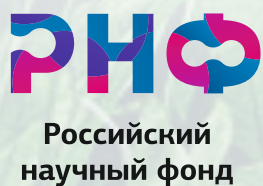


Сборник тезисов докладов научной школы молодых ученых

**Новые катализаторы и каталитические процессы
для решения задач экологически чистой и
ресурсосберегающей энергетики**



Национальный исследовательский Томский государственный университет

**Новые катализаторы и каталитические процессы для
решения задач экологически чистой и
ресурсосберегающей энергетики**

Сборник тезисов докладов научной школы молодых ученых

9 – 10 октября 2023

Томск 2023

УДК 544.47/544.72+661.7
ББК 24.54

Новые катализаторы и каталитические процессы для решения задач экологически чистой и ресурсосберегающей энергетики [Электронный ресурс]: сборник тезисов научной школы молодых ученых. Россия, Томск, 9 – 10 октября 2023 г. / под ред. О.В. Водянкиной – Томск: Национальный исследовательский Томский государственный университет, 2023. – 57 с. – URL: <https://nccp.tsu.ru>

Сборник содержит тезисы пленарных лекций и постерных докладов научной школы молодых ученых «Новые катализаторы и каталитические процессы для решения задач экологически чистой и ресурсосберегающей энергетики». Тезисы представлены на русском языке. Сборник будет интересен студентам, аспирантам и ученым, занимающимся исследованиями в области катализа, физической химии и ресурсосберегающей энергетики.

Школа проводится при поддержке Российского Научного Фонда на основании соглашения №19-73-30026 от 13.04.2023.

УДК 544.47/544.72+661.7
ББК 24.54

Редакционная коллегия

О.В. Водянкина, д.х.н., профессор КФКХ ХФ ТГУ

Ю.А. Белик, ассистент КФКХ ХФ ТГУ

К.Л. Тимофеев, КФКХ ХФ ТГУ

Председатель:

О.В. Водянкина

д.х.н., профессор, зав. кафедрой физической и коллоидной химии ХФ

Секретарь:

О.А. Реутова

м.н.с. лаборатории новых материалов и перспективных технологий СФТИ

Члены организационного комитета:

В.А. Светличный

к.ф.-м.н., зав. лабораторией новых материалов и перспективных технологий СФТИ

М.А. Салаев

к.х.н., н.с. лаборатории каталитических исследований ХФ

Т.С. Харламова

к.х.н., доцент каф. физической и коллоидной химии ХФ

Е.Д. Фахрутдинова

к.х.н., доцент каф. физической и коллоидной химии ХФ

Н.В. Дорофеева

к.х.н., доцент каф. физической и коллоидной химии ХФ

В.П. Тугульдурова

к.х.н., доцент каф. физической и коллоидной химии ХФ

М.В. Грабченко

к.х.н., доцент каф. физической и коллоидной химии ХФ

Е.С. Львова

инженер каф. физической и коллоидной химии ХФ

Ю.А. Белик

ассистент каф. физической и коллоидной химии ХФ

К.Л. Тимофеев

м.н.с. лаборатории каталитических исследований ХФ

Е.Д. Блинов

м.н.с. лаборатории каталитических исследований ХФ

К. Курманбаева

м.н.с. лаборатории каталитических исследований ХФ

А.В. Котов

лаборант каф. физической и коллоидной химии ХФ

М.Д. Курманова

лаборант лаборатории каталитических исследований ХФ

П.К. Путаненко

лаборант лаборатории каталитических исследований ХФ

С. Никулаичев

лаборант лаборатории каталитических исследований ХФ

Д.П. Мориллов

лаборант лаборатории каталитических исследований ХФ

Оглавление

Пленарные лекции	7
Механохимический синтез катализаторов на основе слоистых двойных гидроксидов для реакций селективного гидрирования	9
Особенности каталитического окисления СО в композитных системах Pt-CeO ₂ /МУНТ	10
Эффекты адсорбционно-индуцированной сегрегации как инструмент для управления составом поверхности и свойствами биметаллических катализаторов	11
Металл-модифицированные цеолиты – перспективные катализаторы переработки легких алканов и алкенов	12
Гетероструктурные материалы для фотохимического преобразования солнечной энергии	13
Новые тенденции в создании эффективных фотокатализаторов для получения водорода	14
Керамические композиты, модифицированные углеродными нанотрубками	15
Особенности применения метода МУРР для анализа гетерогенных катализаторов in situ: от коллоидов до нанодисперсных твердых тел	16
Пути повышения эффективности наноструктурированных катализаторов окисления СО	17
Каталитическая коррозия и окисление платиновых металлов в ходе высокотемпературного окисления NH ₃ воздухом при 1133 К	18
Электрохимические методы синтеза гомогенных катализаторов олигомеризации этилена	19
Дизельный окислительный катализатор: подходы к снижению содержания благородных металлов в катализаторе и к улучшению его эффективности	20
Постерные доклады	21
Кинетические закономерности фотокаталитического генерирования H ₂ из HCOOH на металлокерамических композитах при облучении видимым светом	22
Смешанные оксиды CeO ₂ -ZrO ₂ -MnO _x для каталитического дожигания сажи: влияние метода приготовления	23
Нанесенные Cu-содержащие катализаторы на основе OMS-2, модифицированного Ce	24
Влияние длины волны излучения на фотокаталитические свойства BSO материала	25
Фотокатализ органических загрязнителей в присутствии композитных наночастиц ZnO-Ag, полученных методом импульсной лазерной абляции	26
Лазерный синтез гетероструктур β-Bi ₂ O ₃ /Bi ₁₂ SiO ₂₀ для фотокатализа	27
Гидрирование нафталина и его производных на моно- и биметаллических катализаторах на основе неблагородных металлов	28
Морфологические свойства катализаторов xPd-yBi/Al ₂ O ₃ , используемых для окисления глюкозы в глюконовую кислоту	29
Растровая электронная микроскопия для исследования морфологии и химического состава Pt-Pd-Rh-Ru сеток, используемых в высокотемпературном окислении NH ₃ воздухом	30
СВЧ-синтез никелевых катализаторов для реакции селективного гидрирования фенилацетилена	31
Влияние прекурсора и методики введения платины на активность композитных наночастиц на основе «темного» TiO ₂ в реакции фотокаталитического получения водорода	32
Эффективный и доступный метод синтеза 5-(гидроксиметил)фурфурола из фруктозы с использованием бромид-содержащей добавки	33

Фталоцианины палладия(II) в качестве эффективных катализаторов для реакции кросс-сочетания Соногаширы	34
Получение экологически чистых компонентов автомобильного бензина и дизельного топлива при каталитической переработке растительного масла	35
Селективное фотокаталитическое окисление 5-HMF до DFF высокодефектным TiO ₂ , полученного импульсной лазерной абляцией	36
Реакция каскадного окислительного превращения глицерина в молочную кислоту: термодинамический и кинетический анализ	37
Влияние способа введения Sn модификатора в структуру UiO-66 катализатора изомеризации дигидроксиацетона в молочную кислоту	38
Ag-содержащие катализаторы для процесса селективного восстановления NO _x	39
MIL-100(Fe), нанесённый на диатомит, как катализатор фоторазложения фенола в водных растворах	40
Влияние состава смешанных оксидов CeO ₂ -ZrO ₂ -SnO ₂ на процесс окисления CO и сажи	41
Наноразмерный диоксид церия: синтез из координационных соединений и каталитические свойства	42
Сравнение фотокаталитической активности композитов CuO _x /TiO ₂ , приготовленных с использованием импульсной лазерной абляции.	43
Смешанные оксидные носители Fe ₂ O ₃ -CeO ₂ для Ag катализаторов окисления толуола.....	44
Сравнительное исследование катализаторов Ni/LaCeO _x и Ni/LaCeYO _x для углекислотной конверсии метана.....	45
Варьирование способов введения Pt при формировании композитов CuO _x -Pt-TiO ₂ , как путь увеличения фотокаталитической активности в реакции получения водорода	46
Влияние параметров лазерно-индуцированной плазмы на состав, оптические и фотокаталитические свойства наночастиц, получаемых лазерной абляцией висмута в воздухе	47
Смешанный оксид Ag ₂ CuMnO ₄ – эффективный катализатор низкотемпературного окисления CO в присутствии паров воды	48
Получение углеводов топливного ряда в результате переработки рапсового масла на катализаторе гидроочистки	49
Влияние метода синтеза на структуру и каталитические свойства Ag/FeO _x	50
Влияние состава носителя на каталитические свойства PdAu/Ce _{1-x} Zr _x O ₂ катализаторов окисления 5-гидроксиметилфурфурала	51
РФЭС- и СТМ-исследование строения биметаллических наночастиц, нанесённых на высокоориентированный пиролитический графит	52
Применение OxFA процесса для получения биогенной муравьиной кислоты из мискантуса Сибирского.....	53
Выделение целлюлозы из Мискантуса Сорановского для превращения в 5-гидроксиметилфурфурол в присутствии серосодержащих циркониевых катализаторов.....	54
Наночастицы TiO ₂ /Ag с фотокаталитической активностью для разложения стойких органических соединений	55
Влияние In и Ga в составе катализатора на основе Ni на процесс роста углеродных нановолокон	56
Алфавитный указатель	57

Пленарные лекции



ИХТСЦ

634050, Томск
ул. Алексея Беленца 9/1
под. 2, эт. 5, оф. 251
+7 (3822) 909-969

office@ect-center.com

630090, Новосибирск
ул. Мусы Джалиля 13, оф. 1
+7 (383) 373-20-43

ect-center.com

191002, Санкт-Петербург
ул. Марата 47-49, оф. 700
БЦ «Гелиос»

ect-center.com/blog

620075, Екатеринбург
ул. Карла Либкнехта 22
эт. 4, оф. 413

ect-center.com

ИНЖИНИРИНГОВЫЙ ХИМИКО-ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЙ ЦЕНТР

Эффективные решения для вашего бизнеса:
от проведения НИР/НИОКР до приемочных испытаний
технологии и малотоннажного производства продукта



2500 м²
технологическая
площадка



100+
партнеров-ученых



100+
технический
и управленческий
персонал



70+
организаций-партнеров



400+
контрактов за 8 лет



40+
технологий внедрено



ИНЖИНИРИНГОВЫЕ УСЛУГИ

Полный комплекс инженеринговых услуг от идеи до промышленного внедрения. Масштабирование химических технологий. Разработка технологической и технико-экономической документации. Сопровождение организации производства (авторский надзор, ЕМС, РМС).



ПАРТНЕРСТВО С ВУЗАМИ

Партнерский доступ к научной базе, оборудованию и программному обеспечению ведущих вузов, национальных исследовательских университетов и научно-исследовательских институтов по всей России.



ПРОФЕССИОНАЛЬНАЯ КОМАНДА

Более 100 высококлассных специалистов в области разработки и внедрения наукоемких химических и биологических технологий. Инженеры, технологи, ученые, маркетологи с опытом работы на ведущих химических предприятиях и в лучших вузах и НИИ России.

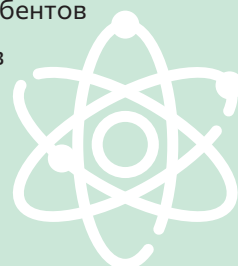


ДОСТУП К ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫМ И ОПЫТНО-ПРОИЗВОДСТВЕННЫМ ПЛОЩАДКАМ

С современным оборудованием наших партнеров в Томске, Новосибирске, Кемерово, Казани, Уфе, Санкт-Петербурге, к уникальным программным продуктам, свежим разработкам и исследованиям.

СОБСТВЕННАЯ ТЕХНОЛОГИЧЕСКАЯ ПЛОЩАДКА С ОПЫТНО- ПРОМЫШЛЕННЫМ ОБОРУДОВАНИЕМ

Синтез органических и неорганических материалов
Синтез твердых форм катализаторов и сорбентов
Переработка полимерных материалов
Выпуск опытных партий продуктов
Эксплуатация пилотных установок



Механохимический синтез катализаторов на основе слоистых двойных гидроксидов для реакций селективного гидрирования

О. Б. Бельская*

Центр новых химических технологий ИК СО РАН, Омск, Россия

*obelska@ihcp.ru

Слоистые двойные гидроксиды (СДГ), аналоги природного минерала гидротальцита состава $Mg_6Al_2(OH)_{16}CO_3 \cdot 4H_2O$, в настоящее время имеют широкую сферу применения и интенсивно изучаются с точки зрения получения новых композиций и исследования их структуры и свойств. СДГ формируются посредством периодического чередования положительно заряженных октаэдрических слоев (M^{2+} , M^{3+})(OH)₆ и отрицательно заряженных межслоевых галерей, состоящих из компенсирующих заряд анионов и молекул воды. Благодаря развитию синтетических методов, удалось заменить катионы магния и алюминия рядом двух-, трех- и даже четырехвалентных катионов с близкими ионными радиусами. Именно структура и состав данного типа материалов определяют основные направления их использования для адсорбционной очистки воды, в медицине, катализе. Для приготовления СДГ разработаны два основных подхода: жидкофазный (в водных средах) синтез, который в настоящее время является основным (например, соосаждение, гидротермальный синтез др.), и твердофазный (механохимический) синтез.

Целью настоящей работы является обобщение результатов исследований, связанных с применением экологически чистого, отвечающего направлению “зеленой химии” механохимического метода для синтеза СДГ. Хотя общее количество публикаций, связанных с механохимическим синтезом СДГ, относительно невелико, внимание к этой перспективной области исследований заметно возросло в течение последних лет, опубликованы обзорные работы, в которых детально описаны подходы, которые используются при проведении синтеза, показана роль стадий диффузии и кристаллизации на структуру и чистоту получаемого продукта. Следует отметить, что в настоящее время сфера применения СДГ, полученных данным методом, ограничена адсорбционной очисткой воды от органических и неорганических соединений, однако специфические свойства СДГ, формирующиеся при механохимическом синтезе, зачастую обусловлены высокой химической активностью их поверхности, что является важным фактором для проявления ими необходимых свойств как катализаторов или как носителей для каталитически активных компонентов. Данное каталитическое направление в течение последних лет успешно развивается в ЦНХТ ИК СО РАН. В представленной работе на примере механохимического синтеза MgAl-СДГ будет проанализировано влияние условий проведения механической активации, состава исходных компонентов на структуру СДГ, формирование и свойства оксидов на их основе. Представлены данные о механохимическом синтезе СДГ, содержащих щелочной металл литий и переходные металлы Ni, Co, Cu, Pd. Особый акцент сделан на получение каталитических композиций на основе СДГ различного состава. Свойства данного типа катализаторов исследованы в реакциях селективного гидрирования полифункциональных карбонильных соединений фурфурола и кротонового альдегида (продукты превращения которых востребованы при получении моторного топлива, компонентов фармацевтических препаратов и др.). Установлена роль метода синтеза (механохимический, соосаждение) на активность и направление превращений.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования РФ в рамках государственного задания Института катализа СО РАН (проект АААА-А21-121011490008-3).

Особенности каталитического окисления СО в композитных системах

Pt-CeO₂/МУНТ

А. И. Боронин*

Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН, Новосибирск, Россия

*boronin@catalysis.ru

В данной работе рассматриваются проблемы низкотемпературного окисления СО с использованием композитных систем на основе активных компонентов платины и оксида церия с их иммобилизацией на углеродных наноматериалах (УНМ). Платино-цериевые катализаторы (Pt/CeO₂) являются одними из наиболее используемых в гетерогенном катализе в реакциях селективного и полного окисления для установления фундаментальных аспектов катализа. Область применения катализаторов Pt/CeO₂ диктует необходимость формирования активных форм Pt в их определенном структурном и электронном состоянии, обеспечивающем максимальную каталитическую активность в данной реакции. Одним из основных факторов высокой активности платино-цериевой композиции является эффект взаимодействия платины с оксидом церия, позволяющий достигать максимальной дисперсности с образованием наночастиц, кластеров и изолированных атомов платины. Для большего проникновения в понимание природы взаимодействия платины и оксида церия нанесение на УНМ позволяет провести их стабилизацию в высокодисперсных формах и информативно применить структурные и спектральные методы в комбинации с методами определения каталитической активности, и установить взаимосвязь структура-активность, дифференцируя все формы платины.

В данной лекции будут рассмотрены катализаторы, содержащие платину и церий, нанесенные на многостенные углеродные нанотрубки (МУНТ), в реакции окисления СО. В смешанных композитных катализаторах Pt-CeO₂/МУНТ состояние Pt преимущественно ионное в виде изолированных одиночных атомов и кластеров PtO_x, тогда как в катализаторах Pt/МУНТ присутствуют как ионные, так и металлические частицы Pt. По сравнению с бинарными системами катализаторы Pt-CeO₂/МУНТ характеризуются большим разнообразием форм платины, которые проявляют различную активность в отношении окисления СО в зависимости от параметров и условий проведения реакции. Исследование каталитических свойств показало чрезвычайно высокую активность катализаторов Pt-CeO₂/МУНТ при температурах ниже 0°C вплоть до -40°C. Расчет величин частоты оборотов TOF показывает, что композитные катализаторы Pt-CeO₂/МУНТ приобретают существенно более высокую активность по сравнению со стандартными бинарными катализаторами Pt/CeO₂. В работе обсуждаются причины увеличения активности Pt-CeO₂ композиции при ее нанесении на МУНТ.

Исследования катализаторов при температуре окружающей среды позволило установить новое важное свойство композитных систем, а именно: высокая конверсия СО в присутствии паров воды. На основе экспериментальных данных сделан вывод о том, что активные центры на основе платиновых структур, стабилизированных непосредственно на поверхности МУНТ, ответственны за окисление СО во влажных условиях. Экспериментальные и теоретические результаты указывают на действие комбинации металлических и ионных форм платины на поверхности МУНТ для высокоэффективного окисления СО во влажных условиях. Применение математического моделирования для кинетического описания реакции позволило предложить двухцентровый механизм окисления СО, промотируемый водой, на катализаторах Pt/МУНТ.

Таким образом, переход от традиционного катализатора Pt/CeO₂ к композитному Pt-CeO₂/МУНТ приводит как к увеличению каталитической активности в низкотемпературной области ниже 0 °С, так и к появлению нового свойства композитных катализаторов, а именно: к активации катализатора при окислении СО во влажных условиях.

Работа выполнена при поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации в рамках государственного задания Институту катализа им. Борескова (проект АААА-А21-121011390053-4) и гранта РНФ № 21-13-00094 от 20.04.2021.

Эффекты адсорбционно-индуцированной сегрегации как инструмент для управления составом поверхности и свойствами биметаллических катализаторов

А. В. Бухтияров^{1,*}, А. Ю. Стахеев², В. И. Бухтияров¹

¹Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН, Новосибирск, Россия

²Институт органической химии им. Н. Д. Зелинского РАН, Москва, Россия

*avb@catalysis.ru

Биметаллические наносистемы привлекают широкое внимание исследователей в области гетерогенного катализа, так как они во многих случаях проявляют более высокую каталитическую активность, селективность и стабильность по сравнению с монометаллическими аналогами в целом ряде важных промышленных химических процессов. Большинство исследователей сходятся во мнении, что именно изучение состава поверхности является ключом к пониманию роли второго компонента в таких катализаторах, так как соотношение компонентов на поверхности сплава может существенно отличаться от его объемного состава. Это связано с тем, что химический состав и структура активных центров биметаллических систем определяются не только соотношением металлов, задаваемым на стадии синтеза катализатора, но могут существенно изменяться как под воздействием реакционной среды, т.е. непосредственно в ходе протекания каталитической реакции, так и при проведении определенных предварительных обработок катализаторов в различных газовых средах. Необходимо отметить, что сегрегационные эффекты, связанные с обогащением поверхности наночастиц при адсорбции и в условиях проведения каталитического процесса, привлекают все большее внимание исследователей, работающих в этой области. Несмотря на то, что в литературе имеется значительное количество работ, посвященных исследованию сегрегационных эффектов, тем не менее, целенаправленному их использованию для “тонкой настройки” состава и морфологии поверхности и, соответственно, формированию различных типов активных центров в биметаллических катализаторах уделяется недостаточно внимания. Тем не менее, данный метод имеет большой потенциал для практического применения.

Таким образом, для выяснения причин проявления синергетических эффектов в биметаллических катализаторах, очевидна необходимость проведения детального систематического исследования каталитических свойств (активность и/или селективность) при добавлении второго компонента в монометаллические катализаторы в зависимости от структуры и химического состава поверхности. Кроме того, детальное исследование эффектов, связанных с сегрегацией одного из компонентов сплава под воздействием газовых или реакционных сред, современными физико-химическими методами, что в конечном итоге позволит разработать и развить методологию управления структурой активных центров биметаллического катализатора на атомарном уровне.

В результате выполнения работы были установлены корреляции между каталитическими свойствами и химическим состоянием/структурой активного компонента на поверхности биметаллических катализаторов. Проведено исследование сегрегационных эффектов под воздействием газовых сред и разработка рекомендаций к «тонкой настройке» поверхности в биметаллических катализаторах для достижения максимальной активности, стабильности, селективности в реакциях селективного гидрирования $C\equiv C$ связи. Исходя из полученных результатов, предложен подход, позволяющий сформулировать рекомендации для улучшения каталитических характеристик биметаллических катализаторов за счёт «тонкой» настройки структуры поверхности и целенаправленного создания центров нужного типа, в результате использования эффектов адсорбционно индуцированной сегрегации.

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда (проект № 19-13-00285П).

Металл-модифицированные цеолиты – перспективные катализаторы переработки легких алканов и алкенов

А. А. Габриенко, А. Г. Степанов

Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН, Новосибирск, Россия

Легкие алканы и алкены, получаемые из природного газа и сырой нефти, рассматриваются в качестве сырья для получения ценных химических веществ, таких как ароматические углеводороды, спирты и карбоновые кислоты. Цеолиты, модифицированные металлами групп 11–13 (Cu, Ag, Zn, Ga, In), благодаря своим уникальным свойствам, являются перспективными катализаторами конверсии легких алканов и алкенов [1–9]. Однако для разработки промышленных катализаторов на основе металл-модифицированных цеолитов необходимы фундаментальные исследования механизмов превращения углеводородов, которые позволят установить основные реакционные пути и роль различных активных центров.

В данном докладе собраны примеры изучения свойств металл-модифицированных цеолитов и механизмов активации и превращения алканов C₁–C₄ и алкенов C₂–C₄ с использованием методов спектроскопии ЯМР высокого разрешения в твердом теле и ИК-Фурье спектроскопии.

Полученные результаты демонстрируют, что цеолиты, содержащие металлы групп 11–13, способны эффективно активировать легкие углеводороды, включая метан, и превращать их в ценные химические вещества. Имеющиеся спектроскопические данные показывают, какие из типов металлсодержащих центров, катионы или оксидоподобные частицы, являются активными и какие пути превращения углеводородов осуществляются на поверхности цеолита с участием брэнстедовских кислотных центров и металлсодержащих центров. Обсуждаемые результаты предоставляют фундаментальную базу для дальнейших прикладных исследований каталитических свойств металл-модифицированных цеолитов.

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда (проект № 21-73-10013).

Список литературы

1. Y. Ono, *Catal. Rev.-Sci. Eng.*, **1992**, 34, 179.
2. Y. Ono, T. Baba, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2015**, 17, 15637.
3. D. Liu, L. Cao, G. Zhang, L. Zhao, J. Gao, C. Xu, *Fuel Process. Technol.*, **2021**, 216, 106770.
4. E. I. Solomon, D. E. Heppner, E. M. Johnston, J. W. Ginsbach, J. Cirera, M. Qayyum, M. T. Kieber-Emmons, C. H. Kjaergaard, R. G. Hadt, L. Tian, *Chem. Rev.*, **2014**, 114, 3659.
5. A. Bhan, W. N. Delgass, *Catal. Rev.*, **2008**, 50, 19.
6. Q. Zhang, S. Gao, J. Yu, *Chem. Rev.*, **2023**, 123, 6039.
7. Q. Sun, N. Wang, J. Yu, *Adv. Mater.*, **2021**, 33, 2104442.
8. P. Del Campo, C. Martínez, A. Corma, *Chem. Soc. Rev.*, **2021**, 50, 8511.
9. Q. Zhang, J. Yu, A. Corma, *Adv. Mater.*, **2020**, 2002927.

Гетероструктурные материалы для фотохимического преобразования солнечной энергии.

А. В. Емелин*, А. В. Рудакова, А. А. Мурашкина, Т. В. Бакиев

Санкт-Петербургский Государственный Университет, Санкт-Петербург, Россия

*alexei.emeline@spbu.ru

Гетерогенный фотокатализ и фотоэлектрохимия представляют собой два основных направления фотохимического преобразования солнечной энергии в так называемое «солнечное топливо». Фундаментальной проблемой таких процессов является базовое противоречие между требованиями более высокой фотоактивности и более высокой спектральной чувствительности фотоактивных материалов к видимому солнечному свету. Одновременная реализация обоих требований практически невозможна для однофазных фотоактивных материалов. Однако, эта проблема может быть решена при формировании гетероструктур на основе узкозонных полупроводников, что позволяет улучшить как термодинамические, так и кинетические характеристики фотоактивных материалов. Увеличение общей фотоактивности гетероструктурных материалов обусловлено либо такими кинетическими факторами, как снижение эффективности рекомбинации и повышение концентрации носителей заряда в соответствующих компонентах гетероструктур за счет разделения зарядов на гетеропереходе (гетероструктура II типа, рис. 1), либо увеличением окислительно-восстановительных потенциалов (термодинамического фактора) гетероструктурного материала для реакций восстановления/окисления по сравнению с отдельными его компонентами (гетероструктура типа Z-схемы; рис. 1).

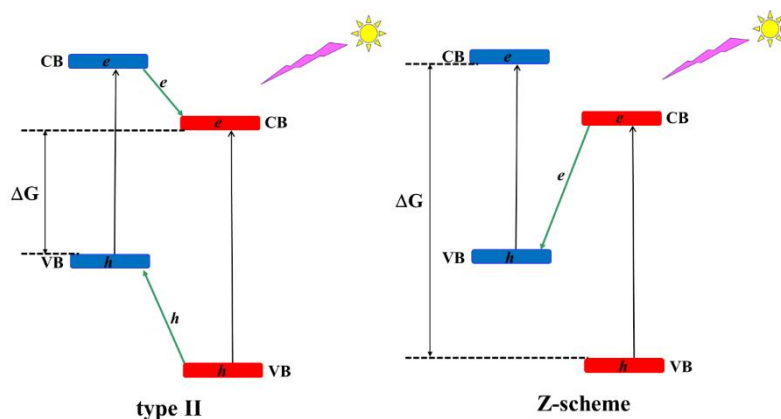


Рисунок 1. Энергетические диаграммы гетероструктур II типа и типа Z-схемы.

В последние годы гетероструктуры типа Z-схемы стали основным направлением исследований, связанных с фотохимическим преобразованием солнечной энергии, из-за термодинамических преимуществ, обеспечиваемых Z-схемой. Действительно, в случае реализации прямой Z-схемы разница в окислительно-восстановительных потенциалах становится значительно больше, чем окислительно-восстановительные потенциалы любого компонента гетероструктур, так что такие гетероструктуры могут реализовывать фотохимические процессы с большей свободной энергией $|\Delta G|$ для реализации окислительно-восстановительных циклов целевых реакций. Кроме того, разделение зарядов на гетеропереходе Z-схемы приводит к повышению вклада кинетического фактора. Таким образом, гетероструктурные фотоактивные материалы Z-типа, являются наиболее перспективными гетероструктурными системами для фотохимического преобразования солнечной энергии.

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда (проект № 22-13-00155).

Новые тенденции в создании эффективных фотокатализаторов для получения водорода

И. А. Зверева*

Санкт-Петербургский государственный университет, Санкт-Петербург, Россия

*irina.zvereva@spbu.ru

В лекции будут рассмотрены общие представления о фотокаталитических процессах получения водорода из водных и водно-органических растворов, термодинамические критерии возможности протекания таких процессов, широко используемые пути повышения активности фотокатализаторов.

Особое внимание будет уделено развитию двух направлений для улучшения функциональных свойств фотокатализаторов, а именно:

1. Привлечение гибридных органо-неорганических соединений на основе слоистых оксидов, что позволяет увеличить эффективную поверхность фотокатализатора за счет межслоевого пространства неорганической матрицы и уменьшения объемной регенерации электрон-дырочных пар. На примере большого числа перовскитоподобных слоистых оксидов будет показана перспективность такого подхода.
2. Реализация гетероструктурных переходов в композитах из двух полупроводниковых материалов для создания возможности пространственного разделения носителей зарядов и более эффективного участия электронов и дырок в процессах окисления и восстановления.

Не только скорость выделения водорода, но и квантовая эффективность фотоиндуцированного процесса будут использованы для демонстрации фотокаталитической способности материала.

Возможность использования продуктов переработки биомассы также будет рассмотрена для получения водорода фотокаталитическим экологически чистым и ресурсосберегающим способом.

По ходу лекции будет дан обзор физико-химических методов характеристики фотокатализаторов и контроля их устойчивости в ходе эксплуатации, а также приборная база для подобных исследований.

Керамические композиты, модифицированные углеродными нанотрубками

В. Л. Кузнецов*

Институт катализа им. Г.К. Борескова, Новосибирск, Россия

*kuznet@catalysis.ru

В силу уникальности своих свойств углеродные нанотрубки (УНТ) являются одним из перспективных модификаторов при разработке композиционных конструкционных и функциональных материалов на основе полимерных, металлических и керамических матриц [1-10]. Керамические композиты обычно используют в условиях, где материалы подвергаются экстремальным воздействиям. Введение УНТ позволяет улучшить их свойства за счет повышения их прочности, трещиностойкости и в ряде случаев за счёт обеспечения их электропроводности.

Композиты на основе керамических матриц и нанотрубок по условиям их формирования можно разделить на два типа: низкотемпературные и высокотемпературные (НТК и ВТК). НТК характеризуются распределением УНТ в оксидной матрице за счет взаимодействия поверхности функционализированных УНТ с предшественниками оксидов с последующей обработкой при умеренных температурах, в ходе которых функциональные группы УНТ обычно сохраняются. В ВТК после стадии предварительного распределения УНТ на поверхности керамических предшественников, полученную смесь подвергают высокотемпературной обработке. В этом случае формирование интерфейсов в этих системах следует рассматривать как неравновесные процессы с учетом фазовых диаграмм, в которых углерод является одним из активных компонентов. В результате превращений на интерфейсах могут формироваться окси-карбиды, карбиды и другие наночастицы (или слои), модифицирующие композиты. В результате в ВТК нанотрубки могут выступать в качестве жертвенного компонента, участвующих в образовании соединений, упрочняющих композит. Наиболее информативные методы изучения процессов формирования интерфейсов основаны на использовании *in-situ* и *operando* подходов (с использованием *in-situ* просвечивающей электронной микроскопии, *in-situ* рентгенофазового анализа и др. методов).

Будут рассмотрены примеры получения и свойств различных типов керамических композитов, модифицированных УНТ: в частности, аэрогелей на основе SiO₂ для оптических применений [5], биокерамики [6], проводящей вакуумноплотной керамики на основе Al₂O₃ [7], пеностеклянных композитов для радиочастотных безэховых камер [8], а также высокопрочных керамик на основе карбида бора [9] и SiC [9,10].

Список литературы

1. H. Peng, Q. Li, T. Chen, *Industrial applications of carbon nanotubes*, **2016**, Elsevier, Amsterdam.
2. C. S. Tjong, *Carbon nanotube reinforced composites: Metal and ceramic matrices*, **2009**, Wiley, Weinheim.
3. A. K. Hagh, K. M. Praveen, S. Thomas, *Engineered carbon nanotubes and nanofibrous material: Integrating theory and technique*, **2019**, Apple Academic Press, New Jersey.
4. K. R. V. Subramanian, R. George, A. C. L. Rao, *Organized networks of carbon nanotubes*, **2020**, CRC Press, New York.
5. A. I. Chernov, A. Y. Predein, A. F. Danilyuk, V. L. Kuznetsov, T. V. Larina, and E. D. Obratsova, *Phys. Status Solidi B*, **2016**, 253, 2440–2445.
6. M. Barabashko, A. Ponomarev, A. Rezvanova, V. Kuznetsov, S. Moseenkov, *Materials*, **2022**, 15 (15), 5304:1–17.
7. R. A. Shutilov, V. L. Kuznetsov, S. I. Moseenkov, G. R. Karagedov, A. A. Krasnov, P. V. Logachev, *Materials Science and Engineering B: Solid-State Materials for Advanced Technology (Materials Science and Engineering B-Advanced Functional Solid-State Materials)*, **2020**, 254, 114508:1–10.
8. O. Kazmina, V. Suslyayev, K. Dorozhkin, V. Kuznetsov, E. Lebedeva, *IOP Conf. Series: Materials Science and Engineering*, **2016**, 110, 012086 (1–5),
9. G. R. Karagedov, R. A. Shutilov, B. A. Kolesov, V. L. Kuznetsov., *Journal of the European Ceramic Society*, **2021**, 41 (12), 5782–5790.
10. A. V. Zavorin, V. L. Kuznetsov, S. I. Moseenkov, A. G. Selyutin, A. V. Ishchenko, T-O. Tsendsuren, *Diamond and Related Materials*, **2023**, 137, 110113:1–13.

Особенности применения метода МУРР для анализа гетерогенных катализаторов *in situ*: от коллоидов до нанодисперсных твердых тел

Ю. В. Ларичев*

*Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН, Новосибирск
Новосибирский национальный исследовательский государственный университет*

*ylarichev@gmail.com

В настоящее время прогресс в создании гетерогенных катализаторов непрерывно связан с развитием физических методов исследования для их анализа и идентификации. Для детального понимания механизмов формирования наночастиц активного компонента в пористой матрице зачастую необходимо исследовать процесс их приготовления на всех стадиях, начиная от растворов каталитических прекурсоров и заканчивая спеканием нанесенных наночастиц активного компонента непосредственно в ходе каталитических реакций. Такие методы, как просвечивающая электронная микроскопия (ПЭМ) и рентгенофазовый анализ (РФА) широко используются для характеристики катализаторов, но в силу своей специфики, имеют ряд определенных ограничений. Для расширения возможностей и более полной характеристики гетерогенных катализаторов на всех стадиях их приготовления необходимо использовать данные других методов исследования. Один из наиболее универсальных, метод малоуглового рентгеновского рассеяния (МУРР), широко используется для исследования различных нанообъектов в диапазоне от 1 до 200 нм. Метод МУРР является одним из основных методов для определения размеров наночастиц, стабилизированных в жидких средах. В тоже время, для твердофазных дисперсных систем традиционное применение МУРР вызывает определенные трудности из-за более сложной интерпретации данных, по сравнению с жидкими дисперсными системами. Тем не менее, возможности метода МУРР по сравнению с ПЭМ и РФА достаточно высоки для более детальной характеристики наночастиц активного компонента в широком диапазоне как размеров, так и агрегатных состояний. Это позволяет изучать трансформацию наноструктур при переходе их от коллоидных растворов прекурсоров к стабилизированным наночастицам в пористых матрицах. В лекции показаны возможности метода МУРР, в том числе и с использованием синхротронного излучения (СИ), для характеристики коллоидных систем. Также будет сделан обзор современных специализированных методик МУРР для характеристики дисперсности нанесенных катализаторов с использованием пористых носителей различной природы. И наконец, будут продемонстрированы возможности метода при исследовании процессов формирования наночастиц в растворах и трансформации их размеров и форм при контакте с пористыми носителями.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования РФ в рамках государственного задания Института катализа СО РАН (проект № АААА-А21-121011390053-4). Также автор выражает благодарность ЦКП "ВГАН" НГУ за предоставление измерительного оборудования.

Пути повышения эффективности наноструктурированных катализаторов окисления СО

Т. Н. Ростовщикова*

Московский Государственный Университет им. М. В. Ломоносова, Москва, Россия

*t.rost50@mail.ru

Разработка новых подходов к дизайну высокоэффективных катализаторов является важным направлением современных исследований в области катализа. Окисление СО широко используется в качестве модельной реакции для анализа ключевых стадий гетерогенно-каталитических процессов. Кроме того, усилились прикладные исследования этого процесса в связи с решением проблемы защиты окружающей среды от вредных загрязнителей, в частности, выхлопных газов автомобильных двигателей. Растущая потребность в сверхчистом водороде для топливных элементов обуславливает особый интерес к селективному окислению СО в присутствии H_2 как стадии тонкой очистки водорода от примесей СО. Большинство катализаторов этих процессов включает благородные металлы, поиск путей сокращения их использования в катализе или замены другими металлами остается актуальной задачей. Разработка новых катализаторов с пониженным содержанием металлов требует знания и учета факторов, контролирующих поведение катализаторов. С целью снижения расхода благородного металла в составе катализатора, в первую очередь, увеличивают дисперсность активной фазы. Размер частиц металла во многом определяет эффективность их действия, но не менее важными факторами являются распределение и окружение частиц на поверхности носителя, определяющие характер их взаимодействий между собой, а также с носителем и промотором. Наличие этих взаимодействий влияет на электронное и зарядовое состояние металла на поверхности и, соответственно, на эффективность катализа. На примерах полного и селективного окисления СО в присутствии катализаторов разных типов на основе наночастиц Pt, Pd, Ni, Co и Ce, нанесенных на оксидные и алюмосиликатные носители, будет продемонстрировано влияние таких факторов, как метод и условия синтеза, выбор и подготовка носителя, дисперсность и степень заполнения поверхности на эффективность катализа. Поскольку химический синтез является сложным многостадийным процессом с участием реагентов и растворителей, строение и свойства полученных катализаторов чрезвычайно сильно зависят от условий их получения. В качестве альтернативы химическому синтезу развиваются более контролируемые физические методы нанесения наночастиц металлов с использованием лазерной абляции. Будут продемонстрированы преимущества техники лазерного электродиспергирования как одностадийного метода получения высокоэффективных катализаторов окисления со сверхнизким (<10-2%) содержанием металлов.

Каталитическая коррозия и окисление платиновых металлов в ходе высокотемпературного окисления NH_3 воздухом при 1133 К

А. Н. Саланов*

ФГБУН ФИЦ Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН, Новосибирск

*salanov@catalysis.ru

Высокотемпературное окисление NH_3 воздухом до оксида NO на каталитических сетках из сплавов Pt металлов применяется в промышленном производстве азотной кислоты, используемой для получения сельскохозяйственных удобрений. В настоящее время особое внимание уделяется повышению эффективности процесса окисления NH_3 . С этой целью выясняется влияние различных факторов, в том числе типа сеток, различных металлов, их сплавов, а также их окисления и коррозии на эффективность катализатора окисления NH_3 [1]. В связи с этим, для изготовления каталитических сеток испытываются различные сплавы, в том числе, включающие Pt, Pd, Rh, Ru. Высокотемпературное окисление NH_3 вызывает глубокую структурную перестройку поверхностного слоя платиноидных сеток (каталитическая коррозия) [1–3]. Инициированная окислением NH_3 каталитическая коррозия оказывает существенное влияние на важнейшие эксплуатационные характеристики катализаторов, такие как активность, механическая прочность, потери дорогих металлов, продолжительность эксплуатации и др. В связи с этим, целью настоящей работы являлось методами растровой электронной микроскопии (РЭМ) и энергодисперсионной спектроскопии (ЭДС) исследование морфологии и химического состава коррозионных структур на Pt(poly), Pd(poly), Rh(poly) после отжига в атмосфере O_2 и окисления NH_3 воздухом при $T \sim 1100$ К. После отжига в O_2 и окисления NH_3 , на поверхности Pt(poly) была зафиксирована микрозернистая структура металлической платины с регулярными кристаллическими фасетками высотой до 1–2 мкм. На поверхности Rh(poly) и Pd(poly) были обнаружены оксидные слои из частиц и кристаллов Rh_2O_3 и PdO. В самом начале окисления NH_3 ($t \sim 1$ ч), на поверхности этих оксидных слоев были зафиксированы металл-оксидные волокнистые агломераты из нано-волокон и -кристаллов размером 25–50 нм. В ходе дальнейшего окисления NH_3 (5–10 ч) на поверхности Rh(poly) был обнаружен сплошной слой из пирамидальных кристаллов высотой до 1–2 мкм, а на Pd(poly) – коррозионный слой из палладиевых “cauliflowers” размером 10–30 мкм. В ходе высоко экзотермической реакции NH_3 с кислородом на металлах и оксидах PdO и Rh_2O_3 , на поверхности катализаторов постепенно формируются различные коррозионные структуры: кристаллические фасетки на Pt, металл-оксидные волокнистые агломераты, пирамидальные кристаллы и металлические “cauliflowers” на Rh и Pd. В процессе окисления аммиака на этих металлах, молекулы NH_3 реагируют с атомами O_{ad} на поверхности и O_{ab} на дефектах Pt(poly) и “cauliflowers” Pd(poly), а также с кислородом оксидов PdO и Rh_2O_3 , в результате этих процессов, образующиеся молекулы NO десорбируются, а атомы Pt^0 , Pd^0 , Rh^0 выделяются на поверхность. Мигрирующие атомы Pt^0 , Pd^0 по поверхности металлов постепенно формируют кристаллические фасетки на Pt(poly) и пористые “cauliflowers” на Pd(poly). Атомы Pd^0 , Rh^0 на поверхности оксидов образуют металл-оксидные волокнистые агломераты на Pd(poly) и Rh(poly) и пирамидальные кристаллы на Rh(poly). В ходе этих процессов постепенно формируются различные коррозионные слои и осуществляется глубокая структурная перестройка поверхности металлов.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования РФ в рамках государственного задания Института катализа СО РАН (проект АААА-А21-121011390053-4). Исследования выполнены с использованием оборудования Центра коллективного пользования «Национальный центр исследования катализаторов».

Список литературы

1. J. Ashcroft, *Johnson Matthey Technol. Rev.*, **2021**, 65, 44–53.
2. M. M. Karavayev, A.P. Zasorin, N.F. Kleshchev, *Catalytic oxidation of ammonia*; **1983**, Khimia: Moscow, 30–122.
3. G. Ertl, H. Knozinger, F. Schuth, J. Weitkamp, *Handbook of Heterogeneous Catalysis*, **2008**, 5, WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA: Weinheim, 2575–2592.

Электрохимические методы синтеза гомогенных катализаторов олигомеризации этилена

Д. Г. Яхваров^{1,2*}

¹Казанский Федеральный Университет, Казань, Россия

²Федеральный Исследовательский Центр «Казанский Научный Центр
Российской Академии Наук», Казань, Россия

*yakhvar@iopc.ru

Поиск новых экологически безопасных и ресурсосберегающих методов и подходов к получению высокоэффективных катализаторов промышленных процессов олигомеризации и полимеризации этилена и ряда других ненасыщенных органических производных является ключевым приоритетом развития современной химии переходных металлов и металлоорганических соединений на их основе [1]. Как правило, известные металлокомплексные катализаторы требуют использования так называемых сокатализаторов, которые представляют собой небезопасные алюминий-, магний- и литийорганические реагенты, способные активировать комплекс переходного металла с образованием каталитически активных частиц, содержащих потенциально каталитически активные связи М-Н или М-С, способные к внедрению молекулы мономера. Проведенные эксперименты показали, что сочетание классических химических методов синтеза и электрохимических техник позволяет эффективно получать каталитически активные формы металлокомплексов без использования горючих и экологически опасных металлоорганических реагентов (МАО, ДЭАХ, ТГА, ТИБА, ТЭА и др.) [2-4]. Такие подходы представляют большой фундаментальный и прикладной интерес и могут рассматриваться как новый мощный инструмент для получения новых и модификации известных промышленных катализаторов, эксплуатируемых мировыми химическими компаниями, такими как СИБУР, Shell, Chevron Phillips Chemical, DuPont, BP, SABIC, Linde, Axens и т.д.

В настоящей лекции будут рассмотрены общие принципы каталитических процессов олигомеризации этилена с участием комплексов переходных металлов, а также недавние результаты по разработке новых методов получения высокоэффективных каталитических систем для этих процессов. Разработанные методы включают генерирование и активацию никельорганических сигма-комплексов, аналогов катализаторов типа Брукхарта [4-6], катализаторов, образованных РССО хелатными лигандами [7], и электрохимический синтез катализаторов димеризации и тримеризации этилена на основе комплексов циркония и хрома [8]. Особое внимание будет уделено новым никельорганическим катализаторам селективной димеризации этилена, приводящей к промышленно важному бутену-1 [9].

Работа выполнена при финансовой поддержке Программы стратегического академического лидерства Казанского Федерального Университета «ПРИОРИТЕТ-2030» и гранта Президента Российской Федерации по государственной поддержке ведущих научных школ Российской Федерации (проект НШ-4078.2022.1.3).

Список литературы

1. G. E. Bektukhamedov, A. V. Sukhov, A. M. Kuchkaev, D. G. Yakhvarov, *Catalysts*, **2020**, 10, 498.
2. Z. N. Gafurov, A. O. Kantuykov, A. A. Kagilev, O. G. Sinyashin, D. G. Yakhvarov, *Coord. Chem. Rev.*, **2021**, 442, 213986.
3. N. Peulecke, D. G. Yakhvarov, J. W. Heinicke, *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2019**, 1507–1518.
4. D. G. Yakhvarov, A. F. Khusnuriyalova, O. G. Sinyashin, *Organometallics*, **2014**, 33, 4574–4589.
5. Д. Г. Яхваров, Ю. С. Ганушевич, Е. А. Трофимова, О. Г. Синяшин, патент 2 396 375, **2010**.
6. Д. Г. Яхваров, Ю. С. Ганушевич, О. Г. Синяшин, патент 2 400 488, **2010**.
7. D. G. Yakhvarov, K. R. Basvani, M. K. Kindermann, A. B. Dobrynin, I. A. Litvinov, O. G. Sinyashin, P. G. Jones, J. Heinicke, *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2009**, 1234–1242.
8. G. E. Bektukhamedov, A. V. Sukhov, A. M. Kuchkaev, K. R. Khayarov, A. V. Gerasimov, I. V. Vasilenko, S. V. Kostjuk, D. G. Yakhvarov, *Catalysts*, **2019**, 9, 1059.
9. Д. Г. Яхваров, Г. Э. Бекмухамедов, А. В. Сухов, А. М. Кучкаев, А. М. Кучкаев, патент 2 778 506, **2022**.

Дизельный окислительный катализатор: подходы к снижению содержания благородных металлов в катализаторе и к улучшению его эффективности

С. А. Яшник*

ФИЦ Институт Катализа им. Г.К. Борескова, Новосибирск, Россия

*yashnik@catalysis.ru

Дизельный окислительный катализатор (DOC от diesel oxidation catalyst) выполняет одну из основных функций – окисление монооксида углерода и несгоревших углеводородов - в современных многофункциональных системах очистки отработанных газов дизельных двигателей (ОГ ДД). За 40-летнюю историю развития разработано не одно поколение DOC, состав и структура которых корректировались в соответствии с требованиями экологических стандартов на содержание токсичных компонентов в ОГ ДД. Современной задачей является поиск способов снижения содержания благородных металлов (Pt и/или Pd) в составе DOC, не вызывающих потерю эффективности и стабильности каталитического действия.

Среди современных подходов к улучшению каталитических характеристик дизельных окислительных катализаторов с пониженным содержанием благородных металлов, практические перспективы имеют подходы, основанные на использовании:

- 1) размерного и структурного эффектов благородных металлов, проявляющегося в каталитическом окислении CO, C₁–C₆ углеводородов и NO;
- 2) эффекта взаимодействия благородного металла с носителем, усиливающегося после модифицирования носителя или активного компонента химическими добавками;
- 3) синергетических эффектов в активности между благородными металлами и оксидами переходных металлов.

В докладе будут рассмотрены особенности применения указанных подходов к разработке DOC с пониженным содержанием Pt и/или Pd, достоинства и недостатки получаемых катализаторов. К примеру, использование синергетических эффектов в каталитической активности между MnO_x/Al₂O₃ и PtPd/Al₂O₃ позволило снизить содержание благородных металлов в DOC с 40 - 50 до 5 - 15 г/фут³ (0.175 – 0.52 г/л) [1 - 3], без потери каталитической эффективности системы в окислении CO и C₃-углеводородов. Эффективность каталитического действия системы Pt-Pd-MnO_x/Al₂O₃ основана на эффектах термоактивации MnO_x/Al₂O₃ систем [4, 5] и синергизме между Pt и высокодисперсными частицами Mn₃O₄ в окислении углеводородов и CO [1, 2, 6], усиливающимся при добавлении Pd [3]. Система Pt-Pd-MnO_x/Al₂O₃ обладает высотой термической стабильностью, обусловленной как отсутствием фазовых превращений с β-Mn₃O₄/δ, α-Al₂O₃-Mn³⁺ [5, 7], так и повышенной устойчивостью к спеканию нанодисперсных частиц Pt при добавлении PdO [8]. Оба фактора повышают срок службы катализатора.

Работа была поддержана Министерством науки и высшего образования (проект АААА-А21-121011390010-7).

Список литературы

1. S. A. Yashnik, A.V.Porsin, S. P.Denisov, N. M. Danchenko, Z. R. Ismagilov, *Top. Catal.*, **2007**, 42-43, 465–469.
2. S. A. Yashnik, A.V. Ishchenko, L. S. Dovitova, Z. R. Ismagilov, *Top. Catal.*, **2017**, 60, 52–72.
3. S. A. Yashnik, S. P. Denisov, N. M. Danchenko, Z. R. Ismagilov, *Appl. Catal.*, **2016**, 185–336.
4. П. Г. Цырульников, В. С. Сальников, В. А. Дроздов, С. А. Стукен, А. В. Бубнов, Е. И. Григоров, А. В. Калинин, В. И. Зайковский, *Кинетика и катализ*, **1991**, 32, 439–446.
5. S. A. Yashnik, Z. R. Ismagilov, *Top. Catal.*, **2012**, 55, 818–836.
6. S. A. Yashnik, V.V. Kuznetsov, Z. R. Ismagilov, V. V. Ushakov, N. M. Danchenko, S. P. Denisov, *Top. Catal.*, **2004**, 30-31, 293–298.
7. P. G. Tsyrunnikov, S.V. Tsybulya, G. N. Kryukova, A. I. Boronin, S. V. Koscheev, T. G. Starostina, A. V. Bubnov, E. N. Kudrya, *J. Mol. Catal. A: Chem.*, **2002**, 179, 213–220.
8. C. Carrillo, A. DeLaRiva, H. Xiong, E. J. Peterson, M. N. Spilde, D. Kunwar, R. S. Goetze, M. Wiebenga, S. H. Oh, G. Qi, S. R. Challa, A. K. Datye, *Appl. Catal. B: Env.*, **2017**, 218, 581–590.

Постерные доклады

Кинетические закономерности фотокаталитического генерирования H_2 из НСООН на металлокерамических композитах при облучении видимым светом

И. А. Артюх^{1*}, Л. Н. Скворцова¹, Т. В. Татарина¹, К. А. Болгару²

¹Национальный исследовательский Томский Государственный Университет, Томск, Россия

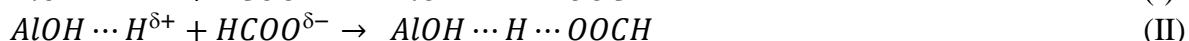
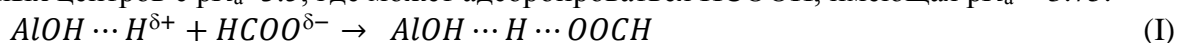
²Томский научный центр СО РАН, Россия

*ivan.artiukh@gmail.com

Введение. Низкая эффективность фотокаталитического генерирования из органических реагентов в условиях видимого излучения является одной из ключевых проблем фотокаталитического получения H_2 . В решении этой проблемы в последнее время особое внимание уделяют оксидам тантала из-за их химической стабильности, а также отличных электронных характеристик. Уровни зоны проводимости (СВ) состоят из 5d-орбиталей тантала, однако практическое использование Ta_2O_5 в качестве фотокатализатора ограничено УФ-светом и наиболее широко используют его комбинации с неметаллами. Достаточно фотоактивны различные Ta_yO_x и Ta_yN_x , перспективными для синтеза фотокатализаторов являются $TaON$ и Ta_3N_5 [1-2]. Нами установлена высокая фотокаталитическая активность железокерамических композитов на основе SiN и сиалона в процессах окислительной деструкции органических поллютантов с одновременным выделением H_2 [3]. В этой связи представляется интересным синтез фотокатализаторов на основе Si_3N_4 , модифицированных соединениями Ta.

Методы. Металлокерамические композиты были получены методом СВС в процессе автоволнового горения ФСА в азоте с 10% добавкой Ta в шихту. Фазовый состав исследовали методом РФА XRD 6000. Морфологию поверхности исследовали на РЭМ HitachiTM-3000. Элементный анализ выполнен с использованием энерго дисперсионного рентгеновского спектрометра Quantax 70 for SEM. Оптические свойства исследовали на спектрофотометре Thermo Scientific Evolution 600 UV-Visible. Оценку фотоактивности композитов проводили по объему выделившегося H_2 методом газовой хроматографии по ранее разработанной нами методике [3].

Результаты. Адсорбция НСООН композитами обусловлена наличием на поверхности кислотных центров Бренстеда, образованных гидратированными формами $AlOH-H^{\delta+}$ и $SiO-H^{\delta+}$. Методом Гаммета и Танабэ установлено значительное количество поверхностных кислотно-основных центров с $pK_a \sim 3.5$, где может адсорбироваться НСООН, имеющая $pK_a = 3.75$.



Для оптимизации получения H_2 из НСООН исследовано влияние рН суспензии на скорость процесса. Наибольшая активность наблюдается при рН 2, что обусловлено оптимальным состоянием кислотно-основных центров поверхности. Для установления механизма выделения водорода получены зависимости скорости процесса от концентрации субстрата при оптимальном рН. Аппроксимация данных уравнением Лэнгмюра-Хиншельвуда показала, что без H_2O_2 константа адсорбции муравьиной кислоты K выше, чем константа скорости образования водорода k . В присутствии H_2O_2 при увеличении концентрации НСООН наблюдается перегиб зависимости.

Выводы. Изменение формы кривой скорость/концентрация указывает на смену механизма процесса в присутствии H_2O_2 , что может быть обусловлено ингибированием активных центров. Форма кривых для систем без H_2O_2 позволяет предположить при $t \rightarrow \infty$ первый порядок реакции, что обосновывает допущение о квазиравновесии, необходимом при описании уравнением Лэнгмюра-Хиншельвуда.

Список литературы

1. C. M. Fang and etc., *J. Mater. Chem.*, **2001**, 11, 1248.
2. D. L. and etc., *Mater. Des.*, **2020**, 187, 108416.
3. I. A. Artiukh, L. N. Skvortsov, and etc., *J. Chemistry Select.*, **2021**, 6, 10025.

Смешанные оксиды $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2\text{-MnO}_x$ для каталитического дожигания сажи: влияние метода приготовления

Н. В. Дорофеева*, А. С. Савельева, М. А. Батура, М. В. Грабченко, М. А. Салаев

Национальный исследовательский Томский Государственный Университет, Томск, Россия

*nv-dorofeeva@yandex.ru

Синтез индивидуальных и смешанных оксидов из металлоорганических прекурсоров (МОП) активно применяется для получения носителей и катализаторов благодаря возможности равномерного распределения компонентов в объеме прекурсоров и готовых продуктов, а также управления текстурными характеристиками [1-3]. Методы, основанные на сжигании или разложении МОП, позволяют получить оксиды с высокими удельными поверхностями, что актуально для ряда катализаторов, в том числе катализаторов окисления сажи и СО. В настоящей работе проведен сравнительный анализ структуры и активности в процессе дожигания сажи смешанных оксидов $\text{CeO}_2\text{-MnO}_x$, $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2$ и $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2\text{-MnO}_x$, полученных МОП.

Смешанные оксиды получали золь-гель методом в присутствии лимонной или пропионовой кислот и сжиганием полимерно-солевых композиций при 600 °С. Составы оксидов определяли методом РФЛА и РФА. Физико-химические свойства оксидов исследовали методами низкотемпературной адсорбции азота, ПЭМ, КР-спектроскопии и ТПВ- H_2 . Изучение каталитических свойств в процессе горения сажи проводили на модельных смесях оксидных систем, содержащих 5 мас. % сажи от массы катализатора, с использованием синхронного термогравиметрического анализатора.

Методом низкотемпературной адсорбции азота показано влияние метода получения оксидов на текстурные свойства и упаковку частиц оксидов. Оксиды, полученные в присутствии пропионовой кислоты, имеют более высокие значения удельной площади поверхности (1,6-2,5 раза) по сравнению с аналогичными по составу цитратными композициями. Плотная упаковка частиц пропионатной серии образцов приводит к формированию щелевидных пор, в то время как при выгорании сетки цитратного геля образуются «бутылкообразные» поры. Введение второго оксида ZrO_2 или MnO_x , либо их совместное введение, приводит к уменьшению размеров кристаллитов со структурой флюорита. Методом РФА, независимо от метода синтеза, установлено уменьшение параметров решетки флюоритоподобной фазы за счет замещения ионов Ce^{4+} ионами Zr^{4+} , при этом ионы Mn^{n+} не принимают участие в образовании твердых растворов с CeO_2 . Вероятно, рентгеноаморфный оксид марганца сегрегирован по границе зерен CeO_2 или $\text{Ce}_x\text{Zr}_{1-x}\text{O}_2$.

Самая низкая температура максимума скорости горения сажи, $T_{\text{max}} = 447$ °С, обнаружена для образца номинального состава $\text{Ce}_{0.80}\text{Mn}_{0.20}\text{O}_2$, полученного в присутствии пропионовой кислоты. Для аналогичного образца цитратной серии T_{max} на 22 °С больше. Образование твердых растворов $\text{Ce}_x\text{Zr}_{1-x}\text{O}_2$ повышает T_{max} по сравнению с чистым оксидом церия. Однако, введение оксида марганца в состав $\text{Ce}_x\text{Zr}_{1-x}\text{O}_2$ также способствует снижению T_{max} , как и в случае с CeO_2 . В целом для всех катализаторов пропионатной серии T_{max} было ниже на 20-40 °С по сравнению с цитратной.

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда (проект №23-73-00109).

Список литературы

1. E. La Greca, T. S. Kharlamova, M. V. Grabchenko, L. Consentino et al., *Nanomaterials*, **2023**, 13, 873.
2. D. Jampaiah, P. Venkataswamy, K. M. Tur, S. J. Ippolito et al., *Journal of Inorganic and General Chemistry*, **2015**, 641(6), 1141–1149.
3. L. Nossova, G. Caravaggio, M. Couillard, S. Ntais, *Applied Catalysis B: Environmental*, **2018**, 225, 538–549.

Нанесенные Cu-содержащие катализаторы на основе OMS-2, модифицированного Ce

Е. В. Кульчаковская, Е. Д. Блинов*, А. Д. Крошечкин, О. В. Водянкина

Национальный исследовательский Томский государственный университет, Томск, Россия

*egir.blinov@gmail.com

В современном мире остро стоит проблема загрязнения окружающей среды, в частности атмосферного воздуха, что стало следствием бурного развития промышленности. На сегодняшний день воздух – один из источников поступления в организм человека таких токсичных веществ, как летучие органические соединения (ЛОС), CO, NO_x, взвешенных частиц сажи и др. Перспективными катализаторами для глубокого окисления ЛОС и низкотемпературного окисления CO являются системы на основе MnO₂ со структурой OMS-2 [1]. В литературе появляются работы, в которых показана высокая активность подобных материалов в процессе восстановления NO_x в присутствии CO [2]. Известно, что нанесение CuO_x на MnO₂ со структурой криптомелана повышает активность катализатора в процессе глубокого окисления бензола, толуола, диэтилового эфира и т.д. [3]. Также, в литературе растет интерес к модификации OMS-2 атомами Ce из-за особенностей окислительно-восстановительных переходов между Ce(III) и Ce(IV) [4]. Однако, системы с введением катионов Cuⁿ⁺/кластеров CuO_x в структуру Ce-модифицированного OMS-2 и/или на поверхность не изучены. Данные катализаторы представляют интерес в связи с повышением активности и стабильности в процессе низкотемпературного окисления CO в присутствии H₂O.

Целью данной работы является изучение влияния условий приготовления нанесенных CuO_x катализаторов на основе OMS-2 с введением Ce-модификатора и без него на активность и стабильность в реакции низкотемпературного окисления CO в том числе в присутствии паров воды.

В работе приготовлены Cu-содержащие катализаторы на основе OMS-2 без и с добавкой Ce (Mn/Ce = 20/1). Синтез всех образцов OMS-2 проводился методом соосаждения растворов KMnO₄ и Mn(NO₃)₂ с последующей ГТО. Введение церия проводилось на этапе соосаждения солей путем добавления нитрата церия. Исследование физико-химических свойств, таких как элементный состав (РФА), фазовый состав (РФА и спектроскопия КР), текстурные характеристики (низкотемпературная адсорбция азота), а также реакционные свойства поверхности (ТПВ-H₂, ТПВ-CO) показали, что введение церия на стадии соосаждения меняет морфологию OMS-2. Церий может встраиваться в туннели OMS-2, замещая в них ионы K⁺ или H₃O⁺, тем самым уменьшая степень кристалличности и размеры частиц. По результатам КРС показано, что добавка меди к Ce-OMS-2 позволяет частично восстановить структуру криптомелана, благодаря способности катионов меди входить в структуру криптомелана в недоступные для ионов Ce положения. Наиболее высокой каталитической активностью обладает образец 4% Cu/Ce-OMS-2. При этом образец, который прокален при 300 °С, обладает большей активностью, чем прокаленный при 450 °С. Образец Cu/OMS-2 показывает близкую активность в light-off режиме, однако, в условиях эксперимента по исследованию стабильности в окислении CO в присутствии паров воды, он показал наихудший результат. Тем самым, модифицирование OMS-2 церием перед введением меди позволяет не только увеличить каталитическую активность Cu/Ce-OMS-2 в сравнении с немодифицированным Cu/OMS-2, но и увеличить стабильность полученного катализатора в процессе окисления в присутствии паров воды. Влияние температуры на состав активной поверхности Cu/Ce-OMS-2 катализаторов по результатам ПЭМ ВР и РФЭС в зависимости от термообработки будет обсужден в докладе.

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда (проект № 19-73-30026).

Список литературы

1. C. Ni et al., *Chemosphere*, **2020**, 250, 126211.
2. K. Zha et al., *Chemical Engineering Journal*, **2020**, 381, 122764.
3. C. Kaewbuddee et al., *Chemical Engineering Communications*, **2022**, 209, 512–528.
4. L. Yu, G. Diao, F. Ye, M. Sun, J. Zhou, Y. Li, Y. Liu, *Catalysis Letters*, **2010**, 141, 111–119.

Влияние длины волны излучения на фотокаталитические свойства BSO материала

Р. А. Вергилесов*, Ю. А. Белик, О. В. Водянкина

Национальный исследовательский Томский государственный университет, Томск, Россия

roma.vergilesov.02@bk.ru

Фотокаталитические реакции находят широкое применение в органическом синтезе, являясь безопасной и экологически нейтральной альтернативой химическим окислителям и восстановителям. Однако для многих исследованных на данный момент фотокатализаторов, в частности на основе оксидов титана и цинка, характерны такие недостатки как низкая активность в видимом диапазоне излучения, и высокая скорость рекомбинации носителей заряда, образующихся при облучении катализатора. Данная работа направлена на исследование возможного применения фотокатализаторов на основе силикатов и оксидов висмута, которые имеют композитное строение и обладают малой шириной запрещенной зоны. Ввиду таких свойств можно ожидать, что катализатор из BSO материала будет проявлять каталитическую активность не только в УФ-диапазоне, но и при облучении в видимой области. Целью настоящего исследования является изучение влияния длины волны излучения на активность фотокатализатора на основе силикатов и оксидов висмута.

Исследуемый фотокатализатор был синтезирован золь-гель методом из прекурсоров $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ и $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$ с последующим прокаливанием для получения композитного материала. Качественный анализ фазового состава образца был проведен с помощью РФА и ИК-спектроскопии. Оптические характеристики были исследованы методом УФ-Вид ЭСДО. Фотокаталитическую активность образца оценивали в реакции фоторазложения родамина Б под облучением светодиодами с длиной волны 375, 410 и 470 нм. Вклад различных активных частиц в процесс фотокатализа оценивали по изменению скорости фотокаталитического разложения родамина Б в присутствии веществ-ловушек при облучении светодиодами с длиной волны 375 нм по отношению к скорости процесса с данными светодиодами без ловушек.

Синтезированный фотокатализатор содержит α - и β -оксиды висмута Bi_2O_3 , метасиликат висмута Bi_2SiO_5 и силленит $\text{Bi}_{12}\text{SiO}_{20}$. Бета-оксид висмута, имея край поглощения при 556 нм, обеспечивает поглощение в видимой области, а многокомпонентный состав катализатора позволяет пространственно разделить фотогенерированные электроны и вакансии, уменьшая их рекомбинацию.

Фотокаталитическое разложение красителя родамина Б в присутствии катализатора на основе силикатов и оксидов висмута происходит посредством деэтилирования, о чем свидетельствует смещение максимума поглощения родамина Б в коротковолновую область. Среди активных частиц, участвующих в процессе фотокаталитического разложения в присутствии исследуемого образца, наибольшее влияние оказывают электронные вакансии h^+ . Продуктами селективного превращения красителя являются родамин 110 при длине волны излучения 375 нм и N-этил-родамин 110 при длинах волн 410 и 470 нм. Родамин Б полностью разлагается за 8 часов катализа как в УФ области (375 нм), так и в области видимого света (410 и 470 нм), однако в УФ области разложение протекает глубже, чем в видимой области, а константа скорости разложения уменьшается с увеличением длины волны, активность же катализатора снижается после 1 цикла, закономерно убывая с увеличением длины волны.

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда (проект № 19-73-30026).

Фотокатализ органических загрязнителей в присутствии композитных наночастиц ZnO-Ag, полученных методом импульсной лазерной абляции

А. В. Волокитина*, Д. А. Гончарова, В. А. Светличный

Национальный исследовательский Томский Государственный Университет, Томск, Россия

*nvv0404@gmail.com

В современном мире остро стоит проблема загрязнения окружающей среды. Одной из важнейших задач для решения этой проблемой является безопасная очистка воды от органических веществ. Помимо давно известных загрязнителей – фенолов, гербицидов, текстильных красителей в последнее время остро стоит проблема загрязнения вод антибиотиками. Бурное развитие фармацевтических технологий, в том числе в сельском хозяйстве способствует бесконтрольному использованию антибактериальных препаратов, что представляет угрозу и водной биосфере, и здоровью человека из-за образования антибиотикорезистентных патогенных бактерий [1]. Решение задачи очистки воды от органики может быть достигнуто с помощью использования фотокаталитических процессов. Фотокатализ представляет собой экологически чистую, безопасную и многообещающую технологию разложения многих органических и неорганических загрязнителей воды и воздуха. Один из перспективных материалов применяемых в фотокатализе является оксид цинка (ZnO) – полупроводниковый фотокатализатор, работающий под действием ультрафиолетового излучения. Однако у хорошо изученного оксида цинка есть свои недостатки, которые можно устранить, например, добавлением плазмонных наночастиц серебра [2].

В данной работе для повышения эффективности фотокаталитического разложения органических молекул были получены нанокompозиты ZnO-Ag методом импульсной лазерной абляции (ИЛА) [3]. Для этого смешивались коллоидные растворы оксида цинка и серебра, предварительно полученные с использованием Nd:YAG лазера (1064 нм, 20 Гц, 7 нс, 150 мДж). Концентрация серебра в образцах варьировалась от 0,1 до 1 масс. %. Часть смешанных растворов подвергалась дополнительному облучению сфокусированным излучением того же Nd:YAG лазера в течении полутора часов. Все полученные коллоидные системы ZnO-Ag высушивались при 60 °С, после получения порошков. Поскольку при синтезе в воде, помимо основной фазы ZnO, образовывался гидрокарбонат цинка $Zn(CO_3)_2(OH)_6$ [4], порошки подвергались дополнительной температурной обработке при 400 °С в течении 4 часов. Полученные материалы исследовались методами рентгенофазового анализа, спектроскопии диффузного отражения, электронной микроскопии и др. Фотокаталитические свойства полученных порошков тестировались с использованием различных органических загрязнителей – лазерный краситель родамин Б, фенол, антибиотик тетрациклин при воздействии излучения светодиодов с длиной волны 375 нм.

В результате исследований было показано, что введение серебра способствует повышению фотокаталитической активности свойств нанокompозита ZnO-Ag по сравнению с исходными образцами оксида цинка, полученного в аналогичных условиях. Так же установлено влияние дополнительной лазерной и/или термической обработки на распределение частиц серебра, состав, оптические и фотокаталитические свойства композитных наночастиц.

Работа была поддержана Программой развития Томского государственного университета (Приоритет-2030).

Список литературы

1. D. Hocquet, A. Muller, X. Bertrand, *J. Hos. Inf.*, **2016**, 93(4), 395–402.
2. Z. Qiuping, L. Jing, X. Ming, *J. Phys. D: Appl. Phys.*, **2022**, 55, 483001
3. V. Svetlichnyi, A. Shabalina, I. Lapin, D. Goncharova, A. Nemoynkina, *Appl. Surf. Sci.*, **2016**, 372, 20–29.
4. В. А. Светличный, И. Н. Лапин, *Известия высших учебных заведений. Физика*, **2013**, 56, 86–91.

Лазерный синтез гетероструктур $\beta\text{-Bi}_2\text{O}_3/\text{Bi}_{12}\text{SiO}_{20}$ для фотокатализа

А. Г. Голубовская*, В. А. Светличный

Национальный исследовательский Томский Государственный Университет, Томск, Россия

*aleksandra.golubovskaya@mail.ru

Фотокаталитические (ФК) технологии позволяют решать экологические проблемы, связанные с очисткой воды, получением ценных химических продуктов из биомассы, а также генерацией водорода. Объединение двух и более полупроводников и создание гетеропереходов в одной частице значительно повышают ФК активность материалов за счет эффективного разделения зарядов и снижения электронно-дырочной рекомбинации. Большой интерес для фотокатализа вызывают наноматериалы на основе висмута [1], включая оксид висмута $\beta\text{-Bi}_2\text{O}_3$ и более сложную структуру селлинита $\text{Bi}_{12}\text{SiO}_{20}$. Расположение энергетических зон в полупроводниках $\beta\text{-Bi}_2\text{O}_3/\text{Bi}_{12}\text{SiO}_{20}$ соответствует гетеропереходу II типа. Среди стратегий для синтеза наночастиц (НЧ) и нанокомпозитов (НК) выделяют лазерные методы синтеза [2], в частности импульсную лазерную абляцию (ИЛА) в жидкости и газе. С помощью ИЛА удается получать уникальные химически чистые материалы, с необходимыми характеристиками для фотокатализаторов. Цель настоящей работы заключается в создании НК $\beta\text{-Bi}_2\text{O}_3/\text{Bi}_{12}\text{SiO}_{20}$ с высокой фотокаталитической активностью для разложения органических соединений и проверка ее работоспособности на модельном красителе Родамин Б.

НК $\beta\text{-Bi}_2\text{O}_3/\text{Bi}_{12}\text{SiO}_{20}$ были получены из отдельных порошков $\beta\text{-Bi}_2\text{O}_3$ и $\text{Bi}_{12}\text{SiO}_{20}$ синтезированных ИЛА, с последующей активацией смеси путем перетиравания в агатовой ступке. В работе использовался Nd:YAG лазер (1064 нм, 20 Гц, 7 нс). Синтез НЧ $\beta\text{-Bi}_2\text{O}_3$ производили абляцией мишени металлического Bi в атмосферном воздухе. Синтез НЧ $\text{Bi}_{12}\text{SiO}_{20}$ проводился по технологии, предложенной ранее для получения Bi_2SiO_5 при другом соотношении компонент [3]. Отдельно проводилась абляция мишеней Bi и Si в дистиллированной воде. Полученные коллоидные растворы смешивали в мольном соотношении $\text{Bi}:\text{Si} = 12:1$ и подвергали лазерному облучению, которое приводит к стимуляции взаимодействия между НЧ Bi и Si. После лазерного облучения коллоид сушили на воздухе при температуре 60°C. Полученные НЧ состояли из фаз $\text{Bi}_{12}\text{SiO}_{20}$ и $\text{Bi}_2(\text{CO}_3)\text{O}_2$, последняя из которых образуется благодаря высокому сродству Bi к углероду. Далее порошок отжигали при 600°C, и в результате разложения оксикарбоната висмута $\text{Bi}_2(\text{CO}_3)\text{O}_2$, конечный образец состоял только из фазы $\text{Bi}_{12}\text{SiO}_{20}$. Порошки β -оксида и селлинита смешивались в нужной пропорции и подвергались механическому воздействию – перетираанию в агатовой ступке. В результате такой обработки был получен ряд НК $\beta\text{-Bi}_2\text{O}_3/\text{Bi}_{12}\text{SiO}_{20}$.

Исследованы состав и оптические свойства НК. С помощью колебательной спектроскопии в образце $\beta\text{-Bi}_2\text{O}_3$ были обнаружены колебания группы NO_3^- , которые также проявляются в НК $\beta\text{-Bi}_2\text{O}_3/\text{Bi}_{12}\text{SiO}_{20}$. Оценка ширины запрещенной зоны методом Тауца показала значения 2,4 эВ для $\beta\text{-Bi}_2\text{O}_3$ и 3,2 эВ для $\text{Bi}_{12}\text{SiO}_{20}$. Формирование НК после механического воздействия подтверждается изменением спектров диффузного отражения порошков после механического воздействия. ФК активность НК исследовалась в процессе разложения модельного красителя Родамина Б при облучении LED с $\lambda=375, 410$ и 470 нм. Установлено, что в присутствии НК $\beta\text{-Bi}_2\text{O}_3/\text{Bi}_{12}\text{SiO}_{20}$ с процентным содержанием фаз 50%-50% достигается наибольшая скорость разложения Родамина Б по сравнению с индивидуальными $\beta\text{-Bi}_2\text{O}_3$ и $\text{Bi}_{12}\text{SiO}_{20}$. Было показано, что без механоактивации порошков, ФК активность образцов заметно меньше, что указывает на формирование гетероперехода II типа в перетертых образцах.

Работа была поддержана Программой развития Томского государственного университета (Приоритет-2030).

Список литературы

1. P. Sivasubramanian, J. Chang, S. Nagendran, C. Dong, M. Shkir, M. Kumar, *Chemosphere*, **2022**, 307, 135652.
2. R. C. Forsythe, C. P. Cox, M. K. Wilsey, A. M. Müller, *Chem. Rev.*, **2021**, 121, 7568–7637.
3. A. V. Shabalina, A. G. Golubovskaya, E. D. Fakhrudinova, S. A. Kulinich, O. V. Vodyankina, V. A. Svetlichnyi, *Nanomaterials*, **2022**, 12, 4101.

Гидрирование нафталина и его производных на моно- и биметаллических катализаторах на основе неблагородных металлов

Н. А. Гордеева*, А. А. Шестеркина, Л. М. Кустов

Институт органической химии им. Н. Д. Зелинского, Москва, Россия

*natusya1320@gmail.com

Водород как универсальный энергоноситель вызывает интерес у исследователей ввиду экологической чистоты и эффективности процессов преобразования энергии с его участием. Однако хранение водорода является одной из главных технических проблем для создания безупречной экономической системы. Особое внимание в настоящее время уделяется рассмотрению органических молекул, используемых в качестве жидких органических носителей водорода [1]. Для целей хранения и выделения водорода наибольший интерес представляют ароматические углеводороды, способные к обратимым реакциям гидрирования–дегидрирования, типичными представителями которых являются нафталин и его метилпроизводные.

Весомая часть исследований по гидрированию данных ароматических соединений посвящена использованию катализаторов на основе благородных металлов [2,3], но применение традиционных катализаторов гидрирования ограничивается ввиду дороговизны соединений на основе металлов платиновой группы. В связи с этим особый интерес представляет разработка не менее эффективных катализаторов с преимущественным содержанием неблагородных металлов (Ni, Cu) и минимальным содержанием благородных (до 0,5 мас.%).

В данной работе изучены каталитические свойства моно- и биметаллических катализаторов на основе неблагородного металла Ni, допированных ультрамалыми количествами благородного металла (не более 0,2 масс.%), в процессе гидрирования 1-метилнафталина. Катализаторы составом $x\text{Ni}/\text{SiO}_2$ (где $x = 5-15$ масс.%) и $y\text{Pt}/x\text{Ni}/\text{SiO}_2$ ($y=0,2$ масс.%) были синтезированы различными способами, а именно методом пропитки по влагеомкости носителя (п), методом осаждения термическим гидролизом мочевины (о), редокс-методом (ред.). Гидрирование проводилось в среде н-гексана при условиях $P=4$ МПа, $T=240$ °С, $\tau=2$ ч, $m_{\text{кат}}=0,100$ г, $n(\text{суб})/n(\text{Ni})=10$.

Каталитические испытания во всех случаях показали высокую конверсию 1-метилнафталина (>99%). Моно- и биметаллические образцы, приготовленные методом пропитки, оказались наиболее селективными по отношению к промежуточным соединениям реакции – метилтетралинам ($\varphi_{1\text{-MT}|1\text{-MN}}(10\text{Ni}/\text{SiO}_2(\text{п})) = 25,2\%$, $\varphi_{1\text{-MT}|1\text{-MN}}(15\text{Ni}/\text{SiO}_2(\text{п})) = 23,5\%$, $\varphi_{1\text{-MT}|1\text{-MN}}(0,2\text{Pt}/5\text{Ni}/\text{SiO}_2(\text{п}))=30,4\%$). Самым лучшим образцом среди катализаторов, полученным редокс-методом, являлся $0,2\text{Pt}/\text{SiO}_2(\text{ред.})$. Он показал хорошую селективность по отношению к 1-метилдекалину (продукту полного гидрирования 1-метилнафталина), равную $\varphi_{1\text{-MD}|1\text{-MN}}(0,2\text{Pt}/10\text{Ni}/\text{SiO}_2(\text{ред.})) = 53,2\%$. Катализатор $15\text{Ni}/\text{SiO}_2(\text{о})$ также продемонстрировал хорошую селективность по отношению к 1-метилдекалину ($\varphi_{1\text{-MD}|1\text{-MN}}(15\text{Ni}/\text{SiO}_2(\text{о})) = 35,0\%$).

Во всех случаях наблюдалась побочная реакция изомеризации 1-метилнафталина в 2-метилнафталин.

Работа выполнена при поддержке Гранта Министерства науки и высшего образования РФ (Соглашение №075-15-2021-585).

Список литературы

1. L. M. Kustov, A. N. Kalenchuk, *Metals*, **2022**, 12, 2002–2019.
2. Z. Tong, Z. Bin-bin, N. Yu-feng et.al., *J. Fuel Chem. Technol.*, **2021**, 49, 1181–1189.
3. J. R. Grzechowiak, A. Masalska, K. Jaroszevska et.al., Karolina Sadowska. *Catal. Today*, **2011**, 176, 149–153.

Морфологические свойства катализаторов $x\text{Pd}-y\text{Vi}/\text{Al}_2\text{O}_3$, используемых для окисления глюкозы в глюконовую кислоту

С. А. Гулевич^{1*}, М. П. Щербакова-Санду^{1,2}

¹Национальный исследовательский Томский государственный университет, Томск, Россия

²Сибирский государственный медицинский университет, Томск, Россия

*semen20200@gmail.com

В последние годы непрерывно возрастает интерес к возобновляемым и экологически чистым источникам химического сырья. Одним из таких источников является растительная биомасса. На данный момент большие объемы промышленных отходов лигноцеллюлозной биомассы, получаемой в качестве побочного продукта, сжигаются или закапываются, не находя широкого применения. Ключевым соединением, получаемым из такого сырья, является глюкоза за счет реакции гидролиза целлюлозы, входящей в состав биомассы [1]. Эффективная промышленная переработка глюкозы может стать хорошим решением для получения доступных и экологичных ценных химических продуктов. Такими являются глюконовая кислота (ГК) и продукты на ее основе, применяемые в фармацевтической, косметической и пищевой промышленности.

ГК может быть получена окислением глюкозы каталитическим способом с использованием палладий-висмутовых биметаллических катализаторов. Не смотря на доказанную эффективность данных катализаторов [2] требуется нахождение оптимального соотношения между палладием и висмутом, позволившего бы обеспечить их наиболее эффективную структуру. В данной работе образцы $x\text{Pd}-y\text{Vi}/\text{Al}_2\text{O}_3$ (где Pd:Vi равняется 5:1 и 10:1) исследованы с применением физико-химических методов анализа.

Образцы катализаторов были приготовлены по методике из [3] методом совместной пропитки носителя, гамма-оксида алюминия, ацетилацетонатом палладия и ацетатом висмута, растворенных в уксусной кислоте. Далее образцы прокаливали последовательно в атмосферах аргона, кислорода и водорода при 500 °С в течение 2-х часов.

Исследование образцов методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС) показало наличие в образцах двух состояний палладия и висмута – восстановленных и окисленных. Восстановленное состояние является активным в исследуемом процессе, однако, присутствие окисленных состояний металлов неизбежно ввиду высокого их сродства к кислороду и взаимодействия с носителем. Доли активных восстановленных состояний значительно преобладают в образце 10Pd-1Vi по сравнению с 5Pd-1Vi.

Рассмотрение снимков, полученных методом просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ), показало формирование сферических частиц, имеющих средний размер 4,2 нм для обоих полученных образцов. Детальное рассмотрение методом энергодисперсионной спектроскопии (ЭДС) подтвердило факт формирования биметаллических смешанных частиц Pd-Vi на поверхности носителя. Проведенное травление поверхности образцов аргоновой пушкой показало, что частицы висмута концентрируются на поверхности частиц палладия, так как после травления содержание висмута в образцах значительно снизилось, причем содержание палладия почти не изменилось.

Работа выполнена при финансовой поддержке государственной программы «Научно-технологическое развитие Российской Федерации» на 2019-2030 годы, грант № 13.2251.21.0200.

Список литературы

1. J. Wang, J. Xi, Y. Wang, *Green Chem*, **2015**, 17(2), 737–751.
2. M. P. Sandu, *Catalysts*, **2020**, 10(3), 37–40.
3. M. P. Sandu, *PCCP*, **2021**, 23(27), 14889–14897.

Растровая электронная микроскопия для исследования морфологии и химического состава Pt–Pd–Rh–Ru сеток, используемых в высокотемпературном окислении NH₃ воздухом

А. С. Жирнова*, А. Н. Саланов

Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН, Новосибирск, Россия

*a.zhirnova@g.nsu.ru

Высокотемпературное окисление аммиака кислородом воздуха до оксида азота NO на платиноидных сетках с преимущественным содержанием платины используют в промышленном производстве азотной кислоты, применяемой для получения минеральных удобрений [1]. В ходе каталитического окисления NH₃ интенсивно протекает каталитическая коррозия поверхности сеток, приводящая к потере платиновых металлов, механической деградации сеток и сокращению срока работы катализатора. Для решения этих проблем с помощью различных методов активно изучается механизм коррозии платиноидных сеток, инициированной окислением NH₃ кислородом.

Методами растровой электронной микроскопии (РЭМ) и энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии (ЭДС) с применением микроскопа Regulus SU-8230 (Hitachi) исследованы морфология и химический состав промышленной Pt–Pd–Rh–Ru сетки с составом Pt (81 мас. %), Pd (15 мас. %), Rh (3.5 мас. %) и Ru (0.5 мас. %) после окисления NH₃ воздухом при $T = 1133$ К и давлении 3.6 бар в течение 50 ч. После окисления NH₃ на поверхности Pt–Pd–Rh–Ru сетки обнаруживается коррозионный слой, включающий области с микрозернистой структурой и с кристаллическими агломератами типа “cauliflowers” размером ~10 мкм. На межзеренных границах фиксируются сферические частицы размером 100–200 нм, на поверхности зерен обнаруживаются ямки травления и др. дефекты, на агломератах были зарегистрированы кристаллические грани с низким содержанием дефектов. По данным ЭДС при $E_0 = 5$ и 20 кэВ частицы на межзеренных границах содержат Pt, Pd, Rh, Ru, Fe, Si, Al, Mg, O, C. Без углерода концентрации элементов имеют значения: 19.5, 6.0, 15.7, 0.0, 2.9, 6.5, 0.8, 5.6, 43.0 ат. %, полученные при 5 кэВ и 38.2, 12.2, 5.4, 0.6, 0.3, 1.6, 5.3, 1.7, 34.7 ат. % – при 20 кэВ. Различия в полученных концентрациях при 5 и 20 кэВ связаны с большим различием в глубине анализа при этих E_0 . По данным ЭДС состав ямок травления и зерен близок к составу, заявленному заводом изготовителем сеток, а состав агломератов содержит повышенную концентрацию Rh (~10 ат. %). Полученные ЭДС данные указывают на состав частиц на межзеренных границах, включающий оксиды Rh₂O₃, Fe₂O₃, MgO. Rh₂O₃ образуется в ходе диффузии атомов Rh по межзеренным границам на поверхности и окисления кислородом. Оксиды Fe₂O₃ и MgO могут образовываться из примесей Fe и Mg, попадающих на поверхность из потока реагентов в ходе окисления NH₃ [1]. Такие оксидные частицы могут захватывать атомы металлов из межзеренных границ, которые затем испаряются и конденсируются на холодных участках катализатора. Так постепенно растут ямки травления, поры и кристаллические агломераты, формирующие коррозионный слой. Таким образом, инициированная окислением NH₃ глубокая коррозия поверхности катализатора с образованием кристаллических “cauliflowers” может протекать по механизму пар-жидкость-кристалл (ПЖК) [2], включающему образование оксидных частиц на поверхности межзеренных границ, диффузию атомов металлов из объема к оксидным частицам, испарение в газовую фазу и конденсацию на коррозионных структурах.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования РФ в рамках государственного задания Института катализа СО РАН (проект АААА-А21-121011390053-4). Исследования выполнены с использованием оборудования Центра коллективного пользования «Национальный центр исследования катализаторов».

Список литературы

1. М. М. Караваев, А. П. Засорин, Н. Ф. Клещев, *Каталитическое окисление аммиака*, **1983**, Химия, Москва.
2. Е. И. Гиваргизов, А. А. Чернов, *Кристаллография*, **1973**, 18 (1), 147–153.

СВЧ-синтез никелевых катализаторов для реакции селективного гидрирования фенилацетилена

В. С. Журавлева*, А. А. Шестеркина, А. А. Стрекалова, Кустов Л.М.

Институт органической химии им. Н. Д. Зелинского РАН, Москва, Россия

*vickey.vi202@gmail.com

Фенилацетилен является нежелательным компонентом сырья при промышленном производстве полистирола [1]. Данный процесс в промышленности осуществляется путем каталитического восстановления алкина до соответствующего алкена на высокопроцентных Pd системах, что обуславливается высокой адсорбционной способностью благородных металлов к водороду [2]. Однако, в настоящее время наблюдается тенденция по замене благородного металла в составе катализатора на неблагородный. Катализаторы на основе Ni вызывают повышенный интерес, поскольку они обладают высокой активностью и природной доступностью, но в то же время они обладают низкой селективностью. В связи с чем, разработка селективных никелевых катализаторов для процесса гидрирования является актуальной задачей современного катализа.

Таким образом, нами в данной работе были синтезированы монометаллические никелевые катализаторы методом осаждения в условиях СВЧ-нагрева, а в качестве катализаторов сравнения были подготовлены никелевые катализаторы методом осаждения термическим гидролизом мочевины и методом пропитки носителя по влагоемкости. Синтезированные катализаторы были охарактеризованы набором современных физико-химических методов анализа (РФА, адсорбция-десорбция N₂, ПЭМ). Результаты РФА показали, что для катализатора, приготовленного в условиях СВЧ-нагрева, наблюдались характеристические пики, соответствующие образованию фазы филлосиликата, в то время как, в образцах, полученных методом пропитки, можно видеть оксидную фазу никеля. Из данных, полученных ПЭМ, в катализаторах, приготовленных методом осаждения и СВЧ-активацией наблюдается нитевидная структура, что подтверждает образование фазы филлосиликата никеля. А в образцах, полученных методом пропитки, образуются сферические частицы, что соответствует образованию оксидной фазы.

Синтезированные монометаллические никелевые катализаторы были исследованы в реакции селективного гидрирования фенилацетилена с получением стирола в сравнительно мягких условиях реакции ($T = 120\text{ }^{\circ}\text{C}$, $p_{\text{H}_2} = 1.5\text{ МПа}$, $\tau = 1\text{ час}$). Сравнение методов получения никельсодержащих катализаторов показало, что образец, полученный в условиях СВЧ-нагрева, является более эффективным в гидрировании фенилацетилена до стирола в отличие от образца, полученного в термических условиях, за время проведения реакции конверсия фенилацетилена составила 89.6% с селективностью образования стирола 90.1%. В присутствии катализатора, полученного методом термического гидролиза, была достигнута конверсия за одинаковое время реакции всего 65.1%. Следует отметить, что нанесенная фаза оксида никеля, полученная методом пропитки, является малоселективной в гидрировании фенилацетилена, поскольку на данном образце основным продуктом реакции являлся продукт полного гидрирования – этилбензол.

Работа выполнена финансовой поддержке Гранта Министерства науки и высшего образования РФ, номер проекта 075-15-2021-591 и Российского научного фонда. грант № 23-73-30007.

Список литературы

1. M. Rahsepar, H. Kim, *J. Alloys Compd.*, **2015**, 649, 1323.
2. Z. Bian, S. Kawi, *Catal. Today*, **2020**, 339, 3.

Влияние прекурсора и методики введения платины на активность композитных наночастиц на основе «темного» TiO_2 в реакции фотокаталитического получения водорода

Е. В. Зинина*, Е. Д. Фахрутдинова, О. А. Реутова, В. А. Светличный.

Национальный исследовательский Томский Государственный Университет, Томск, Россия

*zinnia_2000@list.ru

Добавление к полупроводниковым материалам благородных металлов (Pt, Au, Ag) широко используемая методика для увеличения активности материалов в различных фотокаталитических процессах. Использование благородных металлов в качестве сокатализатора может обеспечить активный центр реакции фотокаталитического восстановления/окисления, привести к увеличению поглощения в видимой области, а также облегчить разделение зарядов за счет образования барьера Шоттки между полупроводником и металлом. В работе платина вводится с целью повышения фотокаталитической активности темного диоксида, который обладает средней активностью в процессе фотокаталитического выделения водорода [1]. Способ введения Pt, дисперсность и состояние Pt (ионное/металлическое) оказывает значительное влияние на активность фотокатализатора, поэтому в данной работе проводится платинирование темного диоксида титана при использовании различных прекурсоров. В качестве прекурсоров платины были выбраны Pt, полученная импульсной лазерной абляцией (ИЛА) в воде, комплекс гексахлороплатината (IV) водорода H_2PtCl_6 и комплекс $(\text{Me}_4\text{N})_2[\text{Pt}_2(\text{OH})_2(\text{NO}_3)_8]$, синтезированный институтом неорганической химии (г. Новосибирск). Pt, полученная ИЛА, вводилась путем смешивания водных коллоидных растворов Pt и Ti при абляции металлических мишеней с использованием Nd:YAG лазера с параметрами излучения: 1064 нм, 7 нс, 20 Гц, с последующей сушкой до порошкового состояния и прокаливанием при 400 °С. Pt при использовании комплекса H_2PtCl_6 вводилась пропиткой по влагоемкости порошка темного диоксида титана с последующим прокаливанием при 450 °С (для разложения комплекса) и восстановлением (H_2/Ar) при 400 °С. Pt, при использовании комплекса $(\text{Me}_4\text{N})_2[\text{Pt}_2(\text{OH})_2(\text{NO}_3)_8]$, вводилась также пропиткой по влагоемкости с последующим прокаливанием при 400 °С (для разложения комплекса) и восстановлением (H_2/Ar) при 350 °С. Во всех случаях количество вводимой Pt составило 0.5 масс %.

Введение Pt различными способами и при использовании различных прекурсоров не влияет на структуру темного TiO_2 . Исследования методом рентгеновской дифракции показали, что материалы состоят из трех фаз, где фаза анатаза является преобладающей – 80 % и примеси фаз рутила и брукита в равном соотношении. Также введение платины не оказывает влияния на оптические свойства, рассчитанная методом Таука ширина запрещенной зоны ~3.03 эВ.

Исследование фотокаталитической активности образцов в процессе выделения водорода из водного 20 % раствора глицерина (жертвенный реагент) при облучении LED с длиной волны 375 нм показали, что наибольшей фотокаталитической активностью обладает образец, где платина вводилась из $(\text{Me}_4\text{N})_2[\text{Pt}_2(\text{OH})_2(\text{NO}_3)_8]$ ~ 165 мкмоль, меньшей активностью обладает образец, полученный из H_2PtCl_6 – 156 мкмоль, и наименьшей фотокаталитической активностью обладает образец, полученный ИЛА способом – 129 мкмоль. Высокая активность образца, где Pt вводилась из $(\text{Me}_4\text{N})_2[\text{Pt}_2(\text{OH})_2(\text{NO}_3)_8]$, вероятно, связана с малыми размерами наночастиц платины и высокой дисперсностью Pt на поверхности темного TiO_2 .

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда (проект № 19-73-30026).

Список литературы

1. Е. Д. Fakhrutdinova, A. V. Shabalina, M. A. Gerasimova, et al. *Materials*, **2020**, 13, Art No 2054.

Эффективный и доступный метод синтеза 5-(гидроксиметил)фурфурола из фруктозы с использованием бромид-содержащей добавки

Д. А. Колыхалов¹, А. Н. Голышева¹, Б. Я. Карлинский^{1,2,*}

¹Тульский государственный университет, Тула, Россия

²Институт органической химии им. Н. Д. Зелинского, Москва, Россия

*karbo@ioc.ac.ru

Изучение химических свойств 5-(гидроксиметил)фурфурола (ГМФ) и его производных, а также развитие эффективных методов для их синтеза и модификации являются одними из «горячих» областей современной химии вследствие возобновляемой природы фурановых гетероциклов и широким возможностям для их применения в различных областях [1-3]. За последние десятилетия было опубликовано значительное количество работ, посвященных получению 5-ГМФ из углеводов и растительной биомассы [4]. Наиболее высокие выходы реакции достигались при использовании в качестве исходного доступного сырья фруктозы, поскольку среди всех изомерных моносахаридов именно её строение позволяет наиболее эффективно протекать дегидратации и ароматизации фуранозного кольца. Несмотря на то, что ещё в 1987 году был описан метод [5], позволяющий без использования каких-либо добавок и катализаторов, в том числе минеральных кислот, получить желаемое «соединение-платформу» с выходом 72 % при нагревании фруктозы в ДМСО, в последующие годы не прекращались попытки оптимизации и повышения эффективности данного процесса.

Следует отметить, что с точки зрения лабораторной практики повышение выхода 5-ГМФ даже на 10-20 % не имеет экономического и практического смысла при использовании в качестве исходных материалов дешевого и доступного возобновляемого сырья, в частности, фруктозы. При этом, в большинстве случаев достижение высокого выхода требует применения в реакционной смеси дорогостоящих растворителей или катализаторов [4], либо проведения реакции в автоклаве под высоким давлением [6].

В данной работе нами был предложен простой подход для получения 5-ГМФ из фруктозы, который может быть реализован в любой синтетической лаборатории, не требует использования сложного оборудования или добавления в реакционную систему дорогостоящих компонентов. Предложенная методика основана на ранее описанной реакции дегидратации фруктозы в сухом ДМСО [5], с уменьшением температуры и времени реакции, а также добавлением 5 мольных процентов катализатора, содержащего бромид-анион. Наибольшую эффективность в качестве добавки продемонстрировал бромид тетрабутилфосфония, однако сопоставимые результаты могут быть получены и при использовании значительно более дешевого и доступного бромида натрия.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования РФ в рамках государственного задания по теме "Направленная модификация и исследование стабильности производных фуранов - ценных продуктов конверсии возобновляемой растительной биомассы" (FEWG-2022-0001).

Список литературы

1. B. Y. Karlinskii, V. P. Ananikov, *Chem. Soc. Rev.*, **2023**, 52, 836–862.
2. B. Y. Karlinskii, A. Y. Kostyukovich, F. A. Kucherov, K. I. Galkin, K. S. Kozlov, V. P. Ananikov, *ACS Catal.*, **2020**, 10, 11466–11480.
3. B. Y. Karlinskii, V. P. Ananikov, *ChemSusChem*, **2021**, 14, 558–568.
4. L. Hu, Z. Wu, Y. Jiang, X. Wang, A. He, J. Song, J. Xu, S. Zhou, Y. Zhao, J. Xu, *Renew. Sustain. Energy Rev.*, **2020**, 134, 110317.
5. R. M. Musau, R. M. Munavu, *Biomass*, **1987**, 13, 67–74.
6. G. Trapasso, G. Mazzi, B. Chicharo, M. Annatelli, D. Dalla Torre, F. Aricò, *Org. Process Res. Dev.*, **2022**, 26, 2830–2838.

Фталоцианины палладия(II) в качестве эффективных катализаторов для реакции кросс-сочетания Соногаширы

В. А. Кириллова*, Я. Б. Платонова

Московский Государственный Университет им. М. В. Ломоносова, Москва, Россия

*valeriia.kirillova@chemistry.msu.ru

Реакция Соногаширы — катализируемое палладием кросс-сочетание арилгалогенидов с терминальными алкинами, является одной из наиболее важных и широко используемых реакций образования углерод–углеродных связей в органическом синтезе, а также часто применяемой при синтезе натуральных продуктов, биологически активных молекул, гетероциклов, дендримеров и сопряженных полимеров или наноструктур.

К настоящему времени большое количество комбинаций различных факторов и параметров было получено в оригинальной работе [1], в которой Хек и Соногашира опубликовали Pd- или Pd/Cu-катализируемое кросс-сочетание терминального алкина или алкена с арилгалогенидами [2]. В последнее время синтетический потенциал реакции Соногаширы значительно расширился, и поэтому данный метод позволяет использовать самые разнообразные субстраты. Следует отметить, что, несмотря на большое разнообразие палладиевых катализаторов, существует серьезная проблема, связанная с осаждением неактивных частиц палладия (палладиевой черни) во время реакции. Высокое начальное количество катализатора, жесткие условия, низкие скорости реакций приводят к агрегации частиц палладия и, как следствие, к очень низкой каталитической активности [3].

В данной работе мы разработали новые гомогенные каталитические системы на основе фталоцианинов палладия и применили их в реакции кросс-сочетания Соногаширы фенилацетилена с различными пара-замещенными арилбромидами. Нашей научной группой были получены тетра-*трет*-бутилзамещенный и несимметричные фталоцианины палладия(II) типа A_3B , содержащие электроноакцепторные группы (F, Cl, NO_2 , CN) для определения их влияния на каталитическую активность комплексов. Выбор этих комплексов в качестве лигандов связан с высокой растворимостью в различных органических растворителях и стабильностью в растворах в широком диапазоне температур. Следует также отметить, что дополнительной причиной получения фталоцианинов палладия(II) типа A_3B являлась плохая растворимость тетразамещенных аналогов, содержащих электроноакцепторные группы, в большинстве органических растворителей даже при нагревании. Нами была исследована катализируемая палладием и медью реакция Соногаширы с участием бромбензола и фенилацетилена в качестве модельных субстратов в различных условиях. Реакции проводили в присутствии гомогенных катализаторов *трет*-бутилзамещенного фталоцианина палладия и иодида меди в качестве со-катализатора, триэтиламина в качестве основания и различных растворителей в пробирках реакционной станции Radleys Carousel 6 plus при 25 °C. Выходы продуктов определяли методом ГХ-МС [4].

Установлено, что катализаторы на основе палладиевых комплексов тетра-*трет*-бутилзамещенного фталоцианина и несимметричных фталоцианинов типа A_3B , содержащих NO_2 - и CN- электроноакцепторные группы, обладают наибольшей каталитической активностью среди исследуемых соединений. Мы синтезировали целевой продукт реакции кросс-сочетания – дифенилацетилен с высокими выходами (92-98%) в дихлорметане при комнатной температуре при низких загрузках катализатора (0,5 мол.%).

Работа была поддержана грантом Президента РФ № МК-1003.2022.1.3.

Список литературы

1. H. A. Dieck, F. R. Heck, *J. Organomet. Chem.*, **1975**, 93, 259–268.
2. K. Sonogashira, Y. Tohda, N. Hagihara, *Tetrahedron Lett.*, **1975**, 16, 4467–4470.
3. A. F. Schmidt, A. Al Halaïqa, V. V. Smirnov, *Synlett*, **2006**, 18, 2861–2878.
4. Y. B. Platonova, A. N. Volov, L. G. Tomilova, *J. Catal.*, **2020**, 391, 224–228.

Получение экологически чистых компонентов автомобильного бензина и дизельного топлива при каталитической переработке растительного масла

Ю. С. Кокорина*, И. А. Богданов

Национальный исследовательский Томский политехнический университет, Томск

*ysk14@tpu.ru

Производство «зелёного» топлива имеет ряд важных причин и преимуществ, которые делают его необходимым в современном мире:

1. Сокращение зависимости от нефти, что особенно важно для стран, которые импортируют большое количество нефти;
2. Снижение выбросов парниковых газов;
3. Использование альтернативного топлива, особенно в городах, помогает снизить загрязнение воздуха.

Для получения экологически чистых компонентов бензина и дизельного топлива из рапсового масла в работе качестве катализаторов были использованы цеолитный катализатор марки КН-30 (тип ZSM-5) [1], а также катализатор гидроочистки.

Процесс проводился на проточной лабораторной каталитической установке. В реактор с внутренним диаметром 12 мм, неподвижным слоем поочередно были размещены катализаторы суммарным объёмом 10 см³ (5 + 5 см³). Таким образом сырьё поочередно проходило сначала через катализатор гидроочистки, а затем через цеолитный катализатор. Технологические параметры проведения процесса: температура 375 °С, давление 70 бар, расход сырья 0,08 мл/мин, расход водорода составил 35 мл/мин.

В результате проведённой каталитической переработки был получен жидкий углеводородный продукт с примесью воды. Доля воды в полученном продукте составила 16 %. После выделения воды из продукта он был разделен на две фракции: бензиновую и дизельную.

Плотность бензиновой фракции при 15 °С составила 0,759 г/см³, вязкость 20 °С – 1,052 мм²/с ДНП при 38 °С – 41,4 кПа, октановое число по исследовательскому методу 75 пунктов, содержание серы 0 мг/кг. Плотность дизельной фракции при 15 °С составила 0,867 г/см³, вязкость 20 °С – 5,793 мм²/с, содержание серы 0 мг/кг.

Кроме того, для полученных фракций методами ХМС и ГХ были установлены компонентные составы, установлено, что углеводородные составы полученных топливных фракций соответствуют углеводородному составу классических топливных фракций, получаемых из нефти.

В соответствии с требованиями [2] показатели и состав выделенной бензиновой фракции позволяют использовать её в качестве компонента при производстве автомобильных бензинов.

Аналогично в соответствии [3] показатели и состав выделенной дизельной фракции позволяют использовать её в качестве компонента при производстве дизельных топлив.

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда (проект № 23-23-00101).

Список использованных источников

1. ПАО «НЗХК» [Электронный ресурс] // Веб-узел электрон. дан. – 2020. – Режим доступа: <http://www.ncsr.ru/>.
2. ГОСТ Р 51313-99 «Бензины автомобильные. Общие технические требования».
3. ГОСТ 305-82 «Топливо дизельное. Технические условия».

Селективное фотокаталитическое окисление 5-НМФ до DFF высокодефектным TiO₂, полученного импульсной лазерной абляцией

В. Е. Корепанов*, О. А. Реутова, А. Г. Голубовская, Т. С. Харламова, В. А. Светличный, О. В. Водянкина

Национальный исследовательский Томский государственный университет, Томск, Россия

*corepanow.vyacheslaw@yandex.ru

Рост населения на планете и увеличение потребления ускоряют расходование полезных ископаемых, что может привести к энергетическому кризису и ухудшению экологической обстановки на планете. В связи с этим внимание смещается на поиск возобновляемых ресурсов. Так, из веществ, содержащихся в растениях (фруктоза, глюкоза, целлюлоза) получают 5-гидроксиметилфурфурол (5-НМФ), который является перспективным соединением для синтеза целого ряда востребованных продуктов: 5-гидроксиметилфуранкарбоновой кислоты (НМФСА), 2,5-диформилфурана (DFF), 5-формилфуранкарбоновой кислоты (FFCA), 2,5-фурандикарбоновой кислоты (FDCA) и др. Так DFF является перспективным промежуточным веществом в получении лекарственных препаратов, биополимеров на основе фурана, фунгицидов и т.д. [1].

DFF из 5-НМФ можно получить различными методами окисления такими, как термочувствительный катализ, биокатализ, электрокатализ. Каждый из методов обладает существенными недостатками: загрязнение окружающей среды отходами реакции, высоким потреблением энергии, вследствие необходимости высоких температур и/или давлений, высокая стоимость изготовления катализаторов, проблемы с индустриализацией, из-за повышенного потребления энергии и разработкой специальных приборов. Одним из перспективных методов окисления НМФ до DFF является фоточувствительный катализ, в том числе из-за доступного солнечного света в качестве источника энергии, а также проведения реакции в мягких условиях [2]. Фоточувствительные технологии селективного окисления НМФ начали интенсивно развиваться только в последние 5 лет [3], поэтому поиск новых высокоэффективных катализаторов для данного процесса – актуальная задача. Согласно литературе, перспективными фоточувствительными катализаторами для окисления 5-НМФ до DFF являются оксиды переходных металлов (Nb₂O₅, TiO₂), а также нитрида углерода (g-C₃N₄). Модификация вышеописанных веществ позволяет добиться более высоких значений конверсии 5-НМФ и селективности получения DFF. TiO₂, помимо химической стойкости и стабильности, высокой каталитической активности, малой стоимости интересен тем, что его модификация различными методами может привести к варьированию продукта фотоокисления 5-НМФ [3]. Цель данной работы – исследование фоточувствительной активности темного высокодефектного TiO₂ в реакции фотоокисления 5-НМФ.

Было приготовлено два образца фоточувствительных катализаторов. (1) Высокодефектный «темный» TiO₂ был получен ИЛА (Nd:YAG лазер, λ=1064 нм, τ=7 нс, ν=20 Гц) металлической мишени Ti в дистиллированной воде. Коллоидный раствор был высушен на воздухе при T=60 °C и затем прокален при T=400 °C. (2) Процесс приготовления темного TiO₂ hv был аналогичен темному TiO₂, но с дополнительной лазерной обработкой коллоидного раствора с дальнейшим высушиванием и прокаливанием. Образцы были исследованы методами РФА и УФ-видимой спектроскопии.

В докладе рассмотрено влияние дополнительной лазерной обработки на состав, структуру и оптические свойства порошков темного диоксида титана, а также проведен сравнительный анализ каталитической активности и селективности образцов в реакции фотоокисления 5-НМФ на оригинальной установке при облучении LED с длиной волны 375 нм и изменением pH системы.

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда (проект № 19-73-30026).

Список литературы

1. Y. Meng, S. Yang, H. Li, *ChemSusChem*, **2022**, 15, e202102581.
2. H. Sun, R. Xu, X. Jia, et al., *Biomass Conv. Bioref.*, **2023**, 1–18.
3. C. Li, Y. Na, *ChemPhotoChem*, **2021**, 5, 502–511.

Реакция каскадного окислительного превращения глицерина в молочную кислоту: термодинамический и кинетический анализ

А. В. Котов*, О. В. Водянкина

Национальный исследовательский Томский Государственный Университет, Томск, Россия

*asdfec01@yandex.ru

Одним из наиболее известных методов переработки многоатомных спиртов является каскадное окислительное превращение глицерина в моно-, ди- и трикарбоксильные соединения в щелочных средах на различных катализаторах [1]. Такой подход экологически небезопасен и требует последующей очистки и разделения продуктов превращения глицерина. Однако, из литературы известно [2], что процесс окислительного превращения глицерина в молочную кислоту может протекать и без участия щелочного агента.

В качестве модельной реакции была выбрана реакция каскадного окислительного превращения глицерина в молочную кислоту. В процессе каскадного превращения глицерина протекает несколько последовательных стадий: глицерин дегидрируется до дигидроксиацетона и глицеральдегида, которые находятся в динамическом равновесии между собой. Затем протекают 2 конкурирующих процесса: первый процесс – дальнейшее окисление глицеральдегида в глицериновую кислоту и последующее образование смеси различных органических кислот. Второй включает дегидратацию глицеральдегида и дигидроксиацетона в 2-гидроксипропеналь и пирувальдегид. Эти промежуточные соединения также находятся в равновесии между собой. Далее протекает реакция диспропорционирования альдегидов с образованием молочной кислоты.

Схема расчета включает поиск структур переходных состояний (ПС) в газовой фазе. Затем, для учета влияния растворителя, производился поиск и оптимизация ПС с использованием модели РСМ и включением в структуры ПС одной явной молекулы воды. Для определения наиболее вероятного пути реакции без участия гетерогенного катализатора в газовой фазе и в водном растворе была проведена оптимизация геометрии всех структур интермедиатов и расчет их частот колебаний с помощью программного пакета Gaussian`09 на уровне теории B3LYP-D3/6-311G(d,p).

Показано, что без учета растворителя барьеры активации в стадиях изомеризации и дегидратации достигают значений ΔG^\ddagger от 50,0 до 65,0 ккал/моль. Оценка роли растворителя, связанной с сольватацией при включении в структуру ПС одной явной молекулы воды, показала, что ΔG^\ddagger понижается на 10-20 ккал/моль во всех стадиях дегидратации/изомеризации исследуемого механизма. Однако, включение молекулы воды в ПС стадии гидридного сдвига в равновесии глицеральдегид – дигидроксиацетон не приводит к снижению $\Delta G^\ddagger = 36,4$ ккал/моль, что согласуется с литературными данными [3], это связано с одновременным переносом гидрид-иона с первичного атома С(1) на вторичный атом С(2) и переносом протона от ОН-группы на кето-группу С=О. Понижение активационных барьеров в стадиях дегидратации/изомеризации происходит вследствие образования устойчивых семи-центровых циклических ПС за счет дополнительных водородных связей и одновременного переноса протонов. Превращение глицеральдегида в 2-гидроксипропеналь и последующая его изомеризация в пирувальдегид обладают самыми низкими энергетическими барьерами, что позволяет заключить, что в гомогенной системе этот путь реакции наиболее вероятен. Изучение механизма реакции каскадного окислительного превращения глицерина в молочную кислоту в гомогенной системе позволит предложить механизм протекания этой реакции с использованием гетерогенных катализаторов, и, таким образом, определить наиболее эффективный катализатор.

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда (проект 19-73-30026).

Список литературы

1. H. Kishida et al., *Chemistry Letters*, **2005**, 34 (11), 1560–1561.
2. K. L. Timofeev, O. V. Vodyankina, *Reaction Chemistry & Engineering*, **2021**, 6 (3), 418–440.
3. R. S. Assary, L. A. Curtiss, *The Journal of Physical Chemistry A*, **2011**, 115 (31), 8754–8760.

Влияние способа введения Sn модификатора в структуру UiO-66 катализатора изомеризации дигидроксиацетона в молочную кислоту

К. Курманбаева*, В. В. Торбина, С. Н. Никулаичев, О. В. Водянкина

Национальный исследовательский Томский государственный университет, Томск, Россия

*leorina04@gmail.com

Получение ценных продуктов из биовозобновляемого сырья является актуальной задачей в рамках зеленой химии [1]. Одной из таких реакций является каталитическая изомеризация дигидроксиацетона (ДГА) в молочную кислоту (МК). Исходя из предполагаемых механизмов реакции и полученных ранее результатов [2], было выдвинуто предположение о том, что повышение количества кислотных центров Льюиса на носителе катализатора положительно повлияет на выход МК.

С этой целью используемый в качестве носителя циркониевый металлоорганический каркасный полимер (МОКП) UiO-66 был впервые модифицирован катионами олова и исследован как катализатор в реакции превращения ДГА в МК.

В качестве прекурсора Sn-содержащего модификатора был выбран хлорид олова (II), который добавляли в реакционную смесь на стадии сольвотермального синтеза МОКП UiO-66. Полученные образцы были проанализированы рядом физико-химических методов (РФА, РФЛА, низкотемпературная адсорбция N₂, ТПД-NH₃, ТА, РЭМ) и использованы в реакции жидкофазного превращения ДГА в МК. Состав продуктов реакции анализировали методом ВЭЖХ.

В ходе синтеза был изменен один параметр - содержание воды в реакционной смеси, определяющий гидролиз SnCl₂. В результате были получены 2 серии образцов с разным распределением Sn-содержащего модификатора. В первой серии на внешней поверхности UiO-66 сформировались частицы SnO₂, существенно снизив удельную площадь поверхности модифицированного образца в сравнении с параметрами немодифицированного МОКП. Данные РЭМ подтверждают неравномерное распределение Sn-содержащих частиц и их преимущественную локализацию на внешних структурах UiO-66. Однако, согласно результатам элементного анализа РФЛА мольные соотношения Zr/Sn соответствовали теоретически запланированным.

Удельная площадь поверхности второй серии не отличается от немодифицированного UiO-66 (1100 м²/г). Изменение в методике синтеза привели к значительному уменьшению мольного соотношения Zr/Sn в сравнении с номинальным. Сдвиг кривой распределения пор по размерам в область меньших диаметров у модифицированных образцов и анализ распределения Zr и Sn в образце методом EDAX в РЭМ свидетельствуют о локализации катионов/кластеров Sn модификатора вблизи кластеров Zr₆O₄(OH)₄ и/или о частичном замещении катионов Zr на катионы Sn.

Кислотные свойства образцов изучали методом ТПД-NH₃. Полученные профили подтвердили предположение о положительном влиянии Sn-модификатора на кислотность UiO-66. Наибольшее количество кислотных центров наблюдалось у второй серии модифицированных образцов с равномерным распределением Sn-содержащего модификатора, преимущественно, в пористом пространстве МОКП.

Результаты тестирования каталитических свойства демонстрируют повышение селективности по целевым продуктам для модифицированных оловом образцов по сравнению с немодифицированным UiO-66 (98 % и 55 %, соответственно). В докладе будет детализирована роль Sn-содержащего модификатора в селективном превращении ДГА в молочную кислоту.

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда (проект № 19-73-30026).

Список литературы

1. S. Carrettin et al, *Physical Chemistry Chemical Physics*, **2003**, 5, 1329–1336.
2. К. Курманбаева, О. В. Водянкина, *Сборник тезисов докладов научной школы молодых ученых*, **2021**, 40.

Ag-содержащие катализаторы для процесса селективного восстановления NO_x

Е. С. Львова*, Т. С. Харламова, М. В. Грабченко, О. В. Водянкина

Национальный исследовательский Томский государственный университет, Томск, Россия

*lvovaa2014@gmail.com

Дизельное топливо все чаще используется в двигателях внутреннего сгорания из-за низкого расхода и высокого КПД. Однако выхлопные газы до сих пор являются серьезной проблемой загрязнения окружающей среды. Наряду с содержанием в отходящих газах угарного газа, летучих органических соединений и твердых частиц, необходимо также регулировать в них количество оксидов азота (NO_x), которые представляют серьезную угрозу как для окружающей среды, так и для здоровья человека [1]. Каталитические процессы, в частности селективное каталитическое восстановление (СКВ), являются эффективным способом снижения выбросов NO_x . Ag-содержащие катализаторы показали высокую эффективность в процессе СКВ NO_x [2]. Однако, улучшение уже имеющихся и создание новых катализаторов селективного восстановления NO_x в настоящее время остается актуальной задачей.

Целью данной работы было установить влияние состава носителя на каталитическую активность Ag-содержащих материалов в процессе СКВ NO_x в присутствии паров этанола.

Серия Ag-содержащих катализаторов была приготовлена методом пропитки по влагеомкости с использованием водного раствора аммиачного комплекса серебра $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]\text{NO}_3$ в качестве прекурсора Ag. В качестве носителей использовали немодифицированные CeO_2 , MnO_x и CeMnO_x оксиды, полученные цитратным золь-гель методом, а также модифицированные оксидом иттрия системы. Модифицирование носителей оксидом иттрия проводили двумя методами: введение модификатора непосредственно на стадии приготовления носителя цитратным золь-гель методом (серия I) и введение модификатора в оксидные носители, полученные цитратным методом, пропиткой по влагеомкости водным раствором $\text{Y}(\text{NO}_3)_3$ (серия II). Приготовленные образцы исследовали комплексом методов, включая низкотемпературную сорбцию азота, рентгенофлуоресцентный анализ (РФЛА), рентгенофазовый анализ (РФА), КР спектроскопию, сканирующую электронную микроскопию (СЭМ) с анализом состава поверхности методом рентгеновской энергодисперсионной спектроскопии (ЭДА), просвечивающую электронную микроскопию (ПЭМ), рентгеновскую фотоэлектронную спектроскопию (РФЭС). Каталитическую активность полученных катализаторов исследовали в процессе СКВ NO_x в присутствии паров этанола в проточном реакторе со стационарным слоем катализатора в интервале температур 100–350 °С.

В докладе будет обсуждено влияние состава носителя, а также влияние условий каталитического процесса (температура, концентрация кислорода, присутствие H_2 и/или H_2O) на каталитические свойства Ag-содержащих катализаторов в СКВ NO_x в присутствии паров этанола.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации (Проект №. 075-15-2021-1388).

Список литературы

1. B. Rani et al., *Advanced Scientific Research*, **2011**, 2, 28–33.
2. P. M. More, *Environmental management*, **2017**, 188, 43–48.

МІЛ-100(Fe), нанесённый на диатомит, как катализатор фоторазложения фенола в водных растворах

П. А. Мацкан*, Е. В. Евдокимова, Г. В. Мамонтов

Национальный исследовательский Томский Государственный Университет, Томск, Россия

*pmackan2002@gmail.com

Диатомит – природный материал, образованный остатками панцирей диатомовых водорослей. Представляет собой преимущественно аморфный оксид кремния с примесными количествами Fe и Al. За счет высокой доступности, низкой стоимости, экологической безопасности и уникальной структуры, состоящей из широких мезо и макропор, диатомит находит применение в сфере фильтрации, сельском хозяйстве, строительстве, а также в качестве исходного сырья для создания композитных материалов, в том числе сорбентов и катализаторов [1].

Композитный материал, полученный путем формирования частиц металлоорганического координационного полимера МІЛ-100(Fe) на поверхности диатомита, может выступать в качестве эффективного фотокатализатора, например, в реакции Фентона при окислении фенолов, являющихся источником загрязнения сточных вод нефтеперерабатывающих заводов, коксохимических и нефтехимических производств [2]. Такое применение возможно за счет образования кластеров FeO_x, способных поглощать излучение в видимом диапазоне, обеспечивающих тем самым генерацию фотоэлектронов и дырок, участие которых в активации пероксида водорода приводит к образованию окислителей: ОН-радикалов [3]. В дополнение к проявляемой фотокаталитической активности, иерархическая пористая структура композитов способствует облегчению транспорта молекул загрязнителя к активным центрам катализатора, что является преимуществом перед исходным МІЛ-100(Fe). Таким образом, целью работы является изучение особенностей структуры композитов МІЛ-100(Fe)/диатомита, полученных с использованием различных подходов, и их каталитической и фотокаталитической активности в разложении фенола в водных растворах.

В настоящей работе был проведен синтез композитных материалов на основе диатомита и МІЛ-100(Fe) с использованием двух подходов. В первом подходе проводили сборку МІЛ-100(Fe) в растворе девятиводного нитрата железа и тримезиновой кислоты в присутствии диатомита. Во втором подходе диатомит предварительно пропитывали по влагоемкости водным раствором нитрата железа, сушили, а затем проводили сборку МІЛ-100(Fe) в присутствии тримезиновой кислоты. В обоих случаях проводили гидротермальную обработку с последующей промывкой водой и спиртом. Структуру образцов исследовали методами низкотемпературной адсорбции-десорбции азота, РФА и ИК-спектроскопии. Изучение каталитических свойств проводили на примере окисления фенола в реакции Фентона в темноте и при облучении светом в видимом диапазоне, в качестве источника ОН- радикалов выступал пероксид водорода.

Результаты исследования показали, что предварительная пропитка диатомита раствором нитрата железа способствует формированию более мелких частиц МІЛ-100(Fe) преимущественно внутри пор диатомита, тогда как при одностадийном синтезе частицы МІЛ-100(Fe) в большей степени образуются на внешней поверхности. Все полученные образцы способны выступать в качестве катализаторов окисления фенола в системах Фентона и фото-Фентона, соответственно. Наибольшую фотокаталитическую активность проявляет образец композита МІЛ-100(Fe)/диатомита, синтез которого осуществлялся в одну стадию, что обусловлено стабилизацией частиц МІЛ-100(Fe) преимущественно на внешней поверхности диатомита.

Работа выполнена при поддержке Государственного задания (проект FSWM-2020-0037).

Список литературы

1. P. A. Matskan, E. V. Evdokimova, G. V. Mamontov, *Kinetics and Catalysis*, **2023**, 64 (4), 421–430.
2. G. Busca, S. Berardinelli, C. Resini, L. Arrighi, *Journal Hazardous Materials*, **2008**, 160 (2–3), 265.
3. S. Wang, H. Wang, *Small*, **2015**, 11, 3097–3112.

Влияние состава смешанных оксидов $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2\text{-SnO}_2$ на процесс окисления

СО и сажи

А. М. Муртазалиева*, М. В. Черных, М. В. Грабченко, М. А. Салаев

Национальный исследовательский Томский Государственный Университет, Томск, Россия

*murtazalieva.anka@yandex.com

Различные источники энергии, в том числе углеродсодержащее топливо, играют важную роль в транспортном и энергетическом секторах, от которых во многом зависит жизнь человека. Однако в процессе горения различных видов топлив возникает проблема их неполного сгорания, что приводит к образованию и выбросу канцерогенных твердых частиц сажи и сопутствующего монооксида углерода. Таким образом, разработка материалов, в первую очередь, каталитических, предотвращающих вредное воздействие сажи и СО, является важной исследовательской и технологической задачей. На данный момент для решения этих задач чаще всего используются либо дорогостоящие каталитические системы на основе благородных металлов [1-3], либо хромовые катализаторы [4-6], основным недостатком которых является их токсичность.

Данная работа посвящена разработке тройных оксидных систем на основе $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2\text{-SnO}_2$. Серия катализаторов была синтезирована золь-гель методом с использованием лимонной кислоты в качестве хелатирующего агента при варьировании мольного соотношения Ce/Zr (1,46-1,60), Ce/Sn (0,28-2,03), Zr/Sn (0,19-2,03) и Sn/Ce (0,49-3,58). Монооксидные и бинарные системы были также приготовлены в качестве объектов сравнения. Полученная серия катализаторов исследована комплексом физико-химических методов: РФЛА, РФА, низкотемпературная сорбция N_2 , ТПВ- H_2 , КР спектроскопия и др., а также протестирована в реакциях окисления СО и сажи.

В работе будут обсуждены особенности формирования межфазных границ, пористости, реакционной способности поверхности каталитических свойств зависимости от мольного соотношения компонентов оксидных системах $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2\text{-SnO}_2$.

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда (проект № 23-73-00109).

Список литературы

1. Y. C. Wei, Z. Zhao, J. Liu, S. T. Liu, C. M. Xu, A. J. Duan, G.Y. Jiang, *J. Catal.*, **2014**, 317, 62–74.
2. D. Gardini, J. M. Christensen, C. D. Damsgaard, A. D. Jensen, J. B. Wagner, *Appl. Catal. B*, **2016**, 183, 28–36.
3. Y. X. Gao, A. Q. Duan, S. Liu, X. D. Wu, W. Liu, M. Li, S. G. Chen, X. Wang, D. Weng, *Appl. Catal. B*, **2017**, 203, 116–126.
4. P. Venkataswamy, D. Jampaiah, K. N. Rao, B. M. Reddy, *Appl. Catal. A*, **2014**, 488, 1–10.
5. C. Rao, R. Liu, X. H. Feng, J. T. Shen, H. G. Peng, X. L. Xu, X. Z. Fang, J. J. Liu, X. Wang, *Chinese J. Catal.*, **2018**, 39, 1683–1694.
6. Q. Tang, J. Du, B. Xie, Y. Yang, W. C. Yu, C. Y. Tao, *J. Rare Earth*, **2018**, 36, 64–71.

Наноразмерный диоксид церия: синтез из координационных соединений и каталитические свойства

Н. М. Никандров, Д. М. Цымбаренко*

Московский Государственный Университет им. М. В. Ломоносова, Москва, Россия

*tymbarenko@gmail.com

Наночастицы диоксида церия находят множество практических применений: в составе покрытий, поглощающих ультрафиолетовое излучение, в сенсорах для определения малых концентраций примесей в газовых смесях, в микроэлектронике, в гетерогенном катализе и т. д. Важнейшей задачей является получение нанодисперсного диоксида церия с контролируемым размером частиц и морфологией, что позволяет использовать его в качестве носителя катализатора. Перспективными методами получения наночастиц диоксида церия является синтез из полиядерных оксо/гидрокарбоксилатных комплексов и пористых металл-органических координационных полимеров за счет контролируемого гидролиза и окисления.

В настоящей работе разработаны методики синтеза полиядерных комплексов нанодисперсных порошков CeO_2 при сольвотермальной обработке полиядерных соединений $[\text{Ce}_6\text{O}_8(\text{piv})_8(\text{deta})_4]$ и $[\text{Ce}_6\text{O}_4(\text{OH})_4(\text{piv})_{12}(\text{deta})_2]$ (piv^- - пивалат-анион, deta – диэтилентриамин) с предорганизованным флюорито-подобным металл-кислородным остовом [1]. Методами РФА, ТГА и РСА и полного рентгеновского рассеяния с анализом функции парного распределения (PDF) исследована структура и термическое поведение соединений. Размеры наночастиц, полученных в сольвотермальных условиях в метаноле, ацетонитриле, диметилформамиде и изопропанол, составляют по данным рентгеновской дифракции и полного рассеяния около 2 нм. Удельная площадь наночастиц CeO_2 , полученных в сольвотермальных условиях, составляет $97 \text{ м}^2/\text{г}$.

Процесс формирования наночастиц CeO_2 из полиядерных комплексов в сольвотермальных условиях впервые изучен с помощью PDF *in situ* в лабораторных условиях с использованием оригинального подхода к сбору и обработке данных [2]. Показано, что при выдерживании системы при $120 \text{ }^\circ\text{C}$ на протяжении двух часов на экспериментальной PDF кривой происходит постепенное увеличение дальности порядка и интенсивности пиков, соответствующих расстояниям Ce–O и Ce–Ce, что связано с формированием периодической структуры в частицах $\{\text{Ce}_x\text{O}_y\}$ размер которых увеличивается с ~ 6 до 13 \AA .

Наночастицы CeO_2 использованы в качестве носителя для осаждения металлического палладия, полученный в результате катализатор Pd/CeO₂ показал высокую активность в реакции селективного гидрирования фенилацетилена, при этом селективность по отношению к стирулу составила 92%.

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда (проект № 22-73-10089).

Список литературы

1. D. Grebenyuk, I. Martynova, D. Tymbarenko, *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2019**, 26, 3103–3111.
2. D. Tymbarenko, D. Grebenyuk, M. Burlakova, M. Zobel, *J. Appl. Cryst.*, **2022**, 55, 890–900.

Сравнение фотокаталитической активности композитов $\text{CuO}_x/\text{TiO}_2$, приготовленных с использованием импульсной лазерной абляции.

А. Д. Пименов*, О. А. Реутова, В.А. Светличный

Национальный исследовательский Томский Государственный Университет, Томск, Россия

*pimenovsocial@gmail.com

Активное потребление горючих ископаемых и увеличение химического производства приводят к увеличению токсичных выбросов в сточные воды, что приводит к ухудшению экологической ситуации в городах и загрязнению используемых водных ресурсов [1]. Горючие ископаемые могут быть заменены альтернативными источниками энергии, такими как водород, при условии создания более чистых методов получения этого газа [2]. Для решения данных проблем может быть применена технология фотокатализа. Благодаря небольшой стоимости, химической и термической стабильности, а также высокой эффективности одними из наиболее перспективных фотокатализаторов (ФК) в реакции генерации H_2 и деградации органических загрязнителей являются материалы на основе TiO_2 . Сам диоксид титана имеет поглощение света только в УФ области спектра и быструю рекомбинацию носителей зарядов, что ограничивают его эффективность и возможность применения при использовании видимых источников излучения. Для увеличения активности и эффективности TiO_2 в видимой области спектра используются различные методы модифицирования при разработке ФК. Например, самоструктурная модификация TiO_2 , допирование благородными (Pt, Au, Ag) и переходными металлами (Fe, Cu, Co, Ni), создание гетероструктур с другими полупроводниками, где реализуется Z-схема, что позволяет расширить спектральную область работы и эффективно разделять заряды. Целью данной работы является создание композитных $\text{CuO}_x/\text{TiO}_2$ ФК с использованием импульсной лазерной абляции (ИЛА) и сравнение их активности в реакциях разложения органических соединений и получения водорода в присутствии жертвенного агента.

ФК $\text{CuO}_x/\text{TiO}_2$ были приготовлены с использованием метода ИЛА металлических мишеней Ti и Cu в дистиллированной воде с помощью Nd:YAG лазера ($\lambda = 1064$ нм, $\tau = 7$ нс, $\nu = 20$ Гц). Один образец (Cu-TiO₂) был получен путем смешивания свежеприготовленных ИЛА коллоидов Ti-H₂O и Cu-H₂O с последующей ультразвуковой обработкой, сушкой и прокаливанием при температуре $T=400$ °С. Второй образец (Cu₂O-TiO₂) был получен при смешивании и перетирании в агатовой ступке готовых порошков: порошка TiO₂, полученного при сушке и прокаливании при $T=400$ °С коллоидного раствора Ti-H₂O и порошка Cu₂O, полученного при сушке коллоидного раствора. Концентрация меди в обоих образцах $\text{CuO}_x/\text{TiO}_2$ составляла 0,5 мас. %.

ФК изучались методами РФА, ПЭМ и УФ-видимой спектроскопии. Фотокаталитическую активность образцов оценивали по разложению Родамина Б и фенола, а также генерации H_2 в 20 масс.% водно-глицериновой смеси при облучении светодиодами с длиной волны $\lambda = 375$ нм.

При исследовании фоторазложения органических соединений экспериментально установлено, что образец Cu₂O-TiO₂ обладает большей эффективностью, как по сравнению с образцом Cu-TiO₂, так и с образцом TiO₂ без меди. При фотокаталитическом получении водорода эффективность обоих образцов $\text{CuO}_x/\text{TiO}_2$ более чем на порядок выше (74 $\mu\text{моль}$ для Cu-TiO₂ и 111 $\mu\text{моль}$ для Cu₂O-TiO₂), чем для образца без меди (6 $\mu\text{моль}$). Обсуждено влияние способа синтеза и состава полученных образцов с точки зрения формирования гетероструктуры Cu₂O/TiO₂.

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда (проект № 19-73-30026).

Список литературы

1. S. Y. Tee, K. Y. Win, W. S. Teo, L. D. Koh, S. Liu, C. P. Teng, M. Y. Han, *Advanced Science*, **2017**, 4, 1600337.
2. Y. Fang, Y. Zheng, T. Fang, Y. Chen, Y. Zhu, Q. Liang, H. Sheng, Z. Li, C. Chen, X. Wang, *Science China*, **2019**, 63, 149–181.

Смешанные оксидные носители Fe₂O₃-CeO₂ для Ag катализаторов окисления толуола

Д. А. Понизовная*, А. С. Савельева, Г. В. Мамонтов

Национальный исследовательский Томский Государственный Университет, Томск, Россия

*dianakirmas@gmail.com

Увеличение количества выбросов летучих органических соединений (ЛОС) представляет большую опасность для окружающей среды и здоровья людей. Толуол – распространенное ЛОС, обладающее высокой летучестью и токсичностью для живых организмов. Эффективным методом нейтрализации толуола является глубокое каталитическое окисление на благородных металлах. Также, в последнее время большое внимание уделяется оксидам переходных металлов (CeO₂, FeO_x, MnO_x и т.д), которые проявляют активность в окислении ЛОС и выступают альтернативой дорогостоящим металлическим катализаторам.

Целью работы являлось установление влияния мольного соотношения Ce и Fe на структуру и реакционную способность смешанных оксидов Fe₂O₃-CeO₂ в реакциях ТПВ-H₂ и окисления толуола.

Оксидные носители были приготовлены цитратным методом с использованием Ce(NO₃)₃*6H₂O(х.ч.) и Fe(NO₃)₃*9H₂O в качестве предшественников оксидов металлов. Необходимый объем растворов соответствующих предшественников металлов добавляли к раствору лимонной кислоты (ЛК) при интенсивном перемешивании в мольном соотношении n(ЛК)/n(Me) = 2. Затем раствор медленно нагревали до 90 °С при постоянном перемешивании и выдерживали в течение 2,5 часов. Затем образцы сушили при 120 °С и прокаливали при 550 °С. Получили смешанные оксиды с различным мольным соотношением Ce и Fe, обозначенные 3Ce1Fe, 3Ce2Fe; 1Ce2Fe, 1Ce6Fe; и индивидуальные CeO₂ и Fe₂O₃. Все образцы были исследованы методами низкотемпературной адсорбции N₂, РФА, ТПВ-H₂; каталитические свойства исследованы в реакции окисления толуола.

Методом РФА установлено, что CeO₂ кристаллизуется в кубической фазе со структурой флюорита (PDF 43-1002) с размером ОКР 19 нм. Оксид железа представлен крупными кристаллами (ОКР 38 нм) фазы гематита Fe₂O₃ (PDF 24-0072). В смешанных системах по данным РФА не обнаружены твердые растворы, наблюдается диспергирование CeO₂ и Fe₂O₃ и снижение размера кристаллитов до 10 нм для CeO₂ и 20 нм для Fe₂O₃. В образце 1Ce6Fe наблюдаются рефлексы слабой интенсивности, соответствующие фазе гематита, при этом ОКР образца составляет меньше 10 нм, удельная площадь поверхности образца – 98 м²/г. Все остальные образцы обладают удельной площадью поверхности 23-55 м²/г.

Профиль ТПВ CeO₂ характеризуется двумя областями поглощения водорода. В диапазоне 300 - 650 °С происходит восстановление поверхности частиц CeO₂, пик выше 750 °С может быть связан с восстановлением объемной фазы CeO₂ до Ce₂O₃. Профиль ТПВ Fe₂O₃ представлен двумя максимумами, которые относят к последовательному восстановлению Fe₂O₃ в Fe₃O₄ (при 385 °С) и Fe₃O₄ в FeO (при 634 °С), при этом поглощение H₂ наблюдается при температурах выше 700 °С. Для смешанных оксидов наблюдается двухпиковая картина восстановления в области до 500 °С и увеличение общего количества поглощенного H₂. Вероятно, это связано не только с восстановлением дисперсного Fe₂O₃, но и с увеличением способности поверхности CeO₂ к восстановлению в присутствии оксида железа и формированию большего числа кислородных вакансий, повышающих каталитическую активность.

Оксидные системы были исследованы в реакции окисления толуола. Установлено, что смешанные оксиды проявляли большую каталитическую активность по сравнению с индивидуальными, что связано с синергетическим эффектом. Полученные Fe₂O₃-CeO₂ являются перспективными носителями для Ag катализаторов окисления ЛОС, в частности толуола.

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда (проект №23-73-10152).

Сравнительное исследование катализаторов Ni/LaCeO_x и Ni/LaCeYO_x для углекислотной конверсии метана

П. К. Путаненко*, Ю. А. Мухнурова, Н. В. Дорофеева, О. В. Водянкина

Национальный исследовательский Томский Государственный Университет, Томск, Россия

*putanenko.p@mail.ru

Глобальное потепление, обусловленное парниковым эффектом, стимулирует развитие процессов экологической и ресурсосберегающей энергетики. В их число входит углекислотная конверсия метана, в ходе которой CH₄ и CO₂ превращаются в синтез-газ – смесь CO и H₂ с широким спектром синтетических применений [1]. Высокую эффективность в данном процессе показали доступные Ni-содержащие катализаторы, однако они быстро дезактивируются по причине зауглероживания. Перспективной стратегией повышения стабильности катализаторов к зауглероживанию является использование оксидных носителей, изменяющих дисперсность частиц Ni и/или обладающих выраженными основными или окислительными свойствами, например La₂O₃ и CeO₂. Использование смешанных оксидных носителей имеет синергетический эффект, поскольку образование твердых растворов увеличивает дефектность кристаллической структуры оксидов и способствует более выраженным окислительным и основным свойствам, приводящим к эффективной активации CO₂ и окислению продуктов углеотложения [2]. В данной работе исследовано влияние состава бинарных носителей La₂O₃ и CeO₂, в том числе модифицированных добавкой Y₂O₃, на структуру и каталитические свойства Ni-катализаторов.

Носители LaCeO_x с различным мольным соотношением La:Ce (1:1 и 9:1), модифицированные иттрием (10-20 мол. %), были приготовлены цитратным методом. Активный компонент Ni наносился пропиткой по влагоемкости из раствора Ni(NO₃)₂ в расчете на 10 мас. %. Полученные катализаторы были охарактеризованы методами низкотемпературной адсорбции азота и РФА, восстановительные и основные свойства изучены методами ТПВ-H₂ и ТПД-CO₂. Каталитические свойства исследовали в проточном реакторе со стационарным слоем катализатора в диапазоне от 400 до 800 °С в реакционной смеси состава CH₄/CO₂/N₂ = 14/14/72. Тесты на стабильность проводили в течение 6 ч при температуре 650 °С, после чего оценивали количество и дефектность продуктов углеотложения методами СТА и КР спектроскопии.

Согласно данным РФА, для носителя с La:Ce = 1:1 как с добавкой Y₂O₃, так и без него характерно образование твердого раствора замещения, сохраняющего кристаллическую структуру CeO₂. При соотношении La:Ce = 9:1 также образуется твердый раствор замещения со структурой флюорита, что сопровождается увеличением параметра решетки, обусловленным внедрением La³⁺. Наличие дополнительных рефлексов для обогащенных лантаном носителей указывает на образование оксида и карбоната лантана, количество примесных фаз зависит от содержания иттрия. Методом ТПВ-H₂ установлено, что введение иттрия усиливает взаимодействие предшественников активного компонента с носителями LaCeYO_x по сравнению с бинарными носителями, однако природа предшественника и характер его восстановления определяется соотношением La/Ce.

Согласно данным каталитических тестов, катализаторы La:Ce = 1:1 демонстрируют высокие конверсии и значения H₂/CO по сравнению с La:Ce = 9:1, но они подвержены большему углеотложению. Введение иттрия приводит к снижению конверсий для обоих соотношений La:Ce. Влияние добавки Y₂O₃ на восстанавливаемость предшественника активного компонента, кислотно-основные и каталитические свойства образцов будет более подробно рассмотрено в докладе.

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда (проект №19-73-30026).

Список литературы

1. D. Pakhare, J. Spivey, *Chem. Soc. Rev.*, **2014**, 43, 7813–7837.
2. T. Montini, M. Melchionna, M. Monai, P. Fornasiero, *Chem. Rev.*, **2016**, 116, 5987–6041.

Варьирование способов введения Pt при формировании композитов CuO_x-Pt-TiO₂, как путь увеличения фотокаталитической активности в реакции получения водорода

О. А. Реутова*, В. А. Светличный

Национальный исследовательский Томский государственный университет, Томск, Россия

*reutovaolesya@mail.ru

Фотокатализ является перспективной технологией для прямой генерации водорода из водных растворов органических жертвенных реагентов. В последние годы для этой реакции предложено множество фотокатализаторов, но диоксид титана TiO₂ по-прежнему остается наиболее широко используемым благодаря своим выгодным физическим и химическим свойствам. В 2011 году научное общество привлекло внимание к темному TiO₂, полученному путем гидрирования [1]. Тем самым был открыт путь к чувствительности на видимом свете данного материала, благодаря наличию дополнительных энергетических уровней в запрещенной зоне TiO₂. Однако, быстрая рекомбинация и недостаточное разделение носителей заряда все еще остается основным недостатком данного фотокатализатора. Стремление повысить фотокаталитическую активность (ФКА) в видимом диапазоне спектра остается актуальной задачей. Введение в структуру TiO₂ катионов переходных металлов, таких как Ni, Co, Cu, Fe, может повысить чувствительность в видимом диапазоне спектра и стать альтернативой благородным металлам (Pt, Au, Ag) по эффективности. В свою очередь, сочетание TiO₂ с наночастицами (НЧ) CuO_x показывает высокую активность в реакции генерации водорода среди представленных переходных металлов. Синергетический эффект НЧ CuO_x и НЧ Pt на поверхности темного TiO₂ позволит улучшить ФКА в реакции генерации водорода [2]. Целью работы является формирование композита CuO_x-Pt-TiO₂ путем разного введения Pt для увеличения ФКА в реакции получения водорода.

Образцы были приготовлены методом импульсной лазерной абляции (ИЛА) металлических мишеней Ti (99,99%), Cu (99,95%) в дистиллированной воде и Pt (99,95%) в этиловом спирте с помощью Nd:YAG лазера ($\lambda=1064$ нм, $\tau=7$ нс, $\nu=20$ Гц). Способов формирования композитов CuO_x-Pt-TiO₂ было несколько. Концентрация модификаторов во всех образцах была одинаковой. Первый способ – последовательное допирование темного TiO₂ частицами CuO_x и Pt в коллоиде. Для этого, свежеприготовленный коллоид Cu с содержанием 0,5 масс% был смешан с коллоидом Ti, затем проведена ультразвуковая обработка смеси и введен коллоид Pt с содержанием 0,2 масс.%. Конечная смесь была высушена на открытом воздухе, а готовый порошок прокален при T=400 °C. Аналогичный образец был получен с иным порядком введения допантов – вначале Pt, а затем Cu. Второй подход – это пропитка коллоидом Pt порошка Cu-TiO₂, прокаленного при T=400 °C с последующей сушкой. Также был получен образец Cu-TiO₂ без термической обработки, с дальнейшей пропиткой Pt порошка Cu-TiO₂ с последующей сушкой и прокаливанием при T=400 °C. И третий подход – это смешивание прокаленного порошка Pt-TiO₂ при 400 °C с порошком Cu₂O без термической обработки. Сравнение активности проводили относительно образцы темного TiO₂ без и образцов с монодопированием Pt или Cu.

В данной работе будут обсуждены результаты характеристики образцов методами УФ-видимой спектроскопии, рентгенофазового анализа, а также ФКА в реакции генерации H₂ с использованием 20 масс.% водно-глицериновой смеси под светодиодным излучением с длиной волны 375 нм и предложена схема переноса фотоиндуцированных носителей заряда.

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда (проект № 19-73-30026).

Список литературы

1. X. Chen; L. Liu, P. Y. Yu, S. S. Mao, *Science*, **2011**, 331, 746–750.
2. M. Bernareggi, M. V. Dozzi, L. G. Bettini, A. M. Ferretti, G. L. Chiarello, E. Selli, *Catalysts*, **2017**, 7, 301.

Влияние параметров лазерно-индуцированной плазмы на состав, оптические и фотокаталитические свойства наночастиц, получаемых лазерной абляцией висмута в воздухе

Е. С. Савельев*, А. Г. Голубовская, В. А. Светличный

Национальный исследовательский Томский Государственный Университет, Томск, Россия

*savelyev.eg@gmail.com

В последние десятилетия наноматериалы находят все больше применений в различных областях, таких как электроника, медицина, экология и т.д. В связи с этим, важной задачей является разработка и улучшение различных методов синтеза наночастиц (НЧ). Одним из активно развивающихся методов получения нанопорошков является импульсная лазерная абляция (ИЛА), как правило в жидкости. Отдельно можно выделить метод ИЛА в воздушной среде при атмосферном давлении, который хорошо подходит для производства ряда оксидных НЧ различного состава и морфологии, активно используемых в фотокатализе [1]. Для эффективного направленного синтезе необходимо знание фотофизических и фотохимических процессов, протекающих при формировании частиц в лазерной плазме.

Целью данной работы является исследование влияния плотности мощности лазерного излучения на состояние лазерно-индуцированной плазмы и условия формирования НЧ в процессе импульсной лазерной абляции металлического Вi в воздухе. Так же в работе была проведена характеристика полученных материалов и оценка их фотокаталитической активности.

Для исследования характеристик плазмы использовался метод лазерно-искровой эмиссионной спектроскопии (ЛИЭС) [2], который позволяет получать информацию о состоянии плазмы непосредственно во время синтеза НЧ ИЛА в воздухе. Диагностика лазерно-индуцированной плазмы при абляции мишени металлического висмута была проведена в широком диапазоне плотностей мощности (W) лазерного излучения – от 0,1 до 1,2 ГВт/см². Для эксперимента использовалось сфокусированное излучение Nd:YAG лазера (1064 нм, 7 нс, 150 мДж, 20 Гц).

Анализ спектров ЛИЭС показал, что с увеличением W от пороговых значений (~ 150 МВт/см²) до ~ 400 МВт/см² происходит резкое увеличение температуры плазмы с 4500 К до 6000 К. Изменение температуры в свою очередь сопровождается увеличением доли ионов висмута Вi (II), Вi (III), а также появлением в эмиссионных спектрах линий азота N(I) и кислорода O(I). При дальнейшем повышении плотности мощности выше 400 МВт/см² рост температуры замедляется и достигает 6500 К при 1200 МВт/см².

Исследование НЧ, полученных при невысоких значениях W , методом рентгеновской дифрактометрии, говорит о формировании преимущественно β -Вi₂O₃ с примесью фазы металлического висмута, что обусловлено его достаточной инертностью. При плотностях мощности более 1 ГВт/см², благодаря наличию в плазме O(I), доля β -Вi₂O₃ увеличивается практически до 100 %. Уменьшение доли металлического висмута в нанопорошках также подтверждается спектрами диффузного отражения (СДО). Наличие же в плазме азота N(I) приводит к образованию NO₃- групп на поверхности НЧ, которые были обнаружены методами ИК и КР спектроскопии.

Оценка фотокаталитической активности нанопорошков β -Вi₂O₃ проводилась в реакциях разложения Родамина Б и селективного окисления 5-гидроксиметилфурфурола. Порошки β -Вi₂O₃, полученные ИЛА при больших значениях плотности мощности возбуждения показали лучшие результаты, что связано с уменьшением доли металлического висмута, а также с увеличением площади удельной поверхности наночастиц.

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда (проект № 19-73-30026).

Список литературы

1. Z. Lin, S. Shen, Z. Wang, W. Zhong, *iScience*, **2021**, 24, 102469.
2. R. S. Harmon, G. S. Senesi, *Applied Geochemistry*, **2021**, 128, 104929.

Смешанный оксид $\text{Ag}_2\text{CuMnO}_4$ – эффективный катализатор низкотемпературного окисления СО в присутствии паров воды

Н. А. Соковиков^{1,2,*}, Д. А. Свинцицкий¹, Е. М. Славинская¹, С. В. Черепанова¹, А. И. Боронин¹

¹Институт катализа им. Г. К. Борескова СО РАН, Новосибирск, Россия

²Новосибирский Государственный Университет, Новосибирск, Россия

*sokovikov@catalysis.ru

В последнее время большое количество исследований посвящено низкотемпературному каталитическому окислению загрязняющих атмосферу веществ, таких как монооксид углерода и летучие органические соединения. Особенный интерес вызывает проблема дезактивации катализаторов окисления СО при комнатной температуре во влажных условиях. Так, например, распространенный в промышленности катализатор низкотемпературного окисления СО «гопкалит» теряет активность в присутствии паров воды. Вследствие этого продолжают активные поиски эффективных каталитических систем на основе оксидов переходных металлов, которые могут послужить выгодной альтернативой применяемым сейчас катализаторам на основе платиновых металлов. В этой работе мы изучили тройной оксид $\text{Ag}_2\text{CuMnO}_4$ на предмет наличия каталитической активности во влажном окислении СО при комнатной температуре.

Для получения оксида $\text{Ag}_2\text{CuMnO}_4$ применен гидротермальный метод синтеза с использованием доступных реактивов в качестве прекурсоров [1]. Данные рентгеновской дифракции свидетельствуют о получении однофазного материала со структурой делафоссит ($3\text{R-Ag}_2\text{CuMnO}_4$) без окристаллизованных примесей. Метод фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС) позволил установить, что на поверхности тройного оксида серебро представлено в форме Ag^+ , медь — в форме Cu^{2+} , а марганец преимущественно — в состоянии Mn^{4+} . При этом количественный РФЭС анализ указывает на обогащение поверхности марганцем и обеднением по меди.

Установлено, что в реакции СО $\text{Ag}_2\text{CuMnO}_4$ начинает проявлять каталитическую активность при температуре около $-20\text{ }^\circ\text{C}$. Обнаружено, что в присутствии паров воды тройной оксид способен осуществлять окисление СО более 5 часов. Это указывает на более высокую стабильность данного материала по сравнению с традиционным гопкалитовым катализатором, подвергающегося значительной дезактивации в течение первых 20 мин реакции [2].

Для повышения каталитической активности проведена серия экспериментов по изменению условий синтеза. Показано, что уменьшение рН раствора, в котором осуществляется синтез, способствует уменьшению размера частиц делафоссита, а также появлению аморфной фазы и кристаллитов CuO , что в совокупности положительно сказывается на каталитических свойствах получаемого материала в реакции окисления СО во влажных условиях. Так, понижение рН синтеза с 13 до 10 приводило к росту величины удельной каталитической активности (УКА), измеренной при $25\text{ }^\circ\text{C}$, более чем в 2 раза. Более того, эти образцы не демонстрировали какой-либо дезактивации на протяжении более 5 ч. Образцы, полученные в нейтральной среде, не содержали фазы делафоссита, и включали в себя высокодисперсные частицы CuO и аморфную компоненту. При этом во влажном окислении СО эти образцы характеризовались наименьшими конверсиями СО, а величина УКА оказалась в >10 раз ниже значений, характерных для делафоссит-содержащих образцов.

Таким образом, тройной оксид $\text{Ag}_2\text{CuMnO}_4$ со структурой делафоссита имеет большой потенциал для широкого использования в практически важных процессах низкотемпературного окисления, в первую очередь, в реакции влажного окисления СО при комнатной температуре.

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда (проект № 23-73-10127).

Список литературы

1. D. A. Svintsitskiy, N. A. Sokovikov, E. M. Slavinskaya, E. A. Fedorova, A. I. Boronin, *ChemCatChem*, **2022**, 14(3), 1–8.
2. K. Wegner, R. Zippel, M. Medicus, E. Schade, J. Grothe, S. Kaskel, *ChemCatChem*, **2019**, 11(18), 4593–4603.

Получение углеводородов топливного ряда в результате переработки рапсового масла на катализаторе гидроочистки

Д. В. Соснина*, И. А. Богданов, А. А. Алтынов

Национальный исследовательский Томский политехнический университет, Томск, Россия

*dariasosna@mail.ru

В настоящее время наблюдается значительный рост спроса на природные полезные ископаемые, которые являются сырьем для производства моторных топлив. В связи с чем наблюдается истощение запасов полезных ископаемых и снижение качества добываемого сырья [1].

Развитие мировой экономики привело к формированию так называемой «зеленой экономики» – экономическому течению, в основе которого лежит необходимость сокращения потребления невозобновляемых природных ресурсов за счет активного вовлечения возобновляемых источников энергии.

Актуальными и перспективными становятся исследования в области топливной промышленности, посвященные разработке и изучению технологий производства различных видов топлива из возобновляемого сырья, в частности различных растительных масел [2-4].

В данной работе представлены результаты исследования процесса переработки рапсового масла на лабораторной установке «САТАСОН» на классическом катализаторе гидроочистки при следующих технологических параметрах: температура 375 °С, давление 7 МПа, объемная скорость подачи сырья 1 ч⁻¹, расход ВСГ 2·10⁻⁴ м³/ч.

Для рапсового масла и продукта его переработки на катализаторе гидроочистки были определены низкотемпературные свойства, такие как температура помутнения, которая составила -2 и -15 °С, соответственно, и температура застывания, которая составила 24 и 0 °С, соответственно.

Из полученных результатов следует, что при переработке рапсового масла на катализаторе гидроочистки наблюдается ухудшение низкотемпературных свойств продукта каталитической переработки, что обусловлено образованием длинноцепочечных алканов из жирных кислот рапсового масла (по результатам ХМС содержание н-алканов C₉-C₂₆ – 43,3 %, изо-алканов – 3,2 %, алкенов – 5,4 %, не прореагировавших органических кислот – 32,4 %), которые мутнеют и застывают при положительных температурах.

Таким образом переработка рапсового масла на катализаторе гидроочистки является перспективным процессом получения углеводородов из растительных масел. Однако полученный продукт характеризуется неудовлетворительными низкотемпературными свойствами, что обуславливает необходимость проведения дальнейших исследований с целью подбора оптимальных параметров технологического процесса, для получения продуктов с улучшенными низкотемпературными свойствами, которые возможно будет использовать как компоненты моторных топлив.

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда (проект № 23-23-00101).

Список литературы:

1. О. Б. Брагинский, *Российский химический журнал*, **2008**, ЛП (6), 137–146.
2. П. В. Липин, П. В. Липин, О. В. Потапенко, Т. П. Сорокина, В. П. Доронин, *Нефтехимия*, **2019**, 59 (4), 367–377.
3. Ю. А. Чумаченко, А. В. Лавренов, Е. А. Булучевский, Т. И. Гуляева, А. Б. Арбузов, *Химия нефти и газа*, **2015**, 696–700.
4. A. El Khatib Salwa, A. Hanafi Samia, Y. Barakat, F. Al-Amrousi Eslam, *Egyptian Journal of Petroleum*, **2018**, 27, I (4), 1325–1331.

Влияние метода синтеза на структуру и каталитические свойства Ag/FeO_x

А. В. Таратайко*, Г. А. Кузнецов, Г. В. Мамонтов

Национальный исследовательский Томский Государственный Университет, Томск, Россия

*taratayko1997@mail.ru

Применение оксидов переходных металлов в качестве носителя для Ag-содержащих катализаторов способствует стабилизации наночастиц серебра и кооперации активных центров Ag и MeO_x за счет особенностей взаимодействия металл–оксид металла, что в свою очередь ведет к увеличению их каталитической активности в окислительных [1,2] и восстановительных процессах [3,4]. Среди многообразия оксидов железа научный интерес представляют такие фазы как магнетит Fe₃O₄ и маггемит γ-Fe₂O₃, которые обладают ферримагнитными свойствами в отличие от антиферромагнитных гематита α-Fe₂O₃ и вюстита FeO [5,6]. Магнитные свойства фаз FeO_x позволяют осуществлять магнитное отделение катализаторов на их основе из реакционной среды, что особенно полезно в жидкофазном катализе [7,8]. Тем самым, ферримагнитные и малотоксичные оксиды железа перспективны в каталитических процессах нейтрализации и разложения органических загрязнителей в водных растворах и газовых выбросах. Данная работа направлена на изучение влияния способа получения на физико-химические и каталитические свойства Ag-содержащих систем на основе ферримагнитных фаз оксида железа Ag/FeO_x.

Носитель γ-Fe₂O₃ синтезирован методом соосаждения солей Fe²⁺ и Fe³⁺ водным раствором аммиака. Композиты Ag/FeO_x синтезированы методами соосаждения Ag⁺ совместно с солями Fe²⁺ и Fe³⁺ водным раствором NH₃, а также пропиткой по влагоемкости свежеприготовленного или предвосстановленного носителя растворами Ag⁺ или [Ag(NH₃)₂]⁺. Образцы исследованы физико-химическими методами анализа: РФА, ТПВ-Н₂, низкотемпературной сорбцией азота и др.

Использованные подходы синтеза позволяют получать микро-мезопористый носитель с удельной поверхностью ~120 м²/г, которая незначительно снижается до ~100 м²/г при нанесении активного компонента (серебра). Согласно данным РФА, для носителя формируется фаза γ-Fe₂O₃ с размером частиц ~10 нм, а для активного компонента, нанесенного восстановительной пропиткой и соосаждением, формируется наноразмерное металлическое серебро (ОКР до 25 нм). Методом ТПВ-Н₂ показано взаимодействие оксида железа и нанесенного серебра: при температуре 150–250 °С происходит совместное восстановление Ag⁺→Ag⁰ и γ-Fe₂O₃→Fe₃O₄ за счет спилловера активного водорода с серебра на оксид железа, в то время как для чистого носителя переход γ-Fe₂O₃→Fe₃O₄ происходит при 250–350 °С. Наличие выраженного взаимодействия Ag-FeO_x является основой для кооперации активных центров серебра и оксидов железа как в окислительных, так и восстановительных каталитических процессах.

Таким образом, показаны особенности формирования активного компонента и носителя и их взаимное влияние в системе Ag/FeO_x. Проводится исследование каталитических свойств полученных систем в реакции восстановления 4-нитрофенола в 4-аминофенол в водных растворах при комнатной температуре, а также в реакции глубокого окисления паров толуола в воздухе.

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда (проект 23-73-10152).

Список литературы

1. M. V. Grabchenko, G. V. Mamontov, V. I. Zaikovskii, V. La Parola, L. F. Liotta, O. V. Vodyankina, *Appl. Catal. B*, **2020**, 260, 118148.
2. N. N. Mikheeva, V. I. Zaikovskii, Y. V. Larichev, G. V. Mamontov, *Mater. Today Chem.*, **2021**, 21, 100530.
3. M. V. Chernykh, N. N. Mikheeva, V. I. Zaikovskii, G. V. Mamontov, *Kinet. Catal.*, **2020**, 61, 794–800.
4. A. V. Taratayko, E. Kolobova, G. Mamontov, *Catalysts*, **2022**, 12, 1393.
5. G. S. Parkinson, *Surf. Sci. Rep.*, **2016**, 71, 272–365.
6. C. Fu, N. M. Ravindra, *Bioinspired Biomimetic Nanobiomater.*, **2012**, 1, BBN4, 229–244.
7. M. K. Joshi, H. R. Pant, H. J. Kim, J. H. Kim, C. S. Kim, *Colloids Surf. A*, **2014**, 446, 102–108.
8. J. Qu, C. Ren, Y. Dong, Y. Chang, M. Zhou, X. Chen, *Chem. Eng. J.*, **2012**, 211–212, 412–420.

Влияние состава носителя на каталитические свойства PdAu/Ce_{1-x}Zr_xO₂ катализаторов окисления 5-гидроксиметилфурфурала

К. Л. Тимофеев*, Т. С. Харламова, О. В. Водянкина

Национальный исследовательский Томский Государственный Университет, Томск, Россия

*kvintkl@gmail.com

Одним из важных и перспективных продуктов превращения 5-ГМФ является 2,5-фурандикарбоновая кислота (ФДКК), которая в полимерной промышленности выступает многообещающим аналогом терефталевой кислоты, получаемой в ходе переработки ископаемых нефтей и угля [1]. Наиболее эффективно в процессе окисления 5-ГМФ до ФДКК показывают себя благородные металлы (Au, Pd, Pt, Ag), нанесенные на углерод либо оксидные системы (Al₂O₃, CeO₂, TiO₂ и тд.). Несмотря на то, что процесс жидкофазного аэробного окисления 5-ГМФ подробно исследуется, механизм превращения, а также роль окислительно-восстановительных свойств носителя остаются недостаточно изученными. Данная работа посвящена исследованию влияния состава носителя катализаторов PdAu/Ce_{1-x}Zr_xO₂ на степень превращения 5-ГМФ.

Серию AuPd катализаторов приготовили методом нанесения восстановлением. Содержание металла составляло 2 масс.%, оптимальное массовое соотношение Au:Pd было определено в предыдущей работе и равнялось 60:40 [2]. H₂PdCl₄ и HAuCl₄ использовали в качестве предшественников активного компонента Pd и Au соответственно. В качестве носителей использовали ZrO₂, Zr_{0.5}Ce_{0.5}O₂ и CeO₂, приготовленные цитратным золь-гель методом. Синтезированные системы исследовали комплексом физико-химических методов (РФА, ТПВ-Н₂, КР-спектроскопия). Каталитические свойства образцов в реакции окисления 5-ГМФ исследовали в реакторе Parag 5500 HR (80-100 °С, p(O₂) = 5 атм, NaHCO₃ в качестве основания).

Вся серия синтезированных образцов характеризовалась полным превращением 5-ГМФ за 24 ч реакции, однако, наибольшая селективность по ФДКК (83%) наблюдалась для AuPd/CeO₂. По мере уменьшения содержания церия от AuPd/Zr_{0.5}Ce_{0.5}O₂ к AuPd/ZrO₂ селективность по ФДКК постепенно снижалась, что может быть обусловлено уменьшением количества кислородных вакансий CeO₂ образующихся благодаря окислительно-восстановительной паре Ce³⁺/Ce⁴⁺ [3].

В докладе будут представлены результаты детального исследования влияния окислительно-восстановительных свойств оксидного носителя на реакционную способность и каталитические свойства нанесенных биметаллических PdAu катализаторов.

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда (проект № 19-73-30026).

Список литературы

1. S. Hameed, L. Lin, A. Wang, W. Luo, *Catalysts*, **2020**, 10, 10010120–10010146.
2. K. L. Timofeev, T. S. Kharlamova, D. E. Ezhov, M. A. Salaev, V. A. Svetlichnyi, O. V. Vodyankina, *Appl. Cat. A: General*, **2023**, 656, 119121–119131.
3. P. Li, X. Chen, Y. Li, J. W. Schwank, *Catalysis Today*, **2019**, 327, 90–115.

РФЭС- и СТМ-исследование строения биметаллических наночастиц, нанесённых на высокоориентированный пиролитический графит

А. Ю. Федоров*, А. В. Бухтияров, М. А. Панафидин, И. П. Просвирин, Я. В. Зубавичус, В. И. Бухтияров

Институт катализа им. Г. К. Борескова, Новосибирск, Россия

*afedorov@catalysis.ru

В настоящее время фокус в исследованиях гетерогенных катализаторов направлен на развитие методов контроля и тонкой настройки состава поверхности. Использование биметаллических катализаторов является одним из распространённых способов формирования активных центров с заданной структурой, однако выбор оптимальных условий их приготовления и функционирования остаётся сложной трудоёмкой задачей. Так или иначе, изменение поверхностной конфигурации и электронной структуры активного металла обуславливает модификацию его каталитических свойств, в результате чего биметаллические катализаторы демонстрируют повышенную стабильность, активность и селективность в целом ряде промышленно важных процессов по сравнению с их монометаллическими аналогами. Установление универсальных связей между внешними факторами (температура, условия приготовления, наличие определённой газовой среды) и взаимной конфигурацией элементов на поверхности биметаллической каталитической системы может служить ключом к направленному формированию активных центров и улучшению каталитических характеристик катализатора.

Целью данной работы является установление закономерностей формирования биметаллических наночастиц, нанесённых на высокоориентированный пиролитический графит (ВОПГ), и исследование эволюции их строения в результате воздействия газовой среды и термической обработки посредством методов рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии и сканирующей туннельной микроскопии.

Для биметаллических наночастиц, нанесённых на ВОПГ и имеющих разный тип структурного упорядочения (твёрдый раствор замещения Pd-Au и интерметаллическое соединение Pd-In) изучена возможность протекания адсорбционно-индуцированной сегрегации при разных температурах [1]. Так, обработка образца Pd-Au/ВОПГ в атмосфере CO вызывает поверхностную сегрегацию палладия, усиливающуюся с повышением температуры. Для образца Pd-In/ВОПГ такого эффекта в тех же условиях не наблюдается.

Кроме того, в работе исследованы условия формирования наноразмерных сплавов на основе биметаллических систем Pt-Ag и Pt-Au, которые состоят из металлов с широким разрывом смешиваемости на фазовых диаграммах массивных систем [2]. В то время как частичное формирование поверхностного сплава Pt-Ag происходит уже на этапе термического вакуумного напыления металлов, его дальнейшая температурная обработка до 400 °С в вакууме не приводит к увеличению степени смешения компонентов ввиду термодинамически выгодной поверхностной локализации атомов серебра, а при больших температурах происходит их неконтролируемая сублимация с разрушением структуры биметаллических наночастиц. В случае системы Pt-Au/ВОПГ термическая обработка до 500 °С в вакууме ведёт к увеличению степени смешения компонентов, а при более высоких температурах — к спеканию наночастиц.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования РФ совместно Институтом катализа СО РАН (проект АААА-А21-121011390011-4).

Список литературы

1. A. Yu. Fedorov, A. V. Bukhtiyarov, M. A. Panafidin, I. P. Prosvirin, I. A. Chetyrin, N. S. Smirnova, P. V. Markov, Y. V. Zubavichus, A. Yu. Stakheev, V. I. Bukhtiyarov, *Nano-Structures & Nano-Objects*, **2022**, 29, 100830:1–10.
2. A. Yu. Fedorov, A. V. Bukhtiyarov, M. A. Panafidin, I. P. Prosvirin, Y. V. Zubavichus, V. I. Bukhtiyarov, *Applied Surface Science*, **2023**, 636, 157872:1–13.

Применение ОхФА процесса для получения биогенной муравьиной кислоты из мискантуса Сибирского

И. А. Черенков, Т. Б. Медведева, И. А. Лукоянов, В. Н. Панченко, М. Н. Тимофеева, Н. В. Громов*

Институт катализа СО РАН, Новосибирск, Россия

*gromov@catalysis.ru

Переработка растительного возобновляемого сырья с целью получения химических соединений и энергии является активно развивающимся направлением исследований. Из лигноцеллюлозной биомассы могут быть получены спирты, органические кислоты, биотопливо и др [1]. Особое внимание уделяется получению муравьиной кислоты из возобновляемых источников. Муравьиная кислота (МК) находит широкое применение в фармацевтической, кожевенной, пищевой промышленности и др [2], также недавно было предложено использовать её в качестве топлива для энергетических ячеек [3], что обусловлено её высокой плотностью по водороду, низкой коррозионной активностью, не токсичностью и стабильностью при нормальных условиях. В промышленности МК получают с использованием ископаемого сырья и применением токсичных соединений [4].

Альтернативным способом синтеза биогенной МК является переработка растительной биомассы методом ее одностадийного гидролиза-окисления в водной среде с кислородом в качестве окислителя (ОхФА процесс) [5]. Катализаторами процесса являются бифункциональные гетерополиокислоты (ГПК). Преимуществами ГПК являются их высокая кислотность, высокий окислительный потенциал, возможность варьирования состава и быстрые окислительно-восстановительные переходы. В литературе показана высокая эффективность таких каталитических систем как в превращении моно- и дисахаридов, так и биомассы. Преимуществами ОхФА процесса являются его экологическая чистота и широкий диапазон возможного используемого сырья.

В данной работе будет продемонстрирована возможность применения растворимых ГПК-х катализаторов состава $\text{H}_{3+x}\text{PMo}_{12-x}\text{V}_x\text{O}_{40}$ (где $x=1,2,3,4,5,8$ и обозначает количество атомов V в составе катализатора) в процессе гидролиза-окисления мискантуса Сибирского, как перспективного растительного сырья с высоким содержанием целлюлозы в составе.

Подбор оптимальных условий реакции осуществлялся в присутствии катализатора ГПК-1. Оптимальная температура реакции - 180°C, давление воздушной среды - 20 атм, концентрация V в водном растворе – 40 ммоль/л. В оптимальных условиях выход МК составил 59 мас.%.

Исследование влияния количества атомов V в структуре гетерополианиона на процесс показало, что увеличение количества V в составе катализатора повышает селективность к образованию МК (59-77%). Достигнут максимальный выход МК, равный 68 мас.%, при использовании катализатора ГПК-3 в условиях с контролем кислотности.

Исследование кислотных свойств растворов катализаторов проводили при фиксированном значении рН=1,5. Показано, что кислотность катализатора обратно пропорциональна выходу МК при использовании ГПК-х ($x=2-8$). При использовании ГПК-1 выход МК ниже по сравнению с ГПК-2 на 11 мас.%, что предположительно вызвано с неполным окислением промежуточных продуктов реакции и низкой скоростью регенерации V^{+5} .

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда (проект № 17-73-30032).

Список литературы

1. Z. Anwar, M. Gulfray, M. Irshad, *Journal of Radiation Research and Applied Sciences*, **2014**, 7 (2), 163–173.
2. Y. Hou, M. Niu, W. Wu, *Industrial & Engineering Chemistry Research*, **2020**, 59 (39), 16899–16910.
3. F. Joó, *ChemSusChem.*, **2008**, 1 (10), 805–808.
4. J. Hietala, A. Vuori, P. Johnsson, I. Pollari, W. Reutemann, H. Kieczka, *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*, **2016**, 1–22.
5. R. Wölfel, N. Taccardi, A. Bösmann, P. Wasserscheid, *Green Chemistry*, **2011**, 13 (10), 2759–2763.

Выделение целлюлозы из Мискантуса Сорановского для превращения в 5-гидроксиметилфурфурол в присутствии серосодержащих циркониевых катализаторов

К. С. Черепанова, Т. Б. Медведева, А. В. Жужгов, Н. В. Громов*

Институт катализа СО РАН, Новосибирск, Россия

*gromov@caralysis.ru

Разработка экологически безопасных и высокоэффективных технологий получения молекул-платформ (от англ. Platform molecules) из растительной биомассы является актуальной задачей зеленой химии. Для успешной реализации процесса переработки растительного сырья необходимо выполнить требования к составу и качеству сырья путем его предобработки, а также оптимизировать каталитическое превращение биомассы или ее компонентов. Многолетняя травянистая энергетическая культура мискантус сорта Сорановский отличается высокой степенью возобновляемости (до 17 т/га·год), неприхотливостью к почвам, а также морозоустойчивостью, что важно для сибирских регионов [1].

В данной работе исследована возможность получения 5-гидроксиметилфурфуrolа (5-ГМФ) из целлюлозы, выделенной трехэтапным способом из биомассы мискантуса Сорановского, в присутствии серосодержащих циркониевых катализаторов.

При выполнении работы использовалась серия катализаторов (15) диоксида циркония, приготовленных путем СВЧ-обработки пропитанного серной кислотой предшественника нитрата цирконила (Acros Organics). Образцы катализаторов отличались параметрами приготовления, а именно, варьировались: содержание серы (1/4,5/8 %), температура (250/285/320 °С) и время обработки после нагрева (0/5/10 минут). Мощность обработки образцов составила 1000 Вт.

Катализаторы исследованы методами низкотемпературной адсорбцией N₂ (S_{ВЕТ} = 77-125 м²/г), РФА (все образцы линейки имеют рентгеноаморфную структуру) и поверхностной кислотности по адсорбции по пиридину (данные будут представлены в докладе).

В ходе работы был получен образец целлюлозы ДОМи-10 с низким содержанием лигнина (1 мас.%) и низкой степенью кристалличности (35 %) путем каскадной трехэтапной обработки. Данный процесс обработки биомассы мискантуса включал в себя окислительную пероксидную делигнификацию (Т – 100 °С, гидромодуль – 26, m(MnSO₄) – 1 мас.%, C(H₂O₂) и C(CH₃COOH) – 6 и 25 мас.%) [2], слабощелочную обработку (C(NaOH) – 1 мас.%, V(H₂O₂) – 12,5 мл) [3], а также механическую активацию в планетарной мельнице (m_{суб} – 6 г, ∑t_{акт} – 40 мин, N – 400 об/мин). Образец ДОМи-10 исследован методами РФА и ИК-спектроскопии.

Линейка приготовленных катализаторов испытана в одностадийном процессе гидролиза-дегидратации целлюлозы ДОМи-10. Наиболее эффективным оказался образец ZrO₂-S-12, в присутствии которого выход 5-ГМФ составил 15 мас.% за 7 ч реакции.

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда (проект № 22-23-01012).

Список литературы

1. В. К. Шумный, С. Г. Вепрев, Н. Н. Нечипоренко, Т. Н. Горячковская, Н. М. Слынько, Н. А. Колчанов, С. Е. Пельтек, *Вестник ВОГиС*, **2010**, 14, 122–126.
2. К. S. Cherepanova, N. V. Gromov, T. B. M., *Catalysis: from science to industry: Proceedings of VII International scientific school-conference for young scientists*, **2022**, 97.
3. G. I. Soma, T. Kokhti, K. Inagava, T. Nisizava, J. Takahashi, **2004**, 2370532.

Наночастицы TiO₂/Ag с фотокаталитической активностью для разложения стойких органических соединений

В. Р. Чжоу^{1,2*}, О. В. Бакина^{1,2}, Н. В. Сваровская¹

¹Институт физики прочности и материаловедения СО РАН, Томск, Россия

²Севастопольский государственный университет, Севастополь, Россия

*chzhou.vr@ispms.ru

Присутствие стойких органических загрязнителей, таких как растворители, красители, токсичные ионы металлов и бактериальные загрязнения в сточных водах представляет угрозу как для жизнедеятельности человека, так и для всей экосистемы [1]. Некоторые заболевания человека, включая онкологию или нарушения эндокринной системы, связаны с загрязнением воды фармацевтическими соединениями, которые не поддаются биологическому разложению и могут вызывать генетические мутации [2]. Среди существующих методов очистки вод особое внимание в последнее время уделяется фотокатализу, благодаря возможности разлагать широкий спектр органических соединений, отсутствию вторичных загрязняющих веществ и возможностью повторного использования фотокатализаторов при применении данного метода. Диоксид титана (TiO₂) находит широкое применение в качестве фотокатализатора за счёт своей низкой токсичности, химической стабильности и низкой стоимости. Однако, быстрая рекомбинация электроно-дырочных пар и недостаточная эффективность при облучении видимым светом ограничивает применение диоксида титана в качестве фотокатализатора. Легирование TiO₂ благородным металлом является универсальным методом повышения его фотокаталитической активности [3].

В представленной работе наночастицы TiO₂/Ag со средним размером 96±2 нм были получены электрическим взрывом проводников в кислородосодержащей атмосфере. Наночастицы представляли собой сферическое ядро TiO₂, декорированное мелкими фрагментами серебра. Фазовый состав образцов представлен фазами диоксида титана в модификациях рутила и анатаза и серебром. Фотокаталитическая активность образцов исследовалась в реакциях разложения трех модельных красителей – метиленовый синий (МС), родамин Б (РБ), метиловый оранжевый (МО). Процент обесцвечивания красителя после 60 минут облучения видимым светом составил 93%, 43% и 43% для деградации МС, РБ и МО соответственно. Предполагаемый механизм реакции разложения красителя был исследован при помощи добавки ловушек для свободных радикалов. Возможность повторного использования наночастиц TiO₂/Ag оценивалась в течение пяти циклов разложения МС.

Была исследована возможность обеззараживания пробы сточной воды и возможность разложения стероидного гормона «Дексаметазон» и антибиотика «Цефтазидим» в присутствии наночастиц TiO₂/Ag. Было продемонстрировано полное обеззараживание пробы сточной воды после 90 минут облучения видимым светом. Эффективность разложения медицинских препаратов после 120 минут облучения видимым светом составила 64% и 66% для Дексаметазона и Цефтазидима соответственно.

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда (проект № 21-13-00498).

Список литературы

1. Y. G. Habba, M. Capochichi-Gnambodoe, L. Serairi, Y. Leprince-Wang, *Physica status solidi (b)*, **2016**, 253, 1480–1484.
2. G. Asgari, M. Salari, M. MollaMahmoudi, R. Jamshidi, A. Dehdar, H. Faraji, S. Zabihollahi, S. Alizadeh, *Scientific Reports*, **2022**, 12, 21360
3. A. M. Sescu, L. Favier, D. Lutic, N. Soto-Donoso, G. Ciobanu, M. Harja, *Water*, **2021**, 13, 19.

Влияние In и Ga в составе катализатора на основе Ni на процесс роста углеродных нановолокон

Д. М. Шивцов^{1,2*}, А. А. Попов³, Ю. И. Бауман¹, И. В. Мишаков^{1,2}, Ю. В. Шубин³

¹Новосибирский Государственный Университет, Новосибирск, Россия

²Институт катализа им. Г. К. Борескова СО РАН, Новосибирск, Россия

³Институт неорганической химии им. А. В. Николаева СО РАН, Новосибирск, Россия

*danyl@catalysis.ru

Результатом добычи и переработки нефти является образование смеси углеводородных газов, называемой попутным нефтяным газом (ПНГ). Ежегодно в мире сжигается и выбрасывается в атмосферу около 150 миллиардов м³ ПНГ [1]. Россия утилизирует на факелах около 15 % от этого числа [2], что приводит к образованию парниковых газов и загрязняющих веществ, а также потере ценного ресурса. Одним из перспективных методов переработки ПНГ является каталитический пиролиз с получением углеродных нановолокон (УНВ) и водородсодержащего газа без примеси СО_x [3]. Катализаторы, содержащие металлы подгруппы железа (Fe, Co, Ni) являются наиболее активными в процессе разложения С₁-С₆ углеводородов с получением УНВ. Известно, что наличие в составе никеля таких металлов как Cu, Pd и др. позволяет увеличить его каталитическую активность в данной реакции [4-5].

Поэтому целью работы являлось исследование промотирующего влияния галлия и индия на активность никелевого катализатора в разложении С₂-С₄ смеси углеводородов с получением УНВ. Для этого с использованием метода восстановительного термолиза многокомпонентных предшественников (ТМКП) были синтезированы микродисперсные Ni_{1-x}M_x (M = In, Ga, где x = 0-10 ат. %). Фазовый состав и микроструктура полученных пористых сплавов были охарактеризованы РФА и СЭМ. Активность массивных металлических систем была исследована в процессе каталитического пиролиза С₂-С₄ смеси углеводородов в реакторе проточного типа при температурах 600–700 °С. Морфологические, структурные и текстурные характеристики получаемого углеродного наноматериала в результате реакции были охарактеризованы набором физико-химических методов анализа: СЭМ, ПЭМ, РФА, низкотемпературная адсорбция азота.

Согласно электронной микроскопии метод ТМКП позволяет получать пористые сплавы. Их фазовый состав обладает преимущественно ГЦК структурой. При контакте реакционной смеси с массивными металлическими Ni_{1-x}In_x сплавами происходит их разрушение на дисперсные частицы, которые отвечают за рост УНВ. По результатам каталитических экспериментов показано, что добавка индия до 1 ат. % приводит к увеличению производительности никеля по УНВ до 200 г/г_{кат} и более при разложении С₂-С₄ смеси углеводородов за 60 минут реакции при температуре 650 °С. В то время как выход УНВ на чистом никеле в тех же условиях не превышает 10 г/г_{кат}. В отличие от индия, добавка галлия привела практически к полному подавлению активности никеля в исследуемой реакции. Производительность Ni_{1-x}Ga_x катализаторов по УНВ не превышают 0.5 г/г_{кат}. Добавление In влияет не только на активность никелевого катализатора, но и на морфологические и текстурные характеристики получаемого углеродного материала. Это явление более подробно будет освещено в докладе.

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда (проект №21-13-00414).

Список литературы

1. C. L. Weyant, P. B. Shepson, R. Subramanian, M. O. L. Cambaliza, A. Heimbürger, D. McCabe, E. Baum, B. H. Stirm, T. C. Bond, *Environmental Science & Technology*, **2016**, 50, 2075–2081.
2. И. Г. Яценко, Л. И. Сваровская, М. Н. Алексеева, *Оптика атмосферы и океана*, **2014**, 27, 560–564.
3. Y. M. Manawi, Ihsanullah, A. Samara, T. Al-Ansari, M. A. Atieh, *Catalysts*, **2018**, 11, 1–36.
4. A. A. Popov, S. D. Afonnikova, A. D. Varygin, Y. I. Bauman, M. V. Trenikhin, P. E. Plyusnin, Y. V. Shubin, A. A. Vedyagin, I. V. Mishakov, *Catalysts*, **2023**, 13, 1–18.
5. S. D. Afonnikova, G. B. Veselov, Y. I. Bauman, E. I. Gerasimov, Y. V. Shubin, I. V. Mishakov, A. A. Vedyagin, *Journal of Composite Science*, **2023**, 7, 1–19.

Алфавитный указатель

А		М	
Артюх И.А.	22	Мацкан П.А.	40
Б		Муртазалиева А.М.	41
Батуро М.А.,	23	Н	
<i>Бельская О.Б.</i>	9	Никандров Н.М.	42
Блинов Е.Д.	24	П	
<i>Боронин А.И.</i>	10	Пименов А.Д.	43
<i>Бухтияров А.В.</i>	11	Понизовная Д.А.	44
В		Путаненко П.К.	45
Вергилесов Р.А.	25	Р	
Волокотина А.В.	26	<i>Ростовщикова Т.Н.</i>	17
Г		Реутова О.А.	46
<i>Габриенко А.А.</i>	12	С	
Голубовская А.Г.	27	Савельев Е.С.	47
Гордеева Н.А.	28	<i>Саланов А.Н.</i>	18
Гулевич С.А.	29	Соковиков Н.А.	48
Е		Соснина Д.В.	49
<i>Емелин А.В.</i>	13	Т	
Ж		Таратайко А.В.	50
Жирнова А.С.	30	Тимофеев К.Л.	51
Журавлева В.С.	31	Ф	
З		Федоров А.Ю.	52
<i>Зверева И.А.</i>	14	Ч	
Зинина Е.В.	32	Черенков И.А.	53
К		Черепанова К.С.	54
Карлинский Б.Я.	33	Чжоу В.Р.	55
Кириллова В.А.	34	Ш	
Кокорина Ю.С.	35	Шивцов Д.М.	56
Корепанов В.Е.	36	Я	
Котов А.В.	37	<i>Яхваров Д.Г.</i>	19
<i>Кузнецов В.Л.</i>	15	<i>Яшник С.А.</i>	20
Курманбаева К.	38		
Л			
<i>Ларичев Ю.В.</i>	16		
Львова Е.С.	39		