

Кластеры палладия в образцах нанопористого углерода: структурные свойства

© А.М. Данишевский, Р.Н. Кютт, А.А. Ситникова, Б.Д. Шанина*, Д.А. Курдюков, С.К. Гордеев**

Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе Российской академии наук, Санкт-Петербург, Россия

* Институт физики полупроводников им. В.Е. Лашкарева Национальной академии наук Украины, Киев, Украина

** Центральный научно-исследовательский институт материалов, Санкт-Петербург, Россия

E-mail: alex.d@mail.ioffe.ru

(Поступила в Редакцию 10 июня 2008 г.)

Проведены структурные исследования образцов нанопористого углерода, приготовленных из карбидов кремния и бора, с кластерами палладия, введенными в них. Рентгеновская и электронная дифракция показывает, что основная масса кластеров Pd имеет кубическую гранцентрированную решетку. Проведены измерения малоуглового рентгеновского рассеяния. При определенных допущениях анализ их позволил определить размеры кластеров металла. Размеры кластеров, полученных на снимках в просвечивающем электронном микроскопе (ПЭМ), оказались не слишком близки к ним и находились в диапазоне 4–14 нм. По-видимому, различие связано с локальным характером измерений в ПЭМ. Помимо относительно крупных кластеров приведенного диапазона в образцах наблюдаются очень мелкие кластеры, меньшие размера одной микропоры. Их особенно много в $C(SiC)B: Pd$, где их размеры оказались в пределах 0.5–0.7 нм. В $C(B_4C)B: Pd$ малых кластеров существенно меньше, и их размеры несколько больше: 1.2–1.6 нм. Обсуждаются возможные причины ферромагнетизма, наблюдавшегося в указанных образцах. Высказано предположение, что магнетизм может быть связан с малыми кластерами, которые к тому же не имеют кубической симметрии.

Работа поддержана грантом РФФИ (№ 07-02-00546 а).

PACS: 62.23.Pq, 81.05.Rm, 81.05.Uw, 61.05.cp, 61.05.cf, 68.37.Lp

1. Введение

Введение металлов в поры нанопористых объемных матриц дает возможность получить их в виде малых кластеров и изучать их свойства в данном состоянии. Один из побудительных мотивов этого исследования — очень важная роль малых металлических частиц в каталитических реакциях, используемых в промышленной химии. Высокую каталитическую активность объясняют электронным и геометрическим эффектами, причем и тот и другой связаны с малыми размерами частиц [1].

Использование матриц, обладающих регулярной системой наноразмерных полостей и каналов, является удобным способом стабилизации инородных ультрадисперсных частиц, состоящих из небольшого количества атомов и молекул. Такая стабилизация важна в тех случаях, когда эти частицы не могут существовать сами по себе в виде конденсированных тел в силу своих химических и термодинамических свойств. Кроме того, для ряда применений металлоуглеродных композитов требуется наличие в них кластеров, близких по размерам. В качестве такой объемной матрицы может быть использован нанопористый углерод, приготовленный из карбидов (КНПУ) путем химического удаления карбидообразующих элементов в атмосфере хлора. Образцы КНПУ обладают высокой пористостью и имеют одно-

родные по размеру микро- или мезопоры в зависимости от типа исходного карбида [2–5].

В настоящей работе изучались образцы КНПУ с введенными в них кластерами палладия. В нашей предыдущей работе [6], в которой исследовались магнитные свойства кластеров палладия в образцах КНПУ методом электронного спинового резонанса (ЭСР), выяснилось, что данные композитные образцы обладают слабыми ферромагнитными свойствами. В исходных образцах КНПУ магнетизм не регистрировался.

Массивный кристаллический палладий ферромагнитными свойствами не обладает. Однако в системах с пониженной размерностью, в которых координационное число уменьшается по сравнению с объемными системами, магнетизм Pd возможен. В теоретических работах [7–9] была показана вероятность появления магнетизма Pd в моно- и мультислоях, а также в малых кластерах. В этой связи интересно выяснить, каковы же структура, размер и форма кластеров палладия в указанных образцах.

2. Исследуемые образцы

Палладий вводился в образцы КНПУ, приготовленные из карбидов кремния $C(SiC)$ и бора $C(B_4C)B$. Исходный карбид кремния был в виде поликристаллических гранул со средним размером $\sim 2\text{--}4\text{ мкм}$, а образцы из

карбида бора приготавливались из мелкого порошка B_4C . Удаление карбидообразующих элементов выполнялось посредством отжига в атмосфере хлора. В случае КНПУ из B_4C для получения объемных образцов из порошка использовались предварительно сформированные на временном связующем элементы, которые подвергались перед хлорированием отжигу в метане, в результате чего порошок скреплялся пироуглеродом (на это указывает индекс B). Пироуглерода в образцах $C(B_4C)B$ было около 29%. Образцы были выполнены в виде цилиндров диаметром 10 мм и высотой также 10 мм.

Следует подчеркнуть, что использование порошковой технологии обуславливает помимо микропор наличие макропор как пространства между порошинками. Частично макропоры заполняются пироуглеродом.

Для введения палладия указанные образцы КНПУ длительно (~ 15 h) вымачивались в растворе хлористого палладия в этаноле, просушивались (в вакууме при $T = 100^\circ C$) и далее с целью восстановления металлического палладия в порах отжигались в проточном водороде при температуре $450^\circ C$ в течение 2 h, а затем продувались газообразным азотом. Приведенные циклы описанных процедур для более эффективного введения кластеров палладия повторялись 7 раз. При этом увеличение массы образцов составило $\sim 52\%$. На указанных образцах осуществлялись исследования по рентгеновской дифракции и малоугловому рентгеновскому рассеянию (МУРР) для определения размеров палладиевых кластеров. Измерения проводились на двухкристальном дифрактометре с высококачественным монохроматором из кристаллического германия. После проведения рентгеновских исследований структура образцов изучалась на просвечивающем электронном микроскопе Philips EM-420.

3. Рентгеновские исследования

1) На рентгеновских дифрактограммах от объемных образцов КНПУ наблюдаются два широких пика с вершинами при $2\theta_m \sim 25-25.9^\circ$ и $\sim 44^\circ$ [10]. В [10,11] было показано, что в каркасе образцов КНПУ имеются как sp^2 -, так и sp^3 -фазы углерода. После введения металла добавляются еще два пика с максимумами $2\theta_m \sim 40.12$ и 46.7° (рис. 1), соответствующие гранецентрированной (ГЦК) решетке палладия. Из полуширин аппроксимирующих их лоренцианов в соответствии с формулой Шерера можно оценить средние размеры Pd-кластеров, вносящих вклад в данный дифракционный пик. Так, для образца $C(B_4C)B: Pd$ средний размер кластеров оказался в направлении [111] ~ 16 nm, а в направлении [200] ~ 12 nm. Для $C(SiC): Pd$ средний размер в направлении [111] ~ 21 nm. Конечно, это не означает, что в данных образцах не имеется Pd-кластеров значительно меньших размеров, но они не вносят сколько-нибудь существенного вклада в рентгеновскую дифракционную картину.

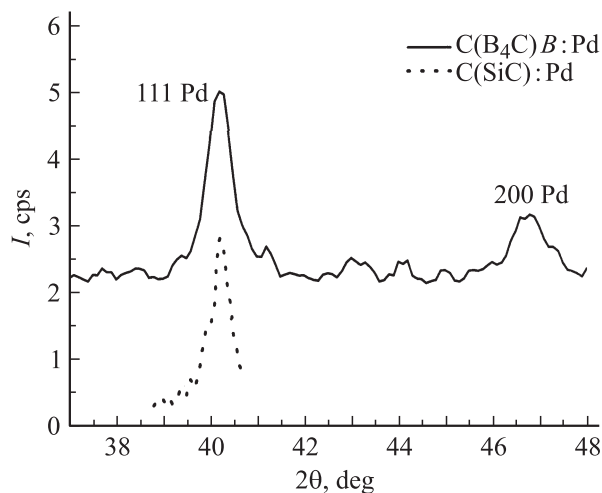


Рис. 1. Картины рентгеновской дифракции, полученные на образцах $C(B_4C)B: Pd$ и $C(SiC): Pd$.

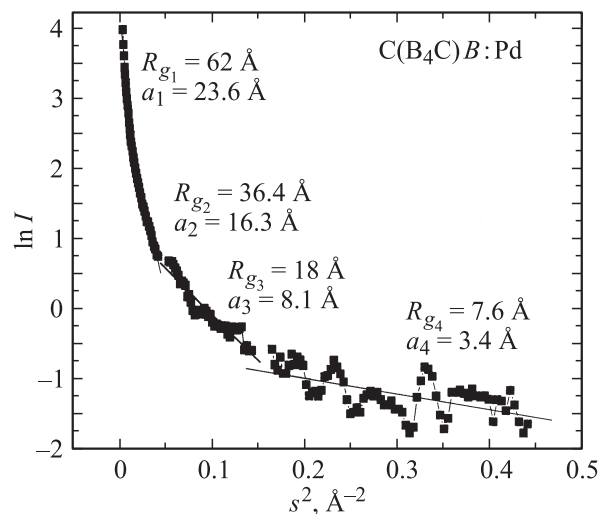


Рис. 2. Исправленная кривая МУРР (в координатах Гинье) для образца $C(B_4C)B: Pd$, полученная из экспериментальной кривой $I(s)$ с учетом поправок на интенсивность первичного пучка, прошедшего через образец без рассеяния, и высоту приемной щели. R_{gk} — радиусы Гинье, a_k — радиусы рассеивающих частиц в сферическом приближении.

2) МУРР изучалось на образце $C(B_4C)B: Pd$ в диапазоне углов $0.5-10^\circ$ с разрешением 0.15° . На рис. 2 приведена зависимость $\ln I(s^2)$, полученная из экспериментальной кривой $I(2\theta)$, где $s = 4\pi \sin \theta / \lambda$ — модуль вектора рассеяния ($\lambda = 0.1541$ nm — длина волны $CuK\alpha$ -излучения). При построении кривой на рис. 2 из углового распределения измеренной интенсивности вычиталась интенсивность проходящего первичного пучка, скорректированного на поглощение в образце.

Из рис. 2 видно, что никаких участков $I(s) \sim s^{-4}$, типичных для асимптотического поведения рассеяния от поверхностно гладких 3D-частиц с размером R

(для $s \gg R^{-1}$), на данной зависимости не имеется. В таком случае полученные данные можно рассматривать как результат суммирования интенсивностей рассеяния несколькими группами наночастиц с различными размерами и анализировать их в модели Гинье [12] для полидисперсной системы [13]. На бесструктурной кривой можно условно выделить четыре участка ее спада, которые можно аппроксимировать прямолинейными зависимостями $\ln I_k(s) \sim s^2$ ($k = 1-4$). Из наклона указанных прямых и их пересечения с осью ординат определены значения радиусов инерции R_{gk} , соответствующих наночастицам определенных размеров. На рис. 2 приведены также радиусы данных частиц в предположении, что частицы сферические. Проведенный анализ основывался на следующих допущениях: а) палладиевые частицы рассеивают независимо; б) контраст электронной плотности между палладием и углеродом практически такой же, как контраст между палладием и пространством пор, так что рассеяние от интерфейса Pd–C эквивалентно рассеянию на границе Pd–пора.

4. Электронная микроскопия

Структуры образцов $C(B_4C)V: Pd$ и $C(SiC): Pd$ изучались с использованием просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ). На рис. 3 и 4 показаны изображения указанных образцов, полученные в ПЭМ. Хотя средние размеры микропор для $C(SiC)$ из результатов адсорбционных и рентгеновских измерений [2–4] оцениваются как 0.8 нм, а для $C(B_4C)V$ эти размеры распределены в диапазоне от 0.6 до 2.5 нм [5], на приведенных рисунках видны более крупные объемные кластеры Pd с размерами от 4 до 14 нм. На рис. 5 показаны гистограммы размеров относительно крупных кластеров палладия. То, что указанные частицы образованы именно палладием с ГЦК-структурой, подтверждается картинами электронной дифракции. Возникновение таких довольно крупных кластеров определяется, по-видимому, тем, что микропоры в образцах КНПУ сообщаются между собой,

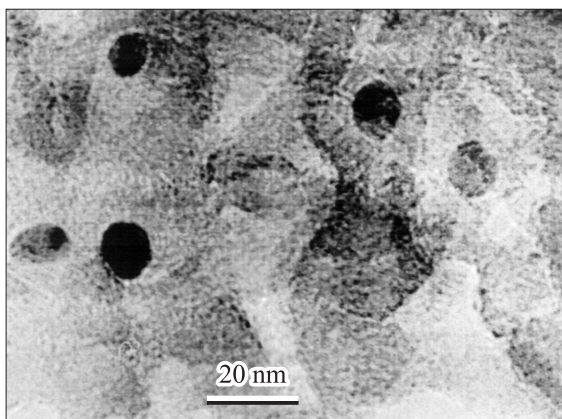


Рис. 3. Изображение структуры $C(SiC): Pd$, полученное в ПЭМ.

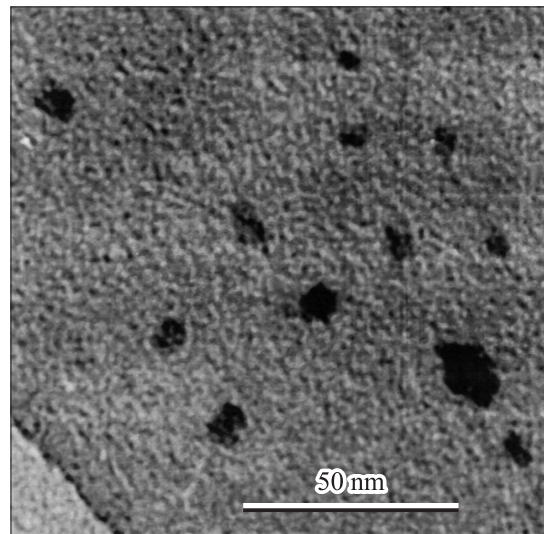


Рис. 4. Изображение структуры $C(B_4C)V: Pd$, полученное в ПЭМ.

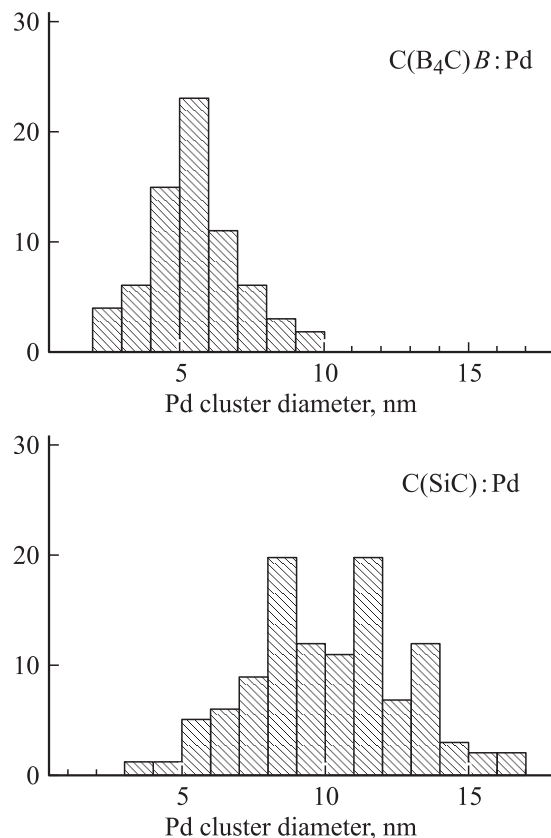


Рис. 5. Гистограммы размеров крупных кластеров палладия, полученные из анализа снимков образцов $C(SiC): Pd$ и $C(B_4C)V: Pd$ в ПЭМ.

и кластеры металла в процессе их введения прорастают между углеродными мостиками, захватывая несколько ячеек в углеродном каркасе. В ряде случаев это как

будто видно и на снимках, полученных в ПЭМ. Однако помимо этих довольно крупных кластеров видны и гораздо более мелкие частицы металла. Их особенно много в образце $C(\text{SiC}):\text{Pd}$, в котором их размеры находятся в пределах 0.5–0.7 нм. Малые частицы в образце $C(\text{B}_4\text{C})\text{B}:\text{Pd}$ (1.1–1.6 нм) также наблюдаются, но их там гораздо меньше. С другой стороны, на снимках образца $C(\text{SiC}):\text{Pd}$, полученных под углом дифракции от ГЦК-структуры (темнопольное изображение), малых кластеров почти не наблюдается. Этот факт свидетельствует о том, что указанные малые частицы имеют либо другую симметрию, либо неупорядоченную (аморфизированную) структуру.

5. Обсуждение результатов

Как уже упоминалось, анализ спектров ЭСР показал, что какая-то группа Pd-кластеров имеет ферромагнитные свойства. Ожидать появления таких свойств исходя из теоретических исследований [8] можно только для палладиевых частиц с пониженной размерностью. В объемных ГЦК-структурах, включающих тысячи атомов, обнаружение магнетизма предсказывалось в [14] только в случае увеличения постоянной решетки α на 5.3% при отсутствии спин-орбитального взаимодействия и на $\sim 10\%$ при его наличии. В опубликованных экспериментальных работах такого значительного увеличения величины α в Pd-кластерах не наблюдалось.

В работе [15] обсуждается экспериментальное наблюдение магнетизма достаточно больших (средний размер 23 нм) свободно приготовленных палладиевых кластеров. Все технологические процессы и дальнейшие магнитные исследования проводились в высоком ($< 10^{-8}$ Torr) вакууме. Частицы металла представляли собой совершенные кристаллы с хорошей огранкой. Они имели стабильные ферромагнитные свойства с температурой Кюри $T_C = 590$ К. Однако при напуске в камеру небольшого количества кислорода и его адсорбции на Pd магнитные свойства системы исчезали, из чего был сделан вывод о наличии только поверхностного ферромагнетизма (ФМ). Из измерений магнитных свойств определенных групп палладиевых частиц с разным средним размером авторы [15] вычислили размерную зависимость поверхностной намагниченности. При уменьшении среднего размера частиц эта величина существенно возрастала. Оценка толщины магнитного поверхностного слоя дала величину ~ 0.8 нм. Это согласуется с приведенным выше утверждением, так как такой слой на поверхности частиц имеет пониженную размерность (и, возможно, симметрию). Представленные в настоящей работе результаты были получены на образцах, длительно находившихся после их приготовления на воздухе, и поэтому наличие поверхностного магнетизма в них рассматривать, по-видимому, нецелесообразно.

Имеются экспериментальные свидетельства [16] того, что на ранних стадиях процесса роста кластеров Pd его

атомы формируют многократно двойниковые частицы с некристаллографической пятикратной осью симметрии, и это в конечном счете приводит к формированию икосоздрической решетки. В работе [17] эта икосоздрическая некристаллографическая симметрия моделируется с использованием пространственной группы $Im\bar{3}$ (авторы называют ее усеченной *bcc*-структурой) с 13 атомами в примитивной ячейке. В такой структуре электронные *d*-состояния в отличие от ГЦК-симметрии не расщепляются полем решетки, и плотность состояний на уровне Ферми в этом случае оказывается существенно большей, что важно для возможного появления магнетизма. В работе [8] проводились расчеты *bcc* Pd-кластеров из 13 атомов, и они предсказывают стабильную икосоздрическую структуру с средним магнитным моментом $0.14 \mu_B$ на атом. Расчеты, проведенные в работе [17] другим способом для более крупных (< 6.8 нм) свободных кластеров Pd, показали, что такие частицы вполне могут иметь симметрию $Im\bar{3}$ и в этом случае должны проявлять ферромагнитные свойства с средним магнитным моментом $0.11 \mu_B$ на атом.

В связи с изложенным можно предположить, что малые частицы (≤ 1 нм) Pd в образцах КНПУ, имеющие структуру, отличную от ГЦК-решетки, могут быть источниками ФМ, и это согласуется с тем фактом, что ФМ наблюдается в образце $C(\text{SiC}):\text{Pd}$, в котором малых кластеров намного больше, чем в $C(\text{B}_4\text{C})\text{B}:\text{Pd}$.

Тем не менее на данном этапе нельзя отвергать возможность наличия магнитных свойств и у кластеров палладия больших размеров в образцах КНПУ. Дело в том, что, как уже упоминалось, они, возможно, не являются массивными образованиями, а прорастают через несколько соединяющихся между собой ячеек пористого углеродного каркаса (ПУГК) и образуют как бы локальную металлическую сетку в ПУГК. Вероятно, это связано с понижением размерности отдельных фрагментов этой объемной сетки. Кроме того, указанные элементы такой многосвязной структуры, по-видимому, достаточно малы, что увеличивает роль поверхностных взаимодействий в системе металл–углерод.

В данном варианте структуры кластеров при объяснении более сильно выраженного магнетизма образца $C(\text{SiC}):\text{Pd}$ в сравнении с $C(\text{B}_4\text{C})\text{B}:\text{Pd}$ можно подчеркнуть, что в углеродном каркасе первого из них, несмотря на значительно меньший размер микропор, крупные кластеры палладия имеют в среднем большие размеры и их суммарно больше, чем во втором.

Список литературы

- [1] W.A. Mohun. Proc. 4th Biennial Conf. Carbon. Pergamon, Oxford (1959). P. 443; W.A. Mohun. US Patent 3066099 (1962).
- [2] Н.Ф. Федоров, Г.К. Ивахнюк, В.В. Тетенов, Г.В. Матюхин. ЖПХ **54**, 7, 1464 (1981); Н.Ф. Федоров, Г.К. Ивахнюк, Д.Н. Гаврилов. ЖПХ **55**, 1, 46 (1982); **55**, 1, 272 (1982).

- [3] V. Kuznetsov, S. Gordeev, T. Ekstrom. Proc. 6 th Int. Sem. on double layer capasitors and similar energy devices. Florida (1966); T. Ekstrom, S. Gordeev, V. Kuznetsov, J. Cederstrom. Proc. 7th Int. Sem. on double layer capasitors and similar energy devices. Dee Field Beach, USA (1997).
- [4] Р.Н. Кютт, Э.А. Сморгонская, С.К. Гордеев, А.В. Гречинская, А.М. Данишевский. ФТТ **41**, 8, 1484 (1999).
- [5] R.K. Dash, A. Nikitin, Yu. Gogotsi. Microporous Mesoporous Mater. **72**, 203 (2004).
- [6] Б.Д. Шанина, А.М. Данишевский, А.И. Вейнгер, Д.А. Курдюков, С.К. Гордеев. ФТТ **51**, 3, 596 (2009).
- [7] V.L. Moruzzi, P.M. Marcus. Phys. Rev. B **39**, 471 (1989).
- [8] M.J. Zhu, D.M. Bylander, M. Kleinman. Phys. Rev. B **42**, 2874 (1990).
- [9] S. Bourab, C. Demangeat, A. Mokrani, M. Dreyse. Phys. Lett. A **151**, 103 (1990); B.V. Reddy, S.N. Khanna, B.I. Dunlap. Phys. Rev. Lett. **70**, 3323 (1993); K. Lee. Phys. Rev. B **58**, 2391 (1998).
- [10] Р.Н. Кютт, А.М. Данишевский, Э.А. Сморгонская, С.К. Гордеев. ФТП **37**, 7, 811 (2003).
- [11] А.М. Danishevskii, G.N. Mosina, E.A. Smorgonskaya, S.K. Gordeev, A.V. Grechinskaya, C. Jardin, R. Meadre, O. Marty. Diamond Related Mater. **12**, 378 (2003).
- [12] Д.И. Свєргун, Л.А. Фейгин. Рентгеновское и нейтронное малоугловое рассеяние. Наука, М. (1986). 278 с.
- [13] А.И. Китайгородский. Рентгеновский структурный анализ малых и аморфных тел. ГИТТЛ, М. (1952). 588 с.
- [14] L. Fritsche, J. Noffke, H. Eckardt. J. Phys. F **17**, 943 (1987).
- [15] T. Shinohara, T. Sato, T. Taniyama. Phys. Rev. Lett. **91**, 197201 (2003).
- [16] A. Renou, M. Jillet. Surf. Sci. **106**, 27 (1981).
- [17] L. Vitos, B. Johansson. Phys. Rev. B **62**, R 11957 (2000).