

Исследование свойств нанокластеров золота, нанесенных на бескислородные носители.

А.И. Стадниченко, Р.В. Гуляев

До недавнего времени в окислительном катализе широко использовались металлы группы Ib - серебро и медь. Золото, которое является также металлом группы Ib, считалось каталитически инертным. Однако, публикации Харуты [1] о высокой активности нанодисперсного золота в низкотемпературном окислении CO вызвали всплеск интереса к системам, содержащим золото в качестве активного компонента. На данный момент установлено, что золотые катализаторы высокоактивны не только в реакции дожигания CO, но и в ряде других каталитически важных реакций [2, 3]. На данный момент надежно установлено, что максимальной каталитической активностью обладают наноразмерные частицы золота, нанесенные на оксиды металлов с переменной валентностью – TiO_2 , Fe_2O_3 , CeO_2 [4]. Однако при этом вопрос влияния носителя на активность золотых нанокластеров практически не изучен. Так, например, в работе [5] исследовалась реакционная способность золотых кластеров разного размера в реакции окисления CO. Однако использование в качестве подложки оксида MgO сделало невозможным проведение исследований спектральными методами анализа, в частности РФЭС. Полученные данные о различии в активности в зависимости от размеров частиц получили объяснение лишь на основе расчетов DFT.

В последнее время в литературе начали появляться работы, связанные с попытками изучить свойства наноразмерного золота без влияния оксидного носителя. Такой подход позволяет с одной стороны исследовать эффект влияния размера частиц золота на их свойства, с другой стороны отсутствие большого количества кислорода, относящегося к оксидному носителю, позволяет эффективно применять в исследованиях современные физико-химические методы исследования. Все большее распространение получает идея о необходимости изучать золотые наночастицы на поверхности бескислородных носителей. Безальтернативным для таких исследований носителем можно признать углерод. Однако описанные в литературе работы проводятся в основном на НОРГ, использование которого накладывает серьезные ограничения на проводимые эксперименты – невозможность повторения эксперимента на одной подложке и присутствие значительных примесей на поверхности.

Так, например, в работе [6] исследовались свойства золотых частиц на поверхности пиролитического графита. Для стабилизации наночастиц перед нанесением металла на поверхности графита искусственно создавались упорядоченные дефекты. Однако авторы не проводили РФЭС исследования состояний кислорода в системе и не анализировали возможность адсорбции кислорода на дефектах углеродных слоев.

В работе Лима и соавторов [7] было проведено исследование окисления нанокластеров серебра, нанесенных на поверхность графита (НОРГ). Данная работа получила продолжение в

попытке применить данную методику по отношению к золоту [8]. Однако следует отметить, что исследование проводилось в случае значительных покрытий золота. Минимальная толщина нанесенного золота составляла более 5 нм. Кроме того, использование пиролитического графита (HOPG) не позволяет проводить серию экспериментов на одном носителе. Для каждого эксперимента необходим новый носитель, а также нарушение вакуумных условий экспериментов, связанных с введением образца.

Экспериментальная часть. В данной работе все исследования были проведены с использованием рентгеновского фотоэлектронного спектрометра «ESCALAB HP» (VG Великобритания). Вакуумная система прибора включает в себя камеру анализатора и камеры предварительной обработки. В камере предварительной подготовки установлены аргоновая пушка для очистки поверхности, система напыления металлов и система обработки образцов газами и реакционными смесями. Кроме классического метода РФЭС существует возможность проводить съемку в режиме *in situ* (то есть, при постоянном пропускании газов над образцом) при давлении до 10^{-1} мбар. Для проведения исследований образцов методами ТПД и ТПР в центральной камере спектрометра установлен квадрупольный масс-спектрометр. Для проведения экспериментов в режиме *in situ* и ТПД в широком температурном интервале используются держатели образцов специальной конструкции, позволяющие одновременное использование методов РФЭС и ТПР, ТДС.

В качестве образца был использован монокристалл платины Pt(111) диаметром 8мм, закрепленный на вольфрамовой проволоке, диаметром 0,25мм. Нагрев монокристалла осуществлялся при пропускании тока через сборку образца. Для контроля температуры была использована платина/платинородиевая термопара. Очистку поверхности монокристалла проводили при помощи последовательных циклов бомбардировки ионами аргона и отжига до 1400 К. Чистота газов, использованных в работе, проверялась при помощи масс-спектрометрии. Для нанесения золота на поверхность был использован напылитель металлов стандартной конструкции. Клипсы из золотой проволоки чистотой 99,99% были закреплены на предварительно очищенной и отожженной в вакууме вольфрамовой спирали. Из золотых клипс были сформированы капли, напыление золота из которых можно проводить длительное время в стабильном режиме.

Результаты.

Подбор оптимальной бескислородной подложки.

На первом этапе работы было проведено исследование применимости различных типов углеродных пленок, выращиваемых на поверхности монокристалла платины при разложении углеводородов. Было установлено, что углеродные покрытия, получаемые при разложении C_3 углеводородов или при разложении этилена при высоких давлениях ($P(C_2H_4) > 10$ Па), обладают значительной толщиной (~20нм), достаточной для того, чтобы полностью экранировать сигнал платины от подложки монокристалла. Так как наиболее интенсивные линии платины ($Pt4f_{7/2-5/2}$)

и золота ($Au4f_{7/2-5/2}$) находятся в непосредственной близости друг от друга в РФЭ- спектрах, то экранирование сигнала от платины удобно при изучении малых количеств золота на поверхности. Кроме того, исходя из данных РФЭС, данные покрытия обладают максимальной шероховатостью, что необходимо для стабилизации кластеров золота. Однако в ходе экспериментов было установлено, что данное углеродное покрытие не является инертным – уже при комнатной температуре на данном типе углеродного покрытия наблюдалась адсорбция кислорода. При увеличении температуры подложки до $300^{\circ}C$ количество адсорбируемого кислорода значительно возросло (Рис 1). При этом до трети всего углерода переходит в окисленное состояние. Кислород, адсорбированный на данном типе пленки, характеризуется одним состоянием, дающим узкий пик с энергией связи $E_{св}(O1s)=533.4эВ$. Возникновение лишь одного состояния кислорода и полуширина пика, равная 1,5 эВ говорят о формировании в составе углеродной пленки хорошо структурированного, единого соединения. Дальнейшего исследования данных углеродных покрытий в рамках настоящей работы не проводилось, так как не входило в задачи работы.

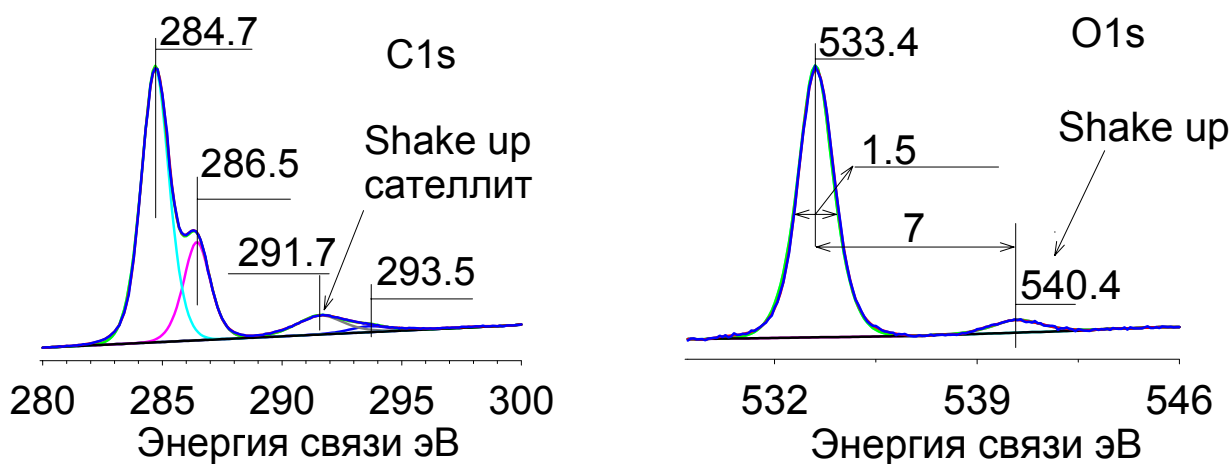


Рисунок 1. РФЭ-спектры узких спектральных районов углерода (C1s) и кислорода (O1s) после обработки кислородом при $300^{\circ}C$.

В ходе дальнейших экспериментов было показано, что углеродные покрытия, полученные при разложении этилена, также обладают свойствами отличными от свойств графита, что позволяет говорить о наличии искривленности поверхности. Для данного типа углеродных покрытий была показана высокая инертность по отношению к кислороду. Окисления поверхности или адсорбции кислорода не наблюдалось даже после обработок в кислороде $P(O_2)=10^3 Па$, $T=500K$ в течение длительного времени. После столь существенных воздействий кислорода в спектрах РФЭС не наблюдалось даже незначительных примесей кислорода. Кроме инертности самой пленки к кислороду данные эксперименты доказали, что не смотря на незначительную толщину углеродного покрытия (порядка 10-20А) поверхность монокристалла платины полностью изолирована от газовой фазы. Данное углеродное покрытие было выбрано для проведения дальнейших экспериментов.

Отработка режимов напыления золота и исследование термостабильности нанокластеров золота на бескислородной подложке.

Отработки стабильного режима напыления золота заключалась в подборе силы тока, пропускаемого через спираль напылителя, достаточной для напыления металла с одной стороны, однако обеспечивающей невысокую скорость напыления.

В ходе дальнейших исследований было установлено, что напыление золота на поверхность искривленной углеродной подложки позволяет стабилизировать наночастицы золота. Исследование спекания напыленного золота показало, что процесс спекания становится заметным при температуре свыше 750 К. На рисунке 2 представлены РФЭ- спектры узких спектральных районов C1s углерода и Au4f золота. Из рисунков видно, что при нагревании поверхности спекание золотых кластеров начинается при температурах выше 470 К и становится заметным лишь при температуре выше 750 К. Показанные свойства существенно отличаются от поведения золотых кластеров на поверхности базальной плоскости графита, где спекание происходит уже при комнатной температуре.

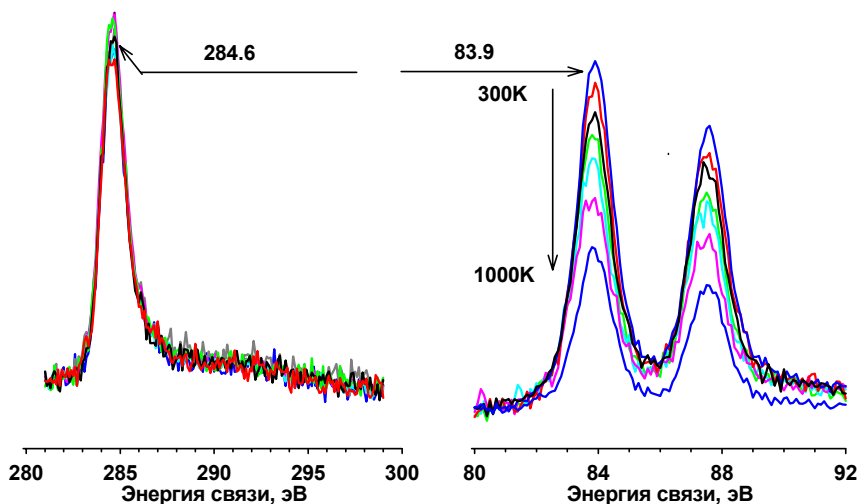


Рисунок 2. РФЭ- спектры C1s и Au4f в зависимости от температуры нагрева образца.

Стабилизация кластеров золота на поверхности за счет искривленной морфологии углеродной пленки позволяет исследовать адсорбцию кислорода на нанокластерах золота при температурах 300 - 500 К, что было бы невозможно в случае попытки стабилизировать нанокластеры золота охлаждением образца до сверхнизких температур. Полученные результаты о термостабильности золотых кластеров на поверхности бескислородных подложек были опубликованы в статье [9].

Исследование взаимодействия кластеров золота с молекулярным кислородом

Полученные нанокластеры золота на поверхности искривленных углеродных подложек были подвергнуты обработкам молекулярным кислородом. В результате было установлено, что уже при комнатной температуре происходит взаимодействие нанокластеров золота и тонких золотых пленок с молекулярным кислородом. Так на рисунке 3 представлены РФЭ-спектры

узкого спектрального района O1s после воздействия молекулярным кислородом ($P(O_2)=1000\text{Па}$) при 300К.

Из рисунка 3 видно, что на поверхности наночастиц золота кислород адсорбируется в нескольких различных и неэквивалентных состояниях. Состояние, характеризуемое повышенной энергией связи ($E_{\text{св}}(O1s)=532.6\text{ эВ}$), может быть отнесено к кислороду, адсорбированному на золоте с ярко-выраженными молекулярными свойствами. Однако наиболее вероятно, что данная форма кислорода представляет из себя кислород, связанный с углеродом. Такое предположение хорошо согласуется с данными по кислороду на углеродных материалах, приводимыми в литературе и полученными в нашей лаборатории ранее. Несмотря на полную инертность к кислороду чистой углеродной подложки нельзя исключить, что в присутствии золота кислород может взаимодействовать с подложкой. Однако вторая компонента с $E_{\text{св}}(O1s)=530.9\text{ эВ}$ не может быть приписана кислороду, связанному с углеродом. Вероятно данная форма кислорода относится к кислороду, адсорбированному на кластерах золота.

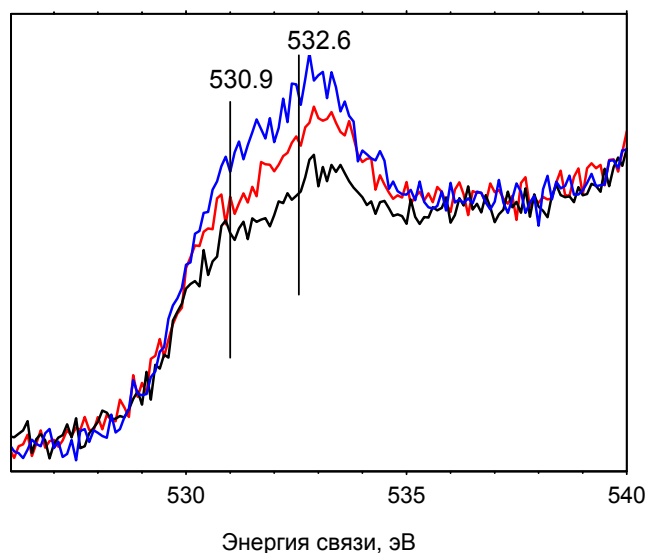


Рисунок 3. РФЭ-спектры узкого спектрального района O1s после воздействия на наночастицы золота кислородом $P(O_2)=1000\text{Па}$ $T=300\text{К}$ в течение 15, 30 и 45 минут.

Вследствие большого разброса по размерам наночастиц, получаемых при термическом напылении, не исключено, что только часть из них может сорбировать на своей поверхности кислород, что и объясняет малые количества наблюдаемого на поверхности кислорода.

Исследование реакционной способности полученного кислорода по отношению к СО показало, что часть кислорода была ститрована при взаимодействии с СО, однако эффективность взаимодействия данной формы кислорода с СО чрезвычайно низкая и на несколько порядков ниже, чем реакционная способность кислорода в составе массивного оксида золота. На рисунке 4 представлены РФЭ-спектры O1s до и после воздействия монооксида углерода. Вероятно адсорбирующийся на поверхности золотых кластеров кислород находится в молекулярной форме (в пользу этого предположения говорит повышенная энергия связи по сравнению с энергией связи у кислорода в оксиде золота) и данная молекулярная форма малоактивна в реакции окисления СО.

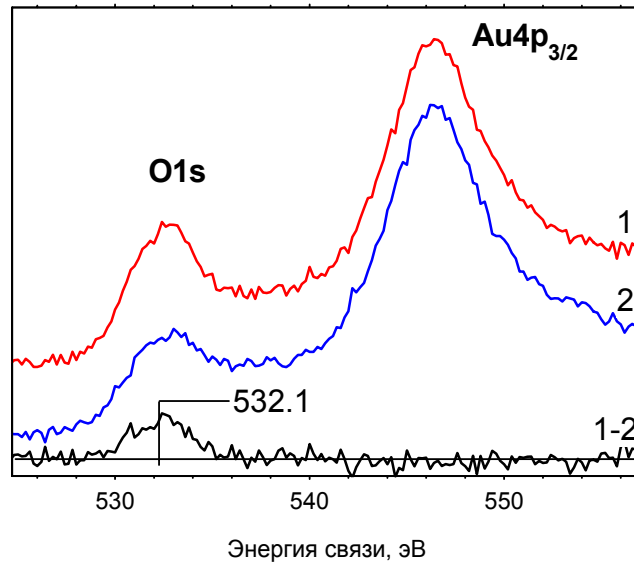


Рисунок 4. РФЭ-спектры узкого спектрального района O1s после воздействия кислорода (1), после титрования в атмосфере CO ($P_{CO} = 1 \text{ Па}$, $t = 30 \text{ мин}$) – (2), разностный спектр (1-2).

Для увеличения эффективности взаимодействия кислорода с частицами золота была применена методика активации кислорода методом генерации атомарного потока на раскаленной платиновой нити. Ранее применение данной методики позволило изучить адсорбцию кислорода на поверхности массивной поликристаллической золотой фольги. В данном случае также происходило эффективное взаимодействие кислорода с тонкими золотыми пленками на поверхности инертной углеродной подложки. Однако при увеличении времени воздействия атомарного потока кислорода было обнаружено, что адсорбирующийся на поверхности золота атомарный кислород эффективно переносится на углеродную подложку. На рисунке 5а видно, что на начальных этапах окисления образуется кислород с энергией связи $E_{CB}(O1s) = 531.0 \text{ эВ}$. Такая энергия связи характерна для кислорода, адсорбированного на золоте.

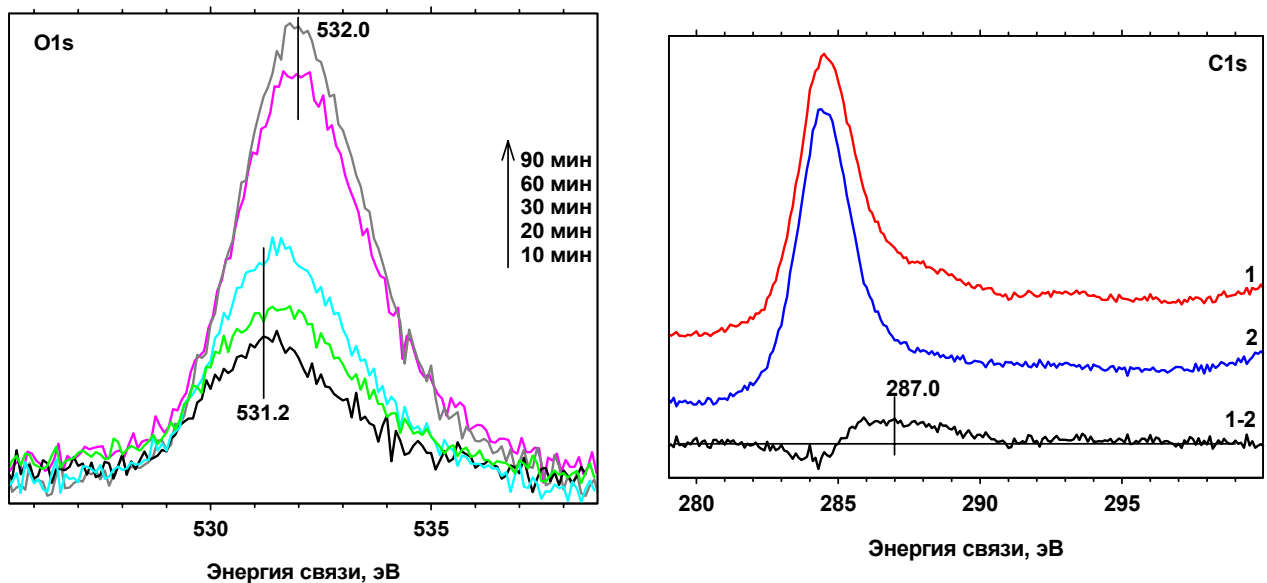


Рисунок 5 а) РФЭ-спектры узких спектральных районов O1s после воздействия атомарного потока кислорода 10, 20, 30, 60 и 90 минут соответственно; б) РФЭ-спектры узких спектральных районов C1s после напыления золота (2), после воздействия атомарного потока кислорода 90 мин (1), разностный спектр (1-2).

Однако при увеличении времени воздействия атомарного потока кислорода наблюдается сдвиг увеличивающегося пика кислорода в сторону больших энергий связи вплоть до 532.0 эВ. При этом после длительного воздействия атомарного потока кислорода в спектре C1s наблюдается возникновение дополнительного состояния углерода с энергией связи примерно $E_{св}(C1s)=287.0$ эВ (Рисунок 5б). Вероятно, с течением времени происходит перенос атомарного кислорода, адсорбированного на золоте на углеродную подложку. Таким образом, применение методик активации кислорода для повышения эффективности его адсорбции на поверхности может иметь крайне ограниченное применение. Полученные данные ставят под сомнение выводы, сделанные в статьях [7,8] для кислорода, адсорбированного на наночастицах золота и серебра из атомарного потока, так как их энергия связи $E_{св}(O1s)=532-533$ эВ, что соответствует кислороду, связанному с углеродной подложкой.

Исследование термостабильности кислорода, адсорбированного на поверхности золотых наночастиц показало, что десорбция кислорода начинается уже при 80°C (рисунок 6). В дальнейшем происходит плавное уменьшение сигнала O1s в спектрах динамического-РФЭС. Отсутствие ярко выраженного узкого температурного интервала десорбции кислорода с поверхности нанокластеров связано с большим разбросом частиц по размерам, а вследствие этого и различной термостабильностью кислорода, адсорбированного на них. По этой же причине практически не информативным оказалось использование масс-спектрометрических измерений при ТПД.

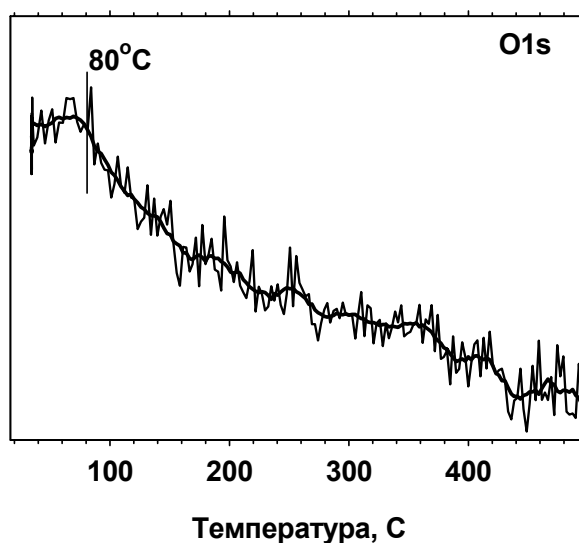


Рисунок 6. Динамический РФЭС спектр изменения сигнала O1s в ходе ТПД с поверхности золотых наночастиц.

Заключение

В ходе работ была подобрана бескислородная инертная подложка, позволяющая проводить изучение наночастиц золота, в том числе адсорбцию кислорода на золоте и его реакционную способность. Было установлено, что наночастицы золота, нанесенные на бескислородную углеродную подложку, способны сорбировать молекулярный кислород из газовой фазы уже при комнатной температуре. Однако полученный в результате адсорбции кислород находится в молекулярной форме ($E_{св}(O1s)=530.9-531.2$ эВ). Большой набор

состояний не позволяет точно определить термостабильность кислорода, адсорбированного на поверхности золота, однако точно установлено, что термостабильность не менее 80°C. Данное состояние кислорода проявляет очень низкую активность в реакции окисления CO по сравнению с кислородом, находящимся в составе оксида золота ($E_{cb}(O1s)=529.4-530.2$ эВ). Использование методик активации кислорода показало, что в случае увеличения количества кислорода, адсорбированного на поверхности наночастиц золота, происходит достаточно легкое окисление инертной в индивидуальном состоянии углеродной подложки. Наиболее вероятно, что окисление происходит в результате перехода атомарного кислорода с поверхности золотых частиц на углеродную подложку.

Таким образом в ходе работ было показано, что переход от массивного золота к наноразмерным частицам позволяет золоту сорбировать на своей поверхности кислород, однако получаемая форма кислорода не является активной в реакции окисления.

Литература

-
- 1 Haruta, N. Yamada, T. Kobayashi, S. Iijima, J. Catal. 115 (1989) 301.
 - 2 Masatake Haruta, Masakazu Daté // Applied Catalysis A: General 222 (2001) 427.
 - 3 N. Saliba, D.H. Parker, B.E. Koel // Surface science 410 (1998) 270.
 - 4 F. Boccuzzi, A. Chiorino, M. Manzoli, D. Andreeva, T. Tabakova, L. Ilieva, V. Iadakiev // Catalysis Today 75 (2002) 169.
 - 5 U. Heiz, A. Sanchez, S. Abbet and W.-D. Schneider // European Physical Journal D 9 (1999) pp. 35-39.
 - 6 Thomas F. Jaramillo, Sung-Hyeon Baeck, Beatriz Roldan Cuenya and Eric W. McFarland // JACS Communications, published on web 24.05.2003
 - 7 Dong Chan Lim, Ignacio Lopez-Salido, Young Dok Kim // Surface Science 598 (2005) 96-103
 - 8 Dong Chan Lim, Ignacio Lopez-Salido, Rainer Dietsche, Moritz Bubek, Young Dok Kim // Surface Science 600 (2006) 507-513
 - 9 D.E. Starr, E.M. Pazhetnov, A.I. Stadnichenko, A.I. Boronin, S.K. Shaikhutdinov // Surface Science, 600 (2006) pp. 2688-2695.