

ПОВЕРХНОСТНЫЕ ЯВЛЕНИЯ

УДК 54-183

НАНОЧАСТИЦЫ ПАЛЛАДИЯ В ПОВЕРХНОСТНОМ СЛОЕ ГИДРИДКРЕМНЕЗЕМА И ИХ АКТИВНОСТЬ В ОКИСЛЕНИИ МОНООКСИДА УГЛЕРОДА[◊]

© 2010 Н. А. Иващенко¹, К. В. Каток¹, В. А. Тертых¹, В. В. Янишпольский¹,
Л. П. Олексенко², Л. В. Луценко², С. А. Хайнаков³

Наночастицы палладия были получены *in situ* восстановлением ионов металла кремнийгидридными группами, привитыми к поверхности кремнезема. Для характеристики полученных металлосодержащих нанокомпозигов использованы методы ИК-спектроскопии, рентгенофазового анализа, низкотемпературной адсорбции азота и трансмиссионной электронной микроскопии. Изучена каталитическая активность Pd-содержащих образцов в реакции окисления монооксида углерода молекулярным кислородом.

Ключевые слова: наночастицы палладия, гидридкремнезем, окисление монооксида углерода.

Вступление

Формирование в поверхностном слое носителя наноразмерных частиц палладия представляет интерес из-за ожидаемой повышенной каталитической активности таких металлосодержащих композигов. Перспективный подход к получению таких композигов состоит в использовании химически модифицированных кремнезёмов с иммобилизованными реагентами, обладающими выраженными восстановительными свойствами. Для этой цели, в частности, могут быть использованы свойства кремнийгидридных групп, эффективно восстанавливающих ионы металлов, которые стоят в ряду напряжений за водородом [1-4]. В работах [5-7] химически модифицированные кремнезёмы с привитыми $\equiv\text{SiH}$ группами были использованы для формирования в поверхностном слое наночастиц серебра и золота. При этом восстановление металла начинается непосредственно в месте закрепления кремнийгидридных групп, а размеры образующихся при этом частиц можно в определенных пределах регулировать путем варьирования концентрации соли металла, взятого для восстановления, или изменением времени контакта носителя с раствором.

Данная работа посвящена исследованию особенностей *in situ* синтеза наночастиц палладия на поверхности кремнезёмной матрицы с привитыми кремнийгидридными группами, а также изучению каталитической активности полученных палладийсодержащих нанокомпозигов в реакции окисления монооксида углерода молекулярным кислородом.

Экспериментальная часть

Синтез гидридкремнезёмов. В качестве носителя использован силохром с удельной поверхностью $120 \text{ м}^2/\text{г}$, средним диаметром пор 17 нм и суммарным объемом пор $0.98 \text{ см}^3/\text{г}$. Для модифицирования поверхности силохрома необходимое количество триэтоксисилана по каплям добавляли к 20 мл уксусной кислоты, интенсивно перемешивали, после чего смесь вводили в стакан с кремнезёмом и помещали в термостат, где нагревали в течение 2 ч при 90°C . Модифицированные образцы сушили на воздухе 1 ч при 80°C и еще 2 ч при 150°C в сушильном шкафу. Подобным образом были синтезированы три образца с концентрацией привитых кремнийгидридных групп 0.02 ; 0.21 и 0.54 ммоль/г .

[◊] Материалы статьи были представлены на международной конференции "Современные проблемы физической химии и электрохимии растворов", Харьков - 2009.

¹ Институт химии поверхности им. А.А. Чуйко НАН Украины, ул. Генерала Наумова 17, 03164 Киев

² Киевский национальный университет имени Тараса Шевченко, ул. Владимирская 64, 01601 Киев

³ Химический факультет университета Овьедо, Испания

Синтез частиц палладия, иммобилизованных на поверхности кремнезема. Для получения палладийсодержащих композитов модифицированный кремнезем с привитыми $\equiv\text{SiH}$ группами (0.21 ммоль/г) обрабатывали 3 мл водных растворов нитрата палладия, который был взят в качестве прекурсора металла. Использовались растворы с концентрацией палладия 0.33; 1.0 и 1.67 мг/мл. Смесь активно перемешивали на протяжении времени, необходимого для завершения реакции (0.5; 1 и 5 ч соответственно). После этого образцы промывали водой для полного удаления непрореагировавшего раствора нитрата палладия. Полученные таким образом палладийсодержащие кремнеземы, предварительно высушенные при комнатной температуре, помещали в сушильный шкаф и прогревали 2 ч при 150°C для удаления адсорбированной воды. Синтезированные образцы содержали 0.1; 0.3 и 0.5 мас. % палладия. Количество нанесенного на поверхность кремнезема палладия (ω , %) вычисляли по формуле: $\omega = (C_0 - C_p) \cdot V / m \cdot 100$, где C_0 и C_p – содержание палладия (г/л) соответственно в исходном и равновесном растворах, V – объем (л) взятого для восстановления раствора нитрата палладия и m – масса носителя (г). Для количественного определения содержания палладия в растворах использовали спектрофотометрический метод по образованию комплексов с тиомочевинной [8]. Регистрацию осуществляли при длине волны 460 нм на спектрофотометре СФ-46 (ЛОМО, Россия) в кюветах с толщиной слоя 1 см.

Характеристика исходных и металлосодержащих образцов. Для подтверждения присутствия на поверхности кремнеземной матрицы кремнийгидридных групп использовали метод инфракрасной спектроскопии. ИК-спектры образцов (смесь с KBr в массовом соотношении 1:20) измеряли на Фурье-спектрометре Thermo Nicolet Nexus FTIR (Германия). Методы рентгенофазового анализа и электронной микроскопии были применены для изучения процесса формирования металлических частиц на поверхности носителя. Диффрактограммы образцов регистрировали на автоматическом рентгеновском диффрактометре ДРОН-4-07 (Буревестник, Россия) с $\text{CuK}\alpha$ -излучением и никелевым фильтром в пучке отражения. Исследования методом трансмиссионной электронной микроскопии проводили на приборе MET JEOL-2000 EX-II (Япония) при напряжении 200 кВ. Для исследования изменений в структурных характеристиках исходных и металлосодержащих кремнеземных матриц проводили сопоставление изотерм низкотемпературной адсорбции-десорбции азота, полученных с помощью анализатора пористости и удельной поверхности Nova (Quantachrome Instruments, США), при -196°C. Перед измерениями образцы подвергали вакуумной термообработке при 110°C в течение 18 ч.

Исследование каталитической активности. Образцы полученных палладийсодержащих композитов были испытаны как катализаторы в реакции окисления монооксида углерода молекулярным кислородом. Процесс окисления CO изучали в установке проточного типа при атмосферном давлении в газовой смеси с избытком кислорода в двухцикловом режиме. Анализ реакционной смеси проводили хроматографическим методом (хроматограф SHIMADZU GC-14B, Япония) с использованием детектора по теплопроводности. Исследования проводили в интервале температур от комнатной до 500°C в газовой смеси состава 1% CO+20% O₂+79% He. Скорость газового потока составляла $1.667 \cdot 10^{-3}$ л/с. Температура в слое катализатора измерялась термопарой хромель-капель. В реактор помещали 0.25 г катализатора (использовались гранулированные частицы размером 0.5-1.0 мм, насыпной объем которых составлял 1 см³).

Монооксид углерода получали путем восстановления диоксида углерода активированным углем при 1000°C. Монооксид углерода предварительно очищали от следов диоксида углерода и влаги в скрубберах с КОН и аскаритом. В качестве газа-носителя использовали гелий марки «А» высокой чистоты. Кислород очищали пропусканием его через колонки с КОН и аскаритом. Расчет степени превращения CO (x , %) проводили по формуле: $x = ((h_0 - h) / h_0) \cdot 100$, где h_0 и h – соответственно высота хроматографического пика монооксида углерода до начала реакции и в определенный момент времени. Мерой каталитической активности выбрана температура практически полного превращения монооксида углерода (T_{100}).

Результаты и их обсуждение

ИК-спектральные исследования. После модифицирования исходного силохрома триэтоксисиланом в ИК-спектрах образцов наблюдается интенсивная полоса с максимумом поглощения при 2240 см⁻¹ (рис. 1, а), которая соответствует валентным колебаниям связей Si-H в привитых

поверхностных группах. Интенсивность этой полосы возрастает с увеличением концентрации кремнийгидридных групп на поверхности кремнезема. Широкое поглощение в области $3300\text{--}3800\text{ см}^{-1}$ указывает на присутствие адсорбированной воды и непрореагировавших силанольных групп на поверхности кремнезема.

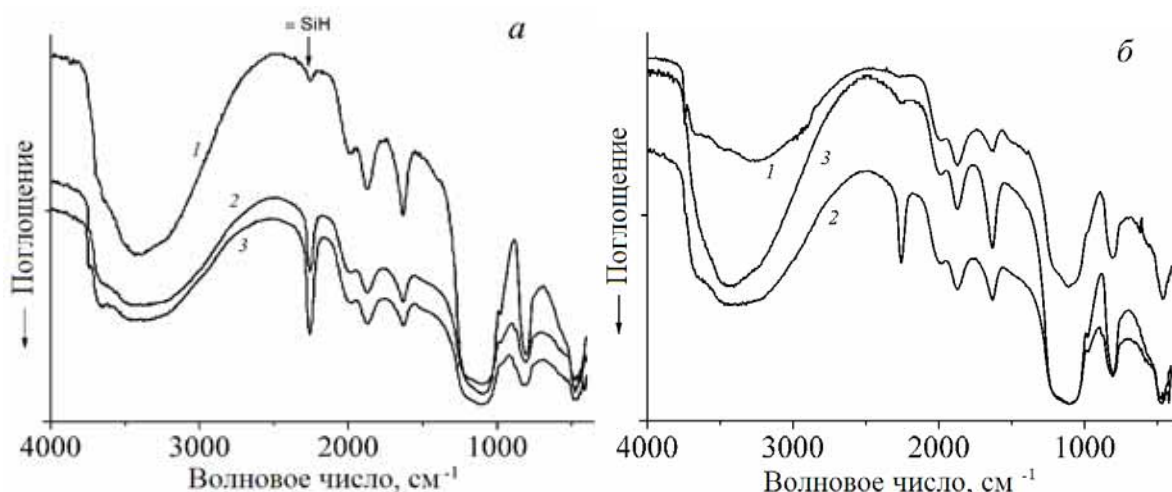


Рис. 1. ИК-спектры: (а) – модифицированных кремнезёмов с содержанием привитых кремнийгидридных групп 0.02, 0.21 и 0.54 ммоль/г (1-3, соответственно); (б) – исходного силохрома (1), гидридсилохрома на его основе (2) и композита 0.5% Pd-силохром (3).

Изменения, которые происходят при модифицировании силохрома и последующем взаимодействии полученного гидридкремнезема с раствором нитрата палладия, иллюстрируют данные, приведенные на рис. 1, б. По сравнению с исходным силохромом (кривая 1), полоса поглощения 3750 см^{-1} , относящаяся к валентным колебаниям О-Н свободных силанольных групп, в ИК-спектре гидридкремнезема (кривая 2) практически не проявляется. После контакта гидридкремнезема с раствором нитрата палладия и образования наночастиц металла в поверхностном слое в спектре наблюдается значительное уменьшение интенсивности полосы поглощения при 2240 см^{-1} . При этом одновременно с восстановлением металла отмечается и появление полосы поглощения свободных силанольных групп при 3750 см^{-1} (кривая 3).

Изменение структурно-сорбционных характеристик кремнезема в процессе формирования композита. На рис. 2 представлены изотермы низкотемпературной адсорбции-десорбции азота для исходного силохрома (1), модифицированного $\text{HSi}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$ кремнезема (2) и палладийсодержащего нанокompозита на его основе (3). Анализ изотерм позволяет проследить за изменениями в структурных характеристиках носителя (таблица 1).

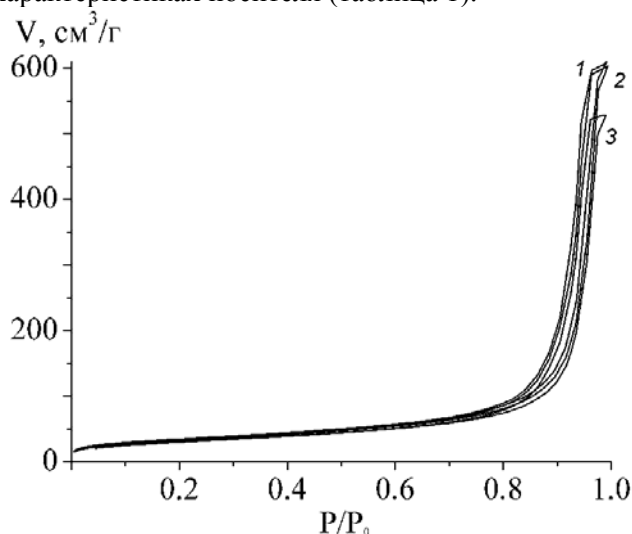


Рис. 2. Изотермы низкотемпературной адсорбции-десорбции азота: 1 - исходный силохром, 2 - гидридсилохром, 3 – композит Pd-силохром.

Таблица 1. Структурно-адсорбционные характеристики исходного силохрома, гидридсилохрома и палладийсодержащего композита.

Образец	Силохром	Гидридсилохром (содержание $\equiv\text{SiH}$ групп 0.2 ммоль /г)	0.1% Pd-силохром
$V_{\text{пор}}, \text{см}^3/\text{г}$	0.98	0.94	0.83
$S_{\text{уд}}, \text{м}^2/\text{г}$	120	126	110

Было установлено, что удельная поверхность исходного кремнезема, рассчитанная с использованием линейаризованной формы уравнения БЭТ в диапазоне относительных давлений $p/p_0=0.03-0.20$, равна $120 \text{ м}^2/\text{г}$. Суммарный объем пор, вычисленный из десорбционной ветки изотермы с использованием метода ВЖН [9], составляет $0.98 \text{ см}^3/\text{г}$. Максимум на кривой распределения пор по размерам для силохрома отвечает мезопорам, диаметр которых около 17 нм. Модифицирование поверхности кремнезема и восстановление металла несколько снижают общий объем пор $V_{\text{пор}}$ и величину удельной поверхности $S_{\text{уд}}$ носителя, хотя эти изменения, в общем, невелики.

Рентгенофазовый анализ палладийсодержащих композитов. Результаты исследования кремнеземных матриц с нанесенными наночастицами палладия методом рентгенофазового анализа представлены на рис. 3. Было установлено, что на диффрактограмме образца с содержанием металла 1.5 % в дальнеугловой области $2\theta=30-65^\circ$ четко проявляются рефлексы 111, 200 и 220, типичные для кубической гранцентрированной кристаллической решетки палладия. Уменьшение содержания металла в композите от 1.5 до 0.3 % сопровождается уменьшением интенсивностей и полным исчезновением указанных рефлексов. Методом рентгенофазового анализа размер образованных наночастиц палладия определить затруднительно вследствие невысокой интенсивности рефлексов на диффрактограммах.

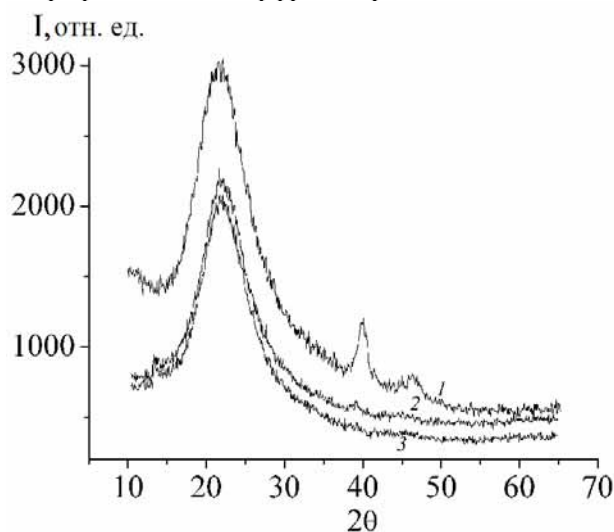


Рис. 3. Спектры дифракции рентгеновских лучей в дальнеугловой области кремнеземов с иммобилизованными наночастицами палладия (1- 1.5% Pd; 2 – 0.5 %Pd; 3 – 0.3 % Pd).

Исследования методом трансмиссионной электронной микроскопии. Данные электронно-микроскопических исследований подтверждают формирование наночастиц палладия на поверхности кремнезема после контакта гидридкремнеземов с раствором нитрата палладия (рис. 4).

Анализ представленных фотографий дает возможность сделать вывод о том, что с падением содержания металла в нанокompозите от 0.5 до 0.1 % происходит уменьшение размеров образованных наночастиц. Так, в случае палладийсодержащего кремнезема с содержанием металла 0.1% отмечено образование наночастиц размером от 3 до 10 нм, для композита, который содержит 0.3% палладия, – от 7 до 15 нм, частички размером 10 - 20 нм можно наблюдать на поверхности нанокompозита с содержанием металла 0.5%.

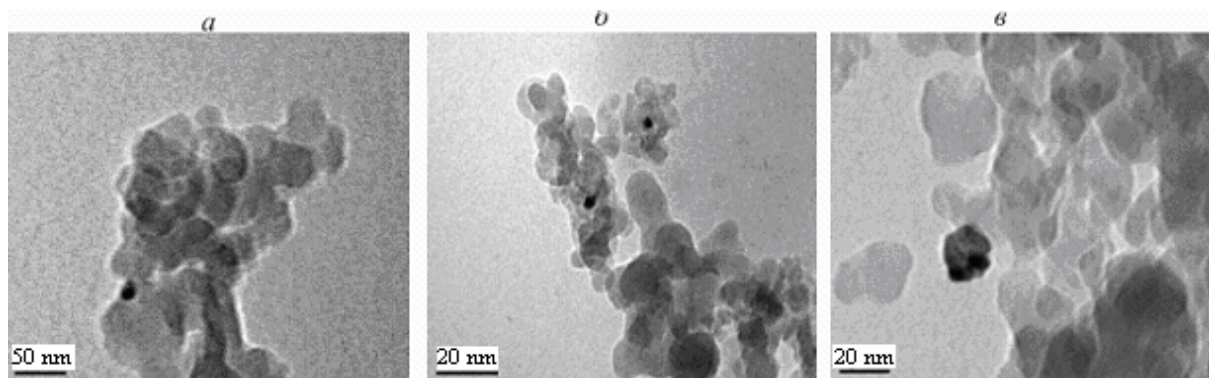


Рис. 4. ТЭМ снимки восстановленных на кремнеземах наночастиц палладия в образцах с содержанием металла: *a* – 0.1%; *б* – 0.3% и *в* – 0.5%.

Каталитическая активность палладийсодержащих нанокмозитов. Исследование каталитической активности синтезированных палладийсодержащих кремнезёмов в модельной реакции окисления СО молекулярным кислородом показало, что активность образцов возрастает с увеличением содержанием металла в нанокмозитах. Наиболее активным оказался образец с содержанием палладия 0.5 мас.%, для которого полное превращение монооксида углерода в СО₂ наблюдается при температуре 131°С (таблица 2).

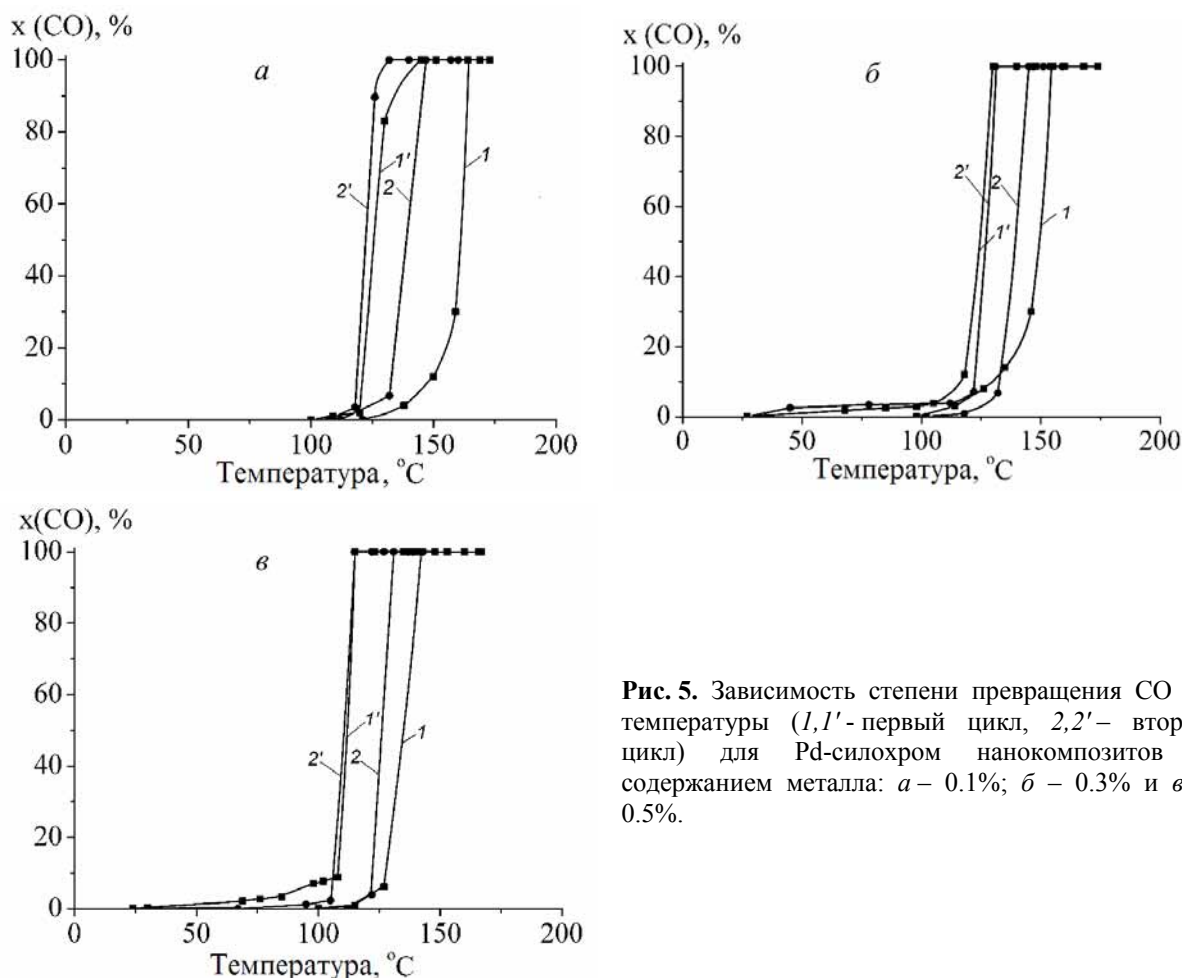


Рис. 5. Зависимость степени превращения СО от температуры (*1,1'* – первый цикл, *2,2'* – второй цикл) для Pd-силохром нанокмозитов с содержанием металла: *a* – 0.1%; *б* – 0.3% и *в* – 0.5%.

На всех представленных на рис. 5 кривых зависимости степени превращения СО в диоксид углерода от температуры наблюдается гистерезис «против часовой стрелки», что характерно для нанесенных палладиевых катализаторов. Наличие гистерезиса на температурных зависимостях степени превращения монооксида углерода может быть обусловлено как изменением состояния поверхности катализатора при формировании активных центров, так и возможными

локальными перегревами в зерне катализатора [10]. Следует отметить, что для всех образцов наблюдается скачкообразное увеличение степени превращения СО при незначительном повышении температуры. Это свидетельствует о существовании двух состояний катализатора – низкоактивного и высокоактивного [11]. Кроме того, для всех образцов во втором цикле катализа температура полного превращения монооксида углерода в диоксид на 8-12 °С меньше, чем температура такого превращения в первом цикле. Это может быть связано с освобождением активных центров катализаторов от адсорбированных примесей при формировании поверхностного слоя образцов в реакционной смеси в ходе первого цикла каталитической реакции.

Таблица 2. Температуры достижения полного превращения СО в СО₂ (T_{100}) в первом и втором циклах катализа для нанокмпозитов Pd-силохром.

Катализатор	T_{100} , °С	
	I цикл	II цикл
0.1% Pd-силохром	164	147
0.3% Pd-силохром	154	145
0.5% Pd-силохром	139	131

Выводы

Модифицированием кремнезема триэтоксисиланом получены носители с различной концентрацией привитых к поверхности кремнийгидридных групп. Показана перспективность использования таких гидридкремнеземов для *in situ* синтеза наночастиц палладия в поверхностном слое. Изменяя концентрацию нитрата палладия в растворах, контактирующих с поверхностью гидридкремнеземов, удается в определенных пределах регулировать размеры образующихся наночастиц металла. Полученные данные о каталитической активности синтезированных палладийсодержащих композитов свидетельствуют о перспективности их использования как активных катализаторов окисления монооксида углерода молекулярным кислородом.

Часть исследований проведена при финансовой поддержке проекта МЕС-06-МАГ2006-01997.

Литература

1. Muller R., Chemische Technik. – 1950. – V. 2, N1. – P.7.
2. Wagner G.H., Pines A.N., Ind. Eng. Chem. – 1952. -V. 44, N2. – P.321.
3. Будкевич Г.Б., Слнякова И.Б., Неймарк И.Е., Коллоидн. журн. - 1966. - Т. 28, №1, - С.21.
4. Будкевич Г.Б., Момот В.Я., Сиренко И.И., Тарасенко Ю.А., Шека И.А., Укр. хим. журн. – 1974. – Т. 40, вып. 4, - С.364.
5. Katok K.V., Tertykh V.A., Yanishpolskii V.V., NATO Science for Peace and Security, Series B: Physics and Biophysics, “Functionalized Nanoscale Materials, Devices, and Systems”, A.Vaseashta, I.N. Mihailescu (Eds.), Springer. – 2008. - P.335.
6. Тертых В.А., Каток К.В., Янишпольский В.В., Журн. физ. химии. – 2008. – Т. 82, №9 - С.1629.
7. Katok K.V., Tertykh V.A., Yanishpolskii V.V., NATO Science for Peace and Security, Series B: Physics and Biophysics, “Nanostructured Materials for Advanced Technological Applications”, J.P. Reithmaier, P. Petkov, W. Kulisch and C. Popov (Eds.), Springer. – 2009. - P.44.
8. Лосев В.Н., Волкова Г.В., Мазняк Н.В., Трофимчук А.К., Яновская Э.С., Журн. аналит. химии, – 1999. - Т.54, №12. - С.1254.
9. Baret E.P., Joyner L.J., Halenda P.P., J. Am. Chem. Soc., – 1951. – Vol. 73, N 1. – P.373.
10. Олексенко Л.П., Яцимирский В.К., Луценко Л.В., Юе Чень, Иценко Н.В., Вопросы химии и хим. техн. – 2007. - №3. - С.31.

11. Орлик С.Н., Катализ и катализаторы. – К.: Наукова думка, 1987. – Вып.25. – С.1.

Поступила в редакцию 21 марта 2010 г.

Н. А. Иващенко, К. В. Каток, В. А. Тьортих, В. В. Янишпольский, Л. П. Олексенко, Л. В. Луценко, С. А. Хайнаков. Наночастинки палладію в поверхневому шарі гідридкремнезему та їх активність в окисненні монооксиду вуглецю.

Наночастинки палладію були одержано *in situ* відновленням йонів металу кремнійгідридними групами, прищепленими до поверхні кремнезему. Для характеристики одержаних металовмісних наноконкомпозитів використано методи ІЧ спектроскопії, рентгенофазового аналізу, низькотемпературної адсорбції азоту та трансмісійної мікроскопії. Вивчено каталітичну активність Pd-вмісних зразків в реакції окиснення монооксиду вуглецю молекулярним киснем.

Ключові слова: наночастинки палладію, гідридкремнезем, окиснення монооксиду вуглецю.

N. A. Ivashchenko, K. V. Katok, V. A. Tertykh, V. V. Yanishpolskii, L. P. Oleksenko, L. V. Lutsenko, S. A. Khainakov. Palladium nanoparticles in surface layer of hydridesilica and their activity in carbon monoxide oxidation.

Palladium nanoparticles were synthesized by *in situ* reduction of metal ions by silicon hydride groups grafted to the silica surface. IR spectroscopy, X-ray diffraction analysis, low-temperature nitrogen adsorption and transmission electron microscopy have been applied for the characterization of the prepared metal-containing nanocomposites. Catalytic activity of Pd-containing samples was studied in the reaction of carbon monoxide oxidation with molecular oxygen.

Key words: palladium nanoparticles, hydridesilica, carbon monoxide oxidation.

Kharkov University Bulletin. 2010. № 895. Chemical Series. Issue 18(41).