

**ПОЛУЧЕНИЕ ПОЛОГО КОМПОЗИЦИОННОГО МАТЕРИАЛА
Cr₂O₃/TiO₂-SiO₂ ПО ТИПУ «ЯДРО-ОБОЛОЧКА»
В ВИДЕ СФЕРИЧЕСКИХ ГРАНУЛ**

О.С. Халипова

chalipova@mail.ru

С.А. Кузнецова

katy20.05.2004@mail.ru

Л.А. Селюнина

selyuninala@mail.ru

А.О. Рогачева

НИ ТГУ, Томск, Российская Федерация

Аннотация

Предложен способ получения композиционного материала Cr₂O₃/TiO₂-SiO₂ по типу «ядро-оболочка» в виде сферических полых гранул, который объединяет темплатный и золь-гель методы синтеза оксидных композитов. В качестве темплата, в отличие от предыдущих исследований получения таких композитов, применен макропористый катионит ТОКЕМ-250 с акрил-дивенилбензольной матрицей и карбоксильными функциональными группами в натриевой форме. Использование этой структуры и формы катионита позволило получить прочные гранулы, обладающие каталитической активностью в реакции сгорания пара-ксилола. Разработаны временные и температурные режимы разложения катионита ТОКЕМ-250, насыщенного катионами Cr³⁺ и выдержанного в золе на основе тетрабутоксититана и тетраэтоксисилана, позволяющие формировать прочные полые сферические гранулы композиционного материала. Прочный композит Cr₂O₃/TiO₂-SiO₂ образуется при температуре не менее 500 °С и скорости нагрева печи 5 °С/мин. Установлено, что оксид хрома(III) кристаллизуется в структуре корунда, а оксид титана(IV) с оксидом кремния(IV) рентгеноаморфны. Более равномерное распределение оболочки достигается увеличением содержания диоксида кремния. Полученные композиционные материалы Cr₂O₃/TiO₂-SiO₂ по типу «ядро-оболочка» в виде сферических гранул размером 0,3...0,8 мм характеризуются удельной площадью поверхности 4,3

Ключевые слова

Оксид хрома(III), TiO₂-SiO₂, композиционный материал, темплатный синтез, золь-гель синтез, каталитическая активность

и 6,1 м²/г в зависимости от содержания диоксида кремния в составе оболочки. Такие материалы проявляют каталитическую активность в реакции окисления пара-ксилола. Максимальная конверсия пара-ксилола на композите Cr₂O₃/TiO₂-SiO₂ с содержанием последнего 20 мол. % достигается при температуре 350 °С и составляет 100 %

Поступила 12.12.2022

Принята 17.02.2023

© Автор(ы), 2023

*Работа выполнена в рамках государственного задания
Минобрнауки России (проект № FSWM-2020-0037)*

Введение. В настоящее время особенно актуальна проблема защиты окружающей среды от различных летучих органических соединений (ЛОС) [1], которые образуются в ходе неполного сжигания топлива. Наиболее эффективным методом борьбы с ЛОС считается их каталитическое сжигание вследствие относительно низкой температуры и снижение вредных побочных продуктов в процессе горения [2–4]. Катализаторы на основе оксидов переходных металлов привлекают большое внимание ввиду таких характеристик, как низкая стоимость и меньшее вторичное загрязнение [5–6]. В настоящее время наблюдается рост исследований, направленных на получение и исследование свойств композитов, которые представляют собой ядро основного каталитически активного компонента, например MoO₃, Cr₂O₃, TiO₂ и т. д., и оболочку — слой оксидов, играющих роль связующих и усиливающих каталитическую активность основного компонента. Как правило, такими оксидами в оболочке являются SiO₂ и TiO₂ [7, 8]. Основные функциональные преимущества катализаторов со структурой типа «ядро-оболочка»: стабильность, устойчивость к спеканию и возможность проявления нескольких функциональных свойств. Кроме усиления отдельных свойств ядра и оболочки, подобные катализаторы обладают новыми свойствами, возникающими в результате синергетического эффекта. Такая комбинация позволяет интегрировать различные типы каталитических центров — металлические, кислотные, основные, окислительно-восстановительные и другие центры — в единую систему. Наличие различных центров в непосредственной близости друг от друга в четко определенных структурах может способствовать каталитической реакции с селективностью и эффективностью, которая не может быть достигнута на монофункциональных катализаторах [9, 10].

Каталитически активные материалы на основе оксида хрома(III) с добавками оксидов титана(IV) и алюминия [11–13] представляют научный интерес. Предложен способ получения пористого композиционного мате-

риала $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2/\text{Cr}_2\text{O}_3$ блочной формы [14]. Последние получали с использованием ионообменной смолы в анионной форме в качестве сферического шаблона. Аниониты, предварительно насыщенные ионами $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ и покрытые золев на основе тетрабутоксититана, помещали в матрицу жидкого стекла с последующей высокотемпературной обработкой. Такая технология получения катализатора повышает трудоемкость процесса и цену изделия.

В связи с этим остается открытым вопрос о разработке новых способов получения термически устойчивых, прочных композитов по типу «ядро–оболочка», проявляющих каталитическую активность в реакции сжигания ЛОС. Настоящее исследование направлено на разработку способа получения материала $\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ со структурой «ядро–оболочка» в виде гранул сферической формы, проявляющих каталитическую активность, исключая стадию гранулирования и формирования блока, а также на установление влияния условий получения на его структуру и свойства материала.

Выбор состава композиционного материала основан на индивидуальных свойствах отдельных веществ. Оксид хрома(III) способствует полному окислению органических соединений, высокой термостабильности катализатора и противодействует отравлению материала при окислении органических веществ [1, 15–19]. Оксид титана — недорогой, легкодоступный и химически стабильный катализатор, способный разлагать ЛОС на CO_2 , кислоты и H_2O [20–22]. Покрытие из SiO_2 обеспечивает такие преимущества композита, как высокая устойчивость к агломерации и стабильность при высокой температуре [23]. Введение SiO_2 в состав каталитически активных материалов также может повысить удельную площадь поверхности и адсорбционную способность образцов [7]. Использование в качестве темплатов катионитов вместо анионитов способствует получению более прочных полых композитов на основе Cr_2O_3 сферической формы [24].

Материалы и методы исследования. Композиционный материал $\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ по типу «ядро–оболочка» в виде сферических гранул получали комбинированием темплатного и золь-гель методов синтеза. В качестве темплата использован макропористый катионит ТОКЕМ-250 (ООО ПО «Токем», Кемерово, Россия), который состоит из акрил-дивенилбензольной матрицы с карбоксильными функциональными группами в натриевой форме. Катионит характеризуется сферической формой гранул размером 0,3...1,6 мм и высоким значением полной обменной емкости (ПОЕ, $11,25 \pm 0,53$ ммоль/г). За счет пористой структуры он обладает боль-

шой проницаемостью полимерной матрицы, способствующей поглощению большого числа ионов.

В качестве источников Cr³⁺ использовали нитрат хрома(III) (Cr(NO₃)₃·9H₂O, ч.д.а., ООО «БХП «Югреактив», Россия). Катиониты выдерживали в течение 6 ч при комнатной температуре и постоянном перемешивании в насыщенном водном растворе соли хрома(III). Затем их отфильтровывали от маточного раствора, промывали дистиллированной водой и сушили до постоянной массы при температуре 60 °С в течение 2 ч. Высушенные катиониты, насыщенные ионами Cr³⁺ (Cr³⁺(T250)), помещали на 10 мин в золь на основе тетраэтоксисилана и тетрабутоксититана. Для получения золя использовали методику, описанную в [8, 14]. Согласно методике, в бутиловый спирт, выполняющий роль растворителя (о.с.ч., АО «Экос», Россия), добавляли тетрабутоксититан (0,1 моль/л, ТБТ, о.с.ч., Acros, США.), тетраэтоксисилан (0,4 моль/л, о.с.ч., АО «Экос», Россия), дистиллированную воду и азотную кислоту (2,5 · 10⁻³ моль/л, о.с.ч., ООО «УралПромПоставка», Россия). Для исследования влияния соотношения TiO₂/SiO₂ на прочность сферической частицы изменяли содержание тетраэтоксисилана, (0, 0,011 и 0,025 моль/л), полученные системы TiO₂-SiO₂ содержали 10 и 20 мол. % диоксида кремния. Золи выдерживали 1 сут при комнатной температуре. После нанесения золя катиониты Cr³⁺(T250) сушили до постоянной массы при температуре 60 °С с последующей стадийной термической обработкой при температуре 100, 250, 350 °С в течение 30 мин и при температуре 500 °С в течение 1 ч. Полученные сферические гранулы Cr₂O₃/TiO₂, Cr₂O₃/TiO₂-SiO₂(10) и Cr₂O₃/TiO₂-SiO₂(20) содержали 0, 10 и 20 мол. % SiO₂ в составе оболочки соответственно. Для изучения влияния скорости нагрева муфельной печи синтез проводили при 5 и 14 град/мин. В аналогичных условиях получены сферы Cr₂O₃ без оболочки.

Для исследования морфологии поверхности образцов применяли метод растровой электронной микроскопии. Микрофотографии получали на микроскопе ТМ-3000 (Hitachi, Япония, электронная пушка 5 · 10⁻² Па, камера 30...50 Па, напряжение 15 кВ). Элементный анализ выполняли на приставке для микрорентгеноспектрального анализа *Quantax 70* (Hitachi, Япония). Цифровой рентгеновский 3D-микротомограф (мощность рентгеновского излучения 80 кВ, ток эмиссии 50 мкА) использовали для исследования пространственной структуры трехмерного композита [25].

Фазовый состав образцов исследовали методом рентгенофазового анализа (РФА) (дифрактометр *MiniFlex 600*, Rigaku, Япония, $\text{CuK}\alpha$, $2\theta = 10 \dots 80^\circ$) с использованием базы данных PDF-2.

Текстурные характеристики образцов определяли методом Брунауэра — Эммета — Теллера (БЭТ) по адсорбции азота на автоматическом газоадсорбционном анализаторе *TriStarII (30–20)* (Micromeritics, США) с предварительной дегазацией образцов при температуре 200°C в вакууме (10^{-2} Торр) в течение 2 ч.

Исследование каталитической активности образцов проводили по методике, представленной в [14], на модельной реакции окисления пара-ксилола (масса образца 8,7 г, реактор длиной 40 мм и диаметром 20 мм, объемное соотношение пара-ксилола к кислороду 1:38, скорость подачи смеси 29,6 л/ч, температура $25 \dots 500^\circ\text{C}$). Методом ИК-спектроскопии (ИК-фурье-спектрометр FT-801 «Симекс», Россия) оценивали качественный и количественный состав реакционной смеси в режиме *in-situ*.

Результаты и их обсуждения. По данным РФА (рис. 1), исследуемые образцы представляют собой Cr_2O_3 со структурой корунда. На рентгенограммах не фиксируются рефлексы, относящиеся к диоксидам титана и кремния. Оксиды, формирующие оболочку сферы, составляют менее 5 % (масс.) общей массы образца, что ниже предела обнаружения фазы рассматриваемым методом, или являются рентгеноаморфными.

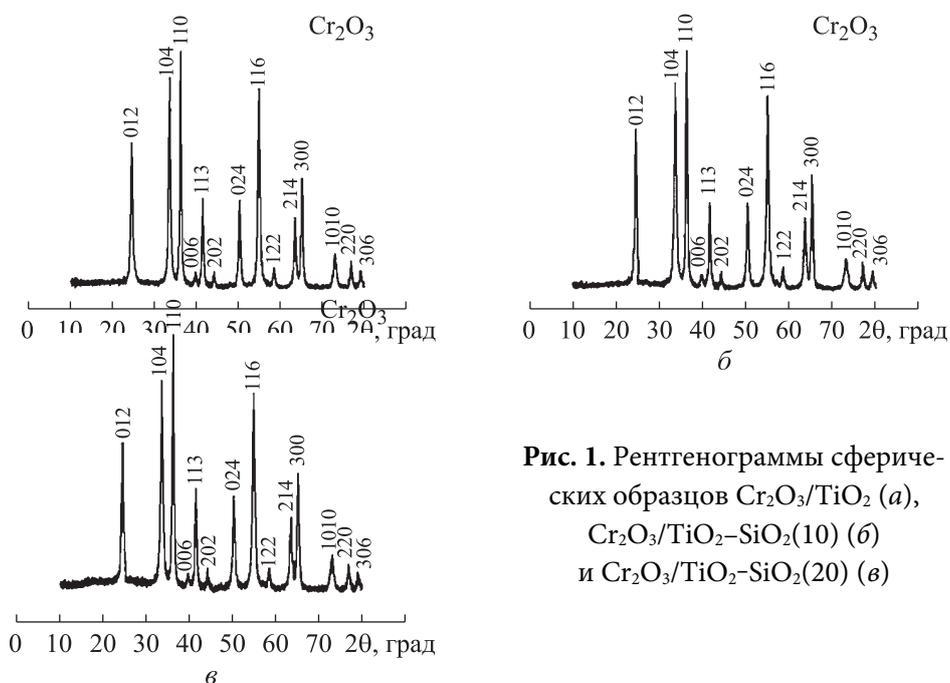


Рис. 1. Рентгенограммы сферических образцов $\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$ (а), $\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2\text{-SiO}_2(10)$ (б) и $\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2\text{-SiO}_2(20)$ (в)

Наличие в составе образцов $\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$; $\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2\text{-SiO}_2(10)$; $\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2\text{-SiO}_2(20)$ титана и кремния подтверждается результатами микрорентгеноспектрального анализа (рис. 2). В спектрах всех образцов содержатся эмиссионные линии, характерные для хрома (при 0,5, 5,4, 5,9 кэВ), кислорода (при 0,6 кэВ) и титана (при 0,39, 4,5, 4,9 кэВ). В спектрах образцов $\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2\text{-SiO}_2(10)$ (рис. 2, б) и $\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2\text{-SiO}_2(20)$ (рис. 2, в) также появляется линия при 1,7 кэВ, подтверждающая наличие в образцах кремния.

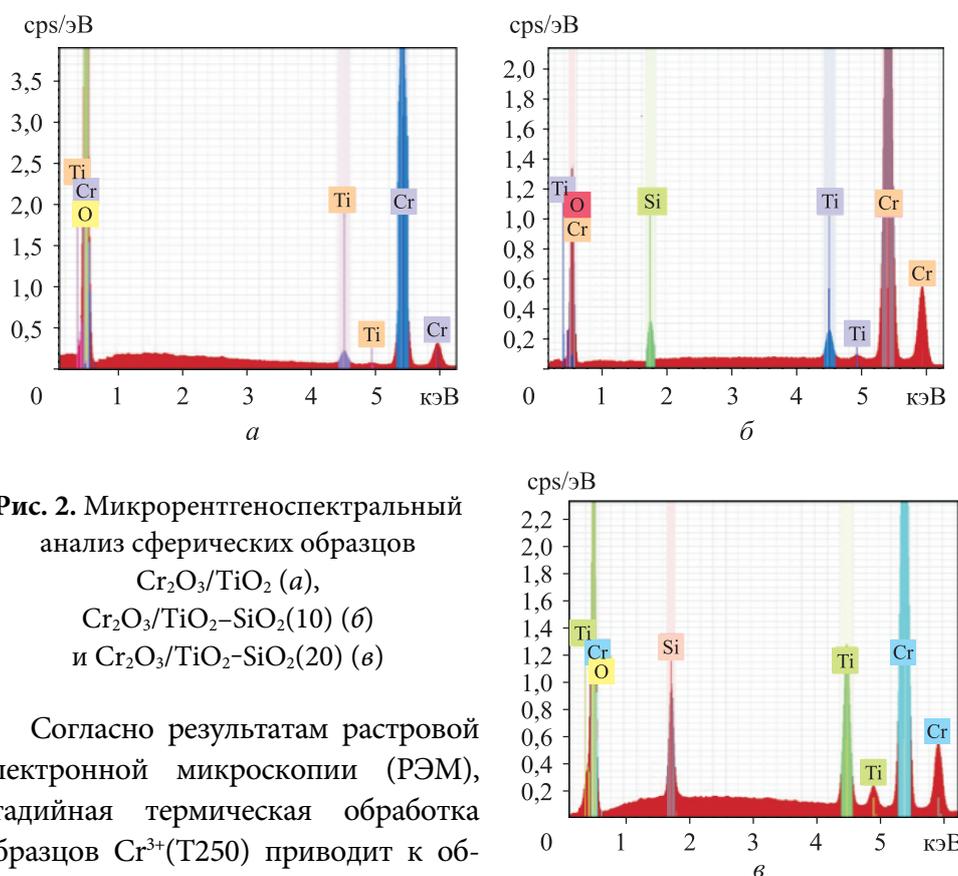


Рис. 2. Микрорентгеноспектральный анализ сферических образцов $\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$ (а), $\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2\text{-SiO}_2(10)$ (б) и $\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2\text{-SiO}_2(20)$ (в)

Согласно результатам растровой электронной микроскопии (РЭМ), стадийная термическая обработка образцов Cr^{3+} (Т250) приводит к образованию агломератов оксида хрома(III), повторяющих форму катионита, который используется как темплат (рис. 3).

Термическая деструкция образца, проводящаяся при скорости нагрева муфельной печи 14 °С/мин, приводит к формированию агломератов неправильной сферической формы, на поверхности которых наблюдаются трещины, расщелины и кратеры (рис. 3, а). Снижение скорости нагрева до 5 °С/мин вызывает замедление выгорания полимерной матрицы, что способствует формированию образцов более правильной

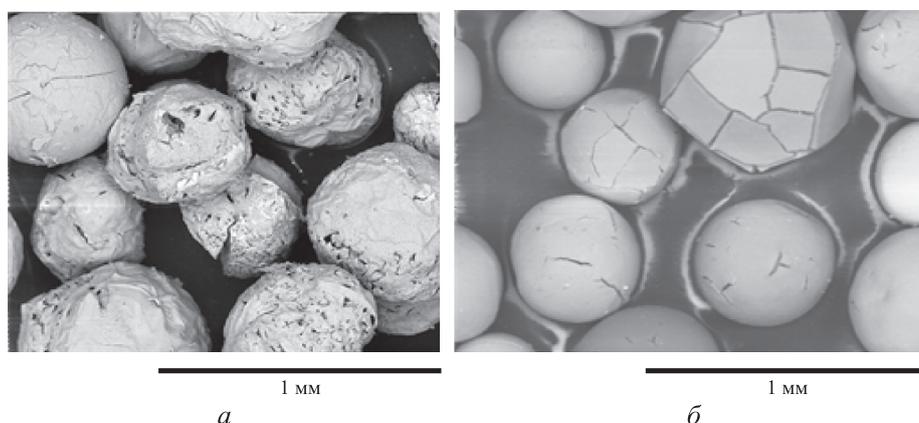


Рис. 3. Результаты РЭМ образцов Cr_2O_3 , полученных при скорости нагрева 14 (а) и 5 °С/мин (б)

сферической формы (рис. 3, б). Однако согласно результатам РЭМ, на их поверхности также наблюдается значительное число трещин, а гранулы очень хрупкие.

Образцы $\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$, $\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2\text{-SiO}_2(10)$ и $\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2\text{-SiO}_2(20)$, полученные из катионитов, насыщенных ионами Cr^{3+} и золев на основе ТБТ с ТЭОС, при скорости нагрева муфельной печи 5 °С/мин характеризуются правильной сферической формой с диаметром гранул 0,3...0,8 мм (рис. 4). В образце $\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$ (рис. 4, а) оболочка из диоксида титана покрывает сферу неравномерно. На поверхности сферы присутствуют области, где наблюдается образование крупных агломератов, которые осыпаются с поверхности сферы. Введение диоксида кремния в состав оболочки приводит к равномерному распределению слоя $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ на поверхности ядра Cr_2O_3 . Согласно кривым распределения элементов по линии (см. рис. 4), полученным в результате микрорентгеноспектрального анализа, в образце $\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$ распределение титана по линии на поверхности неравномерное, изменение его содержания варьируется в пределах 10...40 ед. Увеличение количества кремния приводит к более равномерному распределению оксидов $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ оболочки по поверхности образцов. Содержание титана по линии на поверхности образца $\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2\text{-SiO}_2(20)$ составляет 5...15 ед.

Результаты трехмерной компьютерной микротомографии приведены на рис. 5. Все композиты представляют собой полые сферы (черным цветом выделены полости сферы, светло-серым — оболочки оксидных композитов).

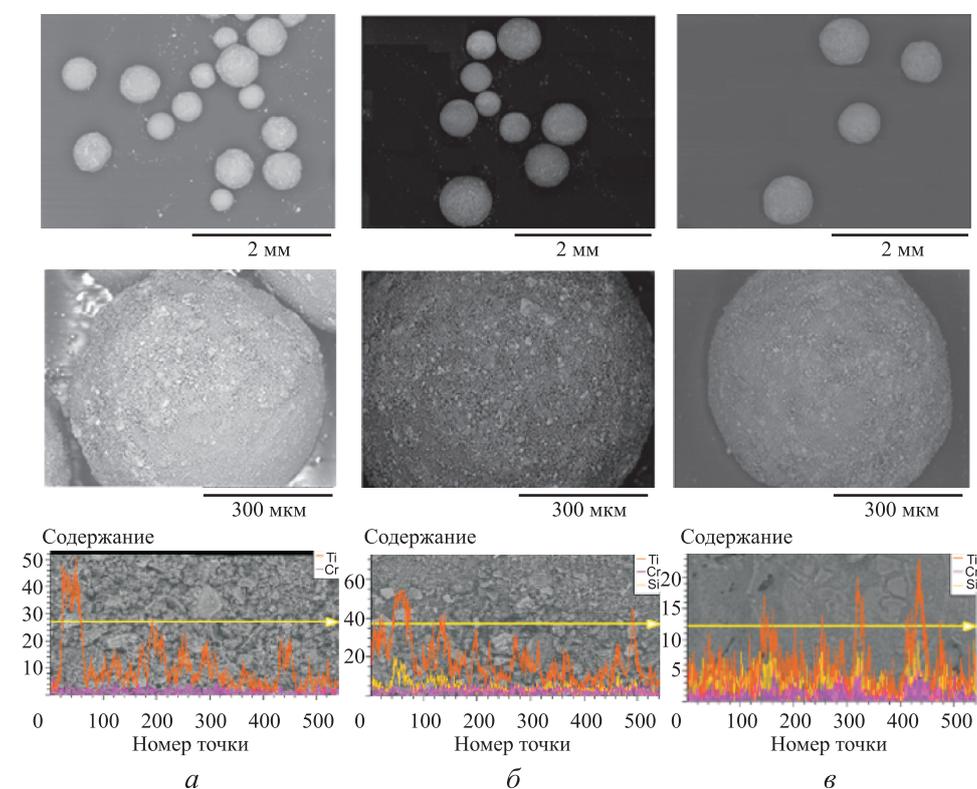


Рис. 4. Микрофотографии образцов оксидных композитов $\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$ (а), $\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2\text{-SiO}_2(10)$ (б) и $\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2\text{-SiO}_2(20)$ (в) и кривые распределения элементов

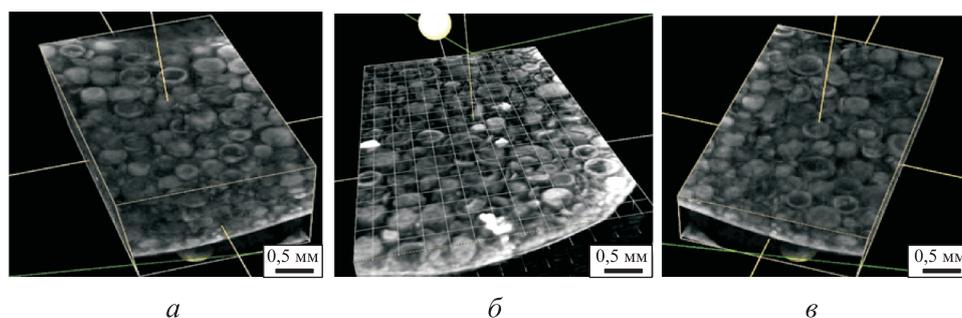


Рис. 5. Результаты трехмерной микрофотографии сферических образцов (вид сверху) $\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$ (а), $\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2\text{-SiO}_2(10)$ (б) и $\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2\text{-SiO}_2(20)$ (в)

Полученные композиты $\text{Cr}_2\text{O}_3(\text{T250})$ характеризуются значениями удельной площади поверхности $7,5 \text{ м}^2/\text{г}$. Нанесение оболочки TiO_2 на ядро Cr_2O_3 снижает значение удельной площади поверхности образца до $4,3 \text{ м}^2/\text{г}$. Добавка 10 мол. % оксида кремния(IV) в состав оболочки

не влияет на значение удельной площади поверхности ($4,6 \text{ м}^2/\text{г}$). Увеличение содержания диоксида кремния до 20 мол. % приводит к возрастанию значения удельной площади поверхности до $6,1 \text{ м}^2/\text{г}$.

Исследование каталитической активности материалов выполняли по модельной реакции окисления пара-ксилола. Начальная температура окисления пара-ксилола для всех исследуемых образцов составляет $100 \text{ }^\circ\text{C}$ (рис. 6). Оксид углерода(IV) образуется в процессе окисления пара-ксилола в интервале температуры $100...350 \text{ }^\circ\text{C}$ и является основным продуктом окисления. Промежуточный продукт окисления — оксид углерода(II). Добавка оксида кремния(IV) в состав материала уменьшает количество оксида углерода(II), образуемого в процессе реакции. Минимальное значение содержания CO достигается на образце $\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2\text{-SiO}_2(20)$. Конечная температура окисления пара-ксилола, при которой происходит его максимальная конверсия для рассматриваемого образца, составляет $350 \text{ }^\circ\text{C}$.

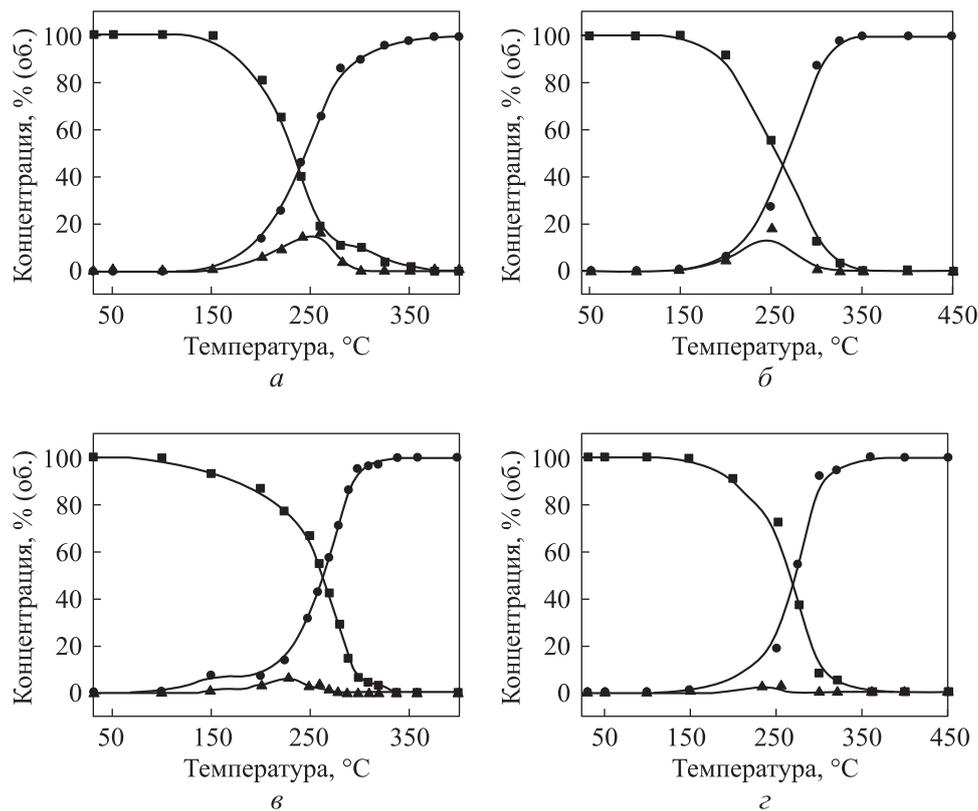


Рис. 6. Изменение концентраций пара-ксилола (■) и продуктов его окисления (▲ — оксид углерода; ● — диоксид углерода) от температуры на композитах Cr_2O_3 (а), $\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$ (б), $\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2\text{-SiO}_2(10)$ (в) и $\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2\text{-SiO}_2(20)$ (г)

Полученные композиты Cr₂O₃/TiO₂-SiO₂(20) структуры типа «ядро-оболочка» со сферической формой гранул проявляют каталитическую активность по отношению к пара-ксилолу, сопоставимую с каталитической активностью блочного композита TiO₂/Cr₂O₃ в силикатной матрице [14].

Заключение. Получены полые композиционные материалы Cr₂O₃/TiO₂-SiO₂ по типу «ядро-оболочка» в виде сферических гранул с различным содержанием диоксида кремния в составе оболочки. Показано, что применение в качестве темплата катионита ТОКЕМ-250 позволяет получать прочные сферические гранулы Cr₂O₃/TiO₂-SiO₂ размером 0,3...0,8 мм с удельной площадью поверхности 4,3 и 6,1 м²/г, которые проявляют каталитическую активность в реакции окисления пара-ксилола. Все композиционные материалы проявляют 100%-ную селективность к продуктам глубокого окисления с достижением 100 % конверсии пара-ксилола при температуре 350 °С и не уступают блочным катализаторам TiO₂/Cr₂O₃ в силикатной матрице [14].

Формирование таких гранул возможно в результате ступенчатой термической обработки катионита, насыщенного ионами Cr³⁺ и покрытого золев ТБТ с ТЭОС, в диапазоне значений температуры 60...500 °С при скорости нагрева печи 5 °С/мин. Предложенный способ получения каталитически активного композита позволяет формировать его в виде гранул сферической формы в процессе синтеза, что дает возможность исключить дополнительную стадию гранулирования или формирования блочного каталитически активного материала.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] Kamal M.S., Razzak S.A., Hossain M.M. Catalytic oxidation of volatile organic compounds (VOCs) — a review. *Atmos. Environ.*, 2016, vol. 140, pp. 117–134. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2016.05.031>
- [2] Shanbhag P.V., Guha A.K., Sirkar K.K. Membrane-based integrated absorption-oxidation reactor for destroying VOCs in air. *Environ. Sci. Technol.*, 1996, vol. 30, iss. 12, pp. 3435–3440. DOI: <https://doi.org/10.1021/es950916j>
- [3] Zhang C., Wang C., Zhan W., et al. Catalytic oxidation of vinyl chloride emission over LaMnO₃ and LaB_{0.2}Mn_{0.8}O₃ (B = Co, Ni, Fe) catalysts. *Appl. Catal. B*, 2013, vol. 129, pp. 509–516. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2012.09.056>
- [4] Chen X., Chen X., Cai S., et al. Catalytic combustion of toluene over mesoporous Cr₂O₃-supported platinum catalysts prepared by in situ pyrolysis of MOFs. *Chem. Eng. J.*, 2018, vol. 334, pp. 768–779. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.cej.2017.10.091>

- [5] Li W.B., Wang J.X., Gong H. Catalytic combustion of VOCs on non-noble metal catalysts. *Catal. Today*, 2009, vol. 148, iss. 1-2, pp. 81–87. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2009.03.007>
- [6] Weng X., Sun P., Long Y., et al. Catalytic oxidation of chlorobenzene over $Mn_xCe_{1-x}O_2$ /HZSM-5 catalysts: a study with practical implications. *Environ. Sci. Technol.*, 2017, vol. 51, iss. 14, pp. 8057–8066. DOI: <https://doi.org/10.1021/acs.est.6b06585>
- [7] Areerob Y., Cho J.Y., Jang W.K., et al. Enhanced sonocatalytic degradation of organic dyes from aqueous solutions by novel synthesis of mesoporous Fe_3O_4 -graphene/ZnO@SiO₂ nanocomposites. *Ultrason Sonochem.*, 2018, vol. 41, pp. 267–278. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.ultsonch.2017.09.034>
- [8] Kuznetsova S.A., Khalipova O.S., Lisitsa K.V., et al. Fabrication of MoO_3/TiO_2-SiO_2 with hollow spherical shape using resin as the template: effect of decomposition of resins. *J. Appl. Polym. Sci.*, 2021, vol. 138, iss. 34, pp. 50851–50861. DOI: <https://doi.org/10.1002/app.50851>
- [9] Zhou W., Cheng K., Kang J., et al. New horizon in C1 chemistry: breaking the selectivity limitation in transformation of syngas and hydrogenation of CO₂ into hydrocarbon chemicals and fuels. *Chem. Soc. Rev.*, 2019, vol. 48, iss. 12, pp. 3193–3228. DOI: <https://doi.org/10.1039/C8CS00502H>
- [10] Li P., Cao C.-Y., Liu H., et al. Synthesis of a core-shell-shell structured acid-base bifunctional mesoporous silica nanoreactor (MS-SO₃H@MS@MS-NH₂) and its application in tandem catalysis. *J. Mater. Chem. A*, 2013, vol. 1, iss. 41, pp. 12804–12810. DOI: <https://doi.org/10.1039/C3TA13185H>
- [11] Yim S.D., Nam I.-S. Characteristics of chromium oxides supported on TiO₂ and Al₂O₃ for the decomposition of perchloroethylene. *J. Catal.*, 2004, vol. 221, iss. 2, pp. 601–611. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jcat.2003.09.026>
- [12] Yim S.D., Chang K.-H., Koh D.J., et al. Catalytic removal of perchloroethylene (PCE) over supported chromium oxide catalysts. *Catal. Today*, 2000, vol. 63, iss. 2-4, pp. 215–222. DOI: [https://doi.org/10.1016/S0920-5861\(00\)00462-4](https://doi.org/10.1016/S0920-5861(00)00462-4)
- [13] Padilla A.M., Corella J., Toledo J.M. Total oxidation of some chlorinated hydrocarbons with commercial chromia based catalysts. *Appl. Catal. B*, 1999, vol. 22, iss. 2, pp. 107–121. DOI: [https://doi.org/10.1016/S0926-3373\(99\)00043-0](https://doi.org/10.1016/S0926-3373(99)00043-0)
- [14] Рогачева А.О., Бузаев А.А., Бричков А.С. и др. Каталитически активный композиционный материал на основе сферических полых частиц TiO₂/Cr₂O₃. *Кинетика и катализ*, 2019, т. 60, № 4, с. 520–525. DOI: <https://doi.org/10.1134/S0453881119040166>
- [15] Sinha A.K., Suzuki K. Three-dimensional mesoporous chromium oxide: a highly efficient material for the elimination of volatile organic compounds. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2004, vol. 44, iss. 2, pp. 271–273. DOI: <https://doi.org/10.1002/anie.200461284>
- [16] Wang Y., Yuan X., Liu X., et al. Mesoporous single-crystal Cr₂O₃: synthesis, characterization, and its activity in toluene removal. *Solid State Sci.*, 2008, vol. 10, iss. 9, pp. 1117–1123. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.solidstatesciences.2007.11.018>

- [17] Pradier C.M., Rodrigues F., Marcus P., et al. Supported chromia catalysts for oxidation of organic compounds: the state of chromia phase and catalytic performance. *Appl. Catal. B*, 2000, vol. 27, iss. 2, pp. 73–85. DOI: [https://doi.org/10.1016/S0926-3373\(00\)00142-9](https://doi.org/10.1016/S0926-3373(00)00142-9)
- [18] Rotter H., Landau M.V., Herskowitz M. Combustion of chlorinated VOC on nanostructured chromia aerogel as catalyst and catalyst support. *Environ. Sci. Technol.*, 2005, vol. 39, iss. 17, pp. 6845–6850. DOI: <https://doi.org/10.1021/es0500052>
- [19] Rotter H., Landau M.V., Carrera M., et al. High surface area chromia aerogel efficient catalyst and catalyst support for ethylacetate combustion. *Appl. Catal. B*, 2004, vol. 47, iss. 2, pp. 111–126. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2003.08.006>
- [20] Fresno F., Hernández-Alonso M.D., Tudela D., et al. Photocatalytic degradation of toluene over doped and coupled (Ti,M)O₂ (M = Sn or Zr) nanocrystalline oxides: influence of the heteroatom distribution on deactivation. *Appl. Catal. B*, 2008, vol. 84, iss. 3-4, pp. 598–606. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2008.05.015>
- [21] Hussain M., Ceccarelli R., Marchisio D., et al. Synthesis, characterization, and photocatalytic application of novel TiO₂ nanoparticles. *Chem. Eng. J.*, 2010, vol. 157, iss. 1, pp. 45–51. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.cej.2009.10.043>
- [22] Zou L., Luo Y., Hooper M., et al. Removal of VOCs by photocatalysis process using adsorption enhanced TiO₂-SiO₂ catalyst. *Chem. Eng. Process.: Process Intensif.*, 2006, vol. 45, iss. 11, pp. 959–964. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.cep.2006.01.014>
- [23] Das S., Pérez-Ramírez J., Gong J., et al. Core-shell structured catalysts for thermocatalytic, photocatalytic, and electrocatalytic conversion of CO₂. *Chem. Soc. Rev.*, 2020, vol. 49, iss. 10, pp. 2937–3004. DOI: <https://doi.org/10.1039/C9CS00713J>
- [24] Rogacheva A.O., Khalipova O.S., Brichkov A.S., et al. Production of TiO₂/Cr₂O₃ composite material in the spherical form. *Herald of the Bauman Moscow State Technical University, Series Natural Sciences*, 2019, no. 4 (85), pp. 124–133. DOI: <https://doi.org/10.18698/1812-3368-2019-4-124-133>
- [25] Сыряжкин В.И., Буреев А.Ш., Васильев А.В. и др. Способ рентгеновской томографии и устройство для его осуществления. Патент РФ 2505800. Заявл. 10.05.2012, опубл. 27.01.2014.

Халипова Ольга Сергеевна — канд. техн. наук, доцент кафедры неорганической химии химического факультета НИ ТГУ (Российская Федерация, 634050, Томск, Ленина пр-т, д. 36).

Кузнецова Светлана Анатольевна — канд. хим. наук, доцент, доцент кафедры неорганической химии химического факультета НИ ТГУ (Российская Федерация, 634050, Томск, Ленина пр-т, д. 36).

Селюнина Лилия Александровна — канд. хим. наук, доцент кафедры неорганической химии химического факультета НИ ТГУ (Российская Федерация, 634050, Томск, Ленина пр-т, д. 36).

Рогачева Анастасия Олеговна — аспирант химического факультета НИ ТГУ (Российская Федерация, 634050, Томск, Ленина пр-т, д. 36).

Просьба ссылаться на эту статью следующим образом:

Халипова О.С., Кузнецова С.А., Селюнина Л.А. и др. Получение полого композиционного материала $\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ по типу «ядро–оболочка» в виде сферических гранул. *Вестник МГТУ им. Н.Э. Баумана. Сер. Естественные науки*, 2023, № 5 (110), с. 154–169. DOI: <https://doi.org/10.18698/1812-3368-2023-5-154-169>

PRODUCTION OF $\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ CORE-SHELL HOLLOW COMPOSITE MATERIAL IN THE FORM OF SPHERICAL GRANULES

O.S. Khalipova
S.A. Kuznetsova
L.A. Selyunina
A.O. Rogacheva

chalipova@mail.ru
katy20.05.2004@mail.ru
selyuninala@mail.ru

National Research Tomsk State University, Tomsk, Russian Federation

Abstract

A method of preparation of a core-shell hollow $\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ composite material in the form of spherical granules is proposed. This method combines the template and sol-gel methods of synthesis of oxide composites. In contrast to previous studies, macroporous cationite TOKEM-250 with acryl-divenylbenzene matrix and carboxyl functional groups in sodium form was used as a template to obtain such composites. The using of such structure and form of cationite made it possible to obtain strong granules possessing catalytic activity in the reaction of para-xylene combustion. Time and temperature conditions of decomposition of TOKEM-250 cationite saturated with Cr^{3+} cations and seasoned in ash based on tetrabutoxytitan and tetraethoxysilane were developed. This makes it possible to form strong hollow spherical granules of the composite material. The solid $\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ composite is formed at a temperature of at least 500 °C and a furnace heating rate of 5 °C/min. X-ray diffraction and micro-X-ray diffraction analyses showed that the core of the spherical granules was chromium(III) oxide with the corundum structure and the shell was an X-ray amorphous mixture of titanium(IV) oxide and silicon(IV) oxide. The more even distribution of the shell is achieved by increasing the silicon dioxide content.

Keywords

Chromium(III) oxide, $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$, composite material, template synthesis, sol-gel synthesis, catalytic activity

The obtained hollow core-shell composite materials of Cr₂O₃/TiO₂-SiO₂ type in the form of spherical granules of 0.3 to 0.8 mm in size are characterized by specific surface area of 4.3 and 6.1 m²/g depending on the silicon dioxide content in the shell. Such materials exhibit catalytic activity in the para-xylene oxidation reaction. Maximum conversion of para-xylene on Cr₂O₃/TiO₂-SiO₂ composite with the content of silicon dioxide 20 mol. % is reached at temperature 350 °C and makes 100 %

Received 12.12.2022

Accepted 17.02.2023

© Author(s), 2023

The work was carried out within the framework of a state assignment Ministry of Education and Science of Russian Federation (project no. FSWM-2020-0037)

REFERENCES

- [1] Kamal M.S., Razzak S.A., Hossain M.M. Catalytic oxidation of volatile organic compounds (VOCs) — a review. *Atmos. Environ.*, 2016, vol. 140, pp. 117–134. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2016.05.031>
- [2] Shanbhag P.V., Guha A.K., Sirkar K.K. Membrane-based integrated absorption–oxidation reactor for destroying VOCs in air. *Environ. Sci. Technol.*, 1996, vol. 30, iss. 12, pp. 3435–3440. DOI: <https://doi.org/10.1021/es950916j>
- [3] Zhang C., Wang C., Zhan W., et al. Catalytic oxidation of vinyl chloride emission over LaMnO₃ and LaB_{0.2}Mn_{0.8}O₃ (B = Co, Ni, Fe) catalysts. *Appl. Catal. B*, 2013, vol. 129, pp. 509–516. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2012.09.056>
- [4] Chen X., Chen X., Cai S., et al. Catalytic combustion of toluene over mesoporous Cr₂O₃-supported platinum catalysts prepared by in situ pyrolysis of MOFs. *Chem. Eng. J.*, 2018, vol. 334, pp. 768–779. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.cej.2017.10.091>
- [5] Li W.B., Wang J.X., Gong H. Catalytic combustion of VOCs on non-noble metal catalysts. *Catal. Today*, 2009, vol. 148, iss. 1-2, pp. 81–87. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2009.03.007>
- [6] Weng X., Sun P., Long Y., et al. Catalytic oxidation of chlorobenzene over Mn_xCe_{1-x}O₂/HZSM-5 catalysts: a study with practical implications. *Environ. Sci. Technol.*, 2017, vol. 51, iss. 14, pp. 8057–8066. DOI: <https://doi.org/10.1021/acs.est.6b06585>
- [7] Areerob Y., Cho J.Y., Jang W.K., et al. Enhanced sonocatalytic degradation of organic dyes from aqueous solutions by novel synthesis of mesoporous Fe₃O₄-graphene/ZnO@SiO₂ nanocomposites. *Ultrason Sonochem.*, 2018, vol. 41, pp. 267–278. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.ultsonch.2017.09.034>
- [8] Kuznetsova S.A., Khalipova O.S., Lisitsa K.V., et al. Fabrication of MoO₃/TiO₂-SiO₂ with hollow spherical shape using resin as the template: effect of decomposition of resins. *J. Appl. Polym. Sci.*, 2021, vol. 138, iss. 34, pp. 50851–50861. DOI: <https://doi.org/10.1002/app.50851>

- [9] Zhou W., Cheng K., Kang J., et al. New horizon in C1 chemistry: breaking the selectivity limitation in transformation of syngas and hydrogenation of CO₂ into hydrocarbon chemicals and fuels. *Chem. Soc. Rev.*, 2019, vol. 48, iss. 12, pp. 3193–3228. DOI: <https://doi.org/10.1039/C8CS00502H>
- [10] Li P., Cao C.-Y., Liu H., et al. Synthesis of a core-shell-shell structured acid-base bifunctional mesoporous silica nanoreactor (MS-SO₃H@MS@MS-NH₂) and its application in tandem catalysis. *J. Mater. Chem. A*, 2013, vol. 1, iss. 41, pp. 12804–12810. DOI: <https://doi.org/10.1039/C3TA13185H>
- [11] Yim S.D., Nam I.-S. Characteristics of chromium oxides supported on TiO₂ and Al₂O₃ for the decomposition of perchloroethylene. *J. Catal.*, 2004, vol. 221, iss. 2, pp. 601–611. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jcat.2003.09.026>
- [12] Yim S.D., Chang K.-H., Koh D.J., et al. Catalytic removal of perchloroethylene (PCE) over supported chromium oxide catalysts. *Catal. Today*, 2000, vol. 63, iss. 2-4, pp. 215–222. DOI: [https://doi.org/10.1016/S0920-5861\(00\)00462-4](https://doi.org/10.1016/S0920-5861(00)00462-4)
- [13] Padilla A.M., Corella J., Toledo J.M. Total oxidation of some chlorinated hydrocarbons with commercial chromia based catalysts. *Appl. Catal. B*, 1999, vol. 22, iss. 2, pp. 107–121. DOI: [https://doi.org/10.1016/S0926-3373\(99\)00043-0](https://doi.org/10.1016/S0926-3373(99)00043-0)
- [14] Rogacheva A.O., Buzaev A.A., Brichkov A.S., et al. Catalytically active composite material based on TiO₂/Cr₂O₃ hollow spherical particles. *Kinet. Catal.*, 2019, vol. 60, no. 4, pp. 484–489. DOI: <https://doi.org/10.1134/S002315841904013X>
- [15] Sinha A.K., Suzuki K. Three-dimensional mesoporous chromium oxide: a highly efficient material for the elimination of volatile organic compounds. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2004, vol. 44, iss. 2, pp. 271–273. DOI: <https://doi.org/10.1002/anie.200461284>
- [16] Wang Y., Yuan X., Liu X., et al. Mesoporous single-crystal Cr₂O₃: synthesis, characterization, and its activity in toluene removal. *Solid State Sci.*, 2008, vol. 10, iss. 9, pp. 1117–1123. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.solidstatesciences.2007.11.018>
- [17] Pradier C.M., Rodrigues F., Marcus P., et al. Supported chromia catalysts for oxidation of organic compounds: the state of chromia phase and catalytic performance. *Appl. Catal. B*, 2000, vol. 27, iss. 2, pp. 73–85. DOI: [https://doi.org/10.1016/S0926-3373\(00\)00142-9](https://doi.org/10.1016/S0926-3373(00)00142-9)
- [18] Rotter H., Landau M.V., Herskowitz M. Combustion of chlorinated VOC on nanostructured chromia aerogel as catalyst and catalyst support. *Environ. Sci. Technol.*, 2005, vol. 39, iss. 17, pp. 6845–6850. DOI: <https://doi.org/10.1021/es0500052>
- [19] Rotter H., Landau M.V., Carrera M., et al. High surface area chromia aerogel efficient catalyst and catalyst support for ethylacetate combustion. *Appl. Catal. B*, 2004, vol. 47, iss. 2, pp. 111–126. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2003.08.006>
- [20] Fresno F., Hernández-Alonso M.D., Tudela D., et al. Photocatalytic degradation of toluene over doped and coupled (Ti,M)O₂ (M = Sn or Zr) nanocrystalline oxides: influence of the heteroatom distribution on deactivation. *Appl. Catal. B*, 2008, vol. 84, iss. 3-4, pp. 598–606. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2008.05.015>

- [21] Hussain M., Ceccarelli R., Marchisio D., et al. Synthesis, characterization, and photocatalytic application of novel TiO₂ nanoparticles. *Chem. Eng. J.*, 2010, vol. 157, iss. 1, pp. 45–51. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.cej.2009.10.043>
- [22] Zou L., Luo Y., Hooper M., et al. Removal of VOCs by photocatalysis process using adsorption enhanced TiO₂-SiO₂ catalyst. *Chem. Eng. Process.: Process Intensif.*, 2006, vol. 45, iss. 11, pp. 959–964. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.cep.2006.01.014>
- [23] Das S., Pérez-Ramírez J., Gong J., et al. Core-shell structured catalysts for thermo-catalytic, photocatalytic, and electrocatalytic conversion of CO₂. *Chem. Soc. Rev.*, 2020, vol. 49, iss. 10, pp. 2937–3004. DOI: <https://doi.org/10.1039/C9CS00713J>
- [24] Rogacheva A.O., Khalipova O.S., Brichkov A.S., et al. Production of TiO₂/Cr₂O₃ composite material in the spherical form. *Herald of the Bauman Moscow State Technical University, Series Natural Sciences*, 2019, no. 4 (85), pp. 124–133. DOI: <https://doi.org/10.18698/1812-3368-2019-4-124-133>
- [25] Syryamkin V.I., Bureev A.Sh., Vasilyev A.V., et al. Sposob rentgenovskoy tomografii i ustroystvo dlya ego osushchestvleniya [Method for X-ray tomography and apparatus for realising method]. Patent RU 2505800. Appl. 10.05.2012, publ. 27.01.2014 (in Russ.).

Khalipova O.S. — Cand. Sc. (Eng.), Assoc. Professor, Department of Inorganic Chemistry, Department of Chemistry, National Research Tomsk State University (Lenina prospekt 36, Tomsk, 634050 Russian Federation).

Kuznetsova S.A. — Cand. Sc. (Chem.), Assoc. Professor, Department of Chemistry, National Research Tomsk State University (Lenina prospekt 36, Tomsk, 634050 Russian Federation).

Selyunina L.A. — Cand. Sc. (Chem.), Assoc. Professor, Department of Inorganic Chemistry, Department of Chemistry, National Research Tomsk State University (Lenina prospekt 36, Tomsk, 634050 Russian Federation).

Rogacheva A.O. — Post-Graduate Student, Department of Chemistry, National Research Tomsk State University (Lenina prospekt 36, Tomsk, 634050 Russian Federation).

Please cite this article in English as:

Khalipova O.S., Kuznetsova S.A., Selyunina L.A., et al. Production of Cr₂O₃/TiO₂-SiO₂ core-shell hollow composite material in the form of spherical granules. *Herald of the Bauman Moscow State Technical University, Series Natural Sciences*, 2023, no. 5 (110), pp. 154–169 (in Russ.). DOI: <https://doi.org/10.18698/1812-3368-2023-5-154-169>