

ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ НАУКИ  
ИНСТИТУТ НЕОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ ИМЕНИ А.В. НИКОЛАЕВА  
СИБИРСКОГО ОТДЕЛЕНИЯ РОССИЙСКОЙ АКАДЕМИИ НАУК  
МИНОБРНАУКИ РОССИИ

На правах рукописи

ПОПОВ Антон Александрович

**ПОРИСТЫЕ НАНОСПЛАВЫ Co-Pt, Cu-Pd, Ni-Pt: СИНТЕЗ, ИССЛЕДОВАНИЕ  
СТРУКТУРНО-ФАЗОВЫХ ПРЕВРАЩЕНИЙ, КАТАЛИТИЧЕСКИЕ  
ИСПЫТАНИЯ**

1.4.4. Физическая химия

1.4.1. Неорганическая химия

Диссертация на соискание ученой степени  
кандидата химических наук

Научные руководители:  
доктор химических наук, доцент  
Шубин Юрий Викторович

кандидат химических наук  
Плюснин Павел Евгеньевич

Новосибирск – 2021

## ОГЛАВЛЕНИЕ

<b>СПИСОК ПРИНЯТЫХ СОКРАЩЕНИЙ.....</b>	<b>4</b>
<b>ВВЕДЕНИЕ .....</b>	<b>5</b>
<b>Глава 1. ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР .....</b>	<b>12</b>
<b>1.1. Пористые сплавы и их свойства .....</b>	<b>12</b>
<b>1.2. Способы получения пористых сплавов .....</b>	<b>14</b>
1.2.1. Травление.....	14
1.2.2. Темплатный синтез .....	18
1.2.3. Другие методы синтеза пористых сплавов .....	21
<b>1.3. Упорядоченные сплавы и их каталитические свойства .....</b>	<b>24</b>
<b>1.4. Сверхструктурное упорядочение в системе Cu-Pd.....</b>	<b>30</b>
<b>1.5. Сверхструктурное упорядочение в системе Ni-Pt.....</b>	<b>38</b>
<b>1.6. Сверхструктурное упорядочение в системе Co-Pt.....</b>	<b>43</b>
<b>1.7. Заключение к литературному обзору .....</b>	<b>47</b>
<b>Глава 2. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ.....</b>	<b>49</b>
<b>2.1. Инструменты и методы .....</b>	<b>49</b>
<b>2.2. Получение биметаллических пористых наносплавов .....</b>	<b>54</b>
<b>2.3. Синтез исходных соединений.....</b>	<b>57</b>
<b>2.4. Синтез многокомпонентных предшественников.....</b>	<b>58</b>
<b>2.5. Получение биметаллических сплавов.....</b>	<b>59</b>
<b>2.6. Испытания каталитической активности биметаллических сплавов.....</b>	<b>60</b>
<b>2.7. Электрохимические испытания образцов Ni-Pt/C<sub>УНВ</sub>.....</b>	<b>61</b>
<b>Глава 3. РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ.....</b>	<b>63</b>
<b>3.1. Система Cu-Pd.....</b>	<b>63</b>
3.1.1. Исследование предшественников /Cu-Pd/ и продуктов их разложения.....	63
3.1.2. In situ исследование фазовых превращений в системе Cu-Pd.....	69
3.1.3. Уточнение диаграммы состояния системы Cu-Pd.....	72
3.1.3.1. Область составов 15–45 ат.% Pd .....	73
3.1.3.2. Область составов 45–70 ат.% Pd .....	80

3.1.4. Каталитические испытания системы Cu-Pd в реакции низкотемпературного окисления CO .....	84
3.1.5. Заключение к результатам исследования системы Cu-Pd .....	85
<b>3.2. Система Ni-Pt.....</b>	<b>87</b>
3.2.1. Изучение предшественников /Ni-Pt/ и продуктов их разложения.....	87
3.2.2. Исследование диаграммы состояния Ni-Pt .....	97
3.2.2.1. Область составов 15–40 ат.% Pt .....	98
3.2.2.2. Область составов 40–55 ат.% Pt .....	100
3.2.2.3. Область составов 55–85 ат.% Pt .....	102
3.2.3. Исследование каталитической активности пористых наносплавов Ni-Pt в реакции разложения этилена с получением УНВ .....	106
3.2.4. Исследование каталитической активности пористых наносплавов Ni-Pt в реакции разложения 1,2-дихлорэтана с получением УНВ .....	108
3.2.5. Исследование каталитической активности образцов Ni-Pt/C <sub>УНВ</sub> в электрохимической реакции выделения водорода .....	110
3.2.6. Заключение к результатам исследования системы Ni-Pt.....	113
<b>3.3. Система Co-Pt.....</b>	<b>114</b>
3.3.1. Изучение предшественников /Co-Pt/ и продуктов их разложения .....	114
3.3.2. Исследование каталитической активности пористых наносплавов Co-Pt в реакции разложения этилена с получением УНВ .....	123
3.3.3. Исследование каталитической активности пористых наносплавов Co-Pt в реакции разложения 1,2-дихлорэтана с получением УНВ .....	128
3.3.4. Заключение к результатам исследования системы Co-Pt.....	129
<b>ЗАКЛЮЧЕНИЕ.....</b>	<b>130</b>
<b>ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ВЫВОДЫ.....</b>	<b>131</b>
<b>СПИСОК ЦИТИРУЕМОЙ ЛИТЕРАТУРЫ.....</b>	<b>133</b>
<b>ПРИЛОЖЕНИЕ .....</b>	<b>150</b>

## СПИСОК ПРИНЯТЫХ СОКРАЩЕНИЙ

- ААС – атомно-абсорбционная спектрометрия
- АЭС – атомно-эмиссионная спектрометрия
- БЭТ – метод Брунауэра-Эммета-Теллера
- ГЦК – гранецентрированный кубический
- ДКС – двойная комплексная соль
- ДХЭ – 1,2-дихлорэтан
- ОКР – область когерентного рассеяния
- Пр. гр. – пространственная группа симметрии
- ПЭМ – просвечивающая электронная микроскопия
- РФА – рентгенофазовый анализ
- СЭМ – сканирующая электронная микроскопия
- УНВ – углеродные наноструктурированные волокна
- ЦВА – циклическая вольтамперометрия
- ЭДС – энергодисперсионная рентгеновская спектроскопия
- HAADF-STEM – high-angle annular dark-field scanning transmission electron microscopy (просвечивающая сканирующая микроскопия темного поля с кольцевой регистрацией высокоугловых рассеянных электронов)
- HER – Hydrogen Evolution Reaction (реакция выделения водорода)
- ICDD PDF – International Centre for Diffraction Data Powder Diffraction Files (порошковая база дифракционных данных Международного центра дифракционных данных)
- 1D-LPS – one-dimensional long-period superstructure (одномерная длиннопериодическая структура)
- 2D-LPS – two-dimensional long-period superstructure (двумерная длиннопериодическая структура)
- ORR – Oxygen Reduction Reaction (реакция восстановления кислорода)

## ВВЕДЕНИЕ

**Актуальность темы исследования.** Среди многообразия известных структур наноразмерных сплавов (наносплавов) выделяются пористые сплавы, привлекающие растущее внимание исследователей из-за таких свойств, как сравнительно большая удельная поверхность, высокая электрическая проводимость, сеть каналов, способствующая диффузии ионов в растворах. Преимуществом пористых наносплавов является также и более высокая, по сравнению с наноразмерными частицами, устойчивость к укрупнению при повышенных температурах. Пористые сплавы платиновых металлов заслуживают особого внимания из-за стабильности в кислых и щелочных средах, и способности катализировать большой ряд химических реакций. Композитные материалы на основе таких сплавов рассматриваются в качестве катализаторов реакции селективного гидрирования углеводов, электрохимических процессов окисления метанола, этанола, муравьиной кислоты, восстановления водорода и кислорода. Величина удельной поверхности, атомная структура сплавного катализатора напрямую оказывает влияние на его каталитические свойства. Эти параметры определяются природой и соотношением компонентов, а также условиями синтеза.

Особенностью ряда биметаллических систем, в частности Co-Pt, Cu-Pd и Ni-Pt, является возможность формирования в кристаллической решетке сплавов упорядоченной сверхструктуры с образованием интерметаллидов. Сверхструктурно-упорядоченная решетка задает особую атомную и электронную структуру поверхности, что, в свою очередь, определяет адсорбционные и каталитические свойства сплава. Создание нового типа катализаторов на основе пористых интерметаллидов, сочетающих в себе положительные свойства пористой структуры сплава и упорядоченной кристаллической решетки, представляется актуальной научной задачей.

**Степень разработанности темы исследования.** Для синтеза пористых сплавных структур наиболее распространенными методами являются: травление специально приготовленных «жертвенных» сплавов и темплатный метод [1]. Каждый из этих методов имеет свои преимущества и недостатки. Травление является относительно

простым методом с экспериментальной точки зрения. Недостатками этого метода являются трудность контроля состава получаемого сплава и ограниченность ряда пригодных металлических систем, связанная с требованием соблюдения инертности компонентов целевого сплава в условиях травления. Темплатный метод позволяет получать широкий спектр пористых металлических структур, с хорошей степенью контроля морфологии пор и равномерности их распределения. Тем не менее, распространению темплатного метода препятствует трудность выбора и приготовления шаблонов, а также значительные сложности в равномерном заполнении пор темплата компонентами получаемого сплава и контроля соотношения металлов в получаемом сплаве. Кроме того, серьезной проблемой темплатного метода является трудность полного удаления материала шаблона для обеспечения чистой контактной поверхности получаемого сплава, что необходимо для практического применения. Таким образом, одной из задач исследования является разработка эффективных способов получения пористых сплавов.

Изучению каталитических свойств пористых наносплавов в различных процессах посвящено значительное количество работ. Одним из активно развиваемых направлений является исследование процесса разложения углеводородов с получением углеродных наноструктурированных волокон (УНВ). Катализаторами данного процесса являются металлы подгруппы железа и их сплавы. Добавление других элементов к этим металлам может улучшить свойства катализаторов. В частности, установлено, что введение в кристаллическую решетку никеля незначительных количеств таких переходных металлов, как Co, Cr, Cu, Fe, Mo приводит к повышению активности катализатора [2–4]. Есть основание полагать, что использование в качестве добавки платины, обладающей собственной высокой каталитической активностью, может привести к более сильному положительному эффекту в процессе разложения углеводородов. Другим направлением является практически важная реакция низкотемпературного окисления CO, в которой высокую активность проявляют системы на основе Pd. Добавление другого металла к палладию (например, Cu) может привести к повышению активности катализатора.

Исследование влияния сверхструктурного упорядочения на каталитические свойства сплавов началось сравнительно недавно и количество публикаций по данному направлению быстро растет. Получение новой информации о каталитической

активности пористых сплавов в системах с интерметаллидами (Co-Pt, Cu-Pd, Ni-Pt) представляется важной задачей. Для получения сплавных катализаторов с заданным фазовым составом необходимо знание достоверной диаграммы состояния. Анализ публикаций, посвященных фазовым равновесиям в системах Co-Pt, Cu-Pd, Ni-Pt, показал, что данные о положениях границ областей существования интерметаллидов в этих системах требуют уточнения.

**Целью работы** являлся поиск подходов к созданию катализаторов на основе сверхструктурно-упорядоченных пористых наносплавов. Для достижения выбранной цели были поставлены следующие **задачи**:

1. Разработка методики синтеза пористых наносплавов в биметаллических системах с интерметаллидами – Co-Pt, Cu-Pd, Ni-Pt.
2. *In situ* исследование процессов формирования пористых наносплавов для определения условий получения образцов с необходимым фазовым составом.
3. Исследование фазовых равновесий в изучаемых биметаллических системах.
4. Тестирование каталитической активности полученных образцов пористых наносплавов Co-Pt, Cu-Pd, Ni-Pt в модельных реакциях: разложения углеводородов с образованием УНВ, окисления СО, электрохимического выделения водорода.

**Научная новизна.** С использованием предложенной в работе методики синтезированы в широкой области составов сверхструктурно-упорядоченные и неупорядоченные пористые наносплавы Co-Pt, Cu-Pd, Ni-Pt. Изучены процессы формирования пористых сплавов и сверхструктурного упорядочения в изучаемых системах. Получены новые равновесные данные о строении диаграмм состояния систем Cu-Pd и Ni-Pt:

- уточнено положение фазовых границ;
- показано, что в условиях термодинамического равновесия образование фазы двумерной длиннопериодической структуры (2D-LPS) не происходит;
- границы области существования упорядоченного сплава  $NiPt_3$  экспериментально определены впервые.

Исследована каталитическая активность пористых сплавов Co-Pt, Ni-Pt различного состава и кристаллического строения в реакциях разложения углеводородов с образованием УНВ. Показано, что добавление платины к кобальту и никелю приводит

к синергетическому эффекту, который проявляется в повышенной каталитической активности катализатора. Обнаружено, что продукт, образующийся на промежуточной стадии реакции разложения этилена в присутствии водорода на катализаторе Ni-Pt, и состоящий из частиц сплава, закрепленных в массиве углеродных волокон, обладает высокой каталитической активностью в реакции электрохимического выделения водорода. Продемонстрирован синергетический эффект при сплавлении меди и палладия, который проявляется в виде повышенной активности сплава Cu-Pd в реакции окисления CO по сравнению с активностью индивидуальных металлов.

**Теоретическая и практическая значимость.** Разработанные методики получения пористых наносплавов Co-Pt, Cu-Pd, Ni-Pt могут быть применены для синтеза пористых наносплавов в других системах. Полученные данные о фазовых равновесиях в изученных системах имеют практическое значение при выборе условий получения сплавных материалов с желаемым фазовым составом, а также служат основой для проверки работоспособности теоретических моделей.

Показано, что пористые сплавы в системах Co-Pt, Ni-Pt проявляют каталитическую активность в реакции разложения углеводородов с образованием УНВ с высокой удельной поверхностью. Морфологические характеристики получаемого углеродного материала позволяют рассматривать его в качестве носителя для катализаторов и компонента для приготовления других материалов. Показано, что частичное замещение палладия медью приводит к повышению активности катализатора в реакции окисления CO.

**Методология и методы диссертационного исследования.** Методология исследования включает в себя разработку методик синтеза пористых наносплавов; *ex situ* и *in situ* изучение процессов формирования фаз и фазовых превращений в сплавах; характеристику полученных сплавов комплексом физико-химических методов исследования; каталитические испытания полученных образцов. Методами изучения сплавов являлись: рентгенофазовый анализ, атомно-эмиссионная спектрометрия, атомно-абсорбционная спектрометрия, просвечивающая электронная микроскопия, сканирующая электронная микроскопия, энергодисперсионная рентгеновская спектроскопия, термический анализ.



**На защиту выносятся:**

- методики синтеза предшественников пористых наносплавов Co-Pt, Cu-Pd, Ni-Pt в широкой области составов;
- результаты изучения процессов разложения многокомпонентных предшественников с формированием сверхструктурно-упорядоченных и неупорядоченных наносплавов, обладающих пористой структурой;
- результаты исследования фазовых равновесий и скорректированные диаграммы состояния систем Cu-Pd и Ni-Pt;
- результаты исследования разложения углеводородов на биметаллических пористых катализаторах Co-Pt, Ni-Pt с образованием УНВ и зависимости активности катализаторов от состава сплава;
- результаты испытания каталитической активности сплавов Cu-Pd в реакции окисления CO;
- результаты исследования свойств и электрохимических испытаний композитного продукта «наносплав Ni-Pt – УНВ».

**Личный вклад автора.** Синтез всех предшественников и биметаллических сплавов, исследования полученных веществ методом РФА, электрохимические испытания выполнены лично автором работы. Автор принимал непосредственное участие в *in situ* изучении фазовых превращений с использованием высокотемпературной методики РФА, а также в интерпретации и анализе данных других физико-химических методов исследований и результатов каталитических испытаний. Планирование экспериментов, постановка задач, решаемых в диссертации, обобщение полученных результатов осуществлялись совместно с научными руководителями. Подготовка научных статей к печати проводилась совместно с соавторами.

**Апробация работы.** Основные результаты работы были представлены и обсуждены на международных и отечественных конференциях: VI Всероссийская конференция по наноматериалам НАНО-2016 (Москва, 2016), VIII молодежная конференция «Инновации в химии: достижения и перспективы-2017» (Москва, 2017), 55-я международная научная студенческая конференция (Новосибирск, 2017), 56-я международная научная студенческая конференция (Новосибирск, 2018), Всероссийская

конференция с международным участием «Химия твердого тела и функциональные материалы» и XII Всероссийский симпозиум с международным участием «Термодинамика и материаловедение» (Санкт-Петербург, 2018), Конкурс-конференция молодых ученых, посвященная 110-летию со дня рождения д.х.н., профессора В.М. Шульмана (Новосибирск, 2018), Twenty-first Annual Conference YUCOMAT 2019 (Herceg-Novi, Montenegro, 2019), V Школа-конференция молодых ученых «Неорганические соединения и функциональные материалы» ICFM–2019 (Новосибирск, 2019), 58-я международная научная студенческая конференция (Новосибирск, 2020), VII Всероссийская конференция по наноматериалам НАНО-2020 (Москва, 2020), Научно-практическая конференция с международным участием «Перспективные технологии и материалы» (Севастополь, 2020), 13-й симпозиум с международным участием «Термодинамика и материаловедение» (Новосибирск, 2020), 59-я международная научная студенческая конференция (Новосибирск, 2021), Школа молодых ученых «Новые катализаторы и каталитические процессы для решения задач экологически чистой и ресурсосберегающей энергетики» (Томск, 2021), XXXIII Симпозиум «Современная химическая физика» (Туапсе, 2021).

**Публикации.** По теме диссертации опубликовано 4 работы в международных рецензируемых журналах, которые входят в перечень индексируемых в международной системе научного цитирования Web of Science. В материалах всероссийских и зарубежных конференций опубликованы тезисы 16 докладов.

**Степень достоверности результатов исследований.** Достоверность представленных результатов подтверждается согласованностью данных, полученных разными физико-химическими методами. Публикации в рецензируемых международных журналах подтверждают значимость основных результатов работы.

**Соответствие специальности 1.4.4. Физическая химия.** Диссертационная работа соответствует направлениям исследований «Экспериментальное определение термодинамических свойств веществ, расчет термодинамических функций простых и сложных систем, в том числе на основе методов статистической термодинамики, изучение термодинамики фазовых превращений и фазовых переходов» и «Связь реакционной способности реагентов с их строением и условиями осуществления химической реакции» специальности 1.4.4. Физическая химия.

**Соответствие специальности 1.4.1. Неорганическая химия.** Диссертационная работа соответствует направлениям исследований «Фундаментальные основы получения объектов исследования неорганической химии и материалов на их основе» и «Взаимосвязь между составом, строением и свойствами неорганических соединений. Неорганические наноструктурированные материалы» специальности 1.4.1. Неорганическая химия.

**Структура и объем работы.** Диссертация изложена на 150 страницах, содержит 74 рисунка, 9 таблиц и 1 приложение. Работа состоит из введения, литературного обзора (гл. 1), экспериментальной части (гл. 2), результатов и их обсуждений (гл. 3), заключения, выводов, списка цитируемой литературы (190 наименований) и приложения. Диссертационная работа выполнена в Федеральном государственном бюджетном учреждении науки Институт неорганической химии им. А.В. Николаева Сибирского отделения Российской академии наук (ИНХ СО РАН) в соответствии с Программой фундаментальных научных исследований ИНХ СО РАН по приоритетному направлению V.44. «Фундаментальные основы химии», программа ФНИ СО РАН V.44.4. «Развитие научных основ направленного синтеза новых неорганических и координационных соединений и функциональных материалов на их основе» и поддержана грантами Российского фонда фундаментальных исследований (проекты № 18-03-00777а и № 20-33-90211). Результаты исследования были отмечены и поддержаны специальной премией компании Хальдор Топсе.

## Глава 1. ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР

### 1.1. Пористые сплавы и их свойства

К пористым сплавам относят биметаллические и полиметаллические материалы, построенные из нано- или микроразмерных фрагментов, связанных перемычками в трехмерную скелетную структуру [1,5]. Поры могут быть закрытыми или открытыми, а сеть из них – периодической (рис. 1а, б) или неперидической (распространяться случайным образом) (рис. 1в, г). Известны пористые сплавы, в структуре которых, помимо основной пористой сети, присутствуют вложенные пористые сети меньшего размера. Такие структуры называют иерархическими (рис. 1д, е). Согласно ИЮПАК [6], пористые сплавы можно разделить на три категории по размеру пор: микропористые (размер пор  $< 2$  нм), мезопористые (размер пор 2–50 нм) и макропористые (размер пор  $> 50$  нм). Особенностью пористых сплавов является большая удельная поверхность, высокая (по сравнению с отдельными частицами в порошке) электрическая проводимость, разветвленная структура, способствующая процессам массопереноса, устойчивость к спеканию [7–9]. В силу специфики свойств пористых сплавов, основной областью их применения является гетерогенный катализ. Особенно это относится к пористым сплавам платиновых металлов. Элементный состав, размер пор, а также структурные параметры пористого сплава являются ключевыми факторами, влияющими на его каталитические свойства [1,10,11]. К сожалению, набор экспериментальных методик, обеспечивающих возможность получения пористых сплавов с заданными свойствами весьма ограничен и представлен двумя основными подходами, а именно: травление специально приготовленных сплавов и темплатный синтез [1,9,12]. Далее указанные подходы рассмотрены подробно.

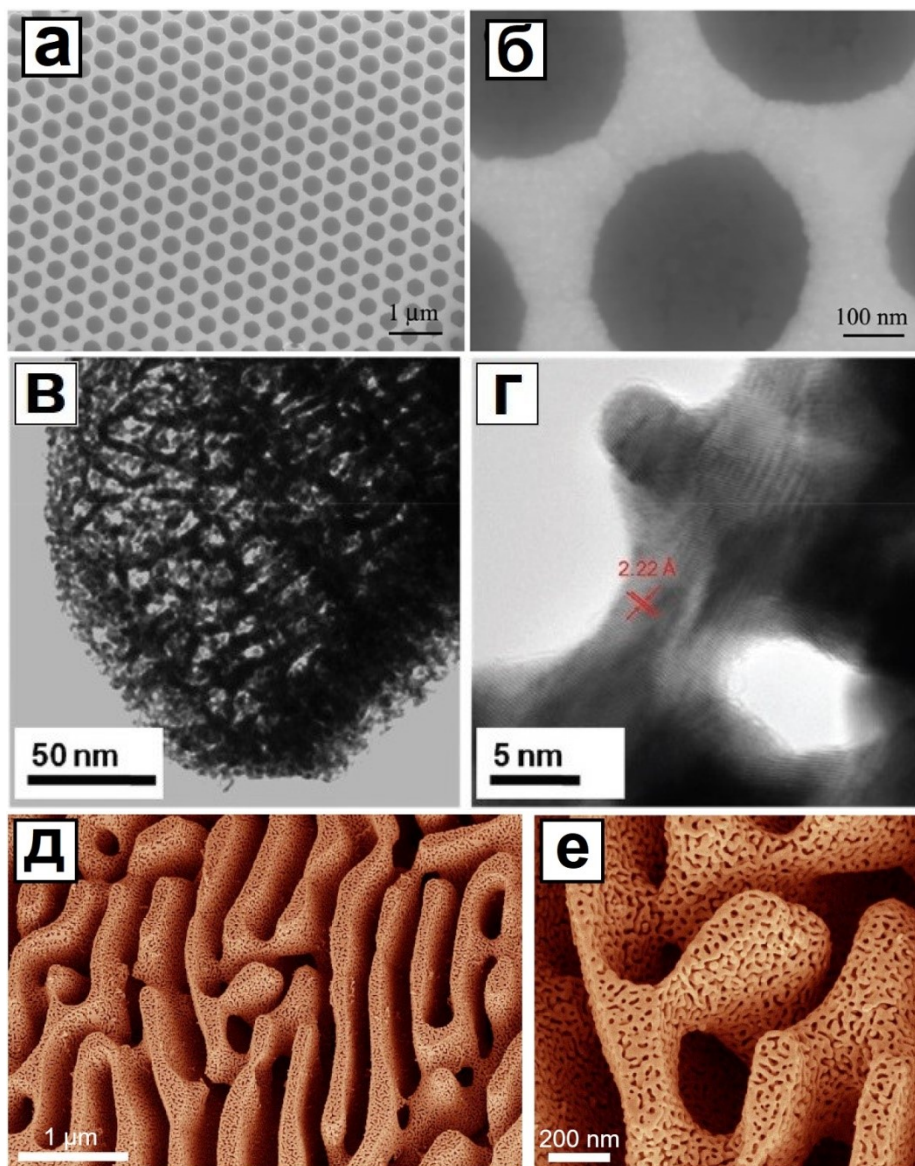


Рисунок 1. СЭМ- и ПЭМ-изображения пористых сплавов Co-Pt (а, б) [13], Pt-Ga (в, г) [14], Cu-Ti (д, е) [15].

## 1.2. Способы получения пористых сплавов

### 1.2.1. Травление

Наиболее часто встречающимся в публикациях способом получения пористых сплавов является травление (в англоязычной литературе – dealloying). Данный метод представляет собой процесс удаления вспомогательных компонентов заранее подготовленного полиметаллического сплава в контролируемых условиях. Такой сплав, как правило, состоит из благородных и неблагородных металлов. При определенном воздействии наиболее активный компонент удаляется из кристаллической решетки сплава. Во время этого атомы металлов-компонентов целевого сплава быстро диффундируют на границе раздела сплав – реакционная среда и претерпевают самосборку в разветвленные пористые структуры [12]. Необходимым условием протекания процесса травления является существенное различие равновесного электрохимического потенциала окисления вымываемого компонента и компонентов получаемого пористого сплава. По способу воздействия на сплав травление можно разделить на: химическое, электрохимическое или травление с использованием жидкого металла (liquid metal dealloying).

*Химическое травление* проводится путем обработки подготовленных сплавов реагентами, которые селективно удаляют вспомогательные компоненты сплава. Диаметр пор в таких структурах может варьироваться от 10 нанометров до нескольких микрон [12]. Известным примером использования данного метода синтеза является получение никеля Ренея. Сплав  $\text{Ni}_{0.25}\text{Al}_{0.75}$  обрабатывают концентрированным раствором  $\text{NaOH}$ , что приводит к образованию нанопористого  $\text{Ni}$ , который обладает высокой активностью в реакции гидрирования углеводородов.

При помощи данного способа синтезировано большое количество биметаллических сплавов путем травления наиболее активного компонента тройной системы, как правило, таким компонентом является алюминий. Например, полученный сплавлением металлов слиток  $\text{Al}_{0.75}\text{Pt}_{0.15}\text{Au}_{0.10}$  обрабатывали растворами  $\text{NaOH}$  или  $\text{HCl}$  с образованием наноразмерного пористого сплава  $\text{Au}_{0.60}\text{Pt}_{0.40}$  [16]. Подобным образом

получают сплавы  $Pt_{0.75}Y_{0.25}$  из  $Pt_{0.15}Y_{0.05}Al_{0.80}$  [17],  $Pt_{0.50}Ru_{0.50}$  из  $Pt_{0.10}Ru_{0.10}Al_{0.80}$  [18]. Размер пор и диаметр перемычек полученных сплавов составляют 5–7 нм. В работе [19] получают слитки сплавов  $Ag_{0.3875-x}Cu_{0.3875}Si_{0.225}Au_x$  ( $x = 0-0.075$ ), которые затем обрабатывали 3 М раствором  $HNO_3$  с образованием пористой структуры  $Ag_{1-x}Au_x$  (размер пор 5–10 нм, перемычек – 10–20 нм). Полученные таким образом сплавы обладают высокой удельной поверхностью, обеспечивающей повышенную каталитическую активность в электрохимических процессах окисления формальдегида и метанола.

Интересный подход предложен в работе [20]. Для синтеза пористых сплавов Ag-Pt и Cu-Pt с размером перемычек 60–80 нм фольгу из сплавов  $Ag_{0.23}Al_{0.77}$  или  $Cu_{0.25}Al_{0.75}$  выдерживали в 1 М растворе NaOH в течение нескольких дней и получали нанопористые Ag и Cu. Полученные металлы выдерживали в растворе  $H_2[PtCl_6]$  в инертной атмосфере. При этом ионы  $[PtCl_6]^{2-}$  окисляют часть атомов Cu и восстанавливаются на ее поверхности, образуя пористый сплав. Синтезированные структуры проявляют электрохимическую активность в окислении этанола и перекиси водорода. Еще одним примером являются пористые сплавы Au-Pt, которые были получены травлением сплавов  $Au_{0.995}Pt_{0.005}Al_3$ ,  $Au_{0.99}Pt_{0.01}Al_3$ ,  $Au_{0.98}Pt_{0.02}Al_3$  и  $Au_{0.95}Pt_{0.05}Al_3$  в 4 М растворе NaOH [21]. Диаметр перемычек составляет 10 нм, в то время как для пористого золота, полученного при тех же условиях, это значение равно 15 нм. Авторы объясняли это меньшей скоростью диффузии атомов Pt, по сравнению с атомами золота, уменьшающей агломерацию зародышей. Полученные сплавы проявляют высокую каталитическую активность в электрохимическом окислении муравьиной кислоты.

Стоит отметить, что к недостаткам метода химического травления можно отнести неполное удаление вспомогательного компонента. Для получения сплавов, не содержащих благородные металлы, использование метода травления в некоторых случаях является затруднительным.

*Электрохимическое (потенциостатическое) травление.* Данный метод подобен химическому травлению, но его ключевое отличие заключается в том, что движущей силой, приводящей к селективному растворению компонентов сплава, является потенциал электрода, при котором происходит электрохимическое травление и который

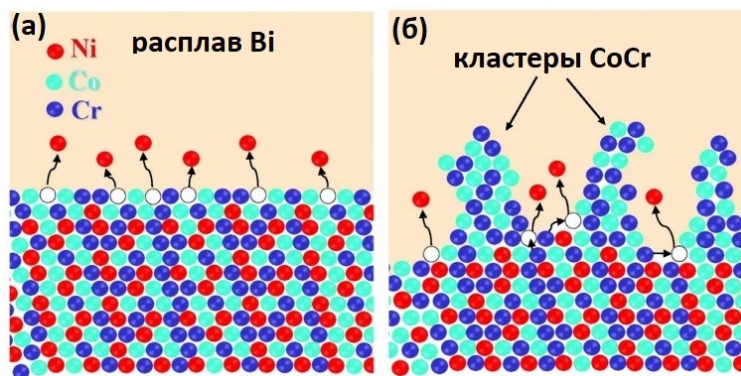
определяет ход образования пористой структуры. Потенциал, приложенный к электроду, должен превосходить критический потенциал ( $E_c$ ) [11]. При значениях потенциала, меньших  $E_c$ , процесс травления замедляется, быстро происходит диффузия наиболее инертных компонентов сплава, и поверхность сплавной металлической структуры пассивируется. Определенные сложности (при получении сплавов этим методом) вызывает тот факт, что значение  $E_c$  зависит от состава сплава и природы компонентов, и определяется эмпирически для каждой конкретной системы металлов [22]. Пример использования электрохимического травления представлен в работе [23]. Исходный тройной сплав  $Pd_{0.20-y}Au_yNi_{0.80}$  ( $y = 0-0.20$ ), полученный прямым сплавлением металлов, травили в растворе  $H_2SO_4$  при потенциале 0.36–0.47 В (относительно хлорсеребряного электрода). Продуктом синтеза выступали пористые сплавы Pd-Au различного состава. Размер перемычек пористой структуры сплавов составляет 10-20 нм, а диаметр пор – 10 нм. Полученные пористые сплавы проявляют высокую активность в электрохимической реакции окисления этанола, самым активным оказался образец  $Pd_{0.75}Au_{0.25}$ . Травлением аморфного сплава Fe-Pt-V похожим образом был получен сплав Fe-Pt с пористой структурой [24], который является ферромагнетиком и проявляет каталитические свойства в окислении метанола, превосходящие коммерческий образец сравнения Pt/Vulcan, представляющий собой частицы платины с узким распределением по размеру, диспергированные на углеродном носителе Vulcan. Размер перемычек составляет 7 нм, пор – 5 нм.

Интересный способ был предложен для получения пористых сплавов Au-Pd [25]. Авторы проводили электрохимическое нанесение цинка в ионной жидкости на основе  $ZnCl_2$  на поверхность Au-Pd проволоки. Последующее травление атомов цинка при приложении потенциала приводило к образованию пористой структуры, содержащей сеть из каналов и микротрещин, вид которых зависел от температуры синтеза и содержания цинка после нанесения. Использование ионной жидкости вместо водного раствора электролита в данной работе позволило провести травление при температурах 90–150 °С. Тот же подход был применен для получения пористых сплавов Ag-Pd [26]. Недостатком данного метода является дороговизна ионной жидкости и ее высокая гигроскопичность, что вынуждает исследователей проводить эксперименты в сухой и инертной атмосфере.



Подводя итог, следует отметить, что электрохимическое травление позволяет получать пористые сплавы с контролируемым составом, останавливая процесс в нужный момент времени. Тем не менее, необходимость использования электрохимической установки и подбора прикладываемого к электроду потенциала накладывают ограничения на данный метод.

*Травление жидким металлом* является сравнительно новым способом, который исследователи применяют лишь последние несколько лет. Принцип получения пористой структуры сплава похож на химическое или электрохимическое травление. Коррозия сплава протекает за счет селективного растворения компонентов сплава в жидком металле. В качестве металла-растворителя подбирают такие металлы, которые, как правило, обладают сравнительно невысокой температурой плавления ( $\leq 1100$  °C). В качестве примера таких металлов можно привести Cu, Mg, Bi. При подборе компонентов травящегося сплава исследователи руководствуются значением энтальпией смешения компонентов сплава и жидкого металла. Необходимо отрицательное значение данной величины для вымываемого компонента и положительное – для компонентов получаемого пористого сплава. В работе [27] готовили сплав Co-Cr-Ni, который нагревали до высокой температуры и приводили в контакт с расплавленным висмутом. При этом, травление происходит, начиная с поверхности и проникает вглубь сплавной структуры. В процессе вымывания активного компонента сплава – Ni, остающиеся металлы перегруппировываются во фрагменты, аналогично химическому или электрохимическому травлению (рис. 2). Размер этих фрагментов после травления составляет 55 нм. В другой работе, проводя травление  $(\text{FeCo})_{0.70}\text{Ni}_{0.30}$  и  $(\text{FeCo})_{0.50}\text{Ni}_{0.50}$  в жидкой Cu, исследователям удалось получить пористый сплав FeCo с развитой структурой, представленной системой перемычек диаметром 1–2 мкм [28]. Похожим образом в жидком магнии из  $(\text{Fe}_{0.80}\text{Cr}_{0.20})_x\text{Ni}_{1-x}$  был получен сплав  $\text{Fe}_{0.80}\text{Cr}_{0.20}$  с более крупными перемычками (4 мкм). К недостаткам данного метода можно отнести необходимость проведения экспериментов при высоких температурах и ограниченный выбор металлов-компонентов получаемого сплава.



**Рисунок 2.** Схема протекания травления сплава Co-Cr-Ni жидким висмутом [27].

### 1.2.2. Темплатный синтез

Темплатный синтез также является широко используемым способом получения пористых сплавов. При использовании этого метода выбирают материал с желаемой пористой структурой (темплат), внутрь полостей внедряют металлы-компоненты сплава в ионной форме, которые затем переводят в металлическую фазу путем химического или электрохимического восстановления с последующим удалением темплата. Темплаты подразделяют на два вида по стойкости к удалению: жесткие и мягкие. В качестве жестких темплатов используют оксид алюминия [29], мезопористый оксид кремния [30], органические полимеры (например, полистирол [13]). Мягкие темплаты – это поверхностно-активные вещества, которые в растворе формируют мицеллы, которые являются подвижными в растворе и при необходимости легко удаляются из пор получаемого сплава [31,32]. Очевидно, что пористость и морфология полученного сплава напрямую определяются типом и структурой темплата. Например, пористый сплав  $Fe_{50}Ni_{50}$  в виде пленок синтезировали с использованием микросфер из полистирола диаметром от 200 до 1000 нм. Металлические Ni и Fe электрохимически осаждали из раствора  $NiSO_4$  и  $FeSO_4$ , затем темплат удаляли растворением в толуоле [33]. Показано, что полученные сплавы содержат поры с диаметром, совпадающим с диаметром микросфер из полистирола, и обладают более высокими магнитными свойствами по сравнению с массивным сплавом, приготовленным без использования темплата. В работе [34] получен сплав  $Co_{0.99}Pt_{0.01}$  в виде проволок с использованием

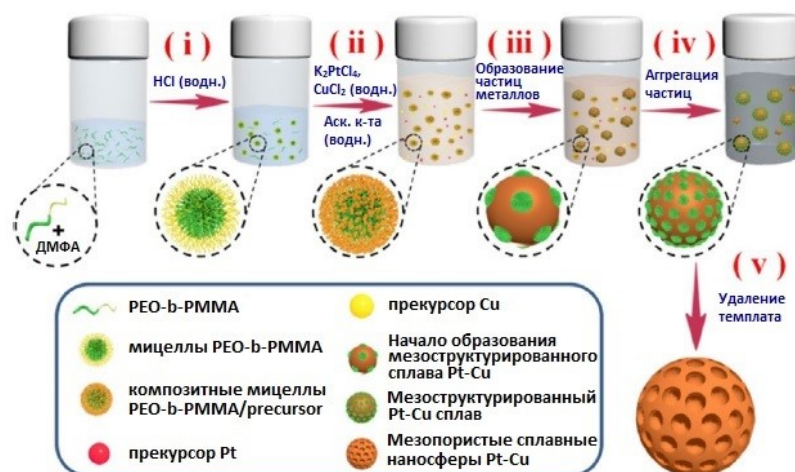
пористого анодного оксида алюминия в качестве матрицы, которую затем удаляли фосфорной кислотой.

В работе [35] предложен подход, использующий травление и темплатный синтез для получения сплава Cu-Pt. Сплав Cu-Mn обрабатывали 1 М раствором HCl до полного удаления марганца из структуры сплава с образованием пор в металлической Cu. При этом происходило частичное окисление кислородом воздуха Cu, находящейся, в высокодисперсном состоянии после травления. Полученный металл наносили в виде суспензии совместно с углеродным носителем Vulcan на стеклоуглеродный электрод и выдерживали в растворе  $H_2[PtCl_4]$ . В данном случае пористая медная структура выступала темплатом, на которую наносили атомы Pt с образованием биметаллического сплава. Авторы планировали получить пористую Pt путем обработки полученного сплава разбавленным раствором  $HNO_3$  для удаления атомов Cu из решетки Pt. Тем не менее, часть атомов Cu осталась в структуре сплава, о чем свидетельствовали данные РФА и ЭДС. Продуктом является нанопористый сплав Cu-Pt со средним диаметром пор 23 нм и соотношением металлов Cu/Pt = 0.54. Данный катализатор активен в реакции восстановления кислорода. Недостатком предложенного способа получения является трудность контроля соотношения металлов из-за частичного окисления атомов Cu при травлении сплава Cu-Mn.

В качестве темплата для получения пористых сплавов Co-Ni в работе [36] использовали полиметилметакрилатные сферы. Синтез проводили следующим образом. Ацетаты металлов растворяли в метаноле, затем в полученном растворе выдерживали полиметилметакрилатные сферы с последующей сушкой. Полученный композит обрабатывали спиртовым раствором щавелевой кислоты с образованием оксалатов в органической матрице. Восстановительный термолиз оксалатов с образованием сплава и удаление полиметилметакрилата проводили нагреванием в водороде при 400 °C. Пористая структура сплава образована зернами размером 20–50 нм, средний размер пор составляет 200 нм. Интерметаллид  $Mn_3Co_7$  был получен аналогичным способом.

В качестве шаблонов для получения пористых сплавов можно использовать мицеллы. Так, интересная методика получения пористых сплавов  $Cu_{1-x}Pt_x$  ( $x = 0.60-0.84$ ) была предложена в работе [32]. Блочный полимер на основе полиэтиленоксида и полиметилметакрилата (PEO-b-PMMA), содержащий гидрофобную и гидрофильную

части, растворяли в диметилформамиде и смешивали с раствором HCl. При этом образовались мицеллы (рис. 3). Далее добавляли водные растворы веществ в следующем порядке: HCl,  $K_2[PtCl_4]$ ,  $CuCl_2$ , аскорбиновая кислота. Полученные металлические частицы связываются окисью этилена, находящейся в виде функциональной группы в составе блочного полимера, при этом происходит образование и агрегация сплавных частиц на поверхности мицелл. Для удаления темплата полученные частицы обрабатывали ацетоном. Были получены мезопористые сплавные частицы диаметром 200–250 нм. Тестирование образцов в электрохимической реакции окисления метанола показало, что наибольшей каталитической активностью обладает сплав  $Pt_{0.84}Cu_{0.16}$ . К сожалению, многостадийность методики и использование большого числа реагентов затрудняет ее применение для получения пористых сплавов в больших масштабах.

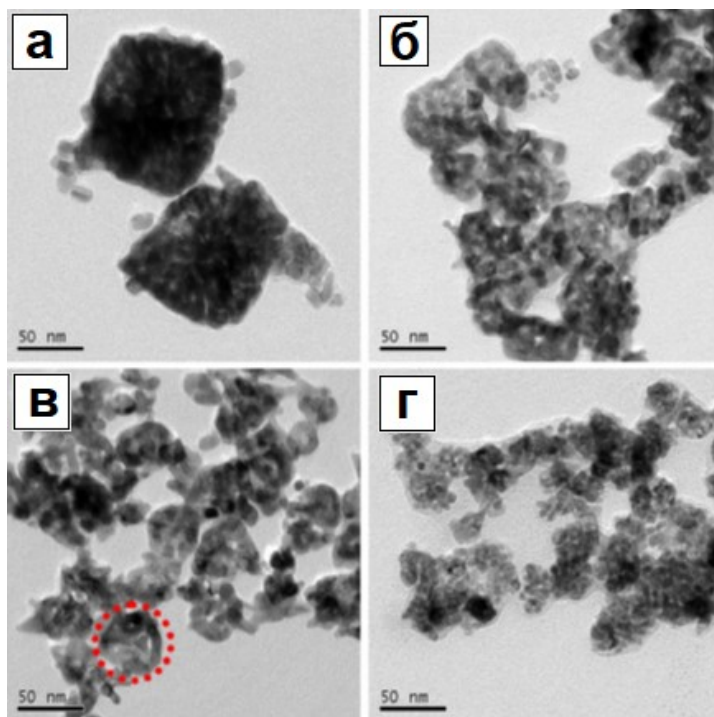


**Рисунок 3.** Схема получения мезопористых частиц Cu-Pt с использованием мицелл [32].

Подводя итог, можно отметить, что применение темплатного метода позволяет получать сплавы с пористостью, определяемой структурой темплата. С другой стороны, недостатками являются необходимость в тщательном подборе темплата, а также его неполное удаление из сплава в некоторых случаях.

### *1.2.3. Другие методы синтеза пористых сплавов*

Для синтеза пористых структур может применяться сольвотермальный синтез. В работе [37] сплавы Cu-Pd получали восстановлением совместного водного раствора  $\text{CuCl}_2$  и  $\text{H}_2[\text{PdCl}_4]$  аскорбиновой кислотой, стабилизатором выступал бромид гексадецилтриметиламмония. Смесь реагентов выдерживали в автоклаве 1 ч при 200 °С. Полученные наноструктуры проявляют высокую активность в реакции электрохимического окисления метанола и муравьиной кислоты. Интересен тот факт, что пористая структура  $\text{Cu}_{0.35}\text{Pd}_{0.65}$  построена из узлов агломерированных частиц (рис. 4в). В другой работе применяли тот же подход для получения сплавов Cu-Pt, но стабилизатором выступал поливинилпирролидон [38]. Синтезированные сплавные структуры представляют собой отдельные наноразмерные пористые узлы, форма и размер которых зависели от условий синтеза: при механическом перемешивании реакционной смеси образовывались 15 нм пористые частицы (размер перемычек составляет 3 нм), а при обработке реакционной смеси ультразвуком – пористые частицы древообразной формы размером 22 нм. Полученные сплавные частицы с размером 15 нм обладали более высокой каталитической активностью в пересчете на содержание платины в катализаторе и стабильностью по сравнению с коммерческим образцом сравнения Pt/Vulcan и частицами древообразной формы размером 22 нм.



**Рисунок 4.** ПЭМ-изображения Pd и сплавов Cu-Pd с пористой структурой: Pd (**а**), Pd<sub>0.85</sub>Cu<sub>0.15</sub> (**б**), Pd<sub>0.65</sub>Cu<sub>0.35</sub> (**в**) и Pd<sub>0.20</sub>Cu<sub>0.80</sub> (**г**) [37]. Красным цветом обведен «узел» в пористой структуре сплава.

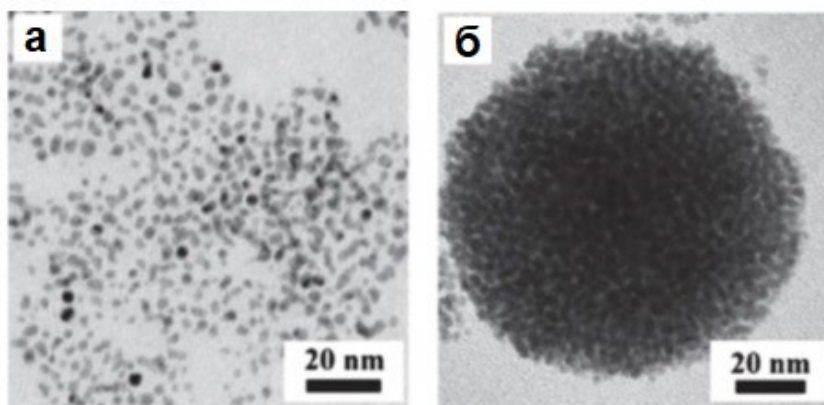
Нанопористый сплав Cu-Pd с диаметром пор 18 нм получен в работе [39] выдерживанием ацетилацетонатных комплексов Cu и Pd в олеиламине в атмосфере аммиака при 165 °С и 5 атм. В другой работе были синтезированы пористые сплавы Pd<sub>0.90</sub>Cd<sub>0.10</sub>, Pd<sub>0.90</sub>Pb<sub>0.10</sub>, Pd<sub>0.90</sub>Ir<sub>0.10</sub>, Pd<sub>0.90</sub>Pt<sub>0.10</sub> с размером зерен 20–200 нм [40]. Для этого готовили титановые гранулы (1.25 см × 0.80 см × 0.5 мм) в качестве затравки, которые затем помещали в водный раствор хлоридов или нитратов металлов и формиата аммония в качестве восстановителя. Полученную суспензию выдерживали в автоклаве 8 ч при 180 °С. Нужно отметить, что в данном методе трудно контролировать размер пор и перемычек получаемого сплава.

Другим способом является гальванохимическое нанесение металлов на углеродный носитель. В работе [41] из металлоорганического координационного полимера MOF-199 сольвотермальным методом получали частицы меди, закрепленные в объеме углеродного носителя (Cu/C). Этот композит наносили на стеклоуглеродный электрод и выдерживали 20 мин в сернокислом растворе PtCl<sub>4</sub>. Образовывался пористый сплав CuPt (размер пор около 2 нм), активный в реакции электрохимического окисления

метанола. Недостатком способа является многостадийное получение композита Cu/C и трудность контроля соотношения металлов в сплаве.

Предлагаются также методики, которые сочетают в себе перечисленные выше подходы. Так, в работе [42] алюминиевую фольгу предварительно электрохимически окисляли, затем полученный оксид алюминия травили совместным раствором  $H_3PO_4$  и  $H_2CrO_4$  с образованием разветвленной пористой структуры. В образовавшиеся поры электрохимически осаждали металлы-компоненты получаемого сплава (Pt, Au, Ru, Co или Ni), затем удаляли темплат раствором фосфорной кислоты. За счет частичного вытравливания Co или Ni из полиметаллических структур образовывались пористые трехкомпонентные PtCoNi, PtCoAu и четырехкомпонентные PtRuCoNi нанопроволоки, диаметр которых составляет 16, 29, 12 нм, соответственно. Размер пор находился в диапазоне 1–5 нм. Интересно, что проволоки PtCoAu обладали наименьшим диаметром пор (<2 нм) и размером перемычек. Авторы работы объяснили это более высоким содержанием в данном сплаве благородных металлов, атомы которых диффундируют на поверхность, пассивируют процессы травления и образования пор в сплаве.

Пористые сплавы можно получать агрегацией наночастиц. В работе [43] синтезировали частицы Pt-Ru, Pt-Pd, Au-Pt и Au-Pd восстановлением хлоридных соединений металлов борогидридом натрия в водном растворе. Полученные 3 нм частицы металлов агломерировались с образованием пористого сплава (рис. 5) в полярном растворителе (в данном случае – в метаноле). Размер агломератов составляет 100-200 нм. Данный способ, как и травление, имеет сложности при получении пористых сплавов, содержащих только неблагородные металлы, в силу их высокой химической активности в дисперсном состоянии.



**Рисунок 5.** Микрофотографии 3 нм сплавов Pt-Ru [43] до агрегации (а), после агрегации (б).

Необычный подход применен для синтеза сплава Cu-Pt с пористой структурой. В качестве исходных соединений использовали CuCl и  $K_2[PtCl_6]$  [44]. CuCl (в виде растворимого  $K[CuCl_2]$ ) при действии насыщенного раствора KCl диспропорционирует, с образованием ионов  $Cu^{2+}$  и атомов  $Cu^0$ . Одна часть образующихся атомов металлической Cu восстанавливает Pt до степени окисления 0, а другая часть образует с образующейся Pt нанопористый сплав Cu-Pt (размер зерен 50–100 нм и диаметр пор 1-2 нм). Сплавление металлов достигается за счет тесного контакта металлов в процессе окислительно-восстановительной реакции. Данный сплав активен в реакции электрохимического окисления метанола. Недостатком данного метода является трудность контроля состава и размера пор получаемого сплава.

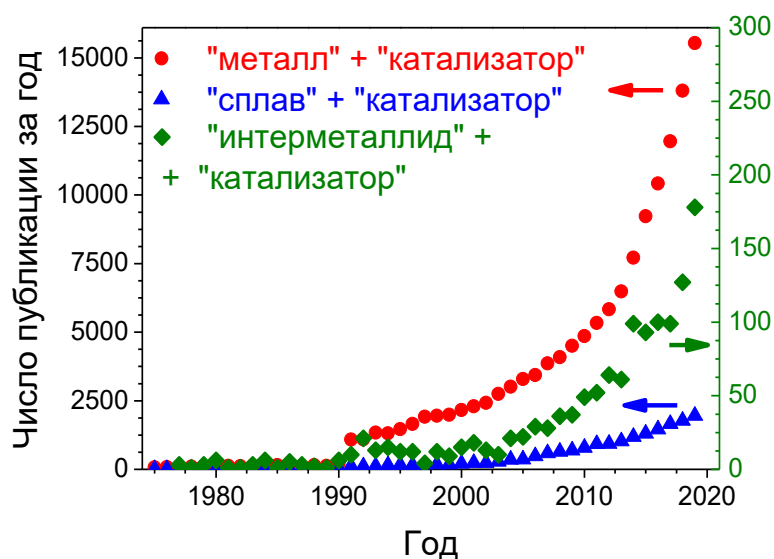
Таким образом, в литературе предложено большое число способов синтеза пористых сплавов с различным строением, составом и морфологией. Тем не менее, предложенные способы имеют свои ограничения, такие как использование сложных методик и установок, трудноконтролируемое соотношение компонентов получаемого сплава, дополнительные сложности при синтезе исходных наночастиц и темплатов. Процесс травления, например, необходимо контролировать таким образом, чтобы он происходил равномерно по всей поверхности образца. Поэтому, исследования, посвященные получению пористых сплавов с новыми свойствами, сохраняют свою актуальность.

### 1.3. Упорядоченные сплавы и их каталитические свойства

Необходимо отметить, что помимо размерного фактора и морфологии пористой структуры, на свойства пористых сплавов также оказывают влияние и особенности их кристаллического строения. Для сплавных систем, образующих интерметаллиды, одним из способов эффективного влияния на каталитические свойства материала является формирование упорядоченной сверхструктуры в кристаллической решетке. В узлах такой структуры атомы металлов занимают собственные частные позиции (рис. 6а), в отличие от случайного распределения атомов в решетке неупорядоченных сплавов (рис. 6б). При этом происходит изменение электронных свойств поверхности сплава,







**Рисунок 7.** Количество публикации за год, содержащих определенные ключевые слова при поиске в базе данных Web of Science.

В работе [48] изучалась реакции гидрирования 1,3-бутадиена до бутена-1. Показано, что интерметаллид PdZn, закрепленный на поверхности носителя ZnO, обладает высокой селективностью в данном процессе.

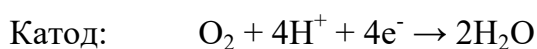
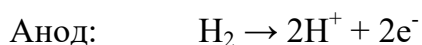
В работах [49] и [50] изучалось селективному гидрированию алкина в потоке, обогащенном алкенами. Известно, что типичные катализаторы гидрирования либо приводят к полному гидрированию всех ненасыщенных C–C-связей в алкан (например, Pd), либо катализируют реакции олигомеризации (например, Ni). Исследователи испытывали различные подходы для решения данной проблемы. Одним из них является использование биметаллических упорядоченных сплавов на основе Pd в качестве катализаторов реакции гидрирования ацетилена. Было показано, что интерметаллиды PdIn, PdGa обладают высокой селективностью (достигающей 90 %) к образованию этилена как целевого продукта реакции [49,50].

Изучена активность катализаторов на основе Ni. В системе Ni-Zn упорядоченная  $\gamma$ -фаза ( $\text{Ni}_5\text{Zn}_{21}$ , кубическая структура, в которой атом Ni координируется с 12-ю атомами Zn, формируя икосаэдрические фрагменты) обладает довольно высокой селективностью к алкену (~ 65 %), значительно превосходящую селективность неупорядоченных сплавов Ni-Zn и чистого Ni [51]. Liu и соавторы [52]

продемонстрировали высокую селективность упорядоченных сплавов  $\text{Ni}_3\text{Ga}$  и  $\text{Ni}_3\text{Sn}_2$  в реакции гидрирования ацетилена до этилена.

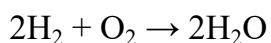
Паровой риформинг метанола считается перспективным направлением в области разработки источника питания топливных элементов, поскольку позволяет получать водород с высоким выходом. Но процесс может протекать по разным механизмам, поэтому требуется использование селективного катализатора. Интерметаллиды Pd-Zn, Pd-Ga и Pd-In, которые получали из композитных материалов Pd/ $\text{MO}_x$  (Pd, закрепленный на поверхности оксидов Zn, In, Ga, Si, Mg, Zr, Ce, Al, Ta, Hf) в восстановительных условиях реакции или предварительным восстановлением, оказывались высокоселективными по отношению к желаемым продуктам ( $\text{CO}_2 + \text{H}_2$ ). В работе это объясняется различными конфигурациями адсорбированной муравьиной кислоты (ключевого промежуточного звена) на поверхностях интерметаллических и монометаллических частиц, возможно, из-за различий в электронном строении [53]. Самой высокой селективностью среди сплавных сверхструктурно-упорядоченных катализаторов обладает PdZn [54].

За последние 10 лет, одним из активно развивающихся направлений в катализе на интерметаллидах является электрокатализ. Целью научных работ является создание эффективного топливного элемента – устройства, преобразующего энергию химической реакции в электричество. Простейшим примером является протонно-обменный топливный элемент. Устройство состоит из протон-проводящей полимерной мембраны, которая разделяет два электрода – анод и катод. Каждый электрод представляет собой угольную пластину с нанесённым катализатором. На катализаторе анода окисляется молекулярный водород. Образующиеся протоны диффундируют через мембрану к катоду. На катализаторе катода молекула кислорода взаимодействует с протонами с образованием молекул воды. Химические процессы, протекающие на электродах, можно описать следующими уравнениями:




---

Суммарная реакция:



Преимуществом таких топливных элементов является экологичность и автономность. Вместо водорода в качестве топлива могут использоваться метанол, этанол, муравьиная кислота и другие восстановители.

Активным катализатором в подобных процессах является Pt, однако, из-за ее склонности к отравлению CO [55] и высокой стоимости целью исследований является разработка катализаторов на основе другого активного компонента или уменьшение содержания благородного металла с сохранением или улучшением активности катализатора. Одним из предлагаемых способов достижения цели является использование сплавов Pt с переходными металлами. Сверхструктурное упорядочение может дополнительно улучшить свойства катализатора. Так, показано, что упорядоченные наносплавы BiPt и PbPt проявляют высокую активность в реакциях электрохимического окисления муравьиной кислоты и метанола [56]. При этом травление неблагородного металла не происходит из-за конкурирующего процесса окисления реагентов  $\text{CH}_3\text{OH}$  и  $\text{HCOOH}$ . В другой работе показано, что интерметаллид CuPd проявляет высокую селективность в реакции электрохимического восстановления углекислого газа до C1 и C2 углеводородов [57].

Наночастицы Co-Pt, закрепленные на углеродном носителе Vulcan и представляющие собой интерметаллидную фазу  $\text{CoPt}_3$  в качестве ядра, покрытую сплавной оболочкой, обогащенной Pt, проявляют активность в реакции восстановления кислорода, превосходящую активность чистой Pt на том же носителе [58]. Образцы были приготовлены двукратной последовательной пропиткой носителя совместным раствором солей металлов с последующим восстановлением в атмосфере  $\text{H}_2$ . В этом же процессе наноразмерный интерметаллид FePt (50 ат.% Pt) проявляет активность и стабильность, превосходящие активность образца сравнения Pt/Vulcan и неупорядоченного наносплава  $\text{Fe}_{0.5}\text{Pt}_{0.5}$  [59].

Обнаружено, что упорядочение в решетке сплава  $\text{Cu}_{0.75}\text{Pt}_{0.25}$  приводит к увеличению электрохимической удельной поверхности и активности в пересчете на массу Pt в реакции восстановления кислорода (ORR) по сравнению со сплавом того же состава [60]. В данной реакции изучались и другие системы. В протонно-обменном топливном элементе испытывались катализаторы PtCr/C, PtMn/C, PtFe/C, PtCo/C и PtNi/C [61]. Образование интерметаллидов подтверждено методами XANES и EXAFS.

Электрохимические испытания показали, что среди изученных образцов лучшую производительность демонстрирует интерметаллид PtCr/C. В другой работе обнаружено, что интерметаллиды PbPt, PtPb<sub>1.03</sub>Ni<sub>0.05</sub>, PtPb<sub>1.07</sub>Ni<sub>0.10</sub> проявляют высокую активность в реакции восстановления кислорода [62]. Интерметаллид PbPt обладает высокой активностью в электрохимических реакциях окисления метанола и этанола по сравнению с неупорядоченными сплавными наночастицами того же состава и Pt/Vulcan [63].

Интерметаллиды также способны катализировать реакции окисления. Группой авторов было показано, что упорядоченный сплав CuPd, полученный восстановлением солей металлов боргидридом в присутствии стабилизатора обладает высокой активностью и селективностью по сравнению с неупорядоченным сплавом того же состава в реакции окисления бензиламина до дибензилимина [64].

Использование интерметаллида Pd<sub>2</sub>Sn в качестве катализатора приводило к повышению конверсии продуктов реакции восстановления нитроаренов [65]. В реакции восстановления ацетилена упорядоченный сплав CuPd обладал большей селективностью к образованию этилена по сравнению с неупорядоченным сплавом того же состава [66].

Таким образом, сверхструктурное упорядочение в кристаллической решетке сплавов является одним из факторов, влияющих на их каталитические свойства. Это позволяет рассматривать интерметаллиды в качестве перспективных материалов, однако, такие проблемы, как укрупнение частиц при термообработке, проводимой для достижения сверхструктурного упорядочения, а также трудно контролируемый состав сплава остаются нерешенными.

Следует отметить, что упорядочение происходит только при определенных температурах и соотношениях компонентов сплава. Поэтому для синтеза материалов на основе интерметаллидов необходимо знание достоверной диаграммы состояния, содержащей информацию об условиях существования фаз, находящихся в условиях термодинамического равновесия.

## 1.4. Сверхструктурное упорядочение в системе Cu-Pd

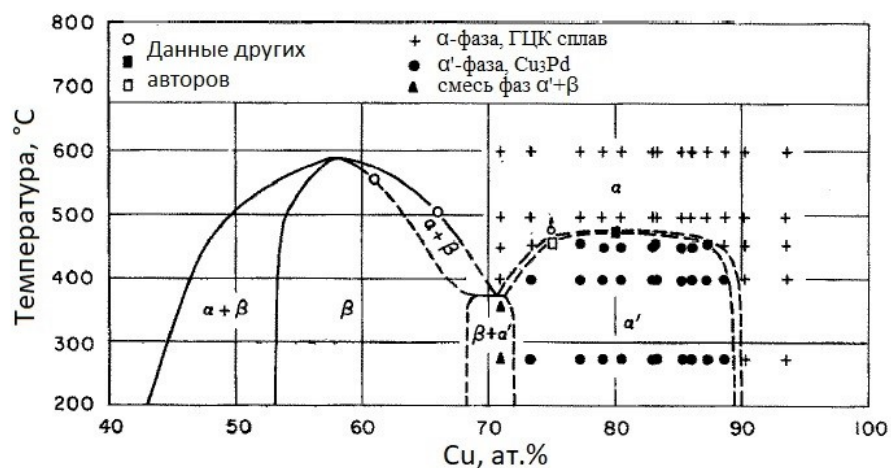
Сплавы Cu-Pd интересны тем, что проявляют высокую каталитическую активность в электрохимических процессах [67,68], в реакциях восстановления органических соединений [64,69], а также могут выступать материалом для создания мембран, обладающих высокой проницаемостью по отношению к водороду. В частности, имеется ряд примеров, демонстрирующих повышение каталитической активности [64] и проницаемости [70] сплавов Cu-Pd при сверхструктурном упорядочении.

В данной системе обнаружены интерметаллидные фазы  $\text{Cu}_3\text{Pd}$  и  $\text{CuPd}$ , а также длиннопериодические структуры на основе ячейки базовой сверхструктуры  $\text{Cu}_3\text{Pd}$ , которые будут описаны позже.

**$\text{Cu}_3\text{Pd}$ .** Согласно данным первых работ, посвященных изучению сплавов Cu-Pd, в области составов вблизи 25 ат.% Pd наблюдалось скачкообразное изменение при изменении температуры таких свойств сплавов, как электрическая проводимость [71], магнитная восприимчивость [72]. Необычное поведение наблюдалось также и для параметров кристаллической решетки сплава  $\text{Cu}_{0,75}\text{Pd}_{0,25}$ , отожженного при 380–550 °C [73]. Поскольку при варьировании соотношения компонентов сплавов свойства обычно изменяются аддитивно, исследователи предположили образование сплава с другой структурой. Впоследствии, при исследовании сплавов Cu-Pd методами дифракции электронов и рентгеновской дифракции, в области составов 8–23 ат.% Pd была обнаружена интерметаллидная фаза  $\text{Cu}_3\text{Pd}$  (структурный тип  $\text{Cu}_3\text{Au}$ , пространственная группа симметрии (пр. гр.)  $Pm-3m$ ). В другой работе [73] обнаружены тетрагональные упорядоченные сплавы с пространственной группой симметрии  $P4mm$  в области составов 10–30 ат.% Pd, структура которых, как было выяснено позже, образована на основе решетки  $\text{Cu}_3\text{Pd}$ . Установлено, что критическая температура разупорядочения фазы  $\text{Cu}_3\text{Pd}$  (25 ат.% Pd) равна 463 °C. Кинетика упорядочения сплава с содержанием Pd 36 ат.% изучена в работе [74]. Показано, что процесс упорядочения в сплаве с указанным составом протекает по механизму зарождения и роста. На основе кинетических расчетов определена энергия активации процесса «порядок →

беспорядок», которая составляет 276 кДж/моль. Электронные уровни энергии и термодинамические параметры упорядоченных и неупорядоченных сплавов  $\text{Cu}_3\text{Pd}$  рассчитаны в работе [75].

Исследуя изменение электрического сопротивления сплавов с составом, близким к соотношению  $\text{Cu}:\text{Pd} = 3:1$ , группа исследователей получила данные о существовании трехфазной области при 380 °С в области составов 28–32 ат.% Pd, образованной интерметаллидами  $\text{Cu}_3\text{Pd}$ ,  $\text{CuPd}$  и неупорядоченным сплавом  $\text{Cu}_{1-x}\text{Pd}_x$  [72]. С использованием полученных данных и данных других авторов, было обозначено положение границ однофазной области существования фазы  $\text{Cu}_3\text{Pd}$  (рис. 8).



**Рисунок 8.** Фрагмент диаграммы состояния Cu-Pd в области составов 40–100 ат.% Cu на основе данных работы [72].

В работе [76] методом рентгеновской дифракции обнаружено, что сплавы с содержанием Pd 20 ат.% при температуре 478 °С и ниже имеют тетрагональную структуру  $\text{Cu}_4\text{Pd}$  типа модифицированной структуры  $\text{Ni}_4\text{Mo}$  [76], однако, в работе [77] было показано, что данная фаза идентична одномерной длиннопериодической структуре на основе  $\text{Cu}_3\text{Pd}$ .

**$\text{Cu}_3\text{Pd}$  (LPS).** Более поздние исследования сплавов Cu-Pd вблизи состава 25 ат.% Pd методами рентгеновской дифракции и электронной микроскопии обнаружили упорядоченные длиннопериодические структуры (в англоязычной литературе – «long-period superstructures (LPS)») [78]. Данные структуры образуются при искажении кубической решетки интерметаллида  $\text{Cu}_3\text{Pd}$  в результате возникновения периодических антифазных границ. Антифазной границей называется плоская

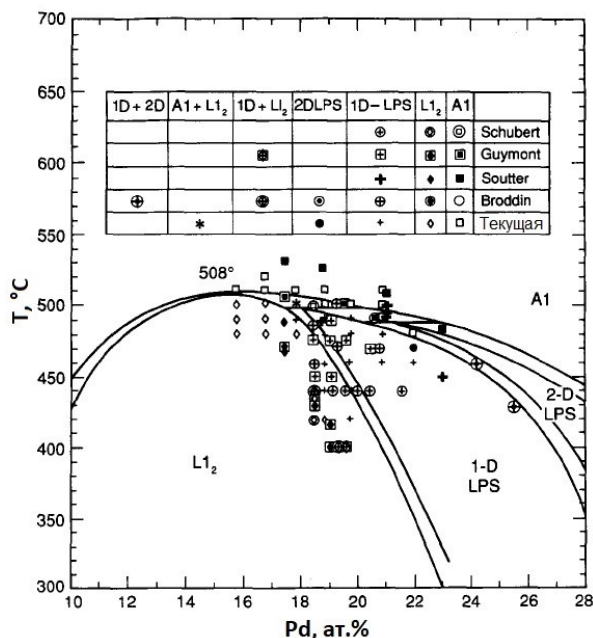
воображаемая граница внутри сверхструктуры, по обе стороны от которой в разных позициях находятся одни и те же атомы, в то время как для базовой сверхструктуры характерно упорядоченное чередование атомов разного вида. В данном состоянии ячейка трансляции включает в себя более одной ячейки базовой сверхструктуры, и тетрагонально искажена [79,80]. Антифазный домен определяется как область между антифазными границами. Длина этого фрагмента обычно измеряется через величину элементарной ячейки  $\text{Cu}_3\text{Pd}$ . Средняя полудлина доменов в данной структуре обозначается буквой  $M$  (рис. 9). Для одномерных структур характерны значения  $M = 3, 3.5$  и  $4$ , которые меняются в зависимости от температуры и соотношения компонентов [80]. Утверждалось, что эти фазы при длительном отжиге не претерпевают изменений, и, таким образом, являются термодинамически устойчивыми и могут быть отображены на диаграмме состояния [79,81]. При изображении области существования длиннопериодических структур предполагается наличие большого количества однофазных полей, разделенных узкими двухфазными областями, где каждая однофазная область соответствует длиннопериодическим структурам с разными длинами доменов [82]. Позже было установлено, что, в зависимости от содержания Pd в сплаве, длиннопериодические структуры могут быть одномерными (1D-LPS) или двумерными (2D-LPS – антифазные границы распространяются в двух направлениях) [81,82]. В работе [83] утверждается, что структура 2D-LPS относится к моноклинной сингонии. Согласно работам [78,82,84,85], фаза 1D-LPS существует в интервале концентраций от 18 до 28 ат.% Pd при  $T \leq 500$  °C (рис. 10), а фаза 2D-LPS, в свою очередь, располагается в области составов 26–28 ат.% Pd при  $T \leq 480$  °C.

С другой стороны, исходя из термодинамических расчетов, исследователи [86] сделали вывод, что 2D-LPS фаза нестабильна при конечных температурах в однофазных областях и должна распадаться на набор одномерных структур, однако, этого не происходит из-за кинетических барьеров.



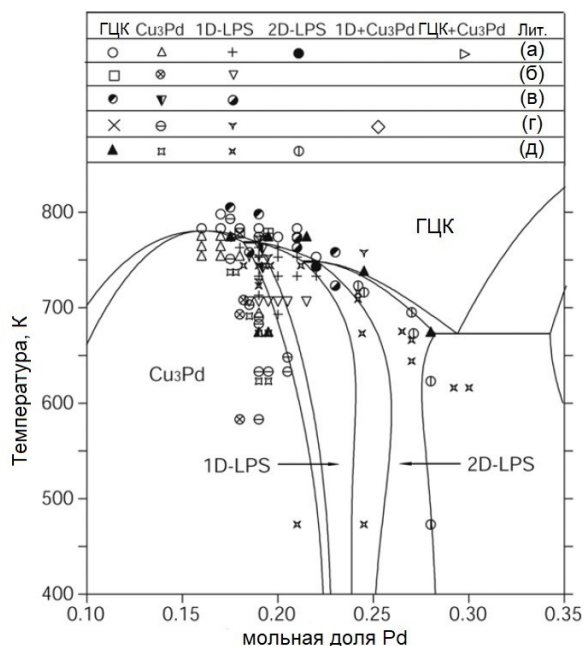


дополнительно затрудняет отсутствие подробных условий получения и структурных данных сплавов.



**Рисунок 11.** Фрагмент диаграммы состояния Cu-Pd вблизи состава  $\text{Cu}_3\text{Pd}$  по данным работы [82].

Помимо экспериментальных исследований, для изучения сверхструктурного упорядочения в системе Cu-Pd применяли теоретические расчеты. В работе [87] исследователи предложили теоретическое описание термодинамических характеристик сплавов Cu-Pd и построили расчетную диаграмму состояния, которую сопоставили с экспериментальными данными других авторов. Следует отметить, что вблизи состава  $\text{Cu}_3\text{Pd}$  наблюдаются несоответствие полученных данных с экспериментальными данными (рис. 12). Например, на расчетной диаграмме изображена широкая двухфазная область 1D-LPS – 2D-LPS, которая экспериментально фиксировалась лишь при определенных условиях в немногочисленных экспериментах [88].



**Рисунок 12.** Фрагмент диаграммы состояния Cu-Pd вблизи состава Cu<sub>3</sub>Pd на основе расчетных данных [87] в сопоставлении с экспериментальными данными.

(а) – [78], (б) – [82], (в) – [85], (г) – [89], (д) – [88].

**CuPd.** Упорядоченный сплав CuPd имеет пространственную группу симметрии  $Pm\bar{3}m$  (структурный тип CsCl) [83,90]. Oriani и соавторы [91] построили зависимость изменения энтальпии образования сплава от состава и температуры с использованием метода калориметрии. Из полученных данных определена критическая температура перехода «порядок → беспорядок» для сплава с содержанием Pd 40 ат.%, которая составляет 600 °С. Согласно другой работе, для наносплава CuPd (40 ат.% Pd) данная величина равна 621 °С [92]. Группой авторов [74] для сплава с содержанием Pd 36 ат.% при помощи высокотемпературной рентгеновской дифракции определена температура структурного перехода CuPd → Cu<sub>1-x</sub>Pd<sub>x</sub>, значение которой – 580 °С. В другой работе показано, что процесс упорядочения сплава с данным составом протекает по механизму зарождения и роста [93].

В серии работ [94–96] изучались процессы упорядочения в системе Cu-Pd после проведения интенсивной пластической деформации. Утверждается, что данная обработка значительно ускоряет процессы сверхструктурного упорядочения в сплавах за счет избыточной энергии, возникающей при деформировании кристаллической решетки [94]. Используя метод РФА и исследуя изменение электрической проводимости

сплавов, группа исследователей [96] изучила фазовые переходы «беспорядок → порядок» после интенсивной пластической деформации [94] и показала возможность ускорения процесса упорядочения сплавов Cu-Pd с содержанием Pd 49 ат.%. Установлено, что температура фазового перехода «порядок → беспорядок» для сплава  $\text{Cu}_{0.51}\text{Pd}_{0.49}$  составляет 550 °С. Этими же авторами при температуре 250 °С был получен однофазный интерметаллид CuPd с содержанием Pd 49 ат.% [96]. Согласно известным диаграммам состояния, приводимым в работах [83,87], в этих условиях должно наблюдаться образование двухфазной смеси CuPd –  $\text{Cu}_{1-x}\text{Pd}_x$ . Поэтому авторы работ [94–96] сделали вывод, что диаграмма состояния системы Cu-Pd нуждается в уточнении.

**Варианты диаграмм состояния.** В работе [83] проведен подробный анализ литературных структурных данных и термодинамических характеристик сплавов Cu-Pd, на основе которых предложена наиболее полная диаграмма состояния, которая согласуется с большинством данных, представленных другими авторами (рис. 13). Тем не менее, данные работ [82,88] не были рассмотрены при построении областей существования интерметаллидов  $\text{Cu}_3\text{Pd}$  и длиннопериодических структур. Также была построена зависимость параметра решетки сплава от состава, которая отклоняется от правила Вегарда в большую сторону. Далее, вплоть до 2019 года, насколько известно автору работы, экспериментальные исследования диаграммы состояния Cu-Pd не проводились. Лишь в работе [87] была построена диаграмма состояния на основе расчетных данных (рис. 14). Вид данной диаграммы отличается от диаграммы [83], в частности, имеется значительное отличие положения границ областей большинства двухфазных областей при 350 °С. Кроме того, границы областей, образованных фазами CuPd, 1D-LPS и 2D-LPS имеют нехарактерные перегибы, которые противоречат фундаментальным законам построения диаграмм состояния [97]. Как уже было отмечено ранее, в области составов вблизи  $\text{Cu}_3\text{Pd}$  наблюдается несоответствие с экспериментальными данными.

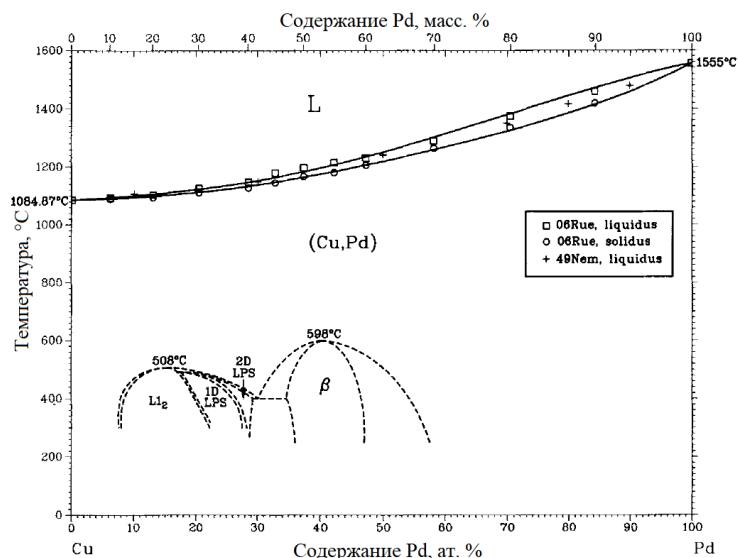


Рисунок 13. Экспериментальная диаграмма состояния Cu-Pd [83].

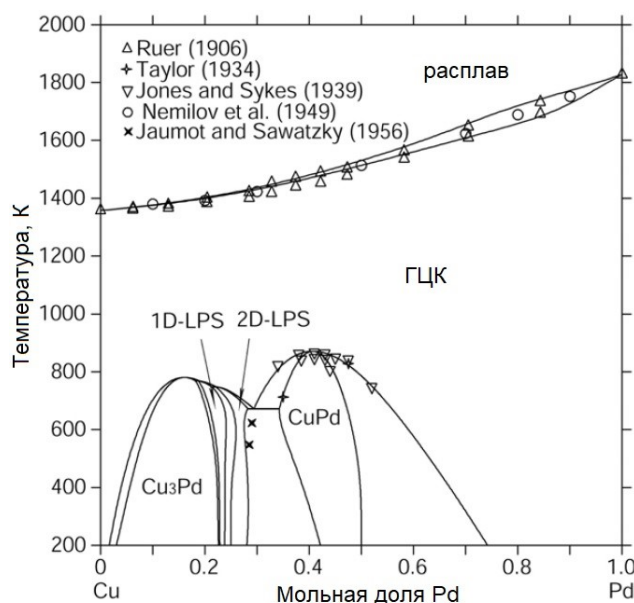


Рисунок 14. Диаграмма состояния Cu-Pd на основе расчетных данных [87].

Таким образом, согласно литературным данным, в системе Cu-Pd найдено 5 основных фаз, структурные характеристики которых представлены в таблице 1. Следует отметить, что положения границ областей диаграммы состояния данной системы не находят единого соответствия, а существование фазы 2D-LPS в равновесном состоянии нуждается в экспериментальном подтверждении. Отсюда следует вывод, что исследование, посвященное уточнению фазовой диаграммы, сохраняет свою актуальность.

Структурные характеристики фаз, существующих в системе Cu-Pd

Тип фазы	Состав, ат.% Pd	Пр. гр.	Параметры решетки, Å	Структурный тип
$\text{Cu}_{1-x}\text{Pd}_x$	0–100	<i>Fm-3m</i>	3.6150 – 3.8902	Cu
$\text{Cu}_3\text{Pd}$	8–22	<i>Pm-3m</i>	3.645 – 3.689	$\text{AuCu}_3$
1D-LPS	17–28	<i>P4mm</i>	$a = 3.678 - 3.717$ $c = 3.660 - 3.704$	–
2D-LPS	19–31	–	–	–
CuPd	36–47	<i>Fm-3m</i>	2.960 – 2.996	CsCl

### 1.5. Сверхструктурное упорядочение в системе Ni-Pt

Сплавы Ni-Pt, аналогично сплавам Cu-Pd, обладают высокой активностью и стабильностью в электрохимических процессах [98,99]. Помимо этого, анизотропные магнитные свойства и высокая коэрцитивная сила [100], характерные для упорядоченного сплава NiPt, делают систему Ni-Pt перспективной для создания магнитных материалов.

Для системы Ni-Pt характерна смешиваемость компонентов при любых составах [101], которая при 650 °С и ниже при определенных составах прерывается областями существования интерметаллидов  $\text{Ni}_3\text{Pt}$ , NiPt и  $\text{NiPt}_3$  [102]. Диаграмма состояния данной системы охарактеризована недостаточно, структурных данных о существующих фазах представлено сравнительно немного.

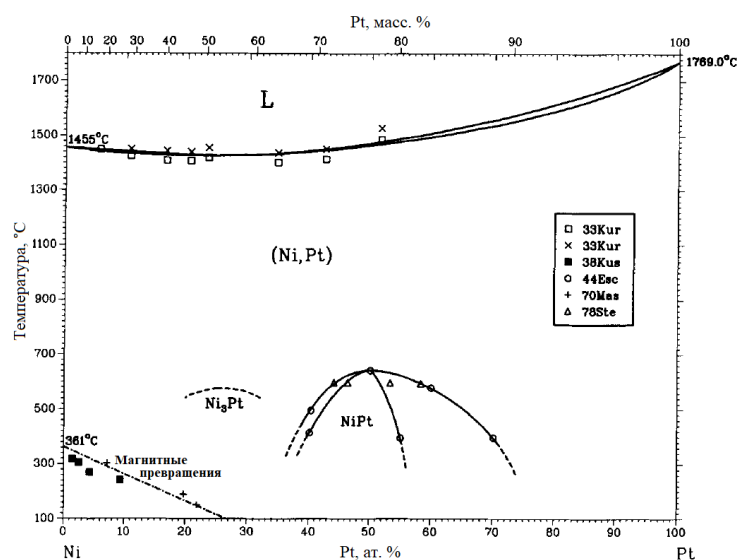
**$\text{Ni}_3\text{Pt}$ .** Упорядочение в данной области наблюдалось при содержании Pt 26-32 ат.% и при  $\leq 500$  °С (пр. гр. *Pm-3m*, структурный тип  $\text{Cu}_3\text{Au}$ ,  $L1_2$ ). Kussmann и Nitka впервые обнаружили фазу  $\text{Ni}_3\text{Pt}$  при изучении удельного электрического сопротивления сплавов Ni-Pt [103]. При медленном нагревании сплава Ni-Pt (31 ат.% Pt) до температуры 450 °С происходил скачок электросопротивления, который авторы объяснили образованием новой фазы. В более поздней работе эта же группа ученых

опубликовала рентгенографические данные об образовании интерметаллида  $\text{Ni}_3\text{Pt}$  в результате длительного (54 дня) отжига сплава 25 ат.% Pt при 450 °С [104]. Исследуя изменение электрического сопротивления сплава Ni-Pt с составом 25.1 ат.% Pt при нагревании, другая группа авторов определила температуру перехода «беспорядок → порядок», которая составляет 580 °С [105]. При этом авторы отмечали, что процессы упорядочения протекают по механизму зарождения и роста и при низких, относительно температуры плавления металлов (<500 °С), температурах сильно замедляются. Позднее положения границ области существования интерметаллида  $\text{Ni}_3\text{Pt}$  были экспериментально определены в работе [106] рентгеновским методом и при изучении изменения электрической проводимости сплавов Ni-Pt. Тем не менее, авторы не опубликовали дифрактограмм и структурных характеристик исследуемой фазы  $\text{Ni}_3\text{Pt}$ . Образование интерметаллида  $\text{Ni}_3\text{Pt}$  также наблюдалось при изучении трехкомпонентной системы Fe-Ni-Pt в отожженных при 475 °С сплавах с содержанием Pt 20–40 ат.% и Fe 0 ат.% [107].

**NiPt.** Интерметаллид NiPt имеет тетрагональную структуру типа CuAu ( $P4/mmm$ ,  $L1_0$ ) и существует в области составов 40–55 ат.% Pt [108]. Параметры кристаллической решетки упорядоченного сплава NiPt (50 ат.% Pt):  $a = 3.815 \text{ \AA}$ ,  $c = 3.582 \text{ \AA}$ . Обнаружено, что при температуре выше 645 °С происходит разупорядочение и образование неупорядоченного сплава с параметром кристаллической решетки  $a = 3.785 \text{ \AA}$ . В работе [109] определена энтальпия образования интерметаллида NiPt из неупорядоченного сплава (50 ат.% Pt), которая составляет -9 кДж/моль. В работе [110] установлено, что при температурах >500 °С в процессе образования упорядоченного сплава NiPt превалирует механизм зарождения и роста кристаллитов, в то время как при температурах <500 °С – гомогенное упорядочение, соответствующее фазовому переходу II рода.

Исследуя систему Co-Ni-Pt, группа авторов построила зависимость температуры разупорядочения интерметаллида CoNiPt от содержания Ni и пришла к выводу, что для упорядоченного эквиатомного сплава NiPt температура фазового перехода «порядок → беспорядок» составляет 603 °С [111]. Полученное значение заметно отличается от величины 645 °С, полученной в работе [108]. Также показано, что образование интерметаллида NiPt (50 ат.% Pt) происходит за 16 ч при 500 °С.

Изучая изотермическое сечение трехкомпонентной диаграммы состояния Fe-Ni-Pt при 600 °С, авторы работы [107] установили, что при данной температуре из неупорядоченного сплава с содержанием Pt 47–53 ат.% образуется интерметаллид NiPt. Объединив результаты данной работы и работы [108], Nash и Singleton изобразили область существования упорядоченного сплава NiPt [112] (рис. 15). В этой же работе изображена широкая двухфазная область NiPt – Ni<sub>1-x</sub>Pt<sub>x</sub>, которую в последующих работах [106,113] изображали более узкой.



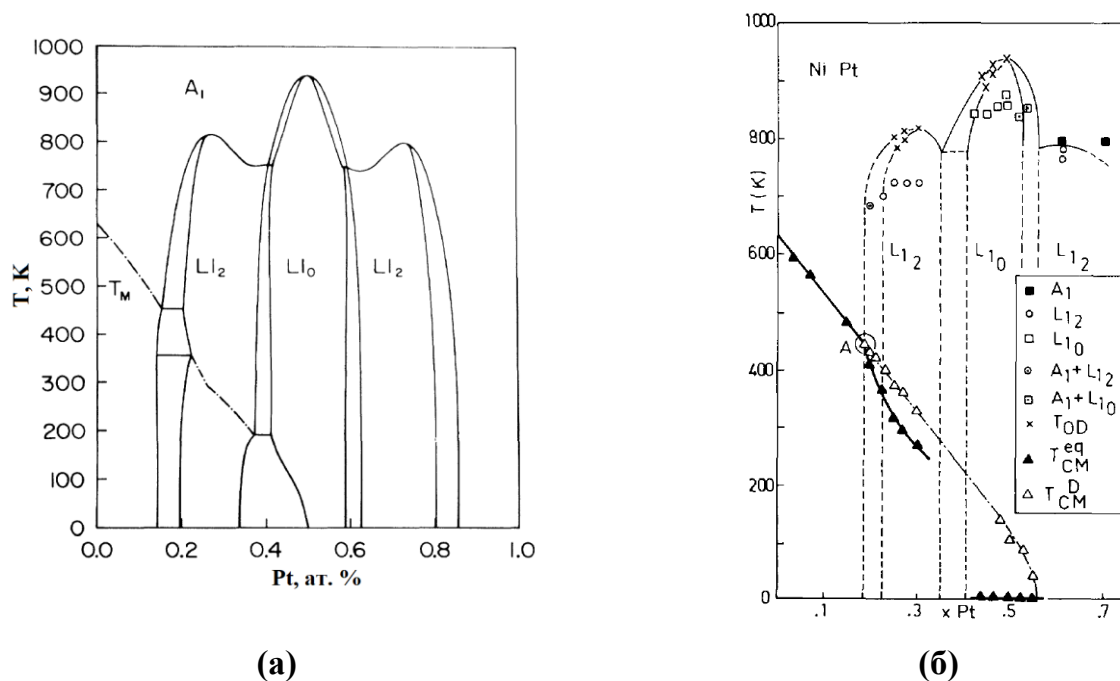
**Рисунок 15.** Диаграмма состояния Ni-Pt [112], иллюстрирующая положения границ области существования интерметаллида NiPt.

**NiPt<sub>3</sub>.** Интерметаллид NiPt<sub>3</sub> имеет структуру Cu<sub>3</sub>Au (пр. гр. *Pm-3m*) [114] и является наименее изученной фазой в системе Ni-Pt. Существование данной фазы было предсказано в работе [106] на основе расчетных данных. Позднее упорядоченный сплав NiPt<sub>3</sub> (60 ат.% Pt) был получен в работе [114]. Тем не менее, условия получения интерметаллида NiPt<sub>3</sub>, дифрактограммы или структурные данные в публикации не представлены. Гораздо позже опубликованы данные дифракционных исследований сплава 75.2 ат.% Pt, который отжигали 800 ч при 340 °С и 1350 ч при 300 °С [115]. Показано, что степень упорядочения  $\alpha$  полученного интерметаллида при указанных условиях достигала 0.56. Температура разупорядочения интерметаллида NiPt<sub>3</sub> (75.2 ат.% Pt) составляет 417 °С (690 К).

**Варианты диаграмм состояния.** Наиболее полные данные по диаграмме состояния Ni-Pt были опубликованы Dahmani, Cadeville и соавторами. В работе [106] с



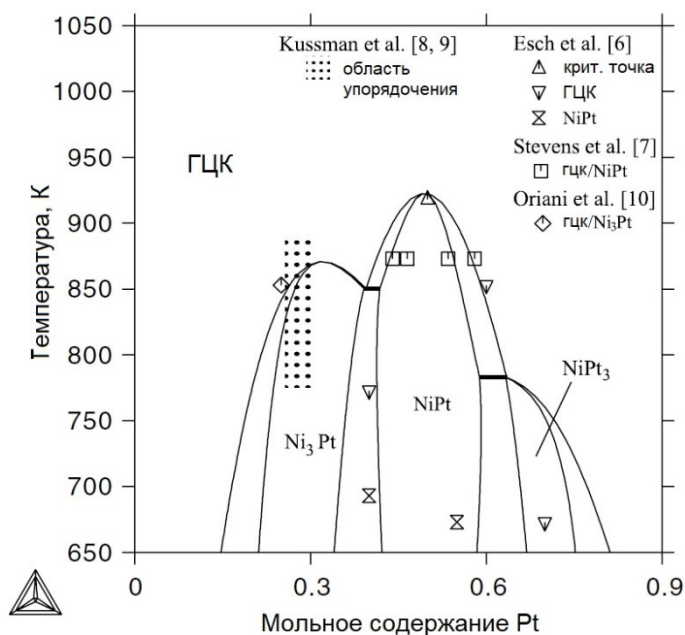
использованием квантово-химических расчетов, учитывающих магнетизм компонентов, была построена теоретическая диаграмма состояния Ni-Pt (рис. 16а). Авторы утверждали, что области существования фаз на диаграмме состояния Ni-Pt располагаются симметрично. Год спустя эта же группа исследователей опубликовала наиболее полный вид экспериментальной диаграммы состояния среди представленных в литературе [114] (рис. 16б). Главным отличием результатов данного исследования от предыдущих работ является изображенная область существования фазы Ni<sub>3</sub>Pt. Тем не менее, эта область изображена лишь фрагментарно. Приводившаяся ранее в других работах широкая двухфазная область NiPt – Ni<sub>1-x</sub>Pt<sub>x</sub> (55–70 ат.%) была значительно сужена. Несмотря на упоминание в работах [106,114] об использовании рентгенографических методов, авторы не привели дифрактограмм или структурных характеристик исследуемых сплавов. Также не описаны условия проведения отжиговых экспериментов для получения термодинамически равновесных фаз. Поэтому анализ данных работ является затруднительным, а необходимость в структурной характеристике термодинамически равновесных фаз в данной системе по-прежнему остается актуальной.



**Рисунок 16.** Диаграмма состояния Ni-Pt на основе расчетных данных работы [106] (а).

Наиболее полный вид диаграммы состояния Ni-Pt на основе экспериментальных данных работы [114] (б). Здесь же приведены температуры фазовых переходов «ферромагнетик → парамагнетик».

Другой вид расчетной диаграммы состояния опубликован Лу и соавторами [113]. Изображены области существования всех интерметаллидов (рис. 17). Полученные данные приведены в сравнении с известными литературными данными. Тем не менее, наблюдаются значительные отличия вблизи области существования фазы  $\text{NiPt}_3$ , по сравнению с данными других авторов. Так, фазовое равновесие между  $\text{NiPt}$ ,  $\text{NiPt}_3$  и  $\text{Ni}_{1-x}\text{Pt}_x$  изображено в виде перитектоида, в то время как авторы [114] изображали эвтектоид. Стоит отметить необоснованный наклон границ однофазных и двухфазных областей, соединяющихся с данной трехфазной областью. Согласно фундаментальным правилам построения диаграмм состояния [97,116], наклон границ области  $\text{NiPt} - \text{NiPt}_3$  в таком построении должен быть в другую сторону. По той же причине следует полагать, что двухфазная область  $\text{Ni}_3\text{Pt} - \text{NiPt}$  построена неправильно.



**Рисунок 17.** Диаграмма состояния Ni-Pt на основе расчетных данных работы [113]. Полученные данные приведены в сопоставлении с результатами работ [105,107,108].

## 1.6. Сверхструктурное упорядочение в системе Co-Pt

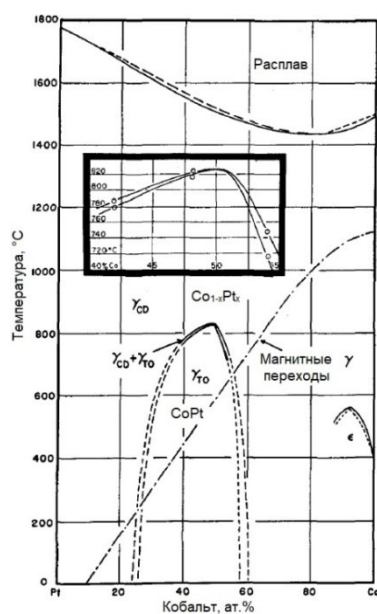
Система Co-Pt во многом подобна системе Ni-Pt, является каталитически активной в электрохимических процессах [34,117] и обладает выраженными магнитными свойствами. В частности, упорядоченный сплав CoPt имеет большую коэрцитивную силу [118–120].

Согласно литературным данным, сплавы Co-Pt при высоких температурах образуют непрерывный ряд ГЦК неупорядоченных сплавов (твердых растворов замещения), однако, стоит отметить, что, поскольку металлический Co может существовать в гексагональной форме ( $\alpha$ -Co), стабильной до 427 °С, при малом содержании Pt в системе могут образовываться и сплавы на основе  $\alpha$ -Co [121]. Так, получены однофазные гексагональные сплавы Co<sub>0.90</sub>Pt<sub>0.10</sub> (пр. гр.  $P6_3/mmc$ ,  $a = 2.550 \text{ \AA}$ ,  $c = 4.122 \text{ \AA}$ ) и Co<sub>0.80</sub>Pt<sub>0.20</sub> (пр. гр.  $P6_3/mmc$ ,  $a = 2.570 \text{ \AA}$ ,  $c = 4.189 \text{ \AA}$ ) [122]. В системе также образуются интерметаллиды трех типов: Co<sub>3</sub>Pt, CoPt, CoPt<sub>3</sub> [102,123].

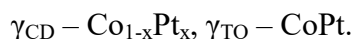
**Co<sub>3</sub>Pt.** Сообщалось, что интерметаллид Co<sub>3</sub>Pt (25 ат.% Pt, пр. гр.  $P6_3/mmc$ ) получен в виде тонких пленок [124,125]. Согласно данным электронной микроскопии и магнитно-оптической спектроскопии, в данном сплаве наблюдается дальний порядок вдоль направления (001). С другой стороны, при помощи дифракционных методов структура полученного в виде монокристаллов интерметаллида Co<sub>3</sub>Pt была определена как кубическая ( $Pm-3m$ ,  $a = 3.664 \text{ \AA}$ ) [126]. Поскольку экспериментальные данные об интерметаллиде Co<sub>3</sub>Pt являются немногочисленными и противоречивыми, область его существования на диаграммах состояния практически не изображают, за исключением работы [127].

**CoPt.** Образование интерметаллида CoPt наблюдалось в сплавах с составом, близким к эквиатомному [128]. Данный упорядоченный сплав обладает тетрагональной структурой (пр. гр.  $P4/mmm$ , структурный тип CuAu, L1<sub>0</sub>) и является изоструктурным интерметаллиду NiPt. В работе [123] на основе рентгенографических данных и результатов измерений сопротивления сплавов построена область существования интерметаллида CoPt, которая была уточнена и дополнена другой группой авторов [129] (рис. 18). В этой же работе определены параметры кристаллической решетки для

сплавов CoPt с различными составами:  $a = 3.798 \text{ \AA}$ ,  $c = 3.746 \text{ \AA}$  (41.6 ат.% Pt);  $a = 3.812 \text{ \AA}$ ,  $c = 3.708 \text{ \AA}$  (47.6 ат.% Pt);  $a = 3.771 \text{ \AA}$ ,  $c = 3.694 \text{ \AA}$  (53.8 ат.% Pt). Стоит отметить, что параметры решетки упорядоченного сплава CoPt (50 ат.% Pt) определенные разными авторами [130–134] лежат в широких пределах:  $a = 3.786\text{--}3.810 \text{ \AA}$ ,  $c = 3.675\text{--}3.871 \text{ \AA}$ . Установлено, что максимальная температура упорядочения интерметаллида CoPt составляет  $833 \text{ }^\circ\text{C}$  при содержании Pt 50 ат.% [135].



**Рисунок 18.** Область существования интерметаллида CoPt на основе данных [123,129].

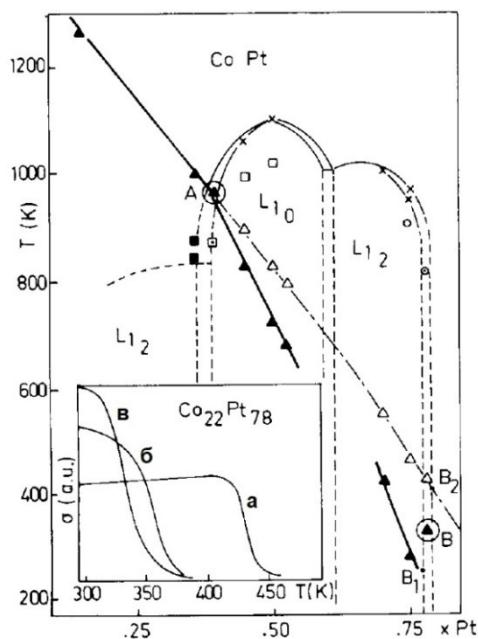


Исследуя кинетику процесса образования интерметаллида CoPt методом РФА *ex situ*, исследователи установили энергию активации данного процесса, которая составляет  $58 \text{ кДж/моль}$  [120]. При помощи этого же метода был установлен механизм упорядочения в данной области составов, протекающий через зарождение и рост кристаллитов интерметаллида [136]. Напротив, в работе [137] утверждается, что механизм упорядочения является сложным и представляет собой комбинацию стадии зарождения новой фазы и перестройки атомов в объеме сплавов. Энтальпия образования CoPt (50 ат.% Pt) составляет  $-13,6 \text{ кДж/моль}$  при  $640 \text{ }^\circ\text{C}$  [91].

**CoPt<sub>3</sub>.** Данный интерметаллид был обнаружен методом рентгенофазового анализа в работе [138]. Структура фазы CoPt<sub>3</sub> является кубической (пр. гр. *Pm-3m*, структурный тип Cu<sub>3</sub>Au, L1<sub>2</sub>). Определенный при комнатной температуре параметр кристаллической

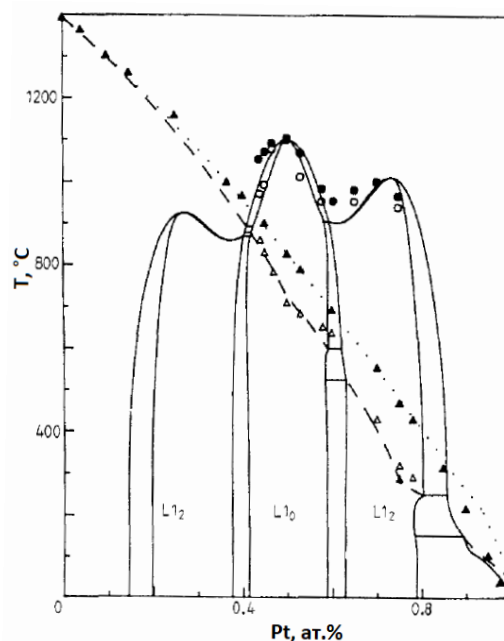
решетки сплава 70 ат.% Pt, отожженного при 700 °С, составляет 3.831 Å. Исследования показали, что упорядочение в данной области протекает через зарождение и рост новой фазы, аналогично интерметаллиду AuCu<sub>3</sub> [139,140]. Температура разупорядочения интерметаллида CoPt<sub>3</sub> (75 ат.%) составляет 530 °С [141], а энтальпия образования упорядоченного сплава с тем же составом – -12 кДж/моль [91].

**Варианты диаграмм состояния.** Фазовые равновесия и магнитные переходы в системе Co-Pt экспериментально изучены в работе [114] (рис. 19). Уточнены положения границ областей существования фаз CoPt, CoPt<sub>3</sub>. Область существования Co<sub>3</sub>Pt изображена лишь на основании предположений авторов. К сожалению, структурные данные и условия отжига полученных сплавов не представлены.



**Рисунок 19.** Диаграмма состояния Co-Pt [114]. Вложенный график представляет собой зависимость намагниченности образцов от температуры: неупорядоченный сплава Co<sub>0.22</sub>Pt<sub>0.78</sub> (а), смеси фаз Co<sub>1-x</sub>Pt<sub>x</sub> + CoPt<sub>3</sub>, полученной при 873 К (б), смеси фаз Co<sub>1-x</sub>Pt<sub>x</sub> + CoPt<sub>3</sub>, полученной при 823 К (в).

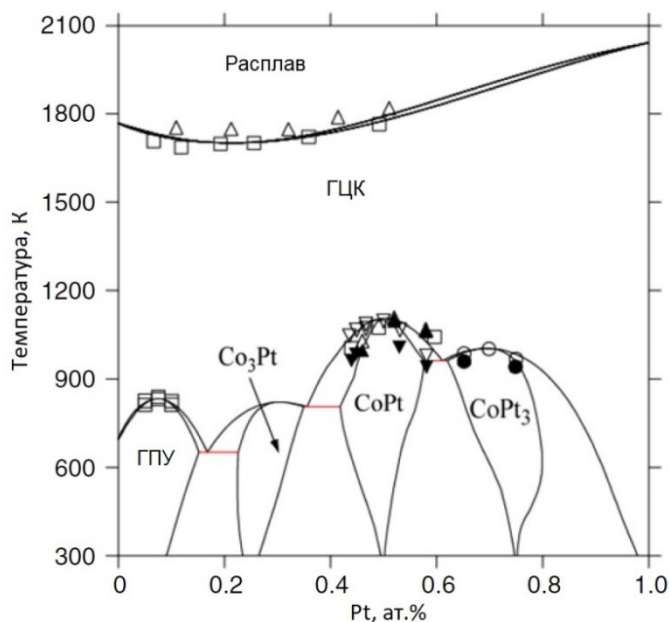
В работе [118] представлена расчетная диаграмма состояния, которая сопоставлена с экспериментальными данными (рис. 20). Уточнены критические температуры разупорядочения для интерметаллидов CoPt и CoPt<sub>3</sub>. Область существования CoPt<sub>3</sub> при 900–1000 К значительно уже представленной в [114].



**Рисунок 20.** Диаграмма состояния Co-Pt [118]. Сплошными линиями показаны положения границ областей на основе расчетных данных; ●, ○ – неупорядоченные и упорядоченные сплавы, соответственно; ▲, △ – температуры Кюри.

В более поздней работе [127] проведен повторный расчет границ областей существования фаз и сопоставление результатов с экспериментальными данными [136,142,143] (рис. 21). Вид диаграммы отличается от предыдущей поведением двухфазных границ при снижении температуры и появлением области существования сплавов на основе гексагонального Co. Область существования интерметаллида  $\text{Co}_3\text{Pt}$  изображена только на основе расчетных данных. Следует отметить также нехарактерные перегибы границ двухфазных областей  $\text{Co}_3\text{Pt} - \text{Co}_{1-x}\text{Pt}_x$  и  $\text{Co}_{1-x}\text{Pt}_x - \text{CoPt}_3$ .

Подводя итог, следует отметить наличие ограниченного объема экспериментальных данных, полученных в результате изучения сплавов Co-Pt, среди которых структурных данных полученных фаз представлено сравнительно немного. Остаются некоторые неизученные моменты, такие как неопределенность существования фазы  $\text{Co}_3\text{Pt}$ , а также неточное положение границ однофазных областей существования интерметаллидов CoPt и  $\text{CoPt}_3$ .



**Рисунок 21.** Наиболее полная диаграмма состояния Co-Pt [127], полученная сопоставлением экспериментальных и расчетных данных.

### 1.7. Заключение к литературному обзору

Обзор литературы показал, что предложенные исследователями способы синтеза пористых сплавов обладают недостатками. Большинство методов частично ограничено в применении ввиду сложности методик, неполного удаления вспомогательных металлов в ходе синтеза, трудности контроля состава и пористости получаемых сплавов.

Интерметаллиды, в том числе содержащие платиновые металлы, являются перспективными катализаторами широкого круга практически важных реакций. Тем не менее, при приготовлении этих катализаторов остаются нерешенные проблемы, например, укрупнение сплавных частиц при отжиге для достижения высокой степени атомного упорядочения. Для эффективного получения катализаторов на основе упорядоченных сплавов также необходимо знание достоверной диаграммы состояния исследуемой системы и наличие данных о процессах упорядочения в кристаллической решетке.

Многочисленные данные различных авторов о положении границ областей существования фаз на диаграмме состояния Cu-Pd не согласуются между собой.

Согласно ряду работ, термодинамически равновесное состояние 2D-LPS структуры остается под вопросом. В системе Ni-Pt экспериментальные данные представлены в основном для области вблизи критических температур упорядочения NiPt, а для областей существования интерметаллидов Ni<sub>3</sub>Pt и NiPt<sub>3</sub> – недостаточно подробно. Структурных данных для сплавов Co-Pt и Ni-Pt представлено недостаточно. Существование фазы Co<sub>3</sub>Pt остается под вопросом. Отсюда следует вывод, что в детальном уточнении нуждаются положения границ областей существования всех интерметаллидов в системах Ni-Pt и Cu-Pd, а также упорядоченного сплава Co<sub>3</sub>Pt в системе Co-Pt.

Таким образом, создание эффективных методик получения пористых сплавов, в том числе сверхструктурно-упорядоченных; уточнение равновесных диаграмм состояния сплавных систем; а также разработка катализаторов на основе интерметаллидов остаются нерешенными задачами для исследователей и требуют проведения дальнейших исследований.



## Глава 2. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

### 2.1. Инструменты и методы

*Рентгенофазовый анализ (РФА)* проводили на дифрактометре Shimadzu XRD-7000 (CuK $\alpha$ -излучение, Ni-фильтр), диапазон углов  $2\theta$  5–60°, шаг 0.05° – для комплексных солей; 20–100°, шаг 0.1° – для металлов) при комнатной температуре. Спиртовую суспензию перетертых в ступке комплексных солей распределяли по поверхности плоской кюветы из плавленого кварца для образования тонкого слоя после высыхания. Металлические порошки набивали в углубление специальной кварцевой кюветы. Углеродный материал, для снижения уровня фонового сигнала, помещали на кювету из монокристаллического кварца, срезанного в неотражающем направлении. Фазовый состав полученных образцов устанавливали путем индирования дифрактограмм с использованием картотеки ICDD PDF-2 [144]. Параметры кристаллической решетки определяли полнопрофильным методом при помощи программы PowderCell 2.4 [145]. Дифференцированием уравнения Вульфа-Брегга ( $\lambda = 2d\sin\theta$ , где  $\lambda = \text{const}$ ) можно показать, что точность определения межплоскостных расстояний (а также параметров решетки) в кристаллической структуре возрастает с увеличением угла дифракции  $\theta$  [146]:

$$2\Delta d \cdot \sin\theta + 2d\cos\theta \cdot \Delta\theta = 0,$$

$$\left| \frac{\Delta d}{d} \right| = \text{ctg}\theta \cdot \Delta\theta.$$

Поэтому, для достижения наилучшей точности определения параметров кристаллической решетки сплавов, использовали отражения в области углов  $2\theta$  125-140°. В качестве внешнего эталона использовали образцы поликристаллического кремния ( $a = 5.43088 \text{ \AA}$ ), приготовленные аналогично.

Определение размера кристаллитов (размер областей когерентного рассеяния – ОКР) металлических порошков проводили из интегрального уширения профилей дифракционных пиков (111), (200), (220), (311), (220) описываемых функцией Пирсона VII (P<sub>VII</sub>), с использованием формулы Шеррера в программе WINFIT 1.2.1. [146,147]:

$$D = \frac{\lambda}{\beta \cos \Theta},$$

где  $D$  – размер кристаллитов,  $\lambda$  – длина волны излучения,  $\Theta$  – угол дифракции,  $\beta$  – истинное уширение линии. Истинное уширение линии определяется разностью экспериментальной ширины линии и инструментального уширения, определенного из дифрактограммы стандарта – поликристаллического кремния. Поскольку синтезированные пористые наносплавы не подвергаются механическому воздействию, было использовано допущение, что микронапряжения в их решетке минимальны. Тем не менее, здесь нужно отметить влияние на величину  $D$  такого фактора, как дефектность сплавов по составу (которая приводит к уширению рефлексов и уменьшению реального размера ОКР). С другой стороны перемычки, которые образуют пористую структуру наносплавов, могут быть образованы кристаллитами, размер которых определяется из рентгенографических данных. Причем эти кристаллиты могут отчетливо не наблюдаться на микрофотографиях. Перечисленные факторы могут искажать определяемое значение размера ОКР сплавов, поэтому для определения реального размера сплавных частиц необходимо использование и метода РФА, и электронной микроскопии.

Состав сплавов, как в однофазных, так и двухфазных образцах определяли из рентгенометрических данных. Часто в этих целях используется зависимость параметр решетки – состав. Но, поскольку в исследуемых системах присутствуют фазы с различными структурами, в проводимых исследованиях использовали калибровочные зависимости удельного атомного объема в кристаллической решетке сплава от состава –  $v(x)$ , где  $v = V_{\text{ячейки}} / Z_{\text{ат}}$ ,  $V_{\text{ячейки}}$  – объем элементарной ячейки,  $Z_{\text{ат}}$  – число атомов металлов, приходящихся на одну ячейку. Данная зависимость, как правило, близка к аддитивной –  $V/Z = x_A V_A / Z_A + x_B V_B / Z_B$  (правило Ретгерса-Зена) [148], но часто имеет положительное или отрицательное отклонение от линейной зависимости. Поэтому в проводимом исследовании для каждой изучаемой биметаллической системы была построена калибровочная кривая, с использованием литературных, а также полученных в работе экспериментальных данных. При этом точность определения состава сплава зависит от разности удельных атомных объемов чистых металлов и точности определения параметра кристаллической решетки. Относительное отклонение

определения удельного атомного объема от истинного значения на примере кубического сплава можно записать следующим образом [149] (при условии, что ошибка определения параметра кристаллической решетки сплавов  $a$  составляет  $\pm 0.0005 \text{ \AA}$ , и значение  $a$  изучаемых в работе сплавов находится в диапазоне  $3.6150\text{--}3.9231 \text{ \AA}$ , тогда среднее значение  $\frac{da}{a} = \frac{1}{7500}$ ):

$$\frac{d\left(\frac{V}{Z}\right)}{\frac{V}{Z}} = \frac{d(a^3)}{a^3} = \frac{3da}{a} = \frac{3da}{\delta c} \cdot \frac{\delta c}{a} = \frac{3}{7500}.$$

Отсюда абсолютная ошибка определения состава сплава по дифракционным данным:

$$\delta c = \frac{dc}{d\left(\frac{V}{Z}\right)} \cdot \frac{V}{2500Z},$$

где  $\frac{dc}{d\left(\frac{V}{Z}\right)}$  – величина, обратная тангенсу наклона калибровочной кривой ( $d\left(\frac{V}{Z}\right) = |V_A/Z_A - V_B/Z_B|$ ,  $dc = 100 \text{ ат.}\%$ ). Например, для ГЦК сплава  $\text{Cu}_{0.5}\text{Pd}_{0.5}$   $\delta c = 0.18 \text{ ат.}\%$ , для сплавов  $\text{Ni}_{0.5}\text{Pt}_{0.5}$  и  $\text{Co}_{0.5}\text{Pt}_{0.5}$   $\delta c = 0.13 \text{ ат.}\%$ . Для сплавов с другими составами погрешность определения содержания компонентов имеет тот же порядок величины и в большинстве случаев не превышает  $0.2 \%$ . Если параметр кристаллической решетки сплава был установлен с меньшей точностью, ошибку определения соотношения компонентов рассчитывали аналогично.

Оценку степени упорядочения интерметаллидов ( $\alpha$ ) проводили, уточняя полнопрофильным методом в программе GSAS-II [150] заселенность частных структурных позиций типа I атомами A ( $p_a$ ) и типа II атомами B ( $p_b$ ). Данные значения варьировали до достижения наименьшего R-фактора. Полученную таким образом величину  $p_a$  ( $p_b$ ) подставляли в формулу для расчета  $\alpha$  [151]:

$$\alpha = \frac{p_a - c_a}{1 - v_I} = \frac{p_b - c_b}{1 - v_{II}},$$

где  $c_a$  ( $c_b$ ) – атомная концентрация металла A (B) в сплаве,  $v_I$  ( $v_{II}$ ) – доля позиции типа I (II) от общего числа позиции. В частности, для интерметаллидов стехиометрического состава AB  $\alpha = 2(p_a - 0.5)$ , а для интерметаллидов  $\text{AB}_3$  –  $\alpha = 4(p_a - 1)/3$ . Относительная ошибка определения степени упорядочения  $\alpha$  составляла  $10 \%$ .

*In situ* высокотемпературный РФА проводили в высокотемпературной камере Anton Paar XRK-900 на станции № 6 ВЭПП-3 накопительного кольца Сибирского синхротронного радиационного центра с использованием позиционно-чувствительного детектора ОД-3М. Детектор содержит 3328 канала и позволяет записывать дифрактограммы в диапазоне углов  $2\theta$  около  $30^\circ$  [152]. Длина волны излучения в различных экспериментах составляла 1.01, 1.64 или 1.72 Å, время накопления фрейма 60 с, частота регистрации фреймов 1/мин. Перед исследованием образцы прессовали в таблетки при давлении 100 МПа или набивали порошок в углубление керамического держателя. Эксперименты проводили в атмосфере гелия или водорода, поток газа составлял 60 мл/мин.

Исследование методом *просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ)* пористых наносплавов проводили с использованием электронного микроскопа JEOL JEM-2010 (разрешение 0.14 нм при ускоряющем напряжении 200 кВ) в Институте катализа им. Г.К. Борескова СО РАН. ПЭМ-исследование содержания и локального распределения элементов в образцах проводили при помощи энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии (ЭДС) на спектрометре Xflash (Bruker, Германия) снабженным кремниевым детектором с разрешением 128 эВ. В качестве эталона для калибровки линейных размеров на снимках использовали изображение кристаллической решетки монокристаллов золота с индексами Миллера (111) –  $d = 0.235$  нм. Исследование структуры и микроструктуры пористых наносплавов также осуществляли методами просвечивающей электронной микроскопии высокого разрешения и просвечивающей сканирующей микроскопией темного поля с кольцевой регистрацией высокоугловых рассеянных электронов (HAADF-STEM) в Институте катализа им. Г.К. Борескова СО РАН на двухкорректорном просвечивающем электронном микроскопе ThemisZ (Thermo Fisher Scientific, USA) с ускоряющим напряжением 200 кВ и предельным разрешением 0.07 нм и 0.06 нм в режимах ПЭМ и HAADF-STEM, соответственно. Прибор оснащен энергодисперсионным спектрометром рентгеновского характеристического излучения (EDX) SuperX (Thermo Fisher Scientific, USA) с полупроводниковым Si-детектором с разрешением по энергии 128 эВ. Для проведения исследований методами ПЭМ, ЭДС и HAADF-STEM частицы образцов наносили на дырчатые углеродные подложки, закрепленные на медной сетке. Исследование

углеродного материала проводили с использованием просвечивающего электронного микроскопа JEOL JEM-2100, оснащенного ЭДС-спектрометром INCA-250 «Oxford Instruments» в Омском научном центре СО РАН. Подготовку образцов проводили по аналогии с подготовкой пористых наносплавов.

Исследование предшественников методом *сканирующей электронной микроскопии (СЭМ)* проводили на микроскопе JSM-5100LV, снабженном ЭДС-спектрометром EX-23000BU, в Институте горного дела СО РАН. Рабочее напряжение микроскопа составляло 15 кВ, увеличение находилось в диапазоне 8–300000. Образцы перед исследованием прессовали в таблетки при давлении 500 МПа. Углеродный материал исследовали на сканирующем электронном микроскопе JSM-6460 (JEOL, Япония) в Институте катализа им. Г.К. Борескова СО РАН.

Анализ на содержание металлов в системе Cu-Pd проводили *атомно-абсорбционным методом (ААС)* на спектрометре «Hitachi Z-800» с зеемановской коррекцией фона. Для этого навеску образца растворяли в «царской водке» при кипячении, с последующим многократным упариванием с концентрированной соляной кислотой до полного удаления азотной кислоты. Полученный раствор охлаждали, переносили в мерную колбу и доводили до метки 1 М раствором соляной кислоты. Относительное стандартное отклонение анализа составляло 0.03.

Содержание металлов в сплавах Co-Pt и Ni-Pt определяли методом *атомно-эмиссионной спектрометрии (АЭС)* на спектрометре Thermo Scientific iCAP-6500. Образцы растворяли в «царской водке» при нагревании, затем удаляли азотную кислоту многократным упариванием и доводили до метки 1 М раствором соляной кислоты. Стандартное отклонение единичного измерения не превышало 0.1.

*Анализ на легкие элементы (С, Н, N)* проводили на CHNS-анализаторе vario MICRO cube.

*Термогравиметрические измерения* проводили с использованием термовесов TG 209 F1 Iris фирмы NETZSCH. Синхронный термический анализ проводили на приборе STA 449F1 Jupiter фирмы NETZSCH, совмещенном с квадрупольным масс-спектрометром QMS 403D Aëolos. Эксперименты проводили в восстановительной атмосфере (смесь гелия и водорода 10 об.% H<sub>2</sub>). Массы навесок 10–20 мг. Использовали тигли из Al или Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, скорость потока газов составляла 30–60 мл/мин, скорость нагрева

10 °С/мин, интервал температур 20–600 °С. Результаты экспериментов обрабатывали с использованием стандартного пакета программного обеспечения Proteus Analysis [153].

*ИК-спектры* поликристаллических образцов регистрировали на Фурье-спектрометре Scimitar FTS 2000 в области волновых чисел 400–4000 см<sup>-1</sup>. Образцы готовили в таблетках KBr и во фторированном масле. Отнесение полос спектров проводили путем сравнения с литературными данными [154,155].

Отжиг вакуумированных металлических порошков или нагрев образцов в токе водорода проводили в лабораторной трубчатой печи SNOL 0.2/1250. Погрешность измерения температуры составила ± 3 °С.

Удельную поверхность пористых наносплавов определяли *методом Брунауэра-Эммета-Теллера (БЭТ)* с использованием анализатора Сорбтометр при 77 К. В качестве адсорбируемого газа использовали азот. Перед экспериментом образцы дегазировали в течение 10 мин при 150 °С в потоке гелия. Текстульные характеристики (удельная поверхность ( $S_{уд}$ ), объем пор ( $V_{пор}$ ) углеродного материала определяли аналогично на автоматизированном приборе ASAP-2400 (Micromeritics, США), погрешность измерений составляла 10 %. Эксперименты проводили в Институте катализа им. Г.К. Борескова СО РАН.

## 2.2. Получение биметаллических пористых наносплавов

Для начала стоит отметить, что под термином «наносплав» в данной работе подразумевается наноразмерный твердый раствор замещения двух металлов, который в свою очередь может быть упорядоченным или неупорядоченным. Для получения пористых наносплавов применялось термическое разложение специально приготовленных предшественников, содержащих металлы-компоненты сплава в требуемом соотношении. Механизм формирования пористой структуры наносплавов в данном подходе подобен механизму, реализующемуся в методах травления или синтеза с использованием темплатов. В процессе термолиза предшественника происходит удаление в газовую фазу атомов неметаллов, входящих в состав лигандов и противоионов солей металлов. При этом происходит агломерация образующихся

нольвалентных атомов металлов с образованием трехмерных каркасных структур, содержащих пустоты. В предлагаемом подходе параметры микроструктуры, атомное строение, фазовый состав и другие свойства формирующихся пористых наносплавов задаются химической природой предшественника, посредством целенаправленного выбора окружения (лигандов и противоионов) атомов металлов, а также заданием особых режимов процесса восстановительного термолиза. При подборе многокомпонентных предшественников, как правило, руководствуются следующими критериями:

- низкая температура термолиза;
- побочные продукты термолиза должны легко отделяться от целевого продукта;
- восстановление атомов металлов разного сорта до нулявалентного состояния должно протекать одновременно или в узком температурном диапазоне с тем, чтобы при их объединении в трехмерную пористую структуру происходило образование гомогенной фазы наносплава.

В качестве предшественников можно использовать: двойные комплексные соли (ДКС) (например,  $[\text{Pd}(\text{NH}_3)_4][\text{RuNO}(\text{NO}_2)_4\text{OH}]$  [156]), изоморфные твердые растворы изоструктурных солей металлов ( $(\text{NH}_4)_2[\text{PtCl}_6]_x[\text{IrCl}_6]_{1-x}$  [157]), микрогетерогенные смеси солей металлов (« $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6\text{Cl}_2]_{1-x} + (\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}_x$ » [158]). Очевидным преимуществом ДКС является строгое соотношение металлов, которое напрямую задает состав получаемого пористого наносплава. С другой стороны, получение наносплавов с другим составом требует подбора ДКС с соответствующим соотношением металлов, что в некоторых случаях является весьма затруднительным. Нужно отметить, что большинство ДКС обладает низкой растворимостью в воде, что может создавать трудности при нанесении металлов на поверхность активного носителя методом пропитки раствором ДКС.

Изоморфные твердые растворы солей металлов, в отличие от ДКС, могут содержать металлы в любом соотношении, которые находятся в близком контакте в структуре предшественника, что обеспечивает образование в условиях термолиза гомогенного наносплава с заданным составом. Следует отметить, что подбор изоструктурных солей, содержащих целевые металлы (Co, Cu, Ni, Pd, Pt), является

непростой задачей, поскольку характерные степени окисления этих металлов, как правило, отличаются. Кроме того, изоструктурные соли могут обладать значительно отличающимися устойчивостью и температурами разложения.

Микрогетерогенные смеси соединений получают, как правило, соосаждением исходных солей металлов в неравновесных условиях. Данные предшественники, как и изоморфные твердые растворы солей металлов, позволяют варьировать заданное соотношение металлов в пористом наносплаве. При этом исходные соли могут быть неизоструктурными. Поэтому для приготовления микрогетерогенных смесей можно использовать практически любую комбинацию солей, удовлетворяющих требованиям к предшественникам и способных сосуществовать в одном растворе одновременно. С другой стороны, микрогетерогенные смеси обладают худшей степенью перемешивания компонентов по сравнению с ДКС и изоморфными твердыми растворами солей металлов. Это может затруднить получение наносплавов при низких температурах относительно температуры их плавления.

В данной работе для синтеза биметаллических пористых наносплавов в качестве многокомпонентных предшественников использовали микрогетерогенные смеси. Причиной этого выбора выступили необходимость получения наносплавов с широко варьируемым составом (что не достижимо при использовании ДКС) и отсутствие подходящих изоструктурных солей для синтеза изоморфных твердых растворов на их основе. Как показали ранние исследования [159], фазовый состав и структура сплавных наночастиц, образующихся при термическом разложении многокомпонентных предшественников, значительно зависит от условий проведения процесса разложения (газовая среда, скорость нагрева, температура и время выдержки в конечной температурной точке). Поэтому подбор данных условий являлся одной из ключевых задач представленного исследования. В частности, для тестирования каталитических свойств и изучения фазовых равновесий необходимо было получать гомогенные наносплавы с пористой структурой, заданными фазовым составом и кристаллическим строением. Причем это достигается только в определенных температурных условиях. Так, высокая температура термолиза может привести к компактизации металлических порошков и уменьшению их каталитической активности, в то время как разложение предшественников при низкой температуре с большой вероятностью приведет к



неоднородности сплавов по составу или к фазовому составу образцов, отличному от желаемого. В процессе разложения углеводородов крупные сплавные частицы могут обладать меньшей активностью, а слишком малые частицы склонны к быстрой дезактивации в массиве углеродного материала. Поэтому, с целью поиска оптимальных параметров разложения, приводящих к образованию пористых наносплавов требуемой морфологии, при изучении каждой системы проводили исследование механизма восстановления предшественников, процессов формирования сплавных наночастиц и сверхструктурного упорядочения в кристаллической решетке сплавов методами синхронного термического анализа, РФА *ex situ* и высокотемпературного РФА *in situ*.

### 2.3. Синтез исходных соединений

Исходными соединениями для синтеза упорядоченных и неупорядоченных сплавов в системах Cu-Pd, Ni-Pt, Co-Pt являлись синтезированные по известным или модифицированным методикам амминокомплексы металлов:  $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4](\text{NO}_3)_2$  [160],  $[\text{Pd}(\text{NH}_3)_4](\text{NO}_3)_2$  [161],  $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_2$  [162], а также коммерческие реактивы:  $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4]\text{Cl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  марки хч (ОАО «АУРАТ») и  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_3$  марки чда (ООО «РЕАХИМ»).

$[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4](\text{NO}_3)_2$ . Для получения данного соединения была использована методика, аналогичная методике синтеза  $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  [160]. К 6 мл водного раствора  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  (5.0 г, 22 ммоль) прибавляли 10 мл концентрированного раствора аммиака. Смесь охлаждали до 5 °С и добавляли 250 мл холодного ацетона. Выделившийся осадок отфильтровывали на стеклянном пористом фильтре, промывали ацетоном и высушивали на воздухе. Выход составлял 5.073 г (90 %). Однофазность продукта подтверждали методом РФА.

Вычислено для  $\text{H}_{12}\text{N}_6\text{O}_2\text{Cu}$ : Н, 4.73 %; N, 32.87 %; Cu, 24.85 %. Найдено: Н, 4.6 %; N, 33.3 %; Cu, 25.4 %. Полосы поглощения (KBr,  $\text{cm}^{-1}$ ): 3100–3347(с) ( $\nu_s(\text{NH}_3) + \nu_a(\text{NH}_3)$ ), 1628(ср) ( $\delta_d(\text{NH}_3)$ ), 1377(с) ( $\nu_3(\text{NO}_3^-)$ ), 1245(с) ( $\delta_s(\text{NH}_3)$ ), 1049(с) ( $\nu_1(\text{NO}_3^-)$ ), 800–850(ср) ( $\rho_t(\text{NH}_3) + \nu_2(\text{NO}_3^-)$ ), 694(с) ( $\nu_4(\text{NO}_3^-)$ ), 426(сл) ( $\nu_d(\text{Cu-N})$ ).

**[Pd(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>](NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>** [161]. Навеску 6.61 г металлического Pd растворяли в 40 мл азотной кислоты с добавлением капли соляной кислоты. Затем раствор упаривали до состояния густой жидкости и оставляли в эксикаторе над концентрированной серной кислотой на несколько дней до достижения постоянной массы. Полученный твердый продукт **[Pd(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]** продолжительное время кипятили в большом избытке аммиака до обесцвечивания раствора. Образовавшийся в незначительном количестве темный осадок отделяли фильтрованием, фильтрат упаривали до выпадения кристаллов, которые отфильтровывали на стеклянном фильтре. Для очистки продукта проводили перекристаллизацию из воды. Выход продукта составлял 17.86 г (96 %). Однофазность продукта подтверждали методом РФА.

Вычислено для H<sub>12</sub>N<sub>6</sub>O<sub>2</sub>Pd: Н, 4.05 %; N, 28.15 %; Pd, 35.65 %. Найдено: Н, 4.0 %; N, 28.4 %; Pd, 35.1 %. Полосы поглощения (KBr, см<sup>-1</sup>): 3185–3297(с) (ν<sub>s</sub>(NH<sub>3</sub>) + ν<sub>a</sub>(NH<sub>3</sub>)), 1637(ср) (δ<sub>d</sub>(NH<sub>3</sub>)), 1254–1393(с) (δ<sub>s</sub>(NH<sub>3</sub>) + ν<sub>3</sub>(NO<sub>3</sub><sup>-</sup>)), 1049(ср) (ν<sub>1</sub>(NO<sub>3</sub><sup>-</sup>)), 650–700(ср) (ν<sub>4</sub>(NO<sub>3</sub><sup>-</sup>)), 700–820(ср) (ρ<sub>r</sub>(NH<sub>3</sub>) + ν<sub>2</sub>(NO<sub>3</sub><sup>-</sup>)), 490(сл) (ν<sub>d</sub>(Pd-N)).

**[Ni(NH<sub>3</sub>)<sub>6</sub>]Cl<sub>2</sub>**. Синтез проводили по модифицированной методике, описанной в литературе [162]. Навеску 5 г хлорида никеля растворяли в минимальном количестве воды. Затем добавляли 30 мл концентрированного раствора аммиака. К полученному раствору добавляли 13 мл насыщенного раствора NH<sub>4</sub>Cl в разбавленном (1:4) растворе аммиака, затем смесь оставляли на 20 мин. Полученный осадок отфильтровывали на стеклянном фильтре и промывали ацетоном. Выход продукта 4.14 г (85 %). Однофазность устанавливали методом РФА.

Вычислено для H<sub>18</sub>N<sub>6</sub>Cl<sub>2</sub>Pd: Н, 7.83 %; N, 36.26 %; Ni, 25.32 %. Найдено: Н, 7.9 %; N, 35.85 %; Ni, 24.5 %. Полосы поглощения (KBr, см<sup>-1</sup>): 3352(с) (ν<sub>a</sub>(NH<sub>3</sub>)), 3203(ср) (ν<sub>s</sub>(NH<sub>3</sub>)), 1607(ср) (σ<sub>a</sub>(HNN)), 1174(с) (σ<sub>s</sub>(HNN)), 683(с) (ρ<sub>r</sub>(NH<sub>3</sub>)).

## 2.4. Синтез многокомпонентных предшественников

Синтез двухкомпонентных предшественников проводили соосаждением солей из раствора, содержащего исходные вещества в заданных соотношениях. Ниже

представлены методики типичных синтезов. Далее в тексте двухкомпонентные предшественники обозначаются в виде  $/M'-M''/$ .

« $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4](\text{NO}_3)_2$ » $_{1-x}$  + « $[\text{Pd}(\text{NH}_3)_4](\text{NO}_3)_2$ » $_x$  ( $/\text{Cu-Pd}/$ ). Cu:Pd = 1:1 – 4 мл водного раствора, содержащего  $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4](\text{NO}_3)_2$  (0.231 г, 0.9 ммоль) и  $[\text{Pd}(\text{NH}_3)_4](\text{NO}_3)_2$  (0.269 г, 0.9 ммоль) быстро добавляли к 150 мл охлажденного до температуры  $\sim 5^\circ\text{C}$  ацетона при перемешивании. Осадок отфильтровывали на стеклянном фильтре, промывали небольшим количеством спирта и ацетона, затем высушивали на воздухе. Получали 0.479 г продукта.

« $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_2$ » $_{1-x}$  + « $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4]\text{Cl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ » $_x$  ( $/\text{Ni-Pt}/$ ). Ni:Pt = 1:1 – водный раствор аммиака (3 мл), содержащий  $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_2$  (0.199 г, 0.9 ммоль) и  $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4]\text{Cl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  (0.301 г, 0.9 ммоль) добавляли к 120 мл ацетона, охлажденного до температуры  $\sim 5^\circ\text{C}$ , при интенсивном перемешивании. Осадок отфильтровывали на стеклянном фильтре и высушивали на воздухе. Масса продукта составляла 0.486 г.

« $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_3$ » $_{1-x}$  + « $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4]\text{Cl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ » $_x$  ( $/\text{Co-Pt}/$ ). Co:Pt = 1:1 – 6 мл водного раствора, содержащего  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_3$  (0.223 г, 0.8 ммоль) и  $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4]\text{Cl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  (0.293 г, 0.8 ммоль) приливали к 150 мл охлажденного ( $\sim 5^\circ\text{C}$ ) ацетона при перемешивании. Осадок отделяли путем фильтрования и сушили на воздухе. Получали 0.492 г продукта.

Выходы во всех случаях составляли 95 % и выше.

## 2.5. Получение биметаллических сплавов

**Cu-Pd.** Для синтеза пористых наносплавов Cu-Pd предшественник  $/\text{Cu-Pd}/$  с необходимым соотношением металлов нагревали в атмосфере водорода со скоростью  $10^\circ\text{C}/\text{мин}$  до  $350^\circ\text{C}$  и выдерживали в течение 1 ч. Затем реактор охлаждали в токе гелия до комнатной температуры. Для достижения термодинамического равновесия образцы наносплавов запаивали в кварцевых ампулах под вакуумом  $<1.0$  Па и отжигали при требуемых температурах в течение нескольких недель.

Для тестирования каталитических свойств образцы Cu-Pd наносили на поверхность носителя  $\text{CeO}_2$  методом пропитки по влагеёмкости. Навеску 1 г  $\text{CeO}_2$  пропитывали 0.3 мл раствора, содержащего  $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4](\text{NO}_3)_2$  и  $[\text{Pd}(\text{NH}_3)_4](\text{NO}_3)_2$  в

заданных соотношениях. Далее образец высушивали на воздухе при комнатной температуре в течение 4–6 часов и при 105 °С в течение 12 ч. Полученный порошок прокачивали в атмосфере водорода при 300 °С в течение 2 ч. Приготовление монометаллических образцов сравнения проводили аналогично.

**Ni-Pt.** Для получения пористых наносплавов Ni-Pt предшественник */Ni-Pt/* нагревали в атмосфере водорода до 600 °С со скоростью 10 °С/мин и выдерживали в течение 1 ч. Затем реактор охлаждали в токе гелия до комнатной температуры. Для исследования фазовых равновесий проводили отжиги при температурах 400 °С и выше в течение нескольких недель предварительно гомогенизированных и вакуумированных образцов.

**Co-Pt.** Для синтеза пористых наносплавов в данной системе исходный предшественник */Co-Pt/* нагревали в тех же условиях, что и */Ni-Pt/*.

## 2.6. Испытания каталитической активности биметаллических сплавов

Каталитические испытания проводились в Институте катализа им. Г.К. Борескова СО РАН. Систему Cu-Pd исследовали методом температурно-программированной реакции CO + O<sub>2</sub> в автоматизированной установке с проточным реактором и масс-спектрометрическим анализатором газовой смеси. Образец катализатора массой 0.4 г помещали в реактор из нержавеющей стали. Затем при -5 °С подавали газовую смесь, содержащую 0.2 об.% CO, 1.0 об.% O<sub>2</sub>, 0.5 об.% Ne и 98.3 об.% He. Скорость подачи газов составляла 1000 см<sup>3</sup>/мин. Нагрев реакционной смеси от -5 до 300 °С проводили со скоростью 10 °С/мин, с последующим охлаждением в гелии. В процессе эксперимента измеряли концентрации CO, O<sub>2</sub> и CO<sub>2</sub> в каждой температурной точке с частотой 0.33 Гц.

Исследование кинетики процесса накопления углеродного материала при разложении *1,2-дихлорэтана* (ДХЭ) в присутствии водорода выполняли при температуре 600 °С в проточном кварцевом реакторе, оснащённом весами МакБена [163]. Навеска образца катализатора составляла 2.00 ± 0.02 мг. Перед экспериментом поверхность образца восстанавливали в токе водорода в течение 15 мин при температуре 600 °С. Затем образец приводили в контакт с газообразной реакционной

смесью ДХЭ/H<sub>2</sub>/Ar (1,2-дихлорэтан (7.5 об.%), водород (37.5 об.%) и аргон (55 об.%) со скоростью потока газа 15 л/ч. Активность образца определялась как привес углеродного продукта за время эксперимента.

При исследовании активности пористых наносплавов в реакции разложения *этилена* навеску образца  $30.0 \pm 0.5$  мг на плоской кварцевой кювете 50×300 мм помещали в кварцевый реактор диаметром 70 мм и длиной 1200 мм, продували током водорода при 600 °С в течение 15 мин, затем при этой же температуре пропускали газовую смесь, содержащую 44.5 об.% этилена, 18.5 об.% водорода и 37 об.% аргона. Скорость потока газовой смеси составляла 54 л/ч. Полученный углеродный материал собирали и взвешивали для установления привеса продукта реакции (в граммах УНВ на 1 г катализатора).

## 2.7. Электрохимические испытания образцов Ni-Pt/C<sub>УНВ</sub>

### Приготовление электродов

Подготовка стеклоуглеродного электрода (марка Sigradur G, производитель HTW Hochtemperatur-Werkstoff GmbH, диаметр рабочей поверхности 5.00 мм, геометрическая рабочая площадь 0.196 см<sup>2</sup>) к измерениям состояла в следующем. Сначала торец электрода полировали с помощью алмазных паст АСМ НОМГ 64/40, 40/28, 28/20, 20/14, 14/10, 10/7, 7/5, 5/3, 2/1, 0.7/0.3, 0.3/0. Затем проводили промежуточное протирание ватой с ацетоном (марки осч), промывку бидистиллированной водой и сушку на воздухе. В дальнейшем перед каждой новой модификацией электрод полировали пастой АСМ НОМГ 0.3/0, после чего протирали и сушили, как описано ранее. Для модификации электрода частицами Ni-Pt готовили суспензию следующего состава: 5.00 мг образца, и 1000 мкл смеси (1:1) изопропилового спирта и бидистиллированной воды, содержащей 0.25% связующего вещества Nafion. Смесь обрабатывалась в ультразвуковой ванне (УЗВ-2/150 ТН, Рэлтек, Россия) в течение 20 минут (частота 22 кГц). После этого автоматической пипеткой наносили по 5.00 мкл суспензии на четыре подготовленных стеклоуглеродных электрода и сушили в течение 20 минут в потоке аргона.

### Электрохимические измерения

Измерения проводили на потенциостате Р-20Х8 (Элинс, Россия) в трехэлектродной ячейке при комнатной температуре ( $23 \pm 1$  °С). В качестве рабочего электрода использовали стеклоуглеродный электрод, модифицированный исследуемыми образцами наносплавов, как описано выше. Вспомогательным электродом была платиновая сетка. Пространства рабочего и вспомогательного электродов были разделены фильтром с размером пор 0.4 мкм (Sartorius). Электродом сравнения выступал хлосеребряный электрод  $\text{Ag} | \text{AgCl} | 3.5 \text{ M KCl}$ . Этот электрод был соединен с рабочим раствором с помощью капилляра Лутгина, заполненного рабочим электролитом. Все потенциалы приводятся в шкале этого электрода сравнения. Во время проведения циклической вольтамперометрии (ЦВА) газ продували над рабочим раствором. В ходе потенциостатического электролиза и вольтамперометрии с линейной разверткой потенциала газ барботировали через раствор в пространстве рабочего электрода.

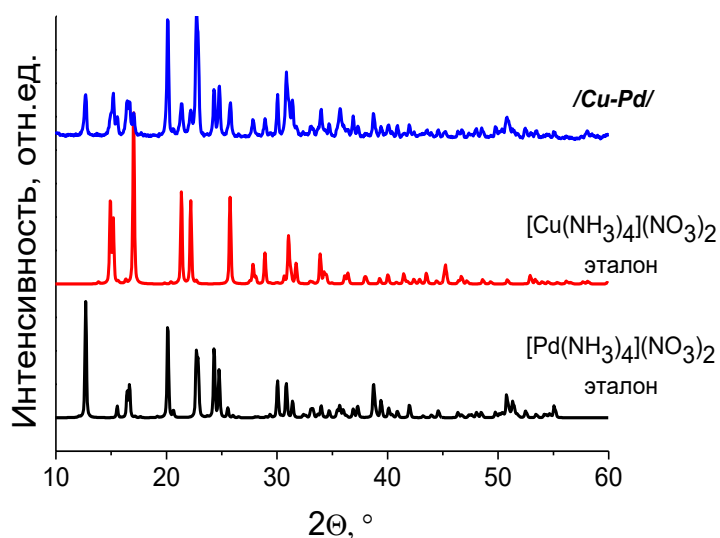
Для исследования реакции выделения водорода (HER) ячейку заполняли раствором 0.100 М  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (примерно 50 мл), продували раствор аргоном в течение 20 мин. После этого проводили циклирование потенциала – 50 циклов при 50 мВ/с в диапазоне -350–1000 мВ для стандартизации поверхности рабочего электрода. Затем раствор продували водородом в течение 20 минут и проводили вольтамперометрические измерения с линейной разверткой потенциала в диапазоне от 500 до -350 мВ при скорости развертки потенциала 10 мВ/с. В ходе эксперимента раствор в пространстве рабочего электрода перемешивали на магнитной мешалке.

## Глава 3. РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

### 3.1. Система Cu-Pd

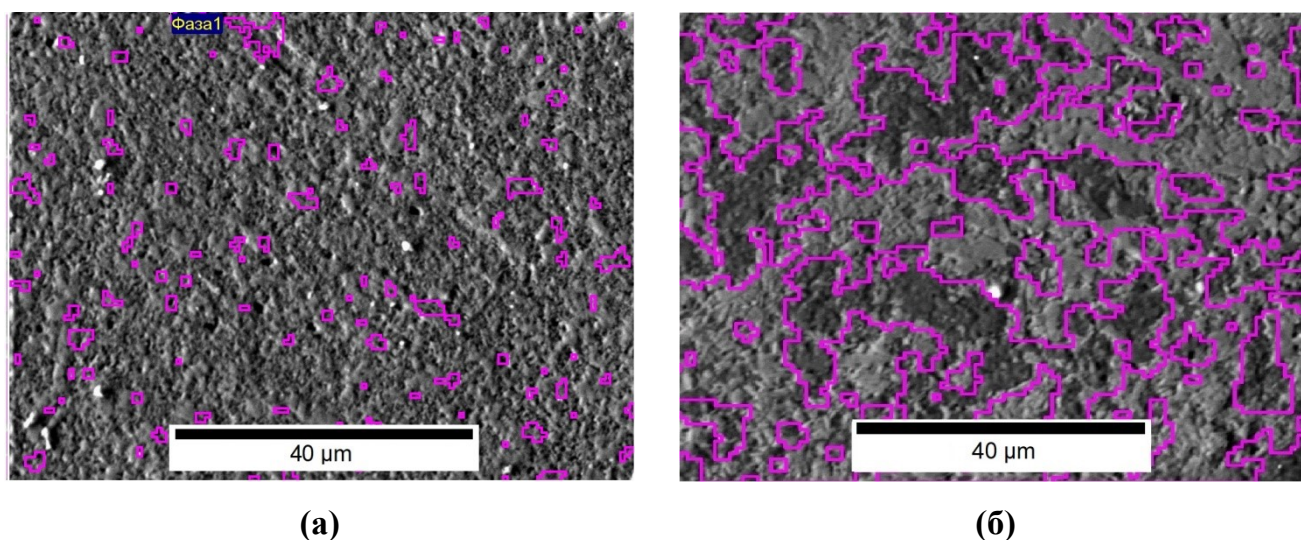
#### 3.1.1. Исследование предшественников /Cu-Pd/ и продуктов их разложения

Для получения предшественников в системе Cu-Pd проводили быстрое соосаждение  $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4](\text{NO}_3)_2$  и  $[\text{Pd}(\text{NH}_3)_4](\text{NO}_3)_2$  в ацетоне в неравновесных условиях с образованием микрогетерогенной смеси солей металлов. При этом соединения сохраняют свою химическую форму, что подтверждается методом РФА, который указывает на образование двухфазной смеси аминокомплексов Cu и Pd. На дифрактограммах наблюдаются наборы рефлексов индивидуальных фаз  $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4](\text{NO}_3)_2$  (ICDD PDF-2 #51-0271) и  $[\text{Pd}(\text{NH}_3)_4](\text{NO}_3)_2$  (ICDD PDF-2 #51-0074). Пример дифрактограммы предшественника /Cu-Pd/ (Cu:Pd = 1:1) представлен на рисунке 22.



**Рисунок 22.** Дифрактограмма предшественника /Cu-Pd/ (Cu:Pd = 1:1) в сопоставлении с дифрактограммами индивидуальных солей.

Исследование полученных предшественников */Cu-Pd/* методом СЭМ-картирования локального распределения элементов, показало, что фрагменты, содержащие один из металлов, имеют размер 1–5 мкм (рис. 23а). Для сравнения, образцы механической смеси  $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4](\text{NO}_3)_2$  и  $[\text{Pd}(\text{NH}_3)_4](\text{NO}_3)_2$  аналогичного состава, приготовленные тщательным перетиранием в ступке, имеют тот же фазовый состав, но состоят из фрагментов 10–30 мкм (рис. 23б). Отсюда следует вывод, что особенностью используемых предшественников является высокая степень перемешивания исходных солей металлов, которая не достигается при перетирании смеси соединений.

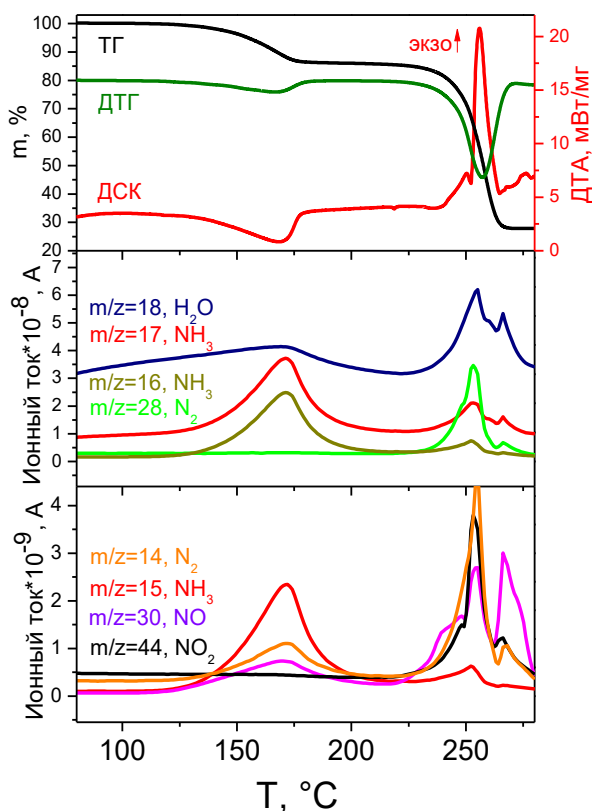


**Рисунок 23.** Карта распределения областей, обогащенных Pd, согласно данным СЭМ/ЭДС в многокомпонентных предшественниках */Cu-Pd/* ( $\text{Cu}:\text{Pd} = 1:1$ ): полученного по методике, используемой в данной работе **(а)**; механическая смесь аминокомплексов **(б)**.

Исследование термического поведения предшественников */Cu-Pd/* в восстановительной атмосфере (7.2 об.%  $\text{H}_2$  в He) показало, что разложение протекает в несколько ступеней (рис. 24). Первая ступень разложения протекает в интервале температур 150–205 °С и сопровождается эндоэффектом. В масс-спектре выделяющихся газообразных продуктов отмечаются сигналы с  $m/z = 15, 16$  и  $17$ , что соответствует выделению аммиака. Далее в интервале температур 225–260 °С наблюдается резкая ступень потери массы, сопровождающаяся значительным экзоэффектом. Основные газообразные продукты разложения на этой ступени –  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{N}_2$ ,  $\text{NO}$  и  $\text{N}_2\text{O}$  ( $m/z = 18, 28,$



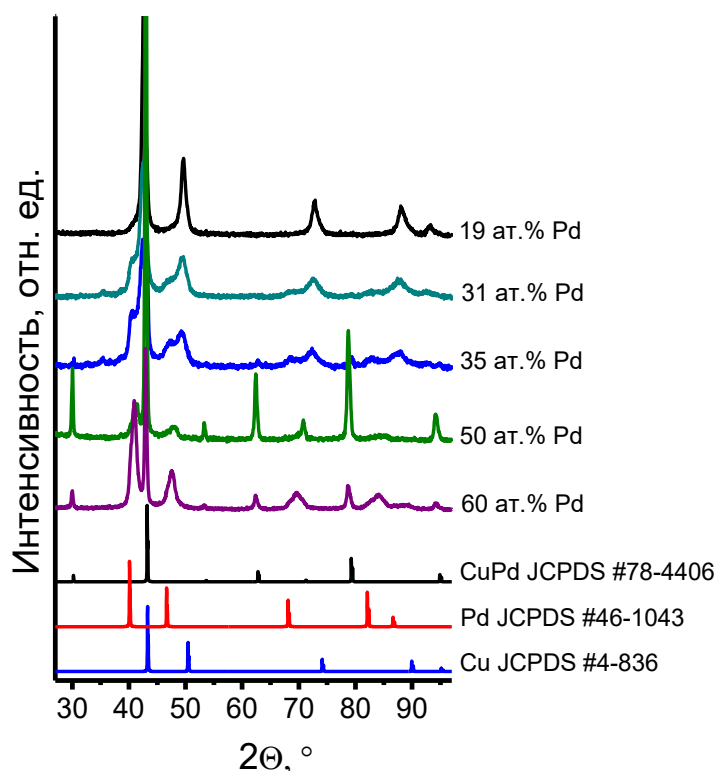
30 и 44). Масса конечного продукта во всех случаях согласуется с содержанием металлов в составе предшественников. В частности, конечная масса при разложении предшественника /Cu-Pd/ (25 ат.%) составляет 27.9 % (расчетное содержание металлов в предшественнике – 27.88 %). Термическое поведение предшественников /Cu-Pd/ с другим соотношением компонентов полностью подобно.



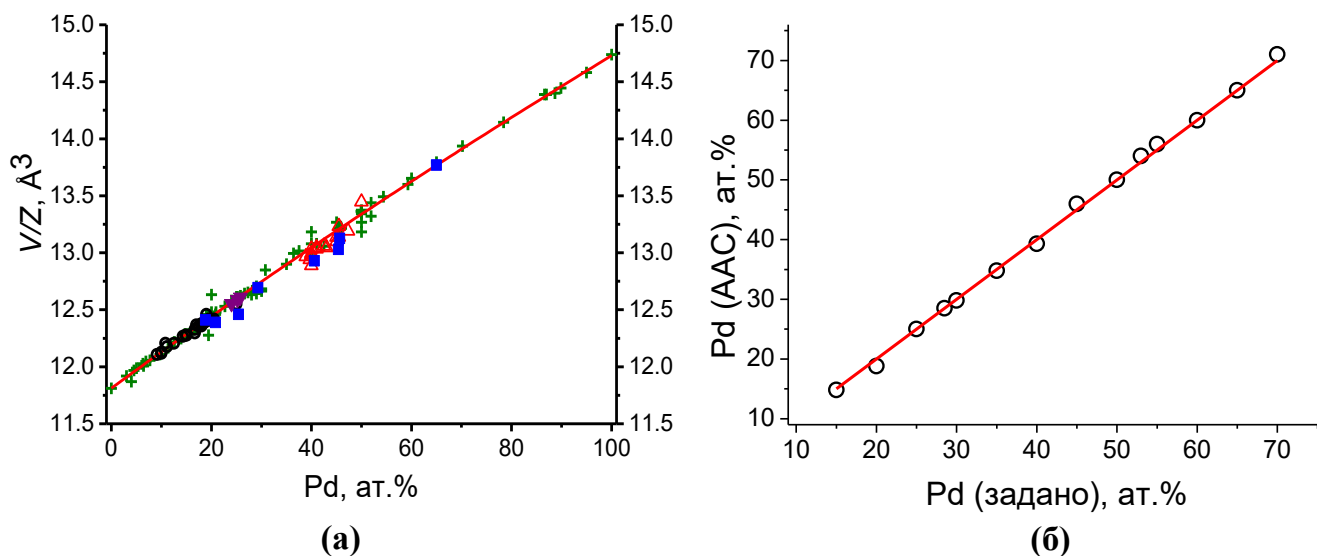
**Рисунок 24.** Кривые термического анализа и масс-спектрометрические кривые выделения газообразных продуктов разложения предшественника /Cu-Pd/ (25 ат.% Pd).

Нагрев предшественников /Cu-Pd/ с различным составом в водороде при 300 °C в течение 1 ч приводит к образованию сплавов, содержащих, согласно данным РФА, в большинстве случаев одну или две фазы: фазу упорядоченного и фазу неупорядоченного сплавов Cu-Pd с разным соотношением компонентов. Дифрактограммы некоторых образцов представлены на рисунке 25. Содержание Pd в фазах определяли с использованием калибровочной зависимости (рис. 26а). В частности, образец 19 ат.% Pd содержит одну фазу неупорядоченного сплава ( $a = 3.677(2) \text{ \AA}$ ). Образец 31 ат.% Pd содержит смесь фаз неупорядоченных сплавов с содержанием Pd

22.6 ат.% ( $a_1 = 3.686(2) \text{ \AA}$ ) и 67 ат.% Pd ( $a_2 = 3.81(1) \text{ \AA}$ ) (рис. 27а). Образец 50 ат.% Pd является двухфазным (рис. 27б). Фазовый состав следующий: CuPd ( $a = 2.978(1) \text{ \AA}$ , 45.4 ат.% Pd) и  $\text{Cu}_{1-x}\text{Pd}_x$  ( $a = 3.804(2) \text{ \AA}$ , 65 ат.% Pd). При этом, интегральный состав полученных образцов по компонентам, установленный методом ААС, совпадает с заданным соотношением металлов в предшественнике (таблица П1, рис. 26б).



**Рисунок 25.** Дифрактограммы продуктов разложения при 300 °С предшественников /Cu-Pd/ с различным соотношением металлов.

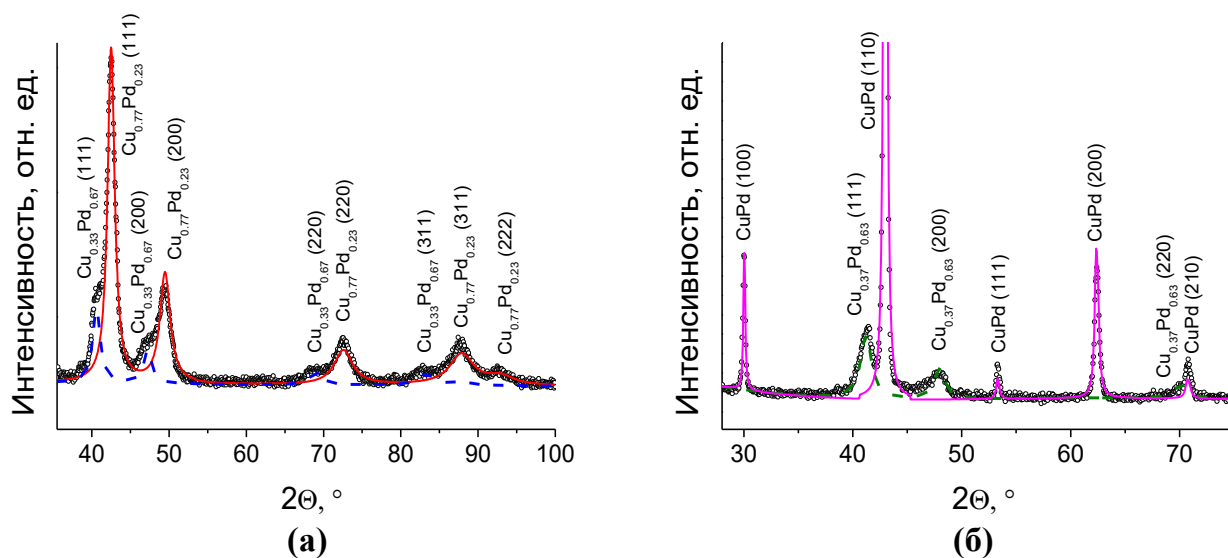


**Рисунок 26.** Зависимость удельного атомного объема сплавов Cu-Pd от состава **(а)**:

+ –  $\text{Cu}_{1-x}\text{Pd}_x$  [76,77,85,92,164–168];  $\circ$  –  $\text{Cu}_3\text{Pd}$  [78,85,164];  $\triangle$  –  $\text{CuPd}$  [85,92,164,169];

$\blacktriangledown$  – 1D-LPS [77,84,85];  $\blacksquare$  – данная работа; — — калибровочная кривая.

Корреляция между заданным в синтезе (—) и определенным методом ААС ( $\circ$ ) содержанием Pd в сплавах Cu-Pd **(б)**.



**Рисунок 27.** Разложение на компоненты полного дифракционного профиля ( $\circ$ ) сплавов

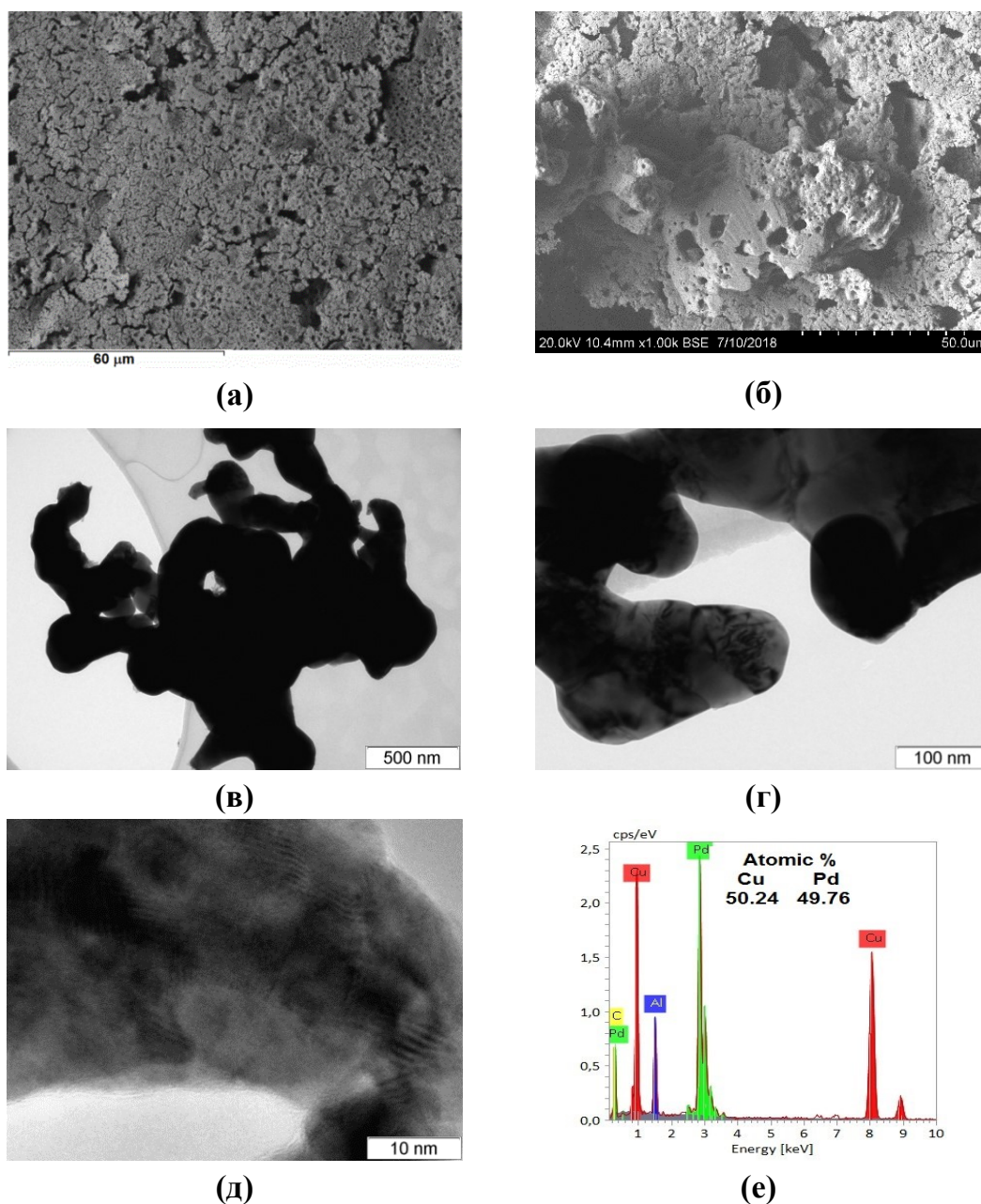
Cu-Pd, полученных термолизом предшественника */Cu-Pd/* при 300 °С.

Двухфазный образец, содержащий 30 ат.% Pd **(а)**: — — профиль  $\text{Cu}_{0.77}\text{Pd}_{0.23}$  ( $a_1 = 3.686(2)$  Å),  
 - - - — профиль  $\text{Cu}_{0.33}\text{Pd}_{0.67}$  ( $a_2 = 3.810(10)$  Å).

Двухфазный образец, содержащий 50 ат.% Pd **(б)**: — — профиль  $\text{CuPd}$  ( $a = 2.978(1)$  Å,  
 45 ат.% Pd,  $\alpha = 0.85$ ), - - - — профиль  $\text{Cu}_{0.37}\text{Pd}_{0.63}$  ( $a = 3.800(10)$  Å).

Согласно исследованиям, проведенным с использованием метода СЭМ, полученные сплавы Cu-Pd являются наноразмерными и обладают рыхлой пористой структурой (рис. 28а, б). При более высоком увеличении, на ПЭМ-изображениях, наблюдается сеть из поликристаллических перемычек диаметром 80–100 нм (рис. 28в, г, д). Размер ОКР образцов составляет 10–35 нм.

Результаты анализа методом ЭДС (рис. 28е) подтверждают соотношение металлов в наносплаве, заданное в исходном предшественнике /Cu-Pd/.



**Рисунок 28.** СЭМ- (а, б), ПЭМ- (в, г, д) изображения и спектр ЭДС (е) пористого наносплава Cu-Pd 50 ат.% Pd, полученного в результате термоллиза соответствующего предшественника /Cu-Pd/ при 300 °С.

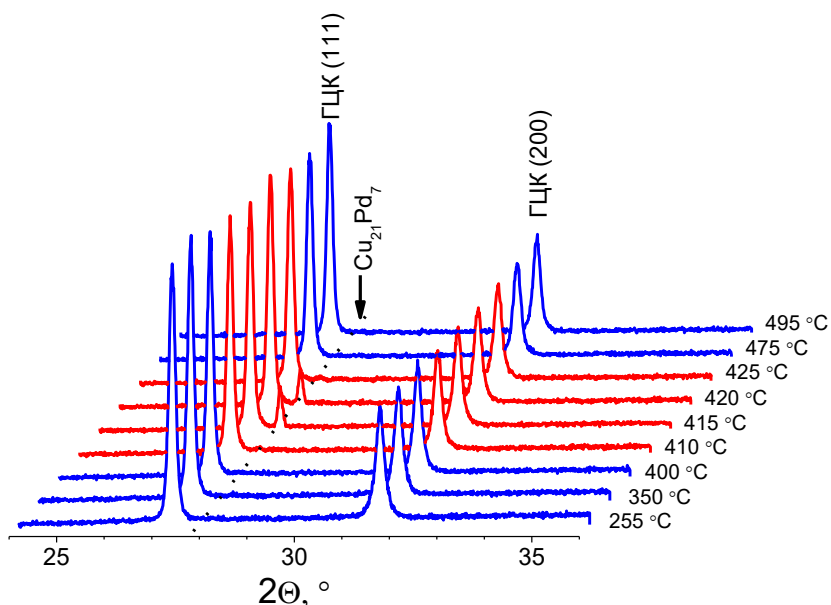
Таким образом, исследования методами РФА, ПЭМ и СЭМ показывают, что термолиз предшественников /Cu-Pd/ при 300 °С приводит к образованию пористых наносплавов Cu-Pd. Полученные при такой сравнительно низкой температуре образцы являются однофазными или двухфазными, соотношение компонентов в найденных фазах отличается от номинального, а рефлексы фаз в некоторых образцах являются уширенными. Отсюда мы сделали вывод, что эти образцы находятся в неравновесном состоянии. Согласно данным работ авторов Jaumot и Sawatzky [72], а также Madoc Jones и Owen [73], для достижения термодинамического равновесия в системе Cu-Pd необходимо проведение длительных отжигов. Другие авторы утверждают, что процессы упорядочения могут протекать в течение нескольких часов [74,94]. Чтобы оценить скорость протекания фазовых превращений в системе для подбора температурных условий отжига мы проводили эксперименты *in situ*, результаты которых представлены в разделе 3.1.2.

### 3.1.2. *In situ* исследование фазовых превращений в системе Cu-Pd

Чтобы оценить кинетику упорядочения в данной системе, проводили *in situ* изучение изменения фазового состава сплавов Cu-Pd в инертной атмосфере с использованием высокотемпературной методики РФА. Исследовали образование интерметаллида CuPd и одномерной длиннопериодической структуры 1D-LPS.

Образец 29 ат.% Pd перед экспериментом был предварительно гомогенизирован при 800 °С и представлял собой фазу неупорядоченного сплава ( $a = 3.7029(5) \text{ \AA}$ ). Нагрев со скоростью 5 °С/мин до 410 °С в атмосфере гелия не привел к видимым изменениям в структуре сплава. Повышение температуры привело к появлению рефлекса при  $2\theta = 27.8^\circ$  (рис. 29), который может быть отнесен к фазе интерметаллида  $\text{Cu}_{21}\text{Pd}_7$  (1D-LPS, пр. гр.  $P4mm$ ). Одномерная длиннопериодическая структура данной фазы построена на основе ячейки  $\text{Cu}_3\text{Pd}$  с полупериодом  $M = 3.5$  [81,88]. Далее скорость нагрева уменьшали до 0.5 °С/мин. Отмеченный рефлекс наблюдался в интервале температур 410–425 °С и, при дальнейшем повышении температуры, исчезал. Отсюда следует вывод, что образование второй фазы 1D-LPS протекает относительно быстро, а

двухфазная смесь  $\text{Cu}_{21}\text{Pd}_7$  и  $\text{Cu}_{1-x}\text{Pd}_x$  формируется в очень узком интервале температур. Согласно известной диаграмме состояния Cu-Pd [83], этот интервал составляет 420-430 °С, что близко к полученным нами данным. Исследование образца методом РФА после экспериментов *in situ* показало, что кристаллическая структура образовавшегося ГЦК сплава не изменилась ( $a = 3.7028(5) \text{ \AA}$ ).



**Рисунок 29.** Серия дифрактограмм, записанных в режиме *in situ* при нагревании сплава  $\text{Cu}_{0.71}\text{Pd}_{0.29}$ . Красным цветом выделены дифрактограммы, на которых наблюдается образование фазы 1D-LPS.

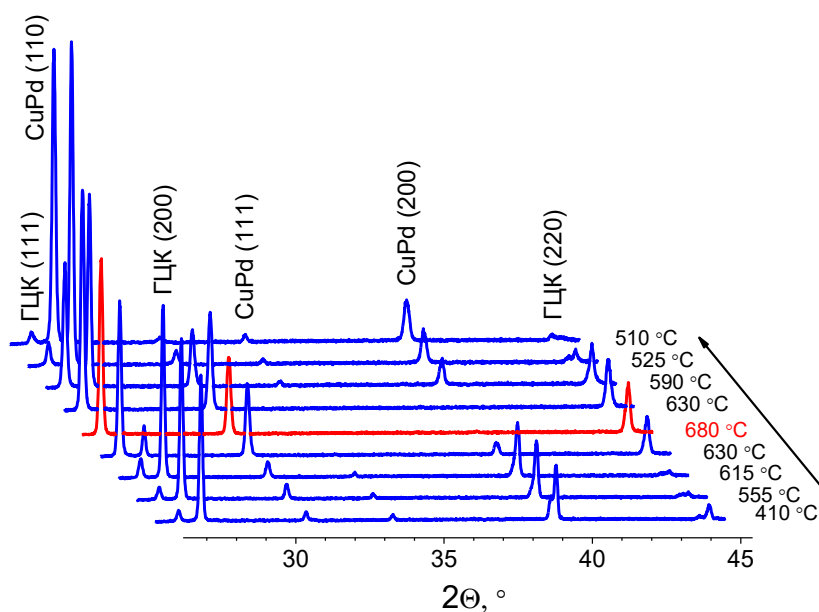
Сплав, содержащий 41 ат.% Pd, в исходном состоянии представлял собой двухфазную смесь интерметаллида  $\text{CuPd}$  и неупорядоченного сплава  $\text{Cu}_{1-x}\text{Pd}_x$ . Относительные содержания данных фаз, определенные методом Ритвельда, составляют 90 и 10 масс.%, соответственно. Образец нагревали со скоростью 10 °С/мин в атмосфере гелия. При  $T > 615 \text{ °C}$  происходит быстрое уменьшение интенсивности рефлексов интерметаллида  $\text{CuPd}$  с одновременным возрастанием интенсивности рефлексов неупорядоченного сплава (рис. 30). Далее скорость нагрева уменьшали до 5 °С/мин. При температуре 680 °С рефлекс фазы  $\text{CuPd}$  полностью исчезали и на дифрактограмме наблюдались только пики фазы  $\text{Cu}_{1-x}\text{Pd}_x$ . Далее проводили охлаждение со скоростью 3 °С/мин. При температуре 590 °С и ниже происходит быстрое образование фазы интерметаллида  $\text{CuPd}$ . Затем проводили следующий эксперимент: разупорядоченный сплав (41 ат.% Pd) выдерживали при 590 °С и наблюдали изменение дифракционной

картины. Фиксировалось быстрое образование фазы CuPd с одновременным убыванием интенсивности рефлексов фазы  $\text{Cu}_{1-x}\text{Pd}_x$  (рис. 31). Значения параметров кристаллической решетки фаз, определенные при этой температуре, составляют: для фазы CuPd  $a = 2.986(1) \text{ \AA}$ , для фазы  $\text{Cu}_{1-x}\text{Pd}_x - a = 3.764(1) \text{ \AA}$ . Для оценки содержания Pd в обнаруженных при  $590 \text{ }^\circ\text{C}$  фазах была построена высокотемпературная зависимость Ретгерса-Зена ( $V/Z = x_{\text{Cu}}V_{\text{Cu}}/Z_{\text{Cu}} + x_{\text{Pd}}V_{\text{Pd}}/Z_{\text{Pd}}$  [148]). Для расчета удельных атомных объемов чистых металлов использовали приведенные ниже литературные температурные зависимости параметров решетки Cu и Pd.

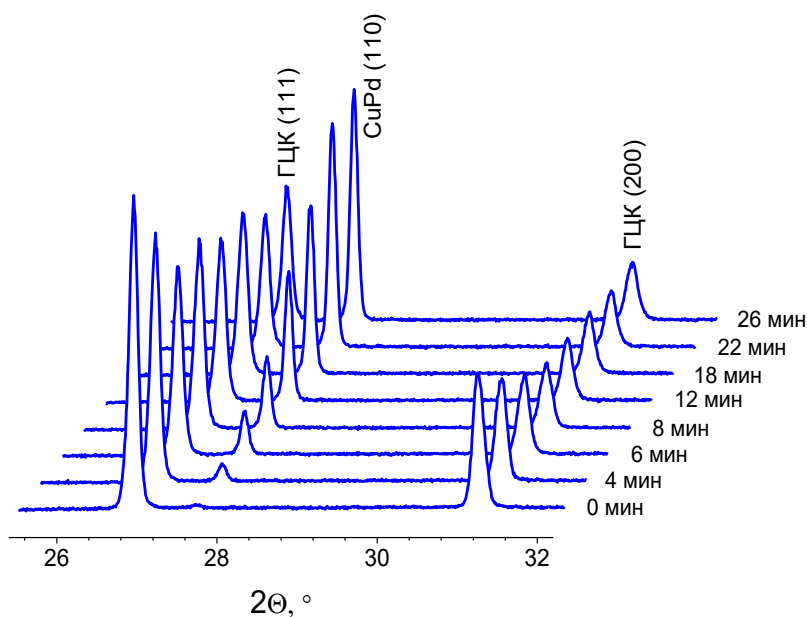
$$\text{Cu: } a(T, \text{K}) = 3.6014 + 4.091 \cdot 10^{-5}T + 2.6015 \cdot 10^{-8}T^2 \text{ [170]},$$

$$\text{Pd: } a(T, \text{ }^\circ\text{C}) = 3.8890 + 4.5 \cdot 10^{-5}T + 1.37 \cdot 10^{-8}T^2 \text{ [171]}.$$

Рассчитанные параметры решетки чистых металлов при  $590 \text{ }^\circ\text{C}$  составляют:  $a_{\text{Cu}} = 3.6561 \text{ \AA}$ ,  $a_{\text{Pd}} = 3.9203 \text{ \AA}$ . Определенное из высокотемпературной зависимости Ретгерса-Зена содержание Pd в фазах практически совпало –  $37 \text{ ат.}\%$  для CuPd и  $36 \text{ ат.}\%$  для  $\text{Cu}_{1-x}\text{Pd}_x$ . Совпадение составов сосуществующих фаз свидетельствует о том, что процесс упорядочения протекает по механизму зарождения и роста [93], что согласуется с данными работы [74]. Согласно проведенному анализу по Ритвельду, после окончания эксперимента, образец представлял собой двухфазную смесь, содержащую  $93 \text{ масс.}\%$  интерметаллида CuPd и  $7 \text{ масс.}\%$  неупорядоченного сплава.



**Рисунок 30.** Серия дифрактограмм, записанных в режиме *in situ* при нагревании сплава  $\text{Cu}_{0.59}\text{Pd}_{0.41}$ . Красным цветом отмечена дифрактограмма, записанная в момент времени, в который нагрев образца сменили охлаждением.



**Рисунок 31.** Серия дифрактограмм образца  $\text{Cu}_{0.59}\text{Pd}_{0.41}$ , записанных в режиме *in situ* при  $590\text{ }^\circ\text{C}$ .

Как показали эксперименты *in situ*, процессы упорядочения в системе Cu-Pd протекают относительно быстро. Отсюда можно сделать заключение, что отжиг в течение четырех и более недель при изучении фазовых превращений в данной системе должен надежно обеспечивать достижение равновесного состояния в образцах.

### 3.1.3. Уточнение диаграммы состояния системы Cu-Pd

Как следует из литературного обзора, субсолидусная область фазовой диаграммы системы Cu-Pd требует уточнения. В опубликованных экспериментальных работах слитки для исследования фазовых равновесий готовили нагревом металлов в тиглях в резистивной печи или электродуговым методом на водоохлаждаемом подду. Полученные слитки предварительно подвергали отжигу при высоких температурах для достижения однородности образцов по составу, затем, для приведения образцов в термодинамически равновесное состояние, выдерживали длительное время при заданных температурах и подвергали быстрой закалке. При этом необходимая навеска металлов-компонентов сплава для приготовления одного образца составляла  $>10\text{ г}$  [149]. Использование в



представляемой работе термического разложения предшественников /Cu-Pd/ для получения сплавов позволяет получать небольшие количества образцов (>100 мг) с варьируемым в широком диапазоне заданным составом. Благодаря высокой степени перемешивания компонентов в предшественниках, дополнительная гомогенизация сплавов требует минимального времени.

Для уточнения положения границ фазовых областей диаграммы состояния Cu-Pd необходимо было исследовать образцы, приведенные в состояние термодинамического равновесия при различных температурах. Для этого синтезированные наносплавы Cu-Pd приводили в состояние термодинамического равновесия путем длительного отжига в вакуированных кварцевых ампулах при выбранных температурах. Величины удельных атомных объемов ( $V/Z$ ) однофазных отожженных сплавов, рассчитанные из значений параметров кристаллической решетки, хорошо ложатся на калибровочную кривую (рис. 26а), построенную по литературным данным [90]. Этот факт подтверждает, что сплавы однородны по составу и их соотношение компонентов совпадает с величиной, заданной в синтезе.

### 3.1.3.1. Область составов 15–45 ат.% Pd

Согласно полученным экспериментальным данным, сплавы с содержанием Pd 19 и 23 ат.%, отожженные при 300 и 350 °С, гомогенны и представляют собой фазу интерметаллида со структурой  $\text{Cu}_3\text{Pd}$  (пр. гр.  $Pm-3m$ ). Фаза с той же структурой содержится и в образцах сплавов с составом 15 и 19 ат.% Pd, отожженных при 400 °С, а также в сплаве, содержащем 15 ат.% Pd и отожженном при 450 °С. Параметры примитивной кубической решетки в полученных равновесных образцах изменяются от 3.659 Å до 3.684 Å, в зависимости от состава образца и не зависят от температуры отжига (таблица 2). Степень упорядочения  $\alpha$  интерметаллидных фаз  $\text{Cu}_3\text{Pd}$  не превышает 0.40.

Полученные после отжига образцы представляют собой крупнокристаллические друзы с металлическим блеском, состоящих из больших (>10 мкм) ноздреватых (дырчатых) образований, которые видны в оптический микроскоп. Таким образом,

можно полагать, что образцы находятся в массивном состоянии и размерный фактор не влияет на состояние равновесия в системе. Это и образование гомогенных сплавов позволяют сделать заключение о равновесности полученных при отжиге образцов.

Т а б л и ц а 2

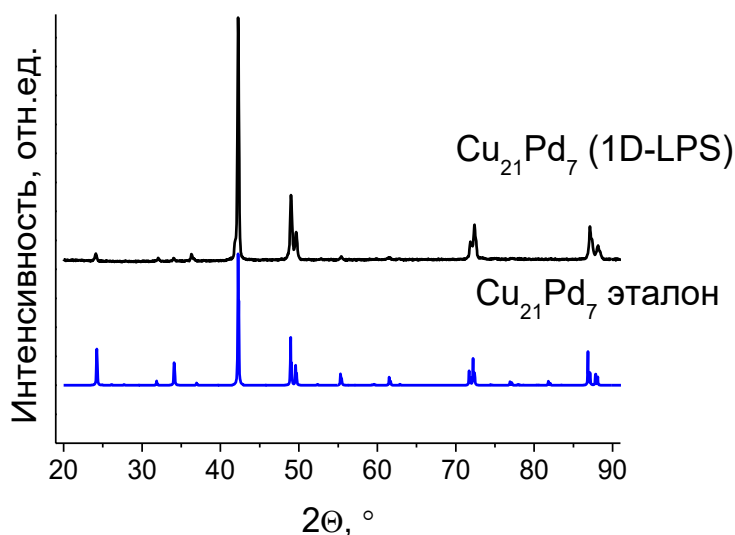
## Химический состав и структурные характеристики сплавов Cu-Pd (15–30 ат.% Pd)

Условия отжига	Заданное содержание Pd, ат.%	Фаза	Параметры решетки, Å	V/Z, Å <sup>3</sup>	Содержание Pd согласно РФА, ат.%	Содержание Pd согласно ААС, ат.%
300 °С, 4 недели	20	Cu <sub>3</sub> Pd	3.673(1)	12.39(1)	18.3(4)	19(1)
	25	Cu <sub>3</sub> Pd	3.684(1)	12.50(1)	21.9(4)	23(2)
350 °С, 4+4 недели	20	Cu <sub>3</sub> Pd	3.673(1)	12.39(1)	18.3(4)	19(1)
	25	Cu <sub>3</sub> Pd	3.680(1)	12.48(1)	21.2(4)	23(2)
400 °С, 6 недель	15	Cu <sub>3</sub> Pd	3.6595(5)	12.252(5)	13.9(2)	15(1)
	20	Cu <sub>3</sub> Pd	3.6754(5)	12.412(5)	19.0(2)	19(1)
	25	Cu <sub>21</sub> Pd <sub>7</sub>	$a = b = 3.708(1)$ $c = 25.641(2)$	12.59(1)	24.9(4)	25(2)
	28.5	Cu <sub>21</sub> Pd <sub>7</sub>	$a = b = 3.708(1)$ $c = 25.844(2)$	12.69(1)	28.1(4)	29(2)
450 °С, 6+4 недели	15	Cu <sub>3</sub> Pd	3.6594(5)	12.251(5)	13.9(2)	15(1)
	20	Cu <sub>21</sub> Pd <sub>7</sub>	$a = b = 3.684(1)$ $c = 25.631(2)$	12.42(1)	19.3(4)	19(1)
	25	Cu <sub>21</sub> Pd <sub>7</sub>	$a = b = 3.699(1)$ $c = 25.780(2)$	12.60(1)	25.2(4)	25(2)

При бóльших содержаниях Pd и повышении температуры (в образцах, содержащих 25 и 29 ат.% Pd, отожженных при 400 °С; 19 и 25 ат. % Pd, отожженных при 450 °С) формируется фаза интерметаллида Cu<sub>21</sub>Pd<sub>7</sub> (1D-LPS, пр. гр. *P4mm*). Дифрактограмма сплава с составом 25 ат.% Pd, отожженного при 400 °С представлена на рисунке 32. Согласно полученным нами экспериментальным данным, фаза Cu<sub>21</sub>Pd<sub>7</sub> устойчива при 400 °С и содержаниях Pd 25, 29 ат.%, а также при 450 °С и содержаниях Pd 19, 25 ат.%. Оценка степени упорядочения  $\alpha$  этой фазы довольно затруднительна, поскольку расчеты усложняет необходимость уточнения заселенности особых структурных позиций 21 атомов Cu и Pd одновременно.

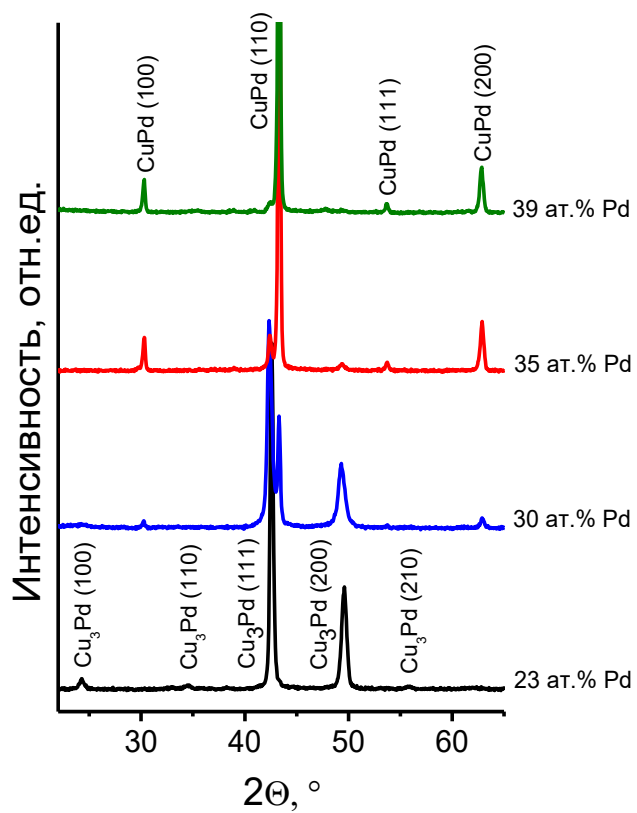
Несмотря на то, что в некоторых работах обнаружена фаза двумерной длиннопериодической структуры (фаза 2D-LPS) в сплавах с содержанием Pd 24–29 ат.% [81,172], формирование данной фазы не зафиксировано рентгенографически ни при

высокотемпературном *in situ* исследовании методом РФА образца с содержанием 29 ат.% Pd (состав которого соответствует области гомогенности 2D-LPS, согласно литературным данным) ни после долгих отжига (в течение 4 недель) образцов с составом 25 и 29 ат.% Pd.



**Рисунок 32.** Дифрактограмма сплава с одномерной длиннопериодической структурой  $\text{Cu}_{21}\text{Pd}_7$  (25 ат.% Pd), полученного отжигом при 400 °C в течение 6 недель.

Отжиг образцов с составом 30 и 35 ат.% Pd при 300 и 350 °C приводит к образованию двухфазных смесей, содержащих сплавы со структурой интерметаллидов  $\text{Cu}_3\text{Pd}$  и  $\text{CuPd}$  (рис. 33). Необходимо отметить, что параметры кристаллической решетки для интерметаллидной фазы  $\text{Cu}_3\text{Pd}$  в образце сплава 30 ат.% Pd и в образце сплава 35 ат.% Pd, отожженных при 300 °C совпадают –  $a(\text{Cu}_3\text{Pd}) = 3.695(1) \text{ \AA}$  (30 ат.% Pd),  $a(\text{Cu}_3\text{Pd}) = 3.695(1) \text{ \AA}$  (35 ат.% Pd). То же самое наблюдается и для сосуществующей с фазой  $\text{Cu}_3\text{Pd}$  в этих образцах фазы  $\text{CuPd}$  –  $a(\text{CuPd}) = 2.955(1) \text{ \AA}$  (30 ат.% Pd),  $a(\text{CuPd}) = 2.957(1) \text{ \AA}$  (35 ат.% Pd) (таблица 3). Равенство параметров решетки в образцах разного состава, а также тот факт, что соотношение интенсивностей рефлексов фаз  $\text{Cu}_3\text{Pd}$  и  $\text{CuPd}$  удовлетворяет правилу рычага, подтверждает, что исследуемые образцы находятся в равновесном состоянии.

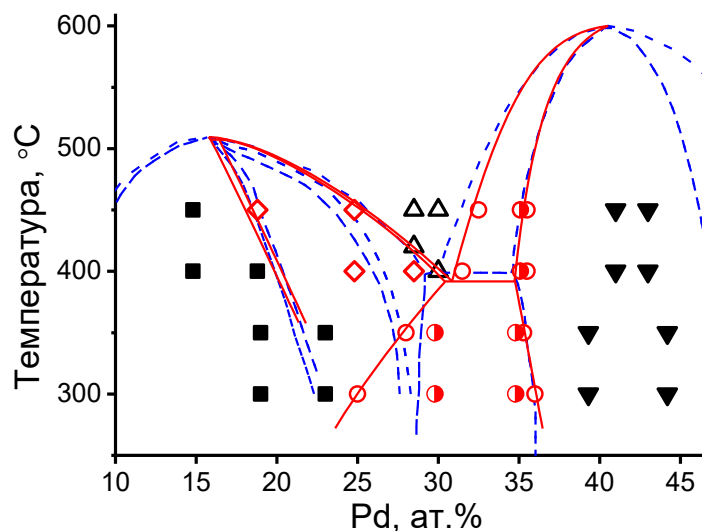


**Рисунок 33.** Дифрактограммы образцов сплавов с составом вблизи двухфазной области Cu<sub>3</sub>Pd – CuPd после отжига при 300 °С в течение 4 недель.

## Химический состав и структурные характеристики сплавов Cu-Pd (30–45 ат.% Pd)

Условия отжига	Заданное содержание Pd, ат.%	Тип фазы	Параметры решетки, Å	V/Z, Å <sup>3</sup>	Содержание Pd согласно РФА, ат.%	Содержание Pd согласно ААС, ат.%
300 °С, 4 недели	30	Cu <sub>3</sub> Pd	3.695(1)	12.61(1)	25.2(4)	30(2)
		CuPd	2.955(1)	12.90(1)	35.1(4)	
	35	Cu <sub>3</sub> Pd	3.695(1)	12.61(1)	25.2(4)	35(3)
		CuPd	2.957(1)	12.93(1)	36.1(4)	
40	CuPd	2.959(1)	12.95(1)	36.9(4)	39(3)	
	45	CuPd	2.967(1)	13.06(1)	40.5(4)	44(3)
350 °С, 4+4 недели	30	Cu <sub>3</sub> Pd	3.699(1)	12.65(1)	26.9(4)	30(2)
		CuPd	2.954(1)	12.89(1)	34.8(4)	
	35	Cu <sub>3</sub> Pd	3.705(1)	12.72(1)	29.1(4)	35(3)
		CuPd	2.957(1)	12.92(1)	35.8(4)	
40	CuPd	2.957(1)	12.93(1)	36.1(4)	39(3)	
	45	CuPd	2.965(1)	13.03(1)	39.5(4)	44(3)
400 °С, 6 недель	30	Cu <sub>1-x</sub> Pd <sub>x</sub>	3.7085(5)	12.751(5)	30.2(2)	30(2)
		CuPd	2.9553(5)	12.905(5)	35.3(2)	
	35	Cu <sub>1-x</sub> Pd <sub>x</sub>	3.7117(5)	12.784(5)	31.3(2)	35(3)
		CuPd	2.9553(5)	12.905(5)	35.3(2)	
40	CuPd	2.9703(5)	13.103(5)	41.9(2)	43(3)	
	45	CuPd	2.9721(5)	13.127(5)	42.8(2)	46(3)
450 °С, 6+4 недели	28.5	Cu <sub>1-x</sub> Pd <sub>x</sub>	3.7031(5)	12.695(5)	28.3(2)	29(2)
	30	Cu <sub>1-x</sub> Pd <sub>x</sub>	3.7071(5)	12.736(5)	29.6(2)	30(2)
		CuPd	2.9557(5)	12.911(5)	35.5(2)	
	35	Cu <sub>1-x</sub> Pd <sub>x</sub>	3.7155(5)	12.823(5)	32.5(2)	35(3)
		CuPd	2.9557(5)	12.911(5)	35.5(2)	
40	CuPd	2.9709(5)	13.111(5)	42.2(2)	43(3)	
45	CuPd	2.9733(5)	13.129(5)	42.8(2)	46(3)	

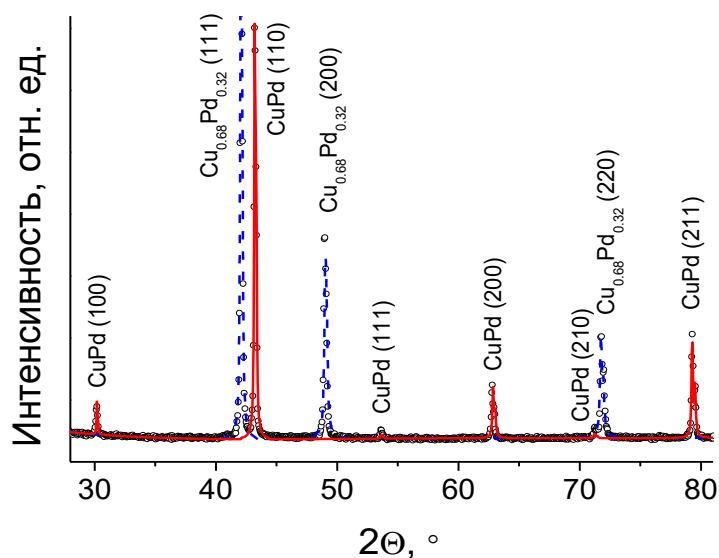
Определенные параметры решетки фаз в двухфазных образцах позволяют уточнить границы соответствующей двухфазной области Cu<sub>3</sub>Pd – CuPd. Исходя из удельных атомных объемов в равновесных фазах (таблица 3), мы определили положения границ, которые при температуре 300 °С располагаются при 25 и 36 ат.% Pd, а при температуре 350 °С при 28 и 35 ат.% Pd (рис. 34). Таким образом, из полученных нами данных следует, что при 300 °С двухфазная область Cu<sub>3</sub>Pd – CuPd простирается на 4 ат.% шире в область с меньшим содержанием Pd, чем считалось ранее [83].



**Рисунок 34.** Фрагмент диаграммы состояния Cu-Pd в области 10–45 ат.% Pd. ■ –  $\text{Cu}_3\text{Pd}$ ;  $\blacklozenge$  – 1D-LPS;  $\triangle$  –  $\text{Cu}_{1-x}\text{Pd}_x$ ;  $\blacktriangledown$  –  $\text{CuPd}$ ;  $\bullet$  – двухфазные образцы;  $\text{---}$  – границы двухфазных областей на основе полученных экспериментальных данных;  $\text{---}$  – данные работы [26].

При содержании Pd  $\geq 30$  ат.% и  $T \geq 400$  °C располагается широкая область существования неупорядоченных ГЦК сплавов  $\text{Cu}_{1-x}\text{Pd}_x$ . Образец с составом 29 ат.% Pd, отожженный при 450 °C, содержит одну фазу  $\text{Cu}_{1-x}\text{Pd}_x$ . Однофазным является также и образец 30 ат.% Pd, отожженный при 400 и 450 °C (таблица 3). Полученные результаты находятся в согласии с данными работы [72].

Отжиг образца, содержащего 35 ат.% Pd, при 400 °C в течение 6 недель приводит к образованию двухфазной смеси, содержащей фазу неупорядоченного сплава  $\text{Cu}_{1-x}\text{Pd}_x$  ( $a = 3.712(1)$  Å, 31.3 ат.% Pd) и фазу интерметаллида  $\text{CuPd}$  ( $a = 2.955(1)$  Å, 35.3 ат.% Pd) (рис. 35, таблица 3). Данный образец после отжига при 450 °C, содержит те же фазы, но с другими параметрами кристаллической решетки:  $\text{Cu}_{1-x}\text{Pd}_x$  ( $a = 3.7155(5)$  Å, 32.5 ат.% Pd) и  $\text{CuPd}$  ( $a = 2.9557(5)$  Å, 35.5 ат.% Pd), что указывает на сужение границ двухфазной области при повышении температуры отжига.



**Рисунок 35.** Разложение на компоненты полного дифракционного профиля (○) двухфазного образца Cu-Pd, содержащего 35 ат.% Pd и отожженного при 450 °С в течение 4 недель. — — — — — профиль CuPd ( $a = 2.9557(5)$  Å, 35.5 ат.% Pd,  $\alpha = 0.70$ ), - - - - - профиль  $\text{Cu}_{0.675}\text{Pd}_{0.325}$  ( $a = 3.7155(5)$  Å).

Образцы сплавов с более высоким содержанием Pd – 39 и 44 ат.% Pd, отожженные при температурах 300 °С и 350 °С, являются гомогенными и содержат фазу со структурой интерметаллида CuPd (таблица 3). Образцы с составом 43 и 46 ат.% Pd, отожженные при 400 °С и 450 °С, также гомогенны и содержат ту же фазу. Параметры кристаллической решетки полученных упорядоченных сплавов с указанными составами находятся в пределах 2.957–2.972 Å. Степень упорядочения  $\alpha$  интерметаллидных фаз CuPd находится в диапазоне  $0.80 \leq \alpha \leq 0.90$ . Максимальное значение этой величины достигается для образца 46 ат.% Pd.

Исходя из полученных данных, двухфазная область CuPd–Cu<sub>1-x</sub>Pd<sub>x</sub> должна быть смещена в сторону больших содержаний Pd относительно ранее известной диаграммы (рис. 34).

Следует отметить, что при 400 °С образец с содержанием Pd 30 ат.%, состав которого по данным [72,83] соответствует эвтектоидному равновесию Cu<sub>21</sub>Pd<sub>7</sub> – Cu<sub>1-x</sub>Pd<sub>x</sub> – CuPd представляет собой гомогенную фазу неупорядоченного сплава Cu<sub>0.70</sub>Pd<sub>0.30</sub>. Образец с составом 35 ат.% Pd содержит две фазы: CuPd и Cu<sub>1-x</sub>Pd<sub>x</sub>. Учитывая общий вид диаграммы состояния Cu-Pd, нами сделано заключение, что область существования

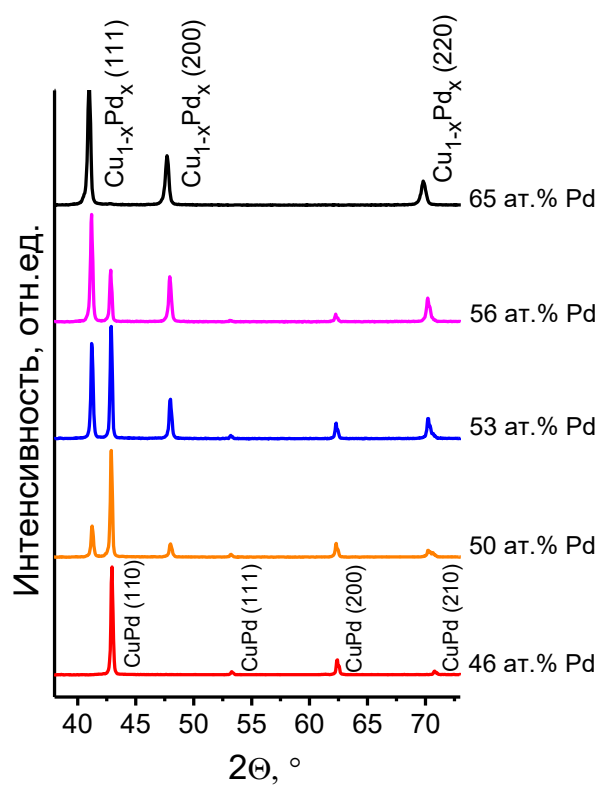
неупорядоченного сплава располагается при более высоких температурах относительно трехфазной области. Таким образом, инвариантная трехфазная точка находится при температуре, меньшей 400 °С, по сравнению с точкой на литературной диаграмме [83]. Этот факт согласуется с результатами работы [72] и квантово-химическими расчетами [173].

Результаты полученных равновесных данных в области составов 15–45 ат.% Pd обобщены на рисунке 34.

### *3.1.3.2. Область составов 45–70 ат.% Pd*

Экспериментальные данные, полученные в области составов 45–70 ат.% Pd представлены в таблице 4. Отжиг образцов с содержанием Pd 50–63 ат.% при температурах 300–450 °С приводит к образованию двухфазных смесей CuPd + Cu<sub>1-x</sub>Pd<sub>x</sub>. На рисунке 36 приведены дифрактограммы образцов, отожженных при 400 °С. Образец с номинальным составом 45 ат.% Pd содержит единственную фазу сплава на основе структуры интерметаллида CuPd. Образцы с составом 50, 53 и 56 ат.% Pd содержат две фазы: фазу со структурой интерметаллида CuPd и фазу неупорядоченного сплава Cu<sub>1-x</sub>Pd<sub>x</sub>. В подтверждение равновесности изучаемых образцов необходимо обратить внимание на совпадение параметров кристаллической решетки сосуществующих фаз в образцах с различающимся номинальным составом и попадающих в одну и ту же двухфазную область, а также на выполнимость правила рычага. Так, для образцов 50, 54 и 56 ат.% Pd, отожженных при 400 °С параметры кристаллической решетки фаз составляют:  $a(\text{CuPd}) = 2.9767(5) \text{ \AA}$ ,  $a(\text{Cu}_{1-x}\text{Pd}_x) = 3.7855(5) \text{ \AA}$ .



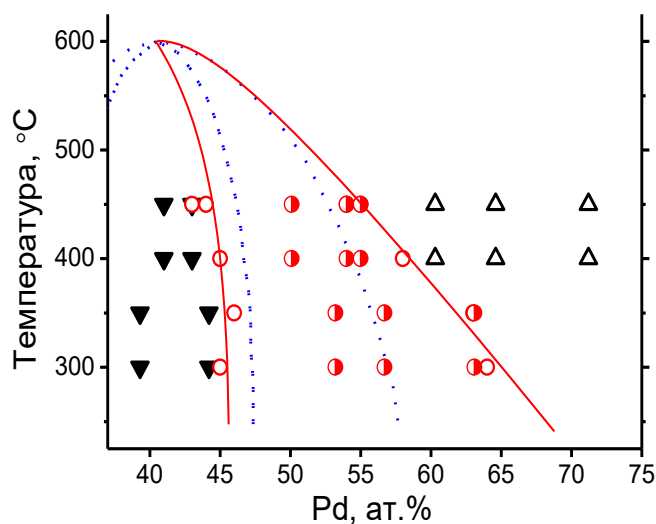


**Рисунок 36.** Дифрактограммы образцов сплавов с составом вблизи двухфазной области CuPd–Cu<sub>1-x</sub>Pd<sub>x</sub>, отожженных при 400 °С в течение 6 недель.

## Химический состав и структурные характеристики сплавов Cu-Pd (45–70 ат.% Pd)

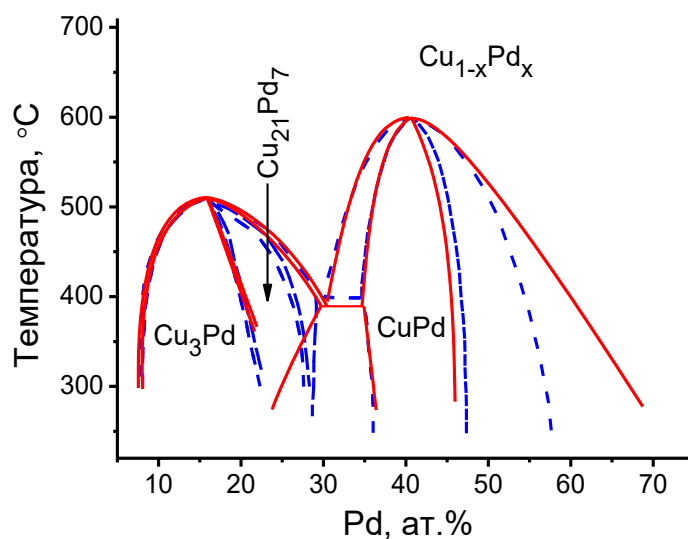
Условия отжига	Заданное содержание Pd, ат.%	Тип фазы	Параметры решетки, Å	V/Z, Å <sup>3</sup>	Содержание Pd согласно РФА, ат.%	Содержание Pd согласно ААС, ат.%
300 °С, 4 недели	50	CuPd	2.975(1)	13.17(1)	44.2(4)	53(4)
		Cu <sub>1-x</sub> Pd <sub>x</sub>	3.800(1)	13.72(1)	63.3(4)	
	55	CuPd	2.975(1)	13.17(1)	44.2(4)	57(4)
Cu <sub>1-x</sub> Pd <sub>x</sub>	3.801(1)	13.73(1)	63.7(4)			
350 °С, 4+4 недели	50	CuPd	2.976(1)	13.18(1)	44.5(4)	63(5)
		Cu <sub>1-x</sub> Pd <sub>x</sub>	3.801(1)	13.73(1)	63.7(4)	
	55	CuPd	2.978(1)	13.21(1)	45.6(4)	53(4)
Cu <sub>1-x</sub> Pd <sub>x</sub>	3.797(1)	13.69(1)	62.3(4)			
400 °С, 6 недель	50	CuPd	2.976(1)	13.18(1)	44.6(4)	63(5)
		Cu <sub>1-x</sub> Pd <sub>x</sub>	3.799(1)	13.71(1)	62.9(4)	
	55	CuPd	2.980(1)	13.23(1)	46.3(4)	57(4)
Cu <sub>1-x</sub> Pd <sub>x</sub>	3.799(1)	13.71(1)	62.9(4)			
450 °С, 6+4 недели	50	CuPd	2.976(1)	13.18(1)	44.6(4)	63(5)
		Cu <sub>1-x</sub> Pd <sub>x</sub>	3.799(1)	13.71(1)	62.9(4)	
	53	CuPd	2.9767(5)	13.188(5)	44.8(2)	50(4)
		Cu <sub>1-x</sub> Pd <sub>x</sub>	3.7855(5)	13.562(5)	57.7(2)	
	55	CuPd	2.9767(5)	13.188(5)	44.8(2)	54(4)
		Cu <sub>1-x</sub> Pd <sub>x</sub>	3.7855(5)	13.562(5)	57.7(2)	
60	CuPd	2.9767(5)	13.188(5)	44.8(2)	56(4)	
	Cu <sub>1-x</sub> Pd <sub>x</sub>	3.7855(5)	13.562(5)	57.7(2)		
65	CuPd	2.9767(5)	13.188(5)	44.8(2)	60(5)	
	Cu <sub>1-x</sub> Pd <sub>x</sub>	3.7855(5)	13.562(5)	57.7(2)		
70	CuPd	2.9767(5)	13.188(5)	44.8(2)	65(5)	
	Cu <sub>1-x</sub> Pd <sub>x</sub>	3.7855(5)	13.562(5)	57.7(2)		
450 °С, 6+4 недели	50	CuPd	2.9720(5)	13.632(5)	60.2(2)	60(5)
		Cu <sub>1-x</sub> Pd <sub>x</sub>	3.7920(5)	13.632(5)	60.2(2)	
	55	CuPd	3.8052(5)	13.774(5)	65.2(2)	65(5)
		Cu <sub>1-x</sub> Pd <sub>x</sub>	3.8052(5)	13.774(5)	65.2(2)	
	60	CuPd	3.8172(5)	13.905(5)	69.9(2)	71(5)
		Cu <sub>1-x</sub> Pd <sub>x</sub>	3.8172(5)	13.905(5)	69.9(2)	
65	CuPd	2.9741(5)	13.153(5)	43.7(2)	50(4)	
	Cu <sub>1-x</sub> Pd <sub>x</sub>	3.7761(5)	13.461(5)	54.2(2)		
53	CuPd	2.9751(5)	13.167(5)	44.2(2)	54(4)	
	Cu <sub>1-x</sub> Pd <sub>x</sub>	3.7785(5)	13.486(5)	55.1(2)		
55	CuPd	2.9750(5)	13.165(5)	44.0(2)	56(4)	
	Cu <sub>1-x</sub> Pd <sub>x</sub>	3.7790(5)	13.492(5)	55.3(2)		
60	CuPd	2.9750(5)	13.165(5)	44.0(2)	60(5)	
	Cu <sub>1-x</sub> Pd <sub>x</sub>	3.7790(5)	13.492(5)	55.3(2)		
65	CuPd	2.9750(5)	13.165(5)	44.0(2)	65(5)	
	Cu <sub>1-x</sub> Pd <sub>x</sub>	3.7790(5)	13.492(5)	55.3(2)		
70	CuPd	2.9750(5)	13.165(5)	44.0(2)	71(5)	
	Cu <sub>1-x</sub> Pd <sub>x</sub>	3.7790(5)	13.492(5)	55.3(2)		

Образцы с содержанием Pd 60, 65 и 71 ат.% являются гомогенными и содержат одну фазу неупорядоченного сплава Cu<sub>1-x</sub>Pd<sub>x</sub>. Этот факт, а также составы сосуществующих фаз в отожженных до равновесного состояния образцах (44 и 64 ат.% Pd при 300 °С, 44 и 55 ат.% Pd при 450 °С) определяют положение границ области несмешиваемости интерметаллидной фазы CuPd и фазы неупорядоченного сплава Cu<sub>1-x</sub>Pd<sub>x</sub> (рис. 37). Согласно полученным в данной работе результатам, эта область значительно шире, чем считалось ранее [83].



**Рисунок 37.** Фрагмент диаграммы состояния Cu-Pd в области 35–75 ат.% Pd.  $\Delta$  –  $\text{Cu}_{1-x}\text{Pd}_x$ ;  $\blacktriangledown$  – CuPd;  $\bullet$  – двухфазные образцы;  $\text{---}\circ\text{---}$  – границы двухфазных областей на основе полученных экспериментальных данных;  $\text{---}\text{---}$  – данные работы [26].

С использованием всех полученных нами экспериментальных данных уточнена диаграмма состояния Cu-Pd, которая представлена на рисунке 38. Поскольку полученные в настоящей работе данные не позволяют точно определить положение критических точек упорядочения для фаз  $\text{Cu}_3\text{Pd}$  и CuPd, при построении уточненной диаграммы состояния мы использовали координаты критических точек, найденные другими авторами [82,91].



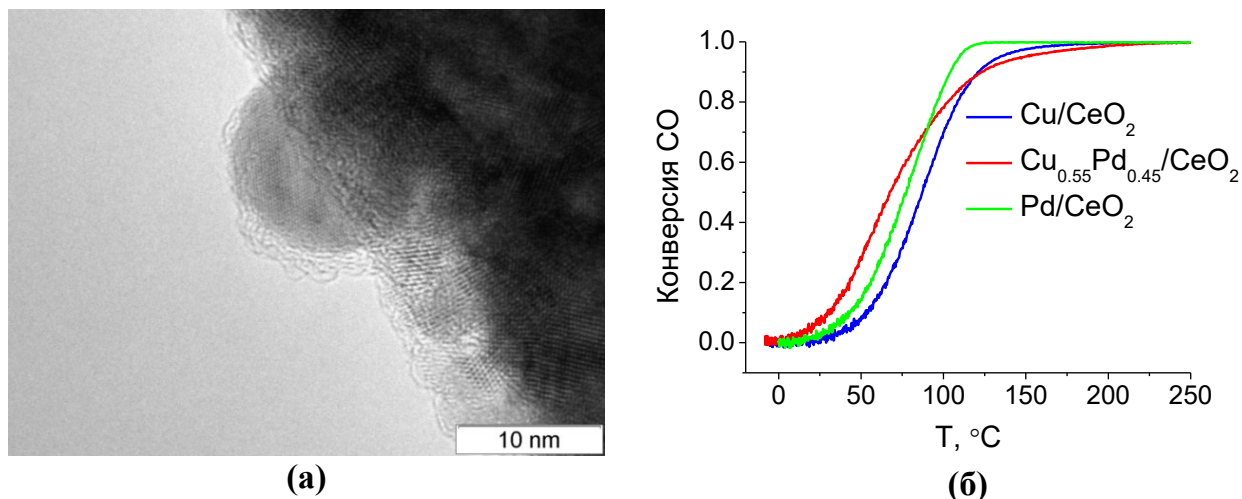
**Рисунок 38.** Уточненная диаграмма состояния Cu-Pd. — границы областей существования фаз на основе полученных экспериментальных данных, - - - данные работы [83].

### 3.1.4. Каталитические испытания системы Cu-Pd в реакции низкотемпературного окисления CO

Известно, что системы на основе Pd являются катализаторами окисления CO [174]. Добавление Cu к Pd и сверхструктурное упорядочение в полученном сплаве может привести к повышению активности полученного катализатора. Поэтому каталитические свойства системы Cu-Pd исследовали в модельной реакции низкотемпературного окисления CO. Образцы готовили методом пропитки по влагоемкости пористого носителя  $\text{CeO}_2$  растворами  $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4](\text{NO}_3)_2$  и  $[\text{Pd}(\text{NH}_3)_4](\text{NO}_3)_2$  с последующей сушкой и прокаливанием при 300 °C в атмосфере водорода. Были получены катализаторы:  $\text{Cu}/\text{CeO}_2$ ,  $\text{Pd}/\text{CeO}_2$  и  $\text{Cu}_{0.55}\text{Pd}_{0.45}/\text{CeO}_2$  (2 масс.% металлов на носителе). По причине малого массового содержания металлов, исследование фазового состава образцов методом РФА оказалось затруднительным. На микрофотографиях ПЭМ образца  $\text{Cu}_{0.55}\text{Pd}_{0.45}/\text{CeO}_2$  наблюдаются металлические частицы, которые равномерно распределены в матрице носителя и имеют средний размер 10 нм (рис. 39а). На основании проведенных нами экспериментов по изучению фазовых превращений в

системе Cu-Pd, мы считаем, что при 300 °С и содержании Pd 45 ат.% эти частицы являются гомогенными и обладают структурой интерметаллида CuPd.

На рисунке 39б представлена зависимость конверсии CO от температуры. Образцы проявляют активность в данной реакции при относительно низких температурах. Так, температура полуконверсии образца  $\text{Cu}_{0.55}\text{Pd}_{0.45}/\text{CeO}_2$  составляет 70 °С. В то время как для монометаллических образцов Pd/CeO<sub>2</sub> и Cu/CeO<sub>2</sub> температура полуконверсии составляет 80 и 90 °С, соответственно. Более низкое значение температуры полуконверсии образца  $\text{Cu}_{0.55}\text{Pd}_{0.45}/\text{CeO}_2$  указывает на синергетический эффект, выражающийся в повышении каталитической активности наносплава по сравнению с монометаллическими образцами.



**Рисунок 39.** ПЭМ-изображение сплавной частицы в образце катализатора  $\text{Cu}_{0.55}\text{Pd}_{0.45}/\text{CeO}_2$  (а). Кривые конверсии CO на различных катализаторах Cu-Pd (б).

### 3.1.5. Заключение к результатам исследования системы Cu-Pd

Методом восстановительного термолиза предшественников /Cu-Pd/ получен широкий ряд (15–70 ат.% Pd) пористых наносплавов Cu-Pd, которые подвергали длительному отжигу при температурах 300–450 °С. На основании полученных экспериментальных данных уточнена диаграмма состояния Cu-Pd. Вид предложенной диаграммы состояния значительно отличается от литературной как количеством

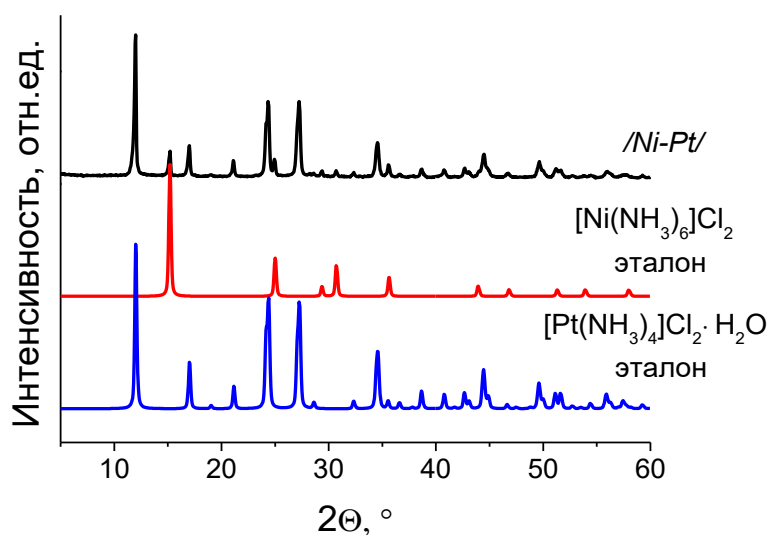
существующих фаз, так и положением границ их областей существования. Описанная некоторым авторами двумерная длиннопериодическая структура не обнаружена, вместо нее наблюдается одномерная структура. Исправлены положения границ двухфазных и трехфазных областей, образованных упорядоченными и неупорядоченными сплавами.

Показано, что наносплав Cu-Pd проявляет каталитическую активность в реакции низкотемпературного окисления CO. В данном процессе обнаружен синергетический эффект, который проявляется в виде повышенной активности наносплава  $\text{Cu}_{0.55}\text{Pd}_{0.45}$  по сравнению с активностью монометаллических образцов.

## 3.2. Система Ni-Pt

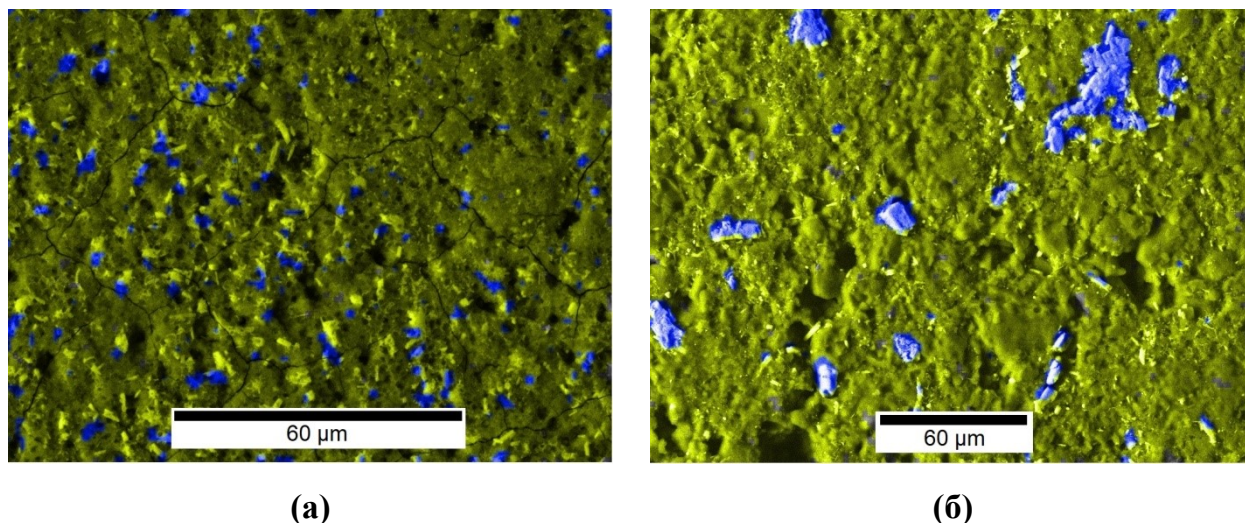
### 3.2.1. Изучение предшественников /Ni-Pt/ и продуктов их разложения

Согласно данным РФА, синтезированный предшественник /Ni-Pt/ (Ni:Pt = 1:1) представляет собой двухфазную смесь амминокомплексов  $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_2$  и  $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4]\text{Cl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ . На дифрактограмме образца /Ni-Pt/ (Ni:Pt = 1:1) (рис. 40) наблюдаются наборы рефлексов, относящиеся к индивидуальным фазам  $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_2$  (ICDD PDF-2 #76-1842) и  $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4]\text{Cl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  (ICDD PDF-2 #54-0171).



**Рисунок 40.** Дифрактограмма предшественника /Ni-Pt/ (Ni:Pt = 1:1) в сопоставлении с дифрактограммами индивидуальных солей.

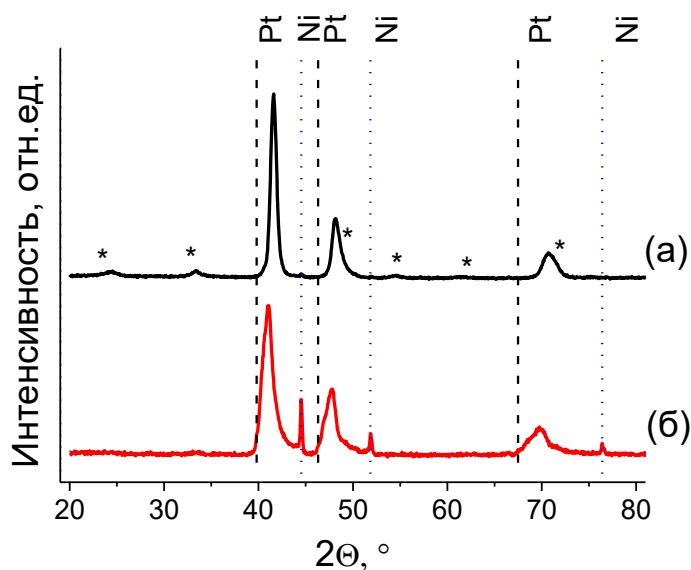
Высокая степень перемешивания комплексных солей металлов на примере предшественника /Ni-Pt/ (Ni:Pt = 1:1) подтверждена методом картирования распределения элементов (СЭМ/ЭДС) (рис. 41). Из полученных данных установлено, что размер областей, обогащенных Pt, не превышает 5 мкм. В то же время образцы с аналогичным составом, полученные перетиранием в ступке, состоят из фрагментов с гораздо большим размером – 10–40 мкм.



**Рисунок 41.** Результаты СЭМ/ЭДС картирования полученных в разных условиях многокомпонентных предшественников (Ni:Pt = 1:1): */Ni-Pt/* (а); механическая смесь  $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_2$  и  $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4]\text{Cl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  (б). Синим цветом отмечены области, обогащенные Pt.

Методом РФА установлено, что разложение предшественника */Ni-Pt/* при 500 °С в атмосфере водорода приводит к образованию упорядоченного сплава NiPt с небольшой степенью упорядочения. Продукт термолиза механической смеси солей аналогичного состава в тех же условиях – смесь фаз чистого Ni и набора сплавов на основе Pt с неоднородностью по составу (рис. 42). Таким образом, высокая степень перемешивания компонентов микрогетерогенной смеси */Ni-Pt/* значительно облегчает процессы образования однородных сплавных структур.

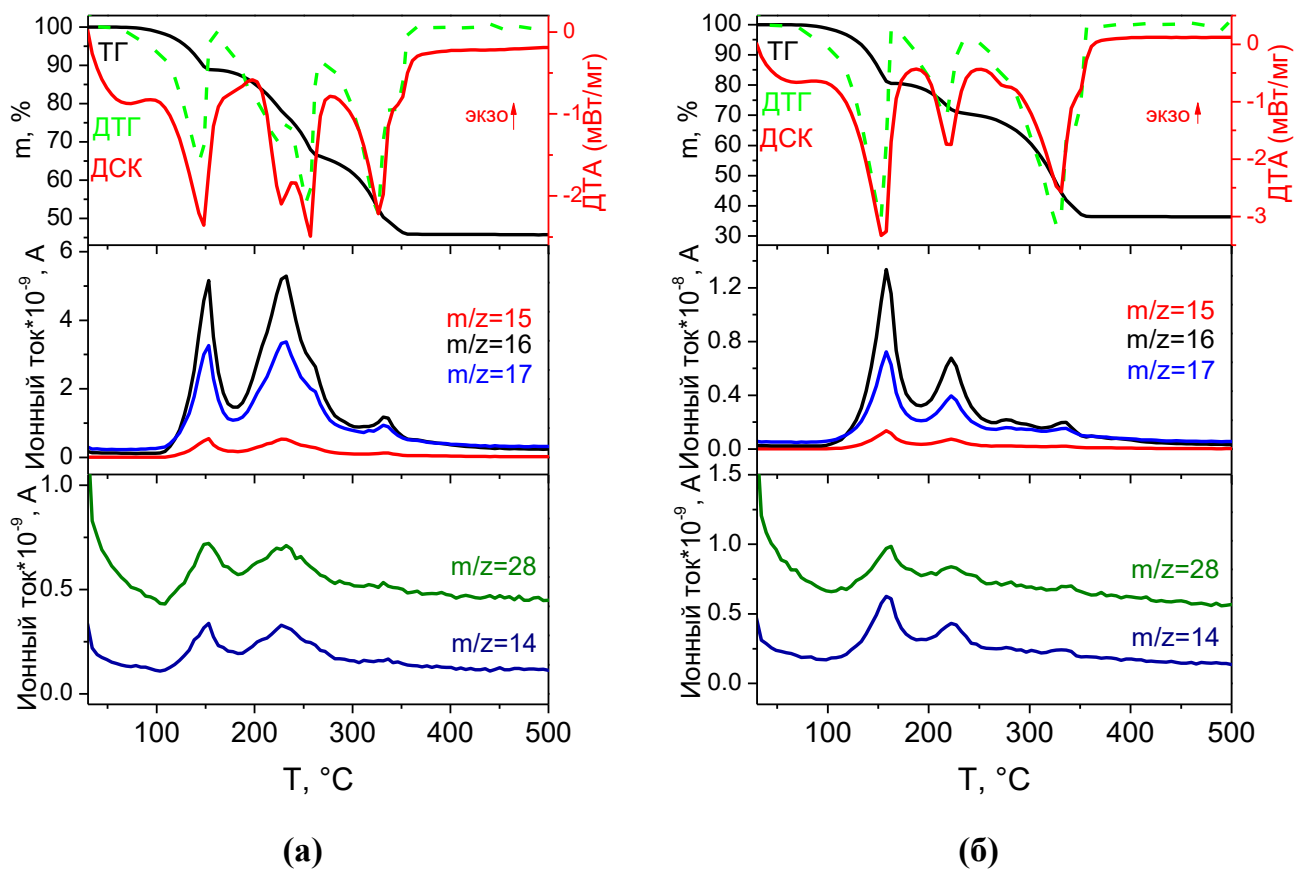




**Рисунок 42.** Дифрактограммы продуктов термоллиза разных предшественников при 500 °С: микрогетерогенная смесь */Ni-Pt/* (а); механическая смесь аминокомплексов металлов (б).

\* – сверхструктурные рефлексы фазы NiPt.

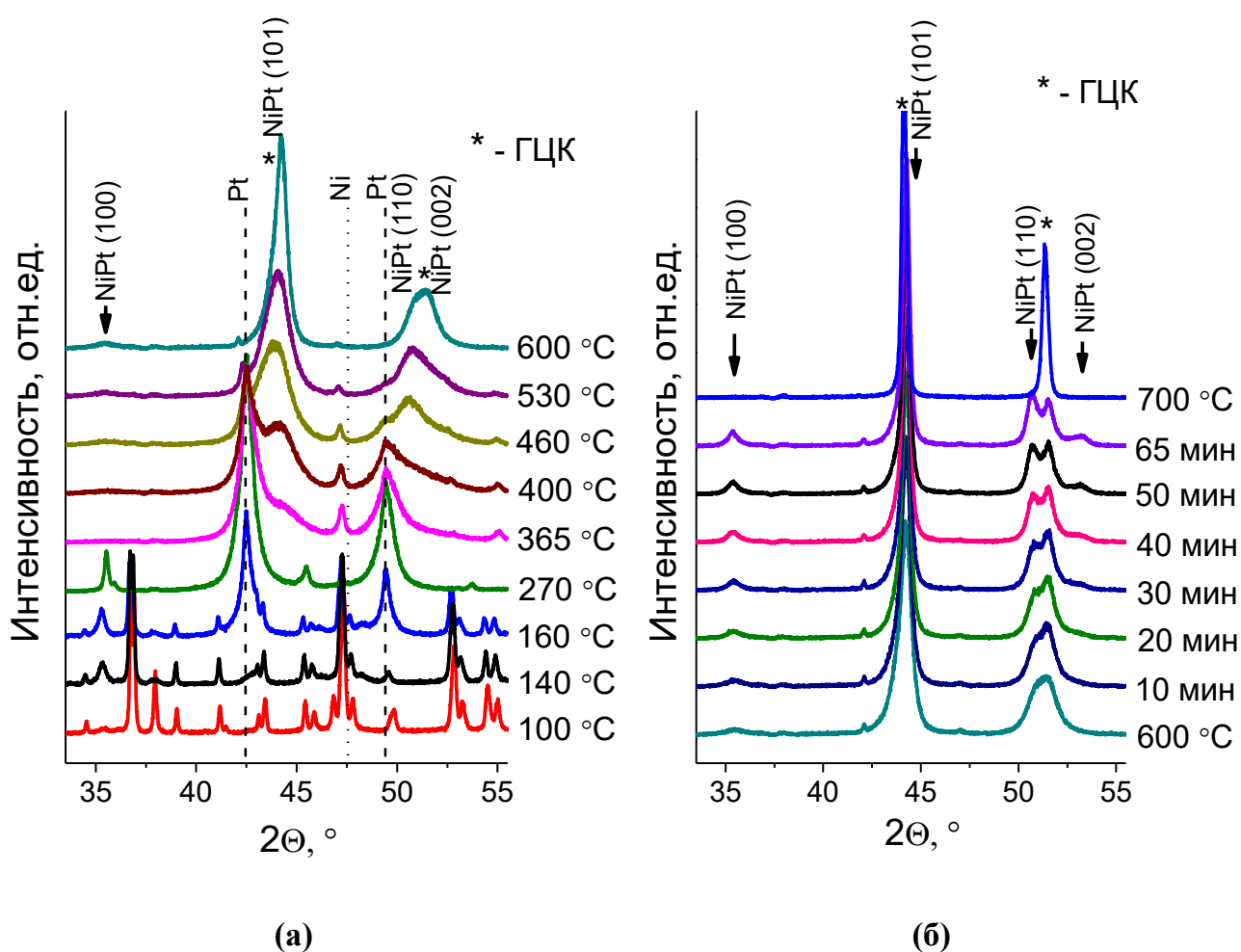
Термический анализ процесса разложения предшественников */Ni-Pt/* в атмосфере He/H<sub>2</sub> показал, что разложение образцов различного состава проходит однотипным образом, в несколько стадий, сопровождающихся эндоэффектами (рис. 43). Первая ступень, соответствующая удалению молекулы воды при разложении комплекса [Pt(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>]Cl<sub>2</sub>·H<sub>2</sub>O, на кривых термического анализа отсутствует вследствие потери воды при вакуумировании рабочего объема прибора перед проведением эксперимента. Вторая ступень протекает при 80–150 °С и свидетельствует о частичном удалении молекул аммиака из [Ni(NH<sub>3</sub>)<sub>6</sub>]Cl<sub>2</sub>. При 150–220 °С наблюдается выраженная ступень потери массы, соответствующая разложению комплексной соли Pt. Об этом свидетельствует более интенсивный сигнал аммиака в данном интервале температур на масс-спектрах предшественников с бóльшим содержанием Pt (рис. 43а). Далее при 260–360 °С происходит следующая стадия разложения, которая соответствует восстановлению никелевого соединения с образованием металлического Ni. Масса конечного продукта во всех случаях находится в согласии с содержанием металлов в составе предшественников.



**Рисунок 43.** Кривые термического анализа и масс-спектрометрические кривые выделения газообразных продуктов разложения предшественников */Ni-Pt/* с различным составом в восстановительной атмосфере при скорости нагрева 10 °C/мин: Ni:Pt = 1:1 **(а)**, Ni:Pt = 3:1 **(б)**.

Структурно-фазовые превращения, происходящие в процессе формирования сплавов Ni-Pt, изучены методом РФА в условиях *in situ*. На рисунке 44а можно наблюдать эволюцию фазового состава в процессе формирования интерметаллида NiPt. Начальная дифрактограмма содержит набор рефлексов, относящихся к исходным комплексным соединениям  $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_2$  и  $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4]\text{Cl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ . Начиная с температуры 140 °C, интенсивность рефлексов  $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4]\text{Cl}_2$  уменьшается, и появляются широкие интенсивные пики при  $2\theta$  42.4° и 49.5°, соответствующие отражениям от плоскостей (111) и (200) ГЦК решетки металлической Pt. Одновременно с этим,  $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_2$  теряет основную часть молекул аммиака с образованием промежуточного соединения –  $\text{NH}_4\text{NiCl}_3$  (ICDD PDF-2 #20-0098). При нагревании выше 270 °C  $\text{NH}_4\text{NiCl}_3$  полностью разлагается с образованием атомов металлического Ni. Описанные стадии разложения

предшественников хорошо согласуются с данными термического анализа. Начиная с  $365\text{ }^{\circ}\text{C}$ , при углах  $2\theta$   $44.0^{\circ}$  и  $55.6^{\circ}$  появляются рефлексы, соответствующие образованию неупорядоченного сплава  $\text{Ni}_{1-x}\text{Pt}_x$ , интенсивность рефлексов Pt, при этом, снижается, вплоть до полного исчезновения при  $600\text{ }^{\circ}\text{C}$ . Одновременно с ростом интенсивности рефлексов фазы неупорядоченного сплава  $\text{Ni}_{1-x}\text{Pt}_x$  уже при  $460\text{ }^{\circ}\text{C}$  наблюдается расщепление пика (200), и рост интенсивности сверхструктурного рефлекса NiPt (100) при  $2\theta = 35.4^{\circ}$ , что соответствует образованию интерметаллида NiPt (пр. гр.  $P4/mmm$ , ICDD PDF-2 #65-9446).

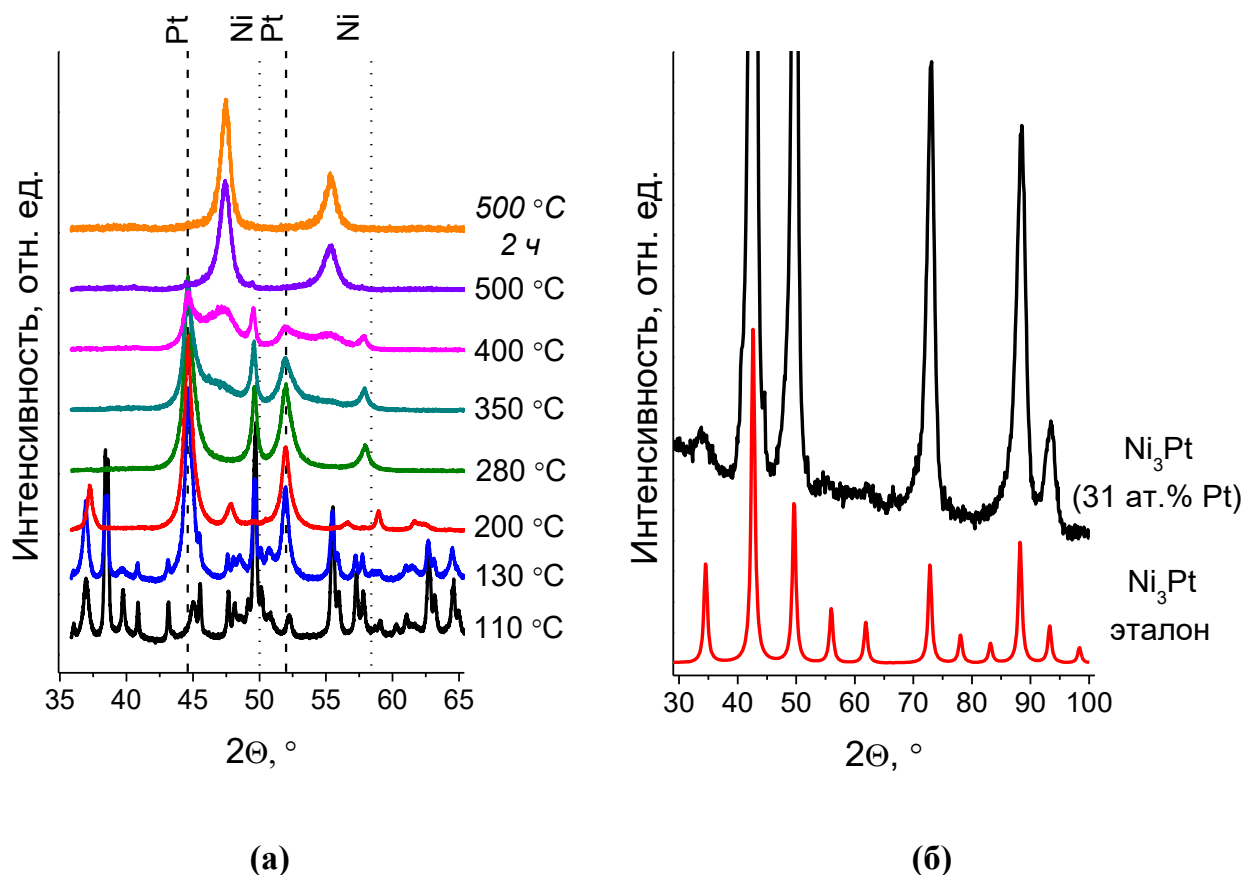


**Рисунок 44.** Серия дифрактограмм, записанных в режиме *in situ* при разложении предшественника */Ni-Pt/* (50 ат.% Pt) (а) и при отжиге образовавшегося сплава (б).

При изотермическом выдерживании образовавшегося частично упорядоченного сплава NiPt при  $600\text{ }^{\circ}\text{C}$  в течение 1 ч на дифрактограммах (рис. 44б) наблюдается рост интенсивности пика NiPt (100), одновременно с расщеплением и сужением пиков NiPt (110) и NiPt (002). Данные изменения свидетельствуют об увеличении степени

упорядочения  $\alpha$  интерметаллида NiPt. В силу ограниченности по времени выполнения эксперимента на синхротронном источнике, дальнейшее выдерживание при температуре 600 °С было прекращено, а образец был нагрет выше критической точки упорядочения, до 700 °С, при этом наблюдалось быстрое образование гомогенного неупорядоченного сплава  $\text{Ni}_{1-x}\text{Pt}_x$ :  $a = 3.748(1) \text{ \AA}$ , 49.7 ат.% Pt.

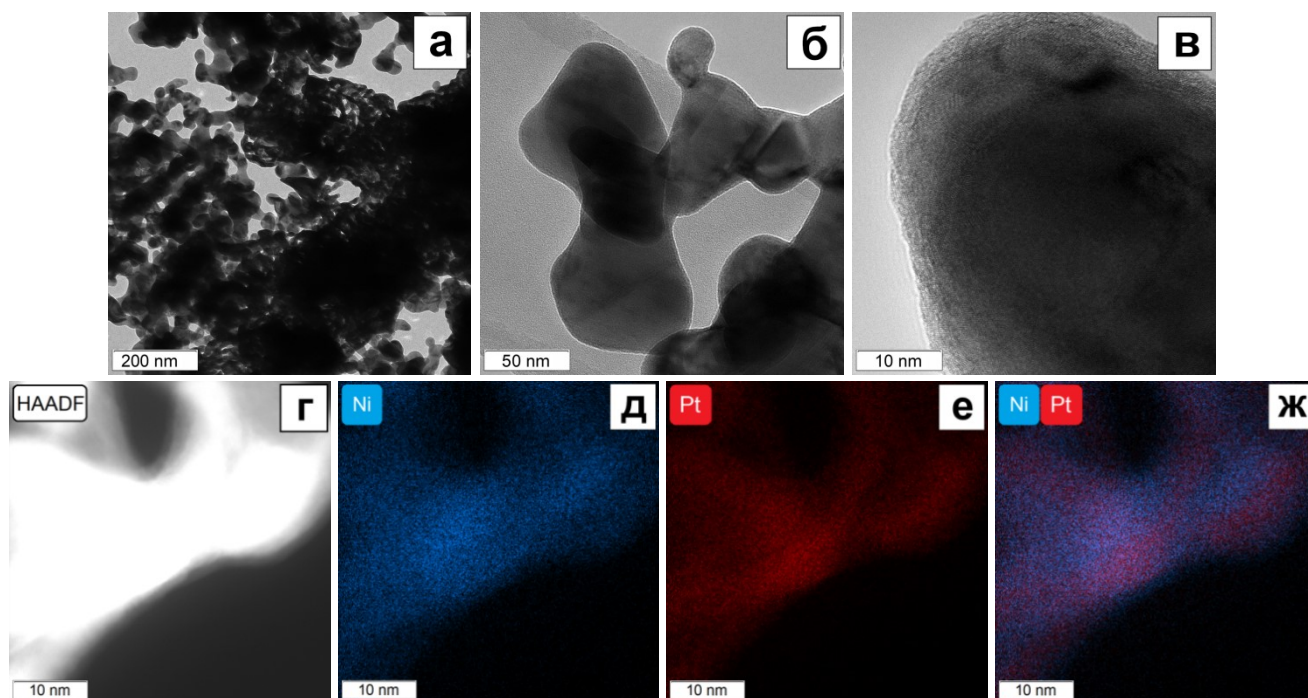
*In situ* исследование разложения образца */Ni-Pt/*, содержащего 31 ат.% Pt, показало, что процесс образования сплава во многом подобен процессу образования сплава, содержащего 50 ат.% Pt. Образец нагревали со скоростью 5 °С/мин до 500 °С и выдерживали в течение 2 ч. Выбранное значение 500 °С соответствует температуре, при которой образуется упорядоченный сплав  $\text{Ni}_3\text{Pt}$  (31 ат.%), согласно литературным данным [104,141]. На рисунке 45а представлена серия дифрактограмм, записанных при термолизе образца */Ni-Pt/* (31 ат.%). Начальным этапом является образование атомов металлической Pt. Затем, происходит формирование металлического Ni. Начиная с температуры 350 °С, происходит образование фазы неупорядоченного ГЦК сплава соответствующего состава, о чем свидетельствуют появление и рост рефлексов при углах  $2\theta = 47.3^\circ$  и  $55.3^\circ$ . Типичные ПЭМ-изображения частично образовавшегося наносплава представлены на рисунке 46а, б, в. На снимках этого образца, полученного прекращением нагрева предшественника */Ni-Pt/* (31 ат.%) при 400 °С, наблюдается разветвленная пористая структура, представленная сетью перемычек диаметром 75-125 нм. Распределение элементов в образце установлено методами HAADF-STEM (рис. 46г) и ЭДС-картированием (рис. 46д, е, ж). Согласно этим данным, элементы Ni и Pt распределены в образце недостаточно равномерно, об этом же свидетельствует дифрактограмма, записанная при 400 °С, на которой наблюдаются рефлексы чистых металлов и неупорядоченного сплава  $\text{Ni}_{1-x}\text{Pt}_x$ . Тем не менее, дальнейший нагрев этого образца при 500 °С приводит к образованию однофазного неупорядоченного наносплава  $\text{Ni}_{1-x}\text{Pt}_x$ .



**Рисунок 45.** Серия дифрактограмм, записанных в режиме *in situ* при разложении предшественника *Ni-Pt* (31 ат.% Pt) (а). Дифрактограмма сплава Ni<sub>3</sub>Pt (31 ат.% Pt), записанная после эксперимента *in situ* на лабораторном дифрактометре (б).

Выдерживание полученного сплава при 500 °C в течение 2 ч приводит к частичному упорядочению атомов в его структуре с образованием интерметаллида Ni<sub>3</sub>Pt ( $a = 3.673(2)$  Å, 31.5 ат.% Pt). На это указывают низкоинтенсивные (110) и (210) сверхструктурные рефлексы при углах отражения  $2\Theta = 38,5^\circ$  и  $62,6^\circ$ , которые практически не видны на дифрактограмме из-за небольшого смещения образца из-под рентгеновского пучка. Это смещение привело к уменьшению интенсивности всех пиков на дифракционной картине образца, так как освещаемая поверхность образца уменьшилась. Степень упорядочения полученного сплава мала, поэтому его сверхструктурные рефлексы имеют низкую интенсивность, которая еще больше уменьшается из-за смещения образца. Интенсивность базальных пиков значительно превышает интенсивность структурных. Следовательно, уменьшение интенсивности базальных пиков не влияет на возможность их индицирования. Тем не менее,

сверхструктурные пики различимы на дифрактограмме образца, записанной на лабораторном дифрактометре при комнатной температуре после эксперимента *in situ* (рис. 45б). Степень упорядочения полученного сплава составляет 0.1–0.2.



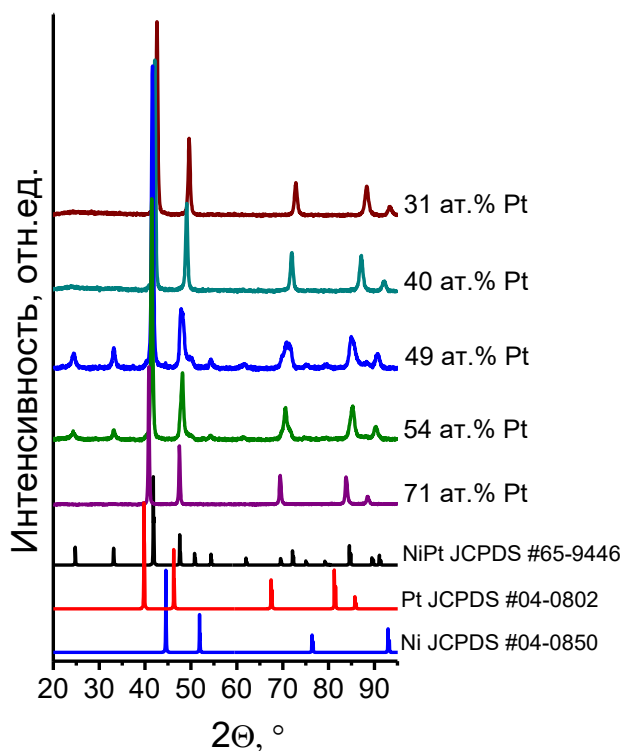
**Рисунок 46.** ПЭМ-изображения (а, б, в), HAADF-STEM-изображение (г), ЭДС картирование (д, е, ж) промежуточного продукта термоллиза предшественника */Ni-Pt/* (31 ат.% Pt).

Изображения получены при комнатной температуре после остановки нагрева образца при 400 °С.

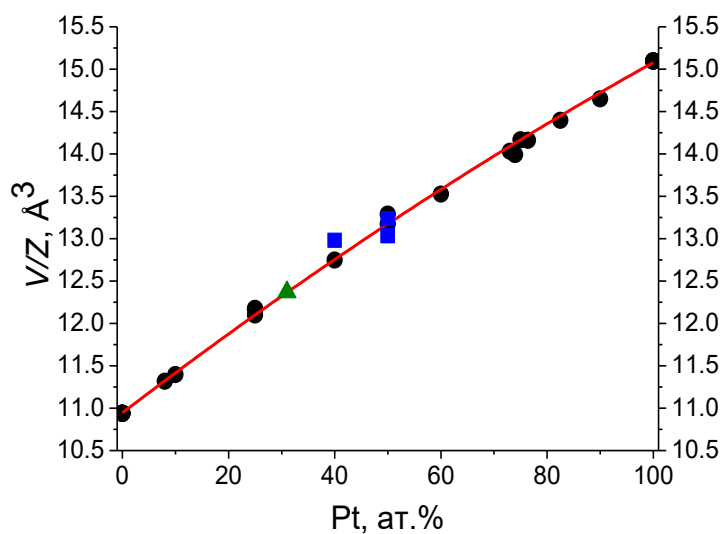
Разложение при тех же условиях образца */Ni-Pt/*, содержащего 67 ат.% Pt, протекает аналогичным образом и приводит к образованию одной фазы ГЦК неупорядоченного сплава  $Ni_{1-x}Pt_x$  ( $a = 3.814(2) \text{ \AA}$ , 67.4 ат.% Pt). Согласно литературным диаграммам состояния [141], при этих условиях должен образоваться интерметаллид  $NiPt_3$ , однако вследствие низкой скорости процесса упорядочения этого не происходит. Таким образом, сделан вывод, что для получения интерметаллидов  $Ni_3Pt$  и  $NiPt_3$  с высокой степенью упорядочения отжигов в течение нескольких часов недостаточно, необходима длительная выдержка от недели и выше.

Проведенные *in situ* и *ex situ* исследования методом РФА, а также данные термического анализа позволяют подобрать оптимальные условия синтеза гомогенных сплавов Ni-Pt. Дифрактограммы полученных при 600 °С образцов представлены на

рисунке 47. Образцы 31, 40 и 71 ат.% являются неупорядоченными сплавами, о чем свидетельствовали рефлексы их ГЦК структуры. На дифрактограммах образцов 49 и 54 ат.% Pt наблюдаются рефлексы тетрагональной структуры, подтверждающие образование упорядоченного сплава NiPt. Размер ОКР сплавов составляет 15–40 нм. Состав синтезированных сплавов, определенный методами АЭС и РФА с использованием калибровочной кривой (рис. 48), совпадает с номинальным составом. Рыхлая пористая структура полученных образцов наблюдается на снимках СЭМ (рис. 49). Равномерное распределение элементов в синтезированных пористых наносплавах подтверждено СЭМ-картированием.

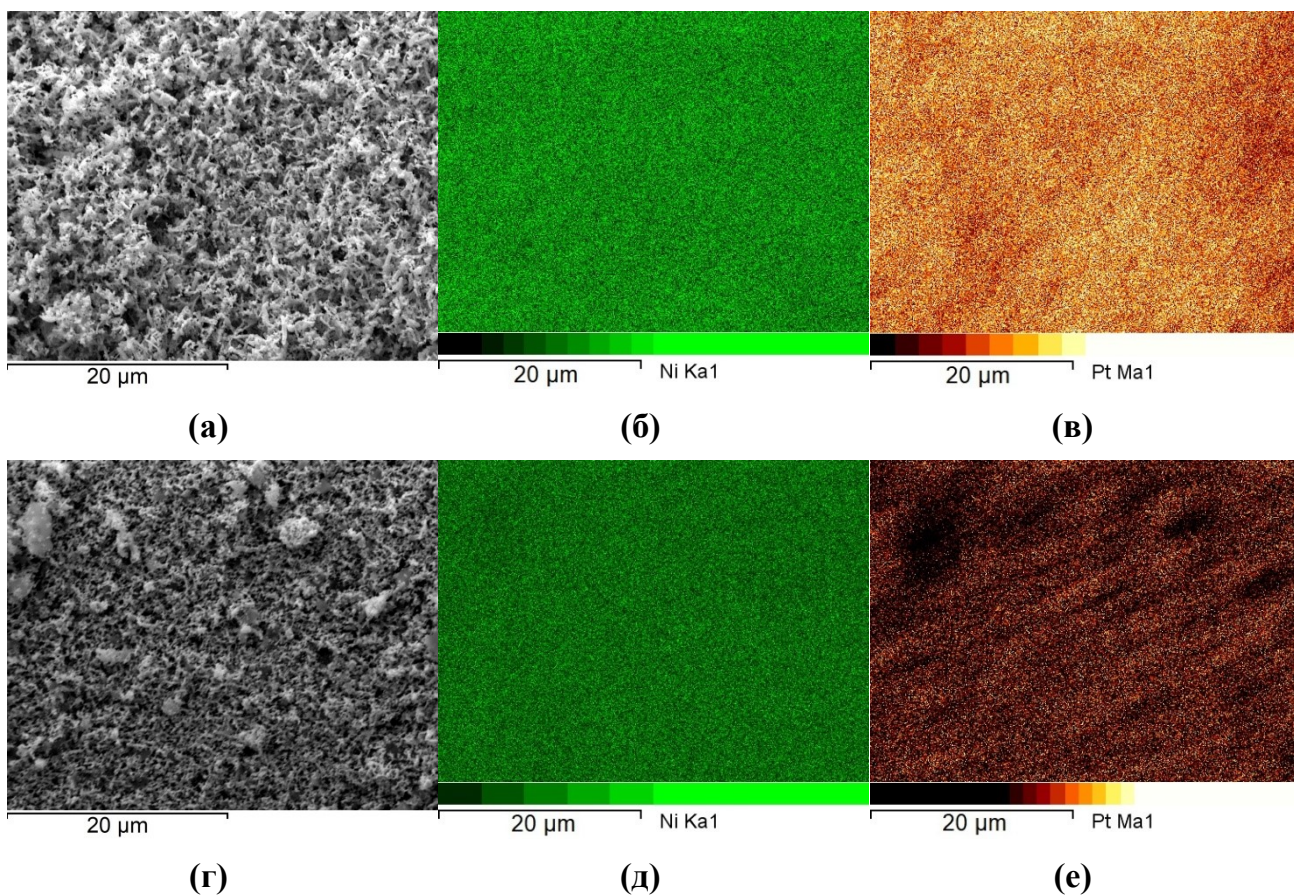


**Рисунок 47.** Дифрактограммы конечных продуктов разложения предшественников /Ni-Pt/ с различным соотношением металлов.



**Рисунок 48.** Зависимость удельного объема сплавов Ni-Pt от состава.

● – неупорядоченные сплавы  $Ni_{1-x}Pt_x$  [175–178]; ■ – NiPt [143,177]; ▲ –  $Ni_3Pt$  [104];  
 — — калибровочная кривая.



**Рисунок 49.** СЭМ-изображения и ЭДС-картирование элементов пористых наносплавов Ni-Pt: 25 ат.% Pt (а–в), 75 ат.% Pt (г–е).



Полученные пористые наносплавы Ni-Pt тестировали в каталитических процессах или подвергали длительному отжигу для изучения фазовых превращений в системе.

### **3.2.2. Исследование диаграммы состояния Ni-Pt**

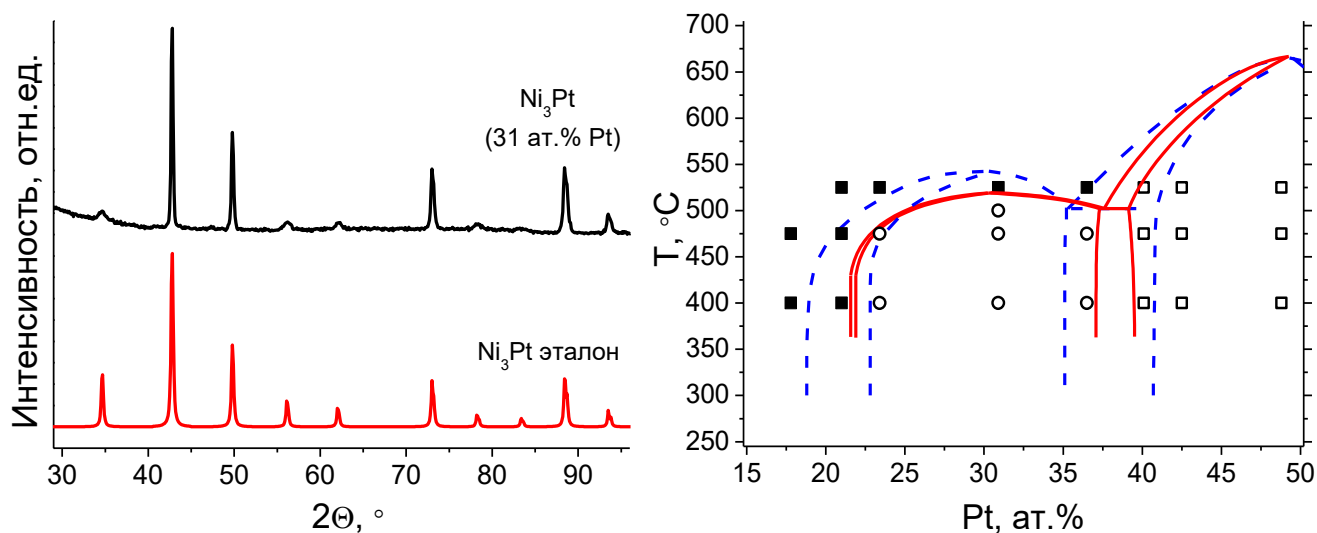
Как показали наши эксперименты, получение обладающих высокой степенью однородности образцов сплавов Ni-Pt непосредственным разложением предшественников */Ni-Pt/* при 600 °C является весьма затруднительным из-за сравнительно низких коэффициентов диффузии атомов Ni и Pt при этой температуре. Несмотря на равномерное распределение элементов, установленное методом СЭМ, в структуре сплава могут присутствовать зерна с составом, отличающимся от интегрального состава сплава. Данное обстоятельство затрудняет достижение равновесных состояний при исследовании фазовых превращений. Исходя из этого, синтезированные пористые сплавы нагревали 1 ч при 800 °C в атмосфере водорода до достижения высокой степени однородности образцов по составу. Полученные в результате такой обработки образцы имели необходимую степень однородности, о чем свидетельствовали узкие пики на дифрактограммах и отсутствие примесных фаз. Затем, для изучения диаграммы состояния системы Ni-Pt, серию порошков гомогенизированных сплавов в области составов 15–85 ат.% Pt подвергали длительному отжигу (в течение 6 недель или дольше) при выбранных температурах. Времена отжига подбирали на основе литературных данных [104,108,114,115]. Отожженные образцы представляют собой крупнокристаллические друзы. Это позволяет исключить из рассмотрения влияние наноразмерных эффектов на фазовый состав полученных образцов при изучении равновесной диаграммы состояния. Величины удельных атомных объемов отожженных сплавов, рассчитанные из значений параметров кристаллической решетки, хорошо ложатся на калибровочную кривую, построенную по литературным данным (рис. 48). Данный факт подтверждает, что исследуемые сплавы однородны по составу.

### 3.2.2.1. Область составов 15–40 ат.% Pt

Результаты изучения фазовых равновесий в области составов 15–40 ат.% Pt представлены в таблице 5. Образцы 18 и 21 ат.% Pt, отожженные при температурах 400–525 °С, являются гомогенными и содержат только фазу неупорядоченного ГЦК сплава  $Ni_{1-x}Pt_x$ . Образцы, содержащие 23, 31 и 37 ат.% Pt, отожженные при температурах 400–475 °С, являются гомогенными и содержат одну фазу упорядоченного сплава со структурой интерметаллида  $Ni_3Pt$  (пр. гр.  $Pm-3m$ ). В качестве примера приведена дифрактограмма образца сплава с составом 31 ат.% Pt после отжига при 475 °С в течение 6 недель (рисунке 50а). Данный образец имеет максимальную степень упорядочения  $\alpha$ , которая составляет 0.55. Для образцов с составом, отклоняющимся от 31 ат.% Pt в большую или меньшую сторону, значение  $\alpha$  имеет меньшие значения. Отжиг образца 31 ат.% Pt при 500 °С в течение 5 недель показал, что для данного состава в равновесном состоянии сохраняется структура интерметаллида  $Ni_3Pt$ . Степень упорядочения  $\alpha$ , при этом, уменьшается до 0.45. Повышение температуры отжига образца 31 ат.% Pt до 525 °С привело к разупорядочению атомов в кристаллической решетке интерметаллида  $Ni_3Pt$  с образованием неупорядоченного сплава  $Ni_{1-x}Pt_x$  (таблица 5). Это согласуется с тем известным фактом, что степень упорядочения интерметаллидов постепенно уменьшается при повышении температуры, а вблизи температуры перехода «порядок  $\rightarrow$  беспорядок» начинает резко стремиться к нулю. Таким образом, температура разупорядочения интерметаллида  $Ni_3Pt$  с составом 31 ат.% Pt находится в диапазоне 500–525 °С. Образцы, содержащие 23 и 37 ат.% Pt, после отжига при 525 °С также являются гомогенными и содержат одну фазу неупорядоченного сплава  $Ni_{1-x}Pt_x$ .

## Химический состав и структурные характеристики сплавов Ni-Pt (15–40 ат.% Pt)

Условия отжига	Заданное содержание Pt, ат.%	Тип фазы	Параметры решетки, Å	V/Z, Å <sup>3</sup>	Содержание Pt согласно РФА, ат.%	Содержание Pt согласно АЭС, ат.%
400 °С, 13 недель	17	Ni <sub>1-x</sub> Pt <sub>x</sub>	3.6095(5)	11.757(5)	17.3(1)	18(1)
	21	Ni <sub>1-x</sub> Pt <sub>x</sub>	3.6278(5)	11.936(5)	21.3(1)	21(2)
	25	Ni <sub>3</sub> Pt	3.6370(5)	12.027(5)	23.4(1)	23(2)
	30	Ni <sub>3</sub> Pt	3.665(1)	12.31(1)	30.0(2)	31(2)
	35	Ni <sub>3</sub> Pt	3.6912(5)	12.573(5)	35.7(1)	37(3)
475 °С, 6+13 недель	17	Ni <sub>1-x</sub> Pt <sub>x</sub>	3.6103(5)	11.764(5)	17.5(1)	18(1)
	21	Ni <sub>1-x</sub> Pt <sub>x</sub>	3.6286(5)	11.944(5)	21.5(1)	21(2)
	25	Ni <sub>3</sub> Pt	3.6369(5)	12.026(5)	23.3(1)	23(2)
	30	Ni <sub>3</sub> Pt	3.665(1)	12.31(1)	30.0(2)	31(2)
	35	Ni <sub>3</sub> Pt	3.6910(5)	12.571(5)	35.7(1)	37(3)
500 °С, 5+19 недель	30	Ni <sub>3</sub> Pt	3.665(1)	12.31(1)	30.0(2)	31(2)
525 °С, 6+19 недель	21	Ni <sub>1-x</sub> Pt <sub>x</sub>	3.6285(5)	11.943(5)	21.5(1)	21(2)
	25	Ni <sub>1-x</sub> Pt <sub>x</sub>	3.6382(5)	12.039(5)	23.7(1)	23(2)
	30	Ni <sub>1-x</sub> Pt <sub>x</sub>	3.6644(5)	12.301(5)	29.3(1)	31(2)
	35	Ni <sub>1-x</sub> Pt <sub>x</sub>	3.6915(5)	12.576(5)	35.6(1)	37(3)



(a)

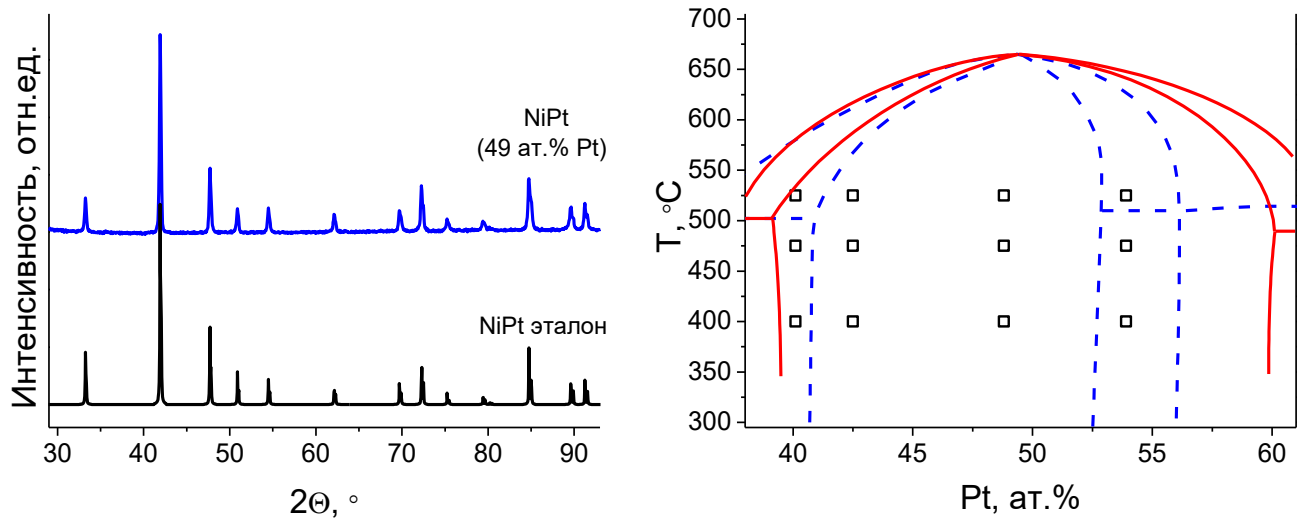
(b)

**Рисунок 50.** Дифрактограмма интерметаллида Ni<sub>3</sub>Pt (31 ат.% Pt,  $a = 3.665(1)$  Å,  $\alpha = 0.55$ ), полученного отжигом при 475 °С в течение 6 недель (а). Фрагмент диаграммы состояния Ni-Pt в области 15–50 ат.% Pt (б): ■ – Ni<sub>1-x</sub>Pt<sub>x</sub>; ○ – Ni<sub>3</sub>Pt; □ – NiPt; — — границы двухфазных областей на основе полученных экспериментальных данных; - - - - данные работы [114].

Полученные результаты позволяют уточнить положение границ области гомогенности упорядоченной фазы  $\text{Ni}_3\text{Pt}$  (рис. 50б). Согласно нашим данным, эта область ограничена составами 23–37 ат.% Pt, что уже пределов 20–40 ат.% Pt, приводимых авторами работы [107]. Двухфазная область  $\text{Ni}_3\text{Pt} - \text{Ni}_{1-x}\text{Pt}_x$  также является более узкой, чем область, указанная работе [114]. Максимальная температура упорядочения  $T_c$  сплавов  $\text{Ni}_3\text{Pt}$  с содержанием 23–37 ат.% Pt находится в диапазоне  $500^\circ\text{C} < T_c(\text{Ni}_3\text{Pt}) < 525^\circ\text{C}$ . Значение содержания Pt в фазе  $\text{Ni}_3\text{Pt}$ , обладающей максимальной температурой разупорядочения составляет 31 ат.% Pt, что близко к данным работы [114]. Определенные нами значения температур перехода «порядок  $\rightarrow$  беспорядок» сплавов  $\text{Ni}_3\text{Pt}$  отличаются от литературных значений. Так, в работах [106,114] было найдено, что для сплава 30 ат.% Pt  $T_c = 540^\circ\text{C}$ , а в работе [104] для сплавов с составом 30–40 ат.% Pt значение  $T_c$  заключено в большом диапазоне:  $500^\circ\text{C} < T_c(\text{Ni}_3\text{Pt}) < 620^\circ\text{C}$ .

### 3.2.2.2. Область составов 40–55 ат.% Pt

Эксперименты показали, что образцы, содержащие 40, 43, 49 и 54 ат.% Pt, в результате длительных отжигов при 400, 475 и 525 °C образуют гомогенные сплавы со структурой интерметаллида  $\text{NiPt}$  (пр. гр.  $P4/mmm$ ) (таблица 6). Дифрактограмма одного из этих образцов представлена на рисунке 51а. Максимальная степень упорядочения  $\alpha$  полученных сплавов составляет 0.90. Это значение достигается для образца с составом 49 ат.% Pt, не зависит от температуры отжига и заметно превосходит величину, определенную для интерметаллидов  $\text{Ni}_3\text{Pt}$  и  $\text{NiPt}_3$ . Для сплавов  $\text{NiPt}$  с содержанием Pt 40, 43 и 54 ат.% степень упорядочения  $\alpha$  находится в диапазоне:  $0.50 \leq \alpha < 0.9$ . На основе полученных данных о фазовом составе отожженных образцов 40, 43, 49 и 54 ат.% Pt можно сделать вывод, что область гомогенности фазы интерметаллида  $\text{NiPt}$  располагается в пределах 40–54 ат.% Pt (рис. 51б) и является более широкой, чем считалось ранее [114].



(а)

(б)

**Рисунок 51.** Дифрактограмма интерметаллида NiPt (49 ат.% Pt,  $a = 2.6972(5) \text{ \AA}$ ,  $c = 3.5886(5) \text{ \AA}$ ,  $\alpha = 0.90$ ), полученного отжигом при 400 °C в течение 13 недель (а). Фрагмент диаграммы состояния Ni-Pt в области 40–60 ат.% Pt (б): □ – NiPt; — — границы двухфазных областей на основе полученных экспериментальных данных; - - - данные работы [114].

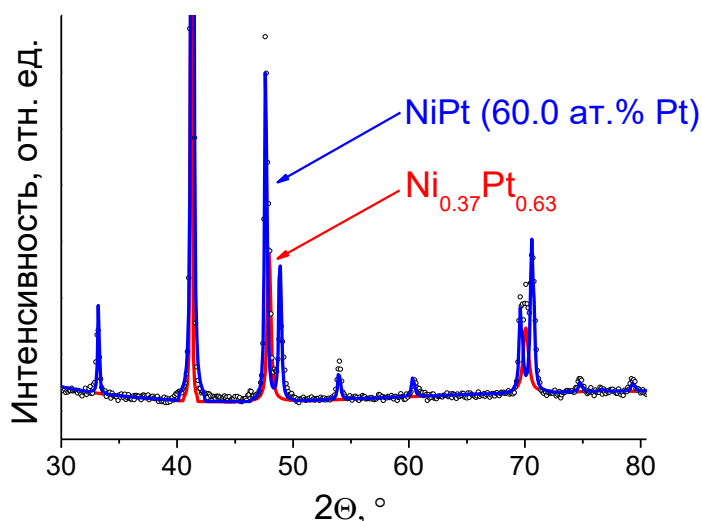
**Химический состав и структурные характеристики сплавов Ni-Pt (40–55 ат.% Pt)**

Условия отжига	Заданное содержание Pt, ат.%	Тип фазы	Параметры решетки, Å	V/Z, Å <sup>3</sup>	Содержание Pt согласно РФА, ат.%	Содержание Pt согласно АЭС, ат.%
400 °С, 13 недель	40	NiPt	$a = 2.659(1)$ $c = 3.605(1)$	12.74(1)	39.7(2)	40(3)
	45	NiPt	$a = 2.651(1)$ $c = 3.644(1)$	12.81(1)	41.0(2)	43(3)
	50	NiPt	$a = 2.6972(5)$ $c = 3.5886(5)$	13.053(5)	47.1(1)	49(4)
	55	NiPt	$a = 2.707(1)$ $c = 3.619(1)$	13.26(1)	52.1(2)	54(4)
475 °С, 6+13 недель	40	NiPt	$a = 2.651(1)$ $c = 3.625(1)$	12.74(1)	39.6(2)	40(3)
	45	NiPt	$a = 2.668(1)$ $c = 3.609(1)$	12.84(1)	42.0(2)	43(3)
	50	NiPt	$a = 2.6969(5)$ $c = 3.5894(5)$	13.053(5)	47.0(1)	49(4)
	55	NiPt	$a = 2.705(1)$ $c = 3.624(1)$	13.26(1)	52.1(2)	54(4)
525 °С, 6+19 недель	40	NiPt	$a = 2.6535(5)$ $c = 3.6234(5)$	12.756(5)	40.1(1)	40(3)
	45	NiPt	$a = 2.6645(5)$ $c = 3.6115(5)$	12.820(5)	41.5(1)	43(3)
	50	NiPt	$a = 2.6952(5)$ $c = 3.5938(5)$	13.053(5)	47.0(1)	49(4)
	55	NiPt	$a = 2.7036(5)$ $c = 3.6298(5)$	13.266(5)	52.2(1)	54(4)

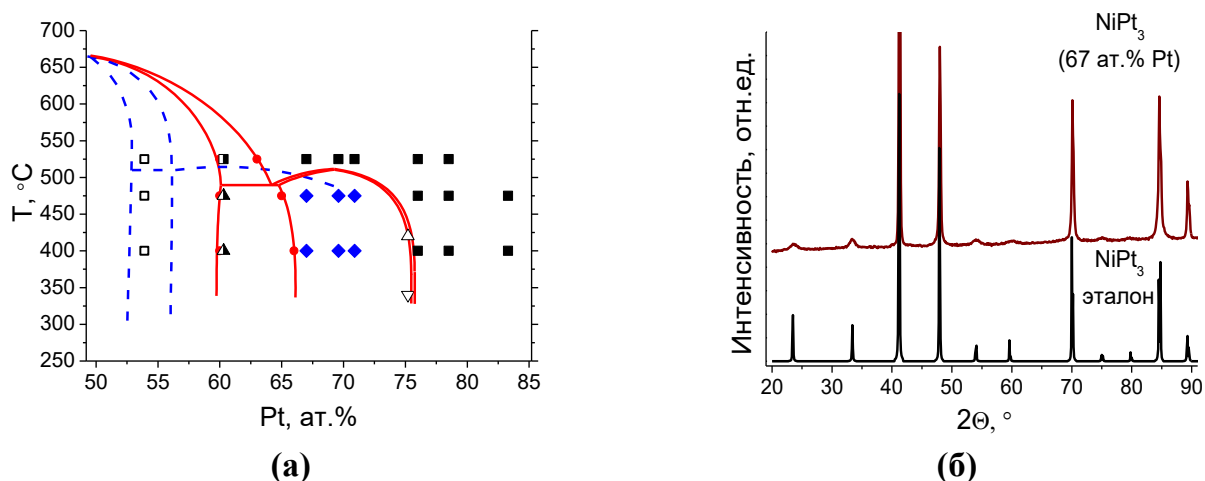
*3.2.2.3. Область составов 55–85 ат.% Pt*

Для изучения диаграммы состояния Ni-Pt в области составов >55 ат.% Pt были приготовлены сплавы с содержанием Pt 60–85 ат.%. (таблица 7). Образец с содержанием Pt 60 ат.% является двухфазным и его фазовый состав зависит от температуры отжига. Разложение на компоненты полного дифракционного профиля этого образца, отожженного в течение 6 недель при 525 °С, приведено на рисунке 52. Согласно анализу данной дифрактограммы, в образце формируется смесь фаз NiPt и Ni<sub>1-x</sub>Pt<sub>x</sub> с содержанием Pt 60.0 и 63.0 ат.%, соответственно. Отжиг образца при 475 °С приводит к образованию смеси фаз NiPt и NiPt<sub>3</sub> с составами 59.7 и 65.0 ат.% Pt. При температуре

отжига 400 °С формируются две фаз NiPt и NiPt<sub>3</sub> с содержанием Pt 59.6 и 66 ат.%, соответственно. Составы равновесно сосуществующих фаз, определенные на двухфазных образцах, позволяют установить точное положение границ двухфазных областей NiPt – Ni<sub>3</sub>Pt и NiPt – Ni<sub>1-x</sub>Pt<sub>x</sub> (рис. 53а).



**Рисунок 52.** Разложение на компоненты полного дифракционного профиля (○) двухфазного образца Ni-Pt (60 ат.% Pt), отожженного при 525 °С в течение 6 недель. — профиль NiPt ( $a = 2.7009(5)$  Å,  $c = 3.7218(5)$  Å, 60.0 ат.% Pt,  $\alpha = 0.50$ ), - - - профиль Ni<sub>0.37</sub>Pt<sub>0.63</sub> ( $a = 3.7971(5)$  Å).



**Рисунок 53.** Фрагмент диаграммы состояния Ni-Pt в области 50–85 ат.% Pt (а): ■ – Ni<sub>1-x</sub>Pt<sub>x</sub>; □ – NiPt; ◆ – NiPt<sub>3</sub>; ▲ – NiPt + NiPt<sub>3</sub>; ▣ – NiPt + Ni<sub>1-x</sub>Pt<sub>x</sub>; ▽ – NiPt<sub>3</sub>, Δ – температура разупорядочения NiPt<sub>3</sub>, данные работы [115]; — – границы двухфазных областей на основе полученных экспериментальных данных; - - - – данные работы [114].

Дифрактограмма интерметаллида NiPt<sub>3</sub> (67 ат.% Pt,  $a = 3.8005(5)$  Å,  $\alpha = 0.50$ ), полученного отжигом при 400 °С в течение 13 недель (б).

## Химический состав и структурные характеристики сплавов Ni-Pt (55–85 ат.% Pt)

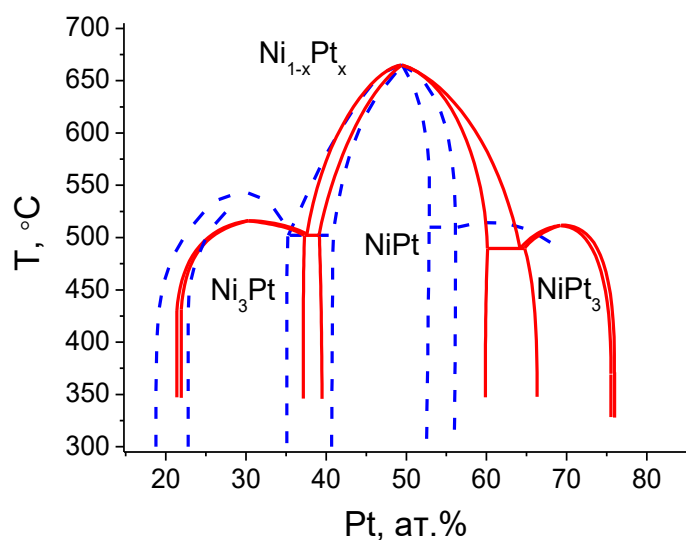
Условия отжига	Заданное содержание Pt, ат.%	Тип фазы	Параметры решетки, Å	V/Z, Å <sup>3</sup>	Содержание Pt согласно РФА, ат.%	Содержание Pt согласно АЭС, ат.%
400 °С, 13 неделя	60	NiPt	$a = 2.7089(5)$ $c = 3.6990(5)$	12.563(5)	59.6(1)	60(5)
		NiPt <sub>3</sub>	3.81(1)	13.8(1)	66(2)	
	65	NiPt <sub>3</sub>	3.8005(5)	13.723(5)	63.5(1)	67(5)
	67.8	NiPt <sub>3</sub>	3.8132(5)	13.861(5)	67.1(1)	70(5)
	70	NiPt <sub>3</sub>	3.8196(5)	13.931(5)	69.0(1)	71(5)
	75	Ni <sub>1-x</sub> Pt <sub>x</sub>	3.8391(5)	14.146(5)	74.5(1)	76(5)
	79	Ni <sub>1-x</sub> Pt <sub>x</sub>	3.8561(5)	14.335(5)	79.4(1)	79(5)
475 °С, 6+13 неделя	60	NiPt	$a = 2.702(1)$ $c = 3.723(1)$	13.57(1)	59.7(2)	60(5)
		NiPt <sub>3</sub>	3.806(1)	13.78(1)	65.0(2)	
	65	NiPt <sub>3</sub>	3.8005(5)	13.723(5)	63.7(1)	67(5)
	67.8	NiPt <sub>3</sub>	3.8141(5)	13.872(5)	67.4(1)	70(5)
	70	NiPt <sub>3</sub>	3.821(1)	13.95(1)	69.3(2)	71(5)
	75	Ni <sub>1-x</sub> Pt <sub>x</sub>	3.8392(5)	14.147(5)	74.5(1)	76(5)
	79	Ni <sub>1-x</sub> Pt <sub>x</sub>	3.8567(5)	14.341(5)	79.6(1)	79(5)
	83	Ni <sub>1-x</sub> Pt <sub>x</sub>	3.8700(5)	14.490(5)	83.6(1)	83(6)
525 °С, 6+19 неделя	60	NiPt	$a = 2.7009(5)$ $c = 3.7218(5)$	13.575(5)	60.0(1)	60(5)
		Ni <sub>1-x</sub> Pt <sub>x</sub>	3.7971(5)	13.687(5)	63.0(1)	
	65	Ni <sub>1-x</sub> Pt <sub>x</sub>	3.8003(5)	13.721(5)	63.5(1)	67(5)
	67.8	Ni <sub>1-x</sub> Pt <sub>x</sub>	3.8142(5)	13.872(5)	67.4(1)	70(5)
	70	Ni <sub>1-x</sub> Pt <sub>x</sub>	3.820(1)	13.94(1)	69.0(2)	71(5)
	75	Ni <sub>1-x</sub> Pt <sub>x</sub>	3.8391(5)	14.146(5)	74.5(1)	76(5)
	79	Ni <sub>1-x</sub> Pt <sub>x</sub>	3.8562(5)	14.336(5)	79.4(1)	79(5)

Сплавы, отожженные при 400 и 475 °С с составами 67, 70 и 71 ат.% Pt, являются гомогенными и содержат одну фазу со структурой интерметаллида NiPt<sub>3</sub>. Параметры решетки этой фазы лежат в пределах 3.801–3.821 Å. Степень упорядочения  $\alpha$  полученных фаз NiPt<sub>3</sub> является относительно невысокой и находится в пределах  $0.40 \leq \alpha \leq 0.50$ . Максимальная степень упорядочения  $\alpha$  достигает 0.50 для образца с содержанием Pt 67 ат.%, отожженного при 400 °С. При повышении температуры отжига значение  $\alpha$  фазы NiPt<sub>3</sub> для сплавов любого состава уменьшается. Дифрактограмма сплава NiPt<sub>3</sub> (67 ат.% Pt) представлена на рисунке 53б. В процессе отжига образцов интерметаллидов NiPt<sub>3</sub>, содержащих 67, 70 и 71 ат.% Pt, при 525 °С происходит полное разупорядочение атомов в решетке сплавов с образованием гомогенного ГЦК



неупорядоченного сплава с тем же составом (таблица 7). Таким образом, сделан вывод, что интерметаллид  $\text{NiPt}_3$  образуется при температурах  $<525$  °С. Образцы с большим содержанием Pt – 76, 79 и 83 ат.%, которые отжигали при 400, 475 и 525 °С содержат единственную фазу ГЦК неупорядоченного сплава. Поскольку двухфазная область  $\text{NiPt}_3$  –  $\text{Ni}_{1-x}\text{Pt}_x$  является более узкой, чем интервал по составу в исследуемых образцах, уточнение этой области на основе только наших экспериментальных данных затруднено. Нами установлено, что эта область находится между 71 и 76 ат.% Pt, что согласуется с данными работы [115]. Анализ этой работы показал, что однофазный сплав со структурой  $\text{NiPt}_3$  (75.2 ат.% Pt) в равновесном состоянии может быть получен длительным отжигом при 340 °С. Температура разупорядочения указанного сплава составляет 420 °С. Эти данные отмечены на фрагменте уточняемой диаграммы Ni-Pt на рисунке 53а. Таким образом, область существования интерметаллида  $\text{NiPt}_3$  находится в пределах 65–75 ат.% Pt, что значительно отличается от результатов экспериментальных и теоретических работ, представленных ранее другими авторами [113,114].

С учетом всех полученных данных уточнена диаграмма состояния Ni-Pt (представлена на рисунке 54). Так как полученные результаты не позволяют точно определить критическую температуру упорядочения интерметаллида  $\text{NiPt}$ , данная величина взята из работ [114,177].



**Рисунок 54.** Уточненная диаграмма состояния Ni-Pt. — — границы областей существования фаз на основе полученных экспериментальных данных; - - - данные работы [114].

### ***3.2.3. Исследование каталитической активности пористых наносплавов Ni-Pt в реакции разложения этилена с получением УНВ***

Известно, что металлы семейства железа проявляют каталитическую активность в реакции разложения углеводородов с образованием углеродного материала. Процесс протекает по механизму карбидного цикла [179,180]. Этот механизм включает в себя три стадии:

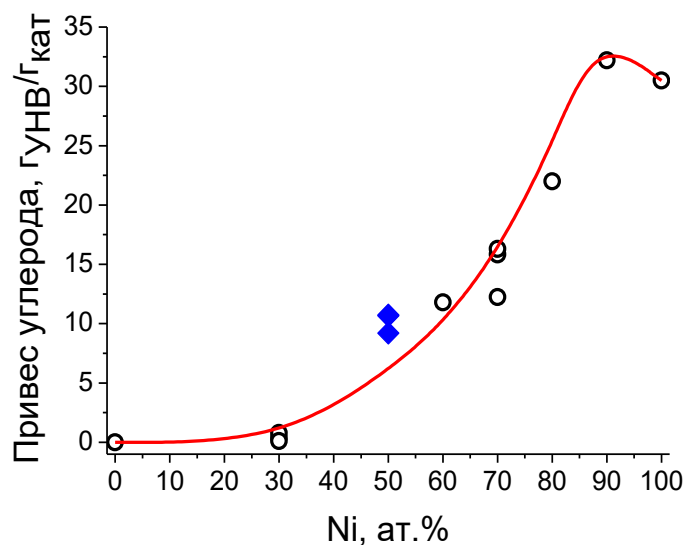
- 1) каталитическое разложение углеводородов на поверхности металлической частицы;
- 2) диффузия атомов углерода внутри объема частицы катализатора;
- 3) образование зерен графитоподобной фазы и рост углеродных волокон.

Особенностью этого процесса является самопроизвольное диспергирование сплава-катализатора (углеродная эрозия) [181] с образованием отдельных активных частиц. Как правило, углеродная эрозия образца катализатора протекает в течение индукционного периода – промежутка времени в начале реакции, в течение которого скорость роста УНВ близка к нулю. Обычно за длительность индукционного периода принимается время, за которое достигается привес продукта реакции  $1 \text{ } \Gamma_{\text{УНВ}}/\Gamma_{\text{кат}}$ . Интересно, что самопроизвольное диспергирование наблюдается как для массивных, так и наноразмерных катализаторов. Тем не менее, массивные катализаторы характеризуются большим индукционным периодом, напротив, активная поверхность наночастиц с размером  $<20 \text{ нм}$  быстро блокируется углеродом, что приводит к их дезактивации. Использование пористых сплавов, образованных зернами размером 75-150 нм призвано уменьшить индукционный период катализатора без потери его активности.

Как следует из ряда работ, посвященных исследованию катализаторов реакции разложения углеводородов, наилучшими каталитическими свойствами в этом процессе обладает Ni [182,183]. Существует предположение [182], что высокая активность в описанном процессе указанного металла, а также Co и Fe связана с их способностью образовывать твердые растворы внедрения с углеродом  $\text{MC}_x$  (где M – Fe, Ni, Co), что обеспечивает диффузию углерода внутри частиц катализатора. В частности,

образование фазы карбида никеля наблюдалось при росте УНВ на катализаторах Ni-Cu/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> [184]. При этом, введение в состав никелевого катализатора других переходных металлов позволяет значительно повысить его активность. Так, небольшие (до 10 вес.%) добавки Mo, Cr, Co к Ni значительно увеличивают привес УНВ [2,4,158] и, во многих случаях, положительно сказываются на морфологических характеристиках получаемого продукта. Таким образом, добавление небольшого количества Pt может изменить электронные свойства катализатора на основе Ni и повысить его активность. Сверхструктурное упорядочение может дать возможность изменить структуру, морфологию, каталитические свойства синтезируемого УНВ.

Для испытания каталитических свойств пористых наносплавов Ni-Pt в тестовой реакции разложения этилена были получены следующие образцы: Ni, Pt и их наноразмерные сплавы, содержащие 10–75 ат.% Pt. За активность принят привес массы углеродного продукта в расчёте на один грамм катализатора за 15 мин. На рисунке 55 изображена зависимость активности от состава катализатора при 600 °С. Индукционный период исследуемых образцов в среднем составляет 1–3 мин. Согласно полученным данным чистая Pt неактивна в данном процессе. Мы полагаем, что причиной этого является очень низкая растворимость C в Pt [185], затрудняющая диффузию атомов C через каталитическую частицу. При увеличении содержания Ni в наносплаве привес УНВ для образцов возрастает и достигает максимального значения 32  $\Gamma_{\text{УНВ}}/\Gamma_{\text{кат}}$ , соответствующего наносплаву Ni<sub>0.90</sub>Pt<sub>0.10</sub> затем незначительно уменьшается до 31  $\Gamma_{\text{УНВ}}/\Gamma_{\text{кат}}$  для чистого Ni. Таким образом, установлено наличие синергетического эффекта, проявляющегося в повышении каталитической активности сплава по сравнению с монометаллическими образцами. Следует отметить, что привес УНВ для интерметаллида NiPt составляет 9.5  $\Gamma_{\text{УНВ}}/\Gamma_{\text{кат}}$  и незначительно отклоняется в большую сторону от зависимости, соответствующей активности неупорядоченных наносплавов того же состава.



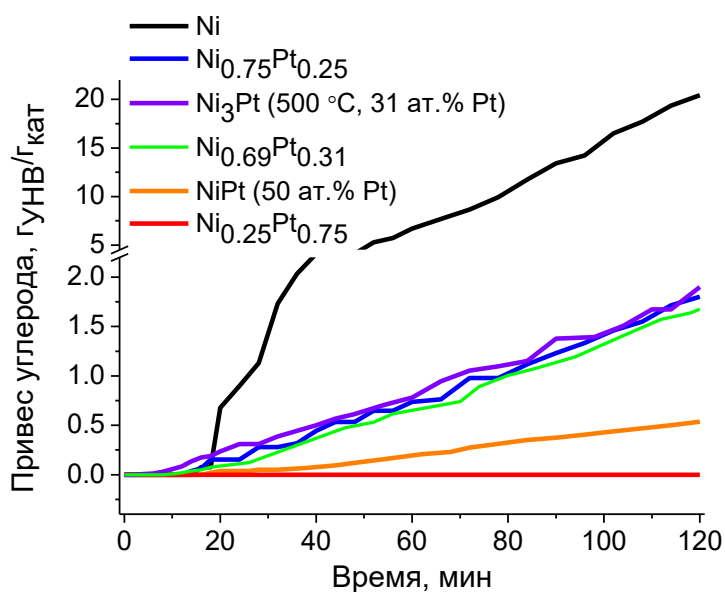
**Рисунок 55.** Зависимость привеса УНВ от состава катализатора в реакции разложения этилена при 600 °С в течение 15 мин. ○ – неупорядоченные ГЦК наносплавы, ◆ – интерметаллид NiPt.

Углеродный материал – продукт реакции разложения этилена подробно охарактеризован в разделе 3.4.3 на примере УНВ, полученных на пористых наносплавах Co-Pt.

### ***3.2.4. Исследование каталитической активности пористых наносплавов Ni-Pt в реакции разложения 1,2-дихлорэтана с получением УНВ***

Результаты испытаний активности пористых наносплавов Ni-Pt в другой тестовой реакции – разложения 1,2-дихлорэтана представлены на рисунке 56. Поскольку образование УНВ в процессе разложения ДХЭ происходит значительно медленнее, чем в процессе разложения этилена, для достижения сопоставимой активности катализаторов Ni-Pt в этих процессах время реакции разложения ДХЭ составляло 2 ч. Согласно представленным кривым, индукционный период чистого Ni составляет 26 мин, наносплавов с содержанием Pt 25 и 31 ат.% – 80 мин. Наиболее активным катализатором среди образцов Ni-Pt является чистый Ni, привес углерода для которого составляет 21 Г<sub>УНВ</sub>/Г<sub>кат</sub> за 2 ч реакции. Добавление 25 ат.% Pt к Ni не приводит к синергетическому эффекту в данном процессе, а, наоборот, значительно уменьшает

привес углерода для наносплава, до  $1.8 \text{ г}_{\text{УНВ}}/\text{г}_{\text{кат}}$ . Для сопоставления свойств упорядоченных и неупорядоченных катализаторов проводили следующий эксперимент. Готовили навеску сплава, содержащего 31 ат.% Pt. Одну половину образца отжигали в течение 5 недель при  $500 \text{ }^\circ\text{C}$  и получали интерметаллид  $\text{Ni}_3\text{Pt}$ . Другую половину отжигали при  $600 \text{ }^\circ\text{C}$  – температуре, выше критической температуры разупорядочения фазы  $\text{Ni}_3\text{Pt}$ , согласно нашим исследованиям диаграммы состояния системы. Время отжига также составляло 5 недель. К сожалению, испытания не выявили заметного влияния структурных различий на активность катализаторов в данном процессе. Привес углерода на интерметаллиде  $\text{Ni}_3\text{Pt}$  (31 ат.% Pt) составляет  $1.9 \text{ г}_{\text{УНВ}}/\text{г}_{\text{кат}}$ , в то время как для неупорядоченного наносплава  $\text{Ni}_{0.69}\text{Pt}_{0.31}$  –  $1.7 \text{ г}_{\text{УНВ}}/\text{г}_{\text{кат}}$ . Интерметаллид  $\text{NiPt}$  (50 ат.% Pt) малоактивен в данном процессе, привес углерода составляет  $0.6 \text{ г}_{\text{УНВ}}/\text{г}_{\text{кат}}$ . Сплав  $\text{Ni}_{0.25}\text{Pt}_{0.75}$  с высоким содержанием Pt не проявляет каталитической активности.

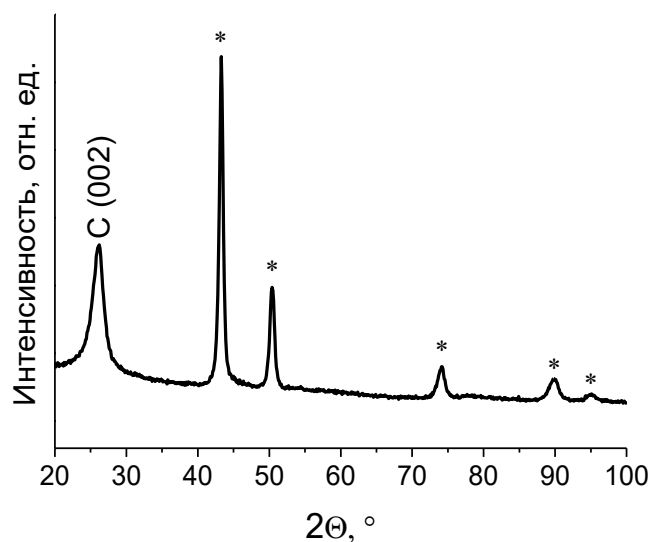


**Рисунок 56.** Кинетические кривые накопления углеродного материала в реакции разложения 1,2-дихлорэтана при  $600 \text{ }^\circ\text{C}$  над катализаторами Ni-Pt с различным составом.

### **3.2.5. Исследование каталитической активности образцов Ni-Pt/C<sub>УНВ</sub> в электрохимической реакции выделения водорода**

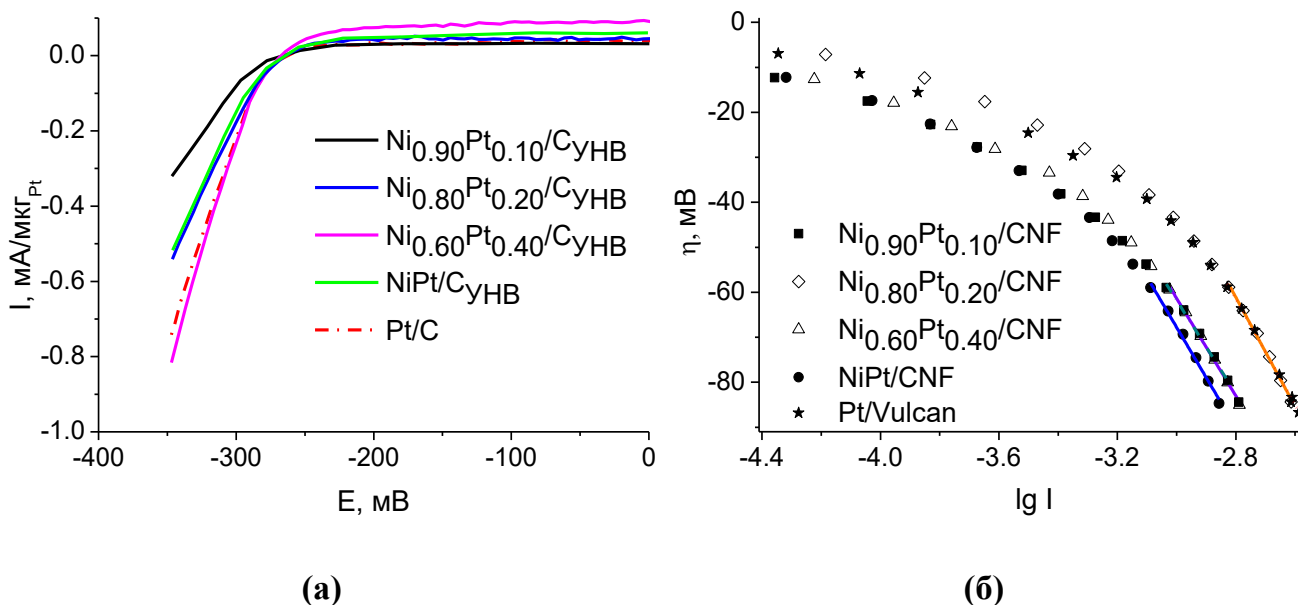
Согласно проведенным исследованиям, углеродный продукт, образующийся в реакции разложения углеводородов характеризуется высокой пористостью в пределах 0.4–0.6 см<sup>3</sup>/г и развитой удельной поверхностью (250–500 м<sup>2</sup>/г), которые изменяются в зависимости от условия реакции и состава катализатора [2,186]. УНВ также обладают высокой электрической проводимостью. Данные свойства позволяют рассматривать УНВ в качестве каталитического носителя для электрохимических процессов. Активным веществом будут выступать сплавные наноразмерные частицы, закрепленные в массиве углеродного материала в процессе синтеза УНВ.

Для испытания электрохимической активности использовались композитные образцы, образующиеся в процессе разложения этилена на наносплавах Ni-Pt. Для их приготовления образцы сплавов Ni-Pt подвергали воздействию смеси этилен/аргон/водород в течение нескольких минут до достижения приблизительного привеса углеродного материала 4 г<sub>УНВ</sub>/г<sub>кат</sub>, который соответствует массовому содержанию металлов в массиве УНВ – 20 масс.%. Синтезировали композитные образцы, которые представляют собой частицы упорядоченных и неупорядоченных наносплавов, распределенные в объеме углеродного материала: Ni<sub>0.90</sub>Pt<sub>0.10</sub>/C<sub>УНВ</sub>, Ni<sub>0.80</sub>Pt<sub>0.20</sub>/C<sub>УНВ</sub>, Ni<sub>0.60</sub>Pt<sub>0.40</sub>/C<sub>УНВ</sub> и NiPt/C<sub>УНВ</sub>. На рисунке 57 в качестве примера приведена дифрактограмма образца Ni<sub>0.80</sub>Pt<sub>0.20</sub>/C<sub>УНВ</sub>, на которой наблюдаются рефлексы неупорядоченного ГЦК наносплава и пик при  $2\theta = 26^\circ$ , соответствующий отражению от плоскости (002) графитоподобного материала. Согласно данным АЭС, суммарное содержание металлов в образцах находится в пределах 17–20 масс.%. Соотношение Ni и Pt в исходных сплавах совпадало с соотношением металлов в композитных образцах Ni-Pt/C<sub>УНВ</sub>.



**Рисунок 57.** Дифрактограмма образца  $\text{Ni}_{0.80}\text{Pt}_{0.20}/\text{C}_{\text{УНВ}}$ . \* – рефлексы неупорядоченного ГЦК сплава  $\text{Ni}_{0.80}\text{Pt}_{0.20}$ .

Испытания полученных образцов катализаторов проводили в реакции выделения водорода (HER) в 0.100 М  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . На рисунке 58а приведены вольтамперные кривые, полученные при линейной развертке потенциала, нормированные на содержание Pt в образцах. Наибольшую активность, сопоставимую с активностью образца коммерческой Pt на углеродном носителе Vulcan XC-72R, проявляет образец  $\text{Ni}_{0.60}\text{Pt}_{0.40}/\text{C}_{\text{УНВ}}$ . Несколько меньшую активность проявляют образцы  $\text{Ni}_{0.80}\text{Pt}_{0.20}/\text{C}_{\text{УНВ}}$  и  $\text{NiPt}/\text{C}_{\text{УНВ}}$ . Наименьшие токи восстановления наблюдаются для образца  $\text{Ni}_{0.90}\text{Pt}_{0.10}/\text{C}_{\text{УНВ}}$ .



**Рисунок 58.** Каталитическая активность образцов Ni-Pt/C<sub>УНВ</sub> в реакции электрохимического выделения водорода (HER). Линейная развертка потенциала в 0.100 М Н<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (а). Скорость развертки 10 мВ/с. Тафелевские зависимости процессов выделения водорода (б).

Тафелевские зависимости ( $\eta = a + b \cdot \lg I$ , где  $\eta$  – перенапряжение, мВ;  $I$  – ток, мА;  $a$  и  $b$  – коэффициенты) процессов восстановления водорода на различных образцах представлены на рисунке 58б. Коэффициенты  $a$  и  $b$ , определенные линейной аппроксимацией графиков в области высоких перенапряжений, представлены в таблице П2. Плотности токов обмена  $i_0$  в этой области для различных образцов имеют сопоставимые значения. Близкие к 120 мВ значения тафелевских наклонов  $b$  в области перенапряжений выше 60 мВ позволяют сделать вывод о том, что скорость-определяющая стадия процесса восстановления водорода для всех образцов одинакова, и определяется медленной десорбцией атомов водорода с поверхности электрода [187].

Таким образом, установлено, что продукт реакции разложения этилена – сплавные наноразмерные частицы Ni-Pt, закрепленные в массиве УНВ, проявляют высокую активность в HER, сопоставимую с образцом сравнения – коммерческим катализатором Pt/Vulcan.



### ***3.2.6. Заключение к результатам исследования системы Ni-Pt***

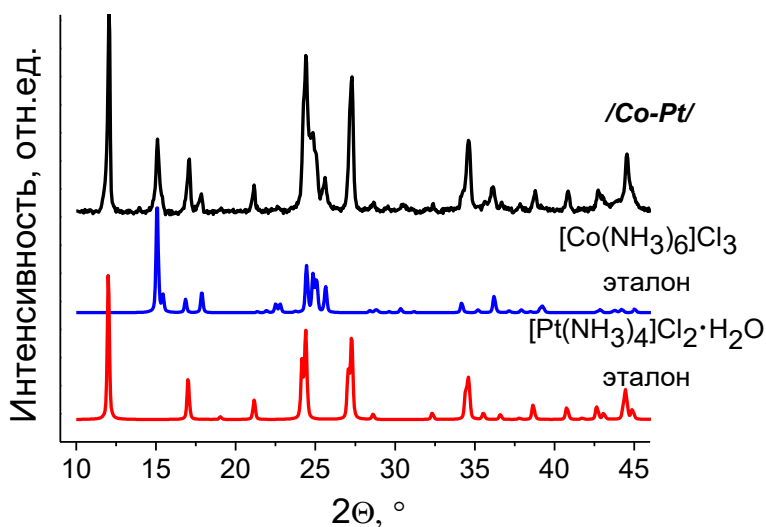
Разработана методика получения пористых наносплавов Ni-Pt с заданным соотношением компонентов. Исследования фазовых равновесий с использованием металлических порошков, подвергнутых длительному отжигу, позволили уточнить положения границ областей диаграммы состояния Ni-Pt. Обозначены положения границ однофазных областей существования интерметаллидов Ni<sub>3</sub>Pt, NiPt, NiPt<sub>3</sub>. Показано, что данные области являются более широкими, по сравнению с приводимыми в литературе.

Установлено, что пористые наносплавы Ni-Pt проявляют активность в каталитических процессах разложения этилена и 1,2-дихлорэтана. Показано, что небольшая добавка Pt (10 ат.%) приводит к синергетическому эффекту в реакциеразложения этилена. Продукт реакции – образцы наноразмерных сплавов Ni-Pt, закрепленных в массиве УНВ каталитически активны в электрохимической реакции выделения водорода.

### 3.3. Система Co-Pt

#### 3.3.1. Изучение предшественников /Co-Pt/ и продуктов их разложения

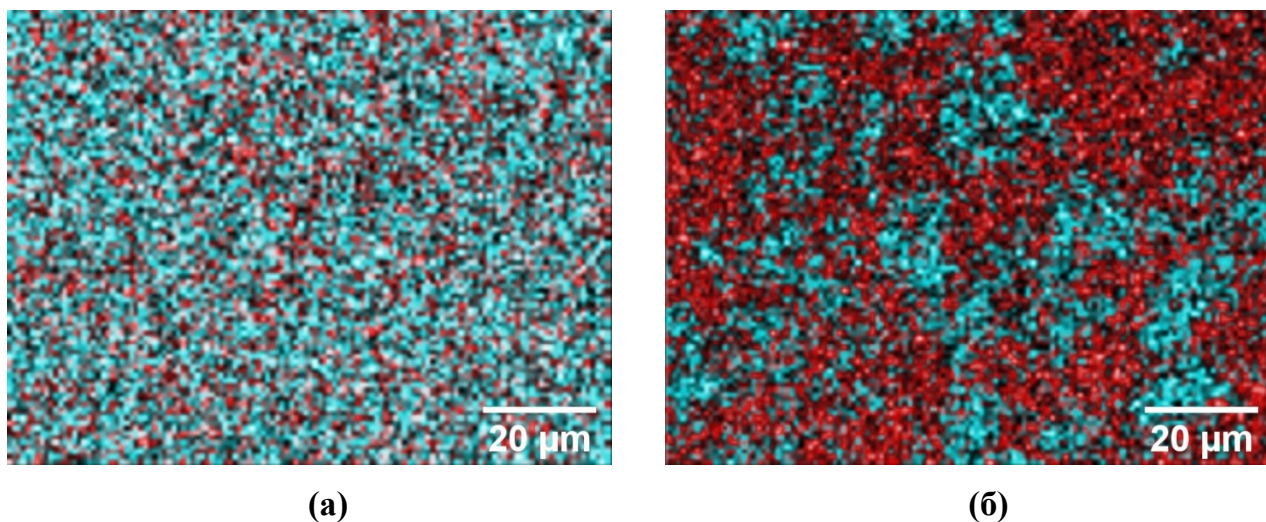
Для получения сплавов в системе Co-Pt был использован тот же подход, что и в других системах. В качестве исходных соединений выбраны хлориды гексаамминкобальта и тетраамминплатины гидрата  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_3$  и  $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4]\text{Cl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ . На рисунке 59 представлена типичная дифрактограмма образца предшественника /Co-Pt/. Из данных РФА следует, что при образовании микрогетерогенной смеси исходные комплексные соединения сохраняют свою химическую форму, как в системах Cu-Pd и Ni-Pt: на дифрактограммах наблюдаются наборы рефлексов, относящихся к индивидуальным фазам  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_3$  (ICDD PDF-2 #36-0783) и  $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4]\text{Cl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  (ICDD PDF-2 #54-0171).



**Рисунок 59.** Дифрактограмма предшественника /Co-Pt/ (Co:Pt = 1:1) в сопоставлении с дифрактограммами индивидуальных солей.

Анализ пространственного распределения Co и Pt в полученных образцах многокомпонентных предшественников, выполненный при помощи метода картирования СЭМ/ЭДС, показал, что используемый в работе метод синтеза имеет

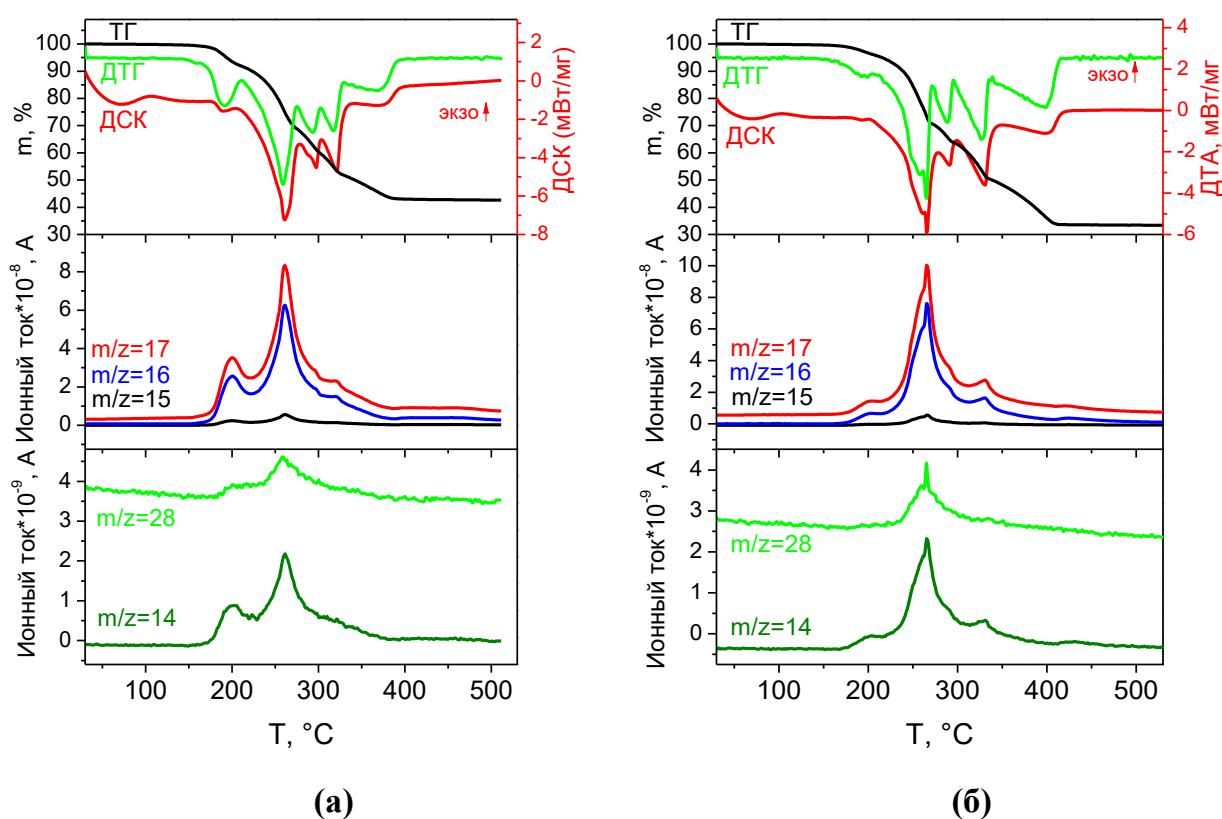
преимущество по сравнению с механическим перемешиванием прекурсоров. Образцы предшественника */Co-Pt/*, представляют собой микрогетерогенные смеси с размером монометаллических фрагментов менее 5 мкм (рис. 60а), тогда как образец сравнения, полученный механическим смешением исходных солей, состоит из областей, обогащенных Pt, размером 5–15 мкм (рис. 60б). Таким образом, быстрое совместное осаждение исходных комплексов в неравновесных условиях обеспечивает высокую степень перемешивания исходных компонентов, тем самым сокращая диффузионные расстояния для атомов и облегчая формирование сплавных частиц в ходе дальнейшей термической обработки.



**Рисунок 60.** Результаты СЭМ/ЭДС картирования полученных в разных условиях многокомпонентных предшественников (Co:Pt = 1:1): */Co-Pt/* (а); механическая смесь  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_3$  и  $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4]\text{Cl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  (б). Красным цветом отмечены области, обогащенные Pt, голубым – Co.

Согласно данным термического анализа (рис. 61), разложение предшественников */Co-Pt/* с различным соотношением металлов в восстановительной атмосфере происходит однотипным образом, в пять стадий, сопровождающихся эндоэффектами. Ступень, соответствующая удалению воды при разложении комплексной соли  $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4]\text{Cl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ , на кривых термического анализа отсутствует по причине предварительного вакуумирования рабочего пространства прибора перед экспериментом. Первая стадия разложения при температурах 150–210 °С соответствует разложению  $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4]\text{Cl}_2$  и восстановлению Pt. Далее в интервале температур

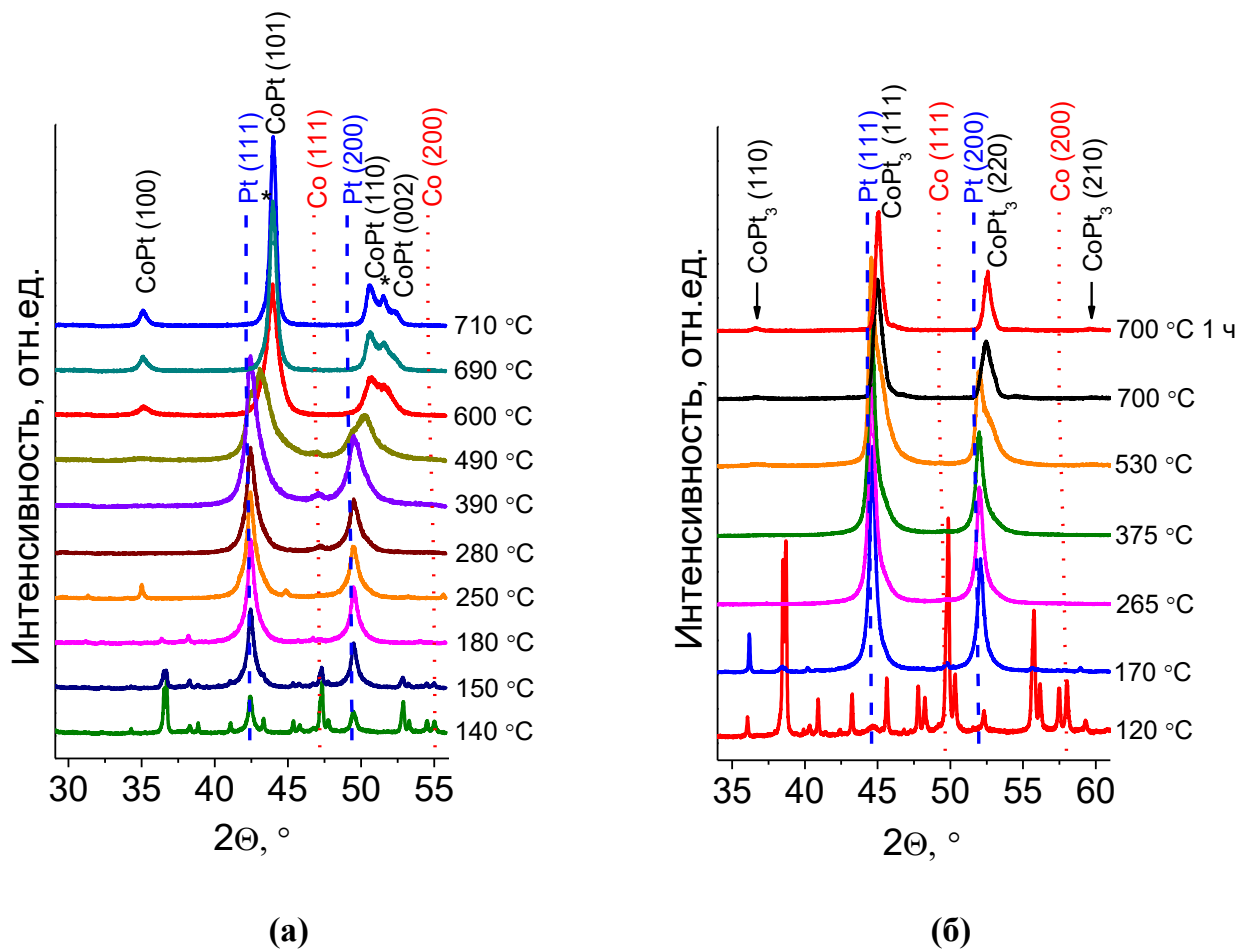
210-420 °С происходит разложение второго компонента смеси –  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_3$ . Основным газообразным продуктом, выделяющимся на всех стадиях термоллиза, является  $\text{NH}_3$ , регистрируемый в масс-спектре в виде токов ионов с  $m/z = 15, 16$  и  $17$ . Помимо этого наблюдается незначительное выделение  $\text{N}_2$  ( $m/z = 14, 28$ ), связанное с окислением молекул  $\text{NH}_3$  при восстановлении Pt до металлического состояния. Конечная масса образца в результате процесса термоллиза согласуется с вычисленным содержанием металлов в составе соответствующих предшественников.



**Рисунок 61.** Кривые термического анализа и масс-спектрометрические кривые выделения газообразных продуктов разложения предшественников /Co-Pt/ с различным составом в восстановительной атмосфере при скорости нагрева 10 °С/мин: Co:Pt = 1:1 (а), Co:Pt = 3:1 (б).

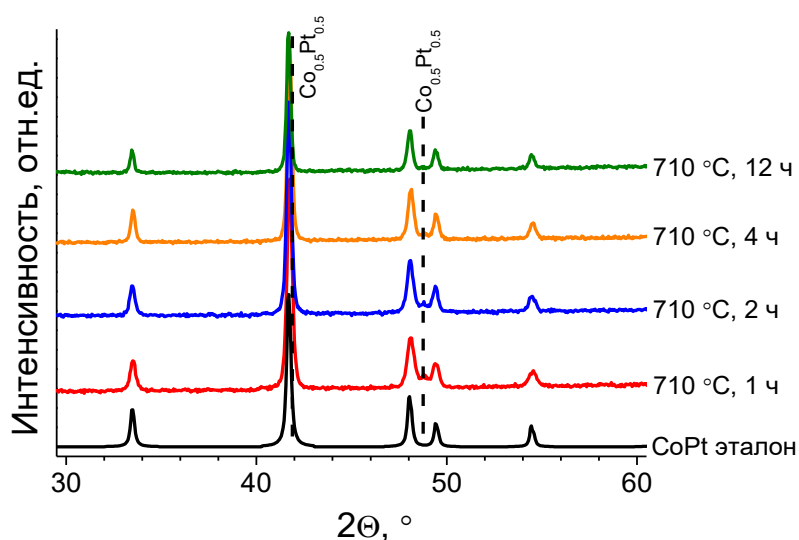
На рисунке 62а изображена эволюция фазового состава в процессе *in situ* формирования интерметаллида CoPt. Начальная дифрактограмма содержит набор рефлексов, относящихся к исходным комплексам  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_3$  и  $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4]\text{Cl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ . При достижении температуры 150 °С рефлексы  $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4]\text{Cl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  полностью исчезают, что сопровождается появлением интенсивных пиков при углах  $2\theta$  42.4° и 49.5°, соответствующих отражениям от плоскостей (111) и (200) ГЦК решетки Pt.

Одновременно с этим,  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_3$  теряет основную часть аммиака и хлора, превращаясь в промежуточное соединение –  $\text{NH}_4\text{CoCl}_3$ , которое является изоструктурным аналогом  $\text{NH}_4\text{NiCl}_3$ . Выше  $250\text{ }^\circ\text{C}$   $\text{NH}_4\text{CoCl}_3$  полностью разлагается с образованием атомов Co. При этом наблюдаемый на дифрактограммах рефлекс металлического Co при угле отражения  $2\theta = 47^\circ$  имеет очень низкую интенсивность. Как мы полагаем, причина заключается в том, что Co находится либо в аморфном состоянии, либо в виде очень малых частиц (менее 3 нм). Обнаруженные методом РФА стадии разложения предшественников согласуются с данными термического анализа. Начиная с  $390\text{ }^\circ\text{C}$ , положение пиков Pt начинает смещаться в область дальних углов, что соответствует уменьшению параметра ячейки, связанному с внедрением атомов Co в кристаллическую решетку Pt с образованием неупорядоченного сплава  $\text{Co}_{1-x}\text{Pt}_x$ . Для образца Co-Pt, содержащего 50 ат.% Pt, процесс образования фазы  $\text{Co}_{1-x}\text{Pt}_x$  заканчивается при  $490\text{ }^\circ\text{C}$ .



**Рисунок 62.** Дифрактограммы, записанные в режиме *in situ* при разложении /Co-Pt/ с формированием сплавов Co-Pt различного состава: Co:Pt = 1:1 (а), Co:Pt = 3:1 (б).

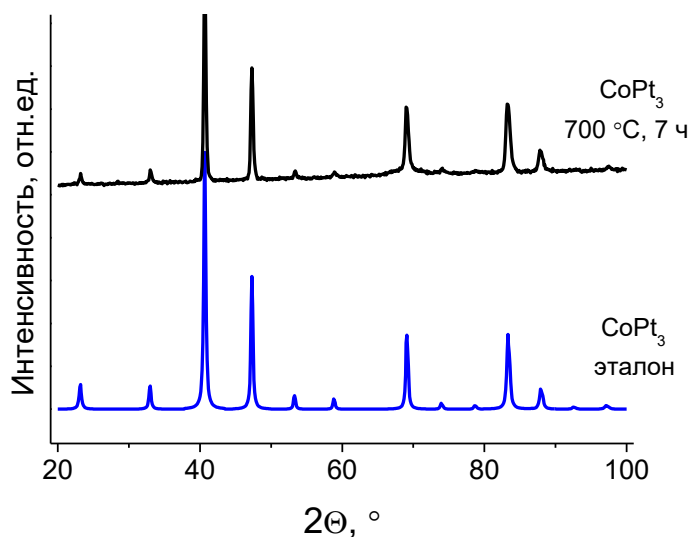
При дальнейшем повышении температуры на дифрактограммах наблюдается расщепление рефлекса (200) фазы  $\text{Co}_{0.5}\text{Pt}_{0.5}$  с одновременным появлением и ростом пиков (110) и (002) фазы  $\text{CoPt}$ . Указанные изменения соответствуют сверхструктурному упорядочению в решетке неупорядоченного сплава и превращению его в фазу со структурой интерметаллида  $\text{CoPt}$  (пр. гр.  $P4/mmm$ , ICDD PDF-2 #65-8969). Процесс формирования фазы  $\text{CoPt}$  протекает сравнительно быстро. Так, согласно анализу по Ритвельду, уже через 60 мин после достижения температуры  $710\text{ }^\circ\text{C}$  доля фазы интерметаллида в образце составляет 94 масс.%. Как показали дополнительные эксперименты по отжигу образцов в вакуумированных кварцевых ампулах, образование однофазного сплава  $\text{CoPt}$  ( $a = 2.6771(5)\text{ \AA}$   $c = 3.6870(5)\text{ \AA}$ , 50.6 ат.% Pt,  $\alpha = 0.80$ ) происходит при отжиге  $710\text{ }^\circ\text{C}$  в течение 12 ч (рис. 63).



**Рисунок 63.** Изменение фазового состава сплава  $\text{Co-Pt}$  (50 ат.% Pt), отожженного при  $710\text{ }^\circ\text{C}$ .

*In situ* исследование разложения образца  $/\text{Co-Pt}/$ , содержащего 75 ат.% Pt, показало, что процессы формирования сплавов протекают во многом подобно образцу с 50 ат.% Pt. На начальном этапе образуются зародыши фазы Pt (рис. 62б). Затем, по мере восстановления, атомы Co встраиваются в кристаллическую решетку образовавшихся металлических частиц с формированием фазы неупорядоченного сплава соответствующего состава. При достижении температуры  $700\text{ }^\circ\text{C}$  начинается сверхструктурное упорядочение с формированием фазы  $\text{CoPt}_3$  (пр. гр.  $Pm-3m$ , ICDD PDF-2 #29-0499), о чем свидетельствует появление за 1 ч отжига небольших

сверхструктурных рефлексов при  $2\theta = 36.6^\circ$  (110) и  $59.6^\circ$  (210) на дифрактограммах. После эксперимента этот образец отжигали при  $700^\circ\text{C}$  в течение 7 ч. За время отжига произошло увеличение интенсивности сверхструктурных рефлексов интерметаллида  $\text{CoPt}_3$  ( $a = 3.848(1) \text{ \AA}$ , 76.8(4) ат.% Pt,  $\alpha = 0.75$ ) (рис. 64).

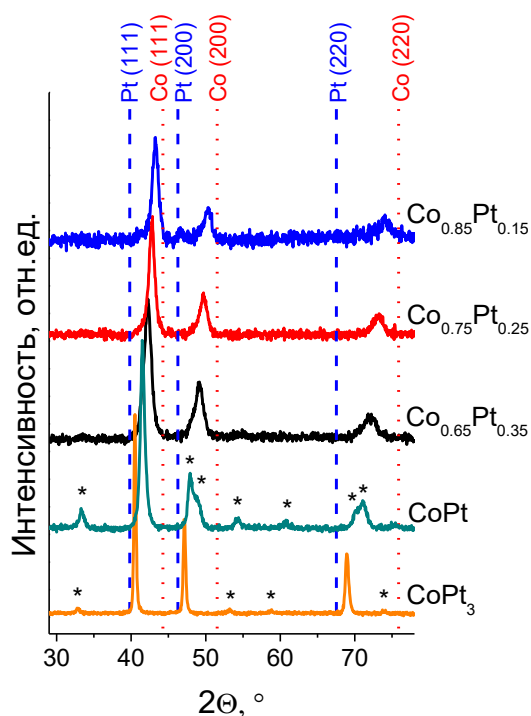


**Рисунок 64.** Дифрактограмма интерметаллида  $\text{CoPt}_3$  (76.8 ат.% Pt,  $a = 3.848(1) \text{ \AA}$ ,  $\alpha = 0.75$ ), полученного отжигом при  $700^\circ\text{C}$  в течение 7 ч.

Похожим образом протекает разложение предшественника */Co-Pt/* (25 ат.% Pt) с отличительным моментом – в данных условиях не происходит сверхструктурного упорядочения, несмотря на наличие на фазовой диаграмме Co-Pt, обозначенной в работе [118], области существования интерметаллидной фазы  $\text{Co}_3\text{Pt}$ . Более того, попытка повторения эксперимента по получению интерметаллида  $\text{Co}_3\text{Pt}$ , описанного в работе [125], заключающегося в длительном отжиге неупорядоченного сплава  $\text{Co}_{0.70}\text{Pt}_{0.30}$  при  $400^\circ\text{C}$  в течение 9 недель, не привела к проявлению на дифрактограммах признаков сверхструктурного упорядочения. Таким образом, наличие фазы интерметаллида  $\text{Co}_3\text{Pt}$  на диаграмме состояния системы Co-Pt, остается под вопросом.

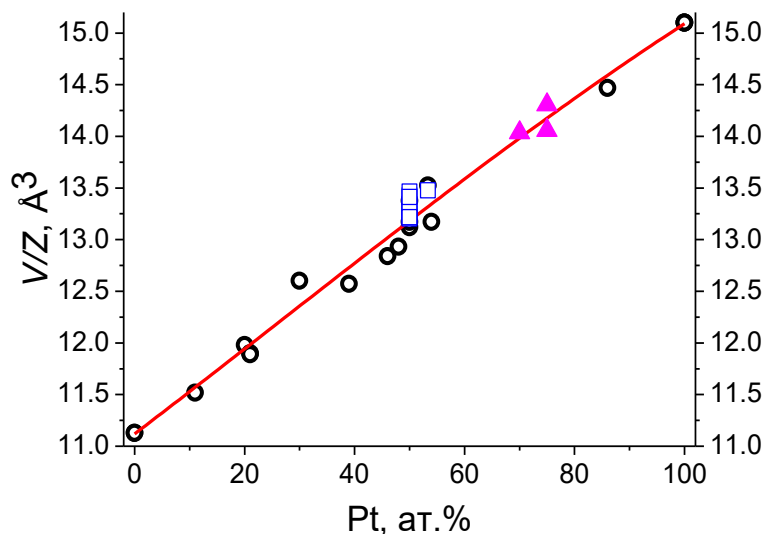
Таким образом, на основе результатов *in situ* и *ex situ* исследований, нами подобраны условия проведения восстановительного термолиза предшественников */Co-Pt/* с образованием серии сплавов Co-Pt, содержащих 10–75 ат.% Pt. Синтезированные образцы представляют собой высокодисперсные черные порошки. Состав полученных сплавов, определенный методом АЭС (таблица 8), близок к

номинальному составу, заданному при синтезе предшественников и составу. По данным РФА, на дифрактограммах образцов, содержащих 15, 25 и 35 ат.% Pt (рис. 65), наблюдается набор рефлексов, соответствующий ГЦК фазе (пр. гр.  $Fm-3m$ ). При увеличении содержания Pt положение рефлексов сплава смещается в область малых углов, что соответствует увеличению параметра ГЦК кристаллической решетки. Это свидетельствует о вхождении Pt в кристаллическую решетку Co с образованием неупорядоченного сплава  $Co_{1-x}Pt_x$ . В образцах с содержанием Pt  $\leq 15$  ат.%, помимо пиков фазы ГЦК неупорядоченного сплава, на дифрактограммах присутствуют слабые рефлексы при  $2\theta \sim 46^\circ$ , относящиеся к фазе сплава  $Co_{1-x}Pt_x$  на основе гексагональной модификации Co (пр. гр.  $P6_3/mmc$ , ICDD PDF-2 #05-0727). На дифрактограммах образцов, содержащих 50 и 75 ат.% Pt наблюдаются сверхструктурные рефлексы, соответствующие образованию интерметаллидов  $CoPt$  и  $CoPt_3$ , соответственно. Произведенная оценка степени упорядочения  $\alpha$  обеих интерметаллидных фаз приводит к значению 0.70. Состав полученных сплавов, определенный с использованием калибровочной кривой (рис. 66), согласуется с номинальным составом.



**Рисунок 65.** Дифрактограммы синтезированных неупорядоченных и упорядоченных сплавов Co-Pt. \* – сверхструктурные рефлексы.





**Рисунок 66.** Зависимость удельного атомного объема сплавов Co-Pt от состава.

○ – неупорядоченные сплавы  $\text{Co}_{1-x}\text{Pt}_x$  [123,129,130,133,188]; □ – CoPt [129–134];  
 ▲ –  $\text{CoPt}_3$  [138,189]; — — калибровочная кривая.

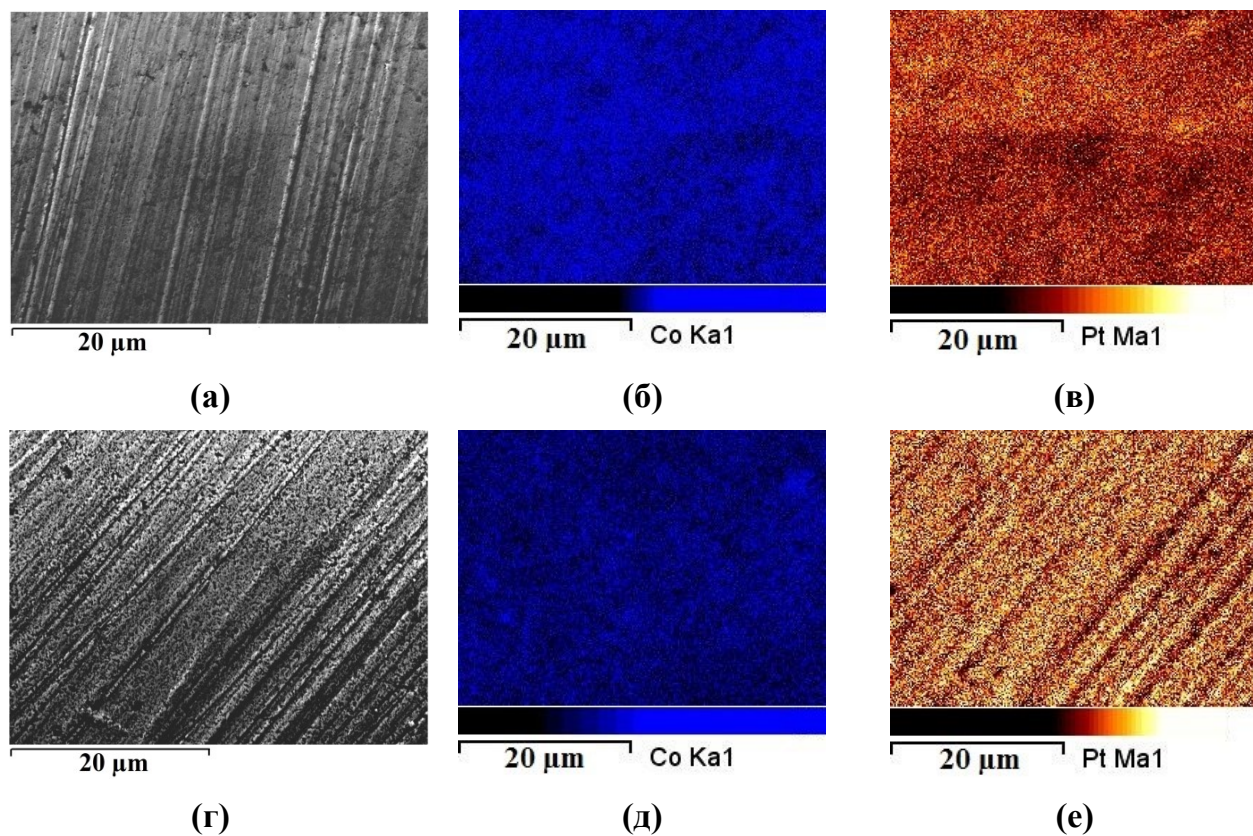
Т а б л и ц а 8

**Химический состав и структурные характеристики пористых сплавов Co-Pt**

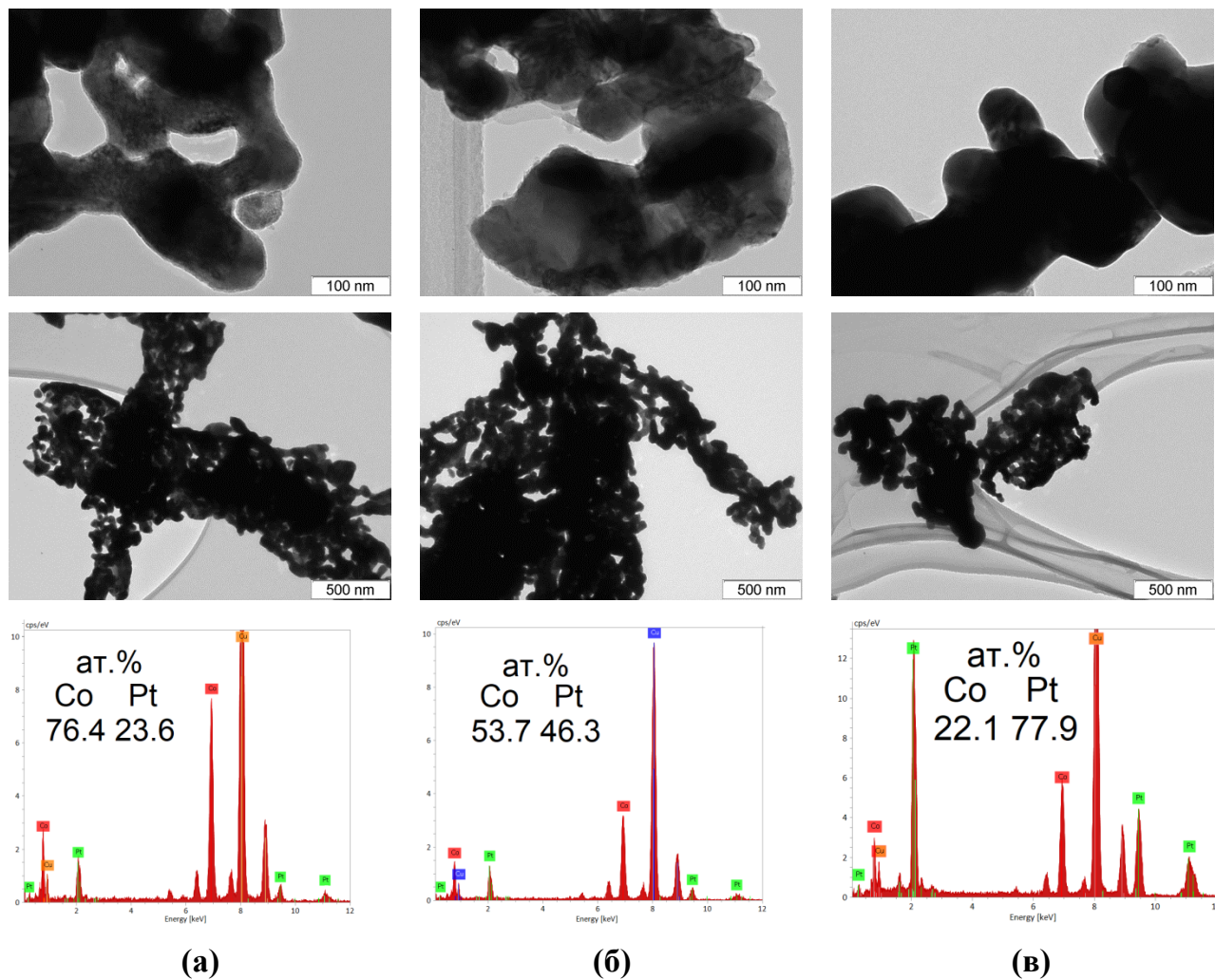
Заданное содержание Pt, ат.%	Содержание Pt согласно АЭС, ат.%	Тип фазы	Пр. гр.	Параметры решетки, Å	$V/Z, \text{Å}^3$	Содержание Pt согласно РФА, ат.%
0	0	Co	<i>Fm-3m</i>	3.546(5)	11.14(5)	0
10	9(1)	$\text{Co}_{1-x}\text{Pt}_x$	<i>Fm-3m</i>	3.584(5)	11.51(5)	10(1)
15	14(1)	$\text{Co}_{1-x}\text{Pt}_x$	<i>Fm-3m</i>	3.620(5)	11.86(6)	18(1)
25	23(2)	$\text{Co}_{1-x}\text{Pt}_x$	<i>Fm-3m</i>	3.662(5)	12.28(6)	28(1)
35	36(3)	$\text{Co}_{1-x}\text{Pt}_x$	<i>Fm-3m</i>	3.706(5)	12.73(6)	39(1)
50	47(4)	CoPt	<i>P4/mmm</i>	$a = 2.684(5)$ $c = 3.701(5)$	13.33(6)	54(1)
75	76(6)	$\text{CoPt}_3$	<i>Pm-3m</i>	3.851(5)	14.28(7)	78(2)
100	100	Pt	<i>Fm-3m</i>	3.925(5)	15.12(7)	100

Исследования методом СЭМ/ЭДС картирования показали равномерное распределение атомов металлов в сплавах Co-Pt (рис. 67). Согласно данным метода ПЭМ, структура полученных сплавов представлена разветвленной сетью перемычек диаметром 75–150 нм (рис. 68). Соотношение металлов, установленное методом ЭДС согласуется с соотношением, заданным в синтезе. Согласно исследованиям методом

БЭТ, значение удельной площади поверхности синтезированных пористых наносплавов Co-Pt составляет 5–7 м<sup>2</sup>/г.



**Рисунок 67.** СЭМ-изображения и ЭДС-картирование элементов сплавов Co-Pt (в прессованном виде): 25 ат.% Pt (а–в), 75 ат.% Pt (г–е).



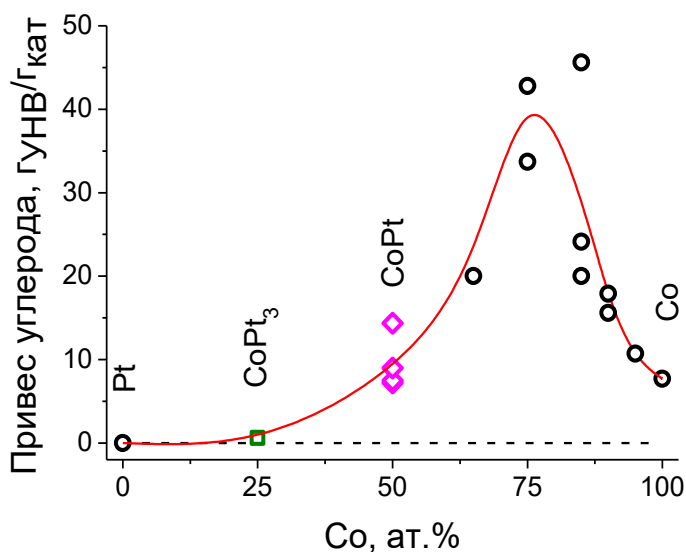
**Рисунок 68.** ПЭМ-изображения и спектры ЭДС пористых наносплавов Co-Pt: 25 ат.% Pt (а), 50 ат.% Pt (б), 75 ат.% Pt (в). Сигналы Cu обусловлены медной сеткой в качестве подложки.

Синтезированные пористые наносплавы Co-Pt испытывали в каталитических процессах разложения углеводородов (этилен, 1,2-дихлорэтан) с образованием УНВ.

### ***3.3.2. Исследование каталитической активности пористых наносплавов Co-Pt в реакции разложения этилена с получением УНВ***

Пористые наносплавы Co-Pt тестировали в реакции разложения этилена с образованием УНВ. Индукционный период образцов составляет 1–3 мин. Время реакции составляет 30 мин в связи с тем, что система Co-Pt менее активна по сравнению

с Ni-Pt, поэтому для достижения сопоставимых значений привеса УНВ для катализаторов в обеих системах время тестирования Co-Pt было решено увеличить в два раза. На рисунке 69 представлена зависимость активности катализаторов от состава. Pt не активна в данном процессе, но введение атомов Co в ее кристаллическую решетку приводит к появлению каталитической активности, которая значительно возрастает при переходе от образца  $\text{CoPt}_3$  (привес –  $0.6 \text{ г}_{\text{УНВ}}/\text{г}_{\text{кат}}$ ) к образцу CoPt (привес –  $9.5 \text{ г}_{\text{УНВ}}/\text{г}_{\text{кат}}$ ). Дальнейшее увеличение содержания Co в наносплаве приводит к значительному росту активности катализатора, которая достигает максимума для образца, содержащего 75 ат.% Co (привес –  $38 \text{ г}_{\text{УНВ}}/\text{г}_{\text{кат}}$ ). В то же время, последующее обогащение сплава Co приводит к заметному снижению привеса УНВ, вплоть до  $5.6 \text{ г}_{\text{УНВ}}/\text{г}_{\text{кат}}$  для чистого Co. Таким образом, полученные результаты свидетельствуют о наличии ярковыраженного синергетического эффекта, проявляющегося в значительном возрастании каталитической активности наносплавов Co-Pt в процессе разложения этилена с получением УНВ, по сравнению с активностью образцов чистых Co и Pt.

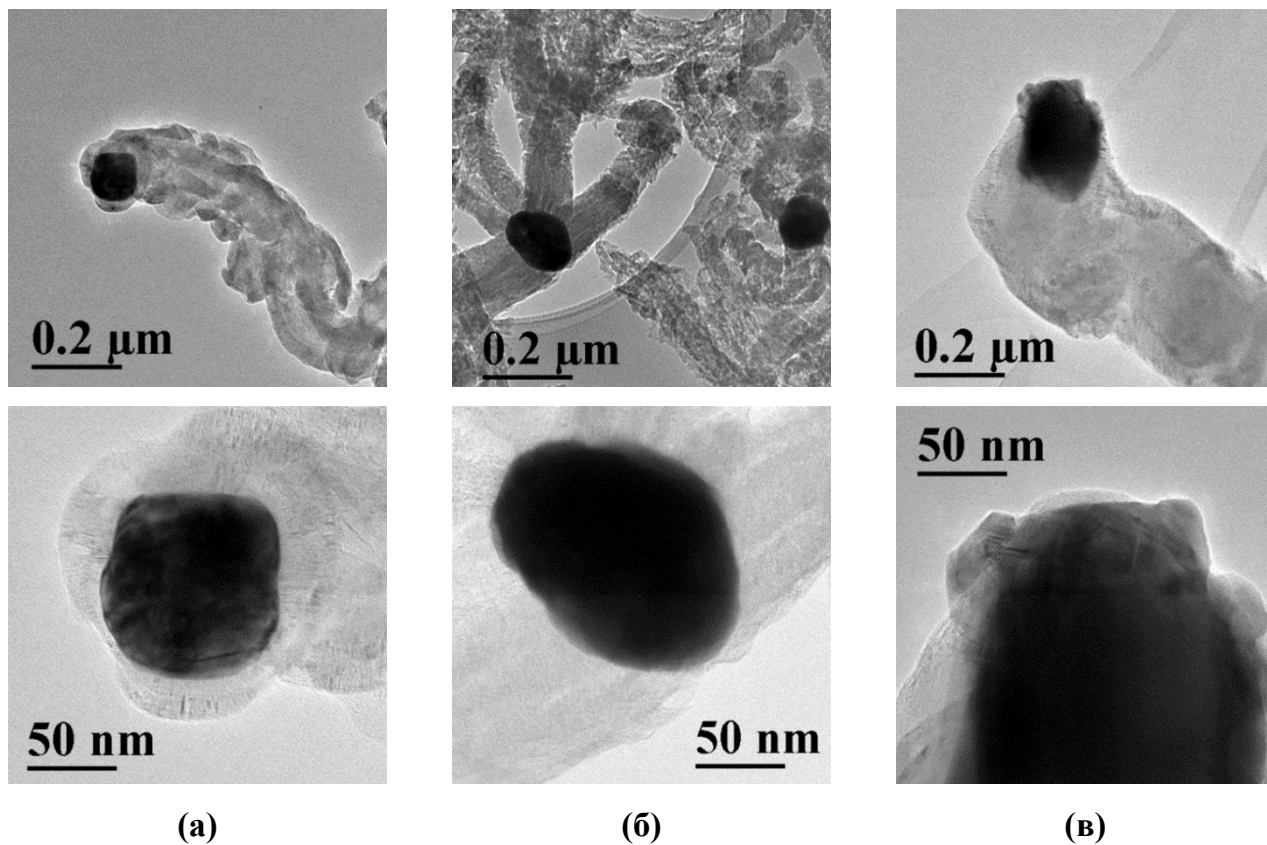


**Рисунок 69.** Зависимость привеса УНВ от состава катализатора в реакции разложения этилена при  $600 \text{ }^\circ\text{C}$  в течение 30 мин.  $\circ$  – ГЦК неупорядоченные сплавы,  $\square$  – интерметаллид  $\text{CoPt}_3$ ,  $\diamond$  – интерметаллид CoPt.

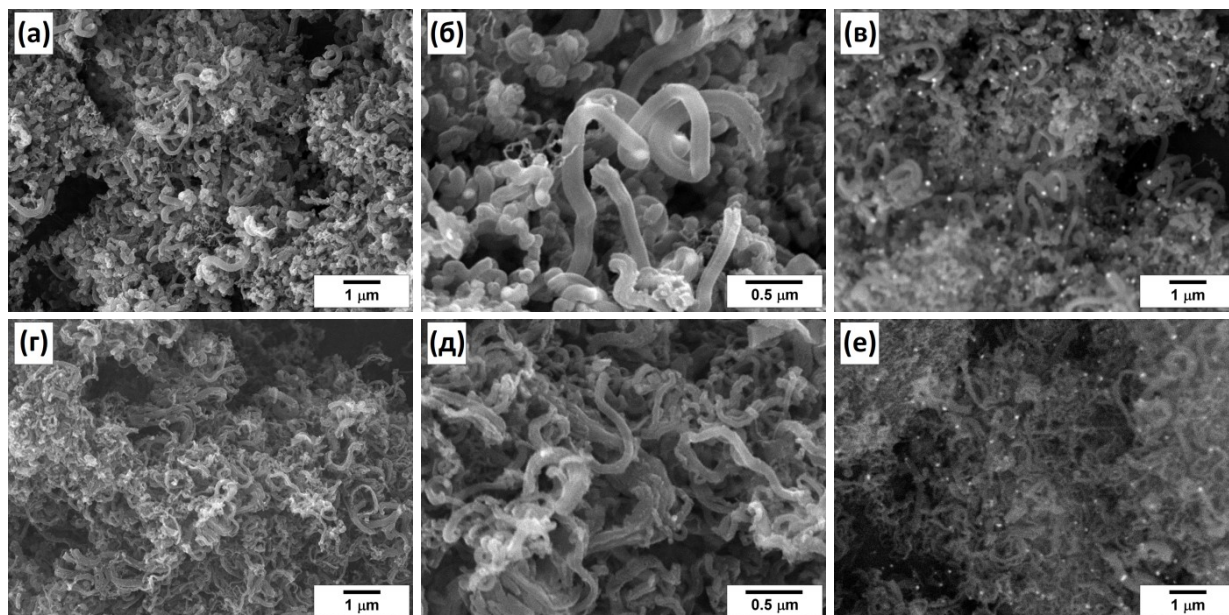
Особенностей проявления каталитической активности сверхструктурно-упорядоченных наносплавов в данном процессе не выявлено – значение активности образца CoPt логично ложится на гладкую кривую зависимости привеса УНВ от состава

катализатора, построенную для неупорядоченных сплавов. К сожалению, разупорядочение сплава CoPt при 900 °С (при температуре, превышающей значение критической температуры упорядочения  $T_c(\text{CoPt}) = 833 \text{ °С}$ ) сопровождается укрупнением, приводящим к значительной дезактивации частиц. Поэтому изучение влияния сверхструктурного упорядочения на каталитические свойства в данной системе является затруднительным.

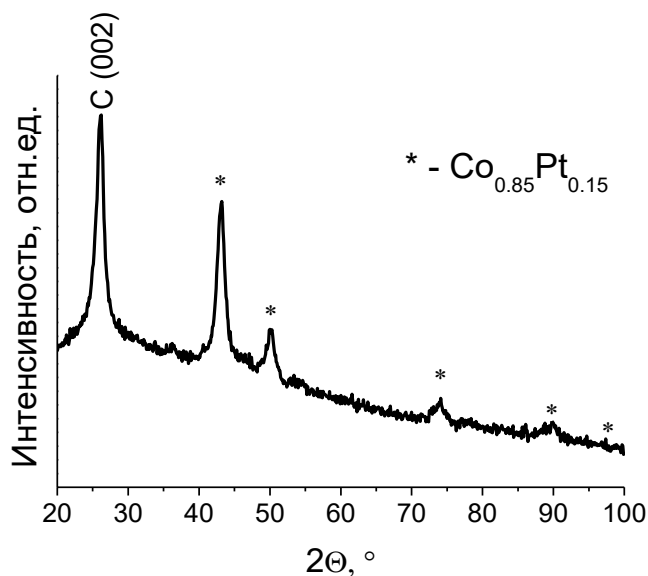
Структура и морфология углеродного продукта, полученного в результате разложения этилена на Co-Pt сплавных катализаторах, исследована методами электронной микроскопии СЭМ и ПЭМ, РФА и БЭТ. Установлено, что углеродный материал формируется в виде субмикронных углеродных нитей с диаметром 0.2-0.9 мкм. Процессу формирования углеродных нитей предшествует процесс полного разрушения исходного пористого наносплава, в результате чего образуются активные биметаллические наночастицы. Отдельные частицы сплава, которые работают в массиве образовавшегося углеродного материала, отчетливо видны на микрофотографиях ПЭМ и СЭМ (рис. 70, 71). Все каталитические частицы встроены в структуру углеродных нитей, при этом на одной частице возможен одновременный рост двух и более волокон. Изображения, полученные при регистрации обратно рассеянных электронов (рис. 71в, е) демонстрируют активные металлические частицы в массиве углеродного продукта (представлены в виде ярких точек). В качестве примера на рисунке 72 приведена одна из дифрактограмм углеродного продукта реакции, полученного с использованием наносплава  $\text{Co}_{0.85}\text{Pt}_{0.15}$  за 6 мин реакции, на которой наблюдается рефлекс при  $2\theta = 26^\circ$ , соответствующий отражению от кристаллографической плоскости графита (002). Другие рефлексы соответствуют ГЦК структуре наносплава  $\text{Co}_{0.85}\text{Pt}_{0.15}$ . Оценка изменения параметра кристаллической решетки сплавов Co-Pt, свидетельствующего об образовании твердого раствора внедрения металлов с углеродом (что является обязательным звеном механизма процесса углеродной эрозии [190]), в данном случае является затруднительной из-за уширения рефлексов.



**Рисунок 70.** ПЭМ-изображения частиц катализатора в массиве углеродного материала:  $\text{Co}_{0.75}\text{Pt}_{0.25}$  (а), интерметаллид  $\text{CoPt}$  (б),  $\text{Co}$  (в).

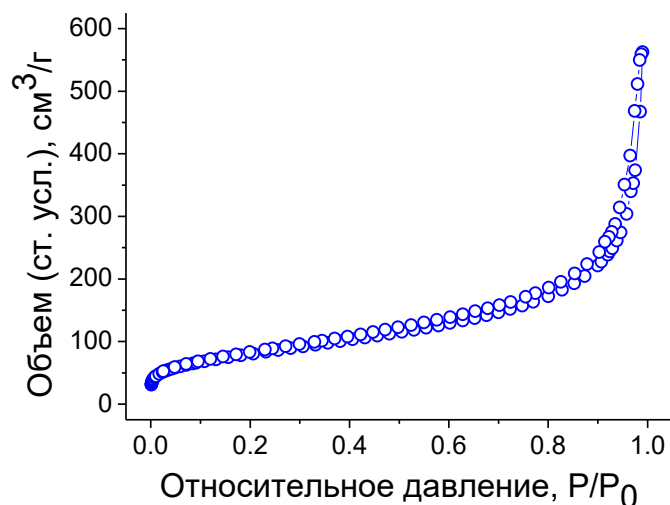


**Рисунок 71.** СЭМ-изображения углеродного материала, полученного в реакции каталитического разложения этилена при  $600\text{ }^{\circ}\text{C}$  над образцами наносплавов различного состава:  $\text{Co}_{0.75}\text{Pt}_{0.25}$  (а, б);  $\text{Co}_{0.65}\text{Pt}_{0.35}$  (г, д). Изображения, полученные при регистрации обратно отраженных электронов (в, е), демонстрируют сплавные частицы в виде ярких точек.



**Рисунок 72.** Дифрактограмма УНВ, полученных за 6 мин реакции на катализаторе  $\text{Co}_{0.85}\text{Pt}_{0.15}$ .

Исследования текстурных характеристик углеродного материала проводили методом БЭТ. Изотерма адсорбции для образца УНВ, полученного на упорядоченном сплаве  $\text{CoPt}$ , представленная на рисунке 73, относится ко II типу, согласно классификации ИЮПАК. Изотермы адсорбции других образцов УНВ имеют тот же вид. Удельная площадь поверхности и объем пор УНВ возрастает с увеличением содержания Pt в исходном сплаве (таблица 9). Удельная площадь поверхности образца УНВ, полученного на чистом Co, составляет  $70 \text{ м}^2/\text{г}$ . Добавление 25 ат.% Pt к Co увеличивает привес УНВ и его удельную поверхность до  $180 \text{ м}^2/\text{г}$ . Использование интерметаллида  $\text{CoPt}$  в качестве катализатора приводит к образованию углеродного материала с наибольшей удельной поверхностью ( $290 \text{ м}^2/\text{г}$ ) по сравнению с образцами УНВ, полученными на других сплавах Co-Pt. Это подтверждается исследованиями методом ПЭМ, согласно которым, УНВ, растущие на этом катализаторе, обладают более разветвленной структурой (рис. 69б). При этом привес углеродного материала сравнительно невысок и составляет  $9.5 \text{ г}_{\text{УНВ}}/\text{г}_{\text{кат}}$ . Объем пор образцов также повышается вместе с увеличением содержания платины в исходном сплаве. Диаметр пор образцов меняется в пределах 9–14 нм. Синтезированный углеродный продукт обладает низкой насыпной плотностью  $0.1\text{--}0.2 \text{ г}/\text{см}^3$ . Таким образом, на морфологические свойства синтезированного углеродного материала оказывают влияние элементный и фазовый составы использованного катализатора.



**Рисунок 73.** Изотерма адсорбции азота (77.4 К) для УНВ, полученных на интерметаллиде CoPt.

Т а б л и ц а 9

**Текстульные характеристики УНВ, полученных в реакции разложения этилена, катализируемого пористыми наносплавами Co-Pt**

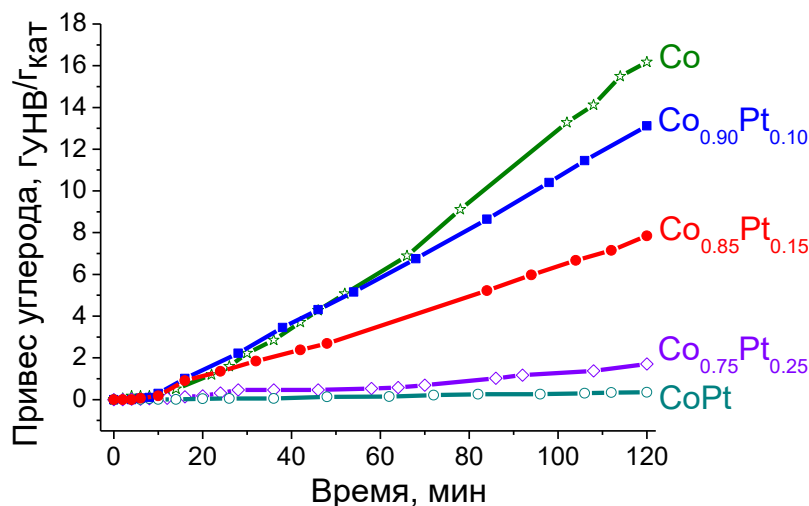
Катализатор	$S_{\text{уд}}, \text{м}^2/\text{г}$	$V_{\text{пор}}, \text{см}^3/\text{г}$	Диаметр пор, нм	Привес углерода, $\Gamma_{\text{УНВ}}/\Gamma_{\text{кат}}$
Co	70	0.18	11	5.6
$\text{Co}_{0.90}\text{Pt}_{0.10}$	120	0.27	9	7.0
$\text{Co}_{0.75}\text{Pt}_{0.25}$	180	0.63	14	38
CoPt	290	0.87	12	9.5

**3.3.3. Исследование каталитической активности пористых наносплавов Co-Pt в реакции разложения 1,2-дихлорэтана с получением УНВ**

Результаты тестирования пористых наносплавов Co-Pt в реакции разложения ДХЭ при 600 °С представлены на рисунке 74. Тестирование проводили в течение 2 ч до достижения привеса УНВ, сопоставимого с привесом, полученным в реакции разложения этилена на катализаторах Co-Pt и Ni-Pt. Индукционный период образцов составляет 16-20 мин. Самым активным катализатором среди образцов Co-Pt является чистый Co ( $16 \Gamma_{\text{УНВ}}/\Gamma_{\text{кат}}$ ). Добавление Pt приводит к уменьшению активности



катализатора в этом процессе. Так, привес УНВ для сплава  $\text{Co}_{0.90}\text{Pt}_{0.10}$  составляет 13  $\text{г}_{\text{УНВ}}/\text{г}_{\text{кат}}$ , для сплава  $\text{Co}_{0.85}\text{Pt}_{0.15}$  – 8  $\text{г}_{\text{УНВ}}/\text{г}_{\text{кат}}$ , а сплава  $\text{Co}_{0.75}\text{Pt}_{0.25}$  – 1.8  $\text{г}_{\text{УНВ}}/\text{г}_{\text{кат}}$ . Интерметаллид  $\text{CoPt}$  неактивен в данном процессе. Морфологические и структурные характеристики углеродного продукта реакции близки к морфологическим характеристикам УНВ, полученным в реакции разложения этилена.



**Рисунок 74.** Кинетические кривые накопления УНВ в реакции разложения 1,2-дихлорэтана.

### 3.3.4. Заключение к результатам исследования системы *Co-Pt*

Разработана методика получения пористых наносплавов  $\text{Co-Pt}$  путем термического разложения специально приготовленных многокомпонентных предшественников */Co-Pt/*. Процессы разложения предшественников и образования пористых упорядоченных и неупорядоченных наносплавов изучены комплексом физико-химических методов. На основе полученных данных подобраны условия синтеза сплавных катализаторов  $\text{Co-Pt}$ , которые тестировали в реакциях каталитического разложения этилена и 1,2-дихлорэтана. Показано, что сплавление  $\text{Co}$  с  $\text{Pt}$  приводит к синергетическому эффекту в реакции синтеза УНВ из этилена. Максимальный привес углеродного материала за 30 мин реакции для наносплава  $\text{Co}_{0.75}\text{Pt}_{0.25}$  составляет 38  $\text{г}_{\text{УНВ}}/\text{г}_{\text{кат}}$ . Полученный углеродный материал характеризуется большим значением удельной поверхности (до  $300 \text{ м}^2/\text{г}$ ) и низкой насыпной плотностью ( $0.1\text{--}0.2 \text{ г}/\text{см}^3$ ).

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Проведенные исследования привели к разработке методики синтеза наноразмерных пористых сплавов в системах Co-Pt, Cu-Pd, Ni-Pt. Особенностью этой методики является относительная простота и легкость контроля соотношения компонентов синтезируемых наносплавов. Получаемые пористые наносплавы могут быть интересны в первую очередь для каталитических приложений, но также могут использоваться в качестве исходных образцов для отжигов при уточнении равновесных диаграмм состояния, что было успешно продемонстрировано на примере систем Cu-Pd и Ni-Pt.

Обнаруженный синергетический эффект при добавлении меди к палладию в реакции окисления CO является предметом дальнейших исследований с целью поиска наиболее активного и стабильного катализатора данного процесса. Помимо меди, в качестве промотирующей добавки будут тестироваться другие переходные металлы.

Испытания каталитической активности пористых сплавов Co-Pt, Ni-Pt в реакции разложения углеводородов установили активность этих образцов в реакциях разложения этилена и ДХЭ. Синтезированный углеродный материал обладает развитой поверхностью, что позволяет рассматривать его в качестве носителя для катализа или других областей.

Закрепленные в массиве УНВ диспергированные частицы металлов, в свою очередь, могут обладать каталитической активностью. Совокупность высоких значений удельной поверхности и наличие активных центров в виде сплавных частиц позволяет рассматривать продукт реакции разложения углеводородов в качестве катализатора, например, электрохимических процессов. Это было показано на примере электрохимической реакции выделения водорода, в которой образцы Ni-Pt/C<sub>УНВ</sub> проявляют высокую активность.

В качестве продолжения исследований по теме данной работы планируется испытание других биметаллических систем в реакциях разложения углеводородов, а также тестирование изученных в данной работе систем в других каталитических процессах.

## ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ВЫВОДЫ

1. Разработаны методики получения биметаллических наносплавов Co-Pt, Cu-Pd и Ni-Pt во всей области составов, основанные на восстановительном термолизе специально приготовленных многокомпонентных предшественников. Установлены условия получения гомогенных сплавов Co-Pt, Cu-Pd и Ni-Pt с пористой морфологией. Строение, микроструктура, элементный и фазовый состав наносплавов определены комплексом физико-химических методов (РФА, ААС, АЭС, ПЭМ, ЭДС, СЭМ).

2. Изучена динамика процессов сверхструктурного упорядочения для интерметаллидных фаз CoPt, CoPt<sub>3</sub>, Ni<sub>3</sub>Pt, NiPt с использованием высокотемпературного метода РФА в условиях *in situ*. Показано, что упорядоченная структура интерметаллидов CoPt, CoPt<sub>3</sub>, NiPt формируется в течение нескольких часов, в то время как для образования упорядоченного сплава Ni<sub>3</sub>Pt необходимы длительные (месяцы) времена отжига.

3. Скорректированы диаграммы состояния бинарных систем Cu-Pd и Ni-Pt, на основании полученных данных о равновесном фазовом составе в области температур 300–525 °С. А именно:

а) в системе Cu-Pd подтверждено образование интерметаллидов Cu<sub>3</sub>Pd, Cu<sub>21</sub>Pd<sub>7</sub> (1D-LPS), CuPd и уточнено положение границ областей существования данных фаз. Установлено, что образование упорядоченной фазы CuPd протекает по механизму зарождения и роста. Образование двумерной длиннопериодической структуры (2D-LPS) в равновесных условиях не зафиксировано. Определено, что область существования этой фазы, обозначенную на общепринятой диаграмме состояния системы Cu-Pd, занимает область существования одномерной длиннопериодической структуры Cu<sub>21</sub>Pd<sub>7</sub> (1D-LPS);

б) в системе Ni-Pt подтверждено существование ранее описанных интерметаллидных фаз Ni<sub>3</sub>Pt, NiPt, NiPt<sub>3</sub>. Установлено, что области гомогенности фаз Ni<sub>3</sub>Pt и NiPt располагаются в более широком диапазоне составов, чем считалось ранее. Определены границы области существования интерметаллида NiPt<sub>3</sub>.

4. С использованием разработанной синтетической методики и на основе скорректированных диаграмм состояния соответствующих двойных систем приготовлены серии образцов пористых наносплавов Co-Pt и Ni-Pt, отличающиеся по составу и кристаллическому строению и испытана их каталитическая активность в реакциях разложения этилена и 1,2-дихлорэтана с получением углеродных наноструктурированных волокон (УНВ). Показано, что добавление платины к никелю и кобальту, приводит к синергетическому эффекту, проявляющемуся в повышенной активности образующихся сплавов в реакции разложения этилена с получением УНВ. Наибольшую активность демонстрируют сплавы  $\text{Ni}_{0.90}\text{Pt}_{0.10}$  (привес  $32 \text{ г}_{\text{УНВ}}/\text{г}_{\text{кат}}$  за 15 мин) и  $\text{Co}_{0.75}\text{Pt}_{0.25}$  (привес  $38 \text{ г}_{\text{УНВ}}/\text{г}_{\text{кат}}$  за 30 мин). Углеродный материал, являющийся продуктом разложения углеводородов, характеризуется высоким значением удельной поверхности, достигающим  $300 \text{ м}^2/\text{г}$ .

5. Установлено, что сплав  $\text{Cu}_{0.55}\text{Pd}_{0.45}/\text{CeO}_2$  обладает более высокой активностью в каталитическом процессе окисления CO ( $T_{50} = 70 \text{ }^\circ\text{C}$ ), по сравнению с монометаллическими образцами  $\text{Pd}/\text{CeO}_2$  ( $T_{50} = 80 \text{ }^\circ\text{C}$ ) и  $\text{Cu}/\text{CeO}_2$  ( $T_{50} = 90 \text{ }^\circ\text{C}$ ), приготовленными аналогичным способом.

6. Установлено, что композитный материал, образующийся на начальной стадии проведения процесса каталитического разложения этилена в присутствии водорода и представляющий собой частицы сплава Ni-Pt, встроенные в структуру растущих УНВ, проявляет высокую активность в электрохимической реакции выделения водорода.

**СПИСОК ЦИТИРУЕМОЙ ЛИТЕРАТУРЫ**

1. Lu, L. Nanoporous noble metal-based alloys: a review on synthesis and applications to electrocatalysis and electrochemical sensing // *Microchim. Acta.* – 2019. – V. 186. – N. 9. – P. 664.
2. Руднев, А.В., Лысакова, А.С., Плюснин, П.Е., Бауман, Ю.И., Шубин, Ю.В., Мишаков, И.В., Ведягин, А.А., Буянов, Р.А. Синтез, структура и каталитическая активность при разложении хлоруглеводородов сплавов никеля с медью или кобальтом // *Неорганические материалы.* – 2014. – Т. 50. – №. 6. – С. 613–619.
3. Бауман, Ю.И., Лысакова, А.С., Руднев, А.В., Мишаков, И.В., Шубин, Ю.В., Ведягин, А.А., Буянов, Р.А. Синтез наноструктурированных углеродных волокон из хлоруглеводородов на массивных сплавах Ni-Cr // *Российские нанотехнологии.* – 2014. – Т. 9. – №. 7–8. – С. 31–35.
4. Bauman, Y.I., Mishakov, I. V., Vedyagin, A.A., Rudnev, A. V., Plyusnin, P.E., Shubin, Y. V., Buyanov, R.A. Promoting Effect of Co, Cu, Cr and Fe on Activity of Ni-Based Alloys in Catalytic Processing of Chlorinated Hydrocarbons // *Top. Catal.* – 2017. – V. 60. – N. 1–2. – P. 171–177.
5. X. Gan, Y., Zhang, Y., B. Gan, J. Nanoporous metals processed by dealloying and their applications // *AIMS Mater. Sci.* – 2018. – V. 5. – N. 6. – P. 1141–1183.
6. Everett, D.Y. IUPAC Manual of symbols and terminology for physicochemical quantities and units, Part I. – London: Butterworths. – 1972.
7. Hou, C., Shi, X.-M., Zhao, C.-X., Lang, X.-Y., Zhao, L.-L., Wen, Z., Zhu, Y.-F., Zhao, M., Li, J.-C., Jiang, Q. SnO<sub>2</sub> nanoparticles embedded in 3D nanoporous/solid copper current collectors for high-performance reversible lithium storage // *J. Mater. Chem. A.* – 2014. – V. 2. – N. 37. – P. 15519.
8. Huang, A., He, Y., Zhou, Y., Zhou, Y., Yang, Y., Zhang, J., Luo, L., Mao, Q., Hou, D., Yang, J. A review of recent applications of porous metals and metal oxide in energy storage, sensing and catalysis // *J. Mater. Sci.* – 2019. – V. 54. – N. 2. – P. 949–973.
9. Jibowu, T. A Review on Nanoporous Metals // *Front. Nanosci. Nanotechnol.* – 2016. – V. 2. – N. 4. – P. 165–168.

10. Xu, Y., Zhang, B. Recent advances in porous Pt-based nanostructures: synthesis and electrochemical applications // *Chem. Soc. Rev.* – 2014. – V. 43. – N. 8. – P. 2439.
11. McCue, I., Benn, E., Gaskey, B., Erlebacher, J. Dealloying and Dealloyed Materials // *Annu. Rev. Mater. Res.* – 2016. – V. 46. – N. 1. – P. 263–286.
12. Song, T., Yan, M., Qian, M. The enabling role of dealloying in the creation of specific hierarchical porous metal structures—A review // *Corros. Sci.* – 2018. – V. 134. – P. 78–98.
13. Zhao, J., Zhou, Y., Qin, L., Zhao, M. Synthesis of Pt-Co micro/nanoporous array with high activity for methanol electrooxidation // *Mater. Lett.* – 2018. – V. 216. – P. 166–169.
14. Wang, Y., Wang, Z., Zhang, J., Zhang, C., Gao, H., Niu, J., Zhang, Z. A self-supported nanoporous PtGa film as an efficient multifunctional electrocatalyst for energy conversion // *Nanoscale.* – 2018. – V. 10. – N. 36. – P. 17070–17079.
15. Lu, Q., Hutchings, G.S., Yu, W., Zhou, Y., Forest, R. V., Tao, R., Rosen, J., Yonemoto, B.T., Cao, Z., Zheng, H., Xiao, J.Q., Jiao, F., Chen, J.G. Highly porous non-precious bimetallic electrocatalysts for efficient hydrogen evolution // *Nat. Commun.* – 2015. – V. 6. – N. 1. – P. 6567.
16. Zhang, Z., Wang, Y., Wang, X. Nanoporous bimetallic Pt–Au alloy nanocomposites with superior catalytic activity towards electro-oxidation of methanol and formic acid // *Nanoscale.* – 2011. – V. 3. – N. 4. – P. 1663.
17. Cui, R., Mei, L., Han, G., Chen, J., Zhang, G., Quan, Y., Gu, N., Zhang, L., Fang, Y., Qian, B., Jiang, X., Han, Z. Facile Synthesis of Nanoporous Pt-Y alloy with Enhanced Electrocatalytic Activity and Durability // *Sci. Rep.* – 2017. – V. 7. – N. 1. – P. 41826.
18. Xu, C., Wang, L., Mu, X., Ding, Y. Nanoporous PtRu alloys for electrocatalysis // *Langmuir.* – 2010. – V. 26. – N. 10. – P. 7437–7443.
19. Li, C., Zhang, T., Zhang, M., Jin, Y., Zuo, L., Xu, H., Li, R. Fabrication of fine spongy nanoporous Ag-Au alloys with improved catalysis properties // *Prog. Nat. Sci. Mater. Int.* – 2017. – V. 27. – N. 6. – P. 658–663.
20. Xu, C., Liu, Y., Su, F., Liu, A., Qiu, H. Nanoporous PtAg and PtCu alloys with hollow ligaments for enhanced electrocatalysis and glucose biosensing // *Biosens. Bioelectron.* – 2011. – V. 27. – N. 1. – P. 160–166.
21. Li, D., Meng, F., Wang, H., Jiang, X., Zhu, Y. Nanoporous AuPt alloy with low Pt content: a remarkable electrocatalyst with enhanced activity towards formic acid electro-

oxidation // *Electrochim. Acta.* – 2016. – V. 190. – P. 852–861.

22. Dursun, A., Pugh, D. V., Corcoran, S.G. A Steady-State Method for Determining the Dealloying Critical Potential // *Electrochem. Solid-State Lett.* – 2003. – V. 6. – N. 8. – P. B32.

23. Chen, L.Y., Chen, N., Hou, Y., Wang, Z.C., Lv, S.H., Fujita, T., Jiang, J.H., Hirata, A., Chen, M.W. Geometrically controlled nanoporous PdAu bimetallic catalysts with tunable Pd/Au ratio for direct ethanol fuel cells // *ACS Catal.* – 2013. – V. 3. – N. 6. – P. 1220–1230.

24. Ou, S., Ma, D., Li, Y., Yubuta, K., Tan, Z., Wang, Y., Zhang, W. Fabrication and electrocatalytic properties of ferromagnetic nanoporous PtFe by dealloying an amorphous  $\text{Fe}_{60}\text{Pt}_{10}\text{B}_{30}$  alloy // *J. Alloys Compd.* – 2017. – V. 706. – P. 215–219.

25. Chiu, H.-Y., Liu, Y.-C., Hsieh, Y.-T., Sun, I.-W. Some Aspects on the One-Pot Fabrication of Nanoporous Pd–Au Surface Films by Electrochemical Alloying/Dealloying of (Pd–Au)–Zn from a Chlorozincate Ionic Liquid // *ACS Omega.* – 2017. – V. 2. – N. 8. – P. 4911–4919.

26. Hsieh, L.-Y., Wang, P.-K., Chang, C.-C., Sun, I.-W. Electrodeposition and Dissolution of Zn on PdAg Foil in a Chlorozincate Ionic Liquid to Fabricate Micro-Nanostructured PdAgZn Alloy Films for Electrocatalysis // *J. Electrochem. Soc.* – 2017. – V. 164. – N. 12. – P. D752–D757.

27. Zeng, L., You, C., Cai, X., Wang, C., Zhang, X., Liang, T. Preparation of nanoporous CoCr alloy by dealloying CrCoNi medium entropy alloys // *J. Mater. Res. Technol.* – 2020. – V. 9. – N. 3. – P. 6909–6915.

28. Joo, S.-H., Kato, H. Transformation mechanisms and governing orientation relationships through selective dissolution of Ni via liquid metal dealloying from  $(\text{FeCo})_x\text{Ni}_{100-x}$  precursors // *Mater. Des.* – 2020. – V. 185. – P. 108271.

29. Nguyen, T.N.A., Fedotova, J., Kasiuk, J., Bayev, V., Kupreeva, O., Lazarouk, S., Manh, D.H., Vu, D.L., Chung, S., Åkerman, J., Altynov, V., Maximenko, A. Effect of flattened surface morphology of anodized aluminum oxide templates on the magnetic properties of nanoporous Co/Pt and Co/Pd thin multilayered films // *Appl. Surf. Sci.* – 2018. – V. 427. – P. 649–655.

30. Qiu, X., Dai, Y., Zhu, X., Zhang, H., Wu, P., Tang, Y., Wei, S. Template-engaged synthesis of hollow porous platinum–palladium alloy nanospheres for efficient methanol electro-oxidation // *J. Power Sources.* – 2016. – V. 302. – P. 195–201.

31. Fang, J., Zhang, L., Li, J., Lu, L., Ma, C., Cheng, S., Li, Z., Xiong, Q., You, H. A general soft-enveloping strategy in the templating synthesis of mesoporous metal nanostructures // *Nat. Commun.* – 2018. – V. 9. – N. 1. – P. 1–9.
32. Kang, Y., Jiang, B., Allothman, Z.A., Badjah, A.Y., Naushad, M., Habila, M., Wabaidur, S., Henzie, J., Li, H., Yamauchi, Y. Mesoporous PtCu Alloy Nanoparticles with Tunable Compositions and Particles Sizes Using Diblock Copolymer Micelle Templates // *Chem. – A Eur. J.* – 2019. – V. 25. – N. 1. – P. 343–348.
33. Bartlett, P.N., Ghanem, M.A., El Hallag, I.S., De Groot, P., Zhukov, A. Electrochemical deposition of macroporous magnetic networks using colloidal templates // *J. Mater. Chem.* – 2003. – V. 13. – N. 10. – P. 2596–2602.
34. Liu, L., Pippel, E., Scholz, R., Gösele, U. Nanoporous Pt-Co alloy nanowires: Fabrication, characterization, and electrocatalytic properties // *Nano Lett.* – 2009. – V. 9. – N. 12. – P. 4352–4358.
35. Hakamada, M., Sato, Y., Mabuchi, M. Bimodal nanoporous platinum on sacrificial nanoporous copper for catalysis of the oxygen-reduction reaction // *MRS Commun.* – 2019. – V. 9. – N. 1. – P. 292–297.
36. Yan, H., Blanford, C.F., Smyrl, W.H., Stein, A. Preparation and structure of 3D ordered macroporous alloys by PMMA colloidal crystal templating // *Chem. Commun.* – 2000. – N. 16. – P. 1477–1478.
37. Yan, B., Wang, C., Xu, H., Zhang, K., Li, S., Du, Y. Facile Synthesis of a Porous Pd/Cu Alloy and its Enhanced Performance toward Methanol and Formic Acid Electrooxidation // *Chempluschem.* – 2017. – V. 82. – N. 8. – P. 1121–1128.
38. Eid, K., Wang, H., He, P., Wang, K., Ahamad, T., Alshehri, S.M., Yamauchi, Y., Wang, L. One-step synthesis of porous bimetallic PtCu nanocrystals with high electrocatalytic activity for methanol oxidation reaction // *Nanoscale.* – 2015. – V. 7. – N. 40. – P. 16860–16866.
39. Li, C., Eid, K., Wang, H., Deng, Y., Lu, S., Li, X., Wang, L., Gu, H. One-pot synthesis of bimetallic PdCu nanoframes as an efficient catalyst for the methanol oxidation reaction // *New J. Chem.* – 2018. – V. 42. – N. 2. – P. 798–801.
40. Adams, B.D., Asmussen, R.M., Ostrom, C.K., Chen, A. Synthesis and comparative study of nanoporous palladium-based bimetallic catalysts for formic acid oxidation // *J. Phys. Chem. C.* – 2014. – V. 118. – N. 51. – P. 29903–29910.



41. Mandegarzad, S., Raoof, J.B., Hosseini, S.R., Ojani, R. Bimetallic Cu–Pt/nanoporous carbon composite as an efficient catalyst for methanol oxidation // *J. Iran. Chem. Soc.* – 2018. – V. 15. – N. 8. – P. 1851–1859.
42. Liu, L., Huang, Z., Wang, D., Scholz, R., Pippel, E. The fabrication of nanoporous Pt-based multimetallic alloy nanowires and their improved electrochemical durability // *Nanotechnology.* – 2011. – V. 22. – N. 10. – P. 10–16.
43. Anumol, E.A., Halder, A., Nethravathi, C., Viswanath, B., Ravishankar, N. Nanoporous alloy aggregates: synthesis and electrocatalytic activity // *J. Mater. Chem.* – 2011. – V. 21. – N. 24. – P. 8721.
44. Li, X., Su, J., Li, Y., Qiao, S., Liu, H., Du, X. Facile Synthesis of Porous Pt-Cu Alloy with Enhanced // *Preprints.* – 2018. – P. 2018060019.
45. Xiao, W., Lei, W., Gong, M., Xin, H.L., Wang, D. Recent Advances of Structurally Ordered Intermetallic Nanoparticles for Electrocatalysis // *ACS Catal.* – 2018. – V. 8. – N. 4. – P. 3237–3256.
46. Dasgupta, A., Rioux, R.M. Intermetallics in catalysis: An exciting subset of multimetallic catalysts // *Catal. Today.* – 2019. – V. 330. – P. 2–15.
47. Schwab, G.-M. Metal electrons and catalysis // *Trans. Faraday Soc.* – 1946. – V. 42. – P. X001–X002.
48. Sarkany, A., Zsoldos, Z., Furlong, B., Hightower, J.W., Gucci, L. Hydrogenation of 1-butene and 1,3-butadiene mixtures over Pd/ZnO catalysts // *Journal of Catalysis.* – 1993. – V. 141. – N. 2. – P. 566–582.
49. Feng, Q., Zhao, S., Wang, Y., Dong, J., Chen, W., He, D., Wang, D., Yang, J., Zhu, Y., Zhu, H., Gu, L., Li, Z., Liu, Y., Yu, R., Li, J., Li, Y. Isolated Single-Atom Pd Sites in Intermetallic Nanostructures: High Catalytic Selectivity for Semihydrogenation of Alkynes // *J. Am. Chem. Soc.* – 2017. – V. 139. – N. 21. – P. 7294–7301.
50. Ota, A., Armbrüster, M., Behrens, M., Rosenthal, D., Friedrich, M., Kasatkin, I., Girgsdies, F., Zhang, W., Wagner, R., Schlögl, R. Intermetallic Compound Pd<sub>2</sub>Ga as a Selective Catalyst for the Semi-Hydrogenation of Acetylene: From Model to High Performance Systems // *J. Phys. Chem. C.* – 2011. – V. 115. – N. 4. – P. 1368–1374.
51. Spanjers, C.S., Held, J.T., Jones, M.J., Stanley, D.D., Sim, R.S., Janik, M.J., Rioux, R.M. Zinc inclusion to heterogeneous nickel catalysts reduces oligomerization during the

semi-hydrogenation of acetylene // *J. Catal.* – 2014. – V. 316. – P. 164–173.

52. Liu, Y., Liu, X., Feng, Q., He, D., Zhang, L., Lian, C., Shen, R., Zhao, G., Ji, Y., Wang, D., Zhou, G., Li, Y. Intermetallic Ni<sub>x</sub>M<sub>y</sub> (M = Ga and Sn) Nanocrystals: A Non-precious Metal Catalyst for Semi-Hydrogenation of Alkynes // *Adv. Mater.* – 2016. – V. 28. – N. 23. – P. 4747–4754.

53. Iwasa, N., Takezawa, N. New supported Pd and Pt alloy catalysts for steam reforming and dehydrogenation of methanol // *Top. Catal.* – 2003. – V. 22. – N. 3–4. – P. 215–224.

54. Armbrüster, M., Behrens, M., Föttinger, K., Friedrich, M., Gaudry, É., Matam, S.K., Sharma, H.R. The Intermetallic Compound ZnPd and Its Role in Methanol Steam Reforming // *Catal. Rev.* – 2013. – V. 55. – N. 3. – P. 289–367.

55. Abruña, H.D., Matsumoto, F., Cohen, J.L., Jin, G., Roychowdhury, C., Prochaska, M., Van Bruce Dover, R., Disalvo, F.J., Kiya, Y., Henderson, J.C., Hutchison, G.R. Electrochemical energy generation and storage. fuel cells and lithium-Ion batteries // *Bull. Chem. Soc. Jpn.* – 2007. – V. 80. – N. 10. – P. 1843–1855.

56. Liu, Y., Lowe, M.A., DiSalvo, F.J., Abruna, H.D. Kinetic stabilization of ordered intermetallic phases as fuel cell anode materials // *J. Phys. Chem. C.* – 2010. – V. 114. – N. 35. – P. 14929–14938.

57. Ma, S., Sadakiyo, M., Heim, M., Luo, R., Haasch, R.T., Gold, J.I., Yamauchi, M., Kenis, P. Electroreduction of carbon dioxide to hydrocarbons using bimetallic Cu-Pd catalysts with different mixing patterns // *J. Am. Chem. Soc.* – 2017. – V. 139. – N. 1. – P. 47–50.

58. Xiong, Y., Xiao, L., Yang, Y., Disalvo, F.J., Abruña, H.D. High-Loading Intermetallic Pt<sub>3</sub>Co/C Core-Shell Nanoparticles as Enhanced Activity Electrocatalysts toward the Oxygen Reduction Reaction (ORR) // *Chem. Mater.* – 2018. – V. 30. – N. 5. – P. 1532–1539.

59. Kim, J., Lee, Y., Sun, S. Structurally ordered FePt nanoparticles and their enhanced catalysis for oxygen reduction reaction // *J. Am. Chem. Soc.* – 2010. – V. 132. – N. 14. – P. 4996–4997.

60. Hodnik, N., Jeyabharathi, C., Meier, J.C., Kostka, A., Phani, K.L., Rečnik, A., Bele, M., Hočevár, S., Gaberšček, M., Mayrhofer, K.J.J. Effect of ordering of PtCu<sub>3</sub> nanoparticle structure on the activity and stability for the oxygen reduction reaction // *Phys. Chem. Chem. Phys.* – 2014. – V. 16. – N. 27. – P. 13610–13615.

61. Mukerjee, S. Role of Structural and Electronic Properties of Pt and Pt Alloys on

- Electrocatalysis of Oxygen Reduction // *J. Electrochem. Soc.* – 1995. – V. 142. – N. 5. – P. 1409.
62. Huang, P.-H., Liu, C.-W., Guo, Y.-Z., Lee, S.-W., Lin, Z.-J., Wang, K.-W. The Effect of Atomic Arrangements on the Oxygen Reduction Reaction Performance of Carbon-supported CoPtAg Catalysts // *Electrochim. Acta.* – 2016. – V. 219. – P. 531–539.
63. Bu, L., Zhang, N., Guo, S., Zhang, X., Li, J., Yao, J., Wu, T., Lu, G., Ma, J.-Y., Su, D., Huang, X. Biaxially strained PtPb/Pt core/shell nanoplate boosts oxygen reduction catalysis // *Science.* – 2016. – V. 354. – N. 6318. – P. 1410–1414.
64. Marakatti, V.S., Sarma, S.C., Joseph, B., Banerjee, D., Peter, S.C. Synthetically tuned atomic ordering in PdCu nanoparticles with enhanced catalytic activity toward solvent-free benzylamine oxidation // *ACS Appl. Mater. Interfaces.* – 2017. – V. 9. – N. 4. – P. 3602–3615.
65. Daniels, C.L., Knobeloch, M., Yox, P., Adamson, M.A.S., Chen, Y., Dorn, R.W., Wu, H., Zhou, G., Fan, H., Rossini, A.J., Vela, J. Intermetallic Nanocatalysts from Heterobimetallic Group 10-14 Pyridine-2-thiolate Precursors // *Organometallics.* – 2020. – V. 39. – N. 7. – P. 1092–1104.
66. Friedrich, M., Villaseca, S., Szentmiklósi, L., Teschner, D., Armbrüster, M. Order-Induced Selectivity Increase of Cu<sub>60</sub>Pd<sub>40</sub> in the Semi-Hydrogenation of Acetylene // *Materials.* – 2013. – V. 6. – N. 7. – P. 2958–2977.
67. Hsieh, M., Whang, T. Electrodeposition of PdCu alloy and its application in methanol electro-oxidation // *Appl. Surf. Sci.* – 2013. – V. 270. – P. 252–259.
68. Bi, Z.H., Zhu, J.H. Cu<sub>1-x</sub>Pd<sub>x</sub>/CeO<sub>2</sub>-impregnated cermet anodes for direct oxidation of methane in LaGaO<sub>3</sub>-electrolyte solid oxide fuel cells // *J. Power Sources.* – 2010. – V. 195. – N. 10. – P. 3097–3104.
69. Марков, П.В., Брагина, Г.О., Баева, Г.Н., Ткаченко, О.П., Машковский, И.С., Якушев, И.А., Козицына, Н.Ю., Варгафтик, М.Н., Стахеев, А.Ю. Pd–Cu-катализаторы из ацетатных комплексов в жидкофазном гидрировании дифенилацетилена // *Кинетика и Катализ.* – 2015. – Т. 56. – №. 5. – С. 599–605.
70. Howard, B.H., Killmeyer, R.P., Rothenberger, K.S., Cugini, A. V., Morreale, B.D., Enick, R.M., Bustamante, F. Hydrogen permeance of palladium-copper alloy membranes over a wide range of temperatures and pressures // *J. Memb. Sci.* – 2004. – V. 241. – N. 2. – P. 207–218.

71. Seeman, H.J. Die elektrische Leitfähigkeit der  $\text{Cu}_3\text{Pd}$ - und  $\text{Cu}_3\text{Pt}$ -Legierungen mit ungeordneter und geordneter Atomverteilung in tiefer temperatur. // *Z. Phys.* – 1933. – V. 84. – P. 557–564.
72. Jaumot, F.E., Sawatzky, A. An Isothermal Anneal Study of Quenched and Cold-Worked Copper-Palladium Alloys // *Acta Metall.* – 1956. – V. 4. – N. 2. – P. 118–126.
73. Madoc Jones, D., Owen, E.A. Experimental study of the variation of the degree of order with temperature in a copper-palladium alloy // *Proc. Phys. Soc. Sect. B.* – 1954. – V. 67. – N. 4. – P. 297–303.
74. Klopotov, A.A., Tailashev, A.S., Kozlov, E.V. Structural phase transition mechanism in the alloy  $\text{CuPd}$  // *Sov. Phys. J.* – 1988. – V. 31. – N. 6. – P. 482–486.
75. Sharma, R., Dwivedy, S., Sharma, Y. Electronic Properties of Ordered Alloys // *Macromol. Symp.* – 2000. – V. 243. – N. 100. – P. 1–6.
76. Geisler, A.H., Newkirk, J.B. Ordering Reaction of the  $\text{Cu}_4\text{Pd}$  Alloy // *J. Met.* – 1939. – V. 6. – N. 9. – P. 1076–1082.
77. Hirabayashi, M., Ogawa, S. On the Superstructure of the Ordered Alloy  $\text{Cu}_3\text{Pd}^*$  II. X-ray Diffraction Study // *J. Phys. Soc. Japan.* – 1957. – V. 12. – N. 3. – P. 259–271.
78. Guymont, M., Gratias, D. On the stability of periodically antiphased alloys // *Phys. Status Solidi.* – 1976. – V. 36. – N. 1. – P. 329–334.
79. Потекаев, А.И. Длиннопериодические состояния металлических упорядоченных сплавов. 1. Анализ структурных особенностей // *Известия высших учебных заведений.* – 1995. – Т. 38. – №. 6. – С. 3–21.
80. Takeda, S., Kulik, J., Fontaine, D. One-dimensional long-period superstructures in  $\text{Cu}_3\text{Pd}$  observed by high-resolution electron microscopy // *J. Phys. F Met. Phys.* – 1988. – V. 18. – P. 1387–1404.
81. Broddin, D., Van Tendeloo, G., Van Landuyt, J., Amelinckx, S. Two-dimensional long period structures in Cu-Pd. A study of the mechanism of the transition from a one-dimensional LPS to a two-dimensional LPS // *Philos. Mag. A.* – 1989. – V. 59. – N. 1. – P. 47–61.
82. Huang, P., Menon, S., de Fontaine, D. On the Cu-Pd phase diagram // *J. Phase Equilibria.* – 1991. – V. 12. – N. 1. – P. 3–5.
83. Subramanian, P., Laughlin, D. Cu-Pd (Copper-Palladium) // *J. Phase Equilibria.* – 1991. – V. 12. – N. 2. – P. 231–243.

84. Okamura, K. Lattice Modulation in the Long Period Ordered Alloys Studied by X-Ray Diffraction. III.  $\text{Cu}_3\text{Pd}$  // *J. Phys. Soc. Japan.* – 1970. – V. 28. – P. 1005–1014.
85. Schubert, K., Kiefer, B., Wilkens, M., Haufler, R. On some metallic ordered phases with long periods // *Z. Met.* – 1955. – V. 46. – P. 692–715.
86. Bärthlein, S., Winning, E., Hart, G.L.W., Müller, S. Stability and instability of long-period superstructures in binary Cu-Pd alloys: A first principles study // *Acta Mater.* – 2009. – V. 57. – N. 5. – P. 1660–1665.
87. Li, M., Du, Z., Guo, C., Li, C. A thermodynamic modeling of the Cu-Pd system // *Comput. Coupling Phase Diagrams Thermochem.* – 2008. – V. 32. – N. 2. – P. 439–446.
88. Broddin, D., Van Tendeloo, G., Van Landuyt, J., Amelinckx, S., Amelinckx, S., Portier, R., Guymont, M., Loiseau, A. Long-period superstructures in  $\text{Cu}_{3\pm x}\text{Pd}$  // *Philos. Mag. A.* – 1986. – V. 54. – N. 3. – P. 395–419.
89. Soutter, A., Colson, A., Hertz, J. Crystallographic analysis of the long-range-order phases and of the mono-periodic and bi-periodic antiphase structures in binary Cu-Pd alloys // *Mem. Sci. Rev. Met.* – 1971. – V. 68. – N. 9. – P. 575–593.
90. Predel, B. Landolt-Börnstein - Group IV Physical Chemistry // Part 5. Phase Equilibria, Crystallographic and Thermodynamic Data of Binary Alloys. Subvolume D “Cu-Pd (Copper-Palladium)” / Ed. O. Madelung. – Berlin, Heidelberg: Springer, 1994. – V. 5D.
91. Oriani, R.A., Murphy, W.K. Thermodynamics of ordering alloys—IV heats of formation of some alloys of transition metals // *Acta Metall.* – 1962. – V. 10. – N. 9. – P. 879–885.
92. Friedrich, M., Armbrüster, M. Crystallite Size Controls the Crystal Structure of  $\text{Cu}_{60}\text{Pd}_{40}$  Nanoparticles // *Chem. Mater.* – 2009. – V. 21. – N. 24. – P. 5886–5891.
93. Irani, R.S. The thermodynamics and mechanisms of ordering systems // *Contemp. Phys.* – 1972. – V. 13. – N. 6. – P. 559–583.
94. Новикова, О.С., Волков, А.Ю. Кинетика атомного упорядочения сплава Cu–49 ат. % Pd после интенсивной пластической деформации // *Физика металлов и металловедение.* – 2013. – Т. 114. – №. 2. – С. 179–188.
95. Volkov, A.Y., Novikova, O.S., Antonov, B.D. The kinetics of ordering in an equiatomic CuPd alloy: A resistometric study // *J. Alloys Compd.* – 2013. – V. 581. – P. 625–631.
96. Volkov, A.Y., Novikova, O.S., Antonov, B.D. Formation of an ordered structure in the

Cu-49 at % Pd alloy // *Inorg. Mater.* – 2013. – V. 49. – N. 1. – P. 43–48.

97. Okamoto, H., Massalski, T.B. Thermodynamically Improbable Phase Diagrams // *J. Phase Equilibria.* – 1991. – V. 12. – N. 2. – P. 148–168.

98. Tran, Q.C., An, H., Ha, H., Nguyen, V.T., Quang, N.D., Kim, H.Y., Choi, H.-S. Robust graphene-wrapped PtNi nanosponge for enhanced oxygen reduction reaction performance // *J. Mater. Chem. A.* – 2018. – V. 6. – N. 18. – P. 8259–8264.

99. Ali, S., Khan, I., Khan, S.A., Sohail, M., Ahmed, R., Rehman, A. ur, Ansari, M.S., Morsy, M.A. Electrocatalytic performance of Ni@Pt core-shell nanoparticles supported on carbon nanotubes for methanol oxidation reaction // *J. Electroanal. Chem.* – 2017. – V. 795. – P. 17–25.

100. Razee, S.S.A., Staunton, J.B., Pinski, F.J., Ginatempo, B., Bruno, E. Magnetic anisotropies of Ni–Pt and Co–Pt alloys // *J. Appl. Phys.* – 1998. – V. 83. – N. 11. – P. 7097–7099.

101. Kurnakow, N.S., Nemilow, W.A. Über Legierungen des Platins mit Kupfer // *Zeitschrift für Anorg. und Allg. Chemie.* – 1933. – V. 210. – N. 1. – P. 1–12.

102. Хансен, М., Андерко, К. Структуры двойных сплавов: в 2 т.: пер. с англ. – Москва: Металлургиздат, 1962. – 2 т.

103. Kusmann, A., Nitka, H. Magnetische und röntgenographische Untersuchungen an Nickel-Platin-Legierungen // *Phys. Zeitschrift.* – 1938. – V. 39. – N. 9. – P. 373–375.

104. Kusmann, A., Steinwehr, H.E. Über die Überstrukturphasen im System Platin-Nickel // *Zeitschrift für Met.* – 1949. – V. 40. – N. 1. – P. 263–266.

105. Oriani, R.A., Jones, T.S. The disordering reaction in Ni<sub>3</sub>Pt // *Acta Metall.* – 1953. – V. 1. – N. 2. – P. 243.

106. Dahmani, C.E., Cadeville, M.C., Sanchez, J.M., Morán-López, J.L. Ni-Pt Phase Diagram: Experiment and Theory // *Phys. Rev. Lett.* – 1985. – V. 55. – N. 11. – P. 1208–1211.

107. Stevens, G.T., Hatherly, M., Bowles, J.S. The ordered phase fields of the iron-nickel-platinum equilibrium diagram // *J. Mater. Sci.* – 1978. – V. 13. – N. 3. – P. 499–504.

108. Esch, U., Schneider, A. Das System Nickel—Platin // *Z. Elektrochem.* – 1944. – V. 50. – N. 11–12. – P. 268–274.

109. Miedema, A.R. On the heat of formation of solid alloys. II // *J. Less-Common Met.* – 1976. – V. 46. – N. 1. – P. 67–83.

110. Greenholz, M., Kidron, A., Shimony, U. Kinetics of ordering in NiPt // *J. Mater. Sci.* – 1972. – V. 7. – N. 11. – P. 1285–1291.
111. Woolley, J.C., Bates, B. Ordering in CoPt-NiPt alloys // *J. Less Common Met.* – 1960. – V. 2. – N. 1. – P. 11–18.
112. Nash, P., Singleton, M.F. The Ni-Pt (Nickel-Platinum) system // *Bull. Alloy Phase Diagrams.* – 1989. – V. 10. – N. 3. – P. 258–262.
113. Lu, X.-G., Sundman, B., Ågren, J. Thermodynamic assessments of the Ni–Pt and Al–Ni–Pt systems // *Calphad.* – 2009. – V. 33. – N. 3. – P. 450–456.
114. Cadeville, M.C., Dahmani, C.E., Kern, F. Magnetism and spatial order in Ni-Pt and Co-Pt alloys // *J. Magn. Magn. Mater.* – 1986. – V. 54–57. – P. 1055–1056.
115. Schönfeld, B., Engelke, M., Sologubenko, A.S. Microstructure and order in NiPt<sub>3</sub> // *Philos. Mag.* – 2015. – V. 95. – N. 10. – P. 1080–1092.
116. Халдояниди, К.А. Фазовые диаграммы гетерогенных систем. Часть 1. Фазовые диаграммы одно- и двухкомпонентных систем. – Новосибирск. – 1991. – 128 с. (Препринт/АН СССР. Сиб. отделение. - Институт неорганической химии. N 91-04).
117. Antolini, E., Salgado, J.R.C., Gonzalez, E.R. The stability of Pt–M (M=first row transition metal) alloy catalysts and its effect on the activity in low temperature fuel cells // *J. Power Sources.* – 2006. – V. 160. – N. 2. – P. 957–968.
118. Sanchez, J.M., Moran-Lopez, J.L., Leroux, C., Cadeville, M.C. Magnetic properties and chemical ordering in Co-Pt // *J. Phys. Condens. Matter.* – 1989. – V. 1. – N. 2. – P. 491–496.
119. Trung, T.T., Nhung, D.T., Nam, N.H., Luong, N.H. Synthesis and Magnetic Properties of CoPt Nanoparticles // *J. Electron. Mater.* – 2016. – V. 45. – N. 7. – P. 3621–3623.
120. Комогорцев, С.В., Исхаков, Р.С., Зимин, А.А., Филатов, Е.Ю., Коренев, С.В., Шубин, Ю.В., Еремин, Е.В., Юркин, Г.Ю. Упорядочение и магнитные свойства наноструктурированных частиц CoPt, “Известия Российской академии наук. Серия физическая” // *Известия Российской Академии Наук. Серия Физическая.* – 2017. – Т. 3. – С. 327–329.
121. Zhao, J.-C. The fcc / hcp phase equilibria and phase transformation in Cobalt-based binary systems // *Z. Met.* – 1999. – V. 3. – P. 223–232.
122. Buschow, K.H.J., van Engen, P.G., Jongebreur, R. Magneto-optical properties of metallic ferromagnetic materials // *J. Magn. Magn. Mater.* – 1983. – V. 38. – N. 1. – P. 1–22.

123. Gebhardt, V.E., Köster, W. Das System Platin-Kobalt mit besonderer Berücksichtigung der Phase CoPt // *Zeitschrift für Met.* – 1940. – V. 32. – N. 8. – P. 253–261.
124. Maret, M., Cadeville, M.C., Staiger, W., Beaurepaire, E., Poinsot, R., Herr, A. Perpendicular magnetic anisotropy in  $\text{Co}_x\text{Pt}_{1-x}$  alloy films // *Thin Solid Films.* – 1996. – V. 275. – N. 1–2. – P. 224–227.
125. Harp, G.R., Weller, D., Rabedeau, T.A., Farrow, R.F.C., Toney, M.F. Magneto-optical Kerr spectroscopy of a new chemically ordered alloy:  $\text{Co}_3\text{Pt}$  // *Phys. Rev. Lett.* – 1993. – V. 71. – N. 15. – P. 2493–2496.
126. Capitan, M.J., Lefebvre, S., Calvayrac, Y., Bessiere, M., Cenedese, P. Study of the chemical dependence of the effective pair potentials of Co–Pt alloy // *J. Appl. Crystallogr.* – 1999. – V. 32. – N. 6. – P. 1039–1049.
127. Kim, D., Saal, J.E., Zhou, L., Shang, S., Du, Y., Liu, Z.-K. Thermodynamic modeling of fcc order/disorder transformations in the Co–Pt system // *Calphad.* – 2011. – V. 35. – N. 3. – P. 323–330.
128. Hultgren, R., Jaffee, R.I. A preliminary X-ray study of binary alloys of platinum with cobalt, molybdenum and tungsten // *J. Appl. Phys.* – 1941. – V. 12. – N. 6. – P. 501–502.
129. Newkirk, J.B., Smoluchowski, R., Geisler, A.H., Martin, D.L. Phase equilibria in an ordering alloy system // *J. Appl. Phys.* – 1951. – V. 22. – N. 3. – P. 290–298.
130. Koh, S., Yu, C., Mani, P., Srivastava, R., Strasser, P. Activity of ordered and disordered Pt-Co alloy phases for the electroreduction of oxygen in catalysts with multiple coexisting phases // *J. Power Sources.* – 2007. – V. 172. – N. 1. – P. 50–56.
131. Van Laar, B. The magnetic structure of CoPt // *J. Phys.* – 1964. – V. 25. – N. 5. – P. 600–603.
132. Sehdev, N., Medwal, R., Annapoorni, S. Enhanced phase stabilization of CoPt in the presence of Ag // *J. Appl. Phys.* – 2011. – V. 110. – N. 3. – P. 033901.
133. Woolley, J.C., Phillips, J.H., Clark, J.A. Ordering in CoPt-CrPt and CoPt-MnPt alloys // *J. Less Common Met.* – 1964. – V. 6. – N. 6. – P. 461–471.
134. Liu, Y., Yang, Y., Zhang, Y., Wang, Y., Zhang, X., Jiang, Y., Wei, M., Liu, Y., Liu, X., Yang, J. A facile route to synthesis of CoPt magnetic nanoparticles // *Mater. Res. Bull.* – 2013. – V. 48. – N. 2. – P. 721–724.
135. Rudman, P.S., Averbach, B.L. X-ray determinations of order and atomic sizes in Co-Pt



solid solutions // *Acta Metall.* – 1957. – V. 5. – N. 2. – P. 65–73.

136. Newkirk, J.B., Geisler, A.H., Martin, D.L., Smoluchowski, R. Ordering reaction in cobalt-platinum alloys // *Trans. AIME.* – 1950. – V. 2. – N. 10. – P. 1249–1260.

137. Southworth, H.N. A field-ion microscope study of superlattice formation // *Scr. Metall.* – 1968. – V. 2. – N. 10. – P. 551–554.

138. Geisler, A.H., Martin, D.L. A new superlattice in Co-Pt alloys // *J. Appl. Phys.* – 1952. – V. 23. – N. 3. – P. 375.

139. Jaumot, F.E., Charles H., S. Order-disorder in Cu-Au alloys II. the nature of the order-disorder transformation and long-range order // *Acta Metall.* – 1954. – V. 2. – N. 1. – P. 63–74.

140. Jen, S.U. Effect of atomic order on some physical properties of  $\text{Co}_{25}\text{Pt}_{75}$  // *J. Alloys Compd.* – 1996. – V. 234. – N. 2. – P. 231–234.

141. Dahmani, C.E., Cadeville, M.C., Pierron-Bohnes, V. Temperature dependences of atomic order relaxations in NiPt and CoPt alloys // *Acta Metall.* – 1985. – V. 33. – N. 3. – P. 369–377.

142. Darling, A.S. Cobalt-Platinum Alloys // *Platin. Met. Rev.* – 1963. – V. 7. – N. 3. – P. 96–104.

143. Leroux, C., Cadeville, M.C., Pierron-Bohnes, V., Inden, G., Hinz, F. Comparative investigation of structural and transport properties of  $\text{L1}_0$  NiPt and CoPt phases; the role of magnetism // *J. Phys. F Met. Phys.* – 1988. – V. 18. – N. 9. – P. 2033–2051.

144. PDF-2. Powder Diffraction Files Database. – International center for Diffraction Data, USA: Newtown Square, Pennsylvania, 2003.

145. Kraus, W., Nolze, G. POWDER CELL – a program for the representation and manipulation of crystal structures and calculation of the resulting X-ray powder patterns // *J. Appl. Crystallogr.* – 1996. – V. 29. – N. 3. – P. 301–303.

146. Ковба, Л.М., Трунов, В.К. Рентгенофазовый анализ. – Москва: Издательство Московского университета. – 1984. – 232 с.

147. Krumm, S. An Interactive Windows Program for Profile Fitting and Size/Strain Analysis: 1.2.1 // *Mater. Sci. Forum.* – 1996. – V. 228–231. – P. 183–190.

148. Пирсон, У.Б. Кристаллохимия и физика металлов и сплавов: в 2 т.: пер. с англ. – Москва: Мир, 1977. – 1 т.

149. Тейлор, А. Рентгеновская металлография. – Москва: Металлургия. – 1965. – 664 с.

150. Toby, B.H., Von Dreele, R.B. GSAS-II: the genesis of a modern open-source all purpose crystallography software package // *J. Appl. Crystallogr.* – 2013. – V. 46. – N. 2. – P. 544–549.
151. Warren, B.E. X-Ray diffraction. – New York: Dover Publications. – 1990. – 381 pp.
152. Aulchenko, V.M., Evdokov, O.V., Kutovenko, V.D., Pirogov, B.Y., Sharafutdinov, M.R., Titov, V.M., Tolochko, B.P., Vasiljev, A.V., Zhogin, I.A., Zhulanov, V.V. One-coordinate X-ray detector OD-3M // *Nucl. Instruments Methods Phys. Res. Sect. A Accel. Spectrometers, Detect. Assoc. Equip.* – 2009. – V. 603. – N. 1–2. – P. 76–79.
153. NETZSCH Proteus Thermal Analysis: 6.1.0. – Электрон. прогр. – Selb/Bayern, Germany: NETZSCH-Gerätebau GmbH, 2013 – 1 электрон. опт. диск (CD-ROM).
154. Накамото, К. ИК-спектры и спектры КР неорганических и координационных соединений: пер. с англ. – Москва: Мир, 1991. – 536 с.
155. Thompson, S.T., Lamb, H.H., Delley, B., Franzen, S. Vibrational spectroscopy of the double complex salt  $\text{Pd}(\text{NH}_3)_4(\text{ReO}_4)_2$ , a bimetallic catalyst precursor // *Spectrochim. Acta Part A Mol. Biomol. Spectrosc.* – 2017. – V. 173. – P. 618–624.
156. Kostin, G.A., Plyusnin, P.E., Filatov, E.Y., Kuratieva, N.V., Vedyagin, A.A., Kal'nyi, D.B. Double complex salts  $[\text{PdL}_4][\text{RuNO}(\text{NO}_2)_4\text{OH}]$  ( $\text{L} = \text{NH}_3, \text{Py}$ ) synthesis, structure and preparation of bimetallic metastable solid solution  $\text{Pd}_{0.5}\text{Ru}_{0.5}$  // *Polyhedron.* – 2019. – V. 159. – N. 2. – P. 217–225.
157. Vedyagin, A.A., Plyusnin, P.E., Kenzhin, R.M., Stoyanovskii, V.O., Zadesenets, A. V., Shubin, Y. V. Partial Miscibility of Metals as a Key for Improved Properties // *Mater. Sci. Forum.* – 2020. – V. 998. – P. 151–156.
158. Bauman, Y.I., Rudneva, Y.V., Mishakov, I.V., Plyusnin, P.E., Shubin, Y. V., Korneev, D. V., Stoyanovskii, V.O., Vedyagin, A.A., Buyanov, R.A. Effect of Mo on the catalytic activity of Ni-based self-organizing catalysts for processing of dichloroethane into segmented carbon nanomaterials // *Heliyon.* – 2019. – V. 5. – N. 9. – P. e02428.
159. Shubin, Y., Plyusnin, P., Sharafutdinov, M. In situ synchrotron study of Au–Pd nanoporous alloy formation by single-source precursor thermolysis // *Nanotechnology.* – 2012. – V. 23. – N. 40. – P. 405302.
160. Ключников, Н.Г. Руководство по неорганическому синтезу. – Москва: Химия. – 1965. – 373 с.

161. Венедиктов, А.Б., Коренев, С.В., Храненко, С.П., Ткачев, С.В., Плюснин, П.Е., Мамонов, С.Н., Иванова, Л.В., Востриков, В.А. Исследование азотнокислых растворов палладия с высокой концентрацией металла // Журн. прикладной химии. – 2007. – Т. 80. – №. 5. – С. 716–725.
162. Ключников, Н.Г. Практикум по неорганическому синтезу. – Москва: Просвещение. – 1979. – 270 с.
163. Мишаков, И.В., Чесноков, В.В., Буянов, Р.А., Пахомов, Н.А. Закономерности разложения хлорсодержащих углеводородов на металлах подгруппы железа // Кинетика и катализ. – 2001. – Т. 42. – №. 4. – С. 598–603.
164. Linde, J.O. Die gitterkonstanten der CuPd-Mischkristalle // Ann. Phys. – 1932. – V. 15. – N. 3. – P. 249–251.
165. Yusenko, K.V., Filatov, E.Y., Vasilchenko, D.B., Baidina, I.A., Zadesenez, A.V., Shubin, Y.V. Synthesis and thermal decomposition of the oxalatho cuprates(II) –  $[M(NH_3)_4][Cu(C_2O_4)_2] \cdot 3H_2O$ , M = Pt, Pd // Zeitschrift für Krist. – 2007. – V. 26. – P. 289–295.
166. Fisher, D., Chisdes, D.M., Flanagan, T.B. Solution of hydrogen in palladium/copper alloys // J. Solid State Chem. – 1977. – V. 20. – N. 2. – P. 149–158.
167. Kotur, B.Y., Michor, H., Bauer, E., Hilscher, G. Y-Cu-Pd ternary system at 600 °C (0-25 at.% Y): A reinvestigation // J. Alloys Compd. – 2000. – V. 296. – N. 1–2. – P. 285–289.
168. Sanadze, V.V., Dzhibuti, M.V. Study of disordering processes in a copper-palladium alloy // Sov. Phys. J. – 1973. – V. 16. – N. 7. – P. 933–937.
169. Raub, E., Loebich, O., Plate, W., Krill, H. The structure of ternary copper-nickel-palladium alloys between temperatures of 400 to 700 °C // Z. Met. – 1971. – V. 62. – P. 826.
170. Vesnin, Y.I., Shubin, Y. V. Equilibrium solid solubilities in the Ag-Cu system by X-ray diffractometry // J. Phys. F Met. Phys. – 1988. – V. 18. – N. 11. – P. 2381–2386.
171. Dutta, B.N. Lattice constants and thermal expansion of silicon up to 900 °C by X-ray method // Phys. status solidi. – 1962. – V. 2. – N. 8. – P. 984–987.
172. Terasaki, O., Watanabe, D. Two-Dimensional Antiphase Structures of the 2d-Cu<sub>3</sub>Pd Type Studied by High Voltage, High Resolution Electron Microscopy // Jpn. J. Appl. Phys. – 1981. – V. 20. – N. 6. – P. L381.
173. Geng, F., Boes, J.R., Kitchin, J.R. First-principles study of the Cu-Pd phase diagram //

Calphad. – 2017. – V. 56. – P. 224–229.

174. Long, R., Huang, H., Li, Y., Song, L., Xiong, Y. Palladium-Based Nanomaterials: A Platform to Produce Reactive Oxygen Species for Catalyzing Oxidation Reactions // *Adv. Mater.* – 2015. – V. 27. – N. 44. – P. 7025–7042.

175. Zadesenets, A.V., Filatov, E.Y., Yusenkov, K.V., Shubin, Y.V., Korenev, S.V., Baidina, I.A. Double complex salts of Pt and Pd amines with Zn and Ni oxalates – promising precursors of nanosized alloys // *Inorganica Chim. Acta.* – 2008. – V. 361. – N. 1. – P. 199–207.

176. Gümeç, C., Li, Z., Casadonte, D.J., Korzeniewski, C. Pt-Ni Nanoparticles for Oxygen Reduction Prepared by a Sonochemical Method // *J. Electrochem. Soc.* – 2012. – V. 159. – N. 3. – P. F35–F41.

177. Esch, U., Schneider, A. Das System Nickel-Platin // *Z. Elektrochem.* – 1944. – V. 50. – N. 11–12. – P. 268–274.

178. Fowler, B., Lucas, C.A., Omer, A., Wang, G., Stamenković, V.R., Marković, N.M. Segregation and stability at Pt<sub>3</sub>Ni(1 1 1) surfaces and Pt<sub>75</sub>Ni<sub>25</sub> nanoparticles // *Electrochim. Acta.* – 2008. – V. 53. – N. 21. – P. 6076–6080.

179. Чесноков, В.В., Буянов, Р.А. Образование Углеродных Нитей При Каталитическом Разложении Углеводородов На Металлах Подгруппы Железа И Их Сплавах // *Успехи Химии.* – 2000. – Т. 69. – №. 7. – С. 675–692.

180. Мишаков, И.В., Буянов, Р.А., Зайковский, В.И., Стрельцов, И.А., Ведягин, А.А. Каталитическое получение углеродных наноразмерных структур перистой морфологии по механизму карбидного цикла // *Кинетика и катализ.* – 2008. – Т. 49. – №. 6. – С. 916–921.

181. Mishakov, I. V., Bauman, Y.I., Korneev, D. V., Vedyagin, A.A. Metal Dusting as a Route to Produce Active Catalyst for Processing Chlorinated Hydrocarbons into Carbon Nanomaterials // *Top. Catal.* – 2013. – V. 56. – N. 11. – P. 1026–1032.

182. Esconjauregui, S., Whelan, C.M., Maex, K. The reasons why metals catalyze the nucleation and growth of carbon nanotubes and other carbon nanomorphologies // *Carbon.* – 2009. – V. 47. – N. 3. – P. 659–669.

183. Mishakov, I. V., Chesnokov, V. V., Buyanov, R.A., Pakhomov, N.A. Decomposition of chlorinated hydrocarbons on iron-group metals // *Kinet. Catal.* – 2001. – V. 42. – N. 4. –

P. 543–548.

184. Подъячева О.Ю. Углеродные нановолокна, допированные азотом, и нанокompозиты на их основе: синтез, физико-химические свойства и применение: дис. д-ра хим. наук: 02.00.04 / Подъячева Ольга Юрьевна. – Новосибирск, 2015. – 301 с.

185. Franke, P., Neuschütz, D. Landolt-Börnstein - Group IV Physical Chemistry // Part 5. Phase Equilibria, Crystallographic and Thermodynamic Data of Binary Alloys. Subvolume B “C-Pt (Carbon-Platinum)” / Ed. O. Madelung. – Berlin, Heidelberg: Springer, 1992. – V. 5B.

186. Rudneva, Y. V., Shubin, Y. V., Plyusnin, P.E., Bauman, Y.I., Mishakov, I. V., Korenev, S. V., Vedyagin, A.A. Preparation of highly dispersed  $Ni_{1-x}Pd_x$  alloys for the decomposition of chlorinated hydrocarbons // J. Alloys Compd. – 2019. – V. 782. – P. 716–722.

187. Trasatti S. Electrocatalysis of Hydrogen Evolution: Progress in Cathode Activation // Advances in Electrochemical Science and Engineering. – 2008. – V. 2. – P. 1–85.

188. Oezaslan, M., Strasser, P. Activity of dealloyed  $PtCo_3$  and  $PtCu_3$  nanoparticle electrocatalyst for oxygen reduction reaction in polymer electrolyte membrane fuel cell // J. Power Sources. – 2011. – V. 196. – N. 12. – P. 5240–5249.

189. Kim, T.H., Cadeville, M.C., Dinia, A., Rakoto, H. Experimental evidence of the formation of a reentrant spin-glass phase in alloying two ferromagnetic  $CoPt_3$  and  $MnPt_3$  compounds // Phys. Rev. B. – 1996. – V. 53. – N. 1. – P. 221–228.

190. Bauman, Y.I., Mishakov, I.V., Korneev, D.V., Shubin, Y.V., Vedyagin, A.A., Buyanov, R.A. Comparative study of 1,2-dichlorethane decomposition over Ni-based catalysts with formation of filamentous carbon // Catal. Today. – 2018. – V. 301. – P. 147–152.

## ПРИЛОЖЕНИЕ

Таблица П 1

### Содержание Pd в сплавах Cu-Pd, определенное методом ААС

Pd (задано), ат.%	Pd (ААС), ат.%
15	15±1
20	19±1
25	25±2
28.5	29±2
30	30±2
35	35±3
40	39±3
45	46±3
50	50±4
53	54±4
55	56±4
60	60±5
65	65±5
70	71±5

Таблица П 2

### Значения эмпирических констант уравнения Тафеля для образцов Ni-Pt/C<sub>УНВ</sub>

Образец	$\eta = a + b \cdot \lg I$	
	<i>a</i> , мВ	<i>b</i> , мВ
Ni <sub>0.90</sub> Pt <sub>0.10</sub> /C <sub>УНВ</sub>	-373±11	-104±4
Ni <sub>0.80</sub> Pt <sub>0.20</sub> /C <sub>УНВ</sub>	-400±10	-121±4
Ni <sub>0.60</sub> Pt <sub>0.40</sub> /C <sub>УНВ</sub>	-387±8	-109±3
NiPt/C <sub>УНВ</sub>	-403±13	-112±5
Pt/Vulcan	-390±8	-117±3