

УДК 543.422.8:544.171.44:544.228:539.211:539.25

PtPd-НАНОЧАСТИЦЫ НА НОВЫХ УГЛЕРОДНЫХ МАТЕРИАЛАХ**Т.И. Асанова¹, И.П. Асанов^{1,2}, В.А. Тур¹, Е.Ю. Герасимов³, М. Бжезинская⁴**¹*Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН, Новосибирск, Россия*

E-mail: nti@niic.nsc.ru

²*Новосибирский национальный исследовательский государственный университет, Россия*³*Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН, Новосибирск, Россия*⁴*Helmholtz Zentrum Berlin, Institute for Nanometre Optics and Technology, Germany**Статья поступила 19 марта 2015 г.*

В результате термической обработки механической смеси двойной комплексной соли палладия и платины $[\text{Pd}(\text{NH}_3)_4][\text{PtCl}_6]$ с различными углеродными материалами — терморасширенным графитом, оксидом графита и фторидом графита — получены наноконкомпозиты, состоящие из биметаллических наночастиц PtPd типа разупорядоченного твердого раствора на поверхности многослойного графена. Методами XAFS, просвечивающей электронной микроскопии и рентгенофотоэлектронной спектроскопии исследовано влияние исходного углеродного материала предшественника на формирование биметаллических наночастиц PtPd. Показано, что распределение по поверхности графена биметаллических наночастиц, а также их распределение по размерам определяется материалом предшественника графена. Для всех исследованных образцов поверхность наночастиц обогащена атомами палладия. При формировании наночастиц в смеси из терморасширенного графита или оксида графита поверхность биметаллических частиц покрыта тонким углеродным графитизированным слоем, который отсутствует в случае использования фторида графита.

DOI: 10.15372/JSC20160714

Ключевые слова: XAFS, РФЭС, биметаллические наночастицы PtPd, графен, терморасширенный графит, оксид графита, фторид графита.**ВВЕДЕНИЕ**

Наноматериалы на основе графена с его уникальным спектром физико-химических свойств, с одной стороны, и биметаллические наночастицы — с другой, позволяют создавать новые перспективные материалы с усовершенствованными свойствами. Такие свойства являются результатом нескольких синергетических эффектов, возникающих в биметаллических наночастицах за счет взаимодействия двух наноразмерных металлов и взаимодействия биметаллических наночастиц с наноразмерным углеродным материалом, свойства которого также модифицированы размерным эффектом. Исследование структуры каждого из компонентов композитного материала, их физико-химическое взаимодействие, взаимовлияние и химическое состояние атомов на поверхности занимают центральное место в материаловедении, поскольку составляют основу инженерии материалов, т.е. контролируемого синтеза композитных материалов с заданными конкретными свойствами. Такие материалы уже нашли свое широкое применение в различных областях [1—3], среди которых основным является катализ. Новые материалы на основе графена и биметаллических частиц показывают улучшенные каталитические свойства (ак-

тивность и срок эксплуатации) в электрокатализе по сравнению с коммерческими аналогами Pt/C [4–9].

Одним из наиболее популярных методов получения нанокompозитов является восстановление смеси предшественника металла/ов, дисперсии графена или оксида графита и восстановителя. Другой способ — это последовательное или одновременное восстановление предшественника графита (оксида графита, интеркалированных соединений фторированного графита, фторида графита, терморасширенного графита и т.д.) и предшественника металлических частиц. В работах [10, 11] показано, что функциональные группы оксида графита являются центрами нуклеации наночастиц металла. Представляет интерес получение биметаллических наночастиц на углеродных носителях, полученных из различных предшественников, с целью выяснения их влияния на механизм формирования наночастиц на углеродной подложке. Для этой цели в данной работе получены три нанокompозитных материала, в которых в качестве предшественников графена были использованы терморасширенный графит (ТРГ), фторид графита (ФГ) и оксид графита (ОГ), а в качестве предшественника металлов — двойная комплексная соль $[Pd(NH_3)_4][PtCl_6]$. Предшественники как графена [12], так и биметаллических частиц [13] хорошо известны и изучены. Нанокompозиты были получены одновременным восстановлением предшественников графена и биметаллических наночастиц быстрым термическим разложением в режиме термоудара. Полученные материалы были охарактеризованы методами рентгеновской абсорбционной (EXAFS) и фотоэлектронной (РФЭС) спектроскопией, а также методом просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ).

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Синтез фторида графита проводили методом фторирования графита раствором BrF_3 в Br_2 при комнатной температуре. Условия синтеза, характеристика фторида графита и продукта термического разложения приведены в [14]. Оксид графита синтезировали путем окисления графита раствором CrO_3 в безводном HF [15]. Терморасширенный графит получен по методике [14].

В качестве предшественника биметаллических наночастиц использовали двойную комплексную соль $[Pd(NH_3)_4][PtCl_6]$ [13]. Углеродный материал (ТРГ, ОГ и ФГ) и комплексная соль в соотношениях 9:1 тщательно механически перемешивали. Полученный порошок помещали в пробирку в печь с температурой 800 °C на 1 мин. В результате было получено три образца. Для удобства дальнейшего изложения образцы обозначены с учетом предшественника углеродного материала: M1 (PtPd/ТРГ), M2 (PtPd/ОГ) и M3 (PtPd/ФГ).

EXAFS спектры на PtL_3 -крае нанокompозитов были сняты на синхротронной станции КМС-2 BESSY II (Берлин, Германия). Полученные EXAFS спектры обрабатывались с помощью пакета программ IFEFFIT [16, 17]. Фурье преобразование EXAFS спектров проводили в интервале волновых чисел k от 2 до 12 Å⁻¹. Процедура подгонки теоретически рассчитанной EXAFS функции к экспериментальной была применена к интервалу межатомных расстояний (без учета фазовой поправки) r от 1,3 до 3,0 Å.

Рентгенофотоэлектронные (РФЭ) спектры были получены на спектрометре SPECS Phoibos 150 с монохроматическим возбуждением. Для измерения обзорных спектров на энергоанализаторе электронов устанавливали энергию пропускания 50 эВ, а спектры отдельных линий снимали с энергией пропускания 20 эВ. Концентрации элементов рассчитывали из площадей линий с учетом сечения фотоионизации и энергетической зависимости функции пропускания энергоанализатора и длины свободного пробега электронов λ . В процедуре разложения спектров на компоненты для описания металлического $Pd4f$, $Pd3d$ и $C1s$ sp^2 -компонент использовали асимметричные функции Дониаха—Сунджича, остальные компоненты описывались симметричной смешанной функцией Лоренца и Гауссиана. Для определения состава образцов использовали площади спектров $Pt4f$, $Pd3d_{3/2}$, $C1s$, $N1s$ и $Cl2p$. Значения λ вычислялись по данным работы [18] и составляют для линии $Pt4f$ в металле 1,53 нм, для $Pd3d$ и $PdMNN$ в металле 1,78 и 0,66 нм, для графита 3,4 и 1,2 нм соответственно.

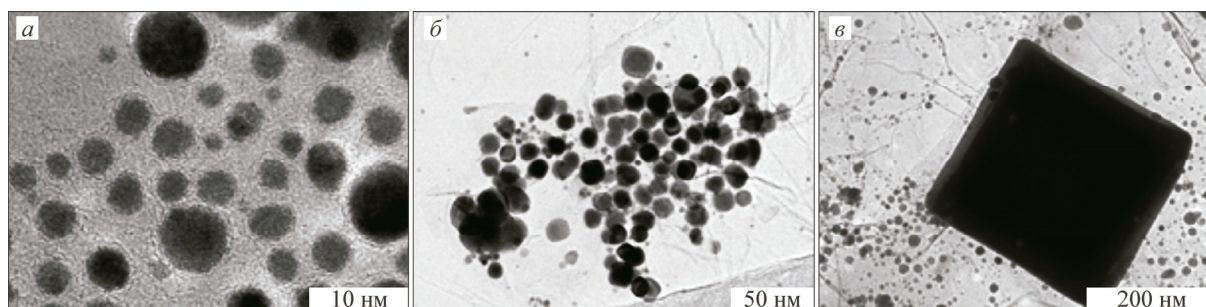


Рис. 1. ПЭМ изображения образца М1 (PtPd/ТРГ)

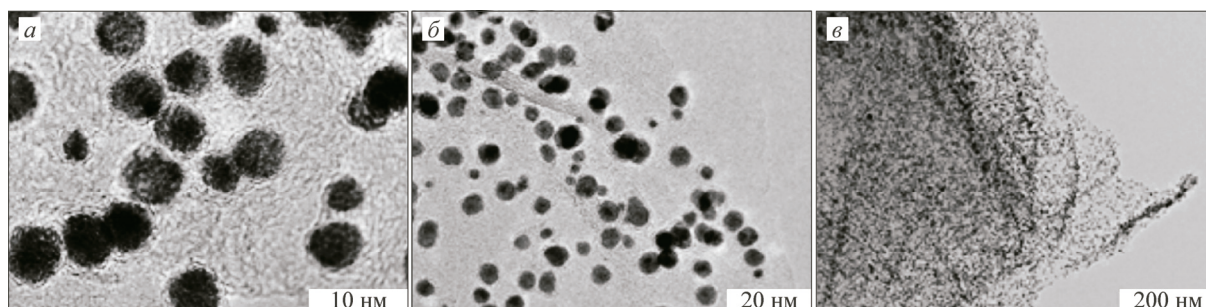


Рис. 2. ПЭМ изображения образца М2 (PtPd/ОГ)

Электронно-микроскопические измерения проведены на просвечивающем электронном микроскопе (ПЭМ) JEM-2010 (JEOL) с разрешением $1,4 \text{ \AA}$. Рентгеновский микроанализ (РМА) и измерение элементного состава образцов выполняли на энергодисперсионном спектрометре с Si(Li) детектором (Phoenix) с энергетическим разрешением 130 эВ. Перед измерением образцы растирались и образовывали суспензию в этаноле. Каплю суспензии осаждали на медную сетку, покрытую перфорированной углеродной пленкой, а растворитель испарялся.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Форму и размер наночастиц оценивали с помощью ПЭМ (рис. 1—3). Как видно из ПЭМ изображений, во всех образцах образовались наночастицы сферической формы. Размер частиц варьируется в широком диапазоне. Так, для образца М1 (PtPd/ТРГ) наряду с преимущественно встречаемым размером 5—10 нм существуют и большие агломераты, как, например, на рис. 1, в. Большие агломераты, как правило, имеют вид квадратов и могут быть частями неразложившейся комплексной соли. Наименьший размер наночастиц $\sim 7 \text{ нм}$ сформировался в образце М2 (PtPd/ОГ). В этом же образце наночастицы наиболее равномерно распределены по поверхности углеродной подложки. В образце М3 (PtPd/ФГ) наночастицы малого размера (до 5 нм) сосредото-

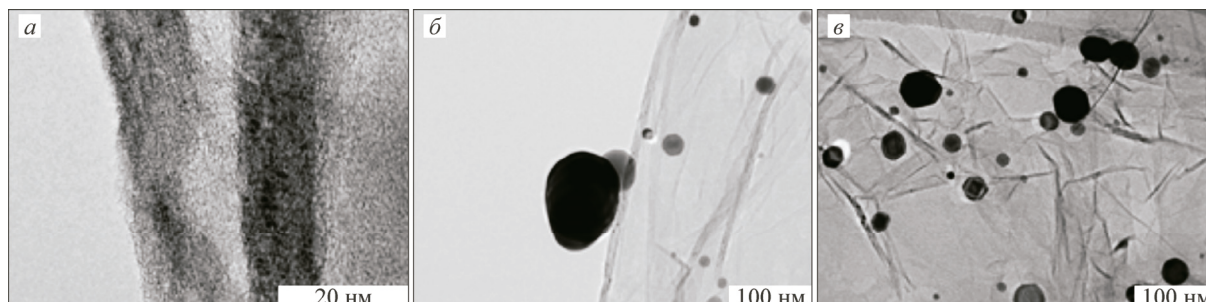


Рис. 3. ПЭМ изображения образца М3 (PtPd/ФГ)

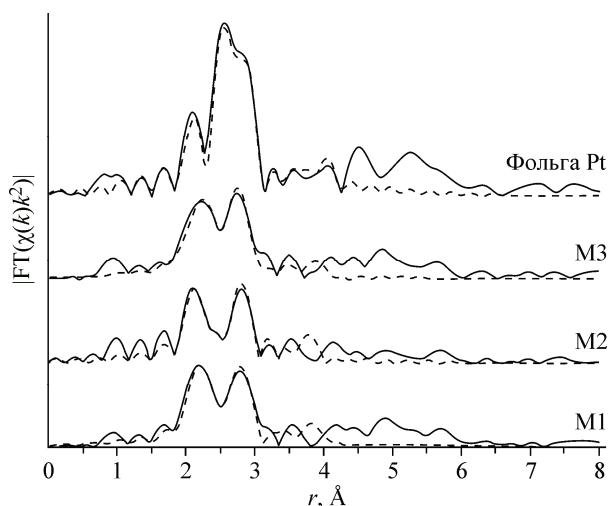


Рис. 4. Модули Фурье преобразований экспериментальной и теоретически рассчитанной EXAFS на PtL_3 -краях образцов М1 (PtPd/ТРГ), М2 (PtPd/ОГ), М3 (PtPd/ФГ) и металлической фольги

11]. Эти исследования хорошо согласуются с полученными результатами в данной работе. Действительно, на углеродной подложке, на которой первоначально содержалось наибольшее количество дефектов (предшественник ОГ) в виде кислородных функциональных групп, образовались наночастицы с наиболее равномерным их распределением по поверхности.

На рис. 4 представлены модули Фурье преобразований (МФП) экспериментальных и теоретически рассчитанных EXAFS спектров на PtL_3 -краях. Как видно из рисунка, МФП исследуемых образцов имеют сходный вид и отличный от фольги платины. Это отличие указывает на то, что во всех трех образцах образовались биметаллические наночастицы. Отметим, что два хорошо разрешенных пика на МФП соответствуют первой координационной сфере Pt—Pt/Pt—Pd.

В табл. 1 представлены параметры локальной атомной структуры Pt, полученные из процедуры подгонки теоретической EXAFS функции (FEFF расчет) к экспериментальной. Качество подгонки можно оценить из рис. 4 (пунктирная линия) и табл. 1 по значениям R -фактора в процентах. Эффективные координационные числа Pt—Pd/Pt—Pt в первой координационной сфере с учетом точности их определения близки 12 во всех образцах, что характерно для металлической фольги. Это свидетельствует о большом размере наночастиц (>3 нм) в исследуемых образцах. Однако стоит отметить тенденцию к изменению координационного числа Pt—Pd от 3 до 5. Вместе с этим параметром немного изменяется фактор Дебая—Валлера, ответственный за разупорядочение атомов в структуре частиц. Межатомные расстояния (R) Pt—Pt и Pt—Pd одинаковые во всех образцах и немного меньше, чем в металлической Pt. Такое отличие в межатомных расстояниях между образцами и металлической Pt обусловлено прежде всего условиями проведения процедуры подгонки. В случае металлической фольги при подгонке учитывали вторую сферу, т.е. подгонку проводили в интервале R от 2 до 4 Å. Учет второй координационной сферы для исследуемых образцов был затруднен тем, что координационные числа

Т а б л и ц а 1

EXAFS параметры для исследуемых образцов и металлической фольги

Образец	Pt—Pt			Pt—Pd			R -factor, %
	R , Å	σ^2 , Å ²	N	R , Å	σ^2 , Å ²	N	
М1	2,74(2)	0,003(1)	6(1)	2,74(2)	0,003(1)	4(1)	1
М2	2,74(2)	0,005(1)	7(1)	2,74(2)	0,004(1)	3(1)	1
М3	2,74(2)	0,0045(6)	7(1)	2,74(2)	0,0042	5(1)	1
Фольга Pt	2,773(2)	0,0030(2)	12				0,5

Примечания: R — межатомное расстояние; σ^2 — фактор Дебая—Валлера (параметр, характеризующий разупорядоченность); N — координационное число.

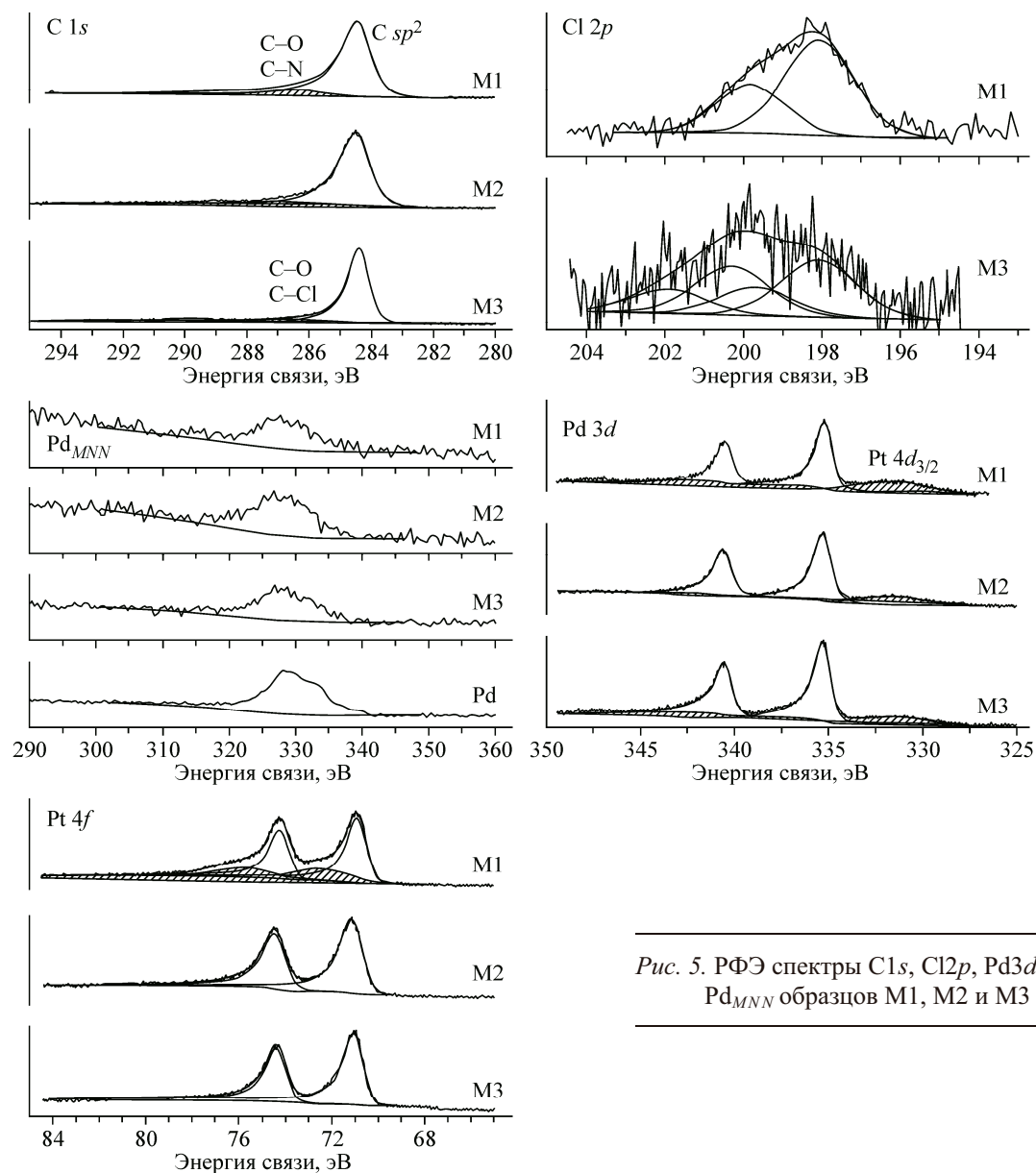


Рис. 5. РФЭ спектры C1s, Cl2p, Pd3d, Pt4f, Pd_{MNN} образцов M1, M2 и M3

для Pt—Pt и Pt—Pd второй координационной сферы неизвестны, а их уточнение привело бы к введению дополнительных параметров, что, в свою очередь, влечет снижение точности определения всех параметров. Проведение процедуры подгонки для металлической фольги платины в условиях, используемых для образцов, показывает такие же межатомные расстояния, как и в исследованных образцах. Таким образом, можно констатировать, что во всех трех образцах образовались биметаллические наночастицы типа разупорядоченного твердого раствора.

На рис. 5 представлены РФЭ спектры для трех исследованных образцов. Концентрация углерода составляет 83—88 ат.%. Спектр C1s представляет собой одиночную линию при 284,4 эВ асимметричной формы с широким хвостом большей интенсивности со стороны больших энергий связи от максимума. Такое положение и форма линии характерны для атомов углерода в sp^2 -гибридизованном состоянии. При 286,5 эВ наблюдается слабый пик, относительный вклад которого уменьшается в последовательности M1 > M3 > M2. Вклад в этой области могут давать поверхностные кислородсодержащие группировки C—O, а для образцов M1 и M3 также положительно заряженные атомы углерода, образующие связь с атомами хлора и азота. На расстоянии 5,5 эВ наблюдается слабый широкий пик, возникающий в результате неупругих потерь энергии C1s фотоэлектронов.

Спектры $Pd3d$ в образцах представляют собой дублет с расщеплением 5,3 эВ. В образцах М1 и М2 дублет описывается асимметричными функциями с максимумом $Pd3d_{5/2}$ при 335,2 эВ, что совпадает с положением в металлическом палладии. В образце М3 появляется дополнительный малый дублет с максимумом при 337,8 эВ, который можно отнести к хлориду палладия [19]. Со стороны меньших энергий связи спектр $Pd3d$ перекрывается с $Pt4d_{3/2}$ компонентой, вклад которой максимален для образца М1.

Спектр $Pt4f$ представляет собой дублет с расщеплением 3,33 эВ. Разложение на компоненты в образцах М2 и М3 показывает, что спектр описывается линией асимметричной формы с максимумом $Pt4f_{7/2}$ при 71,1 эВ, что соответствует металлической платине. В образце М1 наряду с этой металлической компонентой появляется дополнительная уширенная линия при 72,4 эВ с относительным вкладом около 0,3. В этой области энергий находятся оксиды и гидроксиды Pt(II) [20]. Также из результатов работы [13] следует, что этой линии могут соответствовать продукты термического разложения исходной двойной комплексной соли $[Pt(NH_3)_2Cl_2]$. Другим продуктом термического разложения мог бы быть NH_4Cl . Действительно, в спектре образца М1 наблюдается сигнал $N1s$ и $Cl2p$. Однако концентрация атомов азота значительно выше, чем атомов хлора. Кроме этого, энергия связи $Cl2p$ значительно меньше, чем в продукте (198,6 эВ), и соответствует области, характерной для хлоридов металла.

Энергия связи $N1s$ также значительно меньше, чем в исходной комплексной соли (400,0 эВ) и продуктах ее термического разложения [13], и может быть приписана пиридиноподобным атомам азота (атом N, окруженный двумя атомами C) [21]. Исследование процесса термического разложения фторидов графита состава C_2F показало, что процесс разложения зависит от состава интеркалированных молекул, а основными продуктами реакции являются фториды углерода, малослойный графен, газообразный CF_4 , C_2F_6 и продукты взаимодействия фтора с интеркалированными молекулами [22–24]. При термической обработке предшественника углеродного материала образуются дефекты в графеновом слое, и, как было показано в [25], атомы азота могут встраиваться в них. В образце М3 в спектре $Cl2p$ обнаружены две компоненты примерно равной интенсивности при 198,1 и 200,3 эВ. Компонента $Cl2p$ с энергией связи 200,3 эВ может свидетельствовать об образовании связи C—Cl, что возможно при совместном термическом разложении фторида графита и исходной комплексной соли [26]. Таким образом, обнаруженное относительное изменение интенсивности компоненты в спектрах $Cl1s$ при 286,5 эВ может быть связано с образованием связей C—N в образце М1 и связей C—Cl в образце М3. При этом следует отметить, что в отличие от результатов по термическому разложению фторида графита, где сохраняются группировки C—F в базальной плоскости и на краях [14], в образце М3 отсутствует сигнал от атомов фтора.

По результатам анализа РФЭ спектров исследуемых образцов в них содержатся в основном графеновые слои и металлические частицы PtPd. В образце М1 графеновая решетка допирована атомами азота с образованием структуры типа пиридина C—N—C и имеется небольшая примесь хлорида и/или оксида платины. В образце М3 к графеновому слою подсоединены атомы хлора и имеется примесь хлорида палладия.

Результаты количественного анализа в приповерхностном слое образцов приведены в табл. 2. Как видно, состав исходного соединения графита в реакционной смеси оказывает зна-

Т а б л и ц а 2

Количественный анализ элементов в наночастицах по данным РФЭС и РМА
и их распределение в приповерхностном слое

Образец	Pd/Pt РФЭС	Pd/Pt (РМА)	$Pd3d_{3/2}/Pd_{MNN}$	L/λ для Pd_{MNN} (d , нм)	L/λ для $Pt4f_{7/2}$ (d , нм)
М1	0,83	0,44	2,5	-2,2 (0,17)*	-4,4 (0,39)
М2	1,3	0,99	2,5	-2,3 (0,27)	-3,2 (0,56)
М3	1,6	0,75	1,7	-4,4 (0,27)	-5,6 (0,38)

* В скобках приведены значения эквивалентной толщины однородной пленки металла d .

чительное влияние на соотношение Pd/Pt в приповерхностных слоях, увеличиваясь в 2 раза в ряду образцов $M1 > M2 > M3$. Кроме этого, соотношение значительно отличается от значений измеренных методом энергодисперсионной спектроскопии (ЭДС) на ПЭМ, характеризующим распределение элементов в объеме образца. Поскольку в образце M1 вклад в сигнал Pt дают как металлические наночастицы, так и другие продукты термического разложения (смотри обсуждение ниже), можно утверждать, что на поверхности биметаллических наночастиц концентрация атомов палладия всегда больше, чем в объеме.

Полученные результаты требуют более детального изучения распределения Pd и Pt в поверхностных слоях наночастиц. Как известно, глубина анализируемого слоя в методе РФЭС составляет $\approx 3\lambda$, где λ — длина свободного пробега электронов, и зависит от энергии фотоэлектронов и состава материалов. Относительная интенсивность линий в РФЭС спектрах наночастиц, нанесенных на подложку, зависит от распределения элементов в анализируемом слое, формы и размеров частиц и характера распределения частиц на внешних или внутренних поверхностях пористого носителя [27]. В случае, если размер частиц больше, чем 3λ , интенсивность линий в спектрах не зависит от размеров и формы наночастиц. Кроме этого, можно предположить, что пористость графитовой подложки также примерно одинакова. Таким образом, основным фактором, определяющим относительное изменение интенсивности, является изменение профиля концентрации в поверхностных слоях. Для изучения профиля концентрации можно использовать подход, предложенный в [28, 29], основанный на измерении интенсивности линий одного элемента с разными кинетическими энергиями. В нашем случае можно использовать отношение интенсивностей $Pd3d_{3/2}/Pd_{MNN}$. Если измеренное значение будет превышать величину 1,6, определенную на данном спектрометре для образца фольги металлического Pd, то можно говорить об уменьшении концентрации палладия в поверхностном слое и, соответственно, наоборот в противоположном случае. Как показывают данные табл. 2, в образце M3 определенное значение практически совпадает со значением для металлического Pd, что свидетельствует об однородном распределении атомов палладия в поверхностном слое. Для образцов M1 и M2 это значение больше, указывая на уменьшение концентрации палладия на поверхности. Этот результат можно объяснить, обратившись к микрофотографиям ПЭМ высокого разрешения. Видно, что в образцах M1 и M2 металлические наночастицы покрыты оболочкой примерно из трех слоев, предположительно графеновых слоев, что равно толщине ~ 1 нм. В образце M3 такая оболочка отсутствует. Поглощение в поверхностном графитовом слое вызывает значительное уменьшение интенсивности линии Pd_{MNN} по сравнению с $Pd3d_{5/2}$. Более детальный анализ распределения металлов в тонком поверхностном слое был проведен на основе метода анализа спектров РФЭС для наноструктур, разработанного Тоугардом [30, 31]. Метод основан на том, что интенсивность и форма фона неупруго рассеянных электронов связана с распределением элементов по поверхности. Энергетическая зависимость вероятности рассеяния неупругих электронов аппроксимировали универсальной функцией, описывающей рассеяние электронов в металле как

$$\frac{B_1 E}{(C + E^2)^2}, \quad \text{где } C = 1643 \text{ эВ}^2. \quad (1)$$

Параметр B_1 в спектрах Pd_{MNN} и $Pt4f$ определяли таким образом, чтобы фон неупругого рассеяния обращал интенсивность сигнала в ноль при энергии больше, чем 30 эВ от центра линии. В предположении экспоненциального характера распределения интенсивности определялся эффективный параметр глубины уменьшения концентрации L из выражения

$$L = \frac{B_1}{B_0 - B_1} \lambda, \quad (2)$$

где B_0 — параметр для стандартного образца (фольга металла), а из площади спектра над линией фона определяли количество металла в поверхностном слое глубиной 3λ в единицах эквивалентной толщины однородной пленки металла d . Результаты измерений L/λ приведены в табл. 1, знак минус указывает на увеличение концентрации в глубине образца. В соответствии с правилами, разработанными в алгоритме [31, 32], в образцах M1 и M2 (где $-3\lambda < L < 0$) ато-

мы палладия находятся в объеме образца примерно на одинаковой глубине больше λ , в то время как в образце М3 — гораздо ближе к поверхности. Атомы платины лежат на большей глубине по сравнению с палладием, а именно: в образце М2 на глубине $\geq \lambda$, в образце М1 $\leq \lambda$, в образце М3 — равномерное распределение по анализируемой глубине (3λ).

ОБСУЖДЕНИЕ

Как показывают ПЭМ-изображения исследуемых образцов, наиболее равномерное распределение наночастиц по поверхности графена получено только на предшественнике из ОГ (образец М2). Наночастицы сферической формы со средним размером 7 нм имеют хорошо кристаллизованную структуру и наиболее однородный состав. Такой результат ожидаем и хорошо согласуется с другими аналогичными исследованиями [33, 34]. В процессе термического разложения ОГ образуется дефектная графеновая структура за счет удаления разупорядоченно распределенных кислородсодержащих групп с выделением CO_2 или CO [35]. Образовавшиеся дефекты и становятся центрами нуклеации металлических наночастиц. В этом же образце не обнаружено никаких дополнительных примесей в виде хлоридов или оксидов металлов.

На предшественниках ТРГ и ФГ, кроме наночастиц с широким распределением по размеру и составу, обнаружены примеси хлорида платины и хлорида палладия соответственно. Наличие хлорида платины на ТРГ мы связываем с двумя основными факторами. Первый — это плохая смешиваемость ТРГ с комплексной солью из-за способности ТРГ к прессованию без дополнительного связующего и упругой пластичности. Второй фактор — это низкая теплопроводность ТРГ. В результате комплексная соль в механически полученной смеси существует как отдельная объемная фаза и, будучи покрытой слоем ТРГ не в полном объеме, подвержена воздействию высокой температуры. Поскольку термическое разложение комплексной соли идет через ее распад на Pd- и Pt-содержащие компоненты, первая из которых, имея более низкую температуру восстановления, формирует металлические частицы, в то время как часть Pt-содержащих компонент сохраняется. Согласно [13], температура разложения последней компоненты около 360 °С.

Наличие хлорида палладия (6 %) относительно металлической фазы в образце М3 мы связываем с встраиванием хлора в структуру графена на дефектах, образовавшихся в процессе термоудара. Согласно исследованиям [36], расширение фторида графита происходит за счет выделения газов CF_4 и C_2F_6 . При этом некоторое количество атомов фтора остается на поверхности в виде CF и CF_2 , которые локализуются на краях графеновых слоев или на границах вакансий, образовавшихся в результате выделения газов [14]. В работе [19] по изучению восстановления интеркалированного во фторграфит раствора ацетилацетоната палладия в HCl_3 , кроме металлических наночастиц был обнаружен хлорид палладия, при этом отношение Cl/F не менялось с ростом температуры. Поскольку при разложении комплексной соли выделяются HCl и Cl_2 , то потенциально атомы хлора могут также присоединяться на дефектах подложки, в последующем являясь одними из центров нуклеации наночастиц. В целом дефектность графена, полученного из ФГ, существенно меньше, чем в случае ОГ. Понятно, что наличие хлоридов металлов будет влиять на неоднородность распределения атомов металлов в наночастицах (упорядочение) в объеме и на поверхности графена.

Важным экспериментальным фактом является обнаружение нескольких слоев (~1 нм) углерода на поверхности наночастиц в образцах М1 и М2. DFT расчеты [37, 38] показали, что несмотря на то, что изолированный атом Pt образует более прочную связь с углеродом, чем Pd, платиновые кластеры или слои, напротив, формируют более слабую связь с углеродом, чем палладиевые, из-за более сильной связи Pt—Pt внутри кластера/слоев. Кроме того, наличие большего количества палладия на поверхности наночастиц соответствует тому, что поверхностная энергия Pd меньше, чем у Pt. Согласно EXAFS данным, внутри наночастиц образцов М1 и М2 находится больше платины и, соответственно, на поверхности больше атомов палладия, в то время как координационные числа Pt—Pt и Pt—Pd близки к соотношению 1:1 в образце М3. Это может объяснить образование углеродных слоев на поверхности наночастиц в образцах М1 и М2. Образование луковичных графеновых структур на палладии наблюдали экспери-

ментально при термической обработке наночастиц палладия в аморфном углероде [39] или под действием электронного пучка [40]. Поскольку все образцы были подвержены воздействию электронного облучения в ПЭМ эксперименте, но только в образцах М1 и М2 обнаружена углеродная оболочка на наночастицах, то можно считать, что в нашем случае образование луковичных углеродных наноструктур происходит в результате термического воздействия. Отсутствие углеродной оболочки в образце М3 может быть связано с более высокой температурой разложения фторида графита (~600 °С [24]) по сравнению с оксидом графита (~250 °С [15]), вследствие чего углеродная оболочка не успевает образоваться.

Еще одним интересным экспериментальным фактом является обнаружение на ПЭМ-изображениях нескольких частиц, наложенных друг на друга (например, см. рис. 1, б и 3, в). Это позволяет предположить, что не все частицы имеют сферическую форму, некоторые представляют собой слои округлой формы, толщина которых меньше диаметра частицы. Форма таких частиц может быть напрямую связана со способностью металлов к смачиваемости графена. Такие наночастицы обнаружены на графенах, полученных из ТРГ (М1) и ФГ (М3). Тогда более тонкие (светлые частицы на ПЭМ) и малого размера частицы могут относиться к платине, в то время как больший радиус и сферическую форму частиц (темные частицы на ПЭМ) можно ожидать от палладиевых.

Таким образом, в процессе термоудара механически полученной смеси из двойной комплексной соли и ТРГ или ОГ, или ФГ образуются биметаллические частицы, чей состав, размер и распределение по поверхности графена напрямую определяется процессом термического разложения углеродных предшественников и их свойствами.

ВЫВОДЫ

Получены наноконкомпозиты, состоящие из биметаллических наночастиц PtPd с химическим упорядочением типа разупорядоченного твердого раствора на поверхности малослойного графена, методом термического удара механической смеси двойной комплексной соли и различными соединениями графита, а именно, терморасширенным графитом, оксидом графита и фторидом графита. Методами XAFS, просвечивающей электронной микроскопии и рентгенофотоэлектронной спектроскопии исследовано влияние исходного углеродного материала предшественника на формирования PtPd биметаллических наночастиц. Показано, что распределение по поверхности графена биметаллических наночастиц, а также их распределение по размерам определяется материалом предшественника графена. В процессе термического разложения смеси подложка из терморасширенного графита может допироваться атомами азота, а подложка, полученная из фторида графита, — атомами хлора. Показано, что для всех исследованных образцов поверхность наночастиц обогащена атомами палладия. При формировании наночастиц в смеси из терморасширенного графита или оксида графита поверхность биметаллических частиц покрыта тонким углеродным графитизированным слоем, который отсутствует в случае использования фторида графита.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований, грант № 16-03-00048.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Mulvaney P.* // *Langmuir*. – 1996. – **12**. – P. 788 – 800.
2. *Kou R., Shao Yu.* // *Electrochem. Commun.* – 2009. – **11**. – P. 954 – 957.
3. *Liua S., Wang J., Zeng J., Ou J., Li Z., Liua X., Yang S.* // *J. Power Sources*. – 2010. – **195**. – P. 4628 – 4633.
4. *Shao Y., Zhanga S., Wang C., Nie Z., Liu J., Wang Y., Lin Y.* // *J. Power Sources*. – 2010. – **195**. – P. 4600 – 4605.
5. *Rao C.V., Mohana Reddy A.L., Ishikawa Y., Ajayan P.M.* // *Carbon*. – 2011. – **49**. – P. 931 – 936.
6. *Kamat P.V.* // *J. Phys. Chem. Lett.* – 2011. – **2**. – P. 242 – 251.
7. *Rao C.V., Cabrera C.R., Ishikawa Y.* // *J. Phys. Chem. C*. – 2011. – **115**. – P. 21963 – 21970.
8. *Lu Yu., Jiang Yu., Wu H., Chen W.* // *J. Phys. Chem. C*. – 2013. – **117**. – P. 2926 – 2938.

9. *Liu X., Wang D., Li Y.* // *Nano Today*. – 2012. – **7**. – P. 448 – 466.
10. *Kamat P.V.* // *J. Phys. Chem. Lett.* – 2010. – **1**. – P. 520 – 527.
11. *Yoo E., Okata T., Akita T., Kohyama M., Nakamura J., Honma I.* // *Nano Lett.* – 2009. – **9**. – P. 2255 – 2259.
12. *Грайффер Е.Д., Макотченко В.Г., Назаров А.С., Ким С.-Дж., Федоров В.Е.* // *Успехи химии*. – 2011. – **80**. – С. 784 – 804.
13. *Asanova T., Asanov I., Zadesenets A., Filatov E., Plyusnin P., Gerasimov E., Korenev S.* // *J. Therm. Anal. Calorim.* – 2016. – **123**. – P. 1183 – 1195.
14. *Bulusheva L.G., Tur V.A., Fedorovskaya E.O., Asanov I.P., Pontiroli D., Riccò M., Okotrub A.V.* // *Carbon*. – 2014. – **78**. – P. 137 – 146.
15. *Назаров А.С., Юданов Н.Ф., Луцица В.В.* // *Журн. неорганической химии*. – 1976. – **21**. – P. 2273 – 2276.
16. *Ravel B., Newville M.* // *J. Synchrotron Rad.* – 2005. – **12**. – P. 537 – 541.
17. *Newville M.* // *J. Synchrotron Rad.* – 2001. – **8**. – P. 322 – 324.
18. *Tanuma S., Powell C.J., Penn D.R.* // *Surf. Interface Anal.* – 2011. – **43**. – P. 689 – 713.
19. *Asanov I.P., Semyannikov P.P., Paasonen V.M.* / Ed. C. Julien, J.P. Pereira-Ramos, A. Momchilov. *New trends in intercalation compounds for energy storage*. – Netherlands: Springer, 2002. – **61**. – P. 447 – 54.
20. *Hammond J.S.* // *J. Electroanal. Chem.* – 1977. – **78**. – P. 55 – 69.
21. *Wang H., Maiyalagan T., Wang X.* // *Am. Chem. Soc. Catal.* – 2012. – **2**. – P. 781 – 794.
22. *Sato Y., Hagiwara R., Ito Y.* // *Carbon*. – 2001. – **39**. – P. 951 – 956.
23. *Паасонен В.М., Назаров А.С.* // *Неорганический материал*. – 2001. – **37**. – P. 544 – 548.
24. *Makotchenko V.G., Pinakov D.V., Logvinenko V.A.* // *Chem. Asian J.* – 2015. – **10**. – P. 1761 – 1767.
25. *Fedoseeva Y.V., Okotrub A.V., Asanov I.P., Pinakov D.V., Chekhova G.N., Tur V.A., Plyusnin P.E., Vyalik D.V., Bulusheva L.G.* // *Phys. Status Solidi B*. – 2014. – **251**. – P. 2530 – 2535.
26. *Zheng J., Liu H.-T., Wu B., Di C.-A., Guo Y.-L., Wu T., Yu G., Liu Y.-Q., Zhu D.-B.* // *Scientific Reports*. – 2012. – **2**. – P. 662.
27. *Fung S.* // *J. Catal.* – 1979. – **58**. – P. 454 – 469.
28. *Davis S.M.* // *J. Catal.* – 1989. – **117**. – P. 432 – 446.
29. *Venezia A.M.* // *Catalysis Today*. – 2003. – **77**. – P. 359 – 370.
30. *Tougaard S.* // *J. Vac. Sci. Technol. A*. – 2003. – **21**. – P. 1081 – 1086.
31. *Tougaard S.* // *J. Vac. Sci. Technol. A*. – 2005. – **23**. – P. 741 – 745.
32. *Tougaard S.* // *J. Vac. Sci. Technol. A*. – 2013. – **31**. – P. 031503 – 031508.
33. *Qian W., Hao R., Zhou J., Eastman M., Manhat B.A., Sun Q., Goforth A.M., Jiao J.* // *Carbon*. – 2013. – **52**. – P. 595 – 604.
34. *Huang H.J., Sun D.P., Wang X.* // *Chin. Sci. Bull.* – 2012. – **57**. – P. 3071 – 3079.
35. *Acik M., Lee G., Mattevi C., Pirkle A., Wallace R.M., Chhowalla M., Cho K., Chabal Y.* // *J. Phys. Chem. C*. – 2011. – **115**. – P. 19761 – 19781.
36. *Dubois V., Cuerin K., Ahmad Y., Batisse N., Mar M., Frezet L., Hourani W., Bubendorff J.L., Parmentier J., Hajjar-Garreau S., Simon L.* // *Carbon*. – 2014. – **77**. – P. 688 – 704.
37. *Maiti A., Ricca A.* // *Chem. Phys. Lett.* – 2004. – **395**. – P. 7 – 11.
38. *Banhart F.* // *Nanoscale*. – 2009. – **1**. – P. 201 – 213.
39. *Lamber R., Jaeger N., Schulz-Ekloff G.* // *Surf. Sci.* – 1990. – **227**. – P. 15 – 23.
40. *Oku T., Schmid G., Suganuma K.* // *J. Mater. Chem.* – 1998. – **8**. – P. 2113 – 2117.