

УДК 1

СВОЙСТВА ПАЛЛАДИЯ В МИКРО И НАНОСТРУКТУРАХ

Чан Тхи Ми Хуэ, Хоанг Ван Тхань, Быстров Александр

Email: myhuesp2@gmail.com, thanhvilang@gmail.com, bystrov-alex426@mail.ru

Национальный исследовательский Томский политехнический университет

Научный руководитель: Ерофеева Г.В.

Аннотация

В последние годы возник значительный интерес к нанообъектам во всем их многообразии: от нанотрубок, наночастиц, нанопроводов до квантовых точек. Данная работа содержит цель ознакомить с наноструктурами палладия, их свойствами, технологиями их получения и применением. Для достижения этой цели, были рассмотрены его кристаллическая структура, зона Бриллюэна, поверхность Ферми; изучены свойства наноструктур, в том числе механические характеристики, тепловые свойства, т.д. Исследования механических свойств наноматериалов показали, что предел прочности, твердость палладия значительно выше, чем в соответствующих крупнозернистых аналогах. Температура плавления палладия в наноструктуре (1200К для размера 10 нм) меньше, чем в микроструктуре (1827К). Теплоемкость наноструктуры палладия на 29÷53% соответственно больше теплоемкости массивного материала. Благодаря таким свойствам наночастицы палладия широко применяются в промышленности, энергетике, и т.д.

Ключевые слова: палладий, наноструктура, наночастицы.

PROPERTIES OF PALLADIUM IN MICRO- AND NANOSTRUCTURES

Tran Thi My Hue, Hoang Van Thanh, Bystrov Alexandr

Email: myhuesp2@gmail.com, thanhvilang@gmail.com, bystrov-alex426@mail.ru

National Research. Tomsk Polytechnic University

Supervisor: Erofeeva G.V.

In recent years, there are a lot of concerns about the nano-objects in all their diversity: from nanotubes, nanoparticles, nanowires to quantum points. The purpose of this work is to introduce the palladium nanostructures, their characteristics and technological production and their practice. In order to achieving this purpose, crystalline structure, Brillouin zone, Fermi surface were analyzed; nanostructures properties were studied, including mechanical properties, thermal properties, etc. Research of mechanical properties of nanomaterials has shown that the tensile strength, hardness palladium is significantly higher than in the corresponding coarse analogs. The melting temperature of palladium in the nanostructure (1200K for size 10 nm) is less than in the microstructure (1827K). Accordingly, nanostructure of palladium's heat capacity from 29 to 53% is higher than the heat capacity of the bulk material. Due to these properties of palladium nanoparticles, they are widely used in industry, energy, etc.

Key words: palladium, nanostructure, nanoparticles

Наноматериалы содержат структурные элементы (зерна, кристаллиты, блоки, кластеры), геометрические размеры которых хотя бы в одном измерении не превышают 100нм, и обладающие качественно новыми свойствами, функциональными и эксплуатационными характеристиками. Они уже используются во всех развитых странах мира в наиболее значимых областях человеческой деятельности (промышленности, обороне, информационной сфере, радиоэлектронике, энергетике, транспорте, биотехнологии, медицине).

Краткая информация о палладии

Палладий — переходный металл серебристо-белого цвета с гранецентрированной кубической решёткой. Палладий – это элемент побочной подгруппы восьмой группы пятого периода периодической системы химических элементов Д.И.Менделеева, атомный номер — 46. Обозначается символом Pd (лат. Palladium) [1]. Палладий – единственный из металлов, у которого предельно заполнена наружная электронная оболочка, на внешней орбите его атома насчитывается 18 электронов, в результате чего придает ему очень высокую химическую стойкость.

Кристаллические структуры палладия

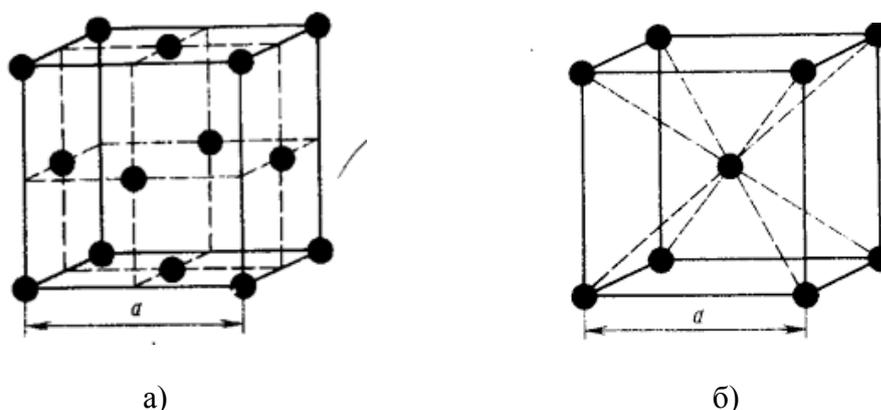


Рис.1. Кристаллические структуры палладия

- а) Прямая решетка – ГЦК
- б) Обратная решетка палладия - ОЦК

Палладий имеет гранецентрированную кубическую решётку (ГЦК) с параметром $a = 3,8902 \text{ \AA}$. Обратной решеткой палладия является объемноцентрированная кубическая решетка (ОЦК).

Параметр обратной решетки для кубической решетки определяется формулой:

$$a^* = \frac{2\pi}{a}$$

где a – параметр прямой решетки; a^* – параметр обратной решетки

Для палладия был определен параметр $a^* = 1,615 \text{ \AA}$.

Зона Бриллюэна

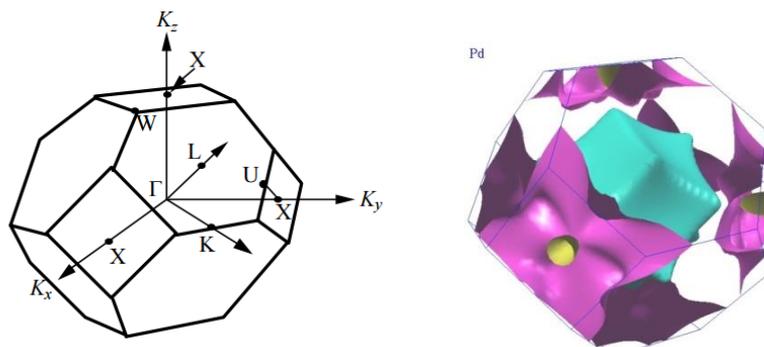


Рис.2. Зона Бриллюэна для палладия [2,3].

Центр зоны Бриллюэна всегда обозначается символом Γ (гамма). Точки на поверхности L, X, K – точки выхода осей вращения соответственно 3-го, 4-го и 2-го порядков. Это, как и точки U, W – точки с однозначно определенными координатами.

Поверхность Ферми

В случае «почти заполненной» зоны в представлении периодической зонной схемы получены сферические «полости» («пузырьки») в заполненном электронами k -пространстве. Вычисление плотности состояний на уровне Ферми на языке электронов в этом случае затруднено — формально нужно посчитать все электроны при меньших энергиях. Однако особенности устройства плотности состояний в глубине зоны нас не интересуют — в силу запрета Паули эти электроны, не участвуют ни в каких процессах взаимодействия. Тогда легко заметить, что можно мысленно «перевернуть спектр» и начать заполнять состояния до той же отметки аналогично предыдущему случаю. Очевидно, что число состояний на уровне этой отметки получится таким же. Таким образом, вместо анализа сложной задачи для реальных электронов, мы можем рассмотреть задачу о нахождении плотности состояний на уровне Ферми для некоторых вымышленных частиц, масса которых равна эффективной массе вблизи потолка зоны, а энергия отсчитывается вниз от потолка зоны. Эти вымышленные частицы — каждая из которых означает отсутствие электрона в этой зоне называют «дырками». Соответственно, ферми-поверхности первого типа («капли») называют электронными, а ферми-поверхности второго типа («пузырьки») дырочными [4].

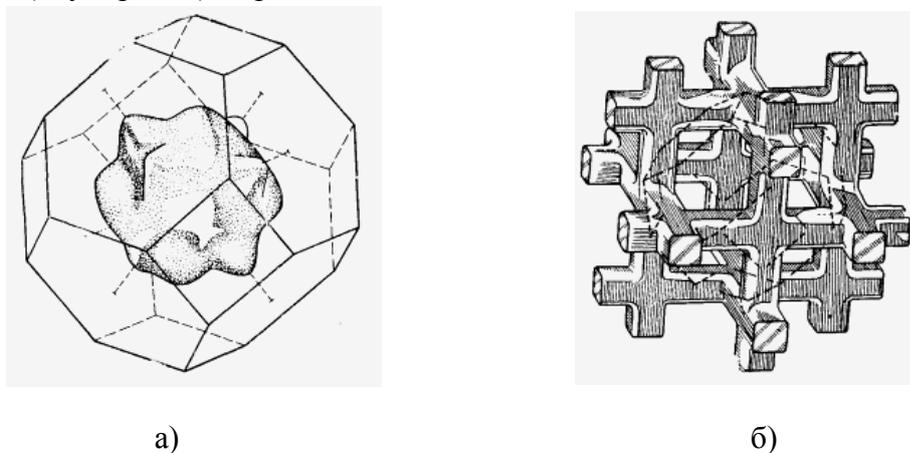


Рис.3. Поверхности Ферми для палладия [5].

а) Электронная поверхность Ферми

б) Дырочные ферми-поверхности

Свойства палладия в наноструктуре

Одно из важных направлений в исследовании наноматериалов – изучение размерной зависимости механических характеристик наноматериалов (твердости, прочности, пластичности, упругости и др.) Исследования механических свойств наноматериалов показали, что **предел прочности, твердость палладия значительно выше**, чем в соответствующих крупнозернистых аналогах. Экспериментальные результаты, полученные на нанокристаллах, показывают, что они значительно прочнее крупнозернистых аналогов. Нанофазные Pd с размером ~ 5 нм, полученные компактированием ультрадисперсных порошков, показали значения твердости в 2-5 раз выше, чем у образцов с обычным размером зерна [6].

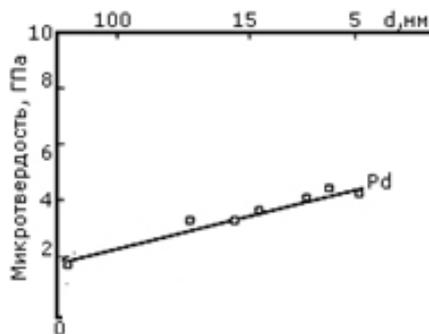


Рис. 4. Влияние размера материала (d) на микротвердость палладия [6].

Кроме того, размер структуры сильно влияет на тепловые свойства наноматериалов, в том числе температуру плавления и удельную теплоемкость.

Так показано на рис.5, что с увеличением размера нанокластеров, температура плавления палладия растет.

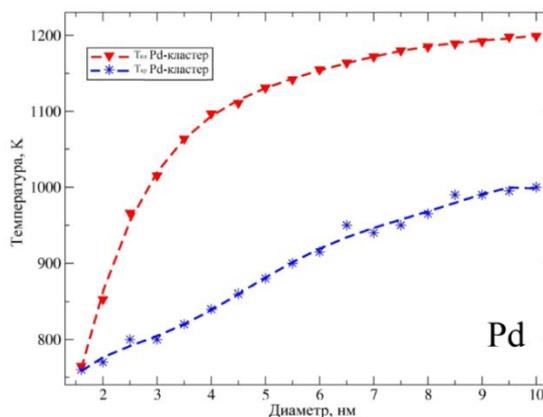


Рис. 5. График зависимости температуры плавления и кристаллизации от диаметра нанокластеров палладия. Красная линия - температура плавления; синяя – температура кристаллизации [7].

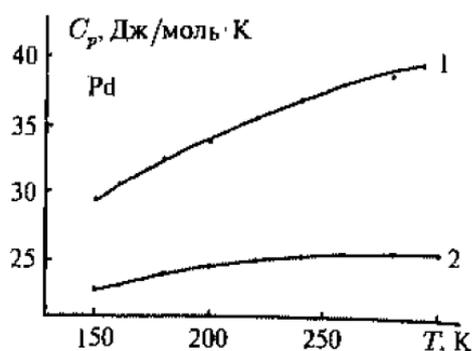


Рис.6. Температурная зависимость теплоемкости палладия для наноструктуры (1) и массивного материала (2)

Из рис.6 видно, что теплоемкость наноструктуры палладия на 29÷53% соответственно, больше теплоемкости массивного материала. При $T = 150$ К найденное превышение теплоемкости наночастицы Pd над теплоемкостью объемного материала составило всего 29%. С ростом температуры до 200 К различие становится еще более существенным, приблизительно 40% рост теплоемкости. При $T = 300$ К наблюдаемая тенденция сохраняется. Так, было зафиксировано 53% повышение теплоемкости нанокристаллического палладия [8].

Из рис.5 и рис.6 была получена таблица 1:

Таблица 1. Сравнительная таблица свойств в микро- и наноструктурах

	В микроструктуре	В наноструктуре
Температура плавления	1827К	1200К (10нм)
Молярная теплоемкость (при 293К)	25,8 Дж/(К•моль)	39 Дж/(К•моль) (6нм)
Цвет	Бело-серебристый	черный

Известно, что электросопротивление металлических твердых тел определяется в основном рассеянием электронов на фонах, дефектах структуры и примесях. Для палладия значительное повышение удельного электросопротивления с уменьшением размера структурного элемента. Причиной являются повышение роли дефектов, а также особенности фононного спектра [9].

Необычные свойства нанообъектов обусловлены, во-первых, «квантово-размерными» эффектами, проявляющимися благодаря сопоставимости размеров исследуемых объектов с длинами дебройлевских волн электронов, фононов, экситонов и других. Вторая важная причина изменения физических и химических свойств малых частиц связана со значительным увеличением относительной доли «поверхностных» атомов, находящихся в иных условиях (координационное число, симметрия локального окружения и т.п.), нежели атомы внутри объемной фазы. С энергетической точки зрения уменьшение размеров частицы приводит к возрастанию роли поверхностной энергии.

Для материалов с размерами кристаллитов в нижнем нанодиапазоне $D < 10$ нм ряд ученых указывает на возможность проявления квантовых размерных эффектов. Такой

размер кристаллитов становится соизмеримым с длиной дебройлевской волны для электрона $\lambda_B \sim (m_e E)^{-1/2}$ (m_e – эффективная масса электрона, E – энергия Ферми). Для металлов $\lambda_B \approx 0,1 \dots 1$ нм, а для ряда полупроводников, полуметаллов и тугоплавких соединений переходных металлов $\lambda_B \approx 10 \dots 100$ нм. Для любой частицы с малой энергией (скорость $v \ll$ скорости света c) длина волны Де Бройля определяется как $\lambda_B = h/mv$, где m и v – масса и скорость частицы, а h – постоянная Планка. Квантовые эффекты будут выражаться в частности в виде осциллирующего изменения электрических свойств, например проводимости [8].

Технология получения

В отличие от других металлов, наночастицы палладия редко получают непосредственно из металла путем диспергирования. Для этого преимущественно используются так называемые «химические» методы получения – по существу, разновидности процесса восстановления солей Pd. В качестве исходных соединений, как правило, используют $PdCl_2$, а также ацетат или ацетилацетонат Pd. В качестве восстановителей для получения наночастиц Pd чаще всего применяют водород, среди других восстановителей следует упомянуть гидразин, спирты (этанол, этиленгликоль и другие полиолы), формальдегид, лимонную кислоту. Предпринимались усилия по разработке методов получения частиц с узким распределением по размерам или даже монодисперсных. При термолизе Pd-TOP (TOP-триоктилфосфин) комплексов, меняя концентрацию TOP, удалось получить наночастицы Pd диаметром 3,5; 5 и 7 нм с распределением, близким к монодисперсному.

Для получения наночастиц Pd, растворимых в органических растворителях, применяют специфические лиганды с длинными углеводородными цепями. Получены наночастицы Pd (1,6 - 2,0 нм) с использованием поли (амидоамин) дендримера в качестве лиганда для создания материалов с заданными физическими характеристиками. Кроме того, использование ультразвука тоже оказалось эффективным для синтеза наночастиц палладия [10].

Применение

Основное применение наночастиц палладия сегодня – в качестве катализаторов в разнообразных каталитических процессах. Палладий, как и другие металлы платиновой группы, является прекрасным катализатором химических реакций. Около 70% всего объема добываемого палладия идет на производство автомобильных катализаторов. Нанесенные палладиевые катализаторы широко используются в крупнотоннажных процессах нефтехимической и нефтеперерабатывающей промышленности. В последнее время наночастицы палладия эффективно применяются в качестве катализаторов в процессе использования углеродных наноматериалов. Во многих работах показано, что применение наночастиц палладия на разных носителях в качестве катализаторов реакции Сузуки, в которых образуются углерод-углеродные связи, более удобно и эффективно чем традиционных комплексов палладия. Наночастицы палладия проявляют высокую электрокаталитическую активность при использовании углеродных волокон, покрытых наночастицами палладия.

Палладий применяется в образовании биметаллических наночастицах типа ядро-оболочка (core/shell) $[PdM]_n$: Pd/Ni, Pd/Au. В последнее время биметаллические core/shell наночастицы являются предметом пристального внимания исследователей из-за их возможного применения в качестве биосенсоров, в электронике, оптоэлектронике, катализе и т.д. Особое место как потенциальные материалы для магнитной записи и хранения информации и как объекты магнитных манипуляций в биосистемах занимают наночастицы сплавов, содержащих наряду с Pd магнитный металл, например: наночастиц FePd.

Палладий имеет исключительно высокую способность абсорбировать некоторые газы, особенно водород; проницаемость палладия по отношению к водороду очень большая, поэтому система Pd-H остается достаточно перспективной. Большие надежды возлагаются на наночастицы Pd, так как с уменьшением размеров частиц увеличивается доля поверхностных атомов в особом электронном состоянии и координационном окружении и можно ожидать, что скорость процессов адсорбции (десорбции) будет увеличиваться пропорционально поверхности. Углеродные нанотрубки – потенциальные контейнеры для хранения водорода, их покрытие наночастицами Pd (2 нм) увеличивает количество сорбированного H_2 на 1% (масс.) Кроме того, модификация поверхности углеродных нанотрубок наночастицами Pd усиливает на порядок их чувствительность в качестве газовых сенсоров [10].

Наночастицы из палладия на оболочках бактерий для катализа

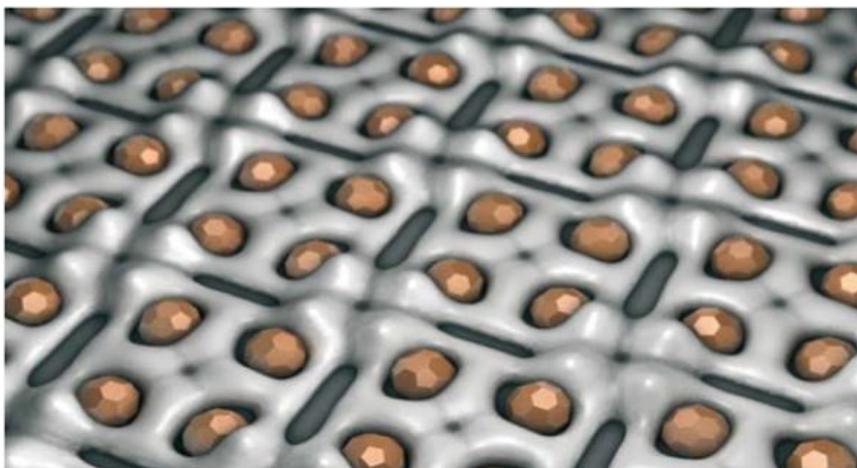


Рис. 7. Совершенные нанокристаллы палладия растут в порах оболочки бактерии

Порой нанотехнологам помогают непредвиденные помощники, как например, бактерия *Bacillus sphaericus* JG-A12. Эта бактерия была обнаружена группой биологов Научно-исследовательского центра в г. Дрезден-Россендорф на отработанном урановом руднике Йоханнесгеоргенштадт (Johanngeorgenstadt) в Саксонии. Для защиты от тяжелого металла урана бактерия образовывала очень прочную белковую оболочку. В основном оболочка покрыта очень равномерным узором наноскопических пор. Когда ученые НИИ привели оболочку бактерии в контакт с соевым раствором благородного металла палладия, они могли наблюдать в инфракрасном спектре плотное соединение солевых комплексов с их основой. При химической конверсии соли палладия в чистый металл в порах начинали расти крохотные нанокластеры, мелкие равномерные группы в 50-80 атомов. Эти нанокластеры проявляют намного больше каталитическую активность, чем

палладий, распределенный обычным образом, например при очистке автомобильных выхлопных газов [11].

Таким образом, в наном мире сюрпризы возможны в любое время. Технология наночастиц будет играть в будущем очень важную роль в деле восполнения нехватки материалов.

Список используемых источников

1. Палладий. [URL]:
<https://ru.wikipedia.org/wiki/%D0%9F%D0%B0%D0%BB%D0%BB%D0%B0%D0%B4%D0%B8%D0%B9>
2. The Fermi surfaces database. [URL]:
<http://www.phys.ufl.edu/fermisurface/html/Z046.html>
3. А.А.Загрубский, А.П.Чернова. Структура кристаллов и электронные состояния. – СПб., 2007. 177с.
4. Глазков В.Н. Электроны в кристаллической решётке. Зонная структура. [URL]:
<http://www.kapitza.ras.ru/~glazkov/teaching/2015-04.pdf>
5. Акимов О.Е. Эффективная масса и поверхность Ферми. [URL]: <http://sceptic-ratio.narod.ru/ma/km31.htm>
6. Азаренков Н. А., Веревкин А. А., Ковтун Г. П., Литовченко С. В. Нанотехнологии и наноматериалы. Харьков.2009. [URL]: <http://pandia.ru/text/78/223/71293.php>
7. Замулин И. С. Моделирование термодинамических и структурных свойств нанокластеров Pt и Pd. Автореферат диссертации на соискание ученой степени кандидата физико-математических наук. Барнаул. 2015г. – 20с.
8. Суздаев И.П. Нанотехнология: физико-химия нанокластеров, наноструктур и наноматериалов.- М.: КомКнига, 2006.-592с.
9. Азаренков Н. А., Береснев В.М., Погребняк А.Д., Маликов Л.В., Турбин П.В. Наноматериалы, нанопокрyтия, нанотехнологии: Учебное пособие/Х.:ХНУ имени В.Н. Каразина, 2009.-209с.
10. Губин. С.П. Наночастицы палладия. Ж. Рос. Хим. –М. 2006. 54с.
11. Матиас Шуленбург. Наночастицы-крохотные частицы с огромным потенциалом.- Федеральное министерство образования и научных исследований (BMBWF). г. Бонн, Берлин 2008. 62с.