

**ПОЛУЧЕНИЕ НАНОРАЗМЕРНЫХ ЧАСТИЦ ПАЛЛАДИЯ НА УГЛЕРОДНЫХ НОСИТЕЛЯХ  
В АВТОКЛАВНЫХ УСЛОВИЯХ***Р. В. Борисов, О. В. Белоусов***PREPARATION OF PALLADIUM NANOPARTICLES ON CARBON SUBSTRATES  
IN AUTOCLAVE CONDITIONS***R. V. Borisov, O. V. Belousov*

*Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 14-03-31075 мол\_а.*

Восстановлением хлорид тетраамин палладия (II) при температуре 170°C в автоклавных условиях в щелочной среде получен и охарактеризован комплексом современных физико-химических методов нанодисперсный металлический палладий. Данный подход использован для синтеза наноразмерных частиц палладия на различных углеродных носителях.

The palladium nanoparticles are obtained by the decomposition of chloride tetraamine palladium (II) at 170 C under autoclave conditions and are characterized by complex modern physico-chemical methods. This approach is used for the synthesis of palladium nanoparticles on different carbon substrates.

**Ключевые слова:** углеродные материалы, наноразмерный палладий, автоклавы.

**Keywords:** carbon materials, nanosized palladium, autoclaves.

Наноразмерные порошки металлов платиновой группы сочетают в себе уникальные физико-химические свойства и находят обширное применение во многих областях науки и технологии. В ряду платиновых металлов наибольшее научное и практическое внимание уделено палладию [1], который активно используется в медицине, в электротехнической промышленности, в водородной энергетике и при создании катализаторов [2]. Физико-химические свойства таких катализаторов во многом определяются дисперсностью и строением, как носителя, так и нанесенного металла. Важное место среди носителей для приготовления палладиевых катализаторов занимают углеродные материалы. Среди большого числа методов получения палладий-углеродных композитов, весьма актуальным представляется метод формирования металлических фаз восстановлением соответствующих комплексных соединений палладия в водных растворах при повышенных температурах [3]. Проведение процессов с участием химически инертных соединений металлов платиновой группы в автоклавах позволяет эффективно использовать реагенты, плавно варьировать структурные характеристики металлических фаз, интенсифицировать протекание кинетически заторможенных процессов. Например, в работах [4; 5] детально изучено поведение высокодисперсных фаз металлов платиновой группы в автоклавных условиях. Предложены модели образования твердых растворов, подробно исследованы процессы укрупнения и растворения высокодисперсных порошков в солянокислых растворах.

Цель работы заключалась в получении наноразмерных металлических фаз палладия на углеродных носителях восстановлением хлорид тетраамин палладия (II) в автоклавных условиях.

**Экспериментальная часть**

В работе использовали реактивы квалификации не ниже «х. ч.». Хлорид тетраамин палладия (II) синтезировали по методике, описанной в работе [6]. Структуру соединения контролировали методом рентгенофазового анализа. В работе использовали следующие углеродные материалы: нанопористый углеродный модифицированный сорбент НУМС, углеродный наноматериал «Таунит» и ультрадисперсный алмазный порошок УДП-А.

Восстановление аммиачных соединений проводили в титановых автоклавах с фторопластовыми вкладышами объемом 30 см<sup>3</sup> (рис. 1). Нагрев реализовывали в воздушном термостате, который позволяет осуществлять перемешивание в вертикальной плоскости со скоростью 9 об/мин, что особенно актуально при исследовании гетерогенных процессов. Значения температуры поддерживали с точностью  $\pm 2^{\circ}\text{C}$  комплексом термопар.

Получение металлических частиц на углеродном материале осуществляли по следующей методике. Во фторопластовый автоклав помещали заданные навески углеродного материала и комплексного соединения, заливали 20 см<sup>3</sup> 0,05М КОН, удаляли воздух продувкой аргоном и герметизировали автоклав. В течение 120 минут перемешивали содержимое автоклава при комнатной температуре. Затем помещали автоклав в нагретый до необходимой температуры воздушный термостат на заданное время и включали перемешивание. После эксперимента автоклав охлаждали проточной водой, разбирали, жидкую фазу отбирали на анализ, а твердую многократно промывали горячей дистиллированной водой и высушивали при 100°C.

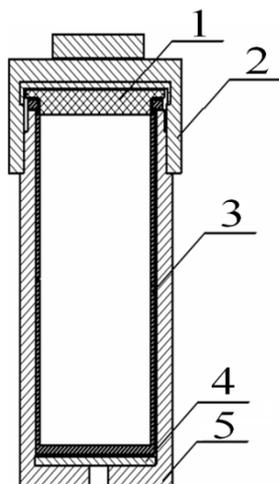


Рис. 1. Схема автоклава  $V = 30 \text{ см}^3$ :  
1 – тefлоновая крышка; 2 – титановая гайка;  
3 – тefлоновый стакан-вкладыш;  
4 – подпятник; 5 – титановый корпус

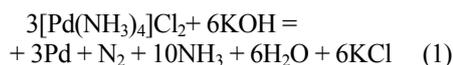
Концентрации элементов в растворах определяли методами атомно-абсорбционной спектроскопии AAnalyst-400 (Perkin Elmer, США) и масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой ICP-MS 7500a (Agilent, США).

Микроскопические исследования проводили на сканирующих электронных микроскопах TM-3000 и S5500 (Hitachi, Япония), укомплектованных рентгеноспектральным анализатором. Удельную поверхность и объем пор определяли газовой адсорбцией азота с помощью анализатора ASAP-2420 (Micromeritics, США) при 77 К. Расчет удельной поверхности образцов осуществляли с использованием модели BET. Рентгенофазовый анализ проводили на дифрактометре X'Pert Pro MPD (PANalytical, Нидерланды) с излучением Cu-K $\alpha$  ( $\lambda = 1,5406 \text{ \AA}$ ).

### Результаты и обсуждение

В работах [3; 7] показано, что аммиачные комплексы цветных и благородных металлов неустойчивы и в водных растворах должны восстанавливаться внутрисферным аммиаком до металла. Однако, при обычных условиях данные реакции не реализуются в силу кинетических затруднений, которые можно преодолеть проведением процессов при повышенных температурах в автоклавах.

Восстановление хлорид тетраамин палладия(II) до металлического палладия в щелочной среде (0,05M KOH) при 170°C происходит согласно уравнению:



В настоящей работе на первоначальном этапе были подобраны условия для восстановления  $[\text{Pd}(\text{NH}_3)_4]\text{Cl}_2$  до металлических нанодисперсных фаз при минимальных температурах. При 150°C глубина процесса незначительна и возможно образование гидроксидных и оксидных форм, а при 200°C происходит полное восстановление до металлического состояния. Однако, в данном случае существует вероятность укрупнения металличе-

ских частиц [4]. Экспериментально была установлена оптимальная температура, которая составила 170°C. Восстановление начинается через 60 минут контакта хлорид тетраамин палладия (II) с раствором гидроксида калия, а после 240 минут значимых количеств ионов палладия в растворе по данным атомно-абсорбционного анализа не обнаружено, т. е. восстановление произошло полностью. Образовавшийся черный осадок, согласно рентгенофазовому анализу, соответствует металлическому палладию (0). На рентгенограмме присутствуют уширения пиков, которые могут быть обусловлены малостью размеров блоков когерентного рассеяния. Исследования осадка методом электронной микроскопии показали, что размер частиц находится в диапазоне 60 – 70 нм, а удельная поверхность, согласно данным адсорбции азота, составляет 7,7 м<sup>2</sup>/г.

В таблице 1 представлены результаты исследования углеродных материалов методом газовой адсорбции с использованием модели БЭТ. Внешне углеродные носители представляет собой: НУМС – прочные округлые гранулы черного цвета диаметром около 2 мм; таунит – одномерные наномасштабные нитевидные образования поликристаллического графита длиной более 2 мкм с наружными диаметрами от 15 до 40 нм в виде сыпучего порошка черного цвета; УДП-А – порошок серого цвета без посторонних включений.

Таблица 1  
Характеристики углеродных материалов

| Носитель | Удельная поверхность, м <sup>2</sup> /г | Объем пор, см <sup>3</sup> /г | Средний диаметр пор, нм |
|----------|---|-------------------------------|-------------------------|
| НУМС     | 372                                     | 0,80                          | 7,5                     |
| Таунит   | 152                                     | 0,27                          | 6,9                     |
| УДП-А    | 286                                     | 1,10                          | 14,2                    |

Установлено, что носители хорошо смачиваются водой и раствором гидроксида калия, и методом декантации достаточно легко отделяются от жидкой фазы. При контакте носителей с раствором 0,05M KOH в течение 120 мин при температуре 170°C значительных изменений удельных поверхностей не происходит.

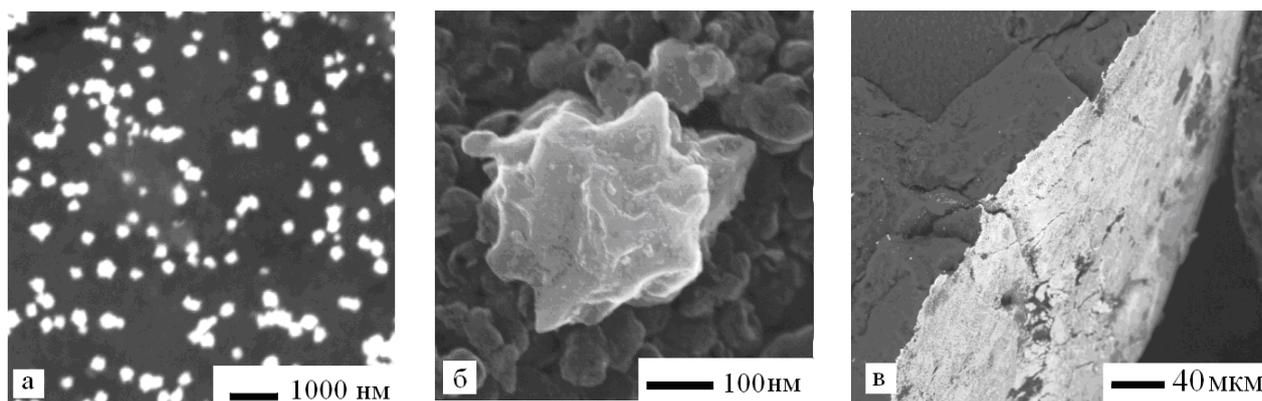
Нанесение палладия на углеродные носители проводили по вышеописанной методике. Процесс восстановления во всех случаях прошел полностью, что подтверждается отсутствием значимых концентраций (<1 мг/л) ионов палладия в растворах после экспериментов. В таблице 2 приведены данные по изменению удельных поверхностей материалов после автоклавного восстановления. На всех образцах произошло сокращение поверхности. После нанесения палладия на НУМС и УДП-А наблюдается уменьшение объема и диаметра пор с увеличением доли палладия. В случае таунита объем и диаметр пор не изменился.

**Удельные поверхности Pd/C образцов,  
полученных восстановлением  $[Pd(NH_3)_4]Cl_2$  (0,05M KOH, 240 мин., 170° C)**

| № образца | Тип УН | Содержание палладия, % | S пов-ти, м <sup>2</sup> /г | Объем пор, см <sup>3</sup> /г | Средний диаметр пор, нм |
|-----------|--------|------------------------|-----------------------------|-------------------------------|-------------------------|
| 1         | НУМС   | 0,4                    | 365                         | -,74                          | 7,4                     |
| 2         | НУМС   | 0,9                    | 353                         | 0,68                          | 6,9                     |
| 3         | НУМС   | 4,7                    | 304                         | 0,60                          | 6,8                     |
| 4         | НУМС   | 8,0                    | 258                         | 0,48                          | 6,5                     |
| 5         | Таунит | 0,5                    | 150                         | 0,26                          | 6,9                     |
| 6         | Таунит | 4,7                    | 147                         | 0,25                          | 6,9                     |
| 7         | Таунит | 8,3                    | 144                         | 0,26                          | 6,9                     |
| 8         | УДП-А  | 0,5                    | 276                         | 0,92                          | 13,4                    |
| 9         | УДП-А  | 3,5                    | 275                         | 0,88                          | 12,8                    |

На рис. 2 показаны результаты микроскопических исследований палладия, нанесенного на углеродный материал НУМС. На микрофотографиях видно, что углерод (темная фаза) покрыт светлой фазой, которая, согласно результатам энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии, представляет собой металлический палладий. Распределение частиц по носителю равномерное

(а). При большем увеличении обнаружено (б), что агрегаты палладия имеют размер порядка 200 нм и состоят из более мелких частиц. При раскалывании гранулы установлено (рис. 2в), что формирование металлических фаз на НУМС происходит преимущественно по ее поверхности.



*Рис. 2. Микрофотографии Pd-НУМС: а – распределение палладия по поверхности носителя (обр. № 2); б – вид частицы палладия (обр. № 2); в – скол гранулы (обр. № 4)*

На рис. 3 приведены исследования образцов палладий/таунит. На фрагменте микрофотографии (3а) видно, что палладий (светлая фаза) достаточно равномерно распределен по поверхности носителя. При более высоком увеличении (3б) видно, что фаза палладия представляет собой группировки наноразмерных частиц диаметром менее 50 нм, находящиеся среди нитевидных образований углерода. Рентгенографические исследования образца с высоким содержанием палладия (8,3 % масс) показали наличие набора рефлексов свойственных металлическому палладию, что свидетельствует о протекании реакции (1).

На рис. 4 приведен снимок ультрадисперсного алмазного порошка с нанесенным палладием (3,5 % масс.). Светлые области, согласно энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии, отвечают фазе металлического палладия. Следует отметить, что наряду с равномерно распределенными по поверхности частицами палладия размером около 100 – 150 нм, встречаются единичные агрегаты размером 200 – 500 нм.

### Заключение

В работе показаны возможности автоклавных технологий для формирования наноразмерных частиц палладия на углеродных носителях. Восстановлением хлорид тетраамин палладия (II) при температуре 170° C в щелочной среде получены и охарактеризованы комплексом современных физико-химических методов частицы металлического палладия, в т. ч. на углеродных носителях. Методом газовой адсорбции определены текстурные характеристики углеродных материалов. Методом электронной микроскопии исследовано распределение и размеры частиц палладия на поверхностях углеродных носителей.

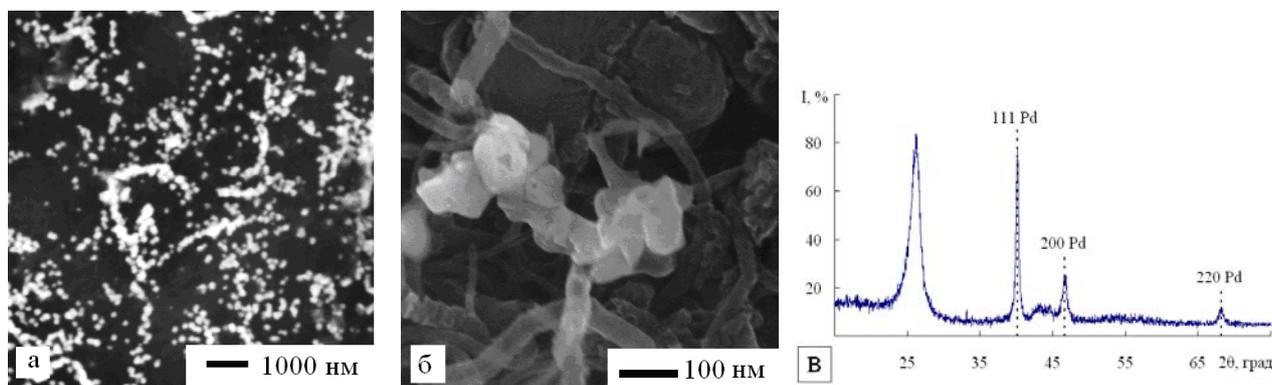


Рис. 3. Исследования системы Pd/таунит: а – фрагмент микрофотографии, распределение палладия по поверхности носителя (обр. № 6); б – фрагмент микрофотографии, вид частиц палладия (обр. № 6); в – рентгенограмма 8,3 % масс. Pd (обр. № 7)

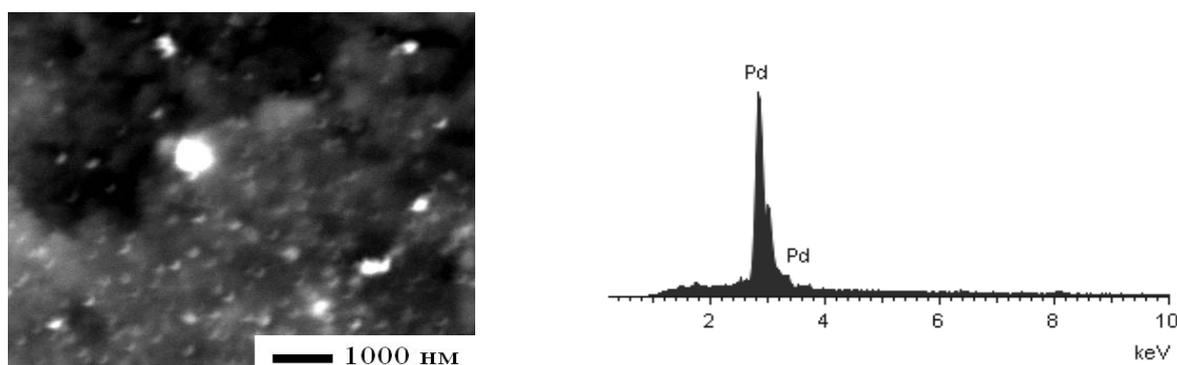


Рис. 4. Фрагмент микрофотографии Pd/УДП-А (обр. № 9) и энергодисперсионный рентгеновский спектр (с области светлых включений)

#### Литература

1. Губин С. П. Наночастицы палладия // Российский химический журнал. 2006. Т. 50. №. 4. С. 46 – 55.
2. Лисицын А. С., Пармон В. Н., Дуплякин В. К., Лихолобов В. А. Современные проблемы и перспективы развития исследований в области нанесенных палладиевых катализаторов // Российский химический журнал. 2006. Т. 50. №. 4. С. 140 – 154.
3. Belousov O. V., Sirotnina A. V., Belousova N. V., Fesik E. V., Borisov R. V., Malchikov G. D. Formation of Nanomaterials Based on Non-Ferrous and Noble Metals in Autoclaves // Journal of Siberian Federal University. Engineering & Technologies. 2014. № 2. С. 138 – 145.
4. Белоусов О. В., Дорохова Л. И., Соловьев Л. А., Жарков С. М. Изменение размеров частиц высокодисперсной палладиевой черни в солянокислых растворах при повышенных температурах // Журнал физической химии. 2007. Т. 81. № 8. С. 1479 – 1482.
5. Belousov O. V., Solovyov L. A., Zhyzhaev A. M., Mikhlin Y. L., Belousova N. V., Sirotnina A. V., Zharkov S. M. Formation of Bimetallic Au–Pd and Au–Pt Nanoparticles under Hydrothermal Conditions and Microwave Irradiation // Langmuir. 2011. Vol. 27. Issue 18. P. 11697 – 11703.
6. Черняев И. И. Синтез комплексных соединений металлов платиновой группы: справочник. М.: Наука, 1964. 340 с.
7. Коваленко Н. Л., Вершков А. В., Мальчиков Г. Д. Разложение аминоккомплексов платины (II) в щелочных растворах при 170 – 200°C // Координационная химия. 1987. Т. 13. № 4. С. 554 – 557.

#### Информация об авторах:

**Борисов Роман Владимирович** – младший научный сотрудник, кандидат химических наук ИХХТ СО РАН, roma\_boris@list.ru.

**Roman V. Borisov** – Candidate of Chemistry, Junior Research Associate at the Institute of Chemistry and Chemical Technology, Siberian Branch of the RAS (ICCT SB RAS), Krasnoyarsk, Russia.

**Белоусов Олег Владиславович** – старший научный сотрудник, кандидат химических наук ИХХТ СО РАН, ov\_bel@icct.ru.

**Oleg V. Belousov** – Candidate of Chemistry, Senior Research Associate at the Institute of Chemistry and Chemical Technology, Siberian Branch of the RAS (ICCT SB RAS), Krasnoyarsk, Russia.

Статья поступила в редколлегию 28 июля 2014 г.