Письма в ЖЭТФ, том 103, вып. 6, с. 448 – 451 © 2016 г. 25 марта

Влияние времени экспозиции при получении спектров РФЭС на зарядовое состояние и окружение меди в морденитах

Ю. М. Жуков[+1)], *А. Ю. Ефимов*[+], *Е. В. Жижин*[+], *Д. А. Пудиков*[+], *В. П. Петрановский*[*]

[+]*С. Петербургский государственный университет, 199034 С. Петербург, Россия*

[*]*Centro de Nanociencias y Nanotecnologia de la Universidad Nacional Autónoma de México, 22800 Ensenada, México*

Поступила в редакцию 21 декабря 2015 г.
После переработки 8 февраля 2016 г.

Исследовано влияние времени экспозиции при записи рентгеновского фотоэлектронного спектра на валентное состояние и окружение меди в цеолите типа морденит. Установлено, что в условиях эксперимента воздействие рентгеновского излучения приводит к перераспределению ионов меди между имеющимися формами, определяемыми различиями в их координации, но без изменения их валентного состояния.

DOI: 10.7868/S0370274X16060072

Композитные материалы, в которых наночастицы переходных металлов внедряются в каналы и полости кристаллической матрицы цеолита, приобретают все более широкое применение [1–3]. Такие материалы могут рассматриваться как искусственные твердые тела [4]. Методы их синтеза представляют собой отдельную задачу [5]. Эти материалы зачастую имеют уникальные магнитные, оптические и электрические свойства [6]. Процесс синтеза таких материалов состоит из нескольких этапов. В большинстве случаев первым этапом является введение ионов переходных металлов в состав цеолитов путем ионного обмена. Затем ионы подвергаются химическим превращениям, что приводит к образованию металлических или полупроводниковых наночастиц, стабилизированных в цеолитной матрице [7–9]. С этой точки зрения цеолиты, содержащие ионы переходных металлов, могут рассматриваться в качестве исходных материалов для синтеза нанокомпозитов. Кроме того, такие цеолиты сами по себе представляют большой интерес: ионы переходных металлов, в том числе меди, являются в них активными каталитическими центрами [10, 11].

Рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия (РФЭС) позволяет определить состояние меди в приповерхностных слоях твердого образца путем анализа полос Cu $2p$ (энергии связи электронов, полуширины линий, наличия сателлитов). Однако для многих соединений длительное воздействие рентгеновского излучения может привести к изменению валентного состояния ионов переходных металлов, в том числе меди [12–14].

Стоит отметить, что по умолчанию обычно предполагается, что результаты эксперимента сообщают нам достоверную информацию об исходном состоянии системы. Как правило, при измерениях РФЭС условия съемки выбираются исходя из оптимизации соотношения сигнал/шум и далее в ходе эксперимента не изменяются. В случае, если процесс измерения влияет на состояние системы, необходима особая осторожность в интерпретации полученных результатов, для того чтобы учесть причины, вызывающие подобные изменения, и их последствия для свойств изучаемой системы.

С подобными эффектами связаны противоречия в интерпретации экспериментальных РФЭС-результатов на медьсодержащих цеолитах. В некоторых работах постулируется восстановление меди под воздействием рентгеновского излучения [15–17], тогда как в других такого восстановления не наблюдается [18, 19].

Очевидно, что на получаемые результаты влияют условия предподготовки образцов (синтез, отмыв, сушка, кальцинирование) и условия съемки РФЭС. Помимо вакуумирования, важную роль играют время экспозиции, которое определяет суммарную поглощенную образцом дозу облучения, и условия нейтрализации заряда.

Целью данной работы стало исследование влияния времени экспозиции при съемке РФЭС на валентное состояние меди в цеолитах. Исследовались медь-замещенные мордениты, полученные ме-

1)e-mail: y.zhukov@spbu.ru

Таблица 1. Состав образцов по данным ICP AES

Образец	Si, мг/л	Al, мг/л	Cu, мг/л	Na, мг/л	Si/Al	Процент обмена
CuNaMor	345.6(3)	58.2(1)	40.4(1)	32.0(1)	11.4(1)	59
CuHMor	427.6(4)	49.1(1)	21.5(1)	–	16,7(1)	37
$CuNH_4Mor$	411.6(4)	46.2(1)	20.1(1)	–	17.1(1)	37

тодом ионного обмена из коммерческих образцов, поставляемых Zeolist Int.: CBV10 – натриевая форма NaMor, мольное отношение (МО) $SiO_2/Al_2O_3 = 13$; CBV21a – аммониевая форма NH_4Mor, $МО = 20$. Протонированные образцы HMor были получены из аммониевых путем прокаливания в муфельной печи в течение 2 ч при температуре 300 °C.

Ионный обмен осуществлялся путем диспергирования навесок цеолита в 0.05 М растворе $CuSO_4$. Соотношение навески цеолита и объема раствора подбиралось таким образом, чтобы содержание меди в растворе двукратно превышало теоретически максимальное количество обменных катионов в мордените с заданным молярным отношением (ионообменную емкость). Последняя рассчитывалась исходя из предположения о том, что количество ионообменных мест определяется количеством атомов алюминия в элементарной ячейке цеолита, при этом весь алюминий является решеточным, а каждый двухзарядный катион меди замещает два однозарядных катиона. Обмен происходил при комнатной температуре в течение суток. Затем образцы отфильтровывались, дважды промывались дистиллированной водой и просушивались при комнатной температуре в течение ночи.

Состав образцов, в том числе процент обмена на медь, определялся методом атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно связанной плазмой (ICP AES). Соответствующие данные приведены в табл. 1.

Исследования методом дифракции рентгеновских лучей подтвердили сохранение кристаллической структуры морденитов для всей серии образцов. Посторонних примесей, в частности оксидов меди, на рентгенограммах не обнаружено.

Измерения остовных уровней Cu $2p$ проводились методом РФЭС на спектрометре Thermo Fisher Scientific Escalab 250Xi. В качестве источника ионизирующего излучения использовалась рентгеновская трубка с излучением Al$K\alpha$ (1486.6 эВ). Энергетическое разрешение было не хуже чем 0.5 эВ. Все спектры записывались с использованием электронно-ионной системы компенсации заряда поверхности образца. При этом энергия пропускания анализатора составляла 20 эВ для всех спектров. Реперная линия углерода C ls имела энергетическое положение 284.8 эВ.

Для минимизации возможного эффекта фотовосстановления меди под воздействием рентгеновского излучения [20] начальное время экспозиции необходимо было сделать максимально коротким. Однако при малом времени экспозиции спектры характеризуются низким отношением сигнал/шум. В нашем случае оказалось, что при экспозиции в течение 7 мин полученные спектры уже вполне информативны. Затем были проведены съемки при экспозициях 14 и 40 мин.

Рассматривая временную зависимость, следует учесть, что после внесения образца в камеру загрузки РФЭС-спектрометра он находится там около 24 ч до достижения давления $1 \cdot 10^{-8}$ мбар. Далее его перемещают в камеру подготовки, которая откачивается до вакуума не менее $1 \cdot 10^{-9}$ мбар, и только затем образец передается на анализ. После многочасовой подготовки разница во времени измерения (7 или 40 мин) не является существенной с точки зрения нахождения образца в условиях сверхвысокого вакуума.

На рис. 1 приведены спектры уровня Cu $2p_{3/2}$ для образца CuNaMor после 7, 14 и 40 мин облучения. Полоса Cu $2p_{3/2}$ после 7 мин облучения состоит из двух компонент: Cu(a) – 933.4 (20 %) эВ и Cu(b) – 935.6 эВ (80 %). Увеличение времени экспозиции ведет к существенному снижению соотношения между низкоэнергетической и высокоэнергетической компонентами (табл. 2), вплоть до полного исчезновения последней.

Таблица 2. Соотношение компонент меди(II) при воздействии рентгеновского облучения для образца CuNaMor

Время (мин)	7	14	40
Cu(b)/Cu(a)	4.47(5)	1.28(3)	0.38(1)

В силу того что медьсодержащие цеолиты являются промышленно-важными катализаторами, определение и изучение состояния ионообменных катионов меди в них оказывается приоритетной зада-

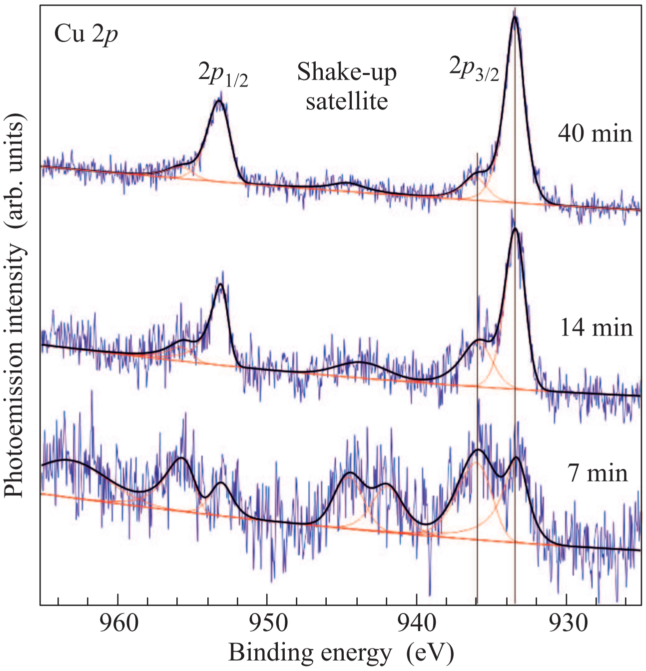

Рис. 1. (Цветной онлайн) РФЭС-спектры образцов после 7, 14 и 40 мин облучения

чей. Анализ всего массива литературных данных [21] показывает, что медь(I) в оксидах характеризуется энергией уровня $2p_{3/2}$ 932.43 эВ при стандартном отклонении ± 0.24 эВ, а по данным исследования [14] эта величина составляет 932.18 ± 0.12 эВ. Для меди(II) эти величины равны 933.57 ± 0.39 эВ (933.76 ± 0.11 эВ [14]) для оксидов и 934.75 ± 0.50 эВ (934.67 ± 0.02 эВ [14]) для гидроксидов соответственно. При этом для двухвалентной меди характерно наличие высокоэнергетических (в шкале энергии связи электронов) сателлитов (“shake-up”) для полос $2p$ уровней. Однако в ряде случаев отсутствие или малая интенсивность этих сателлитов не являются абсолютным критерием появления меди с пониженной валентностью, а обусловлены пониженным координационным числом двухвалентной меди при дегидратации образца [18, 19, 22].

В нашем случае фотовосстановление под воздействием рентгеновского излучения неизбежно привело бы к появлению дополнительной компоненты спектра с более низкой (порядка 932 эВ) энергией связи. Однако, как видно из рис. 1, увеличение времени экспозиции не приводит к появлению новых линий в спектре или сдвигу положений уже существующих линий. Таким образом, можно сделать вывод о том, что восстановление меди(II) и ее переход в валентное состояние меди(I) не наблюдаются.

Для проверки предположения о влиянии процесса дегидратации морденита под воздействием рентгеновского излучения и соответствующего изменения координационного окружения ионов Cu^{2+} на энергии уровней ионов меди были получены спектры РФЭС для глубоко дегидратированных образцов. Время экспозиции было выбрано равным 7 минутам. Образцы прогревались при температуре 250 °C в течение 2 ч в условиях сверхвысокого вакуума (не ниже $1 \cdot 10^{-8}$ мбар). Спектры РФЭС до и после прогрева представлены на рис. 2.

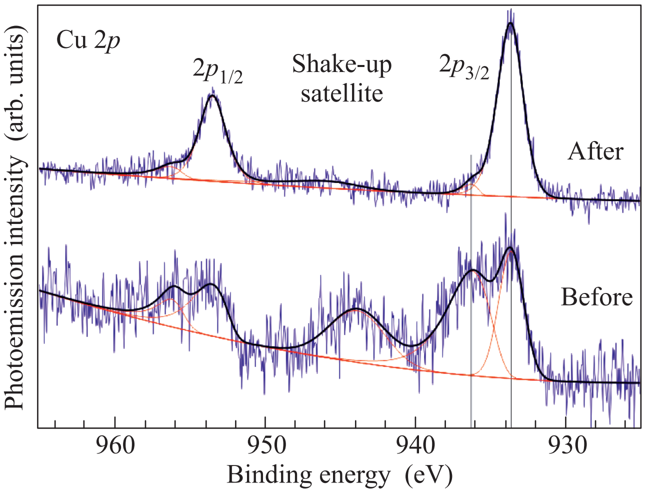

Рис. 2. (Цветной онлайн) РФЭС-спектры образцов до и после дегидратации

Спектр РФЭС Cu $2p_{3/2}$ после дегидратации (сверху) преимущественно состоит из одной компоненты на 933.4 эВ. Как видно из рисунка, при прогреве доля второй компоненты уменьшается вплоть до ее исчезновения. Вместе с ней также исчезает и заметный “shake-up” саттелит. При этом перехода в валентное состояние меди(I) также не наблюдается, а происходит перераспределение между двумя состояниями иона меди Cu^{2+} с различным окружением. Высокоэнергетическая компонента в спектре при дегидратации исчезает, что позволяет отнести ее к разновидностям меди с заведомым присутствием координированных молекул воды.

Таким образом, можно заключить, что в данном случае при воздействии рентгеновского излучения происходит дополнительная дегидратация цеолита (предварительно уже откачанного до вакуума не менее $1 \cdot 10^{-9}$ мбар) с изменением координации ионов Cu^{2+} без изменения их валентности. Компоненте с высокой энергией связи (935.6 эВ) соответствует Cu^{2+} с заведомым наличием молекулы воды, в то время как компоненте с меньшей энергией

(933.4 эВ) соответствует Cu^{2+}, не связанная с водой. Необходимо отметить, что наблюдаемый эффект не связан с наиболее распространенной причиной изменения РФЭС-спектров в процессе их измерения, а именно с изменением валентного состояния ионов меди под действием облучения.

Следует дополнительно подчеркнуть, что практически все промышленные катализаторы, например ионы переходных металлов, нанесенные на цеолиты, на золь-гель носители, на пенокерамику, на мезопористые материалы типа MCM или SBA, являются веществами с высокоразвитой поверхностью и, соответственно, обладают адсорбционными свойствами. Практически в любой из таких систем можно ожидать присутствия молекул абсорбированной воды. Следовательно, при их изучении методом РФЭС вероятны эффекты, связанные с их дополнительной дегидратацией под действием излучения. Эффект, аналогичный наблюдаемому в данной работе на примере системы медь–цеолит, может влиять на результаты РФЭС для любых пористых материалов с нанесенными на них активными компонентами. Эти процессы оказывают существенное влияние на экспериментальные данные и должны учтываться при интерпретации полученных методами РФЭС результатов.

Данная работа выполнена на оборудовании ресурсного центра Научного парка СПбГУ “Физические методы исследования поверхности”.

1. G. D. Stucky and J. E. MacDougall, Science **247**, 669 (1990).
2. P. L. Dubov, D. V. Korol’kov, and V. P. Petranovskii, *Clusters and matrix isolated cluster superstructures*, Ed. House of St. Petersburg State University, St. Petersburg (1995).
3. S. Goel, Z. J. Wu, S. I. Zones, and E. Iglesia, J. Amer. Chem. Soc. **134**, 17688 (2012).
4. T. Hanrath, J. Vac. Sci. Technol. A **30**, 030802 (2012).
5. K. Juárez-Moreno, A. Pestryakov, and V. Petranovskii, Procedia Chem. **10**, 25 (2014).
6. M. Zaarour, B. Dong, I. Naydenova, R. Retoux, and S. Mintova, Micropor. Mesopor. Mat. **189**, 11 (2014).
7. J. F. Román-Zamorano, M. Flores-Acosta, H. Arizpe-Chávez, F. F. Castillón-Barraza, M. H. Farías, and R. Ramírez-Bon, J. Mater. Sci. **44**, 4781 (2009).
8. H. S. Kim and K. B. Yoon, Coordin. Chem. Rev. **263**, 239 (2014).
9. V. Gurin, V. Petranovskii, and N. Bogdanchikova, Mater. Sci. Eng. C **19**, 327 (2002).
10. X. Rozanska and R. A. van Santen, *Reaction mechanisms in zeolite catalysis*, in: *Handbook of Zeolite Science and Technology*, ed. by S. M. Auerbach, K. A. Carrado, and P. K. Dutta, CRC Press, Boca Raton (2003), p. 785.
11. B. Yilmaz and U. Müller, Top. Catal. **52**, 888 (2009).
12. D. C. Frost, A. lshtani, and C. A. McDowell, Mol. Phys. **24**, 861 (1972).
13. W. M. Skinner, C. A. Prestidge, and R. St. C. Smart, Surf. Interface Anal. **24**, 620 (1996).
14. M. C. Biesinger, L. W. M. Lau, A. R. Gerson, and R. St. C. Smart, Appl. Surf. Sci. **257**, 887 (2010).
15. I. Jirka and V. Bosaček, Zeolites **11**, 77 (1991).
16. W. Gruenert, N. W. Hayes, R. W. Joyner, E. S. Shpiro, M. R. H. Siddiqui, and G. N. Baeva, J. Phys. Chem. **98**, 10832 (1994).
17. R. Moreno-Tost, M. L. M. Oliveira, D. Eliche-Quesada, J. Jiménez-Jiménez, A. Jiménez-Lopes, and E. Rodríguez-Castellón, Chemosphere **72**, 608 (2008).
18. S. Contarini and L. Kevan, J. Phys. Chem. **90**, 1630 (1986).
19. M. Narayana, S. Contarini, and L. Kevan, J. Catal. **94**, 370 (1985).
20. R. Moreno-Tost, J. Santamaría-González, P. Maireles-Torres, E. Rodríguez-Castellón, and A. Jiménez-López, Catal. Lett. **82**, 205 (2002).
21. A. V. Naumkin, A. Kraut-Vass, S. W. Gaarenstroom, and C. Powell, *NIST X-ray Photoelectron Spectroscopy Database. NIST Standard Reference Database 20*, Version 4.1 (web version; http://srdata.nist.gov/xps/ (2012).
22. A. Efimov, A. Pestryakov, M. Á. Hernández Espinosa, F. Chávez Rivas, and V. Petranovskii, Adv. Mat. Res. **880**, 151 (2014).