

СИНТЕЗ И СВОЙСТВА
НЕОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

УДК 541.49

Светлой памяти академика Виктора Ивановича Спицына посвящается

ОБРАЗОВАНИЕ И ДЕСТРУКЦИЯ КАРБОНИЛЬНЫХ НАНОКЛАСТЕРОВ
ПАЛЛАДИЯ В СИСТЕМАХ Pd(II)–Cl[–]–H⁺–H₂O–CO

© 2020 г. И. В. Федосеев^{а, *}, А. В. Шевельков^б, В. В. Васекин^а,
К. Б. Поярков^с, Н. В. Ровинская^а

^аАкционерное общество “Научно-производственный комплекс “Суперметалл” им. Е.И. Рывтина,
Озерковская наб., 22/24, корп. 2, Москва, 115184 Россия

^бМосковский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Ленинские горы, 1, Москва, 119991 Россия

^сМосковский институт электронной техники, площадь Шокина, 1, Москва, 124498 Россия

*e-mail: prof.igor.fedosseev@gmail.com

Поступила в редакцию 23.09.2019 г.

После доработки 07.10.2019 г.

Принята к публикации 09.10.2019 г.

Карбонильные Pd-черни образуются действием монооксида углерода на раствор хлорокомплекса Pd(II) при атмосферном давлении и температуре $\geq 20^\circ\text{C}$. Исследования с использованием ИК-спектроскопии, рентгенофазового анализа и электронной микроскопии показали, что карбонильные Pd-черни являются гетерогенными и неустойчивыми системами, в состав которых входят палладий, углерод и кислород. Их соотношение изменяется при термической обработке. Палладий представлен металлом, карбонильным кластером Pd_x(CO)_y и фазой PdC_x переменного состава, а углерод – отчасти в форме аморфного алмаза с *sp*³-гибридизацией атомов. После прокаливания Pd-черни при 1000°C значительное количество углерода остается в образующейся Pd-губке, которая обладает абразивностью. После растворения губки в царской водке нерастворимый остаток имеет высокое содержание углерода.

Ключевые слова: палладий, карбонильные кластеры, чернь, свойства, применение

DOI: 10.31857/S0044457X20020038

ВВЕДЕНИЕ

Среди металлов платиновой группы только палладий не образует карбониллов, устойчивых при обычных условиях, хотя давно отмечено, что Pd-чернь хорошо адсорбирует молекулы CO. При комнатной температуре адсорбция CO составляет 0.3–0.4% от массы черни. Полная десорбция CO происходит при $t > 200^\circ\text{C}$ [1].

И только относительно недавно при изучении адсорбции CO на Pd-чернях, нанесенных на оксидные носители, были идентифицированы кластеры Pd₁₃(CO)_x, имеющие концевые и η²-CO лиганды [2] и Pd₆(CO)_x, у которых обнаружены также η³-CO лиганды [3].

Синтез карбониллов палладия определенного состава был осуществлен только при криогенных температурах ($T \sim 20\text{ K}$) совместной конденсацией атомов палладия и молекул CO. Были идентифицированы Pd(CO), Pd(CO)₂, Pd(CO)₃ и Pd(CO)₄, для которых ν_{CO} составляет соответ-

ственно, см⁻¹: 2050, 2044, 2000 и 2070 [4, 5]. В то же время получены многочисленные производные карбониллов палладия общей формулы Pd_x(CO)_yL_z, где L – галогенид-ионы, арил- и алкилфосфины и другие органические лиганды, которые стабилизируют связь Pd–CO [6]. Постепенное удаление таких лигандов из внутренней сферы вызывает увеличение нуклеарности металлоостова кластера и его последующую деструкцию с выделением Pd-черней, содержащих переменное количество монооксида углерода.

Показано, что в толуольном растворе кластеров Pd₄(CO)₅(PR₃)₄, Pd₁₀(CO)₁₂(PR₃)₆ и Pd₁₂(CO)₁₂(PR₃)₆, где R = nBu, Et, под действием воздуха происходит элиминирование PR₃-лигандов, увеличение нуклеарности кластеров с последующей их деструкцией и агрегацией в Pd-черни, в которых содержится до половины исходных CO-лигандов. В кластерах Pd_x(CO)_yL_z атомы палладия могут иметь степени окисления от 0 до +2, включая дробные величины. Так, действием CO

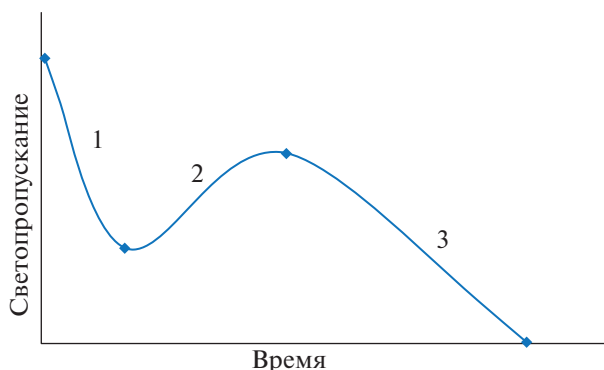


Рис. 1. Характер изменения светопропускания при взаимодействии солянокислых растворов хлорида палладия(II) с окисью углерода.

на раствор $\text{Pd}_3(\text{OAc})_6$ был получен устойчивый кластер $\text{Pd}_4(\text{CO})_4(\text{OAc})_4$ с одновременным восстановлением Pd(II) до Pd(I) [7].

В последние годы проведены детальные исследования систем Pd–CO–O₂, что связано с использованием нанесенных палладиевых катализаторов для очистки выхлопных газов двигателей внутреннего сгорания и в процессах гидрирования непредельных углеводородов. В частности, показано образование углерода на поверхностях наночастиц и пленках палладия с большим количеством дефектов, но на отожженных металлах этого не наблюдалось [8–11].

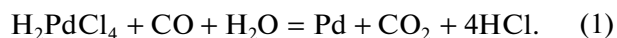
В работе [8] показано, что при выдерживании наночастиц палладия размером 15 и 35 нм, нанесенных на SiO₂ в атмосфере CO + O₂ при температурах от комнатной до сотен градусов по Цельсию и давлении до 10 мбар образуются фазы PdC_x, которые проявляются на рентгенограммах. При 2θ 3.98°–4.03° идентифицированы фазы с “высоким” содержанием углерода, при 2θ 3.90°–3.98° – фазы с “низким” содержанием углерода, а в интервале 2θ 17.0°–17.5° – фаза PdC, что связано с диссоциацией CO на дефектах наночастиц палладия, как отмечалось и в ряде других работ.

В работе [10] исследованы соединения углерода с Pd-катализатором. Найдена карбидная фаза Pd₆C, где Pd₆ – октаэдр и в его центре находится атом углерода, с которым связан каждый атом Pd. В присутствии Pd₆C реакция гидрирования алкилов протекает селективно.

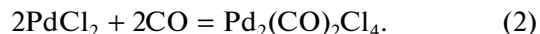
В настоящей работе представлены результаты исследований Pd-черней, полученных карбонильным способом при различных условиях синтеза. Наши результаты предваряются обзором литературы об образовании кластеров палладия.

Образование карбонильных кластеров палладия в системах Pd(II)–Cl[–]–H⁺–H₂O–CO

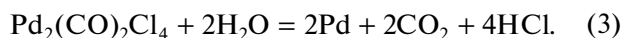
Способность монооксида углерода быстро восстанавливать палладий(II) в растворах его хлорокомплекса с выделением Pd-черни по общему уравнению (1) известна давно и использовалась в газовом анализе:



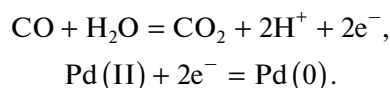
Также давно известна [12] способность хлорида палладия(II) присоединять молекулы CO с образованием карбонилхлорида палладия(II):



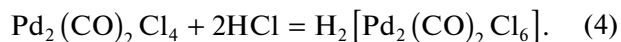
Кинетика реакции (2) описана в работе [13]. Лимонно-желтые кристаллы карбонилхлорида палладия(II) гигроскопичны и на воздухе быстро разлагаются с образованием черни, а под действием воды разлагаются моментально в соответствии с реакцией:



Восстановление Pd(II) до Pd(0) происходит в результате внутрисферного гидролитического редокс-процесса:



В концентрированной соляной кислоте карбонилхлорид палладия(II) растворяется с образованием анионной формы:



Кинетика реакции (1) исследована на системах Pd(II)–Cl[–]–H⁺–H₂O–CO при различных концентрациях этих компонентов и температурах [14, 15].

На рис. 1 представлена кривая изменения светопропускания этой системы при протекании реакции (1), состоящая из трех участков. Из них участки 1 и 2 отвечают гомогенному состоянию системы, а участок 3 – гетерогенному, где наблюдается выделение черни. Порядок реакций по компонентам на этих участках показан в табл. 1.

На рис. 2 показаны спектры поглощения раствора $\text{H}_2[\text{Pd}_2(\text{CO})_2\text{Cl}_6]$ и растворов H_2PdCl_4 до и после обработки CO.

Анализ кривых на рис. 1 и 2, а также совокупность реакций (2)–(4) показывают, что начальная стадия реакции (1) – участок 1 на рис. 1 – отвечает переходу хлорокомплекса палладия(II) в его карбонилхлоридный анион:



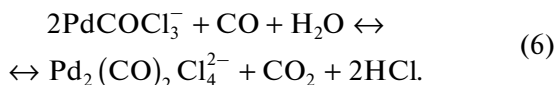
Реакция (5) была подтверждена экспериментально. После обработки раствора PdCl₂ в 10 M HCl монооксидом углерода при 50°C до измене-

Таблица 1. Порядок реакции (1) по компонентам

Участок кривой светопропускания	Порядок по компоненту				
	Pd(II)	Cl ⁻	H ⁺	H ₂ O	CO
1	1	-1	0	1	0.5 при $p_{CO} \leq 0.3$ атм <0.1 при $p_{CO} > 0.3$ атм
2	0	-2	1	2	-
3	1	-1	-2	2	0.5 при $p_{CO} \leq 0.3$ атм <0.1 при $p_{CO} > 0.3$ атм

ния окраски раствора на желто-зеленоватую в раствор вводили кристаллический CsCl. Наблюдалось быстрое образование мелкокристаллического осадка желто-зеленого цвета. Анализ показал, что этот продукт соответствует простейшей формуле Cs[PdCOCl₃], а в ИК-спектре присутствует полоса ν_{CO} при 1930 см⁻¹. Эта соль, подобно нейтральному карбонилхлориду палладия(II), на воздухе быстро чернеет, а при внесении в воду моментально разлагается с образованием Pd-черни в соответствии с реакцией (3).

Участок 2 на рис. 1 также соответствует однородному состоянию системы. Здесь увеличение светопропускания системы может быть связано с уменьшением концентрации частиц в единице объема за счет увеличения числа атомов палладия в металлоостовах карбонильных кластеров в результате восстановления палладия(II) до низших степеней окисления. Первой стадией этого процесса является восстановление Pd(II) до Pd(I):



Карбонилхлоридный анион Pd(I) был выделен в виде соли Cs₂[Pd₂(CO)₂Cl₄] из раствора PdCl₂ в концентрированной HCl при его обработке CO до величины окислительно-восстановительного потенциала 175 мВ по хлорсеребряному электроду и введении в раствор соли CsCl. ИК-спектр соли Cs₂[Pd₂(CO)₂Cl₄] имеет $\nu_{CO} = 1916$ и 1873 см⁻¹, что показывает наличие мостикового CO-лиганда в этом веществе [16].

Далее происходит последовательное уменьшение степени окисления атомов палладия и увеличение их числа в металлоостовах кластеров, что в итоге приводит к формированию карбонильных нанокластеров общего состава [Pd_x(CO)_yCl_z]ⁿ⁻, где степень окисления Pd меньше +1, а соотношения z/x и величина n уменьшаются. Следует отметить, что по мере уменьшения степени окисления атомов палладия связь между ними в металлоостовах ослабевает. По данным [17], значения энергии связи в катионе [Pd-Pd]⁺ составляют 39 ± 12 кДж/моль, а в нейтральной молекуле Pd-Pd —

только 15 ± 5 кДж/моль. Стабильность системы [Pd_x(CO)_yCl_z]ⁿ⁻ уменьшается, в итоге происходит ее деструкция с выделением Pd-черни, которая не является индивидуальным веществом, а представляет собой гетерогенную метастабильную систему. Участок 3 на рис. 1 отвечает появлению и накоплению в системе Pd-черни в соответствии с реакцией (1).

При этом физико-химические параметры Pd-черней: насыпная плотность, удельная поверхность, окисляемость и др., а также размеры частиц — определяются составом исходного раствора H₂PdCl₄ и температурой процесса карбонилирования. Математическое планирование эксперимента позволило получить уравнение регрессии, описывающее зависимость насыпной плотности порошков Pd-черней от состава раствора и температуры процесса карбонилирования. Заметное влияние на размер частиц Pd-черней оказывает также состав растворителя (вода + органическая жидкость) [18].

Детальные исследования Pd-черней, полученных в разных условиях, не проводились, хотя в работе [19] показана возможность присутствия в Pd-чернях атомов углерода с *sp*³-гибридизацией.

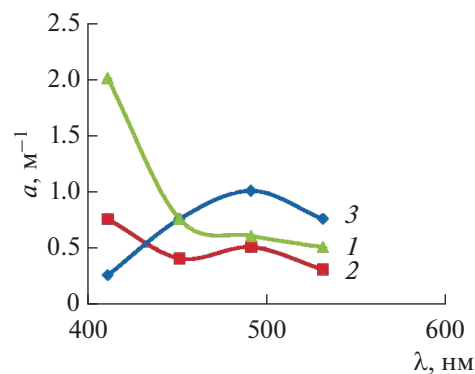


Рис. 2. Электронные спектры поглощения солянокислых растворов карбонилхлорида палладия (1), хлорида палладия, обработанного окисью углерода (2), и хлорида палладия (3).

Таблица 2. Химический состав Pd-черней и продуктов их деструкции по данным РЭМ

№ измерения	Содержание элементов, ат. %			Соотношение элементов, ат.		Условия подготовки образцов после фильтрации
	Pd	C	O*	C : O	Pd : C	
Образец 1						
1.1 ^a	19.40	38.48	30.01	1.28 : 1	1 : 2.00	Чернь промыта этанолом и высушена на воздухе при комнатной температуре ^a Состав определен по площади 0.3 × 0.3 мм ^b Состав определен по точкам 002, 003, 004 (рис. 4)
1.2 ^b	3.78	44.92	5.57	6.17 : 1	1 : 11.90	
1.3 ^b	50.85	31.46	6.31	5.00 : 1	1 : 0.60	
1.4 ^b	46.15	25.07	19.14	1.31 : 1	1 : 0.50	
Образец 2						
2.1	17.50	71.08	6.41	11.1 : 1	1 : 4.00	Чернь промыта этанолом и высушена на воздухе при температуре 40°C ^a Образец содержал 0.74 ат. % хлора
2.2 ^a	15.28	73.38	6.56	11.2 : 1	1 : 4.80	
2.3	58.45	37.43	Не обнаружен	—	1 : 0.60	
2.4	21.38	16.23	45.50	0.36 : 1	1 : 0.76	Образец прокален при температуре 1000°C
Образец 3						
3.1	37.09	45.57	9.74	4.68 : 1	1 : 1.23	Чернь промыта 2M HCl и этанолом и высушена на воздухе при комнатной температуре
3.2	47.75	38.56	7.84	4.92 : 1	1 : 0.84	Чернь промыта этанолом и высушена на воздухе при температуре 100°C
3.3	32.25	24.59	35.98	0.68 : 1	1 : 0.76	Чернь промыта этанолом и прокалена на воздухе при температуре 1000°C

*За вычетом кислорода, связанного с примесными элементами: Al, Si, Mg, Ca.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Для получения карбонильных черней палладия первоначально использовали реактивный PdCl₂ марки “ч.”, а затем PdCl₂ получали регенерацией из Pd-черней путем их растворения в концентрированной HCl при действии H₂O₂. Монооксид углерода получали действием муравьиной кислоты на горячую H₂SO₄, полученным газом заполняли газометр. Образцы Pd-черней получали при пропускании монооксида углерода через растворы H₂PdCl₄ при атмосферном давлении, комнатной температуре и интенсивном перемешивании в течение 40–60 мин. Полученные черни отделяли фильтрацией, промывали и высушивали. Параметры экспериментов приведены в табл. 2.

Рентгенофазовый анализ проводили с использованием камеры Гинье высокого разрешения (Image Plate Huber G670 CuK_{α1}, длина волны излучения λ = 1.54051 Å). Съемку проводили при комнатной температуре в диапазоне углов 2θ 5°–100°. Для обработки полученных данных использовали стандартный пакет программ WinXPow и базу данных PDF-2.

ИК-спектр записывали в режиме нарушенного полного внутреннего отражения на ИК-спектрофотометре Perkin-Elmer Spectrum One в диапазоне от 4000 до 580 см⁻¹.

Исследования морфологии и состава образцов проводили на растровом электронном микроскопе JSM-6010 Plus/LA (JEOL). Микроскоп оборудован энергодисперсионным детектором для проведения элементного анализа (EDS-анализ). Исследования проводили при ускоряющем напряжении 20 кВ. Уровень вакуума в камере ≤ 1 × 10⁻⁴ Па.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

В работе использовали образцы Pd-черней, полученные при пропускании монооксида углерода через растворы H₂PdCl₄ при атмосферном давлении, комнатной температуре и интенсивном перемешивании в течение 40–60 мин. Полученные черни отделяли фильтрацией, промывали и высушивали, как указано в табл. 2.

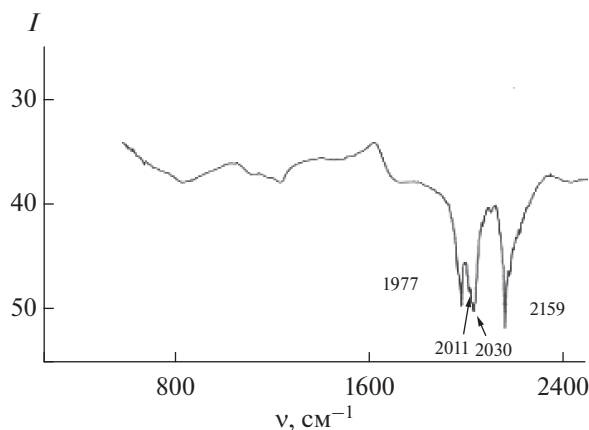


Рис. 3. ИК-спектр палладиевой черни после промывки этанолом и высушивания на воздухе.

На рис. 3 представлен ИК-спектр образца 1 черни (табл. 2), который показал наличие молекул СО, имеющих $\nu_{\text{CO}} = 2159, 2030, 2011, 1977 \text{ см}^{-1}$.

В ряде исследований дано отнесение значений частот гармонических колебаний молекулы СО для различных конфигурационных сайтов адсорбции на плотноупакованной поверхности палладия [20]:

Адсорбционный сайт	η_1	η_2	η_3
$\nu_{\text{CO}}, \text{см}^{-1}$	2145	1977	1892

Таким образом, в карбонильной Pd-черни присутствуют концевые и мостиковые η_2 молекулы СО, поэтому следует ожидать изменения ИК-спектров Pd-черней, прошедших термическую обработку.

Три образца Pd-черней исследованы на многофункциональном электронном микроскопе. В табл. 2 показан элементный состав черней в отдельных точках и на площадях $0.3 \times 0.3 \text{ мм}$, а на рис. 4 представлены снимки черни образца 1. Из табл. 2 видно, что содержание палладия и углерода во всех образцах сильно отличается: для палладия в пределах от 3.78 до 50.58 ат. %, а для углерода от 16.23 до 73.38 ат. %, а атомное соотношение Pd : С находится в пределах от 0.084 : 1 до 1.70 : 1, что определяется условиями обработки Pd-черней после их отделения от раствора и говорит о неоднородности и неустойчивости этих продуктов. Атомное соотношение С : О почти во всех образцах >1 , т.е. не весь углерод в Pd-чернях связан в СО и может находиться либо в свободном состоянии, либо в составе фазы PdC_x .

Таким образом, Pd-черни, полученные гидрокарбонильным способом, в том числе прошедшие термическую обработку, не являются индивидуальными веществами и представляют собой

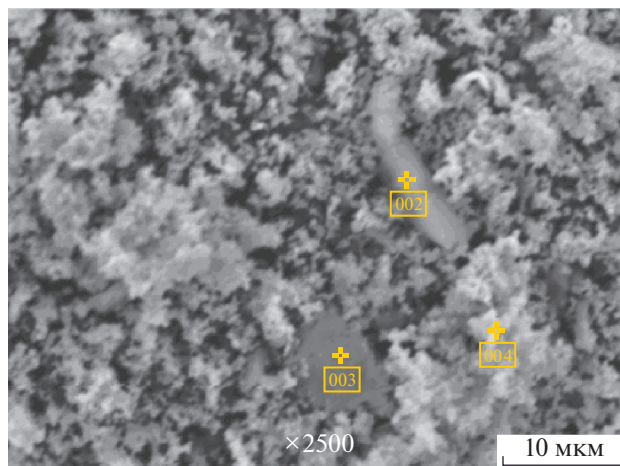
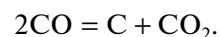


Рис. 4. Микрофотография образца Pd-черни (образец 1, табл. 2), где 002, 003, 004 – точки локального анализа – состав представлен в табл. 2

гетерогенные системы с высоким содержанием Pd, С и О. Содержание и формы этих элементов меняются при термической обработке черней.

Обнаружено, что характерным качеством Pd-черней, полученных гидрокарбонильным способом, является абразивность, даже у свежевыделенных продуктов. После прокаливания при 1000°C образовывались непластичные палладиевые губки, абразивные по отношению не только к стеклу и кварцу, но и к кремнию. Механизм образования углерода, по-видимому, связан с каталитическим распадом лигандных молекул СО по реакции Будуара:



Авторы работы [21] отмечают: “Существует множество фактов и наблюдений природных явлений, подтверждающих модель поликонденсационного синтеза алмазов из легких углеродсодержащих молекул”, в том числе по реакции Будуара. Однако следует учитывать также такую возможность синтеза для графита и других неалмазных форм углерода.

Образование углерода возможно в результате диссоциации молекул СО. Этот процесс происходит на наночастицах палладия. Дефекты поверхности приводят к качественно новым особенностям в поведении адсорбированных молекул СО. Определенное конфигурационное окружение атомов металла на дефектных участках поверхности может приводить к диссоциации молекул СО и диффузии атомов С и О вдоль ступеней и порогов. Вероятность этих процессов увеличивается с ростом температуры.

Для образцов 3.1, 3.2 и 3.3 (табл. 2) получены рентгенограммы (рис. 5), которые не показали наличия кристаллических форм углерода. Поэто-

Таблица 3. Элементный состав остатка от выщелачивания Pd-черни в системе HCl + H₂O₂ после прокаливания на воздухе при 1000°C по данным РЭМ

№ точки	Содержание элементов в точках, мас. %/ат. %								ат. %	ат. %
	C	O	Si	Mg	Al	Ca	Fe	Ba	O*	C : O
1	<u>7.24</u> 11.66	<u>39.74</u> 48.05	<u>11.03</u> 7.60	<u>38.97</u> 31.01	<u>1.01</u> 0.73	<u>0.36</u> 0.18	<u>0.54</u> 0.19	–	0.29	1 : 0.025
2	<u>16.97</u> 25.32	<u>48.09</u> 53.86	<u>21.61</u> 13.81		<u>6.74</u> 4.48	<u>2.97</u> 1.33		<u>1.75</u> 0.23	17.96	1 : 0.71
3	<u>4.56</u> 7.53	<u>50.63</u> 62.69	<u>24.20</u> 17.07	<u>1.25</u> 1.02	<u>10.54</u> 7.74	<u>3.92</u> 1.94	–	<u>2.06</u> 0.30	13.62	1 : 1.81

* За вычетом кислорода, связанного с примесными элементами – Al, Si, Mg, Ca.

му можно предположить, что углерод присутствует в виде алмазоподобного аморфного углерода. Также возможно наличие фазы PdC_x, описанной в работе [8], где показано, что каталитическая активность палладия в отношении селективного гидрирования связана с образованием на поверхности металлических частиц пленки, богатой углеродом за счет его растворения в палладии. Наибольшую стабильность имеет состав Pd₆C с содержанием углерода 14 ат. %. Содержание углерода в гранецентрированной кубической кристаллической решетке палладия составляет 3 ат. %. Атомы аморфного углерода имеют sp³-гибридизацию [10].

Анализ рентгенограмм образца Pd-черни (рис. 5) показал изменение состава в зависимости от условий обработки черни после отделения от раствора. На рис. 5а представлена рентгенограмма образца черни, который был промыт 2М HCl и этанолом, а затем высушен на воздухе. Этот образец характеризуется небольшой степенью кристалличности, что подтверждается наличием фона высокой интенсивности в области малых величин 2θ в согласии с литературными данными [8].

Образец, представленный на рис. 5б, высушен при 100°C, он имеет более высокую кристалличность и менее высокий фон интенсивности, сохраняющийся в тех же пределах 2θ.

Образец на рис. 5в характеризуется гораздо меньшей шириной дифракционных пиков, следовательно, имеет высокую степень кристалличности при отсутствии аморфных примесей, несмотря на высокое содержание углерода. Эти изменения рентгенограмм сопровождаются значительным увеличением атомных соотношений Pd : C (табл. 2, образцы 3.1, 3.2, 3.3), что для образца 3.2 не может быть связано с выгоранием углерода и является, вероятно, результатом либо реакции Будуара, либо связано с диссоциацией молекул CO.

В то же время углерод из Pd-черной полностью не удалялся даже при прокаливании при 1000°C

(табл. 2, образцы 2.4, 3.3). При растворении Pd-черной (рис. 6а) в царской водке или в системе HCl + H₂O₂ оставался нерастворимый осадок, который после обработки раствором HF (для удаления стекла) представлял собой углеродную субстанцию в форме зерен и нитей, пример которых представлен на рис. 6б. Такие же субстанции присутствовали и в свежесажженных Pd-чернях. Следует отметить, что в настоящее время углеродным материалом уделяется большое внимание как в теоретическом, так и в практическом направлениях. В частности, это относится к углеродным волокнам, которые получают из органических прекурсоров. Так, в работе [22] описан синтез нано- и микроволокон углерода пиролизом метана на оксиде циркония.

В табл. 3 представлен состав продукта (по данным микрорентгеноспектрального анализа), который остается после растворения Pd-черни в системе HCl + H₂O₂ и последующего прокаливания на воздухе при 1000°C. Этот продукт не был обработан раствором HF.

Основными элементами этой субстанции являются кислород, углерод, кремний и легкие цветные металлы: Al, Mg, Ca, Na. Высокое содержание кремния и легких цветных металлов, по-видимому, является следствием абразивного действия Pd-черни на стенки стеклянного реактора при интенсивном перемешивании раствора H₂PdCl₄ в процессе карбонилирования. При этом наблюдалось внедрение абразивных частиц в стеклянные лопасти мешалок, что придавало им абразивность.

Возможно, абразивность черной и губок палладия вызвана аморфной формой алмаза, которая образуется при деструкции карбонильных нанокластеров палладия, получаемых при действии монооксида углерода на растворы H₂PdCl₄.

Исследованиям аморфной формы алмаза посвящена обзорная статья [20], в которой описан

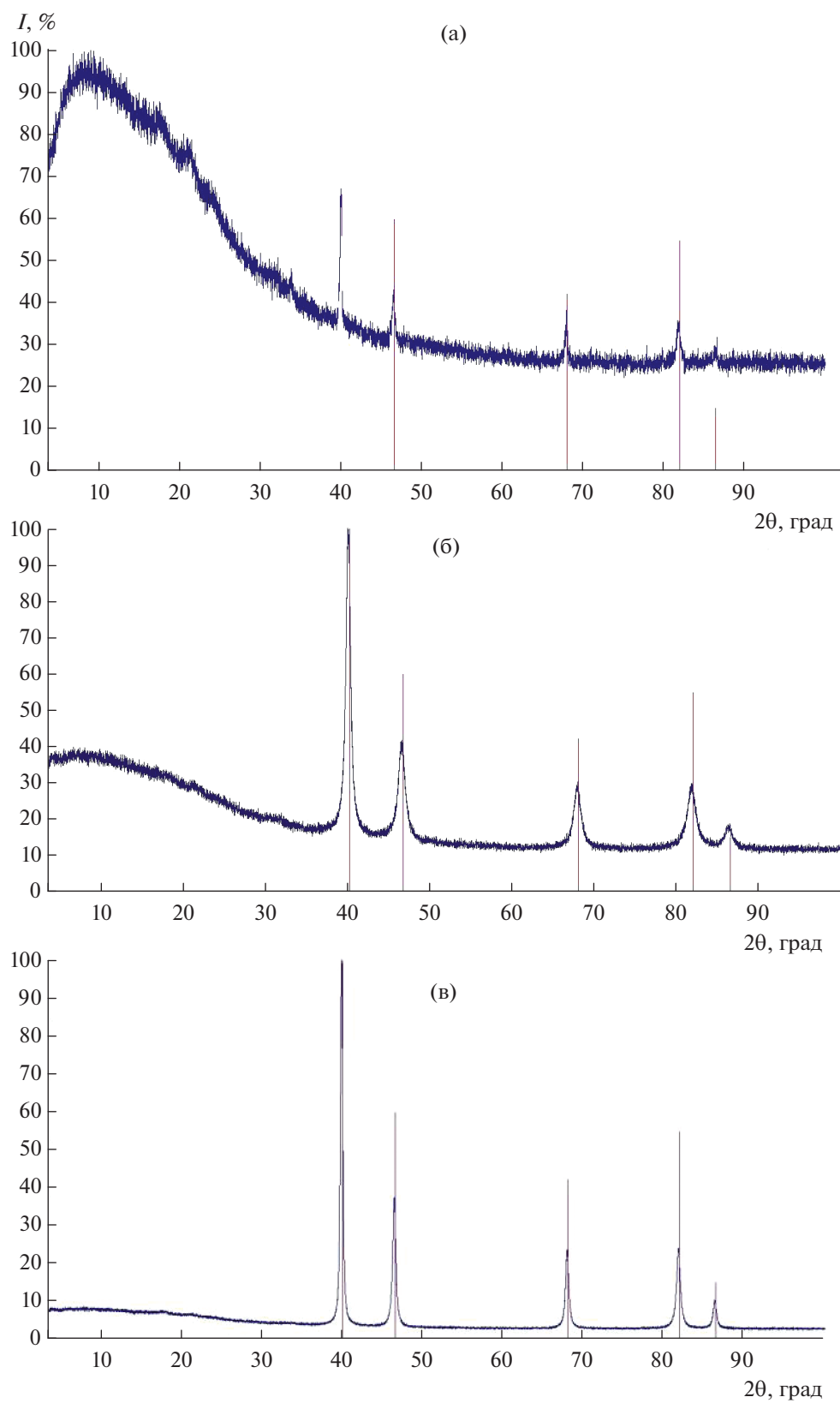


Рис. 5. Рентгенограммы образцов карбонильных Pd-черней, представленных в табл. 2: 3.1 (а), 3.2 (б), 3.3 (в). Вертикальные риски показывают положение пиков палладия согласно базе данных PDF-2.

Таблица 4. Физико-химические параметры алмаза и аморфного тетрагонального углерода (ta-C) [20] (доля Н 0%)

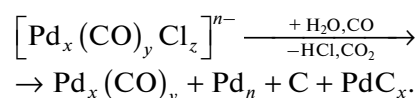
Форма углерода	Доля sp^3 -атомов, %	Плотность, г/см ³	Ширина запрещенной зоны, эВ	Твердость, ГПа
Алмаз	100	3.5	5.5	100
ta-C	80–88	3.1	2.5	80

тетрагональный аморфный углерод, обозначенный как ta-C. В табл. 4 приведены его физико-химические параметры по сравнению с алмазом. Возможно, абразивность карбонильных Pd-черней связана с наличием в них этой формы углерода.

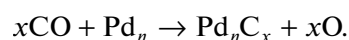
ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Изложенные результаты исследования процесса деструкции карбонильных кластеров палладия (Pd-черней), которые образуются при обработке растворов H_2PdCl_4 монооксидом углерода при атмосферном давлении показали, что карбонильные Pd-черни являются гетерогенными и метастабильными системами, включающими Pd,

C, $Pd_x(CO)_y$, PdC_x в различных соотношениях и различных формах углерода. Эти системы возникают в результате деструкции карбонильных нанокластеров общего состава $[Pd_x(CO)_yCl_z]^{n-}$, что можно представить следующей схемой:



Фазы PdC_x могут возникать при диссоциации CO в процессе выделения Pd-черней при обработке монооксидом углерода на дефектах кластеров Pd_n .



Совокупность физико-химических свойств делает карбонильные Pd-черни перспективным компонентом в ряде технологических решений. Так, показана возможность использования карбонильной Pd-черни для изготовления нанесенного катализатора, активного и селективного в процессе гидрирования непредельных углеводородов [23]. В работе [24] отмечается, что палладий, нанесенный на углерод (Pd/C), где в качестве углерода используют активированные угли и новые формы углерода: фуллерены, нанотрубки, волокна и другие нанопористые углеродные материалы, отличается высокой каталитической активностью и селективностью.

Испытания многослойных керамических конденсаторов, в которых токопроводящие слои были получены с использованием карбонильной Pd-черни, показали их высокие эксплуатационные параметры.

Целесообразно провести испытания карбонильных Pd-черней в качестве электродов топливных элементов. Следует отметить, что можно получать гетероатомные карбонильные черни, которые наряду с палладием содержат и другие платиновые металлы, в частности, черни общего состава $Pt_xPd_y(CO)_z$ [25]. Эти соединения могут быть прекурсорами при получении биметаллических кластеров Pd/Pt, которые оказывают влияние на сенсорные свойства нанокристаллического SnO_2 при детектировании CO, как это показано в работе [26].

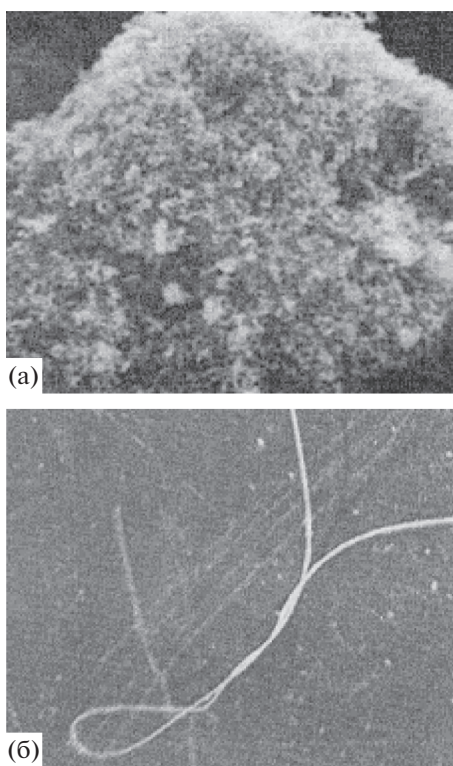


Рис. 6. Микрофотографии образца палладиевой черни при увеличении в 7600 раз (а); нити из нерастворимой углеродной субстанции, выделенной из черни Pd, при увеличении в 30 раз (б).

Полученные результаты показывают целесообразность дальнейших исследований карбонильных черной палладия, в частности, определение влияния условий образования и последующей обработки на их состав, а также определение электрофизических параметров углеродных субстанций, что может расширить области их применения.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Белозерский Н.А.* Карбонилы металлов. М.: Металлургиздат, 1958. 372 с.
2. *Gates B.C.* // Chem. Rev. 1995. V. 95. P. 511.
3. *Zhang Z.C., Sachtler W.M.K.* // J. Mol. Catal. 1991. V. 67. P. 349.
4. *Darling J.H., Ogden J.S.* // Inorg. Chem. 1972. V. 11. № 3. P. 666.
5. *Darling J.H., Ogden J.S.* // J. Chem. Soc. (D). 1973. № 10. P. 1079.
6. *Спицын В.И., Федосеев И.В.* Карбонильные комплексы платиновых металлов. М.: Наука, 1980. 200 с.
7. *Мусеев И.И., Варгафтик М.Н.* // Рос. хим. журн. 2006. Т. 50. № 4. С. 72.
8. *Balmes O., Resta A., Wermeille D. et al.* // Phys. Chem. Chem. Phys. 2012. V. 14. P. 4796.
9. *Viñes F., Lochen C., Illas F. et al.* // J. Catalysis. 2009. V. 266. № 1. P. 59.
10. *Seriani N., Mittendorf F., Kresse G.* // J. Chem. Phys. 2010. V. 132. № 2. P. 024711.
11. *Lanzani G., Nasibulin A.G., Laasonen K. et al.* // J. Catalysis. 2009. V. 266. № 1. P. 59.
12. *Manchot W., Könnig J.* // Ber. 1926. B. 59. № 5. S. 883.
13. *Спицын В.И., Федосеев И.В.* // Докл. АН СССР. 1967. Т. 174. № 2. С. 414.
14. *Спицын В.И., Федосеев И.В., Знаменский И.В. и др.* // Докл. АН СССР. 1974. Т. 219. № 2. С. 368.
15. *Спицын В.И., Федосеев И.В., Знаменский И.В.* // Журн. неорган. химии. 1980. Т. 25. № 10. С. 2754.
16. *Fedoseev I.V., Gordeev A.S.* // Russ. J. Inorg. Chem. 2007. V. 52. № 1. P. 7. [*Федосеев И.В., Гордеев А.С.* // Журн. неорган. химии. 2007. Т. 52. № 1. С. 12.]
17. *Гурвич Л.В.* Энергии разрыва химических связей. Потенциалы ионизации и сродство к электрону. М.: Наука, 1974. 39 с.
18. *Федосеев И.В., Шевницына Л.В., Гордеев А.С.* // Известия ВУЗов, химия и хим. технология. 2005. Т. 48. Вып. 12. С. 16.
19. *Fedoseev I.V., Korzhavii A.P., Maramygin K.V.* // Russ. J. Inorg. Chem. 2013. V. 58. № 12. P. 1443. [*Федосеев И.В., Коржавый А.П., Марамыгин К.В.* // Журн. неорган. химии. 2013. Т. 58. № 12. С. 1586.]
20. *Robertson J.* // Mater. Sci. Eng., R. 2002. V. 37. P. 129.
21. *Руденко П.Н., Кулакова И.И., Скворцова В.А.* // Успехи химии. 1993. Т. 62. № 2. С. 99.
22. *Луи С.Т., Раков Э.Г.* // Russ. J. Inorg. Chem. 2017. V. 62. P. 94. [*Шон Т.Н., Раков Э.Г.* // Журн. неорган. химии. 2017. Т. 62. № 1. С. 92.] <https://doi.org/10.1134/S0036023617010193>
23. *Федосеев И.В., Фасман А.Б., Шевницына Л.К.* Способ получения палладиевого катализатора, нанесенного на оксид алюминия, для гидрирования фенилацетилена: А.с. № 1593008 СССР: К 4482188.
24. *Украинцев В.Б., Хохлаков К.А.* // Рос. хим. журн. 2006. Т. 50. № 4. С. 154.
25. *Fedoseev I.V., Gerasimova N.S., Loginova A.Yu.* // Russ. J. Inorg. Chem. 2010. V. 55. № 2. P. 186. [*Федосеев И.В., Герасимова Н.С., Логинова А.Ю.* // Журн. неорган. химии. 2010. Т. 55. № 2. С. 221.]
26. *Malkov I.V., Krivetskii V.V., Marikutsa A.V. et al.* // Russ. J. Inorg. Chem. 2018. V. 63. № 8. P. 1007. [*Малков И.В., Кривецкий В.В., Потемкин Д.И. и др.* // Журн. неорган. химии. 2018. Т. 63. № 8. С. 968.] <https://doi.org/10.1134/S0036023618080168>