

УДК 546.56: 546.57:546.26–162:546.98

МОДЕЛЬНЫЕ БИМЕТАЛЛИЧЕСКИЕ Pd–Co/ВОПГ КАТАЛИЗАТОРЫ: ПРИГОТОВЛЕНИЕ И ИССЛЕДОВАНИЕ МЕТОДАМИ РФЭС И СТМ

© 2025 г. М. А. Панафидин^{a, *}, А. В. Бухтияров^a, А. О. Мартыанов^a, А. Ю. Федоров^a,
И. П. Просвирин^b, В. И. Бухтияров^b

^aЦентр коллективного пользования “СКИФ” ФГБУН ФИЦ Институт катализа им. Г.К. Борескова,
Никольский просп., 1, Новокузнецк, 650059 Россия

^bФГБУН ФИЦ Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН,
просп. Акад. Лаврентьева, 5, Новосибирск, 630090 Россия

*e-mail: mpanafidin@catalysis.ru

Поступила в редакцию 17.02.2025 г.

После доработки 06.03.2025 г.

Принята к публикации 10.03.2025 г.

Комбинацией методов сканирующей туннельной микроскопии (СТМ) и рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС) исследованы закономерности формирования биметаллических Pd–Co-наночастиц, нанесенных на высокоориентированный пиролитический графит (ВОПГ). Установлено, что напыление кобальта на монометаллический образец Pd/ВОПГ приводит к формированию биметаллических наночастиц со структурой Pd_{ядро}–Co_{оболочка}, которые в результате прогрева образцов в условиях сверхвысокого вакуума при температурах 400–500 °C трансформируются в сплавные Pd–Co-наночастицы с равномерным распределением металлов. Прогрев образцов Pd–Co/ВОПГ в вакууме при температурах выше 500 °C ведет к спеканию наночастиц. Показано, что адсорбционно-индуцированная сегрегация атомов палладия на поверхность биметаллических наночастиц происходит в результате обработки модельного катализатора Pd–Co/ВОПГ в среде монооксида углерода в диапазоне температур 25–250 °C, при этом наблюдается колоколообразная зависимость с максимумом при 200 °C. Показано, что биметаллические Pd–Co-наночастицы в модельном катализаторе устойчивы к спеканию в атмосфере CO вплоть до 250 °C.

Ключевые слова: биметаллические катализаторы, ВОПГ, РФЭС, адсорбционно-индуцированная сегрегация, СТМ

DOI: 10.31857/S0453881125010053, EDN: EJDBZC

ВВЕДЕНИЕ

Катализаторы на основе биметаллических наносистем привлекают широкое внимание ряда исследователей, в первую очередь, в области гетерогенного катализа [1–6]. Это связано с тем, что зачастую такие катализаторы демонстрируют более высокую стабильность, активность и/или селективность по сравнению с монометаллическими аналогами, то есть наблюдается синергический

эффект. В частности, катализаторы на основе Pd–Co-систем перспективны для использования в целом ряде промышленно важных процессов, таких как электрокатализ [7–10], окисление CO [11, 12], селективное восстановление нитрогрупп до аминогрупп [13, 14], реакции кросс-сочетания [15, 16], селективное гидрирование тройной связи C≡C [17–20], в том числе ацетилена в этилен [21–23], и многие другие. Несмотря на большое число работ, посвященных биметаллическим катализаторам, причины возникновения синергического эффекта до сих пор остаются дискуссионным вопросом и не поддаются обобщению для различных каталитических систем (катализатор + реакционная среда), что требует систематического исследования. Тем не менее, большинство ученых

Сокращения и обозначения: СТМ – сканирующая туннельная микроскопия; РФЭС – рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия; ВОПГ – высокоориентированный пиролитический графит; λ – длина свободного пробега электрона; $\langle d \rangle$ – средний размер частиц; ρ_N – плотность нанесения частиц; $E_{св}$ – энергия связи.

считают, что изучение поверхности функционирующего катализатора является ключевым фактором в понимании роли второго металла и причин синергического действия [24–28]. Это связано с тем, что введение второго металла в монометаллический катализатор приводит к формированию специфических активных центров биметаллических наночастиц на поверхности (геометрический эффект) и изменению электронных свойств первого металла (электронный эффект) [5, 6]. Следовательно, прослеживается взаимосвязь между каталитическими свойствами биметаллического катализатора и структурой поверхности активного компонента.

Структура и химический состав биметаллических наночастиц определяются на стадии приготовления катализатора. Однако, как неоднократно было показано, они могут изменяться впоследствии в результате различных постсинтетических обработок или в ходе реакции [3, 4, 29, 30]. С одной стороны, возможная эволюция структуры биметаллических наночастиц под действием реакционной смеси приводит к необходимости проводить исследования в режимах *in situ/operando*, то есть непосредственно в ходе реакции, что позволяет получать информацию об активных центрах, а также различных интермедиатах, образующихся только в условиях протекания реакции [31–36]. С другой стороны, изменение состава поверхности биметаллического катализатора в результате предварительной обработки в различных газовых средах выступает основой новой концепции — использование эффекта адсорбционно-индуцированной сегрегации, то есть эффекта обогащения поверхности биметаллической наночастицы одним из компонентов в результате адсорбции газа-адсорбата, в качестве инструмента тонкой настройки структуры активных центров и, как следствие, управления каталитическими характеристиками. В основе данной концепции лежит идея формирования на этапе преактивационной обработки активных центров, необходимых для протекания каталитической реакции с желаемым балансом активности и селективности. Активные центры, сформированные в результате предварительной обработки, должны быть стабильными в ходе реакции, что характерно для процессов, протекающих в мягких условиях ($<200^\circ\text{C}$). Впервые осуществимость такого подхода была продемонстрирована Андерсоном и соавт. [37, 38]. На примере PdCu/Al₂O₃ катализаторов авторы показали, что предварительная обработка в СО позволяет

варьировать количество двойных Pd₂-центров и изолированных атомов палладия на поверхности биметаллического образца, что влияет на каталитическую активность и селективность в реакциях селективного гидрирования связи C≡C в C=C. Впоследствии эффекты адсорбционно-индуцированной сегрегации, позволяющие управлять активными центрами и каталитическими свойствами в реакциях селективного гидрирования алкинов, были изучены и для других биметаллических катализаторов как на основе твердых растворов замещения (например, Pd–Ag [39–41], Pd–Au [36, 42–45]) с использованием СО, так и на основе интерметаллических систем (в частности, PdIn [44, 46–50]) с использованием кислорода. Полученные знания внесли существенный вклад в понимание сегрегационных процессов для различных типов биметаллических частиц и позволили сформулировать определенные рекомендации по их применению для управления каталитическими свойствами [51].

Что касается Pd–Co-систем, относящихся к катализаторам на основе твердых растворов замещения [52], то в настоящее время имеется лишь несколько работ [11, 23], в которых эффекты адсорбционно-индуцированной сегрегации рассматриваются в качестве инструмента для постсинтетической трансформации поверхности. Так, в [11] исследовали окисление СО на катализаторах Pd–Co/Al₂O₃ с различным соотношением Pd/Co. Было показано, что в случае биметаллических катализаторов (наиболее активный — Co_{0.24}Pd_{0.76}/Al₂O₃) наблюдается понижение температуры, при которой достигается 100% конверсия СО, по сравнению с монометаллическим палладиевым образцом (за исключением образца с большим содержанием кобальта (Co_{0.52}Pd_{0.48}/Al₂O₃), активность которого была ниже монометаллического палладия). Методом РФЭС в режиме *in situ* было установлено, что воздействие СО при температурах 200–300°C приводит к сегрегации палладия на поверхность, в то время как при обработке в кислороде или в смеси СО + O₂ — к сегрегации кобальта с образованием CoO_x. По мнению авторов, при низких содержаниях кобальта сосуществование на поверхности металлического палладия и CoO_x является причиной синергического действия Pd–Co-катализатора: атом кислорода из CoO_x может мигрировать на соседний атом палладия, связанный с адсорбированным СО, образуя СО₂, в то время как СО из газовой фазы может быть окислен путем взаимодействия с решеточным

кислородом из CoO_x . В работе [23] было исследовано влияние H_2 -индуцированной сегрегации на каталитические свойства катализаторов $\text{Pd}-\text{Co}/\text{Al}_2\text{O}_3$ с различным соотношением металлов в реакции селективного гидрирования ацетилена. Исследование образцов $\text{Pd}_{0.75}\text{Co}_{0.25}/\text{Al}_2\text{O}_3$ и $\text{Pd}_{0.15}\text{Co}_{0.85}/\text{Al}_2\text{O}_3$ после обработки в смеси 10% H_2/Ar при 700°C методом РФЭС показало, что происходит увеличение атомного отношения Pd/Co по сравнению с аналогичной обработкой при 400°C (на 32 и 14% соответственно). Согласно данным ИК-спектроскопии адсорбированного CO , оба образца, восстановленные при 400°C, характеризуются формированием как многоатомных, так и изолированных центров палладия, в то время, как восстановление образцов при 700°C способствует образованию только многоатомных Pd_n -центров для образца $\text{Pd}_{0.75}\text{Co}_{0.25}/\text{Al}_2\text{O}_3$ и только изолированных центров Pd_1 для образца $\text{Pd}_{0.15}\text{Co}_{0.85}/\text{Al}_2\text{O}_3$. Каталитические испытания показали, что образец $\text{Pd}_{0.75}\text{Co}_{0.25}/\text{Al}_2\text{O}_3$, восстановленный при 700°C, проявляет более высокую активность по сравнению с образцом $\text{Pd}_{0.15}\text{Co}_{0.85}/\text{Al}_2\text{O}_3$, который в свою очередь характеризуется максимальной селективностью, вплоть до 88% при 100% конверсии ацетилена. Таким образом, имеющиеся в литературе данные являются разрозненными и недостаточными для того, чтобы адсорбционно-индуцированная сегрегация могла быть эффективно использована для управления структурой активных центров и каталитических свойств биметаллических $\text{Pd}-\text{Co}$ -катализаторов. Для подобных целей необходимо проведение детального систематического исследования с применением современных физико-химических поверхностно-чувствительных методов. Однако стоит отметить, что в области науки о поверхности изучение реальных катализаторов в значительной мере затруднено, что связано, как правило, с низким содержанием активного компонента на поверхности, сложным составом и морфологией поверхности, непроводящим носителем и некоторыми другими факторами. Использование в качестве объектов исследования монокристаллов и поликристаллических фольг, с одной стороны, дает возможность обойти упомянутые выше методические ограничения, но, с другой стороны, приводит к возникновению проблемы “несоответствия материала”, то есть корректного переноса полученных данных с модельных систем на реальные катализаторы [31]. Применение образцов, в которых наночастицы

активного компонента наносятся на планарный проводящий носитель, позволяет преодолевать методические ограничения, при этом такие модельные системы имитируют свойства реального катализатора: например, появляется возможность исследования размерного эффекта или взаимодействия металл-носитель, вследствие чего данные, полученные для этих систем, могут быть корректно экстраполированы на реальные катализаторы. Одним из планарных носителей, который можно эффективно использовать для синтеза таких модельных систем, является высокоориентированный пиролитический графит (ВОПГ) [53–61].

Настоящая работа посвящена приготовлению модельных биметаллических $\text{Pd}-\text{Co}/\text{ВОПГ}$ катализаторов с заданными характеристиками с применением метода последовательного термического вакуумного напыления металлов и исследованию закономерностей формирования наночастиц активного компонента в зависимости от условий термической обработки в сверхвысоком вакууме (СВВ) или в результате обработки поверхности модельного катализатора в атмосфере CO при различных температурах с использованием комбинации методов рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС) и сканирующей туннельной микроскопии (СТМ).

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Материалы

Коммерчески доступный высокоориентированный пиролитический графит (NT-MDT, ZYA, Нидерланды, мозаичность 0.3–0.5°, $7 \times 7 \times 0.8$ мм) применяли в качестве подложки. Для синтеза биметаллических катализаторов $\text{Pd}-\text{Co}/\text{ВОПГ}$ использовали ранее разработанную методику последовательного термического вакуумного напыления металлов, которая подробно описана в работах [34, 44, 49, 62, 63]. Приготовление образцов осуществляли в камере подготовки рентгеновского фотоэлектронного спектрометра (“SPECS”, Германия), расположенного в Институте катализа СО РАН (Новосибирск, Россия) (данный спектрометр также снабжен камерами быстрой загрузки, камерой анализатора и ячейкой высокого давления). Подготовку поверхности носителя проводили путем удаления верхних слоев с использованием клейкой ленты с последующим прогревом в условиях СВВ при температуре 600°C

в течение 1 ч. Нагрев производили электронным ударом с тыльной поверхности держателя образца. Мягкое травление поверхности ионами аргона осуществляли с использованием аргоновой пушки IQE11/35 (“SPECS”, Германия) (параметры травления: $P(\text{Ar}) = 3 \times 10^{-6}$ мбар, ускоряющее напряжение — 500 В, время — 3–4 с). Термическое вакуумное напыление палладия и кобальта выполняли с помощью системы напыления EFM-3 (“Omicron”, Германия) путем испарения металлов на подложку (источниками металлов служили палладиевая (99.99%) и кобальтовая (99.99%) фольги, помещенные в танталовые тигли). Применяли следующие условия напыления: ток эмиссии 2.41 А в случае кобальта и 2.59 А в случае палладия, ускоряющее напряжение в обоих случаях составляло 900 В, количество нанесенных металлов варьировали продолжительностью напыления. Источник располагался в нормальном положении к поверхности образца на расстоянии ~1 см.

Рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия

Приготовленные образцы характеризовали с использованием рентгеновского фотоэлектронного спектрометра (“SPECS”, Германия), камера анализатора которого содержит полусферический анализатор PNOIBOS-150-MCD-9, немонохроматизированный источник рентгеновского излучения XR-50 с Al/Mg-анодом, рентгеновский монохроматор FOCUS-500 с монохроматизированным источником рентгеновского излучения XR-50M и Al/Ag-анодом. В работе применяли как монохроматизированное AlK_α ($h\nu = 1486.74$ эВ, 200 Вт), так и немонохроматизированное MgK_α ($h\nu = 1253.6$ эВ, 200 Вт) излучения. Равномерность шкалы энергии связи была предварительно откалибрована по положениям $\text{Au}4f_{7/2}$ (84.0 эВ) и $\text{Cu}2p_{3/2}$ (932.7 эВ) от металлических золотой и медной фольг. Давление в камере анализатора не превышало 5×10^{-9} мбар. Для получения информации о химическом состоянии элементов на поверхности производили запись узких спектральных регионов: $\text{C}1s$, $\text{Pd}3d$, $\text{Co}2p$, $\text{O}1s$, $\text{Ar}2p$, $\text{Pd M}_{45}\text{N}_{45}$ (далее для краткости Pd MNN), $\text{Co L}_{23}\text{M}_{45}$ (далее для краткости Co LMM). Анализ и разложение на индивидуальные компоненты записанных РФЭ-спектров выполняли с использованием программного обеспечения XPSPeak 4.1 [64]. Калибровку РФЭ-спектров осуществляли по положению линии $\text{C}1s$ (284.5 эВ) от графитоподоб-

ного углерода, входящего в состав носителя [65]. Атомные отношения элементов на поверхности рассчитывали из соотношения интегральных интенсивностей записанных РФЭ-спектров, нормированных на соответствующие коэффициенты атомной чувствительности [66]. Значения длин свободного пробега фотоэлектронов (λ) с различной кинетической энергией оценивали с помощью программы QUASES-IMFP-TPP2M [67], глубину анализа, согласно литературным данным [68], приняли за 3λ , где λ — длина свободного пробега электрона.

Изучение закономерностей формирования сплавных биметаллических Pd–Co-наночастиц, нанесенных на ВОПГ, и исследование их термической стабильности выполняли в камере подготовки фотоэлектронного спектрометра. Для этого приготовленные образцы ступенчато прогревали в вакууме при различных температурах до 620°C с последующей регистрацией РФЭ-спектров после каждого прогрева.

Влияние СО на состав поверхности Pd–Co/ВОПГ катализаторов изучали в ячейке высокого давления фотоэлектронного спектрометра. Данная ячейка позволяет проводить обработку образца в различных газовых средах при давлении до 1 атм в диапазоне температур от комнатной до 500°C [48] с дальнейшим его переносом в камеру анализатора спектрометра для регистрации РФЭ-спектров без промежуточного контакта с воздухом. Таким образом, Pd–Co/ВОПГ обрабатывали в 120 мбар СО при температурах 25, 100, 150, 200, 250°C и вновь 25°C. После каждой обработки в СО образцы перемещали в камеру анализатора спектрометра для записи РФЭ-спектров.

Сканирующая туннельная микроскопия

Исследование методом СТМ осуществляли с помощью высоковакуумного сканирующего туннельного микроскопа RHK 7000 VT (“RHK Technology”, США). Проволоку из Pt/Ir-сплава диаметром 0.15 мм, срезанную под углом 45°, использовали для создания игл. Для калибровки сканера применяли реперный образец чистого ВОПГ. Запись СТМ-изображений выполняли в режиме постоянного туннельного тока. Средний размер частиц ($\langle d \rangle$) определяли по формуле

$$\langle d \rangle = \frac{\sum_i (N_i \times d_i)}{\sum_i (N_i)},$$

где N_i — количество частиц с размером d_i .

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Формирование сплавных биметаллических Pd–Co-наночастиц и изучение их термической стабильности в условиях сверхвысокого вакуума

На первом этапе работы были приготовлены модельные биметаллические катализаторы Pd–Co/ВОПГ (PdCo/ВОПГ-1 и PdCo/ВОПГ-2), а также монометаллический образец сравнения Pd/ВОПГ. Согласно описанной в экспериментальной части и в работах [34, 62, 63, 69] методике, на три образца ВОПГ, поверхность которых была предварительно модифицирована в одинаковых условиях ионами аргона, методом термического вакуумного напыления при комнатной температуре производили нанесение первого металла (палладий) с последующим нагревом образца в СВВ при температуре 300°C в течение 1 ч (что необходимо для “залечивания” дефектов и стабилизации наночастиц на поверхности [53]). Два образца Pd/ВОПГ были выбраны в качестве монометаллических матриц для нанесения второго металла — кобальта — и приготовления биметаллических катализаторов Pd–Co/ВОПГ, а третий был взят в качестве монометаллического образца сравнения. Согласно данным РФЭС, такая процедура позволила получить образцы, характеризующиеся близким содержанием нанесенных металлов и атомным отношением Pd/Co (табл. 1). Необходимо отметить, что в ходе синтеза всех образцов параметры напыления палладия и кобальта (см. Экспериментальную часть), в том числе продолжительность напыления (12 мин в случае палладия и 30 мин в случае кобальта), были одинаковыми.

Как было показано ранее, в случае твердых растворов замещения, в частности, систем Pd–Ag [62], Pd–Cu [63] и Pd–Au [69], использование методики последовательного термического вакуумного напыления металлов дает возможность формировать наночастицы со структурой

ядро-оболочка, нанесенные на ВОПГ, последующий прогрев (после стадии нанесения второго металла) в условиях сверхвысокого вакуума при температурах 400–450°C приводит к формированию сплавных биметаллических частиц с равномерным распределением металлов по объему. Таким образом, напыление кобальта на монометаллический Pd/ВОПГ образец должно приводить к образованию наночастиц со структурой Pd_{ядро}–Co_{оболочка}, а последующий прогрев приготовленного биметаллического образца в СВВ при определенной температуре, значение которой необходимо определить, — к формированию сплавных Pd–Co-наночастиц. В качестве объекта исследования, используемого для установления условий формирования сплавных биметаллических наночастиц Pd–Co, а также границ их термической стабильности в условиях сверхвысокого вакуума, был выбран образец PdCo/ВОПГ-2. Для этого образец PdCo/ВОПГ-2 после стадии напыления кобальта был ступенчато прогрет в вакууме до 620°C в камере подготовки фотоэлектронного спектрометра с последующей регистрацией РФЭ-спектров после каждой стадии температурной обработки (данные, полученные методом РФЭС для данного образца, будут детально обсуждаться ниже). Для исследования морфологии поверхности методом СТМ монометаллический Pd/ВОПГ и исходный биметаллический PdCo/ВОПГ-1 (после нанесения второго металла) перемещали через атмосферу в вакуумную камеру сканирующего туннельного микроскопа.

На рис. 1а, 1б приведены СТМ-изображения, а также гистограммы распределения наночастиц по размерам для исходных образцов монометаллического Pd/ВОПГ и биметаллического PdCo/ВОПГ-1. Монометаллический Pd/ВОПГ (рис. 1а) характеризуется узким распределением частиц по размерам со средним значением ($\langle d \rangle$) 3.1 нм с плотностью нанесения частиц (ρ_N) в $4.64 \times 10^{12} \text{ см}^{-2}$. Биметаллический образец PdCo/ВОПГ-1 (рис. 1б) со средним размером

Таблица 1. Атомные отношения элементов в приготовленных образцах, полученные из данных РФЭС

Образец	Pd/C	Co/C	Pd/Co
Pd/ВОПГ	0.012	—	—
PdCo/ВОПГ-1	0.012	0.015	0.80
PdCo/ВОПГ-2	0.011	0.014	0.78
PdCo/ВОПГ-3	0.013	0.011	1.13

Прочерки означают, что на указанной стадии приготовления образцов отсутствует соответствующий металл.

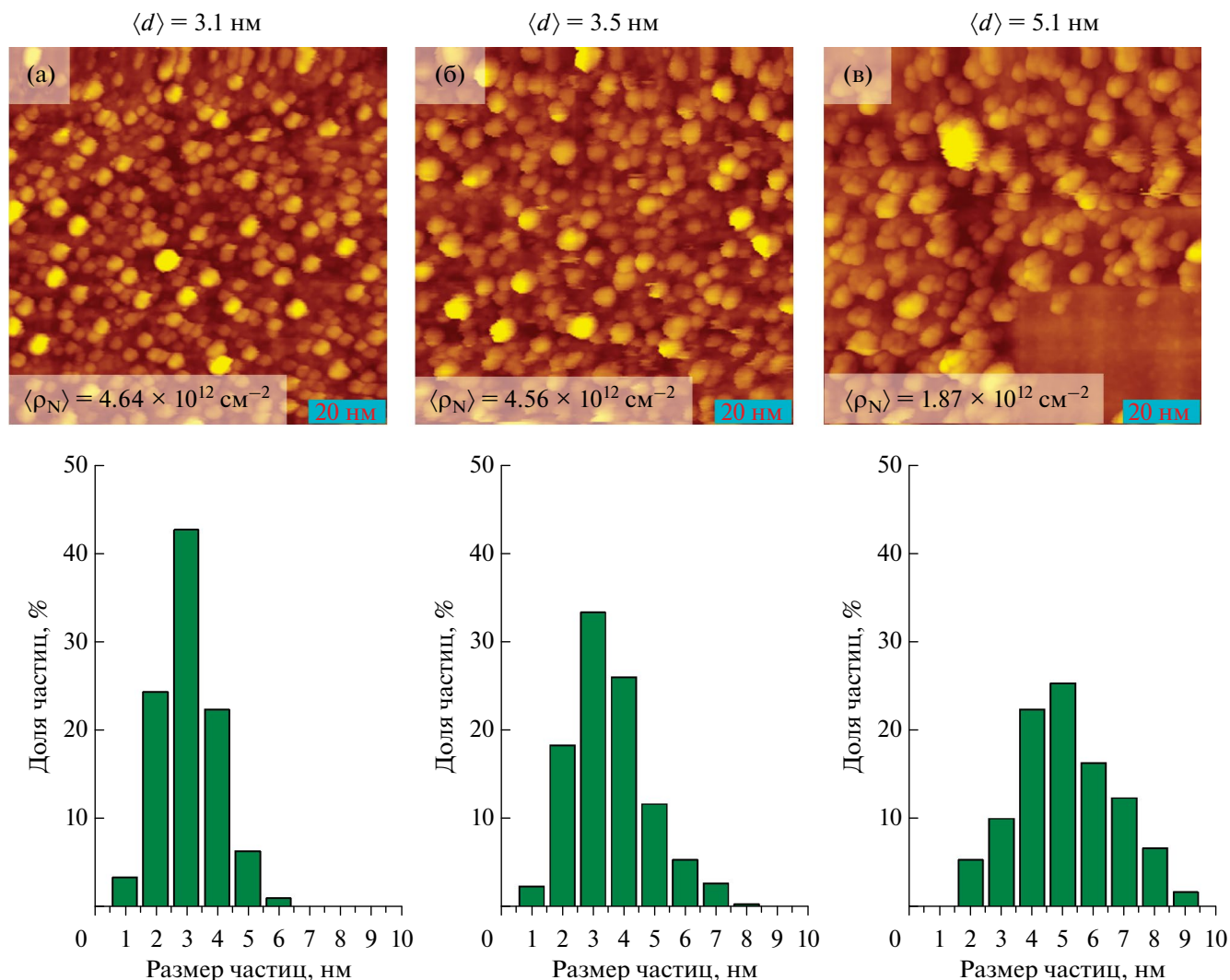


Рис. 1. СТМ-изображения ($100 \times 100\text{ nm}^2$), гистограммы распределения частиц по размерам и их средний размер для монометаллического Pd/ВОПГ (а), исходного биметаллического PdCo/ВОПГ-1 (б) и биметаллического PdCo/ВОПГ-2 после прогрева в вакууме при 620°C в течение 1 ч (в). Параметры сканирования: 0.42 нА, 1.49 В (а); 0.47 нА, 1.52 В (б); 0.33 нА, 1.50 В (в).

частиц 3.5 нм характеризуется более широким распределением частиц по размерам со смещением в область больших значений в сравнении с монометаллическим образцом Pd/ВОПГ (рис. 1а). Принимая во внимание, что латеральная плотность наночастиц в биметаллическом образце практически такая же, как и в монометаллическом ($4.56 \times 10^{12}\text{ cm}^{-2}$), совокупность данных, полученных методом СТМ, свидетельствует о том, что при напылении кобальта на монометаллический образец Pd/ВОПГ преимущественно происходит формирование биметаллических Pd–Co, а не монометаллических Pd- и Co-наночастиц. Для образца PdCo/ВОПГ-2, прогретого до 620°C в вакууме, средний размер частиц существенно

больше (5.1 нм) (рис. 1в), а плотность нанесения частиц меньше в 2.4 раза ($1.87 \times 10^{12}\text{ cm}^{-2}$), чем для исходного биметаллического образца PdCo/ВОПГ-1 (рис. 1б) (после стадии нанесения). Катализатор PdCo/ВОПГ-2 после прогрева характеризуется более широким распределением наночастиц по размерам; данное различие обусловлено большим количеством сплавных наночастиц с размером 6–8 нм. Как было показано ранее [34, 44, 49, 62, 63], данная методика приготовления является воспроизводимой при одних и тех же параметрах травления поверхности ВОПГ ионами аргона и последующего термического вакуумного напыления металлов. Ввиду этого использование одинаковых условий

приготовления монометаллических образцов Pd/ВОПГ со схожими параметрами как мягкого травления ионами аргона, так и последующего нанесения палладия с заданным атомным отношением Pd/C позволяет готовить монометаллические матрицы со схожими размерами наночастиц и плотностью их нанесения на поверхности. Последующее нанесение кобальта на монометаллические образцы Pd/ВОПГ с эквивалентными характеристиками с использованием одних и тех же условий напыления второго металла должно приводить к формированию биметаллических катализаторов Pd-Co/ВОПГ с близкими размерами и плотностью нанесения частиц. Соответственно,

уменьшение плотности нанесения наночастиц на ВОПГ, а также увеличение их среднего размера для образца PdCo/ВОПГ-2 по сравнению с исходным катализатором PdCo/ВОПГ-1 указывает на спекание биметаллических частиц при прогреве PdCo/ВОПГ-2 до 620°C.

На рис. 2 представлены РФЭ-спектры Pd3d и Co2p, записанные для образца PdCo/ВОПГ-2, ступенчато прогретого до 620°C. РФЭ-спектры Pd3d для всех экспериментальных точек раскладываются на два дублета с энергиями связи $E_{\text{св}}(\text{Pd}3d_{5/2}) = 335.7$ и 337.0 эВ. Пик с $E_{\text{св}} = 335.7$ эВ характерен для наночастиц палладия в металлическом состоянии [34, 62, 63, 69]. Пик со значением

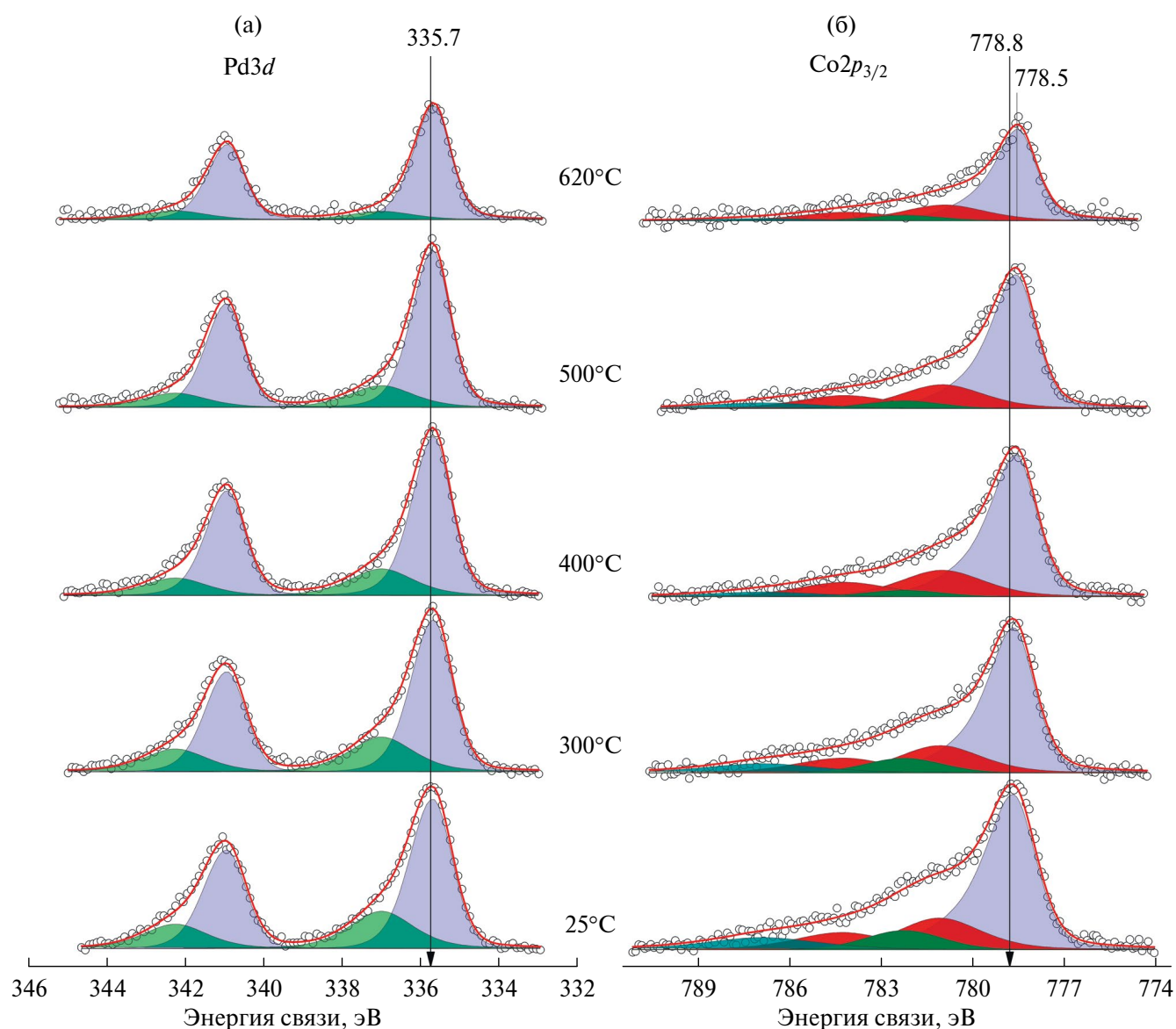


Рис. 2. РФЭ-спектры Pd3d (а) и Co2p_{3/2} (б) образца PdCo/ВОПГ-2, прогретого при разных температурах в условиях сверхвысокого вакуума.

энергии связи 337.0 эВ может быть отнесен к нанокластерам палладия, закрепленным на дефектах носителя, сформированных в результате бомбардировки поверхности ВОПГ ионами аргона [58, 63, 69, 70]. Аналогичные пики и их положения наблюдались и для монометаллического образца Pd/ВОПГ (не представлены на рисунке). Стоит отметить, что согласно литературным данным при образовании сплавных Pd–Co-наночастиц РФЭ-спектр Pd3d должен смещаться в сторону больших значений $E_{\text{св}}$, а Co2p — в область меньших [22, 71–73] за счет переноса электронной плотности с кобальта на палладий, причем величина сдвига линии Pd3d_{5/2} зависит от содержания кобальта. Так, например, в работе [22] было показано, что в образцах Pd₁Co_x/C сдвиг достигает +0.4 эВ при $x \geq 2$ и порядка +0.1 эВ при $x \leq 1$ (как в нашем случае, табл. 1). С другой стороны, укрупнение частиц вследствие их спекания должно приводить к небольшому смещению пиков в РФЭ-спектрах в область меньших значений $E_{\text{св}}$. Таким образом, в случае одновременного протекания процессов образования Pd–Co-сплава и спекания наночастиц положения энергий связи в РФЭ-спектрах могут оставаться неизменными. РФЭ-спектр Co2p_{3/2} для исходного биметаллического образца PdCo/ВОПГ-2 (рис. 26, 25°C) разложен на пять компонент с $E_{\text{св}} = 778.8, 781.1, 784.3, 782.3$ и 786.9 эВ. Три компоненты с энергиями связи около 778.8, 781.1 и 784.3 эВ, параметры разложения которых (относительное положение, относительная интенсивность и т.д.) были получены при анализе чистой кобальтовой фольги, соответствуют основной линии для наночастиц кобальта в металлическом состоянии (~778.8 эВ) и двум соответствующим спутникам (~781.1 и 784.3 эВ). Другие пики (~782.3 и 786.9 эВ), которые отсутствовали в РФЭ-спектре кобальтовой фольги, но наблюдались для образца сравнения Co/ВОПГ (Co/C = 0.014, $\langle d \rangle = 2.1$ нм), приготовленного в аналогичных условиях (не представлены на рис. 2), отнесены, как и в случае палладия, к нанокластерам металлического кобальта, закрепленным в дефектах носителя (~782.3 эВ), и соответствующему спутнику (~786.9 эВ). Прогрев образца PdCo/ВОПГ-2 в сверхвысоком вакууме при температурах от 400°C и выше приводит к смещению пика, характерного для металлического кобальта, в область меньших значений $E_{\text{св}}$ на ~0.3 эВ, что свидетельствует о формировании сплава [72–74].

Из представленных на рис. 2 РФЭ-спектров были рассчитаны атомные отношения Pd/Co,

Pd/C, Co/C и (Pd + Co)/C (рис. 3). Из приведенных данных видно, что в диапазоне температур от комнатной до 500°C атомное отношение Pd/C практически не изменяется. Это может свидетельствовать о том, что спекание наночастиц в данном температурном диапазоне не происходит. Одновременно с этим атомное отношение Co/C уменьшается при прогреве образца до 500°C на ~43%. Кобальт наносили в качестве второго металла, причем плотность нанесения частиц при этом практически не изменилась (рис. 1). Это означает, что в процессе нанесения подавляющее большинство атомов кобальта закреплялись на наночастицах палладия. С учетом данного факта уменьшение атомного отношения Co/C при прогреве вплоть до 500°C может быть обусловлено диффузией атомов кобальта в объем биметаллической наночастицы, а не спеканием монометаллических Co- и/или биметаллических Pd–Co-наночастиц. Кроме того, при прогреве образца в диапазоне температур от комнатной до 400°C атомное отношение Pd/Co возрастает с 0.78 до ~0.94, что также свидетельствует о перераспределении металлов. Дальнейшее повышение температуры прогрева до 500°C не приводит к каким-либо значимым изменениям атомного отношения Pd/Co. Таким образом, можно заключить, что после нанесения кобальта происходит формирование частиц со структурой Pd_{ядро}–Co_{оболочка}, а прогрев образца в СВВ условиях до 400–500°C приводит к диффузии кобальта внутрь наночастиц, т.е. к образованию Pd–Co-сплава, в котором распределение металлов становится более равномерным по глубине.

При температуре 540°C наблюдается дальнейшее увеличение атомного отношения Pd/Co до ~1.0 (рис. 3), которое затем практически не меняется вплоть до 620°C, однако атомные отношения Pd/C и Co/C, а также общее содержание металлов на поверхности ((Co + Pd)/C) резко уменьшаются, что указывает на существенное спекание наночастиц в данных условиях. Необходимо подчеркнуть, что при прогреве образца вплоть до 500°C спекания наночастиц практически не происходит, ввиду чего сдвиг положения линии Co2p в область меньших значений энергии связи (рис. 26) преимущественно обусловлен изменением электронных свойств кобальта за счет образования Pd–Co-сплава. Таким образом, установлено, что сплавные наночастицы Pd–Co формируются в результате прогрева образца в СВВ при 400–500°C, а прогрев при более высоких температурах приводит к спеканию наночастиц.

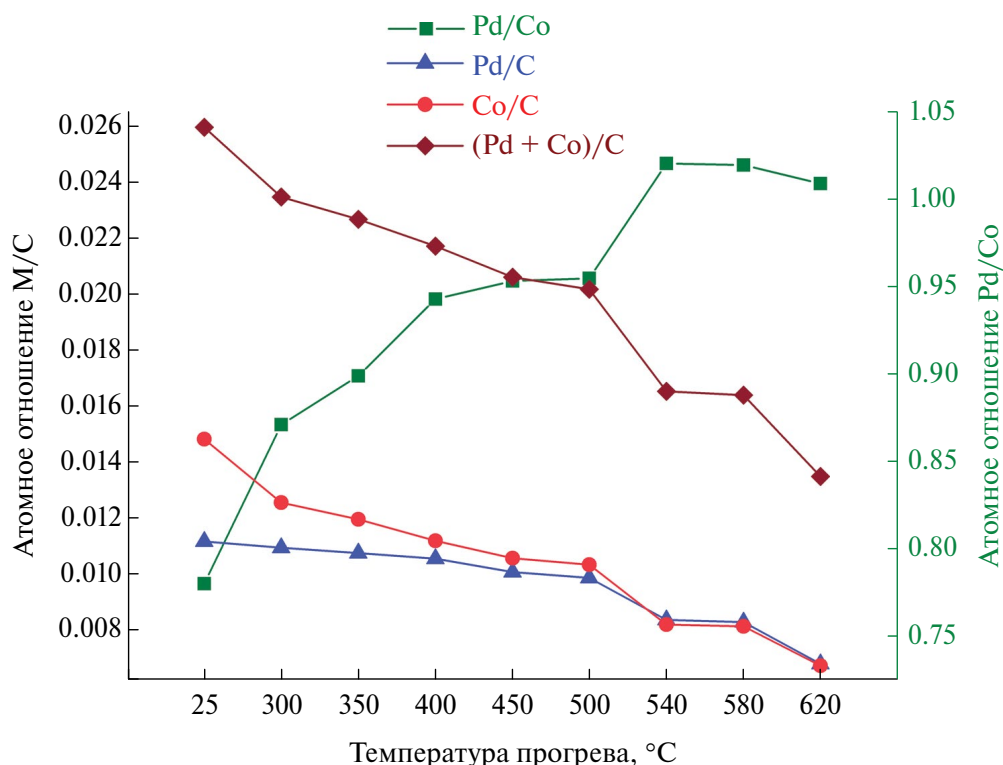


Рис. 3. Атомные отношения элементов на поверхности, рассчитанные из РФЭ-спектров $Pd3d$, $Co2p$ и $C1s$, для образца $PdCo/ВОПГ-2$, прогретого при разных температурах в условиях сверхвысокого вакуума.

Для получения дополнительной информации о процессах, происходящих на поверхности образцов $Pd-Co/ВОПГ$ в ходе их прогрева в условиях сверхвысокого вакуума, кроме фотоэлектронных пиков ($Pd3d$ и $Co2p$) можно проанализировать Оже-линии палладия и кобальта ($Pd\ MNN$ и $Co\ LMM$). Хорошо известно, что глубина анализа в методе РФЭС зависит от кинетической энергии эмитированных электронов и обычно оценивается как 3λ [68], где λ — длина свободного пробега электрона. Использование синхротронного излучения дает возможность варьировать энергию падающих фотонов и тем самым изменять кинетическую энергию эмитированных электронов, т.е. проводить неразрушающее профилирование образца по глубине. Применение рентгеновской трубки в качестве источника первичного излучения не позволяет изменять энергию падающих фотонов. Тем не менее, дополнительные возможности появляются при исследовании биметаллических $Pd-Co$ -систем с использованием MgK_{α} -излучения в качестве источника фотонов. Это связано с тем, что кинетические энергии электронов, эмитированных с уровней $Pd3d$ и $Co\ LMM$, сильно отличаются от кинетических энергий электронов, эмитированных с уровней $Co2p$ и $Pd\ MNN$. В табл. 2

приведены значения длин свободного пробега электронов через кобальт (λ_{Co}) и через палладий (λ_{Pd}) для электронов, эмитированных с различных уровней, при применении MgK_{α} -излучения. С использованием этих величин были рассчитаны средние значения длин свободного пробега ($\langle\lambda\rangle$) и оценена глубина анализа (выхода фотоэлектронов) ($3\langle\lambda\rangle$) в каждом случае. Из табл. 2 видно, что значения глубин выхода электронов, эмитированных с уровней $Co2p$ и $Pd\ MNN$, близки и составляют около 2,61 и 2,07 нм соответственно. То же самое наблюдается и для электронов, эмитированных с уровней $Pd3d$ и $Co\ LMM$: глубина выхода составляет 4,14 и 3,66 нм соответственно, что практически в два раза больше значений, характерных для $Co2p$ и $Pd\ MNN$. Таким образом, анализ спектров $Pd\ MNN$ и $Co2p$ дает информацию о процессах, происходящих на поверхности $Pd-Co$ -наночастиц (глубина анализа до ~ 2 нм), в то время как $Pd3d$ и $Co\ LMM$ — о более глубоких слоях (глубина анализа до ~ 4 нм).

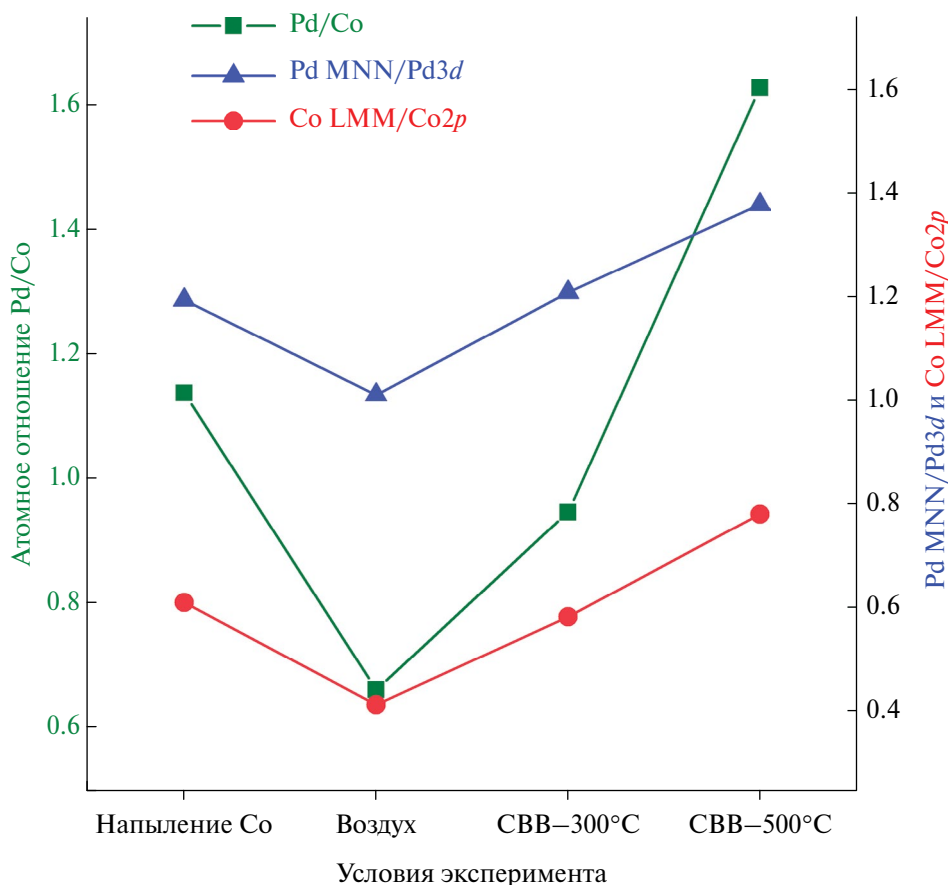
Для проведения экспериментов, описанных выше, был приготовлен еще один образец ($PdCo/ВОПГ-3$) согласно описанной ранее методике. По данным РФЭС, исходный образец $PdCo/ВОПГ-3$ характеризовался атомным

Таблица 2. Длина свободного пробега электронов, эмитированных с остовных уровней Pd3d и Co2p, а также Pd MNN и Co LMM Оже-линий, и значение их кинетических энергий (излучение MgK α)

Регион	$E_{\text{кин}}$, эВ	λ_{Pd} , нм	λ_{Co} , нм	$\langle\lambda\rangle$, нм	$3\langle\lambda\rangle$, нм
Pd3d	917.9	1.31	1.45	1.38	4.14
Pd MNN	326.8	0.66	0.72	0.69	2.07
Co2p	475.0	0.83	0.91	0.87	2.61
Co LMM	773.3	1.16	1.28	1.22	3.66

отношением Pd/Co = 1.13 (рис. 4, табл. 1). После контакта с воздухом атомное отношение Pd/Co падает до 0.66 за счет образования поверхностного оксида кобальта. Отношения интегральных интенсивностей пиков Pd MNN/Pd3d и Co LMM/Co2p также уменьшаются, что свидетельствует о локализации кобальта в самых верхних слоях биметаллических наночастиц. После контакта с воздухом (при перемещении в микроскоп для исследования методом СТМ) образец помещали обратно в камеру фотоэлектронного спектрометра

и прогревали в условиях сверхвысокого вакуума при 500°C (определенная ранее температура, при которой происходит формирование сплавных Pd–Co-наночастиц). Как и в случае PdCo/ВОПГ-2, атомное отношение Pd/Co после прогрева PdCo/ВОПГ-3 возрастает до 1.62, т.е. становится больше, чем в исходном образце (1.13) на ~43%, что указывает на перераспределение металлов и образование сплава. Кроме того, из рис. 4 видно, что отношения интенсивностей Pd MNN/Pd3d и Co LMM/Co2p увеличиваются

**Рис. 4.** Атомное отношение Pd/Co, а также отношения интенсивностей линий Pd MNN/Pd3d и Co LMM/Co2p, рассчитанные из спектров Pd3d, Co2p, Pd MNN и Co LMM, для образца PdCo/ВОПГ-3 в зависимости от условий проведения эксперимента.

после контакта с воздухом и становятся даже больше, чем в исходном образце. Поскольку эмитированные электроны, соответствующие регионам Pd MNN и Co 2p, обладают меньшей глубиной выхода (более высокой чувствительностью к поверхности), чем в случае Pd 3d и Co LMM, зависимости отношений интенсивностей Pd MNN/Pd 3d и Co LMM/Co 2p свидетельствуют о том, что в результате прогрева образца PdCo/ВОПГ-3 до 500°C действительно происходит перераспределение металлов по глубине частицы: атомы палладия сегрегируют на поверхность, а атомы кобальта с поверхности диффундируют внутрь, в результате чего распределение металлов по глубине становится более равномерным. Полученные данные также подтверждают тот факт, что наблюдаемые изменения в атомном отношении Pd/Co, вызванные прогревом образца при 500°C, обусловлены преимущественно перераспределением металлов по глубине наночастиц с образованием Pd–Co-сплава, а не изменением их морфологии за счет процессов спекания.

*Изучение СО-индуцированной сегрегации
на модельных катализаторах
Pd–Co/ВОПГ методом РФЭС*

Следующая часть работы посвящена исследованию адсорбционно-индуцированной сегрегации

на примере приготовленных модельных биметаллических катализаторов Pd–Co/ВОПГ. Для этого образец PdCo/ВОПГ-1 прогревался при 500°C в вакууме, затем обрабатывался в СО при давлении 120 мбар при температурах 25–250°C в ячейке высокого давления, а затем снова прокаливался в вакууме при 500°C (см. Экспериментальную часть). После проведения серии обработок образец перемещали в туннельный микроскоп для исследования методом СТМ (рис. 5). После прогрева образца PdCo/ВОПГ-1 в сверхвысоком вакууме при 500°C и последующей обработки в СО средний размер биметаллических наночастиц составил 3.9 нм, а плотность их нанесения — $4.11 \times 10^{12} \text{ см}^{-2}$ (рис. 5а). Средний размер и плотность нанесения наночастиц в исходном образце PdCo/ВОПГ-1 (рис. 1б) равнялись 3.5 нм и $4.56 \times 10^{12} \text{ см}^{-2}$ соответственно. Прокалка катализатора PdCo/ВОПГ-1 при температуре 500°C в вакууме и последующая обработка в СО приводят к небольшому увеличению размера и уменьшению плотности нанесения наночастиц по сравнению с исходным образцом (после стадии нанесения второго металла). Вероятно, незначительное укрупнение частиц происходило на этапе формирования Pd–Co-сплава в результате прогрева образца при температуре 500°C в вакууме. Стоит отметить, что размер частиц в образце PdCo/ВОПГ-1

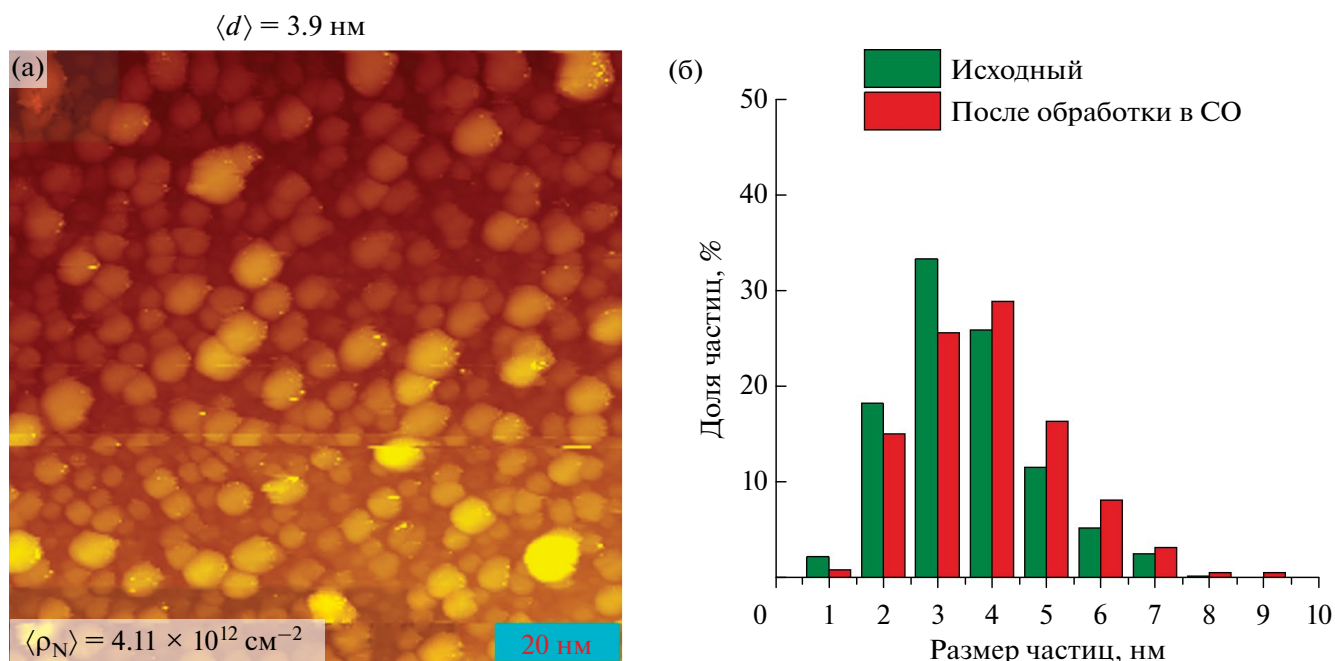


Рис. 5. СТМ-изображение ($100 \times 100 \text{ нм}^2$) и средний размер частиц для биметаллического образца PdCo/ВОПГ-1 после обработки в СО (а), а также гистограммы распределения частиц по размеру для исходного образца PdCo/ВОПГ-1 и после его обработки в СО (б). Параметры сканирования: 0.49 нА, 1.49 В.

после обработки в СО существенно меньше, чем в PdCo/ВОПГ-2, прогревом в вакууме при 620°C (рис. 1в), где процесс спекания наночастиц происходит выраженным образом. Из представленных данных можно заключить, что в модельном образце PdCo/ВОПГ-1 биметаллические Pd–Co-наночастицы устойчивы к спеканию под действием 120 мбар СО при температурах вплоть до 250°C, а изменения, наблюдаемые в РФЭ-спектрах, обусловлены преимущественно перераспределением металлов по глубине наночастиц, а не изменением их морфологии.

Анализ РФЭ-спектров палладия и кобальта (рис. 6а, 6б) показал, что в ходе всего эксперимента в них не наблюдается никаких дополнительных состояний по сравнению с образцом на стадии его приготовления (рис. 2). Можно сделать вывод о том, что в результате обработки PdCo/ВОПГ-1 в СО кобальт и палладий находятся в металлическом состоянии, а формирования новых состояний палладия и/или кобальта не происходит.

Далее было рассчитано атомное отношение Pd/Co в зависимости от условий обработки образца (рис. 6в). Обработка PdCo/ВОПГ-1 в СО в диапазоне температур от 25 до 100°C приводит к незначительному увеличению атомного отношения Pd/Co, которое затем резко растет при повышении температуры обработки от 150 до 200°C, что свидетельствует об адсорбционно-индуцированной сегрегации атомов палладия на поверхность наночастиц под действием СО, максимальная эффективность которой достигается при 200°C. Дальнейшее повышение температуры обработки до 250°C уменьшает атомное отношение Pd/Co, что говорит об обратном перераспределении металлов. Последующий прогрев образца PdCo/ВОПГ-1 в условиях СВВ при температуре 500°C ведет к дальнейшему снижению атомного отношения Pd/Co практически до исходного значения (до обработки в СО), что свидетельствует об обратимости сегрегационных процессов. Таким образом, было показано, что адсорбционно-индуцированная

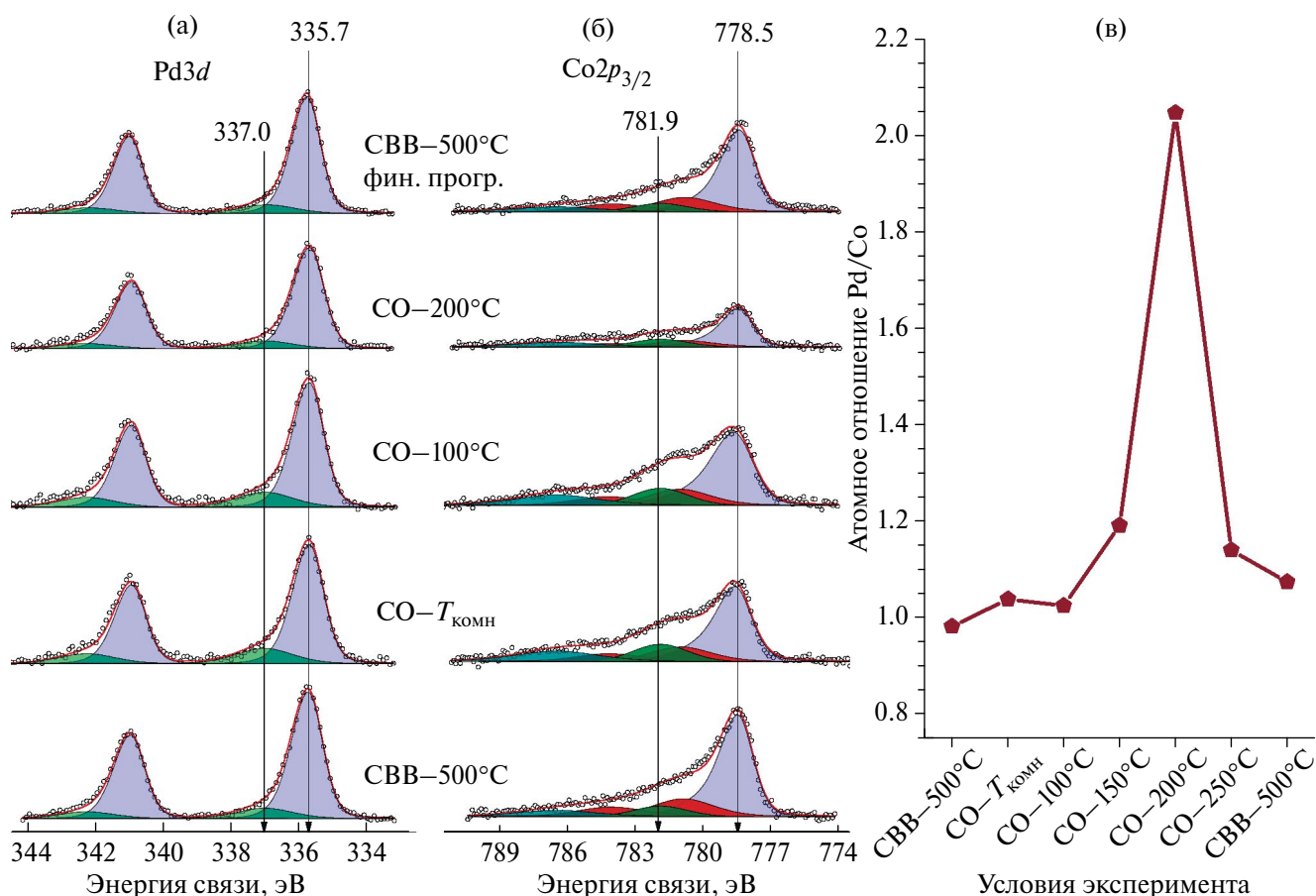


Рис. 6. РФЭ-спектры Pd3d (а) и Co2p_{3/2} (б), а также атомные отношения Pd/Co, рассчитанные из этих спектров (в), для образца PdCo/ВОПГ-1 после прогрева при 500°C в условиях сверхвысокого вакуума, обработки в 120 мбар СО при различных температурах и финального прогрева при 500°C в условиях сверхвысокого вакуума.

сегрегация атомов палладия в биметаллических катализаторах Pd–Co/ВОПГ происходит в результате их обработки в среде СО, зависимость эффективности которой от температуры имеет колоколообразный вид с максимумом при 200°C.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Серия модельных катализаторов Pd–Co/ВОПГ с заданными характеристиками была приготовлена методом последовательного термического вакуумного напыления металлов и охарактеризована комбинацией методов рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии и сканирующей туннельной микроскопии. Показано, что напыление кобальта на монометаллическую матрицу Pd/ВОПГ приводит к формированию наночастиц со структурой Pd_{ядро}–Co_{оболочка}. При последующем прогреве в условиях сверхвысокого вакуума в диапазоне температур 400–500°C происходит образование сплавных Pd–Co-наночастиц с равномерным распределением металлов. Дальнейшее повышение температуры прогрева (>500°C) в вакууме ведет к спеканию Pd–Co-наночастиц. Обработка образца Pd–Co/ВОПГ в СО при температурах от 25 до 250°C приводит к сегрегации атомов палладия на поверхность наночастицы, при этом атомное отношение Pd/Co имеет колоколообразную зависимость от температуры с максимумом при 200°C. Установлено, что приготовленные биметаллические наночастицы Pd–Co проявляют высокую термическую стабильность при обработке в 120 мбар СО вплоть до 250°C.

ФИНАНСИРОВАНИЕ

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования РФ в рамках государственного задания ЦКП “СКИФ” ФГБУН ФИЦ Институт катализа СО РАН (FWUR-2024-0042).

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов, требующего раскрытия в данной статье.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Wang A., Liu X.Y., Mou C.Y., Zhang T. // J. Catal. 2013. V. 308. P. 258.
2. Бухтияров В.И., Слинко М.Г. // Успехи химии. 2001. Т. 70. С. 167.
3. Tao F., Zhang S., Nguyen L., Zhang X. // Chem. Soc. Rev. 2012. V. 41. P. 7980.
4. Tao F., Grass M.E., Zhang Y., Butcher D.R., Renzas J.R., Liu Z., Chung J.Y., Mun B.S., Salmeron M., Somorjai G.A. // Science. 2008. V. 322. P. 932.
5. Элерт О.Г., Цодиков М.В., Николаев С.А., Новоторцев В.М. // Успехи химии. 2014. Т. 83. № 8. С. 718.
6. Gao F., Goodman D.W. // Chem. Soc. Rev. 2012. V. 41. P. 8009.
7. Sheng G., Chen J., Ye H., Hu Z., Fu X.Z., Sun R., Huang W., Wong C.P. // J. Colloid Interf. Sci. 2018. V. 522. P. 264.
8. Zhong M., Li L., Zhao K., He F., Su B., Wang D. // J. Mater. Sci. 2021. V. 56. P. 14222.
9. Kiyani R., Rowshanzamir S., Parnian M.J. // Energy. 2016. V. 113. P. 1162.
10. Li T., Wang R., Yang M., Zhao S., Li Z., Miao J., Gao Z. Da, Gao Y., Song Y.Y. // Sustain. Energy Fuels. 2019. V. 4. P. 380.
11. Wu C.H., Liu C., Su D., Xin H.L., Fang H.T., Eren B., Zhang S., Murray C.B., Salmeron M.B. // Nat. Catal. 2018. V. 2. P. 78.
12. Aragão I.B., Estrada F.R., Barrett D.H., Rodella C.B. // Mol. Catal. 2022. V. 526. P. 112377.
13. Choi S., Oh M. // Angew. Chem. 2019. V. 131. P. 876.
14. Revathy T.A., Sivaranjani T., Boopathi A.A., Sampath S., Narayanan V., Stephen A. // Res. Chem. Intermed. 2019. V. 45. P. 815.
15. Sobhani S., Zarei H., Sansano J.M. // Sci. Rep. 2021. V. 11. P. 17025.
16. Dabiri M., Vajargahy M.P. // Appl. Organomet. Chem. 2017. V. 31.
17. Li X., Zhu X., Ren Z., Si X., Lu R., Lu F. // Chem-NanoMat. 2022. V. 8.
18. L'Argentière P.C., Fígoli N.S. // Ind. Eng. Chem. Res. 1997. V. 36. P. 2543.
19. Yoshii T., Nakatsuka K., Kuwahara Y., Mori K., Hiromi Yamashita H.Y. // RSC Adv. 2017. V. 7. P. 22294.
20. Jain R., Gopinath C.S. // ACS Appl. Mater. Interfaces. 2018. V. 10. P. 41268.
21. Yurpalova D.V., Afonassenko T.N., Prosvirin I.P., Bukhtiyarov A.V., Kovtunova L.M., Vinokurov Z.S., Trenikhin M.V., Gerasimov E.Y., Khramov E.V., Shlyapin D.A. // J. Catal. 2024. V. 432. P. 115417.
22. Yurpalova D.V., Afonassenko T.N., Prosvirin I.P., Bukhtiyarov A.V., Panafidin M.A., Vinokurov Z.S., Trenikhin M.V., Gerasimov E.Y., Gulyaeva T.I., Kovtunova L.M., Shlyapin D.A. // Catalysts. 2023. V. 13. P. 739.
23. Ma R., Yang T., Sun J., He Y., Feng J., Miller J.T., Li D. // Chem. Eng. Sci. 2019. V. 210. P. 115216.

24. *Chen M., Kumar D., Yi C.W., Goodman D.W.* // *Science*. 2005. V. 310. P. 291.
25. *Li Q., Wang Y., Skoptsov G., Hu J.* // *Ind. Eng. Chem. Res.* 2019. V. 58. P. 20620.
26. *McCue A.J., Anderson J.A.* // *Front. Chem. Sci. Eng.* 2015. V. 9. P. 142.
27. *Chen Z.X., Neyman K.M., Rösch N.* // *Surf. Sci.* 2004. V. 548. P. 291.
28. *Løvrik O.M.* // *Surf. Sci.* 2005. V. 583. P. 100.
29. *Christoffersen E., Stoltze P., Nørskov J.K.* // *Surf. Sci.* 2002. V. 505. P. 200.
30. *Zafeiratos S., Piccinin S., Teschner D.* // *Catal. Sci. Technol.* 2012. V. 2. P. 1787.
31. *Rupprechter G.* // *Adv. Catal.* 2007. V. 51. P. 133.
32. *Van Spronsen M.A., Daunmu K., O'Connor C.R., Egle T., Kersell H., Oliver-Meseguer J., Salmeron M.B., Madix R.J., Sautet P., Friend C.M.* // *J. Phys. Chem. C*. 2019. V. 123. P. 8312.
33. *Zemlyanov D., Aszalos-Kiss B., Kleimenov E., Teschner D., Zafeiratos S., Hävecker M., Knop-Gericke A., Schlögl R., Gabasch H., Unterberger W., Hayek K., Klötzer B.* // *Surf. Sci.* 2006. V. 600. P. 983.
34. *Panafidin M.A., Bukhtiyarov A.V., Prosvirin I.P., Zubavichus Y.V., Bukhtiyarov V.I.* // *Surf. Interfaces*. 2023. V. 41. P. 103255.
35. *Bluhm H., Hävecker M., Knop-Gericke A., Kiskinova M., Schlögl R., Salmeron M.* // *MRS Bull.* 2007. V. 32. P. 1022.
36. *Bukhtiyarov A.V., Prosvirin I.P., Saraev A.A., Klyushin A.Y., Knop-Gericke A., Bukhtiyarov V.I.* // *Faraday Discuss.* 2018. V. 208. P. 255.
37. *McCue A.J., Gibson A., Anderson J.A.* // *Chem. Eng. J.* 2016. V. 285. P. 384.
38. *McCue A.J., Anderson J.A.* // *J. Catal.* 2015. V. 329. P. 538.
39. *Mashkovsky I.S., Bukhtiyarov A.V., Markov P.V., Bragina G.O., Baeva G.N., Smirnova N.S., Panafidin M.A., Chetyrin I.A., Gerasimov E.Y., Zubavichus Y.V., Stakheev A.Y.* // *Appl. Surf. Sci.* 2025. V. 681. P. 161516.
40. *Bukhtiyarov A.V., Panafidin M.A., Prosvirin I.P., Mashkovsky I.S., Markov P.V., Rassolov A.V., Smirnova N.S., Baeva G.N., Rameshan C., Rameshan R., Zubavichus Y.V., Bukhtiyarov V.I., Stakheev A.Y.* // *Appl. Surf. Sci.* 2022. V. 604. P. 154497.
41. *Smirnova N.S., Markov P.V., Baeva G.N., Rassolov A.V., Mashkovsky I.S., Bukhtiyarov A.V., Prosvirin I.P., Panafidin M.A., Zubavichus Y.V., Bukhtiyarov V.I., Stakheev A.Y.* // *Mendelev Commun.* 2019. V. 29. P. 547.
42. *Ouyang M., Papanikolaou K.G., Boubnov A., Hoffman A.S., Giannakakis G., Bare S.R., Stamatakis M., Flytzani-Stephanopoulos M., Sykes E.C.H.* // *Nat. Commun.* 2021. V. 12. P. 1549.
43. *Jeffery A.A., Lee S.Y., Min J., Kim Y., Lee S., Lee J.H., Jung N., Yoo S.J.* // *Korean J. Chem. Eng.* 2020. V. 37. P. 1360.
44. *Fedorov A.Y., Bukhtiyarov A.V., Panafidin M.A., Prosvirin I.P., Chetyrin I.A., Smirnova N.S., Markov P.V., Zubavichus Y.V., Stakheev A.Y., Bukhtiyarov V.I.* // *Nano-Structures & Nano-Objects*. 2022. V. 29. P. 100830.
45. *Shetty S., Gayen M., Agarwal S., Chatterjee D., Singh A., Ravishankar N.* // *J. Phys. Chem. Lett.* 2022. V. 13. P. 770.
46. *Марков П.В., Бухтияров А.В., Машковский И.С., Смирнова Н.С., Просвирин И.П., Винокуров З.С., Панафидин М.А., Баева Г.Н., Зубавичус Я.В., Бухтияров В.И., Стахеев А.Ю.* // *Кинетика и катализ*. 2019. Т. 60. № 6. С. 816.
47. *Bukhtiyarov A.V., Panafidin M.A., Prosvirin I.P., Smirnova N.S., Markov P.V., Baeva G.N., Mashkovsky I.S., Bragina G.O., Vinokurov Z.S., Zubavichus Y.V., Bukhtiyarov V.I., Stakheev A.Y.* // *Crystals*. 2023. V. 13. P. 1356.
48. *Bukhtiyarov A.V., Panafidin M.A., Chetyrin I.A., Prosvirin I.P., Mashkovsky I.S., Smirnova N.S., Markov P.V., Zubavichus Y.V., Stakheev A.Y., Bukhtiyarov V.I.* // *Appl. Surf. Sci.* 2020. V. 525. P. 146493.
49. *Panafidin M.A., Bukhtiyarov A.V., Prosvirin I.P., Chetyrin I.A., Klyushin A. Yu., Knop-Gericke A., Smirnova N.S., Markov P.V., Mashkovsky I.S., Zubavichus Y.V., Stakheev A.Y., Bukhtiyarov V.I.* // *Appl. Surf. Sci.* 2022. V. 571. P. 151350.
50. *Bukhtiyarov A.V., Panafidin M.A., Prosvirin I.P., Smirnova N.S., Markov P.V., Baeva G.N., Mashkovsky I.S., Bragina G.O., Rameshan C., Gerasimov E.Y., Zubavichus Y.V., Bukhtiyarov V.I., Stakheev A.Y.* // *Appl. Surf. Sci.* 2023. V. 608. P. 155086.
51. *Бухтияров А.В., Панафидин М.А., Просвирин И.П., Зубавичус Я.В., Стахеев А.Ю., Машковский И.С., Бухтияров В.И.* // *Успехи химии*. 2025. Т. 94. С. RCR5148.
52. *Ishida K., Nishizawa T.* // *J. Phase Equilibria*. 1991. V. 12. P. 83.
53. *Демидов Д.В., Просвирин И.П., Сорокин А.М., Роша Т., Кноп-Герике А., Бухтияров В.И.* // *Кинетика и катализ*. 2011. Т. 52. С. 877.
54. *Bukhtiyarov A.V., Prosvirin I.P., Panafidin M.A., Fedorov A.Y., Klyushin A.Y., Knop-Gericke A., Zubavichus Y.V., Bukhtiyarov V.I.* // *Nanomaterials*. 2021. V. 11. P. 3292.
55. *Hohner C., Kettner M., Stumm C., Schuschke C., Schwarz M., Libuda J.* // *Top. Catal.* 2019. V. 62. P. 849.
56. *Hohner C., Kettner M., Stumm C., Blaumeiser D., Witkamp H., Grabau M., Schwarz M., Schuschke C.,*

- Lykhach Y., Papp C., Steinrück H.P., Libuda J.* // J. Phys. Chem. C. 2020. V. 124. P. 2562.
57. *Favaro M., Rizzi G.A., Nappini S., Magnano E., Bondino F., Agnoli S., Granozzi G.* // Surf. Sci. 2016. V. 646. P. 132.
58. *Ju W., Favaro M., Durante C., Perini L., Agnoli S., Schneider O., Stimming U., Granozzi G.* // Electrochim. Acta. 2014. V. 141. P. 89.
59. *Ju W., Brülle T., Favaro M., Perini L., Durante C., Schneider O., Stimming U.* // ChemElectroChem. 2015. V. 2. P. 547.
60. *Смирнов М.Ю., Калинин А.В., Бухтияров В.И.* // Кинетика и катализ. 2024. Т. 65. № 1. С. 87.
61. *Смирнов М.Ю., Калинин А.В., Сорокин А.М., Саланов А.Н., Бухтияров В.И.* // Кинетика и катализ. 2023. Т. 64. № 1. С. 3.
62. *Панафидин М.А., Бухтияров А.В., Четырин И.А., Просвирин И.П., Бухтияров В.И.* // Кинетика и катализ. 2018. Т. 59. С. 739.
63. *Панафидин М.А., Бухтияров А.В., Ключин А.Ю., Просвирин И.П., Четырин И.А., Бухтияров В.И.* // Кинетика и катализ. 2019. V. 60. P. 806.
64. <http://xpspeak.software.informer.com/4.1/>
65. *Moulder J.F., Stickle W.F., Sobol P.E., Bomben K.D.* // I.I. Standard XPS Spectra of the Elements. In: Chastain J., King R.C. (Eds.), Handbook of X-Ray Photoelectron Spectroscopy, Perkin-Elmer, Eden Prairie, 1992.
66. *Scofield J.H.* // J. Electron Spectros. Relat. Phenomena. 1976. V. 8. P. 129.
67. *Tanuma S., Powell C.J., Penn D.R.* // Surf. Interface Anal. 1994. V. 21. P. 165.
68. *Briggs D., Seah M.P.* // Practical Surface Analysis by Auger and X-Ray Photoelectron Spectroscopy. Eds. Chichester: John Wiley & Sons. Inc., 1983.
69. *Bukhtiyarov A.V., Prosvirin I.P., Bukhtiyarov V.I.* // Appl. Surf. Sci. 2016. V. 367. P. 214.
70. *Büttner M., Oelhafen P.* // Surf. Sci. 2006. V. 600. P. 1170.
71. *Krawczyk M., Sobczak J.W.* // Appl. Surf. Sci. 2004. V. 235. P. 49.
72. *Maheswari S., Karthikeyan S., Murugan P., Sridhar P., Pitchumani S.* // Phys. Chem. Chem. Phys. 2012. V. 14. P. 9683.
73. *Xue H., Tang J., Gong H., Guo H., Fan X., Wang T., He J., Yamauchi Y.* // ACS Appl. Mater. Interfaces. 2016. V. 8. P. 20766.
74. *Carlsson A.F., Naschitzki M., Bäumer M., Freund H.J.* // J. Phys. Chem. B. 2003. V. 107. P. 778.

Model Bimetallic Pd-Co/HOPG Catalysts: Preparation and XPS/STM Study

M. A. Panafidin^{1, *}, A. V. Bukhtiyarov¹, A. O. Martynov¹, A. Yu. Fedorov¹,
I. P. Prosvirin², and V. I. Bukhtiyarov²

¹Synchrotron Radiation Facility SKIF, Boreskov Institute of Catalysis, Nikolsky Prosp., 1, Kol'tsovo, 630559 Russia

²Boreskov Institute of Catalysis, Lavrentiev Ave., 5, Novosibirsk, 630090 Russia

*e-mail: mpanafidin@catalysis.ru

Regularities of formation of bimetallic Pd–Co nanoparticles supported on the highly oriented pyrolytic graphite (HOPG) have been studied by a combination of STM and XPS techniques. Cobalt deposition on monometallic Pd/HOPG sample was determined to lead to formation of the bimetallic Pd_{core}–Co_{shell} nanoparticles which then transformed into alloyed Pd–Co nanoparticles with homogeneous metal distribution resulting from sample heating at 400–500°C in ultrahigh vacuum. Heating of the Pd–Co/HOPG catalysts at temperatures higher than 500°C in ultrahigh vacuum was revealed to result in sintering of the nanoparticles. Under carbon monoxide environment in a range of temperatures 25–250°C, adsorption-induced segregation of palladium atoms on the surface of the bimetallic nanoparticles was shown to take place, with latter having volcano-shape temperature dependence with a maximum at 200°C. It was established that bimetallic Pd–Co nanoparticles in the model catalysts were stable against sintering up to 250°C in CO atmosphere.

Keywords: bimetallic catalysts, HOPG, XPS, adsorption-induced segregation, STM

FUNDING

This work was supported by the Ministry of Science and Higher Education of the Russian Federation within the governmental order for SRF SKIF Boreskov Institute of Catalysis (FWUR-2024-0042).