Письма в ЖЭТФ, том 109, вып. 9, с. 615 – 620 © 2019 г. 10 мая

Кинетика атомной структуры наночастиц палладия в ходе десорбции водорода по данным рентгеновской дифракции

А. Л. Бугаев[+1)], *А. А. Гуда*[+1)], *К. А. Ломаченко*[*], *А. В. Солдатов*[+]

[+] *Международный исследовательский институт интеллектуальных материалов, Южный федеральный университет, 344090 Ростов-на-Дону, Россия*

[*] *European Synchrotron Radiation Facility, 38043 Grenoble Cedex 9, France*

Поступила в редакцию 11 марта 2019 г.
После переработки 27 марта 2019 г.
Принята к публикации 27 марта 2019 г.

Процесс десорбции водорода из малых наночастиц палладия регистрировался методом синхротронной рентгеновской дифракции с временным разрешением. С точностью 0.3 с зарегистрированы изменения дифракционных профилей, соответствующих переходу из β-фазы палладия в α-фазу. Модель непрерывного изменения размера области β-фазы может быть исключена, поскольку полнопрофильный анализ по методу Ритвельда не выявил уширения дифракционных пиков, соответствующих кристаллической решетке палладия в ходе десорбции. С помощью теоретического моделирования мы показали наличие границы раздела фаз поверхность/ядро с различным средним параметром решетки, однако приповерхностные слои наночастицы вносят меньший вклад в наблюдаемые рефлексы дифракции из-за худшей кристалличности. Параметр решетки в ядре наночастицы зависит от концентрации водорода как в самом ядре, так и в оболочке из-за наличия напряжений на границе раздела.

DOI: 10.1134/S0370274X19090091

1. Введение. Формирование гидридной фазы палладия является одним из наиболее ярких примеров фазового перехода первого рода, при котором наблюдается скачкообразное изменение объема образца при переходе из чистой металлической в α-гидридную фазу, и из α- в β-фазу гидрида палладия. Для принципиального понимания такого фазового перехода обычно используется модель Изинга [1]. Однако в случае реальных систем, термодинамика и кинетика соответствующих фазовых переходов становится более сложной в силу влияния микронапряжений и прочих факторов [2, 3].

За последние десятилетия тематика фазовых переходов в металлических гидридах активно исследовалась как в теоретических, так и в экспериментальных работах [4, 5]. А более поздние исследования сфокусировали свое внимание на наноразмерных материалах [6–10], обнаружив, что существование отдельных α- и β-фаз гидрида палладия наблюдается в наночастиц, вплоть до размеров порядка 1.5 нм. Очевидно, что термодинамика и кинетика фазовых переходов в наночастицах в значительной степени зависит от их формы и размера. При этом особый интерес в изучении кинетики адсорбции и десорбции водорода связан с их применением в каталитической промышленности, где наибольшей реактивностью обладает водород, накопленный в форме β-гидрида в объеме наночастиц [11].

При этом на сегодняшний день в литературе немного данных об экспериментальных исследованиях кинетики атомной и электронной структуры палладия в ходе фазовых переходов. В первую очередь это обусловлено тем, что процессы адсорбции и десорбции водорода происходят в наночастицах за время порядка нескольких секунд [12]. Так, с помощью спектроскопии рентгеновского поглощения в энергодисперсионном режиме было установлено, что процесс абсорбции водорода наночастицами палладия при атмосферном давлении длится порядка 0.2 с [13]. Следовательно, характерные времена фазовых переходов ожидаются на таком же или меньших временных масштабах и их детектирование является сложной экспериментальной задачей.

В данной работе приводятся результаты исследования кинетики атомной структуры наночастиц палладия в ходе десорбции водорода при различных температурах. Для анализа кинетики атомной и электронной структур была применена порошковая рентгеновская дифракция с использованием синхротронного излучения. Снятие дифракционных профилей производилось двумерным детектором, что позволя-

1)e-mail: arambugaev@gmail.com; guda@sfedu.ru

ло добиться оптимального качества данных за короткие времена измерения.

2. Методы. В работе использовался образец промышленного катализатора на основе наночастиц палладия на углеродной подложке [14]. Средний диаметр наночастиц составлял $D = 2.6$ нм с узким распределением по размерам ($\sigma = 0.4$ нм). Детальная характеризация образца была проведена нами ранее методами просвечивающей электронной микроскопии, газовой порометрии, порошковой рентгеновской дифракции и спектроскопии рентгеновского поглощения [10, 15–18]. Рентгеновские дифрактограммы измерялись на станции BM01B [19] синхротронного центра ESRF (Гренобль, Франция). Монохроматор Si(111) выделял длину волны 0.50544 Å от выходящего из дипольного магнита излучения. Двумерный детектор CMOS-DEXELA 2D располагался на расстоянии 250.24 мм от образца, что позволяло регистрировать диапазон углов от 2 до 52° ($d_{\min} = 0.58$ Å). Длина волны падающего рентгеновского излучения, расстояние между образцом и детектором и наклон детектора были оптимизированы методом Ритвельда для образцов LaB_6 и Si и были фиксированы при уточнении структуры образцов Pd/C. Для лучшей статистики в каждой экспериментальной точке были измерены 20 дифракционных изображений и 20 темных изображений (без рентгеновского луча) с временем регистрации 5 с. Двумерные изображения были обработаны программным обеспечением PyFAI [20], которое выполняет быстрое усреднение, вычитание фона и интегрирование изображений для получения $I(2\theta)$ кривых. Полнопрофильный анализ по методу Ритвельда был выполнен в коде Jana2006 [21]. Начальные профильные параметры были уточнены путем подгонки дифракционных профилей для наночастиц без водорода и с максимальной концентрацией водорода при каждой температуре. В итоговой подгонке мы оптимизировали доли α- и β-фаз и параметры ячейки, соответствующие каждой фазе.

Рентгеновская дифракция в ходе десорбции водорода из наночастиц палладия была измерена с временным разрешением 3 скана в секунду в диапазоне температур от 273 до 293 K (0–20 °C). Более высокие температуры не использовались, поскольку характерное время десорбции водорода для них составляло менее 1 с, таким образом временного разрешения установки было недостаточно для эффективного детектирования данного процесса. Более низкие температуры не использовались в силу образования ледяной оболочки на поверхности капилляра, вносящей вклад в дифракционные данные. Изначально образец находился в атмосфере чистого водорода под давлением 500 мбар, после чего путем открытия быстрого пневматического крана водород эвакуировался за время, меньшее 0.3 с. Для всех исследуемых температур изменения в дифракционных профилях выходили на насыщение за времена порядка 10 с.

Для расчета дифракционных данных мы рассматривали четыре модели распределения водорода – частица без водорода, равномерное распределение $PdH_{0.5}$, водород во внутренней области (ядро) со стехиометрией $PdH_{0.5}$ и водород в приповерхностных слоях (оболочка) со стехиометрией $PdH_{0.5}$. При этом диаметр наночастицы палладия составлял 3 нм, или 960 атомов. Все модели были оптимизированы в рамках теории функционала электронной плотности с использованием программного комплекса VASP 5.2 [22, 23]. Размер базиса плоских волн определялся параметром ENCUT = 240 эВ, для определения заселенностей орбиталей использовался метод Метфесселя–Пакстона первого порядка с шириной размазки 0.2 эВ (ISMEAR = 1, SIGMA = 0.2). Для релаксации структуры использовался квазиньютоновский метод (IBRION = 1), вся частица помещалась в суперячейку с длиной ребра 40 Å, которое было фиксировано в ходе оптимизации (ISIF = 2). Сходимость по энергии внутри цикла самосогласования была лучше 0.1 мэВ, релаксация геометрии считалась завершенной при изменении энергии между соседними циклами деформаций менее 0.01 эВ, что требовало в среднем 200 циклов геометрических итераций (около 30 дней на 6-ядерном процессоре Intel Original Core i7 X6 5930 K @3.5 GHz (Haswell), 64 Гб DDR4). После оптимизации полученные модели использовались для расчета дифрактограмм методом Дебая [24].

3. Результаты и обсуждение. Примеры экспериментальных дифрактограмм, измеренных при температуре 273 K изображены на рис. 1 и позволяют оценить качество данных, измеренных с выдержкой 0.3 с. Форма и положения пиков дифракционных профилей соответствует данным, полученным ранее для наночастиц палладия в стационарных условиях [15–18, 25, 26], указывая на то, что в ходе десорбции водорода происходит постепенный переход из гидридной фазы палладия в чистое металлическое состояние. В то время как в начальный момент времени и по прошествии 10 с образец находится в чистых однофазных состояниях, промежуточные двухфазные состояния можно наблюдать на дифрактограммах, измеренных через 2 и 4 с после откачки водорода из капилляра (рис. 1).

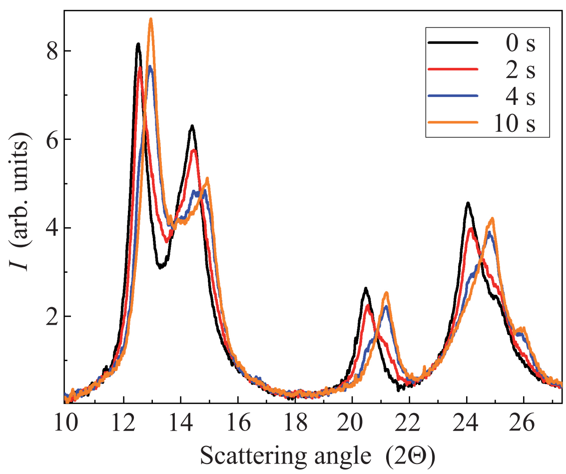

Рис. 1. (Цветной онлайн) Изменения дифракционных профилей в ходе десорбции водорода при температуре 273 K. Цифрами указано время в секундах, прошедшее после открытия пневматического клапана для откачки водорода из капилляра

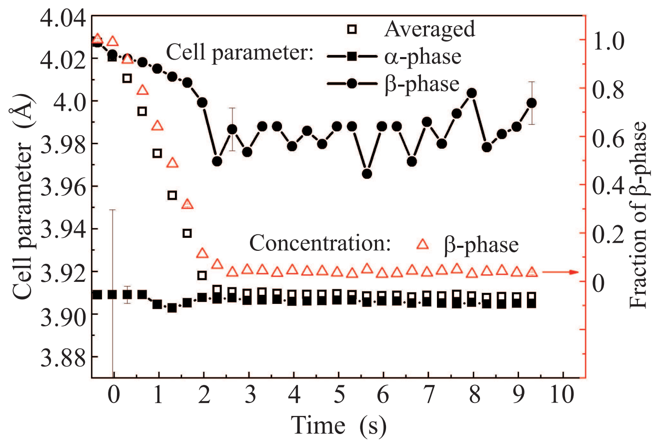

Рис. 2. (Цветной онлайн) Результаты полнопрофильного анализа серии дифрактограмм, измеренных в ходе десорбции водорода при температуре 273 K. По левой оси ординат отложены параметры решетки, определенные для α-фазы (кривая с квадратами), β-фазы (кривая с кружками) и усредненные параметры решетки (черные пустые квадраты). Красными треугольниками обозначена доля β-фазы (правая ось ординат)

Для количественного анализа кинетики атомной структуры наночастиц палладия в ходе десорбции водорода был проведен полнопрофильный анализ всех полученных дифрактограмм. В результате были определены параметры решетки и относительные концентрации α- и β-фаз. На рисунке 2 изображены результаты полнопрофильного анализа для серии дифрактограмм, измеренных при температуре 273 K, при которой кинетика фазового перехода наиболее медленная.

Согласно данным, представленным на рис. 2, при десорбции водорода из наночастиц палладия происходит фазовый переход, аналогичный тому, что наблюдается при квазистатических измерениях, где давление водорода постепенно изменяется от чистого вакуума до одной атмосферы [10, 15, 16, 18, 27]. При этом в ходе наблюдаемых структурных изменений в определенные моменты времени наблюдается сосуществование α- и β-гидридных фаз палладия. Результаты полнопрофильного анализа дифракционных данных для различных температур (рис. 3) указывают на наличие температурной зависимости времени фазового перехода. На рисунке 3a показано изменение среднего параметра решетки a, рассчитанного по формуле (1):

$$a = (1 - n) \cdot a_\alpha + n \cdot a_\beta, \quad (1)$$

где a_α и a_β – параметры решетки в α- и β-фазах, а n – доля β-фазы.

Отдельным вопросом, активно обсуждаемым в литературе, является механизм десорбции водорода из наночастиц гидрида палладия. В частности, в ряде работ [12, 28, 29] предлагается модель типа ядро-оболочка, при которой в ходе десорбции водорода образуется обедненное водородом ядро и гидридная оболочка. Однако результаты проведенного нами полнопрофильного анализа показывают, что параметры профиля функции псевдо-Войта не претерпевают существенных изменений в ходе всего процесса десорбции. Возможной причиной такого поведения следует считать небольшой размер наночастиц, при котором сосуществование двух фаз в рамках одной частицы было бы затруднительным. Таким образом, фазовый переход в объеме каждой отдельно взятой частице происходит скачкообразно, аналогично массивному палладию. Ниже с помощью теоретических расчетов мы покажем, что это утверждение верно лишь отчасти. Даже в небольшой наночастице можно выделить области с разными средними межатомными расстояниями из-за неравномерного распределения водорода. Однако возникающие напряжения на границе раздела стремятся выровнять эти значения.

Наблюдаемые по дифракции изменения параметра решетки для разных температур имеют две стадии. Первая – это выход водорода с поверхности наночастиц. При этом во внутренней области (ядре) концентрация водорода меняется слабо. Как мы покажем ниже, на наблюдаемые дифракционные данные влияет в основном кристаллическое ядро, в то время как изменения в оболочке наночастиц вно-

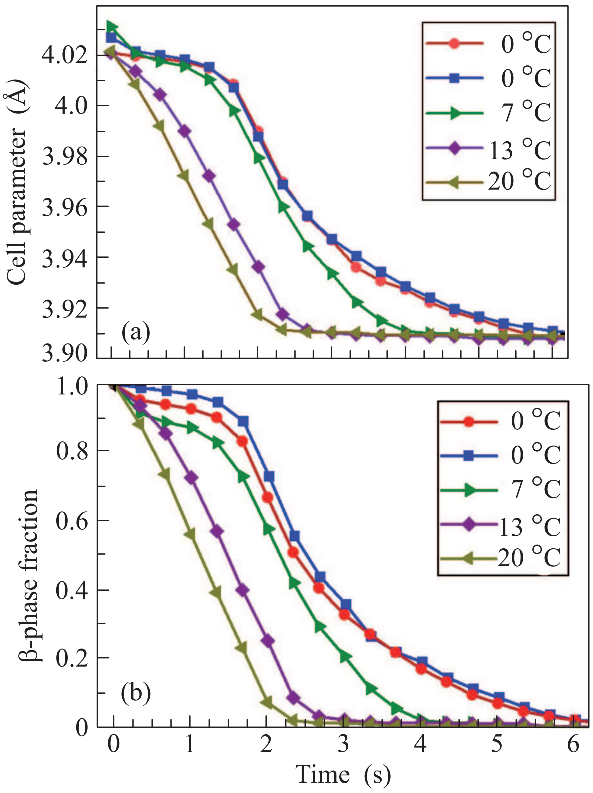

Рис. 3. (Цветной онлайн) Кинетика изменения атомной структуры наночастиц палладия, определенная по данным рентгеновской дифракции. (a) – Изменение среднего параметра решетки, посчитанного по формуле (1). (b) – Изменение концентрации β-фазы гидрида палладия в образце

сят меньший вклад. Для низких температур первая стадия длится дольше (интервал 0...1.5 с для 0 °C), чем для высоких. Вторая стадия характеризуется резким уменьшением параметра решетки и доли β-фазы. Для температуры 20 °C вторая фаза начинается практически сразу после начала эксперимента. Этот процесс соответствует диффузии атомов водорода в приповерхностные слои и последующему фазовому переходу ядра в α-фазу. Задержка выхода атомов водорода из ядра объясняется наличием напряжений в решетке на границе раздела внутренней области наночастиц и внешних приповерхностных слоев. Более медленная диффузия по сравнению с диссоциацией молекул водорода наблюдалась ранее экспериментально для экспериментов с мембранами палладия [30]. Наличие внутренних напряжений в малых наночастицах палладия мы подтверждаем ниже с помощью моделирования из первых принципов.

На рисунке 4 показано сравнение экспериментальных и теоретических дифрактограмм для чистых наночастиц палладия и с максимальной концен-

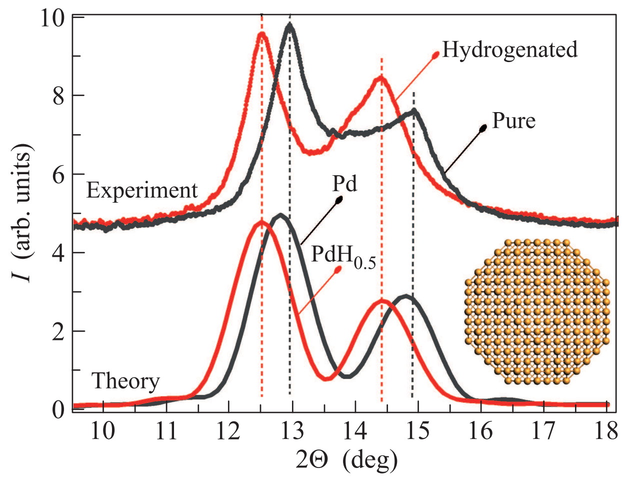

Рис. 4. (Цветной онлайн) Экспериментальные дифрактограммы для наночастиц чистого палладия и гидрида палладия при давлении водорода 1 бар в сравнении с рассчитанными для оптимизированных структур со стехиометрией Pd и $PdH_{0.5}$. На вставке показана модель наночастицы, использованная для оптимизации структуры, расчета дифрактограмм и функции радиального распределения (см. ниже)

трацией водорода. Рефлексы на теоретической дифрактограмме для наночастицы Pd незначительно смещены в область более низких углов относительно экспериментальных данных примерно на 0.15°, что относится к погрешности метода функционала электронной плотности в пределах 1–2 % по определению параметров кристаллической решетки и эффектам размера базисного набора. При включении водорода в структуру палладия межатомные расстояния увеличиваются и дифракционные максимумы сдвигаются в область меньших углов, что хорошо воспроизводится теоретическими расчетами.

Анализ изменения структуры наночастиц при различном распределении водорода проведен с помощью функции радиального распределения (ФРР). Так, для каждого атома в оптимизированных структурах была рассчитана ФРР. Затем было проведено усреднение ФРР для внутренней области диаметром 2.4 нм (далее – ядро) и для внешней области, содержащей примерно два приповерхностных слоя (далее – оболочка). Выбор диаметра 2.4 нм для разделения на ядро и оболочку обусловлен тем, что эта область содержит примерно половину атомов палладия от их общего числа в наночастице диаметром 3 нм. На рисунке 5а показаны усредненные пары ФРР для четырех моделей наночастиц с водородом. Полученные данные несут важную информацию о распреде-

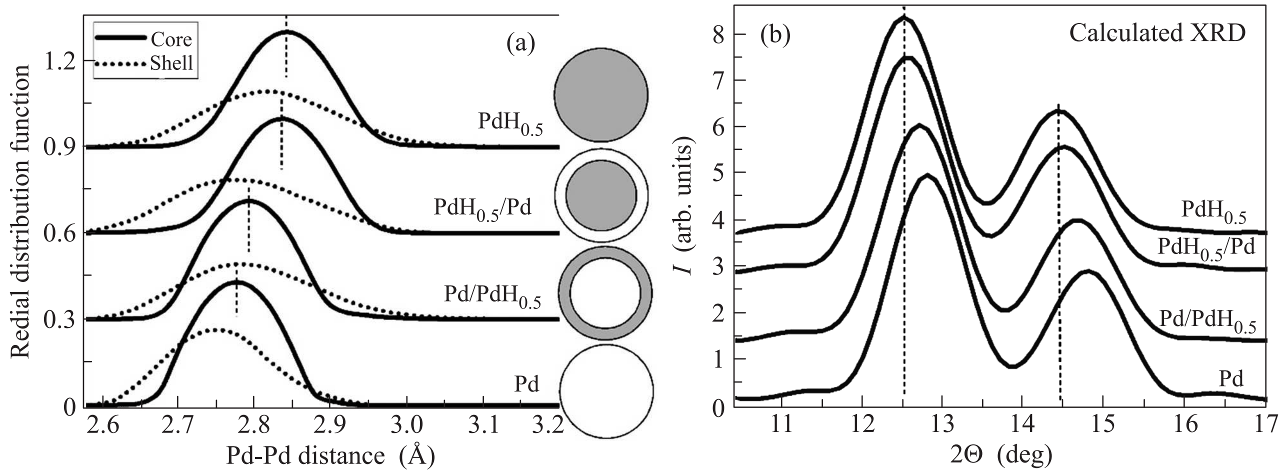

Рис. 5. (a) – Рассчитанные функции радиального распределения для структур оптимизированных наночастиц палладия диаметром 3 нм. Сплошные кривые – усредненное радиальное распределение для внутренней области наночастицы диаметром 2.4 нм, пунктирные кривые – для приповерхностных слоев. Детальное описание моделей распределения водорода приведено в тексте. (b) – Рассчитанные методом Дебая дифрактограммы для моделей наночастиц, показанных в части (a)

лении фаз α- и β-палладия в наночастице. Общим результатом для всех моделей являются уменьшенные расстояния Pd–Pd в оболочке по сравнению с ядром. Также для всех моделей ширина ФРР в оболочке значительно больше, чем в ядре, что свидетельствует о структурном беспорядке из-за релаксации поверхностных атомов.

При выходе всего водорода из оболочки (переход от $PdH_{0.5}$ к $PdH_{0.5}/Pd$) среднее межатомное расстояние в оболочке изменяется на 0.05 Å. При этом изменяется и расстояние Pd–Pd внутри ядра из-за возникающих напряжений на границе раздела фаз. Это изменение составляет порядка 0.01 Å. Затем при перераспределении водорода из ядра в оболочку (переход от $PdH_{0.5}/Pd$ к $Pd/PdH_{0.5}$) расстояние Pd–Pd в ядре уменьшается до 2.79 Å, что примерно на 0.02 Å больше, чем в ядре чистой наночастицы Pd. Наконец, при переходе к чистой наночастице палладия расстояния Pd–Pd уменьшаются до 2.77 Å в ядре и 2.75 Å в оболочке.

На рисунке 5b показаны рассчитанные дифрактограммы для обсуждаемых моделей. Несмотря на последовательные фазовые переходы в оболочке и ядре, дифракционные профили имеют очень близкую ширину, а их сдвиги соответствуют в основном изменениям расстояний Pd–Pd в ядре наночастиц. Меньшее влияние оболочки на дифракционные данные можно объяснить худшей кристалличностью оболочки из-за релаксации поверхности. Таким образом, основной вклад в экспериментальные данные дифракции вносит кристаллическое ядро. При этом параметр решетки в ядре зависит в большей степени от содержания водорода в ядре и в меньшей степени от наличия водорода в оболочке. Влияние межатомных расстояний в оболочке на параметр решетки в ядре малой наночастицы объясняется большой относительной площадью границы раздела двух фаз и возникающими на границе напряжениями.

4. Заключение. В работе был исследован процесс десорбции водорода из наночастиц палладия диаметром около 3 нм. Параметр решетки и соотношение между α- и β-фазами палладия были определены из полнопрофильного анализа дифрактограмм, измеренных с временным разрешением лучше 0.3 с для температур 0...20 °C. При низких температурах были обнаружены две стадии в кинетике уменьшения параметра решетки. В первой стадии водород выходит из приповерхностных слоев наночастицы, что приводит к небольшим изменениям среднего параметра решетки наночастиц, а во второй происходит выход водорода из ядра с фазовым переходом последнего из α- в β-фазу. С помощью геометрической оптимизации наночастиц с различным распределением водорода внутри было установлено наличие двух областей в наночастице – оболочки и ядра. При этом расстояния Pd–Pd в оболочке всегда меньше расстояний в ядре, что приводит к наличию потенциального барьера для выхода водорода из ядра и подтверждает временную задержку фазового перехода, наблюдаемую в эксперименте. Нарушение кристалличности оболочки, заметное по уширению функции радиального распределения атомов, приводит к тому, что основной вклад в дифракционные рефлексы вносит только ядро наночастиц.

Работа выполнена при поддержке гранта Российского научного фонда (проект # 17-72-10245).

1. K. Binder, Phys. Rev. Lett. **45**, 811 (1980).
2. E. A. Brener, V. I. Marchenko, and R. Spatschek, Phys. Rev. E, Statistical, nonlinear, and soft matter physics **75**, 041604 (2007).
3. R. B. Schwarz and A. G. Khachaturyan, Phys. Rev. Lett. **74**, 2523 (1995).
4. A. Borgschulte, R. Gremaud, and R. Griessen, Phys. Rev. B **78**(9), 094106 (2008).
5. V. P. Zhdanov, A. Krozer, and B. Kasemo, Phys. Rev. B **47**, 11044 (1993).
6. M. Yamauchi, R. Ikeda, H. Kitagawa, and M. Takata, J. Phys. Chem. C **112**, 3294 (2008).
7. H. Jobic and A. Renouprez, J. Less-Common Met. **129**, 311 (1987).
8. B. Ingham, M.F. Toney, S.C. Hendy, T. Cox, D.D. Fong, J.A. Eastman, P.H. Fuoss, K.J. Stevens, A. Lassesson, and S. Brown, Phys. Rev. B **78**, Art. n. 245408 (2008).
9. D. Narehood, S. Kishore, H. Goto, J. Adair, J. Nelson, H. Gutierrez, and P. Eklund, Int. J. Hydrogen Energ. **34**, 952 (2009).
10. A.L. Bugaev, A.A. Guda, K.A. Lomachenko, L.A. Bugaev, and A.V. Soldatov, Bull. Rus. Acad. Sci. Phys. **79**, 1180 (2015).
11. D. Teschner, J. Borsodi, A. Wootsch, Z. Revay, M. Havecker, A. Knop-Gericke, S.D. Jackson, and R. Schlögl, Science **320**, 86 (2008).
12. C. Langhammer, V.P. Zhdanov, I. Zoric, and B. Kasemo, Phys. Rev. Lett. **104**, Art. n. 135502 (2010).
13. D. Matsumura, Y. Okajima, Y. Nishihata, and J. Mizuki, J. Alloys Comp. **509**, S849 (2011).
14. A. Piovano, A. Lazzarini, R. Pellegrini, G. Leofanti, G. Agostini, S. Rudić, A.L. Bugaev, C. Lamberti, and E. Groppo, Advances in Condensed Matter Physics **2015**, 803267 (2015).
15. A.L. Bugaev, A.A. Guda, K.A. Lomachenko, V.V. Shapovalov, A. Lazzarini, J.G. Vitillo, L.A. Bugaev, E. Groppo, R. Pellegrini, A.V. Soldatov, J.A. van Bokhoven, and C. Lamberti, J. Phys. Chem. C **121**, 18202 (2017).
16. A.L. Bugaev, A.A. Guda, K.A. Lomachenko, A. Lazzarini, V.V. Srabionyan, J.G. Vitillo, A. Piovano, E. Groppo, L.A. Bugaev, A.V. Soldatov, V.P. Dmitriev, R. Pellegrini, J.A. van Bokhoven, and C. Lamberti, J. Phys. Conf. Ser. **712**, 012032 (2016).
17. A.L. Bugaev, A.A. Guda, A. Lazzarini, K.A. Lomachenko, E. Groppo, R. Pellegrini, A. Piovano, H. Emerich, A.V. Soldatov, L.A. Bugaev, V.P. Dmitriev, J.A. van Bokhoven, and C. Lamberti, Catal. Today **283**, 119 (2017).
18. A.L. Bugaev, O.A. Usoltsev, A. Lazzarini, K.A. Lomachenko, A.A. Guda, R. Pellegrini, M. Carosso, J.G. Vitillo, E. Groppo, J.A. van Bokhoven, A.V. Soldatov, and C. Lamberti, Faraday Discuss. **208**, 187 (2018).
19. W. van Beek, O. V. Safonova, G. Wiker, and H. Emerich, Phase Transitions **84**, 726 (2011).
20. J. Kieffer and J. P. Wright, Powder Diffraction **28**, S339 (2013).
21. V. Petříček, M. Dušek, and L. Palatinus, Zeitschrift fur Kristallographie – Crystalline Materials **229**(5), 345 (2014).
22. P. E. Blochl, Phys. Rev. B **50**, 17953 (1994).
23. G. Kresse and J. Furthmüller, Phys. Rev. B **54**, 11169 (1996).
24. N. Pinna, *X-Ray Diffraction from Nanocrystals*, in: *Scattering Methods and the Properties of Polymer Materials*, ed. by N. Stribeck and B. Smarsly, Springer, Berlin, Heidelberg (2005), p. 29.
25. A.A. Skorynina, A.A. Tereshchenko, O.A. Usoltsev, A.L. Bugaev, K.A. Lomachenko, A.A. Guda, E. Groppo, R. Pellegrini, C. Lamberti, and A. Soldatov, Radiat. Phys. Chem. in press; doi: 10.1016/j.radphyschem.2018.11.033.
26. A.L. Bugaev, A.A. Guda, I.A. Pankin, E. Groppo, R. Pellegrini, A. Longo, A.V. Soldatov, and C. Lamberti, Catalysis Today, in press; doi: 10.1016/j.cattod.2019.02.068.
27. A.L. Bugaev, A.A. Guda, K.A. Lomachenko, V.V. Srabionyan, L.A. Bugaev, A.V. Soldatov, C. Lamberti, V.P. Dmitriev, and J.A. van Bokhoven, J. Phys. Chem. C **118**, 10416 (2014).
28. C. Wadell, T. Pingel, E. Olsson, I. Zoric, V. P. Zhdanov, and C. Langhammer, Chem. Phys. Lett. **603**, 75 (2014).
29. V. P. Zhdanov and B. Kasemo, Chem. Phys. Lett. **460**, 158 (2008).
30. B. D. Kay, C. H. F. Peden, and D. W. Goodman, Phys. Rev. B **34**, 817 (1986).