КИНЕТИКА И КАТАЛИЗ, 2020, том 61, № 6, с. 893–898

УДК 546.98:546.92:546.26-162:546.174:544.171.54:538.97

ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ NO_2 С НАНОЧАСТИЦАМИ ПАЛЛАДИЯ, НАНЕСЕННЫМИ НА НЕАКТИВИРОВАННУЮ ПОВЕРХНОСТЬ ВЫСОКО ОРИЕНТИРОВАННОГО ПИРОЛИТИЧЕСКОГО ГРАФИТА (ВОПГ), ПРИ КОМНАТНОЙ ТЕМПЕРАТУРЕ

© 2020 г.
М. Ю. Смирнов[a], *, А. В. Калинкин[a], А. М. Сорокин[a], В. И. Бухтияров[a]

[a]*ФГБУН Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН, просп. Академика Лаврентьева, 5, Новосибирск, 630090 Россия*

**e-mail: smirnov@catalysis.ru*

Поступила в редакцию 15.03.2020 г.
После доработки 14.04.2020 г.
Принята к публикации 17.04.2020 г.

Методом вакуумного напыления приготовлен образец наночастиц палладия (средний размер ~5 нм) на поверхности высоко ориентированного пиролитического графита (ВОПГ). С помощью метода рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС) установлено, что при взаимодействии полученного образца Pd/ВОПГ с диоксидом азота при комнатной температуре и давлении 10^{-6} мбар происходит окисление графита. Частицы палладия сохраняют при этом металлическое состояние. Сравнение с поведением в аналогичных условиях образца палладия, нанесенного на ВОПГ, активированный ионным травлением, показывает, что структурные дефекты на поверхности графита не играют решающей роли в процессе окисления графеновых слоев. Проведено сопоставление с результатами, полученными при взаимодействии NO_2 с наночастицами Pt на поверхности ВОПГ.

Ключевые слова: палладий, платина, высоко ориентированный пиролитический графит (ВОПГ), NO_2, рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия (РФЭС)

DOI: 10.31857/S0453881120060155

ВВЕДЕНИЕ

В работе [1] было показано, что взаимодействие NO_2 при комнатной температуре и давлении 10^{-6}–10^{-5} мбар с наночастицами палладия, нанесенными на поверхность высоко ориентированного пиролитического графита (ВОПГ), предварительно активированную ионным травлением, приводит к интенсивному окислению графита с разрушением упорядоченной структуры верхних графеновых слоев. При этом прилегающие к металлу атомы углерода, вероятно, окисляются до CO_2 и удаляются в газовую фазу, а сами частицы Pd внедряются в приповерхностный слой графита, оставаясь в металлическом состоянии. Такое поведение частиц нанесенного палладия объяснялось легкостью проникновения в них атомов кислорода [2, 3] с их последующей диффузией к поверхности раздела Pd–графит, а также особенностью строения активированной поверхности ВОПГ, содержащей ненасыщенные атомы углерода. Это отличает палладий от ряда других металлов (Pt, Ag, Au), нанесенных на ВОПГ, для которых, как было показано в работах [4–7], взаимодействие с NO_2 приводит к их окислению с образованием соответствующих оксидов; при этом интенсивного окисления графита не происходит. Так, в случае системы Pt/ВОПГ, сформированной напылением металлической платины на графит, активированный ионным травлением, было отмечено окисление частиц платины с образованием оксидов PtO и PtO_2 с одновременным превращением прилегающих поверхностных атомов углерода в различные кислородсодежащие фрагменты. Напротив, для образца, приготовленного напылением платины на исходную поверхность ВОПГ, РФЭ-спектры не обнаруживали существенных изменений ни у платины, ни у графита. Наблюдаемые отличия в поведении этих образцов объяснялись проявлением размерного эффекта для частиц платины и более легким окислением ненасыщенных атомов углерода на активированной поверхности ВОПГ по сравнению с атомами в структуре идеальной базисной грани графита. В связи с этим представляется интересным проверить, является ли наличие нена-

Сокращения: ВОПГ – высоко ориентированный пиролитический графит; РФЭС – рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия; СТМ – сканирующая туннельная микроскопия; $E_{св}$ – энергия связи.

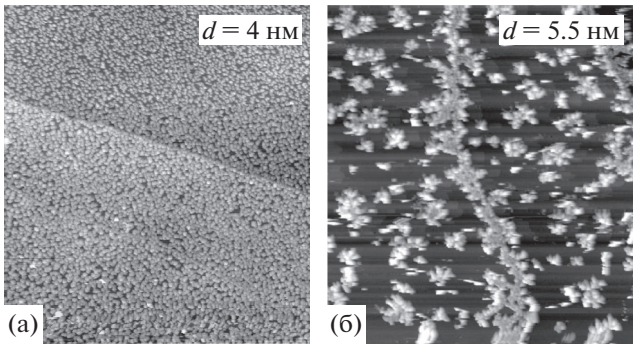

Рис. 1. СТМ-изображения образцов Pd/ВОПГ (1000 × 1000 нм) (а) и Pt/ВОПГ (500 × 500 нм) (б), приготовленных напылением металлов на исходную (неактивированную) поверхность ВОПГ. Изображение Pt/ВОПГ взято из работы [4].

сыщенных атомов углерода в системе Pd/ВОПГ необходимым условием для интенсивного окисления графита, которое имело место в работе [1], либо этот эффект обусловлен исключительно свойствами палладия. С этой целью в настоящей работе исследовано воздействие NO_2 на образец, полученный напылением палладия на исходную неактивированную поверхность ВОПГ.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Исследование выполнено методом РФЭС на приборе SPECS (Германия), снабженном 9-канальным детектором и анализатором PHOIBOS-150. Условия съемки спектров и их обработки подробно изложены в работе [1]. Образцы Pd/ВОПГ получали в камере подготовки спектрометра вакуумным напылением металлического палладия на поверхность ВОПГ, отожженную в вакууме при температуре 600°C в течение 30 мин. После напыления частицы палладия стабилизировали нагревом в вакууме при 300°C в течение 40 мин. Для обработки приготовленных образцов диоксидом азота использовали источник, принцип работы которого основан на термическом разложении нитрата свинца [4]. Обработку проводили в камере подготовки РФЭ-спектрометра при комнатной температуре и давлении 10^{-6} мбар в течение 60 мин. Увеличение времени обработки до 120 мин не приводило к существенным изменениям спектров. СТМ-изображения образцов были получены на вакуумном сканирующем туннельном микроскопе GPI-300.02 (Россия) с использованием платиновой иглы в качестве зонда при напряжении смещения 1 В и туннельном токе 0.3 нА [1, 4].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 1 приведены два СТМ-изображения, одно из которых получено для образца Pd/ВОПГ в настоящей работе (рис. 1а), а другое было зарегистрировано нами ранее для образца Pt/ВОПГ, приготовленного напылением платины на исходную поверхность графита (рис. 1б). Из сравнения снимков на рис. 1а и 1б видно, что распределения частиц платины и палладия на поверхности графита отличаются кардинальным образом. В первом случае частицы палладия характеризуются равномерным распределением по всей поверхности графита, качественно совпадающим с установленным ранее для частиц Pd на активированном ВОПГ [1]. В отличие от палладия частицы платины на исходной поверхности ВОПГ формируют кластеры вдоль ступеней и в местах точечных дефектов на базисной грани графита. Аналогичное неоднородное распределение частиц металла по исходной (неактивированной) поверхности графита также наблюдалось в системе Au/ВОПГ [5, 8]. Следует отметить, что по данным РФЭС для образцов, представленных на рис. 1, несмотря на более высокую плотность частиц палладия, атомное отношение [Pt]/[C] (0.0225) приблизительно в 3 раза превышает атомное отношение [Pd]/[C] (0.0067) при среднем размере частиц Pt и Pd равном ~5.5 и 4 нм соответственно. Для сравнения, в образцах палладия, приготовленных на активированном ВОПГ, атомное отношение [Pd]/[C] = 0.0047, а средний размер частиц Pd составлял ~3 нм [1].

На рис. 2 показаны спектры региона C1*s*, записанные до (*1*) и после (*2*) обработки образцов Pd/ВОПГ (рис. 2а) и Pt/ВОПГ (рис. 2б) в NO_2. Изменения, наблюдаемые в спектрах на рис. 2а, аналогичны таковым в полученном нами ранее спектре для образца, приготовленного с использованием активированной поверхности ВОПГ [1]. Так, в спектре *2*, зарегистрированном после взаимодействия Pd/ВОПГ с NO_2, отсутствует плазмон, обнаруживаемый в спектре *1* исходного образца при ~291 эВ (рис. 2а). Это указывает на разрушение поверхностного слоя графита, которое сопровождается исчезновением дальнего порядка в сопряженной системе π-связанных sp^2-гибридных атомов углерода [9, 10]. Фотоэмиссионная линия C1*s*, изначально имеющая энергию связи $E_{св}$ ~ 284.5 эВ (рис. 2а, рис. 3), смещается к $E_{св}$ ~ ~ 285.0 эВ. Также наблюдается изменение формы линии: в исходном образце линия sp^2-гибридного углерода имеет характерную асимметрию с “хвостом”, вытянутым в область бóльших энергий связи, но после обработки в NO_2 линия приобретает неправильную форму, обусловленную неоднородностью состояний углерода. Спектр C1*s* после реакции был разложен на три компонента (рис. 3), которые можно отнести sp^3-гибридному углероду (285.0 эВ), не связанному с какими-либо гетероатомами, фрагментам C–OH (285.9 эВ) и C=O (287.3 эВ) [11–15]. Компонент, принадлежа-

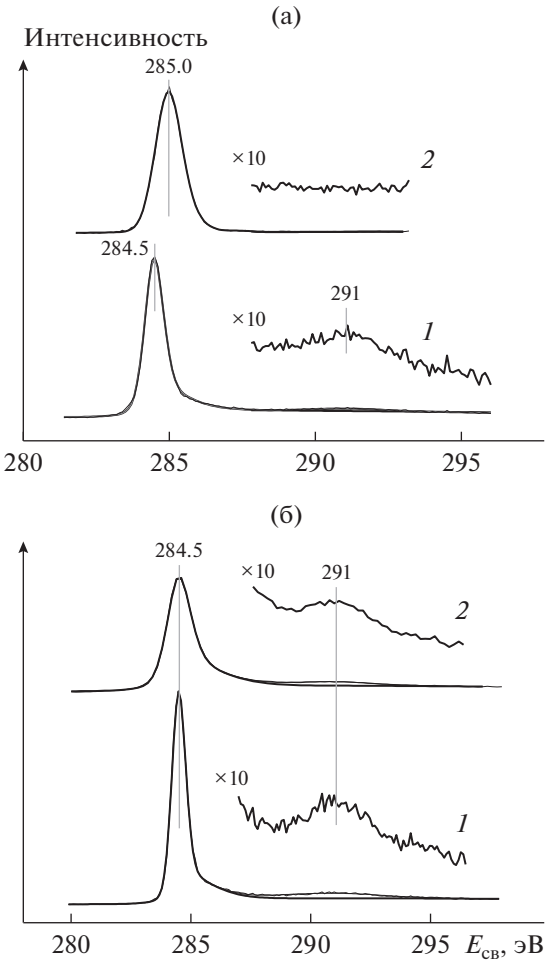

Рис. 2. РФЭ-спектры, записанные в регионе C1*s* образцов Pd/ВОПГ (а) и Pt/ВОПГ (б) до (*1*) и после (*2*) обработки в NO_2 при комнатной температуре и давлении 10^{-6} (а) и 4×10^{-6} мбар (б). Рисунок 2а построен по данным, полученным в работе [4].

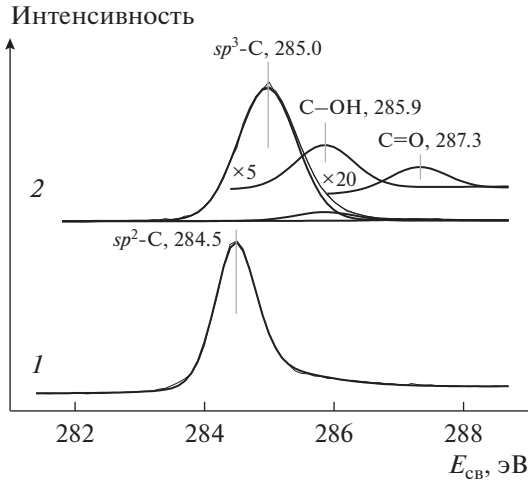

Рис. 3. Разложение на компоненты спектров C1*s*, записанных до (*1*) и после (*2*) обработки образца Pd/ВОПГ в NO_2 при комнатной температуре и давлении 10^{-6} мбар.

щий sp^2-гибридному углероду, после обработки в NO_2 не обнаруживается.

Система Pt/ВОПГ при взаимодействии с NO_2 ведет себя иначе (рис. 2б). В этом случае фотоэмиссионная линия C1*s* остается асимметричной с энергией связи 284.5 эВ, как в исходном состоянии, и плазмон из спектра не исчезает. Некоторое уширение линии является единственным отличием от исходного состояния до взаимодействия.

На рис. 4 приведены спектры, записанные в регионах Pd3*d* (рис. 4а) и Pd-*MNN* (рис. 4б) до (*1*) и после (*2*) обработки образца Pd/ВОПГ в NO_2. Видно, что энергия связи линии Pd3$d_{5/2}$ ($E_{св}$ = = 335.4 эВ) и форма дублетной линии Pd3*d* после взаимодействия с NO_2 не меняются, оставаясь характерными для наночастиц металлического палладия в нанесенных системах [16–19]. В то же время интенсивность линии Pd3*d* снижается в ~3 раза (рис. 4а), а Оже-линия Pd-*MNN* становится практически невидимой на уровне фона (рис. 4б). Как и в случае частиц палладия, нанесенных на активированную поверхность ВОПГ [1], ослабление линий Pd3*d* и Pd-*MNN* с одновременным уменьшением отношения интенсивности Оже-линии к интенсивности фотоэмиссионной линии можно связать с внедрением частиц палладия в поверхностный слой графита. Такое снижение отношения интенсивностей линий палладия обусловлено тем, что у Оже-электронов кинетическая энергия ($E_{кин}$ ≈ 325 эВ), а, следовательно, и длина свободного пробега существенно меньше, чем у фотоэлектронов ($E_{кин}$ ≈ 1150 эВ), вследствие чего степень экранирования слоем углерода для них оказывается значительно выше.

Полученные результаты (рис. 2а и рис. 3) указывают на то, что при взаимодействии системы Pd/ВОПГ с NO_2 при комнатной температуре и относительно низком давлении NO_2 (10^{-6} мбар) происходит разрушение поверхностных графеновых слоев ВОПГ, очевидно, вследствие окисления атомов углерода с образованием CO_2. Как следует из спектров Pd3*d* и Pd-*MNN* на рис. 4, реакция сопровождается внедрением частиц металлического палладия в графит. В нашем случае окисление графита с одновременным внедрением частиц палладия протекает даже более эффективно, чем для образцов, рассмотренных в работе [1], где они были приготовлены с использованием активированного ВОПГ. Действительно, из спектров C1*s* на рис. 3 видно, что практически все поверхностные атомы углерода после взаимодействия с NO_2 переходят в sp^3-гибридное состояние или в поверхностные кислородсодержащие со-

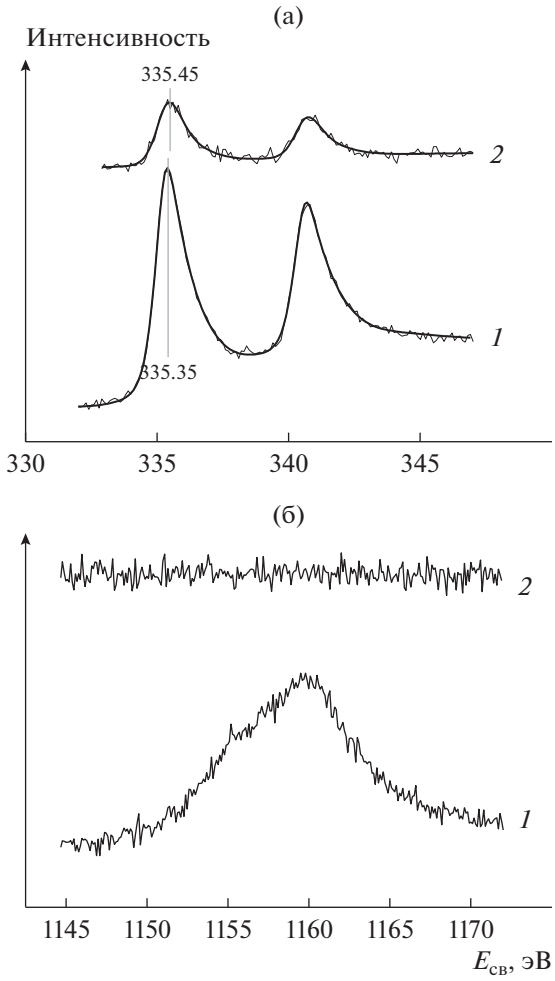

Рис. 4. РФЭ-спектры, записанные в регионах Pd3*d* (а) и Pd-*MNN* (б) до (*1*) и после (*2*) обработки образца Pd/ВОПГ в NO_2 при комнатной температуре и давлении 10^{-6} мбар.

единения. В работе [1] наблюдалось превращение лишь части атомов исходного sp^2-гибридного углерода несмотря даже на то, что образец был обработан при существенно более высоком давлении 10^{-5} мбар (см. рис. 3б в [1]). Причина такого различия, по-видимому, в том, что концентрация палладия в настоящей работе (атомное отношение [Pd]/[C] = 0.0067) выше, чем в образце, исследованном в [1] ([Pd]/[C] = 0.0049), и частицы металла практически полностью покрывают поверхность графита (ср. рис. 1а с рис. 1а в работе [1]). Несмотря на разницу в поверхностных концентрациях и размере частиц палладия в образцах Pd/ВОПГ, изученных в представленной работе и в [1], можно заключить, что наличие дефектов не является решающим фактором, обуславливающим окисление графита при его обработке в NO_2.

В системе Pt/ВОПГ дефекты, напротив, играют существенную роль, хотя в этом случае взаимодействие с NO_2 приводит к принципиально иному результату [6]. При участии в реакции образца, приготовленного на активированном ВОПГ, наблюдается окисление частиц платины, но заметного разрушения структуры поверхности графита при этом не происходит. В то же время при обработке образца Pt/ВОПГ, приготовленного на исходном графите (его СТМ-изображение приведено на рис. 1б), ни $E_{св}$(Pt4$f_{7/2}$), ни форма и интенсивность линии Pt4*f* практически не меняются (см. рис. 3 в работе [4]), что в сочетании с отсутствием существенных изменений в спектре C1*s* (рис. 2б) указывает на устойчивость всей системы по отношению к NO_2 при комнатной температуре.

Хорошо известно, что дефекты, образованные на поверхности графита в результате ионного травления, не только являются центрами формирования частиц, но также обеспечивают их устойчивость к спеканию при последующих температурных обработках [20–22]. Это справедливо также и для палладия. По данным работы [16] частицы палладия, нанесенные на исходный ВОПГ, обладают высокой подвижностью, легко перемещаются по поверхности, сливаясь в более крупные агломераты. Предварительная бомбардировка ВОПГ ионами Ar^+ или O^+ увеличивает число центров закрепления, что при последующем напылении палладия обеспечивает высокую плотность частиц Pd малого размера, равномерно распределенных по поверхности [23]. Наночастицы Pd, полученные при нанесении на ВОПГ, модифицированный травлением ионами азота, демонстрируют высокую стабильность: при нагреве при 500°C их размер увеличивается от 1.61 до 2.84 нм, тогда как для образца с таким же количеством нанесенного палладия, приготовленного с использованием исходного ВОПГ, размер частиц возрастал значительно сильнее, от 3.35 до 16.12 нм [16].

Вероятно, разное распределение частиц Pd и Pt по поверхности графита – равномерное в случае палладия и сконцентрированное в случае платины в области ступеней и других дефектов, расположенных на гладких участках (террасах) (рис. 1), – коррелирует с различным поведением систем Pd/ВОПГ и Pt/ВОПГ в реакции с NO_2. Можно предположить, что в нашем образце количество нанесенного палладия достаточно велико, так что его хватает и для насыщения ступеней, и для последующего заполнения террас. Высокая плотность частиц Pd, равномерно распределенных по поверхности, подобная той, что наблюдается на рис. 1 в настоящей работе, была достигнута в работе [16] при нанесении большого количества палладия (3 монослоя) на исходный ВОПГ. При этом было отмечено, что при такой концентрации палладия на поверхности размер частиц, полученных как на исходном, так и на модифицированном ионным травлением ВОПГ, совпадают.

Это указывает на хорошую адгезию палладия к графиту, более прочную, чем у платины. Отсюда следует, что дефекты, образующиеся при ионном травлении поверхности графита, не оказывают критического влияния на распределение частиц палладия по поверхности ВОПГ. В работе [24] было обнаружено, что взаимодействие системы CoO/ВОПГ с кислородом при комнатной температуре и давлении 10^{-3}–1 мбар приводит к окислению графита, которое, как и в настоящей работе, протекает с разрушением структуры графеновых слоев, а также с образованием связей C–O и C=O и появлением sp^3-гибридных атомов углерода. В качестве одного из основных факторов, обеспечивающих окисление графита, авторы рассматривают прочную адгезию оксида кобальта к графиту. Другим фактором, благоприятствующим эффективному окислению графита, является способность частиц нанесенного металла растворять атомы кислорода, образующиеся при диссоциации молекул NO_2, которая, как известно, у палладия выше, чем у платины [2, 3, 25–27].

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

При исследовании методом РФЭС взаимодействия NO_2 с наночастицами палладия, нанесенными на поверхность высоко ориентированного пиролитического графита (ВОПГ), при комнатной температуре и давлении 10^{-6} мбар были обнаружены существенные изменения в спектральном регионе C1*s*, свидетельствующие о разрушении структуры поверхности графита, вызванной интенсивным окислением углерода. В этих условиях частицы палладия с сохранением у них металлической природы внедряются в приповерхностный слой графита. Сравнение с результатами, полученными ранее для палладия, нанесенного на поверхность ВОПГ, предварительно активированную ионным травлением, показывает, что структурные дефекты не играют решающей роли в процессе окисления графита. Обнаруженная у палладия способность выступать катализатором окисления графита отличает его от платины, частицы которой в большей степени сами склонны переходить в окисленное состояние при взаимодействии с NO_2 в аналогичных условиях.

ФИНАНСИРОВАНИЕ

Работа выполнена в рамках государственного задания Института катализа СО РАН (проект АААА-А17-117041710078-1).

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Смирнов М.Ю., Калинкин А.В., Сорокин А.М., Бухтияров В.И.* // Кинетика и катализ. 2020. Т. 61. № 4. С. 568.
2. *Parker D.H., Koel B.E.* // J. Vac. Sci. Technol. A. 1990. V. 8. P. 2585.
3. *Zheng G., Altman E.I.* // Surf. Sci. 2000. V. 462. P. 151.
4. *Калинкин А.В., Сорокин А.М., Смирнов М.Ю., Бухтияров В.И.* // Кинетика и катализ. 2014. Т. 55. С. 371.
5. *Калинкин А.В., Смирнов М.Ю., Бухтияров А.В., Бухтияров В.И.* // Кинетика и катализ. 2015. Т. 56. С. 785.
6. *Смирнов М.Ю., Вовк Е.И., Нартова А.В., Калинкин А.В., Бухтияров В.И.* // Кинетика и катализ. 2018. Т. 59. С. 631.
7. *Калинкин А.В., Смирнов М.Ю., Клембовский И.О., Сорокин А.М., Гладкий А.Ю., Бухтияров В.И.* // ЖСХ. 2018. Т. 59. С. 1785.
8. *Smirnov M.Yu., Kalinkin A.V., Bukhtiyarov A.V., Prosvirin I.P., Bukhtiyarov V.I.* // J. Phys. Chem. C. 2016. V. 120. P. 10419.
9. *Afanas'ev V.P., Bocharov G.S., Eletskii A.V., Ridzel O.Yu., Kaplya P.S., Koppen M.* // J. Vac. Sci. Technol. B. 2017. V. 35. P. 041804.
10. *Zhu C., Hao X., Liu Y., Wu Y., Wang J.* // Appl. Surf. Sci. 2018. V. 427. P. 1137.
11. *Rousseau B., Estrade-Szwarckopf H., Thomann A.-L., Brault P.* // Appl. Phys. A. 2003. V. 77. P. 591.
12. *Paredes J.I., Martınez-Alonso A., Tascon J.M.D.* // Langmuir. 2007. V. 23. P. 8932.
13. *Utsumi S., Honda H., Hattori Y., Kanoh H., Takahashi K., Sakai H., Abe M., Yudasaka M., Iijima S., Kaneko K.* // J. Phys. Chem. C. 2007. V. 111. P. 5572.
14. *Figueiredo J.L., Pereira M.F.R.* // Catal. Today. 2010. V. 150. P. 2.
15. *Blume R., Rosenthal D., Tessonnier J.-P., Li H., Knop-Gericke A., Schlogl R.* // ChemCatChem. 2015. V. 7. P. 2871.
16. *Favaro M., Agnoli S., Perini L., Durante C., Gennaro A., Granozzi G.* // Phys. Chem. Chem. Phys. 2013. V. 15. P. 2923.
17. *Nosova L.V., Stenin M.V., Nogin Yu.N., Ryndin Yu.A.* // Appl. Surf. Sci. 1992. V. 55. P. 43.
18. *Aiyer H.N., Vijayakrishnan V., Subbanna G.N., Rao C.N.R.* // Surf. Sci. 1994. V. 313. P. 392.
19. *Oktar N., Mitome J., Holmgreen E.M., Ozkan U.S.* // J. Mol. Catal. A. 2006. V. 259. P. 171.
20. *Fiordaliso E.M., Murphy S., Nielsen R.M., Dahl S., Chorkendorff I.* // Surf. Sci. 2012. V. 606. P. 263.
21. *Gao J., Guo Q.* // Appl. Surf. Sci. 2012. V. 258. P. 5412.
22. *Porsgaard S., Ono L.K., Zeuthen H., Knudsen J., Schnadt J., Merte L.R., Chevallier J., Helveg S., Salmeron M., Wendt S., Besenbacher F.* // ChemPhysChem. 2013. V. 14. P. 1553.
23. *Kettner M., Stumm C., Schwarz M., Schuschke C., Libuda J.* // Surf. Sci. 2019. V. 679. P. 64.
24. *Morales C., Díaz-Fernández D., Mossanek R.J.O., Abbate M., Méndez J., Pérez-Dieste V., Escudero C., Rubio-*

Zuazo J., Prieto P., Soriano L. // Appl. Surf. Sci. 2020. V. 509. P. 145118.

25. *Conrad H., Ertl G., Kuppers J., Latta E.* // Surf. Sci. 1977. V. 65. P. 245.
26. *Zemlyanov D., Azalos-Kiss B., Kleimenov E., Teschner D., Zafeiratos S., Havecker M., Knop-Gericke A., Schlogl R., Gabasch H., Unterberger W., Hayek K., Klotzer B.* // Surf. Sci. 2006. V. 600. P. 983.
27. *Gabasch H., Unterberger W., Hayek K., Klotzer B., Kleimenov E., Teschner D., Zafeiratos S., Havecker M., Knop-Gericke A., Schlogl R., Han J., Ribeiro F.H., Aszalos-Kiss B., Curtin T., Zemlyanov D.* // Surf. Sci. 2006. V. 600. P. 2980.

Room Temperature Interaction of NO_2 with Palladium Nanoparticles Supported on a Non-Activated Surface of Highly Oriented Pyrolytic Graphite (HOPG)

M. Yu. Smirnov[1, *], A. V. Kalinkin[1], A. M. Sorokin[1], and V. I. Bukhtiyarov[1]

[1]*Boreskov Institute of Catalysis, Siberian Branch, Russian Academy of Sciences, Lavrentiev Ave., 5, Novosibirsk, 630090 Russia*

**e-mail: smirnov@catalysis.ru*

A sample of palladium nanoparticles of an average size of ~5 nm was prepared on the surface of highly oriented pyrolytic graphite (HOPG) by vacuum deposition. Using X-ray photoelectron spectroscopy (XPS), it was found that the interaction of the obtained Pd/HOPG sample with nitrogen dioxide at room temperature and a pressure of 10^{-6} mbar leads to oxidation of graphite. At that, palladium particles retain their metallic state. When compared with the behavior under similar conditions of a palladium sample deposited on HOPG activated by ion etching, it becomes apparent that structural defects on the graphite surface do not play a decisive role in the oxidation of the graphene layers. A comparison is made with the results obtained when NO_2 reacts with Pt-nanoparticles supported on the HOPG surface.

Keywords: palladium, platinum, highly oriented pyrolytic graphite (HOPG), NO_2, X-ray photoelectron spectroscopy (XPS)