

**НОВЫЕ КАТАЛИТИЧЕСКИ АКТИВНЫЕ МАТЕРИАЛЫ НА ОСНОВЕ МЕТАЛЛОВ:
ТЕХНОЛОГИЯ ПОЛУЧЕНИЯ, СТРУКТУРА, СВОЙСТВА И ОБЛАСТИ ПРИМЕНЕНИЯ**

Викарчук А.А., Грызунова Н.Н.

Тольяттинский государственный университет, Тольятти, Россия

E-mail: gryzunova-natalja@yandex.ru

В настоящее время, наиболее опасными источниками заражения окружающей среды, являются сточные воды, образующиеся на нефтехимических предприятиях, аэропортах страны и полигонах захоронения твердых бытовых отходов.

Такие воды даже после стандартной очистки (механической, физико-химической, биологической) содержат токсические вещества (фенол, этиленгликоль, формальдегид, гексанол, стойкие органические соединения и др.) в концентрациях, превышающих предельно допустимые значения в десятки раз. Поэтому проблема доочистки сточных вод до нормативных требований с целью их повторного использования является актуальной.

Наиболее перспективными, энерго- и ресурсосберегающими, экологически чистыми и безопасными считаются мембранные и окислительно-деструктивные технологии очистки сточных вод, в частности мембранно-фотокаталитические, которые не создают вторичных отходов. Их внедрение в практику очистки загрязненных вод сдерживается отсутствием недорогих и эффективных каталитически активных, способных длительно работать без регенерации при комнатных температурах и атмосферном давлении. Разработке, исследованию и испытанию именно таких функциональных материалов (катализаторов, фотокатализаторов) на основе металлов, посвящена данная работа.

Известно [1-3], что каталитическая активность металлических материалов зависит от химического состава вещества, удельной поверхности материала, структуры и особенности морфологии поверхности кристаллов из которых состоит катализатор. Во многих работах показано [4,5], что увеличение поверхности катализатора за счет изменения размеров кристаллов, их формы на 400% увеличивает их каталитическую активность всего на 2%. В тоже время в ряде работ показано [1], что изменение огранки кристаллов, существенно влияет на их каталитическую активность.

Поэтому при создании новых каталитически активных металлических материалов нами используется концепция, основанная на идеи о том, что каталитическая активность металлических материалов определяется не только удельной поверхностью, но и сильно зависит от дефектной структуры, особенностей морфологии поверхности (числа вершин, граней, ступеней и др.) и специфической огранки кристаллов, из которых состоят катализаторы.

Используя принцип структурного соответствия катализатора с адсорбирующим веществом [1], нами экспериментально было показано, что грани {111} в медных кристаллах действительно обладают более высокой активностью по сравнению с гранью {100} [6,7]. На рисунке 1а показаны обычные (с ГЦК-решеткой) кристаллы меди, ограненные плоскостями {100} и {111}, на которых было проведено каталитическое восстановление нитробензола в анилин. Как видно после реакции грани кристалла типа {100} остаются пассивными (рис. 1 а), в то время как на кристаллографических плоскостях {111} и меди интенсивно образуются продукты окисления (рис. 1 а), что свидетельствует о высокой каталитической активности граней {111} в данном процессе. В других реакциях более активными могут быть другие грани [8,9]. Основываясь на вышеперечисленных идеях и положениях, нами созданы весьма

эффективные катализаторы на основе меди, имеющие дефектную структуру, развитую поверхность, специфическую огранку, проявляющие высокую каталитическую активность в процессах деструкции органических загрязнений, находящихся в воде.

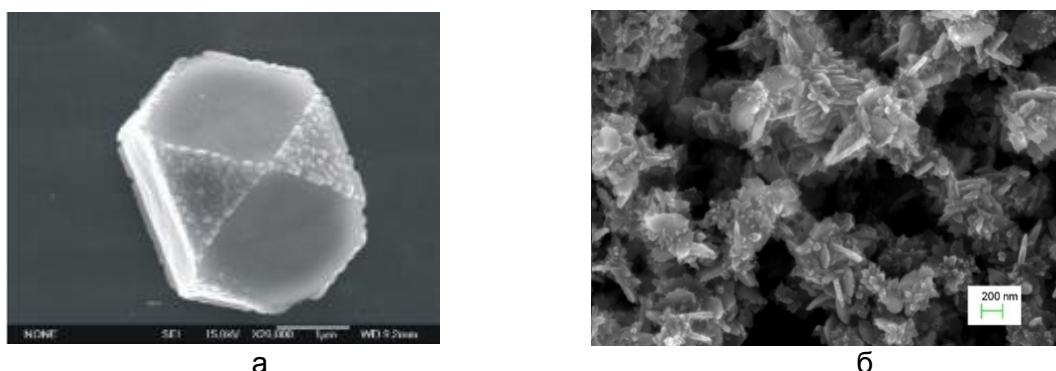


Рисунок 1- Продукты реакции на грани {111} кристалла меди после реакции синтеза анилина из нитробензола (а); микрофотография полученных микрочастиц ZnO до отжига (б)

Также нами были получены фотокатализаторы на основе частиц ZnO и исследовано влияние их дефектной структуры и полей напряжений от дефектов кристаллического строения на каталитическую активность. Порошки фотокатализатора из микрочастиц ZnO, со средним размером 570 нм создавали гидротермальным методом (рис. 1 б).

Полученные микрочастицы ZnO были охарактеризованы на предмет морфологии, размера, химического состава, кристаллической структуры, термодинамических и оптических свойств. Распределение по размерам микрочастиц было установлено методом лазерной дифракции (Sald 2300 Shimadzu), морфология - методом сканирующей электронной микроскопии (CarlZeissSigma, Германия), внутренняя структура - при помощи рентгеновской дифракции (Shimadzu XRD 7000, Япония), химический состав - методом рентгенофлуоресцентной спектрометрии (EDX 8000 Shimadzu), ширина запрещенной зоны микрочастиц была установлена методом диффузионного отражения при помощи спектрофотометра (UV-2600 Shimadzu).

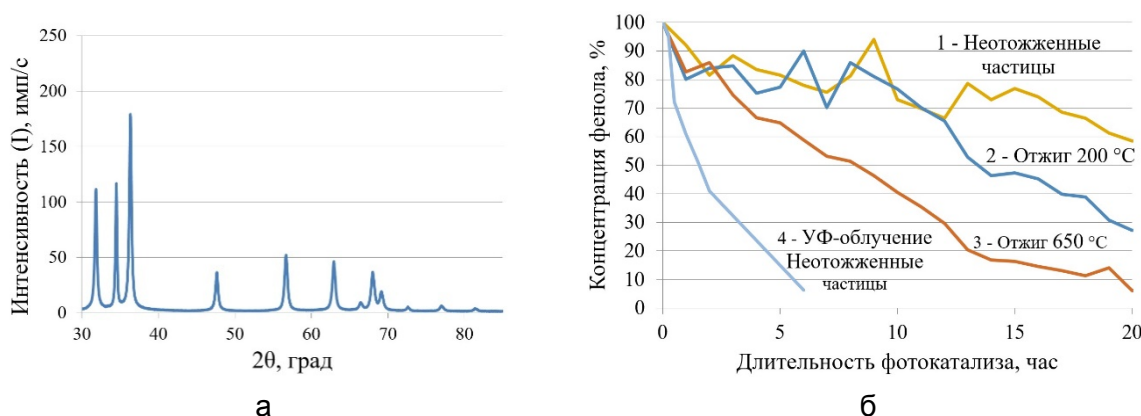


Рисунок 2 - Рентгенограмма (а) и разложение фенола под действием солнечного света (б)

Рентгеновский анализ образца показал (рис. 2 а), что кристаллическая решетка исходных образцов представляет собой оксид цинка в структуре вюрцита, пространственная группа P63mc. Области когерентного рассеяния варьировались от 50 до 125 нм, отношение параметров решетки c/a=1,602. Далее был осуществлен отжиг порошков при температурах 200°C, 650°C и 1000°C. Оптимальные температуры отжига определялись при помощи дифференциального калориметра.

Испытания на фотокаталитическую активность были проведены на примере реакции окисления фенола. Микрочастицы диспергировались в растворе при помощи ультразвука в количестве 1г/л. Результаты фотокаталитических исследований представлены на рисунке 2 б.

Исследования показали, что интенсивное разложение фенола происходит как под действием солнечного света, так и под действием ультрафиолетового излучения. Увеличение температуры отжига до 650°C привело к возрастанию фотокаталитической активности частиц (рис. 2 б). Отжиг при более высоких температурах способствовал рекристаллизации субструктуры, перераспределению дислокаций и снижению микроискажений и уменьшению фотокаталитической активности частиц.

В работе показано, что разработанные катализаторы и фотокатализаторы весьма эффективны и могут использоваться при очистке сточных вод промышленных предприятий загрязненных токсической органикой (в частности фенола). Преимущество созданных в рамках работы катализаторов состоит в том, что они активны по сравнению с аналогами, в сотни раз, а фотокатализаторы на основе оксидов металлов работают уже при видимом электромагнитном излучении.

Работа выполнена при поддержке Министерства образования и науки Российской Федерации, г/з №16.2314.2017/4.6.

Список литературы

1. Мишаков И.В. Введение в катализ [Текст]: учеб. пособие для учащихся ВУЗов / Мишаков И.В., Лихолобов В.А. – Новосибирск: изд-во НГУ, 2015. – 67 с.
2. В.В. Болдырев Управление химическими реакциями в твердой фазе // Соросовский образовательный журнал № 5, 1996. С. 49-55.37 из дисс.
3. В.И. Савченко, К.А. Дадаян, В.П. Иванов, Г.К. Боресков Изучение хемосорбции и взаимодействия кислорода и водорода на никеле // Проблемы кинетики и катализа, 17, 1978, С. 115.
4. Somorjai G. A.//The Physical Basis for Heterogeneous Catalysis.— N. Y.: Plenum-Press, 1975.— P. 395—410.
5. Ertl G., Koch J.//Catalysis: Proc. Fifth. Intern. Congr. on Catalysis.— Amsterdam etc.— 1973.— V. 2.— P. 969—979.
6. Викарчук А.А., Грызунова Н.Н., Дорогов М.В., Степанов С.В., Романов А.Е. Перспективные материалы с развитой поверхностью, предназначенные для очистки сточных вод промышленных предприятий // Материаловедение. 2017. № 9(246). С. 13-18.
7. Gryzunova, N.N., Denisova, A.G., Yasnikov, I.S., Vikarchuk, A.A. Preparation of materials with a developed surface by thermal treatment and chemical etching of electrodeposited icosahedral small copper particles // Russian Journal of Electrochemistry., 2015., Vol. 51, Issue 12., pp 1176-1179.
8. Li S., Scaranto J., Mavrikakis M. О структурной чувствительности разложения муравьиной кислоты на Сукатализаторах // Top Catal, 2016. –Vol. 59. –P.1580-1588.
9. Nakano H., Nakamura I., Fujitani T., Nakamura J. Structure-dependent kinetics for synthesis and decomposition of formates species over Cu (111) and Cu (110) model catalysts // J. Phys Chem B, 2001. – Vol. 105(7). – P.1355-1365.