

Сведения о выполненных работах в 2019 году  
по проекту «**Новые катализаторы и каталитические процессы для решения задач экологически чистой и ресурсосберегающей энергетики, в том числе процессы переработки биовозобновляемого сырья и процессы обезвреживания выбросов химических производств и энергетики**»,  
поддержанному Российским научным фондом  
Соглашение № 19-73-30026

Руководитель д-р хим. наук Водянкина Ольга Владимировна

**Направление 1.** Созданы и оптимизированы методики приготовления основных типов каталитических систем, исследуемых в проекте, включая методики приготовления индивидуальных и бинарных оксидных носителей на основе оксидов La, Ce и Mn ( $\text{La}_2\text{O}_3$ ;  $\text{CeO}_2$ ;  $\text{MnOx}$ ;  $\text{La}_2\text{O}_3\text{-CeO}_2$ ;  $\text{La}_2\text{O}_3\text{-MnOx}$ ;  $\text{CeO}_2\text{-MnOx}$ ), в основе которых лежит цитратный способ получения с введением добавок (аммиака и этиленгликоля). Методом пропитки по влагоемкости приготовлены Ni-содержащие катализаторы. Проведены исследования структуры, элементного и фазового состава, основных физико-химических свойств полученных сложных носителей и каталитических материалов на их основе в зависимости от способа приготовления (природы добавки, pH, температуры созревания, сушки и температуры прокаливания) методами РФА, низкотемпературной адсорбции  $\text{N}_2$ , рентгеновской флуоресценции, ПЭМ ВР, ТГА, ИК- спектроскопии, КР-спектроскопии,  $\text{H}_2$ -ТПР и др., исследованы каталитические свойства в реакции углекислотной конверсии метана.

На примере приготовления  $\text{La}_2\text{O}_3$  показано, что введение добавок на стадии синтеза (аммиак или этиленгликоль) определяет структуру поверхности оксида, которая влияет на распределение и фазовый состав Ni-содержащих частиц предшественников после пропитки раствором активного компонента (обнаружено образование NiO или  $\text{LaNiO}_3$ ). Пропитка раствором соли никеля носителя  $\text{La}_2\text{O}_3$ , полученного модифицированным (с добавкой  $\text{NH}_3$ ) и обычным цитратными способами, приводит к образованию NiO. Способ синтеза  $\text{La}_2\text{O}_3$  с добавкой этиленгликоля приводит к образованию  $\text{LaNiO}_3$ . Использование добавок при получении носителя приводит к лучшему диспергированию NiO и  $\text{LaNiO}_3$  наночастиц (НЧ) в катализаторе. Для двойных оксидных носителей  $\text{La}_2\text{O}_3\text{-CeO}_2$  и  $\text{La}_2\text{O}_3\text{-MnOx}$  характерно образование дефектных нанокристаллических перовскитных фаз  $\text{LaCeO}_3$  или  $\text{LaMnO}_3$  с размерами частиц 10-20 нм. Для  $\text{CeO}_2\text{-MnOx}$  системы при соотношении Ce/Mn = 1/1 образуются фазы  $\text{CeO}_2$  и  $\text{Mn}_2\text{O}_3$ .

Размеры наночастиц Ni-содержащих предшественников (NiO и  $\text{LaNiO}_3$ ) и их взаимодействие с поверхностью оксидного носителя определяется влиянием добавок на стадии синтеза носителей; распределение Ni НЧ на поверхности предвосстановленных катализаторов зависит от состава и структуры оксидных носителей. Для Ni/ $\text{La}_2\text{O}_3$  размер Ni НЧ после восстановительной обработки составляет 8-15 нм, введение  $\text{NH}_3$  приводит к формированию Ni НЧ 5-10 нм, для Ni/ $\text{CeO}_2$

образуются Ni НЧ с размерами 5 нм и крупные агломераты 100-200 нм. Для Ni/La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-CeO<sub>2</sub> обнаружено неравномерное покрытие поверхности носителя НЧ Ni. Нанокристаллический La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-CeO<sub>2</sub> носитель, помимо LaCeO<sub>3</sub> фазы, содержит участки поверхности, обогащенные CeO<sub>2</sub>, что приводит, как и в случае индивидуального CeO<sub>2</sub>, к неравномерному распределению Ni НЧ.

Для образцов серии 2 (LaMnO<sub>3</sub> и Ni/LaMnO<sub>3</sub>) показано, что цитратный метод позволяет обеспечить равномерное распределение компонентов на стадии синтеза и кристаллизацию LaMnO<sub>3</sub> с минимальным содержанием Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. При минимальном содержании Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub> в носителе (РФА, КР-спектроскопия) введение никеля приводит к образованию частиц NiO и твердого раствора LaMn<sub>1-x</sub>Ni<sub>x</sub>O<sub>3</sub>. При увеличении содержания Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub> в носителе активный компонент распределяется в образце в виде NiO НЧ, прочносвязанных с поверхностью носителя. Каталитические испытания Ni-содержащих катализаторов проведены в реакции углекислотной конверсии метана. Показана высокая активность Ni катализаторов, приготовленных на La-содержащих носителях. В условиях теста на долговременную стабильность высокая активность характерна для Ni/ La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-CeO<sub>2</sub> и Ni/La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-MnO<sub>x</sub>, обеспечиваемая устойчивостью наночастиц Ni к спеканию, и минимизации процесса углеотложения за счет присутствия оксидов церия или марганца.

*По полученным результатам была написана статья и отправлена в высокорейтинговый журнал Catalysis Today (Q1).*

**Направление 2.** Созданы методики приготовления гибридных материалов на основе пористых координационных полимеров (ПОКП) типа Cr-MIL-101, UiO-66 и UiO-67 с иммобилизованными биметаллическими наночастицами Ag-Me (Me = Pd, Au, Bi); разработан метод приготовления суспензий биметаллических частиц Ag-Me (Me = Pd, Au, Bi) с помощью лазерной абляции. Проведена характеристика приготовленных материалов комплексом физико-химических методов исследования. Определены закономерности влияния метода синтеза на размер наночастиц, состав и распределение компонентов в гибридных системах Ag-Me@МОКП. Показано, что соотношение объемов 2-х несмешивающихся растворителей определяет распределение наночастиц металлов внутри пористого пространства МОКП и на поверхности, а также оказывает влияние на образование наночастиц металлов с размерами > 3-5 нм. Применение оптимизированной методики пропитки из 2-х несмешивающихся растворителей позволяет получать иммобилизованные биметаллические наночастицы AgPd в МОКП во всем диапазоне соотношений Ag/Me, что подтверждается данными низкотемпературной адсорбции N<sub>2</sub>, РФА и ПЭМ ВР.

*Результаты по оптимизации метода введения металлических наночастиц в структуру МОКП подготовлены к публикации в журнал Microporous and Mesoporous Materials.*

Показано, что электронное состояние Ag в гибридных материалах Ag-Me@МОКП зависит от природы второго компонента и его распределения в структуре МОКП. Методом ЭСДО показано, что введение Pd или Bi приводит к снижению

интенсивности полосы плазмонного резонанса Ag, что связано с сильным электронным взаимодействием между компонентами. Образцы AgAu@UiO-66 содержат биметаллические наночастицы со структурой core-shell.

Разработана методика синтеза металлических и биметаллических наночастиц с различным мольным соотношением Ag/Me лазерной абляцией при возбуждении Nd:YAG лазером. Получены биметаллические частицы Ag/Au, Ag/Pd, Ag/Bi, Bi/Pd в мольном соотношении от 1:9 до 9:1. Формирование биметаллических частиц подтверждается данными ПЭМ и изменениями спектров поглощения суспензий. Постлазерная обработка системы Ag/Au также приводит к дефрагментации частиц Au. В общем случае обработка уменьшает размер исходных частиц, что является положительным фактором. Наиболее интересны результаты для системы Ag/Bi, в которой металлические Bi НЧ при абляции в воде формируют наноленты и перовскиты состава оксигидрокарбоната. Введение Ag и лазерная обработка смеси приводит к формированию новых фаз. При этом пик п.п. Ag сохраняется и появляется новая п.п. в области 570-600 нм, относящаяся к системе Ag-Bi.

Результаты предварительного тестирования каталитических свойств биметаллических Ag/Pd, полученных лазерной абляцией, без носителя МОКП в реакции селективного окисления пропиленгликоля в молочную кислоту показали достаточно высокую эффективность полученных материалов. Наибольшую каталитическую активность и селективность по молочной кислоте получены для НЧ Ag/Pd = 50/50 и 30/70.

*На основе полученных результатов была опубликована статья S. Ten, E.A. Gavrilenko, V.A. Svetlichnyi, O.V. Vodyankina) Ag-Pd nanoparticles prepared by laser ablation for selective oxidation of propylene glycol to lactic acid IOP Conf. Series: Materials Science and Engineering (2019 г.) V.597, Is.1, Номер статьи 012010. DOI: 10.1088/1757-899X/597/1/012010.*

Роль кислотных центров металлоорганических пористых координационных полимеров (МОКП), используемых в качестве гетерогенных катализаторов, в окислительных жидкофазных превращениях базовых молекул, образующихся при переработке биовозобновляемого сырья, была исследована на примере каталитического окисления пропиленгликоля (ПГ) в гидроксиацетон с использованием третбутилгидропероксида в качестве окислителя на катализаторе Cr-MIL-101. Проведены исследования по влиянию природы растворителя на каталитические свойства Cr-MIL-101. Установлено, что в случае апротонных растворителей эффективность использования окислителя, конверсия ПГ и выход продукта значительно выше по сравнению с протонными растворителями, благодаря взаимодействию молекул растворителя с активными центрами катализатора и межмолекулярным взаимодействиям в растворе. Начальная скорость окисления ПГ линейно уменьшается с увеличением диаметра молекулы протонного растворителя. Самая высокая селективность по гидроксиацетону получена в растворителях, где начальные скорости окисления ПГ были самыми низкими.

*По полученным результатам была опубликована статья Torbina V., Salaev M., Vodyankina O. Effect of solvent nature on propylene glycol oxidation with tert-butyl hydroperoxide over metal–organic framework Cr-MIL-101, RSC Advances 2019, V.9, P.25981-25986, (Q1) doi: 10.1039/C9RA05003E*

**Направление 3.** Разработан сольвотермический метод получения материалов на основе силикатов висмута, а также метод механохимической активации для получения силикатов висмута с соотношением  $\text{Bi/Si}$  – 2/1, 12/1 и  $\frac{3}{4}$  в «мягких» условиях. Для сольвотермального метода (СТО) использование этиленгликоля (ЭГ) как растворителя для  $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  приводит к образованию прочного хелатного комплекса, который не разрушается полностью в условиях СТО (12 ч, 180 °С) и приводит к появлению фаз альфа- и бэта- $\text{Bi}_2\text{O}_3$ . СТО метод позволяет синтезировать композиции на основе силикатов висмута с высокой площадью удельной поверхности, благодаря (1) образования смолы в ходе СТО из олигомеров полиэтиленгликоля, стабилизирующей частицы зарождающихся фаз силикатов висмута, (2) прочной адсорбции молекул этиленгликоля на поверхности частиц оксогидроксида висмута при использовании метода осаждения  $\text{NaOH}$  из раствора нитрата висмута в ЭГ. Установлено влияние природы прекурсора  $\text{Si}$  компонента: синтезированные материалы рентгеноаморфны, содержат зародыши силикатных фаз –  $\text{Bi}_2\text{SiO}_5$  или  $\text{Bi}_{12}\text{SiO}_{20}$ , что зависит от природы предшественника  $\text{Si}$ . Образец, синтезированный из водного раствора, после стадии ГТО окристаллизован и включает  $\text{Bi}_2\text{SiO}_5$  и  $\text{Bi}_{12}\text{SiO}_{20}$  (96 и 4 мас.%, соответственно). Таким образом, формирование и распределение частиц основных фаз зависит от условий переконденсации на стадии СТО/ГТО.

На основе полученных результатов предложен простой и экологически чистый метод «мягкого» синтеза силикатов висмута различного состава методом механохимической активации без использования растворителей, длительных температурных обработок при повышенных температурах, не сопровождающийся образованием токсичных газов в результате разложения предшественников. Показано, что взаимодействие между  $\alpha\text{-Bi}_2\text{O}_3$  и  $\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$  с образованием фаз  $\gamma\text{-Bi}_{12}\text{SiO}_{20}$  и  $\text{Bi}_2\text{SiO}_5$  при механической обработке происходит быстро и протекает без аморфизации смеси, что указывает на возможность их образования по пластически-деформационному или топотаксическому механизмам. В тоже время образование  $\text{Bi}_4\text{Si}_3\text{O}_{12}$  в ходе механохимического синтеза не происходит. Механическая обработка соответствующей стехиометрической смеси  $\alpha\text{-Bi}_2\text{O}_3$  и диоксида кремния приводит к образованию смеси метастабильного  $\text{Bi}_2\text{SiO}_5$  и непрореагировавшего диоксида кремния. Образование  $\text{Bi}_4\text{Si}_3\text{O}_{12}$  происходит в результате твердофазных реакций между образовавшимся  $\text{Bi}_2\text{SiO}_5$  и диоксидом кремния, не вступившим в реакцию, под действием последующей термической обработки при умеренных (450–500 °С) температурах. Показано, что в случае, когда взаимодействие компонентов в смеси при механической обработке не происходит, мехактивация смеси способствует протеканию твердофазных реакций между ними под действием последующей термической обработки. Это связано с равномерным распределением частиц компонентов в активированной смеси, сопровождающимся уменьшением их размера, образованием свежей поверхности контакта и генерированием структурных дефектов.

*По полученным результатам подготовлена статья в журнал Ceramic International (Q1).*

Исследованы фотокаталитические свойства силикатов висмута, полученных различными способами. Показана высокая фотокаталитическая активность ряда материалов, полученных СТО с последующей термообработкой, а также с постобработкой методом лазерной абляции, в реакции разложения органических загрязнителей, включая фенол.

*Полученные результаты опубликованы в статье Svetlichnyi V.A., Belik Y.A., Vodyankin A.A., Fakhrutdinova E.D., Vodyankina O.V. Laser fragmentation of photocatalyst particles based on bismuth silicates, Proceedings of SPIE - The International Society for Optical Engineering (2019 г.) V.11322, 2019, Номер статьи 113221D, DOI: 10.1117/12.2550779*

Проведены электрохимические исследования полупроводниковых свойств материалов, определен тип проводимости и оценено положение краев запрещенной зоны. Показано, что образцы силикатов висмута перспективны в фотоэлектрохимических процессах, в том числе для получения водорода разложением воды.

**Направление 4.** Оптимизированы условия приготовления катализаторов на основе  $\text{MnO}_2$  со структурой OMS-2, модифицированных добавками Fe-, Sn- или Ce с варьированием мольного соотношения Mn/M (20/1 и 10/1). Проведены исследования структуры, элементного и фазового состава, основных физико-химических и каталитических свойств синтезированных  $\text{MnO}_2$  катализаторов со структурой OMS-2 без модификаторов и модифицированных на стадии приготовления катионами Fe, Sn и Ce методами РФА, низкотемпературной адсорбции  $\text{N}_2$ , рентгеновской флуоресценции, РФЭС, СЭМ, ПЭМ ВР, ТГА, КР-спектроскопии,  $\text{H}_2$ -ТПР и др. Показано, что распределение катионов-модификаторов в структуре OMS-2 значительно различается. Sn-содержащие центры локализованы на поверхности анизотропных частиц  $\text{MnO}_2$  и в приповерхностном слое с искажением исходной кристаллической структуры OMS-2, в то время как катионы  $\text{Fe}^{3+}$  равномерно распределены на поверхности и в объеме кристаллов. Ce-содержащий модификатор формирует наночастицы оксидной фазы на поверхности кристаллов  $\text{MnO}_2$ , а также декорирует края анизотропных НЧ, препятствуя их росту. Для Ce-содержащих катализаторов характерно образование фазы пиролюзита в количестве до 30 % вместе с целевой фазой OMS-2, установлено влияние мольного соотношения  $\text{Mn}^{7+}/\text{Mn}^{2+}$  на стадии осаждения предшественников на фазовый состав Ce-OMS-2 катализаторов. Показано, что повышение соотношения  $\text{Mn}^{7+}/\text{Mn}^{2+}$  до 2,85 позволяет синтезировать композитные материалы, в которых основной фазой является OMS-2. Установлено, что каталитическая активность в окислении монооксида углерода синтезированных катализаторов увеличивается в ряду: OMS-2 < Sn-OMS-2 (20/1) < Fe-OMS-2 (20/1) < Ce-OMS-2 (20/1). Определена экспериментальная энергия активации в окислении CO: для образца Ce-OMS-2 (20/1)  $E_a = 46$  кДж/моль, для остальных катализаторов  $E_a$

варьируется в диапазоне 65-115 кДж/моль. По результатам тестирования каталитических свойств в процессе окисления формальдегида установлено, что наиболее высокую активность проявляет катализатор Fe-OMS-2 (20/1):  $T_{50\%} = 175\text{ }^{\circ}\text{C}$ , 100 % конверсии CO при  $190\text{ }^{\circ}\text{C}$ . Селективность по  $\text{CO}_2$  составляет 100%, образование эфиров или каких-либо других продуктов не обнаружено для всех изученных катализаторов. Синтезированные материалы являются перспективными для создания высокоактивных катализаторов глубокого окисления органических соединений.

*По полученным результатам принята в печать статья Dotsenko S.S., Verkhov V.A., Svetlichnyi V.A., Liotta L.F., La Parola V., Izaak T.I., Vodyankina O.V. Oxidative dehydrogenation of ethanol by modified OMS-2 catalysts, Catalysis Today (2019 г.), (Q1) Doi: 10.1016/j.cattod.2019.07.020*

*Galanov S., Sidorova O., Magaev O. Dependence of the preparation method on the phase composition and particle size of the binary NiO–ZrO<sub>2</sub> system oxides IOP Conference Series: Materials Science and Engineering (2019 г.) V.597, Is.1, Номер статьи 012018. DOI: 10.1088/1757-899X/597/1/012018.*