

Федеральное государственное бюджетное учреждение
«Федеральный исследовательский центр
«Институт катализа им. Г.К. Борескова Сибирского отделения Российской академии наук»

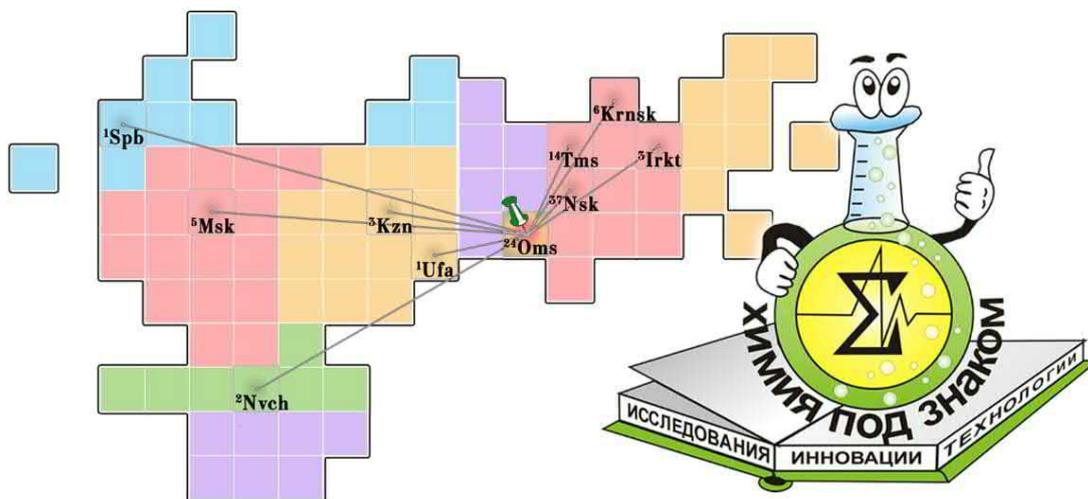
Центр новых химических технологий
Федерального государственного бюджетного учреждения науки
«Федеральный исследовательский центр
«Институт катализа им. Г.К. Борескова Сибирского отделения Российской академии наук»
(Омский филиал)

Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования
«Омский государственный технический университет»

Министерство промышленности, связи, цифрового и научно-технического развития
Омской области

СБОРНИК ТЕЗИСОВ ДОКЛАДОВ

VI Всероссийская научная молодежная школа-конференция
«Химия под знаком СИГМА: исследования, инновации, технологии»



18 - 20 мая 2020 года / г. Омск

Новосибирск 2020

ДИЗАЙН Ag-CeO₂ КАТАЛИЗАТОРОВ ДЛЯ ОКИСЛИТЕЛЬНЫХ И ВОССТАНОВИТЕЛЬНЫХ ПРОЦЕССОВ

Черных М.В., Михеева Н.Н., Мамонтов Г.В.

*Национальный исследовательский Томский государственный университет,
пр. Ленина, 36, Томск, Россия*

В настоящее время огромное внимание привлекают к себе Ag-CeO₂ катализаторы. CeO₂ как носитель обладает рядом преимуществ: он способен выступать не только в роли подложки, но и стабилизировать частицы активного компонента, предотвращая их агрегацию, а также за счет собственной кислородной емкости участвовать в окислительных каталитических реакциях. Интерес к Ag в качестве активного компонента связан с его дешевизной по сравнению с Pt и Pd, но в ряде случаев ещё и высокой активностью. Синергетический эффект между металлом и носителем позволяет использовать композиции Ag-CeO₂ в качестве высокоэффективных катализаторов не только окислительных процессов (окисление сажи [1], этанола [2], летучих органических соединений [3] и т.д.), но и восстановительных (селективное восстановление нитросоединений [4]).

Настоящая работа посвящена дизайну катализаторов Ag/CeO₂ для окислительных и восстановительных процессов, в частности восстановления 4-нитрофенола при комнатной температуре и атмосферном давлении, а также глубоком окислении толуола. Рассмотрено влияния способа синтеза и содержания серебра на структуру и каталитические свойства Ag-CeO₂ катализаторов.

Носитель CeO₂ был приготовлен термическим разложением Ce(NO₃)₃·6H₂O. Ag/CeO₂ катализаторы приготовили пропиткой носителя раствором AgNO₃ по влагоемкости при варьировании содержания серебра (1, 3, 5 и 10 мас. %). Все образцы были проанализированы комплексом физико-химических методов: низкотемпературная (-196 °C) адсорбция N₂, температурно-программируемое восстановление H₂ (ТПВ-H₂), рентгенофазовый анализ (РФА), температурно-программируемая десорбция толуола (ТПД-C₇H₈), температурно-программируемая поверхностная реакция окисления толуола (ТПР). Активность катализаторов в восстановлении нитросоединений исследовали в модельной реакции восстановления 4-нитрофенола в 4-аминофенол боргидридом натрия при комнатной температуре и атмосферном давлении.

По данным низкотемпературной адсорбции азота, при увеличении содержания серебра в образце происходит уменьшение удельной поверхности и объема пор (табл. 1). Образцы характеризуются мезопористой структурой с размером пор 5-20 нм.

Таблица 1. Текстуальные характеристики полученных образцов

Образец	$S_{уд}, м^2/г$	$V_{пор}, см^3/г$	$D_{пор}, нм$	ОКР (CeO ₂ ¹¹¹), нм
CeO ₂	75,6	0,225	11,7	11,1
1Ag/CeO ₂	74,2	0,218	12,2	12,2
3Ag/CeO ₂	66,0	0,212	12,4	11,7
5Ag/CeO ₂	59,3	0,199	12,3	12,0
10Ag/CeO ₂	45,5	0,165	11,5	11,7

Методом РФА показано, что для всех образцов размер кристаллитов кубической фазы CeO₂ составляет 11-12 нм. Для образца 10Ag/CeO₂ наблюдаются рефлексы металлического серебра ($2\theta = 38,44$ и 64°). Отсутствие рефлексов серебра для образцов с содержанием серебра 1, 3 и 5 мас. % связано с формированием в них

высокодисперсных частиц серебра размером менее 4 нм. На снимке ПЭМ ВР образца 10Ag/CeO₂ (рис. 1) видны частицы серебра до 5 нм.

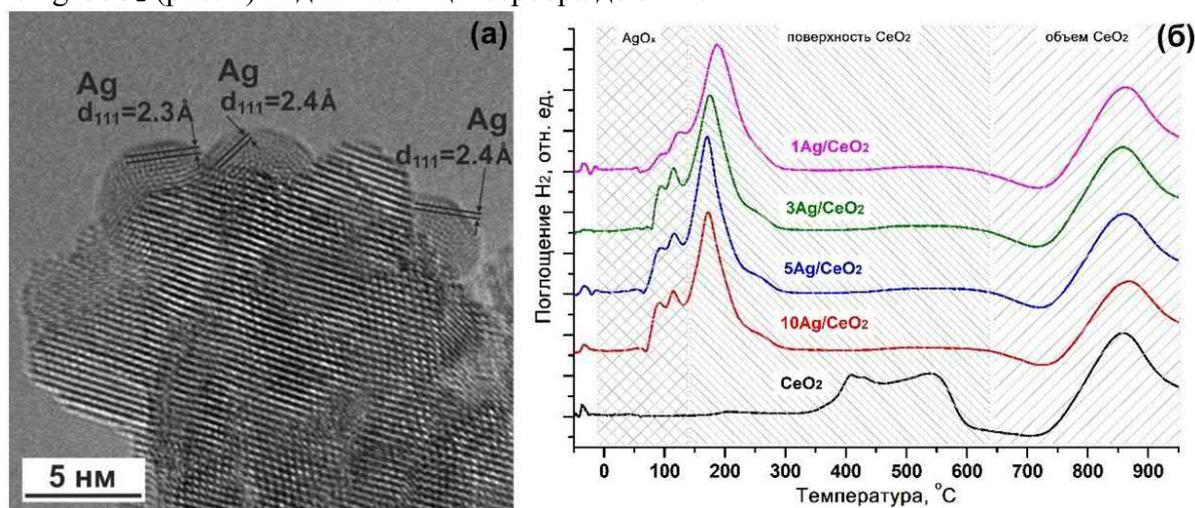


Рис. 1. Изображение ПЭМ ВР катализатора 10Ag/CeO₂ (а) и профили ТПВ-Н₂ катализаторов (б)

Методом ТПВ-Н₂ (рис. 1б) показано, что для всех серебрясодержащих образцов наблюдается сдвиг температурной области восстановления поверхности частиц CeO₂ (максимум пика ~200°C), по сравнению с носителем (пики при 400 и 550 °C), что указывает на существование межфазного взаимодействия металл-носитель в этих образцах и возможность вовлечения активных центров поверхности оксида церия в присутствии серебра при более низких температурах.

Методом ТПД-С₇H₈ показано, что для CeO₂ наблюдается 2 формы адсорбированного толуола: молекулярного и хемосорбированного. Для Ag/CeO₂ катализаторов появляются дополнительные центры прочной хемосорбции толуола, в результате которой происходит окислительная деструкция адсорбированной молекулы толуола до CO₂. Для образца 10Ag/CeO₂ наблюдается только прочно-адсорбированный толуол. Методом ТПР показано, что с увеличением содержания серебра в катализаторах значительно увеличивается как общее количество адсорбированного толуола, так и доля толуола, превращенного в CO₂.

Исследования активности в реакции восстановления 4-нитрофенола показали, что CeO₂ не активен в этой реакции. С увеличением содержания серебра скорость реакции значительно увеличивается, наибольшей активностью обладает катализатор 5Ag/CeO₂.

Таким образом, показано, что системы Ag-CeO₂ могут активно катализировать окислительные и восстановительные реакции, количество Ag, находящегося на поверхности носителя оказывает влияние на физико-химические особенности и реакционную способность образцов.

Работа выполнена при поддержке гранта Российского Научного Фонда (проект № 18 73-10109).

Литература

1. М. В. Садлиевская, Н. Н. Михеева, В. И. Зайковский, Г.В. Мамонтов, *Кинетика и Катализ* 2019, **60**, 464-470.
2. M. V. Grabchenko, G. V. Mamontov, V. I. Zaikovskii, V. La Parola, L. F. Liotta, O. V. Vodyankina, *Catal. Today* 2019, **333**, 2-9.
3. X. Liang, P. Wang, Y. Gao, H. Huang, F. Tong, Q. Zhang, Z. Wang, Y. Liu, Z. Zheng, Y. Dai, B. Huang, *Appl. Catal. B* 2020, **260**, 118151.4. G. Liao, Y. Gong, L. Zhong, J. Fang, L. Zhang, Z. Xu, H. Gao, B. Fang, *Nanoresearch* 2019, **12**, 2407-2436.