

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ
ПОВЕРХНОСТНЫХ ЯВЛЕНИЙ

УДК 546.941

ИЗМЕНЕНИЕ РАЗМЕРОВ ЧАСТИЦ ВЫСОКОДИСПЕРСНОЙ
ПАЛЛАДИЕВОЙ ЧЕРНИ В СОЛЯНОКИСЛЫХ РАСТВОРАХ
ПРИ ПОВЫШЕННЫХ ТЕМПЕРАТУРАХ

© 2007 г. О. В. Белоусов*, Л. И. Дорохова*, Л. А. Соловьев*, С. М. Жарков**

Российская академия наук, Сибирское отделение

**Институт химии и химической технологии, Красноярск*

*** Институт физики, Красноярск*

E-mail: ov_bel@icct.ru

Поступила в редакцию 13.06.2006 г.

Методами электронной просвечивающей микроскопии и рентгеновского дифракционного анализа детально изучен процесс укрупнения палладиевой черни при 130 и 180°C. Установлено, что в растворах соляной кислоты происходит растворение металлического палладия, связанное с наличием хемосорбированного кислорода. Предложен способ удаления кислорода с поверхности палладиевой черни без заметных изменений ее структурных характеристик.

Интерес к поведению высокодисперсных материалов в последнее время привлекает все большее внимание со стороны различных групп исследователей, что связано с наличием весьма необычных свойств, которые коррелируют с дисперсностью указанных материалов. Уникальные свойства высокодисперсных материалов, в частности металлов платиновой группы, привели к решению ряда практических задач в гетерогенном катализе, электронной промышленности. Спектр работ, относящихся к теме нанодисперсных систем благородных металлов, достаточно широк. В качестве примера можно выделить ряд обзоров [1–6], в которых рассматриваются проблемы синтеза с заданной структурой, их строение и физико-химические свойства.

В ряду наиболее используемых мелкодисперсных материалов немаловажное место занимает металлический палладий. Ранее в работе [7] было установлено, что палладиевая чернь укрупняется в растворах одноименных ионов, и на базе полученных результатов был предложен механизм роста кристаллитов, адекватно описывающий происходящие процессы.

Авторами [7] показано, что укрупнения кристаллитов палладиевой черни не наблюдается, если в растворе нет ионов палладия. Наряду с этим фактом необходимо подчеркнуть, что высокодисперсный палладий частично растворяется в соляной кислоте. Подобное явление для высокодисперсных порошков металлов платиновой группы упоминалось в ряде работ [8–10]. На основе этого явления авторами [10] предложено оценивать дисперсность платины в катализаторах по количеству “растворимой” формы металла.

Цель настоящей работы заключалась в детальном исследовании процессов укрупнения палладиевой черни, ее поведения в растворах соляной кислоты при повышенных температурах.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Синтез палладиевой черни проводили согласно методике, приведенной в работе [7]. Растворы двухвалентного палладия готовили растворением соответствующего количества хлорида палладия в 1 М HCl (в этом случае палладий находится в растворе в виде комплексного иона $[PdCl_4]^{2-}$). Концентрацию палладия(II) определяли атомно-абсорбционным и спектрофотометрическим методами. Количество металлического палладия определяли весовым анализом. Критерием правильности выполняемых операций (разделение фаз, количественное определение элементов в растворе и твердой фазе) служило совпадение в пределах 2% суммарного содержания палладия до и после проведения экспериментов. Соляную кислоту использовали квалификации “ос.ч. 20-4”. Гидразин солянокислый – квалификации “ч.д.а.”.

Методика проведения экспериментов при повышенных температурах была следующая. В кварцевый автоклав, конструкция которого подробно описана в [11], заливали 1 М раствор соляной кислоты или солянокислый раствор хлорида палладия(II). Во фторопластовую чашечку загружали навеску палладиевой черни. Автоклав помещали в камеру, заполненную аргоном, через раствор барботировали аргон в течение 50 мин. Затем автоклав герметизировали и в вертикальном положении вставляли в отверстие вала воздушного термостата, нагретого до требуемой

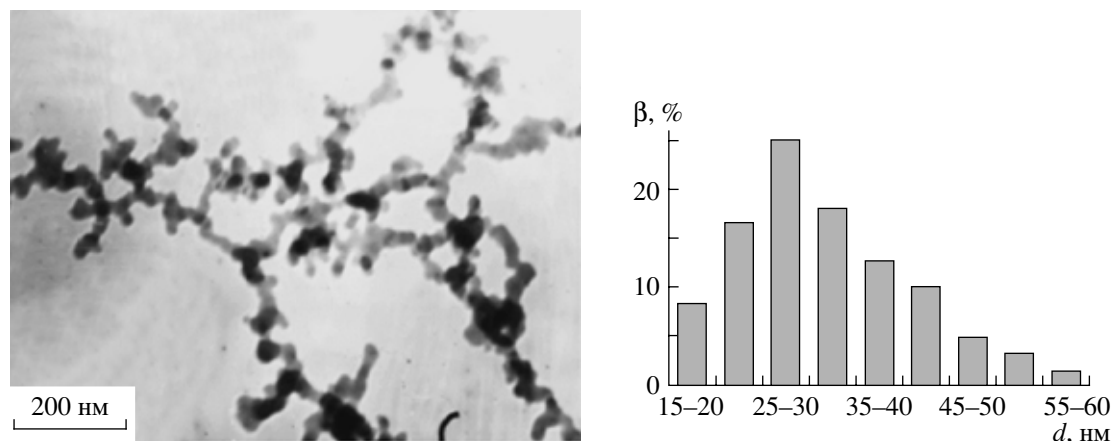


Рис. 1. Фрагмент изображения исходной палладиевой черни и распределение частиц по размерам (β – доля частиц).

температуры. Через 20 мин включали перемешивание. При такой процедуре твердая и жидкая фазы нагреваются порознь до заданной температуры, а затем приводятся в контакт. По истечении требуемого времени автоклав быстро охлаждали. Осадок отделяли от раствора, многократно промывали дистиллированной водой до отрицательной реакции на хлорид-ион, высушивали до постоянной массы при 80°C под вакуумом и взвешивали.

Рентгеновские дифракционные данные получали на порошковом дифрактометре ДРОН-4М. Микроструктурные характеристики материалов определяли с помощью полнопрофильного анализа рентгенограмм по методу Ритвелда [12]. Полнопрофильное уточнение проводили методом минимизации производной разности [13]. При моделировании профиля рентгенограммы использовали функцию ТСН-pseudo-Voigt [14], которая позволяет учитывать влияние на форму пиков приборной составляющей, микронапряжений и размера кристаллитов. Для определения приборного уширения использовали рентгенограмму крупнокристаллического образца корунда. Для учета дополнительного анизотропного уширения вследствие наличия ошибок упаковки применяли методику, описанную в работе [15].

Микроструктуру (размеры и морфологию частиц) образцов исследовали с помощью просвечивающего электронного микроскопа ПРЭМ-200 (при ускоряющем напряжении 100 кВ). Образцы мелкодисперсного палладия препарировали для электронно-микроскопических исследований путем диспергирования порошка в дистиллированной воде с помощью ультразвукового диспергатора (УЗДН-А) в течение 5 мин. После этого полученную взвесь порошка в воде распрыскивали с помощью ультразвукового диспергатора на коллодиевую пленку-подложку (толщиной ~ 10 нм), высаженную на медную электронно-микроскопи-

ческую просмотровую сеточку. Абсолютное значение электронно-микроскопических увеличений определяли по тест-объекту 1200 лин/мм.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Нормированный на объем средний размер кристаллита, определенный в результате полнопрофильного уточнения, для исходной палладиевой черни составляет ~ 40 нм. На рис. 1 приведены фрагмент изображения исходной черни, синтезированной по методике [7], и распределение частиц по размерам.

Частицы палладия имеют среднеобъемный размер ~ 39 нм, что хорошо согласуется с данными, полученными при помощи рентгеновского дифракционного анализа. Это свидетельствует о том, что частицы палладия имеют преимущественно монокристаллическую структуру. В целом частицы имеют форму, близкую к сферической, и агрегированы между собой в достаточно длинные цепочки. Авторы работы [16] методом высококачественной электронной микроскопии показали, что платиновая чернь представляет собой агрегированные в цепи кристаллиты. При этом следует отметить, что условия синтеза (тип восстановителя, температурный диапазон, pH среды и т.д.) идентичны условиям синтеза, использованным в настоящей работе. Отношение, рассчитанное по формуле [17],

$$\Pi = \bar{d}_{\text{сч}} / \bar{d}_{\text{см}}, \quad (1)$$

где $\bar{d}_{\text{сч}}$ и $\bar{d}_{\text{см}}$ – среднечисленный и среднемассовый размер частиц соответственно, служит критерием полидисперсности образца. Для случая исходной черни величина полидисперсности (Π) составила 0.87.

При контакте палладиевой черни с солянокислыми растворами хлорида палладия (Π) наблюда-

ется увеличение размеров кристаллитов по всем направлениям, происходящее примерно с одинаковой скоростью. Скорость укрупнения зависит от температуры. Так, при 180°C через 60 мин интегральная ширина дифракционных линий близка к интегральной ширине стандарта, т.е. к величине, обусловленной инструментальными факторами. При этом рентгенографически не зафиксировано зависимости скорости укрупнения кристаллитов от концентрации палладия(II) в диапазоне от 1×10^{-3} до 5×10^{-2} моль/л.

После 60 мин контакта палладиевой черни с солянокислым раствором хлорида палладия при 130°C цепи становятся короче по сравнению с исходной чернью, а средний численный размер увеличивается до 65 нм. В диапазоне 45–90 нм лежит ~90% частиц, причем наблюдается достаточно широкий максимум распределения. По рентгенографическим данным размер кристаллитов ~60 нм. Отношение среднечисленного размера к среднеповерхностному для этого материала равно 0.71, что свидетельствует о возрастании полидисперсности системы.

В результате укрупнения черни при 180°C в течение 1 ч размеры частиц увеличиваются по сравнению с полученными при 130°C. Среднеобъемный размер достигает 200 нм, частицы менее 70 нм не обнаруживаются, при этом полидисперсность увеличивается до 0.60, и происходит дальнейшее укорачивание цепей, длина которых уже не превышает 20 звеньев. Таким образом, данные электронной микроскопии и рентгеновского дифракционного анализа указывают, что в результате контакта палладиевой черни с одноименными ионами происходит рост кристаллитов и частиц палладия, уменьшается длина цепей, и возрастает полидисперсность.

При увеличении времени укрупнения палладиевой черни до 6 ч наблюдается дальнейший рост частиц, средний размер которых достигает 750 нм. При этом полидисперсность уменьшается до 0.86, что связано, по-видимому, с выравниванием энергетической неравноценности частиц. Таким образом, варьируя температуру, время, а следовательно, и скорость процесса, можно целенаправленно изменять размеры частиц палладиевой черни в широких пределах.

В работе [7] установлено, что в отсутствие ионов палладия в растворе укрупнения кристаллитов не наблюдается. Однако необходимо подчеркнуть, что палладиевая чернь частично растворяется в соляной кислоте. Ранее процесс частичного растворения высокодисперсной платины описан в ряде работ [8–10], причем растворение наблюдалось даже в тех случаях, когда проводилось тщательное удаление кислорода воздуха из газовой фазы и раствора. Авторы [10] на основе этого явления предложили оценивать дисперсность плати-

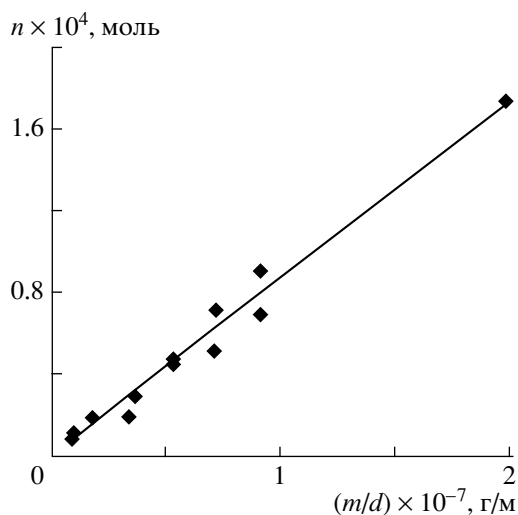


Рис. 2. Зависимость числа молей двухвалентного палладия в растворе (n) от отношения навески к диаметру частиц (m/d).

ны в катализаторах. Мы выяснили, что процесс частичного растворения палладия в растворе 1 М соляной кислоты в среде аргона при 130°C завершается за 15 мин, а при 25–30°C – в течение 1 ч. Количество растворенной палладиевой черни четко коррелирует с ее площадью поверхности, растворимости порошков, имеющих одинаковые структурные характеристики, в пределах ошибок определения совпадают.

Наиболее вероятным объяснением этого факта может служить наличие хемосорбированного кислорода на поверхности черни, о чем свидетельствуют данные рис. 2, которые хорошо описываются следующим уравнением:

$$2c_{\text{Pd(II)}}V = 6\alpha m/d\rho, \quad (2)$$

где $c_{\text{Pd(II)}}$ – увеличение концентрации палладия(II) в растворе соляной кислоты, V – объем раствора; ρ – плотность палладия(0); m – масса навески палладия(0) (варьировалась в диапазоне от 50 до 550 мг); d – диаметр частиц (28, 60 и 200 нм); α – количество кислорода, адсорбированного на единице площади. Найденное значение α удовлетворительно согласуется с данными [18].

Для предотвращения появления в растворе ионов палладия использовали два способа. В первом случае в автоклав вводили 1.5-кратный избыток солянокислого гидразина по отношению к среднему количеству растворяемого металла; во втором – использовали чернь, предварительно обработанную раствором соляной кислоты по выше описанному способу. И в том, и в другом случаях двухвалентного палладия в растворе не обнаружили. Рентгенографические исследования твердой фазы показали, что изменения интегральной ширины дифракционных линий не про-

исходят в течение длительного времени (~12 ч) ни при 130, ни при 180°C. Электронно-микроскопическим методом также не обнаружены изменения в размерах и морфологии частиц.

Подчеркнем, что изменение размеров и морфологии частиц палладиевой черни свидетельствует в пользу электрохимического механизма процесса перекристаллизации, предложенного в [7].

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Сумм Б.Д., Иванова Н.И. // Вестн. МГУ. Сер. 2. Химия. 2001. Т. 42. № 5. С. 300.
2. Губин С.П., Кокиаров Ю.А., Хомутов Г.Б. // Успехи химии. 2005. Т. 74. № 6. С. 539.
3. Петрий О.А., Циблина Г.А. // Там же. 2001. Т. 70. № 4. С. 330.
4. Уваров Н.Ф., Болдырев В.В. // Там же. 2001. Т. 70. № 4. С. 307.
5. Bonnemann H., Waldofner N. // Chem. Mater. 2002. V. 14. P. 1115.
6. Van Rheezen P.R., McKelvy M.J., Glaunsinger W.S. // J. Solid State Chem. 1987. V. 67. № 1. P. 151.
7. Коваленко Н.Л., Белоусов О.В., Дорохова Л.И., Жарков С.М. // Журн. неорган. химии. 1995. Т. 40. № 4. С. 678.
8. Ginstrup O., Leden I. // Acta Chem. Scand. 1967. V. 21. № 10. P. 2689.
9. Бимшиш Ф. Аналитическая химия благородных металлов. М.: Мир, 1969. 400 с.
10. Лукьянова З.В., Шехобалова В.И., Боронин В.С. // Журн. физ. химии. 1979. Т. 53. № 2. С. 410.
11. Коваленко Н.Л., Белоусов О.В., Дорохова Л.И. // Журн. неорган. химии. 2002. Т. 47. № 7. С. 1074.
12. Rietveld H.M. // J. Appl. Cryst. 1969. V. 2. № 2. P. 65.
13. Solovyov L.A. // Ibid. 2004. V. 37. № 5. P. 743.
14. Thompson P., Cox D.E., Hastings J.B. // Ibid. 1987. V. 20. № 2. P. 79.
15. Solovyov L.A. // Ibid. 2000. V. 33. № 1. P. 338.
16. Long N.J., Marzke R.F., McKelvy M.J., Glaunsinger W.S. // Ultramicroscopy. 1986. V. 20. № 1. P. 15.
17. Фролов Ю.Г. Курс коллоидной химии. Поверхностные явления и дисперсные системы. М.: Химия, 1982. 400 с.
18. Буянова Н.Е., Карнаухов А.П. // Адсорбция и пористость. М.: Наука, 1976. С. 131.