МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ
Национальный исследовательский Томский политехнический университет
Национальный исследовательский Томский государственный университет
Томский государственный архитектурно-строительный университет
Томский государственный университет систем управления и радиоэлектроники

ПЕРСПЕКТИВЫ РАЗВИТИЯ ФУНДАМЕНТАЛЬНЫХ НАУК

Сборник научных трудов
XII Международной конференция студентов и молодых ученых

21–24 апреля 2015 г.

PROSPECTS OF FUNDAMENTAL SCIENCES DEVELOPMENT

XII International Conference of students and young scientists

21–24 April, 2015

Томск 2015

УДК 50(063)
ББК 20л0
П27

Перспективы развития фундаментальных наук [Электронный
П27 ресурс] : сборник трудов XII Международной конференция студентов и молодых ученых (Томск, 21–24 апреля 2015 г.) / Томский политехнический университет. – Томск : Изд-во Томского политехнического университета, 2015. – 1556 с.

ISBN 978-5-4387-0560-4

Сборник содержит труды участников XII Международной конференции студентов и молодых учёных «Перспективы развития фундаментальных наук». Включает доклады студентов и молодых ученых, представленные на секциях «Физика», «Химия», «Математика», «Биология и медицина», «Наноматериалы и нанотехнологии», «Технология», «Конкурс архитектурных работ», «IT-технологии и электроника».

Предназначен для студентов, аспирантов, молодых ученых, преподавателей в области естественных наук и высшей математики.

УДК 50(063)
ББК 20л0

Редакционная коллегия

И.А. Курзина, доктор физико-математических наук, доцент ТПУ.
Г.А. Воронова, кандидат химических наук, доцент ТПУ.
С.А. Поробова, инженер ТГАСУ.

ISBN 978-5-4387-0560-4

© ФГАОУ ВО НИ ТПУ,
электронный текст, 2015

ОСОБЕННОСТИ СТРУКТУРНО-ФАЗОВОГО СОСТОЯНИЯ НАНЕСЕННЫХ НА СИЛИКАГЕЛЬ Pd-Ag НАНОЧАСТИЦ – КАТАЛИЗАТОРОВ ГЛУБОКОГО ОКИСЛЕНИЯ CO

И.С. Бондарчук, Г.В. Мамонтов
Научный руководитель: профессор, д.ф.-м.н. И.А. Курзина
Национальный исследовательский Томский государственный университет,
Россия, г. Томск, пр. Ленина, 36, 634050
E-mail: ivanich_91@mail.ru

FEATURES OF STRUCTURAL PHASE STATE OF THE SUPPOTED ON THE SILICA GEL Pd-Ag NANOPARTICLES – CATALYSTS OF DEEP OXIDATION OF CO

I.S. Bondarchuk, G.V. Mamontov
Scientific Supervisor: Prof., Dr. I.A. Kurzina
National research Tomsk State University, Russia, Tomsk, Lenin str., 36, 634050
E-mail: ivanich_91@mail.ru

Annotation. *Palladium and bimetallic Pd-Ag catalysts supported on silica gel were synthesized and studied. The structure of Pd-Ag nanoparticles of supported catalysts investigated by X-ray diffraction (XRD). The addition of silver leads to a distortion of the crystal lattice of palladium, which may indicate, that the interaction between the phases of silver and palladium. For estimates of coherent scattering regions (CSR), i.e. the average crystallite size of silver and metal oxides used Selyakov-Scherrer equation.*

Сплавы на основе палладия обладают уникальными физико-химическими и физико-механическими свойствами. Это способствует широкому использованию этих сплавов в различных отраслях промышленности, например, в химической промышленности [1]. Сплавы на основе палладия находят применение как мембранные материалы, поскольку мембранные сплавы должны обладать набором необходимых функциональных свойств: хорошей водородной проницаемостью, высокими механической прочностью и термической стойкостью в газовой среде. Широкое применение палладиевые сплавы нашли в катализе. В ряду сплавов на основе палладия практическое применение находят сплавы в системах Pd-Cu, Pd-Ni, Pd-Ag, Pd-Au, Pd-Rh, Pd-Ru и др. [2]. С большинством элементов палладий образует сложные системы с большим числом химических соединений [3, 4]. С другой стороны, палладий хорошо растворяет легирующие металлы, образуя значительные области твердых растворов [3, 4]. Для палладия характерно образование большого числа упорядоченных структур в твердых растворах [5]. В системах на основе палладия вторыми образующими сплав элементами металлами являются соседи палладия в Периодической таблице: это кобальт, родий, иридий из VIIA подгруппы, никель и платина из VIIIA подгруппы (к которой и принадлежит палладий) и медь, серебро и золото из IB подгруппы. У этих образующих сплав элементов близкое к палладию электронное строение.

Используемые современной промышленностью катализаторы, как правило, являются сложными многокомпонентными системами, причем число компонентов в промышленных катализаторах часто

весьма значительно. Уже при двух образующих систему компонентах структурно-фазовые состояния компонентов катализатора могут быть довольно сложными и разнообразными.

В настоящее время активные, селективные и стабильные катализаторы на основе нанесенных частиц благородных металлов играют значительную роль в химической и нефтехимической промышленности. С их участием проводят крупнотоннажные процессы гидрирования, крекинга, полимеризации, гидроочистки и окисления. Для решения этих и других нетривиальных каталитических задач все чаще используют системы на основе наночастиц би- и полиметаллических сплавов. Большой интерес уделяется Pd-Ag частицам, нанесенным на различные носители. Так, катализаторы на их основе являются одними из перспективных среди биметаллических систем в реакциях селективного гидрирования и глубокого окисления CO. Каталитические и адсорбционные свойства биметаллических частиц будут напрямую связаны со структурой и свойствами биметаллических Pd-Ag наночастиц. Данные исследования являются актуальными и в настоящее время остаются малоизученными.

Таким образом, исходя из всего вышесказанного, целью работы было получение и изучение структурно-фазового состояния наночастиц палладия и серебра, нанесенных на силикагель – катализаторов Pd-Ag/SiO_2.

Носитель SiO_2 был получен золь-гель методом с использованием тетраэтоксиортосилана (ТЭОС) в качестве предшественника оксида кремния, воды в качестве растворителя и концентрированной азотной кислоты в качестве катализатора гидролиза. Удельная поверхность силикагеля, определенная по многоточечному методу БЭТ, составила 65,3 $м^2$/г, объем пор – 0,31 $см^3$/г. Катализаторы синтезировали методом последовательной пропитки носителя по влагоемкости с использованием водного раствора $H_2[PdCl_4]$ и водного раствора $AgNO_3$. После каждой пропитки образцы прокаливали в атмосфере воздуха при 500 °C в течение 5 ч до полного разложения предшественника активного компонента. Синтезированные серии образцов с варьируемым соотношением Pd:Ag (при общем содержании металлов в катализаторе 4 мас. %) приведены в таблице 1.

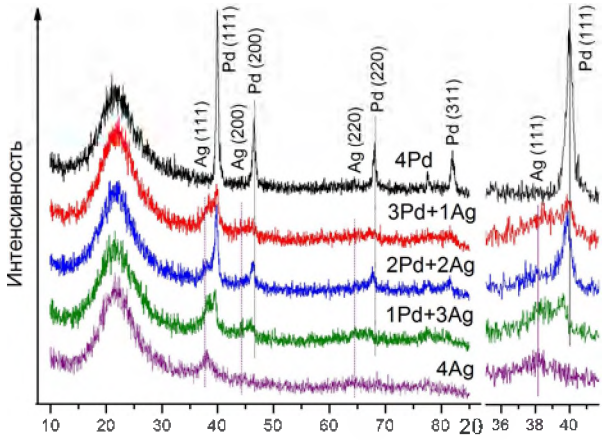

Рис. 1. Рентгенограмма синтезированных катализаторов, восстановленных в H_2/Ar при 500°C

Фазовый состав синтезированных катализаторов определяли методом рентгенофазового анализа (РФА) на рентгеновском дифрактометре XRD-6000 (Shimadzu, Япония) с использованием CuK_α-излучения. Дифракционные пики кристаллических фаз обрабатывали с использованием

программного обеспечения POWDER CELL 2.4 и сравнивали с пиками стандартных соединений из базы данных PCPDFWIN. Размер кристаллитов серебра и оксидов металлов рассчитывали по уравнению Селякова-Шеррера.

На рисунке 1 представлены данные РФА для катализаторов, восстановленных при 500°С. Для них характерно присутствие рефлексов металлического палладия (40,0°, 46,5°, 68,1° и 82,0°), а также слабо выраженных рефлексов металлического серебра (38,1°, 44,3° и 64,5°). Низкая интенсивность и уширение рефлексов серебра связаны с малым размером кристаллитов Ag (в области предела детектирования – 3-4 нм, таблица 1). В то время как для фазы палладия хорошо выраженные рефлексы даже при уменьшении его содержания указывают на относительно большие размеры частиц палладия (ОКР 13,8-19,6 нм, таблица 1). При более детальном анализе видно, что рефлексы Pd смещаются в область меньших углов, а серебра – в область больших углов. Это свидетельствует об искажении параметров кристаллической решетки за счет образования межфазной границы Pd-Ag или образовании двух Pd-Ag сплавов: одного, обогащенного палладием, другого – серебром (таблица 1).

Таблица 1

Свойства синтезированных катализаторов по данным РФА

Катализатор	Pd, мас. %	Ag, мас. %	D (Ag), нм	d_{111} (Ag), Å	a (Ag), Å	D (Pd), нм	d_{111} (Pd), Å	a (Pd), Å
4Pd	4	0	-	-	-	19,6	2,25	3,90
3Pd+1Ag	3	1	3,8	2,33	4,04	13,8	2,26	3,91
2Pd+2Ag	2	2	3,2	2,32	4,02	16,0	2,26	3,91
1Pd+3Ag	1	3	4,6	2,34	4,05	18,4	2,28	3,95
4Ag	0	4	3,5	2,36	4,09	-	-	-
d_{111} – межплоскостное расстояние			D – ОКР (средний размер кристаллитов)			a – параметр кристаллической решетки		

В настоящей работе синтезированы и исследованы серебряные, палладиевые и биметаллические Pd-Ag катализаторы, нанесенные на силикагель. Установлено, что добавление серебра приводит к искажению кристаллической решетки палладия, что может указывать на взаимодействие между фазами серебра и палладия. Показано, что серебро и палладий находятся в разных фазах, но при этом взаимодействуют между собой.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Савицкий Е.М., Полякова В.П., Тылкина М.А. Сплавы палладия. – М.: Наука, 1967. – 215 с.
2. Бурханов Г.С., Горина Н.Б., Кольчугина Н. Б., Рошан Н.Р. // Российский химический журнал. – 2006. – Т. 50. – С. 36-40.
3. Корнилов И.И., Матвеева Н.М., Пряхина Л.И., Полякова Р.С. // Металлохимические свойства элементов периодической системы. / – М.: Наука, 1966. – 352 с.
4. Диаграммы состояния двойных металлических систем / Под ред. Н.П. Лякишева. – М.: Машиностроение, 1996 – 2000. Т. I – 3.
5. Матвеева Н.М., Козлов Э.В. Упорядоченные фазы в металлических системах. – М.: Наука, 1989. – 247 с.