

ФУНКЦИОНАЛЬНЫЕ МАТЕРИАЛЫ НА ОСНОВЕ ВЫСОКОДИСПЕРСНОГО СЕРЕБРА, НАНЕСЕННОГО НА ПОВЕРХНОСТЬ НОСИТЕЛЯ СИЛИКАТНО-ФОСФАТНОЙ ПРИРОДЫ*

О.В. МАГАЕВ, канд. хим. наук, доцент

Г.В. МАМОНТОВ, ст. науч. сотр.

А.А. КРЕЙКЕР, мл. науч. сотр.

А.С. КНЯЗЕВ, ст. науч. сотр.

(ТГУ, г. Томск)

Е.В. ЛЕОНОВА, ст. науч. сотр.

Е.Б. МАКАРОВА, аспирант

(НГТУ, г. Новосибирск)

Статья поступила 5 октября 2012 года

Магаев О.В. – 634050, г. Томск, пр. Ленина, 36. Томский государственный университет,
e-mail: mov_26@mail.ru

Методами температурно-программированного окисления/восстановления (ТПО/ТПВ) и электронной спектроскопии диффузного отражения рассматривается вероятная локализация серебра в системах силикатно-фосфатной природы в нескольких формах: в виде наночастиц (более 20 нм), закрепленных на силикатной матрице, и в виде более мелких наночастиц (2...20 нм), связанных с фосфатной компонентой систем. Именно введение фосфата дает возможность обратимо окислять/восстанавливать серебро в системах. Применение этого свойства позволяет разрабатывать высокоэффективные катализаторы окисления органических веществ.

Ключевые слова: серебро, наночастица, силикатно-фосфатная матрица, катализатор.

Введение

Функциональные материалы на основе серебра, распределенного на поверхности силикатных носителей, имеют широкое применение в качестве гетерогенных катализаторов различных процессов: парциального окисления метанола в формальдегид [1], восстановления токсичных оксидов азота метаном, а также как оптические материалы [2]. Для повышения функциональных свойств в такие системы вводят добавки алюминия, циркония, фосфора и др. В литературе широко обсуждается поведение серебра в кристаллических силикатных системах (таких, как кристобалит, алюмосиликаты, цеолиты и т.п.) [1, 3, 4]. В [1] обсуждаются формы локализации серебра в алюмосиликатной матрице и возможность восстановления серебра из ионного состояния. Помимо силикатных систем широкое применение находят и фосфатные стекла с иммобилизованными наночастицами серебра [5]. Но при этом особенности поведения серебра в аморфных силикатных и силикатно-фосфатных системах практически не изучены. Основное отличие аморфной силикатной структуры от кристаллической модификации с точки зрения по-

верхности заключается в количестве -ОН групп и их локализации.

В работе [6] авторами разработана каталитическая система парциального окисления этиленгликоля в глиоксаль, представляющая собой аморфную силикатно-фосфатную матрицу с распределением наночастиц серебра от 5 до 80 нм. В статьях [7, 8] этих же авторов говорится, что введение фосфорсодержащего модификатора на поверхность поликристаллического серебра приводит к формированию полифосфатного слоя на поверхности катализатора, обеспечивающего диффузию серебра из объема к поверхности за счет катионселективной проводимости. В связи с этим для нас был интересен ряд работ, посвященных обратимым процессам окисления/восстановления серебра в различных условиях. В [9, 10] авторами показано, что в водном растворе в присутствии полифосфата возможно восстановление серебра из ионного состояния, при этом фосфат препятствует процессам агрегации серебра в достаточно большие наночастицы, также возможна стабилизация серебра в кластерном состоянии в присутствии полифосфата в течение длительного времени. Кроме

* Работа выполнена в рамках ФЦП «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России» на 2009–2013 годы, соглашение № 14.В37.21.0136.

того, показан механизм образования наночастиц серебра, но при этом не обсуждается возможность его обратимого окисления/восстановления.

В работе проведено изучение возможности обратимого поведения серебра в аморфных системах различного состава. Для определения возможных форм локализации серебра в силикатно-фосфатных системах были синтезированы и изучены модельные системы: 7 масс. % серебра, нанесенного на поверхность мезопористого аэрогеля диоксида кремния – Ag/SiO_2 и ортофосфат серебра, нанесенный на поверхность этого же аэрогеля – $\text{Ag}_3\text{PO}_4/\text{SiO}_2$.

Экспериментальная часть

Матрица-носитель для изучаемых в настоящей работе модельных систем, представляющая собой мезопористый аэрогель SiO_2 , была синтезирована золь-гель методом в присутствии порообразователя и катализатора по методике, изложенной в [10]. Тетраэтоксисилан (ТЭОС) использовался как источник оксида кремния, полиэтиленоксид (ПЭО) как полимерный порообразователь, в качестве катализатора гидролиза и поликонденсации использовалась азотная кислота. Кремневые гели созревали в течение трех суток при 50 °С. Затем образцы промывались дистиллированной водой и погружались в 25 %-й раствор аммиака на 10 суток. После этого образцы высушивались при комнатной температуре в течение суток, потом подвергались термической обработке со скоростью нагрева 0,1 град/мин.

Синтез наночастиц серебра в пористой системе монолита осуществлялся путем пропитки образцов в растворах нитрата серебра (для системы Ag/SiO_2) или аммиачного комплекса ортофосфата серебра (для системы $\text{Ag}_3\text{PO}_4/\text{SiO}_2$). После заполнения пор раствором образцы высушивались при 100 °С, затем прокаливались в атмосфере Ag при 600 °С в течение пяти часов. Итоговое содержание серебра в композите – 7,0 % (по данным рентгено-флуоресцентного анализа).

Системы подвергались серии циклических окислительных/восстановительных обработок в режимах температурно-программированного окисления (ТПО) и температурно-программированного восстановления (ТПВ) на хемосорбционном анализаторе «ChemiSorb 2750» (Micromeritics, USA). Окисление в режиме ТПО проводилось в газовой смеси 10 об. % O_2/Ar при скорости потока 20 мл/мин, скорости нагрева 10 °С/мин до 650 °С с выдерживанием образца при этой температуре в течение 10 мин и последующим охлаждением до комнатной температуры со скоростью 10 °С/мин. ТПВ проводилось до температуры 650 °С в газовой смеси 10 об. % H_2/Ar при скорости

потока 20 мл/мин со скоростью нагрева 10 °С/мин. Для определения доли подвижного серебра (отношение количества восстановленного серебра к общему содержанию) была проведена серия калибровочных экспериментов по восстановлению в тех же условиях стандарта Ag_2O (Micromeritics, USA); по нескольким точкам в интервале масс 5–200 мг Ag_2O была построена калибровочная прямая ($R^2 = 0,9992$).

Изучение состояния серебра проводилось методом электронной спектроскопии диффузного отражения (ЭСДО) на спектрометре Evolution 600.

Результаты и обсуждение

Методом температурно-программированного восстановления (ТПВ) изучена кинетика восстановления серебра в системах. Для того чтобы интерпретировать, из какой формы происходит восстановление серебра, были получены профили ТПВ оксида серебра, ортофосфата серебра и пирофосфата серебра, смешанных с кварцем в качестве инертного разбавителя (рис. 1). Показано, что восстановление оксида серебра (кривая 1) происходит в интервале температур 90...190 °С с максимумом скорости восстановления при температуре 130 °С. На профилях ТПВ фосфатов (кривые 2, 3) наблюдается трехпиковая картина: максимумы скорости восстановления для ортофосфата серебра при температурах 215, 300 и 415 °С, для пирофосфата – 240, 350 и 415 °С. Появление сложного профиля можно связать с особенностями протекания топочимических реакций. Важно отметить, что восстановление серебра из ортофосфата (кривая 2) начинается при более низких температурах, чем восстановление из пирофосфата (кривая 3). Это указывает на то, что при увеличении степени конденсации фосфата увеличивается его стабилизирующая активность по отношению к серебру. На основании этого можно предположить, что восстановления серебра из полифосфата серебра должно происходить при еще более высоких температурах.

На рис. 2 представлены профили ТПВ, полученные от модельной системы Ag/SiO_2 , предварительно окисленной в режиме ТПО до температуры 400 °С. Для этой системы характерно наличие восстановления в области температур от –10 до +120 °С, при этом степень восстановленного серебра снизилась от 6 до 3,6 % при переходе от первой ко второй ТПО/ТПВ обработке. Низкая степень восстановления серебра указывает на то, что в выбранных условиях лишь небольшая часть серебра локализована на центрах поверхности с низкой энергией связи, а выбранного температурного интервала для проведения ТПВ недостаточно для восстановления серебра из более

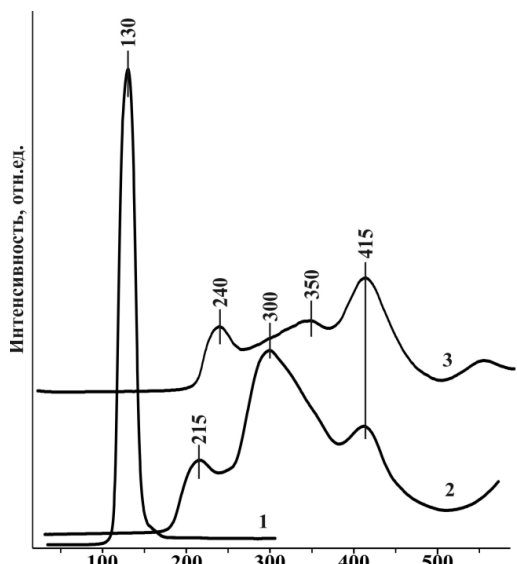


Рис. 1. Профили ТПВ оксида серебра (1), механических смесей кварца с Ag_3PO_4 (2) и $\text{Ag}_2\text{P}_2\text{O}_7$ (3)

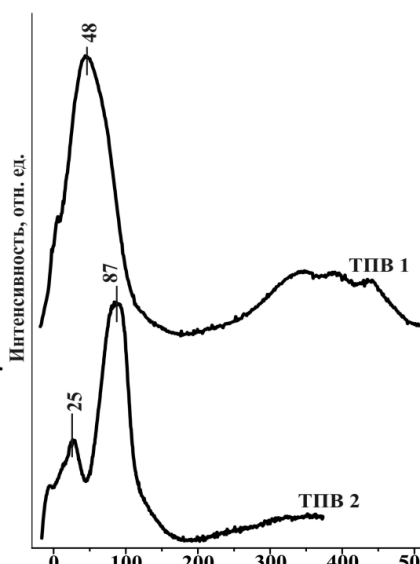


Рис. 2. Профили ТПВ системы Ag/SiO_2 при серии ТПО/ТПВ обработок

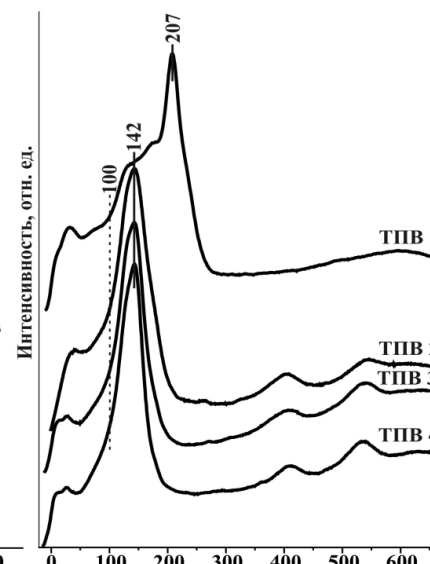


Рис. 3. Профили ТПВ системы $\text{Ag}_3\text{PO}_4/\text{SiO}_2$ при серии ТПО/ТПВ обработок

прочносвязанных форм. Вторая причина появления низкотемпературного пика восстановления серебра может быть связана с наличием на поверхности исследуемого образца уже восстановленных частиц серебра (не окислившихся в режиме предварительного окисления). Тогда на их поверхности адсорбируется кислород, восстановление которого наблюдается в обсуждаемом низкотемпературном диапазоне [10].

Для модельной системы $\text{Ag}_3\text{PO}_4/\text{SiO}_2$ наблюдается более сложная картина восстановления серебра (рис. 3). На профилях ТПВ присутствуют как пики в области температур ниже 100°C , наблюдаемые для предыдущей системы, так и пики восстановления, обусловленные введением в систему фосфата. Пик с максимумом при температуре 207°C , наблюдаемый при первом восстановлении (ТПВ 1), связан с тем, что в свежеприготовленной системе фосфат химически не связан с поверхностью силикатной матрицы, поэтому восстановление происходит из свободного ортофосфата серебра. Температурный интервал обсуждаемого пика восстановления совпадает с первым пиком, полученным при ТПВ ортофосфата серебра (см. рис. 1). Небольшое смещение в область низких температур может быть связано с островковым характером распределения ортофосфата серебра вдоль поверхности носителя.

При втором и последующих ТПВ восстановление серебра происходит уже из фосфата, химически связанного с силикатной матрицей; в профилях ТПВ наблюдается пик с максимумом при температуре 142°C . Также, можно заметить появление двух пиков восстановления в области температур $> 350^\circ\text{C}$, что связано с возможностью обратимой локализации серебра на силанольных группах [10]. При первом ТПВ эти пики

не наблюдались, так как почти все серебро было локализовано на фосфате (степень восстановления серебра – $85,3\%$); после первого восстановления за счет частичной потери фосфата и его закрепления на силикатной матрице [10] количество серебра, локализованного на фосфате, уменьшилось (доля восстановленного серебра снизилась до $53,2\%$), поэтому увеличилось количество серебра, локализованного на поверхности силикатной матрицы.

На рис. 4 представлены профили ТПВ, полученные при восстановлении катализатора парциального окисления этиленгликоля в глиоксаль. Эта система отличается от предыдущих образцов большим содержанием фосфата (более $20\text{ мас. \% } \text{P}_2\text{O}_5$). На ТПВ профилях наблюдается один пик восстановления серебра. При первом восстановлении максимум пика находится при температуре 240°C и пик имеет значительное плечо вплоть до температур 500°C . Такой характер ТПВ профиля может быть связан с тем, что серебро равномерно распределено по силикатно-фосфатной матрице и процесс его восстановления лимитируется диффузией серебра из объема к поверхности катализатора. Ранее в работе [7, 8] при исследовании распределения серебра в каталитической системе методом РФЭС под действием H_2 -содержащей реакционной среды на основании анализа химического состава поверхности и объема гранул катализатора было показано, что практически все количество активного компонента диффундирует из объема гранулы катализатора на его поверхность. В настоящей работе при проведении серии последовательных окислительных/восстановительных обработок наблюдается уменьшение ширины пика восстановления и смещение его максимума в область

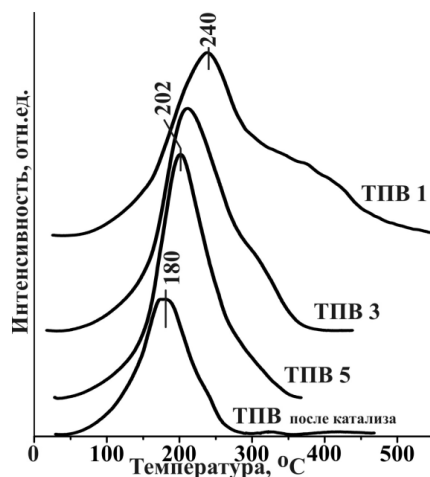


Рис. 4. Профили ТПВ катализатора при серии ТПО/ТПВ обработок

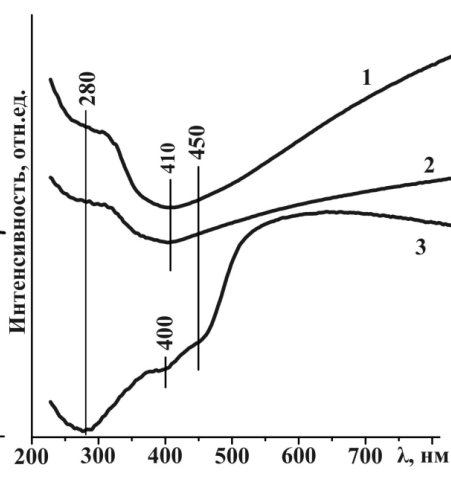


Рис. 5. Спектры ЭСДО, полученные от систем Ag/SiO_2 после ТПВ (1) и $\text{Ag}_3\text{PO}_4/\text{SiO}_2$ после ТПВ (2) и ТПО (3)

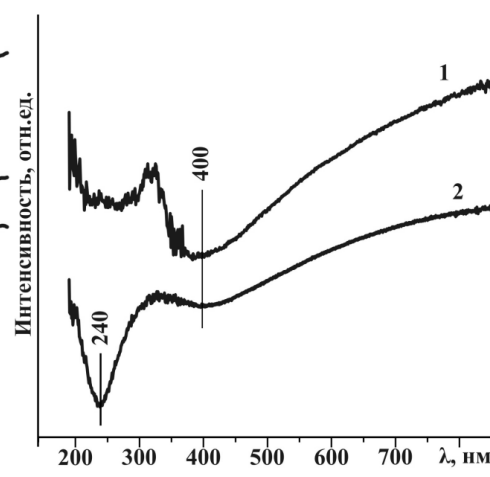


Рис. 6. Спектры ЭСДО, полученные от катализатора после ТПО (1) и ТПВ (2) обработок

низких температур, т. е. происходит локализация серебра в приповерхностной области катализатора, и диффузионные затруднения не накладываются на характер восстановления серебра (ТПВ1-ТПВ5). На профиле ТПВ, полученном от катализатора, выдержанного в окислительно-восстановительных условиях каталитического процесса окисления этиленгликоля в глиоксаль в течение 100 ч (ТПВ после катализа), происходит смещение максимума пика восстановления серебра до температуры 180 °С, а также уменьшается общее количество подвижного серебра от 48 (ТПВ 5) до 23 %. При повторном цикле ТПО/ТПВ для катализатора, обработанного в условиях каталитического процесса синтеза глиоксала, получен такой же профиль восстановления. Это указывает на то, что поверхность катализатора приходит в стационарное состояние под действием реакционной среды. За счет большого содержания фосфата в катализаторе восстановление серебра происходит главным образом из полифосфата серебра, поэтому максимум пика восстановления находится в области более высоких температур, чем для системы $\text{Ag}_3\text{PO}_4/\text{SiO}_2$. Еще одним важным отличием, на которое стоит обратить внимание, является то, что профиль ТПВ катализатора не содержит пиков восстановления в области ниже 100 °С (рис. 4). Это говорит о том, что на поверхности катализатора нет доступного силиката, способного необратимо стабилизировать серебро.

Методом ЭСДО исследовано состояние серебра в системах. На рис. 5 представлены спектры диффузного отражения, полученные от модельной системы Ag/SiO_2 в восстановленном состоянии (кривая 1) и системы $\text{Ag}_3\text{PO}_4/\text{SiO}_2$ в восстановленном и окисленном состояниях (кривые 2 и 3), на рис. 6 – спектры, полученные от катализатора. Для всех систем характерно наличие полосы поглощения (ПП) с макси-

мумом при 400 нм, появление которой обусловлено наличием мелких наночастиц серебра (2...20 нм) [9, 10]. Для восстановленных систем характерно смещение максимума поглощения в область больших длин волн, что указывает на увеличение размера частиц серебра [10]. Для систем Ag/SiO_2 и $\text{Ag}_3\text{PO}_4/\text{SiO}_2$ также есть вклад ПП с максимумом при $\lambda = 450$ нм, наличие которой указывает на присутствие достаточно крупных частиц серебра или их агломератов [12]. Следует заметить, что для окисленной системы $\text{Ag}_3\text{PO}_4/\text{SiO}_2$ (рис. 5, кривая 3) эта полоса сохраняется, что указывает на то, что эта часть серебра локализована необратимо и при окислении именно эти частицы адсорбируют кислород, восстановление которого наблюдается при ТПВ в области температур ниже 100 °С.

В области длин волн 250...350 нм для всех систем наблюдается поглощение. Из литературных данных [10] следует, что часть серебра в системах локализована в кластерном виде. Для систем, находящихся в окисленном состоянии, эта полоса имеет более выраженный характер, чем для восстановленных систем, что указывает на процессы диспергирования серебра при окислении. Для системы Ag/SiO_2 эта полоса имеет менее выраженный характер, так как серебро необратимо локализовано в виде больших наночастиц. Поэтому можно предположить, что спектр ЭСДО для окисленной системы Ag/SiO_2 практически не должен отличаться от восстановленной системы.

Выводы

Из данных ТПВ и ЭСДО следует, что в силикатных и фосфатно-силикатных системах серебро локализуется в нескольких формах. Первая форма представляет собой необратимо локализованные на

SiO₂ достаточно крупные наночастицы серебра (системы: Ag/SiO₂ и Ag₃PO₄/SiO₂), окисление которых дает легковосстанавливаемые, высокореакционноспособные центры. Такие центры проявляют высокую активность в процессах глубокого окисления органических веществ [9, 10]. Вторая форма – это подвижная часть серебра, которая возникает при введении на поверхность силикатной матрицы фосфатного модификатора. В восстановленном состоянии эта форма серебра находится в виде наночастиц, при окислении размер частиц уменьшается, и значительная часть серебра переходит в кластерное состояние. При значительном содержании фосфата (катализатор синтеза глиоксала) отсутствует первая форма локализации серебра, а следовательно, не происходит образования оксидоподобных форм адсорбированного кислорода, что делает катализатор высокоэффективным в процессе парциального окисления этиленгликоля в глиоксаль [10].

Понимание процессов, происходящих при организации активных центров на поверхности каталитических систем, позволяет получать все более высокоэффективные катализаторы синтеза ценных органических веществ. Также это приводит к разработке новых подходов синтеза функциональных материалов.

Список литературы

1. Dai W.-L., Cao Y., Ren L.-P., Yang X.-L., Xu J.-H., Li H.-X., He H.-Y., Fan K.-N. Ag-SiO₂-Al₂O₃ composite as highly active catalyst for the formation of formaldehyde from the partial oxidation of methanol // *J. Catal.*, – 2004. – V. 228. – P. 80–91.
2. M. Mattarelli, M. Montagna, E. Moser Silver to erbium energy transfer in phosphate glasses // *Journal of Non-Crystalline Solids*. – 2007. V. 353. – P. 498–501.

3. Брайловский С.М., Темкин О.Н., Трофимова И.В. Окисление спиртов на металлах подгруппы меди // Проблемы кинетики и катализа. – 1985. – Т. 19. – С. 146–175.

4. Грушевский В.В., Матвейчук С.В., Богданчикова Н.Е., Дулин М.Н., Давыдов А.А., Макарун В.Н. Наблюдение двухпиковой структуры плазменного резонанса в агломератах частиц серебра на подложках // *Поверхность (Физика, химия, механика)*. – 1992. – № 1. – С.102–107.

5. L. Baia, M. Baia, W. Kiefer, J. Popp, S. Simon Structural and morphological properties of silver nanoparticles–phosphate glass composites // *Chemical Physics*. – 2006. – V. 327. – P. 63–69.

6. Водянкина О.В., Князев А.С., Магаев О.В., Изаак Т.И. «Катализатор для синтеза глиоксала и способ синтеза глиоксала», патент РФ № 2340395 заявл. 26.04.2007, опубл. 10.12.2008 г.

7. Князев А.С., Боронин А.И., Водянкина О.В., Кошечев С.В., Курина Л.Н. Роль фосфатов в промотировании серебряных катализаторов парциального окисления. I. Структура и свойства фосфатов на поверхности поликристаллического серебра // *Кинетика и катализ*. – 2005. – Т. 46. – № 1. – С. 153–160.

8. Князев А.С., Магаев О.В., Водянкина О.В., Титков А.И., Саланов А.Н., Кошечев С.В., Боронин А.И. Роль фосфатов в промотировании серебряных катализаторов парциального окисления. II. Формирование активных центров в структуре фосфата серебра под действием восстановительной среды // *Кинетика и катализ*. – 2005. – Т. 46. – № 1. – С. 161–166.

9. Ершов Б.Г., Абхалимов Е.А. Механизм нуклеации серебра при радиационно-химическом восстановлении его ионов в водных растворах, содержащих полифосфат // *Коллоидный журнал*. – 2006. – Т. 68. – № 4. – С. 459–466.

10. Магаев О.В. Серебросодержащие наноструктурированные катализаторы процесса парциального окисления этиленгликоля в глиоксаль: дис... канд. хим. наук. – Томск: ТГУ, 2008. – 118 с.

Functional materials based on highly dispersed silver, deposited on the surface of the carrier silicate-phosphate nature

O.V. Magaev, G.V. Mamontov, A.A. Kreyker,
A.S. Knyazev, E.V. Leonova, E.B. Makarova

Methods of temperature-programmed oxidation / reduction (TPO / TPV) and electronic diffuse reflectance spectroscopy study the nature of reversible oxidation-reduction of silver in amorphous silicate and silicate-phosphate matrix. It is shown that it is possible localization of silver in the systems in several ways: in the form of large nanoparticles (20 nm), irreversibly attached to the silicate matrix in the form of smaller nanoparticles (2-20 nm) associated with the phosphate component systems. That allows the introduction of phosphate-oxidize reversibly recover silver systems. Using this property allows us to develop highly efficient catalysts for the oxidation of organic substances.

Key words: Silver nanoparticle catalyst, silicate-phosphate matrix.