

**ПРИРОДА БИМЕТАЛЛИЧЕСКИХ НАНОЧАСТИЦ, ОБРАЗУЮЩИХСЯ
ПРИ ВЗАИМОДЕЙСТВИИ АЦЕТИЛАЦЕТОНАТНЫХ ПРЕДШЕСТВЕННИКОВ,
НАНЕСЕННЫХ НА ПОВЕРХНОСТЬ Al_2O_3**

И.С. Бондарчук, И.А. Курзина, Ф.Ж. Кадет Сантос Айрес

Научный руководитель: профессор, д-р физ. мат. наук И.А. Курзина

Национальный исследовательский Томский государственный университет,

Россия, г. Томск, пр. Ленина, 36, 634050

E-mail: ivanich_91@mail.ru

**THE NATURE OF BIMETALLIC NANOPARTICLES, OBTAINED BY INTERACTION OF
ACETYLACETONEATES PRECURSORS, SUPPORTED ON THE SURFACE Al_2O_3**

I.S. Bondarchuk, I.A. Kurzina, F.J. Cadete Santos Aires

Scientific Supervisor: Prof., Dr. Sci. I.A. Kurzina

National Research Tomsk State University, Russia, Tomsk, Lenin av. 36, 634050

E-mail: ivanich_91@mail.ru

Abstract. *The efficiency of the supported systems is determined by both the nature of the support and by the method of preparation. A key factor for producing a highly active and selective catalyst is the method for metal deposition. The decomposition of metal-organic precursors is a good method for deposition of metal nanoparticles with a very small size and narrow size distribution on the surface of various supports. The supported systems were synthesized by the impregnation of $\gamma-Al_2O_3$ with a certain amount of $Pd(acac)_2$, $Sn(acac)_2Cl_2$, $Ga(acac)_3$ dissolved in toluene with subsequent the thermal decomposition and oxidation-reduction treatments of adsorbed acetylacetonates precursors.*

Введение. Металлические наночастицы являются ключевой компонентой многочисленных катализаторов. Присутствие в наночастицах более чем одного металла открывает широкие возможности варьирования и оптимизирования свойств катализаторов для конкретных процессов. В последнее время биметаллические наночастицы являются предметом пристального внимания исследователей из-за их возможного применения в качестве катализаторов разнообразных химических процессов. В этом плане особый интерес представляют биметаллические системы на основе наночастиц палладия.

На формирование активного и стабильного катализатора, наряду с фазовым составом и химической природой поверхности носителя, существенное влияние оказывают условия нанесения. Эффективность нанесенных систем будет также определяться составом, структурой и распределением металлической и окисленной фазы на поверхности образцов. Немаловажную роль в получении эффективного катализатора играет метод нанесения металла. Разложение металлоорганических предшественников является перспективным методом для нанесения наночастиц металлов на поверхность различных носителей. Исходя из вышесказанного, разработка новых методик синтеза нанесенных биметаллических наночастиц, содержащих палладий, путем разложения ацетилацетонатных предшественников является актуальной задачей современного гетерогенного катализа и материаловедения.

Экспериментальная часть. Моно- и биметаллические наночастицы синтезировали путем пропитки носителя $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ ($S_{\text{уд}} = 335 \text{ м}^2/\text{г}$; $V_{\text{пор}} = 0,44 \text{ см}^3/\text{г}$) в многократном избытке растворителя заданными количествами $\text{Pd}(\text{acac})_2$, $\text{Sn}(\text{acac})_2\text{Cl}_2$, $\text{Ga}(\text{acac})_3$, предварительно растворенных в толуоле с последующим отгонкой избытка растворителя. В дальнейшем проводилось термическое разложение соответствующих металлоорганических предшественников, адсорбированных на поверхности $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, в атмосфере Ar ($500 \text{ }^\circ\text{C}$; 2 ч.). Последующие окислительно-восстановительные обработки включали стадии прокаливании в атмосфере O_2 ($350 \text{ }^\circ\text{C}$; 2ч.), удаление O_2 потоком Ar ($18 \text{ }^\circ\text{C}$; 0,5 ч.) и восстановления в атмосфере H_2 ($500 \text{ }^\circ\text{C}$; 2 ч.). Суммарное массовое содержание нанесенной фазы оставалось постоянным и составляло 1,2 масс. %, при этом варьировалось атомное соотношение между активными компонентами, которое составляло 1 или 3. Химический состав образцов определяли с использованием метода атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно связанной плазмой (АЭС-ИСП). Размер частиц и распределение частиц по размерам определяли методом просвечивающей электронной микроскопии высокого разрешения (ПЭМВР). Информация об элементном и валентном состоянии элементов на поверхности $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ была получена методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС).

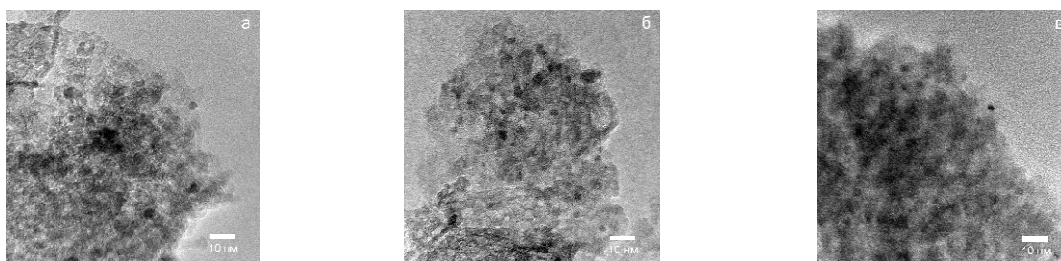
Результаты и их обсуждение. Элементный анализ, выполненный методом АЭС-ИСП показал, что содержание металлов в полученных образцах практически соответствует расчетному значению. Результаты элементного анализа приведены в таблице 1.

Таблица 1

Элементный состав синтезированных образцов

Образец	Содержание элемента, % масс.		Образец	Содержание элемента, масс. %	
	Pd	Ga		Pd	Sn
$\text{Pd}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	1,32	–	$\text{Pd}/\gamma \text{ Al}_2\text{O}_3$	1,32	–
$\text{PdGa}/\gamma \text{ Al}_2\text{O}_3$	0,77	0,51	$\text{PdSn}/\gamma \text{ Al}_2\text{O}_3$	0,64	0,74
$\text{Pd3Ga}/\gamma \text{ Al}_2\text{O}_3$	1,06	0,25	$\text{Pd3Sn}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	0,96	0,39

Следует заметить, что при одинаковом расчетном соотношении олово вводится в большем количестве по сравнению с галлием в состав биметаллических частиц. Данный факт можно связать с большим сродством олова к палладию и меньшими потерями в условиях синтеза.


 Рис. 1. Микрофотографии образцов: (а) $\text{Pd}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$; (б) $\text{PdSn}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$; (в) $\text{Pd3Sn}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$.

Микрофотографии, иллюстрирующие морфологию моно- Pd и биметаллических Pd-Sn образцов, нанесенных на $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, показаны на рисунках 1 (а, б, в). Анализ морфологии образцов, проведенный с помощью метода ПЭМВР, показал, что как для моно- Pd, так и биметаллических Pd-Sn образцов нанесенные частицы имеют малый размер, преимущественно узкое распределение по размерам в

диапазоне 3-5 нм, равномерное распределение по поверхности носителя. Кроме того, необходимо отметить, что из-за малого количества частиц они практически внедрены в поверхностный слой носителя. Аналогичная картина наблюдается в случае нанесенных биметаллических Pd-Ga наночастиц.

Анализ поверхности с помощью метода РФЭС показал, что после осаждения одна форма наносимого Pd(acac)₂ остается в форме PdO, другая часть – в форме Pd⁰. Формирование PdO может быть обусловлено сильным взаимодействием предшественника металла Pd(acac)₂ с поверхностью γ -Al₂O₃. Термическое разложение в инертной среде и соответствующие окислительно-восстановительные обработки способствуют увеличению содержания Pd⁰ за счет разложения ацетилацетонатных форм и восстановления PdO. В случае термического разложения Pd-Ga образцов весь оставшийся Ga(acac)₃ перешел в окисленное состояние в форме Ga₂O₃. По-видимому, восстановленных форм галлия на поверхности не наблюдается с помощью метода РФЭС в данных условиях. Не исключено также, что отсутствие восстановленных состояний галлия может быть связано с присутствием совместной фазы PdO и Ga₂O₃ в форме PdGa_xO_y. Результат исследования методом РФЭС показывает, что в биметаллических Pd-Sn образцах присутствуют два типа состояний олова, часть из которых находится в форме металлических частиц Sn⁰, в то время как другая находится в виде окисленных форм SnO_x. Необходимо отметить, что введение Ga (Sn) способствует увеличению доли PdO в соответствующих биметаллических частицах. Можно предположить, что введение Ga (Sn) в процессе синтеза приводит к конкурентной реакции восстановления Ga₂O₃ (SnO_x), возможно торможение процесса восстановления PdO.

Выводы. Таким образом, из представленных данных видно, что предлагаемый в настоящей работе метод синтеза позволяет сформировать моно- Pd и биметаллические Pd-Sn, Pd-Ga наночастицы на всей поверхности γ -Al₂O₃. Элементный анализ синтезированных образцов подтверждает высокую эффективность введения активных компонентов и низкие потери в условиях приготовления. Метод термического разложения ацетилацетонатных предшественников приводит к формированию биметаллических наночастиц палладия как в металлическом состоянии в форме Pd⁰, так и в окисленном состоянии в форме PdO. Необходимо отметить, что введение второго элемента, являющегося промотором электронной плотности, приводит не только к изменению электронного состояния образующихся частиц, но и к формированию частиц разного структурно-фазового состояния, отличающихся различной долей восстановленных и окисленных состояний. Добавление Ga (Sn) способствует увеличению доли PdO в частицах. Можно предположить, что введение Ga (Sn) в процессе синтеза приводит к конкурентной реакции восстановления Ga₂O₃ (SnO_x), возможно торможение процесса восстановления PdO.

Благодарность: работа выполнена в рамках программы «5-100» по повышению конкурентоспособности ТГУ среди ведущих мировых научно-образовательных центров.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Бондарчук И.С. Синтез и сравнительное изучение физико-химических свойств биметаллических Pd-Sn и Pd-Ga частиц, нанесенных на γ -Al₂O₃: магистерская диссертация по направлению подготовки 04.04.01 «Химия» – Томск, 2017. – 55 с.