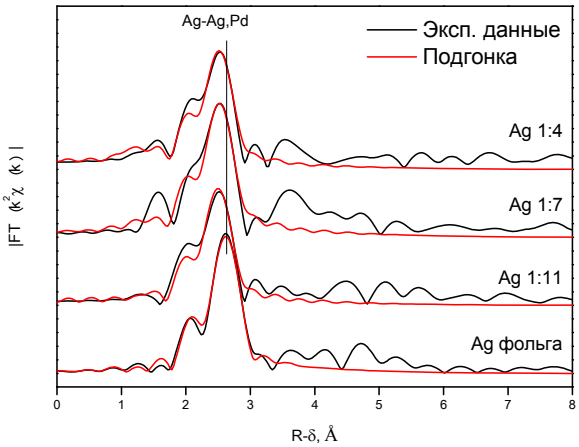

Рис. 4. Фурье-трансформанты спектров EXAFS К края поглощения серебра в исследованных катализаторах

Литература

1.Bal'zhinimaev B. S., Barelko V. V., Suknev A. P., Paukshtis E. A., Simonova L. G., Goncharov V. B., Kirillov V. L., and Toktarev A. V. // Catalysts Based on Fiberglass Supports: V. Absorption and Catalytic Properties of Palladium Catalysts Based on a Leached Silica-Fiberglass Support in the Selective Hydrogenation of an Ethylene–Acetylene Mixture. // Kinetics and Catalysis. 2002. V. 43. No. 4. P. 542.

2.Mironenko O.O., Shitova N.B., Kotolevich Y.S., Sharafutdinov M.R., Struikhina N.O., Smirnova N.S., Kochubei D.I., Protasova O.V., Trenikhin M.V., Stonkus O.A., Zaikovskii V.I., Goncharov V.B., Tsyrulnikov P.G. // Investigation of Pd/fiber glass and Pd/5%γ-Al_2O_3/ fiber glass catalysts prepared by surface self-propagation thermosynthesis. Int. J. SHS. 2012. V. 21. № 2. P. 139.

Сведения об авторах

Гончаров Владимир Борисович. Ведущий научный сотрудник ФГБУН Ин-т катализа им. Г.К. Борескова СО РАН, отдел поисковых и прикладных исследований, лаборатория исследований и испытаний новых материалов в катализе, старший научный сотрудник, доктор химический наук (по специальности 02.00.04-физическая химия),

Контактный адрес: пр. Ак. Лаврентьева 5, г. Новосибирск, 630090, Россия, т. (383)3308679, E-mail: GVB@catalysis.ru

УДК 544.234.6; 544.227; 544.228

doi:10.18.101/978-5-9793-0883-8-44-48

Синтез и твердофазные превращения оксидных материалов в углеродном нанореакторе

А. М. Володин*, В. И.Зайковский, В. О. Стояновский [1]

[1]ФГБУН Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН,

630090, Россия, г. Новосибирск, пр. академика Лаврентьева, 5, *e-mail: volodin@catalysis.ru

Аннотация

В работе показано, что нанесенное на поверхность нанокристаллических оксидов углеродное покрытие может быть проницаемым для газофазных реагентов и способно выполнять функции достаточно прочной оболочки нанореактора, внутри которой наночастицы оксидов могут превращаться в наноматериалы другой химической природы либо другого фазового состава. Наличие углеродного покрытия препятствует спеканию частиц твердофазного продукта реакции и делает возможным синтез новых наноматериалов с размерами частиц близкими к размерам частиц исходных нанооксидных прекурсоров. Показана эффективность такого подхода к созданию дисперсных оксидных материалов на основе TiO_2, Al_2O_3. и алюминатов кальция структуры C12A7.

Ключевые слова: нанотехнологии, наноматериалы, углеродный нанореактор, твердофазные реакции, оксиды, C12A7

Synthesis and Solid-state Transformation of Oxide Materials in Carbon Nanoreactor

A. M. Volodin*, V. I. Zaikovskii, V. O. Stoyanovskii [1],

[1]Boreskov Institute of Catalysis SB RAS, 630090, Novosibirsk, pr. Acad. Lavrentieva, 5,

*e-mail: volodin@catalysis.ru

Abstract

The study shows that carbon coating deposited on the surface of nanocrystalline oxides can be penetrable for gaseous reagents and can act as a relatively simple shell of a nanoreactor where oxide nanoparticles can be transformed into nanomaterials of different chemical origin or different phase composition. The presence of the carbon coating prevents sintering of the nanoparticles of the solid-state reaction product and makes it possible to synthesize new nanomaterials with particle sizes close to the dimensions of the initial nanooxide precursors. The approach was shown to be efficient for synthesis of finely dispersed oxide materials based on TiO_2, Al_2O_3. and calcium aluminates with structure C12A7.

Keywords: nanotechnology, nanomaterials, carbon nanoreactor, solid state reactions, oxides, C12A7

Способность твердых тел к фазовым и химическим превращениям во многих случаях зависит от размера их частиц. Наиболее ярко размерные эффекты проявляются для частиц , размеры которых лежат в нанометровом диапазоне (1-10 нм). К настоящему времени хорошо отработаны методы синтеза нанокристаллических оксидов, размеры частиц которых лежат в указанном диапазоне. Использование их в качестве прекурсоров для синтеза новых наноматериалов с сохранением размеров исходных наночастиц представляет значительный интерес для многочисленных приложений. Основной проблемой при решении такой задачи является спекание и укрупнение исходных наночастиц при протекании твердофазных химических превращений, требующих, как правило, высоких температур. Одним из способов решение этой проблемы является нанесение на поверхность наночастиц углеродного покрытия. Такое покрытие препятствует спеканию частиц, стабилизирует их размер и может выполнять функции оболочки нанореактора, внутри которого протекают твердофазные реакции.

В настоящей работе представлены результаты исследования методами XRD, просвечивающей электронной микроскопии высокого разрешения (HRTEM) и лазерно-индуцированной люминесценции (LIL) фазовых и химических превращений нанокристаллических оксидов в системах C@TiO_2, C@Al_2O_3 и бинарных кальций алюминатных систем C@C12A7.

Экспериментальная часть

В работе использовали: нанокристаллический TiO_2 полученный золь-гель методом с использованием н-бутоксида титана в качестве прекурсора и смеси этанола и толуола в объемном соотношении 1:3 в качестве растворителя. После прокалки на воздухе при 500 °C его поверхность составляла около 90 м2/г. Образец γ-Al_2O_3 был получен прокалкой псевдобемита “PURAL” фирмы “Condea” в муфеле при 720 °C в течение 6 часов. Выдерживанию образца при 720 °C предшествовал его линейный нагрев до этой температуры со скоростью1.5 °C/мин. Удельная поверхность полученного γ-Al_2O_3 составляла около 210 $м^2$/г. В качестве предшественников для синтеза C12A7 материалов мы использовали либо смесь гидроксидов алюминия и кальция, либо их двойные гидроксиды соответствующей стехиометрии. Углеродное покрытие на поверхность исходных оксидных наночастиц наносили путем разложения поливинилового спирта.

Рентгенофазовый анализ образцов проводили при помощи дифрактометра Brucker D8. Микроснимки просвечивающей электронной микроскопии высокого разрешения были получены с использованием прибора JEM-2010CX Регистрацию спектров люминесценции проводили на спектрофотометре на базе монохроматора МДР-12 (ЛОМО) и спектроскопической камеры LN/CCD-1100PF/UV (Princeton Ins., США). Для возбуждения спектров люминесценции использовали лазер на ионизированном аргоне ЛГН-402 (Россия) с длиной волны 514.5 нм.

Более подробно методики синтеза образцов, нанесения углеродного покрытия и проведения экспериментов были описаны в наших работах ранее [1-4].

Результаты и обсуждение

1. Двуокись титана (TiO_2)

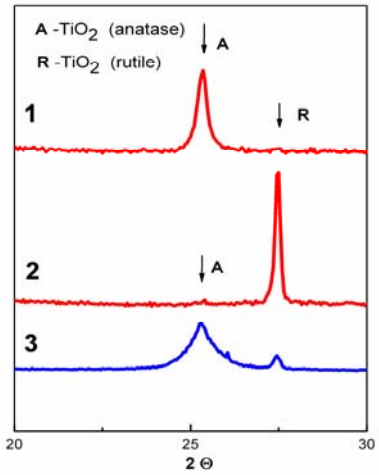

Рис. 1. Дифрактограммы образцов TiO_2 (1, 2) и C@TiO_2 (3): после прогрева образцов при 500 °C (1) и 750 °C (2, 3)

На рис. 1 приведены дифрактограммы, характеризующие поведение образцов TiO_2 и C@TiO_2 после их прокаливания в атмосфере аргона. Хорошо видно, что наличие углеродного покрытия препятствует спеканию наночастиц и способствует стабилизации их размера. Размер частиц анатаза в таких материалах стабилизирован на уровне 10-12 нм даже после термообработки при 750 °C (рис.1, кривая 3). В таком образце C@TiO_2 практически отсутствует фаза рутила, тогда как образец TiO_2 без углеродного покрытия в таких же условиях полностью превращается в рутил (рис. 1, кривая 2). Исследовать фазовые превращения в системе C@TiO_2 при более высоких температурах оказалось невозможным, поскольку начиная с температур 800-850°C протекают процессы карботермического восстановления диоксида титана, углеродная оболочка разрушается и происходит формирование достаточно крупных частиц нестехиометрических фаз оксидов титана. Полученные данные однозначно

указывают на то, что углеродное покрытие позволяет стабилизировать размер и фазовый состав находящихся внутри него наночастиц анатаза.

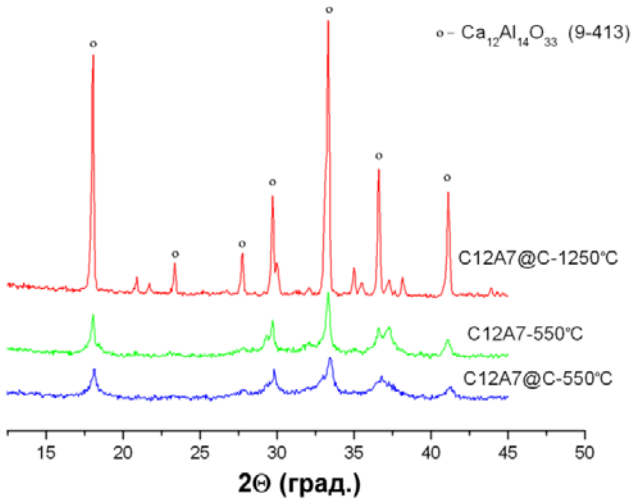

Рис.2. Дифрактограммы образцов Al_2O_3 и $C@Al_2O_3$ после их прокалки в течении 6 часов при температуре 1250 °C. Прогрев Al_2O_3 проводился на воздухе, а образца $C@Al_2O_3$ – в потоке аргона

2. Оксид алюминия (γ-Al_2O_3)

Оксид алюминия – один из наиболее широко используемых в современных химических технологиях адсорбент и носитель для катализаторов. Он сохраняет высокую удельную поверхность в диапазоне температур до 700-800°C. Дальнейшее повышение температуры сопровождается укрупнением частиц, снижением его удельной поверхности и его превращением, в конечном счете, в корунд (α-Al_2O_3). Нанесение углеродного покрытия на γ-Al_2O_3 , как и в случае TiO_2, препятствует укрупнению частиц гамма оксида алюминия и существенно повышает его термическую стабильность. Из приведенных на рис.2 результатов хорошо видно, что для Al_2O_3 при температуре 1250 °C наблюдается практически полное превращение материала в корунд (α-Al_2O_3), в то время как для покрытого углеродом оксида алюминия $C@Al_2O_3$ в этих условиях образования корунда практически не наблюдается.

Для диагностики процесса образования фазы корунда и тэта фазы оксида алюминия на самых начальных стадиях процесса использовался метод люминесценции, позволяющий надежно детектировать появления этих фаз по характерным полосам в спектрах люминесценции (рис.3).

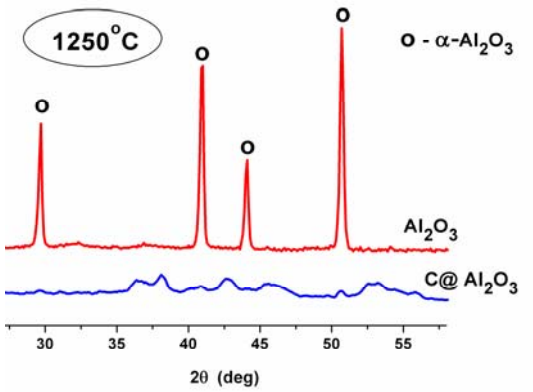

Рис. 3. а) Спектры люминесценции образцов γ-Al_2O_3 (1), прокаленных в потоке аргона при температуре 960°C в течение 24 часов. б) Зависимость содержания фазы корунда в образцах Al_2O_3 (2), $C@Al_2O_3$ (3) и □-фазы в $C@Al_2O_3$ (4), определенная по интенсивности линий R_α и $R_□$ ионов Cr^{3+} при возбуждении в полосе $^4A_2 \rightarrow {}^4T_2$ (λ_{ex}=514.5 нм). Значения для $C@Al_2O_3$ увеличены в 5 раз. Перед проведением люминесцентных измерений для образца $C@Al_2O_3$ углеродное покрытие удаляли прокаливанием на воздухе при температуре 750 °C.

Приведенные на этом рисунке данные также свидетельствуют о том, что углеродное покрытие препятствует протеканию фазовых превращений в этой системы и этот эффект можно диагностировать на самых начальных стадиях этого процесса.

3. Алюминат кальция C12A7.

Бурный интерес исследователей в последнее десятилетие к алюминатам кальция структуры C12A7 (стехиометрия 12CaO·7Al2O3), вызван уникальными химическими и электрофизическими свойствами, которые были открыты и исследованы в работах группы H. Hosono [5-7]. Материалы обладают уникальными эмиссионными [5,6], оптическими [6] и химическими [7] свойствами и, судя по их характеристикам, могут быть использованы в качестве кислород- и водород-проницаемых мембран. Эти соединения содержат стабильный катионный каркас $[Ca_{24}Al_{28}O_{64}]^{4+}$ и достаточно подвижную анионную подрешетку $4X^-$. Химические и электрофизические свойства получаемых материалов

можно варьировать в очень широком диапазоне простой заменой анионов X^-. Особо выделяются в этом ряду материалы, содержащие нестабильные (активные) формы анионов H^-, O^-, O_2^- и e^-. Практически все известные методы синтеза этих материалов, как правило, включают стадию получения расплава C12A7 при температуре 1500-1600 °C. Естественно, получить дисперсный материал в таких условиях не представляется возможным.

Нами проведен синтез этих материалов в условиях, когда на их поверхность было нанесено углеродное покрытие (материал C@C12A7).

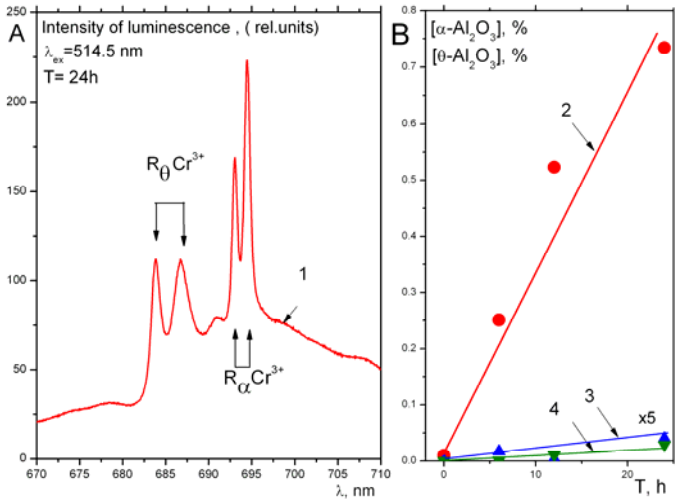

Рис. 4. Дифрактограммы образцов C12A7 и C@C12A7 после прокаливания в атмосфере аргона при различных температурах

На рис. 4 показаны дифрактограммы образцов C12A7 и C@C12A7 после прокаливания при различных температурах. И в том и в другом случае образцы представляют собой монофазный алюминат кальция C12A7 со структурой майенита, формирование которой происходит, начиная с температур 550°C. Структура сохраняется при прокалке образцов на воздухе либо в атмосфере аргона до 1450 °C. Однако, в отсутствие углеродного покрытия наблюдается сильное спекание наночастиц начиная с температуры 1100 °C. Углерод предотвращает спекание и позволяет стабилизировать дисперсное состояние образцов. Данные электронной микроскопии свидетельствуют о том, что характерные размеры частиц C12A7 внутри углеродного покрытия после прокаливания при 1380 °C составляют 100 нм (Рис. 5).

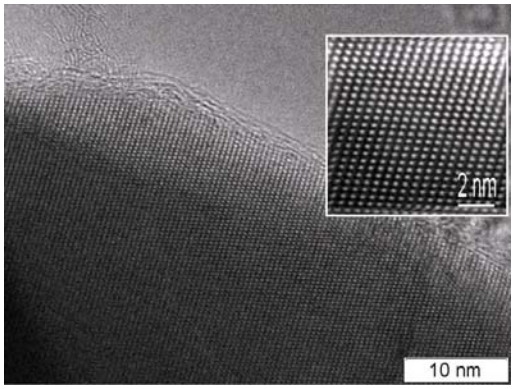

Рис. 5. Снимок просвечивающей электронной микроскопии высокого разрешения образца C12A7 после прокаливания в углеродной оболочке при 1380 °C в атмосфере аргона. На поверхности частицы хорошо заметны покрывающие ее графеновые слои. На вставке: участок снимка после Фурье-фильтрации

Заключение

Приведенные результаты свидетельствуют о том, что именно сохранение малых размеров частиц является ключевым фактором, препятствующим фазовым превращениям в рассмотренных $C@TiO_2$ и $C@Al_2O_3$ системах. Наличие углеродного покрытия препятствует спеканию частиц и делает возможным синтез новых материалов с размерами частиц, близкими к размерам частиц исходных оксидных прекурсоров.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского Научного Фонда (РНФ) (проект № 16-13-10168).

Литература

1. Mishakov I.V., Bedilo A.F., Richards R.M., Chesnokov V.V., Volodin A.M., Zaikovskii V.I., Buyanov R.A., Klabunde K.J. // “Nanocrystalline MgO as a dehydrohalogenation catalyst.” J. Catal. 206(1), 40-48 (2002).

2. Mishakov I.V., Zaikovskii V.I., Heroux D.S., Bedilo A.F., Chesnokov V.V., Volodin A.M., Martyanov I.N., Filimonova S.V., Parmon V.N., Klabunde K.J. // "CF_2Cl_2 decomposition over nanocrystalline MgO: Evidence for long induction periods." J. Phys. Chem. B. 109(15), 6982-6989 (2005).
3. Volodin A.M., Bedilo A.F., Heroux D.S., Zaikovskii V.I., Mishakov I.V., Chesnokov V.V., Klabunde K.J. // "Nanoscale oxides as destructive sorbents for halogenated hydrocarbons." NATO Science Series II. Mathematics, Physics and Chemistry. 2006. V. 228 (Surface Chemistry in Biomedical and Enviromental Science). P. 403-412. Springer.
4. Володин А.М., Бедило А.Ф., Мишаков И.В., Зайковский В.И., Ведягин А.А., Кенжин Р.М., Стояновский В.О., Голохваст К.С. // "Углеродный нанореактор для синтеза нанокристаллических высокотемпературных оксидных материалов." Российские нанотехнологии, 9(11-12), 78-82 (2014).
5. Li Q.X., Hosono H., Hirano M., Hayashi K., Nishioka M., Kashiwagi H., Torimoto Y., Sadakata M. // "High-intensity atomic oxygen radical anion emission mechanism from $12CaO{\cdot}7Al_2O_3$ crystal surface." Surface Science, 527, 100-112 (2003).
6. Kim S.W., Toda Y., Hayashi K., Hirano M., Hosono H. // "Synthesis of a room temperature stable $12CaO{\cdot}7Al_2O_3$ electride from the melt and its application as an electron field emitter." Chemistry of Materials. 18, 1938-1944 (2006).
7. Yang S.W., Kondo J.N., Hayashi K., Hirano M., Domen K., Hosono H. // "Partial oxidation of methane to syngas over promoted C12A7." Appl. Catal. A. 277 239-246 (2004).

Сведения об авторах
Володин Александр Михайлович, доктор химических наук, ведущий научный сотрудник Института катализа им. Г.К.Борескова СО РАН, г. Новосибирск, 630090, volodin@catalysis.ru
Зайковский Владимир Иванович, кандидат химических наук, старший научный сотрудник Института катализа им. Г.К.Борескова СО РАН, г. Новосибирск, 630090, viz@catalysis.ru
Стояновский Владимир Олегович, кандидат физико-математических наук, научный сотрудник Института катализа им. Г.К.Борескова СО РАН, г. Новосибирск, 630090, stoyn@catalysis.ru

УДК 542.973:546.824-31:544.72.023.2:544.478.1
doi:10.18.101/978-5-9793-0883-8-48-52

Свойства каталитических покрытий, приготовленных золь-гель методом, для тонкого органического синтеза

Л. Б. Охлопкова[1], М. А. Керженцев[1], З. Р. Исмагилов[1,2]
[1] Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН, Лаврентьева просп. 5, Новосибирск 630090, Россия,
e-mail: mila65@catalysis.ru
[2] Институт углехимии и химического материаловедения ФИЦ УУХ СО РАН,
Советский просп. 18, Кемерово 650000, Россия

Аннотация
Реализация процесса интенсификации, а именно, любое развитие химической инженерии, которое приводит к экологически безопасной и энергоэффективной технологии, является самой популярной стратегией для разработки новых химических процессов и оборудования. Микрореакторная технология является одним из кандидатов с огромным потенциалом для достижения цели благодаря преимуществам перед традиционными химическими процессами, например, более эффективным перемешиванию, тепло- и массопереносу; низкому классу опасности; более высокому выходу продуктов; низким капиталовложениям и возможности легкого масштабирования. В данной работе мы рассматриваем наши последние достижения в области синтеза и исследования физико-химических и каталитических свойств покрытий на внутренней поверхности микрокапиллярного реактора для селективного гидрирования ацетиленовых спиртов.
Ключевые слова: микрокапилляр, золь–гель метод, диоксид титана, палладий, гидрирование, 2-метил-3-бутин-2-ол

Properties of the Catalytic Coating Prepared by Sol-gel Method for Fine Chemicals

L. B. Okhlopkova[1], M. A. Kerzhentsev[1], Z. R. Ismagilov[1,2]
[1]Boreskov Institute of Catalysis, Lavrentyeva ave. 5, Novosibirsk 630090, Russia,
e-mail: mila65@catalysis.ru
[2]Institute of Coal Chemistry and Material Science, Sovetsky ave. 18, Kemerovo 650000, Russia

Abstract
Implementation of process intensification, namely, any chemical engineering development that leads to environmentally safe and energy-efficient technology, is the most popular strategy for developing new chemical processes and equipment. Microreactor technology is one of the candidates with great potential to achieve the goal due to the advantages over traditional chemical processes, for example, more efficient mixing, heat and mass transfer; low hazard class; higher yield of product, lower capital cost and easy scale-up. The paper considers recent advances in the synthesis and investigating physico-chemical and catalytic properties of the coating on the inner surface of the microcapillary reactor for selective hydrogenation of acetylene alcohols.
Keywords: microcapillary, sol-gel method, titanium dioxide, palladium, hydrogenation, 2-methyl-3-butyn-2-ol

Введение

Для тонкого органического синтеза и фармацевтических производств, внедрение катализаторов устраняет недостатки стехиометрических синтезов, т. е. большое количество отходов (неорганиче-