

ЗАТВЕРДЖУЮ

Заступник директора Інституту фізичної хімії ім.
Л.В. Писаржевського НАН України

академік НАН України

Інститут фізичної хімії

ім. Л.В. Писаржевського

Інституційний код 05417213

М.П.

АНОТОВАНИЙ ЗВІТ

про виконану роботу у 2020 році в рамках реалізації проєкту
із виконання наукових досліджень і розробок

Дизайн та розробка цеоліт- та нановуглець-вмісних каталізаторів із покращеним масоперенесенням для новітньої енергетики на основі водню та метанолу

Назва конкурсу: Підтримка досліджень провідних та молодих учених

Реєстраційний номер Проєкту: 2020.02/0050

Підстава для реалізації Проєкту з виконання наукових досліджень і розробок (реєстраційний номер та назва Проєкту) № 2020.02/0050

Дизайн та розробка цеоліт- та нановуглець-вмісних каталізаторів із покращеним масоперенесенням для новітньої енергетики на основі водню та метанолу

Рішення наукової ради Національного фонду досліджень України щодо визначення переможця конкурсу Підтримка досліджень провідних та молодих учених (назва конкурсу) протокол від «30 жовтня 2020 року № 32

1. ЗАГАЛЬНА ІНФОРМАЦІЯ ПРО ПРОЄКТ

Тривалість виконання Проєкту

Початок – дата укладання Договору про виконання наукових досліджень і розробок;

Закінчення – 2022 рік.

Загальна вартість Проєкту, грн. 9 650 000,00

Вартість Проєкту по роках, грн.:

1-й рік 1 150 000,00

2-й рік 5 000 000,00

3-й рік 3 500 000,00

2. ІНФОРМАЦІЯ ПРО ВИКОНАВЦІВ ПРОЄКТУ

до виконання Проєкту залучено 7 виконавців, з них:

доктори наук 2;

кандидати наук 3;

інші працівники 2

Інформація про виконавців (авторів) Проєкту (в тому числі особи, які залучені до виконання Проєкту за трудовим договором або угодою цивільно-правового характеру: ПІБ, основне місце роботи, посада, науковий ступінь).

Абакумов Олександр Олександрович

Інститут фізичної хімії ім. Л.В. Писаржевського НАН України

Молодший науковий співробітник

Бичко Ігор Богданович
Інститут фізичної хімії ім. Л.В. Писаржевського НАН України
Науковий співробітник
Кандидат хімічних наук

Жох Олексій Олексійович
Інститут фізичної хімії ім. Л.В. Писаржевського НАН України
Науковий співробітник
Кандидат хімічних наук

Карпенко Оксана Сергіївна
Інститут хімії поверхні ім. О.О. Чуйка НАН України
Провідний інженер

Ситник Дмитро Олексійович
Інститут математики НАН України
Старший науковий співробітник
Кандидат фізико-математичних наук

Стрижак Петро Євгенович
Інститут фізичної хімії ім. Л.В. Писаржевського НАН України
Завідувач відділу
Доктор хімічних наук

Трипольський Андрій Іккієвич
Інститут фізичної хімії ім. Л.В. Писаржевського НАН України
Старший науковий співробітник
Доктор хімічних наук

3. ІНФОРМАЦІЯ ПРО ГРАНТООТРИМУВАЧА ТА ОРГАНІЗАЦІЮ(Ї) СУБВИКОНАВЦЯ(ІВ) ПРОЄКТУ

Грантоотримувачем є Інститут фізичної хімії ім. Л.В. Писаржевського НАН України. Виконання проекту не передбачає залучення організацій-субвиконавців.

4. ОПИС ПРОЄКТУ

4.1. Мета Проєкту

Метою проєкту є розробка цеоліт- та нановуглець-вмісних каталізаторів перетворення метанолу до диметилового ефіру та процесів гідрування/дегідрування, які характеризуються підвищеною продуктивністю.

4.2. Основні завдання Проєкту

Основними завданнями проєкту є визначення залежності каталітичних властивостей вуглецевих наноматеріалів та композитів на основі цеоліту ZSM-5 і оксиду алюмінію, від їх структурних характеристик та створення підходів щодо отримання нових каталізаторів з підвищеною активністю та стабільністю у реакціях гідрування, дегідрування та перетворення метанолу.

4.3. Детальний зміст Проєкту:

- Сучасний стан проблеми
Дослідження, реакцій гідрування показали можливість активації водню графенвмісними композитними матеріалами. Отриманий результат став поштовхом для появи нових робіт, що

присвячені гідруванню різних органічних субстратів на вуглецевих наноматеріалах. Показано, що зміна режиму дифузії реагентів у зерні каталізатора з нормального на аномальний, дозволить суттєво підвищити продуктивність таких каталізаторів.

- Новизна Проєкту

Буде запропоновано нові шляхи підвищення продуктивності гетерогенно-каталітичних процесів. Згідно з одним із шляхів передбачається досягти збільшення ефективності процесу шляхом використання компонентів каталізатора із підвищеною каталітичною активністю. Інший шлях передбачає підвищення ефективності, що базується на застосуванні явища аномальної дифузії реагенту в зерні каталізатора.

- Методологія дослідження

Вуглецеві наноматеріали буде синтезовано за відпрацьованими раніше методиками. Дослідження каталітичної активності буде проводитись у стаціонарних та нестаціонарних режимах. Квантово-хімічні розрахунки буде проведено з використанням модуля US GAMESS. Дослідження аномальної дифузії базується на описі експериментальних даних зміни кількості речовини у пористому тілі в часі на підставі рішень рівнянь звичайної та аномальної дифузії, одержаних за початкових та граничних умов, що відповідають експериментальній конфігурації.

5. ОТРИМАНІ НАУКОВІ АБО НАУКОВО-ТЕХНІЧНІ РЕЗУЛЬТАТИ в поточному році/в рамках реалізації Проєкту, зокрема:

В рамках виконання проєкту виконано всі поставлені завдання етапу виконання проєкту та досягнуто всіх індикаторів виконання.

5.1. Опис наукових або науково-технічних результатів, отриманих в рамках виконання Проєкту (із зазначенням їх якісних та кількісних (технічних) характеристик)

Для виконання основного завданнями проєкту, а саме, визначення залежності каталітичних властивостей вуглецевих наноматеріалів та композитів на їх основі з цеолітом ZSM-5 від їх структурних характеристик у реакціях гідрування та дегідрування, на першому етапі було синтезовано нановуглецеві матеріали та композитні каталізатори на їх основі для реакцій гідрування/дегідрування та перетворення метанолу на основі вуглецевих нанотрубок, цеоліту ZSM-5 і оксиду алюмінію.

Встановлено структурно-сорбційні, кислотні властивості, функціональні групи поверхні, кристалічність та морфологію каталізаторів перетворення метанолу на основі вуглецевих нанотрубок, цеоліту ZSM-5 і оксиду алюмінію методами адсорбції-десорбції азоту, піридину, аміаку, електронної мікроскопії, рентгено-фазового аналізу, інфрачервоної спектроскопії. Також встановлено структурні характеристики та функціональний стан поверхні отриманих вуглецевих нанотрубок та зразків відновленого оксиду графену методами адсорбції-десорбції азоту, ПЕМ, СЕМ, рентгено-фазового аналізу, ІЧ, раманівської та рентгено-фотоелектронної спектроскопії. Встановлено значення питомої поверхні, середній розмір пор, загальний об'єм пор, об'єм мікропор, площу поверхні мезопор та зовнішню поверхню зразків.

Отримані результати вказують на наявність у цеолітвмісних каталізаторів кислотних центрів різних типів, що відповідають кислотним центрам слабкої сили та сильним кислотним центрам, типу Льюїса та Бренстеда. Визначено кількість кислотних центрів різних типів для кожного каталізатора. Таким чином, змінюючи склад каталізатора можна ефективно регулювати концентрацію кислотних центрів різних типів. Показано, що отримані каталізатори на основі вуглецевих нанотрубок, цеоліту ZSM-5 і оксиду алюмінію проявляють каталітичну активність у реакціях перетворення метанолу у диметилловий ефір та етилен.

Показано, що ВНТ в основному складаються з циліндричних багатошарових нанотрубок у широкому діапазоні діаметрів. В середині деяких ВНТ виявлено наночастинки металу, що вказує на наявність залишкового каталізатора, який не можна видалити за допомогою азотної кислоти. ВНТ характеризуються середнім діаметром 35 нм та широкими стінками з середньою товщиною стінки 7-8 нм.

Досліджено вплив постсинтетичної обробки за різних температур, та у атмосфері різних газових сумішей вуглецевих нанотрубок та відновлених оксидів графену на їх дефектність та функціональний склад поверхні. Збільшення температури обробки вуглецевих матеріалів в інертній атмосфері та атмосфері водню призводить до зменшення вмісту кисневмісних функціональних груп та збільшення вмісту дефектів. Відновлення в атмосфері водню композитів з нанесеними на вуглецеві нанотрубки наночастинками нікелю призводить до інкапсуляції наночастинок нікелю у вуглецеві нанотрубки.

Виявлено, що характеристики початкового графіту впливають на розміри частинок відповідних ВОГ. Внаслідок відновлення зразків ОГ гідразин-гідратом відбувається незначне збільшення відстані між дефектами та на більш упорядковану, порівняно з ОГ, структуру ВОГ. Обробка ОГ гідразин-гідратом призводить до часткового зменшення вмісту дефектів, натомість термічна обробка призводить до утворення додаткових дефектів.

В синтезованих зразках ВОГ спостерігається присутність ароматичних C=C зв'язків, структурних дефектів та sp^3 -гібридних атомів вуглецю, C—O вмісних, а також гідроксильних та кетонних груп. РФЕ спектри ВОГ, отриманих відновленням гідразин-гідратом, містять лінії C—N, що вказує на функціоналізацію графенової площини азотвмісними групами. Встановлено, що відновлення гідразин-гідратом, призводить до формування менш дефектного ВОГ матеріалу. Ефективність відновлення ОГ та структура отриманого ВОГ визначається природою відновника та умовами відновлення, а також структурою початкового ОГ.

У рамках вирішення проблеми створення композитів з покращеними експлуатаційними характеристиками для процесів перетворення метанолу та гідрування/дегідрування органічних субстратів проведено квантово-хімічне дослідження фізичної та хімічної адсорбції на фуллерені C₆₀ та похідних графену атомарного та молекулярного водню, що є першим етапом для подальшого дослідження впливу функціоналізації фуллеренів та похідних графену на їх адсорбційні властивості. Усі розрахунки виконані методом теорії функціонала густини (DFT) з обмінно-кореляційним функціоналом B3LYP і базисним набором 6-31G(d,p). Показано, що енергія утворення двократно гідрогенізованої молекули HC₆₀H при дисоціативній адсорбції молекули водню залежить від будови кінцевого продукту. Вона найнижча для структури, утвореної при приєднанні двох атомів Гідрогену і відповідає екзотермічній реакції. В інших випадках реакція дисоціативної адсорбції молекули водню має ендотермічний характер.

Методом DFT показано, що в адсорбційному комплексі H₂·C₆₀ молекула водню розміщена копланарно до площини шестичленного циклу над його центром. Фізична адсорбція молекули H₂ молекулою C₆₀ не призводить до зміни просторової структури компонентів комплексу, а відповідна енергія його утворення становить 1,2 кДж/моль.

За результатами виконання першого етапу проєкту підготовано науковий звіт про проміжні результати реалізації Проєкту, оформлений відповідно до ДСТУ 3008:2015 «Інформація та документація. Звіти у сфері науки і техніки. Структура та правила оформлювання», надіслано до друку 3 статті.

5.2. За наявності науково-технічної продукції обґрунтування її переваг у порівнянні з існуючими аналогами

Проект не передбачає створення науково-технічної продукції.

5.3. Практична цінність отриманих результатів реалізації Проєкту для економіки та суспільства (стосується проєктів, що передбачають проведення прикладних наукових досліджень і науково-технічних розробок)

Проект не передбачає проведення прикладних наукових досліджень і науково-технічних розробок.

5.4. Опис шляхів та способів подальшого використання результатів виконання Проєкту в суспільній практиці.

Одержані нові знання щодо каталітичних властивостей матеріалів на основі нановуглецевих структур та кінетичних особливостей реакцій, що каталізуються такими структурами, знайдуть своє широке використання при створенні нових каталізаторів та проектуванні хімічних процесів та апаратів.

Примітка: Анотований звіт не містить відомостей, заборонених до відкритого опублікування

Науковий керівник Проєкту

чл.-кор. НАН України
Стрижак П.Є.

