

УДК 546.92;678.746.523

Н.А. ЗАКАРИНА, Е.А. БЕКТУРОВ

НАНОЧАСТИЦЫ ПЛАТИНЫ, СТАБИЛИЗИРОВАННЫЕ ПОЛИВИНИЛПИРРОЛИДОМ, В РЕАКЦИИ ГИДРОГЕНИЗАЦИИ

Исследовано влияние концентрации, молекулярной массы поливинилпирролидона и времени восстановления на размер и каталитическую активность наноразмерных частиц платины.

Полимер-металлические композиты, содержащие наноразмерные частицы металлов привлекают большое внимание исследователей благодаря их уникальным электромагнитным, оптическим и каталитическим свойствам [1-4].

Один из способов получения таких нанокompозитов – восстановление ионов металлов в растворах полимеров [5,6]. В результате этих процессов получают золи наноразмерных частиц нульвалентных металлов, стабилизированные макромолекулами.

Цель настоящей работы – изучение влияния условий синтеза коллоидной платины в присутствии защитного агента поливинилпирролидона (ПВПД) с различной молекулярной массой (ММ) на дисперсность, структуру и каталитическую активность Pt-золей в модельной реакции гидрогенизации диметилэтинилкарбинола (ДМЭК).

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Коллоидную Pt готовили путем восстановления H_2PtCl_6 метанолом в присутствии ПВПД. Варьировали время восстановления (t), молекулярную массу (ММ) ПВПД, его концентрацию (C_n). Структуру и размер частиц платины в коллоидах определяли методом просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ, ЭМВ-100АК, увеличение 160000). Гидрирование ДМЭК осуществляли в каталитической «утке» при интенсивном перемешивании на 5 мл коллоидной Pt в водных растворах при 20°C.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Изучено влияние молекулярной массы полимера на размеры частиц коллоидной платины (Таблица 1.).

Было показано, что при одинаковом времени восстановления (30 мин) ММ защитного полимера оказывает существенное влияние на структуру и размер частиц Pt в коллоидных дисперсиях. При стабилизации Pt ПВПД с $ММ = 12 \cdot 10^3$ формируются очень мелкие частицы (1,5-2,0 нм) одинакового размера. При таких условиях получения отсутствуют крупные частицы, очень редко встречаются агрегаты металлических частиц. С увеличением ММ до $24 \cdot 10^3$ размер частиц Pt растет до 2,0-3,0 нм. Частицы светятся в темнопольном изображении и по микрофракционным данным представляют собой металлическую платину (рис. 1).

Наряду с мелкими частицами одинаковой величины встречаются сферические образования с размерами 12,18,30 и 42 нм, которые имеют рыхлую структуру и крупные квадратные и прямоугольные частицы (100-150 нм). С ростом ММ полимера размер металлических частиц растет до 3-4 нм, часть из которых располагается в виде цепочек или глобул. Количество их растет с увеличением ММ защитного полимера. В случае полимера с $ММ=560 \cdot 10^3$ наряду с частицами Pt, которые агрегированы в сферические образования с рыхлой структурой (рис.2), наблюдается большое количество мелких частиц с размера-

Таблица 1. Размер частиц коллоидной платины и агрегатов при различной молекулярной массе ПВПД, $C_n=0,2\%$

ММ ПВПД $\cdot 10^{-3}$	Время восстановления, мин	Размер частиц, нм	Размер агрегатов, нм
12	30	1,5-2,0	-
24	30	2,0-3,0	12-42; 100-150
50	30	2,0-3,0	112-196
560	30	3,0-4,0	60-165
560	120	3,0-4,0	24-210



Рис. 1. Электронномикроскопический снимок (темнопольное изображение) коллоидной Pt, стабилизированной ПВПД с $MM = 24 \cdot 10^3$; $C_n = 0,2\%$; $t_{\text{восст.}} = 30$ мин. Увеличение 160000. 1мм-6 нм



Рис. 3. Электронномикроскопический снимок (темнопольное изображение) коллоидной Pt, стабилизированной ПВПД с $MM = 560 \cdot 10^3$; $C_n = 0,2\%$; $t_{\text{восст.}} = 2$ часа. Увеличение 160000. 1мм-6 нм

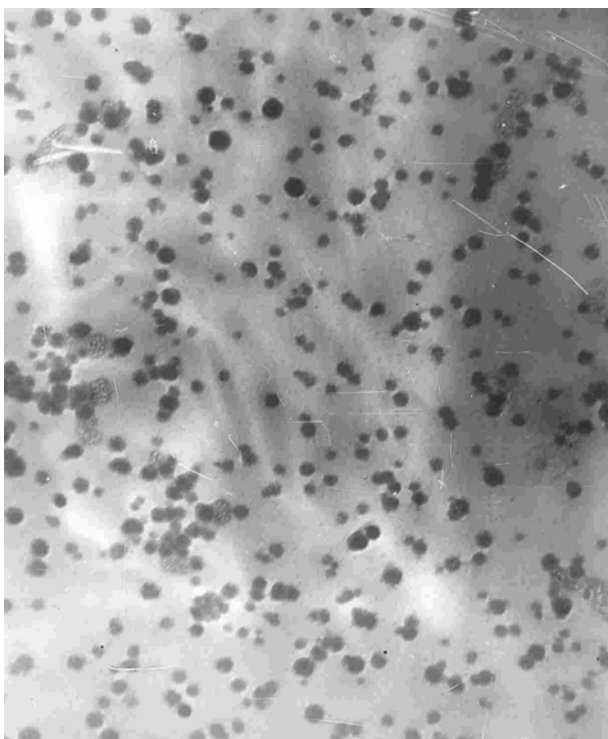


Рис. 2. Электронномикроскопический снимок коллоидной Pt, стабилизированной ПВПД с $MM = 560 \cdot 10^3$; $C_n = 0,2\%$; $t_{\text{восст.}} = 30$ мин. Увеличение 30000. 1мм-33 нм

ми 3,0-4,0 нм, которые светятся в темнопольном изображении. Таким образом, рост длины цепи полимера способствует агрегации частиц Pt.

С увеличением времени восстановления с 30 минут до 2 часов, дисперсность Pt не изменяется, и в темнопольном изображении видны однородные по размеру светящиеся частицы Pt (рис. 3).

Концентрация полимера оказывает влияние на размер образующихся наночастиц (табл. 2.).

Так, для поливинилпирролидона с $MM = 560 \cdot 10^3$ при времени восстановления $t = 30$ мин при низких концентрациях полимера $C_n = 0,2\%$ и $C_n = 0,4\%$ основная масса частиц имеет размер 3-4 нм, присутствуют также агрегаты размером 60-165 нм (рис. 2). Для более высоких концентраций полимера наблюдается диспергирование рыхлых агрегатов частиц. Так для концентрации ПВПД $C = 0,6\%$ размер частиц уменьшается до 1,5-2 нм, а размер агрегатов до 12-36 нм. Дальнейшее увеличение концентрации полимера до 1,2% не влияет на дисперсность частиц Pt и снижает содержание агрегатов. Необходимо отметить, что при такой концентрации ПВПД затрудняется наблюдение частиц из-за очень плотной пленки полимера, который выгорает под электронным лучом.

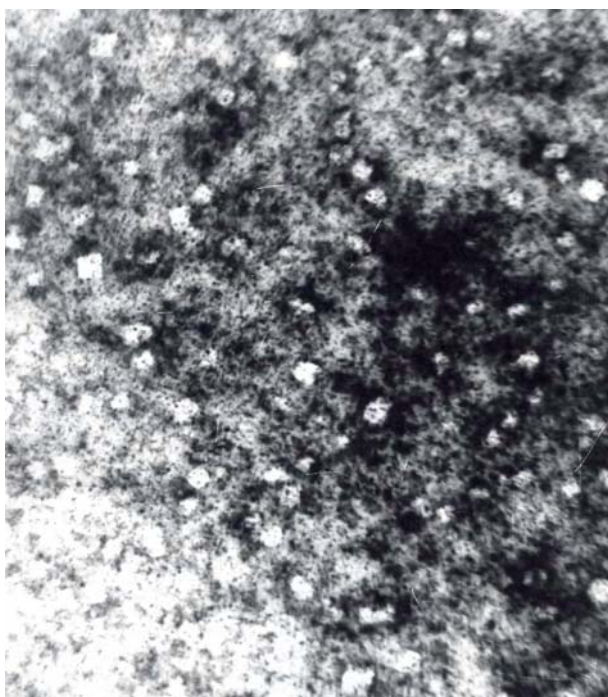


Рис. 4. Электронномикроскопический снимок коллоидной Pt, стабилизированной ПВПД с $MM=24 \cdot 10^3$; $C_n=1,2\%$; $t_{\text{восст.}}=30$ мин. Увеличение 160000. 1мм-6 нм

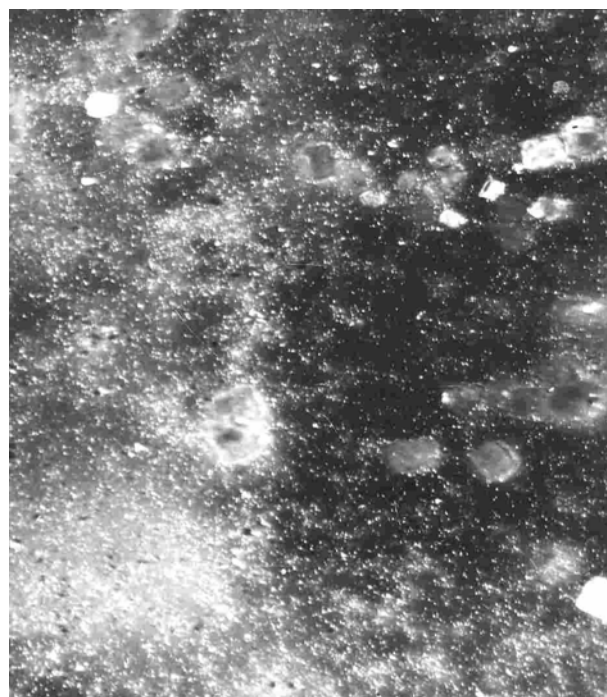


Рис. 5. Электронномикроскопический снимок (темнопольное изображение) коллоидной Pt, стабилизированной ПВПД с $MM=24 \cdot 10^3$; $C_n=0,2\%$; $t=2$ часа; 1мм-10нм

Аналогичная картина наблюдается для полимера с $MM=24 \cdot 10^3$ и времени восстановления $t=30$ мин. Для $C_n=0,2\%$ размер наночастиц 3-4 нм, агрегаты 12-42 и 100-150 нм, для $C_n=0,6\%$ размер основной массы частиц 1,5-2 нм, агрегаты 12-42 нм (рис. 4).

Дальнейшее увеличение концентрации ПВПД до 1,2% не изменяет размер частиц, а агрегаты исчезают (табл. 2.).

Систематическое исследование влияния времени восстановления H_2PtCl_6 в присутствии стабилизирующего полимера (ПВПД) показало, что варьирование времени восстановления оказывает существенное влияние на структуру и размер

металлических частиц платины. Электронномикроскопическим методом показано, что в присутствии 0,2% ПВПД с молекулярной массой $24 \cdot 10^3$ в течение первых 30 минут восстановления формируются мелкие кристаллические частицы платины, которые светятся в темнопольном изображении и дают микродифракционную картину. Наряду с мелкими частицами размером 2-3 нм, которые составляют 99,5% всех частиц, в этих условиях формируются сферические образования и правильно ограниченные кристаллы прямоугольной и квадратной формы с размерами от 15-20 нм до 100-150 нм. С увеличением времени восстановления до 1 часа, как и в предыдущем об-

Таблица 2. Размер частиц коллоидной платины и агрегатов при различной концентрации полимера, $t_{\text{восст.}}=30$ мин

$C_{\text{П}}$ %	ММ ПВПД $\cdot 10^3$	Размер частиц, нм	Размер агрегатов, нм
0,2	24	2-3	12-42; 100-150
0,6	24	1,5-2,0	12-42
1,2	24	1,5-2,0	-
0,2	560	3-4	60-165
0,4	560	3-4	100-150
0,6	560	1,5-2	12-36
1,2	560	1,5-2	-

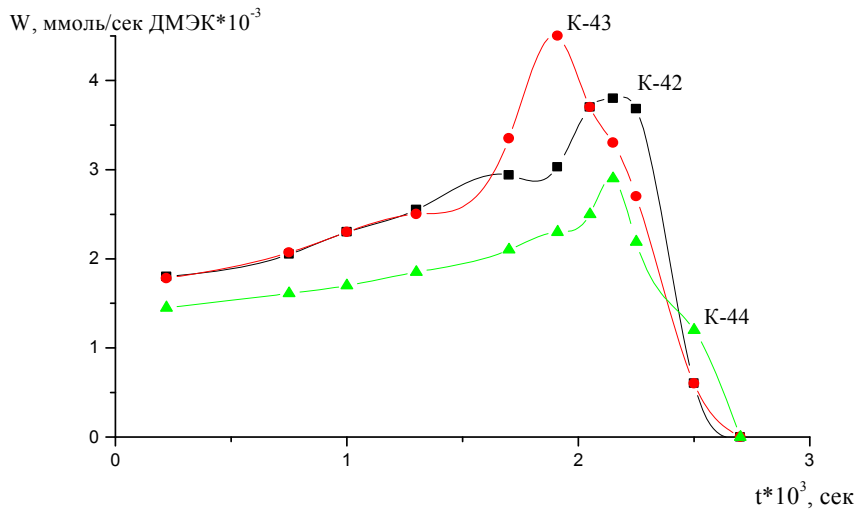


Рис. 6. Влияние времени восстановления Pt на скорость гидрирования ДМЭК. К-42 – 30 мин, К-43 – 60 мин, К-44 – 120 мин. $MM = 24 \cdot 10^3$; $C_n = 0,2\%$

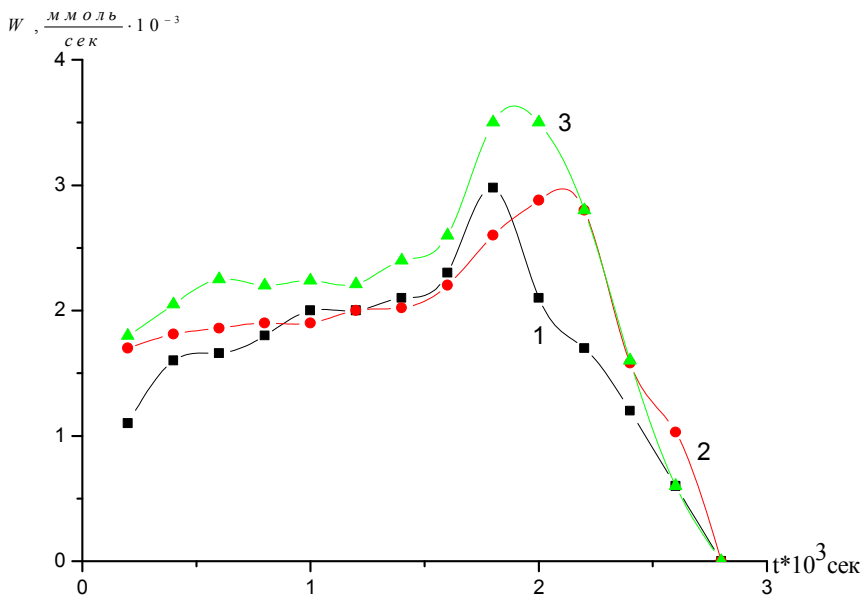


Рис. 7. Влияние концентрации ПВПД ($MM=560 \cdot 10^3$) на скорость гидрирования ДМЭК. 1 – $C_n = 0,2\%$; 2 – $C_n = 0,4\%$; 3 – $C_n = 1,2\%$

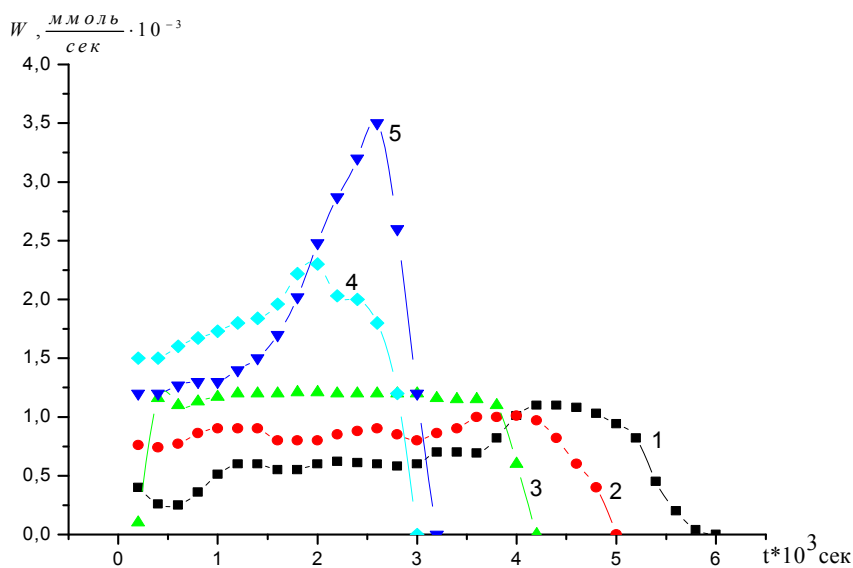


Рис. 8. Влияние ММ ПВПД ($C_n = 0,2\%$; $t=30$ мин) на скорость гидрирования ДМЭК. 1 – $M=12 \cdot 10^3$; 2 – $M=24 \cdot 10^3$; 3 – $M=50 \cdot 10^3$; 4 – $M=560 \cdot 10^3$; 5 – $M=560 \cdot 10^3$, $t=2$ ч

разце, имеется два вида частиц: крупные, правильно ограниченные кристаллы и мелкие кристаллы, размер которых немного увеличился (~3 нм). Содержание мелких кристаллов составляет 97,4%. Кроме того, в этом образце также формируются агрегаты частиц, количество которых растет с увеличением времени восстановления.

Дальнейшее увеличение времени восстановления приводит к укрупнению основной массы металлических частиц платины, наряду с которыми также встречаются крупные, хорошо ограниченные кристаллы кубической формы (рис.5).

Все частицы светятся в темнопольном изобращении. Основное их число (~99,1%) имеет размеры ~8-9 нм, размер крупных агрегатов колеблется в пределах 50-100 нм.

Каталитическая активность Pt-золей, стабилизированных ПВПД ($M=24 \cdot 10^3$), была изучена при жидкофазной гидрогенизации ДМЭК. Кинетические кривые гидрирования ДМЭК характеризуются максимумом во второй половине процесса (рис.6). Для образцов К-42 и К-43 с размерами 2-3 нм активность катализатора меняется незначительно.

При переходе к образцу со временем восстановления 120 мин (К-44), т.е. с укрупнением частиц Pt до 8 - 9 нм, наблюдается значительное снижение активности как в первой, так и во второй половине реакции (рис.3). На всех изученных образцах коллоидной платины реакция идет неселективно, т.е. одновременно происходит гидрирование как тройной связи, так и образующейся двойной связи диметилвинилкарбинола. Селективность гидрирования С?С связи ДМЭК на образцах К-42 и К-43 составляет 64 и 63 % и резко снижается до 40% с ростом размера частиц платины до 8-9 нм в образце К-44.

Для ПВПД с $M=24 \cdot 10^3$ при времени восстановления $t=30$ мин увеличение концентрации полимера от 0,2 до 1,2% приводит к некоторому росту каталитической активности (Рис.7), в связи с диспергацией рыхлых образований и ростом работающей поверхности частиц Pt.

С ростом ММ ПВПД от $12 \cdot 10^3$ до $560 \cdot 10^3$ удельная активность коллоидной платины в гидрировании ДМЭК растет в 2-2,5 раза (Рис.8).

Гидрирование ДМЭК до соответствующего спирта с двойной связью идет неселективно на

всех изученных коллоидных дисперсиях Pt независимо от ММ стабилизирующего полимера. Из ПЭМ данных видно, что с ростом ММ полимера содержание металлических частиц и их размер растет с 1,5 – 2,0 до 3 – 4 нм (табл.1), с одновременным увеличением количества рыхлых агрегатов частиц, что приводит к росту каталитической активности.

Таким образом, исследование коллоидных дисперсий Pt, стабилизированных ПВПД показало, что при варьировании времени восстановления H_2PtCl_6 , ММ полимера и его концентрации можно синтезировать Pt-золи с монодисперсным распределением частиц Pt по размерам, которые могут быть использованы в реакции гидрогенизации ненасыщенных органических соединений.

ЛИТЕРАТУРА

1. Hirai H., Toshima N. Tailored Metal Catalysts. Ed. Jwasawa Tokyo. Reidel Publ. 1986. P. 87.
2. Помогайло А.Д., Розенберг А.С., Уфлянд И.Е. Наночастицы металлов в полимерах. М.: Химия. 2000. С. 14.
3. Закарина Н.А., Закумбаева Г.Д. Высокодисперсные металлические катализаторы. Алма-Ата. Наука. 1987. 168с.
4. Turkevich J., Miner R.S., Okura I., Namba S., Zakarina N.A. // Perspectives in Catalysis. Lund., 1981. P. III-122.
5. Hirai H., Nakao Y., Toshima N. // J. Macromol. Sci. A., 1979. V. 13. P. 727.
6. Kurihara K., Fendler J.H., Ravet J., Nagy J.B. // J. Molec. Catal. 1986. V. 34. P. 325-335.

Резюме

Платинанын наноөлшемді бөлшектерін поливинилпирролидонның молекулалық массасының, концентрациясының және тотықсыздану уақытысының, реакцияның каталитикалық белсенділігіне және өлшеміне әсері зерттелген.

Summary

Influence of polyvinylpyrrolidone molecular mass, concentration and reducing time on size and catalytic activity of nanosized platinum particles was investigated.

Институт органического катализа и электрохимии им. Д. В. Сокольского МОН РК, г. Алматы

Институт химических наук им.А.Б. Бектурова, г. Алматы

Поступила 11.02.2008 г.