

ВЛИЯНИЕ ДОБАВОК ФОСФАТА НА ОКИСЛЕНИЕ/ВОССТАНОВЛЕНИЕ СЕРЕБРА НА ПОВЕРХНОСТИ SiO_2

© 2011 г. Г. В. Мамонтов, Т. И. Изаак, О. В. Магаев, А. С. Князев, О. В. Водянкина

Томский государственный университет
E-mail: GrigoriyMamontov@mail.ru, vodyankina_o@mail.ru

Поступила в редакцию 09.09.2010 г.

Методами температурно-программированного восстановления (ТПВ), электронной спектроскопии диффузного отражения (ЭСДО) и инфракрасной спектроскопии (ИКС) изучены Ag-содержащие системы, полученные путем пропитки диоксида кремния нитратом и ортофосфатом серебра. Установлено, что для первой системы характерно образование высокодисперсных частиц серебра, равномерно распределенных по поверхности носителя и закрепленных с участием силанольных групп. Показано, что в системах, содержащих фосфат в качестве модифицирующей добавки, серебро локализуется в двух основных состояниях: прочно координированном с участием силанольных групп и подвижном – с участием фосфатных групп. Сделан вывод, что введение в систему фосфата приводит к возможности обратимого окисления/восстановления серебра в диапазоне температур 100–300 °С с переходами серебра из металлического состояния (частиц размером 10–30 нм) в заряженное (ионы и кластеры серебра, стабилизированные фосфатными группами). Установлено, что такое обратимое поведение серебра является устойчивым, и количество серебра, участвующего в этих процессах, остается постоянным (~50 %) при проведении серии циклических окислительных/восстановительных обработок.

Ключевые слова: серебро, окисление, восстановление, диоксид кремния, силановые группы, фосфаты.

Интерес к серебру, нанесенному на силикатные носители, прежде всего, связан с широким использованием таких систем в оптоэлектронике [1], в качестве катализаторов окисления органических веществ, например, метанола в формальдегид [2–4], этиленгликоля в глиоксаль [5], бензилового спирта в бензальдегид [6], низкотемпературного окисления монооксида углерода [7, 8], селективного окисления метана [9]. Также есть интерес и к системам, представляющим собой наночастицы серебра, иммобилизованные в фосфатные стекла [10–12].

В работах [3, 9, 13] изучены Ag-содержащие системы, полученные на основе силикатных и алюмосиликатных носителей кристаллической природы. Показано, что при термической обработке или при обработке систем водородом или водородсодержащей смесью происходит восстановление серебра из ионного состояния в металлическое с образованием дисперсных частиц. Так, в системах Ag-цеолит, Ag-алюмосиликат [2–4] в качестве центров, стабилизирующих ионное серебро, выступают тетраэдры $[\text{AlO}_4]$. При этом указывается, что серебро восстанавливается в условиях каталитического процесса окисления метанола в формальдегид с образованием активных частиц серебра, но не обсуждается динамика поведения серебра под воздействием окислительной среды. В работах [14, 15] рассматривается возможность стабилизации серебра в структуре

цеолита в виде заряженных и нейтральных восьмиатомных кластеров. В работах [10, 11] при изучении фосфатных стекол внимание на поведении серебра не акцентируется. Поведение серебра в аморфных матрицах на основе диоксида кремния с добавками различной природы под действием окислительно-восстановительных реакционных сред практически не изучено.

В работах [16, 17] при исследовании поликристаллического серебряного катализатора, обработанного фосфорной кислотой, показано, что серебро способно диффундировать через слой полифосфата по механизму катионселективной проводимости с образованием активных окислительных центров, стабилизированных полифосфатом. В связи с этим, возникает интерес к изучению поведения серебра на поверхности силикатных носителей, модифицированных добавками фосфата, для создания нового подхода к синтезу каталитических систем, а также регулирования состояния активного компонента непосредственно в каталитическом процессе.

Внимание данной работы акцентировано на изучении поведения ионов и частиц серебра на поверхности аморфного SiO_2 , а также изменении состояния серебра при введении в систему фосфатного модификатора. Методом температурно-программированного восстановления (ТПВ) определялись формы локализации серебра в системах, а также количество серебра, участвующе-

го в обратимых окислительно-восстановительных процессах. Методом электронной спектроскопии диффузного отражения (ЭСДО) изучалось состояние серебра, методом инфракрасной спектроскопии (ИКС) – химический состав систем. Работа направлена на углубление понимания процессов организации активной поверхности и распределения серебра в фосфатно-силикатных системах.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Матрица-носитель для изучаемых в настоящей работе модельных систем, представляющая собой мезопористый гель SiO_2 , синтезирована золь-гель-методом в присутствии порообразователя по методике, изложенной в [5]. Тетраэтоксисилан (ТЭОС) (Aldrich) использовался как источник оксида кремния, полиэтиленгликоль (ПЭГ) с $M_w = 35000$ (Aldrich) – как полимерный порообразователь. В качестве катализатора на стадии получения геля использовалась азотная кислота марки “х.ч.” Образцы сушились при температуре $\sim 20^\circ\text{C}$, а затем прокаливались до температуры 550°C в течение 4 ч. Структурные свойства полученных образцов носителя (удельная поверхность, пористость) определены волюмометрическим методом по адсорбции N_2 на анализаторе TriStar II 3020 (Micromeritics, USA). Носитель представлял собой мезопористый гель диоксида кремния с удельной поверхностью $98 \text{ м}^2/\text{г}$ (БЭТ), пористостью 0.6.

Синтез серебрясодержащих систем осуществлялся путем пропитки образцов SiO_2 аммиачными растворами нитрата серебра (система Ag/SiO_2) и ортофосфата серебра (система $\text{Ag}_3\text{PO}_4/\text{SiO}_2$). После заполнения пор раствором образцы высушивались при 100°C (5 ч), затем прокаливались при 600°C в течение 5 ч в атмосфере Ag. Итоговое содержание серебра в приготовленных композитах составило 7.0 мас. % (по данным рентгенофлуоресцентного анализа).

Полученные серебрясодержащие образцы подвергались серии циклических окислительных/восстановительных обработок в режимах температурно-программированного окисления (ТПО) и температурно-программированного восстановления на хемосорбционном анализаторе ChemiSorb 2750 (Micromeritics, USA). Окисление в режиме ТПО проводилось в потоке газовой смеси 10 об.% O_2/Ag при скорости потока 20 мл/мин. Скорость нагрева составила 10 К/мин в диапазоне температур от 25 до 650°C с выдерживанием образца при 650°C в течение 10 мин и последующим охлаждением до температуры 20°C со скоростью 10 К/мин. Эксперимент ТПВ проводился от комнатной температуры до 650°C в потоке газовой смеси

10 об. % H_2/Ag (20 мл/мин) со скоростью нагрева 10 К/мин.

Для определения доли подвижного серебра (отношения количества восстановленного серебра к общему количеству серебра, введенного в систему) была проведена серия калибровочных экспериментов по восстановлению стандартного образца оксида серебра Ag_2O (Micromeritics, USA), в интервале масс 5–200 мг Ag_2O была построена калибровочная прямолинейная зависимость ($R^2 = 0.9992$).

Химический состав систем изучался методом инфракрасной спектроскопии. Исследования образцов проводились в основной области поглощения (4000 до 400 см^{-1}) на ИК-Фурье-спектрометре Nicolet 6700 (Thermo Scientific, USA). Из полученных спектров с помощью пакета программного обеспечения OMNIC вычитались спектры исходного геля диоксида кремния. Полученные таким образом разностные спектры интерпретировались согласно литературным данным. Изучение состояния серебра проводилось методом электронной спектроскопии диффузного отражения на спектрометре Evolution 600 (Thermo Scientific, USA), в качестве стандарта использовался MgO .

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Температурно-программированное восстановление

Для определения поведения высокодисперсного серебра на поверхности диоксида кремния была исследована система Ag/SiO_2 . Образец был обработан в режиме ТПО от 25 до 400°C , затем в режиме ТПВ от 25 до 650°C , затем цикл окисления/восстановления проводился повторно в тех же условиях. На рис. 1а представлены полученные спектры ТПВ (1 и 2 цикла ТПО/ТПВ) для системы Ag/SiO_2 . Из спектров видно, что основное восстановление серебра происходит в интервале температур от -20 до $+150^\circ\text{C}$, также присутствует широкий ТПВ пик в области температур выше 250°C . По данным расчета доля восстановленного серебра в режиме ТПВ составила 6.7 и 3.5% от общего содержания серебра в системе при первой и второй последовательных ТПО/ТПВ обработках, соответственно (таблица). Низкая доля восстанавливаемого серебра в условиях ТПВ может быть связана с наличием адсорбированных форм оксидоподобного кислорода, образующихся в режиме ТПО на поверхности достаточно крупных частиц Ag, которые, затем, участвуют в процессе восстановления в ТПВ эксперименте. Образование подобной формы оксидоподобного кислорода – типа Ag_2O – наблюдалось при исследовании термодесорбции кислорода с поверхно-

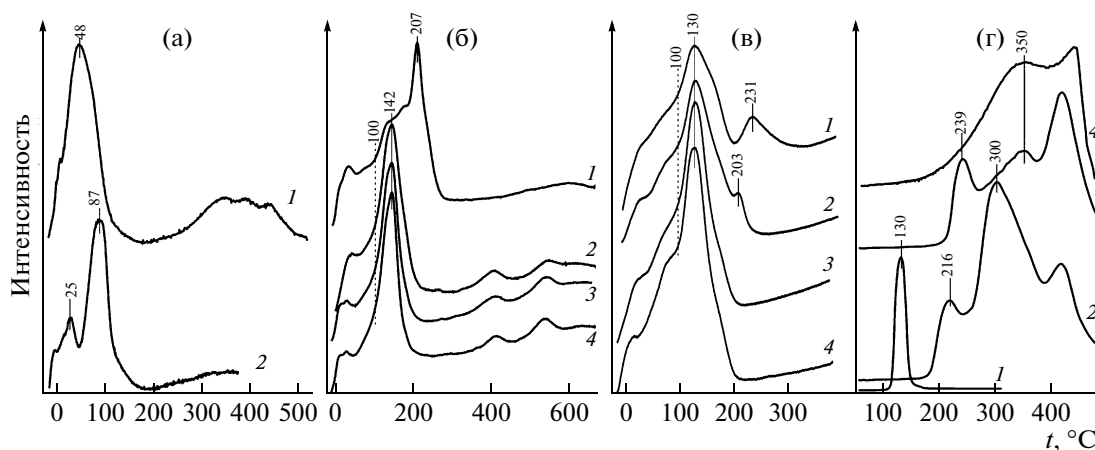


Рис. 1. Спектры ТПВ, полученные от модельных систем: а – Ag/SiO_2 , б – $\text{Ag}_3\text{PO}_4/\text{SiO}_2$ (свежеприготовленный образец), в – $\text{Ag}_3\text{PO}_4/\text{SiO}_2$ (состаренный образец); спектры 1–4 – ТПВ-спектры, полученные в условиях последовательных циклических ТПО/ТПВ-обработок, соответственно; г – спектры ТПВ, полученные от модельных соединений: 1 – Ag_2O , 2 – Ag_3PO_4 , 3 – $\text{Ag}_4\text{P}_2\text{O}_7$, 4 – полифосфат серебра.

сти поликристаллических серебряных катализаторов [18].

Для выяснения роли добавки фосфорной кислоты в стабилизации серебра была исследована модельная система $\text{Ag}_3\text{PO}_4/\text{SiO}_2$. Для рассмотрения процессов самоорганизации в этой системе изучался свежеприготовленный образец и образец, состаренный на воздухе при температуре $\sim 20^\circ\text{C}$ в течение 340 ч. На рис. 1б представлены спектры ТПВ, полученные от свежеприготовленного образца $\text{Ag}_3\text{PO}_4/\text{SiO}_2$, подвергнутого серии последовательных циклических ТПО/ТПВ обработок. Для этого образца характерно то, что при первом восстановлении (ТПВ 1) основная часть серебра восстанавливается в диапазоне температур $170\text{--}270^\circ\text{C}$ (пик с максимумом при температуре 207°C на рис. 1б, кривая 1). При этом также имеется пик с максимумом при температуре 142°C , но его интенсивность меньше.

Важно отметить, что при втором и последующих ТПВ (рис. 1б, кривые 2–4) пик с максимумом при 207°C полностью исчезает, а пик с максимумом на 142°C значительно увеличивается. Это свидетельствует о протекании процесса перераспределения серебра в изучаемом образце. Из таблицы видно, что доля восстановленного серебра по мере проведения циклических ТПО/ТПВ обработок снижается до постоянного значения, не изменяющегося во времени.

На рис. 1в представлены спектры ТПВ, полученные от состаренного образца $\text{Ag}_3\text{PO}_4/\text{SiO}_2$. В отличие от свежеприготовленного, для состаренного образца характерно появление пика восстановления серебра с максимумом при температуре 231°C в первом ТПВ (рис. 1в, кривая 1). При втором ТПВ (рис. 1в, кривая 2) этот пик не исчезает, его максимум смещается до температуры 203°C ,

что указывает на перераспределение серебра из одной формы в другую. Суммарная площадь пиков и, соответственно, доля восстановленного серебра для состаренного образца постепенно увеличивается (таблица), что свидетельствует о постепенном вовлечении все большего количества серебра в окислительно-восстановительные процессы.

Следует отметить, что конечная доля подвижного серебра для свежеприготовленного и состаренного образцов приблизительно равны. Как для свежеприготовленного, так и для состаренного образцов $\text{Ag}_3\text{PO}_4/\text{SiO}_2$ в спектрах ТПВ характерно присутствие пиков восстановления в области ниже 100°C , что указывает на локализацию части серебра в той же форме, что и в системе Ag/SiO_2 без добавок фосфата (рис. 1а).

Для интерпретации форм серебра, из которых происходит восстановление, были получены спектры ТПВ (рис. 1г) для следующих модельных соединений: Ag_2O (стандартный образец Micromeritics, USA), Ag_3PO_4 и $\text{Ag}_4\text{P}_2\text{O}_7$, полученные по методикам, изложенным в [19, 20] (химический состав синтезированных солей подтвержден методом ИК-спектроскопии), а также полифос-

Доля восстановленного серебра в режиме ТПВ при проведении серии ТПО/ТПВ-обработок в %

Цикл ТПО/ТПВ	Ag/SiO_2	$\text{Ag}_3\text{PO}_4/\text{SiO}_2$ (свеж.)	$\text{Ag}_3\text{PO}_4/\text{SiO}_2$ (состар.)
1	6.7	85.3	37.8
2	3.5	62.0	43.3
3	—	52.3	47.3
4	—	52.3	54.2

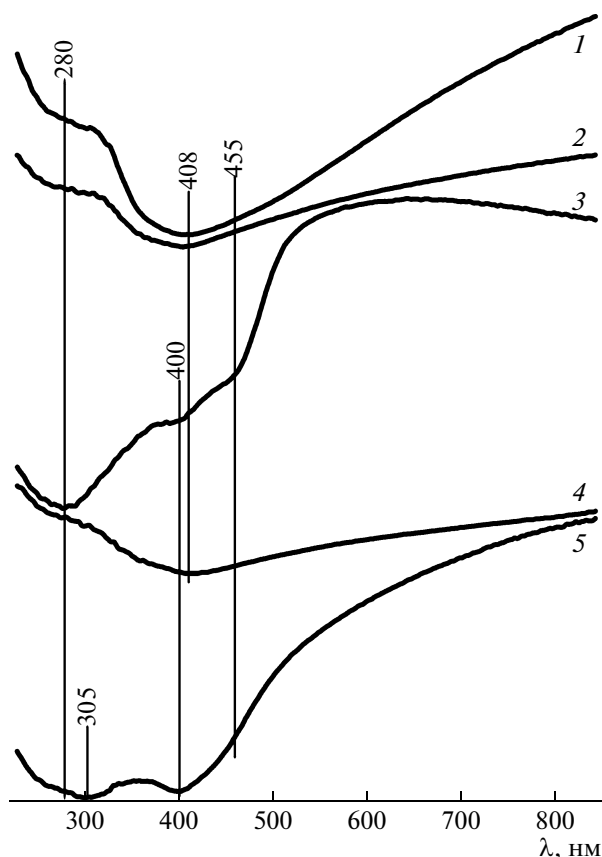


Рис. 2. Спектры ЭСДО, полученные от модельных систем: 1 – Ag/SiO_2 (исходный образец), 2 – $\text{Ag}_3\text{PO}_4/\text{SiO}_2$ (свежеприготовленный образец в исходном состоянии), 3 – $\text{Ag}_3\text{PO}_4/\text{SiO}_2$ (свежеприготовленный образец, окисленный в условиях ТПО), 4 – $\text{Ag}_3\text{PO}_4/\text{SiO}_2$ (состаренный образец в исходном состоянии), 5 – $\text{Ag}_3\text{PO}_4/\text{SiO}_2$ (состаренный образец, окисленный в условиях ТПО).

фат серебра, полученный ионным обменом полифосфорной кислоты (Sigma-Aldrich) с нитратом серебра (расчетное содержание серебра в полифосфате 14.3 мас. %).

Показано, что для оксида серебра характерен пик восстановления с максимумом при температуре 130 °C с плечом до 180 °C (рис. 1г, кривая 1). Характер восстановления ортофосфата и пирофосфата серебра схожий (рис. 1г, кривые 2 и 3): наблюдается три пика восстановления. Температура максимума первого пика восстановления серебра для ортофосфата (216 °C) ниже, чем для пирофосфата (239 °C). Появление сложного спектра ТПВ можно связать с особенностями протекания топохимических реакций. Для полифосфата (рис. 1г, кривая 4) восстановление серебра имеет другой характер: восстановление начинается при температуре ~180 °C и протекает с меньшей скоростью, первый максимум восстановления наблюдается только при температуре 350 °C, что может быть связано с диффузией серебра по струк-

туре полифосфата. Из рис. 1г видно, что при переходе от ортофосфата серебра к полифосфату, т.е. при увеличении степени конденсации фосфата, температура восстановления серебра увеличивается.

Согласно полученным данным от модельных систем можно проинтерпретировать пики восстановления для систем Ag/SiO_2 и $\text{Ag}_3\text{PO}_4/\text{SiO}_2$. Пики восстановления серебра с максимумами при температурах в области ниже 100 °C связаны с восстановлением серебра из оксидоподобных состояний, в литературе также известных как Ag_2O -форма адсорбированного кислорода [16, 18]. Пики в спектрах ТПВ для систем $\text{Ag}_3\text{PO}_4/\text{SiO}_2$ с максимумами в области 140–230 °C относятся к восстановлению серебра из фосфатно-связанного состояния, причем смещение максимума ТПВ пика в область более высоких температур связано с увеличением степени полимеризации фосфата. Сравнивая характер ТПВ от состаренного и свежеприготовленного образцов $\text{Ag}_3\text{PO}_4/\text{SiO}_2$, можно отметить, что на поверхности состаренного образца, помимо фосфата, присутствует полифосфат, образующийся в процессе старения, о чем свидетельствует смещение пика восстановления серебра в область высоких температур до 230 °C (рис. 1в, кривая 1) по сравнению с ТПВ от свежеприготовленного образца (рис. 1б). По мере проведения циклических ТПО/ТПВ обработок степень полимеризации полифосфата снижается, и система приходит к стационарному состоянию с основным ТПВ пиком при температуре 130 °C (рис. 1в, кривая 4).

Электронная спектроскопия диффузного отражения

На рис. 2 представлены спектры ЭСДО, полученные для системы Ag/SiO_2 в исходном состоянии, системы $\text{Ag}_3\text{PO}_4/\text{SiO}_2$ (свежеприготовленный образец) и $\text{Ag}_3\text{PO}_4/\text{SiO}_2$ (состаренный образец) в исходном состоянии и после серии окислительных/восстановительных обработок в окисленном состоянии. Для исходных образцов характерно наличие полосы поглощения (ПП) с максимумом при 408 нм, что указывает на наличие частиц серебра с размером более 20 нм [21]. Для образцов, находящихся в окисленном состоянии (рис. 2, спектры 3, 5), характерно смещение максимума поглощения этой полосы в область меньших длин волн до 400 нм, что указывает на уменьшение размера частиц серебра до 2–20 нм [22, 23]. Также, во всех спектрах есть вклад ПП с максимумом при 455 нм, наличие которой указывает на присутствие частиц серебра размером более 50 нм, либо агломератов из более мелких частиц или частиц несферической формы [11, 24].

Следует заметить, что для системы $\text{Ag}_3\text{PO}_4/\text{SiO}_2$, подвергнутой окислительной обработке в условиях ТПО (рис. 2, спектры 3, 5), ПП при 455 нм сохраняется, что указывает на наличие достаточно крупных частиц серебра, которые не претерпевают существенных изменений под действием окислительной обработки в выбранных условиях. Также важно отметить, что для состаренного образца $\text{Ag}_3\text{PO}_4/\text{SiO}_2$ перекрытие полос поглощения с максимумами при 408 и 455 нм значительнее, что указывает на присутствие на поверхности еще большего количества активного компонента в виде металлических частиц, которые не окисляются в режиме ТПО. Полученные результаты согласуются с данными ТПВ: доля восстанавливаемого после ТПО серебра для состаренного образца $\text{Ag}_3\text{PO}_4/\text{SiO}_2$ ниже, чем для свежеприготовленного образца (таблица).

В области длин волн 250–350 нм для всех исследованных систем наблюдается широкий пик поглощения. На основании [14, 15, 23] можно сделать вывод, что часть серебра в исследуемых системах локализована в кластерном и/или ионном состоянии. Для систем, находящихся в окисленном состоянии после ТПО, эта полоса имеет более выраженный характер, чем для систем, восстановленных в последующем ТПВ режиме, что указывает на протекание процесса диспергирования металлических частиц серебра при окислении с образованием кластеров и/или ионов. Для системы Ag/SiO_2 эта полоса имеет менее выраженный характер, так как серебро необратимо локализовано в виде частиц размером более 20 нм, диспергирование которых затруднено в выбранных условиях ТПО.

Инфракрасная спектроскопия

Изучение изменения химического состава модельных систем при формировании активной поверхности проводилось с использованием инфракрасной спектроскопии. На рис. 3 представлены разностные (относительно исходного геля SiO_2) ИК спектры, полученные от системы Ag/SiO_2 в исходном состоянии и $\text{Ag}_3\text{PO}_4/\text{SiO}_2$ (состаренный образец) в исходном состоянии и после серии окислительных/восстановительных обработок в окисленном состоянии (после ТПО).

Для системы Ag/SiO_2 в исходном состоянии (рис. 3, спектр 1) характерно присутствие ПП при 1115 см^{-1} , относящейся к колебаниям связей $\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$ [1], ПП при 888 см^{-1} , указывающей на наличие серебра, координированного силанольными группами [2], а также ПП при 1000 см^{-1} , появление которой связано с изменением формы широкой ПП при 1115 см^{-1} в результате вычитания спектров. Изменение формы полосы поглощения при 1115 см^{-1} (с некоторым смещением в

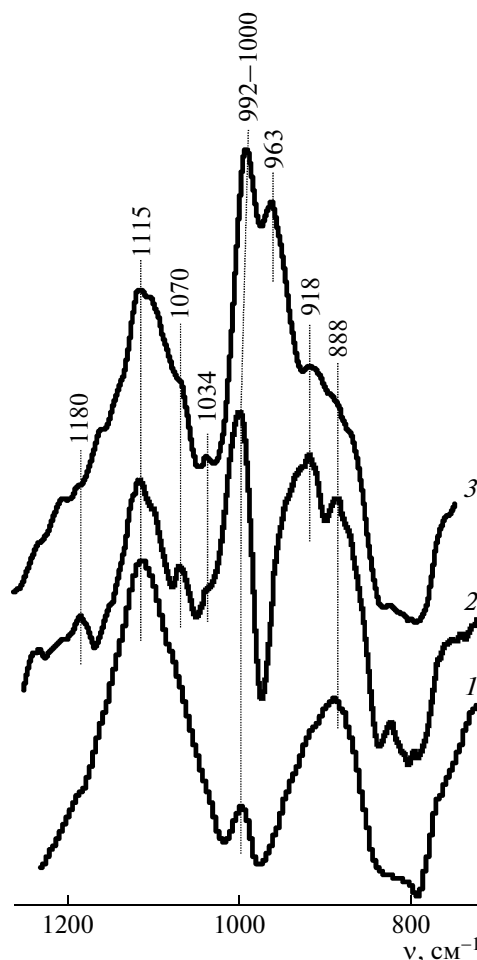


Рис. 3. Спектры ИК, полученные для систем: 1 – Ag/SiO_2 (исходный образец), 2 – $\text{Ag}_3\text{PO}_4/\text{SiO}_2$ (состаренный образец в исходном состоянии) и 3 – $\text{Ag}_3\text{PO}_4/\text{SiO}_2$ (состаренный образец, окисленный в условиях ТПО); ν – волновое число.

область больших волновых чисел) связано с изменением степени упорядоченности силикатных тетраэдров, вызванным постоянно протекающей конденсацией силанольных групп в структуре диоксида кремния при термообработке.

Для системы, содержащей фосфат (рис. 3, спектры 2, 3), интенсивность ПП при $992-1000\text{ см}^{-1}$ возрастает, так как появляется вклад колебаний, относящихся к фосфату, согласно [12, 27]. Появляются также ПП при 1070 см^{-1} , относящиеся к колебаниям фосфата [12], ПП при 1034 и 1180 см^{-1} , относящиеся к колебаниям связи $\text{Si}-\text{O}-\text{P}$ [28], и ПП при 918 см^{-1} , указывающей на образование полифосфатных мостиков [12]. Для окисленного образца $\text{Ag}_3\text{PO}_4/\text{SiO}_2$ (рис. 3, спектр 3) характерно появление ПП при 963 см^{-1} , что указывает на координацию серебра фосфатными группами [12, 27].

Таким образом, на основании данных ИК-спектроскопии можно сделать вывод, что серебро может быть координировано фосфатными (ПП при 963 см^{-1}) и силанольными группами (ПП при 888 см^{-1}). При этом вклад ПП при 888 см^{-1} для всех систем примерно одинаковый, что указывает на необратимую локализацию части ионов серебра на силанольных группах при проведении обработок образцов в выбранных условиях ТПО/ТПВ. По мере термических обработок протекают поликонденсационные процессы с образованием связей Si–O–Si и Si–O–P (ПП при 1115, 1034 и 1180 см^{-1}).

В системе $\text{Ag}_3\text{PO}_4/\text{SiO}_2$ (состаренный образец) в исходном состоянии (рис. 3, спектр 2) присутствует полифосфат (ПП при 918 см^{-1}), а серебро локализовано на поверхности оксиднокремниевое носителя. Координация ионов серебра фосфатными группами (ПП при 963 см^{-1}) появляется только после проведения окислительной обработки (рис. 3, спектр 3), таким образом, серебро может быть окислено в присутствии фосфатных групп. По мере проведения последовательных окислительных/восстановительных обработок происходит диспергирование серебра и увеличение доли серебра, координированного фосфатными группами, что приводит к увеличению доли обратимо окисляемого/восстанавливаемого серебра (таблица).

По результатам совместного анализа данных ТПВ, ЭСДО и ИК-спектроскопии можно предложить механизм организации активных центров — высокодисперсных частиц серебра — на поверхности изучаемых систем. Для системы Ag/SiO_2 характерна локализация серебра в виде частиц; при окислении этой системы в режиме ТПО на поверхности Ag частиц происходит образование адсорбированных форм кислорода, восстановление которых протекает в области температур от -20 до $+150^\circ\text{C}$. Для системы, содержащей фосфат, основная часть серебра связана с фосфатом, восстановление которого в режиме ТПВ происходит при температурах от 80 до 260°C . Одновременно с этим, часть серебра в виде частиц локализована на поверхности SiO_2 , что подтверждается данными ЭСДО и ИК-спектроскопии, а также наличием пиков восстановления в области ниже 100°C в спектрах ТПВ.

Таким образом, введение в систему фосфата приводит к значительному увеличению доли обратимо окисляемого/восстанавливаемого серебра в системе, но так как содержание фосфата невелико и количество закрепленного фосфата определяется количеством доступных силанольных групп на поверхности аэрогеля диоксида кремния, часть серебра необратимо локализуется на свободной поверхности аэрогеля SiO_2 .

Увеличение количества вводимого фосфатного модификатора [28, 29] приводит к тому, что все серебро оказывается координированным фосфатом. Для такой системы в спектрах ТПВ наблюдается один пик восстановления серебра с максимумом при температуре $\sim 200^\circ\text{C}$, пики в области температур ниже 100°C отсутствуют, что указывает на отсутствие серебра, локализованного на поверхности матрицы диоксида кремния. Такая уникальная организация системы, когда все серебро оказывается локализованным в одной форме, может быть использована для создания высокоэффективных катализаторов парциального окисления. Также возможно использование таких систем и в других областях применения.

Таким образом, показано, что варьирование химического состава поверхности носителя путем введения фосфата приводит к существенным различиям в поведении серебра под действием окислительно-восстановительных обработок. На поверхности силикатного носителя аморфной структуры — геля SiO_2 — серебро распределяется в виде металлических частиц, способных взаимодействовать с газофазным кислородом, образуя адсорбированные кислородсодержащие центры. Последовательные циклические окислительно-восстановительные обработки не приводят к значительному перераспределению серебра вдоль поверхности носителя. Обнаружено, что часть серебра в ионном состоянии необратимо координирована силанольными группами.

Введение фосфата на поверхность силикатного носителя способствует образованию подвижного ионного состояния серебра, координированного фосфатными группами. Наблюдается значительное увеличение доли обратимо окисляемого/восстанавливаемого серебра под действием окислительно-восстановительных реакционных сред. Общее количество подвижного серебра определяется содержанием фосфатного модификатора, химически связанного с поверхностью носителя посредством образования Si–O–P связей.

Работа выполнена при поддержке Федеральной целевой программы “Научные и научно-педагогические кадры инновационной России” на 2009–2013 год, а также при поддержке Федеральной целевой программы “Исследования и разработки по приоритетным направлениям развития научно-технологического комплекса России на 2007–2012 годы” (госконтракт № 02.523.12.3023).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Sarkar D.K., Clouter F., El Khakani M.A. // J. Appl. Physics. 2005. V. 97. P. 084302 1–5.
2. Dai W.-L., Li J.-L., Cao Y. et al. // Catal. Lett. 2000. V. 64. P. 37.

3. Cao Y., Dai W.-L., Deng J.-F. // *Materials Letters*. 2001. V. 50. P. 12.
4. Dai W.-L., Cao Y., Ren L.-P. et al. // *J. Catal.* 2004. V. 228. P. 80.
5. Изаак Т.И., Бабкина О.В., Магаев О.В. и др. // *Нанотехника*. 2006. № 4 (8). С. 34.
6. Yamamoto R., Sawayama Y., Shibahara H. et al. // *J. Catal.* 2005. V. 234. P. 308.
7. Qu Z., Huang W., Cheng M., Bao X. // *J. Phys. Chem. B*. 2005. V. 109. P. 15842.
8. Zhang X., Qu Z., Li X., Wen M. et al. // *Separation and Purification Technology*. 2010. V. 72. P. 395.
9. Kuroda Y., Mori T., Sugiyama H. et al. // *J. Coll. Interf. Sci.* 2009. V. 333. P. 294.
10. Belharouak I., Parent C., Tanguy B. et al. // *J. Non-Cryst. Sol.* 1999. V. 244. P. 238.
11. Baia L., Baia M., Kiefer W. et al. // *Chemical Physics*. 2006. V. 327. P. 63.
12. Das S.S., Baranwal B.P., Singh P., Srivastava V. // *Progress in Crystal Growth and Characterization of Materials*. 2002. P. 89.
13. Грушевский В.В. Физико-химические основы формирования металло-керамических систем в приложении к серебросодержащим катализаторам и разработка технологии их производства. Автореф. дис. ...канд. хим. наук. Минск, 1994. 19 с.
14. Ogden J.S., Bogdanchikova N.E. // *Eur. Phys. J.* 1999. D 9. P. 605.
15. Bogdanchikova N.E., Petranovskii V.P. // *Appl. Surf. Sci.* 1999. V. 150. P. 58.
16. Князев А.С., Боронин А.И., Водянкина О.В. и др. // *Кинетика и катализ*. 2005. Т. 46. № 1. С. 153.
17. Князев А.С., Магаев О.В., Водянкина О.В. и др. // *Там же*. 2005. Т. 46. № 1. С. 161.
18. Magaev O.V., Knyazev A.S., Vodyankina O.V. et al. // *Appl. Catal. A-Gen.* 2008. V. 344. P. 142.
19. Ключников Н.Г. Руководство по неорганическому синтезу. М. Химия, 1965. С. 280.
20. Карякин Ю.В. Чистые химические вещества. М., Химия, 1974. С. 278.
21. Еришов Б.Г., Абхалимов Е.В. // *Коллоидн. журн.* 2007. Т. 69. № 5. С. 620.
22. Raffi M., Akhter J.I., Hasan M.M. // *Materials Chemistry and Physics*. 2006. V. 99. P. 405.
23. Еришов Б.Г. // *Рос. хим. журн.* 2001. Т. XLV, № 3. С. 20.
24. Климов В.В. Наноплазмоника. М.: Физматлит, 2009. 480 с.
25. Панасюк Г.П., Амбарцумян С.Г., Будова Г.П. и др. // *Неорганические материалы*. 1988. № 5. С. 775.
26. Kim C.S., Park E.K., Kim S.-G. // *J. Sol-Gel Sci. Technol.* 2008 V. 47. P. 7.
27. Pustinger J.V., Cave W.T., Nielsen M.L. // *Spectrochim. Acta*, 1959. Т. 15. С. 909.
28. Massiot Ph., Centeno M.A., Carrizosa I. et al. // *J. Non-Crystal. Solids*. 2001. V. 29. P. 158.
29. Мамонтов Г.В., Леонова Е.В., Изаак Т.И. и др. // *Изв. вузов. Физика*. 2009. Т. 52. № 12/2. С. 74.