

На правах рукописи

СМОЛЕНЦЕВА ЕЛЕНА ВАЛЕРИЕВНА

**ФОРМИРОВАНИЕ АКТИВНЫХ СОСТОЯНИЙ ЗОЛОТА В
МОДИФИЦИРОВАННЫХ ЦЕОЛИТАХ**

02.00.04 – физическая химия

Автореферат диссертации на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Томск – 2006

Работа выполнена в Томском политехническом университете

Научный руководитель: доктор химических наук, профессор
Пестряков Алексей Николаевич

Официальные оппоненты: доктор химических наук, с.н.с.
Цырульников Павел Григорьевич

кандидат химических наук
Галанов Андрей Иванович

Ведущая организация: Институт катализа им. Г.К.Борескова
СО РАН

Защита состоится “_____” января 2006 г. в 14.00 в 212 ауд. на заседании диссертационного совета Д 212.267.06 при Томском государственном университете по адресу: г. Томск, пр. Ленина, 36.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Томского государственного университета

Автореферат разослан “_____” декабря 2005 г.

Ученый секретарь диссертационного совета,
доктор химических наук

Водянкина О.В.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы диссертации. Долгое время золото из-за его инертности не использовалось в гетерогенном катализе. Однако в последние несколько лет было найдено, что дисперсное золото, нанесенное на оксиды различных металлов, обладает уникальными каталитическими свойствами в реакции низкотемпературного окисления CO, окислении и гидрировании углеводородов, восстановлении NO и ряде других промышленно и экологически важных процессов. Самое распространенное объяснение этого явления состоит в том, что активными являются золотые наночастицы размером от 2 до 5 нм, стабилизированные поверхностью носителя. Однако в настоящее время остается немало проблем в области катализа на золоте, наиболее актуальными из которых являются выявление природы активных центров золотых катализаторов, а также разработка новых систем и методов, позволяющих получить и стабилизировать высокодисперсное золото на носителе. До сих пор не ясно, что же является активным центром в нанесенных золотых катализаторах, какую роль играют кластеры золота (размером менее 2 нм), образующиеся в процессе приготовления катализаторов, являются ли они балластом или активными центрами получаемых систем. Серьезную проблему представляет сложность идентификации частиц золота размером менее 2 нм с помощью физико-химических методов. Решение данных проблем явилось бы большим вкладом в развитие теории и практику разработки активных катализаторов на основе золота.

В связи с вышеизложенным весьма перспективными представляются системы Au/цеолит, т.к. уникальная структура цеолитного носителя позволяет получать и стабилизировать золотосодержащие катализаторы с высокой степенью монодисперсности металла. На основании ряда исследований можно предположить, что модифицирование системы Au/цеолит оксидами металлов позволяет получить наноразмерное золото, преимущественно определяющее его активность. В связи с этим большое внимание обращено на то, существует ли корреляция между средним размером наночастиц золота, природой модификатора и проявляемой каталитической активностью.

Для системы Au/цеолит были определены условия получения частиц металла, однако недостаточно внимания уделено изучению электронного состояния дисперсного золота, не изучено влияние на него типа цеолита и типа модификатора и ряда других важнейших характеристик. Сведения о системе Au/MO_x-цеолит в литературе очень ограничены. Отсутствие систематических исследований изучаемой системы Au/MO_x-цеолит не позволяет с достаточной степенью надежности регулировать условия получения и свойства дисперсного золота.

Вышеизложенное определяет актуальность работы по изучению природы активных центров золотосодержащих катализаторов и условий их формирования в цеолитных матрицах.

Цель и задачи исследования. Целью данной работы является выявление каталитически активных состояний золота, условий их формирования, стабилизации и активации в цеолитных матрицах, модифицированных добавками различных металлов.

Для достижения поставленной цели необходимо решить следующие задачи:

1. Получить золотосодержащие системы с высокой степенью монодисперсности металла.
2. Выявить влияние важнейших факторов на структуру и электронное состояние золота:
 - типа используемого цеолита и ионообменного катиона,
 - окислительно-восстановительных обработок системы Au/MO_x-цеолит,
 - типа модификатора цеолитного носителя,
 - метода введения модификатора,
3. Изучить каталитические свойства полученных систем и путем сопоставления с результатами физико-химических методов выявить природу активных центров золотосодержащих катализаторов.
4. Разработать способ промотирования золотосодержащих катализаторов и выявить природу промотирующего действия добавок в системах Au/MO_x-цеолит.

Научная новизна работы:

1. Впервые предложена модель, основанная на существовании двух типов активных состояний золота в окислении CO. В низкотемпературной области (25-220 °C) активными центрами являются кластеры золота типа Au_n^{δ+} размером менее 2 нм. В области повышенных температур (>300 °C) активность проявляют наночастицы золота размером более 10 нм.
2. Впервые проведено сравнительное исследование структуры и электронного состояния золота в системе Au/MO_x-цеолит. Подробно изучена динамика изменения системы Au/MO_x-цеолит в зависимости от ряда факторов. Установлено, что основными параметрами, оказывающими влияние на структуру, электронное состояние и каталитические свойства системы являются тип цеолита, условия предобработки, тип модифицирующей добавки и метод ее нанесения на цеолит.
3. Впервые подробно изучена природа и механизм модифицирующего действия добавок ряда металлов на электронные, физико-химические и каталитические свойства золота в системе Au/цеолит. Установлено, что модифицирующие добавки оксидов железа, меди и никеля облегчают восстановление ионных состояний золота, препятствуют агрегации наночастиц металла, а также проявляют собственные каталитические свойства в процессе окисления CO.

4. Проведены каталитические испытания систем Au/MO_x-цеолит в процессе окисления CO. Впервые обнаружено явление гистерезиса, которое отражает процесс формирования активной поверхности золотосодержащих катализаторов под действием реакционной среды.
5. Установлено, что основным фактором промотирующего действия добавок является электронное донорно-акцепторное взаимодействие золото-модификатор, изменяющее окислительно-восстановительные свойства ионов и кластеров металла, что повышает каталитическую активность нанесенного золота в окислении CO. Установлено, что наиболее активным промотором золотосодержащих цеолитов является оксид железа.

Практическая значимость полученных результатов:

Выявление природы активных центров золота в золотосодержащих катализаторах позволяет разработать эффективные методы синтеза данных состояний золота в реальных катализаторах.

Исследование влияния ряда добавок (Fe₂O₃, CuO, NiO) на электронные, физико-химические и каталитические свойства золота дает возможность получить более полную информацию о механизмах воздействия металлов друг на друга в данных системах.

Варьирование широкого ряда параметров (типа модифицирующей добавки и метода ее нанесения, типа цеолита и цеолитного катиона, температуры прокаливания образцов) позволило регулировать состояние золота в цеолитах и найти оптимальные условия для получения каталитически активных систем.

Полученные каталитические системы представляют интерес как катализаторы селективного окисления CO и ряда других процессов.

Основные положения, выносимые на защиту:

Существование двух типов активных состояний золотосодержащих катализаторов. Ионные состояния золота Au³⁺ и частицы золота размером более 10 нм каталитически не активны в окислении CO.

Введение модифицирующих добавок оксидов металлов повышает дисперсность наночастиц золота и препятствует их агрегации при термообработках.

Модифицирующие добавки изменяют окислительно-восстановительные свойства нанесенного золота, что является основным фактором промотирующего действия добавок в окислении CO. Наиболее активным промотором золотосодержащих катализаторов является оксид железа.

Работа выполнена в рамках следующих научно-исследовательских проектов:

- Грант Президента Российской Федерации № МД-344.2003.03.
- Грант № ур.05.01.413 программы «Университеты России»

- Грант № 15134 программы «Развитие научного потенциала высшей школы»
- Международные проекты по соглашению между Мексиканским центром изучения конденсированной материи и Томским политехническим университетом:
 1. Проект Мексиканского Национального Комитета по науке и технике № 31366-U
 2. Проект Мексиканского Государственного Автономного Университета № IN 115800
 3. Проект Мексиканского Государственного Автономного Университета № IN109003

Апробация результатов диссертации

Результаты работы докладывались на следующих Российских и Международных конференциях: II Всероссийская научная конференция «Химия и химическая технология на рубеже тысячелетий» (Томск, Россия, 2002), I Международная школа-конференция молодых ученых по катализу (Новосибирск, Россия, 2002), Симпозиум Национального университета Мексики ССМС-UNAM (Энсенада, Мексика, 2003); IX Симпозиум по физике материалов (Энсенада, Мексика, 2004); 13 Международный конгресс по катализу (Париж, Франция, 2004); 12 Международный симпозиум «Малые частицы и неорганические кластеры» (Нанкин, Китай 2004); X симпозиум Центра по исследованию конденсированной материи Мексиканского национального университета (Энсенада, Мексика, 2005); Симпозиум по оптической инженерии (Сан-Диего, США, 2005); Международная конференция «Наука о поверхности» (Берлин, Германия, 2005); II Международная конференция по наноструктурированным материалам и нанотехнологиям (Энсенада, Мексика, 2005).

Публикации. По результатам исследований опубликовано 22 научных работы. Из них 6 статей в рецензируемых журналах, 2 статьи в материалах международных конференций, 14 тезисов докладов.

Объем и структура диссертации. Диссертация состоит из введения, 5 глав, выводов и списка литературы, включающего 173 источника. Работа изложена на 141 странице машинописного текста и содержит 39 рисунков и 4 таблицы.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении изложена актуальность темы диссертации, указаны программы, в рамках которых выполнялась работа. Определены цели и поставлены задачи, которые были решены в ходе исследования. Представлена научная новизна и практическая значимость полученных результатов, основные положения диссертации, выносимые на защиту.

В первой главе представлен литературный обзор по свойствам и применению дисперсного золота, а также способам нанесения металлов на цеолиты и электронному состоянию золота в нанесенных системах.

На основе анализа литературных данных было показано, что золото является каталитически активным только в виде дисперсных частиц. В то же время роль частиц золота размером менее 2 нм, а также способы их формирования и стабилизации практически не изучены. Показано, что одним из наиболее перспективных, но наименее изученных способов получения дисперсного золота является инкорпорирование его в цеолиты.

Представлен обзор сведений о структуре и свойствах цеолитов различных типов, а также способах введения металлов в цеолитные матрицы. Показано, что модифицирование образцов различными добавками является перспективным в отношении повышения каталитической активности исследуемых систем.

Авторы многих исследований отмечали, что эффективными носителями золотых катализаторов являются оксиды металлов переменной валентности, в частности, Fe_2O_3 , CuO , NiO . Поэтому в настоящей работе было предложено использование этих оксидов не в качестве массивных носителей, но модифицирующих добавок к цеолитам.

Показано, что, несмотря на обширную информацию о способах приготовления высокоактивного нанесенного золота и состоянии золота в нанесенных катализаторах, остается немало открытых вопросов – стабилизация высокодисперсных частиц золота, установление природы активных центров в нанесенных золотосодержащих системах, роль кластерного золота в проявлении им каталитической активности.

На основании проведенного анализа литературы сформулированы цели и задачи исследования.

Во второй главе изложена методика синтеза систем Au/MO_x -цеолит. Для введения модифицирующих добавок оксидов металлов использовали два метода – пропитка по влагоемкости и ионный обмен, что позволило получить модифицированные носители с ионообменными катионами металлов. В качестве прекурсоров использовали растворы соответствующих солей. Далее для решения задачи получения дисперсных частиц золота был использован ионный обмен с модифицированными цеолитами, позволяющий получить наночастицы золота, как на поверхности, так и внутри цеолитной матрицы. В качестве прекурсора использовали раствор комплекса золота $[\text{Au}(\text{NH}_3)_4]\text{NO}_3$. Содержание золота в образцах, измеренное методом индуктивной плазменной атомно-эмиссионной спектроскопии составило ~0,5-2,8 мас. %. В процессе приготовления варьировали различные параметры с целью изучения свойств и стабильности дисперсного золота в цеолитах:

- тип модифицирующей добавки – использовали добавки оксидов железа, меди и никеля,

- метод введения модифицирующей добавки – пропитка по влагоемкости, ионный обмен,
- тип цеолита (мордениты и Y-цеолиты),
- тип ионообменного цеолитного катиона (NH_4^+ , H^+ , Na^+),
- температуру и среду обработки образцов (H_2 , O_2 , He, воздух, в интервале 100-500 °С).

Исследование состояния золота и свойств системы проводили с помощью набора современных физико-химических методов: просвечивающая электронная микроскопия высокого разрешения (HRTEM), рентгенофазовый анализ (РФА) и ЯМР адсорбированного Хе позволили изучить изменение структуры цеолита до и после нанесения золота и модифицирующей добавки, а также структуру наночастиц золота; рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия (РФЭС) и электронная спектроскопия диффузного отражения (ЭСДО) использовались для регистрации электронного состояния золота; метод термопрограммированного восстановления водородом (ТПВ) использовали для определения изменения окислительно-восстановительных свойств золота и модификаторов. Также были исследованы каталитические свойства полученных катализаторов в реакции окисления СО кислородом воздуха.

В тексте принято следующее обозначение образцов: Au/NM, Au/Cu-imp/NaY-500, где метод нанесения модификатора обозначен как: пропитка (imp), ионный обмен (ion); тип цеолита: морденит (M), Y-цеолит; тип цеолитного катиона: аммиачный (N), протонный (H), натриевый (Na), далее следует температура обработки образцов (°С).

ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ РАБОТЫ

В третьей главе проведено исследование кристаллической структуры и морфологии модифицированных золотых катализаторов, с помощью методов РФА, ТЕМ и ЯМР адсорбированного ^{129}Xe .

С помощью рентгенофазового анализа было показано, что золотосодержащие модифицированные образцы имеют дифракционные полосы, идентичные рефлексам чистых цеолитов, что позволяет предположить стабильность структуры цеолитов в процессе приготовления и обработок

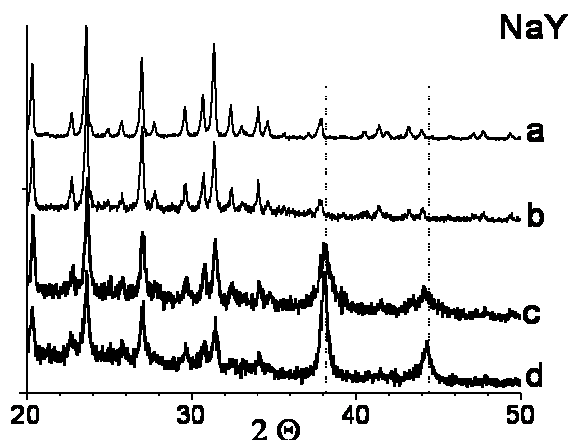


Рис. 1. Рентгенограммы Au/Fe/NaY катализаторов свежеприготовленных и прокаленных при 500 °С: а–NaY, б–Au/Fe-imp/NaY, в–Au/Fe-imp/NaY-500, д–Au/Fe-ion/NaY-500.

образцов. Проведение холостого эксперимента с нагреванием чистого цеолита при идентичной скорости разогрева подтвердило данное заключение. После проведения температурной обработки образцов Au/MO_x-цеолит в рентгенограммах наблюдаются рефлексы при $2\Theta = 38,2$ и $44,4^\circ$, (рис. 1), соответствующие типичным рефлексам кристаллического золота с кристаллографическими плоскостями обычной кубической решетки золота. С помощью данных РФА было показано наличие наночастиц золота в образцах только после прокалики при 500°C . Однако металлические частицы диаметром < 3 нм не могут быть зарегистрированы этим методом.

Результаты, полученные с помощью ТЕМ, дают информацию о среднем размере наночастиц золота и распределении частиц по размерам. Для образцов Au/цеолит средний размер наночастиц золота составил 1,5-7,5 нм в зависимости от типа цеолита. Увеличение температуры прокалики приводит к увеличению среднего размера частиц золота (7,9-23,7 нм). Эти данные относятся к наночастицам на внешней поверхности цеолита. Кластеры, стабилизированные в полостях цеолита, не видны в электронный микроскоп. Однако следует отметить, что средний размер частиц золота в Y-цеолитах меньше, чем в морденитах что, вероятно, связано с геометрическими особенностями цеолитов. Мордениты имеют каналы с размером поперечного сечения $6,5 \times 7,0 \text{ \AA}$, тогда как поры у Y-цеолитов двух типов: большие – 12 \AA , и малые – 6 \AA . Таким образом, в случае Y-цеолитов могут быть созданы лучшие условия для стабилизации наночастиц золота в полостях цеолита. В случае же морденитов из-за размерных ограничений, возможно, что наночастицы золота в значительной степени оказываются нанесенными на поверхность цеолита и при температурных воздействиях частицы будут подвержены агрегации.

Введение модифицирующих добавок оксидов металлов позволило получить частицы золота меньшего размера в случае Fe₂O₃ и NiO модификаторов. При введении же добавки оксида меди наблюдалась заметная агрегация частиц золота. Метод введения модифицирующей добавки также оказывает заметное влияние на размер наночастиц золота. Сравнение результатов двух методов приготовления позволяет сделать вывод, что в случае ионного обмена для свежеприготовленных систем средний размер частиц золота был больше. В то же время после дальнейшей прокалики средний размер наночастиц уменьшался или изменялся незначительно в случае введения модификаторов Fe и Ni.

Объяснением наблюдаемых эффектов могут быть различия во взаимодействии золото-модификатор при различных способах нанесения добавок. В случае ионного обмена модификатор и золото являются конкурентами за места адсорбции на цеолите. Это, с одной стороны, приводит к вытеснению части золота из полостей и каналов цеолита на внешнюю поверхность носителя, где оно легче агрегируется. С другой стороны, это уменьшает степень взаимодействия металл-модификатор, т.к. они адсорбированы на разных локальных центрах носителя. При

пропиточном методе нанесения добавки ионный обмен также частично имеет место, но в меньшей степени. В то же время модификатор создает на поверхности носителя большое число новых льюисовских кислотных центров (ЛКЦ), которые, наряду с ионообменными катионами цеолита, также являются центрами стабилизации частиц золота при его последующем нанесении. Это способствует повышению степени взаимодействия металл-носитель и, соответственно, замедляет поверхностную диффузию золота и его агрегацию при термообработках. Различия в степени дисперсности золота при различных модифицирующих добавках объясняется тем, что, согласно литературным данным, ионы железа создают гораздо более сильные ЛКЦ по сравнению с ионами меди.

Согласно данным метода ЯМР адсорбированного ксенона наночастицы золота находятся как на поверхности, так и внутри полостей цеолитов. В спектре протонного морденита наблюдаются два пика при 150 и 220 м.д., соответствующие адсорбции ксенона в главных и боковых каналах морденита (рис. 2). Химический сдвиг ксенона, адсорбированного в полостях Au/НМ, изменился от 150 до 170 и от 220 до 240 м.д. по сравнению с ксеноном на чистом цеолите, что свидетельствует о наличии высокодисперсных частиц золота в каналах морденита, оказывающих влияние на молекулы ксенона. Наличие сдвигов обоих пиков в спектре ^{129}Xe ЯМР адсорбированного на Au в мордените, соответствует стабилизации золота в его главных и боковых каналах.

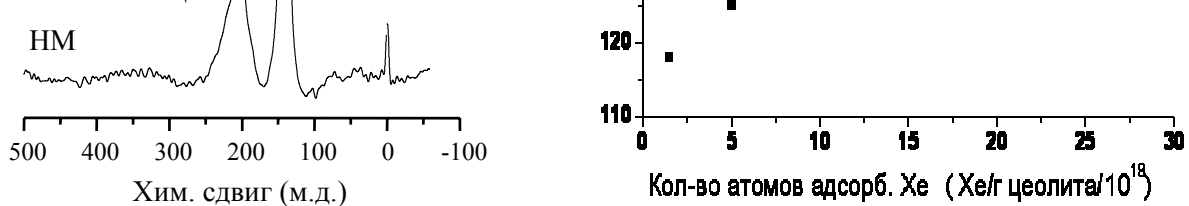


Рис. 2. ЯМР спектры ^{129}Xe , измеренные при равновесном давлении 300 Торр и 220 К (а); изотермы адсорбции ксенона, полученные при 298 К (б).

Появление минимума на графике адсорбционной емкости и величины химического сдвига для Au/НМ может означать, что золото, находящееся в полостях морденита, имеет частичный или полный заряд (из-за более

сильного взаимодействия атомов Хе с ионами золота по сравнению с нейтральными частицами). Аналогичные данные были получены для образцов, нанесенных на Y-цеолиты.

Для образца Au/Cu/NM не наблюдается кривая, соответствующая адсорбции ксенона в боковых каналах морденита, что, возможно, связано с тем, что каналы цеолита заблокированы частицами меди или золота.

В четвертой главе проводится исследование электронного состояния золота в полученных системах с помощью методов ТПВ, ЭСДО и РФЭС. Метод ТПВ является наиболее информативным для анализа окисленных состояний золота и модифицирующих добавок. Так, с помощью метода ТПВ было зарегистрировано наличие 2-х состояний окисленного золота с температурами восстановления $\sim 180-230$ °С и $\sim 200-230$ °С для систем, нанесенных на мордениты и Y-цеолиты, соответственно, причем форма спектров ТПВ и температура восстановления золота существенно зависят от типа цеолита и цеолитного катиона (рис. 3, кривые 1, 2). Интерпретация данных пиков в литературе неоднозначна.

Авторы¹, изучавшие золотосодержащие мордениты, относят пики в области 180-190 °С к восстановлению Au^{3+} до Au^+ , а максимумы поглощения при 220-230 °С – восстановлению Au^+ до $Au(0)$. Авторы², исследовавшие систему Au/Y, приписывают максимумы поглощения в области 180-190 °С восстановлению Au^{3+} внутри каналов цеолита, а пики при 220-230 °С – на поверхности цеолита, соответственно.

Результаты расчетов показали, что только часть золота (25-70 %) была восстановлена в ходе эксперимента ТПВ. Эти данные дают возможность сделать вывод, что во всех свежеприготовленных образцах Au/цеолит золото находилось уже в частично восстановленной форме.

Восстановление железа в исследованных образцах описывается широким пиком, начинающимся \sim с 200 °С (рис. 3, кривая 3). Незавершенность спектров восстановления железа указывает на частичное его восстановление в исследованном температурном интервале.

Изменения, происходящие в ТПВ профилях, содержащих оба металла – и золото, и железо – позволяют сделать вывод об их взаимном влиянии. Совместное восстановление

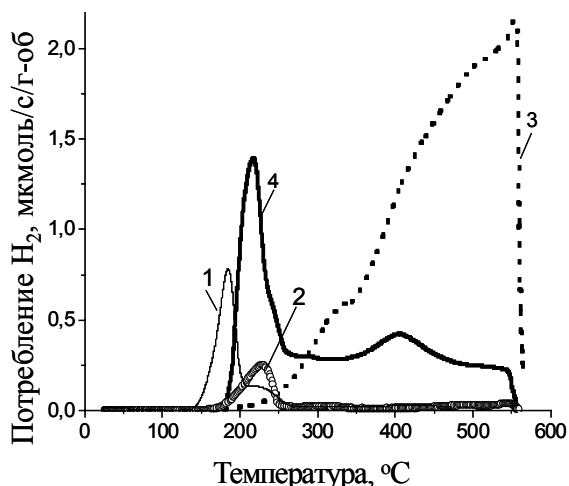


Рис. 3. Зависимости количества потребленного водорода от температуры для образцов: 1 – Au/NM, 2 – Au/NaY, 3 – Fe-imp/NaY, 4 – Au/Fe-imp/NaY.

¹ M.M. Mohammed, T.M. Salama, R.O. Ohnishi, M. Ichikawa, Characterization of gold (I) in dealuminated H-mordenite zeolite // Langmuir, 17 (2001) 5678-5684.

² J.-N. Lin, J.H. Chen, C.Y. Hsiao, Y.-M. Kang, B.-Z. Wan, Gold supported on surface acidity modified Y-type and iron/Y-type zeolite for CO oxidation // Appl. Catal. B.: Environ. 36 (2002) 19-36.

золота и железа имеет место в температурном интервале ниже 250 °С для Au/Fe/NM, Au/Fe-imp/NaY и Au/Fe-imp/HY катализаторов. Добавление железа облегчает восстановление золота, т.е. золото восстанавливается при более низких температурах независимо от метода нанесения железа (пропитка, ионный обмен). Введение золота в системы с добавкой железа приводит к тому, что железо также восстанавливается при более низкой температуре по сравнению с системами, не содержащими золото.

Процесс восстановления меди начинается при более низких температурах по сравнению с железом. Согласно литературным данным, низкотемпературная форма восстановления меди (пик ~280 °С) относится к восстановлению изолированных ионов меди Cu^{2+} до Cu^+ и ассоциированных ионов меди Cu^{2+} до $\text{Cu}(0)$ в каналах цеолита. Высокотемпературный пик (450-470 °С) относится к восстановлению изолированных ионов Cu^+ до $\text{Cu}(0)$.

Существенное отличие морденитов от Y-цеолитов в том, что для них не характерна высокотемпературная форма, соответствующая восстановлению изолированных ионов меди Cu^+ до $\text{Cu}(0)$. Возможно, это объясняется различной структурой цеолита, т.к. для морденитов характерно наличие боковых каналов, в которых и могут быть сосредоточены изолированные ионы меди, восстанавливающиеся при более низких температурах. Метод нанесения добавки меди мало влияет на ее восстанавливаемость.

Введение золота в модифицированные мордениты приводит к исчезновению высокотемпературной составляющей меди независимо от способа ее введения в цеолит.

Для Y-цеолитов при введении золота в медьсодержащие образцы можно наблюдать повышение температуры восстановления меди. Однако доля восстановленной меди при этом также растет.

Восстановление никеля происходит при достаточно высоких температурах – 300-550 °С. Согласно литературным данным восстановление никеля на SiO_2 представлено широким пиком в температурном интервале 350-600 °С, и может включать восстановление двух составляющих никеля: NiO и силикатов никеля. Положения максимумов и форма спектров восстановления никеля зависят от метода его введения в цеолит, подобно железу. Также как и в случае железа, наблюдается незавершенность процесса восстановления никеля в интервале до 550 °С как для морденитов, так и для Y-цеолитов, что, возможно, связано с частичным его восстановлением в исследуемом температурном интервале.

Добавление золота практически не изменяет температуру восстановления никеля, однако золото в биметаллических системах восстанавливается при значительно меньших температурах.

Наблюдение за формированием различных типов частиц и их трансформацией осуществлялось с помощью метода ЭСДО. Для морденитов наблюдались максимумы поглощения при 280, 380 и 550 нм

(рис. 4). Согласно литературным данным, полосы поглощения при 280 нм могут быть отнесены к Au^{3+} или Au^{+3} . Поглощение при 380 нм характерно для небольших заряженных кластеров золота $\text{Au}_n^{\delta+}$, включающих в себя не более 15 атомов⁴.

Полосу при 500-600 нм приписывают оптическому поглощению коллективных осциллирующих электронов проводимости – плазменный резонанс золотых металлических частиц^{5,6}. Оптические спектры поглощения для образцов Au/NaY и Au/HY мало, чем отличаются друг от друга, но отличны от систем, нанесенных на мордениты. Эти различия проявляются в очень стабильных к термообработкам катионных состояниях (сигналы в области 200-400 нм) (рис. 4).

При введении модификатора железа в систему Au/цеолит полосы поглощения сравнительно малой интенсивности были зарегистрированы для образцов Au/Fe/NM и Au/Fe/Y. Поэтому интерпретация и сравнения данных систем с Au/NM и Au/Y является затруднительной.

Во всех свежеприготовленных образцах Au/Si/цеолит проявляется слабо выраженный, но наблюдаемый пик в области 550 нм, характерный для наночастиц золота. Это позволяет сделать вывод, что наличие меди в модифицированных системах ускоряет образование наночастиц золота еще до проведения температурных обработок. Следует также отметить, что метод введения модифицирующей добавки мало влияет на электронное состояние металлов по данным ЭСДО.

На Рис. 5 представлены спектры РФЭС золота для 4f уровня образца Au/Fe-imp/NaY. При разложении спектра свежеприготовленного образца Au/Fe-imp/NaY на составляющие были получены три пары пиков. Пик Au 4f_{7/2} при 83,7 эВ соответствует металлическому золоту. Следующий за ним пик с энергией связи 84,7 эВ также принадлежит восстановленному золоту, но он имеет сильный сдвиг в область высоких энергий по сравнению со стандартным спектром металлического золота (83,8 эВ). Изменение энергии связи может быть связано с существованием малых золотых кластеров в каналах цеолита в образце Au/Fe-imp/NaY, так как кластеры золота диаметром < 2 нм

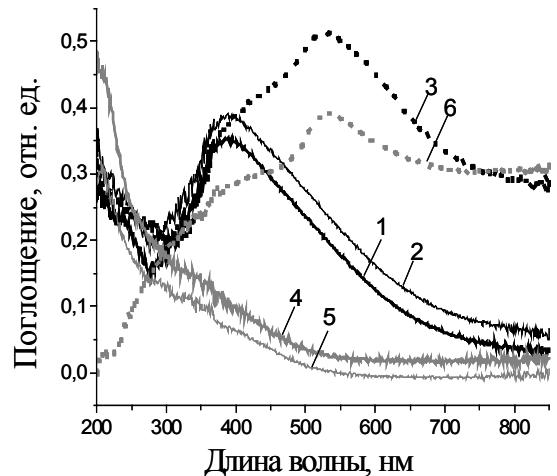


Рис. 4. Спектры ЭСДО для систем: 1- Au/NM исходный, 2-прокаленный при 100 и 3-300 °С; 4-Au/HY исходный, 5- прокаленный при 100 и 300 °С.

³ A. Vogler, H. Kunkely, Photoreactivity of gold complexes, coordination // Chemistry Reviews, 219–221 (2001) 489–507.

⁴ Петров Ю.И., Кластеры и малые частицы, М. Наука, (1986) 302-312.

⁵ D.L. Feldheim, C.A. Fross, Metal nanoparticles. Synthesis, characterization and applications // New York, Basel, Marsel Dekker Inc (2002).

⁶ P. Mulvaey, Surface plasmon spectroscopy of nanosize metal particles // Langmuir 12 (1996) 247, 80-88.

показывают более высокие энергии, чем металлическое золото, подобное изменение наблюдали авторы³. Однако этот сдвиг может быть вызван наличием некоторой доли Au^+ , дающей свой вклад в пик (обычно Au^+ характеризуется пиком $Au\ 4f_{7/2}$ с $E_{св}=85,1$ эВ).

Пик 86,7 эВ приписывают Au^{3+} в оксиде золота Au_2O_3 . Восстановление образца в водороде при 120 и 200 °С в течение 30 мин. приводит к исчезновению сигнала соответствующего Au^{3+} однако пик 84,7 эВ, соответствующий кластерам золота сохраняется. На основании этого можно предположить, что золотые кластеры являются стабилизированными в полостях NaY-цеолита и устойчивы к температурным воздействиям в среде водорода. Присутствие в образце Au/Fe-imp/NaY металлической составляющей золота было подтверждено данными ТПВ.

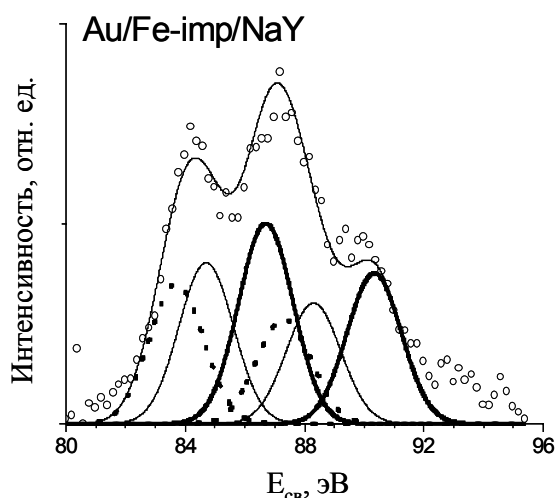


Рис. 5. Спектр РФЭС образца Au/Fe-imp/NaY.

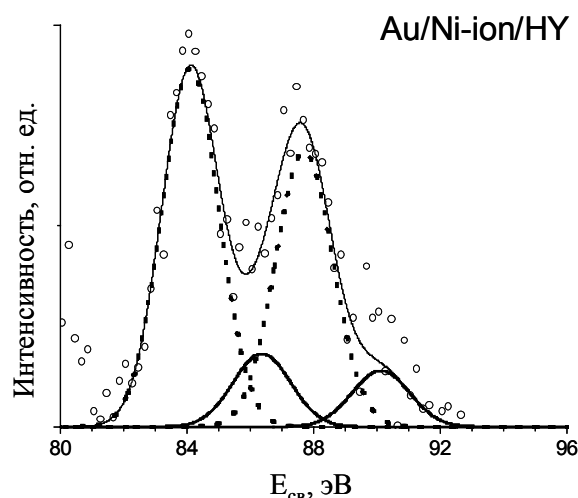


Рис. 6. Спектр РФЭС образца: Au/Ni-ion/HY.

Разложение спектра Au/Ni-ion/HY на составляющие позволило получить две пары пиков (рис. 6). Пики при 84,1 и 86,3 эВ принадлежат $Au(0)$ и Au^{3+} соответственно, причем металлическая составляющая является преобладающей. Возможно, такое изменение в составляющих золота можно объяснить различиями в методе нанесения модифицирующей добавки, так как подобный результат был получен для катализатора Au/Fe-ion/HY.

В пятой главе приводятся результаты исследований каталитической активности образцов Au/MO_x-цеолит. В данных экспериментах не ставилась задача получить наиболее активные катализаторы, полностью окисляющие CO при комнатной температуре. Эта задача была успешно решена ранее в других работах. Мы намеренно создали условия для снижения активности образцов (путем повышения скорости потока, использования менее эффективных носителей и т.д.) с целью дифференцирования каталитической активности различных состояний металла, т.е. изучения природы активных центров.

Исследования немодифицированных катализаторов Au/цеолит в реакции окисления CO показали, что температура 50 %-ой конверсии составила ~280-310 °С для всех образцов. Так как в данном эксперименте использовали образцы, предварительно прокаленные на воздухе при 500 °С в течение 1 часа, средний размер частиц золота по данным ТЕМ составил ~20 нм. Можно предположить, что полученные данные по каталитической активности исследованных образцов являются результатом агрегации наночастиц золота в ходе высокотемпературной обработки. Чтобы подтвердить или опровергнуть данное предположение был проведен эксперимент с образцом без предобработки.

Образец Au/НМ сразу после ионного обмена золота исследовали в реакции окисления CO. Согласно данным эксперимента температура 50 %-ой конверсии составила 350-390 °С (рис. 7, кривая 1), что несколько выше, чем для образцов, изначально прокаленных на воздухе при 500 °С, однако образец активировался в ходе реакции при повышенных температурах (наблюдается эффект гистерезиса).

Таким образом, можно предположить, что малоактивными в процессе низкотемпературного окисления CO являются как ионы (Au^{3+}), так и наночастицы золота размером более 10 нм. Активация катализатора в реакционной среде связана, вероятно, с образованием новых состояний золота, формирующихся в результате частичного восстановления и агрегации ионов под действием реакционной среды и взаимодействия с носителем.

Для выявления причин активации и дезактивации катализаторов данный образец был исследован при различных условиях предобработки. Обработка образца в He в течение 1 часа при 500 °С приводит к существенной активации катализатора в интервале 25-220 °С – значительный гистерезис с явно выраженным максимумом (рис. 7, кривая 2). Дальнейшее же увеличение температуры реакции приводит к увеличению конверсии CO, что можно было наблюдать для всех исследованных образцов Au/цеолит. Подобные эффекты активации образца, возможно, связаны с существованием активных центров двух типов, работающих в интервалах температур 25-220 °С и >300 °С. Сопоставление спектральных, микроструктурных и каталитических данных показывает, что эффект активации в низкотемпературной области связан, вероятно, с появлением кластерных состояний золота с определенным эффективным зарядом $Au_n^{\delta+}$ (обнаруженных

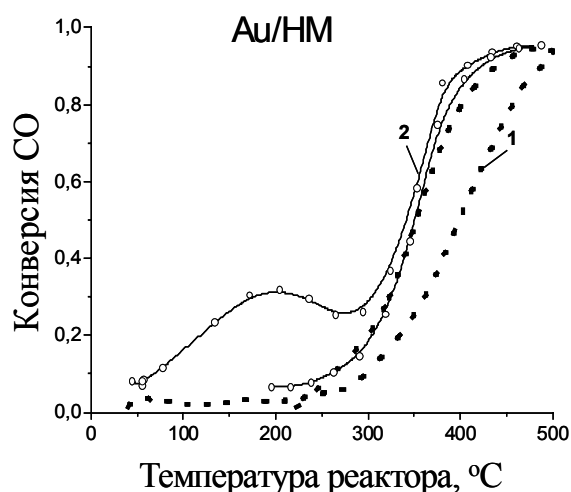


Рис. 7. Конверсия CO на катализаторе Au/НМ: 1) без предобработки, 2) обработанный в He при 500 °С 1ч.

спектральными методами), возникающим в результате взаимодействия кластеров с носителем и реакционной средой. Высокотемпературный тип активных центров, видимо, связан с образованием наночастиц золота размером более 10 нм, обладающими явно выраженным пиком плазмона в оптических спектрах. В реальных высокоактивных золотых катализаторах эти частицы фактически являются «балластом», т.к. их активность при комнатной температуре низка.

Предобработка катализатора Au/НМ в O₂ при 500 °С 1 час дезактивирует активные центры, работающие при температурах 25-220 °С. Дезактивация образца в кислороде доказывает, что первый тип активных центров золотосодержащих катализаторов очень чувствителен к условиям предобработки, что также указывает на его кластерную природу. Очевидно, термообработка в кислороде приводит к полному окислению кластеров золота и их дезактивации, т.к. согласно нашим предыдущим экспериментам, ионные состояния золота малоактивны. Более крупные частицы золота (2 тип центров) намного устойчивее к окислению, т.к. они более близки по электронным свойствам к массивному металлу.

Катализаторы Fe/цеолит и Ni/цеолит, приготовленные методом пропитки по влагоемкости, показали аналогичные результаты в окислении СО. Температура 50 %-ой конверсии составила ~300-330 °С, полная конверсия была зарегистрирована при 420 °С. Более активными в окислении СО оказались катализаторы Cu/цеолит, причем температура 50 %-ой конверсии на Y-цеолитах была выше по сравнению с морденитами. Каталитическая активность образцов MO_x/цеолит уменьшалась в ряду Cu/цеолит > Ni/цеолит > Fe/цеолит.

Введение модифицирующих добавок оксидов металлов MO_x методом пропитки по влагоемкости к образцам Au/цеолит изменяет активность катализаторов в реакции окисления СО.

Практически для всех исследованных катализаторов наблюдался гистерезис, за исключением Au/Fe-imp/НМ. Образцы активировались в ходе первого подъема температур. Причем добавление оксида железа значительно увеличило каталитическую активность – 50 %-ная конверсия СО наблюдалась уже при комнатной температуре. Следующей за Fe₂O₃ по промотирующей активности была добавка оксида никеля и далее – оксида меди.

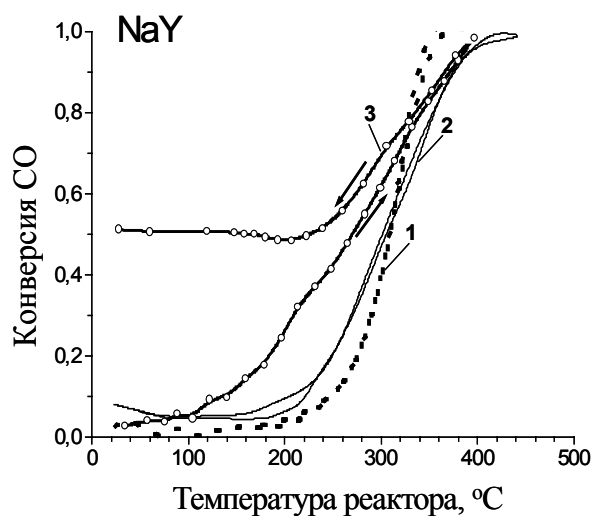


Рис. 8. Конверсия СО на Au/Fe-imp/NaY катализаторе: 1-Au/NaY, 2-Fe-imp/NaY, 3-Au/Fe-imp/NaY.

Интересно отметить, что увеличение каталитической активности для этих образцов наблюдалось после первого подъема температур, т.е. со временем при пропуске реакционной смеси. Возможно, что повышение каталитической активности со временем реакции может быть объяснено тем, что активными являются либо кластеры, либо наночастицы золота, а не ионные состояния. Активность Au/Fe-imp/Y катализаторов была выше по сравнению с морденитами, вероятно это объясняется различиями в образовании наночастиц золота в полостях цеолита.

Системы Au/MO_x-ion/цеолит также были исследованы в реакции окисления СО. Образцы MO_x-ion/цеолит проявили низкую активность в реакции окисления СО. При модифицировании Au/цеолит катализаторов добавкой оксида железа наибольшая активность была зарегистрирована для системы, нанесенной на NaY-цеолит; аналогичные результаты были получены и при введении железа методом пропитки по влагоемкости.

Золотосодержащие образцы, модифицированные добавкой оксида меди, не проявили активности в реакции низкотемпературного окисления СО. Для образцов, содержащих добавку никеля, наибольшую активность проявили образцы, нанесенные на аммиачный морденит, как и в случае Au/Ni-imp/NM. Каталитическая активность образцов Au/MO_x/цеолит в окислении СО изменялась в следующем порядке: Fe₂O₃ > NiO > CuO, независимо от метода нанесения модифицирующей добавки. Таким образом, модифицирующий эффект добавок не связан с проявлением их собственных каталитических свойств, т.к. для модифицированных цеолитов без нанесения золота был получен обратный ряд активности: Cu > Ni > Fe.

Однако следует отметить, что образцы, приготовленные методом ионного обмена, оказались существенно менее активными по сравнению с образцами, приготовленными методом пропитки по влагоемкости. Возможно, что для получения каталитически активных систем необходимо, чтобы модификатор находился в более агрегированном состоянии, а метод ионного обмена, способствует получению высокодисперсных форм ионов металлов (преимущественно отдельные ионы в локальных местах ионного обмена), не активирующих золото.

Для образцов, которые проявили наибольшую каталитическую активность в окислении СО, было проделано несколько реакционных циклов в аналогичных условиях, чтобы установить причины активации и дезактивации катализаторов. Для образца Au/Fe-imp/NaY наблюдалась заметная активация катализатора со временем при пропуске реакционной смеси, причем активность его была сравнительно постоянной с проявлениями осциллирующих эффектов в области температур 20-220 °С. Для бикомпонентных систем, также было выявлено наличие двух типов активных центров аналогично образцам Au/цеолит. Причем для активации бинарных систем совсем не обязательно проводить длительные предобработки образца в He или других восстановительных средах, достаточно наличие модификатора, под действием которого происходят

изменения электронного состояния и окислительно-восстановительных свойств золота.

Исходя из вышеизложенного, можно сделать ряд выводов и предположений о природе активных центров золотосодержащих цеолитных катализаторов и механизме модифицирующего действия добавок. Каталитические тесты показывают, что немодифицированные образцы Au/цеолит, как свежеприготовленные, так и прокаленные, малоактивны в окислении CO. В то же время введение модификаторов значительно повышает их активность. Модифицирование катализаторов облегчает восстановление золота, (т.е. облегчаются электронные переходы $Au^0 \leftrightarrow Au^{n+}$) и препятствует агрегации частиц. Оба фактора приводят к активации образцов.

Металлическое золото имеет низкую адсорбционную и каталитическую активность. Для заметной адсорбции CO и других молекул на золоте необходимо появление катионных состояний золота с определенным эффективным зарядом. В то же время эти ионные состояния должны быть не высокостабильными, а динамичными, способными к ревосстановлению. Одним из основных факторов модифицирующего действия добавок является создание оптимального соотношения окислительно-восстановительных свойств металла и определенного эффективного заряда ионов и кластеров.

Влияние размера частиц, вероятно, также связано с изменением окислительно-восстановительных свойств золота. Слишком мелкие частицы (< 2 нм) быстро окисляются и создают сравнительно стабильные (и неактивные) катионы, а крупные (> 10 нм) очень плохо окисляются и близки по свойствам к массивному металлу, который также малоактивен.

Таким образом, сочетание цеолитного носителя и модифицирующей добавки представляется весьма перспективным способом получения высокоактивных каталитических систем на основе наночастиц золота. Цеолитный носитель позволяет получать наночастицы металла определенного размера с высокой степенью монодисперсности, а подбором модификатора можно добиться необходимого изменения электронного состояния и окислительно-восстановительных свойств кластеров золота.

Выводы

1. Предложена модель, основанная на существовании двух типов активных состояний золота в окислении CO. В низкотемпературной области (25-220 °C) активными центрами являются кластеры золота типа $Au_n^{\delta+}$ размером менее 2 нм. В области повышенных температур (>300 °C) активность проявляют наночастицы золота размером более 10 нм.

2. Изучено влияние модифицирующих добавок оксидов ряда металлов на систему Au/цеолит. Установлено, что модификаторы препятствуют агрегации наночастиц золота, что позволяет регулировать средний размер частиц и получать системы с высокой степенью монодисперсности металла. Введение добавок также облегчает восстановление ионов золота при термообработках (наибольший эффект отмечен для оксида железа), в то же время присутствие золота катализирует восстановление ионов железа, меди и никеля.
3. Проведено систематическое исследование структуры и электронного состояния золота в системе Au/MO_x-цеолит. Обнаружены и идентифицированы следующие состояния металла в данных системах: ионы золота Au⁺ и Au³⁺, заряженные кластеры Au_n^{δ+}, нейтральные наночастицы Au_m размером 1,5-20 нм в зависимости от типа модификатора и типа цеолита.
4. Подробно изучена динамика системы Au/MO_x-цеолит в зависимости от ряда факторов. Установлено, что основными параметрами, оказывающими влияние на структуру, электронное состояние и каталитические свойства системы являются тип модифицирующей добавки и метод ее нанесения на цеолит, тип цеолита и температурная обработка.
5. Проведены каталитические испытания систем Au/MO_x-цеолит в процессе окисления СО. Обнаружено явление гистерезиса, которое отражает процесс формирования активной поверхности золотосодержащих катализаторов под действием реакционной среды.
6. Установлено, что основным фактором промотирующего действия добавок является электронное донорно-акцепторное взаимодействие золото-модификатор, изменяющее окислительно-восстановительные свойства ионов и кластеров металла, что повышает каталитическую активность нанесенного золота в окислении СО. Установлено, что наиболее активным промотором золотосодержащих цеолитов является оксид железа.

Автор выражает глубокую благодарность своим учителям - научному руководителю профессору Пестрякову А.Н. (ТПУ) и руководителю исследований, проведенных автором в Национальном автономном университете Мексики, к.х.н. Богданчиковой Н.Е.

Автор благодарит коллег, оказавших большую помощь в проведении исследований и обсуждении результатов: д.х.н. Симакова А.В., к.х.н. Тузовскую И.В., Dr. Miguel Avalos Borja, Dr. Mario Farias Sanchez (CCMC-UNAM, Мексика), Dr. Enrique Lima (Национальный автономный столичный университет, Мексика), Dr. Andras Tompos (Институт химии, Венгрия), Eric Flores Aquino, Antonio Diaz, Fransisco Ruiz Medina, Eloisa Aparicio Ceja, Margot Sainz Romero, Juan Antonio Peralta, Hugo Tiznado, Pedro Casillas Figueroa (CCMC-UNAM, Мексика).

Основное содержание диссертации опубликовано в следующих работах:

1. Кряжов А.Н., Смоленцева Е.В., Казанцева Л.К., Карпенко В.И., Пестряков А.Н., Ожерельев О.А., Петрановский В.П., Исследование Cu- и Ni-содержащих цеолитных катализаторов в окислительных процессах // Материалы Второй Всероссийской научной конференции Химия и химическая технология на рубеже тысячелетий Томск, ТПУ, 2002, с. 239-241.
2. Kryazhov A.N., Smolentseva E.V., Kazantseva L.K., Karpenko V.I., Pestryakov A.N., Ozhereliev O.A. Catalytic activity of natural Cu- and Ni-containing zeolites in deep oxidation hydrocarbons // Abst. 1st Int. School-Conf. on Catalysis for Young Scientists, Novosibirsk, 2002, p.219-220.
3. Kryazhov A.N., Smolentseva E.V., Kazantseva L.K., Pestryakov A.N., Petranovskii V.P., Karpenko V.I., Ozhereliev O.A., Catalysis based on natural zeolites for deep oxidation of hydrocarbons // Abst. Memoria Del VIII Simposio en Fisica de Materiales, Ensenada, Mexico, 2003, p. 49.
4. A.N. Pestryakov, E.V.Smolentseva, N.E. Bogdanchikova, Supported foam copper catalysts for methanol selective oxidation // Proc. Int. Conf. Chemreactor-16, Berlin, Germany, 2003, pp. 360-363.
5. Petranovskii V.P., Kryazhov A.N., Smolentseva E.V., Kazantseva L.K., Pestryakov A.N., Kochubey D.I., Skorik G.V., Catalysts based on natural zeolites for deep oxidation of hydrocarbons // Abst. Europa Cat-VI, the European Catalysis Forum, Innsbruck, Austria, 2003, A3.176.
6. E. Smolentseva, N. Bogdanchikova, I. Tuzovskaya, A. Simakov, Miguel Avalos, A. Pestryakov, Mario Farias, A. Diaz, Influence of copper, nickel and iron on state of gold in Y-and mordenites zeolitas // Abst. IX Simposio en Fisica de Materiales, Ensenada, Mexico, 2004, p. 52.
7. A. Simakov, I. Tuzovskaya, E. Smolentseva, N. Bogdanchikova, M. Avalos, Interaction of CO with zeolites including Au // Abst. IX Simposio en Fisica de Materiales, Ensenada, Mexico, 2004, p. 9.
8. N.E. Bogdanchikova, I.V. Tuzovskaya, E. Smolentseva, A.N. Pestryakov, E. Lima, A. Simakov, V. Gurin, M. Avalos, M.H. Farias, J.A. Diaz, A Gluhoy, B. Nieuwenhuys, Stabilization of gold species on different supports // Abst. IX Symp. en Fisica de Materiales, Ensenada, Mexico, 2004, p. 6
9. Смоленцева Е.В., Богданчикова Н.Е., Пестряков А.Н., Гурин В.С., Авалос М., Тузовская И.В., Симаков А.В., Одегова Г.В., Фариас М. Влияние метода приготовления на состояние золота в нанесенных цеолитных катализаторах // Тез. V Российская конференция “Научные основы приготовления и технологии катализаторов” и IV Российская конференция “Проблемы дезактивации катализаторов” Омск, 2004, с.127-128.
10. E. Smolentseva, N. Bogdanchikova, A. Simakov, V. Gurin, M. Avalos, I. Tuzovskaya, A. Pestryakov, A. Tompos, Study of gold and iron species in

- Au/Fe/zeolite system // Proc. XIX Simposio Iberoamericano de catálisis, Merida, Mexico 2004, p. 645-653.
11. E. Smolentseva, N. Bogdanchikova, A. Simakov, V. Gurin, I. Tuzovskaya, M. Avalos, A. Pestryakov, M. Farias, E. Lima, Gold clusters as a new perspective catalyst for energy-saving processes // Abst. 12th Int. Symp. on Small Particles and Inorganic Clusters ISSPIC-12, Nanjing, China, 2004, A-II-10.
 12. I. Tuzovskaya, N. Bogdanchikova, A. Pestryakov, E. Lima, A. Simakov, V. Gurin, E. Smolentseva, M. Avalos, M. Farias, Study of dispersed species in gold-zeolite catalysts // Abst. 13th International congress on catalysis, Paris, France, 2004, p 138-139.
 13. A. Simakov, S. Fuentes, N. Bogdanchikova, V. Petranovskii, Amelia Olivas, Hugo Tiznado, Gabriela Perez, Sharon Sandoval, Lena Smolentseva and Inga Tuzovskaya, CO oxidation over Pd catalysts and zeolites doped with different metals // Abst. X Simposio en Fisica de Materiales, Ensenada, Mexico, 2005 p. 27.
 14. E. Smolentseva, N. Bogdanchikova, I. Tuzovskaya, A. Simakov, M. Avalos, A. Pestryakov, M. Farias, A. Diaz, Influence of iron introduction method on state of gold in different type of zeolites // Abst. X Simposio en Fisica de Materiales, Ensenada, Mexico, 2005 p. 58.
 15. A.N. Pestryakov, V.V. Lunin, D.I. Kochubey, A.Yu. Stakheev and E. Smolentseva, Influence of modifying additives on formation of supported copper nanoparticles // Eur. Phys. J. D. – 2005. – Vol. 34, N 1-3. – P. 55-58.
 16. A. Pestryakov, I. Tuzovskaya, E. Smolentseva, N. Bogdanchikova, F.C. Jentoft, A. Knop-Gericke, Formation of gold nanoparticles in zeolites // Int. J. Modern Phys. B. – 2005. – Vol. 19, N 15-17. – P. 2321-2326.
 17. E. Smolentseva, A. Pestryakov, N. Bogdanchikova, A. Simakov, M. Avalos, M. Farias, J. Diaz, V. Gurin, A. Tompos, Influence of Fe introduction method on gold state in NaY zeolite // Int. J. Modern Phys. B. – 2005. – Vol. 19, N 15-17. – P. 2496-2501.
 18. Е.В. Смоленцева, Н.Е. Богданчикова, А.В. Симаков, А.Н. Пестряков, И.В. Тузовская, М. Авалос, М. Фариас, А. Диаз, Влияние модифицирующей добавки железа на физико-химические и каталитические свойства нанесенных золотых цеолитных катализаторов // Известия ТПУ. – 2005. – Т. 308, N 4 – С. 93-98.
 19. Е.В. Смоленцева, А.Н. Пестряков, И.В. Тузовская, Н.Е. Богданчикова, А.В. Симаков, М. Авалос, Влияние добавки меди на электронные и структурные характеристики золота, нанесенного на цеолит типа морденит // Известия ТПУ. – 2005 – Т. 308, N 4 – С. 99-104.
 20. E. Smolentseva, N. Bogdanchikova, A. Simakov, A. Pestryakov, I. Tuzovskaya, A. Tompos, M. Avalos, M. Farias, A. Díaz, Influence of copper modifying additive on formation of gold nanoparticles and clusters in different zeolite type // Abst. European Conference on Surface Science ECOSS'23, Berlin, Germany, 2005, p 234-235.

21. E. Smolentseva, N. Bogdanchikova, A. Simakov, A. Pestryakov, I. Tusovskaya, M. Avalos, Influence of metal additives and zeolite structure on gold structure and its catalytic activity in CO oxidation // Abst. 2nd topical meeting on Nanostructured materials and nanotechnology, Ensenada, B.C., Mexico, 2005, T 10.
22. A. Simakov, N. Bogdanchikova, I. Tuzovskaya, E. Smolentseva, A. Pestryakov, M. Farias, M. Avalos, Catalysts based on gold nanosized species incorporated into zeolites, in: Complex Mediums VI: Light and Complexity, edited by M. W. McCall, Graeme Dewar, M. A. Noginov, Proc. SPIE, 2005, Vol. 5924, pp. 101-107.