

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки
«Федеральный исследовательский центр «Институт катализа
им. Г.К. Борескова Сибирского отделения Российской академии наук»

На правах рукописи

Федоров Алексей Юрьевич

*Закономерности формирования и эволюция строения Pt-Au, Pt-Ag,
Pd-Au и Pd-In биметаллических наночастиц, нанесенных на
высокоориентированный пиролитический графит*

1.4.4 «Физическая химия»

Диссертация на соискание ученой степени кандидата
химических наук

Научный руководитель
доктор химических наук,
академик РАН, профессор
Бухтияров Валерий Иванович

Новосибирск – 2024

Оглавление

Введение.....	4
Глава 1. Литературный обзор	12
1.1 Биметаллические наночастицы	12
1.1.1 Морфология биметаллических наночастиц.....	12
1.1.2 Термодинамические и кинетические аспекты формирования биметаллических наночастиц.....	18
1.1.3 Использование биметаллических наночастиц в гетерогенном катализе.....	25
1.2 Методы исследования поверхности наночастиц.....	33
1.2.1. Общая характеристика методов исследования поверхности.....	33
1.2.2. Рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия.....	36
1.2.3. Сканирующая туннельная микроскопия.....	46
1.3 Применение методов РФЭС и СТМ для исследования биметаллических наночастиц, нанесённых на высокоориентированный пиролитический графит	49
1.3.1 Использование модельных систем для исследования гетерогенных катализаторов	49
1.3.2 Структура высокоориентированного пиролитического графита	50
1.3.3 Приготовление моно- и биметаллических наночастиц, нанесённых на высокоориентированный пиролитический графит, методом термического вакуумного напыления	51
1.3.4 Особенности исследований моно- и биметаллических наночастиц, нанесённых на высокоориентированный пиролитический графит, методами РФЭС и СТМ.....	54
1.4 Заключение к литературному обзору и постановка задач.....	57
Глава 2. Экспериментальная часть	59
2.1 Исходные материалы	59
2.2 Приготовление и обработка биметаллических образцов	59
2.3 Рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия	61
2.3.1 Проведение измерений методом РФЭС	61
2.3.2 Анализ и обработка РФЭ-спектров	61
2.4 Сканирующая туннельная микроскопия	62
2.4.1 Проведение измерений методом СТМ.....	62
2.4.2 Обработка СТМ-изображений	62
Глава 3. Биметаллическая система Pt-Au/ВОПГ: РФЭС- и СТМ-исследование строения и его эволюции в условиях термической обработки.....	64

3.1	Приготовление биметаллических образцов Pt-Au/ВОПГ и исследование их строения методами РФЭС и СТМ	64
3.2	Теоретическое моделирование структуры биметаллических наночастиц Pt-Au/ВОПГ	70
3.3	Исследование эволюции строения биметаллических образцов Pt-Au/ВОПГ в условиях термической обработки методами РФЭС и СТМ.....	82
Глава 4.	Биметаллическая система Ag-Pt/ВОПГ: РФЭС- и СТМ-исследование строения и его эволюции в условиях термической обработки.....	92
4.1	Приготовление биметаллических образцов Ag-Pt/ВОПГ и исследование их строения методами РФЭС и СТМ	92
4.2	Исследование эволюции строения биметаллических образцов Ag-Pt/ВОПГ в условиях термической обработки методами РФЭС и СТМ.....	99
Глава 5.	Биметаллические системы Pd-Au/ВОПГ и Pd-In/ВОПГ: исследование воздействия атмосферы СО на строение методами РФЭС и СТМ	112
5.1	Приготовление биметаллических образцов Pd-Au/ВОПГ и Pd-In/ВОПГ и исследование их строения методами РФЭС и СТМ.....	112
5.2	Исследование воздействия атмосферы СО на строение биметаллических образцов Pd-Au/ВОПГ и Pd-In/ВОПГ методами РФЭС и СТМ.....	114
	Основные результаты и выводы	125
	Благодарности.....	127
	Список сокращений и условных обозначений	128
	Список работ, опубликованных по теме диссертации	129
	Список литературы	131

Введение

Актуальность темы исследования

Область гетерогенного катализа активно развивается в направлении совершенствования существующих и разработки новых каталитических систем [1–4]. Большое внимание уделяется развитию новых подходов к управлению структурой поверхности каталитически активных наночастиц, однако направленное формирование активных центров с заданной структурой остаётся сложной задачей. В основе методологического подхода к решению данной проблемы лежит использование биметаллических катализаторов: добавление второго металла помогает изменить геометрию активных центров (так называемый геометрический эффект), а также электронные свойства активного металла (лигандный эффект), что напрямую влияет на каталитические свойства наночастиц [5,6]. В результате биметаллические катализаторы в целом ряде промышленно значимых реакций (низкотемпературное окисление монооксида углерода, селективное гидрирование алкинов, реакция восстановления кислорода, прямой синтез пероксида водорода и многие другие) демонстрируют более высокую активность и (или) селективность по сравнению со своими монометаллическими аналогами, причём, как правило, это обусловлено не просто комбинацией свойств двух отдельных металлов, а их синергическим действием [7–12]. Результирующий эффект возникает из-за множества различных трудно поддающихся обобщению факторов, включая природу металлов, их соотношение, а также взаимную конфигурацию атомов на поверхности наночастиц, которая может существенно отличаться от объёмной [13,14]. Последнее имеет определяющее значение для гетерогенных каталитических процессов, происходящих на границе раздела фаз между поверхностью функционирующего катализатора и реакционной средой. Таким образом, на первый план в соответствующих фундаментальных исследованиях выходят методы контроля и тонкой настройки состава поверхности в биметаллических наночастицах.

Среди множества гетерогенных биметаллических катализаторов большое распространение имеют системы на основе металлов платиновой группы (Pt, Pd, Ir, Rh, Os, Ru) [15,16]. Для анализа состава поверхности таких биметаллических систем могут использоваться различные поверхностно-чувствительные методы исследования (рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия, EXAFS-спектроскопия и др.) [17–19]. Однако, для реальных гетерогенных катализаторов, представляющих собой наночастицы, нанесённые, как правило, на некоторый пористый носитель, применение таких методов ограничено из-за их сложной морфологии и низкого содержания активного компонента [20]. В то же время при замене таких катализаторов на соответствующие массивные биметаллические системы (монокристаллы, фольги), более подходящие для исследований методами науки о поверхности, возникает

проблема несоответствия материала (material gap), заключающаяся в значительном различии в природе этих систем [21]. В частности, в таких массивных системах отсутствует носитель, способный взаимодействовать с активным компонентом в реальных катализаторах, а также не учитывается изменение свойств металла при уменьшении размера частиц до нанометрового диапазона. Возможным шагом в решении обозначенной проблемы является исследование модельных систем, представляющих собой биметаллические наночастицы, нанесённые на некоторый плоский проводящий носитель (например, высокоориентированный пиролитический графит, ВОПГ) [22–26]. Такой подход позволяет эффективно изучать изменение состава поверхности, а также электронных, адсорбционных и каталитических свойств в зависимости от целого ряда параметров (размер и способ приготовления частиц, температура, газовая среда и др.), комбинируя подходящие спектроскопические, дифракционные и микроскопические методы исследования.

Степень разработанности темы исследования

Биметаллические наночастицы на основе металлов платиновой группы (в частности, платины и палладия) являются распространёнными объектами исследования в гетерогенном катализе [7–12]. В зависимости от термодинамических и кинетических параметров процесса смешивания двух металлов, для таких наночастиц возможны структуры с различной степенью сегрегации элементов, начиная от структур с минимальным количеством контактов между атомами разного типа (частицы со структурой ядро-оболочка, янус-частицы), заканчивая сплавами с равномерным распределением компонентов по всему объёму частиц [12,27,28]. Если обратиться к фазовым диаграммам для соответствующих массивных биметаллических систем, можно выделить пары металлов, образующие твёрдые растворы замещения (Pd-Au, Pd-Ag и др.) и интерметаллические соединения (Pd-In, Pd-Zn и др.), а также не смешивающиеся между собой в широком диапазоне составов (Pt-Ag, Pt-Au и др.) [29–32]. Тем не менее, было показано, что при переходе к наноструктурам термодинамические потенциалы и кинетические характеристики процесса смешивания двух металлов могут изменяться ввиду размерных эффектов, в результате чего связь смешиваемости элементов на макроуровне со степенью их сегрегации или сплавления в наночастицах не является столь однозначной [33–35]. Так, варьируя методику приготовления и внешние условия (температура, газовая среда), для одной биметаллической системы могут быть получены наночастицы с разным распределением элементов между поверхностью и объёмом [27,36]. Установление закономерностей формирования биметаллических наночастиц с тем или иным типом строения в зависимости от условий приготовления и обработки представляет собой сложную и многогранную задачу, однако может служить ключом к управлению структурой поверхности функционирующего биметаллического катализатора. Решению данной задачи может помочь исследование

модельных систем в виде биметаллических наночастиц, нанесённых на планарные носители, в том числе ВОПГ, с использованием поверхностно-чувствительных методов, таких как, например, рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия (РФЭС) и сканирующая туннельная микроскопия (СТМ).

Методика приготовления моно- и биметаллических наночастиц, нанесённых на ВОПГ, путём термического напыления металлов в вакууме и подход к исследованию строения этих наночастиц комбинацией методов РФЭС и СТМ были разработаны ранее и продемонстрировали свою эффективность при изучении Pd-Au, Pd-In, Pd-Ag и некоторых других биметаллических систем [37–41]. В частности, для биметаллических наночастиц Pd-Au/ВОПГ и Pd-Ag/ВОПГ, которые содержат металлы, образующие твёрдые растворы замещения в широком диапазоне составов, было показано превращение структуры типа ядро-оболочка в сплав при нагревании до 450 °С в сверхвысоком вакууме [38,39]. Для системы Pd-In/ВОПГ, состоящей из металлов, которые образуют интерметаллические соединения разного состава согласно фазовым диаграммам для массивных систем, формирование наноструктурного интерметаллида наблюдалось сразу после напыления металлов на поверхность ВОПГ [41]. Подобные исследования для модельных биметаллических систем, образованных металлами, не смешивающимися между собой в широком диапазоне составов (например, Pt и Ag, Pt и Au), ранее не проводились, однако для полноценного понимания связи между типом биметаллической системы, закономерностями формирования соответствующих ей наночастиц и эволюцией их строения при термическом воздействии такие исследования необходимы.

Стоит заметить, что, помимо формирования определённой поверхностной структуры у биметаллических наночастиц на этапе их приготовления и в условиях термической обработки, также возможно модифицировать её посредством воздействия некоторой газовой среды. Так, хорошо известно явление адсорбционно-индуцированной сегрегации, заключающееся в перераспределении элементов внутри наночастиц за счёт различия в энергиях связи с адсорбатом атомов разного типа, находящихся на поверхности [42–45]. Несмотря на то что данное явление было широко описано ранее, примеры его использования для целенаправленного управления структурой активных центров на поверхности биметаллических наночастиц единичны. По этой причине поиск закономерностей в поведении разных типов биметаллических систем под воздействием газовой среды является существенно важным.

Также необходимо добавить, что в ранее проведённых исследованиях биметаллических наночастиц в модельных системах об их строении судили на основании атомных отношений элементов и их химического состояния по данным РФЭС, а при использовании синхротронного излучения возникала возможность изучать зависимость этих параметров от глубины

анализа [24,40]. Послойное моделирование структуры биметаллических наночастиц не выходило из теоретической плоскости, ограничиваясь расчётами теоретических значений РФЭС-сигналов в зависимости от структуры наночастиц и распределения их по размерам [46,47]. Сопоставление результатов подобного теоретического моделирования с реальными экспериментальными данными потенциально могло бы представить большúю ценность для исследования строения биметаллических наночастиц на атомном уровне.

Цель и задачи

Целью настоящей работы является установление закономерностей формирования и эволюции строения биметаллических наночастиц на основе платины и палладия, нанесённых на высокоориентированный пиролитический графит, в результате термической обработки (Pt-Au, Pt-Ag) и воздействия газовой среды (Pd-Au, Pd-In).

В рамках поставленной цели были сформулированы следующие **задачи**:

1. Отработка методики приготовления модельных биметаллических систем Pt-Ag/ВОПГ и Pt-Au/ВОПГ путём последовательного термического напыления металлов в вакууме, выбор оптимальных параметров для нанесения каждого из металлов.
2. Исследование строения приготовленных биметаллических систем Pt-Ag/ВОПГ и Pt-Au/ВОПГ методами РФЭС и СТМ. Проведение теоретического моделирования строения наночастиц, соответствующих приготовленной биметаллической системе Pt-Au/ВОПГ, на основании расчёта интенсивностей РФЭС-сигналов из теоретических соображений и сопоставления полученных результатов с экспериментальными данными.
3. Исследование влияния условий термической обработки на состав и электронные свойства поверхности, а также морфологию приготовленных модельных биметаллических систем Pt-Ag/ВОПГ и Pt-Au/ВОПГ методами РФЭС и СТМ.
4. Изучение эволюции состава и электронных свойств поверхности модельных биметаллических систем Pd-Au/ВОПГ и Pd-In/ВОПГ при воздействии газовой среды на примере атмосферы монооксида углерода при разных температурах.

Научная новизна

В настоящей работе детально исследованы закономерности формирования биметаллических Pt-Au и Pt-Ag наночастиц в модельных системах с планарным носителем — высокоориентированным пиролитическим графитом (ВОПГ). Впервые совокупностью методов рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС) и сканирующей туннельной микроскопии (СТМ) проведены систематические исследования влияния условий термической обработки на строение биметаллических Pt-Ag и Pt-Au наночастиц, нанесённых на ВОПГ. Показано протекание процессов образования сплава в Pt-Ag и Pt-Au наночастицах, а также фазовой сегрегации и сублимации серебра в образцах Pt-Ag/ВОПГ при термическом

воздействии. Наблюдаемые эффекты интерпретированы с точки зрения парадигмы термодинамики.

Совокупностью методов РФЭС и СТМ проведено сравнительное исследование возможности использования адсорбционно-индуцированной сегрегации для настройки состава поверхности в разных типах нанесённых биметаллических систем (твёрдый раствор замещения и интерметаллическое соединение) на примере Pd-Au/ВОПГ и Pd-In/ВОПГ при воздействии атмосферы монооксида углерода при разных температурах. Продемонстрировано наличие сегрегационных эффектов в биметаллических Pd-Au наночастицах и отсутствие значимых изменений в случае Pd-In системы.

Впервые данные теоретического моделирования интенсивностей РФЭС-сигналов для биметаллических наночастиц, нанесённых на планарный носитель, использованы для интерпретации и анализа экспериментальных данных, полученных методами РФЭС и СТМ. На основе разработанной методологии для биметаллических образцов Pt-Au/ВОПГ определено соотношение моно- и биметаллических наночастиц, оценены средние значения толщины оболочки из атомов платины и атомного отношения платины к золоту в биметаллических Pt-Au наночастицах.

Теоретическая и практическая значимость работы

В результате выполнения настоящей работы выявлены и систематизированы закономерности формирования и эволюции строения наночастиц в модельных биметаллических системах на основе платины и палладия при воздействии термической обработки (Pt-Au, Pt-Ag) и газовой среды на примере монооксида углерода (Pd-Au и Pd-In). Данные по условиям образования наноразмерных сплавов и сегрегации на монометаллические составляющие в биметаллических системах Pt-Ag и Pt-Au могут быть использованы как для дальнейшего исследования модельных систем Pt-Ag/ВОПГ и Pt-Au/ВОПГ в условиях различных реакционных сред (в том числе с использованием РФЭС в режиме *in situ*), так и для оптимизации существующих каталитических процессов. Результаты работы по сравнительному исследованию влияния атмосферы монооксида углерода на сегрегационные эффекты в биметаллических наночастицах Pd-Au/ВОПГ и Pd-In/ВОПГ могут быть в дальнейшем использованы для усовершенствования эксплуатационных характеристик реальных биметаллических катализаторов, нанесённых на углеродные носители, за счёт тонкой настройки поверхностной структуры наночастиц. Теоретическую значимость представляет предложенная в работе методология сопоставления результатов теоретического моделирования интенсивностей РФЭС-сигналов для биметаллических наночастиц, нанесённых на планарный носитель, с экспериментальными данными с целью исследования строения биметаллических наночастиц на атомном уровне.

Методология и методы исследования

В качестве объектов исследования в данной работе были выбраны образцы модельных биметаллических систем Pt-Ag/ВОПГ, Pt-Au/ВОПГ, Pd-Au/ВОПГ и Pd-In/ВОПГ, приготовленные методом термического вакуумного напыления металлов. Основными методами исследования образцов выступали рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия (РФЭС) и сканирующая туннельная микроскопия (СТМ). Комбинация методов РФЭС и СТМ давала возможность охарактеризовать строение приготовленных биметаллических образцов и изучить эволюцию их строения в результате термической обработки и воздействия газовой среды в режиме *ex situ*. Метод СТМ позволял охарактеризовать топографию поверхности образцов и распределение нанесённых наночастиц по размерам, а из анализа измеренных рентгеновских фотоэлектронных спектров можно было определять химическое состояние и концентрацию элементов на поверхности образцов. Для системы Pt-Au/ВОПГ методология исследования также включала в себя теоретическое моделирование интенсивностей РФЭС-сигналов и сопоставление их с экспериментальными данными с целью более детального изучения строения нанесённых наночастиц.

Положения, выносимые на защиту

1. Методики приготовления биметаллических Pt-Au и Pt-Ag наночастиц, нанесённых на ВОПГ, имеющих различное строение и узкое распределение по размерам.
2. Методология исследования строения биметаллических наночастиц, нанесённых на планарные носители, путём теоретического расчёта интенсивностей РФЭС-сигналов и сопоставления полученных результатов с экспериментальными данными.
3. Влияние условий термической обработки на строение биметаллических наночастиц, состоящих из металлов, которые имеют широкий разрыв смешиваемости на фазовой диаграмме для соответствующей массивной системы: результаты исследования биметаллических систем Pt-Au/ВОПГ и Pt-Ag/ВОПГ при термической обработке методами РФЭС и СТМ в режиме *ex situ*.
4. Эволюция строения разных типов биметаллических систем (твёрдый раствор замещения и интерметаллическое соединение) при воздействии одной и той же газовой среды на примере монооксида углерода: результаты сравнительного исследования биметаллических систем Pd-Au/ВОПГ и Pd-In/ВОПГ методами РФЭС и СТМ в режиме *ex situ*.

Личный вклад автора

Автор принимал непосредственное участие в изучении литературы, относящейся к тематике данной работы, постановке целей и задач исследований, планировании и разработке методик экспериментов, оформлении результатов в виде публикаций в рецензируемых научных журналах. Автор самостоятельно проводил эксперименты по приготовлению биметаллических

образцов и их исследованию в условиях термической обработки и воздействия газовой среды (монооксид углерода), а также принимал непосредственное участие в измерениях методами рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии и сканирующей туннельной микроскопии. Автор принимал участие в обработке, анализе и интерпретации полученных экспериментальных данных, разрабатывал и осуществлял методику теоретического моделирования строения биметаллических наночастиц на основании расчёта интенсивностей РФЭС-сигналов. Материалы данной работы были представлены лично автором в форме устных и стендовых докладов на международных и всероссийских конференциях.

Степень достоверности и апробация результатов

Достоверность результатов, представленных в настоящей работе, обеспечена проведением исследований с использованием точных физико-химических методов на современном экспериментальном оборудовании. Получаемые экспериментальные данные проходили неоднократную проверку на воспроизводимость. Все сформулированные выводы и положения были основаны на фактических данных, представленных в работе в виде рисунков и таблиц. Достоверность интерпретаций и выводов по результатам проведённых исследований подтверждается наличием публикаций в высокорейтинговых научных журналах, а также представлением материалов работы на международных и всероссийских конференциях.

Основные результаты диссертационной работы были представлены на 4 международных и всероссийских конференциях: VII International School-Conference for Young Scientists «Catalysis: from Science to Industry» (Tomsk, 2022), Школа молодых учёных «Новые катализаторы и каталитические процессы для решения задач экологически чистой и ресурсосберегающей энергетики» (Томск, 2023), II Школа молодых ученых по синхротронным методам исследования в материаловедении (Новосибирск, 2023; диплом I степени), VI Международная научная конференция с элементами научной школы для молодежи «Новые материалы и технологии в условиях Арктики», посвященная 30-летию высшего химического образования в Республике Саха (Якутия) (Якутск, 2023).

Публикации

Основные результаты диссертационной работы опубликованы в 3 статьях в рецензируемых научных журналах, которые входят в перечень международных систем научного цитирования Scopus и Web of Science. В материалах всероссийских и международных конференций опубликовано 4 тезиса докладов.

Структура и объём работы

Работа состоит из введения, 5 глав, выводов, благодарностей, списка сокращений и условных обозначений, списка работ, опубликованных по теме диссертации, и списка

литературы. Работа изложена на 150 страницах, содержит 4 таблицы, 50 рисунков. Список литературы состоит из 244 наименований.

Глава 1. Литературный обзор

1.1 Биметаллические наночастицы

1.1.1 Морфология биметаллических наночастиц

Основными структурными особенностями наночастиц, отличающими их от массивных аналогов, являются малый размер и высокая доля атомов на поверхности. Поскольку наночастицами, как правило, считают частицы размером до 100 нм, количество составляющих их атомов может варьироваться от нескольких десятков до $\sim 10^7$. Иногда в отдельную группу также выделяют нанокластеры — ансамбли из небольшого количества атомов (от двух до нескольких сотен) размером до 2 нм [48]. Таким образом, в шкале размеров наночастицы занимают промежуточное положение между изолированными атомами и массивными объектами, что обуславливает их особые электронные, оптические и каталитические свойства. Кроме того, отношение площади поверхности частицы к её объёму обратно пропорционально её линейному размеру, поэтому с уменьшением размера частицы возрастает доля атомов, находящихся на её поверхности. Последнее является критически важным при использовании наночастиц в составе гетерогенных катализаторов, так как увеличение площади поверхности приводит к увеличению числа активных центров, на которых протекает каталитический процесс.

Долю атомов на поверхности наночастиц f можно рассчитать как отношение числа поверхностных атомов $N_{\text{пов}}$ к общему количеству атомов в наночастице $N_{\text{общ}}$. Для численной оценки этих характеристик можно применять несколько подходов [49]. Так, простейшим способом расчёта $N_{\text{общ}}$ является сравнение объёма всей наночастицы $V_{\text{нч}}$ с объёмом одного составляющего её атома $V_{\text{ат}}$, считая его идеальной сферой радиуса r , учитывая плотность упаковки атомов в объёме наночастицы $\kappa_{\text{об}}$ [50,51]:

$$N_{\text{общ}} = \frac{\kappa_{\text{об}} V_{\text{нч}}}{V_{\text{ат}}} = \frac{3\kappa_{\text{об}} V_{\text{нч}}}{4\pi r^3} \quad (1)$$

Объёмная плотность упаковки зависит от природы вещества и для структур, построенных на основе плотнейших шаровых упаковок (ГЦК, ГПУ), составляет 0,74. Число поверхностных атомов $N_{\text{пов}}$ в таком случае определяется отношением площади поверхности всей наночастицы $A_{\text{нч}}$ к площади проекции одного атома, приходящейся на эту поверхность $\sigma_{\text{ат}}$, с учётом плотности упаковки атомов на поверхности $\kappa_{\text{пов}}$ (для металлов, имеющих гранецентрированную кубическую решётку, $\kappa_{\text{пов}}$ равна 0,9069, 0,785 и 0,555 для граней (111), (100) и (110), соответственно):

$$N_{\text{пов}} = \frac{\kappa_{\text{пов}} A_{\text{нч}}}{\sigma_{\text{ат}}} = \frac{\kappa_{\text{пов}} A_{\text{нч}}}{\pi r^2} \quad (2)$$

В случае наночастиц идеальной сферической формы некоторого радиуса R доля атомов на поверхности $f_{\text{сф}}$ в рамках данного подхода рассчитывается согласно следующему выражению:

$$f_{\text{сф}} = \frac{N_{\text{пов}}}{N_{\text{общ}}} = \frac{4\kappa_{\text{пов}}r}{\kappa_{\text{об}}R} \quad (3)$$

Другой метод оценки количества атомов на поверхности и в объёме частиц заключается в использовании параметров элементарной ячейки для наночастиц соответствующего вещества [49]. Так, общее число атомов можно определить, исходя из объёма одной элементарной ячейки $V_{\text{эя}}$ и числа структурных единиц вещества в ней $Z_{\text{эя}}$, равного количеству атомов в одной элементарной ячейке для наночастицы простого вещества:

$$N_{\text{общ}} = \frac{V_{\text{нч}}Z_{\text{эя}}}{V_{\text{эя}}} \quad (4)$$

Число атомов на поверхности наночастицы в рамках данного подхода рассчитывается следующим образом:

$$N_{\text{пов}} = \frac{A_{\text{нч}}Z_{\text{пов}}}{\sigma_{\text{эя}}}, \quad (5)$$

где $Z_{\text{пов}}$ — число атомов на грани, образующей поверхность, $\sigma_{\text{эя}}$ — площадь этой грани (для кубической ячейки с параметром a величина $\sigma_{\text{эя}}$ равна a^2 для граней (100), (010) и (001), $\sqrt{2}a^2$ для граней (110), (101) и (011), $\sqrt{1,5}a^2$ для грани (111)). При расчётах необходимо учитывать, что параметры элементарной ячейки для наноразмерных объектов могут отличаться от соответствующих параметров для монокристаллов этого же вещества.

Ещё одним возможным подходом к оценке численных характеристик наночастиц является рассмотрение их в виде структур ядро-оболочка, считая оболочкой один верхний атомный слой [49]. Применяя такой подход к сферическим наночастицам радиуса R , состоящим из металла с кубической решёткой с параметром a , можно получить следующие соотношения:

$$N_{\text{общ}} = \frac{4\pi Z_{\text{эя}}R^3}{3a^3} \quad (6)$$

$$f = 1 - \frac{\left(R - \frac{a}{2}\right)^3}{R^3} \quad (7)$$

Приведённые выражения справедливы только для сферических наночастиц, однако принципиально данный подход может быть расширен и на другие морфологии.

Таким образом, доля атомов на поверхности наночастицы определяется её линейным размером, формой и плотностью упаковки атомов. Простой расчёт на основании любого из вышеприведенных подходов показывает, что в монометаллических наночастицах золота (ГЦК-решётка, $r_{\text{Au}} = 0,144$ нм, $a = 0,408$ нм) сферической формы радиусом 1 нм, которые могут проявлять каталитическую активность в целом ряде химических превращений [52], более 50%

атомов находится на поверхности и, тем самым, может быть задействовано в ходе протекания гетерогенной реакции. В связи с этим контроль размера наночастиц в процессе их приготовления и разнообразных последующих обработок имеет большое значение.

Вне зависимости от метода расчёта доли поверхностных атомов в наночастицах, помимо линейных размеров, на неё также влияет форма этих частиц. Так или иначе, систематическое описание зависимости формы произвольной наночастицы от её размера, условий приготовления, разнообразных внешних факторов представляет собой сложную задачу как с теоретической, так и с экспериментальной точки зрения [53]. В качестве одного из первых подходов для её решения использовалась теория Вульфа, описывающая равновесную форму кристаллов на основании минимизации их свободной поверхностной энергии [54]. Если для изотропных объектов такой формой является сфера, то в кристаллах проявляется анизотропия свойств, и их морфология определяется гранями с наименьшими значениями свободных поверхностных энергий по теореме Вульфа:

$$\frac{\gamma_i}{h_i} = \text{const}, \quad (8)$$

где γ_i — свободная поверхностная энергия i -й грани, h_i — расстояние от геометрического центра кристалла (частицы) до этой грани. Так, например, для кристаллов, имеющих ГЦК-решётку, и соответствующих им наночастиц равновесной формой при 0 К является усечённый октаэдр (рисунок 1), образованный гранями (111) и (100) [55].

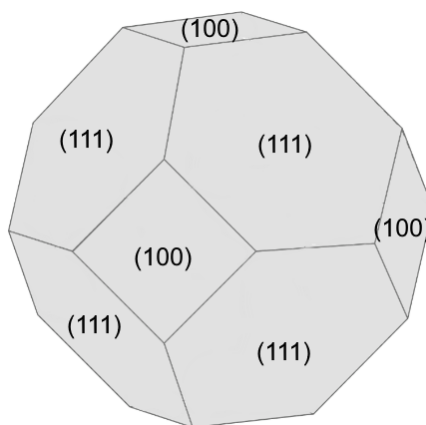


Рисунок 1 — Усечённый октаэдр как возможная геометрическая форма наночастиц металлов, имеющих ГЦК-решётку

В отличие от макроскопических кристаллов, на равновесную форму наночастиц также влияет относительная устойчивость атомов в позициях с низким координационным числом (рёбра и вершины многогранника, характеризующего частицу) ввиду их большой доли в частицах малого размера. На форме сказываются и другие факторы, такие как температура,

наличие дефектов, присутствие различных адсорбатов, взаимодействие с носителем. Так, повышение температуры может привести к трансформации равновесной конфигурации наночастиц из правильного многогранника, определённого по теории Вульфа, в более округлую форму, и термодинамические критерии такого перехода были сформулированы в работе К. Херринга [56]. Для нанесённых наночастиц также необходимо учитывать влияние подложки: их равновесная форма становится усечённой за счёт взаимодействия с носителем (рисунок 2) и может быть найдена по теореме Вульфа – Кайшева [57]:

$$\frac{\Delta h}{h_i} = \frac{W_{ад}}{\gamma_i}, \quad (9)$$

где Δh — величина, на которую происходит усечение грани (см. рисунок 2), $W_{ад}$ — работа адгезии, соответствующая разнесению частицы и носителя на бесконечное расстояние. Связывая данное соотношение с уравнением Дюпре – Юнга, характеризующим связь между работой адгезии и углом контакта частицы с поверхностью, можно получить эквивалентное выражение для определения размерных характеристик наночастицы, имеющей форму усечённой сферы [57]:

$$\frac{2\Delta h}{d} = \frac{W_{ад}}{\gamma_d}, \quad (10)$$

где d — размер нанесённой частицы в латеральном направлении, γ_d — свободная поверхностная энергия наночастицы.

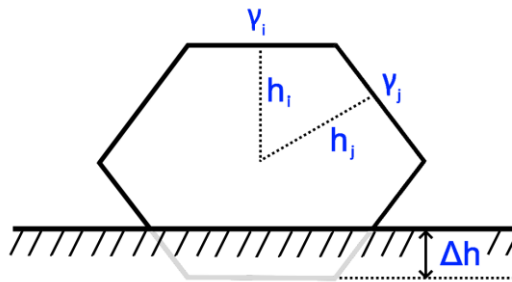


Рисунок 2 — Схематичное представление усечённой формы нанесённых наночастиц

По причине того, что адсорбция снижает свободную поверхностную энергию [58], а величина этого снижения зависит от типа конкретной грани, одним из факторов, влияющих на равновесную форму наночастиц, как уже упоминалось выше, является присутствие адсорбатов. Это, в частности, приводит к тому, что равновесная форма наночастиц в вакууме, некоторой газовой среде, а также реакционных условиях может существенно различаться. Например, обработка наночастиц палладия, нанесённых на поверхность $\text{MgO}(100)$, в атмосфере O_2 ($P = 10^{-5}$ мбар) при 550°C приводит к изменению соотношения между площадями граней (100) и (111), которое хорошо согласуется с теорией [59]. В общем случае изменение свободной

поверхностной энергии $\Delta\gamma$ в зависимости от давления газа P может быть рассчитано по следующей формуле [57]:

$$\Delta\gamma(P) = -2\theta_0 C_S kT \ln[1 + (P/P_0)^{1/2}], \quad (11)$$

где θ_0 — степень покрытия поверхности, C_S — поверхностная концентрация адсорбционных центров, P_0 — давление газа при степени покрытия поверхности, связанной с энергией адсорбции, T — температура, k — постоянная Больцмана.

Все приведённые выше соображения относятся к равновесной форме наночастиц, характерной для них при достижении термодинамического равновесия. Тем не менее, на практике такое равновесие не всегда достигается, а образование частиц той или иной формы может быть также связано с кинетическими факторами и условиями их приготовления [57]. Варьируя методику приготовления, для одной и той же системы можно получать наночастицы с разной формой, а значит и с разной долей атомов на поверхности [27,57]. Таким образом, важным направлением исследований становится поиск способов управляемого синтеза функциональных наноматериалов с заданными морфологическими характеристиками.

При описании строения биметаллических наночастиц часто используют понятие морфологии, которое, помимо размера и формы, также включает в себя распределение элементов в объёме и на поверхности [57]. На рисунке 3 представлены возможные типы строения биметаллических наночастиц в зависимости от пространственного распределения элементов [27]. Упрощённо данное многообразие можно разделить на три основные категории: наночастицы со структурой ядро-оболочка (рисунок 3, а – г), янус-частицы (рисунок 3, д – ж) и сплавные частицы (рисунок 3, з – и).

Биметаллические наночастицы, имеющие структуру ядро-оболочка, состоят из ядра одного элемента, окружённого слоем из другого элемента некоторой толщины. Наиболее распространённым, классическим вариантом такого строения является полное разделение элементов, когда один из металлов образует монометаллическое ядро, а другой, соответственно, формирует монометаллическую оболочку (рисунок 3, а). С помощью разных методов синтеза для одной и той же биметаллической системы можно варьировать состав ядра и оболочки. Так, например, меняя восстановительный агент и режим восстановления, из растворов были получены Au-Ag и Ag-Ni наночастицы со структурой ядро-оболочка, имеющие разное (противоположное) распределение элементов [60–63]. Модификации классической модели ядро-оболочка включают структуры с чередованием слоёв, состоящих из разных элементов (так называемые «луковичные» А–В–А структуры, рисунок 3, б), а также многоядерные конфигурации, в которых несколько островков, состоящих из одного элемента, покрыты оболочкой другого элемента (рисунок 3, в) [27]. Так, «луковичные» структуры

известны для Cu-Ag, Ni-Ag и Pd-Ag наночастиц, а возможность получения многоядерных наночастиц была показана для Co-Rh и Pd-Pt биметаллических систем [64]. Известны и примеры трёхслойных биметаллических структур, в которых один из слоёв представляет собой смесь из двух элементов: в частности, такие частицы были получены методом последовательного восстановления металлов в системе Pd-Au [65]. Кроме того, возможен синтез биметаллических наночастиц с пустотами в структуре и, как следствие, подвижным ядром, покрытых некоторой оболочкой (рисунок 3, г) [66].

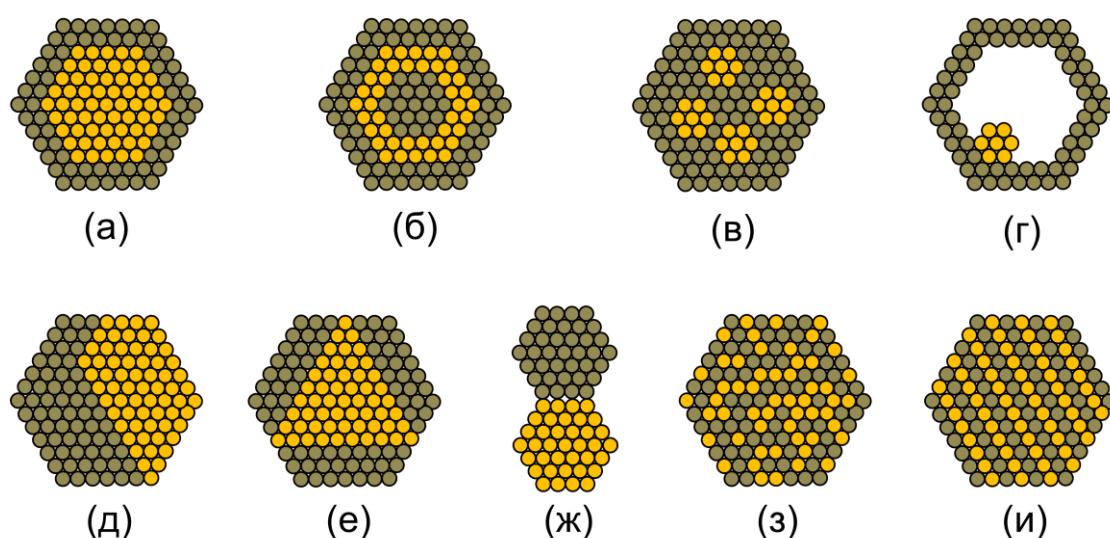


Рисунок 3 — Многообразие типов строения биметаллических частиц: (а) классическая структура ядро-оболочка; (б) «луковичная» А–В–А структура; (в) многоядерная структура типа ядро-оболочка; (г) структура ядро-оболочка с подвижным ядром; (д) янус-частица с двумя поверхностями раздела; (е) янус-частица с тремя поверхностями раздела; (ж) янус-частица с минимальным числом контактов между атомами разного типа; (з) твёрдый раствор замещения; (и) интерметаллическое соединение (адаптировано из [27])

Биметаллические янус-частицы, название которых происходит от имени двуликого бога Януса в древнеримской мифологии, состоят из двух частей, каждая из которых значительно обогащена одним из двух компонентов (рисунок 3, д – ж). Две части янус-частиц зачастую имеют лишь по одной грани контакта друг с другом, и такие структуры характерны для тех биметаллических систем, в которых присутствует необходимость минимизировать количество взаимодействий между атомами разных металлов [27]. Число таких взаимодействий в янус-частицах заметно меньше, чем в классических структурах ядро-оболочка, поэтому их можно рассматривать как промежуточное звено между биметаллическими наночастицами типа ядро-

оболочка и смесью отдельных монометаллических наночастиц, состоящих из двух разных металлов.

Сплавные наночастицы характеризуются смешанным распределением двух металлов в их объёме. В том случае, если атомы составляющих сплав компонентов случайным образом распределены в наночастице, он представляет собой твёрдый раствор (рисунок 3, з). Для биметаллических систем, характеризующихся смешиваемостью компонентов в широком диапазоне составов (Pd-Ag, Pd-Au и др.), как правило, образуются твёрдые растворы замещения, однако и при наличии разрыва смешиваемости на фазовой диаграмме массивной системы (Pt-Ag, Pt-Au и др.) при переходе к наноструктурам возможно образование таких растворов [67]. Если атомы разных типов в биметаллической наночастице имеют высокую степень упорядочения и состав её элементарной ячейки строго стехиометричен, структуру относят к интерметаллическим соединениям (рисунок 3, и). Образование интерметаллидов характерно, к примеру, для Pd-In, Pd-Ga и Pd-Zn биметаллических систем. Они зачастую характеризуются повышенной степенью ковалентности связей между элементами, а также высокой стабильностью, что обуславливает их широкое применение в каталитических приложениях.

Биметаллические наночастицы, имеющие вышеописанную морфологию, в большинстве случаев проявляют отличные от их монометаллических аналогов электронные, оптические и каталитические свойства. Это обусловлено синергическим действием компонентов, связанным с модификацией их геометрической и электронной структуры [12]. Так или иначе, в зависимости от способа приготовления, а также под воздействием разнообразных внешних факторов возможно образование наночастиц, имеющих разный тип строения. Влияние внешних факторов на формирование той или иной морфологии определяется совокупностью разных термодинамических и кинетических аспектов.

1.1.2 Термодинамические и кинетические аспекты формирования биметаллических наночастиц

Структура биметаллической наночастицы формируется посредством влияния целого ряда факторов, обуславливающих смешивание или разделение (сегрегацию) составляющих её компонентов. Основываясь на возможных типах биметаллических частиц, можно составить следующий ряд по увеличению степени сегрегации элементов: сплавы с полным смешением элементов (твёрдые растворы замещения и интерметаллические соединения) < структуры с частичным смешением элементов < структуры типа ядро-оболочка < янус-частицы. В работе Феррандо и др. [68] было выделено шесть основных физико-химических параметров,

влияющих на степень сегрегации и атомного упорядочения в биметаллических наночастицах, состоящих из элементов А и В.

1. Энергии связей А–А, В–В и А–В. Как правило, смешивание элементов в биметаллических наночастицах происходит в том случае, если гетероатомные связи А–В оказываются сильнее, чем гомоатомные связи А–А и В–В. В обратном случае проявляется сегрегация элементов, причём металл, характеризующийся большей энергией гомоатомной связи, склонен к локализации в центре (ядре) биметаллической частицы.

2. Удельные поверхностные энергии металлов А и В. Металл с более низкой поверхностной энергией имеет тенденцию к локализации в поверхностных слоях биметаллической наночастицы.

3. Размеры атомов А и В. Атом с меньшим размером склонен локализоваться в центре (ядре) наночастицы.

4. Разность электроотрицательностей элементов А и В. В общем случае смешиванию компонентов в биметаллических наночастицах способствует перенос заряда от менее электроотрицательного атома к более электроотрицательному атому, и повышение степени ионности связи напрямую коррелирует со степенью смешения элементов. В случае наночастиц малого размера более электроотрицательный элемент имеет тенденцию к поверхностной локализации.

5. Энергия связывания атомов А и В с адсорбатами при их наличии. Металл, имеющий бóльшую энергию связи с присутствующими в окружающей среде частицами, склонен к сегрегации на поверхность.

6. Наличие специфических электронных и магнитных эффектов (спин-электронное взаимодействие и др.) может сказываться на взаимном расположении атомов в биметаллической наночастице.

Определённый баланс всех перечисленных факторов благоприятствует той или иной степени сегрегации или смешения элементов в наночастице. Значения отдельных физико-химических параметров (радиус атома, удельная поверхностная энергия, электроотрицательность) для некоторых металлов, способных образовывать твёрдые растворы замещения в составе биметаллических наночастиц, приведены в таблице 1 [69,70]. По совокупности этих параметров вместе с энергиями соответствующих гомоатомных и гетероатомных связей можно судить о стабильности той или иной структуры биметаллической наночастицы. Из таблицы, к примеру, видно, что серебро и золото имеют наименьшие значения поверхностной энергии, поэтому, согласно одному из вышеприведённых критериев, в биметаллических наночастицах с платиной и палладием они должны быть склонны к сегрегации на поверхность.

Таблица 1 — Физико-химические характеристики некоторых металлов, способных образовывать твёрдые растворы замещения в составе биметаллических наночастиц [69,70]

Металл	Металлический радиус атома, пм	Удельная поверхностная энергия, Дж/м ²	Электроотрицательность по шкале Полинга
Платина (Pt)	138	2,48	2,28
Палладий (Pd)	137	2,05	2,20
Золото (Au)	144	1,50	2,54
Серебро (Ag)	144	1,25	1,93

С термодинамической точки зрения процесс смешения компонентов А и В в соответствующей биметаллической системе А-В определяется энергией Гиббса смешения $\Delta G_{\text{см}}$:

$$\Delta G_{\text{см}} = \Delta H_{\text{см}} - T\Delta S_{\text{см}}, \quad (12)$$

где $\Delta H_{\text{см}}$ — энтальпия смешения, $\Delta S_{\text{см}}$ — энтропия смешения, T — температура. Энтальпия смешения для массивной биметаллической системы $\Delta H_{\text{см}}$ равна разности энтальпии образующегося твёрдого раствора А-В (H_{AB}) и энтальпий исходных твёрдых простых веществ А и В (H_A и H_B) с учётом их мольных долей (x_A и x_B , $x_A + x_B = 1$) [71]:

$$\Delta H_{\text{см}} = H_{AB} - x_A H_A - x_B H_B \quad (13)$$

При 0 К и атмосферном давлении приведённые энтальпии могут быть заменены эквивалентными им энергиями когезии [72]. Используя для этой цели энергии когезии биметаллических наночастиц А-В, а также монометаллических наночастиц А и В ($E_{AB}^{\text{НЧ}}$, $E_A^{\text{НЧ}}$ и $E_B^{\text{НЧ}}$, соответственно), можно получить выражение для энтальпии смешения на наноразмерном уровне $\Delta H_{\text{см}}^{\text{НЧ}}$:

$$\Delta H_{\text{см}}^{\text{НЧ}} = E_{AB}^{\text{НЧ}} - x_A E_A^{\text{НЧ}} - x_B E_B^{\text{НЧ}} \quad (14)$$

Для связи энергии когезии в i -й наночастице $E_i^{\text{НЧ}}$ и соответствующей ей массивной системе E_i можно использовать следующее уравнение [72]:

$$E_i^{\text{НЧ}} = E_i (1 - 3\alpha_i n_i^{-1/3}), \quad (15)$$

где α_i — фактор формы i -й наночастицы, n_i — общее число атомов в i -й наночастице. Фактор формы представляет собой параметр, характеризующий соотношение между площадями поверхности наночастиц сферической и несферической формы с равным объёмом, и принимает значения от 1 до 1,49 ($\alpha = 1$ в случае идеальной сферы) [51]. Комбинируя уравнения (13), (14) и (15), можно получить выражение для расчёта энтальпии смешения при образовании биметаллических наночастиц в зависимости от их размера, формы и состава [71]:

$$\Delta H_{\text{см}}^{\text{НЧ}} = \Delta H_{\text{см}} (1 - 3\alpha N^{-1/3}) - \alpha N^{-1/3} [x_A E_A (1 - x_A^{-1/3}) + x_B E_B (1 - x_B^{-1/3})], \quad (16)$$

где E_A и E_B — энергии когезии в соответствующих массивных системах, N — общее число атомов в биметаллической наночастице. Важно отметить, что данное выражение справедливо только при условии одинакового фактора формы для биметаллической наночастицы и её монометаллических предшественников, в противном случае зависимость имеет более сложный вид.

Как видно из уравнения (16), выражение для энтальпии смешения при образовании биметаллических наночастиц и состоит из двух слагаемых. Первое чётко походит на зависимость энергии когезии от размера частиц (см. уравнение (15)). Второе слагаемое содержит в себе зависимость от размера и состава частицы и всегда принимает значения меньше нуля. Так или иначе, знак первого члена в уравнении (16) зависит от знака энтальпии смешения в массивной системе $\Delta H_{\text{см}}$. Если $\Delta H_{\text{см}} < 0$, тогда энтальпия смешения при образовании биметаллической наночастицы увеличивается с уменьшением её размера; значение $\Delta H_{\text{см}} > 0$ приводит к понижению энтальпии смешения при образовании биметаллической наночастицы с уменьшением размера. Последнее указывает на то, что при переходе от массивных систем с несмешивающимися компонентами к наноструктурам может стать возможным образование сплавов.

Помимо энтальпии смешения, на энергию Гиббса смешения, характеризующую процесс образования биметаллической наночастицы, также влияет энтропийный фактор в соответствии с уравнением (12). В общем случае, энтропия смешения при образовании биметаллической наночастицы из монометаллических компонентов $\Delta S_{\text{см}}^{\text{НЧ}}$ включает в себя три вклада: конфигурационный ($\Delta S_{\text{конф}}^{\text{НЧ}}$), колебательный ($\Delta S_{\text{кол}}^{\text{НЧ}}$) и электронный ($\Delta S_{\text{эл}}^{\text{НЧ}}$), однако последним вкладом обычно можно пренебречь, поэтому верно следующее [71]:

$$\Delta S_{\text{см}}^{\text{НЧ}} = \Delta S_{\text{конф}}^{\text{НЧ}} + \Delta S_{\text{кол}}^{\text{НЧ}} \quad (17)$$

Поскольку, согласно соотношению Больцмана, конфигурационная энтропия простых веществ равна нулю, конфигурационный вклад в энтропию смешению будет определяться следующим выражением, не зависящим от их формы и размера:

$$\Delta S_{\text{конф}}^{\text{НЧ}} = -R(x_A \ln x_A + x_B \ln x_B), \quad (18)$$

где R — универсальная газовая постоянная. Колебательный вклад можно рассчитать через колебательные энтропии участников процесса смешения $S_{\text{кол},i}^{\text{НЧ}}$ [73]:

$$\Delta S_{\text{кол}}^{\text{НЧ}} = S_{\text{кол},AB}^{\text{НЧ}} - x_A S_{\text{кол},A}^{\text{НЧ}} - x_B S_{\text{кол},B}^{\text{НЧ}} \quad (19)$$

Для нахождения колебательных энтропий А, В и АВ можно воспользоваться моделью Дебая [70,71]. Единственным параметром, зависящим от размера частиц в этой модели, является температура Дебая, однако эта связь является слабой, ввиду чего можно не учитывать вклад энтропии в зависимость энергии Гиббса смешения при образовании биметаллических

наночастиц от их размера [71]. Таким образом, термодинамическую способность металлов к сплавлению на наноразмерном уровне, строго определяющуюся энергией Гиббса смешения, можно оценивать с помощью величины энтальпии смешения согласно уравнению (16). В общем же случае значение $\Delta G_{\text{см}}^{\text{НЧ}} < 0$ показывает термодинамическую возможность смешения компонентов при образовании биметаллических наночастиц. Полагая в уравнении (12), что $\Delta G_{\text{см}}^{\text{НЧ}} = 0$, а также используя выражение (16), можно определить критический размер биметаллической наночастицы, ниже которого процесс сплавления термодинамически невозможен. Общее число атомов в наночастице $N_{\text{кр}}$, соответствующее такому критическому размеру, будет рассчитываться согласно следующему соотношению [71]:

$$N_{\text{кр}}^{1/3} = \frac{\alpha}{\Delta H_{\text{см}} - T\Delta S_{\text{см}}^{\text{НЧ}}} [\Delta H_{\text{см}} + x_A E_A (1 - x_A^{-1/3}) + x_B E_B (1 - x_B^{-1/3})] \quad (20)$$

Сам критический размер можно далее оценить с применением одного из подходов, описанных в разделе 1.1, используя уравнения (1), (4) или (6). Например, для оценки критического диаметра $D_{\text{кр}}$ в случае сферических наночастиц подходит следующее выражение [71]:

$$D_{\text{кр}} = \frac{\alpha d}{\Delta H_{\text{см}} - T\Delta S_{\text{см}}^{\text{НЧ}}} [\Delta H_{\text{см}} + x_A E_A (1 - x_A^{-1/3}) + x_B E_B (1 - x_B^{-1/3})], \quad (21)$$

где d — средний диаметр одного атома.

Общими закономерностями, вытекающими из приведённых выше соображений, являются уменьшение критического размера с увеличением энтальпии смешения для массивной биметаллической системы, а также увеличение этого размера при повышении температуры. Основываясь на последней закономерности, для некоторых биметаллических наноразмерных систем, не образующих твёрдый раствор замещения при комнатной температуре, можно рассчитывать на образование сплава при термической обработке. Типичный вид кривых, описывающих зависимость критического размера биметаллической наночастицы от её состава и формы при некоторой температуре, приведён на рисунке 4 [71]. Верхняя кривая соответствует зависимости для частиц с фактором формы $\alpha = 1,49$, нижняя относится к частицам с $\alpha = 1$, и в совокупности эти кривые делят график на три области (I, II и III, как показано на рисунке 4). С точки зрения термодинамики, при размерах и составах частиц, соответствующих области I, смешение элементов при образовании биметаллической наночастицы невозможно; в области III, напротив, сплав образуется вне зависимости от морфологии. При составах и размерах, отвечающих области II, термодинамическая возможность образования сплава зависит от формы наночастиц.

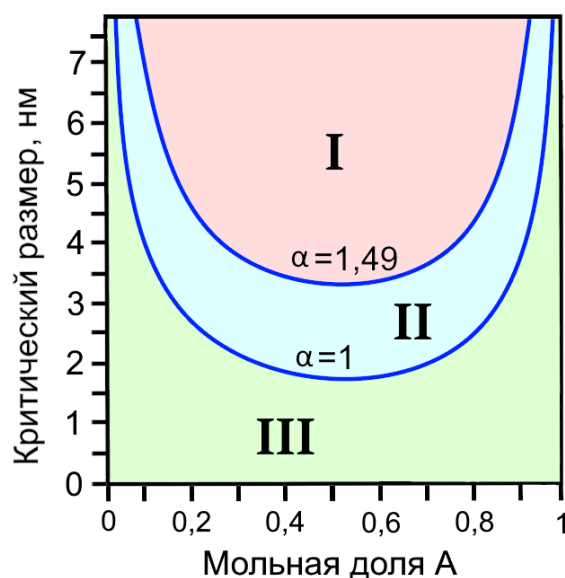


Рисунок 4 — Типичный вид графика зависимости критического размера биметаллической наночастицы А-В, определяющего термодинамическую возможность сплавления компонентов, от мольной доли компонента А. Верхняя кривая соответствует зависимости при факторе формы наночастицы $\alpha = 1,49$, нижняя — при $\alpha = 1$ (адаптировано из [71])

Ещё одним возможным подходом к определению термодинамической стабильности той или иной конфигурации атомов в биметаллических наночастицах является использование квантово-химических расчётов с использованием теории функционала плотности (ТФП, DFT) [74]. В общем случае, биметаллическую наночастицу с определёнными размером, формой и соотношением элементов можно составить разными способами, варьируя в ней взаимное расположение атомов разных типов. Все образованные таким образом структуры, называемые гомотопами, будут характеризоваться некоторыми значениями энергии, которые можно рассчитать методом DFT [75–77]. Однако количество таких структур даже для небольшой биметаллической частицы размером ~ 2 нм, состоящей из ~ 200 атомов, превышает 10^{50} , поэтому простой расчёт энергий для всех возможных гомотопов представляет фактически невыполнимую задачу [43]. Чтобы обойти эту проблему, используют топологический подход, в рамках которого все возможные гомотопы биметаллической наночастицы разделяют на группы по признаку одинаковой топологии [74]. Поскольку для каталитических приложений наиболее важной представляется информация о взаимной конфигурации атомов на поверхности биметаллической наночастицы, а также количестве атомов в позициях с пониженным координационным числом, топология гомотопов для биметаллической наночастицы состава A_mB_n определяется количеством гетероатомных связей А–В (N_{CB}^{A-B}) и числом атомов в вершинах ($N_{вер}^A$), на рёбрах ($N_{реб}^A$) и на гранях ($N_{гр}^A$) полиэдра, характеризующего наночастицу.

Ввиду однозначной локализации в наночастице атомов одного типа при заданном расположении атомов другого типа, для построения групп с одинаковой топологией достаточно рассмотреть только атомы какого-либо одного типа (например, А). В таком случае разность энергий двух гомотопов i и j выражается следующим образом [74]:

$$\Delta E_{ij}^{\text{ТОП}} = \varepsilon_{\text{св}}^{A-B} \cdot \Delta N_{ij,\text{св}}^{A-B} + \varepsilon_{\text{вер}}^A \cdot \Delta N_{ij,\text{вер}}^A + \varepsilon_{\text{реб}}^A \cdot \Delta N_{ij,\text{реб}}^A + \varepsilon_{\text{гр}}^A \cdot \Delta N_{ij,\text{гр}}^A, \quad (22)$$

где $\Delta N_{ij} = N_j - N_i$, а величины ε показывают вклады гетероатомных связей А–В (в случае $\varepsilon_{\text{св}}^{A-B}$) или атомов типа А в определённых позициях (в случае $\varepsilon_{\text{вер}}^A$, $\varepsilon_{\text{реб}}^A$ и $\varepsilon_{\text{гр}}^A$) в разность энергий двух гомотопов. Иными словами, величина $\varepsilon_{\text{св}}^{A-B}$ отражает изменение энергии при образовании гетероатомной связи А–В, а величины $\varepsilon_{\text{вер}}^A$, $\varepsilon_{\text{реб}}^A$ и $\varepsilon_{\text{гр}}^A$ характеризуют энергии выхода атома А (В) на поверхность (сегрегации). Рассчитывая методом DFT разности энергий отдельных гомотопов, принадлежащих разным топологическим группам, на основании уравнения (22) можно оценить значения параметров ε . Последующее применение алгоритмов, основанных на методе Монте-Карло, позволяет определить топологии, то есть набор значений $N_{\text{св}}^{A-B}$, $N_{\text{вер}}^A$, $N_{\text{реб}}^A$ и $N_{\text{гр}}^A$, наиболее и наименее стабильных гомотопов. Их геометрии далее оптимизируются методом DFT, и на основании оптимизированных геометрий снова рассчитываются параметры ε . Полученные в результате значения этих параметров могут быть использованы для определения стабильных гомотопов других биметаллических наночастиц с тем же составом, но бóльшим размером.

В приведённых выше подходах к определению морфологии биметаллических наночастиц учитывается только термодинамическая стабильность той или иной структуры. На практике, однако, также важен сам процесс образования этой структуры, в ходе которого происходит разрыв и образование связей, а также диффузия атомов. Протекание этих процессов сопряжено с преодолением определённых энергетических барьеров, величина которых определяет кинетику трансформации структуры [78]. Так, к примеру, скорость миграции атома в кристаллической решётке биметаллической наночастицы определяется его коэффициентом диффузии D , который связан с высотой энергетического барьера $E_{\text{дифф}}$, который необходимо преодолеть атому для миграции из одной позиции в другую, и температурой T согласно следующему уравнению:

$$D = D_0 \exp\left(-\frac{E_{\text{дифф}}}{RT}\right), \quad (23)$$

где D_0 — предэкспоненциальный фактор, отражающий тип и массу атома, а также энергию его связи [79], R — универсальная газовая постоянная. Необходимо отметить, что ввиду значительно меньшего энергетического барьера процессы диффузии атомов в биметаллических наночастицах, как правило, идут по вакансионному механизму, а не путём прямого обмена

атомов местами [78]. При необходимости увеличить скорость такой диффузии можно повысить температуру в системе, что облегчит образование вакансий или иных дефектов в структуре, а также увеличит коэффициенты диффузии атомов. Другой эффективной стратегией, используемой для этой цели, является искусственное создание дефектов: так, например, введение атомов золота в Pt-Fe биметаллические наночастицы размером ~ 4 нм позволило авторам работы [80] сгенерировать вакансии в решётке и осуществить превращение разупорядоченной Pt-Fe структуры с ГЦК-решёткой в упорядоченную гранецентрированную тетрагональную структуру.

Таким образом, в процессах формирования биметаллических наноструктур на этапе их синтеза или в ходе последующих обработок нельзя не учитывать кинетическую составляющую. Кроме того, размер, форма и состав биметаллических наночастиц могут существенным образом влиять на кинетику протекающих в них процессов сплавления и сегрегации атомов, что может значительно поменять вытекающую из термодинамического рассмотрения ситуацию [81–84].

1.1.3 Использование биметаллических наночастиц в гетерогенном катализе

Исследование закономерностей формирования и строения биметаллических наночастиц имеет большое значение для гетерогенного катализа. Реальные гетерогенные катализаторы, как правило, состоят из наночастиц, содержащих активный компонент, нанесённый на некоторый носитель, а сами каталитические процессы протекают на их активных центрах, находящихся на поверхности. При этом структура активных центров имеет решающее значение в управлении активностью и селективностью катализатора, и методам её направленного формирования уделяется большое внимание [12,17,85]. Одним из часто применяемых для этой цели подходов является добавление второго металла в каталитически активную монометаллическую систему, то есть использование биметаллических систем. Сам добавляемый металл при этом может также проявлять каталитические свойства, однако существует и множество успешных примеров внедрения каталитически неактивного компонента [86]. Биметаллические катализаторы демонстрируют улучшенные характеристики в целом ряде каталитических процессов, реализация которых в промышленных масштабах может дать значимый экономический эффект [7–12].

Модификацию каталитических свойств активного металла в биметаллических системах обычно связывают с проявлением двух эффектов: изменением его поверхностной конфигурации (геометрический эффект) и трансформацией его электронной структуры (лигандный эффект) [5,6,87,88]. Оба эффекта обуславливают изменения в структуре d-зоны этого металла, что непосредственным образом влияет на адсорбцию молекул участвующих в каталитическом процессе веществ. Так, согласно схеме, предложенной Б. Хаммером и

Й. Норсковом для адсорбции с участием переходных металлов [89], граничные орбитали молекулы адсорбата (орбитали валентного уровня в случае адатома) сначала взаимодействуют с широкой s-зоной металла, в результате чего происходит образование широкого энергетического уровня, сдвинутого вниз по энергии относительно исходного положения, что соответствует слабой хемосорбции (рисунок 5, а). Данное состояние далее взаимодействует с узкой d-зоной металла, что фактически приводит к образованию двух отдельных состояний — связывающего и разрыхляющего, и это интерпретируют как сильную хемосорбцию (рисунок 5, б). Расположение этих состояний относительно уровня Ферми определяет заселённость разрыхляющего состояния и, как следствие, силу связывания адсорбата с металлом (рисунок 5, в).

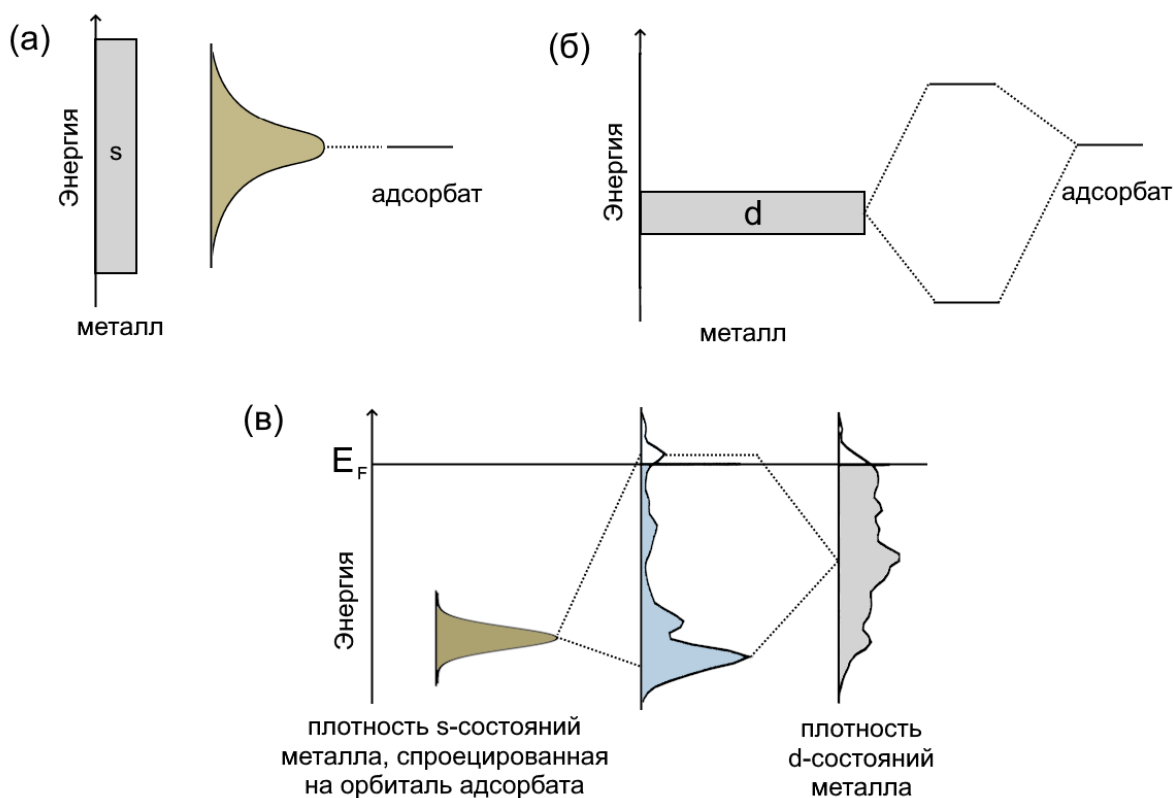


Рисунок 5 — (а) Взаимодействие орбитали адсорбата с широкой s-зоной металла, приводящее к образованию широкого энергетического уровня. (б) Взаимодействие орбитали адсорбата с узкой d-зоной металла, приводящее к образованию связывающего и разрыхляющего уровней. (в) Принципиальная схема взаимодействия состояния, образовавшегося в результате взаимодействия s-зоны и орбитали адсорбата, с d-зоной металла (адаптировано из [88,89])

Проявление геометрического эффекта в биметаллических системах связано с несоответствием кристаллических решёток двух металлов, обуславливающим изменение

расстояний между атомами одного типа и смещение положения центра их d-зоны [87,88,90]. Так, увеличение межатомных расстояний приводит к снижению эффективности перекрывания d-орбиталей и, как следствие, к сужению d-зоны. В случае металлов с более чем наполовину заполненной d-оболочкой центр d-зоны сдвигается вверх при её сужении, чтобы заселённость d-состояний осталась неизменной. Такой сдвиг ведёт к увеличению энергии разрыхляющих состояний, образующихся при взаимодействии с адсорбатом, относительно уровня Ферми, а значит к уменьшению их заселённости и усилению адсорбции. В случае же уменьшения межатомных расстояний d-зона становится более широкой, а её центр сдвигается вниз по энергии, в результате чего связь с адсорбатом ослабевает.

Лигандный эффект в биметаллических системах вызван взаимодействием d-орбиталей двух металлов, которое может привести к переносу заряда от одного атома к другому или изменению гибридизации орбиталей [87,90,91]. Как уже упоминалось выше, с точки зрения адсорбционных и каталитических свойств важны изменения, связанные с d-электронами. В случае приобретения атомом переходного металла d-электронов происходит сдвиг центра d-зоны вниз относительно уровня Ферми, что ведёт к ослаблению взаимодействия с адсорбатом; в противном случае центр d-зоны сдвигается вверх, и плотность занятых состояний вблизи уровня Ферми увеличивается, что усиливает связь с адсорбатом.

На практике сила связывания адсорбата с металлом оказывает непосредственное влияние на каталитический процесс, однако слишком низкие или высокие значения энергии адсорбции далеко не всегда благоприятствуют его протеканию [17,90]. При слишком слабом взаимодействии адсорбата с металлом может быть затруднена его адсорбция на поверхности катализатора, а значит, возникают трудности с началом каталитического процесса; в случае сильного взаимодействия осложняется десорбция частиц с поверхности, что также негативно сказывается на протекании реакции (принцип Сабатье). Зависимость скорости каталитической реакции от теплоты адсорбции зачастую имеет вулканообразную форму, проходя через некоторый максимум (рисунок 6): для достижения наибольшей скорости реакции требуются промежуточные значения энергии адсорбции. Влиять на энергию адсорбции можно посредством направленного формирования активных центров на поверхности катализатора, принимая во внимание вышеописанную взаимосвязь силы связывания адсорбата с металлом и электронной структуры последнего [90].

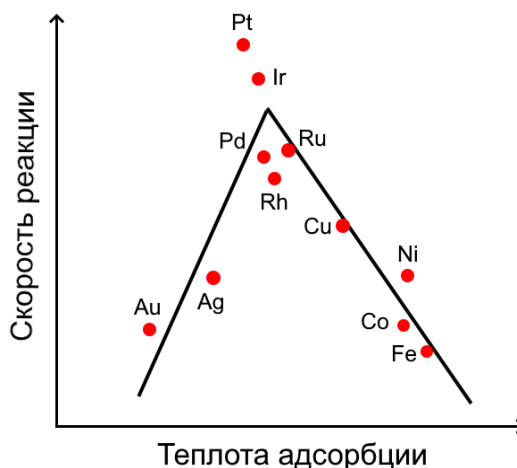


Рисунок 6 — Общий вид зависимости скорости каталитической реакции от теплоты адсорбции, имеющей вулканообразную форму, на примере реакции разложения муравьиной кислоты (адаптировано из [92])

Одними из наиболее распространённых гетерогенных биметаллических катализаторов являются системы на основе металлов платиновой группы (Pt, Pd, Ir, Rh, Os, Ru) [15,16], проявляющие высокую эффективность в ряде промышленно значимых каталитических процессов: низкотемпературном окислении CO, реакции восстановления кислорода (ORR), селективном гидрировании алкенов, селективном окислении спиртов, прямом синтезе H_2O_2 и других [7–12]. Причина использования металлов платиновой группы для каталитических приложений во многом состоит в близости их d-зоны к уровню Ферми, что, как уже упоминалось выше, благоприятно сказывается на образовании связывающих состояний при взаимодействии с адсорбатом. Для улучшения каталитических свойств таких металлов посредством тонкой настройки ширины и расположения их d-зоны часто используют биметаллические системы, в которых второй компонент имеет принципиально иную структуру d-состояний [15,16]. Так, широкое применение получили биметаллические катализаторы с добавлением благородных металлов 11-й группы (Ag, Au), которые характеризуются расположением центра d-зоны вдали от уровня Ферми [90]. Среди них можно выделить системы с полной смешиваемостью компонентов в широком диапазоне составов (например, Pd-Au, Pd-Ag), а также системы, имеющие широкий разрыв смешиваемости на фазовой диаграмме (например, Pt-Au, Pt-Ag) [32]. Другим вариантом построения биметаллических катализаторов является использование металлов, способных образовывать интерметаллические соединения с металлами платиновой группы (например, In, Ga): такие биметаллические системы зачастую характеризуются повышенной стабильностью, а также высокой воспроизводимостью структуры активных центров [85]. Особенности строения и использования

биметаллических катализаторов, относящихся к трём приведённым типам систем, рассмотрены далее на примере Pd-Au, Pt-Au, Pt-Ag и Pd-In катализаторов.

Pd-Au. Фазовая диаграмма массивной биметаллической системы Pd-Au при атмосферном давлении демонстрирует полную смешиваемость компонентов при любых их соотношениях до начала плавления (выше 1000 °C) и образование твёрдого раствора замещения с ГЦК-решёткой (рисунок 7) [32]. В случае биметаллических Pd-Au наночастиц возможно приготовление как структур типа ядро-оболочка, так и сплавов с однородным распределением элементов по объёму [27,38,93,94]. На примере модельной биметаллической системы Pd-Au/ВОПГ было показано превращение структуры Au(ядро)-Pd(оболочка) в Pd-Au сплав при нагревании до 400 °C в сверхвысоком вакууме [38]. С термодинамической точки зрения золото обладает меньшей поверхностной энергией, чем палладий (таблица 1), ввиду чего должно быть склонно к поверхностной сегрегации, однако, основываясь на энергиях гомо- и гетероатомных связей, выгодным является образование структур ядро-оболочка с преимущественной локализацией золота внутри частиц [27]. Разница в атомных радиусах палладия и золота (радиус Au на ~5% больше, таблица 1) обуславливает некоторое несоответствие их кристаллических решёток, по причине которого расстояние между атомами палладия в структурах типа Au(ядро)-Pd(оболочка) увеличивается (геометрический эффект) [11,95,96]. Ввиду разницы в электроотрицательностях элементов (таблица 1), между золотом и палладием наблюдается перемещение электронной плотности. Будучи более электроотрицательным элементом, золото принимает s, p электроны от палладия, однако перенос электронов d-уровня происходит в обратную сторону, за счёт чего центр d-зоны палладия сдвигается вниз относительно уровня Ферми (лигандный эффект) [97,98]. Эти эффекты обуславливают высокую каталитическую эффективность Pd-Au биметаллических катализаторов во многих промышленно значимых процессах, таких как, например, низкотемпературное окисление CO [95,99], восстановление NO [100], прямой синтез H₂O₂ [101], синтез винилацетата [102], гидрирование ароматических углеводородов [103], гидродесульфуризация [104].

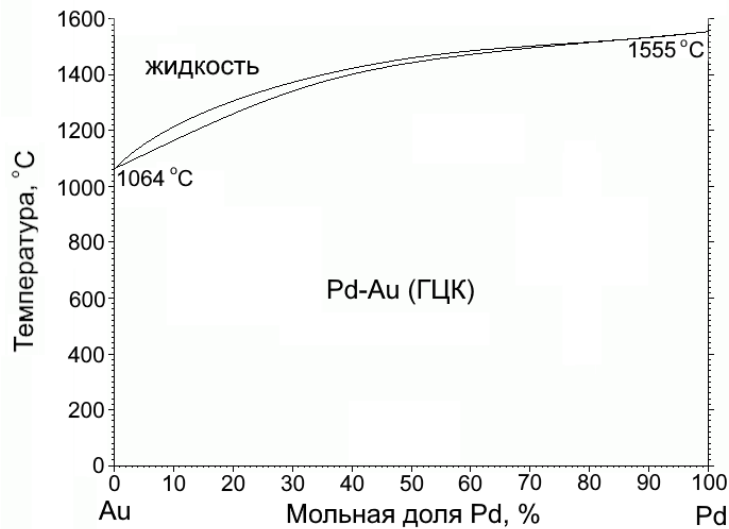


Рисунок 7 — Фазовая диаграмма массивной биметаллической системы Pd-Au при атмосферном давлении (адаптировано из [32])

Pt-Au и Pt-Ag. На фазовых диаграммах массивных биметаллических систем Pt-Au и Pt-Ag при атмосферном давлении наблюдаются широкие разрывы смешиваемости (рисунок 8), ввиду чего при умеренных температурах при всех составах, за исключением сильно разбавленных по одному из металлов, системы представляют собой механические смеси монометаллических компонентов [32]. Однако при переходе к наноструктурам возможно образование Pt-Au и Pt-Ag сплавов, что, как уже упоминалось в предыдущем разделе, связано с изменением термодинамических потенциалов, характеризующих процесс смешения, при переходе к наноразмерным частицам. Так, критический размер Pt-Au наночастиц, определяющий термодинамическую возможность сплавления их компонентов, варьируется от ~6 нм (фактор формы $\alpha = 1$) до ~9 нм (фактор формы $\alpha = 1,49$) при мольной доле платины от 25 до 75%, то есть с термодинамической точки зрения в биметаллических Pt-Au наночастицах размером ниже 6 нм возможно смешение компонентов вне зависимости от их формы [71]. Для Pt-Ag биметаллических наночастиц с мольной долей платины от 25% до 75% такой размер составляет от ~2,5 нм (фактор формы $\alpha = 1$) до ~3,8 нм (фактор формы $\alpha = 1,49$). Сами кривые зависимости критического размера от состава для Pt-Au и Pt-Ag наночастиц имеют высокую степень симметрии, что говорит об аналогичной способности к образованию сплава у частиц, имеющих большую мольную долю платины, и частиц с преобладающим содержанием серебра.

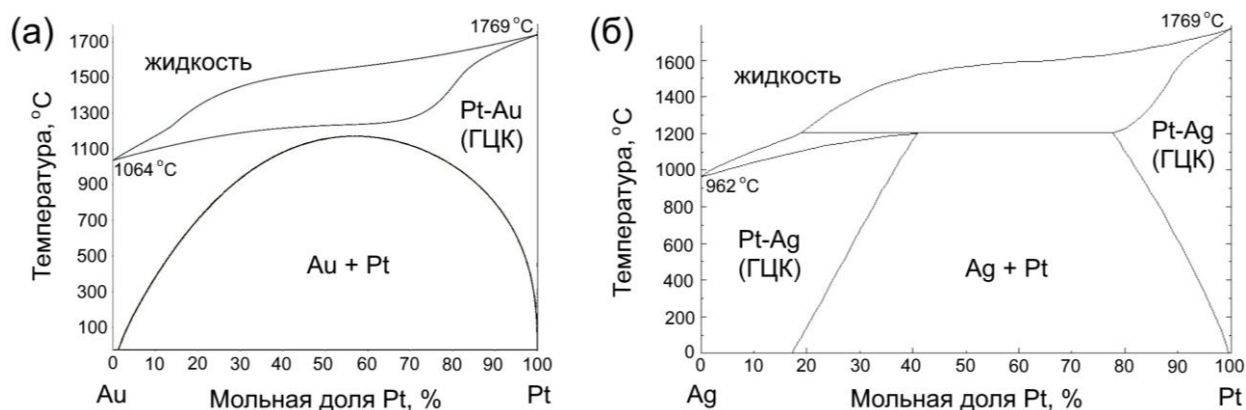


Рисунок 8 — Фазовые диаграммы массивных биметаллических систем Pt-Au (а) и Pt-Ag (б) при атмосферном давлении (адаптировано из [32])

Применение топологического подхода с использованием DFT-расчётов для определения равновесных конфигураций элементов при 0 К в биметаллических Pt-Au и Pt-Ag наночастицах, состоящих из 140 и 201 атомов, показало, что наиболее стабильными для них являются структуры типа ядро-оболочка, в которых золото и серебро имеют поверхностную локализацию (соотношения элементов в исследованных наночастицах составляли 3:1, 1:1 и 1:3) [74]. Эти результаты находятся в полном соответствии с меньшей поверхностной энергией золота и серебра по сравнению с платиной (таблица 1), которая благоприятствует их сегрегации на поверхность. Помимо этого, авторами работы [74] также была предпринята попытка с помощью моделирования методом Монте-Карло определить стабильные конфигурации Pt-Au и Pt-Ag наночастиц большего размера (~4,4 нм) при повышении температуры до 300 К, 600 К и 1000 К. Если при 0 и 300 К такие наночастицы представляли собой классические структуры ядро-оболочка с ядром из атомов платины, то при больших температурах была зафиксирована миграция некоторых атомов платины на поверхность наночастиц с образованием моно- и диатомных центров.

На практике в зависимости от метода приготовления биметаллических Pt-Au и Pt-Ag наночастиц известны примеры образования как структур типа ядро-оболочка [105–109], так и сплавных частиц [110–113]. Биметаллические Pt-Au и Pt-Ag катализаторы находят множество каталитических приложений, в особенности, в области электрокатализа, к примеру, в реакциях окисления метанола [114–116], окисления муравьиной кислоты [110,112], восстановления кислорода [117], низкотемпературного окисления CO [118] и многих других.

Pd-In. Для биметаллической системы Pd-In характерно образование целого ряда интерметаллических соединений. Согласно фазовой диаграмме для массивной системы (рисунок 9), Pd и In образуют несколько интерметаллидных фаз с разной стехиометрией, стабильных как минимум до 600 °C: Pd₃In₇, Pd₂In₃, Pd₅In₃, Pd₂In, Pd₃In [32,119]. Исследование

методом порошковой рентгеновской дифракции биметаллических наночастиц Pd-In/Al₂O₃ размером от 10 до 30 нм, приготовленных пропиткой с последующим восстановлением, показало наличие рефлексов, соответствующих граням (110) и (211) фазы Pd₁In₁ со структурой типа CsCl [120]. Для этих наночастиц методом DRFITS-CO было установлено, что на поверхности отсутствуют мультиатомные палладиевые центры Pd_n (n ≥ 2), то есть атомы индия окружают атомы палладия с образованием изолированных центров Pd₁ [120,121]. Сила связывания палладия с адсорбатом (CO) варьировалась в зависимости от грани: связь на поверхности PdIn(110) была слабее, чем на поверхности (111), что было интерпретировано с помощью DFT-расчётов разницей в положении центров соответствующей d-зоны [120].

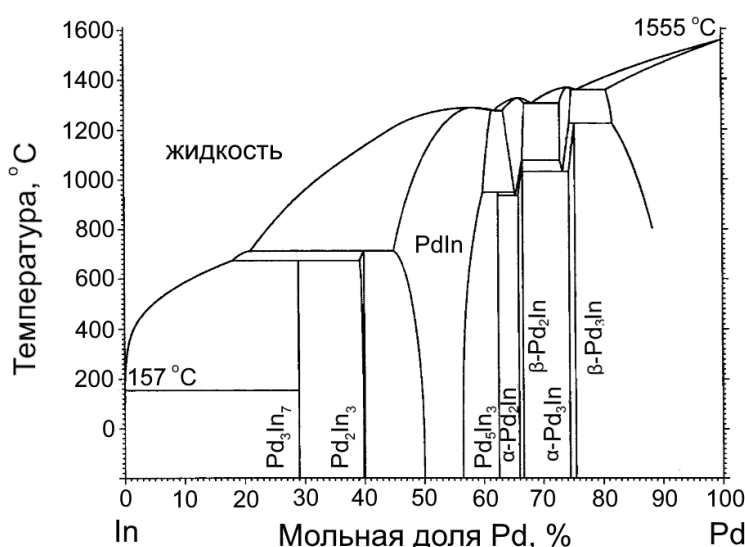


Рисунок 9 — Фазовая диаграмма массивной биметаллической системы Pd-In при атмосферном давлении (адаптировано из [32])

Поскольку для интерметаллических соединений Pd с In, как и для большинства других подобных систем, характерна повышенная степень ковалентности связей между элементами и высокая стабильность структуры и её воспроизводимость в экспериментальных условиях, они имеют широкое применение в гетерогенном катализе, проявляя высокую эффективность в паровом риформинге метанола [122], гидрировании CO₂ в метанол [123], селективном гидрировании C≡C связи [124–126] и ряде других процессов. Однако по тем же самым причинам сегрегационные процессы, а значит и возможность тонкой настройки структуры активных центров, при изменении внешних условий должны быть затруднены. Так, DFT-расчёты для модельных поверхностей PdIn(110) показали, что при стехиометрическом соотношении элементов сегрегация энергетически невыгодна, а в случае отклонения от стехиометрии избыточные атомы индия локализуются на поверхности ввиду их меньшей

удельной поверхностной энергии ($0,675 \text{ Дж/м}^2$ у In, $2,05 \text{ Дж/м}^2$ у Pd) [127]. Для настройки поверхностной структуры биметаллических наночастиц Pd-In авторами работы [126] была предложена их обработка в кислороде, приводящая к частичному разрушению интерметаллида с образованием оксида индия и сегрегации атомов палладия на поверхность частиц, в результате чего происходила частичная трансформация изолированных центров Pd₁ в димерные центры Pd₂. Это позволило повысить активность соответствующего катализатора Pd-In/Al₂O₃ в реакции жидкофазного гидрирования дифенилацетилена без потери в селективности образования алкена [126].

1.2 Методы исследования поверхности наночастиц

1.2.1. Общая характеристика методов исследования поверхности

Поскольку существенную роль в особых свойствах биметаллических наночастиц, описанных в разделе 1.1, играет строение их поверхности, для их изучения необходимы специальные физико-химические методы, позволяющие разделить сигналы от поверхности и объёма исследуемого образца. В связи с этим возникает вопрос, что считать поверхностью образца и где проходит граница между ней и объёмом. Вообще понятие поверхности широко используется во многих областях научного знания и принимает разные смысловые трактовки в зависимости от сферы его применения. Пожалуй, первоначальным значением этого понятия была наружная сторона какого-либо объекта. Это, в частности, подтверждается морфологией слова «поверхность»: в русском языке делается акцент на том, что она лежит на вершине чего-то (поверх, сверху), в английском — на лицевой стороне (английское слово surface происходит от имеющей латинские корни приставки sur – «над, выше» и английского слова face – «лицевая сторона, грань»). Математическим описанием такой трактовки является двумерное топологическое многообразие. Тем самым подчёркивается, что каждая точка, лежащая на поверхности, обладает некоторой окрестностью, гомеоморфной двумерному евклидову пространству, то есть может быть задана двумя координатами на этой поверхности.

Более поздним представлением о поверхности стало её термодинамическая трактовка. Так, с точки зрения термодинамики, это граница раздела между двумя контактирующими фазами [128]. Принципиальным отличием такой трактовки от вышеописанного определения является одновременное рассмотрение двух разных частей среды, находящихся в контакте друг с другом, вместо какой-то одной части. Поверхность при этом характеризует взаимодействие двух фаз, и все процессы, протекающие на ней, определяются свойствами этих фаз. Дальнейшие исследования поверхностных явлений выявили ряд особых эффектов, абсолютно

не характерных для объёмных систем [129,130]. Переходя от макроскопического рассмотрения поверхности к микроскопическому, был сделан вывод о принципиально другом характере межатомных сил на поверхности, связанном с тем, что частицы, располагающиеся на ней, находятся в несколько ином окружении, нежели в объёме фазы. Особые свойства, обнаруженные у поверхности, со временем нашли широкое применение в самых разных областях деятельности, начиная от гетерогенного катализа и заканчивая созданием сенсорных дисплеев современных устройств.

Наука о поверхности (surface science) представляет собой целый комплекс исследовательских направлений, находящихся на стыке физики и химии, и является сравнительно молодой. Исследование целым рядом учёных процессов поглощения и выделения газов твёрдыми телами, создание Дж. У. Гиббсом теории капиллярности, а также изучение И. Ленгмюром кинетики процессов адсорбции на рубеже XIX и XX веков стали первыми работами в области поверхностных явлений [131]. Настоящий прорыв в исследовании поверхности произошёл в середине XX века с развитием техники высокого вакуума, усовершенствованием методик роста кристаллов и многослойных систем, а также появлением новых методов изучения поверхности [129,130]. На современном этапе усилия исследователей, работающих в области науки о поверхности, сосредоточены на изучении явления гетерогенного катализа, усовершенствовании методик приготовления наноразмерных объектов, а также целом ряде других направлений.

Как уже ранее упоминалось, структура и свойства поверхности и объёма твёрдого тела зачастую отличаются. Как следствие, традиционные структурные методы, такие как монокристаллическая и порошковая рентгеновская дифракция, ЯМР- и ИК-спектроскопия, нейтронография, построенные на получении сигналов от всего образца, не подходят для идентификации состава поверхности. Для кристаллических твёрдых веществ эти методы позволяют судить о трёхмерном расположении атомов, включая наличие разных отклонений от идеальной структуры — дефектов. Периодическая структура поверхности может значительно отличаться от объёмной типом симметрии и порядком кристаллической решётки ввиду того, что происходит так называемая реконструкция поверхности, при которой электроны поверхностных атомов образуют дополнительные связи, стремясь к равновесию [129,130]. Иными словами, результаты определения структуры всего образца нельзя экстраполировать на его поверхность. Однако не всегда исследователям необходимо знать точную структуру поверхности. Для решения многих задач оказывается достаточным определить химический состав поверхности и (или) химическое состояние атомов на ней. При этом важно, чтобы метод определения обладал высокой чувствительностью. Так, например, на поверхности площадью в 1 см^2 находится порядка 10^{15} атомов. При наличии на ней даже 1% примеси чувствительность

метода должна составлять около 10^{13} атомов на 1 см^2 , что, к слову, значительно ниже предела обнаружения многих распространённых физико-химических методов исследования.

Сужая выборку потенциальных методов исследования поверхности до высокочувствительных, необходимо помнить и о наличии ещё одной серьёзной проблемы, связанной с необходимостью разделения сигналов от поверхности и объёма образца. Для решения такой проблемы мыслимы два варианта. Если сигнал от поверхности определённым образом сдвинут относительно сигнала от объёма, можно настроить детектор измерительного прибора таким образом, чтобы он фиксировал только сигнал от поверхности. При этом оказывается не важна относительная интенсивность поверхностного и объёмного сигналов: даже при очень высокой интенсивности последнего удастся зафиксировать сигнал от поверхности ввиду отсутствия их перекрывания. Однако на практике чаще используют методы, в которых сигнал от объёма образца гораздо слабее, чем от поверхности, и объёмной составляющей можно пренебречь. В этом случае нет необходимости в специфической настройке детектора, и при условии высокой чувствительности метода достаточно просто измерить сигнал от образца. Современные методы исследования поверхности (рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия, дифракция медленных электронов и др.) основаны именно на регистрации поверхностного сигнала при фактически полном отсутствии объёмного [129,130]. В этих методах образец подвергается воздействию потока определённых частиц (рентгеновских квантов, электронов или ионов), которые проникают на небольшую глубину в поверхностные слои изучаемого образца.

Все физико-химические методы, которые используют исследователи в науке о поверхности в настоящее время, можно условно разделить на три большие группы: микроскопические, структурные и спектроскопические [132]. К первой группе обычно относят методы сканирующей зондовой и электронной микроскопии, позволяющие детально изучить морфологию поверхности. Структурные методы, как правило, связаны с явлением дифракции (например, дифракция медленных электронов) и дают возможность изучать реконструкцию поверхности и судить о взаимном расположении атомов на ней. Спектроскопические методы, такие как рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия (РФЭС, XPS), EXAFS- и XANES-спектроскопия, ориентированы на идентификацию химического состава поверхности и определение химического состояния элементов на ней. На практике, как правило, используют сразу несколько методов, в совокупности получая цельное представление о поверхности изучаемого объекта.

Важной особенностью методов исследования поверхности является необходимость проведения всех измерений в сверхвысоком вакууме [129,130]. На это есть две основные причины. Во-первых, ввиду своего особого физического расположения, поверхность очень

легко подвергается адсорбции частиц, находящихся в атмосфере, причём как молекул газа, так и мелких твёрдых частиц. Наличие вакуума позволяет сохранить поверхность исследуемого образца чистой и пригодной для исследования её в отсутствие мешающего влияния других частиц. Однако ещё одной существенной причиной использования высокого вакуума является наличие некоторой длины свободного пробега частицы в окружающей её среде. Во многих структурных и спектроскопических методах исследования поверхности детектируемым сигналом служит поток определённых частиц (например, электронов). При проведении эксперимента очень важно, чтобы частицы, вылетевшие с поверхности образца, успешно прошли путь до детектора. При атмосферном давлении газовой среды, окружающей твёрдый образец, средняя длина пробега электрона составляет всего $7 \cdot 10^{-8}$ м, что, будучи гораздо меньше любого мыслимого расстояния между образцом и детектором, означает невозможность фиксации вылетевшей частицы в таких условиях. Приемлемых результатов можно добиться только в условиях высокого ($< 10^{-6}$ Торр) и сверхвысокого вакуума ($< 10^{-10}$ Торр). Так, при давлении в 10^{-6} Торр длина свободного пробега составляет порядка 50 м, а при 10^{-10} Торр — $5 \cdot 10^5$ м. Такие значения длины свободного пробега, очевидно, отвечают любой разумной конструкции прибора, поэтому в методах исследования поверхности, как правило, используют вакуум не хуже 10^{-6} Торр.

1.2.2. Рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия

Рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия (РФЭС, XPS) является одним из основных методов исследования наноматериалов, позволяющим получать информацию об элементном составе, а также химическом состоянии атомов на поверхности изучаемого образца. Ввиду своего основного предназначения, метод также называют электронной спектроскопией для химического анализа (ЭСХА, ESCA) [133].

Своим появлением метод РФЭС обязан лежащему в его основе явлению внешнего фотоэффекта, экспериментально исследованному Г. Герцем и А. Г. Столетовым и теоретически обоснованному А. Эйнштейном на рубеже XIX и XX веков. Несмотря на то что первый фотоэлектронный спектр был записан ещё в 1907 году аспирантом Кембриджского университета П. Д. Иннесом, становление метода РФЭС как основного в исследовании поверхности твёрдых тел произошло намного позднее [134,135]. Основные проблемы, долгое время останавливающие развитие и применение метода, были связаны с низким разрешением получаемых спектров, обусловленным, в частности, отсутствием качественного оборудования для регистрации фотоэлектронов. Вывести рентгеновскую фотоэлектронную спектроскопию на принципиально новый этап развития удалось шведскому исследователю Каю Зигбану (Университет Уппсалы) в середине XX века [134,135]. В 1954 году с кристалла хлорида натрия

им был записан первый фотоэлектронный спектр высокого разрешения, который содержал узкие линии с интенсивностями, полностью соответствующими расчётным. В дальнейшем исследовательской группой К. Зигбана было проведено систематическое исследование энергий связи электронов разных атомов, а также типа химической связи и структуры электронных уровней в химических соединениях методом РФЭС [136]. С появлением в конце 1960-х годов первых коммерческих фотоэлектронных спектрометров метод РФЭС стал широко использоваться для исследования поверхности, благодаря чему произошёл значительный прорыв в изучении гетерогенного катализа, электронного строения твёрдых тел и многих других областей [137,138].

Суть метода РФЭС состоит в измерении кинетической энергии фотоэлектронов, выбиваемых с различных энергетических уровней атомов, находящихся в поверхностных слоях, посредством рентгеновского излучения. При облучении исследуемого объекта волнами рентгеновского диапазона происходит явление внешнего фотоэффекта: энергия квантов рентгеновского излучения $h\nu$ расходуется на выбивание электрона из атома (соответствует энергии связи электрона относительно уровня Ферми $E_{\text{св}}$), работу выхода образца φ и сообщение этому электрону кинетической энергии $E_{\text{кин}}$:

$$h\nu = E_{\text{св}} + E_{\text{кин}} + \varphi \quad (24)$$

Происходящий процесс можно упрощённо описать в рамках трёхступенчатой модели: (1) возбуждение электрона под действием кванта света; (2) миграция возбуждённого электрона к поверхности образца; (3) удаление этого электрона с поверхности в вакуум (рисунок 10) [139,140]. При условии, если спектрометр находится в электрическом контакте с образцом в ходе регистрации спектров, их уровни Ферми совпадают и справедливым является следующее соотношение, не зависящее от работы выхода образца:

$$h\nu = E_{\text{св}} + E'_{\text{кин}} + \varphi_{\text{сп}}, \quad (25)$$

где $E'_{\text{кин}}$ — измеряемая кинетическая энергия фотоэлектрона, $\varphi_{\text{сп}}$ — работа выхода спектрометра. Последняя величина является постоянной для неизменной конфигурации отдельно взятого прибора и может быть легко определена путём проведения предварительных калибровочных экспериментов с некоторыми эталонными образцами с известными значениями энергий связи фотоэлектронов. При исследовании диэлектрических образцов спектрометр и образец не находятся в контакте, вследствие чего возникает эффект подзарядки образца, обуславливающий необходимость калибровки определяемых значений энергий связи по некоторым внутренним стандартам [140].

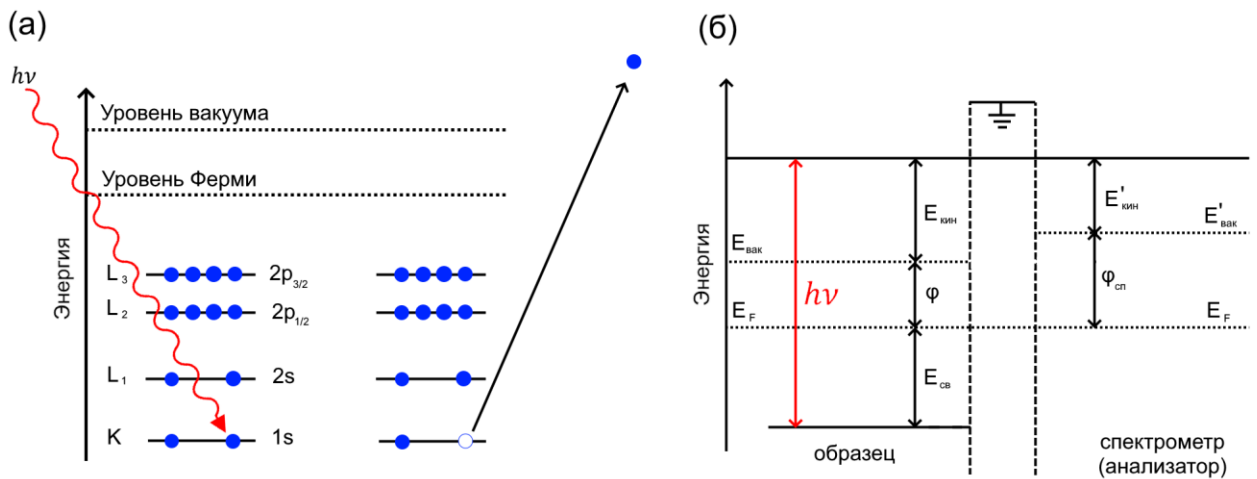


Рисунок 10 — (а) Принципиальная схема фотоэмиссии электрона остовного уровня.
(б) Диаграмма энергетических уровней при контакте металлического образца и спектрометра

Поскольку энергия рентгеновских квантов $h\nu$ определяется выбором источника излучения, а работа выхода спектрометра $\phi_{\text{сп}}$ является постоянной известной величиной, измеряя кинетическую энергию фотоэлектронов $E'_{\text{кин}}$, можно определять энергию их связи $E_{\text{св}}$ в атомах поверхностных слоёв. Для каждого атома набор энергий связи составляющих его электронов является уникальным, поэтому метод РФЭС позволяет однозначно установить химический состав поверхности. Исследуемый диапазон энергий связи зависит от выбора источника рентгеновских фотонов. В лабораториях для возбуждения фотоэлектронной эмиссии обычно используются источники, генерирующие Al-K α ($h\nu = 1486,6$ эВ) и Mg-K α ($h\nu = 1253,6$ эВ) излучение. Для достижения высокого энергетического разрешения спектров также применяют монохроматизацию первичного излучения: если для немонхроматизированного Al-K α и Mg-K α излучения ширина рентгеновской линии составляет $\sim 0,68$ эВ и $\sim 0,83$ эВ, соответственно, то с использованием монохроматора эта величина уменьшается до $\sim 0,2$ эВ. Ценной альтернативой является использование источников синхротронного излучения, имеющих целый ряд преимуществ над лабораторными рентгеновскими пушками. Так, высокая яркость синхротронного излучения значительно сокращает время регистрации фотоэлектронных спектров, а возможность регулирования энергии возбуждающего излучения позволяет варьировать глубину анализа [141].

Регистрацию рентгеновских фотоэлектронных спектров проводят посредством подсчёта количества фотоэлектронов с заданной кинетической энергией, сканируя весь измеряемый диапазон энергий. Для этой цели, как правило, используют концентрический полусферический энергоанализатор, состоящий из набора линз и двух электродов полусферической формы. По причине того, что траектории электронов с разной энергией в электрическом поле различаются,

в энергоанализаторе можно выделить фотоэлектроны с кинетическими энергиями в некотором узком диапазоне, а на выходе из него зафиксировать их число с помощью детектора. На диапазон энергий детектируемых в ходе одного измерения фотоэлектронов влияет энергетическое разрешение энергоанализатора $\Delta E_{\text{ЭА}}$, которое определяется по следующей формуле [139]:

$$\Delta E_{\text{ЭА}} = E_0 \left(\frac{w}{2R_0} + \frac{\alpha^2}{4} \right), \quad (26)$$

где E_0 — энергия пропускания анализатора, w — ширина щели на входе в анализатор, R_0 — радиус траектории электрона, α — угловая апертура, выраженная в радианах. На современных приборах возможно достичь высокого разрешения энергоанализатора, вплоть до сотых долей электронвольта.

Сам РФЭ-спектр представляет собой график зависимости интенсивности потока детектируемых фотоэлектронов от их кинетической энергии (рисунок 11, а), однако с помощью уравнения (25) он также может быть преобразован в зависимость от энергии связи (рисунок 11, б). Ввиду того что для атомов, находящихся в составе разных химических соединений, набор энергий электронных уровней неодинаков и при переходе от одного соединения к другому наблюдается так называемый химический сдвиг электронных состояний, по абсолютным значениям энергий связи, определяемым методом РФЭС, можно судить о химическом состоянии атомов на поверхности образца, то есть об их степени окисления, ближайшем окружении и пр. Величина химического сдвига $\Delta E_{\text{св}}$ варьируется от десятых долей электронвольта до нескольких электронвольт и для атомов одного сорта в двух различных веществах А и В может быть описана в рамках следующей модели зарядового потенциала [139,140]:

$$\Delta E_{\text{св}}(A, B) = k\Delta q_{A,B} + \Delta V_{A,B} + \Delta E_{A,B}^{\text{рел}}, \quad (27)$$

где $\Delta q_{A,B}$ — разница в частичных зарядах на атоме в веществах А и В, $\Delta V_{A,B}$ — разница в потенциалах Маделунга в веществах А и В, отражающих влияние ближайшего окружения на энергию связи, $\Delta E_{A,B}^{\text{рел}}$ — разница в энергиях релаксации в веществах А и В, вызванной поляризационным влиянием окружающих электронов и дырок, k — некоторая константа.

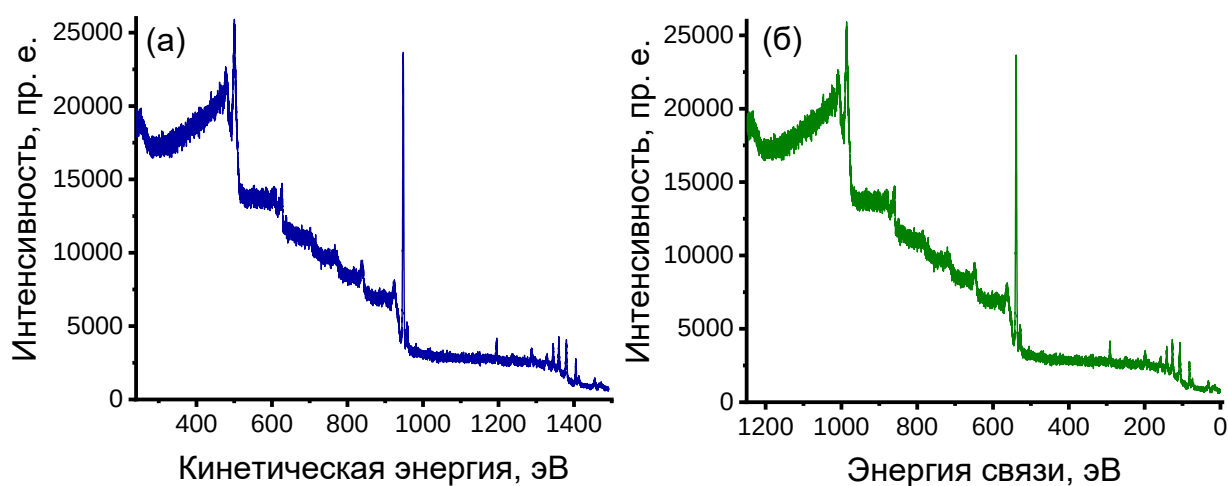


Рисунок 11 — Типичный вид РФЭ-спектра в виде зависимости интенсивности сигнала от кинетической энергии электронов (а) и энергии связи (б)

Основное влияние на химический сдвиг обычно оказывает изменение частичного заряда на атоме: потеря атомом внешних электронов и образование частичного положительного заряда приводит к усилению связывания внутренних электронов с ядром, вследствие чего в РФЭ-спектрах, как правило, наблюдается химический сдвиг в сторону больших значений энергий связи; в случае же увеличения электронной плотности на атоме и образования частичного отрицательного заряда связь внутренних электронов с ядром ослабляется, в результате чего в РФЭ-спектрах обычно происходит химический сдвиг в сторону меньших энергий связи. Абсолютное значение химического сдвига зависит от степени смещения электронной плотности и различается при переходе от одного вещества к другому. На основании баз данных с известными значениями энергий связи электронных уровней, измеренными методом РФЭС для различных химических соединений, можно судить о конкретных химических состояниях атомов в исследуемом образце [142].

Стоит также отметить, что в РФЭ-спектрах остовных уровней может возникать расщепление фотоэлектронных линий на дублеты из-за наличия спин-орбитального взаимодействия, описывающегося в рамках jj -связи [140]. Так, если орбитальное квантовое число l больше нуля, для электрона возможны два состояния с разными значениями полного момента J , соответствующими сумме и разности полного спинового и орбитального моментов: $3/2$ и $1/2$ для p -электронов, $5/2$ и $3/2$ для d -электронов, $7/2$ и $5/2$ для f -электронов. Соотношение интенсивностей I составляющих дублет пиков в РФЭ-спектре определяется степенью их вырождения $(2J + 1)$: в случае p -оболочек $I(p_{3/2}):I(p_{1/2}) = 2:1$, для d -оболочек $I(d_{5/2}):I(d_{3/2}) = 3:2$, для f -уровней $I(f_{7/2}):I(f_{5/2}) = 4:3$. Величина дублетного расщепления по шкале энергий зависит от химического состояния элемента и может достигать нескольких электронвольт.

Экспериментальные РФЭ-спектры состоят из набора пиков, форма и положение которых определяются не только энергетическим распределением электронов в исследуемом образце, но и энергетическими потерями электронов при выходе из материала, временем жизни образующегося в результате фотоэлектронной эмиссии иона, а также шириной линии источника излучения ΔE_X и энергетическим разрешением анализатора $\Delta E_{\text{ЭА}}$ [143]. Последние три параметра вносят непосредственный вклад в уширение фотоэлектронных линий, которое обычно характеризуют их свёрткой — величиной полной ширины пика на половине высоты ΔE (сокращённо: ПШПВ, FWHM) [139,140]:

$$\Delta E = \sqrt{(\Delta E_{\text{соб}}^2 + \Delta E_X^2 + \Delta E_{\text{ЭА}}^2)}, \quad (28)$$

где $\Delta E_{\text{соб}}$ — собственная ширина фотоэлектронного пика, определяющаяся временем жизни τ образовавшегося при фотоэлектронной эмиссии ионизированного состояния (дырки) согласно соотношению Гейзенберга:

$$\Delta E_{\text{соб}} = \frac{\hbar}{\tau}, \quad (29)$$

где $\hbar$ — приведённая постоянная Планка. Время жизни возбуждённого состояния зависит от исследуемой системы и, как правило, составляет несколько фемтосекунд, поэтому собственная ширина фотоэлектронного пика может принимать значения от десятых долей электронвольта до нескольких электронвольт.

Форма пиков в РФЭ-спектрах определяется вышеописанными факторами уширения, а также энергетическими потерями электронов при выходе из материала [143,144]. Профиль спектральной линии чаще всего представляют в виде некоторой комбинации (суммы, произведения, свёртки) функции Лоренца, отражающей естественное уширение фотоэлектронного пика, и функции Гаусса, отвечающей за инструментальное уширение и вклад неупругого рассеяния фотоэлектронов в образце. Например, в случае суммы этих двух вкладов, используемой, в частности, при описании пиков в программе XPS Peak [145], профиль симметричной фотоэлектронной линии (рисунок 12, а) определяется следующей функцией:

$$f_{\text{симм}}(E) = h \left\{ (1 - m) \cdot e^{-\ln(2) \cdot \left[\frac{2 \cdot (E - E_0)}{w} \right]^2} + \frac{m}{1 + \left[\frac{2 \cdot (E - E_0)}{w} \right]^2} \right\}, \quad (30)$$

где E — энергия связи, E_0 — положение максимума функции, h — высота пика, w — параметр, пропорциональный полной ширине пика на половине его высоты, m — вклад функции Лоренца в профиль линии (принимает значения от 0 до 1).

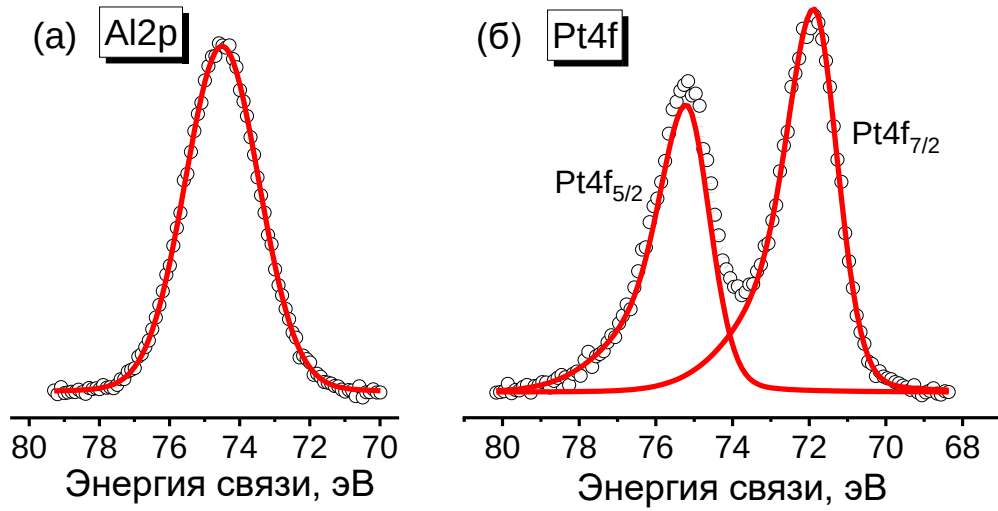


Рисунок 12 — (а) Симметричный профиль фотоэлектронной линии на примере Al2p РФЭ-спектра. (б) Асимметричные профили фотоэлектронных линий Pt4f_{7/2} и Pt4f_{5/2} в Pt4f РФЭ-спектре. Открытыми кружками обозначены экспериментальные значения интенсивностей

Важно также упомянуть, что набор пиков в РФЭ-спектрах, их форма и положение связаны не только с начальным, но и с конечным состоянием исследуемой системы, то есть в том числе и с энергетическим распределением электронов, возникающим в результате фотоэлектронной эмиссии [139,140]. Так, при выходе фотоэлектрона из образца возникает потенциал образовавшейся электронно-дырочной пары, который может вызвать возбуждение валентных электронов системы на ближайшие доступные энергетические уровни. Такая перестройка электронной системы происходит за счёт потерь кинетической энергии вылетающего фотоэлектрона, что приводит к появлению новых спектральных линий в области бóльших энергий связи (меньших кинетических энергий согласно уравнению (25), называемых сателлитами встряски, shake-up). В металлических образцах в отсутствие запрещённой зоны существует вероятность множественного возбуждения электронов вблизи уровня Ферми на близлежащие незанятые уровни с малыми энергиями возбуждения, в результате чего вместо появления дополнительных сателлитных пиков в РФЭ-спектрах наблюдается асимметрия фотоэлектронных линий основных уровней (рисунок 12, б) [146]. Теоретически обоснованным выражением для описания профиля таких асимметричных фотоэлектронных пиков является формула Дониака – Санджика (Doniach – Šunjić) [147]:

$$f_{\text{Д-Ш}}(E) = \frac{1}{[w_{\text{Д-Ш}}^2 + (E - E_0^{\text{Д-Ш}})^2]^{\frac{1-\alpha}{2}}} \cos \left[\frac{\pi\alpha}{2} + (1 - \alpha) \tan^{-1} \left(\frac{E - E_0^{\text{Д-Ш}}}{w_{\text{Д-Ш}}} \right) \right], \quad (31)$$

где E — энергия связи, $E_0^{\text{Д-Ш}}$ — параметр, связанный с положением максимума функции, $w_{\text{Д-Ш}}$ — параметр, пропорциональный полной ширине пика на половине его высоты, α — параметр

асимметрии Андерсона [148]. В программе XPS Peak [145] для этой цели используется поправка к функции $f_{\text{симм}}(E)$ (уравнение (30)), описывающей профиль симметричной фотоэлектронной линии:

$$f_{\text{асимм}}(E) = f_{\text{симм}}(E) + h \cdot TS \cdot \left[1 - e^{-\ln(2) \cdot \left[\frac{2 \cdot (E - E_0)}{w} \right]^2} \right] \cdot e^{-\frac{6,9}{TL} \cdot \left[\frac{2 \cdot (E - E_0)}{w} \right]^2}, \quad (32)$$

где E — энергия связи, E_0 — положение максимума функции, h — высота пика, w — параметр, пропорциональный полной ширине пика на половине его высоты, TS (tail symmetry) и TL (tail length) — параметры, характеризующие асимметрию профиля.

Помимо появления спутников встряски и асимметрии фотоэлектронных линий, в структуре РФЭ-спектров также могут возникать спутники стряхивания (shake-off) и плазменных возбуждений [139,140]. Первые связаны с образованием ионов с вакансиями на валентном и основном энергетических уровнях в результате фотоэлектронной эмиссии и последующего возбуждения валентных электронов в свободные состояния непрерывного спектра. Плазменные спутники образуются при возбуждении плазменных колебаний в твёрдом теле за счёт потери энергии фотоэлектрона в момент эмиссии (внутренние плазмоны) или в ходе его движения к поверхности материала (внешние плазмоны). Также в РФЭ-спектрах могут присутствовать дополнительные низкоинтенсивные пики, связанные с некогерентностью первичного рентгеновского излучения (рентгеновские спутники) и наличия примесей в материале анода рентгеновской пушки (рентгеновские духи).

Вместе с фотоэлектронными и спутничными пиками РФЭ-спектры также могут содержать сигналы, соответствующие вылету из изучаемого образца так называемых Оже-электронов, которые образуются в процессе снятия возбуждения, возникшего в результате фотоэлектронной эмиссии [139,140]. Так, вакансия на внутренней электронной оболочке атома может быть заполнена посредством перехода электрона с некоторого вышележащего уровня. Энергия, выделяющаяся в ходе этого процесса, может быть передана другому электрону, который в таком случае покидает атом с некоторой кинетической энергией. Регистрация таких электронов в ходе измерения РФЭ-спектров приводит к появлению в них Оже-линий, которые также можно использовать для анализа химического состава поверхности. В частности, на основании Оже-сигналов определяют не зависящий от эффекта подзарядки и работы выхода образца Оже-параметр α и модифицированный Оже-параметр α' , по которым также судят о химическом состоянии атомов в поверхностных слоях образца [149]:

$$\alpha = E_{\text{кин}}^{\text{ОЭ}} - E_{\text{кин}}^{\text{ФЭ}}, \quad (33)$$

$$\alpha' = E_{\text{кин}}^{\text{ОЭ}} + E_{\text{св}}^{\text{ФЭ}}, \quad (34)$$

где $E_{\text{кин}}^{\text{ОЭ}}$ — кинетическая энергия Оже-электрона, $E_{\text{кин}}^{\text{ФЭ}}$ — кинетическая энергия фотоэлектрона, $E_{\text{св}}^{\text{ФЭ}}$ — энергия связи фотоэлектрона.

Как неоднократно упоминалось выше, метод РФЭС является поверхностно-чувствительным. Несмотря на то что глубина проникновения рентгеновского излучения в образец может достигать нескольких микрон, вероятность вылета фотоэлектрона значительно падает с увеличением расстояния, которое ему необходимо преодолеть при движении к поверхности исследуемого образца. Это расстояние характеризуется величиной длины свободного пробега λ , которая зависит от энергии фотоэлектрона и природы материала (рисунок 13, а). Поскольку кинетическая энергия фотоэлектронов, детектируемых в методе РФЭС, как правило, составляет менее 1500 эВ, величина λ находится в диапазоне от нескольких ангстрем до нескольких нанометров. Зависимость интенсивности РФЭС-сигнала I от глубины выхода фотоэлектрона d определяется следующим соотношением [140]:

$$I(d) = I(0) \cdot \exp\left(-\frac{d}{\lambda \cos \theta}\right), \quad (35)$$

где $I(0)$ — интенсивность сигнала при $d = 0$, λ — длина свободного пробега, θ — угол между нормалью к поверхности образца и осью, соответствующей направлению сбора электронов энергоанализатором. Как видно из рисунка 13 (б), ~65% интенсивности формируется электронами поверхностного слоя толщиной λ , ~85% — толщиной 2λ , ~95% — толщиной 3λ . По этой причине глубиной анализа методом РФЭС обычно считают величину $3\lambda \cos \theta$.

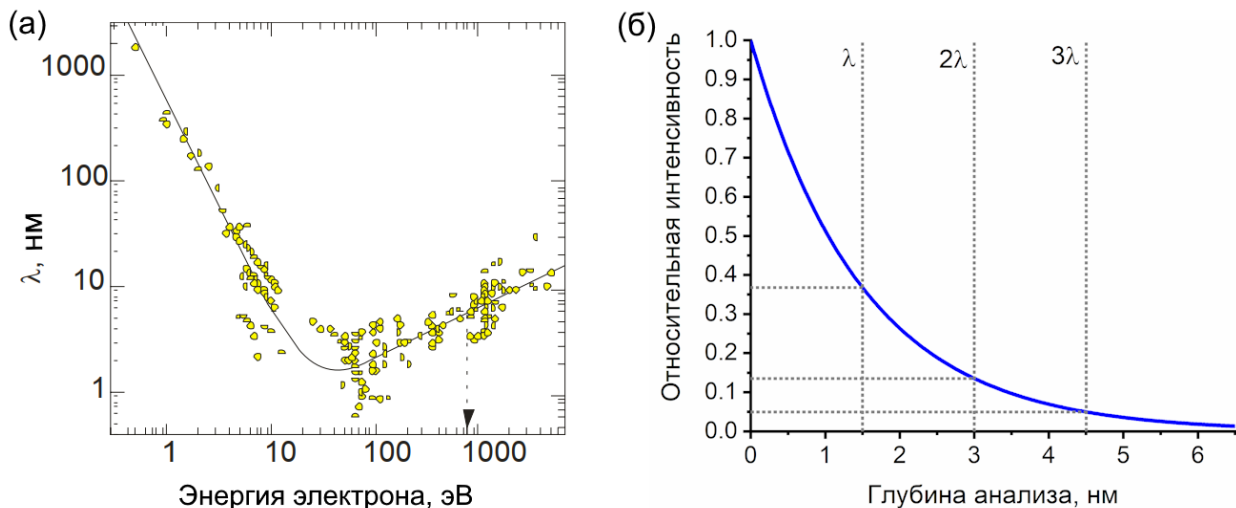


Рисунок 13 — (а) Зависимость длины свободного пробега электрона в твёрдом теле (λ) от его энергии (жёлтым цветом обозначены значения, соответствующие разным твёрдым образцам; адаптировано из [140]). (б) Зависимость относительной интенсивности РФЭС-сигнала от глубины анализа при $\lambda = 1,5$ нм

Поскольку интенсивность РФЭС-сигнала напрямую зависит от количественного содержания соответствующего химического элемента в образце, с помощью рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии можно определять относительные концентрации элементов на поверхности [139,140]. Однако даже для одного элемента электроны разных энергетических уровней обладают разными сечениями фотоионизации, поэтому при расчёте поверхностных концентраций необходимо делать поправку определённых интенсивностей на эмпирические факторы атомной чувствительности, зависящие от конкретного электронного состояния, а также приборных характеристик. Так, соотношение концентраций двух элементов, определённое методом РФЭС, рассчитывается согласно следующему выражению:

$$\frac{C_2}{C_1} = \frac{I_2/ASF_2}{I_1/ASF_1}, \quad (36)$$

где C_1 и C_2 — поверхностные концентрации двух элементов, I_1 и I_2 — интегральные интенсивности соответствующих им РФЭС-сигналов, ASF_1 и ASF_2 — факторы атомной чувствительности для электронных состояний, обусловивших эти сигналы. Интегральные интенсивности РФЭС-сигналов определяются с помощью специальных программ для анализа и обработки спектров посредством вычитания фона и интегрирования площади под соответствующим пиком [143]. По причине того, что один из основных вкладов в фон в РФЭС-спектрах вносит неупругое рассеяние фотоэлектронов, выходящих из образца, он имеет характерный вид (рисунок 11), увеличиваясь в сторону меньших кинетических энергий (больших энергий связи). Для определения фоновой составляющей часто используют метод Ширли (Shirley), в котором полагают, что функция фона пропорциональна площади предшествующей части спектра. Функция $B_{\text{Ширли}}(x)$, описывающая фон в точке x методом Ширли, вычисляется следующим образом [143]:

$$B_{\text{Ширли}}(x) = \frac{(a - b) \cdot Q(x)}{S} + b, \quad (37)$$

где a и b — значения фона в начальной и конечной точках спектрального региона, S — суммарная площадь под пиком после вычета фона, $Q(x)$ — площадь под пиком в области, предшествующей точке x , определяющаяся методом трапеций. Расчёт функции производится итерационно: сначала площадь под пиком вычисляется в предположении линейной функции фона, затем полученное значение подставляют в уравнение (37) для вычисления фона $B_{\text{Ширли}}(x)$ в каждой точке, который, в свою очередь используется для определения площади под пиком и нового расчёта фона. Процесс повторяют до тех пор, пока площади двух областей под пиком относительно точки его максимума не станут равными.

Будучи поверхностно-чувствительным методом, рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия отлично подходит для изучения наноматериалов [150–152]. Необходимо,

однако, иметь в виду, что интерпретация данных, получаемых методом РФЭС при исследовании такого рода образцов, имеет ряд своих особенностей. В частности, ввиду модификации структуры электронных уровней при уменьшении размера частиц, а также процессов переноса заряда между наночастицами и их носителем может происходить заметное изменение параметров фотоэлектронных пиков в РФЭ-спектрах (положения максимума, ширины, параметров асимметрии), обычно именуемое эффектом начального состояния. Кроме того, размерный эффект сказывается и на динамике релаксационных процессов, протекающих после фотоэлектронной эмиссии, что также вносит вклад в итоговую структуру РФЭ-спектров (эффект конечного состояния). Данные изменения необходимо учитывать при анализе и интерпретации фотоэлектронных спектров, получаемых при исследовании наноразмерных частиц.

1.2.3. Сканирующая туннельная микроскопия

Сканирующая туннельная микроскопия (СТМ, STM) — один из основных методов исследования морфологии и локальных характеристик поверхности твёрдых тел, относящийся к группе методов сканирующей зондовой микроскопии (СЗМ, SPM), включающей также атомную силовую, сканирующую ионную, ближнепольную оптическую и другие виды микроскопии [153,154].

Необходимость создания микроскопа, позволяющего достичь атомного разрешения, обозначил ещё в 1959 году известный физик Ричард Фейнман в своей лекции для Американского физического общества, тем самым предопределив вектор развития нанотехнологии на последующие годы [155]. Первый сканирующий туннельный микроскоп был создан в 1981 году швейцарскими исследователями Гердом Биннигом и Генрихом Рорером, удостоенными за это Нобелевской премии по физике в 1986 году [153]. Причина столь позднего появления метода СТМ в сравнении со многими другими физико-химическими методами исследования состояла в необходимости выполнения ряда сложных технологических задач при разработке исследовательского прибора. Несмотря на это, сканирующая туннельная микроскопия основана на принципиально простом явлении туннелирования электрона и является ярким примером использования квантово-механического эффекта для проведения измерений.

В сканирующем туннельном микроскопе электроны проникают (туннелируют) через потенциальный барьер между проводящей поверхностью изучаемого образца и сканирующим зондом — остриём металлической иглы [153,154]. В простом одномерном приближении вероятность такого электронного перехода, то есть появления туннельного тока I_T , можно описать следующим выражением:

$$I_T \propto e^{-2kd}, \quad (38)$$

где d — расстояние между исследуемой поверхностью и сканирующим зондом, k — параметр, получаемый при решении уравнения Шрёдингера для частицы, движущейся через одномерную потенциальную яму:

$$k^2 = \frac{2m}{\hbar^2}(U_0 - E), \quad (39)$$

где U_0 — величина потенциального барьера, E — энергия начального состояния частицы, m — масса частицы, $\hbar$ — приведённая постоянная Планка. В реальных СТМ-исследованиях процесс туннелирования не является одномерным и имеет более сложную геометрию, однако экспериментально подтверждено, что он также характеризуется экспоненциальной зависимостью туннельного тока от расстояния между иглой и образцом.

Для генерации туннельного тока в системе прикладывают некоторое напряжение смещения, знак которого определяет направление туннелирования электронов (от поверхности к зонду или наоборот). Поскольку вышеприведённый параметр k составляет $\sim 1 \text{ \AA}^{-1}$, изменения расстояния между поверхностью образца и зондом в диапазоне нескольких ангстрем приводят к заметным изменениям туннельного тока, что обуславливает возможность картирования поверхности с высоким разрешением [153,154]. Существует два принципиально возможных режима работы сканирующего туннельного микроскопа (рисунок 14). Первый режим заключается в поддержании постоянного расстояния между образцом и иглой за счёт изменения её положения и измерении туннельного тока, что, однако, чревато столкновением иглы и образца в случае наличия на поверхности заметных шероховатостей (рисунок 14, а). Другой, наиболее распространённый в использовании режим состоит в измерении расстояния от сканирующего зонда до исследуемой поверхности при постоянном туннельном токе (рисунок 14, б). Этот режим требует наличия системы обратной связи для регулирования положения иглы с высокой точностью, которое изменяют посредством специальных пьезоэлектрических двигателей.

При сканировании поверхности образца методом СТМ в разных направлениях возможно получить картину поверхностной структуры на атомном уровне (рисунок 15). При этом необходимо учитывать, что туннельный ток зависит от расстояния между образцом и сканирующим зондом через свёртку функций плотности электронных состояний в игле и образце, а именно плотности занятых состояний с одной стороны и плотности незанятых состояний с другой [154]:

$$I_T \propto \int_{-\infty}^{+\infty} \rho_3(E + eU_T) \rho_{\text{обр}}(E) |M(E)|^2 [f(E) - f(E + eU_T)] dE, \quad (40)$$

где E — энергия состояния, ρ_z — функция плотности электронных состояний в сканирующем зонде, $\rho_{\text{обр}}$ — функция плотности электронных состояний в образце, U_T — прикладываемое напряжение смещения, $M(E)$ — матричный элемент туннельного перехода, $f(E)$ — функция Ферми, e — элементарный электрический заряд. Изменяя знак напряжения смещения, можно зондировать свободные и занятые электронные состояния исследуемого образца. Иными словами, картирование поверхности методом СТМ не отображает сами атомы, а отражает электронную структуру поверхности, которая, безусловно, определяется расположением атомов.

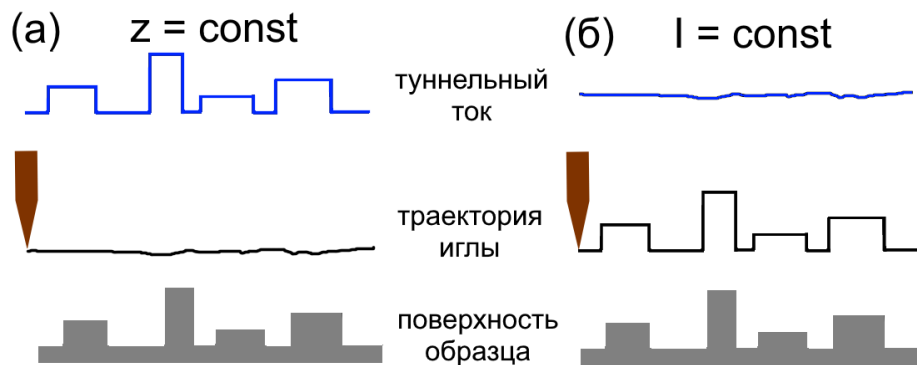


Рисунок 14 — Режимы работы сканирующего туннельного микроскопа: (а) режим постоянной высоты иглы ($z = \text{const}$); (б) режим постоянного тока ($I = \text{const}$)

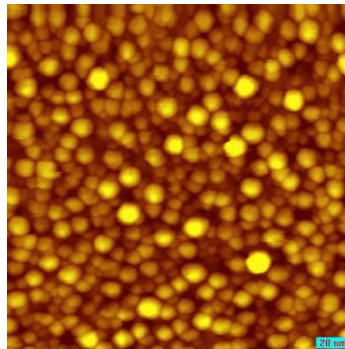


Рисунок 15 — Пример СТМ-изображения для нанесённых биметаллических наночастиц Pd-Ag/ВОПГ

Исследование методом СТМ наночастиц, нанесённых на некоторые планарные носители, позволяет получать информацию об их размерах. Однако подсчёт размеров наночастиц вручную представляет собой длительную и трудоёмкую процедуру, поэтому в настоящее время для этой цели активно развиваются подходы, основанные на анализе СТМ-изображений с применением алгоритмов машинного обучения и глубоких нейронных сетей [156,157]. Такие

подходы позволяют распознавать чёткие контуры частиц на основе предварительно проведённого обучения и определять их размерные параметры.

1.3 Применение методов РФЭС и СТМ для исследования биметаллических наночастиц, нанесённых на высокоориентированный пиролитический графит

1.3.1 Использование модельных систем для исследования гетерогенных катализаторов

Комбинированное применение описанных в предыдущем разделе методов рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии и сканирующей туннельной микроскопии открывает широкие возможности для исследования структуры поверхности нанесённых биметаллических наночастиц. Однако реальные каталитические системы, содержащие такие наночастицы, часто имеют сложную морфологию и обладают низким содержанием активного компонента, что может значительно затруднить интерпретацию данных, получаемых в результате их анализа поверхностно-чувствительными методами [20]. Одним из известных подходов является использование монокристаллов и тонких плёнок металлов в качестве аналогов реальных систем. Благодаря их существенно более простой морфологии, чем у реальных катализаторов, многие физико-химические методы отлично подходят для исследования их поверхности, ввиду чего для таких систем к настоящему времени накоплен большой объём знаний о химическом составе и структуре поверхности, а также их эволюции в условиях газовой и реакционной среды. Однако, несмотря на то что в ряде случаев удаётся успешно экстраполировать результаты, полученные для монокристаллов или плёнок, на реальные системы (например, процесс Габера – Боша), чаще всего это затруднительно, что обычно характеризуют как проблему несоответствия материалов (material gap) [21]. В первую очередь, данная проблема связана с отсутствием размерных эффектов в монокристаллах и плёнках, но также необходимо учитывать и отсутствие носителя в этих системах, который может оказывать влияние на электронную структуру металлов, а также самостоятельно принимать участие в каталитическом процессе. Для более эффективного моделирования реальных гетерогенных катализаторов, состоящих из нанесённых наночастиц, необходимо исследовать аналогичные системы с наночастицами на некоторой подложке, имеющие более простую и контролируемую морфологию. Подходящим вариантом служит модель, в которой наночастицы нанесены на плоскую поверхность некоторого монокристалла (рисунок 16). В этом случае появляется возможность контролируемого изменения морфологии наночастиц, что

позволяет исследовать в них процессы формирования и функционирования активных центров с помощью поверхностно-чувствительных методов.

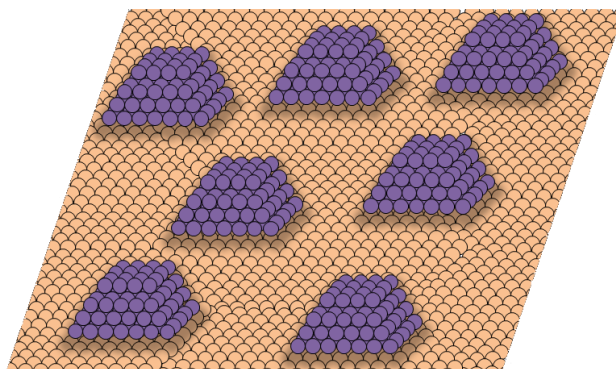


Рисунок 16 — Схематичное представление модельной системы для исследования гетерогенных катализаторов — наночастиц, нанесённых на поверхность планарного носителя

Для исследования модельных систем комбинацией методов РФЭС и СТМ необходимо использовать носитель, обладающий электронной проводимостью [154]. Если для исследования образца с диэлектрической подложкой методом РФЭС можно применять систему компенсации заряда для устранения возникающего эффекта подзарядки [158], то в методе СТМ наличие проводимости образца критически важно для получения картины поверхностной структуры. По этим причинам в качестве плоских проводящих носителей для модельных систем используют тонкие оксидные плёнки нанометрового размера на поверхности проводящей металлической фольги или монокристалла (например, $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Fe-Cr-Al}$), а также высокоориентированный пиролитический графит (ВОПГ) [22–26,39,159,160]. Применение последнего для исследования строения биметаллических наночастиц будет далее рассмотрено более детально.

1.3.2 Структура высокоориентированного пиролитического графита

Высокоориентированный пиролитический графит (ВОПГ, HOPG) представляет собой форму пиролитического графита, в которой угловое отклонение оси c от нормали к базальной плоскости составляет менее одного градуса. Обычно производится путём пиролиза углеводородов при $\sim 1500^\circ\text{C}$ и последующего отжига образовавшегося продукта при $\sim 3000^\circ\text{C}$ с приложением сжимающего напряжения ($300 - 500 \text{ кг/см}^2$) в направлении базовой плоскости [161].

Кристаллическая решётка высокоориентированного пиролитического графита состоит из упорядоченной укладки углеродных слоёв, внутри которых атомы углерода образуют шестиугольники. В этих слоях каждый атом углерода связан с тремя ближайшими соседями

ковалентными связями посредством sp^2 -гибридизованных орбиталей (σ -связи) с дополнительным перекрыванием негибридизованных $2p_z$ -орбиталей (π -связи). Связь между углеродными слоями слабая и обусловлена наличием Ван-дер-Ваальсовых взаимодействий между атомами углерода. Слои уложены в последовательности АВАВ на расстоянии 3,35 Å, соответствующем половине параметра c элементарной ячейки. Кристаллографические параметры структуры следующие: гексагональная сингония, пространственная группа симметрии $R\bar{6}_3/mmc$, число атомов в элементарной ячейке — 4, $a = 2,46$ Å, $c = 6,71$ Å, кристаллографическая плотность 2,265 г/см³ [162].

Коммерческие образцы высокоориентированного пиролитического графита (рисунок 17) характеризуются толщиной ~1 мм и ориентацией поверхностной грани (0001). Фактически ВОПГ имеет блочную структуру с небольшой степенью мозаичности (диапазон отклонения углов между осями c для разных кристаллитов составляет менее одного градуса). На поверхности также могут присутствовать ступени разной высоты (от одного до нескольких атомных слоёв).

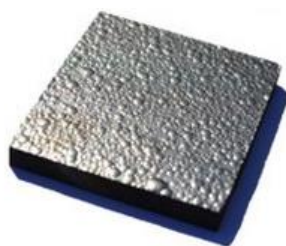


Рисунок 17 — Внешний вид образца высокоориентированного пиролитического графита

1.3.3 Приготовление моно- и биметаллических наночастиц, нанесённых на высокоориентированный пиролитический графит, методом термического вакуумного напыления

Для приготовления моно- и биметаллических наночастиц, нанесённых на поверхность высокоориентированного пиролитического графита, обычно используют напыление металлов в вакууме. Одним из вариантов его осуществления является метод термического вакуумного напыления, при котором некоторый источник напыления (например, металлическую фольгу) нагревают электронным ударом в вакууме, в результате чего материал источника испаряется, и образовавшиеся горячие частицы конденсируются на сравнительно холодной поверхности носителя. Использование сверхвысокого вакуума обеспечивает высокие длины свободного пробега частиц, что позволяет минимизировать рассеяние энергии испарившихся частиц за счёт столкновений с объектами окружающей среды.

В общем случае процесс конденсации атомов из газовой фазы на некоторой подложке может привести к их обратному испарению, отложению на некоторых участках поверхности с большей свободной энергией (например, дефекты) и образованию зародышей из нескольких атомов [163]. При достижении зародышами некоторого критического размера может происходить их коалесценция с образованием более крупных частиц. Различают три основных модели роста таких зародышей: послойный механизм Франка – Ван-дер-Мерве, механизм послойного-плюс-островкового роста Странского – Крыстанова, а также модель островкового роста Вольмера – Вебера [163]. Реализация того или иного механизма зависит от конкретной системы и определяется свободными поверхностными энергиями материала γ_m и подложки γ_n , а также поверхностной энергией на границе материал – подложка γ_{m-n} согласно уравнению Дюпре:

$$\Delta\gamma = \gamma_m + \gamma_{m-n} - \gamma_n \quad (41)$$

Если $\Delta\gamma < 0$, связь атомов наносимого материала с подложкой сильнее, чем друг с другом, и происходит послойный двумерный рост, приводящий к образованию на поверхности подложки тонкой плёнки (механизм Франка – Ван-дер-Мерве). При величинах $\Delta\gamma$, сравнимых с нулевым значением, сначала также образуется двумерный слой материала, после чего механизм меняется, и идёт формирование трёхмерных островков (модель Странского – Крыстанова). В случае $\Delta\gamma > 0$ сумма поверхностной энергии материала и энергии на границе раздела материал – подложка больше, чем поверхностная энергия подложки, ввиду чего реализуется механизм Вольмера – Вебера, согласно которому не происходит двумерного роста, а сразу образуются трёхмерные структуры.

При термическом вакуумном напылении металлов на высокоориентированный пиролитический графит, как правило, происходит образование отдельных наночастиц в соответствии с механизмом Вольмера – Вебера по причине слабого взаимодействия металла с поверхностью носителя [164,165]. Однако слабая связь частиц с подложкой обуславливает их высокую подвижность, в результате чего может происходить их перемещение по поверхности носителя. Это, в частности, приводит к тому, что наночастицы концентрируются вдоль ступеней, присутствующих на поверхности ВОПГ, и неупорядочно агломерируются, значительно увеличивая дисперсию распределения частиц по размерам [37,166,167]. На практике такие процессы являются нежелательными, нивелируя преимущество модельных систем над реальными в возможности контролируемого управления их морфологией. Возможным методом решения проблемы является модификация поверхности ВОПГ путём искусственного создания дефектов, которые бы служили центрами стабилизации наночастиц и препятствовали их передвижению [37,165,167]. При значимом количестве таких дефектов

можно добиться равномерного распределения частиц на поверхности и отсутствия их хаотичной агломерации.

Наиболее распространёнными являются два способа создания дефектов на поверхности ВОПГ. Первый включает её химическую функционализацию посредством обработки определёнными химическими веществами: таким способом можно, к примеру, формировать разнообразные кислород- и азотсодержащие группы ($-\text{COOH}$, $-\text{C}\equiv\text{N}$ и многие другие) [168–171]. Иной метод заключается в бомбардировке поверхности ВОПГ ускоренными частицами, в ходе которой может происходить образование как вакансий (отрыв атома углерода из поверхностных слоёв), так и межплоскостных дефектов (внедрение частицы, использующейся для бомбардировки, между слоями ВОПГ) [172,173]. В качестве ускоренных частиц часто используют низкоэнергетические ионы инертных газов (Ar^+ , Xe^+ , He^+ и др.). На размер образующихся вакансий, помимо энергии ионов, влияет геометрия процесса бомбардировки: в случае потока ионов в направлении нормали к поверхности могут образовываться многоатомные вакансии глубиной в несколько слоёв, в то время как при малых углах между направлением ионного потока и поверхностью в основном формируются однослойные дефекты [174]. Стоит отметить, что сильное разупорядочение поверхности посредством создания дефектов негативно сказывается на разрешении изображений, получаемых методом СТМ, а природа дефектов оказывает значимое влияние на поведение приготовленных модельных систем в условиях газовой и реакционной среды, поэтому подбор метода и условий модификации поверхности имеет большое значение для дальнейших исследований.

Таким образом, при термическом вакуумном напылении металлов на дефектную поверхность высокоориентированного пиролитического графита должно наблюдаться равномерное образование наночастиц с узким распределением по размерам. Это, в частности, было подтверждено в работе [37] на примере монометаллической системы $\text{Ag}/\text{ВОПГ}$. Также в этой работе было показано, что воздействие атмосферы воздуха или реакционной среды (эквимолярная смесь O_2 и C_2H_2 , общее давление 0,25 мбар, температура 80 °C и 200 °C в двух разных экспериментах) на наночастицы, образовавшиеся сразу после напыления серебра, приводит к снижению их концентрации на поверхности за счёт интеркаляции в приповерхностные слои ВОПГ. Возможность интеркаляции могла быть облегчена созданием межплоскостных дефектов на этапе бомбардировки носителя ионами аргона, поскольку межплоскостные расстояния между атомными слоями ВОПГ могут увеличиваться при внедрении в структуру посторонних частиц. Чтобы избежать данного процесса, авторами было предложено прогревать приготовленный образец $\text{Ag}/\text{ВОПГ}$ в вакууме при ~300 °C сразу после напыления: в таком случае СТМ-исследование не выявило снижения концентрации наночастиц

на поверхности, что было ассоциировано авторами с частичным «залечиванием» межплоскостных дефектов в процессе прогрева.

Подводя итог вышесказанному, можно сформулировать следующую методику приготовления монометаллических наночастиц, нанесённых на ВОПГ: (1) модификация поверхности ВОПГ путём создания дефектов; (2) термическое вакуумное напыление металла, приводящее к образованию наночастиц; (3) прогрев полученного образца в сверхвысоком вакууме для «залечивания» межплоскостных дефектов. Помимо вышеупомянутых наночастиц Ag/ВОПГ, по такой методике были успешно приготовлены образцы Au/ВОПГ [175], Pt/ВОПГ [176,177], Pd/ВОПГ [178,179] и Rh/ВОПГ [180].

Методика приготовления биметаллических наночастиц, нанесённых на ВОПГ, с помощью термического вакуумного напыления обычно представляет собой последовательное нанесение двух металлов [38,39,41,181]. Это, в первую очередь, обусловлено более широкими возможностями контроля количества напыляемых металлов и размера образующихся частиц при последовательном нанесении металлов, в отличие от их потенциального одновременного напыления. Так, сначала получают монометаллический образец по методике, описанной в предыдущем абзаце, после чего его используют в качестве матрицы для напыления второго металла. Второй металл способен входить в состав уже нанесённых монометаллических частиц с образованием биметаллических, то есть состоящих из двух металлов, либо образовывать отдельные монометаллические наночастицы на поверхности. В силу специфики приготовления биметаллические наночастицы, как правило, представляют собой структуры ядро–оболочка: это, в частности, было показано методом РФЭС с использованием синхротронного излучения для биметаллических систем Pd-Au/ВОПГ [38] и Pd-Ag/ВОПГ [39]. В случае системы Pd-In/ВОПГ уже на стадии приготовления было идентифицировано образование интерметаллического соединения [41]. Управление соотношением моно- и биметаллических наночастиц при нанесении второго металла представляет собой сложную задачу, однако посредством обеспечения высокой плотности наночастиц в результате нанесения первого металла можно значительно минимизировать формирование монометаллических частиц, состоящих из второго металла, что было показано на примере системы Pd-Au/ВОПГ в работе [38].

1.3.4 Особенности исследований моно- и биметаллических наночастиц, нанесённых на высокоориентированный пиролитический графит, методами РФЭС и СТМ

Комбинированные исследования биметаллических наночастиц, нанесённых на высокоориентированный пиролитический графит, методами РФЭС и СТМ позволяют судить об

изменении морфологии наночастиц в результате их термической обработки, а также действия газовой и реакционной среды. Измерения методом СТМ проводятся в режиме *ex situ*, то есть до и после обработки образца в определённых условиях, в то время как регистрация рентгеновских фотоэлектронных спектров может производиться как *ex situ*, так и *in situ*, то есть непосредственно в ходе обработки. На основании данных СТМ обычно определяют форму наночастиц и распределение их по размерам, а также плотность на поверхности носителя. Так, например, можно делать выводы о равномерности распределения частиц на поверхности ВОПГ в результате их приготовления, а также выявлять процессы их спекания при повышении температуры. Информация, получаемая из РФЭ-спектров, включает в себя химическое состояние элементов на поверхности и их относительные атомные концентрации, дающие возможность судить о процессах сплавления, сегрегации и адсорбции в результате изменения внешних условий.

Интерпретация рентгеновских фотоэлектронных спектров для биметаллических наночастиц, нанесённых на ВОПГ, имеет, однако, ряд особенностей. Как уже упоминалось в разделе 1.2.2, из-за эффектов начального и конечного состояния в наночастицах, связанных с их малым размером, параметры фотоэлектронных пиков могут существенно меняться по сравнению с характеристиками для массивных аналогов. В частности, может наблюдаться сдвиг фотоэлектронной линии в сторону больших значений энергий связи, её уширение, а также изменение параметров асимметрии [38,39,182,183]. Другая особенность связана с наличием на модифицированной ионами аргона поверхности ВОПГ дефектов. В результате термического вакуумного напыления металла на ВОПГ сначала происходит образование зародышей, представляющих собой нанокластеры, состоящие из небольшого количества атомов, после чего начинается их рост [163]. Однако в силу топологических причин процессы роста и коалесценции некоторых нанокластеров могут быть затруднены, ввиду чего такие частицы остаются в поверхностных дефектах (рисунок 18). В то же время нанокластеры имеют малый размер (зачастую от двух до нескольких десятков атомов), а значит характеризуются дискретной плотностью электронных состояний и, как следствие, определённым энергетическим промежутком между двумя состояниями вблизи уровня Ферми [184]. Это приводит к тому, что такие нанокластеры фактически не проявляют металлических свойств, и при регистрации рентгеновских фотоэлектронных спектров могут приобретать нескомпенсированный положительный заряд (эффект подзарядки). В самих спектрах это проявляется в виде существенного сдвига пика в сторону большей энергии связи и его уширения. Такие эффекты, в частности, наблюдались для монометаллических наночастиц палладия и золота, нанесённых на поверхность ВОПГ, модифицированную ионами аргона: в соответствующих фотоэлектронных спектрах основных уровней Pd3d и Au4f было

идентифицировано наличие дополнительного состояния с большей энергией связи по сравнению с пиком для соответствующих наночастиц (сдвиг составлял более 1 эВ) [166,185]. Ввиду отсутствия принципиальной разницы, в составе биметаллических образцов также могут содержаться моно- и биметаллические нанокластеры, локализованные в дефектах носителя [38,39,41]. При этом после нанесения второго металла относительное содержание таких нанокластеров, соответствующих первому металлу, по данным РФЭС может уменьшаться за счёт покрытия их атомами другого типа. Стоит также отметить, что при термической обработке моно- и биметаллических образцов, содержащих нанокластеры в дефектах ВОПГ, в сверхвысоком вакууме при температурах до 400 – 500 °С не наблюдалось существенного уменьшения их относительной концентрации, определённой методом РФЭС, что указывает на их фиксацию в местах расположения дефектов и устойчивость к спеканию [38,39,41].

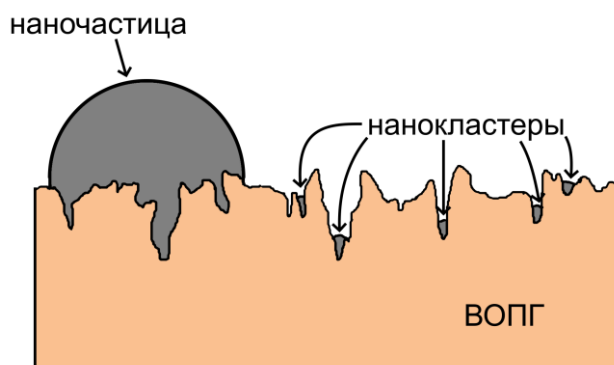


Рисунок 18 — Схематичное изображение наночастицы и нанокластеров, присутствующих на поверхности ВОПГ, содержащей дефекты

Несмотря на то что размер наночастиц, нанесённых на поверхность ВОПГ, можно определять с помощью СТМ, полученные значения могут оказаться завышенными из-за эффекта свёртки с иглой, связанного с конечным размером сканирующего зонда [186,187]. Однако существуют методы, позволяющие извлечь размерные параметры из данных РФЭС [188,189]. Так, в первом приближении можно судить о размере частиц по величине сдвига фотоэлектронных линий, однако такой способ не является универсальным и требует калибровки с использованием других методов [188]. Другой подход, называемый методом Дэвиса, связан с определением среднего размера наночастиц на основании отношения интенсивностей двух пиков для фотоэлектронов, принадлежащих одному элементу, но значительно различающихся по значениям кинетической энергии [189]. Сравнивая длины свободного пробега этих фотоэлектронов и соотношение соответствующих интенсивностей,

можно рассчитать средний диаметр частиц, а также сделать вывод об их форме. В работе [175] было показано применение этого метода для оценки среднего размера и формы наночастиц золота, нанесённых на ВОПГ. В частности, средний размер наночастиц, образующихся на немодифицированной ионами аргона поверхности оказался заметно больше, чем на поверхности, содержащей дефекты, при одинаковых условиях напыления металла. Кроме того, немодифицированная поверхность содержала преимущественно сферические наночастицы, в то время как частицы, сформировавшиеся на дефектной поверхности ВОПГ, обладали полусферической или усечённой полусферической формой.

Информацию о распределении элементов в биметаллических наночастицах можно извлекать из данных РФЭС. В общем случае при отсутствии изменений в форме и размере частиц увеличение концентрации одного из элементов в результате термической обработки образца или воздействия газовой среды указывает на миграцию соответствующих ему атомов в сторону поверхности, уменьшение же говорит об их обратном перемещении [38,39]. Например, при увеличении относительного содержания элемента, составляющего ядро в структуре типа ядро–оболочка, с одновременным снижением концентрации другого элемента, можно судить о протекании процесса смешения компонентов и образовании сплава. Для более детального исследования процессов сплавления и сегрегации в биметаллических наночастицах можно применять метод РФЭС с использованием синхротронного излучения, позволяющий определять распределение элементов в зависимости от глубины путём варьирования энергии возбуждающего излучения [38,39,181]. Помимо относительных атомных концентраций, о перераспределении элементов в биметаллических наночастицах позволяют судить изменения в структуре фотоэлектронных спектров, связанные с модификацией химического состояния элементов. Так, к примеру, при смешении компонентов биметаллических наночастиц в процессе сплавления может наблюдаться сдвиг фотоэлектронной линии или образование нового состояния в РФЭ-спектре, соответствующего сплаву [38,39,181]. Таким образом, комбинация методов РФЭС и СТМ показывает высокую эффективность в исследованиях эволюции морфологии биметаллических наночастиц в результате изменения внешних условий.

1.4 Заключение к литературному обзору

Как показывает анализ литературных источников, биметаллические наночастицы имеют широкое применение в гетерогенном катализе, обладая более высокой активностью и (или) селективностью по сравнению с монометаллическими образцами в целом ряде промышленно значимых реакций. Добавление второго металла в монометаллическую каталитически

активную систему выступает инструментом тонкой настройки её поверхности. Несмотря на общее понимание природы влияния второго компонента, направленное формирование активных центров с заданной структурой остаётся сложной задачей. Исследование модельных систем, представляющих собой биметаллические наночастицы, нанесённые на некоторые планарные носители (например, высокоориентированный пиролитический графит), с помощью поверхностно-чувствительных методов (РФЭС, СТМ и другие) может помочь продвинуться в решении данной проблемы.

На основании фазовых диаграмм можно условно выделить три разных типа биметаллических систем: (1) образующие твёрдые растворы замещения в широком диапазоне составов; (2) образующие интерметаллические соединения; (3) имеющие разрыв смешиваемости. Ранее на примере модельных биметаллических систем Pd-Au/ВОПГ и Pd-Ag/ВОПГ, относящихся к первому типу, было показано превращение структуры типа ядро-оболочка в сплав при нагревании до 450 °С в сверхвысоком вакууме [38,39]. Для модельной системы второго типа (Pd-In/ВОПГ) образование интерметаллического соединения наблюдалось сразу после термического вакуумного напыления металлов на поверхность ВОПГ [41]. Изучение строения модельных биметаллических систем, относящихся к третьему типу (Pt-Ag/ВОПГ, Pt-Au/ВОПГ), в том числе в результате термической обработки, ранее не проводили, однако подобное исследование могло бы существенно дополнить общую картину эволюции строения биметаллических наночастиц при термическом воздействии.

Помимо формирования определённой структуры поверхности биметаллических наночастиц на этапе приготовления и в условиях термической обработки, также можно проводить настройку структуры под воздействием некоторой газовой среды (CO, O₂, H₂ и другие). В частности, хорошо известно явление адсорбционно-индуцированной сегрегации, заключающееся в перераспределении элементов внутри наночастиц за счёт различия в энергиях связи с адсорбатом атомов разного типа, находящихся на поверхности. Поскольку адсорбционно-индуцированная сегрегация может использоваться для целенаправленного управления структурой активных центров на поверхности биметаллических наночастиц, сравнение эволюции поверхности разных типов биметаллических систем под воздействием одной и той же газовой среды (CO) является интересным и перспективным направлением исследования.

Глава 2. Экспериментальная часть

2.1 Исходные материалы

В качестве носителей для биметаллических наночастиц использовали монокристаллы высокоориентированного пиролитического графита размером $7 \times 7 \times 1$ мм (HOPG SPI-2, Structure Probe Inc., США). Источниками напыления Pt, Ag, Au, Pd и In служили соответствующие металлические фольги (99,99%). Также в ходе экспериментов использовали газы высокой чистоты: аргон (99,999%), монооксид углерода (99,95%).

2.2 Приготовление и обработка биметаллических образцов

Приготовление всех биметаллических образцов (Ag-Pt/ВОПГ, Pt-Au/ВОПГ, Pd-Au/ВОПГ, In-Pd/ВОПГ), а также их обработку при разных температурах и в атмосфере CO осуществляли внутри фотоэлектронного спектрометра SPECS (Германия). Спектрометр состоял из камер загрузки, подготовки и анализатора, а также ячейки высокого давления. Перемещение образцов между камерами происходило с помощью магнитных манипуляторов без выноса их на атмосферу, а сами образцы были закреплены на стальном держателе с помощью танталовых зажимов в ходе всех экспериментов внутри спектрометра.

Приготовление биметаллических образцов проводили в камере подготовки фотоэлектронного спектрометра методом термического вакуумного напыления на основании методики, разработанной ранее для подобных систем, содержащих биметаллические наночастицы, нанесённые на высокоориентированный пиролитический графит [38–41]. Процедура приготовления включала следующие шаги:

- 1) очищение поверхности носителя от примесей и адсорбированных частиц;
- 2) модифицирование поверхности носителя путём создания дефектов низкоэнергетическими ионами аргона;
- 3) термическое вакуумное напыление первого металла;
- 4) прогрев полученного образца при ~ 350 °C в течение 1 часа для стабилизации наночастиц и «залечивания» межплоскостных дефектов;
- 5) термическое вакуумное напыление второго металла.

Для удаления примесей и адсорбированных частиц монокристалл высокоориентированного пиролитического графита, предварительно очищенный на воздухе при помощи скотча, помещали в камеру подготовки фотоэлектронного спектрометра и отжигали при температуре ~ 700 °C в течение 3 часов в сверхвысоком вакууме (давление в камере не превышало $5 \cdot 10^{-9}$ мбар). Контроль чистоты поверхности ВОПГ осуществляли путём

регистрации и последующего анализа обзорного рентгеновского фотоэлектронного спектра: поверхность считали очищенной при отсутствии в спектре сигналов, соответствующих элементам, отличным от углерода, уделяя особое внимание отсутствию пиков в регионе O1s.

С целью создания точечных дефектов, служащих для стабилизации наночастиц на поверхности носителя, поверхность очищенного монокристалла ВОПГ модифицировали в камере подготовки путём бомбардировки низкоэнергетическими ионами Ar^+ с помощью ионной пушки IQE 11/35 в течение 4 секунд при ускоряющем напряжении 0,5 кВ (давление аргона в камере составляло $3 \cdot 10^{-6}$ мбар). При заданных параметрах обработки атомное отношение Ar/C по данным РФЭС составляло $\sim 0,001$.

Термическое вакуумное напыление металлов на поверхность ВОПГ, модифицированную ионами Ar^+ , проводили посредством нагревания источника напыления (соответствующая металлическая фольга) электронным ударом с помощью испарителя Omicron EFM3, расположенного нормально к поверхности образца на расстоянии ~ 1 см, что приводило к испарению металла и его последующему осаждению на носитель. Содержание наносимого металла на поверхности образца определяли временем напыления и контролировали путём регистрации рентгеновских фотоэлектронных спектров основных уровней атомов соответствующего металла ($\text{Pt}4f$, $\text{Ag}3d$, $\text{Au}4f$, $\text{Pd}3d$, $\text{In}3d$) и углерода ($\text{C}1s$) с последующим расчётом на основании этих спектров относительных концентраций элементов.

Прогрев монометаллических образцов для стабилизации наночастиц на поверхности ВОПГ и «залечивания» межплоскостных дефектов, а также обработку биметаллических образцов при разных температурах осуществляли в камере подготовки спектрометра. Образцы нагревали с их тыльной стороны посредством электронного удара, контролируя температуру при помощи термопары К-типа (хромель-алюмель), находящейся в контакте с держателем образца.

Обработку биметаллических образцов в атмосфере СО проводили в ячейке высокого давления фотоэлектронного спектрометра при давлении 120 мбар в течение 1 часа при разных температурах (25 °С, 100 °С, 150 °С). После каждой обработки ячейку с образцом откачивали до давления $5 \cdot 10^{-8}$ мбар и при необходимости охлаждали до комнатной температуры. Затем переносили образец в камеру анализатора и исследовали изменения состава поверхности методом РФЭС в режиме *ex situ*.

Поскольку измерения образцов методом сканирующей туннельной микроскопии были сопряжены с их выносом из вакуумных камер спектрометра на атмосферу, после загрузки образцов в камеры РФЭ-спектрометра производили их термическую обработку при 350 °С в течение 1 часа: такой обработки оказывалось достаточно для Pt-Au, Pt-Ag, Pd-Au и Pd-In

образцов, чтобы избавиться от адсорбированного кислорода. За поверхностной концентрацией кислорода в образцах следили посредством измерений РФЭ-спектров в регионе O1s.

2.3 Рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия

2.3.1 Проведение измерений методом РФЭС

Рентгеновские фотоэлектронные спектры регистрировали в камере анализатора фотоэлектронного спектрометра SPECS, оборудованной источником рентгеновского излучения XR-50M с двойным Al/Ag анодом, эллипсоидальным монохроматором FOCUS 500 и полусферическим анализатором RHOIBOS-150-MCD-9. Для возбуждения фотоэлектронной эмиссии использовали характеристическое монохроматизированное Al-K $\alpha_{1,2}$ излучение ($h\nu = 1486,74$ эВ) мощностью 200 Вт, что позволяло добиться высокого энергетического разрешения спектров (до 0,05 эВ). В ходе измерения РФЭ-спектров давление в камере анализатора не превышало $5 \cdot 10^{-9}$ мбар.

Обзорные спектры для всех исследуемых образцов были записаны в диапазоне энергий связи от 1350 эВ до 0 эВ с шагом 0,2 эВ и выдержкой в точке 0,1 с при энергии пропускания анализатора 50 эВ. Спектры высокого разрешения отдельных линий (C1s, O1s, Ar2p, Pt4f, Ag3d, Ag MNN, Au4f, Pd3d, In3d) записывали с шагом 0,1 эВ и выдержкой в точке 1 с при энергии пропускания анализатора 20 эВ (не менее 10 сканов для каждого).

Для предварительной калибровки шкалы энергий связи ($E_{\text{св}}$) спектрометра были использованы фотоэлектронные линии остовных уровней золота ($E_{\text{св}} (\text{Au}4f_{7/2}) = 84,0$ эВ), серебра ($E_{\text{св}} (\text{Ag}4f_{7/2}) = 368,3$ эВ) и меди ($E_{\text{св}} (\text{Cu}2p_{3/2}) = 932,7$ эВ).

2.3.2 Анализ и обработка РФЭ-спектров

Анализ и обработку РФЭ-спектров, включая определение химического состояния элементов и расчёт интегральных интенсивностей фотоэлектронных линий, проводили с помощью программного обеспечения XPS Peak (версия 4.1) [145]. Для всех зарегистрированных спектров была проведена калибровка относительно положения фотоэлектронной линии C1s ($E_{\text{св}} = 284,5$ эВ) от углерода в составе высокоориентированного пиролитического графита как внутреннего стандарта [142]. Относительное содержание элементов в зоне анализа методом РФЭС вычисляли на основании интегральных интенсивностей фотоэлектронных линий с учётом поправок на атомные факторы чувствительности [190]. Определение относительных интенсивностей РФЭС-сигналов Pt4f и Au4f для массивных монометаллических образцов в рамках теоретического моделирования

осуществляли в программе SESSA (версия 2.2.0) [191]. Расчёт длин свободного пробега фотоэлектронов (λ) в исследуемых системах проводили в программе QUASES-IMFP-TPP2M (версия 3.0) [192]. Средняя глубина анализа, оцениваемая как 3λ в используемой при измерении РФЭ-спектров геометрии, составляет 4,7 нм, 4,8 нм, 4,8 и 6,3 нм в биметаллических системах Pt-Au, Pt-Ag, Pd-Au и Pd-In.*

2.4 Сканирующая туннельная микроскопия

2.4.1 Проведение измерений методом СТМ

Исследование различных моно- и биметаллических образцов методом СТМ проводилось в режиме *ex situ* в сверхвысоком вакууме с помощью сканирующего туннельного микроскопа RHK 7000 VT (RHK Technology, США). СТМ-сканер был предварительно откалиброван на чистых поверхностях ВОПГ и Si(111)-(7×7). Зондирующие иглы были подготовлены с использованием Pt-Ir проволоки диаметром 0,25 мкм (Nanoscience Instruments, США). Все измерения проводились в режиме постоянного тока (от 0,4 до 0,6 нА) при напряжениях в диапазоне от -1,8 В до +1,8 В. Для каждого исследуемого образца записывалось более 50 сканов на разных участках поверхности.

2.4.2 Обработка СТМ-изображений

СТМ-изображения, полученные на разных участках поверхности образцов, были преобразованы в ASCII-файлы с помощью программного обеспечения WSxM (версия 5.0) [193]. Эти файлы были далее обработаны с помощью онлайн-сервиса для распознавания частиц с помощью алгоритмов машинного обучения ParticlesNN [156,157,194], в результате чего для каждого исследуемого образца был получен массив диаметров частиц и их средняя плотность $\langle\rho_N\rangle$. Последующая статистическая обработка этих массивов включала построение гистограммы распределения частиц по размерам, а также расчёты среднего диаметра частиц $\langle d \rangle$, стандартного отклонения распределения частиц по размерам σ_d и коэффициента вариации этого распределения C_v по следующим формулам:

$$\langle d \rangle = \frac{\sum_i (d_i N_i)}{\sum_i N_i}, \quad (42)$$

* Приведённые значения глубины анализа не учитывают геометрические особенности модельных систем, состоящих из наночастиц, нанесённых на планарный носитель. Глубина анализа методом РФЭС нанесённых систем в связке с атомными слоями, а также оценка эффективности и применимости метода РФЭС для исследования таких систем приведены на в разделе 3.2.

$$\sigma_d = \sqrt{\sum_i N_i (d_i - \langle d \rangle)^2 / \sum_i N_i}, \quad (43)$$

$$C_v = \frac{\sigma_d}{\langle d \rangle}, \quad (44)$$

где N_i — количество частиц диаметром d_i . Для определения средней высоты наночастиц $\langle h \rangle$ использовали программу Gwyddion (версия 2.62) [195]. Общее количество частиц, учитываемых в статистической обработке, составляло более одной тысячи для каждого исследуемого образца.

Глава 3. Биметаллическая система Pt-Au/ВОПГ: РФЭС- и СТМ-исследование строения и его эволюции в условиях термической обработки

3.1 Приготовление биметаллических образцов Pt-Au/ВОПГ и исследование их строения методами РФЭС и СТМ

Приготовление биметаллических образцов Pt-Au/ВОПГ[†] проводили на основе методики последовательного термического вакуумного напыления металлов на поверхность ВОПГ, описанной в разделе 2.2. По причине того что ранее для монометаллических образцов Au/ВОПГ, приготовленных методом термического вакуумного напыления, были проведены систематические исследования зависимости морфологических параметров (плотность частиц, средний латеральный размер, высота частиц на поверхности носителя) от количества напыляемого металла [175], первым на поверхность ВОПГ наносили золото. В результате были приготовлены три монометаллических образца Au/ВОПГ с одинаковым поверхностным атомным отношением $Au/C^{\ddagger} \sim 0,008$ (после прогрева). Стоит отметить, что приготовление этих трёх образцов осуществлялось в одинаковых экспериментальных условиях, ввиду чего предполагается, что морфология их поверхности характеризуется высокой степенью сходства, а возможные отклонения не оказывают существенного влияния на дальнейшие качественные и количественные результаты. Один из этих образцов был далее охарактеризован методом СТМ с целью изучения морфологии его поверхности (рисунок 19, а). Анализ данных СТМ, полученных для разных областей поверхности этого образца, показал в высокой степени равномерное распределение наночастиц золотой округлой формы по поверхности носителя со средней латеральной плотностью $4,7(4) \cdot 10^{12} \text{ см}^{-2}$. Распределение наночастиц по размерам в монометаллическом образце Au/ВОПГ характеризуется средним значением 3,27(6) нм и стандартным отклонением 1,20 нм, а также является асимметричным (рисунок 19, а), вероятно, из-за небольшого спекания частиц в ходе прогрева. Согласно одновыборочному тесту Колмогорова – Смирнова [196], данное распределение соответствует логнормальному закону[§] ($\mu = 1,10$, $\sigma = 0,40$) на уровне значимости 5% (статистика теста составляет 0,036 при критическом значении $p = 0,062$). Ранее в работе [175], посвящённой определению морфологии монометаллических наночастиц Au/ВОПГ с аналогичным распределением по

[†] В разделе «Результаты и обсуждение» данной работы обозначения типа M_2 - M_1 , где M_1 и M_2 — символы некоторых элементов, соответствуют биметаллическим образцам со следующим порядком нанесения металлов: сначала M_1 , затем M_2 .

[‡] Здесь и далее обозначение Θ_1/Θ_2 означает соотношение атомных концентраций элементов Θ_1 и Θ_2 .

[§] Логнормальное распределение задаётся плотностью вероятности $f(x) = \frac{1}{x\sigma\sqrt{2\pi}} \exp\left(-\frac{(\ln x - \mu)^2}{2\sigma^2}\right)$, где μ и σ — некоторые параметры.

размерам ($\langle d \rangle = 3,35$ нм), было показано, что при термическом вакуумном напылении золота на поверхность ВОПГ, модифицированную ионами аргона, образующиеся частицы имеют округлую приплюснутую форму, которая может быть описана с помощью усечённой полусферы с высотой h меньше латерального радиуса r ($h = \alpha r$, $\alpha < 1$). Численное отношение высоты наночастиц на поверхности носителя к их латеральному радиусу α , которое в работе [175] оценивали на основании СТМ-измерений и анализа РФЭ-спектров с помощью метода Дэвиса (см. раздел 1.3.4), составило 0,5. Ввиду близости морфологии образцов и идентичности условий их приготовления, предполагается возможным использовать данное значение α и при описания геометрии наночастиц золота в монометаллических образцах Au/ВОПГ, приготовленных в рамках данной работы.

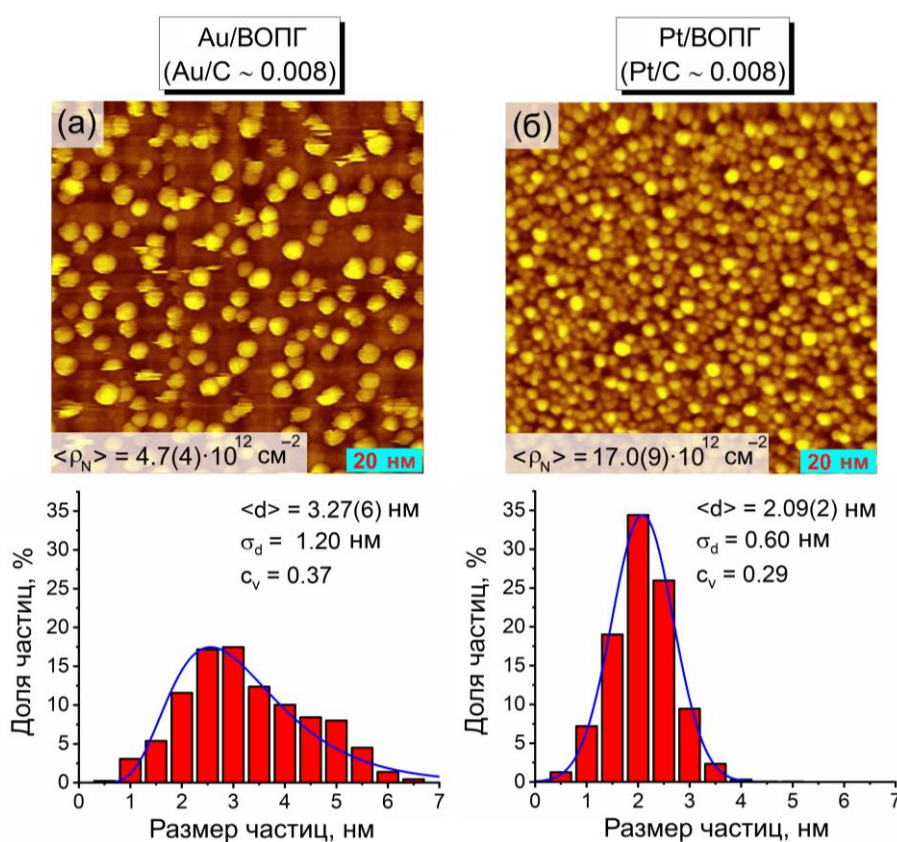


Рисунок 19 — СТМ-изображения поверхности ($100 \times 100 \text{ nm}^2$) и гистограммы распределения частиц по размерам для (а) монометаллического образца Au/ВОПГ после стадии прогрева в вакууме при 350°C (Au/C ~ 0,008) и (б) монометаллического образца Pt/ВОПГ после стадии нанесения платины на дефектную поверхность ВОПГ (Pt/C ~ 0,008). Параметры сканирования: (а) 0,53 нА, 1,50 В; (б) 0,50 нА, 1,50 В. Синие кривые соответствуют (а) логнормальному ($\mu = 1,10$, $\sigma = 0,40$) и (б) нормальному ($\mu = 2,09$, $\sigma = 0,60$) законам распределения

Приготовленные монометаллические образцы Au/ВОПГ выступали матрицами для последующего термического вакуумного напыления платины с целью получения

биметаллических образцов. Как показано на рисунке 19 (б), нанесение платины на модифицированную ионами аргона поверхность ВОПГ в концентрации, соответствующей атомному отношению $Pt/C \sim 0,008$ по данным РФЭС, приводит к образованию наночастиц с диаметрами преимущественно до 3 нм ($\langle d \rangle = 2,09(2)$ нм), распределённых с высокой плотностью по поверхности носителя ($\langle \rho_N \rangle = 17,0(9) \cdot 10^{12} \text{ см}^{-2}$). Распределение монометаллических наночастиц платины по размерам в этом случае симметричное и по результатам одновыборочного теста Колмогорова – Смирнова соответствует нормальному закону ($\mu = 2,09$, $\sigma = 0,60$) на уровне значимости 5% (статистика теста составляет 0,021 при критическом значении $p = 0,024$). Так или иначе, при нанесении платины на поверхность образца, уже содержащего наночастицы золота, может происходить образование как монометаллических частиц Pt/ВОПГ, так и биметаллических наночастиц Pt-Au/ВОПГ. В общем случае предполагается, что наночастицы локализуются на дефектах носителя, а поскольку плотность таких дефектов ($2,3 \cdot 10^{14} \text{ см}^{-2}$, как оценивалось ранее в работе [176]) может заметно превышать плотность наночастиц, состоящих из атомов первого нанесённого металла, на поверхности монометаллического образца, как правило, присутствуют незанятые дефектные позиции, способные служить центрами зародышеобразования при напылении второго металла. В данной работе количество платины, наносимой на монометаллические матрицы Au/ВОПГ, контролировали временем напыления, в результате чего были получены два биметаллических образца Pt-Au/ВОПГ с существенно различающимся атомным отношением платины к золоту по данным РФЭС: $Pt_{\text{низ}}\text{-Au}$ и $Pt_{\text{выс}}\text{-Au}$ (таблица 2).

Таблица 2 — Соотношения атомных концентраций элементов на поверхности приготовленных биметаллических образцов Pt-Au/ВОПГ по данным РФЭС. В крайнем правом столбце приведены отношения интенсивностей РФЭС-сигнала Au4f для биметаллических образцов Pt-Au/ВОПГ ($I_{\text{Au4f}}^{(2)}$) к интенсивностям аналогичного РФЭС-сигнала Au4f в соответствующих монометаллических образцах Au/ВОПГ до нанесения на них платины ($I_{\text{Au4f}}^{(1)}$). Значения интенсивностей обоих РФЭС-сигналов Au4f были нормированы на интенсивности соответствующих РФЭС-сигналов C1s

Образец	Au/C	Pt/C	Pt/Au	$I_{\text{Au4f}}^{(2)}/I_{\text{Au4f}}^{(1)}$
$Pt_{\text{низ}}\text{-Au}$	0,008	0,005	0,62	0,92
$Pt_{\text{выс}}\text{-Au}$	0,008	0,014	1,8	0,86

Исследование приготовленных биметаллических образцов Pt-Au/ВОПГ методом СТМ подтверждает образование монометаллических наночастиц Pt/ВОПГ в результате напыления

платины. Соответствующие СТМ-изображения демонстрируют заметно бóльшую плотность частиц на поверхности носителя в биметаллических образцах Pt-Au/ВОПГ (рисунок 20) по сравнению с монометаллическим образцом Au/ВОПГ (рисунок 19, а). Так, после нанесения платины средняя плотность частиц увеличивается более чем в два раза (до $10,0(7) \cdot 10^{12} \text{ см}^{-2}$ для Pt_{низ}-Au и $15,1(12) \cdot 10^{12} \text{ см}^{-2}$ для Pt_{выс}-Au), что, очевидно, связано с образованием отдельных наночастиц Pt/ВОПГ. Предполагая, что в результате напыления платины все исходные наночастицы золота становятся биметаллическими и в образцах не остаётся отдельных частиц Au/ВОПГ (ввиду заметно более высокой плотности наночастиц в биметаллических образцах Pt-Au/ВОПГ по сравнению с их монометаллическими предшественниками Au/ВОПГ, такое предположение вполне обоснованно), легко оценить плотность монометаллических наночастиц платины на поверхности биметаллических образцов: для Pt_{низ}-Au и Pt_{выс}-Au она оказывается равной $5,3(15) \cdot 10^{12} \text{ см}^{-2}$ и $10(2) \cdot 10^{12} \text{ см}^{-2}$, соответственно, что эквивалентно ~50% и ~70% от общего числа наночастиц. Тем не менее, итоговые распределения наночастиц по размерам в биметаллических образцах не являются бимодальными (рисунок 20), как это можно было бы ожидать ввиду наличия в них двух типов частиц. Причиной их мономодальности, по всей видимости, является значительное перекрытие логнормального распределения наночастиц золота, покрытых атомами платины, и нормального распределения монометаллических наночастиц платины, что, к слову, отражается и в форме итогового распределения: в то время как его правый хвост длиннее левого, по большей части размеры наночастиц сконцентрированы в области 2 нм. В результате средний размер частиц в обоих биметаллических образцах оказывается заметно ниже, нежели в их монометаллическом предшественнике Au/ВОПГ (2,45(3) нм для Pt_{низ}-Au и 2,04(2) нм для Pt_{выс}-Au). Разница в морфологии двух биметаллических образцов между собой хорошо согласуется с содержанием платины в них: чем больше количество нанесённой платины, тем больше плотность частиц и тем меньше средний размер частиц в образце: $\langle \rho_N \rangle (\text{Pt}_{\text{низ}}\text{-Au}) < \langle \rho_N \rangle (\text{Pt}_{\text{выс}}\text{-Au})$, а $\langle d \rangle (\text{Pt}_{\text{низ}}\text{-Au}) > \langle d \rangle (\text{Pt}_{\text{выс}}\text{-Au})$.

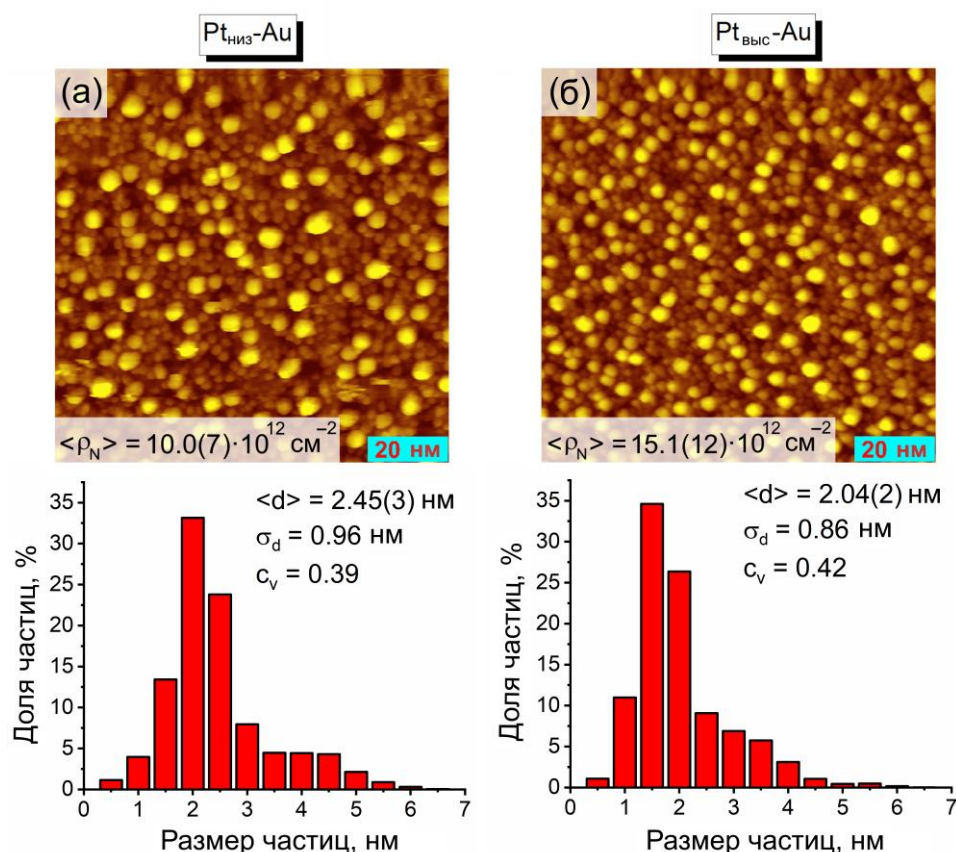


Рисунок 20 — СТМ-изображения поверхности ($100 \times 100 \text{ nm}^2$) и гистограммы распределения частиц по размерам для приготовленных биметаллических образцов: (а) Pt_{низ}-Au и (б) Pt_{выс}-Au.

Параметры сканирования: а) 0,47 нА, 1,50 В; б) 0,47 нА, 1,49 В

На рисунке 21 представлены рентгеновские фотоэлектронные спектры Pt4f и Au4f, измеренные для приготовленных биметаллических образцов Pt-Au/ВОПГ, а также их монометаллических аналогов с таким же поверхностным содержанием металлов в качестве образцов сравнения. Значение энергии связи Au4f_{7/2} (84,1 эВ) является характерным для наночастиц золота на углеродных носителях [175,186,187] и практически не отличается для двух биметаллических образцов Pt-Au/ВОПГ и их монометаллического аналога Au/ВОПГ. В свою очередь, положение максимума фотоэлектронной линии Pt4f_{7/2} для приготовленных образцов Pt-Au/ВОПГ (71,7 эВ) сдвинуто на ~0,3 эВ по сравнению с энергией связи Pt4f_{7/2} для монометаллического образца Pt/ВОПГ, имеющего аналогичное поверхностное содержание платины (72,0 эВ). Данный сдвиг может быть обусловлен двумя основными факторами. Во-первых, химическое окружение атомов платины в биметаллических наночастицах, присутствующих в образцах Pt-Au/ВОПГ, очевидно, отличается от окружения платины в монометаллическом образце Pt/ВОПГ. Наличие непосредственных контактов между атомами платины и золота меняет электронное состояние платины и, как следствие, положение фотоэлектронного пика Pt4f_{7/2}. В ранее проведённых исследованиях [197–200] сдвиг этого пика

в сторону меньших энергий связи служил доказательством образования сплава платины и золота, а абсолютное значение этого сдвига было связано с относительным содержанием металлов в образце. В то же самое время, из-за эффектов начального и конечного состояния, описанных в разделе 1.2.2, с уменьшением размера частиц положение фотоэлектронной линии $Pt4f_{7/2}$ сдвигается в сторону бóльших энергий связи [182] по сравнению с соответствующими массивными системами (71,2 эВ для чистой платины [142]). Поскольку в биметаллических образцах Pt-Au/ВОПГ присутствуют наночастицы большего размера (рисунок 20), нежели в монометаллическом образце сравнения Pt/ВОПГ (рисунок 19, б), можно ожидать, что положение максимума фотоэлектронной линии $Pt4f_{7/2}$ для них будет находиться при меньших энергиях связи. Таким образом, образование гетерометаллических связей Pt–Au и размерный эффект влияют на энергию связи $Pt4f_{7/2}$ сонаправленно, внося вклад в отрицательный сдвиг соответствующего пика.

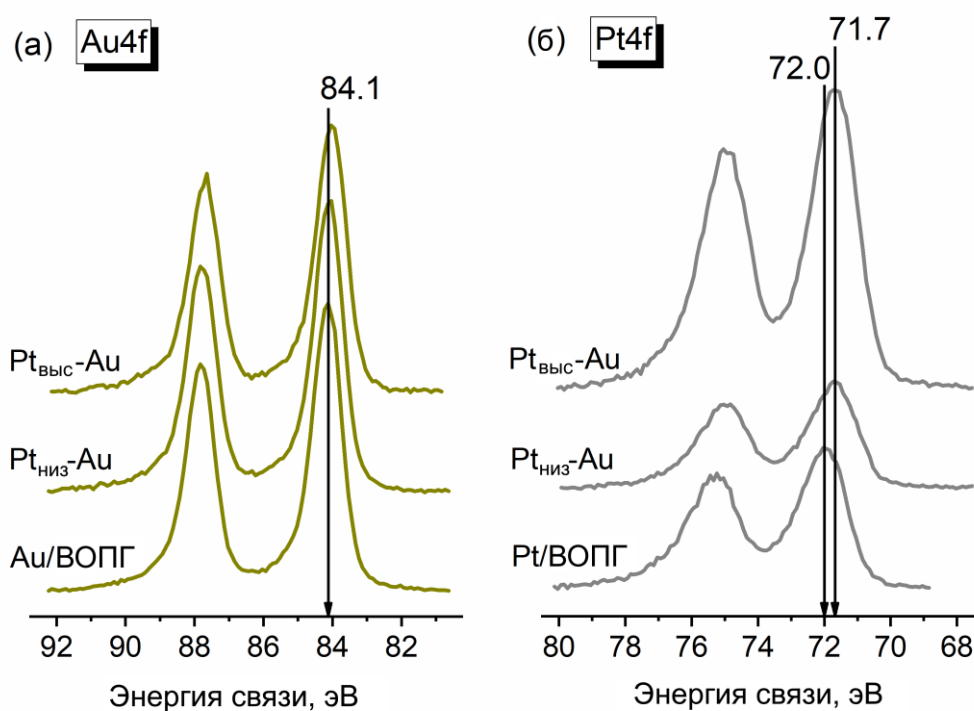


Рисунок 21 — Рентгеновские фотоэлектронные спектры Au4f (а) и Pt4f (б) для приготовленных образцов Pt_{низ}-Au и Pt_{выс}-Au, а также монометаллических образцов сравнения Au/ВОПГ (Au/C ~ 0,008 по данным РФЭС) и Pt/ВОПГ (Pt/C ~ 0,008 по данным РФЭС)

3.2 Теоретическое моделирование структуры биметаллических наночастиц Pt-Au/ВОПГ

Поскольку биметаллические образцы Pt-Au/ВОПГ были приготовлены путём последовательного напыления металлов, разумно предполагать, что входящие в их состав биметаллические Pt-Au наночастицы имеют структуру ядро-оболочка, в которой атомы нанесённого вторым металла (платины) образуют верхний(е) слой(и). Это, в частности, отразилось в ослаблении интенсивности РФЭС-сигнала Au4f после нанесения платины: она уменьшилась на 8%** для образца Pt_{низ}-Au и на 14% для образца Pt_{выс}-Au в результате экранирования оболочкой из атомов платины (см. таблицу 2, крайний правый столбец). Основываясь на данных экспериментальных значениях и экспоненциальном характере затухания РФЭС-сигнала с глубиной выхода фотоэлектрона (см. раздел 1.2.2), можно оценить среднюю толщину оболочки из атомов платины и, соответственно, относительное содержание платины и золота именно в биметаллических наночастицах. Так, ранее в работе Смирнова и др. [47] был предложен способ теоретического моделирования интенсивностей РФЭС-сигналов для биметаллических Au-Ag наночастиц, нанесённых на ВОПГ, с учётом распределения частиц по размерам. Используя принципы, описанные в работе Смирнова и др. [47], из теоретических соображений можно рассчитать общие интенсивности РФЭС-сигнала Au4f для образца, состоящего из монометаллических наночастиц золота с некоторым распределением по размерам на плоской поверхности ВОПГ (монометаллические наночастицы Au/ВОПГ), и образца, состоящего из этих же наночастиц, покрытых однородным слоем платины некоторой толщины (биметаллические Pt-Au наночастицы со структурой ядро-оболочка). Далее, сравнивая зависимость отношения этих теоретически рассчитанных интенсивностей от толщины слоя платины с соответствующими экспериментальными значениями для биметаллических образцов Pt_{низ}-Au и Pt_{выс}-Au (таблица 2), можно оценить толщину слоя платины в приготовленных образцах. Для учёта распределения наночастиц по размерам в данном случае можно использовать экспериментально полученную гистограмму распределения частиц по размерам для монометаллического образца сравнения Au/ВОПГ, рассматривая её как дискретное распределение вероятностей, каждая относительная частота которого соответствует вероятности $\mathcal{P}^{(1)}$ найти частицу с некоторым заданным диаметром d_k . В результате общая

** При использовании относительных величин в ходе сравнения интенсивностей РФЭС-сигналов для разных образцов или одного образца после разных экспериментальных стадий, измеренных в одинаковых экспериментальных условиях (один фотоэлектронный спектрометр, одинаковые параметры рентгеновского излучения, одна энергия пропускания анализатора и т.д.) систематическую погрешность измерения можно не учитывать [201,202]; случайная погрешность измерения не превышает 1,5% при используемых в работе параметрах измерения, указанных в разделе 2.3.1, согласно данным работы [202].

интенсивность РФЭС-сигнала Au4f для образца, состоящего из N монометаллических наночастиц золота $I_{Au4f,общ}^{(1)}$, определяется следующим соотношением:

$$I_{Au4f,общ}^{(1)} = N \sum_k \mathcal{P}^{(1)}(d_k) I_{Au4f}^{(1)}(d_k), \quad (45)$$

где $I_{Au4f}^{(1)}(d_k)$ — интенсивность РФЭС-сигнала Au4f для одной наночастицы диаметра d_k . При этом в рамках данной модели подразумевается, что при нанесении атомов платины на монометаллическую матрицу Au/ВОПГ все частицы золота становятся покрытыми слоем платины одинаковой толщины вне зависимости от их размера, то есть $\delta = const(d_k)$. Кроме того, ввиду одинаковой кристаллографической симметрии платины и золота и близких значений их атомных радиусов ($r_{Pt} = 0,139$ нм, $r_{Au} = 0,144$ нм), предполагается, что форма наночастиц не изменяется в процессе напыления платины. В рамках такого предположения распределение частиц по размерам не должно менять свою форму, лишь сдвигаясь вправо с увеличением всех диаметров наночастиц в латеральном направлении на одну и ту же величину $2\delta^{\dagger\dagger}$. Таким образом, общая интенсивность РФЭС-сигнала Au4f для наночастиц золота, покрытых оболочкой платины, $I_{Au4f,total}^{(2)\ddagger\ddagger}$ зависит только от толщины этой оболочки δ и может быть рассчитана с использованием сдвинутого вверх на величину 2δ экспериментального распределения частиц по диаметрам для образца Au/ВОПГ. В свою очередь, ослабление интенсивности сигнала Au4f в результате нанесения платины определяется следующим соотношением:

$$\frac{I_{Au4f,общ}^{(2)}(\delta)}{I_{Au4f,общ}^{(1)}} = \frac{\sum_i \mathcal{P}^{(2)}(d_i) I_{Au4f}^{(2)}(d_i, \delta)}{\sum_k \mathcal{P}^{(1)}(d_k) I_{Au4f}^{(1)}(d_k)}, \quad (46)$$

где величины $\mathcal{P}^{(2)}(d_i)$ соответствуют экспериментальному распределению диаметров частиц для образца Au/ВОПГ, сдвинутому вверх на величину 2δ , а $I_{Au4f}^{(2)}(d_i, \delta)$ — интенсивность РФЭС-сигнала Au4f для одной биметаллической Pt-Au наночастицы со структурой ядро-оболочка, имеющей диаметр d_i и толщину оболочки δ .

Расчёт абсолютных значений интенсивности РФЭС-сигнала Au4f для отдельных наночастиц $I_{Au4f}^{(1)}(d_k)$ и $I_{Au4f}^{(2)}(d_i, \delta)$ по сути заключается в учёте их специфической формы по сравнению с соответствующими массивными системами. Как уже было упомянуто ранее на

^{††} При увеличении размера частицы полусферической или усечённой полусферической формы в направлении, нормальном к её основанию, на величину δ (соответствует образованию оболочки толщиной δ при напылении второго металла на монометаллическую матрицу) латеральный размер частицы возрастает на величину 2δ , что ясно видно из рисунка 23.

^{‡‡} Здесь и далее верхним индексом (2) обозначены величины, относящиеся к биметаллическим наночастицам, верхним индексом (1) — величины, связанные с монометаллическими наночастицами.

основании работы Смирнова и др. [175], монометаллические наночастицы золота на поверхности ВОПГ, приготовленные методом термического вакуумного напыления в аналогичных условиях, имеют усечённую полусферическую форму с отношением высоты к латеральному радиусу $\alpha \sim 0,5$. Данная форма схематично представлена в разрезе на рисунке 22: верх полусферы усечён плоскостью, параллельной её основанию, на расстоянии $h = \alpha R$ ($\alpha < 1$). Как было ранее показано в работе [175], интенсивность РФЭС-сигнала Au4f для отдельной монометаллической наночастицы такой формы $I_{Au4f}^{(1)}$ зависит от её радиуса R согласно следующему выражению:

$$I_{Au4f}^{(1)}(R) = \pi I_{Au4f}^{\text{масс}} F_{Au4f}^{(1)}(R), \quad (47)$$

где $I_{Au4f}^{\text{масс}}$ — интенсивность РФЭС-сигнала Au4f для массивного образца золота, нормированная на единицу площади поверхности, $F_{Au4f}^{(1)}$ — функция формы наночастицы, зависящая от её радиуса R . Последняя определяется следующим соотношением [175]:

$$F_{Au4f}^{(1)}(R) = R^2 \left[1 - e^{-\alpha R / \lambda_{Au4f}^{Au}} (1 - \alpha^2) \right] - 2 \lambda_{Au4f}^{Au} \left[\lambda_{Au4f}^{Au} - e^{-\alpha R / \lambda_{Au4f}^{Au}} (\lambda_{Au4f}^{Au} + \alpha R) \right], \quad (48)$$

где α — отношение высоты наночастицы на поверхности носителя к её латеральному радиусу, λ_{Au4f}^{Au} — длина свободного пробега фотоэлектронов с кинетической энергией, соответствующей региону Au4f, в чистом золоте.

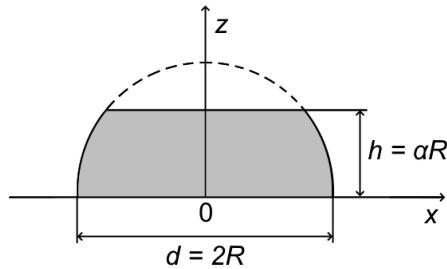


Рисунок 22 — Схематичное представление монометаллической наночастицы усечённой полусферической формы в разрезе

Как уже обсуждалось выше, в предположении сохранения формы наночастицы при нанесении второго металла (платины), образующаяся в результате биметаллическая Pt-Au наночастица со структурой ядро-оболочка может быть представлена в виде наночастицы золота усечённой полусферической формы, покрытой однородной оболочкой из атомов платины толщиной δ (рисунок 23). Общее число атомов платины и золота в такой наночастице можно рассчитать, используя атомные плотности этих элементов ($\rho_{Pt} = 66,2 \text{ нм}^{-3}$, $\rho_{Au} = 59,0 \text{ нм}^{-3}$), а также объёмы ядра и оболочки по отдельности. Так, отношение числа атомов платины к числу атомов золота $\gamma_{Pt/Au}$ в такой наночастице выражается следующей формулой:

$$\gamma_{Pt/Au} = \frac{\rho_{Pt}}{\rho_{Au}} \cdot \left\{ \frac{(h + \delta) \cdot [3(R + \delta)^2 - (h + \delta)^2]}{h(3R^2 - h^2)} - 1 \right\}, \quad (49)$$

где h — высота монометаллической наночастицы золота на поверхности носителя, R — её радиус, δ — толщина оболочки атомов платины.

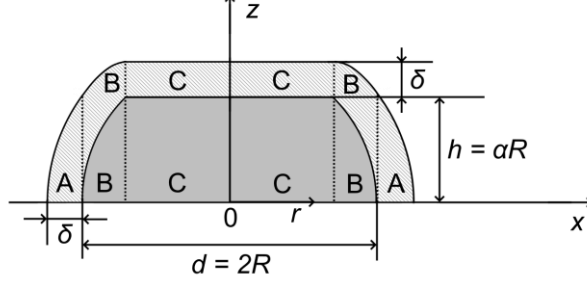


Рисунок 23 — Схематичное представление биметаллической наночастицы Pt-Au/ВОПГ со структурой ядро-оболочка, имеющей усечённую полусферическую форму

Чтобы найти выражение для расчёта интенсивности РФЭС-сигнала Au4f для биметаллической Pt-Au наночастицы со структурой ядро-оболочка, имеющей усечённую полусферическую форму, разобьём её на горизонтальные полые цилиндры — тонкие цилиндрические поверхности радиуса r малой толщины dr и высоты dz . Считая, что эмиссия фотоэлектронов происходит по нормали к основанию усечённой полусферы, ядро биметаллической наночастицы можно разделить на две зоны В и С из чисто геометрических соображений (рисунок 23). Интенсивность РФЭС-сигнала Au4f от фотоэлектронов, эмитируемых из полых цилиндров, локализованных в зоне В, $dI_{Au4f,B}^{(2)}$, определяется фактически тем же выражением, что и для биметаллических наночастиц полусферической формы, полученным ранее Смирновым и др. в работе [46]. Данное выражение учитывает отличие формы наночастиц от массивных образцов и экранирование сигнала оболочкой из атомов нанесённого вторым металлом:

$$dI_{Au4f,B}^{(2)}(R, \delta, r, z) = \left[\frac{I_{Au4f}^{масс}}{\lambda_{Au4f}^{Au}} \cdot \exp\left(-\frac{\sqrt{R^2 - r^2}}{\lambda_{Au4f}^{Au}}\right) \cdot 2\pi r dr dz \right] \cdot f(R, \delta, r), \quad (50)$$

где $f(R, \delta, r) = \exp\left(-\frac{\sqrt{(R+\delta)^2 - r^2} - \sqrt{R^2 - r^2}}{\lambda_{Au4f}^{Pt}}\right)$, λ_{Au4f}^{Pt} — длина свободного пробега фотоэлектронов с кинетической энергией, соответствующей региону Au4f, в чистой платине. Интегрируя выражение (50) по z в пределах $(0; h)$ и по r в пределах $(\sqrt{R^2 - h^2}; R)$, можно определить общую интенсивность сигнала Au4f, соответствующего фотоэлектронам, эмитируемым из атомов золота, находящихся в зоне В:

$$I_{Au4f,B}^{(2)}(R, h, \delta) = 2\pi I_{Au4f}^{\text{масс}} \int_{\sqrt{R^2-h^2}}^R r \cdot f(R, \delta, r) \left[1 - \exp\left(-\frac{\sqrt{R^2-r^2}}{\lambda_{Au4f}^{Au}}\right) \right] dr. \quad (51)$$

Для фотоэлектронов, эмитируемых из полых цилиндров, локализованных в зоне С (рисунок 23), интенсивность РФЭС-сигнала Au4f можно определить на основании аналогичных принципов, учитывая плоское строение верхнего основания усечённой полусферы:

$$dI_{Au4f,C}^{(2)}(R, h, \delta, r, z) = \left[\frac{I_{Au4f}^{\text{масс}}}{\lambda_{Au4f}^{Au}} \cdot \exp\left(-\frac{h-z}{\lambda_{Au4f}^{Au}}\right) \cdot 2\pi r dr dz \right] \cdot \exp\left(-\frac{\delta}{\lambda_{Au4f}^{Pt}}\right). \quad (52)$$

Интегрирование выражения (52) по z в пределах $(0; h)$ и по r в пределах $(0; \sqrt{R^2-h^2})$ даёт общую интенсивность РФЭС-сигнала Au4f, соответствующего фотоэлектронам из зоны С:

$$I_{Au4f,C}^{(2)}(R, h, \delta) = 2\pi I_{Au4f}^{\text{масс}} \cdot \frac{R^2-h^2}{2} \cdot \exp\left(-\frac{\delta}{\lambda_{Au4f}^{Pt}}\right) \cdot \left[1 - \exp\left(-\frac{h}{\lambda_{Au4f}^{Au}}\right) \right]. \quad (53)$$

Таким образом, интенсивность РФЭС-сигнала Au4f для одной биметаллической Pt-Au наночастицы со структурой ядро-оболочка, имеющей усечённую полусферическую форму, определяется следующим соотношением:

$$I_{Au4f}^{(2)}(R, h, \delta) = I_{Au4f,B}^{(2)}(R, h, \delta) + I_{Au4f,C}^{(2)}(R, h, \delta), \quad (54)$$

где $I_{Au4f,B}^{(2)}(R, h, \delta)$ и $I_{Au4f,C}^{(2)}(R, h, \delta)$ выражаются формулами (51) и (53), соответственно.

Используя уравнение (46) вместе с выражениями (47) и (54) для расчёта интенсивностей сигнала Au4f для отдельных моно- и биметаллических наночастиц, можно рассчитать теоретическую зависимость ослабления интенсивности сигнала Au4f в результате нанесения платины $I_{Au4f,общ}^{(2)}/I_{Au4f,общ}^{(1)}$ от толщины слоя платины δ . Графическое отображение данной функции представлено на рисунке 24 синим цветом. Сопоставление этой теоретической зависимости с экспериментальными значениями ослабления интенсивности РФЭС-сигнала Au4f в результате напыления платины для биметаллических образцов Pt_{низ}-Au и Pt_{выс}-Au (таблица 2, крайний правый столбец) позволяет оценить толщину оболочки δ в биметаллических наночастицах, входящих в их состав. Как следствие, такой подход позволяет оценить и средний размер этих биметаллических наночастиц $\langle d_{Pt-Au} \rangle$ в предположении одинаковой толщины оболочки у них вне зависимости от размера,^{§§} исключая при этом все монометаллические наночастицы Pt/ВОПГ, которые образуются при напылении платины (при определении среднего размера наночастиц по данным СТМ отсутствует возможность отдельного подсчёта моно- и биметаллических наночастиц). На рисунке 24 пересечения

^{§§} При увеличении диаметра каждой наночастицы на одну и ту же величину δ средний диаметр наночастиц также увеличится на величину δ , согласно формуле (42).

пунктирных линий с синей кривой обозначают определённые данным методом значения δ и $\langle d_{\text{Pt-Au}} \rangle$ для образцов $\text{Pt}_{\text{низ}}\text{-Au}$ и $\text{Pt}_{\text{выс}}\text{-Au}$. Толщина оболочки из атомов платины ожидаемо больше в образце с более высоким её поверхностным содержанием по данным РФЭС: δ для $\text{Pt}_{\text{выс}}\text{-Au}$ (0,19 нм) больше, чем для $\text{Pt}_{\text{низ}}\text{-Au}$ (0,10 нм). Стоит отметить, что абсолютные значения толщины оболочки меньше диаметра одного атома платины (0,28 нм), что эквивалентно субмонослойному покрытию поверхности наночастиц платиной. Фактически же данные значения можно рассматривать как отражение некой усреднённой толщины слоя платины, покрывающего частицы золота: сами биметаллические наночастицы при этом, по-видимому, состоят из островков платины на поверхности золота, то есть атомы платины занимают не все доступные им в теории позиции. Такое строение Pt-Au наночастиц, к слову, хорошо соотносится с разницей в положении фотоэлектронной линии $\text{Pt}4f_{7/2}$ в образцах Pt/ВОПГ и Pt-Au/ВОПГ (рисунок 21, б): субмонослойное покрытие поверхности золота платиной в виде островков подразумевает наличие гетерометаллических связей Pt-Au в поверхностном слое, а значит принципиально иное химическое окружение платины на поверхности наночастиц, нежели в монометаллическом образце.

Важно отметить, что однородность нанесения второго металла (платины) на монометаллические образцы методом термического вакуумного напыления затруднительно обеспечить при проведении экспериментов, ввиду чего предположение $\delta = \text{const}(d_k)$ может нарушаться, то есть на практике толщина оболочки нанесённой платины в разных наночастицах может оказаться разной. Тем не менее, предложенный выше подход позволяет оценить среднюю толщину этой оболочки в биметаллических наночастицах, отделив их от монометаллических. Зная толщину такой оболочки в отдельной Pt-Au биметаллической наночастице, а также размер этой наночастицы, из чисто геометрических соображений с помощью выражения (49) можно рассчитать атомное отношение платины к золоту $\gamma_{\text{Pt/Au}}$ в ней. Рассчитывая такие отношения для наночастиц разных размеров с одной и той же толщиной слоя платины и используя относительные частоты распределения частиц по размерам для монометаллического образца Au/ВОПГ (рисунок 19, а) в качестве долей наночастиц с тем или иным размером, можно определить атомное отношение платины к золоту, характеризующее все биметаллические наночастицы в биметаллическом образце Pt-Au/ВОПГ. На рисунке 24 красным цветом показана зависимость такого атомного отношения от толщины оболочки из атомов платины. Для величин δ , соответствующих биметаллическим образцам $\text{Pt}_{\text{низ}}\text{-Au}$ и $\text{Pt}_{\text{выс}}\text{-Au}$ (0,10 и 0,19 нм, соответственно), данные атомные отношения Pt/Au составляют 0,33 и 0,72, соответственно.

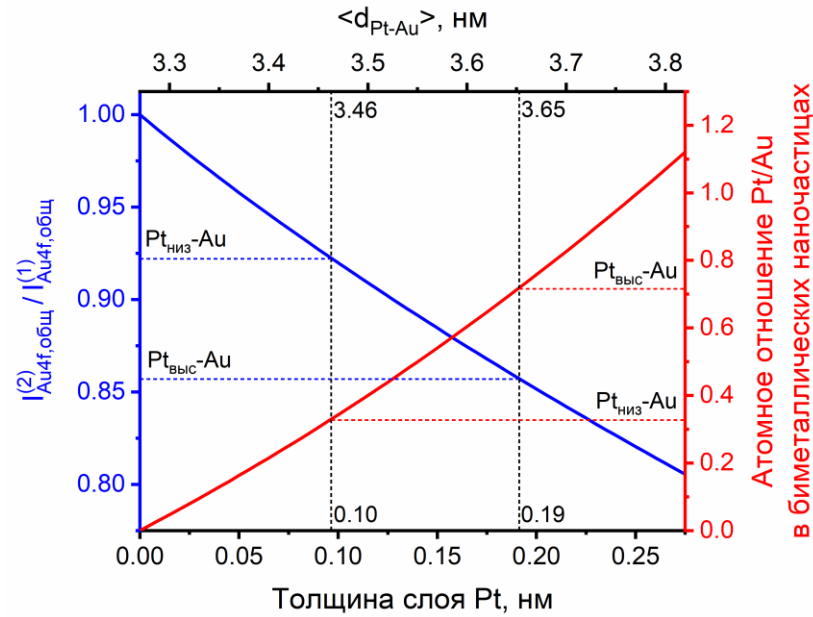


Рисунок 24 — Теоретически рассчитанные зависимости ослабления интенсивности РФЭС-сигнала Au4f (выражено в виде отношения интенсивностей $I_{Au4f,общ}^{(2)} / I_{Au4f,общ}^{(1)}$ в соответствии с уравнением (46), синяя кривая) и атомного отношения Pt/Au в биметаллических Pt-Au наночастицах со структурой ядро-оболочка (красная кривая) от толщины этой оболочки δ . Верхняя и нижняя горизонтальные оси связаны линейным образом: $\langle d_{Pt-Au} \rangle = \langle d_{Au} \rangle + 2\delta$, где $\langle d_{Au} \rangle$ — средний размер монометаллических наночастиц в образце Au/ВОПГ (3,27 нм, рисунок 19, а)

Помимо моделирования РФЭС-сигнала от атомов, образующих ядро в биметаллических наночастицах со структурой ядро-оболочка, можно рассчитывать и интенсивность РФЭС-сигнала, соответствующего атомам, которые образуют оболочку, также учитывая геометрические особенности наночастиц и их распределение по размерам. Для расчёта интенсивности РФЭС-сигнала Pt4f для одной биметаллической Pt-Au наночастицы со структурой ядро-оболочка, имеющей усечённую полусферическую форму, разделим оболочку из атомов платины на три зоны А, В и С (см. рисунок 23 выше). Считая, что фотоэлектроны эмитируются по нормали к основанию усечённой полусферы, зона А фактически представляет собой часть монометаллической наночастицы Pt/ВОПГ полусферической формы. Вывод выражения для расчёта интенсивности РФЭС-сигнала, соответствующего такому случаю, уже был ранее проведён Смирновым и др. в работах [46,175]. В соответствии с этим, общая интенсивность РФЭС-сигнала от фотоэлектронов, эмитируемых из зоны А, $I_{Pt4f,A}^{(2)}$, определяется следующим соотношением:

$$I_{Pt4f,A}^{(2)}(R, \delta) = 2\pi I_{Pt4f}^{масс} \cdot \left[\frac{2R\delta + \delta^2}{2} - (\lambda_{Pt4f}^{Pt})^2 + \lambda_{Pt4f}^{Pt} (\sqrt{2R\delta + \delta^2} + \lambda_{Pt4f}^{Pt}) \cdot \exp\left(-\frac{\sqrt{2R\delta + \delta^2}}{\lambda_{Pt4f}^{Pt}}\right) \right], \quad (55)$$

где $I_{Pt4f}^{\text{масс}}$ — интенсивность РФЭС-сигнала Pt4f для массивного образца платины, нормированная на единицу площади поверхности, λ_{Pt4f}^{Pt} — длина свободного пробега фотоэлектронов с кинетической энергией, соответствующей региону Pt4f, в чистой платине. Зона В эквивалентна части биметаллической наночастицы со структурой ядро-оболочка, имеющей полусферическую форму (без усечения). Выражение для расчёта интенсивности РФЭС-сигнала от фотоэлектронов, эмитируемых из оболочки таких наночастиц, было ранее получено в работе [46]. Адаптируя это выражение к новым пределам интегрирования по r от $\sqrt{R^2 - h^2}$ до R , можно выразить общую интенсивность РФЭС-сигнала от фотоэлектронов, эмитируемых из зоны В, $I_{Pt4f,B}^{(2)}$, следующим образом:

$$I_{Pt4f,B}^{(2)}(R, h, \delta) = 2\pi I_{Pt4f}^{\text{масс}} \cdot \left[\frac{h^2}{2} - \int_{\sqrt{R^2 - h^2}}^R r \cdot \exp\left(-\frac{\sqrt{(R + \delta)^2 - r^2}}{\lambda_{Pt4f}^{Pt}}\right) \cdot \exp\left(\frac{\sqrt{R^2 - r^2}}{\lambda_{Pt4f}^{Pt}}\right) dr \right]. \quad (56)$$

Для определения интенсивности РФЭС-сигнала Pt4f от фотоэлектронов, эмитируемых из зоны С, $I_{Pt4f,C}^{(2)}$, разобьём её на тонкие цилиндрические поверхности радиуса r малой толщины dr и высоты dz , как это уже было сделано ранее при расчёте интенсивности сигнала Au4f. Выражение для интенсивности можно получить простым рассмотрением её экспоненциальной зависимости от глубины анализа с учётом плоской геометрии верхнего основания усечённой полусферы:

$$dI_{Pt4f,C}^{(2)}(R, h, \delta, r, z) = \frac{I_{Pt4f}^{\text{масс}}}{\lambda_{Pt4f}^{Pt}} \cdot 2\pi r dr dz \cdot \exp\left(-\frac{h - z}{\lambda_{Pt4f}^{Pt}}\right). \quad (57)$$

Интегрирование уравнения (57) по z в пределах $(h; h + \delta)$ и по r в пределах $(0; \sqrt{R^2 - h^2})$ даёт общую интенсивность РФЭС-сигнала Pt4f от фотоэлектронов, эмитируемых из зоны С:

$$I_{Pt4f,C}^{(2)}(R, h, \delta) = 2\pi I_{Pt4f}^{\text{масс}} \cdot \frac{R^2 - h^2}{2} \cdot \left[\exp\left(\frac{\delta}{\lambda_{Pt4f}^{Pt}}\right) - 1 \right]. \quad (58)$$

Таким образом, интенсивность РФЭС-сигнала Pt4f для одной биметаллической Pt-Au наночастицы со структурой ядро-оболочка, имеющей усечённую полусферическую форму, определяется следующим уравнением:

$$I_{Pt4f}^{(2)}(R, h, \delta) = I_{Pt4f,A}^{(2)}(R, h, \delta) + I_{Pt4f,B}^{(2)}(R, h, \delta) + I_{Pt4f,C}^{(2)}(R, h, \delta), \quad (59)$$

где $I_{Pt4f,A}^{(2)}$, $I_{Pt4f,B}^{(2)}$ и $I_{Pt4f,C}^{(2)}$ выражаются формулами (55), (56) и (58), соответственно.

Используя выражения (54) и (59) для моделирования интенсивностей РФЭС-сигналов Au4f и Pt4f для отдельных биметаллических Pt-Au наночастиц со структурой ядро-оболочка и зная распределение этих наночастиц по размерам в образце Pt-Au/ВОПГ (как и прежде,

соответствует сдвинутому вверх на величину 2δ экспериментальному распределению частиц по диаметрам для монометаллического образца Au/ВОПГ), можно рассчитать теоретическое значение атомного отношения платины к золоту в этом образце. Так, отношение общих интенсивностей сигналов Pt4f и Au4f для биметаллического образца Pt-Au/ВОПГ определяется согласно следующему уравнению:

$$\frac{I_{\text{Pt4f,общ}}^{(2)}(\delta)}{I_{\text{Au4f,общ}}^{(2)}(\delta)} = \frac{\sum_k \mathcal{P}^{(2)}(d_k) I_{\text{Pt4f}}^{(2)}(d_k, \delta)}{\sum_i \mathcal{P}^{(2)}(d_i) I_{\text{Au4f}}^{(2)}(d_i, \delta)}, \quad (60)$$

где величины $\mathcal{P}^{(2)}(d_i)$ соответствуют экспериментальному распределению диаметров частиц для образца Au/ВОПГ, сдвинутому вверх на величину 2δ . Нормируя данные интенсивности на соотношение сечений фотоионизации для соответствующих элементов, можно определить теоретические значения атомных отношений Pt/Au в поверхностных слоях биметаллических наночастиц, входящих в состав приготовленных образцов Pt-Au/ВОПГ: для Pt_{низ}-Au и Pt_{выс}-Au они составляют 0,30 и 0,67, соответственно. Стоит отметить, что полученные значения характеризуют только биметаллические наночастицы с учётом их распределения по размерам в приготовленных образцах, в то время как атомные отношения Pt/Au, определённые исходя из экспериментальных данных РФЭС, включают также атомы в монометаллических наночастицах платины, образовавшихся в результате её напыления, из-за чего имеют заметно бóльшие значения (0,62 и 1,8 для Pt_{низ}-Au и Pt_{выс}-Au, соответственно, см. таблицу 2).

Подводя итог вышесказанному, стоит подчеркнуть, что предложенная выше методология исследования строения биметаллических наночастиц, нанесённых на плоский носитель, по совокупности данных РФЭ-спектроскопии и микроскопии (в нашем случае СТМ), может иметь широкие аспекты применения. Основываясь на теоретическом моделировании интенсивностей РФЭС-сигналов с учётом распределения частиц по размерам и сопоставлении полученных результатов с экспериментальными данными, она позволяет отдельно учитывать моно- и биметаллические нанесённые наночастицы, определять толщину оболочки в биметаллических наночастицах со структурой ядро-оболочка, а также судить об атомных отношениях металлов в поверхностных слоях таких наночастиц. Методология применима к биметаллическим образцам, состоящим из наночастиц, приготовленных путём последовательного нанесения металлов на некоторый плоский носитель, и состоит из следующих этапов.

1. Построение теоретической модели экранирования РФЭС-сигнала. Для этого необходимо иметь экспериментальные данные (микроскопия) по распределению частиц по размерам в монометаллическом предшественнике биметаллического образца, а также по форме

монометаллических частиц. Тогда можно рассчитать теоретическую зависимость ослабления интенсивности РФЭС-сигнала, соответствующего первому нанесённому металлу, от толщины оболочки из атомов нанесённого вторым металла согласно следующей формуле:

$$\frac{I_{1,\text{общ}}^{(2)}(\delta)}{I_{1,\text{общ}}^{(1)}} = \frac{\sum_i \mathcal{P}^{(2)}(d_i) F_1^{(2)}(d_i, h_i, \delta)}{\sum_k \mathcal{P}^{(1)}(d_k) F_1^{(1)}(d_k, h_k)}, \quad (61)$$

где $I_{1,\text{общ}}^{(2)}$ и $I_{1,\text{общ}}^{(1)}(\delta)$ — теоретические значения интенсивностей РФЭС-сигналов, соответствующих первому нанесённому металлу, в биметаллическом образце и его монометаллическом предшественнике, соответственно; $\mathcal{P}^{(1)}(d_k)$ и $\mathcal{P}^{(2)}(d_i)$ — относительные частоты экспериментального распределения частиц по размерам в монометаллическом и биметаллическом образцах, соответственно; $F_1^{(1)}(d_k, h_k)$ и $F_1^{(2)}(d_i, h_i, \delta)$ — функции формы, описывающие отличие геометрического строения слоя из атомов первого металла в отдельно взятых моно- и биметаллической наночастицах от соответствующих массивных систем; d_i — диаметр наночастицы, h_i — высота наночастицы на поверхности носителя, δ — толщина оболочки из атомов второго нанесённого металла. При этом следует учитывать, что относительные частоты $\mathcal{P}^{(2)}(d_i)$ должны соответствовать исключительно биметаллическим наночастицам в биметаллическом образце. В этом отношении важным приближением является инвариантность толщины слоя второго нанесённого металла относительно размера частиц, то есть $\delta = \text{const}(d_k)$: в таком случае для биметаллического образца можно использовать экспериментальное распределение монометаллических частиц по размерам, сдвинув его вверх на пропорциональную толщине оболочки величину. Функции формы наночастиц зависят от их строения и могут быть получены посредством интегрирования выражений вида $dI_1^{(1)}(d_i, h_i) = I_1^{\text{масс}} dF_1^{(1)}(d_i, h_i)$ и $I_1^{(2)}(d_i, h_i, \delta) = I_1^{\text{масс}} dF_1^{(2)}(d_i, h_i, \delta)$, где $I_1^{\text{масс}}$ — интенсивность РФЭС-сигнала, соответствующего первому нанесённому металлу в массивном образце, нормированная на единицу площади поверхности.

2. Сопоставление построенной теоретической зависимости с экспериментальными данными для оценки толщины оболочки в биметаллических наночастицах. Для этого необходимо иметь экспериментальные данные по ослаблению интенсивности РФЭС-сигнала, соответствующего первому нанесённому металлу, в результате нанесения второго металла. Критически важно проводить измерения интенсивностей РФЭС-сигналов для биметаллического образца и его монометаллического предшественника в одной и той же геометрии съёмки, последовательно, то есть без промежуточного выноса его на атмосферу, ввиду высокой чувствительности абсолютных значений интенсивности к соответствующим факторам. Сопоставление экспериментального значения ослабления интенсивности с графиком

соответствующей теоретической зависимости, построенной в рамках п. 1, позволяет оценить среднюю толщину оболочки в биметаллических наночастицах, рассматривая их в виде структур типа ядро-оболочка. Ввиду принятого приближения об инвариантности толщины слоя второго нанесённого металла относительно размера частиц, полученное значение отражает толщину оболочки, усреднённую по всем частицам, без учёта возможных неоднородностей, образовавшихся при нанесении второго металла. В случае субмонослойного покрытия (средняя толщина оболочки менее диаметра одного атома) получаемое таким способом значение указывает на эффективную толщину однородной оболочки субатомного размера, эквивалентную по ослаблению интенсивности РФЭС-сигнала неоднородной оболочке в реальном образце. Стоит также отметить, что, пользуясь простыми геометрическими соображениями, аналогичными выражению (49), из рассчитанной толщины оболочки можно определить атомное отношение металлов в исследуемом биметаллическом образце, характеризующее исключительно биметаллические наночастицы.

3. Оценка поверхностного атомного отношения металлов в биметаллических наночастицах. Знание морфологии (форма, размер) наночастиц в биметаллическом образце (микроскопия) и толщины оболочки из атомов второго металла (пп. 1 – 2) позволяет рассчитать теоретические значения интенсивностей РФЭС-сигналов, соответствующих первому и второму металлам ($I_{1,общ}^{(2)}$ и $I_{2,общ}^{(2)}$, соответственно), а значит и определить их атомное отношение на поверхности биметаллических наночастиц с помощью следующего выражения:

$$\frac{I_{2,общ}^{(2)}(\delta)}{I_{1,общ}^{(2)}} = \frac{I_2^{масс} \sum_i \mathcal{P}^{(2)}(d_i) F_2^{(2)}(d_i, h_i, \delta)}{I_1^{масс} \sum_k \mathcal{P}^{(2)}(d_k) F_1^{(2)}(d_k, h_k)}, \quad (62)$$

где $I_1^{масс}$ и $I_2^{масс}$ — интенсивности РФЭС-сигналов, соответствующих первому и второму металлу в монометаллических массивных образцах, нормированные на единицу площади поверхности, $\mathcal{P}^{(2)}(d_i)$ — относительные частоты экспериментального распределения частиц по размерам в биметаллическом образце, $F_1^{(2)}(d_k, h_k)$ и $F_2^{(2)}(d_i, h_i, \delta)$ — функции формы, описывающие отличие геометрического строения слоёв из атомов первого и второго металла, соответственно, в отдельно взятой биметаллической наночастице от соответствующих массивных систем. Как и в п. 1, предполагая инвариантность толщины слоя второго металла относительно размера частиц, относительные частоты $\mathcal{P}^{(2)}(d_i)$ можно получить из сдвинутого вверх экспериментального распределения монометаллических частиц по размерам. Функция формы $F_2^{(2)}(d_i, h_i, \delta)$, зависящая от геометрического строения слоя из атомов второго металла, может быть рассчитана путём интегрирования выражения вида $I_2^{(2)}(d_i, h_i, \delta) = I_2^{масс} dF_2^{(2)}(d_i, h_i, \delta)$. Полученное при таком расчёте значение поверхностного

атомного отношения металлов характеризует исключительно биметаллические наночастицы, ввиду чего может существенно отличаться от экспериментального значения.

Необходимо, однако, иметь в виду, что расчёты интенсивностей РФЭС-сигналов, проводимые в рамках данной методологии, включают использование данных микроскопии, в частности СТМ. Размеры наночастиц, определённые с помощью метода СТМ могут оказаться завышенными из-за эффекта свёртки с иглой, связанного с конечным размером сканирующего зонда [186,187]. Использование относительных величин для сравнения разных образцов между собой во многом нивелирует влияние данного фактора, однако не исключает его полностью ввиду отсутствия пропорциональной связи между размером наночастиц и рассчитываемыми величинами.

Отдельно стоит отметить возможность использования вышеприведённых выражений для оценки применимости и эффективности метода РФЭС при изучении нанесённых наночастиц. Так, пользуясь соотношениями для расчёта интенсивностей РФЭС-сигналов, соответствующих атомам в биметаллических наночастицах типа ядро-оболочка, можно отдельно оценить вклады атомов самого верхнего (topmost) и всех последующих (внутренних) атомных слоёв в общую интенсивность сигнала. Как уже сообщалось в разделе 1.2.2, интенсивность РФЭС-сигнала характеризуется экспоненциальной зависимостью от глубины выхода фотоэлектрона, а в случае массивных систем ~65% интенсивности формируется электронами поверхностного слоя толщиной λ , ~85% — толщиной 2λ , ~95% — толщиной 3λ , где λ — длина свободного пробега (рисунок 13, б), то есть самый верхний атомный слой, очевидно, даёт наибольший вклад в результирующую интенсивность. В случае наночастиц эта особенность проявляется в значительно большей степени, нежели для массивных систем, из-за большей доли атомов, находящихся на поверхности. На рисунке 25, а приведены зависимости долей атомов, составляющих самый верхний (topmost) атомный слой (зелёным) и находящихся во всех последующих (внутренних) атомных слоях (синим), от размера монометаллической наночастицы платины полусферической формы, рассчитанные на основании подходов, описанных в работе [49]. Видно, что при размерах до 2,5 нм более 40% атомов находится на поверхности наночастиц, причём данный результат, очевидно, может быть приближённо экстраполирован и на биметаллические наночастицы подобных размеров. Рассматривая монометаллическую наночастицу платины полусферической формы в виде структуры типа ядро-оболочка, в которой оболочка образована самым верхним (topmost) слоем, на основании уравнений (54) и (59) можно оценить отдельные вклады атомов, образующих оболочку и ядро, в общую интенсивность РФЭС-сигнала Pt4f, полагая, что толщина оболочки равна диаметру одного атома платины (0,28 нм). Определённое таким образом отношение интенсивностей сигналов от поверхностного и внутренних атомных слоёв было пересчитано в доли

соответствующих интенсивностей и представлено на рисунке 25, б. При диаметрах наночастиц до 3 нм вклад атомов самого верхнего слоя в общую интенсивность РФЭС-сигнала составляет более 70%, что говорит о высокой поверхностной чувствительности метода РФЭС в исследовании наночастиц подобных размеров на плоских носителях. Переход от моно- к биметаллическим наночастицам таких же размеров не меняет ситуацию принципиально, ввиду чего все исследуемые в данной работе изменения атомных отношений элементов в биметаллических наночастицах аналогичных размеров корректно отражают процессы перераспределения элементов между их поверхностным и внутренними атомными слоями.

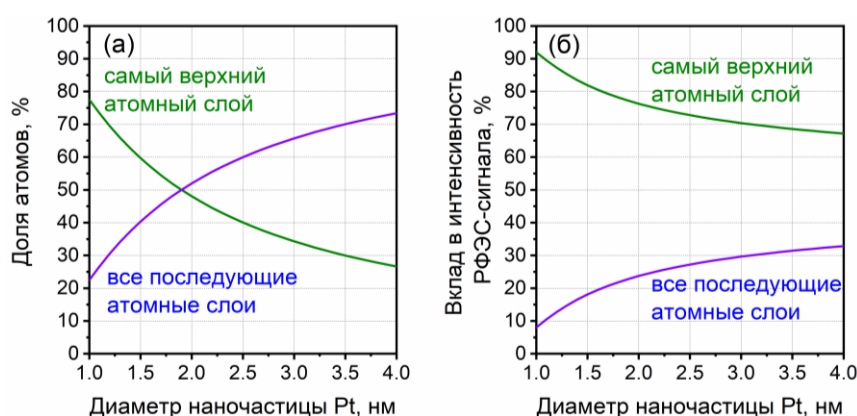


Рисунок 25 — (а) Зависимость долей атомов, составляющих самый верхний (topmost) атомный слой (зелёным) и находящихся во всех последующих (внутренних) атомных слоях (синим), от размера монометаллической наночастицы платины полусферической формы. (б) Вклад атомов, составляющих самый верхний (topmost) атомный слой (зелёным) и находящихся во всех последующих (внутренних) атомных слоях (синим), в общую интенсивность РФЭС-сигнала Pt4f

3.3 Исследование эволюции строения биметаллических образцов Pt-Au/ВОПГ в условиях термической обработки методами РФЭС и СТМ

Эволюция строения приготовленных биметаллических образцов Pt-Au/ВОПГ была далее исследована в условиях их последовательной термической обработки до 580 °С в сверхвысоком вакууме. Поскольку термическое вакуумное напыление платины на поверхность матрицы Au/ВОПГ, очевидно, осуществлялось в неравновесных условиях, едва ли можно было ожидать, что строение приготовленных биметаллических наночастиц в образцах Pt-Au/ВОПГ соответствовало термодинамически предпочтительной локализации атомов платины и золота. За счёт увеличения подвижности атомов при нагревании последующая термическая обработка образцов могла способствовать перераспределению металлов в наночастицах, тем самым

приводя к образованию более выгодной структуры с точки зрения термодинамики. К слову, отрицательные значения теплот образования Pt-Au наночастиц малого размера (< 6 нм) со структурой сплава [71] явно благоприятствовали перераспределению элементов в ходе термической обработки, а более высокая поверхностная энергия платины по сравнению с золотом [70] способствовала её диффузии из поверхностных слоёв внутрь наночастиц. Кроме того, согласно ранее проведённым DFT-расчётам с применением топологического подхода [74], равновесные конфигурации атомов в наночастицах состава $\text{Pt}_{732}\text{Au}_{731}$ представляли собой структуры типа ядро-оболочка с расположением атомов золота исключительно в поверхностных слоях при 27 °C, 327 °C и 727 °C, в то время как приготовленные в рамках настоящей работы биметаллические Pt-Au наночастицы, напротив, характеризовались преимущественной локализацией золота во внутренних слоях ввиду выбранного порядка нанесения металлов, что также указывало на возможность перераспределения элементов при нагревании.

Изменения атомных отношений элементов в биметаллических образцах Pt-Au/ВОПГ исследовали с помощью метода РФЭС в режиме *ex situ*, т.е. после каждой стадии термической обработки, включавшей выдерживание образца в течение 1 часа при определённой температуре в диапазоне 300 °C – 580 °C (рисунок 26). Из рисунка 26, а отчётливо видно, что атомное отношение Pt/Au заметно снижается после первой стадии обработки при 350 °C и остаётся практически неизменным при последующем нагревании образцов до 500 °C. Термическая обработка при более высоких температурах (540 °C и 580 °C) вызывает дальнейшее снижение отношения числа атомов платины к золоту в образцах более чем на 20% от исходных значений. Изменения поверхностного содержания платины и золота по отдельности представлены на рисунке 26, б: атомные отношения Pt/C и Au/C одновременно уменьшаются в ходе термической обработки образца $\text{Pt}_{\text{выс}}\text{-Au}$ в диапазоне температур 350 – 500 °C, однако сохраняют свои значения практически неизменными при обработке образца $\text{Pt}_{\text{низ}}\text{-Au}$ в тех же условиях.

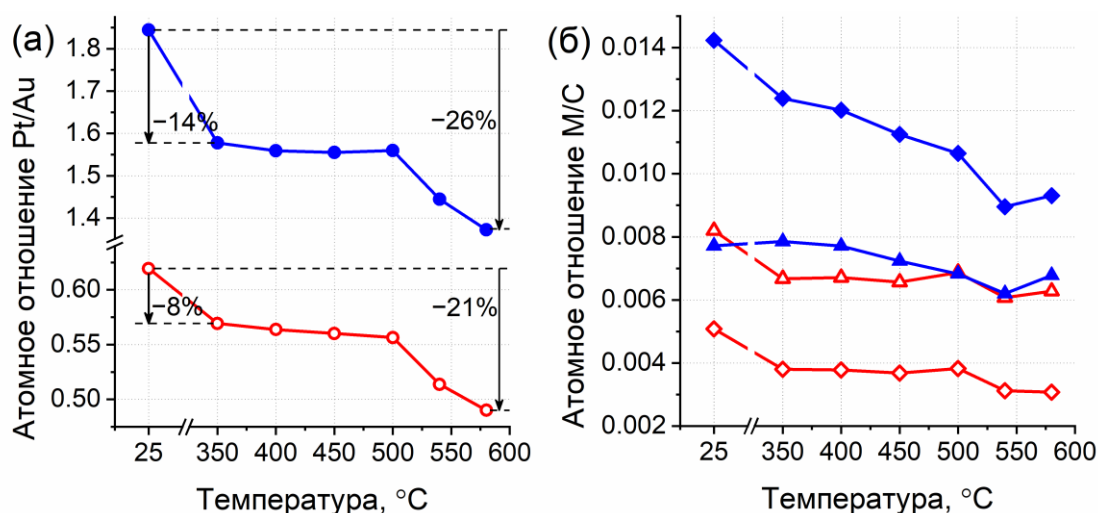


Рисунок 26 — Изменения атомных отношений Pt/Au и M/C ($M = \text{Pt}, \text{Au}$), рассчитанных по данным РФЭС для образцов Pt_{низ}-Au (красные открытые символы) и Pt_{выс}-Au (синие закрытые символы), в зависимости от температуры обработки: (а) Pt/Au; (б) Pt/C (ромбы) и Au/ (треугольники)

Поскольку приготовленные образцы Pt-Au/ВОПГ содержали как би-, так и монометаллические наночастицы, все изменения атомных отношений Pt/Au в ходе термической обработки могли быть вызваны как перераспределением элементов в биметаллических Pt-Au наночастицах, так и частичным спеканием монометаллических частиц платины, образовавшихся при её напылении, и (или) их коалесценцией с более крупными частицами. Процессы спекания и коалесценции уменьшают общее количество частиц, содержащих платину, что автоматически снижает её поверхностную концентрацию и, соответственно, интенсивность РФЭС-сигнала Pt4f. Трансформация структуры типа ядро-оболочка в сплав, сопряжённая с миграцией атомов платины внутрь наночастиц, очевидно, тоже приводит к уменьшению интенсивности сигнала Pt4f в РФЭС-спектрах, однако должна находить отражение и в форме этих спектров и (или) положении фотоэлектронных пиков в них из-за изменения количества связей Pt–Au. На рисунке 27 показаны РФЭС-спектры Pt4f, измеренные для образцов Pt_{низ}-Au и Pt_{выс}-Au после их обработок при некоторых температурах (350 °C, 500 °C и 580 °C), с разложением на индивидуальные компоненты. Данные РФЭС по химическому состоянию платины в этих образцах после каждой стадии их термической обработки, включая другие температуры (400 °C, 450 °C и 540 °C), представлены на рисунке 28 в виде долей разных состояний платины. Для разложения спектров Pt4f на индивидуальные компоненты были использованы асимметричные функции, соответствующие дублетам Pt4f_{7/2} и Pt4f_{5/2} согласно уравнению (32), со спин-орбитальным расщеплением 3,33 эВ и соотношением площадей дублетов 4:3. Выраженная асимметрия фотоэлектронных пиков Pt4f связана с действием сразу

нескольких факторов, имеющих разную природу [144,183,203]. Как уже обсуждалось ранее в разделе 1.2.2, одной из основных причин появления асимметрии является множественное возбуждение электронов вблизи уровня Ферми на близлежащие незанятые уровни с малыми энергиями возбуждения при выходе фотоэлектрона из металлического образца [144]. Из-за близости d-зоны платины к уровню Ферми влияние данного фактора велико, что приводит к увеличению асимметрии фотоэлектронного пика. Другой фактор, влияющий на асимметрию, специфичен для наночастиц на поверхности высокоориентированного пиролитического графита, модифицированной посредством бомбардировки ионами аргона, и связан с присутствием нанокластеров платины малого размера, локализованных в дефектах носителя: сигналы от таких частиц наблюдаются при заметно более высоких энергиях связи в фотоэлектронном спектре. Так, по данным РФЭС-исследования наночастиц платины, нанесённых на TiO_2 , энергия связи $\text{Pt}4f_{7/2}$ составила 72,9 эВ для изолированного атома платины и 72,3 эВ для кластера из десяти атомов [204], в то время как для массивного образца чистой платины её значение равно 71,2 эВ [142]. Кроме того, в работах [183,203,205] было предложено рассматривать РФЭС-сигналы от атомов платины, расположенных в самом верхнем слое и во всех следующих за ним атомных слоях, в виде двух отдельных спектральных компонент с разными энергиями связи ($\sim 71,4$ эВ и $\sim 72,5$ эВ, соответственно), ввиду разного по своей сути химического окружения этих атомов. По причине невозможности однозначного разделения вкладов, которые вносят разные факторы в положение и форму фотоэлектронного пика $\text{Pt}4f_{7/2}$, в настоящей работе они были учтены в степени его асимметрии. Также стоит отметить, что для описания всех фотоэлектронных пиков, соответствующих атомам платины в биметаллических образцах Pt-Au/ВОПГ, были использованы одинаковые параметры асимметрии, поскольку ранее было показано, что влияние множественного возбуждения электронов вблизи уровня Ферми при выходе фотоэлектрона из образца проявляется одинаковым образом для Pt-Au сплавов и чистой металлической платины из-за близости d-состояний платины и золота по энергии [206].

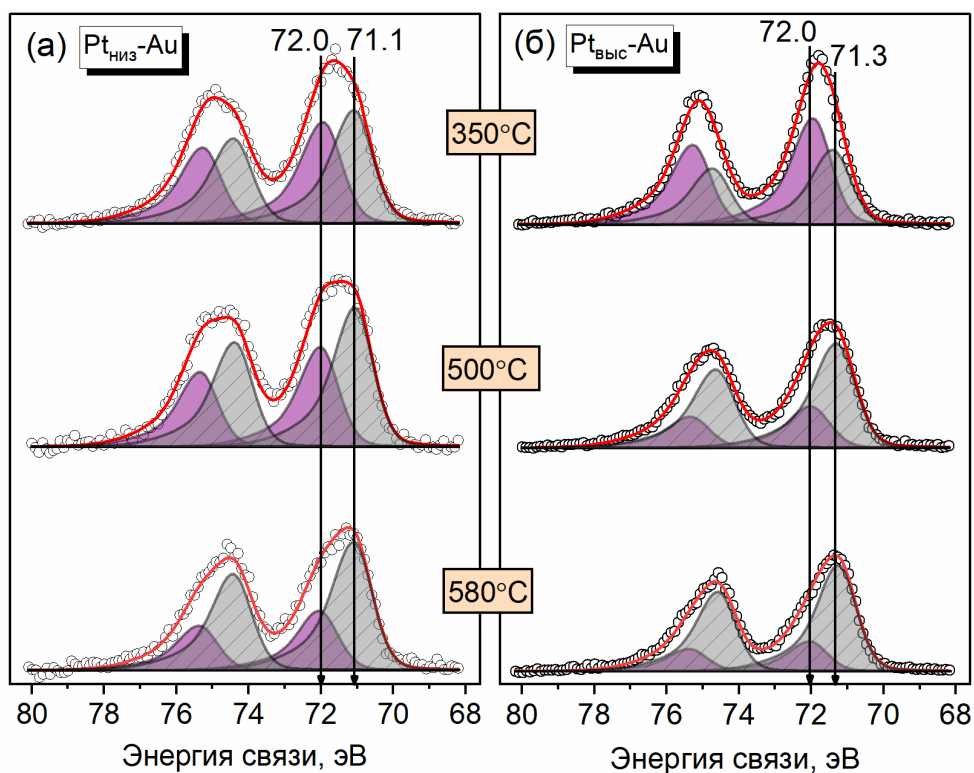


Рисунок 27 — Рентгеновские фотоэлектронные спектры Pt4f, измеренные для образцов Pt_{низ}-Au (а) и Pt_{выс}-Au (б) после их обработок при различных температурах. Для наглядности серии спектров на рисунках (а) и (б) масштабированы независимо. Во всех спектрах значения интенсивностей нормированы на соответствующие интенсивности сигнала C1s

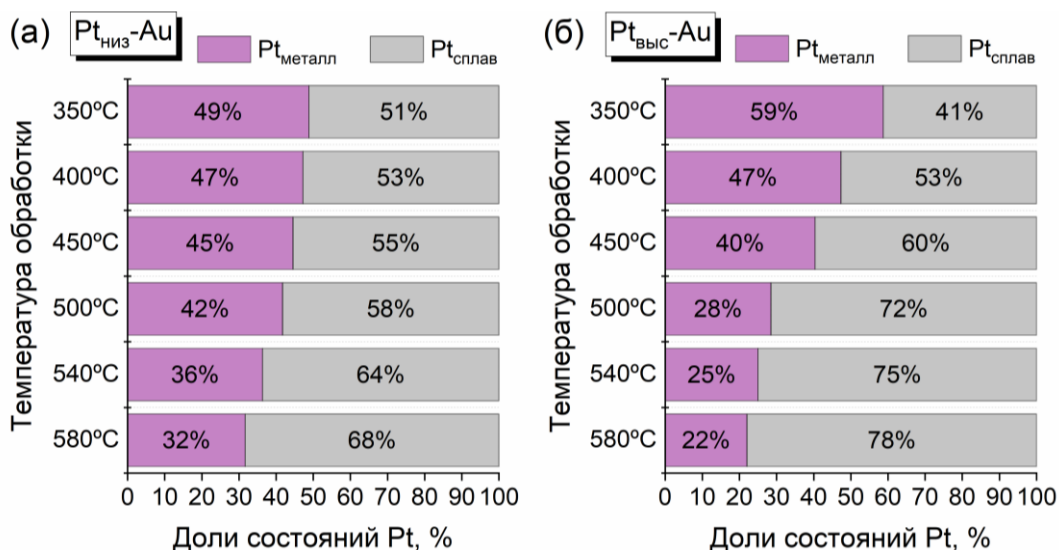


Рисунок 28 — Доли различных состояний платины, рассчитанные для образцов Pt_{низ}-Au (а) и Pt_{выс}-Au (б) из соответствующих спектров Pt4f, измеренных после обработок этих образцов при разных температурах

Как показано на рисунке 27, рентгеновские фотоэлектронные спектры Pt4f для обоих биметаллических образцов Pt-Au/ВОПГ были разложены на две отдельные компоненты. Фотоэлектронный пик с энергией связи Pt4f_{7/2} 72,0 эВ можно отнести к платине в металлическом состоянии: такое же значение энергии связи было характерно для платины в монометаллическом образце сравнения Pt/ВОПГ (рисунок 21, б) и в монометаллических наночастицах аналогичного размера, нанесённых на углеродные носители (ВОПГ, сибунит) [177,207,208], как уже было упомянуто выше. Второе состояние платины, характеризующееся фотоэлектронным пиком с меньшей энергией связи Pt4f_{7/2} (71,1 эВ для Pt_{низ}-Au и 71,3 эВ для Pt_{выс}-Au), по-видимому, связано с атомами платины, имеющими в своём ближайшем химическом окружении атомы золота. В самом деле, аналогичный отрицательный сдвиг пика Pt4f ранее наблюдался в РФЭС-исследованиях Pt-Au биметаллических наночастиц и плёнок [198–200] и был теоретически обоснован перераспределением заряда в биметаллической системе Pt-Au с помощью модели компенсации заряда [197]. В частности, было показано, что уменьшение энергии связи Pt4f происходит в результате переноса электронной плотности на свободные d-орбитали с одновременным её уменьшением в зоне проводимости [197]. Величина сдвига энергии связи для образцов Pt-Au/ВОПГ зависела от содержания платины: в образце с более низкой поверхностной концентрацией платины по данным РФЭС положение пика Pt4f_{7/2} сдвигалось сильнее. Уже после первой стадии термической обработки (350 °C) в обоих образцах доля сплавного состояния было довольно заметной (~ 51% для Pt_{низ}-Au и ~ 41% для Pt_{выс}-Au), и последующие стадии обработки при более высоких температурах только увеличивали соотношение между долями металлического и сплавного состояний в пользу последнего (рисунок 28). Из рисунка 28 также отчётливо видно, что изменение долей состояний платины при термической обработке происходит более выраженным образом для образца Pt_{выс}-Au, в результате чего по итогам термической обработки этого образца до 580 °C платина становится более обогащённой сплавным состоянием, нежели в его аналоге Pt_{низ}-Au, если говорить в терминах долей состояний, определённых по данным РФЭС.

Как уже говорилось выше, перераспределение долей металлического и сплавного состояния платины для образцов Pt-Au/ВОПГ может свидетельствовать не только о процессе смешения компонентов, но и о спекании монометаллических наночастиц платины малого размера, которое потенциально может протекать в течение всей процедуры термической обработки. Тем не менее, увеличение числа связей Pt-Au, вызванное процессом сплавления, должно находить отражение и в РФЭС-спектрах Au4f. На рисунке 29 приведены изменения в положении фотоэлектронного пика Au4f_{7/2} в процессе термической обработки образцов Pt-Au/ВОПГ. Для образца Pt_{низ}-Au величина энергии связи Au4f_{7/2} (показана оранжевым цветом) изменяется в пределах погрешности ($\pm 0,05$ эВ), в то время как для образца Pt_{выс}-Au она

уменьшается с температурой обработки, демонстрируя обратную корреляцию с растущей долей платины в сплавленном состоянии, рассчитанной по данным РФЭ-спектров Pt4f (показана серым цветом). Как было показано в ранее проведенном РФЭС-исследовании биметаллической системы Pt-Au [197], сдвиг энергии связи Au4f является отрицательным для Pt-Au сплавов по причине увеличения электронной плотности в зоне проводимости атомов золота, по совокупности преобладающей над её уменьшением в d-зоне, поэтому наблюдаемое для исследуемых образцов изменение энергии связи Au4f_{7/2} должно быть связано со сплавлением платины и золота в биметаллических наночастицах. Таким образом, хотя РФЭ-спектры Au4f и не могли быть однозначно разложены на отдельные компоненты, соответствующие золоту в металлическом и сплавленном состоянии, ввиду малого изменения энергии связи, её сдвиг в сторону меньших значений для образца Pt_{выс}-Au однозначно говорит об увеличении степени смешения компонентов в ходе термической обработки, которая также наблюдалась в РФЭ-спектрах Pt4f. Примечательно, что все изменения как в спектрах Pt4f, так и в спектрах Au4f, вызванные термической обработкой образцов, более выражены для Pt_{выс}-Au: в то время как для образца Pt_{низ}-Au энергия связи Au4f_{7/2} изменяется в пределах погрешности, для образца Pt_{выс}-Au её изменение составляет -0,2 эВ, а доля сплавленного состояния платины по данным РФЭ-спектров Pt4f растёт существенно, с ~40% до ~80%. По всей видимости, атомы платины, расположенные в поверхностных слоях биметаллических наночастиц в образце Pt_{низ}-Au, были существенно разбавлены золотом уже после нанесения второго металла (Pt) из-за их заметного недостатка, связанного с субмонослойным покрытием поверхности наночастиц золота платиной (как было описано в разделе 3.2, средняя толщина оболочки из атомов платины составляла ~0,10 нм для Pt_{низ}-Au, в то время как диаметр одного атома платины 0,28 нм), ввиду чего термическая обработка этого образца по определению не могла привести к значительным изменениям в окружении металлов и количестве связей Pt-Au. В пользу этого говорит и отсутствие изменений в атомных отношениях Pt/C и Au/C для образца Pt_{низ}-Au при обработках в диапазоне температур 350 °C – 500 °C (рисунок 26, б). В свою очередь, образец Pt_{выс}-Au изначально характеризовался большей толщиной оболочки из атомов платины (0,19 нм, согласно расчётам, представленным в разделе 3.2), поэтому образование монометаллических ансамблей Pt_n (n ≥ 2) в поверхностных слоях наночастиц в результате нанесения платины было более ожидаемым, а значит и процесс перераспределения металлов в таких наночастицах при их термической обработке должен был проявляться более выраженным образом.

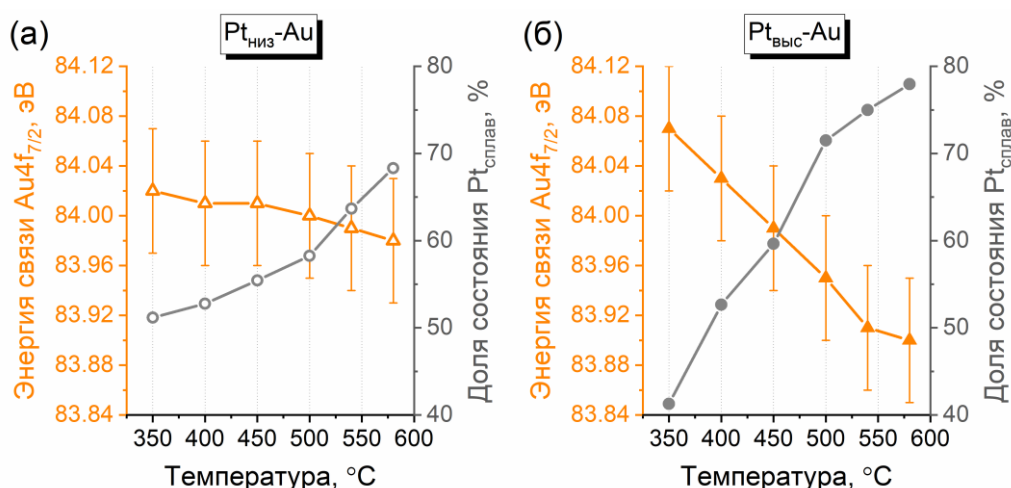


Рисунок 29 — Энергия связи Au4f_{7/2} (оранжевым) и доля платины в сплавном состоянии (серым), определённые по данным РФЭ-спектров для образцов Pt_{низ}-Au (а) и Pt_{выс}-Au (б) после различных стадий термической обработки

Несмотря на то что доли состояний платины изменялись после каждой стадии термической обработки (рисунок 28), атомные отношения Pt/Au для обоих образцов оставались практически неизменными в результате обработок при температурах в интервале 350 °C – 500 °C и заметно снижались после обработок при более высоких температурах (540 °C и 580 °C). Для изучения изменений в морфологии биметаллических образцов Pt-Au/ВОПГ в результате термической обработки они были исследованы методом СТМ по окончании всей процедуры, т.е. после обработки при 580 °C (рисунок 30). Как видно из рисунка 30, полученные СТМ-изображения существенным образом отличаются от соответствующих изображений для этих же образцов до их термической обработки (рисунок 20): размер наночастиц заметно увеличился, в то время как их плотность, напротив, уменьшилась. Гистограммы распределения частиц по размерам сохранили положительную асимметрию, однако стали более широкими и сдвинулись вправо. Такие изменения в форме распределения частиц по размерам, а также их плотности на поверхности носителя сигнализируют о том, что в ходе термической обработки происходит спекание наночастиц. Этот процесс, по всей видимости, вовлекает как биметаллические, так и монометаллические наночастицы, поскольку средние значения размера частиц после всех стадий термической обработки оказываются заметно больше, нежели средний размер частиц в монометаллическом образце сравнения Au/ВОПГ (рисунок 19, а) и биметаллических Pt-Au наночастицах со структурой ядро-оболочка, соответствующих построенной в разделе 3.2 теоретической модели (рисунок 24). При этом, поскольку спекание наночастиц сопряжено с уменьшением общей поверхностной концентрации металлов в биметаллических образцах, исходя из температурных зависимостей атомных отношений Pt/Au, Pt/C и Au/C (рисунок 26),

оно происходит при температурах выше 500 °С. Таким образом, для получения биметаллических Pt-Au наночастиц с узким распределением по размерам, во избежание их спекания, нельзя превышать данный температурный предел (500 °С) в ходе приготовления.

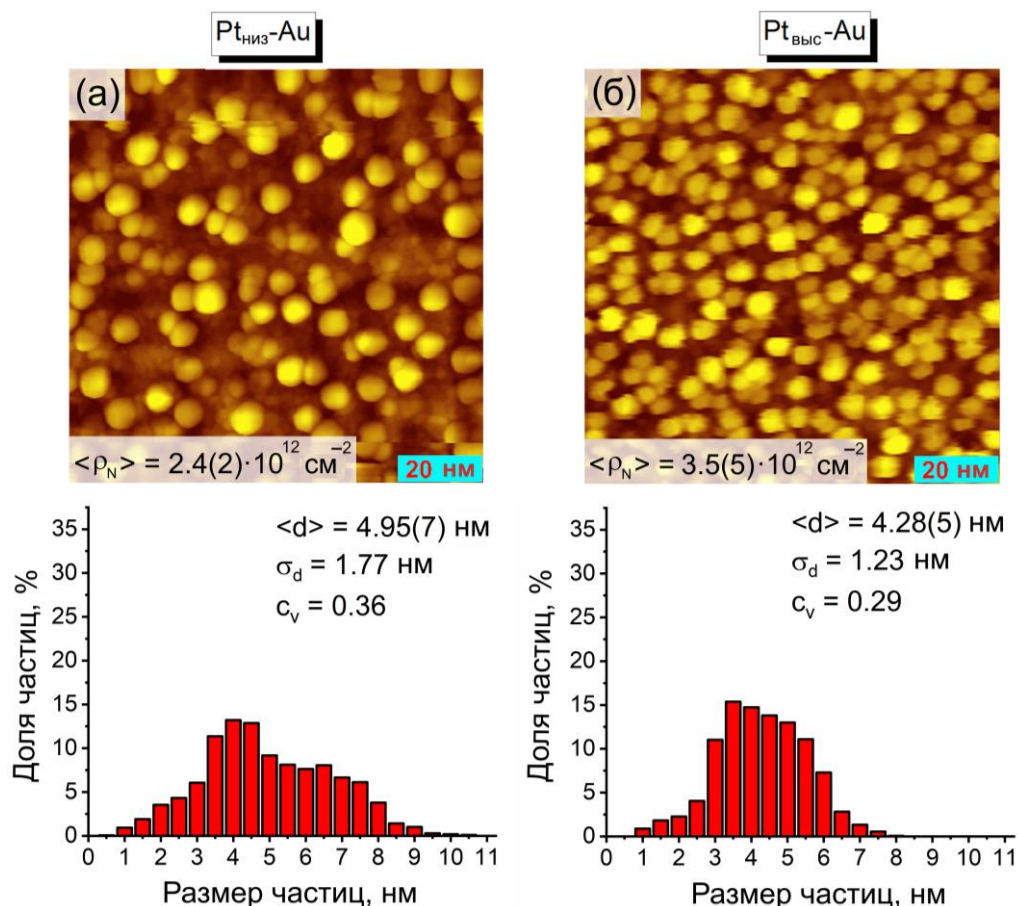


Рисунок 30 — СТМ-изображения поверхности ($100 \times 100 \text{ nm}^2$) и гистограммы распределения частиц по размерам для биметаллических образцов $Pt_{\text{низ}}\text{-Au}$ (а) и $Pt_{\text{выс}}\text{-Au}$ (б) после их термической обработки при 580 °С. Параметры сканирования: а) 0,48 нА, 1,50 В; (б) 0,46 нА, 1,50 В

Таким образом, на примере биметаллической системы Pt-Au/ВОПГ исследована возможность и определены условия формирования наноразмерного сплава, состоящего из двух металлов, имеющих широкий разрыв смешиваемости на фазовой диаграмме соответствующей массивной системы (рисунок 31). Последовательное термическое вакуумное напыление металлов на поверхность носителя приводит к образованию биметаллических Pt-Au и монометаллических Pt наночастиц. По данным теоретического моделирования интенсивностей РФЭС-сигналов Au4f и Pt4f, приготовленные биметаллические наночастицы характеризуются субмонослойным покрытием золота платиной. Последующая термическая обработка образцов Pt-Au/ВОПГ до 350 °С ведёт к частичному образованию сплава, причём с повышением

температуры обработки степень смешения компонентов растёт. При температурах выше 500 °С наночастицы имеют тенденцию к спеканию, ввиду чего для воспроизводимого получения биметаллических Pt-Au наночастиц со смешанным распределением металлов по их объёму и узким распределением по размерам необходимо проводить термическую обработку биметаллических образцов при температурах 350 – 500 °С.

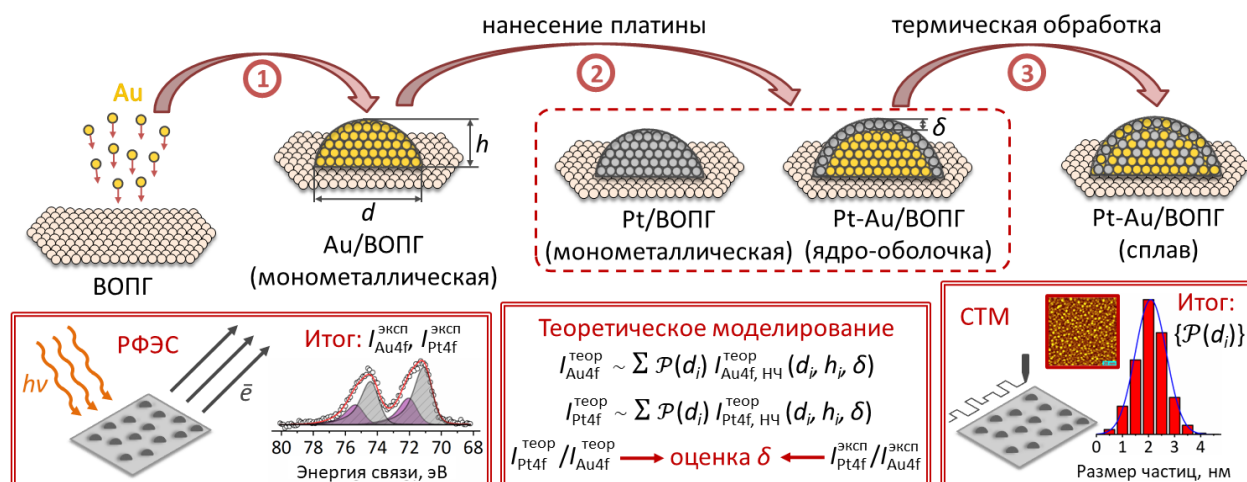


Рисунок 31 — Общая схема исследования строения биметаллических образцов Pt-Au/ВОПГ и его эволюции в ходе их термической обработки в данной работе методами РФЭС и СТМ с использованием теоретического моделирования РФЭС-сигналов

По материалам, изложенным в главе 3, опубликована 1 работа в рецензируемом научном журнале [209].

Глава 4. Биметаллическая система Ag-Pt/ВОПГ: РФЭС- и СТМ-исследование строения и его эволюции в условиях термической обработки

4.1 Приготовление биметаллических образцов Ag-Pt/ВОПГ и исследование их строения методами РФЭС и СТМ

На основе методики последовательного термического вакуумного напыления металлов на поверхность ВОПГ, описанной в разделе 2.2, были приготовлены два биметаллических образца Ag-Pt/ВОПГ с разным атомным отношением серебра к платине. Поскольку ранее систематическое исследование влияния термической обработки на структуру поверхности было проведено для массивных Ag-Pt систем в виде монослоя серебра на поверхности Pt(111) [210–212], для приготовления модельных нанесённых образцов в рамках настоящей работы был выбран аналогичный порядок нанесения металлов: сначала на поверхность ВОПГ наносили платину, после чего прогревали полученный монометаллический образец Pt/ВОПГ при ~ 350 °С, а затем напыляли на его поверхность серебро. Количество наносимых металлов определяли временем напыления и контролировали методом РФЭС так, чтобы получить два образца с существенно отличающимися значениями атомного отношения металлов. Так, приготовленные образцы имели близкое поверхностное содержание платины, но вдвое различались по атомным концентрациям серебра на поверхности (таблица 3).

Таблица 3 — Соотношения атомных концентраций элементов на поверхности, определённые методом РФЭС, статистические параметры распределения частиц по размерам и плотность частиц по данным СТМ в приготовленных биметаллических образцах Ag-Pt/ВОПГ после стадии нанесения серебра и монометаллическом образце сравнения Pt/ВОПГ после стадии прогрева в вакууме при 350 °С

Образец	Pt/C	Ag/C	Ag/Pt	$\langle d \rangle$, нм	C_v	$\langle \rho_N \rangle$, см ⁻²
AgPt-1	0,007	0,008	1,1	2,18(2)	0,26	$14,0(10) \cdot 10^{12}$
AgPt-2	0,006	0,016	2,5	2,90(5)	0,33	$7,2(10) \cdot 10^{12}$
Pt/ВОПГ	0,007	—	—	2,60(4)	0,38	$11,7(4) \cdot 10^{12}$

СТМ-изображения поверхности приготовленных образцов Ag-Pt/ВОПГ (рисунок 32) демонстрируют высокую латеральную плотность образовавшихся наночастиц. Из изображений наглядно видно, что в образце AgPt-2, характеризующемся бóльшим количеством нанесённого серебра, частицы имеют в среднем больший диаметр, а также охватывают более широкий

диапазон размеров по сравнению с образцом AgPt-1. Наблюдаемые различия в морфологии приготовленных образцов подтверждаются расчётами статистических параметров распределения частиц по размерам: образец AgPt-2 имеет бóльшие значения среднего диаметра частиц ($\langle d \rangle$) и коэффициента вариации распределения (C_v), как указано на рисунке 32.

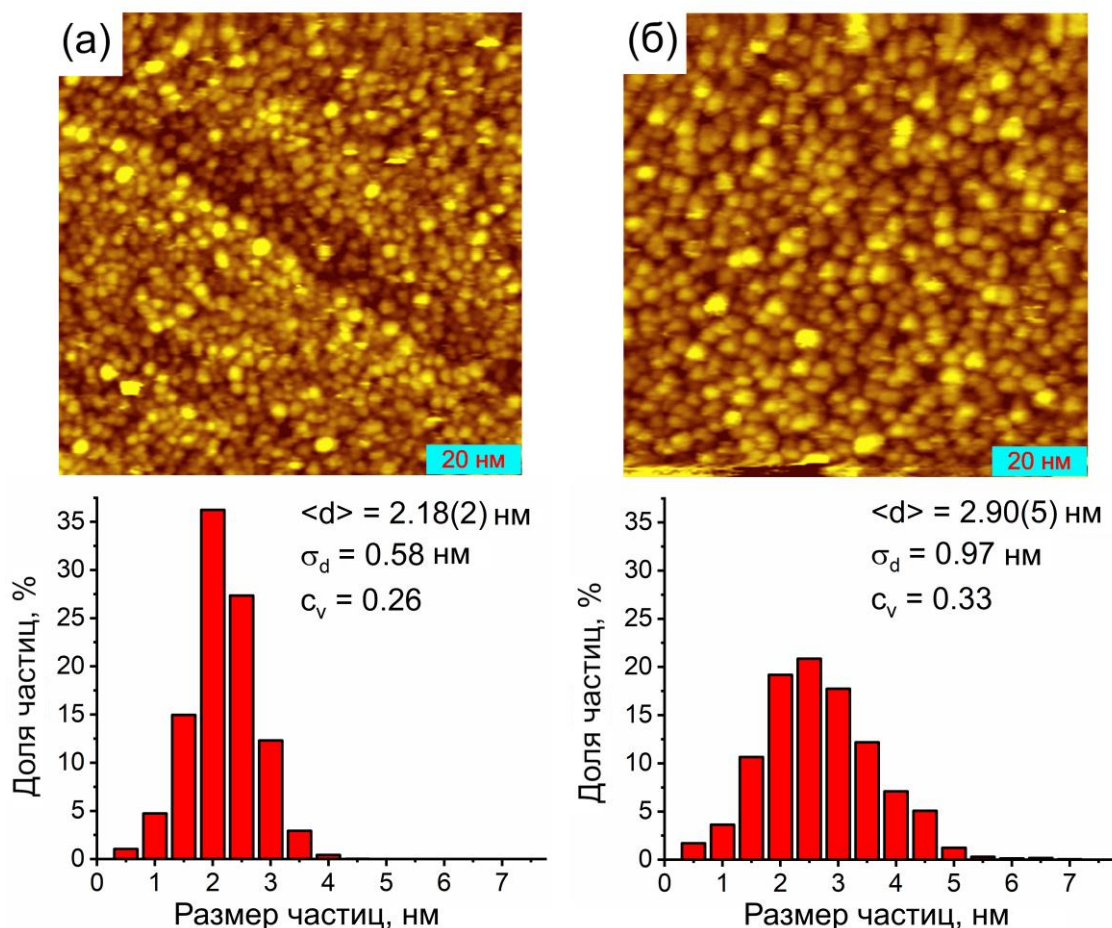


Рисунок 32 — СТМ-изображения поверхности (100×100 нм²) и гистограммы распределения частиц по размерам для приготовленных образцов Ag-Pt/ВОПГ: (а) AgPt-1 и (б) AgPt-2.

Параметры сканирования: (а) 0,47 нА, 1,50 В; (б) 0,51 нА, 1,50 В

Несмотря на различия в латеральных размерах наночастиц, их средняя высота $\langle h \rangle$ на поверхности носителя в двух приготовленных образцах была фактически одинаковой в пределах погрешности измерения, а именно составляла 1,0(1) нм для AgPt-1 и 1,1(2) нм для AgPt-2. При этом, как нетрудно заметить, отношение средней высоты наночастиц к их среднему диаметру имеет значение меньше 0,5 для обоих образцов, что указывает на их приплюснутую форму. Как уже упоминалось в разделе 1.3.4, ранее на примере модельной системы Au/ВОПГ [175] было показано, что наночастицы золота, нанесённые методом термического вакуумного напыления на дефектную поверхность ВОПГ, имеют усечённую полусферическую

форму (см. рисунок 22). Аналогичные выводы о форме были сделаны и для монометаллических наночастиц серебра и платины по результатам СТМ-исследований модельных систем Ag/TiO₂(110) [213,214] и Pt/ВОПГ [215], полученных методом термического вакуумного напыления. По всей видимости, приготовленные в настоящей работе биметаллические образцы Ag-Pt/ВОПГ также состояли из наночастиц усечённой полусферической формы (отношение $\langle h \rangle$ к $\langle d \rangle$ меньше 0,5). К слову, в таком случае краевой угол контакта частиц с поверхностью оказывается менее 90 градусов, что можно связать с относительно сильной адгезией металлов к дефектной поверхности ВОПГ, которая обладает большей свободной энергией, нежели немодифицированная (см. разделы 1.1.1 и 1.3.4). Основываясь на известных в литературе параметрах элементарной ячейки для наночастиц сплава Ag-Pt [216,217], можно оценить приблизительное количество атомов в одной такой наночастице, имеющей средний размер, т.е. наночастице, диаметр и высота которой равны соответствующим средним значениям $\langle d \rangle$ и $\langle h \rangle$: для образца AgPt-1 такой расчёт даёт 180 атомов, а для образца AgPt-2 — 400 атомов. Важно отметить, что эти значения могут оказаться завышенными из-за эффекта свёртки с иглой, связанного с конечным размером сканирующего зонда [186,187], и, следовательно, представляют собой верхний предел оценки.

Средняя латеральная плотность частиц в образце AgPt-2 в два раза ниже, чем в AgPt-1 (таблица 3), что хорошо коррелирует с бóльшим средним диаметром частиц и более высоким атомным отношением Ag/C в этом образце. По-видимому, большее количество серебра, напыляемое в ходе приготовления образца AgPt-2, приводит не только к росту уже образовавшихся частиц, но и к их частичной коалесценции, что количественно выражается в снижении латеральной плотности. Кроме того, это должно вести и к увеличению соотношения биметаллических Ag-Pt наночастиц и отдельных монометаллических Ag наночастиц, которые также образуются в ходе напыления. Процесс частичной коалесценции, по-видимому, ответственен и за увеличение коэффициента вариации распределения частиц по размерам при введении большего количества атомов серебра в биметаллический образец Ag-Pt/ВОПГ.

Нанесение второго металла на монометаллическую матрицу, очевидно, должно отражаться в увеличении среднего размера наночастиц и (или) их плотности в зависимости от итогового соотношения биметаллических и монометаллических частиц на поверхности. В частности, в ранее проведённом исследовании модельных биметаллических катализаторов Pd-Ag/ВОПГ методами РФЭС и СТМ увеличение среднего размера частиц после напыления второго металла определялось порядком нанесения Pd и Ag, однако плотность частиц увеличивалась вне зависимости от него [39]. Хотя размер и плотность наночастиц в монометаллических образцах Pt/ВОПГ — предшественниках биметаллических образцов — в данной работе не определяли во избежание их возможного окисления при переносе между

фотоэлектронным спектрометром и сканирующим туннельным микроскопом, их можно было оценить путём приготовления дополнительного образца сравнения Pt/ВОПГ ($Pt/C \sim 0,007$) по идентичной методике (подготовка поверхности ВОПГ, нанесение платины, прогрев в вакууме при $350\text{ }^{\circ}\text{C}$, см. пп. 1 – 4 в разделе 2.2). Анализ этого образца методом СТМ показал высокую плотность частиц со средним размером $2,60(4)\text{ нм}$ (таблица 3). Эти результаты хорошо согласуются с ранее проведённым исследованием образца Pt/ВОПГ с атомным отношением $Pt/C \sim 0,007$ и сопоставимой плотностью частиц, в котором сообщалось о среднем диаметре частиц $\sim 2,5\text{ нм}$ по данным СТМ [177]. Таким образом, данное значение может быть принято в качестве приблизительной оценки среднего размера наночастиц в монометаллических матрицах Pt/ВОПГ, используемых для нанесения серебра в этой работе. В таком случае после напыления на них серебра в количестве, соответствующем образцу AgPt-1, средний размер частиц уменьшается до $\sim 2,2\text{ нм}$, что, по-видимому, связано с образованием на поверхности отдельных монометаллических наночастиц серебра наряду с биметаллическими Ag-Pt наночастицами. Образование таких монометаллических частиц должно быть облегчено наличием дефектов на поверхности ВОПГ, не связанных с платиной. В действительности, плотность поверхностных дефектов, образующихся при бомбардировке ВОПГ ионами Ag^+ в условиях, описанных в разделе 2.2 ($P(Ar) = 3 \cdot 10^{-6}\text{ мбар}$, ускоряющее напряжение $0,5\text{ кВ}$, время 4 секунды), может оцениваться в $2,3 \cdot 10^{14}\text{ см}^{-2}$ по данным работы [176], что более чем на порядок превышает плотность первоначально образовавшихся монометаллических наночастиц платины ($11,7(4) \cdot 10^{12}\text{ см}^{-2}$). Оставшиеся дефекты могут становиться центрами зародышеобразования для частиц серебра, что и приводит к смеси двух типов наночастиц на поверхности ВОПГ. Дальнейшее нанесение серебра в количестве, соответствующем образцу AgPt-2, заметно снижает плотность наночастиц и увеличивает их средний размер до $\sim 2,9\text{ нм}$, что, по всей вероятности, связано с процессами их роста и коалесценции.

Чтобы охарактеризовать химическое состояние атомов серебра и платины в приготовленных образцах, соответствующие рентгеновские фотоэлектронные спектры регионов Pt4f и Ag3d были разложены на индивидуальные компоненты, как показано на рисунке 33. Для описания региона Pt4f были использованы асимметричные функции, соответствующие дублетам Pt4f_{7/2} и Pt4f_{5/2} согласно уравнению (32), со спин-орбитальным расщеплением $3,33\text{ эВ}$ и соотношением площадей дублетов 4:3. Значение энергии связи Pt4f_{7/2} для монометаллических образцов Pt/ВОПГ — матриц для последующего нанесения серебра — составило $72,0\text{ эВ}$, что хорошо согласуется с энергиями связи в ранее проведённых исследованиях наночастиц платины аналогичного размера, нанесённых на углеродные носители (ВОПГ, сибунит) [177,207,208]. Как уже сообщалось ранее, более высокое значение энергии связи Pt4f_{7/2} для наночастиц платины по сравнению с соответствующими массивными

системами (71,2 эВ для чистой платины [142]) связано с эффектами начального и конечного состояния (см. раздел 1.2.2) [188]. Выраженная асимметрия фотоэлектронных пиков $Pt4f_{7/2}$ и $Pt4f_{5/2}$ проявляется в результате действия сразу нескольких факторов разной природы, подробно описанных в разделе 3.3 (множественное возбуждение электронов вблизи уровня Ферми при выходе фотоэлектрона; присутствие нанокластеров платины малого размера, локализованных в дефектах ВОПГ; разная электронная конфигурация атомов платины на поверхности и во внутренних атомных слоях наночастиц) [144,183,203,218].

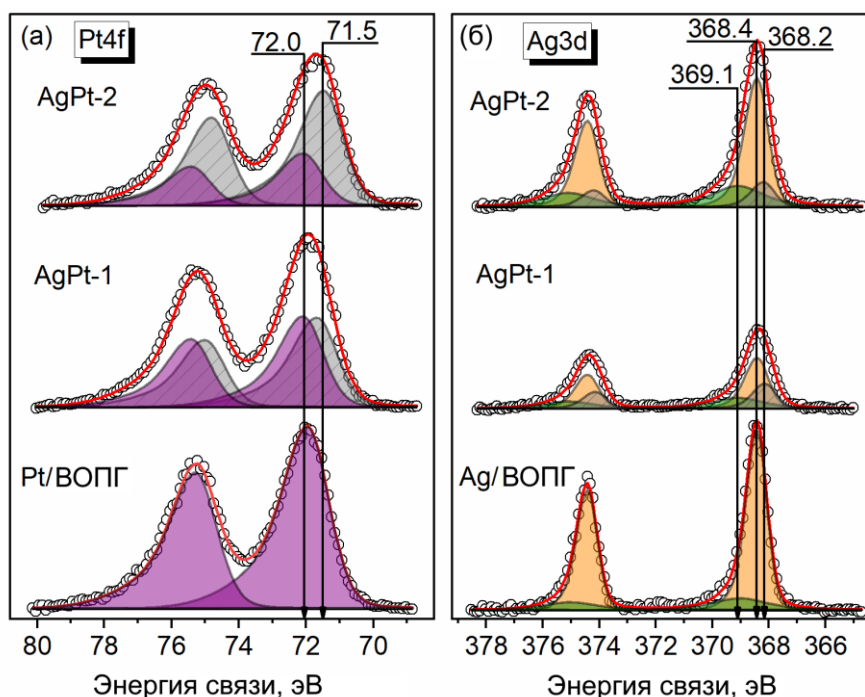


Рисунок 33 — РФЭ-спектры $Pt4f$ (а) и $Ag3d$ (б), измеренные для приготовленных биметаллических образцов AgPt-1 и AgPt-2, а также монометаллических образцов сравнения Pt/ВОПГ и Ag/ВОПГ

После нанесения серебра в спектрах $Pt4f_{7/2}$ образцов AgPt-1 и AgPt-2 появляется дополнительное состояние при ~71,5 эВ (рисунок 33, а). Выбор такой модели разложения фотоэлектронных спектров $Pt4f$, состоящей из двух пиков, был дополнительно обоснован методом двойного дифференцирования фотоэлектронных линий, описанным в работе [219]: во вторых производных функций, описывающих соответствующие линии $Pt4f_{7/2}$ в РФЭ-спектрах биметаллических образцов Ag-Pt/ВОПГ (рисунок 34), было выявлено два минимума, что указывает на присутствие двух различных химических состояний. Новое состояние, очевидно, связано со взаимодействием атомов платины с нанесённым серебром, приводящим к отрицательному сдвигу энергии связи $Pt4f$ из-за более высокой электроотрицательности платины по сравнению с серебром (2,28 для Pt и 1,93 для Ag по шкале Полинга): электроны

переходят от атомов серебра на незаполненные уровни d-зоны платины, что смещает положение дублета пиков Pt4f в сторону более низких энергий связи. Как сообщалось в ранее проведенных РФЭС-исследованиях нанесённых биметаллических Pt-Ag наночастиц [220,221], значение энергии связи 71,5 эВ соответствует образованию твёрдого раствора Pt-Ag [108,112]. Таким образом, образование сплава платины и серебра в поверхностных слоях биметаллических наночастиц протекает уже на этапе их приготовления, что отражается в суперпозиции двух состояний платины (металлического и сплавного) в РФЭ-спектрах. Стоит также отметить, что соотношение этих двух состояний различается в двух исследуемых образцах (рисунок 33, а): в то время как доли металлического и сплавного состояний близки в образце AgPt-1, соответствующее соотношение для образца AgPt-2 находится в пользу сплавного состояния. Это коррелирует с бóльшим атомным отношением Ag/Pt в образце AgPt-2, имеющем больше контактов между атомами платины и серебра, и хорошо согласуется с выводами относительно большего соотношения биметаллических и монометаллических наночастиц в этом образце по сравнению с AgPt-1, сделанными ранее на основании данных СТМ. Факт более высокой степени смешения компонентов в образце, характеризующемся бóльшим количеством нанесённого серебра, вероятно, связан с более низким диффузионным барьером для атомов серебра, находящихся на поверхности биметаллических наночастиц, уже содержащей серебро. В частности, ранее было рассчитано, что диффузионный барьер для атома серебра, локализованного на одном монослое Ag на Pt(111) (63 мэВ) заметно ниже, чем для атома серебра, находящегося на поверхности Pt(111) (150 мэВ), что было интерпретировано в рамках геометрического эффекта, вызванного несоответствием кристаллических решёток платины и серебра [222].

В фотоэлектронных спектрах Ag3d (рисунок 33, б) на основании анализа полных ширин пиков на половине высоты было идентифицировано три различных химических состояния. Основной компонент Ag3d_{5/2} (энергия связи 368,4 эВ) был отнесён к металлическому серебру в соответствии со спектром для монометаллического образца сравнения Ag/ВОПГ, также приведённого на рисунке. Широкий пик в области бóльших энергий связи (369,1 эВ) был выявлен в спектрах как биметаллических, так и монометаллических образцов и соответствовал сигналам от содержащих серебро нанокластеров, расположенных в дефектах ВОПГ, согласно данным работы [39]. Спектры Ag3d биметаллических образцов AgPt-1 и AgPt-2 содержали ещё один дополнительный пик по сравнению со спектрами для монометаллического образца сравнения. По данным для восстановленных биметаллических Ag-Pt катализаторов на углеродных носителях [221], положение этого пика (энергия связи 368,2 эВ) характерно для серебра в твёрдом растворе замещения Pt-Ag. Таким образом, наличие этого дополнительного пика также свидетельствует о частичном смешении металлов в поверхностных слоях

биметаллических наночастиц Ag-Pt/ВОПГ и подтверждает вышеупомянутые выводы о формировании сплава, сделанные на основании анализа спектров Pt4f.

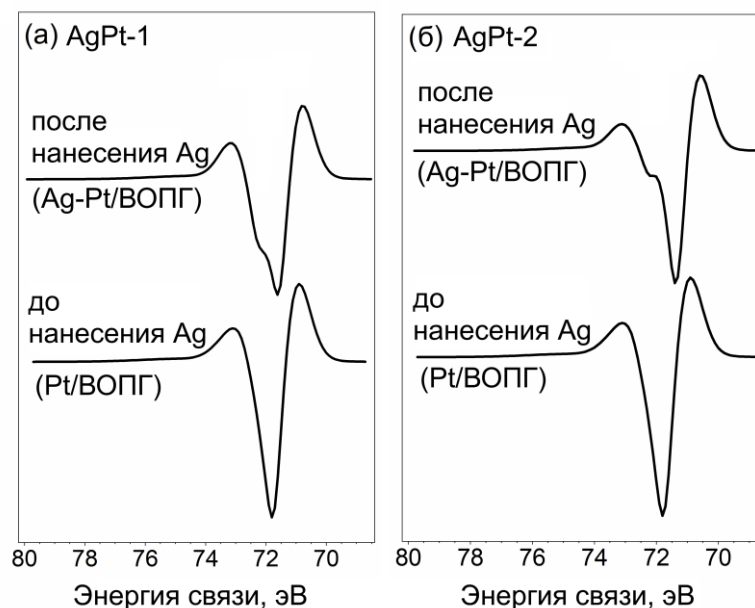


Рисунок 34 — Вторые производные функций, описывающих фотоэлектронные линии Pt4f_{7/2} в РФЭ-спектрах образцов AgPt-1 (а) и AgPt-2 (б) до и после нанесения серебра

Интересно, что направления сдвигов энергий связи Pt4f_{7/2} и Ag3d_{5/2} при сплавлении совпадают (в абсолютных значениях -0,5 эВ для Pt4f_{7/2} и -0,2 эВ для Ag3d_{5/2}). Вообще такие изменения согласуются с результатами ранее проведённых DFT-расчётов для нанокластеров платины и серебра и массивных систем, представляющих собой монокристалл с атомом противоположного типа на поверхности [223,224]. Несмотря на суммарный перенос заряда от серебра к платине, перенос электронов Ag (5s, 5p) → Pt (5d) сопровождается процессами изменения гибридизации Ag (5s, 5p) → Ag (4d) и Pt (5d) → Pt (6s, 6p) и обратной отдачей d-электронов от платины к серебру [223]. По всей видимости, именно уменьшение заселённости орбиталей Ag (5s, 5p) и Pt (5d) ответственно за наблюдаемые отрицательные сдвиги энергий связи в фотоэлектронных спектрах.

С одной стороны, факт образования Ag-Pt сплава сразу после нанесения металлов на поверхность ВОПГ может свидетельствовать о том, что платина и серебро преодолевают разрыв смешиваемости уже на этапе приготовления биметаллических образцов. Так, процесс сплавления металлических компонентов в ходе приготовления может быть обусловлен локальным перегревом поверхности наночастиц в результате диссипации кинетической энергии атомов серебра и выделения теплоты конденсации (~3 эВ на атом [225]). Иными словами, «горячие» атомы серебра обладают достаточной энергией, чтобы преодолеть энергетический

барьер. При этом образование сплава с однородно распределёнными в поверхностных слоях наночастиц элементами уже на этапе приготовления ожидать сложно: распределение металлов должно характеризоваться немалой степенью кластеризации, то есть наличием монометаллических ансамблей в поверхностных слоях. На это указывает и существенная доля платины в металлическом состоянии по данным РФЭС (рисунок 33, а): если в РФЭС-сигнал $\text{Ag}3d$, очевидно, также вносят вклад и атомы серебра в монометаллических Ag наночастицах, то аналогичный сигнал $\text{Pt}4f$ связан исключительно с биметаллическими наночастицами (предполагается, что в результате напыления серебра все исходные наночастицы платины становятся биметаллическими). С другой стороны, в случае субмонослойного покрытия наночастиц платины атомами серебра их поверхность, безусловно, характеризуется смешанным распределением металлических компонентов: именно такая ситуация наблюдалась для наночастиц Pt-Au/VOПГ , как описано в главе 3. Поскольку сигнал РФЭС чувствителен к химическому окружению атомов, подобная поверхностная конфигурация может приводить к присутствию в РФЭС-спектре дополнительного химического состояния, соответствующего сплаву. Так или иначе, по данным РФЭС в поверхностных слоях биметаллических наночастиц, входящих в состав образцов Ag-Pt/VOПГ , присутствует определённая доля платины и серебра в сплавном состоянии. С целью исследования возможности повысить степень смешения компонентов в приготовленных образцах, далее были проведены эксперименты по их термической обработке. Поскольку процессы диффузии атомов в биметаллических наночастицах, как правило, идут по вакансионному механизму [78], а коэффициенты диффузии атомов увеличиваются с повышением температуры, такая обработка может привести к образованию более однородного сплава, что ранее наблюдалось в случае биметаллических наночастиц Ag-M ($\text{M} = \text{Au}, \text{Pd}$), нанесённых на VOПГ [39,40].

4.2 Исследование эволюции строения биметаллических образцов Ag-Pt/VOПГ в условиях термической обработки методами РФЭС и СТМ

Термическая обработка приготовленных образцов Ag-Pt/VOПГ была проведена последовательно при различных температурах от 350 °C до 500 °C с шагом в 50 °C. Каждая стадия обработки включала в себя выдерживание образца в течение 1 часа при некоторой температуре с последующим измерением РФЭС-спектров в режиме *ex situ*. На рисунке 35 приведены графики, демонстрирующие изменения поверхностных атомных отношений Ag/C , Pt/C и Ag/Pt в процессе последовательной термической обработки образцов. Так, в обоих

образцах соотношение Ag/Pt снижается на ~10%*** после обработки при 350 °С (с 1,1 до 1,0 для AgPt-1 и с 2,5 до 2,2 для AgPt-2). Более заметная разница в результатах термической обработки двух образцов проявляется после их обработки при 450 °С: в то время как поверхностное атомное отношение Ag/Pt остаётся практически неизменным в образце AgPt-1, оно значительно снижается с 2,2 до 1,6 (на ~27%) в образце AgPt-2. Дальнейшая термическая обработка при 500 °С приводит к сильному падению поверхностной концентрации серебра в обоих образцах, что отражается резким падением атомных отношений Ag/C и Ag/Pt до 0,002 и 0,4 для AgPt-1 и AgPt-2, соответственно.

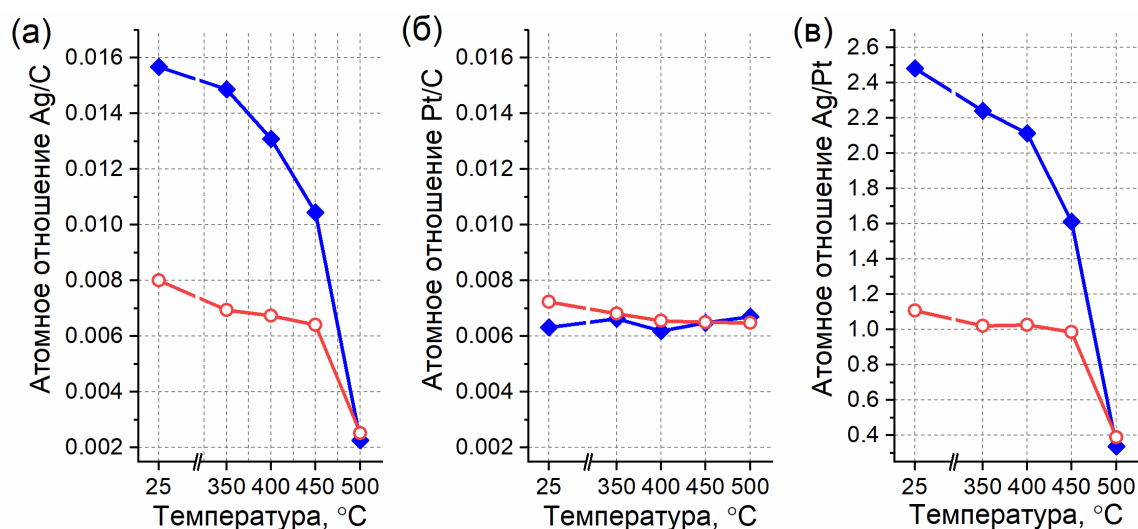


Рисунок 35 — Изменения атомных отношений Ag/C (а), Pt/C (б) и Ag/Pt (в), рассчитанных по данным РФЭС для образцов AgPt-1 (красным) и AgPt-2 (синим), в зависимости от температуры обработки

Наблюдаемое снижение атомных отношений Ag/C и Ag/Pt, полученных из данных РФЭС, на ~10% после первой стадии термической обработки (350 °С) может быть связано как с перераспределением серебра и платины в поверхностных и приповерхностных слоях биметаллических наночастиц с миграцией серебра во внутренние слои, так и со спеканием образовавшихся при напылении серебра монометаллических частиц и (или) их коалесценцией с более крупными частицами. Эти изменения должны находить отражение в фотоэлектронных спектрах Pt4f и Ag3d (рисунки 36 и 37). Как и в случае свежеприготовленных образцов Ag-Pt/ВОПГ, выбор модели разложения РФЭ-спектров Pt4f был сделан на основании анализа

*** Как уже было описано в разделе 3.2, использование относительных величин при сравнении интенсивностей РФЭС-сигналов и производных от них атомных концентраций элементов на поверхности позволяет не учитывать систематическую погрешность измерения [201,202]; случайная погрешность измерения не превышает 1,5% при используемых в работе параметрах измерения, согласно данным работы [202], ввиду чего данное изменение является статистически значимым.

вторых производных функций, описывающих линии $Pt4f_{7/2}$ (рисунок 38). Как видно из рисунка 39, после термической обработки образцов Ag-Pt/ВОПГ при 350 °С доли металлического и сплавного состояний платины не претерпевают существенных изменений, в то время как доля серебра в сплавном состоянии заметно возрастает с одновременным уменьшением доли нанокластеров серебра, локализованных в дефектах поверхности ВОПГ (с 25% до 13% для AgPt-1 и с 24% до 17% для AgPt-2). Последнее однозначно указывает на протекание процессов спекания и коалесценции нанокластеров серебра в ходе первой стадии термической обработки, причём в результате обработок при более высоких температурах их доля по данным РФЭС практически не изменяется, что говорит о стабильности сформировавшегося состояния: в таком случае все последующие количественные изменения по данным РФЭС-спектров должны относиться именно к биметаллическим наночастицам. В результате термической обработки образцов при 400 °С доля серебра в сплавном состоянии продолжает возрастать, в то время как для платины в РФЭС-спектрах наблюдается обратная тенденция — увеличение доли металлического состояния. Такое несоответствие может быть связано с неравномерным распределением элементов в поверхностных и приповерхностных слоях: по данным работы [222] платина и серебро характеризуются ненулевой энтальпией смешения, указывающей на образование реального твёрдого раствора на границе раздела, то есть некоторой степенью кластеризации, а не случайным расположением атомов, как в случае идеальных твёрдых растворов замещения. Поскольку интенсивности РФЭС-сигналов от самого верхнего и всех последующих атомных слоёв в наночастицах подобных размеров заметно отличаются (рисунок 25, б), несимбатное изменение долей сплавного состояния платины и серебра по данным РФЭС может отражать факт различия в атомном содержании этих металлов в самом верхнем и приповерхностных атомных слоях: так, например, частичная миграция серебра во внутренние атомные слои наночастиц при сплавлении может быть сопряжена с увеличением доли металлического состояния платины в самом верхнем слое.

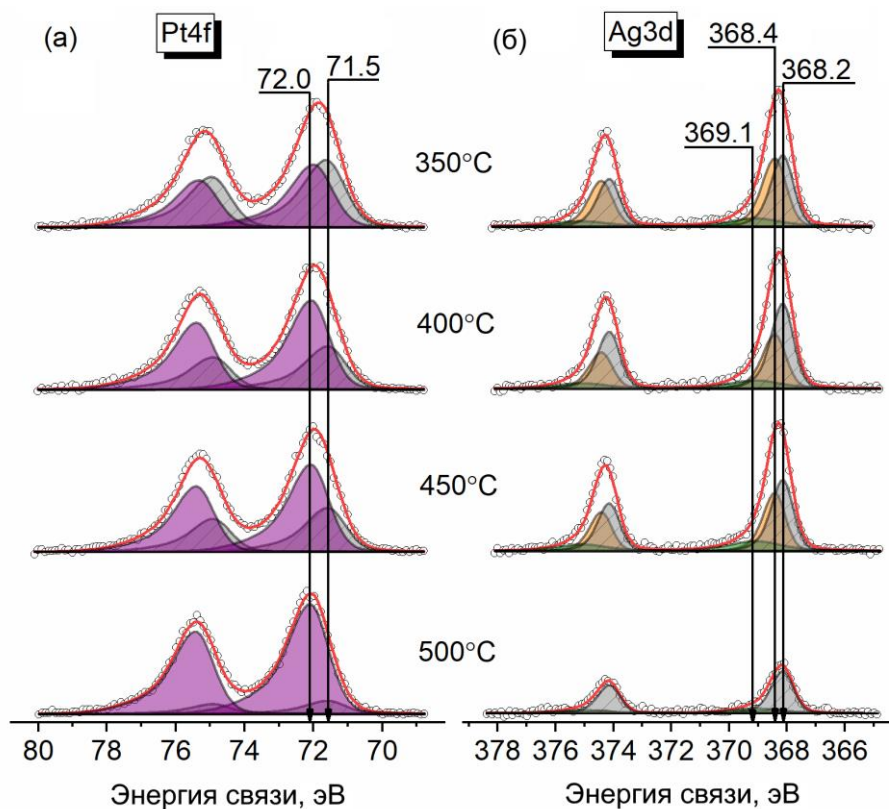


Рисунок 36 — Рентгеновские фотоэлектронные спектры Pt4f (а) и Ag3d (б) для образца AgPt-1, измеренные после его обработок при различных температурах

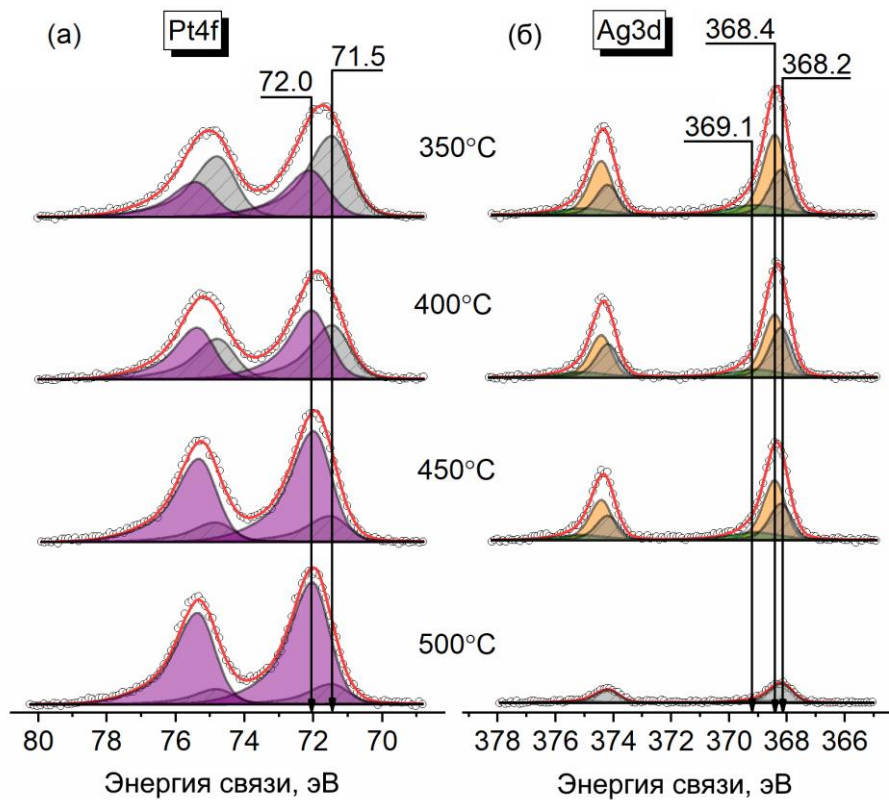


Рисунок 37 — Рентгеновские фотоэлектронные спектры Pt4f (а) и Ag3d (б) для образца AgPt-2, измеренные после его обработок при различных температурах

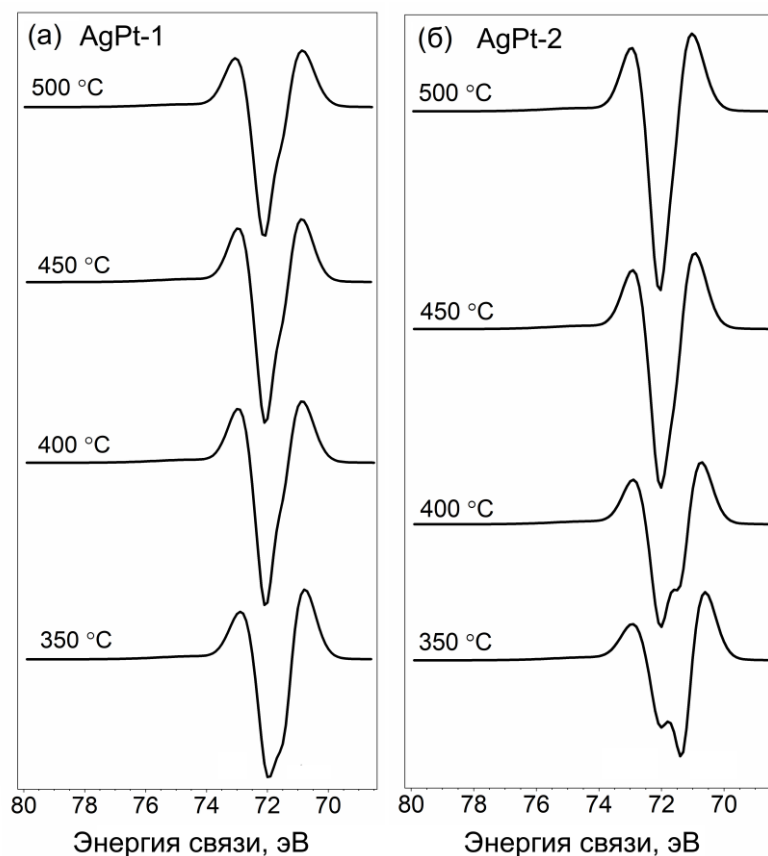


Рисунок 38 — Вторые производные функций, описывающих фотоэлектронные линии $Pt_{4f_{7/2}}$ в РФЭ-спектрах образцов AgPt-1 (а) и AgPt-2 (б) после разных стадий обработки

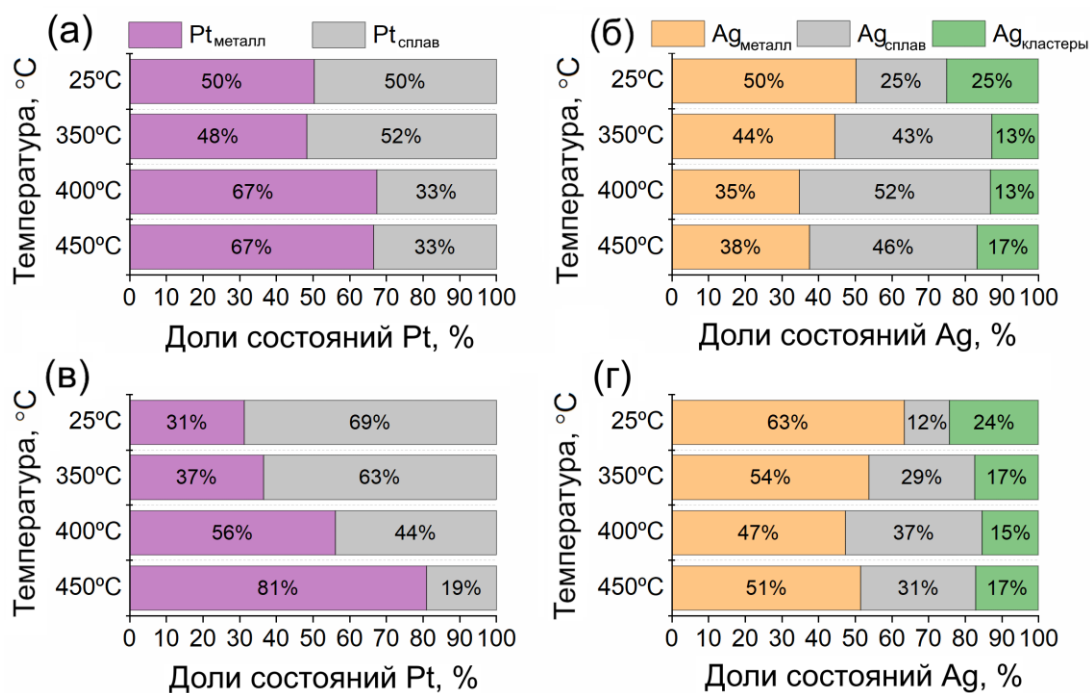


Рисунок 39 — Доли различных состояний Pt и Ag, рассчитанные для образцов AgPt-1 (а, б) и AgPt-2 (в, г) из соответствующих спектров Pt_{4f} и Ag_{3d} , измеренных после их обработок при разных температурах

Так или иначе, если рассматривать сигналы, соответствующие одному и тому же элементу, но значительно различающиеся по положению в РФЭ-спектрах, на основании разницы в длинах свободного пробега электронов, обуславливающих эти сигналы, можно судить об изменениях в локализации атомов данного элемента. Так, наблюдаемые изменения доли серебра в сплавном состоянии хорошо коррелируют с изменениями в соотношениях интенсивностей Оже-сигнала AgMNN I_{AgMNN} и фотоэлектронной линии Ag3d I_{Ag3d} , измеренных после обработок при разных температурах (рисунок 40, синий цвет). Оже-сигнал AgMNN экранируется сильнее, чем сигнал линии Ag3d , ввиду различия в длинах свободного пробега (λ) соответствующих фотоэлектронов: так, в чистом серебре $\lambda (\text{Ag3d}) = 1,6$ нм, $\lambda (\text{AgMNN}) = 0,7$ нм, а в чистой платине $\lambda (\text{Ag3d}) = 1,3$ нм, $\lambda (\text{AgMNN}) = 0,6$ нм. По этой причине миграция атомов серебра внутрь частиц должна уменьшать отношение интенсивностей $I_{\text{AgMNN}}/I_{\text{Ag3d}}$, что и происходит в результате термических обработок образцов при 350 °С и 400 °С, сопровождаясь обратными изменениями доли серебра в сплавном состоянии (рисунок 40, серый цвет). Таким образом, если в свежеприготовленных биметаллических образцах атомы серебра локализуются в основном на поверхности наночастиц, показывая при этом высокую степень кластеризации (большая доля монометаллических ансамблей из атомов серебра и малая доля сплавного состояния, рисунок 39), то термическая обработка при температурах до 400 °С, судя по всему, приводит к их более равномерному распределению в поверхностных и приповерхностных слоях, что и отражается в увеличении доли сплавного состояния серебра.

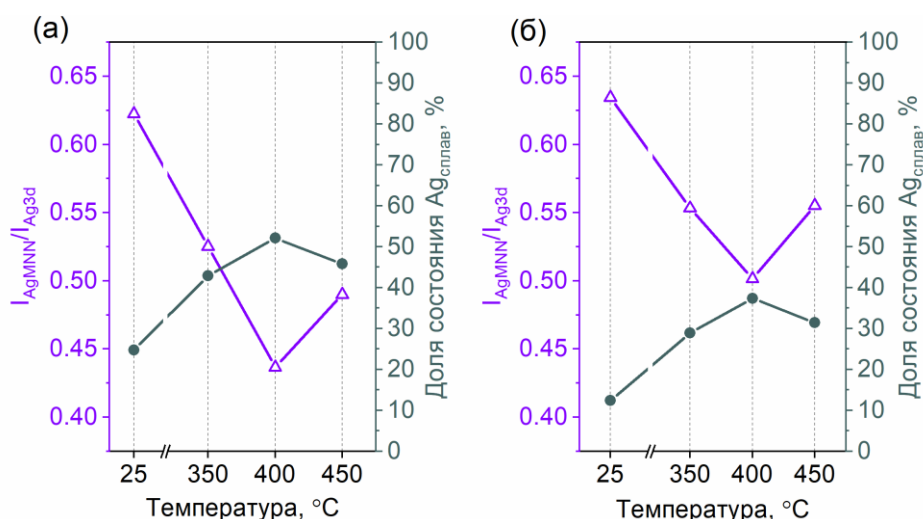


Рисунок 40 — Отношения интенсивностей Оже-сигнала AgMNN и фотоэлектронной линии Ag3d (синим) в корреляции с долей серебра в сплавном состоянии (серым), рассчитанные по данным РФЭ-спектров для образцов AgPt-1 (а) и AgPt-2 (б) после различных этапов термической обработки

Несмотря на увеличение доли серебра в сплавном состоянии по данным РФЭС в биметаллических образцах Ag-Pt/ВОПГ после термических обработок при 350 °C и 400 °C, доля металлического состояния остаётся значимой как для серебра, так и для платины. Это хорошо согласуется с термодинамическими соображениями, указывающими на предпочтительное разделение компонентов в биметаллических Ag-Pt наночастицах за счёт поверхностной сегрегации серебра на основании разницы в поверхностных энергиях двух металлов (1,25 Дж/м² для Ag и 2,48 Дж/м² для Pt [70]). Также на склонность к высокой степени разделения компонентов указывают и результаты DFT-расчётов с использованием топологического подхода, проведённых ранее для биметаллических Ag-Pt наночастиц при 0 К и 600 К (327 °C) [74]. По данным этих расчётов стабильной конфигурацией биметаллических Ag-Pt наночастиц является структура ядро-оболочка с ядром из атомов платины, но при более высокой температуре (327 °C) выгодна миграция части атомов платины на поверхность наночастиц с образованием моно- и диатомных центров. Стоит также отметить, что эволюция строения биметаллических наночастиц Ag-Pt/ВОПГ при термической обработке до 400 °C эквивалентна исследованным ранее изменениям в поверхностной структуре массивных систем Ag/Pt(111) в аналогичных условиях [210–212]. В частности, изучение биметаллической системы, представляющей собой монослой серебра на поверхности Pt(111) с использованием методов СТМ, РФЭС и ДМЭ показало, что на границе раздела серебра и платины при температурах выше 350 °C формируется двумерный сплав, причём смешивание компонентов затрагивает лишь самый верхний атомный слой Pt(111). При добавлении в систему большего количества серебра происходит рост следующего атомного слоя, состоящего исключительно из серебра без его смешивания с сформировавшимся ниже Ag-Pt сплавом.

После термической обработки образцов Ag-Pt/ВОПГ при 450 °C и 500 °C было обнаружено значительное уменьшение поверхностной концентрации серебра по данным РФЭС (рисунок 35). Поскольку на предшествующих стадиях обработки биметаллические наночастицы Ag-Pt/ВОПГ имели обогащённую серебром поверхность, эти изменения указывают на потерю образцами значительной части атомов серебра ввиду их выхода из твёрдой фазы. В таком случае оставшиеся после обработки при 500 °C биметаллические наночастицы сильно обеднены серебром и состоят из сильно разбавленного по серебру поверхностного Ag-Pt сплава и монометаллического Pt ядра. Наблюдаемая потеря образцами атомов серебра, по-видимому, связана с их сублимацией при нагревании до 450 – 500 °C. К слову, такой эффект ранее наблюдался по данным просвечивающей электронной микроскопии для монометаллических наночастиц серебра при их нагревании до аналогичных температур в вакууме [226,227]. Кроме того, теоретически было предсказано, что процесс плавления наночастиц серебра размером 2,5 нм начинается уже при 127 °C [228], ввиду чего их последующее испарение должно

стартовать при достижении равенства давления их насыщенного пара в соответствии с известным уравнением Кельвина и давления в камере сверхвысокого вакуума. Стоит также отметить, что в данной работе сублимация серебра из образцов Ag-Pt/ВОПГ подтверждается результатами СТМ (рисунок 41). После обработки образцов при 500 °С средний диаметр составляющих их наночастиц уменьшается с 2,18(2) нм до 1,87(1) нм в AgPt-1 и с 2,90(5) нм до 2,11(2) нм в AgPt-2, что, очевидно, отражает частичную потерю атомов серебра наночастицами. В свою очередь, средняя плотность частиц в обоих образцах увеличивается в результате проведённой процедуры термической обработки: для образца AgPt-1 она составляет $18,1(11) \cdot 10^{12} \text{ см}^{-2}$, для AgPt-2 — $15,9(12) \cdot 10^{12} \text{ см}^{-2}$ (сразу после приготовления средняя плотность частиц была равна $14,0(10) \cdot 10^{12} \text{ см}^{-2}$ и $7,2(10) \cdot 10^{12} \text{ см}^{-2}$, соответственно). Такие изменения могут быть связаны с образованием дополнительных монометаллических наночастиц серебра на поверхности ВОПГ ввиду их отделения от биметаллических наночастиц: поскольку атомы серебра имеют тенденцию к поверхностной сегрегации в биметаллических наночастицах, их структура сначала трансформируется в тип ядро-оболочка, однако при дальнейшей термической обработке степень разделения серебра и платины может повыситься более существенно с выделением индивидуальных частиц Ag/ВОПГ. Кроме того, в ходе сублимации некоторые атомы серебра могут конденсироваться обратно на подложку (обратимый процесс), что также способствует увеличению средней плотности наночастиц.

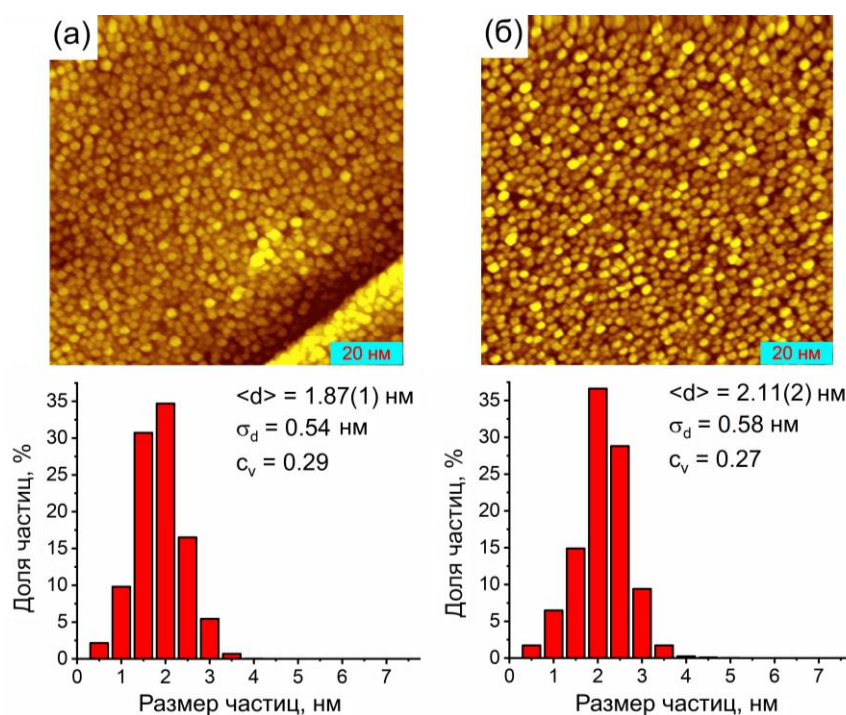


Рисунок 41 — СТМ-изображения поверхности ($100 \times 100 \text{ нм}^2$) и гистограммы распределения частиц по размерам для образцов AgPt-1 (а) и AgPt-2 (б) после их обработки при 500 °С.

Параметры сканирования: а) 0,45 нА, 1,50 В; (б) 0,48 нА, 1,50 В

Таким образом, термическая обработка образцов Ag-Pt/ВОПГ при 450 – 500 °С ведёт к неконтролируемой сублимации серебра и разрушению структуры биметаллических наночастиц Ag-Pt/ВОПГ, поэтому для получения этих биметаллических наночастиц данных температур достигать не следует. Термическая обработка образцов при более низких температурах (350 °С и 400 °С), как показано выше, приводит к образованию поверхностного сплава, однако доля платины и серебра в металлическом состоянии остаётся существенной. Тем не менее, здесь стоит отметить, что перед процедурой термической обработки биметаллические образцы AgPt-1 и AgPt-2 подвергались контакту с воздухом, происходящему при их переносе из камер фотоэлектронного спектрометра в сканирующий туннельный микроскоп. Для оценки степени влияния данного аспекта на результаты термической обработки биметаллических образцов Ag-Pt/ВОПГ, дополнительный образец AgPt-3 подвергали термической обработке без предварительного взаимодействия с кислородсодержащей атмосферой. Этот образец был приготовлен с использованием той же процедуры, что и для предыдущих образцов Ag-Pt/ВОПГ, но не был охарактеризован методом СТМ во избежание его контакта с воздухом. Атомные отношения элементов, определённые по данным РФЭС для образца AgPt-3 ($Pt/C \sim 0,007$, $Ag/C \sim 0,017$, $Ag/Pt \sim 2,5$), были близки к соответствующим отношениям для свежеприготовленного образца AgPt-2 (см. таблицу 3). Согласно фотоэлектронным спектрам Pt4f и Ag3d (рисунок 42), в образце AgPt-3 платина находилась преимущественно в состоянии сплава сразу после напыления серебра, в то время как в РФЭ-спектрах серебра наблюдался более выраженный вклад металлического состояния, что ещё раз говорит об образовании поверхностного сплава с заметной степенью кластеризации компонентов уже на этапе приготовления. Термическая обработка этого образца при 350 °С в течение 1 часа вызвала заметное увеличение долей платины и серебра в металлическом состоянии с одновременным снижением доли сплавного состояния платины (рисунок 43, а, б), что может свидетельствовать о сегрегации элементов из первоначально сформировавшегося поверхностного сплава в соответствии с разницей в их свободных поверхностных энергиях. Доля нанокластеров серебра, локализованных в дефектах поверхности ВОПГ, снова уменьшилась ввиду их спекания и (или) коалесценции с более крупными частицами. Небольшое уменьшение атомного отношения Ag/Pt на ~5% по данным РФЭС (рисунок 43, в) в данном случае сложно интерпретировать из-за противонаправленно действующих факторов сегрегации металлических компонентов и спекания (коалесценции) частиц малого размера. Тем не менее, можно с уверенностью заключить, что термическая обработка образца AgPt-3 при 350 °С в течение 1 часа без предшествующего контакта с воздухом также не способствовала увеличению степени смешения платины и серебра в биметаллических наночастицах и, по-видимому, приводила к термодинамически предпочтительной поверхностной сегрегации серебра.

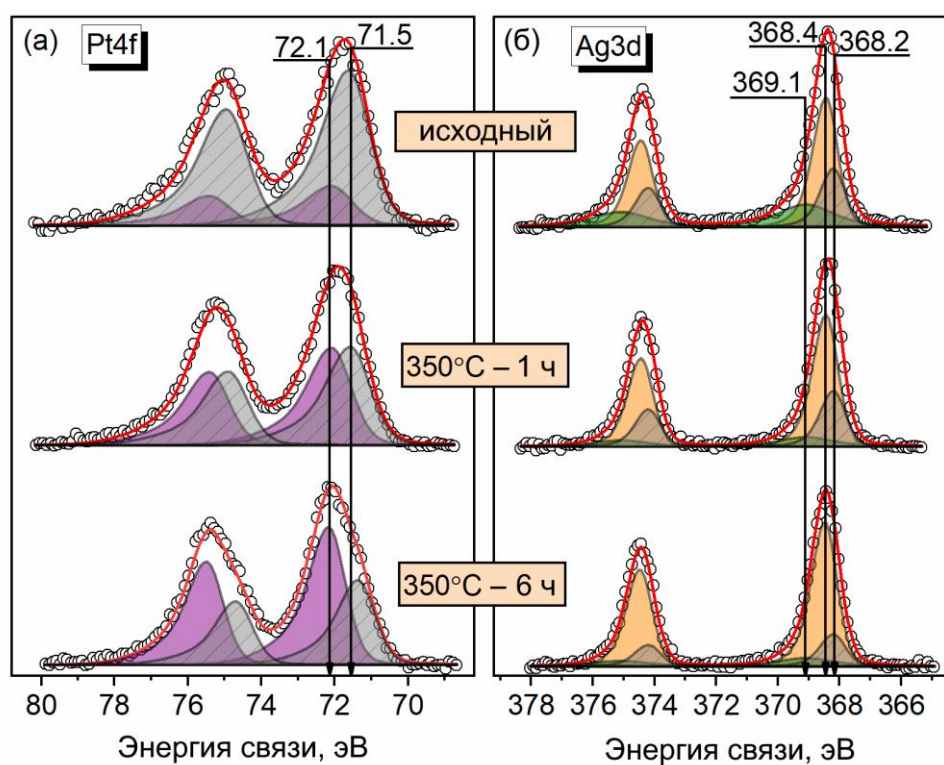


Рисунок 42 — Рентгеновские фотоэлектронные спектры Pt4f (а) и Ag3d (б) для образца AgPt-3, измеренные на разных этапах эксперимента

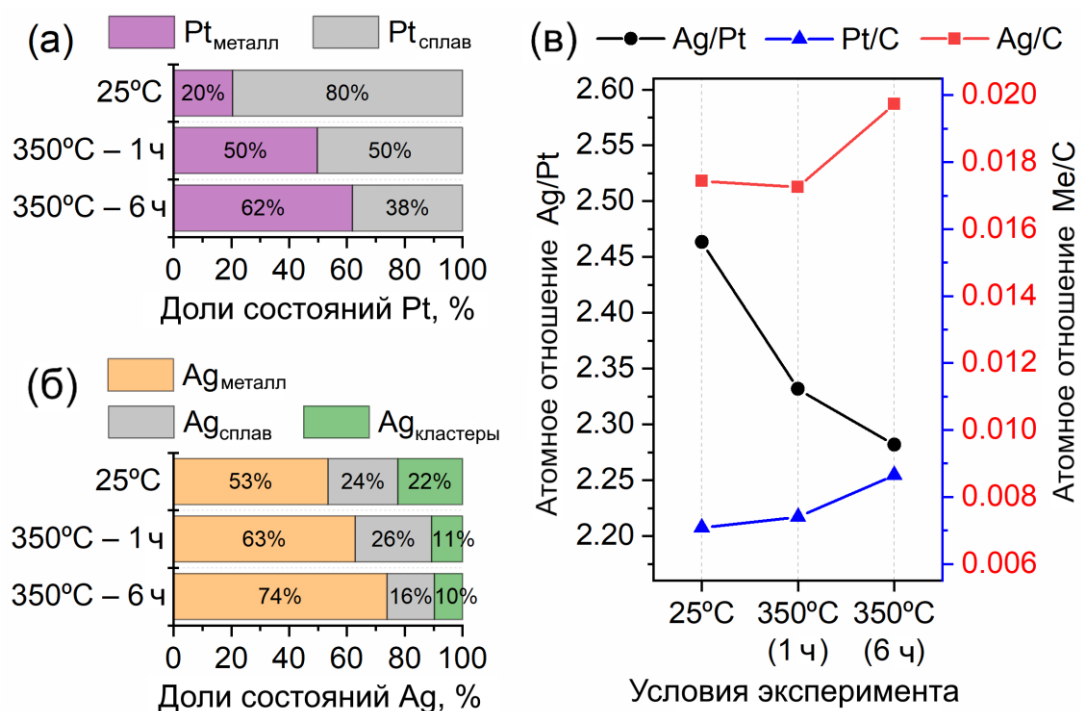


Рисунок 43 — Доли различных состояний Pt (а) и Ag (б) и атомные отношения элементов (в), рассчитанные по данным РФЭ-спектров Pt4f и Ag3d, измеренных для образца AgPt-3 на разных этапах эксперимента

Время термической обработки для всех биметаллических образцов Ag-Pt/ВОПГ в вышеописанных экспериментах составляло 1 час. Чтобы проверить, влияет ли продолжительность обработки на результаты, образец AgPt-3 был дополнительно подвергнут термической обработке при 350 °С в течение более длительного времени (6 часов непрерывно). В результате такого эксперимента доли металлического состояния платины и серебра немного увеличились с одновременным уменьшением долей сплавного состояния (рисунок 43, а, б), продолжая тенденцию, наблюдавшуюся при менее продолжительной обработке. Интересно, что в то время как атомное отношение Ag/Pt практически не изменилось в результате 6-часовой термической обработки, сами атомные концентрации серебра и платины, определённые по данным РФЭС, заметно выросли: так, отношения Pt/C и Ag/C увеличились на ~20% (рисунок 43, в). Вообще увеличение атомного отношения металла к углероду по данным РФЭС в нанесённых биметаллических наночастицах, как правило, указывает на сегрегацию этого металла к поверхности. Увеличение поверхностных концентраций обоих компонентов должно свидетельствовать об общем увеличении доли атомов, расположенных на поверхности, а значит об уменьшении размеров частиц. В таком случае наблюдаемое увеличение атомных отношений Pt/C и Ag/C может говорить об отделении части монометаллических ансамблей серебра из биметаллических наночастиц Ag-Pt/ВОПГ в индивидуальные частицы Ag/ВОПГ, то есть о протекании процесса фазовой сегрегации. Такой эффект находится в хорошем соответствии с термодинамическими соображениями: по-видимому, продолжительная термическая обработка благоприятствует продолжению минимизации числа контактов между атомами платины и серебра за счёт трансформации некоторых биметаллических наночастиц Ag-Pt/ВОПГ со структурой ядро-оболочка в биметаллические наночастицы, обеднённые серебром, и отдельные монометаллические частицы серебра. Это подтверждается и данными СТМ для образца AgPt-3 после его 6-часовой термической обработки (рисунок 44): параметры распределения частиц по размерам и их плотность ($\langle d \rangle = 2,12(2)$ нм, $c_v = 0,30$, $\langle \rho_N \rangle = 14,9(13) \cdot 10^{12}$ см⁻²) существенно отличаются от аналогичных параметров для свежеприготовленного образца AgPt-2, характеризующегося практически таким же количеством нанесённых металлов ($\langle d \rangle = 2,90(5)$ нм, $c_v = 0,33$, $\langle \rho_N \rangle = 7,2(10) \cdot 10^{12}$ см⁻², см. рисунок 32, б). Заметно более высокая плотность частиц и их меньший средний размер в образце AgPt-3 после продолжительной термической обработки в сравнении со свежеприготовленным AgPt-2 также указывают на протекание частичной фазовой сегрегации. Потенциальное возникновение такого процесса при длительной высокотемпературной обработке следует учитывать при проведении каталитических реакций на биметаллических Ag-Pt катализаторах, поскольку он может напрямую влиять на каталитические характеристики системы, что, к слову, было ранее продемонстрировано на

примере медьсодержащих биметаллических катализаторов в реакциях синтеза высших спиртов [229,230].

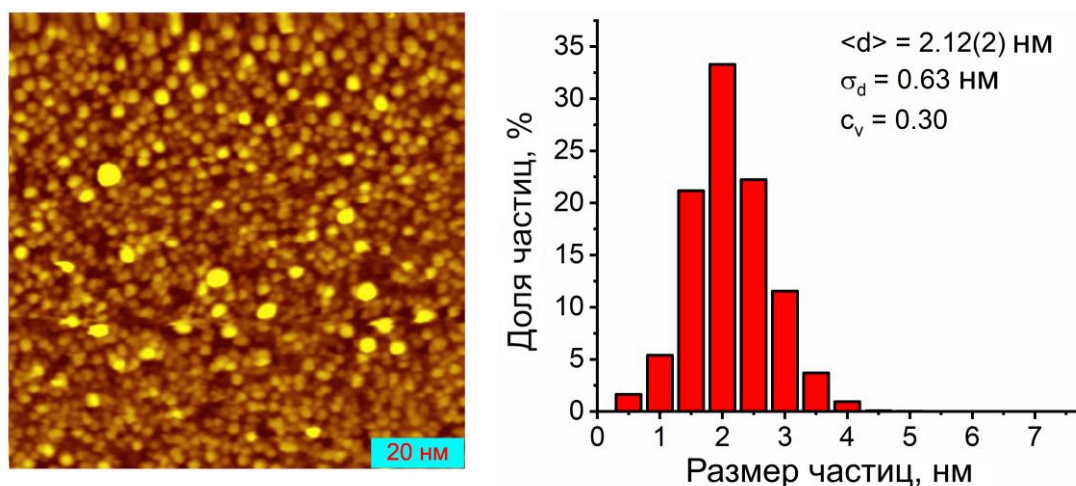


Рисунок 44 — СТМ-изображение поверхности ($100 \times 100 \text{ нм}^2$) и гистограмма распределения частиц по размерам для образца AgPt-3 после обработки при 350°C в течение 6 ч. Параметры сканирования: 0,46 нА, 1,50 В

Таким образом, в данной работе на примере биметаллической системы Ag-Pt/ВОПГ показаны особенности формирования поверхностного наноразмерного сплава, состоящего из двух металлов, имеющих широкий разрыв смешиваемости на фазовой диаграмме соответствующей массивной системы (рисунок 45). Так, по данным РФЭС частичное образование сплава в поверхностных слоях биметаллических наночастиц Ag-Pt/ВОПГ происходит сразу в результате термического вакуумного напыления металлов на поверхность ВОПГ, однако дальнейшая термическая обработка биметаллического образца до $350 - 400^\circ\text{C}$ не приводит к увеличению степени смешения компонентов, что связано с термодинамически предпочтительной локализацией атомов серебра на поверхности наночастиц. Увеличение длительности обработки лишь усиливает тенденцию Ag и Pt к разделению, приводя к частичной фазовой сегрегации с отделением части монометаллических ансамблей серебра из биметаллических наночастиц в индивидуальном виде. Повышение температуры обработки до $450 - 500^\circ\text{C}$ ведёт к неконтролируемой сублимации серебра и разрушению структуры биметаллических наночастиц.

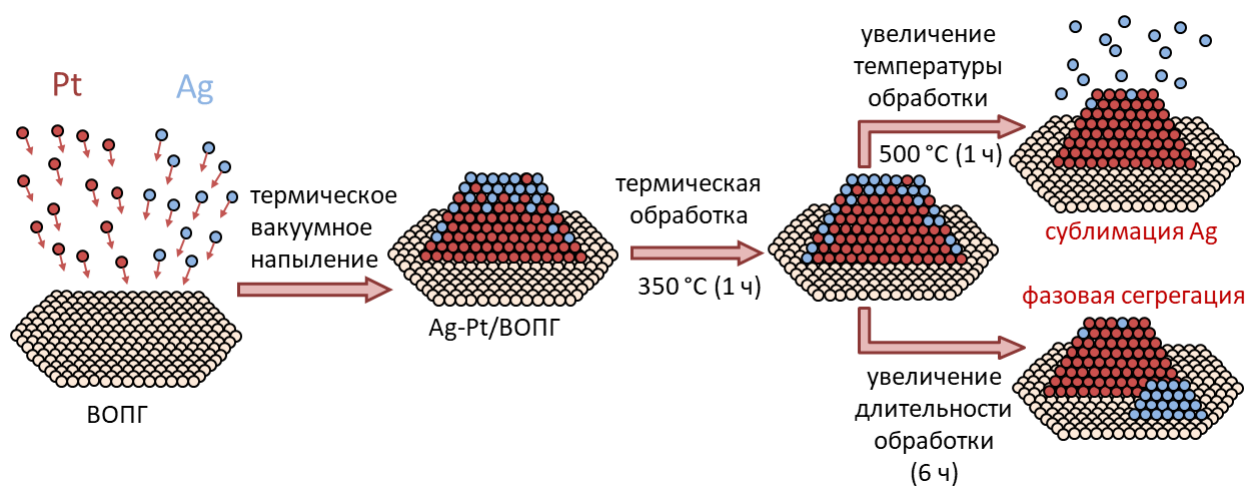


Рисунок 45 — Общая схема влияния условий термической обработки на строение биметаллических наночастиц Ag-Pt, нанесённых на высокоориентированный пиролитический графит

По материалам, изложенным в главе 4, опубликована 1 работа в рецензируемом научном журнале [231].

Глава 5. Биметаллические системы Pd-Au/ВОПГ и Pd-In/ВОПГ: исследование воздействия атмосферы СО на строение методами РФЭС и СТМ

5.1 Приготовление биметаллических образцов Pd-Au/ВОПГ и Pd-In/ВОПГ и исследование их строения методами РФЭС и СТМ

Как уже говорилось ранее, управлять строением биметаллических наночастиц можно не только посредством их термической обработки, но и путём воздействия некоторой газовой среды (явление адсорбционно-индуцированной сегрегации). Так, для биметаллического катализатора PdAg₂/Al₂O₃ ранее было показано, что повышение поверхностной концентрации палладия за счёт обработки в атмосфере монооксида углерода коррелирует с активностью и селективностью в реакции селективного гидрирования ацетилена [45]. В свою очередь, обработка биметаллического катализатора Pd-In/Al₂O₃ в кислородной среде позволила авторам работы [126] провести тонкую настройку поверхностной структуры наночастиц и, как следствие, управлять каталитическими свойствами данной системы в реакциях жидкофазного гидрирования алкинов. В данной работе для сравнительного исследования возможности управления поверхностной структурой наночастиц под воздействием одной и той же газовой среды на примере монооксида углерода были выбраны модельные образцы Pd-Au/ВОПГ и Pd-In/ВОПГ, относящиеся к разным типам биметаллических систем — твёрдому раствору замещения Pd-Au и интерметаллическому соединению Pd-In.

Методика приготовления биметаллических образцов Pd-Au/ВОПГ и Pd-In/ВОПГ посредством термического вакуумного напыления металлов уже была разработана и описана ранее в работах [38,41]. На её основе были приготовлены два соответствующих образца: сначала проводили стадии 1 – 5 методики, описанной в разделе 2.2, после чего осуществляли прогрев образцов при 450 °С в сверхвысоком вакууме в течение 1 часа с целью достижения более равномерного распределения металлических компонентов в наночастицах, о чём ранее сообщалось в работах по приготовлению данных систем [38,41]. В ходе приготовления образца Pd-Au/ВОПГ первым на поверхность ВОПГ наносили золото, в случае Pd-In/ВОПГ — палладий, согласно ранее разработанной методике.

Содержание наносимых металлов на поверхности образцов определяли временем напыления и контролировали методом РФЭС. Атомные отношения элементов на поверхности приготовленных образцов приведены в таблице 4. Как видно из данных таблицы, приготовленные образцы Pd-Au/ВОПГ и Pd-In/ВОПГ характеризовались практически

одинаковым содержанием палладия на поверхности и имели близкие значения атомных отношений Pd/Me (Me = Au; In).

Таблица 4 — Атомные отношения элементов на поверхности приготовленных биметаллических образцов Pd-Au/ВОПГ и Pd-In/ВОПГ, определённые методом РФЭС

Образец	Pd/C	Me/C (Me = Au; In)	Pd/Me (Me = Au; In)
Pd-Au/ВОПГ	0,0034	0,0023	1,48
Pd-In/ВОПГ	0,0035	0,0026	1,35

На рисунке 46 показаны СТМ-изображения приготовленных образцов, демонстрирующие морфологию их поверхности. Видно, что оба образца характеризуются высокой средней плотностью частиц, численно равной $1,85 \cdot 10^{12} \text{ см}^{-2}$ и $2,16 \cdot 10^{12} \text{ см}^{-2}$ для Pd-Au/ВОПГ и Pd-In/ВОПГ, соответственно. Распределение наночастиц по размерам относительно узкое и мономодальное для обоих образцов, причём более половины частиц имеют размеры в диапазоне 3 – 5 нм (рисунок 46). Средний размер частиц составил 4,6 нм для образца Pd-Au/ВОПГ и 4,1 нм для образца Pd-In/ВОПГ.

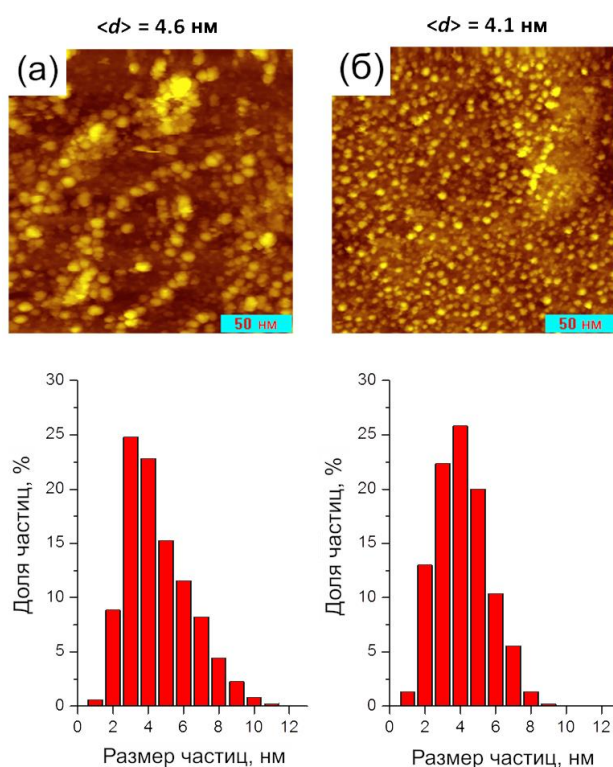


Рисунок 46 — Средний размер частиц ($\langle d \rangle$), СТМ-изображения поверхности ($200 \times 200 \text{ нм}^2$) и гистограммы распределения частиц по размерам приготовленных образцов: (а) Pd-Au/ВОПГ и (б) Pd-In/ВОПГ. Параметры сканирования: а) 0,45 нА, 1,50 В; б) 0,47 нА, 1,50 В

5.2 Исследование воздействия атмосферы СО на строение биметаллических образцов Pd-Au/ВОПГ и Pd-In/ВОПГ методами РФЭС и СТМ

Исследование влияния атмосферы СО на строение биметаллических образцов Pd-Au/ВОПГ и Pd-In/ВОПГ методом РФЭС было проведено в режиме *ex situ*, то есть все измерения РФЭС-спектров осуществляли после охлаждения камеры с образцом до комнатной температуры, откачивания атмосферы монооксида углерода и переноса образца в камеру анализатора фотоэлектронного спектрометра. Длительность всех обработок составляла 1 час, при использовании газовой атмосферы (СО) давление в камере было равно 120 мбар. Изменения отношений атомных концентраций элементов, происходящие на поверхности образцов Pd-Au/ВОПГ и Pd-In/ВОПГ в условиях обработки в СО при разных температурах, приведены на рисунке 47. Хорошо видно, что воздействие атмосферы СО на образец Pd-Au/ВОПГ приводит к поверхностной сегрегации атомов палладия (рисунок 47, а). Так, в этом образце атомное отношение Pd/Au повышается с 1,48 до 1,53 после его обработки в среде СО при комнатной температуре и далее увеличивается до 1,62 при обработке в атмосфере СО при 150 °С, что соответствует перераспределению металлов между внутренними и поверхностными слоями наночастиц.^{†††} В частности, после первой обработки образца Pd-Au/ВОПГ в среде СО при комнатной температуре атомное отношение Au/C снизилось на ~3%, в то время как атомное отношение Pd/C практически не изменилось. Последующие обработки этого образца в атмосфере СО при более высоких температурах вызывали дальнейшее увеличение атомного отношения Pd/C при незначительных изменениях в атомном отношении Au/C. Наблюдаемые явления, очевидно, свидетельствуют о миграции атомов золота из поверхностных атомных слоёв наночастиц во внутренние с одновременным противонаправленным перераспределением палладия. Важно отметить, что все измерения фотоэлектронных спектров были проведены в режиме *ex situ*, что указывает на стабильность структуры поверхности биметаллических наночастиц, сформированной на этапе обработки в атмосфере СО, и после её откачивания, а значит такой метод может быть использован в качестве инструмента для направленного формирования активных центров в биметаллических Pd-Au катализаторах непосредственно перед проведением каталитической реакции. Немаловажно и то, что последующий прогрев образца при 450 °С в сверхвысоком вакууме возвращает атомные отношения элементов к их исходным значениям до обработки в среде СО

^{†††} Как уже было описано в разделе 3.2, использование относительных величин при сравнении интенсивностей РФЭС-сигналов и производных от них атомных концентраций элементов на поверхности позволяет не учитывать систематическую погрешность измерения [201,202]; случайная погрешность измерения не превышает 1,5% при используемых в работе параметрах измерения, согласно данным работы [202], ввиду чего данные изменения являются статистически значимыми.

(рисунок 47), что говорит о полной обратимости изменений, вызванных воздействием СО на биметаллический образец Pd-Au/ВОПГ.

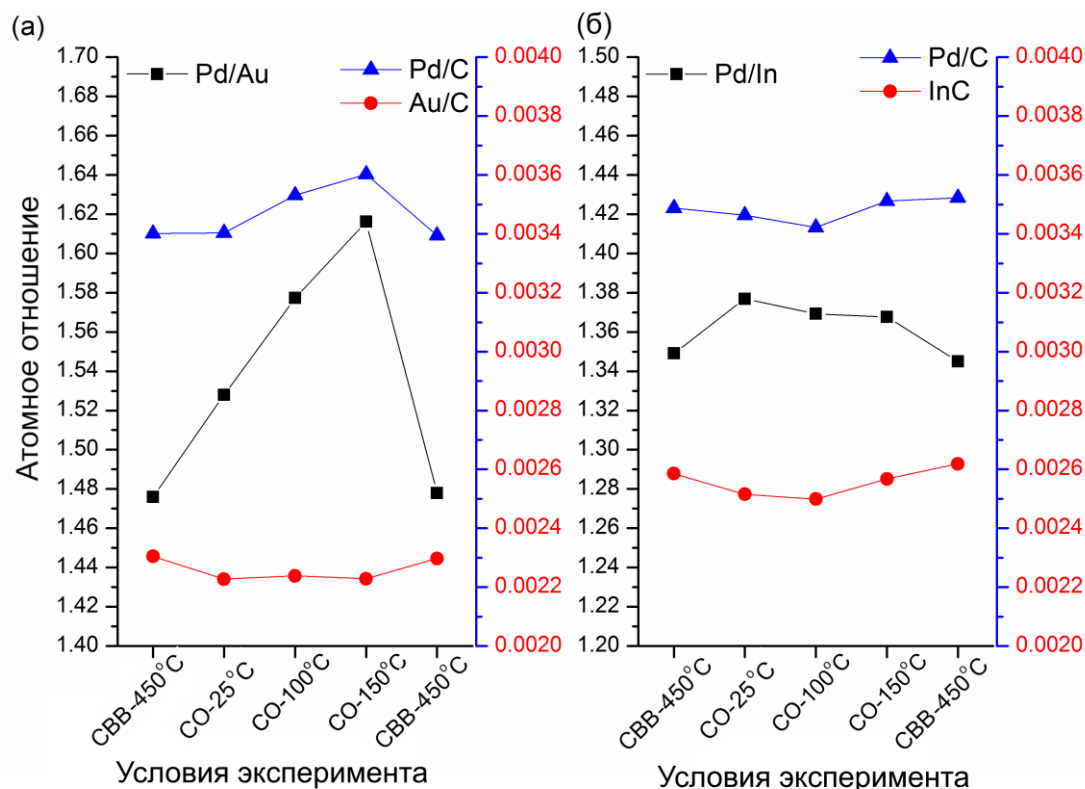


Рисунок 47 — Изменения атомных отношений элементов, рассчитанные по данным РФЭ-спектров, измеренных для образцов Pd-Au/ВОПГ (а) и Pd-In/ВОПГ (б) на разных этапах эксперимента

В отличие от поверхностной сегрегации атомов палладия, протекающей в образце Pd-Au/ВОПГ при воздействии атмосферы СО, структура поверхности образца Pd-In/ВОПГ в аналогичных условиях не подвергается значимым изменениям по данным РФЭС (рисунок 47, б). Атомное отношение Pd/In практически не изменяется в течение всех этапов эксперимента, находясь в диапазоне 1,35 – 1,38, то есть фактически не выходит за пределы случайной погрешности измерений [202], ввиду чего можно предположить, что образец Pd-In/ВОПГ оказывается устойчивым по отношению к сегрегационным явлениям в атмосфере монооксида углерода. Таким образом, из двух рассмотренных биметаллических систем на основе палладия, относящихся к разному типу (твёрдый раствор замещения Pd-Au и интерметаллическое соединение Pd-In), только Pd-Au/ВОПГ проявляет признаки поверхностной сегрегации палладия под воздействием СО. Стоит отметить, что в ранее проведённых теоретических и экспериментальных исследованиях модельных систем Pd-Au/ВОПГ сообщалось об обогащении поверхности биметаллических Pd-Au наночастиц в

условиях окисления СО (смесь СО и О₂ в мольном отношении 2:1) [24,43]. В частности, DFT-расчёты, выполненные в работе [43], показали, что сегрегация палладия в среде, содержащей монооксид углерода, энергетически предпочтительна по причине того, что палладий образует стабильные центры Pd_x–СО_{адс} на поверхности Pd-Au наночастиц при взаимодействии с молекулами СО: так, энергии адсорбции СО на палладиевых центрах варьируются от 1,9 до 2,1 эВ в зависимости от типа координации молекулы, в то время как аналогичные величины при адсорбции СО на атомах золота не превышают 0,4 эВ. Процесс адсорбции монооксида углерода обуславливает перераспределение металлических компонентов между поверхностными и приповерхностными слоями наночастиц, что, по всей видимости, приводит к нарушению однородной структуры твёрдого раствора замещения и образованию структур с обогащённой атомами палладия поверхностью.

Разложение фотоэлектронных спектров Pd3d и Au4f на индивидуальные компоненты (рисунок 48) подтверждает вышеприведённые соображения. Спектры Pd3d, измеренные после обработки образца Pd-Au/ВОПГ в сверхвысоком вакууме при 450 °С (рисунок 48, а), содержат два компонента, соответствующие разным состояниям палладия. Основной компонент с энергией связи Pd3d_{5/2} 335,2 эВ, очевидно, можно отнести к палладию в составе Pd-Au сплава [24,38]. Широкий пик с более высоким значением энергии связи Pd3d_{5/2} (~337,1 эВ) обусловлен атомами палладия в составе нанокластеров, расположенных в дефектах поверхности ВОПГ, образовавшихся при её бомбардировке ионами аргона [38,39]. После воздействия на образец атмосферы СО при комнатной температуре, 100 °С и 150 °С в спектрах Pd3d появляется дополнительный, третий компонент с энергией связи Pd3d_{5/2} 335,9 эВ (рисунок 48, а). Основываясь на работах, посвящённых РФЭС-исследованию образцов Pd-Au/ВОПГ в условиях окисления СО [24,43], данный компонент можно отнести к атомам палладия, связанным с адсорбированными молекулами СО. Интересно, что в упомянутых выше работах [24,43] фотоэлектронные спектры образцов Pd-Au/ВОПГ измеряли в режиме *in situ*, т.е. непосредственно в условиях окисления СО. В настоящем исследовании фотоэлектронные спектры были измерены в режиме *ex situ*, т.е. в условиях сверхвысокого вакуума после откачивания из камеры монооксида углерода, поэтому наличие состояния Pd_x–СО_{адс} в РФЭС-спектрах указывает на то, что адсорбированные в ходе обработки молекулы СО остаются связанными с атомами палладия и после вынесения образца из газовой атмосферы. Такой эффект является дополнительным аргументом в пользу протекания в биметаллических наночастицах Pd-Au/ВОПГ адсорбционно-индуцированной сегрегации атомов палладия под воздействием атмосферы СО.

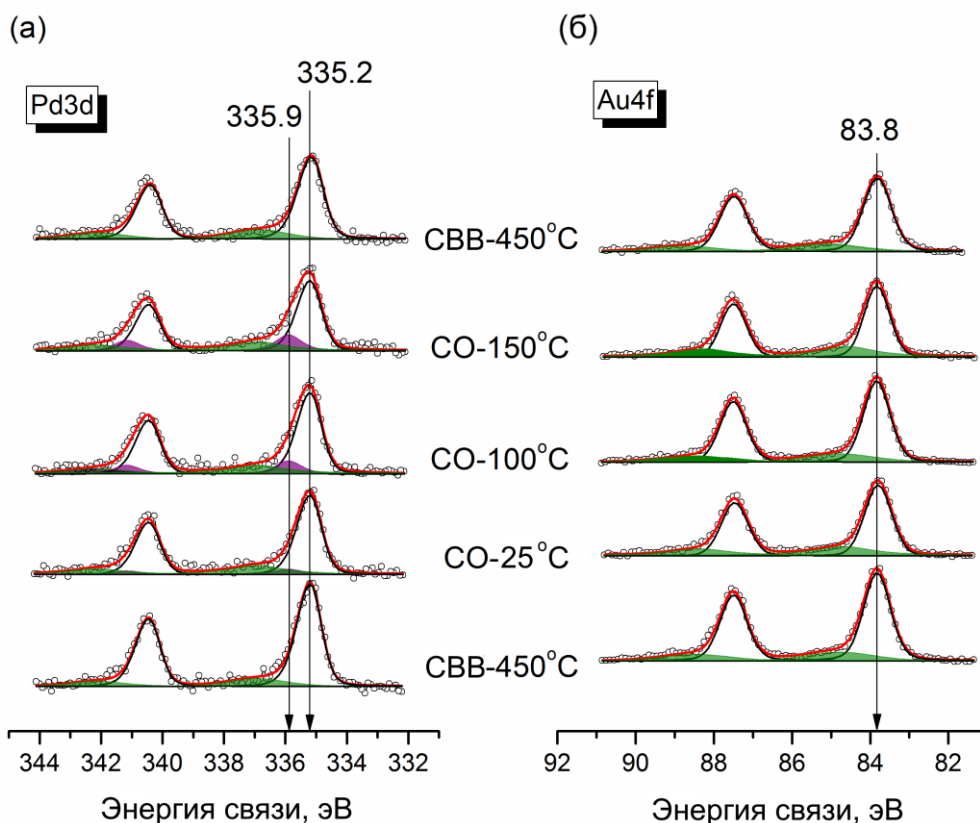


Рисунок 48 — Рентгеновские фотоэлектронные спектры Pd3d (а) и Au4f (б), измеренные для образца Pd-Au/ВОПГ на разных этапах эксперимента. Последовательность осуществления экспериментальных стадий соответствует порядку спектров снизу вверх

В отличие от РФЭ-спектров Pd3d, в фотоэлектронных спектрах региона Au4f на всех этапах эксперимента не происходит заметных изменений (рисунок 48, б). Спектры, измеренные после каждой обработки образца Pd-Au/ВОПГ, состоят из двух компонентов, относительные доли которых остаются практически неизменными в ходе экспериментов. Основной компонент с энергией связи Au4f_{7/2} 83,8 эВ, очевидно, соответствует атомам золота в составе Pd-Au сплава [38,43,96]. Другое состояние золота с более высокой энергией связи (~85,0 эВ для пика Au4f_{7/2}) можно отнести к нанокластерам золота, локализованным в дефектах на поверхности ВОПГ, как ранее сообщалось в работах [38,232].

Важно отметить, что атомное отношение Pd/Au увеличивается при повышении температуры обработки образца Pd-Au/ВОПГ в СО (рисунок 47, а). Наряду с этим увеличивается и доля состояния Pd_х-СО_{адс}, согласно проведённому разложению фотоэлектронных спектров на индивидуальные компоненты (рисунок 48, а). В общем случае процесс хемосорбции СО протекает самопроизвольно, приводя к установлению равновесия адсорбции-десорбции. В то же время перераспределение металлов в биметаллических наночастицах требует преодоления определённых энергетических барьеров, связанных с

диффузией и разрывом некоторых связей, поэтому достижение той или иной степени адсорбционно-индуцированной сегрегации в Pd-Au наночастицах определяется балансом между энергетическим выигрышем при образовании связей $\text{Pd}_x\text{--CO}_{\text{адс}}$ и энергетическими затратами на перераспределение металлических компонентов. При повышении температуры коэффициенты диффузии атомов увеличиваются, что облегчает протекание сегрегационных процессов, поэтому в проведённых экспериментах максимальная степень сегрегации палладия в среде монооксида углерода наблюдалась при самой высокой температуре обработки (150 °C). Однако необходимо иметь в виду, что равновесие адсорбции-десорбции смещается в сторону десорбции при повышении температуры, то есть действует противонаправленно. Как было показано в работе [24] для образца Pd-Au/ВОПГ с аналогичным содержанием палладия в условиях реакции окисления CO, молекулы CO начинали десорбироваться с поверхности выше 150 °C, о чём ясно свидетельствовало резкое падение доли состояния $\text{Pd}_x\text{--CO}_{\text{адс}}$ в РФЭ-спектрах. Одновременно с десорбцией молекул CO происходило увеличение доли палладия в составе сплава, сигнализирувавшее о диффузии атомов палладия, ранее связанных с молекулами CO, в приповерхностные слои наночастиц. К слову, образец Pd-Au/ВОПГ, исследованный в работе [24], не показывал каталитической активности при температурах ниже 150 °C, что указывало на то, что именно конфигурация атомов на поверхности наночастиц, соответствующая Pd-Au сплаву, ответственна за протекание процесса окисления CO. Данный пример иллюстрирует, что использование предварительной обработки биметаллического катализатора, основанной на явлении адсорбционно-индуцированной сегрегации, может быть ограничено для некоторых каталитических реакций, дезактивируя поверхность катализатора.

В отличие от модельной биметаллической системы Pd-Au/ВОПГ, для образца Pd-In/ВОПГ не наблюдалось значимых изменений атомных отношений металлических компонентов в ходе обработки в среде CO при разных температурах. На рисунке 49 показаны фотоэлектронные спектры Pd3d и In3d, измеренные на разных этапах эксперимента. Из рисунка отчётливо видно, что в самих РФЭ-спектрах также не было каких-либо существенных изменений в ходе обработки. Спектры Pd3d содержат два состояния с энергиями связи $\text{Pd}3d_{5/2}$ 335,8 эВ и 337,0 эВ (рисунок 49, а). В соответствии с ранее проведённым исследованием модельных биметаллических катализаторов Pd-In/ВОПГ [41,233], эти состояния могут быть отнесены к палладию в составе интерметаллического соединения Pd-In и нанокластеров, локализованных в дефектах поверхности ВОПГ, соответственно. В свою очередь, каждый спектр In3d также содержит два состояния с разными энергиями связи. Индий в составе интерметаллического соединения Pd-In характеризуется пиком с энергией связи $\text{In}3d_{5/2}$ 443,8 эВ, который не уширяется и не смещается в результате всех экспериментов. Наличие

широкого пика с более высокой энергией связи $\text{In}3d_{5/2}$ (445,1 эВ), как и в случае спектров $\text{Pd}3d$, обусловлено нанокластерами, локализованными в поверхностных дефектах носителя.

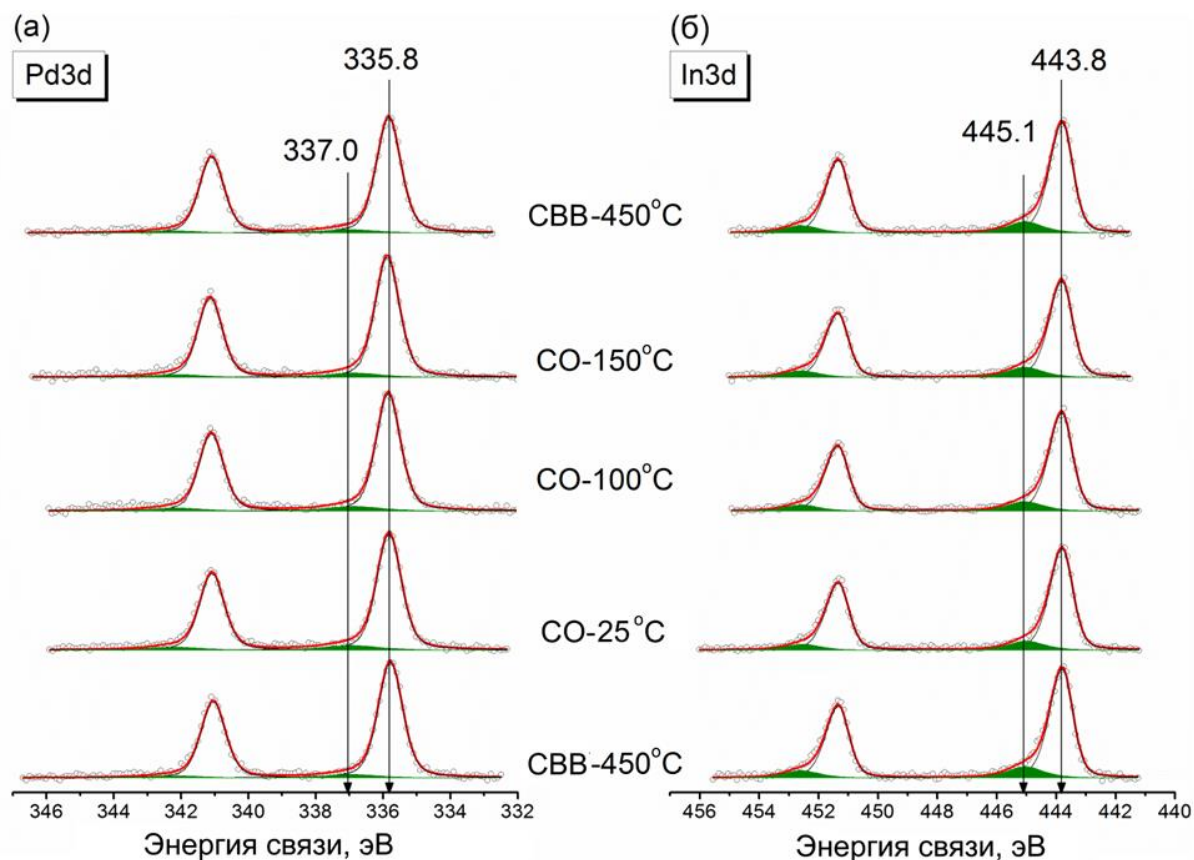


Рисунок 49 — Рентгеновские фотоэлектронные спектры $\text{Pd}3d$ (а) и $\text{In}3d$ (б), измеренные для образца Pd-In/VOПГ на разных этапах эксперимента. Последовательность осуществления экспериментальных стадий соответствует порядку спектров снизу вверх

Стоит также отметить, что в работе [41], посвящённой исследованию системы Pd-In/VOПГ , сообщалось о зависимости положения фотоэлектронных линий $\text{Pd}3d_{5/2}$ и $\text{In}3d_{5/2}$ от атомного отношения Pd/In . Поскольку в настоящей работе поверхность образца Pd-In/VOПГ обогащена палладием ($\text{Pd/In} \sim 1,35$), ожидался значительный отрицательный сдвиг линии $\text{In}3d_{5/2}$ и менее существенный положительный сдвиг линии $\text{Pd}3d_{5/2}$ относительно аналогичных линий в монометаллических образцах In/VOПГ ($\sim 444,3$ эВ [41]) и Pd/VOПГ ($\sim 335,6$ эВ [41]). В самом деле, положение основного пика $\text{Pd}3d_{5/2}$ оказалось смещённым на $\sim 0,2$ эВ в сторону больших энергий связи, в то время как основной пик $\text{In}3d_{5/2}$ сместился на $\sim 0,5$ эВ в обратном направлении. Данные сдвиги можно объяснить процессом переноса электронов от палладия к индию в образовавшемся интерметаллическом соединении Pd-In . Индий, окружённый атомами палладия, приобретает частичный отрицательный заряд ($\text{In}^{\delta-}$), что приводит к уменьшению соответствующей энергии связи в РФЭ-спектре. Палладий, в свою очередь, приобретает

положительный заряд ($\text{Pd}^{\delta+}$), за счёт чего энергия связи $\text{Pd}3d_{5/2}$ увеличивается. Поскольку атомное отношение Pd/In больше 1,0, индий должен быть окружён большим числом атомов противоположного типа (более разбавлен) на поверхности, нежели палладий, что и ведёт к более существенному сдвигу положения соответствующей ему фотоэлектронной линии.

Таким образом, в исследованных образцах $\text{Pd-Au}/\text{ВОПГ}$ и $\text{Pd-In}/\text{ВОПГ}$ атомы палладия в одних и тех же условиях проявляют разную склонность к поверхностной сегрегации под воздействием атмосферы монооксида углерода. В более широком контексте такое различие в результатах, наблюдаемое для этих двух биметаллических образцов с одним общим (Pd) и одним отличающимся (Au/In) компонентом, по-видимому, связано с различием в типе биметаллической системы: Pd и Au образуют твёрдый раствор замещения, в то время как Pd и In — интерметаллическое соединение. Судя по всему, образование связей между атомами определённого типа (в данном случае Pd) и молекулами газовой среды (CO) на поверхности твёрдого раствора замещения (Pd-Au) вызывает перераспределение элементов в поверхностных и приповерхностных слоях наночастиц, обогащая поверхность атомами этого типа. В случае интерметаллического соединения (Pd-In) такого эффекта при воздействии этой же атмосферы (CO) не наблюдается, и практически все атомы, по-видимому, остаются на своих позициях. Более низкая склонность к поверхностной сегрегации атомов палладия в интерметаллическом соединении может быть связана с большей прочностью связей Pd-In по сравнению со связями Pd-Au . В самом деле, на основании значений энергий когезии, рассчитанных ранее для различных интерметаллических соединений палладия и индия [127] и твёрдых растворов замещения Pd-Au разного состава [234], можно оценить, что энергия связи Pd-In ($-0,44$ эВ) заметно больше энергии связи Pd-Au (от $-0,25$ до $-0,31$ эВ в зависимости от соотношения металлов). Это также подтверждается тем фактом, что связь между Pd и In имеет повышенную степень ковалентности, что ранее было показано для различных Pd -содержащих интерметаллических соединений посредством анализа функции локализации электронной плотности (ELF) [235–237]. Так или иначе, диффундируя к поверхности образца $\text{Pd-In}/\text{ВОПГ}$ под воздействием среды CO , атомы палладия должны преодолевать определённые энергетические барьеры, связанные с разрывом некоторых связей Pd-In с повышенной степенью ковалентности. Как уже упоминалось в разделе 1.1.2, процесс диффузии в биметаллических наночастицах, как правило, протекает по вакансионному механизму, то есть можно представить себе путь атома палладия из нижележащих атомных слоёв наночастицы к её поверхности как серию его скачков через вакансии. В интерметаллическом соединении Pd-In каждый шаг такого пути представляет собой перемещение атома палладия к вакансии, образованной уходом из узла решётки индия или палладия. Однако, ввиду разного размера Pd и In (радиус атома палладия — 137 пм, индия — 167 пм), вакансии индия являются

специфичными лишь для атомов индия и, как следствие, труднодоступными для атомов палладия по энергетическим причинам. В то же время вакансии палладия в основном окружены индием и находятся относительно далеко от атомов палладия из-за строгой стехиометричности интерметаллического соединения [85], поэтому процесс диффузии палладия в интерметаллическом соединении Pd-In затруднён. В твёрдых растворах замещения на основе палладия, имеющих случайное распределение компонентов по объёму, путь атомов палладия через вакансии, образованные палладием, облегчается по причине того, что в таких системах велика вероятность нахождения двух атомов одного типа рядом друг с другом (т.е. в ближней координационной сфере). Тем не менее, если твёрдый раствор замещения состоит из атомов палладия, сильно разбавленных атомами другого типа, число соседствующих атомов палладия может оказаться недостаточным для облегчения процесса диффузии палладия к поверхности. В частности, по этой причине поверхностная сегрегация палладия не наблюдалась в ранее проведённом исследовании биметаллических Pd-Au наночастиц с низким содержанием палладия в условиях реакции окисления CO [238]. Исследование этих наночастиц методом DRIFTS-CO показало, что на поверхности образца состава $\text{Pd}_{0,02}\text{Au}_{0,98}$ присутствуют исключительно изолированные центры палладия Pd_1 , окруженные только атомами золота, в то время как поверхность образца с более высокой концентрацией палладия ($\text{Pd}_{0,09}\text{Au}_{0,91}$) содержит как изолированные (~70% от общей концентрации Pd), так и многоатомные (Pd_n , $n \geq 2$) палладиевые центры. Согласно измерениям EXAFS- и XANES-спектров в режиме *in situ*, координационные числа Pd и Au в исследованных образцах $\text{Pd}_{0,02}\text{Au}_{0,98}$ и $\text{Pd}_{0,09}\text{Au}_{0,91}$ не изменялись в ходе реакции окисления CO, что соответствует отсутствию какого-либо значимого перераспределения элементов в этих условиях. Исходя из данных соображений, можно сделать вывод о том, что процесс адсорбционно-индуцированной сегрегации возможен только при наличии в образце достаточного количества контактов между атомами одного типа, способных к такой сегрегации. В случае твёрдых растворов замещения это означает достаточное содержание элемента, атомы которого склонны к сегрегации (т.е. он не должен быть сильно разбавлен атомами другого типа), тогда как для интерметаллических соединений необходим большой избыток такого элемента в формуле структурной единицы по отношению ко второму компоненту. Данный вывод находит подтверждение в целом ряде ранее опубликованных работ, посвящённых явлениям адсорбционно-индуцированной сегрегации в биметаллических образцах под воздействием атмосферы CO [24,42–45,239,240].

Интересно, что, несмотря на описанную выше устойчивость структуры интерметаллического соединения Pd и In в атмосфере CO, обработка аналогичного образца в окислительной атмосфере (O_2) по данным работы [41] приводила к сегрегационным эффектам. Так, в работе [41] на примере биметаллического образца Pd-In/ВОПГ с начальным атомным

отношением $\text{In/Pd} \sim 1,5$ по данным РФЭС было продемонстрировано, что при воздействии атмосферы O_2 происходит поверхностная сегрегация атомов индия и их частичное окисление. Анализ РФЭ-спектров для этого образца показал, что окислительная обработка приводит к частичному разрушению структуры интерметаллического соединения с одновременным образованием поверхностной фазы оксида индия и монометаллического палладия. По-видимому, именно разложение интерметаллида на две отдельные фазы и обуславливало процесс поверхностной сегрегации палладия в этой работе. Таким образом, для модификации структуры поверхности интерметаллического соединения Pd-In можно использовать окислительную атмосферу, и ранее такой метод показал свою эффективность в увеличении активности катализатора $\text{Pd-In/Al}_2\text{O}_3$ в реакции жидкофазного гидрирования дифенилацетилена [125]. Как показано в данной работе, структура поверхности интерметаллического соединения Pd-In/ВОПГ оказывается устойчивой в атмосфере CO , поэтому предварительная обработка подобного катализатора в среде монооксида углерода не может повлиять на его каталитические характеристики.

В случае биметаллических Pd-Au катализаторов процесс адсорбционно-индуцированной сегрегации под воздействием атмосферы CO можно потенциально использовать для тонкой настройки структуры поверхности и, как следствие, улучшения каталитических характеристик. Так, для протекания любой каталитической реакции с участием биметаллических катализаторов требуется определённая структура активных центров, т.е. определённая взаимная конфигурация элементов на поверхности. Собственно, само использование биметаллических катализаторов с добавлением второго металла к активному компоненту обусловлено необходимостью модификации решётки, соответствующей активному компоненту, атомами другого типа (геометрический эффект) с созданием новой конфигурации атомов на поверхности. При протекании адсорбционно-индуцированной сегрегации палладия в Pd -содержащих биметаллических катализаторах структура поверхности также модифицируется: образуется больше мостиковых и других многоатомных центров Pd_n ($n \geq 2$) из-за увеличения концентрации палладия в поверхностных слоях наночастиц [45,241]. Количество таких центров должно быть выше, нежели в структуре аналогичного биметаллического катализатора, не подвергнутого предварительной обработке в атмосфере CO , что может существенно повлиять на активность катализатора. Так, ранее было показано, что адсорбционно-индуцированная сегрегация атомов палладия в среде CO повышает эффективность нанесённых биметаллических катализаторов $\text{Cu-Pd/Al}_2\text{O}_3$ и $\text{Pd-Ag/Al}_2\text{O}_3$ в реакциях селективного гидрирования ацетилена и дифенилацетилена, соответственно [44,45]. В частности, для катализатора $\text{Cu-Pd/Al}_2\text{O}_3$ с атомным отношением Cu к Pd 50:1 благодаря такой обработке удалось снизить температуру протекания реакции на 20°C для достижения полной конверсии при незначительном снижении

селективности по этилену [44]. Поверхностная сегрегация палладия в образце $\text{PdAg}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$, вызванная обработкой в атмосфере CO , привела к двукратному увеличению активности катализатора в превращении дифенилацетилена в стильбен при небольшом снижении селективности по соответствующему алкену [45]. Другим возможным применением поверхностной сегрегации палладия при обработке в CO может быть реактивация биметаллического катализатора, связанная со стабилизацией атомов палладия на поверхности в среде CO . Так, например, обработка биметаллического катализатора Pd-Au/SiO_2 , дезактивированного воздействием H_2 , в атмосфере CO при комнатной температуре приводила к увеличению конверсии гексина-1 на 7% без какого-либо значимого влияния на селективность по гексену-1 [242]. Тем не менее, в некоторых случаях адсорбционно-индуцированная сегрегация может иметь противоположный эффект, дезактивируя катализатор и препятствуя протеканию каталитического превращения. Это особенно актуально в том случае, когда оба компонента биметаллического катализатора принимают непосредственное участие в каталитическом процессе, и недостаток одного из них на поверхности затрудняет его протекание. К примеру, в реакции низкотемпературного окисления CO на биметаллических Pd-Au катализаторах [95,243] атомы Pd и Au непосредственно участвуют в адсорбции реагентов и дальнейших процессах, в результате чего недостаток атомов золота на поверхности, возникающий в результате сегрегации палладия, индуцированной адсорбцией CO , приводит к отсутствию каталитической активности ниже $150\text{ }^\circ\text{C}$ [24].

Таким образом, исследование модельных биметаллических образцов Pd-Au/ВОПГ и Pd-In/ВОПГ в атмосфере CO методом РФЭС показало разницу в поведении двух разных типов биметаллических систем (твёрдый раствор замещения и интерметаллическое соединение) по отношению к воздействию выбранной газовой среды (рисунок 50). В образце Pd-Au/ВОПГ происходила адсорбционно-индуцированная сегрегация атомов палладия на поверхность биметаллических наночастиц, приводящая к нарушению структуры твёрдого раствора замещения со случайным распределением атомов в их поверхностных слоях. Движущей силой процесса сегрегации являлась адсорбция молекул CO с образованием связей $\text{Pd}_x\text{-CO}_{\text{адс}}$ на поверхности наночастиц. Сегрегация усиливалась с повышением температуры обработки, и наибольшая доля состояния $\text{Pd}_x\text{-CO}_{\text{адс}}$ по данным РФЭС в проведённых экспериментах наблюдалась в результате обработки в атмосфере CO при $150\text{ }^\circ\text{C}$. Последующая обработка образца в сверхвысоком вакууме при $450\text{ }^\circ\text{C}$ полностью восстанавливала атомные отношения элементов на поверхности к их исходным значениям до обработки в среде CO . Биметаллический образец Pd-In/ВОПГ не проявлял значимых изменений состава и химического состояния элементов на поверхности наночастиц в результате обработки в атмосфере CO при $25\text{ }^\circ\text{C}$, $100\text{ }^\circ\text{C}$ и $150\text{ }^\circ\text{C}$, что было связано со строгой стехиометричностью интерметаллического

соединения Pd-In, повышенной степенью ковалентности составляющих его гетероатомных связей и, как следствие, сложностями в протекании процессов диффузии атомов палладия к поверхности биметаллических наночастиц.

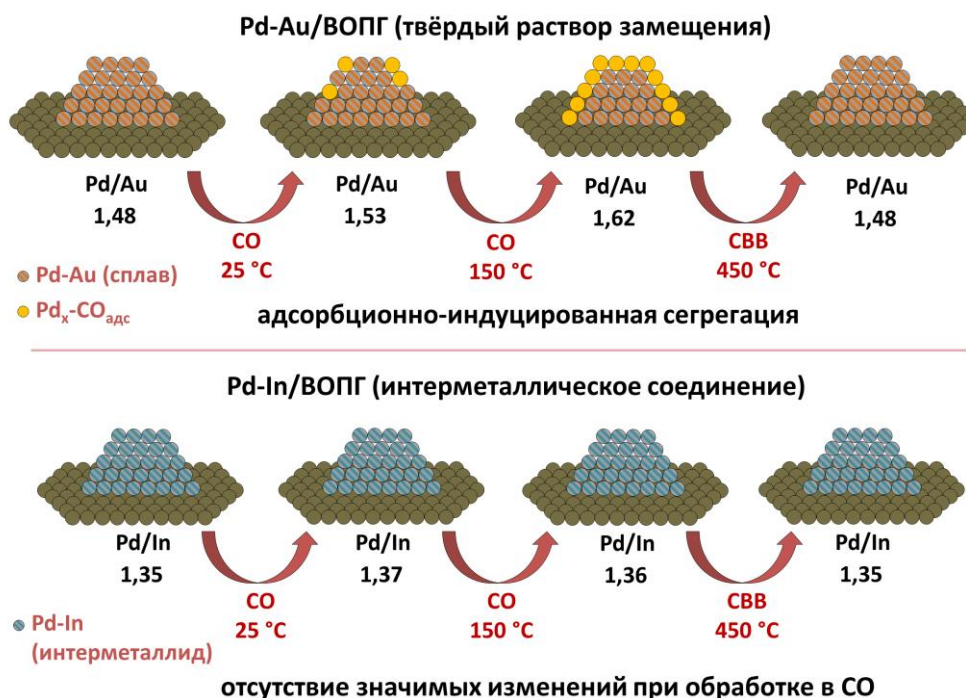


Рисунок 50 — Общая схема влияния условий обработки в атмосфере CO на строение биметаллических Pd-Au и Pd-In наночастиц, нанесённых на высокоориентированный пиролитический графит

По материалам, изложенным в главе 5, опубликована 1 работа в рецензируемом научном журнале [244].

Основные результаты и выводы

1. Показана возможность и установлены закономерности формирования наноразмерных сплавов на основе биметаллических Pt-Au наночастиц, нанесённых на высокоориентированный пиролитический графит и состоящих из металлов, имеющих широкий разрыв смешиваемости на фазовой диаграмме соответствующей массивной системы. Последовательное термическое вакуумное напыление металлов на поверхность носителя приводит к образованию биметаллических Pt-Au и монометаллических Pt наночастиц. Последующая термическая обработка образцов Pt-Au/ВОПГ до 350 °С в вакууме ведёт к образованию сплава в поверхностных слоях наночастиц, причём с дальнейшим повышением температуры обработки степень смешения компонентов растёт. При температурах выше 500 °С наночастицы имеют тенденцию к спеканию, ввиду чего для воспроизводимого получения биметаллических Pt-Au наночастиц со смешанным распределением металлических компонентов и узким распределением по размерам необходимо проводить термическую обработку биметаллических образцов при температурах 350 – 500 °С.

2. Разработана методология исследования строения биметаллических наночастиц, нанесённых на плоский носитель, по совокупности данных РФЭ-спектроскопии и микроскопии на основании теоретического расчёта интенсивностей РФЭС-сигналов и сопоставления полученных результатов с экспериментальными данными. Предложенная методология позволяет определять доли моно- и биметаллических наночастиц в биметаллических образцах, оценивать толщину оболочки в биметаллических наночастицах со структурой ядро-оболочка, а также судить об атомных отношениях металлов в поверхностных слоях таких наночастиц. В частности, было установлено, что биметаллические наночастицы в приготовленных образцах Pt-Au/ВОПГ характеризуются субмонослойным покрытием золота платиной.

3. Установлены закономерности формирования наноразмерных сплавов на основе биметаллических Pt-Ag наночастиц, нанесённых на высокоориентированный пиролитический графит. Частичное формирование сплава в поверхностных слоях наночастиц Ag-Pt/ВОПГ происходит сразу в результате термического вакуумного напыления металлов на поверхность ВОПГ, однако дальнейшая термическая обработка биметаллических образцов до 350 – 400 °С в вакууме не приводит к значимому увеличению степени смешения компонентов ввиду термодинамически предпочтительной поверхностной локализации атомов серебра. Увеличение длительности термической обработки при 350 °С лишь усиливает тенденцию Ag и Pt к разделению, приводя к частичной фазовой сегрегации с отделением части монометаллических ансамблей серебра из биметаллических наночастиц в индивидуальном виде. Повышение

температуры обработки до 450 – 500 °С ведёт к неконтролируемой сублимации серебра и разрушению структуры биметаллических наночастиц.

4. Исследованы возможность и условия протекания адсорбционно-индуцированной сегрегации в атмосфере монооксида углерода в диапазоне температур 25 – 150 °С для биметаллических наночастиц, нанесённых на ВОПГ и имеющих разный тип структурного упорядочения: твёрдого раствора замещения (Pd-Au) и интерметаллического соединения (Pd-In). Обработка образца Pd-Au/ВОПГ в атмосфере СО приводит к поверхностной сегрегации палладия за счёт образования связей $\text{Pd}_x\text{--CO}_{\text{адс}}$, которая усиливается при повышении температуры и является обратимой при термической обработке образца при 450 °С в вакууме. Для образца Pd-In/ВОПГ значимых изменений состава и химического состояния элементов в аналогичных условиях не наблюдается.

Благодарности

Автор выражает искреннюю благодарность сотрудникам отдела физико-химических исследований на атомно-молекулярном уровне ИК СО РАН к.х.н. Бухтиярову Андрею Валерьевичу, к.х.н. Просвирину Игорю Петровичу, д.ф.-м.н. Зубавичусу Яну Витаутасовичу и к.х.н. Панафидину Максиму Андреевичу за помощь и ценные советы в ходе выполнения данной работы.

Список сокращений и условных обозначений

CO_{адс} — адсорбированная молекула CO

DRIFTS-CO — инфракрасная спектроскопия диффузного отражения адсорбированного монооксида углерода

ELF — функция локализации электронов

EXAFS — дальняя тонкая структура рентгеновского спектра поглощения

ORR — реакция восстановления кислорода

XANES — околопороговая тонкая структура рентгеновского спектра поглощения

ВОПГ, HOPG — высокоориентированный пиролитический графит

ГПУ — гексагональная плотнейшая упаковка

ГЦК — гранецентрированная кубическая

ДМЭ — дифракция медленных электронов

ИК — инфракрасный

НЧ — наночастица

ПШПВ, FWHM — полная ширина на половине высоты

РФЭ — рентгеновский фотоэлектронный

РФЭС, XPS — рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия

СВВ — сверхвысокий вакуум

СЗМ, SPM — сканирующая зондовая микроскопия

СТМ, STM — сканирующая туннельная микроскопия

ТФП, DFT — теория функционала плотности

ЭСХА, ESCA — электронная спектроскопия для химического анализа

ЯМР, NMR — ядерный магнитный резонанс

Список работ, опубликованных по теме диссертации

1. Fedorov A.Yu., Bukhtiyarov A.V., Panafidin M.A., Prosvirin I.P., Zubavichus Y.V., Bukhtiyarov V.I. Thermally induced surface structure and morphology evolution in bimetallic Pt-Au/HOPG nanoparticles as probed using XPS and STM // *Nanomaterials*. – 2024. – V. 14. – № 1. – P. 57.
2. Fedorov A.Yu., Bukhtiyarov A.V., Panafidin M.A., Prosvirin I.P., Zubavichus Y.V., Bukhtiyarov V.I. Alloying bulk-immiscible metals at the nanoscale: An XPS/STM Study of bimetallic Ag-Pt/HOPG nanoparticles // *Applied Surface Science*. – 2023. – V. 636. – P. 157872.
3. Fedorov A.Yu., Bukhtiyarov A.V., Panafidin M.A., Prosvirin I.P., Chetyrin I.A., Smirnova N.S., Markov P.V., Zubavichus Y.V., Stakheev A.Yu., Bukhtiyarov V.I. The effect of CO treatment on the surface structure of bimetallic Pd-Au/HOPG and Pd-In/HOPG nanoparticles: A comparative study // *Nano-Structures & Nano-Objects*. – 2022. – V. 29. – P. 100830.
4. Федоров А.Ю., Бухтияров А.В., Панафидин М.А., Просвирин И.П., Зубавичус Я.В., Бухтияров В.И. Исследование строения биметаллических наночастиц, нанесённых на высокоориентированный пиролитический графит, методами РФЭС и СТМ // Новые материалы и технологии в условиях Арктики (27 – 29 ноября 2023 г., Якутск, Россия): материалы VI Международной конференции с элементами научной школы для молодежи, посвященной 30-летию высшего химического образования в Республике Саха (Якутия). – СВФУ, 2023. – С. 138-139. – ISBN 978-5-7513-3684-4.
5. Федоров А.Ю. , Бухтияров А.В., Панафидин М.А., Просвирин И.П., Зубавичус Я.В., Бухтияров В.И. РФЭС- и СТМ-исследование влияния условий термической обработки и газовой среды на строение биметаллических наночастиц, нанесенных на высокоориентированный пиролитический графит // II Школа молодых ученых по синхротронным методам исследования в материаловедении (25 – 27 октября 2023 г., Новосибирск, Россия): сборник тезисов. – НГУ, 2023. – С. 29-30. – УДш-07. – ISBN 978-5-4437-1552-0.
6. Федоров А.Ю., Бухтияров А.В., Панафидин М.А., Просвирин И.П., Зубавичус Я.В., Бухтияров В.И. РФЭС- и СТМ-исследование строения биметаллических наночастиц, нанесённых на высокоориентированный пиролитический графит // Новые катализаторы и каталитические процессы для решения задач экологически чистой и ресурсосберегающей энергетики (9 – 10 октября 2023 г., Томск, Россия): сборник тезисов научной школы молодых ученых. – ТГУ, 2023. – С. 52.
7. Fedorov A.Yu., Bukhtiyarov A.V., Panafidin M.A., Prosvirin I.P., Zubavichus Y.V., Bukhtiyarov V.I. Alloying bulk-immiscible elements at the nanoscale: an XPS/STM Study of

bimetallic Ag-Pt/HOPG nanoparticles. Catalysis: from science to industry (October 11-15, 2022, Tomsk, Russia): Proceedings of VII International scientific school-conference for young scientists. – Tomsk, 2022. – P. 152. – PP-26. – ISBN 978-5-9075-7226-3.

Список литературы

1. Zhao Z.J., Liu S., Zha S., Cheng D., Studt F., Henkelman G., Gong J. Theory-guided design of catalytic materials using scaling relationships and reactivity descriptors // *Nature Reviews Materials*. – 2019. – V. 4. – № 12. – P. 792–804.
2. Goodman E.D., Schwalbe J.A., Cargnello M. Mechanistic understanding and the rational design of sinter-resistant heterogeneous catalysts // *ACS Catalysis*. – 2017. – V. 7. – № 10. – P. 7156–7173.
3. Giannakakis G., Flytzani-Stephanopoulos M., Sykes E.C.H. Single-atom alloys as a reductionist approach to the rational design of heterogeneous catalysts // *Acc. Chem. Res.* – 2019. – V. 52. – № 1. – P. 237–247.
4. Tu W., Xu Y., Yin S., Xu R. Rational design of catalytic centers in crystalline frameworks // *Advanced Materials*. – 2018. – V. 30. – № 33. – P. 1707582.
5. Guo Y., Wang M., Zhu Q., Xiao D., Ma D. Ensemble effect for single-atom, small cluster and nanoparticle catalysts // *Nature Catalysis*. – 2022. – V. 5. – № 9. – P. 766–776.
6. Jo D.Y., Lee M.W., Kim C.H., Choung J.W., Ham H.C., Lee K.Y. Interplay of ligand and strain effects in CO adsorption on bimetallic Cu/M (M = Ni, Ir, Pd, and Pt) catalysts from first-principles: Effect of different facets on catalysis // *Catalysis Today*. – 2021. – V. 359. – P. 57–64.
7. Bukhtiyarov V.I., Slin'ko M.G. Metallic nanosystems in catalysis // *Usp. Khim.* – 2001. – V. 70. – № 2. – P. 179–181.
8. Tao F., Grass M.E., Zhang Y., Butcher D.R., Renzas J.R., Liu Z., Chung J.Y., Mun B.S., Salmeron M., Somorjai G.A. Reaction-driven restructuring of Rh-Pd and Pt-Pd core-shell nanoparticles // *Science*. – 2008. – V. 322. – № 5903. – P. 932–934.
9. Tao F., Zhang S., Nguyen L., Zhang X. Action of bimetallic nanocatalysts under reaction conditions and during catalysis: Evolution of chemistry from high vacuum conditions to reaction conditions // *Chem. Soc. Rev.* – 2012. – V. 41. – № 24. – P. 7980–7993.
10. Wang A., Liu X.Y., Mou C.Y., Zhang T. Understanding the synergistic effects of gold bimetallic catalysts // *J. Catal.* – 2013. – V. 308. – P. 258–271.
11. Gao F., Goodman D.W. Pd–Au bimetallic catalysts: Understanding alloy effects from planar models and (supported) nanoparticles // *Chem. Soc. Rev.* – 2012. – V. 41. – № 24. – P. 8009–8020.
12. Ellert O.G., Tsodikov M. V, Nikolaev S.A., Novotortsev V.M. Bimetallic nanoalloys in heterogeneous catalysis of industrially important reactions: synergistic effects and structural

- organization of active components // *Russian Chemical Reviews*. – 2014. – V. 83. – № 8. – P. 718–732.
13. Christoffersen E., Stoltze P., Norskov J.K. Monte Carlo simulations of adsorption-induced segregation // *Surf. Sci.* – 2002. – V. 505. – P. 200–214
 14. Zafeiratos S., Piccinin S., Teschner D. Alloys in catalysis: Phase separation and surface segregation phenomena in response to the reactive environment // *Catalysis Science and Technology*. – 2012. – V. 2. – № 9. – P. 1787–1801.
 15. Benner L.S., Suzuki T., Meguro K. *Precious metals science and technology*. Allentown: IPMI Press, 1991. – 799 p.
 16. Liao F., Lo T.W.B., Tsang S.C.E. Recent developments in palladium-based bimetallic catalysts // *ChemCatChem*. – 2015. – V. 7. – № 14. – P. 1998–2014.
 17. Sapi A., Rajkumar T., Kiss J., Kukovecz ., Konya Z., Somorjai G.A. Metallic nanoparticles in heterogeneous catalysis // *Catal. Letters*. – 2021. – V. 151. – № 8. – P. 2153–2175.
 18. Choi J.I.J., Kim T.S., Kim D., Lee S.W., Park J.Y. Operando surface characterization on catalytic and energy materials from single crystals to nanoparticles // *ACS Nano*. – 2020. – V. 14. – № 12. – P. 16392–16413.
 19. Zhang S., Nguyen L., Zhu Y., Zhan S., Tsung C.K.F., Tao F.F. In-situ studies of nanocatalysis // *Acc. Chem. Res.* – 2013. – V. 46. – № 8. – P. 1731–1739.
 20. Rupprechter G. Sum frequency generation and polarization-modulation infrared reflection absorption spectroscopy of functioning model catalysts from ultrahigh vacuum to ambient pressure // *Advances in Catalysis*. – 2007. – V. 51. – P. 133–263.
 21. Imbihl R., Behm R.J., Schlogl R. Bridging the pressure and material gap in heterogeneous catalysis // *Physical Chemistry Chemical Physics*. – 2007. – V. 9. – № 27. – P. 3459.
 22. Bukhtiyarov A.V., Nartova A.V., Kvon R.I. Identification of nitrogen-containing species obtained by nitric oxide adsorption on the surface of model gold catalysts // *Kinetics and Catalysis*. – 2011. – V. 52. – № 5. – P. 756–760.
 23. Demidov D.V., Prosvirin I.P., Sorokin A.M., Rocha T., Knop-Gericke A., Bukhtiyarov V.I. Preparation of Ag/HOPG model catalysts with a variable particle size and an in situ XPS study of their catalytic properties in ethylene oxidation // *Kinetics and Catalysis*. – 2011. – V. 52. – № 6. – P. 855–861.
 24. Bukhtiyarov A.V., Prosvirin I.P., Saraev A.A., Klyushin A.Y., Knop-Gericke A., Bukhtiyarov V.I. In situ formation of the active sites in Pd-Au bimetallic nanocatalysts for CO oxidation: NAP (near ambient pressure) XPS and MS study // *Faraday Discuss.* – 2018. – V. 208. – P. 255–268.

25. Nartova A.V., Bukhtiyarov A.V., Kvon R.I., Bukhtiyarov V.I. The model thin film alumina catalyst support suitable for catalysis-oriented surface science studies // *Appl. Surf. Sci.* – 2015. – V. 349. – P. 310–318.
26. Panafidin M.A., Bukhtiyarov A.V., Klyushin A.Y., 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 // *Kinetics and Catalysis.* – 2019. – V. 60. – № 6. – P. 832–841.
27. Zaleska-Medynska A., Marchelek M., Diak M., Grabowska E. Noble metal-based bimetallic nanoparticles: The effect of the structure on the optical, catalytic and photocatalytic properties // *Adv. Colloid Interface Sci.* – 2016. – V. 229. – P. 80–107.
28. Ghosh Chaudhuri R., Paria S. Core/shell nanoparticles: Classes, properties, synthesis mechanisms, characterization, and applications // *Chem. Rev.* – 2012. – V. 112. – № 4. – P. 2373–2433.
29. Harris I.R., Norman M., Bryant A.W. A study of some palladium-indium, platinum-indium and platinum-tin alloys // *Journal of The Less-Common Metals.* – 1968. – V. 16. – № 4. – P. 427–440.
30. Hart G.L.W., Nelson L.J., Vanfleet R.R., Campbell B.J., Sluiter M.H.F., Neethling J.H., Olivier E.J., Allies S., Lang C.I., Meredig B., Wolverton C. Revisiting the revised Ag–Pt phase diagram // *Acta Mater.* – 2017. – V. 124. – P. 325–332.
31. Raykhtsaum G. Platinum alloys: A selective review of the available literature // *Platinum Metals Review.* – 2013. – V. 57. – № 3. – P. 202–213.
32. Okamoto H., Massalski T.B. Binary alloy phase diagrams. Materials Park, Ohio, USA: ASM International, 1990. – 3589 p.
33. Wautelet M., Dauchot J.P., Hecq M. Phase diagrams of small particles of binary systems: A theoretical approach // *Nanotechnology.* – 2000. – V. 11. – № 1. – P. 6–9.
34. Vallée R., Wautelet M., Dauchot J.P., Hecq M. Size and segregation effects on the phase diagrams of nanoparticles of binary systems // *Nanotechnology.* – 2001. – V. 12. – № 1. – P. 68–74.
35. Yasuda H., Mori H., Komatsu M., Takeda K., Fujita H. In situ observation of spontaneous alloying in atom clusters // *Microscopy.* – 1992. – V. 41. – № 4. – P. 267–269.
36. Loza K., Heggen M., Eppe M. Synthesis, structure, properties, and applications of bimetallic nanoparticles of noble metals // *Advanced Functional Materials.* – 2020. – V. 30. – № 21. – P. 1909260.
37. Demidov D.V., Prosvirin I.P., Sorokin A.M., Bukhtiyarov V.I. Model Ag/HOPG catalysts: Preparation and STM/XPS study // *Catal. Sci. Technol.* – 2011. – V. 1. – № 8. – P. 1432–1439.

38. Bukhtiyarov A.V., Prosvirin I.P., Bukhtiyarov V.I. XPS/STM study of model bimetallic Pd-Au/HOPG catalysts // *Appl. Surf. Sci.* – 2016. – V. 367. – P. 214–221.
39. 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 // *Kinetics and Catalysis.* – 2018. – V. 59. – № 6. – P. 776–785.
40. Bukhtiyarov A.V., Prosvirin I.P., Chetyrin I.A., Bukhtiyarov V.I. Using Sr-XPS to study the preparation features of M-Au/HOPG model catalysts (M = Pd, Ag, Cu) // *Journal of Structural Chemistry.* – 2019. – V. 60. – № 1. – P. 45–52.
41. 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.Y., 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. 1–8.
42. Delannoy L., Giorgio S., Mattei J.G., Henry C.R., El Kolli N., Méthivier C., Louis C. Surface segregation of Pd from TiO₂-supported AuPd nanoalloys under CO oxidation conditions observed in situ by ETEM and DRIFTS // *ChemCatChem.* – 2013. – V. 5. – № 9. – P. 2707–2716.
43. Mamatkulov M., Yudanov I.V., Bukhtiyarov A.V., Prosvirin I.P., Bukhtiyarov V.I., Neyman K.M. Pd segregation on the surface of bimetallic PdAu nanoparticles induced by low coverage of adsorbed CO // *Journal of Physical Chemistry C.* – 2019. – V. 123. – № 13. – P. 8037–8046.
44. McCue A.J., Anderson J.A. CO induced surface segregation as a means of improving surface composition and enhancing performance of CuPd bimetallic catalysts // *J. Catal.* – 2015. – V. 329. – P. 538–546.
45. Stakheev A.Y., Smirnova N.S., Markov P.V., Baeva G.N., Bragina G.O., Rassolov A.V., Mashkovsky I.S. Adsorption-induced segregation as a method for the target-oriented modification of the surface of a bimetallic Pd–Ag catalyst // *Kinetics and Catalysis.* – 2018. – V. 59. – № 5. – P. 610–617.
46. Smirnov M.Y., Kalinkin A.V., Bukhtiyarov V.I. Using XPS data for determining spatial distribution of metals in bimetallic particles supported on a flat surface // *Journal of Structural Chemistry.* – 2018. – V. 59. – № 8. – P. 1849–1857.
47. Smirnov M.Y., Kalinkin A.V., Bukhtiyarov V.I. XPS Analysis of the spacial distribution of metals in Au-Ag bimetallic particles considering the effect of particle size distribution // *Journal of Structural Chemistry.* – 2020. – V. 61. – № 1. – P. 20–28.
48. Петров Ю.И. Физика малых частиц. М.: Наука, 1982. – 359 с.

49. Nanda S., Nanda K.K. Identifying the accuracy of various approaches for determining the fraction of surface atoms in a nanoparticle to deepen students' understanding of size-dependent properties // *J. Chem. Educ.* – 2021. – V. 98. – № 6. – P. 1982–1987.
50. Sohlberg K. Introducing the core concepts of nanoscience and nanotechnology: Two vignettes // *J. Chem. Educ.* – 2006. – V. 83. – № 10. – P. 1516–1520.
51. Qi W.H., Wang M.P., Liu Q.H. Shape factor of nonspherical nanoparticles // *J. Phys. D: Appl. Phys.* – 2005. – V. 38. – № 9–10. – P. 1429–1436.
52. Hvolbæk B., Janssens T.V.W., Clausen B.S., Falsig H., Christensen C.H., Nørskov J.K. Catalytic activity of Au nanoparticles // *Nano Today*. – 2007. – V. 2. – № 4. – P. 14–18.
53. Barnard A.S., Zapol P. A model for the phase stability of arbitrary nanoparticles as a function of size and shape // *Journal of Chemical Physics*. – 2004. – V. 121. – № 9. – P. 4276–4283.
54. Wulff G. XXV. Zur frage der geschwindigkeit des wachstums und der auflösung der krystallflächen // *Z. Kristallogr. Cryst. Mater.* – 1901. – V. 34. – № 1–6. – P. 449–530.
55. Wolff G.A., Gualtieri J.G. PBC vector, critical bond energy ratio and crystal equilibrium form // *Am. Mineral.* – 1962. – V. 47. – P. 562–584.
56. Herring C. Some theorems on the free energies of crystal surfaces // *Physical Review*. – 1951. – V. 82. – № 1. – P. 87–93.
57. Henry C.R. Morphology of supported nanoparticles // *Prog. Surf. Sci.* – 2005. – V. 80. – № 3–4. – P. 92–116.
58. Gibbs J.W. On the equilibrium of heterogeneous substances // *Am. J. Sci.* – 1878. – V. 3. – № 96. – P. 441–458.
59. Graoui H., Giorgio S., Henry C.R. Shape variations of Pd particles under oxygen adsorption // *Surf. Sci.* – 1998. – V. 417. – № 2–3. – P. 350–360.
60. Csapó E., Oszkó A., Varga E., Juhász Á., Buzás N., Korösi L., Majzik A., Dékány I. Synthesis and characterization of Ag/Au alloy and core(Ag)-shell(Au) nanoparticles // *Colloids Surf. A: Physicochem. Eng. Asp.* – 2012. – V. 415. – P. 281–287.
61. Mukherjee P., Nandi A.K. Bimetallic Au_{core}-Ag_{shell} nanoparticles from interfacial redox process using poly(o-methoxyaniline) // *J. Colloid Interface Sci.* – 2010. – V. 344. – № 1. – P. 30–36.
62. Tsuji M., Hikino S., Matsunaga M., Sano Y., Hashizume T., Kawazumi H. Rapid synthesis of Ag@Ni core-shell nanoparticles using a microwave-polyol method // *Mater. Lett.* – 2010. – V. 64. – № 16. – P. 1793–1797.
63. Chen D.H., Wang S.R. Protective agent-free synthesis of Ni-Ag core-shell nanoparticles // *Mater. Chem. Phys.* – 2006. – V. 100. – № 2–3. – P. 468–471.
64. Baletto F., Mottet C., Ferrando R. Growth of three-shell onionlike bimetallic nanoparticles // *Phys. Rev. Lett.* – 2003. – V. 90. – № 13. – P. 4.

65. Ferrer D., Torres-Castro A., Gao X., Sepúlveda-Guzmán S., Ortiz-Méndez U., José-Yacamán M. Three-layer core/shell structure in Au-Pd bimetallic nanoparticles // *Nano Lett.* – 2007. – V. 7. – № 6. – P. 1701–1705.
66. Zhao W., Yang L., Yin Y., Jin M. Thermodynamic controlled synthesis of intermetallic Au₃Cu alloy nanocrystals from Cu microparticles // *J. Mater. Chem. A.* – 2014. – V. 2. – № 4. – P. 902–906.
67. Barcaro G., Caro A., Fortunelli A. *Springer Handbook of Nanomaterials*. Heidelberg: Springer-Verlag Berlin, 2013. – P. 409–472.
68. Ferrando R., Jellinek J., Johnston R.L. Nanoalloys: From theory to applications of alloy clusters and nanoparticles // *Chem. Rev.* – 2008. – V. 108. – № 3. – P. 845–910.
69. Lide D.R. *CRC Handbook of chemistry and physics*. Boca Raton: CRC Press, 2004. – 2712 p.
70. Tyson W.R., Miller W.A. Surface free energies of solid metals: Estimation from liquid surface tension measurements // *Surf. Sci.* – 1977. – V. 62. – № 1. – P. 267–276.
71. Xiong S., Qi W., Huang B., Wang M. Size-, shape- and composition-dependent alloying ability of bimetallic nanoparticles // *ChemPhysChem.* – 2011. – V. 12. – № 7. – P. 1317–1324.
72. Qi W.H., Huang B.Y., Wang M.P. Size and shape-dependent formation enthalpy of binary alloy nanoparticles // *Physica B: Condens. Matter.* – 2009. – V. 404. – № 12–13. – P. 1761–1765.
73. Xiong S., Qi W., Huang B., Wang M., Li Y. Size and shape dependent Gibbs free energy and phase stability of titanium and zirconium nanoparticles // *Mater. Chem. Phys.* – 2010. – V. 120. – № 2–3. – P. 446–451.
74. Vega L., Aleksandrov H.A., Farris R., Bruix A., Viñes F., Neyman K.M. Chemical ordering in Pt-Au, Pt-Ag and Pt-Cu nanoparticles from density functional calculations using a topological approach // *Mater. Adv.* – 2021. – V. 2. – № 20. – P. 6589–6602.
75. Hu M., Linder D.P., Buongiorno Nardelli M., Striolo A. Hydrogen adsorption on platinum-gold bimetallic nanoparticles: A density functional theory study // *Journal of Physical Chemistry C.* – 2013. – V. 117. – № 29. – P. 15050–15060.
76. Lei X., Mu H., Li S., Liu G., Xu B., Ouyang C. The structural and electronic properties of Pt-Cu alloy clusters: Embedding atom method combined with density functional theory study // *J. Alloys Compd.* – 2018. – V. 741. – P. 604–609.
77. Piccolo L., Li Z.Y., Demiroglu I., Moyon F., Konuspayeva Z., Berhault G., Afanasiev P., Lefebvre W., Yuan J., Johnston R.L. Understanding and controlling the structure and segregation behaviour of AuRh nanocatalysts // *Sci. Rep.* – 2016. – V. 6. – № 1. – P. 1–8.
78. Zhou M., Li C., Fang J. Noble-metal based random alloy and intermetallic nanocrystals: syntheses and applications // *Chemical Reviews.* – 2021. – V. 121. – № 2. – P. 736–795.

79. Xia Y., Xia X., Peng H.C. Shape-controlled synthesis of colloidal metal nanocrystals: thermodynamic versus kinetic products // *J. Am. Chem. Soc.* – 2015. – V. 137. – № 25. – P. 7947–7966.
80. Zhang S., Guo S., Zhu H., Su D., Sun S. Structure-induced enhancement in electrooxidation of trimetallic FePtAu nanoparticles // *J. Am. Chem. Soc.* – 2012. – V. 134. – № 11. – P. 5060–5063.
81. Dai Z.R., Sun S., Wang Z.L. Phase transformation, coalescence, and twinning of monodisperse FePt nanocrystals // *Nano Lett.* – 2001. – V. 1. – № 8. – P. 443–447.
82. Pirart J., Front A., Rapetti D., Andreazza-Vignolle C., Andreazza P., Mottet C., Ferrando R. Reversed size-dependent stabilization of ordered nanophases // *Nat. Commun.* – 2019. – V. 10. – № 1. – P. 1–7.
83. Oezaslan M., Heggen M., Strasser P. Size-dependent morphology of dealloyed bimetallic catalysts: Linking the nano to the macro scale // *J. Am. Chem. Soc.* – 2012. – V. 134. – № 1. – P. 514–524.
84. Ashberry H.M., Gamler J.T.L., Unocic R.R., Skrabalak S.E. Disorder-to-order transition mediated by size refocusing: A route toward monodisperse intermetallic nanoparticles // *Nano Lett.* – 2019. – V. 19. – № 9. – P. 6418–6423.
85. Armbrüster M., Schlögl R., Grin Y. Intermetallic compounds in heterogeneous catalysis – A quickly developing field // *Sci. Technol. Adv. Mater.* – 2014. – V. 15. – № 3. – P. 034803.
86. Coq B., Figueras F. Bimetallic palladium catalysts: Influence of the co-metal on the catalyst performance // *J. Mol. Catal. A Chem.* – 2001. – V. 173. – № 1–2. – P. 117–134.
87. Kitchin J.R., Nørskov J.K., Barteau M.A., Chen J.G. Role of strain and ligand effects in the modification of the electronic and chemical properties of bimetallic surfaces // *Phys. Rev. Lett.* – 2004. – V. 93. – № 15. – P. 156801.
88. Xia Z., Guo S. Strain engineering of metal-based nanomaterials for energy electrocatalysis // *Chemical Society Reviews.* – 2019. – V. 48. – № 12. – P. 3265–3278.
89. Hammer B., Nørskov J.K. Theoretical surface science and catalysis — calculations and concepts // *Advances in Catalysis.* – 2000. – V. 45. – № C. – P. 71–129.
90. Sytwu K., Vadai M., Dionne J.A. Bimetallic nanostructures: combining plasmonic and catalytic metals for photocatalysis // *Adv. Phys. X.* – 2019. – V. 4. – № 1. – P. 1619480–1619504.
91. Cho J., Lee S., Han J., Yoon S.P., Nam S.W., Choi S.H., Lee K.Y., Ham H.C. Importance of ligand effect in selective hydrogen formation via formic acid decomposition on the bimetallic Pd/Ag catalyst from first-principles // *Journal of Physical Chemistry C.* – 2014. – V. 118. – № 39. – P. 22553–22560.

92. Deutschmann, O., Knözinger H., Kochloefl K., Turek T. Heterogeneous catalysis and solid catalysts. Weinheim: Wiley-VCH Verlag GmH & Co., 2009. – 110 p.
93. Tanaka A., Fuku K., Nishi T., Hashimoto K., Kominami H. Functionalization of Au/TiO₂ plasmonic photocatalysts with Pd by formation of a core-shell structure for effective dechlorination of chlorobenzene under irradiation of visible light // *Journal of Physical Chemistry C*. – 2013. – V. 117. – № 33. – P. 16983–16989.
94. Yu H., Wang X., Sun H., Huo M. Photocatalytic degradation of malathion in aqueous solution using an Au-Pd-TiO₂ nanotube film // *J. Hazard. Mater.* – 2010. – V. 184. – № 1–3. – P. 753–758.
95. Gao F., Wang Y., Goodman D.W. CO oxidation over AuPd(100) from ultrahigh vacuum to near-atmospheric pressures: The critical role of contiguous Pd atoms // *J. Am. Chem. Soc.* – 2009. – V. 131. – № 16. – P. 5734–5735.
96. Yi C.W., Luo K., Wei T., Goodman D.W. The composition and structure of Pd-Au surfaces // *Journal of Physical Chemistry B*. – 2005. – V. 109. – № 39. – P. 18535–18540.
97. Liu P., Nørskov J.K. Ligand and ensemble effects in adsorption on alloy surfaces // *Physical Chemistry Chemical Physics*. – 2001. – V. 3. – № 17. – P. 3814–3818.
98. Rodriguez J.A. Physical and chemical properties of bimetallic surfaces // *Surface Science Reports*. – 1996. – V. 24. – № 7–8. – P. 223–287.
99. Xu J., White T., Li P., He C., Yu J., Yuan W., Han Y.F. Biphasic Pd-Au alloy catalyst for low-temperature CO oxidation // *J. Am. Chem. Soc.* – 2010. – V. 132. – № 30. – P. 10398–10406.
100. Gao F., Wang Y., Goodman D.W. CO/NO and CO/NO/O₂ reactions over a Au-Pd single crystal catalyst // *J. Catal.* – 2009. – V. 268. – № 1. – P. 115–121.
101. Pritchard J.C., He Q., Ntainjua E.N., Piccinini M., Edwards J.K., Herzing A.A., Carley A.F., Moulijn J.A., Kiely C.J., Hutchings G.J. The effect of catalyst preparation method on the performance of supported Au–Pd catalysts for the direct synthesis of hydrogen peroxide // *Green Chemistry*. – 2010. – V. 12. – № 5. – P. 915–992.
102. Chen M., Kumar D., Yi C.W., Goodman D.W. Chemistry: The promotional effect of gold in catalysis by palladium-gold // *Science*. – 2005. – V. 310. – № 5746. – P. 291–293.
103. Pawelec B., Venezia A.M., La Parola V., Cano-Serrano E., Campos-Martin J.M., Fierro J.L.G. AuPd alloy formation in Au-Pd/Al₂O₃ catalysts and its role on aromatics hydrogenation // *Appl. Surf. Sci.* – 2005. – V. 242. – № 3–4. – P. 380–391.
104. Venezia A.M., La Parola V., Deganello G., Pawelec B., Fierro J.L.G. Synergetic effect of gold in Au/Pd catalysts during hydrodesulfurization reactions of model compounds // *J. Catal.* – 2003. – V. 215. – № 2. – P. 317–325.

105. Li X.R., Xu M.C., Chen H.Y., Xu J.J. Bimetallic Au@Pt@Au core-shell nanoparticles on graphene oxide nanosheets for high-performance H₂O₂ bi-directional sensing // *J. Mater. Chem. B.* – 2015. – V. 3. – № 21. – P. 4355–4362.
106. Garcia-Gutierrez D., Gutierrez-Wing C., Miki-Yoshida M., Jose-Yacaman M. HAADF study of Au-Pt core-shell bimetallic nanoparticles // *Appl. Phys. A: Mater. Sci. Process.* – 2004. – V. 79. – № 3. – P. 481–487.
107. Ataee-Esfahani H., Wang L., Nemoto Y., Yamauchi Y. Synthesis of bimetallic Au@Pt nanoparticles with Au core and nanostructured Pt shell toward highly active electrocatalysts // *Chemistry of Materials.* – 2010. – V. 22. – № 23. – P. 6310–6318.
108. Han Y., Zhou J., Wang W., Wan H., Xu Z., Zheng S., Zhu D. Enhanced selective hydrodechlorination of 1,2-dichloroethane to ethylene on Pt–Ag/TiO₂ catalysts prepared by sequential photodeposition // *Appl. Catal. B.* – 2012. – V. 125. – P. 172–179.
109. Wojtysiak S., Solla-Gullón J., Dłuzewski P., Kudelski A. Synthesis of core-shell silver-platinum nanoparticles, improving shell integrity // *Colloids Surf. A: Physicochem. Eng. Asp.* – 2014. – V. 441. – P. 178–183.
110. Xu J., Zhang C., Wang X., Ji H., Zhao C., Wang Y., Zhang Z. Fabrication of bi-modal nanoporous bimetallic Pt–Au alloy with excellent electrocatalytic performance towards formic acid oxidation // *Green Chemistry.* – 2011. – V. 13. – № 7. – P. 1914–1922.
111. Dai L., Zhao Y., Chi Q., Liu H., Li J., Huang T. Morphological control and evolution of octahedral and truncated trisoctahedral Pt–Au alloy nanocrystals under microwave irradiation // *Nanoscale.* – 2014. – V. 6. – № 17. – P. 9944–9950.
112. Xu J.B., Zhao T.S., Liang Z.X. Synthesis of active platinum-silver alloy electrocatalyst toward the formic acid oxidation reaction // *Journal of Physical Chemistry C.* – 2008. – V. 112. – № 44. – P. 17362–17367.
113. Kim K., Kim K.L., Shin K.S. Coreduced Pt/Ag alloy nanoparticles: Surface-enhanced Raman scattering and electrocatalytic activity // *Journal of Physical Chemistry C.* – 2011. – V. 115. – № 47. – P. 23374–23380.
114. Xu J.B., Zhao T.S., Yang W.W., Shen S.Y. Effect of surface composition of Pt-Au alloy cathode catalyst on the performance of direct methanol fuel cells // *Int. J. Hydrogen Energy.* – 2010. – V. 35. – № 16. – P. 8699–8706.
115. Fu G.T., Ma R.G., Gao X.Q., Chen Y., Tang Y.W., Lu T.H., Lee J.M. Hydrothermal synthesis of Pt-Ag alloy nano-octahedra and their enhanced electrocatalytic activity for the methanol oxidation reaction // *Nanoscale.* – 2014. – V. 6. – № 21. – P. 12310–12314.
116. Yousaf A. Bin, Imran M., Zeb A., Wen T., Xie X., Jiang Y.F., Yuan C.Z., Xu A.W. Single phase PtAg bimetallic alloy nanoparticles highly dispersed on reduced graphene oxide for

- electrocatalytic application of methanol oxidation reaction // *Electrochim. Acta.* – 2016. – V. 197. – P. 117–125.
117. Liu M., Chi F., Liu J., Song Y., Wang F. A novel strategy to synthesize bimetallic Pt-Ag particles with tunable nanostructures and their superior electrocatalytic activities toward the oxygen reduction reaction // *RSC Adv.* – 2016. – V. 6. – № 67. – P. 62327–62335.
 118. Hwang S.Y., Zhang C., Yurchekfrodl E., Peng Z. Property of Pt-Ag alloy nanoparticle catalysts in carbon monoxide oxidation // *Journal of Physical Chemistry C.* – 2014. – V. 118. – № 49. – P. 28739–28745.
 119. Wu Z., Wegener E.C., Tseng H.T., Gallagher J.R., Harris J.W., Diaz R.E., Ren Y., Ribeiro F.H., Miller J.T. Pd-In intermetallic alloy nanoparticles: Highly selective ethane dehydrogenation catalysts // *Catal. Sci. Technol.* – 2016. – V. 6. – № 18. – P. 6965–6976.
 120. Smirnova N.S., Mashkovsky I.S., Markov P.V., Bukhtiyarov A.V., Baeva G.N., Falsig H., Stakheev A.Y. Local structure of Pd₁ single sites on the surface of PdIn intermetallic nanoparticles: A combined DFT and CO-DRIFTS study // *Catalysts.* – 2021. – V. 11. – № 11. – P. 1376.
 121. Stakheev A.Y., Smirnova N.S., Krivoruchenko D.S., Baeva G.N., Mashkovsky I.S., Yakushev I.A., Vargaftik M.N. Single-atom Pd sites on the surface of Pd–In nanoparticles supported on γ -Al₂O₃: a CO-DRIFTS study // *Mendeleev Communications.* – 2017. – V. 27. – № 5. – P. 515–517.
 122. Rameshan C., Lorenz H., Mayr L., Penner S., Zemlyanov D., Arrigo R., Haevecker M., Blume R., Knop-Gericke A., Schlögl R., Klötzer B. CO₂-selective methanol steam reforming on In-doped Pd studied by in situ X-ray photoelectron spectroscopy // *J. Catal.* – 2012. – V. 295. – P. 186–194.
 123. García-Trenco A., Regoutz A., White E.R., Payne D.J., Shaffer M.S.P., Williams C.K. PdIn intermetallic nanoparticles for the hydrogenation of CO₂ to methanol // *Appl. Catal. B.* – 2018. – V. 220. – P. 9–18
 124. Markov P.V., Bukhtiyarov A.V., Mashkovsky I.S., Smirnova N.S., Prosvirin I.P., Vinokurov Z.S., Panafidin M.A., Baeva G.N., Zubavichus Y.V., Bukhtiyarov V.I., Stakheev A.Y. PdIn/Al₂O₃ intermetallic catalyst: structure and catalytic characteristics in selective hydrogenation of acetylene // *Kinetics and Catalysis.* – 2019. – V. 60. – № 6. – P. 842–850.
 125. Mashkovsky I.S., Markov P. V., Bragina G.O., Baeva G.N., Rassolov A. V., Yakushev I.A., Vargaftik M.N., Stakheev A.Y. Highly-ordered PdIn intermetallic nanostructures obtained from heterobimetallic acetate complex: Formation and catalytic properties in diphenylacetylene hydrogenation // *Nanomaterials.* – 2018. – V. 8. – № 10. – P. 4–8.

126. Mashkovsky I.S., Smirnova N.S., Markov P. V., Baeva G.N., Bragina G.O., Bukhtiyarov A.V., Prosvirin I.P., Stakheev A.Y. Tuning the surface structure and catalytic performance of PdIn/Al₂O₃ in selective liquid-phase hydrogenation by mild oxidative-reductive treatments // *Mendeleev Communications*. – 2018. – V. 28. – № 6. – P. 603–605.
127. Gaudry É., McGuirk G.M., Ledieu J., Fournée V. Surface structures of In-Pd intermetallic compounds. II. A theoretical study // *Journal of Chemical Physics*. – 2014. – V. 141. – № 8. – P. 084703.
128. Rusanov A.I. Surface thermodynamics revisited // *Surf. Sci. Rep.* – 2005. – V. 58. – № 5–8. – P. 111–239.
129. Hudson J.B. *Surface science: An introduction*. New York: John Wiley & Sons, 1998. – 311 p.
130. Oura K., Katayama M., Zotov A. V., Lifshits V.G., Saranin A.A. *Surface science*. Heidelberg: Springer-Verlag, 2003. – 440 p.
131. Robens E. Some intriguing items in the history of adsorption // *Stud. Surf. Sci. Catal.* – 1994. – V. 87. – № C. – P. 109–118.
132. Moshfegh A.Z. Nanoparticle catalysts // *J. Phys. D: Appl. Phys.* – 2009. – V. 42. – № 23. – P. 233001.
133. Siegbahn K. Electron spectroscopy for atoms, molecules, and condensed matter // *Rev. Mod. Phys.* – 1982. – V. 54. – № 3. – P. 709–728.
134. Jenkin J.G., Leckey R.C.G., Liesegang J. The development of X-ray photoelectron spectroscopy: 1900-1960 // *J. Electron Spectros. Relat. Phenomena*. – 1977. – V. 12. – № 1. – P. 1–35.
135. Jenkin J.G., Riley J.D., Liesegang J., Leckey R.C.G. The development of X-ray photoelectron spectroscopy (1900-1960): a postscript // *J. Electron Spectros. Relat. Phenomena*. – 1978. – V. 14. – № 6. – P. 477–485.
136. Nordling C., Sokolowski E., Siegbahn K. Precision method for obtaining absolute values of atomic binding energies // *Physical Review*. – 1957. – V. 105. – № 5. – P. 1676–1677.
137. Alov N. V. Fifty years of X-ray photoelectron spectroscopy // *Journal of Analytical Chemistry*. – 2005. – V. 60. – № 3. – P. 297–300.
138. Nunney T., White R. Characterizing materials for energy generation using X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) // *Micros. Today*. – 2011. – V. 19. – № 2. – P. 22–28.
139. Hüfner S. *Photoelectron spectroscopy: principles and applications*. New York: Springer, 2003. – 684 p.

140. Бриггс Д., Сих М.П. Анализ поверхности методами Оже- и рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии: пер с англ. / под ред. Бриггса Д., Сиха М.П. – М.: Мир. 1987. – 600 с.
141. Doh W.H., Papaefthimiou V., Zafeirotos S. Surface science tools for nanomaterials characterization. Heidelberg: Springer Berlin, 2015. – P. 317–366.
142. Moulder J.F., Stickle W.F., Sobol P.E., Bomben K.D. Handbook of X-Ray photoelectron spectroscopy / ed. Chastain J., King R.C. – Eden Prairie: Perkin Elmer, 1992. – 261 p.
143. Major G.H., Fairley N., Sherwood P.M.A., Linford M.R., Terry J., Fernandez V., Artyushkova K. Practical guide for curve fitting in X-ray photoelectron spectroscopy // Journal of Vacuum Science & Technology A. – 2020. – V. 38. – № 6. – P. 061203.
144. O'Connor C.R., Van Spronsen M.A., Karatok M., Boscoboinik J., Friend C.M., Montemore M.M. Predicting X-ray photoelectron peak shapes: The effect of electronic structure // Journal of Physical Chemistry C. – 2021. – V. 125. – № 19. – P. 10685–10692.
145. <http://xpspeak.software.informer.com/4.1/>.
146. Hufner S., Wertheim G.K. Core-line asymmetries in the X-ray-photoemission spectra of metals // Phys. Rev. B. – 1975. – V. 11. – № 2. – P. 678–683.
147. Doniach S., Sunjic M. Many-electron singularity in X-ray photoemission and X-ray line spectra from metals // Journal of Physics C: Solid State Physics. – 1970. – V. 3. – № 2. – P. 285–291.
148. Major G.H., Avval T.G., Patel D.I., Shah D., Roychowdhury T., Barlow A.J., Pigram P.J., Greiner M., Fernandez V., Herrera-Gomez A., Linford M.R. A discussion of approaches for fitting asymmetric signals in X-ray photoelectron spectroscopy (XPS), noting the importance of Voigt-like peak shapes // Surface and Interface Analysis. – 2021. – V. 53. – № 8. – P. 689–707.
149. Moretti G. The Wagner plot and the Auger parameter as tools to separate initial- and final-state contributions in X-ray photoemission spectroscopy // Surface Science. – 2013. – V. 618. – P. 3–11.
150. Werner W.S.M., Chudzicki M., Smekal W., Powell C.J. Interpretation of nanoparticle X-ray photoelectron intensities // Appl. Phys. Lett. – 2014. – V. 104. – № 24. – P. 243106.
151. Bagus P.S., Ilton E.S., Nelin C.J. The interpretation of XPS spectra: Insights into materials properties // Surf. Sci. Rep. – 2013. – V. 68. – № 2. – P. 273–304.
152. Chudzicki M., Werner W.S.M., Shard A.G., Wang Y.C., Castner D.G., Powell C.J. Evaluating the internal structure of core-shell nanoparticles using X-ray photoelectron intensities and simulated spectra // Journal of Physical Chemistry C. – 2015. – V. 119. – № 31. – P. 17687–17696.
153. Миронов В.Л. Основы сканирующей зондовой микроскопии. М.: Техносфера, 2004. – 144 с.

154. Шайхутдинов Ш.К., Кочубей Д.И. Исследования гетерогенных каталитических систем и их моделей методом сканирующей туннельной микроскопии // Успехи химии. – 1993. – Т. 62. – № 5. – С. 443–454.
155. Baird D., Nordmann A., Schummer J. Discovering the nanoscale. Amsterdam: IOS Press, 2004. – 321 p.
156. Okunev A.G., Mashukov M.Yu., Nartova A.V., Matveev A.V. Nanoparticle recognition on scanning probe microscopy images using computer vision and deep learning // Nanomaterials. – 2020. – V. 10. – № 7. – P. 1285.
157. Okunev A.G., Nartova A.V., Matveev A.V. Recognition of nanoparticles on scanning probe microscopy images using computer vision and deep machine learning // 2019 International Multi-Conference on Engineering, Computer and Information Sciences (SIBIRCON). – 2019. – V. 10. – № 7. – P. 940–943.
158. Vereecke G., Rouxhet P.G. Surface charging of insulating samples in X-ray photoelectron spectroscopy // Surface and Interface Analysis. – 1998. – V. 26. – № 7. – P. 490–497.
159. Bukhtiyarov A.V., Kvon R.I., Nartova A.V., Bukhtiyarov V.I. An XPS and STM study of the size effect in NO adsorption on gold nanoparticles // Russian Chemical Bulletin. – 2011. – V. 60. – № 10. – P. 1977–1984.
160. Nartova A.V., Gharachorlou A., Bukhtiyarov A.V., Kvon R.I., Bukhtiyarov V.I. New Pt/Alumina model catalysts for STM and in situ XPS studies // Appl. Surf. Sci. – 2017. – V. 401. – P. 341–347.
161. Blackman L.C.F., Ubbelohde A.R.J.P. Stress recrystallization of graphite // Proc. R. Soc. Lond. A. Math. Phys. Sci. – 1962. – V. 266. – № 1324. – P. 20–32.
162. Chung D.D.L. Review: Graphite // J. Mater. Sci. – 2002. – V. 37. – № 8. – P. 1475–1489.
163. Zinke-Allmang M. Phase separation on solid surfaces: Nucleation, coarsening and coalescence kinetics // Thin Solid Films. – 1999. – V. 346. – № 1. – P. 1–68.
164. Demoisson F., Raes M., Terryn H., Guillot J., Migeon H.N., Reniers F. Characterization of gold nanoclusters deposited on HOPG by atmospheric plasma treatment // Surface and Interface Analysis. – 2008. – V. 40. – № 3–4. – P. 566–570.
165. Pötzschke R.T., Gervasi C.A., Vinzelberg S., Staikov G., Lorenz W.J. Nanoscale studies of Ag electrodeposition on HOPG (0001) // Electrochim. Acta. – 1995. – V. 40. – № 10. – P. 1469–1474.
166. Ju W., Favaro M., Durante C., Perini L., Agnoli S., Schneider O., Stimming U., Granozzi G. Pd Nanoparticles deposited on nitrogen-doped HOPG: New Insights into the Pd-catalyzed oxygen reduction reaction // Electrochim. Acta. – 2014. – V. 141. – P. 89–101.

167. Brülle T., Ju W., Niedermayr P., Denisenko A., Paschos O., Schneider O., Stimming U. Size-dependent electrocatalytic activity of gold nanoparticles on HOPG and highly boron-doped diamond surfaces // *Molecules*. – 2011. – V. 16. – № 12. – P. 10059–10077.
168. Paredes J.I., Martínez-Alonso A., Tascón J.M.D. Atomic force microscopy investigation of the surface modification of highly oriented pyrolytic graphite by oxygen plasma // *J. Mater. Chem.* – 2000. – V. 10. – № 7. – P. 1585–1591.
169. Sun H.J., Liu B., Peng T.J., Zhao X.L. Nitrogen-doped porous 3D graphene with enhanced supercapacitor properties // *J. Mater. Sci.* – 2018. – V. 53. – № 18. – P. 13100–13110.
170. Olabintan A.B., Ahmed E., Al Abdulgader H., Saleh T.A. Hydrophobic and oleophilic amine-functionalised graphene/polyethylene nanocomposite for oil–water separation // *Environ. Technol. Innov.* – 2022. – V. 27. – P. 102391.
171. Buono C., Davies P.R., Davies R.J., Jones T., Kulhavý J., Lewis R., Morgan D.J., Robinson N., Willock D.J. Spectroscopic and atomic force studies of the functionalisation of carbon surfaces: New insights into the role of the surface topography and specific chemical states // *Faraday Discuss.* – 2014. – V. 173. – № 0. – P. 257–272.
172. Palmer R.E., Pratontep S., Boyen H.G. Nanostructured surfaces from size-selected clusters // *Nat. Mater.* – 2003. – V. 2. – № 7. – P. 443–448.
173. Wang L.L., Ma X.C., Qi Y., Jiang P., Jia J.F., Xue Q.K., Jiao J., Bao X.H. Controlled growth of uniform silver clusters on HOPG // *Ultramicroscopy*. – 2005. – V. 105. – № 1–4. – P. 1–5.
174. Kholmanov I.N., Edgeworth J., Cavaliere E., Gavioli L., Magnuson C., Ruoff R.S. Healing of structural defects in the topmost layer of graphite by chemical vapor deposition // *Advanced Materials*. – 2011. – V. 23. – № 14. – P. 1675–1678.
175. Smirnov M.Y., Kalinkin A.V., Bukhtiyarov A.V., Prosvirin I.P., Bukhtiyarov V.I. Using X-ray photoelectron spectroscopy to evaluate size of metal nanoparticles in the model Au/C samples // *Journal of Physical Chemistry C*. – 2016. – V. 120. – № 19. – P. 10419–10426.
176. Motin A.M., Haunold T., Bukhtiyarov A.V., Bera A., Rameshan C., Rupprechter G. Surface science approach to Pt/carbon model catalysts: XPS, STM and microreactor studies // *Appl. Surf. Sci.* – 2018. – V. 440. – P. 680–687.
177. Kalinkin A.V., Sorokin A.M., Smirnov M.Y., Bukhtiyarov V.I. Size effect in the oxidation of platinum nanoparticles on graphite with nitrogen dioxide: An XPS and STM study // *Kinetics and Catalysis*. – 2014. – V. 55. – № 3. – P. 354–360.
178. Smirnov M.Y., Kalinkin A.V., Sorokin A.M., Bukhtiyarov V.I. Room temperature interaction of NO₂ with palladium nanoparticles supported on a nonactivated surface of highly oriented pyrolytic graphite (HOPG) // *Kinetics and Catalysis*. – 2020. – V. 61. – № 6. – P. 907–911.

179. Kettner M., Stumm C., Schwarz M., Schuschke C., Libuda J. Pd model catalysts on clean and modified HOPG: Growth, adsorption properties, and stability // *Surf. Sci.* – 2019. – V. 679. – P. 64–73.
180. Smirnov M.Y., Kalinkin A.V., Salanov A.N., Sorokin A.M., Bukhtiyarov V.I. Room-temperature interaction of nitrogen dioxide with rhodium nanoparticles supported on the surface of highly oriented pyrolytic graphite (HOPG) // *Kinetics and Catalysis.* – 2021. – V. 62. – № 5. – P. 664–674.
181. Bukhtiyarov A.V., Prosvirin I.P., Chetyrin I.A., Saraev A.A., Kaichev V.V., Bukhtiyarov V.I. Thermal stability of Ag–Au, Cu–Au, and Ag–Cu bimetallic nanoparticles supported on highly oriented pyrolytic graphite // *Kinetics and Catalysis.* – 2016. – V. 57. – № 5. – P. 704–711.
182. Yang D.Q., Zhang G.X., Sacher E., José-Yacamán M., Elizondo N. Evidence of the interaction of evaporated Pt nanoparticles with variously treated surfaces of highly oriented pyrolytic graphite // *Journal of Physical Chemistry B.* – 2006. – V. 110. – № 16. – P. 8348–8356.
183. Zhang G., Yang D., Sacher E. X-ray photoelectron spectroscopic analysis of Pt nanoparticles on highly oriented pyrolytic graphite, using symmetric component line shapes // *Journal of Physical Chemistry C.* – 2007. – V. 111. – № 2. – P. 565–570.
184. Von Issendorff B., Cheshnovsky O. Metal to insulator transitions in clusters // *Annu. Rev. Phys. Chem.* – 2005. – V. 56. – № 6. – P. 549–580.
185. Büttner M., Oelhafen P. XPS study on the evaporation of gold submonolayers on carbon surfaces // *Surf. Sci.* – 2006. – V. 600. – № 5. – P. 1170–1177.
186. Lopez-Salido I., Lim D.C., Dietsche R., Bertram N., Kim Y.D. Electronic and geometric properties of Au nanoparticles on highly ordered pyrolytic graphite (HOPG) studied using X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) and scanning tunneling microscopy (STM) // *Journal of Physical Chemistry B.* – 2006. – V. 110. – № 3. – P. 1128–1136.
187. Lim D.C., Lopez-Salido I., Dietsche R., Bubek M., Kim Y.D. Oxidation of Au nanoparticles on HOPG using atomic oxygen // *Surf. Sci.* – 2006. – V. 600. – № 3. – P. 507–513.
188. Mason M.G. Electronic structure of supported small metal clusters // *Phys. Rev. B.* – 1983. – V. 27. – № 2. – P. 748.
189. Davis S.M. Particle size information from dispersed phase photoemission intensity ratios // *J. Catal.* – 1989. – V. 117. – № 2. – P. 432–446.
190. Scofield J.H. Hartree-Slater subshell photoionization cross-sections at 1254 and 1487 eV // *J. Electron Spectros. Relat. Phenomena.* – 1976. – V. 8. – P. 129–137.
191. Smekal W., Werner W.S.M., Powell C.J. Simulation of electron spectra for surface analysis (SESSA): A novel software tool for quantitative Auger-electron spectroscopy and X-ray

- photoelectron spectroscopy // *Surface and Interface Analysis*. – 2005. – V. 37. – № 11. – P. 1059–1067.
192. Tanuma S., Powell C.J., Penn D.R. Calculations of electron inelastic mean free paths. V. Data for 14 organic compounds over the 50–2000 eV range // *Surface and Interface Analysis*. – 1994. – V. 21. – № 3. – P. 165–176.
 193. Horcas I., Fernández R., Gómez-Rodríguez J.M., Colchero J., Gómez-Herrero J., Baro A.M. WSXM: A software for scanning probe microscopy and a tool for nanotechnology // *Review of Scientific Instruments*. – 2007. – V. 78. – P. 013705.
 194. <http://particlesnn.nsu.ru/>.
 195. Nečas D., Klapetek P. Gwyddion: An open-source software for SPM data analysis // *Central European Journal of Physics*. – 2012. – V. 10. – № 1. – P. 181–188.
 196. Massey F.J. The Kolmogorov-Smirnov test for goodness of fit // *J. Am. Stat. Assoc.* – 1951. – V. 46. – № 253. – P. 68–78.
 197. Wang D., Cui X., Xiao Q., Hu Y., Wang Z., Yiu Y.M., Sham T.K. Electronic behaviour of Au-Pt alloys and the 4f binding energy shift anomaly in Au bimetallics – X-ray spectroscopy studies // *AIP Adv.* – 2018. – V. 8. – № 6. – P. 65210.
 198. Wolter S.D., Brown B., Parker C.B., Stoner B.R., Glass J.T. The effect of gold on platinum oxidation in homogeneous Au-Pt electrocatalysts // *Appl. Surf. Sci.* – 2010. – V. 257. – № 5. – P. 1431–1436.
 199. Plšek J., Janda P., Bastl Z. Preparation of Au-Pt nanostructures on highly oriented pyrolytic graphite surfaces by pulsed laser deposition and their characterization by XPS and AFM methods // *Collect. Czechoslov. Chem. Commun.* – 2008. – V. 73. – № 10. – P. 1299–1313.
 200. Zhou W., Li M., Zhang L., Chan S.H. Supported PtAu catalysts with different nano-structures for ethanol electrooxidation // *Electrochim. Acta*. – 2014. – V. 123. – P. 233–239.
 201. Powell C.J., Seah M.P. Precision, accuracy, and uncertainty in quantitative surface analyses by Auger-electron spectroscopy and X-ray photoelectron spectroscopy // *Journal of Vacuum Science & Technology A: Vacuum, Surfaces, and Films*. – 1990. – V. 8. – № 2. – P. 735–763.
 202. Evans S. Estimation of the uncertainties associated with XPS peak intensity determination // *Surface and Interface Analysis*. – 1992. – V. 18. – № 5. – P. 323–332.
 203. Sacher E. Asymmetries in transition metal XPS spectra: Metal nanoparticle structure, and interaction with the graphene-structured substrate surface // *Langmuir*. – 2010. – V. 26. – № 6. – P. 3807–3814.
 204. Neuberger F., Baranyai J., Schmidt T., Cottre T., Kaiser B., Jaegermann W., Schäfer R. From Bulk to Atoms: The Influence of particle and cluster size on the hydrogen evolution reaction // *Zeitschrift für Physikalische Chemie*. – 2020. – V. 234. – № 5. – P. 847–865.

205. Xiao L., Wang L. Structures of platinum clusters: Planar or spherical // *Journal of Physical Chemistry A*. – 2004. – V. 108. – № 41. – P. 8605–8614.
206. Shevchik N.J. Local density of states and core-hole conduction-electron interactions in the X-ray photoemission spectra of Pt and Ni // *Phys. Rev. Lett.* – 1974. – V. 33. – № 22. – P. 1336–1339.
207. Isaifan R.J., Ntais S., Baranova E.A. Particle size effect on catalytic activity of carbon-supported Pt nanoparticles for complete ethylene oxidation // *Appl. Catal. A Gen.* – 2013. – V. 464–465. – P. 87–94.
208. Smirnov M.Y., Kalinkin A.V., Vovk E.I., Simonov P.A., Gerasimov E.Y., Sorokin A.M., Bukhtiyarov V.I. Comparative XPS study of interaction of model and real Pt/C catalysts with NO₂ // *Appl. Surf. Sci.* – 2018. – V. 428. – P. 972–976.
209. Fedorov A.Y., Bukhtiyarov A.V., Panafidin M.A., Prosvirin I.P., Zubavichus Y.V., Bukhtiyarov V.I. Thermally induced surface structure and morphology evolution in bimetallic Pt-Au/HOPG nanoparticles as probed using XPS and STM // *Nanomaterials*. – 2024. – V. 14. – № 1. – P. 57.
210. Röder H., Schuster R., Brune H., Kern K. Monolayer-confined mixing at the Ag-Pt(111) interface // *Phys. Rev. Lett.* – 1993. – V. 71. – № 13. – P. 2086–2089.
211. Strüber U., Küppers J. Spectroscopic confirmation of STM derived Ag/Pt mixing in annealed Ag submonolayers at Pt(111) surfaces // *Surface Science Letters*. – 1993. – V. 294. – № 1–2. – P. L924–L928.
212. Tsay J.S., Shern C.S. Effect of annealing on Ag films on Pt(111) // *Journal of Vacuum Science & Technology A: Vacuum, Surfaces, and Films*. – 1996. – V. 14. – № 4. – P. 2522–2526.
213. Lai X., Goodman D.W. Structure-reactivity correlations for oxide-supported metal catalysts: New perspectives from STM // *J. Mol. Catal. A. Chem.* – 2000. – V. 162. – № 1–2. – P. 33–50.
214. Chusuei C.C., Lai X., Luo K., Goodman D.W. Modeling heterogeneous catalysts: Metal clusters on planar oxide supports // *Top. Catal.* – 2000. – V. 14. – № 1–4. – P. 71–83.
215. Smirnov M.Y., Vovk E.I., Nartova A.V., Kalinkin A.V., Bukhtiyarov V.I. An XPS and STM study of oxidized platinum particles formed by the interaction between Pt/HOPG with NO₂ // *Kinetics and Catalysis*. – 2018. – V. 59. – № 5. – P. 653–662.
216. You H., Peng Z., Wu J., Yang H. Lattice contracted AgPt nanoparticles // *Chemical Communications*. – 2011. – V. 47. – № 47. – P. 12595–12597.
217. Peng Z., Yang H. Ag-Pt alloy nanoparticles with the compositions in the miscibility gap // *J. Solid State Chem.* – 2008. – V. 181. – № 7. – P. 1546–1551.
218. Yang D.Q., Sacher E. Platinum nanoparticle interaction with chemically modified highly oriented pyrolytic graphite surfaces // *Chemistry of Materials*. – 2006. – V. 18. – № 7. – P. 1811–1816.

219. Smirnov M.Y., Kalinkin A.V., Vovk E.I., Bukhtiyarov V.I. Analysis of the oxidation state of platinum particles in supported catalysts by double differentiation of XPS lines // *Journal of Structural Chemistry*. – 2016. – V. 57. – № 6. – P. 1127–1133.
220. Kim S.M., Cho A.R., Lee S.Y. Characterization and electrocatalytic activity of Pt-M (M=Cu, Ag, and Pd) bimetallic nanoparticles synthesized by pulsed plasma discharge in water // *Journal of Nanoparticle Research*. – 2015. – V. 17. – № 7. – P. 1–13.
221. Aristizábal A., Contreras S., Divins N.J., Llorca J., Medina F. Effect of impregnation protocol in the metallic sites of Pt–Ag/activated carbon catalysts for water denitration // *Appl. Surf. Sci.* – 2014. – V. 298. – P. 75–89.
222. Ratsch C., Seitsonen A., Scheffler M. Strain dependence of surface diffusion: Ag on Ag(111) and Pt(111) // *Phys. Rev. B*. – 1997. – V. 55. – № 11. – P. 6750.
223. Rodriguez J.A., Kuhn M. Electronic and chemical properties of Ag/Pt(111) and Cu/Pt(111) surfaces. Importance of changes in the d electron populations // *Journal of physical chemistry*. – 1994. – V. 98. – № 44. – P. 11251–11255.
224. Schaal M.T., Hyman M.P., Rangan M., Ma S., Williams C.T., Monnier J.R., Medlin J.W. Theoretical and experimental studies of Ag-Pt interactions for supported Ag-Pt bimetallic catalysts // *Surf. Sci.* – 2009. – V. 603. – № 4. – P. 690–696.
225. Kessler E. On the measurement of the heat of condensation of Ag, Bi, Sb, and Pb // *Physica status solidi (A)*. – 1989. – V. 116. – № 1. – P. K61–K64.
226. Asoro M.A., Kovar D., Ferreira P.J. In situ transmission electron microscopy observations of sublimation in silver nanoparticles // *ACS Nano*. – 2013. – V. 7. – № 9. – P. 7844–7852.
227. Asoro M.A., Damiano J., Ferreira P.J. Size effects on the melting temperature of silver nanoparticles: In-situ TEM observations // *Microscopy and Microanalysis*. – 2009. – V. 15. – P. 706–707.
228. Lasserus M., Schnedlitz M., Knez D., Messner R., Schiffmann A., Lackner F., Hauser A.W., Hofer F., Ernst W.E. Thermally induced alloying processes in a bimetallic system at the nanoscale: AgAu sub-5 nm core-shell particles studied at atomic resolution // *Nanoscale*. – 2018. – V. 10. – № 4. – P. 2017–2024.
229. Ding M., Tu J., Tsubaki N., Chen L., Wang T., Ma L., Wang C. Design of bimodal pore Cu-Fe based catalyst with enhanced performances for higher alcohols synthesis // *Energy Procedia*. – 2015. – V. 75. – P. 767–772.
230. Xiao K., Qi X., Bao Z., Wang X., Zhong L., Fang K., Lin M., Sun Y. CuFe, CuCo and CuNi nanoparticles as catalysts for higher alcohol synthesis from syngas: a comparative study // *Catal. Sci. Technol.* – 2013. – V. 3. – № 6. – P. 1591–1602.

231. Fedorov A.Y., Bukhtiyarov A.V., Panafidin M.A., Prosvirin I.P., Zubavichus Y.V., Bukhtiyarov V.I. Alloying bulk-immiscible metals at the nanoscale: An XPS/STM study of bimetallic Ag-Pt/HOPG nanoparticles // *Appl. Surf. Sci.* – 2023. – V. 636. – P. 157872.
232. Kalinkin A.V., Smirnov M.Yu., Bukhtiyarov A.V., Bukhtiyarov V.I. XPS study of gold oxidation with nitrogen dioxide in model Au/C samples // *Kinetics and Catalysis.* – 2015. – V. 56. – № 6. – P. 796–800.
233. 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. 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.
234. Tang K., Wang T., Qi W., Li Y. Debye temperature for binary alloys and its relationship with cohesive energy // *Physica B: Condens. Matter.* – 2018. – V. 531. – P. 95–101.
235. Wencka M. et al. Physical properties of the InPd intermetallic catalyst // *Intermetallics.* – 2014. – V. 55. – P. 56–65.
236. Friedrich M., Ormeci A., Grin Y., Armbrüster M. PdZn or ZnPd: charge transfer and Pd-Pd bonding as the driving force for the tetragonal distortion of the cubic crystal structure // *Z. Anorg. Allg. Chem.* – 2010. – V. 636. – № 9–10. – P. 1735–1739.
237. Kovnir K., Armbrüster M., Teschner D., Venkov T.V., Jentoft F.C., Knop-Gericke A., Grin Y., Schlögl R. A new approach to well-defined, stable and site-isolated catalysts // *Sci. Technol. Adv. Mater.* – 2007. – V. 8. – № 5. – P. 420–427.
238. Luneau M., Shirman T., Filie A., Timoshenko J., Chen W., Trimpalis A., Flytzani-Stephanopoulos M., Kaxiras E., Frenkel A.I., Aizenberg J., Friend C.M., Madix R.J. Dilute Pd/Au alloy nanoparticles embedded in colloid-templated porous SiO₂: Stable Au-based oxidation catalysts // *Chemistry of Materials.* – 2019. – V. 31. – № 15. – P. 5759–5768.
239. Zugic B., Wang L., Heine C., Zakharov D.N., Lechner B.A.J., Stach E.A., Biener J., Salmeron M., Madix R.J., Friend C.M. Dynamic restructuring drives catalytic activity on nanoporous gold-silver alloy catalysts // *Nat. Mater.* – 2017. – V. 16. – № 5. – P. 558–564.
240. McCue A.J., Gibson A., Anderson J.A. Palladium assisted copper/alumina catalysts for the selective hydrogenation of propyne, propadiene and propene mixed feeds // *Chemical Engineering Journal.* – 2016. – V. 285. – P. 384–391.
241. Barrios C.E., Baltanás M.A., Bosco M.V., Bonivardi A.L. On the surface nature of bimetallic PdZn particles supported on a ZnO–CeO₂ nanocomposite for the methanol steam reforming reaction // *Catal. Letters.* – 2018. – V. 148. – № 8. – P. 2233–2246.
242. Luneau M., Guan E., Chen W., Foucher A.C., Marcella N., Shirman T., Verbart D.M.A., Aizenberg J., Aizenberg M., Stach E.A., Madix R.J., Frenkel A.I., Friend C.M. Enhancing

- catalytic performance of dilute metal alloy nanomaterials // Commun. Chem. – 2020. – V. 3. – № 1. – P. 1–9.
243. Gao F., Wang Y., Goodman D.W. CO oxidation over AuPd(100) from ultrahigh vacuum to near-atmospheric pressures: CO adsorption-induced surface segregation and reaction kinetics // Journal of Physical Chemistry C. – 2009. – V. 113. – № 33. – P. 14993–15000.
244. Fedorov A.Y., Bukhtiyarov A.V., Panafidin M.A., Prosvirin I.P., Chetyrin I.A., Smirnova N.S., Markov P.V., Zubavichus Y.V., Stakheev A.Y., Bukhtiyarov V.I. The effect of CO treatment on the surface structure of bimetallic Pd-Au/HOPG and Pd-In/HOPG nanoparticles: A comparative study // Nano-Structures and Nano-Objects. – 2022. – V. 29. – P. 100830.