

УДК 544.478.02; 54-31; 546.302; 54.03

СТИМУЛИРОВАННЫЙ УЛЬТРАЗВУКОМ СИНТЕЗ НАНОСТРУКТУРИРОВАННЫХ ОКСИДОВ ПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛОВ

Б.В. Романовский, А.А. Маерле, А.А. Каракулина, И.Ф. Московская*

(кафедра физической химии химического факультета МГУ имени М.В. Ломоносова;
*e-mail: IFMoskovskaya@phys.chem.msu.ru)

В синтезе наноструктурированных мезопористых оксидов Mn, Fe и Ni использована обработка ультразвуком водных растворов структуро-направляющего агента (темплата) – бромиды цетилтриметиламмония. После удаления темплата трехкратной обработкой водно-спиртовым раствором ацетата натрия или хлористого аммония и последующего прокаливании на воздухе при 300 °С оксиды, полученные таким путем, имели удельную поверхность порядка 300–450 м²/г и были термически стабильны до 300 °С.

Ключевые слова: мезопористые оксиды металлов, темплатный синтез, ультразвуковая обработка.

В последние годы предпринимались неоднократные попытки синтезировать несиликатные мезопористые оксиды металлов, в том числе оксиды переходных металлов (ПМ) с высокой удельной поверхностью и унимодальной пористой структурой, как это было отмечено в обзорной работе [1]. Предполагалось, что такие оксиды ПМ как материалы для экологического катализа могут составить альтернативу катализаторам на основе металлов VIII группы. Действительно, оксиды переходных металлов обладают высокой каталитической активностью в экологически значимых процессах полного окисления летучих органических соединений, а также окисления СО, которые протекают при температурах 100–250 °С [2–3]. Традиционным способом (путем осаждения гидроокисей) можно синтезировать материалы лишь с незначительной удельной поверхностью, редко превышающей несколько десятков квадратных метров на 1 г, что существенно ограничивает их практическое применение как катализаторов.

Темплатный синтез пористых материалов в присутствии ионогенных или неионогенных ПАВ (поверхностно-активных веществ как структуро-направляющих агентов) позволяет получать пространственно упорядоченные оксидные материалы с высокой удельной поверхностью (200–400 м²/г) и узким распределением пор по размерам, как это показано в [4–8]. Однако материалы, полученные с применением таких «мягких» темплатов, обладают сравнительно низкой термостабильностью и подвергаются спеканию. Использование «твердых» темплатов [9], таких как пористые силикаты MCM-48, SBA-15,

KIT-6 или мезопористые углеродные материалы (СМК-3), приводит к усложнению препаративных процедур и, как следствие, удорожанию технологии синтеза. Кроме того, для целого ряда оксидов этот синтетический путь неприменим.

Использование предварительной ультразвуковой обработки, как показано в работах [10–13], существенным образом улучшает результаты такого синтеза – термическая стабильность целевого оксидного материала оказывается заметно более высокой.

Приведенные в настоящей работе синтетические процедуры с использованием ультразвукового (УЗ) стимулирования позволяют получать «мягкотемплатным» методом мезопористые оксиды некоторых переходных металлов, термически стабильные до 300 °С и обладающие высокой удельной поверхностью.

Методика эксперимента

В качестве источника переходных металлов использовали следующие соли: нитраты железа (III) и никеля (II) квалификации «ч.д.а.», перманганат калия «х.ч.» и ацетат марганца (II) «ч.д.а.».

Бромид цетилтриметиламмония (СТМАВr) был использован как структуронаправляющий агент при получении оксидов Fe и Ni. Этот темплат растворяли в воде при 25 °С и полученный раствор подвергали УЗ-обработке (50 Вт, 40 кГц) в течение 15 мин. Затем в этот раствор при энергичном перемешивании по каплям добавляли раствор исходного нитрата переходного металла и далее водный раствор 0,2 М NaOH до pH 9. В параллельном синтезе УЗ-обработку

применяли к раствору СТМАВг после введения в него нитрата металла. В контрольном эксперименте УЗ-обработку растворов не применяли.

Реакционную смесь во всех случаях выдерживали при температуре 90 °С в течение трех часов. Образовавшийся осадок отделяли от жидкой фазы и промывали горячей деионизированной водой. Темплат СТМАВг удаляли из твердого образца трехкратной экстракцией водно-этанольным раствором ацетата натрия. Затем воздушно-сухой образец оксида прокачивали при 300 °С в течение пяти часов для окончательного удаления остатков темплата.

Образец оксида марганца получали стандартным окислительно-восстановительным осаждением путем добавления перманганата калия к ацетату марганца. Раствор темплата также подвергали обработке ультразвуком, варьируя при этом температуру раствора от комнатной до нулевой. Темплат удаляли трехкратной экстракцией водно-этанольным раствором хлористого аммония. Полученный материал высушивали при 110 °С с последующим прокачиванием при 300 °С.

Данные РФА в интервале углов 2θ от 4 до 64° получали на диффрактометре «Stoe Stadi P» (излучение CuK_α). Удаление темплата контролировали с помощью термогравиметрии на приборе «TA Instruments SDT Q 600». Адсорбционные измерения проводили на автоматическом сорбтометре «Micromeritics ASAP 2000N»; образцы предварительно откачивали при 120 °С в течение 12 ч. Величину удельной поверхности определяли по ВЕТ из изотерм адсорбции N_2 при 77 К, распределение объемов пор по размерам находили по десорбционной ветви изотерм методом ВЖН. Морфологию образцов характеризовали по микрофотографиям сканирующей электронной микроскопии (СЭМ), полученным на приборе «JEM-2000 FXII». Метод просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) был использован для изучения мезопористой структуры синтезированных оксидов, микрофотографии получены на микроскопе «JEOL JEM 2100».

Результаты и обсуждение

Влияние УЗ-облучения на текстуру оксидов

Результаты УЗ-воздействия существенным образом зависят от того, на какой стадии синтеза это воздействие применялось: облучался исходный раствор ПАВ до или после добавления в него соли переходного металла, или УЗ-воздействия не было вовсе. Действительно, как

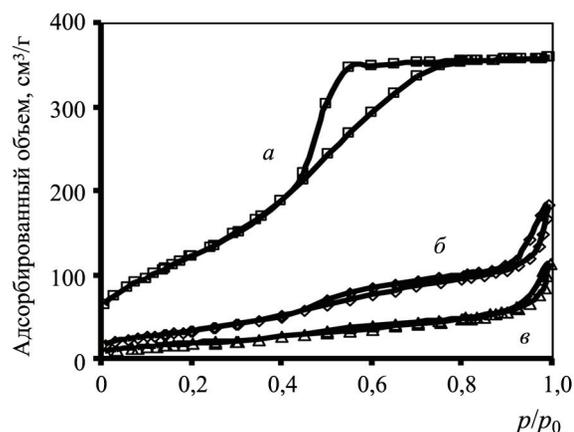


Рис. 1. Изотермы адсорбции азота на образцах оксида железа, приготовленных с УЗ-обработкой водного раствора СТМАВг (а), водного раствора СТМАВг с нитратом металла (б), без УЗ-обработки (в)

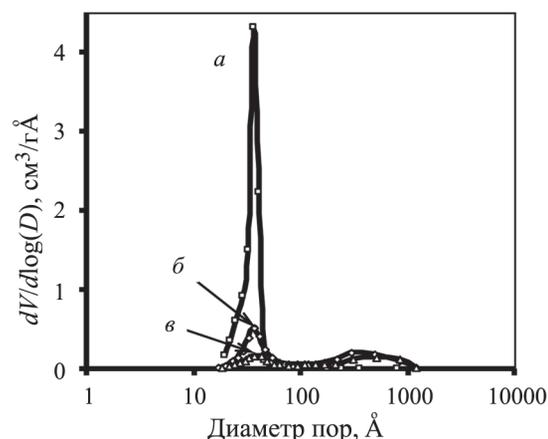


Рис. 2. Распределение объемов пор по размерам для оксида железа, приготовленного с УЗ-обработкой водного раствора СТМАВг (а), водного раствора СТМАВг с нитратом металла (б), без УЗ-обработки (в)

видно из рис. 1, 2, сам вид изотерм адсорбции, а также характер распределения пор по размерам заметно различаются в этих трех случаях. Ультразвуковое воздействие на раствор темплата, который еще не содержит ионов металла, позволяет получать мезопористые оксиды с высокоразвитой поверхностью и унимодальным распределением объемов пор по размерам. Если УЗ-обработку проводить после добавления нитрата металла в раствор темплата или проводить синтез без такой обработки, то полученные оксиды будут иметь меньшую поверхность и широкое распределение пор по размерам.

В табл. 1 приведены текстурные характеристики синтезированных разными способами образцов. Эти данные показывают, что УЗ-обработка исходного раствора СТМАВг приводит к формированию мезопористого оксидного материала с удельной поверхностью 450 м²/г (рис. 1, а)

Т а б л и ц а 1

Текстурные характеристики мезопористых оксидов, приготовленных с использованием ультразвуковой обработки

Обработка УЗ	$S_{\text{ВЕТ}}, \text{ м}^2/\text{г}$	Размер мезопор, нм
Раствор СТМАВг	450	4,8
Раствор СТМАВг с нитратом железа	120	5,8
Без обработки	70	5,9

и узкому распределению пор по размерам (рис. 2, а), если раствор не содержит металлических ионов прекурсора. В противном случае облучение раствора СТМАВг с введенным в него прекурсором металла (рис. 1, б) приводит к получению материала с меньшей удельной поверхностью ($120 \text{ м}^2/\text{г}$) и неоднородному распределению мезопор по размерам (рис. 2, б). Еще более низкие текстурные характеристики ($70 \text{ м}^2/\text{г}$) имеет образец, синтезированный без применения ультразвука (рис. 1, в и 2, в).

Эти результаты можно объяснить следующим образом. На рис. 3 представлена предполагаемая последовательность мицеллообразования в растворе СТМАВг при воздействии на него ультразвука и последующего добавления в облученный раствор металлосодержащего прекурсора. Последовательность стадий при этом контролируется как термодинамическим, так и кинетическим факторами [14]. Действительно, в нашем случае в растворе ПАВ с концентрацией выше ККМ_1 (критической концентрации мицеллообразования) в равновесии находятся как индивидуальные молекулы, так и агломераты мицелл ПАВ в виде его сферических мицелл. Ультразвуковое воздействие сдвигает равновесие в этом растворе, еще не содержащем ионов переходного металла, приводя к разрушению тех слоев молекул воды, которые находятся на поверхности мицелл. Далее сами мицеллы и их агломераты претерпевают деструкцию, что увеличивает концентрацию индивидуальных молекул ПАВ в растворе. Добавление электролита в облученный раствор снижает пороговую величину ККМ до более низких значений (ККМ_2), что приводит к образованию менее симметричных вытянутых цилиндрических мицелл ПАВ, как было установлено в работе [15]. Щелочной агент, добавленный к раствору, вызывает осаждение гидроксида металла на этих новых мицеллах и последующую

его конденсацию при $90 \text{ }^\circ\text{C}$. После прокаливания в мягких условиях возникает структура оксида с червеобразными порами, на что указывают результаты методов ПЭМ и N_2 -БЭТ.

В результате УЗ-воздействия на раствор темплата с добавленной солью металла возникает конкуренция процессов образования мицелл и их деструкции. При этом происходит лишь частичная перестройка сферических мицелл в цилиндрические, что приводит к снижению удельной поверхности конечного материала.

Структура и морфология мезопористых оксидов

Данные РФА для образцов, полученных с применением УЗ-стимулирования, свидетельствуют о

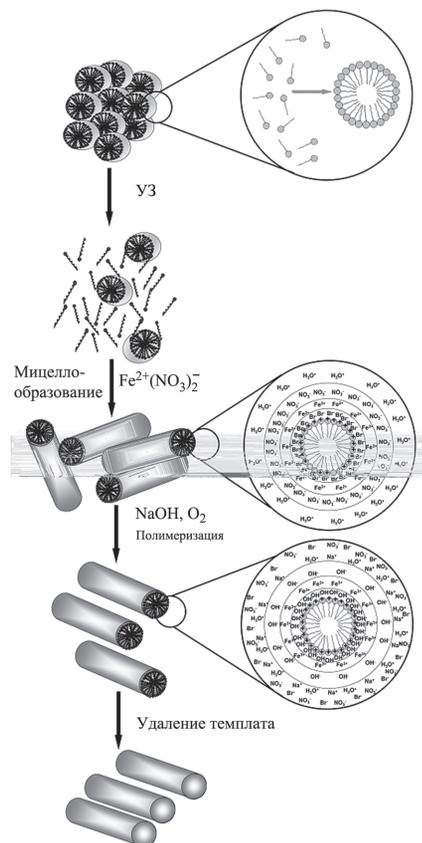


Рис. 3. Предполагаемая схема эволюции реакционной системы от первичных сферических мицелл к цилиндрическим и образования конечного материала

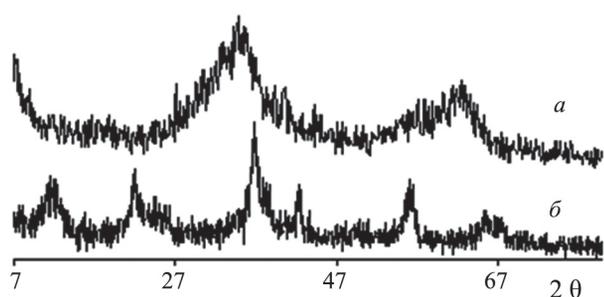


Рис. 4. Дифрактограммы образцов Fe_2O_3 (а) и MnO_2 (б)

высокой дисперсности частиц, которые составляют фазу мезопористого оксида. Для оксида железа, синтезированного «мягкотемплатным» методом при экстракционном удалении темплата, максимумы на дифрактограмме указывают на образование смешанных фаз $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ и $\text{FeO}\cdot\text{Fe}_2\text{O}_3$ (магнетита), хотя не исключено наличие фазы $\text{Fe}(\text{OH})_3$. Дифракционные максимумы при этом сильно уширены, что указывает на малый размер частиц. Действительно, все исследованные образцы дают заметно уширенные и несимметричные рефлексы (рис. 4, а). Положения основных мак-

симумов на дифрактограмме для оксида марганца близки к таковым для рамделлита MnO_2 (рис. 4, б). В то же время образцы, полученные при использовании СТМАВг, дают сильно уширенные рефлексы, что затрудняет корректную идентификацию фазового состава этих материалов.

Микрофотографии ПЭМ мезопористых оксидов железа, никеля и марганца приведены на рис. 5. Как можно видеть, мезопористый оксид железа представляет собой агломерат трубок (3 нм), неупорядоченно расположенных в объеме этого оксида (рис. 5, а). Наночастицы оксида никеля составлены из пластинок (3 нм) (рис. 5, б), оксид марганца имеет также пластинчатую структуру со щелевидными порами (рис. 5, в).

Следует отметить, что текстура наноструктурированных оксидных материалов существенным образом зависит от природы металлических ионов, которые образуют слои гидроксида на поверхности темплатных мицелл. Как видно из рис. 6, изотермы адсорбции N_2 на оксидах железа, никеля и марганца заметно различаются по форме. В случае оксида железа и никеля петля гистерезиса имеет четко выраженную десорбционную

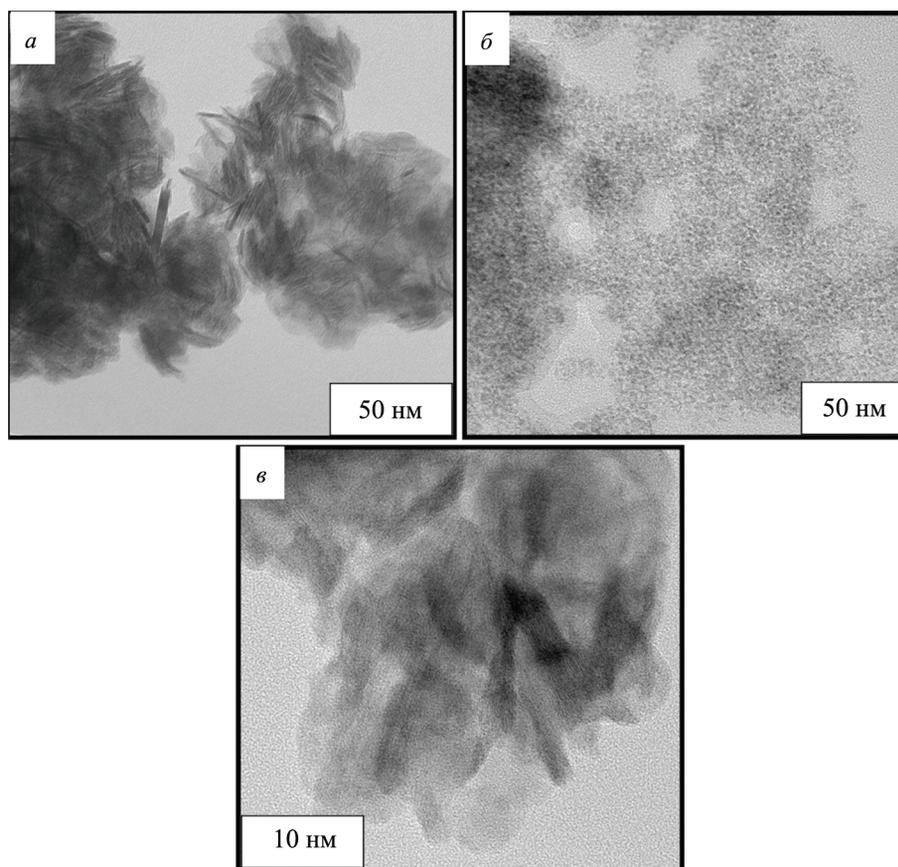


Рис. 5. Микрофотографии ПЭМ оксидов Fe (а), Ni (б) и Mn (в)

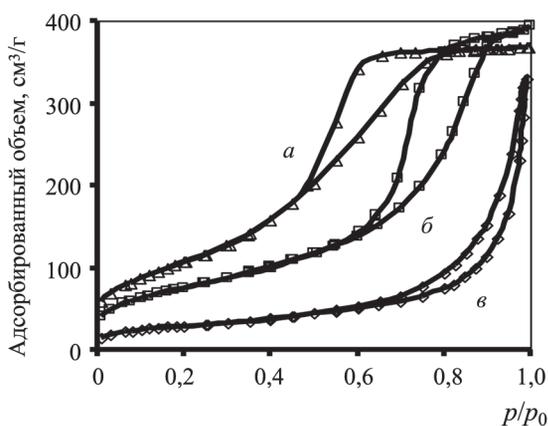


Рис. 6. Изотермы адсорбции азота на мезопористых Fe_2O_3 (а), NiO (б) и MnO_2 (в)

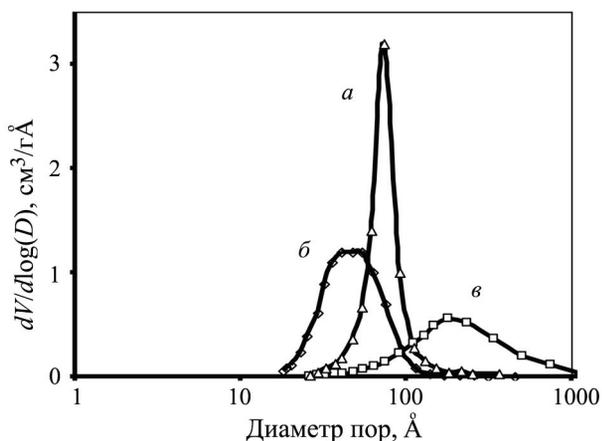


Рис. 7. Распределение объемов пор по размерам в мезопористых Fe_2O_3 (а), NiO (б) и MnO_2 (в)

ветвь, что характерно для материалов с пересекающимися «червеобразными» порами. В отличие от оксида железа, оксид марганца, обладающий меньшей удельной поверхностью, имеет

специфическую форму петли гистерезиса, которая указывает на систему щелеобразных пор. Соответственно, эти три оксида заметно различаются кривыми распределения пор по размерам (рис. 7).

Сравнение микрофотографий СЭМ двух образцов мезопористого оксида марганца, синтезированных с применением УЗ-стимулирования при двух разных значениях температуры, показывает (рис. 8), что морфология мезопористого оксида заметным образом зависит от этого параметра синтеза. УЗ-воздействие на исходный раствор при комнатной температуре приводит к образованию хлопьевидных агрегатов. При снижении температуры такой обработки до 0°C образуются изолированные крупные кристаллы гексагональной формы. Эти морфологические различия связаны, вероятно, с происходящими изменениями в характере мицеллообразования в водных растворах ионогенных ПАВ, когда структура и свойства растворителя (воды) претерпевают критические изменения вблизи точки замерзания.

Термическая стабильность мезопористых оксидов переходных металлов

Как отмечено выше, текстура мезопористых оксидных материалов весьма чувствительна к условиям высокотемпературной обработки. Применение экстракционного способа предварительного удаления основной массы «мягкого» темплата позволяет получать пористые оксиды с воспроизводимыми текстурными характеристиками. Это происходит, вероятно, за счет сведения к минимуму неконтролируемых локальных перегревов оксидного материала, которые возникают при последующем отжиге и могут приводить к

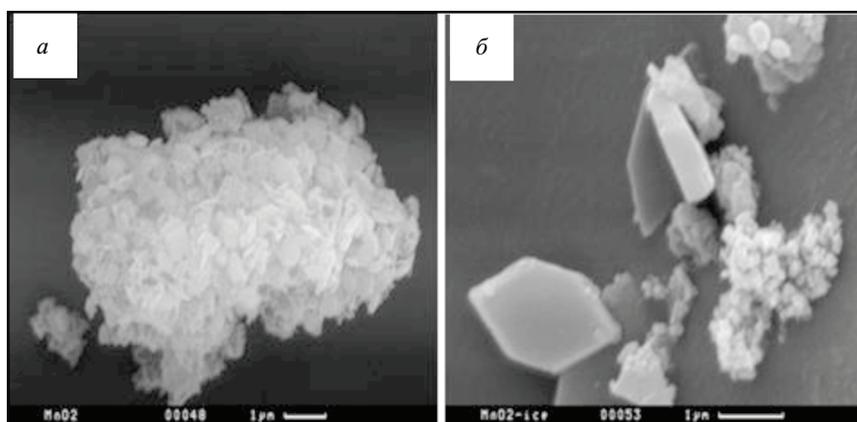


Рис. 8. Микрофотографии СЭМ образцов MnO_2 , полученных с использованием УЗ при 25°C (а) и 0°C (б)

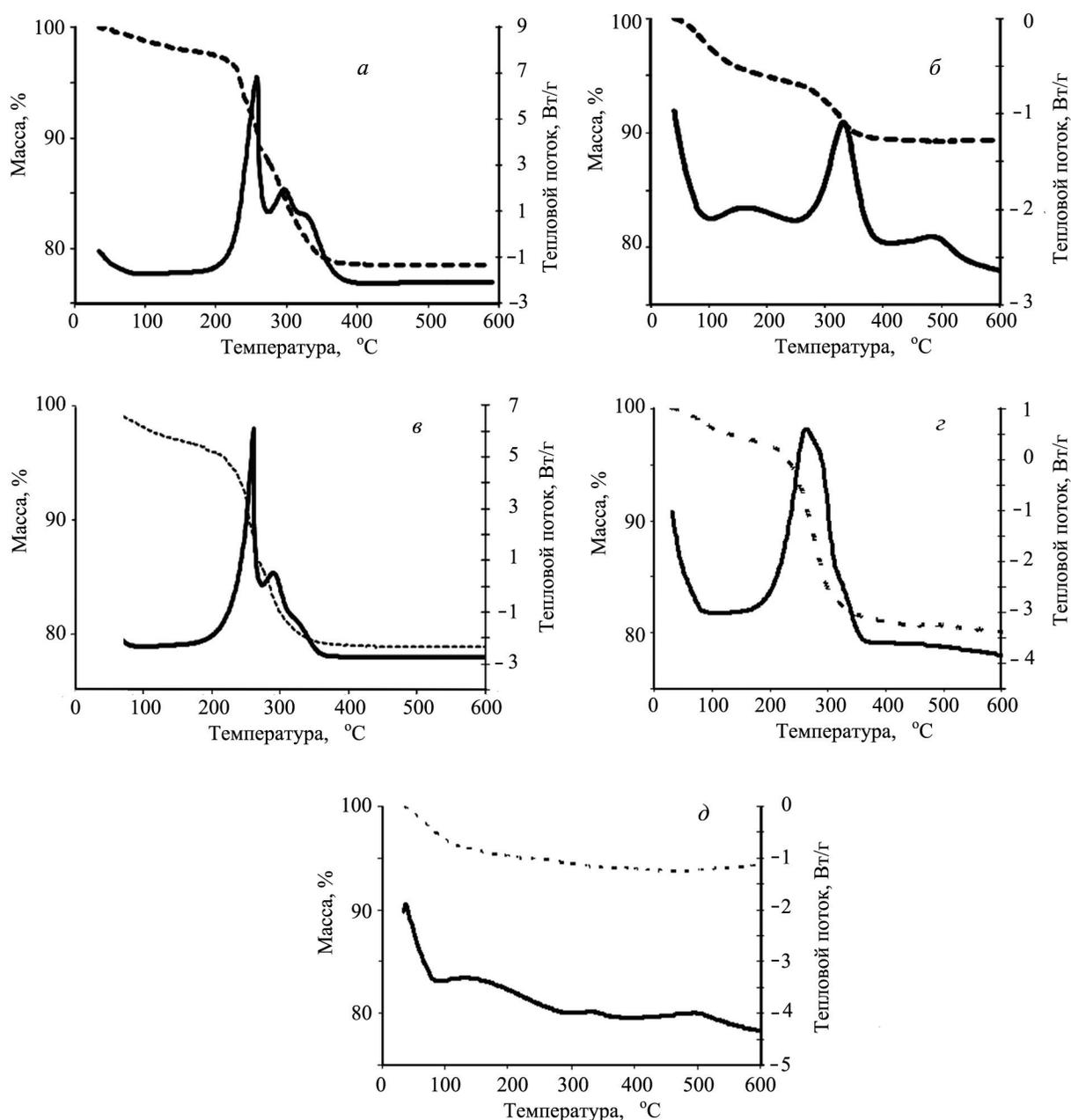


Рис. 9. Профили ТГ-ДСК свеже синтезированного гидроксида железа (*а*), после удаления темплата отжигом при 300 °С (*б*), после однократной экстракции темплата (*в*), после трехкратной экстракции темплата (*г*), после трехкратной экстракции темплата и отжига при 300 °С (*д*)

его спеканию. Поэтому при получении наноструктурированных оксидов переходных металлов с использованием темплатирующих агентов крайне желательно избегать любых локальных перегревов сформированного твердого материала, которые приводят к быстрому его спеканию. Это происходит практически неизбежно, если отработанный темплат из синтезированного образца удаляется путем термоокислительной обработки при 500 °С. Один из эффективных путей минимизации таких перегревов – предваритель-

ная тщательная экстракция ПАВ из синтезированного мезопористого оксида подходящим растворителем.

Термическая стабильность образцов, полученных «мягкотемплатным» синтезом, изучена на примере оксида железа. На рис. 9 приведены профили ТГ-ДСК для образцов свежеприготовленного воздушно-сухого гидроксида железа (рис. 9, *а*), прокаленного при 300 °С (рис. 9, *б*), после однократного экстракционного удаления темплата (рис. 9, *в*), после трехкратной экстрак-

Т а б л и ц а 2

Текстурные характеристики железосодержащих образцов, приготовленных с применением различных способов удаления темплата

Образец	Удаление темплата	$S_{\text{ВЕТ}}$, м ² /г	Размер пор, нм
Fe(OH) ₃	экстракция и отжиг при 110 °С	310	4,5
Fe ₂ O ₃	отжиг при 300 °С	295	4,5
Fe ₂ O ₃	отжиг при 500 °С	63	7,5
Fe ₂ O ₃	экстракция и отжиг при 300 °С	200	5,0

ции (рис. 9, з) и после трехкратной экстракции и отжига при 300 °С (рис. 9, д). На профиле ТГ-ДСК для свежего воздушно-сухого гидроксида железа имеет место экзоэффект ниже 100 °С, что связано с потерей физически сорбированной воды. Два экзоэффекта при 250 и 300–350 °С соответствуют сгоранию темплата, находящегося на внешней и на внутренней поверхностях оксида соответственно. Действительно, отжиг образца при 300 °С без предварительной экстракции приводит к исчезновению низкотемпературного пика на профиле ТГ-ДСК, тогда как экзоэффект сгорания «внутреннего» темплата остается неизменным. Однократная и даже трехкратная (но без прокаливания) экстракция также оказываются недостаточными. Практически полное удаление темплата из синтезированного материала достигается только после трехкратной экстракции и последующего прокаливания при 300 °С.

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда (проект 14-23-00094).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Gu D., Schüth F. // Chem. Soc. Rev. 2014. Vol. 43. P. 313.
2. Torres J.Q., Giraudon J.-M., Lamonier J.-F. // Catalysis Today. 2011. Vol. 176. 1. P. 277.
3. Cao J., Wang Y., Yu X., Wang S., Wu S., Yuan Z. // App. Catal. B: Environmental. 2008. Vol. 79. P. 26.
4. Soler-Illia G.J.D., Sanchez C., Lebeau B., Patarin J. // Chem. Rev. 2002. Vol. 102. P. 4093.
5. Yang P., Zhao D., Margolese D.I., Chmelka B.F., Stucky G.D. // Chem. Mater. 1999. Vol. 11. N 10. P. 2813.
6. Sun T., Ying J.Y. // Nature. 1997. Vol. 389. P. 704.
7. Kumar Nayak P., Munichandraiah N. // Micropor. Mesopor. Mater. 2011. Vol. 143. P. 206.
8. Mitra A., Vázquez-Vázquez C., Lyppez-Quintela M.A., Paul B.K., Bhaumik A. // Micropor. Mesopor. Mater. 2010. Vol. 131. P. 373.
9. Tiemann V. // Chemistry of Materials. 2008. Vol. 20. P. 961.
10. Gedanken A., Tang X., Wang Y. // Chem. Eur. J. 2001. Vol. 7. N 21. P. 4547.
11. Srivastava D.N., Perkas N., Zaban A., Gedanken A. // Pure Appl. Chem. 2002. Vol. 74. N 9. P. 509.
12. Srivastava D.N., Perkas N., Gedanken A., Felner I. // J. Phys. Chem. B 2002. Vol. 106. P. 1878.
13. Run M., Wu S., Wu G. // Micropor. Mesopor. Mater. 2004. Vol. 74. P. 37.
14. Huo Q., Margolese D.I., Ciesla U., Demuth D.G., Feng P., Gier T.E., Sieger P., Firouzi A., Chmelka B. F., Schüth F., Stucky G.D. // Chem. Mater. 1994. Vol. 6. P. 1176.
15. Raman N.K., Anderson M.T., Brinker C.J. // Chem. Mater. 1996. Vol. 8. P. 1682.

Полное удаление темплата может быть также достигнуто при отжиге образца при 500 °С, но такая обработка приводит к разрушению мезопористой структуры оксида, что видно из данных табл. 2.

Таким образом, представленная методика синтеза мезопористых оксидов переходных металлов позволяет получать термически стабильные материалы с удельной поверхностью в несколько сотен квадратных метров на 1 г и мезопорами с диаметром 5,0 нм.

Заключение

В целом, использование темплатного синтеза с применением УЗ-стимулирования исходного раствора ПАВ как темплатирующего агента при получении наноструктурированных оксидов переходных металлов позволяет реализовать дизайн материалов с желаемыми характеристиками. Наилучшие текстурные показатели достигаются при УЗ-обработке исходного раствора темплата до внесения в него прекурсора переходного металла. Размер и морфологию получаемых частиц оксида переходного металла легко контролировать, варьируя температуру УЗ-стимулирования. Предварительная трехкратная экстракция свежесинтезированных образцов оксида с последующим отжигом при 300 °С обеспечивает полное удаление темплата из мезопористого оксида, чем достигаются высокая удельная поверхность и пористость получаемого материала.

Авторы благодарят канд. хим. наук С.В. Савилова за помощь в получении данных ПЭМ.

ULTRASOUND-ASSISTED SYNTHESIS OF NANOSTRUCTURED TRANSITION METAL OXIDES

B.V. Romanovsky, A.A. Maerle, A.A. Karakulina, I.F. Moskovskaya*

(Department of Chemistry, Lomonosov Moscow State University ;

**e-mail: IFMoskovskaya@phys.chem.msu.ru)*

Ultrasonic pretreatment of aqueous solution of cetyltrimethylammonium bromide as a structure directing agent was applied to prepare nanostructured mesoporous Mn, Fe and Ni oxides. After removing the template by triple extraction with water-ethanol solution of sodium acetate or ammonium chloride, the air-calcined samples of oxide materials prepared in such a way possess the surface areas of about 300–450 m²/g that are thermally stable up to 300 °C.

Key words: mesoporous metal oxides, template synthesis, ultrasound pretreatment.

Сведения об авторах: Романовский Борис Васильевич – профессор химического факультета МГУ имени М.В. Ломоносова, докт. хим. наук (bvromanovsky@mail.ru); Маерле Ангелина Александровна – мл. науч. сотр. химического факультета МГУ имени М.В. Ломоносова, канд. хим. наук (angelina.maerle@gmail.com); Каракулина Алёна Александровна – аспирант химического факультета МГУ имени М.В. Ломоносова (alena-karakulina@rambler.ru); Московская Ирина Федоровна – ст. науч. сотр. химического факультета МГУ имени М.В. Ломоносова, канд. хим. наук (IFMoskovskaya@phys.chem.msu.ru).