

МОРФОЛОГИЯ, ЭЛЕКТРОННОЕ СТРОЕНИЕ И АДСОРБЦИОННЫЕ СВОЙСТВА СТРУКТУРИРОВАННОГО НА НАНОУРОВНЕ МЕДНО-НИКЕЛЕВОГО ПОКРЫТИЯ, НАНЕСЕННОГО НА ПОВЕРХНОСТЬ ВЫСОКООРИЕНТИРОВАННОГО ПИРОЛИТИЧЕСКОГО ГРАФИТА

© 2021 г. А. К. Гатин^{1*}, С. Ю. Сарвадий¹, Н. В. Дохликова¹, М. В. Гришин¹

¹Федеральный исследовательский центр химической физики им. Н.Н. Семёнова
Российской академии наук, Москва, Россия

*E-mail: akgatin@yandex.ru

Поступила в редакцию 04.06.2020;

после доработки 12.06.2020;

принята в печать 22.06.2020

В работе представлены результаты исследований свойств медно-никелевого структурированного на наноуровне покрытия, нанесенного на поверхность высокоориентированного пиролитического графита. Методами сканирующей туннельной микроскопии в сочетании с туннельной спектроскопией установлены морфология и электронное строение покрытия, а также его адсорбционные свойства по отношению к водороду и монооксиду углерода.

Ключевые слова: наноструктурированные покрытия, никель, медь, адсорбция, десорбция, водород, монооксид углерода, сканирующий туннельный микроскоп.

DOI: 10.31857/S0207401X21060042

ВВЕДЕНИЕ

Биметаллические катализаторы проявляют высокую активность в различных химических реакциях. Биметаллические системы активно используются в процессах гидрирования CO [1, 2] и ароматических нитросоединений [3], синтеза метанола [4], низкотемпературного окисления CO [5], крекинговых процессах [6] и других реакциях. Довольно часто биметаллические катализаторы по некоторым показателям значительно превосходят монометаллические [7–9].

Установлено, что катализаторы на основе медно-никелевых наночастиц, нанесенных на различные подложки, имеют большую каталитическую активность в реакциях гидрирования 4-нитрофенола [10], окисления бензилового спирта [11] и других реакциях по сравнению с монометаллическими системами. Настоящая работа посвящена определению морфологии, электронной структуры и некоторых адсорбционных свойств покрытия на основе медно-никелевых наночастиц, нанесенных на поверхность высокоориентированного пиролитического графита (ВОПГ).

ЭКСПЕРИМЕНТ

Исследования проводили в условиях сверхвысокого вакуума (давление остаточных газов не

превышало $P = 1 \cdot 10^{-10}$ Торр), что позволило исключить неконтролируемое изменение химического состава образцов за счет взаимодействия с остаточными газами и обеспечило достоверность получаемой информации.

Морфологию и электронное строение поверхности образцов на уровне единичных наночастиц определяли с помощью топографических и спектроскопических измерений в сканирующем туннельном микроскопе (СТМ). Известно [12], что наноконтакту, образованному металлическим образцом и проводящей иглой микроскопа, соответствует S-образная зависимость туннельного тока СТМ от напряжения (вольт-амперная характеристика) (ВАХ). Изменение элементного состава образца, например за счет появления оксида на поверхности металлических наночастиц, может приводить к переходу его электронного строения из металлического в полупроводниковое, что ведет к появлению на S-образной кривой участка с нулевым током (запрещенной зоны) [13, 14]. Таким образом, форма ВАХ может являться индикатором, сигнализирующим об изменении химического состава поверхности наночастиц. Ниже под термином “ВАХ наночастиц” понимается ВАХ туннельного контакта СТМ, включающего наночастицу, а под термином “ВАХ графита” – ВАХ туннельного контакта без наночастицы.

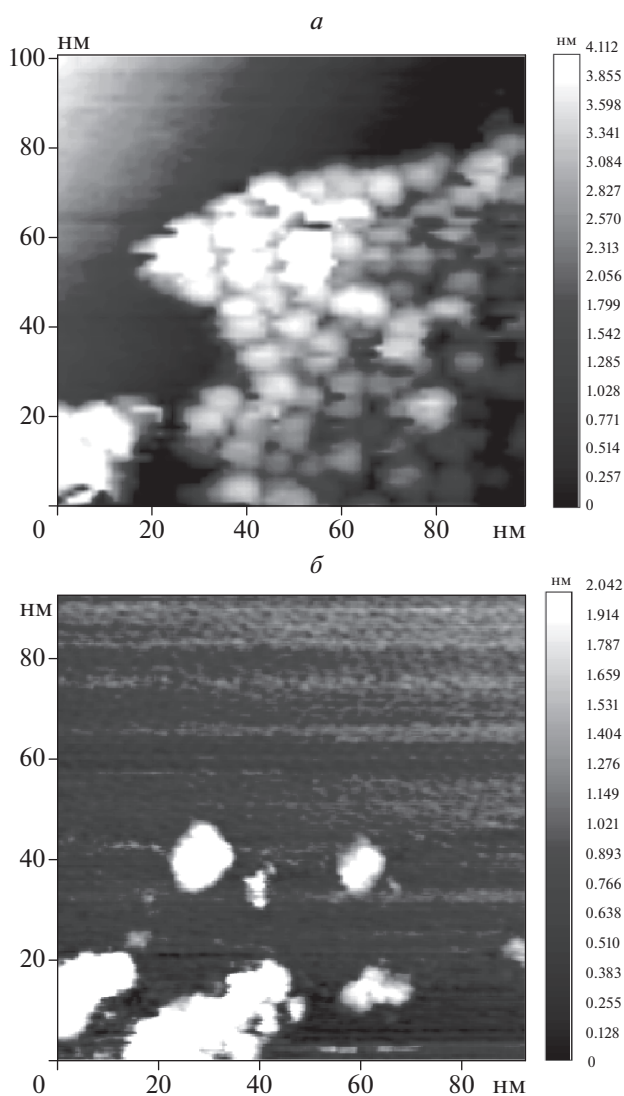


Рис. 1. Топографические изображения участков поверхности ВОПГ с нанесенным медно-никелевым покрытием: *a* – скопление наночастиц, *б* – скопления и отдельно расположенные наночастицы.

В качестве зондов СТМ применяли острия, изготовленные из вольфрамовой проволоки методом электрохимического травления в 0.1 н растворе КОН. В экспериментах использовали только те острия, которые позволяли получать при сканировании чистой поверхности ВОПГ атомное разрешение, а также характерную гладкую S-образную форму ВАХ графита.

Состав газовой среды в установке на всех этапах эксперимента контролировали по результатам масс-спектрометрических измерений. В описываемых ниже экспериментах давление напускаемых газов составляло $P = 1 \cdot 10^{-6}$ Торр, величина экспозиции образца измерялась в Л (Ленгмюрах, $1 \text{ Л} = 1 \cdot 10^{-6}$ Торр · с). Длительность выдержки в газах определяла величину экспозиции.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Синтез наноструктурированного покрытия

Для синтеза структурированного на наноуровне медно-никелевого покрытия применили метод пропитки. Водные растворы прекурсоров $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ и $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ с концентрацией металла $2.5 \cdot 10^{-5}$ г/мл наносились на ВОПГ, высушивались и прогревались в течение нескольких часов при $T \approx 950 \text{ К}$ в условиях сверхвысокого вакуума. В работе [15] установлено, что при совместном нанесении прекурсоров такой способ синтеза дает покрытие, состоящее из окисленных наночастиц сплава Cu–Ni. В нашей работе мы использовали как последовательное нанесение и просушивание прекурсоров $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ и $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ с последующим совместным прокаливанием в вакууме, так и отдельное прокалывание образца с нанесенным $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ в вакууме с последующим нанесением, просушиванием прекурсора $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ и повторным прокаливанием в вакууме. Результаты этих способов синтеза покрытий полностью совпали. Вследствие этого в остальных экспериментах мы использовали способ последовательного нанесения и сушки прекурсоров с последующим прокаливанием в вакууме.

Морфология и электронное строение наноструктурированного покрытия

Пример топографического изображения медно-никелевого покрытия приведен на рис. 1а. Покрытие состоит из наночастиц, группирующихся около дефектов поверхности.

Большая часть частиц входит в состав скоплений, однако встречаются и отдельно расположенные наночастицы (рис. 1б). Частицы имеют сферическую форму с характерными латеральными диаметрами в диапазоне 4–10 нм. Высота наночастиц несколько меньше латеральных размеров и составляет 2–4 нм.

По итогам спектроскопических измерений в СТМ установлено, что электронное строение наночастиц, составляющих покрытие, неоднородно. Среди вольт-амперных характеристик, измеренных на поверхности одних и тех же наночастиц присутствуют как ВАХ, соответствующие металлическому типу проводимости, так и ВАХ, имеющие запрещенную зону и соответствующие полупроводниковому типу проводимости. Пример кривых, соответствующих разным типам проводимости, измеренных на поверхности одной частицы, приведен на рис. 2а. ВАХ, усредненные по всей поверхности наночастицы, близки к ВАХ, усредненным по участку поверхности ВОПГ (рис. 2б).

Необходимо отметить, что такая картина ВАХ характерна для большинства наночастиц, составляющих покрытие. Разнородность ВАХ, измеряемых

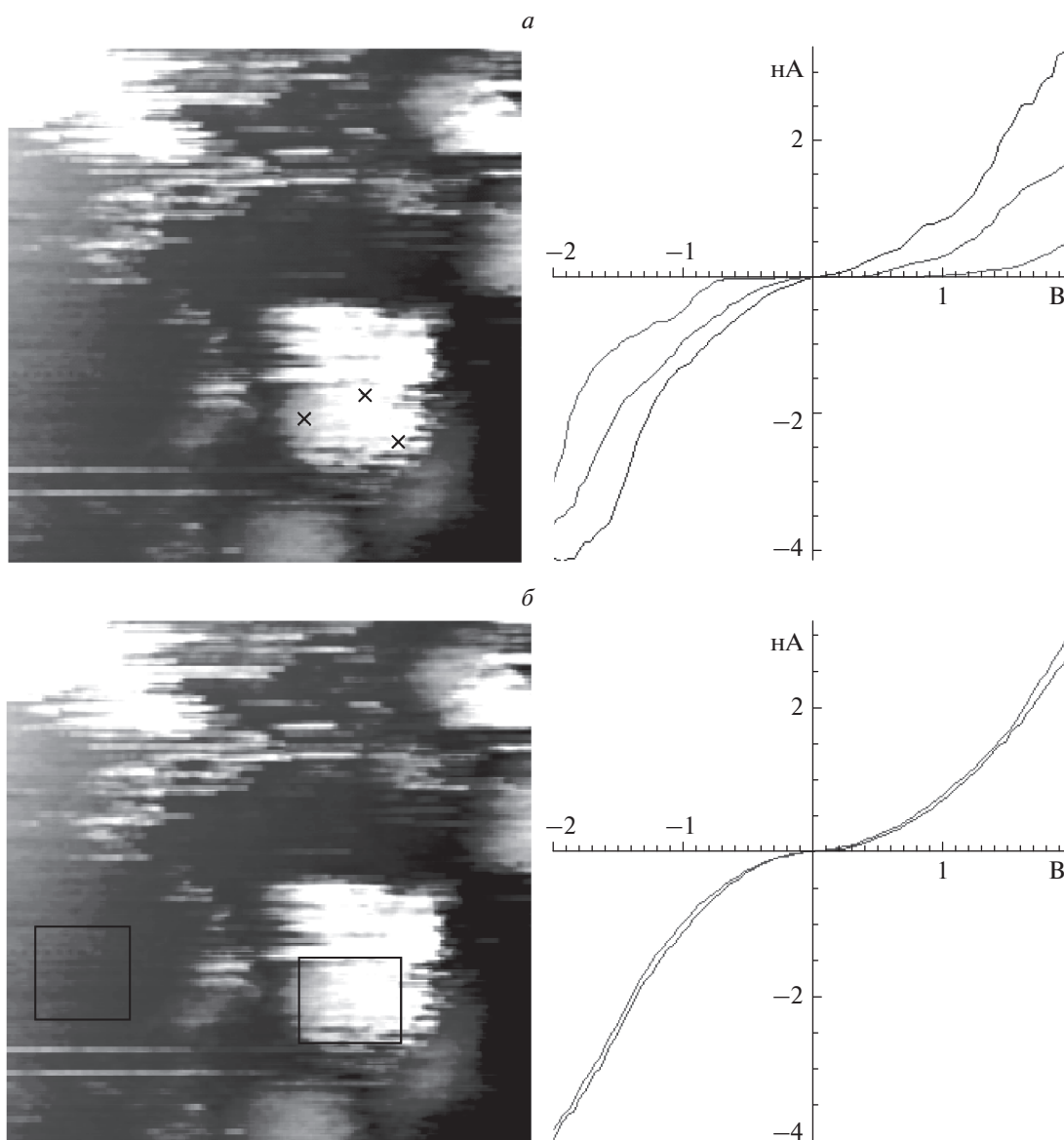


Рис. 2. Топографическое изображение участка поверхности (слева) и вольт-амперные зависимости туннельного тока (справа): *a* – измеренные в разных точках поверхности одной наночастицы, отмеченных крестиками; *б* – усредненные по областям, отмеченным прямоугольниками. Размер участка – 23×23 нм.

в разных точках наночастиц, говорит о присутствии на их поверхности каких-либо адсорбатов либо о наличии пленки нестехиометрического оксида, обедненного кислородом. Ни по спектроскопическим измерениям, ни по анализу морфологии наночастиц не удастся разделить их на две или более групп. В аналогичных экспериментах для золото-никелевой системы [16] наночастицы в покрытии можно было разделить на две четко идентифицируемые группы – наночастицы золота и никеля как по размерам, так и по спектроскопическим измерениям. В настоящей работе подобного разделения не наблюдается. В работах [17, 18] показано, что при синтезе на поверхности ВОПГ

методом пропитки покрытий, состоящих только из медных или только из никелевых наночастиц, и никель, и медь после синтеза покрыты слоем оксида. Согласно результатам работы [15], при условиях синтеза, подобных используемым в настоящей работе, образуются окисленные наночастицы медно-никелевого сплава и небольшое количество более крупных наночастиц меди. Опираясь на результаты приведенных выше работ, а также на наши экспериментальные данные, можно заключить, что в настоящей работе получено покрытие, состоящее из окисленных медно-никелевых наночастиц. Более крупные медные частицы, в отличие от данных работы [15], не наблюдались,

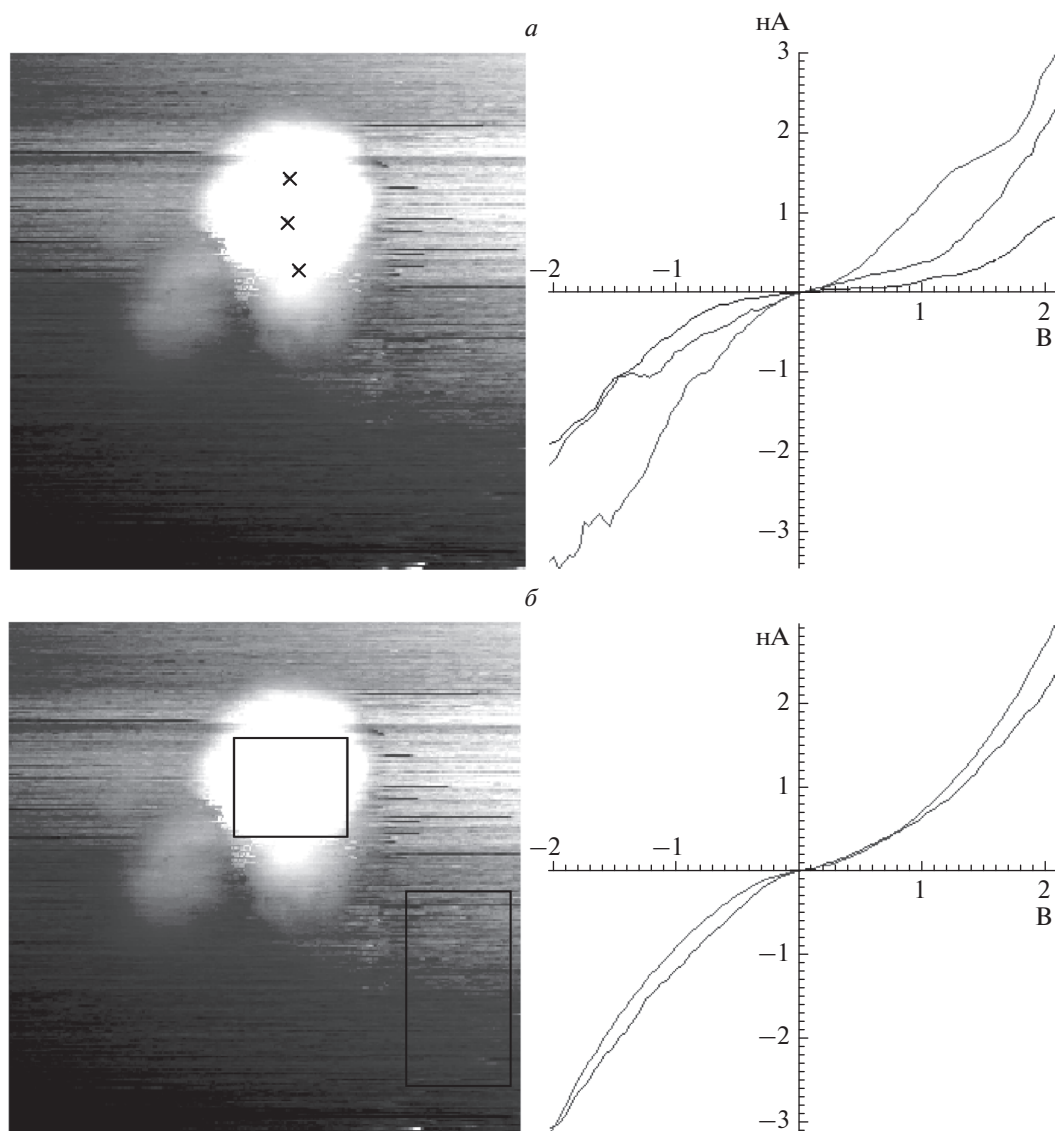


Рис. 3. Топографическое изображение участка поверхности (слева) и вольт-амперные зависимости туннельного тока (справа), полученные после экспозиции образца в водороде (2000 Л): *a* – измеренные в разных точках поверхности одной наночастицы, отмеченных крестиками; *б* – усредненные по областям, отмеченным прямоугольниками. Размер участка – 34×34 нм.

что, возможно, связано с другим мольным соотношением металлов и более высоким значением температуры прокаливания.

Взаимодействие с водородом и монооксидом углерода

Для восстановления полученного покрытия была проведена экспозиция образца в водороде (2000 Л). Через 15 ч после этого были выполнены спектроскопические измерения. Такая пауза была вызвана необходимостью заново протестировать состояние иглы СТМ, чтобы исключить возможность влияния адсорбции на поверхности иглы на

результаты измерений. На рис. 3 приведены примеры ВАХ, измеренных в разных точках наночастицы после экспозиции в H_2 , а также ВАХ, усредненные по всей поверхности наночастицы и по участку подложки ВОПГ. Из этого рисунка видно, что экспозиция в H_2 не привела к заметным изменениям электронной структуры наночастиц. Как и раньше на поверхности частицы имеются кривые, соответствующие разным типам проводимости, в то время как ВАХ, усредненная по всей поверхности наночастицы, практически совпадает с ВАХ, усредненной по участку поверхности графита. По всей видимости, водо-

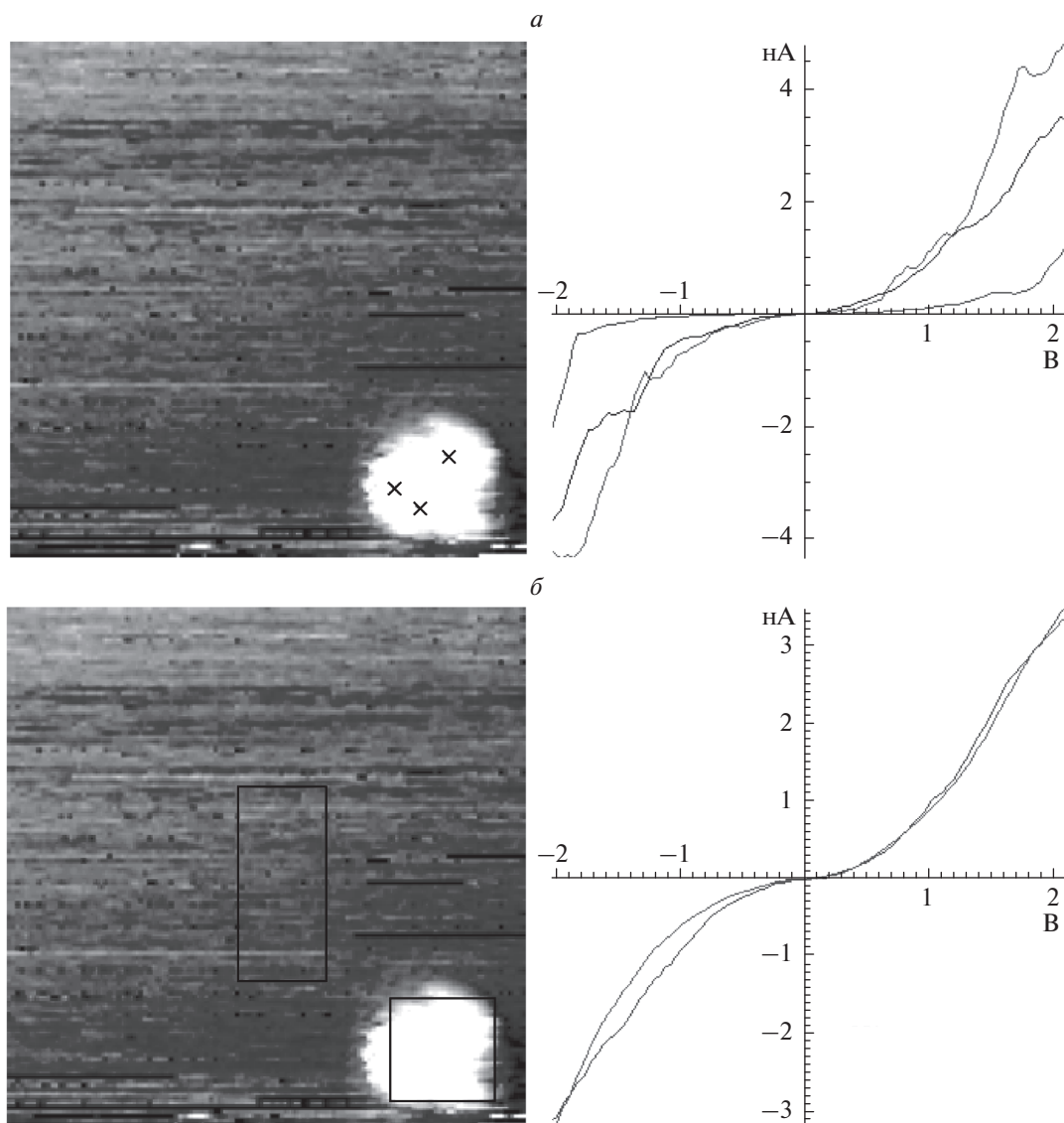


Рис. 4. Топографическое изображение участка поверхности (слева) и вольт-амперные зависимости туннельного тока (справа), полученные после экспозиции образца в водороде (1000 Л) при одновременном прогреве до 700 К: *a* – измеренные в разных точках поверхности одной наночастицы, отмеченных крестиками; *б* – усредненные по областям, отмеченным прямоугольниками. Размер участка – 25 × 25 нм.

род не хемосорбировался на поверхности наночастиц, и восстановления покрытия не произошло.

Согласно работе [15], прогрев медно-никелевого покрытия, синтезированного схожим образом, в потоке водорода, смешанного с азотом, при температуре порядка 600 К приводит к полному восстановлению наночастиц. Мы попытались провести восстановление нашего покрытия, экспонируя его дополнительно в водороде (1000 Л) при одновременном прогреве образца до 700 К. Эта процедура не привела к изменению электронного строения образца. Как и раньше в разных точках поверхности наночастиц фиксировались ВАХ, соответствующие разным типам проводимости.

ВАХ, усредненные по поверхности наночастиц, совпали с ВАХ, усредненными по участку поверхности графита (рис. 4), т.е. восстановления покрытия в водороде даже при условии прогрева образца до 700 К не происходит.

Для выяснения адсорбционных свойств покрытия по отношению к другому восстановителю – монооксиду углерода, образец при комнатной температуре экспонировали в СО (1000 Л). Так же как и в экспериментах с водородом, через 15 ч после выдержки в СО были проведены спектроскопические измерения в СТМ, которые показали, что электронное строение наночастиц, стало более однородным. ВАХ, измеренные в разных точ-

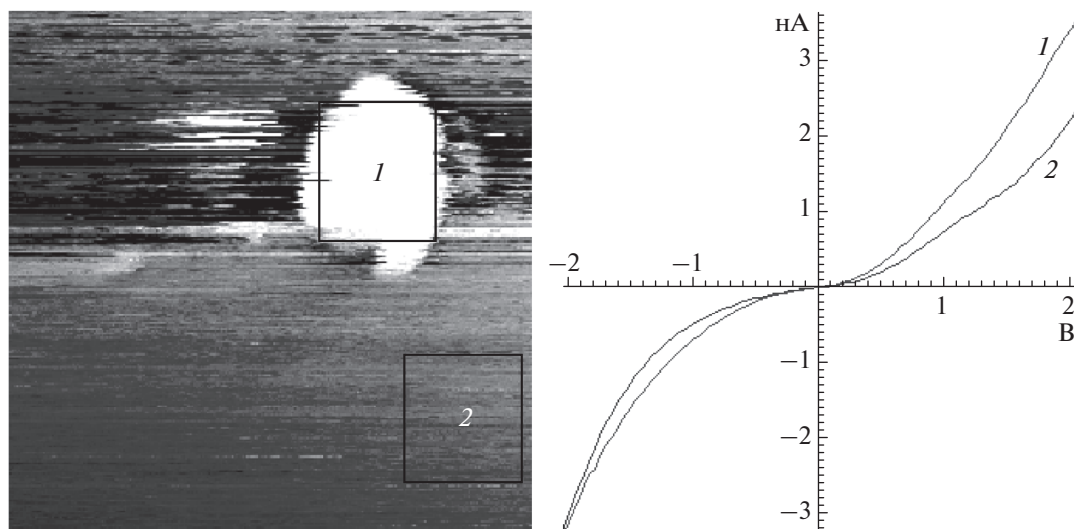


Рис. 5. Топографическое изображение участка поверхности (слева) и вольт-амперные зависимости туннельного тока (справа), усредненные по областям, отмеченным прямоугольниками, измеренные после экспозиции образца в СО (1000 Л). Нумерация кривых соответствует нумерации областей усреднения. Размер участка — 33×33 нм.

ках поверхности наночастиц, приобрели S-образную форму, характерную для контакта металл–металл. Кроме того, проводимость частиц стала превышать проводимость подложки. На рис. 5 приведены ВАХ, усредненные по поверхности наночастицы и участку подложки, после экспозиции в СО. Из рисунка видно, что для всего диапазона напряжений туннельный ток, соответствующий наночастице, по модулю превышает туннельный ток, соответствующий участку поверхности ВОПГ. Такое отличие ВАХ наночастицы от ВАХ графита свидетельствует о том, что наночастица состоит из металла, не покрытого слоем оксида. Действительно, плотность состояний около уровня Ферми у металла (в отличие от оксида, являющегося полупроводником) выше, чем у ВОПГ, который является полуметаллом, т.е. взаимодействие с СО привело к восстановлению поверхности медно-никелевого покрытия.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

На поверхности высокоупорядоченного пиролитического графита методом пропитки синтезировано структурированное на наноуровне медно-никелевое покрытие. Методами сканирующей туннельной микроскопии в сочетании с туннельной спектроскопией установлено, что покрытие состоит из частично окисленных медно-никелевых наночастиц с характерными латеральными размерами 4–10 нм. Продемонстрировано, что взаимодействие с H_2 не приводит к восстановлению поверхности наночастиц как при комнатной температуре, так и при прогреве образца до 700 К. Экспозиция покрытия в СО (1000 Л) при комнат-

ной температуре в свою очередь приводит к полному восстановлению поверхности наночастиц.

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда (проект № 18-73-00195).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Потемкин Д.И., Сапарбаев Э.С., Задесенец А.В. и др. // Катализ в промышленности. 2017. Т. 17. № 5. С. 383.
2. Панкина Г.В., Чернавский П.А., Лунин В.В. // ЖФХ. 2013. Т. 87. № 10. С. 1.
3. Образцова И.И., Ерёмченко Н.К., Силенюк Г.Ю., Ерёмченко А.Н., Трясунов Б.Г. // ХТТ. 2012. № 6. С. 36.
4. Мерчински П., Чешельски Р., Кедзьора А., Манукевич В., Манецки Т. // Катализ в промышленности. 2017. № 1. С. 6.
5. Nikolaev S.A., Golubina E.V., Shilina M.I. // Appl. Catal. B Environ. 2017. V. 208. P. 116.
6. Караханов Э.А., Вутолкина А.В., Кардашев С.В., Кардашева Ю.С. и др. // Химия и технология топлив и масел. 2016. № 6(598). С. 10.
7. Huang Y.Y., Sachtler W.M.H. // J. Catal. 1999. V. 188. P. 215.
8. Bonarowska M., Malinowski A., Karpinski Z. // Appl. Catal., Gen. 1999. V. 188. P. 145.
9. Diaz G., Gomezcortes A., Benaisa M. // Catal. Lett. 1996. V. 38. P. 63.
10. Seethapathy V., Sudarsan P., Pandey A.K. et al. // New J. Chem. 2019. V. 43. № 7. P. 3180.
11. Liu L., Zhou X. et al. // Catalysts. 2019. V. 9. № 6. P. 538.

12. Scanning Tunnelling Microscopy I. General Principles and Applications to Clean and Adsorbate-Covered Surfaces / Eds. Güntherodt H.-J., Wiesendanger R. Berlin: Springer-Verlag, 1994. 280 p.
13. Binnig G., Rohrer H., Berber C., Weibel E. // Appl. Phys. Lett. 1981. V. 40. № 2. P. 178.
14. Meyer E., Hug H. J., Bennowitz R. // Scanning Probe Microscopy. Berlin: Springer, 2004.
15. Wu Q., Eriksen W.L., Duchstein L.D.L. et al. // Catal. Sci. Technol. 2014. V. 4. № 2. P. 378.
16. Гришин М.В., Гатин А.К., Дохликова Н.В. и др. // Хим. физика. 2019. Т. 38. № 1. С. 3.
17. Гатин А.К., Гришин М.В., Сарвадий С.Ю., Шуб Б.Р. // Хим. физика. 2018. Т. 37. № 3. С. 48.
18. Кирсанкин А.А., Гришин М.В., Сарвадий С.Ю. и др. // Хим. физика. 2017. Т. 36. № 6. С. 79.