

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»

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени

кандидата химических наук

Новосибирск – 2024

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

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

Официальные оппоненты: **Кузнецов Михаил Владимирович**,
доктор химических наук, профессор,
ФГБУН Институт химии твердого тела
УрО РАН, директор

Гуда Александр Александрович,
доктор физико-математических наук, доцент,
Международный исследовательский институт
интеллектуальных материалов ФГАОУ ВО
«Южный федеральный университет»,
заместитель директора

Ведущая организация: ФГБОУ ВО «Московский государственный
университет имени М.В. Ломоносова»,
г. Москва

Защита состоится 18 декабря 2024 г. в 16 часов
на заседании диссертационного совета 24.1.222.01 в Федеральном государственном
бюджетном учреждении науки «Федеральный исследовательский центр «Институт
катализа им. Г.К. Борескова Сибирского отделения Российской академии наук» по адресу:
630090, г. Новосибирск, пр. Академика Лаврентьева, д. 5.

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

Автореферат разослан

" 30 " октября 2024 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета,
к.х.н.

Максим Олегович Казаков

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы исследования. Область гетерогенного катализа активно развивается в направлении совершенствования существующих и разработки новых каталитических систем. Одним из возможных подходов к управлению структурой поверхности гетерогенных катализаторов является использование биметаллических систем: за счёт принципиально иной геометрии активных центров и модификации электронной структуры биметаллические катализаторы демонстрируют более высокую активность и (или) селективность по сравнению со своими монометаллическими аналогами в целом ряде промышленно значимых реакций (низкотемпературное окисление монооксида углерода, селективное гидрирование алкинов и многие другие). При этом, поскольку гетерогенные каталитические процессы протекают на границе раздела фаз между поверхностью функционирующего катализатора и реакционной средой, на первый план в соответствующих фундаментальных исследованиях выходят методы контроля и тонкой настройки поверхностной структуры в каталитических системах. Однако анализ состава поверхности реальных гетерогенных катализаторов, представляющих собой наночастицы, нанесённые, как правило, на некоторый пористый носитель, зачастую осложнён их сложной морфологией и низким содержанием активного компонента. 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*), связанная с тем, что в массивных системах отсутствует носитель, способный взаимодействовать с активным компонентом, а также не учитывается изменение свойств металла при уменьшении размера частиц до нанометрового диапазона. Возможным шагом в решении обозначенной проблемы является исследование модельных систем — биметаллических наночастиц, нанесённых на некоторый плоский проводящий носитель (например, высокоориентированный пиролитический графит, ВОПГ). Такой

подход позволяет эффективно изучать изменения состава поверхности, а также электронных, адсорбционных и каталитических свойств в зависимости от целого ряда параметров (размер частиц, температура, газовая среда и др.), комбинируя подходящие спектроскопические, дифракционные и микроскопические методы исследования.

Степень разработанности темы исследования. Среди множества биметаллических катализаторов большое распространение имеют системы на основе металлов платиновой группы. Для составляющих их биметаллических наночастиц на атомарном уровне 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. 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.). Тем не менее, 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. Так, варьируя методику приготовления и внешние условия, для одной биметаллической системы могут быть получены наночастицы с разным распределением элементов между поверхностью и объёмом. Установление закономерностей формирования биметаллических наночастиц с тем или иным типом строения в зависимости от условий приготовления и обработки представляет собой сложную многофакторную 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).

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 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, ВОПГ. Впервые совокупностью методов РФЭС и 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.

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. Показано 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 и газовой среды на примере монооксида углерода. 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, 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.

Положения, выносимые на защиту

1. Методики приготовления биметаллических Pt-Au и Pt-Ag наночастиц, нанесённых на ВОПГ, имеющих 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 с широким разрывом 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.

Апробация результатов исследования. 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 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.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во **Введении** обоснованы актуальность темы исследования и выбор объектов и методов исследования; рассмотрена степень разработанности темы исследования; сформулированы цели и задачи работы; изложены научная

новизна, теоретическая и практическая значимость работы, методология и методы исследования; сформулированы положения, выносимые на защиту; указаны личный вклад автора и степень достоверности результатов исследования; приведена информация об апробации результатов исследования, публикациях по теме диссертационной работы, а также её структуре и объёме.

В **Главе 1** (литературный обзор) обсуждаются различные подходы к описанию морфологии биметаллических наночастиц, а также термодинамические и кинетические аспекты их формирования. Описана классификация типов биметаллических систем по характеру смешиваемости их компонентов. Рассмотрены основные физико-химические параметры, оказывающие влияние на смешение и сегрегацию элементов в биметаллических наночастицах. Для систем с широким разрывом смешиваемости на фазовой диаграмме (Pt-Au, Pt-Ag) приведена зависимость критического размера наночастиц, при котором процесс образования сплава термодинамически возможен, от мольного содержания компонентов и геометрической формы. Представлена общая характеристика физико-химических методов исследования поверхности, для методов РФЭС и СТМ описаны физические основы, принципы проведения экспериментов и анализа результатов измерений. Приведён обзор работ, посвящённых использованию биметаллических наночастиц на основе платины (Pt-Au, Pt-Ag) и палладия (Pd-Au, Pd-In) в гетерогенном катализе. Обсуждаются подходы к изучению подобных систем на атомно-молекулярном уровне: рассмотрено использование модельных систем, состоящих из наночастиц, нанесённых на ВОПГ, в исследованиях методами РФЭС и СТМ. На основании литературного обзора сформулирована цель работы и поставлены задачи, необходимые для её достижения.

В **Главе 2** (экспериментальная часть) представлены характеристики всех исходных материалов, описаны методики приготовления биметаллических образцов и процедуры их обработок при повышении

температуры и в атмосфере монооксида углерода. Приведены параметры измерения рентгеновских фотоэлектронных спектров на фотоэлектронном спектрометре SPECS, а также их последующей обработки и анализа в программе XPS Peak. Представлены параметры исследования поверхности образцов методом СТМ с помощью сканирующего туннельного микроскопа РНК 7000 VT с использованием онлайн-сервиса ParticlesNN для количественной обработки результатов.

Глава 3 посвящена исследованию строения биметаллической системы Pt-Au/ВОПГ и его эволюции в условиях термической обработки методами РФЭС и СТМ. В результате последовательного термического вакуумного напыления металлов (первым на поверхность ВОПГ наносили золото, затем платину) были приготовлены два образца с разным атомным отношением металлов друг к другу по данным РФЭС: Pt_{низ}-Au (Pt/Au ~ 0,62; Au/C ~ 0,008, Pt/C ~ 0,005) и Pt_{выс}-Au (Pt/Au = 1,8; Au/C ~ 0,008, Pt/C ~ 0,014). Исследование поверхности этих образцов методом СТМ выявило высокую плотность частиц округлой формы со средним размером 2,45(3) нм для Pt_{низ}-Au и 2,04(2) нм для Pt_{выс}-Au (рисунок 1). Сравнение морфологии поверхности данных образцов с их монометаллическими предшественниками Au/ВОПГ показало существенное увеличение плотности наночастиц (на ~50% для Pt_{низ}-Au и на ~70% для Pt_{выс}-Au) с одновременным уменьшением их среднего размера, что отчётливо указывает на образование при нанесении платины соответствующих монометаллических наночастиц наряду с биметаллическими частицами.

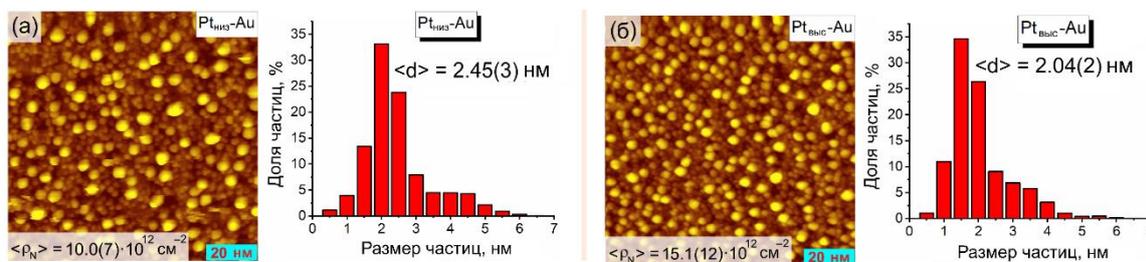


Рисунок 1 — СТМ-изображения поверхности ($100 \times 100 \text{ nm}^2$) и гистограммы распределения частиц по размерам для приготовленных биметаллических образцов: (а) Pt_{низ}-Au и (б) Pt_{выс}-Au

Поскольку биметаллические образцы Pt-Au/ВОПГ были приготовлены путём последовательного напыления металлов, входящие в их состав биметаллические Pt-Au наночастицы можно представить в виде структур ядро-оболочка, в которых атомы нанесённого вторым металла (платины) образуют верхний(е) слой(и). Основываясь на экспоненциальном характере ослабления РФЭС-сигнала с глубиной выхода фотоэлектрона, для таких наночастиц в работе была предложена методология определения толщины оболочки и поверхностного атомного отношения металлов по совокупности данных РФЭ-спектроскопии и микроскопии. Так, исходя из экспериментальных данных по распределению частиц по размерам в монометаллическом предшественнике биметаллического образца, а также по форме монометаллических частиц, можно рассчитать теоретическую зависимость ослабления интенсивности РФЭС-сигнала, соответствующего первому нанесённому металлу, от толщины оболочки из атомов нанесённого вторым металла, согласно формуле (1):

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

где $\mathcal{P}^{(1)}$ и $\mathcal{P}^{(2)}$ — относительные частоты экспериментального распределения частиц по размерам в монометаллическом и биметаллическом образцах, соответственно; $F_1^{(1)}$ и $F_1^{(2)}$ — 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 i -й наночастицы, h_i — высота i -й наночастицы на поверхности носителя, δ — толщина оболочки из атомов нанесённого вторым металла. Сопоставление построенной теоретической зависимости с экспериментальными значениями ослабления интенсивности РФЭС-сигнала позволяет оценить толщину оболочки в предположении её инвариантности относительно размера частиц, а последующий расчёт интенсивностей РФЭС-

сигналов для биметаллических наночастиц с этой величиной толщины даёт информацию о поверхностном атомном отношении металлов в этих частицах.

Предложенная методология была использована для изучения строения приготовленных образцов Pt-Au/ВОПГ. Функции формы $F_1^{(1)}$ и $F_1^{(2)}$ были рассчитаны для наночастиц усечённой полусферической формы в соответствии с данными СТМ и ранее проведённых исследований. Сопоставление рассчитанной теоретической зависимости с данными экспериментов РФЭС (рисунок 2) показало, что определённая данным методом толщина оболочки из атомов платины составляет 0,10 нм для образца Pt_{низ}-Au и 0,19 нм для Pt_{выс}-Au, 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 частицы при этом, по-видимому, состоят из островков платины на поверхности золота, то есть атомы платины занимают не все доступные им в теории позиции. Расчёт интенсивностей РФЭС-сигнала Pt4f для биметаллических наночастиц с оценёнными значениями толщины оболочки с учётом распределения частиц по размерам позволил определить атомные отношения Pt/Au в образцах Pt-Au/ВОПГ, которые характеризуют исключительно биметаллические наночастицы: они составили 0,30 для Pt_{низ}-Au и 0,67 для Pt_{выс}-Au. Данные значения заметно ниже, чем

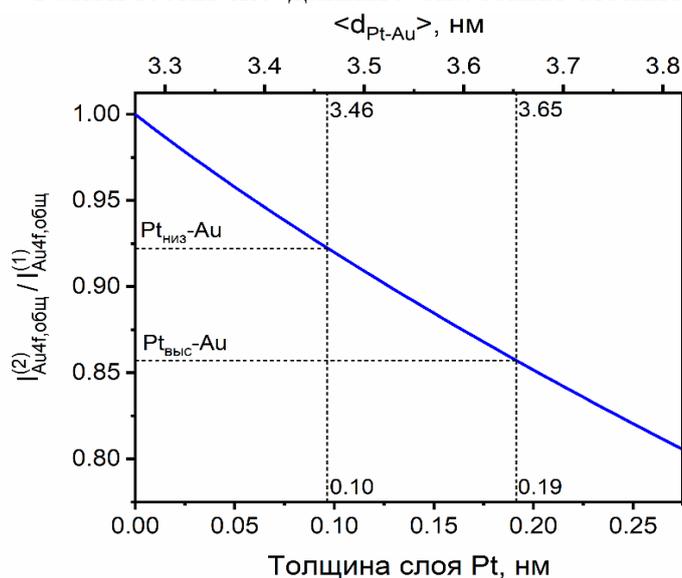


Рисунок 2 — Теоретически рассчитанная зависимость ослабления интенсивности РФЭС-сигнала Au4f в биметаллических Pt-Au наночастицах со структурой ядро-оболочка от толщины этой оболочки. Верхняя ось соответствует среднему размеру биметаллических наночастиц в зависимости от толщины оболочки

величины, определённые по результатам измерений методом РФЭС, что связано с наличием в реальных образцах монометаллических наночастиц платины.

Эволюция строения приготовленных биметаллических образцов Pt-Au/ВОПГ была далее исследована в условиях их последовательной термической обработки до 580 °С в сверхвысоком вакууме в режиме *ex situ*. По данным ранее проведённых расчётов, для частиц Pt-Au размером <6 нм процесс образования сплава был термодинамически возможен, а напыляемая вторая платина имела большую поверхностную энергию, что указывало на возможность перераспределения элементов в приготовленных образцах при нагревании. В самом деле, как видно из рисунка 3, а, атомное отношение Pt/Au по данным РФЭС заметно снизилось после первой стадии обработки при 350 °С и оставалось практически неизменным при последующих обработках образцов до 500 °С. Измеренные РФЭС-спектры Pt4f были разложены на две индивидуальные компоненты (рисунок 3, б, в), соответствующие металлическому (энергия связи Pt4f_{7/2} 72,0 эВ) и сплавному (энергия связи

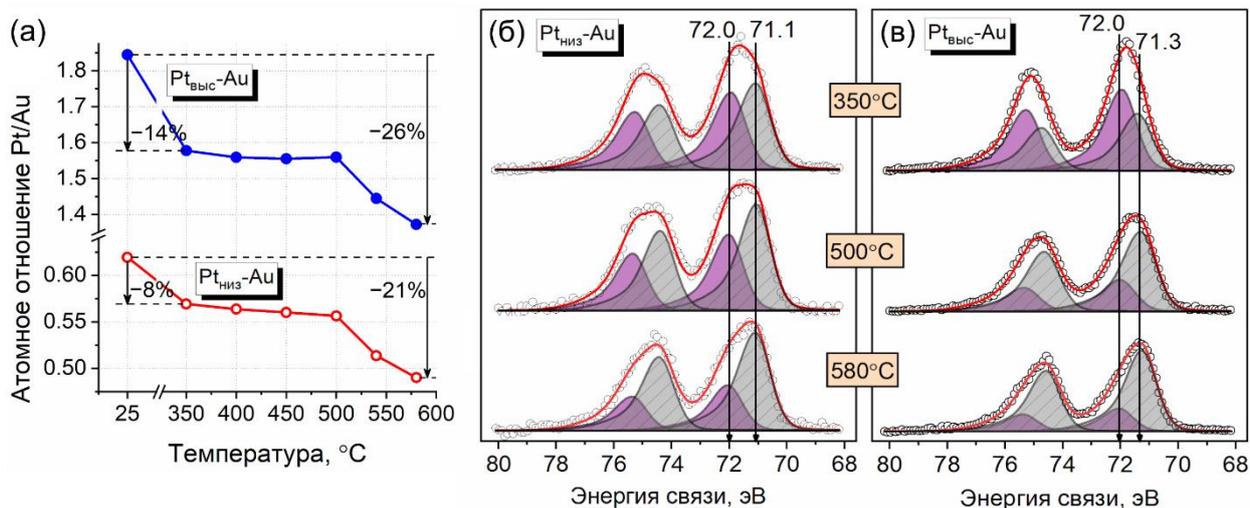


Рисунок 3 — Изменения атомных отношений Pt/Au, рассчитанных по данным РФЭС для образцов Pt_{низ}-Au (красные открытые символы) и Pt_{выс}-Au (синие закрытые символы), в зависимости от температуры обработки (а) и рентгеновские фотоэлектронные спектры Pt4f, измеренные для образцов Pt_{низ}-Au (б) и Pt_{выс}-Au (в) после их обработок при различных температурах.

Серии спектров на рисунках (б) и (в) масштабированы независимо

Pt4f_{7/2} 71,1 эВ для Pt_{низ}-Au и 71,3 эВ для Pt_{выс}-Au) состояниям платины. Большие значения энергий связи Pt4f по сравнению с массивными аналогами являются характерными для содержащих платину наночастиц на углеродных носителях и связаны с эффектами начального и конечного состояния. Наличие двух химических состояний платины в РФЭ-спектрах вкупе со снижением поверхностного атомного отношения Pt/Au подтвердило гипотезу о смешении компонентов данной системы при нагревании: действительно, термическая обработка образцов Pt-Au/ВОПГ до 350 °С ведёт к частичному образованию сплава, а с повышением температуры обработки доля сплавного состояния растёт. Стоит также отметить, что обработка образцов при более высоких температурах (540 °С и 580 °С) вызывает дальнейшее снижение атомного отношения Pt/Au с одновременным увеличением размера частиц (до 4,95(7) нм для Pt_{низ}-Au и 4,28(5) нм для Pt_{выс}-Au) и уменьшением их латеральной плотности по данным СТМ, что сигнализирует о спекании наночастиц в данных условиях.

В **Главе 4** представлены результаты исследования строения биметаллической системы Ag-Pt/ВОПГ и его эволюции в условиях термической обработки методами РФЭС и СТМ в режиме *ex situ*. Несмотря на широкий разрыв смешиваемости на фазовой диаграмме для массивной системы Ag-Pt, благодаря размерному эффекту образование сплава двух этих металлов возможно на наноразмерном уровне для частиц диаметром <3 нм по данным ранее проведённых расчётов. В настоящей работе методом последовательного термического вакуумного напыления металлов (сначала на поверхность ВОПГ наносили платину, затем серебро) были приготовлены два образца Ag-Pt/ВОПГ, имеющих близкое поверхностное содержание платины, но разные атомные концентрации серебра по данным РФЭС: AgPt-1 (Ag/Pt ~ 1,1; Pt/C ~ 0,007, Ag/C ~ 0,008) и AgPt-2 (Ag/Pt ~ 2,5; Pt/C ~ 0,006, Ag/C ~ 0,016). Исследование их поверхности методом СТМ показало, что средний размер частиц в обоих образцах составляет менее 3 нм (2,18(2) нм для AgPt-1 и 2,90(5) нм для AgPt-2, см. рисунок 4, а, б). Разложение РФЭ-спектров

Pt4f и Ag3d, измеренных для приготовленных образцов, на индивидуальные компоненты позволило заключить, что частичное образование сплава платины и серебра в поверхностных слоях биметаллических наночастиц протекает уже на этапе их приготовления. Так, после нанесения серебра на монометаллический образец платины (энергия связи $E_{св}$ (Pt4f_{7/2}) = 72,0 эВ, см. рисунок 4, в) в РФЭ-спектрах Pt4f появляется новое состояние с энергией связи Pt4f_{7/2} 71,5 эВ (рисунок 4, в), связанное с наличием контактов между атомами платины и серебра, т.е. со смешением металлических компонентов. Сравнение соответствующих РФЭ-спектров Ag3d для приготовленных биметаллических образцов Ag-Pt/ВОПГ и монометаллического образца сравнения Ag/ВОПГ (рисунок 4, г) также показало наличие сплавного состояния ($E_{св}$ (Ag3d_{5/2}) = 368,2 эВ) наряду с пиками, обусловленными металлическим состоянием серебра ($E_{св}$ (Ag3d_{5/2}) = 368,4 эВ) и атомами серебра в составе нанокластеров, расположенных в дефектах поверхности ВОПГ (широкий пик с $E_{св}$ (Ag3d_{5/2}) = 369,1 эВ).

Последующая термическая обработка приготовленных образцов до 350 – 400 °С не привела к увеличению степени смешения компонентов: по

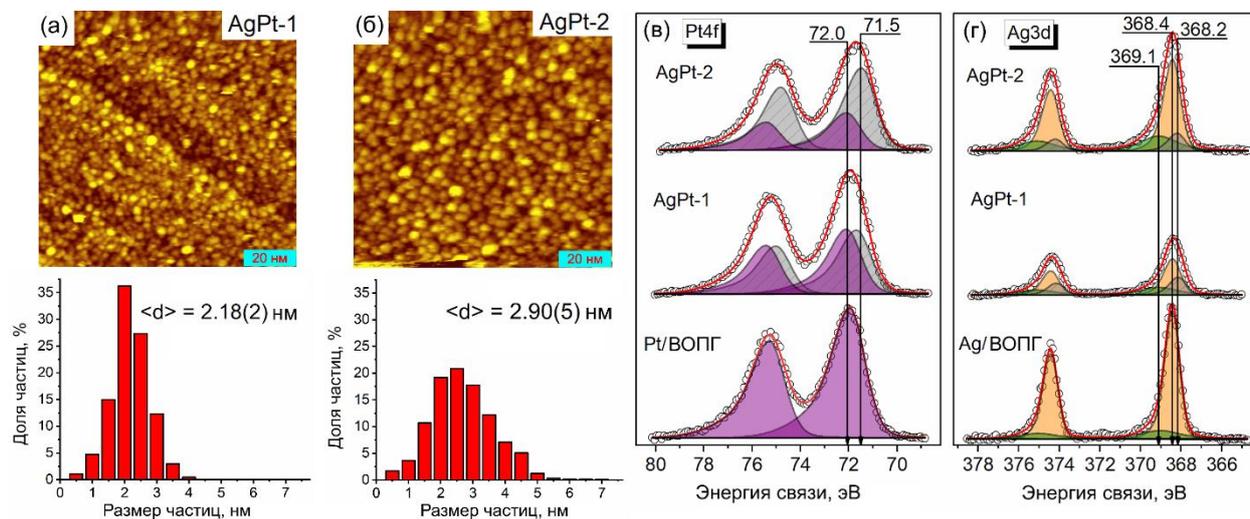


Рисунок 4 — СТМ-изображения поверхности (100×100 нм²) и гистограммы распределения частиц по размерам для биметаллических образцов Pt_{низ}-Au (а) и Pt_{выс}-Au (б) и РФЭ-спектры Pt4f (в) и Ag3d (г), измеренные для приготовленных биметаллических образцов AgPt-1 и AgPt-2, а также монометаллических образцов сравнения Pt/ВОПГ и Ag/ВОПГ

данным РФЭС доля металлического состояния осталась значимой как для серебра, так и для платины (рисунок 5, б – д), что, по-видимому, обусловлено термодинамически предпочтительной поверхностной локализацией атомов серебра в биметаллических наночастицах ввиду его меньшей поверхностной энергии. При этом увеличение температуры обработки до 450 – 500 °С приводило к значительному падению атомного содержания серебра в обоих образцах (рисунок 5, а), сопровождающемуся уменьшением среднего размера частиц по данным СТМ (до 1,87(1) нм для AgPt-1 и до 2,11(2) нм для AgPt-2), что было, очевидно, связано с сублимацией серебра в данных условиях.

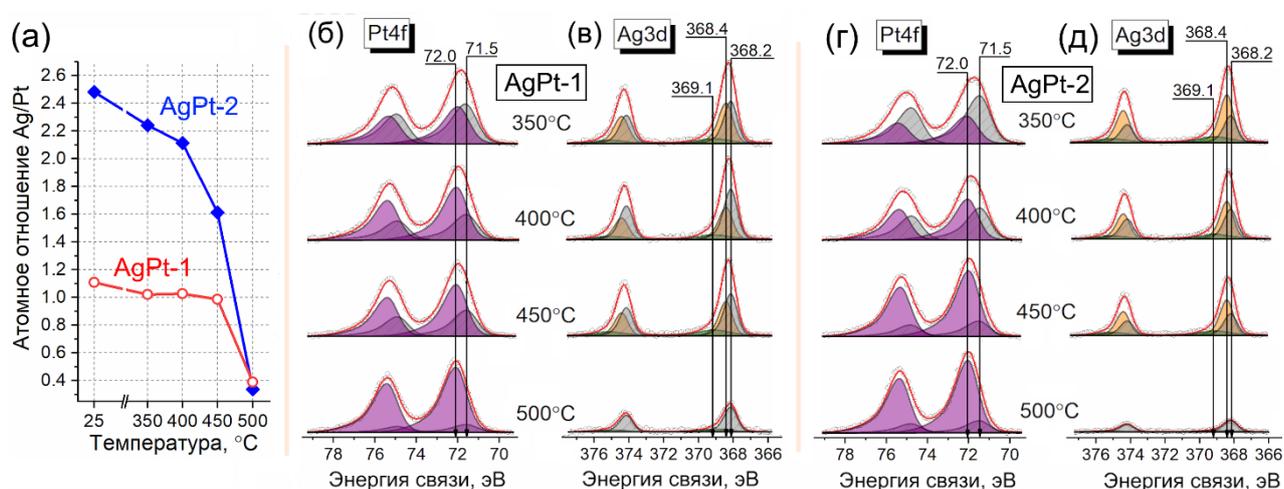


Рисунок 5 — Изменения атомных отношений Ag/Pt, рассчитанных по данным РФЭС для образцов AgPt-1 (красным) и AgPt-2 (синим), в зависимости от температуры обработки (а) и рентгеновские фотоэлектронные спектры Pt4f и Ag3d, измеренные для AgPt-1 (б, в) и AgPt-2 (г, д) после их обработок при различных температурах

В работе также было проведено исследование влияния времени температурной обработки на степень смешения компонентов в биметаллической системе Ag-Pt/ВОПГ. Для этого был приготовлен дополнительный образец AgPt-3 (по данным РФЭС Ag/Pt ~ 2,5; Pt/C ~ 0,007, Ag/C ~ 0,017), аналогичный по своему составу образцу AgPt-2 (средний размер частиц 2,90(5) нм). В результате двух последовательных обработок данного образца при 350 °С в течение 1 ч и 6 ч доля металлического состояния по

данным РФЭС заметно увеличилась как для платины, так и для серебра (рисунок 6, а, б), в то время как атомные отношения обоих металлов к углероду повысились на ~20% (рисунок 6, в). Данные изменения сопровождалось уменьшением среднего размера частиц до 2,12(2) нм (рисунок 6, г), что говорит о протекании фазовой сегрегации — отделения части монометаллических ансамблей из атомов серебра в виде индивидуальных наночастиц. Таким образом, ни повышение температуры обработки, ни увеличение её времени не способствуют сплавлению компонентов системы Ag-Pt/ВОПГ, лишь усиливая тенденцию к минимизации числа контактов между атомами платины и серебра.

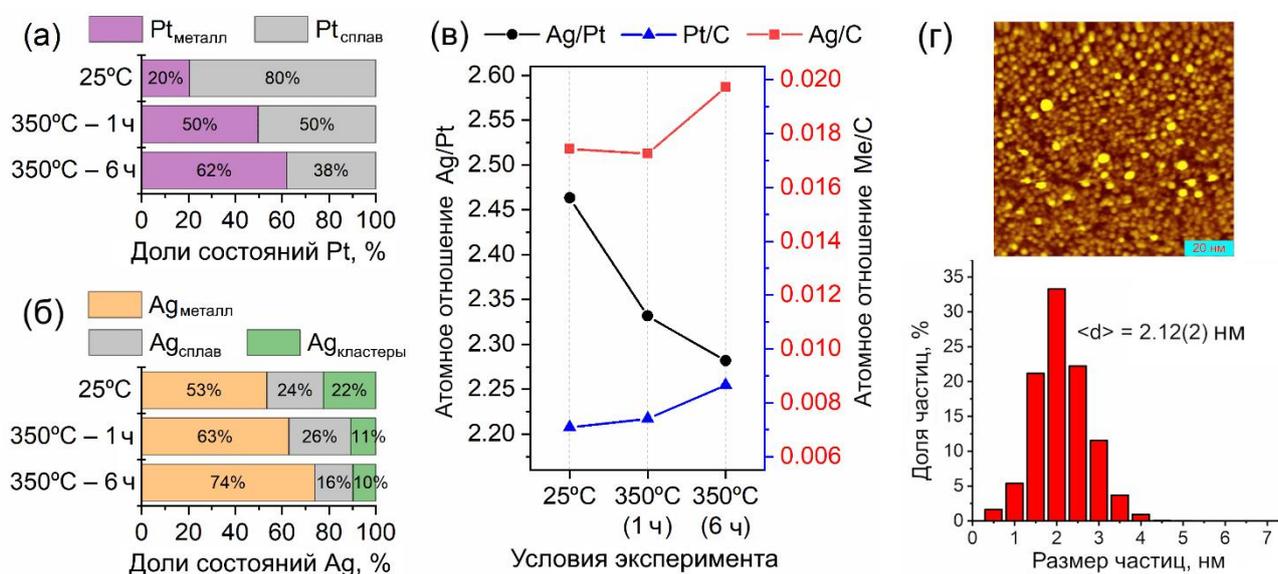


Рисунок 6 — Доли различных состояний Pt (а) и Ag (б), атомные отношения элементов (в), рассчитанные по данным РФЭ-спектров Pt4f и Ag3d, измеренных для образца AgPt-3 на разных этапах эксперимента, и СТМ-изображение поверхности ($100 \times 100 \text{ нм}^2$) с гистограммой распределения частиц по размерам для этого образца после его обработки при 350 °C в течение 6 ч (г)

Глава 5 посвящена сравнительному исследованию воздействия атмосферы CO на строение биметаллических наночастиц, нанесённых на ВОПГ и имеющих разный тип структурного упорядочения — твёрдый раствор замещения (Pd-Au) и стехиометрическое интерметаллическое соединение

(Pd-In). По ранее разработанной методике методом термического вакуумного напыления были приготовлены два биметаллических образца Pd-Au/ВОПГ и Pd-In/ВОПГ, имеющих близкое содержание нанесённых металлов (по данным РФЭС Pd/C ~ 0,0034, Au/C ~ 0,0023, Pd/Au ~ 1,48 для Pd-Au/ВОПГ; Pd/C ~ 0,0035, In/C ~ 0,0026, Pd/In ~ 1,35 для Pd-In/ВОПГ), а также сходную морфологию (по данным СТМ средний размер частиц составил 4,6 нм для Pd-Au/ВОПГ и 4,1 нм для Pd-In/ВОПГ). Исследование влияния атмосферы СО на строение приготовленных образцов было проведено с использованием метода РФЭС в режиме *ex situ*. Длительность каждой обработки составляла 1 час, при использовании газовой среды (СО) давление в камере было равно 120 мбар. Как видно из рисунка 7, а, воздействие атмосферы СО на образец Pd-Au/ВОПГ приводит к поверхностной сегрегации атомов палладия: атомное отношение Pd/Au по данным РФЭС увеличивается в результате обработки образца в среде СО уже при комнатной температуре и продолжает расти при

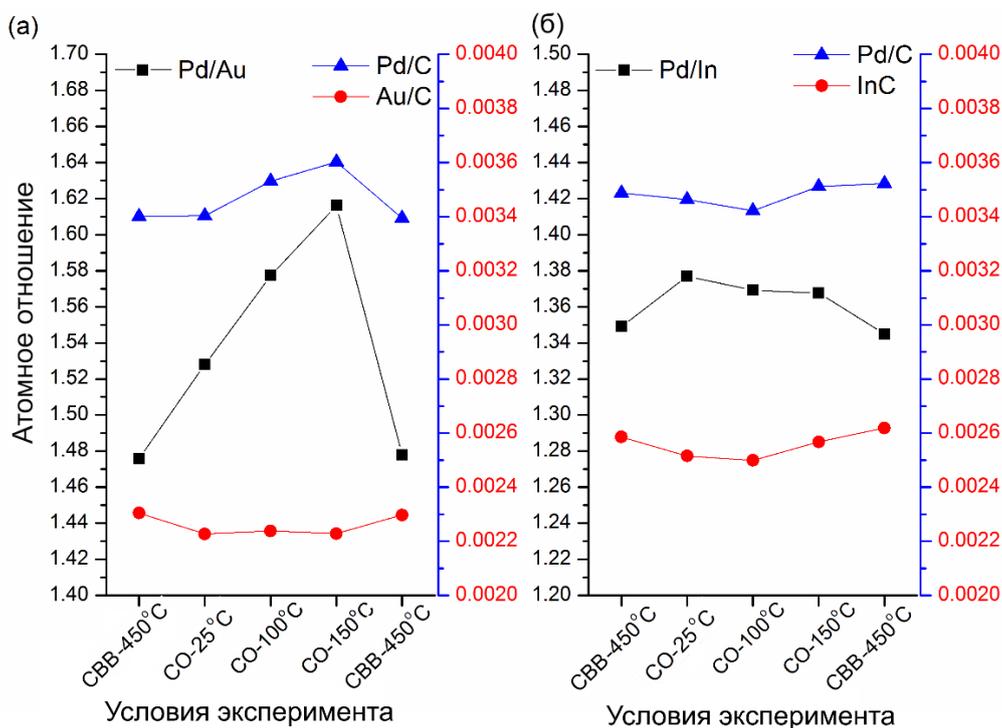


Рисунок 7 — Изменения атомных отношений элементов, рассчитанные по данным РФЭ-спектров, измеренных для образцов Pd-Au/ВОПГ (а) и Pd-In/ВОПГ (б) на разных этапах эксперимента (СВВ — сверхвысокий вакуум)

повышении температуры обработки до 150 °С. Последующая обработка образца в сверхвысоком вакууме при 450 °С полностью восстанавливает атомные отношения элементов к их исходным значениям до обработки в среде СО. Для образца Pd-In/ВОПГ в аналогичных условиях значимых изменений атомных отношений по данным РФЭС не наблюдается (рисунок 7, б).

Рентгеновские фотоэлектронные спектры Pd3d_{5/2} и Au4f_{7/2}, измеренные после обработки образца Pd-Au/ВОПГ в сверхвысоком вакууме, содержат по две компоненты (рисунок 8, а, б): основные состояния с энергиями связи Pd3d_{5/2} 335,2 эВ и Au4f_{7/2} 83,8 эВ соответствуют металлам в составе сплава, а широкие пики с более высокими значениями энергий связи обусловлены атомами металлов в составе нанокластеров, расположенных в дефектах поверхности ВОПГ. В результате обработки образца Pd-Au/ВОПГ в атмосфере СО в спектрах Pd3d_{5/2} появляется третий пик, который можно отнести к атомам палладия, связанным с адсорбированными молекулами СО (состояние Pd_х-СО_{адс}). Наличие данного пика указывает на протекание в биметаллических наночастицах Pd-Au/ВОПГ адсорбционно-индуцированной сегрегации атомов палладия под воздействием атмосферы СО, причём, как видно из РФЭС-спектров, данный эффект усиливается с повышением температуры до 150 °С. В РФЭС-спектрах Pd3d_{5/2} и In3d_{5/2} заметных изменений в результате обработки в СО не происходит (рисунок 8, в, г): все измеренные спектры содержат пики, соответствующие металлам в составе интерметаллического соединения (энергии связи Pd3d_{5/2} 335,8 эВ и In3d_{5/2} 443,8 эВ), а также нанокластерам, локализованным в дефектах поверхности ВОПГ (энергии связи Pd3d_{5/2} 337,0 эВ и In3d_{5/2} 445,1 эВ). Таким образом, тонкая настройка поверхностной структуры биметаллических наночастиц посредством адсорбционно-индуцированной сегрегации в атмосфере СО возможна лишь для твёрдого раствора замещения Pd-Au: строгая стехиометричность и бóльшая энергия гетероатомных связей в интерметаллическом соединении Pd-In затрудняют процессы диффузии атомов палладия к поверхности и, как следствие, сегрегационные эффекты.

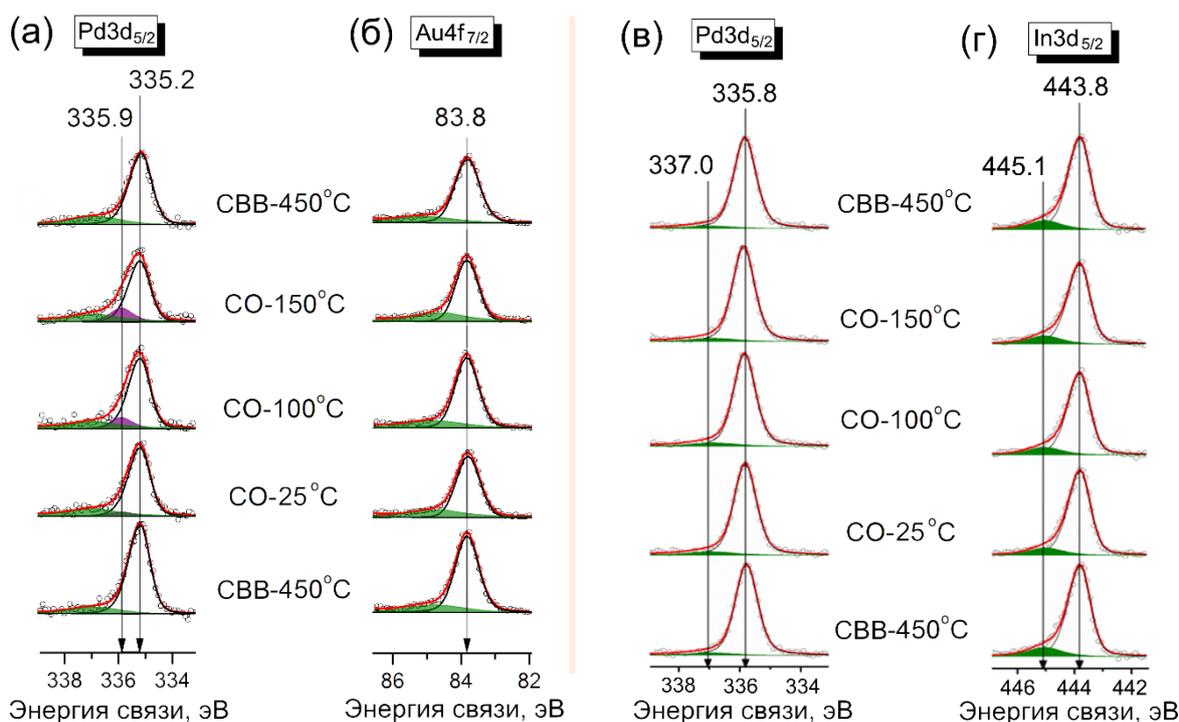


Рисунок 8 — РФЭ-спектры Pd3d_{5/2} (а) и Au4f_{7/2} (б) для образца Pd-Au/ВОПГ и РФЭ-спектры Pd3d_{5/2} (в) и In3d_{5/2} (г) для образца Pd-In/ВОПГ, измеренные на разных этапах эксперимента

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 РФЭС-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 ВОПГ. 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 CO 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 °C в вакууме. Для образца Pd-In/ВОПГ значимых изменений состава и химического состояния элементов в аналогичных условиях не наблюдается.

Список основных 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.

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.

ФЕДОРОВ Алексей Юрьевич

**ЗАКОНОМЕРНОСТИ ФОРМИРОВАНИЯ И ЭВОЛЮЦИЯ СТРОЕНИЯ
Pt-Au, Pt-Ag, Pd-Au И Pd-In БИМЕТАЛЛИЧЕСКИХ НАНОЧАСТИЦ,
НАНЕСЕННЫХ НА ВЫСОКООРИЕНТИРОВАННЫЙ ПИРОЛИТИЧЕСКИЙ
ГРАФИТ**

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

Подписано в печать 17.10.2024. Заказ № 54. Формат 60x84/16. Усл. печ. л. 1.

Тираж 100 экз.

Отпечатано в издательском отделе Института катализа СО РАН

630090, Новосибирск, пр-т Академика Лаврентьева, 5