

Metaliczne nanocząstki

Nanocząstki metali pod lupą

ZBIGNIEW KASZKUR

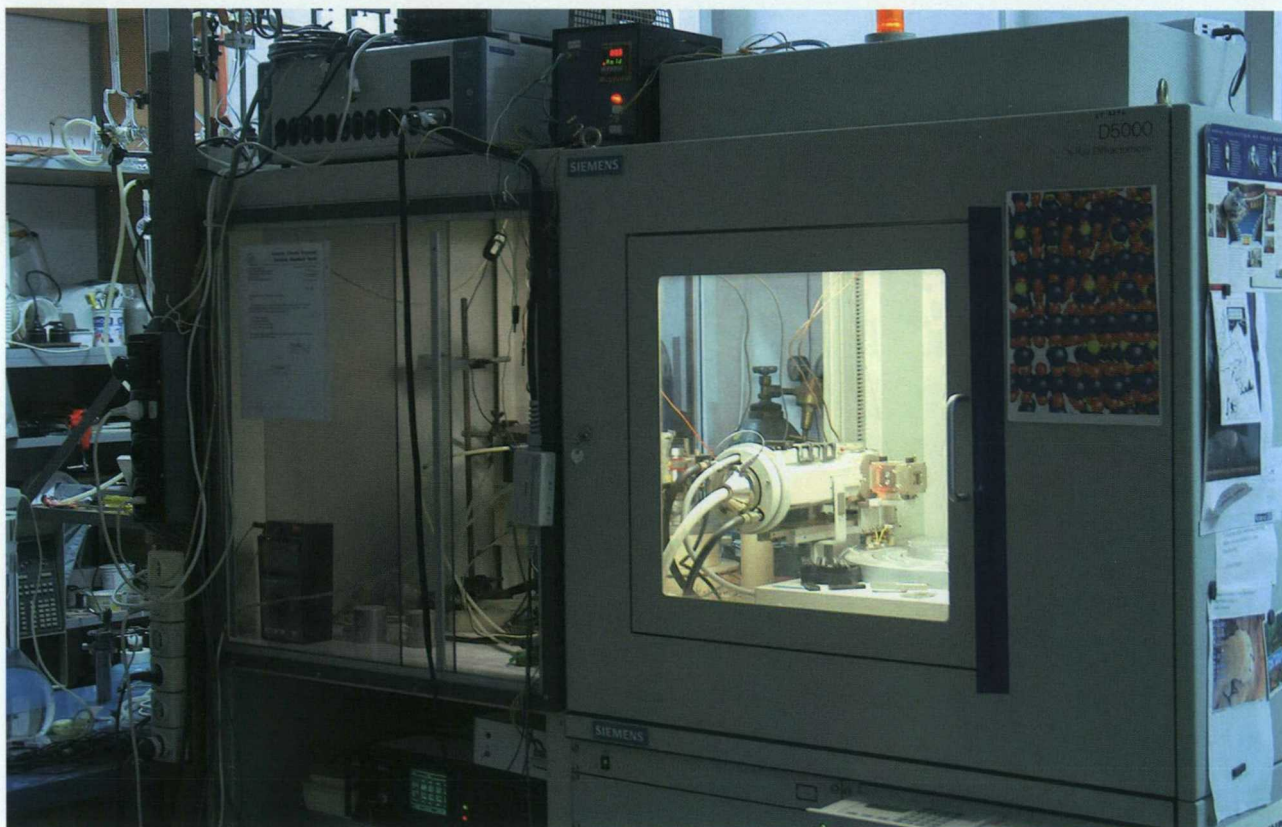
Instytut Chemii Fizycznej
Polskiej Akademii Nauk, Warszawa
zbig@ichf.edu.pl

W ostatnich latach zawrotną karierę robią nowe materiały, będące produktami nanotechnologii, a więc posiadające elementy struktury o wymiarach kilku do kilkuset nanometrów. Przyglądając się takim coraz mniejszym skrawkom materii, rzucmy okiem na... małe grudki metali

Materiały, zawierające nanocząstki metaliczne, stosuje się jako superparamagnetyki, cieczy magnetyczne, nanokoloidy czy warstwy antymikrobowe. Jednak najistotniejszą rolę odgrywają w chemii, jako katalizatory wielu przemysłowych procesów chemicznych.

W procesach katalitycznych wykorzystuje się często metale grupy przejściowej, takie jak pallad (Pd), platyna (Pt), nikiel (Ni) czy kobalt (Co). Ponieważ w katalizie powierzchnia metalu pełni aktywną rolę, umożliwiając i ukierunkowując reakcję chemiczną do pożądanego produktu, naturalnym dążeniem jest maksymalne zwiększenie powierzchni metalu (liczonej na gram materiału), a więc jego rozdrobnienie do rozmiaru nanometrów. Tak uzyskana ogromna powierzchnia oddziałuje z gazami reakcyjnymi, które silnie się z nią wiążą, zmieniając zarówno swoje właściwości, jak i właściwości metalu. Obecnie wyniki wielu doświadczeń wskazują na to, że powierzchnia metalu w trakcie reakcji podlega istotnym przeobrażeniom strukturalnym i jeśli mamy zrozumieć, jak przebiegają elementarne procesy chemiczne, musimy też zrozumieć te przeobrażenia.

Doświadczalna obserwacja ewolucji strukturalnej powierzchni metalu, to jest przearanżowywania się ułożenia atomów, nie jest zadaniem łatwym. Sposób oddzia-



Zbigniew Kaszkur

Rentgenowskie techniki dyfrakcyjne miały, spośród wszystkich fizycznych metod analitycznych, największy wpływ na rozwój XX-wiecznej chemii i nauki o materiałach. Okazuje się, że odpowiednia ich modyfikacja, zastosowana do nanoproszków, umożliwia rejestrację bardzo subtelnych zmian

tywania gazów reakcyjnych z powierzchnią metalu silnie zależy od ciśnienia gazu. Co więcej, progowa energia, wyzwalamąca spontaniczną zmianę uporządkowania powierzchni, jest niższa w przypadku nanocząstek, gdzie powierzchnia pojedynczych eksponowanych ścian krystalicznych jest znacznie mniejsza, choć całkowita powierzchnia metalu znacznie rośnie.

Jak obserwować tak subtelne procesy powierzchniowe? W sukurs przychodzi tu znana i stosowana od blisko wieku technika rentgenowskiej dyfrakcji proszkowej. Odpowiednia modyfikacja tej techniki, zastosowana do nanoprošków, umożliwi rejestrację bardzo subtelnych zmian.

Zasadniczym problemem metodycznym jest interpretacja mierzonych zmian obrazu dyfrakcyjnego, oddających istotną modyfikację struktury powierzchni nanocząstek. Niestety XX-wieczne tradycyjne narzędzia interpretacyjne dyfrakcji proszkowej, oparte na podanym przez W.L. Bragga fundamentalnym warunku dyfrakcji na sieci krystalicznej, nie dają się dobrze zastosować w przypadku interesujących nas struktur.

Dyfrakcja poza prawem Bragga

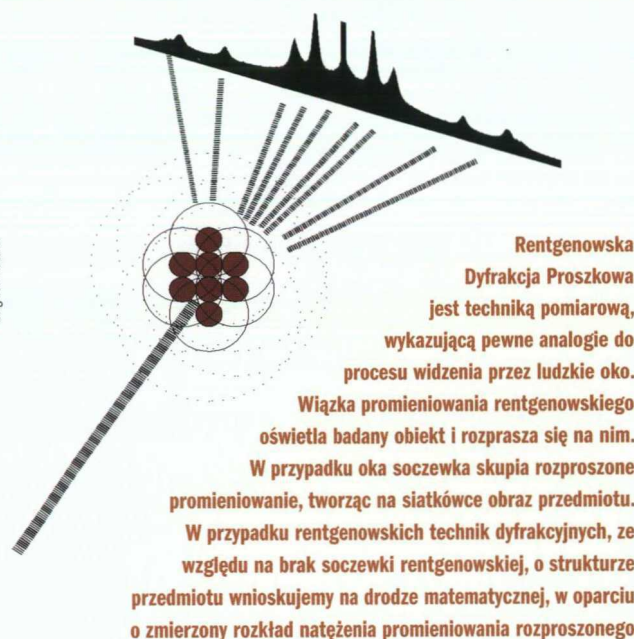
Prawo Bragga opisuje relację między odległością międzypłaszczyznową a kątem dyfrakcji dla dobrze uporządkowanych sekwencji warstw atomowych (np. w sieci krystalicznej), z długimi szeregami równoodległych atomów.

Okazuje się, że wraz ze skracaniem szeregów atomowych w obrazie dyfrakcyjnym następuje nie tylko poszerzenie refleksów dyfrakcyjnych, ale również niewielkie ich przesunięcie. Przesuwanie się refleksów dyfrakcyjnych związane z nanokrystalicznością nie jest duże, ale prowadzi do tego, że położenie całego zestawu obserwowanych poszerzonych refleksów nie jest zgodne z żądanym układem krystalograficznym. Wielkości przesunięć różnych refleksów dyfrakcyjnych zależą między innymi od stanu powierzchni nanokrystalitów. Naturalnym zjawiskiem obserwowanym dla nanokrystalitów metali przejściowych w czystym stanie jest zmniejszenie odległości międzypłaszczyznowych na powierzchni.

Natężenie refleksów dyfrakcyjnych od nanokrystalitów zależy również w znacznym stopniu od struktury ich powierzchni. Monitorując natężenie maksimów dyfrakcyjnych *in situ*, można obserwować zmiany w trakcie procesu np. chemisorpcji gazu na powierzchni.

Dyfrakcja na nanokrystalach

Wszystkie te zjawiska, potwierdzone pomiarami, dostarczają niezbitych dowodów, że nanokrystalit metaliczne mogą znacząco modyfikować strukturę swojej powierzchni pod wpływem czynników chemicznych. Rentgenowska dyfrakcja proszkowa, interpretowana przy pomocy symulacji atomistycznych, pozwoliła nam np. na obserwację puchnięcia nanocząstek metalicznych pod wpływem



Zbigniew Kaszkur

chemisorpcji tlenu. Wiązania powierzchniowe są wtedy wysycane, a średnie odległości międzypłaszczyznowe rosną. Tego typu podejście umożliwiło nam również interpretację strukturalną niekrystalicznych nanostruktur, związanych z obecnością atomów w otoczeniu, wykazującym lokalną symetrię pięciokrotną. Struktury takie, czasem obserwowane mikroskopowo, w przypadku małych skupisk atomów mogą wykazywać korzystniejszą energię wiązania, a więc mogłyby być często obserwowane w populacji bardzo małych nanocząstek.

Podobne podejście okazuje się być również bardzo owocne przy badaniach nanocząstek bimetalicznych, a więc nanofragmentów stopów dwóch metali. W takich nanocząstkach naturalnym zjawiskiem, wpływającym znacząco na ich strukturę, jest segregacja powierzchniowa jednego z metali. Jednak przy zmianie atmosfery gazowej zjawisko to może ulec odwróceniu i korzystniejsza energetycznie może okazać się konfiguracja, w której na powierzchnię wychodzą atomy metalu, pozostającego uprzednio we wnętrzu nanocząstki. Udało się nam nie tylko potwierdzić modelowy opis segregacji w stopach platynowo-kobaltowych (Pd-Co), ale również zaobserwować dynamikę samego zjawiska odwrócenia profilu koncentracji różnych metali w nanokrystalicznym stopie palladu i złota (Pd-Au).

Wydaje się, że tego typu metoda badawcza może odegrać znaczącą rolę w zrozumieniu rzeczywistych procesów chemicznych na drodze, którą chemia zmierza od tablicy Mendelejewa do przyszłego, pełnego, kwantowo-mechanicznego opisu reakcji. Pierwszym krokiem do takiego opisu musi być znajomość rzeczywistej struktury powierzchni katalizatora w trakcie reakcji. ■

Chcesz wiedzieć więcej?

- Kaszkur Z., J. (2000). Powder Diffraction beyond the Bragg law: study of palladium nanocrystals. *Appl. Cryst.*, 33, 1262-1270.
- Kaszkur Z., Mierzwa B. (1998). Segregation in model palladium-cobalt clusters. *Philos. Mag. A*, 77, 781-800.
- Kaszkur Z. (2004). Direct observation of chemisorption induced changes in concentration profile in Pd-Au alloy nanosystems via *in situ* X-ray powder diffraction. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 6, 193-199.