

Е.Ю. Калішин, В.В. Ординський, І.Б. Бичко, З.В. Кайданович,
А.І. Трипольський, П.Є. Стрижак

Особливості агрегації монодисперсних наночастинок паладію нанесених на γ -Al₂O₃

*Інститут фізичної хімії ім. Л.В. Писаржевського НАН України, просп. Науки, 31, Київ
03028, Україна. e-mail: kalishyn.yevhen@gmail.com*

Вдосконалено метод одержання нанесених паладієвих каталізаторів шляхом просочення носія γ -Al₂O₃ колоїдним розчином монодисперсних частинок металу. Досліджено вплив температури на структурні і дисперсні характеристики нанесених часток нанорозмірного паладію в процесі приготування та активації каталізаторів. Показано, що за температур нижче 300 °С паладієві каталізатори виявляють термічну стабільність. Подальше підвищення температури призводить до агрегації монодисперсних наночастинок металу за механізмом реакційно-обмеженої агрегації (RLA) з утворенням полідисперсної системи.

Ключові слова: наночастинок паладію, приготування каталізаторів, агрегація, термічна стабільність каталізаторів.

Стаття постуила до редакції 08.07.2016; прийнята до друку 05.12.2016.

Вступ

Розробка каталізаторів нового покоління, потребує можливості управління структурою активних компонентів на молекулярному і супрамолекулярному рівні, що має забезпечити високі селективність і активність в гетерогенно-каталітичних реакціях [1]. Таке завдання в повній мірі відноситься до гетерогенним нанесеним металевим каталізаторам, що у великому обсязі використовується в промисловості. Останнім часом зростає число робіт, в яких містяться результати дослідження закономірності впливу умов синтезу каталізатора на його структуру та каталітичні властивості [2]. Зокрема, розглядається вплив як природи попередників (наприклад, типу металовмісних вихідних сполук, природи і структури носіїв, введення темплатів і т.п.), так і методів синтезу каталізаторів (просочення, співсаження, і ін.) на склад, структурні і розмірні характеристики активних компонентів, їх кислотно-основні та електронні властивості, стабільність в роботі [3-5].

До теперішнього часу практично всі промислові металовмісні каталізатори отримували з водних розчинів металовмісних попередників (як правило, неорганічних солей), що далеко не завжди забезпечувало спрямоване формування активних

компонентів [6]. У процесі створення металовмісних каталізаторів важливим етапом є вивчення генезису каталітичної системи на всіх стадіях її формування [7].

Паладієві каталізатори широко використовуються в процесах гідрування у рідкій фазі у тонкому органічному синтезі та промисловості, зокрема в реакціях гідрування нітросполук до відповідних амінів [8].

Метою цієї роботи є розробка методу синтезу наночастинок паладію контрольованого розміру, їх нанесення на γ -Al₂O₃ та дослідження термічної стабільності. Поставлена задача вирішувалася шляхом просочення γ -Al₂O₃ розчином, що містить наночастки паладію заданого розміру.

І. Методика експерименту

У роботі використовували такі реактиви: PdCl₂ (99,9 %), полівінілпіролідон (99,95 %, M_n = 58000), етиленгліколь («х. ч.»), натрій гідроксид («ч. д. а.»), ацетон («х. ч.»), етиловий спирт (96 %).

Синтез колоїдних розчинів наночастинок паладію проводили відповідно до методик [9-10]. Наважки полівінілпіролідону і гідроксиду натрію розчиняли в етиленгліколі при постійному інтенсивному перемішуванні і нагріванні зі

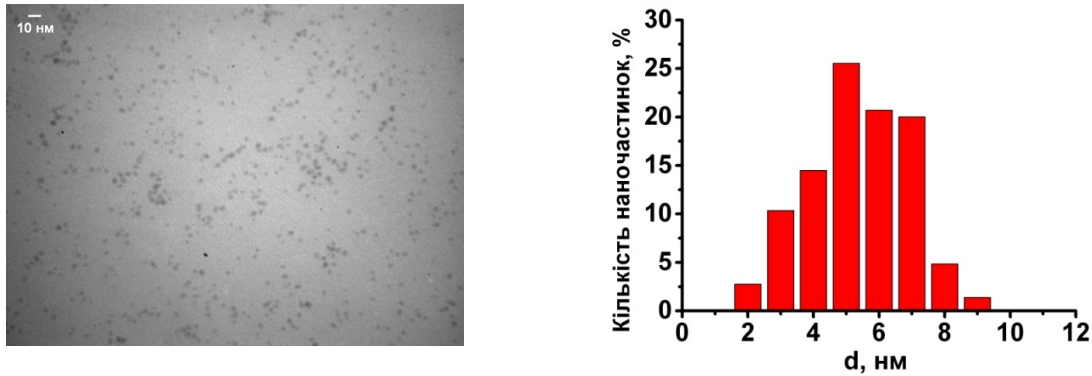


Fig. 1. TEM images of synthesized palladium nanoparticles, and their size distribution (average diameter 5,5 nm and standard deviation 1,3 nm).

зворотним холодильником. Отриману реакційну суміш нагрівали до 120 °С і повільно по краплях додавали водний розчин 1 % PdCl₂ у воді. Отриманий розчин витримували при температурі 120 °С протягом 30 хв і охолоджували до кімнатної температури. Утворений колоїд, що містить стабілізовані полівінілпіролідом наночастинок паладію, висаджували ацетоном при перемішуванні з подальшим редиспергуванням утвореного осаду в етиловому спирті.

Нанесення наночастинок паладію на γ -Al₂O₃ здійснювали наступним чином. Носій попередньо подрібнювали, відбирали фракцію 0,25 - 0,5 мм, прожарювали за 550 °С в муфельній печі. Охолоджений γ -Al₂O₃ змішували з відповідною кількістю колоїду Pd для отримання 1% Pd/ γ -Al₂O₃ і випарювали за 75 °С з періодичним перемішуванням до повного висихання каталізатора. Отриману масу остаточно висушували за 120 °С протягом 4 год.

Термічну стабільність 1% Pd/ γ -Al₂O₃ вивчали шляхом прожарювання зразка каталізатору за температурах 300, 500, 700 °С протягом 2 год. в атмосфері повітря і в атмосфері водню.

Зразки вивчали методами просвічуючої електронної мікроскопії (ПЕМ) та рентгенофазового аналізу (РФА). Зразки для отримання ПЕМ-зображень готували шляхом нанесення краплі колоїдного розчину наночастинок в етиловому спирті на мідну сітку, вкриту тонкою вуглецевою плівкою. Для побудови діаграм розподілу наночастинок за розмірами використовували вибірку з 600 - 800 частинок. Зразки Pd/ γ -Al₂O₃ розтирали в агатовій ступці до порошкоподібного стану і диспергували в етиловому спирті, після чого аналогічним чином отримували ПЕМ-зображення. Дослідження зразків проводили за допомогою просвічуючого електронного мікроскопа ПЕМ-125К з прискорюючою напругою 100кВ та дифрактометра «Bruker D8 Advance з використанням джерела рентгенівського випромінювання з мідним анодом ($\lambda_{\text{Cu}} = 0,15186$ нм)

II. Результати та їх обговорення

На рис. 1 наведено ПЕМ-зображення

наночастинок паладію в колоїдному розчині і відповідна гістограма розподілу наночастинок за розмірами. Аналіз зображення показує, що утворюються переважно сферичні наночастинок. Частинок з діаметром 5 – 8 нм переважають в зразку; середній діаметр частинок становить 5,5 нм. Розподіл за розмірами наночастинок є гаусовим із середнім квадратичним відхилення $\sigma = 1,3$ нм. При нанесенні наночастинок не агрегують та відносно рівномірно розподіляються по носієві.

На рис. 2 наведено ПЕМ-зображення зразка Pd/ γ -Al₂O₃ прожареного в атмосфері повітря (а-в) і H₂ (г-е), а також відповідні гістограми розподілу частинок за розмірами. Аналіз даних показує, що термічна обробка зразків Pd/ γ -Al₂O₃ призводить до суттєвої агрегації частинок Pd, при цьому ступінь агрегації істотно залежить від температури і складу газової фази. Прожарювання зразків в атмосфері водню за 300 °С призводить до незначної агрегації початкових частинок, зі збереженням їх значної частини, при цьому зберігається нормальний розподіл часток за розмірами. Подальший нагрів призводить до швидкої значної агрегації без збереження початкових частинок, а їх розподіл за розмірами стає скейлінговим. Наночастинок паладію при термічній обробці на повітрі проявляють більшу стійкість до спікання. Так до 500 °С в зразках зберігаються початкові наночастинок, і розподіл їх по розміром має симетричну форму. Незалежно від складу газової фази, при температурі прожарювання зразків 700 °С, утворюються агрегати наночастинок, що не містять початкових частинок, які характеризуються скейлінговим розподілом за розмірами. Сформовані агломерати наночастинок мають псевдосферичну форму або форму, яка може бути охарактеризована як неправильні багатогранник. Не було виявлено кубічних, трикутних або частинок неправильної форми. За температури 200 °С зміне розміру та агрегації наночастинок не спостерігалось.

На рис. 3 наведені результати рентгенофазового аналізу γ -Al₂O₃, висушеного колоїду наночастинок Pd_{нано}, зразка Pd/ γ -Al₂O₃, а також зразків Pd/ γ -Al₂O₃ після прожарювання в атмосфері H₂ і на повітрі за 700 °С. Характерні дифракційні рефлекси γ -Al₂O₃ були зафіксовані при 37,2 θ (311), 45,7 θ (400), і 66,7 θ (440) рефлекси в зразку Pd_{нано} фіксуються при 39,9 θ ,

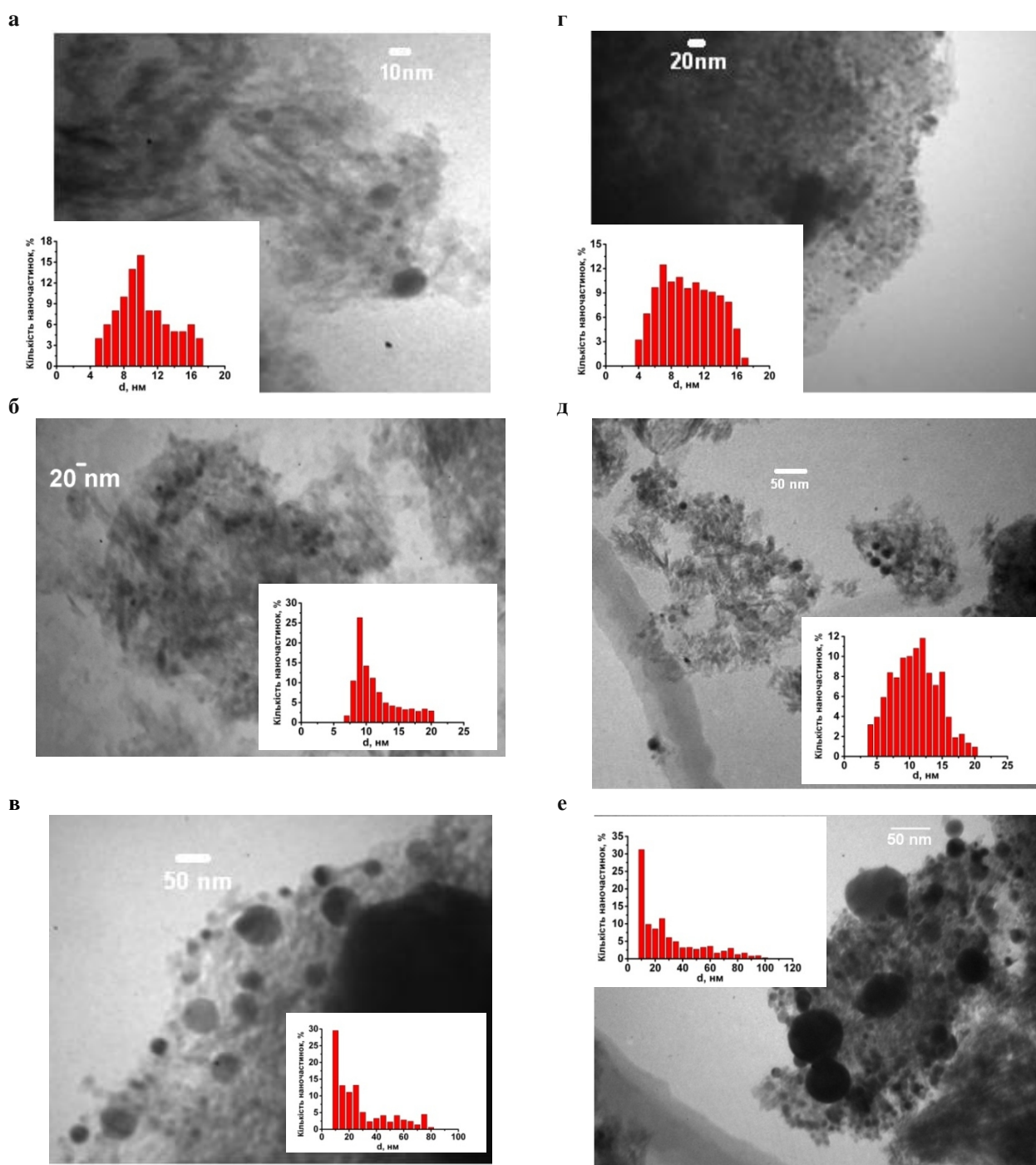


Fig. 2. TEM images of deposited on $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ palladium nanoparticles after heat treatment in H_2 for 300 °C (a) 500 °C (b) 700 °C, (c) and in air at 300 °C (d) 500 °C (d) 700 °C (e) with corresponding size distribution histograms.

46,4 θ і 67,2 θ , що співвідноситься з кристалографічними гранями (111), (200) і (220) відповідно, і узгоджуються з кубичною гранецентрованою ґраткою (fcc) структури металевого паладію, [11, 12] Зразок Pd/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ містить асиметричний пік в діапазоні 35 – 40 θ , асиметричність якого є результатом накладення піків Pd (111) і $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ (311), і піки при 45,7 θ і 66,8 θ , які є результатом накладення піків Pd (200), $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ (400) і Pd (220), $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ (440), відповідно. Після

прожарювання в атмосфері водню за 700 °C протягом 2-х годин, пік при 40 θ стає більш вираженим, що є результатом агрегації частинок Pd, в той час як інші рефлекси, що відповідають Pd залишаються замаскованими рефлексами $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$. Після прожарювання на повітрі за 700 °C, фіксується п'ять дифракційних піків, що відповідають PdO при 33,8 θ (002), 41,9 θ (110), 54,6 θ (112), 60,3 θ (103) і 71,3 θ (211), що вказує на окиснення паладію до PdO при прожарюванні [12]. Розмір наночастинок Pd в зразку,

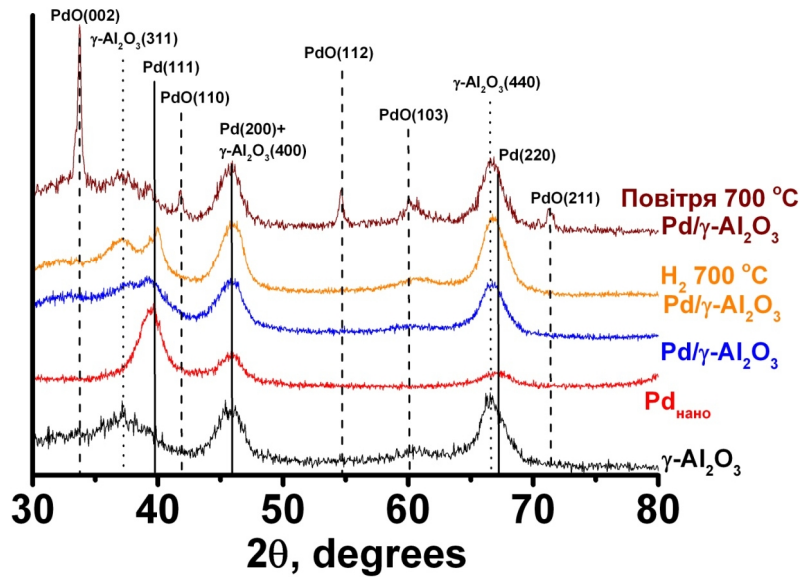


Fig. 3. The XRD of γ -Al₂O₃, dried colloid nanoparticles (Pd_{nano}), Pd/ γ -Al₂O₃ sample, and Pd/ γ -Al₂O₃ after treatment in H₂ and air at 700 °C samples.

Table 1

The nanoparticles average size and their standard deviation for Pd/ γ -Al₂O₃ catalyst with average nanoparticles size 5,5 nm treated under different conditions.

Calcination temperature, °C	H ₂		Air	
	Standard deviation, nm	Polydispersity index, τ		Standard deviation, nm
300	10,2	2,38	10,5	-
500	10,9	2,64	11,5	4,9
700	27,4	1,38	30,7	1,49

що розраховували за рівнянням Шеррера, добре узгоджується з результатами, отриманими за допомогою ПЕМ. Отримані результати показують, що ступінь агломерації частинок паладію, більше в атмосфері водню, ніж на повітрі.

Аналіз літератури показує що, як правило, нанесені частинки металу відносно повільно агломерують у відновлювальній та інертній атмосферах, в той час як більш швидке спікання протікає у вологому і окислювальному атмосферах, в залежності від умов і природи металу [13]. Порушення цієї закономірності, як правило, пояснюють особливостями взаємодії метал-носії. Термостійкість металів пропорційна енергії сублімації, або пароутворення металу в відновлювальній та інертній атмосфері, а також відповідного оксиду в окислювальному атмосфері з одного боку, і обернено пропорційна силі взаємодії метал-носії [14]. Отже, можна припустити, що в даному випадку, співвідношення енергія сублімації/енергія взаємодії метал-носії, більше у випадку металічного Pd, у порівнянні з PdO.

Один з можливих методів вивчення механізму утворення агрегатів є аналіз структури сформованих агрегатів із залученням для аналізу теоретичних оцінок заснованих на даних чисельного моделювання. В процесі еволюції дисперсних систем

початкова взаємодія кластер-частинка з прямолінійною траєкторією (кінетичний режим) на пізній стадії переходить в кластер-кластерне з броунівський траєкторією руху, а на проміжних етапах росту взаємодія частинок носить змішаний характер. Процес кластер-кластерної агрегації призводить не тільки до утворення самоподібних агрегатів, а й формує скейлінговий розподіл кластерів за розмірами. Динаміку коагуляційного зростання агрегатів теоретично можна описати за допомогою рівняння Смолуховського в дискретній формі, що враховує зміну функції розподілу кластерів за розмірами з плином часу [15].

На підставі розподілів, наведених на рис. 2, для кожного зразка був розрахований скейлінговий показник полідисперсності τ відповідно до формули [16-18]:

$$C(d) \sim (d-d_0)^{-\tau},$$

де $C(d)$ - функція розподілу частинок за розмірами, d - розмір (радіус) частинок ($d > d_0$), d_0 - найбільш ймовірне значення розміру. Відповідні результати наведено у табл. 1.

Аналіз літературних даних показує, що частки, утворені за механізмом дифузійно-обмеженої агрегації (ДОА), характеризуються показником полідисперсності $\tau < 1$ [19, 20]. У разі реалізації

механізму реакційно-обмеженої агрегації (РОА) показник полідисперсності $\tau = 1,5$ [21].

Перколяційний механізм агрегації призводить до того, що утворюються агрегати які мають показник полідисперсності $\tau > 2,2$ [22]. З отриманих нами даних, витікає, що для зразків, прожарених за 300°C і 500°C , справедливий перколяційний механізм. При збільшенні температури від 500°C до 700°C зростання агрегатів відбувається за механізмом реакційно-обмеженої агрегації (RLA).

Висновки

В даній роботі продемонстрована можливість отримання методом осадження з колоїдних розчинів каталізаторів Pd/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ з контрольованим розміром наночастинок паладію і вузьким розподілом за розміром. У роботі досліджено вплив температури прожарювання на структурні і дисперсні характеристики нанесених часток нанорозмірного паладію у окислювальній та відновлювальній

атмосферах. Встановлено, що підвищення температури прожарювання Pd/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ призводить до збільшення розміру наночастинок, а також розширенню і зміни характеру розподілу часток за розмірами. Встановлено, що помітне укрупнення нанесених наночастинок відбувається за температур вище 300°C , а за температур, що перевищують 500°C , крім збільшення розміру наночастинок спостерігається утворення великих агрегатів з широким розподілом за розмірами.

Калішун Є.Ю. - кандидат хімічних наук, науковий співробітник відділу № 2;

Ординський В.В. - аспірант відділу № 2;

Бичко І.Б. - провідний інженер відділу № 2;

Кайданович З.В. - інженер 1-ї категорії відділу № 2;

Трипольський А.І. - кандидат хімічних наук, старший науковий співробітник відділу № 2;

Стрижак П.Є. - член-кореспондент НАН України, професор, завідувач відділу № 2.

- [1] J. Regalbuto, Catalyst Preparation: Science and Engineering, CRC Press, 2006.
- [2] B. R. Cuenya, Thin Sol. Films. 518(12), 3127 (2010).
- [3] M.S. Hoogenraad, R.A.G.M.M. van Leeuwarden, G.J.B. van Breda Vriesman, A. Broersma, Preparation of catalysts VI, Elsevier Science B.V., 263 (1995).
- [4] M. L. Toebes, J. A. van Dillen, K. P. de Jong, J. Molec. Cat. A. 173(1-2), 75 (2001).
- [5] R.A. van Santen, P.W.N.M. van Leeuwen, J.A. Moulijn, B.A. Averill, Study Surf. Sc. Cat., 123, (1999).
- [6] D. W. Flaherty, D. D. Hibbitts, E. I. Gürbüz, E. Iglesia, J. Cat. 311, 350 (2014).
- [7] A. Naitabdi, F. Behafarid, B. Roldan Cuenya, Appl. Phys. Lett. 94(8), 083102 (2009).
- [8] F.P. Blondet, T. Vincent, E. Guibal, Int. J. Biol. Macromol. 43(1):69 (2008).
- [9] A. N. Grace, K. Pandian, Mat. Chem. Phys. 104(1), 191 (2007).
- [10] J. S. Bradley, E. W. Hill, S. Behal, C. Klein, B. Chaudret and A. Duteil, Chem. Mater., 4, 1234 (1992).
- [11] J. Yi, Y. Luo, T. He, Z. Jiang, J. Li, C. Hu Catalysts, 6 (1), 12 (2016).
- [12] A. Baylet, P. Marecot, D. Duprez, P. Castellazzi, G. Groppi and Pio Forzatti, Phys. Chem. Chem. Phys. 13(10), 4607 (2011).
- [13] Catalyst Deactivation 1st Edition, (Elsevier Science, 1994).
- [14] N Eustathopoulos, B Drevet, M.L Muolo, Mat. Sc. Eng. A. 300(1-2), 34 (2001).
- [15] V.M. Voloshchuk, Kinetychna teoriya koahulyatsii. (Hydrometeoyzdat, Leninhrad, 1984).
- [16] W.G. Rothschild, Fractals in Chemistry (John Willey & Sons, New York, 1998.)
- [17] J.E.Martin, A.J.Hurd, J. Appl. Cryst. 20(2), 61 (1987).
- [18] J.E.Martin J. Appl. Cryst. 19(1), 25 (1986).
- [19] P. Meakin Phys. Rev. Lett. 51(13), 1119 (1983).
- [20] G. Bushell, R. Amal J. Coll. Interf. Sci. 205(2), 459 (1998).
- [21] P. Meakin, The Fractal Approach to Heterogeneous Chemistry (Wiley, New York, 1989).
- [22] D. Stauffer, A. Aharony, Introduction to percolation theory, 2nd. Ed. (Taylor & Francis, London, 1992).

Е.Ю. Калішин, В.В. Ординський, І.Б. Бичко, З.В. Кайданович, А.І. Трипольський, П.Є. Стрижак

Ye. Yu. Kalishyn, V.V. Ordynskyi, I.B. Bychko, Z. V. Kaidanovych,
A.I. Trypolskyi, P.E. Strizhak

Aggregation Features of Monodisperse Palladium Nanoparticles Supported on γ -Al₂O₃

*L.V. Pisarzhevskii Institute of the Physical Chemistry of the National Academy of Sciences of Ukraine, Nauky prospect, 31,
Kiev, 03028, Ukraine, e-mail: kalishyn.yevhen@gmail.com*

The production of supported on γ -Al₂O₃ palladium catalysts by colloidal solution deposition method have been improved. Influence of temperature on the structure and dispersion characteristics of supported nanosized palladium particles during catalyst preparation and activation was investigated. It has been shown that at temperatures below 300°C monodisperse particles palladium catalysts are stable. Further temperature increase leads to aggregation of monodisperse metal nanoparticles by the mechanism of reaction-limited aggregation (RLA) to form polydisperse system.

Key words: palladium nanoparticles, catalyst preparation, aggregation, catalyst thermal stability.