

Сведения о выполненных работах в 2023 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

Изучено влияние модифицирования $\text{La}_2\text{O}_3\text{-CeO}_2$ носителей иттрием на состав, структуру, реакционную способность и каталитические свойства получаемых на их основе Ni катализаторов. Показано, что при введении Y на стадии золь-гель синтеза носителя с $\text{La/Ce} = 1/1$ модификатор распределяется в структуре фазы флюорита носителя. Введение Y методом пропитки бинарных носителей LaCeO_x с $\text{La/Ce} = 1/1$ и $9/1$, приводит к образованию рентгеноаморфного Y_2O_3 , способного гидролизироваться и перераспределяться на этапе введения Ni. Выявлено усиление взаимодействия предшественника Ni с носителем LaCeYO_x , $\text{La/Ce} = 1/1$ с ростом содержания Y. Установлено, что введение в носитель LaCeYO_x с $\text{La/Ce} = 1/1$ на стадии золь-гель синтеза 1-10 мол. % Y позволяет получать катализаторы с высокими активностью и H_2/CO . Дальнейшее повышение содержания Y до 20 мол. % или La до $\text{La/Ce} = 9/1$ приводит к снижению активности получаемых катализаторов, что связано с декорированием частиц Ni носителем. Наличие La и Y способствует активации CO_2 с образованием реакционноспособных карбонатов, которые обеспечивают окисление ПУ. Определено оптимальное количество Y, 1-5 мол. %, обеспечивающее стабильность Ni катализаторов в УКМ. Большее содержание Y, как и его введение методом пропитки, приводит к декорированию/инкапсуляции частиц Ni.

Направление 2

Получены и исследованы модифицированные МОПК со структурой UiO-66 на основе различных кластеров металлов (Zr, Ti, Sn). Показано, что введение Sn в структуру UiO-66 в виде кластеров SnO_x приводит к изменению кислотных свойств МОКП, что способствует ускорению неокислительных стадий каскадного превращения глицерина, приводя к количественному выходу целевых продуктов – метилглиоксаля и молочной кислоты (до 98 %). Для гибридных катализаторов $\text{Pt}_{1-x}\text{V}_x@Zr\text{-UiO-66}$ и $\text{Pt}_{1-x}\text{Sb}_x@Zr\text{-UiO-66}$ показано, что замена Pd (ранее изученные композиции) на Pt в НЧ, участвующих в окислении ОН-групп в молекуле глицерина, приводит к увеличению конверсии глицерина в ~2 раза при сохранении селективности по молочной кислоте. Введение Sb повышает активность катализатора в большей степени, чем введение V, однако сопровождается снижением материального баланса по C. Оптимальным является мольное отношение модификатор/Pt = 0.09.

Для коллоидных AuPd катализаторов показана необходимость стабилизации металлических частиц на носителе. Установлено, что окисление 5-ГМФ является

структурно-чувствительной реакцией и сильно зависит от состава, структуры и размера металлических частиц, распределения компонентов в нанесенных Pd-Au катализаторах. Нанесение восстановлением при $\text{pH} < 5$ позволяет получать активные моно- и биметаллические катализаторы в отличие от других использованных методов. Образование сплавных $\text{Au}_x\text{Pd}_{1-x}$ НЧ с заданным составом на поверхности носителя является одним из определяющих факторов для разработки эффективных AuPd катализатора окисления 5-ГМФ в ФДКК на оксидных носителях. Это обеспечивает значительное улучшение каталитических характеристик за счет синергетического эффекта для $\text{Au}_{1-x}\text{Pd}_x$, сопровождающегося образованием ФДКК по пути промежуточного окисления ГМФ в ДФФ. Показано увеличение выхода ФДКК с увеличением доли церия в $60\text{Au}40\text{Pd}/\text{Ce}_{1-x}\text{Zr}_x\text{O}_2$, что свидетельствует о важной роли кислорода оксидного носителя в окислительных превращениях 5-ГМФ.

Направление 3

Установлено, что оптимальное количество Pt при модифицировании темного TiO_2 составляет 0.2-0.5 масс. %. Использование комплекса $(\text{Me}_4\text{N})_2[\text{Pt}_2(\text{OH})_2(\text{NO}_3)_8]$ и фотовосстановления Pt приводит к формированию Pt высокодисперсном состоянии ($D = 48 \%$) и преимущественно в ионном состоянии, в том числе в виде одиночных атомов Pt и субнанометровых кластеров, что связано с эффектом усиленного взаимодействия (SMSI) между высокодефектным темным TiO_2 и Pt. Дополнительное лазерное облучение системы Cu- TiO_2 , синтезированной ИЛА с использованием смеси коллоидов, способствует формированию одиночных атомов и субнанометровых кластеров меди, встраиванию меди в приповерхностный слой диоксида титана, стабилизации состояния Cu^{1+} и появлению эффекта (SMSI) между темным TiO_2 и Cu^{1+} . Показано, что SMSI эффект в системах Pt-темный TiO_2 и Cu-темный TiO_2 приводит к увеличению квантовой эффективности выхода водорода (AQY) до 0.53 и 0.18, соответственно, и стабильной работе фотокатализаторов в течении 8 циклов. При синтезе композита из смеси порошков Cu_2O и TiO_2 , полученных ИЛА, формируется гетероструктура, которую можно описать z-схемой; для диапазона концентраций 0,25-2 масс. % Cu_2O наблюдается высокая эффективность HER с максимальным $\text{AQY} = 0.22$ (для 0.5 масс % Cu_2O).

Исследована фотокаталитическая активность ZnO , ряда НЧ TiO_2 , допированных Pt, Cu, Co, Ni и композита $\text{Bi}_2(\text{CO}_3)\text{O}_2/\text{Bi}_{12}\text{Si}_2\text{O}_{20}$ в селективном фотоокислении ГМФ. Установлено, что ZnO и Pt- TiO_2 характеризуются высокой фотокаталитической активностью, но низкой селективностью окисления ГМФ. Показана перспективность системы Cu- TiO_2 в селективном фотоокислении ГМФ и определена оптимальная концентрация допанта в ней. Показано положительное влияние щелочного агента NaHCO_3 на конверсию и селективность фотоокисления ГМФ.

Направление 4

Исследование модифицирования криptomелана добавками Ce и Fe на стадии соосаждения показало, что введение Fe-модификатора не изменяет структуру OMS-2, в то время как введение в OMS-2 Ce сильно искажает структуру криptomелана, ограничивая рост стержней OMS-2. Нанесение меди на OMS-2 и Fe-OMS-2 носители не влияет на структурные характеристики полученных катализаторов. Нанесение меди

на Се-содержащий образец приводит к концентрированию меди вблизи церия. При этом для всех Се-содержащих образцов, содержание Ce^{3+} составляет порядка 30%, что говорит о возможности протекания окислительно-восстановительной реакции $\text{Cu}^{2+} + \text{Ce}^{3+} \leftrightarrow \text{Cu}^{+} + \text{Ce}^{4+}$. Исследована активность медных катализаторов на основе OMS-2 в процессе SCR-CO. Большая часть катализаторов показывала высокие конверсии NO при температурах 300–350 °С, селективность по N_2 не превышала 30 %. Наилучший результат показал образец Cu/Ce-OMS-2, для которого 20 % конверсия NO наблюдали уже при 100 °С, что может быть связано с окислительно-восстановительным взаимодействием меди и церия с формированием Cu^{+} центров, являющихся селективными адсорбционными центрами для молекул CO, а также церия и марганца с формированием большого количества кислородных вакансий, необходимых для диссоциации молекул NO.

Список публикаций за отчетный период:

1. Golubovskaya A.G., Goncharova D.A., Fakhrutdinova E.D., Kharlamova T.S., Vodyankina O.V., Svetlichnyi V.A. Photocatalytic activity of colloidal Bi-Si-based nanostructures prepared by laser synthesis in liquid // *Materials Chemistry and Physics*, 2024, Article in Press (Q1, WOS, SCOPUS, РИНЦ)
2. N.V. Dorofeeva, P.K. Putanenko, M.A. Salaev, M.N. Simonov, Yu.V. Larichev, Stonkus O.A., O.V. Vodyankina Cu-promoted Ni-LaCeO_x/SBA-15 catalysts for ethanol steam reforming // *International Journal of Hydrogen Energy*, 2023 (Q1, WOS, SCOPUS, РИНЦ)
3. Torbina V.V., Salaev M.A., Paukshtis E.A., Liotta L.F., Vodyankina O.V. Effect of Linker Substituent Nature on Performance of Active Sites in UiO-66: Combined FT-IR and DFT Study // *International Journal of Molecular Sciences*, 2023, 24(19), 14893 (Q1, WOS, SCOPUS, РИНЦ)
4. Grabchenko M.V., Dorofeeva N.V., Svetlichnyi V.A., Larichev Y.V., La Parola V., Liotta L.F., Kulinich S.A., Vodyankina O.V. Ni-Based SBA-15 Catalysts Modified with CeMnO_x for CO₂ Valorization via Dry Reforming of Methane: Effect of Composition on Modulating Activity and H₂/CO Ratio // *Nanomaterials*, 2023, 13(19), 2641 (Q1, WOS, SCOPUS, РИНЦ)
5. Goncharova D., Salaev M., Volokitina A., Magaev O., Svetlichnyi V., Vodyankina O. Gold-based catalysts prepared by pulsed laser ablation: A review of recent advances // *Materials Today Chemistry*, 2023, 33, 101709 (Q1, WOS, SCOPUS, РИНЦ)
6. Putanenko P.K., Dorofeeva N.V., Kharlamova T.S., Grabchenko M.V., Kulinich S.A., Vodyankina O.V. La₂O₃-CeO₂-supported bimetallic Cu-Ni DRM catalysts // *Materials*, 2023, Accepted in press. 15.12.2023. (Q2, WOS, SCOPUS, РИНЦ)