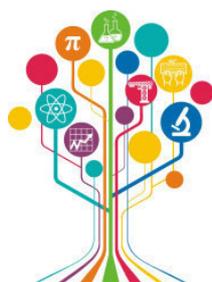


МИНИСТЕРСТВО НАУКИ И ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ



# ПЕРСПЕКТИВЫ РАЗВИТИЯ ФУНДАМЕНТАЛЬНЫХ НАУК

Том 2. Химия

Сборник научных трудов  
XVIII Международной конференции студентов, аспирантов  
и молодых ученых  
27–30 апреля 2021 г.

# PROSPECTS OF FUNDAMENTAL SCIENCES DEVELOPMENT

Volume 2. Chemistry

Abstracts

XVIII International Conference of students, graduate students  
and young scientists  
April 27–30, 2021



Национальный  
исследовательский  
Томский  
государственный  
университет



Томск 2021

УДК 546.98: 546.81: 54-18

**ИССЛЕДОВАНИЕ НАНЕСЕННЫХ БИМЕТАЛЛИЧЕСКИХ Pd-Sn НАНОЧАСТИЦ  
МЕТОДОМ РФЭС**И.С. Бондарчук<sup>1</sup>, И.А. Курзина<sup>1</sup>, F.J. Cadete Santos Aires<sup>2</sup>

Научный руководитель: профессор, д.ф.-м.н. И.А. Курзина

<sup>1</sup>Национальный исследовательский Томский государственный университет,  
Россия, г. Томск, пр. Ленина, 36, 634050,<sup>2</sup>Univ. Lyon, Université Claude Bernard Lyon 1, CNRS - UMR 5256, IRCEL YON,  
France, Villeurbanne, Avenue Albert Einstein, 2, 69626.E-mail: [ivanich\\_91@mail.ru](mailto:ivanich_91@mail.ru)**STUDY OF SUPPORTED BIMETALLIC Pd-Sn NANOPARTICLES BY XPS**I.S. Bondarchuk<sup>1</sup>, I.A. Kurzina<sup>1</sup>, F.J. Cadete Santos Aires<sup>2</sup>

Scientific Supervisor: Prof., Dr. I.A. Kurzina

<sup>1</sup>National Research Tomsk State University, Russia, Tomsk, Lenin Ave., 36, 634050,<sup>2</sup>Univ. Lyon, Université Claude Bernard Lyon 1, CNRS - UMR 5256, IRCEL YON, France, Villeurbanne,  
Avenue Albert Einstein, 2, 69626.E-mail: [ivanich\\_91@mail.ru](mailto:ivanich_91@mail.ru)

**Abstract.** *We present the results of XPS study of the bimetallic Pd-Sn system obtained earlier. The formation of the bimetallic Pd-Sn nanoparticles was observed under the specific preparation procedure. XPS analysis also suggests the possibility of alloy formation with electron transfer occurring from Pd to Sn. XPS analysis of the SiO<sub>2</sub> samples show that the reduction treatment results in the formation of Pd(0) and at a reduction temperature of 200 °C no reduction of the Sn species is observed.*

**Введение.** В настоящее время, системы, состоящие из двух или более металлов, играют очень важную роль в различных химико-технологических приложениях, что приводит к очень интенсивному исследованию биметаллических систем. Физические и химические свойства биметаллических наночастиц определяются свойствами отдельных металлов. Вследствие изменения электронной структуры биметаллическая система может проявлять новые свойства, сильно отличающиеся от свойств отдельных металлов. Многочисленные эффекты, которые относятся к изменению электронной структуры, наблюдаются для биметаллических композиций элементов, образованные металлами с богатым валентными электронами d-подуровнем и металлами с менее ненасыщенными электронами s- и p-подуровнями. В частности, в литературе опубликовано много исследований, посвященных биметаллическим Pd-Sn системам. Биметаллическая система Pd-Sn характеризуется сильным взаимодействием между Pd и Sn за счет гибридизации sp-орбиталей Pd и Sn, что приводит к образованию сплавов Pd-Sn электронной структуры, подобной благородным металлам [1-4]. Как правило используются различные способы получения биметаллических Pd-Sn наночастиц: нанесение обоих металлов на оксидный носитель, таких как оксид алюминия [5] и силикагель [5], а также нанесение палладия на SnO<sub>2</sub> [6]. В обоих случаях связи Pd-Sn устанавливаются сразу благодаря сильному

взаимодействию обоих металлов. Одновременное или последовательное осаждение палладия и олова часто выполняется методами химического осаждения с использованием хлоридов олова и нитрата палладия [7] или более сложных металлоорганических соединений, таких как ацетилацетонаты [8]. В частности, в работе приводится процедура приготовления, которая приводит к успешному получению биметаллических Pd Sn наночастиц. Исследование биметаллических Pd-Sn наночастиц с помощью метода рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС) показывает сильное взаимодействие, приводящее к электронной структуре, подобной благородному металлу. Целью работы является исследование эволюции состояний окисления палладия, олова, после проведения стадий разложения, окисления, восстановления, взаимодействие между этими компонентами с помощью РФЭС.

**Экспериментальная часть.** Процесс получения монометаллических Pd и биметаллических Pd-Sn наночастиц, нанесенных на поверхность  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, был проведен и рассмотрен ранее [9]. Поверхность образцов исследовалась методом РФЭС. Измерения проводились с использованием рентгеновского пучка 100 микрон на приборе PHI 5000 VersaProbe-II (ULVAC-PHI, Япония), оборудованном аргоновой и электронной пушками для нейтрализации заряда, возникающего при анализе непроводящих образцов (метод двухлучевой нейтрализации заряда). В качестве внутреннего стандарта принята линия Al 2p при 73,4 и 74,6 эВ. Точность измерения энергии связи для всех образцов составляла  $\pm 0,1$  эВ. Деконволюция спектров РФЭС проводилась с использованием смешанной функции Гаусса-Лоренца посредством одновременного вычитания фона, вызванного вторичными электронами и фотоэлектронами, теряющими энергию, в соответствии с алгоритмом Ширли. Спектры РФЭС обрабатывали с помощью стандартного программного обеспечения CasaXPS.

**Результаты.** Были получены РФЭС-спектры Pd3d<sub>5/2</sub> для монометаллического Pd и биметаллических Pd-Sn образцов после окисления при 350 °C в течение 2 часов. Образец монометаллического Pd показывает пик, указывающий на присутствие Pd(II). РФЭС-спектры компоненты Pd3d<sub>5/2</sub> биметаллических образцов, содержащие палладий и олово, показывают сдвиг в сторону более высокой энергии связи по сравнению с монометаллическим палладием, что указывает на то, что Pd находится в более окисленном состоянии, что, возможно, указывает на перенос электронов от Pd к Sn. Приведены спектры РФЭС, соответствующие компоненте Sn3d<sub>5/2</sub> в монометаллическом Pd и биметаллических Pd-Sn образцах после окисления при 350 °C в течение 2 часов. Образец монометаллического палладия показывает пик, связанный со степенью окисления Sn(IV). В этом случае также наблюдается сдвиг в положении пиков в биметаллических Pd-Sn образцах, но в этом случае сдвиг наблюдается в сторону более низкой энергии связи, что указывает на присутствие более восстановленных частиц Sn. Приведены РФЭС-спектры компоненты Pd3d<sub>5/2</sub> для смешанных биметаллических Pd-Sn образцов после окисления при 350 °C в течение 2 часов и последующего восстановления при различных температурах в течение 2 часов. можно увидеть явный переход от Pd(II) к Pd(0) после восстановления при 100 °C, который сохраняется при восстановлении до 400 °C. Спектры Sn3d<sub>5/2</sub> не показывают никаких признаков восстановления Sn при восстановлении вплоть до 400 °C. Также приведены спектры компоненты Pd3d<sub>5/2</sub> предварительно восстановленных биметаллических Pd-Sn образцов после последующего окисления при 350 °C в течение различных промежутков времени. Спектры РФЭС показывают, что в ходе окисления при температуре 350 °C в течение различных промежутков времени Pd возвращается в исходное состояние окисления Pd(II). В частности, РФЭС-

компонента, связанная с присутствием Pd(0), постепенно начинают исчезать и через 3 часа преимущественно содержится Pd(II). Какого-либо изменения компоненты Sn3d<sub>5/2</sub>, связанного с присутствием Sn, не было обнаружено в спектрах РФЭС, что означает, что Sn все еще присутствует в состоянии Sn (IV). На основании данных, полученных методом РФЭС, предложен механизм формирования биметаллических Pd-Sn наночастиц в ходе проведения различных стадий окислительно-восстановительной термообработки.

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

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Skala T., Veltruska K., Sedlacek L., Masek K., Matolinova I., Matolin V. Photoelectron-spectroscopic and reactivity investigation of thin Pd–Sn films prepared by magnetron sputtering // *Appl. Surf. Sci.* – 2007. – V. 253. – P. 5400–5403.
2. Nemsak S., Masek K., Matolin V. RHEED and XPS study of Pd–Sn bimetallic system growth // *Surf. Sci.* – 2007. – V. 601. – P. 4475–4478.
3. Masek K., Mixa M., Nemsak S., Matolin V. Study of the growth of supported Pd-Sn bimetallic nanoclusters // *Thin Solid Films.* – 2006. – V. 515. – P. 563–566.
4. Tsud N., Skala T., Sutara F., Veltruska K., Dudr V., Fabik S., Sedlacek L., Chab V., Prince K.C., Matolin V. Electronic properties of Sn/Pd intermetallic compounds on Pd(110) // *Surf. Sci.* – 2005. – V. 595. – P. 138-150.
5. Garron A., Lazar K., Epron F. Effect of the support on tin distribution in Pd–Sn/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and Pd–Sn/SiO<sub>2</sub> catalysts for application in water denitration // *Appl. Catal. B.* – 2005. – V. 59. – P. 57-69.
6. D'Arino M., Pinna F., Strukul G. Nitrate and nitrite hydrogenation with Pd and Pt/SnO<sub>2</sub> catalysts: the effect of the support porosity and the role of carbon dioxide in the control of selectivity // *Appl. Catal. B.* – 2004. – V. 53. – P. 161–168.
7. Verdier S., Didillon B., Morin S., Jumas J.C., Olivier-Fourcade J., Uzio D. Pd–Sn/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts from colloidal oxide synthesis // *J. Catal.* – 2003. – V. 218. – P. 280-287.
8. Lanza R., Bersani M., Conte L., Martucci A., Canu P., Guglielmi M., Mattei G., Bello V., Centazzo M., Rosei R. Effect of Crystalline Phase and Composition on the Catalytic Properties of PdSn Bimetallic Nanoparticles in the PROX Reaction // *J. Phys. Chem. C.* – 2014. – V. 118. – P. 25392–25402.
9. Philippe K., Ehret E., Morfin F., Gélín P., Jugnet Y., Prakash S., Bertolini J.C., Cadete Santos Aires F.J. Selective hydrogenation of 1,3-butadiene over Pd and Pd–Sn catalysts supported on different phases of alumina // *Catal.* – 2011. – V. 164. – P. 28–33.