 13951–13956; [12] Y. F. Cui, J. Briscoe, S. Dunn, Chem. Mater. 25 (2013) 4215–4223; [13] E.S. Beh, S. A. Basun, X.F. Feng, I.U. Idehenre, D.R. Evans, M.W. Kanan, Chem. Sci. 8 (2017) 2790–2794; [14] L.C. Tănase, L.E. Abramiuc, C.M. Teodorescu, AIP Conf. Proc. 1916 (2017) 030001(1–10).