

ТЕМПЛАТНЫЙ СИНТЕЗ МАКРОПОРИСТЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ ОКСИДОВ ВОЛЬФРАМА

Папынов Е.К., Авраменко В.А., Майоров В.Ю., Непомнящий А.В.,
Кайдалова Т.А.

*Институт химии Дальневосточного отделения РАН,
Владивосток, Россия*

В настоящее время подавляющее большинство химических процессов связано с использованием гетерогенного катализа, при этом химизм протекания реакций напрямую зависит от природы используемых катализаторов. Согласно этому, исследования в области разработки принципиально новых каталитических материалов с определенной совокупностью свойств, структурой и составом являются приоритетным направлениями в области развития катализа и химической промышленности в целом.

Достаточно интенсивно во всем мире исследуются каталитические и сорбционные свойства пористых оксидов вольфрама. Это объясняется выраженными особенностями строения электронной оболочки вольфрама, за счет чего данный металл и его устойчивые соединения проявляют высокую химическую активность, а пористость придает дополнительные свойства материалу.

Получение такого рода пористых оксидных материалов возможно с использованием темплатного синтеза, позволяющего контролировать форму и размер пор в синтезируемых материалах. Метод заключается в гидролизе и поликонденсации соединений, содержащих целевые атомы металлов, в присутствии органического темплата (мицелл поверхностно-активных веществ (ПАВ), либо растворов полимеров и эмульсий полимеров в водных средах). Образующиеся в ходе гидролиза и поликонденсации полигидроксокомплексы организуются вокруг мицелл ПАВ, или коллоидных частиц эмульсии, а после удаления органической фазы образуется материал с соответствующей формой и упорядоченным размером пор [1, 2].

Целью настоящего исследования являлась разработка способов темплатного синтеза макропористых материалов на основе оксидов вольфрама. Изучение каталитических свойств синтезируемых материалов в условиях жидкофазного окисления.

Экспериментальная часть.

Реактивы. В качестве темплата использовали промышленную силоксан-акрилатную эмульсию марки КЭ 13-36 (содержание твердой фазы 50%, средний размер частиц 160 нм) производства ООО «Астрохим» (г. Электросталь), коллоидные свойства которой описаны в [3, 4]. Прекурсором вольфрама являлся вольфрамат натрия ($\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, химически чистый). Восстановитель - TiCl_3 (3% солянокислый раствор, химически чистый).

Методика синтеза. Синтез макропористого материала на основе оксидов вольфрама осуществляли по следующей схеме (рис. 1).

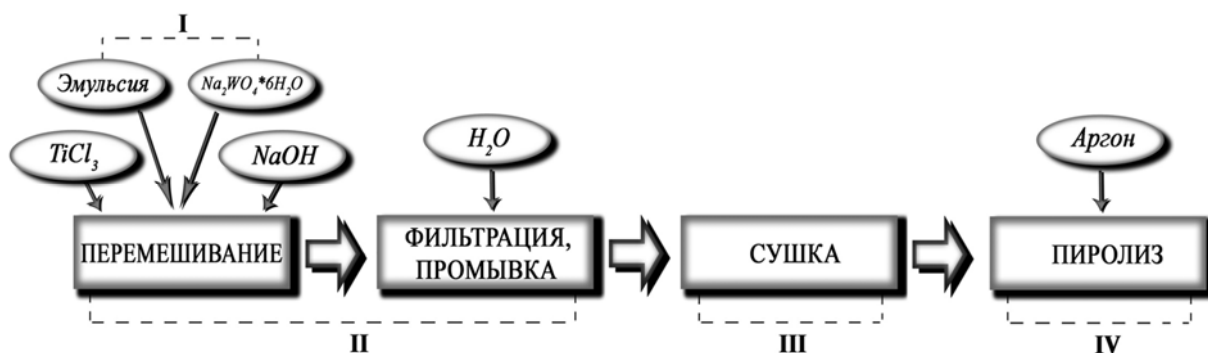


Рисунок 1. Общая технологическая схема синтеза макропористых материалов на основе оксидов вольфрама

Стадии получения соответствующих продуктов: I- золь; II- гель; III- ксерогель; IV- макропористый материал.

К промышленной силоксан-акрилатной эмульсии с разбавлением 1:10 при перемешивании добавляли раствор гидролизующейся соли: вольфрамата натрия (5 г $\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ в 10 мл дистиллированной воды). Затем полученный раствор вольфрамата в смеси с эмульсией восстанавливали до вольфрамовой сини добавлением 45 мл 3%-го солянокислого раствора TiCl_3 . pH раствора не ниже 4, регулировали добавлением 1н NaOH. Полученный раствор интенсивно перемешивали на магнитной мешалке в течение 1 часа, после чего отстаивали, затем отфильтровывали образующийся осадок на бумажном фильтре, промывали дистиллированной водой и сушили гидрогель при температуре 90 °С, в течение 2 часов. Удаление органического темплата осуществляли путем прокаливании высушенного ксерогеля на лабораторной пиролизной установки (рис. 2) при различных температурах (400-900 °С) в инертной среде.

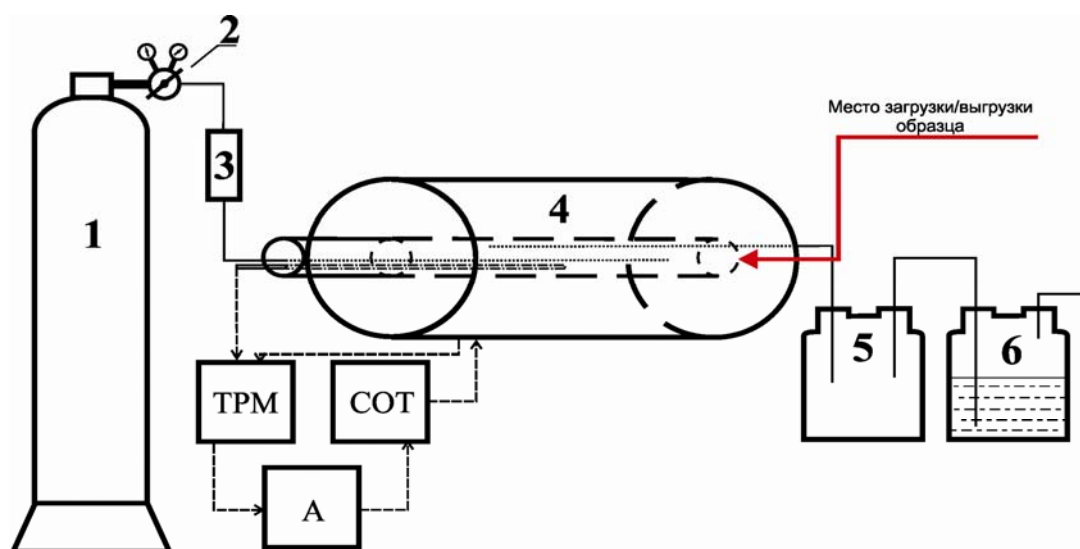


Рисунок 2. Схема лабораторной установки для проведения процессов пиролиза

*1- баллон с аргонem; 2- редуктор; 3- ротаметр; 4- трубчатая печь;
5 и 6 -ловушки для отходящих газов (воздушная и щелочная);
ТРМ- регулятор нагрева; СОТ- силовой однофазный трансформатор;
А- автоматический регулятор напряжения.*

Прокаливание высушенного ксерогеля проводили в трубчатой печи (4) с электрическим нагревом, регулируемым силовым однофазным трансформатором (СОТ) и автоматическим регулятором напряжения (А). Температурный контроль осуществляли с помощью регулятора нагрева (ТРМ). Источником инертного газа (аргона) являлся баллон (1), расход газа контролировался редуктором (2) и ротаметром (3). Газообразные органические вещества выделяющиеся в процессе термической деструкции (пиролиза) улавливались с помощью ловушки (6) наполненной концентрированным раствором щелочи.

Идентификацию полученных образцов осуществляли с помощью рентгенофазового анализа (РФА) на многоцелевом рентгеновском дифрактометре «Дрон-3» (пр-во Россия). Удельную поверхность определяли на приборе «Сорбтометр-М» (пр-во Институт катализа СО РАН, Россия).

СЭМ изображения образцов были получены с помощью сканирующего электронного микроскопа HITACHI S-3400N (пр-во Япония). Образцы крепились к специальным держателям с помощью двухстороннего проводящего скотча. Так как образцы не являлись диэлектриками, тонкий проводящий слой металла не напыляли. Практически все изображения были получены при низком ускоряющем напряжении. Это позволило более точно разглядеть тонкие структуры образца. Снимки получали с использованием детектора вторичных электронов (SE) и секторного твердотельного детектора обратно-рассеянных электронов (BSE). SE-детектор позволял увидеть особенности поверхностной структуры, а BSE-детектор использовался для иллюстрации фазового состава образца.

Каталитическую активность исследовали по отношению к жидкофазному окислению красителя - метиленового синего (МС) перекисью водорода определяли по изменению оптической плотности раствора красителя, на спектрофотометре марки «UV mini-1240» (пр-во Shimadzu, Япония).

Обсуждение результатов.

Согласно известным литературным данным и результатам ранее проведенных исследований в области темплатного синтеза представленных в работах [1-3], после введения в раствор эмульсии прекурсоров неорганических гидроксидов (в виде раствора соли гидролизующегося металла) беспрепятственно происходит образование геля соответствующего гидроксида металла вокруг мицелл эмульсии. Дальнейшее высушивание и прокаливание которого приводит к образованию пористого оксидного материала.

В случае темплатного синтеза макропористых материалов на основе оксидов вольфрама получение стабильного коллоидного раствора (геля) гидратированных оксидов данного металла осуществляли восстановлением вольфрамата натрия до «вольфрамовой сини» ($\text{WO}_3\text{--}n(\text{OH})_n$, $n = 0,5\text{--}0,1$) [5]. Детальная схема синтеза представлена на рис. 3.

Из рисунка 3 следует что, полученный гель «вольфрамовой сини» (Б) включающий частицы эмульсии (А) после фильтрования, промывки и сушки на воздухе подвергался прокаливанию в инертной среде, либо в среде восстановителя, при различных температурах, что способствовало удалению

органического темплата и образованию макропористой структуры оксидного материала (В).

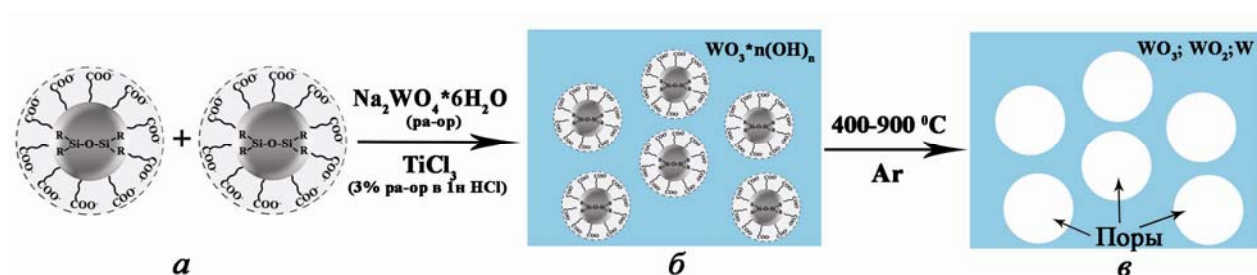


Рисунок 3. Детальная схема синтеза пористого материала на основе оксидов вольфрама

А – мицеллы промышленной силоксан-акрилатной эмульсии (средний размер частиц 160 нм); Б– гель гидратированных оксидов вольфрама («вольфрамовой сини»), организованный вокруг мицелл эмульсии(А); В– макропористый материал на основе оксидов вольфрама.

Значительные различия, как в химических, так и в структурных свойствах макропористых оксидных материалов, получаемых на основе вольфрама, обнаруживаются при различных условиях темплатного синтеза, например изменение количества эмульсии, вольфрама, восстановителя, различные температурные режимы и газовые среды (табл. 1).

Таблица 1.
Результаты синтеза макропористых материалов на основе оксидов вольфрама.

Название образца	Условия синтеза ксерогеля			Условия процесса прокаливания		Состав материалов
	N _e (кол-во эмульсии), мл	N _W (кол-во соли вольфрамата), гр	N _г (кол-во восстановителя), мл	T _{пр} , °C	Газовая среда	
1. Различные температурные режимы.						
W-400	5	5	45	400	Аргон	-
W-600				600		WO ₂ ; Ti ₅₄ W ₄₆ O ₂
W-800				800		WO ₃ ; Ti ₅₄ W ₄₆ O ₂ ; Na _x WO ₃
W-900*				900		W; WO ₂ ; Ti ₅₄ W ₄₆ O ₂ ; Na _x WO ₃ (следы)
2. Различные газовые среды						
W-2.1	5	5	45	900	Аргон	W; WO ₂ ; Ti ₅₄ W ₄₆ O ₂ ; Na _x WO ₃ (следы)
W-2.2*					Ar+H ₂	W; TiO ₂

3. Различные количества вольфрама и восстановителя						
W-3.1 *	5	5	45	900	Аргон	W; WO ₂ ; Ti ₅₄ W ₄₆ O ₂ ; Na _x WO ₃ (следы)
W-3.2		7,5	67,5			WO ₂ ; Na ₂ WO ₃
W-3.3		10	90			WO ₂ ; WO ₃ ; C
W-3.4		15	135			WO ₂ ; Na ₂ WO ₃
4. Различное количество эмульсии						
W-4.1 *	5	5	45	900	Аргон	W; WO ₂ ; Ti ₅₄ W ₄₆ O ₂ ; Na _x WO ₃ (следы)
W-4.2	10	5				W; WO ₂ ; TiO ₂ ;
W-4.3	15	5				W; WO ₂ ; TiO ₂ ;

*Примечание: W-900, W-2.1, W-3.1, W-4.1 – образцы аналогичные друг другу.

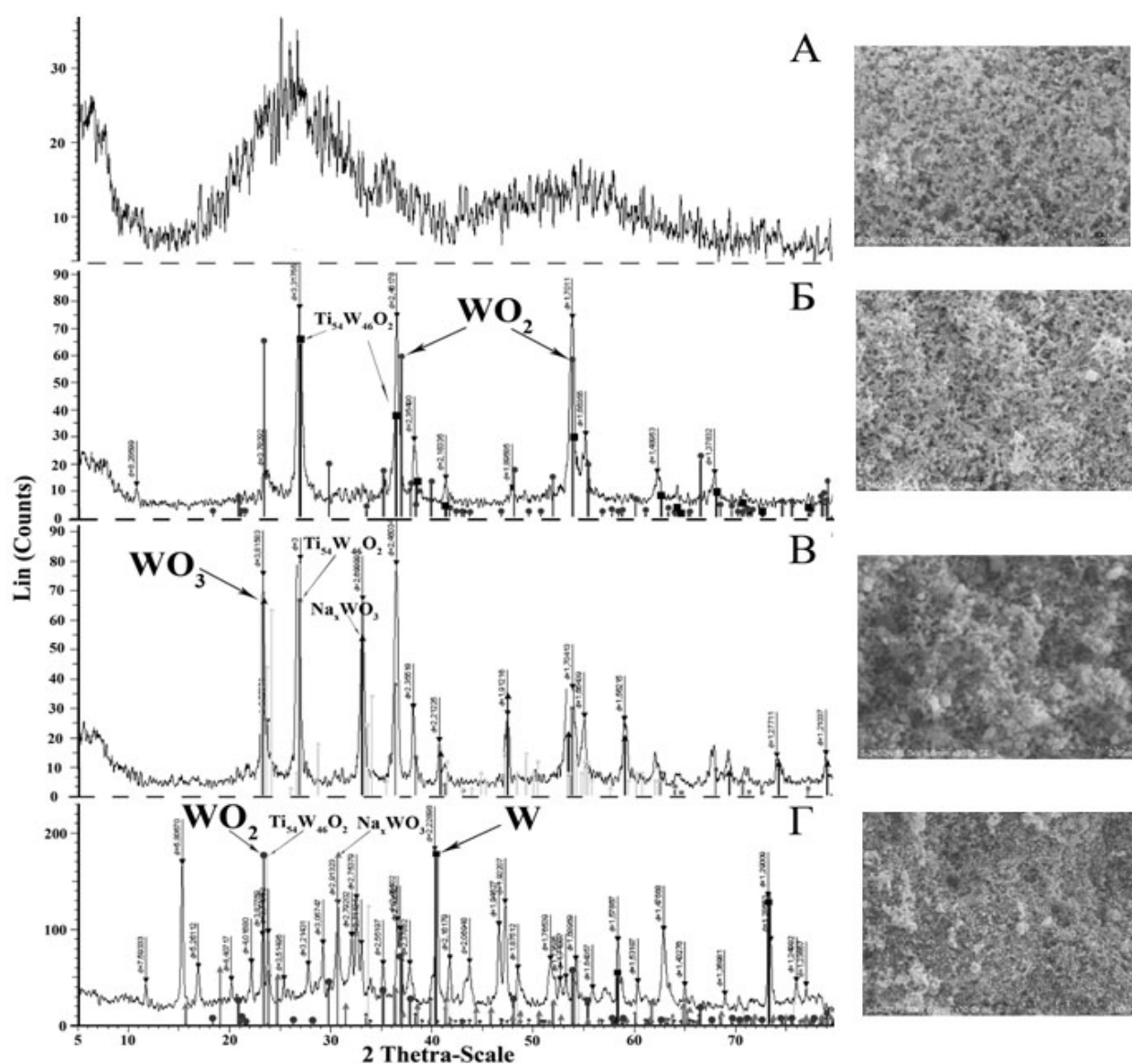


Рисунок 4. Рентгенограммы макропористых материалов на основе оксидов вольфрама полученных при прокаливании в различных температурных режимах в инертной газовой среде. А- 400 °С, Б- 600 °С, В- 800 °С, Г- 900 °С.

Результаты рентгенофазового анализа синтезированных образцов, представленные в табл. 1 и на рис. 4, указывают на то, что прокаливание исходных ксерогелей при повышенных температурах благоприятно сказывается на процесс формирования структуры конечного материала. Например, согласно рентгенограмме образца полученного путем отжига при температуре 400 °С (рис. 4, А), наблюдается полное отсутствие кристаллической фазы, что заметно влияет на каталитические свойства материала.

Дальнейшее увеличение температуры прокаливания ксерогеля от 400 до 800 °С приводит к удалению органического темплата (в виде обильного выделения густого белого дыма) и формированию пористых материалов, состав которых при определенных температурах различен (рис. 4, Б, В, Г).

Образец полученный путем прокаливания ксерогеля при 600 °С в инертной среде, представляет собой оксид вольфрама(IV), в то время как более жесткий режим прокаливания, при температуре 800 °С, характеризуется формированием более устойчивой формы оксида того же металла, в степени окисления +6 (рис. 4, Б, В). Отжиг ксерогеля при еще более высокой температуре 900 °С способствует восстановлению оксида вольфрама до металлической формы, как в среде инертного газа (аргона) (рис. 4, Г), так и в среде газа восстановителя (водорода) (рис.5).

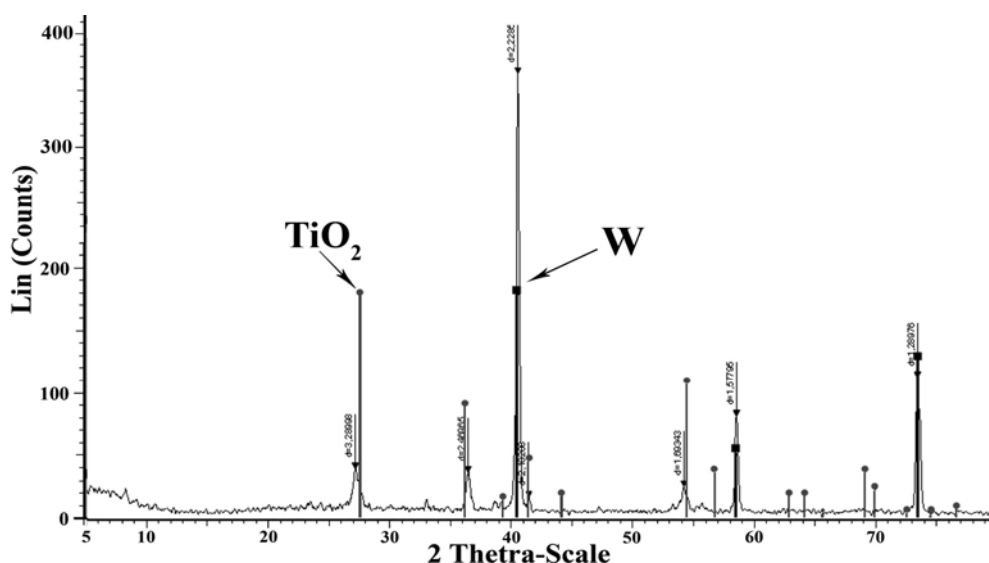


Рисунок 5. Рентгенограмма макропористого материала на основе оксида вольфрама полученного при прокаливании в среде водорода.

Однако, при сравнении СЭМ изображений образцов, полученных в атмосфере аргона и водорода (рис. 6), отчетливо видно, что восстановление в водороде сопровождается образованием крупных кристаллов вольфрама, в то время как при карботермическом восстановлении в среде аргона металлические частицы не превышают размеров кристаллитов (около 100-200 нм).

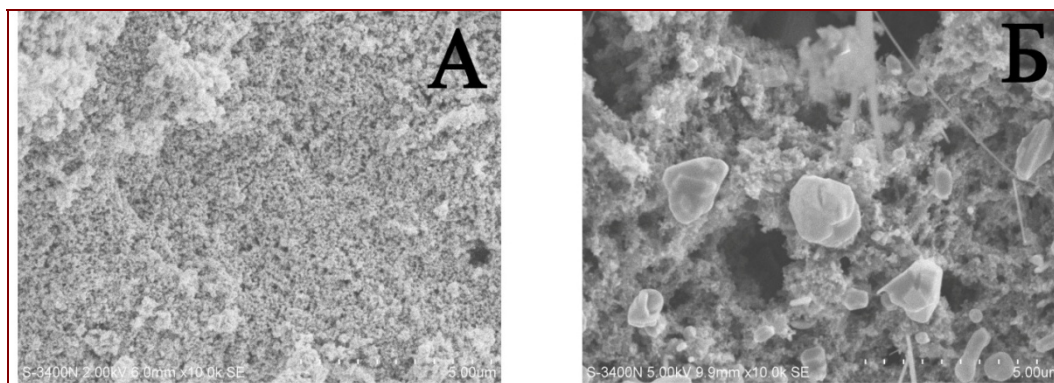


Рисунок 6. СЭМ изображения образцов полученных при прокаливании в различных газовых средах при 900 °С:
а- в аргоне; б- в водороде.

Отчетливо наблюдаются различия и в каталитических свойствах выше представленных макропористых материалов, получаемых согласно описываемому способу, исследования которых проводили в условиях жидкофазного окисления тиазинового красителя - метиленового синего (МС) перекисью водорода при температуре 25 °С.

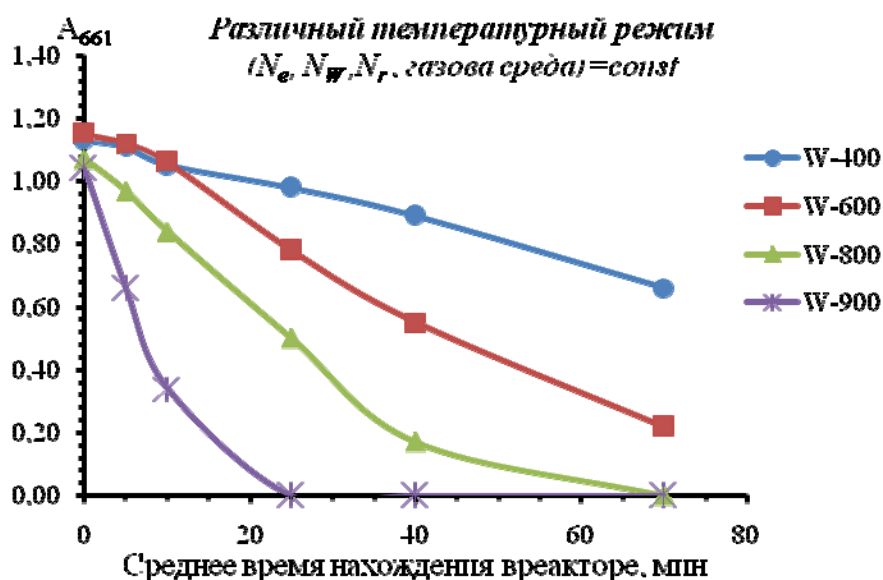


Рисунок 7. Каталитическое окисление МС перекисью водорода в присутствии макропористых вольфрамовых материалов полученных при прокаливании в различных температурных режимах (400-900 °С)

На рис. 7 показано изменение оптической плотности при длине волны 661 нм (максимум поглощения МС) при различном времени нахождения макропористых материалов на основе оксидов вольфрама (табл. 1), в растворе красителя, содержащего перекись водорода. Данная зависимость дает возможность четко охарактеризовать температурные условия синтеза исследуемых образцов согласно их каталитическим свойствам, а именно позволяет выбрать оптимальный температурный режим для удаления органического темплата с целью формирования высокоразвитой пористой поверхности получаемых материалов определенного состава. А именно, образцы, полученные путем прокаливании исходных ксерогелей при

температурах до 800 °С (W- 400; W-600; W-800), проявляют низкую каталитическую активность в условиях жидкофазного окисления, в отличие от образца синтезированного при 900 °С (W-900). Высокая каталитическая активность W-900, по-видимому, связана не только с окончательно сформированной макропористой поверхностью материала, но и с его составом, который характеризуется наличием металлической формы вольфрама.

Очевидно, что восстановлению вольфрама, в процессе прокаливания исходного ксерогеля, благоприятствует, как высокая температура (не менее 900 °С), так и газовая среда, влияние которой заметно сказывается на каталитических свойствах материалов (рис. 8).

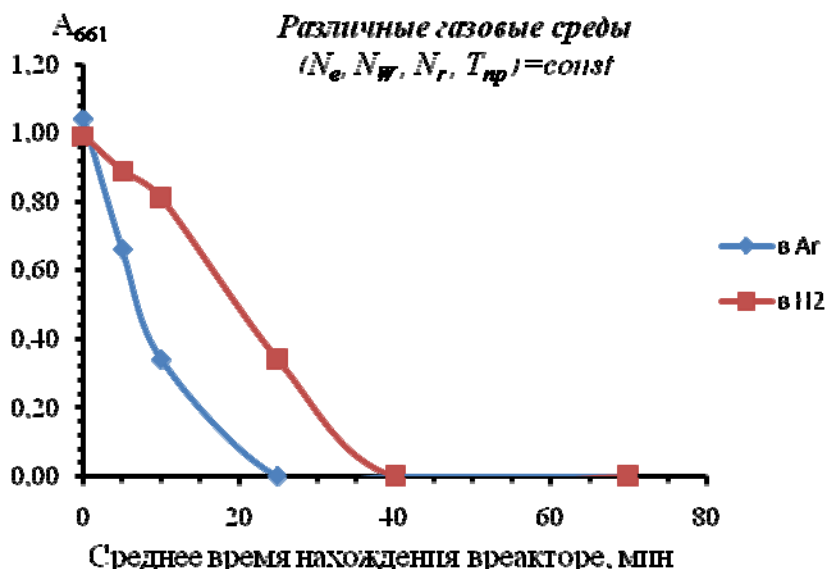


Рисунок 8. Каталитическое окисление МС перекисью водорода в присутствии макропористых вольфрамовых материалов полученных при прокаливании в различных газовых средах

Представленная зависимость указывает на более высокую каталитическую эффективность образца W-2.1, пористая структура которого была сформирована путем выжигания темплата в среде инертного газа (аргона), по сравнению с образцом W-2.2 полученным в присутствии водорода.

Согласно результатам, представленным на рис. 9, можно сделать вывод о том, что увеличение количества соли вольфрамата и восстановителя в синтезе исследуемых нами материалов, является не целесообразным, так как не значительно влияет на их каталитические свойства.

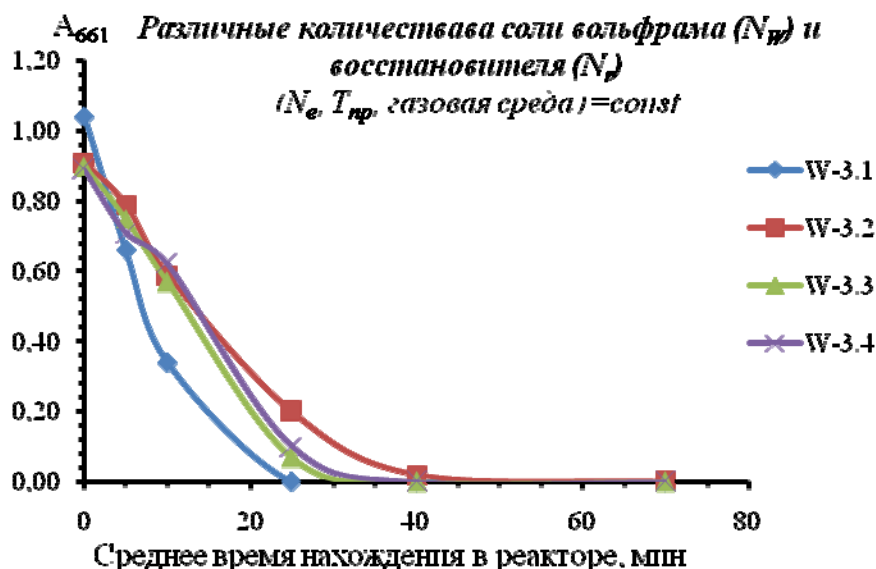


Рисунок 9. Каталитическое окисление МС перекисью водорода в присутствии макропористых вольфрамовых материалов синтезированных при различных N_W и N_r

Аналогичное явление наблюдается и в случае увеличения количества эмульсии в синтезе макропористых материалов, где на примере образцов W-4.1, W-4.2, W-4.3, полученных при различном параметре N_e , исследовано каталитическое окисление МС и построены следующие зависимости (рис. 10).

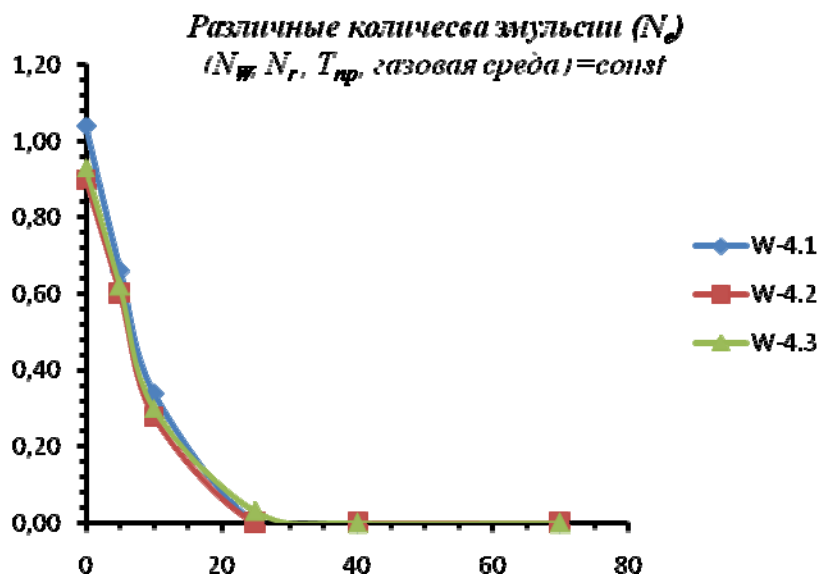


Рисунок 10. Каталитическое окисление МС перекисью водорода в присутствии макропористых вольфрамовых материалов синтезированных при различных количествах эмульсии (N_e)

Закключение.

В настоящей работе был отработан способ получения устойчивых гелей оксидов вольфрама в смеси с силоксан-акрилатной эмульсией из вольфрамовой сини, восстановление которой осуществляли кислым раствором треххлористого

титана. Экспериментальным путем были найдены и теоретически обоснованы оптимальные условия синтеза макропористых структурных материалов на основе оксидов вольфрама. Были изучены каталитические свойства синтезируемых оксидных материалов в условиях жидкофазного окисления, на примере тиазинового красителя, в присутствии окислителя.

Согласно полученным результатам, можно сделать вывод о том, что темплатный синтез макропористых материалов на основе оксидов вольфрама позволяет получать эффективные катализаторы с макропористой структурой, которые способны найти широкое применение по своему назначению, например, для каталитического окисления органических красителей при очистке сточных вод.

Литература.

1. A. Imhof and D. J. Pine. Ordered macroporous materials by emulsion templating // Nature. – 1997. – V. 389(6654). – P.948-951.
2. член-корр. РАН Авраменко В.А., Братская С.Ю., Войтенко О.В., Карпов П.А., Майоров В.Ю., Мироненко А.Ю., Паламарчук М.С., **академик** Сергиенко В.И. Макропористые катализаторы для жидкофазного окисления на основе оксидов марганца, содержащих наночастицы золота // Доклады Академии наук. – 2010. – Т. 435, № 4. – С. 1-5.
3. Авраменко В.А., Братская С.Ю., Егорин А.М., Царев С.А., Сергиенко В.И. Коллоидно-устойчивые наноразмерные селективные сорбенты для дезактивации сыпучих материалов, Доклады Академии наук, 2008, Т. 422, № 5, С. 625-628.
4. Авраменко В.А., Братская С.Ю., Егорин А.М., Марковцева Т.Г., Рябушкин А.Н., Harjula R. Наноразмерные латексы, содержащие полиакриловую кислоту, и их роль в переносе и фиксации радионуклидов на объектах атомной энергетики// Вопросы радиационной безопасности. 2008. №4. с.23-29
5. Руководство по неорганическому синтезу: В 6-ти т. Т. 5: Пер. с нем./ Под ред. Г. Брауэра. – М.: Мир, 1985. – 360 с., ил.