

СОВРЕМЕННЫЕ ПРОБЛЕМЫ  
КООРДИНАЦИОННОЙ ХИМИИ

УДК 546.9

НОВЫЕ КОМПЛЕКСНЫЕ СОЛИ – ПРЕДШЕСТВЕННИКИ  
ПОРИСТЫХ НАНОСПЛАВОВ Pd–Ir–Rh

© 2022 г. М. В. Гладышева<sup>a, b, \*</sup>, П. Е. Плюснин<sup>a</sup>, Ю. В. Шубин<sup>a</sup>, А. А. Ведягин<sup>c</sup>, С. В. Корнев<sup>a</sup>

<sup>a</sup>Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН,  
пр-т Академика Лаврентьева, 3, Новосибирск, 630090 Россия

<sup>b</sup>Новосибирский государственный университет, ул. Пирогова, 2, Новосибирск, 630090 Россия

<sup>c</sup>Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН, пр-т Академика Лаврентьева, 5, Новосибирск, 630090 Россия

\*e-mail: m.gladysheva@g.nsu.ru

Поступила в редакцию 20.01.2022 г.

После доработки 11.02.2022 г.

Принята к публикации 14.02.2022 г.

Синтезированы новые комплексные соли  $[Pd(NH_3)_4]_3[Ir(NO_2)_6]_{2x}[Rh(NO_2)_6]_{2-2x}$  (II–VI), являющиеся твердыми растворами на основе двойных комплексных солей (ДКС) —  $[Pd(NH_3)_4]_3[Ir(NO_2)_6]_2$  (I) и  $[Pd(NH_3)_4]_3[Rh(NO_2)_6]_2$ . Полученные соединения охарактеризованы методами РФА, ИК-спектроскопии и элементного анализа. Соединения кристаллизуются в кубической сингонии (пр. гр.  $F43c$ ). Исследовано термическое поведение соединений I–VI в различной газовой атмосфере. Конечными продуктами термолиза  $[Pd(NH_3)_4]_3[Ir(NO_2)_6]_{2x}[Rh(NO_2)_6]_{2-2x}$  в восстановительной ( $H_2$ ) и инертной ( $He$ ) атмосфере являются триметаллические пористые наносплавы Pd–Ir–Rh. В окислительной атмосфере конечными продуктами являются смеси оксидных фаз металлов с примесью металлической фазы. Исследованы структурные и морфологические свойства образующихся наносплавов. Полученные твердые растворы ДКС  $[Pd(NH_3)_4]_3[Ir(NO_2)_6]_{2x}[Rh(NO_2)_6]_{2-2x}$  использованы для синтеза сплавных наночастиц на поверхности оксидного носителя  $\gamma-Al_2O_3$ . Каталитическая активность и стабильность полученных образцов катализаторов испытаны в модельной реакции окисления CO в режиме форсированного термического старения.

**Ключевые слова:** палладий, иридий, родий, рентгенофазовый анализ, термический анализ, окисление CO

**DOI:** 10.31857/S0044457X2208013X

ВВЕДЕНИЕ

Пористые би- и полиметаллические наносплавы представляют собой трехмерные структуры, образованные поликристаллическими фрагментами (зернами), которые связаны между собой перемычками размером 5–200 нм [1–4]. Пористые наносплавы обладают рядом преимуществ по сравнению с нано- и макроразмерными металлическими частицами. В частности, для пористых наносплавов характерны устойчивость к спеканию при высоких температурах [5–7] и наличие контакта фрагментов между собой, обуславливающее высокую электропроводность [8, 9]. Поэтому пористые наносплавы находят применение во многих системах в качестве активных компонентов, например, в биосенсорах [10], катализаторах реакций восстановления органических веществ [11], электрокаталитических системах [12, 13]. Одним из подходов к синтезу пористых наносплавов является термолиз в восстановительной или инертной атмосфере соединений-предше-

ственников, в качестве которых могут выступать комплексные соединения, содержащие необходимые компоненты получаемого сплава, например, двойные комплексные соли (ДКС) [14–16]. Преимущество использования комплексных солей в качестве предшественников заключается в том, что компоненты в прекурсор перемешаны на молекулярном уровне, что позволяет получать пористые наносплавы, в которых металлы распределены равномерно [17–19].

Следует отметить, что палладийсодержащие катализаторы широко используются в окислении CO и углеводородов, в том числе в составе трехмаршрутных каталитических нейтрализаторов [20, 21]. Стабилизация монометаллических палладиевых катализаторов представляется достаточно сложной задачей, поскольку дисперсные частицы палладия склонны к поверхностной миграции и агломерации в более крупные структуры, что является основной причиной потери их активности [22]. Применение наносплавов позволяет решить эту проблему, а варьирование со-

отношения металлов в сплаве является основным инструментом управления активностью и стабильностью катализаторов, эксплуатируемых в условиях высоких температур [23].

В работе представлены синтез и исследование новой двойной комплексной соли  $[\text{Pd}(\text{NH}_3)_4]_3[\text{Ir}(\text{NO}_2)_6]_2$  и твердых растворов ДКС  $[\text{Pd}(\text{NH}_3)_4]_3[\text{Ir}(\text{NO}_2)_6]_{2x}[\text{Rh}(\text{NO}_2)_6]_{2-2x}$ , где  $x = 0.2, 0.4, 0.5, 0.6, 0.8$ . Синтезированные соединения являются перспективными предшественниками для создания новых функциональных материалов — пористых наносплавов в системе Pd–Ir–Rh. Нанесенные на  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  наносплавы Pd–Ir–Rh с варьируемым соотношением металлов были сопоставлены по активности и стабильности в реакции окисления CO.

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Исходные соединения  $[\text{Pd}(\text{NH}_3)_4](\text{NO}_3)_2$ ,  $\text{Na}_3[\text{Ir}(\text{NO}_2)_6]$  и  $\text{Na}_3[\text{Rh}(\text{NO}_2)_6]$  синтезировали согласно методикам [24]. В работе использовали дистиллированную воду, ацетон (ос. ч.), этанол (ректификат), аммиак водный (ос. ч.), азотную кислоту (ос. ч.),  $\text{NaNO}_2$  (ч. д. а.),  $\text{IrCl}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$  (ОАО “Красцветмет”,  $\omega_{\text{Ir}} = 52.86\%$ ),  $\text{RhCl}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$  (ОАО “Красцветмет”,  $\omega_{\text{Rh}} = 37.53\%$ ), Pd металлический (ОАО “Красцветмет”,  $\omega_{\text{Pd}} = 99.99\%$ ).

ИК-спектры исследуемых соединений регистрировали на ИК-фурье-спектрометре Scimitar FTS 2000 в таблетках KBr ( $400\text{--}4000\text{ см}^{-1}$ ).

Элементный анализ на содержание H и N выполняли на приборе Euro EA 3000 по стандартной методике. Анализ на содержание металлов проводили атомно-эмиссионным методом на спектрометре Thermo Scientific, iCAP-6500. Для этого навеску соли растворяли при нагревании в азотной кислоте, упаривали до минимального объема, переносили в мерную колбу и доводили до метки 0.5 М раствором  $\text{HNO}_3$ . Содержание аналитов (Pd, Ir, Rh) составляло 100–400 мкг/мл.

Рентгенофазовый анализ (РФА) проводили на дифрактометре Shimadzu XRD-7000 ( $\text{CuK}\alpha$ -излучение, Ni-фильтр) при комнатной температуре и атмосферном давлении. Диапазон углов  $2\theta$  составлял  $5^\circ\text{--}60^\circ$  для комплексных соединений и  $5^\circ\text{--}135^\circ$  для продуктов термолиза, шаг сканирования  $0.05^\circ$ . Образцы готовили нанесением суспензии растертого в этаноле образца на плоскую сторону кюветы из плавленого кварца. В качестве внешнего эталона использовали образец поликристаллического кремния ( $a = 5.4309\text{ \AA}$ ), приготовленный аналогичным способом.

Однофазность полученных соединений установлена в результате индирования порошковых рентгенограмм по аналогии с расчетными дифрактограммами комплексов, изученных методом рентгеноструктурного анализа. Индирование дифрактограмм продуктов термолиза

проводили с использованием данных картотеки PDF [25]. Уточнение параметров решетки осуществляли полнопрофильным методом с помощью программы PowderCell 2.4 [26].

Синхронный термический анализ, включающий в себя одновременное проведение термогравиметрических определений, дифференциальной сканирующей калориметрии и масс-спектрометрического анализа выделенного газа, проводили на приборе STA 449F1 Jupiter фирмы Netzsch, совмещенном с квадрупольным масс-спектрометром QMS 403D Aeolos. Эксперименты выполняли в атмосфере гелий-водородной смеси (10 об. %  $\text{H}_2$  в He, 30 мл/мин) и в атмосфере синтетического воздуха (20 об. %  $\text{O}_2$  в Ar, 50 мл/мин). Использовали тигли из  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , скорость нагрева составляла 10 град/мин в диапазоне температур 30–1000°C. Обработку экспериментальных данных проводили с использованием пакета программ Proteus analysis [27].

Эксперименты по изучению морфологии осуществляли на сканирующем электронном микроскопе Hitachi Regulus SU 8230 FE-SEM (Япония) с ускоряющим напряжением от 5 до 30 кВ в режимах вторичных, обратно-отраженных и прошедших электронов. Прибор оснащен энергодисперсионным спектрометром рентгеновского характеристического излучения AztecLive (Oxford Instruments, Англия) с полупроводниковым Si-детектором с разрешением по энергии 128 эВ. Для проведения исследований на электронном микроскопе частицы образцов наносили на дырчатые углеродные подложки, закрепленные на медных или молибденовых сетках, с помощью ультразвукового диспергатора УЗД-1УЧ2, что позволяло добиться равномерного распределения частиц по поверхности подложки. Образец помещали в спирт, нанесенный на ультразвуковой диспергатор, после этого происходило испарение и последующее осаждение частиц образца на медную сеточку. Для проведения исследований на электронном микроскопе частицы образцов наносили на двухсторонний проводящий скотч.

**Синтез двойной комплексной соли  $[\text{Pd}(\text{NH}_3)_4]_3[\text{Ir}(\text{NO}_2)_6]_2$  (I).** К 5 мл водного раствора  $[\text{Pd}(\text{NH}_3)_4](\text{NO}_3)_2$  (0.8338 г, 2.79 ммоль) добавляли при перемешивании 5 мл водного раствора  $\text{Na}_3[\text{Ir}(\text{NO}_2)_6]$  (1.0000 г, 1.86 ммоль). Полученный раствор охлаждали на ледяной бане до  $10^\circ\text{C}$ , после чего выпавший светло-желтый осадок отфильтровывали на пористом стеклянном фильтре, промывали ацетоном и высушивали на воздухе. Выход 1.114 г, 83%.

	H	Ir	N	Pd	$\Sigma_{\text{т}}(\text{Pd} + \text{Ir})$
Найдено, %:	2.3;	26.9;	22.2;	21.8;	47.9.
Для $\text{H}_{36}\text{Ir}_2\text{N}_{24}\text{O}_{24}\text{Pd}_3$ (1460.13 г/моль)					
вычислено, %:	2.48;	26.33;	23.02;	21.86;	48.19.

**Таблица 1.** Аналитические данные продуктов синтеза ДКС  $[\text{Pd}(\text{NH}_3)_4]_3[\text{Ir}(\text{NO}_2)_6]_2$  (I) и твердых растворов ДКС  $[\text{Pd}(\text{NH}_3)_4]_3[\text{Ir}(\text{NO}_2)_6]_{2x}[\text{Rh}(\text{NO}_2)_6]_{2-2x}$  (II–VI)

Соединение	Задано*	Получено (АЭС)	Н, %**	Ir, %	N, %	Pd, %	Rh, %	$\Sigma_{\text{TГ}}$ М, %
I	3 : 2	3 : 2	2.3/2.48	26.9/26.33	22.2/23.02	21.8/21.86	—	47.9/48.19
II	3 : 1.6 : 0.4	3 : 1.6 : 0.4	2.6/2.55	21.0/21.59	23.0/23.60	22.4/22.41	2.8/2.89	46.3/46.89
III	3 : 1.2 : 0.8	3 : 1.2 : 0.8	2.6/2.61	16.9/16.61	23.5/24.21	22.8/22.99	5.8/5.93	5.8/5.93
IV	3 : 1.0 : 1.0	3 : 1.0 : 1.0	2.6/2.65	14.5/14.02	23.3/24.52	23.4/23.29	7.3/7.51	44.6/44.82
V	3 : 0.8 : 1.2	3 : 0.8 : 1.2	2.7/2.68	11.6/11.37	24.2/24.85	24.2/23.60	8.8/9.13	46.3/46.89
VI	3 : 0.4 : 1.6	3 : 0.4 : 1.6	2.7/2.75	5.7/5.84	24.9/25.52	24.2/25.52	12.5/12.50	41.7/42.57

\*  $n(\text{Pd}) : n(\text{Ir}) : n(\text{Rh})$ .

\*\* Найдено/вычислено.

**Синтез твердых растворов  $[\text{Pd}(\text{NH}_3)_4]_3[\text{Ir}(\text{NO}_2)_6]_{2x}[\text{Rh}(\text{NO}_2)_6]_{2-2x}$  (II–VI).** Синтез осуществляли аналогично синтезу ДКС  $[\text{Pd}(\text{NH}_3)_4]_3[\text{Ir}(\text{NO}_2)_6]_2$  и  $[\text{Pd}(\text{NH}_3)_4]_3[\text{Rh}(\text{NO}_2)_6]_2$  [28] смешением водного раствора  $[\text{Pd}(\text{NH}_3)_4](\text{NO}_3)_2$  и совместного водного раствора с заданным молярным соотношением  $\text{Na}_3[\text{Ir}(\text{NO}_2)_6]$  и  $\text{Na}_3[\text{Rh}(\text{NO}_2)_6]$ .

**Типичный синтез твердого раствора на примере  $[\text{Pd}(\text{NH}_3)_4]_3[\text{Ir}(\text{NO}_2)_6]_{1.6}[\text{Rh}(\text{NO}_2)_6]_{0.4}$  (II).** К 2 мл водного раствора  $[\text{Pd}(\text{NH}_3)_4](\text{NO}_3)_2$  (0.2515 г, 0.84 ммоль) прибавляли при перемешивании 3 мл водного раствора, содержащего  $\text{Na}_3[\text{Ir}(\text{NO}_2)_6]$  (0.2414 г, 0.45 ммоль) и  $\text{Na}_3[\text{Rh}(\text{NO}_2)_6]$  (0.0503 г, 0.11 ммоль). Молярное соотношение Pd : Ir : Rh в реакционной смеси составляло 3 : 1.6 : 0.4. Полученный раствор охлаждали на ледяной бане до 10°C, затем полученный светло-желтый осадок отфильтровывали на пористом стеклянном фильтре, промывали ацетоном и высушивали на воздухе. Выход 320 мг, 80%.

Образцы нанесенных катализаторов  $\text{Pd}_{0.6}(\text{Ir}_x\text{Rh}_{1-x})_{0.4}/\text{Al}_2\text{O}_3$  ( $\Sigma\omega = 0.2\%$ ) готовили пропиткой  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  (Sasol, Germany) водным раствором  $[\text{Pd}(\text{NH}_3)_4]_3[\text{Ir}(\text{NO}_2)_6]_{2x}[\text{Rh}(\text{NO}_2)_6]_{2-2x}$ . Затем образец высушивали в сушильном шкафу в течение 12 ч при 105°C и прокаливали в атмосфере аргон–водородной смеси (10 об. %  $\text{H}_2$  в Ar, 30 мл/мин) в течение 1 ч. Образцы катализаторов  $\text{Pd}_{0.6}(\text{Ir}_x\text{Rh}_{1-x})_{0.4}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  ( $\Sigma\omega = 0.2\%$ ) были исследованы в реакции окисления CO в условиях форсированного термического старения на установке проточного типа [29]. Режим форсированного термического старения применяли для оценки стабильности катализаторов в отношении дезактивации активного компонента — наносплава  $\text{Pd}_{0.6}(\text{Ir}_x\text{Rh}_{1-x})_{0.4}$ . Поток реакционной смеси, состоящей из 0.15 об. % CO, 14.0 об. %  $\text{O}_2$  и азота (остальное), подавали в реактор со скоростью 334 мл/мин. Скорость подъема температуры во всех случаях составляла 10 град/мин. На выходе контролировали концентрацию CO при помощи

газового анализатора Ultramat 6 (Siemens, Germany). Каждый образец подвергали семи каталитическим циклам нагрева–охлаждения при варьировании конечной температуры цикла, при этом конечная температура для первого и второго циклов составляла 320°C, для третьего и четвертого циклов — 600°C, для последующих трех циклов — 800°C. В качестве критерия активности использовали параметр  $T_{50}$  (температуру 50%-ного превращения CO). Чем ниже значение этого параметра, тем выше активность катализатора.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Синтез ДКС  $[\text{Pd}(\text{NH}_3)_4]_3[\text{Ir}(\text{NO}_2)_6]_2$  (I) и твердых растворов ДКС  $[\text{Pd}(\text{NH}_3)_4]_3[\text{Ir}(\text{NO}_2)_6]_{2x}[\text{Rh}(\text{NO}_2)_6]_{2-2x}$  (II–VI) протекает в водном растворе с высоким выходом (80–85%), что обусловлено низкой растворимостью получаемых координационных соединений. В ходе синтеза образуется безводная фаза ДКС, изоструктурная  $[\text{Pd}(\text{NH}_3)_4]_3[\text{Rh}(\text{NO}_2)_6]_2$  [27], при перекристаллизации возможно получение моногидратов координационных соединений, как в случае  $[\text{Pd}(\text{NH}_3)_4]_3[\text{Rh}(\text{NO}_2)_6]_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  [28] и  $[\text{Pd}(\text{NH}_3)_4]_3[\text{Ir}(\text{NO}_2)_6]_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  [30]. В ходе синтеза твердых растворов ДКС образуется продукт, соотношение металлов в котором близко к задаваемому, что обусловлено близкими значениями произведений растворимости  $[\text{Pd}(\text{NH}_3)_4]_3[\text{Ir}(\text{NO}_2)_6]_2$  и  $[\text{Pd}(\text{NH}_3)_4]_3[\text{Rh}(\text{NO}_2)_6]_2$  (табл. 1).

### ИК-спектроскопия

В табл. 2 представлены волновые числа основных колебаний ДКС  $[\text{Pd}(\text{NH}_3)_4]_3[\text{Ir}(\text{NO}_2)_6]_2$  (I) и твердых растворов ДКС  $[\text{Pd}(\text{NH}_3)_4]_3[\text{Ir}(\text{NO}_2)_6]_{1.6}[\text{Rh}(\text{NO}_2)_6]_{0.4}$  (II),  $[\text{Pd}(\text{NH}_3)_4]_3[\text{Ir}(\text{NO}_2)_6]_{1.2}[\text{Rh}(\text{NO}_2)_6]_{0.8}$  (III),  $[\text{Pd}(\text{NH}_3)_4]_3[\text{Ir}(\text{NO}_2)_6]_{1.0}[\text{Rh}(\text{NO}_2)_6]_{1.0}$  (IV),  $[\text{Pd}(\text{NH}_3)_4]_3[\text{Ir}(\text{NO}_2)_6]_{0.8}[\text{Rh}(\text{NO}_2)_6]_{1.2}$  (V) и

**Таблица 2.** Значения волновых чисел ( $\text{см}^{-1}$ ) основных полос в ИК-спектрах  $[\text{Pd}(\text{NH}_3)_4]_3[\text{Ir}(\text{NO}_2)_6]_2$  (I),  $[\text{Pd}(\text{NH}_3)_4]_3[\text{Ir}(\text{NO}_2)_6]_{1.6}[\text{Rh}(\text{NO}_2)_6]_{0.4}$  (II),  $[\text{Pd}(\text{NH}_3)_4]_3[\text{Ir}(\text{NO}_2)_6]_{1.2}[\text{Rh}(\text{NO}_2)_6]_{0.8}$  (III),  $[\text{Pd}(\text{NH}_3)_4]_3[\text{Ir}(\text{NO}_2)_6]_{1.0}[\text{Rh}(\text{NO}_2)_6]_{1.0}$  (IV),  $[\text{Pd}(\text{NH}_3)_4]_3[\text{Ir}(\text{NO}_2)_6]_{0.8}[\text{Rh}(\text{NO}_2)_6]_{1.2}$  (V) и  $[\text{Pd}(\text{NH}_3)_4]_3[\text{Ir}(\text{NO}_2)_6]_{0.4}[\text{Rh}(\text{NO}_2)_6]_{1.6}$  (VI)

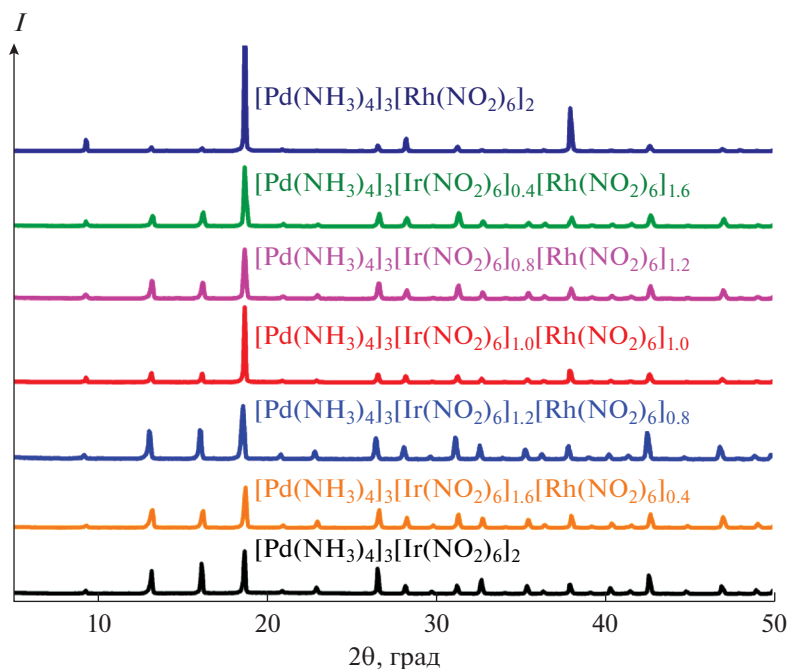
I	II	III	IV	V	VI	Отнесение [31]
3269	3269	3268	3268	3268	3267	$\nu_{\text{as}}(\text{NH}_3)$
1626	1626	1626	1626	1626	1625	$\delta(\text{HNN})$
1397	1396	1396	1396	1396	1396	$\nu_{\text{as}}(\text{NO}_2)$
1327	1338 1326	1337	1325	1325	1336	$\nu_{\text{s}}(\text{NO}_2)$
1273	1272	1272	1270	1271	1270	$\delta_{\text{s}}(\text{HNN})$
828	827	827	827	826	826	$\delta(\text{ONO}) + \rho_{\text{r}}(\text{NH}_3)$
780	780	779	779	779	776	$\rho_{\text{r}}(\text{NH}_3)$
649	649 618	649 619	649 618	649 618	649 617	$\rho_{\omega}(\text{NO}_2)$
511	512	495	513	—	—	$\nu(\text{Pd}-\text{N})$
484						
405	405	406	418	418	418	$\nu(\text{Ir}-\text{N}) + \nu(\text{Rh}-\text{N})$

$[\text{Pd}(\text{NH}_3)_4]_3[\text{Ir}(\text{NO}_2)_6]_{0.4}[\text{Rh}(\text{NO}_2)_6]_{1.6}$  (VI). Отнесение сделано на основании сопоставления спектров и литературных данных [28, 31]. ИК-спектр представляет собой суперпозицию колебаний гексанитрометаллат-анионов и катиона тетрааминпалладия. Спектры ДКС I и твердых растворов ДКС II–VI подобны между собой. В спектрах наблюдаются интенсивные полосы поглощения при 3300–3200, 1625, 1396, 1325, 1270, 826, 780, 650  $\text{см}^{-1}$ , характерные для колебаний координированных молекул  $\text{NH}_3$  и  $\text{NO}_2^-$ . В ИК-спектрах комплексных солей присутствуют интенсивные полосы поглощения при 510 и 410  $\text{см}^{-1}$ , характерные для колебаний связей Pd–N и Ir–N, Rh–N. Значения частот основных колебаний ДКС I и твердых растворов ДКС II–VI отличаются от литературных данных не более чем на 30  $\text{см}^{-1}$ .

Дифрактограммы поликристаллических ДКС  $[\text{Pd}(\text{NH}_3)_4]_3[\text{Ir}(\text{NO}_2)_6]_2$  (I) и  $[\text{Pd}(\text{NH}_3)_4]_3[\text{Rh}(\text{NO}_2)_6]_2$  полностью проиндексированы по данным исследования монокристалла ДКС  $[\text{Pd}(\text{NH}_3)_4]_3[\text{Rh}(\text{NO}_2)_6]_2$ , структура которой установлена ранее [28]. Полученные данные свидетельствуют об изоструктурности ДКС  $[\text{Pd}(\text{NH}_3)_4]_3[\text{Ir}(\text{NO}_2)_6]_2$  (I) и  $[\text{Pd}(\text{NH}_3)_4]_3[\text{Rh}(\text{NO}_2)_6]_2$ . Изоструктурность комплексных солей обеспечивает возможность синтеза твердых растворов  $[\text{Pd}(\text{NH}_3)_4]_3[\text{Ir}(\text{NO}_2)_6]_{2-x}[\text{Rh}(\text{NO}_2)_6]_{2-2x}$  в широкой области составов, что подтверждено экспериментально – получены твердые растворы ДКС во всей области составов (рис. 1).

ДКС  $[\text{Pd}(\text{NH}_3)_4]_3[\text{Ir}(\text{NO}_2)_6]_2$  (I),  $[\text{Pd}(\text{NH}_3)_4]_3[\text{Rh}(\text{NO}_2)_6]_2$  [28] и твердые растворы

ДКС  $[\text{Pd}(\text{NH}_3)_4]_3[\text{Ir}(\text{NO}_2)_6]_{2x}[\text{Rh}(\text{NO}_2)_6]_{2-2x}$  (II–VI) разлагаются подобно. Термолиз соединения I в восстановительной атмосфере (рис. 2а) протекает в две плохо разделенные ступени в диапазоне температур 150–240 °С и сопровождается экзотермическим эффектом. Основными газообразными продуктами термического разложения являются  $\text{H}_2\text{O}$  ( $m/z = 18, 17$ ),  $\text{NH}_3$  ( $m/z = 17, 15$ ) и незначительные количества  $\text{N}_2$  ( $m/z = 28, 14$ ). Конечным продуктом термолиза  $[\text{Pd}(\text{NH}_3)_4]_3[\text{Ir}(\text{NO}_2)_6]_2$  в восстановительной атмосфере является пористый наносплав  $\text{Pd}_{0.6}\text{Ir}_{0.4}$ . Масса конечного продукта составляет 46.3% от исходной навески, что хорошо согласуется с расчетным значением  $\sum x = 46.89\%$ . В окислительной атмосфере ДКС  $[\text{Pd}(\text{NH}_3)_4]_3[\text{Ir}(\text{NO}_2)_6]_2$  (рис. 2б) разлагается в четыре плохо разделенные ступени в диапазоне температур 175–400 °С и сопровождается экзотермическим эффектом на протяжении всего разложения. Первые две плохо разделенные ступени термолиза соединения I протекают в диапазоне температур 175–275 °С. Основными газообразными продуктами являются  $\text{H}_2\text{O}$  ( $m/z = 18, 17$ ) и  $\text{N}_2$  ( $m/z = 28, 14$ ). На следующих третьей и четвертой плохо разделенных ступенях, протекающих в диапазоне температур 275–400 °С, происходит полное разложение ДКС, при этом основными газообразными продуктами являются  $\text{H}_2\text{O}$  ( $m/z = 18, 17$ ),  $\text{N}_2$  ( $m/z = 28, 14$ ) и незначительные количества оксидов азота  $\text{NO}$  ( $m/z = 30$ ) и  $\text{N}_2\text{O}$  ( $m/z = 44$ ). Конечным продуктом термолиза  $[\text{Pd}(\text{NH}_3)_4]_3[\text{Ir}(\text{NO}_2)_6]_2$  в окислительной атмосфере, согласно данным РФА, является смесь оксидов PdO и IrO<sub>2</sub> с примесью металлической фазы.



**Рис. 1.** Дифрактограммы ДКС  $[\text{Pd}(\text{NH}_3)_4]_3[\text{Ir}(\text{NO}_2)_6]_2$  (I),  $[\text{Pd}(\text{NH}_3)_4]_3[\text{Rh}(\text{NO}_2)_6]_2$  [28] и твердых растворов ДКС  $[\text{Pd}(\text{NH}_3)_4]_3[\text{Ir}(\text{NO}_2)_6]_{2x}[\text{Rh}(\text{NO}_2)_6]_{2-2x}$  (II–VI).

Масса конечного продукта составляет 54.4% от исходной. Экспериментальное значение занижено по сравнению с теоретически рассчитанным из предположения, что в ходе термоллиза образуются только оксидные фазы ( $\Sigma_x = 55.86\%$ ), что также подтверждает образование металлической примеси наряду со смесью оксидных фаз.

Согласно данным РФА, в ходе термоллиза комплексных соединений I–VI в восстановительной атмосфере образуются однофазные твердые растворы на основе ГЦК-ячейки (рис. 3). При увеличении содержания Ir в наносплаве параметр элементарной ячейки (ПЭЯ) закономерно увеличивается, что также подтверждает наличие трех металлов в заданном в эксперименте соотношении (табл. 3, рис. 4). Данные СЭМ подтверждают

пористую структуру продукта термоллиза  $[\text{Pd}(\text{NH}_3)_4]_3[\text{Rh}(\text{NO}_2)_6]_2$  – биметаллического наносплава (рис. 5). Таким образом, ДКС  $[\text{Pd}(\text{NH}_3)_4]_3[\text{Ir}(\text{NO}_2)_6]_2$  (I),  $[\text{Pd}(\text{NH}_3)_4]_3[\text{Rh}(\text{NO}_2)_6]_2$  и твердые растворы ДКС  $[\text{Pd}(\text{NH}_3)_4]_3[\text{Ir}(\text{NO}_2)_6]_{2x}[\text{Rh}(\text{NO}_2)_6]_{2-2x}$  (II–VI) являются перспективными предшественниками би- и полиметаллических пористых наносплавов.

Синтезированные образцы триметаллических катализаторов были исследованы в реакции окисления CO в условиях форсированного термического старения. На рис. 6 в качестве примера представлены температурные зависимости для образца  $\text{Pd}_{0.6}(\text{Ir}_{0.4}\text{Rh}_{0.6})_{0.4}/\text{Al}_2\text{O}_3$ . Все кривые имеют классическую S-образную форму. Смещение кривых в сторону больших температур относи-

**Таблица 3.** Характеристики металлических фаз – продуктов термоллиза ДКС при 400°C в восстановительной атмосфере (10 об. % H<sub>2</sub> в He)

Соединение	Состав фаз	ПЭЯ фаз, Å	ОКР, нм
$[\text{Pd}(\text{NH}_3)_4]_3[\text{Ir}(\text{NO}_2)_6]_2$	$\text{Pd}_{0.6}\text{Ir}_{0.4}$	3.853(2)	7.4
$[\text{Pd}(\text{NH}_3)_4]_3[\text{Ir}(\text{NO}_2)_6]_{1.6}[\text{Rh}(\text{NO}_2)_6]_{0.4}$	$\text{Pd}_{0.6}(\text{Ir}_{0.8}\text{Rh}_{0.2})_{0.4}$	3.853	8.8
$[\text{Pd}(\text{NH}_3)_4]_3[\text{Ir}(\text{NO}_2)_6]_{1.2}[\text{Rh}(\text{NO}_2)_6]_{0.8}$	$\text{Pd}_{0.6}(\text{Ir}_{0.6}\text{Rh}_{0.4})_{0.4}$	3.855	8.9
$[\text{Pd}(\text{NH}_3)_4]_3[\text{Ir}(\text{NO}_2)_6]_{1.0}[\text{Rh}(\text{NO}_2)_6]_{1.0}$	$\text{Pd}_{0.6}(\text{Ir}_{0.5}\text{Rh}_{0.5})_{0.4}$	3.856	9.2
$[\text{Pd}(\text{NH}_3)_4]_3[\text{Ir}(\text{NO}_2)_6]_{0.8}[\text{Rh}(\text{NO}_2)_6]_{1.2}$	$\text{Pd}_{0.6}(\text{Ir}_{0.4}\text{Rh}_{0.6})_{0.4}$	3.858	9.4
$[\text{Pd}(\text{NH}_3)_4]_3[\text{Ir}(\text{NO}_2)_6]_{0.4}[\text{Rh}(\text{NO}_2)_6]_{1.6}$	$\text{Pd}_{0.6}(\text{Ir}_{0.2}\text{Rh}_{0.8})_{0.4}$	3.860	9.4
$[\text{Pd}(\text{NH}_3)_4]_3[\text{Rh}(\text{NO}_2)_6]_2$	$\text{Pd}_{0.6}\text{Rh}_{0.4}$	3.864	9.5

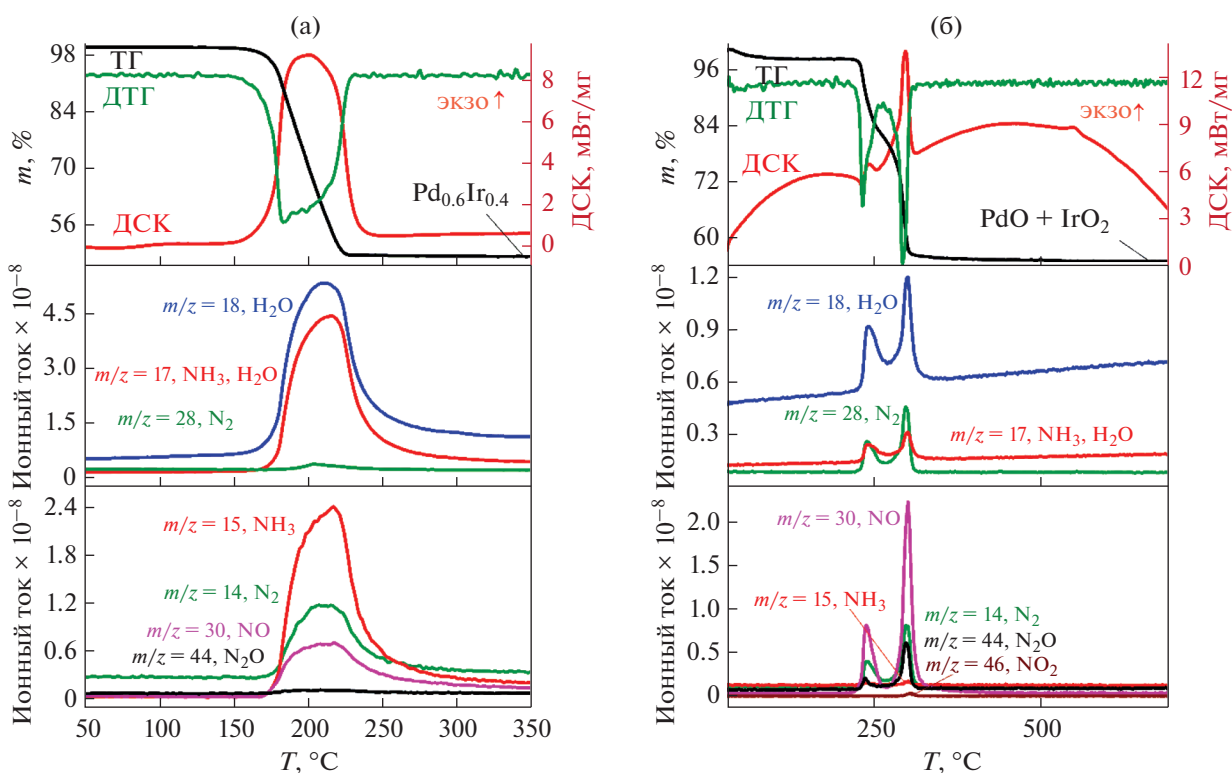


Рис. 2. Кривые термического анализа  $[\text{Pd}(\text{NH}_3)_4]_3[\text{Ir}(\text{NO}_2)_6]_2$  (I): а – в восстановительной атмосфере (10 об. %  $\text{H}_2$  в He); б – в окислительной атмосфере (20 об. %  $\text{O}_2$  в Ar, 50 мл/мин). Скорость нагрева 10 град/мин.

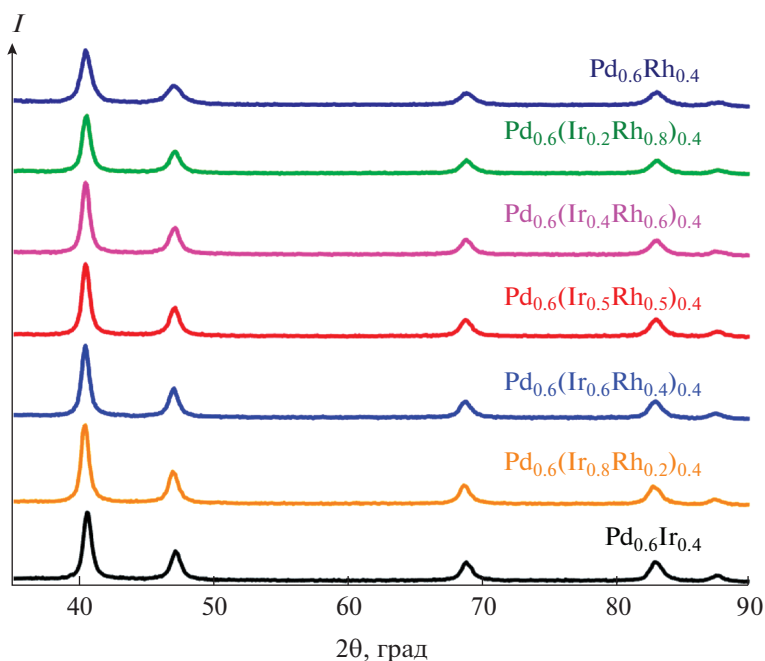
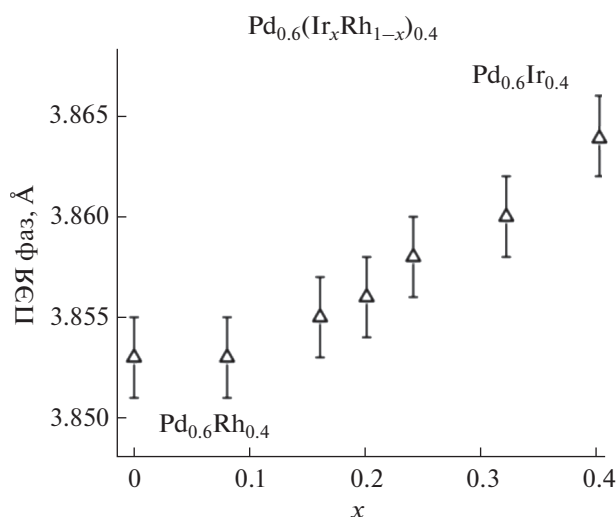
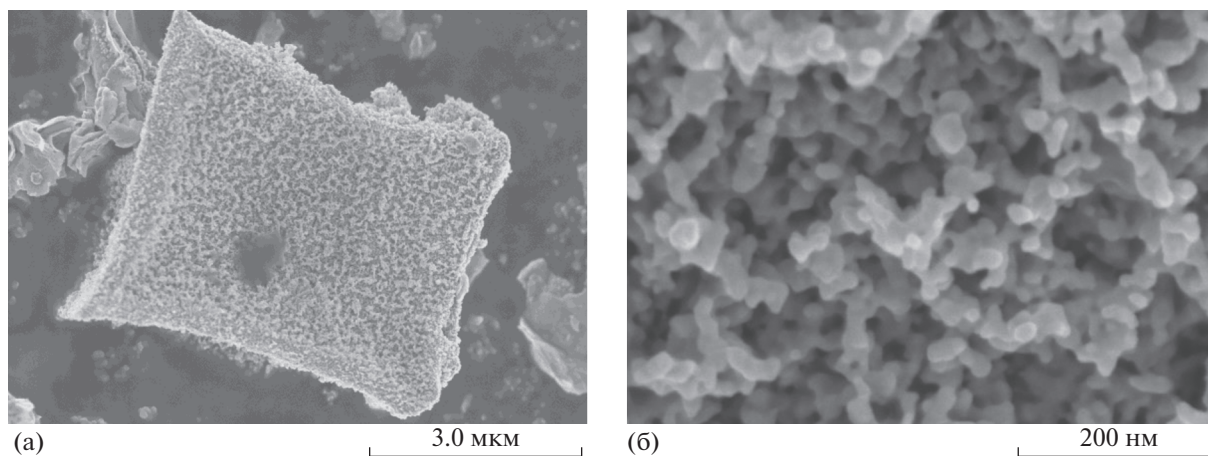


Рис. 3. Дифрактограммы продуктов термолитиза ДКС  $[\text{Pd}(\text{NH}_3)_4]_3[\text{Ir}(\text{NO}_2)_6]_2$  (I),  $[\text{Pd}(\text{NH}_3)_4]_3[\text{Rh}(\text{NO}_2)_6]_2$  и твердых растворов ДКС  $[\text{Pd}(\text{NH}_3)_4]_3[\text{Ir}(\text{NO}_2)_6]_{2x}[\text{Rh}(\text{NO}_2)_6]_{2-2x}$  (II–VI) при  $400^\circ\text{C}$  в восстановительной атмосфере (10 об. %  $\text{H}_2$  в He).



**Рис. 4.** Зависимость ПЭЯ продуктов термолита ДКС  $[\text{Pd}(\text{NH}_3)_4]_3[\text{Ir}(\text{NO}_2)_6]_2$  (I),  $[\text{Pd}(\text{NH}_3)_4]_3[\text{Rh}(\text{NO}_2)_6]_2$  и твердых растворов ДКС  $[\text{Pd}(\text{NH}_3)_4]_3[\text{Ir}(\text{NO}_2)_6]_{2x}[\text{Rh}(\text{NO}_2)_6]_{2-2x}$  (II–VI) от мольного содержания Ir.



**Рис. 5.** СЭМ-изображения продукта термолита  $[\text{Pd}(\text{NH}_3)_4]_3[\text{Rh}(\text{NO}_2)_6]_2$  при  $400^\circ\text{C}$  в восстановительной атмосфере (10 об. %  $\text{H}_2$  в  $\text{He}$ ).

тельно конечной температуры предшествующего цикла указывает на снижение каталитической активности в результате термического старения. Для удобства сопоставления образцов на рис. 7а и 7б представлены зависимости параметра  $T_{50}$  от номера цикла. Видно, что для всех образцов характерны схожие зависимости. Наибольшую активность образцы проявляют в исходном состоянии, однако уже после первого цикла параметр  $T_{50}$  увеличивается на  $30\text{--}40^\circ\text{C}$ . Дальнейшее увеличение параметра связано с эффектами термического старения при  $600$  и  $800^\circ\text{C}$ .

Сравнивая образцы между собой, можно заметить, что соотношение Ir : Rh в катализаторах су-

щественно влияет на их активность и стабильность. При минимальной температуре испытания ( $320^\circ\text{C}$ ) увеличение доли иридия приводит к монотонному падению активности (увеличению параметра  $T_{50}$ ). После высокотемпературных обработок (цикл 5,  $60^\circ\text{C}$  и цикл 7,  $800^\circ\text{C}$ ) поведение образцов меняется. Более высокую активность и приемлемую стабильность демонстрируют катализаторы  $\text{Pd}_{0.6}(\text{Ir}_{0.2}\text{Rh}_{0.8})_{0.4}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  и  $\text{Pd}_{0.6}(\text{Ir}_{0.4}\text{Rh}_{0.6})_{0.4}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ , в которых содержание иридия не превышает 0.032 мас. %. Увеличение содержания иридия приводит к снижению общей каталитической активности несмотря на то, что содержание палладия – наиболее активного металла из присутствую-

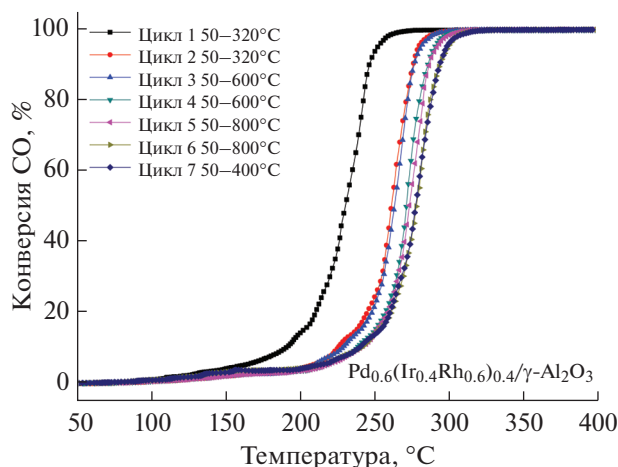


Рис. 6. Температурные зависимости конверсии СО в режиме форсированного термического старения для образца  $\text{Pd}_{0.6}(\text{Ir}_{0.4}\text{Rh}_{0.6})_{0.4}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ .

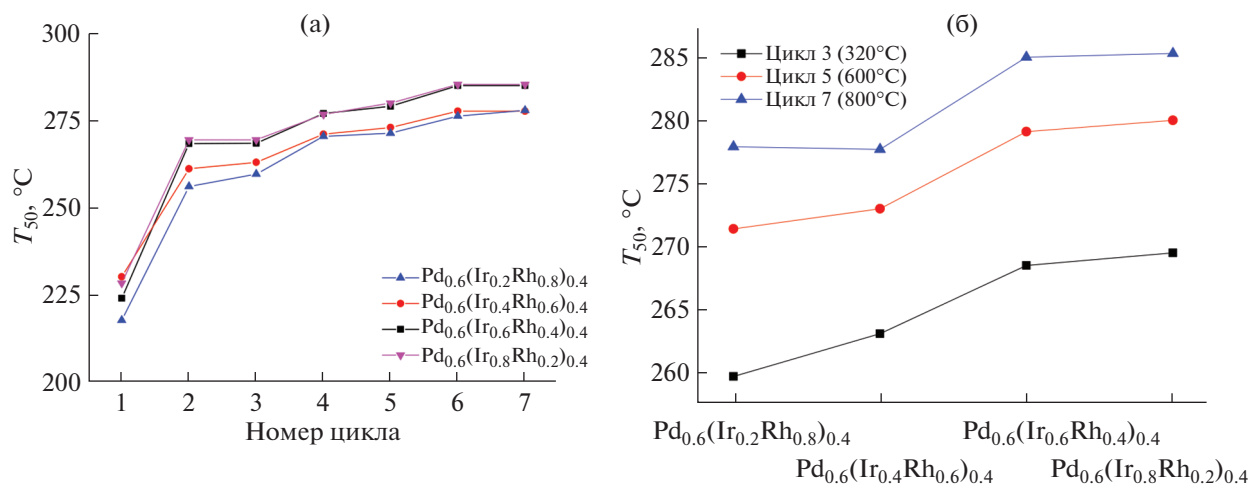


Рис. 7. Зависимость параметра  $T_{50}$  от номера цикла (а) и соотношения Ir : Rh (б) в ходе испытаний триметаллических образцов в условиях форсированного термического старения.

ющих в сплаве — остается неизменным. Полученные данные показывают, что при большем содержании Ir в сплаве наблюдается обратный синергический эффект.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Синтезированы и охарактеризованы новая двойная комплексная соль  $[\text{Pd}(\text{NH}_3)_4]_3[\text{Ir}(\text{NO}_2)_6]_2$  (I) и твердые растворы на ее основе  $[\text{Pd}(\text{NH}_3)_4]_3[\text{Ir}(\text{NO}_2)_6]_{2x}[\text{Rh}(\text{NO}_2)_6]_2 - 2x$  (II–VI). Методом РФА подтверждена изоструктурность полученных координационных соединений. Показана возможность получения би- и триметаллических пористых наносплавов в системах Pd–Ir, Pd–Rh и Pd–Ir–Rh при термоллизе комплексных солей и их твердых растворов в восстановительной и инертной атмосфере. Изучена каталитиче-

ская активность триметаллических образцов  $\text{Pd}_{0.6}(\text{Ir}_x\text{Rh}_{1-x})_{0.4}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  ( $\Sigma\omega = 0.2\%$ ) в реакции окисления СО. Показано, что практический интерес представляют системы, в которых соотношение Ir : Rh не превышает 2 : 3, что соответствует общему содержанию иридия в катализаторе 0.032 мас. %.

## ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Исследование проведено за счет гранта Российского научного фонда (проект № 21-13-00414).

Рентгенофазовый анализ и ИК-спектроскопические исследования образцов твердых растворов ДКС выполнены при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации в рамках государственного задания ИНХ СО РАН (проект № 121031700315-2).



## КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

## ДОПОЛНИТЕЛЬНАЯ ИНФОРМАЦИЯ

Статья подготовлена по материалам XXVIII Международной Чугаевской конференции по координационной химии, с. Ольгинка, Туапсинский район, 03–08 октября 2021 г.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Sohn H., Xiao Q., Seubsai A. et al.* // ACS Appl. Mater. Interfaces. 2019. V. 11. № 24. P. 21435. <https://doi.org/10.1021/acsami.8b21661>
2. *Thanh T.D., Balamurugan J., Lee S.H. et al.* // Biosens. Bioelectron. 2016. V. 85. P. 669. <https://doi.org/10.1016/j.bios.2016.05.075>
3. *Wang X., Liao J., Li H. et al.* // Int. J. Hydrogen Energy. 2018. V. 43. № 37. P. 17543. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2018.07.147>
4. *Anumol E.A., Halder A., Nethravathi C. et al.* // J. Mater. Chem. 2011. V. 21. № 24. P. 8721. <https://doi.org/10.1039/c1jm10287g>
5. *Huang S., Xu H., Li H. et al.* // Fuel Process. Technol. 2021. V. 218. P. 106858. <https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2021.106858>
6. *Ferrando R., Jellinek J., Johnston R.L.* // Chem. Rev. 2008. V. 108. № 3. P. 845. <https://doi.org/10.1021/cr040090g>
7. *Zhang B., Li G., Zhai Z. et al.* // AIChE J. 2021. V. 67. № 7. P. 1. <https://doi.org/10.1002/aic.17295>
8. *Weissmüller J., Viswanath R.N., Kramer D. et al.* // Science (80-). 2003. V. 300. № 5617. P. 312. <https://doi.org/10.1126/science.1081024>
9. *Kramer D., Viswanath R.N., Weissmüller J.* // Nano Lett. 2004. V. 4. № 5. P. 793. <https://doi.org/10.1021/nl049927d>
10. *Zhao Y., Tian L., Fan Y. et al.* // J. Mater. Sci. 2021. V. 56. № 23. P. 13066. <https://doi.org/10.1007/s10853-021-06157-w>
11. *Mauriello F., Ariga-Miwa H., Paone E. et al.* // Catal. Today. 2019. № November 2018. P. 1. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2019.06.071>
12. *Ryu J., Choi J., Lim D.H. et al.* // Appl. Catal. B Environ. 2015. V. 174–175. P. 526. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2015.03.019>
13. *Lu L.* // Microchim. Acta. 2019. V. 186. № 9. <https://doi.org/10.1007/s00604-019-3772-3>
14. *Popov A.A., Shubin Y.V., Bauman Y.I. et al.* // Nanotechnology. 2020. V. 31. № 49. <https://doi.org/10.1088/1361-6528/abb430>
15. *Rajar K., Alveroglu E.* // J. Mol. Struct. 2017. V. 1146. P. 592. <https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2017.06.026>
16. *Wang D., Zhao P., Li Y.* // Sci Rep. 2011. V. 1. P. 37. <https://doi.org/10.1038/srep00037>
17. *Avisar S., Shner Y., Abu-Reziq R. et al.* // J. Alloys Compd. 2022. V. 891. P. 161936. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2021.161936>
18. *Гладышева М.В., Плюснин П.Е., Комаров В.Ю. et al.* // J. Struct. Chem. 2022. V. 63. № 4. P. 449. [https://doi.org/10.26902/JSC\\_id90372](https://doi.org/10.26902/JSC_id90372)
19. *Pechenyuk S.I., Domanov D.P., Gosteva A.N.* // Russ. J. Gen. Chem. 2021. V. 91. P. 1834. <https://doi.org/https://doi.org/10.1134/S1070363221090310>
20. *Osaki T., Yamada K., Watari K. et al.* // Catal. Lett. 2012. V. 142. № 1. P. 95. <https://doi.org/10.1007/s10562-011-0692-1>
21. *Liu X., Wang R., Song L. et al.* // Catal. Commun. 2014. V. 46. P. 213. <https://doi.org/10.1016/j.catcom.2013.12.003>
22. *Vedyagin A.A., Volodin A.M., Kenzhin R.M. et al.* // Catal. Today. 2018. V. 307. P. 102. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2017.01.033>
23. *Vedyagin A.A., Stoyanovskii V.O., Plyusnin P.E. et al.* // J. Alloys Compd. 2018. V. 749. P. 155. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2018.03.250>
24. *Chernyaev I.* // Synthesis of Complex Compounds of Platinum Group Metals. M.: Nauka, 1964.
25. *Powder Diffraction File, PDF-2/Release 2009.* International Centre for Diffraction Data: USA, 2009.
26. *Sheldrick G.M.* SHELXTL-97, Progr. Refinement Cryst. Struct. Univ. of Göttingen: Göttingen, Germany, 1998.
27. NETZSCH Proteus Thermal Analysis, v. 6.1.0. Selb/NETZSCH-Gerätebau GmbH: Bayern, Germany, 2013.
28. *Rybinskaya A.A., Plyusnin P.E., Bykova E.A. et al.* // J. Struct. Chem. 2012. V. 53. № 3. P. 527.
29. *Vedyagin A.A., Gavrilov M.S., Volodin A.M. et al.* // Top. Catal. 2013. V. 56. № 11. P. 1008. <https://doi.org/10.1007/s11244-013-0064-8>
30. *Rybinskaya A.A., Shusharina E.A., Plyusnin P.E. et al.* // J. Struct. Chem. 2011. V. 52. № 4. P. 836.
31. *Nakamoto K.* // Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds. 1991.