

ВЛИЯНИЕ ПРИРОДЫ ЩЕЛОЧНОГО МЕТАЛЛА НА АКТИВНОСТЬ УГЛЕРОДНЫХ НАНОВОЛОКОН В КАТАЛИТИЧЕСКОМ РАЗЛОЖЕНИИ МУРАВЬИНОЙ КИСЛОТЫ

© 2025 г. В. В. Чесноков^а, *, И. П. Просвирин^а, Е. Ю. Герасимов^а,
А. С. Милюшина^а

^аФИЦ Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН,
просп. Акад. Лаврентьева, 5, Новосибирск, 630090 Россия

*e-mail: chesn@catalysis.ru

Поступила в редакцию 31.03.2025 г.

После доработки 10.05.2025 г.

Принята к публикации 28.05.2025 г.

Изучены каталитические свойства углеродных нановолокон, модифицированных щелочными металлами, в реакции разложения муравьиной кислоты. Установлено, что каталитическая активность растет в ряду 4% LiOH/УНВ, 4% NaOH/УНВ, 4% KOH/УНВ, т.е. чем выше основность щелочного металла, тем выше активность катализатора. Природа щелочного металла слабо влияет на селективность в реакции разложения муравьиной кислоты на УНВ. Протекает преимущественно реакция дегидрирования муравьиной кислоты с образованием H₂ и CO₂. В случае катализаторов KOH/УНВ с помощью ряда физических методов исследования показано, что щелочная обработка приводит к модификации поверхности УНВ ионами калия, которые в виде функциональных групп равномерно распределены по углеродной поверхности; кроме того, при повышенном содержании нанесенного гидроксида калия присутствуют наночастицы гидрокарбоната калия.

Ключевые слова: муравьиная кислота, разложение, углеродные нановолокна, щелочная обработка, гидроксид калия

DOI: 10.31857/S0453881125030031

1. ВВЕДЕНИЕ

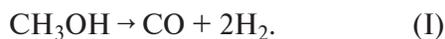
Водородная энергетика – отрасль энергетики, основанная на применении водорода в качестве средства для зарядки, транспортировки, производства и потребления энергии. Водород выбран как наиболее распространенный элемент в космосе, теплота его сгорания максимальная, а продуктом сгорания в кислороде является вода. Водород, получаемый из возобновляемых ресурсов, – многообещающий потенциальный источник чистой энергии.

С помощью низкотемпературных топливных элементов молекулярный водород можно эффективно использовать для производства электроэнергии. К сожалению, физические свойства водорода затрудняют его хранение и транспортировку. Интерес к водороду как высокоэффективному и экологически чистому источнику энергии обуславливает необходимость поиска удобных и безопасных способов его хранения и транспортировки.

Разработка материалов, обратимо поглощающих и выделяющих водород, далека до завершения. В качестве носителей водорода были предложены следующие соединения: боран аммиака (БА), метанол, аммиак, гидразингидрат и жидкие органические носители водорода (ЛОНС).

Боран аммиака – химическое соединение с формулой H₃NBH₃. Бесцветное или белое твердое вещество представляет собой простейшее молекулярное соединение бор–азот–гидрид. Он привлек внимание исследователей как источник водородного топлива [1]. Генерация водорода в результате гидролиза борана аммиака (БА) протекает на гетерогенных катализаторах. Эффективное выделение водорода при гидролизе БА происходит на наночастицах рутения на углеродном носителе. Препятствием для практического применения борана аммиака является его малая доступность.

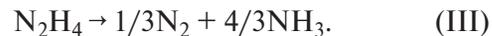
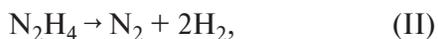
Метанол можно использовать в качестве материала для хранения водорода и транспортировки, поскольку при комнатной температуре он представляет собой жидкость и содержит 12.6% водорода [2–4]. Риформинг метанола осуществляют путем его разложения по реакции:



Однако современный метод получения водорода из метанола (риформинг метанола) осуществляется при высоких температурах (более 200°C) и высоких давлениях (25–50 бар), что ограничивает возможности его применения. Основная проблема риформинга метанола – это дезактивация катализаторов в результате зауглероживания. Процесс разложения метанола неэффективен вследствие образования большого количества ядовитого монооксида углерода, который при использовании в топливных элементах дезактивирует платиновые электроды.

Аммиак является безуглеродным носителем, который обеспечивает высокую плотность энергии [5, 6]. В жидком аммиаке содержится в 1.7 раз больше водорода, чем в жидком водороде. Транспорт энергии водорода в аммиачном виде в 20 раз дешевле транспортировки сжатого эквивалентного количества водорода. Таким образом, предполагается, что аммиак с его налаженной транспортной сетью мог бы обеспечить практичную систему следующего поколения для транспортировки энергии, хранения и применения для выработки электроэнергии. Для генерации водорода из аммиака необходимы высокоэффективные катализаторы. Лучшими свойствами обладают рутениевые катализаторы, высокая удельная производительность которых по водороду при достаточной степени разложения аммиака достигается при температурах процесса 440–500°C. Соответственно к недостаткам аммиачного метода получения водорода относятся высокие температуры процесса и высокая стоимость катализатора.

Гидразингидрат ($\text{N}_2\text{H}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$) можно использовать в качестве источника водорода, учитывая высокое содержание водорода (8.0 мас. %), термическую стабильность и нахождение в жидком состоянии при комнатной температуре [7, 8]. Водород легко выделяется в процессе каталитического разложения гидразингидрата, которое может идти по двум маршрутам:



Полное разложение (II) является идеальным способом получения водорода. При неполном разложении (III) образуется аммиак, который не только снижает выход водорода, но и отравляет катализаторы топливных элементов, а также окружающую среду. Чтобы реализовать коммерческое применение гидразингидрата в качестве материала для производства водорода весьма желательны высокоэффективные катализаторы для его полного разложения. Следует также отметить, что гидразингидрат токсичен, и его трудно синтезировать из молекулярного азота.

Технология хранения водорода с использованием жидкого органического носителя (Liquid Organic Hydrogen Carrier, ЛОНС) обеспечивает решение задачи хранения и транспортировки водорода за счет химического связывания. Два ключевых процесса технологии ЛОНС – это гидрирование и дегидрирование органического носителя, в качестве которого выступают в основном ароматические соединения. Еще в 1980-х гг. было предложено применять толуол [9, 10]. Гравиметрическая плотность хранения водорода в метилциклогексане составляет 6.1 мас. %. Поглощение водорода происходит в каталитической реакции гидрирования толуола (ЛОНС–). Реакцию ведут при давлениях 30–50 бар, температурах 150–200°C. В результате гидрирования образуется соответствующее насыщенное соединение (ЛОНС+). Дегидрирование метилциклогексана проводят при температуре 350°C с использованием катализатора Pt/Al₂O₃ [11]. Вся система известна как метилциклогексан-толуол-водородная система [12–14].

В последнее время среди жидких органических переносчиков водорода (ЛОНС) особое внимание привлекает муравьиная кислота (МК). Связано это с тем, что МК характеризуется высоким содержанием водорода (4.4 мас. %), химической стабильностью и нетоксичностью. Кроме того, муравьиную кислоту можно производить путем переработки биомассы [15, 16]. МК может быть синтезирована путем химических превращений целлюлозы [17, 18]. В разложении МК наиболее широко изучены гетерогенные катализаторы на основе благородных металлов, таких как Pd, Pt, Au, Ru, Ag и их сплавов [19–26]. Благородные металлы демонстрируют высокую активность и селективность в разложении муравьиной кислоты. Однако эти катализаторы дорогие, что ограничивает их широкое применение. Поэтому проводятся исследования катализаторов на

основе переходных металлов [27–33], которые, однако, уступают по активности и селективности катализаторам на основе благородных металлов.

В последние годы большое внимание уделяется карбокатализу. Каталитическую активность углеродных наноматериалов обеспечивает их способность стабилизировать свободные радикалы [34] и наличие кислотно-основных центров на углеродной поверхности [35]. Углеродные катализаторы недороги и легкодоступны. Наиболее подходящим материалом для создания катализатора разложения муравьиной кислоты являются углеродные нановолокна (УНВ), которые обладают высокой удельной поверхностью и развитой пористостью. Проведенные ранее эксперименты по разложению муравьиной кислоты на УНВ показали, что они способны вести разложение муравьиной кислоты преимущественно с образованием водорода и углекислого газа [36]. В то же время активность УНВ невысока, т.к. углеродная поверхность обладает незначительным количеством кислотно-основных центров. Разложение муравьиной кислоты на металлах происходит по гомолитическому механизму. Однако муравьиная кислота имеет кислотный характер и должна интенсивно взаимодействовать с основными центрами. Для увеличения количества и силы основных центров на углеродной поверхности проводилась щелочная обработка УНВ. Установлено [36], что щелочная обработка УНВ в растворе гидроксида натрия приводит к существенному повышению каталитической активности в разложении муравьиной кислоты, а также незначительно увеличивает селективность реакции, идущей с образованием водорода и CO_2 . Для сравнения были изучены каталитические свойства образцов УНВ(NaOH) и 0.2% Pt/УНВ в разложении муравьиной кислоты [36]. Установлено, что активность катализатора 0.2% Pt/УНВ незначительно превышает активность и селективность УНВ(NaOH).

Как известно, электроотрицательность щелочных элементов уменьшается от лития до калия. Таким образом, сила щелочей возрастает в следующей последовательности: гидроксид лития, гидроксид натрия, гидроксид калия. Поэтому интересно было исследовать влияние гидроксидов щелочных металлов на каталитическую активность и селективность углеродных нановолокон, обработанных в различных щелочах, в реакции разложения муравьиной кислоты.

2. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

2.1. Синтез УНВ и катализаторов на их основе

УНВ были получены путем разложения метана на катализаторе $\text{Ni-Cu/Al}_2\text{O}_3$ при температуре 650°C [37–42].

В реакции разложения муравьиной кислоты исследовали как исходные синтезированные УНВ, так и УНВ, поверхность которых была модифицирована щелочными добавками. Синтез MeOH/УНВ проводили пропиткой УНВ водными растворами 1.5 мас. % MeOH (где $\text{Me} - \text{Na, K, Li}$). Раствор выпаривали и образец сушили при $90-100^\circ\text{C}$.

2.2. Использованные реактивы и материалы

В работе применяли такие реактивы как муравьиная кислота (ч. д. а., ГОСТ 5848-73), гидроокиси натрия (ч. д. а., ГОСТ 2263-79), калия (ч. д. а., ГОСТ 24363-80) и лития (ч. д. а., ТУ 6-09-37-63-85).

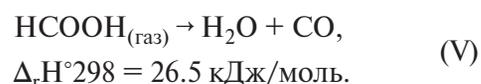
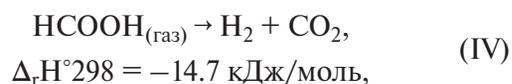
Для хроматографического анализа использовали газы следующей чистоты: аргон (99.998%), водород (99.99%) и гелий (99.995%).

2.3. Методика проведения реакции разложения муравьиной кислоты

Реакцию разложения муравьиной кислоты изучали с помощью лабораторной установки, схема которой представлена на рис. 1. Основными частями установки являются реактор, установленный в печь, хроматограф для анализа газовой смеси на выходе из реактора, барботер и регулятор расхода газа.

Реактор помещали в печь. Печь разогревали до необходимой температуры. Аргон насыщали парами муравьиной кислоты, проходящими через стеклянную емкость (барботер) с жидкой муравьиной кислотой. Далее газ-носитель, насыщенный парами муравьиной кислоты, поступал в реактор.

Разложение муравьиной кислоты в газовой фазе может происходить по двум маршрутам: по реакции дегидрогенизации с образованием H_2 и CO_2 (IV) и по реакции дегидратации с образованием CO и H_2O (V):



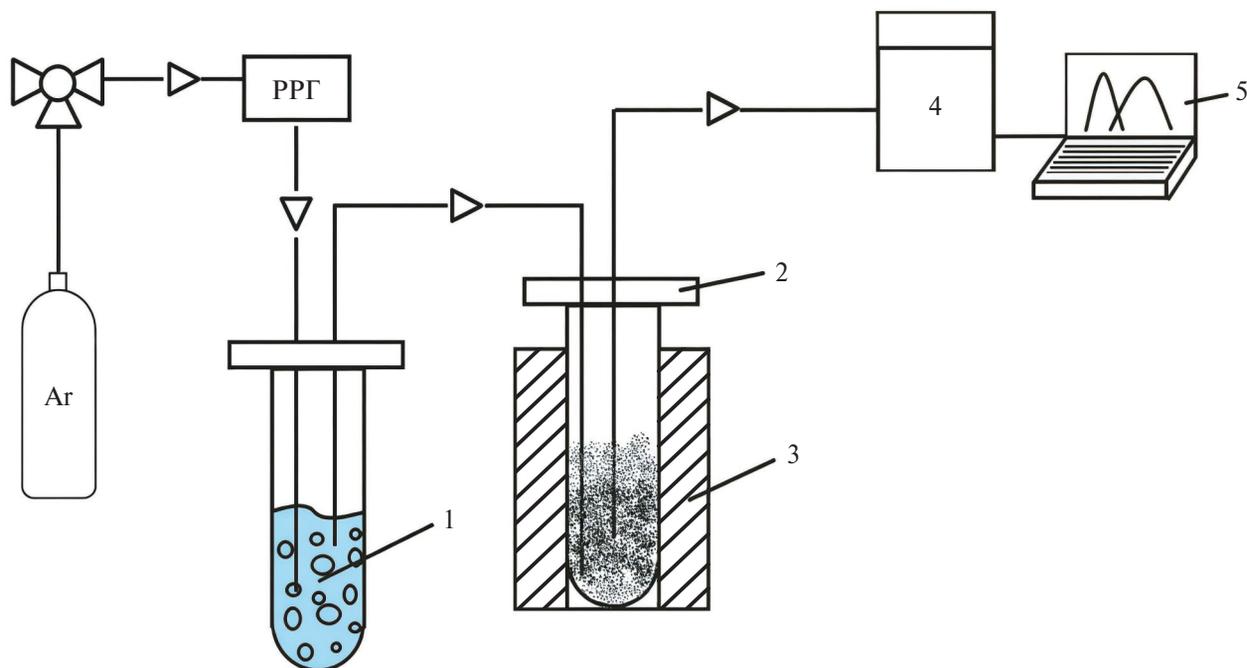


Рис. 1. Схема лабораторной установки для изучения разложения МК: 1 – барботер с муравьиной кислотой; 2 – реактор; 3 – печь; 4 – хроматограф; 5 – ПК.

Конверсию (X) МК находили как отношение суммы концентраций CO и CO_2 к начальной концентрации МК. Начальная концентрация муравьиной кислоты составляла 2%.

$$X = \frac{C_{\text{CO}} + C_{\text{CO}_2}}{C_{\text{МК}}} \quad (1)$$

Селективность образования CO_2 (H_2) рассчитывали как отношение концентрации CO_2 к сумме концентраций CO и CO_2 .

$$S = \frac{C_{\text{CO}_2}}{C_{\text{CO}} + C_{\text{CO}_2}} \quad (2)$$

2.4. Физико-химические методы исследования катализаторов

Газохроматографический анализ продуктов реакции. Маршрут реакции разложения муравьиной кислоты зависит от используемого катализатора. Состав газообразных продуктов анализировали с помощью газового хроматографа ГХ-1000 (ХРОМОС, Россия). Хроматографический метод низкочувствителен к CO , поэтому окись углерода перед анализом подавали в метанатор для преобразования в метан.

Электронно-микроскопические исследования. Структуру и микроструктуру образцов изучали ме-

тодом просвечивающей электронной микроскопии высокого разрешения (ПЭМВР) с применением электронного микроскопа ThemisZ (Thermo Fisher Scientific, США) с ускоряющим напряжением 200 кВ и предельным разрешением по решетке 0.07 нм. Запись изображений осуществляли с помощью ПЗС матрицы Ceta 16 (Thermo Fisher Scientific, США).

Рентгеноспектральные исследования. РФЭ-спектры регистрировали на фотоэлектронном спектрометре фирмы SPECS (Германия) с использованием излучения AlK_α ($h\nu = 1486.6$ эВ, 150 Вт). Шкала энергий связи ($E_{\text{св}}$) была предварительно откалибрована по положению пиков основных уровней золота и меди $\text{Au}4f_{7/2}$ (84.0 эВ) и $\text{Cu}2p_{3/2}$ (932.67 эВ). Как обзорные спектры, так и отдельные спектральные регионы ($\text{Pt}4f$, $\text{C}1s$, $\text{N}1s$ и $\text{O}1s$) записывали при энергии пропускания анализатора – 20 эВ. Спектральный анализ и деконволюция измеренных фотоэлектронных спектров проводилась с помощью программы XPS Peak 4.1 [43].

Рентгенофазовые исследования. Фазовый состав образцов исследовали рентгенографическим методом. Дифракционные данные были получены на дифрактометре ARL X'TRA (Thermo Fisher Scientific, Швейцария) с использованием излучения CuK_α с длиной волны 1.54184\AA сканированием по точкам.

Исследование поверхности и пористости образца. Удельную поверхность и пористость получаемых образцов исследовали методом Брунауэра–Эммета–Теллера (БЭТ) с помощью прибора ASAP-2400 (Micromeritics, США).

3. РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

3.1. Каталитическое разложение муравьиной кислоты на УНВ, модифицированных различными щелочными металлами

Результаты по каталитическому разложению муравьиной кислоты на УНВ, модифицированных щелочными металлами (литием, натрием и калием), представлены на рис. 2. Природа щелочного металла слабо влияет на селективность реакции разложения муравьиной кислоты на УНВ. Идет преимущественно реакция дегидрирования муравьиной кислоты с образованием H_2 и CO_2 .

Из рис. 2 видно, что распад 50% муравьиной кислоты на углекислый газ и водород на образце 4% LiOH/УНВ происходит при 233°C, на 4% NaOH/УНВ – при 221°C, на 4% KOH/УНВ – при 212°C. Таким образом, каталитическая активность возрастает в последовательности: 4% LiOH/УНВ, 4% NaOH/УНВ, 4% KOH/УНВ. Следовательно,

чем выше основность щелочного металла, тем выше активность катализатора. В связи с этим были изучены образцы KOH/УНВ с различным содержанием щелочного металла калия.

3.2. Термическое и каталитическое разложение муравьиной кислоты на УНВ и катализаторах KOH/УНВ

Поскольку гидроксид калия обладает более сильными основными свойствами по сравнению с гидроксидами лития и натрия, то были проведены детальные кинетические исследования активности и селективности катализаторов KOH/УНВ в реакции разложения муравьиной кислоты. Результаты по термическому и каталитическому разложению муравьиной кислоты на УНВ и катализаторах KOH/УНВ представлены на рис. 3.

При термическом процессе муравьиная кислота полностью разлагается до углекислого газа и водорода при 450°C, причем селективность в образовании водорода снижается с 99 до 91% с увеличением конверсии. При каталитическом разложении муравьиной кислоты на УНВ полная конверсия наблюдается при более низкой (420°C) температуре. Селективность уменьшается по сравнению с термическим процессом и составляет 99–87% в зависимости от степени конверсии

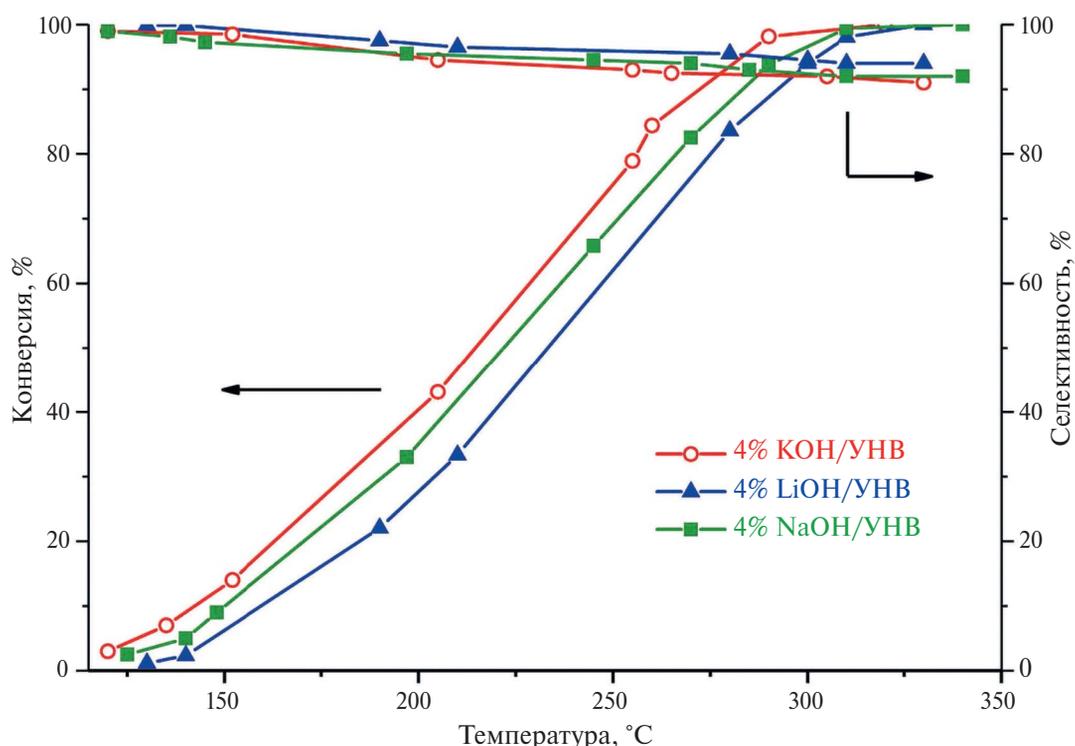


Рис. 2. Разложение муравьиной кислоты на УНВ, модифицированных щелочными металлами.

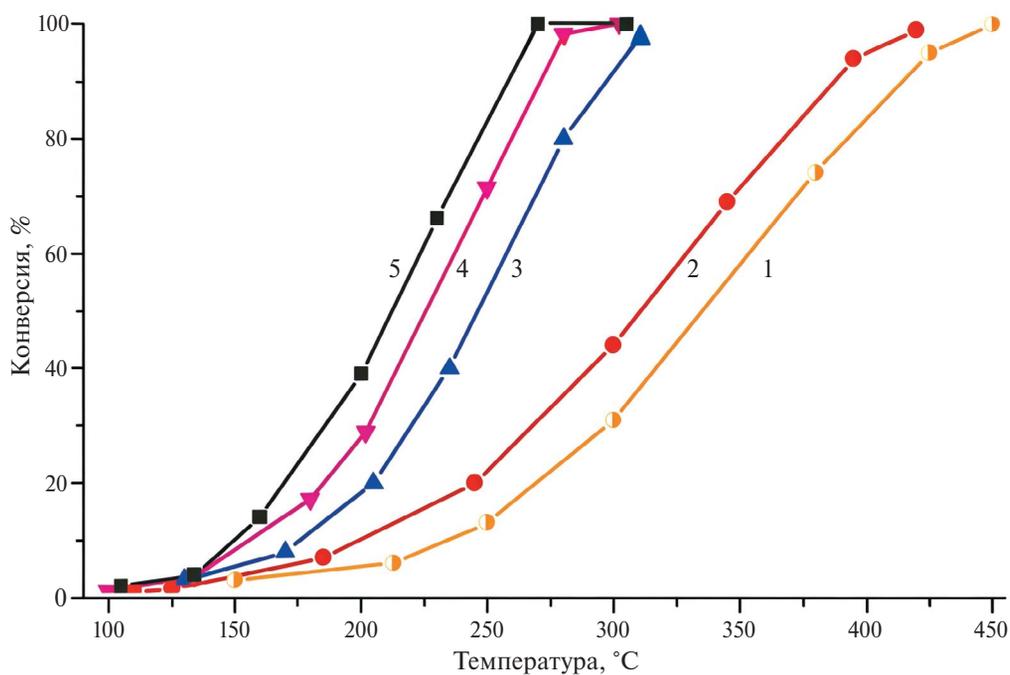


Рис. 3. Зависимости конверсии от температуры при термическом (1) и каталитическом разложении муравьиной кислоты на УНВ (2), 1% КОН/УНВ (3), 2% КОН/УНВ (4) и 4% КОН/УНВ (5).

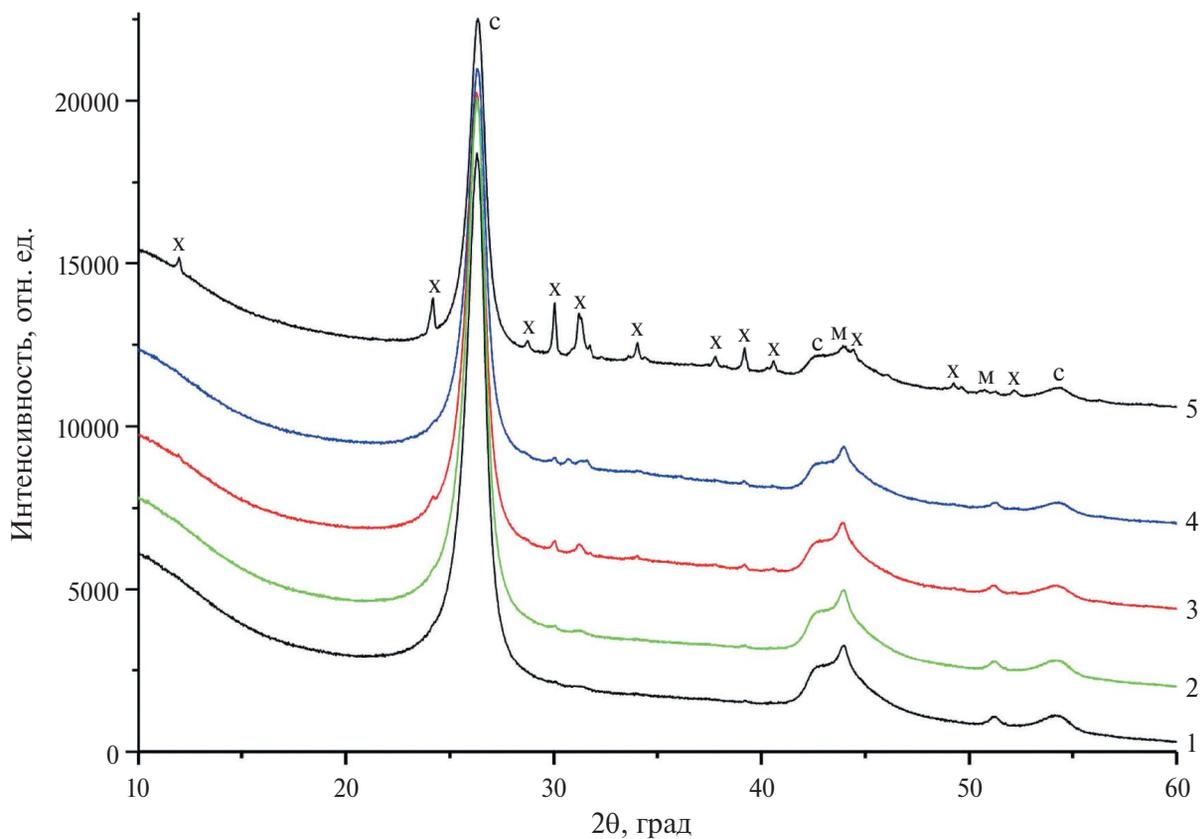


Рис. 4. Дифрактограммы образцов КОН/УНВ с различным содержанием гидроксида калия: 1 – УНВ; 2 – 0.6% КОН/УНВ; 3 – 1% КОН/УНВ; 4 – 2% КОН/УНВ; 5 – 4% КОН/УНВ. Обозначения: с – графит; х – гидрокарбонат калия; м – остатки Ni-Cu-катализатора, на котором выращивали УНВ.

муравьиной кислоты. Т.е. в присутствии УНВ активность растет, а селективность немного падает.

Активность катализатора резко возрастает при создании основных центров на углеродной поверхности после обработки в щелочи (KOH). Из рис. 3 видно, что кинетические кривые конверсии муравьиной кислоты над катализаторами KOH/УНВ смещаются в низкотемпературную область по сравнению с исходными УНВ. Степень смещения зависит от концентрации гидроксида калия в катализаторе. Распад 50% муравьиной кислоты на углекислый газ и водород на образце 4% KOH/УНВ происходит при 212°C, на 2% KOH/УНВ – при 226°C, на 1% KOH/УНВ – при 244°C, на УНВ – при 310°C, а при термическом распаде – при 336°C. Особенно сильно каталитическая активность растет при увеличении концентрации KOH в катализаторе от 0 до 1%, дальнейшее повышение концентрации KOH до 4% оказывает

менее заметный эффект. На всех катализаторах KOH/УНВ идет преимущественно реакция дегидрирования муравьиной кислоты с образованием H_2 и CO_2 .

3.3. Рентгеновское исследование УНВ после щелочной обработки в растворе KOH

На УНВ был нанесен гидроксид калия в количестве 0,6, 1, 2 и 4 мас. %. На рис. 4 представлены дифракционные картины исследованных образцов.

Исходный образец УНВ содержит рефлексы графита и рефлексы, относящиеся к никель-медному сплаву. Наличие никель-медного сплава объясняется присутствием в образцах остатков катализатора роста УНВ. Из рис. 4 также видно, что при добавлении 0,6 мас. % гидроксида калия к УНВ на дифрактограммах дополнительные максимумы не наблюдаются. Увеличение количества нанесенного гидроксида калия приводит

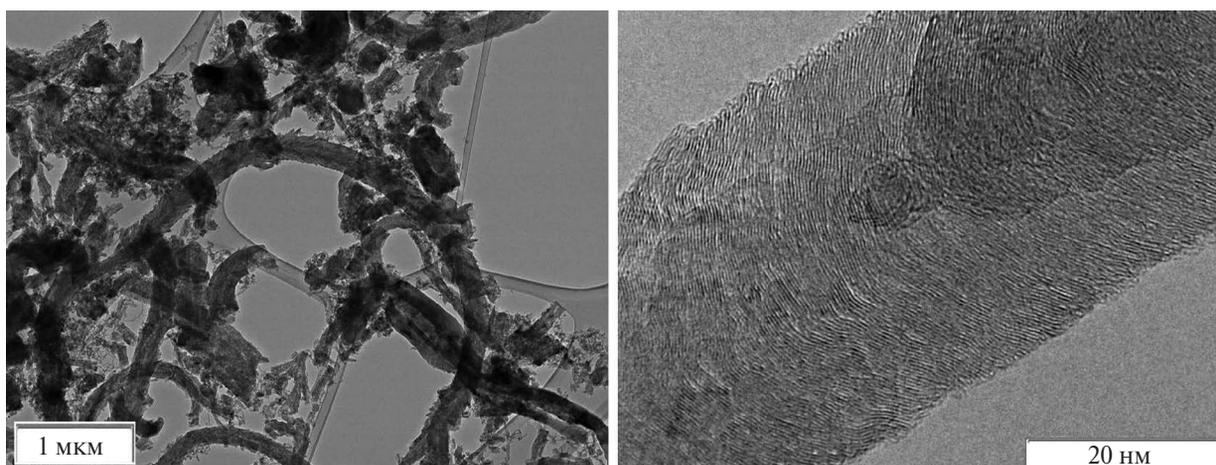


Рис. 5. Электронно-микроскопические снимки исходных углеродных нановолокон при разном увеличении.

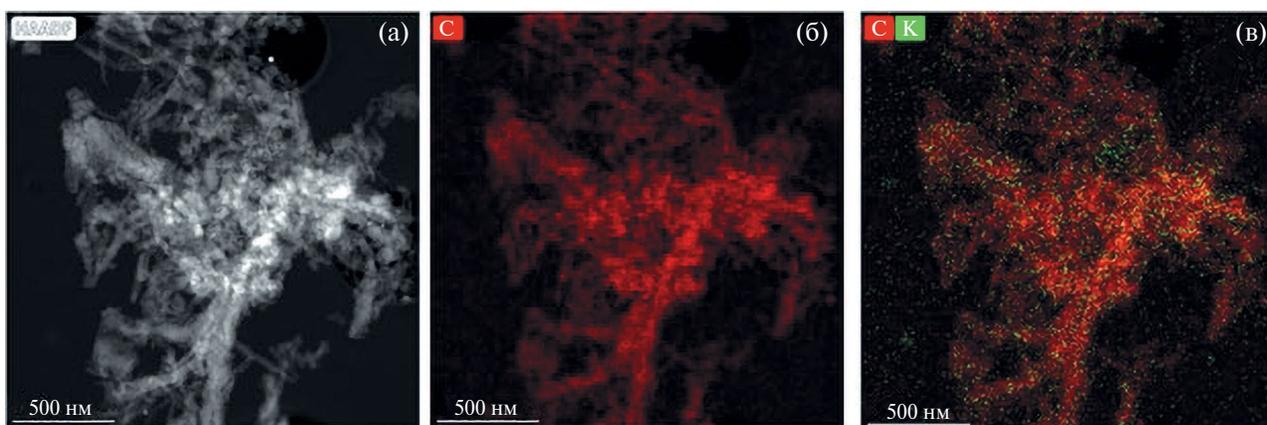


Рис. 6. HAADF-изображение образца 4% KOH/УНВ (а), картирование по углероду (б) и по углероду и калию (в).

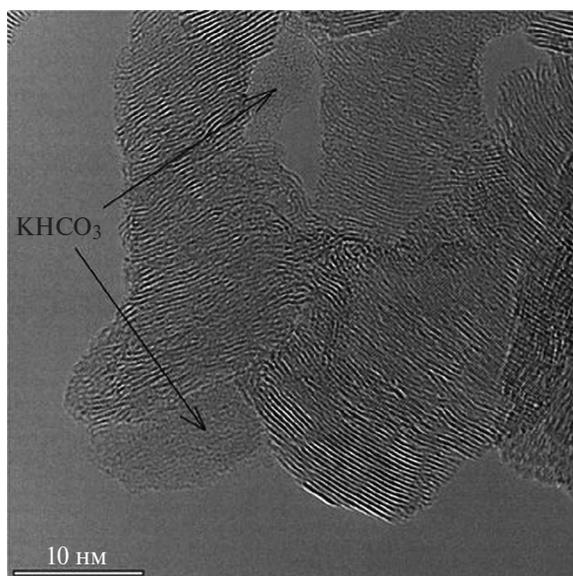


Рис. 7. Электронно-микроскопический снимок образца катализатора 4% КОН/УНВ при высоком увеличении.

к появлению на рентгенограмме небольших максимумов гидрокарбоната калия, а не гидроксида калия. На воздухе гидроксид калия взаимодействует с CO_2 с образованием гидрокарбоната. Повышение количества нанесенного гидроксида ка-

лия до 4 мас. % приводит к значительному росту интенсивности пиков гидрокарбоната.

Из сопоставления кинетических и рентгеновских данных следует, что каталитическая активность меняется не симбатно с концентрацией фазы гидрокарбоната калия. Действительно, увеличение концентрации нанесенного гидроксида калия от 0 до 2% приводит к появлению следовых количеств фазы гидрокарбоната калия, тогда как каталитическая активность возрастает значительно. Наоборот, изменение концентрации нанесенного гидроксида калия от 2 до 4% приводит к резкому росту количества фазы гидрокарбоната калия, а каталитическая активность повышается незначительно.

Каталитическая активность не меняется симбатно концентрации гидрокарбоната калия в катализаторе. Следовательно, можно предположить, что в катализаторе калий присутствует не только в виде гидрокарбоната калия, а также в виде функциональных групп на углеродной поверхности УНВ. В связи с этим были проведены электронно-микроскопические и РФЭС исследования состояния калия в катализаторе 4% КОН/УНВ.

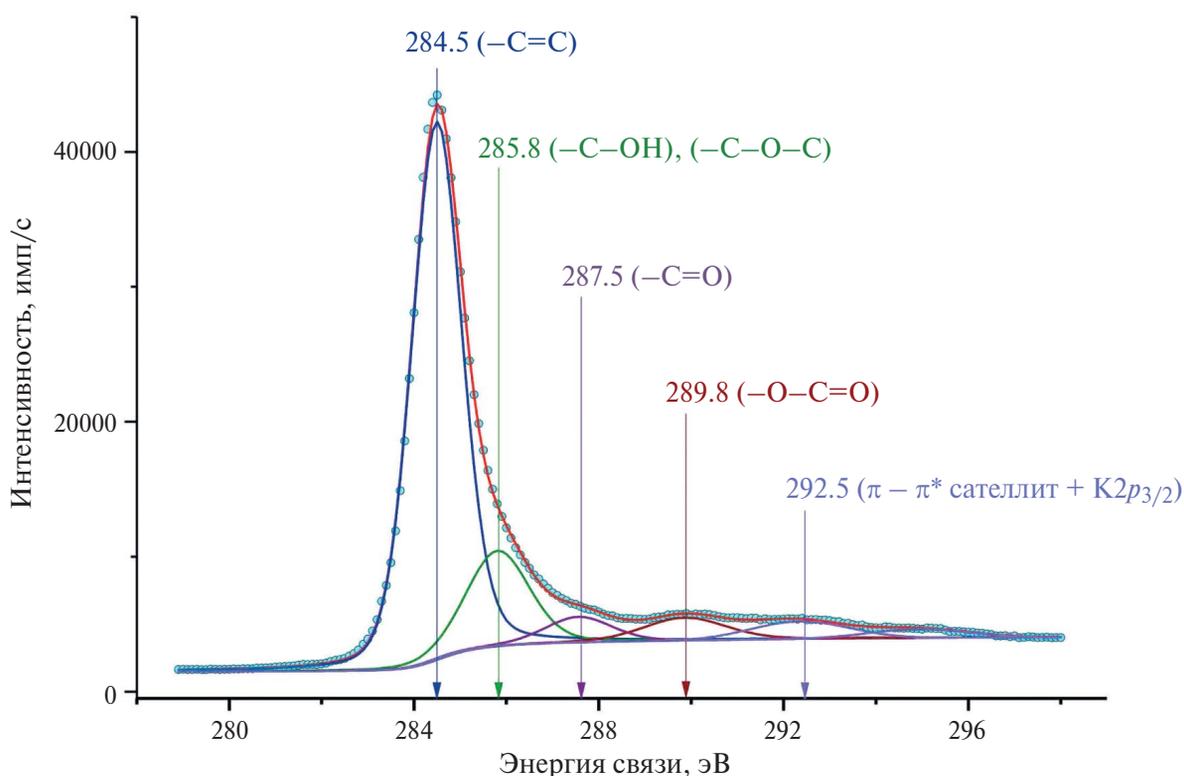
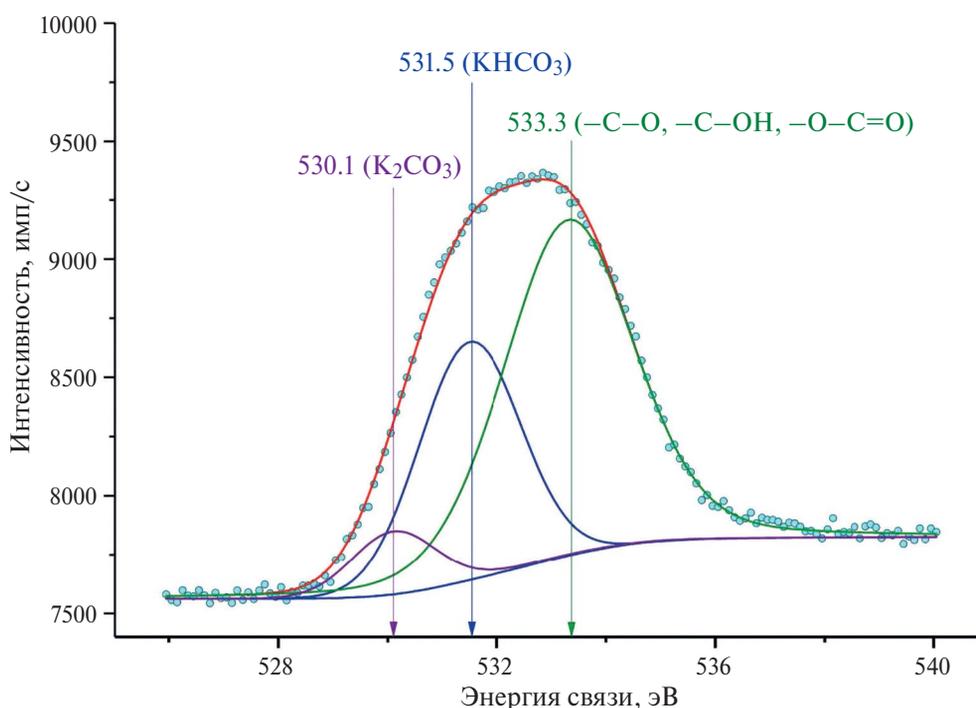


Рис. 8. РФЭС-спектры $\text{C}1s$ и $\text{K}2p$ образца 4% КОН/УНВ.

Таблица 1. Вклад индивидуальных состояний углерода в общий спектр $C1s$ образца углеродного волокна, модифицированного гидроксидом калия

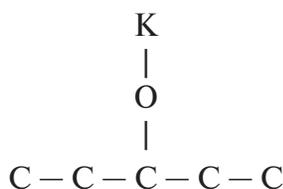
Образец	$-C=C$, %	$-C-OH$, $-C-O-C$, %	$-C=O$, %	$-O-C=O$, %
4% КОН/УНВ	73.7	16.4	4.7	5.2

**Рис. 9.** РФЭ-спектр $O1s$ образца 4% КОН/УНВ.

3.4. Электронно-микроскопическое исследование углеродных нановолокон УНВ после щелочной обработки в растворе КОН

На рис. 5 приведен электронно-микроскопический снимок УНВ, использовавшихся в работе. На снимке можно увидеть стопчатое расположение базальных плоскостей графита. Удельная поверхность УНВ равна $100 \text{ м}^2/\text{г}$, а их диаметр составляет $40\text{--}200 \text{ нм}$.

Из рис. 6 видно, что калий в катализаторе 4% КОН/УНВ равномерно распределен по УНВ и находится в высокодисперсном состоянии. Основная часть калия находится в виде функциональных групп на поверхности углерода, вероятно всего, $C-O-K$ -групп:



Кроме того, в образце 4% КОН/УНВ наблюдаются наночастицы гидрокарбоната калия, что согласуется с результатами рентгенофазового анализа. Размер наночастиц гидрокарбоната калия составляет $3\text{--}10 \text{ нм}$ (рис. 7).

Таким образом, гидроксид калия стабилизируется в разных состояниях: при низких концентрациях, наиболее вероятно, в виде $C-O-K$ -групп, а при высокой концентрации появляются наночастицы гидрокарбоната калия.

3.5. Исследование методом РФЭС углеродных нановолокон, модифицированных гидроксидом калия

На рис. 8 представлены РФЭ-спектры $C1s$ и $K2p$ для образца 4% КОН/УНВ. Анализ фотоэлектронного спектра $C1s$ позволяет сделать вывод о том, что интенсивный пик со значением энергии связи 284.5 эВ относится к графитоподобному углероду (sp^2 -гибридизация).

Таблица 2. Состав поверхности образца 4% КОН/УНВ

Образец	К, ат. %	С, ат. %	О, ат. %
4% КОН/УНВ	0.7	96.3	3.0

В спектре также присутствуют пики, соответствующие углероду, содержащему в своем составе кислородсодержащие функциональные группы (C=O, C–O, C–OH, O–C=O). Вклад этих состояний в общий спектр C1s приведен в табл. 1.

Дополнительно в спектре наблюдается пик, характерный для калия (K2p_{3/2}). Однако он перекрывается с сателлитом от углерода, связанного с электронным переходом $\pi \rightarrow \pi^*$. В этом случае корректное определение содержания калия на поверхности существенно затруднено. Поэтому дополнительно был записан пик калия (K2s), который и был использован для этой цели.

На рис. 9 представлен спектр O1s изученного образца. Разложение на индивидуальные компоненты показало присутствие в спектре O1s пиков со значениями энергии связи 530.1 и 531.5 эВ, характерных для калия в составе K₂CO₃ и KHCO₃ [44], что согласуется с рентгеновскими данными. Широкий пик с $E_{св}$ около 533 эВ относится к кислороду в составе углеродсодержащих функциональных групп (C–O, C–OH, O–C=O).

Состав поверхности углеродного нановолокна, модифицированного гидроксидом калия, показан в табл. 2.

На основании проведенных исследований можно высказать предположение о механизме реакции разложения муравьиной кислоты. Как видно из кинетических исследований, сила основных центров щелочных металлов оказывает влияние на активность катализаторов MeOH/УНВ, следовательно, лимитирующей стадией реакции разложения муравьиной кислоты является взаимодействие муравьиной кислоты с щелочным металлом, стабилизированным на углеродной поверхности УНВ (Me–O–C).

4. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Проведены эксперименты по разложению муравьиной кислоты на углеродных нановолокнах (УНВ) с целью получения чистого водорода. Показано, что углеродные нановолокна способны вести разложение муравьиной кислоты преимущественно с образованием водорода и углекислого газа. Изучена каталитическая активность углеродных нановолокон, модифицированных

щелочными металлами. Установлено, что каталитическая активность образцов растет в последовательности: 4% LiOH/УНВ, 4% NaOH/УНВ, 4% КОН/УНВ, – т.е. чем выше основность щелочного металла, тем более активный катализатор. Следовательно, лимитирующей стадией реакции разложения муравьиной кислоты является взаимодействие муравьиной кислоты с щелочным металлом, стабилизированным на углеродной поверхности УНВ в виде функциональных групп Me–O–C. Природа щелочного металла слабо влияет на селективность в реакции разложения муравьиной кислоты УНВ. Так, преимущественно протекает реакция дегидрирования муравьиной кислоты с образованием H₂ и CO₂. Методами рентгенофазового анализа, РФЭС и электронной микроскопии для катализаторов КОН/УНВ показано, что щелочная обработка приводит к модификации поверхности УНВ ионами калия, которые в виде функциональных групп равномерно распределены по углеродной поверхности; кроме того, при повышенном содержании нанесенного гидроксида калия присутствуют наночастицы гидрокарбоната калия.

ФИНАНСИРОВАНИЕ

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и Высшего образования Российской Федерации, проект № FWUR-2024-0036.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов, требующего раскрытия в данной статье.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Gil-San-Millan R., Grau-Atienza A., Johnson D.T., Rico-Frances S., Serrano E., Linares N., García-Martínez J. // Int. J. Hydrogen Energy. 2018. V. 43. № 36. P. 17100.
2. Jiménez D.G., Delgado J.J., Lefferts L., Faria J., Calvino J.J., Cauqui M.A. // Nanomaterials. 2019. V. 9. № 11. P. 1582.
3. Nielsen M., Alberico E., Baumann W., Drexler H.-J., Junge H., Gladiali S., Beller M. // Nature. 2013. V. 495. P. 85.
4. Капран А.Ю., Орлик С.Н. // Теоретическая и экспериментальная химия. 2017. Т. 53. № 1. С. 3.
5. Valera-Medina A., Xiao H., Owen-Jones M., David W.I.F., Bowen P.J. // Prog. Energy Combust. Sci. 2018. V. 69. P. 63.

6. Борисов В.А., Иост К.Н., Петрунин Д.А., Темерев В.Л., Муромцев И.В., Арбузов А.Б., Тренихин М.В., Гуляева Т.И., Смирнова Н.С., Шляпин Д.А., Цырульников П.Г. // Кинетика и катализ. 2019. Т. 60. № 3. С. 394.
7. He L., Liang B., Huang Y., Zhang T. // Natl. Sci. Rev. 2018. V. 5. P. 356.
8. Zhang A., Yao Q., Lu Z.H. // Acta Chim. Sin. 2021. V. 79. P. 885.
9. Taube M., Rippin D., Cresswell D.L., Knecht W., Gruenenfelder N. // Int. J. Hydrogen Energy. 1983. V. 8. № 3. P. 213.
10. Taube M., Rippin D., Knecht W., Hakimifard D., Milisavljevic B., Gruenenfelder N. // Int. J. Hydrogen Energy. 1985. V. 10. № 9. P. 595.
11. Andersson J., Grönkvist S. // Int. J. Hydrogen Energy. V. 44. № 23. P. 11901.
12. Muthukumar P., Kumar A., Afzal M., Bhogilla S., Sharma P., Parida A., Jana S., Kumar E.A., Pai R.K., Jain I.P. // Int. J. Hydrogen Energy. V. 48. № 85. P. 33223.
13. Usman M.R., Cresswell D.L. // Int. J. Green Energy. 2013. V. 10. № 2. P. 177.
14. Niermann M., Beckendorff A., Kaltschmitt M., Bonhoff K. // Int. J. Hydrogen Energy. 2019. V. 44. № 13. P. 6631.
15. Eppinger J., Huang K-W. // ACS Energy Lett. 2017. V. 2. P. 188.
16. Zhong H., Iguchi M., Chatterjee M., Himeda Y., Xu Q., Kawanami H. // Adv. Sustain. Syst. 2018. V. 2. P. 1700161.
17. Grasmann M., Laurency G. // Energy Environ. Sci. 2012. V. 5. P. 8171.
18. Bulushev D.A., Ross J.R.H. // ChemSusChem. 2018. V. 11. P. 821.
19. Navlani-Garcia M., Mori K., Salinas-Torres D., Kuwahara Y., Yamashita H. // Front. Mater. 2019. V. 6. P. 44.
20. Li S., Singh S., Dumesic J.A., Mavrikakis M. // Catal. Sci. Technol. 2019. V. 9. P. 2836.
21. Bulushev D.A., Sobolev V.I., Pirutko L.V., Starostina A.V., Asanov I.P., Modin E., Chuvilin A.L., Gupta N., Okotrub A.V., Bulusheva L.G. // Catalysts. 2019. V. 9. № 4. 376:1-13.
22. Solakidou M., Deligiannakis Y., Louloudi M. // Int. J. Hydrogen Energy. 2018. V. 43. № 46. P. 21386.
23. Tedsree K., Li T., Jones S., Chan C.W.A., Yu K.M.K., Bagot P.A.J., Marquis E.A., Smith G.D.W., Tsang S.H.Ch.E. // Nat. Nanotechnol. 2011. V. 6. P. 302.
24. Zhang J., Wang H., Zhao Q., Di L., Zhang X. // Int. J. Hydrogen Energy. 2020. V. 45. № 16. P. 9624.
25. Yurderi M., Bulut A., Zahmakiran M., Kaya M. // Appl. Catal. B: Environ. 2014. V. 160-161. P. 514.
26. Sobolev V., Asanov I., Koltunov K. // Energies. 2019. V. 12. P. 4198.
27. Tang C., Surkus A.-E., Chen F., Pohl M.-M., Agostini G., Schneider M., Junge H., Beller M. // Angew. Chem. Int. Ed. 2017. V. 56. P. 16616.
28. Fujitsuka H., Nakagawa K., Hanprerakriengkrai S., Nakagawa H., Tago T. // J. Chem. Eng. Jpn. 2019. V. 52. P. 423.
29. Bulushev D.A., Chuvilin A.L., Sobolev V.I., Stolyarova S.G., Shubin Y.V., Asanov I.P., Ishchenko A.V., Magnani G., Riccò M., Okotrub A.V., Bulusheva L.G. // J. Mater. Chem. A. 2017. V. 5. P. 10574.
30. Bing Q., Liu W., Yi W., Liu J.-Y. // J. Power Sources. 2019. V. 413. P. 399.
31. Balaraman E., Nandakumar A., Jaiswal G., Sahoo M.K. // Catal. Sci. Technol. 2017. V. 7. P. 3177.
32. Bide Y., Nabid M.R., Etemadi B. // Int. J. Hydrogen Energy. 2016. V. 41. P. 20147.
33. Kazakova M.A., Selyutin A.G., Ishchenko A.V., Lisitsyn A.S., Koltunov K.Yu., Sobolev V.I. // Int. J. Hydrogen Energy. 2020. V. 45. P. 19420.
34. Boehm H.P. // Carbon 2012. V. 50. P. 3154.
35. Khavryuchenko O., Frank B., Trunschke A., Hermann K., Schlögl R. // J. Phys. Chem. C. 2013. V. 117. P. 6225.
36. Chesnokov V.V., Prosvirin I.P., Gerasimov E.Y., Miliushina A.S. // Int. J. Hydrogen Energy. 2024. V. 57. P. 530.
37. Чесноков В.В. // Кинетика и катализ. 2022. Т. 63. № 1. С. 77.
38. Chesnokov V.V., Chichkan A.S. // Int. J. Hydrogen Energy. 2009. V. 34. № 7. P. 2979.
39. Чесноков В.В., Зайковский В.И., Буянов Р.А., Молчанов В.В., Плясова Л.М. // Кинетика и катализ. 1994. Т. 35. № 1. С. 146.
40. Буянов Р.А., Чесноков В.В. // Катализ в промышленности. 2006. № 2. С. 3.
41. Зайковский В.И., Чесноков В.В., Буянов Р.А. // Кинетика и катализ. 2006. Т. 47. № 4. С. 620.
42. Chesnokov V.V., Buyanov R.A. // Russ. Chem. Rev. 2000. V. 69. № 7. P. 623.
43. <https://xpspeak.software.informer.com/4.1/>
44. Shchukarev A.V., Korolkov D.V. // CEJC. 2004. V. 2. № 2. P. 347.

Effect of the Nature of Alkali Metal on the Activity of Carbon Nanofibers in the Catalytic Decomposition of Formic Acid

V. V. Chesnokov^{1, *}, I. P. Prosvirin¹, E. Yu. Gerasimov¹, and A. S. Miliushina¹

¹*Boreskov Institute of Catalysis SB RAS, ave. Acad. Lavrentieva, 5, Novosibirsk, 630090 Russia*

**e-mail: chesn@catalysis.ru*

The catalytic activity of carbon nanofibers modified by alkali metals in the reaction of formic acid decomposition has been studied. It was found that the catalytic activity increases in the sequence: 4% LiOH/CNF, 4% NaOH/CNF, 4% KOH/CNF, that is, the higher the basicity of the alkali metal, the higher the catalyst activity. The nature of the alkali metal has little effect on the selectivity in the reaction of formic acid decomposition on CNF. It is mainly the dehydrogenation reaction of formic acid with the formation of H₂ and CO₂. In the case of KOH/CNF catalysts it is shown by a number of physical methods of investigation that alkaline treatment leads to modification of the CNF surface by potassium ions, which are uniformly distributed on the carbon surface in the form of functional groups; in addition, nanoparticles of potassium hydrogen carbonate are present at an increased content of applied potassium hydroxide.

Keywords: formic acid, decomposition, carbon nanofibers, alkaline treatment, potassium hydroxide

FUNDING

This work was supported by the Ministry of Science and Higher Education of the Russian Federation within the governmental order for Boreskov institute of Catalysis (project(s) FWUR-2024-0036).