

## СИНТЕЗ НАНОЧАСТИЦ $Y(OH)CO_3$ И $Y_2O_3$ ПРИ ИСПОЛЬЗОВАНИИ ЖИДКИХ МЕЖФАЗНЫХ ГРАНИЦ И ДАЛЬНЕЙШАЯ МОДИФИКАЦИЯ ИХ ПОВЕРХНОСТИ ПАЛЛАДИЕМ

Е.А. Мищикина, научный сотрудник, Э.А. Христинич, студент,  
Е.В. Проскуракова, научный сотрудник, \*В.И. Попенко, профессор,  
Л.И. Богуславский, ведущий научный сотрудник, В.В. Фомичев, профессор,  
Т.М. Буслаева, профессор

Московский государственный университет тонких химических технологий имени МИТХТ им. М.В. Ломоносова

\*Институт Молекулярной Биологии им. В.А. Энгельгардта РАН  
e-mail: [len-krylova@yandex.ru](mailto:len-krylova@yandex.ru)

**П**олучены наноразмерные композиционные материалы различной морфологии и структуры, включающие гидроксокарбонат либо оксид иттрия и металлический палладий. Определены оптимальные условия синтеза стабильных наночастиц гидроксокарбоната иттрия, которые при температуре 900 °С переходят в соответствующий оксид. Образцы наноматериалов охарактеризованы методами электронной просвечивающей микроскопии, ИК спектроскопии, рентгенофазового анализа, рентгеновской фотозлектронной спектроскопии.

The nano-composite materials with different morphology and structure, including yttrium basic carbonate or yttrium oxide and palladium metal are obtained. The optimal conditions for synthesis of stable nanoparticles of yttrium basic carbonate are defined. It is established that yttrium basic carbonate goes to the oxide at 900 °C. Samples of nanomaterials were characterized by transmission electron microscopy, infrared spectroscopy, X-ray diffraction, X-ray photoelectron spectroscopy.

**Ключевые слова:** нанокompозит, граница раздела фаз, агрегация наночастиц, оксид иттрия, гидроксокарбонат иттрия, модификация поверхности наночастицами палладия

**Key words:** nanocomposite, interphase boundary, aggregation of nanoparticles, yttrium oxide, yttrium basic carbonate, surface modification of nanoparticles by palladium.

Платиновые металлы, соединения и материалы на их основе (сплавы, катализаторы, порошки, покрытия, оксидные пленки) сочетают в себе уникальные физические и химические свойства, благодаря чему играют важную роль в различных отраслях промышленности, прежде всего, в катализе, биологии, медицине, и спрос на них во всех развитых странах мира неуклонно растет. Отсюда следует необходимость создания высокоэффективных и экономически оправданных технологий получения соединений и материалов с новыми необычными свойствами. Достижение указанной цели становится возможным благодаря нанотехнологиям. Наноразмерные порошки оксидов редких элементов потенциально важны в качестве носителей катализаторов.

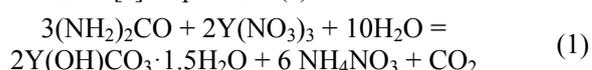
Цель настоящей работы – синтез стабильных наночастиц оксида иттрия регулируемого размера, установление их физико-химических и размерных характеристик, выявление оптимальных условий синтеза, а также модификация поверхности уже выращенных частиц металлическим палладием.

### Методическая часть

Исходными веществами в данной работе служили: нитрат иттрия  $Y(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ , 99.9% (РЗМ), поставки фирмы «Ланхит»; калий гидроксид КОН, квалификация «чда», ГОСТ 24363–80; мочевины  $(NH_2)_2CO$  квалификации «чда», ГОСТ 6691–77; барий азотнокислый  $Ba(NO_3)_2$ , квалификация

«хч», ТУ 6–09–1313–76; натрий сернокислый безводный  $Na_2SO_4$ , квалификация «хч», ГОСТ 4166–76; тетрагидрофуран  $C_4H_8O$ , квалификация «хч»; глицерин  $C_3H_8O_3$ , квалификация «ч», ГОСТ 6824–96; хлорид палладия(II)  $PdCl_2$  квалификации «ч», ТУ 6–09–2025–86; боргидрид натрия  $NaBH_4$ , марка А, ТУ 1-92-162-90.

Синтез наночастиц  $YCO_3(OH)$  проводили по методике [1] по реакции (1):



ИК спектр полученного соединения ( $\nu(Y-C)$ : 698, 754  $cm^{-1}$ ;  $\delta(Y-O-CO_2)$ : 846  $cm^{-1}$ ;  $\delta(Y-O-H)$ : 1087, 1164  $cm^{-1}$ ;  $\nu(C-O)$ : 1405, 1521, 1635  $cm^{-1}$ ;  $\nu(O-H)$ : 2928, 3430  $cm^{-1}$  совпадает с описанным в литературе [1]. Найдено, %: Y – 48.9; C – 6.40; H – 1.60; рассчитано на  $Y(OH)CO_3 \cdot H_2O$ , %: Y – 46.1; C – 6.20; H – 2.10. Согласно РФА, полученное соединение аморфно.

Оксид иттрия  $Y_2O_3$  получали прокаливанием промытого и высушенного осадка  $Y(OH)CO_3$  при температуре 950 °С в течение 24 ч. Рентгенографическое исследование продукта термического разложения  $Y(OH)CO_3$  показало, что при термолитическом разложении образуется однофазный продукт, состоящий из оксида иттрия  $Y_2O_3$  кубической сингонии.

Для модифицирования поверхности оксида и гидроксокарбоната иттрия палладием использовали следующие методики: 1) восста-

новление палладия из раствора в присутствии наночастиц  $Y_2O_3$  или  $Y(OH)CO_3$ ; 2) совместное осаждение наночастиц  $Y(OH)CO_3$  и металлического Pd; 3) соосаждение диацетата палладия ( $Pd(OAc)_2$ ) и гидрокарбоната иттрия.

Размер частиц определяли двумя принципиально различными методами, как это было предложено и осуществлено в работе [2]. В первом методе использовали анализатор Delsa Nano (Beckman Coulter, Germany), позволяющий определить коэффициент диффузии дисперсных частиц в жидкости путем анализа характерного времени флуктуаций интенсивности рассеянного света; во втором – изображения частиц получали с помощью электронного просвечивающего микроскопа. Суспензию, содержащую наночастицы (10 мкл), наносили на свежеионизированные пленки-подложки, через 2 мин избыток жидкости удаляли фильтровальной бумагой и высушивали на воздухе. Препараты просматривали в электронном микроскопе JEOL 100CX (Япония) при ускоряющем напряжении 80 кВ. Негативы (увеличение 20 000–50 000 X) сканировали с разрешением 1200 dpi.

ИК спектры поглощения твердых образцов в виде таблеток с KBr в диапазоне частот 4000 – 400  $cm^{-1}$  регистрировали на ИК Фурье спектрометре Equinox 55 фирмы «Bruker», Германия. Разрешение прибора – 2  $cm^{-1}$ , точность определения волнового числа – 0.1  $cm^{-1}$ .

Рентгенофазовый анализ твердых продуктов термолитиза выполняли на дифрактометре ДРОН-3 (графитовый монохроматор) в интервале углов  $2\theta$  20 – 100. Качественный рентгенофазовый анализ образцов проводили сравнением полученных рентгенометрических данных с рентгенометрическими данными фаз, принадлежащих данной системе и изоструктурных с ними, с использованием автоматизированной порошковой базы ICDD PDF-2.

Электронные спектры поглощения (ЭСР) растворов в диапазоне длин волн 200 – 1000 нм записывали на УФ-видимом спектрофотометре Helios Alpha Local Control System производства «Termo-Spectronic», в кварцевых кюветах с толщиной поглощающего слоя 1 см при комнатной температуре. Точность установки длины волны 0.05 – 0.1 нм.

Рентгенофотоэлектронные спектры (РФЭС)<sup>1</sup> регистрировали на приборе LAS фирмы Riber при использовании в качестве внешнего стандарта линии, отвечающей энергии связи  $C1s$  (285.0 эВ).

### Результаты и их обсуждение

На рис. 1 представлены результаты распределения числа частиц гидрокарбоната иттрия по размерам, полученные методами динамического светорассеяния и электронной микроскопии. Очевидно, что, согласно данным электронной микроскопии, полученные части-

цы имеют средний размер 22 – 28 нм (рис. 1б). Распределение числа частиц по размеру, полученное методом динамического светорассеяния, указывает на образование частиц гораздо большего – порядка 200 нм – диаметра (рис. 1а).

Как отмечалось ранее в работе [2] на примере анализа роста частиц  $BaSO_4$ , результаты двух методов могут совпадать или же различаться весьма значительно. Обнаруженные различия в распределениях частиц по размерам, полученных двумя методами, по-видимому, свидетельствуют о склонности к агрегации наночастиц  $Y(OH)CO_3$ , находящихся на разной степени созревания. Выявлено, что выдерживание на воздухе растворов, содержащих наночастицы гидрокарбоната иттрия(III) в течение нескольких часов приводит к дополнительному укрупнению указанных агрегатов. Так, выдерживание на воздухе указанных растворов в течение 20 мин приводит к увеличению среднего диаметра агрегатов от 200 до 853 нм и от 1500 до 5337 нм при времени синтеза равном 2 и 5 мин (здесь и далее под временем синтеза подразумевается время выдерживания смеси при 95°C на водяной бане), соответственно. При этом скорость роста агрегатов (угол наклона зависимости диаметра агрегатов в относительных единицах от времени выдерживания суспензий на воздухе) одинакова в обоих случаях.

Размер наночастиц, полученных путем смешения нагретых растворов нитрата иттрия(III) и мочевины, которые не подвергались последующему нагреванию на водяной бане, изменяется несколько иначе. Изначально частицы имеют средний диаметр 22 нм, спустя 4 ч указанные частицы начинают агрегировать, и размер агрегатов становится равным 48 нм, и только через 3 суток их размер достигает 210 нм. Установлено, что скорость роста данных агрегатов  $Y(OH)CO_3$  существенно ниже скорости роста ранее описанных объектов. Однако образование наночастиц  $Y(OH)CO_3$  в данном случае происходит значительно медленнее (в течение 1 – 1.5 ч), и, кроме того, выход целевого продукта составляет при этом 37.5% (против 96.6 % в случае выдерживания реакционной смеси при температуре 95°C в течение 2 мин), что отражается на производительности процесса.

При осаждении металлического палладия в присутствии частиц  $Y(OH)CO_3$  размер образующихся частиц, как показали наши исследования, зависит от количества внесенного в раствор палладия(II). Так, при увеличении количества внесенного палладия от 1 до 20% от массы  $Y(OH)CO_3$

<sup>1</sup> РФЭС получены в ФГУП «Центральный научно-исследовательский геологоразведочный институт цветных и благородных металлов» Щегольковым Ю.В.

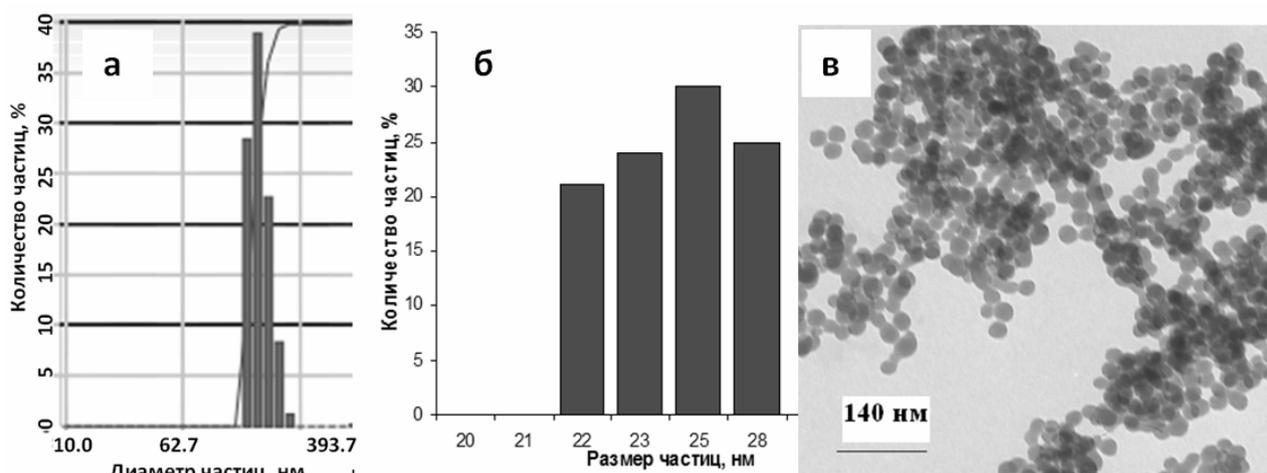


Рис. 1. Распределение числа частиц  $Y(OH)CO_3$  по размерам, полученное методом динамического светорассеяния (а), методом электронной микроскопии (б), и электронная микрофотография наночастиц, полученных по описанной выше методике (в).

размер образующихся агрегатов возрастает от 380 до 2734 нм (при осаждении палладия на оксид иттрия(III) средний размер агрегатов составляет 376 нм). Поэтому в последующих опытах количество палладия по отношению к  $Y(OH)CO_3$  составляло 1 или 5%.

Увеличение времени нагревания реакционной смеси также способствует агрегации частиц. Например, при времени синтеза 2 и 5 мин размер образующихся агрегатов составляет, соответственно, 200 и 1586 нм.

В качестве метода получения наночастиц в двухфазных системах мы использовали также метод получения в условиях далеких от равновесия на границе раздела фаз вода – органический растворитель. Граница раздела фаз традиционно используется как модель в физико-химических и биофизических исследованиях [3–6]. Процесс возникновения и роста новой фазы неразрывно связан со свойствами межфазных границ [2, 7–9]. Если возникновение и рост новой фазы происходит в жидкости, то естественной моделью этого процесса является граница двух жидкостей, возникающая при их контакте [2, 9]. Исторически так сложилось, что многие свойства были исследованы на примере синтеза наночастиц  $BaSO_4$ . К настоящему моменту именно для случая синтеза наночастиц сульфата бария опубликованы работы [10, 11], в которых продемонстрирована возможность воздействовать на морфологию растущих кристаллов добавлением различных поверхностно-активных веществ (ПАВ), таких, как стеариновая кислота, октадециламин, а также веществ, образующих слабо растворимые соединения с прекурсорами получаемых наночастиц. К этому же перечню модификаторов уже имеющихся границ раздела фаз можно отнести аминокарбоксилаты, ЭДТА и т.д. [11, 12]. Указанные работы демонстрируют связь морфологии образующихся частиц с физическими условиями, существующими на межфазных границах, и

заставляют принимать во внимание накопленный при исследовании модели  $BaSO_4$  опыт для других систем.

Следует отметить, что, как показали наши эксперименты, использование тетрагидрофурана в качестве растворителя нитрата иттрия(III) позволяет почти в 4.5 раза уменьшить размер агрегатов (346.2 нм) по сравнению с полученными от смешения водных растворов при прочих равных условиях (1586 нм).

Результаты распределения числа частиц оксида иттрия по размерам, полученные методами динамического светорассеяния и электронной микроскопии, представлены на рис. 2.

Очевидно, что размер частиц при прокаливании повышается незначительно: от 22 – 28 нм до 22 – 39 нм (рис. 2), тогда как размер агрегатов при этом увеличивается более чем в 30 раз (от 200 до 7000 нм). Данный факт, вероятно, объясняется спеканием наночастиц в процессе прокалывания.

Важным фактором, влияющим на свойства полученных материалов, является химическое состояние нанесенного на подложку, палладия. С целью определения химического состояния палладия на поверхности  $Y(OH)CO_3$  были сняты рентгенофотоэлектронные спектры полученных образцов.

Методом рентгенофотоэлектронной спектроскопии показано, что палладий в твердых образцах находится в виде двух соединений Pd и PdO, о чем свидетельствует энергия связи  $Pd3d_{5/2}$ , занимающая промежуточное положение между энергиями связи Pd(0), и Pd(II) (рис. 3). Соотношение PdO/Pd в зависимости от природы подложки меняется незначительно и составляет 0.8 и 1 для  $Y(OH)CO_3$  и  $Y_2O_3$ , соответственно.

Показано, что соотношение окисленной (PdO) и восстановленной (Pd) форм меняется в зависимости от количества палладия, нанесенного на подложку из  $Y(OH)CO_3$ . На рис. 4 приведены данные РФЭС для наночастиц  $Y(OH)CO_3$  с разным (0.1, 1 и 10%) содержанием палладия.

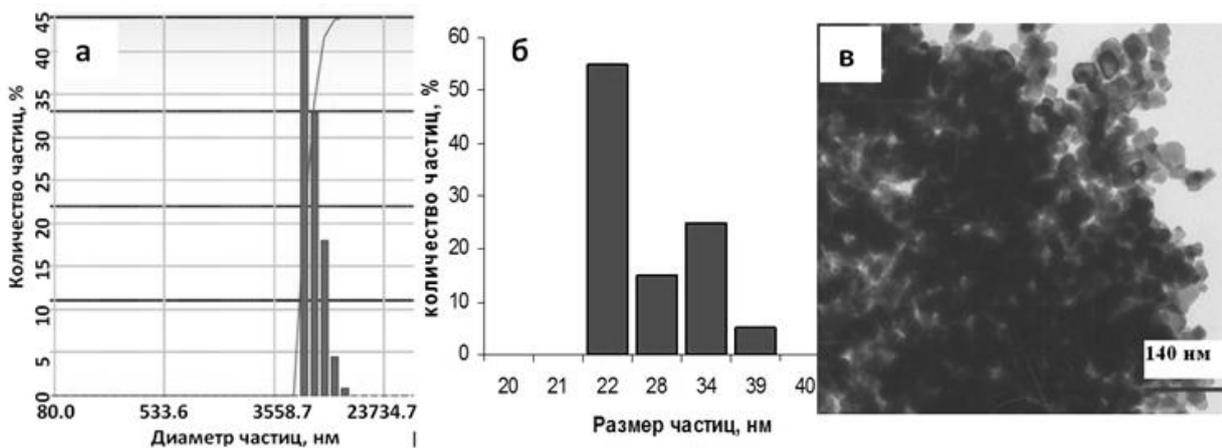


Рис. 2. Распределение частиц  $Y_2O_3$  по размерам, полученное методом динамического светорассеяния (а), методом электронной микроскопии (б) и электронная микрофотография наночастиц, полученных прокаливанием  $Y(OH)CO_3$  (в).

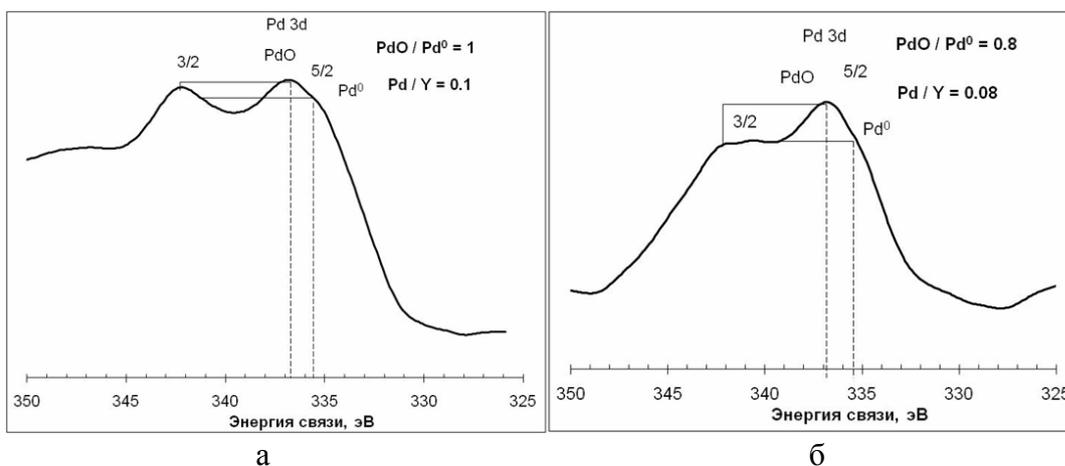


Рис. 3. Рентгенофотоэлектронные спектры образца 5% Pd/Y(OH)CO<sub>3</sub> (а) и 5 % Pd/Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (б).

Легко заметить, что в наночастицах, содержащих малый процент палладия, доля окисленного палладия выше, чем в частицах, содержащих значительный (10%) процент палладия. Вероятной причиной указанных отличий может являться различная степень

химического взаимодействия носителя с предшественником активного компонента на стадии приготовления [13, 14]. Для более точного определения соотношения PdO/Pd в данном случае требуется выполнить разложение суммарного спектра на составляющие.

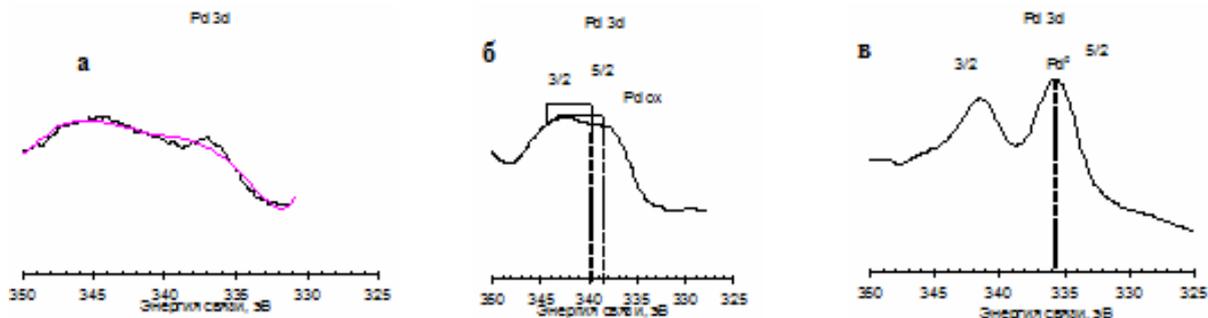


Рис. 4. Рентгенофотоэлектронные спектры образцов 0.1% Pd/Y(OH)CO<sub>3</sub> (а) и 1 % Pd/Y(OH)CO<sub>3</sub> (б) и 10 % Pd/Y(OH)CO<sub>3</sub> (в).

На рис. 5 приведены распределения частиц по размерам, полученные двумя методами и микрофотографии образцов 1% Pd/Y(OH)CO<sub>3</sub> (рис. 5а) и 1% Pd/Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (рис. 5б), полученного при добавлении 1 % (об.) глицерина.

Принимая во внимание тот факт, что скорости образования наночастиц металлического палладия и гидроксокарбоната иттрия сущест-

венно отличаются друг от друга, одновременное осаждение указанных соединений является весьма затруднительным. Однако соосаждение диацетата палладия и основного карбоната иттрия возможно. Нами опробован способ одновременного осаждения Pd(OAc)<sub>2</sub> и Y(OH)CO<sub>3</sub> на границе раздела фаз ТГФ/Н<sub>2</sub>O. Синтез проводили следующим образом. Раствор использу-

емых в качестве прекурсоров нитрата иттрия(III) и дихлорида палладия в ТГФ смешивали при 50°C с водным раствором, содержащим мочевины и ацетат натрия. В результате были

получены сферические наночастицы размером порядка 100 нм. Электронная микрофотография и распределение размеров частиц, полученных по методике 3, представлены на рис. 6.

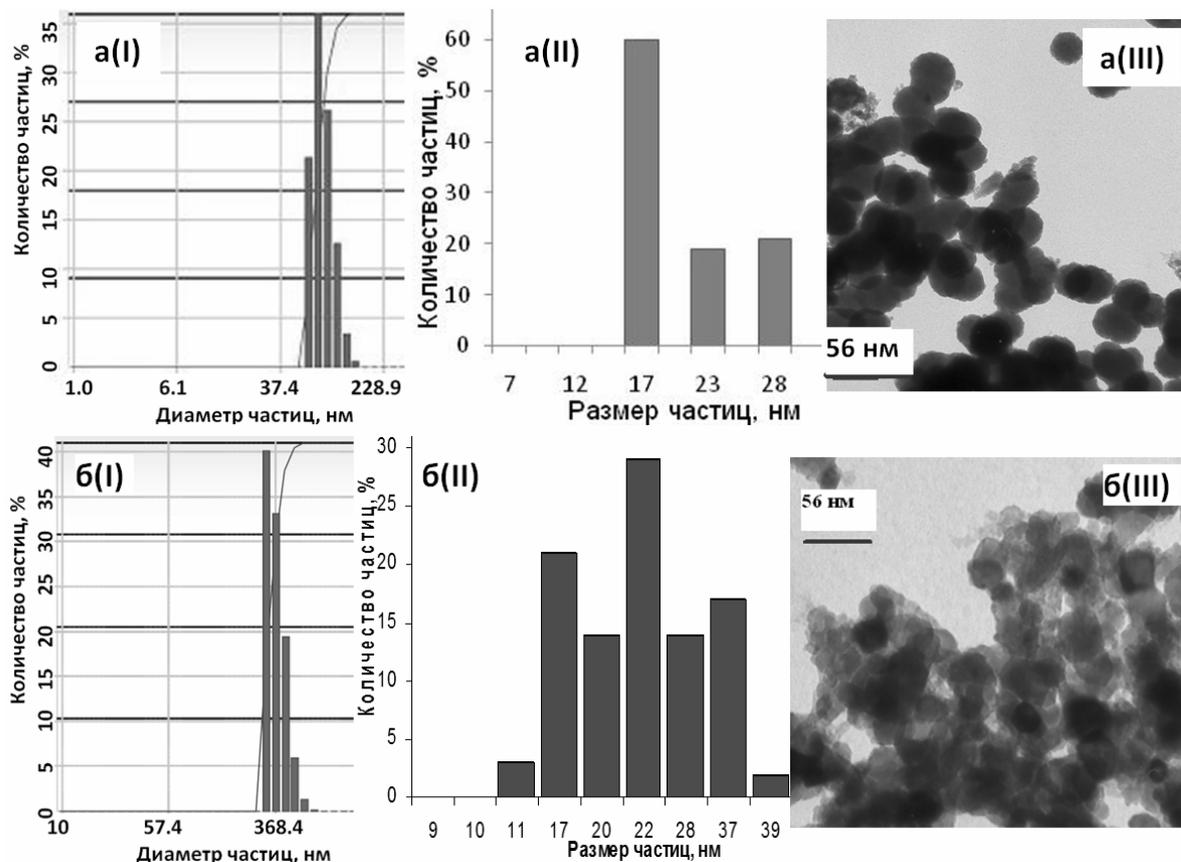


Рис. 5. Распределение числа частиц 1% Pd/Y(OH)CO<sub>3</sub> (а) и 1% Pd/Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (б) по размерам, полученное методом динамического светорассеяния (I), методом электронной микроскопии (II), и электронная микрофотография наночастиц (III).

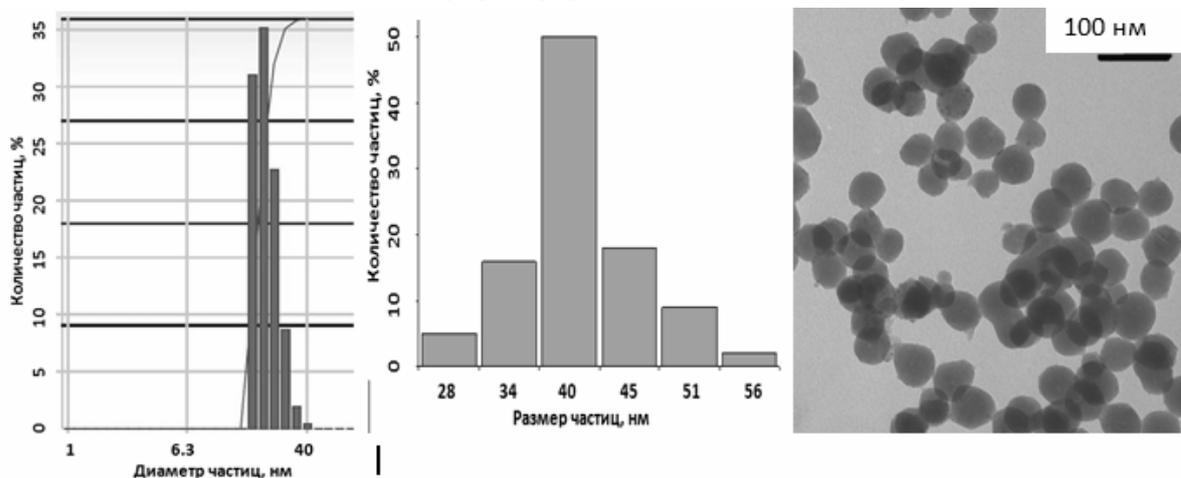


Рис. 6. Распределение числа частиц 1% Pd(OAc)<sub>2</sub>/Y(OH)CO<sub>3</sub> по размерам, полученное методом динамического светорассеяния (а), методом электронной микроскопии (б), и электронная микрофотография наночастиц (в).

### Заключение

Синтезированы наночастицы оксида иттрия Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> размером 22 – 70 нм. Установлено, что увеличение времени синтеза, а также выдерживание растворов, содержащих гидрокарбонат иттрия, приводит к агрегации частиц. Выявлены различия в поведении агрегатов наночастиц в

растворах в зависимости от условий их получения. Определены оптимальные условия синтеза стабильных наночастиц гидрокарбонатов иттрия, которые при прокаливании при температуре 900°C переходят в соответствующий оксид. Методом рентгенофотоэлектронной спектроскопии показано, что

осажденный на поверхности  $Y(OH)CO_3$  и  $Y_2O_3$  Это указывает на высокую вероятность влияния  
Pd существует в виде двух форм: Pd(0) и PdO. подложки на состояние палладиевых частиц.

#### **ЛИТЕРАТУРА:**

1. Sohn S., Kwon Y., Kim Y., Kim D. Synthesis and characterization of near-monodisperse yttria particles by homogeneous precipitation method // *Powder Technology*. 2004. V. 142. P. 136-153.
2. Христич Э.А., Мишихина Е.А., Хлебников В.К., Каплун А.П., Попенко В.И., Буслаева Т.М., Богуславский Л.И. Система двух смешивающихся жидкостей как генератор наночастиц. Синтез наночастиц  $BaSO_4$  при контакте растворов прекурсоров в воде и тетрагидрофуране // *Вестник МИТХТ*. 2011. Т. 6. № 4. С. 40-45.
3. Boguslavsky L.I., Bronner F., Kleinzeller A. Investigation of membrane enzyme systems – New York: Academy Press, 1980. V. 14. P. 1 – 55.
4. Yaguzhinsky L.S., Boguslavsky L.I., Volkov A.G., Rakhmaninova A.B. Synthesis of ATP Coupled with Action of Membrane Proton Pumps at the Octane-Water Interface // *Nature*. 1976. V. 259. P. 494-496.
5. Korgel B.A. Assembly at liquid interfaces // *Nature Materials*. 2010. № 9. P. 701 - 703.
6. Fratzl R., Weinkamer P. Nature's Hierarchical Materials // *Progress in Material Science*. 2007. № 52. P. 1263-1334.
7. Tabony J., Glade N., Demongeot J., Papaseit C. Biological self-organization by way of microtubule reaction-diffusion process // *Langmuir*. 2002. V. 18. P. 7196-7207.
8. Imai H. Self-organized formation of hierarchical structures // *Topics in Current Chemistry*. 2007. V. 270. P. 43-72.
9. Богуславский Л.И. Методы получения наночастиц и их размерно-чувствительные физические параметры. *Вестник МИТХТ*. 2010. Т. 5. № 5. С. 3-12.
10. Jones F., Clegg J., Oliveira A., Rohl A.L., Ogden M.I., Parkinson G.M., Fogg A. M., Reyhani M. Anomalous behaviour within a systematic series of barium sulfate growth modifiers // *Cryst.Eng.Comm.* 2001. V. 40. № 3. P. 1-3.
11. Sastry M. Phase transfer protocols in nanoparticles synthesis // *Current Science*. 2003. V.85. P. 1735-1745.
12. Coveney P.V., Davey R., Griffin J.L.W, He Y., Hamlin J.D., Stackhouse S., Whiting A. A new design strategy for molecular recognition in heterogeneous systems: A universal crystal-free growth inhibitor for barium sulfate // *J. Am. Chem. Soc.* 2000. V. 122. P. 11557- 11558.
13. Pileni M.P. Control of the Size and Shape of inorganic Nanocrystals at various scale from nano to macrodomains // *J. Phys. Chem.* 2007. V. 111. № 26. P. 9019-9038.
14. Traina C.A., Schwartz J. Surface Modification of  $Y_2O_3$  nanoparticles // *Langmuir*. 2007. V. 23. P. 9158-9161.