

УДК 544.723.54:544.171.54:546.284-31

**АНАЛИЗ СОСТОЯНИЯ ОКИСЛЕНИЯ ЧАСТИЦ ПЛАТИНЫ
В НАНЕСЕННЫХ КАТАЛИЗАТОРАХ
МЕТОДОМ ДВОЙНОГО ДИФФЕРЕНЦИРОВАНИЯ ЛИНИЙ РФЭС****М.Ю. Смирнов¹, А.В. Калинин¹, Е.И. Вовк^{1,2}, В.И. Бухтияров¹**¹Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН, Новосибирск, Россия

E-mail: smirnov@catalysis.ru

²Chemistry Department, Bilkent University, 06800 Bilkent, Ankara, Turkey

Статья поступила 12 сентября 2015 г.

В работе выполнено двойное дифференцирование функций, описывающих линию Pt4f_{7/2} в РФЭС спектрах модельных нанесенных катализаторов Pt/SiO₂, с целью определения числа различных химических состояний частиц платины. Функции для дифференцирования были получены деконволюцией экспериментального спектрального контура на две спин-орбитальные компоненты. В результате проведенного анализа по числу и положению минимумов у второй производной функции Pt4f_{7/2} были установлены условия окисления частиц платины в образце Pt/SiO₂ при обработке в смеси NO + O₂ и восстановления частиц оксида платины при взаимодействии образца PtO_x/SiO₂ с водородом.

DOI: 10.15372/JSC20160610

Ключевые слова: модельные катализаторы, платина, диоксид кремния, рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия, дифференцирование спектров.**ВВЕДЕНИЕ**

Решение задач, связанных с анализом рентгеновских фотоэлектронных (РФЭС) спектров нанесенных платиновых катализаторов, сталкивается со значительными трудностями, обусловленными в первую очередь низким содержанием платины. В случае имеющих широкое применение алюмо-платиновых катализаторов проблема низкой концентрации платины усугубляется перекрытием фотоэмиссионной линии платины Pt4f, наиболее удобной для анализа, с интенсивной линией носителя Al2p, что часто приводит к некорректным результатам. Вклад линии Al2p в общий спектральный контур можно учесть, рассчитав параметры линии из параметров другой линии алюминия (Al2s), используя известные соотношения между параметрами [1]. Другой подход в решении данной проблемы состоит в использовании для анализа линии платины Pt3d_{5/2}, которая не перекрывается с линиями алюминия [2–4], но регистрация этой линии возможна только при использовании более жесткого излучения, например, AgL_α (hν = 2984,3 эВ), которое не всегда доступно.

Сложности при анализе спектров Pt4f платиновых катализаторов возникают даже в том случае, когда линии платины не перекрываются с линиями других элементов, входящих в состав катализаторов. Энергия связи E_{св}(Pt4f_{7/2}), которая является наиболее важным параметром, извлекаемым при анализе спектра Pt4f, зависит не только от степени окисления платины, но также от размера нанесенных частиц и их химического окружения. Зависимость от размера частиц обусловлена эффектом конечного состояния, когда возникающая в результате фотоэмиссии положительная дырка на 4f уровне в частицах экранируется менее эффективно, чем

в массивном металле [5]. За счет эффекта конечного состояния смещение фотоэмиссионных линий, характеризующих мелкие частицы платинового металла, нанесенные на Al_2O_3 и SiO_2 и другие непроводящие носители, в область больших энергий связи по отношению к положению пика массивного металла может достигать величины $\sim 1,5$ эВ [5].

Форма линий $\text{Pt}4f_{7/2}$ и $\text{Pt}4f_{5/2}$ также зависит от химического состояния платины. Для массивной металлической платины характерна асимметричная форма линий с "хвостом", вытянутым в сторону больших энергий связи. Асимметрия обусловлена особенностями взаимодействия фотоэлектронов с дыркой на основном уровне при высокой концентрации электронов в зоне проводимости вблизи уровня Ферми [6]. Форма фотоэмиссионной линии может быть описана функцией, выведенной в работе [7]. Для наночастиц платины, нанесенных на поверхность носителя, линии обладают похожей асимметрией [8, 9], хотя вид функции, описывающей фотоэмиссионные линии, может в данном случае отличаться от полученного для массивного металла. При переходе платиновых частиц из металлического состояния в оксидное линии $\text{Pt}4f$ становятся симметричными [9]. Симметричность линий коррелирует с электрофизическими свойствами оксидов платины. Так, известно, что оксид PtO является полупроводником p -типа [11], и по данным ультрафиолетовой фотоэлектронной спектроскопии плотность электронов в зоне проводимости у него существенно меньше, чем у металлической платины [12].

С учетом вышесказанного становится понятным, что в случае регистрации спектра $\text{Pt}4f$ платинового катализатора, который не может быть описан одним дублетом симметричных линий $\text{Pt}4f_{7/2}$ и $\text{Pt}4f_{5/2}$, сложно бывает определить, каково химическое состояние платиновых частиц. Так, наблюдаемая асимметрия может быть связана как с присутствием в исследуемом образце катализатора частиц платины в двух разных химических состояниях — металлическом и оксидном, но также и с наличием только одного типа металлических частиц.

В настоящей работе для определения числа различных химических состояний частиц платины в образцах модельных катализаторов Pt/SiO₂ при их взаимодействии с реакционной газовой средой была использована методика двойного численного дифференцирования функции, описывающей линию $\text{Pt}4f_{7/2}$. Ранее методику двойного дифференцирования РФЭ спектров применяли для анализа спектральных контуров $\text{C}1s$ и $\text{O}1s$ углеродных волокон [13], а также для определения распределения железа по степеням окисления в природных минералах типа биотит [14].

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Приготовление модельных образцов и съемка РФЭ спектров. Приготовление образцов модельных катализаторов, их обработку в реакционной среде и съемку РФЭ спектров выполняли на приборе VG ESCA-3 (Великобритания) при остаточном давлении в аналитической камере прибора $< 5 \times 10^{-9}$ мбар. РФЭ спектры записывали с использованием рентгеновской линии $K\alpha_{1,2}$ ($h\nu = 1253,6$ эВ) немонахроматического излучения $\text{MgK}\alpha$ при напряжении на рентгеновской трубке 8,5 кВ и токе 20 мА. Потенциал пропускания энергоанализатора соответствовал параметру HV = 20 В. Перед проведением экспериментов шкалу энергий связи спектрометра калибровали по положению линий золота и меди в металлическом состоянии, $\text{Au}4f_{7/2}$ (84,0 эВ) и $\text{Cu}2p_{3/2}$ (932,6 эВ). Записанные фотоэмиссионные спектры обрабатывали после вычитания линии фона аппроксимированной функцией Ширли. При определении точных значений энергии связи фотоэмиссионных линий в качестве внутреннего стандарта была использована линия $\text{Si}2p$ диоксида кремния, энергия связи которой принималась равной 103,4 эВ. При таком способе калибровки энергия связи линии $\text{C}1s$ аморфного углерода, накапливаемого на поверхности образца в процессе записи спектров, изменялась в пределах 284,8—285,0 эВ.

Образцы модельных катализаторов получали в камере подготовки спектрометра по методике, описанной в работе [9]. Тонкие пленки носителя SiO_2 получали на поверхности танталовой фольги напылением кремния в вакууме с последующим отжигом в кислороде при давлении 10^{-5} мбар и температуре 300—400 °С. По уменьшению интенсивностей фотоэмиссионных линий подложки (Ta) в процессе формирования носителя была оценена толщина пленок SiO_2 , которая составила ~ 10 нм. Платину наносили на поверхность носителя методом термического

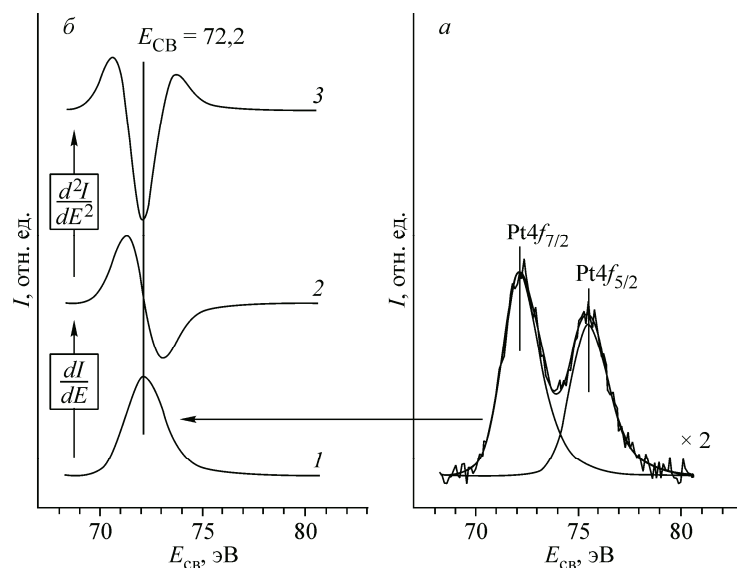


Рис. 1. Деконволюция спектра Pt4f образца Pt/SiO₂ (атомное отношение Pt/Si 0,1) на спин-орбитальные компоненты (а), последовательное преобразование функции, описывающей линию Pt4f_{7/2} (б): сглаживание (1), дифференцирование+сглаживание производной (2), повторное дифференцирование+сглаживание второй производной (3)

напыления в вакууме. Содержание платины в образцах определяли исходя из отношений интенсивностей фотоэлектронных линий Pt4f и Si2p, из которых с учетом факторов атомной чувствительности рассчитывали атомные отношения Pt/Si [15]. Нагрев образца осуществляли пропуская ток через танталовую фольгу; температуру измеряли с помощью приваренной к обратной стороне фольги хромель-алюмелевой термопары.

Анализ РФЭ спектров, записанных в регионе Pt4f, начинали с их деконволюции на две спин-орбитальные компоненты Pt4f_{7/2} и Pt4f_{5/2}, используя для этого программу XPSPeak [16]. При деконволюции учитывалось, что спин-орбитальное расщепление составляет 3,33 эВ, а интегральные интенсивности компонентов Pt4f_{7/2} и Pt4f_{5/2} относятся друг к другу как 4:3 [15]. Полагали, что линии Pt4f_{7/2} и Pt4f_{5/2} имеют одинаковую ширину (ПШПВ). Принимали также, что задаваемые в программе параметры асимметрии, которые определяют форму спектральной линии, для Pt4f_{7/2} и Pt4f_{5/2} имеют одинаковые значения. В результате деконволюции спектрального контура в регионе Pt4f получают две гладкие функции, формально описывающие спин-орбитальные компоненты Pt4f_{7/2} и Pt4f_{5/2}. На рис. 1, а в качестве примера приведено разложение спектра Pt4f модельного образца Pt/SiO₂. Далее для анализа использовали функцию, описывающую более интенсивную компоненту Pt4f_{7/2}.

Операции, производимые над функцией, описывающей линию Pt4f_{7/2}, перечислены ниже, а результат их действия проиллюстрирован на рис. 1, б:

1. Сглаживание функции Pt4f_{7/2} по пяти соседним точкам в программе Origin 6.1 (см. рис. 1, б, кривая 1).
2. Численное дифференцирование сглаженной функции Pt4f_{7/2}.
3. Сглаживание первой производной (см. рис. 1, б, кривая 2).
4. Дифференцирование сглаженной первой производной.
5. Сглаживание второй производной (см. рис. 1, б, кривая 3).

После выполнения перечисленных выше операций получена кривая 3, характеризующаяся минимумом, положение которого соответствует максимуму пика фотоэмиссионной линии Pt4f_{7/2}. Два нулевых значения функции 3, расположенные по обе стороны от минимума, соответствуют максимуму и минимуму первой производной 2, а также точкам перегиба на переднем и заднем фронте (на подъеме и на спуске) функции 1, описывающей фотоэмиссионную

линию. Численное значение локального максимума, расположенного слева от минимума (соответствует переднему фронту функции) больше, чем у другого максимума справа от точки минимума (соответствует заднему фронту), что обусловлено несимметричной формой спектральной линии $Pt4f_{7/2}$, имеющей "хвост", вытянутый в сторону больших энергий связи.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Pt/SiO₂ + (NO + O₂). Удобство исследования состояния платины в данной системе методом РФЭС состоит в том, что линии $Pt4f$ не перекрываются с линиями других элементов, участвующих в реакции. Кроме того, при взаимодействии систем Pt/SiO₂ со смесью NO и кислорода не происходит образования нитратов и нитритов на поверхности носителя (SiO₂), тогда как частицы нанесенной платины меняют свое химическое состояние [9].

На рис. 2, а приведена серия спектров, записанных в регионе $Pt4f$ в ходе взаимодействия образца с атомным отношением Pt/Si ~ 0,3 со смесью 32 мбар NO + 32 мбар O₂ при разных температурах. Обработку образца в реакционной смеси выполняли в камере подготовки электронного спектрометра, после чего образец без контакта с атмосферой переносили в аналитическую камеру для съемки спектров. Спектр 1, соответствующий исходному состоянию образца до проведения реакции, представлен дублетом асимметричных линий, форма которых характерна для платины в металлическом состоянии. Энергия связи $E_{св}(Pt4f_{7/2})$ равна 71,6 эВ, что заметно отличается от величины энергии связи для массивной металлической платины, равной 71,2 эВ. Тем не менее, принимая во внимание способ приготовления образца и асимметричную форму линий в спектре $Pt4f$, следует признать, что платина находится в металлическом состоянии. Наблюдаемый сдвиг энергии связи $Pt4f_{7/2}$ относительно табличного значения для металлической платины объясняется эффектом конечного состояния, связанного с тем, что возникающая в результате фотоэмиссии положительная дырка на $4f$ уровне в частицах экранируется менее эффективно, чем в массивном металле; при этом величина сдвига тем больше, чем меньше размер частиц [5]. Процедура двойного дифференцирования функции, описывающей линию $Pt4f_{7/2}$, приводит к кривой 1, показанной на рис. 2, б. Кривая 1 характеризуется одним минимумом, положение которого — 71,6 эВ — с хорошей точностью совпадает с положением максимума фотоэмиссионной линии $Pt4f_{7/2}$.

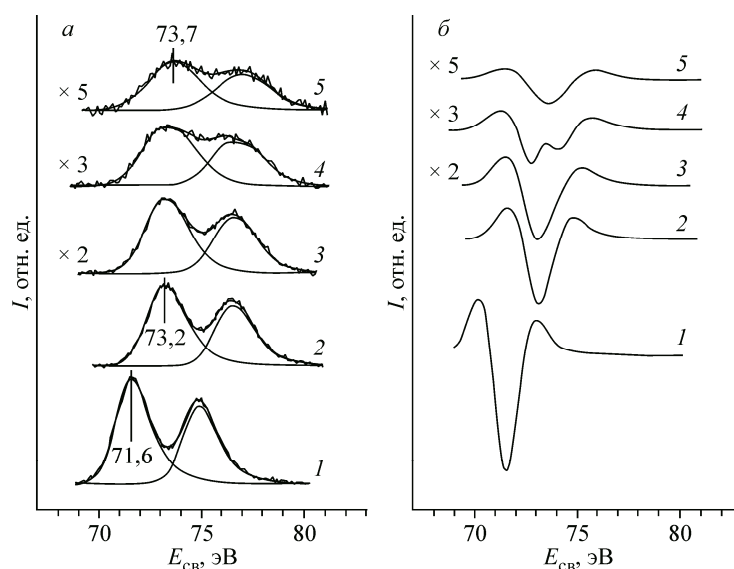


Рис. 2. Спектры $Pt4f$ (а) и вторые производные функций $Pt4f_{7/2}$ (б) для образца Pt/SiO₂ (атомное отношение Pt/Si 0,3) в исходном состоянии (1) и после взаимодействия со смесью 32 мбар NO + 32 мбар O₂ при 200 (2), 300 (3), 400 (4) и 500 (5) °C

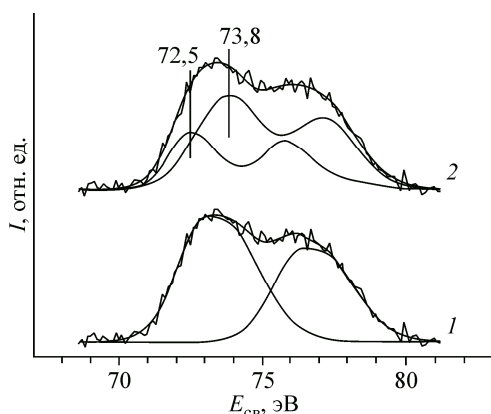


Рис. 3. Спектр Pt4f образца Pt/SiO₂ (атомное отношение Pt/Si 0,3) после взаимодействия со смесью 32 мбар NO + 32 мбар O₂ при 400 °С (1) и его разложение на два дублета (2)

После проведения реакции при 200 и 300 °С линии Pt4f претерпевают смещение в область более высоких значений энергий связи на 1,6 эВ (см. рис. 2, а, спектры 2 и 3). Спин-орбитальные компоненты в спектре остаются при этом асимметричными. Вторые производные, полученные от линий Pt4f_{7/2} и изображенные на рис. 2, б кривыми 2 и 3, по-прежнему имеют один минимум. Такой результат дает основание полагать при-
сутствие частиц платины только в одном химическом состоянии. Положения максимума фотоэмиссионной линии и минимума на кривой ее второй производной совпадают. Основываясь на результатах работ, выполненных нами ранее [9, 10], данное состояние, характеризуемое повышенным значением $E_{cb}(Pt4f_{7/2})$ и асимметричной формой спин-орбитальных компонент Pt4f_{7/2}—Pt4f_{5/2}, можно интерпретировать как частицы металлической платины с растворенными в них атомами кислорода.

Увеличение температуры реакции до 400 °С приводит к заметному уширению линии (см. рис. 2, а, спектр 4). Форма фотоэмиссионной линии Pt4f_{7/2} в этом случае изменяется таким образом, что у ее второй производной наблюдаются два минимума (см. рис. 2, б, кривая 4). Это является серьезным аргументом в пользу того, что после проведения реакции при данной температуре на поверхности носителя присутствуют два химически различающихся типа Pt-содержащих частиц. Основываясь на полученном здесь результате, спектр 4 был разложен на две дублетные линии, у которых $E_{cb}(Pt4f_{7/2})$ равны 72,5 и 73,8 эВ (рис. 3). Линия с меньшим значением энергии связи, которая характеризуется асимметричной формой составляющих ее спин-орбитальных компонент, как и в предыдущем случае, может быть отнесена металлическим частицам платины с растворенным в них кислородом. Вторую линию с симметричной формой компонент Pt4f_{7/2}—Pt4f_{5/2} и $E_{cb}(Pt4f_{7/2})$, равной 73,8 эВ, следует отнести частицам оксида платины PtO_x. Найденное для данного типа частиц значение энергии связи занимает промежуточное положение между величинами, характерными для объемных оксидов платины PtO и PtO₂ [17—20].

Дальнейшее увеличение температуры реакции до 500 °С приводит к спектру 5, состоящему из одного дублета, спин-орбитальные компоненты которого имеют симметричную форму, а $E_{cb}(Pt4f_{7/2})$ существенно больше величины, характеризующей массивную металлическую платину. Вторая производная (см. рис. 2, б, кривая 5) представляет собой функцию с одним минимумом, симметричную относительно оси, проходящей через этот минимум. На основании этого можно предположить, что в образце после обработки в этих условиях присутствуют только частицы PtO_x.

PtO_x/SiO₂ + H₂. Восстановление в водороде частиц оксида платины, образование которых описано в предыдущем разделе, выполняли при давлении водорода 16 мбар и температурах от комнатной до 200 °С. На рис. 4, а представлены спектры Pt4f, полученные в ходе взаимодействия образца PtO_x/SiO₂ с водородом, а на рис. 4, б — соответствующие вторые производные функций, описывающих линию Pt4f_{7/2}. Спектр 1 на рис. 4, а и его вторая производная (см. рис. 4, б, кривая 1) принадлежат исходному состоянию образца до реакции, в котором частицы платины находятся в окисленном состоянии. Этот спектр и соответствующая ему вторая производная взяты из рис. 2 (кривые 5).

После взаимодействия с водородом при 50 °С спектральные линии в дублете Pt4f_{7/2}—Pt4f_{5/2} уширяются, линии смещаются в область меньших энергий связи. При этом форма спин-орбитальной компоненты Pt4f_{7/2} становится таковой, что у ее второй производной проявляется два минимума при 73,1 и 74,3 эВ, что указывает на присутствие в образце двух состояний пла-

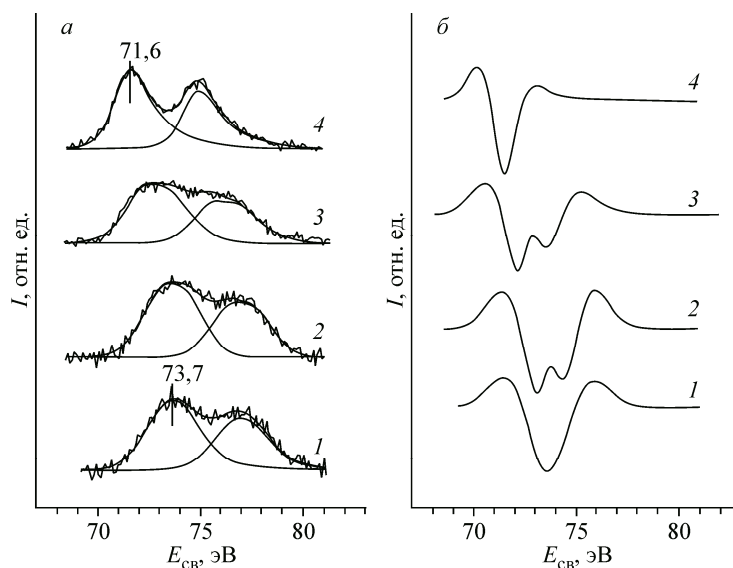


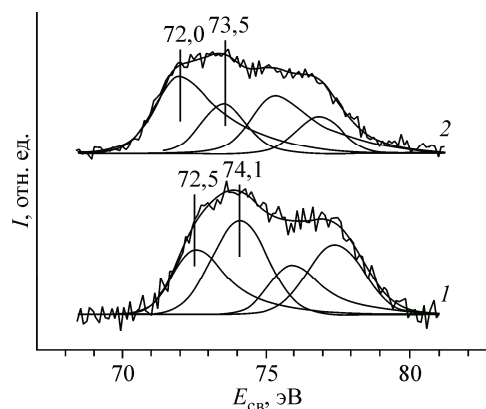
Рис. 4. Спектры $Pt4f$ (а) и вторые производные функций $Pt4f_{7/2}$ (б) для образца PtO_x/SiO_2 в исходном состоянии (1) и после взаимодействия с 16 мбар водорода при 50 (2), 100 (3) и 200 (4) °С

тины. На этом основании спектр $Pt4f$ может быть разложен на два дублета, как это показано на рис. 5 (спектр 1). Очевидно, что дублет с большим значением $E_{cb}(Pt4f_{7/2})$ отвечает частицам оксида платины, а второй дублет, образованный асимметричными линиями с характерным "хвостом", — частицам металлической платины с растворенным в них кислородом. С увеличением температуры взаимодействия до 100 °С спектр $Pt4f$ по-прежнему описывается двумя дублетными линиями; при этом вклад от металлической платины возрастает за счет уменьшения вклада от оксида платины (см. рис. 4, б, кривая 3, и рис. 5, кривая 2). Частицы оксида платины полностью восстанавливаются до металла после обработки в водороде при 200 °С. В этих условиях вторая производная линии $Pt4f_{7/2}$ имеет один минимум, а соответствующий спектр $Pt4f$ может быть описан одним дублетом с $E_{cb}(Pt4f_{7/2})$, равной 71,6 эВ.

ВЫВОДЫ

В работе продемонстрирована применимость методики двойного дифференцирования функции, описывающей спектральную линию $Pt4f_{7/2}$, для корректного определения числа различных состояний платины в образцах модельных катализаторов Pt/SiO_2 в процессах окислительно-восстановительного взаимодействия с реакционной средой. В результате выполненного анализа спектров было установлено, что при возрастании температуры взаимодействия Pt/SiO_2 со смесью $NO + O_2$ на первом этапе происходит растворение атомов кислорода в металлических частицах платины. После обработки при 400 °С наблюдается одновременное существование двух состояний платины — металлических частиц платины с растворенным кислородом и частиц оксида платины PtO_x . При восстановлении окисленного образца в водороде наблюдается обратная последовательность превращений состояний платины.

Рис. 5. Разложение спектров $Pt4f$ образца PtO_x/SiO_2 на два дублета после взаимодействия с 16 мбар водорода при 50 (1) и 100 (2) °С



Выполнение работы финансировалось Грантом Президента РФ для государственной поддержки ведущих научных школ РФ (НШ-5340.2014.3). Работа выполнена в рамках государственного задания Института катализа им. Г.К. Борескова СО РАН.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Смирнов М.Ю., Калинин А.В., Бухтияров В.И. // Журн. структур. химии. – 2007. – **48**, № 6. – С. 1120. (Smirnov M.Yu., Kalinkin A.V., Bukhtiyarov V.I. // J. Struct. Chem. – 2007. – **48**. – P. 1053 – 1060.)
2. Kalinkin A.V., Smirnov M.Yu., Nizovskii A.I., Bukhtiyarov V.I. // J. Electron Spectrosc. Related Phenom. – 2010. – **177**. – P. 15.
3. Бельская О.Б., Гуляева Т.И., Талзи В.П. и др. // Кинетика и катализ. – 2014. – **55**, № 6. – С. 786. (Bel'skaya O.B., Gulyaeva T.I., Talsi V.P. et al. // Kinet. Catal. – 2014. – **55**. – P. 792 – 798.)
4. Mironenko R.M., Belskaya O.B., Talsi V.P. et al. // Appl. Catal. A. – 2014. – **469**. – P. 472.
5. Mason M.G. // Phys. Rev. B. – 1983. – **27**. – P. 748.
6. Анализ поверхности методами Оже и рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии. / Ред. Д. Бриггс, М.П. Сих. – М.: Мир, 1987.
7. Doniach S., Šunjić M. // J. Phys. C: Solid State Phys. – 1970. – **3**. – P. 285.
8. Stakheev A.Yu., Shulga Yu.M., Gaidai N.A. et al. // Mendeleev Comm. – 2001. – **5**. – P. 186.
9. Смирнов М.Ю., Вовк Е.И., Калинин А.В. и др. // Кинетика и катализ. – 2012. – **53**, № 1. – С. 120. (Smirnov M.Yu., Vovk E.I., Kalinkin A.V. et al. // Kinet. Catal. – 2012. – **53**. – P. 117 – 124.)
10. Смирнов М.Ю., Калинин А.В., Назимов Д.А. и др. // Кинетика и катализ. – 2015. – **56**, № 4. – С. 547.
11. McBride J.R., Graham G.W., Peters C.R., Weber W.H. // J. Appl. Phys. – 1991. – **69**. – P. 1596.
12. Fleisch T.H., Zajac G.W., Schreiner J.O., Mains G.J. // Appl. Surf. Sci. – 1986. – **26**. – P. 488.
13. Proctor A., Sherwood A. // Anal. Chem. – 1982. – **54**. – P. 13.
14. Raeburn S.P., Ilton E.S., Veblen D.R. // Geochim. Cosmochim. Acta. – 1997. – **61**. – P. 4519.
15. Moulder J.F., Stickle W.F., Sobol P.E., Bomben K.D. Handbook of X-ray Photoelectron Spectroscopy / Ed. J. Chastain. – Perkin-Elmer Co, 1992.
16. <http://www.uksaf.org/xpspeak41.zip>
17. Kaushik V.K. // Z. Phys. Chem. – 1991. – **173**. – P. 105.
18. Silvestre A.J., Sepulveda E.A., Rodriguez R.F., Anderson J.A. // J. Catal. – 2004. – **223**. – P. 179.
19. Zafeiratos S., Papakonstantinou G., Jacksic M.M., Neophytides S.G. // J. Catal. – 2005. – **232**. – P. 127.
20. Huang C.H., Wang I.K., Lin Y.M. et al. // J. Mol. Catal. A. – 2010. – **316**. – P. 163.