

УДК 54-386:544.032.4:544.022.22:544.144.22:544.171.44

**IN SITU РЕНТГЕНОСПЕКТРАЛЬНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ТЕРМИЧЕСКОГО
РАЗЛОЖЕНИЯ ДВОЙНОЙ КОМПЛЕКСНОЙ СОЛИ [Pt(NH₃)₄][OsCl₆]****Т.И. Асанова¹, И.П. Асанов^{1,2}, М.-Г. Ким³, С.В. Коренев^{1,2}**¹Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН, Новосибирск, Россия

E-mail: nti@niic.nsc.ru

²Новосибирский национальный исследовательский государственный университет, Россия³Beamline Research Division, Pohang University of Science and Technology, Pohang 790-784, Republic of Korea

Статья поступила 7 февраля 2017 г.

Представлены результаты исследования процесса термического разложения двойной комплексной соли [Pt(NH₃)₄][OsCl₆] методами рентгено-абсорбционной и фотоэлектронной спектроскопии. Полученные данные позволили уточнить механизм термического разложения. Обсуждается влияние размерного эффекта и образования наносплава на химический сдвиг Pt и Os.

DOI: 10.15372/JSC20170507

Ключевые слова: наносплав PtOs, биметаллические наночастицы, [Pt(NH₃)₄][OsCl₆], механизм термического разложения, XAFS, РФЭС, размерный эффект.

ВВЕДЕНИЕ

Научный интерес к двойным комплексным солям [M₁L₁]_x[M₂L₂]_y (L₁, L₂ — лиганды, а M₁ и M₂ — центральный металл в комплексном катионе или анионе соответственно) обусловлен прежде всего их использованием в качестве соединений-предшественников для получения биметаллических наночастиц [1—3] или новых наносплавов [4—6]. Наличие двух различных металлов в комплексной соли позволяет предположить, что при ее термическом разложении металлы, смешиваясь на атомном уровне, будут образовывать наносплавы нового состава, отличного от известных фазовых диаграмм. Действительно, согласно многим научным публикациям сотрудников ИНХ СО РАН [7—10], в результате термического разложения образуются метастабильные наносплавы, чей состав заметно отличается от существующих объемных сплавов, например, Ir—Re, Rh—Re, Pt—Re, Ir—Os.

Двойная комплексная соль [Pt(NH₃)₄][OsCl₆] кристаллизуются в орторомбическую *Cmca* структуру, в которой комплексный катион образует почти плоский квадрат с молекулами аммиака в вершинах, а комплексный анион — октаэдр с атомами хлора в вершинах [11]. Термическое разложение комплексной соли начинается около 280 °С и протекает в три ступени, каждая из которых сопровождается эндотермическим эффектом [11]. По данным *in situ* и *ex situ* рентгенографического исследования продуктов термического разложения [Pt(NH₃)₄][OsCl₆] в инертной атмосфере на первой ступени обнаружены две кристаллические фазы: соль (NH₄)₂[OsCl₆] и металлическая фаза с параметрами решетки, близкими к параметрам металлической платины. Вторая ступень плохо разрешима и промежуточные продукты не были установлены. Третья, заключительная, ступень (360 °С) была отнесена к восстановлению соли осмия. Конечный продукт представлял собой гомогенный твердый раствор Pt_{0,5}Os_{0,5} с границей-центрированной кубической (ГЦК) структурой. Фазовая диаграмма Pt—Os перитектического типа

с растворимостью Os в Pt до 20 ат.% и Pt в Os не более 3 % при 1000 °С [12]. В работах [11, 13, 14] получены метастабильные твердые растворы Pt_xOs_{1-x} с $0,5 \leq x \leq 0,75$ на основе ГЦК Pt и $0,1 \leq x \leq 0,2$ на основе гексагональной плотноупакованной (ГПУ) структуре Os. Эти данные указывают на более широкий интервал растворимости как осмия в платине, так и платины в осмии.

Хорошо известно, что в процессе термического разложения комплексных солей, кроме кристаллических фаз, могут образовываться и аморфные промежуточные продукты [2, 15]. Эти продукты представляют интерес как с точки зрения понимания механизма термического разложения этих солей, так и возможности получить в индивидуальном состоянии соединение, синтез которого классическим методом может быть затруднен или невозможен вовсе. Однако зачастую информация об аморфных продуктах остается недоступной из-за невозможности ее выявления традиционным используемым в таких исследованиях рентгенодифракционным методом. Наиболее подходящими методами являются рентгеноспектральные методы, такие как рентгеновская абсорбционная (XAFS, X-ray absorption fine structure — тонкая структура рентгеновских спектров) и рентгенофотоэлектронная спектроскопия (РФЭС). Первый метод дает информацию об электронной и локальной атомной структуре вокруг исследуемого атома, в то время как РФЭС выявляет химическое состояние каждого элемента, входящего в состав исследуемого соединения, на поверхности и приповерхностных слоях. Комбинируя эти методы, можно получить более полную информацию об аморфных продуктах как на поверхности, так и в объеме, а в совокупности с рентгеновской дифракцией — полностью описать все промежуточные и конечные продукты. Для полного описания механизма термического разложения необходимо проводить эксперименты непосредственно в процессе термического разложения, т.е. *in situ*. Таким образом, цель данной работы — изучить процесс термического разложения $[Pt(NH_3)_4][OsCl_6]$ по данным *in situ* XAFS и РФЭС.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Синтез двойной комплексной соли $[Pt(NH_3)_4][OsCl_6]$ проводился по методике [16].

XAFS спектры на L_3 -краях Pt и Os измеряли в процессе термического разложения комплексной соли на синхротронной станции 10С (PAL POSTECH, г. Pohang, Республика Корея). Ток накопительного кольца был равен ~100 мА при энергии электронов 2,0 ГэВ. Образец для XAFS эксперимента представлял собой таблетку, спрессованную из тщательно перемешанной смеси двойной комплексной соли и BN (инертная матрица). Таблетку помещали в печь, камеру которой продували инертным газом (N_2) с постоянной скоростью. Образец нагревали до температуры 200 °С со скоростью 10 К/мин, а затем, во время термического разложения, со скоростью 0,75 К/мин. За время съемки спектра (35 мин) температура образца изменялась на 35 °С. Полученные EXAFS спектры обрабатывались с помощью пакета программ IFEFFIT [17]. Фурье преобразование EXAFS спектров проводили в интервале волновых чисел k от 2 до 12 \AA^{-1} . Процедура подгонки теоретически рассчитанной EXAFS функции к экспериментальной была применена к интервалу межатомных расстояний (без учета фазовой поправки) от 1,3 до $3,0 \text{ \AA}$.

Спектры РФЭС были получены на спектрометре SPECS Phoibos 150 с возбуждением монохроматизованным излучением AlK_{α} . Спектры $Pt4f_{7/2,5/2}$, $Os4f_{7/2,5/2}$, $Cl2p_{3/2,1/2}$ и $N1s$ снимали с энергией пропускания 20 эВ. Образец был приготовлен путем втирания порошка комплексной соли в подложку из графита. Приготовленный образец нагревали в аналитической камере со скоростью 5 К/мин, во время съемки спектров температура оставалась фиксированной. Температуру измеряли термопарой, присоединенной к держателю образца, а значения температуры на поверхности образца аппроксимировали по калибровочной кривой. Поэтому мы полагаем, что в эксперименте РФЭС приведенные значения температуры служат качественным указателем последовательности происходящих процессов. Давление в камере во время измерений спектров было $\sim 10^{-8}$ мбар. Энергию связи калибровали относительно линии углерода графита $C1s = 284,4$ эВ. Концентрации элементов рассчитывали из площадей линий с учетом сечения фотоионизации и энергетической зависимости функции пропускания энергоанализатора и длины свободного пробега электронов λ . Концентрация атомов Pt или Os относительно атомов угле-

рода графитовой подложки составляла $\sim 1,5\%$. В процедуре разложения спектров на компоненты использовали симметричные смешанные функции Лоренца и Гаусса, а компоненты металлических Pt и Os описывали асимметричными функциями Дониака—Санджика. В спектр Os4*f* дают вклад дублеты Os4*f*_{3/2,1/2} с расщеплением 2,72 эВ от трех состояний Os(IV), Os(II) и Os(0), а также Pt5*p*_{3/2}. Спектр Pt4*f* описывали двумя дублетами Pt4*f*_{3/2,1/2} с расщеплением 3,33 эВ от состояний Pt(II) и Pt(0). Спектр от металлической платины использовался для описания формы линии и учета вклада спектра Pt5*p*_{3/2} в спектр Os4*f*. Спектр Cl2*p* описывался двумя дублетами с расщеплением 1,6 эВ.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ И ВЫВОДЫ

На рис. 1 представлены XANES, EXAFS спектры на Pt, Os L₃-краях и модули Фурье-преобразований (МФП) EXAFS в процессе термического разложения [Pt(NH₃)₄][OsCl₆]. На рис. 1, *a—г* хорошо различимы три типа спектров: один соответствует исходному комплексу, второй — конечному продукту, находящемуся в металлическом состоянии. Третий тип спектра, промежуточный, обладает особенностями исходного комплекса и металла. Это относится и к интенсивности белой линии в этом промежуточном типе спектра. Поскольку интенсивность белой линии пропорциональна плотности незанятых 5*d*-состояний, то по ее изменению можно говорить об изменении степени окисления. Согласно представленным на рис. 1, *a, б* изображениям изменения интенсивности белой линии с температурой для каждого края поглощения можно выделить только один спектр со значением интенсивности белой линии между исходным и конечным состоянием комплекса: на краю Os при температуре 250 °С, на краю Pt — 200 °С. Восстановление Pt(II) до Pt(0) сопровождается уменьшением интенсивности на $0,6 \pm 0,1$ отн. ед., а восстановление Os(IV) до Os(0) — $4 \pm 0,1$ отн. ед.

В пределах ошибки определения изменения интенсивности белой линии в процессе термического разложения платина переходит из Pt(II) в Pt(0) без промежуточного состояния, что хорошо согласуется с химией платины. Такое поведение должно соответствующим образом отразиться на МФП EXAFS. Действительно, как показывает рис. 1, *в*, при температурах 250—280 °С основной пик при 1,6 Å (без учета фазовой поправки), проявляющийся в исходной комплексной соли и соответствующий координационной сфере Pt—N, полностью исчезает и появляются три новых пика в интервале от 2,0 до 2,9 Å. Эти пики характерны для металлической платины, а именно для первой координационной сферы, чей радиус равен 2,8 Å. В интервале температур 250—400 °С можно наблюдать лишь модификацию пиков, соответствующих металлам. Однако следует отметить пик при 3,7 Å, сопоставимый по амплитуде с основным 2,4 Å при температурах 250 и 280 °С. Этот пик относится ко второй координационной сфере металлической платины. Чтобы лучше понять его происхождение обратимся к EXAFS-функциям, изображенным на рис. 1, *в*. Хорошо видно, что для спектров, снятых при $T = 250, 280$ °С, в интервале волновых чисел k от 10 до 14 \AA^{-1} амплитуда осцилляций сопоставима с осцилляциями в интервале k от 2 до 10 \AA^{-1} . При дальнейшем увеличении температуры (340, 400 °С) амплитуда осцилляций существенно уменьшается и меняется фаза в дальней области k , приобретая все особенности металлической платины (EXAFS-спектр фольги и конечного продукта после охлаждения измерены при комнатной температуре). Таким образом, можно предположить, что при 250 °С происходит восстановление Pt(II) и образуются частицы платины со структурой, в которой координационное число второй сферы превышает значение для первой сферы (т.е. КЧ > 6). Эта структура при увеличении температуры модифицируется в объемную ГЦК-Pt. В результате уточнения параметров локальной атомной структуры Pt в процедуре подгонки получено, что при $T = 280$ °С в ближайшем окружении платины находится один атом Cl с длиной связи $R = 2,29 \pm 0,05 \text{ \AA}$, 6,0 ± 0,5 атомов Pt с $R = 2,77 \pm 0,01 \text{ \AA}$ и 1,0 ± 0,5 Os с $R = 2,72 \pm 0,02 \text{ \AA}$. Заметим, что атомы азота отсутствуют, хотя при 250 °С они обнаруживаются при $R = 2,67 \pm 0,09 \text{ \AA}$ с КЧ ~ 1. Из-за большого количества параметров, требующих определения в подгонке в связи с образованием, вероятно, нескольких промежуточных продуктов, точность определения всех параметров невысока из-за корреляции между ними. При 340 и 400 °С обнаружены преимуще-

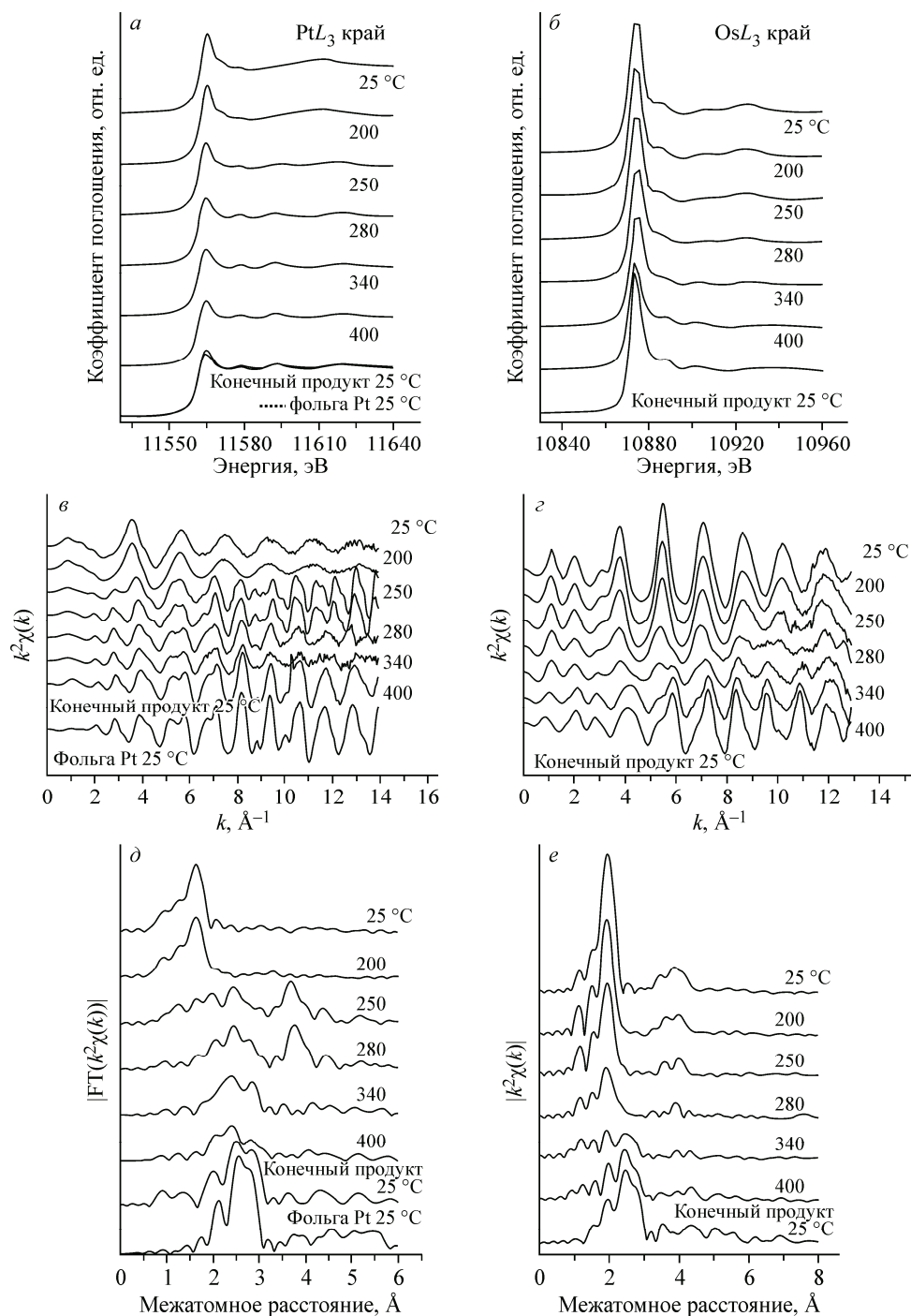


Рис. 1. XANES (а, б), EXAFS спектры (в, г) на Pt, Os L₃-краях и модули Фурье-преобразований EXAFS в процессе термического разложения [Pt(NH₃)₄][OsCl₆] (д, е)

ственно связи Pt—Pt с $R = 2,77 \pm 0,05 \text{ \AA}$ (КЧ изменяется от 8 ± 1 до 10 ± 1) и связь Pt—Os с КЧ, изменяющимся от 2 ± 1 до 1 ± 1 с $R = 2,70 \pm 0,5 \text{ \AA}$. В охлажденном до комнатной температуры образце локальная структура платины состоит из $\sim 6 \pm 1$ атомов Pt и $\sim 5 \pm 1$ атомов Os с длинами связей $2,79(4) \text{ \AA}$ и $2,71(5) \text{ \AA}$ соответственно. Несмотря на то, что в локальном окружении платины в конечном продукте примерно равное количество связей Pt—Pt и Pt—Os, длины связи указывают на разупорядоченную структуру Pt—Os наночастиц типа кластер-в-кластере, т.е. наночастицы имеют области, обогащенные Pt и Os.

МФП OsL_3 -EXAFS, измеренные при 250 и 280 °С, отличаются от исходного комплекса амплитудой основного пика при $r = 1,9 \text{ \AA}$, которая уменьшается на 30 и 60 % соответственно, при этом пиков, характерных для металлического осмия, не наблюдается. Действительно, согласно данным подгонки локальная структура Os при температуре 280 °С состоит только из атомов хлора ($KЧ = 3,6 \pm 0,6$, $R = 2,36 \pm 0,01 \text{ \AA}$). Сравнение EXAFS и МФП Os и Pt при указанных температурах показывает, что вклад металлического осмия в область больших значений k в EXAFS-спектрах Pt мал, однако не исключен. В EXAFS спектре Os пики при $k = 9,6, 10,9 \text{ \AA}^{-1}$ аналогичны таковым для металлического осмия. Дальнейшее увеличение температуры (до 400 °С) приводит к полному восстановлению осмия, и на МФП Os появляется пик при $2,4 \text{ \AA}$ ($2,66 \text{ \AA}$ — радиус первой координационной сферы ГПУ-Os). Подгонка этих спектров (340, 400 °С) дает параметры, характерные для металлического осмия. Выделить вклад Os—Pt в Os L_3 -EXAFS с приемлемой достоверностью не удастся. В охлажденном образце ближайшее окружение осмия хорошо описывается структурой объемного ГПУ-Os, т.е. с координационным числом 6 при $R = 2,665 \pm 0,005 \text{ \AA}$ и $KЧ = 6$ при $R = 2,728 \pm 0,005 \text{ \AA}$ (усредненное значение $2,695 \pm 0,005 \text{ \AA}$).

На рис. 2 представлены спектры $Pt4f_{7/2,5/2}$, $Os4f_{7/2,5/2}$, $Cl2p_{3/1,1/2}$, $N1s$ (вместе с результатами разложения на компоненты), измеренные в процессе термического разложения $[Pt(NH_3)_4][OsCl_6]$. В исходном комплексе линии $N1s$ и $Cl2p_{3/2}$ находятся при 400,2 и 198,6 эВ соответственно, что соответствует характерным значениями для координированных молекул аммиака и хлорид-ионов [18, 2, 19] в комплексах, причем молекула аммиака является донором электронов [20]. Спектр $Pt4f_{7/2,5/2}$ хорошо описывается одиночным дублетом с расщеплением 3,33 эВ и максимумом линии $Pt4f_{7/2}$ 73,2 эВ, указывая на основное состояние платины в комплексе Pt(II). В спектре $Os4f_{7/2,5/2}$ разрешаются два дублета с расщеплением 2,72 эВ — один, наиболее интенсивный, с положением максимума $Os4f_{7/2}$ при 53,4 эВ, что соответствует состоянию Os(IV) в хлорсодержащих комплексных соединениях осмия, и небольшой дублет с максимумом при 52,0 эВ, относящийся к Os(II) [21]. Состав приповерхностных слоев исходного комплекса хорошо совпадает со стехиометрическим составом, что можно оценить из рис. 3, иллюстрирующего изменение состава соединения от температуры.

При нагревании образца до 375 °С концентрация атомов азота значительно уменьшается и энергии связи уровня $N1s$ постепенно уменьшается до 399,7 эВ. При 250 °С появляется дополнительная линия при 401,5 эВ, которая может быть отнесена к образованию катионов аммония. Действительно, ранее в [11] комплекс $(NH_4)_2[OsCl_6]$ был обнаружен методом рентгенофазового анализа продуктов разложения $[Pt(NH_3)_4][OsCl_6]$. Выше 430 °С, как хорошо видно из рис. 3, концентрация азота уменьшается до нуля.

В отличие от азота хлор присутствует даже при температуре 565 °С, при которой его концентрация равна ~10 % (см. рис. 3). По мере увеличения температуры исходная линия хлора ($Cl2p_{3/2}$ — 198,6 эВ) смещается в сторону меньших энергий связи до ~197,5 эВ (435—565 °С) и уширяется от 1,1 до 1,5 эВ. Последнее, вероятнее всего, обусловлено усреднением различного окружения группировок Pt—Cl и Os—Cl. Уменьшение энергии связи более чем на 1 эВ связано с увеличением ионности связи металл—хлор и свидетельствует о высоком отрицательном заряде на атоме хлора. В работе [22] показано, что в квадратных комплексах Pd и Pt, в которых имеются концевые и мостиковые хлорид-ионы, химический сдвиг между этими атомами составляет более 1 эВ, причем мостиковые лиганды имеют меньшую энергию связи. Таким образом, можно предположить, что в процессе термического разложения комплекса происходит образование мостиковых связей через хлорид-ионы. При температуре 160 °С появляется дополнительный дублет $Cl2p_{3/2, 1/2}$ с энергией связи $Cl2p_{3/2} \sim 199,7$ эВ. С ростом температуры он смещается в сторону меньших энергий связи до 198,7 эВ при 525 °С, а концентрация этой компоненты хлора увеличивается. Выше 525 °С положение линии $Cl2p_{3/2}$ практически не изменяется, а концентрация начинает заметно уменьшаться (см. рис. 3). При 435 °С в спектре хлора появляется еще один дублет с малой интенсивностью $Cl2p_{3/2} \sim 200,5$ эВ. При этой температуре концентрация хлора равна ~10 %, а отношение концентраций $Os/Cl = 1/1$ и больше не изменяется.

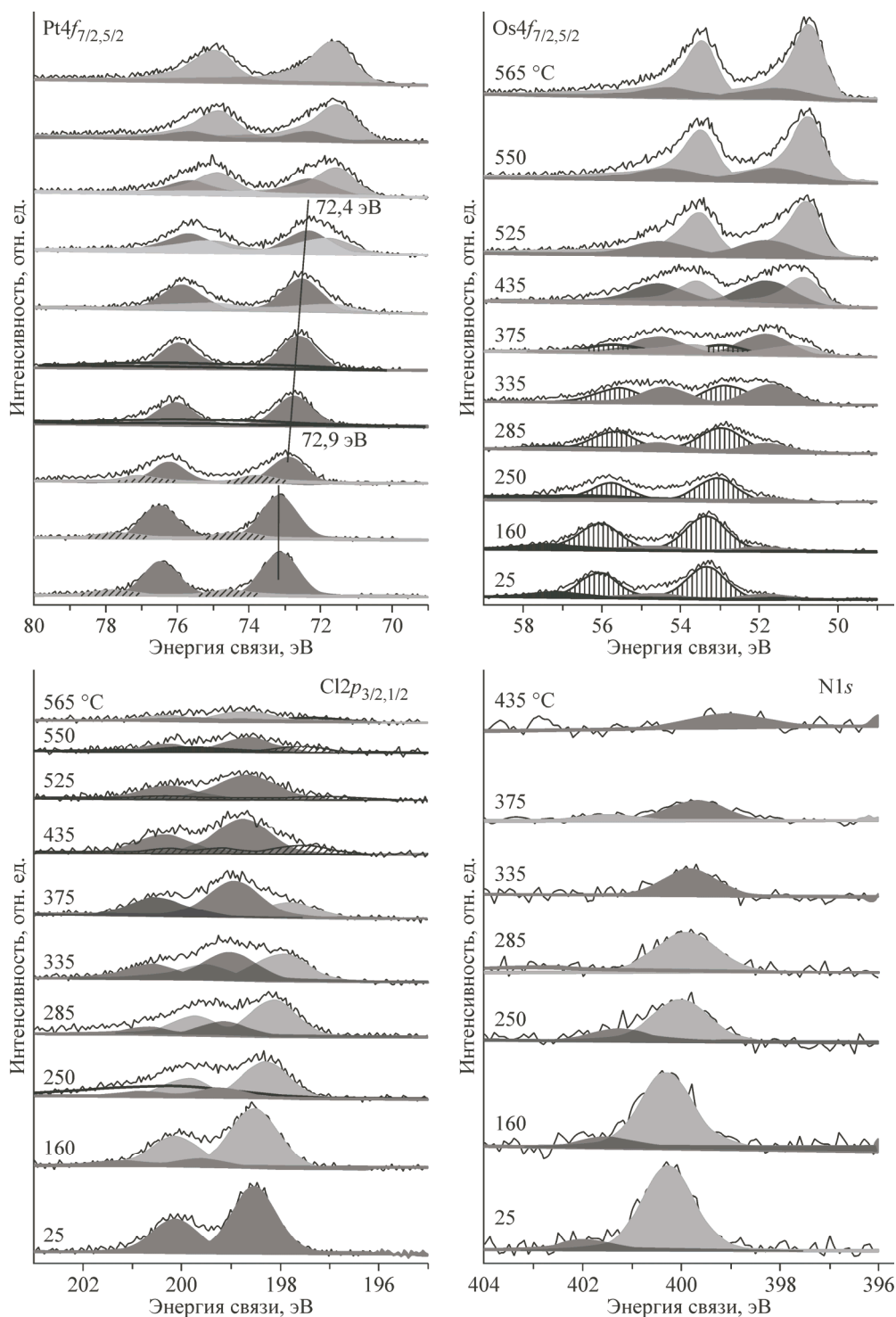


Рис. 2. РФЭС спектры Pt, Os, N, Cl в процессе термического разложения $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4][\text{OsCl}_6]$

Значение энергии связи $\sim 200,5$ эВ значительно превышает таковое для связи металл—хлор, но является характерным для ковалентной связи C—Cl [23], которая может образоваться на концах графеновых участков при удалении хлора в процессе термического разложения комплексного аниона $[\text{OsCl}_6]^{2-}$. Появление такой компоненты хлора вполне вероятно, учитывая, что графит является подложкой для исследуемого комплекса. В работе [24] сообщается, что при

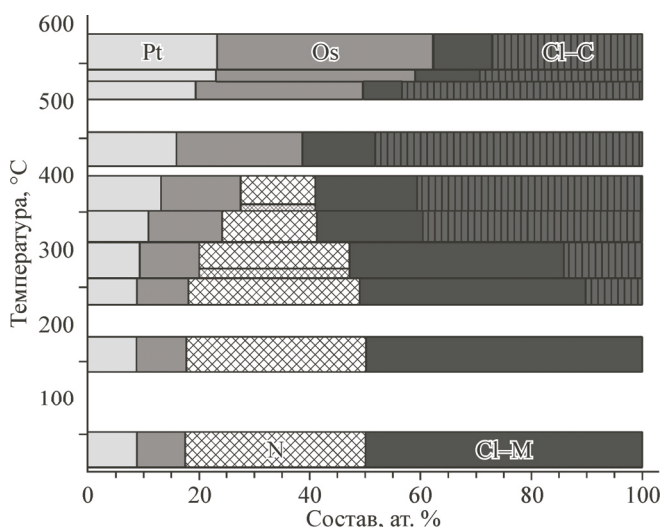


Рис. 3. Изменение концентрации Pt, Os, N, Cl и Cl—M (M — Pt и/или Os) в процессе термического разложения $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4][\text{OsCl}_6]$

обработке перфорированного графита SOCl_2 , наряду с компонентой при 200,1 эВ, появляется интенсивная линия при 197,8 эВ, которую авторы связывают с отрицательным атомом от интеркалированного атомарного хлора, образующего ионную связь с графеновым слоем. Квантово-химические расчеты показали возможность образования комплекса Cl—графен с переносом заряда [25]. Таким образом, компонента при 197,8 эВ может быть приписана отделившемуся от ком-

плекса и продуктов его разложения хлорид-иону, образовавшему связь с графеновым слоем. С другой стороны, известно, что образование соединений хлора с графитом затруднительно [26]. Поскольку данная компонента сохраняется при температурах выше 500 °С, можно предположить, что в процессе разложения происходит интеркалирование хлора в межслоевое пространство графита. Образование концевых связей С—Cl должно облегчить проникновение хлора в межслоевое пространство графита. Не исключена возможность фотохимического процесса присоединения хлора к графеновому слою по радикальному механизму [27]. Очевидно, данный вопрос требует дальнейшего изучения.

Поведение платины во время термического разложения комплексной соли можно описать следующим образом. До 375 °С спектр платины достаточно хорошо описывается одиночным дублетом, характерным для Pt(II). Однако положение этого дублета, как и его форма, изменяется: положение $\text{Pt}4f_{7/2}$ изменяется с 73,2 до 72,6 эВ, а ширина линии увеличивается на ~0,14 эВ. Такие изменения могут быть связаны с замещением молекул аммиака на хлорид-ионы в комплексном катионе $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$. Энергия связи $\text{Pt}4f$ при этом будет уменьшаться в соответствии с аддитивной схемой изменения энергии связи от состава лигандов [28, 19]. Наличие хлорид-ионов в ближайшей сфере Pt подтверждается EXAFS данными. В интервале температур 345—550 °С появляется дублет с $\text{Pt}4f_{7/2}$ при 71,8 эВ, соответствующий металлической платине, его вклад в спектр увеличивается за счет уменьшения вклада Pt(II). Вместе с уменьшением концентрации Pt(II) соответствующий этому состоянию дублет с $\text{Pt}4f_{7/2}$ при 72,6 эВ смещается до 72,3 эВ и ширина линий увеличивается на 0,3 эВ. У металлической компоненты Pt с ростом температуры энергия связи становится равной 71,5 эВ, а линия сужается на 0,5 эВ. При 565 °С спектр платины можно отнести полностью к одному состоянию металлической платины с энергией связи 71,6 эВ.

Как уже отмечалось, спектр $\text{Os}4f_{7/2,5/2}$ в исходном соединении представлен двумя дублетами с $\text{Os}4f_{7/2}$ при 53,4 эВ (Os(IV)) и при 52,0 эВ (Os(II)). До 375 °С основные изменения осмия связаны с уменьшением энергии связи Os(IV) с 53,4 до 52,8 эВ и уменьшением отношения концентраций Os(IV)/Os(II). Стоит также отметить постепенное увеличение отношения Os/Pt до ~1,5. При 375 °С появляется дублет с $\text{Os}4f_{7/2,5/2}$ при 51,1 эВ, относящийся к металлическому осмию, а дублет с $\text{Os}4f_{7/2}$ при 52,8 (Os(IV)) смещается до 53,0 эВ, его вклад в спектр быстро уменьшается и полностью исчезает при 435 °С. Вклад компоненты Os(II) в спектр также уменьшается, а линия уширяется от 1,2 до 1,85 эВ. Такие изменения в спектре $\text{Os}4f$, вероятно, являются результатом изменения окружения Os(II) и Os(IV) и их усреднением в спектре. Помимо роста концентрации металлического осмия с температурой, энергия связи $\text{Os}4f_{7/2}$ уменьшается до 50,8 эВ, а ширина линии — от 1,32 до 0,87 эВ.

Одновременное уменьшение ширины и энергии связи, обнаруженное для обоих металлических компонентов при высоких температурах, часто наблюдается в фотоэлектронных спек-

трах при переходе от малых металлических кластеров к объемным металлам на плохо проводящих углеродных подложках [29]. Изменения в РФЭС спектрах для металлических кластеров являются сложной комбинацией размерного эффекта, влияния подложки, образования сплава, а также влияния конечного состояния процесса фотоионизации. Так, уширение спектров малых металлических кластеров на углеродной подложке по сравнению с объемным металлом, в первую очередь, связано с зависимостью экранирования заряда дырки на внутреннем уровне от размеров кластера, т.е. от дисперсии по размерам кластера. По литературным данным [29], величина химического сдвига в металлических кластерах Pt и Au на углеродной подложке одинакова и линейно изменяется от среднего координационного числа. Увеличение энергии связи в малых кластерах — результат перераспределения электронной плотности и дефицита $5d$ -электронной плотности по сравнению с объемным металлом. Химический сдвиг $\sim 0,25$ эВ для металлической составляющей платины между 375 и 560 °С может быть связан с увеличением среднего координационного числа, что согласуется с данными EXAFS и литературными данными по РФЭС [29]. Можно предположить, что сдвиг уровня $Os4f$ (на 0,3 эВ) также связан с увеличением среднего координационного числа. С другой стороны, абсолютная величина энергий связи $Pt4f_{7/2}$ при 560 °С равна 71,6 эВ, что на $\sim 0,5$ эВ выше, чем в металлической платине, а $Os4f_{7/2}$ — 50,8 эВ, и это значение соответствует литературным данным для объемного металла осмия [21]. Такие различия могут быть связаны с образованием сплава PtOs.

Известно, что при образовании сплавов для стабилизации биметаллических связей происходит перенос заряда с одного атома на другой. Как правило, такой перенос идет с менее на более электроотрицательный элемент [30] или с атома с большим числом валентных d -электронов на атом с меньшим количеством d -электронов [31]. Тогда для PtOs сплава можно ожидать перенос заряда с Pt на Os. Для расчета химических сдвигов сплавов успешно применяется термодинамическая модель, использующая предположение о полном экранировании конечного состояния, описываемого $Z+1$ приближением [29]. Согласно этой модели для разбавленных растворов химический сдвиг элемента A в матрице B относительно чистого металла определяется через энергии растворения

$$\Delta E = E(A;B) + E(A+1;A) - E(A+1;B), \quad (1)$$

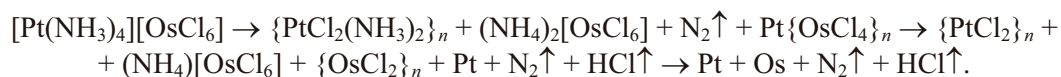
где $E(A;B)$ — энергия растворения атома A в матрице B ; $A+1$ обозначает следующий за A химический элемент. Воспользовавшись формулой (1) и параметризацией коэффициентов для расчета энергий растворения [32], были рассчитаны химические сдвиги. Они составили 0,53 и $-0,01$ эВ для Pt в Os и Os в Pt соответственно. Полученные значения находятся в хорошем согласии с экспериментальными данными. Следует отметить, что рассчитанный химический сдвиг $Pt4f$ определяется разностью двух последних членов в уравнении (0,51 эВ), что по определению есть изменение конечного состояния атома вследствие изменения энергии экранирования в сплаве относительно металла. Данный факт отличается от выводов, приведенных в работе [29], о том, что химический сдвиг РФЭС определяется начальным состоянием. Таким образом, химический сдвиг металлического состояния Os на графите определяется размерным эффектом, в то время как сдвиг в Pt может давать вклад как размерный эффект, так и изменение состояния платины в сплаве.

Следует отметить увеличение поверхностной концентрации атомов Os относительно Pt с увеличением температуры. Факты поверхностной сегрегации одного металла в биметаллических частицах неоднократно наблюдались нами при изучении механизмов термического разложения двойных комплексных солей [2, 19, 33] и могут быть связаны с такими факторами, как размер и морфология биметаллических частиц [34], где важную роль будет играть свободная поверхностная энергия [35], а также степень сплавления и различная температура восстановления металлов в процессе термического разложения.

Представленные результаты исследования термического разложения комплексной соли методами XAFS и РФЭС позволяют сделать два основных заключения. Первое касается механизма термического разложения, второе — процесса сплавления, роста металлических частиц и взаимодействия продуктов разложения с подложкой. Напомним, что экспериментальные условия термического разложения заметно отличались при проведении XAFS и РФЭС *in situ* из-

мерений. Главные отличия условий РФЭС от XAFS — это: 1) образец комплексной соли нанесли на графитовую подложку; 2) нагрев производили в вакуумной камере спектрометра. Можно допустить, что такие условия способны модифицировать механизм термического разложения комплексной соли по сравнению с тем, что наблюдается в эксперименте XAFS. Однако авторы данной статьи считают, что указанные условия эксперимента РФЭС могут повлиять преимущественно на взаимодействие между продуктами разложения и подложкой, на размер зарождающихся частиц и их последующий рост, но практически не влияют на процесс разложения комплексной соли.

Для первого заключения необходимо собрать воедино все изменения спектров в интервале температур, вплоть до появления восстановленных металлов, — это 25—375 °С в РФЭС эксперименте и 25—280 °С в XAFS. По данным РФЭС, уже при 250 °С появляется линия азота, характерная для ионов аммония, вместе с этим энергии связей Os(IV) и Pt(II) уменьшаются. Учитывая результаты предыдущих исследований методом рентгеновской дифракции [11], разложение $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4][\text{OsCl}_6]$ начинается с выделения азота и образования $(\text{NH}_4)[\text{OsCl}_6]$. При увеличении температуры концентрация азота падает, энергии связей Pt(II) и Cl уменьшаются. Значения энергии связи хлора указывают на его состояние, типичное для мостиковых соединений. Отчетливо проявляется Os(II) и его концентрация растет. Эти результаты могут быть объяснены образованием полимерных структур с мостиковыми связями M—Cl (M может быть Pt и/или Os) преимущественно, т.е. $\{\text{PtCl}_2\}_n$ или $\{\text{PtCl}_2(\text{NH}_3)_x\}_n$, $\{\text{OsCl}_2\}_n$. В пользу образования $\{\text{PtCl}_2\}_n$ и/или $\{\text{PtCl}_2(\text{NH}_3)_2\}_n$ свидетельствуют EXAFS спектры, которые, согласно результатам процедуры подгонки, содержат и азот, и хлор в ближайшем окружении платины при 250 °С, и только хлор при 280 °С. Разложение гексахлороосмата аммония в восстановительной атмосфере, как показано в работе [15], идет с образованием полимера $\{\text{OsCl}_4\}_n$. Можно предположить аналогичный механизм разложения в инертной атмосфере на основании практически одинаковых термограмм [36]. Таким образом, схематично реакция термического разложения может быть записана как



Второе заключение по результатам исследования основано на данных, полученных выше 340 °С для обоих экспериментов. По данным XANES и EXAFS (см. рис. 1 а, б, д, е) платина начинает восстанавливаться примерно на 90 °С раньше осмия, в то время как по данным РФЭС — при одной и той же температуре. EXAFS результаты свидетельствуют об образовании разупорядоченного твердого раствора с областями, обогащенными платиной и осмием, а также чистого осмия. Важно заметить, что в процессе нагрева при наивысшей из измеренных температур, когда оба металла — Pt и Os — восстановились, твердый раствор не формируется, поскольку в локальном окружении как Pt, так и Os находятся преимущественно атомы того же типа. Детальное обсуждение РФЭС спектров Pt и Os, приведенное выше, продемонстрировало зависимость химических сдвигов от размера частиц и эффекта сплавления. Более того, удалось установить, что химический сдвиг Os(0) на графите определяется только размерным эффектом, а сдвиг Pt(0) включает размерный эффект и сплавление.

И наконец, одним из необычных результатов данной работы является обнаружение эффекта интеркалирования хлором и, вероятно, хлоридом осмия/платины (выше 435 °С) графитовых слоев. Необычность результата связана с тем, что процесс хлорирования графита — не тривиальная задача по сравнению, например, с окислением, гидрированием или фторированием графита/графена [25, 27, 37]. Так, согласно теоретическим расчетам [25], связывание атомов H или F поверхностью графита/графена происходит за счет образования ковалентных C—H/C—F связей, а связывание атомов Cl порождает несколько различных состояний. В нашем случае три состояния Cl наблюдаются до 575 °С, при такой температуре все процессы разложения исследуемого комплекса завершены [11] и могут быть отнесены к "комплексу с переносом заряда Cl⁻—графен", ковалентным связям CCl и интеркалированному в графит OsCl₂/PtCl₂. Таким образом, исследование РФЭС, кроме поставленной в работе задачи, показало формирование би-

металлических частиц и их рост на подложке графита, а также способ хлорирования углеродных слоев.

Авторы выражают благодарность к.х.н. Е.Ю. Семитуту и к.х.н. А.В. Задесенцу за синтез комплексной соли.

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

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Асанова Т.И., Асанов И.П., Тур В.А., Герасимов Е.Ю., Бжезинская М. // Журн. структур. химии. – 2016. – № 7. – С. 1475 – 1484.
2. Asanova T.I., Asanov I.P., Kim M.-G., Gerasimov E.Yu., Zadesenets A.V., Plyusnin P.E., Korenev S.V. // J. Nanopart. Res. – 2013. – **15**, № 10. – P. 1994
3. Shubin Y.V., Korenev S.V. // Catal Ind. – 2010. – **2**. – P. 20.
4. Рыбинская А.А., Плюснин П.Е., Быкова Е.А., Громилов С.А., Шубин Ю.В., Корнев С.В. // Журн. структур. химии. – 2012. – **53**, № 3. – С. 534.
5. Simonov A.N., Plyusnin P.E., Shubin Y.V., Kvon R.I., Korenev S.V., Parmon V.N. // Electrochem. Acta. – 2012. – **76**. – P. 344.
6. Shubin Y., Plyusnin P., Sharafutdinov M. // Nanotechnology. – 2012. – **23**. – P. 405302.
7. Громилов С.А., Корнев С.В., Байдина И.А. и др. // Журн. структур. химии. – 2002. – **43**, № 3. – С. 527.
8. Громилов С.А., Корнев С.В., Корольков И.В. и др. // Журн. структур. химии. – 2004. – **45**, № 3. – С. 508.
9. Юсенко К.В., Громилов С.А., Корольков И.В. и др. // Журн. неорган. химии. – 2004. – **49**, № 4. – С. 568 – 573.
10. Корольков И.В., Губанов А.И., Громилов С.А. // Журн. структур. химии. – 2005. – **46**, № 3. – С. 492.
11. Корольков И.В., Губанов А.И., Юсенко К.В. и др. // Журн. структур. химии. – 2007. – **48**, № 3. – С. 530.
12. Диаграммы состояний двойных металлических систем. Т.3. Книга 1 / (ред.) Н.П. Лякишева. – М.: Машиностроение, 2001.
13. Громилов С.А., Дьячкова Т.В., Тютюнник А.П. и др. // Журн. структур. химии. – 2008. – **49**, № 2. – С. 394.
14. Громилов С.А., Шубин Ю.В., Губанов А.И., Максимовский Е.А., Корнев С.В. // Журн. структур. химии. – 2009. – **50**, № 6. – С. 1174.
15. Asanova T., Asanov I., Kantor I., Korenev S., Yusenko K. // Phys. Chem. Chem. Phys. – 2016. – **18**. – P. 33134.
16. Губанов А.И., Корнев С.В., Громилов С.А. и др. // Журн. структур. химии. – 2000. – **41**, № 2. – С. 417.
17. Ravel B., Newville M. // J. Synchrotron. Rad. – 2005. – **12**. – P. 537.
18. Нефедов В.И. Рентгеноэлектронная спектроскопия химических соединений. Справочник. – М.: Химия, 1984.
19. Asanova T.I., Asanov I.P., Zadesenets A.V., Filatov E.Yu., Plyusnin P.E., Gerasimov E.Yu., Korenev S.V. // Therm. Anal. Calorim. – 2016. – **123**. – P. 1183.
20. Нефедов В.И. // Коорд. химия. – 1975 – **1**, № 3. – С. 291.
21. Линько И.В., Зайцев Б.Е., Молодкин А.К., Иванова Т.М., Линько Р.В. // Журн. неорган. химии. – 1983. – **28**, № 6. – С. 1520.
22. Clark D.T., Adams D.B., Briggs D. // J. Chem. Soc. D. – 1971. – P. 602.
23. Papirer E., Lacroix R., Donnet J.-B., Nansé G., Fioix P. // Carbon. – 1995. – **33**, N 1. – P. 63.
24. Tur V.A., Okotrub A.V., Shubin Yu.V., Senkovskiy B.V., Bulusheva L.G. // Phys. Status Solidi B. – 2014. – **251**, N 12. – P. 2613.
25. Yang M., Zhou L., Wang J., Liu Z., Liu Z. // J. Phys. Chem. C. – 2012. – **116**. – P. 844.
26. Уббелодде А.Р., Льюис Ф.А. Графит и его кристаллические соединения. – М.: Мир, 1965.
27. Li B., Zhou L., Wu D., Peng H., Yan K., Zhou Y., Liu Z.F. // ACS NANO. – 2011. – **5**. – P. 5957.
28. Нефедов В.И., Захаров И.А., Порай-Кошиц М.А. // Докл. АН СССР. – 1972. – **205**, № 1. – С. 119.
29. Mason M.G. // Phys. Rev. B. – 1983. – **27**. – P. 748.
30. Ferrando R., Jellinek J., Johnston R.L. // Chem. Rev. – 2008. – **108**. – P. 845.
31. Teng X., Feygensohn M., Wang Qi, He J., Du W., Frenkel A.I., Han W., Aronson M. // Nano Lett. – 2009. – **9**. – P. 3177.
32. Miedema A.R., Chatel P.F. de, Boer F.R. de // Physica B+C. – 1980. – **100**. – P. 1.
33. Zadesenets A.V., Asanova T.I., Vikulova E.S., Filatov E.Yu., Plyusnin P.E., Baidina I.A., Asanov I.P., Korenev S.V. // J. Solid State Chem. – 2013. – **199**. – P. 71.
34. Peng L., Ringe E., Duyne R.P., Marks L.D. // Phys. Chem. Chem. Phys. – 2015. – **17**. – P. 27940.
35. Mezey L.Z., Giber J. // Jpn. J. Appl. Phys. – 1982. – **21**. – P. 1569.
36. Meyer G., Möller A. // J. Less-Common Met. – 1991. – **170**. – P. 327.
37. Wehling T.O., Katsnelson M.I., Lichtenstein A.I. // Phys. Rev. B. – 2009. – **80**. – P. 085428.