

06.1

Состав, электронное и атомное строение наночастиц палладия при различных концентрациях металла в матрице полиэтилена

© С.С. Подсухина¹, А.В. Козинкин¹, В.Г. Власенко¹, Г.Ю. Юрков², О.В. Попков³¹ Научно-исследовательский институт физики Южного федерального университета, Ростов-на-Дону, Россия² Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН, Москва, Россия³ Московский государственный технический университет им. Н.Э. Баумана, Москва, Россия

E-mail: svetlanapodsukhina@gmail.com

Поступило в Редакцию 12 июля 2019 г.

В окончательной редакции 26 декабря 2019 г.

Принято к публикации 26 декабря 2019 г.

Состав, электронное и атомное строение наночастиц палладия, стабилизированных в полиэтилене высокого давления (с концентрацией палладия 10 и 20 mass %), исследованы методами просвечивающей электронной микроскопии, рентгеновской дифракции и рентгеновской спектроскопии поглощения. Установлено, что наночастицы состоят из металлического (Pd) и оксидного (Pd₂O₃) компонентов, а со снижением концентрации металла уменьшаются их средний размер (от 7 до 6 nm) и координационные числа в Pd-сфере (от 7 до 5.7).

Ключевые слова: наночастицы, композитные материалы, полиэтилен высокого давления, EXAFS-спектры.

DOI: 10.21883/PJTF.2020.07.49214.17978

Композитные материалы с наночастицами палладия составляют основу разнообразных катализаторов, используемых в различных областях: от крекинга нефти, производства ацетилена, аммиака, хлора, серной и азотной кислот и т.д. до производства автомобильных катализаторов и топливных элементов [1], которые позволяют не только резко уменьшить выброс вредных веществ в атмосферу от двигателей внутреннего сгорания, но и увеличить их КПД до 90% в отличие от традиционных энергоустановок. В обзорной работе [1] отмечается, что исследований наночастиц Pd по сравнению с исследованиями наночастиц других металлов существенно меньше и они носят фрагментарный характер. Дальнейшее улучшение характеристик применяемых катализаторов, увеличение их активности при уменьшении количества палладия за счет создания композитов с наночастицами позволит уменьшить себестоимость катализаторов палладия. Такой подход невозможен без разработки простых и экономичных методов получения композитных материалов с наночастицами палладия.

Электронная структура наночастиц Pd чувствительна как к внутренним (размер частиц, их морфология и структура), так и к внешним факторам, особенно связанным с зарядовыми эффектами [2]. При этом исследований электронного и атомного строения композитных материалов с наночастицами Pd крайне мало. Например, для наночастиц Pd, нанесенных на поли(тетра)фторэтиленовые микрогранулы, на основе анализа температурно-зависимых EXAFS Pd K-краев поглощения (EXAFS — дальняя тонкая структура рентгеновских спектров поглощения) в [3] определены параметры ангармоничности межатомного потенциала в наночастицах Pd и рассчитаны температура плавления

($T_{melt} = 1591$ K) и температура Дебая ($\Theta_D = 257$ K), которые оказались значительно меньше, чем в металлическом палладии: 1825 и 277 K соответственно. Исследование наночастиц гидрида палладия совместно методами XRPD (рентгеновская порошковая дифракция) и EXAFS позволило [4] отдельно проанализировать структуру ядра и поверхностной оболочки, которая является аморфной, и доказать, что расстояние Pd–Pd в аморфной оболочке наночастиц значительно короче, чем в объемном структурированном ядре, что является важным для понимания каталитических свойств поверхности наночастиц Pd. Исследование методами XANES (ближняя тонкая структура рентгеновских спектров поглощения) и EXAFS показало [5] различное образование карбидов палладия в объеме ядра и на поверхности наночастиц и позволило установить изменение числа связей Pd–C при каталитических реакциях в поверхностной области этих наночастиц.

Цель настоящей работы — создание новых композитных материалов с наночастицами Pd, локализованными внутри полиэтилена высокого давления (ПЭВД), и исследование состава, электронного и атомного строения и их изменений при различной концентрации Pd в ПЭВД.

Композитные материалы с Pd-содержащими наночастицами в ПЭВД получены термическим разложением [6,7] металлсодержащего соединения (МСС), такого как диацетат палладия(II) — Pd(CH₃COO)₂, в расплаве ПЭВД с углеводородным маслом (раствор-расплав). В качестве растворителя Pd(CH₃COO)₂ использовался CHCl₃. Были синтезированы два образца с концентрацией палладия 10 и 20 mass %. Диацетат палладия был получен окислением Pd-черни концентрированной

Структурные данные локального атомного окружения атомов Pd, полученные из двухсферной подгонки EXAFS (R — межатомные расстояния, N — координационное число, σ^2 — фактор Дебая-Валлера, Q — функция качества подгонки)

Соединение	N	$R, \text{Å}$	$\sigma^2, \text{Å}^2$	КС	$Q, \%$
Pd-фольга	12	2.75	0.0065	Pd	2.0*
ПЭ-Pd(10 mass %)	1.8	1.93	0.0040	O	12**
	5.7	2.75	0.0067	Pd	
ПЭ-Pd(20 mass %)	1.7	1.96	0.0040	O	7.5**
	7	2.74	0.0067	Pd	

*Окно $r = 2.0-2.9 \text{Å}$.
 **Окно $r = 1.0-3.0 \text{Å}$.

HNO_3 в среде ледяной уксусной кислоты:



Процесс термического разложения раствора диацетата палладия в хлороформе проводили при температуре 300°C в атмосфере аргона при интенсивном перемешивании, поддерживая постоянную температуру. С помощью капельной воронки в раствор-расплав полиэтилен-масло по каплям вводили раствор МСС со скоростью 30 ml/h . Скорость подачи аргона регулировалась таким образом, чтобы обеспечить быстрое удаление газообразных продуктов. После добавления всего раствора МСС реакционную массу выдерживали в течение 1 h при температуре синтеза, поддерживая интенсивное перемешивание. Затем нагрев прекращался, и реакционная смесь охлаждалась до комнатной температуры в атмосфере аргона. После отмывки образцов от масла гексаном в аппарате Сокслета образцы высушивались и хранились до начала исследований на воздухе. Таким образом, были синтезированы образцы с концентрацией металлсодержащего компонента 10 и 20 mass %.

Для определения состава композитных наноматериалов был проведен рентгенофазовый анализ на рентгеновском дифрактометре ДРОН-3 ($\text{CuK}\alpha$ -излучение, графитовый монохроматор). Полученные дифрактограммы сравнивались с базой данных PDF2 международного комитета JCPDS от 2004 г.

Размер частиц был определен методом просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) с использованием микроскопа фирмы JEOL JEM-1011 при ускоряющем напряжении 80 kV . Предварительно образец подвергался ультразвуковому диспергированию в гексане, а образовавшаяся дисперсия наносилась на медную сетку, покрытую углеродом.

Атомное и электронное строение наночастиц Pd было исследовано методом рентгеновской спектроскопии поглощения. Рентгеновские Pd L_3 -края поглощения получены в режиме пропускания на EXAFS-спектрометре станции структурного материаловедения в Курчатовском синхротронном центре (Москва) при энергии

электронного пучка 2.5 GeV и токе 80 mA . Использовался двухкристалльный Si(111)-монохроматор. Обработка спектров осуществлялась путем стандартных процедур выделения фона, нормирования на величину скачка L_3 -края и выделения атомного поглощения μ_0 [8]. Фурье-преобразование EXAFS (χ)-спектров выполнено в интервале волновых векторов фотоэлектронов k от 3.0 до 14.0 Å^{-1} с весовой функцией k^3 . Полученные модули фурье-трансформант (МФТ) представляли собой псевдорadiaльное распределение атомов ближайших координационных сфер (КС) без фазовой поправки. Пороговая энергия ионизации E_0 выбиралась по значению максимума первой производной L_3 -края и в дальнейшем варьировалась при подгонке. Количественные характеристики ближайшего окружения атомов палладия в образцах определялись путем нелинейной подгонки структурных параметров (межатомные расстояния, координационные числа (КЧ), фактор Дебая-Валлера (σ^2)) соответствующих КС при сопоставлении рассчитанного EXAFS-сигнала и выделенного из полного EXAFS методом фурье-фильтрации с использованием пакета программ IFFEFIT-1.2.11 [9]. Поскольку КЧ и фактор Дебая-Валлера — сильно коррелируемые параметры, при определении КЧ параметр σ^2 был фиксированным. Необходимые для построения модельного спектра фазы и амплитуды рассеяния фотоэлектронной волны рассчитывались с помощью программы FEFF7 [10] с использованием атомных координат для fcc-палладия [11].

Дифрактограммы композитов с концентрацией палладия 10 и 20 mass % аналогичны, поэтому на рис. 1 представлена только одна дифрактограмма композита с концентрацией палладия 10 mass %, на которой наблюдаются характерные максимумы Pd и Pd_2O_3 . Все рефлексы согласуются с данными базы PDF2 международного комитета JCPDS и свидетельствуют о том, что наночастицы состоят из металлического Pd и оксида

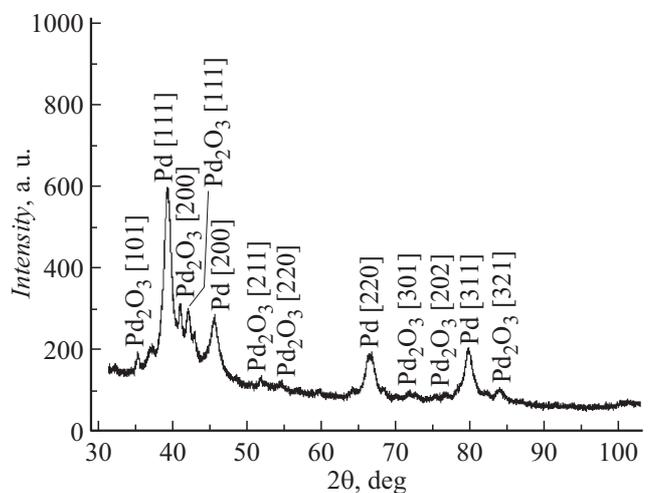


Рис. 1. Дифрактограмма нанокompозита с содержанием Pd в ПЭВД 10 mass %.

Pd_2O_3 , а также о том, что наночастицы Pd имеют сформированную кристаллическую структуру.

На рис. 2 приведена ПЭМ-микрофотография образца с концентрацией 10 mass % Pd. Для образца с 20 mass % Pd ПЭМ-микрофотография аналогичная, но концентрация наночастиц Pd в ПЭВД вдвое больше. Средний размер наночастиц, определенный исходя из анализа ПЭМ-микрофотографий, изменялся от 7 до 6 nm при уменьшении концентрации металла в образцах от 20 до 10 mass %.

МФТ EXAFS Pd L_3 -краев металлической фольги Pd, образцов с содержанием 10 и 20 mass % Pd приведены на рис. 3. Все МФТ содержат основной пик при $r = 2.50 \text{ \AA}$ (без учета фазового сдвига), соответствующий наименьшему расстоянию Pd–Pd в гранецентрированной кубической структуре. Амплитуда этого пика уменьшается при переходе от металлической фольги к наночастицам Pd и с уменьшением концентрации Pd в нанокompозитах от 20 до 10 mass %.

В МФТ EXAFS образцов с различной концентрацией Pd также присутствуют пики с меньшими r , которые с учетом данных рентгеновской дифракции указывают на образование окисленной фазы Pd. Нами построена модель наночастиц, состоящих из смеси оксида и металлического Pd. Параметры локального атомного строения, полученные для такой наилучшей модели, приведены в таблице. Радиус КС в наночастицах, соответствующий расстоянию Pd–Pd, с точностью погрешности эксперимента согласуется со значением, характерным для fcc-структуры. КЧ в наночастицах меньше по сравнению с КЧ в Pd-фольге и равны 7 и 5.7 при уменьшении содержания Pd от 20 до 10 mass %. Ближайшие КС, состоящие из атомов кислорода, имеют радиусы 1.93 и 1.96 \AA (см. таблицу), значения которых меньше, чем в стабильном PdO ($\sim 2.10 \text{ \AA}$), но близки к значению 1.963(9) \AA в KPd_2O_3 [12], содержащем Pd^{2+} и Pd^{4+} , что хорошо согласуется с данными XRPD.

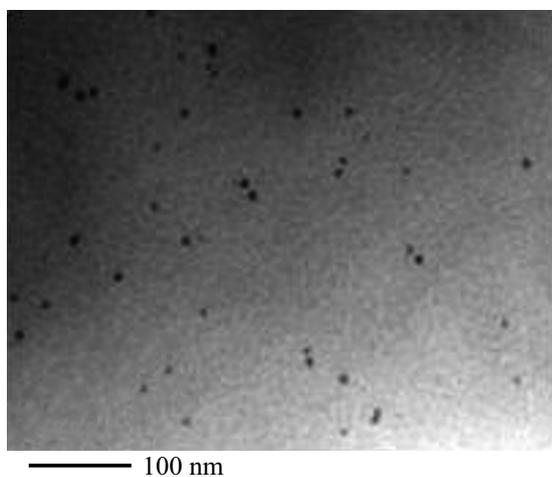


Рис. 2. Микрофотография нанокompозита с концентрацией Pd в ПЭВД 10 mass %.

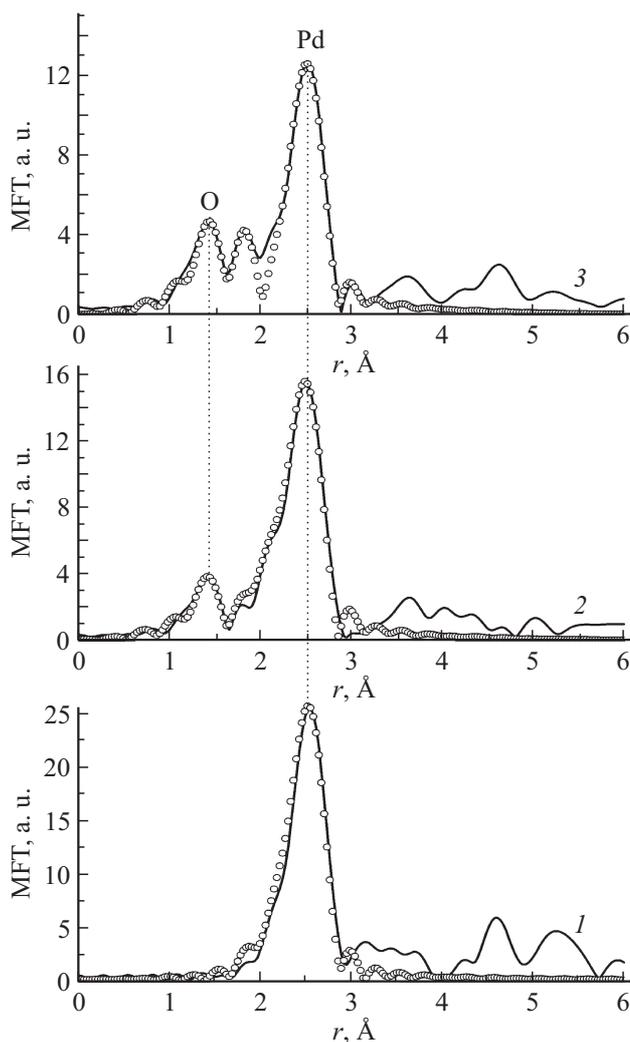


Рис. 3. МФТ EXAFS Pd L_3 -краев металлической фольги Pd (1), образцов нанокompозитов с содержанием Pd в ПЭВД 20 (2) и 10 mass % (3). Точки — теория, сплошная линия — эксперимент.

Таким образом, наночастицы Pd, полученные в матрице ПЭВД в результате разложения диацетата палладия при 300°C, содержат как металлическую (Pd), так и оксидную фазы палладия, причем с уменьшением концентрации металла в полимерной матрице уменьшаются средний размер наночастиц (от 7 до 6 nm) и КЧ в Pd-сфере (от 7 до 5.7).

Финансирование работы

Работа выполнена в рамках реализации базовой части госзадания в сфере научной деятельности (проект 3.6105.2017/8.9).

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

Список литературы

- [1] Губин С.П., Юрков Г.Ю., Катаева Н.А. Наночастицы благородных металлов и материалы на их основе. М.: ООО „Азбука-2000“, 2006. 156 с.
- [2] Drings H., Viswanath R.N., Kramer D., Lemier Ch., Weissmüller J. // *Appl. Phys. Lett.* 2006. V. 88. P. 253103 (1–3). DOI: 10.1063/1.2216897
- [3] Власенко В.Г., Подсухина С.С., Козинкин А.В., Зубавичус Я.В. // *ФТТ*. 2016. Т. 58. В. 2. С. 409–414. DOI: 10.1134/S1063783416020335
- [4] 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. // *J. Phys. Chem. C*. 2017. V. 121. P. 18202–18213. DOI: 10.1021/acs.jpcc.7b04152
- [5] 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. // *J. Phys. Chem. C*. 2018. V. 122. P. 12029–12037. DOI: 10.1021/acs.jpcc.7b11473
- [6] Gubin S.P., Yurkov G.Yu., Kosobudsky I.D. // *Int. J. Mater. Product Technol.* 2005. V. 23. P. 2–25. DOI: 10.1504/IJMPT.2005.006587
- [7] Yurkov G.Yu., Fionov A.S., Popkov O.V., Kosobudskii I.D., Taratanov N.A., Potemkina O.V. // *Advances in composite materials for medicine and nanotechnology* / Ed. B. Attaf. InTech, 2011. P. 343–364. DOI: 10.5772/14881
- [8] Кочубей Д.И., Бабанов Ю.А., Замараев К.И., Ведринский Р.В., Крайзман В.Л., Кулипанов Г.Н., Мазалов Л.Н., Скринский А.Н., Федоров В.К., Хельмер Б.Ю., Шуваев А.Т. Рентгеноспектральный метод изучения структуры аморфных тел: EXAFS-спектроскопия. Новосибирск: Наука, 1988. 306 с.
- [9] Newville M. // *J. Synchrotron Rad.* 2001. V. 8. P. 96–100. DOI: 10.1107/S0909049500016290
- [10] Zabinski S.I., Rehr J.J., Ankudinov A., Alber R.C. // *Phys. Rev. B*. 1995. V. 52. P. 2995–3009. DOI: 10.1103/PhysRevB.52.2995
- [11] Höglund J., Fernández Guillermet A., Grimvall G., Körling M. // *Phys. Rev. B*. 1993. V. 48. P. 11685–11691. DOI: 10.1103/PhysRevB.48.11685
- [12] Panin R.V., Khasanova N.R., Bougerol C., Schnelle W., Van Tendeloo G., Antipo E.V. // *Inorg. Chem.* 2010. V. 49. P. 1295–1297. DOI: 10.1021/ic902187a