

УДК 546.98: 546.81: 54-18
DOI: 10.17223/24135542/20/5

И.С. Бондарчук¹, И.А. Курзина¹, Ф. Кадет Сантос Айрес^{1, 2}

¹ *Национальный исследовательский Томский государственный университет
(г. Томск, Россия)*

² *Университет Лиона, Университет Клода Бернара Лион 1
(Виллербан, Франция)*

Исследование нанесенных биметаллических Pd–Sn наночастиц методом РФЭС

Представлены результаты рентгеновского исследования биметаллической системы Pd–Sn. Образование биметаллических наночастиц Pd–Sn наблюдалось при определенной процедуре подготовки. Анализ XPS-спектров предполагает возможность образования сплава с переносом электронов, происходящим из Pd в Sn. Анализ XPS-образцов SiO₂ показывает, что обработка восстановлением приводит к образованию Pd(0), и при температуре восстановления 200°C не наблюдается снижения содержания Sn

Ключевые слова: биметаллические наночастицы, биметаллическая система, Pd–Sn наночастицы, рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия.

Введение

В настоящее время системы, состоящие из двух или более металлов, играют важную роль в различных химико-технологических приложениях, что приводит к интенсивному исследованию биметаллических систем. Физические и химические свойства биметаллических наночастиц определяются свойствами отдельных металлов. Вследствие изменения электронной структуры биметаллическая система может проявлять новые свойства, сильно отличающиеся от свойств отдельных металлов. Многочисленные эффекты, которые относятся к изменению электронной структуры, наблюдаются для биметаллических композиций, образованных металлами с богатым валентными электронами *d*-подуровнем и металлами с менее насыщенными электронами *s*- и *p*-подуровнями. В частности, в литературе опубликовано много исследований, посвященных биметаллическим системам Pd–Sn. Биметаллическая система Pd–Sn характеризуется сильным взаимодействием между Pd и Sn за счет гибридизации *sp*-орбиталей Pd и Sn, что приводит к образованию сплавов Pd–Sn электронной структуры, подобной благородным металлам [1–4]. Как правило, используются различные способы получения биметаллических наночастиц Pd–Sn: нанесение обоих металлов на оксидный носитель, таких как оксид алюминия и силикагель [5], а также нанесение палладия на SnO₂ [6]. В обоих случаях связи Pd–Sn устанавливаются сразу благодаря сильному взаимодействию обоих

металлов. Одновременное или последовательное осаждение палладия и олова часто выполняется методами химического осаждения с использованием хлоридов олова и нитрата палладия [7] или более сложных металлоорганических соединений, таких как ацетилацетонаты [8]. В частности, в работе описана процедура приготовления, которая приводит к успешному получению биметаллических Pd–Sn наночастиц [10].

Цель работы – исследование эволюции состояний окисления палладия, олова после проведения стадий разложения, окисления, восстановления, взаимодействие между этими компонентами с помощью метода рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС).

Экспериментальная часть

Процесс получения монометаллических Pd и биметаллических Pd–Sn наночастиц, нанесенных на поверхность γ -Al₂O₃, был проведен и описан ранее [9]. Поверхность образцов исследовалась методом РФЭС. Измерения проводились с использованием рентгеновского пучка 100 мкм на приборе PHI 5000 VersaProbe-II (ULVAC-PHI, Япония), оборудованном аргонной и электронной пушками для нейтрализации заряда, возникающего при анализе непроводящих образцов (метод двухлучевой нейтрализации заряда). В качестве внутреннего стандарта принята линия Al 2p при 73,4 и 74,6 эВ. Точность измерения энергии связи для всех образцов составляла $\pm 0,1$ эВ. Деконволюция спектров РФЭС проводилась с использованием смешанной функции Гаусса–Лоренца посредством одновременного вычитания фона, вызванного вторичными электронами и фотоэлектронами, теряющими энергию, в соответствии с алгоритмом Ширли. Спектры РФЭС обрабатывали с помощью стандартного программного обеспечения CasaXPS.

Результаты

Были получены РФЭС-спектры Pd3d_{5/2} для монометаллического Pd и биметаллических Pd–Sn образцов после окисления при 350°C в течение 2 ч. Образец монометаллического Pd показывает пик, указывающий на присутствие Pd(II). РФЭС-спектры компоненты Pd3d_{5/2} биметаллических образцов, содержащие палладий и олово, показывают сдвиг в сторону более высокой энергии связи по сравнению с монометаллическим палладием; это свидетельствует, что Pd находится в более окисленном состоянии, что, возможно, указывает на перенос электронов от Pd к Sn.

Получены также спектры РФЭС, соответствующие компоненте Sn3d_{5/2} в монометаллическом Pd и биметаллических Pd–Sn образцах после окисления при 350°C в течение 2 ч. Образец монометаллического палладия показывает пик, связанный со степенью окисления Sn(IV). В этом случае также наблюдается сдвиг в положении пиков в биметаллических Pd–Sn образцах, но этот сдвиг происходит в сторону более низкой энергии связи, что указывает на присутствие более восстановленных частиц Sn.

Получены РФЭС-спектры компоненты $\text{Pd}_3\text{d}_{5/2}$ для смешанных биметаллических Pd–Sn образцов после окисления при 350°C в течение 2 ч и последующего восстановления при различных температурах в течение 2 ч. Можно увидеть явный переход от Pd(II) к Pd(0) после восстановления при 100°C , который сохраняется при восстановлении до 400°C . Спектры $\text{Sn}_3\text{d}_{5/2}$ не показывают никаких признаков восстановления Sn при восстановлении вплоть до 400°C .

Помимо этого, получены спектры компоненты $\text{Pd}_3\text{d}_{5/2}$ предварительно восстановленных биметаллических Pd–Sn образцов после последующего окисления при 350°C в течение различных промежутков времени. Спектры РФЭС показывают, что в ходе этого процесса Pd возвращается в исходное состояние окисления Pd(II). В частности, РФЭС-компонента, связанная с присутствием Pd(0), постепенно начинает исчезать, и через 3 ч преимущественно содержится Pd(II). Какого-либо изменения компоненты $\text{Sn}_3\text{d}_{5/2}$, связанного с присутствием Sn, не было обнаружено в спектрах РФЭС, что означает, что Sn все еще присутствует в состоянии Sn(IV).

На основании данных, полученных методом РФЭС, предложен механизм формирования биметаллических наночастиц Pd–Sn в ходе проведения различных стадий окислительно-восстановительной термообработки.

Заключение

В соответствии с данными РФЭС частиц, содержащих как Pd, так и Sn, положения пиков энергий связи Pd и Sn в биметаллических образцах сменяются в противоположных направлениях относительно монометаллических образцов, и это указывает на высокую вероятность того, что Sn и Pd могут образовывать частицы сплава с переносом электронной плотности от Pd к Sn. Полученные отношения Pd и Sn к Al, по сравнению с монометаллическими образцами, намного ниже теоретически ожидаемых величин. Это может соответствовать увеличению размера металлических частиц или разбавлению металлов, указывающему на образование фазы Pd–Sn сплава.

Литература

1. Skala T., Veltruska K., Sedlacek L. et al. Photoelectron-spectroscopic and reactivity investigation of thin Pd–Sn films prepared by magnetron sputtering // *Appl. Surf. Sci.* 2007. V. 253. P. 5400–5403.
2. Nemsak S., Masek K., Matolin V. RHEED and XPS study of Pd–Sn bimetallic system growth // *Surf. Sci.* 2007. V. 601. P. 4475–4478.
3. Masek K., Mixa M., Nemsak S., Matolin V. Study of the growth of supported Pd–Sn bimetallic nanoclusters // *Thin Solid Films*. 2006. V. 515. P. 563–566.
4. Tsud N., Skala T., Sutara F. et al. Electronic properties of Sn/Pd intermetallic compounds on Pd(110) // *Surf. Sci.* 2005. V. 595. P. 138–150.
5. Garron A., Lazar K., Epron F. Effect of the support on tin distribution in Pd–Sn/ Al_2O_3 and Pd–Sn/ SiO_2 catalysts for application in water denitration // *Appl. Catal. B*. 2005. V. 59. P. 57–69.
6. D'Arino M., Pinna F., Strukul G. Nitrate and nitrite hydrogenation with Pd and Pt/ SnO_2 catalysts: the effect of the support porosity and the role of carbon dioxide in the control of selectivity // *Appl. Catal. B*. 2004. V. 53. P. 161–168.

7. Verdier S., Didillon B., Morin S. et al. Pd–Sn/Al₂O₃ catalysts from colloidal oxide synthesis // J. Catal. 2003. V. 218. P. 280–287.
8. Lanza R., Bersani M., Conte L. et al. Effect of Crystalline Phase and Composition on the Catalytic Properties of Pd–Sn Bimetallic Nanoparticles in the PROX Reaction // J. Phys. Chem. C. 2014. V. 118. P. 25392–25402.
9. Philippe K., Ehret E., Morfin F. et al. Selective hydrogenation of 1,3-butadiene over Pd and Pd–Sn catalysts supported on different phases of alumina // Catal. 2011. V. 164. P. 28–33.

Информация об авторах:

Бондарчук Иван Сергеевич, магистрант химического факультета Национального исследовательского Томского государственного университета (Томск, Россия). E-mail: ivanich_91@mail.ru

Курзина Ирина Александровна, д-р физ.-мат. наук, доцент, профессор кафедры физической и коллоидной химии Национального исследовательского Томского государственного университета (Томск, Россия). E-mail: kurzina99@mail.ru

Кадет Сантос Айрес Франциско, исследователь Университета Лиона, Университет Клода Бернара Лион 1 (Виллербан, Франция), профессор Национального исследовательского Томского государственного университета (Томск, Россия). E-mail: francisco.aires@ircelyon.univ-lyon1.fr

Tomsk State University Journal of Chemistry, 2020, 20, 44–48. DOI: 10.17223/24135542/20/5

I.S. Bondarchuk¹, I.A. Kurzina¹, F.J. Cadete Santos Aires^{1,2}

¹ *National Research Tomsk State University (Tomsk, Russia)*

² *University Lyon, University Claude Bernard Lyon 1 (Villeurbanne, France)*

Study of supported bimetallic Pd–Sn nanoparticles by XPS

The results of XPS study of the bimetallic Pd–Sn system obtained earlier are presented. The formation of the bimetallic Pd–Sn nanoparticles was observed under the specific preparation procedure. XPS analysis also suggests the possibility of alloy formation with electron transfer occurring from Pd to Sn. XPS analysis of the SiO₂ samples show that the reduction treatment results in the formation of Pd(0) and at a reduction temperature of 200° C no reduction of the Sn species is observed.

Keywords: *bimetallic nanoparticles, bimetallic system, Pd–Sn nanoparticles, X-ray photoelectron spectroscopy.*

References

1. Skala, T., Veltruska, K., Sedlacek, L. et al. Photoelectron-spectroscopic and reactivity investigation of thin Pd–Sn films prepared by magnetron sputtering // Appl. Surf. Sci. 2007. V. 253. P. 5400–5403.
2. Nemsak, S., Masek, K., Matolin, V. RHEED and XPS study of Pd–Sn bimetallic system growth // Surf. Sci. 2007. V. 601. P. 4475–4478.
3. Masek, K., Mixa, M., Nemsak, S., Matolin, V. Study of the growth of supported Pd–Sn bimetallic nanoclusters // Thin Solid Films. 2006. V. 515. P. 563–566.
4. Tsud, N., Skala, T., Sutara, F. et al. Electronic properties of Sn/Pd intermetallic compounds on Pd(110) // Surf. Sci. 2005. V. 595. P. 138–150.
5. Garron, A., Lazar, K., Epron, F. Effect of the support on tin distribution in Pd–Sn/Al₂O₃ and Pd–Sn/SiO₂ catalysts for application in water denitration // Appl. Catal. B. 2005. V. 59. P. 57–69.

6. D'Arino, M., Pinna, F., Strukul, G. Nitrate and nitrite hydrogenation with Pd and Pt/SnO₂ catalysts: the effect of the support porosity and the role of carbon dioxide in the control of selectivity // *Appl. Catal. B*. 2004. V. 53. P. 161–168.
7. Verdier, S., Didillon, B., Morin, S. et al. Pd–Sn/Al₂O₃ catalysts from colloidal oxide synthesis // *J. Catal.* 2003. V. 218. P. 280–287.
8. Lanza, R., Bersani, M., Conte, L. et al. Effect of Crystalline Phase and Composition on the Catalytic Properties of Pd–Sn Bimetallic Nanoparticles in the PROX Reaction // *J. Phys. Chem. C*. 2014. V. 118. P. 25392–25402.
9. Philippe, K., Ehret, E., Morfin, F. et al. Selective hydrogenation of 1,3-butadiene over Pd and Pd–Sn catalysts supported on different phases of alumina // *Catal.* 2011. V. 164. P. 28–33.

Information about the authors:

Bondarchuk Ivan Sergeevich, student of Chemical Faculty, National Research Tomsk State University (Tomsk, Russia). E-mail: ivanich_91@mail.ru

Kurzina Irina Aleksandrovna, Dr. of Physics and Mathematics, Professor, Department of Physical and Colloidal Chemistry, National Research Tomsk State University (Tomsk, Russia). E-mail: kurzina99@mail.ru

Cadete Santos Aires Francisco, Dr., University Lyon, University Claude Bernard Lyon 1 (Villeurbanne, France) (France), Professor, National Research Tomsk State University (Tomsk, Russia). E-mail: francisco.aires@ircelyon.univ-lyon1.fr