

УДК 546.98:543.4/.5

Синтез и физико-химические свойства стабильных наночастиц палладия**А. А. Ревина, А. Н. Кезиков, О. Г. Ларионов, В. Т. Дубенчук**

АЛЕКСАНДРА АНАТОЛЬЕВНА РЕВИНА — профессор, доктор химических наук, ведущий научный сотрудник лаборатории фотонных и электронных процессов в полимерных наноматериалах Института физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина (ИФХЭ) РАН. Область научных интересов: физическая химия, радиационная химия, нанотехнологии, антиоксиданты. E-mail arev@elchem.ac.ru

АНДРЕЙ НИКОЛАЕВИЧ КЕЗИКОВ — инженер ИФХЭ РАН. Область научных интересов: радиационная химия, нанотехнологии, неорганическая химия. E-mail kezikow@mail.ru

ОЛЕГ ГЕОРГИЕВИЧ ЛАРИОНОВ — профессор, доктор химических наук, главный научный сотрудник лаборатории физико-химических основ хроматографии и хромато-масс-спектрометрии ИФХЭ РАН. Область научных интересов: хроматография и адсорбция.

ВИКТОР ТИМОФЕЕВИЧ ДУБЕНЧУК — профессор, доктор геолого-минералогических наук, главный научный сотрудник Всероссийского института минерального сырья. Область научных интересов: электронная микроскопия твердых тел.

119991 Москва, Ленинский проспект, д. 31, ИФХЭ РАН, тел. (495)955-40-17, (495)952-00-65

109017 Москва, Старомонетный пер., д. 31, Всероссийский институт минерального сырья, тел. (495)950-34-66

Введение

Палладий давно и успешно применяется для получения катализаторов, его рассматривают как перспективный материал для создания эффективных накопителей водорода в развивающейся водородной энергетике. При разработке новых материалов на основе палладия важное место принадлежит металлосодержащим наноструктурам с уникальными физическими и химическими свойствами [1].

В Институте электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН разработан метод радиационно-химического синтеза в обратных мицеллах стабильных наночастиц металлов с характерными спектрами оптического поглощения и высокой способностью адсорбироваться на различных подложках [2–4]. Использование этого метода позволяет получать стабильные наноразмерные частицы палладия, которые сохраняют химическую активность и функциональные свойства в течение длительного времени в жидкой фазе и в составе твердых наноконкомпозитов.

Особенности методики получения и исследования наночастиц Pd

Наноразмерные частицы палладия получены радиационно-химическим восстановлением ионов Pd^{2+} в обратном-мицеллярной системе $\text{Pd}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2/\text{H}_2\text{O}/\text{бис}(2\text{-этилгексил)сульфосукцинат натрия (АОТ)/\text{изооктан}$ [5]. Применение обратных мицелл в качестве микро-реактора имеет ряд существенных преимуществ: обеспечивается стабильность наночастиц в жидких средах, появляется возможность использования современных оптических методов для детектирования и изучения эволюции наночастиц, изменения их концентрации за счет сорбционных процессов при контакте с различными материалами.

Свойства радиационно-генерированных наночастиц исследованы методами UV-VIS спектрофотометрии, электронной микроскопии и высокоэффективной жидкостной хроматографии (ВЭЖХ). Каталитическая активность изучалась на примере реакции метилирования анилина.

Для исследования каталитической активности были приготовлены модифицированные наночастицами палладия катализаторы на основе высокопористых керамических ячеистых материалов с содержанием палладия от 1,8 до 3,7%(масс.). Каталитическую активность в жидкофазном гидрировании оценивали по скорости поглощения водорода. Анализ продуктов каталитической реакции проводили на газожидкостном хроматографе «Chrom-4» с пламенно-ионизационным детектором.

Результаты и их обсуждение

На рис. 1а представлена эволюция во времени спектра оптического поглощения сформированных наночастиц палладия в обратных мицеллах при молекулярном соотношении воды и АОТ $\omega_0 = 1,5$. В спектре 1, снятом сразу после облучения, можно выделить полосы поглощения с максимумами при 220, 265 и 309 нм. Со временем полоса при $\lambda = 309$ нм переходит в полосу с меньшей интенсивностью с $\lambda_{\text{max}} = 270$ нм (спектр 4). В УФ области спектра отчетливо проявляются две полосы с $\lambda_{\text{max}} = 232$ нм и $\lambda_{\text{max}} = 273$ нм. Другой характер изменения спектров поглощения наблюдается в обратных мицеллах с $\omega_0 = 3,0$ (рис. 1б). В исходном спектре 1 на рис. 1б отчетливо видны полосы поглощения с $\lambda_{\text{max}} \sim 238$ нм, 290 нм и слабо выраженная полоса с малой интенсивностью при 340 нм. Со временем интенсивность последней полосы почти не меняется, в то время как интенсивность

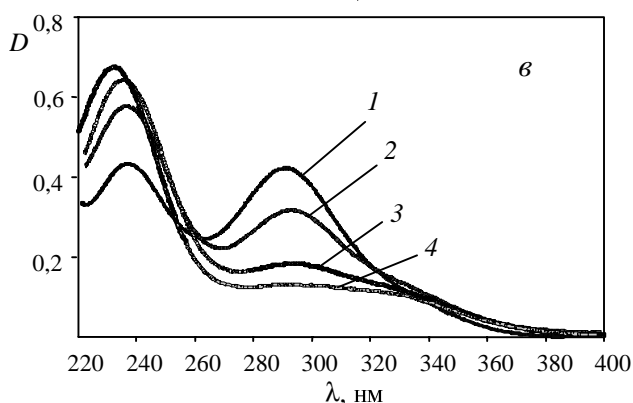
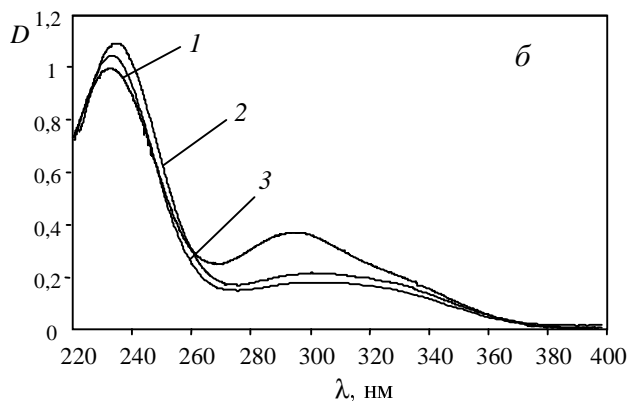
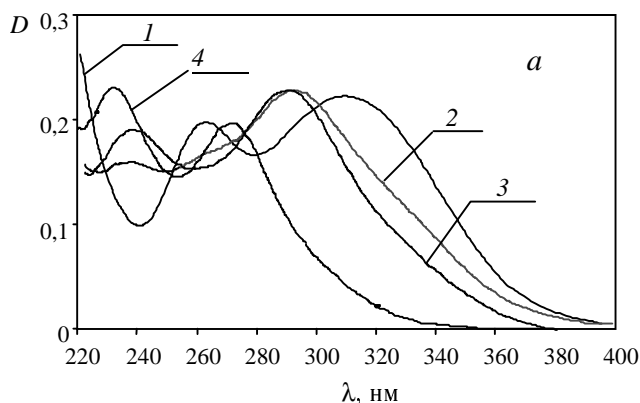


Рис. 1. Эволюция спектров оптического поглощения мицеллярных растворов наночастиц палладия:

а) $\omega_0 = 1,5$; б) $\omega_0 = 3,0$; в) $\omega_0 = 5,0$; 1 — сразу после облучения, 2 — через 26 часов, 3 — через 6 суток, 4 — через 20 суток

полосы при 290 нм уменьшается \sim в 3,5 раза; максимум полосы при $\lambda = 238$ нм смещается до 232 нм, а интенсивность полосы возрастает почти вдвое (спектр 4 на рис. 1б). Следует отметить, что в спектре мицеллярного раствора с $\omega_0 = 5,0$ сразу после облучения формируются частицы (рис. 1в, спектр 1), поглощение которых соответствует спектру 4 (рис. 1б) с характерными полосами при $\lambda \sim 232, 295$ и 330 нм. Спектр стабильных наночастиц палладия через 20 суток представлен на рис. 1в (спектр 4), он имеет полосу поглощения с $\lambda_{\text{max}} = 235$ нм, что соответствует данным работы [6], и широкую полосу в области 280–350 нм.

Для сравнения на рис. 2 представлены характерные спектры мицеллярных растворов наночастиц палладия со значениями $\omega_0 = 1,5; 3,0; 5,0$ через 20 суток, которые отличаются по структуре и интенсивности полос. Концентрация палладия в водном ядре мицелл равнялась 0,02 М, а общее содержание палладия в мицеллярном растворе зависит от значения ω_0 . При $\omega_0 = 1,5$ содержание палладия в обратно-мицеллярной системе $8,1 \cdot 10^{-5}$ моль/л, при $\omega_0 = 3,0$ — $1,62 \cdot 10^{-4}$ моль/л, $\omega_0 = 5,0$ — $2,7 \cdot 10^{-4}$ моль/л. Со временем увеличивается интенсивность полосы при $\lambda \sim 230$ нм.

Таким образом, можно сделать вывод, что при уменьшении размера водного пула мицеллы меняется характер спектра и снижается его интенсивность пропорционально содержанию ионов палладия в растворе. Изменение характера спектра в зависимости от величины ω_0 можно объяснить различными формами существования воды в обратных мицеллах: «свободной», «связанной» и «сорбированной», соотношение между которыми меняется при изменении ω_0 [7, 8]. Очевидно, что структурные особенности молекул воды

в мицеллах влияют на процессы формирования наночастиц палладия, что отражается на характере спектров оптического поглощения. Как следует из анализа спектра 1 на рис. 1а, в мицеллах с $\omega_0 = 1,5$, в водном пуле которых меньше количество «свободной» воды, в процессе облучения формируются частицы с характерными полосами поглощения при 263 и 310 нм. А для растворов частиц палладия с $\omega_0 = 3,0$ и 5,0 спектры оптического поглощения отличаются только интенсивностью полос (рис. 2), т.е. при значениях $\omega_0 > 3,0$ в ядре мицеллы достаточное количество «свободной» воды.

Представленные спектры радиационно-генерированных наночастиц палладия в обратных мицеллах имеют вполне разрешенные полосы поглощения в УФ-области, отличные от спектров поглощения кол-

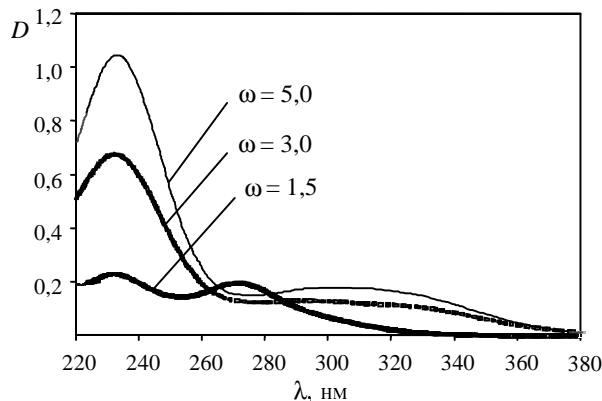


Рис. 2. Спектры оптического поглощения наночастиц палладия в мицеллярных растворах с разными значениями ω_0

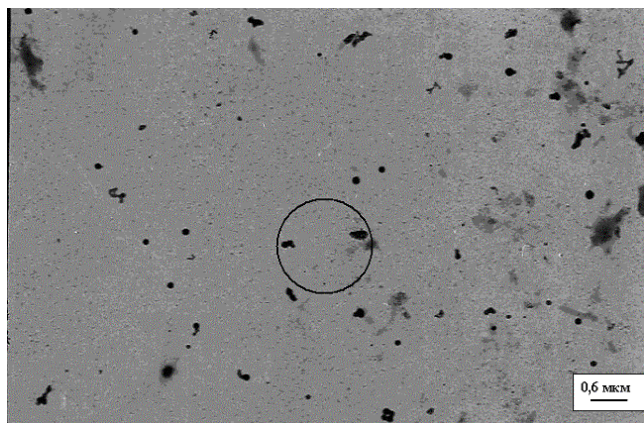


Рис. 3. Микрофотография наночастиц металлического палладия

лоидных частиц палладия в водных растворах с добавками стабилизирующих полимеров [9].

Электронная микроскопия наночастиц палладия

Для подтверждения формирования наночастиц палладия в мицеллярных растворах и определения их размеров проводились исследования на электронном микроскопе.

В результате были обнаружены два сорта частиц (рис. 3): в основном это мелкие частицы от 11 до 40 нм и более крупные размером от 300 до 1100 нм. Микродифракционная картина полученных наночастиц (рис. 4) показывает, что они имеют правильную кристаллическую структуру и по параметрам элементарной ячейки соответствуют металлическому палладию. Крупные частицы вероятнее всего сформировались в процессе агрегации мелких наночастиц в результате эволюционных процессов в обратномицеллярной системе.

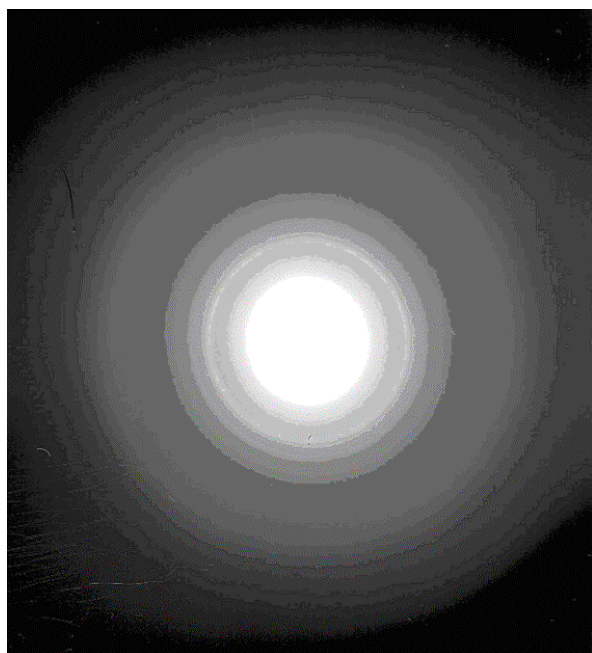


Рис. 4. Микродифракционная картина металлического палладия с выделенного кругом участка на рис. 3

Спектрофотометрические данные и результаты электронной микроскопии подтверждают формирование наноразмерных частиц палладия при радиационно-химическом восстановлении ионов.

Адсорбционные свойства

Для разработки способов получения материалов на основе палладия были проведены исследования адсорбции наночастиц палладия из мицеллярных растворов на поверхности различных материалов.

Спектрофотометрические данные измерения адсорбции наночастиц палладия на силикагеле КСК-2 представлены на рис. 5. Для исследования был выбран метод хроматографического титрования, использованный ранее авторами [10] для изучения свойств поверхности γ -оксида железа и адсорбции наночастиц серебра на поверхности силикагеля КСК-2 [11]. Сущность метода сводится к дозированному введению в хроматографическую колонку определенных количеств исследуемых тест-соединений с последующим их элюированием. В отличие от обычного метода фронтальной хроматографии, когда колонка насыщается исследуемым компонентом при однократной подаче его в большом количестве, метод хроматографического титрования позволяет исследовать постадийно процессы взаимодействия тест-соединений с материалом колонки.

Процессы насыщения поверхности силикагеля наночастицами палладия очень сходны с наблюдавшимися ранее при анализе наночастиц серебра в работе [11]. После периода нестационарности (примерно 400 мкл раствора с наночастицами палладия с $\omega_0 = 1,5$) хроматограммы становятся воспроизводимыми. В случае наночастиц с $\omega_0 = 1,5$ на хроматограмме видны два пика с поглощением при 230 и 260 нм. При вводе в эту же колонку наночастиц с $\omega_0 = 3,0$ и $\omega_0 = 5,0$ наблюдаются единичные широкие пики с размытым хвостом, детектируемые при длинах волн 230, 260 и 330 нм.

Наличие двух пиков для наночастиц с $\omega_0 = 1,5$ подтверждает вывод, сделанный на основании спектрофотометрических исследований, об образовании разных частиц. Со временем происходит эволюция растворов наночастиц с $\omega_0 = 1,5$, что ведет к изменению хроматограмм и четкое разделение двух пиков исчезает. Для частиц с $\omega_0 = 3,0$ и $\omega_0 = 5,0$ это явление не наблюдается. Можно предположить, что в случае

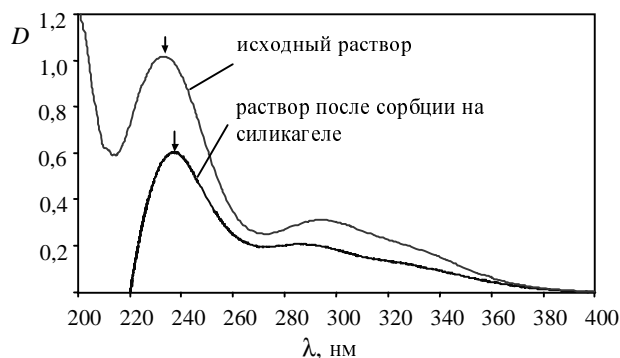


Рис. 5. Изменение спектра оптического поглощения обратномицеллярного раствора за счет сорбции наночастиц палладия силикагелем

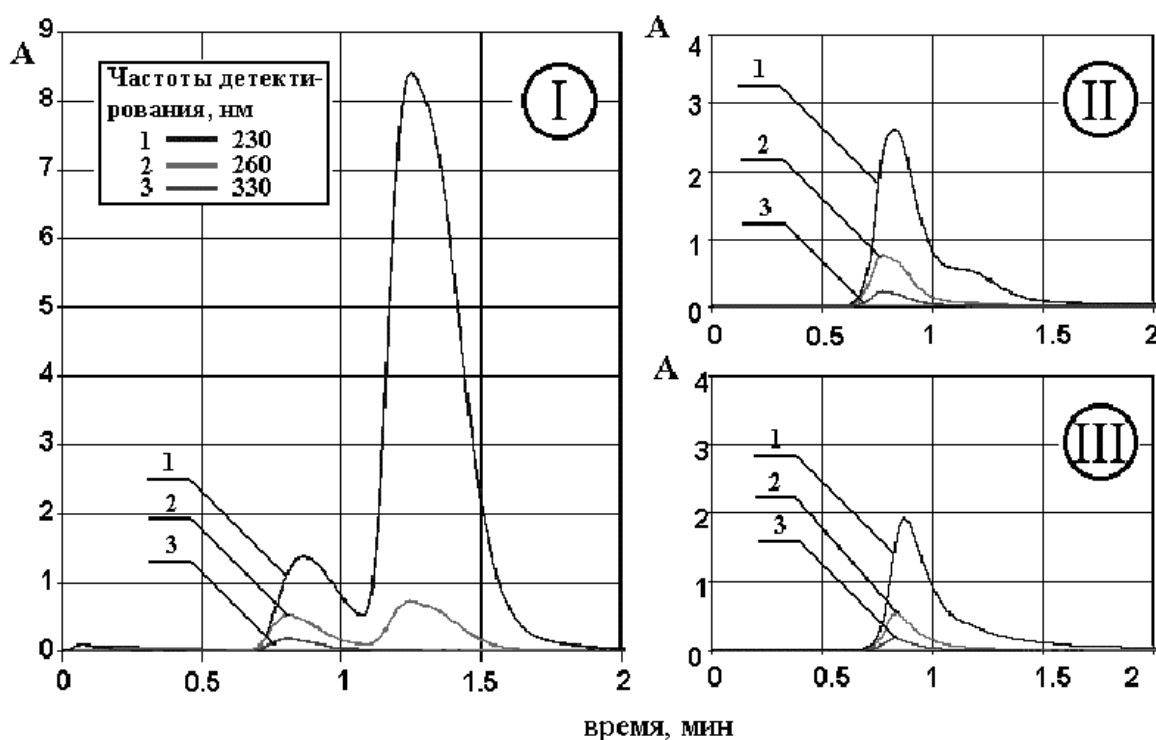


Рис. 6. Изменение хроматограмм мицеллярных растворов наночастиц палладия со временем: I — через 6 суток; II — через 7 суток; III — через 11 суток после синтеза; $\omega_0 = 1,5$

частиц с $\omega_0 = 1,5$ более выражен процесс самоорганизации, приводящий к более четкому разделению частиц по размерам или адсорбционным свойствам. Динамика изменения хроматограмм наночастиц палладия с $\omega_0 = 1,5$ представлена на рис. 6. Использованный прибор позволял получать спектры элюируемых веществ в разных частях хроматографических пиков, анализ спектров показал, что наночастицы палладия в обратно-мицеллярных системах различаются не только временем удерживания, но и спектральными характеристиками индивидуальных полос поглощения частиц, разделяемых на фракции.

Спектры наночастиц в различных частях пиков отличаются для всех хроматограмм, что свидетельствует о неоднородности хроматографических пиков наночастиц (рис. 7) [12].

Таким образом, метод ВЭЖХ может использоваться для исследования адсорбционных свойств и фракционирования наночастиц палладия.

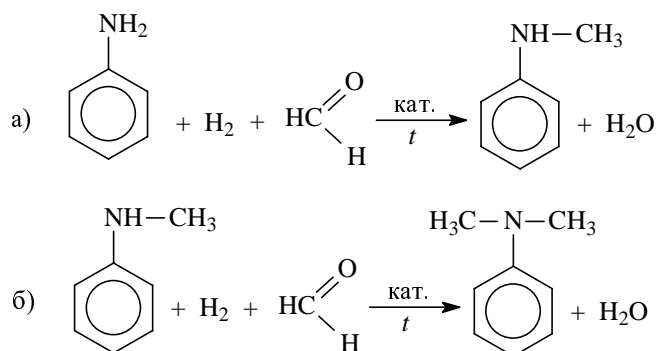
Каталитические свойства наночастиц палладия

По результатам исследования адсорбционных свойств наночастиц палладия на различных носителях был сделан вывод о том, что высокопористые ячеистые керамические материалы [13] являются удобными адсорбентами для создания композиционных материалов с высокой каталитической активностью. При получении катализаторов использовались керамические ячейки с содержанием палладия от 1,8 до 3,7% (масс.). Модифицирование поверхности катализатора осуществлялось за счет сорбции наночастиц палладия из обратно-мицеллярного раствора с $\omega_0 = 5,0$ в

течение нескольких суток. Количество адсорбированных наночастиц палладия на поверхности керамического катализатора контролировали спектрофотометрически.

Для исследования каталитической активности модифицированных наночастицами палладия высокопористых ячеистых керамических катализаторов была выбрана реакция метилирования анилина, которая широко используется в химической технологии.

В реакции метилирования анилина целевым продуктом является монометиланилин (реакция а), а побочным продуктом диметиланилин (ДМА) (реакция б):



Для катализатора, модифицированного наночастицами Pd, соотношение монометиланилина к диметиланилину составляет 1,0 : 0,22. В опытах с катализатором, приготовленным по традиционной технологии, это соотношение равно 1,0 : 4,0. Таким образом, модифицирование катализатора наночастицами палладия

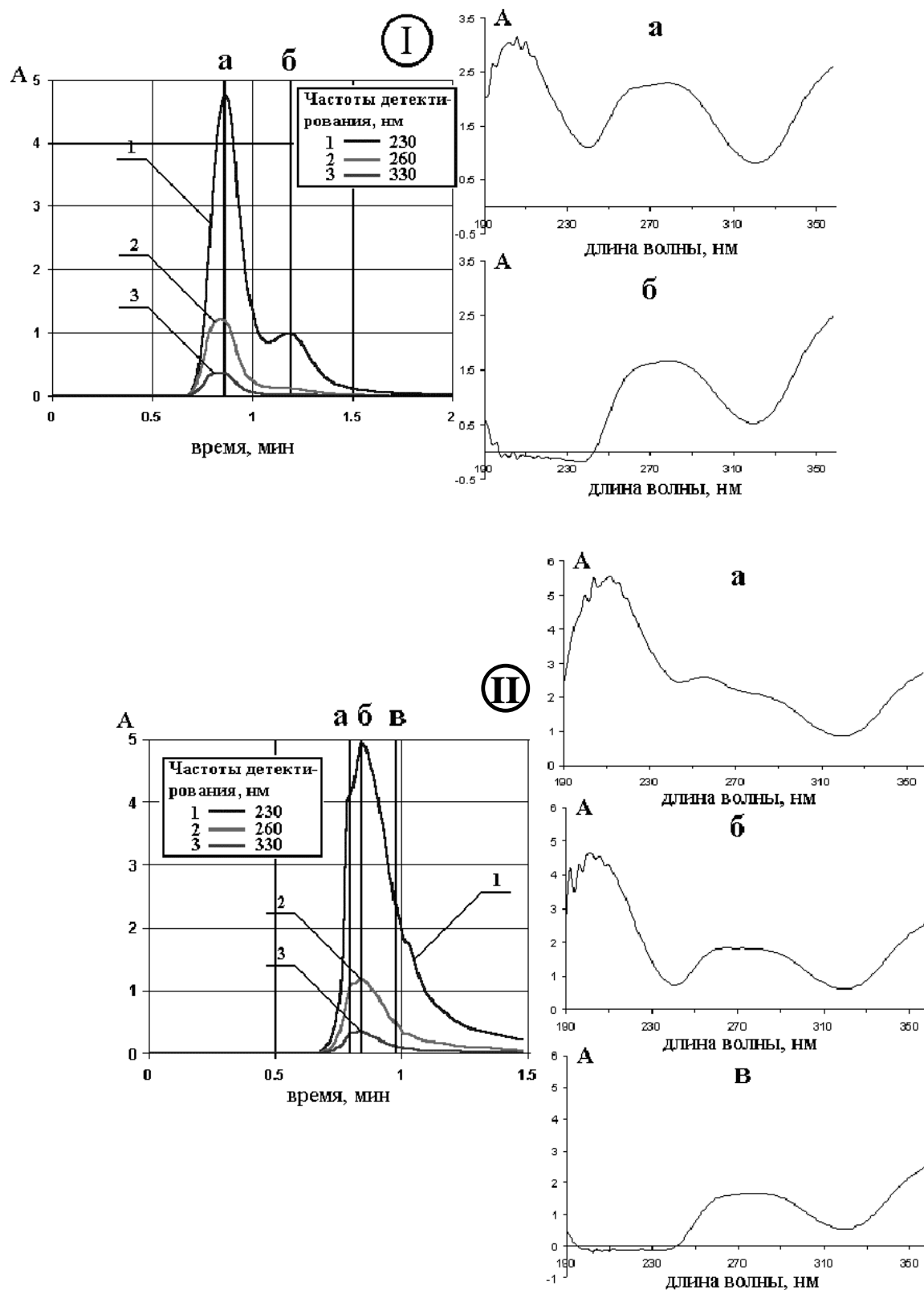


Рис. 7. Хроматограммы наночастиц палладия с различными ω_0 и спектры элюируемых наночастиц:

I — $\omega_0 = 1,5$; II — $\omega_0 = 5,0$

не только увеличивает селективность процесса по целевому монометиланилину, но и позволяет снизить температуру синтеза до 55–65 °С.

Регенерация катализаторов проводилась прокаливанием на воздухе при температуре 550 °С с последующим восстановлением водородом при 55–60 °С не менее 15 раз без заметного уменьшения активности и селективности катализатора, что говорит о высокой стабильности нанесенных наночастиц палладия [14].

Таким образом, использование радиационно-химического восстановления ионов металлов в обратных мицеллах позволяет синтезировать стабильные наночастицы палладия со структурой элементарной ячейки (Fm3m). Высокопористые ячеистые керамические материалы, модифицированные наночастицами палладия, обладают высокой каталитической активностью и селективностью в реакции метилирования анилина.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Помогайло А.Д., Розенберг А.С., Уфлянд И.Е.* Наночастицы металлов в полимерах. М.: Химия, 2000.
2. Патент РФ № 2212268. Приоритет от 10.08.2001.
3. Свидетельство на полезную модель № 13949, 2000.
4. *Алексеева Е.И., Володько В.В., Брянцева Н.В., Ревина А.А.* Тез. Всерос. симп. по химической кинетике и катализу. Клязьма, 2003.
5. *Ревина А.А., Кезиков А.Н.* X Мат. Межд. научно-техн. конф. «Высокие технологии в промышленности России». Москва, ОАО «ЦНИТИ «ТЕХНОМАШ», 2004, с. 178–181.
6. *Еришов Б.Г.* Рос. хим. ж. (Ж. Рос. хим. об-ва им. Д.И. Менделеева), 2001, т. 45, № 3, с. 20–30.
7. *Pileni M.P.* Langmuir, 1997, v. 13, p. 3266.
8. *Petit C., Lixon P., Pileni M-P.* J. Phys. Chem., 1993, v. 97, p. 12974–12983.
9. *Еришов Б.Г., Гордеев А.В., Варгафтик М.Н., Столяров И.П., Мусеев И.И.* Изв. АН. Сер. хим., 2001, № 5, с. 774–776.
10. *Chalykh A.E., Kolomiets L.N., Larionov O.G., Vinogradova N.I.* J. Chromatography., 1992, v. 592, p. 121–126.
11. *Ревина А.А., Ларионов О.Г., Белякова Л.Д., Алексеев А.В.* Сорбционные и хроматографические процессы, 2004, т. 4, вып. 6, с. 689–700.
12. *Ревина А. А., Ларионов О. Г., Кезиков А. Н., Белякова Л.Д.* Там же, 2006, вып. 2, т. 6, с. 265–272.
13. *Магомедбеков Э.П., Козлов А.И., Кезиков А.Н., Грунский В.Н., Ревина А.А.* Тез. конф. «Радиационно-химический синтез стабильных наночастиц палладия и их каталитические свойства. Прикладные аспекты химии высоких энергий». Москва, 2004, с. 63–64.
14. Патент РФ № 2270831. Приоритет от 18.11.2004.