

УДК 541.183

СИНТЕЗ НАНОЧАСТИНОК ПЛАТИНИ НА ПОВЕРХНІ ГІДРИДКРЕМНЕЗЕМІВ

Н.А. Іващенко ^{1*}, В.А. Тьортих ¹, В.В. Янишпольський ¹, W. Gas ²,
J. Skubiszewska-Zięba ², R. Leboda ²

¹ Інститут хімії поверхні ім. О.О. Чуйка Національної академії наук України
вул. Генерала Наумова, 17, Київ, 03164, Україна

² Університет імені Марії Кюрі-Склодовської, хімічний факультет
пл. Марії Кюрі-Склодовської, 3, Люблін, 20031, Польща

Шляхом *in situ* відновлення іонів платини кремнійгідридними групами, прищепленими до кремнеземної матриці, одержано платиновмісні наноккомпозити. За допомогою трансмісійної електронної мікроскопії встановлено, що кількість нанесеного металу впливає на розмір утворених наночастинок. Для дослідження властивостей поверхні модифікованого кремнезему та змін, що відбуваються в процесі відновлення іонів металу, застосовано ІЧ-спектроскопію. Одержані платиновмісні композити охарактеризовано методами рентгенофазового аналізу та температурно-програмованого відновлення.

ВСТУП

Одним із важливих напрямків сучасних досліджень є синтез та вивчення властивостей високодисперсних частинок благородних металів через ефективність їх застосування як каталізаторів багатьох важливих реакцій [1–4]. Для запобігання процесам агрегації, властивим металічним частинкам нанометрового розміру, часто застосовують метод їх нанесення на поверхню неорганічного носія, що значно стримує утворення великих агломератів. Проте, часом для синтезу таких металовмісних наноккомпозитів необхідно використовувати високі температури та складні установки [5–8]. Тому перспективними є підходи, що дозволяють здійснити *in situ* синтез наночастинок металу на поверхні носія. Зокрема, ефективним є застосування неорганічних матриць з прищепленими кремнійгідридними групами, коли синтез наночастинок відновленого металу відбувається без використання додаткових реагентів при кімнатній температурі. Утворення наночастинок в такому випадку слід очікувати безпосередньо в місці закріплення відновника. У роботах [9–12] була показана ефективність таких гідридкремнеземів для синтезу срібло-, золото- і паладійвмісних наноккомпозитів, та вивчено можливість регулювання розмірів

нанесених частинок металів шляхом варіювання різних параметрів, зокрема концентрації іонів металів в розчині, взятому для відновлення, часу контакту розчину з поверхнею, структурних характеристик кремнеземних матриць.

Мета даної роботи полягала в дослідженні особливостей утворення наночастинок платини при використанні кремнеземів з прищепленими кремнійгідридними групами і характеристика одержаних платиновмісних наноккомпозитів.

ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНА ЧАСТИНА

Для синтезу кремнеземів з нанесеними наночастинками платини як носій використовували сілохром – мезопористий кремнезем, одержаний з концентрованих водних суспензій високочистого пірогенного кремнезему (аеросилу). Для одержання гідридкремнеземів кремнеземні матриці було модифіковано триетоксисиланом у середовищі льодяної оцтової кислоти. Для цього необхідну кількість триетоксисилану (0.2, 0.4 та 0.6 ммоль) додавали по краплях до 2 мл оцтової кислоти та при інтенсивному перемішуванні вливали в склянку, що містила 1 г кремнезему. Після цього зразки нагрівали в термостаті 2 год при 90 °С, а потім витримували 24 год при кімнатній температурі з наступним прогріванням в

*контактний автор nadiia.iva@gmail.com
ХФТП 2012. Т. 3. № 3

сушильній шафі при 150 °С. Нанесення частинок металу проводили просочуванням гідридкремнеземів розчином платинохлористоводневої кислоти, що була використана як прекурсор металу. Суміш активно перемішували протягом 24 год, після чого зразки промивали водою до повного видалення реагенту (H_2PtCl_6), що не вступив в реакцію.

Одержані платиновмісні зразки, попередньо висушені при кімнатній температурі, прогрівали у сушильній шафі 2 год при 150 °С. Для кількісного визначення платини в розчинах використовували спектрофотометричний метод, оснований на утворенні забарвлених комплексів платини з хлоридом олова [13]. Вимірювання концентрацій проводили при довжині хвилі 403 нм на спектрофотометрі СФ-46 (ЛМОМО, Росія) у кюветах з товщиною шару 1 см. Кількість нанесеного на поверхню кремнезему металу (ω , %) визначали за формулою:

$$\omega = (C_o - C_p) \cdot V / m \cdot 100,$$

де C_o та C_p – вміст платини відповідно у вихідному та рівноважному розчинах, г/л; V – об'єм взятого для відновлення розчину H_2PtCl_6 , л; m – маса носія, г.

Синтезовано три зразки платиновмісних кремнеземів з різним вмістом металу в композиті (0.3, 0.7 і 1.5 %), що в подальшому позначаються як 0.3 Pt/silica, 0.7 Pt/silica та 1.5 Pt/silica відповідно.

Вивчення характеристик поверхневого шару кремнезему під час модифікування та відновлення іонів платини проводили за допомогою інфрачервоної спектроскопії. ІЧ-спектри зразків (суміш з КВг в масовому співвідношенні 1:20) знімали на Фур'є-спектрометрі Thermo Nicolet Nexus FTIR (Німеччина).

Метод дифракції рентгенівських променів в області великих кутів було застосовано для підтвердження формування металічних наночастинок на поверхні носія. Дифрактограми зразків реєстрували на автоматичному рентгенівському дифрактометрі ДРОН-4-07 (Буревестник, Росія) с CuK_α -випромінюванням та нікелевим фільтром.

Дослідження методом трансмісійної електронної мікроскопії (ТЕМ) проводили для визначення розмірів і розташування частинок платини в металовмісному композиті. Для цього використовували

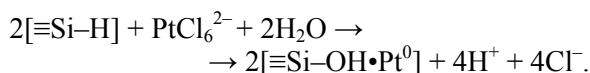
прилад МЕТ JEOL-2000 EX-II (Японія) при напрузі 200 кВ. Для проведення ТЕМ-аналізу матеріали були дисперговані в етанолі і краплину цієї суспензії розміщували на вкриті вуглецем мідну сітку.

Температурно-програмоване відновлення (ТПВ) матеріалів проводили за допомогою апарату АМІ-1 (Altamira Instruments Inc.) з використанням 0.04 г зразка, розміщеного в кварцовому проточному реакторі з внутрішнім діаметром 7 мм. Перед відновленням зразки були оброблені струмом аргону при 120 °С або його сумішшю з 5 % O_2 при 400 °С. Суміш 6 % H_2 -Ar було використано для проведення ТПВ-досліджень. Швидкість потоку 30 $\text{cm}^3/\text{хв}$, лінійне збільшення температури 10 °С/хв. Водяну пару, що утворюється під час відновлення, видаляли шляхом затримання в уловлювачі, зануреному в суміш рідкого азоту та метанолу (при -98 °С) і розташованому перед детектором теплопровідності (ДТП). Сигнал ДТП був відкалібрований введенням 55 мл аргону в газ-носій.

РЕЗУЛЬТАТИ ТА ОБГОВОРЕННЯ

ІЧ-спектри гідридкремнеземів містять характеристичну смугу поглинання з максимумом при 2260 cm^{-1} , що відповідає валентним коливанням зв'язку Si-H в кремнійгідридних групах (рис. 1, а). У порівнянні з вихідним кремнеземом смуга при 3750 cm^{-1} , що відноситься до валентних коливань O-H вільних силанольних груп, в ІЧ-спектрі гідридкремнезему не проявляється. Після контакту модифікованих триетоксисиланом кремнеземів з розчином платинохлористоводневої кислоти відбувається відновлення іонів платини та утворення металічних наночастинок. При цьому в ІЧ-спектрах (рис. 1, б) спостерігається різке зменшення інтенсивності смуги поглинання при 2260 cm^{-1} , що відповідає валентним коливанням $\equiv\text{Si-H}$ у прищеплених поверхневих групах. Це відбувається одночасно з появою смуги поглинання силанольних груп при 3750 cm^{-1} , що є свідченням гідролізу кремнійгідридних груп при контакті з водним розчином прекурсора металу. Через те, що кремній є менш електронегативним атомом, ніж водень, зв'язок кремній-водень має гідридний характер, а групи $\equiv\text{Si-H}$ можуть (за певних умов) бути донорами

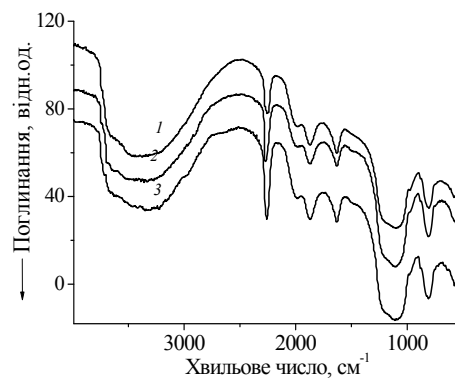
гідрид-аніонів [14]. Відновлювальні властивості груп $\equiv\text{Si-H}$ саме і пов'язують з утворенням у водному розчині гідрид-іонів H^- , що є ефективними відновниками катіонів благородних металів [15]. Сумарну окиснювально-відновну реакцію для процесу відновлення платини кремнійгідридними групами поверхні кремнезему можна представити загальною схемою:



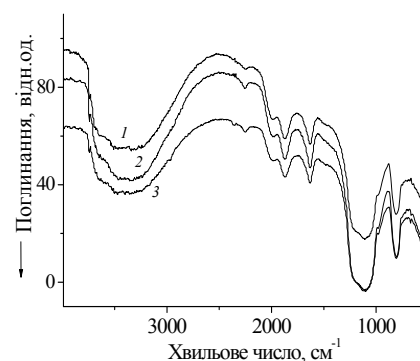
Відмічене добре узгоджується з результатами, одержаними при дослідженні синтезу наночастинок паладію на поверхні гідридкремнеземів [16]. Проте, на відміну від процесу відновлення іонів паладію, що відбувається вже в перші хвилини контакту з розчином солі та повністю закінчується через 60 хв, процес відновлення іонів платини триває до 24 год. Крім того, в роботі [17] на прикладі відновлення іонів ртуті було показано, що на швидкість процесу значний вплив має форма знаходження металу в розчині. Так, в присутності у розчині катіонів Hg^{2+} процес відбувається значно швидше, особливо на початковому етапі, ніж коли прекурсором металу є її аніонний комплекс $[\text{HgCl}_4]^{2-}$.

Після контакту гідридкремнеземів з розчином платинохлористоводневої кислоти відбувається формування металічних частинок. Кремнеземи з нанесеними частинками платини $[\equiv\text{Si-OH}\cdot\text{Pt}^0]$ були охарактеризовані методом дифракції рентгенівських променів. На дифрактограмі кремнезему з іммобілізованими частинками платини та вмістом металу 1.5 % спостерігаються три чітких піки при значеннях $2\theta = 39.7^\circ$, 46.2° і 67.4° , що відповідають рефлексам (111), (200) та (220) і є характерними для кубічної гранецентрованої ґратки платини [6]. Широке гало з центром при 22° відповідає аморфній структурі кремнезему.

Дані електронномікроскопічних досліджень (рис. 3) підтверджують формування наночастинок платини на поверхні кремнеземної матриці після контакту гідридкремнеземів з розчином H_2PtCl_6 . Розмір утворених наночастинок залежить від кількості нанесеного металу та відповідно від концентрації поверхневих кремнійгідридних груп.



А



Б

Рис. 1. ІЧ-спектри модифікованих триетоксисиланом кремнеземів з різним вмістом прищеплених кремнійгідридних груп: а – 0.2, 0.4 і 0.6 ммоль/г (1-3 відповідно) та б – платиновмісних нанокompatитів на їх основі зразків 0.3 Pt/silica, 0.7 Pt/silica та 1.5 Pt/silica (1-3 відповідно)

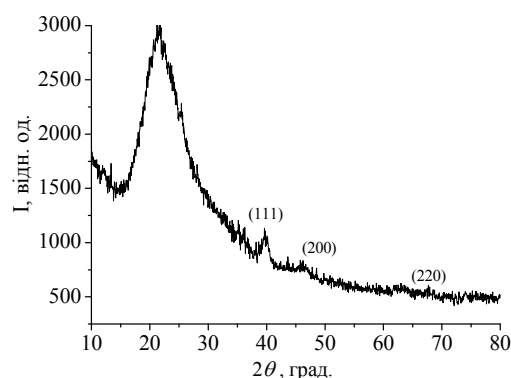


Рис. 2. Спектри дифракції рентгенівських променів у далекокутовій області (10–80 град) кремнеземів з іммобілізованими наночастинами платини

Аналіз одержаних знімків дає можливість зробити висновок, що зменшення вмісту металу в композиті від 1.5 до 0.3 % приводить до зменшення розмірів утворених частинок. Так, у випадку композиту з вмістом платини 0.3 % відмічено утворення частинок з розмірами від 3

до 9 нм (рис. 3, а, б). Для зразка, що містить 0.7% платини, спостерігається формування наночастинок розмірами від 5 до 12 нм, проте на TEM-зображеннях помітні і більші агрегати

розмірами до 25 нм (рис. 3, в, з). Частинки 8–27 нм, а також окремі агрегати до 40 нм, можна спостерігати на поверхні композиту з вмістом металу 1.5% (рис. 3, д, е).

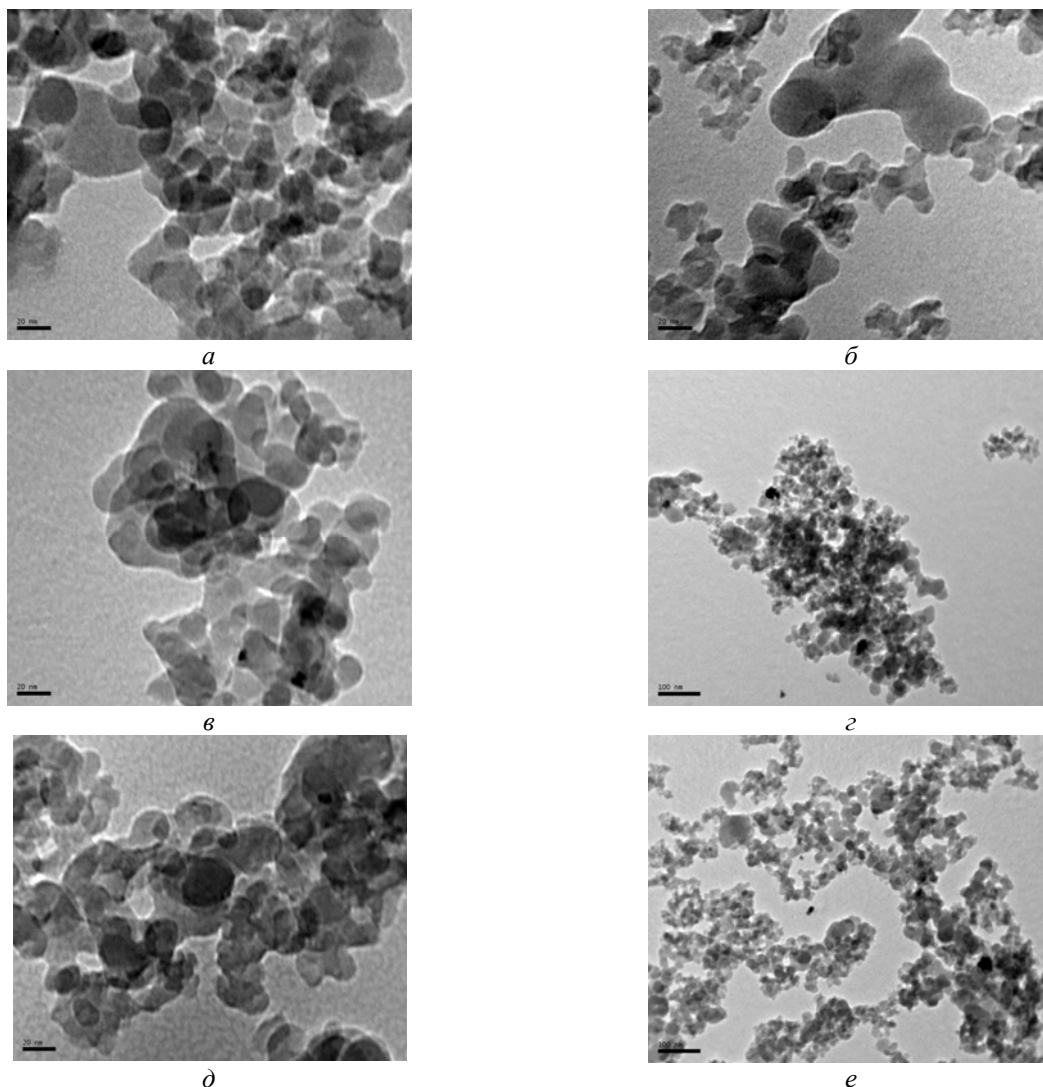
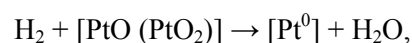


Рис. 3. TEM-зображення металовмісного композиту 0.3 Pt/silica (а, б), 0.7 Pt/silica (в, з) 1.5 Pt/silica (д, е)

Здатність до відновлення нанесених на поверхню кремнезему платиновмісних наночастинок досліджували методом ТПВ (рис. 4).

Попереднє нагрівання платиновмісного композиту в атмосфері кисню до 400 °С (крива 1) призводить до окиснення частинок платини та утворення оксидів металу на поверхні кремнезему. Широкий пік на кривій з максимумами при 420 °С та 520 °С відповідає поглинанню водню для відновлення утворених оксидів платини. На температуру відновлення оксиду платини та форму піка на кривій ТПВ, згідно [18], впливає багато факторів – стан

оксиду, міцність зв'язку наночастинок з поверхнею носія та інші. Так, наявність двох піків на даній кривій свідчить про існування платини після обробки у струмі кисню на поверхні кремнезему у двох формах – PtO та PtO₂, а висока температура, при якій спостерігається пік поглинання водню у відповідності зі схемою:



є показником сильного зв'язку металічних наночастинок з поверхнею кремнеземного носія.

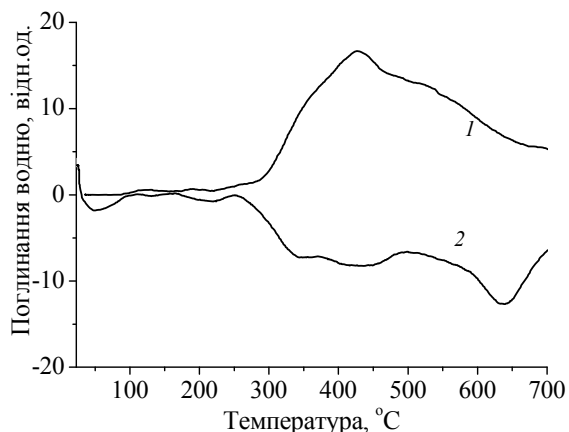


Рис. 4. ТПВ-криві 1.5 Pt/silica після нагрівання в атмосфері кисню при 400 °C (1) та в струмі аргону при 120 °C (2)

У випадку зразка, попередньо обробленого у струмені аргону при 120 °C, чітко вираженого піка відновлення не спостерігається. При температурах нижче 24 °C помітне поглинання водню, яке відповідає його абсорбції металічними наночастинами платини. Подальше нагрівання зразка в струмі водню приводить до появи десорбційного піка з кількома максимумами в температурному інтервалі від 350 до 650 °C. Це є свідченням розкладання утворених гідридів платини та вивільнення водню.

Результати дослідження платиновмісних зразків методами температурно-програмованого відновлення та дифракції рентгенівських променів свідчать про утворення металічних наночастинок платини [Pt⁰] на поверхні кремнеземів з прищепленими кремнійгідридними групами.

ВИСНОВКИ

Показана ефективність використання кремнеземів з прищепленими кремнійгідридними групами для синтезу наночастинок платини на поверхні носія. З'ясовано, що зміна концентрації прекурсора платини в розчинах, що контактують з поверхнею гідридкремнеземів, дозволяє в певних межах регулювати розміри наночастинок платини. Методами дифракції рентгенівських променів та температурно-програмованого відновлення підтверджено, що відновлення іонів платини кремнійгідридними групами приводить до утворення частинок платини в металічному стані.

Автори вдячні за фінансову підтримку при проведенні цих досліджень Вишеградському Фонду (№ контракту 51000985), проектам IRSES-GA-2008-230790, MEC 06 MAT2006 01997 та Сергію Хайнакову (Університет Ов'єдо, Іспанія) за проведення TEM-досліджень.

ЛІТЕРАТУРА

1. *Lipkowski J., Ross P.N.* Electrocatalysis. – New York: Wiley-VCH, 1998. – 243 p.
2. *Mäki-Arvela P., Kumar N., Paseka I. et al.* Support effects in nerol hydrogenation over Pt/SiO₂, Pt/HY, Pt/H-MCM-41 catalysts // *Catal. Lett.* – 2004. – V. 98. – P. 173–179.
3. *Niesz K., Koebel M.M., Somorjai G.A.* Fabrication of 2 and 3 dimensional model catalyst systems with monodispersed platinum nanoparticles as active metal building blocks // *Inorg. Chim. Acta.* – 2005. – V. 359, N 9. – P. 2683–2689.
4. *Zheng S., Gao L.* Synthesis and characterization of Pt, Au or Pd clusters deposited on titania-modified mesoporous silicate MCM-41 // *Mater. Chem. Phys.* – 2003. – V. 78, N 2. – P. 512–517.
5. *Konya Z., Puentes V.F., Kiricsi I. et al.* Novel two-step synthesis of controlled size and shape platinum nanoparticles encapsulated in mesoporous silica // *Catal. Lett.* – 2002. – V. 81, N 3–4. – P. 137–140.
6. *Chytil S., Glomm W.R., Vollebek E. et al.* Platinum nanoparticles encapsulated in mesoporous silica: preparation, characterization and catalytic activity in toluene hydrogenation // *Micropor. Mesopor. Mater.* – 2005. – V. 86. – P. 198–206.
7. *Beyribey B., Çorbacioğlu B., Altın Z.* Synthesis of platinum particles from H₂PtCl₆ with hydrazine as reducing agent // *Gazi Univ. J. Sci.* – 2009. – V. 22, N 4. – P. 351–357.
8. *Chen S., Kimura K.* Synthesis of thiolate-stabilized platinum nanoparticles in protolytic solvents as isolable colloids // *J. Phys. Chem. B.* – 2001. – V. 105, N 23. – P. 5397–5403.
9. *Katok K.V., Tertykh V.A., Yanishpolskii V.V.* Synthesis and application of metal-containing silicas // *NATO Science for Peace and Security Series B: Physics and Biophysics “Functionalized Nanoscale Materials, Devices, and Systems”* / Vaseashta A., Mihailescu I.N., Eds. – Springer, 2008. – P. 335–339.
10. *Tertykh V.A., Katok K.V., Yanishpolskii V.V.* Reduction of gold nanoparticles in surface layer of modified silica // *Russ. J. Phys. Chem.* – 2008. – V. 82. – P. 1438–1441.
11. *Иващенко Н.А., Каток К.В., Тертых В.А. и др.* Наночастицы палладия в поверхностном слое гидридкремнезема и их активность в окислении монооксида углерода // *Вісник Харківського*

- національного Університету. Хімія. – 2010. – № 895, вип. 18 (41). – С. 241–247.
12. *Ivashchenko N., Tertykh V., Yanishpolskii V. et al.* Controlled reduction of palladium nanoparticles on surface of chemically modified silicas // *Materialwis. Werkstoff.* – 2011. – V. 42. – P. 64–69.
 13. *Гинзбург С.И., Езельская, Н.А., Прокофьева И.В. и др.* Аналитическая химия платиновых металлов. – Москва: Наука, 1972. – 617 с.
 14. *Allred A.L.* Electronegativity values from thermochemical data // *J. Inorg. Nucl. Chem.* – 1961. – V. 17, N 3–4. – P. 215–221.
 15. *Тарасенко Ю.А., Каленюк А.А., Клименко В.Е. и др.* Адсорбционная система „полигидридси-локсан – благородный металл” как триггер // *Поверхность.* – 2010. – Вып. 2(17). – С. 129–145.
 16. *Ivashchenko N.A., Katok K.V., Tertykh V.A., et al.* Silica with grafted silicon hydride groups and its application for preparation of palladium nanoparticles // *Int. J. Nanopart.* – 2011. – V. 4. – P. 350–358.
 17. *Будкевич Г.Б. Момот В.Я., Сиренко И.И. и др.* Адсорбент для извлечения ртути из промышленных растворов // *Журн. прикл. химии* – 1974. – Т. 48, № 10. – С.2217–2220.
 18. *Hurst N. H., Gentry S. J., Jones A. et al.* Temperature programmed reduction // *Catal. Rev.* – 1982. – V. 24, N 2. – P. 233–309.

Надійшла 29.03.2012, прийнята 25.06.2012

Синтез наночастиц платины на поверхности гидридкремнеземов

**Н.А. Иващенко, В.А. Тьортих, В.В. Янишпольский, W. Gac,
J. Skubiszewska-Zięba, R. Leboda**

*Институт химии поверхности им. А.А. Чуйко Национальной академии наук Украины
ул. Генерала Наумова, 17, Киев, 03164, Украина, nadiia.iva@gmail.com
Университет имени Марии Кюри-Склодовской, химический факультет
пл. Марии Кюри-Склодовской, 3, Люблин, 20031, Польша*

Путем in situ восстановления ионов платины кремнийгидридными группами, привитыми к поверхности кремнеземной матрицы, получены платиносодержащие наноккомпозиты. С помощью трансмиссионной электронной микроскопии установлено влияние количества металла в композите на размер образующихся наночастиц. Для исследования свойств поверхности модифицированного кремнезема и изменений, происходящих в процессе восстановления ионов металла применена ИК-спектроскопия. Платиносодержащие композиты охарактеризованы методами рентгенофазового анализа и температурно-программированного восстановления.

Synthesis of platinum nanoparticles on the surface of hydridesilicas

**N.A. Ivashchenko, V.A. Tertykh, V.V. Yanishpolskii, W. Gac,
J. Skubiszewska-Zięba, R. Leboda**

*Chuiiko Institute of Surface Chemistry of National Academy of Sciences of Ukraine
17 General Naumov Str., Kyiv, 03164, Ukraine, nadiia.iva@gmail.com
Maria Curie-Skłodowska University, Faculty of Chemistry
3 Maria Curie-Skłodowska pl., Lublin, 20031, Poland*

Platinum-containing nanocomposites have been obtained by in situ platinum ions reduction with silicon hydride groups grafted to silica surface. Effect of metal content in the composite on the size of formed nanoparticles was studied using transmission electron microscopy. Properties of modified silica surface and changes occurring during metal ions reduction were investigated by infrared spectroscopy. Platinum-containing nanocomposites were characterized with X-ray diffraction analysis and temperature-programmed reduction.