

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ НАНОКЛАСТЕРОВ
И НАНОМАТЕРИАЛОВ

УДК 548.73+54-165.3

ОДНОСТАДИЙНЫЙ СИНТЕЗ БИМЕТАЛЛИЧЕСКИХ НАНОЧАСТИЦ
КОБАЛЬТ–ПАЛЛАДИЙ И УГЛЕРОДНОГО НОСИТЕЛЯ НА ОСНОВЕ
ПИРОЛИЗОВАННОГО ХИТОЗАНА

© 2021 г. М. Н. Ефимов^{а,*}, Д. Г. Муратов^а, А. А. Васильев^а, Г. П. Карпачева^а

^а Российская академия наук, Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева, Москва, Россия

*e-mail: efimov@ips.ac.ru

Поступила в редакцию 16.11.2020 г.

После доработки 16.11.2020 г.

Принята к публикации 19.11.2020 г.

Предложен метод синтеза монометаллических (Co, Pd) и биметаллических наночастиц Co–Pd, иммобилизованных в углеродном носителе на основе пиролизованного хитозана. Особенность метода – одновременное формирование металлических наночастиц и углеродного носителя в процессе термообработки прекурсора на основе совместного раствора полимера и соединений металлов под действием ИК-излучения. Показаны фазовый состав, морфология образцов, а также структурные особенности углеродного носителя в зависимости от природы использованных металлов.

Ключевые слова: металл-углеродные нанокомпозиты, кобальт–палладий, ИК-излучение, хитозан, биметаллические наночастицы

DOI: 10.31857/S004445372109003X

В настоящее время разработка методов синтеза и получение биметаллических наночастиц – предмет интереса многих научных групп [1]. Двухкомпонентные металлические системы показывают улучшенные функциональные свойства по сравнению с монометаллическими аналогами [2, 3]. Они находят применение в катализе, в сенсорных приложениях, хранении энергии, биомедицинских технологиях и других приложениях [1, 4–7]. Зачастую биметаллические системы применяются для удешевления синтезируемых материалов, где используется более доступный металл наряду с благородным, при сохранении свойств [8, 9]. С другой стороны, использование наночастиц благородных металлов в составе биметаллических систем обеспечивает эффективность таких материалов в качестве катализаторов химических реакций [10, 11].

Один из традиционных путей получения закрепленных на носителе наночастиц металлов – нанесение наночастиц или соединений металлов на готовый носитель: оксидный или углеродный [1, 12]. Более распространены оксидные носители (Al₂O₃, SiO₂, TiO₂ и др.) ввиду их доступности и относительной дешевизны. Данные носители способны положительно влиять на активность и селективность металлических катализаторов [13]. Однако, в некоторых условиях они оказываются нестабильными, что негативно влияет на активность катализатора [14]. Кроме того, при исполь-

зовании оксидных носителей зачастую невозможно извлечение активных частиц металла для повторного использования, что особенно важно для благородных металлов ввиду их стоимости. Поэтому использование углеродных носителей в некоторых случаях выглядит более перспективным благодаря стойкости таких носителей к кислотным и щелочным средам, повышенным температурам, регулируемой пористости и возможности получения таких носителей в различном виде (гранулы, волокна, порошок) [15]. Также следует отметить, что свойства углеродных носителей могут быть скорректированы путем изменения структуры, морфологии, а также модификацией поверхности функциональными группами [16, 17]. Кроме того, углеродные носители позволяют извлекать металл из отработанных катализаторов путем их сжигания на воздухе. Таким образом, получить углеродный материал с необходимыми структурными и функциональными характеристиками возможно как на стадии приготовления данных носителей, так и путем подбора необходимого углеродсодержащего прекурсора.

В данной работе предложен метод формирования биметаллических наночастиц Co–Pd in situ в процессе пиролиза металл-полимерного прекурсора на основе хитозана. Хитозан – аминополимер, получаемый частичным дезацетилированием хитина, широко распространенного в природе полисахарида. В связи с этим хитозан представля-

ется перспективным заменителем синтетических полимеров для синтеза металл-углеродных нанокomпозитов с различными функциональными свойствами.

Как правило, наночастицы металлов, закрепленные на углеродном носителе получают через отдельную стадию нанесения металла на носитель (пропитывание раствором соединений металлов с последующим восстановлением, лазерное напыление или из паровой фазы и другие) [18, 19]. Ранее нами предложен подход к одновременному получению металлических наночастиц и углеродного носителя, где смесь углеродсодержащего прекурсора и соединений металлов подвергают термической обработке [20]. Данный подход исключает дополнительную стадию формирования углеродного носителя, обеспечивает большой выбор углеродсодержащих прекурсоров: как синтетических, так и природных полимеров, дает возможность регулировать структуру и свойства за счет изменения условий синтеза.

Данная работа посвящена исследованию формирования монометаллических наночастиц Co и Pd, а также биметаллических наночастиц Co–Pd в углеродной матрице на основе пиролизованного хитозана.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В работе использовали хитозан ($C_6H_{11}NO_4$)_n, $M_w = 500$ кДа, степень дезацетилирования ~83% (“Биопрогресс”, Россия), уксусную кислоту $C_2H_4O_2$ (99.8%), диметилформамид C_3H_7NO (“х.ч.”), ацетилацетонат кобальта $Co(C_5H_7O_2)_2$, ацетат палладия $Pd(CH_3COO)_2$. Полимер растворяли в 2% растворе уксусной кислоты в бидистилляте. Соединения металлов растворяли в диметилформамиде ввиду их плохой растворимости в воде. Необходимое количество металла (10 мас. %) рассчитывали по отношению к углероду в полимере. Для композитов с биметаллическими частицами Co–Pd суммарное количество металла по отношению к углероду в полимере также составляло 10 мас. %. Атомное соотношение металлов составляло 9 : 1. После полного растворения компонентов растворы полимера и соединений металлов смешивали между собой и обрабатывали ультразвуком в течение 30 мин. Совместный раствор сушили при 80°C до постоянной массы. Полученную пленку измельчали и подвергали термообработке под действием ИК-излучения при 700°C в течение 2 мин. Скорость нагрева составляла 50 К/мин. Полученный порошок маркировали в зависимости от используемого металла: ХТ-Со, ХТ-Рd и ХТ-Со-Рd.

Ультразвуковую обработку растворов осуществляли с помощью гомогенизатора МЭФ93.Т (“МЭЛФИЗ Ультразвук”, Россия). Изучение фа-

зового состава и структуры нанокomпозитов проводили на рентгеновском дифрактометре Дифрей-401 при комнатной температуре на CrK_{α} -излучении. Расчет распределения областей когерентного рассеяния (ОКР) по размерам проводили по методике Селиванова–Смыслова [21]. Морфологию образцов исследовали методом просвечивающей электронной микроскопии на электронном микроскопе JEM-2100 (JEOL, Япония). По результатам электронно-микроскопических исследований проводили измерения размеров металлических наночастиц и строили гистограммы распределения частиц по размерам в программе “DEAM” [22]. Спектры комбинационного рассеяния (КР) регистрировали на Renishaw inVia Reflex с длиной волны 405 нм и мощностью <0.5 мВт.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Разработанный подход к формированию биметаллических наночастиц Co–Pd одновременно с их углеродным носителем на основе пиролизованного хитозана позволяет сократить количество стадий приготовления металл-углеродных нанокomпозитов. ИК-излучение, используемое для термической обработки материала, позволяет значительно сократить время нагрева и выдержки при заданной температуре, тем самым уменьшая время синтеза металл-углеродных нанокomпозитов [6, 23]. При пиролизе хитозана происходит его карбонизация с превращением его в углеродный материал с графитоподобной структурой [6, 24]. Среди продуктов пиролиза хитозана присутствуют водород и диоксид углерода, которые способствуют восстановлению металлов.

Синтезировали образцы трех составов ХТ-Со, ХТ-Со-Рd и ХТ-Рd. Первые два образца с одним загруженным металлом приготовили для сравнения структурных характеристик монометаллических частиц и биметаллических наночастиц Co–Pd, а также для исследования влияния каждого металла на структуру и морфологию углеродного носителя, формирующегося одновременно с металлическими наночастицами.

Для исследования изменения фазового состава и структурных характеристик металл-углеродных нанокomпозитов проводили рентгенофазовый анализ образцов. На рис. 1 представлены дифрактограммы трех образцов ХТ-Со, ХТ-Рd и ХТ-Со-Рd.

Как видно из рисунка, на всех трех дифрактограммах присутствует гало с максимумом в области ~39°, что соответствует плоскости d_{002} графита, т.е. данное гало характеризует структурные особенности углеродной матрицы нанокomпозитов. На дифрактограмме нанокomпозита ХТ-Со матрица образца имеет наиболее выраженный

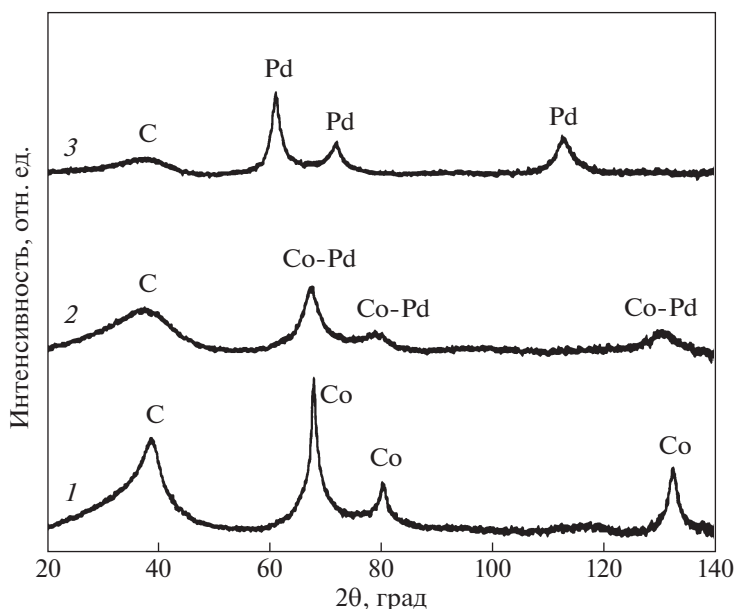


Рис. 1. Дифрактограммы образцов металл-углеродных наноконпозитов: 1 – XT-Co, 2 – XT-Co-Pd, 3 – XT-Pd.

максимум при более высокой интенсивности и меньшей полуширине, что указывает на более высокую степень карбонизации полимера. Такой эффект может быть связан с влиянием наночастиц металлического кобальта на формирующуюся углеродную матрицу. Кобальт наряду с некоторыми другими металлами (Fe, Ni) увеличивает степень графитизации, превращая аморфный углерод в графит [6, 25]. Для наноконпозита XT-Pd данный пик наименее выражен и представляет из себя широкое гало, так как присутствие палладия не приводит к значительному увеличению степени графитизации. Помимо этого, на дифрактограмме наноконпозита XT-Pd присутствуют пики при 61.2° , 71.8° и 112.8° , соответствующие фазе палладия. При сравнении фазового состава моно- и биметаллической системы (XT-Co и XT-Co-Pd) видно смещение в сторону меньших углов пиков, относящихся к фазе кобальта со значениями 67.9° , 80.4° и 132.4° до 67.4° , 79.2° и 130.4° .

В табл. 1 представлены значения периода решетки a металлической фазы для каждого из образцов. Для образцов XT-Co и XT-Pd периоды решетки равны 0.3538 и 0.3888 нм соответственно. Для образца XT-Co-Pd период решетки составил 0.3570 нм. Исходя из изменения периода решетки для образца XT-Co-Pd по сравнению с XT-Co можно утверждать об образовании твердого раствора C–Pd на основе кобальта. С применением методики определения параметра решетки для наночастиц твердого раствора [26, 27] было оценено соотношение компонентов в нем, которое составило Co : Pd = 93 : 7.

Таким образом, анализ показал, что преимущественно формируются наночастицы твердого раствора на основе кобальта. Отличие состава может быть связано с формированием наночастиц твердого раствора на основе палладия очень малого размера. С учетом низкого относительного содержания палладия в прекурсор это приводит к низкой интенсивности и сильному уширению рефлексов такой фазы на дифрактограммах, на что может указывать асимметрия в области малых углов рефлекса плоскости (111) твердого раствора Co–Pd на основе решетки кобальта.

По данным рентгеноструктурного анализа были рассчитаны размеры областей когерентного рассеяния металлической фазы для всех образцов. Показано, что наноконпозит XT-Co содержит наиболее крупные кристаллиты металлической фазы размером 7 нм. Следует отметить, что добавление 10 ат. % палладия приводит к уменьшению размера кристаллитов до 4 нм. Наноконпозиты XT-Pd также характеризуются меньшими по размеру кристаллитами размером 4 нм.

Характер распределения наночастиц по размерам подтверждается также и анализом микрофо-

Таблица 1. Результаты рентгеноструктурного анализа и расчета средних значений размера наночастиц для образцов XT-Co, XT-Co-Pd и XT-Pd

Образец	$D_{\text{ОКР}}$, нм	$D_{\text{ПЭМ}}$, нм	a , нм
XT-Co	7	8	0.3538
XT-Co-Pd	4	6	0.3570
XT-Pd	4	5	0.3888

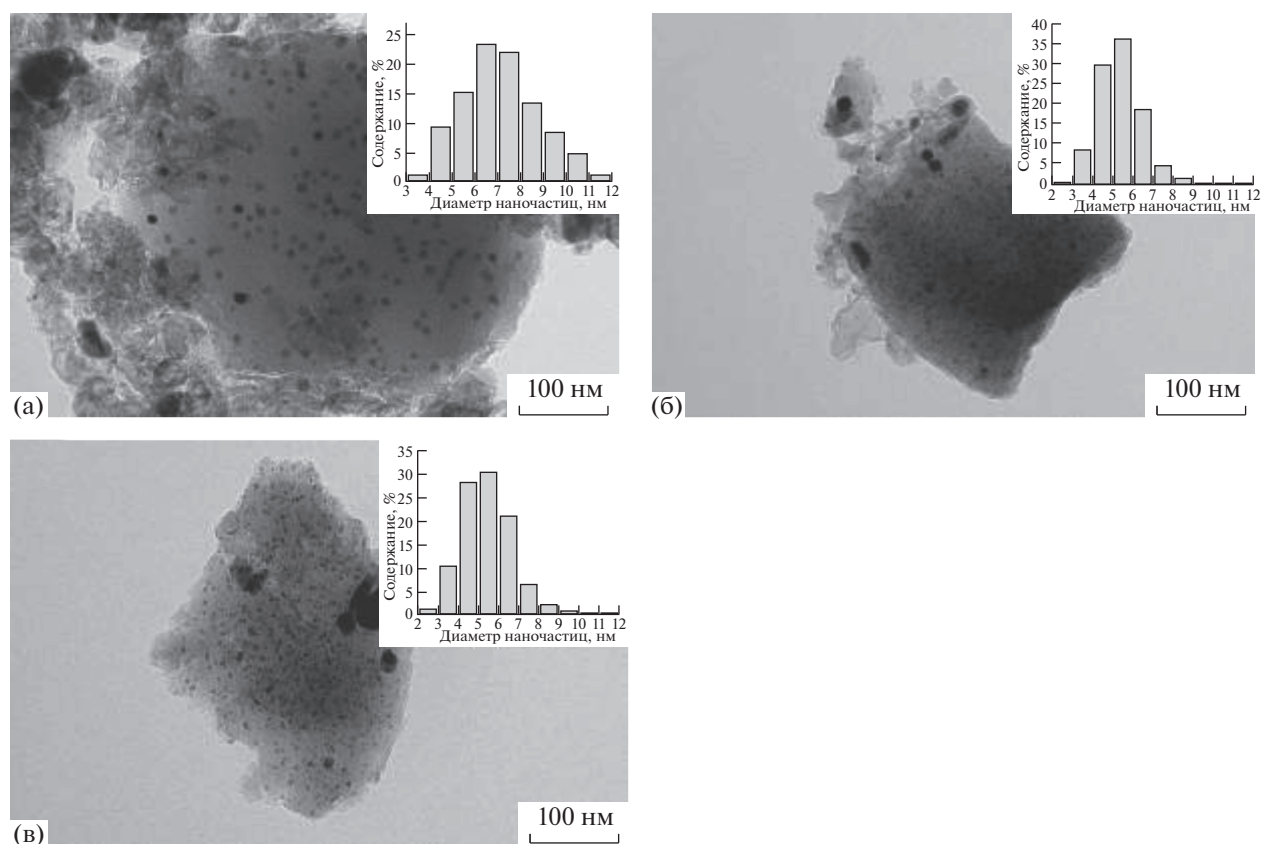


Рис. 2. Микрофотографии ПЭМ образцов ХТ-Со (а), ХТ-Со-Рд (б) и ХТ-Рд (в).

тографий ПЭМ образцов. На рис. 2 представлены микрофотографии ПЭМ для образцов ХТ-Со, ХТ-Со-Рд и ХТ-Рд. На врезках к микрофотографиям продемонстрированы гистограммы распределения наночастиц по размерам. Как видно из рисунков, наиболее крупные наночастицы характерны для нанокompозита, содержащего только один кобальт. Нанокompозиты, содержащие палладий в составе моно- или биметаллических наночастиц, характеризуются меньшим размером (5 и 6 нм соответственно) этих наночастиц. В табл. 1 представлены значения периода решетки a металлической фазы и средние размеры частиц, полученные из результатов РФА и ПЭМ, для каждого из образцов.

Как можно судить по микрофотографиям, морфология углеродной матрицы всех трех образцов отличается. Общая черта для всех материалов — высокая аморфность углеродной матрицы, в которой содержатся моно- и биметаллические наночастицы с доминирующим размером 5–8 нм. В то же время в образцах, содержащих кобальт, наблюдается значительное количество упорядоченных графитоподобных углеродных структур, тогда как в присутствии монометаллических наночастиц палладия подобных структур не обнаружено. Также следует отметить, что именно в этих

образованиях наблюдается повышенное содержание крупных наночастиц. По-видимому, формирование крупных наночастиц Со способствует активации процессов структуризации углерода на границе с ними за счет циклов “растворение углерода в металле — превышение предела растворимости — выделение упорядоченной графитоподобной фазы”. Причем процесс протекает до тех пор, пока частица не сформирует вокруг себя плотную замкнутую углеродную оболочку, препятствующую дальнейшему протеканию процесса. Увеличение доли таких углеродных структур проявляется в виде роста интенсивности и формирования более четкого максимума углеродного пика в области 39° на дифрактограмме нанокompозита ХТ-Со.

Микрофотография образца ХТ-Рд свидетельствует об отсутствии в структуре углеродного носителя заметного количества упорядоченных графитоподобных структур, подтверждая данные рентгенофазового анализа. Гистограмма распределения наночастиц палладия по размерам показывает, что доминирующий размер наночастиц — 5 нм.

Методом спектроскопии комбинационного рассеяния были сняты спектры образцов ХТ-Со,

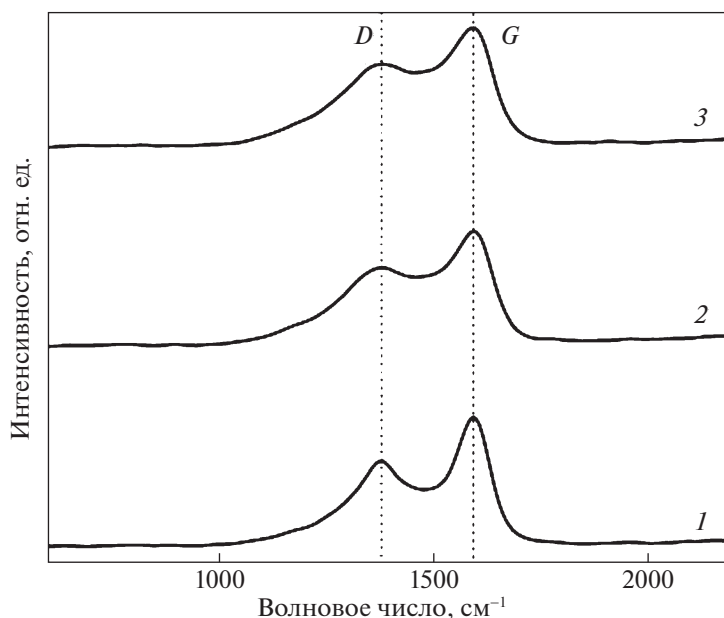


Рис. 3. КР-спектры для образцов ХТ-Со (1), ХТ-Со-Рд (2) и ХТ-Рд (3).

ХТ-Со-Рд и ХТ-Рд. На рис. 3 видны пики на 1378 и 1595 см^{-1} , относящиеся к *D*- и *G*-полосам соответственно. Полосы *D* и *G* соответствуют sp^3 - и sp^2 -гибридизации атомов углерода соответственно. Различие между спектрами подтверждают данные, полученные методами рентгенофазового анализа и ПЭМ. Так, исследование показало, что соотношение I_D/I_G для образцов ХТ-Со, ХТ-Со-Рд и ХТ-Рд равно 0.69, 0.88 и 0.93 соответственно. Меньшее значение соотношения I_D/I_G для образца ХТ-Со указывает на меньшее содержание структурных дефектов, которые характерны для более аморфной углеродной матрицы образца ХТ-Рд. Упорядоченные графитоподобные структуры, формирующиеся в присутствии кобальта, увеличивают интенсивность полосы *G*, что снижает значение соотношения I_D/I_G . Также необходимо отметить и высоту “седла” в области 1500 см^{-1} , которое может образовываться как за счет промежуточных полос, так и за счет наложения полос *D* и *G*. Высокое “седло” может свидетельствовать о значительной доли аморфного углерода в образце, что хорошо видно для образца ХТ-Рд. Для образца ХТ-Со напротив характерно относительно низкое “седло”, так как кобальт способствует формированию упорядоченных углеродных структур, которые хорошо видны на микрофотографии на рис 2а.

КР-спектр для образца ХТ-Со-Рд имеет промежуточный вид и хорошо коррелирует с данными рентгенофазового анализа и ПЭМ.

Таким образом, разработан одностадийный метод синтеза монометаллических (Со, Рд), а так-

же биметаллических наночастиц Со–Рд и углеродного носителя на основе карбонизованного хитозана. Показано различие структуры углеродного носителя в зависимости от используемого металла. При этом в присутствии биметаллической системы углеродный носитель на основе карбонизованного хитозана сочетает в себе признаки углеродной структуры обеих монометаллических систем. Добавление палладия приводит к уменьшению размера биметаллических наночастиц по сравнению с монометаллическим кобальтом.

Работа выполнена в рамках Государственного задания ИНХС РАН.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Zaleska-Medynska A., Marchelek M., Diak M. et al. // *Adv. Colloid Interface Sci.* 2016. V. 229. P. 80. <https://doi.org/10.1016/j.cis.2015.12.008>
2. Wang Y., Zhao Y., Yin J. et al. // *Int. J. Hydrogen Energy.* 2014. V. 39. P. 1325. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2013.11.002>
3. Mauriello F., Ariga-Miwa H., Paone E. et al. // *Catal. Today.* 2020. V. 357. P. 511. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2019.06.071>
4. Medina-Cruz D., Saleh B., Vernet-Crua A. et al. *Bimetallic Nanoparticles for Biomedical Applications: A Review* BT – *Racing for the Surface: Antimicrobial and Interface Tissue Engineering*, in: B. Li, T.F. Moriarty, T. Webster, M. Xing (Eds.), Springer International Publishing, Cham, 2020: P. 397–434. https://doi.org/10.1007/978-3-030-34471-9_16
5. Chistyakov A.V., Tsodikov M.V., Chudakova M.V. et al. // *Petroleum Chemistry.* 2018. V. 58. P. 32. <https://doi.org/10.1134/S096554411801005X>

6. *Vasilev A.A., Efimov M.N., Bondarenko G.N. et al.* // Chem. Phys. Lett. 2019. V. 730. P. 8. <https://doi.org/10.1016/J.CPLETT.2019.05.034>
7. *Ragothaman M., Mekonnen B.T., Palanisamy T.* // Mater. Chem. Phys. 2020. V. 253. P. 123405. <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2020.123405>
8. *Borchert H., Jürgens B., Nowitzki T. et al.* // J. Catal. 2008. V. 256. P. 24. <https://doi.org/10.1016/j.jcat.2008.02.017>
9. *Feng Y.-S., Lin X.-Y., Hao J. et al.* // Tetrahedron. 2014. V. 70. P. 5249. <https://doi.org/10.1016/j.tet.2014.05.083>
10. *Элерт О.Г., Цодиков М.В., Николаев С.А. и др.* // Успехи химии. 2014. Т. 83. № 8. С. 718. <https://doi.org/10.1070/RC2014v083n08ABEH004432>
11. *Firdous N., Janjua N.K., Wattoo M.H.S.* // Int. J. Hydrogen Energy. 2020. V. 45. P. 21573. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2020.05.167>
12. *Sharma G., Kumar A., Sharma S. et al.* // J. King Saud Univ.-Sci. 2019. V. 31. P. 257. <https://doi.org/10.1016/j.jksus.2017.06.012>
13. *Yang N., Bent S.F.* // J. Catal. 2017. V. 351. P. 49. <https://doi.org/10.1016/j.jcat.2017.04.003>
14. *Lam E., Luong J.H.T.* // ACS Catal. 2014. V. 4. P. 3393. <https://doi.org/10.1021/cs5008393>
15. *Rodríguez-Reinoso F.* // Carbon N. Y. 1998. V. 36. P. 159. [https://doi.org/10.1016/S0008-6223\(97\)00173-5](https://doi.org/10.1016/S0008-6223(97)00173-5)
16. *Wang Y.-J., Fang B., Li H. et al.* // Prog. Mater. Sci. 2016. V. 82. P. 445. <https://doi.org/10.1016/j.pmatsci.2016.06.002>
17. *Peng G., Gramm F., Ludwig C., Vogel F.* // Catal. Sci. Technol. 2015. V. 5. P. 3658. <https://doi.org/10.1039/C5CY00352K>
18. *Chen C., Chen Y., Ali A.M. et al.* // Chem. Eng. Technol. 2020. V. 43. P. 719. <https://doi.org/10.1002/ceat.201900508>
19. *Frecha E., Torres D., Pueyo A. et al.* // Appl. Catal. A Gen. 2019. V. 585. P. 117182. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2019.117182>
20. *Ефимов М.Н., Васильев А.А., Муратов Д.Г. и др.* // Журн. физ. химии. 2017. Т. 91. № 9. С. 1559. *Efimov M.N., Vasilev A.A., Muratov D.G. et al.* // Russ. J. Phys. Chem. A. 2017. V. 91. P. 1766.
21. *Селиванов В.Н., Смыслов Е.Ф.* // Кристаллография. 1993. Т. 38. № 3. С. 174.
22. *Васильев А.А., Карпачева Г.П., Дзидзигури Э.Л. и др.* Компьютерное приложение “DEAM” для определения размерных характеристик материалов и анализа данных: А.с. 2019660702. РФ. 2019. С. 1.
23. *Ефимов М.Н., Дзидзигури Э.Л., Васильев А.А. и др.* // Журн. физ. химии. 2020. Т. 94. № 7. С. 1078.
24. *Vasilev A.A., Efimov M.N., Bondarenko G.N. et al.* // IOP Conf. Ser.: Mater. Sci. Eng. 2019. V. 693. P. 012002.
25. *Marsh H., Crawford D., Taylor D.W.* // Carbon N. Y. 1983. V. 21. P. 81.
26. *Ефимов М.Н., Дзидзигури Э.Л., Сидорова Е.Н. и др.* // Журн. физ. химии. 2008. Т. 82. № 7. С. 1327. *Efimov M.N., Dzidziguri E.L., Vasilev A.A. et al.* // Russ. J. Phys. Chem. A. 2008. V. 82. P. 1175. <https://doi.org/10.1134/S0036024408070212>
27. *Дзидзигури Э.Л., Ефимов М.Н., Земцов Л.М. и др.* Способ определения состава твердого раствора: Патент на изобретение 2597935 Российская Федерация. Заявка № 2015123269 17.06.15; опубл. 20.09.16 бюл. № 26.