

На правах рукописи



ПАНАФИДИН Максим Андреевич

**Изучение адсорбционно-индуцированной сегрегации
на модельных Pd-Ag/ВОПГ и Pd-In/ВОПГ
катализаторах методами РФЭС и СТМ**

1.4.14 «Кинетика и катализ»

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Новосибирск – 2022

Работа выполнена в Федеральном государственном бюджетном учреждении науки
«Федеральный исследовательский центр «Институт катализа им. Г.К. Борескова
Сибирского отделения Российской академии наук».

Научный руководитель: кандидат химических наук
Бухтияров Андрей Валерьевич

Официальные оппоненты: **Турищев Сергей Юрьевич**,
доктор физико-математических наук, доцент,
заведующий кафедрой общей физики, ФГБОУ ВО
«Воронежский государственный университет»

Чистяков Андрей Валерьевич,
кандидат химических наук,
ведущий научный сотрудник лаборатории № 12
«Каталитических нанотехнологий», ФГБУН Ордена
Трудового Красного Знамени Институт
нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева
Российской академии наук

Ведущая организация: ФГБУН Институт химии твердого тела Уральского
отделения Российской академии наук,
г. Екатеринбург

Защита состоится "1" февраля 2023 г. в 14:00 часов на заседании диссертационного совета
24.1.222.01 при Федеральном государственном бюджетном учреждении науки
«Федеральный исследовательский центр «Институт катализа им. Г.К. Борескова
Сибирского отделения Российской академии наук» по адресу: 630090, г. Новосибирск, пр.
Академика Лаврентьева, д. 5.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке и на сайте Федерального
государственного бюджетного учреждения науки «Федеральный исследовательский центр
«Институт катализа им. Г.К. Борескова Сибирского отделения Российской академии
наук», адрес сайта <http://www.catalysis.ru>.

Автореферат разослан

"1" декабря 2022 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета,
д.х.н.

Алексей Анатольевич Ведягин

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы исследования. В последнее время биметаллические катализаторы привлекают широкое внимание исследователей, в первую очередь, в области гетерогенного катализа. Это обусловлено тем, что такие каталитические системы во многих случаях проявляют более высокую каталитическую активность, селективность и стабильность по сравнению с монометаллическими аналогами в целом ряде важных промышленных химических процессов, таких, например, как синтез пероксида водорода, селективное гидрирование ацетиленов в этилен и другие. Несмотря на большое число работ, посвященных исследованию синергических эффектов, возникающих при добавлении второго металла, причины их появления для различных каталитических систем могут существенно отличаться, и, как следствие, с трудом поддаются обобщению. Среди биметаллических катализаторов различают системы на основе твердых растворов замещения (Pd-Cu, Pd-Ag, Pd-Au и др.) и интерметаллические соединения (Pd-Ga, Pd-In, Pd-Zn и др.), природа взаимодействия между металлами в которых различна, и, как следствие, природа возникновения синергических эффектов тоже отличается. Введение второго металла в состав монометаллических катализаторов приводит к формированию активных центров со специфической геометрией (геометрический эффект) и/или модификации их электронных свойств. Следовательно, прослеживается прямая связь между формированием специфических активных центров биметаллических частиц на поверхности и возникновением синергических эффектов. Таким образом, очевидно, что изучение состава поверхности функционирующего катализатора является ключом к пониманию роли второго компонента.

Химический состав и структура активных центров биметаллических систем определяются не только соотношением металлов, задаваемым на стадии синтеза катализатора. Структура поверхности может существенно изменяться как под воздействием реакционной среды, т.е. непосредственно в

ходе каталитической реакции, так и при проведении определенных предварительных обработок катализаторов в различных газовых средах. Отсюда возникает проблема «разрыва давлений» (известная в международной литературе как «pressure gap»), которая заключается в том, что классические методы исследования поверхности эффективно работают только в условиях высокого вакуума, а, как уже было сказано, воздействие реакционной среды может приводить к изменению состава поверхности. Таким образом, исследование катализаторов до и после реакции (в режиме *ex situ*) может давать не совсем достоверную информацию об активных центрах, формирование которых происходит непосредственно в ходе протекания реакции. Следовательно, для получения более точной информации о состоянии активных центров необходимо проведение экспериментов в условиях протекания реакции с одновременным контролем состояния поверхности/структуры катализатора и состава газовой фазы над образцом, т.е. в режимах *in situ/operando*.

Другой проблемой, с которой сталкиваются исследователи, занимающиеся наукой о поверхности, является «несоответствие материалов» (в международной литературе известна как «material gap»), которая заключается в том, что при исследовании «реальных» катализаторов, представляющих собой наночастицы, нанесенные на пористый носитель, поверхностно-чувствительными методами имеется ряд затруднений. Среди таких ограничений можно выделить низкое содержание активного компонента, сложный состав и морфологию поверхности. Также в большинстве случаев носитель является непроводящим, в результате чего такой объект невозможно исследовать методом СТМ. С другой стороны, объекты, обычно используемые для изучения в области «науки о поверхности», такие как монокристаллы, фольги, нанопорошки и так далее, по своей природе существенно отличаются от «реальных» систем, и зачастую знания, полученные для них, нельзя напрямую переносить на реальные катализаторы. Одним из способов решения данной проблемы является

использование в качестве объектов исследования модельных систем, в которых частицы активного компонента наносятся на планарный атомарно гладкий проводящий носитель, например, такой как высокоориентированный пиролитический графит (ВОПГ). Использование таких модельных систем, совместно с *in situ* и *operando* исследованиями, может существенно повысить достоверность полученных данных о структуре поверхности, электронных свойствах и химическом состоянии активного компонента в зависимости от условий протекания реакции, а также условий предварительных обработок.

Целью настоящей работы является установление закономерностей формирования биметаллических Pd-Ag и Pd-In наночастиц, нанесённых на поверхность ВОПГ, и дальнейшее изучение превращений, происходящих на поверхности таких модельных катализаторов, включая эффекты адсорбционно-индуцированной сегрегации, в зависимости от условий протекания реакции и предварительных обработок.

Для достижения цели были поставлены следующие **задачи**:

1. Отработка методики приготовления модельных Pd-Ag/ВОПГ катализаторов с заданными характеристиками и исследование условий формирования сплава в Pd-Ag/ВОПГ образцах, а также термической стабильности методом РФЭС СИ и СТМ.
2. Изучение возможности применения приготовленных Pd-Ag/ВОПГ катализаторов для исследования каталитических свойств в реакциях окисления СО и метанола методом масс-спектрометрии и исследование их стабильности в реакционных условиях методами СТМ и РФЭС.
3. Исследование каталитических свойств и эволюции состава поверхности биметаллических Pd-Ag/ВОПГ катализаторов в реакции окисления СО методом РФЭС *in situ*, комбинированным с масс-спектрометрией.
4. Приготовление серии модельных Pd-In/ВОПГ катализаторов с заданными характеристиками. Исследование условий формирования

Pd-In интерметаллических частиц и изучение их термической стабильности методами РФЭС СИ и СТМ.

5. Исследование закономерностей изменений состава поверхности биметаллических Pd-In/ВОПГ катализаторов, вызванных O₂-индуцированной сегрегацией индия методами РФЭС и РФЭС *in situ*.

Научная новизна. В работе проведены систематические исследования закономерностей формирования биметаллических Pd-Ag и интерметаллических Pd-In наночастиц, нанесённых на поверхность модельного планарного носителя – высокоориентированного пиролитического графита. Впервые методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии в режиме *in situ* (РФЭС *in situ*) изучены возможности применения адсорбционно-индуцированной сегрегации для целенаправленного изменения структуры поверхности наночастиц Pd-M двух типов – наночастиц с интерметаллидным сверхструктурным упорядочением (Pd-In) и наночастиц, обладающих структурой статистического твёрдого раствора замещения (Pd-Ag).

Установлены закономерности адсорбционно-индуцированной сегрегации атомов палладия в ходе протекания реакции окисления СО на Pd-Ag/ВОПГ катализаторах. Показано, что сплавные биметаллические Pd-Ag наночастицы являются активными в реакции окисления СО.

Показано, что трансформация поверхности интерметаллических Pd-In/ВОПГ катализаторов посредством O₂-индуцированной сегрегации индия в результате «мягкой» окислительной обработки может использоваться для целенаправленного изменения структуры активных центров.

Практическая значимость. В ходе выполнения работы были выявлены и систематизированы эффекты адсорбционно-индуцированной сегрегации компонентов, наблюдающиеся в биметаллических наночастицах на основе палладия в модельных системах под воздействием обработки реакционными газами в различных условиях. Полученные знания могут быть использованы для разработки методов управления поверхностной структурой

наночастиц для целенаправленного формирования активных центров требуемого типа в реальных нанесенных катализаторах Pd-In, Pd-Ag на углеродных носителях. Результаты работы могут быть использованы для разработки методологии получения биметаллических катализаторов нового поколения (включая этапы синтеза и активационной предобработки), демонстрирующих более высокие эксплуатационные характеристики (прежде всего, селективность и стабильность в условиях протекания каталитической реакции) для промышленно-значимых процессов. Наиболее значительный выигрыш от использования разработанной методологии получения катализаторов можно ожидать для процессов, протекающих в мягких условиях при температурах не выше 200°C, позволяющих сохранить специфическую атомную структуру активных центров, сформированных на этапе активационной предобработки. Прежде всего, это касается реакций селективного гидрирования алкинов в алкены в гетерогенном режиме, а также окисления (в частности, низкотемпературного окисления CO).

Методология и методы исследования. Модельные Pd-Ag/ВОПГ и Pd-In/ВОПГ катализаторы были приготовлены методом термического вакуумного напыления металлов. В качестве основных методов исследования были выбраны сканирующая туннельная микроскопия (СТМ), рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия (РФЭС), в том числе с использованием синхротронного излучения (РФЭС СИ) в режиме *in situ*. Для контроля состава газовой фазы применялся метод масс-спектрометрии. Использование модельных Pd-In/ВОПГ и Pd-Ag/ВОПГ катализаторов в комбинации с выбранными современными методами исследования позволило получить достоверную информацию о составе поверхности активного компонента в зависимости от условий обработки в различных газовых и реакционных средах.

Положения, выносимые на защиту

1. Методики приготовления термически стабильных модельных биметаллических Pd-Ag/ВОПГ и Pd-In/ВОПГ катализаторов с

различной структурой наночастиц и узким распределением частиц по размерам.

2. Данные о возможности использования модельных биметаллических Pd-Ag/ВОПГ катализаторов в реакциях окисления СО и метанола для изучения их методом РФЭС *in situ* в субмиллибарном диапазоне давлений.
3. Корреляция химического состава поверхности модельного Pd-Ag/ВОПГ катализатора с его каталитической активностью непосредственно в условиях протекания реакции окисления СО.
4. Результаты исследования трансформации поверхности интерметаллических Pd-In/ВОПГ катализаторов посредством O₂-индуцированной сегрегации индия в результате «мягкой» окислительной обработки.

Личный вклад автора. Автор участвовал в планировании и разработке экспериментальных методик, анализе полученных данных и научной литературы по теме диссертационной работы, а также результатов исследований с последующим оформлением их в виде публикаций в рецензируемых журналах. Автор принимал непосредственное участие в разработке методики приготовления модельных биметаллических Pd-Ag/ВОПГ и Pd-In/ВОПГ катализаторов с заданными характеристиками. Автором были синтезированы и охарактеризованы методами РФЭС и СТМ Pd-Ag/ВОПГ и Pd-In/ВОПГ катализаторы. Автор принимал участие в планировании, обсуждении и проведении всех экспериментов в центре синхротронных исследований BESSY II (Берлин, Германия) по исследованию формирования сплавных биметаллических Pd-Ag и Pd-In частиц и изучению их термической стабильности методом РФЭС СИ (станция RGBL), тестированию реакционной способности Pd-Ag/ВОПГ катализаторов методом масс-спектрометрии в реакциях окисления СО и метанола (станция EMIL), исследованию окисления СО на Pd-Ag/ВОПГ, а также изучению O₂-индуцированной сегрегации индия на Pd-In/ВОПГ катализаторах методом

РФЭС *in situ* (станция UE56/2 PGM-1). Результаты, полученные в рамках данной работы, были представлены в виде устных докладов на российских и международных конференциях.

Апробация результатов исследования. Основные результаты работы доложены на 8 международных и российских научных конференциях: 56-я Международная научная студенческая конференция «Студент и научно-технический прогресс» (Новосибирск, 2018); Catalyst Design: From Molecular to Industrial Level. 5th International School-Conference on Catalysis for Young Scientists (Moscow, 2018); VI Всероссийская научная молодежная школа-конференция «Химия под знаком СИГМА: исследования, инновации, технологии» (Омск, 2020); Методы исследования состава и структуры функциональных материалов (МИССФМ-3). III Всероссийская конференция (Новосибирск, 2020); International Student Conference “Science and Progress” (Saint-Peterburg, 2020); First Russian-German Virtual Conference on Interdisciplinary Natural Sciences (2020); Catalyst Design: From Molecular to Industrial Level. 6th International School-Conference on Catalysis for Young Scientists (Novosibirsk, 2021); IV Российский конгресс по катализу «РОСКАТАЛИЗ» (Казань, 2021).

Публикации

Основные результаты диссертационной работы опубликованы в 5 статьях в рецензируемых журналах, которые входят в перечень международной системы научного цитирования Web of Science. В материалах российских и зарубежных конференций опубликовано 8 тезисов докладов.

Структура и объем работы

Работа состоит из введения, 3 глав, выводов, списка сокращений и условных обозначений и списка литературы. Работа изложена на 136 страницах, содержит 11 таблиц, 41 рисунок. Список литературы состоит из 176 наименований.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во **введении** обоснована актуальность темы исследования и сформулирована цель работы.

В **Главе 1** (литературный обзор) приведен обзор исследований, посвященных изучению возможных причин возникновения синергических эффектов для различных каталитических реакций, протекающих на Pd-Ag и Pd-In катализаторах. Приведен обзор работ, направленных на использование эффектов адсорбционно-индуцированной сегрегации для постсинтетической модификации структуры активных центров биметаллических катализаторов, включая Pd-Ag и Pd-In, с целью улучшения их каталитических характеристик в различных реакциях. Изложено описание физических методов исследования, таких как РФЭС, СТМ и масс-спектрометрия, используемых в данной работе. Обсуждаются методики приготовления различных модельных моно- и биметаллических наночастиц, нанесенных на ВОПГ, а также дальнейшее их исследование в ряде реакций с использованием поверхностно-чувствительных методов, в том числе в режиме *in situ*. На основании литературного обзора сформулированы задачи и подходы для их решения.

В **Главе 2** (методическая часть) приведены характеристики всех исходных веществ и материалов, использованных в работе. Изложено описание экспериментальных установок и методики проведения исследований методами СТМ, РФЭС (в стандартном варианте, в режиме *in situ* и с использованием синхротронного излучения) и масс-спектрометрии.

В **Главе 3** приведено описание полученных в рамках работы результатов и их обсуждение. Раздел **3.1** посвящен исследованию модельных Pd-Ag/ВОПГ катализаторов. В подразделе **3.1.1** приведены результаты приготовления серии биметаллических Pd-Ag/ВОПГ образцов с различными соотношениями Pd/Ag и узким распределением частиц по размерам (таблица 1) с использованием методики последовательного термического вакуумного напыления металлов. В ходе приготовления образцов использовался различный порядок нанесения металлов. Образцы, где первым

металлом наносился Pd, обозначались как PdAg-i, а образцы, в которых Pd наносился в качестве второго металла, были обозначены AgPd-i.

Таблица 1 – Атомные отношения Pd/Ag на поверхности и средний размер частиц в Pd-Ag/ВОПГ образцах после нанесения второго металла

Показатель	PdAg-1	PdAg-2	AgPd-1	AgPd-2
Pd/Ag	1.2	2.57	1.7	2.5
$\langle d \rangle$, нм	5.2	3.8	4.2	7.0

В подразделе 3.1.2 представлены результаты изучения условий формирования сплавных биметаллических Pd-Ag наночастиц, нанесенных на ВОПГ, и исследования их термической стабильности методом РФЭС СИ на станции RBL (BESSY II). Для этого были выбраны два образца PdAg-2 и AgPd-2 с близким соотношением Pd/Ag, но приготовленных с использованием различного порядка нанесения металлов. Использование синхротронного излучения позволило получить информацию о распределении металлов по глубине частиц в зависимости от температуры прогрева образцов в вакууме. В комбинации с полученными в предыдущем подразделе данными СТМ, было показано, что в зависимости от порядка нанесения металлов формируются частицы двух типов: «ядро-оболочка» и индивидуально расположенные монометаллические частицы. На рисунке 1 представлено изменение атомного отношения Pd/Ag в зависимости от глубины анализа для исходных биметаллических образцов.

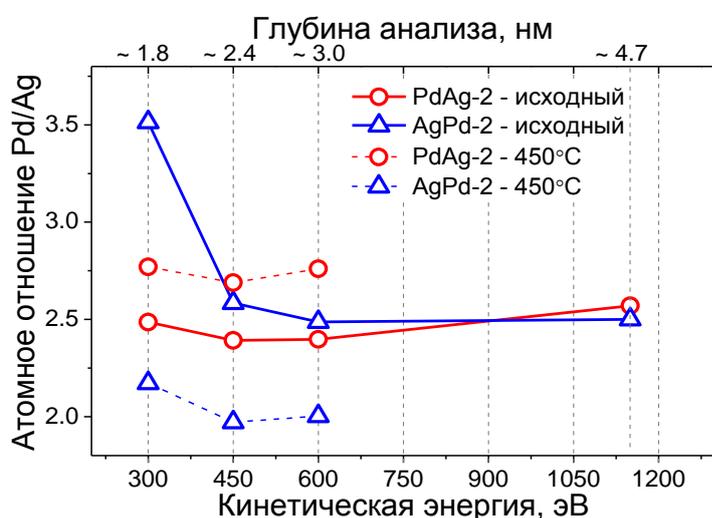


Рисунок 1 – Изменение атомного отношения Pd/Ag в зависимости от кинетической энергии фотоэлектронов для исходных биметаллических образцов (сплошные линии) и после прогрева до 450°C (пунктирные линии)

Видно, что в исходном AgPd-2 образце частицы обладают структурой $\text{Ag}_{\text{ядро}}\text{-Pd}_{\text{оболочка}}$, а в PdAg-2 образце Pd/Ag практически не зависит от глубины анализа, что говорит о равномерном распределении металлов по глубине.

Затем образцы ступенчато прогревались в вакууме до 500°C с последующей записью РФЭ-спектров. На рисунке 2 представлены разложения на индивидуальные компоненты РФЭ-спектров Pd3d и Ag3d, записанных для исходного PdAg-2 образца и после его прогрева при различных температурах для кинетической энергии 300 эВ. В зависимости от температуры прогрева образца в спектрах Pd3d можно выделить четыре различных состояния со значениями энергий связи ($E_{\text{св}}$) Pd3d_{5/2} 335.4, 335.7, 336.6, 337.0 эВ, а в спектрах Ag3d три состояния со значениями $E_{\text{св}}$ Ag3d_{5/2} 367.8, 368.1 и 368.9 эВ. Состояния с $E_{\text{св}}$ 335.7 и 336.6 в Pd3d были отнесены к металлическому палладию и Pd²⁺ (образовался во время хранения образцов на воздухе), соответственно. Состояние с $E_{\text{св}}$ 368.1 в Ag3d характерно для серебра в металлическом состоянии. Состояния с $E_{\text{св}}$ 337.0 эВ в Pd3d и 368.9 эВ в Ag3d были отнесены к палладию и серебру в составе моно- и биметаллических кластеров, закрепленных в дефектах носителя. Состояния, $E_{\text{св}}$ которых сдвинуты в сторону меньших значений на 0.2–0.4 эВ относительно металлических состояний, появляются при температурах $\geq 300^{\circ}\text{C}$, и были отнесены к Pd и Ag в составе Pd-Ag сплава (PdAg_{сплав}). При прогреве до $\sim 450^{\circ}\text{C}$ происходит практически полный переход состояний монометаллического палладия и серебра в состояния, отнесённые к PdAg_{сплав}, для обоих образцов.

Таким образом, было показано, что независимо от порядка нанесения металлов и структуры биметаллических частиц в исходных образцах формирование Pd-Ag сплава происходит в диапазоне температур $400\text{--}450^{\circ}\text{C}$. Методом СТМ было установлено, что сплавные биметаллические Pd-Ag частицы являются термически стабильными до температуры 500°C в вакууме.

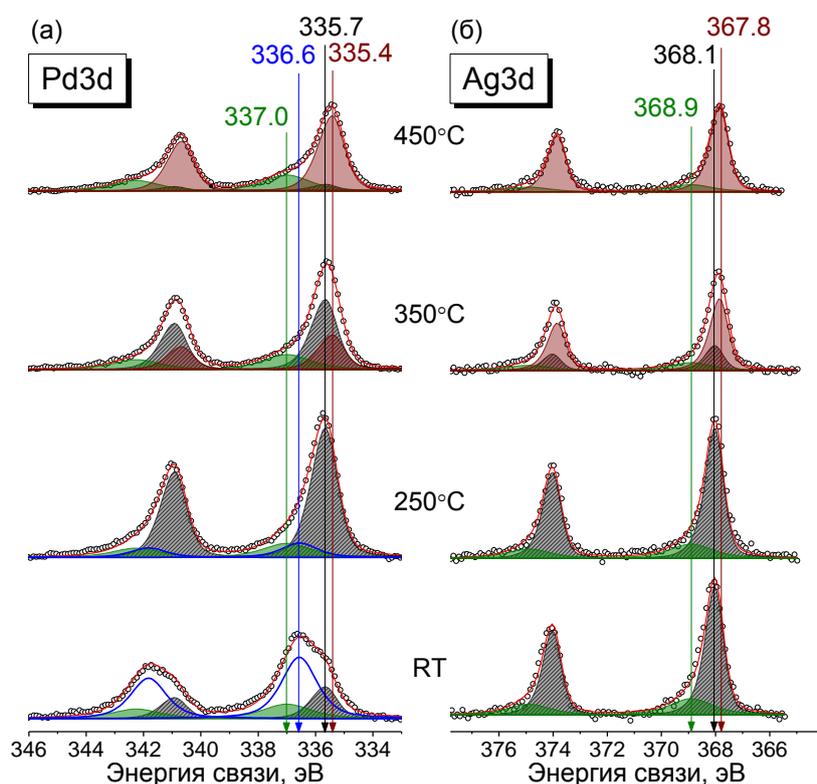


Рисунок 2 – РФЭ-спектры Pd3d (а) и Ag3d (б), записанные для образца AgPd-2 при комнатной температуре, 250°C, 350°C и 450°C для кинетической энергии 300 эВ

Для проверки возможных перспектив исследования Pd-Ag/ВОПГ катализаторов методом РФЭС *in situ* были приготовлены еще несколько сплавных образцов с различными атомными отношениями Pd/Ag: 1.0, 3.7, 5.0. В подразделе 3.1.3 представлены результаты тестирования реакционной способности приготовленных Pd-Ag/ВОПГ катализаторов методом масс-спектрометрии в реакциях окисления СО (смесь СО:О₂ = 2:1) и метанола (смесь СН₃ОН:О₂ с различными мольными соотношениями) при полном давлении реакционной смеси 0.25 мбар в диапазоне температур 25-250°C осуществлялось на станции EMIL (BESSY II). Было установлено, что приготовленные биметаллические Pd-Ag/ВОПГ катализаторы проявляют каталитическую активность в реакциях окисления СО и метанола в используемом диапазоне давлений и температур (выше 150°C), типичном для проведения экспериментов методом РФЭС *in situ*. Комбинацией методов РФЭС и СТМ было показано, что исследуемые Pd-Ag/ВОПГ образцы являются стабильными в данных условиях. Полученные данные говорят о том, что модельные Pd-Ag/ВОПГ катализаторы могут быть использованы для проведения исследований методом РФЭС *in situ*, что позволит получить

информацию как о структуре поверхности, так и о химическом состоянии активного компонента в зависимости от условий протекания реакций окисления СО или метанола.

Подраздел **3.1.4** посвящен исследованию окисления СО на Pd-Ag/ВОПГ катализаторах методом РФЭС *in situ*. Для этого был приготовлен сплавной Pd-Ag/ВОПГ образец (AgPd-4), который по данным РФЭС (лабораторный спектрометр) характеризовался атомным отношением Pd/Ag на поверхности равным 2.5 и узким распределением частиц по размерам со средним размером 6.4 нм. Эксперименты выполнялись на станции UE56/2 PGM-1 (BESSY II). Для этого в аналитическую камеру напускалась реакционная смесь ($\text{CO}:\text{O}_2 = 2:1$) до 0.25 мбар. После этого образец ступенчато нагревался до 300°C, а затем охлаждался до комнатной температуры. На рисунке 3 представлена зависимость атомных отношений Pd/Ag, рассчитанных из РФЭ-спектров (записанных при кинетической энергии фотоэлектронов 300 эВ), от температуры образца. Было установлено, что в реакционной смеси на поверхность биметаллических частиц происходит адсорбционно-индуцированная сегрегация атомов Pd, причем при повышении температуры от комнатной до 150°C данный эффект усиливается. Относительная интенсивность состояния Pd-CO, наблюдаемая в РФЭ-спектрах, постепенно уменьшается от максимального значения (при комнатной температуре) до нуля при нагреве до 200°C (рисунок 4). Атомное отношение Pd/Ag на поверхности после достижения максимального значения при 150°C начинает постепенно уменьшаться при дальнейшем увеличении температуры за счет десорбции СО и обратного перераспределения двух металлов по глубине наночастиц с одновременным образованием Pd-Ag сплава. Данные масс-спектрометрии показали (рисунок 3), что сигнал от CO_2 появляется при температуре выше 150°C и достигает максимума при 300°C, при этом в РФЭ-спектрах не наблюдается состояние Pd-CO. Также анализ РФЭ-спектров Ag3d показал, что во всех экспериментальных точках серебро находится в составе Pd-Ag сплава.

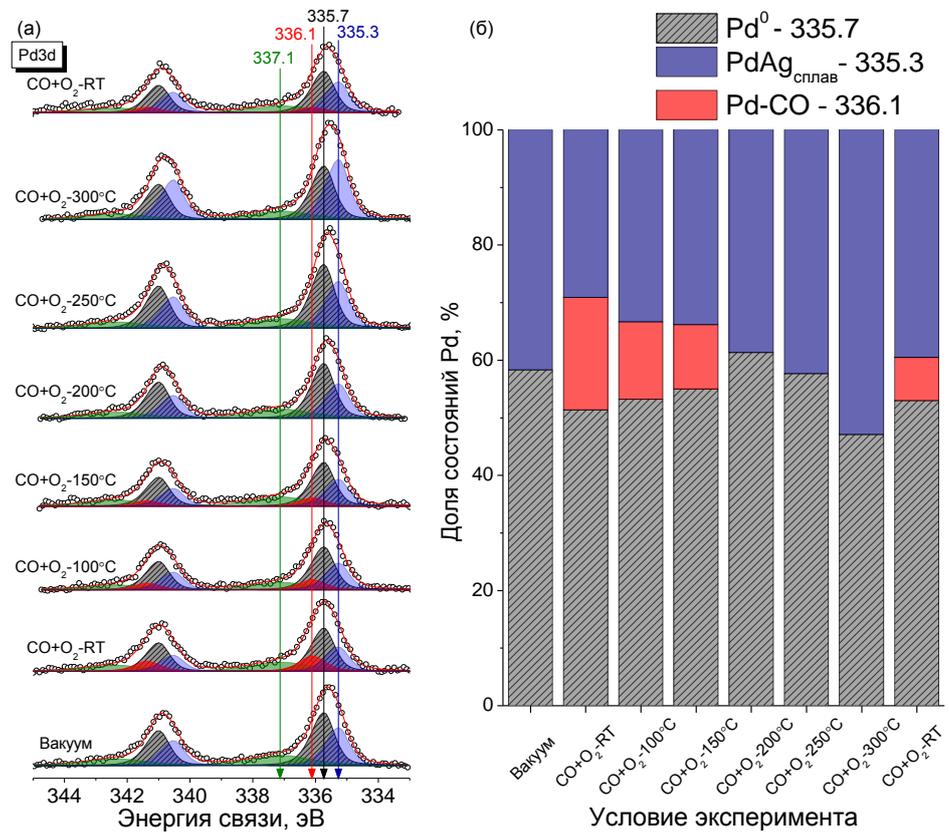
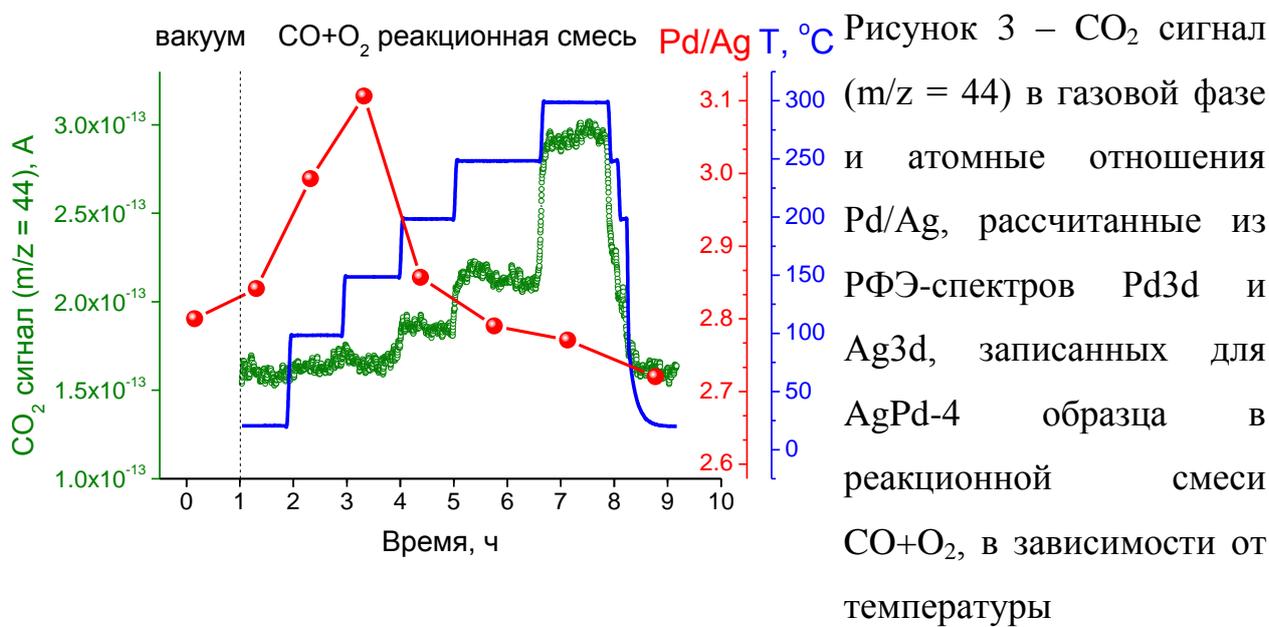


Рисунок 4 – РФЭ-спектры Pd3d для AgPd-4 образца, записанные в сверхвысоком вакууме и в реакционной смеси CO+O₂ при различных температурах (а); Доли состояний Pd, рассчитанные из Pd3d спектров для разных экспериментальных точек (б). Кинетическая энергия фотоэлектронов во всех измерениях составляла 300 эВ (глубина анализа 1.8 нм)

Таким образом, ингибирование низкотемпературной активности объясняется адсорбцией CO, которая блокирует активные центры. Состояние PdAg_{сплав}, образующееся в условиях реакции, отвечает за активность в окислении CO. Методом СТМ было показано, что наночастицы Pd-Ag, нанесенные на ВОПГ, устойчивы к спеканию в реакционной среде до 300°C, что делает их перспективными для дальнейших исследований в ряде реакций, протекающих при температурах ниже 300°C.

Раздел 3.2 посвящен исследованию модельных Pd-In/ВОПГ катализаторов. В подразделе 3.2.1 приведены результаты приготовления серии Pd-In/ВОПГ образцов с различным атомным отношением In/Pd со средним размером частиц около 5 нм (таблица 2) с использованием методики последовательного термического вакуумного напыления металлов. В ходе приготовления Pd-In/ВОПГ образцов палладий наносился в качестве первого металла. Анализ РФЭ-спектров показал, что уже непосредственно при напылении индия на монометаллический Pd/ВОПГ образец происходит образование тонкого слоя интерметаллических соединений (ИМС) на поверхности частиц. Однако, для получения равномерного распределения атомов металла в биметаллических наночастицах с образованием ИМС необходим дополнительный цикл окислительной (контакт с воздухом), а затем восстановительной (прогрев в вакууме до 500°C) обработок таких образцов, о чём свидетельствует сдвиг линии In3d в сторону меньших E_{св} на ~ 0.2 эВ по сравнению со стадией напыления индия (рисунок 5а) и значение атомного отношения In/Pd (рисунок 5б).

Таблица 2 – Атомные отношения In/Pd на поверхности и средний размер частиц в Pd-In/ВОПГ образцах после нанесения второго металла

Показатель	PdIn-1	PdIn-2	PdIn-3	PdIn-4
In/Pd	0.46	0.57	1.2	2.0
$\langle d \rangle$, нм	4.9	4.6	5.2	5.7

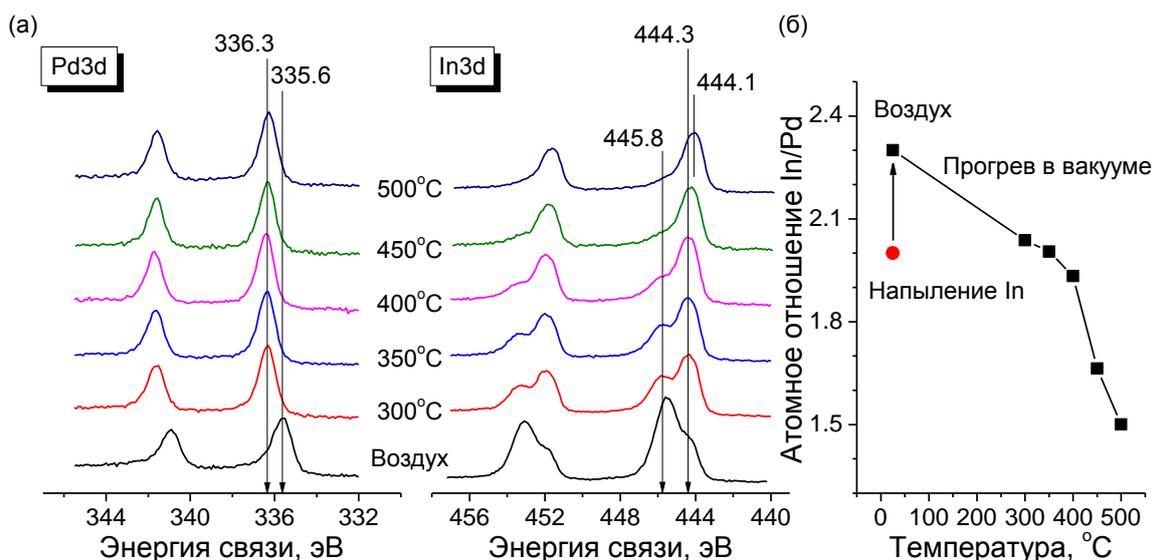


Рисунок 5 – Изменение РФЭ-спектров Pd3d и In3d (а) и атомных отношений In/Pd (б) для окисленного PdIn-4 катализатора после прогрева в сверхвысоком вакууме при различных температурах

В подразделе 3.2.2 представлены результаты исследования эффекта O_2 -индуцированной сегрегации индия на модельных Pd-In/ВОПГ катализаторах методом РФЭС. Эксперименты выполнялись в ячейке высокого давления фотоэлектронного спектрометра, которая позволяет проводить обработку образцов в различных газах при давлении до 1 бар и температурном диапазоне от комнатной до 500°C с последующим перемещением в камеру анализатора для записи РФЭ-спектров без промежуточного контакта с воздухом. Для модельных Pd-In/ВОПГ систем были использованы следующие условия обработки: 200 мбар O_2 при двух различных температурах: комнатной и 100°C. На рисунке 6 приведены спектры Pd3d и In3d для одного из образцов (PdIn-4) с их разложением на индивидуальные компоненты в зависимости от типа обработки, а также атомные отношения In/Pd для всех изученных образцов. В зависимости от условий эксперимента в спектрах Pd3d можно выделить три различных состояния со значениями $E_{св}$ Pd3d_{5/2} ~ 335.7, 336.3 и 337.1 эВ, а в спектрах In3d три состояния со значениями $E_{св}$ In3d_{5/2} ~ 444.2, 445.0 и 445.7 эВ. Состояния с $E_{св}$ 335.7 эВ и 336.3 эВ в Pd3d были отнесены металлическому палладию в составе Pd-In ИМС. Состояние с $E_{св}$ ~ 444.2 в In3d характерно для индия в составе Pd-In

ИМС. Состояния с $E_{св}$ 337.1 эВ в Pd3d и 445.7 эВ в In3d были отнесены к палладию и индию в составе моно- и биметаллических кластеров, закрепленных в дефектах носителя.

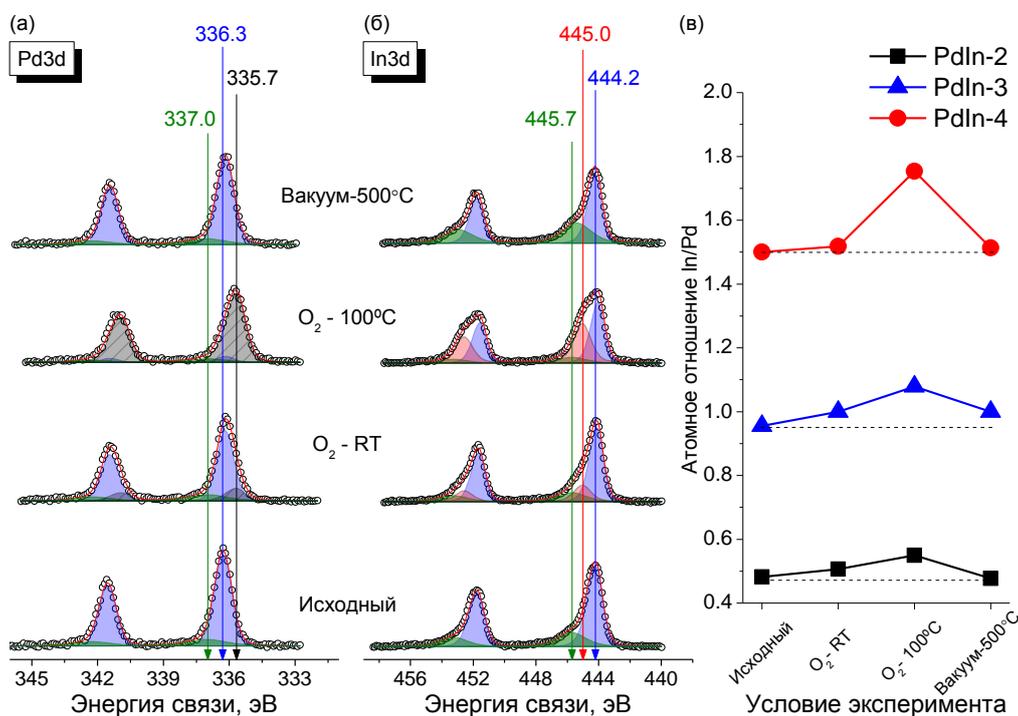


Рисунок 6 – РФЭ-спектры регионов Pd3d (а) и In3d (б) для PdIn-4 образца на различных этапах эксперимента в ходе обработки в O₂ и атомные отношения In/Pd, посчитанные из РФЭ-спектров для различных Pd-In/ВОПГ образцов

Анализ полученных данных показал, что мягкая окислительная обработка приводит к изменению структуры поверхности Pd-In наночастиц. Из-за высокой оксофильности индий избирательно окисляется, предположительно с образованием поверхностного InO_x. Наблюдаемые превращения обратимы, и структура Pd-In ИМС может быть восстановлена путем прогрева в вакууме при 500°C. Такая обработка приводит к восстановлению индия, которое сопровождается уменьшением атомного отношения In/Pd. Таким образом, на основании полученных результатов можно предположить, что обратимое преобразование Pd-In_{ИМС} \rightleftharpoons Pd⁰+InO_x имеет место.

Подраздел 3.2.3 посвящен изучению процессов формирования интерметаллических Pd-In наночастиц с использованием метода РФЭС СИ. Для этого на следующем этапе работы были приготовлены три Pd-In/ВОПГ

образца с различным атомным отношением In/Pd: PdIn-5 (In/Pd = 0.33), PdIn-6 (In/Pd = 0.57) и PdIn-7 (In/Pd = 1.0) со средним размером частиц около 4 нм. На основании данных, полученных ранее, методика включала в себя не только напыление двух металлов, но и последующий окислительно-восстановительный цикл (вынос образца на воздух и прогрев в вакууме при 500°C). Затем образцы исследовались методом РФЭС СИ на станции RGBL (BESSY II). Образцы ступенчато прогревались в вакууме от комнатной температуры до 500°C. РФЭ-спектры записывались после каждой температурной обработки. Анализ спектров Pd3d и In3d показал, что при длительном хранении Pd-In/ВОПГ образцов на воздухе происходит частичное разложение Pd-In ИМС с образованием металлического палладия, поверхностного оксида индия и поверхностного гидроксида индия (рисунок 7), которые переходят в состав Pd-In ИМС при прогреве в вакууме при 400–500°C.

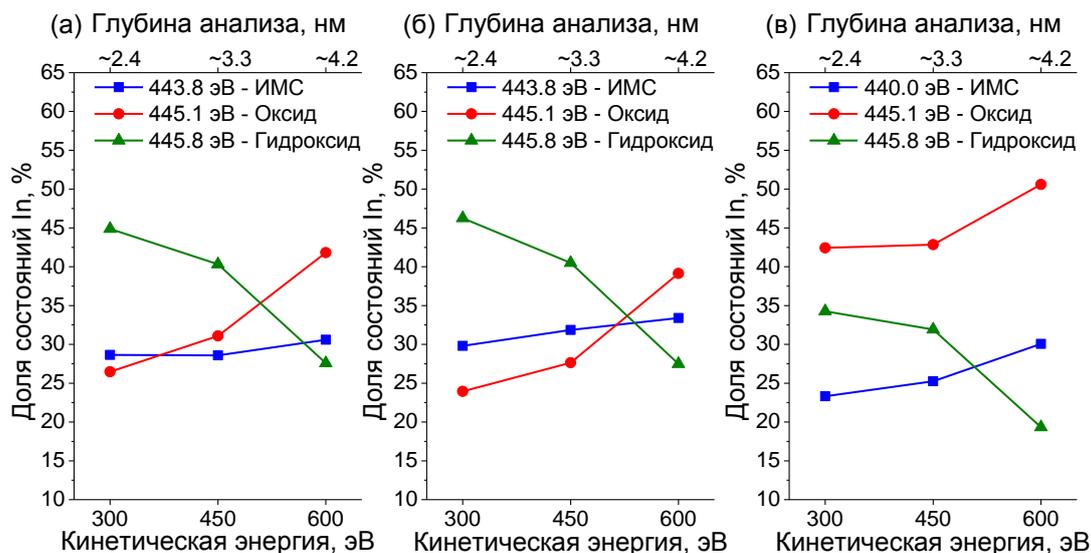


Рисунок 7 – Зависимости долей состояний In от кинетической энергии фотоэлектронов/глубины анализа, рассчитанные из спектров In3d при комнатной температуре для исходных образцов PdIn-5 (а); PdIn-6 (б); и PdIn-7 (в) после их длительного хранения на воздухе

Подраздел **3.2.4** посвящен исследованию процессов сегрегации, происходящих на поверхности PdIn/ВОПГ образцов при обработке в O₂, методом РФЭС *in situ*. Эксперименты выполнялись на станции UE56/2-PGM-

1 (BESSY II). В качестве объекта исследования был выбран PdIn-7 образец, атомное соотношение In/Pd в котором после прогрева в вакууме было близко к 1. Образец обрабатывался в потоке 0.25 мбар кислорода при температурах от комнатной до 200°C и затем снова прогревался в вакууме при 500°C. РФЭ-спектры записывались непосредственно в ходе обработки. Анализ полученных спектров позволил установить, что мягкая окислительная обработка (0.25 мбар O₂, 150°C) приводит к поверхностной сегрегации индия, а также к образованию оксида индия, равномерно распределенного по глубине, и металлического палладия, локализованного преимущественно внутри наночастицы. Оксид индия локализуется на поверхности при дальнейшем повышении температуры до 200°C (рисунок 8). Методом СТМ было установлено, что приготовленный PdIn-7 образец является стабильным в данных условиях (0.25 мбар O₂, 200°C).

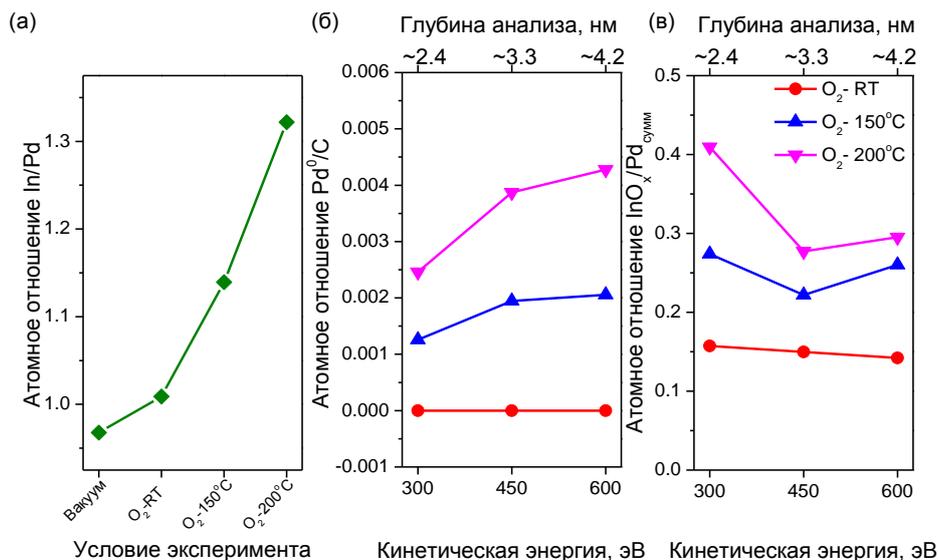


Рисунок 8 – Изменение атомных отношений In/Pd, рассчитанных из РФЭ-спектров, записанных при кинетической энергии фотоэлектронов 300 эВ, для PdIn-7 образца для различных экспериментальных точек (а); атомные отношения InO_x/Pd_{сумм} (б) и Pd⁰/C (в) в зависимости от кинетической энергии фотоэлектронов/глубины анализа, рассчитанные из РФЭ-спектров для PdIn-7 образца, записанных в потоке O₂ при комнатной температуре при 150°C и при 200°C

Таким образом, в работе продемонстрирована возможность целенаправленной настройки структуры активных центров в модельных Pd-In/ВОПГ катализаторах с использованием явления сегрегации, вызванного O_2 , за счет изменения не только температуры обработки, но и парциального давления кислорода.

Выводы

1. Установлены закономерности формирования частиц активного компонента различной структуры для модельных биметаллических Pd-Ag/ВОПГ катализаторов. В зависимости от порядка нанесения металлов в исходных Pd-Ag/ВОПГ образцах частицы обладают структурой «ядро-оболочка» или индивидуально расположенные Ag и Pd монометаллические частицы. Сплавные Pd-Ag биметаллические частицы с равномерным распределением металлов по объему формируются в результате прогрева образцов до 450°C в вакууме.
2. Показано, что биметаллические Pd-Ag/ВОПГ образцы проявляют каталитическую активность в реакциях окисления СО и метанола при температурах выше 150°C в субмиллибарном диапазоне давлений, обычно применяемом для проведения исследований методом РФЭС *in situ*. Приготовленные модельные катализаторы показали высокую термическую стабильность в условиях проведения эксперимента.
3. Установлены закономерности проявления эффектов адсорбционно-индуцированной сегрегации атомов палладия в ходе протекания реакции окисления СО на Pd-Ag/ВОПГ катализаторах. Показано, что в реакционной смеси происходит сегрегация Pd на поверхность, причём увеличение температуры образца до 150°C приводит к усилению данного эффекта. Дальнейшее повышение температуры приводит к десорбции СО и обратному перераспределению металлов по глубине наночастиц с образованием сплава на поверхности. Установлено, что сплавные биметаллические Pd-Ag наночастицы являются активными в реакции окисления СО.

4. Установлены закономерности формирования частиц активного компонента различной структуры для модельных биметаллических Pd-In/ВОПГ катализаторов. Уже на стадии напыления индия на Pd/ВОПГ образец на поверхности наблюдается образование Pd-In интерметаллических частиц. Последующий цикл окислительной и восстановительной обработок приводит к формированию Pd-In интерметаллических частиц с равномерным распределением металлов по глубине. При контакте Pd-In/ВОПГ образцов с воздухом происходит их разложение с образованием металлического Pd, поверхностного гидроксида и подповерхностного оксида индия. Прогрев в условиях сверхвысокого вакуума при 400-500°C приводит к обратной структурной трансформации поверхности модельного катализатора, то есть формированию Pd-In интерметаллических частиц.

5. Исследованы возможности трансформации поверхности интерметаллических Pd-In/ВОПГ катализаторов посредством O₂-индуцированной сегрегации индия в результате «мягкой» окислительной обработки. Показано, что обратимая трансформация $\text{PdIn}_{\text{интермет}} \rightleftharpoons \text{Pd}^0 + \text{InO}_x$ может использоваться для целенаправленного изменения структуры активных центров модельных Pd-In/ВОПГ образцов за счет варьирования условий предварительной обработки катализатора.

6. Показано, что использование модельных Pd-Ag/ВОПГ и Pd-In/ВОПГ катализаторов, приготовленных по предложенной в работе методике, совместно с применением современных физико-химических методов исследования в режиме *in situ* для изучения сегрегационных эффектов в биметаллических системах позволяет получать детальную информацию о причинах синергического действия и состоянии активных центров непосредственно в условиях протекания реакции.

Список основных работ, опубликованных по теме диссертации

1. Panafidin M.A., Bukhtiyarov A. V., Prosvirin I.P., Chetyrin I.A., Bukhtiyarov V.I. Model Bimetallic Pd–Ag/HOPG Catalysts: An XPS and STM Study // *Kinet. Catal.* – 2018. – V. 59. – № 6. – P. 776–785.

2. Panafidin M.A., Bukhtiyarov A.V., Klyushin A.Yu., Prosvirin I.P., Chetyrin I.A., Bukhtiyarov V.I. Pd–Cu/HOPG and Pd–Ag/HOPG Model Catalysts in CO and Methanol Oxidations at Submillibar Pressures // *Kinet. Catal.* – 2019. – V. 60. – № 6. – P. 832–841.
3. Bukhtiyarov A.V., Panafidin M.A., Chetyrin I.A., Prosvirin I.P., Mashkovsky I.S., Smirnova N.S., Markov P.V. Zubavichus Y.V., Stakheev A.Yu., Bukhtiyarov V.I. Intermetallic Pd-In/HOPG model catalysts: reversible tuning the surface structure by O₂-induced segregation // *Appl. Surf. Sci.* – 2020. – V.525. – P.146493.
4. Panafidin M.A., Bukhtiyarov A.V., Prosvirin I.P., Chetyrin I.A., Klyushin A.Y., Knop-Gericke A., Smirnova N.S., Markov P.V., Mashkovsky I.S., Zubavichus Y.V., Stakheev A.Y., Bukhtiyarov V.I. SRPES and STM data for the model bimetallic Pd-In/HOPG catalysts: Effects of mild post-synthesis oxidative treatments // *Data Br.* – 2021. – V. 39. – P. 107626.
5. Panafidin M.A., Bukhtiyarov A.V., Prosvirin I.P., Chetyrin I.A., Klyushin A.Yu., Knop-Gericke A., Smirnova N.S., Markov P.V., Mashkovsky I.S., Zubavichus Y.V., Stakheev A.Y., Bukhtiyarov V.I. A mild post-synthesis oxidative treatment of Pd-In/HOPG bimetallic catalysts as a tool of their surface structure fine tuning // *Appl. Surf. Sci.* – 2022. – V. 571. – P. 151350.

Благодарности

Автор выражает искреннюю благодарность сотрудникам ИК СО РАН к.х.н. Просвирину Игорю Петровичу, д.х.н., академику РАН Бухтиярову Валерию Ивановичу, д.ф.-м.н. Зубавичусу Яну Витаутасовичу, к.х.н. Квон Рэн Илу, к.х.н. Четырину Игорю Анатольевичу за помощь и ценные советы в ходе выполнения данной работы.

Автор благодарит сотрудника Центра синхротронных исследований MAX IV Ключина Александра Юрьевича за помощь в проведении экспериментов на станциях EMIL и UE56/2 PGM-1 Центра синхротронных исследований BESSY II.

ПАНАФИДИН Максим Андреевич

**ИЗУЧЕНИЕ АДСОРБЦИОННО-ИНДУЦИРОВАННОЙ СЕГРЕГАЦИИ
НА МОДЕЛЬНЫХ Pd-Ag/ВОПГ И Pd-In/ВОПГ КАТАЛИЗАТОРАХ
МЕТОДАМИ РФЭС И СТМ**

Автореф. дисс. на соискание учёной степени кандидата химических наук.

Подписано в печать 21.10.2022. Заказ № 71. Формат 60x84/16. Усл. печ. л. 1.
Тираж 100 экз.

Отпечатано на полиграфическом участке Института катализа СО РАН
630090, Новосибирск, пр-т Академика Лаврентьева, 5
<https://catalysis.ru/>