

Сведения о выполненных работах в 2020 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 Водянкина Ольга Владимировна, д-р хим. наук

Направление 1. Разработаны методики приготовления и синтезированы новые Ni-содержащие каталитические материалы на основе упорядоченного мезопористого носителя SBA-15, модифицированного моно- (CeO_2 , La_2O_3) и бинарными нанодисперсными частицами $\text{CeO}_2\text{-La}_2\text{O}_3$, $\text{La}_2\text{O}_3\text{-MnO}_x$, $\text{CeO}_2\text{-MnO}_x/\text{SBA-15}$ (мольное соотношение $\text{Ce}/\text{Mn} = 0,25, 1$ и 9). Установлено, что наночастицы модификаторов на основе бинарных оксидов, предварительно введенные в пористую структуру SBA-15, оказывают существенное влияние на распределение и размеры наночастиц прекурсоров Ni-содержащих фаз, снижая их размер с 18 нм (для немодифицированного SBA-15) до $7,5$ нм для NiO в $\text{CeO}_2\text{-MnO}_x/\text{SBA-15}$ ($\text{Ce}/\text{Mn} = 9$). При увеличении Ce/Mn (от $0,25$ до 9) и последующего нанесения NiO наблюдается увеличение дефектности кристаллической решетки наночастиц модификатора за счет внедрения MnOx и/или NiO в структуру CeO_2 (изменение параметра решетки $d_{111}(\text{CeO}_2)$). Добавление MnOx в CeO_2 сильно влияет на размер кристаллов NiO: для Ni/CeO₂-MnOx/SBA-15 катализаторов размер ОКР NiO варьируется от $7,5$ до $11,4$ нм в зависимости от соотношения Ce/Mn . Каталитическая активность катализаторов Ni/CeO₂-MnOx/SBA-15 (с различным соотношением Ce/Mn), Ni/La₂O₃-MnOx/SBA-15, Ni/La₂O₃/SBA-15 исследована в процессе углекислотной конверсии метана. Градиентный каталитический тест УКМ в диапазоне температур $400\text{--}800$ °C показал наиболее высокие конверсии CH_4 и CO_2 для образца Ni/CeO₂-MnOx/SBA-15 с $\text{Ce}/\text{Mn} = 9$. Для данного образца также наблюдается стабильная конверсия CH_4 и CO_2 (испытания на долговременную стабильность при 650 °C в течение 24 и 80 ч). Внедрение катионов Mn^{n+} в структуру CeO_2 приводит к усилению взаимодействия наночастиц активного компонента с носителем, увеличению концентрации кислородных вакансий в структуре носителя и, следовательно, к уменьшению спекания активного компонента и значительному снижению количества углеродных отложений (согласно ТГА данным потеря массы отработанного образца после 24 ч и 80 ч каталитических испытаний составляет 0 и $18,9$ % мас., соответственно). Таким образом, использование упорядоченного мезопористого SBA-15, модифицированного дефектными наночастицами $\text{Ce}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_{2-\delta}$, позволяет стабилизировать наночастицы металлического Ni с размерами 5 нм, что обеспечивает высокую каталитическую активность в реакции углекислотной конверсии метана в синтез-газ в течение не менее 80 ч с минимальным углеотложением на поверхности.

Направление 2. Исследованы каталитические свойства ряда гибридных материалов AgPd@UiO-66 и AgBi@UiO-66 в реакции окисления пропиленгликоля (ПГ), Au и AuAg НЧ и гибридных материалов Pd@UiO-66 , AgPd@UiO-66 и AgBi@UiO-66 в реакции окисления глицерина, а также различных Pd, PdAu, PdAg, Au и AuAg катализаторов (нанесенных и в виде НЧ) в реакции окисления 5-гидроксиметилфурфурала (HMF). Показано, что использование гибридных каталитических систем на основе $\text{HSO}_3\text{-UiO-66}$ является перспективным для каскадного превращения глицерина в молочную кислоту в нейтральной среде, каталитически активными являются гибридные материалы $\text{Pd@HSO}_3\text{-UiO-66}$ и $\text{PdBi@HSO}_3\text{-UiO-66}$. На примере $\text{PdBi@HSO}_3\text{-UiO-66}$ гибридных материалов с отношением Pd/Bi = 90/10 и общим содержанием металлов 2.5 масс.% показано, что проведение реакции при давлении кислорода 3 атм и 100 °С обеспечивает конверсию глицерина в молочную кислоту (МК) в нейтральной среде с высокой (до 80 %) селективностью.

Для биметаллических $\text{Au}_{1-x}\text{Ag}_x$ НЧ, полученных методом лазерной абляции, установлено синергетическое взаимодействие Ag и Au, которое проявляется в усилении окислительных центров на поверхности биметаллических $\text{Au}_{1-x}\text{Ag}_x$ НЧ. Добавление Ag приводит к повышению активности в окислении глицерина, с одной стороны, и снижению их агрегационной устойчивостью в условиях реакции, с другой стороны. При этом селективность по МК для биметаллических $\text{Au}_{1-x}\text{Ag}_x$ НЧ резко снижается в пользу образования глицериновой кислоты при малых количествах Ag, а также продуктов окислительного разрыва C-C связи с ростом доли Ag. Установлено, что наиболее перспективными составами в каскадных превращениях глицерина в нейтральной среде являются $\text{Pd}_{1-x}\text{Bi}_x$ системы, в то время как биметаллические образцы, содержащие Ag (как $\text{Pd}_{1-x}\text{Ag}_x$, так и $\text{Ag}_{1-x}\text{Bi}_x$) не проявляют каталитическую активность. Наиболее перспективными составами в каскадных превращениях HMF в нейтральной среде на основе полученных данных являются $\text{Pd}_{1-x}\text{Ag}_x$ системы с небольшим количеством серебра. Системы на основе $\text{Au}_{1-x}\text{Ag}_x$ характеризуются высокой активностью в окислительном разрыве C-C связи. В каскадных превращениях ПГ перспективными являются системы на основе $\text{Pd}_{1-x}\text{Ag}_x$ с высоким содержанием серебра ($\text{Ag/Pd} = 85/15$), при этом показано, что в гибридных материалах $\text{Pd}_{1-x}\text{Ag}_x\text{@UiO-66}$ большое значение имеет распределение $\text{Pd}_{1-x}\text{Ag}_x$ частиц в матрице UiO-66 и их размеры. Установлено, что модифицирование UiO-66 HSO_3 -группами способствует сильному увеличению селективности по молочной кислоте при каскадном превращении глицерина на $\text{PdBi@HSO}_3\text{-UiO-66}$, в то время как на окислительные превращения ПГ с применением AgPd@UiO-66 и $\text{AgPd@HSO}_3\text{-UiO-66}$ введение $-\text{HSO}_3$ практически не влияет.

По оригинальным методикам синтезированы HSO_3 -, NH_2 -, NO_2 - и OH-модифицированные образцы UiO-66 как наиболее перспективного МОПК, структура, химсостав образцов подтверждены методами РФА и ИК спектроскопии, адсорбции N_2 . Запланировано исследование каталитических свойств гибридных материалов, синтезированных на основе модифицированных лигандов, в каскадных превращениях молекул-платформ.

Направление 3. На основании результатов квантово-химических расчетов сконструированы поверхности β - и γ - β - Bi_2O_3 , Bi_2SiO_5 и $\text{Bi}_{12}\text{SiO}_{20}$, которые в дальнейшем будут использованы для моделирования интерфейсов между данными фазами. Если для изоструктурных $\text{Bi}_{12}\text{SiO}_{20}$ и гамма- Bi_2O_3 были рассчитаны поверхности (001) толщиной в одну элементарную ячейку, то для несовпадающих по структурным параметрам β - Bi_2O_3 и Bi_2SiO_5 , были сконструированы суперячейки Bi_2SiO_5 (100) и β - Bi_2O_3 (001) размером 2×2 и 3×3 , соответственно, позволяющие обеспечить совместимость полученных структур. Кроме того, определено влияние спин-орбитального взаимодействия (SOC) на электронную структуру рассматриваемых соединений.

Методом лазерной абляции реализованы различные варианты создания сложных структур, композитов, допирования – совместный синтез, соосаждение, пропитка и проведено изучение и сравнение свойств материалов BSO- TiO_2 , BSO- TiO_2 , Pt/BSO, полученных разными способами, а также влияние температуры отжига. Установлено, что в композитах стабилизируется аморфная структура абляционного силиката висмута, а также определено влияние структуры на оптические свойства. Проведено моделирование полученных экспериментальных спектров электрохимического импеданса, рассчитаны модели эквивалентных электрических схем для границы раздела полупроводник/раствор. На основании созданных моделей сделаны предположения относительно механизмов процессов, протекающих на границе раздела полупроводник/жидкая среда. Из полученных моделей извлечены параметры, позволяющие количественно охарактеризовать систему.

Определена фотокаталитическая активность синтезированных на данном этапе материалов, включая оксиды титана, висмута, силикаты висмута, полученные различными методами и композиты различного состава в процессах получения водорода, фотокаталитической дегградации водных растворов фенолов и красителей. Определены эффективность (в т.ч. в сравнении с материалами, синтезированными на предыдущих этапах) механизмы разложения родамина Б и фенола для разных фотокатализаторов и источников возбуждения, константы скорости распада, влияние длины волны возбуждения, стабильность BSO; разработана компактная установка для тестирования фотокаталитической активности материалов в реакции разложения водорода с LED источниками, проведены тестовые исследования и показана возможность генерации водорода на силикатах висмута из водных растворов метанола, промежуточно достигнута хорошая эффективность для катализаторов на основе диоксида титана.

Направление 4. Приготовлены катализаторы на основе диоксида марганца со структурой криптомелана, модифицированные железом с добавками Pd в количестве 1, 2, 3 мас. % и/или Ag 1–5 мас. % при варьировании природы предшественника Pd. Проведенные исследования стабильности в реакции окисления CO для модифицированных катализаторов, показали, что немодифицированный переходными металлами образец OMS-2 постепенно снижал свою активность после 100 ч тестирования ($36\ 000\ \text{l/h}$ и $\text{O}_2/\text{CO} = 8/1$), а при условиях $36\ 000\ \text{l/h}$ и $\text{O}_2/\text{CO} = 21/1$ его активность резко снижалась уже после 25 ч тестирования, в то время как

модифицированные Fe-, Sn-, Ce-OMS-2 катализаторы сохраняли активность в течение не менее 100 ч. Катализаторы, содержащие Fe и Sn, проявили практически одинаковую активность, которая несколько снизилась в первые часы тестирования, после чего вышла на стабильные 85–86 %. Наиболее активным был катализатор Ce-OMS-2, для которого была получена наибольшая конверсия при более низкой температуре, возросшая на 11 % в процессе тестирования. Введение 1 мас. % Pd позволило существенно увеличить активность модифицированного железом OMS-2 в реакции окисления CO, экспериментальные определенные значения E_a снизились от 44 до 27 кДж/моль.

Определены каталитические свойства синтезированных OMS-2 образцов, модифицированных Fe^{3+} в соотношении Mn/M=20/1, с добавками Ag и/или Pd, в реакциях окисления этанола и формальдегида. Синергетический эффект Fe–Mn–Ag удалось достичь в случае катализатора Fe-OMS-2(20/1)+Ag в реакции селективного окисления этанола. Введение 5 мол. % Fe в MnO_2 со структурой OMS-2 позволил получить катализатор, в котором катионы Fe хорошо диспергированы без образования отдельных фаз. Последующее нанесение Ag на Fe-OMS-2(20/1) и OMS-2 привело к получению образца с высоким содержанием адсорбированных форм кислорода на поверхности (данные РФЭС), что играет ключевую роль и приводит к получению катализаторов с высокой активностью ($T_{80} = 150–155$ °C) и селективностью (93 %) по ацетальдегиду.

Введение добавок Pd и/или Ag в модифицированный железом OMS-2 привело к увеличению активности катализатора в реакции глубокого окисления формальдегида: добавление 1 мас. % Pd к 3 мас. Ag привело к существенному увеличению активности такого катализатора в реакции окисления формальдегида: $T_{50} = 114$ °C, $T_{90} = 126$ °C ($120\ 000\ h^{-1}$), повышение содержания Pd до 2 мас. % / 2 мас. % Ag в составе Fe-OMS-2 (20/1) сопровождается увеличением активности ($T_{50} = 79$ °C, $T_{90} = 88$ °C) в окислении формальдегида в CO_2 .