

На правах рукописи



МАРТЫНОВА ДАРЬЯ ОЛЕГОВНА

**СИНТЕЗ И ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА БЛОЧНОГО  
ПОРИСТОГО SiO<sub>2</sub> И КОМПОЗИТОВ НА ЕГО ОСНОВЕ**

02.00.04 – Физическая химия

**АВТОРЕФЕРАТ**

диссертации на соискание ученой степени  
кандидата химических наук

Томск – 2014

Работа выполнена в федеральном государственном автономном образовательном учреждении высшего образования «Национальный исследовательский Томский государственный университет», на кафедре аналитической химии.

**Научный руководитель:** кандидат химических наук, доцент  
**Изаак Татьяна Ивановна**

**Официальные оппоненты:**

**Паукштис Евгений Александрович**, доктор химических наук, старший научный сотрудник, федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН, лаборатория кислотно-основного катализа, заведующий лабораторией

**Ложкомоев Александр Сергеевич**, кандидат химических наук, федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт физики прочности и материаловедения СО РАН, лаборатория физикохимии высокодисперсных материалов, научный сотрудник

**Ведущая организация:** Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «Национальный исследовательский Томский политехнический университет»

Защита состоится 25 декабря 2014 г. в 12<sup>00</sup> на заседании диссертационного совета Д 212.267.06, созданного на базе федерального государственного автономного образовательного учреждения высшего образования «Национальный исследовательский Томский государственный университет», по адресу: 634050, г. Томск, пр. Ленина, 36 (учебный корпус № 6, ауд. 311).

С диссертацией можно ознакомиться в Научной библиотеке и на официальном сайте федерального государственного автономного образовательного учреждения высшего образования «Национальный исследовательский Томский государственный университет» [www.tsu.ru](http://www.tsu.ru).

Автореферат разослан «\_\_» ноября 2014 г.

Материалы по защите диссертации размещены на официальном сайте ТГУ:  
[http://www.tsu.ru/content/news/announcement\\_of\\_the\\_dissertation\\_in\\_the\\_tsu.php](http://www.tsu.ru/content/news/announcement_of_the_dissertation_in_the_tsu.php)

Ученый секретарь  
диссертационного совета,  
кандидат химических наук



Мальков Виктор Сергеевич

## ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

### **Актуальность работы**

Блочные пористые материалы, структура которых формируется в процессе синтеза, с 90-х годов 20-го века являются объектом повышенного внимания исследователей. Ранее они использовались в высокоэффективной жидкостной хроматографии в качестве неподвижных фаз. В последние несколько лет обозначилась новая область их применения – в качестве носителей для катализаторов в проточных реакторах. Монолитный дизайн по сравнению с традиционно используемыми насыпными катализаторами обеспечивает более высокую продуктивность, улучшение контроля параметров процесса, а также облегчает использование и замену катализатора.

Исторически, первым блочным пористым материалом, структура которого формируется в результате спинодального распада в ходе золь-гель синтеза, стал диоксид кремния. И именно также он был впервые использован в качестве носителя для монолитных катализаторов жидкофазного гидрирования. Наноккомпозиты  $\text{Ag}/\text{SiO}_2$ , обладающие высокой каталитической активностью в реакции низкотемпературного окисления  $\text{CO}$ , также могут быть синтезированы в виде монолита. Для гранулированных катализаторов подобного типа появились данные, что структурные параметры диоксида кремния, традиционно считавшегося инертным, оказывают существенное влияние на их активность, однако влияние свойств носителя на активность  $\text{Ag}/\text{SiO}_2$  наноккомпозитов, полученных на основе блочного пористого  $\text{SiO}_2$  до сих пор не исследовано.

Подтверждением актуальности данной работы, посвященной изучению таких закономерностей, является её поддержка грантами РФФИ (12-03-09509-моб\_з и 12-03-90827-мол\_рф\_нр) и программы УМНИК в период 2011-2013 гг.

**Целью данной работы** является исследование влияния структуры, состава поверхности и дефектности носителя – блочного пористого диоксида

кремния, полученного золь-гель методом, на каталитические свойства нанокompозитов Ag/SiO<sub>2</sub> в реакции низкотемпературного окисления CO.

**В рамках достижения поставленной цели решались следующие задачи:**

1. Синтез образцов монолитного пористого SiO<sub>2</sub> с заданной структурой и составом.

2. Разработка методики введения частиц серебра в поры блочного диоксида кремния, позволяющей получать композиты Ag/SiO<sub>2</sub>, активные в реакции низкотемпературного окисления монооксида углерода (НТО CO).

3. Исследование изменений структуры и состава композитов Ag/SiO<sub>2</sub> в ходе проведения окислительно-восстановительных обработок и взаимодействия с реакционной средой.

4. Исследование влияния структуры и содержания силанольных (немостиковых ≡SiO-) групп на поверхности диоксида кремния на каталитические свойства композитов Ag/SiO<sub>2</sub>.

5. Синтез образцов SiO<sub>2</sub> с кислород-дефицитными центрами. Исследование их влияния на каталитическую активность композитов Ag/SiO<sub>2</sub>.

7. Синтез и исследование каталитических свойств Ag/SiO<sub>2</sub> нанокompозитов на основе модельного носителя – диоксида кремния, полученного методом лазерной абляции кремниевой мишени, сравнение его свойств со свойствами пористого блочного диоксида кремния, полученного золь-гель методом.

### **Научная новизна**

В работе впервые установлено, что восстановление ионов серебра формамидом в порах блочного диоксида кремния, синтезированного золь-гель методом, с последующей редокс-обработкой приводит к формированию на поверхности активных центров для реакции низкотемпературного окисления CO.

Впервые показано, что в результате взаимодействия частиц, ионов и кластеров серебра с поверхностью пор блочного диоксида кремния в ходе окислительно-восстановительных обработок и под воздействием реакционной среды происходит редиспергирование частиц серебра, образование ассоциированных ионов серебра и формированию аморфной фазы его силиката.

Впервые обнаружена связь между содержанием немостиковых кислородных и кислород-дефицитных центров в  $\text{SiO}_2$ , синтезированном золь-гель методом и методом лазерной абляции и каталитической активностью  $\text{Ag/SiO}_2$ -нанокompозитов на их основе в реакции низкотемпературного окисления  $\text{CO}$ .

### **Практическая значимость работы**

Практическая значимость работы заключается в создании методики синтеза активных в реакции дожига  $\text{CO}$   $\text{Ag/SiO}_2$  нанокompозитов, которые могут быть использованы в виде блока.

В более широком смысле практическая ценность работы состоит в выявлении закономерностей, связывающих свойства монолитного пористого диоксида кремния с каталитической активностью нанокompозитов  $\text{Ag/SiO}_2$  на его основе, что позволит в дальнейшем создавать новые материалы подобного типа.

### **Положения, выносимые на защиту:**

1. Положение о том, что восстановление ионов серебра формамидом в порах блочного пористого диоксида кремния с последующей редокс-обработкой позволяет синтезировать нанокompозиты  $\text{Ag/SiO}_2$ , проявляющие высокую каталитическую активность в реакции низкотемпературного окисления  $\text{CO}$ .

2. Положение о том, что имеется количественная связь между каталитической активностью нанокompозитов  $\text{Ag/SiO}_2$  на основе пористого блочного диоксида кремния в НТО  $\text{CO}$  и содержанием немостиковых кислородных центров и кислород-дефицитных центров в структуре носителя.

3. Положение о том, что композиты Ag/SiO<sub>2</sub> на основе частиц диоксида кремния, полученных методом лазерной абляции кремниевой мишени и содержащих элементный кремний и его диоксид, после их реакции между собой с образованием кислород-дефицитных центров и редокс-обработки приобретают низкотемпературную активность в окислении CO.

**Апробация результатов работы.** Результаты диссертационной работы докладывались на российских и международных конференциях, таких как Всероссийская конференция с международным участием «Актуальные проблемы химии и физики» (Украина, Киев, 2011 г.); VIII, IX, X, XI Международные конференции студентов и молодых учёных «Перспективы развития фундаментальных наук» (Томск, 2011, 2012, 2013, 2014 гг.); I, II Всероссийская научная школа-конференция молодых учёных «Катализ: от науки к промышленности» (Томск, 2011, 2012 гг.); Вторая конференция стран СНГ «Золь-гель-2012» (Украина, Севастополь, 2012 г.).

**Публикации.** По результатам выполненных исследований опубликовано 4 статьи в журналах, входящих в перечень ВАК РФ, 10 материалов конференций и тезисов докладов.

**Личный вклад** автора заключается в анализе литературных источников, выборе методик и проведении синтеза образцов блочного пористого SiO<sub>2</sub> и нанокompозитов Ag/SiO<sub>2</sub> на его основе, проведении ИК-спектроскопических исследований, в том числе с использованием CO-зонда, участии в постановке цели, задач, интерпретации результатов исследований, обсуждении результатов и формулировке выводов.

**Структура и объём работы.** Диссертация состоит из введения, четырёх глав, заключения, выводов и списка использованной литературы. Объём диссертации составляет 179 страниц, включая 122 рисунка, 39 таблиц. Библиография содержит 178 наименований.

## СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во **введении** отражена актуальность работы, сформулированы цель и задачи исследования, отмечены научная и практическая значимость и изложены защищаемые положения.

В **первой главе** диссертации проведён анализ современного состояния исследований в области золь-гель синтеза блочного пористого диоксида кремния, его свойств и области применения. Приведены данные и дефектности, её изменения при термических, механических и химических обработках. Рассмотрены способы формирования наночастиц серебра, равномерно распределённых в пористой системе  $\text{SiO}_2$ , представлены исследования, посвящённые каталитической активности серебрясодержащих композитов на основе диоксида кремния в реакции НТО СО.

Во **второй главе** представлена методическая часть работы. Изложены методики получения пористого блочного  $\text{SiO}_2$ , включающие стадии образования золя из смеси тетраэтоксисилана, воды, порообразователя – полиэтиленгликоля (ПЭГ) и катализатора – азотной кислоты, гелирования, старения геля, модифицирования его структуры посредством замены растворителя на аммиак, сушки и отжига. Описаны методики синтеза серебрясодержащих. Приведены физико-химические методы, посредством которых проводились исследования. Приведены условия проведения каталитических исследований, которые были выполнены методом температурно-программированной реакции и изотермическим методом. В методе температурно-программированной реакции объемная скорость составляла  $240\ 000\ \text{ч}^{-1}$ , для изотермического метода  $20\ 000\ \text{ч}^{-1}$ . Реакционная смесь на основе гелия содержала 0,2 об.% СО и 1,0 об.%  $\text{O}_2$ .

В **третьей главе** представлены и проанализированы экспериментальные данные, полученные в процессе выполнения работы.

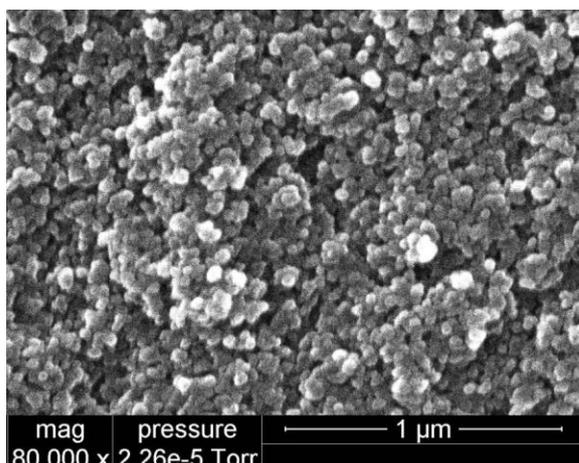
## **Методики введения частиц серебра в SiO<sub>2</sub> для получения композита, активного в реакции НТО СО**

В качестве носителя для синтеза серебрясодержащих композитов был выбран мезопористый диоксид кремния, синтезированный при соотношении в реакционной смеси [ПЭГ]:[Si]=0,73, отожженный при 900 °С, с удельной поверхностью 68 м<sup>2</sup>/г, размером пор 20 нм и пористостью 60 %, структура которого изображена на рис. 1 (Таблица 1, образец МЗ\_900). Температура отжига была выбрана исходя из того, что, согласно данным дилатометрии, при температуре выше 500 °С происходит термическая усадка образца с уменьшением размера пор, что может в ходе реакции привести к капсулированию серебра и потере каталитической активности. Согласно данным ртутной порометрии, после термообработки при 900 °С размер пор уменьшился на 2 нм, а пористость на 5% по сравнению с образцом, отожженным при 550 °С. Серебро в поры SiO<sub>2</sub> вводилось тремя различными способами: 1) путём заполнения пор носителя водным раствором аммиачного комплекса нитрата серебра с последующей сушкой и восстановительной обработкой (Ag-1/МЗ\_900); 2) посредством полиольного синтеза – восстановлением ионов серебра в порах этиленгликолем при температуре 80 °С в присутствии поли-*N*-винилпирролидона с последующим отжигом органического компонента (доля введённого серебра при этом составила 6,5% масс.); 3) восстановлением ионов серебра в порах формамидом при комнатной температуре в отсутствии стабилизаторов.

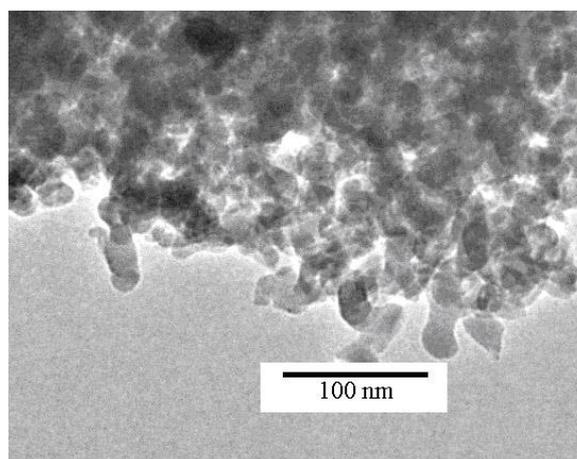


Использовалась многократная процедура пропитки с промежуточной сушкой образцов под вакуумом. В результате количество введённого серебра составило 4,5% масс.

Исходя из данных РФЭС, в исходных серебрясодержащих композитах, синтезированных согласно с первой методике, серебро находится в окисленном состоянии.



а

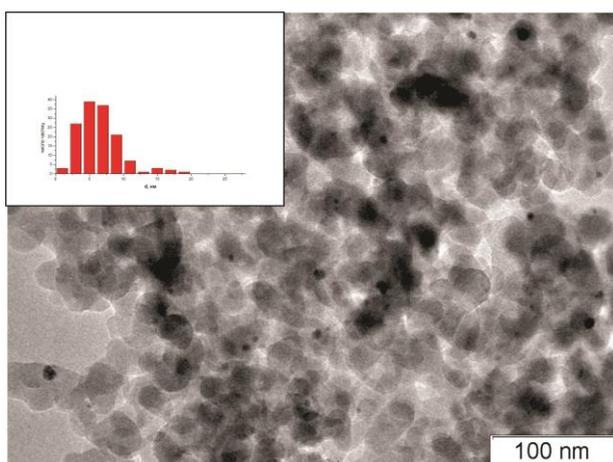


б

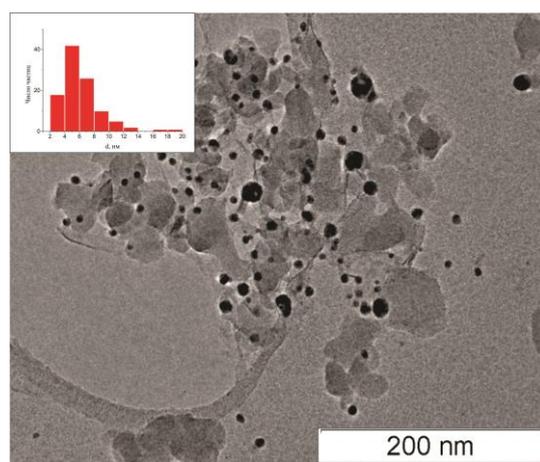
**Рис. 1.** РЭМ (а) и ПЭМ (б) изображения поверхности и структурных элементов мезопористого диоксида кремния

Часть его переходит в восстановленное состояние после обработки водородом. Согласно данным ПЭМ, неравномерно распределенные по объему образца частицы серебра размером 3-5 нм покрыты тонким слоем диоксида кремния.

Введение серебра по двум другим методикам позволяет получить равномерно распределённые в объеме наночастицы металла. По данным ПЭМ (рис. 2, а) частицы серебра, полученные полиольным синтезом, хорошо



а



б

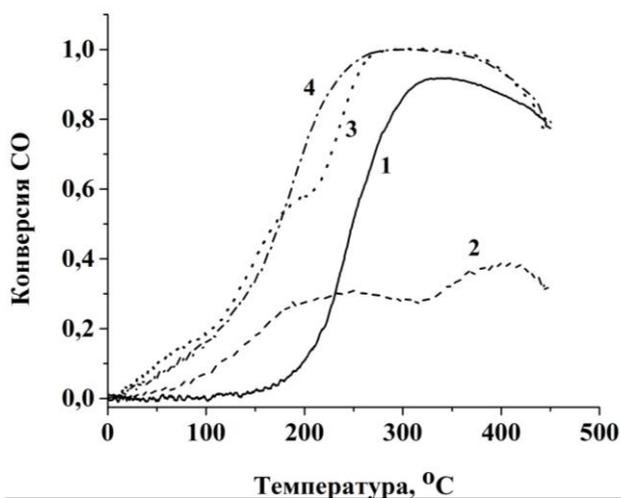
**Рис. 2.** ПЭМ изображения и гистограмма распределения по размерам частиц в композитах Ag/SiO<sub>2</sub>, полученных полиольным синтезом (Ag-2/МЗ\_900) и восстановлением формамидом (Ag-3/МЗ\_900)

окристаллизованы, имеют средний размер 6 нм, что близко к оптимальному размеру, приводимому в литературе, а также характеризуются узким распределением частиц по размерам.

Средний размер частиц, полученных путём восстановления ионов серебра внутри пор формамидом, составляет 6 нм, помимо этого в образце присутствуют поликристаллические частицы размером до 20 нм (рис. 2, б). Таким образом, если при синтезе частиц серебра полиольным методом роль стабилизатора выполняет поли-*N*-винилпирролидон, при восстановлении формамидом эту роль играет поверхность пор.

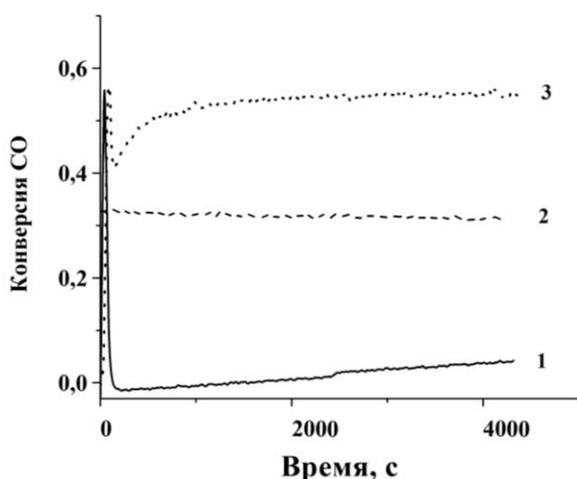
Электронное состояние серебра в композитах исследовали, анализируя спектры внутреннего уровня  $Ag3d$  и Оже-спектры серебра. Для образцов Ag-2/МЗ\_900 и Ag-3/МЗ\_900 Оже-параметр равен 726,3 и 726,2 эВ, соответственно, что позволяет говорить о металлическом состоянии серебра. Полученные результаты согласуются с данными спектроскопии диффузного отражения (СДО). Образец Ag-3/МЗ\_900 характеризуется большим значением величины полуширины плазмонного поглощения, что указывает на более широкое распределение частиц серебра по размерам по сравнению с образцом Ag-2/МЗ\_900.

Все образцы композитов первоначально не показали каталитической активности в низкотемпературной области. Однако после окислительно-восстановительной обработки: в 20 % кислороде при 500 °С и затем в 20 % водороде при 200 °С низкотемпературная активность появилась для полиольного и формамидного образца (рис. 3). Исследование структуры образцов после редокс-обработки показало, что для композита, полученного полиольным методом, распределение частиц по размерам расширяется, сдвигаясь в большую сторону. Для образца Ag-3/МЗ\_900, напротив, происходит уменьшение количества кристаллитов большого размера, что подтверждается данными рентгеновской дифракции, вероятно вследствие их разрушения.



**Рис. 3.** Зависимость конверсии СО от температуры на образцах:  
 1 - Ag-1/M3\_900, 2 - Ag-2/M3\_900, 3 - Ag-3/M3\_900, 4 - Ag-3/MK\_900

поверхности всех образцов, активных в реакции НТО СО. На поверхности неактивных в реакции НТО СО композитов после редокс-обработок обнаружены лишь изолированные ионы серебра.



**Рис. 4.** Зависимость конверсии СО от времени при 26 °С на исходном образце Ag-3/M3\_900 – 1, при 26 °С – 2 и 50 °С - 3 после окислительно-восстановительной обработки

При исследовании кислотно-основных центров на поверхности образцов после проведения окислительно-восстановительных обработок методом ИК-спектроскопии с применением спектральных зондов СО оказалось, что на поверхности образца Ag-3/M3\_900 присутствуют ассоциированные ионы серебра, которые, как впоследствии было установлено, присутствуют на

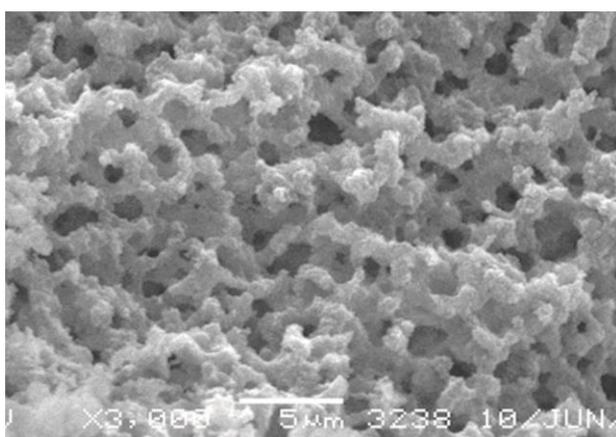
Мерой каталитической активности служила величина температуры 10 % конверсии СО. Исследования каталитических свойств показали, что композиты, синтезированные при восстановлении ионов серебра формамидом ( $T_{10} = 51\text{ }^{\circ}\text{C}$ ), по сравнению с композитами, полученными полиольным методом ( $T_{10} = 115\text{ }^{\circ}\text{C}$ ), обладают большей активностью в низкотемпературной области, не смотря на то, что они

содержат несколько меньшее количество серебра. Кроме того, реакция восстановления серебра формамидом проходит по гомогенному механизму, то есть частицы формируются в растворе и лишь после этого адсорбируются на стенках пор, что позволяет варьировать свойства активного компонента и параметры носителя независимо друг от друга. Поэтому для дальнейших исследований был выбран формамидный способ введения серебра.

С целью исследования стабильности работы катализатора был проведён изотермический эксперимент (рис. 4), и показано, что конверсия CO остаётся постоянной при температуре 26 и 50 °C в течение длительного времени.

### **Варьирование структуры носителя и композитов на его основе**

Для исследования влияния структуры блочного SiO<sub>2</sub> на каталитическую активность серебрясодержащих композитов на его основе был синтезирован образец со средним размером пор 3 мкм (макропоры) (рис. 5), (образец МК\_900, Таблица 1). Такой материал был получен при уменьшении соотношения [ПЭГ]:[Si] в реакционной смеси до 0,41. Согласно данным ПЭМ, средний размер частиц серебра, образовавшихся в макропорах, составил 50-70 нм, что, вероятно связано с большей скоростью их агрегации в порах большого размера.



**Рис. 5.** СЭМ-изображение поверхности образца макропористого SiO<sub>2</sub>

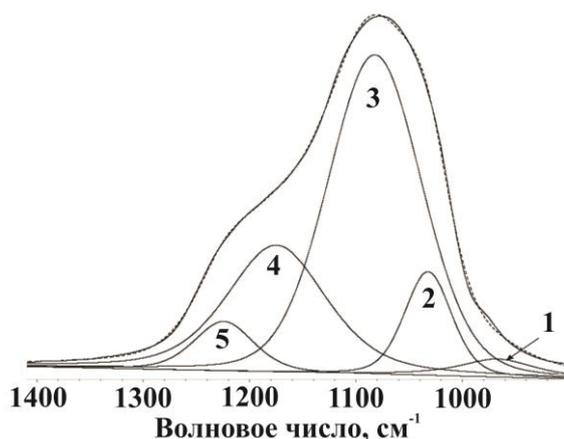
Размер зерен SiO<sub>2</sub>, составляющих мезопористую матрицу, варьировали путем изменения концентрации аммиака – заменяющего растворителя. Проводящаяся в процессе синтеза блочного пористого SiO<sub>2</sub> процедура замены растворителя приводит к переконденсации – уменьшению содержания малых и увеличению

больших пор, а также увеличению размера глобул. При уменьшении концентрации аммиака от 25 до 15% этот процесс идет с меньшей эффективностью. Размер зерен  $\text{SiO}_2$  при этом уменьшается до 10 нм по сравнению с 40 нм для образца МЗ\_900. Сравнение характеристик частиц серебра, синтезированных в порах образцов МЗ\_900 (а) и МЗ10 (б), с использованием СДО-спектроскопии показало, что размер зерна не влияет на процесс их формирования – положение плазмонной полосы поглощения частиц серебра в обоих случаях составило 408 нм, а соотношение интенсивностей сигналов от металлических и окисленных частиц (в области 250-300 нм) не изменялось, то есть близки оказались не только размеры частиц, но и их электронное состояние.

### **Варьирование площади, состава поверхности и дефектности пористого $\text{SiO}_2$ и композитов на его основе**

Посредством изменения состава реакционной смеси и условий термообработки образцов диоксида кремния варьировались площадь и состав поверхности образцов. Изменяли следующие параметры реакционной смеси: содержание воды, количество порообразователя и его молекулярная масса. Оказалось, что наименьшей удельной поверхностью и объёмом пор обладает образец, синтезированный при наибольшем соотношении  $[\text{H}_2\text{O}]:[\text{ТЭОС}]$ . Однако в целом изменение содержания воды в области мольных соотношений  $[\text{H}_2\text{O}]:[\text{ТЭОС}]$  от 11 до 13,7 незначительно влияет на величину удельной поверхности и пористость образцов  $\text{SiO}_2$  (Таблица 1, образцы МЗ1\_550 - МЗ4\_550). Отжиг образцов проводился при 550 °С.

Для оценки состава поверхности и изучения влияния на него соотношения компонентов реакционной смеси был выбран пик немостиковых кислородных групп (НМКГ) в ИК-спектре, отвечающий за дефекты, связанные с избытком кислорода, такие, например, как силанольные группы. Расчет их относительного содержания проводился посредством деконволюции участка спектра в области 850-1350  $\text{см}^{-1}$  (рис. 6) -



**Рис. 6.** Спектры деконволюции в области 1350-850  $\text{cm}^{-1}$ : 1 - НМК группы, 2 – ТО ( $\text{SiO}$ )<sub>6</sub>, отвечающая за отношение Si/O, 3 – ТО ( $\text{SiO}$ )<sub>4</sub>, 4 – LO ( $\text{SiO}$ )<sub>4</sub>, 5 – LO ( $\text{SiO}$ )<sub>6</sub>

разложения его на отдельные компоненты, соответствующие колебаниям НМКГ, а также модам поперечных и продольных (ТО и LO) валентных асимметричных колебаний Si-O-Si групп, связанных в 4-х ( $\text{SiO}$ )<sub>4</sub> и 6-ти ( $\text{SiO}$ )<sub>6</sub> -членные циклы, и вычисления относительной площади соответствующих пиков. Показано, что с увеличением содержания воды доля НМКГ ( $A_{\text{НМКГ-пика}}$ ) изменяется немонотонно и в незначительных пределах. Уменьшение концентрации порообразователя в 1,5 (Таблица 1, образец М35\_550) и 2 (Таблица 1, образец М36\_550) раза приводит к увеличению площади удельной поверхности более чем в 2,5 раза и суммарного объёма пор в 1,5 раза. Площадь сигнала от НМКГ и, соответственно, их содержание при этом уменьшаются в 3 раза. При изменении молекулярной массы порообразователя с 35000 (Таблица 1, образец М33\_550) до 100000 г/моль (Таблица 1, образец М37\_550) и снижении температуры отжига до 550 °С, удельная поверхность незначительно возрастает, и увеличивается объём пор. Содержание силанольных групп также растёт.

Удельная поверхность образцов, при синтезе которых замена растворителя не проводилась, закономерно увеличилось в 3 раза, средний размер пор уменьшился до 2 нм, пористость - в 1,5 раза (Таблица 1, образец М39\_550), количество силанольных групп практически не изменилось. К переконденсации может приводить и гидротермальная обработка. Однако, здесь процесс идет не так эффективно: при её использовании вместо стадии замены растворителя (образец М38\_550) удельная поверхность образцов

увеличивается более чем в 2,5 раза (Таблица 1), концентрация силанольных групп растёт.

**Таблица 1.** Структура и состав образцов блочного пористого SiO<sub>2</sub>

| Образец    | S <sub>уд.</sub> ,<br>м <sup>2</sup> /г | P, % | A <sub>НМКГ-пика</sub> ,<br>% | Положение<br>ТО (SiO) <sub>6</sub> ,<br>см <sup>-1</sup> | A <sub>ТО (SiO)<sub>6</sub></sub> , % |
|------------|---|------|-------------------------------|--|---------------------------------------|
| M3_900     | 68                                      | 60   | 3,6                           | 1044   | 7,8                                   |
| MK_900     | 50                                      | 76   | 0,5                           | 1044   | 13,8                                  |
| M31_550    | 86                                      | 43   | 4,3                           | 1060   | 20,5                                  |
| M32_550    | 88                                      | 46   | 5,3                           | 1055   | 16,3                                  |
| M33_550    | 85                                      | 34   | 3,5                           | 1054   | 15,3                                  |
| M34_550    | 74                                      | 35   | 3,7                           | 1058   | 19,0                                  |
| M35_550    | 227                                     | 53   | 1,1                           | 1050   | 15,8                                  |
| M36_550    | 214                                     | 53   | 0,8                           | 1047   | 14,5                                  |
| M37_550    | 99                                      | 53   | 6,5                           | 1049   | 13,8                                  |
| M39_550    | 276                                     | 26   | 24,5                          | 1030   | 7,9                                   |
| M38_550    | 238                                     | 78   | 4,4                           | 1053   | 11,6                                  |
| M3C_1_550  | 126                                     | 66   | 1,3                           | 1050   | 17,9                                  |
| M3C_15_550 | 137                                     | 66   | 1,2                           | 1052   | 18,6                                  |
| M3_550     | 99                                      | 65   | 19,1                          | 1035   | 6,9                                   |

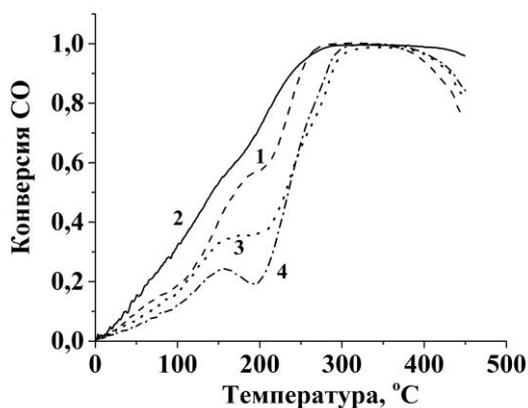
При исследовании влияния режима термообработки на структуру и свойства поверхности варьировали скорость и температуру отжига пористых образцов. С помощью ИК-спектроскопии были зафиксированы стадии изменения состава поверхности при увеличении температуры отжига. До 200 °С происходит удаление молекулярной воды, о чём свидетельствует резкое снижение интенсивности пиков в области 1650 и 3000-3500 см<sup>-1</sup>. Далее последовательно уменьшается интенсивность сигнала от изолированных и связанных силанольных групп, замыкающихся с образованием Si-O-Si мостиков.

Изучение влияния режима отжига образцов на их состав показало, что при скорости 5 град/мин площадь пика НМК-групп наибольшая. При скоростях 1 (образец МЗС\_1\_550) и 15 град/мин (МЗС\_15\_550) содержание НМКГ в образце уменьшается в 3 раза (Таблица 1).

Для исследования влияния содержания НМКГ на размер частиц серебра, сформировавшихся в порах, были синтезированы композиты на основе мезопористого  $\text{SiO}_2$ , отожжённого при 550 °С (Таблица 1, образец МЗ\_550), со средним размером пор 20 нм, большей удельной поверхностью 99 м<sup>2</sup>/г и пористостью 65%. Средний размер частиц серебра составил 56 нм. На кривой распределения по размерам частиц наблюдалось два максимума: в области частиц малого (менее 5 нм) и большого размера (74 нм) размера. Некоторые частицы являются поликристаллическими, вследствие чего, согласно данным РД, размер областей когерентного рассеяния (17 нм) оказывается значительно меньше размера частиц по данным ПЭМ. Согласно данным ПЭМ и РД, после редокс-обработки доля больших частиц падает, а доля частиц размером менее 10 нм возрастает. При этом несколько уменьшается содержание объёмной фазы серебра, что позволяет предположить его окисление или переход в карбонат или силикат. Однако никаких новых рефлексов на дифрактограмме не появляется, следовательно, образовавшиеся соединения рентгеноаморфны. В соответствии с данными РФЭС, после активации и проведения каталитической реакции уменьшение Оже-параметра свидетельствует о переходе металлических частиц в окисленное состояние, сопровождающееся увеличением дисперсности частиц серебра, а также их частичным взаимодействием с поверхностью диоксида кремния с образованием силикатов. С использованием квантово-химических расчётов была подтверждена возможность взаимодействия заряженных кластеров серебра с поверхностью диоксида кремния.

При исследовании каталитических свойств композитов мерой их активности служила величина температуры 10 % конверсии СО ( $T_{10}$ ). Оказалось, что нанокompозит на основе макропористого носителя менее

активен в низкотемпературной области (рис. 3, кривая 4). При исследовании зависимости конверсии CO от температуры для образцов Ag-3/MЗ\_900 (рис. 7, кривая 1) и Ag-3/MЗ10 (рис. 7, кривая 3) оказалось, что образец Ag-3/MЗ\_900 более активен в реакции НТО CO и достигает 100 % конверсии CO на 50 °С раньше образца с меньшим размером зерён. Исследование влияния температуры отжига носителя на активность образцов в реакции каталитического окисления CO показало, что серебрясодержащие композиты на основе мезопористого SiO<sub>2</sub>, отожжённого при 550 °С (рис. 7, кривая 2), более активны в реакции каталитического окисления CO, чем образцы на основе SiO<sub>2</sub>, отожжённого при 900 °С, не смотря на то, что размер частиц серебра в них далек от оптимального, приведенного в литературе. Данный факт позволяет предположить, что содержание силанольных групп (НМКГ), влияет на каталитическую активность композитов Ag/SiO<sub>2</sub> в реакции НТО. В результате чего была обнаружена линейная зависимость T<sub>10</sub> от содержания НМКГ на поверхности носителя.



**Рис. 7.** Зависимость конверсии CO от температуры на активированных образцах 1 - Ag-3/MЗ\_900, 2 - Ag-3/MЗ\_550, 3 – Ag-3/MЗ10, 4 - Ag-3/MЗ0

Наличие данной зависимости указывает на то, что матрица SiO<sub>2</sub>, возможно, напрямую участвует в каталитической реакции, способствуя появлению сильно взаимодействующего серебра на дефектах поверхности, на которой стабилизированы НМКГ. Введение ионов серебра в матрицу SiO<sub>2</sub>, высокотемпературные окислительно-восстановительные обработки, локальный перегрев в реакционной среде приводят к уменьшению содержания НМКГ, что, в свою очередь, способствует уменьшению каталитической активности композитов.

Помимо этого при образовании силоксановых мостиков на месте  $\equiv\text{SiOH}$ -групп происходит капсулирование наночастиц серебра в матрице приводящее к дезактивации катализатора, каталитическая активность которого после нагревания в реакционной среде значительно уменьшается.

### **Восстановление силанольного покрова и его влияние на каталитическую активность**

С целью защиты силанольных групп от дегидроксилирования при взаимодействии с ионами серебра была проведена их защита путем замены на  $\equiv\text{SiOCH}_3$ -группы, то есть метоксилирование. Для этого предварительно отожжённый при  $600\text{ }^\circ\text{C}$   $\text{SiO}_2$  погружался в метанол, после чего в ИК-спектре появлялись пики в области  $2860$ ,  $2920$  и  $2960\text{ см}^{-1}$ , отвечающие валентным колебаниям СН-групп на поверхности  $\text{SiO}_2$ . При этом уменьшалась интенсивность колебаний изолированных силанольных групп в области  $3745\text{ см}^{-1}$  и НМКГ в области  $970\text{ см}^{-1}$ , что свидетельствует о замене силанольных групп на метоксильные. После введения ионов серебра, их восстановления и температурной обработки при  $500\text{ }^\circ\text{C}$  сигнал от метоксильных групп исчезает и вновь появляются полосы  $\equiv\text{Si-OH}$  групп. Таким образом, удается синтезировать в порах частицы серебра с сохранением силанольного покрова поверхности. Однако, не смотря на то, что, согласно данным СДО, положение полосы плазмонного резонанса наночастиц серебра для метоксилированных и необработанных образцов одинаково, то есть их размер одинаков, каталитическая активность композитов после проведения метоксилирования носителя уменьшается (рис. 7, кривая 4). Восстановление силанольного покрова диоксида кремния, отожжённого при  $900\text{ }^\circ\text{C}$ , проводили посредством постобработки в парах аммиака. В результате, согласно данным ИК-спектроскопии, количество силанольных групп выросло. Однако, конверсия СО на данном образце оказалась не выше, чем на необработанном образце. Полученные данные позволяют сделать вывод о том, что существуют другие факторы, влияющие на каталитическую активность и связанные с режимом прокаливания носителя.

В четвёртой главе представлены и проанализированы экспериментальные данные, касающиеся кислород-дефицитных центров.

Одним из факторов, влияющих на каталитическую активность, может быть количество кислород-дефицитных центров, которое существенно уменьшается при термообработке носителя в атмосфере воздуха. Это центры, в которых кремний может находиться в степенях окисления меньше +4, проявляя при этом восстановительные свойства. Согласно литературным данным, их наличие приводит к сдвигу  $\text{TO}(\text{SiO})_6$  моды (рис. 6) в низкочастотную область.

Влияние данных дефектов на каталитическую активность было проанализировано путем построения зависимости температуры 10 % конверсии от положения полосы  $\text{TO}(\text{SiO})_6$  в ИК-спектре носителя (Таблица 1). Полученная зависимость практически прямолинейна с коэффициентом корреляции 0,98. То есть с ростом отношения Si:O, обусловленного наличием кислород-дефицитных центров в структуре носителя, растёт каталитическая активность композитов на его основе. Положение пика  $\text{TO}(\text{SiO})_6$  обратно пропорционально его площади, поэтому аналогичная зависимость обратного порядка наблюдается для  $A_{\text{TO}(\text{SiO})_6}$ .

#### **Формирование кислород-дефицитных центров в $\text{SiO}_2$ путём введения неизовалентных ионов**

Для синтеза образца с большим содержанием кислород-дефицитных центров на стадии золь-гель синтеза диоксида кремния вводили ионы меди. Вакансии кислорода образуются, когда валентность легирующих катионов, вводимых в структуру материала, меньше валентности катионообразующих ионов решетки. В процессе синтеза оказалось, что часть ионов меди входит в структуру диоксида кремния, о чём свидетельствует смещение моды  $\text{TO}(\text{SiO})_6$  к  $1038 \text{ см}^{-1}$  при их 5% содержании. Также происходит значительное увеличение площади пика НМКГ. После окислительно-восстановительной обработки образцов композитов  $\text{Ag}/\text{CuO}/\text{SiO}_2$  выяснилось, что, несмотря на произошедшую активацию (смещение температурного профиля активности

на  $\sim 100$  °C), данный композит не проявляет низкотемпературной активности в реакции окисления CO. Такое поведение полученных композитов может объясняться тем, что в ходе синтеза и последующих обработок могут образовываться купраты серебра  $Ag_xCu_yO_z$ , которые дезактивируют активные центры.

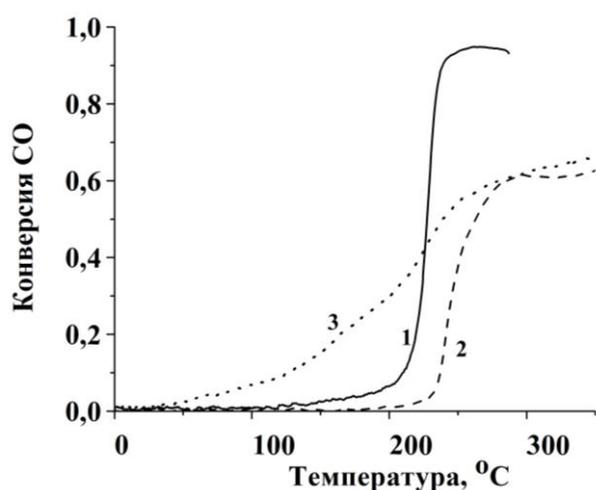
### **Модельные катализаторы на основе $SiO_x$ , полученного методом лазерной абляции**

Для выявления влияния кислород-дефицитных центров на каталитическую активность образцов  $Ag/SiO_2$  в реакции НТО CO методом лазерной абляции кремниевой мишени в воде синтезированы наночастицы (АБ), состоящие, согласно данным ПЭМ и РД, из аморфной фазы с размером частиц  $\sim 10$  нм и кристаллического кремния (менее 5 %). Аморфная фаза в исходном виде, согласно данным ИК-спектроскопии, представляет собой диоксид кремния с примесями его гидридов.

При прокалке в диапазоне температур 200-900 °C сигнал кристаллического кремния на дифрактограмме уменьшается и практически полностью исчезает при 900 °C, однако, согласно данным РФЛА, содержание кислорода при этом не увеличивается. Параллельно наблюдается сдвиг ТО  $(SiO)_6$  в низкочастотную область, что говорит об увеличении соотношения Si:O, видимо, вследствие протекания реакции  $Si+SiO_2 \rightarrow SiO_x$ , приводящей к образованию кислород-дефицитных центров в структуре носителя. Предположение о реакции кремния с его оксидом с образованием кислород-дефицитных центров подтверждено исследованием спектров флуоресценции порошков. В исходном порошке наблюдаются две полосы люминесценции: в ультрафиолетовой с максимумом 330 нм (3,75 эВ) и видимой области с максимумом 420 нм (2,95 эВ). Полоса с максимумом 330-370 нм относится к объемным кислород-дефицитным центрам, объединенным в циклы с увеличенным углом Si-O-Si. Интенсивность данной полосы существенно возрастает с увеличением температуры термообработки. Параллельно

происходит сдвиг в низкочастотную область от 1044 до 1025 см<sup>-1</sup> компоненты ТО (SiO)<sub>6</sub> в ИК-спектрах.

Термическая обработка приводит к уменьшению интенсивности люминесценции в области 420 нм с полным её исчезновением. Параллельно в ИК-спектре резко уменьшается сигнал как от связанных, так и от свободных силанольных групп. Поэтому с большой долей вероятности можно сделать вывод, что данный сигнал относится к поверхностным состояниям. Аналогичные полосы люминесценции наблюдаются и в спектре образцов SiO<sub>2</sub>, синтезированных золь-гель методом. Не смотря на то, что относительная интенсивность коротко- и длинноволновой полос исходного образца можно сделать вывод, что образцы SiO<sub>2</sub> различного происхождения обладают дефектностью одного и того же типа.



**Рис. 8.** Зависимость конверсии СО от температуры на образцах Ag/АБ, носитель которых отожжён при 1- 200 °С, 2- 550 °С, 3- 900 °С

На поверхность образцов носителя, полученного лазерной абляцией кремниевой мишени и прокаленных при 200, 550 и 900 °С, осаждением из формамида наносились частицы серебра. Далее проводилась активация композитов в кислороде и водороде по стандартной процедуре и исследовалась их каталитическая активность в реакции окисления СО. Показано (рис. 8), что активность в

низкотемпературной области проявляется только для образца на основе носителя, предварительно прокаленного на воздухе при 900 °С, что, наиболее вероятно, связано с его дефектностью. Положение полосы ТО (SiO)<sub>6</sub> для этого образца составляет 1025 см<sup>-1</sup>.

Таким образом, надежно установленный для абляционного диоксида кремния факт – связь между наличием кислород-дефицитных центров и каталитической активностью в низкотемпературной области, позволяет признать обоснованным предположение наличия такой связи и для пористого монолитного диоксида кремния, где зависимость не столь выражена.

Выводы:

1) Восстановление ионов серебра формамидом в порах монолитного  $\text{SiO}_2$  с последующей обработкой в вакууме приводит к получению нанокompозитов  $\text{Ag/SiO}_2$  с равномерным распределением частиц серебра по объему, обладающих активностью в реакции низкотемпературного окисления  $\text{CO}$ . Конверсия  $\text{CO}$  для нанокompозитов  $\text{Ag/SiO}_2$  после редокс-обработки достигает 10 % – 15 % при 50 °C и объемной скорости 20 000 ч<sup>-1</sup>.

2) Изменение соотношения  $\text{Si:ПЭГ}$  и  $\text{Si:H}_2\text{O}$  в реакционной смеси и изменение условий термообработки пористых монолитов, синтезированных на её основе позволяют варьировать структуру блочного пористого диоксида кремния и количество немостиковых кислородных групп на поверхности.

3) В ходе окислительной обработки композитов  $\text{Ag/SiO}_2$ , активных в реакции низкотемпературного окисления  $\text{CO}$ , имеет место редиспергирование агрегированных ранее частиц серебра и образование ионных ассоциатов серебра на поверхности. Взаимодействие катализатора с реакционной средой при температуре выше 380 °C приводит к его дезактивации в результате дегидроксилирования поверхности и капсулирования частиц серебра.

4) Наблюдается линейная зависимость каталитической активности от содержания немостиковых кислородных групп на поверхности  $\text{SiO}_2$ . Однако их защита и покрытие поверхности дополнительными силанольными группами не приводит к её росту. Увеличение размера пор носителя от 20 нм до 3 мкм приводит к незначительному уменьшению каталитической активности.

5) Введение в состав носителя ионов меди, увеличение молекулярной массы порообразователя – ПЭГ и снижение температуры отжига до 550 °С приводят к увеличению количества кислород-дефицитных центров, характеризующихся сдвигом в длинноволновую область полосы ТО (SiO)<sub>6</sub>.

6) Для серебросодержащих образцов катализаторов на основе блочного пористого SiO<sub>2</sub> наблюдается линейная зависимость температуры 10 % конверсии СО от положения ТО (SiO)<sub>6</sub>-моды в ИК-спектре, связанной с количеством кислород-дефицитных центров.

7) Частицы SiO<sub>2</sub>, полученные методом лазерной абляции кремниевой мишени, состоят из диоксида кремния и элементного кремния. При температуре выше 500 °С они реагируют между собой с образованием кислород-дефицитных центров. Конверсия СО в низкотемпературной области появляется только после этого, что еще раз подтверждает наличие связи между дефектностью носителя и активностью полученных на его основе катализаторов Ag/SiO<sub>2</sub>

Автор выражает глубокую благодарность д.х.н., профессору Боронину А.И. и к.х.н. Славинской Е.М. (ИК СО РАН) за помощь в выполнении каталитической части работы.

#### **Основное содержание диссертации опубликовано в работах:**

*Статьи в научных журналах, которые включены в Перечень рецензируемых научных изданий, рекомендованных Высшей аттестационной комиссией при Министерстве образования и науки Российской Федерации для опубликования основных научных результатов диссертаций, и в библиографическую базу Web of Science:*

1. Мартынова, Д. О. Синтез и каталитическая активность блочных пористых композитов Ag/SiO<sub>2</sub> в низкотемпературной реакции окисления СО / Д. О. Мартынова, Л. С. Кибис, О. А. Стонкус // Кинетика и катализ. – 2013. – Т. 54, № 4. – С. 519-523. – 0,58 / 0,30 п.л.

*Переводная версия:*

Martynova, D. O. Synthesis and catalytic activity of porous block Ag/SiO<sub>2</sub> composites in the low-temperature reaction of carbon monoxide oxidation / **D. O. Martynova**, L. S. Kibis, O. A. Stonkus // Kinetics and Catalysis. – 2013. – V. 54, № 4. – P. 492–496. – 0,58 / 0,30 п.л.

2. Izaak, T. I. Deposition of silver nanoparticles into porous system of sol-gel silica monoliths and properties of silver/porous silica composites / T. I. Izaak, **D. O. Martynova**, O. A. Stonkus // Journal of Sol-Gel Science and Technology. – 2013. – V. 68, I. 3. – P. 471–478. – 0,92 / 0,46 п.л.

3. Kibis, L. S. Silver nanoparticles obtained by laser ablation as the active component of Ag/SiO<sub>2</sub> catalysts for CO oxidation / L. S. Kibis, O. A. Stonkus, **D. O. Martynova** // Reaction Kinetics, Mechanisms and Catalysis. - 2013. - V. 110, I. 2. - P. 343-357. - 1,73 / 0,86 п.л.

4. Изаак, Т. И. Анализ взаимодействия четырехатомного кластера серебра с поверхностью диоксида кремния методами теории функционала плотности / Т. И. Изаак, **Д. О. Мартынова**, О. Х. Полещук // Бутлеровские сообщения. - 2013. – Т. 36, № 11. – С. 22-29. - 0,92 / 0,46 п.л.

*Публикации в других научных изданиях:*

5. Izaak, T. I. Synthesis and properties of Ag/CuO/SiO<sub>2</sub> nanocomposites / T. I. Izaak, **D. O. Martynova**, V. V Mass // Proceedings of the international conference Nanomaterials : applications and properties. - 2013. – V. 2, №3. – P. 171-172. - 0,23 / 0,12 п.л.

6. Изаак, Т. И. Роль поверхности пор в процессах формирования и стабилизации наночастиц серебра в матрицах на основе диоксида кремния / Т. И. Изаак, Е. В. Леонова, **Д. О. Мартынова** // Актуальные проблемы химии и физики: сборник научных трудов Всеукраинской конференции с международным участием, Украина. – Киев, 2011. – С. 94-95. - 0,23 / 0,12 п.л.

7. Мартынова, Д. О. Синтез и свойства композитов на основе блочного пористого диоксида кремния и наночастиц серебра / **Д. О. Мартынова**, Л. С. Кибис, О. А. Стонкус // Сборник научных трудов VIII Международной

конференции студентов и молодых учёных «Перспективы развития фундаментальных наук», Россия. – Томск, 2011. – С. 326-328. – 0,35 / 0,18 п.л.

8. Мартынова, Д. О. Синтез серебросодержащих катализаторов на основе пористого блочного диоксида кремния для реакции низкотемпературного окисления СО / **Д. О. Мартынова**, Л. С. Кибис, О. А. Стонкус // Сборник трудов Всероссийской научной школы-конференции молодых учёных «Катализ : от науки к промышленности», Россия. – Томск, 2011. – С. 45-47. - 0,35 / 0,19 п.л.

9. Мартынова, Д. О. Синтез и свойства композитов на основе блочного пористого диоксида кремния и наночастиц серебра / **Д. О. Мартынова**, Л. С. Кибис, С. Ю. Цыретарова // Сборник научных трудов IX Международной конференции студентов и молодых учёных «Перспективы развития фундаментальных наук», Россия. – Томск, 2012. – С. 437-439. - 0,35 / 0,20 п.л.

10. Мартынова, Д. О. Серебросодержащие катализаторы на основе пористого блочного диоксида кремния, полученного золь-гель методом, для реакции низкотемпературного окисления СО / **Д. О. Мартынова**, Л. С. Кибис, Т. И. Изаак // Материалы второй конференции стан СНГ «Золь-гель–2012», Украина. – Севастополь, 2012. – С. 42. – 0,12 / 0,06 п.л.

11. Мартынова, Д. О. Синтез и каталитическая активность мезопористого  $\text{Ag/SiO}_2$  в низкотемпературном окислении СО / **Д. О. Мартынова**, Л. С. Кибис, О. А. Стонкус // Сборник трудов II Всероссийской научной школы-конференции молодых учёных «Катализ : от науки к промышленности», Россия. – Томск, 2012. – С. 41-43. – 0,35 / 0,20 п.л.

12. Масс, В. В. Восстановительные свойства кремния в  $\text{SiO}_2$ , полученного золь-гель методом / В. В. Масс, **Д. О. Мартынова**, Т. И. Изаак // Сборник научных трудов XI Международной конференции студентов и

молодых учёных «Перспективы развития фундаментальных наук», Россия. – Томск, 2014. – С. 411-413. – 0,35 / 0,20 п.л.

13. Poleshchuk, O. Kh. Analysis of the interaction between silver clusters and silicon dioxide surface by density functional theory / O. Kh. Poleshchuk, A. G. Yarkova, **D. O. Martynova** // Proceedings of the IV international scientific conference: 21 century : fundamental science and technology, USA. - North Charlston, 2014. - P. 185-187. - 0,35 / 0,18 п.л.

14. Изаак, Т. И. Физико-химическое исследование катализаторов Ag/SiO<sub>x</sub> низкотемпературного окисления CO, синтезированных методом лазерной абляции / Т. И. Изаак, В. А. Светличный, **Д. О. Мартынова** // Сборник тезисов II Российского конгресса по катализу «Роскатализ», Россия. - Самара, 2014. - С. 128. - 0,12 / 0,10 п.л.