

**ОСОБЕННОСТИ РОСТА НАНОЧАСТИЦ ПАЛЛАДИЯ
В ПОРАХ МЕЗОСТРУКТУРИРОВАННОГО СИЛИКАТА МСМ-41¹****М.А. Вершинина, О.В. Белоусов, Н.В. Чесноков, С.Д. Кирик***

Изучен процесс формирования палладиевых частиц внутри мезопористого материала МСМ-41, выступающего в роли матрицы. Материалы с нанесенным палладием получены пропиткой мезопористого тела ацетатом палладия и дальнейшим восстановлением палладия этанолом. Характеризация образцов проведена методом РФА, анализом адсорбции азота и измерением каталитической активности в реакции дегидрирования циклогексана. Показано, что при восстановлении палладия внутри пор, атомы агрегируются в крупные частицы, форма которых ограничена каналами мезопористого материала.

Интенсивное развитие нанотехнологий поддерживает высокий интерес к исследованиям по приготовлению и свойствам различных пористых мезоструктурированных веществ, созданию функциональных наноматериалов на их основе. Данные материалы и, в частности, силикатные мезопористые мезоструктурированные материалы рассматриваются как перспективные с точки зрения конструирования новых электронных, магнитных, оптических устройств, сорбентов и молекулярных сит. Для создания нанообъектов, например, квантовых точек и квантовых проволок, используются методы полупроводниковой технологии: ионная имплантация, осаждение кластеров из газовой фазы, молекулярно-лучевая эпитаксия. Наряду с перечисленными значительный интерес представляют методы введения жидких органометаллических и неорганических прекурсоров в пористые тела с последующим термическим разложением для получения металлооксидных твердых функциональных материалов. Предполагается, что осажденные частицы могут заполнять каналы мезопористых материалов, образуя тонкие стержни (проволоки), или покрывать стенки каналов и образовывать трубочки. Возможно также точечное нанесение активных частиц на внутреннюю поверхность материала. При выделении конечных продуктов используются два подхода. Первый из них связан с получением нанокompозитных материалов, представляющих активный компонент, заключенный в химически инертную матрицу, предотвращающую агрегацию наночастиц и защищающую их от внешних воздействий. Во втором подходе матрица является шаблоном для образования нанокompозитов с заданными характеристиками. Впоследствии матрица растворяется под воздействием, например, фтороводородной кислоты.

В литературе встречаются сообщения, описывающие внедрение в мезопористых силикатных материалах различных каталитически активных центров [1-2], полимеров [3], металлов (Ag, Pd, Pt) [4-12], оксидов металлов (Fe₂O₃) [13] и полупроводников (CdS, GaAs, InP, GaN) [15]. В частности, Канг, Чеон, Ли и др. [9, 10] получили и исследовали палладиевые нити нанометрового размера, внедряя в мезопористый материал металлорганический прекурсор посредством осаждения из газовой фазы. Авторы описали метод, позволяющий контролировать размер и форму получаемых материалов. В работах Рю с коллегами [11, 12] описаны методы синтеза платиновых нанокompозитов на основе силикатной матрицы. Для введения платины был использован водный раствор нитрата тетрамина платины(II) с последующим восстановлением платины в токе водорода. Также Рю, Ким и др. [8] предложили обобщенный путь по внедрению в виде оксидов таких металлов, как Al, Sn, Zn, Mn в различные мезопористые материалы, используя растворы хлоридов, нитратов и карбониллов соответствующих металлов. Янгом с соавторами [5] получены и охарактеризованы серебряные нанонити внутри силикатного материала. Мокайя и Джонес [6] выделили и исследовали алюминийсодержащий МСМ-41 материал. Канг и Ахн в своей статье [7] описали физико-химические свойства производных на основе МСМ-48 материала, приготовленных внедрением таких металлов, как Ti, V, Zr и Mo. Т. Каулей с соавторами [13] получили нанопроволоки Co, Cu и Fe₃O₄ методом сверхкритического растворения в CO₂, используя в качестве прекурсоров металлорганические соединения. Джанг с соавторами [14] описали изготовление нанопроволоки Co и Cu, используя метод многократного химического осаждения.

Таким образом, внедрение веществ в матрицу химическим способом производится либо через раствор, либо проникновением через газовую фазу. Очевидно, что такой процесс имеет множество промежуточных стадий. По мнению Т. Каулей с соавторами [13], на первоначальной стадии происходит образование точечных центров, затем обволакивание внутренней поверхности пор металлической пленкой, после чего поры зарастают с образованием монолитных частиц. Реализация процесса с постепенным зарастанием пор дает возможность получения целого набора промежуточных состояний, также представляющих интерес с точки зрения наноматериаловедения.

¹ Работа выполнена при финансовой поддержке INTAS (грант 01-2283), РФФИ (грант 03-03-32127), РФФИ-ККФН (грант 02-03-97706).

* © С.Д. Кирик, Н.В. Чесноков, Красноярский государственный университет; О.В. Белоусов, М.А. Вершинина, Институт химии и химической технологии, СО РАН, 2004.

В настоящей работе поставлена задача - проследить процесс образования палладиевых частиц в мезоструктурированном материале МСМ-41. Палладий наносился через жидкую фазу в виде раствора ацетата палладия, который затем восстанавливался до металла. Поскольку непосредственное наблюдение палладия в столь высокодисперсной форме затруднено, был также использован химический способ изучения свойств частиц на ранней стадии их роста. В частности, измерялась каталитическая активность образцов с нанесенным палладием в реакции дегидрирования циклогексана.

Экспериментальная часть

Реагенты. В работе использовали: мезоструктурированный материал типа МСМ-41, приготовленный по методике описанной в работе [16]; раствор этанола ($\rho = 0,807 \text{ г/см}^3$), хлороводородная кислота (1М). В качестве прекурсора использовался раствор ацетата палладия $[\text{Pd}(\text{CH}_3\text{COO})_2]_3$ в ацетоне.

Аппаратура. Дифракционные данные регистрировались с помощью дифрактометра «ДРОН-4», снабженного дополнительными щелями на прямом пучке и щелью Соллера с расходимостью $0,65^\circ$; удельная поверхность измерена методом адсорбции азота на приборе ASAP 2400 («Micromeritics»). Для измерения каталитической активности палладийсодержащих образцов была использована лабораторная установка, основные детали которой показаны на рис. 1.

Методика эксперимента. Подготовка матрицы МСМ-41 проводилась двумя способами. Первый способ состоял в удалении ПАВ экстракцией смесью $\text{HCl}-\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$. Преследовалась цель получения поверхности с высокой реакционной способностью путем сохранения насыщенных силанольных групп. Во втором случае удаление ПАВ осуществлялось отжигом при 550°C . Здесь предполагается, что после прокаливания количество силанольных групп будет меньшим чем в первом случае в результате полимеризации силикатного материала при высокой температуре. Свободный от ПАВ подготовленный материал пропитывали палладийсодержащим прекурсором, при этом содержание металла варьировалось от 0,1 до 30 масс.% Pd относительно силикатной матрицы. Далее проводилась химическая обработка, приводящая к разложению фазы ацетата палладия и восстановлению металла до элементного состояния. Для этого к данному образцу добавляли теплый ($30-40^\circ\text{C}$) раствор этилового спирта и периодически перемешивали в течение 10-15 минут. Осадок отфильтровывали и высушивали на воздухе. Приготовленные вышеописанным способом образцы представлены в табл. 1. Образец 8 является механической смесью материала МСМ-41 и металлического палладия (1 масс.%), восстановленного из ацетата палладия в тех же условиях. Этот образец был приготовлен с целью сравнения его с 1%-ным образцом, полученным процедурой внедрения, чтобы по способности проявлять каталитическую активность оценить эффективность использования силикатной матрицы.

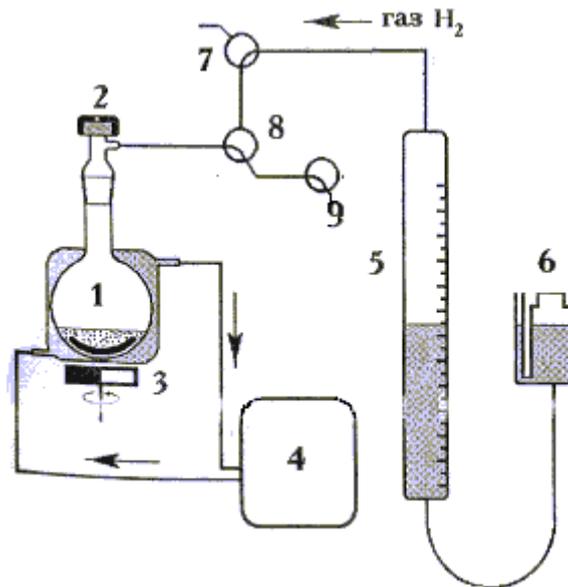


Рис. 1

Каталитическая активность палладия внутри пор изучалась посредством тестовой каталитической реакции гидрирования циклогексена молекулярным водородом:



Измерение каталитической активности палладиевых катализаторов в реакции гидрирования циклогексена проводили в статической установке (рис.1), при атмосферном давлении и температуре 323 К, при скоро-

сти перемешивания, обеспечивающей отсутствие внешнедиффузионных торможений реакции. Каталитическую активность определяли по скорости поглощения водорода на линейном участке кинетической кривой.

Каталитическую активность исследуемых образцов рассчитывали по формуле:

$$a = \frac{n(H_2)}{n(Pd) \cdot t}, \quad (2)$$

где a - каталитическая активность; $n(H_2)$ - число ммоль водорода, пошедшего на реакцию гидрирования; $n(Pd)$ - число ммоль палладия, содержащегося в исследуемой навеске; t - время протекания реакции, мин.

Таблица 1

Каталитическая активность образцов Pd-MCM-41

Образец №	Содержание палладия, масс. %	Процедура удаления ПАВ	Активность, ммоль H ₂ /ммоль Pd * мин ⁻¹
1	0,1	Отжиг	89,6
2	0,2	Отжиг	54,3
3	0,5	Отжиг	16,3
4	1	Отжиг	11,4
5	2	Отжиг	9,8
6	30	Экстракция	3,5
7	30	Отжиг	1,1
8 мех. смесь	1	Отжиг	3,6

Результаты и обсуждение

На рис.2 представлены рентгенограммы исходного материала, материала, содержащего 1 и 30 масс.% палладия. Хорошо видно, что введение палладия не нарушило регулярную структуру исходного материала и сохранило параметр решетки a_0 почти неизменным: 42.88Å, 43.40Å, 42.90Å соответственно.

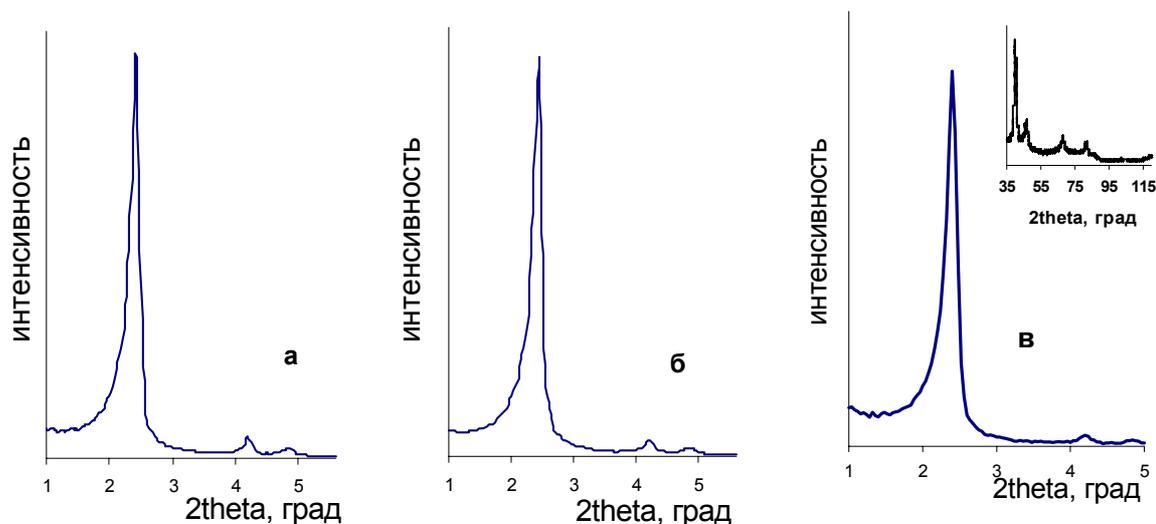


Рис. 2

Наблюдаемое небольшое уменьшение интенсивностей рефлексов образцов, содержащих палладий, может быть объяснено потерей контраста плотности поры и стенки в результате внедрения палладия в поры материала.

На рентгенограммах, снятых в дальней области, только образец 30 масс.% Pd - MCM-41 обнаруживает рефлексы фазы металлического палладия (рис.3 в). На основании уширения дифракционных линий была выполнена оценка размера частиц палладия с предположением, что уширение вызвано исключительно размерами частиц (вычисления по формуле Шеррера). Полученное среднее значение ~ 30Å согласуется с диаметром пор MCM-41 (около 34 Å).

На рис. 3 показаны изотермы адсорбции и десорбции азота (при 77К) для исходного мезопористого образца MCM-41 и образца, содержащего 1 масс.% Pd. Внедрение палладия уменьшает общий объем пор и как следствие приводит к незначительному уменьшению поглощаемого количества азота (кривая 2), тем не менее, характерный для мезопористых материалов вид изотермы (типа IV по номенклатуре ИЮПАК) сохраня-

ется. С увеличением относительного давления ($P/P_0 > 0,2$) на изотермах появляется резкий изгиб, характеризующий капиллярную конденсацию внутри мезопор.

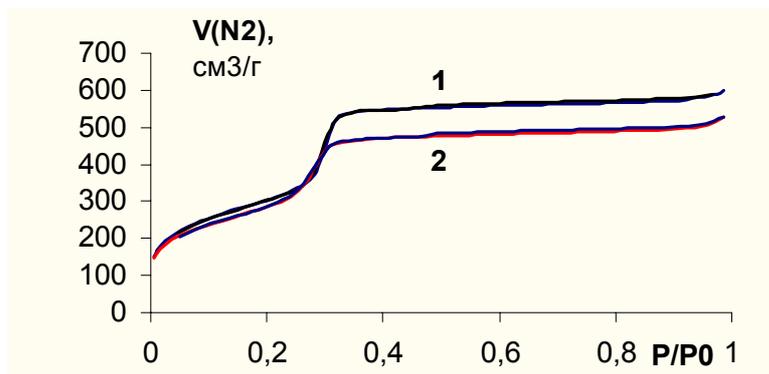


Рис. 3

Выполненные адсорбционные измерения (табл.2) и расчет данных по методу БЭТ показывают уменьшение поверхности образца примерно на 10% и сокращение внутреннего объема пор на 15%. Изотермы адсорбции приведены на рис. 4. Диаметр пор, полученный исходя из цилиндрической модели, также понизился примерно на 2 Å. Последнее, очевидно, следует понимать как некоторое эффективное значение понижения размера пор.

Таблица 2

Структурные параметры материалов

Исследуемый материал	$S_{\text{БЭТ}}, \text{ м}^2/\text{г}$	$V, \text{ см}^3/\text{г}$	$d_{\text{пор}}, \text{ Å}$
MCM-41	1117	0,965	34,6
Pd-MCM-41 (1%)	1004	0,815	32,5

Данные по удельной каталитической активности образцов приведены в табл. 1. Каталитическая активность механической смеси силикатной матрицы с палладием (образец 8) уступает активности образца с таким же процентным содержанием палладия, полученного с помощью процедуры внедрения (образец 4). Внедренный в мезопористое тело палладий обладает большей удельной активностью, а следовательно, большей поверхностью и меньшим размером частиц.

Практика приготовления катализаторов палладия на различных носителях руководствуется достаточно устоявшимися и экспериментально обоснованными правилами, предписывающими верхний предел содержания палладия на носителе не более 1-2 масс.%. При более высокой концентрации наблюдается укрупнение частиц и уменьшение удельной поверхности палладия. В настоящем исследовании нами была зафиксирована аналогичная тенденция. С увеличением процентного содержания внедряемого палладия (табл.1) каталитическая активность уменьшается. Характерно то, что процесс уменьшения активности начинается с концентрации 0.1%.

Строение стенок пор, размер их поверхности, составляющий около 1000 м²/г, предполагает, что, исходя из атомного соотношения 1Si:1Pd, на внутренней поверхности в форме монослоя может разместиться 1,76 г палладия на 1 г носителя. Если принять во внимание, что наиболее активные центры на поверхности - «выходы» силанольных групп (Si-OH), то есть каждый четвертый атом кремния может проявлять активность, то количество палладия уменьшится до 0,44 г/г(носителя). Отметим, что общее количество палладия, способное разместиться в порах материала, образуя монолитные частицы, составляет 11,5 г/г(носителя). Поскольку уже при концентрации 0.1% наблюдается укрупнение частиц, можно заключить, что на поверхности примерно один силанольный центр из тысячи принимает участие в образовании частиц металлического палладия. Это фактически говорит о том, что поверхность играет незначительную роль в формировании частиц палладия. Тем не менее, сравнение образцов 6 и 7, отличающихся способом приготовления внутренней поверхности перед нанесением палладия, показывает, что предварительная экстракция поверхностно-активного вещества из пор материала все-таки является более благоприятной процедурой, сопровождающейся увеличением активной поверхности палладия. Очевидно, это связано с большей насыщенностью поверхности центрами кристаллизации и, как следствие, образованием большего числа частиц.

Исходя из этого, можно сделать вывод, что осаждение металлического палладия внутри пор силикатной матрицы происходит на некоторых центрах, приводя к формированию более крупных, но ограниченных по

размеру частиц. По-видимому, причиной такого поведения палладия является значительное различие в энергии образования связей палладий-палладий и палладий – кремнезем.

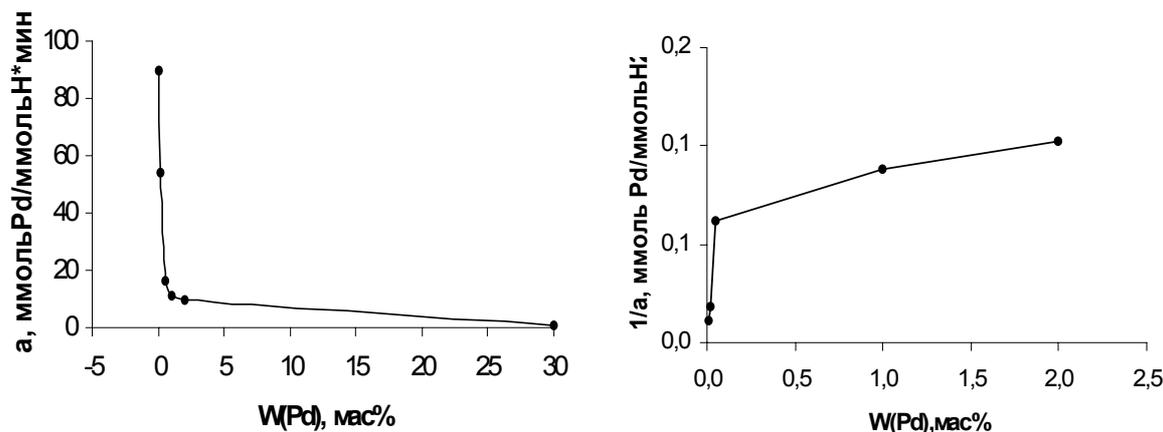


Рис.4

Анализ зависимости изменения удельной активности от содержания палладия позволяет получить дополнительную информацию о характере роста частиц в мезопорах. На рис.4 указанная зависимость приведена в двух системах координат. Прямая зависимость имеет гиперболический характер. На обратной зависимости наблюдается явный излом, который можно связать с моментом достижения частицами диаметра пор и последующим ростом вдоль цилиндрической поры без увеличения поверхности.

Заключение

Таким образом, при восстановлении палладия в порах мезопористого тела, несмотря на большую поверхность пор, атомы металла предпочитают агрегироваться в крупные частицы, форма которых ограничена размерами каналов мезопористого материала. Применяемый метод нанесения палладия не приводит к образованию пленок на внутренней поверхности. Установленное поведение палладия может быть использовано для формирования его наноразмерных частиц.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. U.Ciesla, F.Schuth. / Ordered mesoporous materials. // Microporous and Mesoporous Materials, 1999, 27, 131-149.
2. S.-W. Kim, S.U. Son, S.I. Lee, T. Hyeon, Y.K. Chung. // J. Am. Chem. Soc., 2000, 122, 1550-1557.
3. C.P. Mehnert, D.W. Weaver, J.Y. Ying // J. Am. Chem. Soc., 1998, 120, 12289-12292.
4. Y. Plyuto, J.M. Berquier, C. Ricolleau, C. Jacquiod. / Ag nanoparticles synthesized in template-structured mesoporous silica films on a glass substrate. // Chem. Comm., 1999, 1653-1654.
5. P.Yang, V.H. Huang, A Choudrey. / Ag nanowire formation within mesoporous silica. // Chem. Comm. 2000, 1063-1064.
6. R. Mokaya, W. Jones. / Post-synthesis grafting of Al onto MCM-41. // Chem. Comm., 1997, 2185-2186.
7. K.K. Kang, W.S. Ahn. / Physicochemical properties of transition metal-grafted MCM-48 prepared using metallocene precursors. // J. Molec. Catal.: Chemical, 2000, 159, 403-406.
8. R. Ryoo, S. Jun, J.M. Kim. / Generalised route of the preparation of mesoporous metallosilicates via post-synthetic metal implantation. // Chem. Comm., 1997, 2225-2228.
9. H. Kang, Y. Jun, J.H. Park, J. Cheon. / Synthesis of porous palladium superlattice nanoballs and nanowires.// Chem. Mater., 2000, 12, 3530-3632.
10. K.-B. Lee, S.-M. Lee, J. Cheon. / Size-controlled synthesis of Pd nanowires using a mesoporous silica template via chemical vapor infiltration. // Adv. Mater., 2001, 13, 517-520.
11. H.J. Shin, R. Ryoo, Z. Liu. / Template synthesis of asymmetrically mesostructured platinum networks. // J. Am. Chem. Soc., 2001, 123, 1246-1250.
12. H.J. Shin, C.H. Ko, R. Ryoo. / Synthesis of platinum networks with nanoscopic periodicity using mesoporous silica as template. // J. Mater. Chem., 2001, 11, 260-262.
13. T.A. Crowley, J.Z. Kirk, D.M. Lyons, D. Erts, H. Olin, M.A. Morris, J. D. Holmes. / Synthesis of Metal and Metal Oxide Nanowire and Nanotube Arrays within a Mesoporous Silica Template. // Chem. Mater., 2003, 15, 3518-3522
14. Z. Zhang, S Dai.; D. A. Blom, J. Shen. // Chem. Mater. 2002, 14, 965-968.
15. Stucky G.D., MacDougall J. E. // Science, 1990, 247, 669-673.

16. Парфенов В.А. Исследование процессов формирования мезоструктурированных силикатов типа МСМ-41 в зависимости от состава реакционной среды/ В.А.Парфенов, С.Д.Кирик, О.В.Белоусов, М.А.Вершинина // Вестник КрасГУ. Естественные науки. – Красноярск, 2003. - № 2. - С.100-107.

**THE FEATURES OF PALLADIUM NANOPARTICLES FORMATION
IN PORES OF MESOSTRUCTURED SILICA MCM-41**

M. A. Vershinina, N.V. Chesnokov, O.V. Belousov, S.D. Kirik

The process of forming of palladium nanoparticles in mesoporous material MCM-41 was investigated. Palladium containing materials were obtained via post-synthetic metal implantation, using mesoporous silica as template. X-ray diffraction, adsorption analysis and measuring of catalytic reactivity were used for characterization of the obtained samples. It was shown that during the reduction, metal atoms form large particles, confined within pores.