

РАЗРАБОТКА НОВЫХ МЕТОДОВ ПОЛУЧЕНИЯ НАНОСТРУКТУРИРОВАННЫХ ОКСИДНЫХ МАТЕРИАЛОВ ДЛЯ ПРИМЕНЕНИЯ В ХИМИЧЕСКОМ КАТАЛИЗЕ

Руководители проекта - д.х.н. В.В. Авдин, к.х.н. И.В. Кривцов, к.х.н. Д.А. Жеребцов

ЦЕЛЬ РАБОТЫ

Определение особенностей формирования и разработка новых способов синтеза аморфных и кристаллических металлоксидных функциональных материалов с заданными свойствами

ПУБЛИКАЦИИ

30 научных статей

10 научных докладов

2 патента

1 заявка на патент

ИНДЕКСИРОВАНИЕ

14 статей в SCOPUS

14 статей в Web of Science

Катализаторы – это функциональные материалы, направляющие химическую реакцию как бы в обход основного пути, в результате чего скорость и/или степень протекания реакции увеличивается в десятки и сотни раз. Катализаторы применяют повсеместно в промышленных химических процессах, а также в технологии очистки воздуха, газов и воды. Это дорогостоящие вещества, в основном производимые за рубежом – в Германии и США.

Химические реакции протекают на поверхности катализатора, поэтому чем выше доступная поверхность, тем эффективней катализатор. А поверхность вещества увеличивается с уменьшением размера частиц, из которого он состоит. Однако, чем меньше частицы, тем выше их склонность к укрупнению (агрегации). На рис. 1 показаны агрегированные частицы наноструктурированного диоксида циркония. Кроме того, маленькие частицы катализатора трудно отделять от реакционной системы после проведения процесса.

Есть ещё одна трудность. Оксиды переходных металлов, которые являются катализаторами, чаще всего проявляют каталитическую активность, находясь в нестабильной кристаллографической фазе, которая при нагревании превращается в стабильную, каталитически не активную. А химические реакции, требующие присутствия катализатора, часто протекают при высоких температурах. Таким образом, получение эффективного и устойчивого катализатора – весьма трудная задача.

Исследовательская группа в своём научном поиске основывалась на известных решениях, позволяющих получить катализаторы с нужными свойствами. Давно обнаружено, что введение постороннего металла (допанта) в оксидную матрицу несколько искажает кристаллическую решётку, что затрудняет переход нестабильной каталитической фазы в стабильную некаталитическую. Количество вводимого допанта должно быть невелико – менее 1%.

Было предложено изменить это правило и смешать оксиды двух разных металлов в сопоставимых количествах (мольное соотношение оксидов от 0,1 до 1,6). Причём оксиды должны быть разными по химическим свойствам. Например, для катализатора на основе диоксида титана (его некаталитическая фаза – известные титановые белила) в качестве второго компонента использовался диоксид кремния (хорошо знакомый всем осушитель – силикагель).

Для повышения удельной поверхности диоксид титан получили наноразмерным, в каталитически активной фазе (анатаз). На рис. 2 показан такой нанокристалл; светлые точки на кристаллической решётке – атомы титана. При этом минимальный размер кристаллов не всегда соответствует максимальной каталитической активности (рис. 3).

Для придания устойчивости к агрегации и к фазовым превращениям при нагревании, частицы анатаза поместили внутрь аморфной матрицы из силикагеля (рис. 4). Силикагель достаточно порист, поэтому наночастицы диоксида титана доступны для субстрата.

С другой стороны, силикагель кристаллизуется при очень высоких температурах и, охватывая частицы анатаза со всех сторон, не позволяет им ни агрегироваться, ни перейти в каталитически неактивную фазу. Фазовый переход в таком материале удалось сместить с 550 до 1100 °С! Для облегчения отделения частиц от реакционной смеси после проведения процесса был придуман способ получения сферических гранул, каждая из которых имеет пористую структуру, включающую наноразмерные зёрна каталитически активных частиц (рис. 5).

Научной группой разработана целая линейка катализаторов подобного типа для различных применений.

Эффективность некоторых образцов в пять раз превысила известные коммерческие аналоги. На рис. 6 показаны зависимости уменьшения концентрации органического поллютанта



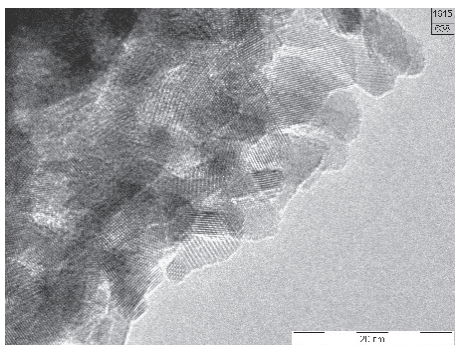


Рис. 1. Агрегированные наночастицы диоксида циркония

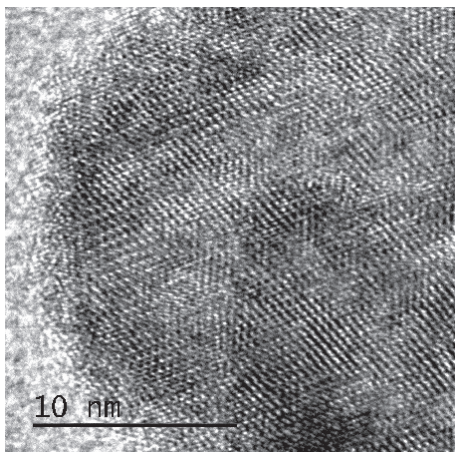


Рис. 2. Наночастица диоксида титана

с течением времени для катализаторов описанного выше композитного оксида кремния и титана. Наиболее эффективен катализатор нашей разработки (светло-зелёная линия).

Работы по синтезу и исследованию основных свойств проводились в ЮУрГУ на оборудовании НОЦ "Нанотехнологии". Исследования каталитических свойств выполнялись совместно с коллегами из университета Овьедо (Испания). Такой симбиоз привёл к высокой эффективности работы и публикации результатов в высокорейтинговых изданиях ("Applied Catalysis A: General" – импакт-фактор 4,038, "Colloid and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects" – 2,494 и др.).

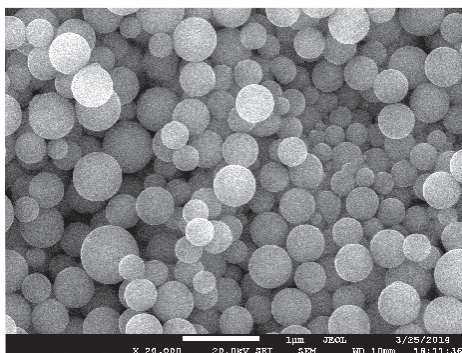


Рис. 5. Сферические частицы рабочего катализатора

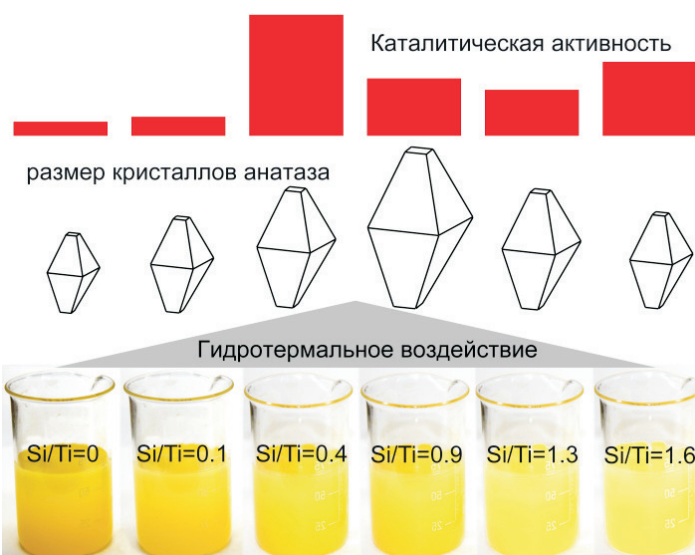


Рис. 3. Свойства композитных оксидных кремний-титановых катализаторов с разным мольным соотношением Si/Ti

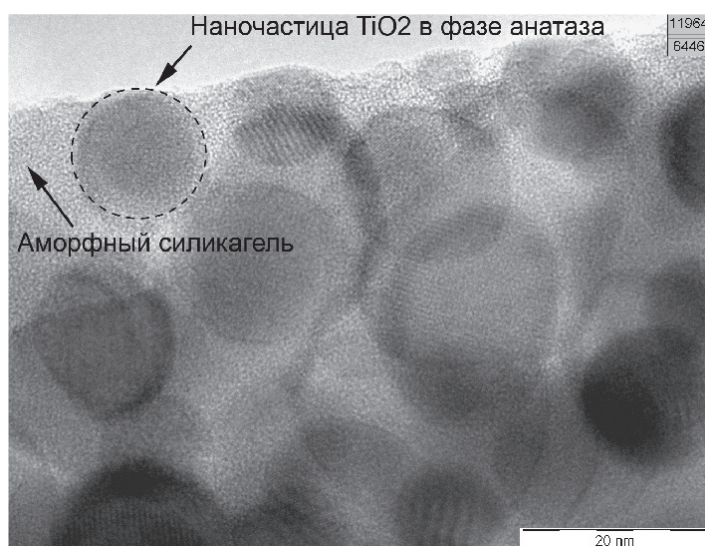


Рис. 4. Композитный оксидный кремний-титановый катализатор в просвечивающем электронном микроскопе

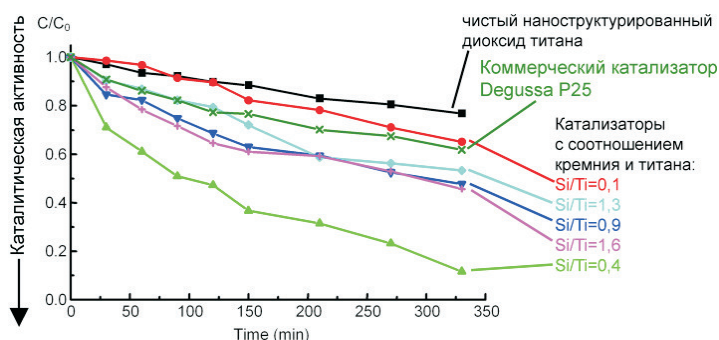


Рис. 6. Каталитическая активность коммерческого и разработанных в ЮУрГУ кремний-титановых катализаторов в реакции деструкции органического загрязнителя

