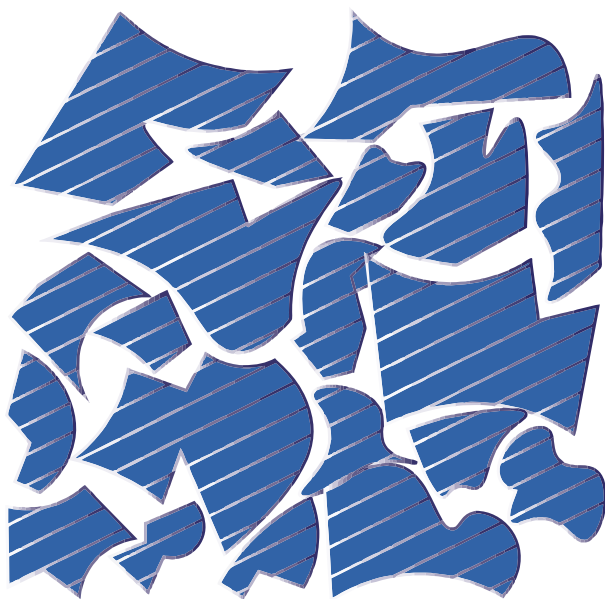


Министерство науки и высшего образования РФ
ФАНО России

Отделение химии и наук о материалах РАН
Российский фонд фундаментальных исследований
Институт химии силикатов им. И.В. Гребенщикова РАН
Научный совет РАН по керамическим и стеклообразным материалам
Объединенный научный совет по химическим наукам СПб НЦ РАН
Российское керамическое общество

**Пятая международная конференция стран СНГ
«Золь-гель синтез и исследование
неорганических соединений,
гибридных функциональных материалов
и дисперсных систем»**



SOL-GEL 2018

SAINT-PETERSBURG

27-31 AUGUST

Сборник тезисов

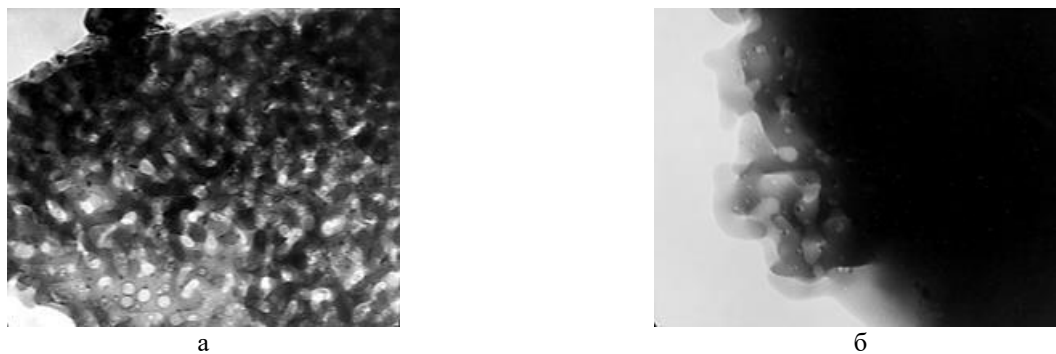


Рис. 2. Микрофотографии ТЭМ композитов после высокотемпературного отжига.
Содержание SiO₂, масс. %: а – 5; б – 25.

В случае эпоксидно-титановых композитов не наблюдается четко сформированный неорганический аэрогель, и образцы после выгорания органической составляющей не сохраняют в такой степени свою форму. Предварительное изучение эпоксидных композитов Раман- и ИК-спектроскопией показало наличие как фазы наполнителя, так связей С-О-М, что требует продолжения исследований в данном направлении.

NEW Ag/SiO₂ CATALYSTS FOR ENVIROMENTAL PROTECTION AND SYNTHESIS OF VALUABLE ORGANIC COMPOUNDS НОВЫЕ КАТАЛИТИЧЕСКИЕ МАТЕРИАЛЫ НА ОСНОВЕ КОМПОЗИЦИИ Ag/SiO₂ ДЛЯ ОЧИСТКИ ОКРУЖАЮЩЕЙ СРЕДЫ И СИНТЕЗА ЦЕННЫХ ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

Mamontov G.V.¹, Grabchenko M.V.¹, Dutov V.V.¹, Gorbunova A.S.¹, Mikheeva T.S.¹, Kharlamova T.S.¹, Salaev M.A.¹, Zaikovskii V.I.², Magaev O.V.¹, Vodyankina O.V.¹

Мамонтов Г.В.¹, Грабченко М.В.¹, Дутов В.В.¹, Горбунова А.С.¹, Михеева Н.Н.¹, Харламова Т.С.¹, Салаев М.А.¹, Зайковский В.И.², Магаев О.В.¹, Водянкина О.В.¹

¹Томский государственный университет, Томск, Россия

²Институт Катализа им. Г.К. Борескова, СО РАН, Новосибирск, Россия
e-mail: GrigoriyMamontov@mail.ru

Интерес к катализаторам на основе композиции Ag/SiO₂ связан с особыми свойствами высокодисперсного серебра, стабилизированного на поверхности силикагеля, заключающимися в высокой реакционной способности по отношению к молекулярному кислороду даже при комнатной температуре [1], что позволяет разрабатывать катализаторы для низкотемпературного окисления СО, глубокого окисления летучих органических соединений (ЛОС). Практический интерес к катализаторам Ag/SiO₂ обусловлен низкой стоимостью серебра по сравнению с другими благородными металлами (Au, Pt, Pd) при сопоставимых или незначительно уступающих каталитических свойствах. Высокий интерес к использованию катализаторов на основе композиции Ag/SiO₂ в селективном окислении спиртов (в том числе низкотемпературном) обусловлен особенностями адсорбции кислорода на серебре, обеспечивающими высокую селективность по продуктам селективного окисления, в частности образования альдегидов при окислении спиртов. Возможности получения оксида кремния методом золь-гель при варьировании условий синтеза и использования ПАВ позволяет варьировать текстурные характеристики в широком диапазоне, включая получение упорядоченной пористой структуры, что открывает большие возможности в дизайне катализаторов на основе SiO₂.

При исследовании Ag/SiO₂ катализаторов в реакции низкотемпературного окисления СО показано, что использование МСМ-41 или SBA-15, особая пористая структура которых выступает в качестве нанореактора при формировании частиц серебра, позволяет стабилизировать очень мелкие частицы Ag (менее 3 нм) внутри пор носителя, однако

ключевым фактором, определяющим структуру, реакционную способность и активность нанесенного серебра, является соотношение SiOH/Ag [2]. При проведении высокотемпературной обработки катализатора в окислительной среде происходит окислительное редиспергирование серебра, при котором изменяется структура частиц; на поверхности относительно гидрофобных силикагелей ($< 2 \text{ OH/нм}^2$) формируются более дефектные Ag частицы, активность которых в низкотемпературном окислении CO выше.

Модифицирование системы Ag/SiO_2 оксидами переходных металлов, в частности CeO_2 , MnO_x , приводит к увеличению активности в окислении CO и глубоком окислении метанола и формальдегида [3]. Наблюдаемое увеличение активности обусловлено взаимодействием частиц Ag с оксидным модификатором, что обеспечивает значительное увеличение количества окислительных центров, активных при относительно низких температурах (50-200 °C).

При исследовании катализаторов на основе Ag/SiO_2 в дегидрировании и окислительном дегидрировании этанола в ацетальдегид показано, что серебряные катализаторы проявляют высокую активность в этих реакциях и, в отличие от золотых, медных, палладиевых и др. катализаторов, характеризуются очень высокой селективностью по ацетальдегиду. Так, на Ag/SiO_2 катализаторах, модифицированных CeO_2 , выход ацетальдегида превышает 90 % при 330 и 220 °C в дегидрировании (2 % этанола в He) и окислительном дегидрировании (2 % этанола, 18 % O_2 в He), соответственно [4]. Ключевым фактором, определяющим активность катализаторов, является наличие развитого межфазного взаимодействия Ag-CeO_2 . Показано, что увеличение активности $\text{Ag-CeO}_2/\text{SiO}_2$ по сравнению с Ag/SiO_2 катализатором обусловлено совместным участием активного кислорода, адсорбированного на поверхности частиц серебра и CeO_2 в случае окислительного дегидрирования, и возможной кооперацией активных центров серебра и CeO_2 на соответствующей межфазной границе Ag-CeO_2 в случае неокислительного дегидрирования.

Для высокотемпературных (выше 400 °C) окислительных процессов на серебряных катализаторах, например окисления этиленгликоля в глиоксаль, основной проблемой является агломерация серебра, сопровождающаяся соответствующим снижением активности. Предложен новый тип устройства серебряносодержащего катализатора, в котором стабильность частиц серебра достигается за счёт их участия в обратимых окислительно-восстановительных процессах в присутствии фосфатного модификатора, сопровождающихся переходом $\text{Ag}^0 \leftrightarrow \text{Ag}_x\text{PO}_y$. Показано, что катализатор может быть получен как одностадийным модифицированным золь-гель методом при гидролизе ТЭОС в присутствии ортофосфорной кислоты (в качестве компонента и катализатора одновременно) и солей серебра, так и при пропитке силикагеля фосфорной кислотой и солями серебра [5]. Показано, что при гидролизе ТЭОС в присутствии фосфорной кислоты происходит формирование материала с иерархической пористой структурой: SiO_2 каркас материала имеет микро- и мезопоры, причём микро- и мелкие мезопоры заполнены полифосфатным компонентом (показано при анализе пористости материала после кипячения в воде), а крупные мезопоры (10-100 нм) образуют внешнюю поверхность катализатора, необходимую для протекания высокотемпературного процесса селективного окисления этиленгликоля. Более того, показано, что именно такая организация катализатора обеспечивает его высокую термическую стабильность, высокую динамику обратимого окисления-восстановления серебра в присутствии полифосфатного компонента, а также активность и селективность в окислительном дегидрировании этиленгликоля в глиоксаль. Кооперация активных центров серебра с сильными брэнстедовскими кислотными центрами P-OH обеспечивает более эффективную активацию молекулы спирта.

Таким образом, показано, что катализаторы на основе композиции Ag/SiO_2 являются перспективными для очистки окружающей среды от CO и ЛОС и синтеза ценных органических соединений. Комбинирование метода золь-гель и пропитки позволяет варьировать пористую структуру и композицию катализаторов в широком диапазоне, что

позволяет организовывать наиболее стабильные и активные межфазные границы наночастиц серебра с SiO_2 или оксидными модификаторами.

1. Dutov V.V., Mamontov G.V., Zaikovskii V.I., Vodyankina O.V. The effect of support pretreatment on activity of Ag/SiO_2 catalysts in low-temperature CO oxidation // *Catalysis Today*. 2016. V. 277. P. 150-156.
2. V.V. Dutov, G.V. Mamontov, V.I. Zaikovskii, L.F. Liotta, O.V. Vodyankina Low temperature CO oxidation over Ag/SiO_2 catalysts: Effect of OH/Ag ratio // *Applied Catalysis B: Environmental*. 2018. V. 221. P. 598-609.
3. T. Kharlamova, G. Mamontov, M. Salaev, et al. Silica-supported silver catalysts modified by cerium/manganese oxides for total oxidation of formaldehyde // *Applied Catalysis A: General*. 2013. V. 467. P. 519-529.
4. G.V. Mamontov, M.V. Grabchenko, V.I. Sobolev, et. al. Ethanol dehydrogenation over $\text{Ag}-\text{CeO}_2/\text{SiO}_2$ catalyst: Role of $\text{Ag}-\text{CeO}_2$ interface // *Applied Catalysis A: General*, 2016. V. 528. P. 161-167.
5. A. Knyazev, G. Mamontov, O. Magaev, et. al. Self-organized nanostructured $\text{Ag}/\text{P}_2\text{O}_5/\text{SiO}_2$ material as catalyst for high temperature selective oxidation of alcohols // *Key Engineering Materials*. 2015. V. 670. P. 126-132.

THERMODYNAMIC CHARACTERISTICS OF PHASES THAT MAKE A BERYLLIAN INDIALITE BY THE PROCESS OF ZOL-GEL ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ФАЗ, ФОРМИРУЮЩИХ БЕРИЛЛИЕВЫЙ ИНДИАЛИТ В ЗОЛЬ-ГЕЛЬ ПРОЦЕССЕ

Mamontova S.G.¹, Zelentsov S.Z.²
Мамонтова С.Г.¹, Зеленцов С.З.²

¹*Институт геохимии им. А.П. Виноградова, СО РАН, Иркутск, Россия*

²*Национальный технический университет «Харьковский политехнический институт», Харьков, Украина
e-mail: svelta@igc.irk.ru*

Нами накоплен обширный экспериментальный материал по синтезу фаз в системе $\text{BeO} - \text{MgO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$ различными методами. Однако попытки получения бериллиевого индиалита (**БИ**, $\text{Mg}_2\text{BeAl}_2\text{Si}_6\text{O}_{18}$) в большинстве случаев приводили к кристаллизации твёрдых растворов. Показано [1], что путь синтеза **БИ** зависит от природы прекурсоров. Так, при спекании ксерогеля, полученного из смеси нитратов видообразующих элементов и тетраэроксисилана, фазовый портрет реакции имеет вид: «фаза со структурой β -кварца (**ФСКВ**) $\rightarrow$ фаза со структурой петалита (**ФСП**) $\rightarrow$ **БИ**». В литературе отсутствуют данные по полной триангуляции и тетраэдрации системы $\text{BeO} - \text{MgO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$ и термодинамические константы некоторых её соединений.

Целью настоящей работы является первичный расчёт термодинамических констант соединений, обеспечивающих формирование **БИ** при его кристаллизации из золь-гель прекурсора. Эти данные необходимы для проведения тетраэдрации системы $\text{BeO} - \text{MgO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$ и осуществления в ней целенаправленного синтеза.

Рассматриваемые в работе соединения имеют многокомпонентный состав и относятся к сложным оксидным фазам.

Для проведения термодинамического анализа реакции образования каждой из фаз системы, в данном случае, **ФСКВ**, необходимы исходные данные, а именно: ΔH_{298}^0 – изменение энтальпии образования соединения при 298 К; S_{298}^0 – энтропия соединения при 298 К; ΔG_{298}^0 – изменение энергии Гиббса образования соединения при 298 К, уравнения зависимости теплоемкости соединения во всем температурном интервале. В литературе подобные константы отсутствуют и представленный расчёт проводится впервые.

Основные методики расчёта физико-химических констант, предложенные В.И. Бабушкиным, А.С. Бережным, Н.А. Ландия, успешно применяются на практике на кафедре керамики НТУ «ХПИ». При отсутствии термодинамических экспериментальных данных по энтальпиям образования соединений, входящих в состав многокомпонентных фаз (к таким случаям относится наша система) В.В. Тараненковой [2] предложена методика расчёта стандартных энтальпий образования, учитывающая только среднюю грамм-атомную энтальпию образования бинарных соединений исследуемой двойной или тройной оксидной системы. При переходе к четырёхкомпонентной системе в настоящей работе, известные