

УДК 544.473:544.478.02:546.55

## СИНТЕЗ И КАТАЛИТИЧЕСКАЯ АКТИВНОСТЬ БЛОЧНЫХ ПОРИСТЫХ КОМПОЗИТОВ Ag/SiO<sub>2</sub> В НИЗКОТЕМПЕРАТУРНОЙ РЕАКЦИИ ОКИСЛЕНИЯ СО

© 2013 г. Д. О. Мартынова<sup>1</sup>, Л. С. Кибис<sup>2</sup>, О. А. Стонкус<sup>2</sup>, О. В. Водянкина<sup>1,3</sup>, Т. И. Изаак<sup>1</sup>, Е. М. Славинская<sup>2</sup>, А. И. Боронин<sup>2,4,\*</sup>

<sup>1</sup>Национальный исследовательский Томский государственный университет, Томск

<sup>2</sup>Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН, Новосибирск

<sup>3</sup>ООО “Глиоксаль-Т”, Томск

<sup>4</sup>Национальный исследовательский Новосибирский государственный университет, Новосибирск

\*E-mail: boronin@catalysis.ru

Поступила в редакцию 03.12.2012 г.

На основе блочного пористого диоксида кремния с размером пор 30–50 нм и удельной поверхностью 99 м<sup>2</sup>/г были синтезированы композиты Ag/SiO<sub>2</sub>. Частицы серебра вводили в поры носителя посредством его пропитки раствором аммиачного комплекса серебра с последующим восстановлением водородом. Жидкофазное восстановление ионов серебра в порах проводили в отсутствие стабилизаторов, используя в качестве восстановителя этиленгликоль (полиольный метод) или формамид. Применявшаяся методика приготовления композитов позволяла варьировать размер частиц серебра. Наибольший размер, практически сравнимый с размером пор, достигался при использовании формамида. Каталитическая активность композитов Ag/SiO<sub>2</sub> была исследована в реакции окисления СО. Установлено, что значительной низкотемпературной активностью обладают катализаторы, полученные при восстановлении ионов Ag<sup>+</sup> формамидом. Обязательным условием проявления низкотемпературной активности является окислительно-восстановительная обработка, в процессе которой размер частиц серебра значительно уменьшается.

DOI: 10.7868/S0453881113040151

Наиболее эффективным способом очистки атмосферы замкнутых помещений, избавления от примесей водородного топлива, нейтрализации выхлопных газов автомобилей и вредных производственных газов является каталитическое окисление. Большую трудность представляет окисление наиболее вредного газа – оксида углерода – при температурах, близких к комнатной [1].

В реакции низкотемпературного окисления СО испытано достаточно большое количество разнообразных каталитических систем, активными компонентами которых чаще всего являются благородные металлы, такие как платина [2], палладий [3, 4], рутений [5] и родий [6]. Однако высокая стоимость этих металлов приводит к значительным экономическим затратам. Каталитическое окисление СО легко протекает и на оксидах, таких как MgO [7], MnO<sub>x</sub> и Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> [8], но их активность существенно ниже по сравнению с катализаторами на основе благородных металлов. Поэтому одним из перспективных направлений является использование в качестве активного компонента, нанесенного на оксидную подложку, сравнительно недорогого металла – серебра [9]. Например, катализатор, полученный нанесением серебра на MnO, проявляет высокую активность

даже во влажном потоке СО [10]. В работе [11] было найдено, что высокой активностью в реакции окисления СО обладают композиты Ag/SiO<sub>2</sub> с размером наночастиц серебра 6–8 нм.

Серебро, нанесенное на мезопористый SiO<sub>2</sub> в виде наночастиц размером 3–5 нм, проявляет еще более высокую активность: 100%-ная конверсия СО достигается уже при комнатной температуре [12]. Было отмечено, что оптимальным для низкотемпературного окисления СО является средний размер наночастиц серебра в Ag/SiO<sub>2</sub> 4.5–5.5 нм [13]. Поиск оптимальных характеристик системы является неперенным элементом развития методик синтеза композитов Ag/SiO<sub>2</sub>.

В настоящей работе в качестве носителя использовали пористый блочный диоксид кремния, полученный золь–гель-методом. На его основе может быть сформирован стабильный композит с равномерно распределенными в объеме наночастицами серебра заданного размера. Рассмотрены различные способы регулирования размера, кристалличности и каталитической активности в реакции окисления СО частиц серебра, находящихся в порах блочного носителя.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

### *Синтез носителя*

Блочные гели  $\text{SiO}_2$  были синтезированы золь–гель-методом. Для этого применяли способ получения макропористых монолитных материалов на основе диоксида кремния [14, 15]. Исходную смесь, содержащую 28 мл тетраэтоксисилана (ТЭОС), 6 г полиэтиленоксида (ПЭО) с молекулярным весом  $M_w = 35000$ , 28 мл воды и 1.2 мл  $\text{HNO}_3$ , перемешивали при комнатной температуре в течение 1 ч и помещали полученный золь в герметично закрытый пластиковый контейнер, где его выдерживали трое суток при  $50^\circ\text{C}$ . Затем образовавшийся гель извлекали из контейнера и погружали на 10 сут в 25%-ный раствор аммиака, после чего высушивали в течение суток при комнатной температуре и подвергали термической обработке при скорости нагревания 5 град/мин. Нагревание проводили до температуры 550 или  $900^\circ\text{C}$ . Пористая структура монолита формировалась в ходе спинодального распада на стадии гелирования. ТЭОС служил источником диоксида кремния, ПЭО использовался как порообразователь, а катализатором гидролиза и поликонденсации являлась азотная кислота. Образцы получали в виде цилиндрических блоков длиной 3–4 см и диаметром 1.2 см.

### *Синтез катализаторов*

Частицы серебра вводили в поры носителя тремя способами: пропиткой, посредством полиольного синтеза [16] и путем восстановления ионов серебра формамидом [17].

**Пропиточная методика.** Образец № 1 был синтезирован следующим образом. Пористую систему предварительно взвешенного блочного образца заполняли насыщенным раствором аммиачного комплекса нитрата серебра, после чего проводили повторное взвешивание. Образец помещали на 24 ч в плотно закрытый контейнер, затем высушивали в вакууме и, наконец, выдерживали в атмосфере водорода при  $500^\circ\text{C}$  в течение 3 ч. Итоговая концентрация серебра, рассчитанная исходя из массы введенного в поры раствора известной концентрации и плотности, составила 4.3 мас. %.

**Полиольный синтез.** Образец № 2 синтезировали, вводя в поры предварительно взвешенного блочного образца диоксида кремния раствор, содержащий 0.7 г поливинилпирролидона ( $M_w = 35000$ ), 5 мл этиленгликоля и 0.57 г  $\text{AgNO}_3$ . После полного заполнения пор раствором образец повторно взвешивали, помещали в автоклав и выдерживали 3 ч при температуре  $80^\circ\text{C}$ . Затем температуру повышали до  $150^\circ\text{C}$  и поддерживали ее в течение 5 ч. Окончательную термообработку и удаление органических продуктов производили при  $500^\circ\text{C}$  в течение 4 ч в открытом тигле в соб-

ственной атмосфере. Содержание серебра в образце, рассчитанное по разнице масс, составило 6.5 мас. %.

**Восстановление формамидом.** 0.085 г  $\text{AgNO}_3$  растворяли в 2.4 мл метанола, затем к раствору добавляли 2.6 мл формамида. Предварительное растворение соли серебра в метаноле применяли с целью предотвратить его восстановление формамидом в растворе. Полученным раствором быстро пропитывали предварительно взвешенный блочный пористый образец диоксида кремния. После полного заполнения пор образец повторно взвешивали и помещали на 24 ч в плотно закрытый сосуд при температуре  $20^\circ\text{C}$ . За это время происходило восстановление ионов серебра. Затем полученный образец сушили в вакууме для удаления растворителя. Такую процедуру повторяли 3 раза. Количество серебра в порах рассчитывали, исходя из объема и концентрации поглощенного раствора. Содержание серебра составило 4.5 мас. % (образец № 3).

### *Методы исследования*

Морфологию поверхности гелей исследовали методом сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) на приборе “Quanta 3D”, снабженном приставкой EDX.

Параметры пористой структуры и удельную поверхность геля определяли с помощью автоматического газоадсорбционного анализатора “TriStar II 3020” и ртутного поромера “AutoPore 9500” (“Micromeritics”).

Рентгенофазовый анализ (РФА) проводили на дифрактометре XRD-6000 (излучение  $\text{CuK}_\alpha$ ). Размер частиц серебра находили по программе “Powder Cell”.

Размер и форму частиц изучали также методом просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) на приборе JEM2010 (“JEOL”). Электронное состояние серебра в катализаторах исследовали методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии на спектрометре ES300 (“Kratos Analytical”).

Каталитические свойства образцов в реакции окисления CO оценивали, проводя опыты в автоматизированной установке с проточным реактором и масс-спектрометрическим контролем состава газовой смеси в температурно-программированном режиме. В ходе реакции с частотой 0.34 Гц измеряли концентрации CO,  $\text{O}_2$  и  $\text{CO}_2$ . Время контакта составляло 0.015 с, что соответствует объемной скорости  $240000 \text{ ч}^{-1}$ . Реакционная смесь содержала 0.2 об. % CO и 1.0 об. %  $\text{O}_2$ , остальное – гелий. Температуру в реакторе повышали от комнатной до  $450^\circ\text{C}$  в условиях линейного нагрева со скоростью 10 град/мин. Для того, чтобы реакция протекала в кинетическом режиме, образцы пред-

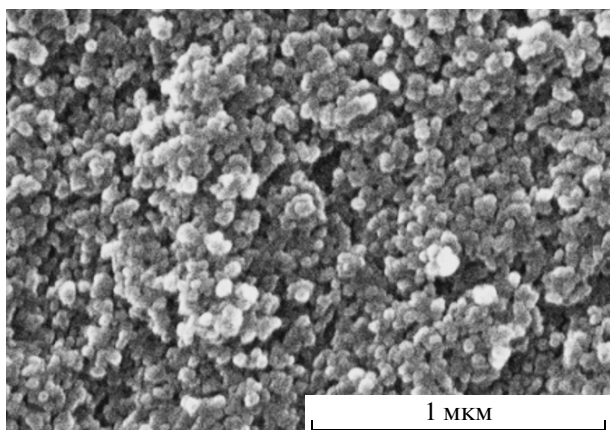


Рис. 1. Полученное методом СЭМ изображение поверхности пористого монолитного образца диоксида кремния.

варительно измельчали и отбирали фракцию 0.5–0.25 мм.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

### Исследование носителя

Исследование блочного монолитного образца методами СЭМ (рис. 1) и ртутной порометрии показало, что после термообработки при 550°C носитель приобретает глобулярную структуру со средним размером пор 20 нм. Составляющие его частицы SiO<sub>2</sub>, согласно данным ПЭМ, имеют размер от 30 до 50 нм. Пористость блочного образца составила 64%, удельная поверхность 99 м<sup>2</sup>/г. Термообработка при 900°C приводит к уменьшению удельной поверхности до 68 м<sup>2</sup>/г и среднего размера пор до 18 нм. Пористость при этом понижается до 49%. Проницаемость изменяется незначительно и остается на уровне  $2 \times 10^{-11}$  см<sup>2</sup>. Осно-

вываясь на полученных данных, для синтеза катализаторов использовали образцы диоксида кремния, прокаленные при 550°C.

### Исследование катализаторов

По данным ПЭМ средний размер частиц серебра, полученных в результате пропитки пористого носителя раствором аммиачного комплекса нитрата серебра (образец № 1), составил 6 нм, что близко к оптимальному размеру, приводимому в литературе. Наряду с малыми частицами в композите имеются и частицы достаточно большого размера (до 30 нм). Частицы серебра, полученные полиольным синтезом (образец № 2), хорошо окристаллизованы, имеют средний размер 6 нм и характеризуются достаточно узким распределением по размерам. На кривой распределения по размерам частиц, полученных путем восстановления ионов серебра внутри пор формамидом (образец № 3), имеются два максимума: в области малого (менее 5 нм) и большого (74 нм) размера (рис. 2а). При этом средний размер равен 56 нм. Некоторые частицы являются поликристаллическими.

Поликристалличность частиц подтверждается данными рентгеновской дифракции. Размер областей когерентного рассеяния для серебра в образце № 3 составляет 17 нм, что значительно меньше размера частиц по данным ПЭМ.

В работе [18] было показано, что обработка катализаторов Ag/SiO<sub>2</sub> в токе O<sub>2</sub> при 500°C повышает его каталитическую активность в реакции низкотемпературного окисления. Последующая обработка водородом при 200°C приводит к еще большему росту активности уже при комнатной температуре. В соответствии с этим экспериментальным наблюдением мы осуществляли последовательную активационную обработку всех об-

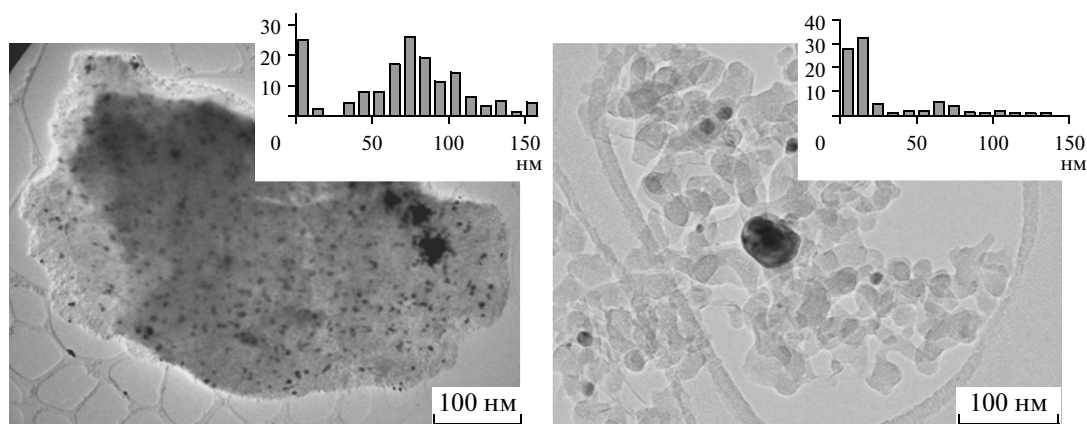
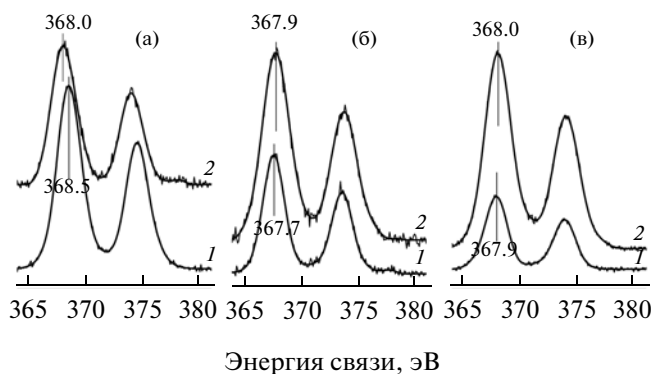


Рис. 2. Полученные методом ПЭМ изображения катализаторов и гистограммы распределения частиц активного компонента по размерам в образце № 3: (а) – исходный образец, (б) – образец после окислительно-восстановительной обработки.



**Рис. 3.** Спектры  $Ag3d$  образцов № 1 (а), № 2 (б) и № 3 (в): 1 – исходные образцы, 2 – образцы после их активации и участия в реакции окисления СО.

разцов  $Ag/SiO_2$  кислородом при  $500^\circ C$  и водородом при  $200^\circ C$ .

Согласно данным ПЭМ, после активации образцов № 1 и № 2 распределение частиц по размерам немного расширяется, сдвигаясь в сторону большего размера. В образце № 3, наоборот, доля больших (30–150 нм) частиц уменьшается, а доля частиц размером менее 10 нм возрастает (рис. 2б).

Рентгенодифракционный анализ показал, что после активации размер частиц серебра в этом образце уменьшается до 14 нм, а после его участия в каталитической реакции – до 10 нм. В последнем случае уменьшается и содержание объемной фазы серебра, что позволяет предположить его окисление или переход в карбонат. Однако никаких новых рефлексов на дифрактограмме не появляется. При этом средний размер частиц, найденный методом ПЭМ, приближается к размеру области когерентного рассеяния, рассчитанной по рентгенодифракционным данным. По-видимому, на одном из этапов активации поликристаллические частицы серебра большого размера разрушаются, образуя более мелкие частицы. Движущей силой этого процесса может быть поглощение частицей кислорода, сопровождаемое увеличением мольного объема.

Энергии связи, кинетические энергии Оже-электронов и Оже-параметры в спектрах исходных образцов (1) и образцов после их активации и участия в реакции окисления СО (2)

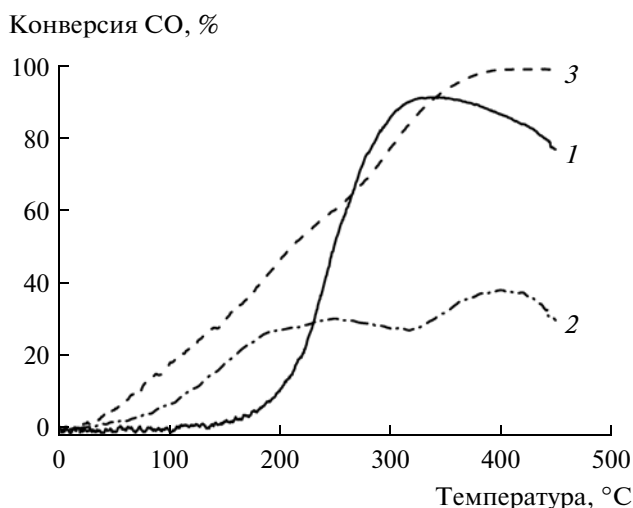
Образец	$E_{св}(Ag3d_{5/2})$ , эВ		$E_{кин}(AgM_4N_{4,5}N_{4,5})$ , эВ		Оже-параметр, эВ	
	1	2	1	2	1	2
№ 1	368.5	368.0	356.3	356.6	724.8	724.6
№ 2	367.7	367.9	358.6	356.3	726.3	724.2
№ 3	367.9	368.0	358.1	356.3	726.0	724.3

### Исследование методом фотоэлектронной спектроскопии

Электронное состояние серебра в катализаторах исследовали, анализируя спектры внутреннего уровня  $Ag3d$ . Оже-спектры серебра  $AgMNN$  (в статье они не приведены) и Оже-параметры (суммы  $E_{св}(Ag3d_{5/2}) + E_{кин}(AgM_4N_{4,5}N_{4,5})$ ). На рис. 3 показаны спектры  $Ag3d$  исходных катализаторов № 1, 2 и 3 (кривые 1) и тех же образцов после окислительно-восстановительной обработки и участия в них реакции  $CO + O_2$  (кривые 2). Энергии связи уровня  $Ag3d_{5/2}$  ( $E_{св}(Ag3d_{5/2})$ ), кинетические энергии Оже-линии  $AgM_4N_{4,5}N_{4,5}$  ( $E_{кин}(AgM_4N_{4,5}N_{4,5})$ ) и Оже-параметры указаны в таблице.

Для исходных образцов № 2 и № 3 Оже-параметр равен 726.3 и 726.0 эВ соответственно, что позволяет говорить о металлическом состоянии серебра [19, 20]. После активации в окислительно-восстановительной среде и проведения реакции  $CO + O_2$  Оже-параметр уменьшается (724.2 и 724.3 эВ соответственно), и это свидетельствует о переходе металлических частиц в окисленное состояние [19, 20]. В спектрах этих образцов после реакции наблюдается рост интенсивности линий  $Ag3d$  (рис. 3б и 3в), что может быть следствием увеличения дисперсности частиц. По-видимому, в результате окислительно-восстановительной обработки происходит частичное взаимодействие серебра с поверхностью  $SiO_2$ , что также, наряду с уменьшением размера частиц, может приводить к увеличению интенсивности сигнала  $Ag3d$ . В спектре образца № 3 интенсивность линий серебра возрастает более значительно, чем в спектре образца № 2.

Для образца № 1 как до, так и после реакции величины Оже-параметра близки к Оже-параметру серебра в окисленном состоянии [19, 20]. Небольшое уменьшение этого параметра после реакции указывает на увеличение степени окисленности серебра. Некоторое снижение интенсивности линии  $Ag3d$  (рис. 3а) может свидетельствовать о спекании частиц серебра или об их растворении и/или капсулировании в матрице  $SiO_2$ .



**Рис. 4.** Зависимость конверсии СО от температуры на образцах № 1, 2 и 3 после их окислительно-восстановительной обработки (кривые 1, 2 и 3 соответственно).

#### Исследование каталитической активности

Исследование активности образцов в реакции окисления СО показало, что на исходных образцах в области низких температур конверсия практически равна нулю. Окисление СО на образце № 1 начиналось после 200°C, на образце № 3 при 230–250°C и на образце № 2 после 300°C.

После активации кислородом и водородом образцы № 3 и № 2 проявляют активность уже начиная с 25°C (рис. 4). При этом максимальная конверсия 40% на образце № 2 достигается только при 395°C, в то время как на образце № 3 при той же температуре конверсия СО составляет уже 100%. В результате активации образца № 1 температура начала реакции снижается до 150°C, а максимальная конверсия достигает 92% при 327°C.

Таким образом, способ синтеза наночастиц серебра является одним из ключевых факторов, влияющих на каталитическую активность образцов Ag/SiO<sub>2</sub> в реакции низкотемпературного окисления СО. Частицы одинакового размера, полученные на одном носителе, но разными способами, проявляют различную активность. Окислительно-восстановительная обработка образцов, содержащих частицы серебра преимущественно в металлическом состоянии, повышает их каталитическую активность в низкотемпературной реакции окисления СО.

Работа поддержана грантами РФФИ № 11-03-90715-моб\_ст и Федеральной целевой программы “Исследования и разработки по приоритетным направлениям развития научно-технологического комплекса России на 2007–2012 годы” ГК № 16.513.11.3013.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Lin R., Liu W.P., Zhong Y.J., Luo M.F. // *Appl. Catal. A*. 2001. V. 220. P. 165.
2. Gavril D., Koliadima A., Karaiskakis G. // *Langmuir*. 1999. V. 15. № 11. P. 3798.
3. Ichikawa S., Poppa H., Boudart M. // *ACS Symp. Ser.* 1984. V. 248. P. 439.
4. Gredig S., Tagliaferri M., Maciejewski M., Baiker A. // *Stud. Surf. Sci. Catal.* 1995. V. 96. P. 285.
5. Yokomizo G.H., Louis C., Bell A.T. // *J. Catal.* 1989. V. 120. № 1. P. 15.
6. Orita H., Naito S., Tamaru K. // *J. Catal.* 1988. V. 111. № 2. P. 464.
7. Zecchina A., Coluccia S., Spoto G., Scarano D., Marchese L. // *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* 1990. V. 86. № 4. P. 703.
8. Watanabe M., Kadowaki T. // *Appl. Surf. Sci.* 1987. V. 28. № 2. P. 147.
9. Afanasiev D.S., Anufrienko V.F., Ruzankin S.F., Larina T.V., Kuznetsova N.I., Bukhtiyarov V.I. // *J. Phys. Chem.* 2011. V. 436. P. 23.
10. Kunkalekar R.K., Salker A.V. // *Catal. Commun.* 2010. V. 12. P. 193.
11. Qu Z.P., Huang W.X., Cheng M.J., Bao X.H. // *J. Phys. Chem. B*. 2005. V. 109. P. 15842.
12. Liu H., Ma D., Blackley R.A., Zhou W., Bao X. // *Chem. Commun.* 2008. V. 23. P. 2677.
13. Zhang X.D., Qu Z.P., Li X.Y., Wen M., Quan X., Ma D., Wu J.J. // *Sep. Purif. Technol.* 2010. V. 72. P. 395.
14. Nakanishi K., Soga N. // *J. Am. Ceram. Soc.* 1991. V. 74. P. 2518.
15. Nakanishi K., Soga N. // *J. Non-Cryst. Solids*. 1992. V. 139. P. 1.
16. Silvert P.Y., Herrera-Urbina R., Duvauchelle N., Vijayakrishnan V., Elhsissen K.T. // *J. Mater. Chem.* 1996. V. 6. P. 573.
17. Sarkar A., Kapoor S., Mukherjee T. // *J. Phys. Chem. B*. 2005. V. 109. P. 7698.
18. Qu Z., Cheng M., Huang W., Bao X. // *Journal of Catalysis*. 2005. V. 229. P. 446.
19. *Practical Surface Analysis by Auger and X-ray Photoelectron Spectroscopy* / Eds. Briggs D., Seah M.P. Chichester: Wiley, 1983. P. 533.
20. Kaushik V.K. // *J. Elect. Spec. Rel. Phen.* 1991. V. 56. P. 273.