Ha	правах	рукописи

ЛЕОНОВА ЕЛЕНА ВИТАЛЬЕВНА

ПОЛУЧЕНИЕ И ИССЛЕДОВАНИЕ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ПОРИСТЫХ МЕТАЛЛОКСИДНЫХ НАНОКОМПОЗИТОВ

02.00.04 - физическая химия

Автореферат диссертации на соискание ученой степени кандидата химических наук

Томск – 2010

Работа выполнена на кафедре аналитической химии Томского государственного университета

Научный руководитель:

Доктор химических наук, профессор

Мокроусов Геннадий Михайло-

вич

Официальные оппоненты:

Доктор химических наук, профессор сандровна

Колпакова Нина Алек-

Кандидат физико-математических наук, доцент Александровна Божко Ирина

Ведущая организация:

ФГАОУ ВПО «Сибирский федеральный университет», г. Красноярск

Защита состоится «30» декабря 2010 г. в 14.00 час. в ауд. 212 на заседании диссертационного совета Д 212.267.06 в Томском государственном университете по адресу: 634050, г. Томск, пр. Ленина 36, факс (3822)529895

С диссертацией можно ознакомиться в научной библиотеке Томского государственного университета Автореферат разослан «29» ноября 2010 г.

Ученый секретарь диссертационного совета Д 212.267.06, кандидат химических наук, доцент

Т.И. Изаак

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность исследования. Возможность создания высокопористых, проницаемых для газов и жидкостей слоев и блочных материалов на основе оксидных систем, а также внедрения в поры последних наночастиц металлов позволяет на базе однотипных матриц создавать новые композиты, расширяя тем самым возможности их применения в хроматографии, ионном обмене, катализе, сенсорике.

Синтез таких материалов посредством золь-гель технологии и метода Печини (метода органических предшественников), как разновидности золь-гель технологии, дает возможность получать порошки, пленки, волокна и формировать блоки заданной формы, с заданным размером и объемом пор, а также управлять химическим составом и свойствами поверхности оксида в процессе синтеза. Материалы, пористая структура которых формируется в процессе микрофазового расслоения при полимеризации или поликонденсации, обладают высокой проницаемостью и достаточно большой удельной поверхностью. Их существенным преимуществом является высокая пористость, которая может достигать 80 %, а также повышенная термостойкость, что обуславливает возможность применения в сенсорах и микрореакторах. Поэтому исследования свойств и процессов формирования подобных материалов являются актуальными.

Дополнительной важной задачей является исследование возможности функционализации поверхности пор активными в оптике и катализе частицами металлов. При этом необходимо обеспечить их стабилизацию и равномерное распределение в блоке, что достигается только в случае формирования частиц металлов *in situ*, то есть их зарождения и роста внутри пор. Предполагается, что агрегация частиц при этом должна предотвращаться их адсорбцией. Однако, закономерности, описывающие влияние размера пор и свойств их поверхности на процессы формирования и стабилизации частиц металлов *in situ* до сих пор не выявлены.

Цель работы: с применением золь-гель процесса создать новые, модифицированные наночастицами металлов, высокопористые оксидные слои и блочные оксидные материалы с развитой поверхностью и заданной структурой пор; изучить физико-химические свойства полученных композитов и возможности их применения.

Для достижения поставленной цели необходимо было решить следующие задачи.

- 1. Исследовать процесс формирования пористых слоев оксида алюминия с частицами платины, палладия, рутения, меди нанесенных на поверхность оксида олова (газочувствительный элемент сенсора). Изучить возможности применения данных систем в качестве катализаторов для повышения чувствительности сенсора к органическим нитропроизводным.
- 2. Выявить условия получения пористых монолитов на основе диоксида кремния, стойких к растрескиванию с регулируемой структурой пор и управляемым составом поверхности.

- 3. Изучить кинетические закономерности процесса формирования частиц серебра в порах монолитного диоксида кремния размером от 50 до 3500 нм в сравнении с аналогичными процессами в растворах.
- 4. Выявить параметры, отвечающие за процессы стабилизации и агрегации частиц серебра внутри пор, не ограничивающих размер частиц, такие как тип зародышеобразования, состав поверхности, тип взаимодействий на границе раздела фаз.
- 5. Исследовать состав продуктов термического восстановления фосфата серебра в порах диоксида кремния водородом и каталитические свойства нанокомпозитов Ag/SiO_2 на примере окисления этиленгликоля в глиоксаль.

Научная новизна работы:

- 1. Впервые, показано, что пористый слой RuO_2/Al_2O_3 , нанесенный на газочувствительный элемент (оксид олова) обеспечивает чувствительность сенсора к органическим нитропроизводным (тринитротолуолу и др.).
- 2. Разработана методика синтеза пористых блочных материалов на основе диоксида кремния с размером пор от 20 до 3500 нм. Комплексом физико-химических методов установлено, что изменение параметров пористой структуры и величина удельной поверхности зависят от мольного соотношения порообразователя и тетраэтоксисилана и степени их разбавления водой, исследовано изменение свойств монолитов в процессе термообработки.
- 3. Впервые установлено, что поверхность макропор диоксида кремния диаметром 3500 нм может играть роль стабилизатора для частиц серебра нанометрового размера за счет их адсорбции на стенках пор. Выявлены факторы, влияющие на эффективность стабилилизации.
- 4. Впервые показано, что нанокомпозит Ag/SiO_2 , синтезированный на базе блочной пористой матрицы диоксида кремния, может выступать в качестве катализатора в процессе парциального окисления этиленгликоля в глиоксаль. Конверсия спирта составляет 95 % мольн., что сравнимо с конверсией на поликристаллических серебряных катализаторах.

Практическая значимость работы. В работе предложены методики получения пористых оксидных слоев на подложках, а также методика получения блочных пористых композитов с наночастицами серебра, включающая стадии синтеза пористого блочного аэрогеля диоксида кремния и формирования частиц серебра в порах аэрогеля. Показано, что пористый слой Al_2O_3/RuO_2 , нанесенный на оксид олова может быть использован как катализатор для повышения чувствительности сенсоров к нитроароматическим соединениям. Установлена возможность использования композитов Ag/SiO_2 в качестве катализаторов в процессе парциального окисления этиленгликоля в глиоксаль.

На защиту выносятся следующие положения:

1. Использование метода органических предшественников позволяет получать наноструктурированные пористые оксидно-металлические слои на подложках, проницаемые для газов и обладающие каталитическими свойствами.

- 2. Ключевыми параметрами, позволяющими получать блочные пористые материалы на основе диоксида кремния, не разрушающиеся на стадии сушки, являются концентрация аммиака, использующегося в качестве замещающего растворителя и соотношение объема блоков SiO₂ к объему аммиака.
- 3. Величина удельной поверхности и параметры структуры пористых монолитов на основе диоксида кремния, образовавшихся в процессе фазового расслоения, определяются мольным соотношением порообразователя (полиэтиленгликоля) и тетраэтоксисилана в реакционной смеси, а также степенью разбавления компонентов.
- 4. При восстановлении ионов серебра *in situ* (внутри пор аэрогеля размером от 25 до 3500 нм) в отсутствии дополнительных стабилизаторов образуются наночастицы серебра. Процессы агрегации предотвращаются адсорбцией на поверхности пор. Скорость образования и размер частиц серебра зависят от размера пор и количества силанольных групп на поверхности

Апробация результатов диссертации. По результатам работы опубликовано 4 статьи (1 из которых входит в список ВАК, рекомендованных для защиты кандидатских диссертаций) и 12 тезисов докладов. Результаты работы обсуждались на 6 российских и международных конференциях.

Работа выполнялась при частичной финансовой поддержке грантов РФФИ-Тайвань (№ 07-03-92001), CRDF (проект ТО 016-02) и Федерального агентства по образованию (Грант ФЦП «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России», госконтракт №П1750).

Структура и объём диссертации. Диссертация состоит из введения, 4 глав, заключения, выводов, списка литературы, включающего 105 наименований. Работа изложена на 150 страницах, содержит 55 рисунков, 12 таблиц.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении обоснована актуальность работы, сформулированы цель, научная новизна и практическая значимость. В первой главе рассмотрены основные особенности, достоинства и недостатки известных способов получения пористых оксидных материалов, включая золь-гель и метод органических предшественников. Рассмотрены реакции восстановления серебра в растворе, выбраны те из них, которые могут быть реализованы при одновременном введении реагентов в поры. Описаны оптические свойства наночастиц серебра, позволяющие контролировать процессы их зарождения и агрегации в режиме реального времени.

Объекты и методы исследования

Пористые оксидные слои синтезированы методом органических предшественников, заключающемся в формировании полиэфирной пленки, содержащей ионы металлов, отжиг которой при температуре 500-600 °C приводит к выгоранию углеродсодержащих продуктов и образованию оксидов металлов в виде рыхлого слоя, состоящего из наноразмерных частиц. Полиэфирная пленка формировалась при поликонденсации лимонной кислоты (ЛК) с этиленглико-

лем (ЭГ), смесь которых с солями металлов наносилась на чувствительный элемент (оксид олова) поверхности датчика методом полива.

Монолиты на основе SiO_2 получены золь-гель методом с использованием в качестве основных прекурсоров тетраэтоксисилана ($Si(C_2H_5O)_4$), порообразователя (полиэтиленоксид (ПЭО) с $M_w = 35000$ г/моль, формамид, мочевина) и катализатора гидролиза и поликонденсации (HNO₃).

Частицы серебра вводились в монолит ${
m SiO_2}$ двумя способами: в виде аммиачного комплекса фосфата серебра с последующим восстановлением водородом и путем введения в поры раствора, содержащего нитрат серебра и восстановитель (глюкоза, натрия-калия битартрат, полиэтиленгликоль, формамид).

Рентгенофазовый анализ (РФА) проводился на дифрактометре XRD-6000 (CuK_a). Морфология поверхности слоев, гелей и нанокомпозитов Ag/SiO₂ исследована посредством сканирующей (Quanta 3D) и просвечивающей (JEM-100CXII) электронной микроскопии с применением приставки EDX. Оценка параметров пористой структуры и удельной поверхности аэрогеля проводилась посредством автоматического газо-адсорбционного TriStar II 3020 и ртутного поромера AutoPore 9500, (Micromeritics). Режим отжига гелей был выбран исходя из данных термического и дилатометрического анализа (термоанализатор STA 449 C Jupite). Влияние термообработки на состав поверхности геля изучали с использованием ИК-спектроскопии (спектрометр Nicolet 6700). Электронные спектры поглощения композитов Ag/SiO₂ получены на спектрофотометре Evolution 600. Количественную оценку содержания металлического серебра, сформированного внутри пор диоксида кремния, определяли посредством атомно-адсорбционной спектроскопии после растворения образцов в плавиковой кислоте. Каталитическая активность Ag/SiO₂ протестирована в процессе окисления этиленгликоля в глиоксаль.

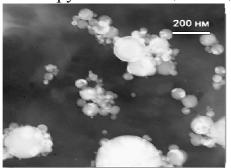
Пористые оксидные слои

Пористые оксидные слои синтезированы методом органических предшественников. Состав реакционной смеси представлен в таблице 1. По данной методике получены оксиды Al_2O_3 , Fe_xO_v/Al_2O_3 , Fe_xO_v/Ce_xO_v , RuO_2/Al_2O_3 .

Таблица 1 – Состав реакционной смеси оксидных пористых покрытий

Вид $Fe_xO_y \ Ce_xO_y \ RuO_2 \ Al_2O_3$							
Вид покрытия Реагенты	Al_2O_3	$Fe_xO_y Al_2O_3$	$ \text{Fe}_{x}O_{y} \text{Ce}_{x}O_{y} $	$RuO_2 \setminus AI_2O_3$			
ЭГ,мл	5,9	2,5	2,5	5,9			
ЛК, г	5,0	5,0	5,0	5,0			
Al(NO ₃) ₃ , Γ	2,44	3,38	-	2,44			
H ₂ O, мл	-	25,0	25,0	-			
FeSO ₄ *7H ₂ O,Γ	-	0,28	1,39	-			
Ce(NO ₃) ₃ *6 H ₂ O, г	-		2,17	-			
Ru(CF ₃ COO) ₃ , Γ	-	-	-	0,11			

По данным ПЭМ видно, что частицы Al_2O_3 , синтезированные в виде порошка, имеют сферическую форму и размер около 70 нм (рис. 1, а). Частицы оксида железа имеют неправильную форму, их размер 15-20 нм (рис. 1, б). Поэтому для придания дополнительной пористости решено было вводить в состав покрытия более крупные частицы оксида алюминия.



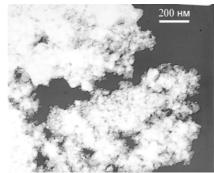


Рисунок 1 — ПЭМ-фото частиц оксида алюминия — a, оксидов железа/церия — δ

По данным рентгенофазового анализа в системе Al_2O_3 · Fe_xO_y обнаружены следующие фазы: Al_2O_3 (корунд), AlOH, FeO(вюстит), Fe_2O_3 (гематит), FeO(OH) (гетит), Fe_3O_4 (магнетит). Размер частиц оксидов железа не превышает 20 нм. Исключение составляют частицы Al_2O_3 , их размер составляет 50 нм.

Исследование структуры и каталитической активности пористых оксидных слоев, нанесенных на чувствительный элемент датчика

Для повышения чувствительности сенсорных датчиков на основе оксидных полупроводниковых пленок к нитропроизводным органических соединений были проведены исследования по созданию активных пористых каталитических слоев. Анализ научно-технической и патентной литературы показал, что в качестве активного компонента таких каталитических систем могут выступать металлы платиновой триады, меди и серебра. Предложенный нами подход к созданию активных пористых покрытий заключается в нанесении на планарную поверхность датчика неактивного пористого слоя оксида, на который наносятся мелкодисперсные активные частицы металлов. Такой слой может играть роль носителя для каталитически-активных материалов, либо использоваться для предварительного концентрирования анализируемого газа.

Обнаружено, что формирование слоя из чистого оксида алюминия на поверхности датчика не приводит к существенному ухудшению его чувствительности. Это говорит о том, что слой является достаточно рыхлым и проницаемым для газов. При этом без добавки каталитически активного компонента датчик не реагировал на присутствие паров тринитротолуола в воздухе.

Для придания каталитической активности после термической обработки датчики, покрытые пористым слоем оксида алюминия, выдерживались в этанольных растворах, содержащих трифторацетаты или ацетаты платины, палладия, родия, меди или серебра в течение суток. Далее для получения мелкодисперсных частиц металла и сохранения пористости покрытия необменнопоглощенные ионы металлов удаляли промывкой датчика в чистом этаноле. Промытые датчики выдерживались в атмосфере, содержащей аргон и водород

при 350 °C в течение 60 минут для восстановления ионов металлов. Для меди такая процедура не проводилась. Ионы рутения вводились на начальной стадии синтеза в состав реакционной смеси. Пористая структура материала (рис. 2.) содержит как макро- так и микропоры, которые обеспечивают проникновение активных газов к поверхности полупроводникового чувствительного элемента. Более светлые области, как показывает энергодисперсионный анализ, представляют собой скопления наночастиц металлов. Видно, что наиболее равномерное покрытие образуется при введении в реакционную смесь ионов рутения, причем значительных скоплений, т.е. агломерации наночастиц металла в данном случае не наблюдается, что свидетельствует о меньшем размере формирующихся частиц и, соответственно, большей активности таких материалов. По данным РФА определен размер частиц оксида рутения в порошке, равный 15 нм, и частиц оксида алюминия (корунд) — около 9 нм.

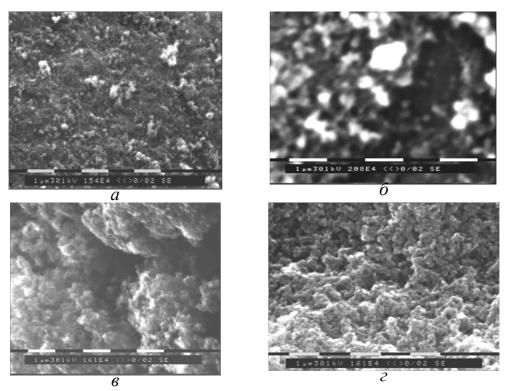


Рисунок 2 — Поверхность каталитических пористых материалов, содержащих: a — медь, б — палладий, e — платину, e — рутений.

Исследования по изучению применения пористых слоев для обнаружения паров тринитротолуола показали, что наиболее активной является система RuO_2/Al_2O_3 . На рис. 3 представлены экспериментальные результаты, полученные на сенсоре, снабженном каталитическим элементом при импульсной подаче паров тротила. Время появления скачков сопротивления соответствует времени подачи паров тротила в систему. Снижение интенсивности сигнала от импульса к импульсу можно объяснить насыщением пористого покрытия парами воды, присутствующими в воздухе, приводящим к увеличению ее концентрации у поверхности датчика и уменьшения количества свободных центров. Прокалка датчика с катализатором позволяет вернуть чувствительность к прежнему уровню.

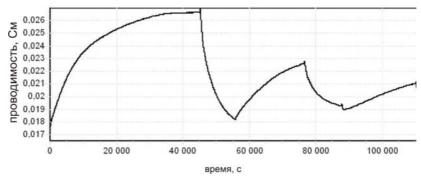


Рисунок 3 – Зависимость проводимости сенсора от времени. Осуществлялась импульсная подача паров тротила

Исследование структуры и состава поверхности пористых блочных материалов на основе диоксида кремния

Пористые блочные материалы на основе диоксида кремния синтезированы с использованием различных порообразователей, перечисленных выше. Блоки, синтезированные с использованием в качестве порообразователя мочевины, при сушке на воздухе разрушались полностью, синтезированные с использованием формамида образцы оказались неравномерными: их плотность увеличивалась от центра к краям. Данные блоки в процессе сушки также растрескивались с образованием гранул размером 3-5 мм.

Только образцы, полученные с использованием в качестве порообразователя полиэтиленоксида (составы приведены в таблице 2), сохранили целостность после сушки при комнатной температуре и последующей прокалке.

Таблица 2 – Составы реакционной смеси и свойства гелей

№	m	V H ₂ O,	V HNO ₃ ,	<i>V</i> ТЭ-	[ПЭО]/	$S_{yд}$,	S _{уд} *,
	ПЭГ, г	ΜЛ	МЛ	ОС, мл	[Si]	${ m m}^2/\Gamma$	${\rm m}^2/\Gamma$
1	0,5	8	0,3	7	0,24	63	36
2	1	8	0,3	9	0,38	118	49
3	0,8	8	0,48	6,5	0,41	120	50
4	1	8	0,3	5	0,69	135	53
5	1,5	8	0,3	7	0,73	156	65
6	1,5	7	0,3	7	0,73	99	60

^{*} После термообработки при 900 °C

Сушку образцов проводили на воздухе, после замены растворителя на аммиак, концентрация которого, как определено в работе, должна быть не менее 25%. Особенно это касается образцов с малым размером пор. Соотношение объемов блоков и аммиака было определено как 1:5. При этом соотношении в порах остается достаточное количество ПЭО, придающее блоку пластичность и позволяющему усаживаться при сушке без растрескивания. Вид блочных гелей SiO_2 , полученных по данной методике, представлен на рис. 4.

Параметры и условия термической обработки были подобраны, исходя из данных, полученных методом термического и дилатометрического анализов. Из термограммы (рис. 5) видно, что при 550 °C заканчивается разложение органи-

ческих компонентов, а из данных дилатометрического анализа (рис. 6), видно, что при $600\,^{\circ}$ С начинается усадка образца, поэтому первоначальный отжиг производился при $550\,^{\circ}$ С в течение 4 часов. Нагрев и охлаждение образца осуществлялись со скоростью 5 град/мин. Также проводилась термическая обработка образца при $900\,^{\circ}$ С, приводящая к уменьшению его линейных размеров на 5-7 %, что соответствует данным дилатометрии (рис.6).

Посредством ИК-спектроскопии изучено влияние условий термообработки на количество остаточных силанольных групп в материале (рис. 7). Из полученных данных видно, что увеличение температуры термообработки до 900 °C приводит к исчезновению полосы валентных колебаний связанных ОН-групп при 3658 см⁻¹ и значительному уменьшению интенсивности полосы валентных колебаний при 3745 см⁻¹, принадлежащей свободным силанольным группам. При этом также уменьшается количество воды и остаточной органики.



Рисунок 4 — Фото пористых блоков SiO_2

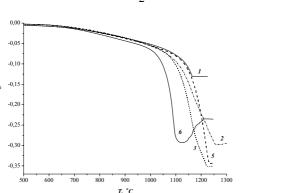


Рисунок 5 — Термограмма геля SiO_2

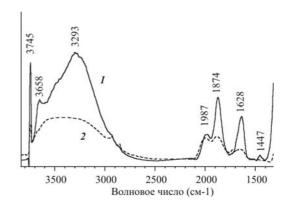


Рисунок 6 – Дилатограмма образцов геля SiO₂. Номера кривых совпадают с номерами образцов в таблице 2

Рисунок 7 — Фрагмент ИК-спектра геля 1 — отжиг при 550 $^{\circ}$ C, 2 — отжиг при 900 $^{\circ}$ C

Исследование структуры полученных образцов методом СЭМ показало, что она бывает двух типов. Гель состава 6 в таблице 2 отличался глобулярной структурой со средним размером пор 25 нм (рис. 8, a). Составляющие его частицы SiO₂, согласно данным ПЭМ, имеют размер от 30 до 50 нм (рис.8, a). Пористость блочного образца — 60 %, удельная поверхность 99 м²/г. Помимо макропор, в образце присутствуют мезопоры, количество которых составляет 3 % об. При нагревании до 1100 °C он «вскипает», подобно цеолитам, что отра-

жается в увеличении линейных размеров на этом участке дилатометрической

кривой (рис. 6, кривая 6).

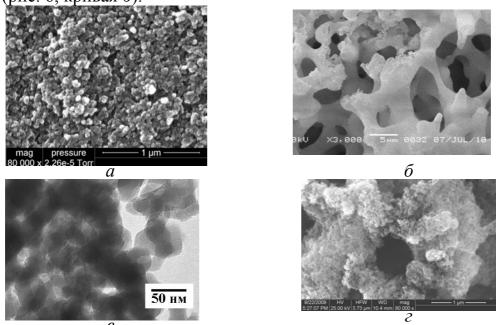


Рисунок 8 — Изображение поверхности геля: a — образец 5, δ , ε , — образец 6 (Таблица 8); a — изображение частиц, составляющих образец 5

Гели составов 1-5 (Таблица 2) имеют коралловидную структуру. Величина их удельной поверхности пропорциональна соотношению [ПЭО]/ [Si] в реакционной смеси. На рис. 8, δ приведены микрофотографии образца № 3. Его пористость — 74 %, удельная поверхность 120 м²/г. Средний размер макропор составляет 3,5 мкм. В структуре образца по данным БЭТ также присутствуют мезопоры — 10 % об. и микропоры — 0,7 % об. Мезопоры видны на СЭМизображении поверхности (рис. 8, ϵ). Таким образом, можно сказать, что данный образец имеет иерархическую структуру. Данные образцы показывают значительное уменьшение величины удельной поверхности при прокалке на 900 °С (Таблица 2). Это может быть связано с коллапсом микро- и мезопор. Макропористая структура при этом остается практически незатронутой, о чем говорит незначительное изменение объема образца и среднего размера пор.

Следует отметить, что образец, имеющий корпускулярное строение (\mathbb{N} 6 Таблица 2), был получен при том же соотношении [ПЭО]/[Si], что и образец с коралловидной структурой (\mathbb{N} 5). Отличало их разное количество воды в реакционной смеси. Вероятно, при уменьшении количества воды фазовое расслоение в ходе золь-гель синтеза проходит по иному механизму и структура образца меняется.

Для дальнейших исследований было выбрано 2 образца разных типов, отличающихся структурой и размером пор: мезопористый - № 6, в дальнейшем обозначенный как Гель 1 и макропористый - № 3, в дальнейшем обозначенный как Гель 2. Отжиг образцов проводился при температуре 550 и 900 $^{\circ}$ С.

Формирование наночастиц серебра в пористых гелях SiO₂

Исследование процессов восстановления ионов серебра в порах связано с необходимостью использования стабильных при комнатной температуре рас-

творов, содержащих Ag^+ и восстановитель. На основании литературных данных были выбраны несколько восстановительных реакций, имеющих большой период индукции, либо скорость, достаточную малую для заполнения пористой системы образца раствором.

При исследовании процесса восстановления ионов серебра глюкозой в нейтральной и натрия-калия битартратом в щелочной среде при $t=60\,^{\circ}$ С отмечено неравномерное распределение окрашенных частиц серебра в объеме блока. При попытке провести данную реакцию в герметично закрытом сосуде обнаружено, что конечная степень превращения ионов серебра очень невелика. В процессе восстановления имеет место выделение некоторого количества газообразных продуктов, которые способствуют переносу частиц серебра, либо, при повышении давления в замкнутой системе сдвигают равновесие в сторону исходных веществ.

Композиты с равномерным распределением частиц по объему были получены в процессах восстановления ионов серебра формамидом при комнатной температуре и полиольного синтеза (восстановлении серебра полиэтиленгликолем (ПЭГ-400) при 50 $^{\circ}$ C).

Полиольный синтез проводился в смеси ПЭГ с этиленгликолем (ЭГ). Проведение реакции в чистом ПЭГ приводило к восстановлению некоторой части ионов серебра в процессе растворения его нитратной соли и, следовательно, к последующему неравномерному распределению частиц в объеме образца. Получить образец с равномерным распределением удалось только при низкой концентрации нитрата серебра — $2 \cdot 10^{-3}$ г/см³. Поэтому было принято решение проводить растворение нитрата серебра в этиленгликоле (ЭГ), который не способен восстанавливать серебро при 25 °C. Затем к раствору добавлялось фиксированное количество ПЭГ. Объемное соотношение ПЭГ:ЭГ варьировалось от 1:1 до 1:4. При соотношении ПЭГ:ЭГ = 1:4 удалось ввести в раствор ионы серебра в концентрации $1,5 \cdot 10^{-2}$ г/см³, при этом раствор оставался бесцветным при комнатной температуре в течение длительного времени, достаточного для заполнения пор в блоке диоксида кремния и были получены композиты с равномерным распределением частиц по объему.

Восстановление ионов серебра ПЭГ при 50 $^{\circ}$ С приводило к появлению в спектре пропускания композитов Ag/SiO_2 полосы плазмонного поглощения (ППП) наночастиц серебра с максимумом 470 нм, что соответствует расчетной величине, полученной для наночастиц серебра размером 40 нм, иммобилизованных на подложке. Размер наночастиц серебра, восстановленных в объеме пор геля, оцененный по данным ПЭМ, равен 30-50 нм (рис. 9.).

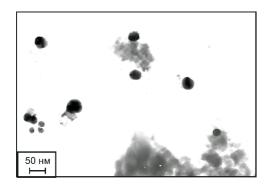


Рисунок 9 – ПЭМ-фото наночастиц серебра, сформировавшихся внутри пор Геля 1 при полиольном синтезе

Однако необходимость нагрева образцов исключала наблюдение за формированием частиц *in situ* в стандартном спектрометре, не снабженном обогреваемой ячейкой. Для таких исследований в качестве восстановителя использовался формамид, реакция восстановления серебра в котором идет при 25 °C с достаточно низкой скоростью.

Изучение зародышеобразования и роста частиц серебра в порах аэрогеля диоксида кремния

Восстановление серебра в формамиде в отсутствии стабилизирующих добавок приводит к образованию грубодисперсного осадка. На начальном этапе формируются частицы серебра большого размера, широкий плазмонный пик которых имеет максимум в области 480 нм (рис. 10). Через 60 минут после начала реакции интенсивность плазмонного пика начинает снижаться, что говорит об осаждении грубодисперсного серебра из раствора.

Совершенно иначе выглядят спектры Геля 1, в поры которого введен 0,09 М раствор нитрата серебра в формамиде (рис. 11). Явно выраженный ППП наночастиц серебра имеет максимум в области 436 нм. Форма спектров поглощения на начальном этапе не меняется со временем, возрастает лишь интенсив-

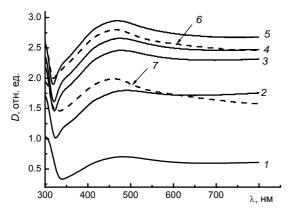


Рисунок 10 – Спектры поглощения 0,09 М раствора AgNO₃ в формамиде после I-3, 2-12, 3-23, 4-40, 5-60, 6-80 и 7-90 минут после начала реакции

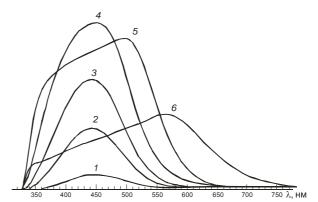
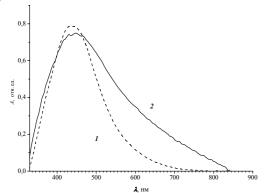


Рисунок $11 - \Pi$ лазмонный пик наночастиц серебра, сформировавшихся внутри пор Геля 1 через I-3, 2-30, 3-60, 4-90 минут и 5-24, 6-48 ч после начала реакции

ность пика. Данный факт говорит о том, что распределение частиц по размеру остается постоянным. После 24 часов реакции максимум поглощения сдвигается в длинноволновую область, форма пика становится несимметричной. Следовательно, размер частиц растет, и появляются частицы несферической формы.

Максимум ППП частиц, формирующихся на начальном этапе в порах геля 2, сдвигается от 436 (рис. 12, кривая *I*) к 448 нм (рис. 12, кривая *2*), то есть размер частиц здесь несколько больше. Об частичной агрегации частиц, сформировавшихся в порах Геля 2, говорит появление длинноволнового крыла в спектре. На рис. 13 изображены частицы серебра, которые формируются в порах Геля 2 после 72 часов реакции, то есть на конечном этапе. Наблюдаются как сферические частицы серебра размером 30-40 нм, так и несферические, размером около 100 нм. Расчет размеров частиц серебра, сформировавшихся в порах из данных РФА, дает средний размер частиц серебра равный 24 нм.

Таким образом, адсорбция частиц серебра на стенках мезо- и макропор способна предотвратить их агрегацию с образованием грубодисперсного осадка.



9/22/2008 | HV | HFW | WD | msg | — 4 μm — 2 26 08 PM | 30 00 kV | 9 95 μm | 6.1 mm | 30 000 k

Рисунок $12 - \Pi\Pi\Pi$ частиц серебра, сформировавшихся в порах Геля 1 - I и Геля 2 - 2 через 1200 с после начала реакции

Рисунок 13 — Частицы серебра, сформировавшиеся внутри пор Геля 2 после 72 часов реакции

Явление частичной агрегации частиц внутри пор большего размера может объясняться как увеличением их концентрации в растворе, так и увеличением характерного времени их адсорбции, так как расстояние, которое им необходимо преодолеть до столкновения со стенкой поры в этом случае в десятки раз больше. Для выявления влияния каждого из факторов была исследована скорость образования частиц серебра в растворе и внутри пор различного размера. Также исследовано влияние состава поверхности на скорость формирования и размерные свойства частиц серебра. Состав поверхности изменяли посредством отжига образцов при 900 °C, приводящего к удалению силанольных групп. Концентрация силанольных групп на стенках пор определяет заряд поверхности, так в области рН 6÷7 (значение, характерное для реакционной смеси) происходит отщепление протона, и появляются отрицательно заряженные ≡SiO группы. Частицы серебра в формамиде, согласно литературным данным, имеют положительный заряд, обусловленный адсорбцией ионов серебра на их поверхности. Таким образом, силы, под действием которых частица движется по направлению к стенкам пор и сорбируется на поверхности, могут иметь кулоновский характер.

Кинетические кривые восстановления ионов серебра формамидом в растворе и внутри пор приведены на рис. 14. Наблюдается линейная зависимость

степени превращения от времени, то есть реакция имеет нулевой порядок и является диффузионно контролируемой. Такое явление часто наблюдается при низких степенях превращения. Рассчитанные константы скорости формирования частиц серебра в растворе и в порах гелей различного типа приведены в таблице 3.

Таблица 3 – Константы скорости восстановления серебра в растворе и в

порах гелей

Объ-	Раствор	Гель 1, 550	Гель 1, 900	Гель 2, 550	Гель 2, 900
ект		°C	°C	°C	°С
<i>К</i> , моль/ (л·с)	2,3·10 ⁻⁴	7,8 ·10 ⁻⁵	7,6 ·10 ⁻⁵	1,7·10 ⁻⁴	1,0 ·10-4

Скорость формирования частиц серебра в растворе и внутри пор Геля 2, отожженного при 900 °C одинакова, то есть присутствие в растворе дополнительных центров зародышеобразования (поверхности пор) не приводит к заметному ее увеличению. Поэтому можно сделать вывод, что на начальных стадиях реакции зародышеобразование в системе проходит по гомогенному механизму. То есть частицы формируются в растворе и затем адсорбируются на стенках пор. Следует отметить существенное замедление реакции внутри мезопористых матриц. Это может быть связано с диффузионным торможением процесса. В макропористых системах скорость реакции уменьшается при увеличении содержания силанольных групп на поверхности. Данный факт может объясняться частичным связыванием ионов серебра силанольными группами и уменьшением их эффективной концентрации в растворе.

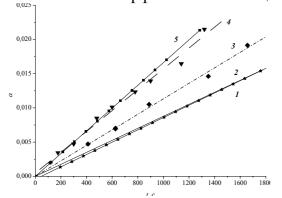


Рисунок 14 — Кинетические кривые восстановления ионов серебра формамидом в внутри пор геля 1, отожженного при $550\,^{\circ}\text{C} - 1$, при $900\,^{\circ}\text{C} - 2$, внутри пор Геля 2, отожженного при $550\,^{\circ}\text{C} - 3$, при $900\,^{\circ}\text{C} - 4\,$ и растворе $-5\,$

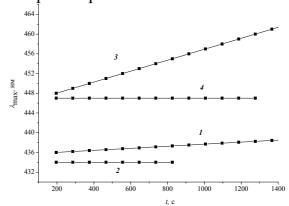


Рисунок 15 — Зависимость изменения величины максимума ППП со временем. I— Гель 1, $550\,^{\circ}$ C, 2 — Гель 1, $900\,^{\circ}$ C, 3 — Гель 2, $550\,^{\circ}$ C, 4— Гель 2, $900\,^{\circ}$ C

На рис. 15 приведено изменений величины максимума ППП частиц серебра, сформировавшихся внутри пор гелей разного типа. Видно, что для систем разного типа наблюдается рост частиц серебра (сдвиг ППП в длинноволновую область) внутри пор образцов отожженных при 550 °C (кривые 1, 3).

Данное явление не позволяет предположить, что кулоновские взаимодействия играют основную роль при адсорбции частиц серебра на поверхности. Вероятно, имеет место экранирование отрицательного поверхностного заряда ионами Ag^+ , имеющимися в растворе, и решающую роль начинают играть гидрофобные взаимодействия между частицей и стенками пор. Данный факт подтверждается наблюдавшимся нами явлением — адсорбцией частиц серебра, формирующихся в формамиде, на гидрофобную поверхность плавленого кварца и тетрафторэтилена.

На рис. 16 приведен спектр поглощения кварцевого стекла, выдержанного в реакционной смеси в течение 300 с. Максимум ППП частиц серебра находится в области 418 нм, характерной для частиц серебра малого размера (менее 20 нм.)

Исследование каталитических свойств нанокомпозитов SiO₂/Ag в процессе парциального окисления этиленгликоля в глиоксаль

Помимо одновременного введения восстановителя и ионов металлов в реакционную смесь, существует другой способ получения пористых материалов с равномерным распределением осажденных на стенках пор частиц серебра по объему. В случае быстрого введения восстановителя в поры, на поверхности которых равномерно распределен слой серебросодержащего соединения, оно не успевает мигрировать по направлению к фронту реакции. Такая ситуация возможна, когда в качестве восстановителя используется газ – водород.

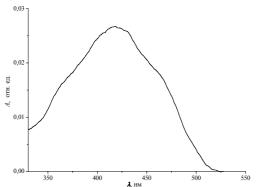
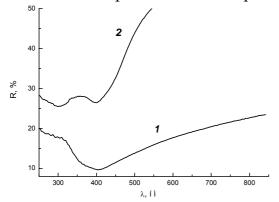


Рисунок 16 – Спектр поглощения кварцевого стекла

Для нанокомпозитов Ag/SiO₂, полученных путем пропитки аэрогелей аммиачным комплексом ортофосфата серебра были проведены последовательные циклы окисления/восстановления в ТПВ-установке (ChemiSorb 2750). После обработки водородом в СДО-спектре восстановленного образца в УФ-видимой области появляется ППП наночастиц серебра

в области 400 нм (рис. 17). Окисление образца приводит к уменьшению интенсивности ППП при 400 нм, в спектре появляется полоса при 300 нм, принадлежащая ионной форме серебра. Всего было проведено 4 цикла окисления/восстановления, при этом вид спектров отражения в УФ-видимой области для окисленного и восстановленного образца не изменялся. Таким образом, для данного образца характерно обратимое поведение ионов серебра, т.е. переход их из окисленного в восстановленное состояние и обратно. Эта обратимость не характерна для чистого фосфата серебра, восстановление которого приводит к формированию крупных частиц металла, не окисляющихся кислородом.

Каталитическая активность синтезированных материалов протестирована в процессе окисления этиленгликоля в глиоксаль на проточной каталитической установке с неподвижным слоем катализатора. Результаты анализа каталитических данных представлены на рис. 18.



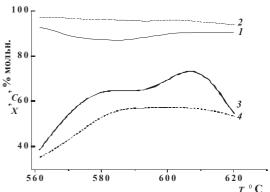


Рисунок 17 – СДО спектр восстановленного образца (кривая 1) и окисленного образца (кривая 2)

Рисунок 18 — Каталитическая активность (1,2) и селективность (3,4) композитов на основе Геля 1 отожженного при 550 (1,3) и 900 °C (2,4) в процессе окисления этиленгликоля в глиоксаль

Селективность по целевому продукту для образца, приготовленного на основе геля 1, отожженного при 550 °С и содержащего 5,5 % масс. серебра составляет 70-75%, что сравнимо с селективностью катализатора на основе поликристаллического серебра. Таким образом, данные материалы могут быть использованы как катализаторы процесса окисления этиленгликоля в глиоксаль.

Выводы:

- 1. Предложена методика формирования на поверхности оксида олова (чувствительный элемент датчика) наноструктурированных пористых слоев на основе оксида алюминия и каталитически активных металлов. Показано, что наноразмерные частицы RuO_2 в пористом слое Al_2O_3 катализируют реакцию разложения тринитротолуола до оксида азота; это позволяет создавать на основе датчиков, чувствительных к оксидам азота, датчик для идентификации паров взрывчатых веществ.
- 2. Выявлены условия получения блочных пористых монолитов диоксида кремния с размером пор от 25 до 3500 нм. Стойкость монолитов к растрескиванию определяется концентрацией замещающего раствортеля (аммиака) и определенным соотношением объемов SiO_2 и аммиака (1:5), так как остаточный полиэтиленгликоль придает блоку пластичность.
- 3. Удаление основного количества органических компонентов происходит при 550 °C. Отжиг монолитов при 900 °C приводит к уменьшению их линейных размеров на 5-7 %, удельной поверхности на 30-40 % и снижению количества силанольнох групп на поверхности.
- 4. Показано, что поверхность поры играет роль стабилизатора для наночастиц серебра при их формировании в растворе, заполняющем поры. Скорость процесса формирования и размер частиц серебра определяется размером пор и составом поверхности. В порах размером 25 нм наблюдается диффузионное торможение. В макропорах размером 3,5 мкм для образца с малым содержанием силанольных групп на поверхности скорость образования частиц серебра

аналогична таковой в растворе. Зародышеобразование имеет гомогенный характер, основную роль в стабилизации частиц играют гидрофобные взаимодействия.

5. Показано, что при восстановлении ионов серебра водородом в тонкой пленке фосфата серебра предварительно нанесенного на поверхность пор формируется система наночастиц серебра, равномерно распределенных по объему блока. Композиты Ag/SiO_2 активны в реакции парциального окисления этиленгликоля в глиоксаль; каталитическая активность системы сравнима с массивным серебром.

Основное содержание работы изложено в следующих публикациях:

- 1. Изаак Т.И., Магаев О.В., Князев А. С., Леонова Е.В., Титков А. И., Саланов А. Н., Мокроусов Г. М., Водянкина О.В. Синтез и свойства пористых аэрогелей оксида кремния, наполненных наночастицами серебра// Композиционные материалы специального назначения. Вестник ТГУ. Бюллетень оперативной научной информации. № 65, март 2006. С. 10-16.
- 2. Изаак Т.И., Бабкина О.В., Лапин И.Н., Леонова Е.В., Магаев О.В., Данилов А.В., Князев А.С., Светличный В.А., Водянкина О.В., Мокроусов Г.М., Богданчикова Н.Е. Формирование наночастиц серебра в структурированных матрицах и перспективы использования композитных материалов на их основе // Нанотехника. 2006. N 4 (8). С. 34-44.
- 3. Леонова Е.В., Магаев О.В., Изаак Т.И., Водянкина О.В. Формирование наночастиц серебра в макропористых аэрогелях оксида кремния // «Физика и химия высокоэнергетических систем»: Материалы II Всероссийской конференции молодых ученых. Россия, Томск, 2006. С. 425-430.
- 4. Izaak T.I., Leonova E.V., Magaev O.V., Vodyankina O.V. Silver nanoparticles formation in the inner part of macroporous silica aerogels // Abstr. of XIII Int. Conf. "Surface Forces". Moscow, 2006. P. 91.
- 5. Леонова Е.В., Изаак Т.И. Формирование наночастиц серебра в ограниченном объеме пор аэрогелей оксида кремния // «Физика и химия высокоэнергетических систем»: Материалы III Всероссийской конференции молодых ученых. Россия, Томск, 2007. С. 326-329.
- 6. Леонова Е.В., Изаак Т.И., Сачков В.И. Синтез оксидных металлсодержащих нанокомпозитов // «Физика и химия высокоэнергетических систем»: Материалы IV Всероссийской конференции молодых ученых. Россия, Томск, 2008. С. 428-431.
- 7. Шабалина А.В., Леонова Е.В., Изаак Т.И. Оценка каталитической активностиоксидных наноструктурных материалов в процессе разложения органическиз загрязнителей воды // «Физика и химия высокоэнергетических систем»: Материалы IV Всероссийской конференции молодых ученых. Россия, Томск, 2008. С. 486-489.
- 8. Izaak T.I., Leonova E.V., Svetlichnyi V.A. Formation and stabilization of silver nanoparticles in the macropores of silica aerogel monoliths // Abstr. of III International conference on colloid chemistry and physicochemical mechanics, Moscow, Russia, 2008, p. 61.

- 9. Леонова Е.В., Изаак Т.И., Мамонтов Г.В. Обратимое поведение наночастиц серебра в композитах на основе фосфата серебра и аэрогеля оксида кремния // «Физика и химия высокоэнергетических систем»: Материалы V Всероссийской конференции молодых ученых. Россия, Томск, 2009. С. 521-524.
- 10. Мамонтов Г.В., Леонова Е.В., Изаак Т.И., Магаев О.В., Князев А.С., Водянкина О.В. Динамика формирования активной поверхности в фосфатносеребряных системах, нанесенных на диоксид кремния // «Функциональные наноматериалы в катализе и энергетике»: тезисы докладов 2-ой Всероссийской Школы-конференции молодых ученых. Россия, Новосибирск, 2009. С. 122-123.
- 11. Изаак Т.И, Леонова Е.В., Бабкина О.В., Светличный В.А. Механизмы формирования малых частиц металлов в порах большого размера // «Химия поверхности и нанотехнология»: тезисы докладов 4-ой всероссийской конференции. Россия, Санкт-Петербург, 2009. С. 45-46.
- 12. Мартынова Д.О., Леонова Е.В., Изаак Т.И. Синтез и свойства пористых аэрогелей оксида кремния и нанокомпозитов на их основе // «Физика и химия наноматериалов»: сборник материалов II международной школыконференции молодых ученых. Россия, Томск, 2009. С. 387-389.
- 13. Мамонтов Г.В., Леонова Е.В., Изаак Т.И., Водянкина О.В. Возможность обратимого поведения серебра в аморфной силикатной матрице// «Физика и химия наноматериалов»: сборник материалов II международной школыконференции молодых ученых. Россия, Томск, 2009. С. 384-386.
- 14. Леонова Е.В., Мартынова Д.О., Изаак Т.И. Синтез и свойства пористых аэрогелей оксида кремния и нанокомпозитов на их основе // Известия ВУ-3ов, Физика, 2009. T. 52 No 12/2. C. 64-67.
- 15. Мамонтов Г.В., Леонова Е.В., Изаак Т.И., Магаев О.В., Князев А.С., Водянкина О.В. Возможность обратимого поведения серебра в аморфных сили-катно-фосфатных матрицах // Известия ВУЗов, Физика, 2009. − Т. 52 -№12/2. − С. 74-79.
- 16. Леонова Е.В., Мартынова Д.О., Изаак Т.И.Формирование наночастиц серебра в порах аэрогелях SiO_2 // «Физика и химия высокоэнергетических систем»: Материалы VI Всероссийской конференции молодых ученых. Россия, Томск, 2010. С. 328-331.

Автор выражает искреннюю признательность и благодарность научному консультанту — к.х.н., доценту Изаак Татьяне Ивановне за помощь в выполнении исследований и ценные советы.