

УДК 544.77+544.72

## ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ НАНОЧАСТИЦ ЗОЛОТА И НИКЕЛЯ С МОЛЕКУЛЯРНЫМ ВОДОРОДОМ И МОНООКСИДОМ УГЛЕРОДА В ПРИСУТСТВИИ ЭЛЕКТРИЧЕСКОГО ПОЛЯ

© 2023 г. М. В. Гришин<sup>1</sup>, \*, А. К. Гатин<sup>1</sup>, Е. К. Голубев<sup>2</sup>, Н. В. Дохликова<sup>1</sup>, С. А. Озерин<sup>1</sup>,  
С. Ю. Сарвадий<sup>1</sup>, И. Г. Степанов<sup>1</sup>, В. Г. Слущкий<sup>1</sup>, В. А. Харитонов<sup>1</sup>, **Б. Р. Шуб**<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Федеральный исследовательский центр химической физики им. Н.Н. Семенова Российской академии наук, ул. Косыгина, д. 4, Москва, 119334 Россия

<sup>2</sup>Институт синтетических полимерных материалов им. Н.С. Ениколопова Российской академии наук, ул. Профсоюзная, д. 70, Москва, 117393 Россия

\*e-mail: mvgrishin68@yandex.ru

Поступила в редакцию 15.07.2022 г.

После доработки 30.09.2022 г.

Принята к публикации 30.09.2022 г.

На поверхности пиролитического графита синтезировано наноструктурированное золото-никелевое покрытие. Его физико-химические свойства исследовались методами сканирующей туннельной микроскопии и спектроскопии, Оже-спектроскопии, масс-спектрометрии и другими методиками. Установлено, что покрытие состоит из скоплений, образованных золотыми и никелевыми наночастицами. Показано, что электрическое поле может ингибировать или стимулировать адсорбцию водорода на золоте, восстановление окисленной поверхности наночастиц никеля монооксидом углерода. При этом механизмы воздействия поля на химические процессы с участием  $H_2$  и CO различны. Квантово-химическое моделирование позволило установить значения энергетических барьеров при адсорбции CO на наночастицах никеля.

DOI: 10.31857/S0023291222600407, EDN: KEOADV

### ВВЕДЕНИЕ

Наноструктурированные системы могут использоваться как катализаторы, сенсоры, защитные покрытия и т.п. [1–3]. Физико-химические свойства таких систем в основном определяются их элементарным составом, геометрией и строением структурных элементов, окружением и взаимодействием с подложкой [1]. При этом во многих случаях наноструктурированные системы, образованные двумя и более компонентами проявляют большую химическую активность, чем однокомпонентные [4]. Например, золото-никелевые наноструктурированные покрытия проявляют каталитическую активность при гидродехлорировании 2,4-дихлорфенола [5, 6] и хлорбензола [7], хемоселективном гидрировании нитроаренов, [8–10], селективном гидрировании алкинов или диенов [11–13], левулиновой кислоты [14], метанировании синтез-газа [15] и паровом риформинге нитроаренов и легких углеводородов [16, 17]. В результате исследований физико-химических свойств нанесенных методом пропитки золото-никелевых наноструктурированных покрытий на поверхности высокоориентированного пиролитического графита (ВОПГ) и окисленного кремния [18–20] установ-

лено, что на этих подложках образуются гетерогенные кластеры, состоящие из наночастиц золота и никеля, причем содержащие одновременно золото и никель наночастицы не обнаружены. Экспозиция образцов последовательно в  $H_2$  и  $O_2$  благодаря взаимодействию между золотыми и никелевыми наночастицами уже при комнатных температурах приводит к образованию на их поверхностях молекул  $H_2O$ , а также радикалов HCO из молекулярного водорода и монооксида углерода.

В последнее время показано [21–24], что под воздействием электрического поля многие химические реакции могут ускоряться или замедляться. Это явление наблюдается, например, в реакции Дильса–Альдера, проходящей в туннельном контакте сканирующего туннельного микроскопа (СТМ) [21], а также в реакциях Мизороки и Хека [22]. Нами обнаружено, что электрическое поле может управлять как диссоциативной адсорбцией молекулярного водорода на золотых наночастицах, нанесенных на графит [23], так и восстановлением окисленных наночастиц меди в монооксиде углерода [24]. Целью настоящей работы является определение адсорбционных и реакционных свойств наноструктурированного золото-

никелевого покрытия, нанесенного на ВОПГ, по отношению к молекулярному водороду и монооксиду углерода в присутствии электрического поля.

## МЕТОДЫ И ПОДХОДЫ

Эксперименты выполняли на сверхвысоковакуумной установке (давление остаточных газов в которой не превышает  $2 \times 10^{-10}$  торр) с использованием сканирующего туннельного микроскопа (СТМ, марки Omicron UHV STM VT), Оже-электронного спектрометра (ОЭС, марки Omicron CMA-100), масс-спектрометра (МС, марки Hiden Analytical HAL 301 PIC) и другого оборудования. Проведение экспериментов в условиях сверхвысокого вакуума позволяет исключить неконтролируемое воздействие на наночастицы посторонних газов и обеспечивает однозначную интерпретацию полученных результатов.

Для синтеза наноструктурированных покрытий использовался метод пропитки: на свежеколотую поверхность ВОПГ вначале наносили водный раствор  $\text{HAuCl}_4$ , высушивали при комнатной температуре, а затем наносили водный раствор  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ . Концентрация металлов в обоих растворах составляла  $2.5 \times 10^{-5}$  г/мл (соотношение компонентов 1 : 1). Высушенная подложка прокаливалась в течение 28–30 ч при температуре около 700 К в условиях сверхвысокого вакуума. Исходно поверхность ВОПГ представляла собой обширные атомно-гладкие террасы С(0001) с мозаичностью менее  $0.4^\circ$ , размеры образца  $10 \times 3 \times 1$  мм (“NT-MDT”, Россия). Наночастицы занимали не более 5–10% поверхности подложки.

С помощью ОЭС проведен качественный анализ элементного состава образцов, который необходим для адекватной интерпретации результатов СТМ-исследований.

Морфология сформированного на поверхности ВОПГ золото-никелевого покрытия, включая геометрические параметры и электронное строение наночастиц и образованных ими скоплений, определены по результатам измерений в СТМ. Мониторинг состояния единичных наночастиц и его изменения после экспозиции в газах осуществляли методом сканирующей туннельной спектроскопии по вольт-амперным характеристикам (ВАХ) наноконтактов СТМ, включающих эти частицы. Известно [25–28], что ВАХ наноконтакта, образованного двумя металлами, имеют S-образную форму. Изменение элементного состава наночастицы, например, в результате адсорбции и химического взаимодействия, может приводить к изменению электронного строения частицы. Так, при окислении металла на ВАХ появляется участок нулевой проводимости, ширина которого близка к ширине запрещенной зоны соответствующего оксида с учетом размерного множителя – заряда электрона [25–29]. Кроме того

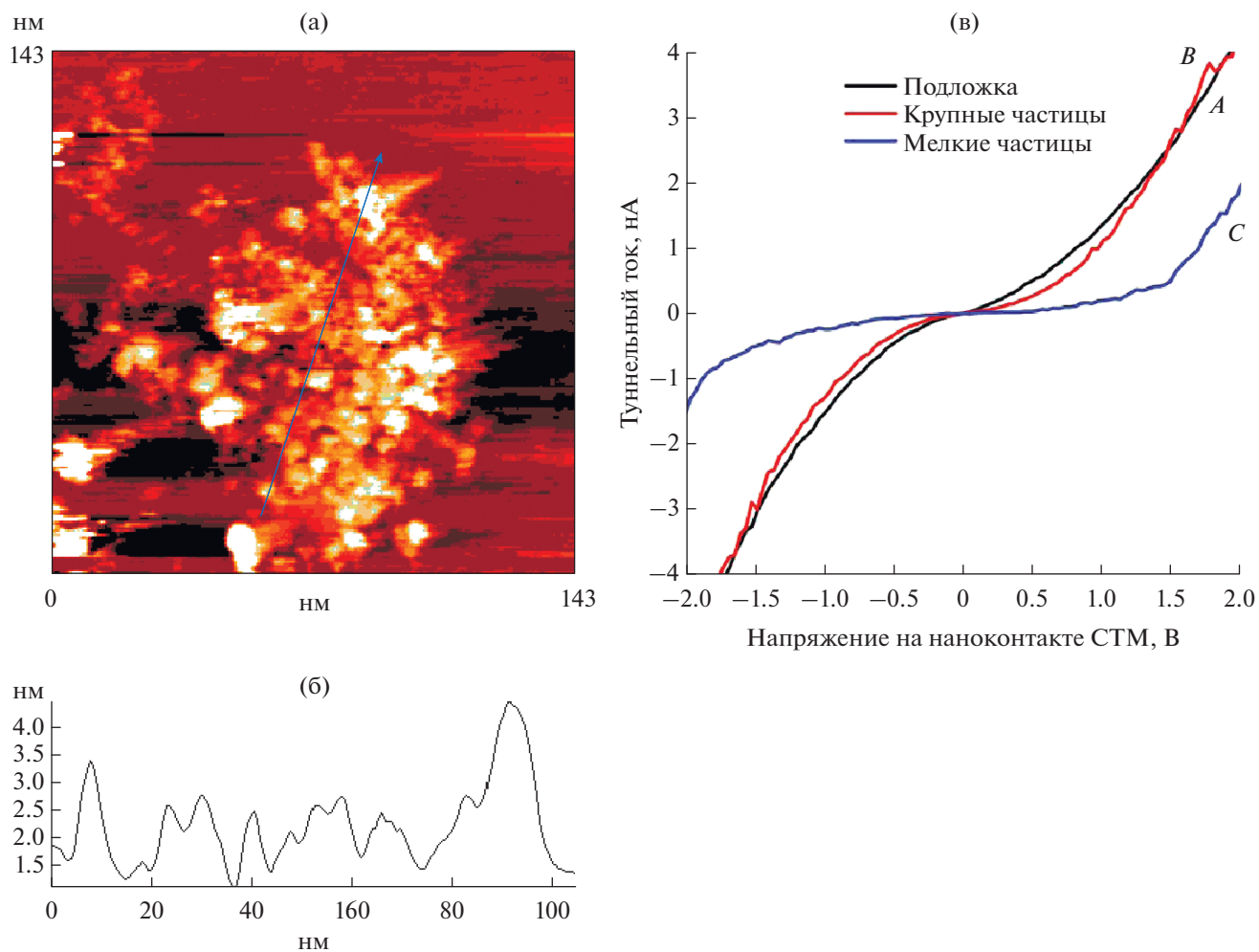
на ВАХ могут возникать серии эквидистантных максимумов, связанных с электронно-колебательным возбуждением адсорбированных частиц [18, 19, 30]. Интервалы между максимумами в таких сериях пропорциональны значению кванта электронно-колебательного возбуждения адсорбированных молекул и частиц, что позволяет идентифицировать их природу. Кроме того при помощи спектроскопических измерений в СТМ оказывается возможным локализовать положение единичных молекул и частиц с точностью порядка  $5 \text{ \AA}$ .

С целью определения влияния электрического поля на адсорбционные свойства наночастиц в камеру СТМ напускали тестовые газы – сверхчистые молекулярный водород и монооксид углерода с одновременной подачей потенциала того или иного знака на образец. При этом давление газов составляло  $p = 1 \times 10^{-6}$  торр, температура –  $T = 300$  К. Экспозиция образца в тестовых газах составляла 2000 Ленгмюр, 1 Ленгмюр =  $1 \times 10^{-6}$  торр с. Контроль химического состава газовой среды на всех этапах работы, включая напуск газообразных реагентов, осуществлялся по данным масс-спектрометрии. После каждого этапа эксперимента образец извлекали из сверхвысоковакуумной камеры и в течение суток выдерживали в атмосферных условиях. В результате наночастицы золота и никеля возвращались в состояние, описанное ниже в разделе “Морфология наноструктурированного золото-никелевого покрытия”.

Для создания электрического поля кювету с образцом подключали к источнику постоянного напряжения; значения потенциалов образцов составляли  $\phi_1 = -5$  и  $\phi_2 = +5$  В относительно потенциала заземленного зонда СТМ, отведенного во время напуска тестовых газов от образца на расстояние 5 мм.

## МОРФОЛОГИЯ НАНОСТРУКТУРИРОВАННОГО ЗОЛОТО-НИКЕЛЕВОГО ПОКРЫТИЯ

Исследование образца в СТМ показало, что на поверхности ВОПГ преимущественно вблизи границ террас сформировались полусферические наночастицы, которые характеризуются двумя максимумами в распределении по латеральным диаметрам 2–3 и 4–6 нм (см. рис. 1б). Большая часть (85–90%) наночастиц входит в состав скоплений. В них частицы различного размера соприкасаются друг с другом. Описанные ниже результаты исследований относятся именно к наночастицам в составе гетерогенных скоплений. Методами сканирующей туннельной спектроскопии установлено, что ВАХ туннельного контакта, образованного зондом СТМ и бездефектным, не содержащим наночастицы участком поверхности ВОПГ (далее – ВАХ графита), имеет S-образную форму,



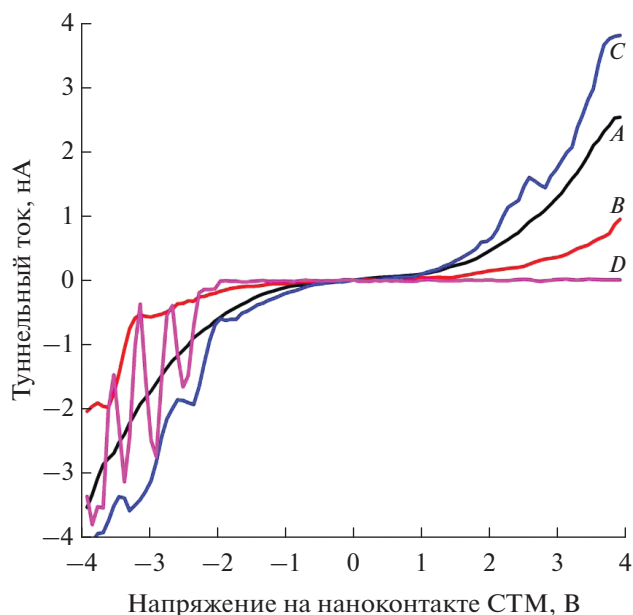
**Рис. 1.** Золото-никелевое покрытие на ВОПГ: а – морфология поверхности, б – профиль поверхности вдоль указанной на а линии и в – вольт-амперные характеристики, измеренные на различных участках покрытия.

рис. 1в, кривая А. Такая форма кривой обусловлена тем обстоятельством, что и зонд СТМ, и поверхность ВОПГ – металлы. В то же время кривые ВАХ туннельных контактов, включающих наночастицы различного размера (ниже – ВАХ наночастицы золота или никеля), существенно различались по форме. Так ВАХ наночастиц диаметром 4–6 нм обладали S-образной формой, рис. 1в, кривая В. Это означает, что нанокontakt образован металлами, т.е. у этих наночастиц электронное строение металла. В то же время на ВАХ наночастиц диаметром 2–3 нм наблюдался участок нулевого тока шириной около 1.2 В (рис. 1в, кривая С), а сама кривая – асимметричная, ее форма близка к ВАХ диода Шоттки, образованного металлом и полупроводником. Следовательно, наночастицы диаметром 2–3 нм покрыты слоем полупроводника. Оксид никеля NiO относится к полупроводникам р-типа и характеризуется запрещенной зоной шириной 3.6 эВ [31]. Сопоставление результатов спектроскопических измерений в СТМ, с

данными ОЭС показало, что наночастицы диаметром 4–6 нм состоят из золота, а наночастицы диаметром 2–3 нм состоят из никеля и покрыты оксидной пленкой. Различие в значениях измеренной нами ширины запрещенной зоны оксида никеля и табличного значения ширины запрещенной зоны NiO связано с наличием в полупроводнике большого количества кислородных вакансий. Вопрос о существовании наночастиц из золото-никелевого сплава остался открытым. Однако из литературных данных следует, что образование таких наночастиц в условиях нашего эксперимента маловероятно [32]. Кроме того, следует отметить, что характерные размеры наночастиц, образующих гетеро- и гомогенные наноструктурированные покрытия, не меняются.

### ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ НАНОЧАСТИЦ С H<sub>2</sub>

На первом этапе работы образец выдерживали в H<sub>2</sub> при  $\varphi_1 = -5$  В. Спектроскопические измере-

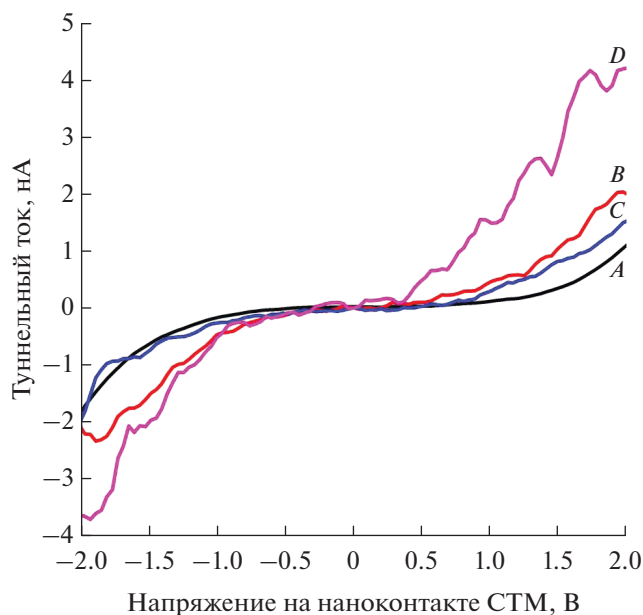


**Рис. 2.** Вольт-амперные характеристики наночастиц и графита после экспозиции образца в  $H_2$  при  $\phi_1 = -5$  В: *A* – графит, *B* – наночастицы Au, *C* – наночастицы Ni, *D* – наночастица Au с адсорбированной OH-группой.

ния в СТМ выполнялись после удаления молекулярного водорода из установки. На рис. 2 представлены ВАХ наночастиц Au и Ni, а также ВАХ графита, кривые *B*, *C* и *A* соответственно. Кроме того, на этом же рисунке имеется кривая *D*, левая ветвь которой содержит серию периодических локальных максимумов, интервал между которыми составил 0.45 В. Из представленных на рис. 2 ВАХ только кривые *A* (ВАХ графита) и *C* (ВАХ наночастицы никеля) не содержат участков нулевого тока; на кривых *B* и *D* (ВАХ наночастицы золота) такие участки присутствуют. Это означает, что в результате взаимодействия  $H_2$  с частицами при потенциале образца  $\phi_1 = -5$  В поверхность окисленных наночастиц никеля восстановилась, а электронное строение наночастиц золота претерпело трансформацию от металлического к полупроводниковому. Появление после диссоциативной адсорбции  $H_2$  участка нулевого тока на ВАХ золота – эффект, установленный нами ранее [18]. Атом водорода значительно искажает электронное строение ближайших к нему атомов золота, что и приводит к появлению участка нулевого тока на ВАХ. В [23] мы установили зависимость вероятности адсорбции водорода на наночастицах золота от потенциала образца. А именно, при  $\phi \leq +1$  В диссоциативная адсорбция водорода на поверхности наночастицы золота возможна, при  $\phi > +1$  В адсорбция затруднена. Этот эффект обусловлен тем обстоятельством, что при одних значениях электрического потенциала переходы электронов с уровня Ферми наночастицы золота на антисвязи-

вающую молекулярную орбиталь водорода возможны, а при других – маловероятны. В условиях данного эксперимента переходы разрешены, что приводит к диссоциативной адсорбции водорода на наночастицах золота и перестройки их электронного строения. На кривой *D* на рис. 2 (ВАХ золота) помимо участка нулевого тока наблюдается серия эквидистантных локальных максимумов. Последняя особенность обусловлена электронно-колебательным возбуждением адсорбированной молекулы, причем интервал между максимумами пропорционален кванту электронно-колебательного возбуждения этой молекулы [18, 19, 30]. Из литературных источников известно, что квант с энергией 0.45 эВ соответствует электронно-колебательному возбуждению O–H связи. Для молекулы  $H_2O$  можно ожидать также деформационное возбуждение с энергией электронно-колебательного кванта примерно 0.2 эВ. Отсутствие на кривой *D* различных периодических особенностей, связанных с этим возбуждением, указывает на образование на поверхности золота адсорбированных OH-групп. Эти группы возникли при взаимодействии на поверхности наночастицы никеля атомов водорода из газовой фазы и кислорода из оксида. В последующем произошла миграция OH-групп на золотые наночастицы, где энергия связи OH–Au, по-видимому, выше, чем энергия связи OH–Ni. Это позволило OH-группам существовать на золоте длительное время, в то время как на никеле их практически не было.

На *втором этапе* эксперимента после экспозиции образца в  $H_2$  при потенциале образца  $\phi_2 = +5$  В и удалении газа из установки вновь проведены исследования наночастиц в СТМ. На рис. 3 представлены результаты спектроскопических измерений. Как видно, все представленные на этом рисунке ВАХ не имеют участка нулевого тока: кривая *A* – графит, кривые *B* и *D* – золото, кривая *C* – никель. Это означает, что, во-первых, окисленная поверхность наночастиц никеля восстановилась благодаря взаимодействию с молекулярным водородом и, во-вторых, адсорбции атомов водорода на наночастицах золота не произошло. Влияние электрических потенциалов на адсорбцию атомов водорода на золотых наночастицах описано выше. В то же время на кривой *D* на рис. 3 видна серия эквидистантных локальных максимумов различной интенсивности. Интервал по напряжению между ними составляет 0.42 В, что численно приблизительно соответствует кванту электронно-колебательного возбуждения связи O–H (0.44–0.46 эВ). Отсутствие особенностей, связанных с возбуждением деформационных колебаний молекулы  $H_2O$ , указывает на присутствие в системе OH-групп. Как и на предыдущем этапе, OH-группы зафиксированы преимущественно на наночастицах золота.



**Рис. 3.** Вольт-амперные характеристики наночастиц и графита после экспозиции образца в  $H_2$  при  $\phi_1 = +5$  В: А – графит, В – наночастицы Au, С – наночастицы Ni, D – наночастица Au с адсорбированной OH-группой.

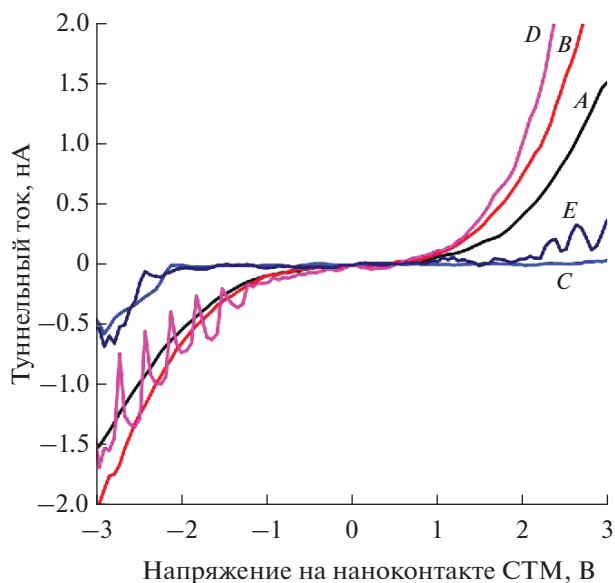
Таким образом, в результате взаимодействия золото-никелевого наноструктурированного покрытия с  $H_2$  в присутствии электрического поля:

- при потенциале образца  $\phi_1 = -5$  В окисленные наночастицы никеля восстанавливаются, а на наночастицах золота происходит диссоциативная адсорбция водорода;
- при потенциале образца  $\phi_2 = +5$  В происходит восстановление окисленных наночастиц никеля, а состояние наночастиц золота остается неизменным;
- наблюдается образование OH-групп, адсорбированных на золотых наночастицах.

Необходимо также отметить, что в отсутствие золотых наночастиц скорость восстановления окисленных наночастиц никеля водородом при  $T = 300$  К чрезвычайно мала. Полное восстановление этих наночастиц водородом происходит только в результате длительной экспозиции в  $H_2$  при  $T = 800$  К. Восстановление наночастиц Ni при  $T = 300$  К в присутствии наночастиц Au – эмпирический результат, в настоящее время мы работаем над объяснением этого факта.

### ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ НАНОЧАСТИЦ С CO

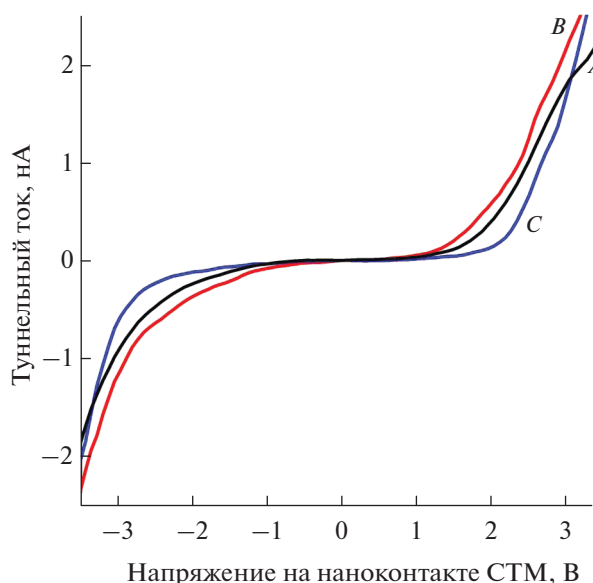
Эксперименты *третьего этапа* заключались в том, что образец экспонировался в CO при потенциале  $\phi_1 = -5$  В. Измеренные после удаления газа из сверхвысоковакуумной камеры спектроскопические кривые представлены на рис. 4. На этом рисунке представлены ВАХ графита (кривая А),



**Рис. 4.** Вольт-амперные характеристики наночастиц и графита после экспозиции образца в  $H_2$  при  $\phi_1 = -5$  В: А – графит, В – наночастицы Au, С – наночастицы Ni, D – наночастица Au с адсорбированной молекулой CO, E – наночастица Ni с адсорбированной молекулой CO.

ВАХ золотых наночастиц (кривые В и D), а также ВАХ никелевых наночастиц (кривые С и E). Из рисунка видно, что ВАХ графита и ВАХ золота не содержат участка нулевого тока, т.е. их электронное строение после взаимодействия с CO осталось металлическим. На ВАХ никеля участок нулевого тока присутствует, и его ширина составляет около 1.5 В. Т.е. наночастицы никеля сохранили слой поверхностного оксида NiO – полупроводника.

В то же время на ВАХ, измеренных на поверхности наночастиц золота, наблюдаются серии эквидистантных максимумов, интервал по напряжению между которыми составляет 0.28 В (рис. 4, кривая D). Ранее [19] мы уже наблюдали подобные серии. Их природа связана с электронно-колебательным возбуждением адсорбированных молекул CO, у которых энергия кванта электронно-колебательного возбуждения связи C=O составляет 0.27 эВ. Аналогичные серии видны и на ВАХ никеля (рис. 4, кривая E). Однако здесь интервал между максимумами несколько больше и достигает значения 0.32 В. Увеличение интервала между локальными максимумами в этом случае связано с адсорбцией молекул CO на окисленной поверхности наночастиц никеля. При этом падение напряжения между проводниками – зондом STM и металлическим никелем – происходит не только на вакуумном промежутке, но и в поверхностном слое оксида никеля. Простая оценка показывает, что для того чтобы произошло наблюдаемое



**Рис. 5.** Вольт-амперные характеристики наночастиц и графита после экспозиции образца в СО при  $\phi_1 = +5$  В: *A* – графит, *B* – наночастицы Au, *C* – наночастицы Ni.

увеличение интервала между локальными максимумами на ВАХ, толщина слоя оксида должна составлять около 0.5 нм при расстоянии между зондом СТМ и металлическим никелем порядка 1 нм. Таким образом при  $\phi_1 = -5$  В наблюдалась только адсорбция молекул СО на поверхности наночастицы никеля и золота.

На *четвертом этапе* работы образец выдерживали в СО при потенциале  $\phi_2 = +5$  В. После достижения сверхвысокого вакуума проведены измерения ВАХ графита и наночастиц золота и никеля, представленные на рис. 5. Из этого рисунка видно, что кривые не содержат каких-либо ярких особенностей: участков нулевого тока и локальных максимумов. Таким образом, можно заключить, что в результате взаимодействия СО с образцом при потенциале  $\phi_2 = +5$  В произошло восстановление окисленных наночастиц никеля. При этом состояние наночастиц золота не изменилось.

Полученные результаты находятся в кажущемся противоречии с известными данными о взаимодействии СО и NiO [33], а также результатами исследования взаимодействия СО с окисленными наночастицами меди [24] и наноструктурированными золото-медными системами [34] в присутствии электрического поля. Согласно данным последних работ, восстановление оксида меди ускоряется, если молекула СО ориентирована к поверхности наночастицы атомом углерода (т.е. при потенциале образца  $\phi > 0$  В относительно потенциала земли) и замедляется в противном случае (при  $\phi < 0$  В). Однако, результаты работы [35] указывают на то обстоятельство, что для молеку-

лы СО предпочтительным местом адсорбции на оксиде NiO оказывается заряженный положительно атом никеля –  $Ni^{2+}$ . В этом случае молекула СО связывается с оксидом через отрицательно заряженный атом кислорода. Таким образом, в наших экспериментах выгодная для адсорбции и дальнейшего взаимодействия ориентация молекулы СО достигается при потенциале образца  $\phi_2 = +5$  В относительно потенциала земли.

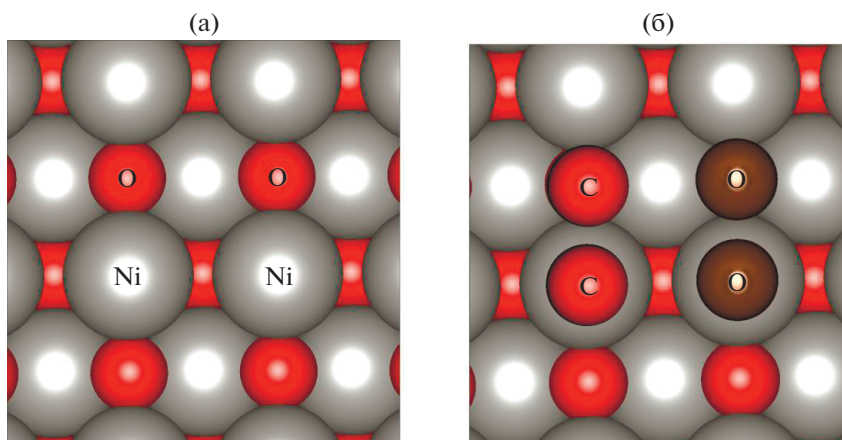
Экспериментальные данные о влиянии ориентации молекул СО на результаты ее взаимодействия с оксидом никеля подтверждаются *результатами численного моделирования*. Квантово-химические расчеты осуществлялись в программном пакете Quantum Espresso [36] в рамках обобщенного градиентного приближения функционалом Perdew-Burke-Ernzerhof (PBE) [37] с параметризацией для твердых тел (PBEsol) [38] в ультрамягких псевдопотенциалах, построенных по Вандербилту [39]. Максимальная граница по энергии равна 400 эВ. Сходимость самосогласованного поля по энергии –  $10^{-5}$  эВ. Релаксация атомов в суперячейке проводилась по алгоритму Broyden-Fletcher-Goldfarb-Shanno (BFGS), критерий сходимости при оптимизации геометрии атомов по энергии составил  $10^{-4}$  эВ и максимальной силе 0.01 эВ/Å.

Поверхность оксида никеля NiO представлена суперячейкой (слабом), состоящей из 96 атомов, что эквивалентно 4 атомным слоям. Расстояние между плоскостями слабых при трансляции было взято равным 15–20 Å (рис. 6). Энергия адсорбции молекулы СО,  $E_{ads}$ , оценивалась как разность энергий слаба с адсорбированной молекулой СО,  $E(NiO + CO_{ads})$ , и слаба с удаленной от поверхности на 8–10 Å молекулой СО,  $E(NiO + CO_{dist})$ . Энергия реакции окисления молекулы СО,  $E_{react}$ , оценивалась как разность энергий слаба с адсорбированной молекулой СО,  $E(NiO + CO_{ads})$ , и слаба с удаленным кислородом и молекулой СО<sub>2</sub>, удаленной от его поверхности на 8–10 Å,  $E(NiO_{delO} + CO_{2dist})$ . В расчетах значений  $E_{ads}$  и  $E_{react}$  учитывалось, что молекула СО может быть ориентирована к оксиду атомом углерода или атомом кислорода (ориентация, R), а также быть расположена над атомом никеля или атомом кислорода (сайт, S):

$$E_{ads}(S, R) = E(NiO + CO_{ads}) - E(NiO + CO_{dist}),$$

$$E_{react}(S, R) = E(NiO + CO_{ads}) - E(NiO_{delO} + CO_{2dist}).$$

В табл. 1 приведены данные по рассчитанным энергиям адсорбции  $E_{ads}$  и реакции  $E_{react}$  окисления молекулы СО на поверхности оксида никеля NiO на различных сайтах S(Ni), S(O) и с различной ориентацией R(C), R(O). Как можно увидеть из данных таблицы наибольшее влияние на зна-



**Рис. 6.** (а) Сайты адсорбции CO на поверхности NiO, над атомом никеля S(Ni), над атомом кислорода S(O), (б) ориентации молекулы CO на поверхности NiO, атомом углерода к поверхности оксида, атом кислорода сверху R(C), атомом кислорода к поверхности оксида, атом углерода сверху R(O).

чения  $E_{ads}$  и  $E_{react}$  оказывает ориентация молекулы CO. В то же время значения  $E_{ads}$  и  $E_{react}$  для сайтов Ni и O действительно различаются всего на 0.05 эВ. При ориентации молекулы R(C),  $E_{ads}$  и  $E_{react}$  существенно больше  $E_{ads}$  и  $E_{react}$  с ориентацией R(O). Таким образом оба сайта S(Ni), S(O) с ориентацией R(C) демонстрируют слабую реакционную способность, поскольку молекула CO слишком сильно связывается с поверхностью и для окисления и последующей десорбции как CO<sub>2</sub> ей нужно преодолеть большой барьер. Ориентация R(O) для обоих сайтов S(Ni), S(O) приводит к более перспективной в смысле химической активности термодинамике реакции восстановления оксида/окисления CO.

Исследование взаимодействия CO с золотыми и никелевыми наночастицами показало, что:

- при потенциале образца –5 В состояние наночастиц не изменяется, т.е. наночастицы никеля сохраняют слой поверхностного оксида, а электронное строение наночастиц золота соответствует металлическому; на наночастицах обоих типов наблюдается адсорбция CO;

- при потенциале образца +5 В происходит восстановление окисленных наночастиц никеля, состояние наночастиц золота остается неизменным.

**Таблица 1.** Величины энергии адсорбции,  $E_{ads}$ , энергии реакции,  $E_{react}$ , для различных положений, S, и ориентации, R, молекулы CO над поверхностью NiO

S	R	$E_{ads}$ , эВ	$E_{react}$ , эВ
Ni	C	-4.18	-4.13
	O	-2.4	-2.35
O	C	-4.96	-4.91
	O	-2.14	-2.09

### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Для наносистемы из золотых и никелевых наночастиц, нанесенных на поверхность графита, продемонстрировано, что электрический потенциал может оказывать значительное воздействие на скорость и результаты адсорбции H<sub>2</sub> и CO. Установлено, что окисленные наночастицы никеля, входящие в скопления золотых и никелевых наночастиц, восстанавливаются молекулярным водородом при  $T = 300$  К и потенциалах образца  $\phi_1 = -5$  В и  $\phi_2 = +5$  В. В то же время адсорбция водорода на золотых наночастицах возможна только при потенциале образца  $\phi_1 = -5$  В. Взаимодействие частиц из золото-никелевого наноструктурированного покрытия с монооксидом углерода протекает иначе. Адсорбция CO на поверхности наночастиц обоих типов возможна как при потенциале образца  $\phi_1 = -5$  В, так и при потенциале образца  $\phi_2 = +5$  В. Однако восстановление окисленного никеля протекает только при потенциале образца  $\phi_2 = +5$  В. При этом состояние золотых наночастиц остается неизменным. Электрическое поле управляет ориентацией молекул CO, ускоряя или замедляя восстановление окисленного никеля. Наиболее прочная связь между окисленной наночастицей никеля и молекулой CO возникает в том случае, когда последняя ориентирована к поверхности атомом углерода, что приводит к “отравлению” адсорбционных центров. В то же время за взаимодействие H<sub>2</sub> с наночастицами ответственен другой механизм, связанный с изменением взаимного расположения молекулярных орбиталей H<sub>2</sub> и уровня Ферми наночастиц, что изменяет вероятность заселения антисвязывающих молекулярных орбиталей водорода, которое приводит к диссоциации H<sub>2</sub>.

## ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена за счет средств государственного задания ФИЦ ХФ РАН (номер государственной регистрации темы 122040500058-1).

## КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Roldan Cuenya B.* Synthesis and catalytic properties of metal nanoparticles: size, shape, support, composition, and oxidation state effects // *Thin Solid Films*. 2010. V. 518. № 12. P. 3127. <https://doi.org/10.1016/j.tsf.2010.01.018>
2. *Gerasimov G.N., Ikim M.I., Gromov V.F., Ilegbusi O.J., Trakhtenberg L.I.* Chemical modification of impregnated SnO<sub>2</sub>–In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nanocomposites due to interaction of sensor components // *Journal of Alloys and Compounds*. 2021. V. 883. P. 160817. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2021.160817>
3. *Wang X., Tang F., Qi X., Lin Z., Battocchi D., Chen X.* Enhanced protective coatings based on nanoparticle fullerene C60 for oil & gas pipeline corrosion mitigation // *Nanomaterials*. 2019. V. 9. № 10. P. 1476. <https://doi.org/10.3390/nano9101476>
4. *Chopani S.M.H., Asadi S., Heravi M.M.* Application of bimetallic and trimetallic nanoparticles supported on graphene as novel heterogeneous catalysts in the reduction of nitroarenes, homo-coupling, Suzuki-Miyaura and Sonogashira reactions // *Current Organic Chemistry*. 2020. V. 24. № 19. P. 2216. <https://doi.org/10.2174/1385272824999200914111559>
5. *Keane M.A., Gomez-Quero S., Cardenas-Lizana F., Shen W.* Alumina-supported Ni–Au: surface synergistic effects in catalytic hydrodechlorination // *Chem-CatChem*. 2009. V. 1. № 2. P. 270. <https://doi.org/10.1002/cctc.200900070>
6. *Yuan G., Louis C., Delannoy L., Keane M.A.* Silica- and titania-supported Ni–Au: application in catalytic hydrodechlorination // *J. Catal.* 2007. V. 247. № 2. P. 256. <https://doi.org/10.1016/j.jcat.2007.02.008>
7. *Wu Z., Zhao Z., Zhang M.* Synthesis by replacement reaction and application of TiO<sub>2</sub>-supported Au–Ni bimetallic catalyst // *ChemCatChem*. 2010. V. 2. № 12. P. 1606. <https://doi.org/10.1002/cctc.201000165>
8. *Cardenas-Lizana F., Gomez-Quero S., Jacobs G., Ji Y., Davis B.H., Kiwi-Minsker L., Keane M.A.* Alumina supported Au–Ni: surface synergism in the gas phase hydrogenation of nitro-compounds // *J. Phys. Chem. C*. 2012. V. 116. № 20. P. 11166. <https://doi.org/10.1021/jp3025528>
9. *Cardenas-Lizana F., Keane M.A.* Gas phase selective hydrogenation over oxide supported Ni–Au // *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2015. V. 17. № 42. P. 28088. <https://doi.org/10.1039/c5cp00282f>
10. *Wei H., Wei X., Yang X., Yin G., Wang A., Liu X., Huang Y., Zhang T.* Supported Au–Ni nano-alloy catalysts for the chemoselective hydrogenation of nitroarenes // *Chinese Journal of Catalysis*. 2015. V. 36. № 2. P. 160. [https://doi.org/10.1016/S1872-2067\(14\)60254-0](https://doi.org/10.1016/S1872-2067(14)60254-0)
11. *Nikolaev S.A., Smirnov V.V.* Synergistic and size effects in selective hydrogenation of alkynes on gold nanocomposites // *Catal. Today*. 2009. V. 147. P. S336. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2009.07.032>
12. *Aguilar-Tapia A., Delannoy L., Louis C., Han C.W., Ortalan V., Zanella R.* Selective hydrogenation of 1,3-butadiene over bimetallic Au–Ni/TiO<sub>2</sub> catalysts prepared by deposition-precipitation with urea // *J. Catal.* 2016. V. 344. P. 515. <https://doi.org/10.1016/j.jcat.2016.10.025>
13. *Chai M., Liu X., Li L., Pei G., Ren Y., Su Y., Cheng H., Wang A., Zhang T.* SiO<sub>2</sub>-supported Au–Ni bimetallic catalyst for the selective hydrogenation of acetylene // *Chin. J. Catal.* 2017. V. 38. № 8. P. 1338. [https://doi.org/10.1016/S1872-2067\(17\)62869-9](https://doi.org/10.1016/S1872-2067(17)62869-9)
14. *Ruppert A.M., Jedrzejczyk M., Potrzebowska N., Kazmierczak K., Brzezinska M., Sneka-Platek O., Sautet P., Keller N., Michel C., Grams J.* Supported gold–nickel nano-alloy as a highly efficient catalyst in levulinic acid hydrogenation with formic acid as an internal hydrogen source // *Catal. Sci. Technol.* 2018. V. 8. № 17. P. 4318. <https://doi.org/10.1039/C8CY00462E>
15. *Wang F., Zhang J.-C., Li W.-Z., Chen B.-H.* Coke-resistant Au–Ni/MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> catalyst for direct methanation of syngas // *J. Energy Chem.* 2019. V. 39. P. 198. <https://doi.org/10.1016/j.jechem.2019.03.028>
16. *Chin Y.-H., King D.L., Roh H.-S., Wang Y., Heald S.M.* Structure and reactivity investigations on supported bimetallic Au–Ni catalysts used for hydrocarbon steam reforming // *J. Catal.* 2006. V. 244. Iss. 2. P. 153. <https://doi.org/10.1016/j.jcat.2006.08.016>
17. *Molenbroek A.M., Nørskov J.K., Clausen B.S.* Structure and Reactivity of Ni–Au Nanoparticle Catalysts // *J. Phys. Chem. B*. 2001. V. 105. № 23. P. 5450. <https://doi.org/10.1021/jp0043975>
18. *Grishin M.V., Gatin A.K., Dokhlikova N.V., Kirsankin A.A., Kulak A.I., Nikolaev S.A., Shub B.R.* Adsorption and interaction of hydrogen and oxygen on the surface of separate crystalline gold nanoparticles // *Kinetics and Catalysis*. 2015. V. 56. № 4. P. 532. <https://doi.org/10.1134/S0023158415040084>
19. *Grishin M.V., Gatin A.K., Sarvadii S.Y., Shub B.R.* Study of adsorption and interaction of H<sub>2</sub>, O<sub>2</sub>, and CO on the surface of single gold nanoparticles and nickel by scanning tunneling microscopy // *Nanotechnologies in Russia*. 2017. V. 12. № 11–12. P. 589. <https://doi.org/10.1134/S1995078017060040>
20. *Gatin A.K., Grishin M.V., Sarvadii S.Y., Shub B.R.* Interaction of gaseous reagents on gold and nickel nanoparticles // *Russian Journal of Physical Chemistry B*. 2018. V. 12. № 2. P. 317. <https://doi.org/10.1134/S1990793118020069>
21. *Aragonès A.C., Haworth N.L., Darwish N., Ciampi S., Bloomfield N.J., Wallace G.G., Diez-Perez I., Cooté M.L.* Electrostatic catalysis of a Diels–Alder reaction // *Nature*. 2016. V. 531. P. 88. <https://doi.org/10.1038/nature16989>
22. *Martín L., Molins E., Vallribera A.* Tuning and enhancement of the Mizoroki–Heck reaction using polarized Pd nanocomposite carbon aerogels // *New*



- J. Chem. 2016. V. 40. Iss. 12. P. 10208.  
<https://doi.org/10.1039/C6NJ02279K>
23. *Sarvadiy S.Y., Gatin A.K., Grishin M.V., Kharitonov V.A., Kolchenko N.N., Dokhlikova N.V., Shub B.R.* Electric field—prevented adsorption of hydrogen on supported gold nanoparticles // *Gold Bulletin*. 2019. V. 52. № 2. P. 61.  
<https://doi.org/10.1007/s13404-019-00253-1>
  24. *Sarvadii S.Y., Gatin A.K., Kharitonov V.A., Dokhlikova N.V., Ozerin S.A., Grishin M.V., Shub B.R.* Effect of CO molecule orientation on the reduction of Cu-based nanoparticles // *Nanomaterials*. 2021. V. 11. № 2. 279.  
<https://doi.org/10.3390/nano11020279>
  25. *Binnig G., Rohrer H., Berber C., Weibel E.* Tunneling through a controllable vacuum gap // *Appl. Phys. Lett.* 1982. V. 40. № 2. P. 178.  
<https://doi.org/10.1063/1.92999>
  26. *Meyer E., Hug H.J., Bennewitz R.* Scanning Probe Microscopy. Berlin: Springer, 2004.
  27. *Hamers R.J., Wang Y.J.* Atomically-resolved studies of the chemistry and bonding at silicon surfaces // *Chemical Reviews*. 1996. V. 96. № 4. P. 1261.  
<https://doi.org/10.1021/cr950213k>
  28. *Hamers R.J., Tromp R.M., Demuth J.E.* Surface electronic structure of Si (111)—(7 × 7) resolved in real space // *Phys. Rev. Lett.* 1986. V. 56. № 8. P. 1972.  
<https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.56.1972>
  29. *Schintke S., Messlerli S., Pivetta M., Patthey F., Libioule L., Stengel M., De Vita A., Schneider W.-D.* Insulator at the ultrathin limit: MgO on Ag(001) // *Phys. Rev. Lett.* 2002. V. 87. № 27. P. 276801.  
<https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.87.276801>
  30. *Kovalevskii S., Dalidchik F., Grishin M., Kolchenko N., Shub B.* Scanning tunneling spectroscopy of vibrational transitions // *Appl. Phys. A*. 1998. V. 66. P. S125.  
<https://doi.org/10.1007/s003390051114>
  31. *Irwin M.D., Buchholz D.B., Hains A.W., Chang R.P.H., Marks T.J.* p -Type semiconducting nickel oxide as an efficiency-enhancing anode interfacial layer in polymer bulk-heterojunction solar cells // *Proc. Natl. Acad. Sci. USA*. 2008. V. 105. № 8. P. 2783.  
<https://doi.org/10.1073/pnas.0711990105>
  32. *Divi S., Chatterjee A.* Generalized nano-thermodynamic model for capturing size-dependent surface segregation in multi-metal alloy nanoparticles // *RSC Advances*. 2018. V. 8. P. 10409.  
<https://doi.org/10.1039/C8RA00945G>
  33. *Dey S., Mehta N.S.* Oxidation of carbon monoxide over various nickel oxide catalysts in different conditions: a review // *Chemical Engineering Journal Advances*. 2020. V. 1. 100008.  
<https://doi.org/10.1016/j.cej.2020.100008>
  34. *Grishin M.V., Gatin A.K., Kharitonov V.A., Ozerin S.A., Sarvadii S.Yu., Shub B.R.* Interaction of gases with single clusters of gold and copper-based nanoparticles in the presence of electric fields // *Russian Journal of Physical Chemistry B*. 2022. V. 16. № 2. P. 211.  
<https://doi.org/10.1134/S199079312232001X>
  35. *Veseky S.M., Xu X., Goodman D.W.* Infrared study of CO on NiO(100) // *Journal of Vacuum Science & Technology A*. 1994. V. 12. № 4. P. 2114.  
<https://doi.org/10.1116/1.579146>
  36. *Giannozzi P., Andreussi O., Brumme T., Bunau O., Buongiorno Nardelli M., Calandra M., Car R., Cavazzoni C., Ceresoli D., Cococcioni M., Colonna N., Carnimeo I., Dal Corso A., de Gironcoli S., Delugas P., DiStasio Jr. R.A., Ferretti A., Floris A., Fratesi G., Fugallo G., Gebauer R., Gerstmann U., Giustino F., Gorni T., Jia J., Kawamura M., Ko H.-Y., Kokalj A., Küçükbenli E., Lazzeri M., Marsili M., Marzari N., Mauri F., Nguyen N.L., Nguyen H.-V., Otero-de-la-Roza A., Paulatto L., Poncé S., Rocca D., Sabatini R., Santra B., Schlipf M., Seitsonen A.P., Smogunov A., Timrov I., Thonhauser T., Umari P., Vast N., Wu X., Baroni S.* Advanced capabilities for materials modelling with Quantum ESPRESSO // *J. Phys. Condens. Matter*. 2009. V. 21. P. 395502.  
<https://doi.org/10.1088/1361-648X/aa8f79>
  37. *Perdew J.P., Burke K., Ernzerhof M.* Generalized gradient approximation made simple // *Phys. Rev. Lett.* 1996. V. 77. № 18. P. 3865.
  38. *Perdew J., Ruzsinsky A., Csonka G.I., Vydrov O.A., Scuseria G.E., Constantin L.A., Zhou X., Burke K.* Restoring the density-gradient expansion for exchange in solids and surfaces // *Phys. Rev. Lett.* 2008. V. 100. № 13. P. 136406.  
<https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.100.136406>
  39. *Vanderbilt D.* Soft self-consistent pseudopotentials in a generalized eigenvalue formalism // *Phys. Rev. B*. 1990. V. 41. № 11. P. 7892.  
<https://doi.org/10.1103/PhysRevB.41.7892>