

ИЗМЕНЕНИЕ СТРУКТУРЫ НАНОЧАСТИЦ ПАЛЛАДИЯ В СИСТЕМЕ С–Pd ПРИ РАСТВОРЕНИИ В НИХ ВОДОРОДА

© 2012 г. М. Н. Ефимов, А. А. Некрасова*, Э. Л. Дзидзигури*, Е. Н. Сидорова*,
Л. М. Земцов, Г. П. Карпачева

*Институт нефтехимического синтеза РАН, Москва
E-mail: efimov@ips.ac.ru*

**Национальный исследовательский технологический университет “МИСиС”, Москва*

Поступила в редакцию 24.03.2010 г.

Методами рентгенофазового анализа и просвечивающей электронной микроскопии изучена структура нанокompозитов системы С–Pd. В зависимости от температуры приготовления нанокompозитов установлено изменение периода решетки наноразмерного палладия и среднее количество растворенного в нем водорода, а также распределение наночастиц палладия по размерам. На основании структурных данных оценена растворимость водорода в наноразмерном палладии.

ВВЕДЕНИЕ

В последнее время растет число работ, посвященных металл-углеродным нанокompозитам. Причиной такого интереса являются свойства подобных композитов, следовательно, и возможность их применения в различных областях. Нанокompозиты на основе углеродной матрицы и наноразмерных частиц палладия перспективны для использования в качестве водородных накопителей и катализаторов для нефтехимической промышленности. Цель настоящей работы – определение растворимости водорода в частицах палладия в нанокompозитах системы С–Pd.

ИСХОДНЫЕ МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

В данной работе использовали PdCl₂ (“Aldrich”, 99%), растворитель диметилформамид (ДМФА) (“Acros Organics”, 99%) и полиакрилонитрил (ПАН), синтезированный в присутствии окислительно-восстановительной каталитической системы по методике [1]. Металл-углеродные композиты получали в условиях инфракрасного (ИК) пиролиза прекурсора, который готовили путем совместного растворения ПАН и соли металла в ДМФА. ИК-пиролиз проводили в камере установки импульсного фотонного отжига. В качестве источника излучения использовали галогенные лампы КГ-220. Интенсивность ИК-излучения контролировалась по температуре разогрева образца, измеряемой с помощью термомпары хромель-алюмель. Отжиг проводили при температурах 500, 600, 800, 900 и 1100 °С в атмосфере аргона в течение 2 мин.

Для определения поведения кристаллической решетки палладия при растворении в ней водоро-

да были изучены образцы массивного металла чистотой 99.9%, который подвергался термообработке в муфельной печи в атмосфере водорода при 680 °С в течение 1 ч.

Для учета отклонения периода решетки палладия в дисперсном состоянии от массивного и возможного растворения углерода в палладии был синтезирован композит С–Pd, в котором углеродная фаза представляла собой нанокompозиты дефракционного синтеза.

Микрофотографии образцов получены на просвечивающем электронном микроскопе LEO912 AB OMEGA. Ускоряющее напряжение микроскопа составляло 100 кВ. Съемка проходила на малых углах без коррекции сферической аберрации. Образцы, представляющие собой мелкодисперсный порошок, для исследования на микроскопе помещались на специальные медные сетки диаметром 3.05 мм, которые были покрыты тонкой полимерной пленкой.

Исследования фазового состава и структуры проведены на рентгеновском дифрактометре фирмы Rigaku с фокусировкой по Брегга-Брентано с двумя щелями Соллера. В качестве источника рентгеновского излучения использовалась трубка с железным анодом. Результаты экспериментов обрабатывались методами аппроксимации и фурье-анализа [2]. В исследовании использован также метод расчета распределения сферических кристаллитов по диаметрам на основе рентгеновской дифрактометрии [3].

РЕЗУЛЬТАТЫ ЭКСПЕРИМЕНТА

Рентгенофазовые исследования полученных образцов показали, что при всех температурах пиролиза нанокompозит состоит из двух фаз: угле-

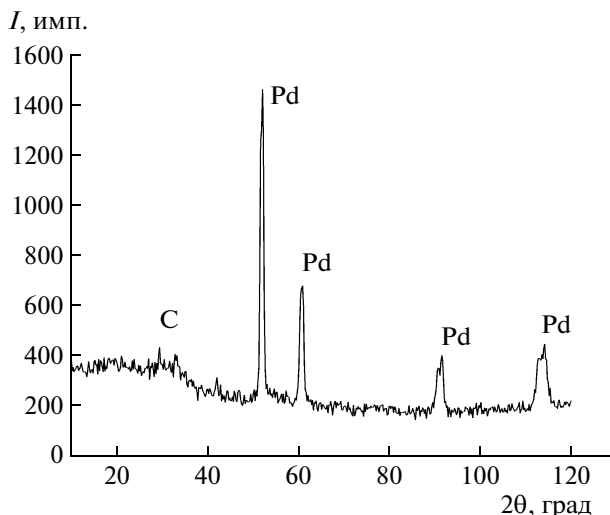


Рис. 1. Рентгенограмма нанокондата Pd–C, полученного при 1100°С.

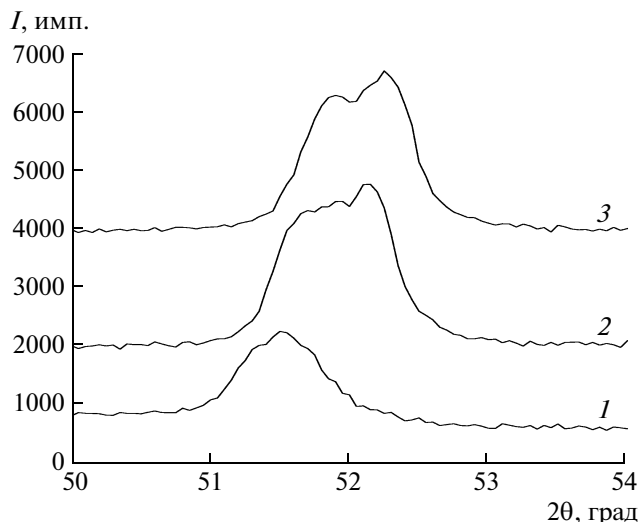


Рис. 2. Малоугловые линии кондата Pd–C, полученного при температурах: 1 – 500, 2 – 900, 3 – 1100° С.

родной и металлической. На рис. 1 в качестве примера приведена рентгенограмма образца системы С–Pd, синтезированного при температуре 1100° С. В области углов рассеяния 2θ от 18° до 36° фиксируется аморфное гало. С ростом температуры пиролиза интенсивность пиков, соответствующих фазе палладия, увеличивается.

Рентгеноструктурный анализ показал, что максимумы интенсивности фазы палладия в нанокондатах расщепляются с увеличением температуры пиролиза (рис. 2).

На рис. 3 приведены результаты рентгенофазового и рентгеноструктурного анализов крупнокристаллического палладия до (рис. 3а, 3б) и после отжига в водороде (рис. 3в, 3г).

Как видно из рисунка, в исходном образце присутствует только фаза палладия, пики отражения интенсивные и узкие, материал текстурирован. При отжиге массивного палладия в водороде наблюдается расщепление максимумов: линия (111) разделилась на четыре пика меньшей интенсивности. При этом данное отражение практически исчезло из фазовой рентгенограммы. Это указывает на растворение водорода в металле.

Расчет количества растворенного элемента в какой-либо структуре предполагает прецизионное измерение периодов решетки. В случае работы с нановеществом задача усложняется рядом факторов, связанных с особенностями данного состояния материала.

Для учета наноразмерных эффектов был использован следующий прием [4]. Первоначально синтезировали растворитель (Pd) на наноалмазах (НА) в наносостоянии (образец НА/Pd) тем же методом, что и предполагаемый твердый раствор водорода в палладии (образец ПАН–НА/Pd). Это важно, потому что один и тот же материал, получен-

ный разными методами, может иметь различные структурные характеристики. Затем проводилось сравнение периода решетки твердого “нанораствора” $a_{\text{тв.р}}$ с периодом решетки “нанорастворителя” $a_{\text{раст}}$:

$$\pm\Delta a = a_{\text{раст}} - a_{\text{тв.р}}$$

Содержание второго компонента, соответствующее полученному $\pm\Delta a$, определяется по изменению периода решетки фазы растворителя при образовании твердого раствора с аналогичным растворимым веществом в крупнокристаллическом состоянии.

Кроме того, в изучаемой системе возможно изменение периода решетки Pd из-за растворения в нем углерода. Этот фактор может привести к искажению результатов определения количества растворенного водорода. Поэтому в работе за величину периода решетки чистого растворителя принят период решетки палладия, синтезированного на наноалмазах в тех же условиях, что и изучаемые конпиты. Тем самым учитывались изменения постоянных кристаллической решетки, вызванные как наносостоянием вещества, так и возможным растворением углерода.

Оценка количества растворенного водорода в наночастицах палладия проводилась на основании зависимости периода решетки массивного палладия от количества растворенного в нем водорода. Данная закономерность определена на основании справочных данных [5] по рентгеноструктурному анализу для различных фаз системы Pd–H.

Результаты расчета периода решетки палладия и среднее количество растворенного в нем водорода при различных температурах пиролиза представлены в табл. 1. Здесь Δ – разность периодов

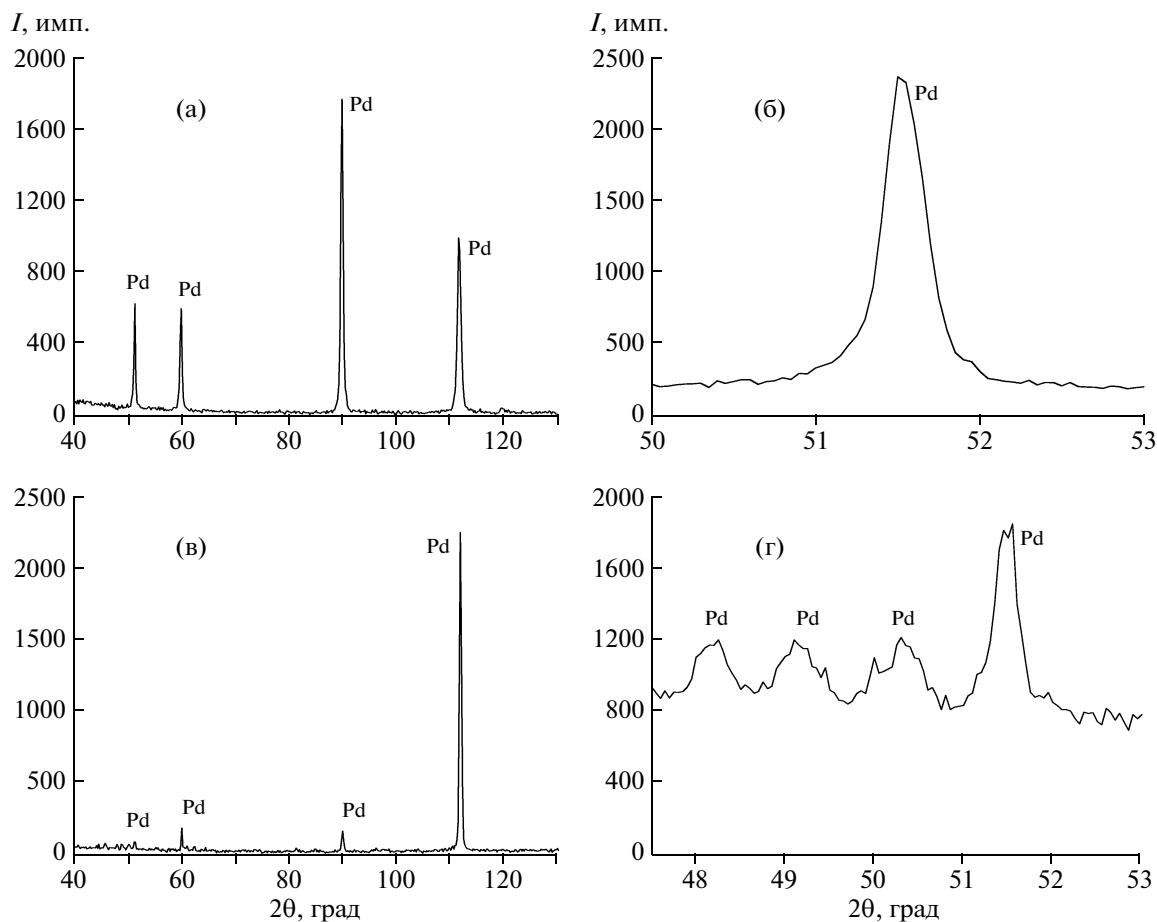


Рис. 3. Рентгенограммы крупнокристаллического палладия до (а, б) и после (в, г) отжига в водороде.

решеток чистого палладия и палладия с растворенным в нем водородом, которая рассчитана по формуле $\Delta = d_{\text{Pd}} - d_{\text{PdH}_x}$, где d_{Pd} – период решетки палладия с растворенным водородом; d_{PdH_x} – период решетки палладия, полученного на наноматрицах, равный 2.2047\AA .

Период решетки наноразмерного палладия, полученного при различных температурах, среднее количество растворенного в нем водорода и средний размер кристаллитов фазы палладия наноконкомпозитов Pd–C

$t, ^\circ\text{C}$	$d, \text{\AA}$	$\Delta, \text{\AA}$	Количество водорода, ат. %	$D_{\text{ср.рентг.}}^{\text{нм}}$
500	2.2296	0.0249	21.47	15
600	2.2216	0.0169	14.57	
800	2.2176	0.0129	11.12	14
900	2.2067	0.002	1.72	14
1100	2.2018	-0.0029		14
900 (НА)				27

Методом просвечивающей электронной микроскопии исследована морфология синтезированных образцов. На микрофотографиях (рис. 4) видно, что композиционный наноматериал формируется в двух различных видах: 1 – мелкие металлические частицы 1–10 нм овальной формы достаточно равномерно распределены в слоистой матрице, 2 – крупные сферические частицы порядка 100 нм, окутанные полимерной пленкой (рис. 4а). Углеродная фаза в образцах присутствует в двух морфологических видах: чешуек и тонких пленок. Это видно на рис. 4а: слева закрученная углеродная пленка (1), а справа – чешуйка (2).

На основе результатов измерения размера мелких частиц по микрофотографиям построены гистограммы распределения частиц по размерам, представленные на рис. 5. Размеры частиц в образце, полученном при температуре 800°C , находятся в диапазоне от 1 до 12 нм. Количество частиц наименьшего размера составляет 5.4%, наибольшего размера – 2.5%. Максимум распределения приходится на частицы диаметром от 1.5 до 3 нм (39.3% от общего числа). Размеры частиц в образце, полученном при температуре 1100°C ,

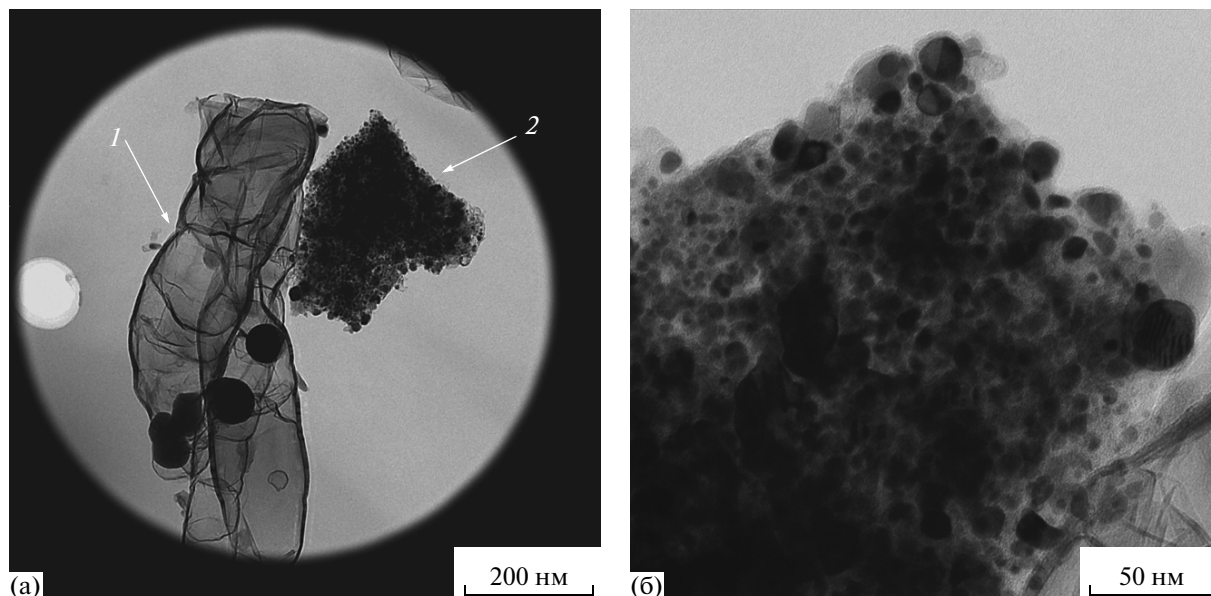


Рис. 4. Микрофотографии образцов, полученных при 1100°C: а – закрученная углеродная пленка (1), чешуйка (2); б – зона 2 в крупном масштабе.

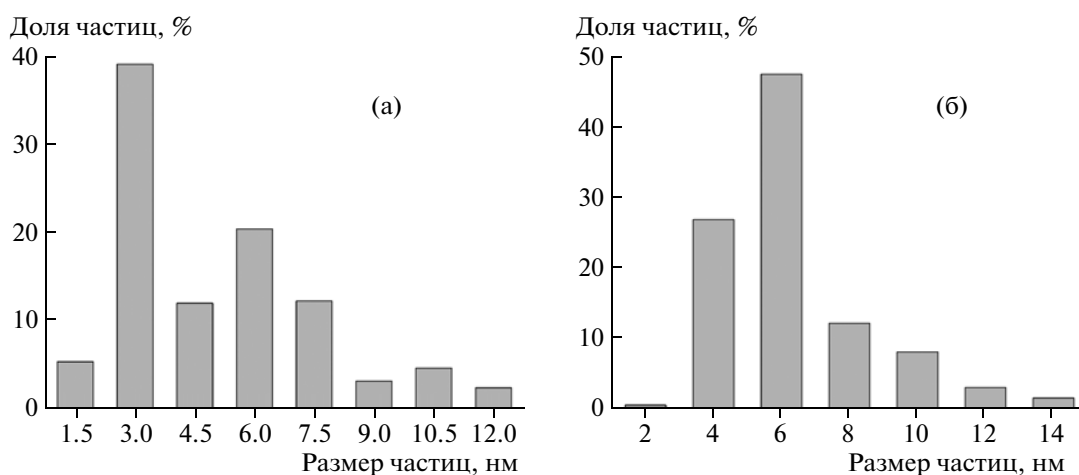


Рис. 5. Гистограммы распределения наночастиц Pd по размерам нанокompозита Pd–C, полученного при: а – 800, б – 1100°C.

находятся в диапазоне от 1 до 14 нм. Количество частиц наименьшего размера составляет 0.5%, наибольшего размера – 1.5%. Максимальное содержание наблюдается для диаметров от 4 до 6 нм (47.7% от общего числа). Средний размер частиц мелкой фракции, полученных при 800 и 1100°C, по данным электронной микроскопии равен 4.4 и 5.3 нм соответственно.

Результаты расчета распределения областей когерентного рассеяния (ОКР) по размерам представлены на рис. 6. Средний размер кристаллитов, определенный по рентгеновским данным, приведен в таблице. Увеличение почти в 2 раза размеров ОКР фазы Pd при синтезе образцов на

наноалмазах по сравнению с порошками, полученными на основе ПАН, связано, по всей видимости, с различием процессов зарождения и роста металлических частиц в данных средах.

АНАЛИЗ РЕЗУЛЬТАТОВ

Проведенные исследования показали, что углерод формируется в системе в виде чешуек и тонких пленок. Обе эти морфологические формы не имеют кристаллической структуры, поскольку на дифрактограммах при углах 18°–36° фиксируется только аморфное гало. Поскольку данная область отражений соответствует наиболее интен-

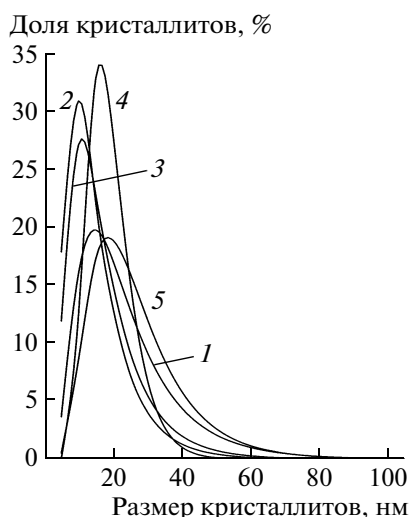


Рис. 6. Распределение по размерам кристаллитов палладия в нанокompозите системы Pd-C (1 – 500, 2 – 800, 3 – 900, 4 – 1100°C, 5 – НА).

сивной линии большинства углеродных фаз, а также принимая во внимание состав прекурсоров, результаты химического анализа и законы погасания различных фаз палладия, существование которых возможно в данной системе, можно заключить, что наблюдаемое аморфное гало соответствует углеродной фазе.

Наличие в образцах двух форм углеродной фазы и сильно различающихся по размерам металлических частиц позволяет предположить, что такая структура могла сформироваться только в результате одновременно протекающих превращений, различающихся по своей природе. Кроме того, возможен различный механизм формирования композитной структуры. Например, крупные частицы палладия могут выступать как катализаторы роста углеродных пленок. В то время как мелкие частицы металла приводят к формированию чешуек.

В тех областях системы, где полимер препятствует коагуляции металлических частиц, в свою очередь формируются чешуйки углеродной фазы. Если по какой-либо причине произошла коагуляция металлических частиц, то на них происходит формирование протяженных углеродных слоев.

На микрофотографиях встречаются крупные темные образования размером порядка 100 нм. Это могут быть как большие по толщине углеродные слои, так и крупные частицы металлической фазы. На рис. 4б виден муаровый эффект, который может быть получен от кристаллических ре-

шеток двух металлических частиц, находящихся друг над другом.

Как показали исследования, проведенные на массивном палладии, расщепление максимумов интенсивности вызвано растворением водорода в металле. Причем наличие нескольких пиков говорит о том, что в наночастицах образуются растворы нескольких преимущественных концентраций.

Полученные данные дают основание утверждать, что с ростом температуры пиролиза растворимость водорода в палладии падает. Это может быть связано как со снижением дефектности кристаллической структуры металлической фазы с увеличением температуры пиролиза, так и с уменьшением периода решетки палладия (таблица).

ВЫВОДЫ

Таким образом, установлено, что в нанокompозитах системы Pd-C:

- возможно образование двух морфологических структур, различающихся размером металлических включений и видом углеродной фазы;
- растворимость водорода в наночастицах палладия уменьшается с ростом температуры пиролиза;
- средние размеры частиц и ОКР-фазы палладия незначительно увеличиваются с ростом температуры пиролиза.

Период решетки наноразмерного палладия, полученного при различных температурах, среднее количество растворенного в нем водорода и средний размер кристаллитов фазы палладия нанокompозитов Pd-C.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Земцов Л.М., Карпачева Г.П., Ефимов М.Н. и др. // Высокомолекуляр. соединения. А. 2006. Т. 48. № 6. С. 977.
2. Горелик С.С., Расторгуев Л.Н., Скаков Ю.А. Рентгенографический и электронооптический анализ. Практическое руководство. М.: Металлургия, 1970. 336 с.
3. Селиванов В.Н., Смыслов В.Ф. // Материаловедение. 1998. № 4–5. С. 3.
4. Дзидзигури Э.Л., Сидорова Е.Н. Ультрадисперсные среды: Методы рентгеновской дифракции для исследования наноматериалов. Учеб. пособие. М.: МИСиС, 2007. 60 с.
5. Смитлз К.Дж. Металлы: Справ. изд.: Пер. с англ. М.: Металлургия, 1980. 447 с.