

УДК 53

## **СРАВНИТЕЛЬНЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ПАЛЛАДИЯ В МИКРО И НАНОСТРУКТУРАХ**

**Акимченко И.О., Зеленцов Д.М., Меркулова М.А.**

**Email: ioa2@tpu.ru, zelentsov.dmitry@gmail.com, mam36@tpu.ru**

**Национальный исследовательский Томский политехнический Университет  
Научный руководитель: Ерофеева Г.В.**

**В последнее время возрастает неподдельный интерес к нанообъектам, их свойствам и способам применения и получения. В пользу актуальности данной тематики говорит то, что национальные программы по развитию нанотехнологий приняты в самых развитых странах мира (США, Японии, Европейских странах). В перспективе возможно проектирование и создание принципиально новых наноразмерных механизмов, построение устройств на основе квантовых эффектов. Данная работа содержит цель ознакомить с краткими сведениями о нано- и микроструктуре и свойствах палладия. Рассмотрены и приведены зона Бриллюэна и поверхность Ферми, способы получения наноструктурного палладия и его применение. Дана таблица физических параметров палладия в нано- и микроструктурах, по данным которой проведен сравнительный анализ изменения физических свойств.**

**Ключевые слова: палладий, ГЦК-металлы, наноматериалы**

## **COMPARATIVE CHARACTERISTICS OF PALLADIUM IN MICRO AND NANOSTRUCTURES**

**Akimchenko I.O., Zelentsov D.M., Merkulova M.A.**

**Email: ioa2@tpu.ru, zelentsov.dmitry@gmail.com, mam36@tpu.ru**

**National Research Tomsk Polytechnic University**

**Suprvisor: Erofeeva G.V.**

**In recent years, there has been a growing interest in nano-objects, their properties and methods of application and production. In favor of the relevance of this subject says that national programs for the development of nanotechnology are adopted in the most developed countries of the world (USA, Japan, European countries). In the future, it is possible to design and create fundamentally new nanoscale mechanisms, the construction of devices based on quantum effects. This work includes the purpose of introduction readers with brief information about the nano- and microstructure and properties of palladium. The Brillouin zone and the Fermi surface, the methods for obtaining nanostructured palladium and its application have been considered and are given. A table of the physical parameters of palladium in nano- and microstructures is given, according to which a comparative analysis of changes in physical properties is made.**

**Key words: palladium, fcc metals, nanomaterials**

## Краткая информация о палладии

Палладий (лат. Palladium) - химический элемент побочной подгруппы восьмой группы пятого периода периодической системы химических элементов Д. И. Менделеева, атомный номер 46. Обозначается символом Pd, CAS-номер: 7440-05-3. Благородный металл платиновой группы. Название происходит от астероида Паллада, открытого незадолго до химического элемента. В свою очередь, астероид был назван в честь Афины Паллады – древнегреческой богини [1].

Палладий обладает рядом уникальных свойств, благодаря которым широко применяется в различных отраслях промышленности. Он исключительно пластичен, легко прокатывается в фольгу и протягивается в тонкую проволоку. Не теряет своего блеска в течение длительного времени, не вызывает аллергии, и на его поверхности не образуются различные дефекты в виде трещин и царапин [2].

### Кристаллические структуры палладия

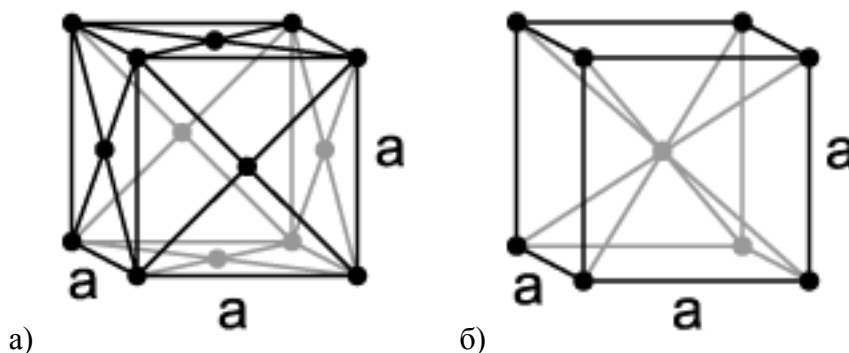


Рис.1. Кристаллические структуры палладия: а – ГЦК (прямая решетка); б – ОЦК (обратная решетка)

Кристаллическая структура палладия – гранецентрированная кубическая решетка с параметром  $a = 3,890 \text{ \AA}$  (прямая решетка). Обратная решетка – объемцентрированная кубическая. Ее параметр определяется по формуле:

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

где  $a$  – параметр прямой решетки,  $a^* = 1,615 \text{ \AA}$ .

## Зона Бриллюэна и поверхность Ферми палладия

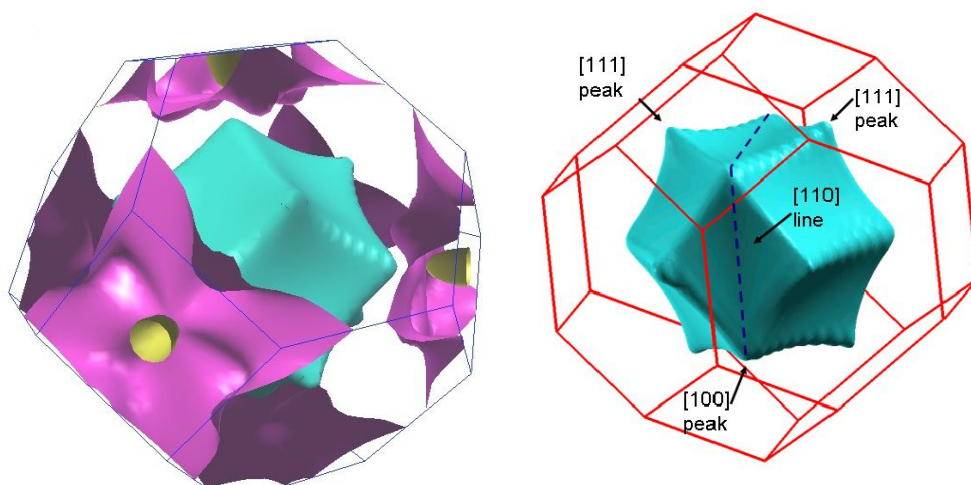


Рис.2. Поверхность Ферми (слева) и зона Бриллюэна (справа).

С формой поверхности Ферми тесно связаны кинетические коэффициенты металла, а также его равновесные и оптические свойства. Сопоставление с экспериментально определенной формой поверхности Ферми является критическим пунктом для оценки достоверности расчетов зонной структуры, базирующихся на тех или иных предположениях [3].

Таблица 1

Параметры палладия в микро- и наноструктурах

Параметр	Микроструктура	Наноструктура
Цвет	серебристо-белый	черный
Температура плавления	1825K	1591K (4 нм)
Температура кипения	3980 <sup>0</sup> C	2963 <sup>0</sup> C (3-7 нм)
Сопротивление	9,1 · 10 <sup>-4</sup> Ом/м	0,107 · 10 <sup>-4</sup> Ом/м (3-7 нм)
Теплоемкость	25,9 $\frac{\text{Дж}}{\text{моль} \cdot \text{K}}$	39 $\frac{\text{Дж}}{\text{моль} \cdot \text{K}}$ (3-7 нм)
Температура Дебая	277K	257 <sup>0</sup> C (3-7 нм)

Для такого переходного металла, как палладий, в наноструктурном состоянии наблюдается повышение теплоемкости и увеличение коэффициентов термического

расширения, уменьшение теплопроводности, температуропроводности. Одна из причин повышения теплоемкости обусловлена вкладом зернограничной фазы, которая имеет уменьшенную температуру Дебая и повышенную теплоемкость. Многими исследователями обнаружено значительное повышение удельного электросопротивления нанокристаллического палладия и различных сплавов при уменьшении размера зерен [4].

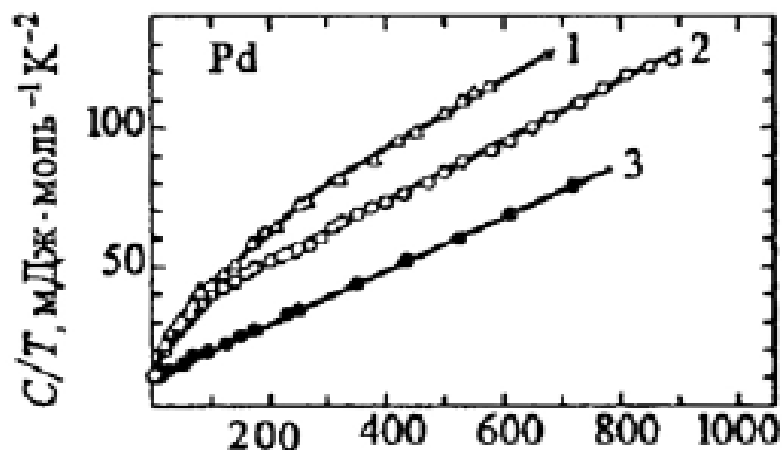


Рис.3. Температурная зависимость теплоемкости наночастиц Pd диаметром 3,0 (1); 6,6 нм (2) и массивного палладия (3) [4]

Твердость металла растет при переходе размеров зерна к нанометрам. При размере 5 нм твердость увеличивается в 2-5 раз по сравнению с макро. Но при дальнейшем уменьшении твердость может падать. Причина повышения сопротивления: увеличение рассеяния электронов на границе зерен. Также уменьшается существование подвижности дислокаций внутри кристалла при линейных размерах от 2 до 100 нм. Роль дислокаций в наноматериалах мала.

Значение температуры плавления и температуры кипения также изменяются при переходе от микро- к наноструктуре.

Важным фактором, определяющим механическое поведение наноматериалов, являются внутренние напряжения. Они всегда имеются в наноматериалах из-за большого числа близко расположенных границ зерен и тройных стыков зерен. Кроме того, внутренние напряжения могут возникать вследствие особенностей методов получения материала. Наличие высоких внутренних напряжений у нанокристаллов приводит также к изменению атомной структуры наноматериала. В частности, обнаружено изменение межатомных расстояний в кристаллической решетке, снижение координационного числа с уменьшением размера зерен наноматериалов.

Поскольку геометрические размеры нанопалладия незначительно превышают размеры волны де Бройля, то в изменении свойств нанопалладия существенную роль играют оба вида размерных эффектов: как квантовые, так и классические.

### Синтез нанопалладия

Для получения наночастиц палладия преимущественно используют так называемые «химические» методы получения. В качестве исходных соединений чаще всего используют  $\text{PdCl}_2$ , а также ацетат или ацетилацетонат Pd. В качестве восстановителей для получения наночастиц Pd чаще всего применяют водород. Кинетика восстановления ионов  $\text{Pd}^{2+}$  изучена в работе [5] специально разработанным спектральным методом. Наночастицы в данном случае имеют размер порядка 2 нм и состоят из ~250 атомов Pd. Позднее предпринимались усилия по разработке методов получения частиц с узким распределением по размерам или даже монодисперсных. Так, при термоллизе Pd-ТОР (ТОР - триоктилфисфин) комплексов, удалось получить наночастицы палладия диаметром 3,5; 5 и 7 нм с распределением, близким к монодисперсному [6].

### Применение нанопалладия

Добыча нанопалладия на сегодняшний день удовлетворяет имеющийся на рынке спрос, который в основном является промышленным. Применение Pd распределяется следующим образом (рис. 4):



Рис.4. Диаграмма применения наноструктурного палладия, % [7]

Значительная каталитическая активность палладия и способность поглощать водород делает этот металл особенно перспективным для получения нанокomпозитов на основе наноразмерных частиц палладия.

Основная часть добываемого металла используется для производства автомобильных катализаторов, именно поэтому спрос на Pd зависит от экономической ситуации в машиностроительной отрасли отдельно взятой страны-потребителя. Нейтрализаторы, содержащие палладий, необходимы при производстве автомобилей любых марок для дожигания выхлопных газов. Катализаторы с содержанием палладия необходимы и для очистки газовых выбросов ТЭЦ [7].

Палладий является основным претендентом на создание аккумуляторов водорода для производства топливных элементов на водороде. Применение водорода в качестве основного источника энергии для топливных элементов и двигателей внутреннего сгорания автомобилей позволит резко уменьшить выброс вредных веществ в атмосферу, даст возможность увеличить коэффициент преобразования энергии, так как к.п.д. водородных топливных элементов значительно выше, чем у традиционных энергоустановок и может достигать 90%. Применение нанотехнологий при создании топливных элементов уже сейчас позволяет значительно улучшить их характеристики [8].

Также чрезвычайно широко применение палладия в химической промышленности. Являясь отличным катализатором, палладий незаменим при проведении процессов крекинга нефти и гидрогенизации жиров. Этот химический элемент в качестве катализатора используют при производстве ацетилена, аммиака, хлора, серной и азотной кислот, каустической соды, удобрений и фармацевтических средств. Хлорид палладия в промышленности применяют как индикатор для обнаружения микроколичеств угарного газа в газовых смесях.

Как катализатор, палладий применяют и для многих процессов органического синтеза [9]. Дальнейшее улучшение характеристик применяемых катализаторов и уменьшение количества палладия, применяемого для их изготовления позволяет уменьшать себестоимость химического синтеза.

Палладий и его сплавы используются в электронной промышленности. С его помощью создаются покрытия, отличающиеся устойчивостью по отношению к воздействию сульфидов. Металл нашел свое применение в производстве военной, аэрокосмической техники и аппаратуре гражданского назначения.

Палладий в последние годы все чаще используется в медицине. Металл и его сплавы расходуются на производство деталей различных медицинских приборов и инструментов. Самым простым примером применения Pd в этой отрасли является

производство кардиостимуляторов, отдельные детали которых делаются именно из этого драгметалла. Иногда элемент используется для получения цитостатических препаратов [10].

Широкое применение наночастиц палладия невозможно без разработки простых и экономичных методов их получения, исследования их физико - химических свойств, получения стабильных и одновременно достаточно активных композитных материалов, содержащих внедренные наночастицы [11].

## Список литературы

1. Палладий [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <https://ru.wikipedia.org/wiki/%D0%9F%D0%B0%D0%BB%D0%BB%D0%B0%D0%B4%D0%B8%D0%B9> (дата обращения 26.05.2017).
2. Палладий [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <http://mir-fin.ru/palladiy.html> (дата обращения 26.05.2017).
3. de Haas W.J., van Alphen P.M., Leiden Comm., 108d, 212a (1930); 220d, (1932)
4. 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.
5. Wang J., Boelens H.F.M., Thathagar M.B., Rothenberg G. Chem. Phys. Chem., 2004, v. 5, p. 93.
6. Kim S.-W., Park J., Jang Y. e. a. Nano Lett., 2003, v. 3, p. 1413.
7. С. П. Губин. Наночастицы палладия. Рос. Хим. Ж. (Ж. Рос. Хим. Об-ва им. Д. И. Менделеева), 2006, т. L, № 4.
8. Металлы и сплавы как мембранные катализаторы: Сб науч. тр./ Академия наук СССР. Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева. - М.: Наука, 1981. - 178 с.
9. Фейнман Р.Ф. Внизу полным-полно места: приглашение в новый мир физики. // Российский химический журнал (Журнал Российского химического общества им. Д. И Менделеева) 2002. - Т. XLVI. - № 5. - С. 4-7.
10. Основные сведения о палладии [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <http://golden-inform.ru/prochee/palladij/> (дата обращения 30.05.2017).
11. А.Н. Кезиков. Синтез и исследование свойств стабильных наночастиц палладия и нанокomпозитов на их основе: дис. канд. хим. Наук / А.Н. Кезиков. – М., 2006. – 112 с.