

ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ МОНООКСИДА УГЛЕРОДА С СТРУКТУРИРОВАННЫМ НА НАНОУРОВНЕ МЕДНО-НИКЕЛЕВЫМ ПОКРЫТИЕМ НА ГРАФИТЕ В ПРИСУТСТВИИ ЭЛЕКТРИЧЕСКОГО ПОЛЯ

© 2022 г. А. К. Гатин¹, М. В. Гришин^{1*}, А. С. Простнев¹, С. Ю. Сарвадий¹,
И. Г. Степанов¹, В. А. Харитонов¹, Б. Р. Шуб¹

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

*E-mail: grishin@chph.ras.ru

Поступила в редакцию 25.10.2021;

после доработки 11.11.2021;

принята в печать 22.11.2021

Исследовано влияние электрического поля на взаимодействие СО с окисленными медно-никелевыми наночастицами. Установлено, что восстановление поверхности наночастиц возможно при значениях потенциалов $\varphi \leq +5$ В, приложенных к образцу, относительно потенциала земли, а при $\varphi \geq +5$ В оно затруднено. Наиболее вероятный механизм влияния электрического поля на скорость восстановления поверхностного оксида связан с пространственной ориентацией молекул СО.

Ключевые слова: медно-никелевые наночастицы, поверхностный оксид, монооксид углерода, взаимодействие, электрическое поле, сканирующая туннельная микроскопия и спектроскопия.

DOI: 10.31857/S0207401X22050041

ВВЕДЕНИЕ

Современные мировые тенденции по энергосбережению и уменьшению выбросов вредных веществ в окружающую среду выводят задачу повышения эффективности химического производства на передний план. Среди способов решения этой задачи представляют значительный интерес методы воздействия на скорость химических процессов, поскольку они позволяют повысить выход целевого продукта при минимальных изменениях в конструкции установок. Один из возможных способов стимулирования/ингибирования химических реакций состоит в использовании электрического поля. В ряде обзоров [1–5] представлены результаты исследований влияния электрического поля на химические процессы. В работе [2] предсказаны, а в работе [6] приведены результаты исследований воздействия электрического поля сканирующего туннельного микроскопа на реакцию Дильса–Альдера (Diels–Alder). Обнаружено также, что скорость реакции Хека (Heck) повышается или понижается в зависимости от направления внешнего электрического поля [7]. В работе [8] исследовано воздействие “умеренно сильных электрических полей” на селективность двух конкурирующих процессов активации неполярных связей – гидроксирования С–Н и эпоксирирования

вания С–С. Описанные выше эффекты связаны с тем, что в молекулах реагентов присутствуют заряженные фрагменты. Однако и неполярные в обычных условиях молекулы могут подвергаться воздействию достаточно сильного электрического поля, что приводит к их поляризации. Этот эффект способен оказать влияние на путь химической реакции [9]. В целом можно указать на следующие вероятные механизмы воздействия электрических полей на химическое взаимодействие:

- поляризация химической связи;
- ориентация молекулярных диполей во внешнем электрическом поле;
- эффект реорганизации электронной конфигурации молекул реагентов;
- снижение энергетического барьера реакции.

Очевидно, что электрическое поле может также возникать за счет заряжения наночастиц (см., например, [10]). Даже наночастицы с зарядом, равным по величине элементарному заряду, могут создавать вокруг себя электрические поля, оказывающие значительное влияние на скорость химических реакций [11]. В работе [12] продемонстрировано, что за счет переноса заряда от подложки нанесенные на MgO золотые наночастицы проявляют в окислении СО значительно боль-

шую активность по сравнению со стандартным платиновым катализатором. В работах [13–15] показано, что зарядение наночастиц может управлять их каталитическими свойствами.

Ранее нами исследовалось влияние электрических полей — как созданных с использованием внешних источников постоянного напряжения (внешние поля), так и обусловленных зарядением нанесенных наночастиц. В частности, обнаружено влияние электрического поля на восстановление окисленных наночастиц платины водородом [16] и окисленных наночастиц меди монооксидом углерода [17]. Кроме того, выявлена возможность управления адсорбцией водорода на наночастицах золота [18], а также каталитической активностью и, в частности, скоростью окисления СО на платиновых [19, 20] и палладиевых наночастицах [21, 22]. Таким образом, для монометаллических и простых неметаллических наночастиц убедительно продемонстрирована возможность воздействия на ход и продукты химического взаимодействия посредством электрических полей.

Цель настоящей работы — определение влияния электрического поля на скорость восстановления окисленных медно-никелевых наночастиц, нанесенных на графит. Известно [23, 24], что медно-никелевые сплавы активно используются, например, в реакциях синтеза метанола из “парового газа/синтез-газа” в качестве катализатора, т.е. активно взаимодействуют с СО.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Эксперименты проводили в сверхвысоковакуумной установке (УСУ-4, СССР), укомплектованной сканирующим туннельным микроскопом VT STM и оже-спектрометром СМА-100 (Omicron, Германия), масс-спектрометром HAL 301 PIC (Hiden Analytical, Великобритания), газовым натекателем (Granville-Phillips серии 203, США) и вспомогательным оборудованием. Базовое давление в установке не превышало $P_0 = 2 \cdot 10^{-10}$ мбар. Условия сверхвысокого вакуума позволяют практически полностью устранить неконтролируемое воздействие на образец со стороны газовой среды во время эксперимента.

Для синтеза образцов использовали, нитраты никеля и меди (“Союзхимпром”, Россия), в качестве подложки был взят высокоориентированный пиролитический графит (ВОПГ) производства “НТ-МДТ” (Россия). Медно-никелевое структурированное на наноуровне покрытие на поверхности ВОПГ получено методом пропитки. На свежесколотую поверхность ВОПГ последовательно наносили прекурсоры: водные растворы нитратов никеля и меди с концентрацией металла $2 \cdot 10^{-5}$ г/мл, высушивались на воздухе и отжигались при $T = 600$ К вначале в сверхвысоком вакууме, а за-

тем — в водороде при давлении $P_{H_2} = 1 \cdot 10^{-6}$ мбар в течение нескольких часов. Состав газовой среды в рабочей камере установки контролировали с помощью масс-спектрометра.

Состояние поверхности единичных наночастиц и наличие на ней адсорбированных частиц на различных этапах эксперимента контролировали методами сканирующей туннельной микроскопии и спектроскопии. Для этого одновременно проводили топографические измерения, а также измерения зависимостей туннельного тока от напряжения на контакте системы “острие зонда микроскопа—образец” (далее — вольт-амперные зависимости, ВАХ). Известно, что форма ВАХ во многом определяется электронным строением образца [25–29]. Анализ формы кривой ВАХ позволяет детектировать единичные адсорбированные молекулы [30]. Методика сканирующей туннельной микроскопии и спектроскопии, таким образом, оказывается уникальным инструментом, позволяющим определять электронное строение единичных наноразмерных объектов и идентифицировать адсорбаты на их поверхности. Для корректного определения химического состава поверхности результаты измерений в сканирующем туннельном микроскопе (СТМ) сравнивались с данными оже-спектроскопии и микроэлементного анализа.

Элементный анализ образцов осуществляли на оже-спектрометре СМА-100 (Omicron, Германия). Для микроэлементного анализа образцов использовали электронный просвечивающий микроскоп (HT7700 Hitachi, Япония).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

В результате синтеза на поверхности ВОПГ образовались как многочисленные кластеры, состоящие из сферических наночастиц диаметром порядка 4–8 нм, так и изолированные наночастицы (см. рис. 1). На этом рисунке представлено изображение участка поверхности ВОПГ, на котором находятся кластер наночастиц и изолированная наночастица (рис. 1а). Также представлен профиль изолированной наночастицы (рис. 1б). Как видно из этого рисунка, форма наночастиц близка к сферической с диаметром порядка 8 нм. Средняя степень заполнения поверхности ВОПГ наночастицами составляет 10–15%.

Спектроскопические измерения в СТМ позволили установить электронное строение наночастиц. На рис. 2 приведены: характерные ВАХ участка ВОПГ, свободного от наночастиц и не содержащего дефектов (кривая 1), и усредненная ВАХ наночастицы (кривая 2). Следует отметить, что электронное строение как поверхности ВОПГ, так и наночастиц отличается высокой степенью однородности. Как видно из рис. 2, ВАХ наноча-

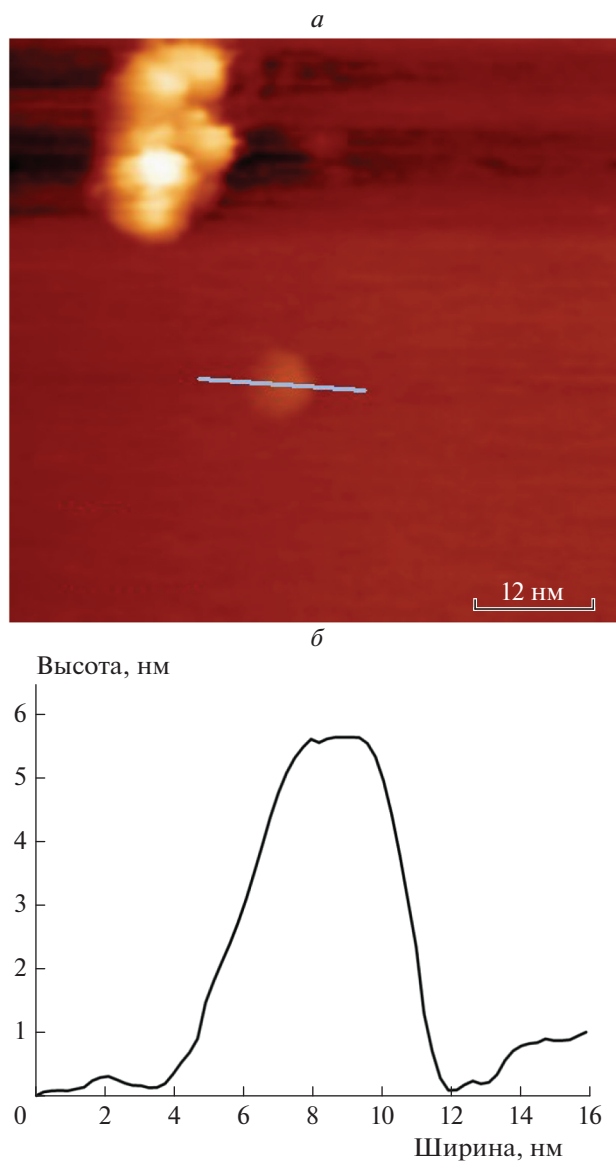


Рис. 1. Изображение участка поверхности ВОПГ, содержащего кластер из наночастиц и изолированную наночастицу (а) и профиль наночастицы (б).

стицы почти совпадает с ВАХ ВОПГ и не содержит участка нулевого тока — свидетельства существования в электронном спектре наночастиц запрещенной зоны. Таким образом, электронное строение нанесенных наночастиц соответствует электронному строению металла.

На следующем этапе эксперимента структурированное медно-никелевое покрытие окислялось кислородом ($P_{O_2} = 1 \cdot 10^{-6}$ мбар, $T = 300$ К) непосредственно в установке. На рис. 3 представлены ВАХ ВОПГ (кривая 1) и ВАХ различных наночастиц (кривые 2–4). На кривых 2–4 отчетливо виден участок нулевого тока шириной 1.2–1.6 В и выше. Это означает, что в результате воздействия

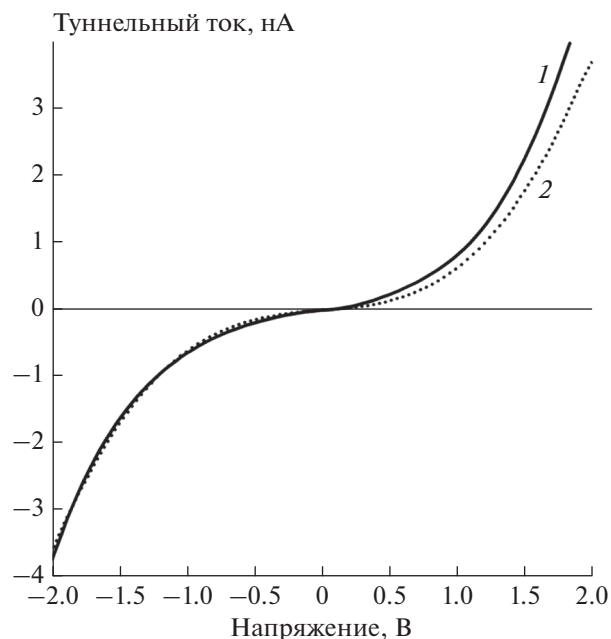


Рис. 2. ВАХ ВОПГ (кривая 1) и наночастиц (кривая 2).

O_2 на поверхности наночастиц появилась оксидная пленка, характеризующаяся запрещенной зоной шириной преимущественно (около 80% кривых) 1.2–1.6 эВ. На рис. 3 также хорошо видно, что после экспозиции в кислороде состояние поверхности ВОПГ не изменилось: кривая 1 на этом рисунке воспроизводит кривую 1 на рис. 2. Это означает, что благодаря взаимодействию с кислородом поверхность наночастиц окислилась, а электронное строение поверхности инертного в условиях эксперимента ВОПГ не изменилось. Данные оже-спектроскопии и микроэлементного анализа также указывают на присутствие кислорода в исследуемом образце. Доля окисленных наночастиц составила 97%.

Результаты исследования микроэлементного состава окисленной поверхности образца представлены на рис. 4. Они полностью подтверждают ранее сделанные по результатам зондовых исследований выводы о химическом составе образца и степени заполнения подложки наночастицами. Интенсивность сигнала углерода максимальна, а сигналов Cu и Ni находится практически на пределе чувствительности, что соответствует низкой степени заполнения подложки наночастицами. На кривой зависимости интенсивности также присутствует сигнал кислорода. Из этого рисунка, а также из сравнения данных сканирующей туннельной микроскопии и результатов распределения элементов по поверхности ВОПГ следует, что, вероятнее всего, наночастицы состоят из медно-никелевого сплава, покрытого оксидом. Это предположение также подкрепляется выво-

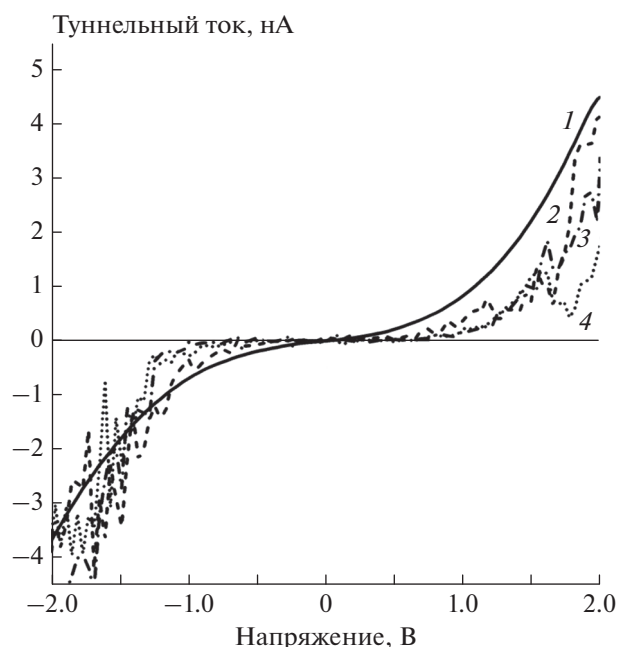


Рис. 3. ВАХ ВОПГ (кривая 1) и наночастиц (кривые 2–4).

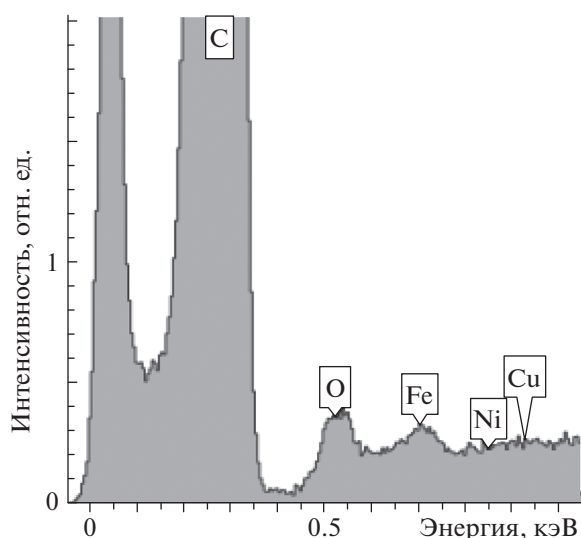


Рис. 4. Результаты микроэлементного анализа медно-никелевого покрытия, структурированного на наноразмере.

дами работы [31], в которой синтез наночастиц проводили методом, подобным использованному в настоящей работе. В результате авторы получили наночастицы с высокой степенью однородности элементного состава. Элементное строение окисленных наночастиц, состоящих из медно-никелевого сплава, также исследовали в работе [24]. В целом, выводы авторов этого исследования совпадают с данными авторов настоящей статьи в

части строения наночастиц. Присутствие железа в системе является артефактом измерений микроэлементного анализа, которые выполнялись после экспериментов по адсорбции различных газов на медно-никелевом покрытии.

Следующая фаза исследования состояла из нескольких повторяющихся циклов, включающих в себя этапы экспонирования образца в СО при различных значениях внешнего постоянного электрического поля E (которое возникало за счет приложения потенциала ϕ к образцу при заземленном зонде СТМ) и последующего окисления в кислороде (при необходимости). Давление этих газов составляло $P = 1 \cdot 10^{-6}$ мбар, величина экспозиции – 2000 Л ($1 \text{ Л} = 1 \cdot 10^{-6}$ мбар $\cdot$ с). На рис. 5 представлены результаты измерений ВАХ ВОПГ (кривые 1) и наночастиц (кривые 2) после экспозиции в СО при различных значениях потенциалов ϕ , приложенных к образцу относительно потенциала земли: $\phi_1 = -1 \text{ В}$, $\phi_2 = +1 \text{ В}$, $\phi_3 = +5 \text{ В}$, $\phi_4 = +10 \text{ В}$.

Суммируя результаты этой части исследования, можно отметить, что при $\phi < +1 \text{ В}$ взаимодействие окисленной поверхности наночастиц с монооксидом углерода приводит к восстановлению от 80% ($\phi = 0 \text{ В}$) до 95% ($\phi = -1$ и $+1 \text{ В}$) поверхности наночастиц. Однако при $\phi \geq +5 \text{ В}$ доля восстановленных участков не превышает 28%. При этом эффективность восстановления поверхностного оксида (доля восстановленных частиц) при $\phi_3 = +5 \text{ В}$ и $\phi_4 = +10 \text{ В}$ приблизительно одинаковы. Таким образом, выявлено влияние электрического поля на эффективность восстановления оксидов на поверхности наночастиц, образующих структурированное на наноразмере медно-никелевое покрытие.

Отметим, что результаты воздействия электрического поля на гетерогенное покрытие значительно отличаются от таковых для гомогенных (медного или никелевого) структурированных покрытий. В указанных условиях эксперимента окисленные наночастицы Ni, сформированные на поверхности ВОПГ методом пропитки, не восстанавливаются. Скорость восстановления окисленных наночастиц Cu существенно зависит от знака потенциала: при $\phi = -1 \text{ В}$ эффективность восстановления окисленной поверхности медных наночастиц значительно выше, чем при $\phi = +1 \text{ В}$ [17]. В условиях нашего эксперимента эффект влияния электрического поля выражен несколько иначе: только при достаточно сильных полях происходит ингибирование восстановления поверхностного оксида.

Для понимания этого процесса следует учесть, что возможен электронный перенос между тремя компонентами системы: атомами никеля, атомами меди и углеродной подложкой. Перенос заряда между атомами никеля и меди определяется их электроотрицательностью: Ni – 1.91, Cu – 1.90 эВ $^{-1/2}$ (по

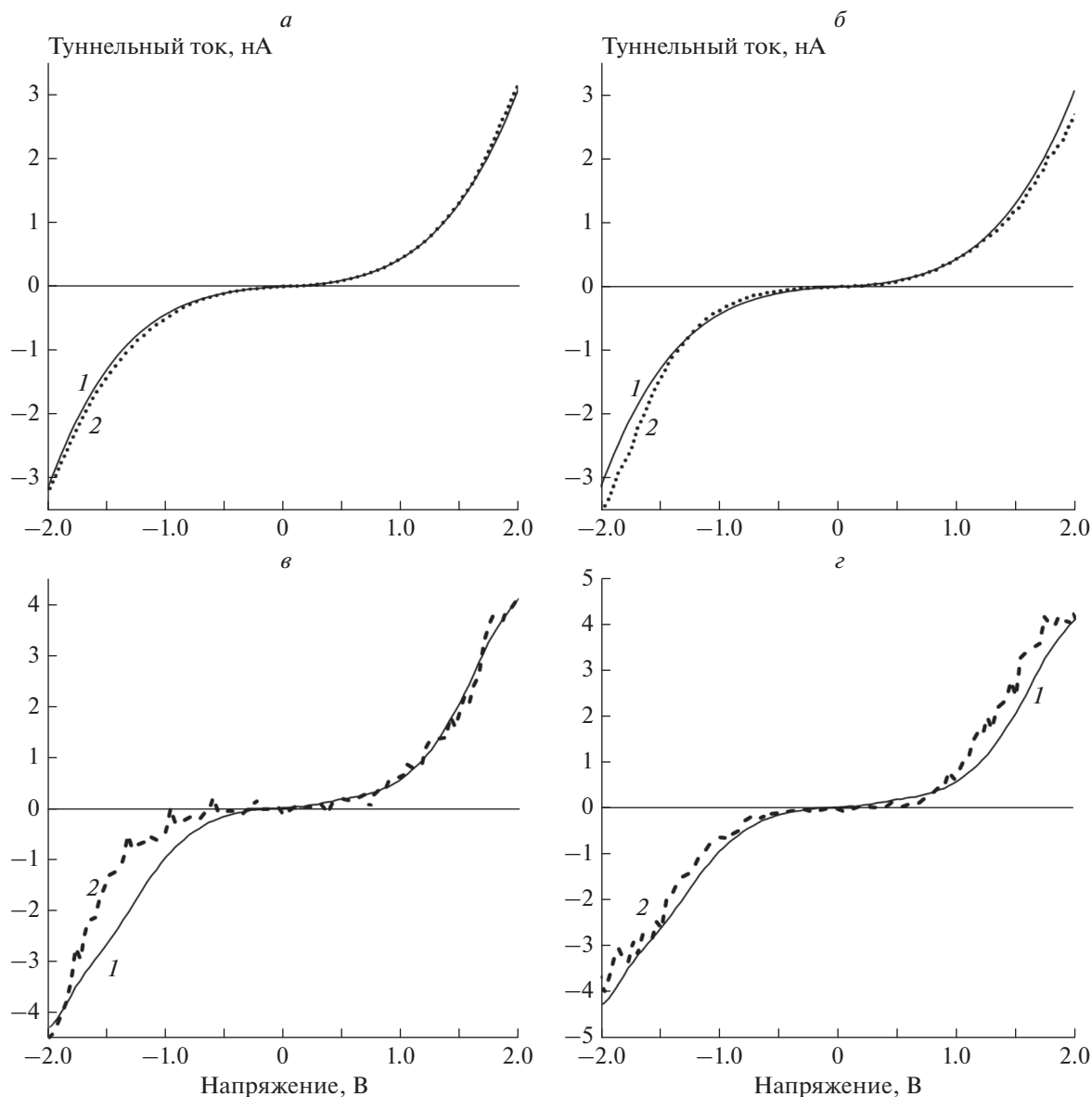


Рис. 5. ВАХ ВОПГ (кривые 1) и наночастиц (кривые 2) после экспозиции в СО при различных значениях потенциалов, приложенных к образцу ф относительно потенциала земли: *a* – $\phi - \phi = -1$ В, *б* – $\phi - \phi = +1$ В, *в* – $\phi - \phi = +5$ В, *г* – $\phi - \phi = +10$ В.

Поллингу) [32]. Таким образом, вероятен перенос электрона от атомов меди и к атомам никеля. Учитывая, что работа выхода электрона составляет для углерода 4.7 эВ [33], а для медно-никелевого сплава с равным количеством атомов обоих типов – 5 эВ [34], можно заключить, что наночастицы, нанесенные на подложку ВОПГ, получают избыточную электронную плотность. Этот вывод частично подтверждается результатами работы [35], в которой также наблюдается перенос электронной плотности от атомов меди к атомам никеля.

Таким образом, даже в отсутствии электрического потенциала заряженные отрицательно медно-никелевые наночастицы создают вокруг себя

такое электрическое поле, которое может ориентировать диполь (молекулу СО) положительным зарядом (атомом углерода) к наночастице. Согласно данным работ [35] и [18] именно этот эффект при восстановлении поверхностного оксида является определяющим. Для подавления этого поля необходимо приложить к образцу значительный потенциал ($\phi \geq +5$ В), что приводит к ориентации молекул СО “отрицательным зарядом” (атомом кислорода) к наночастице. Оценка возможности ориентации молекулы СО в электрическом поле в условиях нашего эксперимента приведена в работе [18].

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В результате экспериментов установлено, что при одновременном нанесении на поверхность ВОПГ водных растворов нитратов меди и никеля с последующим прогревом в вакууме на подложке образуются медно-никелевые наночастицы диаметром 4–8 нм. Выявлено влияние электрического поля на восстановление монооксидом углерода поверхностного оксида медно-никелевых наночастиц: при значениях потенциалов $\varphi < +5$ В, приложенных к образцу, относительно потенциала земли происходит восстановление поверхности наночастиц, при $\varphi \geq +5$ В эффективность реакции сильно падает. Полученные данные резко отличаются от результатов взаимодействия СО с окисленными наночастицами меди и никеля в присутствии электрического поля. Предложен вероятный механизм этого влияния, связанный с переориентированием молекулы СО в электрическом поле вблизи поверхности наночастиц.

Работа выполнена в рамках государственного задания ФИЦ ХФ РАН и при финансовой поддержке Российским фондом фундаментальных исследований, грант № 20-03-00419.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Shaik S., Danovich D., Joy J. et al. // J. Amer. Chem. Soc. 2020. V. 142. P. 12551.
2. Meir R., Chen H., Lai W. et al. // ChemPhysChem. 2010. V. 11. № 1. P. 301.
3. Ciampi S., Darwish N., Aitken H. M. et al. // Chem. Soc. Rev. 2018. V. 47. Issue 14. P. 5146.
4. Shaik S., Ramanan R., Danovich D. et al. // Ibid. P. 5125.
5. Stuyver T., Danovich D., Joy J. et al. // Wiley Interdiscip. Rev.: Comput. Mol. Sci. 2020. V. 10. Issue 2. P. e1438.
6. Aragonès A.C., Haworth N.L., Darwish N. et al. // Nature. 2016. V. 531. P. 88.
7. Martín L., Molins E., Vallribera A. // New J. Chem. 2016. V. 40. P. 10208.
8. Shaik S., de Visser S.P., Kumar D. // J. Amer. Chem. Soc. 2004. V. 126. P. 11746.
9. Rincón L., Mora J.R., Torres F.J. et al. // Chem. Phys. 2016. V. 477. P. 1.
10. McEntee M., Stevanovic A., Tang W. et al. // J. Amer. Chem. Soc. 2015. V. 137. P. 1972.
11. Peineke C., Davoodi P., Seipenbusch M. et al. // J. Nanosci. Nanotechnol. 2011. V. 11. P. 8628.
12. Hakkinen H., Abbet W., Sanchez A. et al. // Angew. Chem. Intern. Ed. 2003. V. 42. P. 1297.
13. Yoon B., Häkkinen H., Landman U. et al. // Science. 2005. V. 307. P. 403.
14. Pacchioni G., Giordano L., Baistrocchi M. // Phys. Rev. Lett. 2005. V. 94. P. 226104.
15. Ростовщикова Т.Н., Смирнов В.В., Кожевин В.М. и др. // Рос. Нанотехнол. 2007. Т. 2. № 1–2. С. 47.
16. Балашов Е.М., Гатин А.К., Гришин М.В. и др. // Хим. физика. 2010. Т. 29. № 3. С. 91.
17. Sarvadii S.Y., Gatin A.K., Kharitonov V.A. et al. // Nanomaterials. 2021. V. 11. P. 279.
18. Sarvadiy S.Y., Gatin A.K., Grishin M.V. et al. // Gold Bull. 2019. V. 52. P. 61.
19. Гришин М.В., Гатин А.К., Слуцкий В.Г. и др. // Хим. физика. 2020. Т. 39. № 3. С. 29.
20. Гришин М.В., Гатин А.К., Слуцкий В.Г. и др. // Хим. физика. 2020. Т. 39. № 5. С. 84.
21. Гришин М.В., Гатин А.К., Слуцкий В.Г. и др. // Хим. физика. 2021. Т. 40. № 6. С. 10.
22. Гришин М.В., Гатин А.К., Слуцкий В.Г. и др. // Хим. физика. 2021. Т. 40. № 9. С. 3.
23. Zhao F., Gong M., Zhang Y. et al. // J. Porous Mater. 2016. V. 23. P. 733.
24. Zegkinoglou I., Pielsticker L., Han Z.-K. et al. // J. Phys. Chem. C. 2019. V. 123. Issue 13. P. 8421.
25. Scanning Tunnelling Microscopy I. General principles and applications to clean and adsorbate-covered surfaces / Eds. Guntherodt H.-J., Wiesendanger R. Berlin: Springer-Verlag, 1992.
26. Binnig G., Rohrer H., Berber C. et al. // Appl. Phys. Lett. 1981. V. 40. Issue 2. P. 178.
27. Meyer E., Hug H.J., Bennewitz R. Scanning probe microscopy. Berlin: Springer, 2004.
28. Hamers R.J., Wang Y.J. // Chem. Rev. 1996. V. 96. Issue 4. P. 1261.
29. Hamers R.J., Tromp R.M., Demuth J.E. // Phys. Rev. Lett. 1986. V. 56. Issue 18. P. 1972.
30. Гришин М.В., Гатин А.К., Сарвадий С.Ю. и др. // Рос. Нанотехнол. 2017. Т. 12. № 11–12. С. 15.
31. Araydin R.O., Ebin B., Gurmen S. // AIP Conf. Proc. 2013. V. 1569. P. 57.
32. Хьюи Дж. // Неорганическая химия. Пер. с англ. М.: Химия, 1987.
33. Физические величины. Справочник / Под ред. Григорьева И.С., Мейлихова Е.З. М.: Энергоатомиздат, 1991.
34. Huang X.C., Lu H., He H.B. et al. // Philos. Mag. 2015. V. 95. Issue 34. P. 3896.
35. Kitla A., Safonova O.V., Fottinger K. // Catal. Lett. 2013. V. 143. P. 517.