

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

АВТОРЕФЕРАТ
диссертации на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Новосибирск – 2021

Работа выполнена в Федеральном государственном бюджетном учреждении науки Институт неорганической химии им. А.В. Николаева Сибирского отделения Российской академии наук (ИНХ СО РАН)

Научные руководители:

доктор химических наук, доцент, главный научный сотрудник
Шубин Юрий Викторович

кандидат химических наук, старший научный сотрудник
Плюснин Павел Евгеньевич

Официальные оппоненты:

доктор химических наук, ведущий научный сотрудник
Подъячева Ольга Юрьевна

ФГБУН «Федеральный исследовательский центр «Институт катализа им. Г.К. Борескова Сибирского отделения Российской академии наук», г. Новосибирск

доктор химических наук, профессор, главный научный сотрудник
Федоров Павел Павлович
ФГБУН Федеральный исследовательский центр «Институт общей физики им. А.М. Прохорова Российской академии наук», г. Москва

Ведущая организация:

ФГБУН Институт химии твердого тела и механохимии Сибирского отделения Российской академии наук, г. Новосибирск

Защита состоится «9» февраля 2022 г. в 10 часов
на заседании диссертационного совета 24.1.086.01
на базе ИНХ СО РАН
по адресу: просп. Акад. Лаврентьева, 3, Новосибирск, 630090

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке ИНХ СО РАН
и на сайте организации по адресу:

<http://www.niic.nsc.ru/institute/dissertatsionnyj-sovet/>

Автореферат разослан «20» декабря 2021 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета
доктор химических наук, доцент



А.С. Потапов

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

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 углеводородов, электрохимических процессов окисления метанола, этанола, муравьиной кислоты, восстановления водорода и кислорода. Величина удельной поверхности и атомная структура сплавного катализатора напрямую оказывают 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 [2,3]. 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 CO, 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 NiPt₃ 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 СО.

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; характеризацию 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 скорректированных 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 СО;
- 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.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ ДИССЕРТАЦИИ

Введение содержит обоснование актуальности выбранной темы диссертации, поставленную цель работы и основные положения, выносимые на защиту.

В первой главе представлен литературный обзор, состоящий из шести частей. В первых двух частях охарактеризованы наносплавы с пористой структурой и описаны способы их получения. Обзор литературы показал, что основными методами синтеза пористых сплавов являются травление и темплатный метод. Описаны преимущества и ограничения указанных подходов. Обоснована актуальность поиска новых подходов к синтезу пористых наносплавов. В третьей части рассмотрено влияние сверхструктурного (интерметаллидного) упорядочения на каталитические свойства наносплавов. Анализ работ показал, что в ряде каталитических процессов (разложение муравьиной кислоты, восстановление углеводородов, паровой риформинг метанола, электрохимические реакции) интерметаллиды обладают повышенной активностью и селективностью по сравнению с неупорядоченными сплавами.

В четвертой, пятой и шестой частях рассмотрены диаграммы состояния систем Cu-Pd, Ni-Pt, Co-Pt. Анализ литературы показал, что данные различных авторов о положении границ областей существования фаз во всех системах не согласуются между собой или являются неполными. В частности, на диаграмме состояния системы Cu-Pd положения границ областей существования фаз Cu_3Pd и CuPd не находят единого соответствия, а существование двумерной длиннопериодической структуры 2D-LPS в условиях термодинамического равновесия остается под вопросом. Диаграмма состояния системы Ni-Pt изучена неполно и фрагментарно. Положения границ области существования интерметаллида NiPt определены только вблизи максимальной температуры упорядочения этой фазы, области существования интерметаллидов Ni_3Pt и NiPt_3 остаются малоизученными. Структурных данных и дифрактограмм для фаз, существующих в системах Co-Pt и Ni-Pt, представлено недостаточно. В уточнении нуждаются положения границ областей существования всех интерметаллидов в системах Ni-Pt и Cu-Pd, а также упорядоченного сплава Co_3Pt в системе Co-Pt.

На основании анализа литературных данных определены основные направления исследования.

Во второй главе (экспериментальная часть) приводятся методики получения пористых наносплавов. Описана техника экспериментов по исследованию физико-химических свойств синтезированных пористых наносплавов и углеродных материалов, получаемых в исследуемых каталитических процессах. Приведены условия каталитических испытаний образцов пористых наносплавов и композитов на их основе в реакциях разложения углерода, окисления CO и электрохимического выделения водорода.

Для получения пористых наносплавов применялось термическое разложение специально приготовленных предшественников, содержащих компоненты сплава в требуемом соотношении. В данной работе использовали микрогетерогенные смеси солей металлов (например, « $([\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_2)_{1-x} + ((\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24})_x$ »), получаемые соосаждением исходных солей металлов из совместных водных растворов в неравновесных условиях. С целью поиска оптимальных параметров разложения, приводящих к образованию пористых наносплавов требуемой морфологии, проводили исследование стадий восстановления предшественников, процессов формирования сплавных наночастиц и сверхструктурного упорядочения в кристаллической решетке сплавов методами рентгенофазового анализа (РФА) *ex situ* и высокотемпературного РФА *in situ* на синхротронном источнике излучения. Температурные условия разложения предшественников изучали методом термического анализа.

Фазовый состав и соотношение компонентов в полученных сплавах устанавливали методами РФА, атомно-эмиссионной спектроскопии

(АЭС) и атомно-абсорбционной спектрометрии (ААС). Микроструктуру и текстурные характеристики сплавов определяли методами просвечивающей и сканирующей электронной микроскопии (ПЭМ, СЭМ), а также адсорбцией азота по методу Брунауэра-Эммета-Теллера (БЭТ).

Компонентный состав биметаллических фаз, как в однофазных, так и

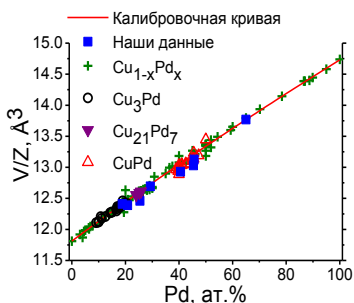


Рисунок 1. Калибровочная зависимость удельного атомного объема сплавов Cu-Pd от состава.

в двухфазных образцах определяли из рентгенометрических данных. 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. Для каждой изучаемой биметаллической системы была построена калибровочная зависимость с использованием литературных и полученных в работе экспериментальных данных. Пример такой зависимости для системы Cu-Pd представлен на рисунке 1.

Каталитические испытания активности пористых сплавов в реакциях разложения этилена и 1,2-дихлорэтана (ДХЭ) проводили, пропуская через кварцевый реактор, в котором находилась навеска катализатора, газовую смесь $C_2H_4/H_2/Ag$ или ДХЭ/ H_2/Ag . В первом случае массу полученных УНВ взвешивали после проведения реакции, во втором – гравиметрически фиксировали зависимость изменения массы продукта реакции от времени на весах МакБена. За активность катализатора в указанных процессах принят привес массы углеродных нановолокон в расчёте на один грамм катализатора. Время реакции подбирали таким образом, чтобы достичь значения привеса УНВ, значительно превышающего величину навески катализатора, для всех тестируемых образцов.

Третья глава (результаты и их обсуждение) состоит из трех частей. Первая часть посвящена синтезу и исследованию структурно-фазовых превращений в пористых наносплавах в системе Cu-Pd. Для изучения фазовых равновесий в этой системе сплавы Cu-Pd подвергали длительному отжигу, затем устанавливали их фазовый состав. Представлены результаты уточнения диаграммы состояния Cu-Pd и каталитических испытаний сплавов Cu-Pd в реакции окисления CO. Во второй части приведены результаты исследования системы Ni-Pt. Изучены фазовые превращения, уточнена диаграмма состояния системы Ni-Pt, проведены каталитические испытания пористых наносплавов Ni-Pt в реакциях разложения этилена и 1,2-дихлорэтана с получением углеродных нановолокон. Испытана каталитическая активность композитного материала

«наносплав Ni-Pt – УНВ» ($\text{Ni-Pt/C}_{\text{УНВ}}$), образующегося на начальной стадии проведения процесса каталитического разложения этилена, в реакции электрохимического выделения водорода. Этот композитный материал представляет собой частицы сплава Ni-Pt, встроенные в структуру растущих УНВ. В третьей части представлены результаты исследования фазовых превращений и каталитических испытаний синтезированных пористых наносплавов Co-Pt в реакциях разложения этилена и 1,2-дихлорэтана.

Система Cu-Pd

В качестве предшественников для получения пористых наносплавов Cu-Pd использовали микрогетерогенные смеси /Cu-Pd/ , полученные соосаждением солей $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4](\text{NO}_3)_2$ и $[\text{Pd}(\text{NH}_3)_4](\text{NO}_3)_2$. Совместный

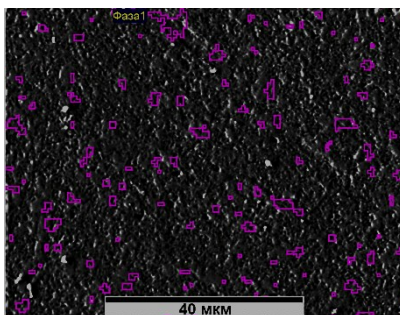


Рисунок 2. Карта распределения областей (СЭМ/ЭДС), обогащенных Pd, в предшественнике /Cu-Pd/ ($\text{Cu:Pd} = 1:1$).

раствор солей в заданном соотношении при интенсивном перемешивании быстро добавляли в избыток охлажденного ацетона ($\sim 5^\circ\text{C}$). Полученные предшественники /Cu-Pd/ представляют собой двухфазные смеси исходных солей Cu и Pd с высокой степенью перемешивания. Картирование локального распределения элементов в предшественниках, выполненное методами СЭМ/ЭДС, показало, что фрагменты, обогащенные Pd, равномерно распределены в матрице, обогащенной Cu, и имеют размер 1–5 мкм (рис. 2). Таким образом, предшественники /Cu-Pd/ характеризуются высокой степенью перемешивания исходных компонентов, что способствует сокращению диффузионных расстояний и облегчает формирование наносплавов в ходе дальнейшей термической обработки.

Нагрев предшественников /Cu-Pd/ в водороде при 300°C в течение 1 ч приводит к образованию, в большинстве случаев, двухфазной смеси, содержащей неупорядоченные твердые растворы на основе исходных металлов (рис. 3, табл. 1). По данным элементного анализа (ААС), состав полученных образцов совпадает с соотношением металлов, заданном в предшественнике /Cu-Pd/ . По данным ПЭМ, пористая структура полученных сплавов представлена 80–100 нм частицами, связанными поликристаллическими перемычками (рис. 4). Значение удельной площади поверхности сплавов (БЭТ) не превышает $10\text{ м}^2/\text{г}$.

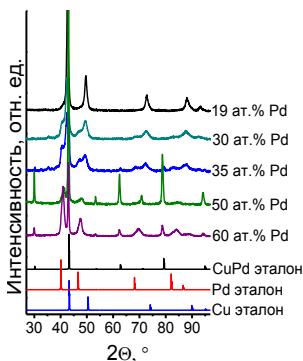


Рисунок 3. Дифрактограммы продуктов разложения при 300 °С в H₂ предшественников /Cu-Pd/.

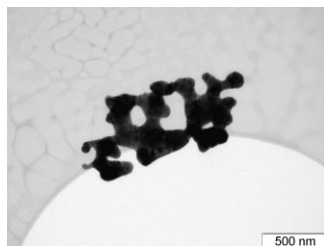


Рисунок 4. ПЭМ-изображение пористого наносплава Cu-Pd (50 ат.% Pd), полученного при 300 °С.

Т а б л и ц а 1

Состав и структурные характеристики сплавов Cu-Pd, полученных при 300 °С

Заданное содержание Pd, ат.%	Фаза	Параметры решетки, Å	Содержание Pd в фазах по РФА, ат.%	Содержание Pd по ААС, ат.%
20	Cu _{1-x} Pd _x	3.677(2)	20(1)	19(1)
30	Cu _{1-x} Pd _x	3.686(2)	23(1)	30(2)
	Cu _{1-x} Pd _x	3.81(1)	67(4)	
35	Cu _{1-x} Pd _x	3.691(2)	24(1)	35(2)
	Cu _{1-x} Pd _x	3.863(2)	88(1)	
50	CuPd	2.978(1)	45.4(4)	50(4)
	Cu _{1-x} Pd _x	3.804(2)	65(1)	
60	CuPd	2.978(1)	45.4(4)	60(5)
	Cu _{1-x} Pd _x	3.825(2)	73(1)	

In situ исследование процессов сверхструктурного упорядочения в сплавах Cu-Pd, показало, что образование интерметаллидов CuPd и Cu₂₁Pd₇ (одномерная длиннопериодическая структура, 1D-LPS) протекает быстро. Так, в процессе нагрева со скоростью 0.5 °С/мин предварительно гомогенизированного неупорядоченного сплава Cu_{0.71}Pd_{0.29} от 410 до 425 °С наблюдалось снижение интенсивности пиков твердого раствора и быстрый рост интенсивности пиков второй фазы Cu₂₁Pd₇, что соответствует двухфазной области Cu₂₁Pd₇ – Cu_{1-x}Pd_x.

При изотермическом выдерживании гомогенного неупорядоченного сплава Cu_{0.59}Pd_{0.41} при 590 °С в течение 26 мин наблюдали образование и быстрый рост интенсивности пиков фазы интерметаллида CuPd (рис. 5). Значения параметров кристаллической решетки фаз, определенные при этой температуре, составляют – $a = 2.986(1)$ Å, для фазы интерметаллида CuPd и $a = 3.764(1)$ Å, для фазы неупорядоченного твердого раствора Cu_{1-x}Pd_x. Расчет удельного атомного объема для каждой из этих фаз

($v(\text{CuPd}) = 13.31 \text{ \AA}^3$, $v(\text{Cu}_{1-x}\text{Pd}_x) = 13.33 \text{ \AA}^3$) показал идентичность их компонентного состава. Наблюдаемая дифракционная картина и равные составы сосуществующих фаз свидетельствуют о том, что процесс образования интерметаллида CuPd происходит по механизму зародышеобразования и роста, согласно которому сверхструктурное упорядочение происходит за счет образования полностью упорядоченных доменов в матрице неупорядоченного твердого раствора.

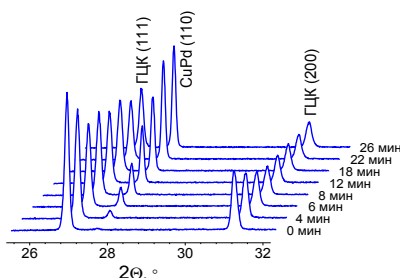


Рисунок 5. Серия дифрактограмм, записанных в режиме *in situ* при нагреве сплава $\text{Cu}_{0.59}\text{Pd}_{0.41}$ при $590 \text{ }^\circ\text{C}$.

Исходя из полученных данных о динамике фазовых превращений в системе Cu-Pd сделан вывод, что отжиг сплавов при температуре выше $350 \text{ }^\circ\text{C}$ в течение недели и более достаточен для приведения образцов в равновесное состояние.

Уточнение диаграммы состояния Cu-Pd. Для изучения фазовых равновесий в системе Cu-Pd серию сплавов с содержанием Pd 15–70 ат.% подвергали длительному отжигу при температурах в области $300\text{--}450 \text{ }^\circ\text{C}$. Для сокращения времени отжига в качестве исходных образцов использовали наносплавы, полученные при $300 \text{ }^\circ\text{C}$ и обладающие высокой диффузионной активностью атомов, что способствует ускорению достижения системой равновесного состояния. В таблице 2 представлены результаты исследования фазового состава сплавов Cu-Pd, отожженных при $400 \text{ }^\circ\text{C}$ в течение 6 недель. Полученные данные подтверждают существование всех обнаруженных ранее в системе Cu-Pd фаз (неупорядоченный сплав $\text{Cu}_{1-x}\text{Pd}_x$ и интерметаллиды Cu_3Pd , $\text{Cu}_{21}\text{Pd}_7$ (1D-LPS), CuPd), за исключением двумерной длиннопериодической структуры 2D-LPS. Формирование этой фазы нами не зафиксировано ни при *in situ* рентгенографическом исследовании образца состава 29 ат.% Pd, ни после длительных отжигов образцов 25 и 29 ат.% Pd.

Образцы, попадающие по составу в двухфазную область диаграммы состояния, распадаются на две фазы. Причем, параметры кристаллической решетки сосуществующих фаз в образцах с различающимся номинальным составом совпадают (табл. 2). Так, в образцах, содержащих 50, 54 и 56 ат.% Pd, отожженных при $400 \text{ }^\circ\text{C}$ в течение 6 недель, для интерметаллидов фазы CuPd параметр решетки составляет – $a(\text{CuPd}) = 2.9767(5) \text{ \AA}$, а для сосуществующей с фазой CuPd в этих образцах фазы $\text{Cu}_{1-x}\text{Pd}_x$ параметр решетки составляет – $a(\text{Cu}_{1-x}\text{Pd}_x) = 3.7855(5) \text{ \AA}$. Это подтверждает, что исследуемые образцы находятся в равновесном состоянии. Согласно принципам построения фазовых диаграмм, составы твердых

растворов, сосуществующих в равновесных двухфазных образцах, совпадают с положением соответствующих фазовых границ. Таким образом, определенные нами параметры решетки фаз в двухфазных образцах позволили уточнить границы двухфазной области CuPd – Cu_{1-x}Pd_x: при 350 °С – 46 и 63 ат.% Pd; при 400 °С – 45 и 58 ат.% Pd. Уточнение границ других двухфазных областей проводили аналогичным образом. Необходимо отметить, что при отжиге произошло значительное укрупнение частиц сплавов, что позволяет исключить влияние наноразмерных эффектов на равновесие. На основе полученных результатов скорректированы положения границ областей гомогенности всех твердых фаз, существующих в системе Cu-Pd (рис. 6).

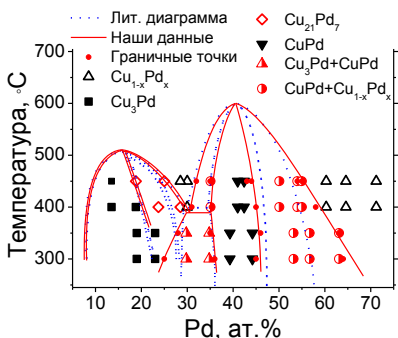


Рисунок 6. Уточненная диаграмма состояния Cu-Pd. Литературная диаграмма состояния взята из работы [4].

результатов скорректированы положения границ областей гомогенности всех твердых фаз, существующих в системе Cu-Pd (рис. 6).

Таблица 2

Состав и структурные характеристики сплавов Cu-Pd, отожженных при 400 °С

Заданное содержание Pd, ат.%	Тип фазы	Параметры решетки, Å	V/Z, Å ³	Содержание Pd в фазах по РФА, ат.%	Содержание Pd по ААС, ат.%
15	Cu ₃ Pd	3.6595(5)	12.252(5)	13.9(2)	15(1)
20	Cu ₃ Pd	3.6754(5)	12.412(5)	19.0(2)	19(1)
25	Cu ₂₁ Pd ₇	a = b = 3.708(1) c = 25.641(2)	12.59(1)	24.9(4)	25(2)
28.5	Cu ₂₁ Pd ₇	a = b = 3.708(1) c = 25.844(2)	12.69(1)	28.1(4)	29(2)
30	Cu _{1-x} Pd _x	3.7085(5)	12.751(5)	30.2(2)	30(2)
35	Cu _{1-x} Pd _x	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)
50	CuPd	2.9767(5)	13.188(5)	44.8(2)	50(4)
	Cu _{1-x} Pd _x	3.7855(5)	13.562(5)	57.7(2)	
53	CuPd	2.9767(5)	13.188(5)	44.8(2)	54(4)
	Cu _{1-x} Pd _x	3.7855(5)	13.562(5)	57.7(2)	
55	CuPd	2.9767(5)	13.188(5)	44.8(2)	56(4)
	Cu _{1-x} Pd _x	3.7855(5)	13.562(5)	57.7(2)	
60	Cu _{1-x} Pd _x	3.7920(5)	13.632(5)	60.2(2)	60(5)
65	Cu _{1-x} Pd _x	3.8052(5)	13.774(5)	65.2(2)	65(5)
70	Cu _{1-x} Pd _x	3.8172(5)	13.905(5)	69.9(2)	71(5)

Каталитические испытания образцов сплавов Cu-Pd в реакции низкотемпературного окисления CO. Образцы для каталитических испыта-

ний готовили методом пропитки по влагоемкости пористого носителя CeO_2 совместными 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 в H_2 при 300°C . Были получены образцы: Cu/CeO_2 , Pd/CeO_2 и $\text{Cu}_{0,55}\text{Pd}_{0,45}/\text{CeO}_2$ (2 масс.% металлов на носителе). Согласно исследованиям методом ПЭМ, образец $\text{Cu}_{0,55}\text{Pd}_{0,45}/\text{CeO}_2$ представляет собой металлические частицы Cu-Pd, которые равномерно распределены в матрице носителя CeO_2 и имеют средний размер 10 нм. По причине малого содержания Cu и Pd в образце, установление фазового состава образующегося сплава методом РФА затруднительно. Тем не менее, проведенные нами эксперименты по изучению фазовых превращений в системе Cu-Pd, позволяют заключить, что частицы с содержанием Pd 45 ат.% после отжига при 300°C должны быть гомогенными и обладать структурой интерметаллида CuPd.

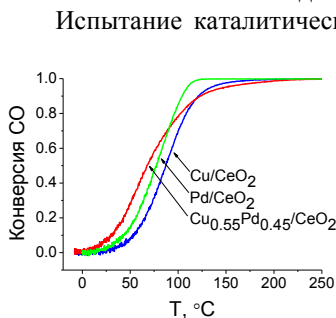


Рисунок 7. Кривые конверсии СО на образцах Cu-Pd.

Испытание каталитической активности сплавных образцов и образцов сравнения (Pd/CeO_2 и Cu/CeO_2) показало, что температура полуконверсии СО для образца $\text{Cu}_{0,55}\text{Pd}_{0,45}/\text{CeO}_2$ составляет 70°C (рис. 7). Это значение меньше величин полуконверсии, соответствующих монометаллическим образцам Pd/CeO_2 (80°C) и Cu/CeO_2 (90°C). Полученный результат указывает на наличие синергетического эффекта, выражающегося в повышении каталитической активности при сплавлении Cu и Pd.

Система Ni-Pt

Предшественниками сплавов Ni-Pt являлись микрогетерогенные смеси аминоккомплексов $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_2$ и $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4]\text{Cl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (*Ni-Pt*). *In situ* исследование термолитиза этих предшественников с содержанием Pt 31, 49, 67 ат.% в атмосфере H_2 показало, что сначала в образцах происходит выделение металлической платины, затем металлического никеля, которые при повышении температуры до $400\text{--}500^\circ\text{C}$, в результате взаимодиффузии, формируют неупорядоченный сплав $\text{Ni}_{1-x}\text{Pt}_x$. В образце сплава Ni-Pt с содержанием Pt 49 ат.% при 600°C также происходит сверхструктурное упорядочение с образованием интерметаллида NiPt (рис. 8). Степень упорядочения этого интерметаллида заметно возрастает при его выдерживании при 600°C в течение 1 ч. Образование интерметаллида Ni_3Pt (31 ат.% Pt) с низкой степенью упорядочения 0.1–0.2 происходило при нагреве 500°C в течение 1 ч. Интерметаллид NiPt_3

(67 ат.% Pt) при 500 °С в силу кинетических затруднений в аналогичных условиях не формируется. На основе этих и литературных данных

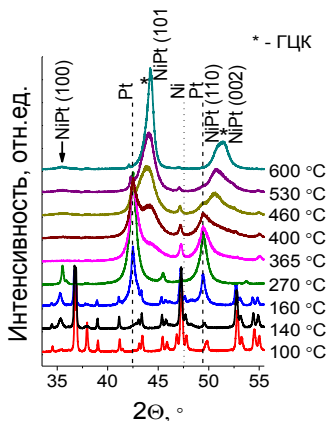


Рисунок 8. Серия дифрактограмм, записанных в режиме *in situ* при разложении предшественника */Ni-Pt/* (50 ат.% Pt).

подобраны условия отжига для изучения фазовых равновесий в системе Ni-Pt. Синтезированные при 600 °С пористые наносплавы Ni-Pt отжигали при температурах 400–525 °С в течение 5 недель и более. Подтверждено образование фаз неупорядоченного твердого раствора $Ni_{1-x}Pt_x$ и интерметаллидов Ni_3Pt , NiPt и $NiPt_3$. Состав и структурные характеристики сплавов Ni-Pt, отожженных при 475 °С в течение 6 недель, приведены в таблице 3.

Сплавы Ni-Pt с составами 23, 31 и 37 ат.% Pt, отожженные при температурах 400 и 475 °С, являются гомогенными и содержат фазу со структурой интерметаллида Ni_3Pt (рис. 9). Образцы, содержащие 40, 43, 49, 54 ат.% Pt, и отожженные при 400, 475, 525 °С представляют собой гомогенную фазу со структурой интерметаллида NiPt. На основе этих данных уточнены пределы областей гомогенности фаз Ni_3Pt и NiPt, которые составляют 23-37 ат.% Pt и 40-54 ат.% Pt, соответственно. Эти области являются более широкими, чем считалось ранее.

Образец состава 60 ат.% Pt является двухфазным, причем тип сосуществующих фаз зависит от температуры отжига. Так, после отжига при 525 °С в течение 6 недель в образце формируется смесь фаз NiPt и $Ni_{1-x}Pt_x$ с содержанием Pt 60.0 и 63.0 ат.%, соответственно. Отжиг образца при 475 °С в течение 6 недель приводит к образованию смеси фаз NiPt и $NiPt_3$ с составами 59.7 и 65.0 ат.% Pt. После отжига при 400 °С в течение 13 недель в образце формируются две фазы NiPt и $NiPt_3$ с содержанием платины 59.6 и 66 ат.%, соответственно. Точное положение границ двухфазных областей NiPt – Ni_3Pt и NiPt – $Ni_{1-x}Pt_x$ устанавливали с использованием состава сосуществующих фаз в равновесных двухфазных образцах, как было проделано ранее в системе Cu-Pd.

Подтверждено образование фаз неупорядоченного твердого раствора $Ni_{1-x}Pt_x$ и интерметаллидов Ni_3Pt , NiPt и $NiPt_3$. Состав и структурные характеристики сплавов Ni-Pt, отожженных при 475 °С в течение 6 недель, приведены в таблице 3.

Сплавы Ni-Pt с составами 23, 31 и 37 ат.% Pt, отожженные при температурах 400 и 475 °С, являются гомогенными и содержат фазу со структурой интерметаллида Ni_3Pt (рис. 9). Образцы, содержащие 40, 43, 49, 54 ат.% Pt, и отожженные при 400, 475, 525 °С представляют собой гомогенную фазу со структурой интерметаллида NiPt. На основе этих данных уточнены пределы областей гомогенности фаз Ni_3Pt и NiPt, которые составляют 23-37 ат.% Pt и 40-54 ат.% Pt, соответственно. Эти области являются более широкими, чем считалось ранее.

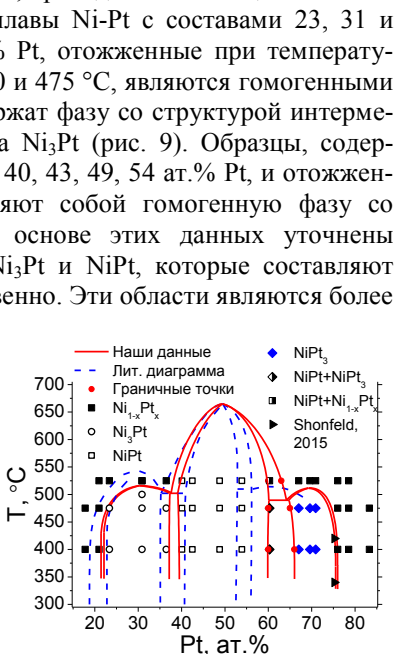


Рисунок 9. Уточненная диаграмма состояния Ni-Pt. Литературная диаграмма состояния взята из работы [5].

Состав и структурные характеристики сплавов Ni-Pt, отожженных при 475 °С

Заданное содержание Pt, ат.%	Тип фазы	Параметры решетки, Å	V/Z, Å ³	Содержание Pt в фазах по РФА, ат.%	Содержание Pt по АЭС, ат.%
17	Ni _{1-x} Pt _x	3.6103(5)	11.764(5)	17.5(1)	18(1)
21	Ni _{1-x} Pt _x	3.6286(5)	11.944(5)	21.5(1)	21(2)
25	Ni ₃ Pt	3.6369(5)	12.026(5)	23.3(1)	23(2)
30	Ni ₃ Pt	3.665(1)	12.31(1)	30.0(2)	31(2)
35	Ni ₃ Pt	3.6910(5)	12.571(5)	35.7(1)	37(3)
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)
60	NiPt	a = 2.702(1) c = 3.723(1)	13.57(1)	59.7(2)	60(5)
	NiPt ₃	3.806(1)	13.78(1)	65.0(2)	
65	NiPt ₃	3.8005(5)	13.723(5)	63.7(1)	67(5)
67.8	NiPt ₃	3.8141(5)	13.872(5)	67.4(1)	70(5)
70	NiPt ₃	3.821(1)	13.95(1)	69.3(2)	71(5)
75	Ni _{1-x} Pt _x	3.8392(5)	14.147(5)	74.5(1)	76(5)
79	Ni _{1-x} Pt _x	3.8567(5)	14.341(5)	79.6(1)	79(5)
83	Ni _{1-x} Pt _x	3.8700(5)	14.490(5)	83.6(1)	83(6)

Нами установлено, что двухфазная область NiPt₃ – Ni_{1-x}Pt_x при температурах 400–475 °С находится между 71 и 76 ат.% Pt. Для более точного определения положения границ этой области использовали литературные данные [6]. На основе этих и полученных нами данных был сделан вывод, что область существования фазы NiPt₃ находится в пределах 65–75 ат.% Pt. С использованием всех полученных данных построена уточненная диаграмма состояния Ni-Pt (рис. 9).

Исследование каталитической активности пористых наносплавов Ni-Pt в реакции разложения этилена с получением УНВ. Для каталитических испытаний в реакции разложения этилена были приготовлены образцы чистых Ni и Pt, и наносплав Ni-Pt, содержащие 10–75 ат.% Pt. На рисунке 10 показана зависимость привеса углеродного материала (за 15 мин) от состава наносплав. На этой зависимости имеется максимум,

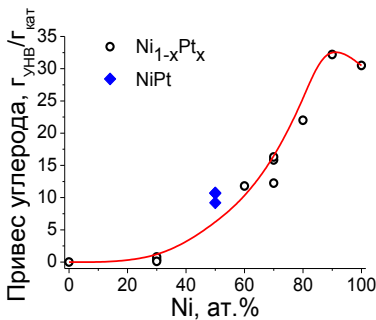


Рисунок 10. Зависимость привеса УНВ от состава наносплав Ni-Pt за 15 мин реакции разложения этилена при 600 °С.

соответствующий $32 \text{ г}_{\text{УНВ}}/\text{г}_{\text{кат}}$ для наносплавa $\text{Ni}_{0.90}\text{Pt}_{0.10}$. Таким образом, добавление небольшого количества Pt к Ni приводит к повышению активности наносплавa. Платина не проявляет заметной активности в исследуемой реакции и, как следствие, повышение ее содержания в сплавах приводит к значительному снижению их активности. Следует отметить, что привес УНВ для интерметаллида NiPt составляет $9.5 \text{ г}_{\text{УНВ}}/\text{г}_{\text{кат}}$. Это значение отклоняется в большую сторону от общей зависимости привеса УНВ от состава для неупорядоченных наносплавов.

Результаты испытаний активности пористых наносплавов Ni-Pt в реакции разложения 1,2-дихлорэтана (ДХЭ) с получением УНВ представлены на рисунке 11.

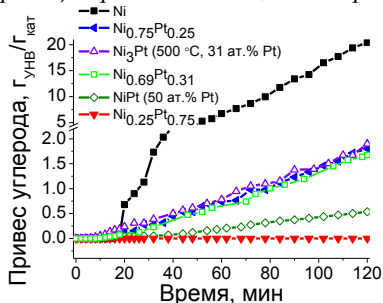


Рисунок 11. Кинетические кривые накопления УНВ в реакции разложения ДХЭ при $600 \text{ }^\circ\text{C}$ над наносплавами Ni-Pt.

Наиболее активным катализатором среди образцов Ni-Pt является чистый Ni, привес УНВ для которого за 2 ч реакции составляет $21 \text{ г}_{\text{УНВ}}/\text{г}_{\text{кат}}$. Привес УНВ $1.8 \text{ г}_{\text{УНВ}}/\text{г}_{\text{кат}}$ достигался для неупорядоченных сплавов $\text{Ni}_{0.75}\text{Pt}_{0.25}$, $\text{Ni}_{0.69}\text{Pt}_{0.31}$ и интерметаллида Ni_3Pt (31 ат. % Pt). Сплавы NiPt и $\text{Ni}_{0.25}\text{Pt}_{0.75}$ практически неактивны в этом процессе. Отличительных каталитических свойств интерметаллидов Ni-Pt в данном процессе не выявлено.

Каталитические испытания образцов Ni-Pt/C_{УНВ} в электрохимической реакции восстановления водорода. Согласно проведенным ранее исследованиям, продукты реакции разложения углеводородов (УНВ) характеризуются высокой пористостью, развитой удельной поверхностью (до $300 \text{ м}^2/\text{г}$) и высокой электрической проводимостью. Эти свойства позволяют рассматривать УНВ в качестве носителя активных каталитических частиц для электрохимических реакций. Для испытания электрохимической активности использовались композитные образцы, образующиеся на начальной стадии процесса разложения этилена на пористых наносплавах Ni-Pt. Образцы представляют собой сплавные частицы металлов, распределенные в объеме углеродного материала. Синтезировали образцы Ni-Pt/C_{УНВ}, содержащие 17–20 масс. % неупорядоченных сплавов $\text{Ni}_{1-x}\text{Pt}_x$ ($\text{Ni}_{0.90}\text{Pt}_{0.10}/\text{C}_{\text{УНВ}}$, $\text{Ni}_{0.80}\text{Pt}_{0.20}/\text{C}_{\text{УНВ}}$, $\text{Ni}_{0.60}\text{Pt}_{0.40}/\text{C}_{\text{УНВ}}$) и интерметаллида NiPt ($\text{NiPt}/\text{C}_{\text{УНВ}}$).

Испытания образцов катализаторов проводили в реакции восстановления водорода в $0.100 \text{ M H}_2\text{SO}_4$. На рисунке 12 приведены вольтамперные кривые, полученные при линейной развертке потенциала со скоростью 10 мВ/с , нормированные на массовое содержание Pt в образцах. Наибольшую активность, проявляет образец $\text{Ni}_{0.60}\text{Pt}_{0.40}/\text{C}_{\text{УНВ}}$. Несколько

меньшую активность проявляют образцы $Ni_{0,80}Pt_{0,20}/C_{УНВ}$ и $NiPt/C_{УНВ}$.

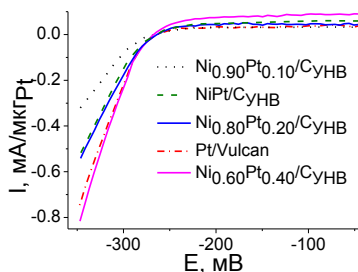


Рисунок 12. Линейная развертка потенциала образцов Ni-Pt/C_{УНВ}.

Наименьшие токи восстановления наблюдаются для образца $Ni_{0,90}Pt_{0,10}/C_{УНВ}$. Плотности токов обмена в этой области для различных образцов имеют сопоставимые значения. Близкие к 120 мВ значения Тафелевских наклонов 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.

Система Co-Pt

В системе Co-Pt в качестве многокомпонентных предшественников /Co-Pt/ использовали микрогетерогенные смеси соединений $[Co(NH_3)_6]Cl_3$ и $[Pt(NH_3)_4]Cl_2 \cdot H_2O$. Процесс разложения предшественников /Co-Pt/ с образованием фаз $Co_{1-x}Pt_x$ во многом подобен процессу разложения предшественников /Ni-Pt/. Образование интерметаллидов CoPt и $CoPt_3$ с высокой (>0.7) степенью упорядочения происходит за несколько часов выдерживания при 700 °С. На основе данных о температурных режимах и процессах образования наносплавов Co-Pt подобраны условия их синтеза. Получена серия гомогенных пористых наносплавов Co-Pt (10–75 ат.% Pt), номинальный состав которых совпадает с данными АЭС и РФА (табл. 4). Пористая структура наносплавов состоит из 75–150 нм частиц, соединенных сетью поликристаллических перемычек. Значение удельной площади поверхности сплавов, определенное с использованием метода БЭТ, не превышает 10 м²/г.

Т а б л и ц а 4

Химический состав и структурные характеристики пористых наносплавов Co-Pt

Заданное содержание Pt, ат.%	Содержание Pt по АЭС, ат.%	Тип фазы	Параметры решетки, Å	V/Z, Å ³	Содержание Pt в фазах по РФА, ат.%
0	0	Co	3.546(5)	11.14(5)	0
10	9(1)	Co _{1-x} Pt _x	3.584(5)	11.51(5)	10(1)
15	14(1)	Co _{1-x} Pt _x	3.620(5)	11.86(6)	18(1)
25	23(2)	Co _{1-x} Pt _x	3.662(5)	12.28(6)	28(1)
35	36(3)	Co _{1-x} Pt _x	3.706(5)	12.73(6)	39(1)
50	47(4)	CoPt	a = 2.684(5) c = 3.701(5)	13.33(6)	54(1)
75	76(6)	CoPt ₃	3.851(5)	14.28(7)	78(2)
100	100	Pt	3.925(5)	15.12(7)	100

Исследование каталитической активности пористых наносплавов Co-Pt в реакции разложения 1,2-дихлорэтана с получением УНВ. Кинетические кривые накопления углеродного продукта реакции разложения ДХЭ при 600 °С в течение 2 ч на пористых наносплавах Co-Pt представлены на рисунке 13.

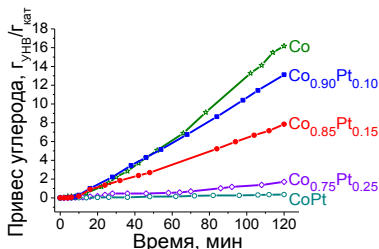


Рисунок 13. Кинетические кривые накопления УНВ на наносплавах Co-Pt в реакции разложения ДХЭ.

Наибольший привес УНВ (16 $G_{УНВ}/G_{кат}$) достигается при использовании в качестве катализатора чистого Co. Увеличение содержания Pt в сплаве приводит к уменьшению его активности. Интерметаллид CoPt в этом процессе активности не проявляет.

Свойства синтезированного углеродного продукта реакции близки к свойствам УНВ, полученных в реакции разложения этилена на сплавах Co-Pt и описанных ниже.

Исследование каталитической активности пористых наносплавов Co-Pt в реакции разложения этилена с получением УНВ. Время реакции разложения этилена на сплавах Co-Pt составляло 30 мин. В этом процессе чистая Pt практически не проявляет активности, а чистый Co активен в незначительной степени.

Напротив, синтезированные пористые наносплавы обладают высокой активностью, демонстрируя синергетический эффект смешения (рис. 14). Наибольший привес УНВ 42 $G_{УНВ}/G_{кат}$ наблюдается для наносплава $Co_{0.75}Pt_{0.25}$. Таким образом, продемонстрирован значительный синергетический эффект от смешения кобальта и платины.

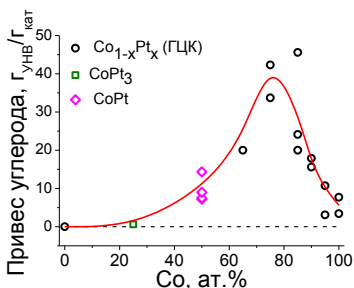


Рисунок 14. Зависимость активности наносплавов Co-Pt от содержания Co в реакции разложения этилена.

Особенностей проявления каталитической активности сверхструктурно-упорядоченных наносплавов в данном процессе не выявлено – значение привеса УНВ для интерметаллида CoPt ложится на гладкую кривую зависимости привеса УНВ от состава катализатора для неупорядоченных сплавов.

Образцы полученного углеродного материала охарактеризованы набором физико-химических методов. По данным ПЭМ, полученный материал представляет собой углеродные волокна, диаметр которых составляет 0.2–0.3 мкм. На микрофотографиях СЭМ в массиве углеродного материала в виде ярких точек отчетливо видны отдельные частицы

сплава Co-Pt (рис. 15). Значения удельной площади поверхности УНВ (БЭТ), полученных на сплавах с различным составом, достигают $300 \text{ м}^2/\text{г}$.

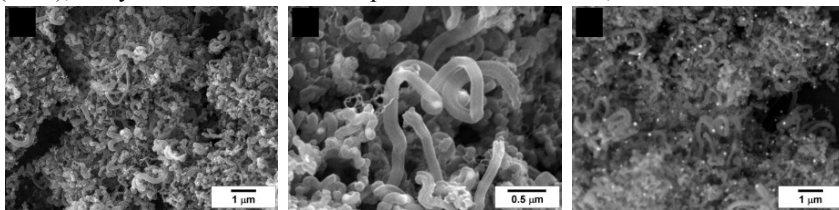


Рисунок 15. СЭМ-изображения УНВ, полученных на пористом наносплаве $\text{Co}_{0.75}\text{Pt}_{0.25}$ в реакции разложения этилена.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Проведенные исследования привели к разработке методики синтеза пористых наносплавов 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 для каталитических приложений, а 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 катализатора данного процесса. Помимо меди, в качестве добавки будут тестироваться другие металлы.

Испытания каталитической активности пористых наносплавов Co-Pt, Ni-Pt в реакции разложения углеводородов установили активность этих образцов в реакции разложения этилена. Полученный в этой реакции углеродный материал обладает развитой поверхностью, что позволяет рассматривать его в качестве носителя для катализа или других областей. Закрепленные в массиве УНВ диспергированные частицы наносплавов, в свою очередь, могут обладать каталитической активностью. Это было показано на примере электрохимической реакции выделения водорода, в которой образцы Ni-Pt/ $\text{C}_{\text{УНВ}}$ проявляют высокую активность.

В качестве продолжения исследований по теме 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 термоллизе 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, CoPt₃, Ni₃Pt, NiPt с использованием высокотемпературного метода РФА в условиях *in situ*. Показано, что упорядоченная структура интерметаллидов CoPt, CoPt₃, NiPt формируется в течение нескольких часов, в то время как для образования упорядоченного сплава Ni₃Pt 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 Cu₃Pd, Cu₂₁Pd₇ (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 Cu₂₁Pd₇ (1D-LPS);

б) в системе Ni-Pt подтверждено существование ранее описанных интерметаллидных фаз Ni₃Pt, NiPt, NiPt₃. Установлено, что области гомогенности фаз Ni₃Pt и NiPt располагаются в более широком диапазоне составов, чем считалось ранее. Определены границы области существования интерметаллида NiPt₃.

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 Ni_{0,90}Pt_{0,10} (привес 32 г_{УНВ}/г_{кат} за 15 мин) и Co_{0,75}Pt_{0,25} (привес 38 г_{УНВ}/г_{кат} за 30 мин). Углеродный материал, являющийся продуктом разложения углеводородов, характеризуется высоким значением удельной поверхности, достигающим 300 м²/г.

5. Установлено, что сплав Cu_{0,55}Pd_{0,45}/CeO₂ обладает более высокой активностью в каталитическом процессе окисления СО (T₅₀ = 70 °С), по

сравнению с монометаллическими образцами Pd/CeO₂ (T₅₀ = 80 °C) и Cu/CeO₂ (T₅₀ = 90 °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.

Основное содержание диссертации опубликовано в работах:

1. Popov A.A., Shubin Yu.V., Plyusnin P.E., Sharafutdinov M.R., Korenev S.V. Experimental redetermination of the Cu–Pd phase diagram // *Journal of Alloys and Compounds*. – 2019. – V. 777. – P. 204-212.
2. Bauman Y.I., Mishakov I.V., Rudneva Y.V., Popov A.A., Rieder D., Korneev D.V., Serkova A.N., Shubin Y.V., Vedyagin A.A. Catalytic synthesis of segmented carbon filaments via decomposition of chlorinated hydrocarbons on Ni-Pt alloys // *Catalysis Today*. – 2020. – V. 348. – P. 102-110.
3. Popov A.A., Shubin Yu.V., Bauman Yu.I., Plyusnin P.E., Mishakov I.V., Sharafutdinov M.R., Maksimovskiy E.A., Korenev S.V., Vedyagin A.A. Preparation of porous Co-Pt alloys for catalytic synthesis of carbon nanofibers // *Nanotechnology*. – 2020. – V. 31. – N. 39. – P. 495604.
4. Popov A.A., Varygin A.D., Plyusnin P.E., Sharafutdinov M.R., Korenev S.V., Serkova A.N., Shubin Yu.V. X-ray diffraction reinvestigation of the Ni–Pt phase diagram // *Journal of Alloys and Compounds*. – 2021. – V. 891. – P. 161974.
5. Popov A., Shubin Yu., Plusnin E., Kal'nyi D., Mishakov I., Bauman Yu. Synthesis and catalytic properties of Co-Pt, Cu-Pd, Ni-Pt nanoalloys // *Yucomat-2019: Abstracts*. – Herceg Novi, Montenegro. – 2019. – P. 62.
6. Попов А.А. Исследование свойств наносплавов в системах Co-Pt, Cu-Pd, Ni-Pt // *ICFM-2019: Тез. докл.* – Новосибирск. – 2019. – С. 64.
7. Попов А.А., Варыгин А.Д., Шубин Ю.В., Плюсин П.Е., Бауман Ю.В., Мишаков И.В. Синтез и исследование каталитических свойств пористых наносплавов Ni-Pt в реакциях разложения этилена и электрохимического выделения водорода // *Школа молодых ученых «Новые катализаторы и каталитические процессы для решения задач экологически чистой и ресурсосберегающей энергетики»*: Тез. докл. – Томск. – 2021. – С. 43.

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., Плюсин, 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. 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.
4. Subramanian, P.R., Laughlin, D.E. Cu-Pd (Copper-Palladium) // *J. Phase Equilibria*. – 1991. – V. 12. – N. 2. – P. 231–243.
5. 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.
6. Schönfeld, B., Engelke, M., Sologubenko, A.S. Microstructure and order in NiPt₃ // *Philos. Mag.* – 2015. – V. 95. – N. 10. – P. 1080–1092.

Благодарности

Автор выражает особую признательность научным руководителям д.х.н. Шубину Ю.В. и к.х.н. Плюснину П.Е. за постановку задач, обсуждение результатов и мотивацию к работе. Коллективу лаборатории химии редких платиновых металлов, в особенности Варыгину А.Д., Гладышевой М.В., д.х.н. Кореневу С.В. за помощь в проведении работы и ценные советы.

Автор благодарен сотрудникам ИНХ СО РАН к.х.н. Цыганковой А.Р. (АЭС), к.х.н. Петровой Н.И. (ААС), к.х.н. Кальному Д.Б. (за помощь в проведении электрохимических измерений), к.х.н. Максимовскому Е.А. (СЭМ); сотрудникам ИК СО РАН к.х.н. Бауману Ю.И., к.х.н. Мишакову И.В., д.х.н. Ведягину А.А., к.х.н. Славинской Е.М. (каталитические испытания образцов), к.х.н. Герасимову Е.Ю. (ПЭМ), к.х.н. Серковой А.Н. (СЭМ); а также сотруднику ИХТТМ СО РАН к.х.н. Шарафутдинову М.Р. за помощь в проведении *in situ* исследований методом РФА.

Искреннюю благодарность автор выражает учителю химии МБОУ "Лицей №124" г. Барнаула Дурновой Ю.В. за вдохновение изучать химию.

ПОПОВ Антон Александрович

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

Автореферат диссертации на соискание ученой степени кандидата химических наук

Изд. лиц. ИД № 04060 от 20.02.2001.

Подписано к печати и в свет 07.12.2021

Формат 60×84/16. Бумага № 1. Гарнитура "Times New Roman"

Печать оперативная. Печ. л. 1,2. Уч.-изд. л. 1,1. Тираж 120. Заказ № 211

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки

Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН

Просп. Акад. Лаврентьева, 3, Новосибирск, 630090