

Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего
образования

«Южный федеральный университет»

На правах рукописи



УСОЛЬЦЕВ Олег Андреевич

**ОПРЕДЕЛЕНИЕ ПАРАМЕТРОВ АТОМНОЙ СТРУКТУРЫ
НАНОЧАСТИЦ ПАЛЛАДИЯ ПО ДАННЫМ СПЕКТРОСКОПИИ
РЕНТГЕНОВСКОГО ПОГЛОЩЕНИЯ**

01.04.15 – Физика и технология наноструктур, атомная и молекулярная физика

Автореферат

диссертации на соискание ученой степени

кандидата физико-математических наук

Ростов-на-Дону

2021

Работа выполнена в Международном исследовательском институте интеллектуальных материалов федерального государственного автономного образовательного учреждения высшего образования «Южный федеральный университет».

Научный руководитель: доктор физико-математических наук,
Солдатов Александр Владимирович
(Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «Южный федеральный университет», научный руководитель направления)

Официальные оппоненты: доктор химических наук, профессор
Митченко Сергей Анатольевич
(Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Южно-Российский государственный политехнический университет (НПИ) имени М.И. Платова», научно-исследовательский институт "Нанотехнологии и новые материалы", ведущий научный сотрудник)

кандидат физико-математических наук
Тригуб Александр Леонидович
(федеральное государственное бюджетное учреждение Национальный исследовательский центр «Курчатовский институт», отдел синхротронных экспериментальных станций Курчатовского комплекса синхротронно-нейтронных исследований, научный сотрудник)

Защита диссертации состоится 27 декабря в 15⁰⁰ на заседании диссертационного совета **ЮФУ01.01** по физико-математическим наукам (*специальность 01.04.15*) при Южном федеральном университете в здании МИИ ИМ ЮФУ по адресу: 344090, г. Ростов-на-Дону, ул. Сладкова, 178/24, ауд. 507.

С диссертацией можно ознакомиться в Зональной научной библиотеке ЮФУ имени Ю.А. Жданова по адресу: г. Ростов-на-Дону, ул. Зорге, 21Ж и на сайте: <https://hub.sfedu.ru/diss/show/1295506/>

Автореферат разослан

«___» ноября 2021 года

Отзывы на автореферат (в нем укажите дату, а также **полностью** свои фамилию, имя, отчество, ученую степень со специальностью, звание, организацию, подразделение, должность, адрес, телефон, e-mail) с заверенной подписью рецензента и печатью учреждения просим направлять в 2 экз. учёному секретарю диссертационного совета ЮФУ01.01 при ЮФУ по адресу: 344090, г. Ростов-на-Дону, ул. Сладкова, 178/24, МИИ ИМ ЮФУ, а также в формате .pdf - на e-mail: podkovyrina@sfedu.ru.

Учёный секретарь
диссертационного совета
ЮФУ01.01, к.ф.-м.н.

Подковырина Юлия Сергеевна

Общая характеристика работы

Актуальность работы. Катализаторы на основе палладия находят различное применение в селективном гидрировании алкинов в их смесях с алкенами [1-3]. Условия реакции могут способствовать фазовому переходу палладия из металлической в его гидридную или карбидную фазы [2], что влияет на каталитические свойства. Поэтому в ряде исследований изменения активности и селективности катализатора связываются с образованием объемных и подповерхностных гидридов и карбидов палладия [4-7]. Последний, однако, недостаточно изучен, в основном из-за более сложного распределения углерода (как в атомарном виде, так и в составе углеводородных молекул) на поверхности и в объеме частиц палладия.

Спектроскопия рентгеновского поглощения (XAS), являющаяся хорошо зарекомендовавшим себя инструментом для изучения каталитических систем, сыграла важную роль в исследовании образования карбидов палладия [8, 9]. Особая роль околопороговой области спектров (XANES) заключается в возможности различения гидридов палладия от карбидов [10][A1]. Данная спектральная область, исследующая электронные переходы с основного уровня в незанятые состояния, содержит информацию о локальной трехмерной геометрии и электронной структуре поглощающих атомов. Это делает XANES мощным методом, дополняющим стандартный Фурье-анализ спектров XAS, из которого могут быть получены средние межатомные расстояния и координационные числа. Как было показано в работах [10-13][A2], спектроскопия XANES чувствительна не только к изменениям в кристаллической структуре, но и к адсорбированным на поверхности наночастиц молекулам, таким как водород и углеводороды. Однако нет однозначной методики интерпретации XANES спектров, и новые подходы для их анализа все еще разрабатываются [14]. Например, перспективный подход к извлечению структурной информации из спектров XANES на основе алгоритма машинного обучения (ML) был недавно предложен [15] для успешного разрешения трехмерной структуры металлических кластеров.

Таким образом развитие методов анализа спектров XANES на основе алгоритмов машинного обучения является актуальной и перспективной тематикой. В данной диссертации представлено исследование влияния поверхностных адсорбированных молекул, типа их геометрии, а также подповерхностных и объемных карбидов в наночастицах (НЧ) палладия (Pd) на особенности спектров XANES за *K*-краем палладия и показано, какие из структурных параметров могут быть однозначно извлечены из экспериментальных данных. В рамках исследования построена теоретическая база данных, использованная в качестве обучающей выборки для алгоритмов машинного обучения, и показана применимость предложенного метода к реальным экспериментальным данным.

Таким образом диссертационное исследование посвящено **актуальной теме** – развитию методов анализа спектров XANES на основе алгоритмов машинного обучения с целью более детального изучения свойств нанокатализаторов на основе палладия. В частности, в работе исследованы наночастицы палладия под воздействием этилена и ацетилена. Анализ *in situ* XANES и EXAFS данных позволил установить, что наночастицы образуют структуру ядро-оболочка с последующим переходом к объёмному карбиду палладия. Описана методика анализа XANES спектров с помощью алгоритмов машинного обучения, как с использованием теоретических расчётов в рамках метода конечных разностей, так и на основе обучающей выборки из экспериментальных спектров.

Объектом исследования являются коммерческие наночастицы палладия на пористых носителях.

Цель диссертационной работы заключается в установлении фундаментальных процессов и получении в режиме *in situ* структурной информации о наночастицах палладия в ходе воздействия углеводородов, а также разработке новых методов извлечения структурной информации по данным рентгеновской спектроскопии поглощения в околопороговой области (XANES).

Для достижения цели решались следующие **задачи**:

— установить особенности образования карбидной фазы в наночастицах палладия на углеродной подложке под воздействием ацетилена и этилена, сравнить их температурные зависимости

— разработать теоретический метод извлечения информации о поверхности и объеме наночастиц палладия из XANES спектров с использованием алгоритмов машинного обучения и теоретических расчетов;

— разработать методику извлечения структурных параметров с использованием алгоритмов машинного обучения, с использованием обучающей выборки из экспериментальных спектров.

Научная новизна. В ходе выполнения работы *впервые*:

- продемонстрировано, как одновременный анализ *in situ* XAS спектров в протяженной области (EXAFS) и области XANES позволяет установить, что при воздействии этилена на наночастицы палладия размером 3 нм образуется поверхностный слой адсорбированных углеводородов, которые могут быть удалены потоком водорода, и карбид палладия в ядре наночастицы, устойчивый к воздействию водорода.

- показано, что наночастицы палладия при 50 °С в потоке этилена и ацетилена образуют преимущественно поверхностный карбид, а при температуре 100 °С образуется карбид, распределенный по всему объему наночастиц.

- продемонстрировано, что скорость образования карбида в наночастицах палладия в ацетилене выше, чем в этилене, однако конечные структуры в атмосфере обоих газов идентичны.

- представлен теоретический анализ спектров XANES наночастиц палладия на основе методов машинного обучения с обучающей выборкой из данных, рассчитанных методом конечных разностей, что позволило извлечь информацию о межатомных расстояниях и концентрации углерода и водорода в объеме и на поверхности наночастиц.

- методы машинного обучения были применены к экспериментальным XANES данным наночастиц палладия, что позволило предсказывать межатомные расстояния Pd–Pd с погрешностью, не превышающей стандартную ошибку в определении расстояний методом Фурье-анализа спектров EXAFS.

Положения, выносимые на защиту.

1. Одновременный анализ *in situ* EXAFS и XANES данных позволил установить, что при воздействии этилена на наночастицах палладия 3 нм образуется поверхностный слой адсорбированных углеводородов, которые могут быть удалены потоком водорода, и карбид палладия в ядре наночастицы, устойчивый к воздействию водорода.

2. Наночастицы палладия при 50 °С в потоке этилена и ацетилена образуют преимущественно поверхностный карбид, а при 100 °С, более распределенный по всему объему наночастиц.

3. Скорость образования карбида в наночастицах палладия в ацетилене выше, чем в этилене, однако конечные структуры в атмосфере обоих газов идентичны.

4. Анализ спектров XANES на основе методов машинного обучения позволяет извлечь информацию о межатомных расстояниях и концентрации углерода и водорода в объеме и на поверхности наночастиц.

5. Методы машинного обучения позволяют предсказывать межатомные расстояния по спектрам XANES с погрешностью, не превышающей стандартную погрешность $\Delta = 0,01 \text{ \AA}$ в определении расстояний методом Фурье-анализа спектров EXAFS.

Практическая значимость полученных основных результатов и выводов о локальной атомной и электронной структурах наночастиц палладия позволят глубже понять и в перспективе улучшить их каталитические свойства, что может быть полезно в химической промышленности и в области производства нанокатализаторов благородных металлов. Разработанные методы анализа XANES спектров наночастиц палладия могут быть использованы научным

сообществом для быстрого *on-the-fly* анализа свойств палладиевых нанокатализаторов. Более того, предложенный подход может быть расширен для применения ко всем переходным 3d-металлам.

Надёжность и достоверность полученных результатов и сделанных в работе заключений подтверждена большим массивом экспериментальных данных, полученных на современном оборудовании центров синхротронного излучения ESRF (Гренобль, Франция), DESY (Гамбург, Германия), ALBA (Барселона, Испания) и КИСИ Курчатова (Москва), в сочетании общепринятыми методами физико-химического анализа, использованными при выполнении работы. Противоречия сформулированных положений с современными концепциями физики и смежных с ней направлений отсутствуют. Подготовка, анализ и интерпретация полученных результатов проведены с использованием современных методов обработки данных. В работе применялись паспортизованные химические вещества, материалы и оборудование с лицензионным программным обеспечением.

Апробация основных результатов диссертации происходила на всероссийских и международных конференциях и школах: Международная конференция «International Conference on X-Ray Absorption Fine Structure XAFS» (Сидней, Австралия 2021); V Всероссийская научная конференция (с международным участием) "Actual problems of theory and practice of heterogeneous catalysts and adsorbents" (Иваново, Россия, 2021); Международная конференция «25th Congress of the International Union of Crystallography» (Прага, Чехия, 2021); Международная школа «VI International scientific school-conference for young scientists» (Томск, Россия, 2020), XXVII Международная научная конференция студентов, аспирантов и молодых учёных «Ломоносов-2020» (Москва, Россия, 2020), 3-я Всероссийская конференция «Методы исследования состава и структуры функциональных материалов МИССФМ-2020» (Новосибирск, Россия, 2020) и XI International Conference «Mechanisms of Catalytic Reactions» (Сочи, Россия, 2019); 25 Всероссийская научная конференция студентов физиков и молодых учёных ВНКФ-25 (Крым, Россия, 2019); Конференция «Дизайн

полифункциональных структур: теория и синтез Polyfun-2019» (Ростов-на-Дону, Россия, 2019), Международная школа «The 7th International school for young researchers “Smart nanomaterials” IWSN 2018» (Ростов-на-Дону, Россия, 2018); Международная конференция «17th International Conference on X-ray Absorption Fine Structure XAFS-2018» (Краков, Польша, 2018), XXV международная конференция студентов, аспирантов и молодых ученых по фундаментальным наукам «Ломоносов-2018» (Москва, Россия, 2018).

Публикации. Непосредственно по теме диссертации автором опубликовано 17 работ, включая 7 статей в ведущих международных изданиях, индексируемых в базах данных Web of Science и Scopus и 10 тезисов докладов в материалах международных конференций и школ, проводившихся как в России, так и за рубежом.

Объем и структура работы. Диссертация состоит из введения, 5 разделов, заключения, списка литературы из 109 наименований и публикаций автора из 7 наименований, снабженных литерой А, изложенных на 112 страницах, включая 39 рисунков и 2 таблицы.

Исследования, представленные в разделах 2 – 3, выполнены при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования РФ в рамках государственного задания в сфере научной деятельности № 0852-2020-0019.

Исследования, представленные в разделах 4 – 5, выполнены при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 20-32-90083.

Основное содержание диссертации

Во **введении** обоснована актуальность выбранной темы работы, сформулированы ее цель и задачи, определены объекты исследования, показана научная новизна, продемонстрирована научная и практическая значимость основных результатов, указан личный вклад автора, сформулированы основные научные положения, выносимые на защиту.

В **первом** разделе представлены методы, использованные в работе над диссертацией. Дается описание принципов спектроскопии рентгеновского поглощения и методов анализа XANES и EXAFS спектров, описывается измерительная установка. Дается определение основных терминов и алгоритмов машинного обучения, поясняется выбор модели.

Второй раздел посвящен исследованию образования и разложения карбидов в объеме и на поверхности нанесенных наночастиц палладия размером 3 нм при воздействии на них ацетиленом, водородом и их смесями с помощью EXAFS и XANES спектроскопии за *K*-краем палладия. Основные результаты, полученные в первом разделе, опубликованы в работах [A2-A3].

Показанные на рис. 1 спектры № 0 и № 1 соответствуют чистой металлической и гидридной фазам наночастиц палладия. Образование связей Pd–C происходит, когда катализатор подвергается воздействию чистого ацетилена при 100 °С, что приводит к появлению хорошо выраженных карбидоподобных особенностей в спектре № 2 (рис. 1). Однако определенное значение $R_{\text{Pd-Pd}}$ очень близко (относительное изменение составляет менее 0,3 %) к значению чистого металлического палладия (рис. 2). Если бы количество атомов углерода, определенное с помощью XANES (~ 5%), было бы внедрено в решетку палладия, то должно было произойти гораздо более сильное увеличение $R_{\text{Pd-Pd}}$. В частности, исследования рентгеновской порошковой дифракции (XRPD) показали, что расширение решетки палладия при образовании карбидной фазы составляет 2,6 %. Это кажущееся противоречие объясняется предположением, что вклад Pd–C, изменяющий форму спектров XANES, в основном обусловлен молекулами ацетилена, адсорбированными на поверхности наночастиц палладия. Эти

адсорбированные молекулы вносят значительный вклад в спектры из-за небольшого размера частиц (3 нм в диаметре). Дальнейшее небольшое увеличение межатомных расстояний и концентрации атомов углерода вдоль спектров № 3 и № 4 (рис. 1 и 2) объясняется разложением ацетилена до углерода и диффузией этих атомов углерода в ядро наночастиц. Условия вакуума (№5 и 6) не меняют структуру наночастиц, однако спектр №7, измеренный в водороде, характеризуется уменьшением числа связей Pd–C. Этот процесс обусловлен гидрированием адсорбированных углеродсодержащих молекул и их последующим удалением с поверхности катализатора. После повторного воздействия чистого ацетилена (спектры № 8 и № 9 на рис. 1) ушедшая фракция у фазы PdC_y мгновенно восстанавливается, о чем свидетельствует анализ XANES. Это означает, что вновь образуются связи Pd–C за счет поверхностно адсорбированных частиц углерода.

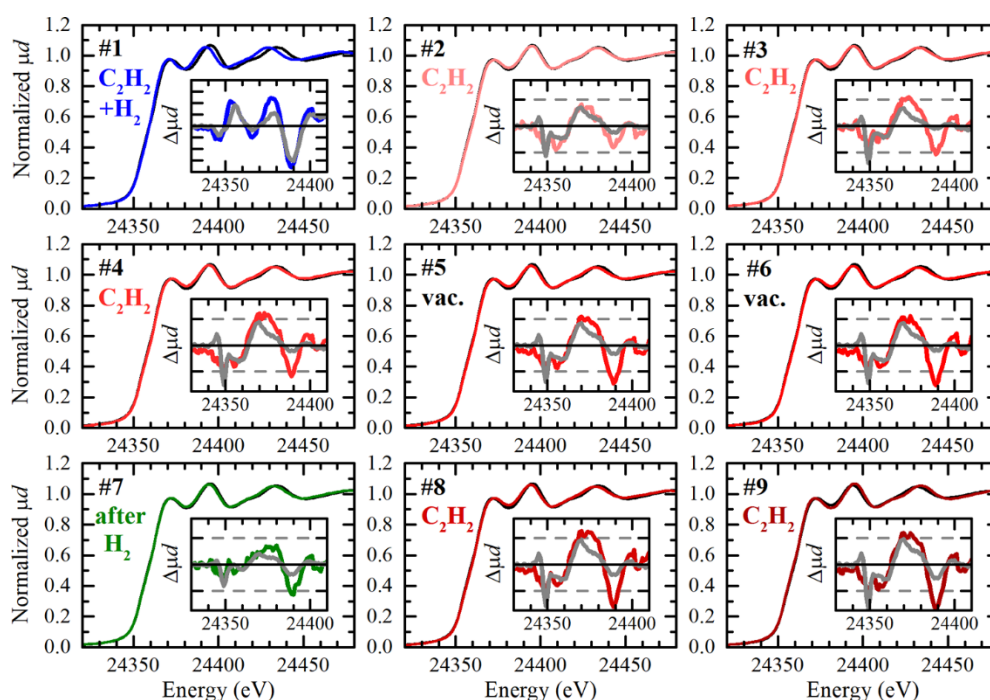


Рисунок 1– Последовательность спектров XANES наночастиц палладия при 100 °С в различных условиях (цветные линии) и построенных вместе со спектром чистых наночастиц палладия (черные линии). На вставках показаны разностные спектры XANES (цветные линии) и наилучшая подгонка теоретическими

спектрами (серые линии). Интервал деления осей ординат всех вставок соответствует значению $\Delta\mu d = 0,02$

Процесс образования и разложения гидридной и карбидной фаз схематически показан на рис. 3. Однако нетривиальным вопросом остается точный состав наблюдаемой поверхностной карбидной фазы. Адсорбция ацетилена на поверхности палладия, как известно, представляет собой сложный процесс, который может проходить по ряду различных схем [16, 17], включая первоначальную π - и ди- σ -адсорбцию ацетилена и его дальнейшее превращение в один из углеродсодержащих радикалов, таких как винил, этилидин [18], этилиден и некоторых других, которые являются одними из промежуточных продуктов в процессе гидрирования ацетилена до этилена и этана. Кроме того, в литературе сообщалось о полном разложении до углерода [17].

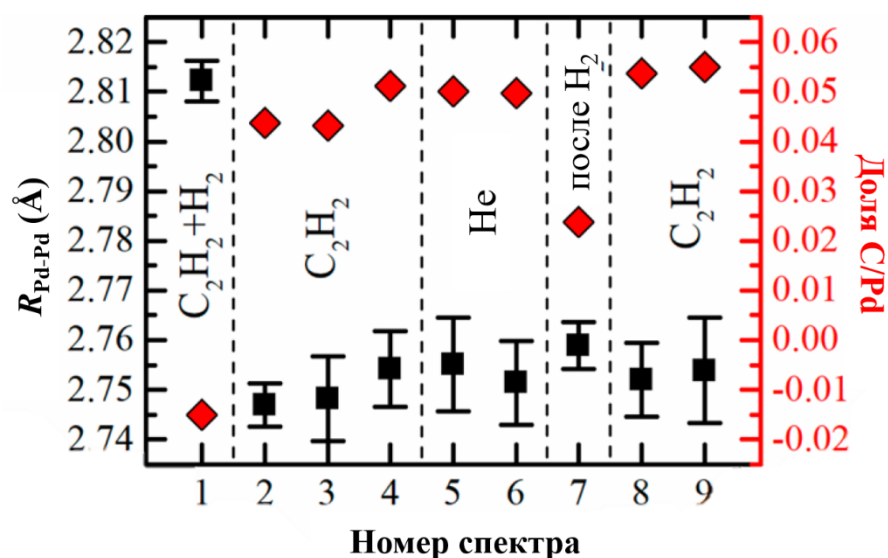


Рисунок 2 – Эволюция $R_{\text{Pd-Pd}}$, полученного из односферного Фурье-анализа EXAFS (черные квадраты, левая ось) и стехиометрия фазы PdC_y , определенная подгонкой XANES (красные ромбы, правая ось)

Результаты, представленные на рис. 1 и 2 демонстрируют, что спектры XANES сильно зависят от наличия углеродосодержащих молекул на поверхности наночастиц, которые не могут быть обнаружены анализом спектров EXAFS. Однако следует отметить, что образование поверхностного и объемного карбида палладия косвенно влияет и на EXAFS-область. В частности, спектров № 2 – № 9

можно охарактеризовать (i) увеличением параметра Дебая-Уоллера и (ii) увеличением ошибки (за исключением спектра № 7) при определении значений R_{Pd-Pd} . Эти эффекты объясняются сосуществованием поверхностных и объемных карбидов с различной атомной структурой, что приводит к более высокому статистическому беспорядку [19].

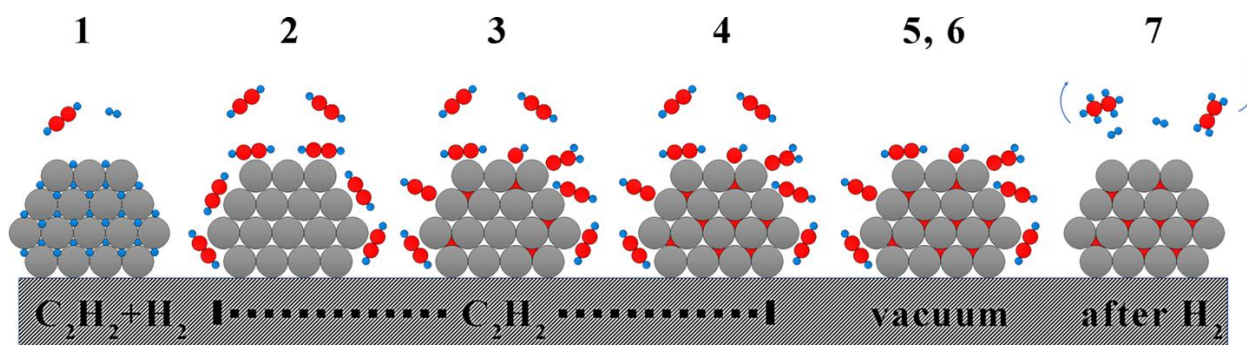


Рисунок 3— Схематическое изображение, иллюстрирующее последовательное образование гидрида палладия в присутствии водорода и ацетилена (1) и разложение гидридной фазы в чистом ацетиле, адсорбцию ацетилена на поверхности и его дальнейшее разложение до атомарного углерода с образованием объемного карбида (2-4), стабильность объемных карбидных и поверхностно-адсорбированных молекул в вакууме (5, 6) и удаление поверхностно адсорбированных молекул обработкой в водороде (7)

Хотя в работе и не удалось определить точную структуру поверхностных углеродсодержащих частиц (например, тип адсорбированной молекулы и ее геометрию), основным результатом данной главы является доказательство возможности различать объемные и поверхностные углеродные примеси в наночастицах с помощью рентгеновской спектроскопии. На основе результатов, полученных во втором разделе диссертации, было сформулировано *первое* научное положение, выносимое на защиту.

В **третьем** разделе представлено исследование кинетики образования карбида палладия в нанесенных наночастицах палладия с помощью *in situ* XANES и EXAFS спектроскопии за *K*-краем палладия и рентгеновской дифракции [A4-A5]. Процесс образования карбида протекал в ходе воздействия на катализатор

ацетилен и этилена при 50 и 100 °С. Эволюция образования карбидной фазы отслеживалась в течение более трех часов. Полученные результаты показывают, что скорость образования карбида в ацетилене выше, чем в этилене, а конечные структуры, полученные после 3 ч обработки, оказались одинаковыми как для ацетилена, так и для этилена.

При 100 °С ограниченное временное разрешение измерительной установки не позволило нам наблюдать постепенное превращение металлических наночастиц в их карбид. Однако очевидно, что в обоих случаях процесс протекает в две стадии: быстрое образование карбида со скачкообразным расширением решетки на 1,6%, и дальнейшее более медленное расширение. Значения насыщения расширения решетки и удлинения межатомных расстояний Pd–Pd были получены путем экспоненциальной аппроксимации значений и экстраполяции на бесконечность (рис. 4 и 5). Определенное увеличение межатомных расстояний Pd–Pd с помощью EXAFS составило $1,82 \pm 0,02\%$ и $1,82 \pm 0,03\%$ для ацетилена и этилена, соответственно.

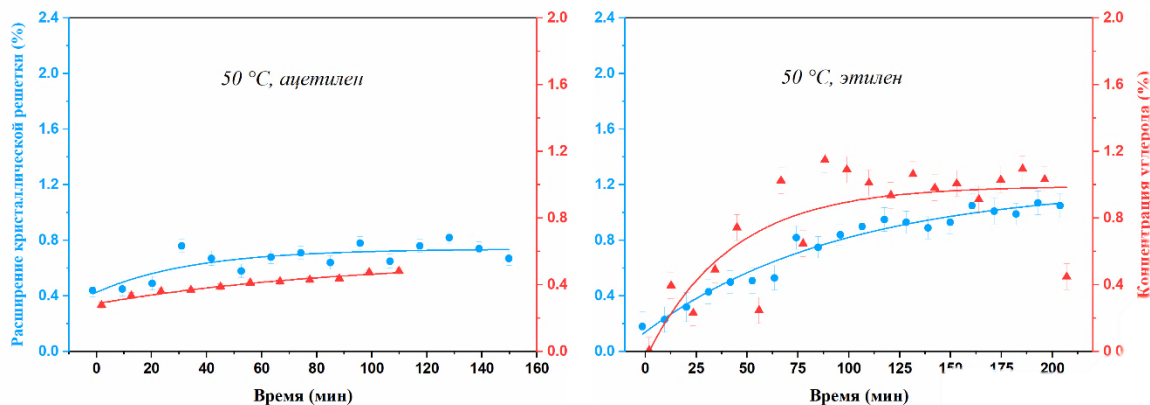


Рисунок 4 — Эволюция межатомных расстояний Pd–Pd, определенных из EXAFS (синие круги, левая ось ординат), и относительной атомной концентрации углерода в палладии (C/Pd), определенной из XANES во время воздействия на НЧ Pd ацетилена (а) и этилена (б) при 50 °С

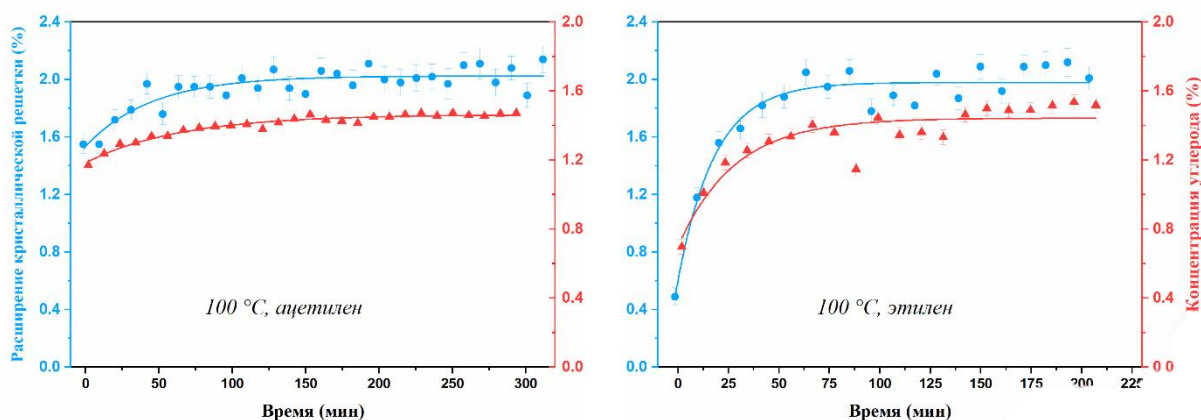


Рисунок 5 — Эволюция межатомных расстояний Pd–Pd из EXAFS (синие круги, левая ось ординат) и относительной атомной концентрации углерода в палладии (C/Pd), определенной по спектрам XANES во время воздействия на НЧ Pd ацетилена (а) и этилена (б) при 100 °C

Таким образом, исследование эволюции образования карбида в наночастицах Pd под воздействием ацетилена и этилена при 100 °C комбинацией методов EXAFS и XANES позволило охарактеризовать процесс образования карбидной фазы с помощью увеличения межатомных расстояний Pd–Pd и образованием связей Pd–C. На основе результатов, полученных во втором разделе диссертации, было сформулировано *второе* и *третье* научные положения, выносимые на защиту.

Четвертый раздел посвящен анализу XANES спектров с использованием методов машинного обучения и обучающей выборки из теоретически посчитанных спектров [А6]. Более того, здесь вводится ряд приближений, где сперва показано, что спектр наночастиц палладия, усредненный по всем неэквивалентным позициям, может быть с высокой точностью воспроизведен линейной комбинацией двух спектров: объемного (центрального в наночастице) Pd и (111) поверхностного поглощающего центра Pd. Затем стоит отметить, что распределение частиц по размерам не было учтено, то есть предполагается, что все НЧ в образце имеют одинаковые размер и геометрию.

Теоретические атомные модели частиц палладия для расчета XANES представлены кубооктаэдрическими структурами симметрии O_h с

доминирующими поверхностями (111). XANES спектры представлял собой усреднение по всем поверхностным атомам с адсорбированной примесью водорода или углеводорода. XANES спектры вне приближения «поверхность-объем» были посчитаны как взвешенная сумма по всем неэквивалентным позициям в частице. Межатомные расстояния для поверхности и объемной части варьировались независимо в диапазоне (2.73-2.84) Å.

Сначала мы попытались подогнать экспериментальный спектр наночастиц палладия после нахождения в ацетилене в течение нескольких часов (экспериментальные данные из раздела 3) теоретическими спектрами металлического палладия, варьируя только межатомные расстояния. Для оценки точности подгонки мы использовали среднеквадратичное отклонение (RMSD):

$$RMSD = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^N (x_i^{exp} - x_i^{theo})^2}{N}}, \quad (1)$$

где x_i^{exp} – коэффициент поглощения экспериментального спектра, а x_i^{theo} – коэффициент поглощения теоретического, N – количество точек в спектре.

Это позволило частично воспроизвести экспериментальные особенности (рис. 6, пунктирная красная линия), но общее согласие с экспериментом было низким ($RMSD = 0,018$). Добавление атомов углерода немного улучшает визуальное соответствие (рис. 6, пунктирная синяя линия), но не оказывает значительного влияния на RMSD. Включение поверхности (рис. 6, сплошная зеленая линия) значительно улучшает согласие между теоретическими и экспериментальными спектрами, снижая RMSD до 0,008.

Наконец, мы применили автоматизированную процедуру подгонки экспериментальных спектров с использованием методов машинного обучения, реализованных в программном коде PyFitIt [A7]. Одновременно варьировались пять структурных параметров: отношение поверхности к объему (γ), межатомные расстояния (R_{bulk} и $R_{surface}$) и концентрацию углеродных примесей (C_{bulk} и $C_{surface}$) в каждой из этих областей. RMSD между полученным разностным спектром (рис. 6,

сплошная фиолетовая линия) и экспериментальным меньше 0,001. Полученные значения, следующие:

$$R_{\text{bulk}} = 2,84 \text{ \AA}; R_{\text{surface}} = 2,74 \text{ \AA}; C_{\text{bulk}} = 0,13; C_{\text{surface}} = 0,25; \text{ и } \gamma = 0,78,$$

где R_{bulk} и R_{surface} - межатомные расстояния Pd–Pd в объемной области и на поверхности НЧ соответственно, C_{bulk} и C_{surface} соответствуют соотношению C/Pd в объемной области и на поверхности НЧ, соответственно, а γ – доля поверхности по отношению к общему числу атомов в НЧ.

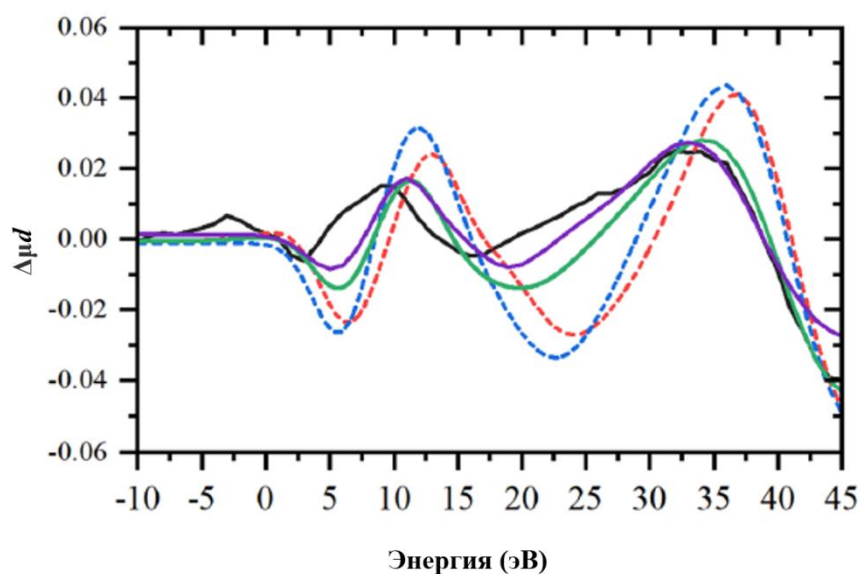


Рисунок 6 — Экспериментальный разностный XANES спектр для НЧ Pd с размером 3 нм в ацетилене (сплошной черный цвет) и результаты наилучшего соответствия с использованием теоретических спектров только с межатомными расстояниями (пунктирная красная линия), межатомными расстояниями и примесями углерода в объеме (пунктирная синяя линия) и межатомные расстояния, примеси углерода в объеме и поверхностный вклад в качестве переменных параметров (сплошной зеленый цвет). Наилучшее соответствие, полученное с помощью алгоритма ML с пятью независимыми переменными, показано фиолетовой линией

Представление наиболее важных структурных параметров (размер частиц, межатомные расстояния в объеме и на поверхности, отношение C/Pd в объеме и количество молекул углеводорода на поверхности) в качестве пяти дескрипторов

(γ , R_{bulk} , R_{surface} , C_{bulk} , C_{surface}) для построения библиотеки теоретических спектров и алгоритма машинного обучения (ML) позволяет успешно извлекать структурную информацию из экспериментальных данных. На основе результатов, полученных в четвертом разделе диссертации, было сформулировано *четвертое* научное положение, выносимое на защиту.

В **пятом** разделе диссертации излагается методика построения программы на основе методов машинного обучения с обучающей выборкой из экспериментальных спектров. Библиотека измеренных спектров рентгеновского поглощения обладает большим разнообразием исходных условий и параметров исследуемого вещества. В базу данных входят XAS спектры частиц палладия разных размеров (1, 3, >20 нм), снятые при различных температурах (от -20°C до 400°C), в присутствии различной газовой атмосферы (He , H_2 , O_2 , C_2H_4 , C_2H_2 , CH_4) и разном парциальном давлении, на различных экспериментальных линиях европейского синхротронного центра ESRF (BM01, BM23, BM31, ID24), при различных настройках линии и в разное время (с 2014 по 2021 год).

Для всех данных был проведен стандартный Фурье-анализ EXAFS области спектров, в ходе которого были получены такие структурные параметры, как межатомные расстояния $R_{\text{Pd-Pd}}$, координационные числа N , параметр Дебая-Уоллера σ^2 , сдвиг по энергии ΔE_0 , наличие и концентрация оксидной фазы с параметрами вклада Pd–O и другие. Затем мы включили XANES области этих же спектров в обучающую выборку и исследовали возможность предсказания межатомных расстояний, как одного из дескрипторов структуры.

Постепенное увеличение обучающей выборки и состава данных, входящих в контрольную выборку набор позволило определить оптимальные параметры для наилучшего предсказания и продемонстрировать универсальность применения алгоритма даже в случаях, если условия и параметры измерения или тип образцов в контрольной выборке принципиально отличаются от образцов, представленных в обучающей выборке. Например, обученный на спектрах наночастиц (3 нм) палладия (359 спектров) алгоритм успешно предсказывает межатомные расстояния для микрочастиц палладия в присутствии водорода (рис. 7). Качество

предсказания оказались порядка $RMSE = 0,013$, а в реальных единицах средняя ошибка составила $\langle R \rangle = 0,004 \text{ \AA}$, $\Delta R_{\max} = 0,011 \text{ \AA}$, что порядка погрешности метода EXAFS.

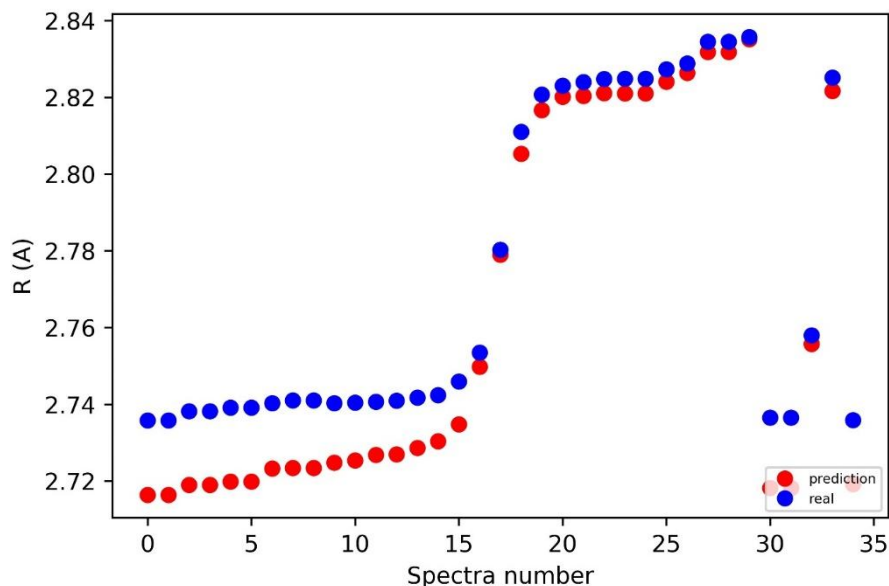


Рисунок 7 – $R_{\text{Pd-Pd}}$, предсказанные с помощью машинного обучения (красные круги), и значения, полученные из EXAFS анализа (синие круги) для спектров карбидов и гидридов микрочастиц палладия

На основе результатов, полученных в пятом разделе диссертации, было сформулировано *пятое* научное положение, выносимое на защиту.

В **заключении** приведены основные результаты и выводы работы:

1) Размер частиц и адсорбция разновидностей C_yH_x влияют на форму XANES-спектров за K -краем палладия в наночастицах палладия.

2) XANES область чувствительна к адсорбции молекул углеводородов на поверхности наночастиц палладия. Размер частиц, межатомные расстояния, примеси углерода в объеме и углеродсодержащие молекулы на поверхности оказывают доминирующее влияние на спектры, что подтверждается экспериментальными данными.

3) Структурные параметры (размер частиц, межатомные расстояния в объеме и на поверхности, отношение C/Pd и H/Pd в объеме и количество молекул углеводорода или водорода на поверхности) можно представить в качестве

интуитивно понятных дескрипторов (γ , R_{bulk} , R_{surface} , C_{bulk} , C_{surface} , H_{bulk} , H_{surface}) для построения библиотеки теоретических спектров и применения ML к экспериментальным данным.

4) Комбинация EXAFS и XANES позволяет охарактеризовать процесс образования карбидной фазы в наночастицах палладия под действием этилена и ацетилен.

5) При 50 и 100 °C как в ацетилене, так и в этилене процесс образования карбидной фазы происходит в две стадии. Первоначально быстрые изменения наблюдаются сразу после воздействия углеводородов. Затем в течение нескольких часов наблюдается постепенное и медленное увеличение межатомных расстояний Pd–Pd первой координационной сферы.

6) Скорость образования карбида палладия в наночастицах палладия в ацетилене выше, чем в этилене, однако конечная структура одинакова под действием обоих газов.

7) Использование экспериментальных XANES спектров в качестве обучающей выборки позволяет точно (с точностью не хуже стандартной погрешности односферного Фурье-анализа EXAFS) предсказывать межатомные расстояния Pd–Pd.

Список цитируемой литературы

1. **Armbrüster M.**, How to Control the Selectivity of Palladium-based Catalysts in Hydrogenation Reactions: The Role of Subsurface Chemistry / **Armbrüster M.**, Behrens M., Cinquini F., Föttinger K., Grin Y., Haghofer A., Klötzer B., Knop-Gericke A., Lorenz H., Ota A., Penner S., Prinz J., Rameshan C., Révay Z., Rosenthal D., Rupprechter G., Sautet P., Schlögl R., Shao L., Szentmiklósi L., Teschner D., Torres D., Wagner R., Widmer R., Wowsnick G. // ChemCatChem. – 2012. – Т. 4, № 8. – С. 1048-1063.

2. **Borodziński A.**, Selective Hydrogenation of Ethyne in Ethene- Rich Streams on Palladium Catalysts. Part 1. Effect of Changes to the Catalyst During Reaction / **Borodziński A.**, Bond G. C. // Catalysis Reviews. – 2006. – Т. 48, № 2. – С. 91-144.

3. **Borodziński A.**, Selective Hydrogenation of Ethyne in Ethene- Rich Streams on Palladium Catalysts, Part 2: Steady- State Kinetics and Effects of Palladium Particle Size, Carbon Monoxide, and Promoters / **Borodziński A.**, Bond G. C. // *Catalysis Reviews*. – 2008. – T. 50, № 3. – C. 379-469.

4. **Shaikhutdinov S.**, Structure–Reactivity Relationships on Supported Metal Model Catalysts: Adsorption and Reaction of Ethene and Hydrogen on Pd/Al₂O₃/NiAl(110) / **Shaikhutdinov S.**, Heemeier M., Bäumer M., Lear T., Lennon D., Oldman R. J., Jackson S. D., Freund H. J. // *Journal of Catalysis*. – 2001. – T. 200, № 2. – C. 330-339.

5. **Teschner D.**, Role of Hydrogen Species in Palladium-Catalyzed Alkyne Hydrogenation / **Teschner D.**, Borsodi J., Kis Z., Szentmiklosi L., Revay Z., Knop-Gericke A., Schlögl R., Torres D., Sautet P. // *J. Phys. Chem. C*. – 2010. – T. 114, № 5. – C. 2293–2299.

6. **Teschner D.**, The Roles of Subsurface Carbonband Hydrogen in Palladium-Catalyzed Alkyne Hydrogenation / **Teschner D.**, Borsodi J., Wootsch A., Révay Z., Hävecker M., Axel Knop-Gericke S. D. J., 3 Robert Schlögl // *Science*. – 2008. – T. 320, № 5872. – C. 86-89.

7. **Teschner D.**, Understanding palladium hydrogenation catalysts: when the nature of the reactive molecule controls the nature of the catalyst active phase / **Teschner D.**, Revay Z., Borsodi J., Havecker M., Knop-Gericke A., Schlögl R., Milroy D., Jackson S. D., Torres D., Sautet P. // *Angew Chem Int Ed Engl*. – 2008. – T. 47, № 48. – C. 9274-8.

8. **Tew M. W.**, The roles of carbide and hydride in oxide-supported palladium nanoparticles for alkyne hydrogenation / **Tew M. W.**, Janousch M., Huthwelker T., van Bokhoven J. A. // *Journal of Catalysis*. – 2011. – T. 283, № 1. – C. 45-54.

9. **Tew M. W.**, The irreversible formation of palladium carbide during hydrogenation of 1-pentyne over silica-supported palladium nanoparticles: in situ Pd K and L3 edge XAS / **Tew M. W.**, Nachtegaal M., Janousch M., Huthwelker T., van Bokhoven J. A. // *Phys Chem Chem Phys*. – 2012. – T. 14, № 16. – C. 5761-8.

10. **Bugaev A. L.**, In situ formation of hydrides and carbides in palladium catalyst: When XANES is better than EXAFS and XRD / **Bugaev A. L.**, Guda A. A., Lazzarini A., Lomachenko K. A., Groppo E., Pellegrini R., Piovano A., Emerich H., Soldatov A. V., Bugaev L. A., Dmitriev V. P., van Bokhoven J. A., Lamberti C. // *Catalysis Today*. – 2017. – T. 283. – C. 119-126.

11. **Bugaev A. L.**, Operando study of palladium nanoparticles inside UiO-67 MOF for catalytic hydrogenation of hydrocarbons / **Bugaev A. L.**, Guda A. A., Lomachenko K. A., Kamyshova E. G., Soldatov M. A., Kaur G., Oien-Odegaard S., Braglia L., Lazzarini A., Manzoli M., Bordiga S., Olsbye U., Lillerud K. P., Soldatov A. V., Lamberti C. // *Faraday Discuss.* – 2018. – T. 208, № 0. – C. 287-306.

12. **Groppo E.**, Dynamic Behavior of Pd/P4VP Catalyst during the Aerobic Oxidation of 2-Propanol: A Simultaneous SAXS/XAS/MS Operando Study / **Groppo E.**, Lazzarini A., Carosso M., Bugaev A., Manzoli M., Pellegrini R., Lamberti C., Banerjee D., Longo A. // *ACS Catalysis*. – 2018. – T. 8, № 8. – C. 6870-6881.

13. **Kamyshova E. G.**, Formation and growth of Pd nanoparticles in UiO-67 MOF by in situ EXAFS / **Kamyshova E. G.**, Skorynina A. A., Bugaev A. L., Lamberti C., Soldatov A. V. // *Radiation Physics and Chemistry*. – 2020. – T. 175.

14. **Guda A. A.**, Quantitative structural determination of active sites from in situ and operando XANES spectra: From standard ab initio simulations to chemometric and machine learning approaches / **Guda A. A.**, Guda S. A., Lomachenko K. A., Soldatov M. A., Pankin I. A., Soldatov A. V., Braglia L., Bugaev A. L., Martini A., Signorelli M., Groppo E., Piovano A., Borfecchia E., Lamberti C. // *Catalysis Today*. – 2019. – T. 336. – C. 3-21.

15. **Timoshenko J.**, Supervised Machine-Learning-Based Determination of Three-Dimensional Structure of Metallic Nanoparticles / **Timoshenko J.**, Lu D., Lin Y., Frenkel A. I. // *J Phys Chem Lett.* – 2017. – T. 8, № 20. – C. 5091-5098.

16. **Molnár Á.**, Hydrogenation of carbon-carbon multiple bonds: chemo-, regio- and stereo-selectivity / **Molnár Á.**, Sárkány A., Varga M. // *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*. – 2001. – T. 173, № 1. – C. 185-221.

17. **Gentle T. M.**, Acetylene, ethylene, and arene chemistry of palladium surfaces / **Gentle T. M.**, Muetterties E. L. // The Journal of Physical Chemistry. – 1983. – T. 87, № 14. – C. 2469-2472.

18. **Aleksandrov H. A.**, Ethylene conversion to ethynidyne on Pd(111) and Pt(111): A first-principles-based kinetic Monte Carlo study / **Aleksandrov H. A.**, Moskaleva L. V., Zhao Z.-J., Basaran D., Chen Z.-X., Mei D., Rösch N. // Journal of Catalysis. – 2012. – T. 285, № 1. – C. 187-195.

19. **Bugaev A. L.**, Core–Shell Structure of Palladium Hydride Nanoparticles Revealed by Combined X-ray Absorption Spectroscopy and X-ray Diffraction / **Bugaev A. L.**, Guda A. A., Lomachenko K. A., Shapovalov V. V., Lazzarini A., Vitillo J. G., Bugaev L. A., Groppo E., Pellegrini R., Soldatov A. V., van Bokhoven J. A., Lamberti C. // The Journal of Physical Chemistry C. – 2017. – T. 121, № 33. – C. 18202-18213.

Основные публикации автора по теме диссертации

A1. Bugaev, A.L., Hydrogenation of ethylene over palladium: Evolution of the catalyst structure by operando synchrotron-based techniques / Bugaev A.L., **Usoltsev O.A.**, Guda A.A., Lomachenko K.A., Brunelli M., Groppo E., Pellegrini R., Soldatov A.V., van Bokhoven J. A. // Faraday Discussions. – 2021. – T. 229. – C. 197-207.

A2. Bugaev, A.L., Time-resolved operando studies of carbon supported Pd nanoparticles under hydrogenation reactions by X-ray diffraction and absorption / Bugaev A.L., **Usoltsev O.A.**, Lazzarini A., Lomachenko K.A., Guda A.A., Pellegrini R., Carosso M., Vitillo J., Groppo E., van Bokhoven J., Soldatov A.V., Lamberti C. // Faraday Discussions. – 2018. – T. 208. – C.187-205.

A3. Bugaev, A.L., Palladium Carbide and Hydride Formation in the Bulk and at the Surface of Palladium Nanoparticles / Bugaev A.L., **Usoltsev O.A.**, Guda A.A., Lomachenko K.A., Pankin I.A., Rusalev Yu.V., Emerich H., Groppo E., Pellegrini R., Soldatov A.V., van Bokhoven J.A., Lamberti C. // The Journal of Physical Chemistry C. – 2018. – T. 122, № 22. – C. 12029-12037.

A4. Skorynina, A.A., Time-dependent carbide phase formation in palladium nanoparticles / Skorynina A.A., Tereshchenko A.A., **Usoltsev O.A.**, Bugaev A.L.,

Lomachenko K.A., Guda A.A., Groppo E., Pellegrini R., Lamberti C., Soldatov A.V. // Radiation Physics and Chemistry. – 2018. – T. 175. – C. 108079

A5. **Usoltsev, O.A.**, Dehydrogenation of ethylene on supported palladium nanoparticles: A double view from metal and hydrocarbon sides / **Usoltsev O.A.**, Pnevskaya A.Y., Kamyshova E.G., Tereshchenko A.A., Skorynina A.A., Zhang W., Yao T., Bugaev A.L., Soldatov A.V. // Nanomaterials. – 2020. – T. 10, № 6. – C. 1643.

A6. **Usoltsev, O.A.**, Absorption of hydrocarbons on palladium catalysts: From simple models towards machine learning analysis of X-ray absorption spectroscopy data / **Usoltsev O.A.**, Bugaev A.L., Guda A.A., Guda S.A., Soldatov A.V. // Topics in Catalysis. – 2020. – T. 63. – C. 58-63.

A7. Martini, A., PyFitit: The software for quantitative analysis of XANES spectra using machine-learning algorithms / Martini A., Guda S.A., Guda A.A., Smolentsev G., Algasov A., **Usoltsev O.**, Soldatov M.A., Bugaev A., Rusalev Yu., Lamberti C., Soldatov A.V. // Computer Physics Communications. – 2020. – T.250. – C.107064.