

01,11,12

Моделирование размерных эффектов при фазовых превращениях в субмикронных частицах сплава Au–Pt–Pd

© В.Б. Федосеев

Институт металлоорганической химии им. Г.А. Разуваева РАН,
Нижний Новгород, Россия

E-mail: vbfedoseev@yandex.ru

Поступила в Редакцию 15 мая 2021 г.

В окончательной редакции 15 мая 2021 г.

Принята к публикации 22 мая 2021 г.

Размерные эффекты наблюдаются при фазовых равновесиях в микро- и наночастицах. На фазовых диаграммах они отображаются в виде сдвига характеристических линий и точек. Рассмотрено моделирование и графическое отображение этих эффектов для тройных систем. На примере твердого раствора Au–Pt–Pd методами химической термодинамики смоделировано влияние состава сплава на область существования состояний ядро-оболочка (core-shell) для частиц радиусом 250 nm. Показано уменьшение области расслаивания этого раствора и ее разделение за счет конкуренции состояний ядро-оболочка с сегрегацией Pt в core либо в shell фазе. На фазовой диаграмме построены коноды стабильных и метастабильных равновесных состояний ядро-оболочка. Приведены характеристики этих состояний (состав сосуществующих растворов, радиус core фазы). Описанные закономерности актуальны при рассмотрении каталитической активности частиц сплава Au–Pt–Pd.

Ключевые слова: расслаивание раствора, тройная система, структура ядро-оболочка, метастабильные состояния.

DOI: 10.21883/FTT.2021.10.51391.115

1. Введение

Размерные эффекты при фазовых превращениях проявляются на диаграммах состояния в виде заметных смещений характеристических точек и линий [1,2], в существенных изменениях взаимной растворимости компонентов [3] и появлении метастабильных фаз [4]. Это приводит к тому, что огромный массив справочных данных о диаграммах состояния макросистем перестает быть надежным инструментом при работе с микро- и нанообъектами. Особенности фазовых превращений в малом объеме важны при производстве и эксплуатации порошковых композиционных, ультрамелкозернистых материалов. Для бинарных смесей размерные эффекты при фазовых превращениях описаны во многих работах [1–3,5]. Естественно ожидать более сложного поведения от тройных систем, однако, отображение размерных эффектов на фазовых диаграммах для них в литературе практически отсутствуют [6].

В настоящей работе представлены фазовые диаграммы, отображающие размерные эффекты при фазовых превращениях трехкомпонентного сплава Au–Pt–Pd, который может быть описан уравнениями состояния регулярного раствора [7]. Интерес к подобным сплавам связан с их каталитической активностью в процессах восстановления кислорода и „зеленой химии“ [8–10]. Они находят применение в качестве электрокатализаторов для топливных ячеек [11–13]. В большинстве случаев подобные сплавы используются в виде наночастиц и тонких пленок. При этом для частиц

характерно образование структур типа ядро-оболочка (core-shell) [14,15], а для микрокристаллических пленок наблюдается сегрегация Au и Pd к границам зерна [16]. Как образование структуры ядро-оболочка, так и зернограничная сегрегация являются следствиями эволюции реального раствора в условиях ограниченного объема. При этом размерные эффекты при фазовых превращениях представляют особый интерес для интерпретации наблюдаемых явлений при оптимизации состава и свойств катализаторов и решении проблемы стабильности каталитических свойств этих материалов, которые связаны с самопроизвольной перестройкой структуры [17].

Задачей настоящей работы является моделирование размерных эффектов при фазовых превращениях в трехкомпонентном растворе на примере сплава Au–Pt–Pd. Ранее нами была описана термодинамическая модель образования структуры ядро-оболочка для бинарного раствора Pt–Au, в котором каталитическая активность также определяется составом и удельной поверхностью shell фазы [18].

2. Термодинамическая модель

Для расчетов нами была использована термодинамическая модель [3,4]. От других методов расчетов фазовых равновесий [19,20] ее отличает поиск всех минимумов энергии Гиббса гетерогенного состояния. Детальный анализ функции Гиббса воспроизводит не

только глобальное равновесное состояние [7,21], но и метастабильные состояния, которые характерны для систем малого объема.

Функция Гиббса системы G складывается из энергии Гиббса сосуществующих фаз и энергии межфазных границ

$$G = \frac{n_c G_c + n_s G_s + \sigma_s A_s + \sigma_{cs} A_{cs}}{n_c + n_s}, \quad (1)$$

где n_j — число молей в фазах $j = c, s$ (core и shell соответственно), σ_s и σ_{cs} — поверхностные натяжения на внешней (shell) и внутренней (core-shell) границах раздела фаз, вычисленные с использованием линейной аппроксимации $\sigma_s = \sum x_{is} \sigma_i$, $\sigma_{cs} = 0.5 \sum (x_{ic} + x_{is}) \sigma_i$ на основе свойств индивидуальных компонентов σ_i , $i = 1, 2, 3$ — номер компонента (соответственно Au, Pt, Pd), $x_{ij} = n_{ij} / \sum n_{ij}$ и n_{ij} — мольная доля и число молей компонента i в фазе j , A_c, A_s — площадь поверхности core и shell фаз, G_j — энергия Гиббса реального раствора соответствующей фазы.

Согласно [7] тройная система Au–Pt–Pd в твердом состоянии имеет единственную фазу, а именно расслаивающийся твердый раствор. Его энергия (при $T = 1073$ К, cal/mol) описывается уравнением регулярного раствора [7,21]

$$\begin{aligned} G = & x_1 x_2 x_3 3036 - x_1 x_3 (1114 x_1 - 3065 x_3) \\ & - x_2 x_3 (5234 x_3 + 3021 x_2) - x_1 x_2 (634 x_1 - 5691 x_2) \\ & - T \left(\sum x_i \ln x_i - 3 x_1 x_3 + 2.9 x_3^2 x_2 + 1.7 x_3 x_2^2 \right. \\ & \left. + 0.9 x_1 x_2^2 + 3.5 x_1^2 x_2 - 9 x_1 x_2 x_3 \right). \end{aligned}$$

Предполагается, что обе фазы (ядро и оболочка) имеют сферическую форму. В этом случае условия сохранения количества вещества однозначно связывают объем фаз $V_j = n_{1j} V_1 + n_{2j} V_2 + n_{3j} V_3$ (где V_i — мольные объемы компонентов), радиусы (r_j) и площади внешней и межфазной границ (A_c, A_s), концентрации компонентов в сосуществующих фазах (x_{ij}) и число молей компонентов n_{ij} :

$$\begin{aligned} r_c &= \left(\frac{3}{4\pi} V_c \right)^{1/3}, \quad A_c = 4\pi r_c^2, \\ r_s &= \left(\frac{3}{4\pi} (V_c + V_s) \right)^{1/3}, \quad A_s = 4\pi r_s^2. \end{aligned} \quad (2)$$

Подобные (2) соотношения при необходимости можно сформулировать для межфазных границ более сложной формы [2,22].

Если задан исходный состав системы n_i , то $n_i = n_{ic} + n_{is}$ и энергия Гиббса (1) становится функцией трех независимых переменных $G(n_{ic})$. Минимумы этой функции соответствуют равновесным состояниям системы и полностью определяют состав и объем сосуществующих фаз. Для удобства при моделировании использована энергия фазового перехода $\Delta_{tr} G(n_{ic}) = G(n_{ic}) - G(0)$,

позволяющая сразу оценить стабильность или метастабильность гетерогенных состояний относительно гомогенного раствора.

3. Результаты моделирования

Необходимые для расчета мольные объемы Au, Pt и Pd приводятся в справочной литературе и базах данных, значения поверхностной энергии заимствованы из обзора [23, table 68].

Для поиска минимумов использовался трехмерный массив значений $\Delta_{tr} G(n_{ic})$, соответствующих переносу в core фазу разного количества компонентов $0 \leq n_{ic} \leq n_i$. Соответствующие минимумам значения n_{ic} определяют радиус core фазы и состав сосуществующих растворов. Шаг Δn_{ic} определял локализацию равновесных состояний с точностью до 1.5–2%.

Энергия Гиббса состояния ядро-оболочка имеет, как правило, не менее двух минимумов, соответствующих разному размещению сосуществующих растворов в core и shell положениях. Чем меньше объем частиц, тем сильнее эти состояния отличаются составом фаз и термодинамическими характеристиками [3,4]. Чаще всего наиболее выгодным является состояние, при котором поверхностная энергия core фазы превышает поверхностную энергию shell фазы.

Сопоставление состояний ядро-оболочка частицы радиусом 250 nm и макросистемы приведено на рис. 1.

На рис. 1 показаны коноды (линии, соединяющие сосуществующие фазы) для составов с $x_{Pd} = 0.325, 0.25, 0.175, 0.125, 0.075, 0.025$ и $x_{Au}/x_{Pt} = 0.65$ на фоне диаграммы расслаивания сплава Au–Pt–Pd при 1073 К. Диаграмма демонстрирует несколько особенностей состояний ядро-оболочка.

Прежде всего, существуют две области термодинамически выгодных состояний ($\Delta_{tr} G < 0$). Более крупная область соответствует состояниям с высокой концентрацией Pt в core фазе, в другой концентрация Pt выше в shell фазе. При увеличении размера частицы области эти совпадают с областью гетерогенности макросистемы, а при уменьшении сжимаются и пропадают. В области их пересечения оба состояния выгодны и могут конкурировать между собой, если имеют сопоставимую энергию образования.

На рис. 1 приведены коноды для составов с $x_{Au}/x_{Pt} = 0.65$. Стабильные состояния изображены сплошными прямыми, метастабильные — штриховыми. Отклонение концов конод от бинадали макросистемы свидетельствует о том, что даже для стабильных состояний состав сосуществующих растворов существенно отличается от состояния макросистемы.

В таблице приведены характеристики для двух состояний ядро-оболочка, изображенных на рис. 1.

При $x_{Pd} = 0.325$ (рис. 1) состав сплава находится за пределами области гетерогенности макросистемы и существование метастабильных состояний в этой области

Состояния ядро-оболочка частицы радиусом 250 nm

| № | r_c , nm | $\Delta_{rr}G$, kJ/mol | Ядро | | | Оболочка | | |
|--|------------|-------------------------|--------|--------|--------|----------|--------|--------|
| | | | x_1 | x_2 | x_3 | x_1 | x_2 | x_3 |
| $x_{Pd} = 0.175, x_{Au}/x_{Pt} = 0.65$ | | | | | | | | |
| 1 | 157 | 8.2 | 0.0592 | 0.8243 | 0.1166 | 0.3667 | 0.4385 | 0.1948 |
| 2 | 167 | 8.3 | 0.0613 | 0.8198 | 0.1189 | 0.389 | 0.4113 | 0.1997 |
| 3 | 170 | 8.2 | 0.0582 | 0.8218 | 0.12 | 0.3982 | 0.4006 | 0.2011 |
| 4 | 178 | 8.2 | 0.0612 | 0.815 | 0.1237 | 0.4209 | 0.3743 | 0.2048 |
| 5 | 181 | 8.2 | 0.0674 | 0.8043 | 0.1283 | 0.4301 | 0.3651 | 0.2048 |
| 6 | 246 | 30.8 | 0.2712 | 0.5548 | 0.1739 | 0.6514 | 0.1512 | 0.1974 |
| $x_{Pd} = 0.075, x_{Au}/x_{Pt} = 0.65$ | | | | | | | | |
| 7 | 200 | -23.4 | 0.0484 | 0.9142 | 0.0374 | 0.6233 | 0.2608 | 0.1159 |
| 8 | 126 | 5.1 | 0.6454 | 0.2523 | 0.1023 | 0.2783 | 0.6505 | 0.0711 |
| 9 | 129 | 5.1 | 0.6631 | 0.2345 | 0.1024 | 0.2716 | 0.6576 | 0.0708 |
| 10 | 192 | -13.2 | 0.6527 | 0.2317 | 0.1156 | 0.0673 | 0.8893 | 0.0433 |
| $x_{Pd} = 0.075, x_{Au}/x_{Pt} = 0.75$ | | | | | | | | |
| 11 | 219 | -12.0 | 0.0529 | 0.8986 | 0.0486 | 0.6135 | 0.2548 | 0.1316 |
| 12 | 168 | -13.3 | 0.6247 | 0.2458 | 0.1295 | 0.0680 | 0.8796 | 0.0524 |

заслуживает особого внимания. Эти состояния имеют сопоставимые по величине энергии ($\Delta_{rr}G \approx 32$ kJ/mol) и большой объем ядра (до 99 vol.%). Более выгодными из них являются состояния с полным отсутствием Pt в shell фазе. Они пропадают при увеличении содержания Pd или Au. Низкое содержание Pt в shell фазе характерно для всех состояний с $x_{Pd} = 0.325, 0.25$ и $x_{Au}/x_{Pt} = 0.65$, показанных на рис. 1.

Все равновесные состояния при $x_{Pd} = 0.175$ (таблица, рис. 1) метастабильны. Состояния 1–5 имеют сопоставимые величины и состав сосуществующих фаз. Core фаза имеет высокую концентрацию Pt и ее объем не превышает 40 vol.%. Состояние 6 отличается высокой энергией образования $\Delta_{rr}G$, большим объемом ядра (95 vol.%), меньшей концентрацией Pt и в core, и в shell фазе.

При $x_{Pd} = 0.125$ состав частицы попадает в одну из областей термодинамически выгодных состояний (рис. 1) и имеет одно стабильное и одно метастабильное состояние.

При $x_{Pd} = 0.075$ частица имеет два термодинамически выгодных состояния. Это парные состояния 7 и 10 (таблица и рис. 1), отличающиеся положением сосуществующих фаз в структуре ядро-оболочка. Глобальному равновесному состоянию соответствует оболочка с низкой концентрацией Pt. Метастабильные состояния 8 и 9 сопоставимы по составу фаз с состоянием 10, но имеют небольшой размер ядра (~ 13 vol.%). При большей доле Au и той же концентрации Pd (таблица, состояния 11, 12) глобальному равновесному состоянию соответствует оболочка с высокой концентрацией Pt. Парные состояния 7, 10 и 11, 12 являются примером конкуренции и бистабильности фазовых равновесий.

Другой размерный эффект демонстрирует зависимость энергии образования состояний ядро-оболочка

от радиуса частицы состава $x_{Pd} = 0.075, x_{Au}/x_{Pt} = 0.65$ (рис. 2). С уменьшением радиуса частиц меняется не только энергия, но и число метастабильных состояний.

Макросистема имеет два неразличимых по энергии гетерогенных состояния. Для микронных и субмикронных частиц становится существенным вклад поверхностной энергии, поэтому энергия этих состояний отличается и зависит от размера частицы и положения сосуществующих растворов в структуре ядро-оболочка. При этих размерах появляются дополнительные метастабильные состояния. С уменьшением размера ($r < 110$ nm) частицы имеют только метастабильные состояния.

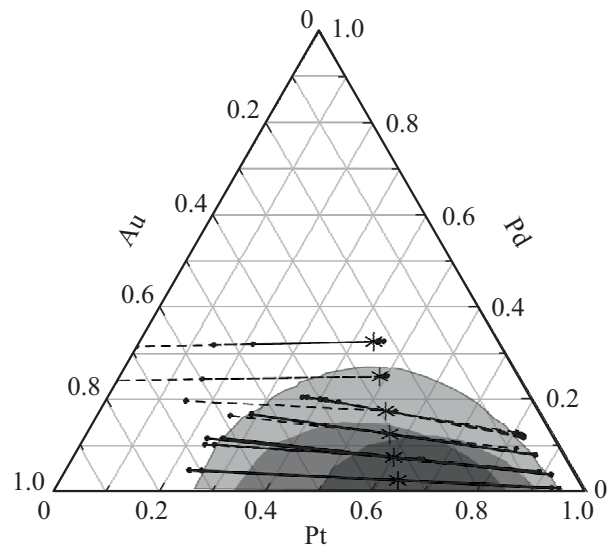


Рис. 1. Состояния ядро-оболочка частиц радиусом 250 nm. Область гетерогенности макросистемы выделена светло-серым цветом, две перекрывающиеся области с $\Delta_{rr}G < 0$ — темно-серым. Коноды состояний с $\Delta_{rr}G < 0$ показаны сплошными линиями, с $\Delta_{rr}G > 0$ — штриховыми, соответствующий им состав помечен звездочками.

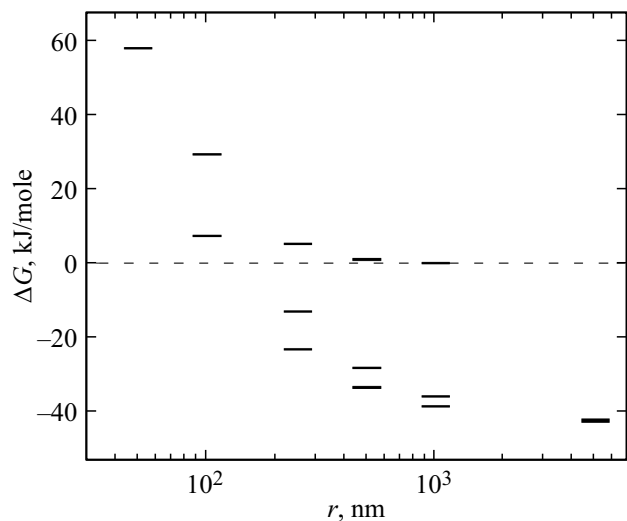


Рис. 2. Зависимость энергии образования состояний ядро-оболочка от радиуса частицы при $x_{Pd} = 0.075, x_{Au}/x_{Pt} = 0.65$.

Эта размерная зависимость воспроизводится и для других составов частицы. Состав определяет количество термодинамически стабильных и метастабильных состояний, а также интервалы размеров, в которых эти состояния существуют.

4. Заключение

В общем случае размер и состав частицы опре- деляет количество равновесных состояний, энергию образова- ния ($\Delta_{tr}G$), структуру (r_c) и состав сосуществующих растворов (x_{ij}).

Моделирование частиц сплава Pt–Pd–Au показыва- ет, что они могут иметь устойчивые состояния ядро- оболочка с высоким содержанием Au или Pd как в core, так и в shell фазах. Имея сопоставимые энергии образования, эти состояния могут конкурировать между собой, что подтверждается одновременным образова- нием при синтезе частиц со структурой Au_{shell}–Pt_{core} и Pt_{shell}–Au_{core}, или Pd_{shell}–Pt_{core} и Pd_{core}–Pt_{shell} [10,24]. Число метастабильных состояний возрастает с увели- чением содержания Pd или приближением к границам гетерогенности макросистемы.

Множество метастабильных состояний создает про- блему, связанную с деградацией структуры ядро- оболочка и свойств катализатора. В [17] описана эво- люция частиц, при которой shell фаза обогащается Pt, после чего частица переходит в стабильное со- стояние гомогенного раствора Pt–Pd–Au. Подобные эффекты могут возникать при высоком содержании Pd (см. рис. 1, $x_{Pd} = 0.325, 0.25, 0.175$). Решением данной проблемы, согласно рис. 1, может быть переход в область термодинамически устойчивых ($\Delta_{tr}G < 0$) core-shell-состояний, например, за счет уменьшения концен- трации Pd в сплаве.

Высокие каталитические свойства частиц с оболочкой из Pd или Pd–Au отмечены в [14,15]. Немонотонная зависимость каталитической активности от состава обо- лочки [17] делает актуальной оптимизацию составов и дисперсности подобных сплавов для получения частиц с устойчивой структурой ядро-оболочка.

Описанные размерные эффекты существенно меня- ют условия расслаивания растворов и осложняются существованием множества отсутствующих в макроси- стемах метастабильных состояний. Следствием может быть конкуренция сосуществующих растворов за место в core фазе, приводящая к би- или мультстабильности фазовых равновесий.

Актуальность описания размерных эффектов для трех- компонентных растворов не ограничивается проблемами катализа. Подобные задачи возникают при создании и эксплуатации полупроводниковых материалов, ультрамелкозернистых сплавов, полимерных композиций, фармацевтических препаратов.

Финансирование работы

Работа выполнена в рамках государственного задания ИМХ РАН.

Конфликт интересов

Автор заявляет об отсутствии конфликта интересов.

Список литературы

- [1] T. Tanaka. Mater. Sci. Forum **653**, 55 (2010).
- [2] G. Guisbiers, R. Mendoza-Pérez, L. Bazán-Díaz, R. Mendoza-Cruz, J.J. Velázquez-Salazar, M. José-Yacamán. J. Phys. Chem. C **121**, 6930 (2017).
- [3] В.Б. Федосеев, Е.Н. Федосеева. ЖФХ **88**, 3, 446 (2014).
- [4] В.Б. Федосеев. ФТТ **57**, 3, 585 (2015).
- [5] F.H. Kaatz, A. Bultheel. Nanotechnology **29**, 34, 345701 (2018).
- [6] В.Б. Федосеев. Письма в ЖТФ **47**, 3, 34 (2021).
- [7] O. Kubaschewski, J.F. Counsell. Monatshefte Chem. **102**, 6, 1724 (1971).
- [8] A. Damjanovic, V. Brusić. Electrochim. Acta **12**, 9, 1171 (1967).
- [9] M.B. Gawande, A. Goswami, T. Asefa, H. Guo, A.V. Biradar, D.-L. Peng, R. Zboril, R.S. Varma. Chem. Soc. Rev. **44**, 26, 7540 (2015).
- [10] V. Peneau, Q. He, G. Shaw, S.A. Kondrat, T.E. Davies, P. Miedziatek, M. Forde, N. Dimitratos, C.J. Kiely, G.J. Hutchings. Phys. Chem. Chem. Phys. **15**, 26, 10636 (2013). L.B. Venaruso, J. Bettini, G. Maia. J. Solid State Electrochem. **20**, 6, 1753 (2016).
- [12] V. Tripkovic, H.A. Hansen, J. Rossmeisl, T. Vegge. Phys. Chem. Chem. Phys. **17**, 17, 11647 (2015).
- [13] D. Basu, S. Basu. Int. J. Hydrogen Energy **37**, 5, 4678 (2012).
- [14] L. Kuai, X. Yu, S. Wang, Y. Sang, B. Geng. Langmuir **28**, 18, 7168 (2012).
- [15] D. Chen, C. Li, H. Liu, F. Ye, J. Yang. Sci. Rep. **5**, 19, 1 (2015).
- [16] W. Xing, S.A. Kube, A.R. Kalidindi, D. Amram, J. Schroers, C.A. Schuh. Materialia **8**, 100449 (2019).
- [17] J. Li, H.M. Yin, X.B. Li, E. Okunishi, Y.L. Shen, J. He, Z.K. Tang, W.X. Wang, E. Yücelen, C. Li, Y. Gong, L. Gu, S. Miao, L.M. Liu, J. Luo, Y. Ding. Nature Energy **2**, 8, 1 (2017).
- [18] А.В. Шишулин, В.Б. Федосеев. Кинетика и катализ **60**, 3, 334 (2019).
- [19] Г.В. Белов, Г.Ф. Воронин, В.И. Горячева, А.Л. Емелина, И.А. Успенская. Математическое моделирование **18**, 1, 67 (2006).
- [20] G. Kaptay. J. Mater. Sci. **47**, 24, 8320 (2012).
- [21] А.Л. Восков. Расчет фазовых равновесий методом выпук- лых оболочек. Дис. МГУ (2010).
- [22] В.Б. Федосеев, А.В. Шишулин. ФТТ **60**, 7, 1382 (2018).
- [23] V.J. Keene. Int. Mater. Rev. **38**, 4, 157 (1993).
- [24] P. Qiao, S. Xu, D. Zhang, R. Li, S. Zou, J. Liu, W. Yi, J. Li, J. Fan. Chem. Commun. **50**, 79, 11713 (2014).

Редактор Ю.Э. Кумаев