

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ
ЛЬВІВСЬКИЙ НАЦІОНАЛЬНИЙ УНІВЕРСИТЕТ ІМЕНІ ІВАНА ФРАНКА

МАЦЕЛКО ОКСАНА ВАСИЛІВНА

УДК 546:548.736:544.4

**СИСТЕМИ Al-Ga-Pd, Ga-{Sn,Sb}-Pd: ФАЗОВІ РІВНОВАГИ, КРИСТАЛІЧНІ
СТРУКТУРИ ТА КАТАЛІТИЧНІ ВЛАСТИВОСТІ СПОЛУК**

02.00.01 – неорганічна хімія

Автореферат

дисертації на здобуття наукового ступеня кандидата хімічних наук

Львів – 2019

Дисертацією є рукопис.

Робота виконана на кафедрі неорганічної хімії Львівського національного університету імені Івана Франка Міністерства освіти і науки України та у відділі хімічного металознавства Інституту хімічної фізики твердого тіла Товариства Макса Планка, м. Дрезден, Німеччина.

Наукові керівники: член-кореспондент НАН України,
доктор хімічних наук, професор
Гладишевський Роман Євгенович,
Львівський національний університет імені Івана Франка
Міністерства освіти і науки України,
проректор з наукової роботи

професор
Гринь Юрій Миколайович,
Інститут хімічної фізики твердого тіла
Товариства Макса Планка,
м. Дрезден, Німеччина,
завідувач відділу хімічного металознавства

Офіційні опоненти: академік НАН України,
доктор хімічних наук, професор
Білоус Анатолій Григорович,
Інститут загальної та неорганічної хімії
ім. В.І. Вернадського НАН України,
завідувач відділу хімії твердого тіла

доктор хімічних наук, професор
Барчій Ігор Євгенович,
Ужгородський національний університет
Міністерства освіти і науки України,
завідувач кафедри неорганічної хімії

Захист відбудеться 15 травня 2019 року о 14⁰⁰ на засіданні спеціалізованої вченої ради Д 35.051.10 з хімічних наук у Львівському національному університеті імені Івана Франка Міністерства освіти і науки України за адресою: м. Львів, вул. Кирила і Мефодія, 6, хімічний факультет, ауд. № 2.

З дисертацією можна ознайомитись у науковій бібліотеці Львівського національного університету імені Івана Франка (м. Львів, вул. Драгоманова, 5).

Автореферат розісланий ____ квітня 2019 року.

Вчений секретар
спеціалізованої вченої ради

З.М. Яремко

ЗАГАЛЬНА ХАРАКТЕРИСТИКА РОБОТИ

Актуальність теми. Каталіз, що використовують майже у 90 % хімічних процесів, відіграє важливу роль у промисловості. Інтерметалічні сполуки з їхньою особливою комбінацією кристалічної та електронної структур є ідеальними кандидатами для розробки нових матеріалів для гетерогенного каталізу з покращеними властивостями.

Як уже було успішно показано на прикладі бінарних сполук системи Ga-Pd, інтерметалічні сполуки можуть бути вибрані, відповідно до особливостей їхньої кристалічної структури, як селективні Pd-вмісні каталізатори для напівгідрування ацетилену в надлишку етилену. Висока селективність Ga_7Pd_3 , GaPd і GaPd_2 пояснюється, головним чином, “ізоляцією” атомів Pd (вважаються активними центрами) у кристалічних структурах. Для них характерне збільшення міжатомних відстаней Pd-Pd і зменшення кількості контактів Pd-Pd у координаційному оточенні атома Pd, у порівнянні з елементним паладієм, що задовільняє концепцію ізоляції активних центрів. Крім того, квантово-хімічні розрахунки електронної структури та аналіз хімічного зв'язку для Ga_7Pd_3 , GaPd та GaPd_2 виявили значну ковалентну складову, що приводить до модифікованої електронної структури, порівняно з елементним паладієм, і забезпечує стабільність каталізатора у реакційному потоці. Таким чином, для того, щоб знайти нові каталітичні матеріали серед Pd-вмісних інтерметалічних сполук, необхідно враховувати специфіку взаємодії Pd-*M* (*M* = Ga або інший *p*-метал), яка повинна забезпечувати: ізолюваність атомів Pd (висока селективність до гідрування); модифікацію *d*-зони Pd (відповідна адсорбція реагентів); ковалентну складову зв'язку (низька реакційна здатність до водню і стійкість до сегрегації). Заміна Ga іншими елементами головних підгруп періодичної системи відповідає цим критеріям і може привести до модифікації каталітичних властивостей сполук системи Ga-Pd, зокрема у напівгідруванні ацетилену.

Щодо потрійних систем Ga з іншими *p*-металами або напівметалами 13-15 груп періодичної системи (*M*) та платиновими металами (*T*), то відомо 15 сполук і, з можливих 66 систем, лише для 10 побудовані ізотермічні перерізи діаграм стану. Неповне вивчення взаємодії компонентів у системах, а також властивостей твердих розчинів і тернарних сполук, які утворюються, значно зменшує можливість їхнього практичного застосування. Дослідження фазових рівноваг, умов утворення інтерметалічних сполук і твердих розчинів у системах Ga-*M-T*, особливо Ga-*M-Pd*, з акцентом на застосуванні в каталізі є актуальним.

Зв'язок роботи з науковими програмами, планами, темами. Дисертаційна робота є складовою частиною досліджень кафедри неорганічної хімії Львівського національного університету імені Івана Франка, зокрема держбюджетних тем: “Нові інтерметаліди: синтез, структура та кристалохімічні закономірності” (2009-2011 рр., номер державної реєстрації 0109U002070), “Синтез, кристалічна структура, властивості нових сполук і фазові рівноваги в металічних системах” (2012-2014 рр., 0112U001279), “Синтез і кристалохімія нових інтерметалічних сполук з функціональними властивостями” (2015-2017 рр., 0115U003257), “Синтез і кристалохімія нових інтерметалідів подвійного призначення” (2018-2020 рр., 0118U003609), а також відділу хімічного металознавства Інституту хімічної фізики твердого тіла Товариства Макса Планка, м. Дрезден, Німеччина, “Pd-вмісні інтерметалічні сполуки” (2013-2018 рр.).

Мета і завдання дослідження. Метою роботи є встановлення особливостей хімічної взаємодії компонентів у системах Al-Ga-Pd і Ga-{Sn,Sb}-Pd, а також взаємозв'язку між кристалічною, електронною структурами, хімічним зв'язком та каталітичними властивостями інтерметалічних сполук; оптимізація наукового підходу до розробки на їхній основі інтерметалічних каталізаторів для напівгідрування ацетилену. Таким чином, завданням роботи є встановлення фазових рівноваг у потрійних системах Al-Ga-Pd (600°C) і Ga-{Sn,Sb}-Pd (500°C), визначення кристалічних та електронних структур тернарних сполук, що в них утворюються, та вимірювання їхніх каталітичних властивостей.

Об'єкт дослідження – взаємодія компонентів у потрійних системах Al-Ga-Pd, Ga-{Sn,Sb}-Pd та каталітичні властивості інтерметалічних сполук.

Предмет дослідження – фазові рівноваги у потрійних системах Al-Ga-Pd і Ga-{Sn,Sb}-Pd; кристалічні та електронні структури тернарних сполук; взаємозв'язок між кристалічною, електронною структурами, хімічним зв'язком та каталітичними властивостями інтерметалічних сполук.

Методи дослідження – синтез зразків електродуговою плавкою з подальшим гомогенізуючим відпалом; диференціальний термічний аналіз (DTA); хімічний аналіз; рентгенофазовий аналіз з використанням рентгенівської порошкової дифракції (XRPD); металографічні дослідження з використанням світлової оптичної мікроскопії, скануючої електронної мікроскопії (SEM) з енергодисперсійною рентгенівською спектроскопією (EDXS) і спектроскопією за довжиною хвилі (WDXS) та дифракції відбитих електронів (EBSD); визначення кристалічної структури з використанням рентгенівської порошкової та монокристалічної дифракції; кристалохімічний аналіз; розрахунок електронної структури та аналіз хімічного зв'язку; рентгенівська фотоелектронна спектроскопія (XPS); вимірювання каталітичних властивостей у напівгідруванні ацетилену.

Наукова новизна одержаних результатів. Вперше встановлено фазові рівноваги та побудовано ізотермічні перерізи діаграм стану систем: Al-Ga-Pd при 600°C та вмісті ≥ 50 ат.% Pd, Ga-Sb-Pd і Ga-Sn-Pd при 500°C у повному концентраційному інтервалі. Синтезовано чотири нові тернарні інтерметалічні сполуки, п'ять нових неперервних рядів твердих розчинів, підтверджено існування однієї тернарної сполуки. Для цих фаз визначено кристалографічні параметри; відкрито два нові структурні типи.

У системі Al-Ga-Pd знайдено чотири неперервні ряди твердих розчинів між ізоструктурними сполуками: $Al_{1-x}Ga_xPd$ (структурний тип FeSi), $(Al_{1-x}Ga_x)_3Pd_5$ (Rh_5Ge_3), $Al_{1-x}Ga_xPd_2$ (Co_2Si), $(Al_{1-x}Ga_x)_2Pd_5$ (Pd_5Ga_2), де $0 \leq x \leq 1$.

У системі Ga-Sn-Pd утворюється один тернарний паладид, $Ga_{2+x+y}Sn_{4-x}Pd_9$ ($x = 0,72$, $y = 0,06$); його кристалічна структура (власний тип) походить від структури типу Ti_2Ni . Розподіл густини станів (DOS) у $Ga_{2+x+y}Sn_{4-x}Pd_9$ аналогічний до розподілу в GaPd і GaPd₂, які демонструють високу каталітичну активність і селективність у напівгідруванні ацетилену при надлишку етилену. Застосування квантової теорії атомів у молекулах (QTAİM) дозволило оцінити ефективні заряди атомів у тернарній сполуці: заряди, отримані для атомів Pd, близькі до значення, отриманого для Pd в GaPd; значення позитивних зарядів для Ga і Sn більші, ніж для Ga в GaPd. Розрахований розподіл індикатора локалізації електронів (ELI-D)

дозволив виявити двоцентрові зв'язки Pd-Sn і Pd-Ga. Для твердого розчину $\text{Ga}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Pd}_2$ ($0 \leq x \leq 1$; структурний тип Co_2Si) встановлено вплив електронної структури на каталітичні властивості в реакції напівгідрування ацетилену. Електронна структура в межах твердого розчину істотно змінюється – ефективні заряди атомів у GaPd_2 узгоджуються з очікуваними значеннями, тоді як розподіл заряду в SnPd_2 більш диференційований. Метод наближення когерентного потенціалу (CPA) був використаний для розрахунку електронної структури $\text{Ga}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Pd}_2$ навколо максимального значення каталітичної активності. Залежність активності матеріалу від центра ваги d -зони Pd показує різкий максимум. Отримана кореляція у вигляді “вулкана” вказує на оптимальну електронну структуру для найбільш активного матеріалу.

У системі Ga-Sb-Pd виявлено утворення трьох нових тернарних паладидів: $\text{Ga}_{0,47(1)}\text{Sb}_{0,53(1)}\text{Pd}_2$ (структурний тип Fe_2P), $\text{Ga}_{0,62(3)}\text{Sb}_{0,38(3)}\text{Pd}_3$ (Pt_3Ga) і $\text{Ga}_{0,61(3)}\text{Sb}_{0,39(3)}\text{Pd}_3$ (власний структурний тип).

На основі експериментальних результатів визначено особливості взаємодії компонентів у досліджених системах, зроблено висновки про подібність та відмінність систем Al-Ga-Pd, Ga-{Sn,Sb}-Pd зі спорідненими системами Ga-M-T, показано вплив електронної структури та хімічного зв'язку на каталітичну активність сполук системи Ga-Sn-Pd у реакції напівгідрування ацетилену при надлишку етилену.

Практичне значення одержаних результатів. Отримані результати можуть бути використані для дослідження систем Ga-M-T, пошуку нових тернарних інтерметалічних сполук у цих системах та прогнозування їхніх каталітичних властивостей. За результатами роботи можна спрогнозувати взаємодію компонентів у раніше не досліджених системах галію з p -металами або напівметалами 13-15 груп періодичної системи та платиновими металами. Експериментальні дані щодо фазових рівноваг і кристалічних структур інтерметалічних сполук досліджених систем можуть бути використані для розробки каталітичних матеріалів для промислового напівгідрування ацетилену в надлишку етилену. Таким чином, отримані результати важливі для неорганічної хімії та кристалохімії, а також матеріалознавства. Деякі результати (ізотермічні перерізи діаграм стану систем, кристалічні та електронні структури, каталітичні властивості сполук) використані у викладанні спеціальних навчальних дисциплін.

Особистий внесок здобувача. Формулювання та обґрунтування мети та завдань досліджень проведено разом з науковими керівниками – чл.-кор. НАНУ, проф. Р.Є. Гладішевським та проф. Ю.М. Гринем. Здобувач самостійно та за рекомендаціями наукових керівників на кафедрі неорганічної хімії Львівського національного університету імені Івана Франка та у відділі хімічного металознавства Інституту хімічної фізики твердого тіла Товариства Макса Планка, м. Дрезден, Німеччина, виконала експериментальну частину дослідження, аналіз та обробку одержаних результатів. Масиви дифракційних даних отримано разом з др. Х. Боррманном та др. Ю. Процем, металографічні дослідження та обговорення ізотермічних перерізів здійснено з др. У. Бурхардтом, диференціальний термічний аналіз – з др. М. Шмідтом, хімічний аналіз – з др. Г. Ауфферманн, розрахунок електронної структури – з др. А. Ормесі та проф. Ю.М. Гринем, аналіз хімічного

зв'язку – з проф. Ю.М. Гринем (усі – Інститут хімічної фізики твердого тіла Товариства Макса Планка, м. Дрезден, Німеччина), обробка результатів рентгенівської фотоелектронної спектроскопії – з Д.К.А. Іварссоном (Технічний університет м. Хемніц, Німеччина), вимірювання каталітичних властивостей – з Р.Р. Ціммерманном (Інститут хімічної фізики твердого тіла Товариства Макса Планка, Технічний університет м. Хемніц). Результати вимірювань каталітичних властивостей обговорено з проф. М. Армбрюстером, деякі деталі експерименту – з др. І. Веремчуком та др. Ю. Процем, уся робота – з науковими керівниками – чл.-кор. НАНУ, проф. Р.Є. Гладішевським та проф. Ю.М. Гринем.

Апробація результатів роботи. Результати дисертаційної роботи висвітлено в усних та стендових доповідях на 10 міжнародних та українських наукових конференціях: XII International Conference on Crystal Chemistry of Intermetallic Compounds (Lviv, 22-26.09.2013); 19th International Conference on Solid Compounds of Transition Elements (Genoa, Italy, 21-26.06.2014); XV Наукова конференція “Львівські хімічні читання – 2015” (Львів, 24-27.05.2015 р.); 15th European Conference on Solid State Chemistry (Vienna, Austria, 23-26.08.2015); International Conference “Intermetallics 2015” (Bad Staffelstein, Germany, 28.09-2.10.2015); XIII International Conference on Crystal Chemistry of Intermetallic Compounds (Lviv, 25-29.09.2016); XVI Наукова конференція “Львівські хімічні читання – 2017” (Львів, 28-31.05.2017 р.); 19th Symposium on the Reactivity of Solids (Bayreuth, Germany, 15-18.07.2018); XX Українська конференція з неорганічної хімії (Дніпро, 17-20.09.2018 р.); ЕСMetAC-Days 2018 (Poznań, Poland, 3-5.12.2018), – а також на науковому семінарі кафедри неорганічної хімії (26.10.2015 р.); звітній науковій конференції Львівського університету (1.02.2016 р.); спільній зустрічі наукових груп проф. Ю.М. Гриня та проф. С. Лідіна (Baltic Boat Conference, Stockholm, Sweden – Riga, Latvia, 16-19.06.2014); наукових семінарах відділу хімічного металознавства Інституту хімічної фізики твердого тіла Товариства Макса Планка (29.01.2015 р., 23.03.2017 р., 11.01.2018 р.).

Публікації. За результатами дисертації опубліковано 16 робіт, з них 6 статей (5 у міжнародних виданнях, що входять до наукометричної бази даних Scopus) та тези 10 доповідей на конференціях.

Структура та обсяг роботи. Дисертаційна робота складається з анотації українською та англійською мовами, вступу, чотирьох розділів, висновків, списку використаних джерел і додатків. Загальний обсяг дисертаційної роботи становить 161 сторінку, у тому числі основний текст – 123 сторінки. Робота містить 77 рисунків, 29 таблиць та 5 додатків. Список використаних джерел нараховує 212 найменувань.

ЗМІСТ РОБОТИ

У вступі обґрунтовано актуальність, тематику дослідження, сформульовано мету і завдання дослідження. Зазначено зв'язок дисертаційної роботи з науковими програмами, планами та темами кафедри неорганічної хімії Львівського національного університету імені Івана Франка та відділу хімічного металознавства Інституту хімічної фізики твердого тіла Товариства Макса Планка, охарактеризовано новизну та практичне значення одержаних результатів.

У **першому розділі** узагальнено і проаналізовано літературні відомості про інтерметалічні сполуки в каталізі, зокрема напівгідруванні ацетилену, а також діаграми стану подвійних систем {Al,Ga,Sn,Sb}-Pd, Al-Ga, Ga-{Sn,Sb}, ізотермічні перерізи діаграм стану потрійних систем Ga-M-T і кристалічні структури сполук, що в них утворюються. Крім того, проведено аналіз відстаней між атомами платинового металу (визначальні для селективності гідрування ацетилену) у кристалічних структурах бінарних і тернарних сполук та середніх атомних об'ємів (дають інформацію про тип хімічного зв'язку) для фаз систем {Al,Ga,Sn,Sb}-Pd. З літературних відомостей зроблено висновки щодо перспективи дослідження та спрогнозовано характер взаємодії компонентів у системах Al-Ga-Pd, Ga-{Sn,Sb}-Pd.

У **другому розділі** описано використані методи експериментальних досліджень. Сплави (масою 0,5-1 г) для дослідження систем Al-Ga-Pd, Ga-{Sn,Sb}-Pd синтезовано з компактних металів: паладій (гранули, ChemPur, 99,95 мас.%), галій (гранули, ChemPur, 99,9999 мас.%), алюміній (стержні, AlfaAesar, 99,9965 мас.%), олово (гранули, ChemPur, 99,999 мас.%), стибій (гранули, ChemPur, 99,999 мас.%), – в електродуговій печі в атмосфері аргону (Ti-гетер, водоохолоджуваний мідний під, вольфрамовий електрод) у главбоксі, наповненому аргоном (вміст O₂ і H₂O ≤ 1 ppm). Після плавлення сплави піддано гомогенізуючому відпалу: при 500°C в корундових тиглях (системи зі станумом і стибієм) і при 600°C в молібденових контейнерах, виготовлених з фольги, або карбонових тиглях (система з алюмінієм), поміщених у вакуумовані кварцові ампули впродовж 2 місяців; зразки твердого розчину Ga_{1-x}Sn_xPd₂, що використовували для вимірювання каталітичних властивостей, відпалювали впродовж 2-3 тижнів при 750°C. Для вирощування монокристалів сполуки Ga_{2+x+y}Sn_{4-x}Pd₉ застосували спеціальну термообробку. Монокристали для рентгенівської дифракції були відібрані зі зразка з вихідним складом Ga_{17,8}Sn_{22,4}Pd_{59,8}, відпаленого при температурі 800°C впродовж 72 год (поміщений в карбоновий тигель у вакуумованій кварцовій ампулі) і повільно охолодженого до кімнатної температури впродовж 72 год.

Вміст карбону, нітрогену, кисню і гідрогену у вихідних компонентах і синтезованих зразках (з новою тернарною фазою Ga_{2+x+y}Sn_{4-x}Pd₉) визначали методом гарячої екстракції газу-носія на LECO TCH 600 (N, O, H) і LECO C 200 (C). Межі визначення елементів-неметалів становлять: C ≤ 0,15 мас.%, N ≤ 0,02 мас.%, O ≤ 0,10 мас.%, H ≤ 0,03 мас.%.

Диференціальну скануючу калориметрію (DSC) проводили нагріванням зразка від кімнатної температури до 1100°C (DSC 404, NETZSCH, термопара типу S, 30-50 мг зразка) в корундових контейнерах в атмосфері аргону зі швидкістю нагрівання/охолодження 10°C·хв⁻¹.

Порошкові дифрактограми для рентгенофазового та рентгеноструктурного аналізу отримано з використанням камери Guinier (Huber G670, випромінювання Cu Kα₁). Ідентифікацію фаз проводили шляхом порівняння експериментально отриманих дифрактограм із теоретично розрахованими дифрактограмами потенційно присутніх (відомих) бінарних і тернарних сполук за допомогою пакета програм STOE WinXPow. Дані рентгенівської монокристалльної дифракції отримано на дифрактометрі Rigaku AFC 7 (Mercury CCD). Всі кристалографічні розрахунки виконано з використанням пакету програм WinCSD.

Гомогенність зразків і хімічний склад фаз проаналізовано на металографічних шліфах, які були виготовлені за допомогою багатоступеневого шліфування і полірування з використанням мастил на водній основі і алмазних абразивів (9-0,25 мкм). У випадку зразків з високим вмістом Pd сплави попередньо розрізали за допомогою дротової пилки (WS22, K.D.Unipress) або прецизійної гільйотини (Accutom 50, Struers). Металографічні шліфи характеризували за допомогою оптичної мікроскопії в яскравому полі (BF), з поляризованим світлом (PL) і диференціальним інтерференційним контрастом (DIC) (оптичний мікроскоп Zeiss AxioPlan 2), а також скануючої електронної мікроскопії (JEOL JSM 7800 F) з вторинним електронним (SE) контрастом і контрастом зворотньорозсіяних електронів (BSE) або електронним мікрозондом (Cameca SX 100).

У випадку тернарного паладиду $Ga_{2+x+y}Sn_{4-x}Pd_9$ електронну структуру розраховано для моделі зі стехіометричним складом $Ga_2Sn_4Pd_9$ з використанням значень параметрів елементарної комірки та координат атомів з уточнення кристалічної структури за даними рентгенівської монокристалічної дифракції. Застосовували пакет програм TB-LMTO-ASA, використовуючи обмінний потенціал Барт-Хедіна для розрахунків LDA. Застосування квантової теорії атомів у молекулах (QTAIM) дозволяє оцінити ефективні заряди атомів. Поверхні нульового потоку в скалярному полі електронної густини дають простір, що розбивається на так звані басейни атомів, які представляють атоми QTAIM (“квантово-хімічні” атоми) в межах кристалу або молекули. Оцінка форм, об’ємів і зарядів атомів відповідно до квантової теорії атомів Бейдера в молекулах була проведена за допомогою програми DGrid. Розрахунки електронної структури $Ga_{1-x}Sn_xPd_2$ були здійснені методом повного потенціалу локальної орбіталі (FPLO). Наближення локальної густини (LDA) до теорії функціоналу густини використано через параметризацію Пердью-Ванга. Центри ваги *d*-зони обчислювали для Pd *4d*.

Рентгенівську фотоелектронну спектроскопію (XPS) проводили з використанням синхротронного випромінювання у Гельмгольц Центрі матеріалів та енергії – Електронне накопичувальне кільце BESSY II (м. Берлін, Німеччина). Для калібрування енергії зв’язування реєстрували рівень Фермі на відповідній енергії фотонів для кожного спектру. Форми спектрів для Pd (*3p*, *3d*), Ga (*3p*, *3d*), Sn (*3d*, *4d*) оцінювали для декількох інформаційних глибин шляхом зміни енергії випромінювання (175-1313 eV). Оцінку спектрів проводили за допомогою програми Casa XPS.

Каталітичні вимірювання проводили в реакторі для напівгдрювання ацетилену, виготовленому з нержавіючої сталі (внутрішній діаметр 9,14 мм) з кварцовим фритом для підтримки шару каталізатора. Зразок (порошок; розмір зерен 20-32 мкм) змішували з 420 мг каталітично інертної речовини, BN (Alfa Aesar, гексагональний, 99,5 мас.%, 325 mesh), для поліпшення характеристик потоку реагентів і розподілу тепла в шарі каталізатора. Потік величиною 40 мл·хв⁻¹, що складався з 0,5 об.% C₂H₂ (Praxair, 2.6, 5 об.% у He (4.6)), 5 об.% H₂ (Praxair, 5.0), 50 об.% C₂H₄ (Westfalen Gas, 3.5) і He (Praxair, 5.0), використали для ізотермічних (200°C) вимірювань. Гази змішували з використанням контролерів масової витрати (Bronkhorst). Склад газу аналізували газовим хроматографом (Varian Micro GC CP4900) з трьома різними колонами (молекулярне сито, Al₂O₃ і полідиметилсилоксан).

У третьому розділі наведено результати рентгенівського фазового аналізу сплавів, локального рентгеноспектрального аналізу, дослідження методом диференціальної скануючої калориметрії окремих зразків, подано ізотермічні перерізи діаграм стану систем Al-Ga-Pd при 600°C та Ga-{Sn,Sb}-Pd при 500°C у частковому або повному концентраційному інтервалі. Наведено результати визначення кристалічної структури сполук, розрахунків електронної структури та аналізу хімічного зв'язку, а також каталітичні властивості вибраних фаз.

Система Al-Ga-Pd. Ізотермічний переріз діаграми стану системи при 600°C.

Ізотермічний переріз діаграми стану системи Al-Ga-Pd побудовано при 600°C і ≥ 50 ат.% Pd (рис. 1) за результатами аналізу 65 сплавів.

Знайдено чотири неперервні ряди твердих розчинів заміщення між ізоструктурними сполуками: $\text{Al}_{1-x}\text{Ga}_x\text{Pd}$ (структурний тип FeSi, символ Пірсона *cP8*, просторова група *P213*), $(\text{Al}_{1-x}\text{Ga}_x)_3\text{Pd}_5$ (Rh_5Ge_3 , *oP16*, *Pbam*), $\text{Al}_{1-x}\text{Ga}_x\text{Pd}_2$ (Co_2Si , *oP12*, *Pnma*), $(\text{Al}_{1-x}\text{Ga}_x)_2\text{Pd}_5$ (Pd_5Ga_2 , *oP28*, *Pnma*), де $0 \leq x \leq 1$. При 600°C виявлено утворення твердих розчинів на основі двох модифікацій AlPd (кубічної і тригональної).

Параметри елементарних комірок в межах твердих розчинів закономірно збільшуються при збільшенні вмісту Ga.

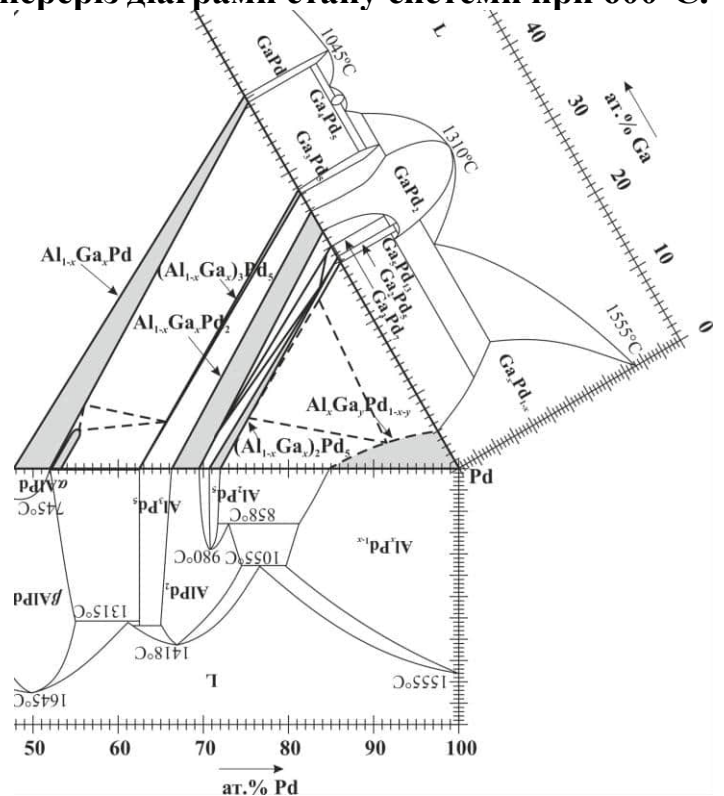


Рис. 1. Потрійна система Al-Ga-Pd. Фазові рівноваги при 600°C і ≥ 50 ат.% Pd.

Система Ga-Sn-Pd. Ізотермічний переріз діаграми стану системи при 500°C.

Фазові рівноваги в системі Ga-Sn-Pd при 500°C (рис. 2) встановлено за результатами аналізу 90 сплавів. Склади зразків були вибрані для встановлення розчинності третього компонента при постійному вмісті Pd у бінарних фазах, а також для визначення дво- і трифазних областей; ширина твердих розчинів на основі бінарних фаз була екстрапольована з діаграм стану подвійних систем.

Частина перерізу при 500°C з малим вмістом Pd (≤ 50 ат.%) потрійної системи Ga-Sn-Pd характеризується протяжною областю розплаву зі сторони Ga-Sn. Мікроструктура зразків у цій області вказує на їхню повну гомогенізацію після термообробки при 500°C впродовж 2 місяців. Розчинність третього компонента становить ~ 7 ат.% для $(\text{Ga}_x\text{Sn}_{1-x})_2\text{Pd}$ і 5 ат.% для фаз $\text{Ga}_x\text{Sn}_{1-x}\text{Pd}$ і $\text{Ga}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Pd}$.

В області системи з вмістом 50-66,7 ат.% Pd знайдено тернарну сполуку $\text{Ga}_{2+x+y}\text{Sn}_{4-x}\text{Pd}_9$ ($x = 0,72$, $y = 0,06$). Це єдина тернарна сполука у системі при 500°C. При дуже низькій концентрації Sn існує фаза $(\text{Ga}_{1-x}\text{Sn}_x)_3\text{Pd}_5$, яка не характеризується значною розчинністю третього компонента і співіснує з твердими розчинами $\text{Ga}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Pd}$ і $\text{Ga}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Pd}_2$. Фази з відносно великим вмістом Sn характеризуються

значною розчинністю Ga – $(\text{Ga}_x\text{Sn}_{1-x})_9\text{Pd}_{13}$ і $\text{Ga}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Pd}_2$. Існування інших фаз із вмістом 60 ат.% Pd, які наведені при 500°C у подвійній системі Sn-Pd, ми не підтвердили ні XRPD, ні EDXS. Для твердого розчину $(\text{Ga}_x\text{Sn}_{1-x})_9\text{Pd}_{13}$ максимальна розчинність становить 6 ат.% Ga. Бінарні фази GaPd_2 і SnPd_2 є ізоструктурними (структурний тип Co_2Si) і спостерігається утворення неперервного ряду твердих розчинів $\text{Ga}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Pd}_2$ ($0 \leq x \leq 1$).

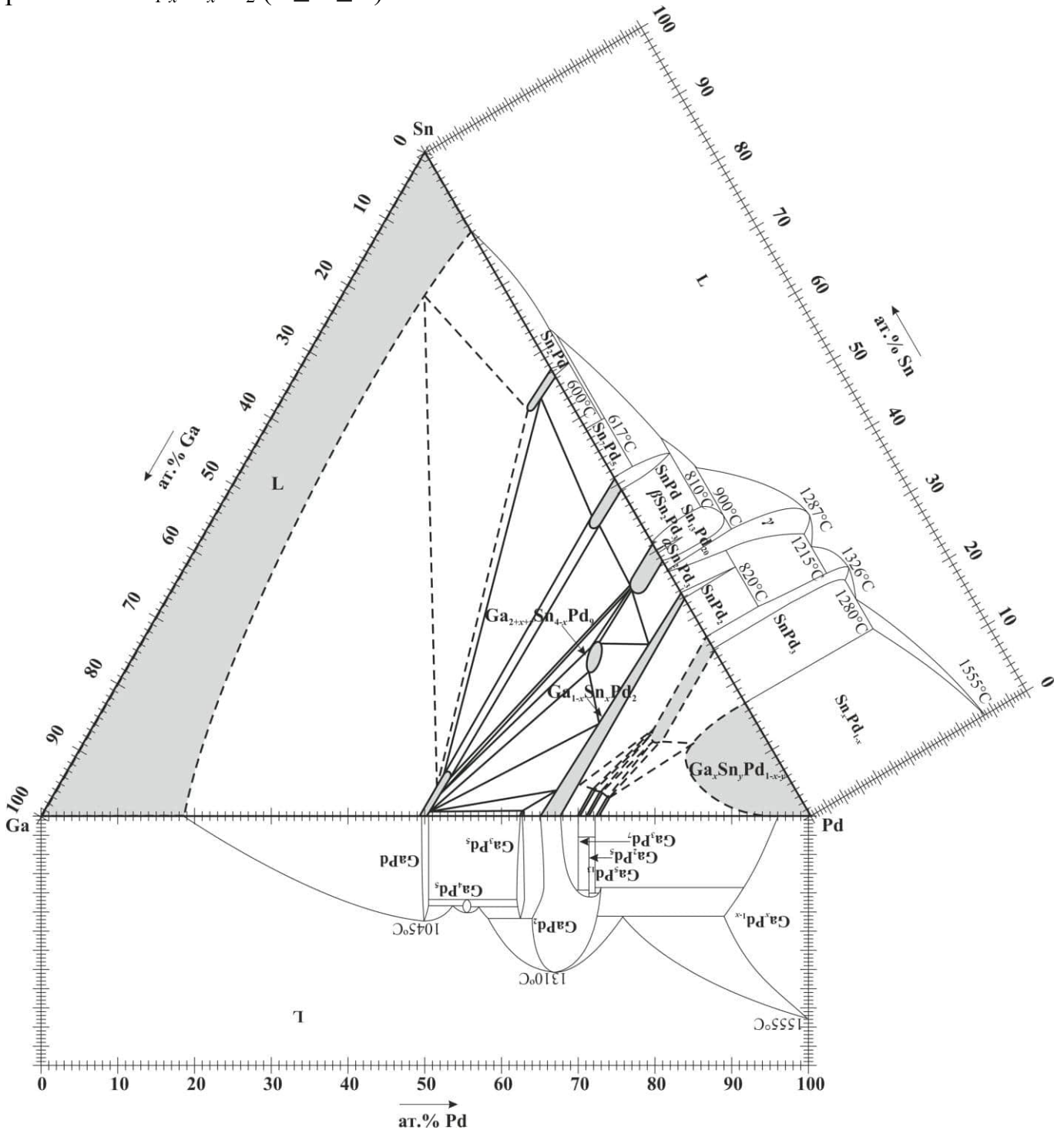


Рис. 2. Потрійна система Ga-Sn-Pd. Фазові рівноваги при 500°C .

Стандартний метод синтезу зразків призводить до грубих мікроструктур з глобулярними зернами у зразках з трифазних областей $[\text{Ga}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Pd} + \text{Ga}_{2+x+y}\text{Sn}_{4-x}\text{Pd}_9 + \text{Ga}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Pd}_2]$ (зразок складу $\text{Ga}_{24,8}\text{Sn}_{14,3}\text{Pd}_{60,9}$) і $[\text{Ga}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Pd} + \text{Ga}_x\text{Sn}_{1-x}\text{Pd} + (\text{Ga}_x\text{Sn}_{1-x})_9\text{Pd}_{13}]$

($\text{Ga}_{20}\text{Sn}_{27}\text{Pd}_{53}$) і до дрібнодисперсних частинок $\text{Ga}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Pd}_2$ в матриці тернарної фази $\text{Ga}_{2+x+y}\text{Sn}_{4-x}\text{Pd}_9$, наприклад у зразку з двофазної області [$\text{Ga}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Pd} + \text{Ga}_{2+x+y}\text{Sn}_{4-x}\text{Pd}_9$] ($\text{Ga}_{23}\text{Sn}_{10}\text{Pd}_{57}$) (рис. 3). Крім того, у зразку з трифазної області [$\text{Ga}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Pd} + (\text{Ga}_{1-x}\text{Sn}_x)_3\text{Pd}_5 + \text{Ga}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Pd}_2$] присутній залишок перитектичного фазового перетворення ($\text{Ga}_{36}\text{Sn}_2\text{Pd}_{62}$). На відміну від цього, у зразках з трифазної області [$(\text{Ga}_x\text{Sn}_{1-x})_9\text{Pd}_{13} + \text{Ga}_{2+x+y}\text{Sn}_{4-x}\text{Pd}_9 + \text{Ga}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Pd}_2$] ($\text{Ga}_{10}\text{Sn}_{30}\text{Pd}_{60}$) реалізуються дуже різні мікроструктури. Тут великі домени побудовані текстурованими шарами обох фаз із вмістом 60 ат.% Pd, тобто фази $(\text{Ga}_x\text{Sn}_{1-x})_9\text{Pd}_{13}$, $\text{Ga}_{2+x+y}\text{Sn}_{4-x}\text{Pd}_9$; малі голки фази $\text{Ga}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Pd}_2$ вбудовані в шари $(\text{Ga}_x\text{Sn}_{1-x})_9\text{Pd}_{13}$. Така ж голкоподібна форма частинок $\text{Ga}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Pd}_2$ реалізується у зразку з двофазної області [$\text{Ga}_{2+x+y}\text{Sn}_{4-x}\text{Pd}_9 + \text{Ga}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Pd}_2$] ($\text{Ga}_{15}\text{Sn}_{23}\text{Pd}_{62}$).

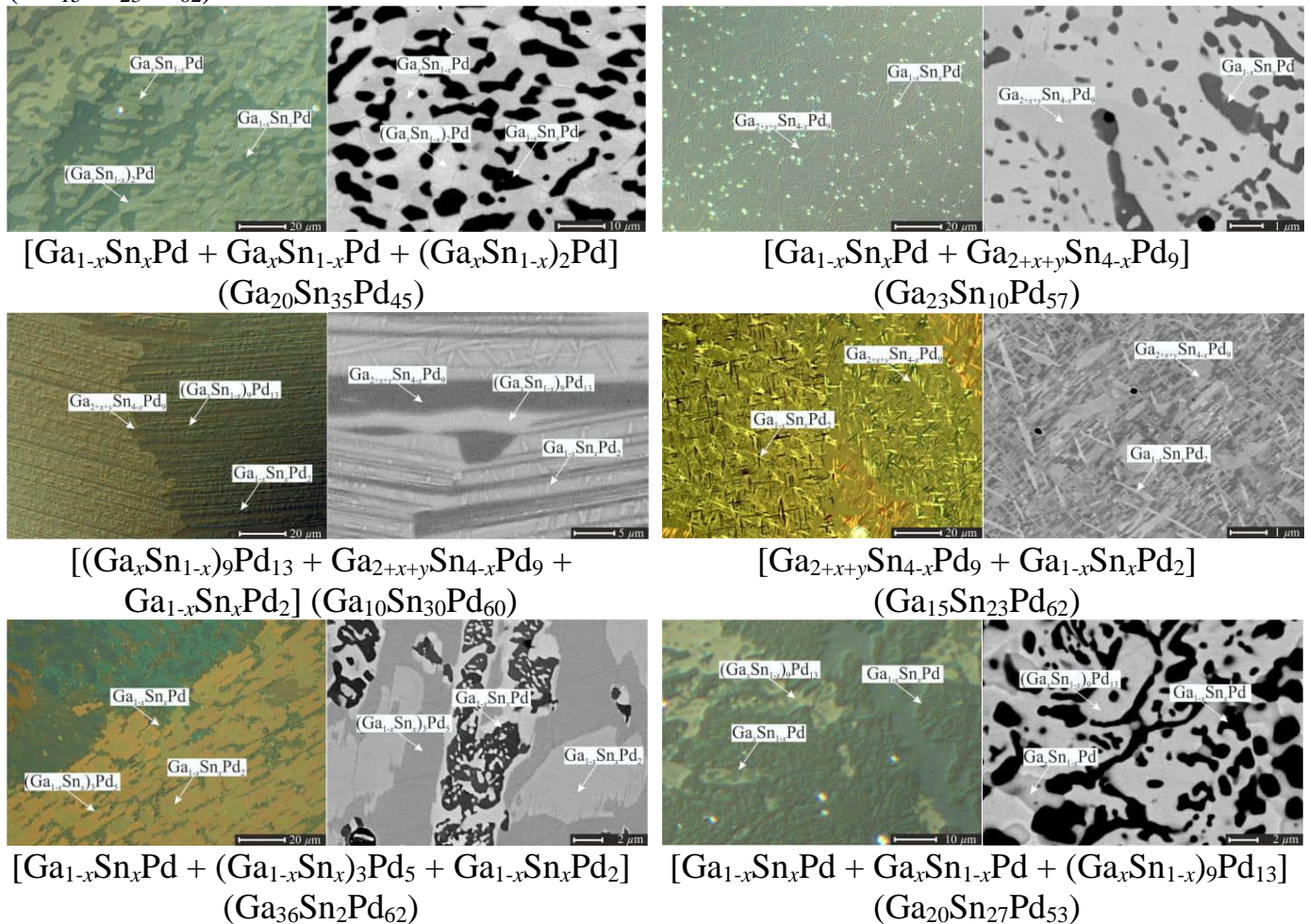


Рис. 3. Мікроструктури відпалених сплавів системи Ga-Sn-Pd (500°C; 2 та 6 місяців): зліва – DIC або PL зображення; справа – BSE зображення; фази визначені за контрастом матеріалу та результатами EDXS.

Частина з більш ніж 66,7 ат.% Pd потрійної системи Ga-Sn-Pd містить тверді розчини на основі бінарних фаз – $(\text{Ga}_{1-x}\text{Sn}_x)_3\text{Pd}_7$, $(\text{Ga}_{1-x}\text{Sn}_x)_2\text{Pd}_5$, $(\text{Ga}_{1-x}\text{Sn}_x)_5\text{Pd}_{13}$, $\text{Ga}_x\text{Sn}_{1-x}\text{Pd}_3$ – і твердий розчин на основі Pd. Якість рентгенограм сплавів з високим вмістом Pd дозволила провести приблизний кількісний аналіз. У Ga-вмісних бінарних фазах розчинність становить 3 ат.% Sn в Ga_3Pd_7 і Ga_2Pd_5 , а в $\text{Ga}_5\text{Pd}_{13}$ розчиняється до 6 ат.% Sn. Бінарна фаза SnPd_3 розчиняє до 15 ат.% Ga. Слід зазначити, що надійний фазовий аналіз був можливим лише за допомогою

поєднання результатів XRPD, EDXS і EBSD. Властивості мікроструктури відпалених зразків, тобто розмір і форма зерен, їхнє розміщення, не змінюються суттєво у порівнянні з литими зразками, що вказує на повільні процеси дифузії. Таким чином, фазові співвідношення у цій частині системи описують дуже стабільний, але не повністю рівноважний стан.

Тернарний паладид $Ga_{2+x+y}Sn_{4-x}Pd_9$. Кристалічну структуру $Ga_{2+x+y}Sn_{4-x}Pd_9$ ($x = 0,72$, $y = 0,06$) визначили на основі масиву даних рентгенівської монокристалічної дифракції. Центросиметрична просторова група $Fd\bar{3}m$ була вибрана для розв'язку та подальшого уточнення структури (табл. 1).

Новий структурний тип $Ga_{2+x+y}Sn_{4-x}Pd_9$ пов'язаний зі структурами η -фаз (тип Ti_2Ni і його похідні включення). Кристалічну структуру $Ga_{2+x+y}Sn_{4-x}Pd_9$ можна описати як два взаємопроникні каркаси, утворені октаедрами $Pd_2(Pd_1)_6$ навколо положення $16d$ та тетраедрами $Pd_3(Sn/Ga)_4$ навколо положення $8a$ (рис. 4).

За результатами DSC сполука розкладається при $808^\circ C$ (рис. 5). Порошкова рентгенограма після DSC (максимальна температура нагріву $1100^\circ C$) показала присутність $Ga_{2+x+y}Sn_{4-x}Pd_9$ разом з $Ga_{1-x}Sn_xPd$ і $(Ga_xSn_{1-x})_9Pd_{13}$, що вказує на інконгруентне формування фази.

Таблиця 1

Координати та параметри зміщення атомів у структурі сполуки $Ga_{2+x+y}Sn_{4-x}Pd_9$ ($x = 0,72$, $y = 0,06$; власний тип, $cF120$, $Fd\bar{3}m$, $a = 12,4048(9) \text{ \AA}$, $R_F = 0,0348$)

Атом	ПСТ	x	y	z	$B_{\text{екв}}, \text{ \AA}^2$	КЗП
Pd1	48f	0,35390(9)	1/8	1/8	1,25(2)	1
Pd2	16d	1/2	1/2	1/2	1,44(2)	1
Pd3	8a	1/8	1/8	1/8	0,95(3)	1
Ga1	16c	0	0	0	1,12(3)	1
Sn1	32e	0,27281(8)	x	x	0,89(2)	0,82(2)
Ga2	8b	3/8	3/8	3/8	1,0(7)	0,06(2)
Ga3	32e	0,2627(7)	x	x	1,32(10)	0,18(2)

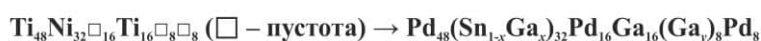
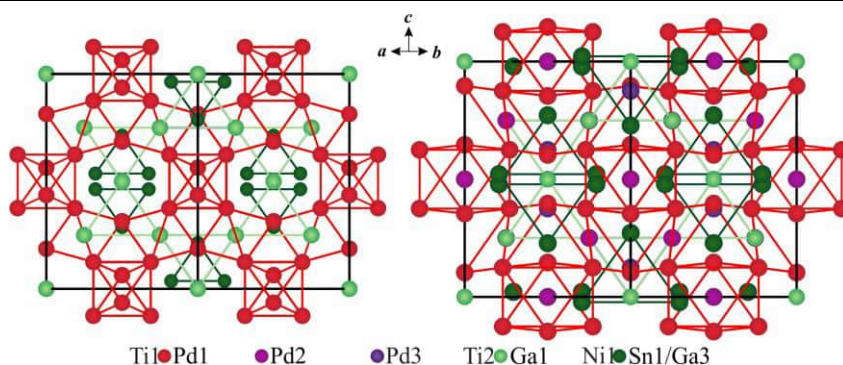


Рис. 4. Кристалічні структури Ti_2Ni (зліва) і $Ga_{2+x+y}Sn_{4-x}Pd_9$ (справа): проекція вздовж $[1\bar{1}0]$.

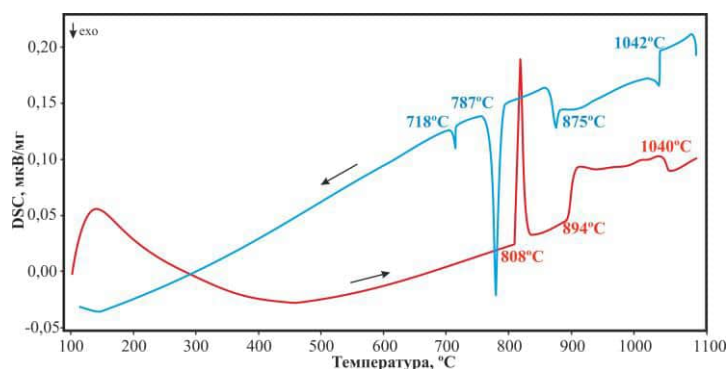


Рис 5. Термограма зразка складу $Ga_{17,8}Sn_{22,4}Pd_{59,8}$.

Електронні структури $Ga_{2+x+y}Sn_{4-x}Pd_9$ та $Ga_{1-x}Sn_xPd_2$. Розрахунок електронної густини станів (DOS) здійснили для впорядкованої моделі $Ga_2Sn_4Pd_9$ (рис. 6a). Центр ваги d -зони Pd розташований при -3 eV, а значення DOS на рівні Фермі (E_F) становить ~ 16 станів $\cdot eV^{-1}$ на елементарну комірку. Розрахована DOS показує одну низькоенергетичну область ($E < -7$ eV), утворену в основному зі станів

Sn (*s*), Ga (*s*) і Pd (*d*). Ця область відокремлена від великої області, яку можна розділити на три частини. Перша ($-7 \text{ eV} < E < -4 \text{ eV}$) складається зі співмірних вкладів станів Ga (*p*), Pd (*s*), Sn (*p*) і Pd (*d*), тоді як наступна частина ($-4 \text{ eV} < E < -2 \text{ eV}$) утворюється в основному зі станів Pd (*d*) із незначним вкладом станів Sn (*p*). Область біля рівня Фермі ($-2 \text{ eV} < E < 0 \text{ eV}$) утворена співмірно станами Pd (*d*) та Sn (*p*). Розщеплення *d*-станів Pd та їхнє енергетичне перекриття з *s*- та *p*-станами Ga та Sn є свідченням участі відповідних електронів в утворенні хімічного зв'язку.

Розподіл густини станів в $\text{Ga}_{2+x+y}\text{Sn}_{4-x}\text{Pd}_9$ аналогічний до розподілу для каталітично активних у реакції селективного гідрування ацетилену сполук GaPd і GaPd_2 , що вказує на можливість такої ж каталітичної поведінки для тернарної сполуки $\text{Ga}_{2+x+y}\text{Sn}_{4-x}\text{Pd}_9$. Схожий розподіл DOS отримано і для $\text{Ga}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Pd}_2$ (рис. 6б).

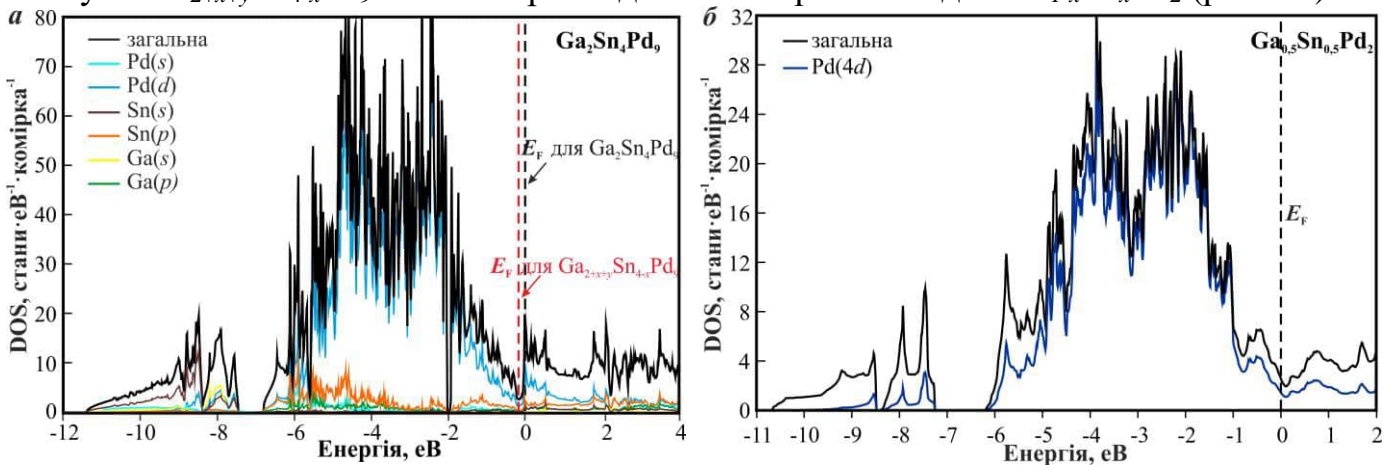


Рис. 6. Розподіл електронної густини станів для $\text{Ga}_2\text{Sn}_4\text{Pd}_9$ (а) і $\text{Ga}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Pd}_2$ ($x = 0,5$; б).

Хімічний зв'язок в $\text{Ga}_{2+x+y}\text{Sn}_{4-x}\text{Pd}_9$.

Застосування квантової теорії атомів у молекулах (QTAİM) дозволило оцінити ефективні заряди атомів для впорядкованої моделі $\text{Ga}_2\text{Sn}_4\text{Pd}_9$ (рис. 7). Отримані заряди для атомів Pd ($-0,40$ і $-0,60$) в $\text{Ga}_2\text{Sn}_4\text{Pd}_9$ близькі до значення, отриманого для Pd в GaPd ($-0,50$). Внаслідок більшого вмісту Pd у $\text{Ga}_2\text{Sn}_4\text{Pd}_9$ позитивні заряди для Ga і Sn (Ga $+0,70$ і Sn $+0,85$) більші, ніж у GaPd . З цієї точки зору, паладид $\text{Ga}_{2+x+y}\text{Sn}_{4-x}\text{Pd}_9$ схожий до GaPd і GaPd_2 , які є високоактивними каталізаторами в реакції напівгідрування ацетилену.

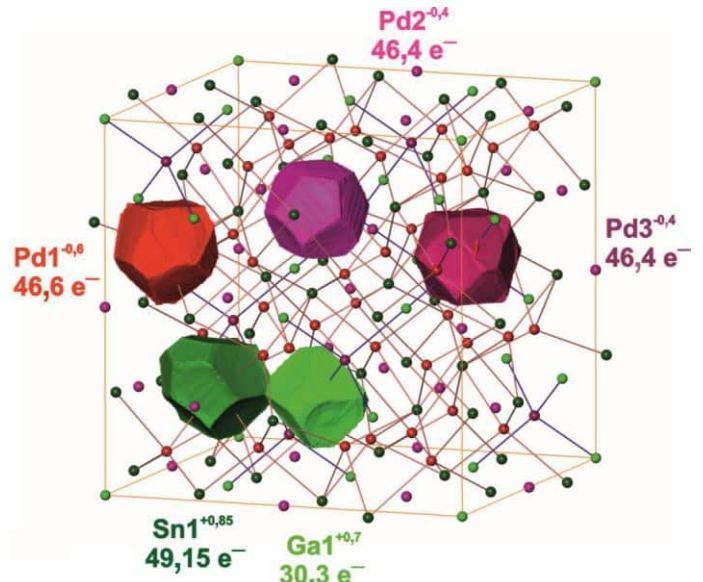


Рис. 7. Форми QTAİM атомів та ефективні заряди в $\text{Ga}_2\text{Sn}_4\text{Pd}_9$.

Топологія ELI-D в $\text{Ga}_2\text{Sn}_4\text{Pd}_9$ (рис. 8) подібна до GaPd . Сферичний розподіл у внутрішніх електронних оболонках Ga узгоджується з їхньою інертністю щодо зв'язуючих взаємодій у валентній області (рис. 8а,б), тоді як оболонки атомів Pd виявляють структуру, що вказує на участь відповідних електронів у зв'язку. Максимуми ELI-D у валентній області розташовані близько до контактів Pd-Ga та

Pd-Sn (рис. 8а-в). Такий розподіл аналогічний до розподілу в бінарній сполуці GaPd і описується як система гетероатомних двоцентрових взаємодій із “загальними” атракторами, що відображають дефіцит електронів і тенденцію до утворення багатоцентрового зв’язку. Три типи таких взаємодій виявлені в $\text{Ga}_2\text{Sn}_4\text{Pd}_9$: Pd3-Ga1 (рис. 8а), Pd2-Sn1 (рис. 8б) і Pd1-Ga1 (рис. 8в). Враховуючи ці гетероатомні взаємодії, хімічний зв’язок в $\text{Ga}_2\text{Sn}_4\text{Pd}_9$ можна представити тривимірним каркасом взаємопроникних взаємодій Pd-Ga і Pd-Sn (рис. 8г). Такий розподіл зв’язків може перешкоджати утворенню ізольованих активних центрів – атомів Pd – на поверхні, знижуючи каталітичну активність сполуки.

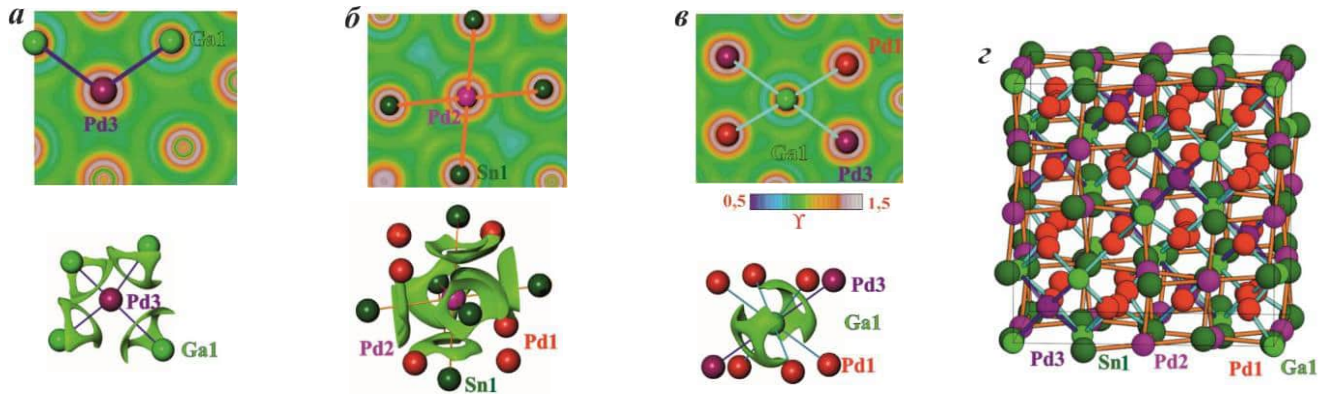


Рис. 8. Хімічний зв’язок в $\text{Ga}_2\text{Sn}_4\text{Pd}_9$: розподіл ELI-D навколо контактів Pd3-Ga1 (а), Pd2-Sn1 (б) та Pd1-Ga1 (в) як двовимірні карти (зверху) та ізоповерхні (знизу); ізотропний розподіл гетероатомних взаємодій в елементарній комірці (г).

Каталітичні властивості вибраних фаз. Дослідження каталітичних властивостей тернарної сполуки $\text{Ga}_{2+x+y}\text{Sn}_{4-x}\text{Pd}_9$ здійснили для реакції напівгідрування ацетилену в надлишку етилену. Для сполуки виявлено низьку конверсію ацетилену (1,7 %), проте вищу селективність до етилену (42 %), порівняно з металічним паладієм (20 %). Такі властивості можна пояснити особливістю хімічного зв’язку в $\text{Ga}_{2+x+y}\text{Sn}_{4-x}\text{Pd}_9$ – взаємопроникна система гетероатомних взаємодій пригнічує утворення ізольованих активних центрів на поверхні каталізатора (див. рис. 8г).

Однофазні зразки твердого розчину $\text{Ga}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Pd}_2$ протестовано в реакції напівгідрування ацетилену при надлишку етилену (рис. 9). Структурні особливості твердого розчину $\text{Ga}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Pd}_2$ задовільняють концепцію ізоляції активних центрів, як і GaPd_2 (при утворенні твердого розчину розподіл атомів Pd залишається незмінним), що є вирішальним для селективності у напівгідруванні ацетилену. У той же час, електронна структура в межах

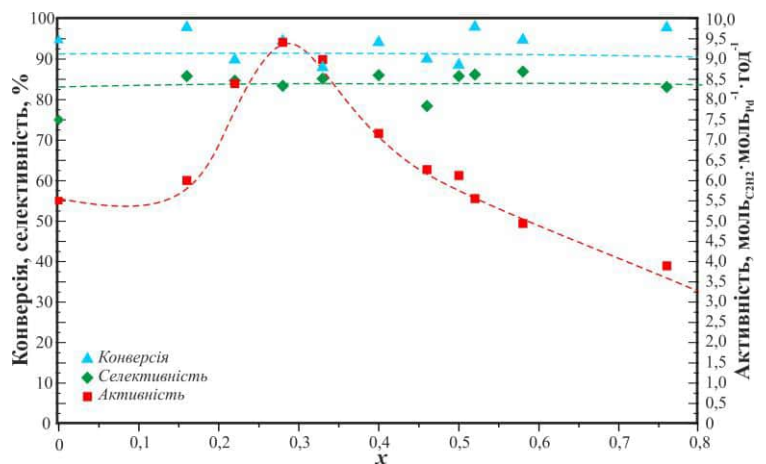


Рис. 9. Каталітичні властивості $\text{Ga}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Pd}_2$ у напівгідруванні ацетилену.

твердого розчину $\text{Ga}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Pd}_2$ – при переході від GaPd_2 до SnPd_2 – може бути змінена плавно (атом Sn має на один валентний електрон більше, ніж атом Ga), що дає змогу встановити вплив електронної структури сполуки – матеріалу катализатора – на каталітичні властивості. Як і очікувалося, ізоляція активних центрів приводить до високої стабільності і селективності до етилену (~85 %). На відміну від селективності, активність сильно змінюється з вираженим максимумом при $x = 0,28$ і становить $9,411 \text{ моль}_{\text{C}_2\text{H}_2} \cdot (\text{моль}_{\text{Pd}} \cdot \text{год})^{-1}$, тоді як для GaPd_2 – $5,506 \text{ моль}_{\text{C}_2\text{H}_2} \cdot (\text{моль}_{\text{Pd}} \cdot \text{год})^{-1}$.

Система Ga-Sb-Pd. Ізотермічний переріз діаграми стану системи при 500°C.

Зразки в системі Ga-Sb-Pd синтезовано у повному концентраційному інтервалі. Фазові рівноваги у системі Ga-Sb-Pd, представлені на рис. 10, побудовано на основі аналізу 80 сплавів. Отримані результати підтверджують існування сполуки $\text{Ga}_{4,5}\text{Sb}_{4,5}\text{Pd}_{25}$ (структурний тип $\text{Pd}_{25}\text{Ge}_9$, символ Пірсона $hP34$, просторова група $P\bar{3}$, $a = 7,5167(1) \text{ \AA}$, $c = 10,7412(3) \text{ \AA}$), а фазові рівноваги при вмісті < 50 ат.% Pd узгоджуються з літературними відомостями. В області із вмістом ≥ 50 ат.% Pd усі бінарні фази, крім Ga_3Pd_5 , при 500°C розчиняють третій компонент вздовж

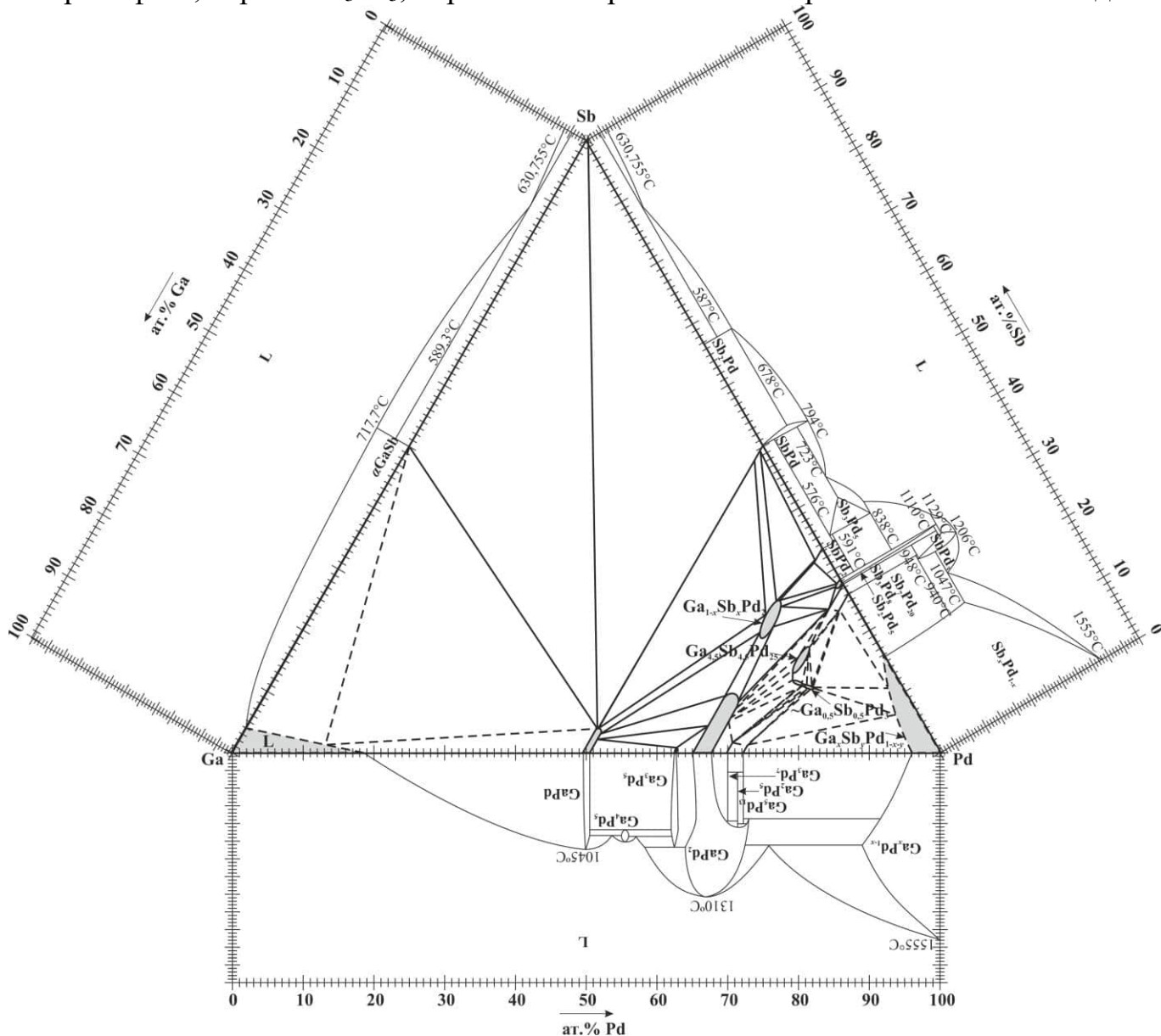


Рис. 10. Потрійна система Ga-Sb-Pd. Фазові рівноваги при 500°C.

ізоконцентрат Pd (найбільшу розчинність, до 8 ат.% Sb, знайдено для GaPd₂). Виявлено існування трьох нових тернарних сполук: гексагональна Ga_{1-x}Sb_xPd₂ з $x = 0,5-0,7$ (Fe₂P, *hP9*, *P6̄2m*, $a = 7,041(3)-7,051(2)$ Å, $c = 3,322(2)-3,326(2)$ Å) і дві тетрагональні з примітивними елементарними комірками і приблизним складом Ga_{0,5}Sb_{0,5}Pd₃ – Ga_{0,62(3)}Sb_{0,38(3)}Pd₃ зі структурою типу Pt₃Ga (*tP16*, *P4/mbm*, $a = 5,5036(2)$ Å, $c = 7,9990(3)$ Å) і Ga_{0,61(3)}Sb_{0,39(3)}Pd₃ (*tP16*, *P4/m*, $a = 5,7341(4)$ Å, $c = 7,3275(8)$ Å), що є першим представником нового структурного типу.

Відповідно до температурно залежної *in situ* XRPD (25-750°C), тетрагональна фаза зі структурою типу Pt₃Ga існує до 600°C, тоді як інша, зі структурою власного типу, стабільна до 700°C. Встановлено, що тернарна фаза Ga_{4,5}Sb_{4,5}Pd₂₅ є стабільною, щонайменше, до 750°C (рис. 11).

Тетрагональний паладид з більшим вмістом галію. Кристалічну структуру Ga_{0,62(3)}Sb_{0,38(3)}Pd₃ уточнено з даних рентгенівської порошкової дифракції. Вона належить до типу Pt₃Ga. У системі Ga-Pd не існує бінарної фази зі складом 1:3, тоді як AlPt₃ і GaPt₃ існують у трьох поліморфних модифікаціях – високотемпературна кубічна (Cu₃Au, *Pm3̄m*, *cP4*), проміжна тетрагональна (U₃Si, *I4/mcm*, *tI16*) і низькотемпературна тетрагональна (Pt₃Ga, *P4/mbm*, *tP16*). Координаційні многогранники атомів Pd1, Pd2, Ga1/Sb1 можуть бути описані як тетрагональні призми з чотирма додатковими атомами, які центрують бічні грані (КЧ = 12). У випадку Pd3 поліедр також є тетрагональною призмою, але з п'ятьма додатковими атомами (КЧ = 13) (рис. 12).

У кристалічній структурі Ga_{0,62(3)}Sb_{0,38(3)}Pd₃ міжатомні відстані Pd-Pd істотно не збільшені: на 0,6 % для Pd1-Pd1, 2,3 % для Pd2-Pd1, 2,5 % для Pd3-Pd2 порівняно з відстанями у металічному паладії. Таким чином, атоми Pd не є достатньо “ізольованими”. Ця особливість не дозволяє розглядати сполуку як потенційний каталізатор для селективного гідрування ацетилену.

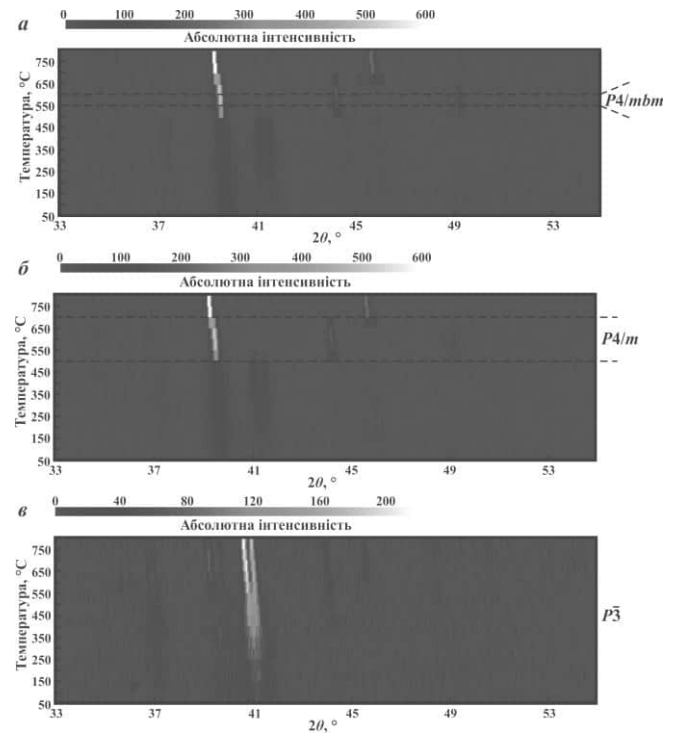


Рис 11. Температурні діапазони існування тернарних фаз у системі Ga-Sb-Pd: рентенограми зразків Ga_{12,6}Sb_{10,3}Pd_{77,1} (а), Ga_{12,5}Sb₁₂Pd_{75,5} (б) та Ga₁₀Sb₁₆Pd₇₄ (в).

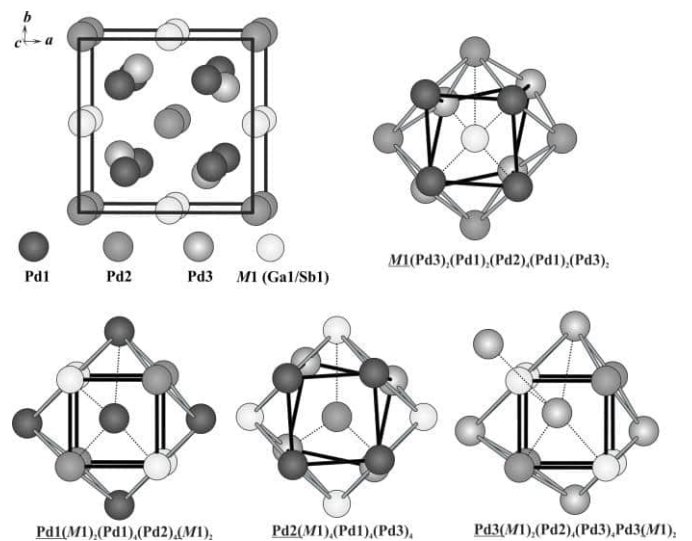


Рис. 12. Елементарна комірка та координаційне оточення атомів у структурі сполуки Ga_{0,62(3)}Sb_{0,38(3)}Pd₃.

Тетрагональний паладид з меншим вмістом галію. Кристалічну структуру нового типу $\text{Ga}_{0,61(3)}\text{Sb}_{0,39(3)}\text{Pd}_3$ визначили за даними рентгенівської порошкової дифракції зі зразка вихідного складу $\text{Ga}_{12,6}\text{Sb}_{10,3}\text{Pd}_{77,1}$. Атоми Pd займають чотири відмінні кристалографічні положення, а атоми Ga і Sb утворюють статистичну суміш і займають одну правильну систему точок. Координаційні многогранники для кожного атома в кристалічній структурі $\text{Ga}_{0,61(3)}\text{Sb}_{0,39(3)}\text{Pd}_3$, подібно до структури $\text{Ga}_{0,62(3)}\text{Sb}_{0,38(3)}\text{Pd}_3$, можуть бути описані як деформовані тетрагональні призми з додатковими атомами навпроти бічних граней: чотири для Pd3, Pd4, M і п'ять для Pd1, Pd2 (рис. 13).

Гексагональний паладид. Кристалічну структуру сполуки $\text{Ga}_{0,47(1)}\text{Sb}_{0,53(1)}\text{Pd}_2$ уточнено з даних рентгенівської порошкової дифракції. Вона належить до типу Fe_2P . Ізоstrukturні Pd-вмісні фази відомі в системах з фосфором – $\text{Al}_{0,5}\text{P}_{0,5}\text{Pd}_2$ і $\text{Ga}_{0,4}\text{P}_{0,6}\text{Pd}_2$, а фази $\text{Al}_{0,33}\text{As}_{0,67}\text{Pd}_2$ і $\text{Ga}_{0,45}\text{As}_{0,55}\text{Pd}_2$, $\text{In}_{0,33}\text{As}_{0,67}\text{Pd}_2$, $\text{Tl}_{0,45}\text{As}_{0,55}\text{Pd}_2$ є складами твердих розчинів Al, Ga, In і Tl, відповідно, у бінарній сполуці AsPd_2 (високотемпературна модифікація; структура типу Fe_2P).

У структурі сполуки $\text{Ga}_{0,47(1)}\text{Sb}_{0,53(1)}\text{Pd}_2$ атоми Pd знаходяться в положеннях, зайнятих атомами Fe у прототипі Fe_2P , а атоми Ga та Sb (статистичні суміші) займають положення атомів P. Кристалічна структура нового паладиду побудована двома типами тригональних призм Pd_6 , які утворюють колони вздовж напрямку $[001]$ і центровані атомами Ga чи Sb. Беручи до уваги координаційне оточення атомів паладію (рис. 14) (найближчими сусідами є атоми Ga і Sb; відстані Pd-Pd, у порівнянні з металічним паладієм, значно більші – найкоротша $2,919(2)$ Å і $2,74$ Å, відповідно), новий тернарний паладид $\text{Ga}_{0,47(1)}\text{Sb}_{0,53(1)}\text{Pd}_2$ є потенційним кандидатом для селективного гідрування ацетилену в надлишку етилену.

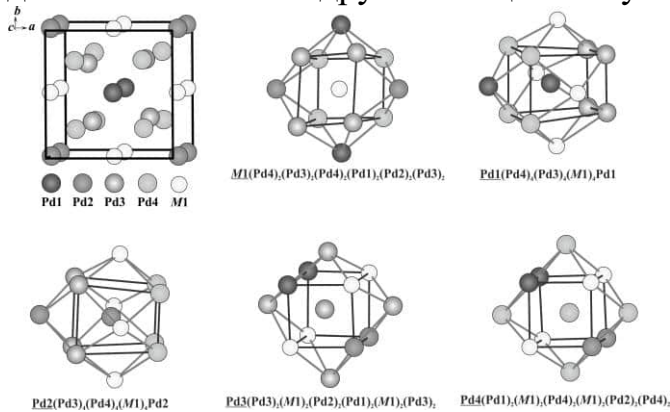


Рис. 13. Елементарна комірка та координаційне оточення атомів у структурі сполуки $\text{Ga}_{0,61(3)}\text{Sb}_{0,39(3)}\text{Pd}_3$.

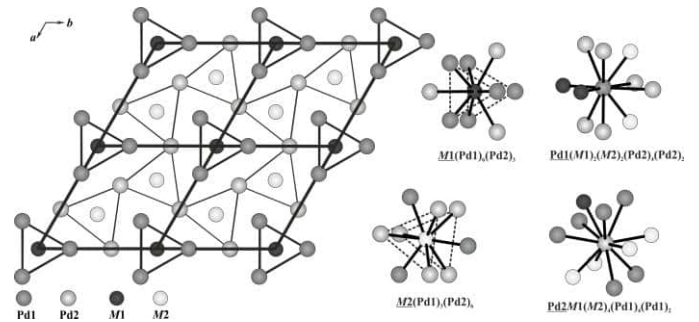


Рис. 14. Елементарна комірка та координаційне оточення атомів у структурі сполуки $\text{Ga}_{0,47(1)}\text{Sb}_{0,53(1)}\text{Pd}_2$.

Координати та ізотропні параметри зміщення атомів у структурах тернарних паладидів системи Ga-Sb-Pd представлені в табл. 2.

У **четвертому розділі** проведено обговорення результатів експерименту, проаналізовано особливості взаємодії компонентів у досліджених системах та висвітлено кристалохімічні особливості сполук, а також представлено кристалографічні та електронні критерії для ефективного каталізу напівгідрування ацетилену в надлишку етилену.

Координати та параметри зміщення атомів у структурах тернарних паладидів системи Ga-Sb-Pd

Ga_{0,62(3)}Sb_{0,38(3)}Pd₃ (Pt ₃ Ga, <i>tP16</i> , <i>P4/mbm</i> , <i>a</i> = 5,5036(2) Å, <i>c</i> = 7,9990(3) Å, <i>R_B</i> = 0,0293)					
Атом	ПСТ	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	<i>B_{ізо}</i> , Å ²
Pd1	4 <i>g</i>	0,2345(6)	<i>x</i> +1/2	0	1,7(2)
Pd2	4 <i>e</i>	0	0	0,252(1)	1,53(13)
Pd3	4 <i>h</i>	0,3024(7)	<i>x</i> +1/2	1/2	1,74(13)
<i>M1</i> = 0,62(3) Ga1 + 0,38(3) Sb1	4 <i>f</i>	1/2	0	0,241(1)	1,5(2)
Ga_{0,61(3)}Sb_{0,39(3)}Pd₃ (власний тип, <i>tP16</i> , <i>P4/m</i> , <i>a</i> = 5,7341(4) Å, <i>c</i> = 7,3275(8) Å, <i>R_B</i> = 0,0257)					
Pd1	2 <i>h</i>	1/2	1/2	0,2014(6)	1,07(2)
Pd2	2 <i>g</i>	0	0	0,2839(5)	1,09(2)
Pd3	4 <i>k</i>	0,3018(4)	0,2595(6)	1/2	1,25(2)
Pd4	4 <i>j</i>	0,2465(5)	0,2293(4)	0	1,20(2)
<i>M1</i> = 0,61(3) Ga1 + 0,39(3) Sb1	4 <i>i</i>	0	1/2	0,2413(6)	1,11(2)
Ga_{0,47(1)}Sb_{0,53(1)}Pd₂ (Fe ₂ P, <i>hP9</i> , <i>P</i> $\bar{6}2m$, <i>a</i> = 7,0374(3) Å, <i>c</i> = 3,3194(2) Å, <i>R_B</i> = 0,0202)					
Pd1	3 <i>f</i>	0,2698(4)	0	0	1,89(10)
Pd2	3 <i>g</i>	0,6163(5)	0	1/2	1,79(9)
<i>M1</i> = 0,72(2) Ga1 + 0,28(2) Sb1	1 <i>b</i>	0	0	1/2	2,4(2)
<i>M2</i> = 0,35(2) Ga2 + 0,65(2) Sb2	2 <i>c</i>	1/3	2/3	0	2,00(12)

Високі вимоги до якості зразків для практичного застосування, зокрема у каталізі, вимагають детального вивчення фазових рівноваг у системах Al-Ga-Pd, Ga-{Sn,Sb}-Pd. Найбільш детально ми дослідили систему зі Sn. Основна увага була приділена визначенню розчинності третього компонента у бінарних паладидах та областей існування тернарних фаз. Особливий інтерес представляли визначення дво- і трифазних областей і детальна характеристика мікроструктур.

Визначені фазові області в системі Ga-Sn-Pd при 500°C відображають рівноважний стан при малому вмісті Pd. Стабільність форми і розміру зерен фаз, багатих на Pd, свідчить про повільні процеси дифузії. Великі відмінності в температурі плавлення елементів і значна ковалентна складова хімічного зв'язку у сполуках (як описано, наприклад, для GaPd або Ga_{2+x+y}Sn_{4-x}Pd₉) приводять до підвищення стабільності фаз зі збільшенням вмісту Pd у сплавах. Таким чином, застосована термічна обробка при 500°C впродовж двох (або навіть шести місяців) недостатня для врівноваження сплавів з високим вмістом Pd, а експериментально визначене співіснування фаз у цій області описує стабільний стан, важливий для каталітичного застосування зразків, але не завжди фазові рівноваги.

Враховуючи особливості взаємодії компонентів у системі Ga-Sn-Pd, найбільш важливими є: утворення тернарної фази Ga_{2+x+y}Sn_{4-x}Pd₉ з областю гомогенності Ga₁₃₋₁₇Sn₂₇₋₂₃Pd₆₀ при 500°C; розчинення (до 13 ат.%) третього компонента в більшості бінарних паладидів; існування неперервного ряду твердих розчинів

$\text{Ga}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Pd}_2$ між ізоструктурними сполуками GaPd_2 і SnPd_2 . Усі області гомогенності – за винятком твердого розчину Ga і Sn в Pd – мають майже постійний вміст Pd і характеризуються утворенням статистичних сумішей атомів Ga і Sn.

Зразки з фазою $\text{Ga}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Pd}_2$ ($0 \leq x \leq 1$) характеризуються різною морфологією залежно від вмісту Ga/Sn. У сплавах з малим вмістом Pd і великим вмістом Sn (> 15 ат.% Sn) зерна фази $\text{Ga}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Pd}_2$ мають голкоподібну форму і знаходяться в матрицях фаз $\text{Ga}_{2+x+y}\text{Sn}_{4-x}\text{Pd}_9$ або $(\text{Ga}_x\text{Sn}_{1-x})_9\text{Pd}_{13}$. Глобулярна морфологія реалізується в сплавах з меншим вмістом Sn. У випадку однофазних зразків (з вмістом 66,7 ат.% Pd) мікроструктури містять дрібні зерна фази $\text{Ga}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Pd}_2$, а також характерним є двійникування.

Вплив електронного фактора на ефективність каталізу напівгідрування ацетилену досліджено на прикладі твердого розчину заміщення $\text{Ga}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Pd}_2$ ($0 \leq x \leq 1$) між ізоструктурними сполуками GaPd_2 та SnPd_2 . Порівняння експериментально отриманої валентної зони з розрахованою електронною густиною станів, наприклад, для складу $\text{Ga}_{0,67}\text{Sn}_{0,33}\text{Pd}_2$ вказує на їхню добру узгодженість (рис. 15). Таким чином, розрахована електронна структура представляє собою електронну структуру для об'єму зразка та його поверхні. Мала експериментальна густина станів на рівні Фермі доводить відсутність металічного паладію. Це було додатково підтверджено відсутністю сигналу Pd 3d при 335,0 еВ. Замість цього сигнал Pd 3d зміщений до 335,9 еВ, що є характерним для Pd в інтерметаліді і демонструє зміну електронної структури внаслідок відмінного хімічного зв'язку. Зміна складу поверхні відбувається в умовах *operando* (рис. 16).

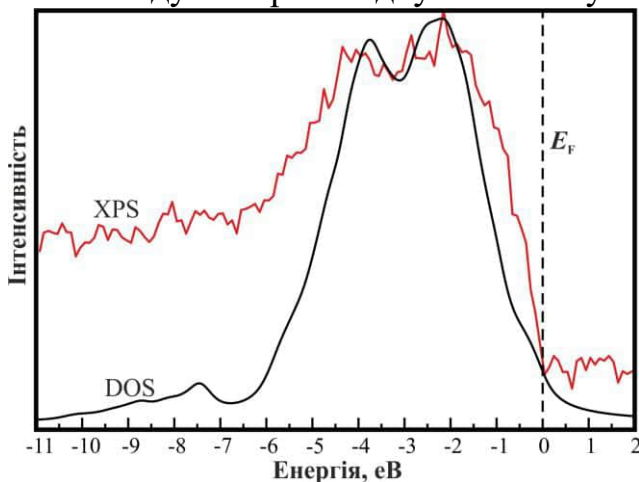


Рис. 15. Експериментальна (енергія фотонів 405 еВ) і розрахована електронна густина станів для $\text{Ga}_{0,67}\text{Sn}_{0,33}\text{Pd}_2$.

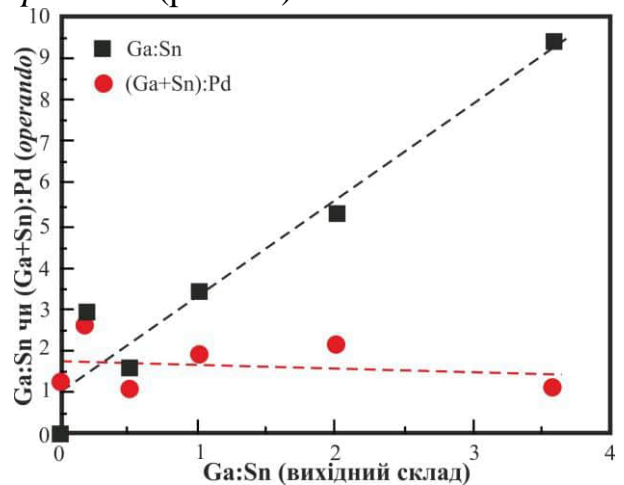


Рис. 16. Склад твердого розчину $\text{Ga}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Pd}_2$ за результатами *operando* XPS.

Для всіх зразків в умовах *operando* приповерхнева область збіднюється на паладій та станум і збагачується на галій, порівняно з вихідним складом. Їхня спостережувана висока селективність є результатом ізоляції активних центрів у кристалічній структурі. Таким чином, відбувається зміна електронної структури для приповерхневої області матеріалу, її склад зміщується до меншого вмісту стануму, що приводить до зменшення електронної концентрації. Внаслідок цього поверхня найбільш активного зразка вихідного складу $\text{Ga}_{0,72}\text{Sn}_{0,28}\text{Pd}_2$ має склад $\text{Ga}_{0,88}\text{Sn}_{0,12}\text{Pd}_2$, тобто вміст Sn становить лише 4,0 ат.%, замість вихідного 9,3 ат.%. Це приводить до

зменшення електронної концентрації в приповерхневій області на 0,16 електрона на формульну одиницю, порівняно з вихідним складом. Електронну структуру для $Ga_{1-x}Sn_xPd_2$ розраховано, застосовуючи метод CPA для значень x навколо максимальної активності за результатами *operando* XPS. Графік залежності активності матеріалу від центру ваги d -зони Pd1 виявляє максимум для каталітичної активності при $x = 0,10-0,15$ і $-3,03$ eV (рис. 17).

Електронні властивості в межах твердого розчину $Ga_{1-x}Sn_xPd_2$ змінюються істотно. Хоча заряди QТАІМ в $GaPd_2$ узгоджуються з очікуваними ($Ga^{+0,60}Pd1^{-0,31}Pd2^{-0,29}$), перенос заряду в $SnPd_2$ зростає і стає більш диференційованим ($Sn^{+0,80}Pd1^{-0,44}Pd2^{-0,36}$). Отже, в межах твердого розчину $Ga_{1-x}Sn_xPd_2$ атоми Sn можуть розташовуватися переважно навколо атомів положення Pd1 за рахунок локально сильнішої іонної взаємодії і більшого внеску в загальну енергію ґратки. Це може привести до слабшого зв'язування атомів Ga, пояснюючи спостережуване збагачення приповерхневої області галієм.

Така ж поведінка спостерігається для атомів положення Pd2, проте з максимумом при $-2,88$ eV – абсолютні величини передбачувано різні через різний заряд Pd. Отримана “вулканоподібна” кореляція вказує на оптимальну електронну структуру для матеріалу з найбільшою активністю, тоді як при побудові залежності активності від електронної густини станів на рівні Фермі оптимального значення не спостерігали. Отримані результати демонструють визначальний вплив електронної структури (положення d -зони Pd) на каталітичні властивості і вказують на високий потенціал інтерметалічних сполук в гетерогенному каталізі.

ВИСНОВКИ

Методами рентгенівського фазового та рентгенівського структурного аналізів, скануючої електронної мікроскопії та локального рентгеноспектрального аналізу вперше встановлено особливості хімічної взаємодії компонентів у системах Al-Ga-Pd і Ga-{Sn,Sb}-Pd, а за допомогою квантово-хімічних розрахунків показано взаємозв'язок між кристалічною, електронною структурами, хімічним зв'язком та каталітичними властивостями тернарних паладидів.

1. Вперше визначено фазові рівноваги та побудовано ізотермічні перерізи діаграм стану систем Al-Ga-Pd при 600°C та ≥ 50 ат.% Pd, Ga-Sn-Pd і Ga-Sb-Pd при 500°C у повному концентраційному інтервалі.

2. Система Al-Ga-Pd характеризується утворенням чотирьох неперервних рядів твердих розчинів заміщення між ізоструктурними сполуками: $Al_{1-x}Ga_xPd$ (структурний тип FeSi, символ Пірсона $cP8$, просторова група $P2_13$), $(Al_{1-x}Ga_x)_3Pd_5$ (Rh_5Ge_3 , $oP16$, $Pbam$), $Al_{1-x}Ga_xPd_2$ (Co_2Si , $oP12$, $Pnma$), $(Al_{1-x}Ga_x)_2Pd_5$ (Pd_5Ga_2 , $oP28$, $Pnma$), де $0 \leq x \leq 1$.

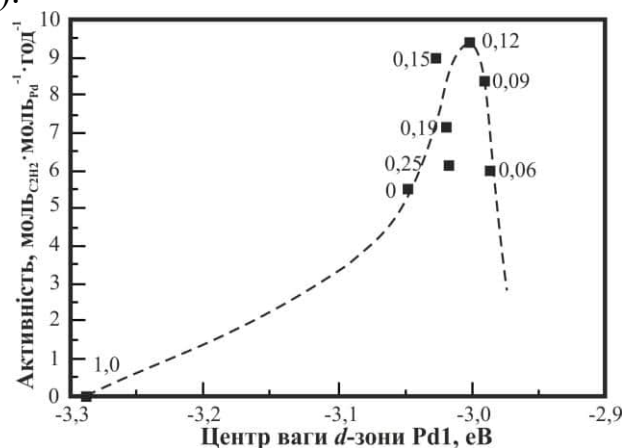


Рис. 17. “Вулканоподібна” залежність каталітичної активності від положення центру ваги d -зони Pd1 в $Ga_{1-x}Sn_xPd_2$.

3. У системі Ga-Sn-Pd синтезовано один новий тернарний паладид $\text{Ga}_{2+x+y}\text{Sn}_{4-x}\text{Pd}_9$ ($x = 0,72$, $y = 0,06$); його кубічна кристалічна структура є першим представником нового структурного типу ($cF120$, $Fd\bar{3}m$, $a = 12,4048(9)$ Å), що походить від структури типу Ti_2Ni шляхом включення додаткових атомів у порожнечі. Склад елементарної комірки структури Ti_2Ni може бути записаний як $\text{Ti}_{48}\text{Ni}_{32}\square_{16}\text{Ti}_{16}\square_8\square_8$, тоді як у кристалічній структурі $\text{Ga}_{2+x+y}\text{Sn}_{4-x}\text{Pd}_9$ порожнечі (\square) зайняті – $\text{Pd}_{48}(\text{Sn}_{1-x}\text{Ga}_x)_{32}\text{Pd}_{16}\text{Ga}_{16}(\text{Ga}_y)_8\text{Pd}_8$. Розподіл густини станів у $\text{Ga}_{2+x+y}\text{Sn}_{4-x}\text{Pd}_9$ аналогічний розподілу в GaPd і GaPd_2 , які демонструють високу каталітичну активність і селективність у гідруванні ацетилену при надлишку етилену. Застосування квантової теорії атомів у молекулах дозволило оцінити ефективні заряди атомів у сполуці: заряди, отримані для атомів Pd (-0,40 та -0,60), близькі до значення, отриманого для Pd в GaPd (-0,50); значення позитивних зарядів для Ga і Sn (+0,70 і +0,85) дещо вищі, ніж для Ga в GaPd .

4. Знайдено розподіл індикатора локалізації електронів для $\text{Ga}_{2+x+y}\text{Sn}_{4-x}\text{Pd}_9$, що дозволило виявити двоцентрові зв'язки Pd-Sn і Pd-Ga. На відміну від кубічної структури GaPd , де зв'язки розташовані вздовж кристалографічного напрямку [111], у кубічній структурі $\text{Ga}_{2+x+y}\text{Sn}_{4-x}\text{Pd}_9$ вони розподілені ізотропно, що може перешкоджати утворенню окремих активних центрів на поверхні матеріалу, тим самим призводячи до відносно низької каталітичної активності сполуки.

5. Для синтезованого неперервного ряду твердих розчинів $\text{Ga}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Pd}_2$ ($0 \leq x \leq 1$; Co_2Si , $oP12$, $Pnma$) встановлено вплив електронної структури на каталітичні властивості в реакції напівгідрування ацетилену (максимум каталітичної активності знайдено при значенні $x = 0,28$ і становить $9,411 \text{ моль}_{\text{C}_2\text{H}_2} \cdot (\text{моль}_{\text{Pd}} \cdot \text{год})^{-1}$ у порівнянні з $5,506 \text{ моль}_{\text{C}_2\text{H}_2} \cdot (\text{моль}_{\text{Pd}} \cdot \text{год})^{-1}$ для GaPd_2). Електронна структура в межах твердого розчину істотно змінюється – ефективні заряди атомів у GaPd_2 узгоджуються з очікуваними значеннями ($\text{Ga}^{+0,60}\text{Pd}^{-0,31}\text{Pd}^{-0,29}$), а розподіл заряду в SnPd_2 більш диференційований ($\text{Sn}^{+0,80}\text{Pd}^{-0,44}\text{Pd}^{-0,36}$). Метод наближення когерентного потенціалу дозволив побудувати залежність активності матеріалу на основі $\text{Ga}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Pd}_2$ від центра ваги d -зони Pd. Отримана кореляція у вигляді “вулкана” дозволяє оптимізувати розробку нових інтерметалічних каталізаторів.

6. Система Ga-Sb-Pd характеризується утворенням чотирьох тернарних сполук, три з яких нові: гексагональна $\text{Ga}_{1-x}\text{Sb}_x\text{Pd}_2$ з $x = 0,5-0,7$ (Fe_2P , $hP9$, $P\bar{6}2m$, $a = 7,041(3)-7,051(2)$ Å, $c = 3,322(2)-3,326(2)$ Å), дві тетрагональні з примітивною елементарною коміркою – $\text{Ga}_{0,62(3)}\text{Sb}_{0,38(3)}\text{Pd}_3$ (Pt_3Ga , $tP16$, $P4/mbm$, $a = 5,5036(2)$ Å, $c = 7,9990(3)$ Å), $\text{Ga}_{0,61(3)}\text{Sb}_{0,39(3)}\text{Pd}_3$ (власний тип, $tP16$, $P4/m$, $a = 5,7341(4)$ Å, $c = 7,3275(8)$ Å). Відповідно до результатів рентгенівської порошкової дифракції *in situ* (25-750°C), фаза зі структурою типу Pt_3Ga існує до 600°C, а зі структурою власного типу – до 700°C. Встановлено, що тернарна фаза $\text{Ga}_{4,5}\text{Sb}_{4,5}\text{Pd}_{25}$ ($\text{Pd}_{25}\text{Ge}_9$, $hP34$, $P\bar{3}$, $a = 7,5167(1)$ Å, $c = 10,7412(3)$ Å) стабільна до 750°C.

7. Вперше синтезовані фази в системах Al-Ga-Pd і Ga-Sb-Pd – тверді розчини і тернарні сполуки – також рекомендовано як модельні каталітичні матеріали у напівгідруванні ацетилену. Зокрема, сплав складу $\text{Ga}_{0,85}\text{Sb}_{0,15}\text{Pd}_2$ проявляє високу активність і селективність у напівгідруванні ацетилену при надлишку етилену.

ПУБЛІКАЦІЇ ЗА ТЕМОЮ ДИСЕРТАЦІЙНОЇ РОБОТИ

Наукові праці, в яких опубліковані основні результати дисертації:

1. **Matselko O.** The first ternary phase in the Ga-Sn-Pd system: synthesis, crystal structure, and catalytic properties of $\text{Ga}_{2+x+y}\text{Sn}_{4-x}\text{Pd}_9$ / **O. Matselko**, U. Burkhardt, Yu. Prots, R.R. Zimmermann, M. Armbrüster, R. Gladyshevskii, Yu. Grin // *Eur. J. Inorg. Chem.* – 2017. – Vol. 2017. – P. 3542–3550.

Особистий внесок здобувача: синтез та рентгенівський фазовий аналіз зразків; масиви дифракційних даних отримано разом з др. Ю. Процем, металографічні дослідження здійснено з др. У. Бурхардтом, розрахунок електронної структури та аналіз хімічного зв'язку – з проф. Ю.М. Гринем, вимірювання каталітичних властивостей – з Р.Р. Ціммерманном; обговорення результатів, написання та оформлення статті – всі автори.

2. **Matselko O.** Crystal structure of $\text{Ga}_{0.62(3)}\text{Sb}_{0.38(3)}\text{Pd}_3$ / **O. Matselko**, U. Burkhardt, R. Gladyshevskii, Yu. Grin // *Z. Kristallogr. – New Cryst. Struct.* – 2018. – Vol. 233. – P. 87–88.

Особистий внесок здобувача: синтез та рентгенівський фазовий аналіз зразків, кристалохімічний аналіз; металографічні дослідження здійснено з др. У. Бурхардтом, визначення та уточнення кристалічної структури, обговорення результатів, написання та оформлення статті – всі автори.

3. **Matselko O.** Crystal structure of $\text{Ga}_{0.47(1)}\text{Sb}_{0.53(1)}\text{Pd}_2$ / **O. Matselko**, U. Burkhardt, Yu. Grin, R. Gladyshevskii // *Z. Kristallogr. – New Cryst. Struct.* – 2018. – Vol. 233. – P. 89–90.

Особистий внесок здобувача: синтез та рентгенівський фазовий аналіз зразків, кристалохімічний аналіз; металографічні дослідження здійснено з др. У. Бурхардтом, визначення та уточнення кристалічної структури, обговорення результатів, написання та оформлення статті – всі автори.

4. **Matselko O.** Revealing electronic influences in the semi-hydrogenation of acetylene / **O. Matselko**, R.R. Zimmermann, A. Ormeci, U. Burkhardt, R. Gladyshevskii, Yu. Grin, M. Armbrüster // *J. Phys. Chem. C.* – 2018. – Vol. 122. – P. 21891–21896.

Особистий внесок здобувача: синтез та рентгенівський фазовий аналіз зразків; металографічні дослідження здійснено з др. У. Бурхардтом, розрахунок електронної структури – з др. А. Ормесі та проф. Ю.М. Гринем, аналіз хімічного зв'язку – з проф. Ю.М. Гринем, вимірювання каталітичних властивостей – з Р.Р. Ціммерманном; обговорення результатів, написання та оформлення статті – всі автори.

5. **Matselko O.** The ternary systems Al-Ga-Pd and Ga-Sb-Pd. Search for new catalytic materials / **O. Matselko**, U. Burkhardt, Yu. Grin, R. Gladyshevskii // *Chem. Met. Alloys.* – 2018. – Vol. 11. – P. 6–13.

Особистий внесок здобувача: синтез та рентгенівський фазовий аналіз зразків; металографічні дослідження та обговорення ізотермічних перерізів здійснено з др. У. Бурхардтом; обговорення результатів, написання та оформлення статті – всі автори.

6. **Matselko O.** Phase relations in the ternary system Ga-Pd-Sn at 500°C / **O. Matselko**, Yu. Grin, R. Gladyshevskii, U. Burkhardt // *Mater. Character.* – 2019. – Vol. 147. – P. 443–452.

Особистий внесок здобувача: синтез та рентгенівський фазовий аналіз зразків; металографічні дослідження та обговорення ізотермічних перерізів здійснено з др. У. Бурхардтом; обговорення результатів, написання та оформлення статті – всі автори.

Наукові праці, які засвідчують апробацію результатів дисертації:

1. **Matselko O.V.** Ternary system Pd-Ga-Sn at 500°C / **O.V. Matselko**, U. Burkhardt, Yu. Grin, R. Gladyshevskii // Coll. Abs. XII Int. Conf. Intermet. Compd. – Lviv, 2013. – P. 81. (*стендова доповідь*)
2. **Matselko O.** The first ternary compound in the system Pd-Ga-Sn / **O. Matselko**, U. Burkhardt, Yu. Grin, R. Gladyshevskii // Book Abs. 19 Int. Conf. Solid Compd. Transition Elem. – Genoa, 2014. – P. 174. (*стендова доповідь*)
3. **Matselko O.** New ternary Pd-containing phase with Fe₂P-type structure / **O. Matselko**, U. Burkhardt, Yu. Grin, R. Gladyshevskii // Зб. наук. праць XV Наук. конф. “Львівські хімічні читання – 2015”. – Львів, 2015. – С. 258. (*стендова доповідь*)
4. **Matselko O.** On the room and high temperature modifications of Pd₃(Ga,Sb) ternary phase / **O. Matselko**, R. Cardoso-Gil, U. Burkhardt, Yu. Grin, R. Gladyshevskii // Progr. Book Abs. 15 Eur. Conf. Solid State Chem. – Vienna, 2015. – P. 55. (*стендова доповідь*)
5. **Matselko O.** Ga_{1-x}Sn_xPd₂ (0 ≤ x ≤ 1) as catalytic material for the semi-hydrogenation of acetylene / **O. Matselko**, R.R. Zimmermann, U. Burkhardt, R. Gladyshevskii, M. Armbrüster, Yu. Grin // Progr. Abs. Int. Conf. Intermetallics 2015. – Bad Staffelstein, 2015. – P. 98. (*стендова доповідь*)
6. **Matselko O.** Ternary system Pd-Ga-Sb at 500°C / **O. Matselko**, U. Burkhardt, Yu. Grin, R. Gladyshevskii // Coll. Abs. XIII Int. Conf. Intermet. Compd. – Lviv, 2016. – P. 28. (*усна доповідь*)
7. **Matselko O.** Chemical bonding in Ga_{2+x}Sn_{4-4x}Pd₉ / **O. Matselko**, U. Burkhardt, Yu. Grin, R. Gladyshevskii // Зб. наук. праць XV Наук. конф. “Львівські хімічні читання – 2017”. – Lviv, 2017. – У 43. (*усна доповідь*)
8. **Matselko O.** Semi-hydrogenation of acetylene on Ga_{1-x}Sn_xPd₂ / **O. Matselko**, R.R. Zimmermann, A. Ormeci, U. Burkhardt, R. Gladyshevskii, M. Armbrüster, Yu. Grin // Book Abs. 19 Int. Symp. React. Solids. – Bayreuth, 2018. – L 38. (*усна доповідь*)
9. **Matselko O.** Ternary system Al-Ga-Pd at 600°C / **O. Matselko**, U. Burkhardt, Yu. Grin, R. Gladyshevskii // Тези допов. XX Укр. конф. неорг. хім. за уч. закорд. учених. – Дніпро, 2018. – С. 101. (*заочна участь*)
10. Barth S. (Ga,Sn)Pd₂ improved performance in the semihydrogenation of acetylene / S. Barth, **O. Matselko**, R.R. Zimmermann, A. Ormeci, U. Burkhardt, R. Gladyshevskii, Yu. Grin, M. Armbrüster // Book Abs. ECMetAc Days 2018. – Poznań, 2018. – P. 32–33. (*усна доповідь, співдоповідач С. Барт*)

АНОТАЦІЯ

Мацелко О.В. Системи Al-Ga-Pd, Ga-{Sn,Sb}-Pd: фазові рівноваги, кристалічні структури та каталітичні властивості сполук. – Кваліфікаційна наукова праця на правах рукопису.

Дисертація на здобуття наукового ступеня кандидата хімічних наук за спеціальністю 02.00.01 – неорганічна хімія. – Міністерство освіти і науки України, Львівський національний університет імені Івана Франка, Львів, 2019.

Методами рентгенівського фазового та рентгенівського структурного аналізу, скануючої електронної мікроскопії та локального рентгеноспектрального аналізу вперше встановлено фазові рівноваги та побудовано ізотермічні перерізи діаграм стану систем Al-Ga-Pd при 600°C та ≥ 50 ат.% Pd, Ga-Sn-Pd і Ga-Sb-Pd при 500°C у повному концентраційному інтервалі.

В системі Al-Ga-Pd виявлено утворення чотирьох неперервних рядів твердих розчинів заміщення між ізоструктурними сполуками: $Al_{1-x}Ga_xPd$ (структурний тип FeSi), $(Al_{1-x}Ga_x)_3Pd_5$ (Rh_5Ge_3), $Al_{1-x}Ga_xPd_2$ (Co_2Si), $(Al_{1-x}Ga_x)_2Pd_5$ (Pd_5Ga_2), де $0 \leq x \leq 1$.

У системі Ga-Sn-Pd синтезовано один новий тернарний паладид $Ga_{2+x+y}Sn_{4-x}Pd_9$ ($x = 0,72$, $y = 0,06$); його кристалічна структура власного типу походить від структури типу Ti_2Ni . Застосування квантової теорії атомів у молекулах (QTAİM) дозволило оцінити ефективні заряди атомів у сполуці – $-0,40$ та $-0,60$ для Pd, $+0,70$ для Ga/Sn. Знайдено розподіл індикатора локалізації електронів (ELI-D) для $Ga_{2+x+y}Sn_{4-x}Pd_9$, який дозволив виявити двоцентрові зв'язки Pd-Sn і Pd-Ga, однак вони розподілені ізотропно, що може перешкоджати утворенню окремих активних центрів на поверхні.

Для синтезованого твердого розчину $Ga_{1-x}Sn_xPd_2$ ($0 \leq x \leq 1$; Co_2Si) встановлено вплив електронної структури на каталітичні властивості в реакції напівгідрування ацетилену (максимум каталітичної активності при значенні $x = 0,28$). Метод наближення когерентного потенціалу (CPA) використано для розрахунку електронної структури $Ga_{1-x}Sn_xPd_2$. Залежність активності матеріалу від центра ваги d -зони Pd показує різкий максимум для найбільш активного матеріалу.

У системі Ga-Sb-Pd виявлено три нові тернарні сполуки: гексагональна $Ga_{1-x}Sb_xPd_2$ з $x = 0,5-0,7$ (Fe_2P) і дві тетрагональні – $Ga_{0,62(3)}Sb_{0,38(3)}Pd_3$ (Pt_3Ga), $Ga_{0,61(3)}Sb_{0,39(3)}Pd_3$ (новий структурний тип).

Ключові слова: паладій, галій, рентгенівська дифракція, ізотермічний переріз, діаграма стану, кристалічна структура, електронна структура, хімічний зв'язок, гетерогенний каталіз, напівгідрування ацетилену.

АННОТАЦИЯ

Мацелко О.В. Системы Al-Ga-Pd, Ga-{Sn,Sb}-Pd: фазовые равновесия, кристаллические структуры и каталитические свойства соединений. – Квалификационная научная работа на правах рукописи.

Диссертация на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.01 – неорганическая химия. – Министерство образования и науки Украины, Львовский национальный университет имени Ивана Франко, Львов, 2019.

Методами рентгеновского фазового и рентгеновского структурного анализ, сканирующей электронной микроскопии и локального рентгеноспектрального

анализа установлены фазовые равновесия и впервые построены изотермические сечения диаграмм состояния систем Al-Ga-Pd при 600°C и ≥ 50 ат.% Pd, Ga-Sn-Pd и Ga-Sb-Pd при 500°C в полном концентрационном интервале.

В системе Al-Ga-Pd обнаружено образование четырех непрерывных рядов твердых растворов замещения между изоструктурными соединениями: $Al_{1-x}Ga_xPd$ (структурный тип FeSi), $(Al_{1-x}Ga_x)_3Pd_5$ (Rh_5Ge_3), $Al_{1-x}Ga_xPd_2$ (Co_2Si), $(Al_{1-x}Ga_x)_2Pd_5$ (Pd_5Ga_2), где $0 \leq x \leq 1$.

В системе Ga-Sn-Pd синтезирован один тройной палладид $Ga_{2+x+y}Sn_{4-x}Pd_9$ ($x = 0,72$, $y = 0,06$) с кристаллической структурой собственного типа, что происходит от структуры типа Ti_2Ni . Применение квантовой теории атомов в молекулах (QТАИМ) позволило оценить эффективные заряды атомов в соединении – заряды, полученные для атомов Pd (-0,40 и -0,60), близки к значению, полученному для Pd в GaPd (-0,50); значение положительных зарядов для Ga и Sn (+0,70 и +0,85) несколько выше, чем для Ga в GaPd. Найдено распределение индикатора локализации электронов (ELI-D) для $Ga_{2+x+y}Sn_{4-x}Pd_9$, на основании которого выявлены связи Pd-Sn и Pd-Ga. Они распределены изотропно, что может препятствовать образованию отдельных активных центров на поверхности, тем самым приводя к относительно низкой каталитической активности соединения.

Для синтезированного твердого раствора $Ga_{1-x}Sn_xPd_2$ ($0 \leq x \leq 1$) установлено влияние электронной структуры на каталитические свойства в реакции полугидрирования ацетилена (максимум каталитической активности при значении $x = 0,28$). Метод приближения когерентного потенциала (CPA) был использован для расчета электронной структуры $Ga_{1-x}Sn_xPd_2$. Зависимость активности материала от центра тяжести d -зоны Pd показывает резкий максимум для наиболее активного материала.

В системе Ga-Sb-Pd обнаружены три новые тройные соединения: гексагональное $Ga_{1-x}Sb_xPd_2$ с $x = 0,5-0,7$ (Fe_2P) и два тетрагональных – $Ga_{0,62(3)}Sb_{0,38(3)}Pd_3$ (Pt_3Ga), $Ga_{0,61(3)}Sb_{0,39(3)}Pd_3$ (новый структурный тип).

Ключевые слова: палладий, галлий, рентгеновская дифракция, изотермическое сечение, диаграмма состояния, кристаллическая структура, электронная структура, химическая связь, гетерогенный катализ, полугидрирование ацетилена.

SUMMARY

Matselko O. Systems Al-Ga-Pd, Ga-{Sn,Sb}-Pd: phase equilibria, crystal structures and catalytic properties of the compounds. – Qualifying scientific work on the rights of manuscript.

Thesis for a PhD degree in chemical sciences, specialty 02.00.01 “Inorganic chemistry” – Ministry of Education and Science of Ukraine, Ivan Franko National University of Lviv, Lviv, 2019.

By means of X-ray diffraction, scanning electron microscopy and energy dispersive X-ray spectroscopy, the phase equilibria in the systems Al-Ga-Pd, Ga-Sn-Pd and Ga-Sb-Pd were determined, and isothermal sections of the phase diagrams were constructed for the first time (Al-Ga-Pd at 600°C for ≥ 50 at.% Pd, Ga-Sn-Pd and Ga-Sb-Pd at 500°C in the whole concentration range).

In the Al-Ga-Pd system, four continuous solid solutions between isotopic binary compounds were found: $\text{Al}_{1-x}\text{Ga}_x\text{Pd}$ (structure type FeSi), $(\text{Al}_{1-x}\text{Ga}_x)_3\text{Pd}_5$ (Rh_5Ge_3), $\text{Al}_{1-x}\text{Ga}_x\text{Pd}_2$ (Co_2Si), and $(\text{Al}_{1-x}\text{Ga}_x)_2\text{Pd}_5$ (Pd_5Ga_2), all with $0 \leq x \leq 1$.

In the Ga-Sn-Pd system, one ternary palladide forms: $\text{Ga}_{2+x+y}\text{Sn}_{4-x}\text{Pd}_9$ ($x = 0.72$, $y = 0.06$ from X-ray diffraction); its crystal structure is derived from the Ti_2Ni type. The distribution of the density of states in $\text{Ga}_{2+x+y}\text{Sn}_{4-x}\text{Pd}_9$ is analogous to that in GaPd and GaPd_2 , which show high catalytic activity and selectivity in acetylene semi-hydrogenation. Application of the Quantum Theory of Atoms In Molecules (QTAIM) allowed us to estimate the effective charges of the atoms. The charges obtained for the Pd atoms (-0.40, -0.60) are very close to the values obtained for Pd in GaPd (-0.50), whereas the positive charges for Ga and Sn (+0.70 and +0.85) are slightly higher than for Ga in GaPd. The distribution of the Electron Localizability Indicator (ELI) allowed detecting two-center Pd-Sn and Pd-Ga interactions. In $\text{Ga}_{2+x+y}\text{Sn}_{4-x}\text{Pd}_9$ these are distributed isotropically, which may interfere with the formation of separate active sites on the surface, thereby reducing the catalytic activity.

For the solid solution $\text{Ga}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Pd}_2$ ($0 \leq x \leq 1$; Co_2Si -type structure), the influence of the electronic structure on the catalytic properties in the reaction of acetylene semi-hydrogenation (maximum catalytic activity at the nominal composition $x = 0.28$) was studied. The electronic structure varies significantly within the solid solution. The effective charges of the atoms in GaPd_2 are consistent with expected values ($\text{Ga}^{+0.60}\text{Pd}1^{-0.31}\text{Pd}2^{-0.29}$), whereas the charge distribution in SnPd_2 is more differentiated ($\text{Sn}^{+0.80}\text{Pd}1^{-0.44}\text{Pd}2^{-0.36}$). The method of Coherent Potential Approximation (CPA) was used to calculate the electronic structure of $\text{Ga}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Pd}_2$ from X-ray photoelectron spectroscopy for different values of x around the value for maximum catalytic activity. The dependence of the activity on the center of gravity of the Pd d -band shows a sharp maximum. The obtained correlation in the form of a volcano reveals an optimal electronic structure for the most active material.

Three new ternary phases were discovered in the Pd-rich part of the Ga-Sb-Pd system: $\text{Ga}_{1-x}\text{Sb}_x\text{Pd}_2$ (Fe_2P -type structure) with $x = 0.5-0.7$ at 500 °C, and two tetragonal phases: $\text{Ga}_{0.62(3)}\text{Sb}_{0.38(3)}\text{Pd}_3$ (Pt_3Ga), $\text{Ga}_{0.61(3)}\text{Sb}_{0.39(3)}\text{Pd}_3$ (own structure type). According to *in situ* X-ray powder diffraction in the range rt-750°C, the phase with Pt_3Ga -type structure exists up to 600°C, whereas the other tetragonal phase is stable till 700°C. The previously reported ternary phase $\text{Ga}_{4.5}\text{Sb}_{4.5}\text{Pd}_{25}$ was found to be stable in the whole range of investigation.

Key words: palladium, gallium, X-ray diffraction, isothermal section, phase diagram, crystal structure, electronic structure, chemical bonding, heterogeneous catalysis, semi-hydrogenation of acetylene.