

PACS numbers: 61.46.Bc, 81.07.Wx, 81.16.Hc, 81.20.Fw, 82.45.Jn, 82.65.+r, 82.70.Gg

Новый эффективный метод темплатного синтеза мезопористого Zr, Si-сорбента

С. И. Трофименко, Н. Н. Цыба, Н. А. Ярошенко

*Институт сорбции и проблем эндоэкологии НАН Украины,
ул. Генерала Наумова, 13,
03680, ГСП, Киев, Украина*

Оксиды переходных металлов играют важную роль как промышленные катализаторы и подложки для катализаторов, но их удельные поверхности обычно малы, а структура пор — неопределенная. Материалы типа MSM-41 лишены вышеуказанных недостатков. В данной работе показана возможность разработки темплатным способом эффективного мезопористого Zr, Si-материала на основе дешевых реагентов. Синтезированные материалы обладают высокой удельной поверхностью, определенной структурой пор и каталитической активностью.

Оксиди перехідних металів відіграють важливу роль як промислові катализатори і підкладки для катализаторів, але їх питомі поверхні зазвичай малі, а структура пор — невизначена. Матеріали типу MSM-41 позбавлені цих недоліків. В даній роботі показано можливість розроблення темплатним способом ефективного мезопористого Zr, Si-матеріалу з використанням дешевих реагентів. Синтезовані матеріали характеризуються високою питомою поверхнею, певною структурою пор та каталітичною активністю.

Transitional-metals oxides play an important role as industrial catalysts and substrates for catalysts, but their specific surfaces are usually small, and structure of pores is indefinite. The materials of MSM-41 type do not possess these disadvantages. The possibility to develop the effective mesoporous Zr, Si-materials on the basis of cheap reagents by template method is presented in this paper. The synthesized materials have high specific surface, particular porous structure, and catalytic activity.

Ключевые слова: темплатный синтез, мезопористый сорбент, оксиды циркония и кремния, промышленные ПАВ.

(Получено 25 мая 2008 г.)

Оксиды переходных металлов играют важную роль как промышленные катализаторы и подложки для катализаторов, но их удельные поверхности обычно малы, а структура пор — неопределенная. Поэтому делается много попыток получить материалы типа МСМ-41, которые лишены вышеуказанных недостатков и которые содержали бы в структуре неорганического каркаса один или несколько оксидов переходных металлов [1–3].

Обычно для таких темплатных синтезов используют в качестве источника кремнезема тетраэтилортосиликат (ТЭОС) или силикат натрия, а для оксидов переходных металлов — алкоксиды необходимых металлов или их неорганические соли (сульфаты, хлориды,

ТАБЛИЦА 1. Структурная характеристика Si, Zr-содержащих мезопористых образцов.

№ синтеза, соотношение Zr:Si, моно- или битемплат	№ обр.	Условия гидротермальной и термической обработок	РФА		$S_{уд.}$, м ² /г	
			d_{100} , □	I	по Ar	по N ₂ уравни. ВЕТ
1	2	3	4	5	6	7
№ 1, 1:2 монотемплат	1	М.р., 80°, +530°	—	—	680	—
	2	Исх. +600°	—	—	500	—
№ 2, 1:2 битемплат	3	H ₂ O, 80°, +530°	—	—	1050	750
	4	H ⁺ , 80°, +530°	—	—	880	672
№ 3, 1:2 битемплат	5	Исх. +530°	—	—	900	—
	6	H ₂ O, 80°, +530°	—	—	760	—
№ 4, 1:5, монотемплат	7	Исх. +600°	—	—	890	350
	8	H ⁺ , 80°, +700°	47,8	6800	880	—
№ 5, 1:9 монотемплат	9	H ₂ O, 80°, +710°	42,1	7150	790	—
	10	М.р., 80°, +600°	46,5	8400	950	—
№ 6, 1:5 монотемплат	11	Исх. +600°	42,0	4300	740	—
	12	М.р. 80°, +600° + шир. обл.	41,1	8700	960	—
№ 7, 1:5 монотемплат	13	Исх. +600°	40,2	9300	980	—
	14	H ₂ O, 80° +710°	38,4	7400	690	—
№ 6, 100% SiO ₂ , монотемплат, контрольный	15	М.р. 80° +710°	38,4	7500	680	—
	16	H ₂ O, 80° +600°	43,1	10000	1070	—
№ 7, 1:5 монотемплат	17	Исх. +600° + шир. обл.	41,0	9400	950	—
	18	М.р. 80° +590°	43,1	4300	1000	671
№ 7, 1:5 монотемплат	19	H ₂ O, 80° +600°	47,7	12000	1000	—
	20	М.р. 80° +600° + шир. обл.	47,8	8500	1010	—
№ 6, 100% SiO ₂ , монотемплат, контрольный	21	Исх. +600° + шир. обл.	41,0	6000	740	545
	22	Исх. +600°	44,2	11600	1100	—
	23	H ₂ O, 80° + 600°	46	14000	1300	—

* — это означает, что на дифрактограмме не было рефлекса.

нитраты) [4–6]. В темплатном синтезе материалов типа МСМ-41 чаще используют катионные длиннорадикальные поверхностно-активные вещества (ПАВ) на основе четвертичного аммония, но другие представители этого класса также высокоэффективны [7–8]. Менее исследован темплатный синтез на основе неионогенных и анионных ПАВ [9, 10]. В последние годы опубликованы работы, в которых вместо дорогих индивидуальных мицеллообразующих ПАВ применяли узкие фракции промышленных мицеллообразующих ПАВ, что значительно удешевляет стоимость конечного материала [8, 11].

В данной работе показана возможность разработки эффективного мезопористого Zr, Si-материала на основе дешевых реагентов: силиката натрия, хлористого циркония и промышленной фракции ПАВ. Свежесинтезированный материал разделялся на несколько частей. Одна часть (в табл. 1 она обозначена «исх.») прокаливалась без гидротермальной (ГТ) обработки, а другие подвергались ГТ обработке: в дистиллированной воде, в подкисленной (H^+) и в маточном растворе (м.р.). Термообработку проводили при таких температурах: 430, 530, 600, 700°C. Характеристика конечного мезопористого Zr,Si-материала представлена в таблице 1.

Из данных по РФА и $S_{уд.}$ видно, что оптимальная температура прокаливания 600°C. Величины $S_{уд.}$ этих образцов конкурентны с таковыми, опубликованными в англоязычных журналах, где приводятся данные для кремний-, цирконий-содержащих мезопористых сорбентов, синтезированных на основе TEOS'а и алкоксидов циркония.

Все образцы аморфные, это видно из приведенных дифрактограмм, рис. Для образцов, на дифрактограммах которых не было рефлекса, в табл. 1 поставлен прочерк. Из таблицы видно, что по разрабатываемому методу можно получить кремний-, цирконий-содержащие материалы при различном молярном соотношении оксидов циркония и кремния в неорганическом каркасе. Многие из образцов определялись по РФА также в области дальних углов (рис.; в табл. 1 обозначено: + шир. обл.). Видно, что оксид циркония не выделяется в конечном материале в отдельную фазу, а встраивается в результате многостадийных преобразований в неорганический каркас.

Из данных по изотермам адсорбции–десорбции азота мезопористыми образцами определен средний диаметр пор (от 20 до 60 Å).

Опыты по гидролитической устойчивости Zr, Si-образцов (в ки-

ТАБЛИЦА 2. Содержание циркония в мезопористых образцах. Номера образцов соответствуют таковым в табл. 1.

№ образца		1	19	15
Zr, %	теоретически	31	17	10
	определено экспериментально	24	15	10

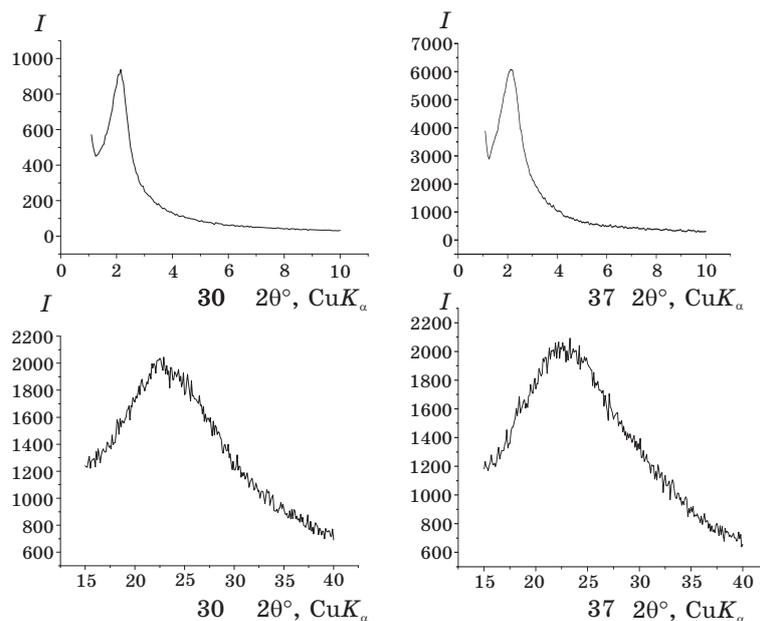


Рис. Дифрактограммы мезопористых образцов № 17 и 21 в малых и дальних углах. Номера образцов соответствуют таковым в табл. 1.

слой среде — рН 2, а в щелочной — рН 10) показали, что конечный кальцинированный материал достаточно гидролитически устойчив. Повторные измерения величин их удельной поверхности уменьшились немного (примерно на $100 \text{ м}^2/\text{г}$), а дифрактограммы практически не изменились.

ВЫВОДЫ

Показана возможность разработки эффективного мезопористого Zr, Si-материала на основе дешевых реагентов: силиката натрия, хлористого циркониила и промышленной фракции ПАВ. Этот материал обладает высокой удельной поверхностью (до $900 \text{ м}^2/\text{г}$), каталитически активен, гидролитически устойчив.

Его стоимость в ~ 100 раз меньше аналогичного материала, синтезированного с использованием TEOS'а и индивидуального мицеллообразующего ПАВ.

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

1. Q. Huo, D. I. Margolese, U. Ciesla et al., *Chem. Mater.*, **6**: 1176 (1994).
2. Q. Huo, D. I. Margolese, U. Ciesla et al., *Nature*, **368**: 317 (1994).

3. M. S. Wong and J. Y. Ying, *Chem. Mater.*, **10**: 2067 (1998).
4. S. Lee, B.-C. Lee, K.-Y. Lee, S.-H. Lee, and M. Iwamoto, *Environmental Technology*, **28**: 785 (2007).
5. L. F. Chen, L. E. Noreca, J. Navarrete, and J. A. Wang, *Mat. Chem. and Phys.*, **97**: 236 (2006).
6. L. Fu-xiang, Z. Xiang-di, L. Rui-feng, and X. Ke-chang, *J. Fuel Chem. and Technol*, **32**: 471 (2004).
7. D. Khushalani, A. Kuperman, N. Coombs, and G. A. Ozin, *Chem. Mater.*, No. 8: 2188 (1996).
8. Н. А. Ярошенко, А. В. Швец, В. В. Стрелко, В. Г. Ильин, *Коллоид. журн.*, **65**: 563 (2003).
9. D. Zhao, J. Feng, Q. Huo et al., *Science*, **279**: 548 (1998).
10. A. S. Kovalenko, N. A. Yaroshenko, V. V. Strelko, and V. G. Ilyin, *Adsorption Science&Technology*, **20**: 433 (2002).
11. Н. А. Ярошенко, В. Г. Ильин, *Журн. прикл. химии*, **77**: 1787 (2004).