

На правах рукописи



ХРАМОВ ЕВГЕНИЙ ВЛАДИМИРОВИЧ

**ФОРМИРОВАНИЕ КАТАЛИТИЧЕСКИ АКТИВНЫХ
НАНОСПЛАВОВ И ИНТЕРМЕТАЛЛИДОВ ИЗ
ГЕТЕРОМЕТАЛЛИЧЕСКИХ КОМПЛЕКСОВ ПАЛЛАДИЯ**

02.00.04 – физическая химия

Автореферат
диссертации на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Москва – 2018

Работа выполнена в Национальном Исследовательском Центре
«Курчатовский Институт»

Научный руководитель: Доктор физико-математических наук
Зубавичус Ян Витаутасович,
Курчатовский комплекс синхротронно-нейтронных исследований
(ККСНИ) НИЦ «Курчатовский Институт»

Официальные оппоненты:

доктор физико-математических наук
Шмаков Александр Николаевич,
ФГБУН «Институт Катализа им. Г.К.Борескова СО РАН»
(ИК СО РАН, г. Новосибирск)

Доктор химических наук
Джардималиева Гульжиян Искаковна,
ФГБУН Институт проблем химической физики РАН
(ИПХФ РАН, г. Черноголовка)

Ведущая организация:

ФГБОУ ВО «Южный Федеральный Университет» (химический
факультет), г. Ростов-на-Дону

Защита состоится **14 июня 2018 года** в 11:00 часов на заседании
диссертационного совета Д **002.021.02** при ИОНХ РАН по адресу:
119991 г. Москва, ГСП-1, Ленинский пр-т, д. 31.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Института общей и
неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН и на сайте
www.igic.ras.ru

Автореферат разослан «27» апреля 2018 года



Ученый секретарь
диссертационного совета
Д **002.021.02** при ИОНХ РАН

Рюмин Михаил Александрович

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы. В настоящее время большой интерес вызывает разработка методов направленного синтеза гетероядерных металлических нанокластеров. Физические и химические свойства нанодисперсных систем значительно отличаются от макрокристаллических соединений того же состава, что позволяет эффективно использовать функциональные материалы нанокристаллической полиметаллической природы, использующиеся в электронике, энергетике, промышленности, строительстве и т.п.

Синтез полиметаллических наночастиц может происходить как путем единовременной агрегации всех атомов, что приводит к формированию упорядоченной структуры сплава, так и последовательной агрегацией атомов разных типов, приводящей к образованию кластеров со структурой типа «core-shell» (ядро-оболочка). Один из путей обеспечения одновременной агрегации атомов различных металлов – переход от использования нескольких молекулярных предшественников, каждый из которых содержит один тип металлических атомов, к одному предшественнику с более сложной структурой, который содержит бы все необходимые типы атомов одновременно. Такой подход носит название метода одномолекулярных предшественников (англ. single-source precursor, SSP).

Для того чтобы использовать молекулярные предшественники в промышленном синтезе, необходимо решить две задачи. Первая (задача синтеза) – разработать направленный синтез комплексов, содержащих атомы нескольких металлов в требуемой стехиометрии. Вторая (задача диагностики) – выяснить возможности синтезированных комплексов выступать в качестве предшественников для получения гетерометаллических наночастиц, т.е. поиск оптимальных условий разложения исходных комплексов.

На станции «Структурное Материаловедение» Курчатовского источника синхротронного излучения существуют все условия для диагностики процессов разложения потенциальных предшественников металлических наночастиц, в том числе сплавов, благодаря одновременной доступности методов рентгеновской дифракции и XAFS-спектроскопии в режиме *in situ*. Эти методы хорошо дополняют друг друга: дифракция чувствительна к дальнему структурному порядку и позволяет обнаружить и охарактеризовать

все кристаллические фазы, получив из анализа профилей брэгговских пиков средние значения размеров области когерентного рассеяния (ОКР) и микронапряжений, в то время как данные спектроскопии связаны с локальным окружением атомов выбранного элемента, что делает их чувствительными к ближайшему порядку и открывает возможности для характеристики металлосодержащих аморфных фаз, недоступных для дифракции. Указанная комбинация методов всегда позволяет охарактеризовать состояние каждого из металлов в продуктах разложения комплекса. Режим *in situ*, в свою очередь, подразумевает, что образец помещен в камеру с реакционными газами и нагревателем, а измерения происходят непосредственно в процессе обработки. В зависимости от результатов измерений можно влиять на протекающие в образце процессы, изменяя температуру или состав газовой смеси, чтобы, в конце концов, добиться требуемого состояния, когда оба металла восстановились и образуют сплав, твердый раствор или интерметаллид. Таким образом, для молекулярного предшественника любой моно- или биметаллической системы можно осуществить поиск условий восстановления металлов и, в дальнейшем, условий образования наночастиц требуемого в производстве функциональных материалов состава и морфологии.

Цель работы - получение новой информации о механизмах термического и окислительно-восстановительного разложения палладий- и платиносодержащих комплексов, перспективных для получения каталитически активных моно- и биметаллических наночастиц, с использованием методов XAFS-спектроскопии и рентгеновской дифракции на синхротронном излучении в сочетании с режимом *in situ*.

Для достижения поставленной выше цели решались следующие **задачи**:

1. Изучить возможности и условия получения палладийсодержащих гетерометаллических наночастиц исходя из моно- и биметаллических ацетатных комплексов палладия и платины путем термических и редокс-превращений в инертной и восстановительной средах.
2. Изучить способы управления морфологией металлических частиц путем изменения условий обработки при их формировании.

3. Определить для всех исследованных систем стадийную последовательность структурных превращений металлосодержащих комплексов и наночастиц.

Объекты исследований. Сформулированная в работе методика совместных измерений XAFS+XRD в режиме *in situ* на синхротронном излучении была применена для исследования процессов разложения ряда систем, которые можно условно разбить на две категории:

1. **Биметаллические комплексы** – перспективные прекурсоры для получения катализаторов. Pd-Zn, Pd-Eu, Pd-Yb, Pd-Ag, Pd-Pt.

Биметаллические ацетатные комплексы были синтезированы в лаборатории металлокомплексного катализа ИОНХ РАН, их разложение было впервые исследовано в режиме *in situ* в настоящей работе.

2. **Реперные системы** на основе монометаллических ацетатных комплексов для сопоставления с биметаллическими комплексами: Pd(OAc)₂, Zn(OAc)₂ и механическая смесь Pd(OAc)₂ с Zn(OAc)₂.

В результате для каждой из систем установлена последовательность химических превращений, происходящих с металлосодержащей фазой.

Научная новизна.

1. Впервые исследованы процессы разложения ряда биметаллических ацетатных комплексов (Pd-Zn, Pd-Eu) в режиме *in situ*. Для каждого из комплексов установлена последовательность структурных превращений металлосодержащих продуктов разложения.
2. Показана возможность получения биметаллических наночастиц из ацетатных комплексов Pd-Zn, Pd-Pt и Pd-Ag.
3. Обнаружена в результате исследования процесса разложения двойного ацетата палладия-европия неизвестная ранее фаза предполагаемого состава Eu(OAc)₂, изоструктурная безводному ацетату стронция.

Положения, выносимые на защиту: Стадийные последовательности структурных превращений при нагревании в восстановительной среде в температурном диапазоне 20 - 500°C, для:

1. биметаллического комплекса **Pd-Zn** и реперных систем – монометаллических ацетатов Pd, Zn и их механической смеси.

2. биметаллического комплекса **Pd-Eu**.
3. биметаллического комплекса **Pd-Ag**.
4. биметаллического комплекса **Pd-Yb**,
а также для биметаллического комплекса **Pd-Pt** в инертной среде.

Личный вклад автора. Автор непосредственно принимал участие во всех измерениях с использованием СИ, планировании экспериментов и приготовлении образцов, обсуждении, интерпретации полученных данных и написании статей. Компьютерная обработка данных, включающая моделирование Фурье-трансформант EXAFS и полнопрофильный анализ дифрактограмм, выполнена автором в полном объеме.

Практическая значимость.

4. Оптимизированная для исследования процессов разложения металлосодержащих комплексов методика совместного применения методов EXAFS и XRD в режиме *in situ* может быть применена к другим аналогичным системам
5. Установленные оптимальные условия разложения комплекса Pd-Zn могут быть использованы в производстве катализаторов на основе наночастиц интерметаллида PdZn, применяемых в нефтехимии.

Апробация работы. Основные результаты работы были представлены на II Конференции-школе для молодых ученых «Дифракционные методы исследования вещества: от молекул к кристаллам и наноматериалам» (Черноголовка, 28 июня - 2 июля, 2010): , XVIII Международной конференции по использованию синхротронного излучения СИ-2010 (Новосибирск, 19 – 22 июля, 2010), VIII Курчатовской молодежной научной школе (Москва, 22-25 ноября, 2010), VIII Национальной конференции «Рентгеновское, синхротронное излучения, нейтроны и электроны для исследования наносистем и материалов. Нано-Био-Инфо-Когнитивные технологии» (Москва, 14-18 ноября, 2011), Международном Симпозиуме «Modern trends in organometallic chemistry and catalysis» (Москва, 3 – 7 июня, 2013) и Международной Объединенной Школе «Smart Nanomaterials and X-ray Optics 2013-2014. Modeling, Synthesis and Diagnostics» (Калининград. 2013, 2014).

Публикации. По теме диссертации опубликовано 5 статей и 6 тезисов конференционных докладов.

Структура и объем работы. Диссертационная работа состоит из введения, обзора литературы, экспериментальной части, обсуждения результатов, выводов и списка литературы. Содержание работы оформлено на 128 страницах с 46 рисунками, 3 схемами и 17 таблицами. Список литературы содержит 131 наименование.

СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во **Введении** приводится обоснование темы диссертационной работы, выдвигаются цели и задачи работы, показывается научная новизна и практическая значимость выполненных исследований.

Глава I – обзор литературы, посвящена анализу публикаций по теме диссертационной работы и состоит из трех разделов. В первом разделе описан подход к синтезу гетерометаллических карбоксилатных комплексов палладия(II) из ацетата палладия $Pd_3(\mu-OOCMe)_6$, взаимодействующего с карбоксилатами других металлов. Обозреваются опубликованные данные по биметаллическим соединениям, полученным с применением данного подхода, приводятся условия синтеза этих соединений и их структурные формулы. Во втором разделе описан метод одномолекулярных предшественников - подход к получению гетерометаллических наноразмерных частиц, при котором формирование частиц происходит в результате разложения в мягких условиях соединения-предшественника, уже содержащего в своем составе все необходимые элементы. Приводятся литературные данные по термолизу палладийсодержащих биметаллических карбоксилатных комплексов в различных средах и на различных носителях, в частности, условия восстановления металлов и образования биметаллических фаз. В третьем разделе приводится обзор опубликованных данных по каталитическим свойствам палладийсодержащих биметаллических частиц. Описаны важнейшие случаи применения биметаллических палладийсодержащих катализаторов, их преимущества по сравнению с монометаллическими аналогами (повышенная селективность, возможность осуществления многостадийных реакций с использованием одного катализатора) и, в ряде случаев, преимущества катализаторов, синтезированных из биметаллических комплексов, по сравнению с аналогами, полученными отдельным нанесением предшественников. Приводятся основные сведения о методе спектроскопии XAFS и методические замечания о совместных измерениях XAFS и XRD в режиме *in situ*.

Глава II – экспериментальная часть, содержит подробное описание экспериментальной станции «Структурное Материаловедение» (СТМ) Курчатовского источника синхротронного излучения, где были выполнены измерения и сведения о процедурах обработки данных.

Глава III – основные результаты и их обсуждение

1. Система Pd-Zn

По результатам предварительного исследования в режиме *ex situ* [1], восстановлене металлов из комплекса Pd-Zn происходит одновременно: при температуре 150°C Pd восстанавливается полностью, в то время, как Zn лишь частично, и образует с Pd твердый раствор. Частицы Pd, таким образом, служат матрицей для формирования биметаллических частиц по мере дальнейшего восстановления цинка. При температуре обработки 250°C твердый раствор перекристаллизуется в интерметаллид. Таким образом, стадийная последовательность превращений продуктов разложения комплекса Pd-Zn уже известна, и основная задача эксперимента *in situ* – мониторинг формирования биметаллических частиц и наблюдение за их ростом при повышении температуры.

Неодновременное восстановление металлов делает вероятной их фазовую сегрегацию, которая сведет на нет различия процессов формирования биметаллических частиц из Pd-Zn комплекса и раздельно нанесенных монометаллических аналогов. Поэтому в данной работе произведено сравнение с более простой системой, где атомы металлов не связаны в одной молекуле, но находятся в состоянии, близком к их состоянию в биметаллическом комплексе, а именно со смесью ацетатов палладия и цинка в молярном соотношении 1:1. Также рассмотрено поведение каждого из монометаллических ацетатов в отдельности. Все 4 системы были помещены в сходные условия (He+5%Н₂) и исследованы в режиме *in situ* методами рентгеновской дифракции и EXAFS.

Разложение двуводного ацетата цинка по данным рентгеновской дифракции начинается при 50°C с потери кристаллизационной воды. Дальнейшее нагревание приводит к формированию гексагональной модификации ZnO при температурах свыше 200°C., которая и является конечным продуктом разложения в исследуемом диапазоне температур.

Восстановление ацетата палладия до Pd в токе He+5%Н₂ происходит уже при комнатной температуре. Полное разложение занимает 20 мин. Pd поглощает водород и переходит в гидрид PdH_{0.7}, который превращается обратно в металл после прекращения подачи водорода или повышения температуры до 70°C. Дальнейшее нагревание образца приводит к агрегации металлических частиц.

В образце смеси ацетатов все процессы протекают сходно с монометаллическими образцами до температуры 150°C, когда Pd начинает катализировать восстановление цинка до Zn⁰, и на дифрактограмме возникают слабые пики интерметаллидной фазы PdZn. Дальнейшее нагревание ведет к росту и сужению этих пиков, что говорит об увеличении размера частиц, однако даже при 500°C пики чистого Pd с ГЦК-структурой не исчезают полностью, т.е. взаимное растворение Pd и Zn протекает со значительными диффузионными барьерами.

В отличие от чистого ацетата палладия, биметаллический комплекс не разлагается при напуске водорода в *in situ* ячейку и сохраняет свою структуру при нагревании. Плавно изменяя температуру, удалось установить, что разрушение исходного комплекса начинается при 65±5°C, когда, по данным XAFS на К-крае Pd, восстанавливается палладий (см. Рис.1). Данные дифракции (Рис.2, а) также подтверждают разложение исходного комплекса: при 75°C серия дифракционных пиков, относимых к исходному комплексу, исчезает. Вместо нее появляется широкий пик ($2\theta \approx 40^\circ$), по своему положению соответствующий Pd (111). Отсутствие на дифрактограмме пика Pd (200) и максимумов от дальних координационных сфер в Фурье-трансформанте EXAFS на К-крае Pd говорит о крайней разупорядоченности кристаллической решетки образующихся металлических частиц (размер ОКР 3.2 нм).

Изменения XAFS на К-крае Zn менее значительны: спектр XANES сходен со спектром Zn(OAc)₂, а форма Фурье-трансформанты EXAFS с пиком при R~1.5 Å свидетельствует о сохранении кислородного окружения Zn. Тем не менее, в XANES-спектре присутствует предпик, характерный для Zn⁰. Аппроксимация спектра XANES линейной комбинацией спектров безводного ацетата цинка и цинкового стандарта позволяет оценить долю Zn⁰ как 29±1%. Поскольку на дифрактограмме не выражены пики цинксодержащих фаз, можно предположить, что восстановившийся при разрушении

исходного комплекса Zn образует с Pd твердый раствор. Такое предположение, однако, не подтверждается моделированием EXAFS. Восстановившийся цинк, по-видимому, существует в виде очень мелких рентгеноаморфных монометаллических частиц, находящихся в составе нанокompозита с частицами Pd.

Дальнейшее нагревание в диапазоне температур до 175°C к качественным изменениям дифракционной картины не ведет. Пик Pd (111) уширяется, что формально соответствует уменьшению ОКР. Это уширение, по всей видимости, связано с тем, что в процессе нагрева цинк постепенно избавляется от кислородного окружения и внедряется в кристаллическую решетку Pd, образуя твердый раствор замещения. Процесс сплавообразования идет в разных точках образца неодинаково,

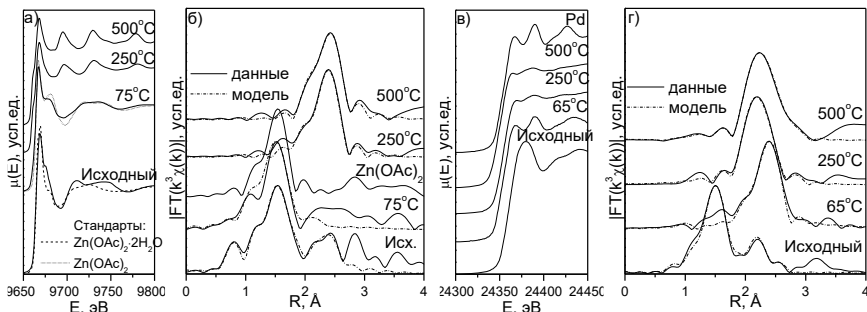


Рис.1. Спектры XANES (а, в) и данные EXAFS (б, г,) для образца биметаллического комплекса, снятые на К-краях Zn(а, б) и Pd (в, г).

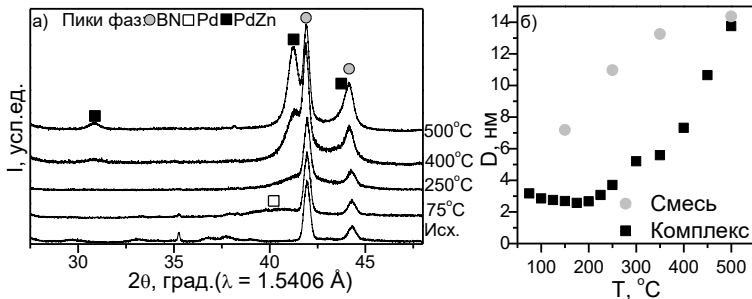


Рис.2. а) данные дифракции для образца биметаллического комплекса, полученные в процессе восстановления и отжига; б) температурные зависимости размеров частиц PdZn, полученных из комплекса и смеси ацетатов палладия и цинка.

что приводит к неэквивалентным смещениям дифракционного пика и эффективному уширению. При температурах выше 175°C уширение прекращается и сменяется относительно быстрым сужением. Это означает, что восстановление цинка до Zn(0) завершено и структура наночастиц постепенно упорядочивается. По данным EXAFS, после обработки при 250°C наблюдается полное восстановление Zn и значительное уменьшение радиуса первой координационной сферы Pd, что соответствует перестройке локальной структуры окружения обоих металлов из разупорядоченного твердого раствора в интерметаллид. Размер ОКР частиц металла составляет при этом 5 нм.

Отжиг в He позволяет контролируемо укрупнять полученные биметаллические частицы (см. Рис.2, б) и завершить перекристаллизацию в интерметаллид, об окончании которой можно говорить при 350°C, когда в дифракционной картине появляется дополнительный сверхструктурный пик PdZn (110) ($2\theta \approx 31.0$) (рис 2, а). Размер ОКР частиц при отжиге увеличивается и по достижении температуры 500°C достигает 15 нм.

2. Система Pd-Ag

Pd ($Z=46$) и Ag ($Z=47$) обладают сходными химическими свойствами и способны неограниченно растворяться друг в друге. Поэтому в отличие от системы Pd-Zn, для которой характерно образование интерметаллидов, в случае комплекса Pd-Ag следует ожидать образования твердого раствора с ГЦК-структурой. Другое отличие от системы Pd-Zn состоит в том, что восстановление серебра из ацетата возможно в значительно более мягких условиях, чем восстановление цинка: на воздухе ацетат разлагается с образованием Ag⁰ уже при 170-250°C. Поэтому разумно предположить, что восстановление обоих металлов из биметаллического комплекса Pd-Ag произойдет в еще более мягких условиях, чем в случае комплекса Pd-Zn.

По данным EXAFS *in situ* (Рис.3, а) подача водорода при комнатной температуре приводит к восстановлению обоих металлов. Данные дифракции (Рис.4) подтверждают разложение ацетата, но вместо образования твердого раствора металлы сегрегируют в виде отдельных кристаллических фаз – Ag и PdH_x (в присутствии водорода Pd подвержен гидрированию), размер ОКР которых сравнительно велик – 36 нм для Ag и 21 нм для PdH_x. Отношение массовых долей Pd и Ag (36.1:63.9) близко к стехиометрии исходного комплекса Pd:Ag =

1:2. Перекрывающиеся пики Pd и Ag могут скрывать широкие пики твердого раствора, но такое предположение опровергается моделированием данных EXAFS, снятых при 6К (показаны на Рис.3, б, для КТ).

Для того чтобы исследовать взаимодействие двух металлов, полученных из комплекса Pd-Ag, при дальнейшем нагревании, два образца комплекса были обработаны в режиме термоудара – выдержаны в He+5%N₂ в течение 60 мин при 100 и при 500°C. Дифрактограммы образцов, обработанных при КТ и 100°C, на Рис.4 отнормированы так, чтобы интенсивности пиков Ag (111) совпадали, для наглядности относительного изменения интенсивностей пиков обеих фаз. Видно, что интенсивность пиков Pd увеличилась относительно Ag при повышении температуры обработки. При этом относительные интенсивности и ширины пиков Ag не изменились. По-видимому, происходит внедрение Ag в частицы Pd и формирование твердого раствора на их основе, сопровождаемое разрушением частиц Ag. По результатам моделирования дифрактограмм, увеличение интенсивности пиков твердого раствора по сравнению с исходным Pd происходит за счет увеличения массовой доли данной фазы. Рост пиков сопровождается их сужением, которое не связано с увеличением размеров частиц и вызвано меньшей величиной микронапряжений по сравнению с частицами Pd, которые формируются при комнатной температуре.

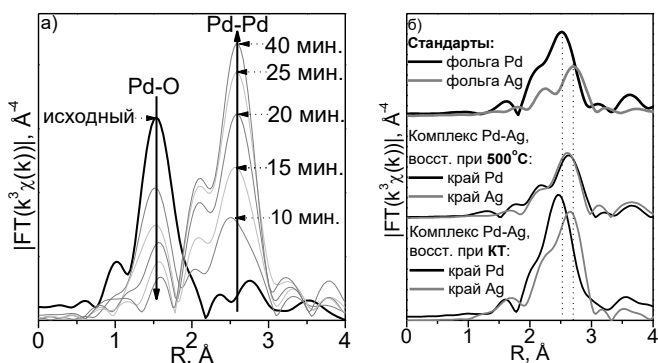


Рис.3. Данные EXAFS для образца биметаллического комплекса Pd-Ag, снятые: а – на К-крае Pd в ходе восстановления в He+5%N₂ при комнатной температуре (режим *in situ*), б – после обработки в He+5%N₂ при различных температурах.

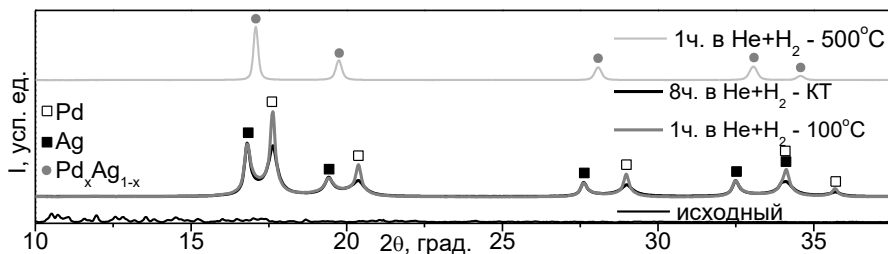


Рис.4. Данные дифракции для образца биметаллического комплекса Pd-Ag- исходного и после обработки в He+5%Н₂ при различных температурах.

Одновременное восстановление обоих металлов из одномолекулярного предшественника приводит к формированию композита из сильно деформированных крупных наночастиц двух фаз, Pd и Ag, при этом в частицах Pd микронапряжения особенно сильные. Повышение температуры обработки приводит к релаксации микронапряжений за счет замещения атомов Pd атомами Ag, которое сопровождается разрушением некоторой доли частиц Ag.

Дальнейшее увеличение температуры приводит к полному переходу Ag в состав твердого раствора, что подтверждается данными дифракции и EXAFS для образца комплекса, нагретого в токе He+5%Н₂ до 500°C и выдержанного в течение часа при данной температуре. Пики твердого раствора на дифрактограмме занимают промежуточное положение между пиками Ag и Pd, т.к. сплав должен подчиняться закону Vegарда. Аналогично, расстояние «металл-металл» по данным EXAFS на обоих краях одинаково и занимает промежуточное положение между расстояниями Ag-Ag и Pd-Pd для стандартов. По результатам моделирования EXAFS твердый раствор Pd-Ag не разупорядочен и имеет структуру, близкую к слоистой: атомы каждого из металлов предпочитают в качестве соседей атомы другого металла. Такая структура может оказывать влияние на каталитические свойства частиц. Некоторое занижение суммарного координационного числа для края Ag по сравнению с объемным означает, что атомы Ag преобладают на поверхности частиц.

По данным дифракции, параметр решетки твердого раствора согласуется с законом Vegарда для стехиометрии Pd:Ag = 1:2 (см.Таблица 1). Ширина пиков биметаллической фазы значительно больше аппаратной, однако, по данным метода Ле Бейля, это

уширение связано не с малыми размерами частиц, а с сильными микронапряжениями, что согласуется с предположением о необычной структуре частиц.

Таблица 1. Параметры решетки (a, Å) твердого раствора и стандартов. Для сравнения приводятся значения из базы данных и оценки по Вегарду

Образец	По базе данных	XRD	EXAFS
Pd	3.8903		
Ag	4.0860	3.8855	3.893
PdAg ₂	- -	4.0842	4.072
Оценка по закону Вегарда	4.0208	4.0142	3.979

3. Система Pd-Pt

Разложение комплекса Pd₂Pt(μ-ООСМе)₆×2С₆Н₆ при нагревании в Ag до 400°С было исследовано методом ТГА-ДСК, продукты разложения – охарактеризованы методами рентгеновской дифракции и EXAFS. По данным ТГА-ДСК, разложение протекает в две стадии: при 50-90°С происходит потеря координационного бензола, затем, при 190-220°С, отщепление ацетатных групп, в дальнейшем потерь веса не наблюдается. Продукты разложения после нагревания до 400°С, по данным РФА (Рис.5), содержат две кристаллические фазы – твердый раствор Pt_xPd_{1-x} с ГЦК-структурой и примесь PdO, точная оценка количества которой из полнопрофильного анализа затруднена, поскольку отчетливо виден лишь пик (101). Размер ОКР частиц PdO составляет 6 нм. Для Pt_xPd_{1-x} результаты профильного анализа приводятся в таблице 2. Для чистых Pd и Pt параметры решетки составляют, соответственно, 3.8907 Å и 3.9242 Å. Тогда по закону Вегарда мольная доля Pd в объеме твердого раствора составляет 0.373. При полном восстановлении металлов в виде разупорядоченного твердого раствора, исходя из стехиометрии комплекса, достигается значение 0.333.

Таблица 2. Структурные параметры твердого раствора Pt_xPd_{1-x}, полученные из анализа дифрактограммы методом Ле Бейля.

Фаза	a, Å	Ds, нм	ε, %
Pd _x Pt _{1-x}	3.9032	28.1	1.1

Доля Pd, не вошедшего в объем твердого раствора, исходя из величины параметра решетки, составляет 16%, что существенно больше оценки доли окисленного Pd по линейной аппроксимации

спектра XANES, составляющей 7.1%. Аномальное значение параметра решетки может объясняться тем, что распределение металлов в частицах неоднородно по объему. Для того чтобы охарактеризовать распределение металлов по объему частиц, было произведено одновременное моделирование EXAFS на краях Pd и Pt (см. Таблица 3).

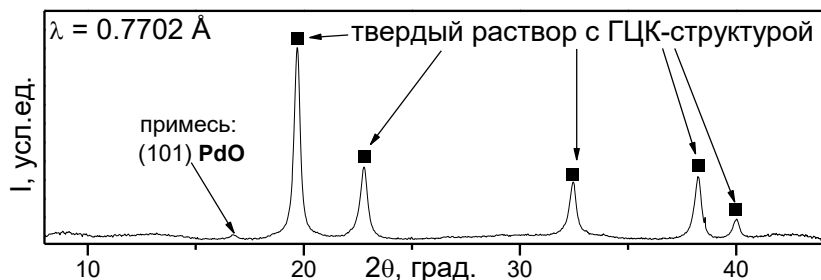


Рис.5. Данные рентгеновской дифракции для продуктов разложения комплекса $Pd_2Pt(\mu-OOCMe)_6 \times 2C_6H_6$ в токе Ar до $400^\circ C$, скорость нагрева $10^\circ C/мин$.

Таблица 3. Структурные параметры твердого раствора Pt_xPd_{1-x} , полученные из анализа данных EXAFS. Также приводятся данные для стандартов Pt и Pd.

Образец	Край поглощения	Путь рассеяния	N	R, Å	$\sigma^2, \text{Å}^2$	$R_f, \%$
Pt-Pd	Pt L ₃	Pt-Pt	5.6	2.71	0.0072	0.5
		Pt-Pd	6.4	2.74	0.0051	
	Pd K	Pd-Pd	7.8	2.74	0.0049	0.6
		Pd-Pt	1.5	2.74	0.0012	
		Pd-O	0.7	2.00	0.0080	
Pd	Pd K	Pd-Pd	12	2.74	0.0047	1.0
Pt	Pt L ₃	Pt-Pt	12	2.77	0.0048	0.1

Параметры, характеризующие расстояние Pd-Pt (для края Pd) и Pt-Pd (для края Pt) были приравнены. Также сумма КЧ Pt-Pd и Pt-Pt (для края Pt) была приравнена к объемному значению 12, поскольку по данным предварительного моделирования без привязки к краю Pd суммарное КЧ для первой координационной сферы систематически завышалось, что может указывать на нахождение Pt в объеме кристаллитов. Сегрегационные параметры [2] для Pt и Pd составляют, соответственно, $J_{Pt} = 82\%$ и $J_{Pd} = 46\%$, что означает структуру частиц

«ядро-оболочка»: ядро представляет собой разупорядоченный твердый раствор, богатый Pt, но содержащий и значительное количество Pd, в то время, как оболочка состоит практически полностью из Pd (см. Рис.6).

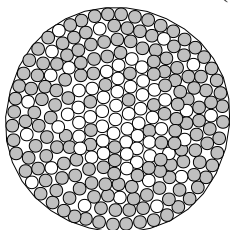


Рис.6. Схематическое изображение частицы твердого раствора Pt-Pd со структурой «ядро-оболочка». Закрашенные круги – атомы Pd, незакрашенные – Pt.

Таким образом:

- Разложение металлоостова комплекса Pt-Pd в инертной среде происходит при температурах 190-220°C с одновременным освобождением обоих металлов от ацетатных групп
- Продукты разложения представляют собой крупные (ОКР~30 нм) частицы твердого раствора и примесь мелких (ОКР~5 нм) частиц PdO: порядка 7% палладия окислено, что приводит к стехиометрии твердого раствора $Pt_{0,35}Pd_{0,65}$.
- Биметаллические частицы имеют неоднородный по объему состав – ядро представляет собой твердый раствор, богатый Pt, оболочка же состоит почти исключительно из Pd.
- Из-за объемной неоднородности состава усредненный параметр решетки, определенный по данным дифракции, составляет 3.9032 Å, что ближе к значению для чистого Pd, чем можно было бы ожидать исходя из закона Vegарда.
- Межатомные расстояния Pd-Pt и Pd-Pd по данным EXAFS совпадают с межатомным расстоянием Pd-Pd в чистом Pd. Расстояние Pt-Pt существенно занижено по сравнению не только с чистой Pt, но и с чистым Pd. Фактор Дебая, соответствующий пути рассеяния фотоэлектронов Pt-Pt в модели EXAFS, существенно выше, чем для остальных путей рассеяния «металл-металл», что указывает на значительный структурный беспорядок и микронапряжения в богатом Pt ядре частиц. По-видимому, формирование частиц твердого раствора происходит на основе структуры Pd, с замещением Pd на Pt.

4. Система Pd-Eu

Изменения спектров XANES на L_3 -крае Eu при обработке комплекса Pd-Eu в $\text{He}+5\% \text{H}_2$ носят неожиданный характер (Рис. 7, а).

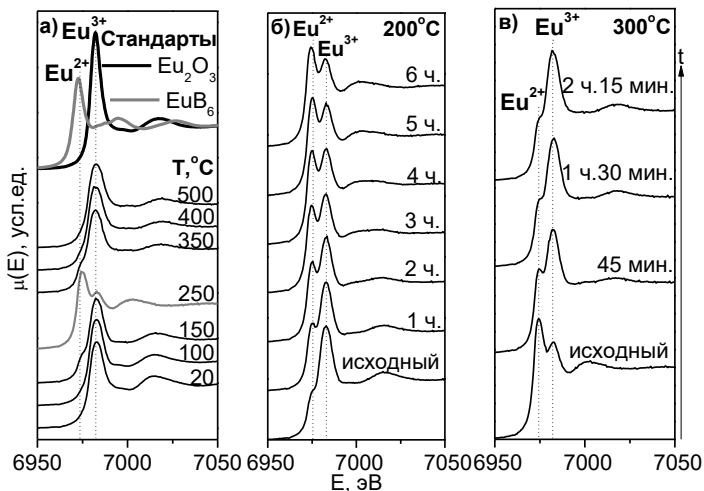


Рис.7. Данные XANES для L_3 -края Eu, измеренные в режиме *in situ*: в процессе нагревания комплекса Pd-Eu (а) и при постоянных температурах: 200 °C (б) и 300 °C (в).

Исходный образец содержит Eu^{3+} , и имеет спектр поглощения, сходный со спектром стандарта Eu_2O_3 . В то время как нагревание в $\text{He}+5\% \text{H}_2$ до 500 °C незначительно влияет на результаты XANES, обработка при 250 °C в тех же условиях приводит к спектру сложной формы. «Белая линия» разделена на две компоненты, более сильная из которых сдвинута на ~ 7 эВ в область меньших энергий. Такая двухпиковая структура хорошо известна для европия и указывает на частичное восстановление $\text{Eu}^{3+} \rightarrow \text{Eu}^{2+}$ с переходом в смешанно- или промежуточно-валентное состояние. Таким образом, при восстановлении биметаллического ацетата в атмосфере водорода интерметаллид не образуется, но существует температурная область, в которой восстановление Eu возможно. Для того чтобы охарактеризовать эту область и процессы восстановления и обратного окисления, было проведено *in situ* исследование методом XAFS на L_3 -крае Eu (см. Рис.7 б,в), подтвердившее переход $\text{Eu}^{3+} \rightarrow \text{Eu}^{2+}$ при 200 °C и обратный переход при 300 °C.

Чтобы обнаружить кристаллические фазы, которым соответствуют различные состояния европия, была измерена серия дифрактограмм для образцов комплекса, выдержанных в He+5%Н₂ при различных температурах (см. Рис.8). Дифрактограмма образца после 30-минутной обработки при 150°C, помимо системы широких пиков металлического Pd, содержит серию узких пиков, соответствующих безводному ацетату Eu^{III}. Обработка при 200°C в течение 1 часа приводит к разрушению части безводного ацетата Eu^{III} и появлению на дифрактограмме очень широких пиков неизвестной фазы, которая может представлять собой разупорядоченные частицы гидратированной формы ацетата Eu²⁺. После обработки при 250°C, когда доля Eu²⁺ близка к максимальной, широкие пики исчезают, и появляется серия узких пиков, которые достоверно совпадают с пиками безводного ацетата Sr²⁺, описанного в [3] и соответствуют ацетату Eu с аналогичной структурой, расшифровка которой, однако, в работе не приводится. Индицированию дифрактограммы мешает наличие в образце других кристаллических фаз. Тем не менее, установлено, что наблюдаемая после обработки при 250°C серия пиков соответствует кристаллической фазе с тетрагональной структурой I4/m m m, параметры решетки *a* и *c* которой составляют 4.0086 и 20.1039 Å. Также присутствуют два не идентифицированных слабых пика 2θ≈3.1° и 11.8°, которые соответствуют фазе, содержащей Eu³⁺. При температуре обработки 300°C доля данной фазы возрастает, появляются более слабые пики при 2θ≈10.5°, 2θ≈11.8°, 2θ≈14.8°. Данная фаза наблюдалась авторами [4] как промежуточный продукт разложения гидратированного ацетата европия в токе воздуха и по данным ИК-спектроскопии и ДТА может представлять собой оксиацетат Eu(CH₃COO)₃Eu₂O₃. Наконец, обработка при 500°C приводит к разложению всех Eu-содержащих фаз до Eu₂O₃. На основе данных методов рентгеновской дифракции и *in situ* EXAFS/XANES удалось восстановить последовательность фазовых превращений, происходящих в образце комплекса

Pd₂Eu₂(μ,η²-OOCMe)₂(μ-OOCMe)₈(OH₂)₂·(HOOCMe)₂ при нагревании в токе He+5%Н₂ от комнатной температуры до 500°C. Из схемы, представленной на Рис.9., видно, что температурный интервал существования фазы, содержащей Eu²⁺ (200°C - 300°C) явным образом

коррелирует с интервалом существования нанокристаллической фазы

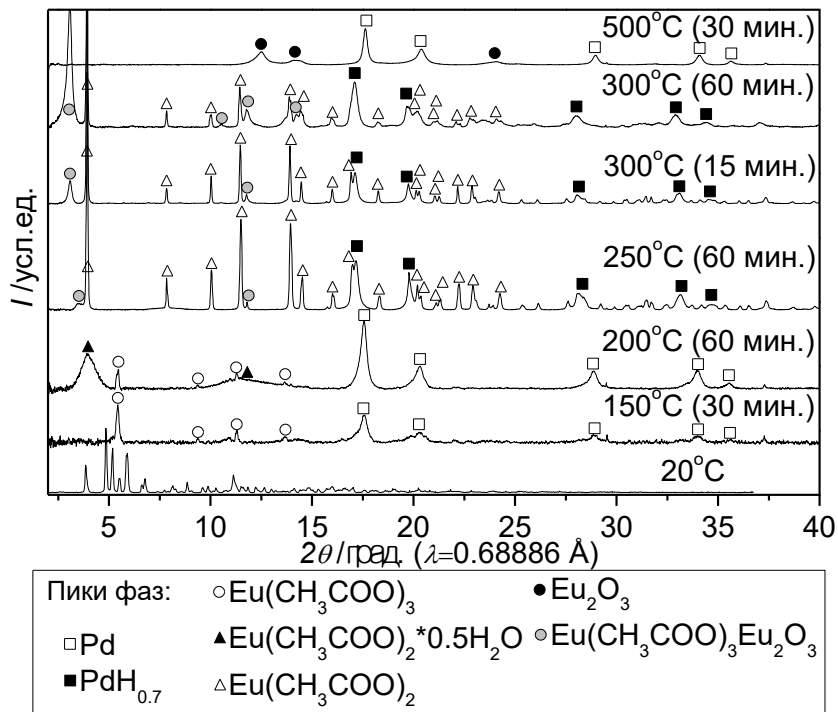


Рис.8. Дифрактограммы, измеренные на образцах комплекса Pd-Eu после обработки при различных температурах.

гидрида палладия. Предположительно, обратимое восстановление $\text{Eu}^{3+} \rightarrow \text{Eu}^{2+}$ происходит благодаря высокой восстановительной способности атомарного водорода, растворенного в палладии. Обратное окисление может происходить, опять же, за счет высокой реакционной способности Pd, который может отрывать ацильные группы от кислородного окружения Eu, на промежуточной стадии реакции сорбируя их на поверхность, где они могут быть восстановлены водородом.

6. Заключение

Последовательности структурных превращений металлосодержащих продуктов разложения всех систем, исследованных в данной работе, показаны на схеме, представленной

на Рис.10. Также на схеме показаны данные для не упомянутой выше системы Pd-Yb, которая аналогична системе Pd-Eu, но не имеет

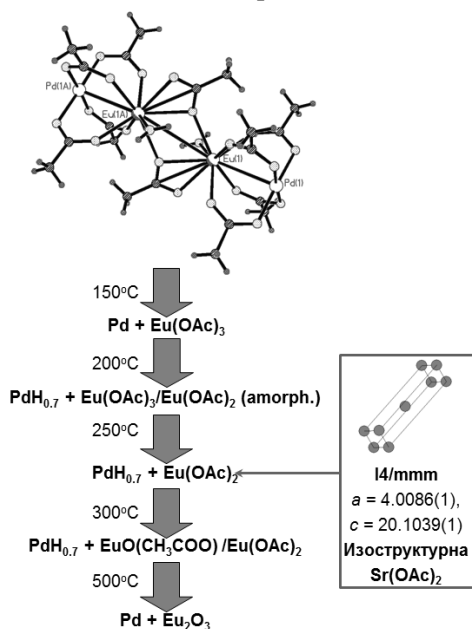


Рис.9. Последовательность структурных превращений при нагревании образца комплекса Pd-Eu в He+5%H₂

аномалий со степенью окисления Yb. Среди биметаллических систем полное восстановление обоих металлов происходит в случаях Pd-Zn, Pd-Ag и Pd-Pt. Система Pd-Zn наиболее интересна с практической точки зрения: полученные из комплекса Pd(μ -OOCMe)₄Zn(OH₂) биметаллические катализаторы уже продемонстрировали свою эффективность в реакциях селективного гидрирования ацетилена в этилен и паровой конверсии этанола. Система Pd-Ag может быть использована в реакции селективного гидрирования алкинов в качестве замены катализатора Линдлара – менее токсичной за счет отказа от использования свинца и более дешевой из-за меньшей массовой доли Pd. Дополнительные возможности управления процессом гидрирования открывает катализатор PdAg₂/ α -Al₂O₃, селективный к первой стадии реакции. Еще одно перспективное применение системы Pd-Ag – создание многофункциональных катализаторов на основе биметаллических частиц, встроенных в метал-органический каркас, с помощью которых можно осуществлять каскадные реакции.

Система Pd-Pt применяется в автомобильных каталитических нейтрализаторах. В последнее время она также представляет интерес как альтернатива чистой платине в качестве катализатора окисления водорода в протонообменных мембранах топливных элементов.

Таким образом, исследованные в данной работе ацетатные комплексы могут быть использованы в качестве предшественников для получения каталитически активных биметаллических наночастиц.

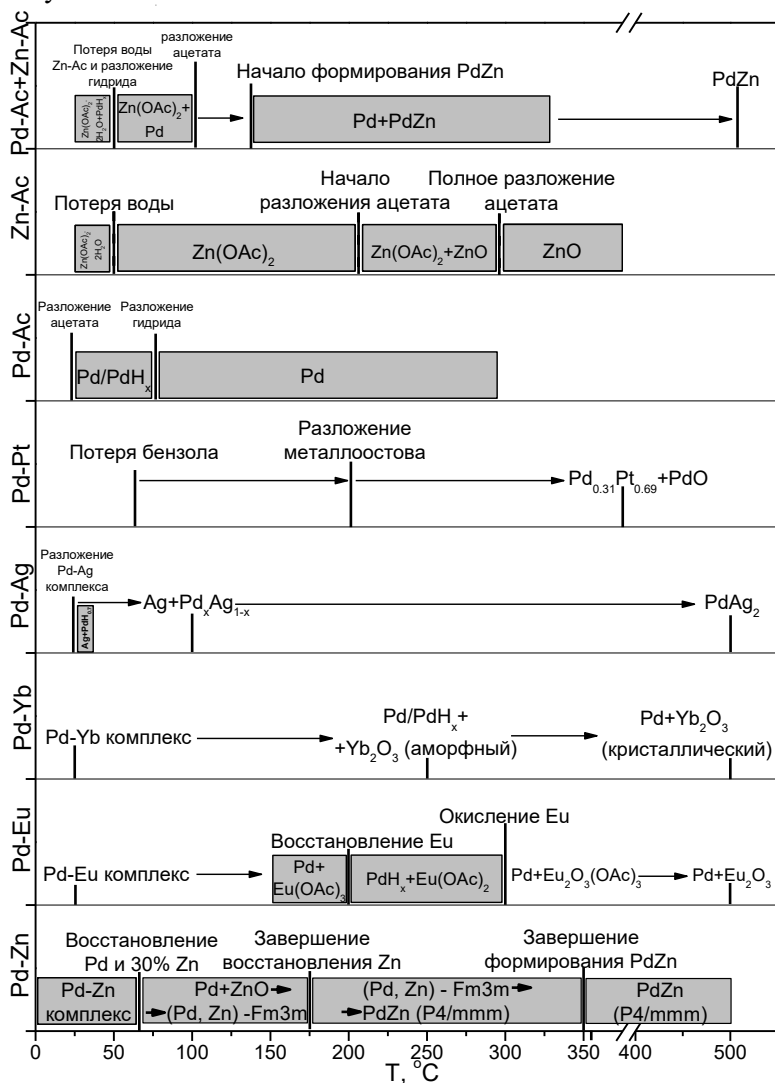


Рис.10. Последовательности фазовых превращений для всех исследованных систем (Pd-Pt – в Ar, остальные – в He+5%Н₂). Области, исследованные в режиме in situ, закрашены серым.

ВЫВОДЫ.

1. Впервые методами XAFS-спектроскопии и рентгеновской дифракции на синхротронном излучении в режиме *in situ* установлена последовательность химических, структурных и фазовых превращений в процессе термораспада гетероядерных карбоксилатных комплексов палладия(II) с платиной(II), цинком(II), серебром(I), европием(III) и иттербием(III).
2. Методами EXAFS и XRD установлено, что термораспад комплекса $\text{Pd}_2\text{Pt}(\mu\text{-OOCMe})_6 \times 2\text{C}_6\text{H}_6$ в инертной среде при 190-220°C приводит к образованию крупных (ОКР ~30 нм) наночастиц твердого раствора $\text{Pd}_{0.31}\text{Pt}_{0.69}$ со структурным мотивом «ядро-оболочка», в которых ядро обогащено атомами Pt, а в оболочке преобладает Pd.
3. Методами рентгеноэлектронной спектроскопии (EXAFS, XANES) и рентгеновской дифракции *in situ* на синхротронном излучении впервые обнаружено, что термораспад биядерного комплекса $\text{PdZn}(\mu\text{-OOCMe})_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ в инертной и восстановительной атмосфере протекает через стадии полного восстановления Pd и частичного восстановления Zn, образования разупорядоченного твердого раствора и последующего укрупнения и/или формирования интерметаллида PdZn.
4. Установлено, что применение гетерометаллического комплекса $\text{PdZn}(\mu\text{-OOCMe})_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ в качестве предшественника нанесенных гетерогенных катализаторов гидрирования непредельных углеводородов дает существенные преимущества по сравнению с механической смесью ацетатов палладия(II) и цинка(II). Меньший начальный размер частиц и их более плавный температурный рост обеспечивают возможность управления размером и морфологией активной фазы катализатора.
5. Обнаружен новый эффект – обратимый переход $\text{Eu}^{3+} \rightleftharpoons \text{Eu}^{2+}$ при термическом разложении в восстановительной атмосфере H_2/He гетерометаллического комплекса $\text{Pd}_2\text{Eu}_2(\mu, \eta^2\text{-OOCMe})_2(\mu\text{-OOCMe})_8(\text{THF})_2$ в диапазоне температур 200–300°C, обусловленный каталитическим действием промежуточно образующегося гидроксида палладия.

Основное содержание диссертации изложено в следующих публикациях:

1. Храмов Е.В., Мурзин В.Ю., Велигжанин А.А., Тригуб А.Л., Зубавичус Я.В., Чернышов А.А., Белякова О.А., Варгафтик М.Н.,

Козицына Н.Ю., Цодиков М.В., Моисеев И.И. Мониторинг формирования и модификации наночастиц Pd-Zn методом синхротронной рентгеновской дифракции *in situ* // **Электронный журнал «Исследовано в России»**. – 2011. – Т. 14. – С. 312–320.

2. Велигжанин А.А., Зубавичус Я.В., Козицына Н.Ю., Мурзин В.Ю., Храмов Е.В., Чернышов А.А. Исследование формирования наночастиц PdZn при разложении ацетатных предшественников методами XRD и XAFS в режиме *in-situ*, // **Поверхность**. - 2013. - №5. - С. 26-37.

3. Трофимова Н.Н., Велигжанин А.А., Мурзин В.Ю., Чернышов А.А., Храмов Е.В., Заблуда В.Н., Эдельман И.С., Словохотов Ю.Л., Зубавичус Я.В. Структурная диагностика функциональных наноматериалов с использованием рентгеновского синхротронного излучения. // **Росс. нанотехн.** – 2013. – Т. 8. - № 5-6. – С. 108-113.

4. Khramov E., Belyakova O., Murzin V., Veligzhanin A., Chernyshov A., Vargaftik M., Kozitsyna N., Zubavichus Y. Investigation into the palladium-europium acetate reductive decomposition with synchrotron radiation-based X-ray diffraction and X-ray absorption spectroscopy. // **Zeitschrift fuer Anorganische und Allgemeine Chemie**. - 2014. – V. 640. – No. 12-13 – pp. 2577-2582.

5. Kotolevich Y. S., Khramov E. V., Mironenko O. O., Zubavichus Ya. V., Murzin V. Yu. , Frey D. I. , Metelev S. E., Shitova N. B. and Tsyulnikov P. G. Supported Palladium Catalysts as Prepared by Surface Self-Propagating Thermal Synthesis. // **International Journal of Self-Propagating High-Temperature Synthesis**. - 2014. - V. 23. No. 1 pp. 9–17.

6. Велигжанин А.А., Мурзин В.Ю., Храмов Е.В., Чернышов А.А., Зубавичус Я.В. Синхротронный мониторинг формирования наночастиц Pd и Pd-Zn из молекулярных предшественников в режиме *in situ*. // **II Конференция-школа для молодых ученых «Дифракционные методы исследования вещества: от молекул к кристаллам и наноматериалам»** (Черноголовка, 28 июня - 2 июля, 2010): программа и тезисы докладов. – Черноголовка, 2010. - С. 41.

7. Мурзин В.Ю., Храмов Е.В., Велигжанин А.А., Тригуб А.Л., Зубавичус Я.В., Варгафтик М.Н., Козицына Н.Ю., Цодиков М.В., Моисеев И.И. Синхротронный мониторинг восстановления гетеробиметаллического комплекса Pd^{II}(OAc)₄Zn^{II}(OH₂) и его монометаллических аналогов методами XRD и EXAFS в режиме *in*

situ. // XVIII Международная конференция по использованию синхротронного излучения СИ-2010 (Новосибирск, 19 – 22 июля, 2010): книга тезисов. – Новосибирск, 2010. - С. 104.

8. Велигжанин А.А., Зубавичус Я.В., Мурзин В.Ю., Тригуб А.Л., Храмов Е.В., Чернышов А.А. Мониторинг формирования и модификации наночастиц Pd-Zn сплава при восстановлении двойного ацетата палладия-цинка методом синхротронной рентгеновской дифракции *in situ*. // VIII Курчатовская молодежная научная школа (Москва, 22-25 ноября, 2010): сборник аннотаций работ. – Москва, 2010. - С. 142.

9. Храмов Е.В., Мурзин В.Ю., Велигжанин А.А., Белякова О.А., Зубавичус Я.В., Чернышов А.А., Васильев А.Л. Формирование сфалеритоподобной модификации ZnO при окислении наночастиц сплава PdZn. // VIII Национальная конференция «Рентгеновское, синхротронное излучения, нейтроны и электроны для исследования наносистем и материалов. Нано-Био-Инфо-Когнитивные технологии» (Москва, 14-18 ноября, 2011): тезисы докладов. – Москва, 2010. - С. 360.

10. Belyakova O.A., Khramov E.V., Murzin V.Yu., Veligzhanin A.A., Chernyshov A.A., Vargaftik M.N., Kozitsyna N.Yu., Zubavichus Y.V. Reductive decomposition of Pd(II)-Eu(III) acetate-bridged complex: an *in situ* X-ray synchrotron study. // International Symposium “Modern trends in organometallic chemistry and catalysis” (Moscow, June 3-7, 2013): Poster P11. – Moscow, 2013. - p. 83.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Tkachenko O.P., Stakheev A.Yu., Kustov L.M. *et al.* // Catalysis Letters. 2006. V. 112. P. 155–161.
2. Hwang B.-J., Sarma L.S., Chen J.-M. *et al.* // J. Am. Chem. Soc. 2005. No. 13. P. 11140–11145.
3. Nirsha B.M., Chubinidze A.D., Velikodny Y.A., Zhdanov B.V., Olikova V.A. // Russ. J. Gen. Chem. – 1983. – V. 53. – pp. 1631-1636.
4. Ogawa M, Manabe K. // Nippon-Seramikkusu-Kyokai-Gakujutsu Ronbunshi. 1988. V.96. P.890 – 899.