УДК 546.261:620.193+541.183

ВЛИЯНИЕ ПРИРОДЫ РАСТВОРИТЕЛЯ НА ПРОЦЕСС ФОРМИРОВАНИЯ НАНОЧАСТИЦ СЕРЕБРА

И.А. Курзина, Л.Н. Чухломина*, А.С. Блохина**, О.В. Водянкина**

Томский государственный архитектурно-строительный университет E-mail: ikurzina@tsuab.ru *Томский научный центр СО РАН **Томский государственный университет

Изучены физико-химические и каталитические свойства серебряных катализаторов, нанесенных на нитрид кремния из водной и органической среды, в процессе парциального окисления этиленгликоля в глиоксаль. Исследованные системы различаются в структуре и физико-химических свойствах активной в катализе фазы, что оказывает влияние на формы адсорбции реагентов, каталитические свойства и механизм поверхностных реакций. Установлено, что серебросодержащие системы, нанесенные на нитрид кремния с использованием органической среды, являются перспективными катализаторами для процесса селективного окисления этиленгликоля в глиоксаль.

Ключевые слова:

Нитрид кремния, нанесенные серебряные катализаторы, окисление этиленгликоля, глиоксаль, формирование активной поверхности

Введение

Для металлических частиц, в частности, Pd, Pt и Ag, проявляющих каталитическую активность в высокотемпературных процессах (глубокое окисление углеводородов, гидрирование монооксида углерода, парциальное окисление спиртов и др.), в качестве носителей традиционно используют оксиды кремния, алюминия, алюмосиликаты и карбид кремния [1-3]. Однако, такие системы часто теряют активность, вследствие процессов углеотложения, агломерации, уноса активной фазы и окисления носителя с формированием оксидов блокирующих активные центры катализатора [3]. Одной из причин протекания данных процессов является низкая теплопроводность носителя (т. е. высокая вероятность возникновения локальных перегревов при реализации окислительных процессов). Поэтому использование в качестве носителя керамических систем, обладающих повышенной теплопроводностью, может решить проблему длительного активного функционирования наночастиц в высокотемпературных окислительно-восстановительных средах [1, 2, 4]. Среди неоксидных керамических материалов, нитрид кремния может быть использован для получения стабильных катализаторов вследствие его высокой удельной теплопроводности, высокой прочности, коррозийной устойчивости и низкой скорости окисления, что наиболее важно для высокотемпературных экзотермических кататалитических процессов (глубокое окисление метана, парциальное окисление этиленгликоля в глиоксаль и т. д.) [5-10].

На формирование активного и стабильного катализатора, наряду с морфологией, фазовым составом и химической природой поверхности носителя, существенным оказывается влияние условий нанесения (химическая природа предшественника частиц, полярность среды и условия термообработки). Традиционно для приготовления нанесенных металлических систем используют адсорбцию солей металлов с последующим восстановлением адсорбированных соединений до металла, при этом редко рассматривается роль природы растворителя. В то время как баланс гидрофобная/гидрофильная среда в растворах предшественников может являться определяющим фактором формирования активных частиц на неоксидных керамических подложках. Влияние будет оказывать как характер взаимодействия раствора с носителем, так и pH используемых растворов и т. д.

В связи с этим целью настоящей работы являлось установление влияния условий нанесения (природы раствора предшественника) активного компонента на физико-химические и каталитические свойства серебряных катализаторов, нанесенных на нитрид кремния, в реакции селективного окисления этиленгликоля в глиоксаль.

Объекты и методы исследования

Носитель - нитрид кремния

В качестве носителя для серебряных катализаторов использованы образцы нитрида кремния, полученные методом самораспространяющегося высокотемпературного синтеза. Основные закономерности процесса получения нитрида кремния данным методом изложены в работах [11–13]. Синтез Si₃N₄ проводился в установке постоянного давления с рабочим объемом 3 л и максимальным рабочим давлением до 15 МПа. В качестве сырья испромышленный ферросилиций пользовался (ФС 75), а также пылевидные отходы, возникающие при его дроблении (ПУД 75). Исходный сплав засыпался в цилиндрические трубки диаметром 40...60 мм с газопроницаемой стенкой. Относительная плотность образцов составляла 0,4. Образцы сжигались в атмосфере газообразного азота 99,996 об. % (ГОСТ 9293-74). Давление азота изменялось в диапазоне от 1 до 10 МПа. Воспламенение образцов осуществлялось от порошкообразной по-



Рис. 1. Морфология поверхности носителя – Si₃N₄

джигающей смеси с помощью вольфрамовой спирали. После прохождения фронта горения по образцу, последний выдерживался в атмосфере азота до полного остывания, затем продукт синтеза подвергался кислотному обогащению.

В качестве носителя использованы гранулы нитрида кремния со средним размером 0,5...1,0 мм. Согласно данным рентгено-фазового анализа (РФА) и просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) образцы содержат две основные фазы нитрида кремния (α и β-фазы) с преимущественным содержанием β -фазы ($\cong 85$ %), кроме того, в составе образца в следовых количествах присутствуют полиморфные модификации нитрида кремния с тетрагональной и орторомбической кристаллическими решетками [14]. Согласно данным растровой электронной микроскопии (РЭМ), гранулы носителя нитрида кремния (Si₃N₄) представляют собой агломераты спеченных частиц цилиндрической формы с обломанными краями и бесформенных образований (рис. 1, а). Средний размер таких частиц составляет 1...2 мкм в одном направлении. Обработка полученных гранул раствором HCl с целью очистки нитрида кремния от железа приводит к появлению дополнительных пор на поверхности гранулированного Si₃N₄ образца при удалении примесей железа. На рис. 1, б, отчетливо видно углубление, связанное с присутствием в гранулах железных частиц до кислотной обработки. Площадь удельной поверхности гранул нитрида кремния составляет 1,8...2,0 м²/г.

Серебряные катализаторы

Нанесение серебра — каталитически активной фазы (далее — активного компонента) на поверхность нитрида кремния осуществлялось следующими методами:

I – дробным осаждением, включающим стадии: 1 – интенсивное перешивание раствора азотнокислого серебра с носителем; 2 – восстановлением серебра тетра гидридоборатом натрия; 3 – отстаиванием смеси в течение 20-ти ч с последующим центрифугированием; 4 – прокаливанием нитрида кремния с восстановленным серебром в токе O_2 при 400 °C (Образец: Ag/Si₃N₄-I);



II – пропиткой из органической среды, включающей стадии: 1 – получение кристаллов трифторацетата серебра; 2 – растворение трифторацетата серебра в толуоле и двух часовая пропитка полученным раствором носителя; 3 – упаривания толуола; 4 – последовательное прокаливание со скоростью 1 °С/мин. до 500 °С в токе кислорода (Образец Аg/Si₃N₄-II);

III — пропиткой из органической среды с дополнительной обработкой в потоке аргона, включающей стадии: образец был приготовлен так же как Ag/Si_3N_4 -II, и после удаления толуола была проведена обработка в потоке аргона со скоростью подачи газа 100 мл/мин при повышении температуры от 25 до 140 °C, скорость нагрева 2 °C/мин (Образец Ag/Si₃N₄-III).

Образцы Ag/Si₃N₄-I и Ag/Si₃N₄-II были приготовлены с расчетом 5 мас. % серебра, а образец Ag/Si₃N₄-III – 1 мас. % серебра относительно носителя (табл.). Меньшее содержание серебра на носителе было выбрано, исходя из предположения о формировании однородных по размерам частиц на носителе в условиях пониженной концентрации наносимого комплекса [15]. Для синтеза образцов были использованы реактивы квалификации «о.с.ч.».

Методы исследования

Содержание активного компонента на поверхности носителя контролировалось методом рентгено-флуоресцентной спектрометрии (ФЛС) с использованием спектрометра Quant'X. Фазовый состав и структурные параметры носителя и серебросодержащих систем исследованы РФА на дифрактометре XRD-6000 при СиК_а-излучении. Относительное содержание фаз в нитриде кремния определялось по отношению интенсивностей соответствующих дифракционных линий [9]. Морфологические особенности носителя и катализаторов исследованы растровой электронной микроскопией с использованием микроскопов SEM 515 Philips и Tescan LMU II. Изучение структурно-фазового состояния и морфологических особенностей исследуемых образов проведено в Центре коллективного пользования Томского государственного университета. Каталитическая активность синтезированных систем в процессе парциального окисления этиленгликоля (ЭГ) в глиоксаль (ГО) изучена в проточной каталитической установке с неподвижным слоем катализатора (внутренний диаметр реактора – 16 мм; высота слоя катализатора составляла 20 мм; время контакта – 0,06 с) [16]. Изучение каталитической активности проводилось при варьировании температуры в диапазоне 500...620 °С.

Результаты и их обсуждение

В таблице представлены характеристики полученных серебряных катализаторов. На рис. 2 представлена дифрактограмма серебряного катализатора Ag/Si_3N_4 -I, приготовленного дробным восстановлением из водной среды. Согласно РФА и ФЛС исследованиям обнаружено слабое взаимодействие между носителем и активной фазой, поскольку количество нанесенного серебра менее 1 мас. % из 5 мас. % рассчитанного до нанесения (табл.). На дифрактограмме присутствует только дифракционная линия Ag (110) с малой интенсивностью (рис. 2).

Таблица. Характеристик серебросодержащих систем, нанесенных на нитрид кремния

Образцы	Размер частиц, нм		Содержание Ад, мас. %			Катали- тические свойства	
	До ката- лиза	После ка- тализа	Теоре- тиче- ское	До ката- лиза	После ката- лиза	<i>К_{эг},</i> мол. %	<i>S</i> го, мол. %
Ag/Si ₃ N ₄ -I	d _{cp.} =109 (11480)	d _{cp.} =222 (611732)	5	0,45	0,15	97,8	23,8
Ag/Si ₃ N ₄ -II	d _{cp.} =83 (23400)	d _{cp.} =94 (41352)	5	5	5	80,9	45,6
Ag/Si ₃ N ₄ -III	d _{cp.} =82 (23290)	d _{cp.} =94 (66267)	1	0,55	0,55	78,7	24,1

 $K_{
m S_{\Gamma}}$ – конверсия этиленгликоля; $S_{
m CO}$ – селективность по глиоксалю

На рис. 3, *a*, представлены данные по исследованию морфологии поверхности серебряного катализатора Ag/Si₃N₄-I, нанесенного на гранулы нитрида кремния дробным восстановлением. Из рисунка видно, что данный метод синтеза позволяет формировать серебро на всей поверхности носителя в виде частиц, имеющих размер в интервале 11...480 нм. Согласно распределению частиц серебра по размерам, их средний размер составляет 109 нм (рис. 3, *a*). Обращает внимание факт, что локализация данных частиц происходит на сколах, ребрах и выступающих гранях носителя (на рис. 3, *a*, указано стрелкой). Как и в случае использования дисперсного нитрида кремния [17], для формирования наночастиц активного компонента на поверхности носителя важную роль играет наличие ребер и мест контакта сросшихся частиц в материале носителя, т. е. нескомпенсированных по энергии центров формирования металлических частиц.



Для повышения количества активного нанесенного компонента (уменьшения потерь в условиях приготовления) представляло интерес исследовать возможность использования органических растворов солей предшественников для формирования наноразмерных частиц активного компонента на поверхности нитрида кремния. На рис. 4, а, представлена фотография поверхности образца, полученного нанесением трифторацетата серебра из толуольного раствора образец Ag/Si₃N₄-II. Видно, что частины активного компонента равномерно распрелелены по поверхности носителя, наибольшее количество частиц имеют размер ~83 нм. Основная доля частиц имеет размер в интервале 23...400 нм (рис. 4, *a*). Необходимо отметить, что распределение частиц по размерам (гистограммы представлены на рис. 3, а, и 4, а) более узкое в отличие от катализатора, приготовленного из водной среды. Данный факт свидетель-



Рис. 3. РЭМ изображения поверхности серебряного катализатора Ag/Si₃N₄-I и распределение частиц по размерам: а) до катализа, б) после. Стрелками указаны наночастицы серебра, распределенные вдоль поверхности нитрида кремния



Рис. 4. РЭМ изображения поверхности и распределение частиц по размерам образца Ад/SI₅№-II до катализа (а) и после (б)



Рис. 5. РЭМ изображения морфологии поверхности и распределение частиц серебра по размерам Ag/Si₃N₄-III образца до катализа (а) и после (б)

ствует об однородности сформированных частиц по размеру. Важным является также отсутствие потерь активного компонента в условиях приготовления. Использование органического растворителя позволяет провести полное нанесение серебра (5 мас. %, табл.) в отличие от водных растворов.

С целью получения более мелких частиц с равномерным распределением можно использовать метод [2, 10], заключающийся в дополнительной обработке потоком аргона после нанесения органической соли-предшественника на носитель. Поэтому представляло интерес приготовить катализатор аналогичный Ag/Si₃N₄-II с меньшим содержанием серебра и с дополнительной обработкой в потоке аргона. На рис. 5, *a*, представлена фотография морфологии катализатора Ag/Si₃N₄-III. Видно, что серебряные частицы более равномерно распределены по поверхности носителя, средний размер составляет ~83 нм. Однако обработка потоком аргона приводит к формированию однородных по размеру частиц, о чем свидетельствует более низкое значение дисперсии — 38 нм, в отличие от предыдущего образца (Ag/Si₃N₄-II) ~52 нм. Интервал размеров серебряных частиц (по данным РЭМ) составляет 23...290 нм.

Были исследованы каталитические свойства полученных серебряных систем в зависимости от содержания кислорода в реакционной смеси в диапазоне соотношений $O_2/\Im\Gamma=0,8...1,3$ при 580, 560 °C, а также каталитическое поведение систем в области температур 530...600 °C при соотношении $O_2/\Im\Gamma=1,2$. Согласно полученным данным (табл.) образец Ag/Si₃N₄-II, приготовленный из толуола, является наиболее активным из изучаемых катализаторов. Селективность по ГО во всем диапазоне изменения соотношения $O_2/\Im\Gamma$ составляет 45...50 % при конверсии $\Im\Gamma=80...81$ %.

Полученная система проявляет каталитическую активность, сопоставимую с нанесенными Ag катализаторами на основе алюмосиликатных носителей [3]. Каталитическая активность нанесенных Ag катализаторов (конверсия ~95...100 %, селективность по глиоксалю ~45...55 %) несколько уступает актив-

ности поликристаллического серебра (конверсия ~90 %, селективность по глиоксалю ~55...65 %), традиционно используемого в качестве катализатора для процесса синтеза глиоксаля каталитическим окислением этиленгликоля [3]. Однако, нанесенные катализаторы обладают рядом важных преимуществ по сравнению с массивными аналогами, такими как, повышенная устойчивость активной поверхности к спеканию в условиях высокотемпературного процесса, меньшим количеством образующихся продуктов углеотложения и др.

В ряду нанесенных Ag катализаторов полученные в настоящей работе каталитические системы за счет уникальных свойств нитрида кремния (в частности, высокой теплопроводности) позволяют реализовать процесс синтеза глиоксаля в более широком температурном интервале (до 650 °C) без существенной потери селективности по целевому продукту.

С целью объяснения различия каталитических свойств систем, полученных из водной и органической среды, были исследованы морфологические характеристики систем после каталитического процесса. На рис. 3, б, представлена морфология поверхности катализатора Ag/Si₃N₄-I после катализа. На РЭМ фотографиях наблюдаются частицы со средним размером 222 нм, неравномерно распределенные по поверхности носителя. Сравнение морфологии образца до и после катализа (рис. 3) показало, что основная доля частиц сохранила тот же размер (до 100 нм). Однако, на РЭМ фотографиях образца после катализа присутствуют большие агломераты до 2 мкм, образование которых связано с объединением более мелких частиц, находящихся в непосредственной близи с друг другом в условиях реакционной среды. Доля агломератов со средним размером от 300 нм до 2 мкм не превышает 0,1. Согласно данным РФА для образца, полученного из водного раствора, наряду с агломерацией наблюдается и значительный унос каталитически активной фазы (до 70 %); после катализа количество активного компонента составило ~0,15 мас. % (табл).

На рис. 4, б, 5, б, представлены фотографии Ag/Si₃N₄-II, Ag/Si₃N₄-III образцов, полученных из органической среды, после катализа. Сравнение морфологии показало, что существенных изменений не наблюдается. Средний размер частиц составляет 94 нм. Также наблюдается небольшое количество агломератов с размером 250...400 нм, доля которых не превышает 0,02. Таким образом, частицы серебра, полученные осаждением из органического растворителя, проявляют высокую стабильность в условиях каталитического процесса. Отсутствие крупных частиц с размерами более 500 нм хорошо согласуется с заключением о том, что центры глубокого окисления этиленгликоля до СО2 способны образовываться с участием крупных серебряных частиц. Следует отметить, что также для обсуждаемых образцов Ag/Si₃N₄-II и Ag/Si₃N₄-III, по данным ФЛС, не наблюдается потерь активного компонента после обработки реакционной смесью.

Таким образом, образец, полученный осаждением из неводной среды, наиболее стабильный и активный. Повышение селективности по глиоксалю можно связать с однородным размером частиц активного компонента, равномерно распределенных по поверхности носителя. Важным результатом проведенных исследований также является отсутствие значительных накоплений углеродсодержащих продуктов на поверхности систем. Этот факт свидетельствует о существенной роли природы носителя и его структурных особенностей в процессе углеотложения, оказывающем негативное влияние на активность нанесенных и массивных катализаторов в процессе парциального окисления этиленгликоля.

Заключение

Исследовано влияние метода нанесения активного компонента на морфологию, размер частиц и их распределение на поверхности гранул нитрида кремния. Показано, что фактором, определяющим минимальный размер частиц серебра и равномерность нанесения активного компонента, является природа используемых солей предшественников и растворителя. При использовании метода осаждения трифторацетата серебра из органического растворителя получен катализатор со средним размером частиц 83 нм и узким распределением наночастиц по размерам. Дополнительная обработка аргоном в условиях приготовления способствует формированию серебряных частиц с узким распределением по размерам. Использование органической среды в качестве растворителя на стадии приготовления каталитических систем позволяет сформировать активный катализатор парциального окисления этиленгликоля в глиоксаль, проявляющий высокую стабильность по отношению к уносу активного компонента под действием реакционной смеси, а также препятствующий образованию продуктов углеотложения на поверхности каталитической системы.

Таким образом, серебросодержащие системы на основе нитрида кремния, полученные из неводной среды являются перспективными катализаторами, проявляющими достаточно высокую активность и стабильность в процессе синтеза глиоксаля. Преимуществами исследованных систем по сравнению с катализаторами, получаемыми на основе алюмосиликатных носителей, являются равномерность распределения активного компонента при нанесении серебра из неводных растворов, узкое распределение частиц по размерам, устойчивость к воздействию реакционной смеси, а также отсутствие нежелательного углеотложения на поверхности катализаторов.

Работа выполнена при поддержке ГК № 02.523.12.3023 в рамках ФЦП «Исследования и разработки по приоритетным направлениям развития научнотехнологического комплекса России на 2007–2012 годы» и грантом РФФИ-а № 09-03-00604.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Vannice M.A., Chao Y.L., Friedman R.M. Hydrogenation of Co over catalysts supported on SiC // Appl. Catal. – 1986. – V. 20. – P. 91–98.
- Methivier Ch., Beguin B., Brun M., Massardier J., Bertolini J.C. Pd/SiC Catalysts/ Characterization and Catalytic Activity for the Methane Total Oxidation // J. Catal. – 1998. – V. 173. – P. 374–378.
- Водянкина О.В., Князев А.С., Воронова Г.А., Лускина С.А., Безруков Е.В., Курина Л.Н. Нанесенные серебряные катализаторы процесса парциального окисления этиленгликоля в глиоксаль // Журнал физической химии. – 2001. – Т. 75. – № 2. – С. 234–237.
- Grange P., Bastians P., Conanec R., Marchand R., Laurent Y. Selective oxidation // Appl. Catal. – 1994. – V. A114. – P. L191–201.
- Messier D.R., Croft W.J. Preparation and Properties of Solid State Materials. – N.Y.: Marsel Dikker, 1982. – 173 p.
- Hampshire S., Kark P H., Thompson D.P., Jack K.H. Silicon nitride // Nature. – 1978. – V. 274. – P. 880–892.
- Grun R. Properties of silicon nitride // Acta Cryst. 1979. V. 35. - P. 800-810.
- Kurzina I.A., Cadete Santos Aires F.J., Bergeret G., Bertolini J.C. Total oxidation of methane over Pd catalysts supported on silicon nitride. Influence of support nature // Chemical Engineering Journal. - 2005. - V. 107. - № 1-3. - P. 45-53.
- Курзина И.А., Кадет Сантос Айрес Ф.Ж., Бертолини Ж.К. Реакция глубокого окисления метана на катализаторе Pt/Si₃N₄ // Теоретическая и экспериментальная химия. – 2004. – Т. 40. – № 4. – С.233–237.
- Cadete Santos Aires F.J., Kurzina I., Garcia Cervantes G., Bertolini J.C. Pd catalysts supported on silicon nitride for the combustion of methane: influence of the crystalline and amorphous phases and

of the preparation method on the catalytic performance // Catalysis Today. $-2006. - V. 117. - N_{\odot} 4. - P. 518-524.$

- Сычев А.Е., Мержанов А.Г. Самораспространяющийся высокотемпературный синтез наноматериалов // Успехи химии. – 2004. – Т. 73. – № 2. – Р. 157–170.
- Пат. 2257338 РФ. МПК⁷ С01В 21/068. Способ получения нитрида кремния / Л.Н. Чухломина, Ю.М. Максимов, А.Н. Аврамчик. Заявлено 23.03.2004; Опубл. 27.07.2005, Бюл. № 21.
- Чухломина Л.Н. Закономерности синтеза нитрида кремния горением сплава железа-кремний в азоте // Журнал прикладной химии. – 2007. – Т. 80. – № 11. – С. 1768–1772.
- Чухломина Л.Н., Иванов Ю.Ф., Максимов Ю.М., Ахунова З.С., Кривошеева Е.Н. получение субмикронных порошков нитрида кремния методом самораспространяющегося высотомпературного синтеза // Неорганические материалы. 2005. Т. 41. № 12. С. 1468–1473.
- Пестряков А.Н. Формирование активной поверхности катализаторов на основе ряда dⁿs¹, металлов в окислении спиртов: Автореф. дис. ... докт. хим. наук. – М.: МГУ, 1998. – 53 с.
- Воронова Г.А., Водянкина О.В., Белоусова В.Н, Безруков Е.В., Курина Л.Н. Роль кислотных центров поверхности серебряных катализаторов в парциальном окислении этиленгликоля // Кинетика и катализ. – 2003. – Т. 44. – № 5. – С. 652–656.
- Курзина И.А., Чухломина Л.Н., Судакова Н.Н., Блохина А.С. Перспективы развития фундаментальных наук: Матер. V Междунар. научн. конф. студентов и молодых ученых. – 20–23 мая 2008 г. – Томск, 2008. – С. 158–161.

Поступила 15.01.2009 г.

УДК 621.762

ПОЛУЧЕНИЕ НАНОПОРОШКОВ МОЛИБДЕНА В УСЛОВИЯХ ЭЛЕКТРИЧЕСКОГО ВЗРЫВА ПРОВОДНИКОВ

А.П. Ильин, О.Б. Назаренко, Д.В. Тихонов, Л.О. Толбанова

Томский политехнический университет E-mail: ilyin@tpu.ru

Исследован дисперсный и фазовый состав нанопорошков, полученных с помощью электрического взрыва молибденовых проводников. Установлено влияние на характеристики нанопорошков энергии дуговой стадии разряда и состава окружающей газовой среды. Изучена термическая активность полученных порошков молибдена при нагревании в воздухе.

Ключевые слова:

Электрический взрыв проводников, нанопорошок, молибден, дисперсность, энергия, дуговой разряд.

Введение

Молибден обладает такими свойствами как тугоплавкость, высокая жаропрочность, низкий коэффициент термического расширения, коррозионная стойкость, высокие упругие свойства [1]. Удачное сочетание ценных физико-химических и механических свойств позволяет использовать этот металл в качестве одного из основных компонентов для производства конструкционных материалов в промышленности. Молибден и сплавы на его основе применяются для изготовления обрабатывающего инструмента, деталей, работающих при высокой температуре длительное время, в условиях радиационного воздействия. Основными областями потребления молибдена являются электротехническая, электронная, атомная промышленность, самолето- и ракетостроение и другие.

Традиционный метод получения молибденового порошка основан на высокотемпературном восстановлении оксида молибдена MoO₃ водородом. Как правило, этим методом практически невозможно получить нанодисперсный порошок молибдена. Снижение размеров частиц до нанометрового ди-