

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт  
общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН

На правах рукописи

**ХРАМОВ ЕВГЕНИЙ ВЛАДИМИРОВИЧ**

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

Диссертация  
на соискание ученой степени  
кандидата химических наук

Специальность 02.00.04 – Физическая химия

Научный руководитель  
д.ф.-м.н. Я.В. Зубавичус

Москва-2018

## СОДЕРЖАНИЕ

СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ СОКРАЩЕНИЙ .....	5
ВВЕДЕНИЕ .....	6
ГЛАВА I ОБЗОР ЛИТЕРАТУРЫ.....	10
1. Гетерометаллические карбоксилатные комплексы на основе палладия(II) – синтез и структура .....	10
1.1. Гетероядерные ацетатные комплексы палладия(II) с 3-d переходными металлами ( $Zn^{II}$ , $Cu^{II}$ , $Ni^{II}$ , $Co^{II}$ , $Mn^{II}$ , $Ag^I$ ).....	13
1.2. Ацетатные комплексы палладия(II) с редкоземельными металлами ( $Nd^{III}$ , $Sm^{III}$ , $Eu^{III}$ , $Tm^{III}$ , $Yb^{III}$ ).....	17
1.3. Триметилацетатные комплексы палладия(II) с переходными и редкоземельными металлами .....	18
1.4. Гетероядерные ацетатные комплексы палладия (II) с переходными металлами группы 13 (In, Ga, Tl).....	21
1.5. Гетероядерные ацетатные комплексы палладия(II) и платины(II) со щелочноземельными металлами ( $Ca^{II}$ , $Sr^{II}$ , $Ba^{II}$ )..	22
1.6. Гетероядерный трифторацетатный комплекс палладия(II) с висмутом(II).....	23
2. Синтез биметаллических наночастиц из гетерометаллических карбоксилатных комплексов .....	24
2.1. О методе одномолекулярных предшественников .....	24
2.2. Термолиз гетероядерных ацетатных комплексов палладия(II)....	26
3. Катализ на биметаллических наночастицах, полученных из гетерометаллических карбоксилатных комплексов .....	29
4. Обобщение литературных данных и постановка задачи .....	33
5. Методическая часть.....	34
5.1. Исследования в режиме <i>in situ</i> .....	34
5.2. Метод XAFS.....	35

5.3. Совместные измерения XAFS и XRD в режиме <i>in situ</i> .....	39
ГЛАВА II ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ .....	42
1. Экспериментальная станция СТМ.....	42
1.1. Блок формирования пучка станции СТМ.....	42
1.2. Ячейка <i>in situ</i> .....	42
2. Измерения EXAFS.....	45
3. Анализ данных EXAFS для биметаллических фаз. Сегрегационные параметры .....	47
4. Измерения и обработка данных рентгеновской дифракции .....	48
5. Приготовление образцов для экспериментов в режиме <i>in situ</i> .....	47
6. Измерения ТГА-ДСК .....	52
ГЛАВА III ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ.....	50
1. Система Pd-Zn .....	53
1.1. Реперные системы: ацетат цинка.....	55
1.2. Реперные системы: ацетат палладия .....	58
1.3. Реперные системы: механическая смесь ацетатов Pd и Zn .....	62
1.4. Палладий-цинковый комплекс .....	64
1.5. Окисление и повторное восстановление частиц PdZn, полученных из биметаллического комплекса.....	73
1.6. Разложение палладий-цинкового ацетатного комплекса в режиме термоудара .....	77
1.7. Система Pd-Zn: основные результаты.....	81
2. Система Pd-Ag.....	83
2.1. Разложение палладий серебряного комплекса в восстановительной среде при комнатной температуре: исследование в режиме <i>in situ</i> .....	84
2.2. Разложение палладий-серебряного комплекса в режиме термоудара при 100 и 500°C .....	87
3. Система Pd-Pt .....	94

4. Система Pd-Yb .....	100
5. Система Pd-Eu .....	103
5.1. Разложение комплекса Pd-Eu в режиме термоудара при 250 и 500°C в He+5% H <sub>2</sub> – данные XAFS .....	103
5.2. Pd-Eu комплекс: XAFS <i>in situ</i> на L <sub>3</sub> -крае Eu .....	106
5.3. Pd-Eu комплекс: данные рентгеновской дифракции .....	108
5.4. Pd-Eu комплекс: сопоставление с литературными данными. Предполагаемые механизмы реакции .....	110
5.5. Pd-Eu комплекс: основные результаты .....	112
ЗАКЛЮЧЕНИЕ .....	115
ВЫВОДЫ .....	117
СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ .....	118

## СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ СОКРАЩЕНИЙ

DESY - Deutsches Elektronen-Synchrotron, немецкий электронный синхротрон  
EXAFS – Extended X-ray Absorption Fine Structure, тонкая протяженная структура спектра рентгеновского поглощения.

ICP-MS - Inductively coupled plasma mass spectrometry, масс-спектрометрия с индуктивно-связанной плазмой

SSP – Single-Source Precursor, одномолекулярный предшественник, а также метод одномолекулярных предшественников.

XAFS – X-ray Absorption Fine Structure, тонкая структура спектра рентгеновского поглощения.

XANES – X-ray Absorption Near-Edge Structure, околосредняя тонкая структура спектра рентгеновского поглощения.

XRD – X-Ray Diffraction, рентгеновская дифракция

ГЦК– гранецентрированная кубическая кристаллическая решетка

ДСК – дифференциальная сканирующая калориметрия

ИК - инфракрасный

КЧ – координационное число

ЛКДО – линейный координатный детектор отпаянный

ОКР – область когерентного рассеяния

РСА – рентгеноструктурный анализ

РФА – рентгено-фазовый анализ

СИ – синхротронное излучение

СТМ – станция структурного материаловедения Курчатовского источника синхротронного излучения

ТГА– термогравиметрический анализ

ТГФ - тетрагидрофуран

ТПД – термо-программируемая десорбция

УФ - ультрафиолетовый

## ВВЕДЕНИЕ

**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, используемые 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 содержал 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) – направленный синтез комплексов, содержащих атомы нескольких металлов в требуемой стехиометрии. Вторая (задача диагностики) – выяснение возможностей синтезированных комплексов 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, сочетая методы 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 ближнему 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 платинасодержащих 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 металлсодержащих 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 – исследованы для сопоставления с биметаллическими комплексами. Pd(OAc)<sub>2</sub>, Zn(OAc)<sub>2</sub> и механическая смесь Pd(OAc)<sub>2</sub> с Zn(OAc)<sub>2</sub>.

В результате для каждой из систем установлена последовательность химических превращений, происходящих с металлсодержащей 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 металлсодержащих 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, изоструктурная Sr(OAc)<sub>2</sub> и содержащая ионы Eu<sup>2+</sup>

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

5. и 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.**

1. 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
2. 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 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.

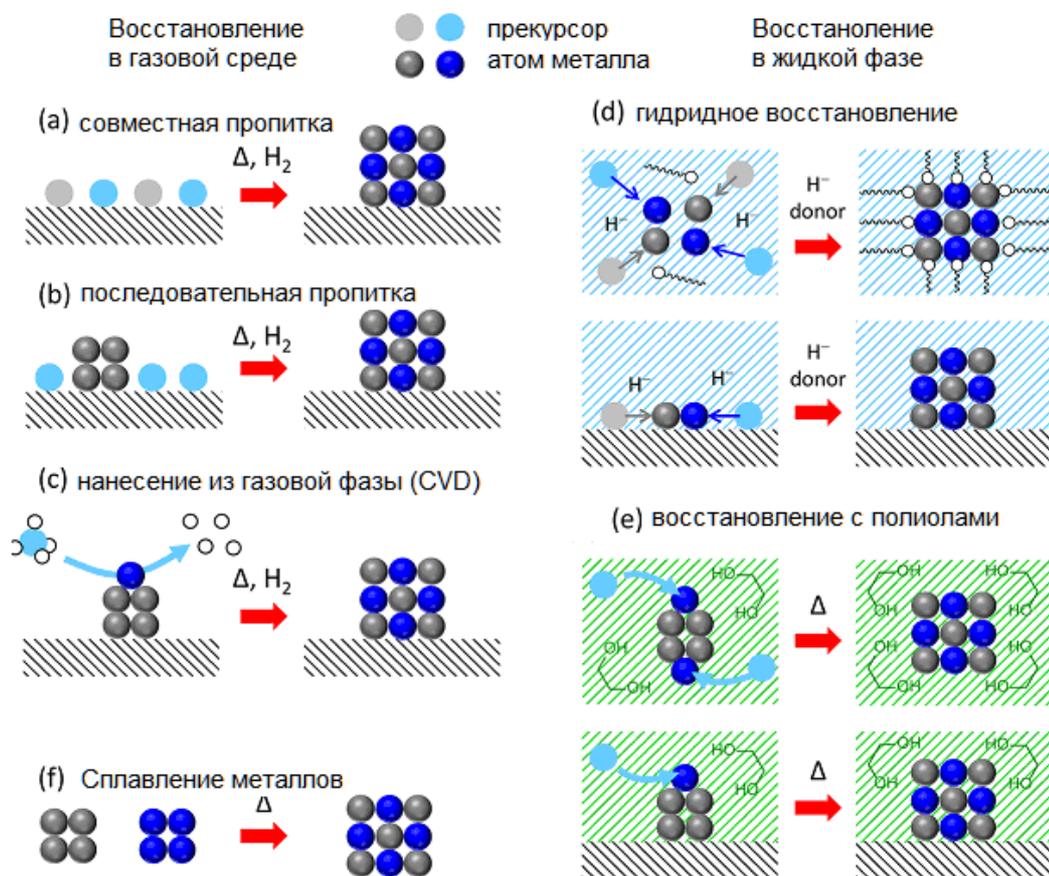
**Структура и объем работы.** Диссертационная работа состоит из введения, обзора литературы, экспериментальной части, обсуждения результатов, выводов и списка литературы. Содержание работы оформлено на 128 страницах с 46 рисунками, 3 схемами и 17 таблицами. Список литературы содержит 131 наименование.

# ГЛАВА I

## ОБЗОР ЛИТЕРАТУРЫ

### 1. Гетерометаллические карбоксилатные комплексы на основе палладия(II) – синтез и структура

Получение металлических сплавов и интерметаллидов в виде наноразмерных частиц представляет собой трудную задачу, не имеющую до сих пор универсального решения. Традиционный подход основан на совместном термическом разложении или восстановлении отдельных компонентов – соединений разных металлов (Схема 1):



*Схема 1. Традиционные методы получения наноразмерных частиц металлических сплавов и интерметаллидов [1].*

Обычно би- и полиметаллические наночастицы получают путем раздельного введения компонентов, как правило, солей соответствующих металлов, которые затем подвергают одновременной или последовательной восстановительной обработке [1, 2, 3, 4, 5].

В последнее десятилетие развивается альтернативный подход, при котором в качестве исходных материалов используют заранее синтезированные би- и/или полиметаллические комплексные соединения, молекулы которых уже содержат в своем составе атомы металлов-компонентов (кобальт, никель, палладий, платина, и т.п.). При этом важно, чтобы такие исходные соединения не содержали прочно связанных и трудно удаляемых лигандов – серы, фосфора, галогенов и т.п. Как оказалось, этим условиям лучше всего удовлетворяют смешанно-металлические комплексы с легко удаляемыми карбоксилатными (ацетат, пивалат и т.п.) лигандами, наиболее подробно изученные на примере комплексов палладия [6, 7, 8, 9, 10].

Первое сообщение о синтезе гетерометаллических комплексов палладия(II) брутто-состава  $\text{PdCo}(\text{OOCMe})_4 \times 2\text{HOOCMe} \times 2\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{PdNi}(\text{OOCMe})_4 \times \text{HOOCMe} \times \text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{PdCd}(\text{OOCMe})_4 \times \text{H}_2\text{O} \times \text{HOOCMe}$  и  $\text{PdCu}(\text{OOCMe})_4$  появилось в 1968 г., однако строгие доказательства индивидуальности этих соединений их структура не были опубликованы [ 11 ]. До начала 2000 г.г. было известно только два структурно охарактеризованных ацетатных комплекса палладия(II) с пост-переходными металлами –  $\text{PdTl}(\mu\text{-OOCMe})_4(\text{OCOMe})$  [ 12 ] и  $\text{Pd}_2\text{Cd}_2(\mu\text{-OOCMe})_8 \cdot (\text{HOOCMe})_2$  [ 13 ], но ни одного комплекса с переходными металлами.

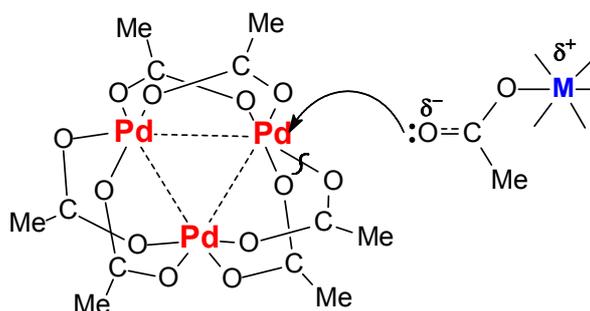
В 2005 г. в лаборатории металлокомплексного катализа ИОНХ РАН был получен и структурно охарактеризован методом РСА первый пример карбоксилатного соединения палладия(II) с переходным 3d-металлом  $\text{PdCo}(\mu\text{-OOCMe})_4(\text{NCMe}) \times 3 \text{ MeCN}$  [ 14 ]. В последующие годы был синтезирован и структурно охарактеризован методом РСА широкий ряд биметаллических комплексов, в которых атом палладия(II) связан с атомами переходных, непереходных или редкоземельных металлов [15].

В качестве исходного реагента использовали трехъядерный комплекс палладия  $\text{Pd}_3(\mu\text{-OOCMe})_6$  со стабильным и мало реакционноспособным треугольным металлоостовом, в котором атомы палладия(II) соединены попарно мостиковыми ацетатными лигандами. Такой металлоостов может расщепляться под действием нуклеофильных реагентов, например, ацетатов щелочных металлов или катионов  $\text{NR}_4^+$  или  $[(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{N}]^+$ . Возникающие при этом координационные вакансии в плоско-квадратном окружении атомов  $\text{Pd}^{\text{II}}$  заполняются дополнительными ацетатными лигандами, формируя биядерный  $[\text{Pd}_2(\text{OCOMe})_6]^{2-}$  и/или моноядерный  $[\text{Pd}(\text{OCOMe})_4]^{2-}$  анионный комплекс:

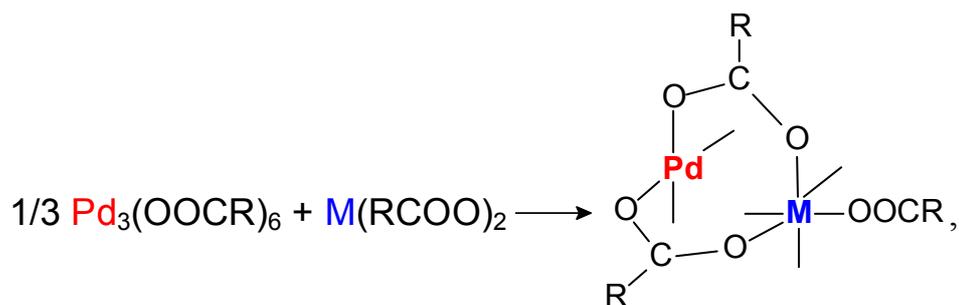


который был обнаружен в растворе косвенными методами в виде тесных ионных пар с соответствующими катионами [16, 17].

Было обнаружено, что моноядерные ацетатные комплексы других металлов также служат источниками анионов, способных осуществлять нуклеофильную атаку на молекулу  $\text{Pd}_3(\mu\text{-OOCMe})_6$ :



с образованием молекулярных ковалентно-связанных смешанно-металлических комплексов:



В работах [7, 8, 14, 15] было установлено, что независимо от природы присоединяемого дополнительного непереходного, переходного или редкоземельного металла при кипячении в уксусной кислоте образуются с почти количественным выходом молекулярные комплексы с тетракарбоксилатным структурным фрагментом типа "китайского фонарика"  $\text{Pd}(\mu\text{-OOCMe})_4\text{M}$ .

### 1.1. Гетероядерные ацетатные комплексы палладия(II) с 3-d переходными металлами ( $\text{Zn}^{\text{II}}$ , $\text{Cu}^{\text{II}}$ , $\text{Ni}^{\text{II}}$ , $\text{Co}^{\text{II}}$ , $\text{Mn}^{\text{II}}$ , $\text{Ag}^{\text{I}}$ )

Таким методом были синтезированы изоструктурные 1-D линейные полимерные комплексы, в которых молекулы биядерных фонариков  $\text{Pd}(\mu\text{-OOCMe})_4\text{M}(\text{OH}_2)$  ( $\text{M} = \text{Zn}^{\text{II}}$ ,  $\text{Cu}^{\text{II}}$ ,  $\text{Ni}^{\text{II}}$ ,  $\text{Co}^{\text{II}}$ ,  $\text{Mn}^{\text{II}}$ ) соединены между собой сольватными молекулами уксусной кислоты за счет коротких водородных связей.

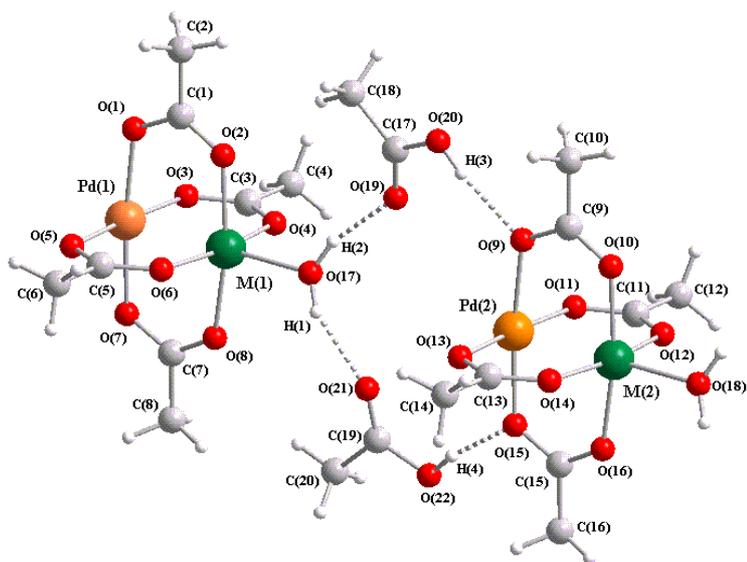


Рис. 1.1. Фрагмент линейного 1-D полимера  $\text{Pd}(\mu\text{-OOCMe})_4\text{M}(\text{OH}_2) \times (\text{HOOCMe})$ ;  
 $\text{M} = \text{Zn}^{\text{II}}$ ,  $\text{Cu}^{\text{II}}$ ,  $\text{Ni}^{\text{II}}$ ,  $\text{Co}^{\text{II}}$ ,  $\text{Mn}^{\text{II}}$

Во всех этих комплексах межатомное расстояние металл–металл (Pd⋯Zn 2.5754(12), Pd⋯Cu 2.5275(10), Pd⋯Ni 2.4702(6), Pd⋯Co 2.5268(8); Pd⋯Mn 2.6566(9) Å) оказалось заметно меньше суммы атомных радиусов металлов (3.32, 3.36, 3.41, 3.58 Å соответственно). Магнитные свойства комплексов PdM (M = Ni<sup>II</sup>, Co<sup>II</sup>, Mn<sup>II</sup>) характерны для магнитно-независимого атома переходного металла.

При обработке ацетонитрилом из этих комплексов получены изоструктурные соединения PdM(μ-OOCMe)<sub>4</sub>(NCMe)×3MeCN (M=Ni, Co) и также PdCo(μ-OOCMe)<sub>4</sub>(NCMe)×0.5MeCN, в которых сохраняется биядерный металлоостов типа «китайского» фонарика, а атом дополнительного металла координирован ацетонитрильным лигандом [15].

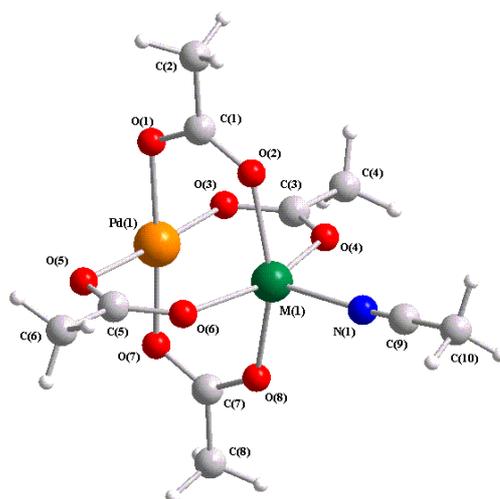


Рис. 1.2. Структура комплексов PdM(μ-OOCMe)<sub>4</sub>(NCMe)×3MeCN (M=Ni, Co)

Расстояния Pd–M в молекулах этих комплексов (Pd–Co 2.515 Å; Pd–Ni 2.526 Å) существенно короче суммы ван-дер-ваальсовых радиусов атомов металлов и лишь немного превышают сумму ковалентных радиусов этих атомов (Pd–Co 2.44, Pd–Ni 2.43 Å). Сравнительно короткие расстояния Pd–Co и Pd–Ni могли бы указывать на наличие связи металл–металл, хотя в принципе электронное взаимодействие между атомами Pd<sup>II</sup> (d<sup>8</sup>) и Co<sup>II</sup> (d<sup>7</sup>) или Ni<sup>II</sup> (d<sup>8</sup>) маловероятно.

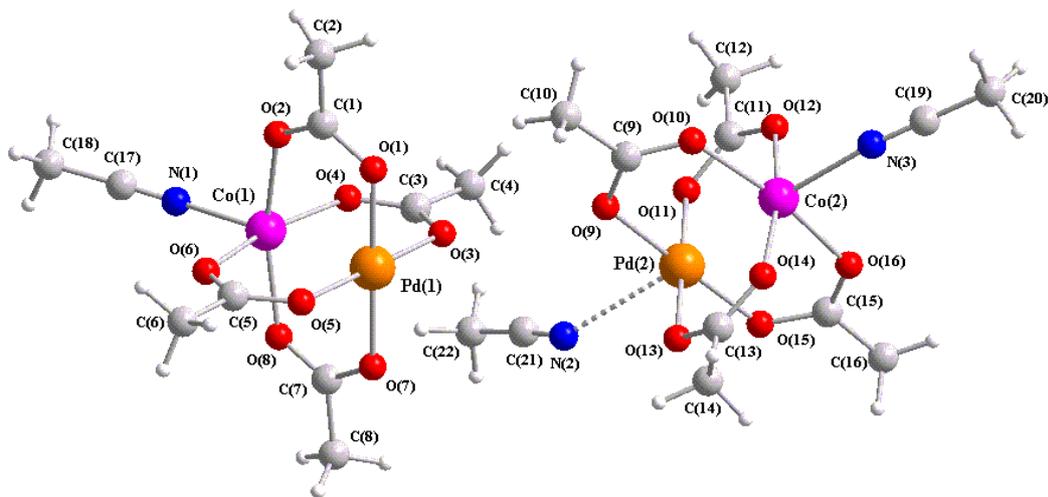


Рис. 1.3. Молекулярная структура комплекса  $PdCo(\mu-OOCMe)_4(NCMe) \times 0.5MeCN$

Ацетатные комплексы палладия с цинком и марганцем получены также в виде кристаллосольватов с тетрагидрофураном  $PdM(\mu-OOCMe)_4(OH_2) \times THF$  ( $M = Zn^{II}, Mn^{II}$ ) [7, 8].

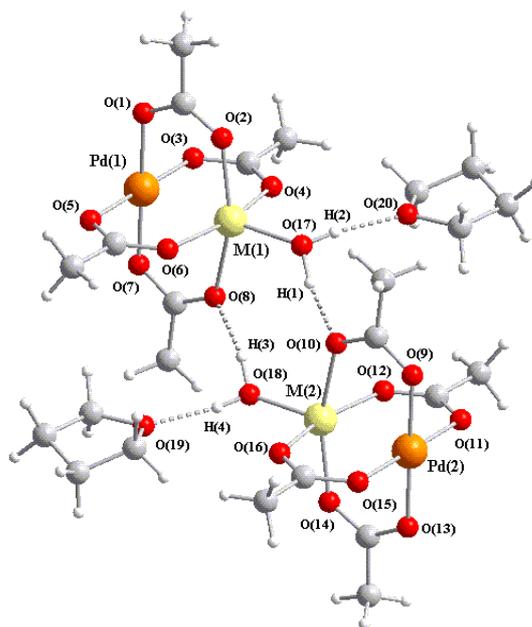


Рис.1.4. Структура молекул  $PdM(\mu-OOCMe)_4(OH_2) \times THF$ ;  $M = Zn^{II}, Mn^{II}$ .

Наряду с би- и полиядерными комплексами со структурой "китайского фонарика" в случае ацетата меди(II) был получен трехъядерный комплекс  $Pd_2Cu(\mu-OOCMe)_6$  с треугольным металлоостовом, в котором атомы

палладия(II) и меди(II), находящиеся на несвязывающем расстоянии Pd...Cu 3.109(2) Å, Pd...Pd 3.123(1) Å, имеют практически одинаковое плоскоквадратное окружение с близкими межатомными расстояниями Pd–O и Cu–O (1.938(4)–1.959(4) Å).

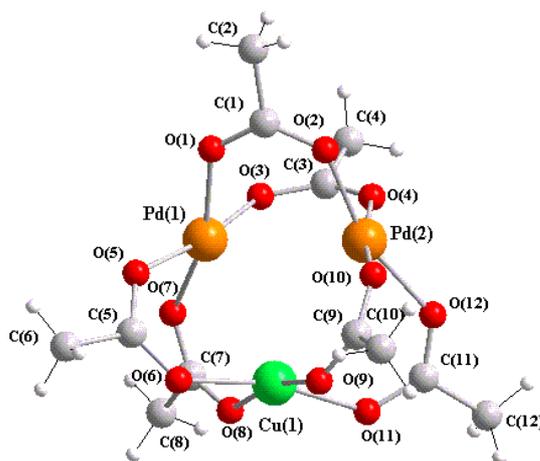


Рис.1.5. Структура трехъядерного комплекса  $Pd_2Cu(\mu-OOCMe)_6$

Трехъядерную структуру металлоостова имеет и комплекс  $Pd^{II}[(\mu-OOCMe)_2Ag^I(HOOCMe)_2]_2$ , который образуется в случае ацетата серебра(I) [18].

Атомы Ag-Pd-Ag образуют линейную цепочку (угол Ag-Pd-Ag составляет  $180^\circ$ ), в которой каждые два соседних атома соединены парой ацетатных лигандов, расположенных друг напротив друга. Четыре кислорода ацетатных групп, связанные с каждым атомом металла, образуют искаженный тетраэдр, в котором угол между противоположными ребрами близок к  $180^\circ$ . Расстояние Pd...Ag составляет 2.9194 Å, химической связи атомы металлов, по-видимому, не образуют. Комплекс  $Pd^{II}[(\mu-OOCMe)_2Ag^I(HOOCMe)_2]_2$  менее стабилен, чем биядерные ацетатные комплексы  $Pd(OOCMe)_4ML_n$  ( $M = Ni^{II}, Co^{II}, Zn^{II}, Mn^{II}$ ), и кристаллизуется в виде полимера  $\{Ag_2Pd(\mu-OOCMe)_4(HOOCMe)_4\}_n$ .

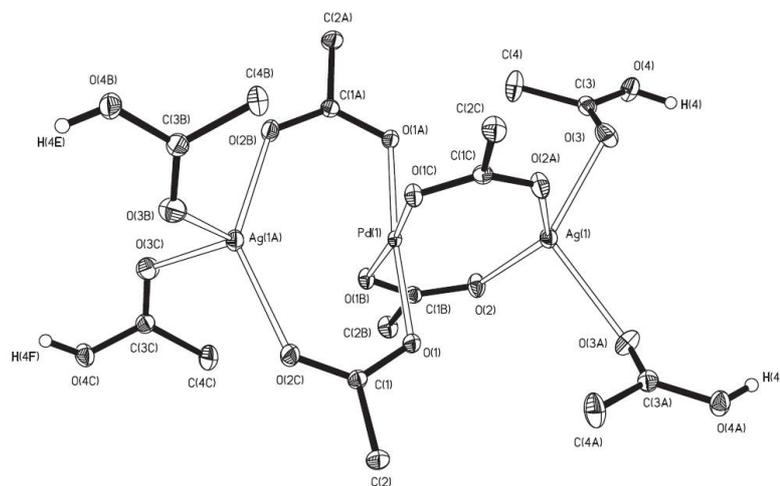


Рис.1.6. Структура комплекса  $Pd^{II}[(\mu-OOCMe)_2Ag^I(HOOCMe)_2]_2$

## 1.2. Ацетатные комплексы палладия(II) с редкоземельными металлами ( $Nd^{III}$ , $Sm^{III}$ , $Eu^{III}$ , $Tm^{III}$ , $Yb^{III}$ )

Редкоземельные металлы существенно отличаются от непереходных и переходных металлов как степенью окисления, так и величиной ионного радиуса. Тем не менее, в полученных продуктах реакций ацетата палладия с ацетатами соответствующих редкоземельных металлов в уксусной кислоте были получены комплексы, в которых сохраняется основной структурный мотив «китайского фонарика»  $Pd(\mu-OOCMe)_4M - Pd_2M_2(\mu,\eta^2-OOCMe)_2(\mu-OOCMe)_8(OH_2)_2 \times (HOOCMe)_2$  ( $M = Nd^{III}, Sm^{III}, Eu^{III}, Tm^{III}, Yb^{III}$ ) [19], а также

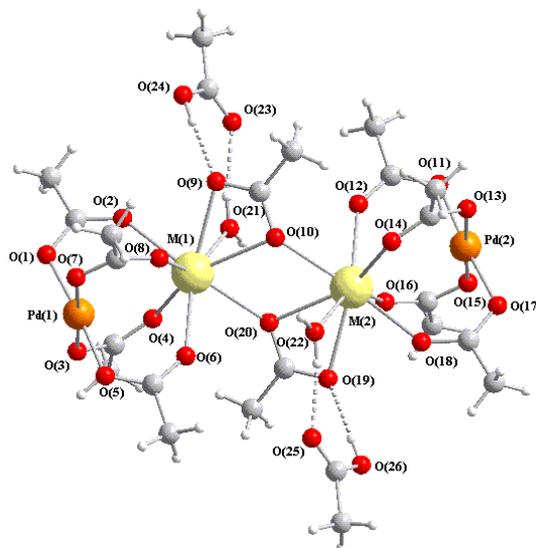


Рис. 1.7. Молекулярная структура комплексов  $Pd_2M_2(\mu,\eta^2-OOCMe)_2(\mu-OOCMe)_8(OH_2)_2 \times (HOOCMe)_2$ ;  $M = Nd^{III}, Sm^{III}, Eu^{III}, Tm^{III}, Yb^{III}$ .

кристаллосольватов с ТГФ –  $\text{Pd}_2\text{M}_2(\mu\text{-OOCMe})_8(\mu,\eta^2\text{-OOCMe})_2(\text{ТГФ})_2 \times \text{ТГФ}$   
 ( $\text{M} = \text{Nd}^{\text{III}}, \text{Sm}^{\text{III}}, \text{Eu}^{\text{III}}, \text{Tm}^{\text{III}}, \text{Yb}^{\text{III}}$ ) [20, 21].

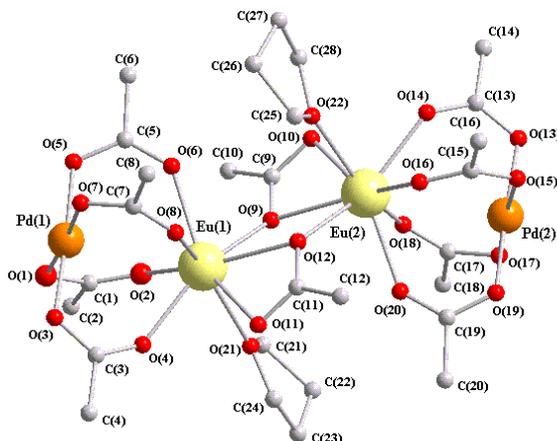


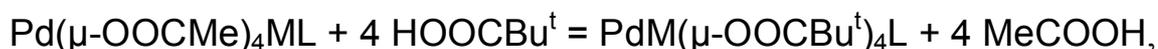
Рис. 1.8. Молекулярная структура комплексов  $\text{Pd}_2\text{M}_2(\mu\text{-OOCMe})_8(\mu,\eta^2\text{-OOCMe})_2(\text{ТГФ})_2 \times \text{ТГФ}$ ;  $\text{M} = \text{Nd}^{\text{III}}, \text{Sm}^{\text{III}}, \text{Eu}^{\text{III}}, \text{Tm}^{\text{III}}, \text{Yb}^{\text{III}}$ .

Все полученные ацетаты редкоземельных металлов хорошо растворимы и вполне достаточно устойчивы в водном растворе.

### 1.3. Триметилацетатные комплексы палладия(II) с переходными и редкоземельными металлами

В некоторых случаях процессы восстановления неорганических и металлоорганических комплексов проводят в среде безводных органических растворителей, прежде всего, н-алканов. Обычным способом повышения растворимости координационных соединений в неполярных растворителях является замена метильной группы ацетат-аниона на более разветвленный радикал, например, *трет*-бутил.

С этой целью были изучены реакции гетерометаллических ацетатов с триметилуксусной (пивалевой) кислотой  $\text{Bu}^t\text{COOH}$ . Оказалось, что независимо от природы дополнительного металла все ацетатные комплексы легко подвергаются полному замещению мостиковых  $\text{MeCOO}^-$ -анионов на пивалат-анионы при нагревании с небольшим избытком пивалевой кислоты в бензоле.



превращаясь в соответствующие гетеробиметаллические комплексы-«фонарики»  $\text{Pd}(\mu\text{-OOCMe})_4\text{ML}$  с четырьмя пивалатными мостиками, хорошо растворимые в малополярных органических растворителях, в том числе в гексане и пентане.

Строение полученных комплексов, также как и в случае гетерометаллических ацетататов, в первую очередь определяется структурообразующими свойствами атома  $\text{Pd}^{\text{II}}$ , а также природой дополнительного металла. Так, в случае цинка(II), кобальта(II) и никеля(II) получены изоструктурные гетеробиметаллические комплексы-«фонарики»  $\text{PdM}(\mu\text{-OOCBu}^t)_4(\text{HOOCBu}^t)$  ( $\text{M} = \text{Zn}^{\text{II}}, \text{Ni}^{\text{II}}, \text{Co}^{\text{II}}$ ), в которых аналогично гетерометаллическим ацетатам наблюдаются довольно короткие расстояния металл-металл, значительно меньшие суммы ван-дер-ваальсовых радиусов атомов палладия(II) и дополнительного металла.

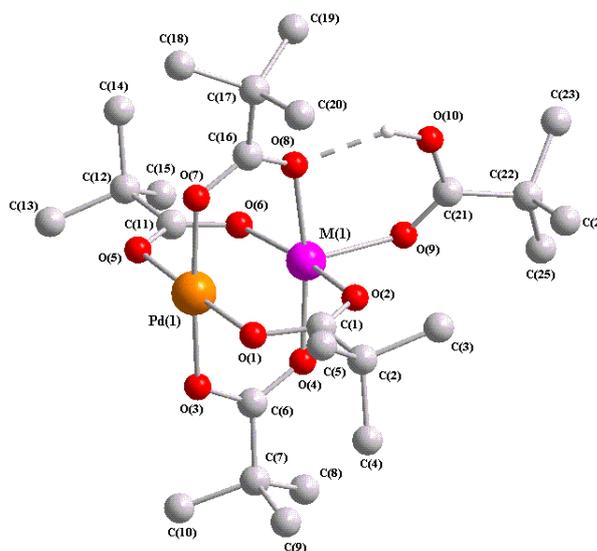


Рис. 1.9. Структура молекул комплексов  $\text{PdM}(\mu\text{-OOCBu}^t)_4(\text{HOOCBu}^t)$ ;  $\text{M} = \text{Zn}^{\text{II}}, \text{Ni}^{\text{II}}, \text{Co}^{\text{II}}$ .

В случае гетерометаллического ацетатного комплекса марганца(II) реакция приводит к образованию биядерного комплекса  $\text{PdMn}(\mu\text{-OOCBu}^t)_4(\text{HOOCBu}^t)_2$  с двумя молекулами пивалевоы кислоты, координированными в аксиальной позиции атома дополнительного металла ( $\text{Pd}\cdots\text{Mn} 2.8544(8) \text{ \AA}$ ).

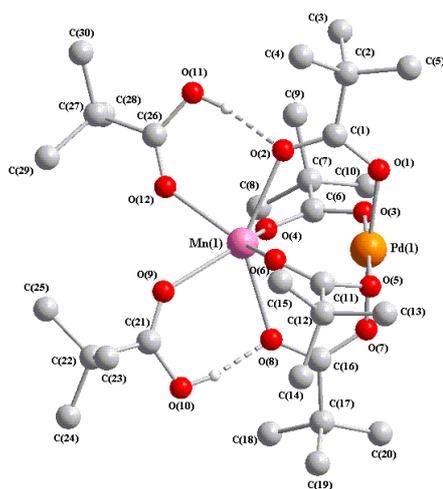


Рис. 1.10. Молекулярное строение комплекса  $PdMn(\mu\text{-OOCBu}^t)_4(\text{HOOCBu}^t)_2$ .

Геометрия гетерометаллических пивалатов редкоземельных металлов, хотя и имеет такой же структурный мотив «китайского фонарика», определяется ионным радиусом дополнительного металла. Так, в случае металлов цериевой группы получены комплексы  $PdM(\mu\text{-OOCBu}^t)_4(\text{OOCBu}^t)(\text{HOOCBu}^t)_3$  ( $M = \text{Sm}, \text{Eu}$ ), а для металлов иттриевой группы, имеющих меньший атомный радиус за счет лантаноидного сжатия – комплексы  $PdM(\mu\text{-OOCBu}^t)_4(\eta\text{-OOCBu}^t)(\text{HOOCBu}^t)_2 \times \text{HOOCBu}^t$  ( $M = \text{Tm}, \text{Yb}$ ). При этом координационное число атома редкоземельного металла остается равным 8 и расстояние палладий–дополнительный металл, также как и в гетерометаллических ацетатах, существенно меньше суммы их атомных радиусов ( $\text{Pd}\cdots\text{Sm}$  3.246(2),  $\text{Pd}\cdots\text{Eu}$  3.2671(12),  $\text{Pd}\cdots\text{Tm}$  3.1673(7),  $\text{Pd}\cdots\text{Yb}$  3.1782(7) Å).

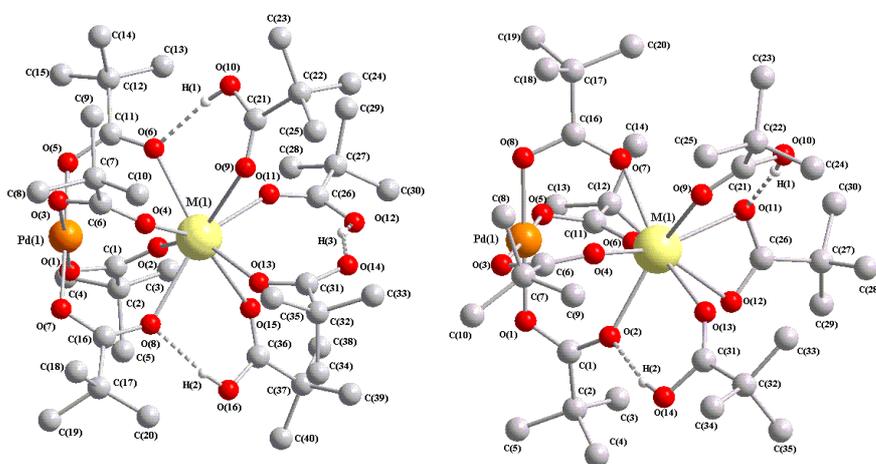


Рис. 1.11. Структура комплексов  $PdM(\mu-OOCBu^t)_4(OOCBu^t)(HOOCBu^t)_3$  ( $M = Sm, Eu, Tm, Yb$ ).

Таким образом, в случае гетерометаллических пивалатов, содержащих в качестве дополнительного металла как 3d-переходные, так и редкоземельные элементы, прослеживаются те же закономерности, что и для гетерометаллических ацетатов: независимо от природы дополнительного металла сохраняется основной структурный мотив – «фонарик»  $Pd(\mu-OOCR)_4M$ , короткие расстояния Pd–M и образуются внутримолекулярные водородные связи, приводящие к разрыхлению одной или нескольких связей Pd–O мостиковых карбоксилат-анионов без существенного удлинения расстояний палладий–дополнительный металл.

#### 1.4. Гетероядерные ацетатные комплексы палладия (II) с переходными металлами группы 13 (In, Ga, Tl)

Трехъядерный ацетатный комплекс палладия при растворении в концентрированной уксусной кислоте способен реагировать и с ацетатами трехвалентных металлов группы 13 –  $In(\mu-OAc)_3$  и  $Ga(\mu-OAc)_3$  [22]. В результате образуются биядерные комплексы  $Pd(\mu-OAc)_4M(\mu-OAc)$ ,  $M = In, Ga$ , в которых металлоостов также имеет структуру «китайского фонарика», но с трехвалентным металлом связана дополнительная ацетатная группа. Структура комплексов подтверждена данными масс-спектрометрии, УФ-спектроскопии и рентгеновской дифракции. В случае  $M = Al$  реакция не идет. В работе [23] рассмотрен синтез комплекса аналогичной структуры с  $M = Tl$ .

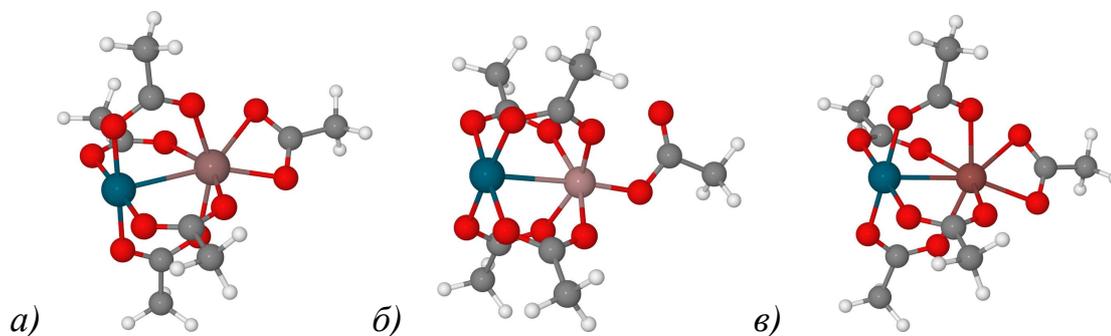


Рис. 1.12. Структура комплексов  $Pt(\mu-OAc)_4M(OAc)$  по данным моделирования методом теории функционала плотности;  $M = (a) In^{III}$ , (б)  $Ga^{III}$ , (в)  $Tl^{III}$ .

### 1.5. Гетероядерные ацетатные комплексы палладия(II) и платины(II) со щелочноземельными металлами ( $\text{Ca}^{\text{II}}$ , $\text{Sr}^{\text{II}}$ , $\text{Ba}^{\text{II}}$ )

В работах [20, 24] получены и структурно охарактеризованы методом РСА комплексы  $\text{PdM}(\mu\text{-OAc})_4(\text{HOAc})_4$  и  $\text{PtM}(\mu\text{-OAc})_4(\text{HOAc})_4$  ( $\text{M} = \text{Ca}^{\text{II}}$ ,  $\text{Sr}^{\text{II}}$ ,  $\text{Ba}^{\text{II}}$ ). Несмотря на то, что непременные металлы содержат только s- и p-валентные электроны, это практически не сказывается на общей геометрии соединений, образующихся при взаимодействии ацетата палладия с ацетатами кальция, бария и стронция в уксусной кислоте. Решающую роль в строении комплексов играет значительное увеличение ионного радиуса по сравнению с 3-d металлами, что приводит к более высокому координационному числу дополнительного металла (КЧ 8).

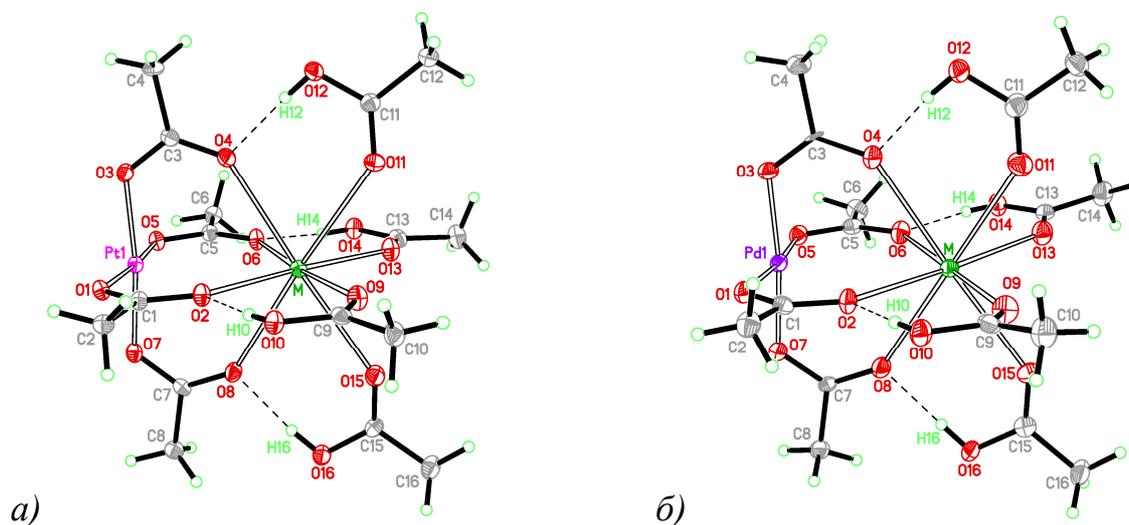


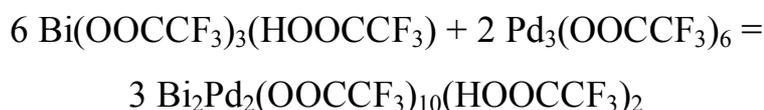
Рис. 1.13. Структура комплексов  $\text{PtM}(\mu\text{-OAc})_4(\text{HOAc})_4$  (а) и  $\text{PdM}(\mu\text{-OAc})_4(\text{HOAc})_4$  (б);  $\text{M} = \text{Ca}^{\text{II}}$ ,  $\text{Sr}^{\text{II}}$ ,  $\text{Ba}^{\text{II}}$ .

Аналогично комплексам с 3d-переходными металлами, в молекулах этих соединений присутствует структурный мотив «китайского фонарика» с несвязывающими расстояниями  $\text{M}\cdots\text{M}$ , возрастающими с увеличением ионного радиуса щелочноземельного металла 3.291(4), 3.3464(13), 3.5071(12) Å. При этом координационное окружение щелочного металла оказывается дополненным четырьмя слабо связанными молекулами координированной уксусной кислоты.

## 1.6. Гетероядерный трифторацетатный комплекс палладия(II) с висмутом(II)

Помимо ацетатных комплексов палладия, описанных в разделах 1.1. – 1.4., известно, по крайней мере, еще одно семейство гетерометаллических карбоксилатов с металлоостовом типа «китайского фонарика». Исходным реагентом для их синтеза стал трифторацетат висмута(II), впервые полученный Дикаревым и Ли [25] при взаимодействии металлического Bi с трифторацетатами висмута(III), серебра(I) и ртути(II). Трифторацетат висмута (II) – высокореактивный комплекс, обладающий свойствами основания по Льюису. На его основе удалось синтезировать целый ряд гетерометаллических комплексов Bi с Rh и Ru [26,27,28,29,30].

По аналогии со схемой, приведенной в разделе 1, в работе [31] описана реакция трифторацетат висмута (II) с трифторацетатом палладия  $\text{Pd}_3(\text{OOC}\text{CF}_3)_6$ , приводящая к образованию гетерометаллического трифторацетата Pd-Bi:



Металлоостов Pd-Bi продемонстрировал устойчивость к растворению в ацетоне и ТГФ, несмотря на перекристаллизацию, происходящую при последующем выпаривании (см. Рис. 1.4.3).

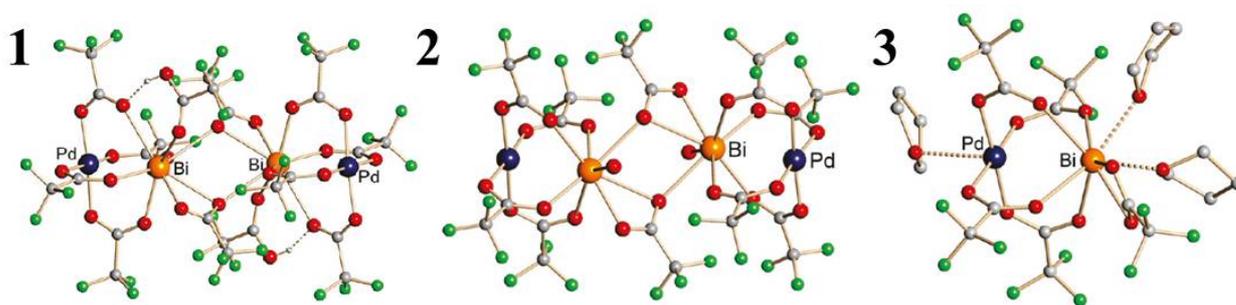


Рис. 1.14. Структуры комплексов [31]:  $\text{Bi}_2\text{Pd}_2(\text{OOC}\text{CF}_3)_{10}(\text{HOOC}\text{CF}_3)_2$  (1), синтезированного из трифторацетатов висмута и палладия;  $[\text{Bi}_2\text{Pd}_2(\text{O}_2\text{CCF}_3)_{10}(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 2\text{Me}_2\text{CO}$  (2), полученного перекристаллизацией из раствора в ацетоне;  $\text{BiPd}(\text{O}_2\text{CCF}_3)_5(\text{THF})_3$  (3), полученного перекристаллизацией из раствора в ТГФ.

## 2. Синтез биметаллических наночастиц из гетерометаллических карбоксилатных комплексов.

### 2.1. О методе 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, в литературе иногда носит название метода одномолекулярных предшественников (англ. single-source precursor, SSP). Существует несколько вариантов метода одномолекулярных предшественников, согласно классификации, предложенной Фейтом [32].

В простейшем первом случае (SSP I) исходное соединение содержит целевые атомы (или другие структурные элементы), необходимые для получения конечного продукта А, В и связанные с ними лиганды X, Y, которые улетучиваются при разложении предшественника. В общем случае, как атомов, так и лигандов может быть больше двух. Содержание атомов А, В соответствует их стехиометрии в конечном продукте, и реакция протекает по схеме:



К SSP-I относится большинство известных SSP-методов, в том числе и рассматриваемые в данной работе.

Второй случай (SSP-II) подразумевает не только стехиометрию элементов А, В, соответствующую их содержанию в конечном продукте, но и подбор лигандов таким образом, чтобы побочные продукты разложения исходного комплекса взаимодействовали друг с другом на низкотемпературной стадии процесса. Таким образом, например, может быть предотвращено отравление синтезируемого материала:



В качестве нетривиального примера SSP-II можно привести синтез трехмерных коллоидных кристаллов (ТКК), которые представляют собой

периодические структуры из наночастиц металла. Очевидным условием образования ТКК из наночастиц является их монодисперсность, которая обеспечивается в случае, когда скорость зародышеобразования существенно превышает скорость роста частиц, что достигается, если наночастицы окружены защитной оболочкой из побочных продуктов разложения молекулярного предшественника [33, 34].

Наконец, третий случай (SSP-III) – получение из одномолекулярного предшественника сразу нескольких фаз заданной стехиометрии:



Поскольку все фазы формируются из одной молекулы, изменения условий реакции позволяют управлять их морфологией, в частности, размерами частиц и распределением фаз внутри них. В качестве примера SSP-III можно привести процессы разложения металлосилоксанолятных комплексов, в процессе которого формируется микропористый SiO<sub>2</sub>, содержащий металлические или оксидные наночастицы внутри пор [35, 36] и, фактически, представляет собой готовый катализатор на носителе.

Можно также выделить четвертый случай, когда одномолекулярный предшественник формируется из нескольких исходных веществ в процессе реакции [37].

Другая классификация методов SSP в зависимости от прочности связей в молекуле предшественника предложена в работе Мори [38].

Если связи между всеми структурными элементами, которые должны войти в состав конечного продукта (A, B) слабее, чем связи A, B с лигандами X, Y, или все связи имеют близкую прочность, то происходит полное неселективное разложение предшественника. Ход реакции разложения контролируется кинетически, и состав конечного продукта определяется стехиометрией предшественника.

В случае, когда связи между A, B прочнее, чем их связи с лигандами X, Y, молекула предшественника имеет прочное ядро, которое может служить

структурной единицей для формирования конечного продукта реакции. Состав конечного продукта определяется не только составом молекулы-предшественника, но и самой ее структурой [32, 38, 39], что позволяет в некоторых случаях синтезировать метастабильные фазы, которые невозможно получить другими способами [40].

## 2.2. Термолиз гетероядерных ацетатных комплексов палладия(II)

Продукты разложения палладий-цинкового комплекса  $\text{Pd}(\mu\text{-OOCMe})_4\text{Zn}(\text{OH}_2)$  при нагревании в инертной (He, Ar) и восстановительной среде (He+5-10%  $\text{H}_2$ ) были исследованы при помощи методов XAFS и XRD [6]. В инертной среде гетероядерный металлоостов устойчив до температуры 150°C, при которой происходит разложение на Pd и ZnO. В восстановительной среде при 150°C, помимо Pd и ZnO, по данным EXAFS на краях обоих металлов, среди продуктов разложения присутствует и некоторое количество восстановленного Zn, который образует с Pd нанодисперсную биметаллическую фазу – сплав или твердый раствор. Нагревание в He+10%  $\text{H}_2$  до 250°C приводит к восстановлению обоих металлов, которые полностью переходят в состав интерметаллида PdZn. Размер ОКР частиц интерметаллида составляет  $25 \pm 5$  нм.

По аналогии с системой Pd-Zn были исследованы продукты разложения комплексов  $\text{Pd}(\mu\text{-OOCMe})_4\text{M}(\text{OH}_2)$  с  $\text{M} = \text{Ni}, \text{Co}$ , полученные в результате нагревания до 150°C в He+5-10%  $\text{H}_2$  [41]. В обоих случаях, по данным РФА и просвечивающей электронной микроскопии, образуются крупные (150-200 нм) металлические частицы, представляющие собой агрегаты более мелких частиц, размер которых (50 нм) соответствует значению размеров ОКР по данным рентгеновской дифракции. Состав частиц, по данным элементного ICP-анализа, отвечает стехиометрии исходных комплексов: Pd:M = 1:1 (M = Ni, Co). По данным EXAFS на К-крае Ni, однако, в системе Pd-Ni идет формирование наносплава переменного состава: кривая РРА указывает на наличие в образце двух типов координации

атома Ni, один из которых соответствует чистому Ni, другой – твердому раствору с Pd. Для системы Pd-Co при нагревании до 150°C в He+5-10% H<sub>2</sub> было выполнено исследование методом рентгеновской дифракции в режиме *in situ*, которое показало, что при нагревании до 140°C образуется только одна кристаллическая фаза – твердый раствор (Pd, Co).

Комплекс Pd<sup>II</sup>[(μ-ООСMe)<sub>2</sub>Ag<sup>I</sup>(НООСMe)<sub>2</sub>]<sub>2</sub> [18], в отличие от Pd-Zn, распадается с полным восстановлением обоих металлов даже в инертной среде. По данным ТГА-ДСК и РФА, разложение в Ag происходит в две стадии. На первой стадии, при 117-150°C, исходный комплекс распадается с образованием ацетатов Pd(II), Ag(I) и ряда неидентифицированных продуктов, среди которых, возможно, присутствует биметаллический комплекс с иной структурой. Вторая стадия, 150-260°C, соответствует разложению обоих монометаллических ацетатов и неизвестного биметаллического соединения с образованием Ag, PdO и твердого раствора PdAg. Дальнейшее нагревание до 450°C приводит к восстановлению Pd и взаимному растворению металлов: продукты разложения содержат частицы твердого раствора (Pd-Ag) двух различных типов - Ag<sub>0.75</sub>Pd<sub>0.25</sub> и Ag<sub>0.65</sub>Pd<sub>0.35</sub>. Термолиз в вакууме при 500°C также приводит к формированию металлических частиц двух типов – крупных частиц Ag (размер ОКР 67 ± 5 нм) и мелких частиц твердого раствора (Pd-Ag) (размер ОКР 13 ± 2 нм), но массовая доля частиц Ag невелика и составляет порядка 5%. Разложение в при 250°C He+10% H<sub>2</sub>, как и в инертной среде, приводит к формированию частиц Ag и Ag<sub>x</sub>Pd<sub>1-x</sub> (x = 0.63), но Pd полностью восстанавливается, и, помимо твердого раствора, существует в виде отдельных монометаллических частиц. Размер ОКР частиц Ag<sub>x</sub>Pd<sub>1-x</sub> составляет 13 нм, но, по данным EXAFS на краях обоих металлов, значительная доля металла находится в мелких (<5 нм) частицах, недоступных для рентгеновской дифракции.

Разложение при нагревании в восстановительной среде (He+5% H<sub>2</sub>) до 550°C комплекса PdIn(CH<sub>3</sub>COO)<sub>5</sub>, нанесенного на SiO<sub>2</sub> методом пропитки по

влагоемкости и высушенного при комнатной температуре, было исследовано в работе [42]. Для сравнения, в аналогичных условиях были обработаны монометаллический катализатор на основе  $[\text{Pd}(\text{NH}_3)_4](\text{NO}_3)_2$  и биметаллический катализатор, предварительно прокаленный в токе воздуха при  $550^\circ\text{C}$ , в котором исходный комплекс распался с образованием  $\text{PdO}$ . По данным ТПВ, в то время, как в прокаленном биметаллическом и монометаллическом катализаторах пик восстановления  $\text{Pd}$  приходится на  $80-85^\circ\text{C}$ , что соответствует восстановлению  $\text{PdO}$ , в высушенном катализаторе он сдвигается на  $160^\circ\text{C}$ . Пик восстановления  $\text{In}$ , в свою очередь, сдвигается в сторону меньших температур (с  $385$  до  $370^\circ\text{C}$ ). Палладий, находящийся в составе комплекса, таким образом, более устойчив к восстановлению, хотя и восстанавливается не одновременно с  $\text{In}$ . По данным ТПД, в высушенном катализаторе  $\text{Pd-In}$  при нагревании не происходит характерного для монометаллического  $\text{Pd}$  растворения водорода. Следовательно, весь  $\text{Pd}$  находится в составе биметаллических частиц. Данные спектроскопии ИК  $\text{CO}$  указывают на то, что на поверхности частиц преобладают изолированные атомы  $\text{Pd}$ , окруженные атомами  $\text{In}$ . Степень изоляции атомов  $\text{Pd}$  на высушенном катализаторе выше, чем на отожженном, что может сказаться на каталитических свойствах. Однако размер биметаллических частиц, полученных из комплекса, нанесенного на  $\text{SiO}_2$  составляет порядка  $8$  нм, что значительно крупнее частиц  $\text{Pd}$ , полученных из монометаллического предшественника в сходных условиях ( $1-2$  нм). Применение других носителей позволяет получать при аналогичной обработке биметаллические частицы меньшего размера:  $6$  нм на  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  и  $4$  нм на  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$ .

Термолиз гетерометаллических комплексов палладия с щелочноземельными металлами  $\text{PdM}(\mu\text{-OAc})_4(\text{HOAc})_4$  ( $\text{M} = \text{Ca}^{\text{II}}, \text{Sr}^{\text{II}}, \text{Ba}^{\text{II}}$ ) [20, 43] менее интересен с точки зрения практического применения: в отличие от переходных металлов, щелочноземельные не восстанавливаются водородом в мягких условиях, и использовать такие комплексы как

одномолекулярные предшественники для биметаллических частиц нерационально. Тем не менее, в работе [43] было исследовано разложение комплекса Pd-Ca в инертной среде при 500°C. Продукт разложения представляет собой смесь наночастиц Pd (размер ОКР 50-100 нм) и крупнокристаллических частиц CaCO<sub>3</sub> размером не менее 10 мкм.

### **3. Катализ на биметаллических наночастицах, полученных из гетерометаллических карбоксилатных комплексов**

Из-за высокой активности палладиевые катализаторы, как правило, характеризуются низкой селективностью, что, зачастую, делает невозможным их применение в промышленных процессах. Модификация палладиевых катализаторов вторым металлом – один из способов повысить их селективность, например, к гидрированию кратных связей определенного типа, пусть и за счет некоторого снижения активности.

Важный пример промышленного применения биметаллических катализаторов с Pd – селективное гидрирование ацетилена в этилен. Данная реакция служит для удаления следов ацетилена из этилена перед его полимеризацией, поскольку ацетилен отравляет необходимые для полимеризации катализаторы. Использование монометаллических палладиевых катализаторов в данной реакции нежелательно: низкая селективность приведет к потерям этилена из-за гидрирования двойных связей наряду с тройными. В работе [44] катализаторы на основе нанесенных на мезопористый углеродный носитель «сибунит» биметаллических частиц PdZn, полученных из комплекса Pd( $\mu$ -OOCMe)<sub>4</sub>Zn(OH<sub>2</sub>), испытывали в реакции селективного гидрирования ацетилена. Аналогично испытывали и два эталонных образца, также нанесенных на сибунит. - монометаллический катализатор Pd, полученный из ацетата палладия, и биметаллический катализатор Pd-Zn, полученный отдельным нанесением ацетатных предшественников. Катализатор, полученный с использованием одномолекулярного предшественника, продемонстрировал несколько

сниженную по сравнению с эталонными образцами активность, однако заметно более высокую селективность к гидрированию ацетилена в этилен. Предполагается, что повышение селективности связано с тем, что биметаллические частицы, полученные из одномолекулярного предшественника, более гомогенны – по данным просвечивающей электронной микроскопии, практически все частицы имеют размер 6-8 нм, в то время, как монометаллический катализатор Pd содержит частицы размером 1-5 нм с преобладанием мелких частиц, а для катализатора, полученного отдельным нанесением предшественников, распределение размеров частиц полимодально, и значительная доля металла содержится в частицах размером более 10 нм.

Другое важное применение для биметаллических катализаторов с Pd – получение углеводов из продуктов разложения биомассы, таких, как этанол и глицерин. Паровая конверсия смеси этанол-глицерин на мембранах из пористого  $\text{TiO}_2$  с нанесенными катализаторами Pd, Pd-Co и Pd-Zn была исследована в работе [45]. Наибольшей селективностью по  $\text{H}_2$  отличается биметаллический катализатор Pd-Co, для которого выход водорода по объему при  $650^\circ\text{C}$  близок к 100%. Активность биметаллических катализаторов при температурах  $500^\circ\text{C}$  и выше слабо отличается от активности монометаллического катализатора Pd, но катализатор Pd-Zn существенно активнее катализаторов на основе Pd и Pd-Co при низких температурах  $\sim 300^\circ\text{C}$ , что также может быть важно для практического применения.

Среди биметаллических систем с Bi, исследованных в работах [26-30], именно система Pd-Bi представляется наиболее перспективной с точки зрения практического применения. Биметаллические катализаторы Pd-Bi ранее продемонстрировали более высокую эффективность по сравнению с монометаллическими аналогами [46]. Трифторацетат палладия-висмута [31] был использован для приготовления катализатора, нанесенного методом

химической прививки на функционализированный углеродный носитель и представляющего собой мелкие рентгеноаморфные биметаллические частицы. Катализатор был испытан в реакции селективного окисления D-глюкозы до D-глюконовой кислоты и продемонстрировал более высокую удельную активность в пересчете на единицу массы Pd в образце по сравнению с катализатором Pd-Bi, полученным из двух монометаллических ацетатных предшественников.

Переход от монометаллических катализаторов к биметаллическим может приводить не только к повышению, но и понижению селективности, что может быть необходимо для осуществления многостадийных реакций. Описанный выше метод синтеза был успешно применен в работах [47, 48] для получения комплекса  $[\text{PdCo}(\mu\text{-OOCCH}_3)_4] \cdot \text{H}_2\text{O} \cdot 2\text{CH}_3\text{COOH}$ . Комплекс был использован в качестве прекурсора для нанесенных катализаторов -  $\text{Pd}^{\text{IV}}\text{Co}^{\text{III}}/\text{SiO}_2$  [47], синтезированного методом химической прививки на поверхность монокристаллической пластины гидроксильированного  $\text{SiO}_2$ , и  $\text{Pd}^{\text{IV}}\text{Co}^{\text{III}}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  [48], полученного методом пропитки. Катализатор  $\text{Pd}^{\text{IV}}\text{Co}^{\text{III}}/\text{SiO}_2$  был испытан в реакции окисления октадеканола и продемонстрировал свою эффективность по сравнению как с монометаллическими аналогами ( $\text{Pd}^{\text{IV}}/\text{SiO}_2$  и  $\text{Co}^{\text{III}}/\text{SiO}_2$ ), так и с биметаллическим катализатором  $\text{Pd}^{\text{IV}}+\text{Co}^{\text{III}}/\text{SiO}_2$ , полученным отдельным нанесением ацетатных предшественников. Катализатор  $\text{Pd}^{\text{IV}}\text{Co}^{\text{III}}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  испытывали в двухстадийной реакции гидрирования коричневого альдегида в водороде при давлении 3 МПа. В отличие от монометаллической системы  $\text{Pd}^{\text{IV}}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ , селективно катализирующей гидрирование связей C=C (и системы  $\text{Co}^{\text{III}}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ , в случае которой реакция не идет),  $\text{Pd}^{\text{IV}}\text{Co}^{\text{III}}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  катализирует гидрирование как C=C, так и C=O-связей, что позволяет осуществить обе стадии реакции. Образец  $\text{Pd}^{\text{IV}} + \text{Co}^{\text{III}}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ , полученный смешением двух монометаллических образцов, не только не катализирует гидрирование C=O-связей, но и демонстрирует меньшую активность по

сравнению с  $\text{Pd}^{\text{IV}}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ , что иллюстрирует важность взаимной интеркаляции металлов, обусловленной применением одномолекулярного предшественника.

Катализаторы, полученные из комплекса  $\text{PdIn}(\text{CH}_3\text{COO})_5$  и нанесенные на  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  и  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$  [42], рассматриваются в работе [49] в сравнении с монометаллическим палладиевым аналогом и промышленным катализатором Линдлара, который, несмотря на высокую эффективность, ограничен в применении из-за токсичности  $\text{Pb}$ , входящего в его состав. Катализаторы  $\text{Pd-In}$  были испытаны в реакциях селективного гидрирования ряда алкильных соединений и продемонстрировали характеристики, сходные с катализатором Линдлара при существенно более низком (1% вместо 5% масс.) содержании  $\text{Pd}$ . В качестве альтернативы катализатору Линдлара рассматривается и нанесенный биметаллический катализатор  $\text{Pd-Ag}$ , который может быть получен разложением комплекса  $\text{PdAg}_2(\text{OAc})_4(\text{HOAc})_4$ . В работе [50] полученные из комплекса катализаторы  $\text{Pd-Ag}$ , нанесенные на  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ ,  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  и  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$ , испытывали в реакции жидкофазного гидрирования фенилацетилена и дифенилацетилена. При меньшем содержании  $\text{Pd}$  (2% вместо 5% масс.) катализаторы на  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  и  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$  продемонстрировали характеристики, сходные с катализатором Линдлара, а в случае дифенилацетилена даже превзошли его: активность катализатора  $\text{PdAg}_2/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  превысила активность катализатора Линдлара в 10 раз. Катализатор  $\text{PdAg}_2/\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ , хотя и обладает меньшей активностью, что, по-видимому, обусловлено большим размером биметаллических частиц, высокоселективен к первой стадии реакции гидрирования [51], что позволяет осуществлять кинетический контроль процесса.

Также на характеристики катализаторов, полученных из биметаллических комплексов, может влиять и тип восстановителя – в статье [52] продемонстрировано, что в реакции разложения виологена активность катализатора  $\text{PdAg}_2$ , полученного восстановлением комплекса

$\text{PdAg}_2(\text{OAc})_4(\text{HOAc})_4$  в водном растворе борогидридом натрия, превышает активность аналогичного катализатора, полученного восстановлением в водороде.

#### 4. Обобщение литературных данных и постановка задачи

Анализ литературы продемонстрировал разнообразие гетерометаллических карбоксилатных комплексов палладия, синтезированных на сегодняшний день, и преимущества катализаторов, полученных при разложении такого рода комплексов, не только перед монометаллическими аналогами, но и перед биметаллическими катализаторами того же состава, полученными раздельным нанесением монометаллических предшественников со сходной структурой.

Повышенная селективность к гидрированию определенного типа связей, характерная для катализаторов, полученных из гетерометаллических комплексов, обусловлена более узким распределением размеров получаемых частиц и меньшим значением их среднего размера. Поэтому для систем, уже доказавших свою перспективность в качестве предшественников катализаторов, становится актуальной задача исследования зависимости размеров частиц, формирующихся из предшественников, от условий их формирования. С другой стороны, для вновь синтезированных гетерометаллических карбоксилатных комплексов остается неизученной и сама возможность получения биметаллических частиц при разложении комплексов в мягких условиях. Поиск необходимых условий термической обработки комплексов для восстановления обоих металлов выливается в задачу характеристики металлсодержащих продуктов разложения комплекса в восстановительной среде в зависимости от условий разложения, т.е. *построение последовательности химических и структурных превращений*, которые претерпевают металлсодержащие продукты разложения комплекса с повышением температуры. Как будет показано ниже, для решения такого рода задач желателен переход в режим *in situ*, т.е. к непосредственному

структурному исследованию образцов во время обработки. В свою очередь, применение двух рентгеновских методов, дифракционного и спектроскопического, позволяет охарактеризовать фазовый состав и состояние обоих металлов на любом этапе обработки.

**Цель данной 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*.

## **5. Методическая часть.**

### **5.1. Исследования в режиме *in situ*.**

Характеристику продуктов разложения одномолекулярного предшественника, содержащих целевые атомы, в зависимости от условий разложения, проще всего получить, исследуя серию образцов уже после обработки – так называемый режим *ex situ*. Но такой подход имеет ряд существенных недостатков, главный из которых – невозможность напрямую охарактеризовать промежуточные продукты разложения. Другая важная проблема – возможность изменения состояния образца между обработкой и диагностическими измерениями, например, в результате самопроизвольного окисления на воздухе.

Обе проблемы решаются переходом в режим *in situ*, то есть к исследованию образца непосредственно во время обработки. Серия быстрых измерений с временным разрешением вместо одного измерения в конечном состоянии позволяет идентифицировать промежуточные продукты разложения, оценить временной масштаб и температурные диапазоны происходящих в образце реакций. Таким образом, измерение в режиме *in situ* позволяет охарактеризовать всю последовательность химических превращений, происходящих с образцом во время обработки.

Другое нетривиальное преимущество режима *in situ* - возможность в некоторых пределах управлять состоянием образца: поскольку обработка образца и характеристика его состояния происходят одновременно, можно перейти от простого наблюдения к изменению условий обработки образца в зависимости от его состояния. Управляемая обработка позволяет значительно быстрее находить условия, при которых из предшественника может быть получен конечный продукт заданного состава или морфологии, что необходимо для дальнейшего практического применения исследуемого процесса.

## **5.2. Метод XAFS.**

XAFS (англ. X-ray Absorption Fine Structure – тонкая структура рентгеновского поглощения) – спектроскопический метод, позволяющий получить информацию о локальном окружении и электронной структуре атомов какого-либо химического элемента, содержащегося в образце (далее будем называть его «целевым»), из спектра рентгеновского поглощения или флуоресценции образца при сканировании по энергии. Преимущества метода связаны с его элементной чувствительностью и локальным характером получаемых структурных данных. XAFS можно использовать для анализа структуры в случае малых концентраций целевых атомов, например, когда образец представляет собой катализатор на носителе или белок, макромолекула которого содержит единичные атомы металла в качестве активных центров [53], и в случае разупорядоченных структур – благодаря локальному характеру данных метод XAFS применим для образцов в любых агрегатных состояниях и является уникальным средством для изучения структуры аморфных и нанокристаллических материалов. Широкому распространению XAFS, однако, препятствует необходимость сканирования по энергии, что требует мощного рентгеновского источника с непрерывным спектром: как правило, установки для измерения XAFS базируются на источниках синхротронного излучения (СИ).

Сущность XAFS – анализ XAFS-спектра рентгеновского поглощения (либо флуоресценции) образца, т.е. зависимости  $\mu(E)$  коэффициента поглощения монохроматического излучения в образце от энергии кванта излучения, измеренной вблизи края поглощения одного из содержащихся в образце химических элементов (см. Рис. 2.1 а). При энергии, характеризующей какой-либо край поглощения содержащегося в образце целевого элемента, в спектре поглощения наблюдается скачок. Помимо самого скачка, в диапазоне нескольких сотен эВ выше него в спектре наблюдаются осцилляции, которые и называются тонкой структурой рентгеновского поглощения. Эти осцилляции вызваны взаимодействием фотоэлектрона, испускаемого целевым атомом при ионизации, с электронами соседних атомов. Характер взаимодействия обусловлен не только энергией фотоэлектрона, но и локальной структурой окружающего целевой атом вещества, с которым взаимодействует фотоэлектрон. Следовательно, осцилляции XAFS несут информацию о локальной структуре.

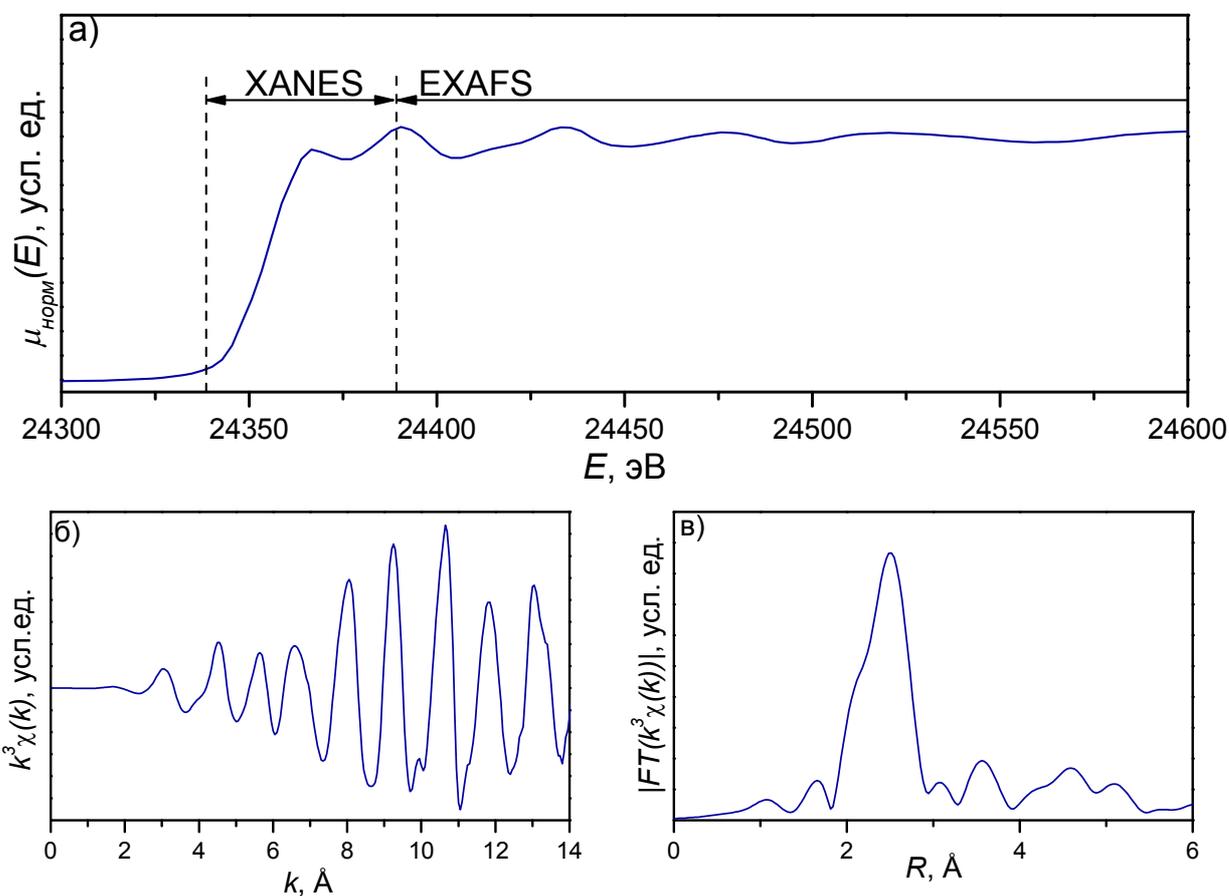


Рис.2.1. Данные EXAFS и формы их представления: а) Спектр XAFS. б) EXAFS-функция  $\chi(k)$ , выделенная из спектра и домноженная на  $k^3$ . в) Модуль Фурье-трансформанты  $k^3 \chi(k)$ .

Выделяют две области XAFS-спектра, в которых физическая природа осцилляций несколько различается. Околокраевая часть XANES (X-ray Absorption Near-Edge Structure), включающая в себя сам край и диапазон энергий до  $\sim 30$  эВ выше него, связана с переходами в электронной оболочке целевого атома и содержит информацию, которая позволяет определить валентность целевого атома и распределение электронной плотности на нем. Количественная интерпретация данных XANES сравнительно сложна, поскольку из-за большой длины свободного пробега низкоэнергетических фотоэлектронов их многократное рассеяние оказывает значительное влияние на форму осцилляций [54]. Осцилляции в дальней от края поглощения области спектра ( $\sim 30 - 1500$  эВ выше края поглощения) носят название EXAFS-осцилляций (Extended Absorption Fine Structure). Рассматривая процессы упругого рассеяния фотоэлектронной волны в потенциальном рельефе ближнего окружения поглощающего атома в молекуле или твердом теле в так называемом *muffin-tin-приближении* (когда небольшие сферические области с сильным потенциалом, соответствующие атомам, погружены в среду со слабо меняющимся потенциалом, который можно считать постоянным) [55], из «золотого правила» Ферми для сечения фотоионизации можно получить нормализованную функцию EXAFS  $\chi(k)$  - зависимость относительного изменения сечения взаимодействия целевого атома с рентгеновскими квантами от величины волнового вектора испускаемых атомом фотоэлектронов. Она имеет вид:

$$\chi(k) = -\frac{1}{k} \sum_j \frac{N_j S_0^2}{R_j^2} |f_j(k, \pi)| \exp(-2\sigma_j^2 k^2 - 2R_j / \lambda(k)) \sin(2kR_j + \phi_i(k))$$

Здесь  $N_j$  – число атомов в  $j$ -й координационной сфере,  $R_j$  – ее радиус,  $f_j$  – амплитуда обратного рассеяния фотоэлектронов на атоме  $j$ -й сферы,  $\lambda$  –

эффективная длина свободного пробега, а  $\sigma_j^2$  – фактор Дебая-Уоллера, который характеризует среднеквадратичную амплитуду отклонения расстояния до атомов  $j$ -й сферы от среднего положения из-за структурного беспорядка и тепловых колебаний.

Функция  $\chi(k)$ , с другой стороны, может быть выделена из экспериментального спектра (см. Рис. 2.1 б). Для большего удобства восприятия в литературе обычно приводят не саму функцию  $\chi(k)$ , а ее Фурье-трансформанту, называемую также кривой РРА - радиального распределения атомов (см. Рис. 2.1. в). Можно показать, что Фурье-трансформанта EXAFS представляет собой радиальное распределение электронной плотности вокруг целевого атома, искаженное из-за фазовых сдвигов при рассеянии фотоэлектронов. Таким образом, пики кривой РРА соответствуют максимумам электронной плотности вокруг целевого атома, т.е. координационным сферам, или, в терминах моделирования локальной структуры – однократному рассеянию фотоэлектронов на атомах, соседних с целевым.

Моделируя рассеяние фотоэлектронов на небольшом кластере атомов, окружающих целевой, можно получить информацию о межатомных расстояниях, числе соседей и амплитуде тепловых колебаний (или величине статических искажений) атомов в нескольких ближайших координационных сферах. Кроме того, можно определить и тип атома, соседнего с целевым, поскольку различные атомы характеризуются различной зависимостью амплитуд и фаз рассеяния от  $k$ .

Среди структурных параметров, получаемых из моделирования данных EXAFS, особый интерес представляют радиусы координационных сфер, т.е. межатомные расстояния, и координационные числа. Если дальний порядок структуры отсутствует, межатомные расстояния могут быть использованы для идентификации аморфных фаз. В случае кристаллических фаз межатомные расстояния могут быть получены из параметров решетки и

использованы как дополнительные параметры при аппроксимации спектров многофазных систем. Координационные числа, в свою очередь, связаны и с массовой долей фаз, содержащих целевой атом, и с размерами частиц этих фаз [56], поскольку с уменьшением размера частиц возрастает удельная площадь поверхности. В случае биметаллических наночастиц, когда могут быть измерены EXAFS-спектры для обоих металлов А, В, по соотношениям первых координационных чисел  $N_{A-A}$ ,  $N_{A-B}$ ,  $N_{B-A}$  и  $N_{B-B}$  можно судить о структуре сплава, в частности, отличить системы «ядро-оболочка» от разупорядоченных сплавов, слоистых структур или твердых растворов с сегрегацией одного из металлов [57, 58, 59].

### **5.3. Совместные измерения XAFS и XRD в режиме *in situ***

Данные рентгеновской дифракции и XAFS-спектроскопии хорошо дополняют друг друга. Дифракция чувствительна к дальнему порядку структуры и позволяет обнаружить все кристаллические фазы, содержащиеся в образце. XAFS-спектры, в свою очередь, зависят от локального окружения атомов целевого элемента, т.е. чувствительны к ближнему порядку и могут быть использованы для характеристики аморфных фаз, недоступных для дифракции. Комбинация методов EXAFS-спектроскопии и рентгеновской дифракции на синхротронном излучении в режиме *in situ* была впервые реализована независимо группой Клаусена и Топсе на синхротроне DORIS (DESY, Гамбург) в 1993 году [60]. Примерно в то же время совместное использование этих методов было предложено Дж. М. Томасом для исследования твердых катализаторов [61]. В настоящее время такая комбинация широко применяется на материаловедческих синхротронных станциях по всему миру [62, 63, 64, 65, 66, 67, 68].

Измерения XANES и EXAFS требуют переменной длины волны излучения и, в случае применения ионизационных камер и монохроматических пучков, невозможны без сканирования по энергии. В то же время, широкоугольная порошковая рентгеновская дифракция требует

постоянной длины волны. Поэтому в строгом смысле одновременное исследование одного образца двумя методами невозможно и измерения обоими методами необходимо проводить последовательно. Но для корректности полученных таким образом данных сначала необходимо убедиться, что состояние образца неизменно во время экспозиции - иначе измерения разными методами будут соответствовать образцам не просто в разных, а в постоянно меняющихся состояниях. Особенно это критично для EXAFS, поскольку значения коэффициента поглощения на разных энергиях измеряются последовательно, а предметом интерпретации является Фурье-трансформанта осцилляций коэффициента поглощения. То есть, один из методов (основной) используется для быстрой диагностики с временным разрешением, а второй (дополнительный) применяется, когда состояние образца неизменно по данным основного метода. Рассмотрим преимущества и недостатки каждого из методов в роли основного.

Рентгеновская дифракция с использованием полупроводниковых или газоразрядных детекторов может быть измерена с достаточным качеством в течение нескольких секунд. С другой стороны, разложение ацетатных комплексов может приводить к формированию аморфных фаз или разупорядоченных фаз с небольшим числом брэгговских пиков, невидимых из-за ограниченного углового диапазона детектора.

Метод EXAFS, в отличие от рентгеновской дифракции, позволяет получить данные о состоянии атомов выбранного типа во всех фазах одновременно, включая аморфные, но плохо сочетается с термической обработкой образцов, поскольку увеличение амплитуды тепловых колебаний атомов приводит к неопределенности в радиусах координационных сфер и размытию соответствующих пиков Фурье-трансформант. XANES-спектры сохраняют свою информативность, т.к. связаны не только с координацией, но и со степенью окисления атома и структурой его электронных оболочек. Измерения EXAFS необходимы для качественной нормировки спектров, но

пожертвовав их качеством, можно в несколько раз сократить время экспозиции.

Таким образом, наиболее обоснованным представляется выбор XANES-спектроскопии в качестве основного метода. В случае подтвержденного формирования биметаллических частиц (например, системы Pd-Zn, Pd-Ag), однако, в качестве основного метода разумно использовать дифракцию, поскольку она позволяет отслеживать температурные изменения размеров частиц.

## ГЛАВА II

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

#### 1. Экспериментальная станция СТМ

Исследовательская установка «Структурное материаловедение» (СТМ) [69], на которой проводился эксперимент, находится на выводном канале 1.3b Курчатовского источника синхротронного излучения. Схема установки показана на Рис.2.2.

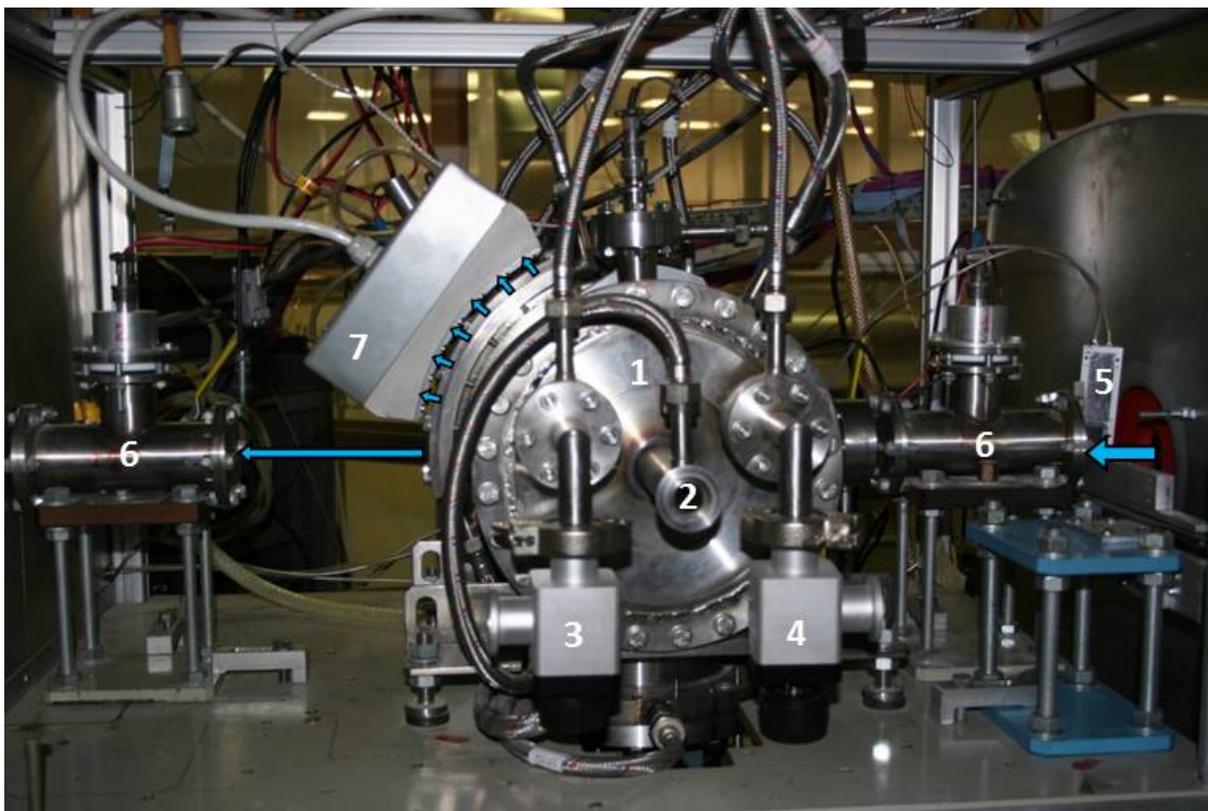
##### 1.1. Блок формирования пучка станции СТМ

Излучение поступает из источника к образцу через блок формирования пучка, который создает пучок нужного размера и спектрального состава. Блок содержит коллиматорные щели с моторизованными шторками и однокристалльный монохроматор-«бабочка», в котором используются сменные монокристаллы кремния: с ориентацией (111), предназначенный для работы в энергетическом диапазоне  $5 \div 18$  КэВ, либо (220), предназначенный для работы в энергетическом диапазоне  $10 \div 26$  КэВ. Оба монохроматора имеют энергетическое разрешение  $\Delta E/E \sim 2 \cdot 10^{-4}$

##### 1.2. Ячейка *in situ*

В случае режима *in situ* образец находится в *in situ* ячейке – вакуумной камере из нержавеющей стали в форме цилиндра диаметром 200 мм, на боковой поверхности которого имеются лавсановые окна для прохождения излучения (см. Рис.2.3). Вакуумируемый объем ячейки может быть откачан до давления 1 Па при помощи спирального безмаслянного насоса VARIAN SH-110 или заполнен смесью различных реакционных газов. Напуск газов в ячейку осуществляется через контроллеры потока AALBORG с максимальным потоком 1000 мл/мин, задаваемым с точностью 0.1 мл/мин. Крепление и позиционирование образца в камере осуществляется при помощи специального держателя, присоединенного к стальной оси-манипулятору. Манипулятор вводится в камеру через боковой фланец таким





*Рис. 2.3. Общий вид in situ ячейки с детекторами.*

- 1. Корпус ячейки*
- 2. Боковой фланец для ввода образцов*
- 3. Вентиль откачки газа (шланг насоса отсоединен)*
- 4. Вентиль напуска воздуха из атмосферы*
- 5. Лавинный фотодиод для измерения флуоресцентного EXAFS*
- 6. Ионизационные камеры для измерения EXAFS в режиме пропускания*
- 7. Линейный одномерный детектор для измерения дифрактограмм*

который вставлен в ячейку снизу и подогревается четырьмя термоэлементами, расположенными вне вакуумируемого объема. Температура на образце изменяется в пределах 20-550°C и стабилизируется с точностью  $\pm 1^{\circ}\text{C}$  с помощью терморегулятора HANYOUNG NX4 в сочетании с термопарой, расположенной внутри полости горячего тела, в которой крепится держатель образца. Нагревательные элементы могут быть извлечены из отверстий в ходе эксперимента без нарушения вакуумируемого объема камеры и на их место установлена трубка испарителя для подачи

струи холодного газообразного азота, что позволяет охладить образец до -100С.

## 2. Измерения EXAFS

Для измерений EXAFS на прямом пучке установлены последовательно три ионизационные камеры. Воздушная ионизационная камера, измеряющая интенсивность пучка до прохождения через образец, установлена непосредственно за коллиматорной щелью блока формирования пучка. Две газонаполненные камеры установлены напротив входного и выходного окон *in situ* ячейки. Эти камеры могут быть использованы для измерения интенсивности пучка, прошедшего через образец. В случае эксперимента *ex situ* образец помещается на моторизированный держатель, расположенный между воздушной камерой и одной из газонаполненных. Моторизированный держатель позволяет измерять последовательно серии спектров до 10 различных образцов в автоматическом режиме. Возможно также одновременное измерение спектров образца и стандарта, установленных последовательно между каждой парой ионизационных камер, что позволяет напрямую определить химический сдвиг.

Ток каждой из камер измеряется с помощью пикоамперметров KEITHLEY. Заполнение камер инертными газами (Ar, Xe) либо воздухом осуществляется через газонапускную систему *in situ* ячейки и выбирается в зависимости от энергии пучка. Также в режиме *ex situ* доступно измерение флуоресцентных спектров с помощью детектора ACE APD (FMB Oxford) на основе лавинного фотодиода, установленного вертикально на расстоянии 5 мм от пучка вблизи держателя образца.

Для обработки спектров и моделирования EXAFS использовали программный пакет Ifeffit [70, 71]. Осцилляции, извлеченные из спектров, домножали на весовой коэффициент  $k^3$  для усиления вклада тяжелых атомов в Фурье-трансформанты EXAFS, которые извлекали в диапазоне  $k = 2 - 13 \text{ \AA}^{-1}$ . Моделирование осуществляли в пространстве межатомных расстояний  $R$

и считали успешным, если R-фактор не превышал 3%. В случае комплекса Pt-Pd для увеличения надежности моделирования аппроксимация производилась одновременно для двух весовых коэффициентов  $k^2$  и  $k^3$ , R-фактор принимался равным усредненному значению для двух коэффициентов.

Перед моделированием к Фурье-трансформанте применяли Фурье-фильтрацию со стороны низких частот - выделение и вычитание медленных фоновых осцилляций, которые не могут содержать информации о соседних атомах, поскольку их вклад в трансформанту сосредоточен при малых значениях эффективного расстояния  $R < R_{\text{bkg}}$ . Значение  $R_{\text{bkg}}$  принималось равным 1 Å для K-краев Pd, Zn, Pt, Ag и 1.2 Å для K-краев Yb и Eu.

Далее в таблицах для модельных параметров EXAFS везде используются обозначения:

$\Delta E$  – сдвиг положения края на энергетической шкале

$R_f$  – R-фактор

$N$  – кратность вырождения пути рассеяния фотоэлектрона. Для путей однократного рассеяния соответствует координационному числу для сферы, заселенной атомами, на которых происходит рассеяние.  $N_0$  – значение для идеального кристалла (для однократного рассеяния – объемное значение координационного числа)

$\sigma^2$  – фактор Дебая-Уоллера

$R$  – длина пути рассеяния фотоэлектрона. Для путей однократного рассеяния соответствует радиусу координационной сферы, заселенной атомами, на которых происходит рассеяние.  $R_0$  – значение, определенное из структурной модели и взятое при расчетах в качестве начального приближения.

### 3. Анализ данных EXAFS для биметаллических фаз. Сегрегационные параметры

При интерпретации EXAFS на краях поглощения двух элементов, содержащихся в одной фазе, для уменьшения числа независимо уточняемых параметров и более корректного учета взаимных корреляций проводят совместное моделирование двух спектров. При этом параметры, характеризующие одни и те же структурные особенности в моделях для разных краев, могут быть приравнены друг другу. В первую очередь, это расстояния между одними и теми же атомами и соответствующие факторы Дебая. Например, для твердого раствора  $\text{Pd}_x\text{Ag}_{1-x}$  межатомное расстояние **Pd-Ag** (параметр модели EXAFS для края **Pd**) приравнивается межатомному расстоянию **Ag-Pd** (параметр модели EXAFS для края **Ag**), а фактор Дебая  $\sigma_{\text{Pd-Ag}}^2$  – фактору Дебая  $\sigma_{\text{Ag-Pd}}^2$ . Такого рода ограничения наиболее эффективны в случае разупорядоченных твердых растворов и не всегда оправданы для интерметаллидов, т.к. в упорядоченной структуре интерметаллидов некоторые координационные сферы заселены атомами того же элемента, что и целевой.

Для разупорядоченных биметаллических фаз по координационным числам, определенным из EXAFS на краях каждого из металлов, можно судить о характере распределения металлов по так называемым сегрегационным параметрам, рассчитываемым из координационных чисел. Существует несколько способов расчета сегрегационных параметров [57, 58, 59]. В данной работе использован параметр из статьи [57], который для атома А в составе твердого раствора состава  $\text{A}_x\text{B}_{1-x}$  имеет вид:

$$J_A = \frac{N_{A-B} / (N_{A-A} + N_{A-B})}{P_{\text{Brandom}}}$$

Здесь  $N_{A-A}$ ,  $N_{A-B}$  – координационные числа, определяемые из моделирования EXAFS на крае поглощения А,  $P_{\text{Brandom}}$  – доля атомов В в первой координационной сфере в случае полного разупорядочения металлов

в составе одной крупнокристаллической фазы, для твердого раствора замещения  $A_xB_{1-x}$  равная  $1-x$ . Аналогично, для атомов В:

$$J_B = \frac{N_{B-A} / (N_{B-B} + N_{B-A})}{P_{Arandom}}$$

В зависимости от значений  $J_A$  и  $J_B$  и соотношения координационных чисел с объемным значением  $N_{bulk}$  авторы [57] выделяют 7 типов распределения металлов в частицах:

- $J_A \approx J_B \approx 0$ : сплав с полной сегрегацией металлов
- $J_A \approx J_B < 1$ : сегрегированный твердый раствор – каждый атом предпочитает в качестве соседа атом того же элемента
- $J_A \approx J_B \approx 1$ : разупорядоченный твердый раствор
- $J_A \sim J_B > 1$ : слоистая структура – каждый атом предпочитает в качестве соседа атом другого элемента
- $J_A \approx J_B \approx 2$ : упорядоченная слоистая структура (например, интерметаллид)
- $J_A > 1 > J_B$ : изоляция атомов А в объеме ( $N_{A-A} + N_{A-B} \approx N_{bulk}$ ) или на поверхности ( $N_{A-A} + N_{A-B} < N_{bulk}$ ) частиц
- $J_A < J_B < 0.5$ ,  $N_{B-A} + N_{B-B} < N_{bulk}$  структурный мотив «ядро-оболочка»: А преобладает в ядре, В – в оболочке

Таким образом, возможность анализа локального окружения обоих металлов, находящихся в составе биметаллической фазы, превращает EXAFS в инструмент анализа распределения элементов по объему частиц.

#### 4. Измерения и обработка данных рентгеновской дифракции

В режиме *in situ* измерения дифракции осуществляются с помощью газового линейного одномерного детектора ЛКДО [72], расположенного непосредственно за дугообразным выходным окном *in situ* ячейки. Детектор имеет сравнительно небольшой угловой диапазон ( $22^\circ < 2\theta < 47^\circ$ ), но его конструкция позволяет, используя синхротронное излучение, измерить дифракционную картину, по которой можно качественно оценить изменения

фазового состава образца, за время порядка 10 с. В режиме *ex situ* для измерений были использованы рентгеновские фотопластинки Fuji ImagingPlate, либо полупроводниковый двумерный детектор MAR CCD.

Для интегрирования двумерных дифракционных картин в одномерные использовали программу Fit2d [ 73 ]. Расстояние образец-детектор, ориентацию детектора относительно пучка и угловую зависимость аппаратного уширения уточняли по дифрактограмме порошкообразного стандарта кремния, сертифицированного Национальным Институтом Стандартов и Технологий NIST (США), с параметром решетки  $a=5.4312 \text{ \AA}$  и средним размером частиц 3 мкм). Длину волны, как правило, фиксировали на К-крае поглощения Zr ( $\lambda = 0.6889 \text{ \AA}$ ), который определяли по показаниям ионизационных камер как точку максимума производной коэффициента поглощения циркониевой фольги. В некоторых *in situ* экспериментах из-за ограниченности диапазона углов и для удобства измерения использовали длину волны медного излучения Cu  $K_{\alpha 1}$  ( $\lambda = 1.5405 \text{ \AA}$ ).

Фазовый анализ осуществляли путем сопоставления дифрактограмм с базой данных PCPDFWIN [74]. Для полнопрофильного анализа по методам Ритвельда или Ле Бейля использовали программу Jana2006 [75]. Аппаратное уширение получали из дифрактограммы крупнокристаллического стандарта Si, аппроксимируя его пики гауссовскими кривыми, угловая зависимость ширины которых определялась формулой Кальотти. Для исследуемых образцов гауссовская компонента уширения считалась постоянной, и варьировались лишь параметры  $L_x$  и  $L_y$ , выражающие лоренцовское уширение пиков через формулу Уильямсона-Холла и определяющие, соответственно, размер частиц и величину микронапряжений:

$$D_s = \frac{1800 \lambda}{\pi L_x} ; \varepsilon = \frac{\pi}{180} L_y$$

В случае *in situ* экспериментов число наблюдаемых пиков для каждой фазы невелико, т.к. угловой диапазон детектора ограничен, а продукты терморазложения комплексов зачастую имеют разупорядоченный,

нанодисперсный характер. Для анализа профилей одиночных пиков была использована программа Fityk [ 76 ]; пики аппроксимировались псевдо-Фойгтовскими профилями с фиксированным коэффициентом 0.5. Размер частиц оценивали по формуле Шеррера из интегральной ширины наиболее интенсивного пика после квадратичной поправки на аппаратное уширение, полученное из дифрактограммы стандарта Si.

### **5. Приготовление образцов для экспериментов в режиме *in situ***

Держатель, используемый для закрепления образца в *in situ* ячейке, рассчитан на образец в виде таблетки диаметром 10 мм и толщиной 1-2 мм. Изготовить достаточно прочную таблетку такого размера из биметаллического комплекса невозможно, поскольку вещество плохо прессуется, и его имеющегося запаса (около 300 мг) хватило бы лишь на один образец. Более того, поскольку значительную часть массы молекулы биметаллического комплекса составляют ацетатные группы, которые будут взаимодействовать с водородом и улетучиваться, химические реакции, происходящие при нагревании, будут сопровождаться активным газовыделением, в результате чего образец может механически разрушиться. Таким образом, для приготовления образца необходимо использовать разбавитель.

К разбавителю предъявляются достаточно жесткие требования. Он должен хорошо прессоваться и быть химически инертным, чтобы не оказывать влияния на ход реакций, протекающих в образце. Также важно, чтобы разбавитель слабо поглощал рентгеновское излучение: для этого он должен состоять из легких атомов. Всем этим условиям удовлетворяет гексагональный нитрид бора BN, который и был использован в эксперименте.

Отдельно следует рассмотреть требования к количеству разбавителя, связанные с методом EXAFS. Для эффективного измерения EXAFS-спектра необходимо, чтобы при прохождении через образец интенсивность пучка

снижалась в 2-3 раза. Интенсивность снижается по экспоненциальному закону:  $I = I_0 \exp(-\sigma nl)$ , где  $l$  – толщина слоя вещества (толщина таблетки – около 1 мм),  $n$  – концентрация поглощающих частиц (в данном случае – атомов палладия или цинка, т.е. концентрация молекул комплекса),  $\sigma$  – эффективное сечение поглощающих атомов ( $\sigma = 1.08 \cdot 10^4$  для Pd и  $\sigma = 2.97 \cdot 10^4$  для Zn). Поскольку число молекул комплекса в образце  $N = nls = (m_k / \mu_k) \cdot N_A$  (здесь  $\mu_k = 425.8$  г/моль – молярная масса комплекса,  $s$  – площадь сечения образца), получаем, что в образце в виде таблетки диаметром 10 мм и толщиной 1 мм должно содержаться  $m_k = 19$  мг комплекса для эффективного измерения EXAFS на К-крае поглощения цинка и 40 мг – на краю поглощения палладия. Плотности комплекса и нитрида бора примерно равны, а образец таких же размеров из чистого BN имеет массу 160 мг. Поэтому для изготовления образца брали 25 мг комплекса и 125 мг BN. Для приготовления других образцов с биметаллическими комплексами брали ~20 мг комплекса и ~120 мг BN по аналогии с системой Pd-Zn.

В случае образца из механической смеси ацетатов Pd и Zn массовую долю каждого из ацетатов в отдельности нужно подобрать так, чтобы количества Pd и Zn в образце были одинаковы и примерно равны количеству каждого из металлов в образце из комплекса. Молекула каждого из ацетатов содержит 1 атом соответствующего металла, поэтому количества металлов будут равными, когда отношение масс ацетатов в образце будет равно отношению их молярных масс. Молярные массы ацетатов  $\mu_{Ac\_Pd} = 225$  г/моль,  $\mu_{Ac\_Zn} = 219$  г/моль,  $\mu_{Ac\_Pd} / \mu_{Ac\_Zn} \approx 1$ . Поэтому для изготовления образца из смеси брали по 12 мг каждого из монометаллических ацетатов.

У нитрида бора, однако, есть существенный недостаток. Это кристаллическое вещество, и его добавление к исследуемой системе ведет к появлению на дифрактограмме дополнительных брэгговских пиков. При значительном разбавлении их интенсивность может существенно превысить

интенсивность пиков исследуемых фаз. Более того, может происходить перекрытие этих пиков с пиками исследуемых фаз, если последние достаточно широки, что характерно для мелких наночастиц. В частности, пики нитрида бора (110) и (101) располагаются в области  $2\theta=41^\circ\div 43^\circ$ , где сосредоточены наиболее интенсивные пики Pd (1 1 1) и PdZn (1 1 1) и (2 0 0). Поэтому профильный анализ дифракционной картины в программе Fityk (см. выше) приобретает особое значение.

Тем не менее, поскольку нитрид бора не участвует в химических реакциях, протекающих в образце, его пики могут служить внутренним стандартом для интерпретации дифрактограмм. В частности, поскольку морфология частиц BN при обработке образца не меняется и сдвиг пиков из-за теплового расширения сравнительно мал, их ширины можно считать постоянными и одинаковыми для всех дифрактограмм, снятых на одном образце. Определив их по дифрактограмме исходного комплекса, где перекрытие с пиками других фаз отсутствует (см. ниже), можно далее использовать эти значения при анализе уширения дифракционных пиков формирующихся нанокристаллических фаз. Также эти пики могут служить внутренним стандартом для уточнения калибровки угловой шкалы и параметров аппаратной функции дифрактометра.

## **6. Измерения ТГА-ДСК**

Измерения ТГА-ДСК проводили на дериватографе Netzsch STA 449 Jupiter. Разложение происходило в чистом He при нагревании со скоростью 5 град./мин до 500°C для комплекса Pd-Eu и в чистом Ar при нагревании со скоростью 10 град./мин для комплекса Pd-Pt. Навеска в обоих случаях составляла 5 мг.

## ГЛАВА III

### ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

#### 1. Система Pd-Zn

Экспериментально [44, 45] подтверждено, что на каталитические характеристики (активность и селективность) PdZn-активных центров существенное влияние оказывает характерный размер нанокластеров. Поэтому становится актуальной задача разработки и совершенствование методов целенаправленного формирования каталитически активных центров заданной морфологии, для решения которой необходимо исследование структурного генезиса частиц PdZn. Исходя из фазовой диаграммы Pd-Zn, приведенной в базе данных [77] (см. Рис.3.1), и из соотношения чисел атомов Pd и Zn в исходном комплексе, равного 1:1, при нагревании следует ожидать образования тетрагональной  $\beta$ 1-фазы PdZn. Предварительные исследования методами EXAFS и рентгеновской дифракции в режиме *ex situ* подтверждают данное предположение: палладий-цинковый ацетатный комплекс легко разлагается при повышенной температуре или под действием водорода [6]. Формирование из комплекса Pd-Zn биметаллических частиц в мягких условиях, однако, происходит лишь в восстановительной среде – в инертной среде продукт восстановления комплекса представляет собой смесь Pd+ZnO. Поэтому для исследования системы Pd-Zn в режиме *in situ* был выбран состав газовой смеси He+5% H<sub>2</sub>, используемый в дальнейшем и на других системах.

Основные результаты, приведенные в статье [6] - данные XAFS-спектроскопии (XANES и EXAFS), снятые на K-краях поглощения Pd и Zn после обработки в различных условиях (нагревание до различных температур в инертной или восстановительной среде) образцов исходного комплекса. Такой метод позволяет охарактеризовать состояние обоих металлов в образце после обработки, но не может дать непосредственной информации о фазовом составе образца в целом. EXAFS не позволяет строго количественно определить размеры формирующихся частиц, а размер, как указывалось

выше, является одной из ключевых структурных характеристик катализаторов. Размер получаемых частиц в [6] был оценен по дифрактограмме, снятой только после завершения обработки образца, что не позволяет проанализировать зависимость размеров частиц от условий их формирования.

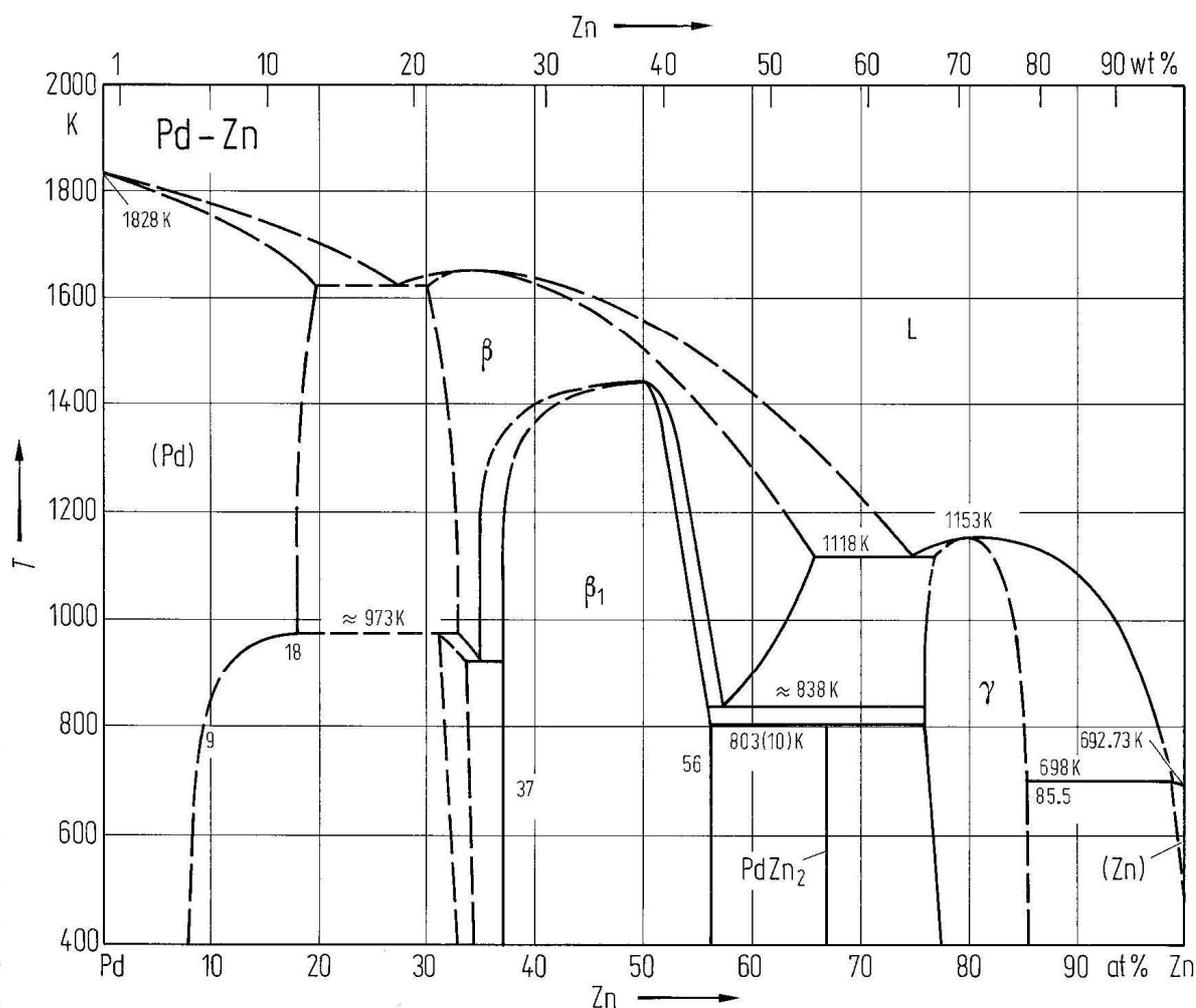


Рис. 3.1. Бинарная фазовая диаграмма Pd-Zn.

Другой существенный вывод из результатов исследований процесса разложения комплекса Pd-Zn в *ex situ* состоит в том, что одновременного восстановления обоих металлов не происходит. По данным EXAFS, в продуктах разложения комплекса в He+5%N<sub>2</sub> при 150°C весь Pd уже восстановился, в то время, как Zn восстановлен лишь частично и образует с Pd твердый раствор. Частицы Pd, таким образом, служат матрицей для формирования биметаллических частиц по мере дальнейшего

восстановления цинка. Переход к тетрагональной структуре, как показали дифракционные данные, завершается при 250°C. Дифракция как основной метод *in situ* необходима еще и для отслеживания перехода от твердого раствора к интерметаллиду.

Неодновременное восстановление металлов делает вероятной их фазовую сегрегацию, которая сведет на нет различия процессов формирования биметаллических частиц из Pd-Zn комплекса и отдельно 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%Н<sub>2</sub>) и исследованы в режиме *in situ* методами рентгеновской дифракции и EXAFS.

### 1.1. Реперные системы: ацетат цинка

На рисунке 3.2 приведены дифрактограммы, иллюстрирующие процесс разложения ацетата цинка в восстановительной среде. Исходному двухводному ацетату цинка Zn(OAc)<sub>2</sub>·2H<sub>2</sub>O на дифрактограмме соответствует несколько пиков. Наиболее интенсивные в анализируемой области углов рассеяния - (3 1 1), 2θ=27.70°, (3-1-2), 2θ=28.55° и (̄3 1 2), 2θ=31.90° [PDF#33-1464], значительно слабее, чем пики разбавителя BN (1 0 0), 2θ=41.90°, (1 0 1), 2θ=44.30° [PDF#34-0421]. Подачи водорода в камеру образца при комнатной температуре недостаточно для инициирования разложения исходного соединения, которое начинается лишь при нагревании образца до 50°C. Дифракционные данные указывают, что при этой температуре происходит потеря кристаллизационной воды, приводящая к формированию кристаллической структуры безводного ацетата цинка Zn(OAc)<sub>2</sub> (главные пики – (2 1 3), 2θ=30.70° и (3 2 3), 2θ=38.2°) [PDF#21-

1467]. При последующем нагреве до 100°C наблюдается рост доли фазы безводного ацетата. Принципиальная перестройка дифракционной картины происходит при 200°C. По всей видимости, при этой температуре в присутствии водорода ацетат цинка разлагается, образуя гексагональную модификацию оксида цинка (тогда три новых пика на дифрактограмме – это пики ZnO, (1 0 0)  $2\theta=32.15^\circ$ , (0 0 2)  $2\theta=34.40^\circ$ , и (1 0 1),  $2\theta=36.55^\circ$ ) [PDF#36-1451]. Следы наиболее сильных пиков безводного ацетата, однако, также сохраняются, что говорит о его неполном разложении, которое завершается лишь при дальнейшем нагревании.

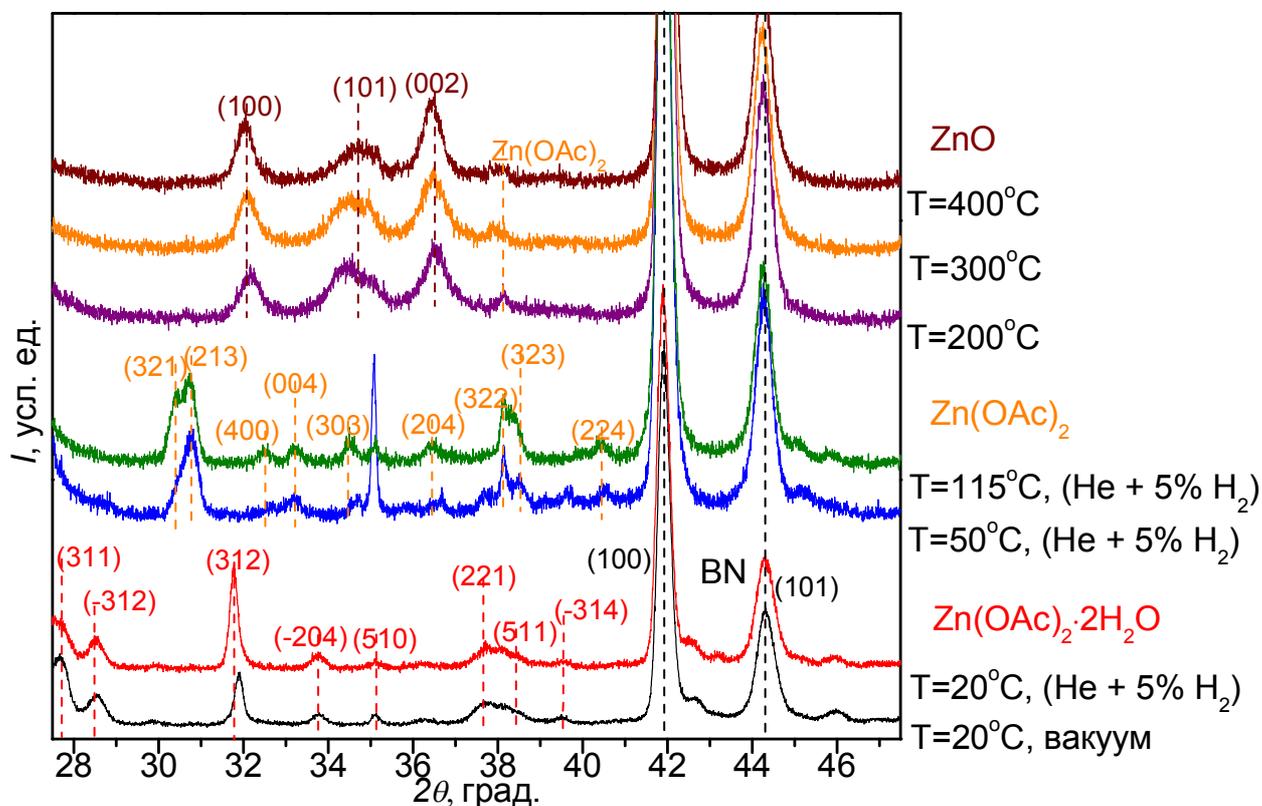


Рис.3.2. Дифрактограммы, снятые в процессе нагревания образца ацетата цинка в He+5%Н2. Справа расположены интенсивные пики инертного разбавителя - нитрида бора, которые не изменяются при повышении температуры.

Такая последовательность структурных трансформаций подтверждается и результатами обработки EXAFS-спектров (на К-крае Zn),

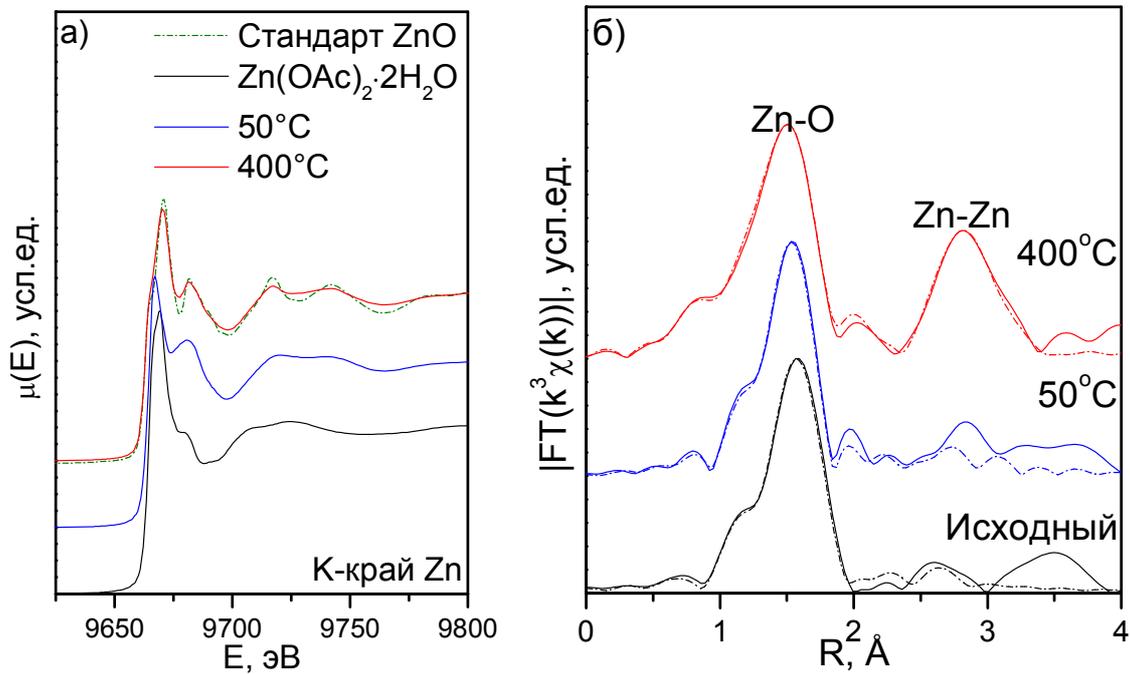


Рис.3.3. Спектры XANES (а) и Фурье-трансформанты EXAFS (б, прерывистыми линиями здесь и далее показаны расчетные кривые) для образца ацетата цинка. Для сравнения показаны данные XANES для стандарта ZnO.

измеренных для исходного образца при комнатной температуре, а также при температурах 50° С и 200° С (см. рисунок 3.3 и параметры моделирования в таблице 1). В трансформанте спектра исходного комплекса наиболее интенсивный пик ( $R = 1.89 \text{ \AA}$ ) – вклад однократного рассеяния на атомах кислорода, формирующих ближайшее координационное окружение атомов цинка в структуре ацетата. Этот пик имеет сложную форму из-за суперпозиции вкладов, соответствующих неэквивалентным расстояниям Zn – O для кислорода кристаллизационной воды ( $R = 1.96 \text{ \AA}$ ) и кислорода ацетатных групп ( $R = 1.83 \text{ \AA}$ ). При нагревании до 50°С, кислородный пик сдвигается ( $R = 1.94 \text{ \AA}$ ) и меняет форму, становясь более симметричным, что подтверждает потерю кристаллизационной воды и образование безводного ацетата. В Фурье-трансформанте EXAFS-спектра для образца при 200° С

появляется интенсивный дополнительный пик ( $R = 3.21 \text{ \AA}$ ), соответствующий второй координационной сфере Zn - Zn, характерной для упорядоченной структуры оксида цинка. Осцилляции XANES качественно совпадают с данными для стандарта ZnO, но более сглажены, что приближает картину к данным для безводного ацетата и подтверждает его неполное разложение.

Таблица 1. Результаты моделирования EXAFS для образца ацетата цинка.

<b>Исходный ацетат цинка. <math>\Delta E = -16.2 \text{ эВ}</math>, <math>R_f = 0.024</math>.</b>				
<b>Путь рассеяния</b>	<b>N</b>	<b><math>\sigma^2, \text{ \AA}^2</math></b>	<b><math>R_0, \text{ \AA}</math></b>	<b>R, \text{ \AA}</b>
Zn-O <sub>1</sub>	2	0.0035	1.99	1.96
Zn-O <sub>3</sub>	4	0.0149	2.18	1.83
Zn-C <sub>1</sub> -O <sub>3</sub>	8	0.0021	2.99	2.66
Zn-O <sub>1</sub> -O <sub>3</sub>	4	0.0021	3.26	3.05
Zn-O <sub>3</sub> -O <sub>1</sub>	8	0.0021	3.55	3.35
<b>После обработки при 50°C: безводный ацетат цинка. <math>\Delta E = 6.375 \text{ эВ}</math>, <math>R_f = 0.008</math>.</b>				
<b>Путь рассеяния</b>	<b>N</b>	<b><math>\sigma^2, \text{ \AA}^2</math></b>	<b><math>R_0, \text{ \AA}</math></b>	<b>R, \text{ \AA}</b>
Zn-O <sub>3</sub>	4	0.0060	1.94	1.95
Zn-C <sub>3</sub>	1	0.0001	2.71	3.15
Zn-O <sub>1</sub>	1	0.0164	2.78	2.84
Zn-C <sub>1</sub>	1	0.0120	2.78	3.03
<b>После обработки при 500°C: ZnO. <math>\Delta E = 2.09 \text{ эВ}</math>, <math>R_f = 0.012</math>.</b>				
<b>Путь рассеяния</b>	<b>N</b>	<b><math>\sigma^2, \text{ \AA}^2</math></b>	<b><math>R_0, \text{ \AA}</math></b>	<b>R, \text{ \AA}</b>
Zn-O <sub>1</sub>	4	0.009	1.98	1.94
Zn-Zn <sub>1</sub>	12	0.0258	3.21	3.22
Zn-O <sub>4</sub>	1	0.0040	3.22	3.13
Zn-O <sub>7</sub>	11	0.0293	3.81	3.69

## 1.2. Реперные системы: ацетат палладия

На рисунке 3.4 показаны фрагменты дифрактограмм, снятых в процессе восстановительного разложения ацетата палладия (наиболее

сильные пики -  $2\theta \approx 28.4^\circ$ ,  $2\theta \approx 30.8^\circ$ ,  $2\theta \approx 32.5^\circ$ ,  $2\theta \approx 33.8^\circ$ ,  $2\theta \approx 36.4^\circ$ ,  $2\theta \approx 37.8^\circ$ ,  $2\theta \approx 38.8^\circ$  [PDF#18-1502], но пики VN значительно более интенсивны). В отличие от ацетата цинка, ацетат палладия начинает разлагаться уже при комнатной температуре. Сразу после подачи водорода в *in situ* ячейку в дифрактограмме появляются и начинают расти брэгговские пики, соответствующие металлическому Pd ((1-1-1),  $2\theta = 40.17^\circ$ , (2-0-0),  $2\theta = 46.68^\circ$ ) [PDF#46-1043]. Другие пики (соответствующие ацетату) уменьшаются и окончательно исчезают через 20 минут после начала подачи водорода. Характерный размер частиц Pd, содержащихся в образце после 10 минут выдержки в водороде, вычисленный по уширению пика (1 1 1), составляет  $\sim 6$  нм.

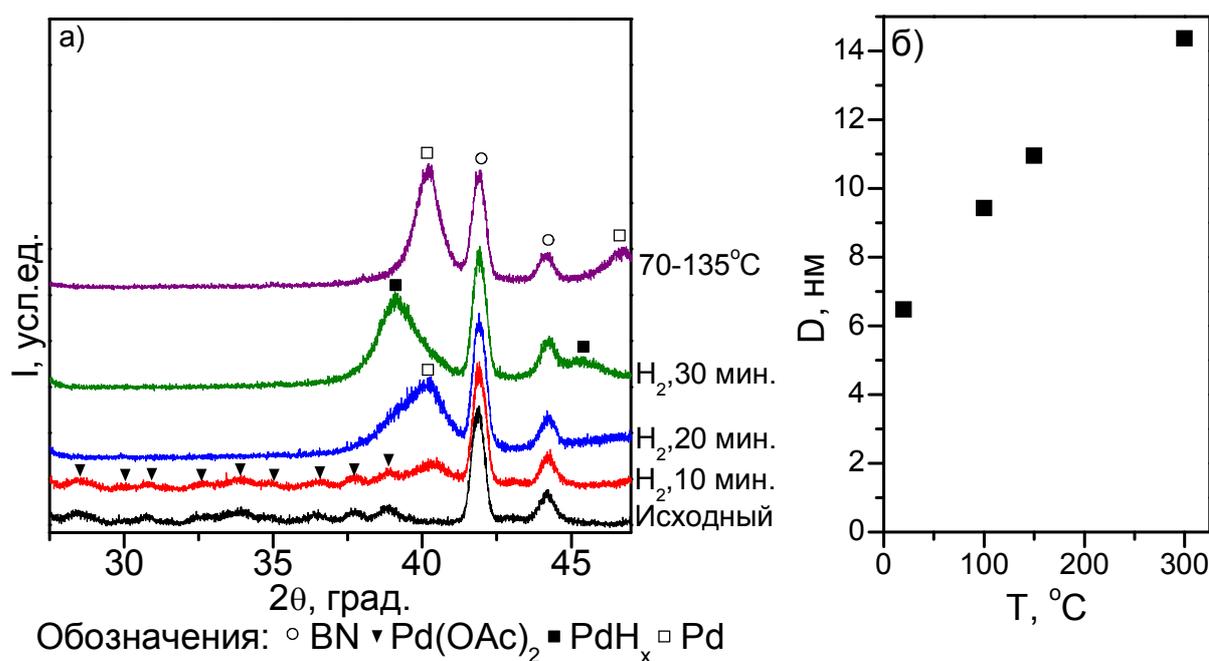


Рис.3.4. а) дифрактограммы, снятые в процессе разложения ацетата палладия в He+5%Н<sub>2</sub>. б) зависимость размеров частиц Pd от температуры.

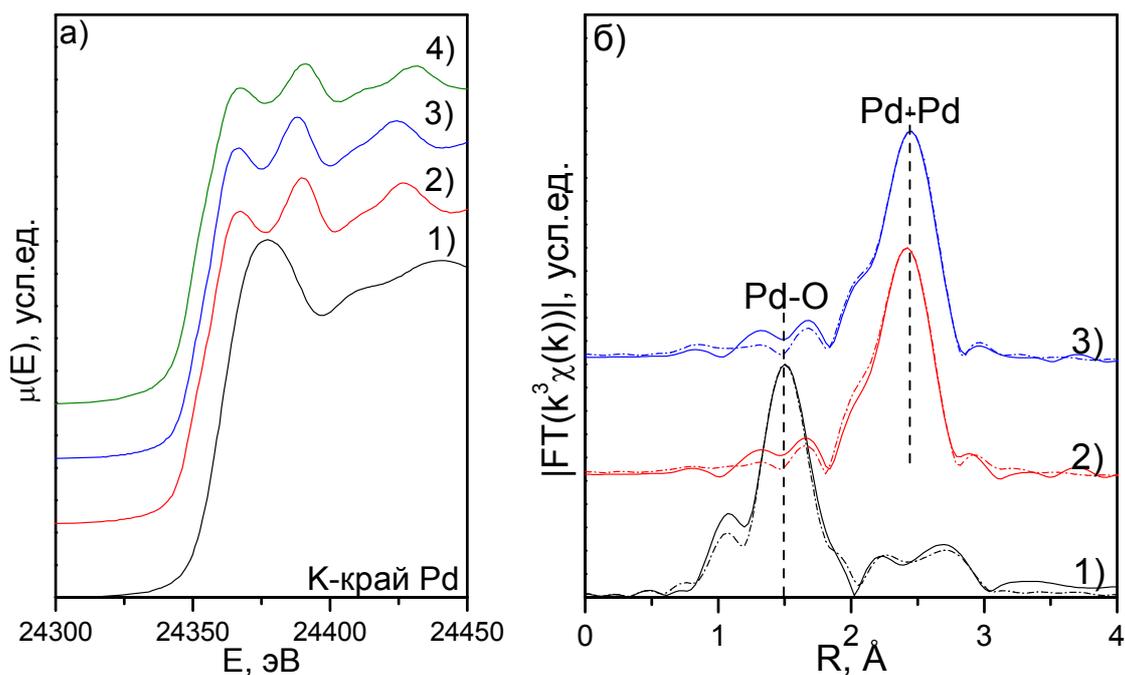


Рис.3.5. Спектры XANES (а) и данные EXAFS (б, прерывистыми линиями показаны модельные кривые) для образца ацетата палладия (К-край Pd) и продуктов его разложения. 1) – исходный ацетат палладия при комнатной температуре, б) – металлический палладий, образующийся при нагревании ацетата до 300<sup>0</sup>С, 3) – гидрид палладия, образующийся при длительном пребывании образца ацетата в атмосфере He + 5% H<sub>2</sub>, г) – стандарт Pd (данные XANES показаны для сравнения).

Таблица 2. Результаты моделирования EXAFS для образца ацетата палладия.

Исходный ацетат палладия. $\Delta E=2.386$ эВ, $R_f=0.019$ .				
Путь рассеяния	N	$\sigma^2, \text{\AA}^2$	R, $\text{\AA}$	$R_0, \text{\AA}$
Pd-O <sub>21-1</sub>	4	0.0019	1.97	2.02
Pd-Pd <sub>1</sub>	2	0.0071	3.15	2.92
Pd-C <sub>21-1</sub>	4	0.0007	2.86	3.07
Pd-O <sub>21-2</sub>	2	0.0036	3.16	3.20
Pd-O <sub>11-2</sub>	2	0.0003	3.00	3.27
После обработки при 250 <sup>0</sup> С: PdH <sub>x</sub> . $\Delta E=-7.6209$ эВ, $R_f=0.010$				

Путь рассеяния	N (N <sub>0</sub> )	$\sigma^2, \text{Å}^2$	R, Å	R <sub>0</sub> , Å
Pd-Pd <sub>1</sub>	9.3 (12)	0.0082	2.77	2.76
<b>После обработки при 500°C: Pd. <math>\Delta E = -6.8546</math> эВ, R<sub>f</sub> = 0.010</b>				
Путь рассеяния	N (N <sub>0</sub> )	$\sigma^2, \text{Å}^2$	R, Å	R <sub>0</sub> , Å
Pd-Pd <sub>1</sub>	9.2 (12)	0.0064	2.74	2.76

Продолжительное (30 минут и более) пребывание образца в водороде при комнатной температуре приводит к тому, что водород диффундирует в наночастицы Pd, образуя  $\beta$ -модификацию гидрида палладия, что выражается в постепенном уменьшении наблюдаемых пиков Pd и росте аналогичных пиков PdH<sub>0.7</sub> [PDF#18-0951], сдвинутых относительно пиков Pd на 1° в сторону меньших углов рассеяния.

Образование гидрида палладия происходит только в атмосфере водорода, при отсутствии водородной атмосферы гидрид самопроизвольно разлагается с образованием металла [78, 79, 80, 81]. Через 30 минут после начала подачи водорода гидридные пики перестают расти, однако их асимметрия говорит о том, что не весь Pd переходит в PdH<sub>0.7</sub> (со стороны больших углов сохраняются широкие и слабоинтенсивные пики Pd, которые сливаются с пиками PdH<sub>0.7</sub>). При прекращении подачи водорода в камеру или при повышении температуры до 70°C гидрид претерпевает обратное превращение в металлический палладий. В результате возникают частицы с характерным размером ~9 нм. Данные EXAFS и XANES для исходного образца, образца после выдержки в водороде и после нагревания до 300°C показаны на рисунке 3.5, результаты подгонки EXAFS приведены в таблице 2. Спектры поглощения для продуктов химического и термического разложения отличаются лишь небольшим сдвигом осцилляций по частоте. Однако радиус первой координационной сферы Pd – Pd, которой соответствует наиболее интенсивный пик фурье-трансформант, различается, поскольку при химическом разложении образуется гидрид (период решетки,

определенный из радиуса первой координационной сферы по данным подгонки EXAFS –  $a = 3.92 \text{ \AA}$ , по данным дифракции  $a = 3.99 \text{ \AA}$ ), а при термическом – металлический Pd (по данным EXAFS –  $a = 3.88 \text{ \AA}$ , что совпадает с данными дифракции).

### **1.3. Реперные системы: механическая смесь ацетатов Pd и Zn**

Фрагменты дифрактограмм для механической смеси ацетатов цинка и палладия показаны на рисунке 3.6. Исходная дифрактограмма содержит серии пиков, относимых к двухводному ацетату цинка (хорошо видны пики (3 1 1) и (3 1 2)) и ацетату палладия. Как и при отсутствии ацетата цинка, разложение ацетата палладия начинается сразу после подачи водорода в камеру образца, без нагревания. Оно приводит к образованию гидрида палладия (широкие пики (1-0-0) при  $2\theta=39^\circ$  и (2-0-0) при  $2\theta=45.5^\circ$ , дифрактограмма снималась до окончания гидрирования, поэтому также видны следы пика (1 0 0) металлического палладия,  $2\theta=40^\circ$ ). Ацетат цинка, в свою очередь, переходит к безводной форме (пик (2 1 3),  $2\theta=30.70^\circ$ , пик (3-2-3) сливается с пиком (1-0-0) гидрида палладия). Превращение гидрида в металлический палладий происходит при  $50^\circ\text{C}$ . Безводный ацетат сохраняет свою структуру и разрушается только после нагревания до  $100^\circ\text{C}$ . Таким образом, на начальном этапе обработки (в области низких температур) взаимное влияние ацетатов в механической смеси сводится к снижению температур, необходимых для протекания химических реакций и фазовых переходов (гидрирование и дегидрирование палладия, потеря кристаллизационной воды у ацетата цинка и последующее разрушение самой структуры ацетата), но не изменяет качественно характера процессов, происходящих с каждым из ацетатов в отдельности.

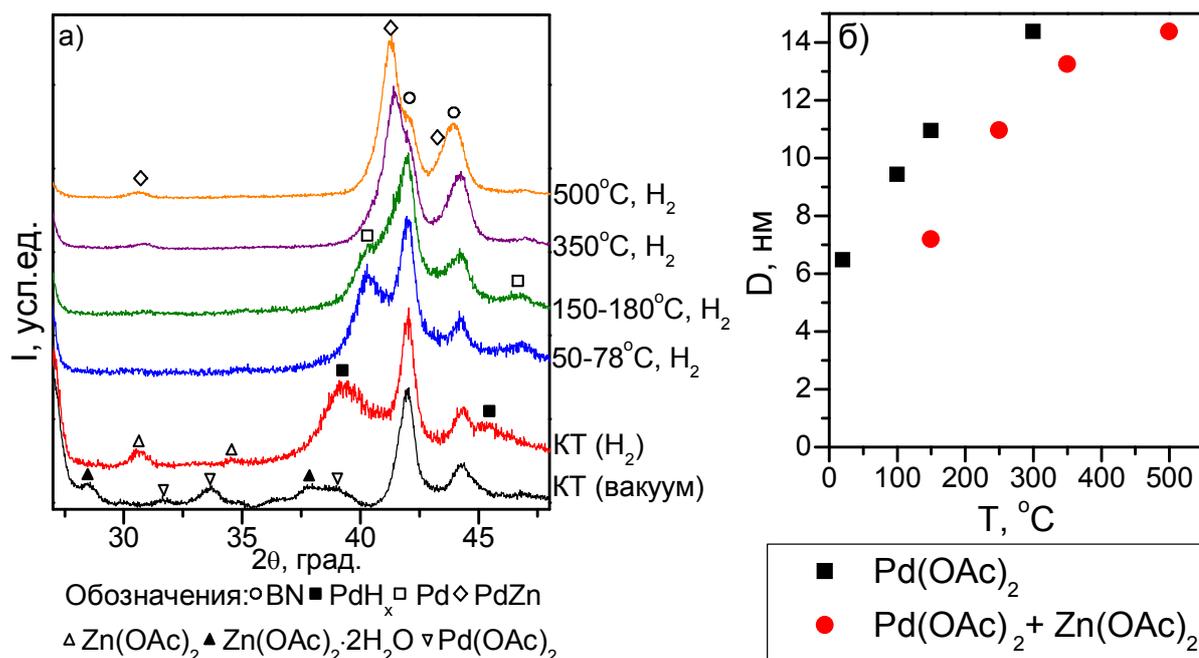


Рис.3.6. а) данные дифракции для образца механической смеси ацетатов палладия и цинка. б) зависимость размеров частиц PdZn от температуры в сравнении с зависимостью для частиц Pd, полученных из Pd(OAc)<sub>2</sub> (см. рисунок 3.4).

Однако, в отличие от образца ацетата цинка, нагревание до более высоких температур не приводит к появлению пиков ZnO, что, по всей видимости, обусловлено присутствием Pd, который начинает катализировать восстановление атомов цинка, избавляющихся от ацетатного окружения, до Zn(0) при температуре 150°C. При этой температуре на дифрактограмме появляются первые признаки пиков PdZn. Дальнейшее нагревание ведет к росту и сужению этих пиков, что говорит о росте размера частиц, однако даже при 350°C рефлексы чистого металлического палладия не исчезают полностью, т.е. взаимное растворение Pd и Zn протекает со значительными диффузионными барьерами. Сдвиг температур разложения ацетата цинка на начальном этапе разложения может быть связан с воздействием на него атомарного водорода из гидроксида палладия, что объясняет и более раннее разложение гидроксида.

#### 1.4. Палладий-цинковый комплекс

Теперь рассмотрим данные о восстановлении биметаллического комплекса. Избранные дифрактограммы, характеризующие процессы, происходящие в образце, приведены на рисунке 3.7.

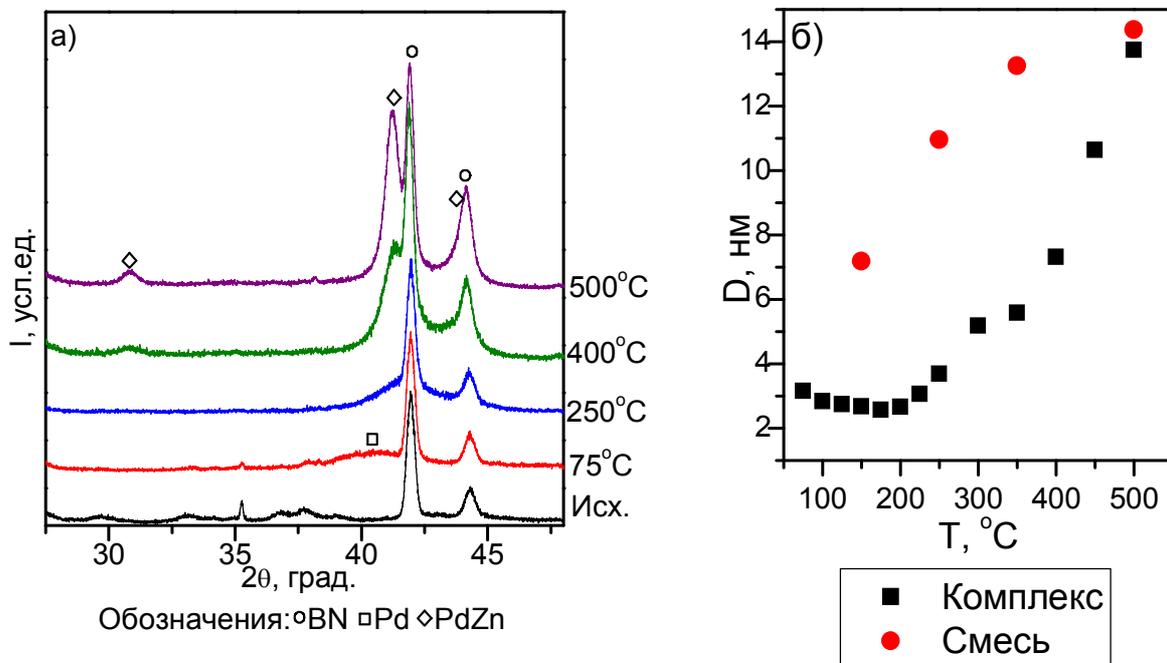


Рис.3.7. а) данные дифракции для образца биметаллического комплекса, полученные в процессе восстановления в  $He+5\%H_2$  и отжига в  $He$ . б) зависимость размеров частиц  $PdZn$  от температуры в сравнении с зависимостью для частиц  $PdZn$ , полученных из смеси ацетатов палладия и цинка.

В исходной дифрактограмме биметаллический комплекс проявляется в виде большого числа пиков (наиболее значимые –  $2\theta \approx 29.7^\circ$ ,  $2\theta \approx 33.1^\circ$ ,  $2\theta \approx 36.7^\circ$ ,  $2\theta \approx 37.7^\circ$ ,  $2\theta \approx 39.0^\circ$ ), интенсивность которых значительно меньше интенсивности пиков разбавителя BN (100) и (101)). Здесь рассматривается бессольватная модификация комплекса, структура которой до сих пор не расшифрована, поэтому проиндексировать пики на дифрактограмме исходного образца не удалось. Однако именно эта модификация наиболее перспективна для промышленного производства катализаторов, поскольку

более стабильна, чем сольватированные модификации, получаемые выпариванием из растворов в ТГФ [15] или в уксусной кислоте [82].

Вид Фурье-трансформант EXAFS-спектров исходного образца, снятых на К-краях поглощения Pd и Zn представлен на Рис. 3.8. На обоих краях выражено главное структурное отличие от монометаллических ацетатов – максимум при  $R \sim 2.5 \text{ \AA}$ , соответствующий рассеянию фотоэлектронов на атоме второго металла: Zn для спектра на К-крае Pd и Pd для спектра на К-крае Zn. EXAFS достаточно хорошо описывается однократным рассеянием на атомах первых трех координационных сфер, куда, помимо атома металла (Zn для спектра на К-краю Pd и Pd для спектра на К-краю Zn) входят атомы O и C из ацетатных мостиков, соединяющих металлы (для спектра на краю Zn учитывается также атом O координированной воды). При моделировании EXAFS использованы структурные параметры модификации, получаемой из раствора ТГФ, поскольку наличие сольвата не оказывает существенного влияния на локальное окружение атомов Pd и Zn. Из-за симметричного строения молекулы комплекса качественный вид трансформант отличается незначительно - на обоих присутствует интенсивный пик ( $R \sim 1.5 \text{ \AA}$ ), соответствующий рассеянию на атомах O первой координационной сферы, и серия более слабых пиков, соответствующая рассеянию на более дальних атомах.

В отличие от чистого ацетата палладия, биметаллический комплекс не разлагается при напуске водорода в *in situ* ячейку и сохраняет свою структуру при нагревании до  $50^\circ\text{C}$ . Дифрактограмма, снятая при этой температуре в восстановительной среде, полностью совпадает с исходной, снятой при комнатной температуре в вакууме. При дальнейшем повышении температуры в токе водорода серия дифракционных пиков, относимых к комплексу, исчезает. Вместо нее появляется широкий пик ( $2\theta \approx 40^\circ$ ), по своему положению соответствующий брэгговскому рефлексу Pd (111), что указывает на разрушение кристаллической структуры исходного комплекса и

восстановление Pd. Плавно изменяя температуру, удалось достаточно точно установить, что разрушение комплекса происходит при  $65\pm 5^\circ\text{C}$ .

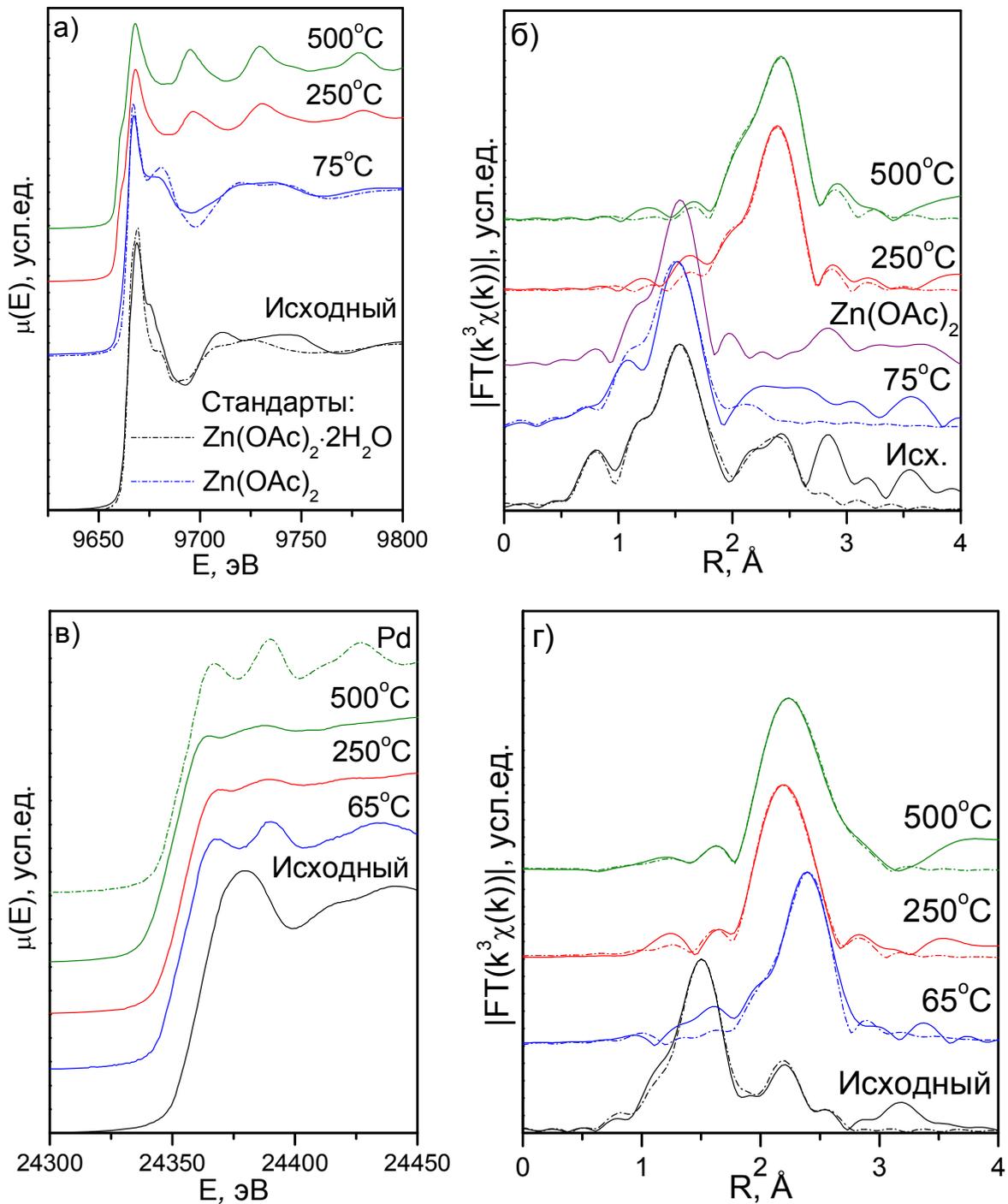


Рис.3.8. Спектры XANES (а, в) и Фурье-трансформанты EXAFS (б, г, прерывистыми линиями показаны расчетные кривые) для образца биметаллического комплекса, снятые на К-краях Zn(сверху) и Pd (снизу). Для сравнения показаны данные для монометаллического ацетата цинка.

Предположение о восстановлении Pd подтверждается значительными изменениями Фурье-трансформанты EXAFS на К-крае Pd: теперь она содержит единственный пик ( $R \sim 2.6 \text{ \AA}$ ), хорошо описываемый рассеянием фотоэлектронов на первой координационной сфере в кристаллической структуре Pd. Интенсивность пика снижена по сравнению со стандартом Pd (см. N для Pd-Pd1 в таблице 4), и пиков дальних координационных сфер не наблюдаются, что подтверждает нанодисперсность формирующихся частиц металла.

Параллельно происходящие изменения EXAFS на К-крае Zn менее значительны. При  $75^\circ\text{C}$ , когда исходный комплекс по данным РФА уже полностью разложился, в Фурье-трансформанте EXAFS на К-крае Zn по-прежнему преобладает пик, соответствующий кислородному окружению цинка. Следовательно, подавляющее большинство атомов Zn все еще находится в окисленном состоянии. В данных XANES, однако, на крае поглощения присутствует перегиб, характерный для нуль-валентного цинка. Аппроксимация спектра XANES линейной комбинацией спектров безводного ацетата цинка и цинкового стандарта позволяет оценить долю нуль-валентного цинка как  $28.5 \pm 1\%$ . Восстановленный цинк либо образует твердый раствор с Pd, либо существует в виде отдельных, невидимых для дифракции мелких наночастиц. Оставшийся цинк сохраняет кислородное окружение, предположительно, формируя мелкие ( $< 5 \text{ нм}$ ) и разупорядоченные частицы ZnO. В работе [83] для таких частиц, полученных из ацетата цинка, показано, что XANES-осцилляции на К-краю Zn для таких частиц значительно отличаются от аналогичных данных для крупнокристаллического ZnO. Вклад в Фурье-трансформанту EXAFS от второй координационной сферы Zn-Zn для таких частиц значительно снижен из-за большой доли поверхностных атомов.

Моделирование данных EXAFS, снятых после восстановления Pd опровергает предположение о формировании твердого раствора на данном

этапе обработки. Данные для К-края Pd при подгонке с моделью твердого раствора на основе структуры Pd в которой атомы Pd из первой координационной сферы случайным образом замещены атомами Zn, приводит к нулевым (с точностью  $\pm 1$ ) значениям координационного числа  $N_{Zn}$ . Аналогично, нулевые координационные числа получаются на К-крае Zn в предположении, что атомы Zn, помимо O и Zn, соседствуют с атомами Pd, расположенными от них на расстоянии  $\sim 2.7$  Å. Восстановившийся цинк, по-видимому, существует в виде очень мелких монометаллических частиц, находящихся в составе нанокompозита с частицами Pd, поскольку оба металла образуются при разрушении одного и того же комплекса. В финальной модели для К-края Pd, таким образом, использована структура металлического Pd, а для К-края Zn – ZnO и металлического Zn. Результаты моделирования показаны в таблице 4.

Дальнейшее нагревание в диапазоне температур до  $175^\circ\text{C}$  к качественным изменениям дифракционной картины не ведет. Пик Pd(1 1 1) уширяется, что формально соответствует уменьшению области когерентного рассеяния. Это уширение, по всей видимости, связано с тем, что в процессе нагрева цинк окончательно избавляется от кислородного окружения и переходит в твердый раствор с палладием, образуя интерметаллидную фазу с неупорядоченной структурой твердого раствора замещения. Процесс сплавообразования идет в разных точках образца неодинаково, что приводит к неэквивалентным смещениям дифракционного пика и эффективному уширению. Также сильными локальными изменениями параметров решетки из-за замещения атомов Pd атомами Zn в процессе сплавления можно объяснить отсутствие на дифрактограмме менее интенсивного пика Pd(2 0 0) при  $2\theta \approx 47^\circ$ . При температурах выше  $175^\circ\text{C}$  уширение прекращается и сменяется относительно быстрым сужением. Это говорит о том, что химическое восстановление цинка до Zn(0) завершено. Структура наночастиц постепенно упорядочивается, переходя от неупорядоченного

Таблица 3. Результаты подгонки EXAFS для исходного образца палладий-цинкового комплекса.

<b>Исходный комплекс, К-край Pd. <math>\Delta E=1.4146</math> эВ, <math>R_f=0.020</math>.</b>				
<b>Путь рассеяния</b>	<b>N</b>	<b><math>\sigma^2, \text{\AA}^2</math></b>	<b><math>R_0, \text{\AA}</math></b>	<b>R, <math>\text{\AA}</math></b>
Pd-O <sub>5</sub>	4	0.0020	2.00	1.98
Pd-Zn <sub>1</sub>	1	0.0084	2.58	2.55
Pd-C <sub>3</sub>	4	0.0007	2.83	2.88
Pd-O <sub>6</sub>	3	0.0046	3.04	3.03
<b>Исходный комплекс, К-край Zn. <math>\Delta E=5.2608</math> эВ, <math>R_f=0.030</math>.</b>				
<b>Путь рассеяния</b>	<b>N</b>	<b><math>\sigma^2, \text{\AA}^2</math></b>	<b><math>R_0, \text{\AA}</math></b>	<b>R, <math>\text{\AA}</math></b>
Zn-O <sub>9</sub>	2	0.0034	1.97	1.94
Zn-O <sub>8</sub>	2	0.0038	2.06	2.07
Zn-O <sub>6</sub>	1	0.0034	2.14	2.10
Zn-Pd <sub>1</sub>	1	0.0072	2.58	2.58
Zn-C <sub>1</sub>	1	0.0217	2.94	3.11
Zn-C <sub>3</sub>	2	0.0217	2.97	3.14
Zn-C <sub>5</sub>	1	0.0217	3.04	3.21

Таблица 4. Результаты подгонки EXAFS для частично разложившегося комплекса.

<b>Образец комплекса при 65°С, К-край Pd. <math>\Delta E=-5.4342</math> эВ, <math>R_f=0.030</math>.</b>				
<b>Путь рассеяния</b>	<b>N (N<sub>0</sub>)</b>	<b><math>\sigma^2, \text{\AA}^2</math></b>	<b><math>R_0, \text{\AA}</math></b>	<b>R, <math>\text{\AA}</math></b>
Pd-Pd <sub>1</sub>	6.3 (12)	0.0069	2.76	2.59
<b>Образец комплекса при 75°С, К-край Zn. <math>\Delta E=6.6304</math> эВ, <math>R_f=0.047</math>.</b>				
<b>Путь рассеяния</b>	<b>N</b>	<b><math>\sigma^2, \text{\AA}^2</math></b>	<b><math>R_0, \text{\AA}</math></b>	<b>R, <math>\text{\AA}</math></b>
Zn-O <sub>1</sub>	1	0.0073	1.97	1.86
Zn-O <sub>2</sub>	3	0.0073	2.06	1.96
Zn-O <sub>3</sub>	1	0.0073	2.14	2.03

твёрдого раствора замещения на базе ГЦК-решетки Pd к тетрагональной решетке PdZn [PDF#06-0620] с регулярным расположением атомов Pd и Zn. Разделение пиков с помощью Fityk позволяет выделить на дифрактограмме, снятой при 250°C два пика PdZn – сильный (101), ( $2\theta \approx 41^\circ$ ) и более слабый (110), ( $2\theta \approx 43^\circ$ ), что дает возможность определить параметры формирующейся тетрагональной решетки PdZn ( $a=2.95 \text{ \AA}$ ,  $c=3.26 \text{ \AA}$ ).

Для того чтобы снизить влияние теплового движения атомов на спектры EXAFS, образец, медленно нагретый до 250°C в восстановительной среде в процессе эксперимента *in situ* и выдержанный при данной температуре в течение часа, был охлажден до -110°C потоком холодного газообразного азота. Уменьшение температуры приводит к уменьшению амплитуды тепловых колебаний атомов и снижению размытия осцилляций EXAFS при больших значениях  $k$ , что увеличивает пространственное разрешение EXAFS. Полученные в таких условиях данные EXAFS на K-краях Pd и Zn представлены на рис. 3.8. XAFS подтверждает не только полное восстановление цинка, но и значительное изменение окружения палладия при сохранении его нуль-валентного состояния – спектр XANES на K-крае Pd значительно отличается от спектра монометаллических частиц, а наиболее интенсивный пик Фурье-трансформанты существенно сдвигается в меньшие значения  $R$ , что соответствует уменьшению радиуса первой координационной сферы при переходе от кубической структуры Pd ( $\sim 2.8 \text{ \AA}$ ) к тетрагональной PdZn ( $\sim 2.6 \text{ \AA}$ ).

Упорядоченная тетрагональная структура PdZn (P63mmc) накладывает ограничения на привязку параметров при одновременном моделировании EXAFS на краях Pd и Zn. Радиусы первой координационной сферы, заселенной атомами Zn для края Pd, и атомами Pd для края Zn, могут быть приравнены друг другу. Для второй и третьей сфер, заселенных атомами того же элемента, что и целевой, приравнивание параметров может быть некорректно с точки зрения локальной структуры. Из-за сравнительно

небольшой степени тетрагональности решетки PdZn ( $a \sim 2.89 \text{ \AA}$ ,  $c \sim 3.34 \text{ \AA}$ ) первые три координационные сферы сближены, и моделировать их следует одновременно, но в случае наночастиц, когда координационные числа занижены по сравнению с объемными значениями, особенно для дальних сфер, можно пренебречь третьей сферой с  $N_0=2$ . Моделирование EXAFS на К-крае Zn без привязки параметров к краю Pd дает нулевые значения координационных чисел для второй и третьей координационной сфер, в то время, как для Pd значение для второй сферы близко к объемному (4). Это означает, что на поверхности частиц предпочитают находиться именно атомы Zn. С другой стороны, для края Pd моделирование первых двух сфер даже с варьируемыми КЧ приводит к R-факторам 6% и более, что означает некорректность структурной модели интерметаллида. По-видимому, переход к тетрагональной структуре уже произошел, о чем свидетельствуют изменения радиуса первой координационной сферы на краю Pd, но пространственное упорядочение Pd и Zn еще не завершилось, что подтверждается нулевыми КЧ дальних сфер на краю Zn, т.е. преимущественным нахождением Zn вблизи поверхности. Была использована модель разупорядоченного интерметаллида, в которой возможно замещение Pd и Zn друг другом, с привязкой радиуса первой координационной сферы и соответствующего фактора Дебая (см. Таблица 5). Даже в такой модели параметр, соответствующий числу атомов Zn, замещающих Pd в окружении Zn, обращается в ноль, в отличие от аналогичного параметра для окружения Pd. Таким образом, в первой и второй сферах окружения Pd может присутствовать Pd, а в первой сфере Zn цинк отсутствует, что согласуется с формированием интерметаллида на основе частиц Pd. КЧ на краю Zn занижено по сравнению с первым КЧ на краю Pd, которое совпадает с объемным значением, что еще раз подтверждает предпочтительное нахождение Zn вблизи поверхности частиц, а Pd – в объеме. Характерный размер этих частиц, вычисленный из уширения

наиболее интенсивного пика PdZn (111), на дифрактограмме, снятой при температуре 250°C составляет около 4 нм.

Таблица 5. Результаты моделирования EXAFS для биметаллических частиц, полученных из комплекса Pd-Zn.

<b>Мелкие частицы (250°C), К-край Pd. <math>\Delta E = -6.2505</math> эВ, <math>R_f = 0.025</math>.</b>				
<b>Путь рассеяния</b>	<b>N (N<sub>0</sub>)</b>	<b><math>\sigma^2, \text{Å}^2</math></b>	<b>R<sub>0</sub>, Å</b>	<b>R, Å</b>
Pd-Zn <sub>1</sub>	7.9 (8)	0.0059	2.65	2.59
Pd-Pd <sub>1</sub>	0.1 (8)	0.0059	2.65	2.59
Pd-Pd <sub>2</sub>	3.2 (4)	0.0057	2.90	2.88
Pd-Zn <sub>2</sub>	2.7 (4)	0.0057	2.90	2.88
<b>Мелкие частицы (250°C), К-край Zn. <math>\Delta E = -2.8207</math> эВ, <math>R_f = 0.033</math>.</b>				
<b>Путь рассеяния</b>	<b>N (N<sub>0</sub>)</b>	<b><math>\sigma^2, \text{Å}^2</math></b>	<b>R<sub>0</sub>, Å</b>	<b>R, Å</b>
Zn-Pd <sub>1</sub>	4.9 (8)	0.0059	2.65	2.59
Zn-Zn <sub>1</sub>	0 (8)	-	2.90	-

Завершить формирование структуры PdZn позволяет дальнейший отжиг образца в токе He. Дифрактограммы, полученные в процессе отжига, представлены на Рис.3.7. При повышении температуры отжига пики PdZn сужаются, что указывает на рост кристаллитов соответствующей нанofазы. Об окончании перестройки кристаллической решетки из твердого раствора замещения на базе структуры Pd (ГЦК) в PdZn можно говорить при 350°C, когда в дифракционной картине появляется дополнительный сверхструктурный пик (110) ( $2\theta \approx 310$ ). Размер частиц при отжиге увеличивается до 15 нм.

### 1.5. Окисление и повторное восстановление частиц PdZn, полученных из биметаллического комплекса

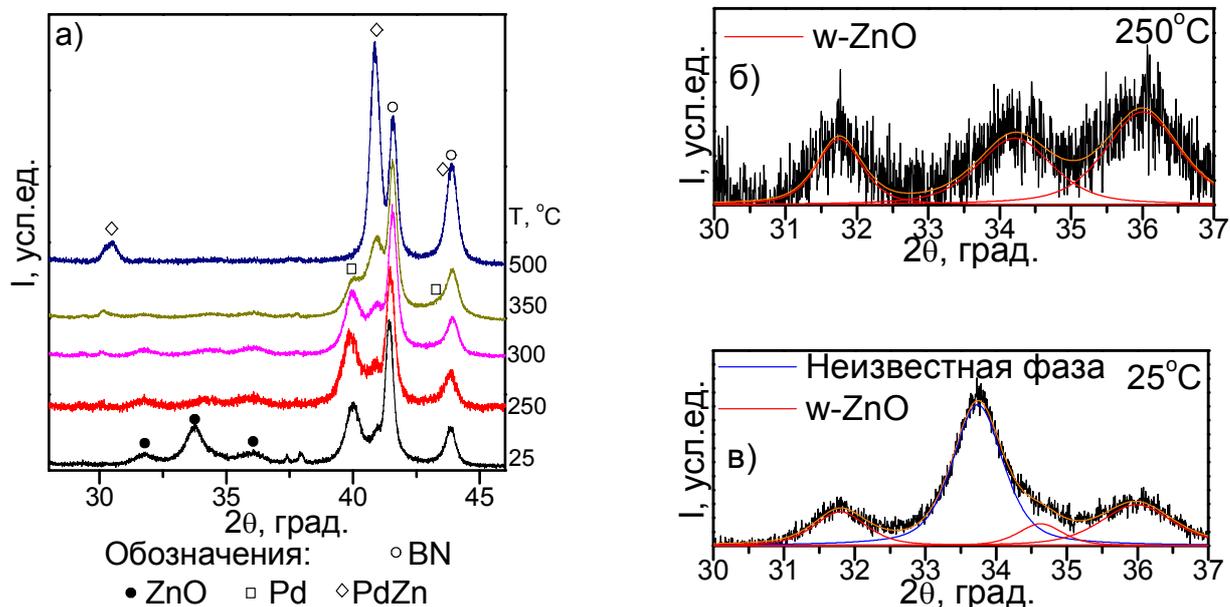


Рис.3.9. а) изменение дифрактограмм окисленного PdZn-материала при повторном восстановлении. б,в) увеличенный фрагмент дифрактограмм с пиками оксидных фаз.

В качестве примера модификации полученных наночастиц PdZn были исследованы продукты их окисления и повторного восстановления в  $\text{He}+5\%\text{H}_2$ . Соответствующие дифрактограммы показаны на Рис.3.9. На дифрактограмме окисленного образца вновь идентифицируется палладиевый пик ( $2\theta \approx 40^\circ$ ) и три широких пика при  $2\theta \approx 30-37^\circ$ , которые могут быть отнесены к оксиду цинка. Однако пик (111) PdZn сохраняется – полного окисления цинка не происходит. Сопоставление с базой данных PDF [84] показывает, что наиболее интенсивный средний оксидный пик ( $2\theta \approx 33.5^\circ$ ) не может соответствовать рефлексу (002) наиболее распространенной вюрцитоподобной фазы w-ZnO, который в общем случае слабее двух других пиков (101) и (100) по интенсивности, и расположен ближе к (101), чем к (100). Таким образом, средний пик принадлежит другой фазе, а пик ZnO (002) сливается с ним и выражен в виде асимметричного уширения со

стороны больших углов, что хорошо заметно при рассмотрении дифрактограмм в крупном масштабе (Рис. 3.9, в).

Неизвестный пик можно было бы приписать тетрагональной фазе PdO (пик (101)), формирование которой вполне вероятно при температурах около 500°C и атмосферном давлении в присутствии кислорода [85, 86, 87], но данные EXAFS на К-крае Pd полностью опровергают окисление палладия (см. Рис. 3.10): пик при  $R \approx 1.5 \text{ \AA}$ , что соответствует межатомному расстоянию палладий-кислород, в Фурье-трансформанте отсутствует, а форма пика «металл-металл» указывает на нахождение атомов Pd как в виде чистого металла, так и в составе сплава PdZn, что согласуется с данными дифракции. Подгонка данных XANES для К –края Zn линейной комбинацией спектров стандартов дает оценку доли цинка, находящегося в сплаве, в 26.4%. В свою очередь, XAFS на крае Zn подтверждает формирование ZnO.

Неизвестный дифракционный пик может соответствовать экзотической сфалеритоподобной модификации ZnO с кубической решеткой, которая, в частности, наблюдалась методами электронной дифракции в тонких пленках [88]. Интересно отметить, что при окислении объемного сплава PdZn методами просвечивающей электронной микроскопии высокого разрешения были зарегистрированы обе интерфейсные фазы ZnO, вюрцитная и сфалеритная [89]. Поскольку интенсивность дифракционного пика значительно уменьшается уже при 250 °C, можно предположить, что сфалеритоподобная фаза формируется на поверхности частиц.

Полное восстановление цинка происходит при 500°C: при этом исчезают пики Pd и вюрцитной фазы ZnO, но вновь появляются пики PdZn (см. Рис. 3.9). Следует отметить, что объемная фаза ZnO восстанавливается водородом лишь при температурах >1200°C [90]. Наблюдаемое в описываемом эксперименте поведение палладия и цинка подразумевает, что цинк и палладий с высокой долей вероятности при окислении образуют единую фазу, то есть наночастицы ядро-оболочка Pd@ZnO.

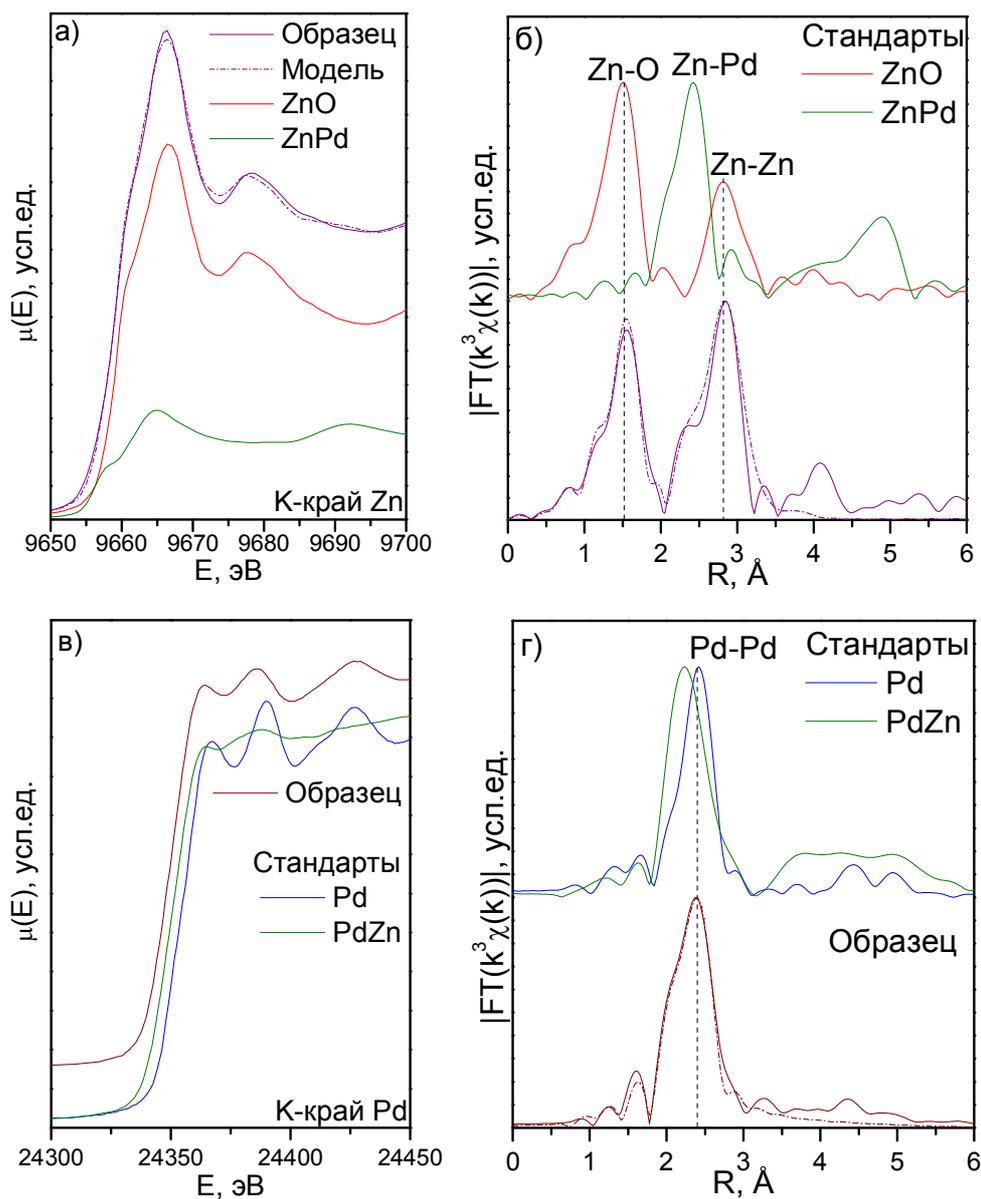


Рис.3.10. Данные XANES (а, в) и EXAFS (б, г, прерывистыми линиями показаны расчетные кривые) на K-краях Pd и Zn для окисленного образца палладий-цинкового комплекса. В качестве стандартов показаны данные для образцов Pd и PdZn.

После нагревания в He до  $500^{\circ}\text{C}$ , окисления и повторного восстановления образец был вновь охлажден потоком азота для измерения EXAFS на краях Pd и Zn (см. Рис. 3.10). Как и в предыдущем случае, моделирование трансформант производилось с использованием единой структурной модели. Параметры решетки укрупненных частиц (см. Таблица 7), рассчитанные при подгонке EXAFS ( $a = 2.88 \pm 0.006 \text{ \AA}$ ,  $c = 3.26 \pm 0.008 \text{ \AA}$ ),

близки к данным дифракции ( $a= 2.88 \text{ \AA}$ ,  $c= 3.27 \text{ \AA}$ ). Координационные числа не варьировались и приравнивались к объемным значениям, поскольку размер частиц сравнительно велик, но даже в таком приближении удается хорошо описать первые три координационные сферы.

Таблица 6. Результаты моделирования EXAFS на K-крае Zn для окисленных частиц PdZn.

Продукты окисления, K-край Zn. $\Delta E=6.397$ эВ, $R_f=0.022$ .				
Путь рассеяния	N ( $N_0$ )	$\sigma^2, \text{ \AA}^2$	$R_0, \text{ \AA}$	R, $\text{ \AA}$
Zn-O	3.6	0.00773	1.98	1.96
Zn-Zn <sub>1</sub>	14.7	0.01537	3.21	3.21
Zn-Pd	1.0	0.00982	2.65	2.59

Таблица 7. Результаты моделирования EXAFS для биметаллических частиц, полученных из комплекса Pd-Zn и укрупненных в результате отжига, окисления и повторного восстановления.

Крупные частицы (500°C), K-край Pd. $\Delta E=0.433$ эВ, $R_f=0.013$ .				
Путь рассеяния	N ( $N_0$ )	$\sigma^2, \text{ \AA}^2$	$R_0, \text{ \AA}$	R, $\text{ \AA}$
Pd-Zn <sub>1</sub>	8 (8)	0.0044	2.65	2.61
Pd-Pd <sub>1</sub>	4 (4)	0.0049	2.90	2.88
Pd-Pd <sub>2</sub>	2 (2)	0.0230	3.35	3.28
Крупные частицы (500°C), K-край Zn. $\Delta E=2.272$ эВ, $R_f=0.006$ .				
Путь рассеяния	N ( $N_0$ )	$\sigma^2, \text{ \AA}^2$	$R_0, \text{ \AA}$	R, $\text{ \AA}$
Zn-Pd <sub>1</sub>	8 (8)	0.0044	2.65	2.61
Zn-Zn <sub>1</sub>	4 (4)	0.0119	2.90	2.87
Zn-Zn <sub>2</sub>	2 (2)	0.0072	3.35	3.26

## 1.6. Разложение палладий-цинкового ацетатного комплекса в режиме термоудара

В случае медленного нагрева образца палладий-цинкового комплекса одновременного восстановления металлов не происходит. Матрицей для формирования биметаллической фазы служит уже имеющаяся кристаллическая решетка Pd, таким образом, размер частиц PdZn ограничен снизу размером частиц Pd. Исходя из результатов эксперимента с *in situ* разложением палладий-цинкового комплекса, можно предполагать, что быстрый нагрев образца до температуры 250°C (термоудар) в восстановительной среде позволит обойти данное ограничение и получить еще более мелкие частицы PdZn.

Для обработки образца в режиме термоудара образец на держателе помещали во вводную трубку *in situ* ячейки, продуваемой реакционной газовой смесью He+5%Н<sub>2</sub>, но вдвигали держатель внутрь горячего тела только после достижения необходимой температуры. Температура вводной трубки, где находился образец, не превышала 30°C. Образец выдержали при 250°C в течение 60 минут, снова выдвинули держатель во вводную трубку, отключили нагреватель, не прекращая продувку ячейки газом, дождались остывания ячейки до комнатной температуры, после чего извлекли образец для измерения спектров EXAFS и дифрактограмм.

Данные XAFS на K-крае Zn для образца после описанной выше обработки показаны на Рис.3.11 вместе с данными для стандартов PdZn и ZnO. Форма осцилляций XANES значительно отличается от спектра ZnO и существенно ближе к PdZn, выражен предпик 1s – 3d, характерный для нуль-валентного цинка. Тем не менее, полного восстановления цинка не произошло: в Фурье-трансформанте EXAFS выражен максимум при R~1.5 Å, который соответствует кислородному окружению Zn; второй максимум соответствует расстоянию Zn-Pd в интерметаллиде. Аппроксимация спектра

XANES линейной комбинацией стандартов дает оценку доли окисленного цинка в 28.1%.

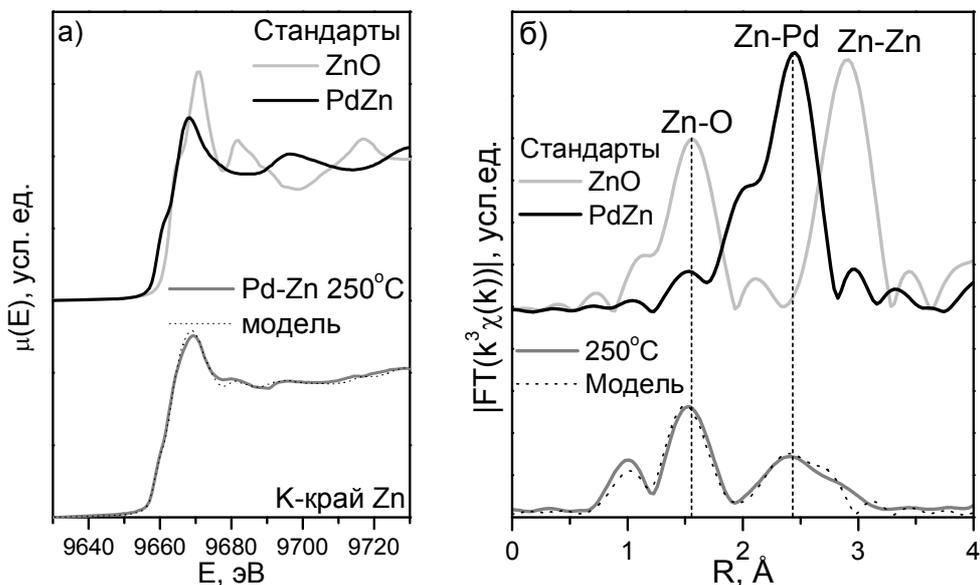


Рис. 3.11. Данные XANES (а, прерывистой линией показана линейная комбинация спектров стандартов) и EXAFS (б, прерывистой линией показана модельная кривая) на К-крае Zn для образца палладий-цинкового комплекса после обработки в режиме термоудара.

В таблице 7 приведены результаты подгонки EXAFS с использованием двух моделей – оксида ZnO и сплава PdZn. Оценка доли окисленного цинка по координационным числам в 28.3% согласуется с данными XANES. Таким образом, более 70% цинка при обработке в режиме термоудара восстанавливается и, по всей видимости, взаимодействует с палладием.

Дифрактограмма образца палладий-цинкового комплекса после описанной обработки в режиме термоудара, показанная на Рис.3.12, однако не содержит выраженных пиков интерметаллида PdZn. Система широких пиков, характерная для ГЦК-решетки, близка к структуре Pd, но каждый пик имеет две компоненты, которые хорошо разделяются на больших углах  $2\theta$ . Менее интенсивная по положениям пиков соответствует чистому Pd, более интенсивная сдвинута в сторону меньших углов и может представлять собой гидрид PdH<sub>x</sub>, либо разупорядоченный твердый раствор PdZn<sub>x</sub>.

Таблица 8. Параметры подгонки EXAFS для образца палладий-цинкового комплекса после обработки в режиме термоудара. Большое значение  $E_0$  связано с тем, что образец содержит Zn в нескольких различных состояниях.

После термоудара, К-край Zn. $\Delta E=7.7748$ эВ, $R_f=0.023$ .				
Путь рассеяния	N ( $N_0$ )	$\sigma^2, \text{\AA}^2$	$R_0, \text{\AA}$	R, $\text{\AA}$
Zn-O	1.7 (6)	0.001	2.179	1.937
Zn-Pd	4.6 (8)	0.015	2.646	2.521
Zn-Zn	1.2 (4)	0.006	2.899	2.835

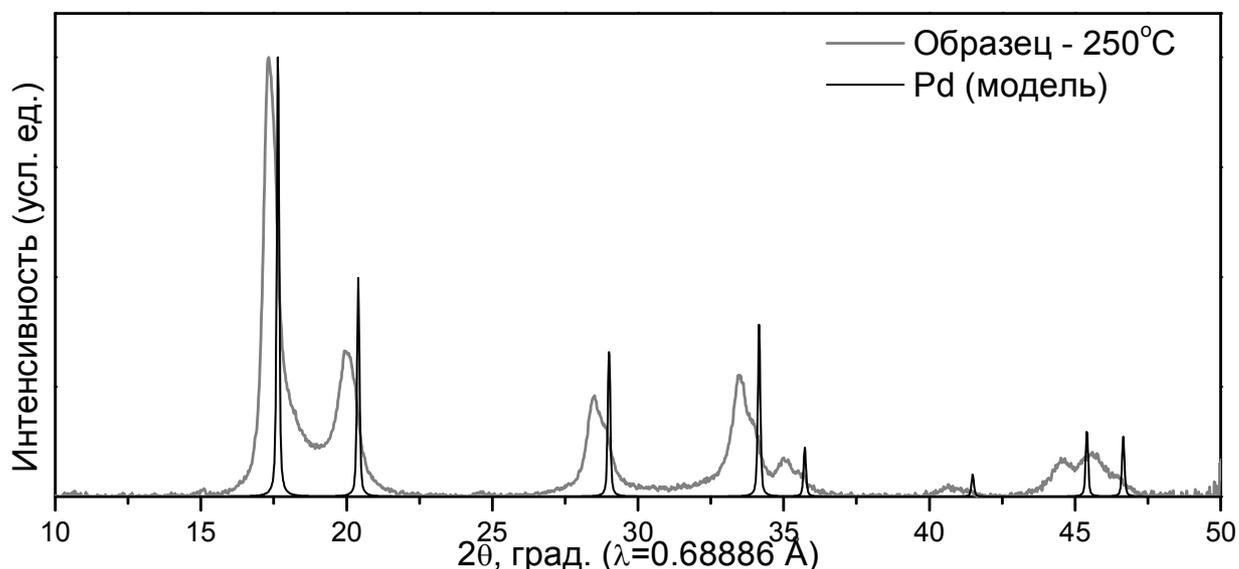


Рис.3.12. Дифрактограмма образца палладий-цинкового комплекса после обработки в режиме термоудара. Узкие пики показывают расчетные положения и относительные интенсивности для чистого Pd.

При моделировании дифрактограмм методом Ритвельда, однако, оказывается, что невозможно корректно проинтерпретировать дифрактограмму, используя модели только двух фаз с ГЦК-структурой и близкими значениями параметра решетки, соответствующие палладию и его гидриду. В частности, группа рефлексов в угловом диапазоне  $2\theta=15 - 25^\circ$  не может быть описана четырьмя псевдо-Фойгтовскими кривыми, что соответствует пикам (111) и (200) двух ГЦК-фаз (см. рис. 3.13).

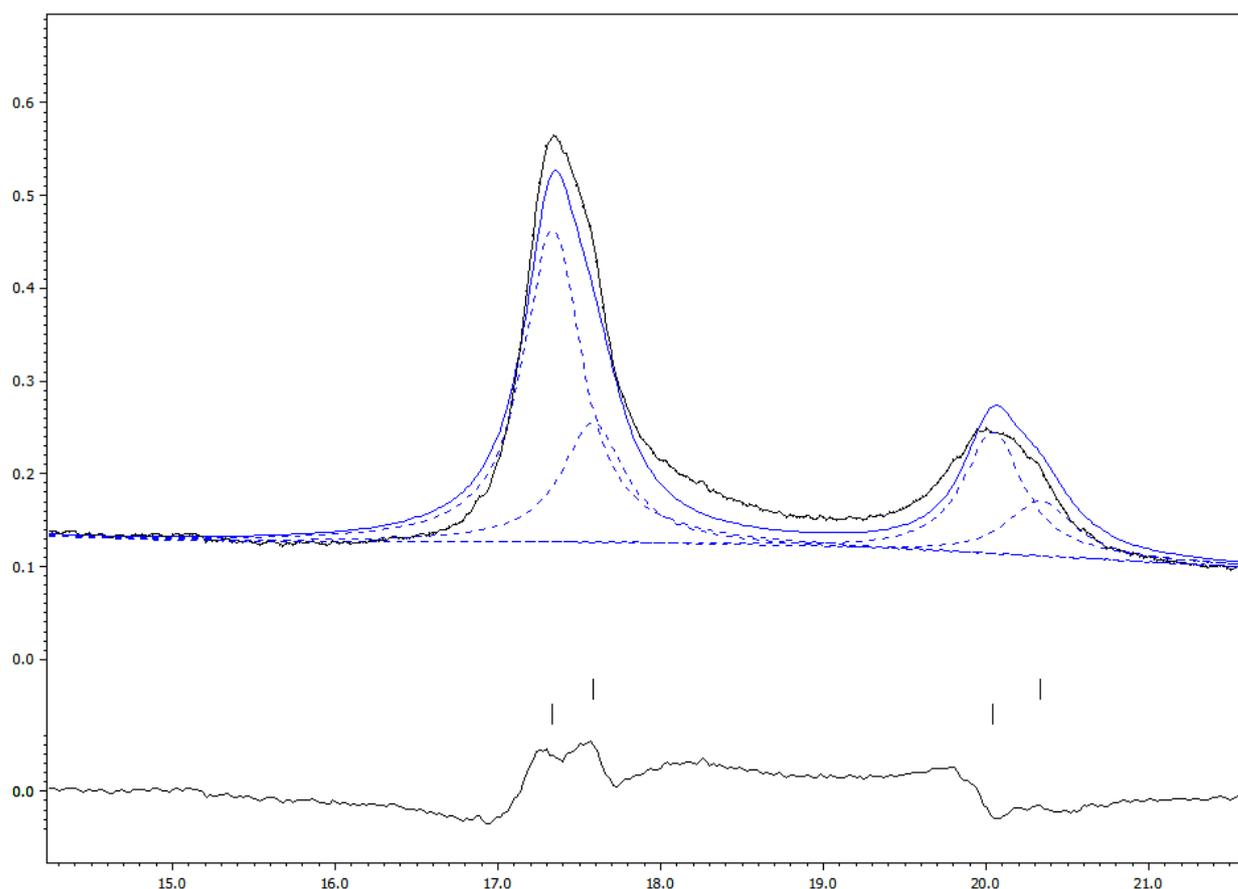


Рис.3.13. Фрагмент дифрактограммы образца палладий-цинкового комплекса после обработки в режиме термоудара. Модельные пики (пунктирная линия) соответствуют двум фазам с ГЦК-структурой. Синяя кривая – сумма модельных пиков, черная кривая – экспериментальная. Снизу показана разность расчетной и экспериментальной кривых и отмечены положения пиков.

Таблица 9. Результаты обработки дифрактограммы образца палладий-цинкового комплекса после термоудара. Здесь  $W_V$  –объемная доля кристаллической фазы,  $W_{Pd}$  – оценка доли Pd, перешедшего в нее.

Фаза	a, Å	c, Å	D, нм	$\varepsilon$ , %	$W_V$ , %	$W_{Pd}$ , %
Pd	3.9091	-	88.1	3.8	29.6	21.2
PdH <sub>x</sub> (?)	3.9627	-	29.2	2.1	34.9	24.0
PdZn	2.8951	3.3051	4.7	4.9	35.5	54.8

Таким образом, на дифрактограмме присутствуют значительно уширенные пики еще одной фазы, которая может быть описана структурной моделью PdZn. В таблице 8 приводятся параметры решетки и размеры ОКР для всех трех фаз, полученные моделированием дифрактограммы методом Ритвельда.

Если считать, что палладий полностью восстановился, и вторая ГЦК-фаза представляет собой гидрид, на основании объемных долей фаз можно оценить, какую часть содержащегося в образце палладия содержит каждая из них. Для ГЦК-фазы с увеличенным периодом решетки это будет оценка снизу, для чистого Pd и интерметаллида – оценка сверху. Даже по этим оценкам более половины атомов палладия перешли в состав интерметаллида, что согласуется с данными EXAFS. Интерметаллид, как и в случае восстановления при постепенном нагревании образца, представляет собой мелкие частицы размером 4 – 5 нм. Таким образом, предположения о механизмах формирования PdZn на основе кристаллической решетки Pd подтверждаются, однако добиться полного перехода обоих металлов в интерметаллид, как это произошло при медленном нагреве образца, в режиме термоудара не удалось.

### **1.7. Система Pd-Zn: основные результаты**

Структурные превращения металлосодержащих продуктов разложения палладий-цинкового ацетатного комплекса и его монометаллических аналогов показаны на Схеме 1. Частицы интерметаллида, получаемые из биметаллического комплекса, формируются уже после завершения восстановления обоих металлов из твердого раствора PdZn. Они имеют меньшие размеры, чем частицы, получаемые из смеси монометаллических ацетатов, матрицей для формирования которых служат сравнительно крупные частицы Pd, образующиеся из соответствующего ацетата уже при комнатной температуре и претерпевающие по мере нагревания образца превращения в гидрид и обратно. Частицы PdZn, получаемые из механической смеси, быстрее растут с повышением температуры, динамика

их роста схожа с динамикой роста частиц Pd, формирующихся при разложении соответствующего монометаллического ацетата (см. рис. 22).

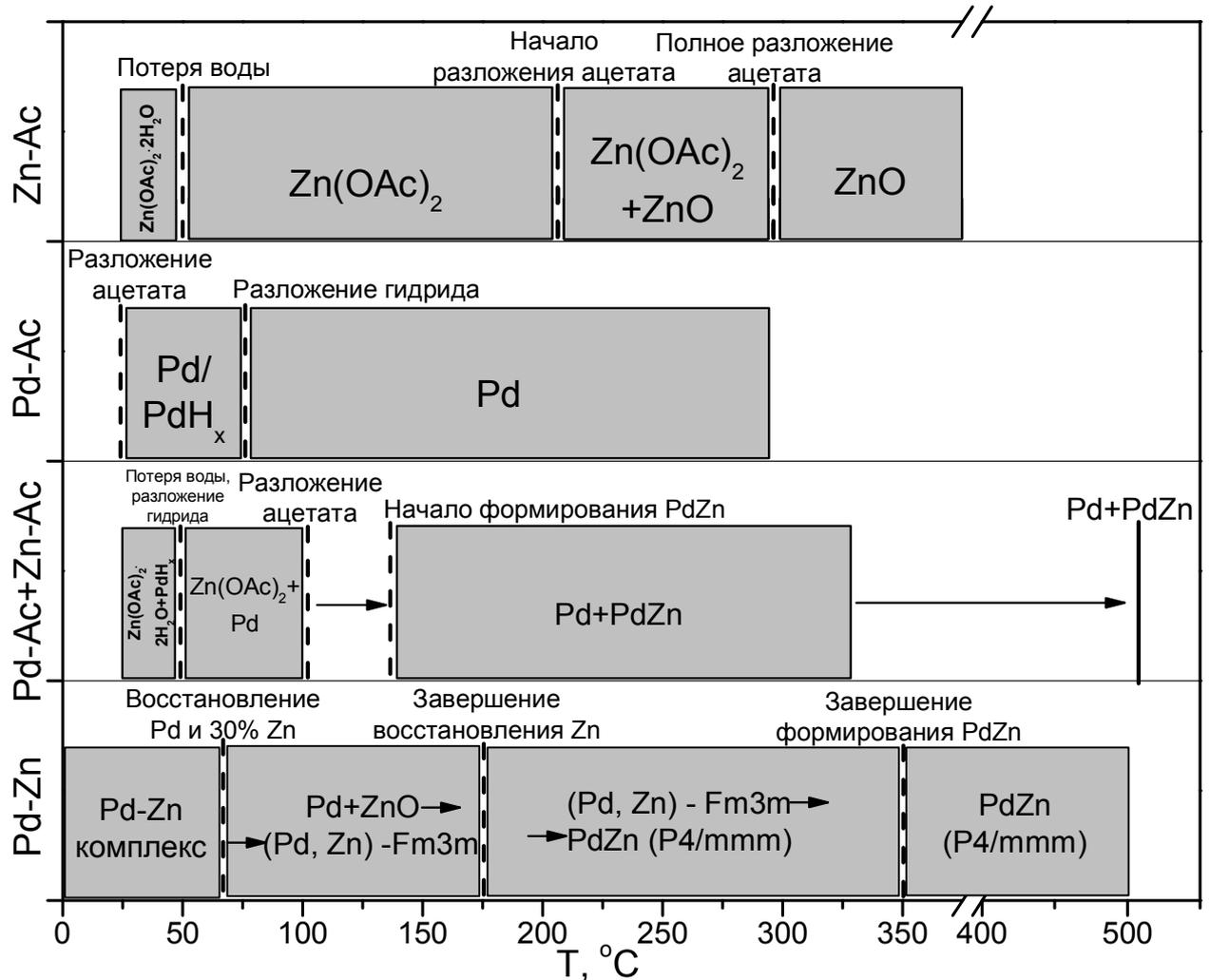


Схема 1. Превращения металлосодержащих продуктов в процессе температурной обработки для систем Pd-Zn: комплекса  $\text{Pd}(\mu\text{-OOCMe})_4\text{Zn}(\text{OH}_2)$  (Pd-Zn) и его монометаллических аналогов – ацетата палладия (Pd-Ac), ацетата цинка (Zn-Ac) и их механической смеси (Pd-Ac+Zn-Ac). Серым закрашены области, исследованные в режиме *in situ*.

Крупные частицы Pd труднее взаимодействуют с Zn. В отличие от образца из биметаллического комплекса, где на момент начала формирования кристаллической решетки PdZn твердый раствор Zn и Pd содержит всю массу обоих металлов, в образце из смеси одновременно с интерметаллидом присутствует значительная доля Pd. При этом для перехода

всего Pd в интерметаллид необходимо нагревание образца до высоких температур порядка  $500^{\circ}\text{C}$ , в результате чего размер частиц возрастает еще больше.

Таким образом, несмотря на то, что полного одновременного восстановления Pd и Zn из комплекса не происходит, их взаимное растворение, которое начинается уже при температурах порядка  $100^{\circ}\text{C}$ , предотвращает формирование крупных частиц со структурой Pd и оказывает существенное влияние на процессы, происходящие с образцом с повышением температуры вплоть до  $500^{\circ}\text{C}$ , когда размеры частиц уже достигают 15-20 нм.

В инертной среде биметаллические ацетатные комплексы еще более устойчивы. Было показано [6], что в инертной среде палладий-цинковый комплекс сохраняет свою структуру при температурах свыше  $100^{\circ}\text{C}$ . Устойчивость комплекса к температурной обработке позволяет существенно варьировать условия его разложения (например, производя напуск водорода при более высокой температуре), что невозможно в случае разлагающихся в сравнительно мягких условиях монометаллических ацетатов. Нахождение оптимальных условий разложения комплекса в дальнейшем позволит еще больше расширить диапазон доступных для синтеза размеров частиц.

## **2. Система Pd-Ag**

Система Pd-Ag широко применяется в качестве катализатора для селективного гидрирования [91, 92], в мембранах для разделения газов [93,] и для паровой конверсии метана [94]. Катализаторы на основе сплава Pd-Ag обладают меньшей активностью, чем на основе чистого Pd, но большей селективностью [92] и имеют меньшую стоимость.

Палладий ( $Z=46$ ) и серебро ( $Z=47$ ) обладают сходными химическими свойствами и атомными радиусами и способны неограниченно растворяться друг в друге [95]. Поэтому в отличие от системы Pd-Zn, для которой характерно образование интерметаллидов, в случае палладий-серебряного

комплекса следует ожидать образования твердого раствора с ГЦК-решеткой, характерной для Pd и Ag. Параметр решетки определяется законом Вегарда – линейно зависит от концентраций элементов:

$$a(\text{Pd}_x\text{Ag}_{1-x}) = xa(\text{Pd}) + (1-x)a(\text{Ag}).$$

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  $\text{Ag}^0$  уже при 170-250°C [96, 97]. Поэтому разумно предположить, что восстановление обоих металлов из биметаллического комплекса Pd-Ag произойдет в еще более мягких условиях, чем в случае комплекса Pd-Zn и наша задача – определить, будет ли такое восстановление сопровождаться образованием твердого раствора, или же произойдет сегрегация металлов в отдельные фазы.

### **2.1. Разложение палладий серебряного комплекса в восстановительной среде при комнатной температуре: исследование в режиме *in situ***

Поскольку монометаллический ацетат палладия разлагается в более мягких условиях, чем ацетат серебра, в качестве основного метода мониторинга изменений состояния образца было решено использовать XAFS на К-крае Pd. Разложение комплекса началось уже при комнатной температуре после подачи в *in situ* ячейку газовой смеси He+5%Н<sub>2</sub>.

На Рис.3.14 показаны данные XAFS на К-краях Pd и Ag, измеренные в режиме *in situ* сразу после подачи водорода при комнатной температуре. Наблюдается восстановление обоих металлов, в случае Pd сопровождающееся образованием гидроксида. Процесс восстановления Pd удалось наблюдать в реальном времени (время измерения одного спектра – 5 минут). Через 30 минут рост пика Pd-Pd прекращается, образец приходит в стационарное состояние. Восстановление обоих металлов при этом завершено, о чем свидетельствуют и спектры XANES, идентичные стандартам.

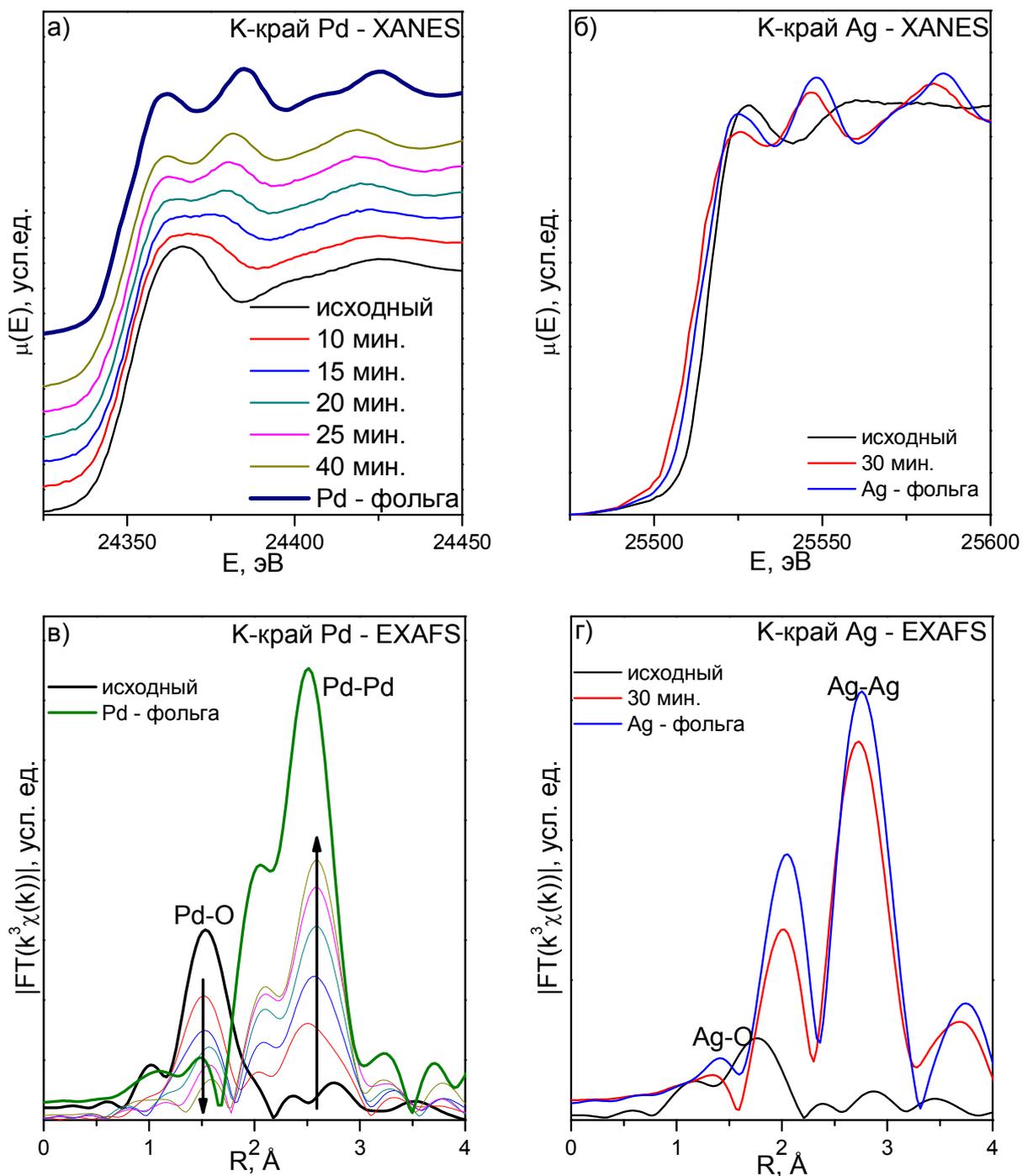


Рис.3.14. Данные XANES (а, б) и EXAFS (в, г) для образца биметаллического комплекса Pd-Ag до и после обработки в восстановительной среде. Показаны также модельные кривые для Pd и Ag.

На Рис.3.15 показаны данные дифракции для образца комплекса Pd-Ag в исходном состоянии и выдержанного в токе  $\text{He}+5\%\text{H}_2$  в течение 8 часов при комнатной температуре. Разложение исходного ацетата подтверждается,

но восстановившиеся металлы сегрегируются в виде отдельных кристаллических фаз. Размер образующихся частиц сравнительно велик (см. Таблица 10 с результатами моделирования дифрактограммы). Отношение массовых долей Pd и Ag, атомная масса которых отличается менее чем на 1%, приближенно соответствует стехиометрии исходного комплекса Pd:Ag = 1:2, что еще раз подтверждает полное восстановление обоих металлов.

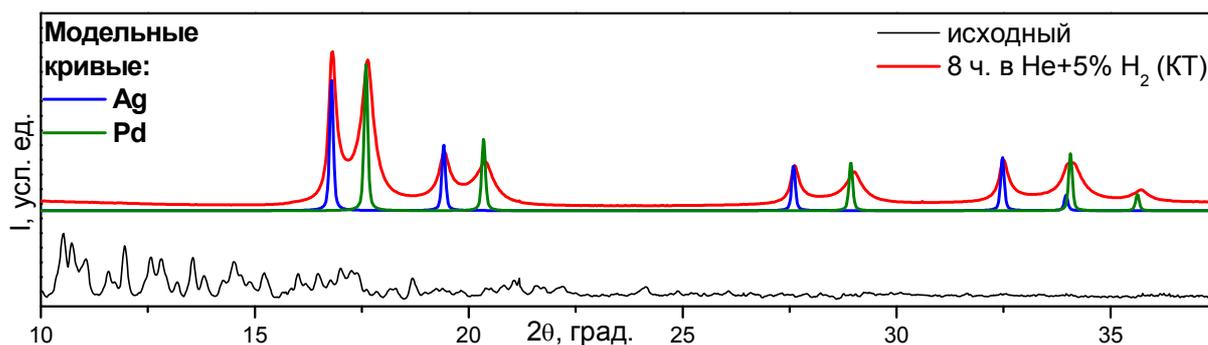


Рис.3.15. Данные дифракции для образца биметаллического комплекса Pd-Ag до и после обработки в восстановительной среде при комнатной температуре. Показаны также модельные кривые для Pd и Ag.

Таблица 10. Результаты профильного анализа дифрактограммы образца комплекса Pd-Ag после восстановления в He+5%H<sub>2</sub> при комнатной температуре в течение 8 ч.

Фаза	$W_m, \%$	$a, \text{Å}$	$D_s, \text{нм}$	$\varepsilon, \%$
Ag	63.9	4.0797	35.6	1.4
PdH <sub>x</sub>	36.1	3.8979	21.3	2.7

Перекрывающиеся пики Pd и Ag могут скрывать широкие пики твердого раствора с той же структурой, расположенные между ними, но такое предположение опровергается данными низкотемпературного EXAFS (см. Рис.3.16, результаты моделирования - см. Таблица 11). Попытка моделировать пики первой координационной сферы рассеянием на близкорасположенных атомах двух разных типов – Pd и Ag, приводит к

нулевым значениям координационных чисел Pd-Ag и Ag-Pd. Координационные числа Pd-Pd и Ag-Ag, в свою очередь, не отличаются от объемных значений. Таким образом, разложение двойного ацетата палладия-серебра при комнатной температуре ведет к системе из двух фаз – Ag и PdH<sub>x</sub>, представляющих собой крупные частицы.

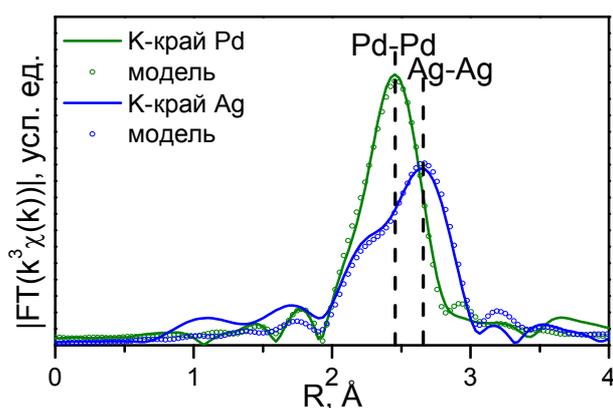


Рис.3.16. Данные EXAFS для продуктов разложения комплекса Pd-Ag в He+5%Н<sub>2</sub> при комнатной температуре, снятые при температуре 6 К.

Таблица 11. Результаты моделирования EXAFS для продуктов разложения комплекса Pd-Ag, выдержанного в течение 8 часов в токе He+5%Н<sub>2</sub>.

Путь рассеяния	N (N <sub>0</sub> )	σ <sup>2</sup> , Å <sup>2</sup>	R <sub>0</sub> , Å	R, Å	ΔE, эВ	R <sub>f</sub> , %
Ag-Ag (край Ag)	12.1 (12)	0.0041	2.89	2.86	4.445	1.6
Pd-Pd (край Pd)	13.0 (12)	0.0035	2.75	2.74	-2.013	0.6

## 2.2. Разложение палладий-серебряного комплекса в режиме термоудара при 100 и 500°C

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%Н<sub>2</sub> в течение 60 мин при 100 и при 500°C.

Дифрактограмма, снятая после обработки при 100°C, показана на Рис.3.17 вместе с данными для образца, восстановленного при комнатной температуре. Дифрактограммы отнормированы таким образом, 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.

Результаты моделирования дифрактограммы приведены в таблице 12. Для твердого раствора использовалась структурная модель чистого Pd, т.к. атомы Pd и Ag слабо различимы с точки зрения структурных факторов и по массе. Как видно, 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.

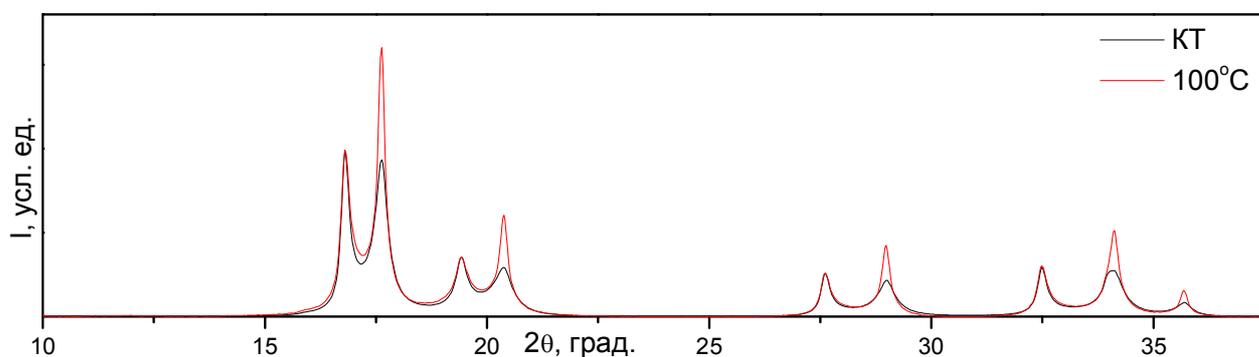


Рис.3.17. Данные дифракции для образца биметаллического комплекса Pd-Ag после обработки в восстановительной среде при комнатной температуре и при 100°C.

Таблица 12. Результаты профильного анализа дифрактограммы образца комплекса Pd-Ag после восстановления в He+5%H<sub>2</sub> при 100°C в течение 1 ч.

Фаза	$W_m, \%$	$a, \text{Å}$	$D_s, \text{нм}$	$\varepsilon, \%$
Ag	44.9	4.0769	34.3	1.3
$Pd_{1-x}Ag_x$	55.1	3.8889	18.9	1.2

По-видимому, 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 должно привести к полному переходу Ag в состав твердого раствора и однофазному продукту разложения, что подтверждается данными дифракции (Рис.3.18) и EXAFS (Рис.3.19) для образца комплекса, нагретого в токе He+5%Н<sub>2</sub> до 500°C и выдержанного в течение часа при данной температуре.

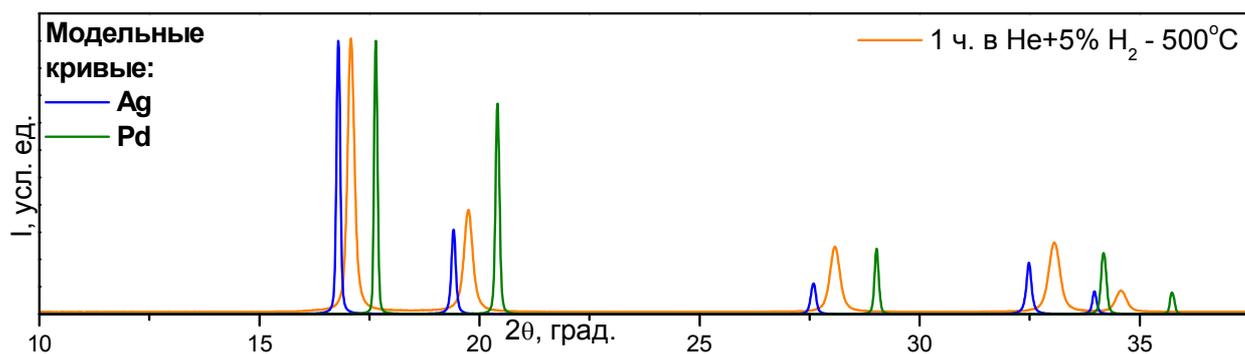


Рис.3.18. Данные рентгеновской дифракции для образца палладий-серебряного комплекса после обработки при 500°C. Для сравнения показаны расчетные дифрактограммы Pd и Ag.

Пики твердого раствора на дифрактограмме (Рис.3.18) занимают промежуточное положение между пиками Ag и Pd, т.к. сплав должен подчиняться закону Вегарда. Аналогично, расстояние «металл-металл» по данным EXAFS на обоих краях занимает промежуточное положение между расстояниями Ag-Ag и Pd-Pd для стандартов, более того, радиусы первой координационной сферы хорошо совпадают для Pd и Ag. При моделировании EXAFS на обоих краях использовалась простая структурная модель –

твердый раствор  $\text{PdAg}_2$  с одинаковыми межатомными расстояниями Pd-Ag, Pd-Pd и Ag-Pd. Результаты показаны в таблице 13. Видно, что в случае

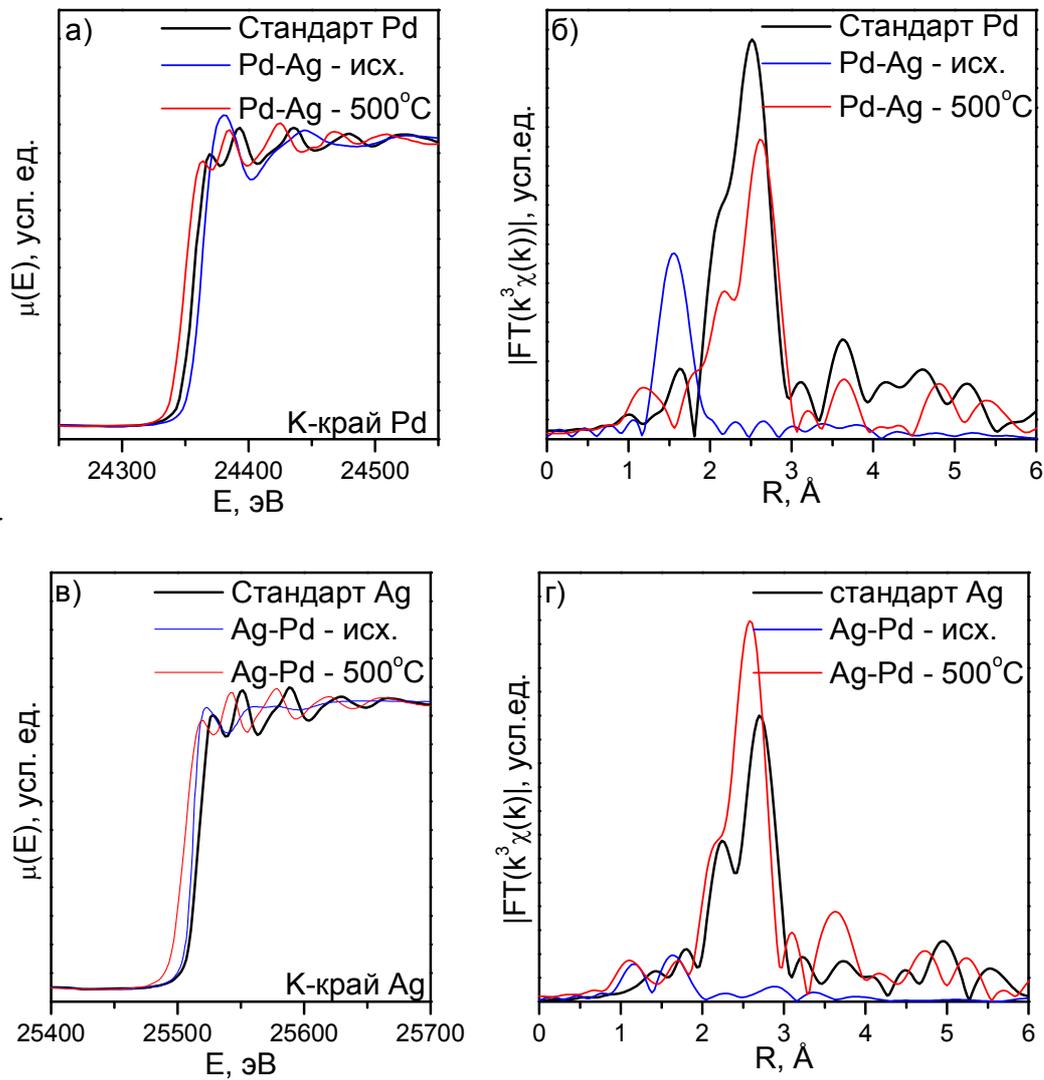


Рис.3.19 Данные XANES (а, в) и EXAFS (б, г) для образца палладий-серебряного комплекса (исходного (а, б) и после обработки при 500 °С (в, г)), измеренные на К-краях Pd и Ag.

палладиевого спектра качество моделирования значительно ниже: по-видимому, фиксированные значения координационных чисел ( $N=4$  для Pd,  $N=8$  для Ag вне зависимости от рассматриваемого атома) в случае К-края Pd не соответствуют действительности, либо межатомные расстояния Pd-Ag и Pd-Pd существенно отличаются. Однако включение в модель большего числа

варьируемых параметров невозможно, т.к. приведет к неопределенной системе: в сравнительно узком подгоняемом диапазоне Фурье-трансформант недостаточно экспериментальных точек. Несоответствие координационных чисел может быть связано с сегрегацией атомов Ag на поверхности, характерной для сплавов  $Pd_xAg_{1-x}$ , которая не только наблюдалась экспериментально методами туннельной микроскопии [98], фотоэлектронной спектроскопии [92, 93] и спектроскопии Оже-электронов [99], но и согласуется с модельными расчетами методом функционала плотности [100].

*Таблица 13. Результаты моделирования двух спектров EXAFS для сплава Pd-Ag с использованием единой структурной модели разупорядоченного твердого раствора  $Ag_2Pd$ . Межатомные расстояния Pd-Pd, Ag-Ag и Pd-Ag считаются одинаковыми, координационные числа – приравнены к объемным, т.е. у каждого атома 12 соседей, среди которых 8 атомов Ag и 4 Pd.*

Путь рассеяния	$\sigma^2, \text{Å}^2$	N	$N_0$	R, Å	$R_0, \text{Å}$
К-край Ag, $R_f=0.00763$					
Ag-Ag	0.0101	8	8	2.814	2.753
Ag-Pd	0.0055	4	4	2.814	2.753
К-край Pd, $R_f=0.03317$					
Pd-Pd	0.0092	4	4	2.814	2.753
Pd-Ag	0.0055	8	8	2.814	2.753

Неопределенность модели с варьируемыми координационными числами можно, однако, снять, используя независимую аппроксимацию Фурье-трансформант, взятых с различными весовыми коэффициентами ( $k_w=2$  и  $k_w=3$ ). Еще одно ограничение накладывается на координационные числа. Если преобладающие в составе сплава атомы Ag сегрегированы на

поверхности частиц, то атомы Pd находятся в объеме, и сумма координационных чисел для края Pd должна быть равна объемному значению  $N_0=12$ . Результаты такого моделирования показаны в таблице 14. Параметры  $J_{Pd}$  и  $J_{Ag}$ , характеризующие соотношение соседей разных типов у атомов Pd и Ag, равны, соответственно 143.8% и 218.2%. Это означает, что 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 снижение суммы координационных чисел для края Ag по сравнению с объемным значением согласуется с предположением о сегрегации атомов Ag на поверхности.

*Таблица 14. Результаты моделирования двух спектров EXAFS для твердого раствора Pd-Ag с использованием единой структурной модели разупорядоченного твердого раствора  $Ag_2Pd$  с варьируемыми КЧ.*

Путь рассеяния	$\sigma^2, \text{Å}^2$	N	$N_0$	R, Å	$R_0, \text{Å}$
К-край Ag, $R_f=0.0054$					
Ag-Ag	0.00636	3.0	8	2.740	2.753
Ag-Pd	0.00615	8.0	4	2.828	2.753
К-край Pd, $R_f=0.0226$					
Pd-Pd	0.00100	0.5	4	2.401	2.753
Pd-Ag	0.00615	11.5	8	2.828	2.753

Параметры решетки для твердого раствора и обоих стандартов из базы данных, оцененные моделированием дифрактограмм методом Ле Бея и по межатомному расстоянию Pd-Ag из данных EXAFS, приведены в таблице 15. Дифракционные оценки значительно лучше согласуются с базой данных, чем

оценки из данных EXAFS, что, опять же, может объясняться ограничениями модели, используемой для подгонки Фурье-трансформант, непригодной для описания разупорядоченного сплава. Ширина пиков биметаллической фазы значительно больше аппаратной, однако, по данным метода Ле Беля, это уширение связано не с малыми размерами частиц, а с сильными микронапряжениями, что согласуется с предположением о необычной структуре частиц или перераспределении атомов Ag ближе к поверхности, сделанным на основе данных EXAFS.

*Таблица 15. Параметры решетки сплава и стандартов по данным дифракции и EXAFS. Для сравнения приводятся параметры из базы данных PDF и оценки по закону Вегарда.*

Образец	<i>a</i> , Å		
	По базе данных	XRD	EXAFS
Pd	3.8903 [101]	3.8855	3.893
Ag	4.0860 [102]	4.0842	4.072
PdAg <sub>2</sub>	--	4.0142	3.979
Оценка по закону Вегарда	4.0208	4.0180	4.012

Таким образом, палладий-серебряный комплекс действительно может быть использован в качестве прекурсора для частиц PdAg<sub>2</sub>, но нагревание в токе He+5%N<sub>2</sub> до 500°C и выдерживание при данной температуре в течение часа приводит к упорядочению сплава таким образом, что атомы каждого из двух типов предпочитают соседей другого типа. На поверхности частиц при этом, по-видимому, преобладают атомы Ag.

### 3. Система Pd-Pt

Разложение комплекса  $\text{Pd}_2\text{Pt}(\mu\text{-OOCMe})_6 \times 2\text{C}_6\text{H}_6$  при нагревании в инерте до  $400^\circ\text{C}$  было исследовано методом ТГА-ДСК, продукты разложения – охарактеризованы методами рентгеновской дифракции и EXAFS.

Данные ТГА-ДСК представлены на Рис.3.20. Разложение протекает в две стадии. На первой, в интервале  $50\text{-}90^\circ\text{C}$ , происходит потеря координационного бензола. Вторая, протекающая при  $190\text{-}220^\circ\text{C}$ , связана с отщеплением ацетатных групп. При дальнейшем нагревании потерь веса не наблюдается.

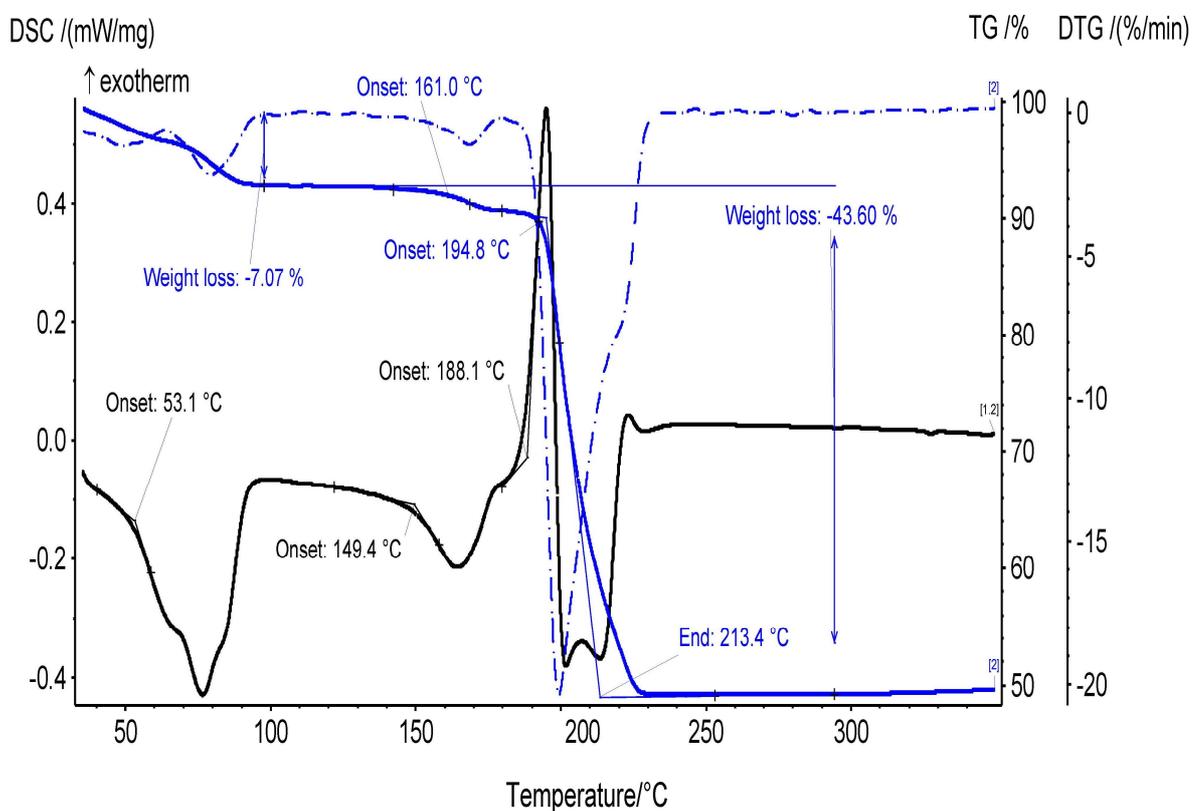


Рис.3.20. Данные ТГА-ДСК для разложения комплекса  $\text{Pd}_2\text{Pt}(\mu\text{-OOCMe})_6 \times 2\text{C}_6\text{H}_6$  в токе  $\text{Ar}$ , скорость нагрева  $10^\circ\text{C}/\text{мин}$ . Черная кривая – ДСК, синяя кривая – ТГА.

Продукты разложения после нагревания до  $400^\circ\text{C}$ , по данным РФА (см. Рис.3.21), содержат две кристаллические фазы, одна из которых – твердый

раствор  $Pt_xPd_{1-x}$  с ГЦК-структурой, вторая – небольшая примесь PdO, точная оценка количества которой из полнопрофильного анализа затруднена, поскольку отчетливо виден лишь пик (101). Размер ОКР частиц PdO составляет порядка 6 нм. Для  $Pt_xPd_{1-x}$  результаты профильного анализа приводятся в таблице 16.

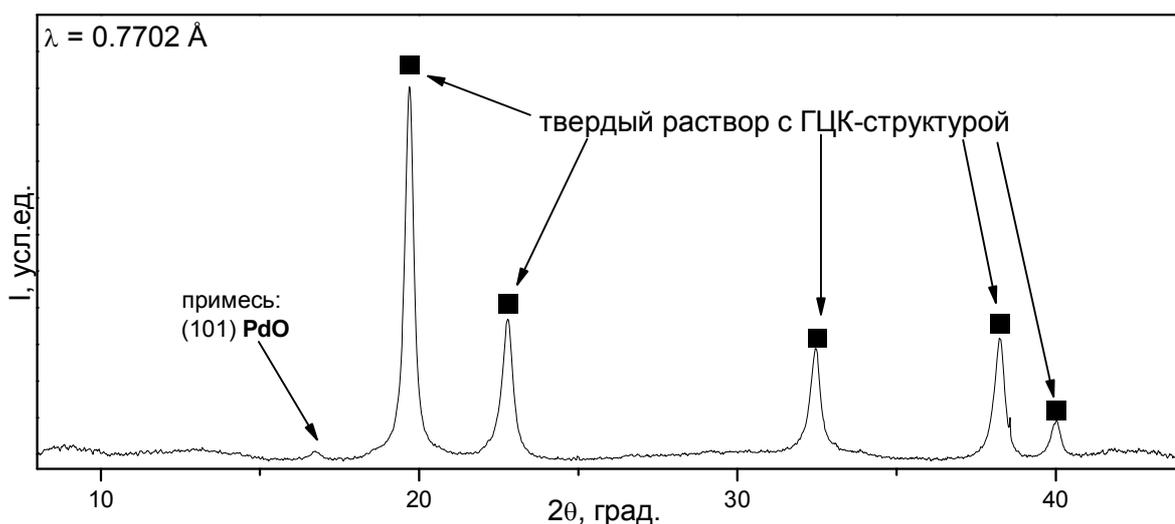


Рис.3.21. Данные РФА СИ для продуктов разложения комплекса  $Pd_2Pt(\mu-OOCMe)_6 \times 2C_6H_6$  в токе Ar до 400°C, скорость нагрева 10°C/мин.

Таблица 16. Структурные параметры твердого раствора  $Pt_xPd_{1-x}$ , полученные из анализа дифрактограммы методом Ле Бейля.

Фаза	$a$ , Å	$D_s$ , нм	$\varepsilon$ , %
$Pt_xPd_{1-x}$	3.9032	28.1	1.1

Размер ОКР частиц сравнительно велик и составляет 28 нм. Из закона Вегарда можно оценить доли металлов в объеме твердого раствора по параметру решетки. Для чистых Pd и Pt параметры решетки составляют, соответственно, 3.8907 Å и 3.9242 Å. Тогда

$$x = \frac{a_{PtPd} - a_{Pd}}{a_{Pt} - a_{Pd}} = \mathbf{0.373}$$

Если пренебречь малой примесью PdO и считать, что оба металла восстановлены, то исходя из стехиометрии комплекса для полностью разупорядоченного твердого раствора должно достигаться значение  $x = 0.333$ . Доля Pd, не вошедшего в объем твердого раствора, исходя из величины отклонения от закона Вегарда, составляет 16%.

В то же время, аппроксимация спектра XANES на крае Pd (Рис.3.22) линейной комбинацией спектров Pd и PdO дает оценку доли окисленного Pd 7.1%. Таким образом, отклонение параметра решетки от закона Вегарда не может быть полностью обусловлено частичным окислением Pd. Аномальное значение параметра решетки может объясняться тем, что распределение металлов в частицах неоднородно по объему, например, структурным мотивом «ядро-оболочка» с оболочкой, богатой Pd.

*Таблица 17. Структурные параметры твердого раствора  $Pd_xPt_{1-x}$ , полученные из анализа данных EXAFS. Также приводятся данные для стандартов Pt и Pd. Во всех случаях диапазоны  $k = 2 - 12.5 \text{ \AA}^{-1}$ ,  $R = 1 - 3.0 \text{ \AA}$ .*

Образец	Край поглощения	Путь рассеяния	N	R, Å	$\sigma^2, \text{Å}^2$	$R_f, \%$
Pt-Pd	Pt L <sub>3</sub>	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 <sub>3</sub>	Pt-Pt	12	2.77	0.0048	0.1

Для того чтобы охарактеризовать распределение металлов по объему частиц, было произведено одновременное моделирование EXAFS на краях Pd и Pt. Данные XAFS представлены на Рис.3.22. Результаты моделирования приведены в таблице 17.

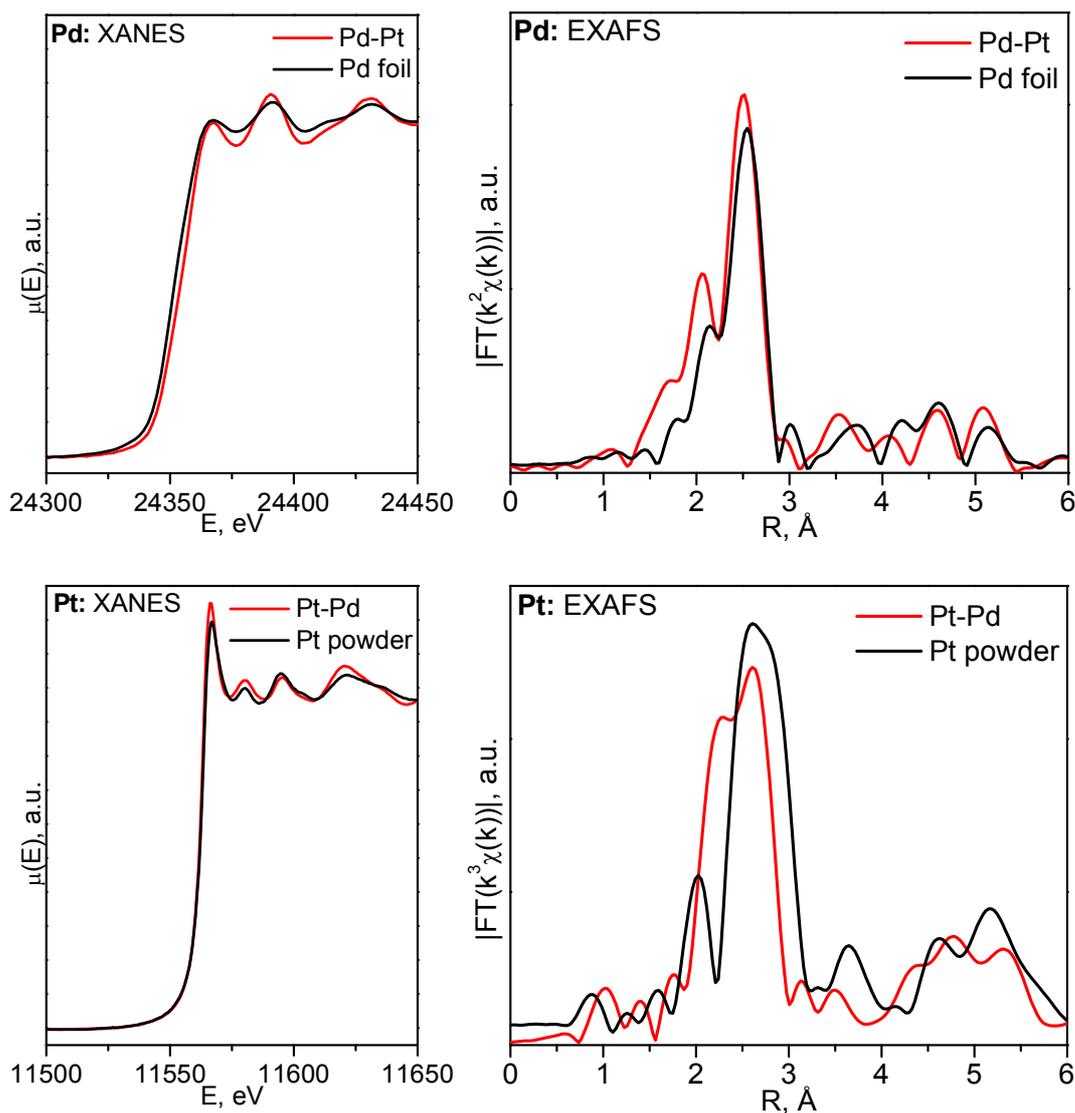
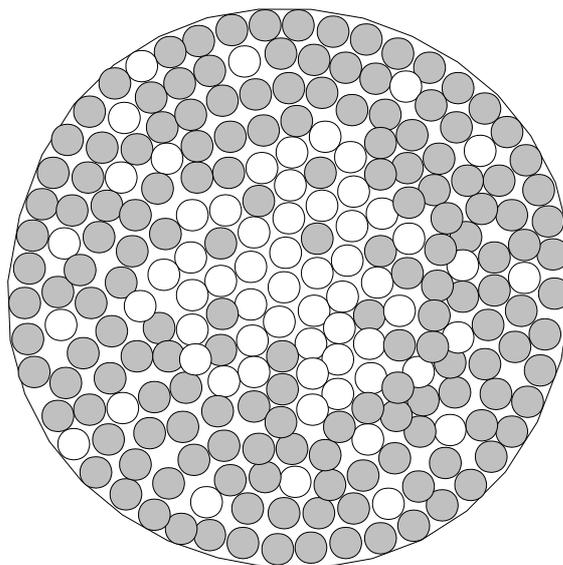


Рис. 3.22. Данные XANES и EXAFS на К-крае Pd и L<sub>3</sub>-крае Pt для продуктов разложения комплекса Pd<sub>2</sub>Pt(μ-OOCMe)<sub>6</sub>×2C<sub>6</sub>H<sub>6</sub> в токе Ar до 400°C

Помимо путей рассеяния на обоих металлах, находящихся в первой координационной сфере, для К-края Pd добавлен путь рассеяния Pd-O для описания первой координационной сфере в структуре оксида палладия. Параметры, характеризующие расстояние Pd-Pt (для края Pd) и Pt-Pd (для края Pt) были приравнены. Также сумма координационных чисел 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 для Pt и Pd составляют, с учетом окисления 7%Pd,  $J_{Pt} = 82\%$  и  $J_{Pd} = 46\%$ , что означает высокую степень сегрегации для палладия и разупорядочение, близкое к полному, для платины. С учетом окисления Pd, состав биметаллических частиц -  $Pt_{0.35}Pd_{0.65}$ .

Поскольку сумма координационных чисел «металл-металл» для палладия составляет 9.3, что отличается от объемного значения 12 существенно больше, чем на 7%, можно заключить, что оболочка частиц состоит практически полностью из палладия. Окисленный палладий, по видимому, находится на поверхности частиц. Поскольку платина в то же время находится исключительно в объеме, можно говорить о структурной тенденции «ядро-оболочка», где 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.3.23).



*Рис.3.23. Схематическое изображение частицы твердого раствора Pt-Pd со структурой «ядро-оболочка». Закрашенные кружки- 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 чистой Pt, чем можно было бы ожидать исходя из закона Vegarda.
- Межатомные расстояния Pd-Pt и Pd-Pd по данным EXAFS совпадают с межатомным расстоянием Pd-Pd в чистом Pd. Расстояние Pt-Pt, в свою очередь, 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-Yb.

Редкоземельные элементы имеют сходное строение внешней электронной оболочки и близкие, но различные атомные радиусы, что может быть использовано для тонкой настройки физических и химических свойств материала. Палладий-иттербиевая система представляет интерес, в первую очередь, в сравнении с аналогами на основе других редкоземельных элементов [103, 104], но существует и ряд работ по исследованию палладий-иттербиевых катализаторов [105, 106, 107], которые в сравнении с чисто палладиевыми аналогами обладают повышенной стабильностью, поскольку присутствие иттербия затрудняет спекание палладиевых частиц.

Образец палладий-иттербиевого ацетатного комплекса был исследован в режиме *ex situ* после обработки в двух режимах – нагревание в He+5% H<sub>2</sub> до 250 и 500°C. На Рис. 3.24 представлены результаты измерений EXAFS на K-крае Pd и L<sub>3</sub>-крае Yb, а также данные для стандартов Pd и Yb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

Спектры и Фурье-трансформанты EXAFS на K-крае Pd для обработанных сходны с данными для стандарта и значительно отличаются от данных для исходного образца. Температурная обработка в обоих случаях приводит к восстановлению Pd. Рост максимума интенсивности Фурье-трансформанты, соответствующего первой координационной сфере, связан с упорядочением кристаллической решетки палладия и ростом частиц. Для образца, выдержанного при 500°C интенсивность максимума близка к таковой для стандарта, что означает формирование очень больших частиц ( $D_s > 100$  нм).

На K-крае Yb изменения формы спектров XANES в результате обработки крайне слабы. Химическое состояние атомов Yb как в исходном комплексе, так и в обработанных образцах, сходно с состоянием Yb<sup>3+</sup> в Yb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Форма Фурье-трансформант EXAFS также указывает на кислородное

окружение Yb, но, в отличие от оксида, отсутствует сильный пик, соответствующей второй координационной сфере Yb...Yb.

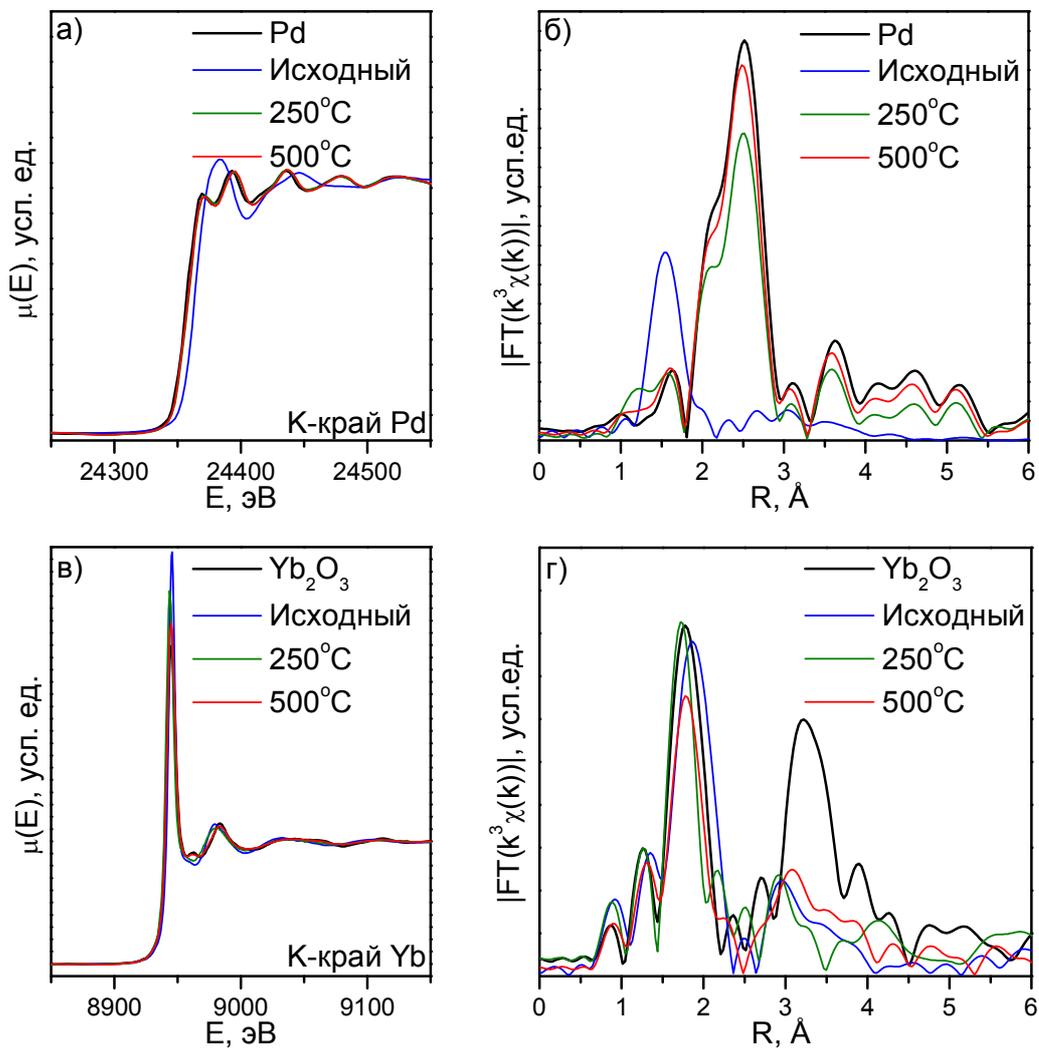


Рис.3.24. Данные XANES (а, в) и EXAFS (б, г) для К-края Pd (а, б) и  $L_3$ -края Yb (в, г), измеренные на образцах палладий-иттербиевого комплекса, обработанных при различных температурах. Для сравнения показаны данные для металлического Pd и  $Yb_2O_3$ .

Данные дифракции для исходного и обработанных образцов показаны на Рис. 3.25. Продукты разложения при 500°C – крупные частицы Pd и значительно более мелкие  $Yb_2O_3$ . При 250°C палладиевые пики дwoятся, что может быть связано с формированием гидроида, а Yb существует в виде трехвалентного безводного ацетата [108]. Таким образом, восстановления

иттербия не происходит, условия обработки слишком мягкие для возникновения интерметаллида. Даже при увеличении температуры или концентрации  $H_2$  можно ожидать, что, как и в случае с цинком, структура сплава будет формироваться на основе частиц Pd, которые укрупнятся до 10-20 нм в результате температурной обработки, и мелкие частицы сплава получить не удастся. Однако из монометаллического ацетата иттербия даже на воздухе оксид формируется в еще более жестких условиях – при  $560^\circ C$  [109].

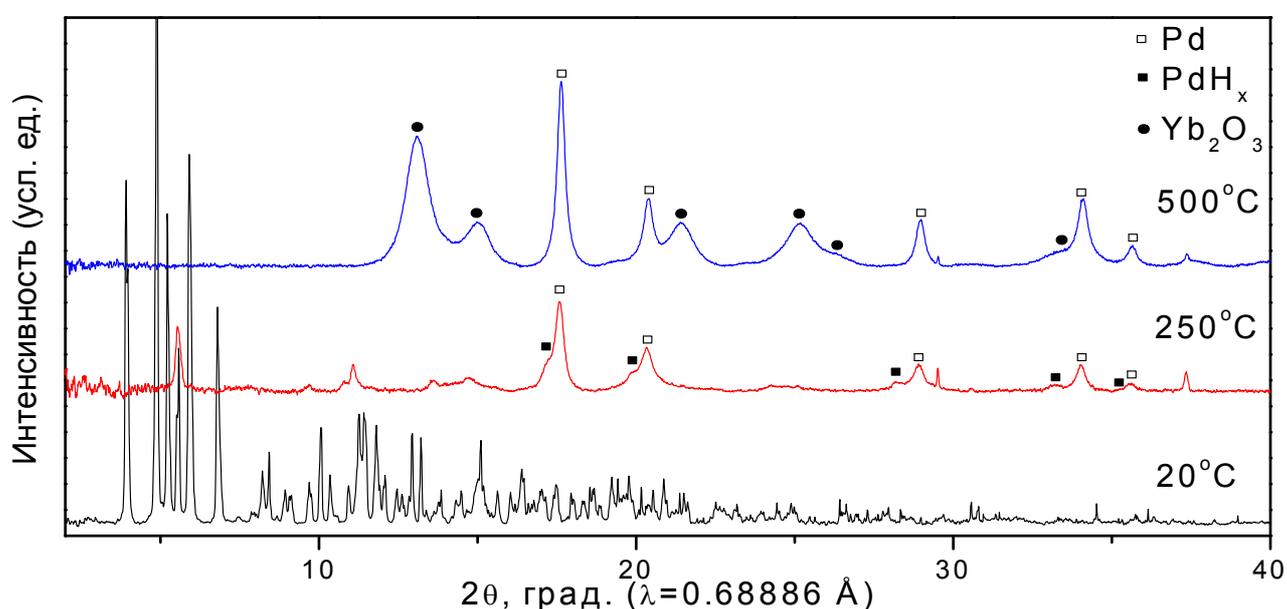


Рис. 3.25. Дифрактограммы, измеренные на образцах палладий-иттербиевого комплекса, обработанных при различных температурах.

## 5. Система Pd-Eu

Соединения европия представляют интерес в связи с его способностью образовывать смешанно-валентные состояния [110]. Другое уникальное свойство европия – интенсивная флуоресценция при  $\lambda=610$  нм с узкой спектральной шириной [111], благодаря которому металлоорганические европиевые комплексы используются в качестве флуоресцентных меток в двухфотонной лазерной микроскопии для исследования биообъектов [112, 113]. Гидриды  $\text{PdEu}_x\text{H}_y$  рассматриваются в качестве перспективных материалов для хранения водорода [114, 115].

Термическое разложение ацетата европия исследовалось различными группами авторов. Было отмечено промежуточное образование целого ряда ацетатных и оксикарбонатных Eu-содержащих фаз, а конечным продуктом разложения во всех случаях являлся оксид европия (III) [116, 117, 118]. По аналогии с характером термического разложения палладий-цинкового ацетатного комплекса [39], можно ожидать, что присутствие атома палладия в молекуле исходного комплекса существенно изменит механизм и характерные температуры химических процессов с европием в ходе восстановительного терморазложения. Хотя европий характеризуется исключительно высоким восстановительным потенциалом, до проведения настоящего исследования нельзя было полностью исключать возможности хотя бы частичного восстановления Eu до  $\text{Eu}^0$  с формированием Pd-Eu интерметаллидов. Бинарная фазовая диаграмма системы Pd-Eu [119, 120] включает семь интерметаллидных фаз с различным составом и структурой. Интерметаллид состава 1:1  $\text{EuPd}$  описывается кристаллической структурой ромбической сингонии с пространственной группой  $\text{Cmcm}$  [121].

### 5.1. Разложение комплекса Pd-Eu в режиме термоудара при 250 и 500°C в $\text{He}+5\% \text{H}_2$ – данные XAFS

Данные EXAFS и XANES, измеренные на образцах, выдержанных в  $\text{He}+5\% \text{H}_2$  при 250°C и 500°C, представлены на рисунке 3.26 (К-край Pd) и

рисунке 3.22 ( $L_3$ -край Eu). Как видно из рисунка 3.26, палладий переходит в результате обработки в состояние  $Pd^0$  – спектры XANES и Фурье-трансформанты EXAFS сходны с данными для стандарта – палладиевой фольги. Наиболее интенсивный пик при  $R \approx 2.5 \text{ \AA}$  соответствует первой координационной сфере в структуре металлического Pd. Сдвиг пика в сторону больших значений R для образца, обработанного при  $250^\circ\text{C}$ , может указывать на формирование гидроксида.

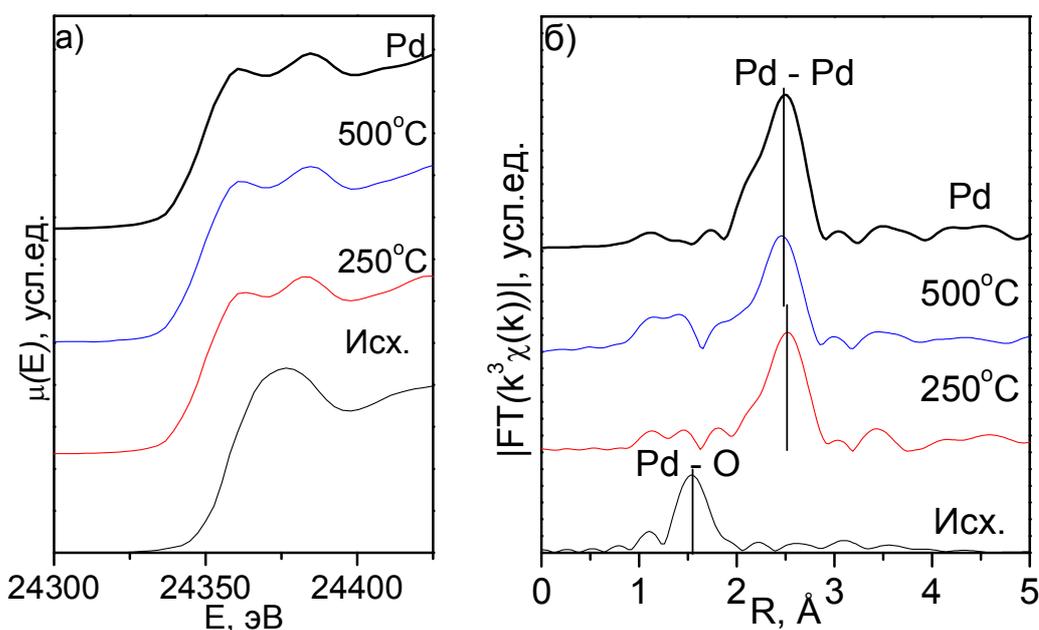


Рис.3.26. Данные XANES (а) и EXAFS (б) для K-края Pd, измеренные на образце после обработки при различных температурах.

На  $L_3$ -крае Eu (рисунок 3.27) изменения спектра носят более сложный характер. Исходный образец содержит  $Eu^{3+}$ , и имеет спектр поглощения, сходный со спектром стандарта  $Eu_2O_3$ . В то время как нагревание до  $500^\circ\text{C}$  незначительно влияет на результаты XANES, обработка при  $250^\circ\text{C}$  приводит к спектру сложной формы. «Белая линия» разделена на две компоненты, более сильная из которых сдвинута на  $\sim 7 \text{ эВ}$  в сторону меньших энергий. Такая двухпиковая структура хорошо известна для европия [122] и указывает на частичное восстановление  $Eu^{3+} \rightarrow Eu^{2+}$  с переходом в смешанно- или промежуточно-валентное состояние. Низкоэнергетический вклад здесь

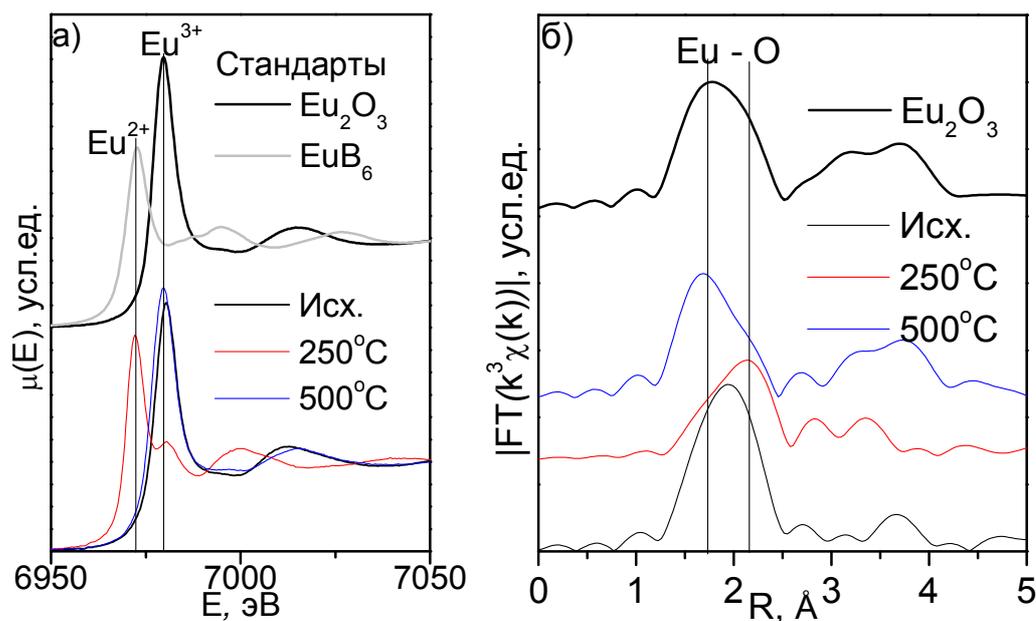


Рис. 3.27. Данные XANES (а) и EXAFS (б) для  $L_3$ -края  $\text{Eu}$ , измеренные на образце после обработки при различных температурах.

связан с  $\text{Eu}^{2+}$  - для сравнения на рисунке показан спектр  $\text{EuB}_6$  [123]. При рассмотрении кислородных пиков Фурье-трансформант EXAFS ( $R \approx 2 \text{ \AA}$ ) наблюдаются сдвиги, но общий вид трансформант сохраняется при обеих температурах. Форма трансформанты для образца, прошедшего обработку при  $500^\circ\text{C}$  сходна с данными для оксидного стандарта. Таким образом, при восстановлении биметаллического ацетата в атмосфере водорода интерметаллид не образуется, конечные продукты разложения комплекса при нагревании до высоких температур, по всей видимости, представляют собой металлический  $\text{Pd}$  и  $\text{Eu}_2\text{O}_3$ , но существует температурная область, в которой восстановление  $\text{Eu}$  возможно. Для того чтобы охарактеризовать эту область и процессы восстановления и обратного окисления, был проведен *in situ* мониторинг методом XAFS на  $L_3$ -крае  $\text{Eu}$ .

## 5.2. Pd-Eu комплекс: XAFS *in situ* на L<sub>3</sub>-крае Eu

Данные XANES, измеренные в процессе нагревания комплекса в He+5%Н<sub>2</sub> на L<sub>3</sub>-крае Eu, представлены на Рис.3.28. Спектр XANES, измеренный на L<sub>3</sub>-крае Eu при 100°C, не отличается от спектра исходного образца, однако в Фурье-трансформанте EXAFS прослеживаются небольшие изменения в дальних координационных сферах, которые могут указывать на начало разложения исходного комплекса. При 150°C в спектре XANES появляется слабый пик, сдвинутый относительно «белой линии» в сторону меньших энергий, что может указывать на начало перехода  $\text{Eu}^{3+} \rightarrow \text{Eu}^{2+}$ , однако при постоянной температуре рост пика быстро прекращается и два спектра XANES, измеренные с интервалом в 12 минут, не отличаются друг от друга. Следовательно, дальнейшего восстановления европия не происходит.

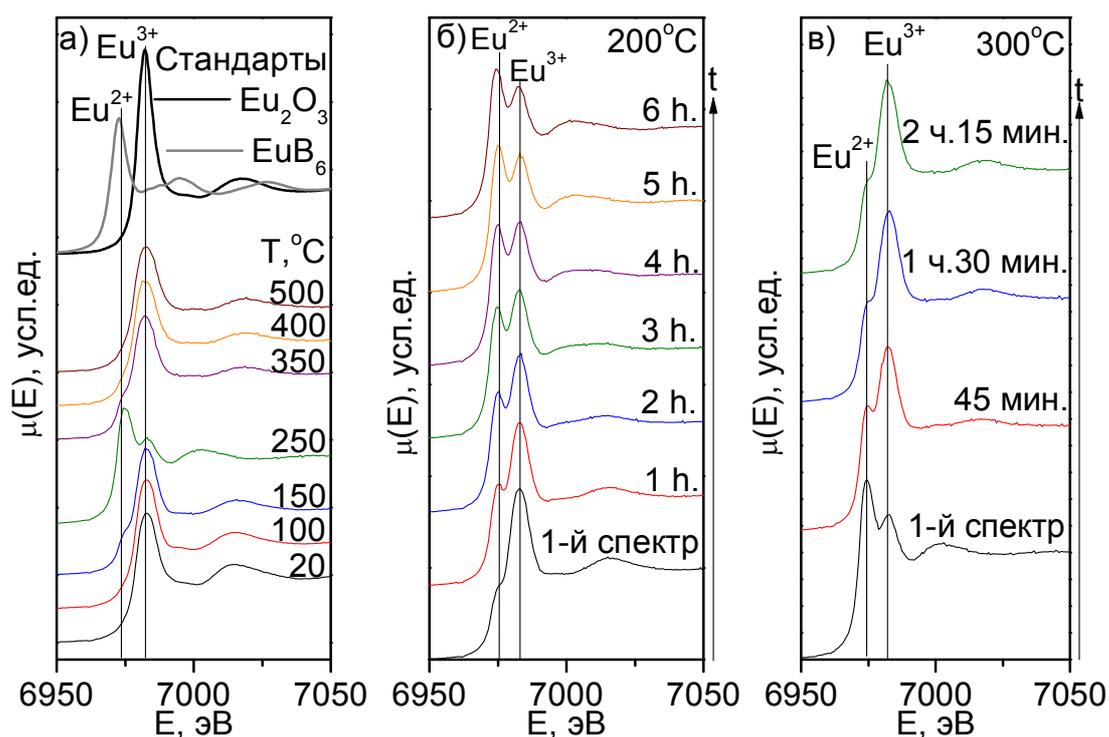


Рис. 3.28. Данные XANES для L<sub>3</sub>-края Eu, измеренные в процессе обработки образца комплекса в процессе нагревания комплекса (а) при заданных температурах: 200°C (б) и 300°C (в).

При увеличении температуры обработки до 200°C рост предпика продолжается (рис.3.23, а). Процесс идет сравнительно медленно, достоверное совпадение двух последовательно измеренных спектров достигается лишь через 5 часов после установления температуры. Изменение состояния Eu сопровождается перестройкой трансформант EXAFS, появляется небольшой пик при  $R \approx 2.5$  Å. Самый интенсивный пик (в исходной структуре он соответствует кислородному окружению Eu) сохраняется, но сдвигается в сторону меньших значений R.

Повышение температуры обработки до 250°C ведет к дополнительному росту предпика, однако значительная доля Eu остается в состоянии  $Eu^{3+}$ . Нагревание до еще более высоких температур ведет к повторному окислению Eu, которое при температуре 300°C протекает сравнительно быстро (рис.3.23, б) и вновь сопровождается перестройкой Фурье-трансформант EXAFS. Повторное окисление при данной температуре завершается не полностью, окончательно следы предпика в спектре XANES исчезают лишь после нагревания до 400°C. Дальнейшее нагревание до 500°C не приводит к достоверным изменениям спектра XANES и Фурье-трансформанты EXAFS.

Суммируя вышесказанное, можно отметить основные изменения состояния европия в системе при последовательном нагревании. При температуре 150°C начинается разрушение исходного комплекса. Последующее нагревание до 200°C и выдерживание при этой температуре ведет к изменению валентности Eu, наблюдается смешанное состояние  $Eu^{3+}$  и  $Eu^{2+}$ . Максимальное количество двухвалентного европия наблюдается при достижении температуры 250°C. Дальнейший нагрев до 300°C приводит к обратному окислению европия до трехвалентного состояния. Полное превращение в  $Eu_2O_3$  происходит при 400°C.

### 5.3. Pd-Eu комплекс: данные рентгеновской дифракции

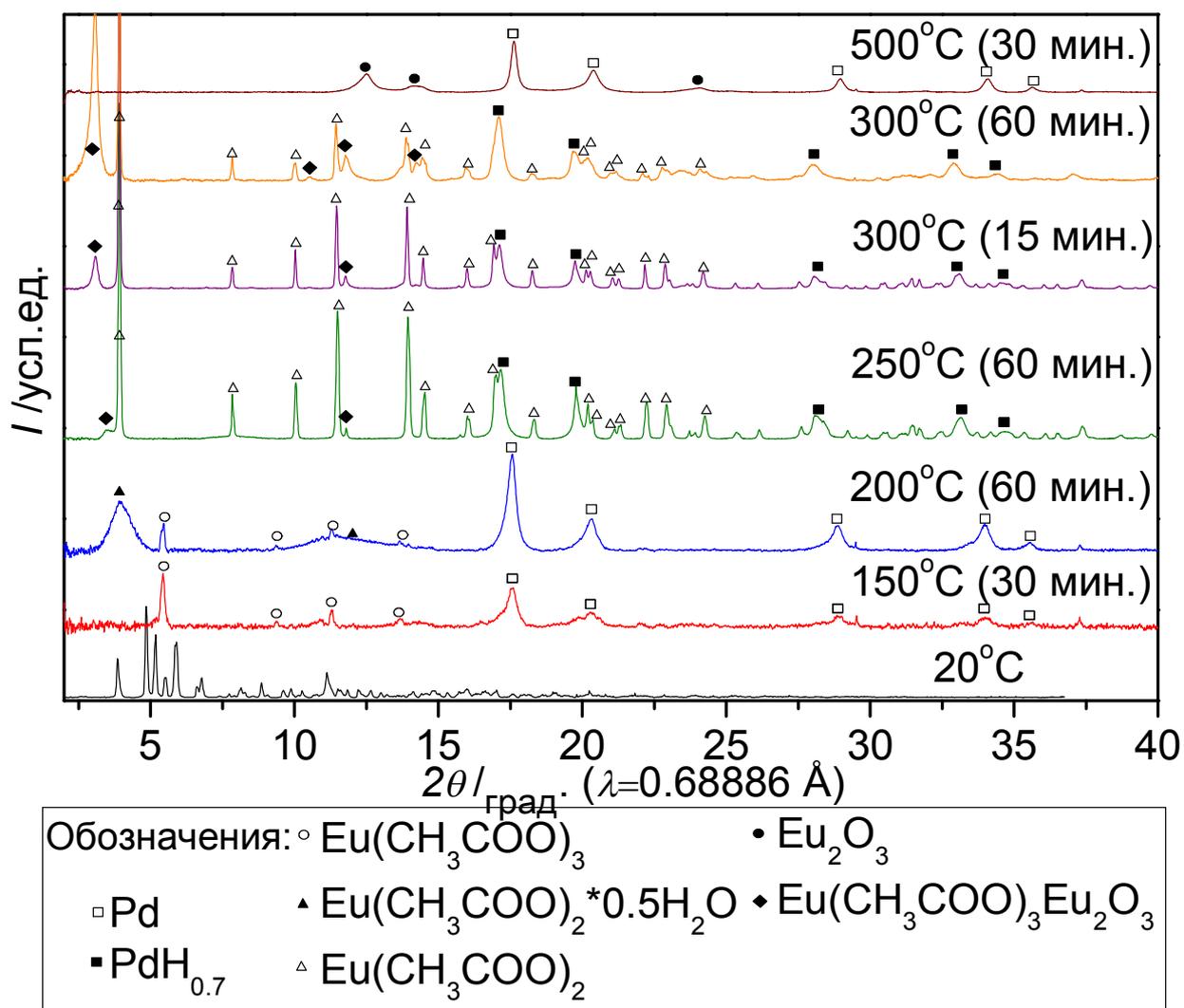


Рис. 3.29. Дифрактограммы, измеренные на образце после обработки при различных температурах в режиме термоудара. В скобках указано время выдерживания при заданной температуре.

Данные РФА для образцов, выдержанных при различных температурах, приводятся на Рис. 3.29. Дифрактограмма образца после 30-минутной обработки при 150°C значительно отличается от данных для исходного образца. Помимо системы широких пиков металлического Pd, она содержит серию узких рефлексов в области малых углов, соответствующих

безводному ацетату  $\text{Eu}^{\text{III}}$  [108]. Восстановление Pd после обработки при  $150^\circ\text{C}$  подтверждается и данными EXAFS.

Обработка при  $200^\circ\text{C}$  в течение 1 часа приводит к разрушению части безводного ацетата  $\text{Eu}^{\text{III}}$  и появлению на дифрактограмме очень широких рефлексов новой неизвестной фазы, по-видимому, содержащей  $\text{Eu}^{\text{II}}$ . Если предположить, что ацетатное окружение Eu при переходе  $\text{Eu}^{3+} \rightarrow \text{Eu}^{2+}$  не разрушается полностью, новая фаза может представлять собой разупорядоченные частицы гидратированной формы ацетата  $\text{Eu}^{2+}$ , структура которой описана в работе [124].

После обработки при  $250^\circ\text{C}$ , когда доля  $\text{Eu}^{2+}$  близка к максимальной, широкие пики гидратированного ацетата исчезают, и появляется сложная система узких пиков, которые достоверно совпадают с пиками безводного ацетата  $\text{Sr}^{2+}$ , описанного авторами [125]. По-видимому, наблюдаемые после обработки при  $250^\circ\text{C}$  узкие пики соответствуют ацетату Eu с аналогичной структурой, расшифровка которой, однако, в работе [125] не приводится. Индексированию измеренной дифрактограммы мешает наличие в образце других кристаллических фаз, в частности, наночастиц Pd, широкие пики которых по-видимому перекрываются с пиками  $\text{Eu}^{2+}$ -содержащей фазы. Тем не менее, установлено, что наблюдаемая после обработки при  $250^\circ\text{C}$  серия узких пиков соответствует кристаллической фазе с тетрагональной структурой  $I4/m\ m\ m$ , параметры решетки  $a$  и  $c$  составляют 4.0086 и 20.1039 Å, соответственно. Также присутствуют два не идентифицированных слабых пика  $2\theta \approx 3.1^\circ$  и  $2\theta \approx 11.8^\circ$ , которые могут соответствовать другой неизвестной фазе, содержащей  $\text{Eu}^{3+}$ .

При температуре обработки  $300^\circ\text{C}$  наблюдается ослабление пиков  $\text{Eu}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ . Доля неизвестной  $\text{Eu}^{3+}$ -содержащей фазы возрастает, рефлекс при  $2\theta \approx 3.1^\circ$  становится крайне интенсивным, также наблюдаются более слабые пики при  $2\theta \approx 10.5^\circ$ ,  $2\theta \approx 11.8^\circ$ ,  $2\theta \approx 14.8^\circ$ . Данная фаза наблюдалась авторами [116] как промежуточный продукт разложения гидратированного

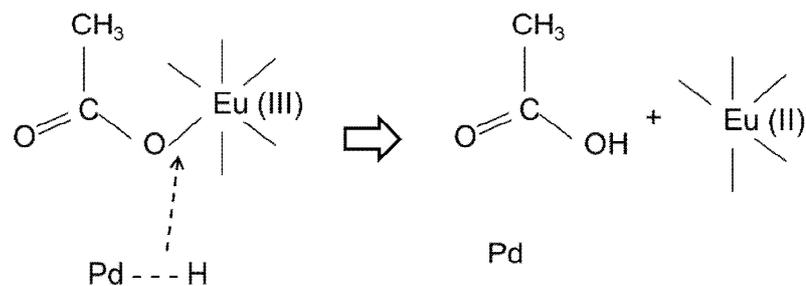
ацетата европия в токе воздуха и по данным ИК-спектроскопии и ДТА может представлять собой оксиацетат  $\text{Eu}(\text{CH}_3\text{COO})_3\text{Eu}_2\text{O}_3$ . Наконец, обработка при  $500^\circ\text{C}$  приводит к разложению всех Eu-содержащих фаз до  $\text{Eu}_2\text{O}_3$ .

#### **5.4. Pd-Eu комплекс: сопоставление с литературными данными.**

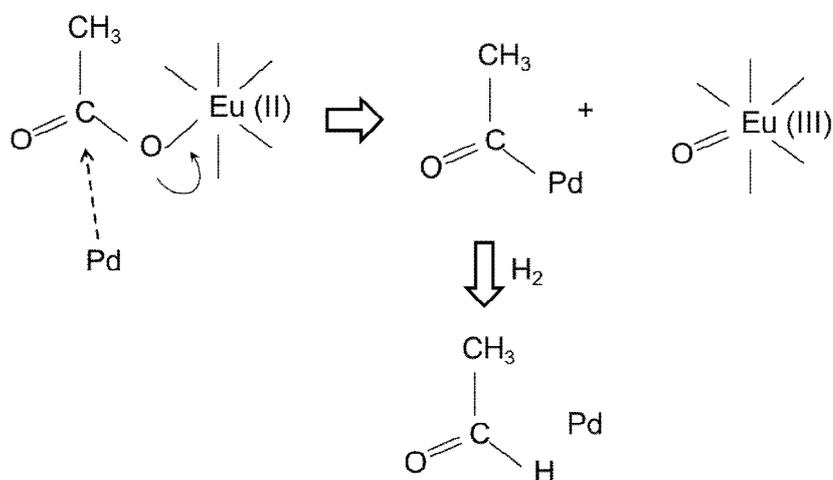
##### **Предполагаемые механизмы реакции.**

По данным авторов [117], исследовавших разложение гидратированного ацетата европия (III) в атмосфере воздуха, безводный ацетат разлагается при температурах  $347 - 466^\circ\text{C}$ , образуя оксикарбонаты  $\text{Eu}_2\text{O}_2\text{CO}_3$  и  $\text{Eu}_2\text{O}(\text{CO}_3)_2$ , которые переходят в конечный продукт разложения  $\text{Eu}_2\text{O}_3$  при дальнейшем нагревании. Разложение ацетата в инертной среде при повышенном давлении [118] также приводит к формированию оксикарбоната. Изменений валентности Eu и формирование промежуточной оксиацетатной фазы в обоих случаях не наблюдается, более того, по данным дифракции, структура неизвестной фазы, которая формируется из  $\text{Eu}(\text{OAc})_2$  при переходе  $\text{Eu}^{2+} \rightarrow \text{Eu}^{3+}$ , отличается от структуры оксикарбонатов.

В случае восстановительной среды разложение биметаллического ацетата протекает несколько иначе, чем в вышеописанных работах. Разложение комплекса начинается намного раньше ( $150^\circ\text{C}$  вместо  $350^\circ\text{C}$ ), а дальнейший нагрев до  $200^\circ\text{C}$  приводит к формированию фазы ацетата двухвалентного европия. Температурный интервал существования этой фазы ( $200^\circ\text{C} - 300^\circ\text{C}$ ) явным образом коррелирует с интервалом существования нанокристаллической фазы гидрида палладия. Можно сделать предположение, что 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:



Существование  $PdH_x$  при такой высокой температуре, в свою очередь, тоже может быть обусловлено присутствием окисленного европия: в случае монометаллического ацетата палладия гидрид разлагался уже при  $70^\circ C$ ; в присутствии других металлов, однако, область существования гидрида может расширяться: так, авторы [126], исследовавшие методом температурно-программируемого восстановления в потоке  $Ar+10\%H_2$  при атмосферном давлении наночастицы Pd, нанесенные на  $Al_2O_3$ , модифицированный оксидом магния, наблюдали образование  $PdH_x$  в области  $214-387^\circ C$ .

Для сопоставления с литературными данными разложение биметаллического комплекса было исследовано также и в инертной среде (He) методом ТГА-ДСК (Рис.3.30). Ход разложения идентичен данным, представленным в работах [117, 118], за исключением дополнительного этапа

при 150°C. По аналогии с процессами, происходящими в восстановительной среде, можно предположить, что при 150°C комплекс распадается на металлический Pd и ацетат европия(III). Далее происходит разложение ацетата со всеми характерными промежуточными стадиями. Перехода  $\text{Eu}^{2+} \rightarrow \text{Eu}^{3+}$ , для которого характерна температура 200°C, в отсутствие водорода не наблюдается.

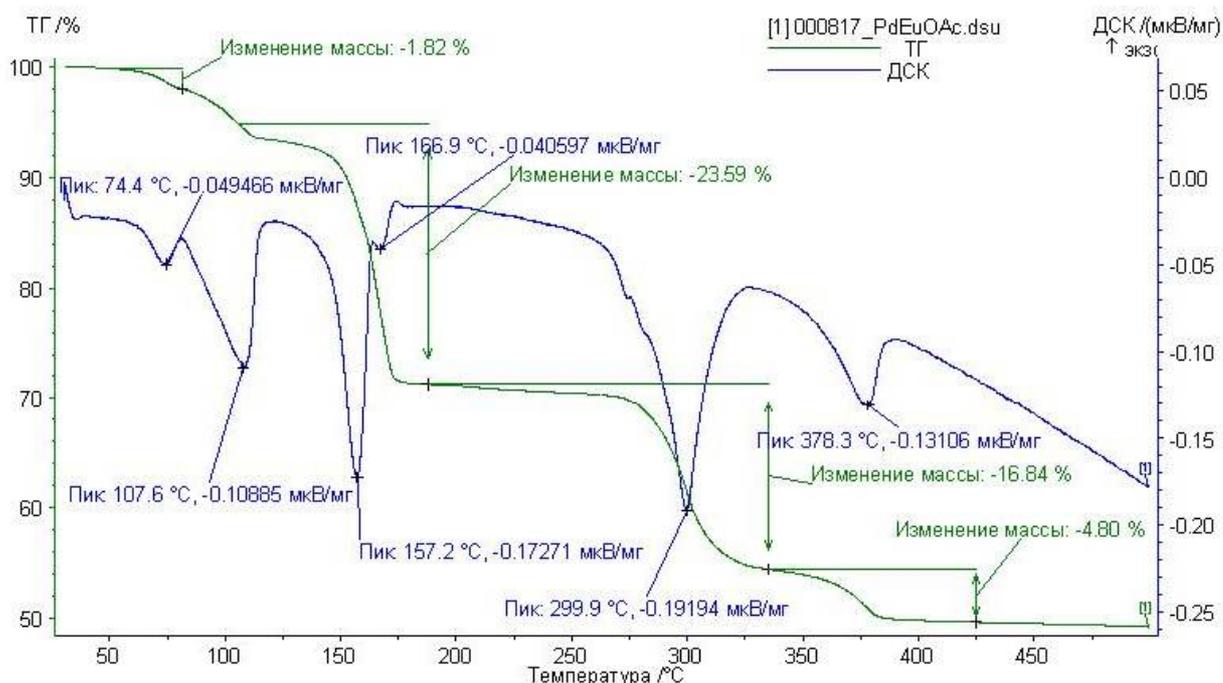


Рис.3.30. Данные ТГА-ДСК для разложения комплекса  $\text{Pd}_2\text{Pt}(\mu\text{-OOCMe})_6 \times 2\text{C}_6\text{H}_6$  в He, скорость нагрева 5°C/мин. Синяя кривая – ДСК, зеленая кривая – ТГА.

### 5.5. Pd-Eu комплекс – основные результаты

На основе данных методов рентгеновской дифракции и *in situ* EXAFS/XANES удалось восстановить последовательность фазовых превращений (Схема 2), происходящих в образце комплекса  $\text{Pd}_2\text{Eu}_2(\mu, \eta^2\text{-OOCMe})_2(\mu\text{-OOCMe})_8(\text{OH}_2)_2 \cdot (\text{HOOCMe})_2$  при нагревании в токе He+5% $\text{H}_2$  от комнатной температуры до 500°C:

1. Было показано, что при нагревании до  $150^{\circ}\text{C}$  исходный комплекс разрушается. Pd переходит в металл, который образует гидрид, сорбируя водород. Eu сохраняет ацетатное окружение и существует в виде безводного ацетата  $\text{Eu}^{3+}$ .
2. Последующее нагревание до  $200^{\circ}\text{C}$  и выдерживание при этой температуре ведет к изменению валентности Eu, наблюдается смесь состояний  $\text{Eu}^{3+}$  и  $\text{Eu}^{2+}$ . На начальном этапе  $\text{Eu}^{2+}$  существует, предположительно, в виде гидратированного ацетата  $\text{Eu}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot (\text{H}_2\text{O})_{0.5}$ , который постепенно переходит в безводную форму со структурой, аналогичной  $\text{Sr}(\text{CH}_3\text{COO})_2$  – пространственная группа I4/mmm, параметры решетки  $a = 4.0086 \text{ \AA}$ ,  $c = 20.1039 \text{ \AA}$ .
3. Температурная область существования смешанного состояния Eu ограничена точкой  $300^{\circ}\text{C}$ , где происходит процесс обратного перехода  $\text{Eu}^{2+}$  в  $\text{Eu}^{3+}$ . Образуется оксиацетат европия (III), которому на дифрактограмме соответствует крайне интенсивный и широкий пик при  $2\theta \approx 3^{\circ}$  и набор более слабых рефлексов при  $2\theta \approx 10.5^{\circ}$ ,  $2\theta \approx 11.8^{\circ}$ ,  $2\theta \approx 14.8^{\circ}$ .
4. При дальнейшем нагревании оксиацетатная фаза разлагается. В образце после обработки при  $500^{\circ}\text{C}$  присутствуют только металлический Pd и  $\text{Eu}_2\text{O}_3$ . Формирования интерметаллида не происходит.
5. Несмотря на значительные структурные изменения, ацетатное окружение Eu оказывается устойчивым к температурной обработке в восстановительной среде. При этом восстановление  $\text{Eu}^{3+} \rightarrow \text{Eu}^{2+}$  происходит обратимо при температурах  $250\text{-}300^{\circ}\text{C}$ , и, по-видимому, благодаря высокой восстановительной способности атомарного водорода в нанокристаллической фазе гидриде палладия. Об этом свидетельствуют близкие температурные области существования фаз гидрида палладия и ацетата двухвалентного европия.

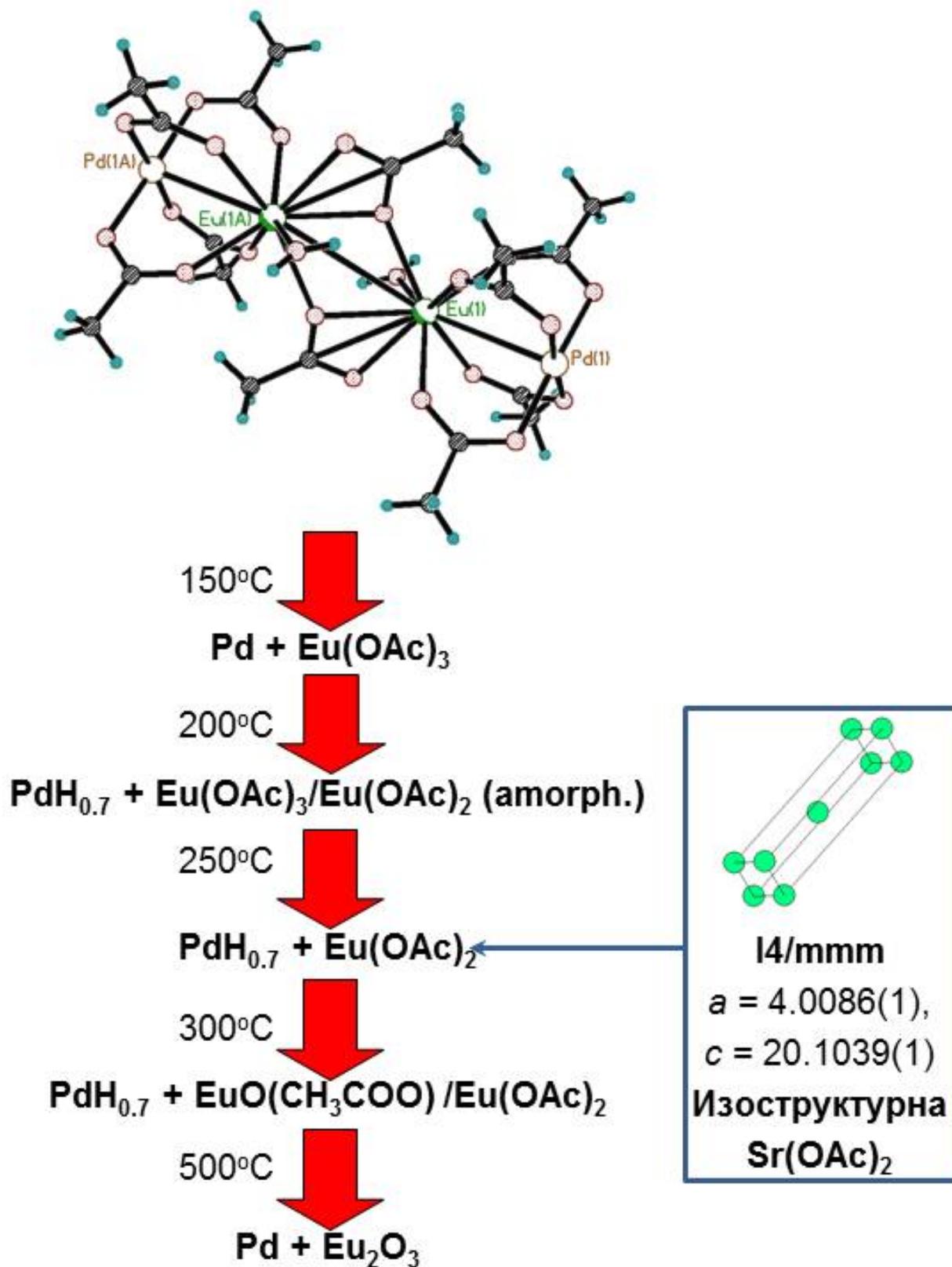


Схема. 2. Последовательность структурных превращений, происходящих при нагревании образца комплекса Pd-Eu в He+5%H<sub>2</sub>

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Последовательности структурных превращений металлосодержащих продуктов разложения всех систем, исследованных в данной работе, показаны на Схеме 3. Среди биметаллических систем полное восстановление обоих металлов удалось осуществить для Pd-Zn, Pd-Ag и Pd-Pt.

Система Pd-Zn наиболее интересна с практической точки зрения: полученные из комплекса  $\text{Pd}(\mu\text{-OOCMe})_4\text{Zn}(\text{OH}_2)$  биметаллические катализаторы уже продемонстрировали свою эффективность в реакциях селективного гидрирования ацетилена в этилен [44] и паровой конверсии этанола [45].

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  $\text{PdAg}_2/\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ , селективный к первой стадии реакции [50]. 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 [127].

Система Pd-Pt применяется в автомобильных каталитических нейтрализаторах [128, 129], В последнее время она также представляет интерес как альтернатива чистой платине в качестве катализатора окисления водорода в протонообменных мембранах топливных элементов [130, 131].

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

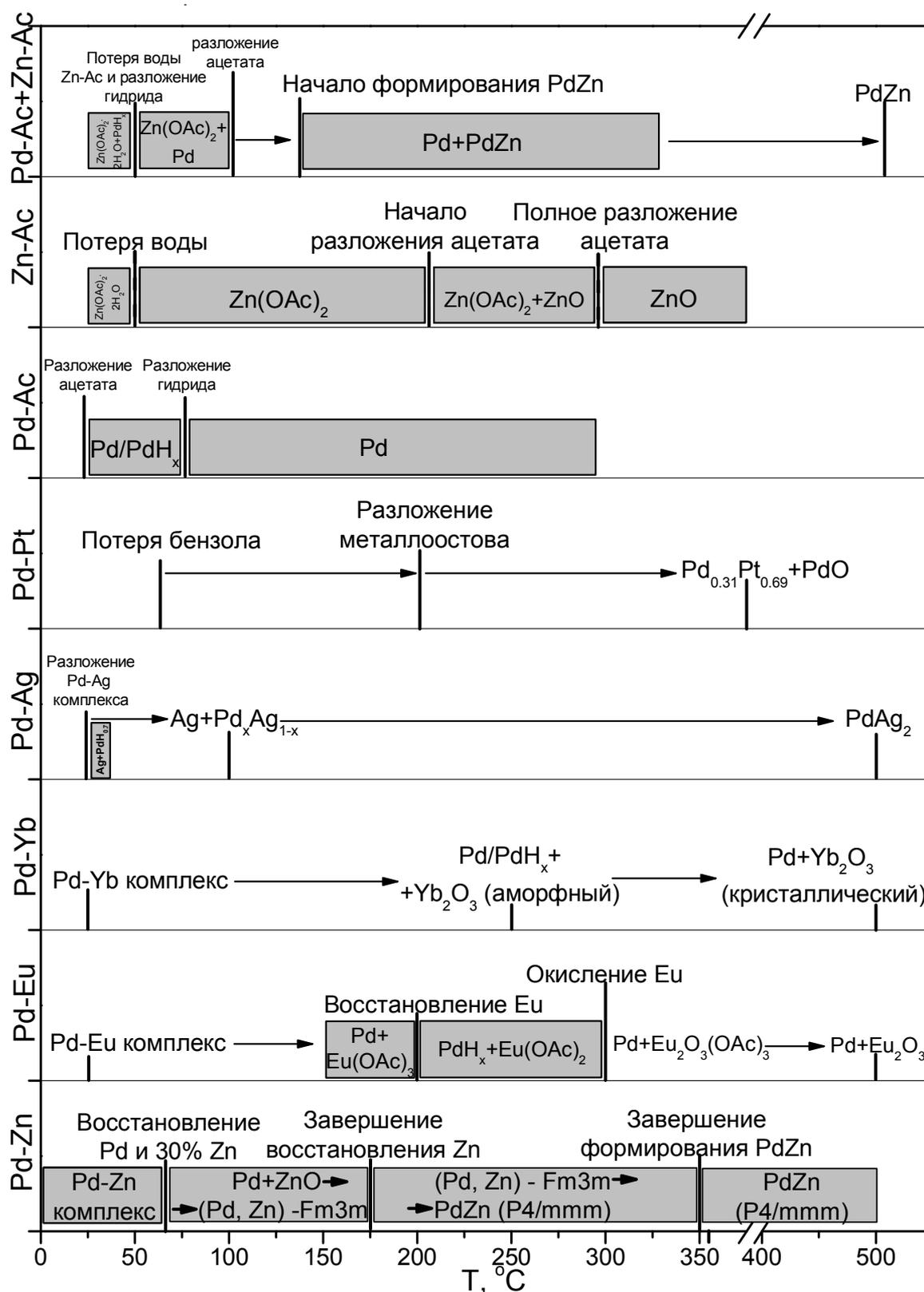


Схема 3. Последовательности фазовых превращений в процессе температурной обработки для всех исследованных систем (Pd-Pt – Ar, остальные – He+5%Н<sub>2</sub>). Области, исследованные в режиме *in situ*, закрашены серым

## 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 частичным восстановлением Zn, образованием разупорядоченного твердого раствора с последующим укрупнением и/или формированием 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 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 восстановительным действием промежуточно образующегося гидроксида палладия.

## СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ

---

1. Furukawa S., Komatsu T. Intermetallic Compounds: Promising Inorganic Materials for Well Structured and Electronically Modified Reaction Environments for Efficient Catalysis. // *ACS Catal.* 2017. V.7. P. 735–765.
2. Berry J.F., Thomas C.M. Multimetallic complexes: synthesis and applications. // *Dalton Trans.* 2017. № 17. DOI: 10.1039/c7dt90057k.
3. Rosenkoetter K.E., Ziller J.W., Heyduk A.F. Heterobimetallic complexes of palladium and platinum containing a redox-active W[SNS]<sub>2</sub> metalloligand. // *Dalton Trans.* 2017. № 17. DOI: 10.1039/c6dt04451d.
4. Суздаев И.П., Максимов Ю.В., Васильков А.Ю., Наумкин А.В., Подшибихин В.Л., Волков И.О. Электронные и магнитные свойства кластерных нанокмозитов на основе Fe-Au, приготовленных бинарным металло-паровым синтезом. // *Российские нанотехнологии* 2008. Т.3. С. 76–81.
5. Podyacheva O.Yu., Ismagilov Z.R., Shalagina A.E., Ushakov V.A., Shmakov A.N., Tsybulya S.V., Kriventsov V.V., Ischenko A.V. Structural changes in a nickel-copper catalyst during growth of nitrogen-containing carbon nanofibers by ethylene/ammonia decomposition // *Carbon.* 2010. V. 48. P. 2792–2801.
6. Tkachenko O.P., Stakheev A.Yu., Kustov L.M., Mashkovsky I.S., van den Berg M., Grünert W., Kozitsyna N.Yu., Nefedov S.E., Dobrokhotova Zh.V., Zhilov V.I., Vargaftik M.N., Moiseev I.I. An easy way to Pd–Zn nanoalloy with defined composition from a heterobimetallic Pd( $\mu$ -OOCMe)<sub>4</sub>Zn(OH<sub>2</sub>) complex as evidenced by XAFS and XRD. // *Catalysis Letters.* 2006. V. 112. P. 155–161.
7. Козицына Н.Ю., Нефедов С.Е., Доброхотова Ж.В., Икорский В.Н., Столяров И.П., Варгафтик М.Н., Моисеев И.И. Путь к наноразмерным гетероядерным кластерам: взгляд с позиций координационной химии. // *Росс. Нанотехнологии.* 2008. Т. 3–4. С. 34–47.
8. Козицына Н.Ю., Варгафтик М.Н., Нефедов С.Е., Якушев И.А., Моисеев И.И. Гетерометаллические биядерные карбоксилаты металлов на основе палладия – новый путь к смешанно-металлическим наноматериалам. // *Вестник МИТХТ.* 2007. Т. 2. С. 10–21.
9. Машковский И.С., Ткаченко О.П., Баева Г.Н., Стахеев А.Ю. Новые высокоселективные катализаторы гидрирования на основе биметаллических ацетатных комплексов. // *Кинетика и Катализ.* 2009. Т. 50. С. 798–805.
10. Mashkovsky I.S., Baeva G.N., Stakheev A.Yu., Vargaftik M.N., Kozitsyna N.Yu., Moiseev I.I. Novel Pd-Zn/C catalyst for selective alkyne hydrogenation: Evidence for the formation of Pd-Zn bimetallic alloy particles. // *Mendeleev Commun.* 2014. V. 24 P. 355–357.

- 
11. Brandon R.W., Claridge D.V. Heteronuclear Acetate-bridged Complexes; Reaction of Palladium(II) Acetate with Bivalent Metal Acetates. // *Chem. Commun.* 1968. P. 677–678.
12. Balch A.L., Davis B.J., Fung E.Y., M.M. Olmstead. Palladium-thallium interactions in dinuclear complexes with structural components that place the two metal centers in close proximity // *Inorg. Chim. Acta* 1993. V. 212. P. 149–156.
13. Adam S., Bauer A., Timpe O., Wild U., Mestl G., Bensch W., Schlögl R. The Origin of the Positive Effect of Cadmium Acetate on the Action of Supported Palladium Catalysts. // *Chem. Eur. J.* 1998. V. 4. P. 1458–1469.
14. Козицына Н.Ю., Неведов С.Е., Черкашина Н.В., Икорский В.Н., Варгафтик М.Н., Моисеев И.И. Первый кристаллический карбоксилатный комплекс палладия(II) с двухвалентным 3d-металлом PdCo( $\mu$ -OOCMe)<sub>4</sub>(NCMe): синтез и строение. // *Известия АН. Сер. хим.* 2005. № 9. С. 2149–2151.
15. Kozitsyna N.Yu., Nefedov S.E., Dolgushin F.M., Cherkashina N.V., Vargaftik M.N., Moiseev I.I. Heterodimetallic PdII-based Carboxylate-Bridged Complexes: Synthesis and Structure of Single-Crystalline PdII–M (M = MnII, CoII, NiII, CuII, ZnII, NdIII, EuIII, CeIV) acetates // *Inorg. Chim. Acta.* 2006. V.359. P. 2072–2086.
16. Pandey R.J., Henry P.M. Interaction of Palladium(II) Acetate with Sodium and Lithium Acetate in Acetic Acid. // *Canad. J. Chem.* 1974. V. 52. P. 1241–1247.
17. Pandey R.J., Henry P.M. Equilibria between Palladium(II) Acetate and Olefins in Acetic Acid containing Sodium Acetate. // *Canad. J. Chem.* 1975. V. 53. P. 1833–1841.
18. Kozitsyna N.Y., Nefedov S.E., Klyagina A.P. et al. Novel heterometallic palladium-silver complex // *Inorganica Chim. Acta.* 2011. V. 370. No1. P. 382–387.
19. Nefedov S.E., Kozitsyna N.Yu., Vargaftik M.N., Moiseev I.I. Palladium(II)–rare-earth metal(III) paddlewheel carboxylate complexes: Easy total acetate to pivalate metathesis. // *Polyhedron* 2009. V. 28. P. 172–180.
20. Kozityna N.Yu., Nefedov S.E., Yakushev I.A., Dobrokhotova Zh.V., Vargaftik M.N., Moiseev I.I. Palladium(II)–alkaline-earth tetraacetate-bridged lantern complexes PdII( $\mu$ -OOCMe)<sub>4</sub>MII(HOOCMe)<sub>4</sub> (M = Ca, Sr, Ba): synthesis, crystal structure and thermal redox transformations. // *Mendeleev Commun.* 2007. V. 17. P. 261–263.
21. Kozitsyna N.Yu., Nefedov S.E., Vargaftik M.N., Moiseev I.I. The first heterodimetallic palladium–rare-earth metal complex PdII<sub>2</sub>SmIII<sub>2</sub>( $\mu$ , $\eta$ <sup>2</sup>-OOCMe)<sub>2</sub>( $\mu$ -OOCMe)<sub>8</sub>L<sub>2</sub> (L=OH<sub>2</sub>, THF): synthesis and crystal structure. // *Mendeleev Commun.* 2005. V. 15. P. 223–224.

- 
- 22 Stolarov I.P., Yakushev I.A., Churakov A.V. et al. Palladium(II) heteronuclear complexes with Group 13 metals // in press.
- 23 Van Koten, G., van der Ploeg A.F.M.J., Vrieze K. Electron and ligand transfer reactions between cyclometallated platinum(II) compounds and thallium(III) carboxylates // *Inorg. Chim. Acta.* 1982. V.58, 35-43.
24. Stolarov I.P., Yakushev I.A., Dorovatovskii P.V. et al. First platinum(II)–alkaline-earth acetate-bridged complexes PtII( $\square$ -OOCMe)<sub>4</sub>MII(HOOCMe)<sub>4</sub> (M = Ca, Sr, Ba) // *Mendeleev Commun.* 2018. No.2. P.???
25. Dikarev E. V., Li B. Rational Syntheses, Structure, and Properties of the First Bismuth ( II ) Carboxylate // *Inorg. Chem.* 2004. V. 43. № 11. P. 3461–3466.
26. Dikarev E. V., Filatov A.S., Clerac R. et al. Unligated Diruthenium (II, II) Tetra (trifluoroacetate): The First X-ray Structural Study, Thermal Compressibility, Lewis Acidity, and Magnetism // *Inorg. Chem.* 2006. V. 45. № 2. P. 2057–2064.
27. Dikarev E. V., Gray T.G., Li B. Heterobimetallic Main-Group–Transition-Metal Paddle-Wheel Carboxylates // *Angew. Chem.* 2005. V. 44. P. 1721–1724.
28. Davies H.M.L., Beckwith R.E.J. Catalytic Enantioselective C – H Activation by Means of Metal – Carbenoid-Induced C – H Insertion // *Chem. Rev.* 2003. V. 103. P. 2861–2903.
29. Dikarev E. V., Li B., Zhang H. Tuning the properties at heterobimetallic core: Mixed-ligand bismuth-rhodium paddlewheel carboxylates // *J. Am. Chem. Soc.* 2006. V. 128. № 9. P. 2814–2815.
30. Filatov A.S., Napier M., Vreshch V.D. et al. From Solid State to Solution: Advancing Chemistry of Bi – Bi and Bi – Rh Paddlewheel Carboxylates // *Inorg. Chem.* 2012. V. 51. P. 566–571.
31. Li B., Zhang H., Huynh L., Diverchy C. et al. Bismuth-palladium heterometallic carboxylate as a single-source precursor for the carbon-supported Pd-Bi/C catalysts. // *Inorg. Chem.* 2009. V. 48. № 13. P. 6152–6158.
32. Veith M. Molecular precursors for (nano) materials - a one-step strategy // *J. Chem. Soc. Dalt. Trans.* 2002. No. 12. P. 2405–2412.
33. Bokhonov B.B., Sidelnikov A.A., Sharafutdinov M.R., Tolochko B.P., Burleva L.P., Whitcomb D.R. Thermal and mechanochemical initiated phase transformations in silver carboxylates // *Journal of Imaging Science and Technology.* 2003. V.47. No.2. P. 89-99.
34. Bokhonov B.B., Sharafutdinov M.R., Whitcomb D.R., Burleva L.P. In Situ Self-Assembly of silver nanoparticles // *J. Phys. Chem. C.* 2014. V. 118. No.22. P. 11980–11989.

- 
35. Wada K., Yamada K., Kondo T., and Mitsudo T. Preparation of Microporous Ga-Si-O Materials with Acidic Sites from a Gallium-Bridged Silsesquioxane // *Chem. Lett.* 2001. P. 12-13.
36. Maxim N., Magusin P.C.N.N., Kooyman P.J., van Wolput J. H. M. C., van Santen R.A., Abbenhuis H.C.L. Microporous Mg-Si-O and Al-Si-O Materials Derived from Metal Silsesquioxanes // *Chem. Mater.* 2001. V. 13. P. 2958-2964.
37. Narayanau R., Laine R. M. Synthesis and characterization of precursors for group II metal aluminates. // *Appl. Organomet. Chem.* 1997. V. 11. P. 919 – 927.
38. Maury F. Recent Trends in the Selection of Metal-Organic Precursors for MOCVD Process // *J. Phys IV France.* 1995. V. 5. P. C5-449 – C5-463.
39. Veligzhanin A.A. и др. Investigation of PdZn nanoparticle formation upon the thermal decomposition of acetate precursors by in situ XRD and XAFS // *J. Surf. Investig. X-ray, Synchrotron Neutron Tech.* 2013. V. 7. No.3. P. 422–433.
40. MacInnes A. N., Power M. B., Barron A. R. Chemical vapor deposition of cubic gallium sulfide thin films: a new metastable phase // *Chem. Mater.* 1992. V. No.1. P. 11-14.
41. Ershov B.G., Anan'ev, A. V., Abkhalimov, E. V. et al. Bimetallic Pd-M (M = Co, Ni, Zn, Ag) nanoparticles containing transition metals: Synthesis, characterization, and catalytic performance // *Nanotechnologies Russ.* 2011. V. 6.No 5–6. P. 323–329.
42. Марков П.В., Брагина Г.О., Баева Г.Н. и др. Нанесенные катализаторы жидкофазного гидрирования терминальных и интернальных алкинов на основе Pd–In-наночастиц: 1. Процесс формирования и структура // *Кинетика и Катализ.* 2016. Т. 57. № 5. С. 621–628.
43. Kozitsyna N.Y., Nefedov S.E., Yakushev I.A. et al. Synthesis, crystal structure and thermal redox transformations of palladium(II)–alkaline earth tetraacetate-bridged lantern complexes PdII( $\mu$ -OOCMe)<sub>4</sub>MII(HOOCMe)<sub>4</sub> (M = Ca, Sr, Ba) // *Mendelev Comm.* 2007. V. 17. No 5. P. 261–263.
44. Mashkovsky I.S., Baeva G.N., Stakheev A. Yu. et al. Novel Pd-Zn/C catalyst for selective alkyne hydrogenation: Evidence for the formation of Pd-Zn bimetallic alloy particles // *Mendelev Comm.* 2014. V. 24. No.6. P. 355–357.
45. Tsodikov M. V., Fedotov A.S., Zhmakin V.V. et al. Carbon dioxide reforming of alcohols on porous membrane catalyst systems // *Pet. Chem.* 2011. T. 51. № 7. С. 568–576.
46. Wenkin M., Ruiz P., Delmon B., Devillers M. The role of bismuth as promoter in Pd – Bi catalysts for the selective oxidation of glucose to gluconate // *J. Mol. Cat. A.* 2002. V. 180. P. 141–159.

- 
47. Erasmus E., Niemantsverdriet J.W.H., Swarts J.C. Preparation and characterization of supported bimetallic Pd(IV)-Co(III) model catalyst from organometallic single source precursor for aerobic oxidation of alcohols. // *Langmuir*. 2012. V. 28. No 47. P. 16477–16484.
48. Erasmus E. Hydrogenation of Cinnamaldehyde over an Ionic Cobalt Promoted Alumina-Supported Palladium Catalyst // *S. Afr. J. Chem.* 2013. V. 3. No 66. P. 216–220.
49. Марков П.В., Брагина Г.О., Баева Г.Н. и др. Нанесенные катализаторы жидкофазного гидрирования терминальных и интернальных алкинов на основе Pd–In-наночастиц: 1. Процесс формирования и структура // *Кинетика и Катализ*. 2016. Т. 57. № 5. С. 629–635.
50. Рассолов А.В., Марков П.В., Брагина Г.О. и др. Каталитические свойства наноструктурированных Pd–Ag-катализаторов жидкофазного гидрирования терминальных и интернальных алкинов // *Кинетика и Катализ*. 2016. Т. 57. № 6. С. 857–864.
51. Рассолов А.В., Марков П.В., Брагина Г.О. и др. Формирование наночастиц Pd–Ag в нанесенных катализаторах на основе гетеробиметаллического комплекса PdAg<sub>2</sub>(OAc)<sub>4</sub>(HOAc)<sub>4</sub>. // *Кинетика и Катализ*. 2016. Т. 57. № 6. С. 865–873.
52. Abkhalimov E. V., Solovov R.D., Ershov B.G. et al. PdAg<sub>2</sub> nanoparticles in aqueous solution: Preparation, characterization, and catalytic properties // *Colloid J.* 2012. V. 74. No 4. P. 415–419.
53. Ascone I., Meyer-Klaucke W., Murphy L. (2003) Experimental aspects of biological x-ray absorption spectroscopy // *J Synchrotron Radiat*. 2003. V. 10. P. 16–22.
54. Солдатов А. В. От спектроскопии EXAFS к спектроскопии XANES: новые возможности исследования материи // *Соросовский образовательный журнал*. 1998. Т. 12. С. 101-104.
55. Лебедев А.И., Случинская И.А. Применение XAFS-спектроскопии в материаловедении // *Методы исследования структуры и субструктуры материалов* (под ред. Иевлева В.М.). - Воронеж. 2001. - С. 180-246.
56. Greigor R. B., Lytle F. W. Morphology of supported metal clusters: Determination by EXAFS and Chemisorption. // *J. Catal.* 1980. V. 63. P. 476 – 486.
57. Hwang B.-J., Sarma L.S., Chen J.-M. et al. Structural Models and Atomic Distribution of Bimetallic Nanoparticles as Investigated by X-ray Absorption Spectroscopy // *J. Am. Chem. Soc.* 2005. No. 13. P. 11140–11145.

- 
58. Frenkel A. I. Applications of extended X-ray absorption fine-structure spectroscopy to studies of bimetallic nanoparticle catalysts // *Chem. Soc. Rev.* 2012. V. 41. P. 8163–8178.
59. Pryadchenko V. V., Srabionyan V.V., Mikheykina E.B. et al. Atomic structure of bimetallic nanoparticles in PtAg/C catalysts: Determination of components distribution in the range from disordered alloys to «core-shell» structures // *J. Phys. Chem. C.* 2015. V. 119. No.6. P. 3217–3227.
60. Clausen B. S., Grabæk L., Steffensen G. et al. // *Catal. Lett.* 1993. V. 20. P. 23–36.
61. Thomas J.M., Greaves G.N., Catlow C. R. A. Solid Catalysts studied under operating conditions. // *Nucl. Inst. and Meth. in Phys. Res. B.* 1995. V. 97. P. 1-10.
62. Frenkel A.I., Rodriguez J.A., Chen J.-G. Synchrotron Techniques for in situ Catalytic Studies: Capabilities, Challenges, and Opportunities // *ACS Catal.* 2012. V. 2. P. 2269–2280.
63. D'Acapito F., Colonna S., Pascarelli S. et al. GILDA Italian beamline on BM8 // *ESRF Newslett.* 1998. V. 30. P.42-44.
64. Beno M.A., Engbretson M., Jennings G. et al. BESSRC-CAT bending magnet beamline at the advanced photon source // *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research A.* 2001. V. 467–468. P. 699–702.
65. Hannemann S., Casapu M., Grunwaldt J.-D. et al. A versatile in situ spectroscopic cell for fluorescence/transmission EXAFS and X-ray diffraction of heterogeneous catalysts in gas and liquid phase // *J. Synchrotron Rad.* 2007. V. 14. P. 345–354.
66. Van Beek W., Safonova O.V., Wiker G. and Emerich H. SNBL, a dedicated beamline for combined in situ X-ray diffraction, X-ray absorption and Raman scattering experiments // *Phase Transitions: A Multinational Journal.* 2011. V. 84. No. 8. P. 726-732.
67. Di Cicco A., Aquilanti G., Minicucci M. et al. Novel XAFS capabilities at ELETTRA synchrotron light source // *Journal of Physics: Conference Series.* 2009. V. 190. P. 012043 - 012050.
68. Ehrlich S.N., Hanson J.C., Lopez Camara A. et al. Combined XRD and XAFS // *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research A.* 2011. V. 649. P. 213–215.
69. Chernyshov A.A., Veligzhanin A.A., Zubavichus Y.V. Structural Materials Science end-station at the Kurchatov synchrotron radiation source: recent instrumentation upgrades and experimental results // *Nucl. Instr. Meth. Phys. Res. A.* 2009. V. 603. P. 95-98.

- 
70. Ravel B. ATHENA, ARTEMIS, HEPHAESTUS: data analysis for X-ray absorption spectroscopy using IFEFFIT // *J. Synchrotron Rad.* 2005. V. 12. P. 537-541.
71. Newville M. IFEFFIT: interactive XAFS analysis and FEFF fitting // *J. Synchrotron Rad.* 2001. V. 8. P. 322-324.
72. Goganov D. A., Kazansky B. V., Lepik I. P. et al. Position-Sensitive Soft X-Ray Detectors and Their Application // *Instruments and Experimental Techniques.* 2015. V. 58. No. 1. P. 107–113.
73. Hammersley A. P. FIT2D: a multi-purpose data reduction, analysis and visualization program // *J.Appl.Cryst.* 2016. V.49. P.646-652.
74. Faber J., Fawcett T. The Powder Diffraction File: Present and future // *Acta Crystallogr. Sect. B Struct. Sci.* 2002. V. 58. No. 3 PART 1. P. 325–332.
75. Petricek V., Dusek M., Palatinus L. Crystallographic computing system JANA2006: General features // *Zeitschrift fur Krist.* 2014. T. 229. № 5. C. 345–352.
76. Wojdyr M. Fityk: A general-purpose peak fitting program // *J. Appl. Crystallogr.* 2010. V. 43. No 5 PART 1. P. 1126–1128.
77. Binary Alloy Phase Diagrams /ed. by T.B. Massalski. – 2nd ed.– Materials Park: ASM International, Second Edition, 1990. – 3589 p.
78. Davis R. J., Landry S.M., Horsley J.A., Boudart M. X-ray-absorption study of the interaction of hydrogen with clusters of supported palladium // *Phys. Rev. B.* 1989. V. 39. No. 15. P. 10580 – 10583.
79. Grunwaldt J., Caravati M., Baiker A. Oxidic or Metallic Palladium: Which Is the Active Phase in Pd-Catalyzed Aerobic Alcohol Oxidation? // *J. Phys. Chem. B* 2006. V.110. No. 51. P. 25586-25589.
80. Stakheev A. Yu., Mashkovskii I. C., Tkachenko O. P. et al. Formation of palladium hydride nanoparticles in Pd/C catalyst as evidenced by in situ XAS data // *Russ. Chem. Bull., Int. Ed.* 2009. V.58. #2, P. 280—283.
81. Tew M. W., Janousch M., Huthwelker T., Van Bokhoven J. A. The roles of carbide and hydride in oxide-supported palladium nanoparticles for alkyne hydrogenation // *J. Catal.* 2011. V.283. No.1. P. 45–54.
- 82 Akhmadullina N.S., Cherkashina N.V., Kozitsyna N.Y. et al. Synthesis of palladium(II) 3d-metal(II) paddlewheel acetate-bridged heterodimetallic complexes: Unexpected catalysis by water molecules// *Inorg.Chim.Acta.* 2009. V. 362. No.6. P.1943-1951.
83. Jeong E.-S., Yu H.-J., Kim Y.-J., et al. Local Structural and Optical Properties of ZnO Nanoparticles // *J. Nanosci. Nanotechnol.* 2010. V.10. №5., P. 3562-3565.

- 
84. Faber J., Fawcett T. The Powder Diffraction File: Present and future // *Acta Crystallogr. Sect. B Struct. Sci.* 2002. V. 58. No.3 Part 1. P. 325–332.
85. Farrauto R.J., Lampert J.K., Hobson M.C., Waterman E.M. Thermal decomposition and reformation of PdO catalysts; support effects // *Applied Catalysis B: Environmental*. 1995. V.6. No.3. P. 263–270.
86. McCarty J.G. Kinetics of PdO combustion catalysis // *Catalysis Today* 1995. V.26. P. 283-293.
87. Kotolevich Y.S., Khramov E.V., Mironenko O.O. et al. Supported palladium catalysts prepared by Surface Self Propagating Thermal Synthesis // *Int. J. Self-Propagating High Temp. Synth.* 2014. V. 23. No.1. P. 9–17.
88. Bragg W.L., Darbyshire. A.J. The structure of thin films of certain metallic oxides // *Trans. Faraday Soc.* 1932. V.28. P. 522 – 529.
89. Groen H.B., de Hosson J.T.M. Different Pd-ZnO interfaces studied with high resolution transmission electron microscopy // *Scripta Materialia*. 1998. V. 38. P. 769-773.
90. Luidold S., Antrekowitsch H. Hydrogen as a reducing agent: Thermodynamic possibilities // *Journal of the Minerals, Metals and Materials Society*. 2007. V.59. P. 58 – 62.
91. Jin Y., Datye A. K., Rightor E., et al. The Influence of Catalyst Restructuring on the Selective Hydrogenation of Acetylene to Ethylene // *J. Catal.* 2001. V. 203. P.292-306.
92. Zhang Q., Li J., Liu X., Zhu Q. Synergetic effect of Pd and Ag dispersed on Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> in the selective hydrogenation of acetylene // *Applied Catalysis A: General*. 200. V.197. P. 221–228.
93. Shu J., Bongondo B. E. W., Grandjean B. P. A. et al. Surface segregation of Pd-Ag membranes upon hydrogen permeation // *Surf. Sci.* 1993. V.291, P. 129-138.
94. Shu J., Grandjean B.P.A., Kaliaguine S. Methane steam reforming in asymmetric Pd- and Pd-Ag/porous SS membrane reactors // *Applied Catalysis A: General*. 1994. V.119. P. 305-325.
95. Karakaya I., Thompson W. T. The Ag–Pd (Silver-Palladium) system // *Bulletin of Alloy Phase Diagrams*. 1988. V.9. No.3, P. 237-243.
96. Logvinenko V., Polunina O., Mikhailov Y. et al. Study of thermal decomposition of silver acetate // *J. Therm. Anal. Calorim.* 2007. V. 90. No. 3. P. 813–816.
97. Abu-Zied B.M., Asiri A.M. An investigation of the thermal decomposition of silver acetate as a precursor for nano-sized Ag-catalyst // *Thermochim. Acta*. 2014. V. 581. P. 110–117.

- 
98. Wouda P.T., Schmid M., Nieuwenhuys B.E., Varga P. STM study of the (111) and (100) surfaces of PdAg // *Surface Science*. 1998. V. 417. P. 292–300.
99. Wood B.J., Wise H. Surface composition of Pd-Au and Pd-Ag catalysts by Auger electron spectroscopy // *Surface Science*. 1975. V. 52. P. 151-160.
100. Gonzalez S., Neyman K.M., Shaikhutdinov S. et al. On the Promoting Role of Ag in Selective Hydrogenation Reactions over Pd-Ag Bimetallic Catalysts: A Theoretical Study // *J. Phys. Chem. C*. 2007. V. 111. P. 6852-6856.
101. Ellner M. Zusammenhang zwischen strukturellen und thermodynamischen eigenschaften bei phasen der kupferfamilie in T10-B4-systemen // *Journal of Less-Common Metals*. 1981. V.78. P. 21-32.
102. Suh, I.-K., Ohta H., Waseda Y. High-temperature thermal expansion of six metallic elements measured by dilatation method and X-ray diffraction // *Journal of Materials Science*, 1988. V. 23. P. 757-760.
103. Mitchell M. D., Vannice M. A. Adsorption and Catalytic Behavior of Palladium Dispersed on Rare Earth Oxides // *Ind. Eng. Chem. Fundam.* 1984. V.23. P. 88-96.
104. Chen F. L., Furukawa M., Sakamoto Y. Hydrogen solubility in palladium-ytterbium solid solution alloys // *Journal of the Less-Common Metals*. 1991. V. 172-174 P. 56-63.
105. Le Bihan L., Yoshimura Y. Control of hydrodesulfurization and hydrodearomatization properties over bimetallic Pd-Pt catalysts supported on Yb-modified USY zeolite // *Fuel*. 2002. V.81 P. 491-494.
106. Jujjuri S., Ding E., Shore S.G., Keane M.A. Gas-phase hydrodechlorination of chlorobenzenes over silica-supported palladium and palladium – ytterbium // *Appl. Organometal. Chem.* 2003. V.17. P. 493–498.
107. Jujjuri S., Ding E., Shore S.G., Keane M.A.. A characterization of Ln-Pd/SiO<sub>2</sub> (Ln=La, Ce, Sm, Eu, Gd and Yb): Correlation of surface chemistry with hydrogenolysis activity // *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*. 2007. V.272. P.96–107.
108. Karraker G.D. Coordination of Lanthanide Acetates // *J. Inorg. Nucl. Chem.* 1969. V.31. P.2815-2832.
109. Hussein G.A.M., Balboul B.A.A. Ytterbium oxide from different precursors: formation and characterization: Thermoanalytical studies // *Powder Technology*. 1999. V.103 P.156–164.
110. Felser, C. Valence instabilities and inhomogeneous mixed valence in some ternary europium compounds // *Journal of Alloys and Compounds*. 1997. V. 262-263. P. 87-91.

- 
111. Sano T., Fujita M., Fujii T. et al. Novel Europium Complex for Electroluminescent Devices with Sharp Red Emission // *Jpn. J. Appl. Phys.* 1995. V.34. P. 1883-1887.
112. Picot A., D'Aléo A., Baldeck P. et al. Long-lived two-photon excited luminescence of water-soluble europium complex: applications in biological imaging using two-photon scanning microscopy // *J Am Chem Soc.* 2008. V.130. No.5. P. 1532–1533.
113. Lo W.-S. Kwok W.-M., Law G.-L. et al. Impressive Europium Red Emission Induced by Two-Photon Excitation for Biological Applications // *Inorg. Chem.* 2011. V.50. P. 5309–5311.
114. Orgaz E. The electronic structure of the europium–palladium hydrides // *Journal of Alloys and Compounds.* 2003. V. 356–357. P.191–194.
115. Kohlmann H., Fischer H.E., Yvon K. Europium Palladium Hydrides // *Inorg. Chem.* 2001. V. 40. P. 2608-2613.
116. Ogawa M, Manabe K. Thermal Decomposition of Europium (III) Acetate Tetrahydrate // *Nippon-Seramikkusu-Kyokai-Gakujutsu Ronbunshi.* 1988. V.96. P.890 – 899.
117. Balboul B.A.A., Zaki M.I. Thermal decomposition course of  $\text{Eu}(\text{CH}_3\text{COO})_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  and the reactivity at the gas/solid interface thus established // *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis.* 2011.V. 92. P. 137–142.
118. Pol V.G., Calderon-Moreno J.M., Popa M. et al. Synthesis of New Red-Emitting Single-Phase Europium Oxycarbonate // *Inorg Chem.* 2009. V. 48. P.5569–5573.
119. Iandelli A., Palenzona A. The Europium-Palladium System // *Journal of less-Common Metals.* 1978. V.38. P.1 – 7.
120. Takao K., Zhao K.L., Sakamoto Y. Observations of an ordered  $\text{Pd}_7\text{Eu}$  phase in Pd-Eu alloys, *Journal Of Materials Science.* 1990. V. 25. P. 1255-1260.
121. Longworth G., Harris I.R. (1973) Mössbauer and X-ray studies of the magnetic properties and crystal structure of the phase  $\text{PdEu}$  // *J Less-Common Met.* 1973.V. 33. P.83.
122. Wortmann G. Edge Spectroscopy // *Hyperfine Interactions.* 1989. V. 47. P. 179-202.
123. Süllo S., Prasad I., Aronson M.C. et al. Structure and magnetic order of  $\text{EuB}_6$  // *Phys. Rev. B.* 1998.V. 57. P. 5860-5869.
124. Starynowicz P. Crystal structure of europium(II) bis(hydroxyacetate) // *Journal of Alloys Compd.* 1998. V.275. P. 815–817.

- 
125. Nirsha B.M., Chubinidze A.D., Velikodny Y.A. et al. Thermal decomposition of strontium and barium hydroacetates // *Russ. J. Gen. Chem.* 1983. V.53. P.1631-1636.
126. He Y., Liang L., Liu Y. et al. Partial hydrogenation of acetylene using highly stable dispersed bimetallic Pd–Ga/MgO–Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalyst // *Journal of Catalysis.* 2014. V. 309. P. 166 – 173.
127. Chen Y.Z., Zhou Y.X., Wang H. et al. Multifunctional PdAg@MIL-101 for One-Pot Cascade Reactions: Combination of Host-Guest Cooperation and Bimetallic Synergy in Catalysis // *ACS Catal.* 2015. V. 5. No. 4. P. 2062–2069.
128. Lapisardi G., Gelin P., Kaddouri A. et al. Pt-Pd bimetallic catalysts for methane emissions abatement // *Top. Catal.* 2007. P. 42–43. No.1–4. P. 461–464.
129. Morlang A., Neuhausen U., Klementiev K. et al. Bimetallic Pt/Pd diesel oxidation catalysts: Structural characterisation and catalytic behaviour // *Appl. Catal. B Environ.* 2005. V. 60. No 3–4. P. 191–199.
130. Lee Y.-W., Ko A.-L, Kim D.-Y. Et al. Octahedral Pt-Pd alloy catalysts with enhanced oxygen reduction activity and stability in proton exchange membrane fuel cells // *RSC Adv.* 2012. V. 2. No.3. P. 1119–1125.
131. Wang W., Wang Z., Wang J. et al. Highly Active and Stable Pt–Pd Alloy Catalysts Synthesized by Room-Temperature Electron Reduction for Oxygen Reduction Reaction // *Adv. Sci.* 2017. V. 4. No.4. P. 1–9.