

© Ивановская М. И., Оводок Е. А., Котиков Д. А.

ЗОЛЬ-ГЕЛЬ СИНТЕЗ И ОСОБЕННОСТИ СТРУКТУРЫ НАНОКОМПОЗИТОВ Au—In₂O₃

*Научно-исследовательский институт физико-химических проблем
Белорусского государственного университета,
Беларусь, 220030, Минск, ул. Ленинградская, 14.
e-mail: ivanovskaya@bsu.by*

Методами рентгенофазового анализа, электронной микроскопии, инфракрасной и оптической спектроскопии, электронного парамагнитного резонанса и термического анализа исследованы особенности химического состояния золота и оксида индия в нанокompозитах Au—In₂O₃ (0.01—1.0 мас. % Au). Исследованы ксерогели, порошки и пленки, полученные введением HAuCl₄ в золь гидроксида индия и термообработкой при 50—700 °С. Установлено взаимное влияние компонентов на размер частиц Au и In₂O₃ и состояние их поверхности. Показано, что синтез Au—In₂O₃ золь-гель методом приводит к формированию наноразмерных частиц оксида индия с высокой концентрацией гидроксильных групп на поверхности и способствует стабилизации золота в виде нанокластеров и ионных форм.

Ключевые слова: золь-гель синтез, нанокompозиты Au—In₂O₃, ИК спектроскопия.

Введение. Каталитические свойства золота на металлоксидных носителях зависят от размера частиц и состояния их поверхности [1]. Имеются данные о том, что низкотемпературное гетерокаталитическое окисление СО происходит эффективно только в том случае, когда размеры частиц золота на металлоксидном носителе составляют 3—5 нм [1, 2]. Кроме того, отмечается, что наряду с размером частиц существенное влияние на активность в катализе оказывает состояние поверхности золота в наночастицах и особенности взаимодействия на границе с поверхностью оксид-носителя [3]. На поверхности каталитически активных частиц необходимо присутствие золота в окисленном состоянии (Auⁿ⁺, *n* = 1—3). С учетом сказанного актуальной проблемой является получение материалов, в которых стабилизированы частицы золота в активном для катализа состоянии. Пропитка оксидного носителя раствором, содержащем Au³⁺, как правило, не обеспечивает необходимой дисперсности частиц золота, поэтому используются иные методы получения каталитически активных материалов, например, методы совместного осаждения гидроксида металла-носителя и золота [4]. Перспективными для получения нанокompозитов «частицы золота—оксидная матрица» являются методы нанотехнологии, в частности золь-гель методы, основанные на использовании различных прекурсоров [5].

Цель работы — синтез нанокompозита «наночастицы золота—матрица оксида индия» (Au—In₂O₃) золь-гель методом и изучение физико-химических особенностей

Поступило 10 декабря 2010 г.

золота и оксида индия. Наноконпозиты на основе оксида индия перспективны в качестве полупроводниковых материалов для газовых сенсоров, принцип работы которых основан на изменении электропроводности материала при адсорбции молекул анализируемого вещества из газовой фазы [6]. Ранее показано, что сенсоры Au—In₂O₃, полученные золь-гель методом, характеризуются высокой чувствительностью к CO в области низких температур [7].

Экспериментальная часть. Порошки и пленки In₂O₃ и Au—In₂O₃ получали из коллоидных дисперсий In(OH)₃, а в случае Au—In₂O₃ в золь In(OH)₃ вводили раствор H₂AuCl₄. Исследовали композиты Au—In₂O₃ с содержанием 0.01—1.0 мас. % Au. Золь гидроксида индия получали гидролизом водного раствора In(NO₃)₃ в присутствии раствора аммиака. Осадок In(OH)₃ отмывали от примесей, вводили диспергирующие нитрат-анионы и обрабатывали ультразвуком. Золь-гель методика получения металлоксидных материалов разработана ранее для изготовления газочувствительных слоев химических сенсоров [8]. Свойства сенсоров Au—In₂O₃, основанные на изменении их электропроводности в зависимости от температуры и концентрации CO и CH₄ в газоздушных смесях, рассмотрены в [7]. Для получения порошков золь сушили при 50 °С, а затем прокаливали при 700 °С в течение 2 ч. Пленки получали нанесением золя на кварцевые стекла, затем их сушили и прокаливали в аналогичных условиях.

Структуру образцов исследовали методами рентгенофазового анализа (РФА), просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ), инфракрасной спектроскопии (ИК), оптической спектроскопии, электронного парамагнитного резонанса (ЭПР) и термического анализа (ДТА/ТГ). Рентгенограммы порошкообразных образцов записывали на дифрактометре ДРОН-2.0 с использованием CuK_α-излучения ($\lambda = 0.154056$ нм) и Ni-монокроматора. Для электронного микроскопа (LEO 906E разрешающая способность 2 нм) препараты готовили по стандартной методике, получали углеродные пленки с вкрапленными частицами золота и (частично) оксида индия. Методика углеродных реплик выбрана по причине высокой растворимости оксида индия в кислоте, что не позволяет сохранить тонкий слой оксидной пленки при ее отделении для просмотра в электронном микроскопе. Недостаток использованной методики состоит в том, что она не позволяет увидеть в микроскоп все частицы золота, находящиеся в образце, а только те, что закрепились на углеродной пленке. ИК спектры порошкообразных образцов записывали на спектрометре AVATAR 330 (Thermo Nicolet) в области 400—4000 см⁻¹ методом диффузного отражения с использованием специальной приставки. Запись оптических спектров поглощения пленок проводили на спектрофотометре SPECORD M40, использовали два источника излучения: в видимой области (диапазон 320—750 нм) и в УФ области (диапазон 185—360 нм). Спектры ЭПР записывали на спектрометре VARIAN E 112 на частоте 9.35 ГГц (X-диапазон) при 77 и 300 К. Значения g-факторов определяли относительно линий сверхтонкой структуры (СТС) Mn²⁺ в MgO. Запись кривых ДТА—ТГ осуществляли для ксерогелей, полученных высушиванием коллоидных дисперсий при 20 °С (24 ч), на приборе NETZSCH STA 449 C в области 20—1000 °С в воздушной среде со скоростью нагревания 5 °/мин, ДТА — 1/5, ДТГ — 1/10.

Результаты и их обсуждение. Особенности формирования кристаллических оксидных фаз при термической дегидратации стабилизированных электролитами гидрозолей гидроксидов металлов определяются процессами структурообразования в золях и при переходе их в гель и ксерогель. При изменении pH в процессе гидролиза In(NO₃)₃ происходит переход гидроксиокомплексов In(OH)²⁺, In₂(OH)₂⁴⁺, In₄(OH)₆⁶⁺ первоначально в основные соли, содержащие полиядерные катионы разного состава, а затем в In(OH)₃. Стабилизирующие добавки играют определенную роль в структурообразовании на стадиях формирования мицелл гидрозолей, протекающих с их участием, и при кристаллизации оксидных фаз. Синтезированный золь, стабилизированный

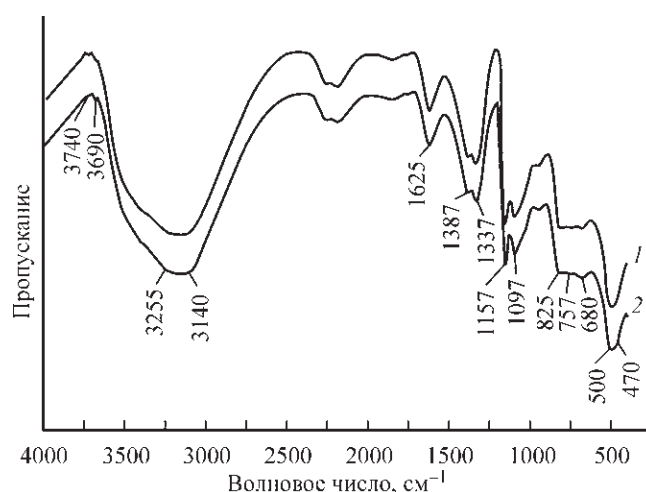
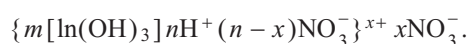


Рис. 1. 1 — ИК спектры ксерогелей образцов Au—In₂O₃ (0.5 мас. % Au), 2 — In₂O₃.

азотной кислотой, содержит положительно заряженные коллоидные частицы. Можно предположить, что мицеллы в гидрозоле имеют следующее строение



Нитрат-ионы как противоионы сорбируются на поверхности глобул гидроксида индия, препятствуя их коагуляции. В золях происходит самопроизвольное соединение частиц в пространственные структуры через прослойку жидкой среды. Такие пространственные сетки были обнаружены с помощью электронного микроскопа [9]. При высушивании золя происходит потеря воды и коагуляция частиц гидроксида с образованием трехмерной сетки геля, при этом нитрат-анионы оказываются захваченными в структуру формирующегося оксида [10]. На стадии ксерогеля состояние вещества напоминает стеклообразное.

Особенности структуры ксерогелей образцов In₂O₃ и Au—In₂O₃ (0.5 мас. % Au) исследованы методом ИК спектроскопии (рис. 1). В табл. 1 приведены значения частот колебаний связей In—O(H) в ИК спектре исследованного образца In₂O₃ в сравнении с литературными данными для In(OH)₃ [11]. Как известно, гидроксид индия имеет кубическую сингонию, атомы индия находятся в октаэдрической координации по кислороду, а структурные гидроксильные группы связаны между собой водородными связями. В ИК спектре In(OH)₃ активны только 2 триждывырожденных колебания F_{1u}, которые находятся в области 780—850 см⁻¹ (ν₃) и 1080—1200 см⁻¹ (ν₄). Расщепление каждой полосы поглощения на 3 компоненты в спектре ксерогеля обусловлено понижением симметрии октаэдрического окружения [In(OH)₆], что может быть вызвано неоднородностью координационного окружения In³⁺ в ксерогеле в результате присутствия не только групп OH, но и H₂O, а также ионов O²⁻ и NO₃⁻ и NO₂⁻. Широкая полоса большой интенсивности с максимумом поглощения при 3140 см⁻¹ относится к валентным колебаниям ν O—H в гидроксильных группах и молекулах воды, связанных водородной связью. Деформационным колебаниям этих связей δ H—O—H соответствуют полосы поглощения при 1625 см⁻¹. Линии 3690 и 3740 см⁻¹ малой интенсивности могут указывать на присутствие в ксерогеле единичных групп OH, не связанных водородной связью. Эти данные позволяют предположить, что при нагревании до 50 °С начинаются процессы оксоляции, и в результате удаления воды появляются фрагменты структуры InOOH. Слабо закристаллизован-

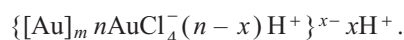
Таблица 1
 Полосы поглощения (см⁻¹) в ИК спектре ксерогеля In(OH)₃
 в сравнении с литературными данными для In(OH)₃

In(OH) ₃ , ксерогель	In(OH) ₃ [11]	Интерпретация
500	500	ν In—O(—H)
680	—	ν In—O—H
757	780	
825	850	
950	—	δ In—O—H
1097	1080	
1157	1200	
1337	1350	ν NO ₃ ⁻
1387	1390	
1625	1630	δ H—O—H
3140	—	ν O—H(H ₂ O)
3255	—	
3690	—	ν O—H(—O—In)
3740	—	

ная фаза InOОН, регистрируемая рентгенографически, появляется после прогревания при 150 °С.

В ИК спектре присутствует двойная полоса поглощения (1337 и 1387 см⁻¹), относящаяся к колебаниям ν NO_x⁻ нитрат-нитритных структур сорбированных на гидроксиде индия. Как известно [12], в случае In(NO₃)₃ колебания ν_3 NO₃⁻ находятся при 1350 и 1390 см⁻¹.

Как следует из представленных на рис. 1 данных, при введении золота (III) в золь гидроксида индия ИК спектр ксерогеля не изменяется. Полная идентичность спектров по положению линий и их интенсивностей может быть следствием отсутствия влияния золота на симметрию координационного окружения ионов индия в полиэдрах и силовые постоянные связей In—O в них. Золь гидроксида индия сохраняет свою устойчивость при введении раствора HAuCl₄. Это может быть следствием отсутствия взаимодействия между компонентами системы в золе. Растворы золота (3⁺), как известно, являются неустойчивыми, и в процессе высушивания происходит гидролиз [AuCl₄]⁻ и восстановление до металла. При этом золото не выпадает в осадок, а образует коллоидный раствор, о чем свидетельствует появление окраски, характерной для коллоидных частиц золота. Коллоидные частицы золота имеют отрицательный заряд, при этом можно предположить, что мицеллы имеют следующий состав:



Таким образом, в золе присутствуют одновременно коллоидные частицы двух типов — гидроксида индия и коллоидного золота. При нагревании и удалении воды и анионов из жидкой среды, происходит разрушение внешнего слоя мицелл, что делает возможным более близкий контакт между ядрами и формирование некоторых смешанных промежуточных структур. При умеренном нагревании Au³⁺ может переходить в Au¹⁺. Комплексные ионы могут одновременно содержать оба состояния золота: Au¹⁺[Au³⁺Cl₄], Au¹⁺[Au³⁺O₂] [2, 3, 13]. Из сказанного следует, что в ксерогеле образца Au—In₂O₃ присутствуют Au⁰, Au¹⁺ и Au³⁺.

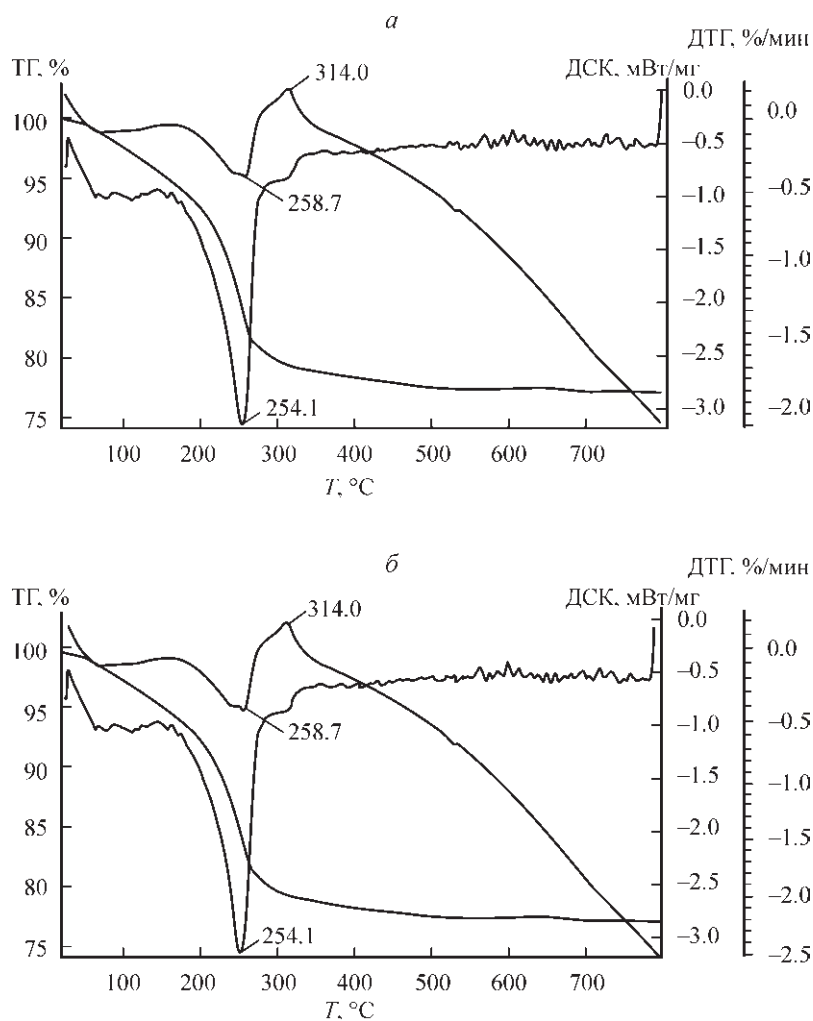


Рис. 2. Термоаналитические кривые образцов (а) In_2O_3 , $\text{Au-In}_2\text{O}_3$ (0.5 мас. % Au) (б).
Цифры у кривых — температура, $^\circ\text{C}$.

По данным термического анализа (рис. 2), в присутствии золота замедляются процессы дегидратации ксерогеля, удаления нитратных остатков и оксидации, формирование кристаллической структуры оксида индия в системе $\text{Au-In}_2\text{O}_3$ происходит при более высокой температуре (314°C), чем в чистом In_2O_3 (308°C). Можно отметить, что при нагревании $\text{In}(\text{NO}_3)_3 \cdot 4.5\text{H}_2\text{O}$ полное удаление групп NO_3^- и кристаллизация In_2O_3 происходит при более низкой температуре (243°C), чем при термической дегидратации ксерогелей [14]. В ксерогеле $\text{In}(\text{OH})_3$ затруднено удаление адсорбированных нитрат-нитритных остатков, система в области умеренных температур сохраняет рентгеноаморфное стеклоподобное состояние.

При термической дегидратации гидроксидов металлов, золи которых стабилизированы азотной кислотой, в структуре образующихся оксидов присутствуют радикалы $\bullet\text{NO}_2$, которые регистрируются методом ЭПР в виде триплетного сигнала с $g_{\text{ср}} = 2.003$ и $A_{\text{ср}} = 5.9$ мТл. Максимальную интенсивность этот сигнал в оксиде индия имеет после прокаливания при 400°C , а выше 500°C сигнал ЭПР становится очень

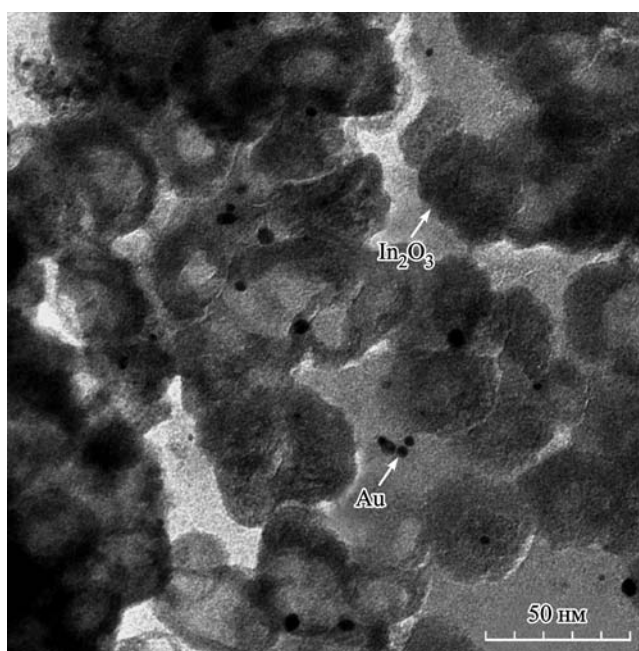


Рис. 3. Электронно-микроскопический снимок углеродной реплики с поверхности пленки Au—In₂O₃ (0.5 мас. % Au) после прогрева при 700 °С.

слабым и полностью исчезает после 600 °С. Присутствие радикалов •NO₂ препятствует перестройке структуры гидроксида в оксидную и переходу из аморфного состояния в кристаллическое [15]. Для NO₂⁻ характерно образование устойчивых комплексов, полное разрушение которых происходит только при высокой температуре. На кривой ТГ образца In₂O₃ в области 500—600 °С находится небольшой минимум, который можно объяснить удалением остаточных •NO₂-радикалов, что способствует формированию нестехиометрического оксида индия с недостатком кислорода. При дальнейшем повышении температуры (620—640 °С) происходит некоторое повышение массы в результате адсорбции кислорода.

Ранее было показано [14], что при высокой скорости удаления групп OH и фрагментов NO_x (300—400 °С) формируется оксидная структура с высокой концентрацией кислородных вакансий. При значительном отклонении от стехиометрии наряду с кубической фазой возможно образование в небольшом количестве метастабильной гексагональной фазы, которая не характерна для оксида индия в равновесных условиях при низкой температуре. Но с повышением температуры метастабильная фаза In₂O₃ переходит в стабильную кубическую. Так, после прокаливания при 700 °С формируется кубическая фаза In₂O₃ с параметром элементарной ячейки a (Å): 10.086 ± 0.004 для In₂O₃; 10.110 ± 0.004 для Au—In₂O₃, что в обоих случаях меньше, чем справочные данные JCPDS для In₂O₃ ($a = 10.118$ Å). Меньший параметр элементарной ячейки наблюдается в нестехиометрическом оксиде индия In₂O_{3-x}. Установленные по уширению дифракционных отражений (440) и (622) размеры ОКР составляют 35 нм в In₂O₃ и 25 нм в Au—In₂O₃. Данные электронной микроскопии подтверждают высокую дисперсность частиц оксида индия в Au—In₂O₃ по сравнению с индивидуальным оксидом In₂O₃ и соответствуют результатам РФА. На рис. 3 представлен электронно-микроскопический снимок углеродной реплики с поверхности Au—In₂O₃ с вкрапленными частицами золота, на котором четко различимы частицы

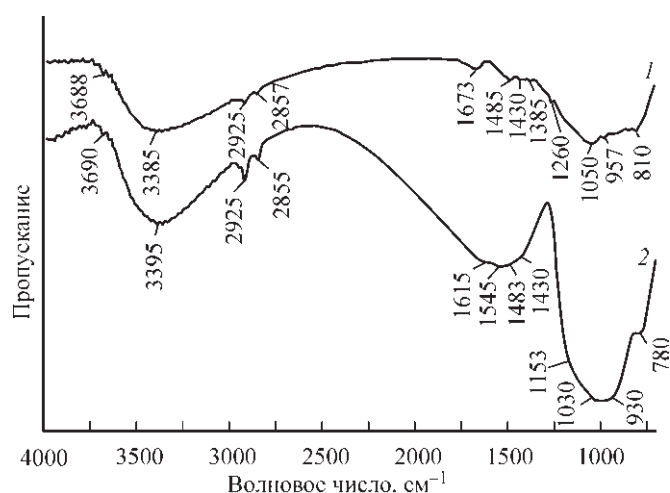


Рис. 4. Фрагменты ИК спектров образцов: (1) In_2O_3 и $\text{Au-In}_2\text{O}_3$ (2) (0.5 мас. % Au) после прокаливания при 700°C .

In_2O_3 и Au. По данным электронной микроскопии средний диаметр частиц Au, установленный при анализе большого количества снимков, составляет 3.5—6 нм.

В ИК спектре образца In_2O_3 , прокаленного при 700°C , в области частот колебаний In—O присутствуют полосы поглощения при 411, 473, 538, 565, 601 cm^{-1} , типичные для этого оксида и соответствующие имеющимся в литературе экспериментальным и теоретически рассчитанным значениям [16]. Введение золота (3+) не оказывает влияния на положение этих линий в спектре.

К изменению в поверхностной структуре металлоксидных систем, полученных термической дегидратацией гидроксидов металлов, весьма чувствительна область частот, относящихся к деформационным колебаниям гидроксильных групп, как непосредственно связанных с катионами металла (M—O—H), так и в присутствующих адсорбированных молекулах воды. Фрагменты ИК спектров исследованных образцов в $700\text{—}4000\text{ cm}^{-1}$ представлены на рис. 4. Колебания $\delta\text{In—O—H}$ находятся в области $780\text{—}1260\text{ cm}^{-1}$. В этой области спектра In_2O_3 наблюдается плохо разрешенная широкая полоса средней интенсивности с максимумом поглощения при 1050 cm^{-1} и слабыми линиями при 810, 975, 1260 cm^{-1} . Такой характер спектра может отражать наличие поверхностных групп OH в высокодисперсном образце оксида индия. На присутствие в образце различных форм H_2O и OH указывают широкая полоса поглощения $\nu\text{O—H}$ при 3385 cm^{-1} и $\delta\text{H—O—H}$ 1673 cm^{-1} .

В ИК спектре наблюдаются линии малой интенсивности в области $1385\text{—}1485\text{ cm}^{-1}$, которые могут быть обусловлены стабилизацией адсорбированных форм NO_x , O_2 или CO_2 .

Введение Au^{3+} в золь гидроксида индия приводит к изменениям в ИК спектре образца $\text{Au-In}_2\text{O}_3$, прокаленного при 700°C (см. рис. 4, табл. 2). При этом наблюдаются следующие изменения в спектре $\text{Au-In}_2\text{O}_3$ в сравнении с In_2O_3 : возрастает интенсивность полос поглощения, обусловленных колебаниями связей In—O—H, адсорбированных молекул (NO_x , O_2 , CO_2); уменьшаются частоты валентных $\nu\text{In—O—H}$ и деформационных $\delta\text{In—O—H}$ и $\delta\text{H—O—H}$ колебаний групп OH; увеличиваются частоты валентных колебаний νNO_2 , νNO_3^- и других адсорбированных частиц; слабо разрешены линии в области $1428\text{—}1545\text{ cm}^{-1}$, принадлежащие адсорбированным частицам.

Из данных ИК спектроскопии следует, что в $\text{Au-In}_2\text{O}_3$, в отличие от In_2O_3 , существенно увеличивается содержание групп OH и изменяется характер их связи с окси-

Таблица 2
Полосы поглощения (см⁻¹) в ИК спектрах образцов, прокаленных при 700 °С, и их отнесение

In ₂ O ₃	Au—In ₂ O ₃	Интерпретация	
810	780	ν ₃ In—O(H)	
975	930		
1050	1030	ν ₄ In—O(H), δ In—O—H	
1260	1153		
1385	1428	ν _{as} NO ₂ ;	ν _s CO ₂ ⁻ (1350—1420 см ⁻¹)
1430	1483	ν ₃ NO ₂ ;	ν _{as} CO ₃ ²⁻ (1420—1450 см ⁻¹)
1485	1545	ν ₃ NO ₂ , ν ₃ NO ₃ ⁻	ν _{as} CO ₂ ⁻ (1470—1530 см ⁻¹)
1673	1617	δ H—O—H	

дом индия. Как отмечается в [17], не только размер частиц золота и соотношение Au⁰/Au³⁺ оказывают влияние на активность образцов в реакции окисления СО. В случае Au—Fe₂O₃ показано, что высокая удельная поверхность и содержание групп ОН оказывают решающее влияние на каталитическую активность в реакции низкотемпературного окисления СО. Роль групп ОН при этом состоит в активации молекулярного кислорода. С учетом этого повышение концентрации групп ОН в оксиде индия при введении золота является положительным фактором, повышающим активность Au—In₂O₃ в окислении СО.

Наблюдаемый сдвиг частот колебаний связей N—O, C—O и O—O в адсорбированных на Au—In₂O₃ частицах может быть обусловлен изменением характера их связывания с катионами индия. В присутствии Au имеет место изменение электроноакцепторной способности In³⁺ по отношению к лигандам ОН, NO_x, O₂. На поверхности оксидов частицы NO_x координированы катионами, при этом возможны разные типы связи: ковалентная, координационная, ионно-ковалентная. Различия природы связей будут оказывать влияние на частоты колебаний связей в адсорбированных частицах. Изменение электроноакцепторных свойств In может быть вызвано взаимодействием с золотом с переносом электронной плотности In → Au. Частичный перенос электронной плотности с поверхности оксида индия к кластерам золота приводит к активации их хемосорбционной способности при каталитическом низкотемпературном окислении. Ранее образование биметаллических кластеров In—Pt и Sn—Pt с переносом электронной плотности наблюдали в Pt—In₂O₃ [18] и Pt—SnO₂ [19]. Экспериментально установлено наличие переноса заряда с TiO₂ к наночастицам Au в системе Au/TiO₂ [20] и показана решающая роль этого фактора в процессе каталитического окисления СО.

Оптические спектры пленок Au—In₂O₃ с разным содержанием золота представлены на рис. 5. Малая интенсивность плазмонного поглощения в спектре образца Au—In₂O₃ (0.5 мас. % Au) и его положение в области 530 нм соответствуют высокой дисперсности золота [21], что находится в соответствии с данными электронной микроскопии. С увеличением концентрации золота до 1 мас. % полоса поглощения смещается в область 560 нм и увеличивается ее интенсивность, что может быть обусловлено увеличением размера частиц золота.

В оптических спектрах образцов Au—In₂O₃ (0.01—0.5 мас. % Au) наблюдаются слабые полосы поглощения в области 300—305 нм. Некоторые авторы, например [22], приписывают поглощение в этой области образованию кластеров Au_n (n < 10), которые могут быть стабилизированы на оксиде индия в результате взаимодействия Au³⁺ с нестехиометрическим оксидом индия. Имеются данные [23] о том, что погло-

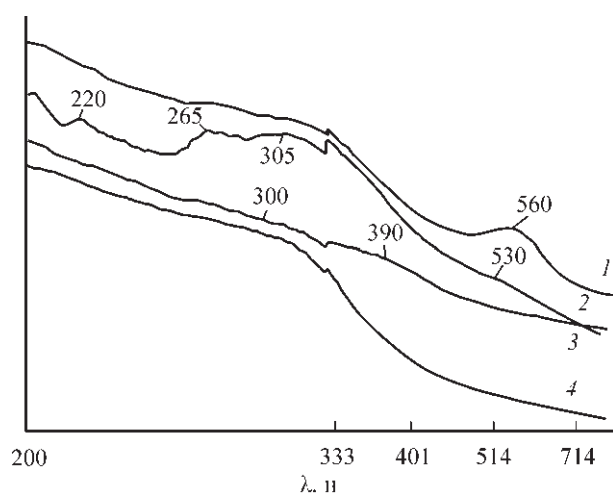
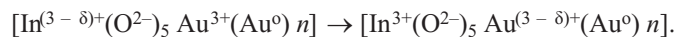


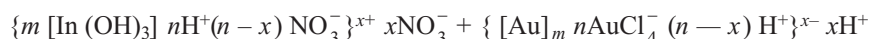
Рис. 5. Оптические спектры пленок Au—In₂O₃ с различным содержанием Au (мас. %) после прокаливания при 700 °С: 1 — 1, 2 — 0.5, 3 — 0.2, 4 — 0.01.

шение при 304 нм характерно для кластеров In_n. Однако при формировании оксида индия путем термической дегидратации гидроксида наиболее характерными дефектами структуры являются однозарядные кислородные вакансии (*F*-центры) и In²⁺. С учетом сказанного появление поглощения в области ~ 300 нм может указывать на образование связи In—Au в системе Au—Fe₂O₃. Контакты In—Au, по-видимому, являются, подобно In—Pt, эффективными катализаторами процессов окисления [22]. Они возникают в результате того, что ионы Au³⁺ занимают кислородные вакансии, характерные для флюоритоподобной кристаллической решетки In₂O₃. Наличие пятикоординированных катионов In³⁺ и кислородных вакансий благоприятствует стабилизации ионных форм и кластеров золота на поверхности частиц оксида индия. Можно предположить, что формируются активные центры типа



На изменение симметрии координационного окружения некоторых ионов индия в Au—In₂O₃ указывает появление линии поглощения при 220 нм и усиление линии при 265 нм. Последняя присутствует и в спектре чистого оксида индия. Указанные полосы поглощения обусловлены переходами с переносом заряда между лигандами O²⁻ и катионами индия. Полоса поглощения при 265 нм может указывать на присутствие катионов индия в координационной сфере атомов кислорода [InO₅], что весьма характерно для In₂O₃ [16], а полоса при 220 нм может быть обусловлена переносом O²⁻ → In³⁺ в координационном комплексе [InO₅Au].

Сравнительные данные ИК и оптической спектроскопии образцов Au—In₂O₃ и In₂O₃, синтезированных золь-гель методом, показывают наличие взаимного влияния компонентов на химическое состояние поверхности и размеры частиц оксида индия и золота в наноразмерной системе Au—In₂O₃. Влияние золота выражается в уменьшении размера частиц оксида индия, замедлении процессов дегидратации гидроксида и кристаллизации оксидной фазы, увеличении содержания гидроксильных групп, связанных с катионами индия. В процессе термической дегидратации и деструкции сложной коллоидной системы



имеет место взаимодействие между образующимися частицами оксида индия и золота, что способствует закреплению на поверхности оксида индия высокодисперсных частиц золота, образованию интерметаллических связей In—Au с частичным переносом электронной плотности и стабилизации окисленного состояния золота на границе раздела $\text{In}^{3+}(\text{O}^{2-})_5 / \text{Au}^{(3-\delta)+}(\text{Au}^0)_n$. С учетом особенностей нестехиометрического состава оксида индия, образующегося при термической дегидратации ксерогеля $\text{In}(\text{OH})_3$, перенос заряда возможен от ионов In^{2+} к Au^{3+} [14].

Заключение. Представленные данные показывают, что в Au— In_2O_3 имеет место эффект так называемого «сильного взаимодействия металл—носитель» (СВМН), который наблюдается в системах, когда наночастицы благородных металлов на поверхности оксидов металлов выполняют роль носителя каталитических систем [24—26]. Эффект СВМН и его влияние на состояние нанесенного металла и его каталитические свойства исследованы для многих систем, включающих частицы Pd, Pt, Ru на поверхности оксидов металлов Al_2O_3 и TiO_2 [27—29], а также частицы Au на поверхности TiO_2 и Fe_2O_3 [30, 31]. При совместном формировании системы «металл—оксид» эффект взаимного влияния выражен в большей степени, чем при нанесении металла на оксид [6]. В системах с СВМН затруднено восстановление ионов благородного металла в восстановительных средах, что приводит к стабилизации на наноразмерных частицах металла ионов в необычных степенях окисления — как с меньшей (например, Pd^+ , Pt^+) так и с большей (Pd^{3+} , Pt^{3+}) степенью окисления по сравнению с основным состоянием. Стабилизацией ионных состояний в наночастицах металла электронным взаимодействием между компонентами и образованием интерметаллических связей объясняются специфические каталитические свойства систем «металл—оксид» с эффектом СВМН [32, 33].

Список литературы

1. Бухтияров В. И. Современные тенденции развития науки о поверхности в приложении к катализу: Установление взаимосвязи структура — активность для гетерогенных катализаторов // Усп. химии. 2007. Т. 76. № 6. С. 596—627.
2. Rotello V. Nanoparticles building blocks for nanotechnology. N. Y.: Kluwer Academic, Plenum Publishers, 2004. P. 1124—1126.
3. Jain P., El-Sayed I., El-Sayed A. Au nanoparticles target cancer // Nanotoday. 2007. V. 2. N 1. P. 18—29.
4. Astruc D., Daniel M.-C. Gold nanoparticles // Chem. reviews. 2004. V. 104. N 1. P. 293—346.
5. Romanovskaya V., Ivanovskaya M., Bogdanov P. A study of sensing properties of Pt- and Au-loaded In_2O_3 ceramics // Sens. Actuators. B. 1999. V. 56. P. 31—36.
6. Ivanovskaya M. Ceramic and film metaloxide sensors obtained by sol-gel method: Structural features and gas-sensitive properties // Electron Technology. 2000. V. 1. N 1—2. P. 108—112.
7. Оводок Е. А., Ивановская М. И., Котиков Д. А. Влияние Au(III) на газочувствительные свойства сенсоров на основе оксида индия // Вестник БГУ. Сер. 2. 2009. № 3. С. 3—6.
8. Орлик Д. Р., Ивановская М. И., Браницкий Г. А., Богданов П. А. Особенности структуры и свойства металлоксидных керамических сенсоров, изготовленных золь-гель методом // Межд. конф. «Сенсор/Техно-93». Тез. докл. Санкт-Петербург, 1993. С. 119—122.
9. Гурло А. Ч., Свиридов В. В., Ивановская М. И. Упорядоченные 3D-агрегаты наночастиц In_2O_3 // II Межд. конф. «Химия высокоорганизованных веществ и научные основы нанотехнологии». Тез. докл. Санкт-Петербург, 1998. С. 248—249.
10. Gurlo A., Ivanovskaya M., Pfau A., Weimar U., Gopel W. Sol-gel prepared In_2O_3 thin films // Thin Solid Films. 1997. V. 307. N 1—3. P. 288—293.
11. Christensen A. N., Broch N. E. Hydrothermal investigation of the system $\text{In}_2\text{O}_3 \times \text{H}_2\text{O} \times \text{Na}_2\text{O}$ and $\text{In}_2\text{O}_3 \times \text{D}_2\text{O} \times \text{Na}_2\text{O}$. The crystal structure of rhombohedral In_2O_3 and of $\text{In}(\text{OH})_3$ // Acta Chem. Scand. 1967. V. 21. N 4. P. 1046—1056.
12. Ревзин Г. Е., Яровой А. А. Растворимость в системе $\text{In}(\text{NO}_3)_3$ — HNO_3 — H_2O и термическое разложение нитрата индия // ЖНХ. 1979. Т. 24. № 8. С. 2233—2238.
13. Химическая энциклопедия: В 5 т. М.: Сов. энциклопедия. 1990. Т. 2. С. 333.
14. Ивановская М. И., Богданов П. А., Гурло А. Ч., Ивашкевич Л. С. Особенности структуры In_2O_3 , полученного термообработкой стабилизированного золя // Неорган. матер. 1998. Т. 34. № 3. С. 329—334.
15. Kravchuk L. S., Ugolev I. I., Kozlov N. S. et al. Textural and paramagnetic properties of amorphous aluminum oxide // React. Kinet. Catal. Lett. 1984. V. 25. N 1—2. P. 55—58.

16. Поротников Н. В., Кондратов О. И. Интерпретация колебательного спектра In_2O_3 // ЖНХ. 1993. Т. 38. № 4. С. 653—655.
17. Wagner F., Galvango S., Milone C. et al. Messbauer characterization of gold/iron oxide catalysts // J. Chem. Soc. Farad. Trans. 1997. V. 93. N 18. P. 3403—3409.
18. Богданов П. А., Романовская В. В., Ивановская М. И. Полупроводниковые сенсоры для определения аммиака // ЖПХ. 1999. Т. 72. № 3. С. 444—447.
19. Похомов Н. А., Юрченко Э. Н., Чернышев А. П. и др. Изучение генезиса фазового состава нанесенных на цинк-алюминиевую шпинель Pt-Sn катализаторов дегидрирования углеводов // Кинетика и катализ. 1981. Т. 22. № 2. С. 488—496.
20. Ченакин С. П., Васильев М. А., Макеева И. Н., Братусь Т. И. Диагностика химического и электронного состояния каталитически-активных наночастиц Au на подложке TiO_2 // II Межд. научн. конф. «Наноструктурные материалы—2010: Беларусь—Россия—Украина». Тез. докл. Киев, 2010. С. 753.
21. Хлебцов Н. Оптика и биофотоника наночастиц с плазмонным резонансом // Квантовая электроника. 2008. Т. 38. № 6. С. 504—529.
22. Haiss W., Thanh Nguyen T. K., Aveyard J., Ferning D. G. Determination of size and concentration of gold nanoparticles from UV-Vis spectra // Anal. Chem. 2007. V. 79. N 11. P. 4215—4221.
23. Tuzovskaya I., Bogdanichikova N., Simakov A. et al. Structure and electronic states of gold species in mordenites // Chem. Phys. 2007. V. 338. P. 23—32.
24. Алексеев О. С., Рындин Ю. А. Механизм взаимодействия металлов VIII группы с оксидами переходных элементов // Усп. химии. 1992. Т. 61. № 4. С. 765—791.
25. Foger K. Dispersed metal catalysts // Catal. Sci. Technol. 1984. V. 6. P. 227—305.
26. Tauster S. J. Strong metal-support interaction // Accounts Chem. Res. 1987. V. 20. N 11. P. 389—394.
27. Tauster S. J., Fung S. C., Garten R. L. Strong metal-support interactions: Group 8 noble metals supported on TiO_2 // J. Amer. Chem. Soc. 1978. V. 100. N 1. P. 170—175.
28. Haller G. L., Resasco D. E. metal-support interaction: Group VIII metals and reducible oxides // Adv. Catal. 1989. V. 36. P. 173—235.
29. Шпиро Е. С., Дюсенбина Б. Б., Ткаченко О. П. и др. Сильное взаимодействие металл—носитель: Роль электронных и геометрических факторов для реальных M/TiO_2 катализаторов // Кинетика и катализ. 1986. Т. 27. № 3. С. 638—647.
30. Haruta M. Gold as a novel catalyst in the 21st century: Preparation, working mechanism and applications // Gold Bulletin. 2004. V. 37. N 1—2. P. 27—36.
31. Kageyama H., Kamijo N., Kobayashi T., Haruta M. XAFS studies of ultra-fine gold catalysts supported on hematite prepared from coprecipitated precursors // Phys. B. 1989. N 158. P. 183—184.
32. Fung S. C. XPS studies of strong metal-support interaction (SMSI) — Pt/ TiO_2 // J. Catal. 1982. V. 76. N 1. P. 225—230.
33. Bond G., Burch R. Strong metal-support interactions and its role in catalysis // Catalysis / Ed. G. C. Bond and G. Webb. L.: Royal Soc. Chem., 1983. V. 6. P. 227—248.