**Маерле, Ангелина Александровна. Синтез и свойства катализаторов окисления на основе наноструктурированных оксидов железа и кобальта : диссертация ... кандидата химических наук : 02.00.15 / Маерле Ангелина Александровна; [Место защиты: Моск. гос. ун-т им. М.В. Ломоносова].- Москва, 2012.- 131 с.: ил. РГБ ОД, 61 12-2/393**

**МОСКОВСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ
имени М.В.ЛОМОНОСОВА**

**Химический факультет**

**МАЕРЛЕ Ангелина Александровна**

На правах рукописи

****

**СИНТЕЗ И СВОЙСТВА КАТАЛИЗАТОРОВ ОКИСЛЕНИЯ
НА ОСНОВЕ НАНОСТРУКТУРИРОВАННЫХ
ОКСИДОВ ЖЕЛЕЗА И КОБАЛЬТА**

**02.00.15 - Кинетика и катализ**

**Диссертация**

**на соискание учёной степени
кандидата химических наук**

**Научный руководитель:**

д.х.н., проф. Б.В. Романовский



Москва-2012

**Содержание**

стр

[**Введение 4**](#bookmark1)

[**1 Обзор литературы 4**](#bookmark2)

1. **Мезопористые молекулярные сита как носители и катализаторы 6**
2. ["Мягкотемплатный" синтез 7](#bookmark3)
3. "Твердотемплатный" синтез 9
4. Разнообразие мезоструктурированных материалов и их применение 11
5. Оксиды переходных металлов, нанесенные на микро- и мезопористые сита... 14
6. [Железо- и кобальтсодержащие прекурсоры 17](#bookmark9)
7. **Методы исследования и физико-химические характеристики мезопористых**

**и нанесенных оксидов переходных металлов 19**

1. [Адсорбционные измерения ^ 9](#bookmark10)
2. [Термогравиметрический анализ 20](#bookmark11)
3. [Рентгенофазовый анализ 21](#bookmark12)
4. [ИК-спектроскопия 22](#bookmark13)
5. [Электронная спектроскопия 23](#bookmark14)
6. [Температурно-программированое восстановление 24](#bookmark15)
7. [Термопрограммированная десорбция аммиака 26](#bookmark16)
8. [Исследование тонкой структуры рентгеновских спектров поглощения 27](#bookmark17)
9. [Электронный парамагнитный резонанс 28](#bookmark18)
10. [Сканирующая электронная микроскопия 29](#bookmark19)
11. [Трансмиссионная электронная микроскопия 30](#bookmark20)
12. [Мёссбауэровская спектроскопия ^](#bookmark21)
13. [Измерение магнитной восприимчивости 31](#bookmark22)
14. **Каталитические свойства железо- и кобальтсодержащих материалов 32**
15. [Каталитическое окисление неорганических соединений 32](#bookmark23)
16. [Глубокое окисление органических соединений 35](#bookmark24)
17. Парциальное окисление органических соединений 36
18. **Экспериментальная часть 40**
	1. **Характеристики исходных веществ 40**

**2.2. Методика приготовления катализаторов 41**

2.2.1. Синтез носителя - мезопористого молекулярного сита МСМ-41 41

1. Синтез мезопористого молекулярного сита SB А-15 41
2. Синтез мезопористого молекулярного сита К1Т-6 41
3. Получение нанесенных катализаторов с содержанием Fe или Со менее 1% 42
4. Получение нанесенных катализаторов с содержанием Fe или Со более 1% 42
5. [Синтез мезопористых оксидов 44](#bookmark25)
6. **Методика физико-химического исследования 45**
7. [Элементный анализ 45](#bookmark26)
8. [Рентгенофазовый анализ 45](#bookmark27)
9. [Определение текстурных характеристик 45](#bookmark28)
10. [Термогравиметрический анализ 45](#bookmark29)
11. [ИК-спектроскопия 46](#bookmark30)
12. [Температурно-программированое восстановление водородом 46](#bookmark31)
13. [Термопрограммированная десорбция аммиака 46](#bookmark32)
14. [Сканирующая электронная микроскопия 46](#bookmark33)
15. [Просвечивающая электронная микроскопия 47](#bookmark34)
16. [УФ-спектроскопия 47](#bookmark35)
17. [Магнитная восприимчивость 47](#bookmark36)
18. [Рентгенофотоэлектронная спектроскопия 47](#bookmark37)
19. [XAFS-спектроскопия 48](#bookmark38)
20. **Методика каталитического эксперимента 48**
21. [Полное окисление метанола и гексана воздухом 48](#bookmark39)
22. [Окисление моноксида углерода 50](#bookmark43)
23. [Полное окисление фенола 50](#bookmark44)
24. [Парциальное окисление бензола 52](#bookmark45)
25. [Парциальное окисление гексана 53](#bookmark46)
26. [**Результаты и обсуждение 56**](#bookmark48)
	1. **Физико-химические свойства носителей и темплатов 56**
	2. **Физико-химические свойства нанесенных оксидов железа и кобальта 61**
		1. Разложение прекурсоров 61
		2. [Химический состав полученных образцов 65](#bookmark49)
		3. [Структурные и текстурные характеристики 68](#bookmark50)
		4. [Дисперсность нанесенных оксидных частиц 76](#bookmark51)
	3. **Физико-химические свойства мезопористых оксидов 89**
		1. [Фазовый состав 89](#bookmark52)
		2. Текстурные характеристики мезопористых образцов 93
	4. **Каталитические свойства нанесенных и мезопористых оксидов 102**
		1. [Полное окисление метанола 102](#bookmark54)
		2. [Окисление монооксида углерода 106](#bookmark53)
		3. Парциальное окисление бензола 108
		4. Полное окисление фенола ПО
		5. Газофазное окисление гексана 112
		6. Жидкофазное окисление гексана ИЗ
27. [**Основные результаты и выводы 116**](#bookmark56)
28. [**Литература 117**](#bookmark57)

**Введение**

Научно-технический прогресс, достигнутый за последние 30 лет, сопровождается серьёзным ухудшением экологической обстановки в результате техногенного воздействия на окружающую среду. Среди различных видов загрязняющих веществ летучие органические соединения вызывают особую озабоченность в связи с их высокой токсичностью и легкостью распространения на большие расстояния в атмосфере.

Одним из методов нейтрализации токсикантов и вредных веществ, содержащихся в газовых сбросах промышленных предприятий и автотранспорта, и, прежде всего, в атмосфере мегаполисов, является их полное окисление до диоксида углерода и воды на гетерогенных катализаторах. Наиболее активными катализаторами этого процесса являются благородные металлы, но их высокая стоимость стимулирует поиски более дешевых каталитических материалов на основе оксидов переходных металлов: кобальта, железа, марганца. Однако массивные оксиды имеют небольшую площадь поверхности, как правило, не превышающую нескольких *м2/г,* что резко ограничивает их эффективность как катализаторов полного окисления. В то же время получение высокодисперсных оксидов с помощью традиционных технологий "сверху-вниз" или "снизу-вверх", не только весьма энергозатратно, но и в большинстве своём эти материалы склонны к агрегации при температурах катализа. Эффективным способом решения этих проблем является наноструктурирование активного компонента путем нанесения его на инертную матрицу с развитой удельной поверхностью, а также использование технологии темплатного синтеза [1].

При получении нанесенных оксидов методом матричной изоляции в качестве прекурсоров обычно используют нитраты металлов [2-6]. Они хорошо растворяются в воде, что позволяет их наносить пропиткой, и легко окисляются до оксида металла. Однако в процессе удаления растворителя происходит образование кристаллов соли, а при последующей термоокислительной обработке - слипание первичных частиц оксида в крупные агрегаты. Поэтому для получения высокодисперсных материалов было предложено использовать в качестве соединений-предшественников не соли, а полиядерные металлокомплексы. Такие полиядерные прекурсоры превращаются в оксиды или металлы в более мягких условиях, чем неорганические соли. Кроме того, важное преимущество полиядерных прекурсоров состоит в том, что при окислении они сразу образуют небольшие оксидные кластеры, подвижность которых существенно снижена, и потому они намного труднее агрегируют.

Принципиально новые способы эффективной стабилизации ультрадисперсных индивидуальных и смешанных оксидов, разработанные в последнее десятилетие, основаны на принципах темплатного синтеза [7]. Использование "мягких" (ионогенные и неионогенные

ПАВ) и "жестких" (мезопористый оксид кремния, углеродные наноматериалы и т.п.) темплатирующих агентов в ходе синтеза позволяет существенным образом ограничить рост образующихся первичных частиц и тем самым получать термически стабильные оксидные системы с высокоразвитой поверхностью и пористостью.

В связи с этими актуальными проблемами экологического катализа в настоящей работе были получены оксиды железа и кобальта, нанесенные различными способами на микропористый цеолит NaY, мезопористое молекулярное сито МСМ-41 и SiC>2, а также мезопористые аналоги этих оксидов методами мягко- и твердотемплатного синтеза. Каталитические свойства синтезированных образцов были изучены в модельных реакциях окисления метанола, монооксида углерода, гексана и фенола как наиболее типичных загрязнителей окружающей среды. Кроме того, активность этих материалов была оценена в реакциях гидроксилирования бензола пероксидом водорода и парциального окисления гексана воздухом.

1. **Основные результаты и выводы**
2. Впервые показано, что термоокислительное разложение трехъядерного додекакарбонила железа, адсорбированного в микропорах цеолитного носителя NaY, приводит к образованию ультрадисперсного оксида железа; наноразмерный характер частиц оксидов установлен на основании результатов исследования их текстуры и структуры несколькими независимыми методами.
3. Установлено, что синтетическим методом "мягкого" и "твердого" темплатирования могут быть получены мезопористые оксиды переходных металлов с высокоразвитой поверхностью, имеющие термически стабильную и упорядоченную структуру пор; при этом ключевым фактором её формирования является природа металла.
4. Показано, что мезопористые оксиды, полученные "мягкотемплатным" методом текстурно разупорядочены, тогда как твердотемплатный синтез даёт оксидные материалы, имеющие 2D гексагональную или 3D кубическую систему мезопор.
5. Впервые обнаружено связывание молекулярного водорода наночастицами металлического железа, которое восстановлено из ультрадисперсных частиц его оксида, нанесенных на микропористое молекулярное сито.
6. Нанодисперсные оксиды железа и кобальта, нанесённые на микропористые молекулярные сита, а также их мезопористые аналоги обладают высокой каталитической активностью в полном окислении метанола и гексана, а также окислении монооксида углерода.

Индивидуальные мезопористые оксиды железа и кобальта, полученные "твердотемплатным" методом, термически стабильные и обладающие высокоразвитой поверхностью, являются эффективными катализаторами жидкофазного окисления н-гексана.