

УДК 544.47

Адсорбционные свойства единичных наночастиц золота

А. А. КИРСАНКИН, М. В. ГРИШИН, Н. Н. КОЛЧЕНКО, Б. Р. ШУБ

*Институт химической физики им. Н. Н. Семенова РАН,
ул. Косыгина, 4, Москва 119991 (Россия)**E-mail: kirsankin@mail.ru*

Аннотация

Исследованы адсорбционные свойства наночастиц золота, нанесенных на пиролитический графит. Установлено, что в результате последовательной адсорбции водорода и кислорода на поверхности наночастиц образуются молекулы воды. Определены энергии связи между хемосорбированным водородом и золотом.

Ключевые слова: адсорбция, наночастицы, золото, поверхность, кластер, СТМ

ВВЕДЕНИЕ

Физико-химические свойства наночастиц золота существенно отличаются от свойств инертных массивных образцов. В ряде работ показано, что катализатор на основе наночастиц золота очень эффективен в реакции окисления СО и в ряде других реакций [1–6]. Повышение активности золота при переходе от массивного образца к наноразмерным частицам может быть обусловлено различными факторами, включая размерное квантование, зарядение наночастиц за счет взаимодействия с носителем, увеличение удельной доли низкокоординированных атомов золота при уменьшении размера частиц и др. [7–9]. Вопрос о причине активности золотых наночастиц до сих пор остается дискуссионным.

В работе представлены результаты, демонстрирующие особенности взаимодействия водорода с кислородом на поверхности единичных наночастиц золота, нанесенных на поверхность высокоориентированного пиролитического графита (ВОПГ), а также приведены результаты квантово-химических расчетов энергии связи между водородом и золотом для нанокластеров, содержащих 13, 20, 55 и 80 атомов золота.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Наночастицы золота приготовлены методом лазерного электродиспергирования [10], при котором испарение материала металлической мишени лазерным пучком сопровождается образованием плазмы, где заряжаются капли расплавленного металла микронного размера. Это инициирует обусловленный капиллярной неустойчивостью процесс деления исходных капель вплоть до нанометрового размера и последующее осаждение на поверхности ВОПГ. Степень заполнения поверхности подложки наночастицами золота составила примерно 10 %. Характерный размер полученных наночастиц золота равен 2–8 нм. Из-за быстрого остывания капель металла ($\sim 10^6$ К/с) получаемые наночастицы не успевают кристаллизоваться и находятся в аморфном состоянии.

Степень заполнения поверхности ВОПГ наночастицами определяется временем экспозиции в потоке дробящихся капель золота и варьирует в пределах 0.1–0.9 монослоя. Как правило, на поверхности формируется равномерное на большом масштабе покрытие, состоящее из единичных наночастиц.

Взаимодействие водорода и кислорода на поверхности наночастиц золота исследовано

с использованием сверхвысоковакуумного комплекса в составе сканирующего туннельного микроскопа (СТМ), Оже- и масс-спектрометров, средств подготовки образцов и острий СТМ к экспериментам. Базовое давление в установке составляет $P = 2 \cdot 10^{-10}$ Торр.

Морфология поверхности образцов изучена с помощью СТМ Omicron (Германия) в режиме постоянного тока, их электронное строение – методом сканирующей туннельной электронно-колебательной спектроскопии, которая позволяет диагностировать элементный состав и электронное строение слоя адсорбированных на поверхности частиц по особенностям вольт-амперных зависимостей туннельного тока СТМ, $I = I(V)$.

Для топографических и спектроскопических измерений в СТМ использовались острия, изготовленные из поликристаллической вольфрамовой проволоки методом электрохимического травления в водном растворе 0.1 М КОН. После установки в сверхвысоковакуумную камеру острия подвергались дополнительной очистке путем бомбардировки ионами аргона ($E = 500\text{--}1000$ эВ, $I = 1\text{--}1.5$ нА) для устранения поверхностного оксида. В дальнейшем использовались только те острия, которые обеспечивали атомное разрешение на поверхности ВОПГ и воспроизводимые S-образные вольт-амперные зависимости туннельного тока СТМ, характерные для туннельного контакта чистых металлов.

Элементный состав исследуемых образцов определяли по данным спектроскопических измерений в СТМ и Оже-спектрометра типа “цилиндрическое зеркало” Omicron CMA100 (Германия). Состав газовой среды в сверхвысоковакуумной камере на всех стадиях эксперимента контролировали с помощью квадрупольного масс-спектрометра HAL301 (Великобритания). Для изучения взаимодействия наночастиц с газофазными реагентами в камеру напускали требуемый газ (кислород или водород) до давления $P = 1 \cdot 10^{-6}$ торр. Экспозиция образца измерялась в Ленгмюрах ($1 \text{ Л} = 1 \cdot 10^{-6}$ Торр · с).

Квантово-химические расчеты энергии связи между водородом и золотом для нанокластеров, содержащих 13, 20, 55 и 80 атомов золота, проводились в приближении функционала электронной плотности (DFT) с исполь-

зованием пакета OpenMX, версия 3.7. Тип базиса – численные атомно-центрированные орбитали [11, 12], размер базиса – удвоенный минимальный набор с включением поляризационных орбиталей. Псевдопотенциалы, сгенерированные по схеме из работы [13], соответствовали валентным состояниям Au $s^2p^2d^2f^1$. Обменно-корреляционный функционал PBE-типа использовался в приближении GGA (обобщенное градиентное приближение) без учета спин-поляризации [14]. Начальное приближение геометрии системы определялось методами классической молекулярной динамики с заключительной квантово-химической оптимизацией равновесной структуры.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Проведенные ранее исследования [15] формы, структуры и электронного строения единичных наночастиц золота показали, что они имеют сферическую форму, их характерный диаметр равен 2 нм; частицы не содержат примесей и имеют металлический тип проводимости.

На рис. 1 представлены топографическое изображение поверхности ВОПГ с нанесенными наночастицами золота, профиль образца вдоль указанной линии и вольт-амперные зависимости туннельного тока, измеренные на ВОПГ и золотой наночастице. Форма вольт-амперных кривых, снятых на наночастицах золота, характерна для наноконтакта, образованного двумя проводниками.

На первом этапе изучено взаимодействие кислорода, водорода и его изотопа (дейтерия) с единичными наночастицами золота. Во всех случаях газ напускали при комнатной температуре непосредственно в камеру СТМ, содержащую образец с наночастицами золота. Затем газ откачивали и после выдержки образца в вакууме (давление не выше 10^{-8} Торр) измеряли вольт-амперные характеристики туннельного контакта, содержащего наночастицы.

Взаимодействие кислорода с наночастицами золота не привело к изменению вольт-амперных характеристик туннельного контакта, содержащего наночастицы золота. Вольт-амперные зависимости сохранили вид, характерный для чистых наночастиц золота (см. рис. 1, б).

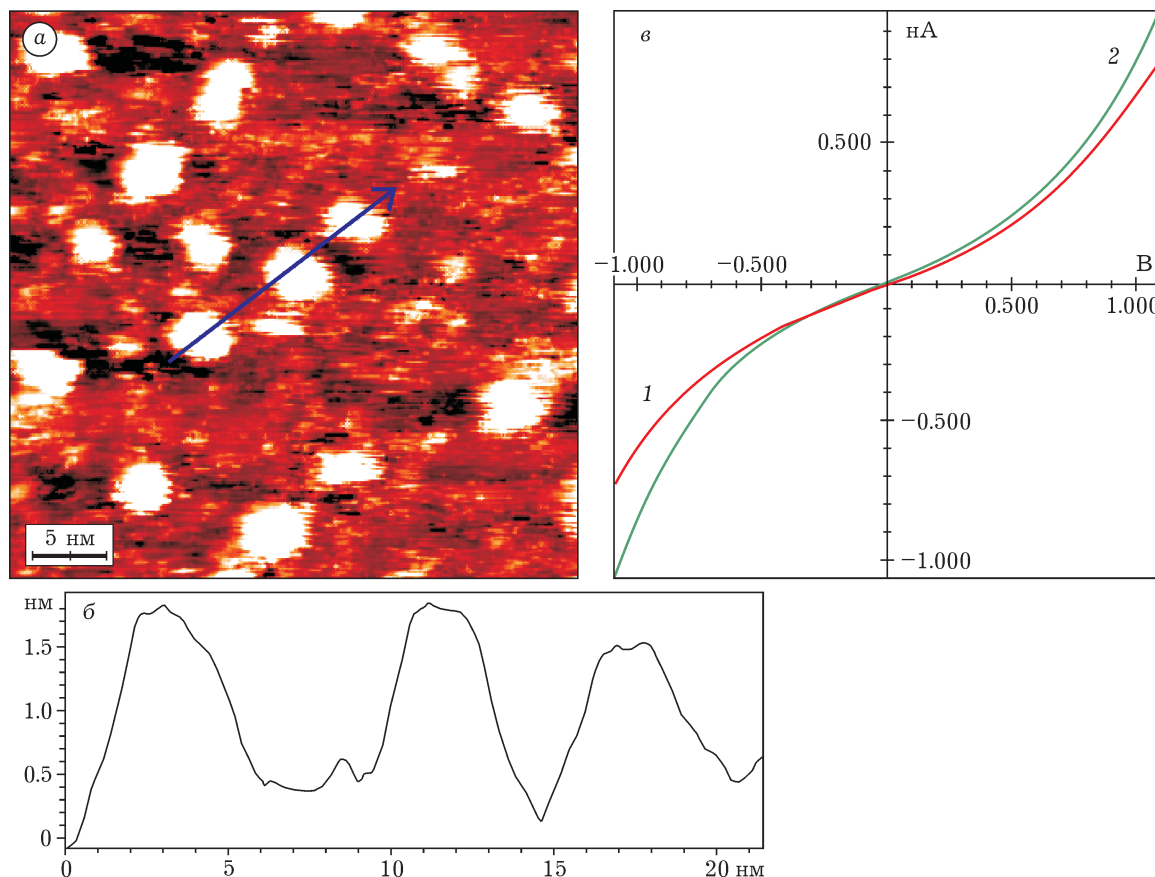


Рис. 1. Топографическое изображение единичных наночастиц золота на поверхности графита (а), профиль поверхности вдоль линии (б), вольт-амперные зависимости туннельного тока, измеренные на ВОПГ (1) и золотой наночастице (2) (в).

Взаимодействие наночастиц золота с водородом и дейтерием привело, как и ожидалось, к аналогичным результатам. После экспозиции в водороде и выдержки в вакууме в течение 1 сут на $I(V)$ -спектрах появилась запрещенная зона шириной примерно 1 эВ (рис. 2). Кривые 1–3 получены усреднением нескольких вольт-амперных зависимостей туннельного тока, измеренного на поверхности единичных наночастиц золота. В случае экспозиции в дейтерии ширина запрещенной зоны оказалась несколько больше (1.5–2 эВ).

Следовательно, водород (дейтерий) адсорбируется на поверхности наночастиц золота даже при комнатной температуре. Для оценки энергии связи между водородом и золотом образец прогревали в вакууме при температуре 500 К в течение 40 мин. Измеренные после прогрева вольт-амперные зависимости не претерпели никаких изменений, что доказы-

вает наличие прочной связи между водородом и наночастицей. По уравнению Френкеля можно оценить нижнее значение энергии связи между водородом и золотом:

$$E = RT \ln(t/t_0)$$

где t_0 – характерное время одного колебания по связи, 10^{-12} с; E – энергия связи водорода и золота; R – газовая постоянная; T – температура. Для $T = 500$ К и $t = 2 \cdot 10^3$ с нижнее значение энергии связи между водородом и золотом составило 1.6 эВ. Полученное нижнее значение энергии связи может свидетельствовать о диссоциативной адсорбции водорода на наночастицах золота.

Для подтверждения полученных экспериментальных данных проведены квантово-химические расчеты энергии связи между водородом и золотом для нанокластеров, содержащих 13, 20, 55 и 80 атомов золота. На рис. 3 показаны пространственные структуры оптимизиро-

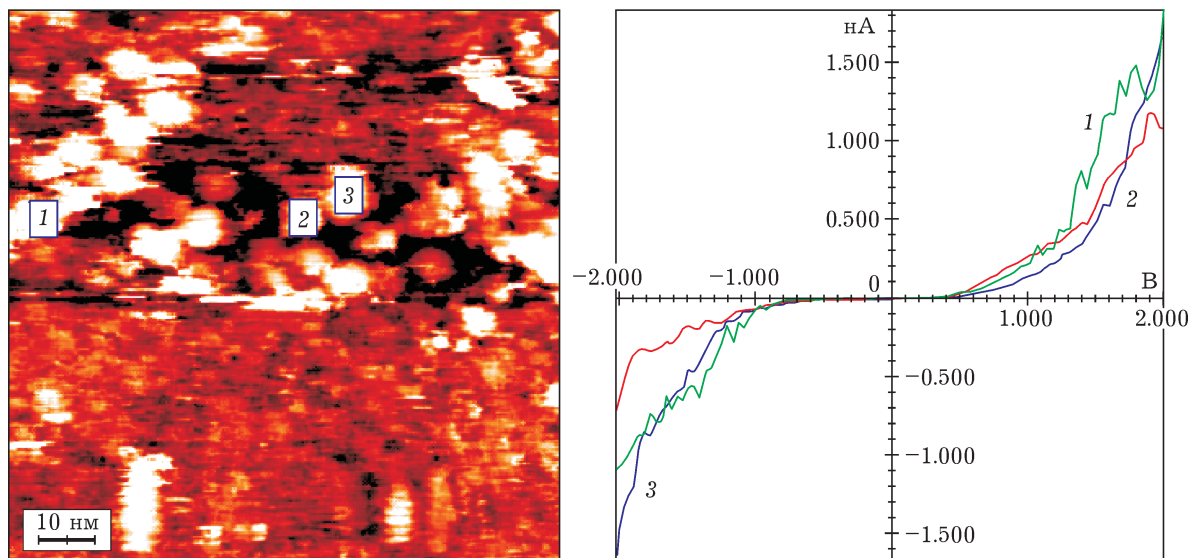


Рис. 2. Топографическое изображение наночастиц золота (1–3) на поверхности графита после экспозиции в водороде и выдержки в вакууме в течение 1 сут (а) и соответствующие вольт-амперные зависимости, измеренные на единичных наночастицах золота и усредненные по поверхности наночастиц (б).



Рис. 3. Оптимизированные нанокластеры Au_nH_1 ($n = 13, 20, 55$ и 80).

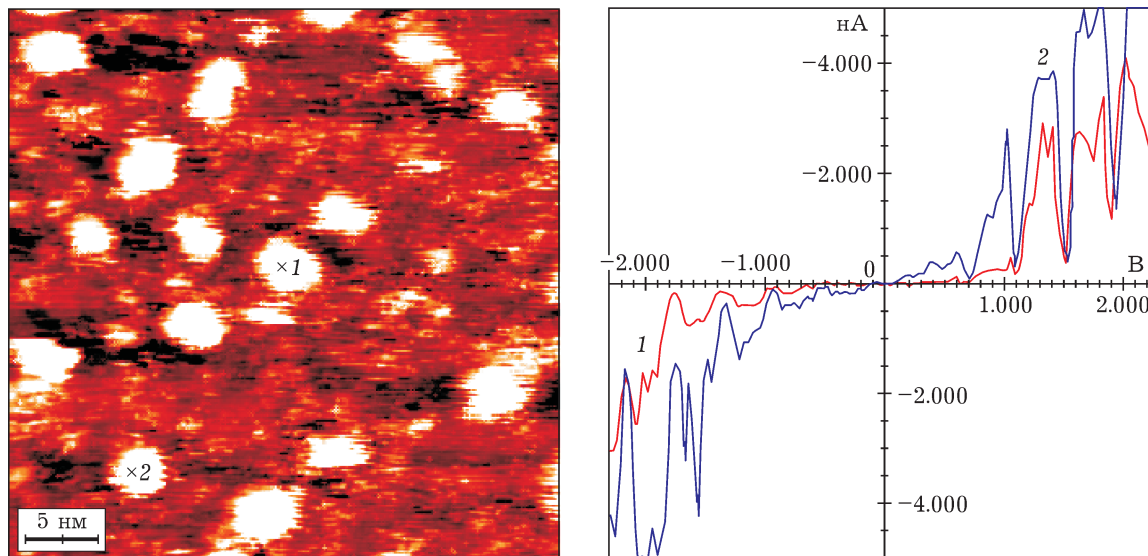


Рис. 4. Топографическое изображение единичных наночастиц золота (а) и вольт-амперные зависимости, измеренные на двух наночастицах золота (1, 2) (б).

ванных кластеров Au_nH ($n = 13, 20, 55, 80$). Характерный диаметр, например, кластера, состоящего из 80 атомов золота, достигает 1.5 нм.

При моделировании взаимодействия атома H с нанокластером золота положение адсорбированных частиц ограничивалось одинаковой для всех расчетов вершинной (*on top*) позицией. По-видимому, такое положение водорода (*on top*) наиболее вероятно [16, 17]. Численные расчеты энергии связи между водородом и золотом проводились по хорошо известной процедуре:

$$E_{св} = U_{общ}(AuX-H1) - (U_{общ}(AuX) + U_{общ}(H1))$$

где $U_{общ}(AuX-H1)$, $U_{общ}(AuX)$, $U_{общ}(H1)$ – полная энергия оптимизированных по геометрии систем кластер – адсорбат, кластер, адсорбат. Энергия связи между водородом и золотом для различных кластеров составляет, эВ: Au13H1 3.97, Au20H1 3.67, Au55H1 3.66, Au80H1 3.40. Видно, что она снижается с увеличением количества атомов золота в нанокластере, а это качественно не противоречит полученному экспериментальному значению.

На втором этапе рассмотрено взаимодействие водорода и кислорода на поверхности единичных наночастиц золота, предварительно покрытых водородом (или дейтерием). Показано, что при последовательной выдержке наночастиц золота в дейтерии, кислороде, а затем в водороде на поверхности единичных наночастиц золота образуются молекулы воды.

На вольт-амперных зависимостях, измеренных на единичных наночастицах золота после напуска газов по схеме дейтерий – кислород – водород, появились серии локальных максимумов, причем расстояния по оси напряжения между соседними и “через один” максимумами составляли 0.2 и 0.41 В соответственно (рис. 4).

Аналогичные вольт-амперные зависимости получены при последовательной выдержке наночастиц золота в дейтерии, кислороде, а затем в водороде. Однако в этом случае расстояния между максимумами изменились и составили 0.13 и 0.27 В соответственно. Появление на вольт-амперных кривых таких особенностей можно объяснить моделью двухцентрового резонансного туннелирования [18]. Симметрия локальных максимумов относительно нуля указывает на два одинаковых набора энергетических уровней. Расстояние между максимумами с точностью до размерного коэффициента соответствуют значениям энергии квантов электронно-колебательного возбуждения молекулы воды (деформационного и связи O–H или O–D). Таким образом, можно заключить, что в результате последовательной адсорбции по схеме дейтерий – кислород – водород на поверхности наночастиц золота образуются молекулы воды H_2O , а в случае последовательной адсорбции по схеме водород – кислород – дейтерий – молекулы D_2O .

Следует отметить, что при последовательном напуске водорода и кислорода или дейте-

рия и кислорода на поверхности наночастиц золота молекулы воды не образуются. Следовательно, первоначально хемосорбированный на поверхности водород (или дейтерий) не принимает непосредственного участия в образовании молекул воды при дальнейшей выдержке в кислороде и дейтерии (водороде), но активирует поверхность наночастицы золота.

На основании данных о взаимодействии водорода с наночастицами металлов группы Pt (Pd, Ru, Rh, Ir) [19] можно предположить, что первоначально хемосорбированный водород диффундирует в поверхностный слой наночастицы золота, изменяя тем самым электронное состояние поверхности наночастицы. Отсутствие пиков, характерных для ОН-группы, после напуска кислорода, по-видимому, свидетельствует о молекулярной форме адсорбированного кислорода. При последующем напуске дейтерий взаимодействует с кислородом, образуя воду.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Определены физико-химические характеристики наночастиц золота, нанесенных на графит методом лазерного электродиспергирования. Дана оценка нижней границы энергии связи между атомами золота и водорода, хемосорбированного на поверхности наночастицы (не менее 1.6 эВ). Проведены квантово-химические расчеты энергии связи между водородом и нанокластером золота, качественно не противоречащие экспериментальному значению. Показано, что последовательная адсорбция на поверхности наночастиц золота дейтерия, кислорода и водорода приводит к образованию молекул воды на поверхности наночастиц. При этом первоначально адсорбированный водород не участвует в образовании молекул воды, а лишь изменяет состояние

наночастицы, обеспечивая дальнейшее взаимодействие с молекулами из газовой фазы.

Работа выполнена при поддержке Министерства науки и образования (уникальный идентификатор прикладных научных исследований RFMEFI60614X0001), РФФИ (гранты № 13-03-00391, 14-03-00156) с использованием ресурсов Межведомственного суперкомпьютерного центра.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1 Haruta M., Kobayashi T., Sano H., Yamada N. // *Chem. Lett.* 1987. No. 2. P. 405.
- 2 Andreeva D. // *Gold Bulletin.* 2002. Vol. 35(3). P. 82.
- 3 Tanaka K., Akita T., Cunningham D. A. H., Tsobota S., Haruta M., Hayashi T. // *Report of the Osaka National Res. Institute.* 1999. No. 393. Osaka, Japan. P. 11–35.
- 4 Ростовщикова Т. Н., Смирнов В. В., Кожевин В. М., Явсин Д. А., Гуревич С. А. // *Рос. нанотехнологии.* 2007. Т. 2, № 1–2. С. 47.
- 5 Nikolaev S. A., Smirnov V. V. // *Catal. Today.* 2009. Vol. 147. P. 336.
- 6 Roldan Cuenya B. // *Thin Solid Films.* 2010. Vol. 518. P. 3127.
- 7 Miller J. T., Kropf A. J., Zha Y., Regalbuto J. R., Delannoy L., Louis C., Bus E., Bokhoven J. A. van. // *J. Catal.* 2006. Vol. 240. P. 222.
- 8 Janssens T. V. W., Clausen B. S., Hvolbæk B., Falsig H., Christensen C. H., Bligaard T., and Nørskov J. K. // *Topics in Catal.* 2007. Vol. 44, No. 1–2. P. 15.
- 9 Campbell C. T., Sharp J. C., Yao Y. X., Karp E. M. and Silbaugh T. L. // *Faraday Discuss.* 2011. Vol. 152. P. 227.
- 10 Kozhevnikov V. M., Yavsin D. A., Kouznetsov V. M., Busov V. M., Mikushkin V. M., Nikonov S. Yu., Gurevich S. A., Kolobov A. V. // *J. Vac. Sci. Technol. B.* 2000. Vol. 18. P. 1402.
- 11 Ozaki T. // *Phys. Rev. B.* 2003. Vol. 67. P. 155108.
- 12 Ozaki T., Kino H. // *Phys. Rev. B.* 2004. Vol. 69. P. 195113–195132.
- 13 Morrison I., Bylander D. M., Kleinman L. // *Phys. Rev. B.* 1993. Vol. 47. P. 6728.
- 14 Perdew J. P., Burke K., Ernzerhof M. // *Phys. Rev. Lett.* 1996. Vol. 77. P. 3865.
- 15 Гришин М. В., Гатин А. К., Дохликова Н. В., Кирсанкин А. А., Харитонов В. А., Шуб Б. П. // *Изв. РАН. Сер. хим.* 2013. Т. 7. С. 51.
- 16 Buckart S., Gantefor G., Kim Y. D., Jena P. // *J. Am. Chem. Soc.* 2003. Vol. 125. P. 14205.
- 17 Fischer D., Andreoni W., Curioni A., Gronbeck H., Buckart S., Gantefor G. // *Chem. Phys. Lett.* 2002. Vol. 361. P. 389.
- 18 Гатин А. К., Гришин М. В., Далидчик Ф. И., Ковалевский С. А., Колченко Н. Н. // *Хим. физика.* 2006. Т. 25, № 6. С. 17.
- 19 Juodkakis K., Juodkazytė J., Grigucevičienė A., and Juodkakis S. // *Appl. Surf. Sci.* 2011. Vol. 258, No. 2. P. 743–747.