

На правах рукописи



Страумал Елена Андреевна

СТРУКТУРА И СВОЙСТВА МЕТАЛЛООКСИДНЫХ АЭРОГЕЛЕЙ В
ЗАВИСИМОСТИ ОТ УСЛОВИЙ ПОЛУЧЕНИЯ И ИХ КАТАЛИТИЧЕСКАЯ
АКТИВНОСТЬ В МОДЕЛЬНЫХ ОРГАНИЧЕСКИХ РЕАКЦИЯХ

02.00.03 – Органическая химия

02.00.04 – Физическая химия

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени

кандидата химических наук

Черноголовка – 2018

Работа выполнена в Федеральном государственном бюджетном учреждении науки Институте физиологически активных веществ Российской академии наук (ИФАВ РАН)

Научный руководитель: **Лермонтов Сергей Андреевич**
доктор химических наук,
профессор

Официальные оппоненты: **Добровольский Юрий Анатольевич**
доктор химических наук, профессор,
Федеральное государственное бюджетное
учреждение науки Институт проблем
химической физики Российской академии наук,
зав. лабораторией, г. Черноголовка

Шкавров Сергей Владимирович
кандидат химических наук,
Национальный исследовательский ядерный
университет «МИФИ», доцент, г. Москва

Ведущая организация: Федеральное государственное бюджетное
образовательное учреждение высшего
образования «Московский государственный
университет имени М.В.Ломоносова», г. Москва

Защита диссертации состоится «17» апреля 2018 г. в 14 часов 00 минут
на заседании диссертационного совета Д 002.102.02 при ИФАВ РАН по
адресу: 142432, Московская обл., г. Черноголовка, Северный проезд, д. 1.

С диссертацией и авторефератом можно ознакомиться в библиотеке и
на сайте ИФАВ РАН: www.ipas.ac.ru

Автореферат разослан « » _____ 2018 года.

Ученый секретарь
диссертационного совета



к. х. н. С.В.Афанасьева

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы исследования. Аэрогели – вещества, обладающие целым рядом уникальных свойств, таких как высокая удельная поверхность, высокая пористость, высокая тепло- и звукоизоляционная способность, низкая плотность и т.д. Как правило, аэрогели на первой стадии получают методом низкотемпературного золь-гель синтеза (полученный гель называют лиогелем) с последующими обязательными стадиями старения, промывки и сверхкритической сушки, которая является неотъемлемым шагом на пути синтеза аэрогелей. Золь-гель-метод – достаточно гибкий метод, позволяющий в широких пределах варьировать условия синтеза, что может значительно повлиять на свойства как лиогелей, так получаемых из них аэрогелей. Кроме того, свойства аэрогелей существенно зависят от растворителя, выбранного для сверхкритической сушки исходного лиогеля. В этой связи исследование перечисленных выше параметров с целью направленного контроля свойств получаемых аэрогелей для их практического применения является актуальной задачей.

Степень разработанности темы исследования. В настоящее время существует множество работ, посвященных разработкам новых методов синтеза и изучению свойств металлооксидных аэрогелей. Подобный интерес к аэрогелям вызван их уникальными свойствами, такими как высокая удельная поверхность (до $1500 \text{ м}^2/\text{г}$), низкая плотность (до $0.003 \text{ г}/\text{см}^3$), рекордно низкая теплопроводность (до $0.004 \text{ Вт}/\text{м}\cdot\text{К}$). Благодаря такому сочетанию свойств аэрогели могут применяться в качестве катализаторов (или носителей для катализаторов), газовых сенсоров, детекторов элементарных частиц и во многих других областях. Однако, несмотря на то что аэрогели широко исследуются мировым научным сообществом, в литературе практически отсутствуют сведения об изучении влияния природы растворителя, использованного на стадии золь-гель процесса, и на стадии сверхкритической сушки на структуру и свойства получаемых аэрогелей. Полученные в данной работе результаты представляют простой способ изменения структуры и свойств аэрогелей в широких пределах, а также показывают возможность применения этих материалов для создания высокоэффективных гетерогенных катализаторов.

Цели и задачи. Целью данной работы явилось изучение влияния растворителя, применяемого на разных стадиях синтеза аэрогелей, на структуру и свойства получаемых образцов, а также создание гетерогенных

катализаторов на основе аэрогелей и проверка их активности в модельных органических реакциях.

Для достижения поставленной цели были определены следующие задачи:

- Синтез металлооксидных аэрогелей (оксидов различных металлов) с помощью сверхкритической сушки в растворителях различной химической природы.
- Синтез металлооксидных аэрогелей (оксидов различных металлов) с использованием различных растворителей для приготовления золя.
- Изучение физико-химических характеристик полученных аэрогелей.
- Приготовление катализаторов с использованием аэрогелей в качестве носителей и их применение в модельных реакциях органического синтеза.

Научная новизна.

- Было впервые определено влияние растворителей на каждом из двух этапов синтеза аэрогелей Al_2O_3 , NiO, ZnO, TiO_2 на их основные физические и химические свойства.
- Синтезированы лиогели оксидов металлов различной химической природы с использованием различных растворителей на стадии золь-гель процесса.
- Из полученных лиогелей синтезированы аэрогели методом сверхкритической сушки с использованием в качестве сверхкритического флюида широкого круга растворителей, различающихся по химической природе и физическим свойствам.
- Впервые проведено исследование ферромагнитных свойств аэрогелей ZnO, а также исследована их зависимость от условий синтеза аэрогелей.
- На основе синтезированных металлооксидных аэрогелей были получены гетерогенные катализаторы различного типа для практически значимых органических реакций (гидрирование непредельных соединений, изомеризация алкенов, фотодеградация органических красителей).
- Была показана возможность применения полученных катализаторов в модельных органических реакциях, а также проведено сравнение каталитической активности с промышленными аналогами.
- Исследованы основные свойства полученных аэрогелей в зависимости от природы растворителя, использованного на каждом этапе синтеза аэрогелей

Теоретическая и практическая значимость работы. Установление взаимосвязи структуры материалов, в том числе и аэрогелей, и их свойств,

является одной из актуальных задач. В работе показано, что возможно варьирование структуры и свойств металлооксидных аэрогелей в широких пределах за счет применения растворителей различной химической природы на одном (или нескольких) этапах синтеза аэрогелей. Разработаны методы создания высокоэффективных гетерогенных катализаторов (различного типа) на основе металлооксидных аэрогелей. Показана принципиальная возможность использования аэрогелей в качестве катализаторов и носителей для катализаторов в практически значимых органических реакциях

Методология и методы исследования.

Исследования диссертационной работы базируются на классических представлениях физической и органической химии.

Диссертационная работа построена по классической схеме, которая включает обоснование актуальности темы, постановку цели и задач, выбор экспериментальных методов, присущих органической и физической химии, интерпретацию и обсуждение результатов, а также формулировку выводов.

При выполнении диссертационной работы использовались современные экспериментальные методы органической и физической химии: ИК-спектроскопия, масс-спектрометрия, спектроскопия ядерного магнитного резонанса (ЯМР), рентгенофазовый анализ (РФА), низкотемпературная адсорбция азота, рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия (РФЭС), измерение магнитных свойств образцов, а также просвечивающая электронная микроскопия и рентгено-спектральный микроанализ (РСМА).

Положения, выносимые на защиту.

- Использование для проведения СКС растворителей, различных по химической природе, приводит к получению аэрогелей с различными химическими свойствами и текстурными характеристиками.
- Растворитель, использованный для приготовления золя, значительно влияет на структуру и свойства получаемых аэрогелей.
- Гетерогенные катализаторы на основе аэрогелей могут выступать в роли эффективных катализаторов промышленно значимых органических реакций.

Степень достоверности и апробация результатов. Достоверность исследования подтверждается выполнением работ на высоком научно-методическом уровне с использованием современного оборудования и сертифицированных приборов, а также непротиворечивостью полученных данных с литературными сведениями по тематике исследования. Основные положения работы опубликованы в рецензируемых изданиях – российских и

международных научных журналах, а также апробированы на российских и международных конференциях.

Основные результаты работы докладывались и обсуждались на следующих конференциях: Научно-практическая конференция с Международным участием «Сверхкритические флюиды: фундаментальные основы, технологии, инновации» (Зеленоградск, 2013, 2015), Третья международная конференция стран СНГ Золь-гель синтез и исследование неорганических соединений, гибридных функциональных материалов и дисперсных систем «Золь-гель-2014» (Суздаль, 2014), VIII-я Евразийская научно-практическая конференция «Прочность неоднородных структур» (Москва, 2016), III Всероссийская Молодежная конференция «успехи химической физики», посвященная 60-летию юбилею ИПХФ РАН (Черноголовка 2016), Third international seminar on aerogels. Synthesis-Properties-Applications. (Sophia Antipolis, 2016), The 4th international conference on competitive materials and technology processes (Miskolc-Lillafüred, 2016), 24th International Symposium on Metastable, Amorphous and Nanostructured Materials (Donostia-San Sebastian 2017).

Структура и объем диссертации. Диссертация изложена на 151 странице машинописного текста и содержит 46 рисунков, 10 схем и 18 таблиц. Диссертация состоит из введения, 3 глав, заключения и списка литературы, содержащего 174 библиографических наименования.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во **введении** обоснована актуальность темы диссертации, сформулированы цели и задачи работы, показана ее научная новизна и практическая значимость. Перечислены основные положения, выносимые на защиту.

В главе 1 представлен краткий обзор литературных данных по методам синтеза и исследованию металлооксидных аэрогелей.

В главе 2, состоящей из трех разделов, изложены основные результаты работы и обсуждены полученные результаты.

Схема синтеза аэрогелей представлена на рисунке 1

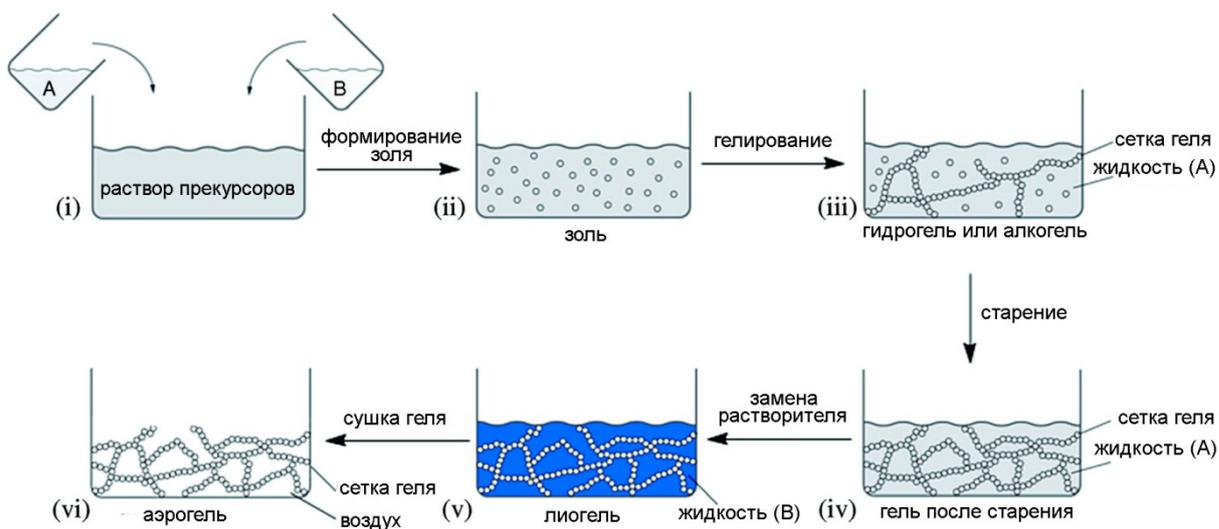


Рисунок 1. Схема синтеза аэрогелей.

Процесс синтеза аэрогелей включает в себя несколько обязательных стадий:

- ✓ приготовление коллоидного раствора прекурсора – золя;
- ✓ превращение золя в гель под действием гелирующего агента
- ✓ старение и промывка
- ✓ сверхкритическая сушка (СКС)

Можно предположить, что изменяя растворитель, использованный для приготовления золя и/или для проведения СКС можно значительно изменять структуру и свойства аэрогелей. Однако в литературе практически полностью отсутствуют данные о влиянии этих растворителей на получаемые аэрогели.

I. В первом разделе рассмотрено влияние растворителя, использованного для СКС, на структуру и свойства получаемых металлооксидных аэрогелей.

Сверхкритическая сушка заключается в нагревании «мокрого» геля в закрытом сосуде до тех пор, пока температура и давление не превысят критических параметров соответственного растворителя, с последующей изотермической разгерметизацией реактора. Такой метод сушки позволяет избежать появления капиллярных сил, и, как следствие, разрушения пористой структуры образца.

Описано получение аэрогелей Al_2O_3 , NiO и ZnO , с помощью сверхкритической сушки в растворителях, различающихся как по химической природе, так и по физическим свойствам.

1. Аэрогели Al_2O_3

Аэрогели оксида алюминия были получены с помощью сверхкритической сушки в таких растворителях как алканы (пентан, гексан, гептан), простые эфиры (диэтиловый и метил-трет-бутиловый), спирты (метанол, изо-пропанол, трет-бутанол), а также хлористый метилен, ацетонитрил и этилацетат.

Для установления структуры полученных аэрогелей проведен их рентгенофазовый анализ. В соответствии с результатами анализа все образцы можно разделить на две группы. К первой группе относятся образцы, аморфные в исходном состоянии (после СКС), ко второй – образцы, в которых кристаллическая структура сформировалась в процессе сверхкритической сушки. Установлено, что образцы, полученные с помощью сверхкритической сушки в полярных растворителях (спирты, этилацетат, хлористый метилен, ацетонитрил), способны формировать кристаллическую структуру непосредственно в процессе сушки.

Помимо фазового состава исходных аэрогелей, изучена эволюция структуры образцов в процессе отжига. Показано, что не только фазовый состав исходных образцов, но и его изменение в процессе отжига зависит от растворителя, использованного для СКС. Фазовые переходы, зарегистрированные методом рентгеновской дифракции, подтверждены с помощью метода дифференциальной сканирующей калориметрии. Кроме того, с помощью дополнительных экспериментов показано, что на фазовый состав получаемых аэрогелей влияет не столько критическая температура растворителя, использованного для проведения СКС, сколько химическая природа растворителя. Фазовый состав аэрогелей оксида алюминия в зависимости от растворителя, использованного для СКС, а также от температуры последующего отжига представлен в табл. 1.

Показано, что природа растворителя влияет как на удельную площадь поверхности аэрогеля, так и на ее изменение в процессе отжига (см. рисунок 2).

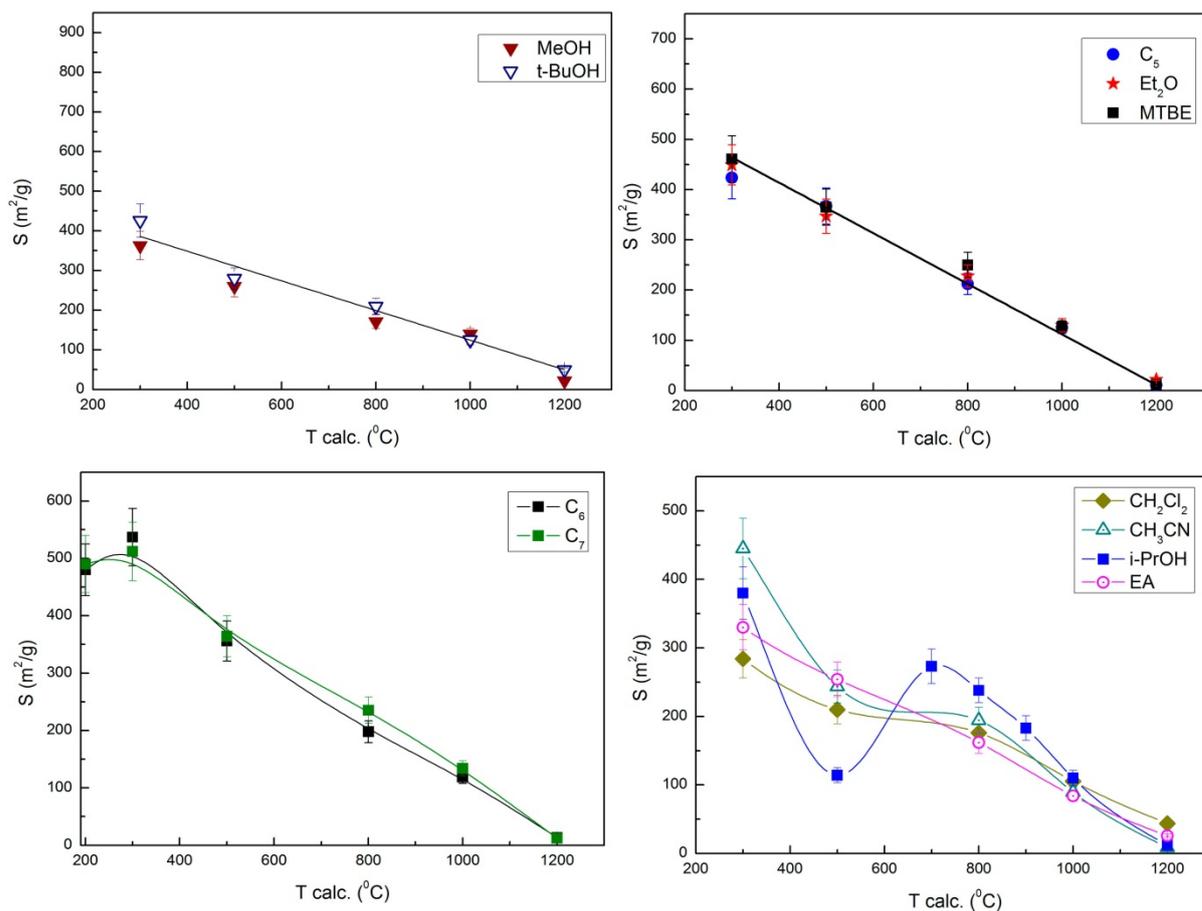


Рисунок 2. Зависимости удельной площади поверхности образцов аэрогелей оксида алюминия, высушенных в различных растворителях, от температуры отжига.

Как видно из представленных данных, наиболее необычную зависимость удельной площади поверхности от температуры демонстрирует образец, полученный СКС в $i\text{-PrOH}$. Наличие локального максимума на соответствующей кривой объясняется процессом рекристаллизации образца, что подтверждается данными РФА (на рентгенограммах образцов, отожженных при температуре выше, чем 500°C , появляется дополнительный пик при $2\theta \sim 32.8^{\circ}$, что свидетельствует о формировании новой фазы)

Таблица 1 – Систематизация фазового состава аэрогелей Al_2O_3 , высушенных в различных растворителях, в зависимости от температуры отжига.

$T_{отж}$	C_5	C_6	C_7	МТБЭ	Et_2O	MeOH	i-PrOH	t-BuOH	CH_3CN	ЭА	ХМ
исх	A	A+H _{мало}	A+H _{мало}	A	A	Al-H-M	C	C	A + C _{мало} +H _{мало}	B	B
300	A	A	A+H _{мало}	A	A	Al-H-M	C	C	C	B	B
500	C	C	C	C	C	Al-H-M + T	C	C	C	M	M-
700	-	-	-	-	-	-	C + M [*]	-	-	-	-
800	C	C	C	C	C	T	C + M [*]	C	C	M-	M-
900	-	-	-	-	-	-	C + M [*]	-	-	-	-
1000	C	C	C	C	C	T	C + R + M	C	C + R + M	M	M
1200	R	R	R	R	R	R	R	R	R	R + M	R + M

Примечание. Здесь и далее использованы следующие сокращения: C_5 – пентан, C_6 – гексан, C_7 – гептан, МТБЭ – метил-трет-бутиловый эфир, ЭА – этилацетат, ХМ – хлористый метилен.

Буквы А, С, М, Т и R обозначают аморфную, кубическую (00-074-2206), моноклинную (00-035-0121), тетрагональную (00-046-1131), и ромбоэдрическую (00-046-1212) фазы оксида алюминия соответственно. Буква В соответствует фазе боэмита $AlO(OH)$ (00-083-2384), Н – фазе гидратированного оксида алюминия с гексагональной решеткой (00-022-1119), сокращение Al-H-M соответствует фазе $AlO(OH)_{0.5}(OCH_3)_{0.5}$ (00-022-1538). Символом * отмечено начало формирования фазы

Таким образом, показано, что изменяя природу растворителя СКС, можно в широких пределах изменять удельную поверхность и фазовый состав аэрогелей оксида алюминия.

2. Аэрогели NiO

Изучение оксида никеля представляет значительный интерес вследствие его уникальных свойств. NiO используется как катализатор для риформинга метана и окисления H₂S до серы. Кроме того, он является прекурсором для получения высокодисперсного никелевого катализатора.

Аэрогели оксида никеля (II) получены методом СКС в различных растворителях (изопропанол, метаноле, метил-*трет*-бутиловом эфире, этилацетате, CO₂). Исследовано влияние растворителя на свойства полученных аэрогелей.

Показано, что основные текстурные характеристики аэрогеля, такие как удельная площадь поверхности и фазовый состав зависят от природы растворителя, использованного для СКС образца (см рисунок 3).

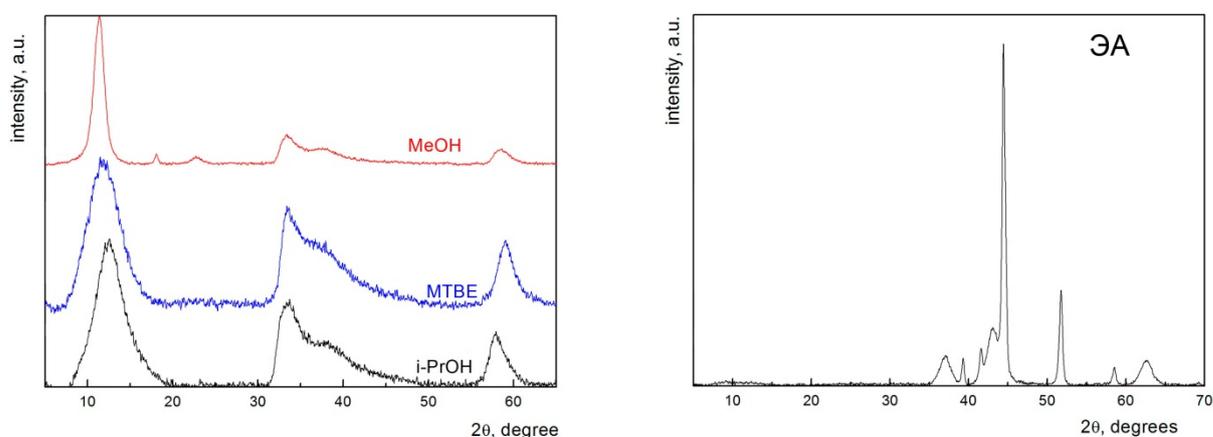


Рисунок 3. Рентгенограммы образцов аэрогелей оксида никеля, полученных сушкой в различных СКФ

Из представленных данных видно, что образцы, высушенные в *i*-PrOH, MeOH и МТБЭ имеют схожий фазовый состав (Ni(OH)₂*2H₂O, JCPDS 22-444 и Ni₃(OH)₄(OCH₃)₂, JCPDS 30-1835). Однако, на пики на дифрактограмме образца, высушенного в метаноле, более узкие, чем у двух других образцов, что свидетельствует о большем размере кристаллитов. Это может быть объяснено как более высокой температурой СКС, так и, возможно, более высокой растворяющей способностью метанола по отношению к некоторым оксидам.

Данные по удельной площади поверхности образцов аэрогелей оксида никеля в зависимости от растворителя СКС представлены в табл. 2.

Таблица 2 – Данные по удельной площади поверхности аэрогелей NiO, полученных СКС в различных растворителях.

Растворитель СКС	i-PrOH	MeOH	МТБЭ	ЭА	СО ₂
S _{уд} , м ² /г	336	139	405	45	480

Таким образом, можно заключить, что, действительно, варьируя природу растворителя, можно в широких пределах изменять удельную поверхность и фазовый состав получаемых аэрогелей.

3. Аэрогели ZnO

Известно, что наноразмерный оксид цинка может проявлять ферромагнитные свойства при комнатной температуре, что делает его перспективным для создания спинтронных устройств. Однако, несмотря на то что аэрогели являются широко изучаемым классом наноматериалов, в литературе полностью отсутствуют данные об изучении ферромагнитных свойств аэрогелей оксида цинка.

Нами были получены образцы аэрогелей оксида цинка методом СКС в таких растворителях как изопропанол и СО₂. Кроме того, был проведен отжиг полученных образцов в различной атмосфере (воздух, Ar, Н₂).

Показано, что образцы, высушенные в изопропанол, не проявляют магнитных свойств ни в одном из исследуемых случаев. Наибольшей намагниченностью ($5.6 \cdot 10^{-3}$ emu/g) обладает образец, высушенный в СО₂ и отожженный в атмосфере водорода в течение 2 часов.

Таким образом, нами не только впервые были исследованы ферромагнитные свойства аэрогелей ZnO, но и было установлено, что они зависят как от растворителя СКС, так и от режима отжига образца после сушки.

II. Во втором разделе рассмотрено влияние растворителя золь на структуру и свойства образующихся аэрогелей.

В качестве прекурсора для синтеза металлооксидных аэрогелей часто применяются неорганические соли металлов (обычно в виде гидратов), растворенные в органических растворителях. Для нейтрализации кислоты,

выделяющейся при гидролизе соли, применяют так называемые медленные поглотители протонов. Обычно в роли протонного поглотителя используют пропиленоксид (или другие эпоксиды). Реакция захвата протона протекает по следующей схеме (см. схему 1):

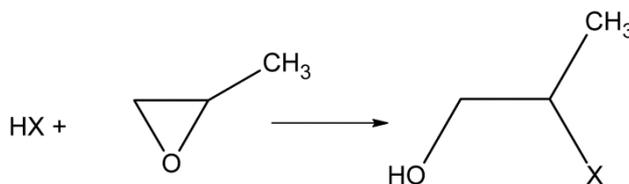


Схема 1. Раскрытие эпоксидного цикла в присутствии кислоты.

Несмотря на то что эпоксидный метод получения гелей является одним из наиболее распространенных, в литературе практически нет сведений о влиянии растворителя золя на свойства получаемых образцов.

1. Аэрогели Al_2O_3

Для приготовления золь из нитрата алюминия использованы следующие растворители: изопропанол, метанол, *трет*-бутанол, этиленгликоль, диглим, метилцеллозольв и ледяная уксусная кислота. Влияние растворителя золя наблюдается уже на стадии гелирования. В зависимости от природы растворителя время гелирования меняется от 1 до 15 минут, а в некоторых растворителях (этиленгликоль, диглим) гелирования вообще не происходит.

Величины удельных поверхностей полученных аэрогелей в зависимости от растворителей, использованных как на этапе приготовления золя, так и на этапе СКС представлены в табл. 3.

Таблица 3 – Значения удельной площади поверхности аэрогелей оксида алюминия в зависимости от растворителя золя и сверхкритического флюида (СКФ) в $\text{м}^2/\text{г}$.

СКФ \ р-ль золя	i-PrOH	MeOH	МТБЭ	CH ₃ CN	этилацетат
i-PrOH	638	850	579	516	330
MeOH	451	641	389	354	409
t-BuOH	402	629	336	242	529
MeGl	520	519	512	633	350
AcOH	174	274	75	172	165

Примечание. MeGl – 2-метокси-этанол (метилцеллозольв).

Как видно из представленных данных, гели, полученные с использованием ледяной уксусной кислоты, демонстрируют наименьшую удельную поверхность. Нами было высказано предположение, что в

присутствии уксусной кислоты появляется конкурирующая реакция раскрытия эпоксидного цикла (см. схему 2).

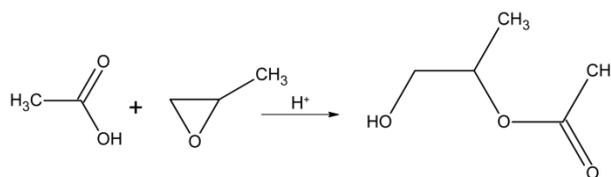


Схема 2. Схема раскрытия эпоксидного цикла в присутствии уксусной кислоты.

Так как уксусная кислота является более сильным нуклеофилом, чем нитрат-ион (в качестве прекурсора был использован $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, поэтому X^- на схеме 1 соответствует NO_3^-), реакция, пропиленоксида с уксусной кислотой является предпочтительной. Таким образом, не вся исходная соль участвует в построении каркаса аэрогеля, что и приводит к образованию очень хрупкого геля с низкой удельной поверхностью.

Таким образом, в ходе работы было показано, что величину удельной поверхности аэрогеля оксида алюминия можно менять в широких пределах (от $75\text{ м}^2/\text{г}$ до $850\text{ м}^2/\text{г}$), изменяя растворитель золя или СКФ.

2. Аэрогели NiO

Для исследования влияния растворителя золя на структуру и свойства аэрогелей оксида никеля получены аэрогели с использованием следующих растворителей: метанол, этилцеллозольв и метилцеллозольв. Выбор растворителей обусловлен растворимостью прекурсора – $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. Гелирование образующихся зольев проведено с помощью пропиленоксида.

Гели, полученные с использованием метанола для приготовления золя, были подробно изучены и описаны в первом разделе (см. стр. ___ автореферата).

Использование метил- или этилцеллозольва приводит к образованию гелей, в которых в процессе сверхкритической сушки (независимо от растворителя СКС) происходит восстановление иона металла $\text{Ni}^{2+} \rightarrow \text{Ni}^0$. Обсуждены причины и механизм восстановления никеля до металлического состояния. Показано, что образование ацетальдегида из метил (этил)целлозольва в процессе СКС проходит согласно схеме 3:

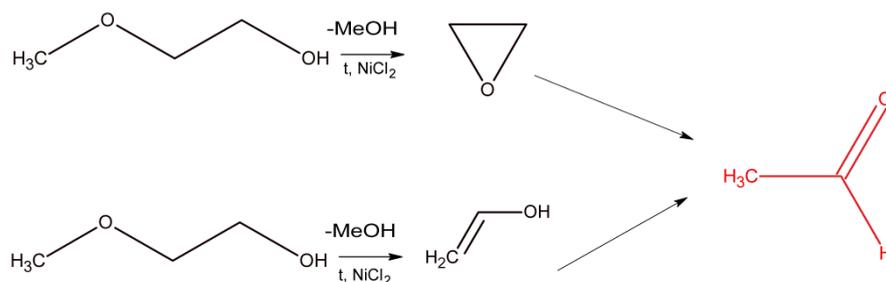


Схема 3. Схема образования ацетальдегида из метилцеллозольва

Кроме того, в независимом эксперименте показано, что восстанавливающим агентом является именно альдегидная группа, как в случае использования алифатического альдегида, так и в случае п-метилбензальдегида.

3. Аэрогели TiO₂

В настоящее время диоксид титана широко изучается в связи с возможностью применения в качестве газовых сенсоров, фотокатализаторов, а также составной частью многокомпонентных катализаторов. Таким образом, изучение влияния условий синтеза на свойства получаемых образцов диоксида титана является перспективной задачей.

Для диоксида титана нами были получены лиогели с использованием следующих растворителей для приготовления золя: изопропанол, метил- и этилцеллозольвы. Как и в остальных случаях, влияние природы растворителя замечено еще на стадии гелирования: времена гелирования в целлозольвах (3 – 5 минут) и в изопропаноле (1 – 5 секунд) значительно различаются. Полученные лиогели высушены с использованием CO₂ в качестве СКФ. Было обнаружено, что образующиеся в метил- и этилцеллозольве аэрогели являются прозрачными, в отличие от стандартных гелей, приготовленных с использованием изопропанола (см рисунок 4). Для таких аэрогелей определены величины светопропускания в зависимости от длины волны падающего света. Результаты представлены на рисунке 5.

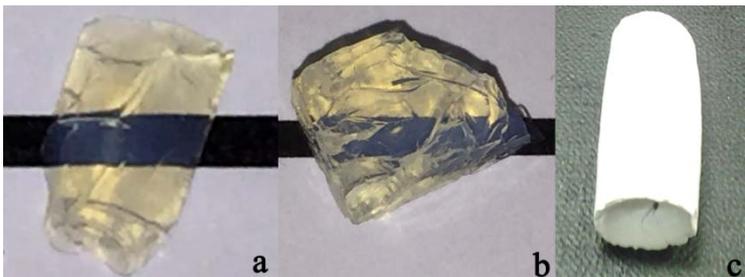


Рисунок 4. Аэрогели TiO_2 , синтезированные из метилцеллозоля (а), этилцеллозоля (b) и изопропанола (с) и высушенные с использованием CO_2 в качестве СКФ.

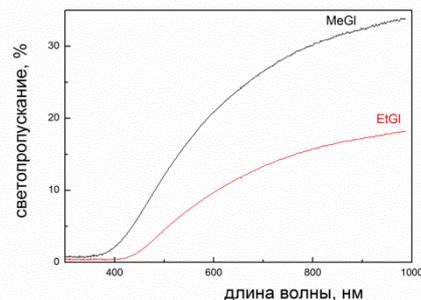


Рисунок 5. Зависимость светопропускания от длины волны для аэрогелей TiO_2 , полученных с использованием метил- и этилцеллозоля (кривые MeGl и EtGl соответственно) в качестве растворителя золя.

Известно, что алкоксиды титана способны вступать в реакцию переэтерификации в присутствии спиртов. В случае использования целлозоля в качестве растворителя золя, в процессе переэтерификации могут образовываться хелаты. Такие хелаты, вероятно, более устойчивы к реакциям гидролиза и конденсации, что приводит к более низкой скорости гелирования и препятствует образованию крупных агломератов.

Таким образом, природа растворителя, использованного для приготовления золя, оказывает существенное влияние как на физические характеристики получаемых металлооксидных аэрогелей, так и на их химический состав.

III. В третьем разделе представлено исследование возможности применения аэрогелей в качестве основы для создания гетерогенных катализаторов, а также продемонстрирована эффективность полученных катализаторов в модельных реакциях органической химии.

Как известно, эффективность гетерогенных катализаторов напрямую связана с их удельной поверхностью. Таким образом, сочетание высокой удельной поверхности аэрогелей и их открытой пористой структуры позволяет предположить высокую активность гетерогенных катализаторов, созданных на основе аэрогелей. В литературе существует достаточно большое количество работ, посвященных созданию гетерогенных катализаторов с использованием аэрогелей. Тем не менее, очень мало из этих работ сообщают о высокой каталитической активности полученных образцов.

1. Суперкислотные катализаторы на основе аэрогелей

Одним из перспективных катализаторов в нефтехимическом синтезе являются так называемые суперкислотные катализаторы. Твердые суперкислоты – это обычно оксиды металлов, поверхность которых модифицирована сульфатными группами.

Нами получены и охарактеризованы суперкислотные катализаторы на основе сульфатированных аэрогелей оксида алюминия и диоксида олова, которые протестированы в реакции изомеризации и олигомеризации алкенов (на примере гексена-1), проходящей по схеме 4:

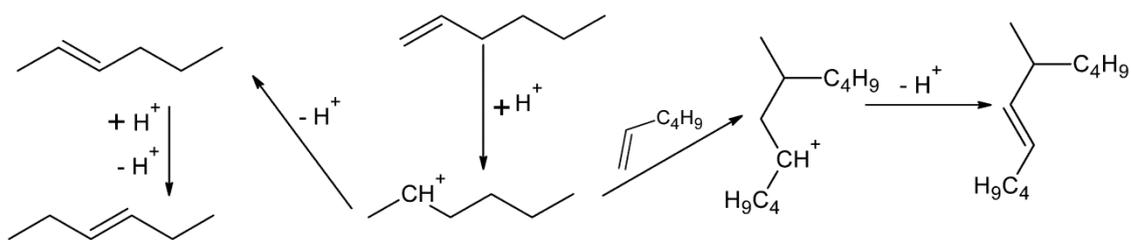


Схема 4. Схема изомеризации/олигомеризации гексена-1.

Данные по величинам конверсии исходного гексена-1 в присутствии различных катализаторов представлены в табл. 4.

Таблица 4 – Данные по конверсии гексена-1 в присутствии различных катализаторов.

аэрогель	условия**	1/20	24/20	1/40	1/60
	СКФ				
Al ₂ O ₃	i-PrOH	17	69	74	84
	MTБЭ	65	100	—	—
SnO ₂	CO ₂	13	28	31	44
	MTБЭ	4.8	9.3	10.2	12.6

Примечание. Величины конверсии указаны в процентах.

** - Время, ч/температура, °С

Как видно из представленных данных, активность получаемых катализаторов (как для диоксида олова, так и для оксида алюминия) зависит от условий синтеза исходных аэрогелей.

Сульфатированный аэрогель оксида алюминия является высокоэффективным катализатором в реакции изомеризации гексена-1 (100% конверсии гексена удалось достигнуть уже при комнатной температуре). Показано, что аэрогельный катализатор является более активным, чем соответствующий катализатор на основе ксерогеля: чтобы достигнуть

схожих величин конверсии на 3.4 мл гексена-1 необходимо взять 1 г ксерогеля или 0.17 г аэрогеля.

Из приведенных данных также видно, что аэрогель, обладающий большей удельной площадью поверхности (СКС в МТБЭ), является более активным катализатором, чем образец с меньшей поверхностью (СКС в *i*-PrOH) что хорошо коррелирует со сделанным предположением.

Сульфатированный аэрогель диоксида олова проявляет не такую высокую активность в этой реакции, несмотря на то что сульфатированный ксерогель диоксида олова является более активным катализатором по сравнению с сульфатированным ксерогелем оксида алюминия. Причиной низкой каталитической активности может служить присутствие довольно большого количества хлорид-ионов на поверхности аэрогеля, которые остаются в результате неполного гидролиза хлорида олова, использованного в качестве прекурсора (по данным РСМА, соотношение Sn:Cl=5:1). Для получения высокоэффективных суперкислотных катализаторов на основе аэрогеля диоксида олова необходимо разработать новую методику синтеза аэрогелей SnO₂ и их сульфатирования, позволяющую избежать появления хлорид-анионов на поверхности.

2. Аэрогели как матрица для благородных металлов

Одним из важнейших процессов в современной нефтехимической промышленности и органическом синтезе является гидрирование непредельных соединений. Традиционно в промышленности используют гетерогенные катализаторы на основе платиновых металлов.

Нами получены и протестированы катализаторы на основе аэрогелей оксида алюминия с нанесенными на поверхность благородными металлами (Pt и Pd). Данные катализаторы испытаны в реакциях гидрирования различных непредельных соединений – гексена-1, гексина-1, аллилового спирта, пропаргиловый спирт, ацетона, пропаналь и бензола (см. схему 5).

Показано, что —C=C— и $\text{—C}\equiv\text{C—}$ связи эффективно гидрируются в присутствии полученных нами катализаторов, в то время как бензол, пропаналь и ацетон в исследуемых условиях в реакцию гидрирования не вступают.

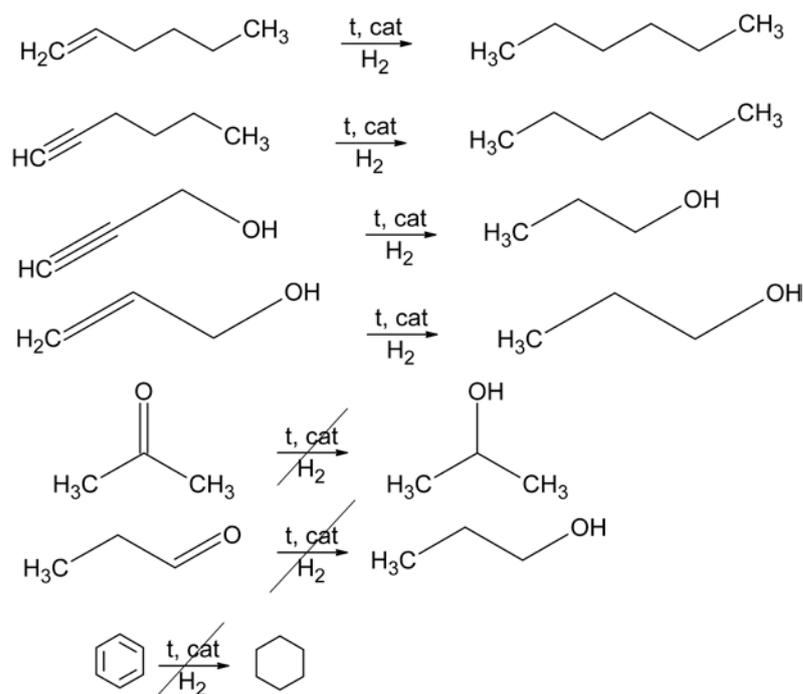


Схема 5. Схема реакций каталитического гидрирования непредельных соединений

Кроме того нами проведены реакции гидрирования бензола, пропаналя и ацетона на аналогичном промышленном катализаторе Pd/Al₂O₃ (Engelhard®). Оказалось, что промышленный катализатор активен в реакциях гидрирования указанных соединений. Таким образом, можно заключить, что созданные нами катализаторы на основе аэрогелей являются более селективными катализаторами гидрирования —C=C— и —C≡C— связей в присутствии карбонильных групп и бензольного кольца.

Основные результаты реакций гидрирования представлены в таблице 5.

Таблица 5 – Результаты гидрирования различных органических соединений над полученными катализаторами.

Субстрат		Бензол	Ацетон	Гексен-1	Аллиловый спирт	Гексин-1	Пропаргиловый спирт	Пропаналь
Катализатор	T, °C							
Al ₂ O ₃ /Pd	120	бензол (100%)	ацетон (100%)	гексан (100%)	пропанол (~95%) примеси (~5%)	гексан (100%)	пропаналь (40%) пропанол (60%)	пропаналь (100%)
	240	бензол (100%)	ацетон (100%)	—	пропанол примеси (~5%)	гексан (100%)	пропаналь (25%) пропанол (75%)	пропаналь (100%)
Al ₂ O ₃ /Pt	120	бензол (100%)	ацетон (100%)	гексан (80%) гексен-1 (20%)	пропанол (100%)	гексан (100%)	пропанол (95%) примеси (5%)	пропаналь (100%)
	240	бензол (100%)	ацетон изопропильная группа (следы)	гексан (100%)	пропанол (100%)	гексан (100%)	пропанол (~100%) пропаналь (следы)	пропаналь (100%)
Al ₂ O ₃ /Pd Engelhard	240	бензол (20%) циклогексан (80%)	ацетон (50%) изопропанол (50%)	—	—	—	—	пропаналь (50%) пропанол (25%) примеси (25%)

3. Фотокаталитическое разложение кристаллического фиолетового в присутствии аэрогелей TiO₂

Известно, что диоксид титана в форме анатаза проявляет каталитические свойства в реакциях фотодегградации органических красителей. Полученные в представленной работе аэрогели диоксида титана состояли из смеси двух фаз – анатаза (JCPDS 21-1272) и рутила (JCPDS 21-1276). Это позволило предположить проявление фотокаталитических свойств аэрогелей TiO₂.

Фотокаталитическая активность (ФКА) полученных аэрогелей определена в модельной реакции разложения кристаллического фиолетового. Величины ФКА в сравнении с коммерческим образцом – TiO₂ P25 aeroxide представлены в табл. 6.

Таблица 6. Значения ФКА для образцов TiO₂, полученных СКС в i-PrOH и Et₂O.

образец	TiO ₂ P25 aeroxide	i-PrOH	Et ₂ O
ФКА $\left(\frac{\%}{\text{мин} * m_{\text{обр}}} \right)$	0.012	0.0005	0.004

Из представленных данных видно, что образцы аэрогелей различаются по ФКА в зависимости от того, в каких условиях они были получены. Однако оба образца обладают невысокой активностью по сравнению с коммерческим образцом, что объясняется, по видимому, «отравлением» поверхности катализатора алкоксигруппами или недоступностью каталитических центров.

В главе 3 представлены подробные методики проведения экспериментов и информация о приборах, использованных для изучения получаемых аэрогелей.

ВЫВОДЫ

1. Впервые проведен систематический анализ влияния растворителя СКС на состав и структуру аэрогелей Al_2O_3 , NiO и ZnO , а также влияния растворителя, применяемого для приготовления золя, на структуру аэрогелей Al_2O_3 , NiO и TiO_2 .

2. Показано, что для аэрогелей Al_2O_3 на текстурные характеристики (фазовый состав, удельная площадь поверхности, морфология частиц, образующих твердотельный каркас аэрогеля) влияет как растворитель СКС, так и растворитель, применяемый для приготовления золя. Также показано, что текстурные характеристики и их эволюция в процессе отжига на воздухе зависят в большей степени от химической природы растворителя, а не от температуры СКС.

3. Установлено, что удельная площадь поверхности, а также фазовый и химический состав аэрогелей NiO зависят как от природы сверхкритического флюида, так и от растворителя, использованного для приготовления золя. Удельная площадь поверхности может меняться на порядок (от $45\text{ м}^2/\text{г}$ до $480\text{ м}^2/\text{г}$) в зависимости от растворителя СКС, а СКС в этилацетате приводит к восстановлению Ni^{2+} до Ni^0 . При использовании метил- или этилцеллозольвов можно получить аэрогель, содержащий металлический никель, независимо от выбора растворителя СКС.

4. Впервые проведено исследование ферромагнитных свойств аэрогелей ZnO . Показано, что не только фазовый и химический состав, но и удельная намагниченность зависят от природы растворителя СКС.

5. Разработан простой способ синтеза прозрачных монолитных аэрогелей TiO_2 методом замены растворителя золя с изопропанола на метил-(этил)целлозольв. Исследованы основные текстурные характеристики полученных аэрогелей в зависимости от растворителя золя. Показано влияние растворителя СКС на фотокаталитическую активность аэрогелей TiO_2 в реакции разложения органического красителя.

6. Установлено, что аэрогели Al_2O_3 , допированные Pt или Pd , не только эффективно гидрируют —C=C— и $\text{—C}\equiv\text{C—}$ связи, но и обладают селективностью, в отличие от аналогичного промышленного катализатора.

7. Разработан уникальный метод синтеза суперкислотных катализаторов на основе сульфатированных аэрогелей оксидов алюминия и олова. Показано, что сульфатированный аэрогель Al_2O_3 является более активным катализатором в модельной реакции изомеризации гексена-1, чем соответственный ксерогель, причем каталитическая активность находится в прямой зависимости от удельной площади поверхности образца.

СПИСОК ОПУБЛИКОВАННЫХ РАБОТ ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ

Статьи в рецензируемых журналах:

1. Lermontov, S.A. Diethyl and methyl-tert-butyl ethers as new solvents for aerogels preparation / S.A. Lermontov, A.N. Malkova, L.L. Yurkova, **E.A. Straumal**, N.N. Gubanova, A.Ye. Baranchikov, V.K. Ivanov // *Mat. Lett.* – 2014. – V.116. – P.116-119.

2. Lermontov, S.A. Hexafluoroisopropyl alcohol as a new solvent for aerogels preparation / S.A. Lermontov, A.N. Malkova, L.L. Yurkova, **E.A. Straumal**, N.N. Gubanova, A.Ye. Baranchikov, M. Smirnov, V. Tarasov, V.M. Buznik, V.K. Ivanov // *J. Supercr. Fluids.* – 2014. – V.89. – P.28-32.

3. Лермонтов, С.А. Суперкислотные катализаторы олигомеризации гексена-1 на основе сульфатированного аэрогеля оксида алюминия / С.А. Лермонтов, Л.Л. Юркова, **Е.А. Страумал**, А.Е. Баранчиков, И.Г. Шунина, В.К. Иванов // *ЖНХ.* – 2016. – Т. 61. – №1. – С.9-12.

4. Lermontov, S.A. How to tune the alumina aerogels structure by the variation of a supercritical solvent. Evolution of the structure during heat treatment / S.A. Lermontov, **E.A. Straumal**, A.A. Mazilkin, I.I. Zverkova, A.E. Baranchikov, V.B. Straumal, V.K. Ivanov. // *J. Phys. Chem. C.* – 2016. – V.120. – P.3319-3325.

5. Lermontov, S.A. Facile synthesis of fluorinated resorcinol-formaldehyde aerogels / S.A. Lermontov, A.N. Malkova, N.A. Sipyagina, **E.A. Straumal**, A.E. Baranchikov, Kh.E. Yorov, and V.K. Ivanov // *J. Fluorine Chem.* – 2017. – V.193. – P.1-7.

6. Lermontov, S.A. Propylene oxide as a new reagent for mixed SiO₂-based aerogels preparation / S.A. Lermontov, A.N. Malkova, N.A. Sipyagina, **E.A. Straumal**, A.E. Baranchikov, V.K. Ivanov // *J. Sol.-Gel. Sci. Technol.* – 2017. – V.84. – P. 377-381.

Тезисы докладов:

1. С.А. Лермонтов, А.Н. Малкова, Л.Л. Юркова, **Е.А. Страумал**, А.Е. Баранчиков, В.К. Иванов, Н.Н. Губанова, Г.П. Копица. Новые сверхкритические растворители для получения аэрогелей // VII Научно-практическая конференция с Международным участием «сверхкритические флюиды: фундаментальные основы, технологии, инновации», 16 – 21 сентября 2013 г., г. Зеленоградск, Калининградская обл. С.63.

2. Лермонтов С.А., Малкова А.Н., Сипягина Н.А., **Страумал Е.А.**, Баранчиков А.Е, Иванов В.К. Новые сверхкритические флюиды для

получения оксидных аэрогелей // Третья международная конференция стран СНГ Золь-гель синтез и исследование неорганических соединений, гибридных функциональных материалов и дисперсных систем «Золь-гель-2014», 8-12 сентября 2014 г., г.Суздаль, Россия. С.10.

3. **Е. А. Страумал** Исследование структуры и свойств аэрогелей в зависимости от условий их получения // VIII Научно-практическая конференция (с Международным участием) «сверхкритические флюиды: фундаментальные основы, технологии, инновации», 14 – 19 сентября 2015 г., г. Зеленоградск, Калининградская обл. С.155.

4. С.А. Лермонтов, Н.А. Сипягина, А.Н. Малкова, **Е.А. Страумал**, А.Е. Баранчиков, В.К. Иванов. Аэрогели – новые мезопористые материалы. Синтез, свойства, применение. // VIII-я Евразийская научно-практическая конференция «Прочность неоднородных структур» - ПРОСТ-2016, 19 - 21 апреля 2016 г., г. Москва., НИТУ «МИСиС» С 85..

5. **Страумал Е.А.**, Малкова А.Н., Сипягина Н.А., Лермонтов С.А., Баранчиков А.Е, Иванов В.К. Влияние сверхкритического растворителя на свойства аэрогелей на основе оксида алюминия: Эволюция структуры в процессе термообработки // III Всероссийская Молодежная конференция «успехи химической физики», посвященная 60-летию юбилею ИПХФ РАН. 3-7 июля 2016 г, г. Черноголовка. С. 192.

6. S.A. Lermontov, N.A. Sipyagina, A.N. Malkova, **E.A. Straumal**, A.E. Baranchikov, V.K. Ivanov. Fluorine modification of inorganic, hybrid and organic aerogels // Third international seminar on aerogels. Synthesis-Properties-Applications. 22-23 September 2016. Sophia Antipolis. France. P.44..

7. S.A. Lermontov, N.A. Sipyagina, A.N. Malkova, **E.A. Straumal**, A.E. Baranchikov, V.K. Ivanov. Inorganic, organic and hybrid aerogels: the synthesis and properties. // The 4th international conference on competitive materials and technology processes, October 3-7, 2016, Miskolc-Lillafüred, Hungary. P.76..

8. S.A. Lermontov, N.A. Sipyagina, A.N. Malkova, **E.A. Straumal**, A.Ye. Baranchikov, V.K. Ivanov. Supercritical fluids in the synthesis of organic and inorganic nanoporous materials–aerogels // 24th International Symposium on Metastable, Amorphous and Nanostructured Materials, June 18 – 23, 2017, Donostia-San Sebastian, Spain. P. 64.

Автор выражает благодарность научному руководителю д.х.н. проф. Лермонтову С.А. за помощь в организации научно-исследовательской работы и плодотворное обсуждение полученных результатов, сотрудникам лаборатории новых синтетических материалов ИФАВ РАН и лично своим соавторам к.х.н. Малковой А.Н., к.х.н. Юрковой Л.Л., м.н.с. Сипягиной Н.А. за помощь в работе; сотрудникам и соавторам из лаборатории синтеза функциональных материалов и переработки минерального сырья (ИОНХ РАН) Ёрову Х.Э., и к.х.н. Баранчикову А.Е., к. ф.-м. н. Протасовой С.Г. (ИФТТ РАН) за исследование магнитных свойств аэрогелей, к. ф.-м. н. Мазилкину А.А. (ИФТТ РАН) за исследование микроструктуры методами сканирующей и просвечивающей электронной микроскопии, к.х.н. Зверьковой И.И. (ИФТТ РАН) за помощь в интерпретации данных рентгеновских исследований, Шахлевич О.Ф. (ИФТТ РАН) за получение спектров рентгеновской дифракции, а также своим коллегам, друзьям и всем, кто оказывал поддержку на всех этапах выполнения диссертационного исследования.