

УДК 544.478
DOI 10.26456/vtchem2024.4.3

ВЛИЯНИЕ УСЛОВИЙ И МЕТОДА СИНТЕЗА НА СТРУКТУРУ КАТАЛИТИЧЕСКИХ СИСТЕМ, НАНЕСЕННЫХ НА ШУНГИТ

**Е.О. Щипанская, А.А. Степачёва, М.Е. Маркова, С.Д. Емельянова,
А.И. Сидоров, М.Г. Сульман, В.Г. Матвеева**

ФГБОУ ВО «Тверской государственный технический университет», г. Тверь

Разработка гетерогенных каталитических систем с заданными свойствами позволяет решать множество проблем, в том числе экологические, экономические и проблемы импортозамещения. В данной статье особое внимание уделяется использованию углеродных материалов, таких как шунгит, в качестве носителей катализаторов. В работе проведено исследование каталитических систем, полученных нанесением активного металла (никеля) на шунгит методами пропитки по влагеомкости и гидротермального осаждения. Приведены данные по влиянию времени синтеза и прекурсора активной фазы на площадь удельной поверхности и состав поверхности полученных образцов.

Ключевые слова: *шунгит, гетерогенный катализ, никель, площадь удельной поверхности.*

Гетерогенный катализ широко используется в различных отраслях химической промышленности, в том числе, нефтехимии, фармацевтической, тонкой химии и т.д. Почти 85-95 % промышленных процессов включают, по крайней мере, одну стадию, в которой используется катализатор. Гетерогенные катализаторы считаются более экологичными, чем гомогенные, и поэтому замена гомогенных катализаторов гетерогенными стала приоритетной задачей исследований. Однако более низкая активность гетерогенных катализаторов все еще создает препятствия для замены высокоактивных гомогенных катализаторов [1].

Носитель играет важную роль в создании гетерогенных катализаторов, поскольку позиционируется как макромолекулярный лиганд, который определяет природу активного центра и косвенно, а иногда и непосредственно влияет на реакционную способность. Частицы активной фазы, такие как наночастицы металлов и их бинарных соединений (оксиды, сульфиды, фосфиды и др.), кластеры или отдельные атомы, наносят на различные твердые материалы для проведения различных каталитических реакций.

Углеродные материалы в настоящее время используются в гетерогенном катализе как в качестве носителей, так и в качестве

катализаторов сами по себе, благодаря их специфическим свойствам, а именно: стойкости к кислотным и щелочным средам, возможности изменять их текстуру и поверхностные свойства, а также простоте восстановления драгоценных металлов путем сжигания углеродного носителя [2]. Углеродные материалы, используемые в качестве носителей для катализаторов, представляют собой большое семейство соединений, которые могут различаться как на текстурном, так и на структурном уровнях [3]. В катализе широко используются следующие углеродные носители: графит, графен, активированный уголь, углеродные нанотрубки (УНТ) и нановолокна (УНВ), фуллерены и т.д.

Шунгит – природный материал, состоящий из углерода с включенными частицами оксидов кремния, алюминия, щелочных и щелочноземельных, а также переходных металлов. Углерод в шунгите образует фуллереноподобные структуры [4]. Шунгит обладает хорошими восстановительными свойствами. Этот материал характеризуется следующими свойствами: плотность 2,1 - 2,4 г/см³, прочность на сжатие 100 - 200 МПа, электропроводность 1500 См/м, теплопроводность 3,8 Вт/м, адсорбционная емкость 20 м²/г, что делает шунгит пригодным для использования в качестве носителя катализатора. Благодаря уникальной пористой структуре природный минерал шунгит является идеальным абсорбентом и наполнителем, а присутствие оксидов металлов обуславливает собственные каталитические свойства материала [5].

Проблема создания эффективных каталитических систем для различных процессов является одной из наиболее актуальных для современной химической науки. В условиях ограничений, с которым сталкивается российская промышленность, разработка технологий производства отечественных катализаторов - важное направления для решения вопросов импортозамещения. Рациональный дизайн катализаторов с заданными свойствами, использование дешевых прекурсоров и природных носителей, возможность контроля структуры, активности каталитических систем, а также селективности процессов в присутствии разработанных катализаторов – это основные проблемы современной каталитической науки. В данной работе мы приводим результаты исследования серии гетерогенных каталитических систем на основе шунгита, синтезированных различными методами с варьированием прекурсоров металла и времени синтеза.

Синтез катализаторов проводился двумя методами: пропитки по влагоемкости и гидротермального осаждения. В качестве прекурсора металлсодержащей фазы использовались нитрат никеля, хлорид никеля, ацетат никеля. Синтез каталитических систем методом пропитки проводили следующим образом: 1 г шунгита смешивали с раствором, содержащим точно рассчитанное количество выбранной соли –

прекурсора металла (в расчете на 5 масс. % никеля от массы носителя) и 5 мл воды. Пропитку осуществляли при непрерывном перемешивании с варьированием времени выдержки 15, 30 и 60 минут. После окончания перемешивания суспензию нагревали на кипящей водяной бане до полного испарения воды. Полученный порошок сушили при температуре 100 ± 5 °С в течение 12 часов.

При приготовлении каталитических систем методом гидротермального осаждения 1 г шунгита смешивали с раствором, содержащим точно рассчитанное количество выбранной соли – прекурсора металла (в расчете на 5 масс. % никеля от массы носителя), 0,1 г натрия гидрокарбоната в 25 мл воды. Суспензию переносили в колбу реактора высокого давления Parr Series 5000 Multiple Reactor System, реактор герметизировали и продували азотом. Затем устанавливали давление азота равное 4,0 МПа и нагревали реактор до 200 ± 1 °С. Синтез катализаторов проводили при непрерывном перемешивании суспензии в течение 15, 30 и 60 минут. После окончания синтеза смесь охлаждали до комнатной температуры, фильтровали через бумажный фильтр и промывали 10 мл воды для удаления адсорбированных ионов. Полученный образец сушили при температуре 100 ± 5 °С в течение 12 часов.

Определение площади удельной поверхности и пористости полученных композитов проводили с помощью анализатора площади поверхности и распределения пор по размерам *Beckman Coulter SA 3100* и прибора подготовки образцов *Beckman Coulter SA-PREP*. Для исследования состава поверхности каталитических систем снимали РФЭС спектры с помощью модернизированного электронного спектрометра ЭС – 2403 СКБ АП РАН, оснащенного анализатором энергии *RNOIBOS 100-5MCD* и рентгеновским источником *MgK α /AlK α XR-50*.

Была получена серия катализаторов, приготовленных методами пропитки и гидротермального осаждения с использованием нитрата никеля в качестве прекурсора активной фазы при варьировании времени синтеза. Результаты анализа удельной площади поверхности систем сразу после синтеза представлены в табл. 1.

Резкое уменьшение площади поверхности образцов при пропитке в течение 15 минут по сравнению с исходным шунгитом можно объяснить тем, что малое время пропитки не позволяет раствору прекурсора металла проникать глубоко в поры носителя, тем самым создавая катализатор корочкового типа с крупными частицами металлсодержащей фазы. Последнее приводит к закупорке пор и, следовательно, снижению доступной поверхности. При увеличении времени пропитки площадь поверхности несколько возрастает, однако остается в 3 раза ниже, чем для чистого носителя. Подобное снижение

площади поверхности характерно для систем, полученных методом пропитки по влагоемкости. Малая разница в результатах для образцов катализаторов, полученных при пропитке в течение 15 и 60 минут, может объясняться полным насыщением шунгита раствором прекурсора. В связи с этим наиболее эффективное время пропитки составляет 30 минут.

Таблица 1
Влияние метода и времени синтеза на площадь удельной поверхности каталитических систем на основе шунгита

Метод	Метод пропитки			Метод гидротермального осаждения			Шунгитовый порошок
	15	30	60	15	30	60	
Время синтеза, мин							
$S_{БЭТ}$, м ² /г	7,8	10,2	10,6	23,7	33,6	34,3	29,0
$V_{пор}$, см ³ /г	0,052	0,044	0,045	0,052	0,074	0,076	0,065

Для образца, синтезированного методом гидротермального осаждения в течение 15 минут, наблюдается незначительное снижение площади поверхности и объема пор по сравнению с исходным шунгитом. Изменение времени синтеза с 15 до 30 минут приводит к увеличению площади поверхности и объема пор катализатора в 1,5 раза. Это может быть связано с тем, что при действии перегретой воды происходит вымывание некоторых компонентов шунгита (например, оксидов щелочных и щелочноземельных металлов), а также перекристаллизация оксидов кремния, алюминия, железа и др. При дальнейшем увеличении времени синтеза до 60 минут площадь поверхности образцов практически не меняется, а различия находятся в пределах ошибки. Поэтому время синтеза 30 минут является оптимальным с точки зрения пористости полученного катализатора.

Состав поверхности полученных каталитических систем представлен в Таблице 2. Можно отметить, что при пропитке в течение 15 минут действительно никель концентрируется на поверхности. Для увеличенного времени пропитки происходит распределение металла в объеме носителя. При использовании метода гидротермального осаждения наблюдается та же картина, что и для образцов, полученных методом пропитки по влагоемкости.

Таблица 2

Состав поверхности в атомных процентах образцов каталитических систем на основе шунгита

Метод	Метод пропитки			Метод гидротермального осаждения		
	15	30	60	15	30	60
Время синтеза, мин						
O 1s	24,4	24,2	20,1	32,6	20,6	20,1
C 1s	49,3	47,1	57,9	30,2	53,6	57,9
Ni 2p	5,6	4,8	4,3	12,4	2,4	2,3
Fe 2p	1,8	2,4	2,2	1,4	1,5	2,2
Si 2p	14,4	17,7	12,3	21,0	17,5	14,3
Al 2p	4,5	3,8	3,2	2,4	4,5	3,2

Была получена серия катализаторов, приготовленных методами пропитки и гидротермального осаждения в течение 30 минут с варьированием прекурсора активной фазы. Результаты анализа удельной площади поверхности систем сразу после синтеза представлены в Таблице 3.

Таблица 3.

Влияние метода и времени синтеза на площадь удельной поверхности каталитических систем на основе шунгита

Метод	Метод пропитки			Метод гидротермального осаждения		
	нитрат	хлорид	ацетат	нитрат	хлорид	ацетат
Прекурсор						
$S_{БЭТ}, м^2/г$	10,2	17,4	17,9	33,6	33,2	34,8
$V_{пор}, см^3/г$	0,044	0,058	0,061	0,074	0,073	0,078

При использовании хлорида и ацетата никеля в качестве прекурсора активной фазы площадь поверхности и объем пор уменьшается, но в меньшей степени по сравнению с образцом, полученным при использовании нитрата никеля. Объем пор в этом случае практически не изменяется по сравнению с исходным носителем (см. Таблицу 1). Полученный результат указывает на преимущественную адсорбцию прекурсора металла в микропорах носителя, а, следовательно, менее полное осаждение металла. Действительно, содержание никеля в образцах при использовании нитрата в качестве прекурсора оказалось выше по сравнению с хлоридом и ацетатом (3,8, 2,9 и 3,2 масс. % соответственно). При анализе образцов, полученных методом гидротермального осаждения в течение 30 минут с варьированием прекурсора активной фазы, видимых изменений в площади поверхности не наблюдается. Полученный результат указывает на то, что природа

прекурсора практически не влияет на текстурные характеристики полученного катализатора.

Состав поверхности каталитических систем, полученных при использовании различных прекурсоров никеля, представлен в Таблице 4. Для образца, полученного методом пропитки с использованием нитрата никеля, никель распределяется достаточно равномерно по объему носителя с небольшим концентрированием на поверхности. Для образца, полученного с использованием хлорида никеля, можно также отметить достаточно равномерное распределение, однако концентрирование на поверхности больше. Для образца, полученного из ацетата никеля обнаружено, что никель в основном концентрируется на поверхности и в приповерхностном слое шунгита.

Таблица 4.
Состав поверхности в атомных процентах образцов каталитических систем на основе шунгита

Метод	Метод пропитки			Метод гидротермального осаждения		
	нитрат	хлорид	ацетат	нитрат	хлорид	ацетат
Прекурсор						
O 1s	24,2	19,4	28,5	20,6	26,8	26,4
C 1s	47,1	49,1	43,1	53,6	45,5	59,8
Ni 2p	4,8	4,9	9,8	2,4	3,5	1,6
Fe 2p	2,4	4,2	2,3	1,5	0,6	1,0
Si 2p	17,7	9,4	12,9	17,5	19,9	8,5
Al 2p	3,8	3,6	3,5	4,5	3,7	2,6

В случае образцов, полученных методом гидротермального осаждения при использовании нитрата и ацетата никеля наблюдается концентрирование никеля в объеме носителя. Для хлорида можно отметить большее концентрирование никеля на поверхности. При этом металл при гидротермальном осаждении более равномерно распределяется в объеме по сравнению с методом пропитки.

Анализ фотоэлектронных спектров высокого разрешения полосы Ni 2p (Рис. 1) показал, что на поверхности во всех полученных образцах никель присутствует в виде NiOOH.

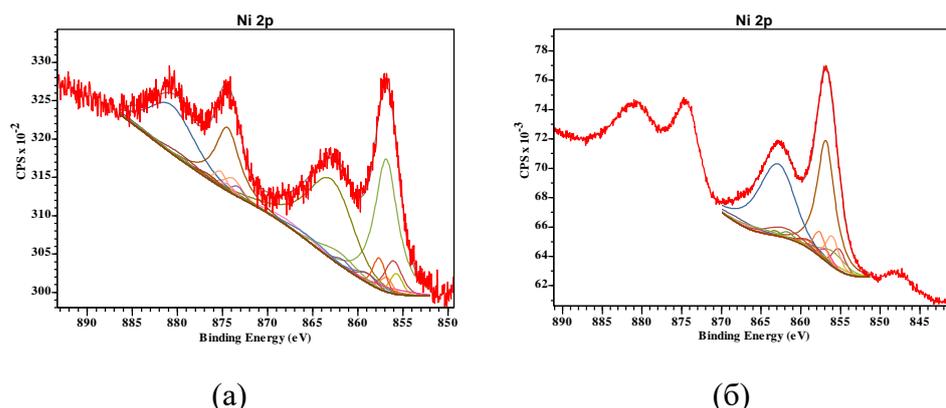


Рис. 1. Фотоэлектронный спектр высокого разрешения подуровня Ni 2p для образца катализатора, полученного методом (а) пропитки, (б) гидротермального осаждения

На основании проведенных исследований можно сделать следующие выводы:

1. Шунгит можно считать перспективным носителем для катализаторов.
2. При синтезе катализаторов методом пропитки удельная площадь поверхности и объем пор композита существенно снижается по сравнению с исходным носителем.
3. Использование метода гидротермального осаждения более предпочтительно при приготовлении катализаторов на основе шунгита, так как этот метод приводит к увеличению площади поверхности композита.
4. Оптимальным временем для синтеза является 30 минут в независимости от метода.
5. Наиболее эффективными прекурсорами активной фазы являются нитрат и ацетат никеля.

Список литературы

1. Luque R., Burange A.S. Heterogeneous Catalysis // ACS In Focus. - 2022. Vol.1 - С. 1-28.
2. Salomé O, Soares G. P. Development of carbon materials as metal catalyst supports and metal-free catalysts for catalytic reduction of ions and advanced oxidation processes // Boletín del Grupo Español del Carbón. - 2016. Vol. 40. - P. 36-41.
3. Gerber I.C., Serp P. A Theory/Experience Description of Support Effects in Carbon-Supported Catalysts // Chemical Reviews. - 2019. Vol.20(2). - P.1250-1349.
4. Игнатов И., Мосин О.В. Состав и структурные свойства природного фуллеренсодержащего минерала шунгита. Математическая модель взаимодействия шунгита с молекулами воды // Науковедение. - 2014. Вып. 2. - С. 1-17.

5. Ignatov I. Carbonaceous Fullerene Containing Nano Mineral Shungite. Properties for Purification of Water Detoxification of Human Body // Nanotechnology Research and Practice. - 2018. Vol. 5(1). - P. 3-13.

Об авторах:

ЩИПАНСКАЯ Елена Олеговна – соискатель, кафедра биотехнологии, химии и стандартизации, ФГБОУ ВО «Тверской государственный технический университет» (170026, г. Тверь, наб. Афанасия Никитина, 22); e-mail: bliznjshka@bk.ru

СТЕПАЧЁВА Антонина Анатольевна – кандидат химических наук, доцент, доцент кафедры биотехнологии, химии и стандартизации, ФГБОУ ВО «Тверской государственный технический университет» (170026, г. Тверь, наб. Афанасия Никитина, 22); e-mail: a.a.stepacheva@mail.ru

МАРКОВА Мария Евгеньевна – кандидат химических наук, доцент кафедры биотехнологии, химии и стандартизации, ФГБОУ ВО «Тверской государственный технический университет» (170026, г. Тверь, наб. Афанасия Никитина, 22); e-mail: mashulikmarkova@gmail.com

ЕМЕЛЬЯНОВА София Денисовна – аспирант 1 года обучения, кафедра биотехнологии, химии и стандартизации, ФГБОУ ВО «Тверской государственный технический университет» (170026, г. Тверь, наб. Афанасия Никитина, 22); e-mail: emelyanovasofiya@rambler.ru

СИДОРОВ Александр Иванович – кандидат химических наук, профессор, профессор кафедры биотехнологии, химии и стандартизации, ФГБОУ ВО «Тверской государственный технический университет» (170026, г. Тверь, наб. Афанасия Никитина, 22); e-mail: sidorov_science@mail.ru

СУЛЬМАН Михаил Геннадьевич – доктор химических наук, профессор, заведующий кафедрой биотехнологии, химии и стандартизации, ФГБОУ ВО «Тверской государственный технический университет» (170026, г. Тверь, наб. Афанасия Никитина, 22); e-mail: sulmanmikhail@yandex.ru

МАТВЕЕВА Валентина Геннадьевна – доктор химических наук, профессор, профессор кафедры биотехнологии, химии и стандартизации, ФГБОУ ВО «Тверской государственный технический университет» (170026, г. Тверь, наб. Афанасия Никитина, 22); e-mail: valenmatveeva@yandex.ru

INFLUENCE OF SYNTHESIS CONDITIONS AND METHOD ON THE STRUCTURE OF CATALYTIC SYSTEMS DEPOSITED ON SCHUNGITE

**E.O. Shchipanskaya, A.A. Stepacheva, M.E. Markova,
S.D. Yemelyanova, A.I. Sidorov, M.G. Sulman, V.G. Matveeva**

Tver State Technical University, Tver

The development of heterogeneous catalytic systems with specified properties makes it possible to solve many problems, including environmental, economic and import substitution problems. In this article, special attention is paid to the use of carbon materials such as schungite as catalyst carriers. In this work, a study of catalytic systems obtained by the deposition of an active metal (nickel) on schungite by methods of wetness impregnation and hydrothermal precipitation is carried out. Data on the effect of synthesis time and the precursor of the active phase on the specific surface area and surface composition of the obtained samples are presented.

Keywords: schungite, heterogeneous catalysis, nickel, specific surface area.

Дата поступления в редакцию: 25.10.2024.

Дата принятия в печать: 01.11.2024.