

МЕЖФАЗНЫЙ СИНТЕЗ И ХАРАКТЕРИСТИКА БИМЕТАЛЛИЧЕСКИХ НАНОЧАСТИЦ Pd-Ni

The facilities of palladium-nickel nanocomposites preparation by the interphase interaction of nickel oleate using palladium seeds and sodium borohydride have been studied. Bimetallic Pd-Ni nanoparticles obtained by such technique were concentrated in aqueous phase as a black colloidal solution. The catalytic effect of palladium nanoparticles on the reduction process of nickel oleate was investigated. The size, composition and morphology of the colloid's dispersive phase were determined by TEM, XRD, XPS and IR-spectroscopy. The dispersive phase of the prepared bimetallic colloidal dispersions represents spherical crystal nickel and palladium nanoparticles with average size of 3-4 nm. In accordance with the IR-spectroscopy results the stability of the prepared nanocomposite colloidal dispersions was provided by the surfactants formed *in situ* and determined nanoparticles nucleation conditions.

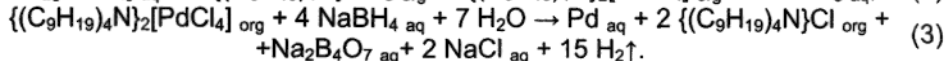
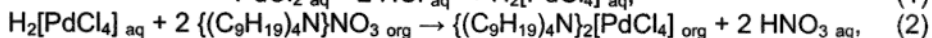
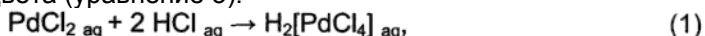
Наночастицы таких ферромагнитных металлов, как никель, кобальт и железо, используются в качестве основы магнитных жидкостей и сенсоров, магнитных записывающих материалов, катализаторов, биохимических и биомедицинских изделий [1, 2]. В литературе описан ряд способов получения нанодисперсных частиц названных металлов. В частности, наночастицы никеля получают как физическими, так и химическими методами: пиролизом [3, 4], распылением [5], взаимодействием в обратных мицеллах [6, 7], сонохимическим разложением [8], восстановлением в водных и неводных растворителях [9, 10]. Некоторые из них требуют использования высоких температур, другие предполагают введение специальных защитных реагентов для стабилизации частиц и т. д. Биметаллическим никельсодержащим наночастицам уделяется мало внимания, хотя известно, что магнитные и химические свойства монометаллических материалов значительно изменяются при формировании сплавов с другими наноразмерными металлами, что приводит к усилению магнитной анизотропии и коэрцитивности, а также их стабильности (см., например, [1]).

Целью проведенного исследования явилось межфазное получение биметаллических частиц Pd-Ni в двухфазной системе гексан, хлороформ-вода, изучение их фазового и дисперсного состава, а также каталитического влияния палладия на процесс межфазного восстановления олеата никеля. Ранее в работе [11] нами был предложен достаточно эффективный и простой способ получения нанодисперсных частиц никеля с использованием реакции межфазного восстановления никелиевого прекурсора в системе гексан - вода. В двухфазных системах также были получены коллоидные растворы золота и серебра [12-15].

Методика эксперимента

Синтез биметаллических нанодисперсных частиц Pd-Ni осуществляли в два этапа. Суть первого этапа состояла в получении наночастиц палладия в органической фазе. Для перевода в органическую фазу ионов палладия, которые использованы в качестве прекурсора для межфазного восстановления, проводили обменное взаимодействие комплексного соединения палладия ($H_2[PdCl_4]$) с четвертичной аммониевой солью (ЧАС, тетрадецил-аммоний нитрат). Для этого к 11,5 мл $5 \cdot 10^{-2}$ М раствора хлорида палладия добавляли 0,1 мл концентрированного раствора (11,7 М) соляной кислоты. Полученный комплекс $H_2[PdCl_4]$ (уравнение 1), раствор которого имеет оранжевый цвет, переносили в делительную воронку с предварительно приготовленным эквимольным раствором ЧАС в 20 мл смеси растворителей (гексан и хлороформ в соотношении 5:1), после чего проводили экстракцию, тщательно встряхивая воронку в течение 15 мин (уравнение 2). Хлороформ использовали для улучшения растворимости ЧАС, поскольку в чистом гексане она не растворяется. Полученную смесь выдерживали в течение 10 мин для разделения водной и органической фаз. Для даль-

нейших синтезов использовали органическую фазу, содержащую комплексное соединение палладия, которое восстанавливали свежеприготовленным водным раствором борогидрида натрия с концентрацией, 5-кратно превышающей концентрацию ионов Pd^{2+} . Реакция восстановления начиналась сразу же после сливания растворов и начала их перемешивания (60 об/мин) без нарушения границы раздела фаз, в результате которой палладий образовывался в органической фазе (гексан, хлороформ) в виде коллоидного раствора черного цвета (уравнение 3).



Второй этап заключался в межфазном восстановлении олеата никеля, раствор которого смешивали с коллоидным раствором палладия. Для этого 4 мл $5 \cdot 10^{-2}$ М коллоидного раствора Pd в смеси гексана и хлороформа приливали к 20 мл 10^{-2} М раствора олеата никеля $\text{Ni}(\text{Oleate})_2$ в гексане. Расчетное соотношение концентраций Ni^{2+} и Pd^0 составляло 1:1 (при расчетах предполагалось, что комплексное соединение палладия восстанавливается полностью). Не нарушая границу раздела фаз, полученную смесь приливали к 30 мл 0,25 М свежеприготовленного раствора NaBH_4 . Реакцию проводили в трехгорлой колбе с обратным холодильником и двухуровневой мешалкой при комнатной температуре. В процессе межфазного получения биметаллических наночастиц Pd-Ni изменяли исходную концентрацию прекурсора, а также соотношение реагентов.

Состав дисперсной фазы полученных коллоидных растворов Pd и Pd-Ni, размер частиц и состав поверхности Pd-Ni частиц исследовали методами химического и рентгенофазового анализа, просвечивающей электронной микроскопии, рентгенофотоэлектронной и ИК-Фурье спектроскопии.

Микроскопические исследования проводили на просвечивающем электронном микроскопе LEO-906 с разрешением 0,1 нм при 100 кВ. Образцы для исследования готовили нанесением коллоидных растворов палладия и биметаллических частиц Pd-Ni на медные сетки, покрытые углеродной пленкой, с последующим высушиванием их на воздухе.

Рентгенофазовый анализ (РФА) дисперсной фазы водного коллоидного раствора проводили на рентгеновском дифрактометре ДРОН-3.0, используя $\text{CuK}\alpha$ -излучение в интервале углов $2\theta = 10 + 80^\circ$. Для выделения дисперсной фазы коллоидный раствор отстаивали на магните, осадок отделяли, промывали дистиллированной водой методом декантации и высушивали при комнатной температуре в эксикаторе над P_2O_5 .

Исследования методом рентгенофотоэлектронной спектроскопии (РФЭС) проводили на рентгеновском фотоэлектронном спектрометре ЭС-2401, используя рентгеновское излучение $\text{MgK}\alpha$ ($h\nu = 1253,6$ эВ). Прибор калибровали по линии C 1s ($E_{\text{св}} = 284,6$ эВ), спектральная точность $\pm 0,1$ эВ, разрешение по линии Au 4f.

ИК-Фурье спектры записывали на спектрофотометре Thermo Nicolet AVATAR-330 в интервале частот 4000 - 400 см^{-1} . Образцы для исследования готовили прессованием выделенной из коллоидного раствора дисперсной фазы с KBr.

Концентрацию никеля в приготовленных коллоидных растворах определяли фотометрическим методом с диметилглиоксимом [16].

Результаты и их обсуждение

Процесс межфазного восстановления олеата никеля в присутствии металлического палладия раствором борогидрида натрия начинается после сливания водной и органической фаз и начала их перемешивания. При этом видимые изменения наблюдаются в водной фазе, которая приобретает серый цвет, затем темно-серый и спустя 1 ч после начала синтеза - насы-

щенный черный. На границе раздела фаз, как и в ранее описанном случае [11], образуется гелеобразный продукт. Органическая фаза к окончанию процесса восстановления становится прозрачной.

Экспериментальные данные, иллюстрирующие влияние соотношения концентраций реагентов на время завершения межфазной реакции, ее выход и концентрацию коллоидного никеля С в полученных водных растворах при межфазном восстановлении олеата никеля в отсутствие, а также при наличии палладиевых центров, приведены в таблице.

Влияние соотношения реагентов на состояние продукта межфазной реакции, время ее проведения и концентрацию никеля в коллоидных растворах, полученных при отсутствии Pd-центров (1) и их наличии (2)

Соотношение [Ni(Oleate) ₂]: [NaBH ₄]	Локализация * и состояние продукта реакции		Концентрация Ni в коллоидном растворе С·10 ³ , М		Выход реакции, %		Время проведения реакции, ч	
	1	2	1	2	1	2	1	2
1 : 5	Водная фаза, коллоидный раствор	Водная фаза, коллоидный раствор	1,7	8,1	17	81	6,0	1,20
1 : 10	Водная фаза, коллоидный раствор	Водная фаза, гелеобразная фаза	4,1	7,2	41	72	3,0	0,75
1 : 20	Водная фаза, коллоидный раствор	Водная фаза, гелеобразная фаза	8,5	4,3 ³	85	43	1,5	0,60

Интересен тот факт, что даже при 5-кратном избытке борогидрида натрия межфазный синтез биметаллических частиц заканчивается через 1,2 ч, в то время как в отсутствие Pd-центров -6 ч. При увеличении избыточной концентрации восстановителя в 10 раз время проведения межфазной реакции составляет 0,75 ч, что приводит к образованию гелеобразной фазы в большем количестве с одновременным снижением концентрации никеля в коллоидном растворе. Так, при 5-кратном избытке NaBH₄ концентрация никеля в растворе возрастает в 4,7 раза (по сравнению с коллоидными растворами никеля без введения палладия) и составляет 8,1·10⁻³ М (выход 81 %). Увеличение концентрации восстановителя еще в два раза приводит к уменьшению содержания никеля в растворе до 7,2·10⁻³ М (выход 72 %). Это может быть вызвано включением формирующихся частиц никеля с состав гелеоб-

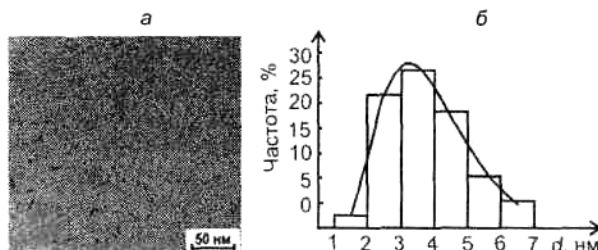


Рис. 1. Микрофотография (а) и гистограмма (б) частиц дисперсной фазы коллоидного раствора палладия в органической фазе, $d_{\text{очн}} = 3,7$ нм, $\delta = 0,40$

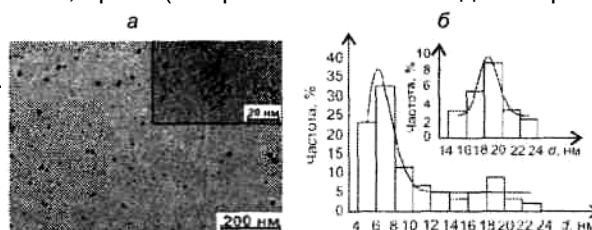


Рис. 2. Микрофотография (а) и гистограмма (б) частиц дисперсной фазы водного коллоидного раствора палладий-никель, $d_{\text{очн}} = 6,5$ нм, $\delta = 0,20$. На вставках приведены микрофотография и гистограмма агрегатов частиц, $d_{\text{очн}} = 18,5$ нм, $\delta = 0,06$

разного продукта, который в последнем случае образуется в большем количестве. На основании полученных данных можно сделать вывод, что присутствие палладиевых центров в органической фазе увеличивает скорость реакции межфазного получения частиц никеля. Вероятно, это связано с тем, что наночастицы Pd играют роль активных центров при восстановлении ионов Ni^{2+} , при этом последние переводят частицы палладия из органической фазы в водную.

Электронно-микроскопические исследования показали, что дисперсная фаза коллоидных растворов Pd и Pd-Ni сформирована из дискретных сферических частиц, которые в ряде случаев образуют объемные скопления. Анализ гистограмм частиц дисперсной фазы коллоидного раствора палладия в смеси органических растворителей (рис. 1) указывает на преимущественно монодисперсные частицы, средний диаметр которых составляет $\sim 3\div 5$ нм. Средний размер полученных биметаллических частиц Pd-Ni, как следует из данных рис. 2, увеличивается до $6 + 8$ нм. Кроме того, на микрофотографии видны сферические агрегаты диаметром около 20 нм, состоящие из более мелких ($3 \div 4$ нм) частиц. Это обуславливает наличие бимодального распределения на гистограмме частиц дисперсной фазы коллоидного раствора Pd-Ni (см. рис. 2). Вероятно, причина этого состоит в том, что для формирования стабильных ядер требуется минимальное число атомов и для процесса нуклеации необходимо, чтобы произошло соударение между несколькими атомами. Однако вероятность этого меньше, чем для случая столкновения атома и уже сформированного ядра. В результате скорость роста ядер опережает скорость нуклеации, что приводит к увеличению размеров частиц дисперсной фазы [7, 17]. На основании данных электронной микроскопии, которые приведены на вставке к рис. 2, можно предположить, что наночастицы палладия играют роль активных центров, на поверхности которых осаждаются наночастицы никеля.

Кристаллическую структуру биметаллических наночастиц Pd-Ni изучали методом РФА. Рентгенограмма дисперсной фазы (рис. 3) характеризуется наличием широкого гало низкой интенсивности с центром в области $2\theta = 40^\circ$ (Pd [111]), а также более интенсивными гало в области 2θ , равными $44,5^\circ$ и $51,8^\circ$, относящимися к рефлексам кристаллического никеля от кристаллографических плоскостей [111] и [200]. Уширенные рефлексы на рентгенограмме свидетельствуют о нанодисперсной природе образца. В соответствии с уравнением Шеррера размеры областей когерентного рассеяния частиц Pd составляют 3,9 нм, а для биметаллических частиц Pd-Ni - 7,4 нм, что согласуется с результатами электронно-микроскопических исследований. Полученные данные указывают на то, что наноккомпозит представляет собой кристаллические фазы как никеля, так и палладия, имеющих кубическую структуру. Причем в отличие от наночастиц Ni, восстановленных из гомогенных и гетерогенных растворов, в случае гетерогенной нуклеации в присутствии палладия на рентгенограмме биметаллических частиц не фиксируются рефлексы фазы Ni_3B . Можно предположить, что в присутствии активных палладиевых центров для кинетически контролируемого процесса нуклеации наночастиц никеля создаются условия, при которых бор не входит в кристаллическую решетку металла.

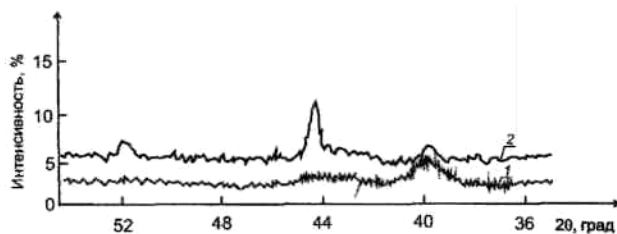


Рис. 3. Рентгенограмма дисперсной фазы, выделенной из органического коллоидного раствора палладия (1) и водного коллоидного раствора палладий-никель (2)

сируются рефлексы фазы Ni_3B . Можно предположить, что в присутствии активных палладиевых центров для кинетически контролируемого процесса нуклеации наночастиц никеля создаются условия, при которых бор не входит в кристаллическую решетку металла.

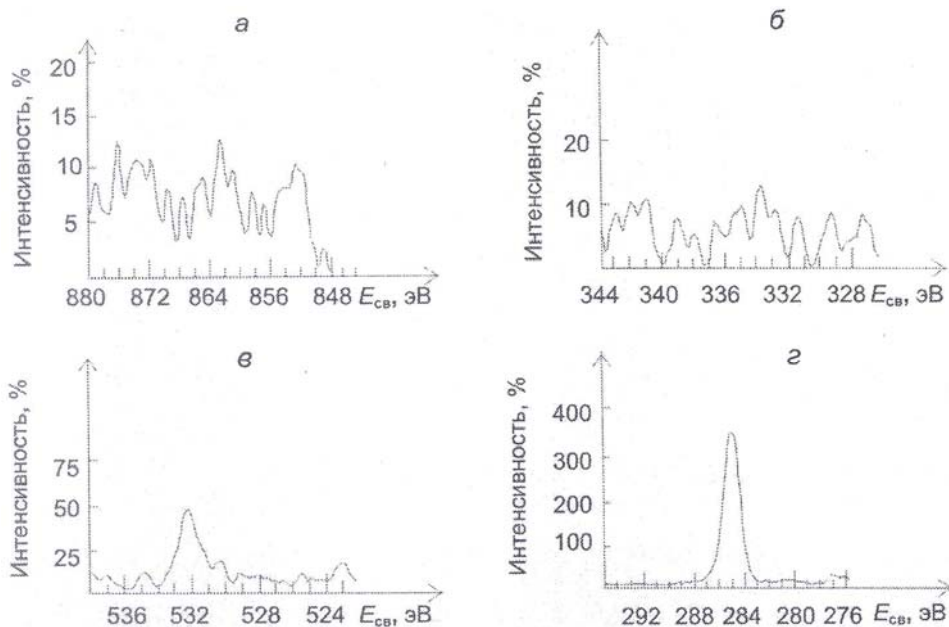


Рис. 4. Рентгенофотоэлектронные спектры линий Ni 2p (а), Pd 3d (б), O 1s (в) и C 1s (г) дисперсной фазы биметаллических наночастиц Pd-Ni в водном коллоидном растворе

Для определения состава поверхности биметаллических наночастиц был проведен рентгенофотоэлектронный анализ дисперсной фазы приготовленных коллоидных растворов Pd-Ni (рис. 4). На каждом из рентгенофотоэлектронных спектров линий Ni 2p и Pd 3d наблюдаются несколько максимумов, обусловленных не только наличием линий, соответствующих энергиям связей двух уровней металлического никеля ($2p^{1/2}$, $E_{св}=871,4$ эВ и $2p^{3/2}$, $E_{св}=852,5$ эВ), но также сателлитами, проявляющимися в области энергии связи 860 + 870 эВ. Линия низкой интенсивности (рис. 4 а) с энергией связи при 873,4 эВ указывает на наличие незначительного количества окисленного никеля (NiO) на поверхности частиц Pd-Ni. Энергия связи Pd $3d^{5/2}$ для металлического палладия соответствует 335,1 эВ и характеризуется линией слабой интенсивности (рис. 4 б) на уровне фона, что может указывать на окружение палладиевых центров частицами металлического никеля, которые заглушают сигнал фотоэлектронов энергетического уровня $3d^{5/2}$ палладия [18].

Интенсивность линии O 1s в РФЭ-спектре незначительна (рис. 4 в), ее положение соответствует энергии связи 532,3 эВ и может указывать на хемосорбированные COOH-группы на поверхности частиц дисперсной фазы. Это, вероятно, обусловлено присутствием на поверхности наночастиц поверхностно-активного вещества, образовавшегося в результате межфазной реакции.

В фотоэлектронном спектре линии C 1s (284,6 эВ) наблюдается симметричный пик высокой интенсивности (рис. 4 г), для которого ширина линии на полувысоте составляет 1,5 эВ. Характер этого спектра указывает на наличие одинарной C-C-связи в поверхностно-активном веществе на поверхности биметаллических частиц [19].

Таким образом, обобщая данные РФА и РФЭС, можно сделать вывод, что полученные в результате межфазной реакции биметаллические частицы Pd-Ni представлены кристаллическими фазами никеля и палладия, а также незначительным количеством фазы NiO, которая хотя и не регистрируется на рентгенограмме, однако присутствует в фотоэлектронном спектре в виде линии слабой интенсивности. Эта фаза, вероятно, может быть отнесена к окисленному состоянию поверхности наночастиц никеля, поскольку межфазный синтез проводили на воздухе, а наночастицы металлов очень чувствительны к присутствию кислорода и могут легко окисляться [9].

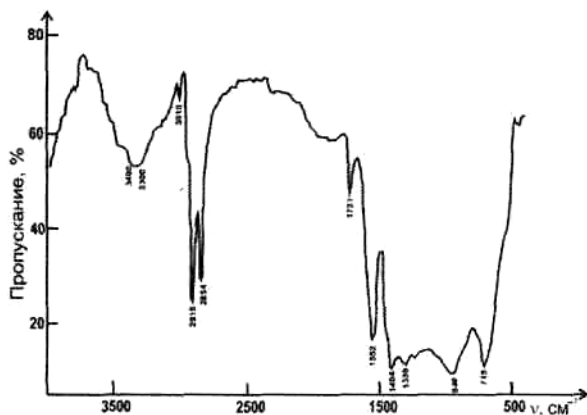


Рис. 5. ИК-спектр дисперсной фазы водного коллоидного раствора биметаллических частиц палладий-никель

ИК-Фурье спектр (рис. 5) дисперсной фазы водного коллоидного раствора Pd-Ni имеет характерную уширенную полосу поглощения в области $3400 \div 3300 \text{ см}^{-1}$, обусловленную валентными колебаниями COO-H и гидроксогрупп основных солей типа RCOOMeO-H, которые могут образовываться в результате реакций жирных кислот с металлами в растворах углеводородов [20, 21]. Следует отметить, что обертоны поглощения карбо-

нильной группы также располагаются в этой области и могут влиять на уширение рассматриваемой полосы. Интенсивность данной линии уменьшается по сравнению с аналогичной для частиц никеля, что обусловлено, очевидно, меньшим содержанием на поверхности дисперсной фазы карбоксильных групп ПАВ вследствие их перехода в анионную форму. Очень слабый пик при 3013 см^{-1} характерен для цис-расположения атомов водорода при двойной связи -HC=CH- в олеиновой кислоте [2]. Сильные полосы поглощения с максимумами при 2914 см^{-1} и 2848 см^{-1} относятся к асимметричным ($\nu_{\text{as}}\text{CH}_2$) и симметричным ($\nu_{\text{s}}\text{CH}_2$) валентным колебаниям метиленовых групп алифатической цепи [22]. Полоса карбонильного поглощения 1731 см^{-1} малой интенсивности характеризует асимметричные валентные колебания C=O димерных карбоксильных групп. Слабая интенсивность этой полосы, вероятно, связана с диссоциацией карбоксильной группы, в результате чего становится возможным резонанс между двумя связями C-O, приводящими к появлению в спектре двух полос при 1552 см^{-1} и 1330 см^{-1} , соответствующих асимметричным и симметричным валентным колебаниям карбоксилат-иона. В области $1400 \div 1330 \text{ см}^{-1}$ происходит более четкое разделение линий по сравнению с ИК-спектром нанодисперсного никеля [11]. При 1400 см^{-1} могут проявляться плоские деформационные колебания C-O-H (обычно в виде полос средней интенсивности) и симметричные валентные колебания $\nu_{\text{s}}\text{COO}^-$ (как правило, полосы сильной интенсивности) [23]. В длинноволновой области при 940 см^{-1} и 715 см^{-1} проявляются соответственно внеплоскостные деформационные колебания свободных карбоксильных групп и маятниковые колебания метиленовых групп [24].

Обобщая данные ИК-спектроскопического исследования дисперсной фазы коллоидного раствора Pd-Ni, можно констатировать, что в результате межфазного восстановления олеата никеля в присутствии палладиевых центров водным раствором борогидрида натрия образуются как коллоидные частицы Pd-Ni, так и смесь ПАВ - стеариновая кислота, стеарат натрия и олеиновая кислота. Факт образования стеариновой кислоты и стеарата натрия позволяет предположить, что образующиеся наночастицы Pd-Ni способствуют процессу низкотемпературного гидрирования двойной связи в олеиновой цепи выделяющимся в межфазной реакции водородом и ее превращения в стеарат-ион. Это также подтверждается формой и положением линии C 1s в РФЭ-спектре. Подобное явление наблюдали ранее при получении нанодисперсной меди [25].

Таким образом, предложен способ межфазного получения водных коллоидных растворов биметаллических частиц Pd-Ni. Рентгенофазовый анализ и электронно-микроскопические исследования показали, что дисперс-

ная фаза коллоидных растворов образована частицами диаметром $6\div 8$ нм и агрегатами размерами от 15 до 20 нм, состоящими из сферических частиц однородных металлов Pd и Ni диаметром $3\div 4$ нм. Поверхность биметаллических наноконпозитов, согласно данным рентгенофотоэлектронной спектроскопии, содержит Ni^0 и NiO. Показано, что наночастицы палладия оказывают каталитическое действие на процесс межфазного восстановления олеата никеля. Установлено, что нанодисперсные частицы Pd-Ni способствуют процессу низкотемпературного гидрирования двойной углерод-углеродной связи олеат-иона, приводящему к образованию гелеобразного продукта на межфазной границе. Седиментационная устойчивость полученных коллоидных растворов Pd-Ni обусловлена поверхностно-активными веществами, образующимися в результате межфазной реакции *in situ*, выполняющими защитную функцию и определяющими условия нуклеации на-ночастиц металла.

1. Lee Ch.-Ch., Chen D., -H. // Nanotechnology. 2006. Vol. 17. P. 3094.
2. Tzitos V., Basina G., Gjoka M. et al. // Nanotechnology. 2006. Vol. 17. P. 3750.
3. Che S. L., Takada K., Takashima K. et al. // J. Mater. Sci. 2006. Vol. 34. P. 1313.
4. Hou Y., Kondoh H., Ohta T. et al. // Appl. Surf. Sci. 2005. Vol. 241. P. 218.
5. Thompson G. B., Bane rj ee R., Zhang X. D. et al. // Acta Mater. 2002. Vol. 50. P. 643.
6. Chen D.-H., Wu S.-H. // Chem. Mater. 2000. Vol. 12. P. 1354.
7. Ni X.-M., Su X.-B., Yang Z.-P. et al. // J. Cryst. Growth. 2003. Vol. 252. P. 617.
8. Koltypin Yu., Fernandez A., Rojas T.C // Chem. Mater. 1999. Vol. 11. P. 1331.
9. Wu S.-H., Chen D.-H. // J. Colloid Interf. Sci. 2003. Vol. 259. P. 282.
10. Degen A., Macek J. // Nanostruct. Mater. 1999. Vol. 12. P. 225.
11. Кудлаш А.Н., Воробьева С.А., Лесникович А. И. // Вестн. БГУ. Сер. 2. 2006. № 2. С. 7.
12. Vorobyova S.A., Lesnikovich A.I., Sobal N.S. // Colloid and Surfaces. A: Physicochem. and Eng. Asp. 1999. Vol. 152. № 3. P. 357.
13. Vorobyova S.A., Lesnikovich A.I., Sobal N.S. // Physics, Chemistry and Application of Nanostructures. Reviews and Short Notes to Nanomeeting'99, Minsk, Belarus, 17-21 May 1999. Minsk, 1999. P. 314.
14. Vorobyova S.A., Sobal N.S., Lesnikovich A. I. // Colloid and Surfaces. A: Physicochem. and Eng. Asp. 2001. Vol. 176. № 3. P. 273.
15. Brust M., Walker M., Bethell D. et al. // J. Chem. Soc, Chem. Commun. 1994. №7. P. 801.
16. Основы аналитической химии. Практическое руководство: Учеб. пособие для вузов / Под ред. Ю.А. Золотова. М., 2001.
17. Эйринг Г., Лин С.Г., Лин СМ. Основы химической кинетики. М., 1983.
18. Нефедов В.И. Рентгено-электронная спектроскопия химических соединений: Справ. М., 1984.
19. Бриггс Д., Сих М.П. Анализ поверхности методами оже и рентгенофотоэлектронной спектроскопии. М., 1987.
20. Накамото К. ИК-спектры и спектры КР неорганических и координационных соединений. М., 1991.
21. Балакина М.Н., Лаптух Г.В., Серпученко Е.А., Куриленко О.Д. // Укр. хим. журн. 1982. Т. 48. Вып. 10. С. 1020 .
22. Сильверстейн Р., Басслер Г., Морил Т. Спектрометрическая идентификация органических соединений. М., 1977.
23. Шевченко Л.Л. //Успехи химии. 1963. Т. 32. Вып. 4. С. 457.
24. Беллами Л. Инфракрасные спектры сложных молекул. М., 1963.
25. Воробьева С.А., Собаль НС, Лесникович А.И. // Тезисы докладов I Всероссийской конференции «Химия поверхности и нанотехнология» (Санкт-Петербург - Хилово, 27 сент. - 1 окт. 1999 г.). СПб., 1999.

Поступила в редакцию 12.03.07.

Александр Николаевич Кудлаш - аспирант кафедры общей химии и методики преподавания химии. Научный руководитель - А.И. Лесникович.

Светлана Александровна Воробьева - кандидат химических наук, ведущий научный сотрудник НИИФХП БГУ.

Анатолий Иванович Лесникович - академик НАН Беларуси, доктор химических наук, профессор, заведующий кафедрой общей химии и методики преподавания химии.

Елена Александровна Тявловская - научный сотрудник Института электроники НАН Беларуси.