

Cs<sup>+</sup> Ions in the Alkali Layer of (K<sup>+</sup>, Cs<sup>+</sup>)- $\beta$ -Ferrite // IOP Conference Series: Materials Science and Engineering. 2011. V. 18. № 2. P. 022022.

11. Молчанов В.В., Плясова Л.М., Андрушкевич М.М. Ус-

тойчивость фазового состава и роль отдельных компонентов катализаторов на основе ферритов щелочных металлов // Кинетика и катализ. 1991. Т. 32. № 4. С. 1008—1013.

УДК 54.057

## ТЕМПЛАТНЫЙ СИНТЕЗ 3-D СТРУКТУРИРОВАННЫХ МАКРОПОРИСТЫХ ОКСИДОВ И ИЕРАРХИЧЕСКИХ ЦЕОЛИТОВ

© 2012 г. **Е.В. Пархомчук**<sup>1,2</sup>,  
**К.А. Сашкина**<sup>2</sup>, **Н.А. Рудина**<sup>1</sup>,  
**Н.А. Куликовская**<sup>1</sup>,  
**В.Н. Пармон**<sup>1,2</sup>

<sup>1</sup> Институт катализа СО РАН, Новосибирск

<sup>2</sup> Новосибирский государственный университет

### Введение

Многие каталитические процессы, такие как глубокая переработка тяжелых нефтей и нефтяных остатков, получение биотоплив и тонкий органический синтез фармацевтических препаратов, происходят с участием высокомолекулярных соединений. Относительно большой размер молекул реагентов приводит к низкой эффективности использования поверхности и быстрой дезактивации гетерогенного катализатора, а также к значительным диффузионным затруднениям для протекания гетерогенных реакций на традиционных катализаторах. Особые трудности возникают при использовании таких высокоактивных катализаторов, как

микропористые цеолиты, у которых величина внешней поверхности, доступной для крупных молекул, оказывается чрезвычайно низкой. В связи с этим современная химическая технология требует разработки и использования крупнопористых носителей и катализаторов, в том числе так называемых иерархических цеолитов, имеющих, помимо микропор ( $r < 2$  нм), дополнительную развитую систему мезо- ( $2 \text{ нм} < r < 50 \text{ нм}$ ) и/или макропор ( $r > 50 \text{ нм}$ ). Традиционные и широко используемые способы получения мезо- и макропористости заключаются в создании дефектов решетки носителя, например путем термохимической активации, гидротермальной обработки [1—3] или обработкой кислотами и щелочами [4, 5]. Однако в таких случаях в конечном продукте образуются поры с неконтролируемым размером и широким распределением по размерам [6].

С 1997 г. стал развиваться альтернативный метод синтеза макропористых носителей с использованием наноразмерных темплатов, удаляемых из конечного продукта посредством выжигания или растворения [7, 8]. Данный подход, названный темплатным синтезом, позволяет получать контролируемую текстуру материала: заданное распределение пор по размерам и 3-D структурированную пористость с характерным размером пор от нескольких нанометров до нескольких микрометров, без изменения химического состава и свойств поверх-

**Пархомчук Е.В.** – канд. хим. наук, науч. сотрудник Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института катализа им. Г.К. Борескова Сибирского отделения РАН, доцент Новосибирского государственного университета. Тел./факс: (383) 333-16-17. E-mail: ekaterina@catalysis.ru

**Сашкина К.А.** – студентка Новосибирского государственного университета. Тел./факс тот же. E-mail: sashkina\_kseniya@mail.ru

**Рудина Н.А.** – канд. хим. наук, науч. сотрудник Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института катализа им. Г.К. Борескова Сибирского отделения РАН. Тел./факс: (383) 326-95-34. E-mail: rudina@catalysis.ru

**Куликовская Н.А.** – вед. инженер-технолог того же института. E-mail: kulik@catalysis.ru

**Пармон В.Н.** – академик РАН, директор того же института, зав. кафедрой Новосибирского государственного университета. Тел./факс: (383) 330-82-69. E-mail: parmon@catalysis.ru

ности [9–11]. Если в качестве темплатов для создания мезопор используют поверхностно-активные вещества [12], различные типы пористого углерода [13], кремнийорганические соединения [14, 15], то для создания макропор применяют более крупные темплаты — полимерные наносферы [16, 17], ионообменные смолы [18], органические аэрогели [19], объекты биологического происхождения — бактерии [20], древесину [21], крахмал [22], растения [23, 24] и даже хлеб [25].

Согласно данным исследований последних нескольких лет, катализаторы на основе 3-D структурированных носителей и иерархических цеолитов значительно активнее и стабильнее традиционных катализаторов в процессах, в которых продукты реакции могут накапливаться в порах носителя, блокируя доступ реагентов к каталитическим центрам, например в реакциях алкилирования, изомеризации, этерификации [26], в ферментативных [27] и биомиметических реакциях [28]. Кроме того, такие материалы показывают хорошие адсорбционные свойства [29, 30].

Данная работа посвящена разработке темплатного синтеза 3-D структурированных макропористых материалов: оксида алюминия, диоксида титана и диоксида циркония, а также иерархических силикалита и Fe-силикалита со структурой цеолита ZSM-5 с использованием полистирольных наносфер, имеющих размер от 250 до 1150 нм. Проведено сравнение кристалличности, текстурных и механических характеристик новых полученных материалов и традиционных пористых носителей.

## Методика эксперимента

В работе использовали следующие реактивы: стирол стабилизированный (ч., ООО «Ангара-реактив»), NaOH (ч.д.а., «Реахим»),  $K_2S_2O_8$  (98 %, «Aldrich»), тетрапропиламмоний гидроксид — ТРАОН (25 %-ный раствор в воде, «Aldrich»), тетраэтилортосиликат — TEOS (ч.д.а., ООО «Ангара-реактив»), пропоксид циркония (70 %-ный раствор в 1-пропанол, «Aldrich»), пропоксид титана (98 %, «Aldrich»),  $Al(OH)_3$  псевдобемит (ЗАО «Промышленные катализаторы»),  $HNO_3$  (х.ч., «Реахим»),  $Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$  (х.ч., ИК СО РАН),  $H_2O$  дистиллированная.

Полистирольные сферы получали методом эмульсионной полимеризации [31]. 1700 мл дистиллированной воды помещали в термостатируемый четырехгорлый реактор, нагревали до требуемой

температуры в диапазоне от 60 до 90 °С. Реактор с полезным объемом 2 л был снабжен роторной мешалкой с тефлоновыми лопастями, обратным холодильником, капельной воронкой для подачи реагентов и капилляром для продувания азотом. Для удаления стабилизатора 220 мл стирола промывали 4 раза 200 мл 1 М водного раствора NaOH, затем 4 раза 200 мл дистиллированной воды. Промытый стирол приливали в реактор при перемешивании и продувании азотом и 15 мин дожидались установления требуемой температуры водной эмульсии. В отдельной колбе готовили раствор инициатора: 0,663 г персульфата калия растворяли в 100 мл дистиллированной воды и нагревали до требуемой температуры. Инициатор по каплям добавляли в водную эмульсию стирола. Полимеризацию проводили при постоянной температуре, постоянном перемешивании при скорости вращения 245 об/мин и продувании азотом на всем протяжении реакции, время реакции — от 12 до 24 ч. Полученную суспензию полистирольных сфер (ПС) фильтровали на бумажном фильтре (красная лента) для отделения крупных полимерных агломератов. Для получения темплатов суспензию 12–24 ч центрифугировали при относительном центробежном ускорении 160 g или помещали суспензию слоем 1 см в плоскодонные емкости и затем сушили на воздухе. В отдельных экспериментах суспензию центрифугировали при ускорении 3900 g.

Силикалит и Fe-силикалит со структурой цеолита ZSM-5 в отсутствие ПС темплата получали гидротермальным способом с использованием тетрапропиламмоний гидроксида (ТРАОН) в качестве молекулярного органического темплата, с молярным соотношением реагентов 1 TEOS : 0,5 ТРАОН : 73  $H_2O$  для ZSM-5 и 1 TEOS : 0,5 ТРАОН : 73  $H_2O$  : 0,015  $Fe(NO_3)_3$  для FeZSM-5. Эмульсию перемешивали в течение 10 мин при комнатной температуре, затем помещали в автоклав с тефлоновым стаканчиком и 72 ч выдерживали при 165 °С. Свежеприготовленный образец промывали дистиллированной водой, высушивали на воздухе и 2 ч прокаливали при 550 °С.

Иерархический силикалит и Fe-силикалит со структурой цеолита ZSM-5 (образцы обозначены как ZSM-5-T и FeZSM-5-T) получали по аналогичным вышеописанным методикам, отличие заключалось в том, что кристаллизацию проводили в присутствии ПС темплата при массовом соотношении TEOS : ПС = 0,8.

Образцы макропористых диоксида циркония,  $ZrO_2$ -T, и диоксида титана,  $TiO_2$ -T, получали пропит-

кой 10 г ПС темплата 5 мл 70 %-ного раствора пропексида циркония в 1-пропаноле и 5 мл 98 %-ного пропексида титана, соответственно. Твердые продукты сушили в эксикаторе в течение суток и 10 ч прокачивали на воздухе при 800 °С. Контрольные образцы оксидов получали в отсутствие ПС темплата сушкой растворов предшественников на воздухе и прокачиванием на воздухе при 800 °С в течение 10 ч.

Образцы оксида алюминия в присутствии ПС темплата получали смешением 10 г сухого порошка  $Al(OH)_3$  и 5 г ПС темплата для образца  $Al_2O_3$ -Т30 либо 10 г сухого порошка  $Al(OH)_3$  и 10 г ПС темплата для образца  $Al_2O_3$ -Т50, добавлением 3 мл дистиллированной воды, подкисленной тремя каплями  $HNO_3$ , и перемешиванием в течение 30 мин. Контрольный образец оксида алюминия,  $Al_2O_3$ , получали в отсутствие ПС темплата в аналогичных условиях. Смеси подвергали экструдированию и получали цилиндрические гранулы размером  $2 \times 5$  мм, которые сушили на воздухе в течение суток и подвергали термической обработке 4 ч при 900 °С при скорости нагрева 100 °С/ч.

Механическую прочность гранул оксида алюминия на раздавливание определяли, измеряя усилие разрушения образца между двумя параллельными плоскостями при сжатии на приборе МП-9С. При определении механической прочности на раздавливание «по образующей» площадь сечения гранулы вычисляли по формуле:  $S = DH$ , где  $D$  — диаметр гранулы, см;  $H$  — длина гранулы, см. При определении механической прочности на раздавливание «по торцу» площадь сечения гранулы вычисляли по формуле:  $S = \pi D^2/4$ . Прочность характеризовали средним арифметическим тридцати параллельных определений, расхождение между наиболее отличающимися значениями которых не превышало значения допускаемого расхождения, равного 0,6 Кг/см<sup>2</sup> при доверительной вероятности 0,95.

Рентгенофазовый анализ образцов проводили на дифрактометре HZG-4 с Cu-K $\alpha$  излучением в диапазоне углов  $2\theta = 5 \div 50^\circ$ . Снимки сканирующей электронной микроскопии получали на электронном микроскопе JSM-6460LV с ускоряющим напряжением 15–20 кВ. Низкотемпературную адсорбцию азота измеряли на приборе ASAP-2400 («Micromeritics»). Внешнюю поверхность образцов определяли по результатам измерения низкотемпературной адсорбции азота как разность между удельной поверхностью, измеренной по БЭТ, и удельной поверхностью микропор. Таким образом, в величину внешней по-

верхности входят значения удельной поверхности, созданной мезо- и макропорами, а также удельной «геометрической» поверхности частиц порошкового или гранулированного образца. Ртутную порометрию гранул оксида алюминия проводили на приборе AutoPore IV 9500 («Micromeritics»).

## Обсуждение результатов

Полистирольные частицы, полученные в процессе эмульсионной полимеризации стирола, имеют сферическую форму и узкое распределение по размерам (рис. 1). Температура полимеризации стирола значительно влияет на размер получаемых частиц: от 250 нм при 90 °С до 1150 нм при 60 °С (рис. 2). При понижении температуры происходит значительное укрупнение частиц темплата. Полученные результаты коррелируют с литературными данными [32],

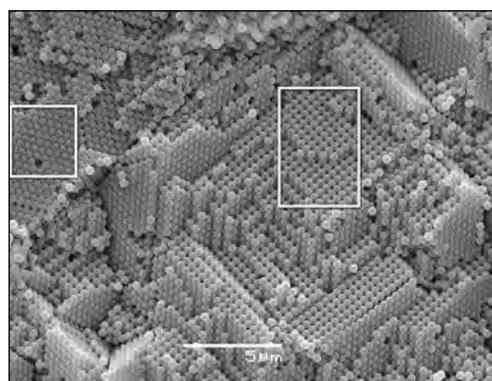


Рис. 1. Электронно-микроскопический снимок темплата из полистирольных сфер, полученных при температуре полимеризации стирола 65 °С. Выделенный участок слева — с гексагональной упаковкой, справа — с кубической упаковкой частиц

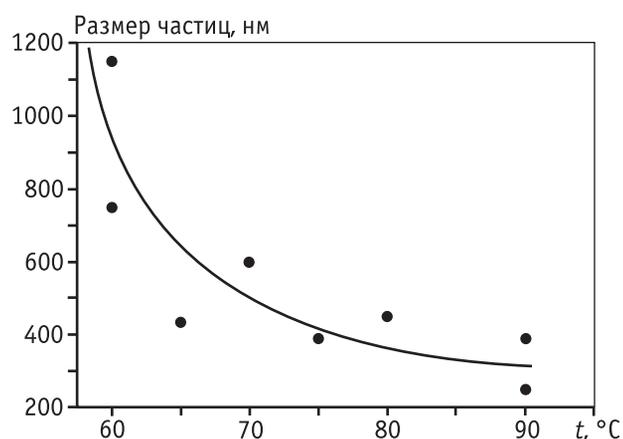


Рис. 2. Зависимость размера полистирольных сфер от температуры эмульсионной полимеризации стирола

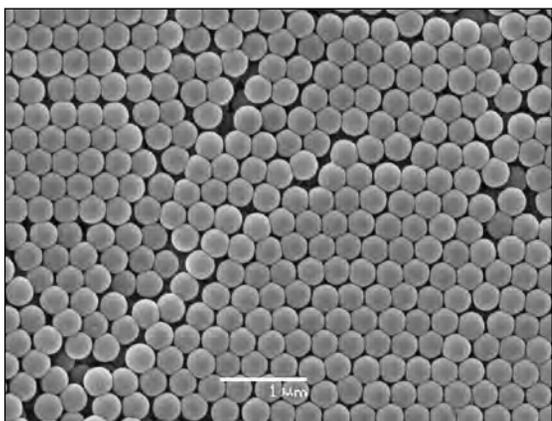
согласно которым наблюдается изменение размера полимерных частиц от 200 до 800 нм при снижении температуры полимеризации с 90 до 60 °С. Такая температурная зависимость размера частиц, по-видимому, является следствием изменения растворимости стирола и соотношения между скоростями зародышеобразования и роста полимерных частиц при варьировании температуры. Дополнительным фактором может быть изменение зарядового состояния полимерных частиц [33].

Формирование темплата из полистирольных сфер проводили центрифугированием суспензии полимера либо сухой суспензии на гладкой поверхности. Центрифугирование структурирует упаковку полистирольных сфер с образованием плотнейшей гексагональной или кубической упаковок частиц (см. рис. 1). Изменение относительного центростремительного ускорения центрифуги от 160 до 3900 g приводит к менее упорядоченной упаковке темплата и образованию большого количества дефектов на поверхности сфер. В результате сушки сантиметрового слоя суспензии формируются слои полистирольных сфер с гексагональной упаковкой частиц (рис. 3). Упорядоченная упаковка полистирольных сфер, имеющих размер в диапазоне длин волн видимого света, обуславливает радужный перелив цветов поверхности получаемых темплатов, напоминающий игру цвета опалов (см. рисунок на обложке журнала).

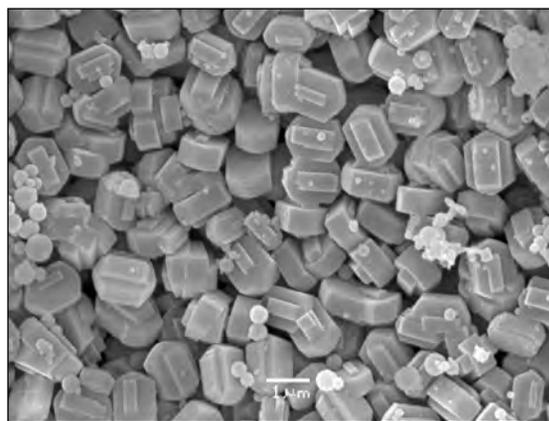
Для получения регулярной макропористой текстуры неорганического оксида поры темплата заполняли предшественником оксида, из которого в дальнейшем формировался каркас материала. Сравнение пористых оксидов кремния, алюминия

и циркония, полученных в присутствии и в отсутствие темплата, позволяет сделать вывод о решающей роли полимерного темплатного материала в формировании макропористой структуры образца. По данным сканирующей электронной микроскопии, в отсутствие темплата регулярные макропоры в образцах не образуются. В ходе темплатного синтеза макропористая структура образца копирует гексагональную упаковку полистирольных сфер темплата, макропоры структурированы и однородны по размерам [34].

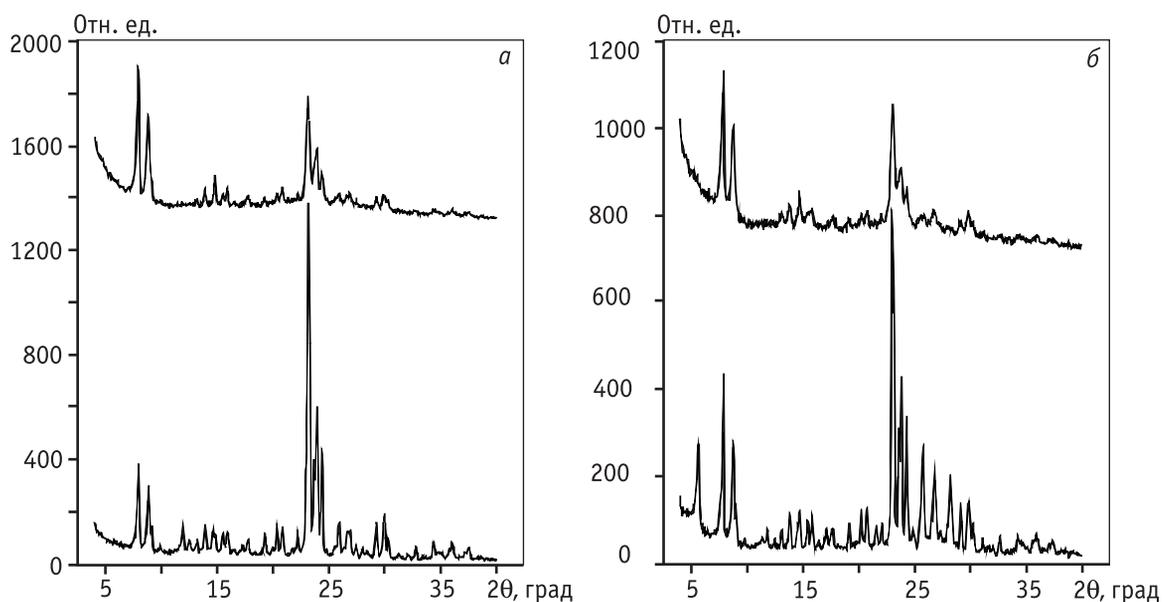
По данным рентгенофазового анализа образцов диоксида титана, бестемплатный образец  $\text{TiO}_2$  имеет кристаллическую фазу анатаза, а макропористый образец  $\text{TiO}_2$ -Т, полученный в присутствии ПС темплата, — две фазы: 85 мас.% анатаза и 15 мас.% рутила. Фазовый состав образца оксида алюминия, полученного в отсутствие ПС темплата, совпадает с фазовым составом  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Т, полученного в присутствии ПС темплата, и представляет собой смесь 70 мас.%  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  и 30 мас.%  $\delta\text{-Al}_2\text{O}_3$ . При гидротермальном синтезе силикалита и Fe-силикалита со структурой цеолита ZSM-5 в отсутствие темплата формируются кристаллы с характерным размером 1–2 мкм (рис. 4). Согласно рентгенофазовому анализу (см. рис. 5), полученные образцы темплатного и бестемплатного силикалита имеют хорошо окристаллизованную фазу цеолита ZSM-5, соответствующую литературным данным РФА по цеолиту со структурой пентасила [35, 36]. Однако в темплатных образцах силикалита наблюдается уменьшение размера области когерентного рассеяния рентгеновских лучей относительно образцов, полученных в отсутствие темплата (см. рис. 5).



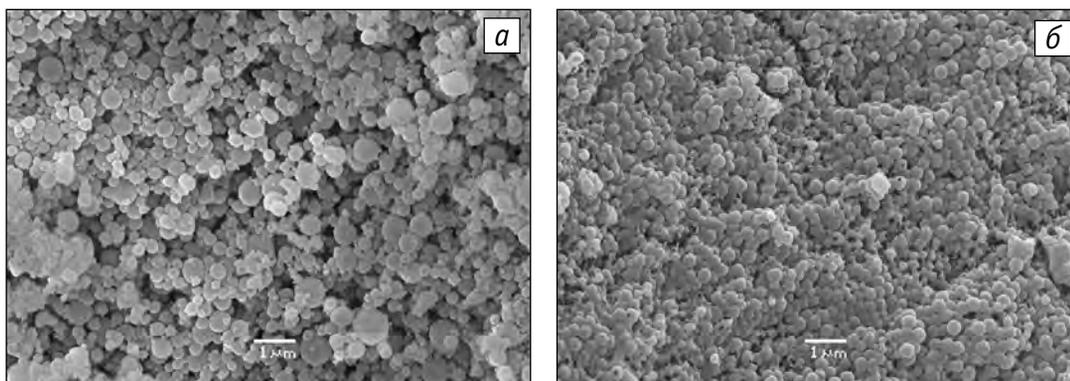
**Рис. 3.** Электронно-микроскопический снимок темплата, полученного сухой суспензии полистирольных сфер



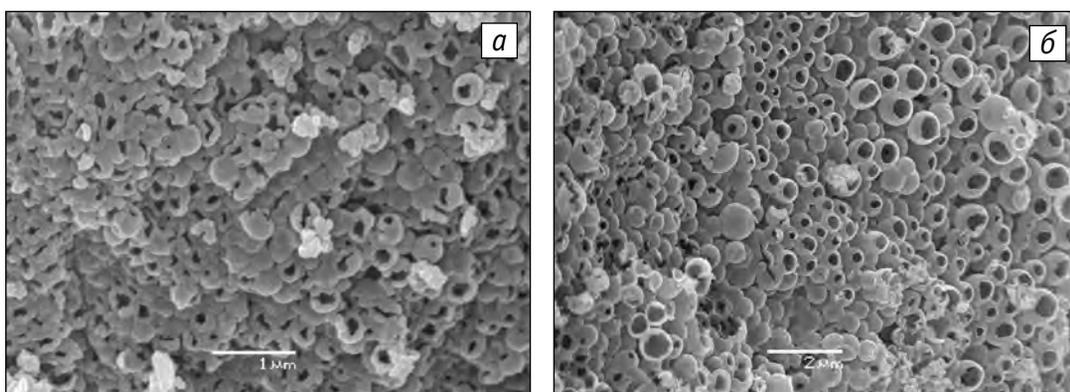
**Рис. 4.** Электронно-микроскопический снимок силикалита со структурой цеолита ZSM-5, полученного в отсутствие ПС темплата



**Рис. 5.** Рентгенограммы образцов силикалита (*а*) и Fe-силикалита (*б*) со структурой цеолита ZSM-5, полученных в отсутствие (нижние) и в присутствии (верхние) ПС темплата



**Рис. 6.** Электронно-микроскопические снимки образцов силикалита ZSM-5-T (*а*) и  $\text{TiO}_2$ -T (*б*)



**Рис. 7.** Электронно-микроскопические снимки образцов  $\text{TiO}_2$ -T (*а*) и  $\text{ZrO}_2$ -T (*б*)

Независимо от химической природы оксидов, полученных в присутствии темплата, морфология первичных (в случае диоксидов титана и циркония, оксида алюминия) и вторичных (в случае силикалитов) элементов пористого тела и, как следствие,

текстура образцов одного и того же оксида могут существенно отличаться. Элементы в виде закрытых (рис. 6) или открытых (рис. 7) сфер с характерным размером несколько сотен нанометров в силикалите, диоксидах титана и циркония образуют корпус-

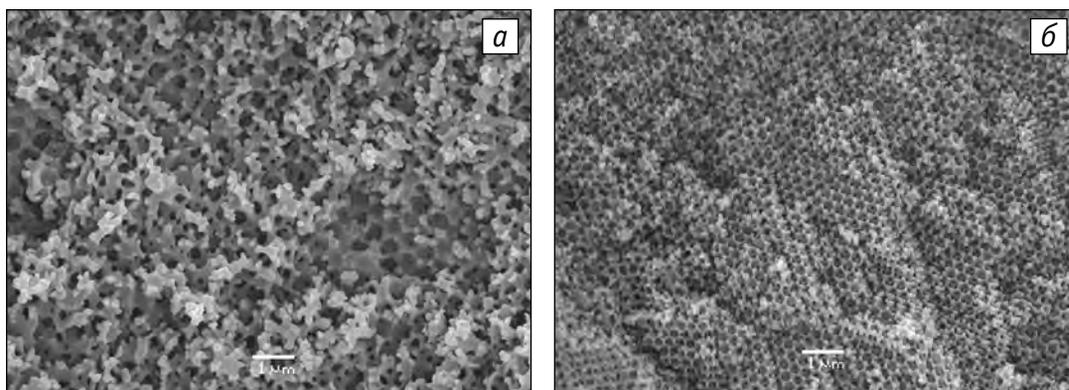


Рис. 8. Электронно-микроскопические снимки образцов Fe-силикалита ZSM-5-T (а) и TiO<sub>2</sub>-T (б)

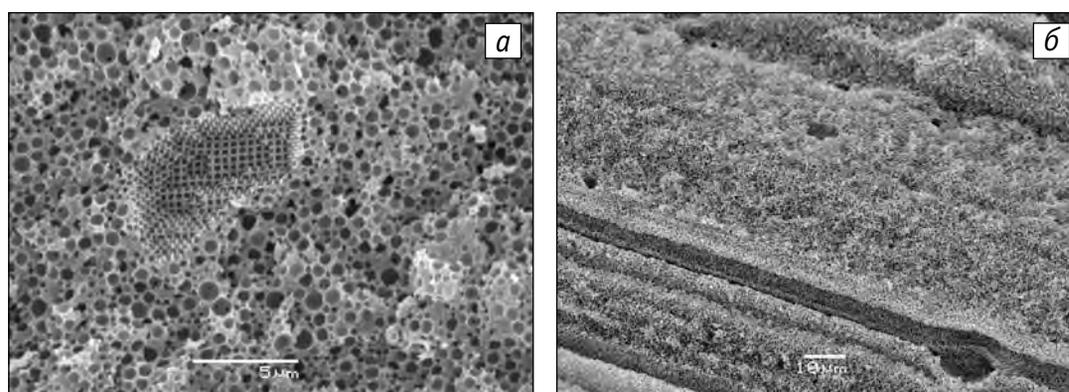


Рис. 9. Электронно-микроскопические снимки продольного разреза гранул образцов Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-T30 (а) и Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-T50 (б)

кулярную структуру пор [37]. В тех же силикалитах и диоксиде титана, а также в оксиде алюминия неорганический каркас может формироваться и в виде регулярной губчатой структуры с многогорлыми порами, имеющими характерный размер, соответствующий размеру наносфер ПС темплата (рис. 8, 9).

По данным низкотемпературной адсорбции азота (см. табл. 1; рис. 10), темплатный синтез силикалитов и оксидов приводит к существенным изменениям характеристик текстуры по сравнению с образцами, полученными в отсутствие темплата. Для темплатных образцов силикалита, Fe-силикалита и диоксида титана наблюдается многократное увеличение общего объема пор, обусловленное преимущественно появлением мезопористости (см. рис. 10). По виду гистерезиса адсорбционной и десорбционной ветвей изотермы адсорбции азота можно оценить местоположение и тип мезопор в образцах. В случае внутренних мезопор гистерезис должен наблюдаться с нулевых значений давлений азота  $P/P_0$ , а в случае внешних — со средних  $P/P_0$  [38]. На изотермах адсорбции азота на всех указанных образцах гистерезис начинается с  $P/P_0 > 0,5$ , значит, большая

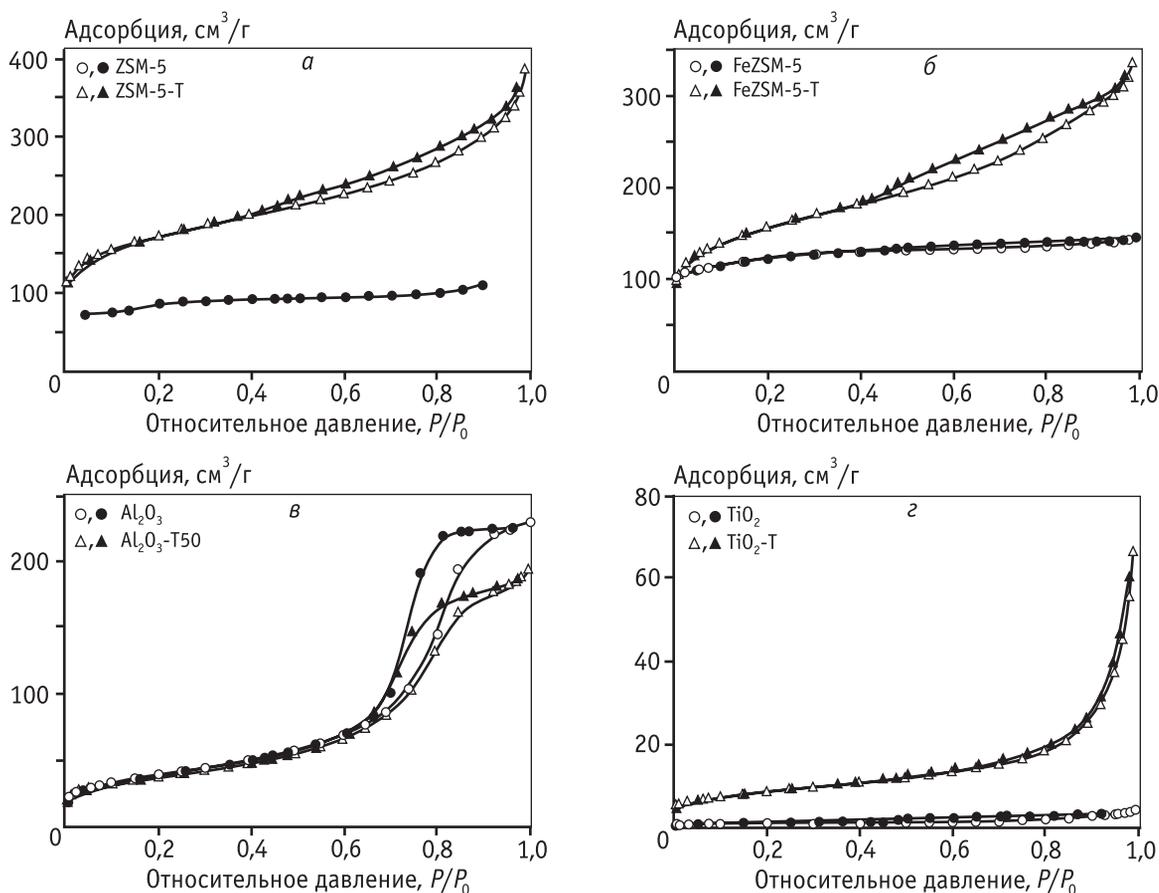
часть мезопор локализована на внешней поверхности. С другой стороны, «горизонтальная» форма гистерезиса свидетельствует о «бутылочном» типе мезопор в темплатных силикалитных образцах, а «вертикальный» гистерезис — о цилиндрических порах в темплатных образцах диоксида титана [38].

Для образцов силикалита и Fe-силикалита со структурой цеолита ZSM-5, а также диоксида титана наблюдается значительное увеличение удельной поверхности, рассчитанной по БЭТ. Для диоксида титана, не имеющего микропор, величина удельной поверхности равна величине внешней поверхности образца. Для темплатного диоксида циркония, также не обладающего микропористостью, удельная поверхность по БЭТ составляет 16,7 м<sup>2</sup>/г и равна величине внешней поверхности образца. В микропористых образцах цеолита, полученных в отсутствие темплата, внешняя поверхность обычно составляет не более 15–20 % от удельной поверхности, рассчитанной по БЭТ. В темплатных образцах цеолита доля внешней поверхности значительно увеличивается, достигая 55–75 %, причем величина внешней поверхности (330–410 м<sup>2</sup>/г) темплатного цеолита

Таблица 1

**Текстульные свойства некоторых из полученных образцов по данным низкотемпературной адсорбции азота**

Образец	Поверхность по БЭТ, м <sup>2</sup> /г	Внешняя поверхность, м <sup>2</sup> /г	Общий объем пор, см <sup>3</sup> /г	Доля микропор по объему, %
ZSM-5	271	42,2	0,24	49
ZSM-5-T	605	328	0,60	23
FeZSM-5	417	26,8	0,23	83
FeZSM-5-T	548	410	0,52	12
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	139	152	0,36	0
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -T30	144	153	0,43	0
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -T50	132	136	0,31	0
TiO <sub>2</sub>	2,40	2,44	0,01	0
TiO <sub>2</sub> -T	29,0	33,4	0,10	0



**Рис. 10.** Изотермы низкотемпературной адсорбции азота на образцах силикалата (а) и Fe-силикалата (б) со структурой цеолита ZSM-5, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-T50 (в), TiO<sub>2</sub> (г), полученных в отсутствие (○, ●) и в присутствии (△, ▲) ПС темплата. Показаны адсорбционные (○, △) и десорбционные (●, ▲) ветви изотерм

становится даже выше удельной поверхности по БЭТ большинства пористых оксидов.

Текстульные характеристики, полученные по данным низкотемпературной адсорбции азота, образ-

цов оксида алюминия, не имеющих микропор, не зависят от способа приготовления: удельная поверхность и объем пор составляют в среднем 138 м<sup>2</sup>/г и 0,36 см<sup>3</sup>/г, соответственно, как для темплатных, так

Таблица 2

**Текстульные свойства по данным ртутной порометрии и механическая прочность на раздавливание образцов гранулированного  $Al_2O_3$**

Состав	Общий объем пор, $см^3/г$	Средний размер пор, нм		Механическая прочность на раздавливание, $кг/см^2$	
		min	max	«по образующей»	«по торцу»
$Al_2O_3$	0,34	7,5	23,4	32,9	153
$Al_2O_3$ -Т30	0,35	9,0	28,7; 90	32,6	93,0
$Al_2O_3$ -Т50	1,22	7,2	21,6; 155	10,4	55,3

и для бестемплатного образцов  $Al_2O_3$  (см. табл. 1). Однако в данном методе поверхность и объем макропор не могут быть учтены, в отличие от метода ртутной порометрии. По результатам последнего метода, текстульные свойства темплатных и бестемплатного образцов оксида алюминия действительно совпадают в диапазоне, характеризующем мезопоры, однако в диапазоне макропор наблюдаются значительные отличия (табл. 2; рис. 11). Видно, что темплатный синтез, создавая развитую регулярную макропористую структуру, приводит к увеличению среднего размера макропор при возрастании доли темплата во время синтеза, а в случае образца  $Al_2O_3$ -Т50 — к многократному увеличению общего объема пор до значения  $1,22 \text{ см}^3/г$ .

Столь существенное увеличение пористости образца  $Al_2O_3$ -Т50 неизбежно приводит к потере механической прочности относительно контрольного образца  $Al_2O_3$  (табл. 2). Механическая прочность по «торцу» образца  $Al_2O_3$ -Т30, полученного при мень-

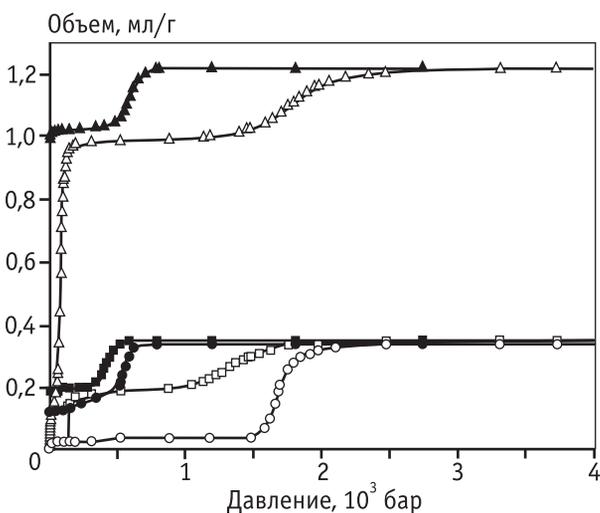
шей доле темплата, меньше прочности контрольного образца  $Al_2O_3$  на 40 %, однако прочность  $Al_2O_3$ -Т30 при нагрузке по «образующей» не отличается от прочности традиционного оксида алюминия.

**Заключение**

С помощью темплатной технологии получены 3-D структурированные макропористые носители различной химической природы — оксид алюминия, диоксида титана и циркония, силикалит и Фесиликалит со структурой цеолита ZSM-5.

Фазовый состав темплатных образцов оксида алюминия совпадает с фазовым составом образца, полученного в отсутствие темплата. Кристалличность образцов диоксида титана не зависит от наличия темплата в смеси предшественников, однако в темплатном образце, помимо преобладающей фазы анатаза, появляется небольшая доля фазы рутила. Присутствие темплата в смеси во время гидротермального синтеза силикалитов со структурой цеолита ZSM-5 приводит к значительному уменьшению размеров кристаллов цеолита и снижению степени кристалличности образца относительно бестемплатных силикалитов.

Показано, что темплатный синтез приводит к значительному увеличению удельного объема пор и внешней поверхности пористых оксидов и силикалитов со структурой цеолита ZSM-5. Получены образцы гранулированного крупнопористого оксида алюминия с высокой удельной пористостью, составляющей  $1,22 \text{ см}^3/г$ . Существенно, что темплатный синтез с использованием полимерных наносфер позволяет получать цеолиты с величиной внешней поверхности, достигающей  $330\text{—}410 \text{ м}^2/г$ , которая составляет 50—70 % от удельной поверхности образцов, в то время как вклад внешней поверхности неиерархического микропористого силикалита в удельную поверхность не превышает 7 %.



**Рис. 11.** Кривые интрузии (○, △, □) и экструзии (●, ▲, ■) ртути для образцов оксида алюминия, полученных в отсутствие (○, ●) и в присутствии ПС темплата (△, ▲ –  $Al_2O_3$ -Т50; □, ■ –  $Al_2O_3$ -Т30)

Образец макропористого оксида алюминия с высокой пористостью имеет низкую прочность на раздавливание, однако макропористый образец, полученный при меньшей доле темплата и имеющий объем пор 0,35 см<sup>3</sup>/г, обладает достаточными для практического применения прочностными характеристиками.

Данные по фазовому составу, текстуре и механической прочности полученных 3-D структурированных оксидов позволяют считать их чрезвычайно перспективными для адсорбционных и каталитических процессов с участием высокомолекулярных соединений, например в каталитической гидропереработке тяжелых фракций нефти, конверсии биомассы и лигнина в химические продукты, в том числе жидкие углеводороды, при получении фармацевтических препаратов, а также в адсорбции крупных молекул, в частности тяжелых металлов из водных растворов.

*Авторы выражают благодарность сотрудникам ИК СО РАН Т.Я. Ефименко за выполнение низкотемпературной адсорбции азота, С.В. Богданову — за рентгенофазовый анализ, Л.Н. Атамановой — за ртутную порометрию образцов.*

*Работа выполнена в рамках Интеграционного проекта № 35 между Сибирским, Уральским и Дальневосточным отделениями РАН и Интеграционного проекта № 24 между НАН Беларуси и СО РАН, а также при финансовой поддержке Министерства образования и науки Российской Федерации ГК № 16.516.11.6078.*

## Литература

1. Sato T. Thermal-Decomposition of Aluminum Hydroxides to Aluminas // *Thermochimica Acta*. 1985. № 88. P. 69—84.
2. Дзисько В.А., Иванова А.С. Основные методы получения активного оксида алюминия // *Известия СО АН СССР. Сер. хим. наук*. 1985. № 15. Вып. 5. С. 110—119.
3. Кулько Е.В., Иванова А.С., Литвак Г.С., Крюкова Г.Н., Цыбуля С.В. Получение фазовооднородных оксидов алюминия и изучение их микроструктуры и текстуры // *Кинетика и катализ*. 2004. Т. 45. № 5. С. 754—762.
4. Tao Y., Abrams L., Kaneko K. Mesopore-Modified Zeolites: Preparation, Characterization, and Applications // *Chemical Reviews*. 2006. V. 106. № 3. P. 896—910.
5. Verboekend D. Design of hierarchical zeolite catalysts by desilication // *Catalysis Science and Technology*. 2011. № 1. P. 879—890.
6. Antonietti M., Berton B., Goltner C., Hentze H.P. Synthesis of mesoporous silica with large pores and bimodal pore size distribution by templating of polymer lattices // *Advanced Materials*. 1998. № 10. P. 154.
7. Imhof A., Pine D.J. Ordered macroporous materials by emulsion templating // *Nature*. 1997. № 389. P. 948—951.
8. Davis S.A., Burkett S.L., Mendelson N.H., Mann S. Bacterial templating of ordered macrostructures in silica and silica-surfactant mesophases // *Nature*. № 385. P. 420—423.
9. Holland B.T., Blanford C.F., Stein A. Synthesis of macroporous minerals with highly ordered three-dimensional arrays of spheroidal voids // *Science*. 1998. № 281. P. 538—540.
10. Geissler M., Xia Y.N. Patterning: Principles and some new developments // *Advanced Materials*. 2004. № 16. P. 1249—1269.
11. Yang P., Deng T., Zhao D., Feng P., Pine D., Chmelka B.F., Whitesides G.M., Stucky G.D. Hierarchically ordered oxides // *Science*. 1998. № 282. P. 2244—2246.
12. Deng Y.H., Cai Y., Sun Z.K., Liu J., Liu C., Wei J., Li, W., Liu, C., Wang Y., Zhao D.Y. Multifunctional Mesoporous Composite Microspheres with Well-Designed Nanostructure: A Highly Integrated Catalyst System // *Journal of the American Chemical Society*. 2010. № 132. P. 8466—8473.
13. Janssen A.H., Jacobsen C.J.H., Koster A.J., Jong K.P. Exploratory study of mesopore templating with carbon during zeolite synthesis // *Microporous and Mesoporous Materials*. 2003. № 65. P. 59—75.
14. Ya-Ping Guo H.-J., Ya-Jun Guo, Li-Hua Guo, Lian-Feng Chu, Cui-Xiang Guo. Fabrication and characterization of hierarchical ZSM-5 zeolites by using organosilanes as additives // *Chemical Engineering Journal*. 2011. № 166. P. 391—400.
15. Srivastava R. Mesoporous materials with zeolite framework: remarkable effect of the hierarchical structure for retardation of catalyst deactivation // *Chemical Communications*. 2006. P. 4489—4491.
16. Holland B.T., Stein A. Dual templating of macroporous silicates with zeolitic microporous frameworks // *Journal of the American Chemical Society*. 1999. № 121. P. 4308—4309.
17. Zhu G., Gao F., Li D., Li Y., Wang R., Gao B., Li B., Guo Y., Xu R., Liu Z., Terasaki O., Carrero G. V. A., Rodriguez R., Linares M., Peso G.L. Template-assisted self-assembly of macro—micro bifunctional porous materials // *Journal of Materials Chemistry*. 2001. № 11. P. 1687—1693.
18. Tosheva L., Sterte J.V.V. Silicalite-1 containing microspheres prepared using shape-directing macro-templates // *Microporous and Mesoporous Materials*. 2000. № 35—36. P. 621—629.
19. Tao Y. Synthesis of Mesoporous Zeolite A by Resorcinol-Formaldehyde Aerogel Templating // *Langmuir*. 2005. № 21. P. 504—507.
20. Zhang B.S.A.D., Mendelson N.H., Mann S. Bacterial tem-

- plating of zeolite fibres with hierarchical structure // Chemical Communications. 2000. PP. 781–782.
21. *Dong A.Y.W., Tang Y., Ren N., Zhang Y., Yue Y., Gao Z.* Zeolitic tissue through wood cell templating // *Advanced Materials*. 2002. № 14. P. 926–929.
  22. *Zhang B.* Starch Gel Templating of Spongelike Macroporous Silicalite Monoliths and Mesoporous Films // *Chemistry of Materials*. 2002. № 14. P. 1369–1375.
  23. *Zampieri A., Selvam T., Schwieger W., Rudolph A., Hermann R., Sieber H., Greil P.* Biotemplating of Luffacylindrica sponges to self-supporting hierarchical zeolite macrostructures for bio-inspired structured catalytic reactors // *Materials Science and Engineering*. 2006. № 26. P. 130–135.
  24. *Valtchev V., Faust A.C., Vidal L.* Biomineral-silica-induced zeolitization of equisetum arvense // *Angewandte Chemie. Int. Ed.* 2003. № 42. P. 2782–2785.
  25. *Wang L., Shan Z., Liu S., Du Y., Xiao F.S.* Bread-template synthesis of hierarchical mesoporous ZSM-5 zeolite with hydrothermally stable mesoporosity // *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*. 2009. № 340. P. 126–130.
  26. *Holm M.S., Taarning E., Egeblad K., Christensen C.H.* Catalysis with hierarchical zeolites // *Catalysis Today*. 2011. № 168. P. 3–16.
  27. *Qu F., Lin H., Wu X., Li X., Qiu Sh., Zhu G.* Bio-templated synthesis of highly ordered macro-mesoporous silica material for sustained drug delivery // *Solid State Sciences*. 2010. № 12. P. 851–856.
  28. *Halma M., Castro K.A.D.F., Prévot V., Forano C., Wypych F., Nakagaki Sh.* Immobilization of anionic iron(III) porphyrins into ordered macroporous layered double hydroxides and investigation of catalytic activity in oxidation reactions // *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*. 2009. № 310. P. 42–50.
  29. *Zhang A., Chen Ch., Kuraoka E., Kumagai M.* Impregnation synthesis of a novel macroporous silica-based crown ether polymeric material modified by 1-dodecanol and its adsorption for strontium and some coexistent metals // *Separation and Purification Technology*. 2008. № 62. P. 407–414.
  30. *Ma T.Y., Zhang X.J., Yuan Zh.Y.* Hierarchically meso-/macroporous titanium tetraphosphonate materials: Synthesis, photocatalytic activity and heavy metal ion adsorption // *Microporous and Mesoporous Materials*. 2009. № 123. P. 234–242.
  31. *Zou D., Sun L., Aklonis J.J., Salovey R.* Model filled polymers. VIII. Synthesis of crosslinked polymeric beads by seed polymerization // *Journal of Polymer Science: Part A; Polymer Chemistry*. 1992. № 30. P. 1463–1475.
  32. *Zou D., Ma S., Guan R., Park M., Sun L., Aklonis J.J., Salovey R.* Model filled polymers. V. Synthesis of cross-linked monodisperse polymethacrylate beads // *Journal of Polymer Science: Part A; Polymer Chemistry*. 1992. № 30. P. 137–144.
  33. *Song Zh., Poehlein G.W.* Particle formation in emulsifier-free aqueous-phase polymerization of styrene // *Journal of Colloid and Interface Science*. 1989. V. 128. № 2. P. 501–510.
  34. *Пархомчук Е.В., Сашкина К.А., Рудина Н.А., Окунев А.Г., Пармон В.Н.* Темплатный синтез 3-D структурированных макропористых оксидов // *Международный научный журнал Альтернативная энергетика и экология*. 2011. Т. 10. № 102. С. 107–111.
  35. *Parkhomchuk E.V., Vanina M.P., Preis S.* The activation of heterogeneous Fenton-type catalyst Fe-MFI // *Catalysis Communications*. 2008. № 9/3. P. 381–385.
  36. *Treacy M.M.J., Higgins J.B., Ballmoos R.* Collection of simulated XRD powder patterns for zeolites. — Third revised edition, published by The Commission of the International Zeolite Association. 1996.
  37. *Грег С., Синг К.* Адсорбция, удельная поверхность, пористость. — 2-е изд. М.: Мир, 1984. 310 с.
  38. *Donk S., Janssen A.H., Bitter J.H., Jong K.P.* Generation, characterization, and impact of mesopores in zeolite catalysts // *Catalysis Reviews*. 2003. V. 45. № 2. P. 297–319.