

УДК 539.23:543.428.3:544.47:544.72

**ПЛЕНКИ ТВЕРДОГО РАСТВОРА  $Pd_xCe_{1-x}O_2$  КАК МОДЕЛЬНЫЙ ОБЪЕКТ  
ДЛЯ ИЗУЧЕНИЯ ХИМИИ ПОВЕРХНОСТИ КАТАЛИЗАТОРОВ Pd/CeO<sub>2</sub>  
МЕТОДОМ РФЭС****Р.В. Гуляев<sup>1,2</sup>, Д.Ю. Осадчий<sup>1,2</sup>, С.В. Кощев<sup>1</sup>, А.И. Боронин<sup>1,2</sup>**<sup>1</sup>Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН, Новосибирск, Россия

E-mail: gulyaev@catalysis.ru

<sup>2</sup>Новосибирский национальный исследовательский государственный университет, Россия

Статья поступила 4 февраля 2015 г.

В работе продемонстрирована новая методика получения наноструктурированных пленок твердого раствора  $Pd_xCe_{1-x}O_{2-x\delta}$ . Полученные пленки по химическим и структурным свойствам близки к реальным порошковым катализаторам и характеризуются относительно высокой проводимостью поверхности, позволяющей получать качественные рентгеновские фотоэлектронные спектры. С использованием данных модельных объектов было изучено воздействие реакции  $CO+O_2$  на окисленную и восстановленную поверхность. Показано наличие обратимого перехода " $Pd_xCe_{1-x}O_{2-x\delta} \leftrightarrow$  поверхностные палладиевые формы", осуществляющегося уже при комнатных температурах в реакции  $CO+O_2$ . Использование деконволюции спектров  $O1s$  впервые позволило экспериментально разделить вклады от гидроксильных  $OH^-$  и карбонатных  $CO_3^{2-}$  поверхностных групп.

DOI: 10.15372/JSC20150325

**Ключевые слова:** палладий, оксид церия, твердый раствор, катализаторы, низкотемпературное окисление CO, фотоэлектронная спектроскопия, пленки, деконволюция.**ВВЕДЕНИЕ**

Катализаторы Pd/CeO<sub>2</sub> являются интересными объектами как с точки зрения каталитических свойств [ 1—14 ], так и с точки зрения химических и структурных аспектов взаимодействия палладия с флюоритной фазой оксида церия [ 7, 9, 10, 15—17 ]. Однако диэлектрический (полупроводниковый) характер реальных катализаторов Pd/CeO<sub>2</sub> и возможность восстановления поверхности в условиях сверхвысокого вакуума (СВВ) делает их достаточно сложными объектами для исследования фотоэлектронными методами. Эта причина является одной из основных, по которой порошковые катализаторы Pd/CeO<sub>2</sub>, как правило, только охарактеризовывают методом РФЭС в вакууме и не используют в качестве системы для исследования реакционной среды. Для исследования каталитических реакций методом РФЭС в режиме *ex situ* или *in situ* используют модельные объекты, такие как металлические фольги и металлические или оксидные монокристаллы [ 18—25 ]. Данные, полученные на таких объектах, безусловно представляют большую ценность, однако работ, посвященных исследованию каталитических реакций с использованием реальных порошковых катализаторов Pd/CeO<sub>2</sub> в режиме *ex/in situ* методом РФЭС, за редким исключением [ 13 ], найти не удастся. Поэтому представляется востребованным направление по развитию и применению метода РФЭС для исследования различных

модельных объектов, максимально приближенных к свойствам реальных катализаторов, но тем не менее лишенных методических недостатков.

Ранее в работе [ 26 ] мы исследовали процесс синтеза наноструктурированной пленки твердого раствора  $\text{Pd}_x\text{Ce}_{1-x}\text{O}_{2-x-\delta}$  непосредственно в камере обработки спектрометра из смеси нитратов церия и палладия в процессе прокаливания в кислороде. Было показано, что образующийся твердый раствор по всем характеристикам (состояние элементов, микроструктура) приближен к реальным катализаторам  $\text{Pd}/\text{CeO}_2$ , приготовленным традиционными препаративными методами. Кроме того, полученный таким же образом порошковый катализатор оказался активным в реакции  $\text{CO}+\text{O}_2$ , начиная с комнатных температур, аналогично катализаторам  $\text{Pd}/\text{CeO}_2$ , приготовленным методом пропитки. Настоящая работа посвящена развитию и усовершенствованию "пленочной" методики с целью использования метода РФЭС для более детального изучения химии поверхности катализаторов  $\text{Pd}/\text{CeO}_2$ .

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

**Приготовление образцов.** Порошковый катализатор 13%Pd/CeO<sub>2</sub> был приготовлен методом соосаждения из солей нитратов церия и палладия. Более детально методика приготовления описана в [ 27 ]. После отмывки и фильтрации осадок прокаливали при 600 °С на воздухе в течение 4 ч. Данный образец был охарактеризован структурными методами и было показано, что он представляет собой чистый твердый раствор  $\text{Pd}_x\text{Ce}_{1-x}\text{O}_{2-x-\delta}$  [ 27 ]. Порошок катализатора в количестве 0,25 г запрессовывали гидравлическим прессом в таблетку с помощью пресс-формы прямоугольного сечения 7×17 мм. Полученную таблетку монтировали с помощью танталовой фольги на держатель и помещали в спектрометр. Нагревание таблетки осуществляли терморезистивно за счет нагревания танталовой подложки.

Пленка твердого раствора  $\text{Pd}_x\text{Ce}_{1-x}\text{O}_2$  была получена следующим образом. Тонкая танталовая фольга (70 мкм) размером 10×15 мм была отполирована до зеркального блеска и промыта в ацетоне, спирте, далее протравлена 1М HNO<sub>3</sub> и промыта в дистиллированной воде. После чего фольга была приварена к термодесорбционному держателю точечной сваркой. Геометрия танталовой подложки была оптимизирована для равномерного распределения температуры при терморезистивном нагревании. На следующем этапе подготовки образца поверхность фольги была протравлена в 1М HNO<sub>3</sub> и кратковременно нагрета на воздухе до 200 °С для получения тонкой пленки Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, служащего адгезионным слоем. После чего на подготовленную поверхность был нанесен и распределен раствор Pd(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> + Ce(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> в 1М HNO<sub>3</sub>, далее подложку нагревали терморезистивно до 100 °С на воздухе для быстрого высыхания и фиксации пленки нанесенных нитратов церия и палладия. После этой операции образец помещали в камеру обработки спектрометра. Синтез твердого раствора  $\text{Pd}_x\text{Ce}_{1-x}\text{O}_{2-x-\delta}$  осуществлялся путем прокалывания нанесенной пленки нитратов в атмосфере кислорода при давлении 1 торр и температуре 500 °С в камере обработки спектрометра. Детально процесс образования наноструктурированного твердого раствора  $\text{Pd}_x\text{Ce}_{1-x}\text{O}_2$  исследован нами в [ 26 ].

**Метод РФЭС и параметры обработок.** Обработка образцов в режиме *ex situ* и получение РФЭ спектров проводили с использованием фотоэлектронного спектрометра VG ESCALAB HP (ThermoFisher Scientific). Калибровку анализатора спектрометра проводили по положению пиков Au4f<sub>7/2</sub> (84,0 эВ) и Cu2p<sub>3/2</sub> (932,7 эВ), полученных от чистых металлических поверхностей золота и меди [ 28 ]. Получение спектров велось в режиме постоянной энергии пропускания анализатора при параметрах работы рентгеновского источника 10 кВ×15мА (150 В). Для контроля состава поверхности и возможного наличия примесей получили обзорные спектры при энергии пропускания 100 эВ в диапазоне энергий связи 0—1100 эВ с шагом 1 эВ. Для анализа зарядового состояния элементов получали спектры основных фотоэлектронных линий элементов при энергии пропускания анализатора 20 эВ (Pd3d, O1s и Ce3d) и 50 эВ (C1s) с шагом по энергии 0,1 эВ (C1s, Ce3d) и 0,05 эВ (Pd3d и O1s). В качестве первичного излучения использовали K<sub>α</sub>-линию магния. Калибровку спектров проводили по компоненте U''' линии Ce3d, энергию связи которой принимали равной 916,7 эВ [ 29 ].

Синтезированную пленку твердого раствора перед экспериментами обрабатывали в режиме *ex situ*. Для стандартизации эксперимента после каждого цикла обработок поверхность образца подвергали процедуре регенерации — прокаливанию в 133 Па O<sub>2</sub> при 450 °С в течение 10 мин, с последующим охлаждением в кислороде. После этого проводили откачку камеры до уровня вакуума  $\sim 1 \cdot 10^{-8}$  мбар, далее образец перемещали в аналитическую камеру для получения РФЭ спектров. В случае использования реакционной смеси CO+O<sub>2</sub> суммарное давление составляло 133 Па, отношение O<sub>2</sub>:CO было равно 4:1. Обработка заключалась в напуске данной смеси, нагревании до заданной температуры со скоростью 2 К/с, выдержке в течение 10 мин, последующем быстром охлаждении и откачке до  $\sim 1 \cdot 10^{-8}$  мбар.

**Математическая обработка РФЭ спектров.** В настоящей работе в качестве рабочей среды использовали ПО XPS-Calс, разработанное С.В. Кошечевым, В.Г. Девятовым и А.Е. Черкашиным, которое ранее было апробировано для анализа РФЭ спектров ряда различных объектов исследования, в том числе и на основе оксидов элементов с переменной валентностью [26, 27, 30—33]. Данное ПО позволяет проводить весь стандартный комплекс обработки РФЭ спектров: вычитание  $K_{\alpha 3,4}$ -спутников, Фурье-сглаживание, вычитание фона неупруго рассеянных электронов по различным моделям, а также разложение спектров полезного сигнала на индивидуальные одиночные или дублетные линии, описываемые псевдо-Войтовым распределением, или распределением Доньяка—Санджика [34]. Сглаживание экспериментального спектра производится через процедуру FFT с использованием Виньеровского фильтра. Детально данный алгоритм оптимального сглаживания спектральных данных описан в [35]. Разложение спектров на индивидуальные компоненты реализовано путем итеративной минимизации среднеквадратичного отклонения суммарной огибающей всех компонент разложения от исходного спектра. В случае спектров, полученных от диэлектрических материалов, их форма описывается псевдо-Войтовым распределением [36]:

$$PV(E) = \frac{A}{\left(1 + \frac{ME^2}{w^2}\right) e^{\left(\frac{(1-M)\ln(2)E^2}{w^2}\right)}}, \quad (1)$$

где оптимизируемыми параметрами являются положение ( $E$ ), амплитуда ( $A$ ), форма (доля Лоренцевой составляющей,  $M$ ) и ширина одиночного пика ( $w$ ). В случае дублетного пика дополнительными параметрами являются соотношение интенсивностей и величина спин-орбитального расщепления. В случае распределения Доньяка—Санджика предусмотрена независимая оптимизация параметра асимметрии и степени отклонения формы пика от истинного распределения Доньяка—Санджика по причине инструментального Гауссова уширения. Кроме того, ПО XPS-Calс позволяет производить прямую свертку двух любых функций и выполнять обратную свертку с использованием итеративного алгоритма деления Голда [37].

**Метод РЭМ.** Морфология пленки твердого раствора была охарактеризована методом РЭМ с использованием растрового электронного микроскопа JSM-6469 LV (Jeol), с приставкой для энергодисперсионного анализа INCA Energy-350 (Oxford Instruments).

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

**Определение приборной функции спектрометра VG ESCALAB HP.** На рис. 1, а и б приведены количественные данные, полученные при описании исходных спектров линии Au4f для излучений MgK<sub>α</sub> и AlK<sub>α</sub> по уравнению (1) в зависимости от интегральной интенсивности при вариации энергии пропускания анализатора.

Отметим, что при имеющемся спектральном разрешении описание спектров линий Au4f металлического золота симметричной функцией псевдо-Войта является достаточно корректным по двум причинам. Во-первых, собственная ширина уровня Au4f мала и составляет около 0,3 эВ; во-вторых, данный электронный уровень имеет низкое значение индекса сингулярности (около 0,05), что позволяет пренебречь возможной асимметрией данного уровня при использовании спектрометра VG ESCALAB HP [38].

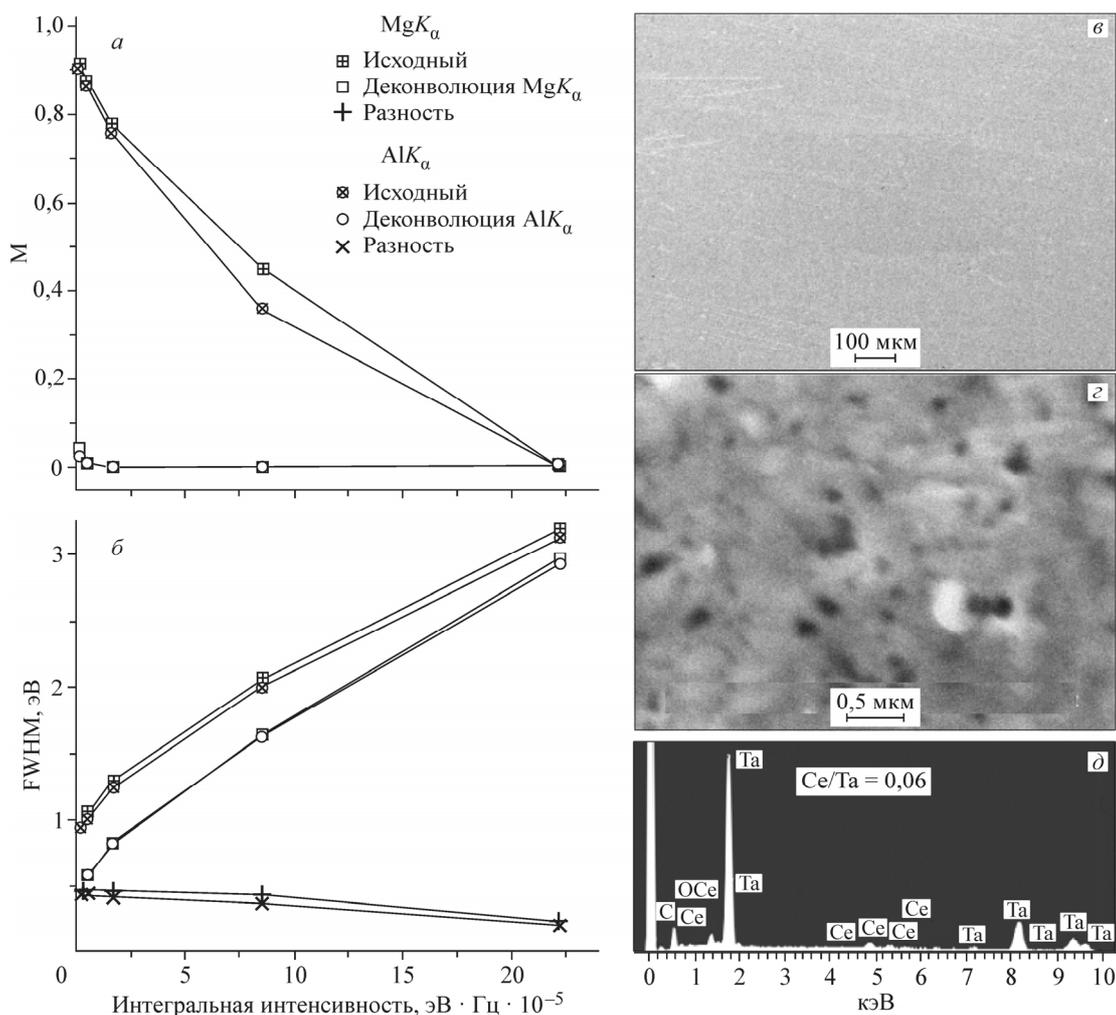


Рис. 1. Параметры линии  $Au4f$  металлического золота, полученные с использованием спектрометра VG ECSALAB HP для  $MgK_{\alpha}$  и  $AlK_{\alpha}$  характеристических излучений при различных энергиях пропускания анализатора: показан вклад лоренцовой составляющей ( $M$ , см. (1)) для исходных спектров и после процедуры деконволюции по линиям первичного излучения (а); значение спектральной ширины соответствующих линий  $Au4f$  в исходных, обработанных спектрах, а также разность данных величин (б); приведены РЭМ-картины нанесенной пленки твердого раствора после проведения экспериментов и выгрузки из спектрометра, полученные при увеличении в 100 и 30 000 (в, з); EDX-спектр (д), полученный от центральной области изображения (в)

Ожидаемо, что для обоих характеристических излучений увеличение энергии пропускания анализатора приводит к росту интегральной интенсивности и спектральной ширины ( $w$ ) спектров линии  $Au4f$  (см. рис. 1, б). Как видно, ширина линий в спектрах, полученных с использованием  $MgK_{\alpha}$  излучения, ниже по сравнению с излучением  $AlK_{\alpha}$  по причине разных ширин линий первичного излучения. При этом описание формы спектров по уравнению (1) дает снижение вклада Лоренцовой составляющей в исходные спектры по ходу увеличения энергии пропускания анализатора в обоих случаях, что свидетельствует о корректности выполнения описания спектров. Далее исходные спектры линии  $Au4f$  были подвергнуты 1000 итерациям деконволюции по линиям  $MgK_{\alpha}$  или  $AlK_{\alpha}$  излучений, после чего было сделано описание полученных спектров по уравнению (1). Как видно, спектральная ширина полученных спектров для обоих характеристических излучений при одинаковой энергии пропускания анализатора совпадает (см. рис. 1, б), что свидетельствует о точном устранении уширения за счет рентгеновского источника. Это подтверждается тем, что доля Лоренцовой составляющей при описании данных

спектров практически равна нулю независимо от энергии пропускания анализатора (см. рис. 1, *a*). Таким образом, ПО XPS-Calс позволяет количественно устранять уширение из РФЭ спектров при известной функции источника ( $MgK_{\alpha}$  и  $AlK_{\alpha}$  эмиссионные линии).

Используя спектры линии  $Au4f$  после процедуры деконволюции, а также значение собственной спектральной ширины уровня  $Au4f$ , составляющее 0,3 эВ [38], возможно также и определение параметров Гауссова уширения анализатора. Для используемой в работе энергии пропускания анализатора 20 эВ ширина данной функции составила 0,77 эВ.

**Характеристика пленки твердого раствора.** Пленка твердого раствора, синтезированная из смеси нитратов в камере спектрометра, после проведения экспериментов в режиме *ex situ* была извлечена из спектрометра и охарактеризована методом РЭМ. На рис. 1, *b* и *c* приведены соответствующие изображения поверхности пленки, из которых можно заключить, что пленка является сплошной и однородной по толщине, без наличия трещин и крупных агрегатов. Метод EDX позволяет оценить толщину пленки, так как используемый в работе прибор характеризуется глубиной анализа около 0,6 мкм. Полученное отношение  $Ce/Ta$  по данным EDX составило 0,06 (см. рис. 1, *d*), что с учетом экспоненциального затухания сигнала по глубине образца дает толщину пленки около 50 нм. Микроструктура подобных пленок была изучена нами ранее в работе [26], где было показано, что она представлена мелкими частицами флюоритной фазы диоксида церия размером около 3—6 нм без наличия наночастиц металлического или оксидного палладия. Таким образом, исследованный образец представлял собой сплошную наноструктурированную пленку твердого раствора  $Pd_xCe_{1-x}O_{1-x-\delta}$  толщиной около 50 нм.

**Сравнение РФЭ спектров порошкового таблетированного катализатора  $Pd/CeO_2$  и пленки твердого раствора  $Pd_xCe_{1-x}O_{2-x-\delta}$ .** Анализ обзорных спектров (спектры не представлены) в обоих случаях подтвердил отсутствие каких-либо примесей, либо паразитных сигналов от материала подложек. В случае таблетированного катализатора поверхность была подзаряжена, при этом значение подзарядки варьировали от 3 до 8 эВ в зависимости от условий обработки таблетки. Для пленки твердого раствора значение подзарядки было постоянным и составляло  $0,9 \pm 0,1$  эВ. На рис. 2 приведено сопоставление спектров линий  $Pd3d$ ,  $O1s$  и  $Ce3d$  для порошкового катализатора  $Pd/CeO_2$  и пленки твердого раствора, обработанных кислородом при давлении 133 Па и  $T$  500 °С. Видно, что спектры для порошкового катализатора являются уширенными за счет неоднородности подзарядки по поверхности и глубине образца. Тем не менее очевидно, что данные образцы идентичны с точки зрения химического состояния элементов на поверхности. Однако стоит отметить, что даже в случае порошкового катализатора качество спектров является вполне приемлемым для идентификации степени окисления палладия и церия. В случае порошковых диэлектриков трудно добиться более высокого качества спектров без использования систем нейтрализации подзарядки поверхности. Для пленки твердого раствора ширина спектральных линий практически близка к таковой для линий тонких пленок или проводящих поверхностей, полученных с использованием VG ESCALAB HP, при этом полуширина для линии  $Pd3d$  (см. рис. 2, *a*) составляет 1,5 эВ. Ширина линии  $Au4f$  металлического золота, полученной при таких же параметрах, составляет 1,3 эВ (см. рис. 1, *b*). Кроме того, отметим, что ширина фотоэлектронных линий не изменялась независимо от химических обработок пленки твердого раствора, что свидетельствует о высокой стабильности и однородности морфологии образца.

Таким образом, полученная пленка твердого раствора является хорошей модельной системой для катализаторов  $Pd/CeO_2$  по двум параметрам. Во-первых, данная пленка близка к реальным катализаторам в химическом и структурном смысле. Во-вторых, по спектроскопическим свойствам, стабильности и однородности поверхности данный модельный объект приближается к проводящим поверхностям металлических фольг и монокристаллов, широко используемых в области науки о поверхности. Хорошая стабильность пленки твердого раствора и высокая интенсивность фотоэлектронных линий позволила полностью применить весь программный комплекс обработки спектральных данных, реализованный в ПО XPS-Calс. На рис. 2, *z* приведен пример  $O1s$  спектра, полученного для пленки твердого раствора, со стандартным раз-

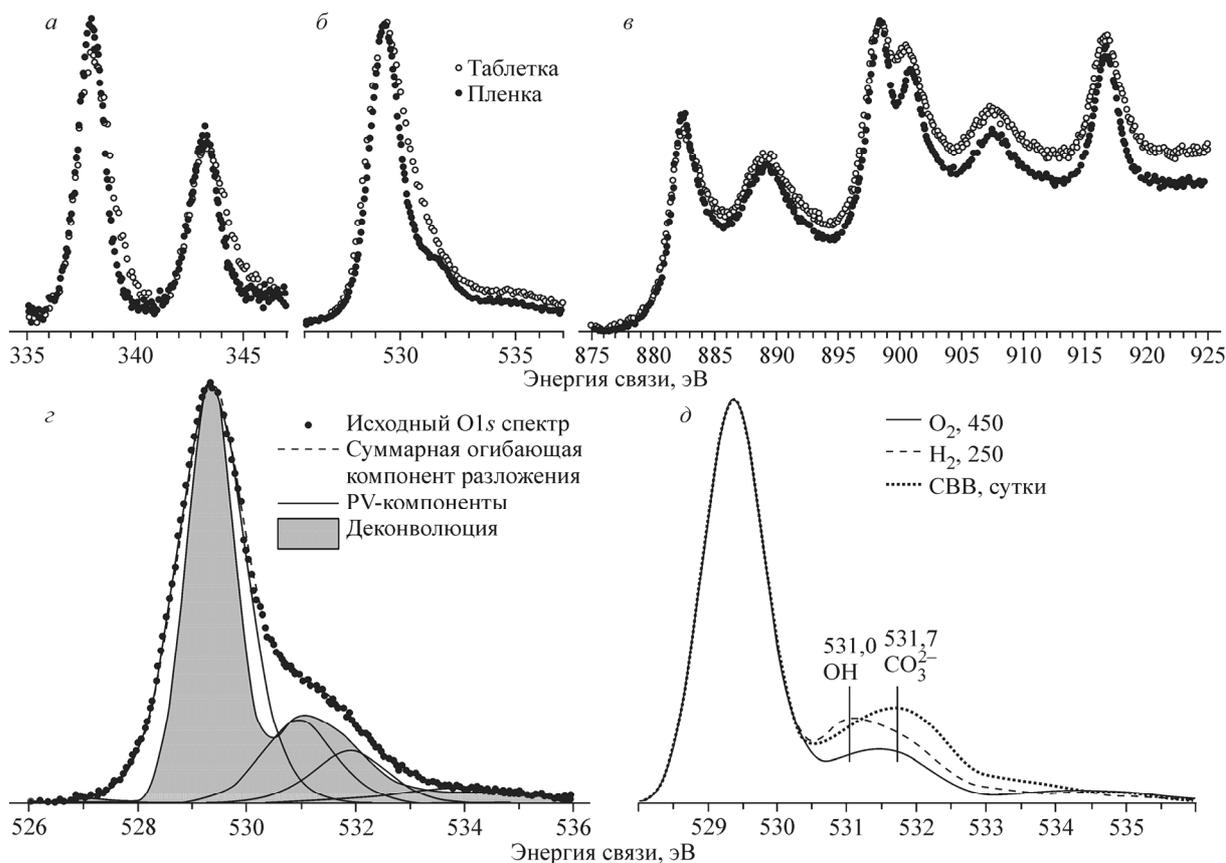


Рис. 2. Исходные спектры Pd3d (а), O1s (б) и Ce3d (в), полученные для таблетированного катализатора Pd/CeO<sub>2</sub> и пленки твердого раствора, прокаленные в O<sub>2</sub> при 500 °C и 133 Па; O1s спектр для пленок твердого раствора с вычтенным фоном неупруго рассеянных электронов и разложением на псевдо-Войтовы компоненты в сопоставлении с результатом деконволюции данного спектра (г); O1s спектры после процедуры деконволюции, полученные для пленки твердого раствора после очистки в окислительной атмосфере, после восстановления в атмосфере водорода при 10 Па и 250 °C и выдерживания в течение 24 ч в камере обработки спектрометра (д)

ложением на псевдо-Войтовы компоненты. Фиксация ширины компонент позволила заключить, что дополнительное состояние кислорода в диапазоне энергий связи 531—532 эВ не является однородным. Однако количество оптимизируемых параметров в данном случае достаточно велико для однозначного описания формы спектра. Это вносит большие погрешности в определение интегральной интенсивности компонент с энергией связи ~531 и ~532 эВ. Поэтому была проведена альтернативная обработка спектров O1s. Для этого спектры регистрировались с малым шагом по энергии 0,05 эВ, а высокая интенсивность линий позволила добиться высокого отношения сигнал/шум в спектрах O1s. Обработка заключалась в деконволюции предварительно сглаженных спектров O1s с вычтенным фоном неупруго рассеянных электронов на приборную функцию. Приборная функция была получена как результат свертки гауссовой функции анализатора (см. выше) на функцию источника — линию MgK<sub>α</sub>. Спектры O1s были подвергнуты 1000 итерациям алгоритма деконволюции по приборной функции. Результат данной процедуры приведен на рис. 2, г. Как видно, данная процедура позволяет выделить два неэквивалентных дополнительных состояния кислорода. Из литературных данных известно, что энергия связи O1s для гидроксильных групп на поверхности CeO<sub>2</sub> составляет около 531 эВ [20, 24], тогда как характерные значения для кислорода в составе карбонатных групп близки к 532 эВ [25]. Можно предположить, что два пика в области 531 и 532 эВ могут относиться к гидроксидам и карбонатам соответственно. Для проверки данного предположения пленка

твёрдого раствора была подвергнута воздействию  $H_2$  при  $250\text{ }^\circ\text{C}$  и  $10\text{ Па}$  для заполнения поверхности  $OH$ -группами, образующимися в процессе взаимодействия водорода с поверхностью катализатора. Также пленка твёрдого раствора была охарактеризована методом РФЭС непосредственно после реокисления в кислороде при  $133\text{ Па}$  и  $450\text{ }^\circ\text{C}$ , а также после выдерживания в камере обработки спектрометра в течение суток. Остаточное давление фоновых газов в камере обработки составляло  $\sim 5 \cdot 10^{-9}$  мбар. В составе газов, определенном масс-спектрометрически, присутствовали главным образом  $CO$  и  $CO_2$ , и в меньших количествах  $H_2$  и  $H_2O$ . Спектры  $O1s$  для пленки после данных обработок и проведения процедуры деконволюции приведены на рис. 2, д. Как видно, воздействие водорода приводит к появлению добавочной интенсивности именно в области  $531,0\text{ эВ}$ . Отметим, что содержание углеродных форм на поверхности после данной обработки увеличилось совсем незначительно. Напротив, после выдержки образца в камере обработки в течение суток поверхность содержала значительное количество углерода и карбонатов. Спектр  $O1s$  для данного образца содержит добавочную интенсивность при  $531,7\text{ эВ}$ .

Таким образом, данная процедура обработки спектров действительно позволяет разделить вклады от гидроксильных групп и карбонатов при анализе линии  $O1s$ . Это становится возможным благодаря высокой интенсивности спектральных линий и отсутствию неоднородной подзарядки поверхности. Поэтому все эксперименты далее проводились с образцом пленки твёрдого раствора.

**Исследование воздействия смеси  $CO+O_2$  на окисленную и восстановленную поверхность твёрдого раствора  $Pd_xCe_{1-x}O_{2-x\delta}$ . Анализ спектров  $C1s$ .** Как известно, линии  $Ce4s$  и  $C1s$  находятся в одном спектральном диапазоне, что приводит к наложению данных линий, особенно в случае окисленных состояний углерода. Для вычитания линии  $Ce4s$  использовался спектр данного региона, полученный для порошкового катализатора, так как удалось практически полностью удалить карбонатные группы с поверхности. Данный спектр приведен на рис. 3, а, кривая 1. Кроме того, из-за низкой интенсивности линии  $C1s$  ее регистрацию проводили при повышенной энергии пропускания анализатора  $50\text{ эВ}$ . Пример такого спектра  $C1s$  и соответствующий разностный спектр представлены на рис. 3, а, кривые 2 и 3. Видно, что дан-

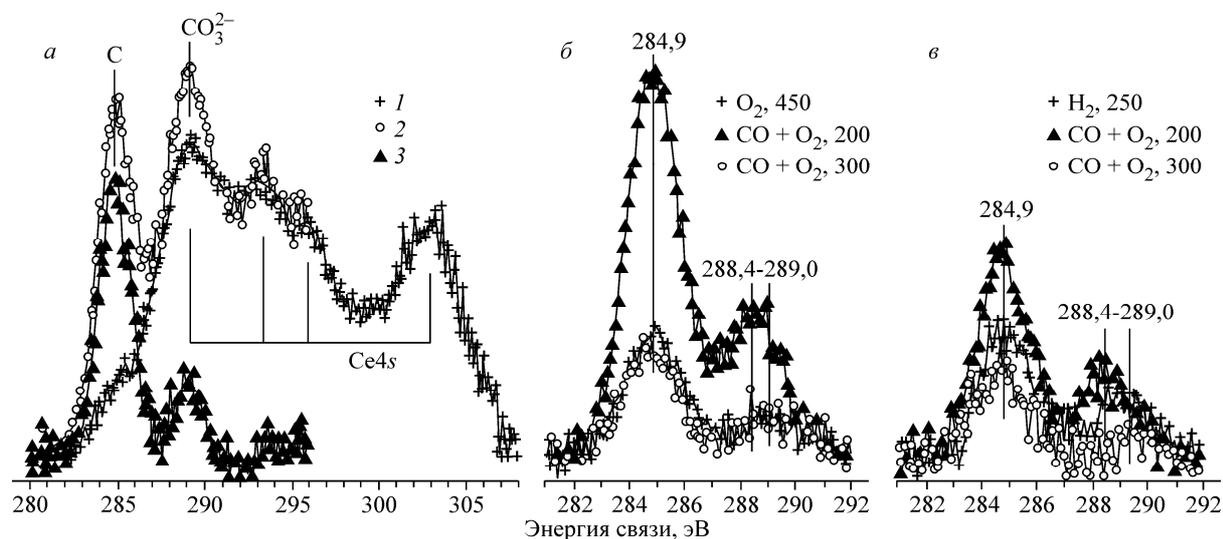


Рис. 3. Спектр линии  $Ce4s$  (1), использовавшийся в качестве фоновой для анализа состояний углерода и их концентрации; исходный (2) и разностный (3)  $C1s$  спектр, полученный для пленки твёрдого раствора (а); разностные  $C1s$  спектры, полученные для окисленной кислородом при  $450\text{ }^\circ\text{C}$  и  $133\text{ Па}$  пленки твёрдого раствора, а также после воздействия смеси  $CO+O_2$  при различных температурах (б); разностные  $C1s$  спектры, полученные для восстановленной в водороде при  $250\text{ }^\circ\text{C}$  и  $10\text{ Па}$  пленки твёрдого раствора, а также после воздействия смеси  $CO+O_2$  при различных температурах (в)

ная процедура позволяет определить вклад элементарных и окисленных углеродных форм. При воздействии  $\text{CO}+\text{O}_2$  на твердый раствор  $\text{Pd}_x\text{Ce}_{1-x}\text{O}_{2-x-\delta}$  происходит образование как карбонатов, так и элементарного углерода. На рис. 3, б и з представлены разностные  $\text{C}1s$  спектры, полученные для исходной окисленной (б) и восстановленной в водороде (з) поверхности твердого раствора, а также после воздействия  $\text{CO}+\text{O}_2$  при 200 и 300 °С. Как видно, в случае предварительно окисленной поверхности концентрация углеродных форм существенно выше по сравнению с предварительно восстановленной поверхностью. Однако в обоих случаях воздействие смеси  $\text{CO}+\text{O}_2$  при 300 °С приводит к значительному снижению концентрации обеих форм вследствие окисления и десорбции.

**Анализ спектров  $\text{O}1s$ .** Анализ линий  $\text{O}1s$  после процедуры деконволюции согласуется с данными, полученными из анализа линии  $\text{C}1s$ . На рис. 4 представлены спектры  $\text{O}1s$ , полученные по ходу роста температуры воздействия смеси  $\text{CO}+\text{O}_2$ . В случае исходно окисленной поверхности при температуре 200 °С наблюдается максимальная дополнительная интенсивность в области 532,7 эВ, соответствующая карбонатным формам. Отметим, что образование карбонатов наблюдается уже при 60 °С для предварительно окисленной поверхности (см. рис. 4, а). В случае предварительно восстановленной в водороде поверхности, воздействие смеси  $\text{CO}+\text{O}_2$  приводит к снижению интенсивности спектра в области 531,0 эВ и росту интенсивности в области 531,7 эВ, что хорошо видно на вкладке рис. 4, б. Наиболее вероятно происходит замещение поверхностных гидроксильных групп карбонатами, образующимися при окислении  $\text{CO}$ . Рост концентрации карбонатов продолжается до 150 °С, тогда как при 200 °С наблюдается значительное снижение интенсивности пиков как при 531,0, так и при 531,7 эВ. Расчет доли поверхностных кислородных форм проводили из приведенных на рис. 4 спектров  $\text{O}1s$  после процедуры деконволюции по следующей формуле:

$$X(\text{OH}^-, \text{CO}_3^{2-}) = \frac{H_{531,0}(H_{531,7})}{H_{529,5} + H_{531,0} + H_{521,7}}, \quad (2)$$

где  $H$  — интенсивность при соответствующем значении энергии связи, обозначенном этим индексом. Расчет концентрации карбонатных форм из линии  $\text{C}1s$  провели по стандартной процедуре разложения на индивидуальные компоненты с определением их интегральной интенсив-

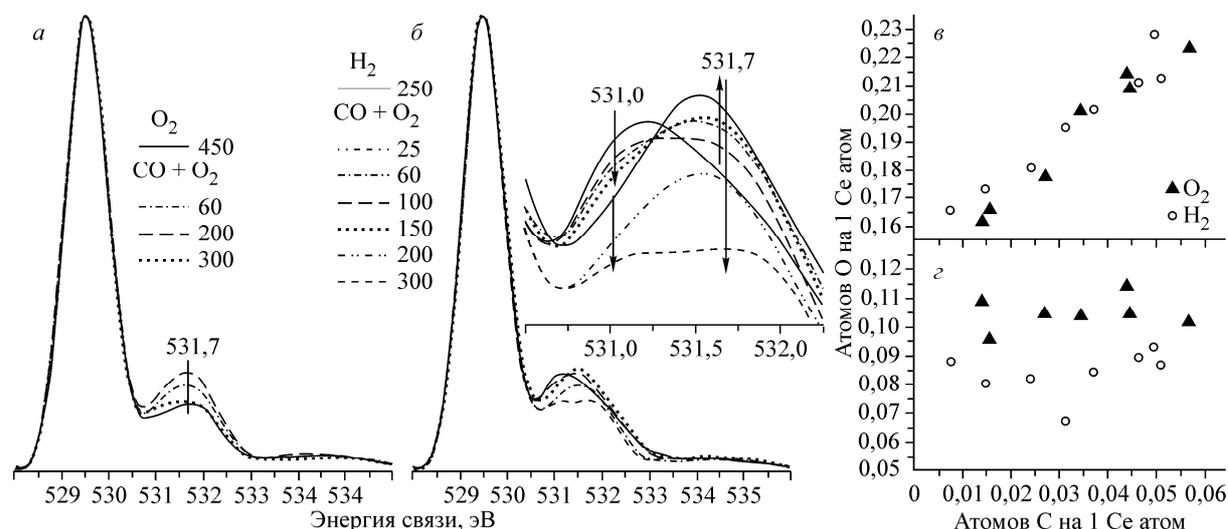


Рис. 4. Сопоставление спектров  $\text{O}1s$ , полученных по ходу повышения температуры обработки в смеси  $\text{CO}+\text{O}_2$  после предварительного воздействия кислорода (а) при 450 °С и 133 Па и водородом (б) при 250 °С и 10 Па. Для ясности рисунка приведены не все спектры  $\text{O}1s$  для данных серий. Зависимости концентрации кислорода от концентрации углерода в составе карбонатных соединений: после процедуры деконволюции (в), стандартной процедуры разложения (з) (см. рис. 2, з)

ности. На рис. 4, *в* приведена зависимость двух данных величин. Как видно, наблюдается хорошая корреляция как в случае окисленной, так и предварительно восстановленной поверхности. На рис. 4, *г* приведена такая же зависимость, с той разницей, что концентрацию карбонатов из линии  $O1s$  определяли стандартной процедурой разложения спектра  $O1s$  (см. рис. 2, *г*) с определением интегральной интенсивности компоненты при 531,7 эВ. Видно, что данные величины практически не коррелируют. Это ожидаемо ввиду близости положения компонент гидроксильных и карбонатных групп и, как следствие, достаточно высокой погрешности определения их относительного вклада. Приведенная на рис. 4, *в* корреляция подтверждает точность процедуры деконволюции  $O1s$  спектров. Это дополнительно следует из совпадения основных компонент линии  $O1s$  на рис. 4, *а* и *б*, отвечающих ионам  $O^{2-}$  в решетке твердого раствора независимо от обработок поверхности пленки.

**Анализ спектров Pd3d.** Спектры линии Pd3d были обработаны аналогично спектрам линии  $O1s$ . На рис. 5 представлены спектры линии Pd3d<sub>5/2</sub> для предварительно окисленной (*а*) и восстановленной в водороде (*б*) поверхности твердого раствора и по ходу повышения температуры воздействия смеси CO+O<sub>2</sub>. В случае окисленной поверхности основное состояние палладия с  $E_{св}(Pd3d_{5/2}) = 338,0$  эВ соответствует ионам Pd<sup>2+</sup> в решетке твердого раствора Pd<sub>x</sub>Se<sub>1-x</sub>O<sub>2-x-δ</sub> [27, 33]. При этом наблюдается низкоинтенсивное состояние с  $E_{св}(Pd3d_{5/2}) = 336,3$  эВ, характерное для кластеров PdO<sub>x</sub> [33, 39]. Отметим, что интенсивность дополнительного состояния в данном случае лежит на пороге чувствительности используемой методики. Воздействие смеси CO+O<sub>2</sub> уже при 60 °С приводит к росту интенсивности компоненты с  $E_b(Pd3d_{5/2}) = 336,3$  эВ. Это может быть связано с ростом концентрации поверхностных кластеров PdO<sub>x</sub> в реакционной среде CO+O<sub>2</sub>. Несмотря на окислительный характер данной смеси CO+O<sub>2</sub> (O<sub>2</sub>:CO = 4:1) происходит появление также и восстановленных палладиевых форм ( $E_b(Pd3d_{5/2}) = 335,4$  эВ) при температуре 200 °С, которые сохраняются при дальнейшем повышении температуры до 300 °С (см. рис. 5, *а*). Восстановление образца в водороде ведет к снижению концентрации ионов палладия Pd<sup>2+</sup> в составе твердого раствора и к появлению интенсивной широкой компоненты в районе 335,5—336,1 эВ. Как видно, даже использование деконволюции не позволяет разрешить индивидуальные восстановленные палладиевые состояния вследствие наличия широкого набора восстановленных палладиевых форм: кластеров Pd<sup>0</sup>, Pd<sup>δ+</sup>

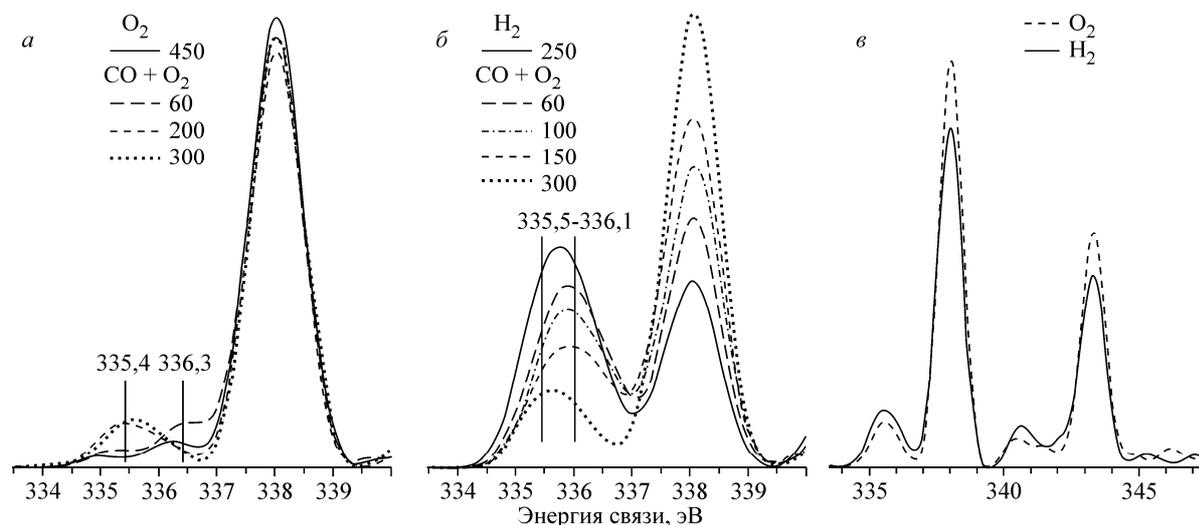


Рис. 5. Нормированные на линию  $Se3d$  спектры линии Pd3d<sub>5/2</sub>, полученные для окисленной кислородом (*а*) при 450 °С и 133 Па и для восстановленной водородом (*б*) при 250 °С и 10 Па пленки твердого раствора, а также после последующего воздействия смеси CO+O<sub>2</sub> при различных температурах. Для ясности рисунка приведены не все спектры Pd3d для данных серий. Сопоставление спектров Pd3d после воздействия смеси CO+O<sub>2</sub> при 300 °С на предварительно окисленную кислородом и восстановленную водородом пленку твердого раствора (*в*)

и  $\text{PdO}_x$  различного размера и степени окисленности [ 18, 19, 40, 41 ]. Воздействие смеси  $\text{CO}+\text{O}_2$  на восстановленную поверхность ведет к постепенному снижению интенсивности широкого пика, отвечающего восстановленным палладиевым формам с одновременным ростом интенсивности компоненты, отвечающей твердому раствору (см. рис. 5, б). Такие изменения можно объяснить только растворением ионов палладия в решетке оксида церия из поверхностных восстановленных форм. Как видно, данный процесс идет уже при  $60^\circ\text{C}$ , что свидетельствует об исключительно высокой лабильности палладия и легкости перехода " $\text{Pd}^{2+}_x\text{Ce}_{1-x}\text{O}_{2-x-\delta} \leftrightarrow$  поверхностные палладиевые формы".

На рис. 5, в приведено сопоставление спектров  $\text{Pd}3d$  для предварительно окисленной и восстановленной поверхности после воздействия смеси  $\text{CO}+\text{O}_2$  при  $300^\circ\text{C}$ . Как видно, состояния палладия являются достаточно близкими независимо от предварительной обработки. Таким образом, не исключается, что в реакции  $\text{CO}+\text{O}_2$  работает комплекс из ионов палладия в составе твердого раствора и поверхностных "подвосстановленных" палладиевых форм.

### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В работе представлена методика получения наноструктурированных пленок твердого раствора  $\text{Pd}_x\text{Ce}_{1-x}\text{O}_{2-x-\delta}$ , которая является перспективной модельной системой для исследований методом РФЭС катализаторов на основе палладия и оксида церия. Данная "пленочная" модель адекватно моделирует реальные порошковые катализаторы  $\text{Pd}/\text{CeO}_2$  как с химической, так и структурной точки зрения. Предложенная модельная система практически лишена недостатков, присущих реальным порошковым катализаторам, в первую очередь, заключающихся в наличии неоднородной подзарядки поверхности, что сильно ограничивает возможности методов ФЭС. Применение математических методик деконволюции для обработки спектров позволяет повысить спектральное разрешение и приблизиться к возможностям монохроматических источников излучения. Используя данный подход при анализе спектров РФЭС, удалось впервые разделить вклады от поверхностных гидроксильных и карбонатных групп для наноструктурированного твердого раствора  $\text{Pd}_x\text{Ce}_{1-x}\text{O}_{1-x-\delta}$ . Продемонстрирован обратимый переход " $\text{Pd}_x\text{Ce}_{1-x}\text{O}_{2-x-\delta}$ —восстановленные поверхностные формы палладия", протекающий уже при комнатных температурах. Таким образом, полученная модельная система является перспективным объектом для дальнейшего изучения поверхностной химии катализаторов  $\text{Pd}/\text{CeO}_2$  методом РФЭС.

Авторы выражают благодарность А.С. Ивановой и Н.В. Карасюк за предоставленный образец порошкового катализатора  $\text{Pd}/\text{CeO}_2$ , а также Е.А. Супруну за проведение анализа методом РЭМ.

Работа выполнена при поддержке проекта Российского фонда фундаментальных исследований, грант № 14-13-01088-а, а также при поддержке Министерства образования и науки РФ.

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Priolkar K.R., Bera P., Sarode P.R., Hegde M.S., Emura S., Kumashiro R., Lalla N.P. // Chem. Mater. – 2002. – **14**. – P. 2120 – 2128.
2. Hegde M.S., Madras G., Patil K.C. // Acc. Chem. Res. – 2009. – **42**. – P. 704 – 712.
3. Bera P., Patil K.C., Jayaram V., Subbanna G.N., Hegde M.S. // J. Catal. – 2000. – **196**. – P. 293 – 301.
4. Shen M., Wei G., Yang H., Wang J., Wang X. // Fuel. – 2013. – **103**. – P. 869 – 875.
5. Satsuma A., Osaki K., Yanagihara M., Ohyama J., Shimizu K. // Appl. Catal. B: Environmental. – 2013. – **132-133**. – P. 511 – 518.
6. Meng L., Lin J.-J., Pu Z.-Y., Luo L.-F., Jia A.-P., Huang W.-X., Luo M.-F., Lu J.-Q. // Appl. Catal. B: Environmental. – 2012. – **119-120**. – P. 117 – 122.
7. Kurnatowska M., Kepinski L., Mista W. // Appl. Catal. B: Environmental. – 2012. – **117-118**. – P. 135 – 147.
8. Nolan M. // J. Mater. Chem. – 2011. – **21**. – P. 9160 – 9168.
9. Hinokuma S., Fujii H., Okamoto M., Ikeue K., Machida M. // Chem. Mater. – 2010. – **22**. – P. 6183 – 6190.
10. Hinokuma S., Fujii H., Katsuhara Y., Ikeue K., Machida M. // Catal. Sci. Technol. – 2014. – **4**. – P. 2990 – 2996.

11. Colussi S., Trovarelli A., Vesselli E., Baraldi A., Comelli G., Groppi G., Llorca J. // *Appl. Catal. A: General*. – 2010. – **390**. – P. 1 – 10.
12. Mayernick A.D., Janik M.J. // *J. Phys. Chem. C: Nanomater Interfaces*. – 2008. – **112**. – P. 14955 – 14964.
13. Zhu Y., Zhang S., Shan J.-J., Nguyen L., Zhan S., Gu X., Tao F. // *ACS Catalysis*. – 2013. – **3**. – P. 2627 – 2639.
14. Meng L., Jia A.-P., Lu J.-Q., Luo L.-F., Huang W.-X., Luo M.-F. // *J. Phys. Chem. C*. – 2011. – **115**. – P. 19789 – 19796.
15. Slavinskaya E.M., Gulyaev R.V., Zadesenets A.V., Stonkus O.A., Zaikovskii V.I., Shubin Y.V., Korenev S.V., Boronin A.I. // *Appl. Catal. B: Environmental*. – 2015. – **166-167**. – P. 91-103.
16. Colussi S., Gayen A., Farnesi Camellone M., Boaro M., Llorca J., Fabris S., Trovarelli A. // *Angew. Chem. Internat. Edit.* – 2009. – **48**. – P. 8481 – 8484.
17. Misch L.M., Kurzman J.A., Derk A.R., Kim Y.-I., Seshadri R., Metiu H., McFarland E.W., Stucky G.D. // *Chem. Mater.* – 2011. – **23**. – P. 5432 – 5439.
18. Toyoshima R., Yoshida M., Monya Y., Suzuki K., Mun B.S., Amemiya K., Mase K., Kondoh H. // *J. Phys. Chem. Lett.* – 2012. – **3**. – P. 3182 – 3187.
19. Toyoshima R., Yoshida M., Monya Y., Kousa Y., Suzuki K., Abe H., Mun B.S., Mase K., Amemiya K., Kondoh H. // *J. Phys. Chem. C*. – 2012. – **116**. – P. 18691 – 18697.
20. Matolin V., Matolinova I., Dvorak F., Johaneck V., Myslivecek J., Prince K.C., Skala T., Stetsovykh O., Tsud N., Vaclavu M., Smid B. // *Catalysis Today*. – 2012. – **181**. – P. 124 – 132.
21. Yang F., Graciani J.S., Evans J., Liu P., Hrbek J., Sanz J.F., Rodriguez J.A. // *J. Amer. Chem. Soc.* – 2011. – **133**. – P. 3444 – 3451.
22. Westerström R., Messing M.E., Blomberg S., Hellman A., Grönbeck H., Gustafson J., Martin N.M., Balmes O., Van Rijn R., Andersen J.N., Deppert K., Bluhm H., Liu Z., Grass M.E., Hävecker M., Lundgren E. // *Phys. Rev. B – Condens. Matter and Mater. Phys.* – 2011. – **83**.
23. Wilson E.L., Chen Q., Brown W.A., Thornton G. // *J. Phys. Chem. C*. – 2007. – **111**. – P. 14215 – 14222.
24. Lykhach Y., Johaneck V., Aleksandrov H.A., Kozlov S.M., Happel M., Skala T., St Petkov P., Tsud N., Vayssilov G.N., Prince K.C., Neyman K.M., Matolin V., Libuda J. // *J. Phys. Chem. C*. – 2012. – **116**. – P. 12103 – 12113.
25. Staudt T., Lykhach Y., Tsud N., Skala T., Prince K.C., Matolin V., Libuda J. // *J. Phys. Chem. C*. – 2011. – **115**. – P. 8716 – 8724.
26. Gulyaev R.V., Stadnichenko A.I., Slavinskaya E.M., Ivanova A.S., Koscheev S.V., Boronin A.I. // *Appl. Catal. A: General*. – 2012. – **439-440**. – P. 41 – 50.
27. Gulyaev R.V., Kardash T.Y., Malykhin S.E., Stonkus O.A., Ivanova A.S., Boronin A.I. // *Phys. Chem. Chem. Phys.* – 2014. – **16**. – P. 13523 – 13539.
28. Moulder J.F., Strickle W.F., Sobol P.E., Bomben K.D. *Handbook of X-ray photoelectron spectroscopy*, Perki-Elmer Corporation, Physical Electronics Division, 1992.
29. Le Normand F., El Fallah J., Hilaire L., Légaré P., Kotani A., Parlebas J.C. // *Solid State Commun.* – 1989. – **71**. – P. 885 – 889.
30. Slavinskaya E., Gulyaev R., Stonkus O., Zadesenets A., Plyusnin P., Shubin Y., Korenev S., Ivanova A., Zaikovskii V., Danilova I., Boronin A. // *Kinet. Catalysis*. – 2011. – **52**. – P. 282 – 295.
31. Ivanova A.S., Slavinskaya E.M., Stonkus O.A., Zaikovskii V.I., Danilova I.G., Gulyaev R.V., Bulavchenko O.A., Tsubulya S.V., Boronin A.I. // *Kinet. Catalysis*. – 2013. – **54**. – P. 81 – 94.
32. Gulyaev R.V., Slavinskaya E.M., Novopashin S.A., Smovzh D.V., Zaikovskii A.V., Osadchii D.Y., Bulavchenko O.A., Korenev S.V., Boronin A.I. // *Appl. Catal. B: Environmental*. – 2014. – **147**. – P. 132 – 143.
33. Boronin A.I., Slavinskaya E.M., Danilova I.G., Gulyaev R.V., Amosov Y.I., Kuznetsov P.A., Polukhina I.A., Koscheev S.V., Zaikovskii V.I., Noskov A.S. // *Catalysis Today*. – 2009. – **144**. – P. 201 – 211.
34. Doniach S., Sunjic M. // *J. Phys. C: Solid State Phys.* – 1970. – **3**. – P. 285.
35. Kosarev E.L., Pantos E. // *J. Phys. E: Sci. Instrum.* – 1983. – **16**. – P. 537.
36. Briggs D., Seach M.P. *Practical surface analysis by auger and X-ray photoelectron spectroscopy*, 1983.
37. Gold R. *Other Information: Orig. Receipt Date: 31-DEC-65, 1964, p. Medium: ED; Size: 520 Kb.*
38. Citrin P.H., Wertheim G.K., Baer Y. // *Phys. Rev. B*. – 1983. – **27**. – P. 3160 – 3175.
39. Slavinskaya E.M., Gulyaev R.V., Zadesenets A.V., Stonkus O.A., Zaikovskii V.I., Shubin Y.V., Korenev S.V., Boronin A.I. // *Appl. Catal. B: Environmental*. – 2015. – **166-167**. – P. 91 – 103.
40. Wertheim G.K. // *Zeitschrift für Physik D Atoms, Molecules and Clusters*. – 1989. – **12**. – P. 319 – 326.
41. Mason M.G. // *Phys. Rev. B*. – 1983. – **27**. – P. 748 – 762.