

**МОСКОВСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ им. М. В.  
ЛОМОНОСОВА**

**Факультет Наук о материалах**

Гордеева Корнелия Сергеевна

**Биметаллические катализаторы Au-Pd и Au-Ag для селективного  
окисления CO в присутствии водорода.**

*Научные руководители:*

*к.х.н. асс. Колесник И.В,*

**Москва-2010**

## Оглавление

1. Введение.....	3
2. Литературный обзор.....	4
2.1 Свойства золота.....	4
2.2 Методы синтеза наночастиц золота.....	5
2.3 Мезопористый диоксид титана.....	6
2.4 Механизмы реакции окисления CO в CO <sub>2</sub> в присутствии водорода.....	8
2.4.1 Механизмы, происходящие на поверхности частиц Au без участия подложки.....	8
2.4.2 Механизмы окисления угарного газа с участием подложки.....	9
2.5 Биметаллические катализаторы.....	11
3. Экспериментальная часть.....	12
3.1 Синтез мезопористого TiO <sub>2</sub> .....	12
3.2 Синтез аммиачного комплекса золота.....	13
3.3 Синтез биметаллических катализаторов Au-Ag и Au-Pd, нанесенных в поры мезопористого TiO <sub>2</sub> .....	13
3.4 Методы исследования.....	14
3.4.1. Рентгеновская дифракция.....	14
3.4.2 Низкотемпературная адсорбция азота при 77К. ....	14
3.4.3. Температурно-программируемое восстановление водородом.....	14
3.4.4. Измерения каталитической активности.....	14
4. Обсуждение результатов.....	15
4.1 Мезопористый оксид титана, полученный темплатным методом синтеза.....	15
4.2 Биметаллические катализаторы Au-Ag и Au-Pd /мезопористый TiO <sub>2</sub> .....	17
5. Список используемой литературы.....	20

## 1. Введение

Долгое время золото благодаря своей инертности в макросостоянии привлекало внимание человека в основном только как ценный металл и использовалось в качестве украшения. Но в 80-ых годах в основном благодаря работам М. Харуты стало известно, что наночастицы золота проявляют сильные каталитические свойства. Он предполагал, что золото среди d-элементов будет обладать наименьшей энергией связи металл-кислород, что приведет к проявлению уникальных каталитических свойств в реакциях окисления, что и подтвердилось на опыте.

Мировой Совет по Золоту (World Gold Council) приводит следующие области применения золота в качестве катализатора: 1) в промышленности для селективного окисления органических веществ, 2) в качестве нейтрализатора автомобильных выхлопов, 3) в устройствах для очистки воздуха от CO и других токсичных органических веществ и 4) в топливных элементах.

Наибольший интерес представляет последняя область применения благодаря уникальному свойству наночастиц золота окислять CO в CO<sub>2</sub> в присутствии водорода при комнатных температурах. Эта реакция очень важна для очистки водорода, получаемого путем парового риформинга природного газа или спиртов, от примеси CO. Это связано с тем, что в топливных элементах, работающих на основе водорода, примеси CO, которые в нем содержатся, будут отравлять платину, используемую в качестве катализатора для активации водорода. Необходимо также учитывать, что селективность процесса окисления угарного газа для большинства золотосодержащих катализаторов не превышает 50%. Одним из путей повышения селективности является использование биметаллических катализаторов, содержащих кроме золота какой-либо другой металл. Кроме того, золотосодержащие катализаторы не всегда имеют достаточную стабильность в условиях реакции, из-за агрегации частиц золота. В связи с этим было предложено использовать подложки с заданным размером пор. При этом рост частиц будет происходить только в объеме пор, стенки которых будут ограничивать их размеры.

Таким образом, цель данной работы – разработка методов получения селективных катализаторов окисления CO в присутствии водорода на основе биметаллических частиц Au-Pd и Au-Ag, нанесенных в матрицу мезопористого TiO<sub>2</sub>.

## 2. Литературный обзор

### 2.1 Свойства золота

В макросостоянии золото инертно и не представляет особого интереса с химической точки зрения. Но наночастицы золота являются уникальными катализаторами, которые способны селективно окислять монооксид углерода в присутствии водорода уже при комнатных температурах. Это можно легко объяснить с энергетической точки зрения.

При протекании химической реакции основным препятствием является преодоление энергии активации. В реакциях катализа она понижается за счет действия катализатора, который непосредственно не участвует в реакции, но, адсорбируя на себя реагенты, активирует их или, можно сказать, подготавливает к химической реакции. И, таким образом, скорость протекания реакции увеличивается (рис. 1.). Энергия активации водорода при низких температурах превышает энергию активации монооксида углерода. В связи с этим предпочтительнее будет идти окисление последнего до углекислого газа. При высоких температурах наоборот энергия активации водорода больше энергии активации CO. Следовательно, водород будет окисляться кислородом с образованием воды [1]. Эта зависимость продемонстрирована на рисунке 2. Таким образом, для проведения реакции окисления CO в присутствии водорода наиболее предпочтительны низкотемпературные катализаторы. Нанокристаллическое золото, нанесенное на оксидные носители – один из наиболее перспективных материалов для этой области применения [2].

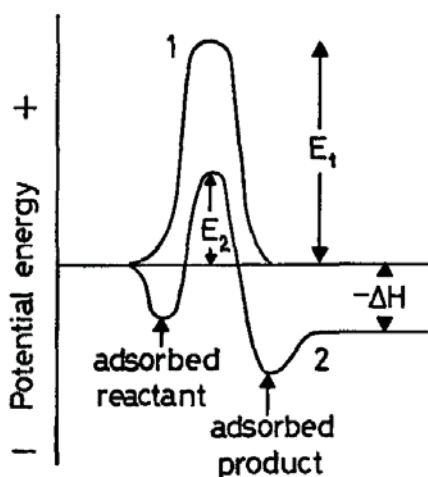


Рис.1. Потенциальная энергия катализируемых ( $E_2$ ) и не катализируемых реакций ( $E_1$ ).

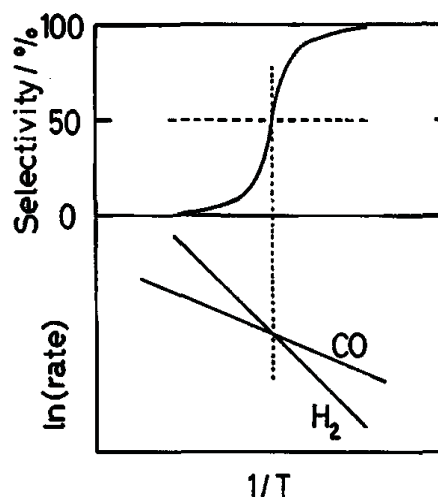


Рис.2. Зависимость скорости реакции и селективности от температуры.

## ***2.2 Методы синтеза наночастиц золота***

Существует два принципиально разных способа синтеза высокоактивных золотосодержащих катализаторов: приготовление и гидролиз смеси прекурсоров золота и соответствующего оксида (например, соосаждение гидроксидов железа и золота), или осаждение золота на уже готовый носитель. В общем, можно выделить следующие основные четыре категории методов синтеза высокодисперсных частиц золота [3]:

- 1) метод пропитки носителя (impregnation);
- 2) совместное осаждение (coprecipitation, CP) гидроксидов или карбонатов, аморфный сплав (amorphous alloy, AA), совместное насыщение оксидов в присутствии кислорода (co-sputtering, CS);
- 3) метод контролируемого осаждения из раствора (deposition-precipitation, DP), метод нанесения в жидкой (liquid phase grafting, LG) и газовой фазе (gas phase grafting, GG);
- 4) метод осаждения коллоидных частиц золота на оксидный носитель.

Метод пропитки носителя заключается в заполнении пор носителя раствором соли золота с последующим её восстановлением. Недостатками этого метода являются получение сферических частиц, которые не проявляют сильной активности, температура плавления золота и сродство к оксидам металлов, используемых в качестве подложки, низкие и наличие в растворе ионов  $Cl^-$  усиливает коагуляцию частиц золота.

Во второй категории методов синтеза наночастиц золота сначала готовят смесь прекурсоров золота с металлом носителя соответствующим методом (CP, AA, CS), а затем отжигают при температурах выше 550К с получением металлического золота, сильно связанного с подложкой [4]. Наиболее удобный способ из выше предложенных – это совместное осаждение.

Методы синтеза третьей категории основаны на осаждении соединений золота на поверхности подложки [5]. Метод нанесения в жидкой фазе заключается в осаждении органических комплексов золота из органических растворителей. При этом удается получить активные катализаторы, но из-за неустойчивости прекурсоров этот метод мало используется. В методе нанесения из газовой фазы можно использовать любой носитель, но при этом образуются слишком большие частицы золота, активности которых невелики. Следовательно, этот метод тоже неудобен.

В методе контролируемого осаждения из раствора образуются полусферические частицы золота на поверхности подложки, которые обладают очень высокой каталитической активностью. Сущность процесса заключается в том, что нужно перевести  $\text{HAuCl}_4$  в гидроксокомплекс путем подбора соответствующего значения pH с последующим осаждением на носитель. В процессе синтеза нужно удерживать постоянный pH от 6 до 10, в зависимости от точки нулевого заряда подложки, и температуру от 50 до 60 °C. Единственным неудобством является только то, что оксиды металлов, точка нулевого заряда которых ниже 5, используемых в качестве подложки, не могут применяться в данном методе (например,  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{SiO}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3$ ), т. к. при  $\text{pH} > 5$  на их поверхности будет скапливаться отрицательный заряд, что приведет к электростатическому отталкиванию гидроксокомплексов золота, а при низких pH сильное влияние будут оказывать ионы  $\text{Cl}^-$ , что приведет к неконтролируемому росту частиц золота.

Метод осаждения коллоидных частиц представляет собой нанесение заранее полученных коллоидных частиц золота, стабилизированных органическими лигандами или полимерными соединениями, необходимого диаметра на подложку. Этот метод не используется, поскольку частицы золота слабо взаимодействуют с подложкой, несмотря на то, что можно легко задавать их размеры.

Из всего выше сказанного можно сделать вывод, что метод контролируемого осаждения из раствора является наиболее удобным для получения высокоактивных катализаторов. Что касается носителя, то наиболее предпочтительными являются оксиды переходных металлов.

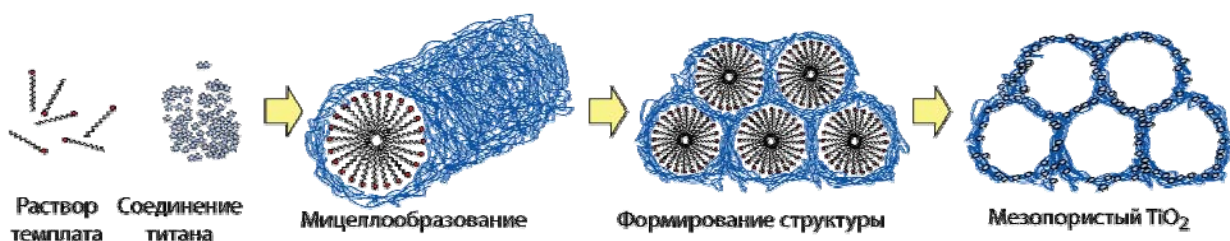
### ***2.3 Мезопористый диоксид титана***

Выбор носителя основывается на её двух основных характеристиках. Во-первых, удельная площадь поверхности носителя должна быть достаточно большой. Это связано с тем, что реакция катализа в основном идет на поверхности раздела частица – подложка. Во-вторых, размер пор носителя должен быть нанометровым, так как их стенки ограничивают рост частиц золота и не позволяют им агрегировать, что бы привело к резкому уменьшению стабильности катализатора в условиях реакции. Так же необходимо, чтобы кислород хорошо адсорбировался на поверхность носителя для поддержания сильной активности катализатора. В связи с этим в качестве носителя было решено использовать мезопористый диоксид титана, средний диаметр пор которого 3,4 нм, с высокой удельной площадью поверхности ( $290 \text{ м}^2/\text{г}$ )

Наибольший интерес для синтеза мезопористых материалов представляет темплатный метод синтеза [6] с использованием поверхностно-активных веществ (ПАВ) в качестве структурообразующих добавок.

Темплат (шаблон) – центр, вокруг которого организуются основные структурные единицы матрицы и формируется каркас. В качестве темплата могут быть использованы мицеллы, образованные органическими молекулами ПАВ в растворе. Мицеллы представляют собой гидрофильные головки (например, аминогруппа) и гидрофобные хвостики (углеводородная цепь). При этом хвостики ориентированы вовнутрь, а головки – наружу. Мицеллы бывают разной формы в зависимости от их концентрации в растворе: сферические, цилиндрические, гексагональные, кубические и ламеллярные.

Суть синтеза заключается в том, что при взаимодействии раствора темплата (ПАВ P123) и соединения титана ( $Ti(OiPr)_4$ ) происходит мицеллообразование и формирование структуры. После чего происходит удаление темплата и остается полость такого же размера и формы, как органическая мицелла. Схема этого процесса указана на рисунке 3. Таким образом, в данном методе синтеза мы можем задавать форму и размеры пор.



**Рис.3.** Темплатный метод синтеза мезопористого диоксида титана.

Точность, с которой форма пор повторяет форму темплата, определяется тремя факторами [7]:

- природа сил взаимодействия темплата и матрицы, в которую он заключен;
- способности матрицы повторять форму темплата;
- соотношение размеров темплата и «строительных блоков» матрицы.

## 2.4 Механизмы реакции окисления CO в CO<sub>2</sub> в присутствии водорода.

Можно рассмотреть два основных типа механизмов окисления CO в CO<sub>2</sub>: окисление, происходящее на поверхности частиц золота без участия носителя, и окисление, происходящее с участием носителя [2].

### 2.4.1 Механизмы, происходящие на поверхности частиц золота без участия носителя.

В основе этого механизма лежит предположение, что кроме нейтрально заряженных атомов Au<sup>0</sup> в наночастицах золота, нанесенных на оксидный носитель присутствуют положительно заряженные ионы Au<sup>+</sup> [8]. Они находятся на границе частица золота – носитель и несут группу OH<sup>-</sup>, как показано на рисунке 4.

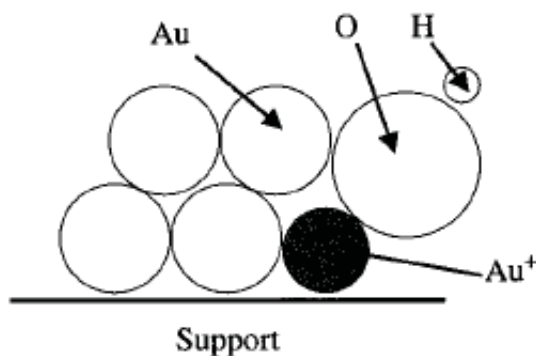
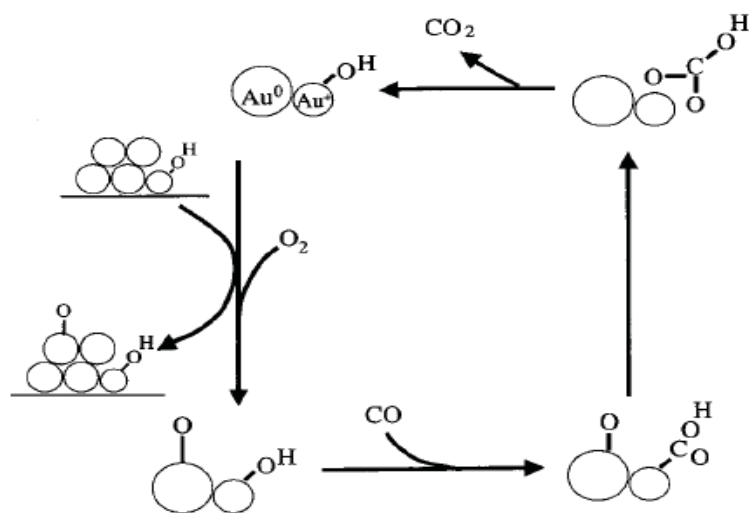


Рис.4. Структура поверхностного слоя.

Молекулы кислорода могут адсорбироваться на дефектах поверхности металлического золота или на ступенях между его монослоями. Молекулы угарного газа адсорбируются на положительно заряженных частицах Au<sup>+</sup> с образованием промежуточного продукта Au<sup>+</sup>[COOH]<sup>-</sup>. После этого происходит взаимодействие адсорбированного кислорода и Au<sup>+</sup>[COOH]<sup>-</sup> с образованием иона гидрокарбоната, выделение углекислого газа и, таким образом, освобождения им активного центра, который может использоваться для активации следующих молекул CO. Схема этого процесса указана на рисунке 5.





**Рис. 5.** Схема окисления  $\text{CO}$  в  $\text{CO}_2$  на поверхности золота без участия подложки.

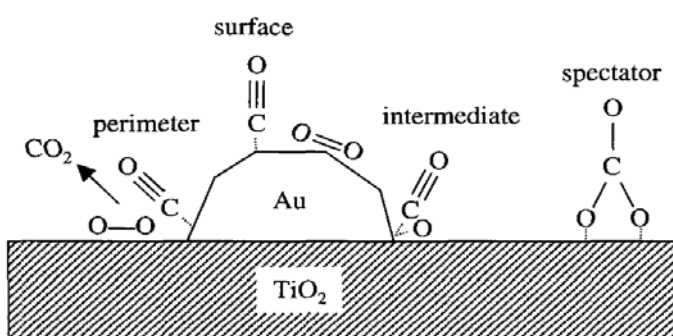
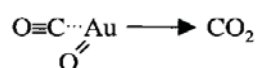
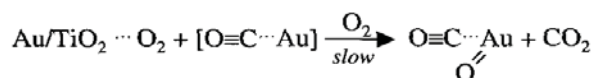
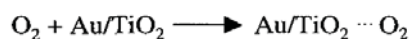
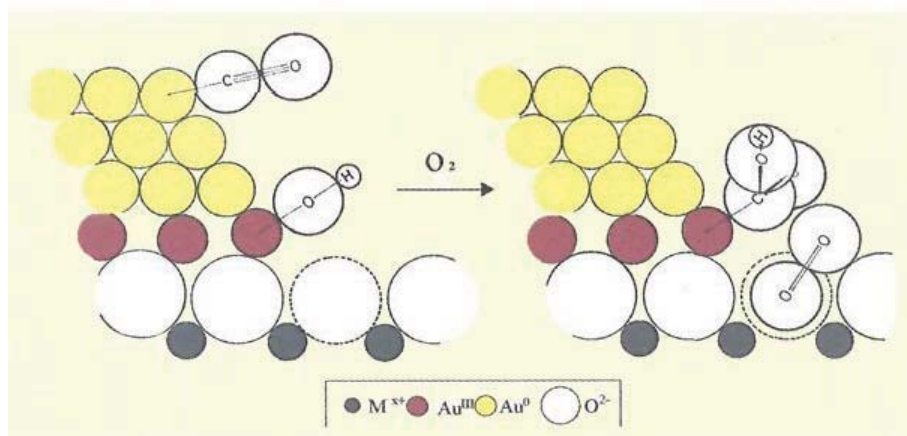
Сложность реализации этого механизма окисления  $\text{CO}$  в  $\text{CO}_2$  в условиях проведения реакции заключается в том, что очень тяжело активировать частицы кислорода. Образование иона  $\text{O}_2^-$ , который обладает низкой энергией активации и слабой связью  $\text{O}-\text{O}$ , становится возможным только на маленьких частицах (менее 5 нм) [9]. Поэтому использование подложки, которая не только задает размеры частиц, но и может хорошо адсорбировать кислород на свою поверхность, переводя его в активное состояние  $\text{O}_2^-$ , является лучшим решением этой проблемы.

#### 2.4.2 Механизмы окисления угарного газа с участием подложки.

Данный механизм характеризуется участием в катализе не только наночастиц золота, но и подложки, которая активирует кислород на своей поверхности, в то время как  $\text{CO}$  хемосорбируется на частицах золота. При этом важную роль играет граница наночастица золота - носитель, так как реакция между угарным газом и кислородом идет на поверхности раздела золото-подложка [10,11]. И эта реакция является лимитирующей. То есть в данном случае процесс окисления  $\text{CO}$  можно разбить на три основных этапа [12]:

- адсорбция кислорода на активные центры, находящиеся на поверхности мезопористого диоксида титана, с образованием частиц  $\text{O}_2^-$ , которые, как уже было указано выше, химически более активны;
- адсорбция  $\text{CO}$  на ребра или грани частиц золота;
- взаимодействие между адсорбированными  $\text{CO}$  и  $\text{O}_2^-$  в области контакта золото-подложка с последующим выделением  $\text{CO}_2$ .

Данная схема указана на рисунке 6.



**Рис.6.** Механизм окисление угарного газа с участием подложки.

Также необходимо отметить, что на каталитическую активность влияют форма и размеры частиц золота [13,14]. Высокую каталитическую активность проявляют только частицы золота полусферической формы, так как площадь контакта с подложкой в этом случае гораздо больше, чем у сферических частиц. Размер частиц золота должен быть меньше 5 нм. Это связано с тем, что активация молекул CO происходит на атомах золота, имеющих малое координационное число, то есть лежащих на ребрах или гранях частиц. Соответственно, чем меньше размер частицы золота, тем больший процент атомов имеет низкое координационное число. Поэтому еще одно преимущество

использования подложки заключается в том, что она задает размеры частиц золота за счет стенок пор, которые контролируют их размер, не позволяя им агрегировать.

### ***2.5 Биметаллические катализаторы.***

Помимо каталитической активности наночастиц золота необходимо исследовать селективность процесса окисления угарного газа в присутствии водорода. Несмотря на то, что окисление происходит при комнатных температурах, когда водород менее реакционноспособен, чем угарный газ, селективность процесса не превышает 50%. Это может быть связано с недостатком активных центров, недостаточной адсорбцией CO и O<sub>2</sub> или наличием активных центров, способных адсорбировать водород. В связи с этим введение в состав золотосодержащих катализаторов может привести к повышению селективности. С одной стороны, если при введении второго металла образуется сплав, можно ожидать изменения положения уровня Ферми в металлической наночастице, а значит, и изменения характера адсорбции молекул на ее поверхности. С другой стороны, атомы второго металла могут выступать как центры адсорбции и активации молекул CO и кислорода, что также повлияет на активность и селективность катализаторов. Так, известно, что атомы серебра могут активировать молекулы кислорода. Поэтому в рамках данной работы был предложен и успешно реализован способ синтеза смешанных золото-серебряных катализаторов.

Существует несколько способов синтеза биметаллических катализаторов золота [15,16]: совместная пропитка носителя (co-impregnation), совместная адсорбция катионов (co-adsorption), совместное осаждение из раствора (co-deposition - precipitation), осаждение биметаллических коллоидов и другие.

Совместная пропитка носителя солями золота неудобна тем, что часто используются прекурсоры, содержащие ионы Cl<sup>-</sup>, которые способствуют агрегации металлических частиц при термической обработке [17,18].

Совместное осаждение из раствора также не используется [19], так как в процессе синтеза необходимо удерживать постоянное pH, выбор которого очень сложен при осаждении двух металлов. При этом распределение полученных частиц по размерам очень широко, что говорит о трудности контроля размера биметаллических частиц.

Наиболее удобный способ синтеза – совместная адсорбция катионов [20], заключающийся в том, что растворы катионов металлов одновременно добавляют в суспензию мезопористого  $\text{TiO}_2$ . При этом образуются нанометровые биметаллические частицы. В качестве золотосодержащего прекурсора был выбран комплекс золота  $[\text{Au}(\text{NH}_3)_3\text{OH}](\text{NO}_3)_2$ , не содержащий хлора, поскольку было необходимо избежать осаждения  $\text{AgCl}$ .

Следует также отметить, что существуют трудности в определении и контроле структуры полученных биметаллических частиц, соотношения одного металла к другому в частице.

### **3. Экспериментальная часть**

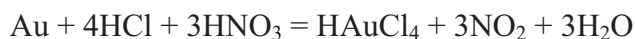
#### ***3.1 Синтез мезопористого $\text{TiO}_2$ .***

Навеску триблоксополимера  $\text{HO}(-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}-)_{20}(-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{CH}_3)-\text{O})_{70}(-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}-)_{20}\text{H}$  растворили в дистиллированной воде. При этом растворение может происходить достаточно медленно. Затем к растворенному полимеру добавили 0,1 М раствор азотной кислоты  $\text{HNO}_3$  и 0,1М раствор фторида аммония  $\text{NH}_4\text{F}$  для поддержания кислой среды ( $\text{pH}=2$ ). После этого в полученный раствор, помещенный в ледяную баню, при постоянном перемешивании на магнитной мешалке приливали изопропилат титана  $\text{Ti}(\text{O}^i\text{Pr})_4$ . Добавление  $\text{NH}_4\text{F}$  необходимо, так как он увеличивает эффективность поликонденсации. Далее полученную смесь перемешивали в течение часа, обрабатывали ультразвуком в течение 30 минут. После этого суспензию перемешивали в течение 72 часов при комнатной температуре, промывали несколько раз до нейтрального значения  $\text{pH}$  дистиллированной водой и один раз этанолом путем центрифугирования и высушивали на воздухе. Полученные белые порошкообразные образцы отжигали в токе кислорода до  $150\text{ }^\circ\text{C}$  со скоростью нагрева  $5\text{ }^\circ\text{C}/\text{мин}$  и от  $150$  до  $250\text{ }^\circ\text{C}$  со скоростью нагрева  $1,5\text{ }^\circ\text{C}/\text{мин}$ , после чего их выдерживали при данной температуре 3 часа, а затем медленно охлаждали до комнатной температуры.

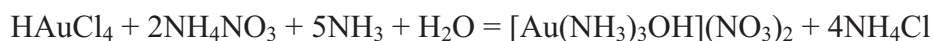
#### ***3.2 Синтез аммиачного комплекса золота.***

Для получения аммиачного комплекса золота сначала навеску металлического золота растворили в царской водке, упарили полученный раствор с постепенным добавлением

соляной кислоты HCl несколько раз. При этом были получены очень красивые желто-оранжевые кристаллы HAuCl<sub>4</sub>. Процесс идет по реакции:



Потом 175 г нитрата аммония растворили в 100 мл дистиллированной воды и добавили кристаллический HAuCl<sub>4</sub>. К полученному раствору по каплям добавили NH<sub>3</sub>aq для поддержания pH≈5. Добавление должно происходить медленно, так как иначе может образоваться взрывоопасное гремучее золото. Реакция процесса:



Полученный в результате реакции осадок цвета слоновой кости отфильтровали на стеклянном фильтре, и перекристаллизовали из горячей воды. Дополнительное количество продукта было выделено из маточного раствора путем высаливания равным объемом этанола. Соединение [Au(NH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>OH](NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> нужно хранить в холодильнике и без доступа света, так как оно неустойчиво.

### ***3.3 Синтез биметаллических катализаторов Au-Ag и Au-Pd, нанесенных в поры мезопористого TiO<sub>2</sub>.***

Для получения биметаллических частиц смешали растворы AgNO<sub>3</sub> или Pd(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> и [Au(NH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>OH](NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> в дистиллированной воде (концентрация каждого из металлов составляла 2,1\*10<sup>-3</sup> М) при 50 °С и постоянном перемешивании. При этом растворы защищали от света. Далее в круглодонную колбу поместили 2 г мезопористого диоксида титана и добавили немного одного из полученных ранее растворов (Au-Ag или Au-Pd), пропитали смесь под вакуумом при помощи водоструйного насоса для заполнения пор раствором и поместили ее обратно в стакан с раствором. После этого полученная суспензия перемешивалась на магнитной мешалке 4 часа при 50 °С с постепенным добавлением 0,1М NaOH для поддержания pH≈5. Полученный осадок промыли дистиллированной водой путем центрифугирования и сушили в сублиматоре 72 часа при температуре -32 °С с постепенным повышением температуры до 0 °С. Готовые образцы хранили в холодильнике без доступа света.

### 3.4 Методы исследования

#### 3.4.1. Рентгеновская дифракция

Регистрацию дифрактограмм осуществляли на дифрактометре Rigaku 2500D-max на  $\text{CuK}_\alpha$ -излучении в диапазоне  $2\theta=5-80^\circ$ . Идентификацию проводили с использованием картотеки JSPDS.

Профильный анализ осуществлялся при помощи программного пакета WinXPow. В качестве внутреннего стандарта был использован порошок Si (99.999%, размер частиц – 0,5-1,0 мкм). Исходя из полученных данных, были рассчитаны параметры кристаллической решетки образцов.

#### 3.4.2. Низкотемпературная адсорбция азота при 77К.

Измерения свойств поверхности образцов оксида титана проводили с помощью метода капиллярной конденсации азота при  $T=77\text{K}$  на приборе Nova 4200e. Полученные изотермы адсорбции-десорбции были использованы для оценки величины удельной величины поверхности образцов и функции распределения пор по размерам.

#### 3.4.3. Температурно-программируемое восстановление водородом.

Исследования методом температурно-программируемого восстановления водородом ( $\text{H}_2$ -TRP) выполнили на приборе Chemisorb 2750 в прочном кварцевом реакторе, в качестве детектора был использован катарометр. Измерения проводили в токе газовой смеси, содержащей 10%  $\text{H}_2$  в аргоне, при скорости нагрева  $5^\circ\text{C}/\text{мин}$  до  $500^\circ\text{C}$ .

#### 3.4.4. Измерения каталитической активности.

Для измерения каталитической активности сначала порошки прессовались и просеивали через сита, получая при этом фракции с размером гранул 100-200 мкм и меньше 100 мкм. Затем фракцию с размером гранул 100-200 мкм помещали в проточный кварцевый реактор и пропускали через нее водород со скоростью 100 мл/мин при  $140^\circ\text{C}$  в течение 1 часа для восстановления образцов.

Для исследования каталитической активности и селективности образцов через восстановленные образцы пропускалась газовая смесь состава 75%  $\text{H}_2$ , 1%  $\text{O}_2$ , 1%  $\text{CO}$ , 23%  $\text{He}$  при  $50^\circ\text{C}$ . Анализ газовой смеси осуществляли при помощи хромато-масс спектрометра Perkin Elmer Clarus 600. Селективность (S) вычислялась как отношение

количества кислорода, израсходованного на окисление CO, к общему количеству израсходованного кислорода:

$$S = (C_0(O_2) - C_1(O_2)) / C_0(O_2),$$

где  $C_0(O_2)$  – начальная концентрация кислорода,  $C_1(O_2)$  – конечная концентрация кислорода, т.е. концентрация не прореагировавшего кислорода.

Конверсия (K) вычислялась как отношение окисленного CO к общему количеству угарного газа:

$$K = (C_0(CO) - C_1(CO)) / C_0(CO),$$

где  $C_0(CO)$  – начальная концентрация CO,  $C_1(CO)$  – конечная концентрация CO, т.е. концентрация неокисленного CO.

Удельная каталитическая активность (A) вычислялась по формуле:

$$A = V_{CO} * (1 - K) / (m_{cat} * w_{Au}),$$

где  $V_{CO}$  – скорость пропускания CO, K – конверсия,  $m_{cat}$  – масса катализатора,  $w_{Au}$  – массовая доля золота.

## 4. Обсуждение результатов

### 4.1 Мезопористый оксид титана, полученный темплатным методом синтеза.

Согласно данным рентгенофазового анализа полученный оксид титана большей частью состоит из брукита и анатаза, и присутствуют следовые количества рутила, что можно видеть на рисунке 7.

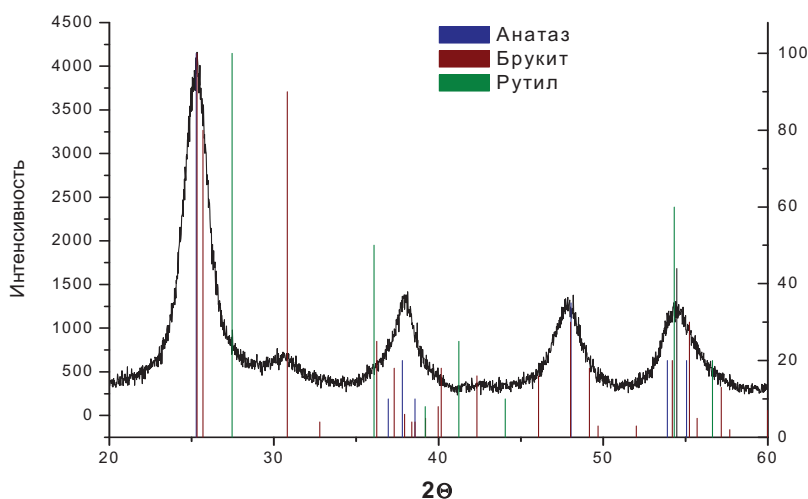
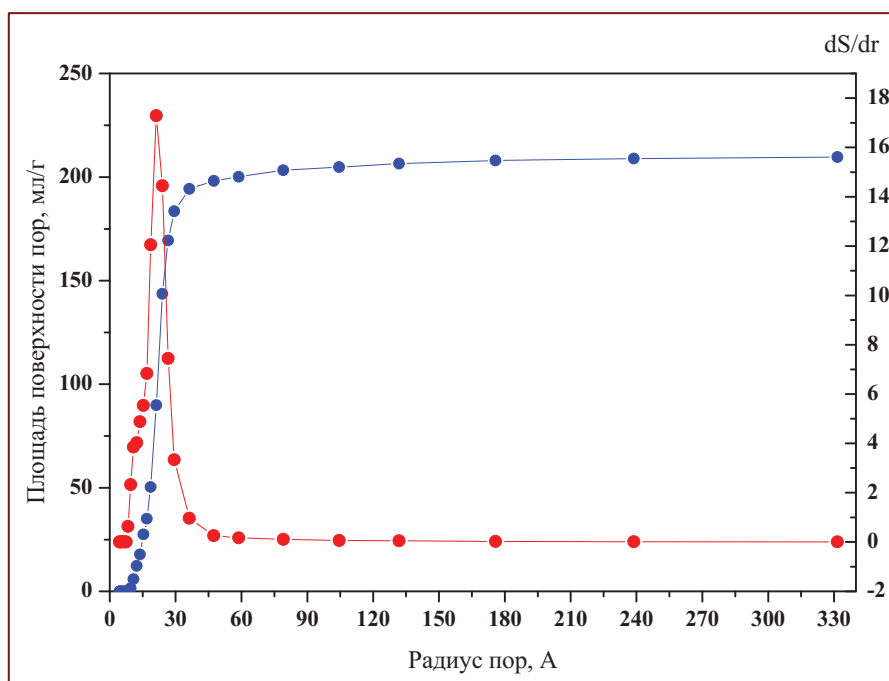


Рис 7. Рентгенограмма мезопористого диоксида титана.

К сожалению, пока не до конца ясно, как влияет структура подложки на свойства катализатора. Однако в некоторых работах [1] утверждают, что осаждение наночастиц золота будет происходить только на определенный структурный тип.

Согласно данным низкотемпературной адсорбции азота удельная площадь поверхности образца составляет 290 м<sup>2</sup>/г. А наличие большой удельной площади поверхности повышает каталитическую активность биметаллических катализаторов, так как, как уже отмечалось ранее, только на поверхности раздела частица-подложка происходит взаимодействие адсорбированного кислорода и хемосорбированного СО. Размер частиц, из которых состоят стенки пор, рассчитанный по формуле Шеррера, составляет 5-6 нм.

Наибольшая площадь поверхности приходится на поры радиусом 21 Å, а распределение пор по размерам достаточно узкое, что говорит о том, что каталитические частицы, адсорбированные в поры, будут иметь узкое распределение по размерам (рис.8.). То, есть каталитические частицы, адсорбированные в поры TiO<sub>2</sub>, будут наноразмерными, так как стенки пор ограничивают их рост и тем самым задают размер частиц, не позволяя им агрегировать.



. Рис. 8. Удельная площадь поверхности и размер пор полученного TiO<sub>2</sub>

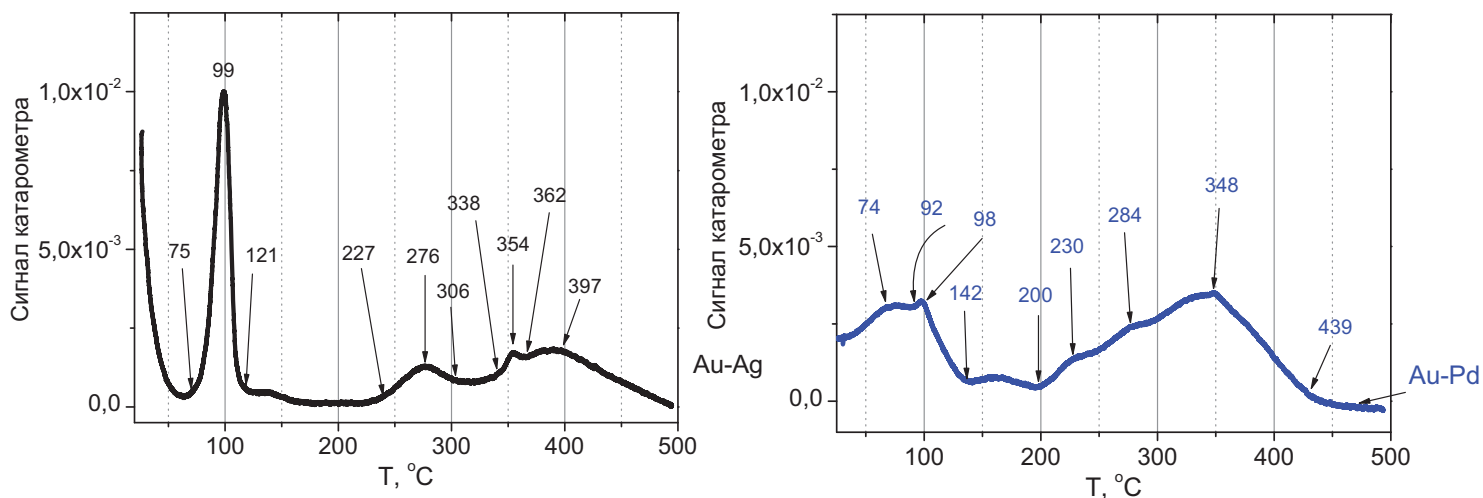


Таким образом, использование темплатного метода синтеза позволило получить мезопористый оксид титана с характеристиками, необходимыми для использования его в качестве носителя для золотосодержащих катализаторов.

#### 4.2 Биметаллические катализаторы Au-Ag/мезопористый TiO<sub>2</sub> и Au-Pd/мезопористый TiO<sub>2</sub>.

Результаты измерений методом масс-спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой показали, что образец Au-Ag/мезопористый TiO<sub>2</sub> содержит 0,59% золота и 0,07% серебра, а образец Au-Pd/мезопористый TiO<sub>2</sub> содержит 0,57% золота и 0,58% палладия.

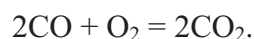
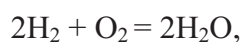
Для понимания процессов, происходящих при восстановлении образцов, и выбора оптимальных условий проведения активации перед измерением каталитических свойств полученные образцы были охарактеризованы методом температурно-программируемого восстановления в водороде. Результаты показали, что восстановление для обоих образцов идет в два этапа. Для образца, содержащего золото и серебро, первый этап характеризуется температурным интервалом от 75 до 120 °С, а второй – температурным интервалом от 230 и до, 500 °С. Для образца, содержащего золото и палладий, первый этап протекает в диапазоне температур от 50 до 140 °С, а второй – в диапазоне от 200 до 440 °С. Таким образом, было решено, что процесс восстановления приходится на первый интервал, в котором наблюдаются самые интенсивные пики. Причины образования пиков во втором интервале на данный момент не ясны, но было сделано предположение, что они формируются за счет восстановления агрегированных каталитических частиц. Результаты измерений представлены на рисунке 9.



**Рис.9.** Результаты измерений температурно-программируемого восстановления в H<sub>2</sub>.

Таким образом, была выбрана оптимальная температура восстановления водородом 140 °С в течение часа.

Результаты измерения каталитической активности показали, что образец Au-Ag/мезопористый TiO<sub>2</sub> обладает 100% селективностью, т.е. при использовании этого катализатора происходит полное окисление СО в присутствии водорода. Это является уникальным результатом, поскольку все полученные до этого образцы, содержащие наночастицы золота, обладали максимум 50% селективностью. Образец Au-Pd/мезопористый TiO<sub>2</sub> обладает гораздо более низкой селективностью, порядка 13%, что, скорее всего, связано с наличием активных центров на палладии, которые способны адсорбировать водород и который будет в последствии окисляться с образованием воды. Реакции окисления водорода и угарного газа:



Удельная каталитическая активность для образца, содержащего золото и серебро, на порядок больше образца, содержащего помимо золота палладий, что связано с адсорбцией водорода, которая будет препятствовать адсорбции кислорода на эти активные центры. Данные зависимости указаны на рисунке 10.

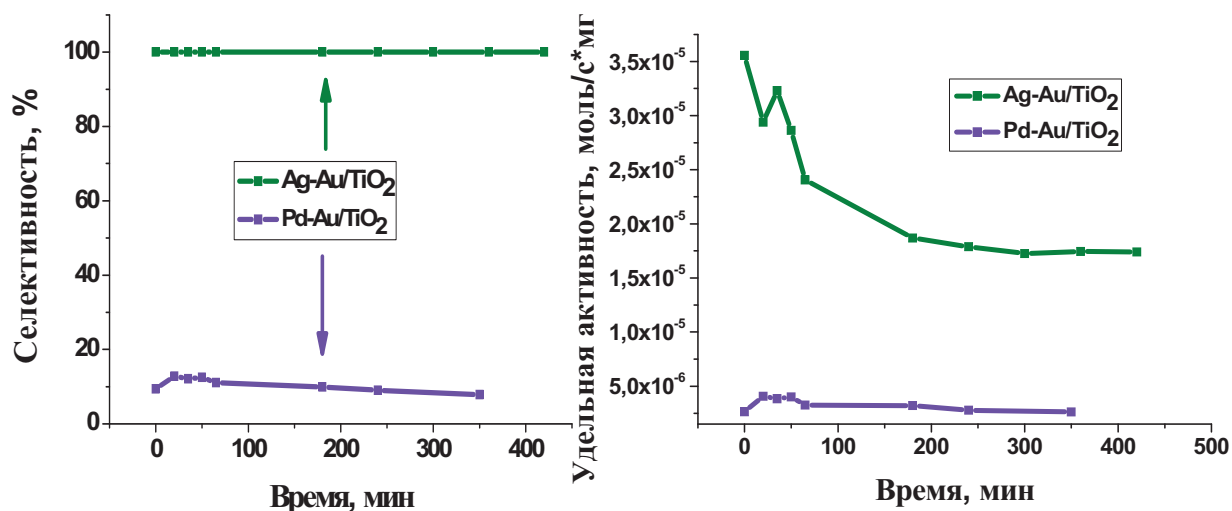


Рис. 10. Результаты измерений газового хроматографа.

Таким образом, образец Au-Ag/мезопористый TiO<sub>2</sub> проявляет лучшие каталитические свойства, чем Au-Pd/мезопористый TiO<sub>2</sub>, так как он полностью окисляет СО в

присутствии водорода при комнатных температурах и обладает лучшей удельной каталитической активностью. Поэтому в дальнейшей работе планируется:

- более детально исследовать процесс образования биметаллического катализатора Au-Ag/мезопористый TiO<sub>2</sub>, его структуру и ее влияние на каталитические свойства,
- исследовать различные составы Au-Ag/мезопористый TiO<sub>2</sub>, т.е. изучить зависимость каталитических свойств от массовой доли золота по отношению к серебру и TiO<sub>2</sub>,
- исследовать зависимость каталитических свойств от фазового состава мезопористого диоксида титана.

### **Выводы:**

1. Получен темплатным методом синтеза мезопористый TiO<sub>2</sub>, удельная площадь поверхности которого составляет 290 м<sup>2</sup>/г и диаметр пор 4,2 нм.
2. Оптимальная температура восстановления 140°C, так как при более высоких температурах происходит агрегация частиц, что ухудшает их каталитические свойства.
3. Биметаллический катализатор Au-Ag/TiO<sub>2</sub> обладает 100% селективностью, тогда как у Au-Pd/TiO<sub>2</sub> она не превышает 14%, что связано с наличие активных центров, способных адсорбировать H<sub>2</sub> у второго образца.
4. Удельная каталитическая активность Au-Ag/TiO<sub>2</sub> в 10 раз превышает удельную активность Au-Pd/TiO<sub>2</sub>, что связано с адсорбцией водорода на Pd, не позволяющего адсорбироваться СО на его место.

## Список используемой литературы:

5. M.M. Schubert, A. Venugopal, M.J. Kahlich, V. Plzak and R.J. Behm, *J. Catal.* **III** (2004) 32. 8. A.W. Bone and
6. Geoffrey C. Bond, Catherine Louis, David T. Thompson “Catalysis by Gold”, Imperial College Press, 2006
7. Masatake Haruta “Gold as a Novel Catalyst in the 21<sup>st</sup> Century: Preparation, Working Mechanism and Applications”, Research Institute for Green Technology, AIST 16-1 Onogawa, Tsukuba 305-8569, Japan, 2004
8. M. Okumura and M. Haruta, *Chem. Lett.*, 2000, 396.
9. L. Prati and M. Rossi, “Green Chemistry: Challenging Perspectives”, P. Tundo, P. Anastas, eds., Oxford, 2000, p183
10. Dickey F.N. The preparation of specific adsorbents. // *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*. 1949. V.35. N.5. P.227-229.
11. Raman N.K., Anderson M.T., Brinker C.J. Template-based approaches to the preparation of amorphous, nanoporous silicas. // *Chemistry of Materials*. 1996. V.8. N.8. P.1682-1701.
12. H.H. Kung, M.C. Kung and C.K. Costello, *J. Catal.* **216** (2003) 425.
13. H. Berndt, I. Pitsch, S. Evert, K. Stuve, M.-M. Pohl, J. Radnik and A. Martin, *Appl. Catal. A: Gen.* **244** (2003) 169.
14. M. Haruta and M. Date, *Appl. Catal. A* **111** (2001) 427.
15. G.C. Bond and D.T. Thompson, *Gold Bull.* **33** (2000) 41.
16. M. Haruta “When Gold Is Not Noble: Catalysis by Nanoparticles”, Research Institute for Green Technology, National Institute of Advanced Industrial Science and Technology (AIST), 16-1 Onogawa, Tsukuba 305-8569, Japan, 2003
17. S. Aii, F. Mortin, A.J. Renouprez and J.L. Rousset, *J. Am. Chem. Soc.* **126** (2004) 1199.
18. R.J.H. Grisel and B.E. Nieuwenhuys, *Catal. Today* **64** (2001) 69.
19. O.S. Alexeev and B.C. Gates, *Ind. Eng. Chem. Res.* **42** (2003) 1571.
20. L. Guzzi and A. Sarkany, in *Specialist Periodical Reports: Catalysis*, J.J. Spirey and S.K. Agarwal, (eds.), Roy. Soc. Chem., London, Vol. 11, 1994, p. 318.

21. J.K. Edwards, B.E. Solsona, P. Landon, A.F. Carley, A. Herzing, C.J. Kiely and G.J. Hutchings, *J. Catal.* **236** (2005) 69.
22. J.K. Edwards, B. Solsona, P. Landon, A.F. Carley, A. Herzing, M. Watanabe, C.J. Kiely and G.J. Hutchings, *J. Mater. Chem.* **15** (2005) 4595.
23. A. Zwijnenburg, M. Saleh, M. Makkee and J.A. Moulijn, *Catal. Today* **72** (2002) 59.
24. G. Riahi, D. Guillemot, M. Polisset-Thfoin, A.A. Khodadadi and J. Fraissard, *Catal. Today* **72** (2002) 115.