

Определение атомной структуры биметаллических наночастиц состава Pt-Ag в металлуглеродных катализаторах по данным спектроскопии рентгеновского поглощения

В.В. Прядченко, В.В. Срабионян, А.Д. Галустов, Л.А. Авакян, Е.Б. Михейкина, Я.В. Зубавичус, В.Е. Гутерман, Л.А. Бугаев

Введение

В последние годы неуклонно растет интерес к получению новых композиционных материалов, содержащих наночастицы благородных металлов, изучению их структурных и функциональных характеристик. Материалы на основе наночастиц платины являются весьма эффективными катализаторами в реакциях электровосстановления кислорода, электроокисления водорода и ряда органических соединений [1 - 4]. Основными причинами, затрудняющими коммерческое использование таких материалов, являются относительно высокая стоимость и недостаточная коррозионно-морфологическая стабильность наночастиц платины в процессе работы. Понизить стоимость производимой в топливном элементе электроэнергии можно путем создания катализаторов на основе биметаллических наночастиц со структурой «оболочка (из атомов платины) – ядро (из атомов металла М)» (где М – более дешевый переходной d-металл). Несмотря на достигнутые успехи, методы надежного и технологичного получения материалов, содержащих множество наночастиц с архитектурой «ядро-оболочка» остаются в стадии разработки. При этом очевидно, что разработка методов получения металлуглеродных электрокатализаторов на основе биметаллических наночастиц невозможна без надежной диагностики их структуры на разных уровнях ее организации, включая атомную структуру наночастиц.

Одним из наиболее эффективных подходов к разработке методов диагностики строения биметаллических нанокатализаторов является спектроскопия рентгеновского поглощения в протяженной или EXAFS

области спектров, позволяющая получать информацию о ближнем окружении атома в соединении в отсутствие дальнего порядка и применяемая, в том числе, к изучению наночастиц со структурой «ядро-оболочка» [5]. В настоящее время наиболее разработанной методикой структурного анализа с помощью EXAFS является получение структурной информации путем Фурье-преобразования EXAFS спектра из шкалы волновых чисел (k) возбуждённого электрона в шкалу межатомных расстояний (R), с последующей многопараметрической оптимизацией (фитингом) Фурье-образа $F(R)$. В рамках такого подхода для структурного анализа биметаллических наночастиц приходится использовать достаточно большое число структурных и неструктурных параметров, как правило, сильно коррелирующих друг с другом. Такие корреляции приводят к неустойчивостям результатов фитинга и к неоднозначностям, как в определяемых значениях структурных параметров, так и в предлагаемых на их основе моделях строения наночастиц. В настоящей работе применяется методика анализа EXAFS спектров, не использующая процедуру Фурье-фильтрации и позволяющая уменьшить корреляции между значениями определяемых параметров [6]. С помощью такой методики устанавливается атомная структура биметаллических наночастиц Pt-Ag/C, полученных методами последовательного и совместного осаждения компонентов.

Получение наночастиц Pt-Ag/C и анализ их EXAFS спектров

Методика получения композитов Pt-Ag/C с различным характером распределения металлических компонентов основывалась на химическом восстановлении платины и серебра из водно-этиленгликольных растворов их солей [7]. Получение образца PtAg_sd (sd – от *simultaneous deposition*) заключалось в совместном осаждении платины и серебра на углеродный носитель с предполагаемым формированием наночастиц на основе твердого раствора. Синтез наночастиц PtAg_cd (cd – от *consistent deposition*) с предполагаемой структурой «ядро-оболочка» подразумевает последовательное осаждение металлов из раствора: сперва образуются

«ядра» путем восстановления катионов серебра на носитель, а затем формируется «оболочка» осаждением атомов платины на поверхность наночастиц серебра. Затем часть образцов подвергалась обработке в 1М хлорной кислоте при нагревании до 85-95 °С для удаления с поверхности наночастиц атомов серебра (формирование вторичной структуры «ядро-оболочка») и наночастиц серебра, не покрытых платиновой оболочкой – материалы PtAg_sd-at и PtAg_cd-at (at – от *acid treatment*), соответственно.

Рентгеновские L_3 -спектры поглощения (L_3 -XAS) Pt были получены на станции структурного материаловедения источника синхротронного излучения НИЦ «Курчатовский институт». Измерения L_3 -XAS спектров платины проводились в режиме прохождения рентгеновского пучка с использованием кремниевого монохроматора Si(111). В околопороговой (XANES) области шаг по энергии был задан равным 1.0 эВ, в дальней (EXAFS) области спектра шаг по энергии изменялся так, чтобы обеспечить постоянное значение шага в шкале волновых чисел, равное 0.05 \AA^{-1} . Среднее значение тока накопительного кольца составляло 300 мА.

Определение параметров ближнего окружения атомов платины в изучаемых материалах было выполнено с помощью методики, основанной на решении системы линейных алгебраических уравнений, получаемой из условия минимальности среднеквадратичного отклонения между осциллирующей χ -функцией, выделяемой из экспериментального EXAFS спектра материала, и линейризованным представлением теоретической функции, строящейся в виде разложения по базисному набору функций, каждая из которых соответствует тому или иному, предполагаемому типу локальной структуры в окрестности поглощающего атома [6]. Применение такого подхода позволило преодолеть некоторые трудности структурного анализа, возникающие в рамках применения стандартной процедуры Фурье-анализа EXAFS-спектров.

Теоретические функции, описывающие спектры поглощения платины в каждом из изучаемых материалов, строились в приближении однократного

рассеяния фотоэлектронов [8] с использованием фаз и амплитуд рассеяния, полученных в рамках модели потенциала Хедина-Лундквиста, реализованного в программе Feff8 [9]:

$$\chi(k, N, \sigma^2, R) = S_0^2 N \frac{f(k, \pi)}{kR^2} \sin(2kR + 2\delta_{l=2} + \text{arg}f) e^{-2\sigma^2 k^2} e^{-2\frac{R}{\Lambda(k)}}$$

где N – число атомов в 1-й коорд. сфере, R – радиус 1-й коорд. сферы, S_0^2 – спектроскоп-фактор, $f(k, \pi)$ – амплитуда обратного рассеяния фотоэлектрона атомами 1-й коорд. сферы, $\delta_{l=2}$ – d фаза рассеяния на поглощающем атоме Pt, σ^2 – параметр Дебая-Валлера, $\Lambda(k)$ – средняя длина свободного пробега фотоэлектрона.

Результаты и обсуждение

Для получения структурной информации из L_3 EXAFS спектров платины в биметаллических наночастицах Pt-Ag/C было использовано следующее разложение для осциллирующей части $\chi(k)$ экспериментального спектра, в котором учитывается, что часть ближайших соседей поглощающего атома Pt – это атомы Pt, а другая часть – атомы Ag:

$$\chi(k) = N_{Pt-Pt} \chi_{Pt-Pt}(k, \sigma_{Pt-Pt}^2, R_{Pt-Pt}) + N_{Pt-Ag} \chi_{Pt-Ag}(k, \sigma_{Pt-Ag}^2, R_{Pt-Ag})$$

где χ_{Pt-Pt} – вклад, обусловленный рассеянием фотоэлектрона на атомах платины первой координационной сферы; χ_{Pt-Ag} – вклад, обусловленный рассеянием фотоэлектрона на атомах серебра первой координационной сферы; N_{Pt-Pt} и N_{Pt-Ag} – координационные числа, σ_{Pt-Pt}^2 и σ_{Pt-Ag}^2 – параметры Дебая-Валлера, R_{Pt-Pt} и R_{Pt-Ag} – радиусы первой координационной сферы для вкладов χ_{Pt-Pt} и χ_{Pt-Ag} соответственно. При этом все перечисленные параметры являются определяемыми.

Полученные значения параметров приведены в таблице 1. Для характеристики степени упорядоченности атомов в наночастицах было рассчитано значение параметра ближнего порядка по значениям координационных чисел [10], также приведенное в таблице 1:

$$\eta = 1 - \frac{N_{Pt-Ag}}{C_{Ag} (N_{Pt-Pt} + N_{Pt-Ag})}$$

где C_{Ag} – доля атомов серебра в материале.

Согласно полученному значению параметра ближнего порядка ($\eta = 0.43$) можно заключить, что наночастицы PtAg_sd имеют с большой вероятностью структуру твердого раствора, для которого характерна существенная кластеризация атомов платины [11].

Таблица 1.

Значения структурных параметров, полученных для образцов PtAg_sd, Pt-Ag-at и PtAg_cd-at.

образец	N_{Pt-Pt}	σ_{Pt-Pt}^2 , Å ²	R_{Pt-Pt} , Å	N_{Pt-Ag}	σ_{Pt-Ag}^2 , Å ²	R_{Pt-Ag} , Å	η
PtAg_sd	5.7	0.007	2.73	2.3	0.008	2.80	0.43
PtAg_sd-at	6.9	0.007	2.74	1.8	0.007	2.79	0.59
PtAg_cd-at	7.8	0.006	2.74	0.9	0.006	2.76	0.79

Для наночастиц PtAg_sd-at, полученных в результате кислотной обработки наночастиц PtAg_sd, характерно увеличение доли атомов платины на поверхности за счет вымывания поверхностных атомов серебра, не покрытых атомами платины и, следовательно, не защищенных от коррозии. В ходе такого процесса формируются наночастицы со структурой «ядро-оболочка», в которых ядро представляет собой твердый раствор, аналогичный по структуре PtAg_sd, а оболочка – тонкий слой атомов платины.

По весьма высокому значению параметра ближнего порядка ($\eta = 0.79$) можно заключить, что наночастицы PtAg_cd-at представляют собой наночастицы со структурой «ядро-оболочка» [11]. Наличие же в материале PtAg_cd-at/C разделения фаз платины и серебра, которым могло быть обусловлено столь высокое значение параметра ближнего порядка, крайне маловероятно, поскольку в результате кислотной обработки не имеющие сплошной платиновой оболочки наночастицы серебра неизбежно были бы удалены из материала.

По полученным значениям координационных чисел и параметрам порядка были построены кластерные модели наночастиц, входящих в состав образцов PtAg_sd/C, PtAg_sd-at/C и PtAg_cd-at/C (рис.1).

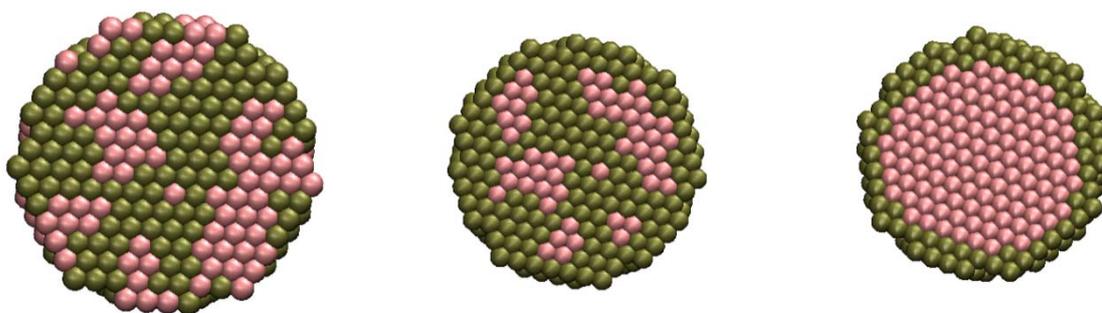


Рис. 1. Кластерные модели наночастиц. Слева направо: для PtAg_sd (твердый раствор), для PtAg_sd-at (твердый раствор после обработки в кислоте), для PtAg_cd-at (наночастицы «ядро-оболочка»).

В результате проведенных исследований установлена зависимость атомного строения биметаллических наночастиц состава Pt-Ag/C от условий их синтеза, построены кластерные модели.

Установлено, что биметаллические наночастицы состава Pt-Ag/C, полученные методом одновременного осаждения атомов Pt и Ag на подложку, имеют структуру твердого раствора с некоторой кластеризацией атомов Pt, и после кислотной обработки приобретают тонкую оболочку из атомов Pt, доля которых составляет $\sim 15 \pm 5 \%$ от их общего числа в наночастице.

Биметаллические наночастицы Pt-Ag/C, полученные методом последовательного осаждения атомов, также имеют оболочку из атомов Pt, однако, доля атомов Pt, входящих в оболочку составляет $\sim 32 \pm 5\%$ от их общего числа в наночастице.

Литература:

1. Zhu J., Wang T., Xu X., Xiao P., Li J. Pt nanoparticles supported on SBA-15: Synthesis, characterization and applications in heterogeneous catalysis // Applied Catalysis B: Environmental. – 2013. – V. 130-131. – pp. 197-217.

2. Leontyev I. N., Belenov S. V., Guterman V. E., Haghi-Ashtiani P., Shaganov A. P., Dkhil B. Catalytic Activity of Carbon-Supported Pt Nanoelectrocatalysts. Why Reducing the Size of Pt Nanoparticles is Not Always Beneficial // The Journal of Physical Chemistry C. – 2011. – V. 115, Issue 13. – pp. 5429-5434.

3. Kon K., Hakim Siddiki S. M. A., Shimizu K.-i. Size- and support-dependent Pt nanocluster catalysis for oxidant-free dehydrogenation of alcohols // Journal of Catalysis. – 2013. – V. 304. – pp. 63-71.

4. Смирнова Н. В., Куриганова А. Б. Электрохимическое разрушение платины – новый путь синтеза наноразмерных Pt/C катализаторов для низкотемпературных топливных элементов [Электронный ресурс] // «Инженерный вестник Дона», 2011. №1. Режим доступа: <http://www.ivdon.ru/magazine/archive/n1y2011/360> (доступ свободный) - Загл. с экрана. – Яз. рус.

5. Ластовина Т. А., Гутерман В. Е., Манохин С. С. Влияние постобработки на состав, микроструктуру и электрохимически активную площадь поверхности $(\text{CuPt}_{0,1})_2@Pt/C$ электрокатализаторов [Текст]// Альтернативная энергетика и экология. – 2011. – Т. 9. – С. 11.

6. Прядченко В. В., Галустов А. Д., Срабионян В. В., Бугаев Л. А. Определение локальной атомной структуры вещества по данным спектроскопии рентгеновского поглощения без Фурье-анализа

экспериментальных спектров [Текст]// Оптика и спектроскопия. – 2014. (принята к печати).

7. Беленов С. В., Гутерман В. Е. Сравнительное исследование каталитической активности Pt/C и Pt_xNi/C материалов в реакции электровосстановления кислорода [Электронный ресурс] // «Инженерный вестник Дона», 2013. №4. Режим доступа: <http://www.ivdon.ru/magazine/archive/n4y2013/2239> (доступ свободный) - Загл. с экрана. – Яз. рус.

8. Koningsberger D. C., Mojet B. L., van Dorssen G. E., Ramaker D. E. XAFS spectroscopy; fundamental principles and data analysis // Topics in Catalysis. – 2000. – V. 10, Issue 3-4. – pp. 143-155.

9. Ankudinov A. L., Ravel B., Rehr J. J., Conradson S. D. Real-space multiple-scattering calculation and interpretation of x-ray-absorption near-edge structure // Physical Review B. – 1998. – V. 58, Issue 12. – pp. 7565-7576.

10. Cowley J. M. Short-Range Order and Long-Range Order Parameters // Physical Review. – 1965. – V. 138, Issue 5A. – pp. A1384-A1389.

11. Hwang B.-J., Sarma L. S., Chen J.-M., Chen C.-H., Shih S.-C., Wang G.-R., Liu D.-G., Lee J.-F., Tang M.-T. Structural Models and Atomic Distribution of Bimetallic Nanoparticles as Investigated by X-ray Absorption Spectroscopy // Journal of the American Chemical Society. – 2005. – V. 127, Issue 31. – pp. 11140-11145.