

На правах рукописи

Сакардина Екатерина Александровна

**КАТАЛИТИЧЕСКАЯ АКТИВНОСТЬ НАНОКОМПОЗИТОВ СЕРЕБРО –
ИОНООБМЕННИК В РЕАКЦИИ ОКИСЛЕНИЯ МЕТАНАЛЯ КИСЛОРОДОМ**

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Специальность 02.00.04 – физическая химия

Москва-2017

Работа выполнена в Федеральном государственном бюджетном учреждении науки "Институт проблем химической физики Российской академии наук" и в Федеральном государственном бюджетном образовательном учреждении высшего образования "Воронежский государственный университет"

Научный руководитель:

Золотухина Екатерина Викторовна
доктор химических наук

Официальные оппоненты:

Смирнова Нина Владимировна
доктор химических наук (02.00.05), профессор
Федеральное государственное бюджетное
образовательное учреждение высшего
образования «Южно-Российский
государственный политехнический университет
(НПИ) имени М.И. Платова», Новочеркасск

Котельникова Татьяна Александровна

кандидат химических наук
Федеральное государственное бюджетное
образовательное учреждение высшего
образования «Московский государственный
университет имени М.В.Ломоносова», Москва

Ведущая организация: Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования "Кубанский государственный университет", Краснодар

Защита состоится года в на заседании диссертационного совета Д 002.259.01 "___" _____
2017 года в "___" ч "___" мин по адресу:

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке и на сайте

Автореферат разослан "___" _____ 2017 года

Ученый секретарь диссертационного совета

Т.Р. Асламазова

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность проблемы. С развитием физической химии наносистем актуальными являются работы по определению термодинамических и кинетических характеристик процессов, протекающих на поверхности наноструктурированных материалов. В этом отношении изучение каталитической активности нанокомпозитов металл-ионообменник, в которых каталитические свойства наночастиц металлов сочетаются с ионообменными свойствами матрицы, является интересной задачей.

Природа ионогенных групп и противоионов полимерной матрицы в таких композитах оказывает заметное влияние на каталитическую активность наночастиц металла в ионообменнике, что показано ранее для электрокаталитического восстановления кислорода и нитрат-ионов в присутствии медь- и серебросодержащих ионообменников¹.

Предметом исследования в данной работе является реакция окисления кислородом метаналя, растворенного в воде, для ускорения которой используют металлоксидные катализаторы и благородные металлы, нанесенные на различные подложки. Одна из основных практических задач по удалению токсичных примесных альдегидов из воды и спиртов - их окисление до легкоудаляемых газообразных продуктов и воды с высокой степенью конверсии. Реализация этой задачи в настоящее время возможна только при высокотемпературном катализе (373-573 К) или фото- и электрохимическом проведении реакции в присутствии ОН⁻-ионов в растворе или привитых ОН-групп к поверхности катализатора².

Степень разработанности темы исследования. Созданию катализаторов реакции окисления метаналя кислородом посвящено большое количество работ. Достаточно полно исследованы кинетика и механизм реакции высокотемпературного каталитического окисления. Однако ни один из разработанных в настоящее время катализаторов не позволяет проводить окисление метаналя с низким активационным барьером, высокой степенью конверсии альдегида до углекислого газа и извлекать продукты реакции. Опираясь на представленные в литературе результаты исследований данной реакции, можно выделить основные характеристики, которыми должен обладать эффективный катализатор: высокодисперсное состояние металла, доступное расположение реакционных центров, высокая адсорбционная/десорбционная способность по отношению к молекулам реагентов, наличие высокоактивных форм хемосорбированного кислорода, присутствие на поверхности ОН-групп. Перечисленным условиям наиболее полно отвечают катализаторы на основе благородных металлов, нанесенных на TiO₂.

Цель работы: синтез каталитически активных металл-ионообменных материалов и изучение закономерностей кинетики реакции низкотемпературного окисления растворенного в воде метаналя кислородом с их участием.

Задачи работы:

1. Получение нанокомпозитов металл (Cu, Ag)-ионообменник (КУ-2-8, АВ-17-8, АВ-17-2П). Определение морфологии (размер, распределение и количество наночастиц)

¹ Электрохимия нанокомпозитов металл-ионообменник / Т.А. Кравченко [и др.] – М.: Наука, 2013. - 365 с.

² Progress in research on catalysts for catalytic oxidation of formaldehyde / B. Bai [et all.] // Chin. J. Catal. - 2016. - V. 37. - P. 102–122.

осажденного металла в ионообменном носителе.

2. Изучение активности нанокompозитов металл (Cu, Ag)-ионообменник в реакции окисления альдегидов (метаналь, этаналь) в зависимости от природы металла, полимерной матрицы (сульфокатионообменная, аминокатионообменная) и ее ионной формы, pH раствора, наличия молекулярного и адсорбированного кислорода.

3. Определение кинетических параметров реакции окисления метаналь кислородом (порядок по компонентам, константа скорости, энергия активации) на нанокompозите серебро–аминокатионообменник по экспериментально найденным значениям скорости процесса.

Научная новизна основных результатов:

- Подобраны условия химического осаждения металла в матрицы гелевого сильнокислотного сульфокатионообменника, гелевого и пористого высокоосновных аминокатионообменников для получения композитов металл-ионообменник с преимущественно поверхностным распределением металлических частиц (серебро, медь) разного размера по грануле ионообменника. Экспериментально установлено, что наиболее мелкие частицы серебра осаждаются в динамических условиях с использованием слабо концентрированных растворов насыщения AgNO_3 восстановлением серебра из хлоридного или йодидного прекурсора щелочным раствором восстановителя анионного типа (борогидрид натрия).

- Изучена каталитическая активность медь- и серебросодержащих композитов в реакции окисления метаналь кислородом.

- Доказано, что предварительное формирование слоя хемосорбированного кислорода на поверхности серебряных частиц и поддержание концентрации молекулярного кислорода в растворе на постоянном уровне являются необходимыми условиями для осуществления реакции окисления метаналь на нанокompозитах серебро-аминокатионообменник при комнатной температуре.

- Впервые получены экспериментальные данные, показывающие, что ионная форма ионообменной матрицы влияет на каталитическую активность нанокompозитов серебро-ионообменник. Показана принципиальная возможность удаления ацетальдегида из этанола на композитах серебро-аминокатионообменник с высокой эффективностью.

- Обнаружен размерный эффект в процессе окисления метаналь кислородом на нанокompозитах серебро-ионообменник. Каталитическая активность композитов с наночастицами серебра размером 14-16 нм выше, чем композитов с более крупными частицами серебра (80 нм). Установлено, что с увеличением добавляемого объема катализатора, а соответственно, и количества реакционных центров реакция ускоряется. Порядок реакции по метаналю равен 1.0 ± 0.1 , эффективная константа скорости $(0.24 \pm 0.02) \cdot 10^{-4} \text{ см} \cdot \text{с}^{-1}$.

- Впервые показано, что на поверхности композитов серебро-аминокатионообменник окисление метаналь кислородом протекает уже при комнатной температуре, энергия активации, определенная в интервале температур 293-343 К, составляет 30 кДж/моль, что свидетельствует о смешанном диффузионно-кинетическом контроле и отличает полученные катализаторы от высокотемпературных аналогов. Так, в присутствии известных

катализаторов (Au/CeO₂, Ag/TiO₂, TiO₂, Fe-Mo, V/TiO₂, CuO-ZnO/Al₂O₃, Al₂O₃) значения энергии активации 70-100 кДж/моль достигаются при более высоких температурах 373-673 К.

- Предложен механизм низкотемпературного окисления метанала, основанный на механизме электроокисления, отражающий роль ионообменной матрицы катализатора: ионообменная матрица является не только носителем каталитически активных частиц серебра, но и предоставляет дополнительные центры (ионогенные группы) для сорбции метанала в форме метиленгликолят-анионов. В воде при взаимодействии метанала с гидроксид-противоионами образуются метиленгликолят-анионы, которые фиксируются на положительно заряженных аминогруппах анионообменной матрицы и далее окисляются адсорбированным активным кислородом до моно- и диоксида углерода. Углекислый газ в форме карбонат-ионов, образующихся при взаимодействии с ОН-противоионами матрицы, удаляется из раствора посредством сорбции на ионогенных центрах.

Теоретическая значимость результатов работы. Определены условия синтеза композитов металл-ионообменник, обладающих максимальной каталитической активностью в реакции окисления альдегидов кислородом. Раскрыты особенности кинетики каталитического процесса в присутствии полученных композитов. Определены условия окисления альдегидов кислородом с максимальной степенью конверсии в изученных режимах реакции.

Практическая значимость результатов работы. Впервые разработан эффективный нанокompозитный катализатор для глубокого удаления метанала из воды (патент № 2548093 RU) и этанала из этилового спирта (патент № 2534363 RU) при температуре 293-295 К. В присутствии катализаторов серебро-аминоанионообменник осуществляется окисление примесных альдегидов до моно- и диоксида углерода с конверсией 80-100% и последующее сорбционное извлечение CO₂ на ионогенных центрах матрицы в виде карбонат-противоионов. Предложен фильтр для очистки воды от метанала в проточных условиях.

Методология и методы, использованные в диссертационной работе. Методологической основой диссертационного исследования послужили работы отечественных и зарубежных ученых в области катализа и нанокompозитов, а также данные научно-технической литературы по проблеме удаления альдегидов из воды, спирта и воздуха. Опираясь на известные исследования, поставлена цель данной диссертационной работы и проведен анализ ее результатов.

При подготовке диссертации для изучения морфологии и физико-химических свойств композитов применялись методы химического анализа, рентгенофазовый анализ, сканирующая электронная микроскопия, бестоковая хронопотенциометрия. Концентрацию альдегидов в растворе определяли методами титриметрии, газовой хроматографии, спектрофотометрии и потенциодинамических исследований.

Положения, выносимые на защиту:

1. Реакция окисления метанала (в воде) и этанала (в этаноле) кислородом может осуществляться при низких температурах (293-295 К) с высокими конверсиями (80-100%) при использовании в качестве катализатора композитов серебро-аминоанионообменник в ОН-форме.

2. Факторами, определяющими высокую активность композитов металл-ионообменник в реакции окисления метаналя являются ионная форма матрицы (ОН-), наличие хемосорбированного кислорода на металлических центрах (серебро), поддержание концентрации кислорода в растворе на постоянном уровне.

3. Реакция окисления метаналя в присутствии композита серебро-аминоанионообменник имеет первый порядок по метаналю и в диапазоне температур 293-343 К протекает в смешанном диффузионно-кинетическом режиме (энергия активации составляет 30 кДж/моль), что отличает синтезированные катализаторы от известных высокотемпературных аналогов (373-573 К) с высокими значениями энергетического барьера реакции (70-100 кДж/моль).

Личный вклад автора. Постановка задач и выбор методов исследования, а также интерпретация результатов и их опубликование в научных журналах выполнены автором совместно с научным руководителем. Основные экспериментальные работы, обработка полученных данных, формулировка выводов сделаны лично соискателем.

Анализ образцов методами сканирующей электронной микроскопии и рентгенофазового анализа выполнен сотрудниками ЦКП Воронежского государственного университета и АЦКП ИПХФ РАН. Обработка результатов этих анализов выполнена соискателем.

Степень достоверности и апробация результатов. Достоверность полученных результатов обеспечивается использованием комплекса современных физических, электрохимических и химических методов исследования, а также непротиворечивостью полученных в работе результатов с данными, известными из литературы.

По материалам диссертации опубликовано 5 работ в журналах, рекомендуемых ВАК РФ для защиты кандидатских диссертаций, получено 2 патента на изобретение.

Основные результаты работы докладывались на V, VI, VII Всероссийских конференциях "Физико-химические процессы в конденсированных средах и на межфазных границах (ФАГРАН)" (Воронеж, 2010, 2012, 2015); 61th Annual Meeting of the International Society of Electrochemistry (Nice, France, 2010), International conference "Ion Transport in Organic and Inorganic Membranes" (Krasnodar, 2010, 2012, 2013, 2014, 2015); VIII Всероссийской конференции с международным участием молодых ученых по химии Менделеев-2014 (Санкт-Петербург, 2014); 65th Annual Meeting of the International Society of Electrochemistry (Lausanne, Switzerland, 2014); XIV конференции "Физико-химические основы ионообменных и хроматографических процессов" ("ИОНИТЫ-2014") и 3-м Всероссийском симпозиуме "Кинетика и динамика обменных процессов" с международным участием (Воронеж, 2014); на научной сессии Воронежского государственного университета (2014, 2015).

Структура диссертации. Диссертация состоит из введения, пяти глав, основных выводов и заключения, списка литературы. Работа изложена на 172 страницах, содержит 78 рисунков и 13 таблиц. Список литературы включает 210 библиографических наименований.

Плановый характер работы. Исследования по теме диссертации поддержаны грантами Российского фонда фундаментальных исследований (проект № 10-08-00847, № 13-08-00935_a, № 14-38-50504 мол_нр) и Минобрнауки России в рамках Госзадания вузам в сфере научной деятельности на 2014-2016 годы (проект № 675).

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

В **первой главе** проведен обзор литературы, в котором описаны известные закономерности химического осаждения металла в ионообменные матрицы и показано влияние типа ионообменника, количества металла и природы восстановителя на морфологию нанокомпозитов. Сделана сравнительная оценка известных катализаторов реакции окисления метаналя, а также представлены ее кинетические характеристики, температурные режимы, значения конверсий и механизмы процесса окисления альдегидов. Подчеркнута особая роль адсорбированного кислорода на поверхности катализатора и pH среды для осуществления полного окисления альдегидов кислородом. На основе проведенного анализа катализаторов обоснована необходимость разработки нового эффективного катализатора, позволяющего проводить низкотемпературное окисление альдегидов с высокими конверсиями.

Во **второй главе** описаны объекты и методы исследования. Для синтеза нанокомпозитов металл-ионообменник использовали гранулированные полимерные матрицы: сильнокислотный сульфокатионообменник гелевой структуры (КУ-2-8), высокоосновные аминокатионообменники гелевой (АВ-17-8) и пористой (АВ-17-2П) структуры. Осаждение металлов осуществляли методом химического восстановления прекурсора металлов в ионообменной матрице щелочными растворами восстановителей (гидразингидрат, дитионит натрия и борогидрид натрия). Морфологию и состав синтезированных композитов исследовали методами сканирующей электронной микроскопии (СЭМ), энергодисперсионного анализа (ЭДА), рентгенофазового анализа (РФА).

Каталитическую активность композитов изучали в реакции окисления альдегидов (метаналя в воде, этаналя в этаноле) кислородом. Процесс окисления проводили в статических и динамических условиях в воде и 0.1 М растворе гидроксида натрия. Исследуемый диапазон концентраций формальдегида 0.010...0.060 М. В динамических условиях реакцию окисления метаналя осуществляли в колонке с кипящим слоем композита объемом 5.0 см³, высотой и площадью сечения колонки 7.2 см и 1.8 см², соответственно. Для создания кипящего слоя катализатора раствор, непрерывно насыщаемый кислородом, подавали снизу вверх с линейной скоростью 1.2 м/ч.

Проведен сравнительный анализ методов определения концентрации альдегидов: спектрофотометрический, титриметрический, газовая хроматография. Разработан электрохимический способ определения метаналя на золотом микроэлектроде с помощью циклической вольтамперометрии.

Третья глава посвящена описанию синтеза и морфологии образующихся нанокомпозитов металл (Cu, Ag) - ионообменник. Ионы металла по отношению к гелевому сульфокатионообменнику (ГКО) являются противоионами, ионообменное насыщение протекает по механизму эквивалентного обмена, в то время как диффузия анионов гидроксида и восстановителя значительно затруднена ввиду зарядовых и стерических ограничений со стороны положительно заряженной гелевой матрицы. В случае аминокатионообменных матриц (ГАО, ПАО) коионы металла испытывают электростатическое отталкивание со стороны положительно заряженной матрицы и не способны проникать в центр гранулы. В результате неравномерного распределения

реагентов металлические частицы формируются преимущественно на поверхности матрицы (табл. 1).

Таблица 1. Распределение наночастиц металла (Cu, Ag) в нанокompозитах на основе различных матриц

Композит	Число циклов осаждения металла N	Содержание металла ε_{Ag^0} , мэкв/см ³	Средний размер агрегатов частиц металла в грануле НК d , нм		Относительная плотность распределения агрегатов частиц меди ρ	
			центр	поверхность	центр	поверхность
Cu·ГКО	1	3.40±0.01	270±20	400±100	0.2	0.8
Cu·ГАО	5	0.91±0.01	100±50	150±50	0.1	0.9
Cu·ПАО	5	2.41±0.01	250±50	100±50	0.2	0.8
Ag·ГКО	1	0.81±0.02	40±20	60±20	0.4	0.6
Ag·ГАО	1	0.50±0.01	30±5	40±5	0.1	0.9
Ag·ПАО	1	0.55±0.02	50±5	130±30	0.2	0.8

Примечание: Размер и распределение частиц металла рассчитаны по данным СЭМ.

Таблица 2. Размер d частиц серебра в ГАО

Концентрация $AgNO_3$ C_{AgNO_3} , М	Прекурсор	Восстановитель	Условия синтеза	Содержание серебра ε_{Ag} , ммоль/см ³	Размер частиц серебра d , нм	
					СЭМ	РФА
0.005	AgCl	NaBH ₄	Динамические	0.30±0.01	40±5	12±1
0.010	AgCl	NaBH ₄	Динамические	0.50±0.01	50±5	16±3
0.100	AgCl	NaBH ₄	Динамические	0.90±0.01	350±50	80±5
0.010	AgI	NaBH ₄	Динамические	0.30±0.01	-	11±2
0.010	AgCl	N ₂ H ₄	Динамические	0.50±0.01	40±5	20±4
0.010	AgCl	NaBH ₄	Статические	0.90±0.01	400±50	25±5

Для синтеза композитов серебро-аминоанионообменник с разным размером и содержанием частиц серебра варьировали условия синтеза (табл. 2). Мелкие частицы серебра формируются в динамических условиях с использованием слабоконцентрированных растворов насыщения $AgNO_3$ (0.005, 0.010 М), хлоридного и йодидного прекурсоров и борогидрида натрия в качестве восстановителя.

Для определения влияния металлического компонента на сорбционные свойства композита были проведены модельные эксперименты. Методом бестоковой хронопотенциометрии изучены особенности установления стационарного состояния на электродах с насыпным слоем композитов металл-ионообменник и их ионообменных матриц, обусловленные одновременным протеканием ионного обмена с внешним раствором

собственных ионов металла и перекристаллизацией частиц металла. Данным методом показано, что композиты с поверхностным распределением металла сохраняют свою сорбционную способность, но она ограничена в сравнении с ионообменной матрицей без металла.

Четвертая глава посвящена изучению каталитической активности металл (Cu, Ag) - ионообменных композитов в реакции окисления альдегидов (метаналь, этаналь).

В растворе альдегида, насыщенном кислородом, при комнатной температуре медьсодержащие композиты взаимодействуют с кислородом, в результате чего протекает растворение меди (рис. 1 б), а каталитического эффекта в отношении метаналь в выбранных условиях реакции не наблюдается.

Композиты серебро-ионообменник сохраняют свою структуру и емкость по серебру после взаимодействия с кислородом и альдегидом (рис. 1 з) и проявляют каталитическую активность в реакции окисления альдегидов (метаналь, этаналь) кислородом. При этом предварительное формирование слоя хемосорбированного активного кислорода на поверхности каталитических центров и поддерживаемая на постоянном уровне концентрация кислорода в растворе являются необходимыми условиями для осуществления процесса окисления альдегидов и сохранения исходной каталитической активности композита (рис. 2).

Одним из факторов, определяющих каталитическую активность серебросодержащих композитов, является природа ионообменной матрицы. Композит на основе сульфокатионообменника каталитически неактивен в реакции окисления кислородом метаналь, растворенного в воде. В кислородной атмосфере в статических условиях конверсия формальдегида не превышает $16\pm 2\%$ (рис. 2, кривая 5), но в присутствии гидроксид-ионов в растворе возрастает до $80\pm 5\%$ (рис. 2, кривая 6).

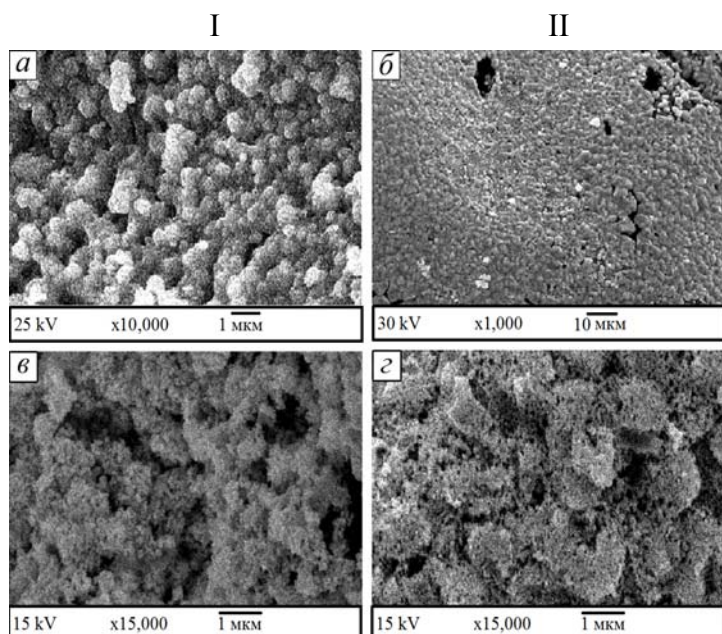


Рис. 1. Микрофотографии (СЭМ) поверхности композитов: а, б - $\text{Cu}^0\cdot\text{ГКО}(\text{Na}^+)$, в, з - $\text{Ag}^0\cdot\text{ГАО}(\text{OH}^-)$ до (I) и после (II) 5 ч. каталитического окисления метаналь кислородом.

Однако при проведении реакции в динамических условиях даже в щелочном растворе метаналь каталитическая активность композита на основе сульфокатионообменника исчерпывается в течение 25 минут (рис. 3, кривая 1). Композиты серебро-

аминоанионообменник в SO_4^{2-} -форме также практически неактивны, окисление метанала происходит не более, чем на 30% (кривая 2). Композиты на основе аминоанионообменников в OH^- -форме, напротив, проявляют высокую каталитическую активность в реакции окисления метанала (рис. 2 и 3). В динамических условиях конверсия метанала в начальный период времени составляет 80% (рис. 3, кривая 3). В ходе реакции на композитах серебро-аминоанионообменник происходит выделение газа. Качественный анализ, проведенный с помощью газофазного CO -сенсора, показывает, что этим газом является монооксид углерода. Снижение эффективности конверсии альдегида в динамических условиях (рис. 3) совпадает с исчерпанием ионообменной емкости катализатора по OH^- -ионам. Этот эффект связан с образованием углекислого газа в ходе реакции и его взаимодействием с OH^- -ионами матрицы с образованием карбонат-противоионов. Восстановление обменной емкости матрицы и каталитической активности катализатора до исходного уровня возможно посредством последовательного кондиционирования отработавшего композита 0.1 М и 1 М раствором гидроксида натрия (рис. 3, кривая 5). Добавка OH^- -ионов в исходный раствор метанала способствует поддержанию внутреннего рН и сохранению каталитической активности композита на уровне 80 % в течение длительного времени (рис. 3, кривая 4).

В реакции окисления кислородом этанала в этиловом спирте также, как и в водных растворах метанала, серебросодержащие композиты на основе ГКО (рис. 4, кривая 1) малоэффективны. Серебро-аминоанионообменники (ГАО, ПАО) в OH^- -форме, напротив, демонстрируют высокую каталитическую активность (рис. 4, кривые 2 и 3). Согласно результатам газовой хроматографии окисление ацетальдегида кислородом протекает до CO и CO_2 .

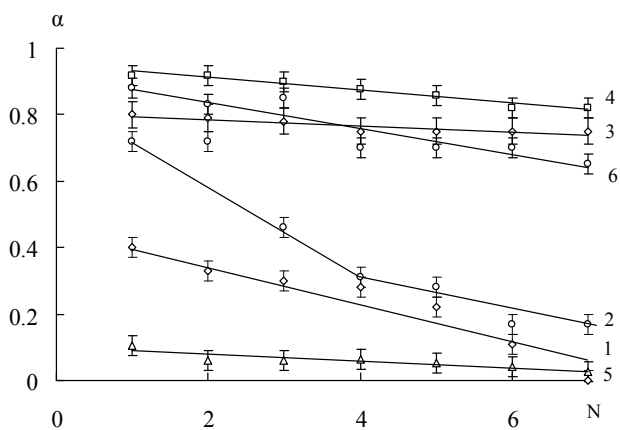


Рис. 2. Окислительная конверсия α растворенного в воде (1-5) и 0.1 М NaOH (6) метанала в зависимости от числа N обновлений раствора в контакте с серебросодержащими композитами на основе ионообменников: 1, 3 - $\text{ГАО}(\text{OH}^-)$; 2, 4 - $\text{ПАО}(\text{OH}^-)$; 5, 6 - $\text{ГКО}(\text{Na}^+)$. Газовая атмосфера: 1, 2 - Ar ; 3, 4, 5 - O_2 . Каждое измерение соответствует 30 мин контакта раствора с катализатором.

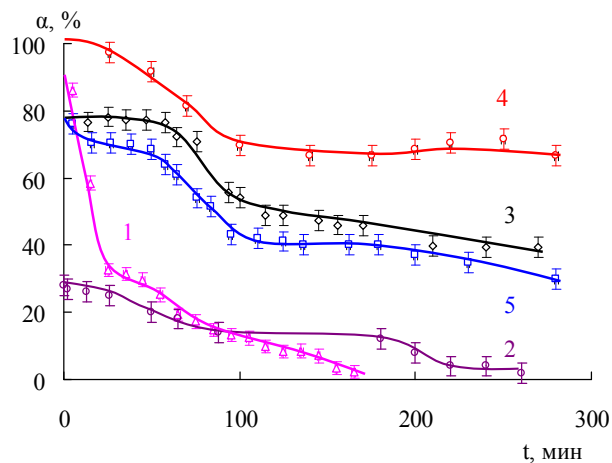


Рис. 3. Окислительная конверсия α метанала, растворенного в воде (2,3,5) и в 0.1 М растворе NaOH (1,4), в присутствии серебросодержащих композитов на основе: $\text{ГКО}(\text{Na}^+)$ (1), $\text{ГАО}(\text{SO}_4^{2-})$ (2) и $\text{ГАО}(\text{OH}^-)$ (3,4,5). 1-4 – исходные композиты, 5 – регенерированный композит после одного цикла окисления метанала. Динамические условия окисления метанала.

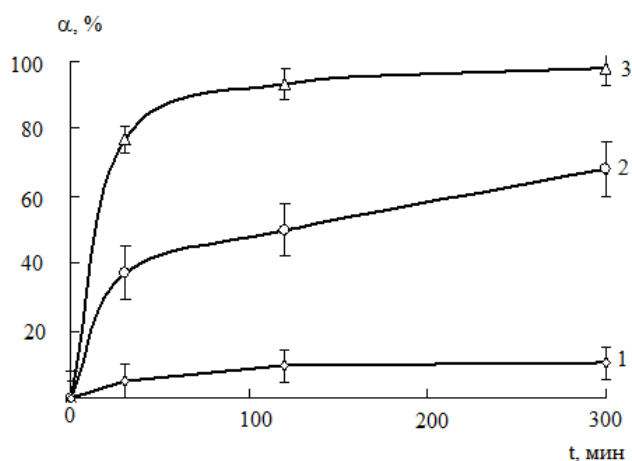
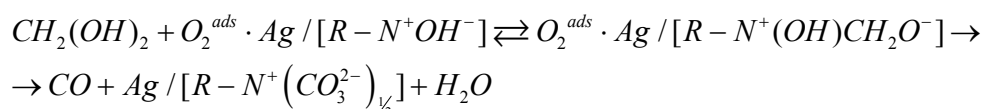


Рис. 4. Окислительная конверсия α растворенного в этиловом спирте этанала в присутствии серебросодержащих композитов на основе: 1 - ГКО(Na⁺); 2 - ГАО(OH⁻); 3 - ПАО(OH⁻).

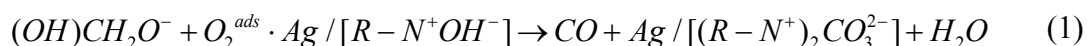
В пятой главе рассмотрены вопросы о влиянии размеров частиц серебра и количества серебряных центров на каталитическую активность анионообменных композитов (в OH-форме) в реакции окисления метанала кислородом, определены кинетические параметры и сделаны предположения о механизме реакции.

Схематически брутто-реакцию окисления метанала кислородом на нанокompозитах металл-анионообменник можно представить следующим образом (без учета стехиометрических коэффициентов):



Здесь $CH_2(OH)_2$ - гидратированная форма формальдегида (метиленгликоль), присутствующая в растворе, $O_2^{ads} \cdot Ag / [R - N^+OH^-]$ - схематическая формула катализатора.

Известно, что в щелочной среде вместо $CH_2(OH)_2$ в растворе присутствует в основном анионная форма - метиленгликолят-анион $(OH)CH_2O^-$. Следовательно, в щелочных растворах первой обратимой стадией образования метиленгликолят-аниона путем ионообменной сорбции можно пренебречь.



Обеспечивая непрерывную подачу кислорода, при одном и том же количестве катализатора, полагаем, что объемная C_{O_2} и поверхностная θ_{O_2} концентрации кислорода в ходе реакции постоянны и не влияют на ее скорость. Поверхностная концентрация кислорода зависит только от количества адсорбционных серебряных центров, причем доля свободной поверхности серебра, не занятой кислородом, пренебрежимо мала. Использование щелочного раствора метанала позволяет считать постоянной концентрацию OH-противоионов, участвующих в реакции (1). Тогда выражение для скорости реакции окисления метанала согласно кинетической модели Ленгмюра-Хиншельвуда³ можно записать в виде:

³ Чоркендорф И. Современный катализ и химическая кинетика / И. Чоркендорф, Х. Наймантсведрайт - Д.: Интеллект, 2010. - 504 с.

$$-\frac{dC_{(HO)CH_2O^-}}{dt} = k' \cdot \theta_{(HO)CH_2O^-}^{v_i} \quad (2)$$

где $k' = k\theta_{O_2}^{v_2} Z_{OH^-} \theta_{Z_{OH^-}}^{v_3}$, k - константа скорости реакции, v_i - стехиометрические коэффициенты, $\theta_{Z_{Ag}}$ и $\theta_{Z_{OH^-}}$, доли свободных активных центров катализатора занятых адсорбированными частицами метанала $\theta_{(HO)CH_2O^-}$ и кислорода θ_{O_2} соответственно и общее число активных центров катализатора Z_{OH^-} . Для пересчета на гетерогенную константу скорости вводили поправку на контактирующую поверхность.

Установлено, что реакция каталитического окисления формальдегида кислородом является размернозависимой. Скорость ее увеличивается с уменьшением размера частиц серебра в частности, за счет увеличения доли поверхности частиц, занятой активным кислородом. В то же время установлено, что для композитов с крупными частицами серебра (25 и 80 нм по данным РФА) характерно быстрое снижение исходной высокой удельной активности, вероятно, вследствие исчерпания активного кислородного слоя на поверхности частиц. Наибольшую удельную каталитическую активность проявляют композиты, полученные в динамических условиях с использованием слабо концентрированных растворов насыщения $AgNO_3$ (0.005, 0.010 М) восстановлением серебра из прекурсора $AgCl$ щелочным раствором $NaBH_4$.

Варьируя количество активных центров катализатора путем изменения добавляемого объема катализатора к щелочному раствору формальдегида, мы увеличиваем пропорционально долю хемосорбированного кислорода и концентрацию ОН-противоионов матрицы. В избытке ОН-ионов в растворе метанала можно принять, что увеличение концентрации ОН-противоионов в системе не сказывается существенно на скорости реакции. Для малого объема катализатора (0.2 см³) количество серебряных центров с хемосорбированным активным кислородом невелико (табл. 3), в результате окисление метанала протекает медленно. С увеличением содержания композита в системе (0.3-3.0 см³) возрастает число активных центров для адсорбции и окисления метанала, реакция ускоряется, время полупревращения уменьшается (рис. 5).

Таблица 3. Мольное соотношение метанала к количеству серебра и противоионов ОН⁻ в катализаторе для разных объемов композита в 0.030 М растворе метанала

$V_{НК}$, см ³	n_{Ag} , ммоль	$n_{Ag_{surf}}$, μмоль	n_{OH^-} , ммоль	$\frac{n_{(HO)CH_2O^-}}{n_{Ag}}$	$\frac{n_{(HO)CH_2O^-}}{n_{OH^-}}$	$n_{(HO)CH_2O^-}$, ммоль	$\frac{n_{(HO)CH_2O^-}}{n_{Ag} + n_{OH^-}}$
0.20	0.10	0.0008	0.22	4.50	2.04	0.45	1.41
0.30	0.15	0.0012	0.34	3.00	1.32		0.92
0.50	0.25	0.0020	0.56	1.80	0.80		0.56
1.00	0.50	0.0040	1.12	0.90	0.40		0.28
3.00	1.50	0.0111	3.36	0.30	0.13		0.09

Обозначения: n_{Ag} и n_{OH^-} – количество серебра и противоионов в заданном объеме композита, $n_{Ag_{surf}}$ - количество серебра на поверхности частиц серебра, $n_{(HO)CH_2O^-}$ – количество метанала в 15 мл раствора.

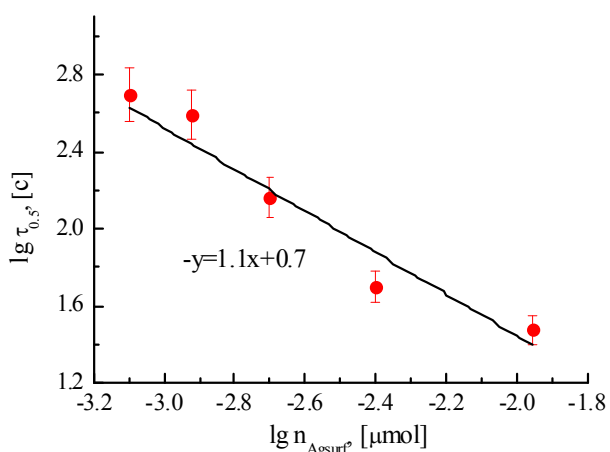


Рис. 5. Зависимость времени полупревращения метиленгликолята $\ln(\tau_{0.5})$ от количества адсорбционных центров серебра $\ln(n_{Ag_{surf}})$ в серебряносодержащем композите на основе ГАО(ОН⁻) в реакции окисления метанала кислородом. Объем раствора 15 см³; исходная концентрация метанала 0.030 М; T=293 К. Размер частиц серебра 16 нм, удельная площадь поверхности $S_{уд} = 3.6 \cdot 10^2$ см²/мг.

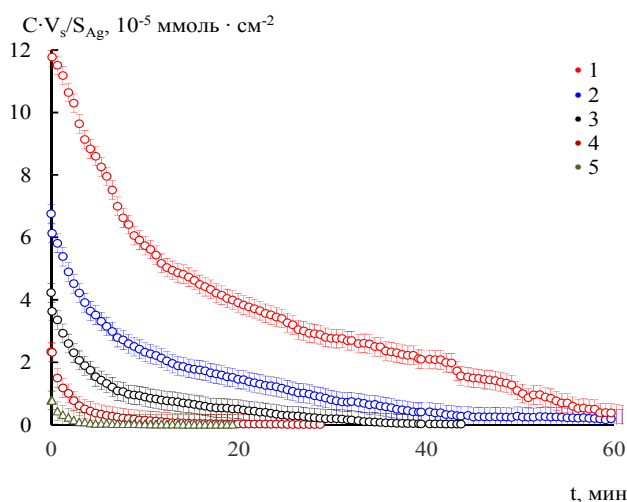


Рис. 6. Кинетические зависимости $C \cdot V_s / S_{Ag} - t$ для реакции окисления метанала кислородом в присутствии серебряносодержащего композита на основе ГАО(ОН⁻) при разном объеме композита. Объем композита (масса серебра в композите), см³ (мг): 1 – 0.2 (10.8), 2 – 0.3 (16.17), 3 – 0.5 (26.95), 4 – 1.0 (53.90), 5 – 3.0 (161.70). Размер частиц серебра $d = 16$ нм, удельная площадь поверхности частиц серебра $S_{уд} = 3.6 \cdot 10^2$ см²/мг; $S_{Ag} = S_{уд} \cdot m_{Ag}$ [см²].

Каталитическая активность композита определена, как $-\frac{dC_{CH_2O}}{dt} \frac{V_s}{S_{Ag}}$ (рис. 6), где V_s - объем раствора, S_{Ag} - площадь поверхности серебряных частиц (рассчитана из среднего размера по данным РФА), и равна $(11 \pm 2) \cdot 10^{-5}$ ммоль · см · с⁻¹. Порядок реакции по метаналу равен 1.0 ± 0.1 , эффективная константа скорости $(0.24 \pm 0.02) \cdot 10^{-4}$ см · с⁻¹.

Влияние температуры на скорость реакции окисления изучали в системе серебряносодержащий композит на основе ГАО(ОН⁻), АВ-17-8, в щелочном 0.030 М растворе метанала в диапазоне температур 293-343 К в кислородной (с учетом поправки на изменение концентрации растворенного кислорода) и аргоновой атмосферах.

Наклон зависимости $\ln[k(T_i)/k(T_0)]$, построенной в координатах уравнения Аррениуса (рис. 7), позволяет оценить величину энергии активации брутто-реакции окисления метиленгликолят-анионов в кислородной атмосфере, равную 30 кДж/моль. Величина энергии активации данной реакции превышает величину, характерную для внешнедиффузионного лимитирования, но значительно меньше энергии активации для высокотемпературного окисления метанала⁴.

На основании полученных результатов, опираясь на механизм электрохимического низкотемпературного окисления метанала, известный из литературы, можно предположить вероятный механизм низкотемпературного окисления метанала на композитах серебро-анионообменник в кислородной атмосфере (рис. 8).

⁴ Catalytic and noncatalytic wet oxidation of formaldehyde. A novel kinetic model / M.T. Adria'n [et al.] // Ind. Eng. Chem. Res. – 2003. – V. 42. – P. 5099-5108.

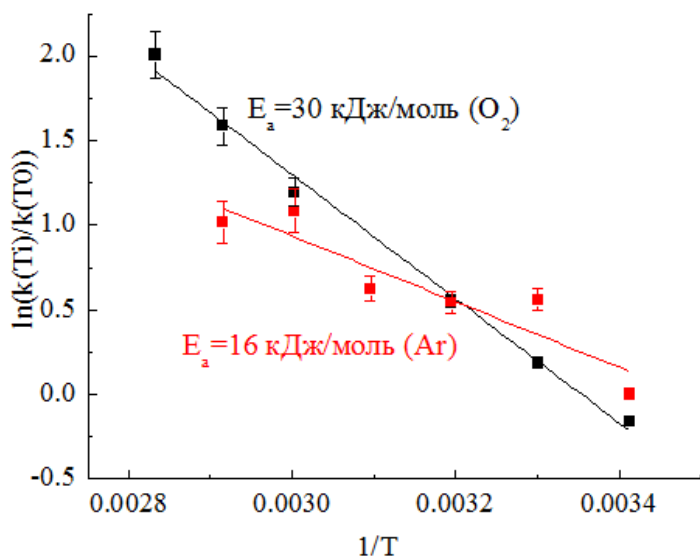


Рис. 7. Зависимость приведенной константы скорости реакции окисления метиленгликолята кислородом в присутствии нанокompозита $O_{2ads} \cdot Ag \cdot AB-17-8(OH^-)$ в критериальных координатах уравнения Аррениуса.

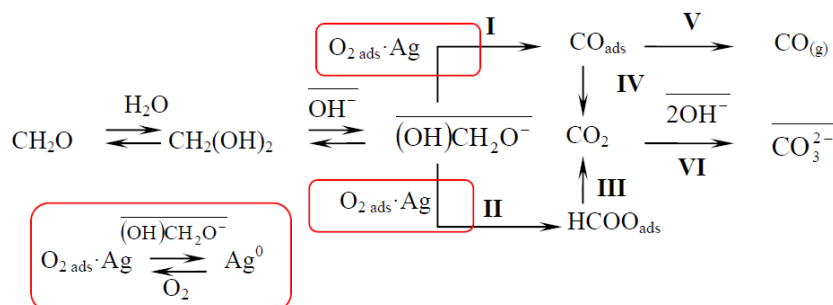


Рис. 8. Схематическое представление механизма окисления кислородом метаналя в присутствии серебросодержащих композитов на основе аминокатионообменников (на основании схемы⁵)

Нанокompозиты серебро-аминокатионообменник представляют собой бифункциональные катализаторы, сочетающие два центра адсорбции реагентов: наночастицы серебра и положительно заряженные фиксированные аминокатоды анионообменной матрицы. Каталитическая активность серебра обусловлена присутствием преимущественно молекулярного иона O_2^- , который входит в состав поверхностного нестехиометрического оксида, образующегося при высокой степени заполнения поверхности серебра кислородом.

При взаимодействии метаналя с OH^- -противоионами анионообменной матрицы (или ионами OH^- раствора) образуются метиленгликолят-анионы, которые могут фиксироваться на ионогенных центрах матрицы (обозначены с крышкой). Таким образом, создается повышенная концентрация адсорбированных активных реагентов. Адсорбированный на серебре и аминокатодных метиленгликолят-анион далее окисляется поверхностным кислородом до моно- и диоксида углерода (стадии I-IV). CO частично десорбируется (стадия V) и уносится потоком кислорода, пропускаемого через открытую систему, о чем свидетельствует качественный анализ, проведенный с помощью газофазного CO-сенсора.

⁵ Electrocatalytic oxidation of formaldehyde on palladium nanoparticles electrodeposited on carbon ionic liquid composite electrode / A. Safavi [et al.] // J. Electroanal. Chem. - 2009. - V. 626., N 1. - P. 75-79.

Углекислый газ в форме карбонат-, а при недостатке щелочи в растворе и в виде гидрокарбонат-ионов сорбируется на положительно заряженных аминогруппах матрицы (стадия VI).

В аргоновой атмосфере, как показали результаты волюмометрических измерений, СО образуется на поверхности композита, но не отделяется в виде газа. Можно полагать, что в дефиците кислорода реакция окисления СО в СО₂ практически не идет, а скорость процесса лимитирована отводом СО с поверхности частиц серебра (стадия V), что объясняет меньшее значение энергии активации для аргоновой атмосферы (16 кДж/моль, рис. 7). В кислородной атмосфере, напротив, избыток активного окислителя способствует не только обновлению хемосорбированного кислородного слоя на поверхности частиц серебра, но и протеканию полного окисления СО до СО₂, являющегося медленной стадией (стадия IV), в результате реакция переходит в смешанный диффузионно-кинетический режим.

ОСНОВНЫЕ ВЫВОДЫ

1. Нанокompозиты металл (серебро, медь) - ионообменник (аминоанионообменник, сульфокатионообменник), полученные методом химического осаждения металла в гранулированную ионообменную матрицу, впервые изучены в качестве катализаторов реакции низкотемпературного (293-303 К) окисления молекулярным кислородом низших алифатических альдегидов: метанала в воде и этанала в этаноле.

2. Показано, что композиты медь-ионообменник в исследуемых условиях активно взаимодействуют с кислородом и не проявляют каталитической активности, тогда как композиты серебро-ионообменник довольно устойчивы к окислению, а наличие хемосорбированного кислорода на их поверхности обеспечивает каталитическую активность в отношении альдегидов. Установлено, что реакция окисления метанала кислородом на нанокompозитах на основе серебра в аминоанионообменной матрице является размернозависимой.

3. Впервые доказано, что ионная форма матрицы композитов серебро-ионообменник (Na⁺, SO₄²⁻, OH⁻) оказывает определяющее влияние на их каталитическую активность: максимальная конверсия альдегидов (80-100%) достигается в присутствии композитов на основе аминоанионообменной матрицы в OH⁻-форме.

4. Показано, что для сохранения высокой активности композитов серебро-ионообменник (на основе аминоанионообменной матрицы) при периодическом обновлении контактирующего с катализатором раствора альдегида необходимыми условиями являются наличие слоя активного хемосорбированного кислорода на поверхности серебряных частиц и насыщение реакционного раствора молекулярным кислородом для возобновления этого активного слоя.

5. Определены кинетические параметры реакции окисления метанала кислородом в присутствии композитов серебро-аминоанионообменник в OH⁻-форме: порядок реакции по метаналу составляет 1.0±0.1, эффективная константа скорости (0.24±0.02)·10⁻⁴ см·с⁻¹. Показано, что в интервале температур 293...343 К реакция протекает в смешанном диффузионно-кинетическом режиме с низким активационным барьером (энергия активации 30 кДж/моль), что выгодно отличает разработанные катализаторы от известных в литературе аналогов.

6. Предложен механизм реакции низкотемпературного окисления метанала кислородом на композитах серебро-анионообменник в ОН⁻-форме, учитывающий влияние ионообменной матрицы катализатора. ОН⁻-противоионы матрицы последовательно взаимодействуют с метаналом с образованием метиленгликолят-противоионов, и далее с продуктом окисления метиленгликолят-анионов - диоксидом углерода с образованием карбонат-противоионов.

Основное содержание диссертации изложено в следующих публикациях:

Статьи

1. *Е.А. Сакардина*, Т.А. Кравченко, Е.В. Золотухина. Синтез и особенности кинетики ионного обмена на нанокompозитах медь-ионообменник различной природы // Сорбционные и хроматографические процессы. - 2012. - Т. 12, Вып. 1. - С. 149-152.
2. *Е.А. Сакардина*, Т.А. Кравченко, А.И. Калиничев, Е.В. Золотухина. Каталитическая активность нанокompозитов серебро-ионообменник в реакции окисления метанала кислородом // Доклады Академии наук. - 2015. - Т. 464, № 1. - С. 61-64.
3. Т.А. Кравченко, *Е.А. Сакардина*, А.И. Калиничев, Е.В. Золотухина. Стабилизация объемно и поверхностно распределенных наночастиц меди в ионообменной матрице // Журнал физической химии. - 2015. - Т. 89, №9. - С. 1648-1654.
4. *Е.А. Sakardina*, Т.А. Kravchenko, E.V. Zolotukhina, M.A. Vorotyntsev. Silver/ion exchanger nanocomposites as low-temperature redox-catalysts for methanal oxidation // *Electrochimica Acta*. - 2015. - V. 179. P. 364-371.
5. *Е.А. Сакардина*, Т.А. Кравченко, Е.В. Золотухина. Низкотемпературное окисление метанала на наноструктурированных катализаторах серебро-аминоанионообменник // Российские нанотехнологии. 2016. Т. 11, № 11-12. – С. 751-756.

Патенты

1. Пат. 2548093 Российская Федерация, МПК С 02 F 1/74, В 01 J 23/50, В 82 В 3/00, В 82 Y 30/00. Каталитический способ удаления формальдегида из воды / *Сакардина Е.А.*, Золотухина Е.В., Кравченко Т.А.; заявл. 25.06.2012; опубл. 10.04.2015, Бюл. № 10. – 5 с.
2. Пат. 2534363 Российская Федерация, МПК С 07 С 29/74, С 07 С 31/08. Каталитический способ удаления ацетальдегида из этилового спирта / *Сакардина Е.А.*, Золотухина Е.В., Никитина С.Ю., Кравченко Т.А.; заявл. 25.06.2012; опубл. 27.11.2014, Бюл. №33. – 6 с.

Тезисы докладов

1. E.V. Zolotukhina, M.Yu. Chaika, Т.А. Kravchenko, *Е.А. Sakardina*. Kinetics of growth of metal nanoparticles inside on ion-exchange polymer membrane // the 61th Annual Meeting of the International Society of Electrochemistry, 26.09 – 1.10.2010, Nice: conference proceedings. Nice. 2010. P.
2. *Е.А. Сакардина*, Л.А. Тестова, Е.В. Золотухина, Т.А. Кравченко. Электродный потенциал и каталитическая активность нанокompозитов металл-ионообменник // V Всероссийская конференция «Физико-химические процессы в конденсированных средах и на межфазных границах» ФАГРАН-2010, 3-8 октября 2010, Воронеж: материалы конференции. Воронеж, 2010. - Т.2. - С. 807-811.
3. E.V. Zolotukhina, Т.А. Kravchenko, *Е.А. Sakardina*, V.I. Fedyanin. Kinetics of growth of metal particles inside ion-exchange polymers // International conference “Ion transport in organic and inorganic membranes”, 7 - 12 June, Krasnodar: conference proceedings. Krasnodar, 2010. - P. 235-236.
4. *Е.А. Sakardina*, E.V. Zolotukhina, Т.А. Kravchenko, S.Yu. Nikitina. Applications of ion exchangers with silver nanoparticles for oxidation of methanal in water and ethanal in ethanol: Effect of molecular

oxygen // International conference "Ion transport in organic and inorganic membranes", 28 May - 2 June 2012, Krasnodar: conference proceedings. Krasnodar, 2012 - P. 195-196.

5. *E.A. Sakardina*, E.V. Zolotukhina, С.Ю. Никитина, Т.А. Кравченко. Ионообменники с наночастицами серебра для окисления метанала в воде и этанала в этиловом спирте: эффект молекулярного кислорода // VI Всероссийская конференция «Физико-химические процессы в конденсированных средах и на межфазных границах» ФАГРАН-2012, 15-18 октября 2012, Воронеж: материалы конференции. Воронеж, 2012. - Т.2. - С.456 -457.

6. *E.A. Sakardina*, E.V. Zolotukhina, Т.А. Kravchenko. Morphology of chemical deposition of copper particles in ion exchangers // International conference "Ion transport in organic and inorganic membranes", 2-7 June 2013, Krasnodar: conference proceedings. Krasnodar, 2013. - P. 223-224.

7. *E.A. Sakardina*, Т.А. Кравченко, E.V. Золотухина. Наноконпозиты серебро-анионообменник в реакции каталитического окисления метанала кислородом // VIII Всероссийская конференция с международным участием молодых ученых по химии Менделеев-2014, 1-4 апреля 2014, Санкт-Петербург: материалы конференции. Санкт-Петербург, 2014. - Т. 2. - С. 312-313.

8. *E.A. Sakardina*, Yu.Yu. Kravchenko, Т.А. Kravchenko, E.V. Zolotukhina. Mechanism of methanal catalytic oxidation by oxygen on silver-ion exchangers nanocomposites // International Conference «Ion Transport in Organic and Inorganic Membranes», 2-7 June 2014, Krasnodar: conference proceedings. Krasnodar, 2014. – P. 192-194.

9. *E.A. Sakardina*, Ю.Ю. Кравченко, Т.А. Кравченко, E.V. Золотухина. Кинетика сорбции и окисления метанала кислородом на наноконпозитах серебро – ионообменник // XIV конференция "Физико-химические основы ионообменных и хроматографических процессов" ИОНИТЫ-2014 и 3-й Всероссийский симпозиум "Кинетика и динамика обменных процессов" с международным участием, 9-14 октября 2014, Воронеж: материалы конференции. Воронеж, 2014. - С. 272-274.

10. E.V. Zolotukhina, *E.A. Sakardina*, Т.А. Kravchenko. Catalytic activity of silver-ion exchanger nanocomposites in methanal (in water) and ethanal (in ethanol) low-temperature oxidation with molecular oxygen // 65th Annual Meeting of the International Society of Electrochemistry in Lausanne, 30 August - 4 September 2014, Lausanne: conference proceedings. Lausanne, 2014. ise142182.

11. *E.A. Sakardina*, Т.А. Kravchenko, E.V. Zolotukhina. Silver/ion exchanger nanocomposites as low-temperature redox-catalysts for methanal oxidation // International Conference «Ion Transport in Organic and Inorganic Membranes», 25-30 May 2015, Krasnodar: conference proceedings. Krasnodar, 2015. – P. 248-250/

12. *E.A. Sakardina*, Т.А. Кравченко, E.V. Золотухина. Наноконпозиты серебро-ионообменник в реакции окисления метанала кислородом // VII Всероссийская конференция «Физико-химические процессы в конденсированных средах и на межфазных границах» ФАГРАН-2015. 10-13 ноября 2015, Воронеж: материалы конференции. Воронеж, 2015. - С. 546-548.