

## ВПЛИВ СТРУКТУРНИХ ХАРАКТЕРИСТИК КРЕМНЕЗЕМНОЇ МАТРИЦІ З ПРИЩЕПЛЕНИМИ $\equiv\text{SiH}$ ГРУПАМИ НА РОЗМІР УТВОРЕНИХ НАНОЧАСТИНОК ПАЛАДІЮ

*Паладієвмісні наноккомпозити було синтезовано шляхом відновлення йонів паладію кремнійгідридними групами, прищепленими до поверхні мезопористих кремнеземних матриць. Одержані наноккомпозити досліджено методами ІЧ-спектроскопії, рентгенофазового аналізу, низькотемпературної адсорбції азоту та трансмісійної електронної мікроскопії.*

**Ключові слова:** наночастинки, паладій, кремнійгідридні групи, впорядковані мезопористі кремнеземи.

### Вступ

Синтез та дослідження властивостей іммобілізованих на поверхні носіїв наночастинок благородних металів, зокрема паладію, становить безсумнівний інтерес через можливість використання таких композитів, як катализаторів багатьох важливих реакцій. Для запобігання процесам агрегації, утворених на поверхні частинок металу, можуть бути використані мезопористі кремнеземи, пори яких обмежують розміри наночастинок. Просочення таких матриць розчинами відповідних солей з наступним високотемпературним відновленням в атмосфері водню не завжди призводить до бажаного результату, а розміри частинок, що при цьому утворюються, часто перевищують розміри мезопор вихідного кремнезему. Інший підхід полягає у використанні хімічно модифікованих носіїв, зокрема кремнеземів із прищепленими до їх поверхні групами, що виявляють виражені відновлювальні властивості. У цьому випадку утворення частинок металу слід очікувати безпосередньо в місці закріплення відновника. У наших попередніх працях [3; 5; 6] було показано ефективність використання кремнеземних матриць з прищепленими кремнійгідридними групами для одержання та регулювання в певних межах розмірів іммобілізованих наночастинок срібла та золота.

У цій роботі поєднано можливості цих двох підходів для інкорпорування наночастинок паладію в пори мезопористих матриць, зокрема проведено дослідження впливу структурних характеристик кремнеземної матриці на розмір утворених металічних наночастинок та здійснено характеристику одержаних металовмісних наноккомпозитів різними фізико-хімічними методами.

### Експериментальна частина

Як носії для створення паладієвмісних композитів було використано сілохром – пористий кремнезем, одержаний із концентрованих водних суспензій високочистого пірогенного кремнезему (аеросилу), та кремнеземні матриці з впорядкованою структурою мезопор МСМ-41 і SBA-15.

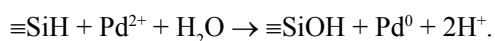
Синтез структурно-впорядкованого мезопористого матеріалу типу МСМ-41 проводили згідно з рекомендаціями [4] в реакційній суміші із мольним співвідношенням реагентів  $1,0\text{TEOS} : 0,153\text{CTMAV} : 1,57\text{NH}_4\text{OH} : 148\text{H}_2\text{O}$  у такий спосіб: 8,3 г броміду гексадецилтриметиламонію (CTMAV) розчиняли у 270 мл дистильованої води. Суміш перемішували при 40 °С до утворення гомогенного розчину, після чого додали 24 мл тетраетилортосилікату (TEOS). Далі повільно вливали 24 мл 25 %-го розчину амоніаку. Утворений білий гель перемішували протягом 1 год при кімнатній температурі. Відфільтрований та промитий дистильованою водою зразок висушували при 90 °С з наступною кальцинацією при 550 °С протягом 6 год.

Синтез мезопористого кремнезему SBA-15 здійснювали за дещо модифікованою нами методикою [8]. Для цього 20 г полі(етиленоксидпропіленоксидетиленоксид)триблокполімеру загальної формули  $\text{EO}_{20}\text{PO}_{70}\text{EO}_{20}$  (Pluronic P123) розчиняли в 600 мл води та 162 мл 2М хлоридної кислоти. Суміш перемішували при 38 °С протягом 5 год, після чого вливали 39,4 мл TEOS. Утворений розчин перемішували ще протягом 20 год за тієї ж температури. Утворену суміш після цього витримували в статичних умовах при температурі 95 °С 24 год. Кінцевий білий продукт відфільтровували, промивали, висушували та прожарювали 6 год при 550 °С.

Структурно-адсорбційні характеристики вихідних кремнеземних матриць представлено в табл. 1.

З метою одержання кремнеземів з прищепленими кремнійгідридними групами (гідридкремнеземи) використовували модифікування кремнеземної матриці триетоксисиланом у середовищі льодяної оцтової кислоти. Для цього необхідну кількість триетоксисилану додавали по краплях до оцтової кислоти та після інтенсивного перемішування вливали в склянку з кремнеземом, який нагрівали в термостаті протягом 2 год при 90 °С, а потім залишали на 24 год до повного вивітрювання розчинника. Після цього зразки прогрівали при 150 °С у сушильній шафі.

Частинки металу наносили шляхом просочування гідридкремнеземів розчином нітрату паладію, який було використано як прекурсор. Суміш активно перемішували протягом 1 год, після чого зразки промивали водою до повного видалення нітрату паладію, що не вступив у реакцію відновлення згідно із загальною схемою:



Одержані паладієвімісні зразки, попередньо висушені за кімнатної температури, прогрівали в сушильній шафі протягом 2 год при 150 °С. Для повного видалення води та залишків оцтової кислоти зразки були прогріті в атмосфері гелію до температури 400 °С.

Для кількісного визначення паладію в розчинах використовували спектрофотометричний метод з утворення комплексів із тіосечовиною [2]. Вимірювання концентрацій проводили при довжині хвилі 460 нм на спектрофотометрі СФ-46 (ЛОМО, Росія) в кюветах із товщиною шару 1 см. Кількість нанесеного на поверхню кремнезему паладію ( $\omega$ , %) визначали за формулою:  $\omega = (C_o - C_p) \cdot V / m \cdot 100$ , де  $C_o$  та  $C_p$  – вміст паладію у вихідному та рівноважному розчинах відповідно (г/л),  $V$  – об'єм, взятого для відновлення розчину нітрату паладію, (л) і  $m$  – маса носія (г).

Синтезовані зразки металовмісних кремнеземів містили по 0,5 мас. % паладію і вони позначені надалі як 0,5Pd-Silochrom, 0,5 Pd-MCM-41 та 0,5Pd-SBA-15 відповідно.

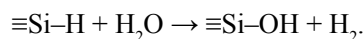
Для підтвердження наявності на поверхні модифікованих носіїв кремнійгідридних груп використовували метод інфрачервоної спектроскопії. ІЧ-спектри зразків (суміш з KBr в масовому співвідношенні 1:20) знімали на Фур'є-спектрометрі *Thermo Nicolet Nexus FTIR* (Німеччина). Метод дифракції рентгенівських променів було застосовано для встановлення ступеня впорядкованості зразків та підтвердження процесу формування металічних наночастинок на поверхні носія. Дифрактограми зразків реєстрували на автоматичному рентгенівському дифракто-

метрі ДРОН-4-07 («Буревестник», Росія) з  $\text{CuK}_\alpha$ -випромінюванням та нікелевим фільтром у пучку випромінювання.

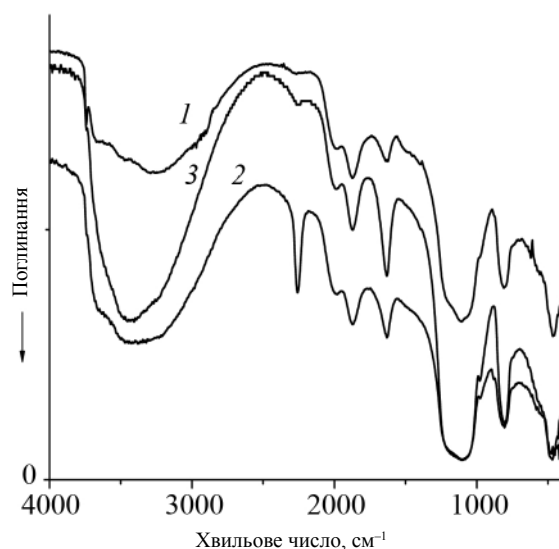
Дослідження методом трансмісійної електронної мікроскопії проводили з метою вивчення структури кремнеземної матриці, а також розміру і розташування частинок паладію в металовмісному кремнеземі. Для цього використовували прилад MET JEOL-2000 EX-II (Японія) при напрузі 200 кВ. Для проведення ТЕМ-аналізу матеріали були дисперговані в етанолі й краплину цієї суспензії розміщували на покриті карбоном мідну сітку. Для дослідження змін у структурно-адсорбційних характеристиках вихідних і металовмісних кремнеземних матриць зіставляли ізотерми низькотемпературної адсорбції-десорбції азоту, одержаних за допомогою аналізатора пористості та питомої поверхні *Micromeritics ASAP 2020*, США при  $-196$  °С.

### Результати та їх обговорення

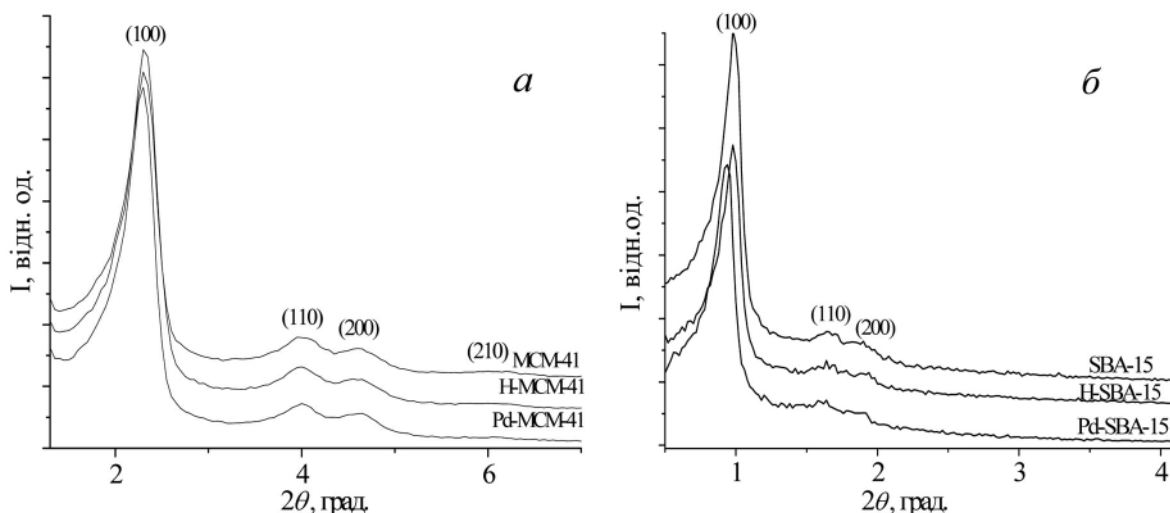
При контакті гідридкремнеземів із розчинами солі, окрім основного процесу відновлення паладію до металічного стану, спостерігається, особливо на початковому етапі, бурхливе виділення газу. Це свідчить про перебіг у поверхневому шарі конкурентної реакції виділення водню при взаємодії кремнійгідридних груп з водою, що спостерігали також інші дослідники [1]:



Зміни, які відбуваються при модифікуванні поверхні силохрому триетоксисиланом і наступній взаємодії одержаного гідридкремнезему з розчином нітрату паладію, ілюструють дані ІЧ-спектроскопії (рис. 1).



**Рис. 1.** ІЧ-спектри вихідного кремнезему (1), гідридкремнезему на його основі (2) та композиту 0,5 % Pd/силохром (3)



**Рис. 2.** Дифрактограми в ділянці малих кутів вихідних однорідномезопористих кремнеземних матриць (*a* – MCM-41, *б* – SBA-15), гідридкремнеземів (H-MCM-41, H-SBA-15) та паладієвмісних композитів на їх основі (Pd-MCM-41, Pd-SBA-15)

Порівняно з вихідним кремнеземом, смуга при  $3750\text{ см}^{-1}$ , що належить до валентних коливань O-H вільних силанольних груп, у ІЧ-спектрі гідридкремнезему практично не проявляється. Після взаємодії модифікованого триетоксисиланом зразка із розчином нітрату паладію і формування на поверхні частинок металу спостерігається значне зменшення інтенсивності смуги поглинання при  $2240\text{ см}^{-1}$ , що відповідає валентним коливанням Si-H у прищеплених поверхневих групах. Це відбувається одночасно з появою смуги поглинання силанольних груп при  $3750\text{ см}^{-1}$ . Крім того, широка смуга поглинання при  $3300\text{--}3800\text{ см}^{-1}$ , що спостерігається в ІЧ-спектрах всіх зразків, є доказом наявності в поверхневому шарі адсорбованої води та залишкових силанольних груп.

Для визначення ступеня впорядкованості структури мезопористого кремнезему, а також з метою встановлення впливу модифікування та внесення наночастинок паладію на структуру кремнеземного носія були проведені дослідження зразків методом дифракції рентгенівських променів. На рис. 2 представлено спектри малокутової дифракції рентгенівських променів вихідних мезопористих кремнеземних матриць MCM-41 та SBA-15, кремнеземів після модифікування поверхні триетоксисиланом та нанокмозитів, що містять 0,5 % нанесеного паладію.

На дифрактограмі синтезованого кремнезему типу MCM-41 (рис. 2, *a*) чітко проявляються рефлекси (100), (110), (200) та (210) в ділянці малих кутів  $2\theta=2\text{--}7^\circ$ , що є типовими для гексагональної впорядкованої структури. Як видно з рисунку, у випадку MCM-41 інтенсивність реф-

лексів після прищеплення  $\equiv\text{SiH}$  груп та формування наночастинок паладію залишається практично незмінною.

Дифрактограма зразка SBA-15 (рис. 2, *б*) містить три рефлекси (100), (110) та (200) в ділянці малих кутів  $2\theta=1\text{--}6^\circ$ , що також характеризує досить впорядковану структуру. Проте факт незначного зменшення інтенсивності рефлексів у малокутовій ділянці в спектрах модифікованого триетоксисиланом кремнезему та паладієвмісного нанокмозиту свідчить про те, що формування наночастинок паладію формуються всередині каналів і призводить до часткової втрати впорядкованості структури. Це узгоджується зі спостереженнями авторів праці [9], які відмітили руйнування каналів аміновмісного модифікованого кремнезему MCM-41 при відновленні йонів срібла. Зауважене нами незначне зменшення рефлексів у металовмісному зразку SBA-15 може бути пояснене невеликою кількістю нанесеного паладію.

Дані електронномікроскопічних досліджень (рис. 3) підтверджують впорядкованість пор синтезованих кремнеземних матриць і на знімках досить чітко видно стільниковоподібну пористу структуру, характерну для таких матеріалів.

Після контактування гідридкремнеземів із розчином нітрату паладію відбувається формування металічних наночастинок. Такі кремнеземи з нанесеними наночастинами Pd були охарактеризовані методом дифракції рентгенівських променів. Три чітких піки при кутах  $2\theta = 40^\circ$ ,  $47^\circ$  та  $68^\circ$ , що спостерігаються на дифрактограмі нанокмозиту з вмістом 1,5 % Pd, відповідають рефлексам (111), (200) та (220) і є типовими для

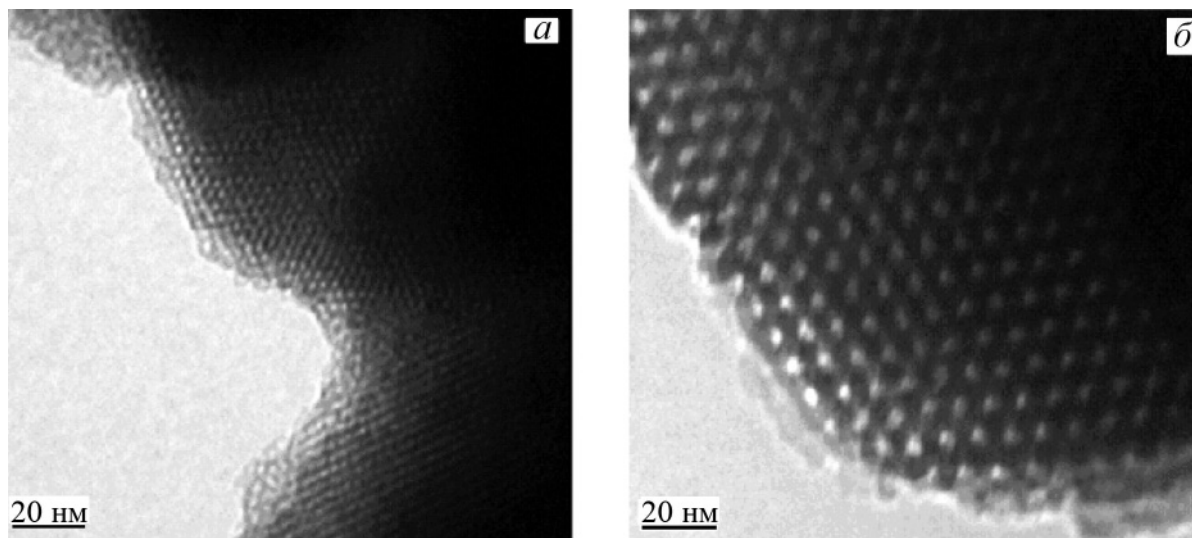


Рис. 3. ТЕМ-зображення синтезованих впорядкованих мезопористих матриць: *a* – MCM-41, *б* – SBA-15

гранецентрованої кубічної ґратки паладію. Зменшення вмісту металу в композиті від 1,5 до 0,5 % супроводжується зменшенням інтенсивностей та зникненням рефлексів у рентгєнівських спектрах (рис. 4).

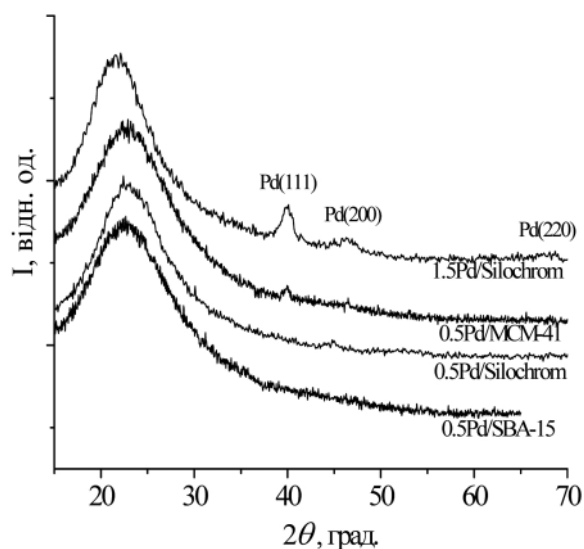


Рис. 4. Спектри дифракції рентгєнівських променів кремнеземів із іммобілізованими наночастинками паладію в далекокутовій ділянці

На ТЕМ-зображеннях металовмісних наноконкомпозитів (рис. 5) чітко видно наночастинки паладію, сформовані на поверхні кремнезему. Проте розмір утворених наночастинок значно залежить від структурних характеристик кремнеземної матриці, що було використано як носій. У випадку використання силохрому (рис. 5, *a*)

спостерігається утворення металічних наночастинок з досить широким розподілом за розмірами (від 7 до 17 нм).

На поверхні MCM-41 спостерігається (рис. 5, *б*) утворення наночастинок більшого розміру (від 10 до 50 нм). Ймовірно, причиною цього є малий діаметр пор MCM-41 (2,3 нм), що може ускладнювати потрапляння модифікатора (триетоксисилану) або розчину солі в канали пор і, таким чином, затруднює або унеможливає утворення наночастинок безпосередньо в порах MCM-41.

У випадку використання як носія кремнезема SBA-15, що має значно більший розмір пор (6,2 нм), наночастинки паладію, як це чітко видно на (рис. 5, *в*), утворюються безпосередньо в каналах пор і мають вузький розподіл за розмірами з максимумом діаметра близько 5 нм. При цьому наночастинок, що розміщені на зовнішній поверхні носія, не було відмічено на одержаних знімках.

Адсорбційні вимірювання проведено з метою визначення структурних параметрів кремнеземів, використаних як носії, та встановлення впливу формування наночастинок паладію на зміну цих параметрів. На рис. 6 представлено ізотерми адсорбції-десорбції та графік розподілу пор за розмірами для вихідного мезопористого кремнезему SBA-15 і паладієвмісного наноконкомпозиту 0,5Pd-SBA-15.

Як видно (рис. 6, *a*) зі збільшенням відносного тиску ( $p/p_0 > 0,6$ ) на ізотермах з'являється різкий вигин, що відповідає капілярній конденсації в мезопорах та є характерним для впорядкованих мезопористих матеріалів [7].

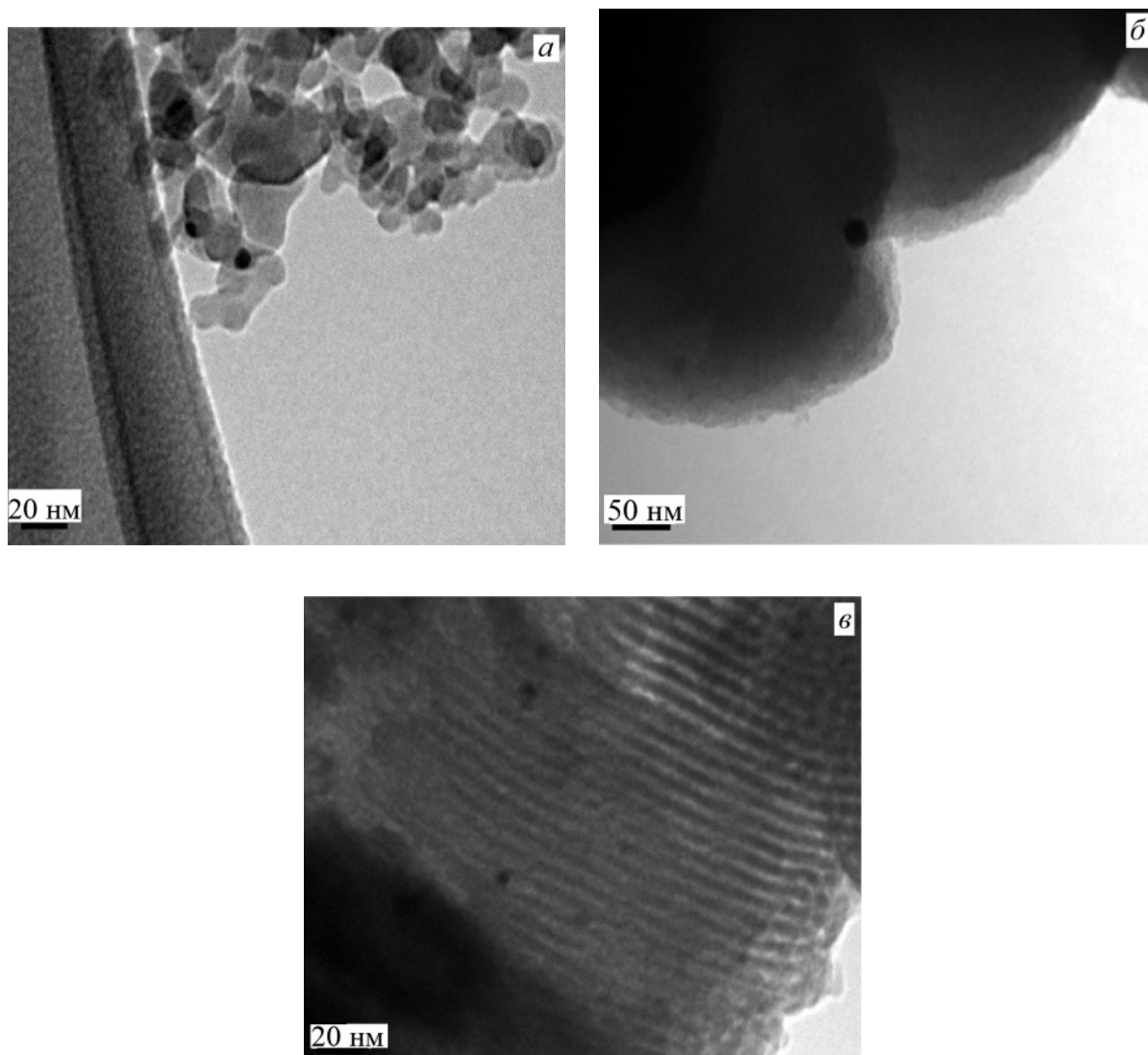


Рис. 5. ТЕМ-зображення Pd-вмісних нанокompозитів: *a* – 0,5Pd-Silochrom, *б* – 0,5Pd-MCM-41, *в* – 0,5Pd-SBA-15

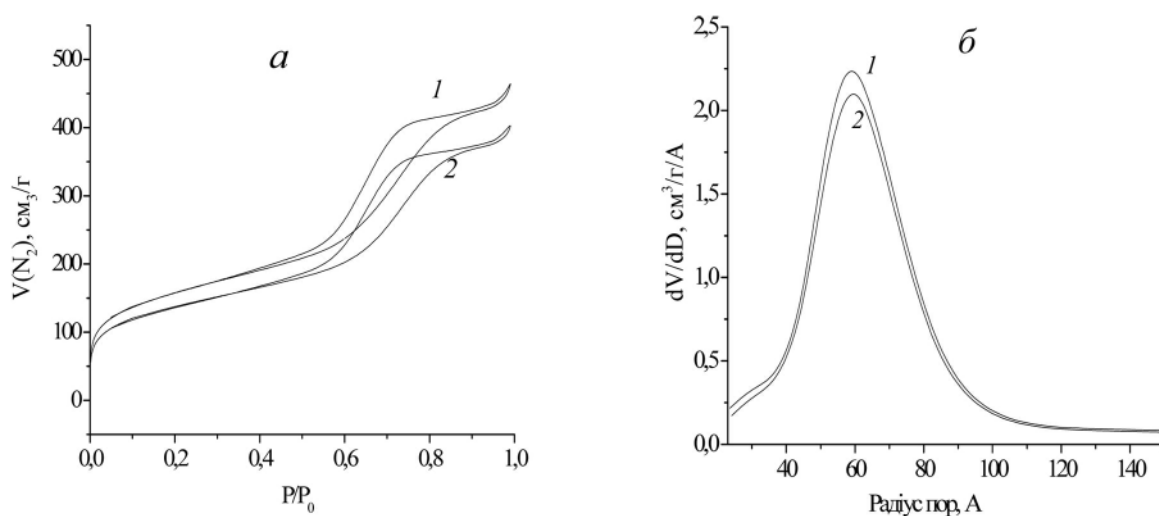


Рис. 6. Ізотерми адсорбції-десорбції азоту при 77 К (*a*) та розподіл пор за розмірами (*б*): 1 – вихідного кремнезему SBA-15, 2 – паладієвмісного нанокompозиту 0,5 Pd SBA 15

Таблиця 1. Структурно-адсорбційні характеристики вихідних кремнеземних матриць та паладієвмісних нанокомпозитів на їх основі

Параметр	Silochrom	0,5Pd-Silochrom	SBA-15	0,5Pd-SBA-15	MCM-41	0,5Pd-MCM-41
$d_{\text{пор}}$ , нм	17	20	6,2	6,2	2,2	2,3
$S_{\text{шт.}}$ , м <sup>2</sup> /г	120	101	540	473	939	832
$V_{\text{пор}}$ , см <sup>3</sup> /г	0,975	0,722	0,574	0,497	0,530	0,483

Розрахунок даних за методами БЕТ та ВН (рис. 6, табл. 1) показує, що питома поверхня та об'єм пор паладієвмісних нанокомпозитів зменшуються порівняно з вихідними кремнеземними матрицями. Так, у випадку зразка 0,5Pd-SBA-15 спостерігається зменшення  $V_{\text{пор}}$  та  $S_{\text{шт.}}$  на 13,4 та 12,4 % відповідно, для 0,5Pd-MCM-41 ці величини сягають 9 та 11 %, а для 0,5Pd-Silochrom – 26 та 16 %. Тє, що ці зміни відносно невеликі, пояснюється невисоким вмістом паладію в нанокомпозиті (0,5 %).

Таким чином, адсорбційні вимірювання разом із рентгеноструктурними дослідженнями і результатами трансмісійної електронної мікроскопії для нанокомпозиту 0,5Pd-SBA-15 свідчать про утворення наночастинок паладію всередині каналів мезопор кремнеземної матриці. При цьому просторові обмеження пористої нанореактора перешкоджають перебігу агломерації наночастинок та зумовлюють достатньо вузький розподіл утворених частинок металу за їх розмірами. Наявність відновлених частинок паладію всередині

пор підтверджує доступність їхньої внутрішньої поверхні для модифікування триетоксисиланом і просочення розчином солі, що, без сумніву, пов'язано з більшим розміром пор SBA-15 (6,2 нм) порівняно із кремнеземом MCM-41 (2,3 нм).

### Висновок

Запропоновано підхід для формування паладієвмісних нанокомпозитів із використанням хімічно модифікованих кремнеземів з прищепленими кремнійгідридними групами та різною пористою структурою і показано можливість використання таких гідридкремнеземів для синтезу наночастинок металу безпосередньо на поверхні або в порах кремнеземної матриці. Було продемонстровано можливість регулювання розмірів утворених наночастинок паладію шляхом застосування носіїв із різними структурними характеристиками.

*Частина досліджень проведена при фінансовій підтримці проекту МЕС 06 МАТ2006 01997.*

- [1] Будкевич Г. Б. Восстановительные свойства ксерогеля гидридополисилоксана / Г. Б. Будкевич, И. Б. Слиякова, И. Е. Неймарк // Коллоидный журнал. – 1966. – Т. 28, № 1. – С. 21–25.
- [2] Лосев В. Н. Сорбция палладия кремнеземом, модифицированным *N*-аллил-*N*-пропилтиомочевинной с последующим спектрометрическим определением / В. Н. Лосев, Г. В. Волкова, Н. В. Мазняк, А. К. Трофимчук, Э. С. Яновская // Журнал аналитической химии. – 1999. – Т. 54, № 12. – С. 1254–1258.
- [3] Тертых В. А. Восстановление наночастиц золота в поверхностном слое модифицированных кремнеземов / В. А. Тертых, К. В. Каток, В. В. Янишпольский // Журнал физической химии. – 2008. – Т. 82, № 9 – С. 1438–1441.
- [4] Grun M. Novel Pathways for the Preparation of Mesoporous Mcm-41 Materials – Control of Porosity and Morphology / M. Grun, K. K. Unger, A. Matsumoto, K. Tsutsumi // Microporous and mesoporous materials. – 1999. – Vol. 27, № 2–3, P. 207–216.
- [5] Katok K. V. Synthesis and application of metal-containing silicas / K. V. Katok, V. A. Tertykh, V. V. Yanishpolskii // NATO Science for Peace and Security, Series B : Physics and Biophysics, “Function-
- alized Nanoscale Materials, Devices, and Systems”, A. Vaseashta, I. N. Mihailescu (Eds.), Springer. – 2008. – P. 335–339.
- [6] Katok K. V. Synthesis and characterization of silver/silica nanostructures / K. V. Katok, V. A. Tertykh, V. V. Yanishpolskii // 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.
- [7] Sing K. S. W. Reporting physisorption data for gas/solid systems with special reference to the determination of surface area and porosity / K. S. W. Sing, D. H. Everett, R. A. Haul, L. Moscow, R. A. Pierotti, J. Rouquerol, T. Siemieniowska // Pure and Applied Chemistry. – 1985. – V. 57. – P. 603–619.
- [8] Zhao D. Triblock copolymer syntheses of mesoporous silica with periodic 50 to 300 Angstrom pores / D. Zhao, J. Feng, Q. Huo, N. Melosh, G. H. Frederickson, B. F. Chmelka, G. D. Stucky // Science. – 1998. – Vol. 279. – P. 548–552.
- [9] Zhao X. G. *In situ* formation of silver nanoparticles inside pore channels of ordered mesoporous silica / X. G. Zhao, J. L. Shi, L. X. Zhang, Z. L. Hua // Materials Letters. – 2004. – V. 58, № 16. – P. 2152–2156.

*N. Ivashchenko, V. Tertykh, V. Yanishpolskii, S. Khainakov, A. Dikhtiarenko*

## THE EFFECT OF STRUCTURAL PARAMETERS OF SILICA MATRIX WITH GRAFTED ≡SIH GROUPS ON SIZE OF FORMED PALLADIUM NANOPARTICLES

*Palladium-containing nanocomposites were synthesized via reduction of palladium ions with silicon hydride groups grafted to the silica surface. Prepared composites were characterized by IR spectroscopy, X-ray diffraction analysis, low-temperature nitrogen adsorption and transmission electron microscopy.*

**Keywords:** palladium nanoparticles, silicon hydride groups, ordered mesoporous silicas.