

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 сентября 2021

Томск 2021



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 сентября 2021 г. / под ред. О.В. Водянкиной – Томск: Национальный исследовательский Томский государственный университет, 2021. – 54 с. – URL: [nccp.tsu.ru](http://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 и английском языках. 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 29.04.2019.

УДК 544.47/544.72+661.7

ББК 24.54

*Редакционная коллегия*

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

В.П. Тугульдурова, КФКХ ХФ ТГУ

Ю.А. Белик, КФКХ ХФ ТГУ

Председатель:

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

Члены организационного комитета:

В.А. Светличный	к.ф.-м.н., зав. лабораторией новых материалов и перспективных технологий СФТИ
Е.Д. Фахрутдинова	к.х.н., ст. преподаватель каф. физической и коллоидной химии ХФ
Н.В. Дорофеева	к.х.н., доцент каф. физической и коллоидной химии ХФ
А.С. Савельева	к.х.н., с.н.с. лаборатории каталитических исследований ХФ
М.А. Салаев	к.х.н., с.н.с. лаборатории каталитических исследований ХФ
В.П. Тугульдурова	ст. преподаватель каф. физической и коллоидной химии ХФ
О.Ю. Мискевич	ст. преподаватель каф. физической и коллоидной химии ХФ
О.А. Реутова	м.н.с. лаборатории каталитических исследований ХФ
М.В. Грабченко	м.н.с. лаборатории каталитических исследований ХФ
Д.Ю. Савенко	м.н.с. лаборатории каталитических исследований ХФ
Т.А. Бугрова	м.н.с. лаборатории каталитических исследований ХФ
С. Тен	лаборант лаборатории каталитических исследований ХФ
Ю.А. Белик	лаборант лаборатории каталитических исследований ХФ
А.В. Котов	лаборант лаборатории каталитических исследований ХФ
Е.В. Романова	инженер-исследователь Центра коллективного пользования сорбционных и каталитических исследований научного управления

## Оглавление

<b>Пленарные лекции</b> .....	7
V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> -WO <sub>3</sub> -TiO <sub>2</sub> and Mn/Ce-doped WO <sub>3</sub> -TiO <sub>2</sub> devices for Selective Catalytic Reduction of NO <sub>x</sub> by NH <sub>3</sub> : insights into the dopant effect.....	9
Nanocatalysis: should it require nanokinetics?.....	10
Gold catalysts for CO oxidation and PROX.....	11
CO <sub>2</sub> conversion into higher hydrocarbons or propanol: Catalyst development and mechanistic aspects ...	12
Model catalysts synthesized by the <i>di</i> -block copolymer inverse micelle method: insights on nanoparticle formation and network stability within the environmental TEM .....	13
Фотоника полупроводниковых квантовых точек.....	14
Активные и термостабильные металл-оксидные катализаторы: фундаментальные аспекты каталитического действия.....	15
Исследование механизмов активации пероксида водорода как ключ к созданию эффективных гетерогенных катализаторов для селективного жидкофазного окисления.....	16
Фотокатализаторы на основе g-C <sub>3</sub> N <sub>4</sub> для процессов получения водорода под действием видимого света .....	17
Лазерная абляция, как метод синтеза модельных катализаторов для фотокатализа и каталитической переработки возобновляемого сырья.....	18
<b>Постерные доклады</b> .....	19
Ammonia decomposition catalysts Ru/C for hydrogen generation.....	20
Influence of the temperature and pH on selective glucose oxidation process with Pd <sub>3</sub> :Bi <sub>1</sub> /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> catalyst .....	21
Photocatalysts based on cobalt phosphide and graphitic carbon nitride for photocatalytic hydrogen production: optimizing preparation route .....	22
Modeling Pdx:Bi <sub>y</sub> nanoclusters and predicting their catalytic activity in the glucose oxidation reaction into gluconic acid.....	23
Levulinic acid hydrogenation into $\gamma$ -valerolactone over Ru catalysts in water.....	24
Ag and CeO <sub>2</sub> supported on graphene oxide as a catalyst for room-temperature 4-nitrophenol reduction..	25
Influence of the amount of modified linker precursor to UiO-66-NH <sub>2</sub> synthesis .....	26
Монолитный микрореактор Ag/SiO <sub>2</sub> для проточного восстановления 4-нитрофенола .....	28
Идентификация промежуточных и побочных соединений в реакции каталитического окисления 5-гидроксиметилфурфурола методом ЯМР-спектроскопии.....	29
Получение компонентов низкозастывающих дизельных топлив на цеолитном катализаторе типа ZSM-5.....	30
Коллоидные CuO <sub>x</sub> катализаторы, полученные ИЛА.....	31
Окислительное дегидрирование этана в этилен на MoVTеNbO <sub>x</sub> катализаторе как альтернатива пиролизу .....	32
Синтез и исследование структуры катализаторов Ni/CeMnO <sub>x</sub> .....	33
Новый катализатор фотоиндуцированного окисления воды в искусственном фотосинтезе.....	34
VICUVOX: эффект плазмохимической обработки на состав и структуру .....	35
Квантово-химическое моделирование интерфейса $\gamma$ -Bi <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /Bi <sub>12</sub> SiO <sub>20</sub> .....	36

Приготовление и изучение фотокаталитической активности композитных материалов на основе висмут-содержащих соединений .....	37
Квантово-химический анализ влияния молекул воды, муравьиной и уксусной кислот на кинетику образования 2-метилимидазола.....	38
Влияние давления в гидротермальном синтезе на характеристики диоксида марганца со структурой OMS-2, модифицированного церием .....	39
Жидкофазное превращение глицерина на Au-содержащих катализаторах в ценные продукты.....	40
Исследование направлений превращений n-пентана, n-гексана и n-гептана при их переработке на цеолитном катализаторе типа ZSM-5 .....	41
Гидролитическое окисление целлобиозы с использованием Pt-содержащего полимерного катализатора .....	42
Синтез и исследование каталитических свойств пористых наносплавов Ni-Pt в реакциях разложения этилена и электрохимического выделения водорода.....	43
Получение и применение нановолокнистого углерода, полученного методом каталитического разложения метана.....	44
Каталитическая активность тетрагалогенидных комплексов меди(II) в углеводородных системах.....	45
Повышение фотокаталитической активности абляционных НЧ ZnO на видимом свете при допировании серебром .....	46
Влияние природы соли кобальта и режимов термической обработки на электронное состояние кобальта, стабилизированного на стекловолоконном носителе.....	47
Влияние УФ-излучения на деградацию 2,6-ди(гидроксиметил)-4-метилфенола .....	48
Лазерный синтез и фотокаталитическое получение водорода на дефектном TiO <sub>2</sub> .....	49
Исследование структуры и свойств катализаторов Ni/SBA-15 модифицированных CeO <sub>2</sub> и La <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ..	50
Синтез гранулированного молекулярного сита SAPO-11 с иерархической пористой структурой...51	
Восстановление 4-нитрофенола на Ir-Ag/CeO <sub>2</sub> катализаторах .....	52
<b>Алфавитный указатель .....</b>	<b>54</b>

# Пленарные лекции

# ВСЁ ДЛЯ ВАШЕЙ ЛАБОРАТОРИИ

Все для Вашей лаборатории  
**ГАЛАХИМ**  
+7 (495) 151-01-50  
andresyuk@gmail.com www.galachem.ru

Лабораторное Оборудование  
Препаративные Хроматографы  
Фотореакторы  
Лабораторное стекло  
Все для хроматографии  
Сорбенты и пластины для ТСХ  
Хроматографы для ВЭЖХ  
Системы очистки воды  
Электросинтез



ISOLAB  
Laborgeräte GmbH



Agilent Technologies

Rigaku

TH.GEYER  
SUPPLYING YOUR IDEAS

Milli-Q®



SP Bel-Art

Advion x  
interchim®

HITACHI  
Inspire the Next

Waters

DURAN  
WHEATON  
KIMBLE  
Excellence in your hands

LABSOLUTE®  
A BRAND OF TH.GEYER

KMF

VIBRA®

IKA®



# **V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-WO<sub>3</sub>-TiO<sub>2</sub> and Mn/Ce-doped WO<sub>3</sub>-TiO<sub>2</sub> devices for Selective Catalytic Reduction of NO<sub>x</sub> by NH<sub>3</sub>: insights into the dopant effect**

G. Pantaleo, L. Consentino, C. Migliore, V. La Parola, L. F. Liotta\*

*Institute for the Study of Nanostructured Materials (ISMN-CNR), Palermo, Italy*

\*leonardafrancesca.liotta@cnr.it

Nitrogen oxides NO<sub>x</sub> (NO and NO<sub>2</sub>) produced from mobile and stationary sources are responsible of many serious environmental issues (photochemical smog, acid rain and ozone depletion) and damages to the human health [1]. Selective catalytic reduction (SCR) by ammonia over V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-WO<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub> based catalysts is one of the most effective methods used for removal of NO<sub>x</sub>. However, these systems are effective in a relatively narrow range of temperature (between 250-400 °C) and the N<sub>2</sub> selectivity starts to decrease above 300 °C [2]. Since many years, CeO<sub>2</sub> has attracted a lot of attention in catalytic field, especially in automotive applications, due to the excellent redox properties and oxygen storage capacity; moreover, is a non-toxic compound as opposed to the V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, whose toxicity is known. MnO<sub>x</sub>-TiO<sub>2</sub> based catalysts have been reported to be active and selective in NO SCR at T <150 °C [3]. The excellent redox property of Mn-based catalysts could greatly facilitate the low-temperature SCR activity [4].

In the present work catalytic devices based on Mn/Ce-WO<sub>3</sub>-TiO<sub>2</sub> were prepared, characterized with several chemical physical techniques, and investigated in NO SCR by NH<sub>3</sub>. A conventional home-prepared WO<sub>3</sub>-V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-TiO<sub>2</sub> cordierite catalyst and a commercial reference were used for comparison. Hydrothermal aging treatments were performed, before NO SCR tests, in order to simulate long-term use in a diesel engine.

*This work was supported by the project TECBIA “Tecnologie a Basso Impatto Ambientale per la produzione di energia sui mezzi navali” (Progetto n. F.090041/01/X36 –CUP B98I17000680008).*

## **References**

1. J. Ma, H. He, F. Liu, *Appl. Catal. B: Environ.*, **2015**, 179, 21–28.
2. P. Gong, J. Xie, D. Fang, X. Liu, F. He, F. Li, *Chem. Eng. J.*, **2019**, 356, 598–608.
3. C. Liu, J. Shi, C. Gao, C. Niu, *Appl. Catal. A: Gen.*, **2016**, 522, 54–69.
4. P. Sun, R. Guo, S. Liu, S. Wang, W. Pan, M. Li, *Appl. Catal. A: Gen.*, **2017**, 531, 129–138.

## **Nanocatalysis: should it require nanokinetics?**

D. Yu. Murzin\*

*Åbo Akademi University, Åbo/Turku, Finland*

\*dmurzin@abo.fi

An overview of the recent development of heterogeneous catalytic kinetic concepts will be presented.

An emphasis will be put on application of mechanistically sound models which are needed as a part of understanding of catalytic reactions on a molecular level as well as design and intensification of chemical processes. Such models should include among other parameters the size and geometry of reacting molecules, the size of nanoclusters and deactivation as a part of reaction mechanisms.

# Gold catalysts for CO oxidation and PROX

G. Pantaleo\*

*Institute for the Study of Nanostructured Materials (ISMN-CNR), Palermo, Italy*

\*giuseppe-pantaleo@cnr.it

The use of gold, as a component for catalysts, has increased drastically since when the surprisingly high activity in CO oxidation at low temperature has been reported for small (3-5 nm) gold particles supported on various oxides [1-2]. In recent years the importance of very small gold nanoparticles, their oxidation state and interaction with the supports has been extensively studied and reported in the literature.

The use of gold catalysts, due to the high activity at low temperature in CO oxidation, is important not only for environmental purposes but also for solving the issue of hydrogen purification. Indeed, the preferential oxidation of CO in H<sub>2</sub>-rich gas (PROX) is one of the most promising approaches to purify the hydrogen streams produced by steam reforming. However, even the lowest concentration of CO in the H<sub>2</sub>-rich stream obtained from WGS (water gas shift reaction) which is around 1-2 vol% cannot be tolerated using PEM (Proton exchange membrane fuel cells). The amount of CO to avoid poisoning must be lowered below 10 ppm for Pt anodes and below 100 ppm for CO-tolerant alloy anodes.

In recent years, in this context, the contribution of ISMN especially in collaboration with the Bulgarian Academy of Sciences (BAS) has been relevant and appreciated within the scientific community [3-9].

The aim of this work is to collect the main results obtained in the gold catalysis over the years of this joint and fruitful collaboration, while at the same time trying to explain some aspects that require further effort to be fully clarified.

*This work was supported by the European Community, Grant COST Project D 15 and COST D 36 action.*

## References

1. M. Haruta, N. Yamada, T. Kobayashi, S. Iijima, *J. Catal.*, **1989**, 115, 301.
2. M. Haruta, S. Tsubota, T. Kobayashi, H. Kageyama, M. J. Genet, B. Delmon, *J. Catal.*, **1993**, 144, 175.
3. A.M. Venezia, G. Pantaleo, A. Longo, G. Di Carlo, M.P. Casaletto, L.F. Liotta, G. Deganello, *J. Phys. Chem. B*, **2005**, 109, 2821.
4. A.M. Venezia, L.F. Liotta, G. Pantaleo, A. Beck, A. Horvath, O. Geszti, A. Kocsonya, L. Guzzi, *Appl. Cat. A*, **2006**, 310, 114.
5. L. F. Liotta, G. Di Carlo, A. Longo, G. Pantaleo, A.M. Venezia, *Cat. Today*, **2008**, 139, 174.
6. L. Ilieva, G. Pantaleo, I. Ivanov, R. Zanella, A.M. Venezia, D. Andreeva, *Int. J. of Hyd. Energy*, **2009**, 34, 6505.
7. L. Ilieva, G. Pantaleo, I. Ivanov, A. Maximova, R. Zanella, Z. Kaszukur, A.M. Venezia, D. Andreeva, *Cat. Today*, **2010**, 158, 44.
8. L. Ilieva, G. Pantaleo, I. Ivanov, R. Zanella, J.W. Sobczak, W. Lisowski, A.M. Venezia, D. Andreeva *Cat. Today*, **2011**, 175, 411.
9. L. Ilieva, P. Petrova, G. Pantaleo, R. Zanella, J.W. Sobczak, W. Lisowski, Z. Kaszukur, G. Munteanu, I. Yordanova, L.F. Liotta, A.M. Venezia, T. Tabakova, *Int. J. of Hyd. Energy*, **2019**, 44, 233.

# CO<sub>2</sub> conversion into higher hydrocarbons or propanol:

## Catalyst development and mechanistic aspects

E. V. Kondratenko\*

*Leibniz-Institut für Katalyse e.V., Rostock, Germany*

\*Evgenii.kondratenko@catalysis.de

The conversion of CO<sub>2</sub> into value-added chemicals is a crucial step towards a greener chemical industry. In this regard, CO<sub>2</sub> hydrogenation to methanol, methane or higher hydrocarbons has been intensively investigated over various heterogeneous and homogeneous catalysts [1]. The present contribution deals with (i) CO<sub>2</sub> hydrogenation to higher hydrocarbons (CO<sub>2</sub>-FT) and (ii) direct production of propanol from CO<sub>2</sub> and C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> in the presence of H<sub>2</sub>. Our CO<sub>2</sub>-FT studies are focused on understanding of fundamentals relevant for controlling catalyst activity and particularly product selectivity. To this end, we followed an approach including meta-analysis of available literature data for establishing statistically significant correlations between catalyst compositions, reaction parameters and performance [2], controlled material synthesis [2,3], kinetic and mechanistic analysis as well as sophisticated catalyst characterization. For example, our mathematical analysis revealed that the Pauling electronegativity of dopant for Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> can be used as a descriptor for CO<sub>2</sub> conversion and CH<sub>4</sub> selectivity. To enhance C<sub>2+</sub>-hydrocarbons selectivity and the ratio of olefins to paraffins it is important to combine alkali and transition metals as promoters for Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. The developed Mn-K/Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalyst (K/Fe of 0.005 and Mn/K of 0.4) hydrogenated CO<sub>2</sub> to C<sub>2+</sub>-hydrocarbons with 83% selectivity at 42% CO<sub>2</sub> conversion. In addition, a positive correlation between the fraction of iron carbides and the selectivity to C<sub>2+</sub>-hydrocarbons was established. Another selectivity governing factor is the presence of metallic Fe and Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>. The fraction of different iron-containing phases can be tuned through the kind of precursor used for catalyst preparation.

The idea behind our approach for direct propanol synthesis from CO<sub>2</sub> and C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> [5-9] is the combination of heterogeneously catalyzed CO<sub>2</sub> conversion to CO through reverse water-gas shift (RWGS) reaction with the hydroformylation of the in situ produced CO with C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> to propanal on one catalyst. Propanol can easily be dehydrated to propene thus opening an alternative way of production of this olefin from CO<sub>2</sub> and other natural feedstocks (C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> from bioethanol and H<sub>2</sub> from H<sub>2</sub>O). This contribution is especially focused on reaction pathways leading to propanol and on catalyst properties governing the selectivity and activity. Reaction-engineering aspects relevant for improving product selectivity are also discussed.

*This work was supported by Deutsche Forschungsgemeinschaft (KO 2261/10-1), Leibniz-Gemeinschaft e.V. (SAW-2017-LIKAT-1, SAW 2011 LIKAT 2) and Deutsche Akademische Austauschdienst.*

### References

1. E.V. Kondratenko, G. Mul, J. Baltrusaitis, G.O. Larrazabal, J. Pérez-Ramírez, *Energy Environ. Sci.*, **2013**, 6, 3112.
2. Q. Yang, A. Skrypnik, A. Matvienko, H. Lund, M. Holena, E.V. Kondratenko, *Appl. Catal. B Environ.*, **2021**, 282, 119554.
3. M. Albrecht, U. Rodemerck, M. Schneider, M. Broring, D. Baabe and E. V. Kondratenko, *Appl. Catal. B Environ.*, **2017**, 204, 119.
4. A.S. Skrypnik, Q. Yang, A.A. Matvienko, V.Yu. Bychkov, Yu.P. Tulenin, H. Lund, S.A. Petrov, R. Kraehnert, A. Arinchtin, J. Weiss, A. Brueckner, E.V. Kondratenko, *Appl. Catal. B Environ.*, **2021**, 291, 120121.
5. S.J. Ahlers, U. Bentrup, D. Linke, E.V. Kondratenko, *ChemSusChem*, **2014**, 7, 2631.
6. S.J. Ahlers, M. M. Pohl, J. Radnik, D. Linke, E.V. Kondratenko, *Appl. Catal. B Environ.* **2015**, 176, 570.
7. S.A. Mavlyankariev, S.J. Ahlers, V.A. Kondratenko, D. Linke, E.V. Kondratenko, *ACS Catal.*, **2016**, 6, 3317.
8. J. Ahlers, M.-M. Pohl, M. Holena, D. Linke, E.V. Kondratenko, *Catal.Sci.Technol.*, **2016**, 6, 2171.
9. D. Heyl, C. Kreyenschulte, V.A. Kondratenko U. Bentrup, E.V. Kondratenko, A. Brückner, *ChemSusChem*, **2019**, 12, 651.

# Model catalysts synthesized by the *di*-block copolymer inverse micelle method: insights on nanoparticle formation and network stability within the environmental TEM

F. J. Cadete Santos Aires<sup>1,2,\*</sup>, E. Ehret<sup>1</sup>, B. Domenichini<sup>3</sup>, L. Burel<sup>1</sup>, T. Epicier<sup>1</sup>

<sup>1</sup>IRCELYON, UMR CNRS 5256, Université Claude Bernard Lyon 1, France

<sup>2</sup>National Research Tomsk State University, Tomsk, Russian Federation

<sup>3</sup>ICB, UMR 6303 CNRS, Université de Bourgogne Franche-Comté, France

\*francisco.aires@ircelyon.univ-lyon1.fr

The *di*-block copolymer inverse micelle method, where an amphiphilic *di*-block copolymer dissolved in toluene creates a system of inverse micelles, is a rather simple method to obtain well controlled supported metallic nanoparticles once the micelle core is charged with metallic salts. Supported metallic catalysts can be obtained in this way on both flat (model catalysts) and powder (realistic catalysts) supports [1]. Our main interest deals with applications of bimetallic catalyst systems that we investigate from extended catalytic surfaces [2] to realistic catalysts [3]; the idea being to isolate and understand the role of important physico-chemical parameters on the catalytic behaviour of these systems in the shape of model catalytic surfaces and try to extrapolate them to realistic catalysts. This is very important for the controlled design of catalysts with specific properties. In this way we can, not only spend less active material (often rare and expensive), but also avoid unnecessary poisoning while keeping high activity (stability) and finely tune the selectivity to avoid deleterious unwanted products; these are important points to be able to achieve environmentally friendly and sustainable catalytic processes. Self-organized nanoparticles on flat surfaces is an intermediate configuration between extended catalytic surfaces and realistic catalysts and a necessary step to better extrapolate results between model and realistic systems. We have thus extended the *di*-block copolymer method to the synthesis of bimetallic catalysts [4]. In our presentation we will deal with a PdAu system, obtained from a PS-*b*-P2VP copolymer micellar solution that we transfer by spin-coating to a surface of a SiN<sub>x</sub> electron-transparent films on dedicated microchips than are heated in Wildfire sample holder (DENS Solutions) within an objective lens aberration-corrected environmental TEM (Titan ETEM G2 80-300 kV from ThermoFisher Scientific) so that we can study in situ the behaviour of such a system in variable temperature and gas pressure. We observed the formation of the individual particles from the seeds within the core of the micelles in the presence of oxygen in variable temperature; sintering of the seeds within the micelle cores starts at 350 °C and is completed at 500 °C, temperatures that correspond, respectively, to the onset of the copolymer decomposition and to its quasi-completed decomposition [5]. We also observed that the network of nanoparticles is stable under oxygen up to 900 °C and that, above this temperature, the network is modified only by the decomposition of the nanoparticles (when we approach their melting point).

*The authors acknowledge the French Microscopy and Atom probe network (METSA) and the Consortium Lyon – St-Etienne de Microscopie (CLYM) for supporting this work.*

## References

1. B. Roldan Cuenya, *Accounts of Chemical Research*, 46, **2013**, 1682.
2. M.C. Saint-Lager et al., *ACS Catalysis*, 9, **2019**, 4448.
3. B. Pongthawornsakun et al., *Applied Catalysis A: General*, 549, **2018**, 1.
4. E. Ehret et al., *Nanoscale*, 7, **2015**, 13239.
5. T. Orhan Lekesiz et al., *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 106, **2014**, 81.



## **Фотоника полупроводниковых квантовых точек**

Е. А. Слюсарева\*

*Сибирский федеральный университет, Красноярск, Россия*

\*ESlyusareva@sfu-kras.ru

Фотоника полупроводниковых гидрофильных квантовых точек (КТ) различного химического состава является предметом активного исследования уже более двух десятков лет. Высокий коэффициент экстинкции и квантовый выход фотолюминесценции, достигаемые в некоторых из них, фотохимическая стабильность, вариабельность стабилизирующих функциональных групп и возможность регулирования положения спектров испускания путем изменения размеров частиц способствуют их успешному использованию в телекоммуникации, оптоэлектронике, медицине. Многие из этих приложений доведены до коммерческого использования.

В двадцать первом веке ключевой задачей является разработка альтернативных источников энергии, а также снижение экологической нагрузки на окружающую среду. Использование фотоэлектрохимического катализа позволяет повысить эффективность методов, применяемых для решения подобных проблем. Ключевая идея фотокатализа заключается в пространственном разделении процесса генерации/сепарации зарядов и реакции окисления-восстановления компонентов электролита. В то время как первый процесс происходит в полупроводнике, второй протекает на границе полупроводник/раствор. Такое разделение позволяет резко увеличить совокупную эффективность за счет высокого квантового выхода фотогенерации в полупроводнике и высокой удельной поверхности коллоида. Широкие возможности дизайна полупроводниковых наноструктур – квантовых точек – делают их интересной платформой для управляемого фотокатализа.

В лекции будут рассмотрены особенности электронного строения наночастиц полупроводников, определяющие их оптические свойства. При этом особое внимание будет уделено роли размерного эффекта, который характеризуется зависимостью физических свойств (параметры кристаллической решетки, ширина запрещенной зоны, фононные спектры, кинетические параметры носителей и т.п.) от размера частицы. Кроме того, будут рассмотрены физические принципы генерации носителей на поверхности объемного полупроводника с учетом наличия фазовой границы и связанных с ней изменений зонной структуры, а также отличия фотоэлектрохимических свойств квантоворазмерных частиц от массивного материала. В качестве примеров предлагаются полупроводниковые квантовые точки типа  $A_2B_6$  и перовскитные КТ, являющиеся перспективными материалами для фотоэлектрохимического запасаения солнечной энергии.

*Работа выполнена в рамках государственного задания Министерства науки и высшего образования РФ (FSRZ-2020-0008).*

# Активные и термостабильные металл-оксидные катализаторы: фундаментальные аспекты каталитического действия

А. И. Боронин\*

*Институт катализа СО РАН им. Г.К. Борескова*

\*boronin@catalysis.ru

Катализаторы реакции окисления СО с использованием Pt(Pd)/CeO<sub>2</sub> композиции, несмотря на их высокую активность, характеризуются недостаточно широким температурным интервалом действия и невысокой термической стабильностью, которые требуются для функционирования трех-маршрутных катализаторов. Таким образом, наиболее актуальными задачами при создании катализаторов нейтрализации нового поколения являются низкотемпературная активность в реакции окисления СО, а также расширение термической устойчивости катализаторов вплоть до 1000 °С и выше при сохранении каталитических характеристик низкотемпературного окисления. С фундаментальной точки зрения в отношении катализаторов МПГ/CeO<sub>2</sub> (МПГ-металлы платиновой группы) до сих пор в литературе идет обширная дискуссия об оптимальном устройстве активных центров как в шкале «наночастицы-кластеры-одноионные центры-твердые растворы», так и в шкале «металл-оксид». В работе на примере катализаторов Pt/CeO<sub>2</sub> и Pd/CeO<sub>2</sub>, а также катализаторов модифицированных оловом Pt(Pd)/SnO<sub>2</sub>-CeO<sub>2</sub> рассмотрены фундаментальные аспекты формирования термически стабильных фаз и активных центров поверхности реакции окисления СО. Для обсуждения функциональных свойств катализаторов использовался широкий набор структурных (РФА, ПЭМВР, EXAFS/XANES), спектральных (РФЭС, СКР) и кинетических (ТПР-СО+О<sub>2</sub>, ТПР-СО, ТПР-Н<sub>2</sub>) методов исследования.

Для повышения термостабильности катализаторов на основе оксида церия традиционно используется два подхода: а) допирование решетки CeO<sub>2</sub> стабилизирующими допантами (наиболее известные - Zr, La) или б) нанесение CeO<sub>2</sub> и активного компонента на поверхность термически- и механически- стабильного носителя ( $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, кордиерит, металлические сетки). В данной работе в качестве основного перспективного подхода обсуждается промежуточный вариант встречного соосаждения по технологии *one pot*. Такой подход подразумевает одновременно как возможность допирования оксида церия, так и стабилизацию наночастиц CeO<sub>2</sub> на поверхности гетерофазного носителя при расслоении систем в ходе термической активации. По сравнению с катализаторами Pd/Ce модифицированный катализатор Pd/CeSn позволил не только сохранить свойство низкотемпературного окисления СО (НТО СО), но и увеличить активность НТО СО при прокаливании при 900-1000 °С. Этот термоактивирующий эффект является новым для МПГ/CeO<sub>2</sub> и природа термоактивации детально обсуждается.

Расширение температурного окна активности катализаторов в сторону температур ниже комнатной рассмотрено на примере различных перспективных каталитических системы на основе МПГ и оксидов TiO<sub>2</sub>, CeO<sub>2</sub>, а также углеродных наноматериалов (УНМ). Для катализаторов Pt/CeO<sub>2</sub> надежно установлено, что при низком содержании платины эффект НТО СО отсутствует за счет сильной стабилизации ионов Pt<sup>2+</sup> в плоскоквадратном окружении 4 атомов кислорода. Увеличение загрузки платины выше 8%вес приводит к формированию ассоциатов таких одноионных [Pt<sup>2+</sup>O<sub>4</sub>] фрагментов в виде кластеров PtO<sub>x</sub>, обладающим аномально высокой каталитической активностью (АНТО СО) при температурах ниже 0 °С. Обсуждается, что в катализаторах с выраженным свойством АНТО СО требуется не только повышенная концентрация платины, но и происходит формирование специфичных структур, включающих ионы Pt<sup>2+</sup> и Pt<sup>4+</sup>. Для систем Me/УНМ расчеты методом DFT дают теоретическое предсказание высокой каталитической активности реакции окисления СО при использовании *single atom* центров по механизмам TER и TLH.

*Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования РФ в рамках государственного задания Института катализа СО РАН (проект АААА-А21-121011390053-4), а также при частичной поддержке РФФ (проект №21-13-00094).*

# Исследование механизмов активации пероксида водорода как ключ к созданию эффективных гетерогенных катализаторов для селективного жидкофазного окисления

О. А. Холдеева\*

*Федеральный исследовательский центр «Институт катализа им. Г.К. Борескова Сибирского отделения Российской академии наук», Новосибирск, Россия*

\*khold@catalysis.ru

Катализаторы, содержащие Ti(IV), Nb(V) и Zr(IV) центры, привлекают широкое внимание благодаря своей способности осуществлять реакции селективного жидкофазного окисления с применением «зеленого» окислителя - пероксида водорода [1]. Однако механизмы их каталитического действия пока остаются предметом многочисленных дискуссий [1, 2]. В данной лекции обобщены результаты работ, в которых замещенные полиоксвольфраматы структуры Линдквиста  $[MW_5O_{18}]^{n-}$  ( $MW_5$ ) ( $M = Ti, Nb$  и  $Zr$ ) были успешно использованы в качестве молекулярных моделей для выяснения механизмов активации  $H_2O_2$  [3-5]. С применением спектроскопических, кинетических, изотопных и теоретических методов установлена ключевая роль протонов в образовании активных форм окислителя – гидропероксокомплексов ‘MOOH’, ответственных за перенос атома кислорода, и снижении активационного барьера эпоксидирования, который уменьшается в ряду:  $Ti(IV) > Nb(V) > Zr(IV)$ . Показано, что размер атома гетерометалла M и его координационное окружение существенно влияют на строение ‘MOOH’ и механизм переноса кислорода. Если для Ti(IV) обычно преобладает перенос  $\beta$ -кислорода с 6-координированного гидропероксокомплекса  $Ti(\eta^1-OOH)$ , то для более крупных Nb(V) и Zr(IV) возможно образование 7-координированных частиц  $Nb(\eta^2-OOH)$  и  $Zr(\eta^2-OOH)$ , для которых перенос  $\alpha$ -кислорода становится энергетически более выгодным. Особенностью  $ZrW_5$  также является близкая основность атома кислорода пероксогруппы и мостикового кислорода Zr-O-W, что уменьшает вероятность образования малоактивных тупиковых пероксоформ  $NM(\eta^2-OO)$ , характерных для  $TiW_5$  и  $NbW_5$ . Установленные различия в строении активных частиц и механизмах переноса кислорода позволяют объяснить целый ряд особенностей поведения гетерогенных Ti-, Nb- и Zr-содержащих катализаторов и дать рекомендации по их оптимальному синтезу и применению.

*Работа была поддержана совместным грантом Российского фонда фундаментальных исследований (grant 20-53-10008) и The Royal Society (grant IEC\R2\192205).*

## Список литературы

1. M.G. Clerici, O.A. Kholdeeva, Eds. Wiley: Hoboken, New Jersey, **2013**.
2. I.D. Ivanchikova, I.Y. Skobelev, N.V. Maksimchuk, E.A. Paukshtis, M.V. Shashkov, O.A. Kholdeeva, *J. Catal.*, **2017**, 356C, 85–99.
3. N.V. Maksimchuk, G.M. Maksimov, V.Yu. Evtushok, I.D. Ivanchikova, Yu.A. Chesalov, R.I. Maksimovskaya, O.A. Kholdeeva, A. Solé-Daura, J. M. Poblet, J. J. Carbó, *ACS Catal.*, **2018**, 8, 9722–9737.
4. N.V. Maksimchuk, I.D. Ivanchikova, G.M. Maksimov, I.V. Eltsov, V.Yu. Evtushok, O.A. Kholdeeva, D. Lebbie, R.J. Errington, A. Solé-Daura, J.M. Poblet, J.J. Carbó, *ACS Catal.*, **2019**, 9, 6262–6275.
5. N.V. Maksimchuk, V.Yu. Evtushok, O.V. Zalomaeva, G.M. Maksimov, I.D. Ivanchikova, Yu.A. Chesalov, I.V. Eltsov, P.A. Abramov, T.S. Glazneva, V.V. Yanshole, O.A. Kholdeeva, R.J. Errington, A. Solé-Daura, J.M. Poblet, J.J. Carbó, *ACS Catal.*, **2021**, 11, 10589–10603.

# Фотокатализаторы на основе $g\text{-C}_3\text{N}_4$ для процессов получения водорода под действием видимого света

А. В. Журенок<sup>1</sup>, Д. Б. Васильченко<sup>1,2</sup>, Е. А. Козлова<sup>1,\*</sup>

<sup>1</sup>Федеральный исследовательский центр «Институт катализа им. Г.К. Борескова Сибирского отделения Российской академии наук», Новосибирск, Россия

<sup>2</sup>Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН, Новосибирск, Россия

\*kozlova@catalysis.ru

Тенденция к сокращению легкодоступных запасов высококачественного ископаемого углеродсодержащего сырья определяет острую необходимость освоения доступных альтернативных и, прежде всего, возобновляемых источников энергии. При этом одним из наиболее перспективных направлений развития энергетики будущего может стать развитие солнечной энергетики. Особо привлекательным в этой области считается процесс фотокаталитического получения водорода под действием видимого света, поскольку в данном случае осуществляется трансформация солнечной энергии в энергию химических связей. Уникальные свойства водорода позволяют считать его универсальным и наиболее экологически чистым химическим энергоносителем, пригодным для использования практически в любых типах тепловых двигателей и многих иных видах электрогенерирующих устройств. С этой точки зрения разработка новых эффективных технологий получения водорода является актуальным для решения, по крайней мере, локальных задач водородной энергетики [1].

Основным фактором, сдерживающим практическое использование фотокаталитических процессов является отсутствие эффективных и одновременно стабильных гетерогенных фотокатализаторов, функционирующих под действием видимого света, составляющего около 43% солнечного спектра. В последнее время больше внимание исследователей привлекает графитоподобный нитрид углерода  $g\text{-C}_3\text{N}_4$ . Данный материал обладает свойствами полупроводника с шириной запрещенной зоны 2.7 эВ, и положениями валентной зоны и зоны проводимости, подходящими для фотокаталитического разложения воды [2]. Разрабатывают различные подходы к увеличению активности фотокатализаторов на основе  $g\text{-C}_3\text{N}_4$ . Основной стратегией здесь является создание систем с межфазными гетеропереходами. Широкое применение нашел синтез  $g\text{-C}_3\text{N}_4$  с использованием различных темплатов для получения материалов с развитой пористой структурой [1].

Одним из распространенных методов повышения активности  $g\text{-C}_3\text{N}_4$ , является нанесение металлических сокатализаторов на поверхность полупроводников, что приводит к пространственному разделению электрон-дырочных пар. Традиционно в качестве сокатализаторов используются благородные металлы и их соединения, особенно металлы платиновой группы. Соответственно, возникает задача создания активных фотокатализаторов с низким содержанием благородных металлов, что может быть достигнуто за счет высокой дисперсности частиц сокатализатора и их взаимодействием с полупроводниковым носителем.

В настоящем докладе проведен сравнительный анализ основных синтетических подходов для модификации графитоподобного нитрида углерода и сделаны выводы о наиболее эффективных методах повышения фотокаталитической активности  $g\text{-C}_3\text{N}_4$  в реакции получения водорода под действием видимого света.

*Работа поддержана грантами РФФ № 21-13-00314, РФФИ № 20-33-70086 и Президента РФ МД-79.2020.3.*

## Список литературы

1. E.A. Kozlova, V.N. Parmon, *Russ. Chem. Rev.*, **2017**, 86, 870–906.
2. S. Ye, R. Wang, M.-Z. Wu, Y.-P. Yuan, *Appl. Surf. Sci.*, **2015**, 358, 15–27.

# Лазерная абляция, как метод синтеза модельных катализаторов для фотокатализа и каталитической переработки возобновляемого сырья

В. А. Светличный\*

*Томский Государственный Университет, Томск, Россия*

*\*v\_svetlichnyi@bk.ru*

Катализаторы – важный элемент химических технологий. Они играют определяющую роль при производстве большинства продуктов химической промышленности, включая нефтехимию и вторичную переработку сырья. Катализаторы используются для снижения токсичных выбросов в окружающую среду, очистки воздуха (от выхлопных газов, бактерий и вирусов, органики) и воды (от органики, тяжелых металлов и т.д.). Новое важное направление, где используются катализаторы, это возобновляемая энергетика, в т.ч. фото и фотоэлектрокаталитическое получение водорода. Очевидно, что конкурентные преимущества получают те, кто использует наиболее эффективные и недорогие катализаторы. Поэтому создание новых революционных каталитических материалов требует развитие технологий синтеза, которые позволяют получать наноматериалы с совокупностью контролируемых параметров. Новые подходы к синтезу важны, как при масштабном промышленном производстве, так и на стадии поисковых исследований.

В последнее время для синтеза катализаторов все чаще стали использовать импульсную лазерную абляцию (ИЛА) [1]. ИЛА позволяет эффективно влиять на процессы синтеза, а также реализовывать экстремальные условия, запуская химические процессы недоступные другим методам. В результате можно получить как однородные, так и неоднородные многокомпонентные наноструктуры, в т.ч. в неравновесных состояниях. ИЛА обладает рядом преимуществ по сравнению с традиционными методами «мокрой» химии, дополняя и расширяя возможности синтеза. Повышение производительности ИЛА до приемлемых объемов получаемых катализаторов делает этот метод перспективным не только для научных исследований, но и при промышленном синтезе катализаторов для ряда приложений [2].

В настоящей работе проведен обзор разнообразных подходов к синтезу наноструктур с использованием мощного импульсного лазерного излучения. Рассмотрены существующие в данной области лазерные методологии получения наночастиц, включая синтез как металлов и чистых оксидных фаз, так и создание нетрадиционных структур: дефектных или легированных оксидов, неравновесных соединений, металл-оксидных структур ядро-оболочка, других анизотропных морфологий [3]. Рассмотрение направлено на определение перспектив и уникальных возможностей лазерного синтеза и обработки коллоидов с фокусом на применение в катализе, учитывая множество сложных структур, доступных для получения с помощью лазерных методов.

Также в работе представлены результаты оригинальных исследований по получению ИЛА многокомпонентных металлических и оксидных наноматериалов, которые показали свою эффективность в различных каталитических процессах: низкотемпературном окислении СО и аммиака (Ох-Ме, где Ох оксиды Si, Ce, Sn, Mn, Ti, Al, W, а Ме – Ag, Au, Pt, Pd, Cu), селективном окислении нитрофенола (Pt-Ag), глицерина и пропиленгликоля (Au-Ag, Pd-Ag, Pt-Ag, Pd-Au), а также при фотокаталитическом разложении органических загрязнителей и получении водорода (BSO, TiO<sub>2</sub>-Ме, ZnO-Ме, где Ме – Pt, Pd, Au, Ag.), других каталитических процессах.

*Работа была поддержана грантом РФФ № 19-73-30026.*

## Список литературы

1. R.C. Forsythe, C.P. Cox, M.K. Wilsey, A.M. Müller, *Chem. Rev.*, **2021**, 121, 7568–7637.
2. R. Streubel, S. Barcikowski, B. Gökce, *Opt. Lett.*, **2016**, 41, 1486–1489.
3. V. Amendola, D. Amans, Y. Ishikawa, N. Koshizaki, S. Scirè, G. Compagnini, S. Reichenberger, S. Barcikowski, *Chem. Eur. J.*, **2020**, 26, 9206–9242.



# Постерные доклады

# Ammonia decomposition catalysts Ru/C for hydrogen generation

V. A. Borisov<sup>1,2,\*</sup>, I. A. Sidorchik<sup>1,2</sup>, A. I. Juck<sup>2</sup>, K. N. Iost<sup>1</sup>, D. A. Shlyapin<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Center of New Chemical Technologies BIC, Boreskov Institute of Catalysis, Omsk, Russia

<sup>2</sup>Omsk State Technical University, Omsk, Russia

\*borisovtiger86@mail.ru

The result of the functioning of the current energy system is the release of huge amounts of CO<sub>2</sub> leading to global warming [1]. Despite the sharp decline in costs for solar and wind technologies, the issue of energy storage, storage and transportation is still not resolved. The energy transition is proposed to be carried out with the help of hydrogen energy, the first mention of which appeared back in 1972 [2]. However, despite the very high energy density by mass (119.7 MJ/kg [3]), hydrogen has a very low energy density by volume (8.96 GJ/m<sup>3</sup>, referred to as liquid fuel [4]), as well as other disadvantages. Ammonia is a very convenient form of storing H<sub>2</sub> in a chemically bound form because it can be stored in liquid form under ambient conditions. Ammonia is the second most widely produced chemical after sulfuric acid, which provides it with a developed infrastructure and good logistics. Despite the fact that there are a huge number of laboratory catalysts for low-temperature decomposition of ammonia, there are still only a few catalysts ready for introduction into industry. The aim of this work was to develop an effective ruthenium catalyst on carbon supports.

The work used heat-treated (1200, 1400, 1600, 1800, 2000, 2200 °C) Sibunit and carbon black with different amounts of pyrocarbon deposited (40, 80, 120, 160, 200, 260, 300 %). The specific surface area of Sibunit after treatment decreased by an order of magnitude: from 303 m<sup>2</sup>/g for the initial Sibunit (Sib20) to 29 m<sup>2</sup>/g for Sib2200. The specific surface area of carbon black with 40 % pyrocarbon (TP40) is 128 m<sup>2</sup>/g, and that of TP300 is 29 m<sup>2</sup>/g.

According to XRD, the Sibunit structure is ordered: the number of graphite layers increases threefold for Sib2200 as compared to the initial Sibunit, and the crystallite sizes increase from 3.0 to 8.8 nm for Sib2200. Raman spectra show the same thing: The I<sub>D</sub>/I<sub>G</sub> ratio decreases from 1.59 for Sib 20 to 1.18 for Sib2200, the intensity of the 2D line increases significantly. EPR and XPS also show a significant ordering of the Sibunit structure. In the sample of 4% Ru/Sib20, Sibunit particles have a close to spherical shape with a wall thickness of 10 to 30 nm, in the sample on the Sib1400 support, the particles have a rounded shape with a wall thickness of 15 to 22 nm, while the wall thickness is more constant, the walls are more dense. In Sib2200, the shape of Sibunit particles approaches a polyhedron with clear angles and a shell thickness of 5-20 nm.

According to the results obtained, the conversion of NH<sub>3</sub> increases with an increase in the calcination temperature of the carrier by 2.5 times (from Sib20 to Sib2200). Already for Sub 1200, the specific activity increases by 1.7 times from 10 mmol NH<sub>3</sub>/(g<sub>cat</sub>•min) for catalysts of 4% Ru/Sib20 to 17 mmol NH<sub>3</sub>/(g<sub>cat</sub>•min) for 4% Ru/Sib20. The specific activity of 4% of the Ru/Sub 2200 catalyst is 24 mol NH<sub>3</sub>/(g<sub>cat</sub>•min). In the TP40 and TP300 samples, the activity is 19.9 and 18.2 mmol NH<sub>3</sub>/(g<sub>cat</sub>•min), respectively.

Thus, for the preparation of effective catalysts for the decomposition of ammonia, both expensive heat-treated Sibunit and cheap carbon black with different pyrocarbon content can be used.

*The work was made with the financial support of the Ministry of Science and Higher Education of the Russian Federation in the framework of the state task of the BIC. Project AAAA-A21-121011390009-1.*

## References

1. R. York, S.E. Bell, *Energy Res. Soc. Sci.*, **2019**, 51, 40–43.
2. J.O.M. Bockris, *Int. J. Hydrogen Energy*, **2013**, 38, 2579–2588.
3. C.M. White, R.R. Steeper, A.E. Lutz, *Int. J. Hydrogen Energy*, **2006**, 31, 1292–1305.
4. A.W.C. van den Berg, C.A. Arean, *Chem. Commun.*, **2008**, 6, 668–681.

# Influence of the temperature and pH on selective glucose oxidation process with Pd<sub>3</sub>:Bi<sub>1</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalyst

M. A. Kovtunov<sup>1,\*</sup>, M. P. Sandu<sup>1,2</sup>, I. A. Kurzina<sup>1</sup>

<sup>1</sup>*Tomsk State University, Tomsk, Russia*

<sup>2</sup>*Siberian State Medical University, Tomsk, Russia*

\*mikhailkovtunov@gmail.com

Alumina-supported Pd<sub>3</sub>:Bi<sub>1</sub> catalyst (where 3:1 indicates the atomic ratio between two metals) was obtained by the method of simultaneous diffusion impregnation using acetic acid solutions Pd(acac)<sub>2</sub> and Bi(ac)<sub>3</sub>. After removing the solvent, the catalyst powders were subjected to temperature treatment in the atmosphere of argon (500 °C), oxygen (350 °C), and hydrogen (500 °C). Metal mass content determined by XRF equals 3.5 % for Pd and 2.4 % for Bi. Particle diameter determined by TEM ranges from 1 to 9 nm with maximum at 4 nm.

The Pd<sub>3</sub>:Bi<sub>1</sub> catalyst was tested in the glucose oxidation reaction for 150 min at pH varied from 6 to 12; the temperature was maintained at 60 °C. The reaction was also conducted without pH control. During uncontrolled pH-process, the reaction proceeded for a short time until pH 3.4 was reached and practically stopped after that. Gluconic acid yield was less than 1%. At pH level 6-7, the conversion of glucose slightly increased and reached 3.6% and 17.1%, respectively. At the same time, in the cases considered, the selectivity towards gluconic acid remains equal to > 99.9 %. It is assumed that in the acidic and neutral medium, the low activity of the catalyst is associated with surface poisoning by oxygen, which leads to the formation of the inactive layer of palladium oxide, or by obtained gluconic acid. pH increase to 8-9 caused a significant conversion increase to 51.0% and 56.6%, respectively. With pH increase to 10-11, the conversion of glucose continued to increase, however, in addition to gluconic acid, fructose was found as a by-product associated with glucose isomerization in alkaline media [1]. At pH 11, the selectivity towards gluconic acid decreased to 80.8%. In a strongly alkaline medium (pH 12), both glucose and reaction products were destroyed, and the selectivity towards gluconic acid was 43.2%. The by-product formation was intensive at this point and was presented by formic, oxalic, and glyoxalic acids, as well as by ethyleneglycol.

Catalytic tests of the Pd<sub>3</sub>:Bi<sub>1</sub> sample were conducted in temperature range from 20 to 60 °C, at pH level 9 and [Glu] : [Pd] ratio of 5000:1. At a temperature of 20 °C (room temperature), the reaction barely proceeded, and by the end the conversion of glucose reached 1.7%. A temperature increase to 30 °C led to an increase of reaction rate by a factor of 4 compared to the reaction conducted at room temperature. In this case, conversion reached 6.9%. At 40 °C, the reaction rate increased another 2.5 times. A temperature increase to 60°C led to glucose conversion value of 56.6%. The highest activity is achieved at 60 °C (~0.26 s<sup>-1</sup>). Within the temperature range of 20-60 °C, the reaction proceeded selectively without any by-product formation or their concentrations were below the detection limit. For 70 °C and 80 °C, formation of fructose as a by-product was observed. At 90 °C the by-product formation became significant and included formic, oxalic, and glyoxalic acids, as well as ethylene glycol. The apparent activation energy was calculated by the graphical method using the Arrhenius equation, which was 67.7 kJ/mol. For activation energy calculation temperature range of 20-60 °C was used since higher temperatures favour intense by-product formation.

*The research work was supported by the grant No. 8.2.02.2020 (Competitiveness Improvement Program of National Research Tomsk State University).*

## References

1. C. Kooyman, K. Vellenga, H.G.J. De Wilt, *Carbohydr. Res.*, **1977**, 54, 33–44.

# Photocatalysts based on cobalt phosphide and graphitic carbon nitride for photocatalytic hydrogen production: optimizing preparation route

A. V. Zhurenok<sup>1</sup>, K. O. Potapenko<sup>1,2</sup>, D. V. Markovskaya<sup>1,2,\*</sup>, E. A. Kozlova<sup>1,2</sup>

<sup>1</sup>*Borshchov Institute of Catalysis, Novosibirsk, Russia*

<sup>2</sup>*Novosibirsk State University, Novosibirsk, Russia*

\*madiva@catalysis.ru

Considering the depletion of the world's fossil-fuel reserves and their uneven distribution, hydrogen-based energy systems have attracted extensive attention. One of the most interesting ways of hydrogen production is photocatalysis over semiconductor materials [1]. Among them, graphitic carbon nitride is paid the special attention to the researchers due to its chemical and thermal stability and suitable band positions for different photocatalytic reactions [1]. To enhance its catalytic activity Pt or other noble metals are deposited. High cost is known to restrict its practical application. However, there are several compounds such as cobalt phosphides having a metal-like structure and allowing one to effectively separate the photoinduced charges [2, 4, 5]. Nowadays, some preparation methods of  $\text{Co}_x\text{P}_y$  synthesis are described [2, 4, 5]: thermal decomposition, photochemical reduction, and hydrothermal methods. The aim of this work is a comparative study of all mentioned methods for preparation of  $\text{Co}_x\text{P}_y/\text{g-C}_3\text{N}_4$  for photocatalytic hydrogen production under visible light irradiation and choosing the best one.

The pristine  $\text{g-C}_3\text{N}_4$  was prepared by the thermal decomposition of melamine at 550 °C during 2 h [3]. For several experiments, cobalt hydroxide was deposited on the  $\text{g-C}_3\text{N}_4$  surface. The thermal phosphorylation was conducted over  $\text{Co}(\text{OH})_2/\text{g-C}_3\text{N}_4$  sample with presence of  $\text{NaH}_2\text{PO}_2$  at 300 °C heating in nitrogen atmosphere during 1 h [2]. The photochemical reduction of  $\text{CoCl}_2$  with presence of  $\text{C}_3\text{N}_4$  and  $\text{NaH}_2\text{PO}_2$  was realized under visible light illumination ( $\lambda = 450$  nm) [4]. The hydrothermal route was autoclaving the mixture of  $\text{g-C}_3\text{N}_4$ ,  $\text{CoCl}_2$  and P at 200 °C during 10 h [5]. Photocatalytic activity was measured in 10 vol. % of triethanolamine basic solution (0.1 M NaOH) under visible light irradiation ( $\lambda = 450$  nm) [3]. Additionally, the photoelectrochemical tests were conducted in two-electrode cell, the tested samples served as a worked electrode,  $\text{Cu}_2\text{S}/\text{brass}$  was a counter electrode, the electrolyte consisted of 1 M  $\text{Na}_2\text{S}_n + 0.1$  M NaCl [6].

The thermal phosphorylation demonstrated the best results: the catalytic activity was  $156 \mu\text{mol g}^{-1} \text{h}^{-1}$  while the platinumized graphitic carbon nitride showed  $216 \mu\text{mol g}^{-1} \text{h}^{-1}$ . The sample prepared by hydrothermal route was less active. No hydrogen was measured over the sample prepared by the photochemical reduction method. In the experimental conditions cobalt phosphate was formed, the addition of ethanol or barium chloride did not change this result. The photoelectrochemical tests coincided with the photocatalytic activities: the most active sample was  $\text{Co}_2\text{P}/\text{g-C}_3\text{N}_4$  prepared by the thermal phosphorylation method.

Finally, in this study it was shown that thermal phosphorylation is the optimal method for cobalt phosphide preparation. The obtained photocatalyst was comparable in catalytic activity with the platinumized one.

*This research was funded by RFBR and Novosibirsk region, project number 20-43-543012.*

## References

1. E.A. Kozlova, V.N. Parmon, *Russ. Chem. Rev.*, **2017**, 86, 870–906.
2. H. Li, J. Zhao, Y. Geng, Z. Li, Y. Li, J. Wang, *Appl. Surf. Sci.*, **2019**, 496, 143738.
3. A.V. Zhurenok, T.V. Larina, D.V. Markovskaya, S.V. Cherepanova, E.A. Mel'gunova, E.A. Kozlova, *Mendeleev Commun.*, **2021**, 31, 157–159.
4. Y. Dong, L. Kong, G. Wang, P. Jiang, N. Zhao, H. Zhang, *Appl. Catal. B*, **2017**, 211, 245–251.
5. B. Wang, X. Huang, Z. Zhu, H. Huang, J. Dai, *Appl. Nanosci.*, **2012**, 2, 481–485.
6. D.V. Markovskaya, A.V. Zhurenok, S.V. Cherepanova, E.A. Kozlova, *Appl. Surf. Sci. Adv.*, **2021**, 4, 100076:1–8.

# Modeling Pd<sub>3</sub>:Bi<sub>1</sub> nanoclusters and predicting their catalytic activity in the glucose oxidation reaction into gluconic acid

M. P. Sandu<sup>1,2,\*</sup>, M. A. Kovtunov<sup>1</sup>, V. S. Baturin<sup>3</sup>, I. A. Kurzina<sup>1</sup>

<sup>1</sup> National Research Tomsk State University, Tomsk, Russian Federation

<sup>2</sup> Siberian State Medical University, Tomsk, Russian Federation

<sup>3</sup> Vernadsky Institute of Geochemistry and Analytical Chemistry of Russian Academy of Sciences, Moscow, Russian Federation

\*mpsandu94@gmail.com

Samples with a given atomic ratio Pd<sub>3</sub>:Bi<sub>1</sub>, Pd<sub>5</sub>:Bi<sub>2</sub>, Pd<sub>2</sub>:Bi<sub>1</sub>, Pd<sub>1</sub>:Bi<sub>1</sub>, and Pd<sub>1</sub>:Bi<sub>2</sub> supported on  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> were obtained by the method of simultaneous diffusion impregnation from acetic acid solutions of the precursors Pd(acac)<sub>2</sub> и Bi(ac)<sub>3</sub> [1]. Palladium supported on  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> was prepared as a reference sample. After removing the solvent, the catalyst powders were subjected to temperature treatments in an atmosphere of argon (500 °C), oxygen (350 °C), and hydrogen (500 °C). The total amount of supported metals on the support surface was ~ 4-6.6 wt. %. It was found by TEM that an increase in the amount of introduced bismuth relative to palladium leads to the formation of large aggregates with an average particle diameter of > 50 nm. This phenomenon is probably associated with the sintering of bismuth and palladium particles during heat treatment due to the low melting point of bismuth (271 °C) [2], while in the Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and Pd<sub>3</sub>:Bi<sub>1</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> samples, the particles have an average size of 4 nm.

The evolutionary «USPEX» algorithm [3] and the «VESTA» software package were used to theoretically predict the structural characteristics of nanoclusters with given ratios. The introduction of bismuth to palladium leads to its localization on the bimetallic particle surface. First, the inverted crown-jewel morphological structure is formed, when the basic metal atoms appear on the atoms surface of the precious metal. The tendency of bismuth to diffuse onto the formed particle surface may be due to its lower surface energy compared to palladium [4]. This feature is important for the catalytic process, since the affinity of bismuth for oxygen is higher [5] than that of palladium, and, therefore, bismuth will protect the catalyst active surface from oxidative poisoning.

The obtained catalysts were investigated in the glucose oxidation reaction into gluconic acid at a molar ratio of [Glu]:[Pd] = 5000, a temperature of 60 °C, and a pH of 9. In a catalytic test of the Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> reference sample, 29.1% of glucose was converted to gluconic acid at a selectivity of 93.1%. The highest glucose conversion values (56.6%) with a selectivity for the desired product > 99.9% were observed in the presence of a catalyst with a lower bismuth content corresponding to the stoichiometric Pd<sub>3</sub>:Bi<sub>1</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Testing the sample with the highest bismuth content Pd<sub>1</sub>:Bi<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> showed that the glucose conversion was comparable to that achieved in the presence of Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (27.8%). An increase in the proportion of introduced bismuth to 66.6 at. % with respect to the total atomic metals loading in the case of Pd<sub>1</sub>:Bi<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> led to blocking of active centers and, as a consequence, low catalytic activity of the sample.

*The research work was supported by the grant No. 8.2.02.2020 (Competitiveness Improvement Program of National Research Tomsk State University).*

## References

1. M.P. Sandu, V.S. Sidelnikov, A.A. Geraskin, A.V. Chernyavskii, I.A. Kurzina, *Catalysts*, **2020**, 10, 271.
2. Y. Wang, Y. Xia, *Nano letters*, **2004**, 4, 2047–2050.
3. A.R. Oganov, A.O. Lyakhov, M. Valle, *Acc. Chem. Res.*, **2011**, 44, 227–237.
4. W.R. Tyson, W.A. Miller, *Surface Science*, **1977**, 62, 267–276.
5. M. Besson, F. Lahmer, P. Gallezot, P. Fuertes, G. Fleche, *Journal of catalysis*, **1995**, 152, 116–121.



# Levulinic acid hydrogenation into $\gamma$ -valerolactone over Ru catalysts in water

V. V Sychev<sup>1,\*</sup>, A. O. Eremina<sup>1</sup>, O. P. Taran<sup>1,2</sup>

<sup>1</sup>*Institute of Chemistry and Chemical Technology SB RAS, Krasnoyarsk, Russia*

<sup>2</sup>*Siberian Federal University, Krasnoyarsk, Russia*

\*sychev.vv@icct.krasn.ru

Gamma-valerolactone (GVL) is a platform molecule, which expresses a great potential. GVL derived from carbon-neutral biomass and allows synthesis of chemicals, usually obtained from fossil resources. GVL is considered a promising solvent, feedstock for biofuels, biopolymers production and finds application in the food and pharmaceutical industries [1].

For the process of direct hydrogenation (the use of molecular H<sub>2</sub>) of levulinic acid (LA) and alkyl-levulinates (AL), Ru-based catalysts are the most commonly used due to relative affordability of Ru among other Pt-group metals and maximum selectivity in respect to GVL [1]. The research usually implements the use of Ru-catalysts with a high content of the active component (5 wt.%) dispersed on supports having micropores in their structure, which in the liquid-phase LA to GVL hydrogenation can be a serious drawback, preventing reagents transport to catalytically active sites and products backwards.

This work is focusing on the development of solid Ru-based catalysts (1-3 Ru wt.%) dispersed on a mesoporous, graphite-like carbon material (CM) Sibunit-4 and study of the catalytic process of direct hydrogenation of LA and AL to GVL involving synthesized catalysts.

A series of Ru/C catalysts with different textural and acidic properties have been prepared by incipient wetness impregnation method [2,3] using initial and oxidized carbon supports. Catalysts were characterized by TEM, N<sub>2</sub> adsorption, XPS, pH<sub>pzc</sub>.

The efficacy of the Ru/C catalyst based on carbon material of the Sibunit series has been demonstrated in the process of LA hydrogenation to GVL. The maximum obtained GVL yield exceeded 98 mol. %. The increase of the support acidity, caused by an increase in the temperature of the oxidative treatment of carbon material, resulted in an increase in the reaction rate and a decrease in the yield of GVL, due to a decrease in the selectivity of the process, while maintaining high values of LA conversion. The increase of the support acidity presumably is capable of accelerating the reaction rate both at the stage of hydrogenation of the ketone group and at the stage of the intramolecular lactonization [4].

The study of the ruthenium content influence on the process of direct hydrogenation of LA to GVL demonstrated that with an increase of Ru content from 0.5 to 2 wt. %, there is an increase in the conversion of LA (from 61 to 99 mol.%), and GVL yield (from 60 to 98 mol.%). Further increase of Ru content up to 3 wt.% has led to GVL yield drop to 92 mol.%.

Repeated catalytic testing demonstrated that the obtained Ru/C catalysts based on the mesoporous graphite-like material Sibunit-4 are stable in an aqueous medium and retain catalytic activity without noticeable decrease after 3 cycles at 160 °C for 3 h.

*This work was supported by the RFBR grant 20-03-00636.*

## References

1. D.M. Alonso, J.A. Dumesic, S.G. Wettstein, *Green Chem.*, **2013**, 15, 584–595.
2. D.P. Minh, G. Aubert, P. Gallezot, M. Besson, *Applied Catalysis B: Environ.*, **2007**, 73, 236–246.
3. O.P. Taran, C. Descorme, E.M. Polyanskaya, A.B. Ayusheev, M. Besson, V.N. Parmon, *Catalysis in Industry*, **2013**, 5, 164–174.
4. A.M.R. Galletti, C. Antonietti, V. De Luise, M. Martinelli, *Green Chem.*, **2012**, 14, 688–694.

# Ag and CeO<sub>2</sub> supported on graphene oxide as a catalyst for room-temperature 4-nitrophenol reduction

A. V. Taratayko\*, G. V. Mamontov

Tomsk State University, Tomsk, Russia

\*taratayko1997@mail.ru

Green chemistry is a research area of chemical science that addresses the challenges in material and technology design for both energy-efficient manufacturing and environment protection. The Ag-based nanocatalysts are in the focus of green chemistry approach as advantageous systems due to relatively low cost, low-temperature activity, nontoxicity, and facile preparation and modification procedures [1, 2]. The CeO<sub>2</sub> addition to the Ag-containing catalytic systems enhances the catalytic activity because of the metal–support interaction that results in the interfacial charge transfer and synergistic action of the metal and oxide active sites [3, 4]. Graphene is a two-dimensional carbon nanomaterial with a uniform slit-like microporous structure and high surface area (up to 1500 m<sup>2</sup>/g). Graphene and its derivatives (e.g., graphene oxide (GO), reduced graphene oxide (RGO)) are considered promising environmentally benign adsorbents and catalyst supports [5, 6]. This work aims to prepare the Ag-CeO<sub>2</sub>/GO system and study the synergetic effect of the active components on the catalytic activity in the 4-nitrophenol (4-NP) reduction into 4-aminophenol (4-AP) under mild conditions.

Graphene oxide (GO) was prepared by the modified Hummers' method [7] from graphite powder. Silver- and/or ceria-containing catalysts (Ag/GO, CeO<sub>2</sub>/GO, Ag-CeO<sub>2</sub>/GO) were synthesized using the deposition-precipitation technique. The nominal loadings of silver and ceria in the catalysts were 5 and 10 wt.%, respectively. The synthesized samples were characterized by a set of physical-chemical methods: XRD, TGA-DSC, low-temperature N<sub>2</sub> sorption, UV-vis and Raman spectroscopies. Catalytic activity of the samples was tested in 4-NP reduction into 4-AP by sodium borohydride (NaBH<sub>4</sub>) as a reducing agent at room temperature and atmospheric pressure in water medium.

According to the TGA results, in the oxidizing medium the synthesized GO support decomposes via two characteristic steps at 200 °C (decarboxylation) and 600 °C (combustion) indicating the graphene oxide structure. The combustion temperature region is shifted towards lower temperatures for Ag/GO, CeO<sub>2</sub>/GO, and Ag-CeO<sub>2</sub>/GO samples since the active components catalyze the support combustion. The XRD data also indicate the GO formation by the diffraction peak at  $2\theta \approx 11^\circ$  that is attributed to (002) plane of the hexagonal GO lattice. Contrary to the pristine support, the Ag- and/or CeO<sub>2</sub>-containing catalysts do not show this peak due to the wedging and distortion of layered GO structure by silver and ceria particles. According to XRD data, the average size of Ag and CeO<sub>2</sub> nanoparticles is 30.5 and 5.6 nm, respectively. No catalytic reaction occurs without the catalyst. The pristine support (GO) and the CeO<sub>2</sub>/GO sample show rather low catalytic activity in the process, while the Ag-containing samples (Ag/GO and Ag-CeO<sub>2</sub>/GO) are active, with the latter showing superior activity.

Therefore, the employed synthesis techniques allowed modifying the properties of silver species to obtain the Ag-CeO<sub>2</sub>/GO catalyst that was an efficient system for catalytic processes, especially for the reduction of nitroaromatic compounds at room temperature and ambient pressure in water medium.

*This work was supported by the grant of President of Russian Federation, grant № 075-15-2021-261.*

## References

1. C. Wen, A. Yin, W.-L. Dai, *Appl. Catal. B*, **2014**, 160–161, 730–741.
2. G. Liao, Y. Gong, L. Zhong, J. Fang, L. Zhang, Z. Xu, H. Gao, B. Fang, *Nano Res.*, **2019**, 12, 2407–2436.
3. M.V. Grabchenko, G.V. Mamontov, V.I. Zaikovskii, V. La Parola, L.F. Liotta, O. V. Vodyankina, *Appl. Catal. B*, **2020**, 260, 118148.
4. A. Taratayko, Yu. Larichev, V. Zaikovskii, N. Mikheeva, G. Mamontov, *Catal. Today*, **2021**, 375, 576–584.
5. M. Yusuf, M. Kumar, M.A. Khan, M. Sillanpaa, H. Arafat, *Adv. Colloid Interface Sci.*, **2019**, 273, 102036.
6. C. Prasad, Q. Liu, H. Tang, G. Yuvaraja, J. Long, A. Rammohan, G.V. Zyryanov, *J. Mol. Liq.*, **2020**, 297, 111826.
7. W.S. Hummers, R.E. Offeman, *J. Am. Chem. Soc.*, **1958**, 80, 1339.

# Influence of the amount of modified linker precursor to UiO-66-NH<sub>2</sub> synthesis

K. L. Timofeev\*, T. S. Kharlamova, O. V. Vodyankina

Tomsk State University, Tomsk, Russia

\*kvintkl@gmail.com

Most of the valuable organic compounds are currently produced from depleting fossil fuels resources [1]. The application of biomass becomes promising due to the high sustainability of the feed as well as opportunity to synthesize a wide spectrum of compounds. Thus, biomass conversion is accompanied by the formation of valuable side products during the refining, such as 5-hydroxymethylfurfural (HMF) [2]. However, for realization of fully waste-free process potential, the use of catalytic systems is mandatory. For this, a large number of catalysts was investigated and synthesized, which can be divided into noble metal-containing and non-noble metal systems. These catalyst systems have their advantages and disadvantages, which helps to design an efficient catalyst for target reaction.

For supported metal catalysts, the choice of a support is key aspect of the design due to its acid-base or redox properties as well as possible metal-support interactions affecting the catalyst performance. Besides, the physical properties of support including specific surface area, the temperature of destruction etc. should also be considered [3].

Recently, the metal organic frameworks (MOFs) have attracted much interest in many applications due to their high porosity, diverse structures, and controllable chemical structures. Besides properties typical for highly porous structured materials such as the sieve effect, MOFs have several unique features. MOFs consist of metal ions or clusters and organic linkers. So, each of these parts brings new properties into MOF and their combining may lead to whole new properties of MOF.

The present work is devoted to the study of the physical and chemical properties of NH<sub>2</sub>-modified UiO-66 used as support for Pd catalyst for HMF oxidation. Unmodified UiO-66 and fully or partially NH<sub>2</sub>-modified UiO-66-NH<sub>2</sub> samples were synthesized by hydrothermal method using ZrO(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·xH<sub>2</sub>O as Zr-precursor and terephthalic acid and/or aminoterephthalic acid as linker. Hydrochloric acid and dimethylformamide (DMF) are used as modulator and solvent respectively. The samples prepared were studied by low temperature nitrogen sorption, XRD, and IR-spectroscopy.

According to XRD data, both unmodified and fully modified samples are characterized by the presence of crystalline phase with UiO-66 structure. The low temperature nitrogen sorption data indicates that the unmodified UiO-66 sample is characterized by a bimodal pore distribution with pores diameters around 0.6 nm and 0.9 nm and high specific surface area of 1100-1300 m<sup>2</sup>/g, which well agrees with previous studies [4]. The modified UiO-66-NH<sub>2</sub> sample contains predominantly narrow pores with 0.5-0.6 nm diameter. The specific surface area of the UiO-66-NH<sub>2</sub> sample is ~700 m<sup>2</sup>/g, which is significantly lower than for unmodified UiO-66 sample. These results can be attributed to additional crosslinking within pore volume via formation of -NH-C(=O)- bonds between linkers. To clarify this suggestion a series of partially modified UiO-66-NH<sub>2</sub> samples prepared using a mixture of modified and unmodified terephthalic acid with different molar ratios (0.25:0.75, 0.5:0.5, 0.75:0.25) was additionally studied.

The results on XRD, low temperature nitrogen sorption and IR-spectroscopy study of the partially modified UiO-66-NH<sub>2</sub> samples as well as catalytic properties of the supported Pd catalyst based on unmodified UiO-66 and modified UiO-66-NH<sub>2</sub> samples will be discussed.

*This work was supported by the Russian Science Foundation, grant No. 19-73-30026.*

## References

1. F. Zareanshahraki, J. Lu, S. Yu, A. Kiamanesh, B. Shabani, V. Mannari, *Progress in Organic Coatings*, **2020**, 147, 1057251–1057262.
2. L. Zhang, X. Luo, Y. Li, *Journal of Energy Chemistry*, **2018**, 27, 243–249.
3. K.L. Timofeev, O. Vodyankina, *React. Chem. Eng.*, **2021**, 6, 418–440.
4. Q. Mao, X. Liu, Y. Li, Y. Jiang, J. Sun, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **2021**, 7, 731–741.

- **ИМПОРТНЫЕ ХИМИЧЕСКИЕ РЕАКТИВЫ**
- **ОСОБО ЧИСТЫЕ ВЕЩЕСТВА**
- **РАСТВОРИТЕЛИ**
- **АНАЛИТИЧЕСКИЕ СТАНДАРТЫ**
- **РАСТВОРИТЕЛИ ДЛЯ ЯМР**
- **СО СКЛАДА В МОСКВЕ И ПОД ЗАКАЗ**

**MERCK**

**Sigma-Aldrich®**

Lab & Production Materials

**TH.GEYER**  
SUPPLYING YOUR IDEAS

**DASITGROUP**

**CARLO ERBA**  
REAGENTS

**Supelco®**  
Analytical Products

**SAFC®**  
Pharma & Biopharma Raw  
Material Solutions

**chemPUR**  
Ihr Partner für Chemie & Physik

**fluorochem**

**Alfa Aesar**

**abcr**

**AmBeed**

**CHEM**  
IMPEX

**Toronto Research Chemicals**  
products for innovative research



Все для Вашей лаборатории

**ГАЛАХИМ**

+7 (495) 151-01-50

andresyuk@gmail.com

www.galachem.ru



# Монолитный микрореактор Ag/SiO<sub>2</sub> для проточного восстановления 4-нитрофенола

М. А. Барышников\*, О. Ю. Мискевич

Томский Государственный Университет, Томск, Россия

\*m\_bar-ov@mail.ru

Каталитические проточные реакторы позволяют проводить химические реакции более безопасно и экологично, получать более высокие выходы и селективность за более короткое время, чем в периодических реакторах. Среди проточных систем можно выделить реактора с монолитными катализаторами. Использование монолитных катализаторов позволяет преодолевать такие недостатки, как перепад давления, плохой тепло- и массообмен, механическое истирание, характерные для реакторов с уплотненным слоем [1]. Ранее [2] нами был получен монолитный диоксид кремния с взаимосвязанными макропорами и мезопорами для быстрой диффузии реагентов к активным центрам внутри мезопор и обратно.

Реакция восстановления 4-нитрофенола часто используется в качестве модельной реакции для оценки каталитической активности катализаторов. Также 4-нитрофенол – это загрязнитель, который сбрасывается компаниями в сточные воды при производстве продукции [3]. Один из способов удаления нитрофенола из сточных вод – каталитическое восстановление до 4-аминофенола. Последний, в свою очередь, является одним из реагентов органического синтеза при производстве красок, фармацевтических препаратов и т.д. Часто для данной реакции используют такие, нанесенные на различные носители, металлы как золото, палладий и серебро [4-6].

В данной работе рассмотрено влияние метода приготовления Ag/SiO<sub>2</sub> на состав и структуру поверхности катализатора. Иерархически пористый монолит был получен золь-гель методом. Синтез наночастиц серебра в пористой системе монолита проводили восстановлением AgNO<sub>3</sub> формамидом или пропиткой раствором нитрата серебра, с последующим прокаливанием и восстановлением в боргидриде натрия. При сравнении спектров диффузного отражения наименьший размер наночастиц серебра наблюдался для образцов, полученных восстановлением в боргидриде натрия. Уменьшение удельной площади поверхности катализатора по сравнению с носителем, и сдвиг максимума распределения пор в сторону больших диаметров для всех полученных катализаторов свидетельствует о том, что серебро располагается не только на поверхности скелета, но и в мезопорах. Изучена каталитическая активность монолитных катализаторов в реакции восстановления 4-нитрофенола боргидридом натрия в проточном реакторе. Восстановленный в боргидриде натрия образец катализатора показал высокую степень вымывания и низкую каталитическую активность. Наибольшая активность достигнута для образцов, полученных восстановлением серебра формамидом в порах носителя – не менее 90% в течение 40 минут. На спектрах диффузного отражения отмечен сдвиг максимума поглощения влево для образцов после каталитических исследований, что говорит об уменьшении размеров наночастиц серебра в процессе катализа.

Таким образом, благодаря своим химическим и физическим свойствам монолитный диоксид кремния, содержащий мезо- и макропоры, может быть успешно использован в качестве носителя гетерогенного катализатора, что показано на примере реакции восстановления 4-нитрофенола в водной среде.

## Список литературы

1. A. Sachse, A. Galarneau, B. Coq, F. Fajula, *New J. Chem.*, **2011**, 35, 259–264.
2. O.Y. Vodorezova, I.N. Lapin, T.I. Izaak, *J Sol Gel Sci Technol.*, **2020**, 94 (2), 384–392.
3. S.A. Hira, H.S. Hui, M. Yusuf, K.H. Park, *Catalysis Communications*, **2020**, 141.
4. G.S. Tatykhanova, A.N. Klivenko, G.M. Kudaibergenova, S.E. Kudaibergenov, *Macromol. Symp.*, **2016**, 363, 49–56.
5. Z.-T. Xie, T.-A. Asoh, H. Uyama, *Carbohydrate Polymers*, **2019**, 214, 195–203.
6. Z. Yia, S. Zhaob, J. Zhanga, M.F. Shea, L. Konga, L.F. Dumeea, *Mater. Chem. Phys.*, **2019**, 223, 404–409.

# Идентификация промежуточных и побочных соединений в реакции каталитического окисления 5-гидроксиметилфурфуrolа методом ЯМР-спектроскопии

Е. Д. Блинов\*, К. Л. Тимофеев, Т. С. Харламова, О.А. Котельников, О.В. Водянкина, В. П. Тугульдурова

*Томский Государственный Университет, Томск, Россия*

egir.blinov@gmail.com

В последние годы остро встает вопрос о нахождении альтернативных источников химических реагентов, помимо продуктов нефтепереработки. Среди таких источников можно выделить методы, основанные на использовании биомассы в качестве сырья. Такой источник является экологически чистым, отличается неиссякаемыми запасами сырья и сравнительно низкой ценой. Одним из ключевых соединений, получаемых при переработке биомассы, является 5-гидроксиметилфурфуrol (НMF), из которого, путем каталитического окисления, получают ряд полезных соединений, в том числе 2,5-фурандикарбоновую кислоту (FDCA). Данная кислота может являться альтернативой терефталевой кислоте, получаемой из продуктов нефтепереработки, для получения полиэтиленфураноата. Однако, не до конца ясны процессы, которые происходят в ходе каталитического окисления НMF при использовании различных катализаторов. Каталитическое окисление НMF может протекать по двум путям. Первый путь представляет собой изначальное окисление карбонильной группы с образованием 5-гидроксиметилфурановой кислоты и дальнейшим окислением до 2,5-фурандикарбоновой кислоты. Второй путь – это изначальное окисление гидроксиметильного заместителя до 2,5-диформилфурана и дальнейшее окисление до FDCA.

Цель данной работы – идентификация промежуточных и побочных продуктов в реакции каталитического окисления 5-гидроксиметилфурфуrolа до 2,5-фурандикарбоновой кислоты методом ЯМР-спектроскопии.

В ходе работы были записаны ЯМР-спектры индивидуальных соединений, которые могут являться продуктами реакции, а также ЯМР-спектры трех реакционных смесей: исходного реагента и гидроксида натрия, исходного реагента и катализатора – 1% Pd-Ag/UiO-66, а также смесь исходного реагента, катализатора 1% Pd-Ag/UiO-66 и гидроксида натрия. В смесях, где одновременно присутствовали НMF и гидроксид натрия, они были взяты в молярном соотношении 1:2 соответственно (0,025 М НMF и 0,05 М гидроксида натрия). Реакционные условия были следующие: температура 100 °С, давление 5 атм. и время реакции 3 часа.

Для индивидуальных соединений были расшифрованы сигналы  $^1\text{H}$  и  $^{13}\text{C}$  ЯМР-спектров и соотнесены со структурой этих соединений в различных растворителях ( $\text{D}_2\text{O}$  и  $\text{DMSO-d}_6$ ), а также при различных значениях pH (pH = 7 и pH = 10). В ходе расшифровки было обнаружено, что в воде протекает гидратация карбонильных групп интермедиатов реакции с образованием гем-диолов.

Для реакционных смесей также были расшифрованы сигналы  $^1\text{H}$  и  $^{13}\text{C}$  ЯМР-спектров. Соотнесение сигналов реакционных смесей и сигналов индивидуальных соединений показали, что в смесях реагент + гидроксид натрия и реагент + катализатор 1% Pd-Ag/UiO-66 реакция практически не протекает, присутствуют лишь сигналы исходного реагента. Смесь же реагента, гидроксида натрия и катализатора 1% Pd-Ag/UiO-66 показала на ЯМР-спектрах сигналы различных интермедиатов, а именно 5-гидроксиметилфурановой кислоты и 5-оксофурановой кислоты, и целевого продукта – 2,5-фурандикарбоновой кислоты. Таким образом, было определено, что в смеси 5-гидроксиметилфурфуrolа с гидроксидом натрия и катализатором 1% Pd-Ag/UiO-66 реакция протекает через изначальное окисление именно карбонильной группы НMF.

# Получение компонентов низкозастывающих дизельных топлив на цеолитном катализаторе типа ZSM-5

И. А. Богданов\*

*Томский Политехнический Университет, Томск, Россия*

\*bogdanov\_ilya@tpu.ru

В Российской Федерации спрос на дизельное топливо с каждым годом стабильно увеличивается, причем наибольший спрос приходится именно на арктическую и зимнюю марки топлива. При этом все активнее в разработку вовлекаются месторождения тяжелых и парафинистых нефтей, в связи с чем, процесс получения низкозастывающего дизельного топлива становится все более сложной задачей.

Наибольшая потребность в низкозастывающем дизельном топливе характерна для отдаленных, северных и арктических территорий нашей страны. Однако на сегодняшний день отсутствуют малотоннажные рентабельные технологии, позволяющие получать нефтепродукты, удовлетворяющие климатическим особенностям региона по месту. В связи с чем, перспективным представляется разработка процесса, позволяющего получать низкозастывающее дизельное топливо на небольших локальных установках.

В процессе исследования реализован процесс переработки прямогонной дизельной фракции на лабораторной каталитической установке проточного типа с использованием цеолитного катализатора типа ZSM-5 (катализатор марки КН-30 производства ПАО «Новосибирский завод химических концентратов») в условиях варьирования технологических параметров процесса (температура 350-425 °С с шагом 25 °С, давление 0,35-0,70 МПа с шагом 0,35 МПа, объемная скорость подачи сырья 3-4 ч<sup>-1</sup> с шагом 1 ч<sup>-1</sup>) без использования водородосодержащего газа; определены состав и свойства сырья процесса и полученных продуктов; выявлены закономерности влияния технологических параметров на состав, свойства и выход полученных продуктов; выявлены направления протекающих химических превращений; определены оптимальные технологические параметры реализации процесса из рассмотренных.

Показано, что оптимальными технологическими параметрами реализации процесса безводородной переработки прямогонной дизельной фракции на цеолитном катализаторе типа ZSM-5 с точки зрения выхода и свойств получаемого продукта являются температура процесса 350 °С, давление 0,70 МПа, объемная скорость подачи сырья 4 ч<sup>-1</sup>.

Выявленные закономерности влияния технологических параметров процесса безводородной переработки прямогонной дизельной фракции на цеолитном катализаторе типа ZSM-5 на состав, свойства и выход полученных продуктов позволят выбирать оптимальные параметры реализации процесса для сырья различного состава, что даст возможность получать продукты лучшего качества с минимальными экономическими и энергетическими затратами.

*Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 20-38-90156.*



## Коллоидные $\text{CuO}_x$ катализаторы, полученные ИЛА

Д. А. Гончарова\*, Т. С. Харламова, В. А. Светличный

Томский Государственный Университет, Томск, Россия

\*dg\_va@list.ru

Разработка экологичных методов синтеза материалов, а также способов очистки воздуха и сточных вод от токсичных загрязняющих веществ антропогенного происхождения является актуальной задачей современности. Применение каталитических технологий является эффективным способом очистки. Гетерогенные катализаторы на основе оксидов меди, которые успешно применяются для реакций окисления и восстановления различных соединений [1], все больше привлекают внимание в экологическом катализе как альтернатива дорогим системам на основе благородных металлов.

В настоящей работе коллоидные катализаторы на основе оксидов меди с различным фазовым составом ( $\text{Cu}/\text{Cu}_2\text{O}$ ,  $\text{Cu}_2\text{O}$ ,  $\text{CuO}$ ) и морфологией (сферические, кубические, веретенообразные) были синтезированы методом импульсной лазерной абляции (ИЛА) меди в водно-этанольном растворе, дистиллированной воде и водном растворе перекиси водорода [2,3]. В качестве сравнения были получены НЧ  $\text{CuO}$  методом химического осаждения [4]. Образцы были исследованы в реакции восстановления п-нитрофенола (п-НФ) до п-аминофенола (п-АФ) в воде при 19-27 °С с использованием  $\text{NaBH}_4$  в качестве восстановителя [3]. Сравнение каталитической активности образцов проводили с использованием эффективной константы скорости, рассчитанной с использованием кинетической модели псевдопервого порядка, а также энергии активации, определенной по уравнению Аррениуса. Возможность повторного использования коллоида исследовали при 23 °С путем добавления в реакционную смесь свежей порции концентрированного раствора п-НФ после завершения реакции.

Результаты исследования показали, что самым активным среди исследованных образцов является катализатор, полученный ИЛА меди в 10% водно-этанольном растворе, величина  $E_a$  составляла 67 кДж/моль. Менее активными являются катализаторы, полученные ИЛА в 0,05% растворе перекиси водорода и в дистиллированной воде, для которых величина  $E_a$  составляет 69 и 72 кДж/моль соответственно. Самый высокий энергетический барьер наблюдался для катализатора, полученного методом химического осаждения, величина  $E_a$  составила 77 кДж/моль.

Результаты исследования возможности повторного использования коллоида показали, что для всех катализаторов при первом каталитическом цикле на полученных кинетических кривых наблюдается индукционный период, который связан с реструктуризацией поверхности коллоидов, необходимой для формирования активной поверхности катализатора. Для последующих циклов индукционный период отсутствует. Для всех катализаторов, приготовленных ИЛА меди, независимо от природы используемого растворителя, не наблюдалось существенных изменений каталитической активности в трех циклах. Некоторое снижение активности, при сохранении сто процентной конверсии, наблюдалось на четвертом и пятом циклах. При этом наибольшее снижение активности при повторном использовании наблюдалось для катализатора, полученного ИЛА.

Представленные исследования показывают перспективность использования ИЛА для синтеза коллоидных катализаторов для очистки сточных вод от нитрофенольных соединений по сравнению с химически синтезированными катализаторами.

### Список литературы

1. M.B. Gawande, A. Goswami, F.-X. Felpin, T. Asefa, X. Huang, R. Silva, X. Zou, R. Zboril, R.S. Varma, *Chem. Rev.*, **2016**, 116, 3722–3811.
2. D.A. Goncharova, T.S. Kharlamova, I.N. Lapin, V.A. Svetlichnyi, *J. Phys. Chem. C*, **2019**, 123, 21731–21742.
3. D.A. Goncharova, T.S.Kharlamova, O.A. Reutova, V.A.Svetlichnyi, *Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp.*, **2021**, 613, 126115.
4. K. Phiwdang, S. Suphankij, W. Mekprasart, W. Pecharapa, *Energy Procedia.*, **2013**, 34, 740–745.



# Окислительное дегидрирование этана в этилен на MoVTeNbO<sub>x</sub> катализаторе как альтернатива пиролизу

А. С. Горбунова\*, В. И. Соболев

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

\*gorbunova@catalysis.ru

Производные этилена находят применение в различных сферах человеческой деятельности, при этом с каждым годом спрос на этилен лишь растет. Во всем мире основным процессом для производства этилена является пиролиз (паровой крекинг) углеводородного сырья. В качестве сырья могут использоваться как компоненты природного газа, так и составляющие нефти, при этом выход этилена составляет 24-55 % в зависимости от сырья и условий проведения процесса [1]. Возможность проектирования установки пиролиза под любые возможные типы сырья относится к преимуществам данного процесса. Самый высокий выход этилена до 80 % достигается, если использовать в качестве сырья этан и проводить процесс при температуре выше 850 °С [2].

Недостатками являются высокая стоимость капитальных затрат из-за наличия на установке крайне высоких и низких температур (от -160 до +900 °С), отложение кокса в высокотемпературных зонах установки. Данный процесс отличается высокими энергозатратами, значительным выбросом CO<sub>x</sub> и противоречит критериям устойчивого развития, которые имеют жесткие требования относительно защиты окружающей среды и расходования энергии. Альтернативным методом, снижающим выбросы парниковых газов и потребление энергии, может выступать окислительное дегидрирование.

В присутствии кислорода в реакционной среде помимо целевого продукта дегидрирования могут образовываться кислородсодержащие продукты неполного окисления и CO<sub>x</sub>. Для увеличения селективности процесса используются катализаторы. К преимуществам можно отнести то, что процесс сопровождается выделением энергии, протекает при температуре от 300 °С, и присутствие кислорода в реакционной смеси препятствует образованию кокса. Особо стоит отметить возможность электрификации процесса, это способствует уменьшению выбросов CO<sub>x</sub> в атмосферу.

Одним из наиболее перспективных катализаторов окислительного дегидрирования является четырехкомпонентная система смешанных оксидов на основе MoVTeNb [3]. Основными фазами, образующими структуру MoVTeNbO<sub>x</sub>, являются орторомбическая M1-фаза и псевдогексагональная M2-фаза.

Катализаторы расчетного катионного состава Mo<sub>1</sub>V<sub>0,3</sub>Te<sub>0,23</sub>Nb<sub>0,12</sub> получали смешением водных растворов исходных компонентов с последующей ступенчатой термообработкой [4]. Полученные катализаторы исследовались набором физико-химических методов, также определены каталитические характеристики образцов.

*Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования РФ в рамках государственного задания Института катализа СО РАН (проект АААА-А21- 121011390008-4).*

## Список литературы

1. A. Boulamanti, J.A. Moya, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, **2017**, 68, 1205–1212.
2. H.A. Wittcoff, B.G. Reuben, J.S. Plotkin, *Industrial organic chemicals*, John Wiley & Sons, **2012**.
3. C. Baroi, A.M. Gaffney, R. Fushimi, *Catalysis Today*, **2017**, 298, 138–144.
4. E.V. Ishchenko, T.V. Andrushkevich, G.Y. Popova, Y.A. Chesalov, L.M. Plyasova, A.V. Ishchenko, L.S. Dovlitova, *Catalysis in Industry*, **2010**, 2, 291–298.

# Синтез и исследование структуры катализаторов Ni/CeMnO<sub>x</sub>

Е. А. Горн, Н. В. Дорофеева\*, М. В. Грабченко, О. В. Водянкина

Томский Государственный Университет, Томск, Россия

\*nv-dorofeeva@yandex.ru

В литературе активно обсуждаются новые подходы к созданию активных нанесенных никелевых катализаторов углекислотного риформинга метана ( $\text{CO}_2 + \text{CH}_4 = 2\text{CO} + 2\text{H}_2$ ) и способам повышения их стабильности [1]. Актуальность развития данного направления обусловлена процессами снижающими срок службы данных катализаторов из-за образования продуктов углеотложения и спекания частиц активного компонента при высоких температурах процесса ( $> 700$  °С). Одним из способов решения проблемы закоксовывания никельсодержащих катализаторов является увеличение дисперсности частиц Ni<sup>0</sup> при использовании носителей или модификаторов (CeO<sub>2</sub>, MnO, MgO, La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) [1, 2, 3], способных к образованию твердых растворов или совместных соединений с никелем.

В данной работе исследована структура никельсодержащих катализаторов на основе бинарных оксидов церия – марганца и особенности формирования НЧ Ni<sup>0</sup>. Носители CeMnO<sub>x</sub> с различным мольным соотношением Ce/Mn (9/1 и 1/1) были синтезированы золь-гель методом с использованием лимонной кислоты в качестве координатора. Никель в количестве 10 масс.% и добавки Ag или Cu (1 мол.% от содержания Ni) наносили на поверхность носителей методом пропитки по влагеомкости. Полученные системы охарактеризованы методами рентгенофазового анализа, КР-спектроскопии низкотемпературной адсорбции азота и температурно-программируемого восстановления.

Для носителя CeMnO<sub>x</sub> (9/1) установлено образование твердого раствора Ce<sub>1-x</sub>Mn<sub>x</sub>O<sub>2-δ</sub> за счет частичного замещения ионов Ce<sup>4+</sup> на Mn<sup>n+</sup> в кубической структуре флюорита. При увеличении количества марганца до соотношения Ce/Mn = 1/1 наблюдается расслоение системы и кристаллизация, помимо CeO<sub>2</sub>, оксидов марганца Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и Mn<sub>3</sub>O<sub>4</sub>. На стадии приготовления предшественников катализаторов ионы Ni<sup>2+</sup> частично внедряются в структуру флюоритоподобной фазы Ce<sub>1-x</sub>Mn<sub>x</sub>O<sub>2-δ</sub> с увеличением числа кислородных вакансий. Для обогащенного марганцем образца также образуется смешанный оксид Ni<sub>x</sub>Mn<sub>2-x</sub>O<sub>4</sub>. Несмотря на частичное встраивание ионов активного компонента в структуру носителя основным предшественником НЧ Ni является фаза оксида NiO с размером ОКР 15-27 нм.

Формирование частиц Ni<sup>0</sup> в режиме ТПВ-H<sub>2</sub> происходит в диапазоне от 250 до 600 °С совместно с восстановлением Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и Mn<sub>3</sub>O<sub>4</sub> до MnO. Температуры максимумов пиков поглощения H<sub>2</sub> зависят от количества марганца в структуре носителя, что подтверждает образование совместных оксидных фаз Ce<sub>1-(x+y)</sub>Mn<sub>x</sub>Ni<sub>y</sub>O<sub>2-δ</sub>.

*Работа поддержана грантом РНФ (соглашение № 19-73-30026).*

## Список литературы

1. О.В. Крылов, *Росс. Хим. Журнал*, **2000**, 44, (1) 19–33.
2. M. Grabchenko, G. Pantaleo, F. Puleo, O. Vodyankina, L.F. Liotta, *Int. J. Hydrog. Energy*, **2021**, 46, 7939–7953.
3. I. Luisetto, S. Tuti, C. Romano, M. Boaro, E.Di Bartolomeo, J.K. Kesavan, S.M.S. Kumar, K. Selvakuma, *J. CO<sub>2</sub> Util*, **2019**, 30, 63–78.

# Новый катализатор фотоиндуцированного окисления воды в искусственном фотосинтезе

В. Ю. Ильященко<sup>1,2,\*</sup>, З. М. Джабиева<sup>2</sup>, Т. С. Джабиев<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Московский государственный университет им. М.В.Ломоносова, Москва, Россия

<sup>2</sup>Институт проблем химической физики РАН, Черноголовка, Московская обл., Россия

\*virineya\_lam@mail.ru

Исследования последнего десятилетия показали, что полиядерные комплексы рутения представляют интерес как перспективные высокоэффективные катализаторы окисления воды в искусственном фотосинтезе с целью создания в будущем фотокаталитических преобразователей солнечной энергии в энергию химического топлива. Однако эти катализаторы далеки от совершенства, поскольку не обладают достаточной активностью. Большинство из них содержит органические лиганды, которые окисляются легче, чем вода, а также лабильные связи Ru–O–Ru, приводящие к дезактивации катализатора. Наши исследования показали, что замена кислородного мостика между ядрами Ru в комплексе (связь Ru–O 1.86 Å) на азотный (связь Ru–N 1.72 Å), а также использование в синтезах неорганических лигандов и различных противокатионов (Li<sup>+</sup>, K<sup>+</sup>, Rb<sup>+</sup>, Cs<sup>+</sup>) влияют на стабильность и активность катализаторов окисления воды.

В данной работе приводятся результаты исследования фотокаталитического окисления воды персульфатом калия в присутствии фотосенсибилизатора  $\text{K}_2\text{RuCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  и нового биядерного нитридного комплекса рутения с Li<sup>+</sup> катионами  $\text{Li}_3[\text{Ru}_2(\mu\text{-N})\text{Cl}_8 \cdot 2\text{H}_2\text{O}]$  (**1**) при облучении квантами видимого света ( $\lambda = 450$  нм).

Зависимость начальной скорости процесса  $w_0$  от концентрации комплекса **1** описывается параболическим законом, т.е. каталитически активная частица образуется из двух биядерных нитридных комплексов **1** и представляет собой тетраядерный кластер рутения. Методом ESI масс-спектрометрии установлен состав тетраядерного комплекса рутения. В масс-спектре продуктов реакции фотокаталитического окисления воды в изотопном распределении присутствует максимальный пик  $m/z = 512.28$ , соответствующий тетрарутениевому динитридному катиону  $\text{Ru}_4\text{N}_2\text{O}_5^+$ , который согласуется с рассчитанным ( $m/z = 512.30$ ). Эффективность фотокаталитической системы в зависимости от концентрации комплекса **1** (максимальное число оборотов катализатора TON = 360 при  $[\mathbf{1}] = 1.1 \times 10^{-5}$  моль/л (а), квантовый выход O<sub>2</sub>  $\Phi = 0.51$  при  $[\mathbf{1}] = 1.1 \times 10^{-4}$  моль/л) выше, чем у его кислородного аналога  $\text{Li}_4[\text{Ru}_2\text{OCl}_{10} \cdot 2\text{H}_2\text{O}]$  (TON = 240,  $\Phi = 0.2$ ).

# ВІСUVVOX: эффект плазмохимической обработки на состав и структуру

Е. И. Князева\*, И. И. Михаленко, А. И. Жукова

Российский университет дружбы народов, Москва, Россия

\*knyazeva-ei@rudn.ru

Плазмохимическая обработка (ПХО) является эффективным способом модификации материалов с получением разнообразных свойств поверхности. Это преимущество используется при активации гетерогенных катализаторов и адсорбентов. В ряде случаев ПХО приводит к многократному повышению активности катализаторов, обусловленному изменением природы их активных участков [1]. Целью данной работы было изучение влияния ПХО в кислороде на каталитическую активность медьсодержащих перовскитов (ВІСUVVOX) состава  $\text{Bi}_4\text{V}_{2-2x}\text{Cu}_2\text{O}_{11-\delta}$  ( $x=0,00; 0,04; 0,06; 0,16$ ) в превращениях изобутанола.

Исследуемые системы были получены на кафедре неорганической химии РУДН методом твердофазного синтеза и детально изучены с применением методов ДТА, РФА и ИКС. ПХО проводили в тлеющем разряде кислорода в вакуумной проточной установке с использованием переменного тока. Каталитические опыты проводили на установке проточного типа с хроматографическим анализом веществ.

На исходной поверхности протекает две реакции – дегидрирование и дегидратация изобутанола с селективностью по альдегиду до 85%. ПХО в кислороде приводит к полной дезактивации центров дегидратации, и изобутанол превращается в альдегид со 100%-ной селективностью. После ПХО в тлеющем разряде кислорода конверсия спирта в реакции дегидрирования катализаторов  $\alpha$ -фазы возрастает в  $\sim 1,7$  раза по сравнению с исходными образцами. В случае высокопроводящей  $\gamma$ -модификации активирующего действия плазмы нет – активность после ПХО, напротив, снижается.

Влияние состава и структуры ВІСUVVOX на эффект ПХО видно по разности  $E_a^{C=O}$  реакции дегидрирования  $\Delta E_a = E_{a, \text{ПХО}} - E_{a, \text{исх}}$ , которая возрастает в ряду  $x\text{Cu}=0,04(-24) \rightarrow 0,06(-8) \rightarrow 0,16(+54 \text{ кДж/моль})$ , что указывает на уменьшение прочности связи реагента с активным центром ВІСUVVOX при увеличении  $x\text{Cu}$ . Эффект активации катализатора имеет место у первоначально неактивного образца с  $x\text{Cu}=0,04$ , и он связан с появлением центров с увеличенной теплотой адсорбции спирта  $Q$ . Для активной  $\gamma$ -фазы результат обратный – рост  $E_a^{C=O}$ , уменьшение  $Q$  и снижение активности. Близость характеристик, полученных для образцов  $\alpha$ -фазы, включая двойной ванадат, говорит о том, что ПХО главным образом влияет на состояние структурообразующей матрицы с элементами висмут, кислород, ванадий. Присутствие малых количеств меди не изменяет этот эффект.

Таким образом, после ПХО в тлеющем разряде  $\text{O}_2$  наиболее активного катализатора ВІСUVVOX в случае  $\alpha$ -фазы выход альдегида увеличивается в 2-3 раза при 100% селективности.

*Работа была поддержана грантом РФФИ в рамках научного проекта №18-33-00928. Публикация выполнена при поддержке Программы стратегического академического лидерства РУДН.*

## Список литературы

1. А.И. Pylinina, Е.И. Povarova, И.И. Mikhalenko, Т.В. Yagodovskaya, *Russian Journal of Physical Chemistry A*, **2013**, 87, 6, 929–934.

## Квантово-химическое моделирование интерфейса $\gamma$ - $\text{Bi}_2\text{O}_3/\text{Bi}_{12}\text{SiO}_{20}$

Е. А. Ковалева\*, В. А. Светличный, О. В. Водянкина

Томский Государственный Университет, Томск, Россия

\*kovaleva.evgeniya1991@mail.ru

При помощи теории функционала плотности исследована атомная и электронная структура поверхностей оксида висмута  $\gamma$ - $\text{Bi}_2\text{O}_3$  (001) и силленита  $\text{Bi}_{12}\text{SiO}_{20}$  (001), а также интерфейса на их основе. Указанные соединения обладают сходной структурой и близкими параметрами кристаллической решетки, что позволяет рассматривать интерфейс между ними в качестве модели формирования границы раздела между оксидной и силикатной фазами при образовании  $\text{Bi}$ -содержащих композитов, обладающих фотокаталитической активностью.

Расчеты проводились в программном пакете VASP при помощи обменно-корреляционного функционала PBE в рамках обобщенно-градиентного приближения с использованием базиса плоских волн и PAW-метода. Для учета дисперсионных взаимодействий между поверхностями была использована коррекция D3-BJ.

На начальном этапе работы было проведено моделирование элементарных ячеек  $\gamma$ - $\text{Bi}_2\text{O}_3$  и  $\text{Bi}_{12}\text{SiO}_{20}$ . Полученные в ходе расчетов параметры решетки и зонные структуры согласуются с имеющимися литературными данными. Далее была проведена оптимизация поверхностей (001), полученных путем среза вдоль соответствующей кристаллографической плоскости. На основе полученных пластин был сформирован интерфейс  $\gamma$ - $\text{Bi}_2\text{O}_3/\text{Bi}_{12}\text{SiO}_{20}$ .

В работе обсуждены электронные свойства отдельных поверхностей и их изменения при образовании интерфейса, проанализированы ключевые особенности зонной структуры всех рассмотренных систем.

*Работа была поддержана грантом РФФ №19-73-30026.*

# Приготовление и изучение фотокаталитической активности композитных материалов на основе висмут-содержащих соединений

Д. А. Ковчунов\*, Ю. А. Белик, О. В. Водянкина

Томский Государственный Университет, Томск, Россия

\*d.kovchunov@gmail.com

В современном мире всё больше внимания уделяется проблеме загрязнения окружающей среды. При этом простое сжигание отходов порой неприменимо, поскольку продукты сгорания могут оказаться ещё токсичнее, чем изначальное вещество. Поэтому направление фотокатализа для разложения различных не перерабатываемых отходов, в частности, органических веществ, крайне перспективно на сегодняшний день [1]. Обилие задач создаёт необходимость в разработке фотоактивных веществ на основе различных металлов и полупроводников [2]. Способность соединений висмута проявлять фотокаталитическую активность в видимом диапазоне световых волн и ближнего УФ-излучения обуславливает их востребованность.

Целью работы является синтез двух образцов композитного материала состава  $\text{Bi}_2\text{Ti}_{0.5}\text{Si}_{0.5}$  золь-гель методом [3] и их изучение методами рентгенофазового анализа и электронной спектроскопии диффузного отражения. Оба образца получены прокаливанием геля в муфельной печи в течение двух часов. Образец BTS-600 был прокалён при 600 °С, BTS-400 – при 400 °С.

Фотокаталитическая активность приготовленных образцов была оценена в реакции разложения Родамина Б, концентрация которого определялась методом УФ-Вид спектrophотометрии.

По данным РФА полученные образцы обладают схожим составом с преобладанием фаз метасиликата висмута  $\text{Bi}_2\text{SiO}_5$  и тетрагональной модификации ортотитаната висмута  $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ . Однако BTS-400 также содержит термически менее стабильную фазу титаната висмута  $\text{Bi}_{20}\text{TiO}_{32}$ , которая при повышении температуры переходит в титанат висмута  $\text{Bi}_{12}\text{TiO}_{20}$ .

Спектры ЭСДО BTS-400 и BTS-600 обладают полосой поглощения при длине волны 318 нм. Край поглощения для BTS-600 составляет 395 нм, для BTS-400 – 505 нм. Из этого следует, что BTS-400 активируется в видимой части спектра, а BTS-600 – в ближнем УФ-излучении. Согласно результатам фотокаталитического разложения раствора родамина Б значения конверсии для образца BTS-600 и BTS-400 равны 44% и 40% соответственно.

В перспективе будет проведено более детальное изучение образцов с помощью сканирующей и/или просвечивающей электронной микроскопии. В ходе дальнейших исследований, обеспечивающих подробные сведения о физико-химических свойствах и структуре катализаторов, станет возможным установить факторы, влияющие на скорость реакции, а так же механизмы взаимодействия данных веществ с различными классами соединений, что позволит добиться наибольшей эффективности их реализации.

*Работа была поддержана грантом РФФ проект № 19-73-30026.*

## Список литературы

1. А.В. Воронцов, Е.А. Козлова, А.С. Бесов, Д.В. Козлов, С.А. Киселев, А.С. Сафатов, *Кинетика и катализ*, **2010**, 51, 829–836.
2. К. Чопра, С. Дас, *М.: Мир*, **1986**, 435.
3. Г.Д. Семченко, *Харьков: БИ*, **1997**, 144.

# Квантово-химический анализ влияния молекул воды, муравьиной и уксусной кислот на кинетику образования 2-метилимидазола

А. В. Котов<sup>1,\*</sup>, О. В. Водянкина<sup>1</sup>, А. В. Фатеев<sup>1,2</sup>, В. П. Тугульдурова<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Томский Государственный Университет, Томск, Россия

<sup>2</sup>Томский Государственный Педагогический Университет, Томск, Россия

\*asdfec01@yandex.ru

Имидазол и его производные широко используются в производстве порошковых красителей, лекарств и удобрений [1,2]. 2-метилимидазол может быть получен реакцией взаимодействия глиоксаля, ацетальдегида и аммиака в водном растворе [3]. Эта реакция не требует катализатора, а реагенты и растворитель широко используются в промышленности. Изучение механизма образования 2-метилимидазола экспериментальными методами осложнено, тем не менее, квантово-химические методы позволяют получить необходимую информацию.

Была предложена расчетная схема, адекватно описывающая экспериментальные данные. Структуры исходных и промежуточных веществ, а также продукты реакции были оптимизированы. Для всех стадий реакции взаимодействия ацетальдегида, глиоксаля и аммиака были найдены и оптимизированы переходные состояния (ПС) без влияния явных молекул растворителя, с включением одной, двух явных молекул воды, а также с включением одной явной молекулы муравьиной и уксусной кислот. Оптимизация геометрии всех структур проводилась с помощью программного пакета Gaussian'16 на кластере ANNEMARIE в Марбургском университете имени Филиппа. Расчеты проводились на уровне теории B3LYP-D3/6-311G(d,p). Геометрия стабильных конформеров для каждой молекулярной структуры и ПС оптимизировалась с учетом растворителя с помощью РСМ модели [4].

Все стадии взаимодействия ацетальдегида, глиоксаля и аммиака были распределены по типам: нуклеофильное присоединение ( $\Delta G^\ddagger \sim 33.7$  ккал / моль,  $\Delta H^\ddagger \sim 22.2$  ккал / моль), дегидратация аминоспиртов ( $\Delta G^\ddagger \sim 45.2$  ккал / моль,  $\Delta H^\ddagger \sim 45.9$  ккал / моль), перенос атома водорода ( $\Delta G^\ddagger = 29.4$  ккал / моль,  $\Delta H^\ddagger = 29.4$  ккал / моль). Исследование показало, что энтальпия активации понижается на 25–30 ккал / моль а энергия Гиббса активации понижается на 20–25 ккал / моль при включении одной явной молекулы воды в структуры ПС. При включении в структуры ПС двух явных молекул воды энтальпия активации и энергия Гиббса активации в среднем понижаются на 35–40 ккал / моль и 30–35 ккал / моль, соответственно.

Энтальпия активации понижаются на 47–50 ккал / моль, а энергия Гиббса активации понижается на 35–40 ккал / моль при включении в структуры ПС одной молекулы муравьиной кислоты. Энтальпия активации и энергия Гиббса активации понижаются на 45–50 ккал / моль и 32–47 ккал / моль при включении одной молекулы уксусной кислоты в структуры ПС.

Активационные барьеры понижаются при увеличении количества явных молекул растворителя в структурах ПС. Данный эффект возникает вследствие образования стабильных шести- и восьми-центровых циклов и одновременного трансфера атомов водорода.

Был определен наиболее вероятный путь реакции. Самые высокие барьеры активации ( $\Delta G^\ddagger = 23.4$  ккал / моль,  $\Delta H^\ddagger = 22.0$  ккал / моль) наблюдаются на стадии циклизации. Эта стадия является лимитирующей. На этом этапе повышение числа явных молекул воды в структуре ПС с одного до двух приводит к увеличению энергии Гиббса активации и энтальпии активации.

## Список литературы

1. S. Kumari, K.S. Pramod, K. Nitin, *Der Chemica sinica*, **2010**, 1(3), 36–47.
2. H. Olivier-Bourbigou, L. Magna, D. Morvan, *Appl. Catal. A: General*, **2010**, 373, 1–56.
3. V.S. Malkov, A.S. Knjazev, O.A. Kotelnikov, M.V. Odnokopylova, *RF patent No. 2486176*. Claim. 17.11.2011. Publ. 27.06.2013.
4. V.P. Tuguldurova, A.V. Fateev, O.Kh. Poleshchuk, O.V. Vodyankina, *Physical Chemistry Chemical Physics*, **2019**, 21(18), 9326–9334.

# Влияние давления в гидротермальном синтезе на характеристики диоксида марганца со структурой OMS-2, модифицированного церием

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

Томский Государственный Университет, Томск, Россия

\*kad0818@mail.ru

На сегодняшний день в мире остро стоит проблема загрязнения окружающей среды, в частности воздуха, летучими органическими соединениями (ЛОС). Обезвреживание ЛОС путем глубокого их окисления эффективно проводится с помощью катализаторов, основным компонентом которых являются благородные металлы. Однако в связи с высокой их стоимостью актуальной задачей является замена благородных компонентов катализатора на более доступные металлы. По этой причине целесообразным становится поиск альтернативы платино- и палладийсодержащим каталитическим комплексам.

Диоксид марганца со структурой октаэдрических молекулярных сит (OMS-2) является одним из перспективных катализаторов глубокого окисления ЛОС [1]. Каталитическая активность OMS-2 может быть повышена его модифицированием катионами различных металлов ( $\text{Ag}^+$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$  и др.) [2, 3]. Среди металлов церий вызывает наибольший интерес при использовании его в качестве модификатора для OMS-2 из-за особенностей окислительно-восстановительных переходов между Ce(III) и Ce(IV) в  $\text{CeO}_x$  [4].

Гидротермальный синтез является одним из способов получения церийсодержащих OMS-2 (Ce-OMS-2) [5]. Было предположено, что на характеристики получаемого Ce-OMS-2 может влиять давление в автоклаве во время синтеза. Последнее определенным образом зависит от степени заполнения автоклава при прочих постоянных условиях. На основе обзора литературы на данную тему был сделан вывод, что существует только экспериментальная зависимость давления от степени заполнения автоклава [6]. В данной работе произведена попытка установления теоретической зависимости и ее анализа при параметрах, далеких от критических для воды.

Практическая часть работы заключалась в приготовлении двух образцов Ce-OMS-2 при различных значениях степени заполнения автоклава. Результаты исследования элементного (РФА) и фазового состава образцов, их кристаллической структуры (методами РФА и спектроскопии КР) и текстурных характеристик (методом низкотемпературной сорбции азота) показали, что более высокое давление в целом отрицательно влияет на характеристики образцов. Установлено, что повышенное давление способствует включению ионов церия в образцы, однако приводит к разрушению OMS-2-структуры, что в итоге негативно отражается на каталитической активности образцов в процессе низкотемпературного окисления СО. С целью сохранить структуру OMS-2 было решено заменить используемый в гидротермальном синтезе катализатора нитрат марганца на сульфат. На основе полученных текстурных и структурных характеристик катализаторов, элементного анализа и каталитических данных в процессе низкотемпературного окисления СО сформулирована перспектива дальнейшей работы.

*Работа выполнена при финансовой поддержке РНФ, проект № 19-73-30026.*

## Список литературы

1. M.A. Peluso, L.A. Gambaro, E. Pronato, D. Gazzoli, H.J. Thomas, J.E. Sambeth, *Catalysis Today*, **2008**, 133–135, 487–492.
2. X. Chen, Y.-F. Shen, S.L. Suib, C. O'Young, *Journal of Catalysis*, **2001**, 197(2), 292–302.
3. C.K. King'ondo, N. Opembe, C. Chen, K. Ngala, H. Huang, A. Iyer, F.G. Hector, S.L. Suib, *Advanced Functional Materials*, **2010**, 21(2), 312–323.
4. L. Yu, G. Diao, F. Ye, M. Sun, J. Zhou, Y. Li, Y. Liu, *Catalysis Letters*, **2010**, 141(1), 111–119.
5. J. Hou, Y. Li, M. Mao, X. Zhao, Y. Yue, *Nanoscale*, **2014**, 6(24), 15048–15058.
6. R.I. Walton, *Chemical Society Reviews*, **2002**, 31(4), 230–238.



# Жидкофазное превращение глицерина на Au-содержащих катализаторах в ценные продукты

К. Курманбаева\*, О. В. Водянкина

Томский Государственный Университет, Томск, Россия

\*leorina04@gmail.com

Низкотемпературное окисление глицерина является перспективным способом получения таких ценных продуктов, как молочная кислота, глицеральдегид, дигидроксиацетон и др. [1]. Для повышения выхода желаемого продукта применяются селективные катализаторы, как правило, на основе благородных металлов Au, Pd и Pt. У золотых катализаторов имеется преимущество: они более устойчивы к отравлению и дезактивируются не так быстро, как палладиевые и платиновые аналоги. В литературе описывается влияние условий реакции на активность катализаторов, однако природа носителей остается малоизученным фактором [2].

В данной работе было изучено влияние природы носителя на состояние активного компонента в нанесенных золотосодержащих катализаторах (Au/TiO<sub>2</sub>, Au@UiO-66 и Au/ZrO<sub>2</sub>) и их каталитическую активность в реакции окислительной конверсии глицерина в C<sub>3</sub>-продукты. Au/TiO<sub>2</sub> был синтезирован для сравнения с активностью новых объектов – Au@UiO-66 и Au/ZrO<sub>2</sub>.

На основе данных, полученных методом низкотемпературной адсорбции N<sub>2</sub>, установлено, что удельная площадь поверхности варьируется в пределах 20 – 49 м<sup>2</sup>/г для оксидных носителей и Au катализаторов. Для гибридного полимера UiO-66 введение предшественника активного компонента HAuCl<sub>4</sub> приводит к снижению S<sub>уд</sub>, что связано с частичным разрушением терефталата циркония. По данным РФА для Au/TiO<sub>2</sub> катализатора активный компонент распределен равномерно в виде Au наночастиц размерами <3 нм, поскольку рефлексов от фазы Au<sup>0</sup> не было обнаружено. В Au/ZrO<sub>2</sub> и Au@UiO-66 применение метода пропитки по влагоемкости приводит к формированию как малых, так и относительно крупных Au наночастиц.

По результатам каталитических исследований установлено, что природа носителя оказывает влияние на активность золотосодержащих катализаторов. Самые высокие конверсии глицерина были получены на Au/ZrO<sub>2</sub>, однако самым эффективным катализатором является Au/TiO<sub>2</sub>, т.к. в нем по данным элементного анализа самое низкое содержание золота. При сравнении циркониевых носителей видно, что ZrO<sub>2</sub> проявляет большую селективность в отношении молочной кислоты, а UiO-66 – в отношении глицериновой кислоты.

Также было изучено влияние концентрации щелочи и температуры на каталитическую активность полученных катализаторов. Между конверсией глицерина и данными факторами наблюдается сильная зависимость, что согласуется с литературными данными [1]. Влияние щелочи и температуры на селективность по отношению к основным продуктам указывает на протекание конкурирующих параллельных реакций, в результате которых образуется глицериновая или молочная кислота. На состав образующихся продуктов реакции влияют условия проведения (Т, концентрация щелочи), а также кислотность поверхности катализатора.

*Работа выполнена при финансовой поддержке Российского Научного Фонда (проект № 19-73-30026).*

## Список литературы

1. A. Villa, N. Dimitratos, C. E. Chan-Thaw, C. Hammond, L. Prati, G.J. Hutchings, *Accounts of chemical research*, **2015**, 5, 1403–1412.
2. C. Bianchi, F. Porta, L. Prati, M. Rossi, *Topics in Catalysis*, **2000**, 3, 231.

# Исследование направлений превращений *n*-пентана, *n*-гексана и *n*-гептана при их переработке на цеолитном катализаторе типа ZSM-5

А. А. Алтынов\*, Д. М. Лукьянов

*Томский Политехнический Университет, Томск, Россия*

\*andrey\_altun@mail.ru

Исследования состава и характеристик стабильных газовых конденсатов (СГК), побочных продуктов подготовки товарного природного газа, и продуктов их переработки на цеолитном катализаторе показали, что СГК являются перспективным сырьем для производства бензинов. Установлено, что основными компонентами в составе различных СГК являются углеводороды  $C_5$ - $C_7$  [1]. Однако исследование направлений превращений углеводородов в процессе переработки на основании данных, полученных при переработке СГК, осложнено их многокомпонентным составом. Поэтому для более детального изучения направлений превращений углеводородов, входящих в состав СГК, на лабораторной каталитической установке был реализован процесс переработки чистых углеводородов (*n*-пентан, *n*-гексан и *n*-гептан). В качестве катализатора использовался цеолит структурного типа ZSM-5. Эксперимент проводили в диапазоне температур 648-698 К с шагом 25 К, давлении 0,25 МПа и расходе сырья 0,33 мл/мин.

Анализ индивидуального углеводородного состава полученных продуктов осуществлялся методом газовой хроматографии. Полученный индивидуальный состав продуктов был агрегирован и формализован. Вещества с наименьшими концентрациями объединены в псевдокомпоненты.

Основываясь на анализе состава продуктов процесса, а также теоретических представлениях о механизме превращений, протекающих на высококремнистых цеолитах типа ZSM-5, был сформирован перечень теоретически возможных реакций, протекающих в процессе переработки *n*-пентана, *n*-гексана и *n*-гептана, на основании которого была составлена формализованная схема превращений веществ на цеолитном катализаторе.

Формализованная схема химических превращений углеводородов  $C_5$ - $C_7$  включает в себя следующие типы реакций:

- изомеризация и крекинг парафинов с образованием олефинов;
- перераспределение водорода в олефинах с образованием ароматических углеводородов и *n*-парафинов, а также диолефинов, которые при взаимодействии с олефинами путем диенового синтеза образуют циклоолефины;
- перераспределение водорода в циклоолефинах, которое приводит к образованию ароматических углеводородов и нафтендов;
- реакции алкилирования олефинов с образованием нафтендов с боковыми метильными и этильными группами, которые подвергаются реакциям деалкилирования с образованием олефинов и нафтендов без боковых цепей.

Полный перечень состоит из 865 теоретически возможных реакций. Для каждой реакции был произведен расчет термодинамических параметров в программном пакете Gaussian [2].

Анализ показал, что из 865 теоретически возможных реакций термодинамически возможно протекание 777 реакций. Для кинетического описания превращений углеводородов на поверхности цеолитного катализатора ZSM-5 было составлено 140 уравнений химических реакций, связывающих *n*-пентан, *n*-гексан и *n*-гептан с промежуточными компонентами и продуктами реакций, по предложенной схеме.

*Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 20-38-90157.*

## Список литературы

1. M. Kirgina, N. Belinskaya, A. Altynov, I. Bogdanov, A. Temirbolat, *Journal of Natural Gas Science and Engineering*, **2020**, 84, 103605.
2. J.W. Ochterski, *Thermochemistry in Gaussian*, Gaussian, Inc. **2000**, 19.

# Гидролитическое окисление целлобиозы с использованием Pt-содержащего полимерного катализатора

О. В. Манаенков\*, О. В. Кислица, Е. А. Раткевич, Ю. Ю. Косивцов, В. Г. Матвеева

*Тверской государственной технической университет, Тверь, Россия*

\*ovman@yandex.ru

Глюконовая кислота широко входит в рецептуру множества пищевых, фармацевтических и гигиенических продуктов; используется в текстильной и металлургической промышленности; находит применение в строительных технологиях [1]. Глюконовая кислота является продуктом более глубокого окисления глюкозы, и так же является важным соединением с широкими перспективами использования в пищевой промышленности, медицине, в производстве моющих средств и пр. Согласно данным аналитического портала Reports and Data [2], к 2027 году мировой рынок глюконовой кислоты достигнет 1,46 млрд. долларов США. В настоящее время глюконовую кислоту получают путем химического окисления глюкозы – неселективного, дорогостоящего и небезопасного, с точки зрения экологии, процесса с использованием азотной кислоты в качестве окислителя [3]. Таким образом, актуальность поиска новых способов синтеза глюконовой и глюконовой кислот из дешёвого и доступного сырья является очевидной.

В данной работе исследован процесс гидролитического окисления целлобиозы до глюконовой и глюконовой кислот в присутствии Pt-содержащего катализатора на основе мезопористой матрицы сверхсшитого полистирола (СПС) – 3 % Pt/СПС MN270.

В ходе работы было исследовано влияние температуры процесса гидролитического окисления целлобиозы на степень конверсии субстрата и выход продуктов реакции. Эксперименты проводились в температурном диапазоне от 110 до 150 °С. Исходя из полученных результатов качественного и количественного характера, была предложена схема реакции конверсии целлобиозы в глюконовую и глюконовую кислоты в данных условиях (целлобиоза 0,5 г; 3 % Pt/СПС MN270 0,1 г; H<sub>2</sub>O 20 мл; O<sub>2</sub> 5 бар; 3 ч). В ходе исследования также была оптимизирована продолжительность процесса. Было показано, что максимальный выход глюконовой кислоты составляет 21,6 % при времени реакции 1 ч. В тоже время, если целевым продуктом является глюконовая кислота, то оптимальная продолжительность реакции – 2 ч. Выход кислоты при этом достигает 63,4 %. Синтезированный катализатор оказался стабильным в гидротермальных условиях процесса и был использован, минимум, в трёх последовательных циклах использования, без заметной потери активности.

Таким образом, в ходе работы была показана перспективность использования Pt-содержащих каталитических систем на основе полимерной матрицы сверхсшитого полистирола в процессе гидролитического окисления целлобиозы до глюконовой и глюконовой кислот. При температуре 145 °С, давлении O<sub>2</sub> 5 бар, весовом соотношении субстрат/катализатор 4/1, выход глюконовой и глюконовой кислот достигает 21,6 и 63,4 %, соответственно.

Полученные результаты в перспективе могут быть использованы для создания технологии каталитической конверсии растительных полисахаридов, в первую очередь, целлюлозы, в альдоновые и альдаровые кислоты, широко использующиеся в химическом синтезе, пищевой, фармацевтической и других областях промышленности.

*Работа поддержана грантами РФФИ (19-19-00490) и РФФИ (20-08-00079, 19-08-00414).*

## Список литературы

1. S. Ramachandran, P. Fontanille, A. Pandey, C. Larroche, *Food Technol. Biotechnol.*, **2006**, 44(2), 185–195.
2. URL: <https://www.globenewswire.com/news-release/2020/08/24/2082896/0/en/Glucaric-Acid-Market-To-Reach-USD-1-46-Billion-By-2027-Reports-and-Data.html> (дата обращения: 14.08.2021).
3. T. Werpy, G. Petersen, *U.S. Department of Energy*, Washington. DC, **2004**.

# Синтез и исследование каталитических свойств пористых наносплавов Ni-Pt в реакциях разложения этилена и электрохимического выделения водорода

А. А. Попов<sup>1,\*</sup>, А. Д. Варьгин<sup>1,2</sup>, Ю. В. Шубин<sup>1</sup>, П. Е. Плюснин<sup>1</sup>, Ю. И. Бауман<sup>3</sup>, И. В. Мишаков<sup>3</sup>

<sup>1</sup>Институт неорганической химии СО РАН, Новосибирск, Россия

<sup>2</sup>Новосибирский государственный университет, Новосибирск, Россия

<sup>3</sup>Институт катализа СО РАН, Новосибирск, Россия

\*apopov@niic.nsc.ru

Биметаллические наносплавы обладают свойствами, отличными от монометаллических аналогов и могут применяться в медицине (магнитная гипертермия, целенаправленная доставка лекарств) и в качестве магнитных материалов. Среди многообразия наносплавных структур выделяются пористые наносплавы, являющиеся перспективными материалами за счет большей активной поверхности, большего числа активных сайтов, высокой проводимости и разветвленной сети каналов, способствующей диффузии ионов. Особыми свойствами сплавов платиновых металлов с пористой структурой является стабильность, стойкость к коррозии, а также способность катализировать различные химические процессы. Варьируя состав и условия синтеза сплавного пористого катализатора можно менять его морфологию и управлять активностью.

Одним из процессов, в котором пористые наносплавы платиновых металлов могут проявлять высокую каталитическую активность, является синтез углеродных нановолокон (УНВ) разложением углеводородов на металлических катализаторах, известным в литературе как CCVD – Catalytic Chemical Vapor Deposition [1]. Известно, что никель может являться одним из активных катализаторов данного процесса, а сплавление этого металла с другими позволяет улучшить его каталитические свойства [2,3]. Структура УНВ и их текстурные характеристики определяются условиями реакции, составом и морфологией используемого катализатора. Таким образом, разработка эффективных катализаторов для синтеза УНВ с желаемыми физико-химическими свойствами и структурными характеристиками представляется актуальной научной задачей.

В работе предложена методика синтеза пористых наносплавов Ni-Pt, которая представляет собой восстановительный термолиз специально приготовленных предшественников. Такими предшественниками выступали микрогетерогенные смеси соединений  $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_2$  и  $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4]\text{Cl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ , полученные соосаждением исходных комплексных солей в неравновесных условиях в ацетоне. Полученная серия образцов пористых никеля, платины и наносплавов с содержанием Pt 10–75 ат.% испытана в реакции разложения этилена. Показано, что добавление 10 ат.% Pt к Ni приводит к синергетическому эффекту, который выражается в повышенной активности сплавного катализатора по сравнению с чистыми металлами. Синтезированные УНВ обладают высокой электрической проводимостью и разветвленной поверхностью, что позволяет рассматривать их в качестве удобного каталитического носителя для электрохимических процессов. Активными центрами выступают сплавные наночастицы Ni-Pt, закрепленные в массиве углеродного материала в процессе синтеза УНВ. Полученные пропусканием этиленсодержащей газовой смеси через пористые наносплавы Ni-Pt композитные образцы  $\text{Ni}_{0.90}\text{Pt}_{0.10}/\text{C}_{\text{УНВ}}$ ,  $\text{Ni}_{0.80}\text{Pt}_{0.20}/\text{C}_{\text{УНВ}}$ ,  $\text{Ni}_{0.60}\text{Pt}_{0.40}/\text{C}_{\text{УНВ}}$  и  $\text{NiPt}/\text{C}_{\text{УНВ}}$  проявляют активность в электрохимической реакции выделения водорода. Наибольшей активностью, сопоставимой с образцом сравнения Pt/ $\text{C}_{\text{Vulkan}}$ , обладает образец  $\text{Ni}_{0.60}\text{Pt}_{0.40}/\text{C}_{\text{УНВ}}$ .

Работа была поддержана грантом РФФИ в рамках научного проекта № 21-13-00414.

## Список литературы

1. R.A. Buyanov, I.V. Mishakov, A.A. Vedyagin, *Solid Fuel Chem*, **2014**, 48, 203–207.
2. Y.I. Bauman, Y.V. Shorstkaya, I.V. Mishakov, P.E. Plyusnin, Y.V. Shubin, D.V. Korneev, V.O. Stoyanovskii, A.A. Vedyagin, *Catal. Today*, **2017**, 293–294, 23–32.
3. Y.I. Bauman, Y.V. Rudneva, I.V. Mishakov, P.E. Plyusnin, Y.V. Shubin, D.V. Korneev, V.O. Stoyanovskii, A.A. Vedyagin, R.A. Buyanov, *Heliyon*, **2019**, 5, e02428.

# Получение и применение нановолокнистого углерода, полученного методом каталитического разложения метана

М. В. Попов<sup>1,2,3,\*</sup>, А. Г. Баннов<sup>2</sup>, П. Б. Курмашов<sup>2</sup>, М. А. Козлов<sup>1,3</sup>

<sup>1</sup>Институт Органической Химии им. Н.Д. Зелинского РАН, Москва, Россия

<sup>2</sup>Новосибирский Государственный Технический Университет, Новосибирск, Россия

<sup>3</sup>Российский Химико-Технологический Университет им. Д. И. Менделеева, Москва, Россия

\*popovmaxvik@gmail.com

На сегодняшний день в мире экономическая деятельность практически всех государств зависит от климатической конъюнктуры [1]. Страны Запада рассматривают путь достижения климатической нейтральности к 2050 году, т.е. достижение нулевого выброса парниковых газов. В таких современных реалиях необходимо активно совершенствовать традиционные химические технологии, в которых одним из продуктов реакции может быть CO<sub>2</sub>, попадающий в атмосферу. В рамках реализации Водородной стратегии государств стран Запада планируется переход к водородному обществу начиная с 2035 года. Традиционный крупномасштабный способ получения водорода, такой как паровая конверсия метана, обладает существенным недостатком – большие выбросы CO<sub>2</sub> в атмосферу. Для снижения выбросов диоксида углерода необходимо развивать нетрадиционные способы получения водорода, например, каталитическое разложение метана, где продуктами реакции являются водород и нановолокнистый углерод.

Процесс каталитического разложения метана проводили на Ni-содержащих катализаторах различного состава, допированных Co, Mo, Cu, Fe, K, La. В качестве носителя использовали Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, SiO<sub>2</sub> или C. Варьировали температуру процесса от 500 до 675 °С и давление от 1 до 10 атм. В зависимости от применяемой каталитической системы различалась конверсия исходного углеводорода, выход продуктов реакции, а также морфология и текстурные характеристики получаемого нановолокнистого углерода. Методика экспериментов представлена в работе [2].

Показано, что наиболее перспективным катализатором для процесса каталитического разложения метана является катализатор состава 70Ni-20Cu/10Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(масс.%), показавший максимальный выход водорода и нановолокнистого углерода за время до дезактивации катализатора.

Нановолокнистый углерод может быть использован во многих прикладных применениях. Основное возможное направление крупнотоннажного использования углерода – это его применение в шинной промышленности, металлургии, создание новых строительных материалов и добавок в бетон, асфальт, а также большие перспективы использования в качестве носителя катализатора, материала электродов суперконденсаторов и чувствительного элемента газовых сенсоров [3, 4].

Таким образом, в работе показано, что в результате реакции каталитического разложения метана образуются водород и нановолокнистый углерод, который может быть использован в различных отраслях промышленности, при этом наиболее перспективно применять никель-медные каталитические системы с содержанием никеля не менее, чем 70 масс.%.

*Работа выполнена в рамках государственного задания Минобрнауки (код FSUN-2020-0008).*

## Список литературы

1. Е.А. Колошкин, *Проблемы современной экономики*, **2021**, 1 (77), 136–140.
2. М.В. Попов, А.Г. Баннов, А.Е. Brester, Р.В. Kurmashov, *Russian Journal of Applied Chemistry*, **2020**, 93 (7), 954–959.
3. И.А. Стрельцов, И.В. Мишаков, А.А.Ведагин, *Материаловедение*, **2013**, 9, 30–33.
4. Ф.С. Табаров, М.В. Астахов, А.Т. Калашник, А.А. Климонт, В.В. Козлов, Р.Р. Галимзянов, *Журнал прикладной химии*, 92 (9), **2019**, 1188–1196.

# Каталитическая активность тетрагалогенидных комплексов меди(II) в углеводородных системах

А. Н. Проценко<sup>1,2,\*</sup>, О. Г. Шакирова<sup>1,2</sup>

<sup>1</sup>Комсомольский-на-Амуре государственный университет, Комсомольск-на-Амуре, Россия

<sup>2</sup>Институт неорганической химии им. Николаева СО РАН, Россия

\*protsenko.chem@gmail.com

Координационные соединения переходных 3d-металлов показали свою высокую каталитическую активность в различных процессах органического синтеза: окисления меркаптанов до дисульфидов молекулярным кислородом, алкилирование ароматических соединений, а также в реакциях изомеризации алканов нормального строения [1]. За последние несколько лет в химии нефти большой интерес в качестве новых каталитических систем вызывают комплексы переходных 3d-металлов с азотсодержащими катионами состава  $(HL)_n[MHal_4]$ .

В настоящей работе был проведен эксперимент по изучению каталитической активности тетрагалогенидных комплексов меди(II) на основе азотсодержащих гетероциклических катионов на примере реакции изомеризации н-гептана в реакторе периодического действия.

Тетрагалогенидные купраты(II) на основе азотсодержащего гетероциклического основания 2,3,5-трифенилтетразолия хлористого состава  $(2,3,5-ph_3Tz)_2[CuHal_4]$  [2] показывают высокую каталитическую активность в совместном низкотемпературном процессе изомеризации и дегидроциклизации гептана нормального строения. Основными продуктами процессов являются 2(3)-метилгексан, 2,3-диметилциклопентан, метилциклогексан. На основании данных, полученных методом хроматомасс-спектрометрии, был рассчитан суммарный выход продуктов конверсии н-гептана в присутствии различных комплексов в зависимости от температуры при времени реакции 2 часа. Максимальный выход продуктов для комплекса тетрахлорокупрата(II) наблюдается при 80 °С. Выход составил 42 %. Для бромидного комплекса при тех же условиях выход равен 45 %.

В хлорокомплексе меди(II) на основе транс-2,5-диметилпиперазина  $(H_2DMPpz)[CuCl_4]$  [3] каталитические свойства при тех же условиях более ярко выражены при 60 °С, суммарный выход продуктов конверсии н-гептана составил 50 %.

В результате эксперимента показано, что каталитической активностью обладает как неорганический анион  $[CuHal_4]^{2-}$ , так и органический катион, участвующий в процессе образования активированного комплекса, приводящего к осуществлению сразу двух процессов: изомеризации и каталитической дегидроциклизации гептана.

*Работа была поддержана Российским научным фондом, грант № 20-63-46026, а также Министерством науки и высшего образования Российской Федерации, проект № 121071500036-4.*

## Список литературы

1. A.C. Silva, T.L. Fernández, N.M. Carvalho, M.H. Herbst, J. Bordinhão, *Applied Catalysis A: General*, **2007**, 317(2), 154–160.
2. А.Н. Проценко, О.Г. Шакирова, *Вестник Кузбасского государственного технического университета*, **2017**, 1, 116–120.
3. A.N. Protsenko, V.V. Garifova, O.G. Shakirova, *Current Problems and Ways of Industry Development: Equipment and Technologie*, **2021**, 200, 265–275.

# Повышение фотокаталитической активности абляционных НЧ ZnO на видимом свете при допировании серебром

О. А. Реутова\*, В. А. Светличный

Томский Государственный Университет, Томск, Россия

\*reutovaolesya@mail.ru

Фотокаталитическим технологиям уделяется большое внимание при решении экологических проблем. Передовой задачей в области фотокатализа является эффективное использование видимого света (солнечного света) при фотолизе органических загрязнителей и фотокаталитическом получении экологически чистого водородного топлива [1]. Помимо известного и широко используемого полупроводника  $\text{TiO}_2$ , среди других фотокатализаторов перспективным считается ZnO и материалы на его основе. Высокая энергия связи экситонов (60 мэВ), дешевизна, уникальные оптоэлектронные свойства, антибактериальная активность, высокая светочувствительность делают ZnO многообещающим материалом в области фотокатализа. Главным недостатком ZnO является быстрая рекомбинация фотогенерированных электронно-дырочных пар, что значительно снижает их фотокаталитическую активность. Кроме того, как и диоксид титана, оксид цинка поглощает только в УФ области. Для дальнейшего улучшения свойств наночастиц (НЧ) ZnO привлекательным является допирование благородными металлами, такими как Au, Ag, Pt. Цель настоящего исследования – повышение фотокаталитической активности НЧ ZnO, полученных методом импульсной лазерной абляции (ИЛА), в видимой области света, допированием их серебром.

НЧ ZnO были получены ИЛА (Nd:YAG лазер, 1064 нм, 7 нс) металлической мишени Zn в воздухе [2]. Нанесение серебра на НЧ ZnO проводилось двумя способами: из абляционного коллоида (ИЛА мишени Ag в дистиллированной воде) и из прекурсора  $\text{AgNO}_3$  с последующим отжигом для получения композита Ag/ZnO. Для идентификации структуры образцов проводили исследование методами РФА, ЭСДО и СЭМ. Фотокаталитическую активность полученных образцов оценивали в реакции фоторазложения водного раствора модельного органического красителя Родамина Б облучением светодиодами с длиной волны 375 нм и 410 нм. Фоторазложение Родамина Б оценивали по спектрам поглощения, с помощью спектрофотометра Cary 100 Scan.

Не допированный образец ZnO, полученный ИЛА в воздухе, по структуре является ZnO структуры вюрцита и имеет полосу поглощения до 380 нм в УФ-области. Допирование НЧ ZnO серебром способствует поглощению образцов в видимой области спектра за счет наличия у НЧ Ag поверхностного плазмонного резонанса (ППР).

Экспериментальные данные фоторазложения Родамина Б в присутствии абляционных НЧ ZnO и допированных НЧ Ag из абляционного коллоида показали близкую фотоактивность при облучении УФ светодиодами с длиной волны 375 нм. Под действием видимого света с длиной волны 410 нм образец Ag/ZnO\_chem работает гораздо лучше, чем образцы ZnO и Ag/ZnO\_ИЛА. Полученный результат можно объяснить тем, что при использовании прекурсора  $\text{AgNO}_3$  было достигнуто более равномерное распределение НЧ Ag по поверхности НЧ ZnO, а также лучшее взаимодействие серебра с оксидом цинка, что способствовало улучшению переноса заряда, избегая рекомбинации электронно-дырочных пар.

*Работа была поддержана Российским научным фондом (Грант № 19-73-30026).*

## Список литературы

1. K.A. Davis, S. Yoo, E.W. Shuler, B.D. Sherman, S. Lee, G. Leem, *Nano Convergence*, **2021**, 8, 1–19.
2. E.A. Gavrilenko, D.A. Goncharova, I.N. Lapin, M.A. Gerasimova, V.A. Svetlichnyi, *Russ. Phys. J.*, **2020**, 63, 1429–1437.

# **Влияние природы соли кобальта и режимов термической обработки на электронное состояние кобальта, стабилизированного на стекловолокнистом носителе**

**Э. А. Федоренко<sup>1,\*</sup>, А. П. Сукнев<sup>2</sup>, Т. В. Ларина<sup>2</sup>**

<sup>1</sup>*Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Новосибирский государственный технический университет», Новосибирск, Россия*

<sup>2</sup>*Федеральное государственное бюджетное учреждение науки «Федеральный исследовательский центр «Институт катализа им. Г.К. Борескова Сибирского отделения Российской академии наук», Новосибирск, Россия*

\*flexevic@mail.ru

Стекловолокнистый материал (СВМ) широко используется в качестве носителя для приготовления гетерогенных катализаторов различных химических процессов. Хорошо известно, что СВМ имеют высокую активность и стойкость к дезактивации в различных каталитических процессах, таких как глубокое окисление летучих органических соединений, селективное окисление  $H_2S$ , окисление  $SO_2$ , селективное гидрирование ацетиленовых углеводородов и др. СВМ также свойственна хорошая гибкость и высокая устойчивость к механическим и термическим воздействиям. В качестве активных компонентов в гетерогенных катализаторах на основе СВМ обычно используют благородные металлы или оксиды переходных металлов.

Наиболее важной задачей для промышленности и науки в целом является разработка способов надежного закрепления активного компонента на поверхности СВМ или в его объеме, используя различные способы приготовления гетерогенных катализаторов. Недавно в Институте катализа СО РАН был предложен способ получения нанесенных СВМ на основе оксидов переходных металлов (Cu, Cr, Fe, V, Ni, Co, Mn и др.) с использованием предварительно нанесенного внешнего пористого слоя  $SiO_2$  на поверхность стекловолокнистого носителя с последующим введением активного компонента. Но такой способ нанесения увеличивает количество стадий приготовления конечного гетерогенного катализатора на основе СВМ и является дорогостоящим. Поэтому наиболее дешевым способом стабилизации катионов переходных металлов на поверхности и/или в объеме СВМ является метод ионного обмена с варьированием условий сорбции d катионов стекловолокнистым носителем, а также природы соли металла активного компонента и выбора последующих режимов термических обработок образца после его пропитки.

Данная работа состоит из двух частей. В первой части было изучено влияние природы двух солей кобальта на электронное состояние кобальта, стабилизированного на стекловолокнистом носителе. Во второй части работы нами были выбраны режимы последующих термических обработок с целью получения конечного продукта – нанесенного кобальтсодержащего гетерогенного катализатора на основе стекловолокнистого носителя – с заданным электронным состоянием кобальта и заранее известной природой взаимодействия активного компонента с носителем. Методом УФ-Вид спектроскопии нами были определены: степень окисления катионов кобальта и координационное число по кислороду, а также установлены места стабилизации активного компонента на поверхности носителя и/или в объеме СВМ.

Было установлено, что использование нитрата кобальта приводит к стабилизации катионов кобальта в виде кластеров в приповерхностных слоях СВМ, а катионы кобальта из хлорида кобальта стабилизируются в виде изолированных катионов в тетраэдрической и октаэдрической кислородной координации в приповерхностных слоях СВМ. В работе также было показано, что режимы последующих термических обработок существенно влияют на упорядоченность нанесенного компонента и природу его взаимодействия со стекловолокнистым носителем, что существенно будет сказываться на каталитических свойствах катализатора на основе СВМ.

*Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования РФ в рамках государственного задания Института катализа СО РАН (проект АААА-А21-121011390054-1.)*



# Влияние УФ-излучения на деградацию 2,6-ди(гидроксиметил)-4-метилфенола

А. А. Федорова\*, И. В. Соколова

Томский Государственный Университет, Томск, Россия

\*Stasy\_fedorova@mail.ru

В настоящее время проблемы загрязнения окружающей среды опасными химическими веществами, резко обострились. Поэтому возрастает интерес к удалению этих токсикантов из окружающей среды после использования [1]. Фенол и его производные составляют важный класс загрязнителей воды из-за их стабильности и растворимости в воде. Существует множество традиционных методов разрушения фенолов, но каждый из них имеет свои недостатки. Методы химического окисления дороги и приводят к загрязнению воды другими токсичными загрязнителями. Биоразложение можно использовать только для разбавленных сточных вод. Изучение превращений стабильных токсичных соединений в природе и выбор оптимальных способов утилизации являются важными проблемами защиты окружающей среды и рационального использования природных ресурсов.

В последние годы актуальным становится исследование эффективности новых источников УФ-излучения, позволяющих оказывать влияние на различные электронно-возбужденные состояния органических молекул. Такими источниками являются эксиплексные лампы, которые находят все более широкое применение в области фотолиза токсикантов [2,3]. Ультрафиолетовое (УФ) излучение с энергией кванта, сравнимой с энергией химической связи, является уникальным инструментом для инициирования и выполнения многих физических и химических процессов на поверхности и в объеме различных сред. УФ-излучение можно использовать не только для обеззараживания воды и воздуха, то есть для удаления патогенных микроорганизмов, но и для разложения сложных органических соединений. Этот метод можно использовать как самостоятельно, так и в сочетании с другими технологиями [4].

Целью данной работы является изучение влияния УФ-излучения на спектральные свойства еще одного представителя замещенных фенолов – 2,6-ди(гидроксиметил)-4-метилфенола. Его используют в химической промышленности в качестве различных добавок (дубители, УФ-фильтры и пр.). Спектры поглощения и флуоресценции исследуемых растворов регистрировали на спектрофлуориметре CM2203 (фирма «Solar», Беларусь). В качестве источников УФ излучения были использованы уникальные импульсные лампы на рабочих молекулах KrCl (222 нм), XeBr (282 нм) и XeCl (308 нм) с параметрами  $\Delta\lambda = 5\text{—}10$  нм,  $W_{\text{пик}} = 18$  мВт/см<sup>2</sup>,  $f = 200$  кГц, длительность импульса 1 мкс, которые были разработаны в Институте сильноточной электроники СО РАН, г. Томск [5]. Облучение водных растворов исследуемого соединения проводилось в стационарном режиме.

При облучении эксиплексной лампой XeBr (282 нм) удалось обнаружить по спектрам флуоресценции полную фотодеградацию исследуемого соединения. Получено, что с уменьшением концентрации процесс фототрансформации замещенного фенола происходит быстрее. Степень фотодеградации зависит от времени облучения.

## Список литературы

1. Ю.Н. Карасевич, М.: Наука, 1982. 144 с.
2. Э.А. Соснин, М.В. Ерофеев, В.Ф. Тарасенко, Д.В. Шитц, *Приборы и техника эксперимента*, 2002, 6, 116–117.
3. Э.А. Соснин, М.В. Ерофеев, А.А. Лисенко, В.Ф. Тарасенко, Д.В. Шитц, *Оптический журнал*, 2002, 69(7), 77–80.
4. Г.Г. Матафонова, дис. д-ра хим. наук. Улан-Удэ, 2015, 357.
5. А.М. Бойченко, М.И. Ломаев, А.Н. Панченко, Э.А. Соснин, В.Ф. Тарасенко, *Томск: STT*, 2011, 512.

# Лазерный синтез и фотокаталитическое получение водорода на дефектном TiO<sub>2</sub>

Ж. П. Федорович\*, Ю. А. Белик, Е. Д. Фахрутдинова

Томский Государственный Университет, Томск, Россия

Диоксид титана находит широкое применение в преобразовании солнечной энергии в качестве активного фотокатализатора, так как обладает высокой фотоустойчивостью, фотоактивностью, экологической безопасностью. В частности, данный полупроводник может использоваться в качестве перспективного материала для получения водорода. Однако, из-за достаточно большой ширины запрещенной зоны, TiO<sub>2</sub> работает только в ультрафиолетовой области спектра, что ограничивает его применение при использовании солнечной энергии. Данный недостаток можно преодолеть путем создания собственных дефектов структуры диоксида титана, которые улучшают поглощение полупроводника в видимой области спектра и влияют на его фотокаталитические свойства. Дефектность структуры TiO<sub>2</sub> зависит от способа его получения. Так, исследования показали [1], что метод импульсной лазерной абляции позволяет получить диоксид титана в высокодефектном и высокодисперсном состоянии.

В данной работе диоксид титана был получен в процессе лазерной абляции мишени металлического титана в воде при воздействии импульсным излучением Nd:YAG лазера (1064 нм, 7 нс, 20 Гц, 160 мДж/импульс). После абляции полученный коллоидный раствор подвергся дополнительному лазерному облучению с теми же параметрами излучения. Затем коллоидный раствор высушивался на воздухе до получения порошка, который далее отжигался при температурах 250-800 °С.

Полученный образец имеет светло-серый цвет, который по мере отжига переходит в коричневый и затем в светло-желтый. Образец состоит преимущественно из сферических частиц со средним размером 3-5 нм с небольшим количеством крупных частиц до 50 нм, при этом удельная площадь поверхности для него составляет 253 м<sup>2</sup>/г. По данным рентгеноструктурного анализа, образец является рентгеноаморфным, а при отжиге до 400 °С в образце преимущественно формируется кристаллическая структура анатаза. При дальнейшей термообработке увеличивается содержание рутильной фазы в образце, однако при отжиге до 800 °С полного фазового перехода не происходит. Согласно спектроскопии диффузного отражения, полученные образцы обладают интенсивным поглощением в видимой области спектра, связанным с присутствием в структуре дефектов различной природы (вакансий по кислороду различного типа, ионов Ti<sup>3+</sup>, автолокализованных экситонных состояний) [1].

Порошки диоксида титана были протестированы в процессе фотокаталитического получения водорода из 5% водного раствора глицерина под действием излучения LED источника с длиной волны 375 нм. По данным эксперимента, начальный образец и отожженный при 250 °С не проявили активности из-за отсутствия кристаллической структуры. Образец, отожженный до 800 °С так же не проявил активности из-за преобладания в структуре кристаллической фазы рутила. Таким образом, наиболее активно себя показали образцы, прокаленные при 400 и 600 °С, выделение водорода составило 0,073 и 0,126 об.% за 3 часа, соответственно.

*Работа была поддержана грантом РФФ № 19-73-30026.*

## Список литературы

1. E.D. Fakhrutdinova, A.V. Shabalina, M.A. Gerasimova, A.L. Nemoykina, O.V. Vodyankina, V.A. Svetlichnyi, *Materials*, **2020**, 13, 2054 (17).

# Исследование структуры и свойств катализаторов Ni/SBA-15

## модифицированных CeO<sub>2</sub> и La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

А. А. Фетисова<sup>1</sup>, П. К. Пуганенко<sup>1</sup>, Н. В. Дорофеева<sup>1,\*</sup>, М. В. Грабченко<sup>1</sup>, Ю. В. Ларичев<sup>2</sup>,  
О. В. Водянкина<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Томский Государственный Университет, Томск, Россия

<sup>2</sup>Институт катализа СО РАН, Новосибирск, Россия

\*nv-dorofeeva@yandex.ru

В настоящее время особое внимание уделяется экологической проблеме, заключающейся в снижении антропогенного влияния на окружающую среду. Углекислотная конверсия метана (УКМ) может снизить выбросы основных парниковых газов – CH<sub>4</sub> и CO<sub>2</sub> путем преобразования их в синтез-газ, который используют для получения продуктов тонкого органического синтеза: жидкое топливо, метанол, диметиловый эфир др. Весьма перспективными катализаторами УКМ являются Ni-содержащие катализаторы вследствие относительно низкой стоимости и каталитических свойств, не уступающих благородным металлам. Однако продолжительная эксплуатация в условиях высоких температур приводит к дезактивации катализатора. Одним из путей решения проблемы является модификация носителя и применение сложных систем, содержащих добавки компонентов, стабилизирующих частицы Ni. Целью данной работы было исследование влияния условий приготовления никелевых катализаторов на их структурные и текстурные характеристики, а также исследование формирования и распределения частиц Ni в пористой структуре и на внешней поверхности SBA-15.

Мезопористый SBA-15 был получен методом темплатного синтеза с использованием триблоксополимера Pluronic P123 в качестве темплата. Синтезированный порошок был прокален при различных температурах в диапазоне 500-800 °С. CeO<sub>2</sub>- и La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-модифицированные носители были синтезированы методом пропитки по влагеомкости с использованием водных растворов нитратов церия и лантана с добавкой лимонной кислоты и без неё. На основе модифицированных носителей получены Ni-содержащие катализаторы (10 мас.% Ni), прокаленные при 800 °С. Полученные носители и катализаторы исследованы методами низкотемпературной адсорбции азота, РФЛА, РФА, МУРР, ТПВ-H<sub>2</sub>. Каталитическая активность изучена в реакции углекислотной конверсии метана.

Согласно данным низкотемпературной адсорбции азота и МУРР в процессе прокаливании SBA-15 происходит частичная деградацией пористой структуры, сопровождающаяся уменьшением параметра решетки (*a*) и диаметра пор, что может быть связано со спеканием концов частиц SBA-15. Введение оксида никеля частично стабилизирует структуру SBA-15 за счет формирования частиц NiO в мезопорах, более крупные частицы 10-30 нм распределены на внешней поверхности носителя. Модификаторы CeO<sub>2</sub> и La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> также имеют бимодальное распределение частиц: в порах и на внешней поверхности носителя. В случае нанесения La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> на SBA-15 наблюдается уменьшение параметра решетки SBA-15, что, вероятно, связано с образованием поверхностных силикатов лантана. В катализаторе Ni/La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/SBA-15 формирование Ni НЧ наблюдается в двух диапазонах температур 350-450 °С и 500-850 °С, соответствующих восстановлению частиц NiO и LaNiO<sub>x</sub>. В случае катализаторов Ni/SBA-15 и Ni/CeO<sub>2</sub>/SBA-15 частицы активного компонента образуются только при восстановлении NiO. Частицы никеля имеют более сильное взаимодействие с CeO<sub>2</sub> и La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> по сравнению с SiO<sub>2</sub>, что приводит к образованию более мелких частиц никеля.

Установлено, что в реакции УКМ введение La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и CeO<sub>2</sub> в состав носителя способствует повышению конверсии реагентов по сравнению с немодифицированным образцом и снижает зауглероживание катализатора.

*Работа была поддержана грантом Российского научного фонда (проект 19-73-30026).*

# Синтез гранулированного молекулярного сита SAPO-11 с иерархической пористой структурой

М. Р. Аглиуллин<sup>1,\*</sup>, З. Р. Хайруллина<sup>2</sup>, И. А. Кудашева<sup>2</sup>, Е. С. Мещерякова<sup>1</sup>,  
Д. В. Серебренников<sup>1</sup>, Б. И. Кутепов<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Институт нефтехимии и катализа УФИЦ РАН, Уфа, Россия

<sup>2</sup>Уфимский государственный нефтяной технический университет, Уфа, Россия

\*maratradikovich@mail.ru

Молекулярное сито SAPO-11 благодаря наличию одномерной канальной пористой структуры с размером пор 4.0\*6.5 Å и кислотных центров «умеренной» силы является одним из наиболее перспективных материалов для создания катализаторов дизельных топлив и масел [1]. Фирмой Chevron на основе SAPO-11 разработан процесс получения синтетических базовых масел III-группы и низкозастывающих дизельных топлив [2]. Следует отметить, что в промышленных каталитических процессах молекулярные сита используют в виде гранул, которые получают, формируя порошкообразный цеолит со связующими материалами, такими как моногидроксиды алюминия с последующей сушкой и прокалкой при 500-650 °С. В процессе формования гранул происходит частичная блокировка пор кристаллов цеолита частицами связующего материала, которая приведёт к уменьшению доступности каталитически активных центров и как следствие к снижению активности. Кроме того, связующие на основе оксидов алюминия приводит к росту вклада побочных реакций гидрокрекинга. Решением данной проблемы может стать создание гранулированного иерархического (микро-мезо-макропористой) силикоалюмофосфата SAPO-11 без связующего.

В работе предложен способ синтеза гранулированного молекулярного сита SAPO-11 высокой степени кристалличности с иерархической пористой структурой. Кристаллизация основана на приготовлении гранул, состоящих из 70% масс. порошкообразного SAPO-11 и 30% масс. временного силикоалюмофосфатного связующего, которое в процессе кристаллизации превращается в SAPO-11, формируя единую систему сростков кристаллов силикоалюмофосфата.

Показано, что такой способ кристаллизации позволяет получить гранулированный SAPO-11 высокой степени кристалличности и фазовой чистоты с удельной поверхностью  $S_{БЭТ} - 230 \text{ м}^2/\text{г}$ , объемами микро- мезо- и макропор 0.08, 0.11 и 0.53  $\text{см}^3/\text{г}$ , соответственно.

Показано, что бифункциональные каталитические системы Pt/SAPO-11 с иерархической пористой структурой обеспечивают более высокий выход по изопарафинам по сравнению с гранулированными системами содержащие связующие вещества.

*Работа выполнена при финансовой поддержке Стипендии президента РФ молодым ученым и аспирантам (СП-3341.2021.1).*

## Список литературы

1. R. Yadav, A. Sakthivel, *Applied Catalysis A: General*, **2014**, 481, 143–160.
2. S.J. Miller, *Studies in Surface Science and Catalysis*, **1994**, 84, 2319–2326.

# Восстановление 4-нитрофенола на Ir-Ag/CeO<sub>2</sub> катализаторах

М. В. Черных\*, М. В. Грабченко, Г. В. Мамонтов

Томский Государственный Университет, Томск, Россия

\*msadlivskaya@mail.ru

Восстановление 4-нитрофенола является модельной реакцией для исследования активности катализаторов восстановления нитросоединений в соответствующие аминсоединения [1]. Восстановление нитроаренов – один из важнейших процессов в химической промышленности, поскольку амины являются важным сырьем для синтеза многих химических веществ: агрохимикатов, красителей, фармакологических препаратов и др. [2]. Использование катализаторов на основе благородных металлов, в частности Ag, позволяет восстанавливать нитросоединения с высокой скоростью и селективностью в мягких условиях ( $T_{\text{комн.}}$ ,  $p_{\text{атм}}$ , растворитель H<sub>2</sub>O) с использованием NaBH<sub>4</sub> в качестве восстановителя [3]. Также перспективным представляется разработка биметаллических катализаторов, в которых за счёт синергетического эффекта двух металлов достигается высокая активность даже при низком содержании благородного металла. В настоящей работе в качестве второго металла предлагается использовать иридий, который, не смотря на свою высокую стоимость, является малоисследованным металлом, а композиция Ir-Ag - практически новым объектом исследования. Таким образом, целью настоящей работы стал синтез Ir-Ag/CeO<sub>2</sub> катализаторов при варьировании содержания металлов и исследование каталитической активности полученных композитов в реакции восстановления 4-нитрофенола.

Катализаторы  $x\text{Ir}-y\text{Ag}/\text{CeO}_2$  были получены методом последовательной пропитки по влагеомкости ( $x$  и  $y$  - массовое содержание Ir и Ag,  $x+y=2$ ). Полученные образцы исследованы комплексом физико-химических методов: низкотемпературная адсорбция N<sub>2</sub>, РФА, ТПВ-N<sub>2</sub>, КР- и УФ-Вид спектроскопия и др. Каталитическая активность исследована в реакции восстановления 4-нитрофенола боргидридом натрия при комнатной температуре и атмосферном давлении.

Методами низкотемпературной адсорбции N<sub>2</sub> и РФА показано, что частицы Ir и Ag располагаются как на поверхности, так и в порах носителя, поскольку при внесении Ir и Ag наблюдается закономерное уменьшение удельной поверхности и объёма пор (от 70 м<sup>2</sup>/г и 0,24 см<sup>3</sup>/г для CeO<sub>2</sub> до 33 м<sup>2</sup>/г и 0,21 см<sup>3</sup>/г для 1Ir-1Ag/CeO<sub>2</sub>). Показано, что серебро находится в виде высокодисперсных металлических частиц и/или окисленном рентгеноаморфном состоянии AgO<sub>x</sub>. Иридий представлен хорошо окристаллизованными фазами металлического Ir и IrO<sub>2</sub>. Следует отметить, что с увеличением содержания серебра, размер кристаллитов как Ir, так и IrO<sub>2</sub> уменьшается (ОКР(Ir) от ~47 нм для 2Ir/CeO<sub>2</sub> до 12 нм для 1Ir-1Ag/CeO<sub>2</sub>; ОКР (IrO<sub>2</sub>) от 35 нм для 2Ir/CeO<sub>2</sub> до 25 нм для 1Ir-1Ag/CeO<sub>2</sub>). Для образца 0,5Ir-1,5Ag/CeO<sub>2</sub> кристаллиты Ir и IrO<sub>2</sub> находятся в рентгеноаморфном состоянии. По данным ТПВ-N<sub>2</sub>, совместное восстановление окисленных форм серебра и иридия для всех биметаллических катализаторов указывает на взаимодействие металл-металл. Каталитические исследования в реакции восстановления 4-нитрофенола показали, что добавление Ir к Ag/CeO<sub>2</sub> увеличивает активность катализаторов и в зависимости от содержания носит экстремальный характер: 2Ag/CeO<sub>2</sub> ( $k=0,36 \text{ мин}^{-1}$ ) < 0,5Ir-1,5Ag/CeO<sub>2</sub> ( $k=0,55 \text{ мин}^{-1}$ ) < 1Ir-1Ag/CeO<sub>2</sub> ( $k=1,11 \text{ мин}^{-1}$ ) > 1,5Ir-0,5Ag/CeO<sub>2</sub> ( $k=0,85 \text{ мин}^{-1}$ ) > 2Ir/CeO<sub>2</sub> ( $k=0,79 \text{ мин}^{-1}$ ).

Таким образом, показано, что материалы Ir-Ag/CeO<sub>2</sub> несмотря на низкое содержание металлов в составе (до 2 масс. %), благодаря своим уникальным характеристикам, обладают высокой каталитической активностью в восстановлении нитросоединений в мягких условиях.

*Работа была поддержана грантом РФФИ № 20-33-70122.*

## Список литературы

1. J. Strachan, C. Barnett, A.F. Masters, T. Maschmeyer, *ACS Catal.*, **2020**, 10, 5516–5521.
2. M.V. Chernykh, N.N. Mikheeva, V.I. Zajkovskij, M.A. Salaev, L.F. Liotta, G.V. Mamontov, *Catalysts*, **2020**, 10, 580–592.
3. M.V. Chernykh, N.N. Mikheeva, V.I. Zaikovskii, G.V. Mamontov, *Kinetics and Catalysis*, **2020**, 61, 794–800.

# Качественные D-растворители для ЯМР со склада в Москве

от компании CIL  
(Cambridge Isotope Laboratories)

## Более 20 наименований!



## Алфавитный указатель

### *Лекторы и участники с тезисами на английском языке*

<b>A</b>	
<i>Aires F. J. C. S.</i>	13
<b>B</b>	
Borisov V.A.	20
<b>K</b>	
<i>Kondratenko E.V.</i>	12
Kovtunov M.A.	21
<b>L</b>	
<i>Liotta L. F.</i>	9
<b>M</b>	
<i>Murzin D. Yu.</i>	10
Markovskaya D. V.	22
<b>P</b>	
<i>Pantaleo G.</i>	11
<b>S</b>	
Sandu M.P.	23
Sychev V.V.	24
<b>T</b>	
Taratayko A.V.	25
Timofeev K.L.	26

### *Лекторы и участники с тезисами на русском языке*

<b>Б</b>		<b>П</b>	
Барышников М.А.	28	Попов А.А.	43
Блинов Е.Д.	29	Попов М.В.	44
Богданов И.А.	30	Проценко А.Н.	45
<i>Боронин А.И.</i>	15	<b>Р</b>	
<b>Г</b>		Реутова О.А.	46
Гончарова Д.А.	31	<b>С</b>	
Горбунова А.С.	32	<i>Светличный В.А.</i>	18
Горн Е.А.	33	<i>Слюсарева Е.А.</i>	14
<b>И</b>		<b>Ф</b>	
Ильященко В.Ю.	34	Федоренко Э.А.	47
<b>К</b>		Федорова А.А.	48
Князева Е.И.	35	Федорович Ж.П.	49
Ковалева Е.А.	36	Фетисова А.А.	50
Ковчунов Д.А.	37	<b>Х</b>	
<i>Козлова Е.А.</i>	17	Хайруллина З.Р.	51
Котов А.В.	38	<i>Холдеева О.А.</i>	16
Крошечкин А.Д.	39	<b>Ч</b>	
Курманбаева К.	40	Черных М.В.	52
<b>Л</b>			
Лукьянов Д.М.	41		
<b>М</b>			
Манаенков О.В.	42		